

비 정상상태 유동층 CVD 반응기에서의 입자 크기 분포의 모사

강신이 · 박대원 · 윤 풍 · 이광순*

한국화학연구소 화공부

*서강대학교 화학공학과

(1986년 6월 21일 접수, 1986년 10월 6일 채택)

Modeling and Simulation of Particle Size Distribution in an Unsteady State CVD Fluidized Bed Reactor

Shinee Kang, Dae-Won Park, Poong Yoon and Kwang-Soon Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology

*Sogang University

(Received 21 June 1986; accepted 6 October 1986)

요 약

본 연구는 비정상상태 유동층 CVD 반응기내에서의 입자 성장에 관한 것으로 실란(SiH_4) 가스의 열분해에 의해 생성된 고순도 다결정 실리콘이 반응기내에 주입된 실리콘 입자의 표면에 증착하여 입자가 성장하는 과정에 있어서의 입자 성장 속도 및 입도 분포에 관하여 모델을 설정하고 모사를 행하였다.

모사 결과 입자크기 분포는 반응기에 주입된 입자들의 초기 분포에 큰 영향을 받았으며 시간의 경과에 따라 입도 분포의 범위가 넓어짐을 알 수 있었다. 또한 모사 결과와 실험 결과를 비교하여 모델이 유동층 반응기내에서의 입자성장 예측에 적합함을 입증하였다.

Abstract—A model was established to predict the particle size distribution and the particle growing rate in an unsteady state CVD fluidized bed reactor, in which high purity polycrystalline silicon particles were grown by a pyrolysis of silane gas(SiH_4) and chemical vapor deposition (CVD) on seed particles.

It was concluded from the simulation that particle size distribution is influenced by the initial size distribution of particle which was introduced in the fluidized bed and the size distribution is broadened as time elapses. It was found from the comparison between the model simulations and the experimental results that the model predicts the particle growing rate and operation conditions for fluidized bed reactors accurately.

1. 서 론

태양 전지나 반도체 산업에 널리 사용되고 있는 고순도 실리콘을 제조하기 위하여 실란 가스 및 트

리클로로 실란(SiHCl_3)을 화학 증착 (Chemical Vapor Deposition, 이하 CVD라 부름)하는 방법이 최근 많이 연구되고 있는데 에너지 절감과 반응 효율 면에서 종래의 Siemens형 반응기 [1, 2, 3] 보다는

유동층 반응기의 사용이 유리하다고 발표되었다[4, 5, 6]. 유동층 반응기 내부의 입자를 적절히 유동화시키기 위해서는 입자크기 분포에 따라 최소 유동화 속도(U_{mf})와 최고 유동화 속도인 종단속도(U_t)의 범위내에서 가장 적절한 U/U_{mf} 를 결정하여야 한다.

유동층 내부의 입자가 단일 분포로 되어 있거나 입도 분포의 범위가 좁을 경우에는 조업 범위를 쉽게 결정할 수 있으나 입도 분포가 넓으면 아무리 좋은 유동화 상태를 만들어도 큰 입자를 유동시키는 범위에서는 작은 입자가 배출되는 gas와 함께 유출되고(entrainment) 작은 입자가 잘 유동되는 범위에서는 큰 입자가 거의 충전층 상태가 되어 버리기 때문에 segregation을 완전히 제거할 수가 없다. 이와 같이 유동화 반응은 내부 입자의 크기 및 입도 분포에 큰 영향을 받기 때문에 이를 측정하거나 예측하는 것은 유동층 조업에 매우 중요하다. 그러나 유동층 반응기 내부가 완전한 혼합흐름의 균일한 입자 분포를 가질 수가 없기 때문에 시료 채취가 힘들고 또한 이 시료를 on-line으로 정확히 측정할 수 있는 장치가 없어서 입자 분포의 직접적인 측정은 대단히 어렵다. 그러므로 유동층 반응기에서 입도 분포를 예측하여 유동층 조업에 적용하는 것은 매우 필요한 일이다.

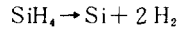
본 연구에서는 유동층 CVD 반응기에서 실리콘의 유입, 유출이 전혀 없는 회분식반응에 대한 모델을 설정하여 모사를 행하고 직경 2inch 유동층 반응기에서 실란 가스의 열분해 반응을 실시하고 평균 입경 및 입도 분포를 측정하여 모사 결과와 비교하고자 한다.

2. 이 론

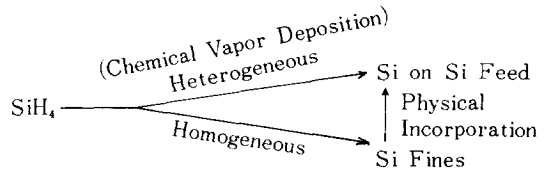
유동층 반응기내에 입도 분포를 알고 있는 실리콘 입자를 충전시키고 반응기 하부로부터 실란을 주입하여 유동층을 형성한다. 주입되는 실란은 630~730°C의 온도에서 열분해하여 고순도 실리콘이 생성되는데 이것이 충전된 실리콘 입자위에 증착되어 입자가 성장한다. 본 연구에서는 입자의 유입, 유출이 없는 회분식 유동층 반응기에 관하여 이론적 모델을 세우기로 한다.

