

# 수정된 화학증착공정에서 에어로졸 역학, 열전달 및 물질전달 해석

박경순\*· 이방원\*\*· 최만수\*\*\*  
(1998년 8월 6일 접수)

## Analysis of Aerosol Dynamics, Heat and Mass Transfer in the Modified Chemical Vapor Deposition

Kyong Soon Park, Bang Weon Lee and Mansoo Choi

**Key Words:** Aerosol Dynamics(에어로졸 역학), Modified Chemical Vapor Deposition(수정된 화학 증착공정), Sectional method(구간해석방법)

### Abstract

A study of aerosol dynamics has been done to obtain axially and radially varying size distributions of particles generated in the Modified Chemical Vapor Deposition process. Heat and mass transfer have also been studied since particle generation and deposition strongly depend on the temperature field in a tube. Bimodal size distributions of particles have been obtained both in the particulate flow and in the deposited particle layer for the first time using the sectional method to solve aerosol dynamics. Variations of geometric mean diameter, geometric standard deviation have been studied for various parameters; flow rates and maximum wall temperature. The comparison between one-dimensional and two-dimensional approaches has also been made.

### 기호설명

$C$  : 혼합기체의 물농도  
 $D_{SC}$  :  $SiCl_4$ 의 확산계수  
 $\overline{D}_l$  :  $l$  구간에서의 확산계수  
 $E_{SC}$  :  $SiCl_4$ 의 반응에너지  
 $K$  : 열영동 계수  
 $M_q$  :  $q$  차 모멘텀  
 $N_{av}$  : 아보가드로수  
 $N_t$  : 단위 부피당 총입자수  
 $Q_l$  :  $l$  구간에서의 적분량  
 $R_G$  : 이상기체상수  
 $S$  : 생성항

$\overline{S}_l$  :  $l$  구간에서의 생성항  
 $X_{SC}$  :  $SiCl_4$ 의 몰분율  
 $k_0$  :  $SiCl_4$ 의 반응계수  
 $n$  : 입자크기분포함수  
 $n^*$  : 입자부착층에서 입자크기분포함수  
 $\vec{u}$  : 유체의 속도벡터  
 $v_g$  : 기하평균체적  
 $v_g^*$  : 입자부착층에서 입자의 기하평균체적  
 $v_{SC,1}$  :  $SiO_2$ 의 생성 입자체적  
 $\vec{x}$  : 위치벡터  $= \vec{x}(x, y, z)$   
 $\beta$  : 입자충돌빈도함수  
 ${}^1\overline{\beta}_{i,j,l} {}^2\overline{\beta}_{i,j,l} {}^3\overline{\beta}_{i,j,l} {}^4\overline{\beta}_{i,j,l}$  :  $l$  구간에서의 충돌계수  
 $\nu$  : 동점성계수  
 $\sigma_g$  : 기하표준편차  
 $\sigma_g^*$  : 입자부착층에서 입자의 기하표준편차

\* 회원, LG 전선  
\*\* 서울대학교 대학원 기계공학과,  
나노입자제어기술연구단  
\*\*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부,  
나노입자제어기술연구단

## 1. 서론

고순도의 광섬유제조 방법 중 하나인 수정된 화학증착(Modified Chemical Vapor Deposition, MCVD) 방법을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 버블러에 담긴  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  등의 액체 속으로 유입된 산소에 의해 증발, 형성된 혼합기체를 실리카 원관에 유입시킨다. 혼합기체는 원관 내부를 흐르다가 외부의 토치에 의해 가열되어 화학반응이 일어난다. 화학반응에 의해 생성된 입자는 내부기체와 함께 이동하다가, 상대적으로 낮은 온도가 유지되는 토치 전방의 원관 내벽쪽으로 열영동력(thermophoretic force)을 받아 원관 내부에 부착하게 된다. 토치가 진행함에 따라 입자부착층은 한 층을 이루게 되는데, 각각의 토치패스(torch pass)마다 혼합기체의 조성을 달리함으로써 입자부착층의 굴절률을 조절할 수 있다.

MCVD 원관내부에서 화학반응으로 생긴 미세한 입자들은 유동을 따라 이동하면서, 충돌에 의한 응집(coagulation)으로 입자의 크기가  $O(0.1)\mu\text{m}$  정도로 커지고, 온도구배에 의한 열영동력을 받아 원관 내벽에 부착되는데, 입자크기분포는 입자부착층의 특성에 영향을 미친다. 본 연구에서는 MCVD 원관내부에서 화학반응으로 생성된 입자가 대류, 확산, 열영동 그리고 응집에 의해 어떻게 성장하는가에 대해서 구간해석방법(sectional method<sup>(1,2)</sup>)을 사용하여 연구하였다. 구간해석방법은 입자크기 영역을 몇 개의 구간(section)으로 나누어 해석하기 때문에, 입자역학방정식을 모든 입자크기에 대해 해석할 때 발생하는 수치해석에서의 어려움을 해소할 뿐만 아니라, 입자크기분포를 하나의 함수로 단순하게 해석하는 방법, 예를 들면 대수정규분포 모멘트방법에서 발생하는 오차를 극복할 수 있다고 알려져 있다.

Gelbard 등<sup>(1)</sup>이 단종 입자에 대한 구간해석방법을 체계적으로 유도하였고, Gelbard와 Seinfeld<sup>(2)</sup>가 이 방법을 다종 입자에 적용할 수 있도록 발전시켰다. Kim과 Pratsinis<sup>(3)</sup>는 대수정규분포의 입자크기분포를 가정하는 모멘트방법을 사용하여, MCVD 원관 내부의 입자크기분포를 해석하였다. Langrebe와 Pratsinis<sup>(4)</sup>는 입자크기가 작은 영역에서는 개개의 입자크기마다, 큰 크기 영역에서는 구간에서 입자역학방정식을 고려하는 혼합모델을 제

시하였다.

