

# 수정된 화학증착공정에서 다종 성분 입자 생성 및 성장 해석

이방원\* · 박경순\*\* · 최만수\*\*\*  
(1998년 12월 23일 접수)

## An Analysis of Generation and Growth of Multicomponent Particles in the Modified Chemical Vapor Deposition

Bang Weon Lee, Kyong Soon Park and Mansoo Choi

**Key Words:** Multicomponent Aerosol Dynamics, Chemical Vapor Deposition, Sectional Method

### Abstract

An analysis of generation and growth of multicomponent particles has been carried out to predict the size and composition distributions of particles generated in the Modified Chemical Vapor Deposition(MCVD) process. In MCVD process, scale-up of sintering and micro-control of refractive index may need the information about the size and composition distributions of SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> particles that are generated and deposited. The present work solved coupled steady equations (axi-symmetric two dimensions) for mass conservation, momentum balance, energy and species(such as SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) conservations describing fluid flow, heat and mass transfer in a tube. Sectional method has been applied to obtain multi-modal distributions of multicomponent aerosols which vary in both radial and axial directions. Chemical reactions of SiCl<sub>4</sub> and GeCl<sub>4</sub> were included and the effects of variable properties have also been considered.

### 기호설명

$C_p$	: 정압비열
$D_i$	: $i$ 종의 확산계수
$E_i$	: $i$ 종 반응의 활성화 에너지
$\Delta H_i$	: $i$ 종 반응의 생성 엔탈피
$K$	: 열영동 계수
$K_{EQ}$	: GeCl <sub>4</sub> 평형상수
$k$	: 열전도율(thermal conductivity)
$k_i$	: $i$ 종 생성율 계수
$L$	: 원관 길이
$m$	: 구간수
$M$	: 평균 분자량
$N_{av}$	: 아보가드로 수
$N_i$	: $i$ 종 입자의 단위부피당 갯수
$N_i$	: 단위부피당 입자의 총수
$p$	: 압력

$Q_i$	: 구간 $i$ 에서 입자분포함수 가중치적분
$Q_{ik}$	: 구간 $i$ 에서 $k$ 입자상의 입자분포함수 의 가중치적분
$R_G$	: 일반기체상수
$R_i, R_o$	: 원관의 내부 / 외부 반지름
$r_i$	: $i$ 종의 생성률
$T$	: 온도
$T_0$	: 유입기체의 온도
$T_{max}, T_{min}$	: 원관의 최고 / 최저 온도
$u$	: 입자의 부피
$V$	: 입자의 총부피
$v$	: 입자의 부피
$\vec{V}$	: 유체의 속도
$V_x, V_r$	: 유체의 축방향, 반경방향 속력
$v_g$	: 기하평균체적
$v_{i,1}$	: $i$ 종의 발생 입자크기
$x$	: 축방향 좌표
$\vec{x}$	: 위치 벡터
$X_i$	: $i$ 종의 몰분율
$Y_i$	: $i$ 종의 질량분율

\* 서울대학교 대학원 기계공학과

\*\* LG 전선

\*\*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부

## 그리스문자

$\beta$	: 충돌빈도함수
$\delta_{j-1}$	: Dirac delta function
$\theta$	: 참이면 1 거짓이면 0 인 멱제함수
$\nu$	: 동점성계수
$\rho$	: 밀도
$\sigma_s$	: 기하 표준편차
$\tau$	: 스트레스 텐서

## 하첨자

0	: 유입
CL	: Cl <sub>2</sub>
GC	: GeCl <sub>4</sub>
GO	: GeO <sub>2</sub>
O2	: O <sub>2</sub>
P	: 입자
SC	: SiCl <sub>4</sub>
SO	: SiO <sub>2</sub>

## 1. 서 론

광섬유 제조에 사용되는 수정된 화학증착(MCVD) 공정에서는 원관내부에서 화학반응으로 생긴 미세한 입자들이 유동을 따라 이동하면서, 충돌에 의한 응집(coagulation)으로 입자의 크기가  $O(0.1)\mu\text{m}$  정도로 커지고, 온도구배에 의한 열영동력(thermophoretic force)을 받아 원관 내벽에 부착되는데, 입자크기 및 조성분포는 입자부착층의 광학적, 기계적 특성에 영향을 미친다. 본 연구에서는 MCVD 원관내부에서 화학반응으로 생성된 이중 성분 입자들의 거동 즉, SiO<sub>2</sub>와 GeO<sub>2</sub>로 이루어진 이중성분 입자들의 대류, 확산, 열영동 그리고 응집에 의한 성장을 구간해석방법(sectional method)<sup>(1,2)</sup>으로 해석하여 축방향과 반경방향으로 변화하는 입자크기 분포와 입자의 조성분포를 해석하였다. MCVD 공정에서 발생하는 에어로졸 역학 연구에서 이중성분 입자를 다룬 기존의 연구는 없었다.

