

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

- 확산의 영향 -

조재걸^{***,****}, 이정훈^{*}, 김현우^{*}, 최만수^{****,*****}
(1999년 2월 22일 접수)

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

- Effects of Diffusion -

Jaegol 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(화염가수분해중착, FHD), Fractal Aggregate(프랙탈 집합체)

Abstract

The effects of radial heat and H₂O diffusion on the evolution of silica particles in coflow diffusion flames have been studied experimentally. The evolution of silica aggregate particles in coflow diffusion flames has been measured 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. Flame temperatures and volumetric differential scattering cross sections have been measured for different flame conditions such as inert gas species, H₂ flow rates, and burner injection configurations to examine the relation between the formation of particles and radial H₂O diffusion. The comparisons of oxidation and flame hydrolysis have also been made for various H₂ flow rates using N₂ or O₂ as a carrier gas. Results indicate that the role of oxidation becomes dominant as both carrier gas(O₂) and H₂ flow rates increases since the radial heat diffusion precedes H₂O diffusion in coflow flames used in this study. The effect of carrier gas flow rates on the evolution of silica particles have also been studied. When using N₂ as a carrier gas, the particle volume fraction has a maximum at a certain carrier gas flow rate and as the flow rate is further increased, the hydrolysis reaction is delayed and the spherical particles finally evolves into fractal aggregates due to decreased flame temperature and residence time.

기호설명

C_{wv} : 미소산란단면적(differential scattering

cross section)

D_f : 프랙탈 차원(fractal dimension)

d_p : 기본입자(primary particle) 또는 구형입자외 직경

$\overline{d_p}$: 기본입자 또는 구형입자의 평균 직경

f_v : 체적분율(volume fraction)

* 서울대학교 대학원 기계공학과

** 회원, 서울대학교 대학원 기계공학과

*** 회원, 서울대학교 기계항공공학부

**** 서울대학교 정밀기계설계공통연구소 나노입자 제어
기술연구단

- I_0 : 입사광속(incident beam flux)
 k_f : 프랙탈 인자(fractal prefactor)
 N : 집합체(aggregate) 또는 구형입자의 수
 농도
 N_p : 집합체 당 기본입자의 개수
 $\overline{N_p}$: 집합체 당 기본입자의 평균 개수
 $n(d_p)$: 입자 크기분포 함수(particle size distribution function)
 $n(N_p)$: 집합체 당 기본입자수의 분포함수
 Q_{vw} : 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_{vw} : 산란강도(scattering intensity)
 X : 광학적 크기변수(optical size parameter)
 z : 버너 출구로부터의 축방향 좌표

그리스문자

- ΔV : 측정체적
 $\Delta\Omega$: 수광부의 입체각(solid angle of collection optics)
 η : 광학효율(efficiency of optical system)
 θ : 산란각(scattering angle)
 λ : 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 안료(pigment) 및 보강재료(reinforcing agent)에 사용되는 세라믹 산화물(oxide) 입자의 제조에 널리 사용되어 왔으며 현재 화염에 의해 제조되는 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2), 카본블랙

(carbon black) 등의 양은 매년 수백만톤에 이르고 있다(Wooldridge⁽¹⁾; Pratsinis⁽²⁾). 특히 광섬유를 제조하기 위한 OVD(Outside Vapor Deposition) (Blankenship 과 Deneka⁽³⁾), VAD(Vapor-phase Axial Deposition) (Niizeki 등⁽⁴⁾) 공정 그리고 평면 광도파용 세라믹 박막소자의 제조에 사용되는 화염가수분해 증착공정(Flame Hydrolysis Deposition, FHD) (Kawachi 등⁽⁵⁾) 등은 동축류 확산화염을 이용한 대량의 입자제조공정의 대표적인 예이다.

OVD공정에서 광섬유의 주재료인 실리카(SiO_2) 입자를 발생시키는 버너는 회전하는 모봉의 축방향으로 반복 이송되어 다공성 입자층을 형성하며 부착 공정 후 모봉이 제거된 입자층은 소결, 건조 등의 공정을 거쳐 투명한 광섬유 모재를 형성하게 된다. VAD공정은 회전하는 모재의 끝부분부터 축방향으로 입자를 부착시키는 방법으로 입자가 부착되어 성장되는 모재를 천천히 상향으로 이송시키면서 소결 및 인발(drawing)하여 연속적으로 광섬유를 제조하는 방법이며 FHD공정에서는 일반적으로 버너가 하향으로 기울어져 회전하는 디스크 위에 놓인 실리콘 기판 위에 입자층을 부착, 소결하는 과정을 반복함으로써 광도파용 박막을 제조하는 방법으로 이 경우 역시 OVD, VAD와 유사한 동축류 확산화염버너가 일반적으로 사용되고 있다.