특정 크기의 입자가 생성, 소멸되지 않는다면 입자크기분포는 시간이 지남에 따라 대수정규분포의 형태를 보이겠지만<sup>(3,5)</sup>, 화학반응으로 인해 특정크기의 입자가 계속 생성될 경우, 생성입자크기에서 외 모드(mode)와 입자응집에 의해 점차적으로 커진 입자들에 의한 모드(mode)가 존재하기 때문에, 입자크기분포는 두 개의 모드를 가진 형태를 보일 것이다<sup>(6)</sup>. 대수정규분포를 가정한 기존의 연구는 사용된 가정의 한계로 하나의 모드만 예측할 수밖에 없었으며 수정된 화학증착공정에서 현재까지 두 개의 모드를 예측한 연구는 없었다. 본 연구에서는 구간해석방법을 사용함으로써, MCVD공정에서 화학반응에 의한 입자의 생성과 응집에 의한 입자의 성장을 동시에 고려하며, 특히 입자부착층에서의 두 개의 모드를 가진 입자크기분포를 예측할 수 있었다.

## 2. 입자역학방정식과 해석방법

### 2.1 입자역학방정식

입자의 생성 및 소멸, 응집, 확산과 열영동을 고려한 입자역학방정식(general dynamic equation ; GDE)을 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>(7)</sup>.

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

여기에서, 좌변의 항은 입자크기 분포변화의 유체의 유동에 의한 영향을 나타내고 있고, 우변의 첫째항은 확산에 의한 영향을, 둘째항은 열영동에 의한 영향을, 셋째, 넷째항은 응집에 의한 영향을, 마지막항은 생성 및 소멸의 영향을 각각 나타내고 있다. 입자의 생성, 성장 그리고 부착에 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 입자크기분포함수는 위치( $\vec{x}$ )와 크기와 함수이기 때문에 모든 입자영역( $O(10^{-4}) \sim O(1)$   $\mu m$ )에서 입자크기분포를 모두 해석하기 위해서는  $O(10^{12})$ 개의 방정식을 해석하여야 한다. 이런 이유 때문에 입자크기분포함수에 적절한 가정을 도입하여 해석할 방정식의 수를 줄여야 한다. 입자크기의 전 영역에서 입자 크기분포를 대수정규분포로 가정하여 해석하는 방법이 모멘트방법이며, 입자크기의 영역을 몇 개의 구간으로 나누고 각 구간에서 입자크기분포함수를 가정하여 해석하는 방법이 구간해석방법이다. 대수정규분포함수로 가정한 모멘트방법으로는 하나의 모드만을 예측할 수 있으나<sup>(3)</sup> 구간해석방법은 입자크기분포를 제한하지 않기 때문에 다중 모드를 예측할 수 있다. 본 연구에서는 MCVD 공정에서 발생하는 입자들의 크기분포의 변화를 해석하기 위하여 각각 모멘트방법과 구간해석방법을 사용하여 결과를 얻었다.

## 2.2. 모멘트방법

입자크기분포의 함수형태를 가정하는 방법은 입자크기의 전 영역에 걸쳐 하나의 함수형태로 가정하는 방법과, 입자크기를 몇 개의 구간으로 나누는 다음 각각의 구간에서 함수형태를 가정하는 방법으로 나눌 수 있다. 전 영역에 걸쳐 하나의 함수형태를 취하는 방법은 입자크기분포가 대수정규분포형태에 가깝다는 실험측정에 근거를 두고 있다<sup>(6)</sup>. 대수정규분포형태로 입자의 크기를 표현하기 위해서는 총입자수( $N_t$ ), 기하평균부피( $v_g$ )와 기하표준편차( $\sigma_g$ )의 세 변수만을 결정하면 된다.

$$n(v) = \frac{N_t}{3\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g v} \exp \left[ -\frac{\ln^2(v/v_g)}{18 \ln^2 \sigma_g} \right] \quad (2)$$

세 개의 변수를 구하기 위하여 (1)식에  $v_g(q=1,2,3)$ 을 곱하고 체적에 대하여 적분하여 세 개의 모멘트식 즉  $M_0, M_1, M_2$ 에 관한 식을 만든다. 모멘트 정의와 대수정규분포의 모멘트는 다음과 같다.

$$M_q = \int_0^\infty n v^q dv = N_t v_g^q \exp(4.5 q^2 \ln^2 \sigma_g) \quad (3)$$

위와 같이 얻은  $M_0, M_1, M_2$ 의 세 개의 모멘트식을 해석하면  $M_0, M_1, M_2$ 의 분포를 파악할 수 있으며 아래의 식을 이용하면  $N_t, v_g, \sigma_g$ 를 구할 수 있다.

$$N_t = M_0 \quad v_g = \frac{M_1^2}{(M_0^3 M_2)^{1/2}} \quad (4)$$

$$\ln^2 \sigma_g = \frac{1}{9} \ln \left( \frac{M_0 M_2}{M_1^2} \right)$$

## 2.3. 구간해석방법

입자크기영역을  $m$ 개의 구간으로 나눈 후, 각 구간에서  $v^r$ 를 곱하여 체적적분한 다음과 같은 적분량( $Q_l$ )을 도입한다.

$$Q_l = \int_{v_{l-1}}^{v_l} a n v^r dv \quad (l = 1, 2, 3, \dots, m) \quad (5)$$

여기에서  $v_{l-1}$ 과  $v_l$ 은  $l$  구간의 입자 중에서 가장 작은 체적과 가장 큰 체적을 나타내고,  $a$ 와  $r$ 는 임의로 결정할 수 있는 상수인데,  $a = \pi^{1/3} 6^{2/3}$ ,  $r = 2/3$ 인 경우  $Q_l$ 은 단위부피당  $l$  구간내의 입자의 총 표면적을 나타낸다.  $Q_l$ 의 보존을 고려하여 (1)식을 각 구간에 적용하면, 다음과 같은  $m$ 개의 식

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\vec{u} Q_l(\vec{x})] &= \nabla \cdot [\vec{D} \nabla Q_l(\vec{x})] + \nabla \cdot [Q_l(\vec{x}) K \nabla \ln T] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m-l} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \int_{v_{j-1}}^{v_j} a \theta(v_{i-1} < u+v < v_j) (u+v)^r \beta(u, v) n(u, \vec{x}) n(v, \vec{x}) du dv \\ &- \sum_{i=1}^{l-1} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \int_{v_{l-1}}^{v_l} a \{ \theta(u+v < v_l) u^r - \theta(u+v < v_l) [(u+v)^r - u^r] \} \beta(u, v) n(u, \vec{x}) n(v, \vec{x}) du dv \\ &- \frac{1}{2} \int_{v_{l-1}}^{v_l} \int_{v_{l-1}}^{v_l} a \{ \theta(u+v < v_l) (u^r + v^r) + \theta(u+v < v_l) [u^r + v^r - (u+v)^r] \} \beta(u, v) n(u, \vec{x}) n(v, \vec{x}) du dv \\ &- \sum_{i=1}^{l-1} \int_{v_{i-1}}^{v_i} \int_{v_{l-1}}^{v_l} a u^r \beta(u, v) n(u, \vec{x}) n(v, \vec{x}) du dv + \int_{v_{l-1}}^{v_l} S(v, \vec{x}) dv \end{aligned} \quad (6)$$

이 얻어진다<sup>(1)</sup>.

