

정상상태 연속 유동층 CVD 반응기에서의 입자크기 분포의 모사

한명완 · 전종열 · 강신이 · 박대원* · 윤 풍

한국화학연구소 화공부

*부산대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 8월 18일 접수, 1987년 6월 23일 채택)

Modeling and Simulation of Particle Size Distribution in Steady State Continuous CVD Fluidized Bed Reactor

Myung-Wan Han, Jong-Yeol Jeon, Sinee Kang, Dae-Won Park* and Poong Yoon

Korea Research Institute of Chemical Technology

* Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 607, Korea

(Received 18 August 1986; accepted 23 June 1987)

요 약

본 연구는 정상상태의 연속 유동층 CVD 반응기내에서 실란의 열분해에 의한 고순도 다결정 실리콘 제조에 관한 것으로 최적 조업조건 결정에 있어서 주입되는 실리콘 입자핵의 양이 반응기 내부에 존재하는 실리콘 입자 및 외부에 유출되는 실리콘 입자의 입도분포에 미치는 영향에 관하여 모델을 설정하고 모사를 실시하였다. 주입되는 실리콘 입자핵의 양이 감소하면 반응기 밖으로 유출되는 실리콘 제품의 생산량 및 반응기 내부와 유출 입자의 평균 입경은 증가하였으나 입자들의 입도분포가 넓어지는 경향을 나타내었다. 또한 정상상태 연속 조업실험 결과가 모사 결과와 잘 일치하여 모사 결과를 최적 조업조건의 결정에 이용할 수 있음을 입증하였다.

Abstract—A model was proposed to predict the particle size distribution in a steady state continuous CVD fluidized bed reactor and in outflow stream by variation of feed rate of input stream. In CVD fluidized bed reactor 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 found from the computer simulation that the average size and output rate of product particles increased with decreasing silicon feed rate, and that the particle size distribution was broadened by the decrease of the feed rate, which is unfavorably influenced in a continuous CVD fluidized bed reactor. It was also demonstrated that the simulation results were in good agreement with experimental ones on a 4 inch CVD fluidized bed reactor and the model could be used in the estimation of operation conditions of CVD fluidized bed reactor.

1. 서 론

유동층 반응기를 이용하여 실란(SiH_4) 및 트리클로로 실란(SiHCl_3)을 열분해하여 고순도 다결정 실리콘을 생산하는 공정에 관한 연구가 최근 선진제국에서 크게 각광을 받고 있다[1, 2, 3, 4]. 이는 유동층 반응기

가 종래의 Siemens형 반응기[5, 6]보다 낮은 온도에서 조업이 가능하고 화학 증착 효율이 높기 때문에 원료 및 에너지 절감면에서 훨씬 유리하기 때문이다.

본 연구는 전보에 발표된 비정상상태 유동층 CVD 반응기 연구[7]의 연장으로써 이미 언급된 바 있는 유동층 반응기 내부의 입자 크기 분포의 중요성을 감안하

여 유입 입자에 대한 성장 모델을 유도하고 반응기 내부와 유출입자의 분포 및 유출속도를 산출하려고 시도하였다. 유동층 반응기에서 고순도 다결정 실리콘을 제조하는 연속 운전 공정의 최적 조업조건을 확립하기 위하여 모델을 설정하고 모사를 행하여 이를 실험결과와 비교하여 모사 결과를 실험에 이용할 수 있는지를 검토하였다. 모사와 실험은 실란의 열분해 반응에 관하여 행하였으며 반응기내의 입자들이 완전 혼합 흐름일 때와 성장된 입자들중 큰 입자들만 골라서 선택 분리(segregation)하는 두가지 경우에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 이 론

유동층 CVD 반응기내에 충전된 실리콘 입자들은 반응기 하부로 유입되는 실란과 수소가스에 의하여 유동화되면서 실란의 열분해에 의하여 생성된 실리콘이 유입된 실리콘 입자핵의 표면에 증착하여 입자가 성장하게 되는데 이렇게 성장된 입자들을 연속적으로 반응기 밖으로 유출시켜 주어야만 정상적인 유동층을 유지할 수 있게 된다. 유동층 반응기 내부의 입자들이 완전 혼합 흐름이고 선택 분리를 행하지 않는 경우에 대하여 이론식을 세운다음 큰 입자들만 선택 분리하는 경우에 대해서도 이를 연장하여 적용하기로 한다.

2-1. 선택 분리가 없는 경우의 모델 전개

유동층 반응기 내부의 입자들이 완전 혼합 흐름인 경우에 Fig. 1과 같은 반응기에서 상부로 유출되는 미세 입자가 없고($F_2=0$) 실리콘 입자의 밀도(ρ_s)가 일정하다고 가정하고 정상상태에서의 물질수지식을 세우면 다음과 같다[8].

$$\begin{aligned} & \left(\text{Solids entering in feed} \right) - \left(\text{Solids leaving in overflow} \right) + \\ & \left(\text{Solids growing the interval from a smaller size} \right) - \left(\text{Solids growing out of the interval to a larger size} \right) \\ & + \left(\text{Solid generation due to growth within interval} \right) = 0 \quad (1) \end{aligned}$$

반응기 내부로 유입되는 입자들이 단일 크기인 경우에 있어서 반경이 R_i 인 입자들이 유입되어 반응기 내부에서 R_i 보다 큰 반경을 가진 입자들로 성장하여 유출하게 되는데 이때 유입 입자의 반경인 R_i 를 제외한

