

튜브형 가열로 반응기를 이용한 초미립 SiO₂ 입자의 제조 및 증착에 대한 수치모사

김교선 · 현봉수

강원대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 7월 11일 접수)

The Numerical Simulation of Ultrafine SiO₂ Particle Fabrication and Deposition by Using the Tube Furnace Reactor

Kyo-Seon Kim and Bong-Su Hyun

Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Kangwon Nat. Univ.
(Received July 11, 1995)

요 약

튜브형 가열로 반응기를 이용한 간략화된 수평형 MCVD 장치에서의 초미립 SiO₂ 입자의 제조 및 증착현상에 대한 수치모사 결과를 제시하였다. 반응기내의 모델식으로는 에너지 및 물질수지식, 에어로졸의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식을 고려하였고, 에어로졸의 동력학식에서는 SiCl₄의 화학반응, SiO₂ 입자의 생성, SiO₂ 입자의 충돌, 확산과 열영동 현상 등을 포함하였다. 표준 조건에서의 반응기내 기체온도, SiCl₄ 농도, SiO₂ 입자의 부피분포 등을 계산하였다. 가열로 설정온도, 전체 기체 유량 및 초기 SiCl₄ 농도 등의 공정조건을 변화시키며 SiO₂ 입자의 농도, 크기 및 증착효율을 계산하였다.

ABSTRACT

A numerical model for fabrication and deposition of ultrafine SiO₂ particles were proposed in the simplified horizontal MCVD apparatus using tube furnace reactor. The model equations such as energy and mass balance equations and the 0th, 1st and 2nd moment balance equations of aerosols were considered in the reactor. The phenomena of SiCl₄ chemical reaction, SiO₂ particle formation and coagulation, diffusion and thermophoresis of SiO₂ particles were included in the aerosol dynamic equation. The profiles of gas temperature, SiCl₄ concentration and SiO₂ particle volume were calculated for standard conditions. The concentrations, sizes and deposition efficiencies of SiO₂ particles were calculated, changing the process conditions such as tube furnace setting temperature, total gas flow rate and inlet SiCl₄ concentration

Key words: Simplified MCVD, Reaction and deposition efficiencies, SiO₂ particles, Aerosol dynamics, Thermophoresis

1. 서 론

현대 사회에서 첨단 multi-media 시대를 가능케 한 여러가지 관련기술 중의 하나가 광섬유 제조 기술이라고 할 수 있다. 광섬유를 이용한 광통신은 외부 전기장에 의한 영향을 받지 않으며, 광섬유 자체의 안정성 및 유연성이 매우 높기 때문에 광통신에서는 혼선될 가능성이 거의 없고, 기존의 통신 수단에 비하여 전송에 따른 손실은 적으며(<1 dB/km), 넓은 범위의 주파수(1~100 GHz)에 적용할 수 있다는 장점을 지니고 있다¹⁾. 광섬유 모재를 제조하는 여러가지 공정 중에서 MCVD(Modified

Chemical Vapor Deposition) 공정은 AT & T사의 MacChesney 등²⁾에 의해 광섬유 모재 제조에 적용되기 시작하였으며 세계적으로 가장 많이 사용되는 제조공정 중의 하나이다. 일반적인 MCVD 공정은 고온반응에 의해 생성된 미세 입자가 석영관 내벽에 증착되는 반응 및 증착공정, 증착된 입자를 투명한 유리질로 소결하는 consolidation 공정, 고체봉 형태로 변화시키는 collapsing 공정을 통해 광섬유 모재(optical fiber preform)로 만들어진다. MCVD 공정에서 주 원료인 SiCl₄는 기체상에서 O₂와 반응하여 핵형성, 입자간 충돌에 의해 초미세 SiO₂ 입자로 생성되며 광섬유 모재 제조에 사용되는 dopant

물질들(GeCl₄, POCl₃, BCl₃ 등)은 O₂와 반응하여 산화물 형태로 증착됨으로써 SiO₂의 굴절률 및 점도를 변화시킨다⁸.

Walker 등⁹은 MCVD 공정에서의 에어로졸 이동현상에 대한 이론적 해석을 하였으며 증착효율을 열영동 계수(thermophoretic coefficient, K), Prandtl Number(Pr), 무차원 온도의 함수로 제시하였으나 신화반응 및 에어로졸 동력학 등의 현상을 고려하지 않았다. Powers⁵와 French 등⁶은 MCVD 반응기 내에서 반응물질(SiCl₄, GeCl₄, POCl₃, BCl₃ 등)들의 산화반응 속도에 대하여 연구하였으며, Wemberg⁷는 석영관 길이에 따라 기체온도와 내벽간의 온도분포가 존재할 때의 열영동(thermophoresis)에 의한 입자 전달과정을 모델연구를 통해 계산하였다. Kim과 Pratsinis¹⁰는 log-normal 분포 함수를 입자의 크기 분포에 적용하여 이론적으로 MCVD 공정에서의 공정효율을 예측하였다.

본 연구에서는 MCVD 공정을 이용한 광섬유 모세 제조를 연구하기 위해 간략화된 MCVD 반응기를 제작한 후(Fig 1) 제작된 반응기를 수치모사의 모델 반응기로 하여 SiO₂ 입자의 생성 및 성장, 증착과정을 이론적으로 고찰하였다. 또한 간략화된 MCVD 반응기에서의 반응물의 전환률과 증착효율을 계산하였으며 공정변수로 반응기 온도, 반응물 농도, 전자기체유량 등을 변화시키며 반응기내 SiO₂ 입자의 특성 및 증착특성에 관하여 이론적으로 고찰하였다.