$n$ 을 다음과 같이 가정하여  $n$ 을 소거하면 아래와 같은 식이 된다<sup>(1)</sup>.

$$n(v) = \frac{Q_l f'(v)}{a v^r [f(v_l) - f(v_{l-1})]} \quad (7)$$

$$\nabla \cdot [\vec{u}Q(\vec{x})] = \nabla \cdot [\overline{D}_I \nabla Q(\vec{x})] + \nabla \cdot [Q_I(\vec{x}) K \nabla \ln T] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\beta}_{i,j,I} Q_i(\vec{x}) Q_j(\vec{x}) - Q(\vec{x}) \sum_{i=1}^N \overline{\beta}_{i,I} Q_i(\vec{x}) - \frac{1}{2} \overline{\beta}_{I,I} Q(\vec{x})^2 - Q(\vec{x}) \sum_{i=H+1}^N \overline{\beta}_{i,I} Q_i(\vec{x}) + \overline{S}(\vec{x}) \quad (8)$$

여기에서 각 계수들, 즉  $\overline{D}_I$ ,  $\overline{S}_I$ ,  $\theta$ ,  $\overline{\beta}_{i,j,I}$ ,  $\overline{\beta}_{i,I}$ ,  $\overline{\beta}_{I,I}$ ,  $\overline{\beta}_{i,I}$  은 아래와 같다<sup>(1)</sup>.

$$\overline{S}_I = \int_{v_{I-1}}^{v_I} S(v) dv \quad (10)$$

$$\overline{D}_I = \frac{1}{f(v_I) - f(v_{I-1})} \int_{v_{I-1}}^{v_I} f'(v) D(v) dv \quad (9)$$

$$\theta(A) = \begin{cases} 1 & \text{if } A \text{ is true} \\ 0 & \text{if } A \text{ is false} \end{cases} \quad (11)$$

$$\overline{\beta}_{i,j,I} = \int_{v_{I-1}}^{v_I} \int_{v_{I-1}}^{v_I} \frac{\theta(v_{I-1} < u < v < v_I) (u+v)^2 \beta(u, v) f'(u) f'(v)}{u^2 v^2 [f(v_I) - f(v_{I-1})][f(v_I) - f(v_{I-1})]} dudv \quad (12a)$$

$$\overline{\beta}_{i,I} = \int_{v_{I-1}}^{v_I} \int_{v_{I-1}}^{v_I} \frac{\{\theta(u+v > v_I) u^2 - \theta(u+v < v_I) [(u+v)^2 - u^2]\} \beta(u, v) f'(u) f'(v)}{au^2 v^2 [f(v_I) - f(v_{I-1})][f(v_I) - f(v_{I-1})]} dudv \quad (12b)$$

$$\overline{\beta}_{I,I} = \int_{v_{I-1}}^{v_I} \int_{v_{I-1}}^{v_I} \frac{\{\theta(u+v > v_I) (u^2 + v^2) + \theta(u+v < v_I) [u^2 + v^2 - (u+v)^2]\} \beta(u, v) f'(u) f'(v)}{au^2 v^2 [f(v_I) - f(v_{I-1})][f(v_I) - f(v_{I-1})]} dudv \quad (12c)$$

$$\overline{\beta}_{i,I} = \int_{v_{I-1}}^{v_I} \int_{v_{I-1}}^{v_I} \frac{u^2 \beta(u, v) f'(u) f'(v)}{au^2 v^2 [f(v_I) - f(v_{I-1})][f(v_I) - f(v_{I-1})]} dudv \quad (12d)$$

## 2.4 구간해석방법의 검증

입자가 충분한 시간동안 용집과정만을 거쳤을 경우, 초기입자의 분포와 관계없이 상사분포를 가지며 해석적인 상사해가 존재함을 알고 있다<sup>(7)</sup>. 아래와 같이 전체 입자수와 주어진 크기구간에서 입자수의 비율은 평균입자부피로 정규화한 상사변수 ( $\eta = v/\bar{v}$ ,  $\bar{v} = V/N_i$ )만의 함수로 표현될 수 있는 것이다.

$$ndv/N_i = \phi(\eta) d\eta \quad (13)$$

여기에서  $N_i$ ,  $V$ 는 각각 입자의 총개수, 총부피를 나타낸다. 본 연구에서 사용하는 구간해석방법의 타당성을 알아보기 위하여 상사해가 존재하는 경우와 비교하였다.

적분값  $Q_i$ 를 구하는데 있어서 입자분포함수에 곱해지는 가중치함수, 즉  $v^2$ 에 따른 해석의 타당성을 연속체 영역과 자유분자영역에 대해서 검토하였다. 총입자수는  $\gamma = 0, 1$  모두 잘 일치하였지만 총부피의 예측은  $\gamma = 1$ 로 해석을 수행한 결과만이 일치함을 보였다. 입자가 반응기내의 표면에 부착하여 입자가 소멸되는 경우를 제외하면 용집을 거치더라도 입자의 총부피는 반드시 보존되어야 한다. 수치계산의 정밀도는 입자분포함수에 가중치가 곱해진 최종적인 함수에 좌우되는데,  $\gamma = 1$ 인

경우 적분값은 입자의 부피의 합이 되어 체적보존식을 정확히 만족하게 되기 때문에 계산오차가 가장 작아진다<sup>(10)</sup>. 식 (7)에서  $f(v)$ 로는 입자체적(v)을 사용하였다. 구간을 나눌 때 구간폭을 등비급수적으로 증가시켰는데, 등비가 1.5인 경우나 2인 경우 모두 입자크기의 전 영역에서 상사해와 일치하는 분포를 보였으므로, 이후 계산은 등비를 모두 2로 고정하였다.

