



## 폴리실리콘용 유동층 반응기에서 탄화규소의 내구성과 적합성 연구

최 균<sup>a\*</sup>, 서진원<sup>a</sup>, 한윤수<sup>a</sup>, 손민수<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한국세라믹기술원 이천분원, <sup>b</sup>(주)실리콘밸류

### Endurance and Compatibility of Silicon Carbide as Fluidized Bed Reactor for Poly-silicon

Kyoon Choi<sup>a\*</sup>, Jin Won Seo<sup>a</sup>, Yoon Soo Hahn<sup>a</sup> and Min Soo Son<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Icheon 467-843, Korea

<sup>b</sup>Siliconvalue Co., Ltd., Daejeon 305-509, Korea

(Received December 6, 2014 ; revised December 18, 2014 ; accepted December 18, 2014)

#### Abstract

In order to utilize silicon carbide (SiC) as an inner part of fluidized bed reactor (FBR) for manufacturing poly-silicon, we have carried out the thermodynamic calculation on the overall reactions including poly-silicon synthesis and compatibility of SiC with FBR process. The resources of silicon included SiH<sub>4</sub>(MS), SiHCl<sub>3</sub>(TCS) and SiCl<sub>4</sub>(STC) and the thermodynamic yield of the FBR with MS, TCS and STC were compared each other with variable range of temperature, pressure and hydrogen to silicon ratio. The silicon yield of MS, TCS and STC were 100%, 28% and 4%, respectively, throughout the conventional FBR conditions. Silicon carbide having high hardness and strength showed strong resistance to granule collisions during the FBR process using a lab-scale reactor. And it also showed quite good compatibility with the typical FBR processes of MS and TCS resources.

*Key words: CVD, silicon carbide, fluidized bed reactor, thermodynamics, silicon granule*

## 1. 서 론

최근 태양전지 시장은 세일가스의 등장으로 인한 유가 하락과 전세계적인 불황으로 인하여 상당 기간 동안 위축되어 왔다. 하지만, 총 생산량 기준으로는 계속 성장하고 있고 신재생에너지 분야 중에서는 가장 빠르게 성장하고 있다<sup>1,2)</sup>. 이는 태양전지의 기술발전의 속도가 빠르고 치열한 단가 경쟁을 통하여 대규모의 업체들만 생존하는 시장의 법칙이 수 년 간 지속되어 온 결과이다. 실리콘 태양전지의 원료인 폴리실리콘의 경우에도 기존의 생산 방식에 대한 개선과 더불어 더 효율적인 새로운 방법

에 대한 모색이 지속되고 있다<sup>3-5)</sup>. 유동층 반응기(fluidized bed reactor, FBR)를 이용한 폴리실리콘 생산법, 줄여서 FBR법은 기존의 지멘스법으로 생산되는 청크 형태의 폴리실리콘보다 훨씬 작고 균일한 형태의 실리콘 그레놀을 생산할 수 있는 방법이다. 특히, 최근에 각광 받고 있는 연속성장 단결정 초크랄스키법<sup>6,7)</sup>으로 잉곳을 제조할 때 필요한 원료가 실리콘 그레놀이다. FBR법은 반응기 내에 수소 가스를 강하게 불어 넣으면서 넣어준 seed 위에 모노실란(MS)이나 트리클로로실란(TCS)을 분해시켜서 폴리실리콘을 생산하는 방법으로 구형의 그레놀을 연속적으로 생산할 수 있어서 에너지 소비를 줄일 수 있으나 아직 기술적인 완성도가 낮아서 많은 주요 업체들이 연구개발에 힘을 쏟고 있다<sup>8)</sup>.

한편, 탄화 규소는 높은 경도와 강도와 같은 기계적 물성 뿐만 아니라 내화학적, 내침식성과 같은

\*Corresponding Author : Kyoon Choi

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

화학적 특성까지 뛰어나서 그 사용 범위가 빠르게 확대되고 있는 소재이다<sup>9)</sup>. 특히, 플라즈마와 같은 고에너지 이온 가스나 산염기 등에 잘 견디기 때문에 극한 환경 소재로써 그 가치를 인정받고 있다. 고순도의 탄화규소를 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 탄소나 반응소결 탄화규소(RBSC, reaction bonded silicon carbide) 위에 형성하게 되면 파티클의 생성을 억제할 수 있어서 반도체 공정의 불량률을 크게 개선할 수 있다<sup>10)</sup>. 이로 인하여 반도체에 사용되는 탄소나 탄화 규소 소결체 위에는 CVD로 탄화 규소를 두껍게 형성한 제품을 사용하고 있으며 태양전지 잉곳 제조용 내부 도가니나 LED용 서셉터 등에도 광범위하게 사용되고 있다.