2-1. 실란의 분해 반응

실란의 열분해 반응에 의하여 실리콘이 생성되는 반응식은 다음과 같다.



이렇게 생성된 실리콘 원자는 주입된 실리콘 입자에 표면 증착되는데 실리콘 입자의 성장 기구는 아래와 같다[4].



그리고 실리콘의 증착 효율과 전환율은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{증착 효율} = \frac{\text{증착된 실리콘의 양}}{\text{주입된 실란속에 포함된 실리콘의 양}}$$

$$\text{전환율} = \frac{\text{증착된 실리콘의 양} + \text{fine의 양}}{\text{주입된 실란속에 포함된 실리콘의 양}}$$

실험 결과에 의하면 40/60, 60/100mesh 입자를 사용하였을 경우 반응온도가 690°C 이상이고 U/U_{mf} 가 10 이하일때 유동화 상태가 아주 양호하였고 전환율은 거의 100%였으며 증착효율도 90% 이상이었다. 반응기 내부의 입자들이 완전 혼합 흐름을 유지한다는 가정을 도입하고 모델을 전개하기로 한다.

2-2. 입자 성장 속도의 유도

먼저 유동층 반응기에서 단일크기의 입자가 충전되어 있는 경우를 생각해 본다. 유입 기체가 일정한 양으로 주입되어 단위시간당 일정량의 실리콘이 증착되며 반응기내에는 반경 R인 입자가 N개 들어 있다고 가정한다. 주입되는 실란중에서 실리콘의 유량을 F_{Si} 라고 하면 물질 수지로부터 다음식을 얻는다.

$$\rho_s N 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = F_{Si} = \text{constant}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{F_{Si}}{4\pi \rho_s N R^2} \quad (1)$$

반응기 내부의 총 무게 $W = N \cdot \rho_s \cdot 4/3\pi R^3$ 이므로

$$NR^2 = \frac{3W}{4\pi \rho_s R} \quad (2)$$

(2)를 (1)에 대입하면

$$\frac{dR}{dt} = \frac{F_{Si}}{4\pi\rho_s} \frac{4\pi\rho_s R}{3W} = \frac{F_{Si}}{3} \frac{R}{W} \quad (3)$$

다음에는 입도 분포가 있는 입자를 성장시킬 경우를 생각해 본다.

유동층 반응기에서 반경이 R_i 인 입자가 N_i 개씩 들어 있다면 물질 수지로부터 다음식을 얻는다.

$$\rho_s \sum_{i=1}^N N_i 4\pi R_i^2 \frac{dR_i}{dt} = F_{Si} \quad (4)$$

(4)식에 다음과 같이 정의된 입도 분포 함수 $P(R)$ 을 도입한다.

$$P(R_i) dR_i = \frac{4}{3} \pi R_i^3 N_i \rho_s / W \quad (5)$$

$$4\pi R_i^2 N_i \rho_s = 3 \frac{W}{R_i} P(R_i) dR_i \quad (6)$$

(6)을 (4)에 대입하면 다음식을 얻는다.

$$3W \int_{R_{min}}^{\infty} \frac{P(R_i)}{R_i} \left(\frac{dR_i}{dt} \right) dR_i = F_{Si} = \text{const.} \quad (7)$$

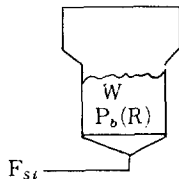
(7)식의 좌변이 W 와 $P(R_i)$ 에 무관하게 상수가 되게 하기 위한 한가지 방법으로 다음과 같은 형태를 취할 수 있다.

$$R_i = \frac{dR_i}{dt} = \frac{F_{Si}}{3} \frac{R_i}{W} \quad (8)$$

이식은 단일 크기 입자의 성장 속도식 (3)과 같은 형태임을 알 수 있어 입도 분포가 있는 입자의 경우에도 단일 크기 입자의 경우와 마찬가지로 입자의 성장 속도는 유입되는 실리콘의 양, 반응 입자의 크기 그리고 반응기 내부 입자의 무제의 함수로서 표현될 수 있음을 알 수 있다.

2-3. Modeling

회분식 유동층 반응기에서 반경 R 과 $R + \Delta R$ 사이에 있는 입자의 물질수지를 세우면 다음과 같다[7].



F_{Si} : feed rate of silicon in SiH_4 [g/sec]

$P_b(R)$: size distribution of solids in the bed [cm^{-1}]

W : weight of solids in the bed [g]

$$\left(\text{Solid growing into the interval from a smaller size} \right) - \left(\text{Solids growing out of the interval to a larger size} \right) + \left(\text{Solid generation due to growth within interval} \right) = (\text{Rate of accumulation})$$

따라서

$$W P_b(R) \left(\frac{dR}{dt} \right) \Big|_R - W P_b(R) \left(\frac{dR}{dt} \right) \Big|_{R+\Delta R} + \frac{3WP_b(R)}{R} \left(\frac{dR}{dt} \right) \Delta R = \frac{\partial}{\partial t} (WP_b \Delta R) \quad (9)$$

이 식을 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (WP_b) = - \frac{\partial}{\partial R} (WP_b R) + \frac{3WP_b}{R} R \quad (10)$$