이러한 화염 에어로졸공정에 있어서 입자의 생성은 화염온도, 산화제(oxidizer) 및 가수분해반응에 필요한 수증기(H_2O vapor) 또는 OH의 농도, 반응물질(precursor)의 농도 등에 의존하며 화염 내에서의 입자의 이동은 화염 내 가스의 유동, 그리고 열영동(thermophoresis) 등에 의존한다. 입자의 성장 역시 화염온도 및 입자가 화염 내에 체류하는 시간(flame residence time), 반응물질(precursor)의 농도, 그리고 입자의 농도와 형상에 의해 좌우되며(Wooldridge⁽¹⁾) 서브마이크론(sub micron) 크기의 입자의 부착 메카니즘은 온도 구배에 의해 입자가 힘을 받아 이동하는 열영동에 의한 것으로 알려져 있다(Simpkins 등⁽⁶⁾).

화염내의 입자 생성 및 성장과 관련하여 여러 실험적, 이론적 연구가 수행되었으나 여러 개의 동심원관으로 구성된 동축류 확산화염 버너에서의 연소 현상 및 입자의 거동에 대한 연구는 그 복잡함 때문에 아직 충분히 이루어지지 않고 있다. Allendorf 등⁽⁷⁾은 VAD용 동축류 확산화염 버너에서 Spontaneous Raman Spectroscopy를 이용하여 SiCl_4 의 존재유무에 따른 화염온도를 측정하여

SiCl₄가 존재하는 경우 화염온도가 크게 감소하는 것을 관찰하였으며 이는 SiCl₄의 첨가로 인해 중심에서 분사되는 가스의 운동량(momentum)이 증가하여 중심부분으로의 열확산이 지연되기 때문이라고 해석하였다. Bautista와 Atkins⁽⁸⁾는 VAD용 버너에서 laser sheet-beam을 이용하여 산화반응과 가수분해반응에 의해 생성되는 particle stream 형태의 차이를 살펴보았으며 thermal tagging technique을 사용하여 버너에서 생성되는 입자의 크기를 측정하였다. 또한 실린더 형태의 모봉에 입자를 부착시켜 산화반응과 가수분해반응에 따른 부착률을 측정하여 이를 모델링 결과와 비교하였으며 산화반응의 경우 높은 입자부착효율을 가짐을 보였다. 이 밖에 Cho 등⁽⁹⁾은 열영동포집방법(Dobbins와 Megaridis⁽¹⁰⁾)을 사용하여 OVD용 버너에서 화염출구로부터의 높이에 따른 입자의 성장과 이송기체의 유량에 따른 입자의 크기변화를 TEM으로 관찰한 바 있다. 최근 조재걸 등⁽¹¹⁾은 광산란과 국소포집방법을 병행함으로써 나노미터 크기의 집합체 및 구형입자의 크기분포를 측정할 수 있는 방안을 제시하였으며 화염온도가 입자의 성장에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

동축류 확산화염을 이용한 입자제조공정에서 입자생성반응에 필요한 고온의 열은 연료와 산화제의 확산에 의한 연소과정에 의해 공급되며 입자의 산화반응 또는 가수분해반응에 필요한 O₂, H₂O 등은 버너의 중심에서 분사되는 반응물질의 이송기체로 사용되거나 또는 연소과정의 생성물로 공급되므로 열 및 H₂O 등의 확산현상은 입자의 생성 및 성장에 있어서 매우 중요한 역할을 하게 된다. 그러므로 화염조건 및 이송기체의 종류와 유량의 변화는 열 및 H₂O의 확산을 변화시킴으로써 입자의 크기와 형태뿐만 아니라 공정의 생산성에도 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 동축류 확산화염버너에서 수소의 유량, 불활성가스의 종류 및 기체분사순서 등의 변화에 따른 화염온도의 측정과 90° 광산란측정을 병행하여 이러한 화염조건이 입자의 생성에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 이송기체의 종류와 유량의 변화가 입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 90° 광산란 방법과 국소열영동포집방법을 사용하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 동축류 확산화염 버너와 기체분사순서에 따른 두 가지 출구형태를 Fig. 1에 나타내었다. 두 경우 모두 중앙에서 화학물질을 포함하는 이송기체가 분사된다. CASE I의 경우는 버너의 중앙 출구 주위에 있는 8개의 원형 분사구로 불활성 가스로 희석된 수소가 주입되고 그 주위의 링 형태의 분사구에서는 불활성 차단가스(inert shield gas)와 산소가 각각 분사되며 CASE II의 경우에는 중앙 분사구 주위로 불활성 차단가스, 희석된 수소, 산소가 각각 주입된다. 두 경우 모두 안정된 화염의 형성 및 버너의 과열방지를 위하여 화염주위에 불활성 차단가스로서 질소(N₂)를 7.0lpm 분사하였으며 이를 위한 화염유지기(flame shield)는 화염생성면, 즉 수소와 산소가