CVD 기술은 규소와 탄소를 포함하는 기상 원료를 감압 상태에서 열분해하여 고상의 탄화규소를 기관인 카본이나 RBSC 위에 형성시키는 방법으로 다른 방법에 비하여 고순도의 탄화 규소를 쉽게 만들 수 있기 때문에 각광을 받는 방법이다<sup>11-13)</sup>. 본 연구에서는 FBR에 사용되는 쿼츠 반응기의 취성과 높은 온도에서의 결정화에 따른 기계적 강도의 저하를 극복하기 위한 대체재로써 탄화규소가 코팅된 탄소 소재의 FBR 조건에서의 활용 가능성을 열역학적인 분석을 통하여 검토하였다. 또한 폴리실리콘 합성에 사용되는 실리콘 원료인 모노실란과 삼염화실란의 석출 효율을 열역학적인 측면에서 예측하여 보았다. 끝으로 실제 FBR 조건에서 SiC 소재의 내구성 확인을 위하여 소형 FBR 반응기를 제작하였고 그 안에서 실리콘 그래놀과 SiC 소재와의 충돌을 통하여 SiC의 표면 미세조직에 어떤 변화가 나타나는 지를 확인하여 보았다.

## 2. 실험방법

FBR의 운전 조건에서 실리콘의 열역학적인 석출량을 계산하기 위하여 열역학 계산 프로그램인 FactSage 6.2를 사용하였고 내부에 포함된 DB인 Fact53을 열역학 계산에 이용하였다. 계산에 사용한 물질로는 실리콘과 염소 및 수소의 양에 따라 모노실란(SiH<sub>4</sub>, MS), 삼염화실란(SiHCl<sub>3</sub>, TCS), 사염화실란(SiCl<sub>4</sub>, STC)을 대상으로 하였고 상업적인 운영범위를 포함하는 넓은 온도와 압력에 대하여 각 원료에서 석출되는 실리콘의 이론적인 한계를 산출하였다.

또한 탄화규소(SiC)를 같은 조건에서 공정하였을 때 탄화규소의 열역학적 안정성을 확인하기 위하여 마찬가지로 같은 프로그램을 이용하여 식각 여부를 추정하였다. 또한 실험적으로 이를 확인하기 위하여 흑연제 리액터 내부에 SiC 소재를 넣고 수소와

사염화실란의 혼합 가스 조건과 HCl 분위기 조건에서 화학적인 반응과 미세조직의 변화를 관찰하였다. 또한 X-선 회절분석과 step profilometer(Kosaka, ET-5000)를 이용한 표면 조도 분석을 시도하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 원료에 따른 실리콘 석출량의 열역학적 해석

세 가지의 원료(MS, TCS, STC)에 대하여 온도와 압력에 따른 원료의 투입량 대비 이론적인 석출량에

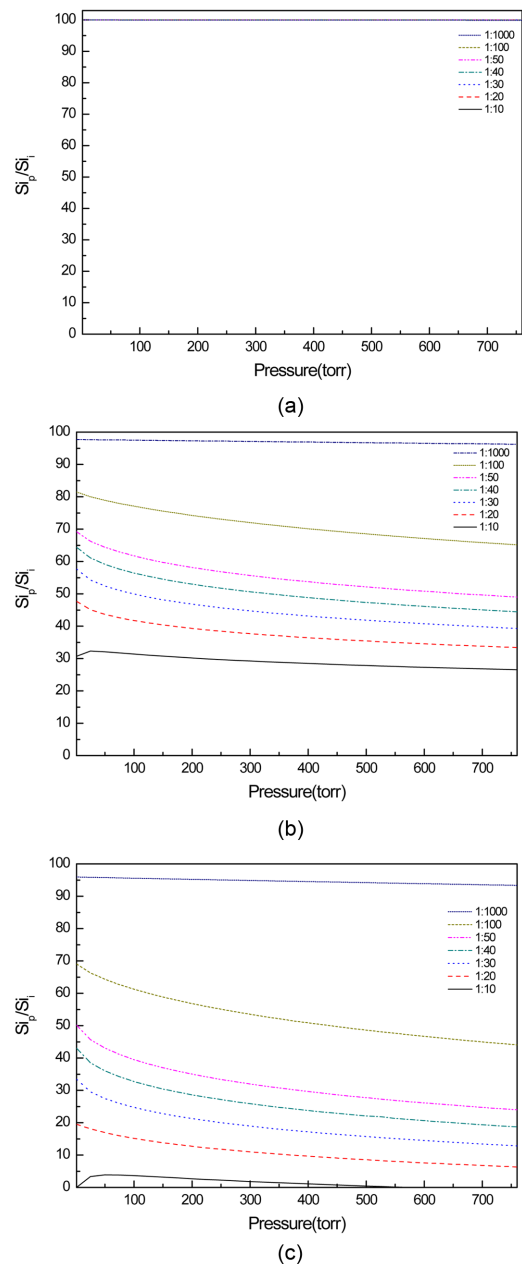


Fig. 1. Ratio of silicon source input of (a) SiH<sub>4</sub>(MS), (b) SiHCl<sub>3</sub>(TCS) and (c) SiCl<sub>4</sub>(STC) to precipitated as a variable of pressure at 1000°C with the given silicon to hydrogen ratios.

대하여 계산하였다. 먼저 압력을 0에서 1기압까지 변화시키면서 계산한 석출량을 그림 1에 도시하였다.