가중치함수가 입자부피인 경우, 기하평균체적, 기하표준편차, 구간에서의 입자수, 입자부피, 총입자수와 총부피는 다음 식으로 구할 수 있다<sup>(4)</sup>.

$$\ln v_g = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{N_i(v_i - v_{i-1})} \frac{(\ln^2 v_i - \ln^2 v_{i-1})}{2} \quad (14)$$

$$\ln^2 \sigma_g = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{N_i(v_i - v_{i-1})} \frac{(\ln^3 \frac{v_i}{v_g} - \ln^3 \frac{v_{i-1}}{v_g})}{3} \quad (15)$$

$$N_i = \frac{Q_i}{(v_i - v_{i-1})} \ln \frac{v_i}{v_{i-1}} \quad (16)$$

$$V_i = Q_i \quad (17)$$

$$N_t = \sum_{i=1}^N N_i \quad (18)$$

$$V_t = \sum_{i=1}^N Q_i \quad (19)$$

### 3. 열 및 물질전달 해석

MCVD원판내에서  $\text{SiO}_2$ 입자의 크기분포를 해석하기 전에, 속도장, 온도장, 화학종 방정식의 해석이 선행되어야 한다. 속도는 2차원 층류유동이라고 가정하였고  $\text{SiCl}_4$ 의 1차 산화반응만을 고려하여<sup>(3,11)</sup> 에너지 보존식과 화학종 방정식을 해석하였다.

$$2U\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\Delta H_{SC}}{\rho} \frac{k_0}{c_p} \exp\left(\frac{-E_{SC}}{R_G T}\right) CX_{SC} \quad (20)$$

$$2U\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \frac{\partial X_{SC}}{\partial x} = \frac{D_{SC}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial X_{SC}}{\partial r} \right) - k_0 \exp\left(\frac{-E_{SC}}{R_G T}\right) X_{SC} \quad (21)$$

MCVD원판내에서 주유동방향인 축방향에서 대류항에 비해 확산항이 작으므로 무시하였다.

구간해석방정식 (8)을 MCVD 원판내의 유동에 적용하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$2U \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \frac{\partial Q_i}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r K_{i,j} Q_i \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial Q_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^l \bar{\beta}_{i,j,k} Q_j Q_k - Q_i \sum_{j=1}^l \bar{\beta}_{i,j} Q_j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^l \bar{\beta}_{i,i} Q_i^2 - Q_i \sum_{j=1}^l \bar{\beta}_{i,i} Q_i + \delta(l-1) N_{av,SC} k_0 \exp\left(\frac{-E_{SC}}{R_G T}\right) CX_{SC} \quad (22)$$

이 절에서 사용된 물성치와 온도, 화학종, 입자의 경계조건은 Kim과 Pratsnis<sup>(3)</sup>의 모멘트해석에서와 동일한 값을 사용하였다(Table 1 참조). 반경방향과 축방향의 격자수가 (21, 5000), (15, 500), (11, 500)인 경우에 대해서 입자부착총과 내부유동에서 입자의 평균크기와 표준편차를 비교하였는데, (15, 500) 격자계와 (21, 5000)격자계의 계산결과는 1% 이내의 차이를 보였으므로, (15, 500) 격자계를 사용하여 결과들을 구하였다.

### 4. 결과 및 토의

Table 1. Simulation conditions for the MCVD process with constant properties.

|   |                        |                       |
|---|------------------------|-----------------------|
| $C_0$   | (mol/cm <sup>3</sup> ) | $1.0 \times 10^{-3}$  |
| $Q$   | (l/min)                | 0.5 ~ 5               |
| $T_0$   | (°C)                   | 800                   |
| $T_{max}$   | (°C)                   | 1500 ~ 1700           |
| $T_{min}$   | (°C)                   | 180                   |
| $L_1, L_2$  | (cm)                   | 20, 22                |
| $R$   | (cm)                   | 1                     |
| $\rho_p$  | (g/cm <sup>3</sup> )   | 2.32                  |
| $T$   |                        |                       |
| $T_0 + (T_{max} - T_0) \left(\frac{x}{L_1}\right)^2$          |                        | $0 \leq x \leq L_1$   |
| $T_{max} - (T_{max} - T_{min}) \frac{(x - L_1)}{(L_2 - L_1)}$ |                        | $L_1 \leq x \leq L_2$ |
| $T_{min}$   |                        | $x \geq L_2$          |
| $T_{max}$ (°C)  | 1700                   | 1500                  |
| $D$ (cm <sup>2</sup> /sec)                                    | 0.83                   | 0.73                  |
| $\mu$ (g/cm/s)  | $5.4 \times 10^{-4}$   | $5.1 \times 10^{-4}$  |
| $\alpha$ (cm <sup>2</sup> /sec)                               | 2.36                   | 2.04                  |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                   | 3.22                   | 3.50                  |
| $c_p$ (J/g/K)   | 1.09                   | 1.07                  |

Fig. 1은 유량이 3 lpm이고 벽면의 최고온도가 1700°C인 경우  $\text{SiCl}_4$ 의 반응효율( $E_R$ )과 생성되는  $\text{SiO}_2$ 의 부착효율( $E_D$ )을 나타낸 그림이다. 화학반응은  $10 < x/R < 20$ 에서 거의 완료되며 대부분의 입자 부착은  $20 < x/R < 30$ 에서 이루어지고 있다. 그림에서 보면 구간해석방법과 모멘트방법의 해석결과가 일치하였는데, 그 이유는 화학종방정식은 입자역학 해석과는 별도로 해석하므로 반응량이 동일하고, 열영동 계수가 본 해석의 입자크기영역에서는 상수 0.55로 동일하기 때문이다.<sup>(12)</sup>

Fig. 2에서는 해석 방법에 따른 입자크기분포의

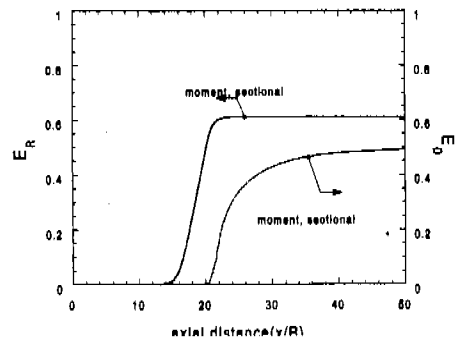


Fig. 1 Reaction and deposition efficiencies along the preform axis.