또한 반응기 내부로 유입되는 실란의 양은 일정하므로 F_{Si} 도 일정하다.

$$F_{Si} = \frac{dW}{dt} = \text{const.} \quad (11)$$

위의 식 (10)과 (8)을 조합하여 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (WP_b) = - \frac{F_{Si}}{3} \frac{\partial}{\partial R} (P_b R) + F_{Si} P_b \quad (12)$$

$$W \frac{\partial P_b}{\partial t} + P_b \frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{F_{Si}}{3} R \frac{\partial P_b}{\partial R} + \left(- \frac{F_{Si}}{3} + F_{Si} \right) P_b \quad (13)$$

(11)식을 (13)식에 대입하면 다음과 같은 governing equation을 얻을 수 있다.

$$W \frac{\partial P_b}{\partial t} = - \frac{F_{Si}}{3} R \frac{\partial P_b}{\partial R} - \frac{F_{Si}}{3} P_b \quad (14)$$

여기에서 $P_b = u$, $R = x$, $\frac{\partial u}{\partial t} = u_t$, $\frac{\partial u}{\partial x} = u_x$ 라고 하고

$W = W_0 + F_{Si} \cdot t$ 로 표현되므로 (14)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(W_0 + F_{Si} \cdot t) u_t + \frac{F_{Si}}{3} x u_x + \frac{F_{Si}}{3} u = 0 \quad (15)$$

초기 조건; $u(x, 0) = f(x)$: 초기 입도 분포 함수

(16)

위의 식은 1계 쌍곡형 편미분 방정식 (hyperbolic type first order partial differential equation)의 초기치 문제로서 characteristic method에 의해서 엄밀해를 구할 수 있다. 즉 원래의 (x, t) 좌표계로부터 특성 좌표계인 (s, τ) 좌표계로 바꾸면 위의 편미분 방정식은 상미분 방정식으로 바뀌게 되어 이로부터 상미방해를 구한 후 이를 다시 x, t 의 함수로 변환하여 엄밀해를 구하는 것이다.

해를 구하는 과정을 간략히 설명하면 다음과 같다.

1 단계 : characteristic를 찾는다.

$$\frac{dx}{ds} = -\frac{F_{st}}{3}x \quad (17)$$

$$\frac{dt}{ds} = W_o + F_{st} \cdot t \quad (18)$$

이로부터 다음과 같이 x 와 t 를 얻는다.

$$x = \tau e^{-\frac{F_{st}}{3} \cdot s} \quad (19)$$

$$t = \frac{W_o}{F_{st}} (e^{F_{st} \cdot s} - 1) \quad (20)$$

2 단계 : 위의 결과를 이용하여 식(15)를 상미방으로 바꾼다.

$$\text{ODE } \frac{du}{ds} + \frac{F_{st}}{3}u = 0 \quad (21)$$

$$\text{IC } u(0) = f(\tau) \quad (22)$$

$$\text{해 : } u = f(\tau) e^{-\frac{F_{st}}{3} \cdot s} \quad (23)$$

3 단계 : $u(s, \tau)$ 를 $u(x, t)$ 로 치환하여 최종해를 얻는다.

$$s = \frac{1}{F_{st}} \ln \left(1 + \frac{F_{st} \cdot t}{W_o} \right) \quad (24)$$

$$\tau = x \left(1 + \frac{F_{st} \cdot t}{W_o} \right)^{-1/3} \quad (25)$$

$$\text{최종해 : } u(x, t) = P_o(R, t) = f \left[R \left(1 + \frac{F_{st} \cdot t}{W_o} \right)^{-1/3} \right] \left(1 + \frac{F_{st} \cdot t}{W_o} \right)^{-1/3} \quad (26)$$

단, $f(R)$ 은 초기 입도 분포함수.

이상에서와 같이 반응기내의 실리콘 입자 분포는 초기에 반응기에 투입된 총 실리콘 무게(W_o)와 입도분포 $f(R)$ 및 실란의 유입속도(F_{st})의 함수임을 알 수 있다. 따라서 시간에 따라 성장된 실리콘 입자의 입도 분포와 평균 입경을 계산할 수 있다.

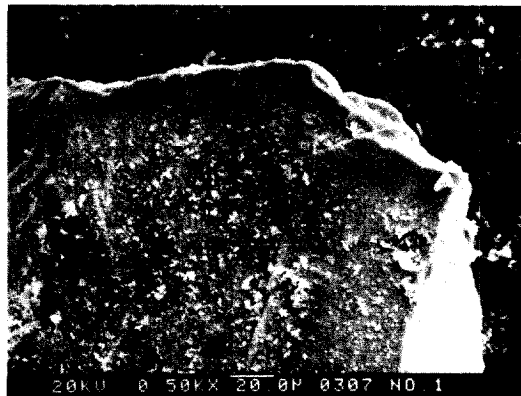
3. 실험

3-1. 시료

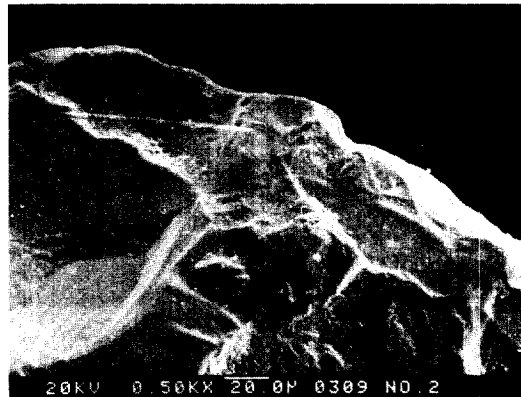
본 실험에서는 금속 실리콘 또는 다결정 실리콘을 시료로 사용하였다. 이들을 jaw-crusher로 조분쇄한 후 본 연구실에서 자체 제작한 jet-mill로

