

간략화된 MCVD 반응기에서의 초미립 SiO₂ 입자 증착특성

현봉수 · 김교선[†]

강원대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 7월 15일 접수, 1995년 11월 20일 채택)

Deposition Characteristics of Ultrafine SiO₂ Particles in Simplified MCVD Reactor

Bong-Su Hyun and Kyo-Seon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kangwon National University
(Received 15 July 1995; accepted 20 November 1995)

요 약

간략화된 MCVD 반응기에서 가열로 설정온도, 전체기체유량 및 초기 SiCl₄ 농도 등의 공정조건을 변화시키며 SiO₂ 입자의 증착특성에 대하여 이론적/실험적으로 연구하였다. 수치모사에서는 반응기 내의 전달현상식과 에어로졸 동력학식을 고려하였으며 수치모사에 의한 증착구간에서의 증착효율은 실험결과와 비교적 잘 일치하였다. 본 연구의 공정조건 범위에서는 가열로 설정온도가 높을수록, 초기 SiCl₄ 농도가 낮을수록 SiO₂ 입자의 증착효율은 높게 나타났으며, 전체기체유량이 증가할수록 SiCl₄의 전환율과 증착효율은 감소하였다.

Abstract—The deposition characteristics of SiO₂ particles were investigated in simplified MCVD reactor theoretically and experimentally, changing the process conditions of furnace setting temperature, total gas flow rate and inlet SiCl₄ concentration. The transport phenomena equations and aerosol dynamic equations inside reactor were considered in numerical simulation. The computed deposition efficiencies in deposition zone were in good agreement with the experimental results. For the process conditions in this study, it is found that the deposition efficiency of SiO₂ particles increases as the furnace setting temperature increases, also as the inlet SiCl₄ concentration decreases. As the total gas flow rate increases, the SiCl₄ conversion and deposition efficiency decrease.

Key words: Ultrafine SiO₂ Particles, Optical Fiber Preform, MCVD, Deposition Efficiencies, SiCl₄ Conversion

1. 서 론

광섬유를 이용한 정보 전달은 혼선될 가능성이 적고 전송에 따른 손실이 적으며(<1 dB/km) 폭넓은 주파수 범위(1-100 GHz)에 사용 가능하다는 장점을 지니고 있어 첨단 multi-media 시대에 중요한 역할을 하게 되었다[1]. 광섬유 모재 제조 공정은 증착하고자 하는 생성물을 목표물의 내부에 증착시키는 방법(inside process)과 외부에 증착시키는 방법(outside process)이 있다. Inside process에는 AT&T의 MacChesney 등[2]에 의해 개발된 MCVD(Modified Chemical Vapor Deposition) 공정이 있으며 outside process에는 Corning Glass에서 개발된 OVD(Outside Vapor Deposition) 공정과 일본의 NTT에서 개발된 VAD(Vapor Axial Deposition) 공정 등이 있다[3, 4]. 일반적인 CVD(Chemical Vapor Deposition) 공정에서는 기상에서 생성된 전구체(precursor)가 증착하고자 하는 목표물의 표면에 흡착된 후 표면확산 및 표면반응에 의해 결정격자로서 성장한다. 반면에 MCVD 공정에서는 반응기체가 기상에서 반응하여 핵형성과 입자간 충돌에 의해 초미세 입자로 성장한 후 생성된 초미세 입자가

기체 흐름이 튜브벽에 의해 냉각되는 구간에서 열영동(thermophoresis) 현상으로 튜브내벽에 증착된다[5-7].

Walker 등[6]은 MCVD 공정에서의 증착효율을 열영동 계수, Prandtl Number, 무차원 온도의 함수로 제시하였으며 이론적으로 예측된 전체 증착효율을 실험치와 비교하였으나 산화반응 속도 및 에어로졸 동력학 등의 현상은 고려하지 않았다. Powers[8]와 French 등[9]에 의해 MCVD 반응기 내 반응물질(SiCl₄, GeCl₄, POCl₃, BCl₃ 등)들의 산화반응 속도가 실험적으로 연구되었으며, Weinberg [10]는 튜브벽 온도가 튜브 길이에 따라 변화할 때의 열영동(thermophoresis)에 의한 입자 전달현상을 이론적으로 연구하였다. Kim과 Pratsinis[4, 11]는 에어로졸 입자의 크기 분포로 log-normal 분포함수를 적용하여 이론적으로 MCVD 공정에서의 공정효율을 예측하였으며 공정변수의 변화에 따른 전체 증착효율을 실험치와 비교하였다.

본 연구에서는 광섬유 모재 제조공정을 연구하기 위해 MCVD 공정에 관한 간략화된 모델 실험장치를 제작하여 이론적/실험적으로 SiO₂ 입자의 증착특성을 고찰하였다. 이론적인 모델 연구로써

반응기 내의 전달현상식과 에어로졸 동력학식을 고려하였으며 SiCl_4 의 전환율과 생성된 SiO_2 입자의 증착효율을 계산하였다. 또한 전체기체유량, 초기 SiCl_4 농도, 가열로 설정온도 등의 공정변수를 변화시켰을 때 초미립 SiO_2 입자의 증착특성 실험을 하였으며 수치모사에 의해 예측된 증착효율 결과와 비교하였다.