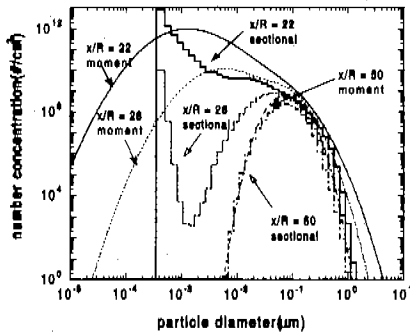


Fig. 2 Mixing cup average size distributions at  $x/R = 22, 26, 50$  ( $Q=3\text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700^\circ\text{C}$ ).

반경방향 평균값(mixing cup average)의 변화를 비교한 그림이다. 화학반응을 수반한 입자거동은 입자의 생성을 고려하지 않은 경우와 달리 축방향 위치에 따라 모드가 두 개가 존재할 수 있다. 축방향 위치가  $x/R=50$  일 때, 이미  $\text{SiO}_2$  입자 생성이 완료되었고 충분한 용집시간이 주어졌으므로 구간 해석방법이나 모멘트방법 모두 하나의 모드를 가지는 근사적인 대수정규분포를 보이며 거의 일치하였다. 하지만 MCVD 공정에서 실제 대부분의 입자부착이 이루어지는 영역인  $20 < x/R < 30$ 에서는 두 개의 모드를 가지게 되는데 이런 현상을 예측함에 있어 해석방법에 따라 차이를 보인다.  $x/R=26$  일 때, 구간해석방법의 결과를 분석해보면 입자의 생성에 기인한 크기  $O(10^{-4})\mu\text{m}$  정도의 모드가 존재하고 또 하나의 모드는 용집에 의한 입자 성장으로 형성된 모드(mode)로써 크기  $O(10^{-1})\mu\text{m}$  정도에서 존재함을 잘 예측하고 있지만, 입자크기분포를 하나의 모드만을 가지는 대수정규분포로 제한하는 모멘트방법으로는 당연히 두 개의 모드를 예측할

수 없다. 실제 부착이 이루어지는 부착층에서도 두 개의 모드를 가지는 입자크기분포가 예측되며 Fig. 4에서 다시 논의될 것이다. 수정된 화학증착공정에서 두 개의 모드를 가지는 입자크기 분포는 이제까지의 연구에서는 예측된 바 없다.

Fig. 3a와 Fig. 3b에서는 원관의 축방향을 따라 가며 계산한 입자의 수농도, 기하평균직경 그리고 기하표준편차의 반경방향평균값(mixing cup average)을 나타낸 그림이다. 모멘트방법에서는 이미 설명한 바와 같이 입자의 생성에 의해 형성되는 모드를 고려하지 못하고 입자 용집에 의한 모드만을 고려하기 때문에 구간해석결과에 비해 기하평균직경의 증가가 완만하고 기하표준편차의 최고치가 작고 최고치의 위치도 상류쪽이다. 구간해석방법으로 계산한 기하평균직경은 처음에 증가하다가  $x/R=10$ 을 넘기면서 약간 감소하는 경향을 보인다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 의 생성으로  $\text{SiO}_2$  분자크기( $4.35 \text{ \AA}$ )와 입자들의 갯수가 많아져서 평균직경이 작아진 것으로 설명할 수 있다. 모멘트해석의 경우 입자크기의 증가가 구간해석방법의 경우에 비해 상류쪽이고 그 증가가 완만한 이유는 모멘트방법은 입자크기분포를 하나의 함수로 가정하기 때문에 입자생성이 활발한 곳에서 입자의 생성을 충분히 고려하지 못하고 입자의 용집을 과장해서 고려하기 때문이다.  $x/R=50$  근처에서는 두가지 방법이 비슷한 결과를 나타내지만, 실제공정에서 중요한 것은 입자부착층에서 크기분포이므로  $20 < x/R < 30$ 에서 입자크기분포의 변화를 예측하는 것이 중요하다. 그 구간에서는 Fig. 3a에서 보는 바와 같이 큰 차이를 보여주고 있다. 기하표준편차는 구간해석방법의 결과가 보다 큰 값을 예측하였는데, 이것

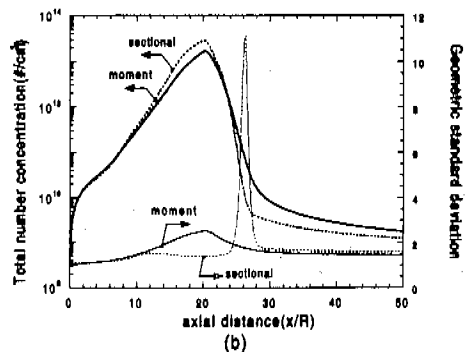
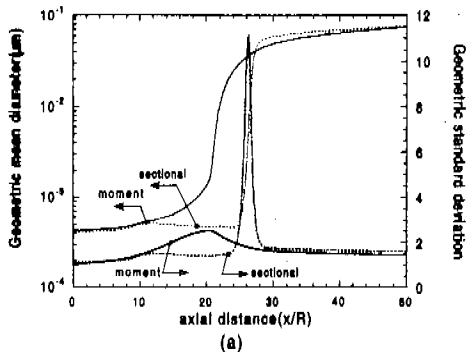


Fig. 3 Mixing cup averages along the preform axis ( $Q=3\text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700^\circ\text{C}$ ).

