

# 광산란과 입자포집을 이용한 동축류 확산화염 내의 실리카 입자의 성장 측정(I)

- 화염온도의 영향 -

조재걸<sup>\*\*\*,\*\*\*\*</sup>, 이정훈<sup>\*</sup>, 김현우<sup>\*</sup>, 최만수<sup>\*\*\*\*,\*\*\*\*</sup>  
(1999년 2월 22일 접수)

## An Experimental Study of Silica Particle Growth in a Coflow Diffusion Flame Utilizing Light Scattering and Local Sampling Technique (I)

- Effects of Flame Temperature -

Jaegeol Cho, Jeonghoon Lee, Hyun Woo Kim and Mansoo Choi

Key Words: Coflow Diffusion Flame(동축류 확산화염), Light Scattering(광산란), Thermophoretic Sampling(열영동포집), Flame Hydrolysis Deposition(화염가수분해증착, FHD), Fractal Aggregate(프랙탈 집합체)

### Abstract

The evolution of silica aggregate particles in coflow diffusion flames has been studied experimentally using light scattering and thermophoretic sampling techniques. The measurements of scattering cross section from 90° light scattering have been utilized to calculate the aggregate number density and volume fraction using with combination of measuring the particle size and morphology through the localized sampling and a TEM image analysis. Aggregate or particle number densities and volume fractions were calculated using Rayleigh-Debye-Gans and Mie theory for fractal aggregates and spherical particles, respectively. Of particular interests are the effects of flame temperature on the evolution of silica aggregate particles. As the flow rate of H<sub>2</sub> increases, the primary particle diameters of silica aggregates have been first decreased, but, further increase of H<sub>2</sub> flow rate causes the diameter of primary particles to increase and for sufficiently larger flow rates, the fractal aggregates finally become spherical particles. The variation of primary particle size along the upward jet centerline and the effect of burner configuration have also been studied.

### 기호설명

$C_{90}$  :미소산란단면적(differential scattering cross section)  
 $D_f$  :프랙탈 차원(fractal dimension)  
 $d_p$  :기본입자(primary particle) 또는 구형입자의 직경

$\bar{d}_p$  :기본입자 또는 구형입자의 평균 직경  
 $f_v$  :체적분율(volume fraction)  
 $I_0$  :입사광속(incident beam flux)  
 $k_f$  :프랙탈 인자(fractal prefactor)  
 $N$  :집합체(aggregate) 또는 구형입자의 수농도  
 $N_p$  :집합체 당 기본입자의 개수  
 $\bar{N}_p$  :집합체 당 기본입자의 평균 개수  
 $n(d_p)$  :입자 크기분포 함수(particle size distribution function)  
 $n(N_p)$  :집합체 당 기본입자수의 분포함수

\* 서울대학교 대학원 기계공학과

\*\* 회원, 서울대학교 대학원 기계공학과

\*\*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부

\*\*\*\* 서울대학교 정밀기계설계공동연구소 나노입자제어 기술연구단

- $Q_{sv}$  :단위체적 당 미소산란단면적(volumetric differential scattering cross section)  
 $q$  :산란벡터계수(the modulus of scattering vector)  
 $R_g$  :회전반경(radius of gyration)  
 $\overline{R_g}$  :평균 회전반경  
 $r$  :버너 중심으로부터의 반경방향 좌표  
 $SR$  :시스템 응답함수(system response)  
 $S_{sv}$  :산란강도(scattering intensity)  
 $X$  :광학적 크기변수(optical size parameter)  
 $z$  :버너 출구로부터의 축방향 좌표

#### 그리스문자

- $\Delta V$  :측정체적  
 $\Delta \Omega$  :수광부의 입체각(solid angle of collection optics)  
 $\eta$  :광학효율(eficiency of optical system)  
 $\theta$  :산란각(scattering angle)  
 $\lambda$  :입사광의 파장

#### 하첨자

- $v$  :수직방향 편광(vertical polarization state)

#### 상첨자

- $p$  :기본입자의 물성(primary particle property)  
 $a$  :집합체의 물성(aggregate property)

## 1. 서론

화염에 의한 입자제조공정(flame aerosol synthesis)은 최근 들어 광섬유를 비롯하여 평면 광도파로, 고온초전도체 분말, 촉매재료 등, 고순도 물질 및 첨단소재의 제조에 널리 사용되고 있으며(Wooldrige<sup>(1)</sup>) 나노미터 크기의 입자를 비교적 쉽게 제조할 수 있는 특징 때문에 앞으로도 널리 사용될 것으로 예상된다.

화염 에어로졸 공정은 화염을 이용하여 수 nm - 수백 nm 크기의 미세한 고순도 입자들을 기상에서 화학반응, 예를 들면 산화반응(oxidation) 또는 가수분해반응(flame hydrolysis) 등에 의해 형성,

부착시켜 박막이나 bulk 물질을 제조하는 공정으로 화염 내에서 가열되는 정도에 따라 입자들은 구형 또는 작은 기본입자(primary particle)로 구성된 집합체(aggregate) 형태로 존재하며 온도구배에 의한 열영동력(thermophoretic force)등에 의해 여러 가지 형태의 기판(target)에 부착된다. 광섬유를 제조하기 위한 OVD(Outside Vapor Deposition)(Blankenship 과 Deneka<sup>(2)</sup>), VAD(Vapor-phase Axial Deposition)(Niizeki 등<sup>(3)</sup>) 공정 및 평면 광도파로 세라믹 박막소자의 제조에 사용되는 화염가수분해 증착공정(Flame Hydrolysis Deposition, FHD)(Kawachi 등<sup>(4)</sup>)이 이와 같은 화염 에어로졸 공정의 대표적인 예이며 이러한 공정들에서는 일반적으로 동축류 확산화염버너가 사용되고 있다.

Hurd와 Flower<sup>(5)</sup>는 메탄 예혼합화염에서 발생하는 실리카(SiO<sub>2</sub>) 집합체의 프랙탈 차원(fractal dimension)을 광산란(Light Scattering) 기법으로 측정하고 투과전자현미경(TEM)으로 프랙탈 집합체 형태를 갖는 실리카 입자의 성장을 관찰하여 화염내의 체류시간(flame residence time)이 증가할수록 기본입자(primary particle)의 크기가 감소함을 보였다. Zachariah 등<sup>(6)</sup>은 대향류 확산화염에서 생성되는 실리카 입자를 구형 단분산(monodisperse) 입자로 가정하여 각비대칭산란기법(Angular Dissymmetry Scattering)으로 측정하고 화염온도의 증가에 따른 기본입자 크기의 감소를 관찰하였으며 동적광산란기법(Dynamic Light Scattering, DLS)과 각비대칭산란기법으로 측정된 입자의 크기를 비교하였다(Zachariah 등<sup>(7)</sup>). 이 밖에 Chang과 Biswas<sup>(8)</sup>는 메탄 예혼합 평면화염에서 실리카 입자의 크기분포를 대수정규분포로 가정하여 Mie 이론에 의한 각비대칭산란기법으로 입자의 성장을 측정하였다.