2. 이 론

본 연구의 수치모사에 사용된 간략화된 수평형 MCVD 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타냈으며 SiO₂ 입자의 제조 및 증착특성을 실험하기 위해 만들어진 반응기이다. 반응기는 반응구간 및 증착구간으로 이루어져 있으며 튜브형 가열로 반응기로 이루어진 반응구간에서는 반응기체가 고온으로 가열되어 산화반응에 의해 SiO₂ 입자가 생성된다. 증착구간은 반응구간에 연결된 튜브로써 생성된 SiO₂ 입자가 열영동 현상에 의해 저온의 튜브벽에 증착된다. 반응기 모델식을 세우기 위해 반응기내 열전달식, SiCl₄ 물질수지식, SiO₂ 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식 등을 고려하였다. 에어로졸 동력학식에서는 화학반응속도, 에어로졸 생성속도, 에어로졸의 충돌, 확산, 열영동 현상 등을 고려하였다. 축방향의 열전달과 물질전달 현상을 무시하였고, 유체 전달현상이나 열전달 속도에 에어로졸의 영향은 없으며^{8,10,11}, SiCl₄ 산화반응은 SiCl₄ 농도(C)에 대한 1차 반응으로 가정하였고 반응속도

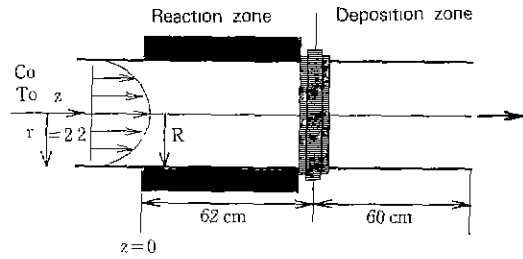


Fig. 1. Schematic diagram of reaction and deposition zones in MCVD.

상수는 Powers⁵의 실험결과를 이용하였다. 또한 본 공정조건에서의 Reynolds No., Grashof No., Prandtl No.에 의하면 유량이 작을 때와 튜브내 기체가 급격하게 가열될 때의 자연대류 영향이 다소 존재할 것으로 보인다¹² 본 연구에서는 자연대류의 영향을 무시하였다. 앞의 가정에 기초하여 반응기 내의 기체 흐름에 대한 에너지 수지식을 세우면

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

으로 나타내면 식 (1)의 오른쪽 항은 반경 방향의 열전달 속도와 SiCl₄ 산화반응으로 인한 발열량을 각각 나타낸다^{8,11}.

반응기 내의 반응물(SiCl₄)에 대한 물질수지식은 다음의 식 (2)와 같다.

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

식 (2)의 오른쪽 항들은 SiCl₄의 반경방향 확산속도와 산화반응에 의한 소모속도를 각각 보여 주고 있다.

SiO₂ 입자는 화학반응, 확산, 열영동, 충돌 및 대류에 의하여 반응기 내에서 생성, 성장, 이동하며 SiO₂의 입도 분포가 변화한다. 앞의 제반 현상을 고려하여 반응기내 위치에 따른 SiO₂ 입자의 에어로졸 동력학식을 세우면

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

으로 표시된다¹³⁻¹⁵. 식 (3)에서 우변의 첫번째 항은 r

방향으로의 SiO₂ 입자의 확산 속도를 나타내며, 두번째 항은 r 방향 열영동(thermophoresis) 속도, 셋째, 네번째 항은 입자간 충돌로 인한 에어로졸 입자의 생성 및 소멸속도를 각각 나타낸다. 식 (3)의 마지막 항은 SiCl₄ 산화반응에 의해 생성되는 SiO₂ 입자의 생성속도를 보여준다. 식 (3)에 제시한 에어로졸 동력학을 효율적으로 계산하기 위해 에어로졸 입도분포에 대한 가정이 필요하며 본 연구에서는 고온 반응기에서의 입자 성장에 실험적으로 많이 입증된 log-normal 분포식을 가정하였다¹¹⁾.

$$n(v) = \frac{M_0}{3(2\pi)^{1/2}(\ln\sigma)} \exp\left[-\frac{\{\ln^2(v/v_0)\}}{18\ln^2\sigma}\right] \quad (4)$$

Log-normal의 분포식을 가정하면 에어로졸의 q차 모멘트(M_q)와 SiO₂ 입자 농도(M₀), SiO₂ 입자의 평균크기(v₀), 표준편차(σ) 사이에 다음과 같은 관계가 있으며^{8,11)}

$$M_q = M_0 v_0^q \exp(4.5q^2 \ln^2\sigma) \quad (5)$$

v₀, σ는 다음과 같이 에어로졸의 0차, 1차, 2차 모멘트로 표시될 수 있다¹¹⁾.

$$v_0 = M_1^2 / (M_0^3 M_2)^{1/2} \quad (6)$$

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

그러므로 반응기내 위치에 따른 SiO₂ 입자의 농도, 크기 및 편차의 정보를 얻기 위하여 0차, 1차, 2차 모멘트에 대한 에어로졸 동력학을 이용할 수 있다¹¹⁾.

에어로졸 동력학식(식 (3))에 log-normal 분포식(식 (4))을 적용하여 에어로졸의 0차 모멘트(SiO₂ 입자의 농도)를 표현하면 식 (8)과 같다^{8,11)}.

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

반응기내 위치에 따른 에어로졸의 1차 모멘트(SiO₂ 입자의 부피)에 대한 수지식은 식 (9)와 같이 쓸 수 있다^{8,11)}.

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

또한 반응기내 에어로졸 입자의 2차 모멘트에 대한 수지식을 세우면^{8,11)}

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

으로 나타내며 식 (8)~(10)에서 우변의 첫번째 항은 확산의 영향을 보이고 있으며, 두번째, 세번째 항은 열영동 현상 및 SiCl₄ 산화반응에 의한 SiO₂ 입자의 생성을 각각 나타낸다. 식 (8)과 (10)에서 우변의 마지막 항은 SiO₂ 입자간 충돌의 영향을 나타낸다.