Kim과 Pratsinis<sup>(3)</sup>는 대수정규분포의 입자크기분포를 가정하는 모멘트방법을 사용하여, MCVD 원관내부의 단일 성분 즉, SiO<sub>2</sub>의 입자크기분포를 해석하였다. Gelbard 등<sup>(1)</sup>은 단종(單種)성분 입자 역학 해석을 위한 구간해석방법에 대해 연구하였고, Gelbard와 Seinfeld<sup>(2)</sup>가 이를 다중 성분외 입자

에 확대 적용시켰다. Langrebe와 Pratsinis<sup>(4)</sup>는 입자크기가 작은 영역에서는 개개의 입자크기마다, 큰 크기 영역에서는 구간해석방법을 사용하는 혼합모델을 제시하였다. Park와 Choi<sup>(5)</sup>는 MCVD공정에서 구간해석방법을 적용하여 기체 중에서도 입자 부착층에서 SiO<sub>2</sub> 입자가 bimodal 크기 분포를 가진다는 사실을 처음으로 예측하였다.

특정 크기의 입자가 생성, 소멸되지 않고 응집으로 성장한다면 입자크기분포는 대수정규분포의 입자크기분포 형태를 보이겠지만,<sup>(3,6)</sup> 화학반응으로 인하여 특정크기의 입자가 계속 생성될 경우, 생성입자크기에서의 모드(mode)와 입자응집에 의해 점차적으로 커진 입자들에 의한 모드가 존재하기 때문에, 입자크기분포는 두 개의 모드를 가진 형태를 보일 것이다. 대수정규분포를 가정한 기존의 연구로는 하나의 모드밖에 예측할 수 없다. 더군다나, SiO<sub>2</sub>와 GeO<sub>2</sub>의 화학반응의 온도 의존성이 다르므로 생성위치가 서로 다르고 GeO<sub>2</sub>인 경우 역반응으로 인하여 소멸될 수 있으므로 복잡한 형태의 입자 크기 분포와 조성분포가 예상된다. 본 연구에서는 구간해석방법을 사용함으로써, 화학반응에 의한 입자의 생성과 응집에 의한 입자의 성장을 동시에 고려하여 두 개의 모드를 가진 입자크기분포를 다중성분 입자들에 대하여 MCVD공정에서 처음으로 예측할 수 있었으며 조성분포도 예측하였다.

## 2. 해석

입자의 생성 혹은 소멸, 응집, 확산과 열영동을 고려한 입자 역학 방정식(general dynamic equation; GDE)을 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>(7)</sup>

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\vec{V}n(v, \vec{x})] &= \nabla \cdot [D\nabla n(v, \vec{x})] \\ &+ \nabla \cdot [n(v, \vec{x})Kv\nabla \ln T] \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v-u)n(u, \vec{x})n(v-u, \vec{x})du \\ &- n(v, \vec{x}) \int_0^\infty \beta(u, v)n(u, \vec{x})du + S(v, \vec{x}) \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1)에서 좌변의 항은 입자크기분포의 변화에 있어서 대류에 의한 영향을 나타내고 있고, 우변의 첫째 항은 확산에 의한 영향을, 둘째 항은 열영동에 의한 영향을, 셋째, 넷째 항은 응집에 의

한 영향을, 마지막 항은 화학반응으로 인한 입자의 생성 및 소멸의 영향을 각각 나타내고 있다. 입자의 생성, 성장 그리고 부파에 결정적인 영향을 미치는 열유동의 해석에 있어서 이동하는 토치기준좌표계를 사용한 준정상상태의 가정이 타당함이 밝혀졌기 때문에<sup>(8,9)</sup> 본 연구에서는 열유동과 입자의 거동을 토치기준좌표계를 사용한 준정상상태로 가정하였다. 식 (1)의 입자 크기 분포함수(n)는 위치의 함수일뿐만 아니라 크기(v)의 함수이기 때문에 모든 입자영역(O(10<sup>-4</sup>)~O(1)μm)에서 입자크기분포를 모두 해석하기 위해서는 O(10<sup>12</sup>) 개의 방정식을 해석하여야 한다. 이런 이유 때문에 입자크기분포함수에 적절한 가정을 도입하여 해석할 방정식의 수를 줄여야 한다. 본 연구에서는 입자크기분포를 여러 개의 구간으로 나누어 해석하는 방법인 구간해석방법(sectional method)을 사용하였다.

구간해석방법(sectional method)에서는 입자크기 영역을 임의의 구간으로 나눈 후, 각 구간에 가중치 v'를 곱하여 체적 적분한 다음과 같은 적분량(Q)을 도입한다.

$$Q_i(t) = \sum_k Q_{i,k}(t) = \int_{v_{i-1}}^{v_i} anv' dv \quad (2)$$

여기에서 v<sub>i-1</sub>과 v<sub>i</sub>은 l 구간의 입자 중에서 가장 작은 체적과 가장 큰 체적을 나타내고, k는 입자의 성분을 나타낸다. a와 γ는 임의로 결정할 수 있는 상수인데, 수치 계산의 정밀도를 위하여 가중치를 입자의 부피 즉, a = 1, γ = 1로 정하였다. 원통 좌표계에서 입자의 축방향 확산을 무시하고 열영동을 고려한 Q<sub>l,k</sub>의 보존식은 식 (3)과 같다.<sup>(2,7)</sup>