그림 1(a)에서 쉽게 확인할 수 있듯이 MS의 경우에는 수소와 실리콘의 비에 상관없이 거의 투입된 원료의 전량이 모든 압력 범위에서 100%에 가깝게 석출되는 것을 확인할 수 있다. 또한 TCS, STC로 갈수록 같은 조건에서 석출량이 급속히 감소하는 것을 알 수 있다. TCS와 STC의 경우 모두, H/Si가 10일 때를 제외하면 압력의 증가와 함께 그 석출량이 단조적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 H/Si가 1000일 경우에는 거의 압력과 무관하게 90% 이상이 석출되는 것을 확인할 수 있었다. 실제로 STC를 실리콘의 석출에 이용하기 위해서는 H/Si를 낮출수록 투입되는 실리콘 원료의 양이 작아져 석출 속도도 느려질 것이므로 상업적으로는 H/Si를 20 이하로 유지해야만 하는데 이 경우에는 이론적인 석출 효율이 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

그림 2는 세 가지 원료인 MS, TCS, STC에 대하여 석출되는 실리콘의 양을 온도의 함수로 도시한 것이다. 압력의 경우와 마찬가지로 수소의 투입량이 많을수록 투입되는 실리콘 중에서 석출되는 실리콘의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다. STC의 경우를 예를 들면, H/Si가 1000인 원료 조성은 500°C에서 석출이 시작되어 800°C까지 급속히 증가하여 95%까지 실리콘이 석출되며 그 이상의 온도에서는 서서히 감소하다가 1500°C부터 급속히 그 석출량이 떨어지면서 1760°C에서는 1% 이하가 된다. 최대 석출량은 H/Si의 양에 비례하여 증가하는데 1000에서 95%, 100에서는 65%이다가 10에서는 4%로 감소하며 석출량이 최대가 되는 온도는 각각 980, 1050, 920°C로 나타났다. 반면에 TCS의 경우에는 그림 2(b)에 나타난 바와 같이, 같은 온도와 압력에서 STC보다 월등히 많은 석출 효율을 보이는데 이로 인하여 TCS를 상업적으로 실리콘 석출에 널리 이용하게 된 것으로 판단된다. H/Si가 10, 100, 1000일 때 최대 석출 효율은 각각 28, 78, 98%로 특히 H/Si가 10일 경우에도 석출 효율이 어느 정도 유지되는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 압력을 변수로 하였을 때에도 1000°C에서 30% 이상의 석출 효율을 보이고 있다.

TCS를 실리콘의 상업적인 생산에 활용하는 FBR 법에서는 증착되는 속도를 더 증가시키기 위하여 그림 3(a)나 (b)와 같이 수소 내에 TCS의 농도를 올려서 운용하게 된다. 그러나 이들을 그림 1(b)나 그림 2(b)와 비교하여 보았을 때, 유감스럽게도 증착 효율은 두 경우 모두 감소하게 된다. 여기서 증착

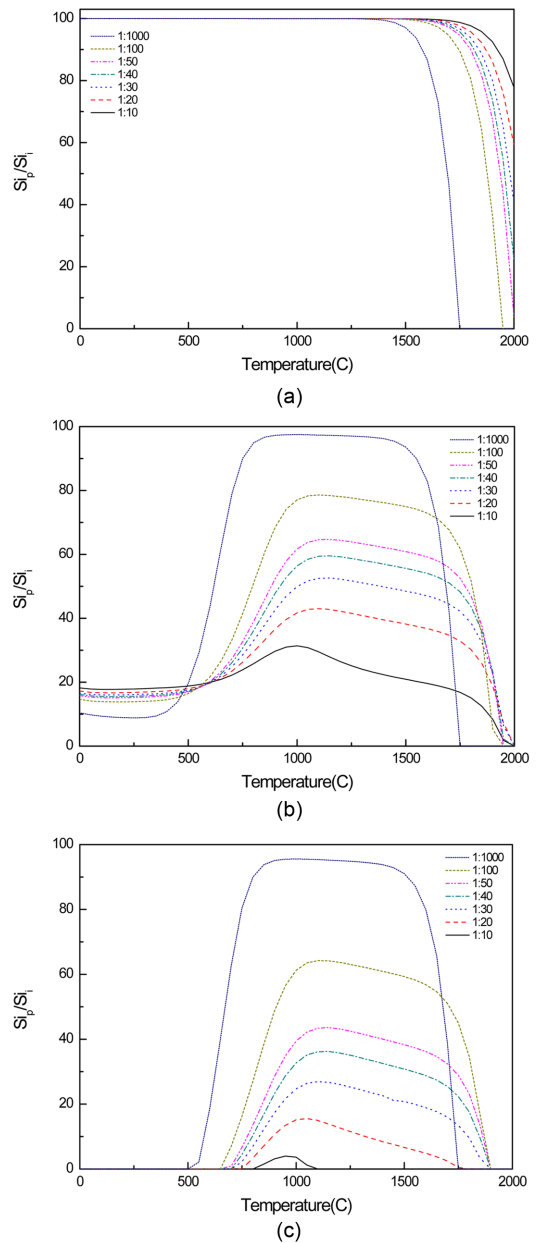


Fig. 2. Ratio of silicon source input of (a)  $\text{SiH}_4$ (MS), (b)  $\text{SiHCl}_3$ (TCS) and (c)  $\text{SiCl}_4$ (STC) to precipitated as a variable of temperature at 100 torr with the given silicon to hydrogen ratios.