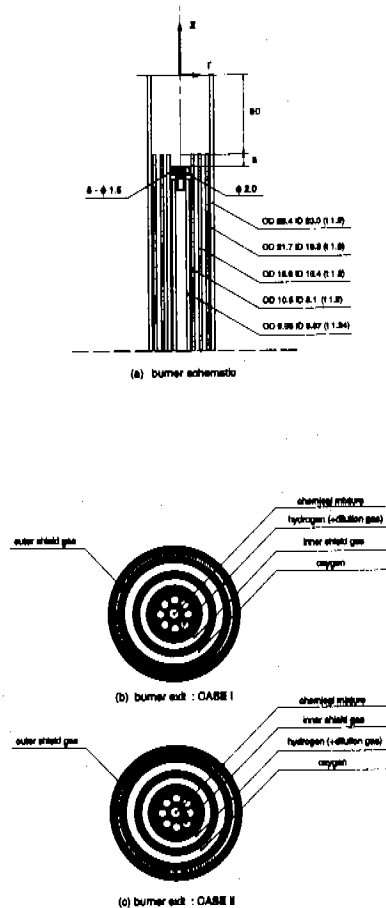


Fig. 1 Schematic of the burner and exit configurations.(unit : mm)

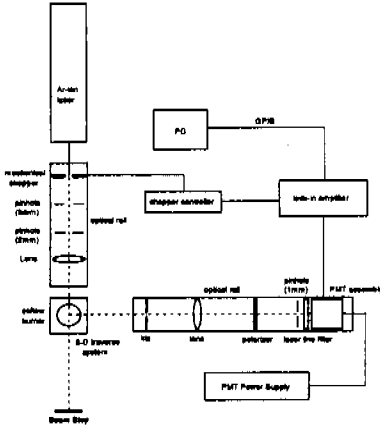


Fig. 2 Schematic of 90° light scattering measurement system.

분사되는 면에서 30mm 높게 설치되었다. 반응물질(precursor)로는 SiCl₄를 사용하였으며 이송기체로는 N₂ 또는 O₂를 사용하였으며 항온조의 온도는 실험시 26.0°C로 유지되었다.

화염의 온도분포는 B type 열전대를 사용하여 측정하였으며 복사외의 열손실을 보정하여 실제 화염의 온도를 계산하였다. 화염 내 입자들에 의해 산란되는 빛의 강도를 측정하기 위한 실험 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 광원으로는 Ar-ion laser를 사용하였으며 파장이 514.5nm인 단일모드조건에서 0.5 W 출력력을 사용하였다. 두께 약 0.2mm, 폭 1mm의 측정체적 내의 입자들에 의해 산란된 빛은 광증배관(PMT, Photomultiplier Tube)에서 증폭되며 lock-in amp에서 증폭된 산란광의 강도를 측정하였다. 이 때 화염내의 입자들에 의해 산란되는 빛의 강도 $S_{vv}(\theta)$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있으며(van de Hulst⁽¹²⁾)

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

여기서 η 는 광학장치의 효율, ΔV 는 측정체적, $\Delta \Omega$ 는 수광되는 입체각, $I_{o, vv}$ 는 입사되는 beam flux를 나타낸다. 단위체적내의 미소산란단면적(volumetric differential scattering cross section) $Q_{vv}(\theta)$ [$cm^{-1}sr^{-1}$]는 입자의 크기와 형상 및 산란각도 θ 의 함수이며 시스템 응답함수(system response function) SR은 각 광학시스템에 의존하는 값으로서 산란 단면적이 알려져 있는 기체분자의 산란신호로부터 구할 수 있다.

화염 내 입자들의 크기와 형상은 열영동 포집

방법(Dobbins와 Megaridis⁽¹⁰⁾)과 무파전자현미경(TEM)을 사용하여 측정하였다. 본 연구에서는 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 화염내의 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 $Q_{vv}(\theta)$ 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 , λ 는 각각 구형입자의 직경과 입사광의 파장을 나타낸다. 단분산 입자 가정을 도입하면 구형입자의 수농도 N 과 체적분율 f_v 는 각각

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

$$f_v = \frac{\pi \bar{d}_p^3}{6} N \quad (5)$$

와 같이 표시되며 여기서 \bar{d}_p 는 TEM 이미지로부터 측정된 입자직경의 평균을 나타낸다.

포집된 입자의 형상이 집합체인 경우, 입자들은 다음 식을 만족시키는 프랙탈 집합체(fractal aggregate)로 생각할 수 있다(Jullien과 Botet⁽¹³⁾).

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

여기서 N_p 는 집합체 당 기본입자의 갯수, d_p 는 기본입자의 직경이며 R_g , D_f , k_f 는 각각 집합체의 회전반경, 프랙탈 차원, 그리고 프랙탈 인자(fractal prefactor)를 나타내며 이 값들은 TEM 이미지로부터 Cai 등⁽¹⁴⁾의 방법을 사용하여 계산하였다.