여기에서 S<sub>k</sub>는 k 입자상의 l 섹션에서의 생성항을 나타내고,  $\bar{v}_k$ 는 입자의 체적중 k성분의 입자가 차지하는 부피를 나타내는데, 동일한 부피의 입자는 동일한 성분조성을 갖는다는 가정을 도입하면  $\bar{v}_k$ 는 vQ<sub>l,k</sub>/Q<sub>l</sub>로 치환될 수 있다.<sup>(2)</sup> n(v) = Q<sub>l</sub> / [v(v<sub>i</sub> - v<sub>i-1</sub>)]을 대입하면 다중 입자에 대한 구간해석 방정식은 식 (4)와 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(V_x Q_{i,k}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rV_r Q_{i,k}) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\bar{D}_l \frac{\partial Q_{i,k}}{\partial r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rKvQ_{i,k} \frac{\partial \ln T}{\partial r}) \\ &+ 1/2 \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{l=1}^{j-1} \int_{v_{j-1}}^{v_j} \int_{v_{l-1}}^{v_l} \theta(v_{i-1} < u + v) (\bar{u}_k + \bar{v}_k) \beta(u, v) n(u, x) n(v, x) dudv \\ &- \sum_{j=1}^{i-1} \int_{v_{j-1}}^{v_j} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \{\theta(\bar{v} + v) v\} \bar{u}_k - \theta(u + v) \bar{v}_k \beta(u, v) n(u, x) n(v, x) dudv \\ &- 1/2 \int_{v_{i-1}}^{v_i} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \theta(u + v) v) (\bar{u}_k + \bar{v}_k) \beta(u, v) n(u, x) n(v, x) dudv \\ &- \sum_{i=1}^{i-1} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \bar{u}_k \beta(u, v) n(u, x) n(v, x) dudv + S_k \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(V_x Q_i) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rV_r Q_i) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rKvQ_i \frac{\partial \ln T}{\partial r}) + r\bar{D}_l \frac{\partial Q_i}{\partial r} \\ &+ 1/2 \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{l=1}^{j-1} [ {}^1a \bar{\beta}_{i,j,l} Q_{j,k} Q_l + {}^1b \bar{\beta}_{i,j,l} Q_{i,k} Q_j ] \\ &- \sum_{j=1}^{i-1} [ {}^2a \bar{\beta}_{i,l} Q_j Q_{i,k} - {}^2b \bar{\beta}_{i,l} Q_i Q_{j,k} ] - 1/2 \sum_{j=1}^{i-1} [ {}^3 \bar{\beta}_{i,l} Q_j Q_{i,k} - Q_{i,k} \sum_{l=1}^{j-1} {}^4 \bar{\beta}_{i,l} Q_l + S_k \end{aligned} \quad (4)$$

여기에서 각 계수들, 즉  ${}^1a \bar{\beta}_{i,j,l}$ ,  ${}^1b \bar{\beta}_{i,j,l}$ ,  ${}^2a \bar{\beta}_{i,l}$ ,  ${}^2b \bar{\beta}_{i,l}$ ,  ${}^3 \bar{\beta}_{i,l}$ ,  ${}^4 \bar{\beta}_{i,l}$ 는 Gelbard와 Seinfeld<sup>(2)</sup>와 동일하며  $\bar{D}_l$ 은 아래와 같다.

$$\bar{D}_l = \frac{1}{v_i - v_{i-1}} \int_{v_{i-1}}^{v_i} D(v) dv \quad (5)$$

구간 해석 방정식을 MCVD에서 SiO<sub>2</sub>와 GeO<sub>2</sub>의

입자역학에 적용할 경우 생성항은 각각 S<sub>90</sub>, S<sub>60</sub>로 표시된다.

$$\begin{aligned} r_{sc} &= (k_{sc,0} + k_{sc,1} CX_{\alpha}) \exp\left(-\frac{E_{sc}}{RGT}\right) CX_{sc} \\ r_{gc} &= k_{gc,0} \exp\left(-\frac{E_{gc}}{RGT}\right) C^2(X_{gc} X_{\alpha} - \frac{\gamma Y_{gc} X_{cl}^2}{K_{EQ}}) \\ S_{90} &= \delta_{i-1} N_{av} v_{sc,1} r_{sc} \\ S_{60} &= \delta_{i-1} N_{av} v_{gc,1} r_{gc} \end{aligned} \quad (6)$$

여기에서  $\gamma$ 는  $\text{GeO}_2$ 의 activity 계수로써 본 연구에서는 1로 가정하였다.<sup>(10)</sup>

생성항을 계산하기 위해서는  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ 의 화학종 분포를 먼저 구하여야 하므로 온도에 따른 물성치의 변화를 포함한 아래에 나타낸 연속방정식, 운동량방정식, 에너지 방정식, 화학종 방정식을 해석하였다.