되지 않은 TCS나 Si를 포함한 염화물은 다시 회수하여 증착에 재활용함으로써 낭비되는 원료의 양을 줄일 수 있다. 실제로 실리콘이 석출됨에 따라 리액터 내부에서도 위치에 따라 기상 내에 존재하는 H/Si 값이 달라지게 되는데 TCS의 주입구로부터 배기구에 가까울수록 이 값이 커지게 되며 적절한 온도 구배를 통하여 배기구 쪽의 온도를 높게 유지하는 것이 실리콘의 생산에 유리할 것으로 예측된다.

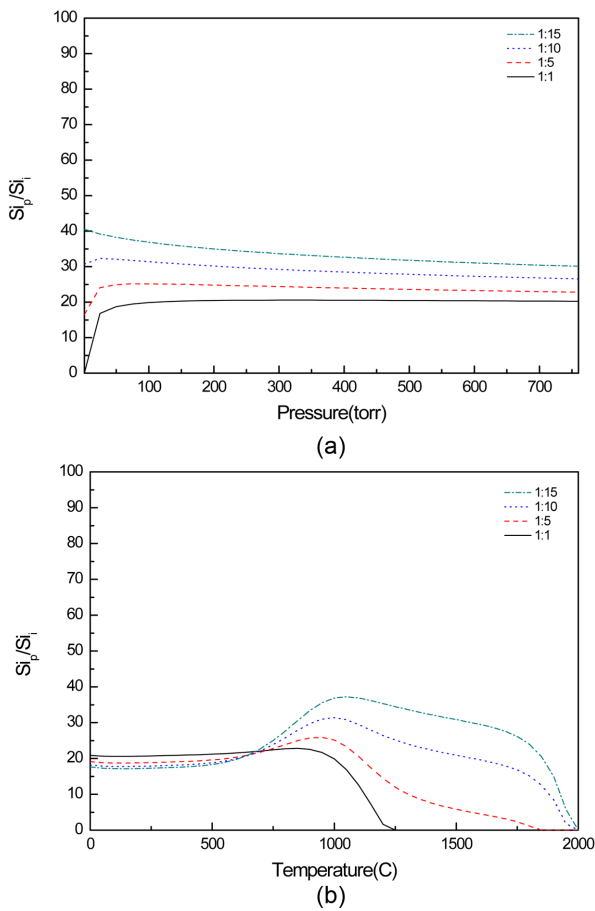


Fig. 3. Ratio of silicon source input of TCS to precipitated as a variable of (a) pressure at 1000°C and (b) temperature at 100 torr with the given silicon to hydrogen ratios.

### 3.2. 탄화규소의 FBR 운전 조건에 따른 물리적 안정성

폴리실리콘 제조용 FBR 내에는 많은 양의 실리콘 입자가 유동을 하게 된다. 일반적으로 실리콘 입자를 성장시킴에 있어 실리콘의 순도를 높게 유지하는 것이 매우 중요하므로 FBR 내부 부품은 고온에서 유동하는 실리콘 입자에 의해 물리적으로 훼손되지 않아야 한다. 탄화규소가 이러한 조건에서 물리적으로 안정적인지 확인하기 위해 그림 4(a)와 같은 장치를 설치하였다. 다른 오염원을 최소화하기 위해 챔버의 내벽은 석영으로 제작하였으며 내벽에 탄화규소가 증착된 시료를 위치시킬 수 있는 슬릿을 만들었다. 챔버 하부에는 입자 유동을 위하여 질소를 투입할 수 있도록 하였으며 질소가 챔버 내의 온도를 과도하게 낮추지 않도록 질소를 가열할 수 있는 프리히팅 시스템을 구비하였다. 챔버 외부에는 챔버를 가열할 수 있는 저항가열 시스템을 설치하였고, 가열된 질소를 투입하여 입자를 유동시키면서 내부 탄화규소 위치에서 약 700°C까지 승온이 가능하도록 설계하였다. 이러한 조건에서 3시간 동안 탄화규소 시료가 직경 2~3 미리의 실리콘 입자의 유동에 노출되도록 유지하였고, 그 이후 석영용기가 파손되지 않도록 유동을 유지한 상태에서 천천히 온도를 상온까지 강온하였다.

그림 4(b)에서 (e)는 위와 같은 조건에 노출되기 전/후의 탄화규소 시료의 단면과 표면을 SEM으로 분석한 결과이다. 그림에 나타나듯 탄화규소 시료