미분쇄하여 분쇄 및 마모효과를 동시에 증가시켜 표면 특성이 좋은 입자를 얻을 수 있었다. 이렇게 준비된 실리콘 입자들을 Ro-tap shaker로 체분리하여 적당한 입도 분포를 가진 입자들만을 선별하여 사용하였다. 이들은 다시 isopropyl alcohol과 증류수로 수차례 세척하여 분쇄시 표면에 붙은 불순물을 제거하고 70℃로 24시간 건조시켜 유동층 반응기의 seed로 사용하였다. 이때 이 불순물들을 세척하지 않고 그대로 유동화를 행하면 증착이 균일하지 않게 되고 표면 물성이 나빠져 입도 측정시 정확한 결과를 기대할 수가 없고 CVD 반응시 증착 효율이 떨어져 미세입자의 유출이 많아지게 된다.

Fig. 1은 세척 전후의 SEM (Scanning Electron-Microscope) 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 세척후의 실리콘 입자들이 깨끗한 표면을 가지고 있음을 알 수 있다.



(a) Before Washing



(b) After Washing

Fig. 1. SEM picture of silicon granule surface before and after IPA washing.

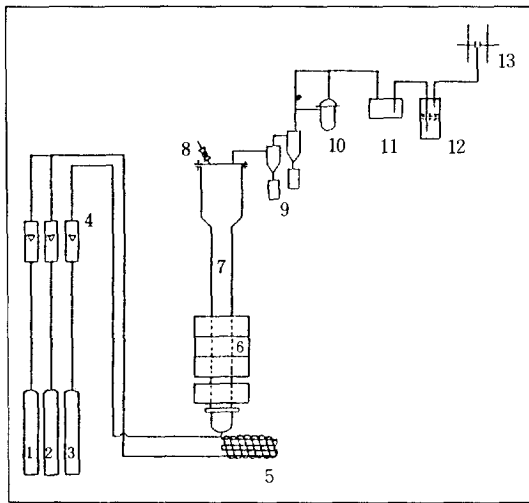


Fig. 2. Schematic diagram of FBR CVD system.

1. N_2 cylinder
2. H_2 cylinder
3. SiH_4 cylinder
4. Flow meters
5. Preheater
6. Main bed heater
7. CVD FBR
8. Seed feeder
9. Cyclone
10. Filter
11. Gas trap
12. Bubbler
13. Spark ignitor and vent

3 - 2. 실험 장치 및 실험 방법

본 연구에 사용된 유동층 CVD 반응 system 은 Fig. 2 와 같다. 유동층 반응기(7)는 직경 2 inch 높이 90cm의 stainless steel pipe로 제작되었고 미세 입자의 유출을 막기 위하여 상부에는 직경 4 inch의 expanded zone을 설치하였다. 실란 가스는 UCC사의 99.98% 이상의 고순도 제품을 사용하였고 수소는 99.995% 이상의 고순도 수소를 사용하였다. Inert gas로 사용한 질소는 고순도의 액체 질소를 준비하여 vaporizer를 설치하여 사용하였다. 수소와 질소는 oxy-trap과 moisture-trap을 통과시켜 산소와 수분을 완전 제거하여 사용하였는데 이들은 실란과 극렬히 반응하여 SiO_2 를 형성하여 distributor의 구멍을 막히게 하며 또한 폭발 위험성도 있기 때문이다.

실란의 수소중 농도를 10-20%로 조정하여 rotameter [4]를 거쳐 예열기[5]에서 350-400℃로 예열시킨 다음 유동층 반응기 하부로 주입시켜서 distributor를 통과시킨다. 이때 distributor의 온도를 400℃ 이하로 냉각시키기 위하여 물순환로가 부착되어 있는 것을 설계·제작하였는데 1/32 inch 구

멍을 triangular pitch로 19개 뚫어서 사용하였다. 반응기 온도를 630-730℃로 일정하게 유지하기 위하여 4개의 clam-shell 형태의 저항가열기[6]를 사용하였고 컴퓨터를 이용하여 온도 조절을 실시하였다.

체분리를 통하여 준비된 실리콘 입자중 60/100 mesh (평균입경 200 μ m)의 입자 400g을 유동층 반응기에 충전시키고 적절한 조업 범위의 U/U_{mf} 를 선정하여 실험하였다. 유동층 반응기 밖으로 배출되는 기체는 수소와 소량의 미반응 실란인데 미반응의 미세 입자들을 포함하고 있다. 이들 입자를 제거하기 위하여 두단계 cyclone [9]을 설치하고 filter [10]를 사용하였다. 또한 반응기 상부에 G. C.를 on-line으로 설치하여 수소와 실란의 농도를 측정하였다.