반응기내 모델식 (1), (2), (8)~(10)에 대한 초기조건과 경계조건은 다음과 같다¹¹⁾.

$$T = T_0, C = C_0, M_0 = M_1 = M_2 = 0 \quad \text{at } z=0 \quad (11)$$

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

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

모델식 (1), (2), (8)~(10)에 r 방향으로 'finite difference method'를 각각 적용하고 z 방향으로의 미분항은 그대로 유지시키는 'method of lines'를 적용하여 T, C, M₀, M₁, M₂에 대한 편미분방정식을 상미분방정식으로 변환시켰으며 상미분방정식을 풀기 위한 DGEAR subroutine을 이용하여 모델식을 풀었다. 수치모사에 의하여 반응기 내의 위치에 따른 T, C, M₀, M₁, M₂의 변화를 계산하였으며 반응기에서의 SiCl₄ 전환률, 증착효율, SiO₂ 입자의 평균크기 등은 반응기내 기체흐름의 'mixing cup average properties'를 이용하여 계산하였다¹⁶⁾. 또한 SiO₂ 입자의 평균크기(d_p = (6M_{1r}/rM₀)^{1/3})는 에어로졸의 모멘트를 이용하여 계산하였다^{8,10,11)}.

3. 수치모사 결과 및 토의

수치모사에 이용된 반응 및 증착구간은 전체길이 122 cm 중에서 반응기 길이 방향으로 z≤62일 때를 반응구간, 62<z≤122일 때를 증착구간으로 하였다(Fig. 1). 반응구간에서는 가열로에 의해 고온으로 가열되어 SiCl₄ 산화반응이 일어나고 있으며, 반응구간 뒤쪽에 연결된 증착구간에서는 열영동 현상에 의해 생성된 SiO₂ 입자의 증착이 일어나고 있다. 제시된 모델식들을 풀기 위한 수치모사의 표준조건은 SiCl₄ 초기 농도 0.5 mol%, 가열로 온도 1300°C, 전체기체유량 4 l/min으로 하였다. 또한 공정변수의 영향을 살피기 위하여 SiCl₄ 초기 농도=

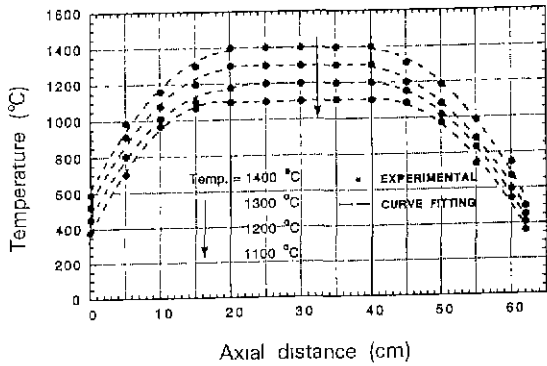


Fig. 2. The measured temperature profiles of tube wall in reaction zone for various setting temperatures.

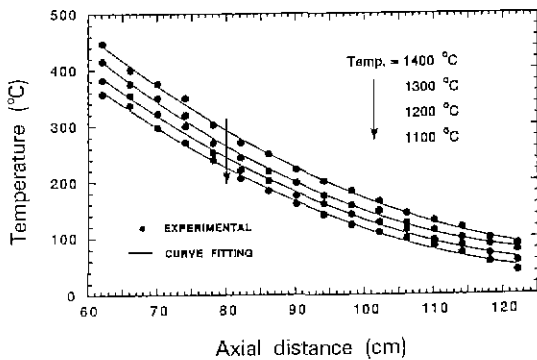


Fig. 3. The measured temperature profiles of tube wall in deposition zone for various setting temperatures.

0.1, 0.5, 1.0, 5.0 mol%, 가열로 온도=1100, 1200, 1300, 1400°C, 전체 기체 유량=2, 3, 4, 5 l/min 등으로 변화시키며 수치모사하였다. 반응구간으로 이용한 가열로의 반경은 2.2 cm, 길이는 62 cm이다. 수치모사를 위해 반응기 거리에 따른 반응기 내벽온도(T_w) 분포의 측정이 필요하므로 모델로 이용된 실험장치에서 반응구간 및 증착구간의 튜브 내벽온도를 반응기 거리에 따라 thermocouple로 측정하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 가열로 설정 온도를 변화시켰을 때 반응기 길이에 따른 반응구간의 벽온도와 증착구간의 벽온도를 측정된 결과 및 이를 curve fitting한 결과를 각각 보여주고 있다. curve fitting한 결과, $0 \leq z \leq 20$ 일 때 튜브벽 온도는 반응기 길이(z)에 따라 2차 함수 형태로 증가하였고, $20 < z \leq 40$ 구간의 튜브벽 온도는 가열로의 설정온도와 일치하였으며, $40 < z \leq 62$, $z > 62$ 에서는 2차 함수 형태로 튜브벽 온도가

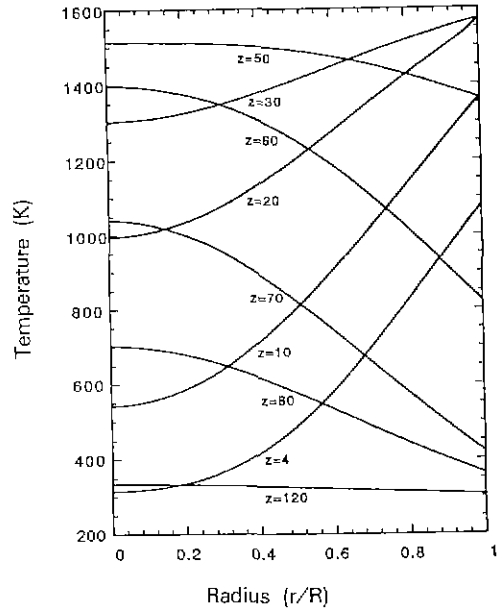


Fig. 4. Gas temperature profiles inside reactor tube as a function of r/R for various axial distances (z) ($T_{ws}=1300^\circ\text{C}$, $C_i=0.5$ mol%, $Q=4$ l/min).