광산란을 이용한 화염 내 입자의 측정은 대향류 확산화염 및 예혼합 평면화염등과 같이 유동구조가 간단하거나 안정적인 형태를 갖는 화염에서 주로 수행되었으며 OVD, FHD 등 실제공정에 많이 사용되는 동축류 확산화염 버너에서 생성되는 입자에 관한 연구는 매우 부족한 상태이다. 이와 관련하여 Cho 등<sup>(9)</sup>은 OVD용 버너에서 화염 출구로부터의 높이에 따른 입자의 성장과 이송기체의 유량에 따른 입자의 크기변화를 TEM으로 관찰하였으며 Pratsinis 등<sup>(10)</sup>은 동축류 확산화염 버너에서 연료와 산화제의 위치에 따라 제조되는

타이타니아(TiO<sub>2</sub>)의 기본입자의 크기가 변화함을 보인 바 있다.

이와 같이 화염내의 입자의 성장, 즉 크기, 형상, 수농도 및 체적분율 등의 변화를 측정하기 위한 방법으로는 레이저를 이용한 광산란측정방법과 화염에서 생성되는 입자를 직접 포집하여 전자현미경으로 관찰하는 방법이 널리 사용되고 있다. 화염내의 매연입자 측정에 많이 사용되는 산란-소멸비측정기법(scattering to extinction ratio technique)(Santoro 등<sup>(11)</sup>)은 실리카와 같이 빛을 흡수하지 않는 입자의 경우에는 사용할 수 없으며 이 경우, Mie 이론(Bohren과 Huffman<sup>(12)</sup>)으로부터 계산되는 구형입자의 각도에 따른 산란강도의 차이로부터 입자의 크기를 구하는 각비대칭산란기법과 입자의 브라운 운동(Brownian motion)에 의한 산란강도의 fluctuation과 입자의 크기와 관련되는 확산계수와와의 관계로부터 입자의 크기를 구하는 동적광산란기법이 주로 사용되었다. 이 중, Angular Dissymmetry 방법은 집합체를 제외한 구형입자에만 적용가능하며 구형입자의 경우에도 입자크기의 하한(lower limit)이 존재하므로 일반적으로 입자크기가 작은 것이 요구되는 FHD공정의 경우 적합하지 않다. 또한 DLS에 의해 측정되는 입자직경은 aerodynamic equivalent diameter이므로 입자의 형상에 따라 실제 입자직경과 차이를 보이게 되며 따라서 이를 이용한 수농도 또는 체적분율의 계산결과도 부정확하게 된다. 또한 DLS의 경우, Angular Dissymmetry 방법과는 달리 입자의 굴절률을 모르는 경우에도 사용할 수 있는 장점이 있으나 일반적으로 고온의 화염이나 작은 입자의 경우 그 정확도가 감소하는 것으로 알려져 있다(Zachariah 등<sup>(7)</sup>). Sorensen 등<sup>(13)</sup>은 Rayleigh-Debye-Gans(RDG) 이론과 산란-소멸비 측정기법을 사용하여 프텍탈 집합체 형태를 갖는 탄소 매연입자의 기본입자(monomer)의 크기, 프텍탈 차원 등을 구한 바 있으나 이 방법 역시 빛을 흡수하지 않는 실리카 입자의 경우에는 사용할 수 없는 단점이 있다. 입자를 직접 포집하는 방법으로 주로 사용되는 열영동포집방법(Dobbins와 Megaridis<sup>(14)</sup>)은 화염내의 입자 크기와 형상을 비교적 정확히 파악할 수 있으나 입자의 수농도 및 체적분율을 측정할 수 없는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 FHD용 동축류 확산화염 버너에서 생성되는 실리카 입자의 성장, 즉 크기,

형상, 수농도, 체적분율 등의 변화를 측정하기 위하여 90° 광산란방법과 국소열영동포집방법(localized thermophoretic sampling)을 병행하는 새로운 방법을 시도하였다. 즉, 광산란에 의해 측정된 입자의 산란단면적과 TEM 이미지(image)로부터 측정된 입자의 크기 및 프텍탈 차원, 회전반경(radius of gyration), 집합체 당 기본입자의 갯수 등으로부터 집합체 또는 구형 입자의 수농도와 체적분율을 계산하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법은 접촉식 방법과 비접촉식 방법을 동시에 사용한다는 단점을 가지고 있지만 화염내 한 지점에서 집합체 형태를 갖는 입자의 형상과 기본입자의 크기뿐 아니라 수농도와 체적분율을 구할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 이러한 방법으로 동축류 확산화염 버너에서 수소유량 및 그에 따른 화염온도의 변화가 실리카 입자의 생성 및 성장 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 FHD용 동축류 확산화염 버너의 개략도 및 두 가지 출구형태를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 두 경우 모두 중앙에서 화학물질을 포함하는 이송기체가 분사되며 CASE I의 경우는 버너의 중앙 출구 주위에 있는 8개의 원형 분사구로 수소 또는 불활성 가스로 희석된 수소가 주입되고 그 주위의 링 형태의 분사구에서는 불활성 차단가스(inert shield gas)와 산소가 각각 분사되는 형상으로 현재 광도파 타막 제조를 위한 FHD용 버너에서 주로 사용되는 형태이다. CASE II의 경우에는 중앙 분사구 주위로 불활성 차단가스, 수소(또는 희석된 수소), 산소가 각각 주입되며 이러한 형태는 주로 OVD 등의 광섬유 제조공정 등에 주로 사용된다. 두 경우 모두 안정된 화염의 형성 및 버너의 과열방지를 위하여 화염주위에 불활성 차단가스(outer shield gas)로서 질소(N<sub>2</sub>)를 7.0lpm 분사하였으며 이를 위한 화염유지기(flame shield)는 화염생성면, 즉 수소와 산소가 분사되는 면에서 30mm 높게 설치되었다(Fig. 1 참조). 버너에 주입되는 가스의 유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조절하였으며 반응물질(precursor)로는 SiCl<sub>4</sub>를 사용하였다. 항온조 내에 설치된 버블러(bubbler)에 담긴 SiCl<sub>4</sub>를 증발시켜 버너로 주입하기 위한 이송

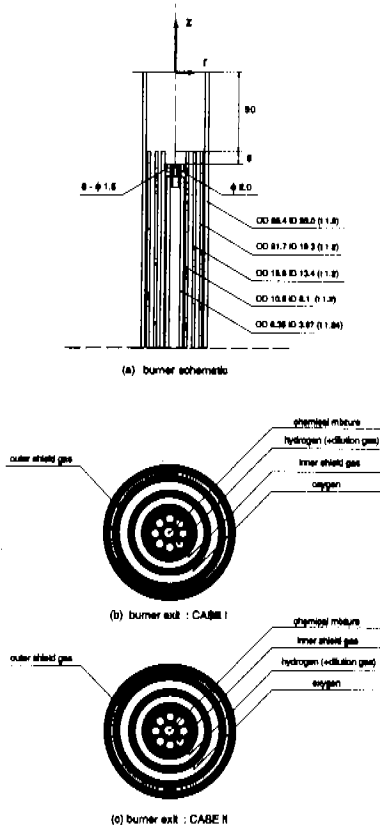


Fig. 1 Schematic of the burner and exit configurations.(unit : mm)

기체로는 N<sub>2</sub>를 사용하였으며 항온조의 온도는 실험시 26.0°C로 유지되었다.