2. 이 론

수치모사를 위한 모델식을 세우기 위해 튜브형 가열로 반응기에서의 열전달식, SiCl_4 물질수지식, SiO_2 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식 등을 세웠다. 에어로졸 동력학식에서는 화학반응속도, 에어로졸 생성속도, 에어로졸의 충돌, 확산, 열영동 현상 등을 고려하였다. 축방향의 열전달, 물질전달 및 자연대류의 영향을 무시하였고, 유체 전달현상이나 열전달 속도에 에어로졸의 영향은 없으며, 전체반응은 SiCl_4 농도(C)에 대한 1차 반응으로 가정하였다[4, 12, 13]. 반응기 내의 기체 흐름에 대한 에너지 수지식과 반응물(SiCl_4)에 대한 물질 수지식을 세우면 각각 식 (1), (2)와 같다.

$$u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H \text{RXN} / \rho C_p \quad (1)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \text{RXN} \quad (2)$$

SiCl_4 산화반응에 의해 SiO_2 입자로 생성되며 반응기 위치에 따라 SiO_2 입자에 대한 에어로졸 동력학식을 세우면[4, 13]

$$u \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \left(D_p \frac{\partial n}{\partial r} + n K_v \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) \right\} + \frac{1}{2} \int_{v'}^v \beta(v, v-v') n(v, r, z) n(v-v', r, z) dv' - \int_{v'}^{\infty} \beta(v, v') n(v, r, z) n(v', r, z) dv' + \text{RXN} \delta(v-v^*) N_{av} \quad (3)$$

으로 나타낸다[14-16]. 식 (3)은 생성된 SiO_2 입자분포 변화에 대류, SiO_2 입자의 확산, 열영동, 입자간 충돌 및 화학반응 등이 끼치는 영향을 각각 보여준다.

에어로졸 동력학식을 효율적으로 계산하기 위해 에어로졸 입자의 입도분포에 대한 가정으로 식 (4)와 같은 log-normal 분포식을 가정하면[13]

$$n(v) = \frac{M_0}{3(2\pi)^{1/2}(\ln\sigma)_v} \exp \left[\frac{-\{\ln^2(v/v_g)\}}{18\ln^2\sigma} \right] \quad (4)$$

에어로졸의 q차 모멘트(M_q)와 SiO_2 입자의 농도(M_0), SiO_2 입자의 평균크기(v_g), 표준편차(σ)는 다음의 관계식으로 각각 표현된다[4, 13].

$$M_q = M_0 v_g^q \exp(4.5q^2 \ln^2 \sigma) \quad (5)$$

$$v_g = M_1^2 / (M_0^3 M_2)^{1/2} \quad (6)$$

$$\ln^2 \sigma = \ln(M_0 M_2 / M_1^2) / 9 \quad (7)$$

에어로졸 동력학식[식 (3)]은 log-normal 분포를 가정하여 q차 모멘트에 대하여 계산할 수 있으며 0차, 1차, 2차 모멘트는 각각 다음과 같이 표현된다[4, 13].

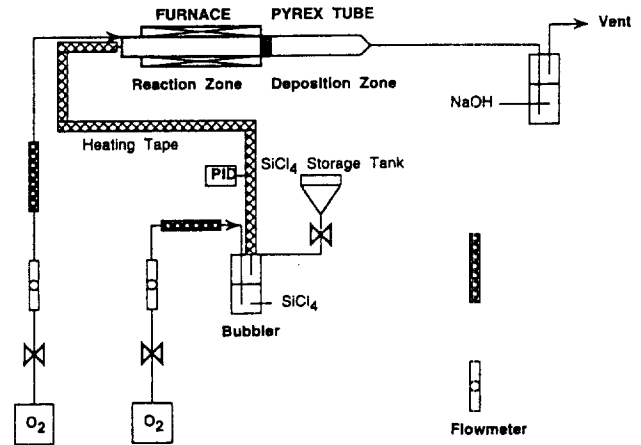


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

$$u \frac{\partial M_0}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} (M_{-1/3} + B_2 M_{-2/3}) \right] + \frac{K_v}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(M_{0r} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) + \text{RXN} N_{av} - \xi M_0^2 \quad (8)$$

$$u \frac{\partial M_1}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} (M_{2/3} + B_2 M_{1/3}) \right] + \frac{K_v}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(M_{1r} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) + \text{RXN} N_{av} v^* \quad (9)$$

$$u \frac{\partial M_2}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} (M_{5/3} + B_2 M_{4/3}) \right] + \frac{K_v}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(M_{2r} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) + \text{RXN} N_{av} v^{*2} + 2\xi M_1^2 \quad (10)$$

식 (8)-(10)의 우변의 첫번째 항은 확산의 영향을 보이고 있으며, 두번째, 세번째 항은 열영동 현상 및 SiCl_4 산화반응에 의한 SiO_2 입자의 생성을 각각 나타낸다. 식 (8)과 (10)에서 우변의 마지막 항은 SiO_2 입자간 충돌의 영향을 나타낸다.