모든 R 과 $R+dR$ 에 대하여 식(1)로부터 다음식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} 0 - F_1 P_1(R) - W P_1(R) \frac{dR(R)}{dR} - WR(R) \frac{dP_1(R)}{dR} \\ + \frac{3WR(R)P_1(R)}{R} = 0 \quad (2) \end{aligned}$$

여기서 R 은 입자의 성장속도로서 dR/dt 이다. 이 식을 정리하여 R_i 와 R 에 대하여 적분하면 다음과 같다.

$$\ln \frac{P_1(R)}{P_1(R_i)} = 3 \ln \frac{R}{R_i} - \ln \frac{R(R)}{R(R_i)} - \int_{R_i}^R \frac{F_1/W}{R(R)} dR \quad (3)$$

$P_1(R_i)$ 를 구하기 위하여 평균 반경 R 이고 R_i 를 포함하는 입자들을 R 과 ΔR 사이에서 물질수지를 취하면 R_i 보다 작은 입자는 없으므로 식(1)의 세번째 항은 0이 되고 다음 관계로부터

$$F_o - O + O - WR(R_i)P_1(R_i) + O = 0 \quad (4)$$

$P_1(R_i)$ 를 구하여 식(3)에 대입하면 식(5)를 얻는다.

$$P_1(R) = \frac{F_o}{WR(R)} \cdot \frac{R^3}{R_i^3} \cdot I(R, R_i) \quad (5)$$

여기서 $I(R, R_i)$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$I(R, R_i) = \exp \left(- \int_{R_i}^R \frac{F_1/W}{R(R)} dR \right) \quad (6)$$

모든 입자 크기에 대하여 입도 분포 함수 $P_1(R)$ 을 적분하면 1이 되므로 식(5)는 다음과 같은 관계식으로 된다.

$$\frac{W}{F_o} = \int_{R_i}^{R_{i \rightarrow \infty}} \frac{R^3}{R(R) R_i^3} \cdot I(R, R_i) dR \quad (7)$$

유입되는 입자들이 여러가지 입자 크기를 가진 경우에도 이와 유사한 관계식을 얻을 수 있다[9]. 반응기 내부 무게와 유입되는 실리콘의 양을 일정하게 유지하면서 조업할 경우 먼저 F_1 을 가정하여 식(6)의 $I(R, R_i)$ 값을 각 R 의 증분에 대하여 구한 다음 이 값을 식(7)에 대입하고 적분하여 (7)식이 만족할 때까지 시행 오차법으로 F_1 값을 구한다.

2-2. 선택 분리가 있는 경우의 모델

입도 분포를 가지고 있는 입자중 큰 입자는 유동층 하부로 가라앉고 작은 입자는 유동층 상부로 부상하는 선택분리현상(segregation)을 이용하여 유동층 반응기 내에서 성장된 실리콘 입자들을 유동층 하단으로 선택적으로 분리할 경우에 분리되는 입자 및 반응기 내부 입자들의 분포를 계산하고 필요한 조업 변수들을 모사하는 모델을 세우기 위하여 선택 분리가 없는 경우와 마찬가지로 가정들을 도입하고 여기에 선택 분리 인자를

추가하여 물질수지식을 전개하기로 한다. 유출되는 입자의 분포 함수를 반응기 내부 입자의 분포 함수로 나눈 값을 선택 분리 인자(ϕ)로 정의하면

$$\phi(R) = \frac{P_1(R)}{P_0(R)} \quad (8)$$

큰 입자의 경우는 $\phi(R) > 1$, 작은 입자는 $\phi(R) < 1$ 이 된다. 앞에서와 같은 방법으로 선택 분리가 있는 경우의 물질 수지식을 세워서 정리하면 다음 식들로 나타낼 수 있다. 이 식들은 단일크기의 입자가 투입되는 경우인데 입도 분포를 가진 입자의 경우에도 유사한 식으로 나타낼 수 있다[9].

$$P_1(R) = \frac{F_0 \phi(R)}{W \cdot R(R)} \cdot \frac{R^3}{R_i^3} \cdot I(R, R_i) \quad (9)$$

$$I(R, R_i) = \exp\left[-\int_{R_i}^R \frac{F_1 \phi(R)}{W \cdot R(R)} dR\right] \quad (10)$$

$$\frac{W}{F_0} = \int_{R_i}^{\infty} \frac{\phi(R)}{R(R)} \cdot \frac{R^3}{R_i^3} \cdot I(R, R_i) dR \quad (11)$$

선택 분리 인자 $\phi(R)$ 이 R 의 함수로 주어지면 앞에서와 마찬가지로 W , F_0 가 주어졌을 때 정상상태 조업에 필요한 F_1 및 반응기 내부와 유출된 입자의 입도분포를 계산할 수 있다.