반응이 끝난후 반응기 내부 입자 및 cyclone 과 filter에 포집된 미세 입자의 양을 측정하여 전환율 및 미세입자의 발생율을 계산하고 Ro-tap shaker로 체분리하여 평균 입경 및 입도 분포를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4 - 1. 전환율 및 미세입자 분율

유동층 CVD 반응기에서 실란의 열분해 반응 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. 사용한 실리콘 입자는 40/60, 60/100 mesh였으며 U/U_{mf} 는 7, 10으로 하고 실란 농도는 10-22부피 %로 하여 600

Table 1. Experimental results of FBR CVD.

Seed size (mesh)	U/U_{mf}	T (℃)	SiH_4 conc. (vol. %)	Con- version (%)	Fine particles (wt. %)
40/60	7	600	22	64	36
40/60	7	650	22	85	14
60/100	10	630	20	82	11
60/100	10	675	10	95	2
60/100	10	690	20	100	4
60/100	10	700	10	100	10
60/100	10	700	20	100	10
60/100	10	720	20	100	22

-720°C 온도 범위에서 실험하였다. 전환율은 온도가 상승하면 증가하여 690°C 이상에서는 100%에 도달함을 나타내주고 있는데 실험 범위내에서는 다른 변수인 seed size, U/U_{mf} , 실란 농도보다는 주로 온도에 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

한편 유동층 반응기에서 발생하는 미세 입자들은 유출가스에 동반되어 반응기 밖으로 나오거나 반응기 벽면이나 수송관에 달라 붙게 된다. 배출되는 미세 입자들중 직경 $5\mu\text{m}$ 이상의 입자들은 cyclone에 포집되고 나머지 미세 입자들은 filter에 포집된다. Table 1에 나타난 것처럼 미세 입자는 아주 낮은 온도(600°C)와 높은 온도(720°C)에서 많이 발생함을 알 수 있는데 이것은 저온에서는 CVD반응 속도가 느려서 미반응 실란이 반응기 상부벽에 미세 입자 형태로 달라 붙게되고 고온에서는 평형이 미세 입자쪽으로 이동되기 때문이다. 이러한 미세 입자들은 균일반응(homogeneous reaction)의 결과로 생기는데 입자가 너무 작아 취급이 어렵고 증착되는 실리콘의 표면에서 소결되어 생성되는 실리콘의 밀도를 떨어뜨리므로[8] 적절한 조업 범위의 선정은 매우 중요하다. 실험결과 높은 전환율과 낮은 미세입자 발생율을 갖는 조업범위는 690-700°C의 온도로써 아주 좁은 것을 알 수 있었다.

4-2. 입도분포 모사

Fig. 3은 60/100mesh 입자를 2 inch 반응기에 투입시키고 회분식 조업을 행한 경우의 시간에 따른 입도 분포의 변화를 컴퓨터를 이용하여 모사한 결과이다. 모사에 사용한 반응 조건은 다음과 같다.

- 1) 반응기 : 2 inch FBR
- 2) 실란농도 : 10%
- 3) 초기 입자량 : 400 g
- 4) Seed 입자 크기 분포 : 60/100 mesh (150-250 μm 의 정규 분포)
- 5) Time interval : 2.5 hr

모사 결과를 살펴보면 초기에 투입되어 있는 150-250 μm 의 실리콘 입자가 분포 형태는 그대로 유지하면서 분포 범위가 점점 넓어짐을 알 수 있는데 25시간 경과 후의 실리콘 입자는 280-450 μm 의 입자 분포를 나타내고 있다. 평균 직경은 시간에 따라 증가하여 초기에 200 μm 이던 것이 12.5시간 후에는 301 μm , 25시간 후에는 361 μm 로 각각 1.5와

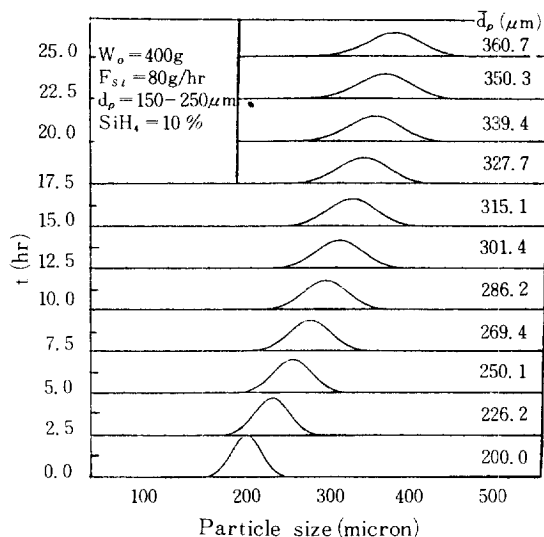


Fig. 3. Particle size distribution in the batch FBR CVD.