식 (1), (2), (8)-(10)을 풀기 위한 초기 조건 및 경계조건은 다음과 같다[4, 13].

$$T = T_i, C = C_i, M_0 = M_1 = M_2 = 0 \quad \text{at } z = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial M_0}{\partial r} = \frac{\partial M_1}{\partial r} = \frac{\partial M_2}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (12)$$

$$T = T_w(z), \frac{\partial C}{\partial r} = 0, M_0 = M_1 = M_2 = 0 \quad \text{at } r = R \quad (13)$$

모델식 (1), (2), (8)-(10)에서 r방향으로는 'finite difference method'를 각각 적용하고 z 방향으로의 미분항은 그대로 유지시키는 'method of lines'에 의해 T, C, M_0 , M_1 , M_2 에 대한 편미분 방정식(5개)을 상미분방정식(5×P개)으로 변환시켰다. 변환된 5×P개의 상미분방정식은 DGEAR subroutine을 이용하여 풀었다. 수치모사에 의하여 반응기 내에서 위치에 따른 T, C, M_0 , M_1 , M_2 의 변화를 계산하였으며 반응기에서의 SiCl_4 전환율과 증착효율 등은 반응기 내 기체흐름의 'mixing cup average properties'를 이용하여 계산하였다[4, 12, 13].

3. 실험방법

본 연구에서 실험에 사용된 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

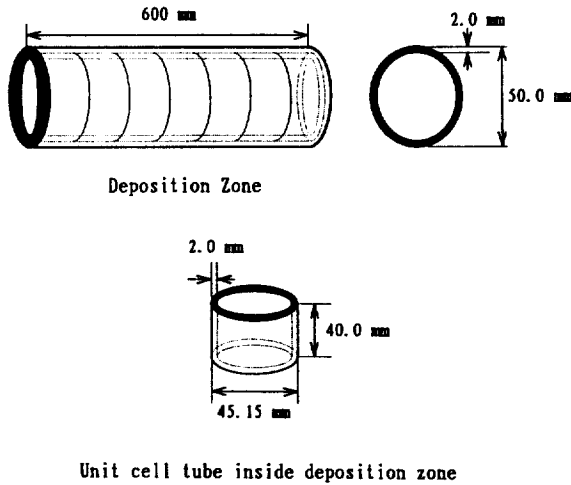


Fig. 2. Schematic of deposition zone.

본 실험에 사용된 O₂ 기체는 silica-gel을 통과시켜 수분을 충분히 제거한 후 가열로 및 SiCl₄ bubbler에 공급하였다. SiCl₄는 bubbler에서 O₂ 기체 내에 증발되어 증기상태로 정량 공급되었으며 SiCl₄ 증기가 공급 line 상에서 응축되지 않도록 heating tape를 사용하여 공급 line을 일정한 온도(30℃)로 유지시켰다. 또 다른 line을 통해 과량의 O₂가 SiCl₄와 함께 반응구간인 가열로로 공급되었다. Bubbler 우측 상단에 있는 액체 SiCl₄ 저장 장치의 valve를 조절함으로써 bubbler 내의 SiCl₄ 액면 높이를 일정하게 유지시켜 bubbler를 통한 SiCl₄ 공급량이 일정하도록 하였다. 공급된 반응기체는 튜브형 가열로에서 열전달에 의해 가열되며 고온 상태에서 SiCl₄가 산화되어 SiO₂ 입자로 생성되며(반응구간) 생성된 SiO₂ 입자는 증착구간에서 열영동 현상에 의해 튜브내벽에 증착된다(증착구간). 증착구간에서는 SiO₂ 입자의 증착특성을 관찰하기 위해 pyrex 튜브를 가열로 뒤쪽에 직렬로 연결하였으며 증착구간 거리에 따른 SiO₂ 입자의 증착량을 측정할 수 있도록 증착구간 내부에 분리가 가능한 여러 개의 단위관(unit cell)을 제작하여 충전시켰다(Fig. 2). 전체 증착구간의 길이는 60 cm이며 각 단위관의 길이는 4 cm로 하였다. 또한 각 단위관의 단면은 매끄럽게 열처리하여 외관과의 충전 및 분리가 용이하고 충전된 각 단위관 사이에서의 증착손실을 가능한 한 줄이도록 하였다. 증착구간의 외관과 증착구간의 내부에 충전된 단위관과의 사이공간은 매우 좁아서 사이공간을 통한 유체의 흐름은 무시할 수 있도록 제작하였다.

증착구간 내의 각 단위관(unit cell)을 알코올로 세척하여 건조시킨 후 각 단위관의 중량을 10⁻⁴ g까지 정량하여 증착구간 내부로 충전시켰다. SiCl₄를 공급하기에 앞서 가열로를 원하는 실험조건의 온도로 설정하고 O₂ 기체만을 반응기로 충분한 시간동안 통과시켜 반응구간과 증착구간에서의 튜브벽 및 기체의 온도분포가 정상상태에 도달하도록 하였다. 반응기 내의 온도분포가 정상상태에 도달한 후 bubbler에 운반기체를 통과시켜 SiCl₄를 공급하였으며 반응 및 증착구간에서 SiCl₄ 산화반응과 SiO₂ 입자의 증착현상이 시작되도록 하였다. SiO₂ 입자가 충분히 증착된 뒤 각 단위관을 외관과 분리하여 중량을 측정함으로써 반응기 길이에 따른 SiO₂ 증착량 및 증착효율을 계산하였다.