(a) Geometric mean diameter and geometric standard deviation

(b) Total number concentration and geometric standard deviation

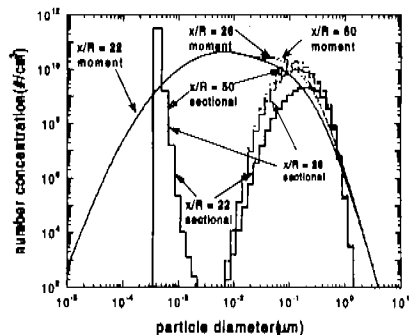


Fig. 4 Size distributions in the deposited layer at  $x/R = 22, 26, 50$  ( $Q=3\text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700^\circ\text{C}$ ).

은 구간해석방법에서는 두 개의 모드를 갖는 크기 분포 예측이 가능하기 때문에 여러 크기의 입자가 함께 공존하는 경향을 예측할 수 있기 때문이다. 수송도는 Fig. 3b에서 보는 바와 같이 구간해석방법의 결과가 원판의 상류에서는 높다가 후류에 가서는 작아진다. 이것은 Fig. 3a에 나타난 기하평균 입자크기의 변화와 일치하는 결과로서 상류에서는 구간해석방법이 모멘트방법보다 작은 평균직경을 나타내다가 후류에서 가서는 큰 직경을 나타내는 경향으로부터 짐작할 수 있다.

Fig. 3a 와 Fig. 3b에서 언급한 입자크기분포는 모두 반경방향 단면에서 평균값(mixing cup average)이지만, 최종적으로 파악하고자 하는 것은 입자부착층에서 입자크기분포이다. 본 연구에서는 토치 기준 좌표계에서 모든 물리량들이 정상상태에 있다는 준정상상태 가정을 하고 있으므로, 실제 입자부착층은 본 연구에서 계산한 입자의 표면부착 유속(flux)을 적분하여 구하게 된다(부록참조). Fig. 4는 입자부착층에서 입자크기분포를 나타낸 그림인데, 모멘트방법에 비해 구간해석방법은 두

개의 모드가 존재함을 확실하게 보여주고 있다. 작은 모드의 입자수가 큰 모드의 입자수보다  $10^3 \sim 10^4$  배 많음을 알 수 있으며 입자부착층에서의 기하평균 입자크기를 크게 줄이는 역할을 한다. 또한 축방향위치에 따라 입자부착층에서 기하평균직경과 기하표준편차가 변화를 살펴보면, 모멘트방법은 구간해석방법에 비해 부착층의 입자크기를 크게 예측하고 입자크기의 표준편차는 작게 예측하였는데, 이는 화학반응에 의해 생성·부착되는 작은 크기의 입자를 효과적으로 고려하지 못하기 때문이다. Fig. 3a와 Fig. 3b에서 보면 입자의 기하평균직경과 표준편차가 최종적으로  $O(10^{-1}\mu\text{m})$ 와 1~2가 되지만, 입자부착층에서는  $O(10^{-3}\mu\text{m})$ 와 10정도가 된다. 입자부착이 가장 활발한  $20 < x/R < 30$ 인 곳에서의 입자크기분포가 입자부착층의 입자크기분포에 큰 영향을 미치는데, 모멘트방법과 구간해석방법의 해석방법을 달리함에 따라 입자크기분포의 예측이 큰 차이를 보이기 때문에, 입자부착층에서 입자크기분포가 큰 차이를 보여준다. 따라서 입자의 생성, 성장 그리고 부착이 공존하는 MCVD공정에서는 정확한 입자부착층의 크기분포를 예측하기 위하여서는 구간해석방법을 적용하는 것이 바람직할 것으로 사려된다.

구간해석방법에서는 식 (8)에서의 용집계수를 구하는데 있어서 적분항이 많이 포함되기 때문에 계산 소요시간이 상당히 많다. 원판의 길이방향에 비해 원판의 반경이 작기 때문에 ( $R/L \sim O(10^{-2})$ ) 구간해석방정식을 반경방향으로 평균한 1차원 해석이 어느 정도 타당한 결과를 나타낸다면 1차원 해석도 가능할 것이며 계산시간을 상당히 줄일 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 5와 Fig. 6에서 이와 가능성에 대해 검토해 보았다. Fig. 5a와 Fig. 5b에

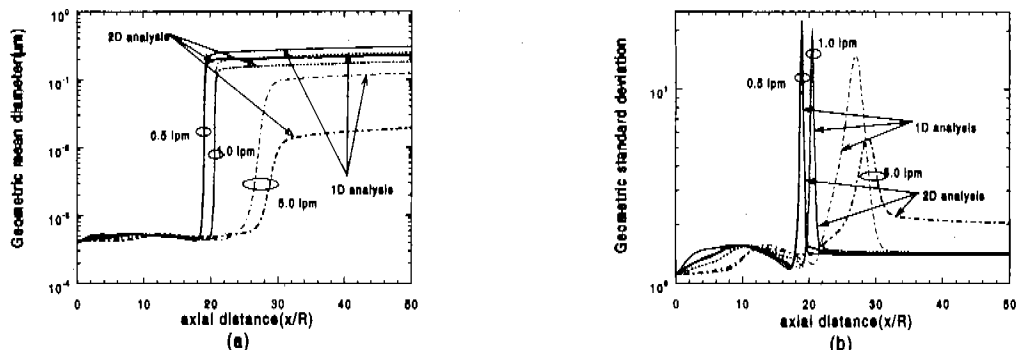


Fig. 5 Comparison of 1D and 2D analyses along the preform axis ( $Q=3\text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700^\circ\text{C}$ ).  
(a) Geometric mean diameter (b) Geometric standard deviation

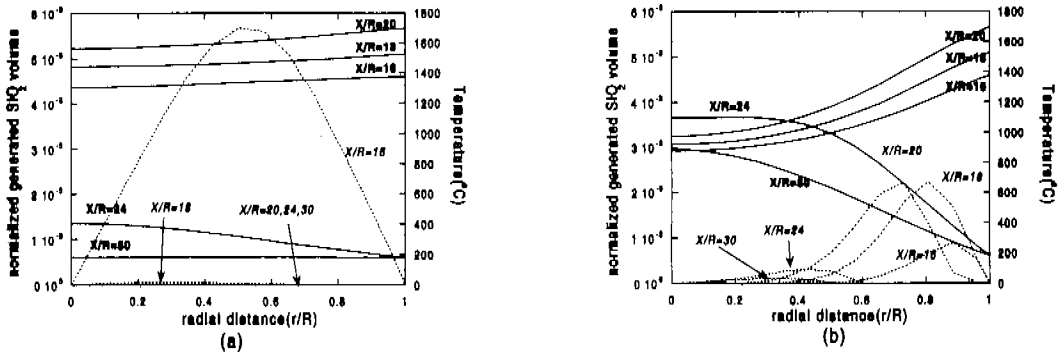


Fig. 6 Normalized  $\text{SiO}_2$  volume (dash lines) and temperature (solid lines) profiles.