#### Continuity Equation

$$\nabla \cdot (C\vec{V}) = 0 \quad (7)$$

#### Momentum Equation

$$C\vec{V} \cdot \nabla \vec{V} = -\frac{1}{M} \nabla p + \frac{1}{M} \nabla \cdot \vec{\tau} \quad (8)$$

#### Energy Equation

$$CC_p \vec{V} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + r_{SC} \Delta H_{SC} + r_{GC} \Delta H_{GC} \quad (9)$$

#### Species Balance Equation for $\text{SiCl}_4$ , $\text{GeCl}_4$ and $\text{Cl}_2$

$$C\vec{V} \cdot \nabla X_{SC} = \nabla \cdot (CD_{SC} \nabla X_{SC}) - r_{SC} \quad (10)$$

$$C\vec{V} \cdot \nabla X_{GC} = \nabla \cdot (CD_{GC} \nabla X_{GC}) - r_{GC} \quad (11)$$

$$C\vec{V} \cdot \nabla X_{CL} = \nabla \cdot (CD_{CL} \nabla X_{CL}) + 2r_{SC} + 2r_{GC} \quad (12)$$

여기에서  $C$ 는 전체 기체의 몰농도이다. 해석 조건과 온도에 따른 물성치 변화 그리고 벽면에서의 온도조건은 Table 1에 표시하였다.

석영판 벽면과 대칭축, 출구의 경계조건은 다음과 같다.

$$\text{출구} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2}(u, v, T, X_{SC}, X_{GC}, X_{CL}) = 0 \quad (13)$$

$$\text{대칭축} \quad \frac{\partial}{\partial r}(u, v, T, X_{SC}, X_{GC}, X_{CL}) = 0 \quad (14)$$

$$\text{벽면} \quad u = v = 0, \quad \frac{\partial}{\partial r}(X_{SC}, X_{GC}, X_{CL}) = 0 \quad (15)$$

구간을 나눌 때 구간폭을 등비급수적으로 증가시켰는데, 등비가 1.5인 경우나 2인 경우 모두 입자크기의 전 영역에서 일치하는 분포를 보였으므로 본 연구에서는 2를 등비로 사용하였다.

가중치함수가 입자부피인 경우, 기하평균체적, 기하표준편차, 섹션에서의 입자수, 입자부피, 총 입자수와 총부피는 다음식으로 구할 수 있다.<sup>(4)</sup>

Table 1 Simulation conditions.

$E_{SC}$	403 kJ/mol	$\Delta H_{SC}$	251 kJ/mol
$E_{GC}$	263 kJ/mol	$\Delta H_{GC}$	46 kJ/mol
$C_{p,0}$	7.16	$k_0$	$1.08 \times 10^{-5}$
$C_{p,1}$	$1. \times 10^{-3}$	$k_1$	$1.82 \times 10^{-7}$
$C_{p,2}$	$-0.4 \times 10^5$	$k_2$	$-2.34 \times 10^{-11}$
$k_{SC,0}$	$1.7 \times 10^{14}$ /s	$T_0$	800 °C
$k_{SC,1}$	$3.1 \times 10^{18}$ cm <sup>3</sup> /mol/s	$T_{max}$	1500, 1700 °C
$k_{GC,0}$	$2.35 \times 10^{15}$ cm <sup>3</sup> /mol/s	$T_{min}$	180 °C
$X_{SC}$	0.074	$\rho_P$	2.32 g/cm <sup>3</sup>
$X_{GC}$	0.047		
$D_{SC,0}$	$6.32 \times 10^{-6}$	$L_1$	20 cm
$D_{GC,0}$	$6. \times 10^{-6}$	$L_2$	22 cm
$D_{Cl,0}$	$1.12 \times 10^{-5}$	R	1 cm
$v_0$	$1.39 \times 10^{-9}$	Q	1, 5 lpm
	$T_0 + (T_{max} - T_0) \left(\frac{x}{L_1}\right)^2$		$0 \leq x \leq L_1$
T	$T_{max} - (T_{max} - T_{min}) \frac{(x-L_1)}{(L_2-L_1)}$		$L_1 \leq x \leq L_2$
	$T_{min}$		$x \geq L_2$
	$\nu = \nu_0 T^{1.6674}$	$k = k_0 + k_1 T + k_2 T^2$	
	$D_i = D_{i,0} T^{1.6661}$	$C_p = C_{p,0} + C_{p,1} T + C_{p,2} T^2$	

$$\ln v_x = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{N_i(v_i - v_{i-1})} \frac{(\ln^2 v_i - \ln^2 v_{i-1})}{2} \quad (16)$$

$$\ln^2 \sigma_x = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{N_i(v_i - v_{i-1})} \frac{(\ln^3 \frac{v_i}{v_x} - \ln^3 \frac{v_{i-1}}{v_x})}{3} \quad (17)$$

$$N_i = \frac{Q_i}{(v_i - v_{i-1})} \ln \frac{v_i}{v_{i-1}} \quad (18)$$

$$V_i = Q_i \quad (19)$$

$$N_t = \sum_{i=1}^n N_i \quad (20)$$

$$V_t = \sum_{i=1}^n Q_i \quad (21)$$

### 3. 결과와 논의

Fig. 1은  $\text{SiCl}_4$ 와  $\text{GeCl}_4$ 의 반응효율과 입자부착 효율을 나타낸 그림이다.  $\text{SiCl}_4$ 는 정반응만 존재하고  $14 < x/R < 16$ 인 위치에서 반응이 가장 활발하지만,  $\text{GeCl}_4$ 는  $12 < x/R < 15$  와  $20 < x/R < 23$ 인 위치에서 정반응이 활발하고  $15 < x/R < 20$ 에서는 역반응이