본 실험에서의 표준조건은 전체기체유량=4 l/min, SiCl₄ 농도=0.5 mol%, 반응온도=1300℃ 등으로 설정하여 실험하였다. 반응에 이용된 SiCl₄는 산화반응이 1300℃에서 급격하게 일어나며[8,9]

Table 1. Process conditions for the experiments and numerical simulations

| Process variables | Gas flow rate (l/min) | Inlet SiCl ₄ concentration (mol%) | Furnace setting temp. (°C) |
|--------------------------|-----------------------|--|----------------------------|
| Standard condition | 4 | 0.5 | 1300 |
| Effects of temperature | 4 | 0.5 | 1200 |
| | 4 | 0.5 | 1400 |
| Effects of concentration | 4 | 2.0 | 1300 |
| | 4 | 5.0 | 1300 |
| Effects of gas flow rate | 2 | 0.5 | 1300 |
| | 5 | 0.5 | 1300 |

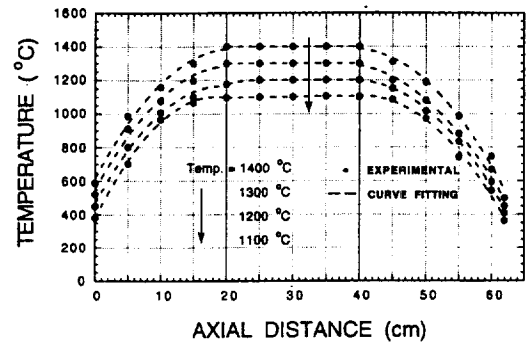


Fig. 3. The measured temperature profiles in reaction zone for various setting temperatures.

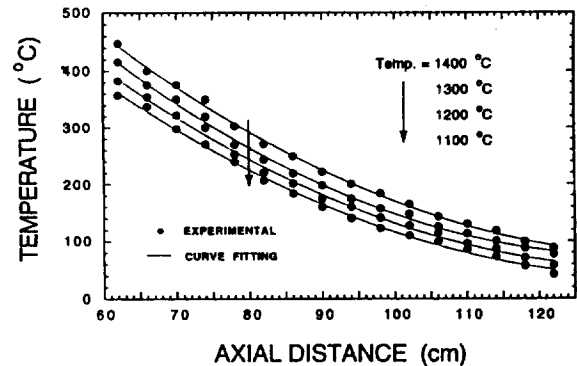


Fig. 4. The measured temperature profiles in deposition zone for various setting temperatures.

전체기체유량 및 SiCl₄ 농도에 대한 표준조건은 수치모사를 통해 SiCl₄ 전환율이 100%에 접근하는 조건으로 선택하였다. 본 연구에서 공정변수의 영향을 고찰하기 위해 행한 실험 및 수치모사의 공정조건은 Table 1과 같다.

4. 결과 및 토의

수치모사 및 실험에 이용된 간략화된 MCVD 반응기에서 가열로에 의해 고온으로 가열되어 SiCl₄ 산화반응이 일어나는 구간($z < 62$)을 반응구간, 반응구간 뒤쪽에 연결되어 열영동 현상에 의해 생성된 SiO₂ 입자가 증착되는 구간($62 < z < 122$)을 증착구간으로 하였다.

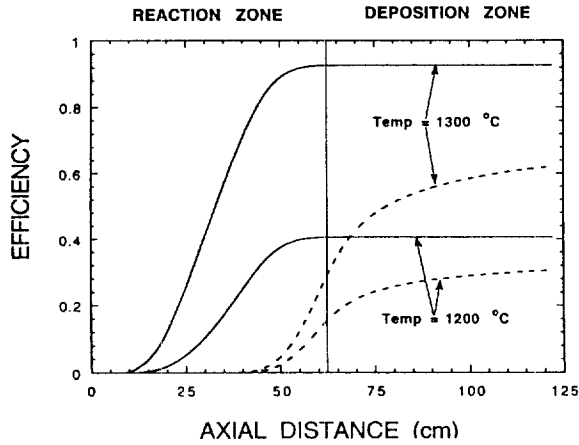


Fig. 5. SiCl_4 conversion(solid lines) and deposition efficiency(dashed lines) along the axial distance for various setting temperatures ($Q=4 \text{ l/min}$, $C_i=0.5 \text{ mol\%}$).