3. 모 사

직경 4 inch의 유동층 CVD 반응기에 일정량의 실리콘 입자를 충전한 다음 10%의 SiH_4 와 90%의 H_2 를 공급하고 일정한 속도 F_0 로 실리콘 입자핵을 투입하여 실란의 열분해로 생성된 실리콘이 입자핵의 표면에 화학 증착되게 하고, 성장된 입자를 반응기 밖으로 빼내는 정상상태의 연속 조업에 대하여 컴퓨터 모사를 실시하였다. 실제 공정에서 중요한 조업변수는 F_0 와 U 인데 하나의 F_0 값에 대하여 수많은 U 의 값이 가능하고 이에 따라 모사결과로 구해지는 U/U_{mf} 도 여러가지 값을 가지게 되어 안정된 유동화 조업이 가능한 U 값을 찾는 일은 매우 복잡한 일이 되므로 다음과 같이 U 대신 U/U_{mf} 를 변수로 채택하는 방법으로 사용하였다.

회분식 실험결과에 의하면[9] 벽면 증착과 clogging 현상이 없는 양호한 유동화상태를 나타내는 경우의 온도는 690-700°C, U/U_{mf} 는 3-7의 범위였으므로 이 범위내의 U/U_{mf} 값에 대하여 F_0 를 변화시키면서 모사를 실시하여 그때의 U 값을 계산하였다.

본 모사에서는 하나의 계산 예로서 총 실리콘 무게는

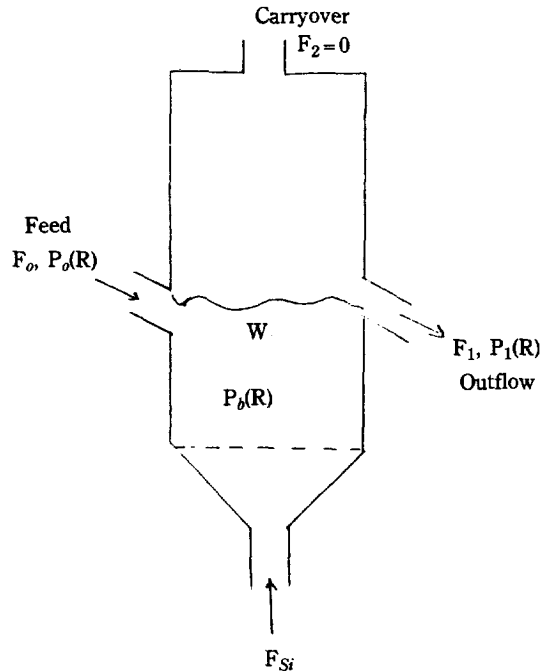


Fig. 1. Continuous CVD FBR without segregation.

3200g으로 하고 U/U_{mf} 는 4로 일정하게 둔 모사결과만 나타내었다. 이때 다음과 같이 정의되는 실란의 증착효율(D.E.)은 U/U_{mf} 의 함수이지만 700°C, $U/U_{mf}=4$

$$D.E. = \frac{\text{증착된 실리콘의 양}}{\text{주입된 실란속에 포함된 실리콘의 양}}$$

의 회분식 실험결과에서 구한 0.9의 값을 채택하였다.

3-1. 선택 분리가 없는 경우의 모사

반응기 내부의 입자 운동이 완전 혼합 흐름이고 유출되는 입자는 반응기 내부에서 일정 높이 이상이 되면 overflow 되는 경우인데 반응기 내부와 유출되는 입자의 입도 분포 및 평균 직경이 동일한 조업상태여서 선택 분리가 일어나지 않을 때이다. 이러한 유동층 CVD 반응기를 Fig. 1에 나타내었다. 정상상태의 물질수지로부터 얻은 식 (5), (6), (7)을 Fig. 2에 나타낸 계산 절차에 의하여 W 와 U/U_{mf} 를 일정하게 하고 각각의 F_0 에 대하여 유출유량(F_1) 및 입자의 평균직경($dp_1 = dp_0$) 그리고 반응기 내부와 유출입자의 입도 분포 [$P_0(R) = P_1(R)$]를 계산하였다.

모사 과정에서 dR/dt 로 정의된 입자 성장 속도(R)는 유동화조건의 함수인데 반응기 내부의 입도 분포에는 무관한 일정한 값을 가지는 경우가 대부분의 입자성

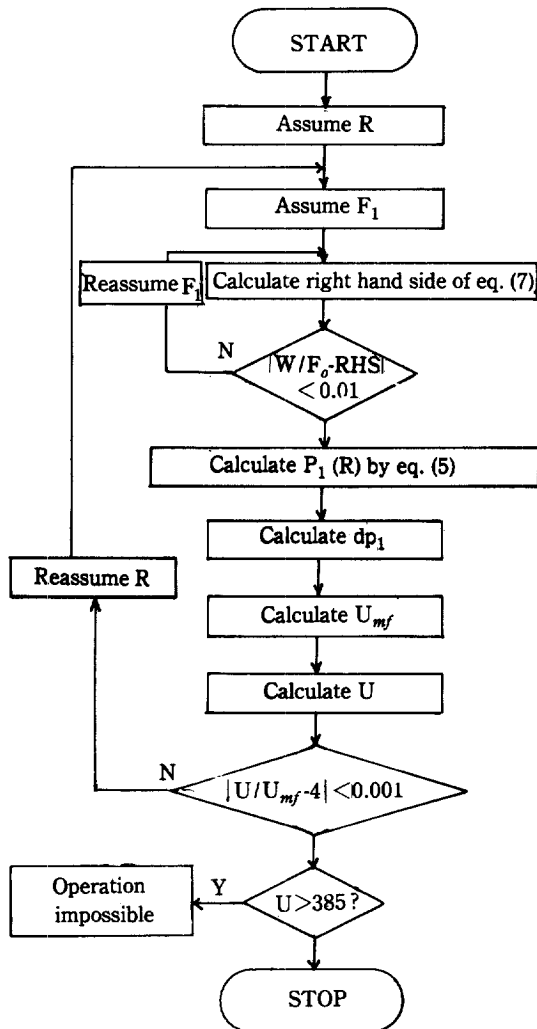


Fig. 2. Computer calculation flow chart for model without segregation.