화염의 온도분포는 세라믹 인슐레이터(ceramic insulator)로 보호된 B type (Pt/Rh 6%-Pt/Rh 30%) 열전대를 사용하여 측정하였다. 열전대 비드의 지름은 0.7861mm이며 SiCl<sub>4</sub>를 주입하지 않는 상태에서 화염의 온도를 측정하였다. 화염온도 측정시, 고온의 기체 속에 있는 열전대의 온도는 열전대 비드의 복사(radiation)에 의한 열손실에 의하여 실제 온도보다 낮은 온도를 나타내게 된다. 열전대 비드에 연결된 리드 선(lead wire)을 통한 전도 열전달과 열전대의 삽입으로 인한 화염 유동장의 교란으로 인한 효과 등을 무시하면 주위 가스의 대류로 인한 비드로의 열전달이 비드의 복사에 의한 열손실과 같다는 에너지 평형식을 얻을 수 있으며(Holman<sup>(15)</sup>) 이로부터 복사에 의한 열손실을 보상하여 실제 화염의 온도를 계산하였다.

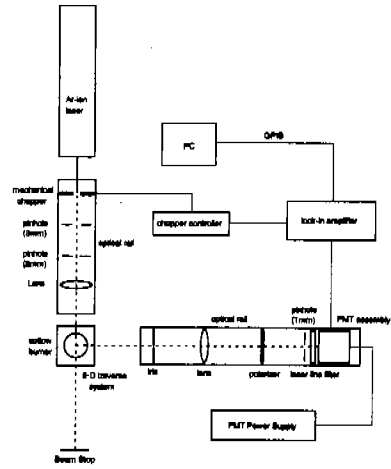


Fig. 2 Schematic of 90° light scattering measurement system.

화염 내에 존재하는 입자들에 의해 산란되는 빛의 강도를 측정하기 위한 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 광원으로는 Ar-ion laser를 사용하였으며 파장이 514.5nm인 단일모드조건에서 0.5 W 출력을 사용하였다. 광원에서 발생하는 빛은 chopper를 거쳐 지름이 각각 3mm, 2mm인 두 개의 핀홀(pinhole)과 초점거리 400mm인 평면-볼록 렌즈를 통과하여 입자가 발생하는 화염에 집광된다. 측정체적의 두께는 약 0.2mm이며 화염 내의 입자에 의해 산란된 빛은 조리개(iris)에 의해 고정된 입체각(solid angle)을 통과하여 초점거리 200mm인 양측볼록렌즈를 지나 polarizer와 지름 1mm의 핀홀, laser line filter를 거쳐 광증배관(PMT, Photomultiplier Tube)에 들어가게 된다. PMT에서 증폭된 산란광의 강도는 lock-in amp에서 측정되어 GPIB를 통해 PC에 연결된다.

버너에서 생성되는 입자들에 의해 산란되는 빛의 강도  $S_{vv}(\theta)$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다(van de Hulst<sup>(16)</sup>).

$$S_{vv}(\theta) = Q_{vv}(\theta) \eta \Delta V \Delta \Omega I_{o,v} \quad (1)$$

$$= Q_{vv}(\theta) SR$$

여기서  $\eta$ 는 광학장치의 효율,  $\Delta V$ 는 측정체적,  $\Delta \Omega$ 는 수광되는 입체각,  $I_{o,v}$ 는 입사되는 beam flux를 나타내며 하첨자  $vv$ 는 입사광과 산란광 모두 산란평면에 수직편광임을 나타낸다. 단위체적내의 미소산란단면적(volumetric differential scat

tering cross section)  $Q_{vv}(\theta)$  [ $cm^{-1}sr^{-1}$ ]는 입자의 크기와 형상 및 산란각도  $\theta$ 의 함수이며 SR은 시스템 응답함수(system response function)로 각 광학시스템에 의존하는 값이다. 그러므로 산란 단면적이 알려져 있는 기체분자의 산란신호로부터 SR을 구하면 측정된 산란장도  $S_{vv}(\theta)$ 로부터 시스템에 무관한 단위체적 당 미소산란단면적  $Q_{vv}(\theta)$ 를 구할 수 있으며 본 연구에서는 프로판( $C_3H_8$ )과 질소( $N_2$ )를 사용하여 SR을 구하기 위한 system calibration을 수행하였다.

화염 내에 존재하는 입자들의 크기와 형상은 고온의 화염과 초기 실내온도의 프로브와의 온도구배를 이용하여 입자를 포집하는 열영동 포집방법(Dobbins와 Megaridis<sup>(14)</sup>)과 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 측정하였다. 레이저를 이용하여 화염내의 입자들에 의해 산란되는 빛의 강도를 측정할 경우, 측정체적은 화염내의 한 위치로 고정되므로 광산란 실험결과와 열영동포집결과를 비교하기 위해서는 화염내의 한 지점에서의 입자만을 포집해야 하며 이를 위하여 본 연구에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 TEM grid(EMS, CF200-Cu)가 장착된 입자포집 프로브에 shield를 추가하여 프로브를 화염에 삽입할 때와 빼낼 때는 시편에 입자가 부착되지 않도록 shield로 보호하였으며 프로브와 shield가 화염 내의 원하는 위치로 이동한 후 shield만을 일정 시간동안 제거함으로써 TEM grid를 노출시켜 입자를 포집하는 국소 열영동포집장치를 설계, 제작하여 사용하였다.

포집된 입자가 구형일 경우, 식 (1)에 나타난 단위체적당 미소산란단면적  $Q_{vv}(\theta)$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q_{vv}(\theta) = \int C_{vv}(X, \theta)n(d_p)dd_p \quad (2)$$

여기서  $C_{vv}(X, \theta)$ 는 Mie 이론으로부터 계산되는 구형입자의 미소산란단면적이며  $X$ 는

$$X = \frac{\pi d_p}{\lambda} \quad (3)$$

로 표시되는 광학적크기변수(optical size parameter),  $d_p$ ,  $\lambda$ 는 각각 구형입자의 직경과 입사광의 파장을 나타낸다. TEM image로부터 포집된 입자의 직경  $d_p$ 를 측정하고 적절한 입자크기분포함수(particle size distribution function)  $n(d_p)$ 를 가정

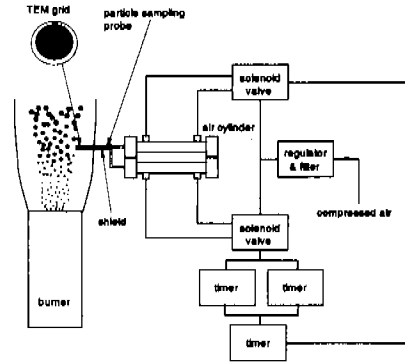


Fig. 3 Schematic of the localized sampling device.