반응구간과 증착구간 내벽의 온도구배는 SiCl_4 의 산화반응 및 열영동에 의한 SiO_2 입자 증착에 지배적인 영향을 끼치므로 각 구간에서의 튜브 내벽 온도를 공정조건에 따라 측정된 후 curve fitting에 의해 반응기 거리에 따른 함수로 전화시켜 수치모사를 위한 경계조건 $[T_w(z)]$ 으로 이용하였다. Fig. 3과 4는 가열로의 설정온도를 변화시켰을 때 반응구간 및 증착구간에서 thermocouple로 내벽온도를 측정된 결과와 실험치를 반응기 길이에 따라 curve fitting한 결과를 각각 나타내었다. Curve fitting한 결과 $0 \leq z \leq 20$ 일 때 튜브벽 온도는 반응기 길이에 따른 2차 함수 형태로 증가하였고, $20 < z \leq 40$ 구간에서는 가열로의 설정온도와 일치하였으며, $40 < z \leq 62$, $z > 62$ 구간에서는 2차 함수 형태로 튜브 내벽온도가 감소함을 보이고 있다. Table 1의 표준 조건하($T_w=1300^\circ\text{C}$, $Q=4 \text{ l/min}$, $C_i=0.5 \text{ mol\%}$)에서 각 구간의 측정된 온도를 curve fitting한 결과는 다음과 같다.

$$T_w = -2.1391z^2 + 78.741z + 650.323 \quad \text{at } z \leq 20 \quad (14)$$

$$T_w = T_{as} \quad \text{at } 20 < z \leq 40 \quad (15)$$

$$T_w = -1.8931z^2 + 156.1034z - 2381.4094 \quad \text{at } 40 < z \leq 62 \quad (16)$$

$$T_w = 0.06781z^2 - 18.02351z - 1545.2292 \quad \text{at } 40 < z \leq 62 \quad (17)$$

수치모사 및 실험에 의해 공정조건 변화에 따른 SiO_2 입자의 증착효율 변화를 비교 분석하였다. 반응구간 초기로부터의 증착효율(E_D)은 식 (18)과 같이 나타낼 수 있으며 증착구간에서의 증착효율에 대한 이론적 예측($E_{DZ,the}$) 및 실험결과($E_{DZ,exp}$)는 식 (19), (20)과 같이 각각 표현할 수 있다.

$$E_D = \frac{\int_0^z (\text{증착 } \text{SiO}_2 \text{ 양}) dz}{(\text{공급된 } \text{SiCl}_4 \text{의 산화반응에 의한 전체 } \text{SiO}_2 \text{ 양})} \quad (18)$$

$$E_{DZ,the} = \frac{\int_{62}^z (\text{증착 } \text{SiO}_2 \text{ 양}) dz}{(\text{공급된 } \text{SiCl}_4 \text{의 산화반응에 의한 전체 } \text{SiO}_2 \text{ 양})} \quad (19)$$

$$E_{DZ,exp} = \frac{\sum_{i=1}^i (\text{각 단위관 증착량})_i}{(\text{공급된 } \text{SiCl}_4 \text{의 산화반응에 의한 전체 } \text{SiO}_2 \text{ 양})} \quad (20)$$

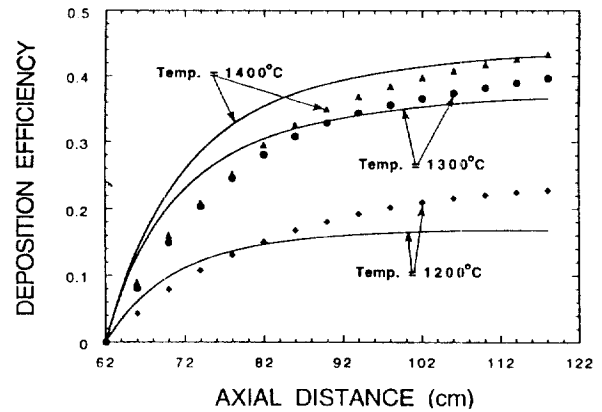


Fig. 6. Deposition efficiency in deposition zone along the axial distance for various setting temperatures. Experiment results(marks), Simulation results(solid lines)($C_i=0.5 \text{ mol\%}$, $Q=4 \text{ l/min}$).

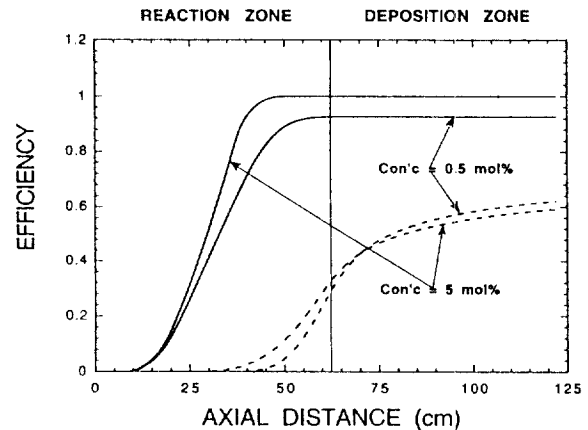


Fig. 7. SiCl_4 conversion(solid lines) and deposition efficiency(dashed lines) along the axial distance for various inlet SiCl_4 concentrations($T_w=1300^\circ\text{C}$, $Q=4 \text{ l/min}$).