프랙탈 집합체의 $Q_{vv}(\theta)$ 는 다음과 같이 표시할 수 있으며

$$Q_{vv}(\theta) = \int C_{vv}^a(\theta) n(N_p) dN_p \quad (7)$$

여기서 $n(N_p)$ 는 N_p 즉 집합체당 기본입자의 개수의 분포함수(distribution function)을 나타낸다. Rayleigh-Debye-Gans 이론과 단분산 집합체 가정, 즉 집합체 당 기본입자의 개수 N_p 와 회전반경 R_g 가 일정하다는 가정을 도입하면 power-law regime에 속하는 집합체의 경우 $Q_{vv}(\theta)$ 는 다음과 같이 표시할 수 있으며

$$Q_{vv}(\theta) = N \overline{N_p}^2 C_{vv}^p \left(\frac{\pi \overline{d_p}}{\lambda}, \theta \right) (q \overline{R_g})^{-D_f} \quad (8)$$

Cal 등⁽¹⁴⁾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 체적분을 f_v 를 구할 수 있다.

$$N = \frac{Q_{vv}(\theta)}{\overline{N_p}^2 C_{vv}^p \left(\frac{\pi \overline{d_p}}{\lambda}, \theta \right) (q \overline{R_g})^{-D_f}} \quad (9)$$

$$f_v = N \left(\overline{N_p} \frac{\pi \overline{d_p}^3}{6} \right) \quad (10)$$

본 연구에서 사용된 화염 온도분포 측정방법 및 Q_{vv} 를 측정하기 위한 90° 광산란 측정방법, 국소열영동포집방법(local thermophoretic sampling technique) 그리고 측정된 Q_{vv} 와 TEM 이미지와 해석으로부터 입자의 수농도와 체적분율을 구하는 방법은 조재걸 등⁽¹¹⁾과 조재걸⁽¹⁵⁾에 자세히 언급하였다.

3. 결과 및 토의

일반적으로 FHD공정에 사용되는 버너의 경우, 주입되는 화학물질의 가수분해반응에 의한 입자생성은 충분히 일어날 수 있어야 하며 또한 화염의 온도는 화염 내에서 또는 입자가 부착되는 기관의 표면에서 dopant의 증발을 억제하고 입자가 부착되는 표면이 과열되지 않도록 어느 정도 낮은 것이 바람직하다. 따라서 이 경우 연료로 사용되는 수소를 불활성 가스인 N₂, Ar, He 등으로 희석하는 방법이 사용되고 있다. Fig. 3(a)는 CASE II의 버너출구형태일 때(Fig. 1 참조), 4.2 slm의 N₂를 4.0slm의 수소에 희석하였을 경우의 높이에 따른 반경방향의 온도분포를 나타낸 것이다. 이 경우, 버너출구 근처(z = 10, 20mm)에서는

중심부분보다 주위의 온도가 더 높은 형태를 가지며 높이가 증가하면서 중심부분이 가장 온도가 높은 형태의 분포로 변화됨을 알 수 있다. 질소의 희석과 중심 분사구 주위에 분사되는 차단가스 질소(0.7slm)에 의해 수소와 산소의 급격한 연소가 억제되며 또한 수소와 산소의 연소로 인하여 생성된 고온의 가스가 중심부로 확산되는 것이 지연되므로 낮은 높이에서는 중심부의 온도가 주위에 비해 낮은 형태를 가지나 높이가 증가하면서 주위 공기의 유입(entrainment)으로 인하여 점차 중심부분이 가장 높은 온도를 갖는 형태로 된다. 이 같은 형태의 화염온도분포는 본 연구에서의 CASE II와 같은 형태를 갖는 OVD용 버너에서 차단가스 질소를 사용한 경우에도 나타났으며 이와 같은 차단가스의 사용은 이송기체를 산소로 사용하는 경우, 화학물질 분사구에서의 입자부착을 효과적으로 방지하는 역할을 한다(Cho 등⁽⁹⁾). N₂ 대신 같은 유량의 Ar을 희석가스와 차단가스로 사용하였을 경우에도 전체적인 온도분포는 N₂의 경우와 비슷하였으며 그보다는 약간 높은 온도를 가짐을 알 수 있었다. 그러나 N₂나 Ar 대신 He을 사용하였을 경우에는 이와는 매우 다른 형태의 온도분포를 갖게 되며 이를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 He을 사용한 경우는 출구에서 10mm 떨어진 곳의 온도분포도 중심의 온도가 가장 높은 형태를 가지며 최고 온도도 Fig. 3(a)에 비해 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 이는 He의 높은 확산성에 기인하는 것이며 이송기체로 주로 불활성 가스를 사용하는 FHD공정용 버너의 경우, 입자의 생성은 수소와 산소의 연소로 인한 H₂O 또는 OH에 의한 가수분해반응에 의해 일어나게 되므로 온도가 높은 부분은 입자생성에 필요한 연소생성물, 즉 H₂O 또는 OH가 충분히 확산되었을 것으로 생각된다. 따라서 He을 사용한 경우의 화염이 N₂ 또는 Ar을 사용한 경우보다 입자생성이 활발할 것으로 생각되며 이는 Fig. 4(a), (b)의 광산란 실험 결과로부터 확인할 수 있다.