(a)  $Q=0.5 \text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700^\circ\text{C}$  (b)  $Q=5 \text{ lpm}$ ,  $T_{\text{max}}=1700^\circ\text{C}$

서 보면, 유량이 0.5, 1 lpm인 경우에는 5 lpm인 경우에 비해 1차원 해석과 2차원 해석으로 얻은 기하평균크기와 기하표준편차의 측방향 분포가 작은 오차내에서 일치하고 있음을 알 수 있다. 유량이 0.5 lpm으로 작은 경우에는 가열되는 원판벽면으로부터 중심부까지 열전달이 충분히 진행되어 주요한 반응지역인  $10 < x/R < 20$ 에서는 반경방향의 온도분포와 그에 따른 반응율이 거의 균일하며 실리콘 입자의 생성분포에서도 벽면근처에 치우치지 않고  $r/R=0.5$  근처에서 최대값을 보인다(Fig. 6a). 따라서 원판의 반경방향으로 평균한 온도와 그에 따른 반응율을 이용하여 입자거동을 1차원 해석으로 해석하여도 큰 차이가 없다. 하지만 유량이 5 lpm으로 커지면 열전달이 벽면근처에 한정되어 중심부와 벽면근처의 온도와 반응율이 크게 다르고 입자 생성분포에 있어서도 벽면에 치우쳐 있어서(Fig. 6b) 평균값을 이용하는 1차원 해석으로는 기하평균직경이나 기하표준편차를 예측하기 어렵다.

원판의 최고온도와 유량이 반경방향의 단면 평균값들과 입자부착층에서 기하평균직경과 기하표준편차에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 7a에서 원판 최고온도가  $1500^\circ\text{C}$  혹은  $1700^\circ\text{C}$ 로 고정시키고 유량을 1에서 5 lpm으로 변화시켰을 때 기하평균크기는 10배정도 차이가 났다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 중심부까지의 충분한 열전달이 이루어지지 않기 때문이다. 이와 같은 사실은 공정조건에 따른 반응효율을 나타낸 Fig. 7b에서도 확인할 수 있는데 유량이 커지면 반응효율이 50 %에도 미치지 못하는 것으로 해석되었다. 유량을 1 lpm 혹은 5 lpm으로 고정하고 최고온도를 변화시키면 유량에 따라 다른 양상을 나타내었다. 1 lpm인 경우에는 최고온도에 상관없이 거의 동일한 기하평균직경을 보이고 다만 입자의 성장이 시작되는 위치만 달라지지만 5 lpm인 경우에는 최고온도에 따라 큰 차이를 보인다. 벽면온도를 높임으로서 유량이 큰 경우에도 중심부 부근까지 화학반응이 일어나기

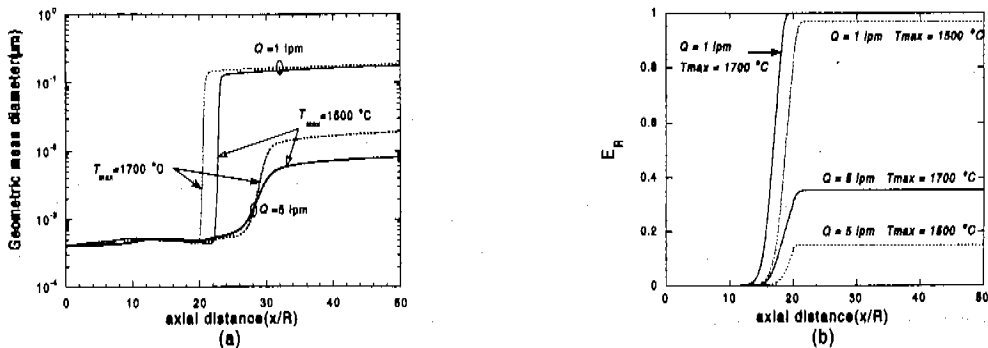


Fig. 7 Variations of mixing cup average and reaction efficiencies for different conditions.

(a) Mixing cup average of geometric mean diameter  
(b) Reaction efficiencies



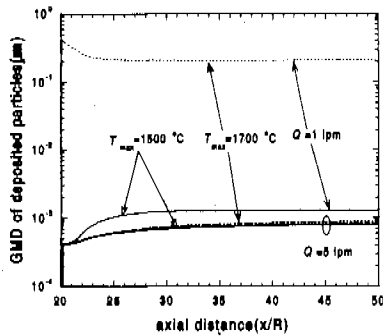


Fig. 8 Geometric mean diameter in the deposited layer for different conditions.

충분한 열을 전달시킬 수 있어서 반응효율을 향상시킬 수 있으며 더욱 활발한 응집으로 인해 입자의 크기가 더 크다. 따라서, 유량의 조절과 마찬가지로 최고온도의 조절이 입자부착층에서의 입자크기분포의 제어에 이용될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 부착층에서 기하평균크기를 나타내고 있다. 입자부착은  $20 < x/R < 30$ 에서 주로 이루어지므로 유량과 최고온도에 상관없이  $x/R > 30$ 에서는 부착층의 기하평균크기와 기하표준편차에 큰 변화가 없다. 즉 입자부착층의 특성은 입자의 생성위치와 부착위치의 거리에 의해 결정된다. 유량이 1 lpm으로 동일하지만 최고온도가 1500°C, 1700°C으로 다른 경우에 반경방향 평균 입자크기의 비교결과에서 나타났던 일치는 보이지 않는다. 이는 입자의 총생성량은 거의 같지만 입자의 생성위치가 온도가 높을수록 더 앞쪽으로 옮겨지므로(Fig. 7b) 입자부착이 이루어지기 전에 응집할 시간이 충분하게 되어 부착입자크기가 커지게 된다. 유량이 5 lpm으로 큰 경우 최고온도에 상관없이 부착입자크기가 비슷한 이유는 입자의 생성이 활발한 곳에서 입자부착이 이루어지기 때문에 입자크기가 생성입자크기에 비해 그다지 크지 않기 때문이다.