하면 측정위치에서의 입자의 수농도와 체적분율을 구할 수 있으며 본 연구에서는 단분산입자로 가정하였다. 이 경우, 수농도  $N$ 과 체적분율  $f_v$ 는 각각

$$N = \frac{Q_{vv}(\theta)}{C_{vv}(\frac{\pi d_p}{\lambda}, \theta)} \quad (4)$$

$$f_v = \frac{\pi \overline{d_p}^3}{6} N \quad (5)$$

와 같이 간단히 표시되며 여기서  $\overline{d_p}$ 는 TEM image로부터 측정된 입자직경의 평균을 나타낸다.

포집된 입자의 형상이 집합체인 경우, 입자들은 다음 식을 만족시키는 프랙탈 집합체(fractal aggregate)로 생각할 수 있다(Jullien과 Botet<sup>(17)</sup>).

$$N_p = k_f \left( \frac{R_p}{d_p} \right)^{D_f} \quad (6)$$

여기서  $N_p$ 는 집합체 당 기본입자의 갯수,  $d_p$ 는 기본입자의 직경이며  $R_p$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ 는 각각 집합체의 회전반경, 프랙탈 차원, 그리고 프랙탈 인자(fractal prefactor)를 나타낸다. 이 경우 집합체의 수농도 및 체적분율을 구하기 위해서는 TEM image로부터 집합체의 회전반경  $R_p$ , 집합체 당 기본입자의 개수  $N_p$ , 기본입자의 직경  $d_p$ , 프랙탈 차원  $D_f$ 와 프랙탈 인자  $k_f$ 를 구해야 하며 본 연구에서는 16 shade format으로 처리된 digitized TEM 이미지가 3차원의 정보를 갖고 있다는 가정, 즉 2차원으로 투영된 이미지의 명암의 농도가 집합체의 기본입자의 수와 관계가 있

다는 가정으로부터 화염에서 생성된 soot 입자에 대한 프랙탈 차원을 계산한 Cai 등<sup>(18)</sup>의 방법을 사용하여 이러한 값들을 계산하였다.

프랙탈 집합체의  $Q_w(\theta)$ 는 다음과 같이 표시할 수 있으며

$$Q_w(\theta) = \int C_w^a(\theta) n(N_p) dN_p \quad (7)$$

여기서  $n(N_p)$ 는  $N_p$ , 즉 집합체 당 기본입자의 개수의 분포함수(distribution function)를 나타낸다. RDG 이론에 의하면 집합체의 미소산란단면적  $C_w^a(\theta)$ 는 다음과 같이 표시되며(Martin과 Hurd<sup>(19)</sup>; Dobbins와 Megaridis<sup>(20)</sup>),

$$C_w^a(\theta) = N_p^2 C_w^p(X, \theta) \left(1 - \frac{(qR_g)^2}{3}\right) \quad (8a)$$

for  $qR_g < 1$   
(Guinier regime)

$$= N_p^2 C_w^p(X, \theta) (qR_g)^{-D_f} \quad (8b)$$

for  $qR_g > 1$   
(Power-law regime)

$C_w^p(\theta)$ 는 기본입자의 미소산란단면적, 그리고  $q$ 는 산란벡터계수(modulus of scattering vector)로서 다음과 같이 표현된다.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9)$$

본 연구에서는 단분산(monodisperse) 집합체로, 즉 집합체 당 기본입자의 개수  $N_p$ 와 회전반경  $R_g$ 가 일정하다고 가정하였으며 또한 측정된 회전반경( $R_g$ )과 산란각도( $90^\circ$ )로부터  $qR_g \gg 1$  이 됨을 확인하였다. 이 경우 식 (7)과 (8b)로부터  $Q_w(\theta)$ 는 다음과 같이 표시할 수 있으며

$$Q_w(\theta) = N \overline{N_p}^2 C_w^p\left(\frac{\pi \overline{d_p}}{\lambda}, \theta\right) (q \overline{R_g})^{-D_f} \quad (10)$$

Cai 등<sup>(18)</sup>의 방법을 사용하여  $\overline{d_p}$  및  $\overline{N_p}$ ,  $\overline{R_g}$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ 를 측정하면 다음과 같이 표시되는 집합체의 수농도(aggregate number density)  $N$ 과 체적분율  $f_v$ 를 구할 수 있다.

$$N = \frac{Q_w(\theta)}{\overline{N_p}^2 C_w^p\left(\frac{\pi \overline{d_p}}{\lambda}, \theta\right) (q \overline{R_g})^{-D_f}} \quad (11)$$

$$f_v = N \left(\overline{N_p} \frac{\pi \overline{d_p}^3}{6}\right) \quad (12)$$

충분한 수의 입자의 측정이 이루어진다면 위의 방법은 대수정규분포(lognormal distribution)를 갖는 집합체 및 구형입자의 경우에도 확장될 수 있다.

### 3. 결과 및 토의

일반적으로 입자의 성장에 가장 큰 영향을 미치는 인자로는 화염온도, 화염내의 체류시간(flame residence time), 화학물질의 농도 등이 있으며 이 중 화염온도가 가장 지배적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 반응물질이 중심에서 분사되는 동축류 확산화염 버너의 경우, 화염중심부분의 온도가 입자의 생성과 성장에 가장 큰 역할을 하게 된다.

Fig. 4는 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 두 가지 형태의 버너 출구형태에 대하여 기타 가스의 유량은 고정하고 수소유량을 변화시켜 가면서 높이 방향으로 측정된 화염온도분포를 나타낸 것이다. 수소에 희석되는 He은 2.0slm, 산소와 차단가스 He의 유량은 각각 7.5slm, 3.0slm으로 고정하였다. 수소와 산소의 분사구 또는 중심 분사구와 수소 분사구 사이에 주입되는 차단가스와 수소에 희석되는 불활성가스를 He으로 사용할 경우, 높은 확산성으로 인해 각 분사구의 속도차이로 인한 shear flow 현상을 감소시켜 수소유량이 변화할 경우에도 안정된 화염을 얻을 수 있었다. 그림에서 x축은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 화염유지기 끝부분으로부터의 높이이며 y축은 복사효과를 보정한 화염온도이다. 수소유량이 증가할수록 중심부의 온도는 증가하였고 화염출구에서 멀어질수록 주위공기의 유입으로 인하여 화염온도는 감소하였다. 수소의 출구단면적이 상대적으로 작은 CASE I의 경우, 수소유량이 3.0, 4.0slm일 경우에는 버너출구에서 멀어질수록 온도가 증가하였다가 다시 감소하는 형태가 되며 이는 수소유량의 증가에 따른 초기속도의 증가로 인한 것으로 중심 분사구 주위에서 분사되는 수소의 속도가 증가함에 따라 수소와 산소의 연소로부터 생성된 고온의 가스가 중심으로 확산되는 것이 지연되기 때문이다. 따라서 수소유량이 증가할수록 최고온도는 화염출구로부터 더 먼 곳에서 나타나며 수소유량이 5.0slm인 경우에도 이러한 현상을 확인할 수 있었다. CASE II의 경우는 수소유량이 증가하여도 최고온도는 항상  $z = 5\text{mm}$ 에서 나타났