1.8배로 성장함을 알 수 있다. 이러한 회분식 유동층 반응기의 모사 결과 시간에 따라 입도 분포폭이 점점 넓어지므로 어느 시점에서는 평균입경으로 계산된 기체의 유속으로 조업할 경우 큰 입자가 유동층 반응기 밑바닥에 가라앉아 packed bed가 되거나 작은 입자가 종말 속도를 넘어서게 되어 기체의 흐름과 함께 반응기 밖으로 빠져나가 버리게 된다. 그러므로 분포 입자중 작은 입자의 종말속도 및 큰 입자의 최소 유동화 속도를 계산하여 적절한 조업 범위내에서 조업을 실시하여야만 좋은 유동화 상태를 유지하면서 안정된 조업을 행할 수 있다.

회분식 유동층 반응기에서 조업을 행할 때 반응기 내부 충전량은 실리콘의 증착에 의해 계속 증가하므로 실제 조업시에는 일정한 유동층 높이 또는 일정한 충전량으로 조업을 행할 필요가 있다. 이를 위하여 semi-batch 유동층 반응기에 대한 모사를 행하였으며 이 경우에 반응기에 투입된 초기 입자들의 입도 분포가 입자 성장에 미치는 영향을 Fig. 4와 5에 나타내었다. 평균 입경은 200 μm 로서 동일하지만 입도 분포가 190-210 μm (Fig. 4)와 150-250 μm (Fig. 5)로 서로 다른 두가지 경우에 대한 semi-batch 유동층 반응기의 모사 결과이다. 초기 입도 분포의 영향을 뚜렷하게 살펴보기 위하여 입자의 크기에 관계없이 일정한 입도 분포함수값을 가지는 입자들을 투입하는 경우를 채택하였다. 따

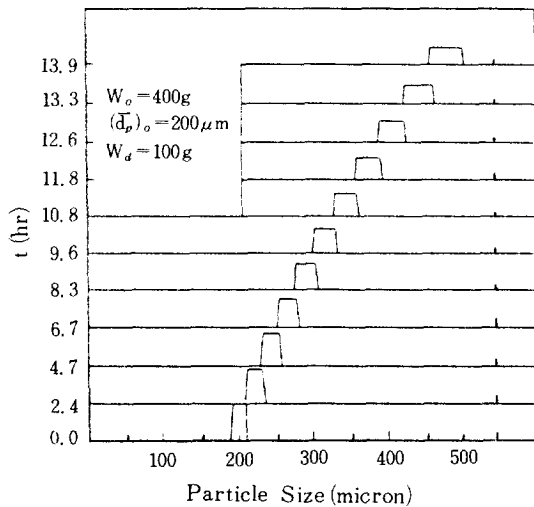


Fig. 4. Simulation results of semi-batch CVD FBR with 190-210 μm initial particles.

라서 $P_b(R)$ 의 값이 일정하여 정규 분포가 아닌 flat한 형태를 취하고 있다. 조업 조건은 회분식 조업의 경우와 같으나 내부 입자의 무게가 100g씩 증가할 때마다 증가량만큼 반응기 밖으로 유출시키며 매번 새로운 평균 입경을 기준으로 최소 유동화 속도를 계산하여 새로운 유속으로 변화시키며 모사를 행하였다.

Table 2와 3에 각각 Fig. 4와 5에 해당하는 조업 변수들인 F_{st} , \bar{d}_p , U 를 나타내었다. 유동층

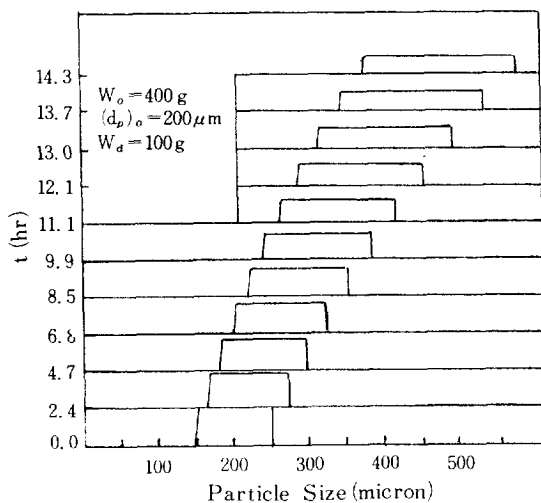


Fig. 5. Simulation results of semi-batch CVD FBR with 150-250 μm initial particles.

Table 2. Simulation results of Fig. 4.

Run No.	t (hr)	F_{st} (g/hr)	\bar{d}_p (μm)	U (cm/sec)
1	2.35	42.50	219.82	14.53
2	4.71	51.34	240.80	17.55
3	6.65	61.62	261.79	21.07
4	8.28	72.82	284.77	24.90
5	9.65	86.17	309.76	29.46
6	10.81	101.96	336.75	34.86
7	11.79	120.50	365.74	41.20
8	12.62	142.14	396.73	48.59
9	13.32	167.25	430.69	57.18
10	13.92	197.11	466.66	67.39
11	14.43	231.40	505.65	79.11
12	14.86	271.69	547.62	91.89
13	15.23	318.66	593.59	108.94
14	15.54	374.41	643.56	128.00
15	15.81	440.10	696.51	150.46

반응기 내부에 400g의 실리콘을 충전하고 전체 무게가 100g 증가할 때마다 소요되는 시간을 살펴보면 초기에는 2.35시간이 필요하지만 점차 소요시간이

Table 3. Simulation results of Fig. 5.