각각 감소함을 보이고 있다. 또한 실험에 의해 전체기 체유량의 변화에 따른 튜브내벽 온도를 측정하여 가열로 설정온도를 변화시켰을 때와 같이 반응기 길이(z)에 따른 함수로써 수치모사에 이용하였다. 한 예로써 표준조건 ($T_{ws}=1300^\circ\text{C}$, $Q=4$ l/min, $C_i=0.5$ mol%)에서의 튜브벽 온도를 curve fitting한 결과식은 다음과 같다.

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

$$+ 650.323$$

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

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

$$- 2381.4094$$

$$T_w = 0.06781z^2 - 18.02351z \quad \text{at } 62 < z \leq 122 \quad (17)$$

$$- 1545.2292$$

반응기 길이(z)에 따른 T_w 로 식 (14)~(17)을 이용하여 표준 조건하에서 수치모사한 결과 반응기내 온도 분포는 Fig. 4와 같이 나타났다. 기체가 가열되기 시작하는 반응기 입구 근처에서는($z=4, 10$ cm) 심한 온도 구배를 보이고 있으나 반응기 길이(z)가 증가함에 따라서($z=30, 50$) 기체의 온도가 가열로 설정온도에 접근하여 온도구 배가 점차 작아지고 있다. 반응구간의 후반부($40 \leq z < 62$)

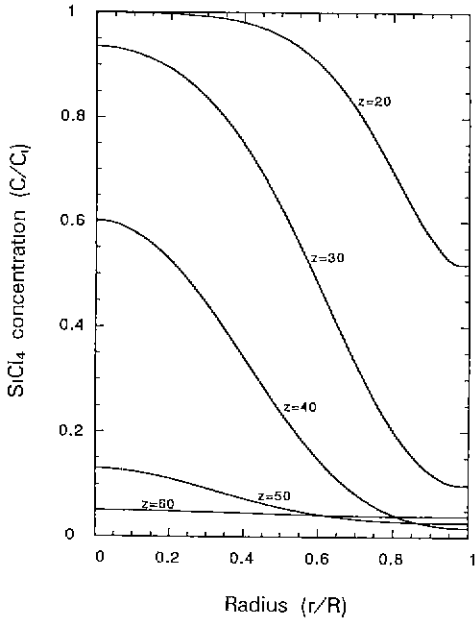


Fig. 5. Dimensionless SiCl_4 concentration profiles inside reactor tube as a function of r/R for various axial distances (z) ($T_{ws}=1300^\circ\text{C}$, $C_i=0.5$ mol%, $Q=4$ l/min).

및 증착구간($z \geq 62$)에서는 튜브내 기체온도가 튜브 내벽의 온도보다 높아서 기체가 냉각되며($z=60, 70, 80$) $z=120$ 에서는 냉각이 거의 끝나서 튜브벽 온도와 기체온도가 거의 같아지고 있다. Fig. 5는 z 의 변화에 따른 반경방향으로의 SiCl_4 농도 구배를 보이고 있다. 반응기 초기($z=20, 30, 40$)에서는 튜브벽 부근($r/R \cong 1$)의 기체온도가 튜브 중앙부근($r/R \cong 0$)보다 높아 SiCl_4 산화반응속도가 빠르므로 튜브 벽근처 SiCl_4 농도가 튜브 중앙부근보다 낮게 나타났다. 반응구간의 후반부부터는($z \geq 40$) 기체가 냉각되어 온도가 낮아지므로 $z \geq 55$ 구간부터 산화반응이 더 이상 진행되지 않아 SiCl_4 농도는 감소하지 않고 일정한 농도에 머무르게 된다.

Fig. 6에서는 초기 SiCl_4 농도에 대한 SiO_2 입자의 무차원 부피($M_1/C_i N_{n,v}^*$)를 반응기 길이에 따라 반경방향으로의 함수로 나타냈다. 이론적으로 1 mole의 SiCl_4 가 반응하여 1 mole의 SiO_2 가 생성되므로 SiO_2 입자의 무차원 부피는 '1'로 계산되지만 반응구간에서는 튜브벽 쪽의 SiCl_4 농도가 튜브 중앙부근의 SiCl_4 농도보다 낮아서(Fig. 5) 튜브 중앙부근의 SiCl_4 가 튜브벽 쪽으로 확산되어 반응하므로 반응구간의 튜브벽 부근에서 SiO_2 의 무차원 부피는 '1'보다 크게 나타나지만(예: $z=50$, $r/R=0.9$ 에서 SiO_2 무차원 부피=3.5) 튜브 중앙부근의

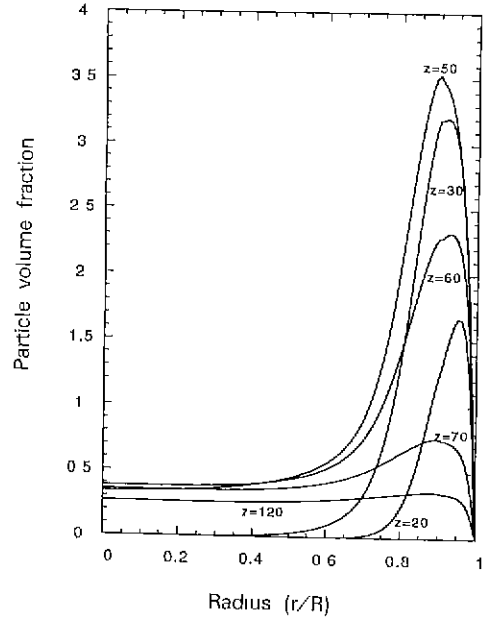


Fig. 6. Dimensionless SiO_2 particle volume profiles inside reactor tube as a function of r/R for various axial distances (z) ($T_{ws}=1300^\circ\text{C}$, $C_i=0.5$ mol%, $Q=4$ l/min).