4-1. 온도의 영향

Fig. 5는 가열로 온도가 변화할 때 SiCl_4 전환율(실선) 및 증착효율(E_D , 점선)의 수치모사 결과를 반응기 거리에 따라 나타냈다. 표준 조건하(1300°C)에서 SiCl_4 전환율은 $25 \leq z \leq 50$ 구간에서 급격히 증가하고 있으나 $z \geq 55$ 이상에서는 기체가 저온으로 냉각되어 있으므로 반응이 종결되고 있으며 반응 종결시 최종 전환율은 93%이었다. 또한 SiCl_4 의 산화반응으로 생성된 SiO_2 입자가 기체 흐름이 튜브벽에 의해 냉각되는 구간($z \geq 40$)에서 열영동 현상으로 튜브벽에 증착되고 있으며 최종 증착효율은 공급된 SiCl_4 농도에 대하여 약 62%이었다. 가열로의 설정온도가 1200°C 일 경우는 산화반응이 충분하지 않아 전환율이 낮으므로(40%) 최종 증착효율은 25% 정도로 1300°C 일 때보다 낮게 나타났다. 가열로 설정온도를 1200°C , 1300°C , 1400°C 로 각각 변화시켰을 때 증착구간에서의 증착효율을 수치모사 결과($E_{DZ,the}$)와 실험결과($E_{DZ,exp}$)를 비교하여 Fig. 6에 나타냈다. 설정온도가 1200°C 일 경우 온도가 낮아서 전환율이 충분하지 못하므로(Fig. 5 참조) 증착구간에서의 최종 증착효율은 낮게 나타났다. 실험결과에서 증착효율은 설정온도가 1300°C 일 경우 약 40%, 1400°C 일 때는 43%로 나타나고 있으며 설정온도 증가에 따라

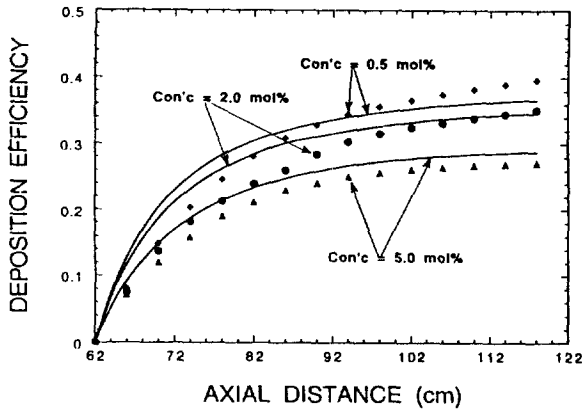


Fig. 8. Deposition efficiency in deposition zone along the axial distance for various inlet SiCl₄ concentrations. Experiment results (marks), Simulation results(solid lines)(T_w=1300°C, Q=4 l/min).

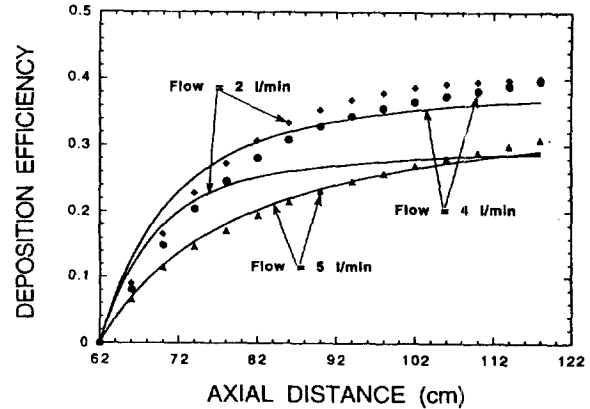


Fig. 10. Deposition efficiency in deposition zone along the axial distance for various total gas flow rates. Experiment results (marks), Simulation results(solid lines)(T_w=1300°C, C_i=0.5 mol%).

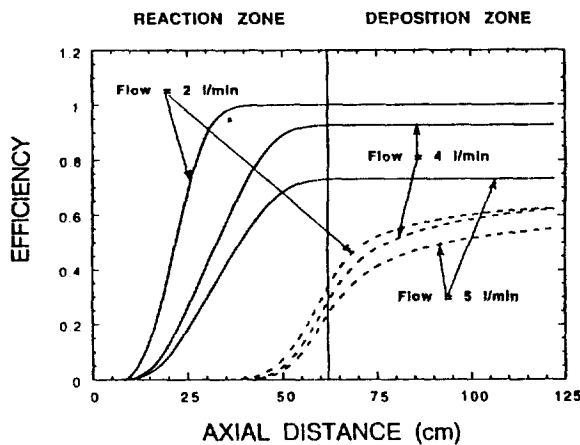


Fig. 9. SiCl₄ conversion(solid lines) and deposition efficiency(dashed lines) along the axial distance for various total flow rates(T_w=1300°C, C_i=0.5 mol%).