Fig. 4(a), (b)는 Fig. 3(a), (b)에 나타낸 화염온도분포와 같은 조건에서 질소 50sccm을 이송기체로 사용하여 SiCl₄를 주입시킨 경우의 산란강도분포를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)의 경우 중심에서 SiCl₄가 분사되는 데도 불구하고 버너 중심보다는 주위에서 산란강도가 큰 값을 갖는, 즉 주위에서

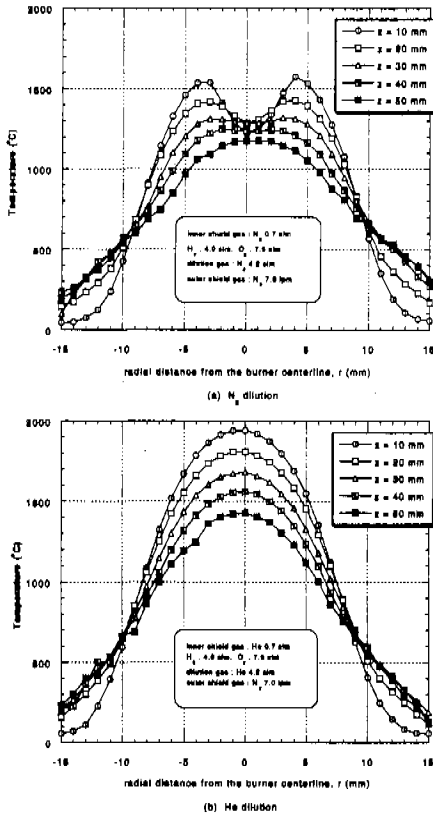


Fig. 3 Radial flame temperature distributions at different axial locations.(CASE II)

입자의 생성이 더 활발하게 일어나는 형태가 되며 이는 Fig. 3(a)에 나타난 화염온도분포와 유사한 형태임을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 He을 희석가스와 차단가스로 사용하였을 경우의 산란강도분포로서 Fig. 4(a)와는 달리 중심부에서 입자의 생성이 가장 활발하며 산란강도, 즉 Q_{vv} 의 값 또한 N₂를 사용한 경우에 비해 크게 증가하였음을 알 수 있다. 이로부터 He을 사용한 경우가 높은 확산성으로 인해 N₂를 사용한 경우보다 입자의 생성이 훨씬 활발하다는 것을 알 수 있으며 Fig. 3(a), (b)의 산란강도분포 형태가 Fig. 4(a), (b)와 유사한 형태의 분포를 가지는 것으로부터 화염온도분포와 입자의 생성이 밀접한 관계가 있음을 추측할 수 있다. 그러나 화염온도에 따른 이러한 경향이 온도의 증가에 따른 반응의 활성화로 인한 영향인지 아니면 온도가 높은 부분에 더 많이 존재하는 H₂O 또는 OH의 영향인지는 명확하지

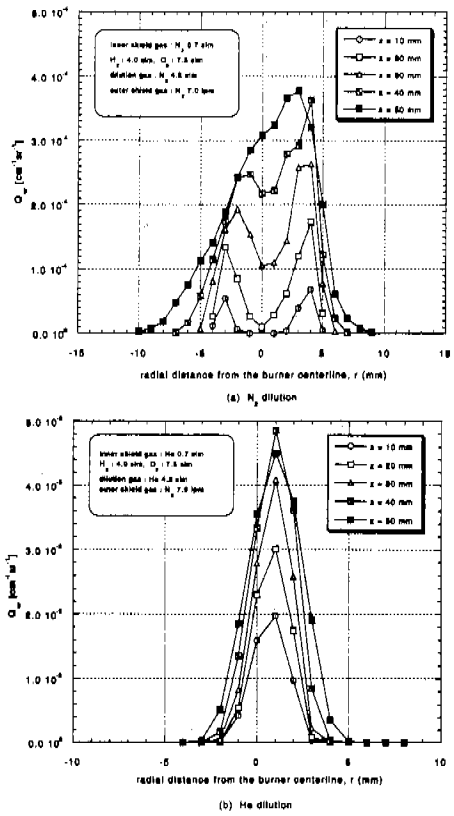


Fig. 4 Radial Q_{vv} profiles at different axial locations.(CASE II, carrier gas N₂, 50 sccm for SiCl₄)