SiO_2 무차원 부피는 0.5보다 낮게 나타났다. 반응구간 후반부($z \geq 40$) 및 증착구간에서는 튜브벽 온도가 기체온도보다 낮으며 생성된 SiO_2 입자가 주로 열영동에 의해 튜브벽에 증착되므로 반응기 길이가 증가함에 따라 SiO_2 입자의 무차원 부피는 감소한다. 증착구간의 후반부에서는 기체온도와 튜브벽 온도가 거의 평형상태에 도달하여 더 이상의 열영동 현상이 없으므로 SiO_2 무차원 부피의 변화는 거의 없다.

Fig. 7, 8은 초기 SiCl_4 농도를 변화시킬 때 SiO_2 입자의 농도 및 입자 크기를 반응기 길이에 따라 각각 나타냈다(mixing cup average property) 반응구간 초기에는 화학반응에 의해 SiO_2 입자가 생성되므로 반응기 길이에 따라 SiO_2 입자 농도가 급격하게 증가하는 반면에 반응구간의 후반부부터는 화학반응에 의한 입자 생성이 줄고 입자간 충돌 및 증착에 의해 SiO_2 입자의 농도가 감소한다(Fig. 7). 초기 SiCl_4 농도가 증가함에 따라 화학반응에 의해 생성되는 SiO_2 입자의 농도는 높게 나타났다. 또한 초기 SiCl_4 농도가 5 mol%인 경우는 SiCl_4 의 산화반응에 의한 상당량의 발열량으로 기체온도가 급격히 상승하여 반응구간의 전반부에서 SiO_2 입자가 빠르게 생성된 후 입자간 충돌에 의해 빨리 감소함을 보이고 있다. 생성된 SiO_2 입자의 크기는 반응기 내에서 입자간

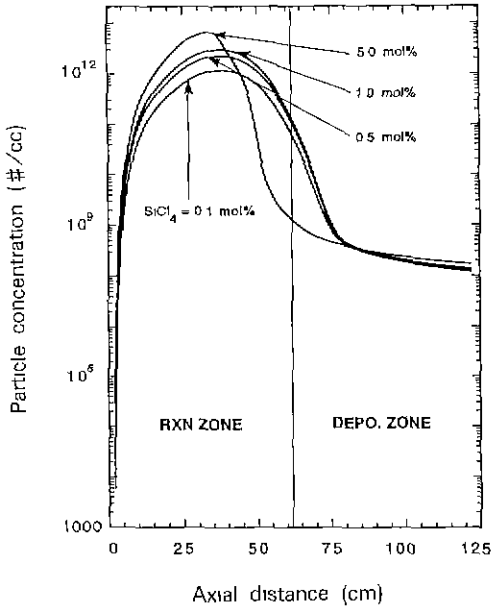


Fig. 7. SiO₂ concentrations along axial distance for various inlet SiCl₄ concentrations ($T_{ws}=1300^{\circ}\text{C}$, $Q=4$ l/min).

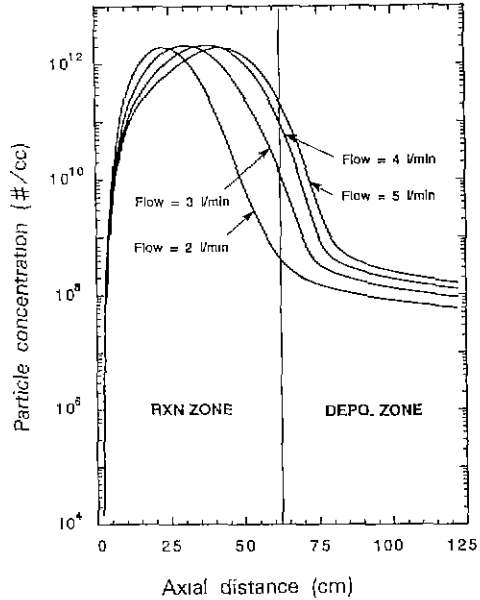


Fig. 9. SiO₂ concentrations along axial distance for various gas flow rates ($T_{ws}=1300^{\circ}\text{C}$, $C_i=0.5$ mol%).

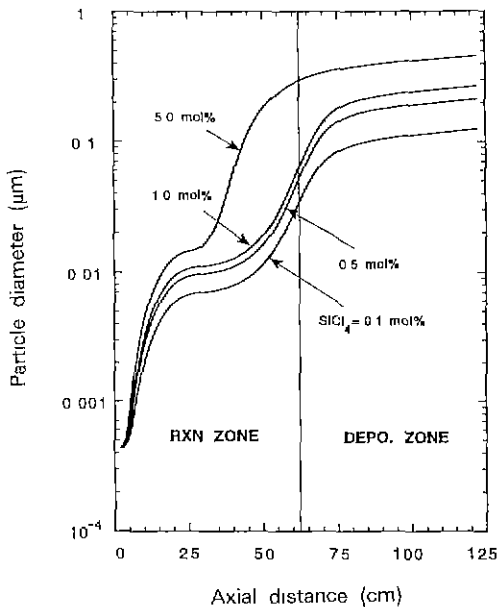


Fig. 8. SiO₂ particle diameters along axial distance for various inlet SiCl₄ concentrations ($T_{ws}=1300^{\circ}\text{C}$, $Q=4$ l/min).