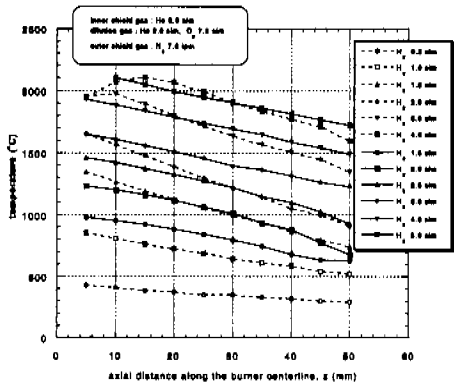
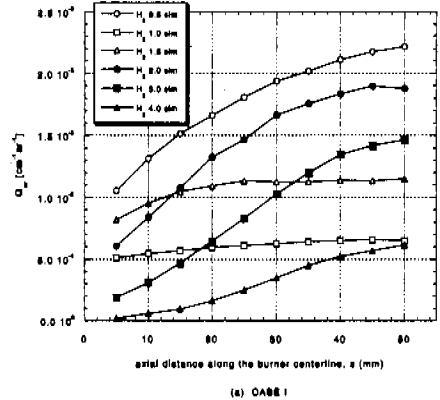


Fig. 4 Effect of H<sub>2</sub> flow rates on temperatures for different burner injection configurations. (CASE I dotted line, CASE II : solid line, r = 0mm)

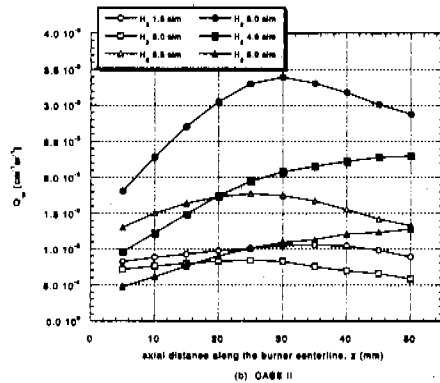
으며 수소 5.0slm의 경우, z = 5mm에서는 화염온도가 너무 높아 본 연구에 사용된 B type 열전대로는 측정이 불가능하였다.

Fig. 5(a), (b)는 Fig. 4와 같은 화염조건에서 이송기체로 질소 50sccm을 사용하여 SiCl<sub>4</sub>를 주입하여 입자를 생성시켰을 경우의 산란단면적  $Q_{vw}(\theta)$ 를 나타낸 그림이다. CASE I의 경우, 수소유량이 0.5slm일 때 산란강도가 가장 크게 나타났으며 수소유량이 1.0slm으로 증가하면 산란강도가 감소하였다. 수소유량이 1.5slm, 2.0slm으로 증가되면 다시 산란단면적이 증가하였으며 수소유량이 더욱 증가하면 산란단면적이 전체적으로 감소하나 높이에 따른 경향은 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. CASE II의 경우에도 수소유량에 따른  $Q_{vw}$ 의 증감경향은 CASE I의 경우와 동일하였으며 CASE II의 경우에 이러한 경향이 CASE I보다 더 높은 수소유량에서 나타난 이유는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 CASE II의 경우가 동일한 수소유량에서 화염온도가 더 낮기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 산란강도 즉,  $Q_{vw}$ 의 변화는 입자의 크기 및 형상의 변화로 인한 것으로서 CASE I, II에 대하여 이처럼 동일한 경향이 나타난 것으로부터 화염온도에 따른 일반적인 SiO<sub>2</sub>의 성장 특성을 유추할 수 있을 것으로 생각된다.

이를 확인하기 위하여 각 수소유량에 대해 z



(a) CASE I



(b) CASE II

Fig. 5 Effect of H<sub>2</sub> flow rates on  $Q_{vw}$  at different axial locations.(carrier gas N<sub>2</sub> 50 sccm for SiCl<sub>4</sub>, r=0 mm)

= 5, 15, 30, 45mm에서 입자포집을 수행하였으며 Fig. 6, 7에 각각 CASE I, II의 경우에 z = 30 mm에서 포집된 입자들의 TEM 사진을 나타내었다. CASE I의 경우, 수소유량이 낮은 경우에 충분히 가열되지 못한 SiO<sub>2</sub> 입자들은 집합체 (aggregate) 형태로 존재하며 수소유량이 0.5slm에서 1.0, 1.5slm으로 변화할 때 Fig. 5(a)에 나타낸 산란단면적의 감소 및 증가는 각 경우에서 집합체를 이루는 기본 입자크기의 변화로 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히, 수소유량이 0.5slm에서 1.0slm으로 변화함에 따라 집합체를 이루는 기본 입자의 크기가 크게 감소하였는데 이는 수소유량에 따른 입자의 성장 메카니즘의 변화에 따른 것으로 생각할 수 있으며 이와 유사한 결과가 Zachariah 등<sup>(6)</sup>에 의해 보고된 바 있다. 즉, 화염온도가 낮고 가수분해반응에 필요한 H<sub>2</sub>O 또는 OH가 충분하지 않을 경우에는 기상에서의 가수분해

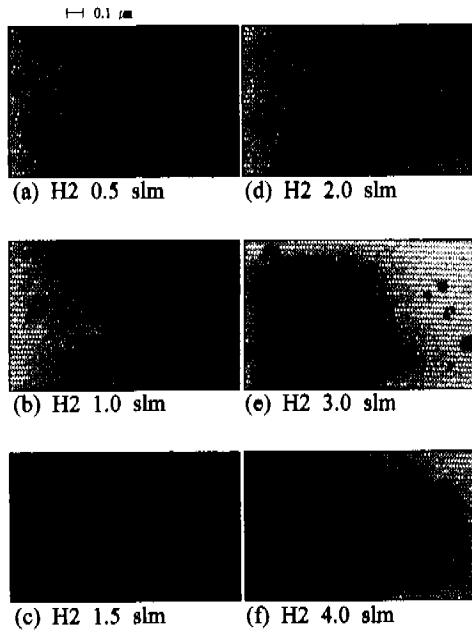


Fig. 6 Transmission electron micrographs of SiO<sub>2</sub> particles in the flame.(CASE I, carrier gas N<sub>2</sub> 50 sccm for SiCl<sub>4</sub>, r=0 mm, z=30mm)

반응이 급격하지 않으므로 이미 생성된 입자의 표면에서 반응이 일어나거나 이미 생성된 monomer가 충돌하여 성장하는 형태의 표면성장 (surface growth)이 지배적인 반면, 화염온도가 충분히 높고 H<sub>2</sub>O 또는 OH가 충분한 경우에는 급격한 반응으로 인해 크기가 작은 입자들이 기상에서 급격히 생성되므로(homogeneous nucleation) 이러한 작은 입자들의 응집이 입자성장에 지배적인 역할을 하게 된다. 수소유량이 1.5slm일 경우, 화염온도의 증가로 인하여 수소유량이 1.0slm일 경우보다 큰 기본입자로 구성된 집합체를 형성하며 수소유량이 증가하면(2.0slm) 입자들은 집합체와 구형입자의 중간형태로서 구형에 가까운 입자들이 느슨하게 결합된 형태로 존재함을 알 수 있다. 수소유량이 더욱 증가하면(3.0slm, 4.0slm) 화염온도의 증가로 인해 입자들은 점차 구형의 단일 입자형태가 되며 이러한 입자형태의 변화는 Fig. 5(a)에 나타난 산란단면적의 감소와 일치하는 것이다.