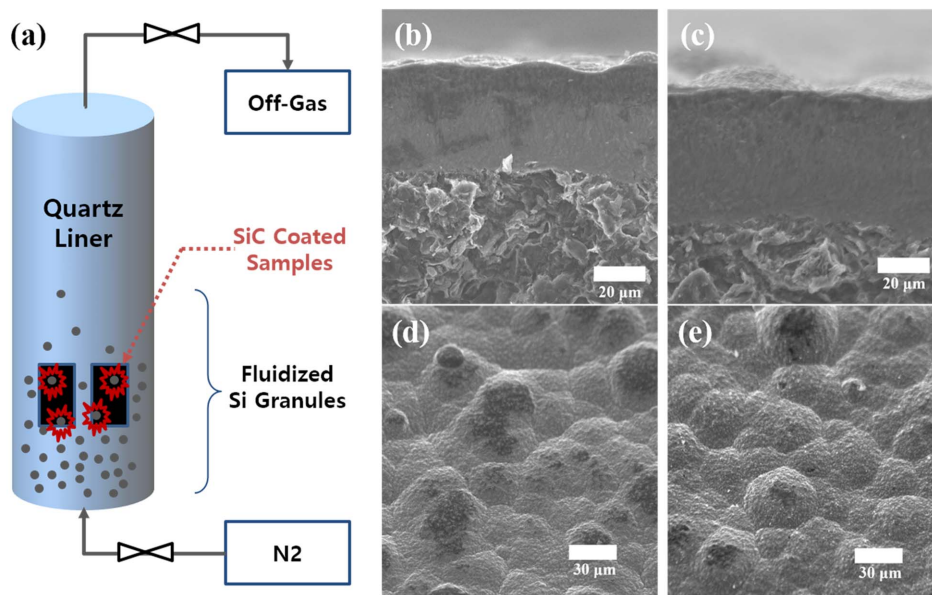


Fig. 4. (a) schematic of a laboratory-scaled FBR for the mechanical endurance test of silicon carbide with silicon granules, cross-sectional SEM images (b) before and (c) after the test and plane SEM images (d) before and (e) after the test at 700°C for 3 hours.

는 입자의 유동으로 인한 물리적 충격을 가한 후에도 탄화규소 코팅면의 치밀도가 변하지 않으며 표면 역시 굽힘 현상이 발생하지 않음을 알 수 있다. 이를 통해 유동층 반응기 내부 부품으로 탄화규소를 사용하여도 물리적인 훼손 문제는 없음을 확인할 수 있었다.

**3.3. 탄화규소의 FBR 운전 조건에 따른 열역학적 안정성**

일반적으로 SiC를 수소 분위기에서 열처리하면 분해되어 탄화수소와 실리콘으로 분해된다<sup>14)</sup>. 섭씨 1100도에서 에칭속도는 Hallin 등이 실험적으로 예측<sup>15)</sup>하였듯이 최대  $2.5 \times 10^{-3}$ 에서  $4 \times 10^{-4}$ um/min 사이로써 4시간 동안 수소 분위기에서 에칭하였을 때 두께의 변화는 0.1~0.6 um 만큼의 에칭이 발생할 것으로 예상된다. 실제 FBR 공정은 일반적인 수소 분위기와는 달리 수소와 염화수소(HCl)가 공존하고 거기에 실리콘이 포화되어 있는 상태로써 이 조건에서 SiC의 표면이 어떻게 변화하는지를 살펴보기 위하여 수소로 희석된 STC(H/Si = 20)를 100 torr, 1100°C에서 2.25 slm 씩 흘리면서 4시간 동안 열처리하였다. 그림 2(c)에서 예측되는 바와 같이 상기 STC 조건에서 석출되는 실리콘 양은 투입되는 양 대비 13% 정도로 추정된다. 이와 같은 조건에서 4 시간 동안 열처리하였을 때 나타나는 표면 미세조직과 X선 회절분석 결과를 그림 5(a)와 5(b)에 각각 나타내었다.

먼저 X선 회절 분석 결과를 보면 열처리 전과 후에 어떤 변화도 관찰되지 않고 단지 3C-SiC 상과 아주 미약한 흑연 상의 피크 만이 관찰된다. 더 구체적으로 관찰하기 위하여 고배율의 SEM으로 분석하여도 그림 5(a)에 나타낸 바와 미세조직 상의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 광학 현미경으로 더 저배율로 관찰하였을 때는 작은 굴곡이 열처리 후에 생성된 것을 확인할 수 있었으나 이것이 SiC의 에칭이나 실리콘의 증착에 의한 것인지 확인되지 못하였다. 만일 에칭에 의한 변화라면 확대된 사진에서 입자의 뾰족한 부분이 둥글게 변화한다던지 하는 미세조직 상의 변화가 관찰되어야 할 것으로 예상되었으나 고배율 하에서도 미세조직의 차이는 확인되지 않았다.

열역학 해석 프로그램을 이용하여 SiCl<sub>4</sub>를 흘렸을 때의 기상 조성 and 실리콘의 석출량을 조사하면, 1100°C에서 SiCl<sub>4</sub>와 수소가 반응하여 HCl과 실리콘이 석출되는 반응이 예상되었으나 실리콘 상은 X선 회절분석 결과 생성되지 않았다. 이는 실험에 사용된 열처리로의 내부와 발열체 등이 흑연 발열체를 사용