않다. 이를 파악하기 위하여 본 연구에서는 CASE I, II의 버너구조에 대하여 화염온도와 H₂O의 확산이 입자의 생성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 5는 희석가스 및 안쪽의 차단가스 He을 각각 3.0slm, 2.0slm, 산소의 유량은 7.5slm으로 고정한 경우에 수소 유량의 변화에 따른 입자의 산란단면적 Q_{vv} 를 높이에 따라 나타낸 것이다. CASE I과 CASE II의 경우 각각 수소유량이 0.4slm와 1.07slm일 때 r = 0mm, z = 5mm에서 입자의 생성이 시작되었으며 그 이하의 수소유량에서는 두 경우 모두 입자의 산란에 의한 신호가 측정되지 않았다. 수소의 유량을 각각 0.1slm 증가시키면 같은 위치에서의 산란 강도는 급격하게 증가하였으며 이로부터 일단 입자의 생성에 필요한 화염온도 또는 수소유량(threshold flame temperature or threshold H₂ flow rate)이 존재한다고 생

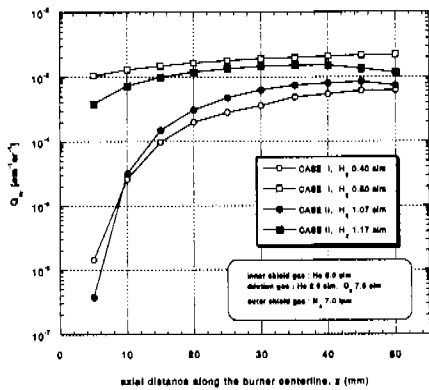


Fig. 5 Effect of H₂ flow rates on the generation of SiO₂ particles.(carrier gas N₂ 50 sccm for SiCl₄, r=0 mm)

각할 수 있다. 그러나 CASE I의 0.4slm과 CASE II의 1.07slm의 경우 높이가 증가할수록 산란단면적이 크게 증가함을 볼 수 있는데 이는 화염온도나 용집의 영향이 아닌 H₂O 또는 OH의 확산에 따른 것으로 판단된다. 즉, 화염온도는 높이에 따라 감소하므로 초기에 낮은 화염온도로 인해 입자의 생성이 일어나지 않은 경우라면 높은 위치에서 추가적인 입자의 생성은 일어나지 않을 것이며 또한 이미 생성된 입자의 용집에 의해 높이에 따라 산란강도가 증가하였다면 CASE I의 0.5slm과 CASE II의 1.17slm의 경우에서도 높이에 따라 산란강도가 크게 증가해야 하므로 이는 높이가 증가함에 따라 중심부분으로의 H₂O의 반경방향 확산이 이루어지기 때문인 것으로 판단된다. 이로부터 가수분해반응에 의한 입자의 생성은 화염온도보다는 H₂O의 확산에 의존함을 알 수 있으며 이는 또한 Fig. 6의 화염온도 측정결과로부터 확인할 수 있었다. Fig. 6은 위의 조건에서 측정된 화염온도분포로서 CASE I과 CASE II의 온도는 큰 차이를 보이고 있다. 즉, CASE II의 수소유량 1.07slm의 경우, 화염온도는 CASE I의 0.5slm 보다도 훨씬 높은 값을 가지에도 불구하고 그만큼 입자의 생성이 일어나지 않았으며 이는 결국 H₂O의 확산이 이루어지지 않았기 때문이다. 회석가스와 안쪽의 차단가스로 사용된 He는 확산성이 매우 크기 때문에 연소로 인하여 생성된 H₂O보다 먼저 버너 중심부로 열을 확산시킬 수 있으므로 가수분해 반응에 필요한 H₂O가 존재하지 않는 상태에서도 버너 중심부의 온

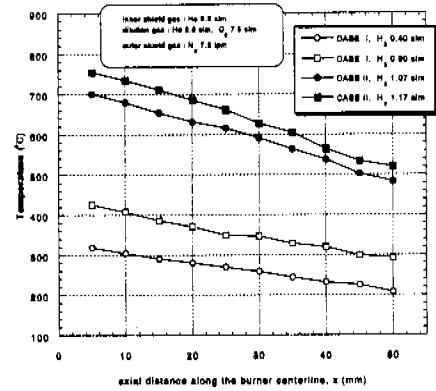


Fig. 6 Effect of H₂ flow rates on the centerline temperatures.

도는 충분히 높아질 수 있으며 이는 이송기체의 종류를 질소와 산소로 변화시켜 사용함으로써 확인할 수 있었다.