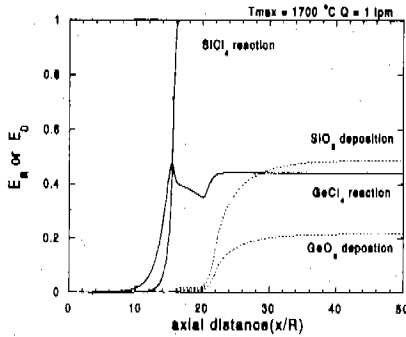


Fig. 1 Reaction and deposition efficiencies of  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{GeCl}_4$  along the preform axis.

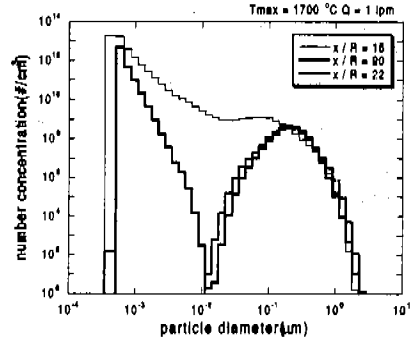


Fig. 2 Size distributions of  $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$  composite particles.

우세하다.  $\text{SiCl}_4$ 는 온도의 증가에 따라 정반응이 계속 증가하지만  $\text{GeCl}_4$ 는 온도가 높아지면 ( $15 < x/R < 20$ ) 오히려 역반응량이 우세해지기 때문이다. 이렇게  $\text{GeCl}_4$ 의 역반응이 존재하고 화학종에 따라 반응이 활발한 온도가 다르기 때문에,  $\text{SiCl}_4$ 만 반응하는 경우와 다른 입자분포를 가질 것으로 예상된다. 입자의 부착은 온도구배에 의한 열영동에 의해서 좌우되므로, 내부 유체온도와 벽면온도가 큰 차이를 보이는  $20 < x/R < 23$ 인 영역에서 활발하다.  $\text{GeO}_2$ 의 역반응이 포함되는 경우에는 입자소멸을 고려하여야 하는데 각 구간에 적절히 분배되어야 한다. 현재까지의 연구에서는  $\text{GeO}_2$ 의 역반응으로 인한 입자소멸이 어떠한 입자 구간에서 지배적인지가 밝혀져 있지 않다.  $\text{GeO}_2$  분자하나부터 입자로 간주하는 본 연구에서는 분자상태가 화학반응에 보다 쉽게 참여할 수 있다는 판단에서 크기가 작은 입자부터 먼저 역반응에 의해 소멸된다는 가정을 사용하였다. 보다 정확한 입자소멸 모델에 대한 연구가 필요하고 앞으로 이러한 모델이 밝혀진다면 본 연구에서 개발한 해석 프로그램에 쉽게 적용할 수 있을 것이다.

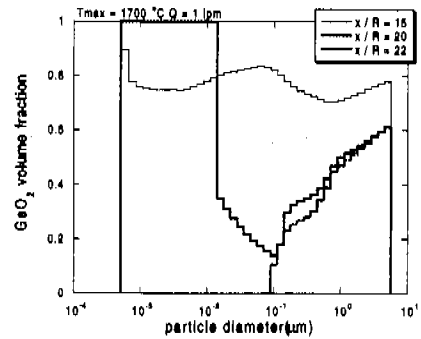


Fig. 3 Distributions of  $\text{GeO}_2$  volume fraction from  $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$  composite particles.

Fig. 2는 입자크기분포를 전 입자크기 영역에서 나타낸 그림이다.  $\text{SiCl}_4$ 와  $\text{GeCl}_4$ 가 반응하는 온도영역이 다르고 또한  $\text{GeCl}_4$ 는 높은 온도에서 역반응을 하므로,  $\text{SiO}_2$ 만 생성되는 경우에 비해  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{GeO}_2$  모두 생성되는 경우의 입자크기분포는 두 개의 모드를 더욱 더 확연히 나타낸다.  $x/R=15$ 에서는  $\text{GeO}_2$ 의 생성이 매우 활발하고  $\text{SiO}_2$ 의 생성도 진행중인 곳이므로 작은 크기구간에

입자들이 많이 존재하게 된다.  $x/R=20$ 에서는  $\text{SiCl}_4$ 의 반응이 거의 종료되었고  $\text{GeCl}_4$ 의 역반응이 우세하기 때문에 작은 크기의 입자들이 크게 줄어들었음을 알 수 있다. 하지만, Fig. 1에서도 언급하였지만  $x/R=22$  근처에서는  $\text{GeCl}_4$ 의 정반응이 일어나고 따라서  $\text{GeO}_2$ 의 입자가 생성되기 때문에 다시 작은 크기의 입자들이 증가하게 된다. 큰 크기구간에서는 응집으로 인해 후류쪽으로 갈수록 입자의 크기가 계속 커지는 경향을 보여주고 있다.