충돌에 의하여 계속 성장하게 되며 초기 SiCl₄ 농도가 높을수록 입자 충돌에 필요한 SiO₂ 입자의 농도가 높기

때문에 큰 입자로 성장하게 된다(Fig 8).

Fig. 9, 10은 전체기체유량을 변화시키면서 SiO₂ 입자의 농도와 크기를 반응기 길이의 함수로 나타냈다. 전체기체유량이 증가할수록 반응기체가 시서히 가열되므로 화학반응에 의한 SiO₂ 입자의 농도 증가속도 및 입자간 충돌에 의한 농도 감소속도가 느리다(Fig. 9). 기체유량이 작을수록 반응기 내에서 SiO₂ 입자가 일찍 생성되어 오랜 시간 체류하게 되므로 입자간 충돌로 인해 더 큰 입자로 성장함을 보이고 있다(Fig. 10).

Fig. 11은 표준 조건하에서 반응기 길이(z)에 따른 SiCl₄의 전환률과 증착률을 각각 보여주고 있다. SiCl₄ 전환률은 $25 \leq z \leq 50$ 구간에서 급격히 증가하고 있으나 $z \geq 55$ 이상에서는 기체가 저온으로 냉각되어 있으므로 반응이 종결되고 있으며 반응 종결시의 최종 전환률은 93%이었다. 또한 SiCl₄의 산화반응으로 생성된 SiO₂ 입자가 기체 흐름이 튜브벽에 의해 냉각되는 구간($z \geq 40$)에서 열영동 현상으로 튜브벽에 증착되고 있으며 표준조건에서의 최종 증착효율은 공급된 SiCl₄ 농도에 대하여 약 62%이었다.

Fig. 12는 가열로 설정온도 변화에 따른 SiO₂ 입자의 증착효율을 보이고 있다. 가열로 설정온도가 1300°C 이하일 때는 SiCl₄의 산화반응이 충분하지 않아($T_{ws}=1200^{\circ}\text{C}$ 일 때 SiCl₄ 전환률=40%, $T_{ws}=1100^{\circ}\text{C}$ 일 때 SiCl₄ 전환률=7.4%) 설정온도가 낮을수록 최종 증착효율은 낮게

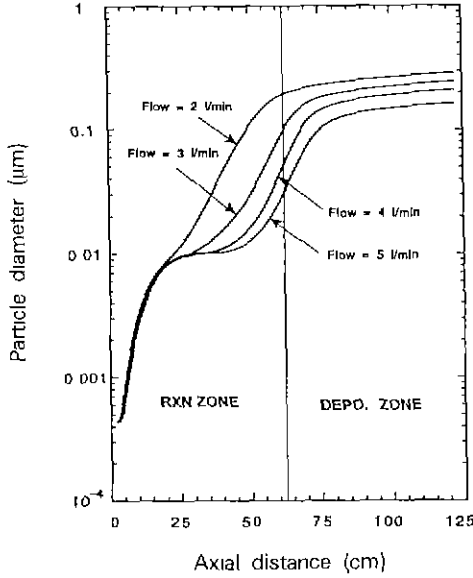


Fig. 10. SiO₂ particle diameters along axial distance for various gas flow rates ($T_{ws}=1300^{\circ}\text{C}$, $C_1=0.5$ mol%).

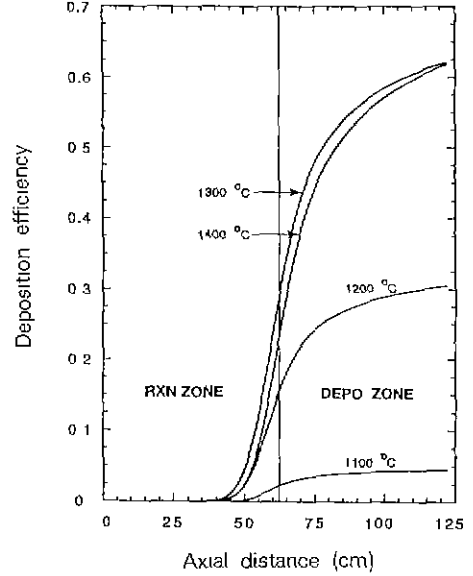


Fig. 12. SiO₂ particle deposition efficiencies for various setting temperatures of tube furnace ($C_1=0.5$ mol%, $Q=4$ l/min).

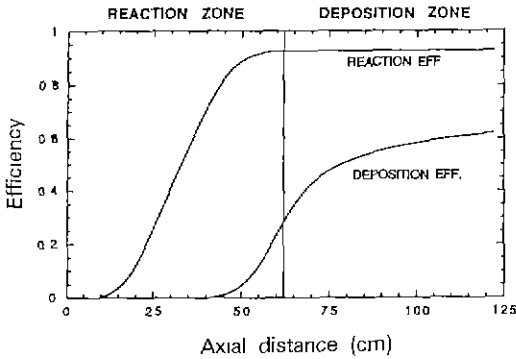


Fig. 11. SiCl₄ reaction and deposition efficiencies along axial distance ($T_{ws}=1300^{\circ}\text{C}$, $C_1=0.5$ mol%, $Q=4$ l/min).

나타났다. 가열로의 설정온도가 1400°C일 경우는 1300°C일 때보다 기체온도가 빨리 상승하므로 튜브 중앙부근의 SiCl₄가 튜브 쪽으로 확산되어 반응하지 못하고(Fig. 6 참조) 튜브의 중앙부근에서 산화반응에 의해 SiO₂ 입자로 생성되므로 열영동에 의해 쉽게 증착되지 못한다. 따라서 가열로 설정온도가 1400°C일 때의 증착효율이 1300°C보다 낮게 나타났다.