장현상에 잘 적용되므로[8] 각각의 정상상태 조건에서는 일정한 값을 가진다고 가정하였다. 따라서 R 에 어떤 가정치를 부여하고 F_1 값을 구한 후 이로부터 $P_1(R)$ 을 계산하고 평균 직경을 구하여 최소 유동화 속도를 결정하고 $F_{si} = F_0 - F_1$ 로부터 U 를 구한다. U/U_{mf} 를 계산하여 이것이 5 ± 0.001 범위내에 들 때까지 반복계산을 실시하여 최종적인 R , F_1 , dp_1 및 $P_1(R)$ 을 구하였다.

F_0 를 80에서 140 g/hr까지 변화시키면서 모사한 결과를 Table 1에 나타내었다. 주입된 실리콘 입자 핵의 평균 직경을 $200 \mu\text{m}$ 로 하였으므로 이를 기준으로 계산된 종말 속도(U_c)보다 큰 유속(U)을 가지면 작은

Table 1. Simulation results without segregation.
 $W = 3200\text{g}$, $U/U_{mf} = 4.0$, $dp_0 = 200 \mu\text{m}$

F_0 (g/hr)	F_1 (g/hr)	$\overline{dp}_1, \overline{dp}_b$ (μm)	U (cm/sec)	dR/dt ($\mu\text{m/hr}$)	U_{mf} (cm/sec)
80	1,696.1	803.5	173.5	66.2	43.4
90	1,394.3	721.7	140.0	47.7	35.0
100	1,204.7	664.2	118.6	37.0	29.6
110	1,079.7	644.4	104.1	30.3	26.0
120	994.6	590.1	93.9	25.8	23.5
130	936.9	567.7	86.6	22.8	21.6
140	895.0	549.2	81.0	20.6	20.2

입자들이 반응기 상부로 날아가버리기 때문에 Fig. 2에 나타난 것과 같이 U 가 385 cm/sec보다 큰 범위의 것은 결과에서 제외시켰다.

Table 1에 나타난 것과 같이 반응기에 투입시키는 실리콘 입자핵의 양을 80에서 140 g/hr로 증가시킬때 정상상태를 유지하기 위한 유속(U)은 173.5에서 81.0 cm/sec로 감소하고 유출입자량도 1307에서 895 g/hr로 감소함을 알 수 있다. F_0 량이 증가할수록 반응기내에서는 작은 입자들이 많아지므로 평균입경($\overline{dp}_b = \overline{dp}_1$)도 803에서 $549 \mu\text{m}$ 로 감소하고 따라서 이를 기준으로 계산된 U_{mf} 도 감소하며 U/U_{mf} 를 4로 일정하게 유지하므로 유속의 감소는 당연한 결과임을 알 수 있다. 따라서 실리콘 입자핵의 투입량이 적을수록 큰 입경을 가진 실리콘 입자를 단위 시간당 많이 생산할 수 있는 것으로 생각된다. 그러나 생산된 고순도 다결정 실리콘 입자는 Czochralski법이나 Floating zone법에 의하여 단결정으로 성장시켜야 하기 때문에 다결정 실리콘의 입도 분포가 적정 범위내에 들어야 한다.

Table 1에 수록된 실험결과중 F_0 가 80과 140 g/hr의 경우에 대하여 입도 분포를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. F_0 가 80일 때의 입도 분포는 그림에서 (a)로 나

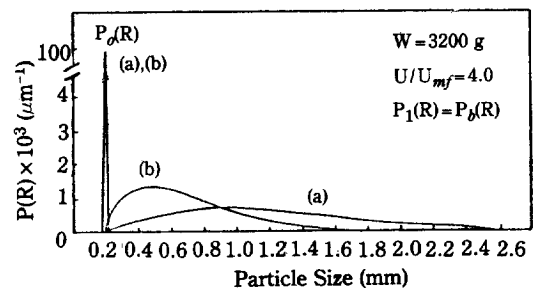


Fig. 3. Particle size distribution of feed and outflow silicon.

(a) $F_0 = 80 \text{ g/hr}$, (b) $F_0 = 140 \text{ g/hr}$

타나있는데 투입되는 실리콘 입자핵의 분포는 190-210 μm 이고 반응기 내부와 유출되는 실리콘 입자의 직경은 200 μm 에서 2400 μm 의 넓은 범위를 가지고 있지만 F_0 가 140일 때는 (b) 직경이 200-1600 μm 의 좁은 입도 분포를 나타내고 있다. 그러므로 최적 조업조건을 결정하기 위해서는 F_0 , F_1 및 $P_1(R)$ 을 적절하게 잘 선택하여야 한다.

이상에서 살펴본 바와 같이 일정한 크기의 실리콘 입자를 일정한 속도로 연속적으로 생산하기 위한 최적 조업조건(F_0 , W , U/U_{mf} 등)을 결정하는데 컴퓨터 모사 결과를 잘 활용할 수 있음을 알 수 있다.