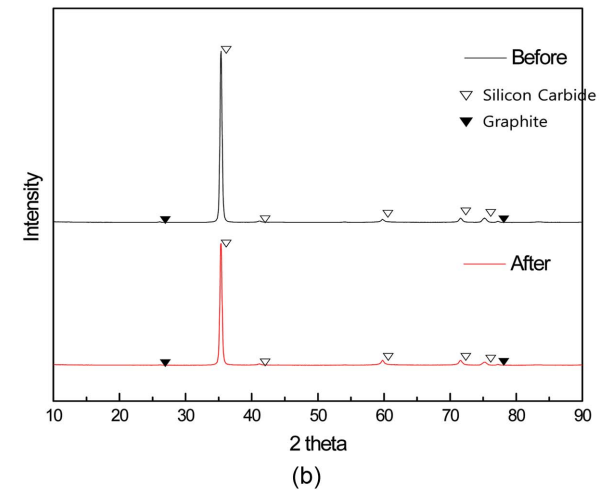
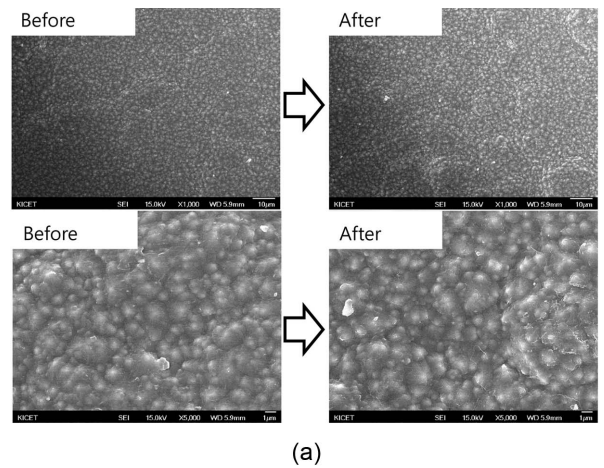


Fig. 5. (a) SEM micrographs and (b) X-ray diffraction patterns before and after the heat-treatment for 4 hours at 1100°C with 2.25 slm flow rate of H<sub>2</sub>/STC gas mixture which H/Si equals to 20.

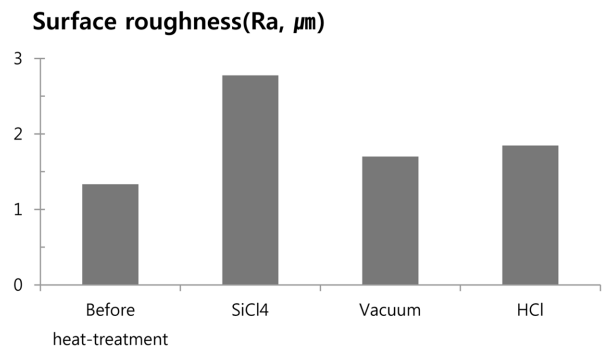


Fig. 6. Surface roughness change before and after heat-treatment at 1100°C for 4 hours in SiCl<sub>4</sub>, vacuum and HCl atmospheres.

하기 때문에 이미 수소 내에 미량의 탄소나 메탄과 같은 성분들이 존재할 것으로 추정되는 바, 이에 의하여 실리콘의 석출이 억제되지 않았나 추측된다.

SiCl<sub>4</sub> 열처리 조건과 상대적인 표면 변화를 관찰하기 위하여 진공 분위기와 HCl 가스를 5 slm 씩

홀리면서 1100°C에서 4시간 동안 열처리하여 표면의 변화를 관찰해 보았다. 두 경우 모두 미세조직이나 X선 회절 분석 결과에서는 별다른 변화를 발견할 수 없었으나 표면조도에서는 미세한 영향이 관찰되었다. 이를 요약하여 그림 6에 열처리 전과 후의 분위기에 따른 조도의 변화를 도식적으로 나타내었다. SiCl<sub>4</sub>에서 열처리하였을 때 가장 조도의 변화가 컸던 것을 알 수 있다. 표면조도의 경우에는 모든 열처리 후에 약간씩 증가하는 양상을 띄었으며 그 정도는 SiCl<sub>4</sub> >> HCl > 진공 순으로 나타났다. SiCl<sub>4</sub>의 경우에는 열처리 조건에서 실리콘의 증착이나 SiC의 증착 혹은 식각이 일어날 것으로 예상할 수 있으나 리액터 자체가 흑연으로 구성되어 어떤 반응이 진행되었는가를 정확히 예측하기가 어려우며 이런 현상은 실제 FBR 리액터 내부의 경우에도 고려해야 될 것으로 판단된다.

**3.4. FBR 운전 조건에서의 탄화규소의 에칭량 계산**

MS를 이용한 증착 분위기에서 탄화규소가 얼마나 에칭이 되는지 확인하기 위하여 일반적인 FBR 운전조건에서 반응 가스들의 조성, 온도와 압력을 변수로 설정하여 반응 전후의 탄화규소 양의 변화를 FactSage6.2 프로그램과 Fact53 DB를 이용하여 계산하였다(표 1). 여기서 계산된 값은 열역학적인 평형이 완료된 후의 변화량으로 실제 에칭 실험 결과와는 일치하지 않을 수 있으나 대략적인 반응 유무를 예상할 수 있어서 기본 데이터로서의 의미가 있다.

반응 후에 줄어든 SiC의 양을 에칭된 SiC의 양으로 볼 수 있으며 위의 결과를 요약하면 다음과 같은 사실을 확인할 수 있다.