전체기체유량을 변화시킬 때의 증착효율 변화를 Fig. 13에 나타냈다. 전체기체유량이 증가할수록 전환율이 충분치 못하고($Q=2$ l/min일 때 SiCl₄ 전환율=100%, $Q=4$

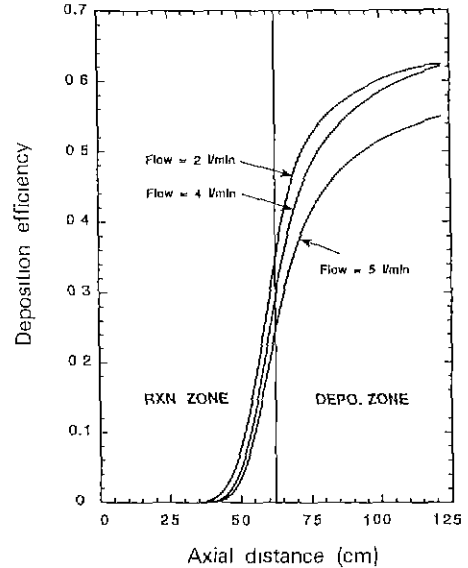


Fig. 13. SiO₂ particle deposition efficiencies for various gas flow rates ($T_{ws}=1300^{\circ}\text{C}$, $C_1=0.5$ mol%).

l/min일 때 SiCl₄ 전환율=93%, $Q=5$ l/min일 때 SiCl₄ 전환율=73%), 또한 반응기 전체길이 내에서 기체의 냉각 및 증착현상이 증결되지 않으므로 최종 증착효율은 낮게 나타났다.

Fig. 14는 초기 SiCl₄ 농도변화에 따른 증착효율의 변

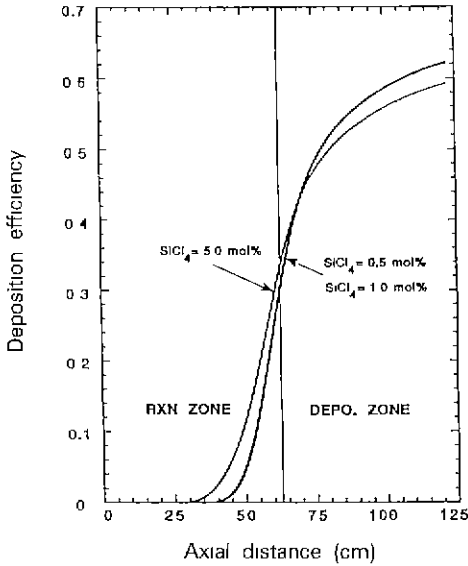


Fig. 14. SiO₂ particle deposition efficiencies for various mollet SiCl₄ concentrations (T_{ws}=1300°C, Q=4 l/min).

화를 보이고 있다. 초기 농도가 5 mol%일 경우 화학반응이 활발할 때(25≤z≤40) 산화반응에 따른 상당량의 발열량으로 인해 반응기체가 급격하게 가열되어 기체온도가 튜브벽 온도보다 높아져서 생성된 SiO₂ 입자 증착이 먼저 시작되지만 튜브 중앙부분의 SiCl₄가 튜브벽 쪽으로 확산되지 못하고 튜브 중앙부근에서 SiO₂ 입자로 생성되므로 최종 증착효율은 초기 SiCl₄ 농도가 낮을 때(C₁≤1.0 mol%)보다 낮게 나타났다. 반면에 초기 SiCl₄ 농도가 1.0 mol% 이하에서는 산화반응에 따른 발열량이 충분치 못하여 초기 SiCl₄ 농도가 증착효율에 밀 영향을 끼치지 못하고 있다.

본 모델결과의 검증을 위한 실험은 현재 진행중이며 Fig. 1의 증착구간 내부에 분리가 가능한 여러개의 단위관(unit cell)을 충전시켜 SiO₂ 입자를 충분히 증착시킨 후 각 단위관에 증착된 SiO₂ 중량을 측정함으로써 증착효율을 계산하도록 하였고 증착된 SiO₂ 입자의 크기분포를 측정할 수 있게 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 광섬유 모재 제조공정을 연구하기 위해 간략화된 MCVD 반응기를 모델로 하여 SiO₂ 입자의 생성 및 성장, 증착현상을 고찰하였다. 이론적인 모델 연구로써 SiCl₄ 산화반응에 의한 SiO₂ 입자의 생성, SiO₂

의 충돌에 의한 입자성장, 입자의 확산, 열영동 등의 현상을 고려하여 반응물의 전환률 및 증착효율을 계산하였다. 공정변수로서 가열로 온도, 초기 SiCl₄ 농도, 전체기체유량 등을 변화시키며 생성되는 미립자 분말의 특성과 증착특성에 관해 고찰하였다. 본 논문에서 제시한 이론적 모델연구 결과의 결론은 다음과 같다.

1. 반응기 초기(z=20, 30, 40)에서 튜브벽 부근의 기체온도가 튜브 중앙부근(r/R≅0)보다 높아 SiCl₄ 산화반응 속도가 빨라지므로 튜브 벽부근의 SiCl₄ 농도는 튜브 중앙부근에서보다 낮게 나타나며, 튜브 중앙부근의 SiCl₄가 튜브벽 쪽으로 확산되어 반응하므로 반응구간의 튜브벽 부근에서 SiO₂의 무차원 부피는 '1'보다 크게 나타났다. 반응구간 후반부부터는(z≥55) 기체가 냉각되어 온도가 떨어지므로 더 이상의 산화반응이 일어나지 않아 SiCl₄ 농도는 감소하지 않고 일정한 농도에 머무르게 된다. 또한 생성된 SiO₂ 입자는 반응기 후반부부터(z≥40) 열영동 현상에 의해 튜브벽에 증착되므로 SiO₂ 무차원 부피는 감소하게 된다.