Run No.	t (hr)	F_{st} (g/hr)	\bar{d}_p (μm)	U (cm/sec)
1	2.35	42.50	214.49	14.53
2	4.71	48.89	234.23	16.71
3	6.75	58.30	256.02	19.93
4	8.47	69.65	278.65	23.81
5	9.90	82.51	303.33	28.21
6	11.11	97.77	330.03	33.42
7	12.14	115.74	359.64	39.57
8	13.00	137.44	391.28	46.99
9	13.73	162.68	424.94	55.62
10	14.34	191.88	461.51	65.60
11	14.86	226.32	500.98	77.38
12	15.31	266.69	543.34	91.18
13	15.68	313.70	588.61	107.25
14	16.00	368.15	637.94	125.86
15	16.27	432.44	690.17	147.84

Table 4. Comparison of simulated and experimental results.

Run No.	Silane conc. (%)	Initial bed weight (g)	Reaction time (hr)	Deposited weight (g)	$(\bar{d}_p)_{f. exp.}$ (μm)	$(\bar{d}_p)_{f. simul.}$ (μm)	Error (%)	$\sigma_{simul.}$ (μm)
1	20	250	5	813	297.0	320.3	7.8	24.1
2	10	250	10	828	320.0	320.3	0.1	24.1
3	10	400	5	422	254.0	250.1	1.7	18.7
4	10	400	5	354	247.1	250.1	1.2	18.7

좁아짐을 알 수 있는데 이는 시간이 경과함에 따라 입자의 평균 직경이 커지기 때문이다. Table 2와 3에서 실리콘의 총 증가량이 1000g인 경우 (실험 번호 10)의 결과를 살펴보면 소요시간이 13.9hr와 14.3hr, 평균 직경이 467 μm 와 462 μm 로 큰 차이가 없음을 보여주고 있다. 그러나 입자 분포 범위는 매우 큰 차이가 있는데 Fig. 4와 5에 나타난 것처럼 같은 평균 입경을 가진 실리콘 입자를 사용하였지만 넓은 초기 입도 분포를 가진 Fig. 5의 경우 성장된 입자의 분포폭이 대단히 넓어짐을 알 수 있다. 실험번호 10의 경우 Fig. 4는 442-490 μm 의 분포폭인데 Fig. 5는 365-570 μm 의 아주 넓은 분포를 나타내고 있다. 따라서 원활한 조업을 위해서는 가능한 한 좁은 입도 분포를 가진 초기 입자를 사용하여야 장시간 조업에 지장이 없음을 알 수 있다.

4-3. 모사 결과와 실험 결과의 비교

유동층 반응기에서의 입자 성장에 관한 모사 결과를 실제 조업에 적용 가능한가를 검토하기 위하여 직경 2 inch 높이 90cm의 SUS 316회분식 유동층 반응기에서 실란의 열분해에 의한 고순도 다결정 실리콘 제조 실험을 실시하여 성장된 실리콘 입자들의 평균 직경을 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 결과는 실란 농도를 10-20%로 하고, 입도 분포가 150-250 μm 이고 평균 직경이 200 μm

인 초기 실리콘 입자의 총 무게를 250g과 400g으로 하여 700℃에서 5시간과 10시간 실험한 것이다.

실험번호 1과 2는 실란 농도가 입자 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위한 실험인데 모사에서 사용된 식(26)에 의하면 주입된 실란의 총량이 같으므로 모사에서 결정된 최종 입자의 평균 직경은 320.3 μm 로 일정하지만 실험결과 체분리로 측정된 입자의 평균 직경은 297과 320 μm 로 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 실란 농도가 높아지면 미세 입자 발생율이 높아지기 때문인데 실제 체분리 결과 실험 1에서는 Table 5에 나타난 것과 같이 40/60 mesh의 큰 입자 분율이 실험 2보다 훨씬 낮음을 알 수 있다. 따라서 낮은 실란 농도를 사용하여 장시간 실험하는 것이 유동화 상태를 양호하게 유지할 수 있고 실험 2의 경우처럼 실험결과와 모사 결과가 잘 일치함을 알 수 있다. Table 5에 나타난 표준 편차의 값이 91.7과 88.2로 다소 큰 것은 성장된 입자의 분포가 좁아서 미세한 체분리를 행하지 못하였기 때문이다. 장시간 실험을 행하면 입도 분포가 넓어져서 정확한 체분리가 가능하지만 실제 실험에 사용한 유동층 반응기가 소규모여서 10시간 이상의 장시간 실험을 수행할 경우에 반응기 내부의 실리콘층이 너무 높아지고 벽면이 clogging 현상이 발생하며 distributor의 일부 구멍이 막히는 어려움이 있어서 정상적인 유동화 상태를 유지할 수가 없었다.

Table 5. Particle size distribution of experimental runs.