CASE II의 경우(Fig. 7)에도 포집된 입자의 TEM 사진의 전체적인 경향은 CASE I의 경우와

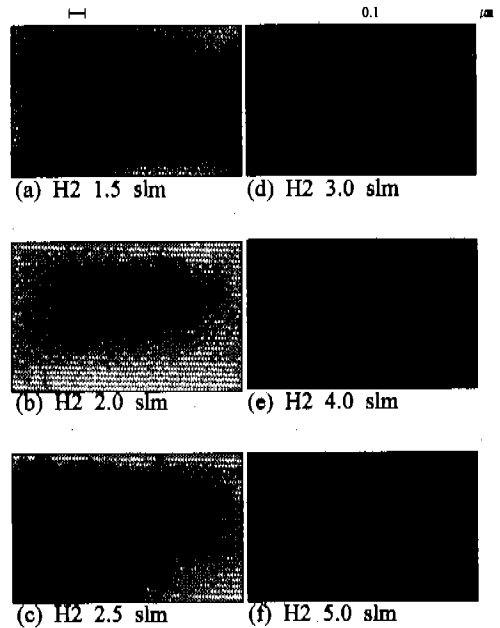


Fig. 7 Transmission electron micrographs of SiO<sub>2</sub> particles in the flame.(CASE II, carrier gas N<sub>2</sub> 50 sccm for SiCl<sub>4</sub>, r=0 mm, z=30mm)

일치하였다. 수소유량이 1.5slm에서 2.0slm으로 증가함에 따른 기본입자 크기의 감소는 CASE I의 경우처럼 급격하지는 않았으나 낮은 위치(z=5mm의 경우)에는 비교적 뚜렷이 나타났으며 이는 뒤의 Fig.10(b)에서 확인할 수 있다. 또한 수소유량이 1.5 slm인 경우에 기본입자 및 집합체의 크기는 CASE I의 0.5slm의 경우보다 훨씬 작게 나타났으며 따라서 0.5slm에서 가장 큰 산란단면적을 보인 CASE I과 달리 CASE II의 경우는 3.0 slm에서 가장 큰 값을 보였다.

Fig. 8은 z = 30mm에서 포집된 집합체의 기본입자의 직경 또는 구형 입자의 직경과 TEM 사진의 투영면적으로부터 구한 area-equivalent 직경, 그리고 집합체의 프랙탈 차원을 나타낸 것이다. 많은 기본입자로 구성된 집합체의 경우 area-equivalent 직경이 기본입자의 직경보다 훨씬 큰 값을 나타내게 되며 구형의 단일 입자만 존재할 경우 두 직경이 일치하게 된다. 따라서 수소유량이 증가함에 따라 소결(sintering) 효과에 의해 입자들은 집합체에서 구형의 입자로 변화하므로 기본입자 직경과 area-equivalent 직경의 차이가 점



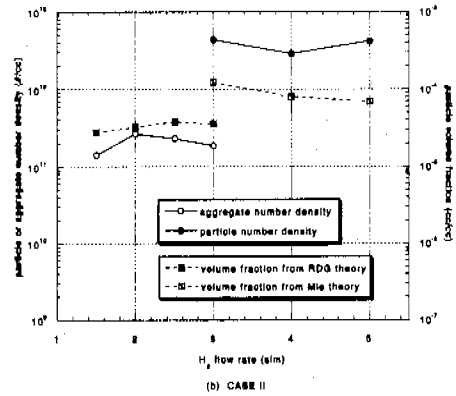
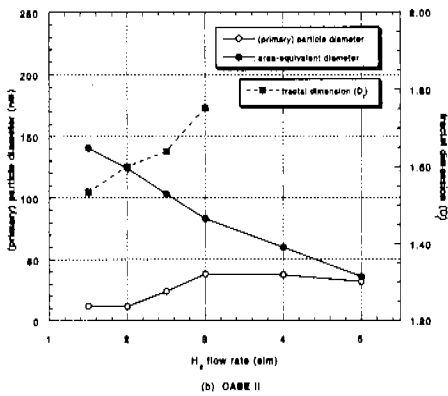
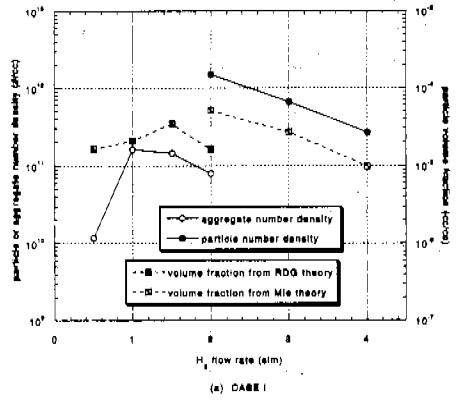
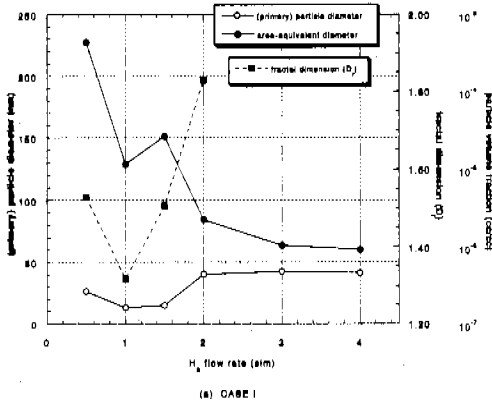


Fig. 8 Effect of H<sub>2</sub> flow rate on particle diameters and fractal dimensions.(carrier gas N<sub>2</sub> 50 sccm for SiCl<sub>4</sub>, r=0 mm, z=30 mm)

Fig. 9 Particle number densities and volume fractions for different H<sub>2</sub> flow rates.(carrier gas N<sub>2</sub> 50 sccm for SiCl<sub>4</sub>, r=0 mm, z=30 mm)