3-2. 선택 분리가 있는 경우의 모사

반응기 하부에 선택 분리 장치를 부착하여 성장된 고순도 다결정 실리콘 입자중 큰 입자들을 선별하여 분리하는 경우에 대하여 앞절에서 제시한 모델식들을 이용하여 컴퓨터 모사를 실시하였다.

선택 분리 인자를 결정하기 위하여 내경 10.22 cm, 높이 200 cm의 stainless steel 316 유동층 반응기를 제작하여 700°C에서 실험을 실시하였다. 체분리된 실리콘 입자들을 평균 직경 200-774 μm 에 해당하는 것만 선별한 다음 정규 분포로 가정된 분율로 잘 혼합하여 반응기내에 3200 g을 투입하고 10%의 질소와 90%의 수소를 사용하여 선택 분리 실험을 수행하여 각각의 평균 입경에 대하여 반응기 내부와 반응기 밖에 선택 분리된 입자의 분율을 측정하였다. 일단 선택 분리된 입자들을 반응기에 재투입하여 반복 실험을 실시하였다. 선택 분리 인자는 입자의 직경, U/U_{mf} , 반응기 내의 입도 분포 등의 함수인데 입도 분포는 무한한 변수를 택할 수 없고 일반적으로 정규 분포와 큰 오차가

Table 2. Segregation factors of various particle sizes.

dp(μm)	weight percent of particles		ψ (R)
	in bed	in product	
200	8.8	1.9	0.16
335	20.1	6.8	0.23
460	35.7	16.6	1.02
548	24.4	23.8	2.15
651	9.9	43.7	2.97
774	1.2	7.3	4.56

없으므로 정규 분포인 경우만 채택하였고 U/U_{mf} 는 실제 실험범위인 3-5의 범위에서 실험하였다.

실험결과를 Table 2에 나타내었는데 이것은 U/U_{mf} 를 4로 하였을 때의 실험결과이다. U/U_{mf} 를 3.5로 실험한 경우에도 4일 때와 비교하여 큰 오차가 없었다. 모사 과정에 있어서는 F_0 값의 변화에 대한 유출량 및 유출된 입자의 크기와 입도 분포의 영향을 관찰하는 것이 목적이므로 U/U_{mf} 를 4로 일정하게 두고 모사를 실시하였고 선택 분리 인자도 Table 2의 결과를 이용하여 입자 반경 R에 대한 함수로 표시하여 사용하였다.

$$\psi(R) = 1.0 \times 10^{-5} R^2 + 3.77 \times 10^{-3} R + 0.33 \quad (12)$$

R이 증가함에 따라 ψ 값이 대폭 상승하므로 실제 모사에 있어서는 R 값이 1000 μm 이하인 경우만을 고려하였다.

Table 3에 모사 결과를 나타내었는데 F_0 값에 대한 각각의 F_1 , dp_b , dp_1 , R, U를 계산하였다. F_0 가 20에서 110 g/hr로 증가할 때 F_1 은 1400에서 491 g/hr로 감소함을 알 수 있고 dp_b 와 dp_1 도 각각 742, 920 μm

Table 3. Simulation results with segregation.

$W = 3200\text{g}, U/U_{mf} = 4.0, dp_0 = 200 \mu\text{m}$						
F_0 (g/hr)	F_1 (g/hr)	\bar{dp}_b (μm)	\bar{dp}_1 (μm)	dR/dt ($\mu\text{m/hr}$)	U_{mf} (cm/sec)	U (cm/sec)
20	1,400.0	742.5	920.6	318.4	37.0	148.1
30	803.3	555.8	673.7	60.3	20.7	83.0
40	615.5	479.4	564.8	23.8	15.4	61.8
50	538.0	441.5	505.6	13.4	13.06	52.4
60	562	420.4	468.6	9.2	11.86	47.5
70	486.2	407.8	443.6	7.0	11.16	44.7
80	480.4	399.9	425.6	5.7	10.74	43.0
90	480.6	395.0	412.1	4.9	10.48	41.9
100	484.6	392.0	401.6	4.4	10.32	41.3
110	491.1	390.1	393.1	4.0	10.22	40.9

에서 390, 393 μm 로 감소하였다. 따라서 유속도 148에서 40.9 cm/sec로 감소하였으며 입자 성장속도도 318에서 4.0 $\mu\text{m/hr}$ 로 급격히 감소하였다. 여기서 특기할 사항은 F_0 가 90 g/hr 이상인 경우에는 각 조업변수들의 감소폭이 아주 미약하여 거의 일정한 값으로 수렴하는 경향을 발견할 수 있는데 이것은 F_0 의 값이 커져서 반응기내에는 작은 입자들이 많이 존재하게 되어 큰 입자의 선택 분리가 잘 일어나지 않아서 반응기 밖으로 유출되는 입자 크기가 반응기 내부 입자의 크기와 거의 같아지게 되고 입자 성장속도도 일정하게 되어 전반적인 조업변수들이 거의 유사한 값을 가지기 때문으로 생각된다. F_0 증가에 따른 유속 감소로 F_1 이 감소하는 경향은 선택 분리를 행하지 않는 경우와 마찬가지로 들어가는 실란의 양이 줄어들기 때문이다.