화학물질(chemical precursor)이 분사되는 버너 중심부로의 가수분해반응물(H₂O 또는 OH)의 불충분한 확산은 앞서 살펴본 바와 같이 수소유량이 낮을 때도 일어나지만 수소유량이 충분한 경우에도 중심에서 분사되는 이송기체 및 화학물질의 유량이 증가하면 일어날 수 있는 현상이다. 중심부의 분사속도가 증가하면 연소가스와 중심부로 확산이 버너출구에서 더 먼 곳으로 지연되므로 같은 높이에서 유량의 증가는 확산의 부족으로 나타난다. 본 연구에서는 이송기체로 N₂, O₂를 사용하여 이송기체의 유량에 따른 열확산 및 H₂O확산의 영향을 살펴보았다.

Fig. 7은 CASE II의 구조에서 회석가스 및 안쪽의 차단가스 He를 각각 3.0slm, 2.0slm, 산소의 유량은 7.5slm으로 고정한 경우에 수소의 유량을 변화시키면서 이송기체 N₂, O₂의 유량에 따른 Q_w를 r = 0mm, z = 5mm에서 측정한 결과이다. 이송기체의 유량이 증가하면 입자의 생성과 성장이 활발해지므로 Q_w는 증가하였으나 어느 정도 이상의 유량이 되면 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 이송기체 유량의 증가로 인해 중심부로의 H₂O 확산이 억제되어 나타나는 현상이며 화염온도가 비교적 낮은 수소유량 범위(Fig. 7(a))에서는 이송기체를 산소로 사용하여도 Q_w의 경향은 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 수소유량

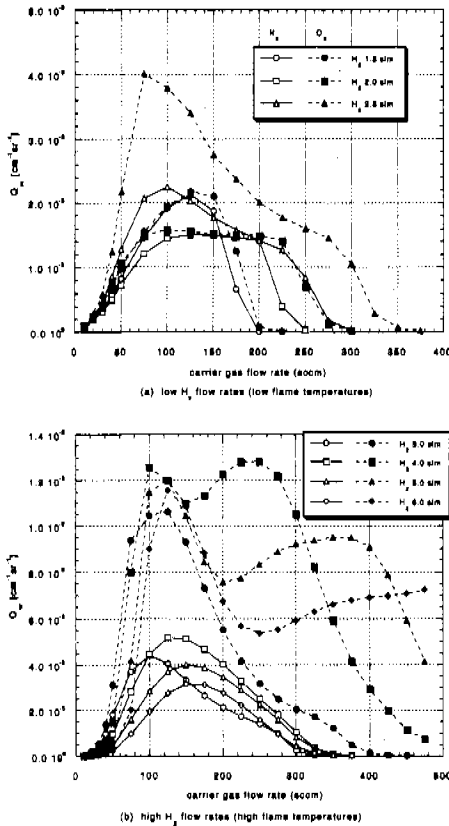


Fig. 7 Effect of carrier gas flow rates on Q_{vv} for different H₂ flow rates.(CASE II, $r=0$ mm, $z=5$ mm, solid line : carrier gas N₂, dotted line : carrier gas O₂)

을 증가시키면(Fig. 7(b)). 이송기체로 N₂를 사용한 경우와 O₂를 사용한 경우는 상당한 차이를 보였다. 이송기체로 N₂를 사용한 경우에는 수소유량이 증가하여도 어느 정도의 이송기체 유량이상이 되면 입자의 생성이 이루어지지 않은 반면 O₂를 사용한 경우는 수소유량이 증가할수록 더 높은 이송기체 유량에서도 반응이 일어나서 입자가 생성되었다. 이 같은 결과는 이송기체로 O₂를 사용한 경우에는 H₂O의 확산으로 인한 가수분해 반응 이외에 다른 반응, 즉 이송기체 O₂와의 산화 반응에 의한 입자의 생성이 이루어진다는 것을 의미하는 것이며 이는 결국 CASE II의 구조에서 He를 희석가스와 차단가스로 사용할 경우 버너중심부로의 H₂O와 확산은 이루어지지 않더라도 열 확산은 가능하다는 것을 보여주는 것이다. 또한 SiCl₄의 산화반응은 약 1373K 이상이 되어야 급