개개의 입자는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{GeO}_2$ 의 두 성분으로 이루어져 있다. 이때  $\text{GeO}_2$ 가 차지하는 체적비율 전 입자크기영역에서 나타낸 그림이 Fig. 3이다. Fig. 2에서 설명한 바와 같이,  $x/R=15$ 에서는 두 화학종의 반응이 모두 활발하지만  $\text{GeCl}_4$ 의 반응이 더 우세하여 전구간에서  $\text{GeO}_2$ 가 주된 입자성분이며,  $x/R=20$ 에서는  $\text{GeCl}_4$ 의 역반응으로 인해 작은 크기영역에서  $\text{GeO}_2$ 가 소멸되어  $\text{SiO}_2$ 가 주된 입자성분이며,  $x/R=22$ 에서는  $\text{GeCl}_4$ 의 정반응으로 인

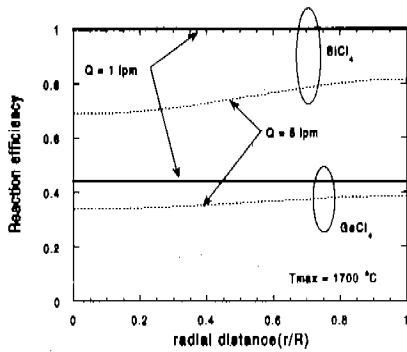


Fig. 4 Radial distribution of reaction efficiency at different conditions ( $x/R = 26$ ).

해 작은 크기영역에서  $\text{GeO}_2$ 가 주된 입자성분임을 알 수 있다.

공정온도는 화학종의 정반응과 역반응에 결정적인 영향을 미치며 유량은 생성된 입자가 원관 내부에 머무는 시간을 결정하므로 유량과 원관 최고 온도를 변화시키면서 입자 거동을 파악하고자 하였다. Fig. 4에서는  $T_{\text{max}}=1700\text{ }^\circ\text{C}$ 에 대해서 유량을 1.5 lpm으로 변화시키면서 반경방향의 반응효율의 분포를 나타내었다. 그림에서 보듯이 유량이 1 lpm인 경우에는 원관 벽면부근과 중심부에서 고르게 화학 반응이 일어나지만 5 lpm으로 증가된 유량조건에서는 중심부까지 열전달이 충분하지 못하여 중심부에서의 화학반응이 원관 벽면부근에 비해 적게 일어나고 있다. 결국 입자의 생성량이 작고, 입자의 이동속도가 빠르기 때문에 입자가 원관에 머무는 시간(residence time)이 작아진다는 것을 의미하므로 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 평균입자크기가 작아진다. Fig. 5에서 보면 유량과 원관 최고 온도의 변화가 평균입경의 분포에 미치는 영향은 두가지로 나타나고 있다. 하나는 평균입경의 급격한 증가 위치의 변화이며 또 다른 하나는  $\text{GeCl}_4$ 의 역반응에 의한 입자 크기 분포의 변화이다. 본 연구에서 사용하는  $\text{GeCl}_4$ 의 역반응 모델은 가장 작은 입자가 먼저 소멸한다고 가정하였기 때문에 역반응이 활발한 구간인  $15 < x/R < 20$ 에서 입자의 크기 분포가 달라진다. Fig. 5에서 1 lpm,  $T_{\text{max}}=1700\text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우의 평균입경의 분포는 다른 공정조건과 결과와 달리  $18 < x/R < 20$ 에서 증가와 감소현상이 나타난다. Fig. 6에 입자의 소멸구간을 나타내었다. 1 lpm,  $T_{\text{max}}=1700\text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우와 1 lpm,  $T_{\text{max}}=1500\text{ }^\circ\text{C}$ 인 경

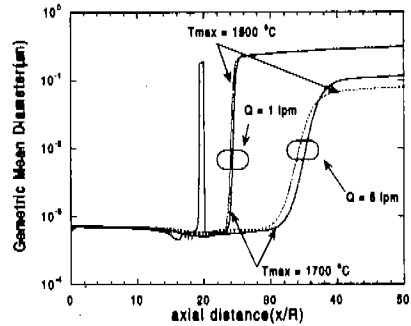


Fig. 5 Variation of geometric mean diameter for various flow rates and maximum temperatures.

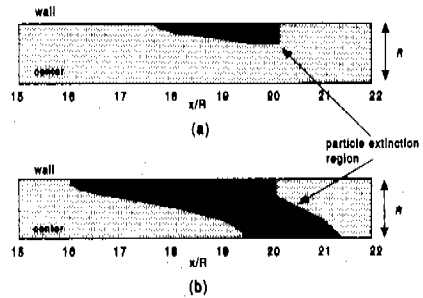


Fig. 6 Particle extinction region profiles.