평균 입경 200 μm 의 단일크기 입자를 투입하는 경우의 반응기 내부와 유출입자 분포 합수를 F_0 가 20과 110 g/hr인 경우에 대하여 계산한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응기 외부에 유출된 입자들이(b, d) 반응기 내부에 남아 있는 입자들(a, c)보다 입경이 큰 입자가 많음을 잘 보여주고 있어서 선택 분리 효과를 잘 나타내고 있다.

Fig. 4의 그래프중 (a), (b)와 (c), (d)와의 결과를 비교하여 보면 F_0 가 20 g/hr인 (c), (d)의 경우 입도 분포 폭이 대단히 넓은 것을 알 수 있는데 이러한 현상은 선택 분리가 없을 때도 이미 관찰된 것으로서 최적 조업 조건의 결정시 반드시 고려되어야 할 중요한 사항이다.

4. 실험

모사 과정에서 최적 조업조건을 결정하는데 있어서 중요한 변수인 F_0 , F_1 , \bar{d}_{p0} , \bar{d}_{p1} 및 $P_1(R)$ 의 상호관

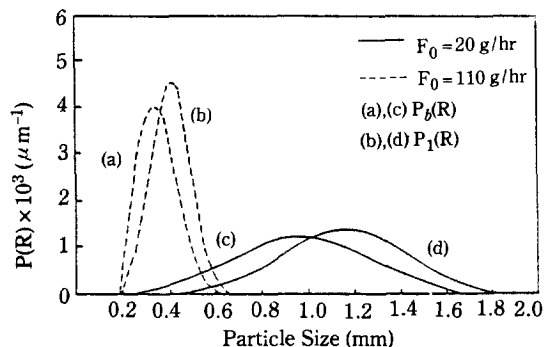


Fig. 4. Silicon particle size distribution for two feed rates.

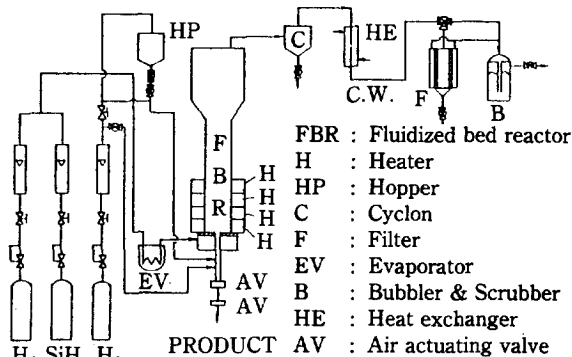


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

계를 살펴보았는데 이번에는 모사 결과를 실제조업에 응용할 수 있는가를 검토하기 위하여 모사와 같은 조건에서 실험을 실시하였다. 선택 분리가 있는 경우가 보편적인 공정이므로 본 실험에서는 이 실험만을 수행하였다.

실란의 열분해에 의해 고순도 다결정 실리콘 생성에 있어서 연속조업시 투입하는 실리콘 입자핵들을 성장시켜 큰 입자들을 얻는 실험을 실시하기 위하여 Fig. 5에 나타낸 유동층 CVD 반응기를 제작하였다. 반응기는 내경 10.22 cm, 높이 150 cm이며 미세 입자의 유출을 방지하기 위하여 내경 20.3 cm, 높이 45 cm의 expanded zone과 여과 장치를 설치하였다. 반응기의 분산판 위치에서 부터 상부로 64 cm 높이까지 4개의 저항 가열기를 부착하고 자동온도 조절기를 사용하여 반응온도를 700°C에 제어하도록 하였으며 주입하는 실란과 수소의 유량은 Brookfield rotameter를 사용하여 조절하였다. 선택분리 실험을 위하여 반응기 하부에 내경 3.5 cm의 분리관을 설치하고 공기 작동식 자동 밸브 두개를 사용하여 일정량의 실리콘 입자를 회수하였다. 투입하는 실리콘 입자핵들은 분산판 하부에 연결 설치된 hopper와 공기 작동식 밸브를 사용하여 정량 공급되도록 하면서 연속 조업을 행하였다.

실험에 사용된 실리콘 입자핵들은 금속 규소(순도 99%)를 사용하였는데 jaw-crusher 및 jet-mill로 미분쇄된 입자를 체분리한 후 isopropyl alcohol과 증류수로 수차례 세척하여 불순물을 제거하여 사용하였다. 일정한 입도 분포를 가진 실리콘 입자들을 반응기에 충전하고 적절한 조업 범위의 U/U_{mf} 를 유지하면서 실리콘 입자핵을 투입하고 선택 분리를 행하였다.

선택 분리된 입자와 반응기 내부의 입자들을 체분리

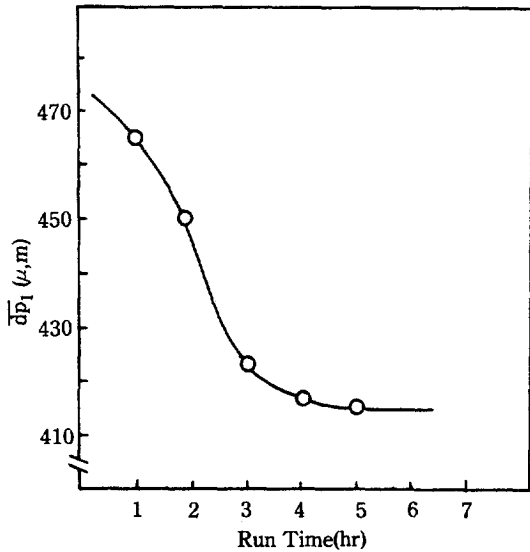


Fig. 6. Variation of \overline{dp}_1 with time.