2. SiCl₄ 초기 농도가 높을수록, 전체기체유량이 빠를수록 생성된 최종 SiO₂ 입자의 농도는 높게 나타나며 최종 SiO₂ 입자의 직경은 SiCl₄ 초기 농도가 높을수록, 전체기체유량이 느릴수록 크게 나타났다.

3. 가열로 설정온도가 1300°C 이하일 때는 SiCl₄의 전환률이 충분하지 않아서 설정온도가 낮을수록 최종 증착효율은 낮게 나타나며 가열로의 설정온도가 1400°C일 경우는 기체가 빠르게 가열되어 튜브 중앙부근의 SiCl₄가 튜브벽 쪽으로 확산되지 못하고 튜브 중앙부근에서 SiO₂ 입자로 생성되어 열영동에 의해 쉽게 증착되지 못하기 때문에 증착효율이 1300°C보다 낮게 나타났다.

4. SiCl₄ 초기 농도가 높을 때(C₁=5 mol% 이하) SiCl₄ 산화반응에 따른 다량의 발열량으로 인해 반응기체가 급격하게 가열되어 반응하기 때문에 반응기 중앙부근의 SiCl₄가 확산에 의해 튜브벽 쪽으로 이동하기 힘들어 증착효율은 낮게 나타났다. 반면에 초기 SiCl₄ 농도가 낮을 경우에는(C₁=1 mol%) 증착효율에 별 영향이 없었다.

5. 전체기체유량이 증가할수록 반응물(SiCl₄)의 전환률이 충분치 못하고 또한 반응기 전체길이 내에서 증착현상이 종결되지 않아 SiO₂의 최종 증착효율은 낮게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 핵심전문연구지원으로(과제번호: 931-1100-008-2) 수행한 연구결과의 일부분으로 이에 감사를 드립니다

NOMENCLATURE

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 : heat capacity of O_2 [$\text{J}/\text{g K}$]
 D : diffusivity of SiCl_4 [cm^2/sec]
 D_p : diffusivity of SiO_2 [cm^2/sec]
 d_p : particle diameter [cm]
 E : activation energy for oxidation of SiCl_4 [kJ/mol], 402 kJ/mol
 ΔH : heat of reaction for SiCl_4 oxidation [cal/mol], 251 kJ/mol
 K : thermophoretic coefficient
 k_0 : preexponential Arrhenius rate constant [$1/\text{sec}$], $1.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$
 k_B : Boltzmann's constant
 M_q : q-th order moment
 n : particle size distribution function
 N_A : Avogadro's number
 Q : total gas flow rate [l/min]
 R : radius of reactor [cm], 2.2 cm
 r : radial distance of reactor [cm]
 RXN : oxidation rate of SiCl_4 [$\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ sec}$], $-k_0 \exp(-E/RT)C$
 T : gas temperature in reaction zone and deposition zone [K]
 T_i : inlet gas temperature [K], 298 K
 T_w : tube wall temperature [K]
 $T_{w,s}$: 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]

Greek Letters

α : thermal diffusivity [cm^2/sec]
 δ : Dirac delta function
 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]

ξ : collision coefficient for second moment

REFERENCES

- Kim, K.S., "Optical Fiber Fabrication Technology," *Chem. Ind. & Tech.*, **11**(5), 357 (1993).
- MacChesney, J.B., P.B. O'Connor and H.M. Presby, "A New Technique for Preparation of Low-Loss and Graded Index Optical Fibers," *Proc IEEE* **62**, 1278 (1974).
- Walker, K.L., F.T. Geyling and S.R. Nagel, "Thermophoretic Deposition of Small Particles in the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**, 552 (1980).
- Nagel, S.R., J.B. MacChesney and K.R. Walker, "An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition Process and Performance," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18**, 459 (1982).
- Powers, D.R., "Kinetics of SiCl_4 Oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 295 (1978).
- French, W.G., L.J. Pace and V.A. Foortmeyer, "Chemical Kinetics of the Reaction of SiCl_4 , SiBr_4 , GeCl_4 , POCl_3 and BCl_3 with Oxygen," *J. Phys. Chem.*, **82**, 2191 (1978).
- Weinberg, M.C., "Thermophoretic Deposition in a Tube with a Variable Wall Temperature," *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 579 (1982).
- Kim, K.S. and S.E. Pratsinis, "Manufacture of Optical Waveguide Preforms by Modified Chemical Vapor Deposition," *AIChE J.*, **34**, 912 (1988).
- Pratsinis, S.E., "Simultaneous Aerosol Nucleation, Condensation and Coagulation," *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 416 (1988).
- Pratsinis, S.E. and K.S. Kim, "Particle Coagulation, Diffusion, and Thermophoresis in Laminar Tube Flow," *J. Aerosol Sci.*, **20**, 101 (1988).
- Hyun, B.S. and K.S. Kim, "A Study on Modeling of Tube Furnace Reactor for Manufacture of Ultrafine TiO_2 Powders," *Hwahak Konghak*, **33**(2), 183 (1995).
- 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)
- Friedlander, S.K., "Smoke, Dust and Haze," Wiley, New York, pp. 263-294 (1977)
- Seinfeld, J.H., "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution," Wiley, New York, pp. 391-440 (1986).
- Hinds, W.C., "Aerosol Technology," Wiley, New York, pp. 233-273 (1982).
- Bird, R.B., W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena," Wiley, New York, pp. 291-297 (1960).