(a)  $Q=1\text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1500\text{ }^\circ\text{C}$

(b)  $Q=1\text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700\text{ }^\circ\text{C}$

우,  $\text{GeO}_2$ 의 역반응으로 인한 입자의 증발량이  $\text{SiO}_2$ 의 생성량보다 많은 구간, 즉 입자 소멸구간이 나타났고 유량이 5 lpm으로 커지면 이러한 구간은 나타나지 않았다. 또한 유량이 낮은 경우에서도 온도가 1700 °C로 높은 경우에 입자의 소멸구간이 넓게 분포하고 있다. 이러한 입자 소멸구간에서는 작은  $\text{GeO}_2$ 의 입자가 역반응으로 소멸하고 응집으로 성장한 큰 입자들만 남게 되어 평균입경이 급격히 증가하고, 정반응이 다시 활발한 구간인  $x/R > 20$ 에서는 분자 크기의  $\text{GeO}_2$  입자들이 생성되어 평균입경은 작아지기 때문이다. 그러나 그 외의 공정조건에서는 입자 소멸구간이 적거나 없기 때문에 평균입경의 급격한 증가는 보이지 않는다. 유량이 증가함에 따라 평균입경이 커지는 위치가 후류쪽으로 이동하였는데 이는  $\text{SiCl}_4$ 의 반응완료 위치가 유량이 증가함에 따라 후류로 옮겨지기 때문이다. 또한 표준편차의 경

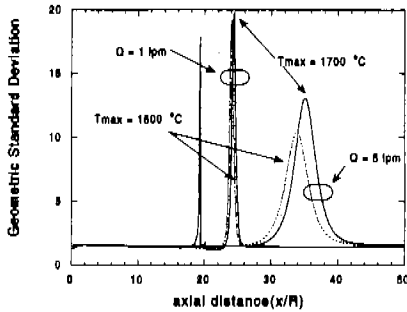


Fig. 7 Variation of geometric standard deviation for various flow rates and maximum temperatures.

Table 2 Reaction and deposition efficiencies for various flow rates and maximum temperatures.

	T <sub>max</sub> (°C)	1500		1700	
		Q (lpm)		1	5
E <sub>R</sub> (Reaction Efficiency)	SiCl <sub>4</sub>	1.0	0.40	1.0	0.76
	GeCl <sub>4</sub>	0.43	0.29	0.44	0.37
E <sub>D</sub> (Deposition Efficiency)	SiCl <sub>4</sub>	0.47	0.13	0.49	0.28
	GeCl <sub>4</sub>	0.21	0.094	0.22	0.14

우에도 유량과 최고온도에 따라 변화를 보이는데, 유량이 증가할 때 반응위치가 후류쪽으로 이동하기 때문에, Fig. 7에서 살펴보면 표준편차가 작아지고, 최대값이 후류쪽으로 이동한다. 또한 다른 공정조건과는 달리 1 lpm, T<sub>max</sub>=1700 °C인 경우에는 기하표준편차가 정점에 이르는 위치가 두 곳이다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 역반응이 일어나는 위치에 응집으로 인한 큰 입자가 존재할 때 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 입경의 증가는 응집으로 인한 결과이며 응집초기 과정에서 작은 입자와 그로부터 성장한 큰 입자가 혼재하므로 기하표준편차가 커지게 되지만 대부분의 작은 입자들이 응집으로 모두 성장하여 큰 입자들이 주로 존재하게 되는 응집말기에는 기하표준편차가 다시 감소하게 된다. 그러나 유량이 작은 경우는 T<sub>max</sub>=1500 °C에서도 원관 중심부까지 열전달이 이루어지므로 T<sub>max</sub>=1700 °C로 올려도 Table 2에 나타낸 바와 같이 반응효율과 증착효율이 비슷하게 나타나며 원관 출구에서의 평

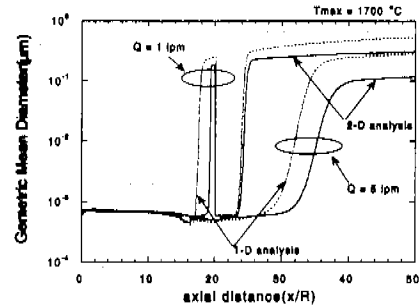


Fig. 8 Comparison of geometric mean diameter : 1-D & 2-D analyses.

균일정도 별 차이가 없다. 입자의 부착이 주로 이루어지는 구간인 20<x/R<30에서 유량과 원관 최고온도에 따라 입자크기분포가 크게 달라지며 Table 2에 나타낸 바와 같이 반응효율과 증착효율도 큰 차이를 보이므로 열유동 제어를 통하여 MCVD공정의 생산성과 품질향상을 시도할 수 있을 것으로 기대된다.