하여 입도 분포를 측정하였다. 이때 60/100 mesh 이하의 미세입자와 소량의 벽면 증착량은 계산에서 제외하였다.

5. 결과 및 고찰

60/100 mesh($dp=200 \mu m$)의 실리콘 입자핵을 유동층 반응기에 주입하여 $440 \mu m$ 로 성장시키는데 목표를 두고 2번의 연속 조업 실험을 실시하였는데 그 결과는 다음과 같다. 반응기내에 체분리로 $394 \mu m$ 의 평균 입경을 가진 20-100 mesh 범위의 실리콘 입자 3200g을 충전하고 U/U_{mf} 를 4로 유지하면서 F_0 는 68.8g/hr의 속도로 공급하고 반응기 하부로 533 g/hr의 속도로 선택 분리 입자를 회수하는 실험을 행하였다. 이때 매 시간마다 생성물을 채취하여 반응기 밖으로 선택 분리된 입자들의 평균 입경을 측정하였는데 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

실험 시작 후 1시간에는 평균 입경이 $464 \mu m$ 이던 것이 지남에 따라 대폭 감소하는 추세를 보이다가 4시간 이후 부터는 정상상태의 값을 보이는 것을 알 수 있는데 이것은 반응 초기에는 완전한 정상상태를 유지하지 못하고 입자가 성장함에 따라 U_{mf} 의 값이 커져서 일정한 U 로 조업하기 때문에 상대적으로 유동층의 폭이 좁아져서 증착 효율이 떨어지게 되고 따라서 일정한 F_1 으로 계속 뽑아내는 경우에 선택 분리 입자에 크기가 작은 입자가 많이 포함되기 때문이다. 따라서 모사 결과와 실험결과를 비교하기 위하여 정상상태로 도달하였

Table 4. Comparison of experimental and simulated results.

Run No	1		2	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
W (g)	2782	2782	3205	3205
U/U_{mf}	4	4	3.5	3.5
F_0 (g/hr)	68.8	68.8	61	61
F_1 (g/hr)	487.0	532.8	427.8	423.5
dp_1 (μm)	445.8	415.0	445.8	434.0
dp_b (μm)	418.4	346.8	417.6	345.0

을 때의 \overline{dp}_1 과 \overline{dp}_b 를 측정하였는데 이들은 각각 415와 $347 \mu m$ 이었다. 또한 정상상태에 도달하였을 때의 반응기내의 총 실리콘 무게는 2782g이었다.

한편 유동층 CVD 반응기내에 투입되는 실란이 열분해하여 실리콘 입자핵의 표면에 화학증착하는 효율(D.E.)은 앞에서 언급된 바와 같이 U/U_{mf} 의 함수로써 U 가 증가함에 따라 기체의 체류시간이 감소하므로 조금씩 떨어지게 되는데 실제 실험결과와 모사 결과의 비교를 위하여 U/U_{mf} 가 3.5와 4인 경우에 있어서 몇 가지 입자 크기에 대한 예비실험을 행하여 D.E.를 반응기내의 평균 입경의 함수로 표현한 실험식을 구하여 모사에 적용하였다.

$$D.E. = 1.0 - 1.09 \times 10^{-3} \exp(0.0116 \overline{dp}_b) \quad (13)$$

여기서 dp_b 의 단위는 μm 이다.

이상과 같은 조건에서 정상상태의 모사 결과 및 실험결과를 비교하여 Table 4에 나타내었다. 실험번호 1에는 $U/U_{mf} = 4$, $W = 2782g$, $F_0 = 68.8g/hr$ 일때 F_1 ,

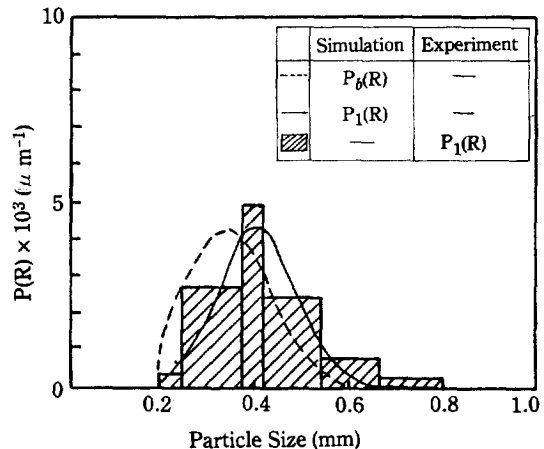


Fig. 7. Comparison of particle size distribution between experimental and simulation results.