## 5. 결론

본 연구에서는 MCVD원관내부에서 화학반응으로 생성된 실리카 입자가 대류, 확산, 열영동 그리고 응집에 의해 어떻게 성장해 나가는 가를 구간해석방법으로 해석하였으며, 과거에 적용되었던 모멘트방법과 비교·검토하였다.

구간해석방법에서 적분량을 구할 때 가중치로서 체적을 사용하여야 입자의 체적보존식을 자동적으

로 만족하게 되기 때문에 가장 타당함을 상사방정식의 해와 비교하여 밝혔다. 폭정크기와 입자생성과 입자간의 응집으로 인한 입자의 성장으로, 입자크기분포에 두 개의 모드를 나타내는 것을 보였다. 특히 이제까지 발표된 적이 없는 입자부착층에서 입자크기분포를 해석함으로서 입자부착층에서도 입자크기분포가 두 개의 모드를 가짐을 보였고, 특히 원관 출구 유동내에서의 입자에 비해 입자부착층에서는 입자크기가 매우 작고 표준편차가 매우 작을 수 있음을 밝혔다.

유량이 큰 경우 입자생성이 원관벽면에 한정되기 때문에 반경방향으로 평균한 1차원해석이 타당하지 않음을 보였다.

유량과 원관의 최고온도를 조절함으로서 입자부착층의 입자크기분포를 제어할 수 있음을 제시하였는데, 원관의 최고온도를 증가시키면 입자의 생성이 최고온도가 낮은 경우보다 더 상류쪽에서 이루어지기 때문에 입자의 응집시간이 길어져서 입자크기가 커짐을 밝혔다.

## 후 기

이 연구는 과학기술부의 창의적 연구진흥사업(나노입자 제어 기술연구단)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 Modified Chemical Vapor Deposition," *AIChE J.*, Vol. 34, pp. 912-921.
- (4) Langrebe, J. D. and Pratsinis, S. E., 1990, "A 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) Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagen, R. C. and Seinfeld, J. H., 1986, "Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors", *AIChE J.*, Vol. 32, pp. 2010-2019.
- (6) Landgrebe, J. D. and Pratsinis, S. E., 1989, "Gas-phase Manufacture Of Particulates : Interplay Of Chemical Reaction And Aerosol Coagulation In Free-molecular Regime," *American Chemical Society*, Vol. 28, pp. 1474-1482
- (7) Friedlander, S. K., 1977, *Smoke, Dust and Haze*, Wiley, New York.
- (8) 박경순, 최만수, 1994, "수정된 화학 증착 과정에서 토치 이송과 교체층이 열전달과 입자부착에 미치는 영향," 대한기계학회 논문집, 제18권, 제5호, pp.1301-1309
- (9) J. Cho and M. Choi, 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) 박경순, 1997, "실리콘계 박막제조 공정에서 열 및 물질전달과 입자역학에 관한 연구," 공학박사학위 논문, 서울대학교
- (11) Powers, D. R., 1978, "Kinetics of SiCl<sub>4</sub> Oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 61, pp. 295-297
- (12) Talbot, L., Cheng, R. K., Schefer, R. W. and Willis, D. R., 1980, "Thermophoresis of Particles in a Heated Boundary Layer," *J. Fluid Mech.*, Vol. 101, pp. 737-758.

## 부록

입자부착층에서 입자크기분포함수를 구하는 방법

본 연구는 토치의 위치가 특정한 위치 (~20cm)에 있는 경우에 대해서 해석하였지만, 실제 MCVD공정에서는 토치가 이동되기 때문에 입자부착층에서 입자크기분포를 해석하기 위해서는 각각의 토치위치에서 입자부착을 더해야한다. 하지만, 토치의 위치에 상관없이 토치기준좌표계에서 준정상상태가 존재한다는 가정을 도입하면, 특정 토치위치에서의 입자부착플럭스의 축방향에 대한 함수를 토치의 이동과 함께 축방향으로 선형 이동시켜가면서 시간의 함수로 적분하면, 입자부착층의 입자크기분포함수를 구할 수 있다.

$f(x)$  : 토치의 위치가 특정위치( $x_0$ )에 있을 경우 벽면으로의 입자 부착 플럭스

$f(x-\Delta x)$  : 토치의 위치가  $x_0 + \Delta x$ 에 있을 경우 벽면으로의 입자 부착 플럭스

$\Delta t$  : 토치가  $\Delta x$  전진할때 걸리는 시간  
 $= \Delta x / V_{torch}$

$\delta g''(x)$  : 토치가  $\Delta x$  전진하는 동안 단위 면적당 입자부착량

$$= (f(x) + f(x-\Delta x)) \times (\Delta x / V_{torch})$$

$g''(x)$  : 토치가 원관끝단까지 이송하였을때 단위 면적당 입자 부착량

$$= \sum_{i=0}^{N_{\Delta x}} f(x-i\Delta x) \times (\Delta x / V_{torch})$$

$$= \int_0^x f(x-\tilde{x}) \times \frac{d\tilde{x}}{V_{torch}} = \int_0^x f(\tilde{x}) \times \frac{d\tilde{x}}{V_{torch}}$$

본 연구에서 입자의 부착층으로의 플럭스는  $\int_0^{\infty} n V_T dv$ 로 생각할 수 있다.

따라서 입자부착층에서 단위 면적당 단위 입자체적당의 대한 새로운 입자 크기 분포함수를 정의하면, 입자부착층에서의 입자크기분포 함수  $n^*(x, v)$ 는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$n^*(x, v) = \int_0^x n(\tilde{x}, r=r_0, v) \times \frac{V_T}{V_{torch}} d\tilde{x} \quad (A1)$$