- ① 모든 MS 가스는 평형상태에 이르게 되면 실리콘으로 석출이 된다.
- ② 에칭되는 SiC의 양은 반응 후에 남은 수소의 양에 정확히 비례한다.

Table 1. Change of SiC content under MS-FBR condition using FactSage6.2

Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL					Etched SiC
		H <sub>2</sub>	MS	SiC	H <sub>2</sub>	MS	SiC	CH <sub>4</sub>	Si	
650	3	4	2	0.2	7.9979	0	0.19895	1.05E-03	2.001	0.00105
		6	2	0.2	9.9974	0	0.19869	1.31E-03	2.0013	0.00131
		8	2	0.2	11.997	0	0.19843	1.57E-03	2.0016	0.00157
		10	2	0.2	13.996	0	0.19816	1.84E-03	2.0018	0.00184
		12	2	0.2	15.996	0	0.1979	2.10E-03	2.0021	0.00210
Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL					Etched SiC
		H <sub>2</sub>	MS	SiC	H <sub>2</sub>	MS	SiC	CH <sub>4</sub>	Si	
650	3	8	1	0.2	9.9974	0	0.19869	1.31E-03	1.0013	0.00131
		8	1.5	0.2	10.997	0	0.19856	1.44E-03	1.5014	0.00144
		8	2	0.2	11.997	0	0.19843	1.57E-03	2.0016	0.00157
		8	2.5	0.2	12.997	0	0.19829	1.71E-03	2.5017	0.00171
		8	3	0.2	13.996	0	0.19816	1.84E-03	3.0018	0.00184
Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL					Etched SiC
		H <sub>2</sub>	MS	SiC	H <sub>2</sub>	MS	SiC	CH <sub>4</sub>	Si	
450	3	8	2	0.2	11.995	0	0.19735	2.65E-03	2.0026	0.00265
550		8	2	0.2	11.996	0	0.19799	2.01E-03	2.002	0.00201
650		8	2	0.2	11.997	0	0.19843	1.57E-03	2.0016	0.00157
750		8	2	0.2	11.997	0	0.19873	1.27E-03	2.0013	0.00127
850		8	2	0.2	11.998	0	0.19894	1.06E-03	2.001	0.00106
Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL					Etched SiC
		H <sub>2</sub>	MS	SiC	H <sub>2</sub>	MS	SiC	CH <sub>4</sub>	Si	
650	1	8	2	0.2	11.999	0	0.19948	5.25E-04	2.0005	0.00052
	2	8	2	0.2	11.998	0	0.19895	1.05E-03	2.001	0.00105
	3	8	2	0.2	11.997	0	0.19843	1.57E-03	2.0016	0.00157
	4	8	2	0.2	11.996	0	0.1979	2.10E-03	2.0021	0.00210
	5	8	2	0.2	11.995	0	0.19738	2.62E-03	2.0026	0.00262

Table 2. Change of SiC content under TCS-FBR condition using FactSage6.2

Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL						Etched SiC
		H <sub>2</sub>	TCS	SiC	H <sub>2</sub>	HCl	SiC	TCS	STC	Si	
950	3	4	2	0.2	4.5679	0.25630	0.19976	0.52694	0.95468	0.37867	0.00024
		6	2	0.2	6.5074	0.32282	0.19962	0.56374	0.90302	0.3795	0.00038
		8	2	0.2	8.457	0.38376	0.19949	0.58887	0.86284	0.38301	0.00051
		10	2	0.2	10.413	0.44062	0.19935	0.60725	0.82969	0.38798	0.00065
		12	2	0.2	12.374	0.49426	0.1992	0.62126	0.80130	0.39383	0.00080
Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL						Etched SiC
		H <sub>2</sub>	TCS	SiC	H <sub>2</sub>	HCl	SiC	TCS	STC	Si	
950	3	8	1	0.2	8.1521	0.29705	0.19946	0.32046	0.37705	0.2035	0.00054
		8	1.5	0.2	8.2996	0.34412	0.19947	0.45925	0.61483	0.29239	0.00053
		8	2	0.2	8.457	0.38376	0.19949	0.58887	0.86284	0.38301	0.00051
		8	2.5	0.2	8.6208	0.41925	0.1995	0.71185	1.11780	0.47505	0.00050
		8	3	0.2	8.7892	0.45206	0.1995	0.82971	1.37790	0.56825	0.00050
Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL						Etched SiC
		H <sub>2</sub>	TCS	SiC	H <sub>2</sub>	HCl	SiC	TCS	STC	Si	
750	3	8	2	0.2	8.5594	0.10219	0.19925	0.66759	0.93871	0.32874	0.00075
850		8	2	0.2	8.5197	0.21158	0.19938	0.63494	0.91650	0.35412	0.00052
950		8	2	0.2	8.457	0.38376	0.19949	0.58887	0.86284	0.38301	0.00051
1050		8	2	0.2	8.3734	0.62345	0.19957	0.52145	0.76265	0.4017	0.00043
1150		8	2	0.2	8.2787	0.91733	0.19963	0.42759	0.60795	0.38919	0.00037
Temperature [°C]	Pressure [barA]	INITIAL			FINAL						Etched SiC
		H <sub>2</sub>	TCS	SiC	H <sub>2</sub>	HCl	SiC	TCS	STC	Si	
950	1	8	2	0.2	8.4799	0.51256	0.19983	0.46204	0.90176	0.43532	0.00017
	2	8	2	0.2	8.4695	0.42764	0.19966	0.54058	0.88134	0.40358	0.00034
	3	8	2	0.2	8.457	0.38376	0.19949	0.58887	0.86284	0.38301	0.00051
	4	8	2	0.2	8.4453	0.35503	0.19931	0.62400	0.84703	0.36759	0.00069
	5	8	2	0.2	8.4345	0.33403	0.19914	0.65166	0.83331	0.35516	0.00086

③ 에칭되는 SiC의 양은 압력에 정확히 비례한다.