열영동에 의한 증착현상이 크게 나타나고 있음을 보이고 있다. Fig. 6에서 가열로 설정온도 변화에 따른 증착구간에서의 증착효율은 수치모사 결과와 실험결과가 비교적 잘 부합되고 있으나 증착구간의 초기부분에서 실험에 의해 측정된 증착량이 수치모사 결과보다 작게 나타난 이유는 실험에서 반응구간 내의 가열과정에서 자연대류 현상에 의해 생성된 SiO₂ 입자가 튜브 중앙쪽으로 이동하여 증착구간 전반부에서는 증착되기 힘들기 때문이다[4, 13]. 튜브 중앙부에 이동한 입자가 증착구간 후반부에서 증착하게 되므로 증착구간 후반부의 증착 실험결과가 수치모사 결과보다 높게 나타났다.

4-2. 초기 SiCl₄ 농도의 영향

Fig. 7은 초기 SiCl₄ 농도가 각각 0.5 mol%, 5.0 mol%일 때 수치모사에 의한 SiCl₄ 전환율 및 증착효율(E_D)을 반응기 거리에 따라 나타냈다. 초기 SiCl₄ 농도가 높을 때(C_i=5.0 mol%) 산화반응에 의한 다량의 발열량으로 반응기체가 급격하게 가열되어 SiCl₄ 전환율은 높게 나타나지만 반응기 튜브중앙 부근으로부터 튜브벽 쪽으로 확산되어 반응하는 SiCl₄ 양이 감소하므로 최종 증착효율은 표준조건(0.5 mol%)보다 낮게 나타났다[4, 13]. 초기 SiCl₄ 농도

변화에 따른 실험 및 수치모사에 의한 증착구간에서의 증착효율을 Fig. 8에 나타냈으며 초기 SiCl₄ 농도 변화에 따른 실험적(E_{DZ,exp}), 이론적(E_{DZ,the}) 결과가 잘 일치하고 있다. 실험결과 SiCl₄ 농도가 0.5 mol%인 표준 조건에서는 최종 증착효율이 40%인 반면 SiCl₄ 농도가 2.0 mol%일 때의 증착효율은 34%, 5 mol%일 때는 29%로 나타나고 있으며 Fig. 7에서와 마찬가지로 SiCl₄ 농도가 증가함에 따라 다량의 발열량의 영향으로 증착구간에서의 증착효율은 낮아진다[4, 13].

4-3. 전체기체유량의 영향

수치모사에 의해 전체기체유량의 변화에 따른 SiCl₄ 전환율과 증착효율(E_D)을 Fig. 9에 나타냈다. 전체기체유량이 증가할수록 전환율이 충분치 못하고(Q=2 l/min일 때 SiCl₄ 전환율=100%, Q=4 l/min일 때 SiCl₄ 전환율=93%, Q=5 l/min일 때 SiCl₄ 전환율=73%), 또한 반응기 전체길이 내에서 기체의 냉각 및 증착현상이 종결되지 않으므로 최종 증착효율은 낮게 나타났다.

Fig. 10은 전체기체유량이 변화할 때 증착구간에서의 실험 및 수치모사에 의한 증착효율을 비교하여 나타냈다. 수치모사 결과에서 Q=2 l/min일 때 반응기체가 급격하게 가열되어 SiCl₄ 산화반응은 일찍 종결되나 반응에 의해 생성된 다량의 SiO₂ 입자가 반응구간 후반부(35≤z<62)에서 이미 증착되었으므로(Fig. 9) 증착구간에서의 증착효율은 표준조건(Q=4 l/min)보다 낮게 나타났다. 반면에 Q=2 l/min의 실험결과에서는 느린 유체 흐름으로 인해 자연대류 영향이 커져서[17] 튜브 벽부근에서 생성된 상당량의 SiO₂ 입자가 튜브 중앙쪽으로 이동하며 튜브 중앙부근에 존재했던 입자가 늦게까지 증착에 관여하여 실험에 의해 측정된 SiO₂ 입자의 최종 증착효율이 이론치보다 10% 정도 높게 나타났다. 실험 및 수치모사 결과에서 기체유량이 5 l/min일 때는 SiCl₄의 전환율이 Q=4 l/min일 때에 비하여 낮아서 증착구간에서의 증착효율 또한 낮게 나타났다.

5. 결 론

본 연구에서는 MCVD 공정을 이용한 광섬유 모재 제조공정을 연구하기 위해 간략화된 MCVD 실험장치를 이용하여 SiO₂ 입자의 증착현상을 이론적/실험적으로 고찰하였다. 공정변수로서 가열로 설정온도, SiCl₄ 초기농도, 전체기체유량 등을 변화시키며 SiCl₄ 전

확률과 생성되는 SiO₂ 입자의 증착특성에 대한 수치모사 결과와 실험결과를 비교하였으며 본 연구의 주요 결론은 다음과 같다.

(1) SiCl₄ 전환율은 가열로 온도가 높을수록, SiCl₄ 초기 농도가 많아질수록, 전체기체유량이 감소할수록 증가한다.

(2) 가열로 설정온도가 낮을수록(1300℃ 이하) SiCl₄의 전환율이 낮아 증착구간의 증착효율 또한 낮게 나타나지만 가열로 설정온도가 1300℃ 이상에서는 증착구간에서의 열영동 현상이 커지므로 SiO₂ 입자의 증착효율은 증가하게 된다.