차 줄어들어 가는 것을 볼 수 있다. 또한 표면성장이 주된 성장 메커니즘인 경우, 집합체는 monomer와 cluster사이의 충돌에 의해 주로 성장하므로 일반적으로 cluster와 cluster의 충돌에 의해 형성된 집합체보다 큰 프랙탈 차원을 가지며(Megaridis와 Dobbins<sup>(21)</sup>) 따라서 표면성장효과가 뚜렷이 나타난 CASE I의 수소유량 0.5slm의 경우가 1.0slm보다 큰 프랙탈 차원을 보였다. 보다 높은 수소유량에서는 화염온도의 증가로 인한 기본입자의 용합효과로 인해 프랙탈 차원이 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 9(a), (b)는 각각 CASE I, II에 대하여 위의 조건에서 구한 집합체 또는 구형입자와 수농도와 체적분율을 나타낸 것이다. CASE I의 경우, 앞서 언급한 바와 같이 수소유량이 0.5slm에서 1.0slm으로 증가함에 따라 높은 온도에서의 급격한 반응으로 인해 기본입자의 크기가 작은 집합체의

생성이 활발해지므로 집합체의 수농도와 체적분율이 증가하였다. 수소유량이 1.5slm으로 증가하면 기본입자 크기의 증가에 따라 집합체의 수농도는 감소하였으나 체적분율은 증가하였다. CASE II의 수소유량 1.5, 2.0, 2.5slm의 경우에 나타난 수농도와 체적분율의 경향은 CASE I의 수소유량 0.5, 1.0, 1.5slm의 경우와 일치하였다. CASE I의 수소유량 2.0slm인 경우와 CASE II의 수소유량 3.0slm의 경우는 구형입자와 프랙탈 집합체의 중간형태로서 어느 한 쪽으로 분류될 수 없는 형태를 가지며(Fig. 6(d), Fig. 7(d) 참조), 이처럼 느슨하게 결합된 입자들을 하나의 집합체로 취급하여 RDG 이론으로 계산한 집합체의 수농도 (blank circle)와 느슨하게 결합된 입자들을 각각 구분하여 구형 입자로 취급하여 Mie 이론에 의해 계산된 수농도(dark circle)는 큰 차이를 보였다. 두 방법에 의해 계산된 체적분율 역시 차이를 보

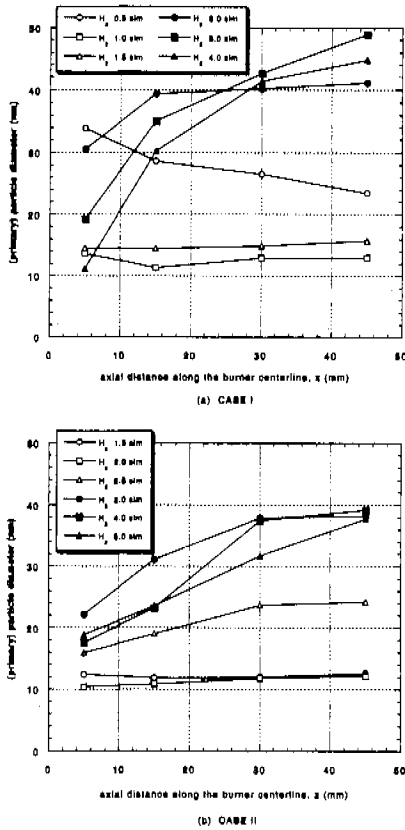


Fig. 10 Effect of H<sub>2</sub> flow rates on particle diameters at different axial locations.(carrier gas N<sub>2</sub> 50 sccm for SiCl<sub>4</sub>, r=0mm)

였으며 이러한 형태를 가지는 입자의 경우에는 프랙탈 집합체 가정과 구형 입자 가정이 모두 적용될 수 없을 것으로 생각된다. CASE I, II 모두 이보다 수소유량이 높은 경우는 높은 화염온도에 의한 소결(sintering)효과에 의해 낮은 위치에서부터 구형 또는 구형에 가까운 입자형태를 가지므로 총틀 단면적의 감소에 따른 용집효과의 감소로 인하여 집합체의 수농도보다 큰 수농도를 보였다.

Fig. 10(a), (b)는 CASE I, II에 대하여 각 수소유량에서 높이에 따라 포집된 입자의 TEM 사진으로부터 측정된 집합체의 기본입자 직경 또는 구형입자 직경을 나타낸 그림이다. CASE I의 수소유량 0.5slm인 경우, 낮은 위치에서 포집된 집합체의 기본입자 크기는 대체로 높이에 따라 감소하는 경향을 보였으며 이와 같이 화염내의 체류시간이 증가할수록 기본입자의 크기가 감소하

는 경향은 Hurd와 Flower<sup>(5)</sup>에 의해 보고된 바 있다. Hurd와 Flower<sup>(5)</sup>는 이를 particle-cluster aggregation에 의해 성장한 집합체의 경우 밀도가 낮은 기본입자들이 시간이 지남에 따라 밀도가 증가하면서 수축하는 것으로 추측하였으며 본 연구에서도 이러한 현상은 지배적인 성장 메커니즘이 표면성장이라고 추측되는 경우, 즉 수소유량 0.5slm의 경우에 나타났다. CASE II의 경우도 수소유량이 1.5slm일 때 낮은 위치에서 z에 따라 기본입자의 크기가 감소하였으나 CASE I의 경우처럼 뚜렷하지는 않았으며 이는 표면성장의 효과가 작게 나타났기 때문인 것으로 생각된다. CASE I의 수소유량 1.0, 1.5slm과 CASE II의 수소유량 2.0slm의 경우, 입자의 생성은 활발히 일어나지만 화염온도는 버너출구로부터 멀어질수록 감소하므로 생성된 입자를 융합시킬 정도로 충분히 높지 않으므로 집합체와 집합체외 용집은 일어나지만 기본입자의 크기는 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 CASE I에서 수소유량이 3.0, 4.0slm의 경우는 버너출구에서 높은 위치에서도 입자의 융합에 충분한 온도를 유지하므로 생성된 입자들은 용집되면서 동시에 융합되어 크기가 증가하였다. 이와 같은 경향은 CASE II의 4.0, 5.0slm의 경우에서도 나타났으며 따라서 화염온도가 충분히 높은 경우 화염내의 체류시간이 증가하면 용집에 의해 입자들의 크기는 증가하고 그에 따라 수농도는 감소할 것으로 예상되며 이는 CASE I의 수소유량 3.0slm인 경우와 CASE II의 수소유량 4.0, 5.0slm의 경우에 대하여 계산된 높이에 따른 수농도와 체적분율로부터 확인할 수 있었다.