④ 온도가 올라갈수록 에칭되는 SiC의 양은 줄어든다.

위의 결과를 통해 MS를 이용하는 실리콘 증착 반응기에서는 다음 반응식에 의해 Si 석출 반응과 SiC 에칭 반응이 동시에 일어남을 유추할 수 있다.



이 때 석출이 일어나는 온도의 범위인 450에서 850°C에서 (2)식의 엔탈피를 계산해 보면 반응 (2)는 발열반응이며 따라서 온도가 올라갈수록 에칭 양이 줄어드는 것을 열역학적으로 설명할 수 있다.

TCS를 이용한 실리콘 석출 과정에 대해서도 위에서와 마찬가지로 계산이 가능한데, 그 결과는 MS에 비해 훨씬 복잡한 양상을 띤다(표 2). 그 이유는

염소 이온이 존재함으로 인하여 MS의 반응에 비해 훨씬 다양한 반응물이 생성될 수 있기 때문이다. 전 반적으로 TCS 분위기에서의 에칭량은 MS 분위기에서의 에칭량에 비해 동일 온도, 압력 조건 하에서 약 60% 미만으로 나타났으며, 이를 통해 TCS 반응을 이용한 실리콘 증착 시 MS에 비해 SiC 손상 문제가 적을 것으로 예상된다. 또한 MS의 경우와 마찬가지로 압력이 높아질수록 많은 양의 SiC가 분해되고 온도의 상승과 더불어 그 양은 감소한다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 일반적인 FBR 조건에서 나타나는 실리콘 석출량을 세 가지 원료(MS, TCS, STC)에 대하여 온도와 압력 그리고 수소에 대한 희석비를 변수로 하여 알아보았다. 그 결과, MS의 경우에는 모든 투입 원료가 대기압 이하에서 완전히 분해되

는 것을 확인할 수 있었고 STC보다는 TCS에서 훨씬 많은 석출이 일어나는 것을 확인하였다.

또한 탄화규소를 FBR 리액터의 내부 소재로 활용하였을 때, 화학적으로는 MS와 TCS의 운전 조건에 따라 예상되는 에칭양이 달라짐을 확인하였다. 특히 수소와 HCl이 공존하는 TCS 조건에서도 분해되는 SiC의 양은 0.5%를 넘지 않으며 온도가 올라가고 압력이 낮아질수록 그 에칭양은 감소하였다. 또한 SiC 소재와 실리콘 그래놀리 기계적으로 충돌하는 유사 FBR 조건에서도 SiC 표면은 치밀하고 단단하게 유지되었으며 실험적으로 표면 구조의 큰 변화는 관찰되지 않았다.

## References

1. 'Photovoltaics Report', from <http://www.ise.fraunhofer.de>, Freiburg (2014).
2. 'Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017', C. Winneker (ed.) published by EPIA (2012).
3. G. R. Fisher, M. Kulkarni, ECS Trans. 27 (2010) 1001.
4. H. Y. Kim, Korean Chem. Eng. Res. 46 (2008) 37.
5. B. Caussat, M. Hemati, and J. P. Couderc, Chem. Eng. Sci. 50 (1995) 3625.
6. A. Anselmoa, V. Prasadb, J. Koziolc and K. P. Gupta, J. Cryst. Growth 131 (1993) 247.
7. C. Wang, H. Zhang, T. Wang and L. Zheng, J. Cryst. Growth 287 (2006) 252.
8. G. Byea, and B. Ceccaroli, Solar Energy Mater. Solar Cells 130 (2014) 634.
9. K. S. Cho, S. H. Yoon, H. Chung, S. H. Chae, K. Y. Lim, Y. W. Kim, and S. H. Park, Ceramist 10 (2007) 33.
10. M. R. Jang, Y. K. Paek, S. M. Lee, J. Kor. Ceram. Soc. 49 (2012) 328.
11. K. Choi and J. W. Kim, Current Nanoscience 10 (2014) 135.
12. J. W. Kim, J. W. Seo, K. Choi and J. H. Lee, J. Kor. Soc. Comp. Fluids Eng. 18 (2013) 45.
13. G. Chichignoud, M. Ucar-Morais, M. Pons, and E. Blanquet, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 8888.
14. Z. Y. Xie, C. H. Wei, L. Y. Li, Q. M. Yu, and J. H. Edgar, J. Cryst. Growth 217 (2000) 115.
15. C. Hallin, F. Owman, P. Martensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina and E. Janzen, J. Cryst. Growth 181 (1997) 141.