dp_1 , dp_0 의 모사치와 실험치가 나타나 있다. 실제 실험에서 정상상태에 도달하였을 때의 F_1 값이 532.8로 모사 결과보다 8.6% 정도 컸기 때문에 같은 F_0 로 실리콘 입자핵을 주입하였을 때 반응기 내부의 입자 크기가 모사 조건보다 작은 현상을 보여주었고 선택 분리된 입자의 평균 직경도 약간 작은 값을 가짐을 알 수 있었다. 실험결과와 모사결과와 dp_1 값의 비교는 약 7.4% 정도의 비교적 작은 오차를 나타내고 있다. 또한 같은 조건에서 계산된 반응기 내부와 외부의 입도 분포를 Fig. 7에 나타내었는데 실제의 실험결과 선택 분리된 실리콘 입자들을 체분리하여 측정된 입도분포상태는 $P_1(R)$ 의 경우만 빗금으로 표시하였다. 선택 분리된 입자들이 반응기 내부에 있는 입자들보다 직경이 큰 입자를 많이 포함하고 있음을 잘 보여주고 선택 분리 현상이 뚜렷하게 관찰되었지만 여러 단계의 많은 체를 적용하지 못하였기 때문에 입도 분포 측정이 어려워져 정확한 비교를 행하지 못하였으나 체분리 결과 입경이 큰 입자의 분율이 모사치보다 다소 높음을 보여주고 있다.

U/U_{mf} , W , F_0 를 바꾸어서 실험한 결과를 Table 4의 실험번호 2에 나타내었는데 반응기내에 3205g의 실리콘을 충전하고 U/U_{mf} 를 3.5로 유지하면서 평균 입경 200 μm 의 실리콘 입자핵을 61 g/hr로 주입하면서 실험하였다. 이때 유동화 기체로는 앞에서와 마찬가지로 10%의 실란과 90%의 수소를 사용하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 정상상태에서 선택 분리된 입자의 유출속도를 모사에서 구한 값과 거의 같은 값을 사용하였는데 이때 선택 분리된 입자의 평균 직경이 434 μm 로서 모사값인 445.8 μm 와 아주 작은 오차 (2.6%)범위에서 잘 일치함을 보여주고 있다.

한편 반응기 내부에 입자들의 평균 직경은 345 μm 로 모사에서 구한 값보다 17% 정도 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 실제 실험결과 계산된 실란의 증착효율이 반응기 벽면에 증착된 소량의 실리콘 미세 입자들 때문에 0.76의 낮은 값을 나타내었는데 반하여 모사에 사용된 (13)식으로 계산된 값은 0.85로서 모사조건에 비하여 실제의 증착량이 감소하였기 때문에 나타난 현상으로 간주된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 일정한 크기를 가진 고순도 다결정 실리콘을 실란이나 트리클로로 실란을 열분해하여 생산하는 경우에 있어서 각 조업변수들의 영향을 관찰하고 선택 분리 인자, 증착효율 등의 정확한 관계식을 찾으면 연속 조업의 최적 운전 조건을 확립하는데 모사 결과를 충분히 이용할 수 있음을 보여주었다.

6. 결 론

정상상태 연속유동층 CVD 반응기에서의 고순도 다결정 실리콘 제조실험과 모델에 의한 컴퓨터 모사 결과를 종합한 결론은 다음과 같다.

1. 정상상태 유동층 반응기에서 고순도 다결정 실리콘을 생산할 때 투입하는 실리콘 입자핵의 양을 감소시키면 유출되는 실리콘의 양이 증가하고 실리콘 입자들의 평균 직경도 증가하지만 이들 입자의 입도 분포폭은 넓어진다. 따라서 적절한 조업 범위를 선정하여야 한다.
2. 유동층 반응기 하부로 큰 입자들을 선택 분리하는 실험을 수행하여 선택 분리 인자를 구하였으며 반응기 내부의 입자 직경이 200-2000 μm 인 범위내에서 평균 입경 dp_0 의 2차 함수로 표현할 수 있었다.
3. 정상상태의 연속 조업 실험결과가 모사 결과와 비교적 잘 일치하여 모델의 타당성을 입증하였고 모사 결과를 연속조업의 최적 조업조건 확립에 이용할 수 있음을 보여주었다.

NOMENCLATURE

dp_b, dp_1	: diameter of silicon particle in bed, and in outflow stream (μm)
\bar{dp}	: harmonic mean diameter of silicon particles (μm)
D.E.	: deposition efficiency
F_0, F_1, F_2	: feed rate of silicon, outflow rate of silicon, and carryover rate of silicon by entrainment (g/hr)
F_{Si}	: flowrate of silicon in the SiH_4 gas feed (g/hr)
$P_0(R), P_1(R), P_b(R)$: particle size distribution of feed, outflow, and bed (μm^{-1})
R	: radius of silicon particle, unit
t	: time (hr)
U	: gas velocity (cm/sec)
U_{mf}	: minimum fluidization velocity (cm/sec)
W	: weight of silicon in the bed (g)
R	: particle growth rate ($\mu m/hr$)
ψ	: segregation factor

REFERENCES

1. UCC final Report: "Low Cost Solar Array Project", June (1979).
2. US Patent No. 4, 117,094 (1978).

3. Rohatgi, N.K. et al.: Proc. Electrochem. Soc., **82** (1982).
4. US Patent No. 4, 092, 446 (1978).
5. US Patent No. 3, 286, 685 (1962).
6. US Patent No. 4, 150, 168 (1969).
7. Yoon, P. et al.: *Hwahak Konghak*, **24**(6), 503 (1986).
8. Kunii, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering", John Wiley, New York (1969), pp. 326-353
9. KRICT Final Report: "A Study on the Synthesis of High Purity Polycrystalline Silicon", May (1986).