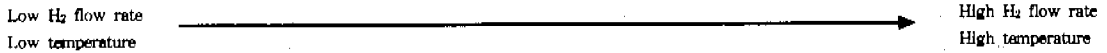
이상의 결과로부터 본 연구를 통하여 일어난 수소유량의 증가에 따른 SiO<sub>2</sub> 입자의 형태 변화와 SiO<sub>2</sub> 입자의 성장 특성을 각각 Table 1, 2에 정리하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 화염가수분해중착(FHD)공정용 동축류 확산화염버너에서 생성되는 SiO<sub>2</sub> 입자의 성장을 90° 광산란방법과 국소열영동포집방법을 병행하는 방법을 사용하여 측정하였다. 이와 같은 방법으로 수소유량에 따른 SiO<sub>2</sub> 입자의 성장, 즉 크기, 형상, 프랙탈 차원, 수농도, 체적분율 등의 변화를 측정하였다. 본 연구에서 일어난 구체

**Table 1** Evolution of the morphology of SiO<sub>2</sub> particles as a function of H<sub>2</sub> flow rate.

Aggregates of large primary particles of low density	Aggregates of small primary particles	Aggregates of large primary particles	Aggregates of larger nonspherical particles	Partially aggregated spherical particles	Spherical isolated particles
--	---------------------------------------	---------------------------------------	---	--	------------------------------



**Table 2** Effect of H<sub>2</sub> flow rates on particle growth in coflow diffusion flames.

H <sub>2</sub> flow rate	Generation	Growth mechanism	(primary) particle size with increasing residence time
Low	Slow chemical reaction	Surface growth (monomer-cluster aggregation)	Decreased by densification
Intermediate	Fast (homogeneous) nucleation	Coagulation (cluster-cluster aggregation)	Nearly constant
High	Fast chemical reaction with Sintering	Coagulation with coalescence (particle-particle aggregation)	Increased by coalescence

적인 결론은 다음과 같다.

(1) 90° 광산란으로부터 구한 미소산란단면적과 국소열영동포집방법 및 TEM 이미지 해석을 사용하여 측정된 입자의 크기와 형상으로부터 입자의 수농도와 체적분율을 계산하는 새로운 방법을 시도하였으며 이러한 방법은 기존의 광산란 측정방법과 달리 입자의 형상에 대한 가정을 포함하지 않으므로 본 연구와 같이 화염온도에 따라 입자의 형상이 크게 변화하는 경우에 특히 유용함을 알 수 있었다.

(2) 수소유량이 낮은 경우 표면성장이 입자 성장의 주된 메카니즘이므로 밀도가 낮고 크기가 큰 기본입자로 구성된 집합체가 나타나며 수소유량이 증가하면 급격한 화학반응으로 인해 생성된 미세한 기본입자로 구성된 집합체의 응집이 입자 성장의 주된 메카니즘이 된다. 화염온도가 더욱 증가함에 따라 집합체의 기본입자 크기가 증가하였으며 큰 비구형 입자의 느슨한 집합체를 거쳐 구형의 단일입자로 변화하였다.

(3) 화염온도가 낮은 경우, monomer-cluster 응집(aggregation)에 의해 성장한 밀도가 낮은 SiO<sub>2</sub> 집합체는 화염내의 체류시간이 증가할수록 기본입자의 크기가 감소하였으나 이보다 높은 화염온도에서 생성된 집합체의 기본입자 크기는 화염내에서의 높이에 관계없이 거의 일정하였으며 더 높은 수소유량의 경우, 생성된 SiO<sub>2</sub>입자들은 화염

에 의해 용합되어 높이에 따라, 즉 화염 내 체류시간이 증가할수록 그 크기가 증가하였다.

### 후 기

이 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)의 지원을 받아 수행되었음. 1998년 8월 이후에는 과학기술부의 창의적 연구진흥사업(나노입자제어기술 연구단)에 의해 지원을 받아 수행된 결과임.

### 참고문헌

- (1) Wooldridge, M. S., 1998, "Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 63~87.
- (2) Blankenship, M. G. and Deneka, C. W., 1982, "The Outside Vapor Deposition Method of Fabricating Optical Waveguide Fibers," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. QE-18, No. 10, pp. 1418~1423.
- (3) Niizeki, N., Inagaki, N. and Edahiro, T., 1985, "Vapor-Phase Axial Deposition Method," in *Optical Fiber Communications*, Vol. 1; Fiber Fabrication, Edited by Li, T., Academic Press, New York, pp. 97~178.

- (4) Kawachi, M., Yasu, M. and Edahiro, T., 1983, "Fabrication of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Glass Planar Optical Waveguides by Flame Hydrolysis Deposition," *Electronics Letters*, Vol. 19, No. 15, pp. 583~584.
- (5) Hurd, A. J. and Flower, W. L., 1988, "In Situ Growth and Structure of Fractal Silica Aggregates in a Flame," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 122, No. 1, pp. 178~192.
- (6) Zachariah, M. R., Chin, D., Semerjian, H. G. and Katz, J. L., 1989, "Silica Particle Synthesis in a Counterflow Diffusion Flame Reactor," *Combustion and Flame*, Vol. 78, pp. 287~298.
- (7) Zachariah, M. R., Chin, D., Semerjian, H. G. and Katz, J. L., 1989, "Dynamic Light Scattering and Angular Dissymmetry for the In Situ Measurement of Silicon Dioxide Particle Synthesis in Flames," *Applied Optics*, Vol. 28, No. 3, pp. 530~536.
- (8) Chang, H. and Biswas, P., 1992, "In Situ Light Scattering Dissymmetry Measurements of the Evolution of the Aerosol Size Distribution in Flames," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 153, No. 1, pp. 157~166.
- (9) Cho, J., Kim, J. and Choi, M., 1998, "An Experimental Study of Heat Transfer and Particle Deposition during the Outside Vapor Deposition Process," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, No. 2, pp. 435~445.
- (10) Pratsinis, S. E., Zhu, W. and Vemury, S., 1996, "The Role of Gas Mixing in Flame Synthesis of Titania Powders," *Powder Technology*, Vol. 86, pp. 87~93.
- (11) Santoro, R. J., Semerjian, H. G. and Dobbins, R. A., 1983, "Soot Particle Measurements in Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 51, pp. 203~218.
- (12) Bohren, C. F. and Huffman, D. R., 1983, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York.
- (13) Sorensen, C. M., Cai, J. and Lu, N., 1992, "Light-Scattering Measurements of Monomer Size, Monomers per Aggregate, and Fractal Dimension for Soot Aggregates in Flames," *Applied Optics*, Vol. 31, No. 30, pp. 6547~6557.
- (14) Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M., 1987, "Morphology of Flame-Generated Soot As Determined by Thermophoretic Sampling," *Langmuir*, Vol. 3, No. 2, pp. 254~259.
- (15) Holman, J. P., 1989, *Experimental Methods for Engineers*, McGraw-Hill, 5th ed.
- (16) van de Hulst, H. C., 1981, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York.
- (17) Jullien, R. and Botet, R., 1987, *Aggregation and Fractal Aggregates*, World Scientific Publishing, Singapore.
- (18) Cai, J., Lu, N. and Sorensen, C. M., 1993, "Comparison of Size and Morphology of Soot Aggregates As Determined by Light Scattering and Electron Microscope Analysis," *Langmuir*, Vol. 9, No. 11, pp. 2861~2867.
- (19) Martin, J. E. and Hurd, A. J., 1987, "Scattering from Fractals," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 20, pp. 61~78.
- (20) Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M., 1991, "Absorption and Scattering of Light by Polydisperse Aggregates," *Applied Optics*, Vol. 30, No. 33, pp. 4747~4754.
- (21) Megaridis, C. M. and Dobbins, R. A., 1990, "Morphological Description of Flame-Generated Materials," *Combustion Science and Technology*, Vol. 71, pp. 95~109.