(3) SiCl₄ 초기 농도가 커질수록 SiCl₄ 산화에 따른 다량의 발열량으로 인해 반응기체가 급격하게 가열되어 반응기 중앙부분의 SiCl₄가 튜브벽쪽으로 확산되기 힘들기 때문에 증착효율은 감소하게 된다.

(4) 기체유량이 4 l/min 이상일 때 SiCl₄ 전환율이 낮아서 증착 효율도 낮게 나타났다. 실험결과 전체기체유량이 2 l/min일 때는 자연대류의 영향이 커져서 증착구간에서의 증착효율이 수치모사 결과에 비하여 높게 나타났다.

사용기호

| | |
|---------------------|---|
| B ₁ | : particle diffusivity constant, $k_B T (162\pi^2)^{-1/3} \mu^{-1}$ |
| B ₂ | : slip correction constant for diffusion, $3.314\lambda(\pi/6)^{1/3}$ |
| C | : concentration of SiCl ₄ [mol/cm ³] |
| C _i | : inlet concentration of SiCl ₄ [mol/cm ³] |
| C _p | : heat capacity of O ₂ [J/g K] |
| D | : diffusivity of SiCl ₄ [cm ² /sec] |
| D _p | : diffusivity of SiO ₂ [cm ² /sec] |
| E | : activation energy for oxidation of SiCl ₄ [J/mol], 402 kJ/mol |
| E _{TD} | : deposition efficiency from the beginning of reactor |
| E _{DZ,exp} | : experimental deposition efficiency in deposition zone |
| E _{DZ,the} | : theoretical deposition efficiency in deposition zone |
| ΔH | : heat of reaction for SiCl ₄ oxidation [cal/mol], 251 kJ/mol |
| K | : thermophoretic coefficient |
| k ₀ | : preexponential Arrhenius rate constant [1/sec], $1.7 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ |
| k _B | : Boltzmann's constant |
| M _q | : q-th order moment |
| n | : particle size distribution function |
| N _{av} | : Avogadro's number |
| P | : number of grid points |
| Q | : total gas flow rate [liter/min] |
| R | : radius of reactor [cm], 2.2 cm |
| r | : radial distance of reactor [cm] |
| RXN | : oxidation rate of SiCl ₄ [mol/cm ³ sec], $-k_0 \exp(-E/RT)$ |
| C | |
| T | : gas temperature in reaction zone and deposition zone [K] |
| T _i | : inlet gas temperature [K], 298 K |

| | |
|------------------|---|
| T _w | : tube wall temperature [K] |
| T _{set} | : setting temperature of tube furnace [K] |
| u | : axial velocities of gas stream [cm/sec] |
| v, v' | : particle volume [cm ³] |
| v _g | : geometric mean volume of SiO ₂ particle [cm ³] |
| v* | : volume of SiO ₂ monomer [cm ³] |
| z | : axial distance of reactor [cm] |

그리스 문자

| | |
|---|---|
| α | : thermal diffusivity [cm ² /sec] |
| β | : collision frequency function |
| ρ | : density of SiCl ₄ [g/cm ³] |
| σ | : standard deviation |
| ξ | : collision coefficient for zeroth moment |
| ν | : kinematic viscosity [cm ² /sec] |
| ζ | : collision coefficient for second moment |

참고문헌

- Kim, K. S.: *Chem. Ind. & Tech.*, **11**(5), 357(1993).
- MacChesney, J. B., O'Connor, P. B. and Presby, H. M.: *Proc. IEEE*, **62**, 1278(1974).
- Morrow, A. J. and Schultz, P. C.: "Outside Vapor Deposition", Corquide, Technical Report of Corning (March 1984).
- Kim, K. S. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **34**, 912(1988).
- Lee, H. H.: "Fundamentals of Microelectronics Processing", MacGraw-Hill, New York(1990).
- Walker, K. L., Geyling, F. T. and Nagel, S. R.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**, 552(1980).
- Nagel, S. R., MacChesney, J. B. and Walker, K. R.: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18**, 459(1982).
- Powers, D. R.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 295(1978).
- French, W. G., Pace, L. J. and Foertmeyer, V. A.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 2191(1978).
- Weinberg, M. C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 579(1982).
- Pratsinis, S. E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 416(1988).
- Pratsinis, S. E. and Kim, K. S.: *J. Aerosol Sci.*, **20**, 101(1988).
- Hyun, B. S. and Kim, K. S.: *Hwahak Konghak*, **33**(2), 183 (1995).
- Friedlander, S. K.: "Smoke, Dust and Haze", Wiley, New York (1977).
- Seinfeld, J. H.: "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", Wiley, New York(1986).
- Brock, J. R.: "Simulation of Aerosol Dynamics in Theory of Disperse Multiflow(Mayer, R. E. ed.)", Academic Press, New York(1983).
- Kays, W. M. and Perkins, H. C.: "Handbook of Heat Transfer (edited by Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P. and Ganic, E. N.)", 2nd ed., MacGraw-Hill, New York, Ch. 7(1985).