구간해석방법에서는 식 (4)에서의 응집계수를 구하는데 있어서 적분항이 많이 포함되기 때문에 계산 소요시간이 상당히 많다. 원관의 길이방향에 비해 원관의 반경이 작기 때문에 (R/L ~ O(10<sup>-2</sup>)) 구간해석방법식을 반경방향으로 평균한 1차원 해석이 어느 정도 타당한 결과를 나타낸다면 1차원 해석도 가능할 것이며 계산시간을 상당히 줄일 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 8에서는 1차원 해석과 2차원 해석을 수행하여 평균입자크기를 비교하였다. 1차원 해석에서는 2차원으로 해석하여 구한 온도, 속도, 화학종 분포를 반경방향으로 평균하였으며 평균한 온도에 따른 입자생성율을 사용하였으며 반경방향 대류항과 확산항을 포함시키지 않은 입자역학방정식을 해석하였다. 유량이 1 lpm인 경우에는 5 lpm인 경우에 비해 1차원 해석과 2차원 해석으로 얻은 기하평균 크기의 축방향 분포가 상대적으로 작은 오차내에서 일치하고 있음을 알 수 있다. 유량이 1 lpm으로 작은 경우에는 가열되는 원관벽면으로부터 중심부까지 열전달이 충분히 진행되어 주요한 반응지역인 10<x/R<20에서는 반경방향의 온도분포와 그에 따른 반응율이 거의 균일하며 입자의 생성 분포에서도 벽면근처에 치우치지 않는다(Fig. 4). 따라서 원관의 반경방향으로 평균한 온도와 그에 따른 반응율을 이용하여 입자거동을 1차원 해석

으로 해석하여도 큰 차이가 없다. 하지만 유량이 5 lpm으로 커지면 열전달이 벽면근처에 한정되어 중심부와 벽면근처의 온도와 반응율이 크게 다르고 입자 생성분포에 있어서도 벽면에 치우쳐 있어서 평균값을 이용하는 1차원 해석으로는 입자 크기분포를 예측하기 어렵다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MCVD 원관내부에서 화학반응으로 생성된  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  입자가 대류, 확산, 열영동 그리고 응집에 의해 어떻게 성장해 나가는가를 구간해석방법으로 해석하였다. 유량이 큰 경우 입자생성이 원관벽면에 한정되기 때문에 입자의 평균크기가 급격히 줄어들었으며 반응효율과 증착효율이 낮게 나타났다. 원관의 최고온도를 조절함으로써 입자크기분포를 조절할 수 있음을 제시하였는데, 원관의 최고온도를 증가시키면 입자의 생성이 최고온도가 낮은 경우보다 더 상류쪽에서 이루어지기 때문에 입자의 응집시간이 길어져서 입자크기가 커짐을 밝혔다. 또한  $\text{GeCl}_4$ 가  $\text{SiCl}_4$ 에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 반응하고 높은 온도에서는 역반응이 우세하기 때문에 입자크기분포에서 두 개의 모드가 나타남을 보였다.  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{GeO}_2$  이중 입자의 조성분포도 해석하여 예측하였으며  $\text{GeO}_2$ 의 역반응의 영향으로 축방향위치에 따라 변화하는 온도분포에 따라 큰 변화율 보임을 나타내었다. 또한 1차원 해석도 수행하여 2차원 해석결과와 비교함으로써 비교적 낮은 유량범위에서는 어느 정도 일치하는 결과를 얻었다. 더 정확한 에어로졸 역학 해석을 위하여  $\text{GeCl}_4$ 의 역반응 모델에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사려된다.

#### 후 기

이 연구는 과학기술부의 창의적 연구진흥사업(나노입자제어기술연구단)에 의해 지원을 받아 수행된 결과임.

#### 참고문헌

(1) Gelbard, F., Tambour, Y. and Seinfeld, J. H., 1980, "Sectional Representation for Simulating

- Aerosol Dynamics," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 76, No. 2, pp 541~556
- (2) Gelbard, F. and Seinfeld, J. H., 1980, "Simulation of Multicomponent Aerosol Dynamics," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 78, No. 2, pp 485~501
- (3) Kim, K. S. and Pratsinis, S. E., 1988, "Manufacture of Optical Waveguide Preforms by MCVD," *AIChE J.*, Vol. 34, pp 912~920
- (4) Langrebe, J. D. and Pratsinis, S. E., 1990, "Discrete-Sectional Model for Partical Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 139, No. 1, pp 63~86
- (5) Park, K. S. and Choi, M., 1997, "Heat Transfer and Aerosol Dynamics in the Modified Chemical Vapor Deposition," *Transport Phenomena in Thermal Science and Process Engineering*, Kyoto, Japan, Nov. 30, pp. 7~11
- (6) Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagen, R. D. and Seinfeld, J. H., 1986, "Production of Ultrafine Meta Oxide Aerosol Particels by Thermal Decoposition of Metal Alkoxide Vapors," *AIChE J.*, Vol. 132, pp. 2010~2019
- (7) Friedlander, S. K., 1977, *Smoke, Dust and Haze*, Wiley, New York.
- (8) 박경순, 최만수, 1994, "수정된 화학 증착 과정에서 토치 이송과 고체층이 열전달과 입자부착에 미치는 영향," 대한기계학회 논문집, 제18권, 제5호, pp. 1301~1309
- (9) Cho, J. and Choi, M., 1995, "An Experimental Study of Heat Transfer and Particle Deposition for the Modified Chemical Vapor Deposition," *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 117, pp. 1036~1041
- (10) Kim, K. S. and Pratsinis, S. E., 1990, "Codeposition of  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  during Production of Optical Fiber Preforms by Modified Chemical Vapor Deposition," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, pp. 1977-1986