Run No.	Weight percent of particles (%)				$(\bar{d}_p)_{f. exp.}$ (μm)	$\sigma_{exp.}$ (μm)
	20/40 mesh	40/60 mesh	60/100 mesh	100/120 mesh		
1	1	49	38	12	297.0	91.7
2	1	66	23	10	320.0	88.2

위와 같은 이유로 실험번호 3, 4의 경우에는 초기 실리콘 무게를 400g으로 하였고 때문에 5시간 이상 실험할 경우 반응기내의 총 실리콘 무게가 너무 증가하므로 5시간의 실험결과만 수록하였다. 실험 3은 SUS 316 유동층 반응기를 그대로 사용한 것이고 실험 4는 반응기 내부에 quartz liner를 사용한 경우인데 단단한 실리콘 증착층이 석영관내벽에 형성되어 반응기를 식힐때 석영관과 실리콘의 열팽창 계수의 차로 인하여 석영관이 금이가는 문제가 발생하여 증착된 무게가 354g으로 실험 3에 비하여 64g 정도 작음을 알 수 있었다. 실험 3, 4의 경우에는 성장된 입자의 크기가 작아서 체분리를 행할수가 없어서 다음의 이론식에 증착된 실리콘의 무게를 대입하여 평균 직경을 계산하였다.

$$R = R_0 \left[\left(1 + \frac{\Delta W}{W_0} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

여기서 R_0 는 초기 입자의 평균 반경이고 ΔW 는 증착된 실리콘의 무게이며 W_0 는 초기 실리콘 무게이다. 이 식은 유동층 반응기내에서 입자들이 균일하게 성장하고 입자 형태는 이상적인 구형이며 입자 상호간의 마찰에 의한 분쇄가 없다고 가정하여 대표반경 R_0 인 실리콘의 성장을 유도한 것이다.

Table 4의 결과를 종합하여 보면 정상적인 유동화 상태를 유지시켜주면 실험에 의하여 성장된 실리콘 입자의 평균 직경이 모사 결과와 비교적 잘 일치하여 모사 결과를 유동층 반응기의 최적 조업 조건 결정에 활용할 수 있음을 보여주고 있다.

5. 결 론

유동층 CVD 반응기에서 실란의 열분해에 의한 고순도 다결정 실리콘을 제조하는 실험과 입자 성장에 관한 모사결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 회분식 유동층 반응기에서의 입자 성장 속도는 유입되는 실란의 유량, 반응기에 충전된 입자의 크기 및 무게의 함수이며 그 상관식은 다음과 같다.

$$R = \frac{dR}{dt} = \frac{F_{Si} R}{3 W}$$

2. 회분식 유동층 반응기에서의 실란의 열분해에 의한 실리콘 입자 성장에 관한 모델을 정립하고 엄밀해를 구하였다. 모사결과 성장되는 실리콘 입자들의 입도 분포의 범위가 시간에 따라 넓어짐을

알 수 있었다. 따라서 입도분포가 작은 초기 입자를 이용하거나 또는 일정시간 경과 후 큰 입자들을 분리해 주어야만 한다.

3. 입자들의 평균 직경을 측정한 결과 모사 결과와 실험결과가 잘 일치하여 모사 결과를 실제 조업의 예측에 유용하게 사용할 수 있음을 보여주었다.

4. 유동화 가스의 속도가 $10U_{mf}$ 이하에서 평균 입경이 $200\mu m$ 인 실리콘을 사용하였을때 $690 - 700^\circ C$ 의 좁은 조업 범위에서만 높은 전환율과 낮은 미세 입자 발생율을 유지할 수 있었다.

NOMENCLATURE

- C ; 적분 상수
- \bar{d}_p ; 입자의 조화 평균경 (μm)
- $(\bar{d}_p)_f$; 최종 입자의 조화 평균경 (μm)
- D ; 반응기 직경 (cm)
- F_{Si} ; 유입기체중의 실리콘의 무게 (g)
- $f(R)$; 초기 입도 분포 함수 (1/cm)
- L ; 유동층 반응기의 고체 충전 높이 (cm)
- P_b ; 입도 분포 함수 (1/cm)
- R ; 입자 반경 (cm)
- R_i ; i 입자의 반경 (cm)
- R_{min} ; 최소 입자의 반경 (cm)
- s ; 미분방정식의 해에 사용된 특성 방정식의 변수
- t ; 시간 (sec)
- U ; 기체 유속 (cm/sec)
- U_{mf} ; 최소 유동화 속도 (cm/sec)
- U_t ; 종말 속도 (cm/sec)
- W ; 반응기 입자 충전량 (g)
- W_0 ; 초기의 입자 충전량 (g)
- W_d ; 반응기 밖으로 유출되는 입자량 (g)
- ρ ; 기체의 밀도 (g/cm^3)
- ρ_s ; 고체의 밀도 (g/cm^3)
- τ ; 미분 방정식의 해에 사용된 특성 방정식의 변수
- R ; dR/dt (cm/sec)

REFERENCES

1. US Patent No. 3, 286, 685 (1962).

2. US Patent No. 4, 147, 814 (1979).
3. US Patent No. 4, 150, 168 (1979).
4. Rohatgi, N.K. et al.: *Proc. Electrochem. Soc.*, 82, 477 (1982).
5. UCC Final Report : "Low Cost Solar Array Project", June (1979).
6. US Patent No. 4, 092, 446 (1978)
7. Kunii, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering", John Wiley, pp. 326-353, New York (1969).
8. Hsu, G. et al.: *J. Electrochem. Soc.*, 131(3), 660 (1984).