격히 일어나므로(Allendorf 등⁽⁷⁾), 수소유량이 3.0, 4.0, 5.0slm일 때 이송기체 O₂의 유량이 증가함에 따라 결국 산란강도가 감소하는 것은 Allendorf 등⁽⁷⁾의 결과에서 볼 수 있듯이 유량의 증가에 따른 열확산의 감소효과인 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 가수분해반응이 지배적인 N₂ 이송기체의 경우보다 산화반응이 일어날 수 있는 O₂ 이송기체의 경우가 더 높은 이송기체 유량에서도 입자의 생성이 이루어졌으며 수소유량이 낮은 경우, 즉 화염온도가 높지 않은 경우에는 가수분해반응이 지배적이므로 이송기체의 종류에 따른 영향은 크지 않았다. OVD 또는 bulk 물질제조 중, 입자부착물이 생성성과 직결되는 공정에서는 높은 이송기체의 유량이 요구되므로 높은 이송기체 유량에서도 입자의 생성이 활발히 일어날 수 있는 O₂ 이송기체를 사용하는 것이 유리할 것으로 생각된다. 또한 산화반응의 경우는 반응전후에 기체물수, 즉 부피의 변화가 없으나 가수분해반응의 경우에는 반응과 동시에 기체의 물수가 2배로 증가하게 되며 따라서 실린더 형태의 모퉁에 입자를 부착하는 OVD공정의 경우, 생성된 particle stream의 폭이 부착효율에 매우 큰 영향을 미치게 되므로 반응전후에 particle stream의 변화가 없는 산화반응이 선호된다(Bautista 와 Atkins⁽⁸⁾). 그러므로 본 연구에서 사용된 CASE II의 버너 구조에서 차단 가스 및 희석가스로 He를 사용하는 경우, 열확산이 H₂O와 확산보다 먼저 이루어지므로 높은 이송기체 유량에서 산화반응을 유도할 수 있으며 이는 OVD공정에서의 생산성 향상에 유리한 특성을 알 수 있다.

이송기체로 질소를 사용한 경우에 수소유량 4.0slm에서 Q_{vv} 는 최대값을 보였으며 수소유량이 더욱 증가하여도(5.0, 6.0slm) 더 높은 이송기체 유량에서의 반응이 일어나지 않고 오히려 전체적인 산란 강도가 감소하였다. 수소유량의 증가에 따른 산란단면적의 감소는 앞서 언급한 바와 같이 H₂O와 확산은 이루어지지 않는 반면 열확산에 의해 온도는 계속 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 수소 유량이 3.0slm인 경우, 이송기체 유량이 50sccm일 경우와 225sccm의 경우의 산란단면적이 비슷한 값을 가짐을 알 수 있다. 그러나 H₂O의 확산은 수소와 산소가 만나서 형성하는 화염면으로부터 중심방향으로 일어나므로 225sccm의 경우 중심 주위에서는 더 큰 산란 강

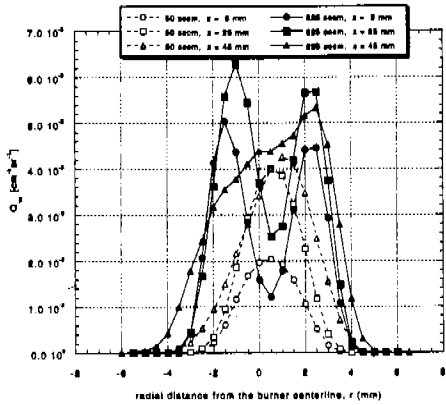


Fig. 8 Radial Q_{vv} profiles for different carrier gas flow rates.(CASE II, carrier gas N_2 , H_2 3.0 slm)

도를 보일 것으로 예상되며 이는 두 경우에 대하여 반경방향 Q_{vv} 분포를 나타낸 Fig. 8로부터 확인할 수 있다. 50sccm의 경우는 H_2O 와 확산이 충분하므로 반응물질의 농도가 가장 큰 중심부에서 가장 큰 산란강도를 나타낸 반면 225sccm의 경우는 수소와 산소가 만나는 화염면에서 가까운 곳, 즉 중심 주위의 산란강도가 더 큰 분포를 가지며 높이가 증가하면 중심으로의 H_2O 확산이 증가하여 중심부분의 산란강도도 증가하였다.

이송기체 유량의 변화가 입자의 크기와 형상, 수농도 및 체적분율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 Fig. 7(b)에 나타낸 수소유량 4.0slm의 조건에서 광산란실험의 측정위치($r = 0mm, z = 5mm$)에서 이송기체 유량에 따라 국소 열영동포집을 수행하였다. 입자포집조건에서의 이송기체 유량에 따른 $SiCl_4$ 의 질량유량 및 물 유량 그리고 이송기체와 $SiCl_4$ 혼합기체의 출구속도의 변화를 Table 1에 나타내었다. 이때 $26^\circ C$ 의 온도로 유지되는 bubbler내에 주입된 이송기체에 $SiCl_4$ 가 모두 포화된다고 가정하였으며 그에 따라 혼합기체의 출구속도는 $0.234m/s$ 에서 $2.733m/s$ 까지 변화하였다. 이 같은 조건에서 포집된 입자들의 TEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 이송기체의 유량이 30sccm에서 200sccm까지 증가할 때 입자의 크기는 계속 증가하였으며 형태도 구형을 유지하였다. 그러나 유량이 더욱 증가하면 화염온도가 감소하고 반응의 지연 및 속도의 증가로 인해 화염내의 체류시간(residence time)도 감소하므로 생성된 입자가 구형으로 용합(coalescence)되지 않으

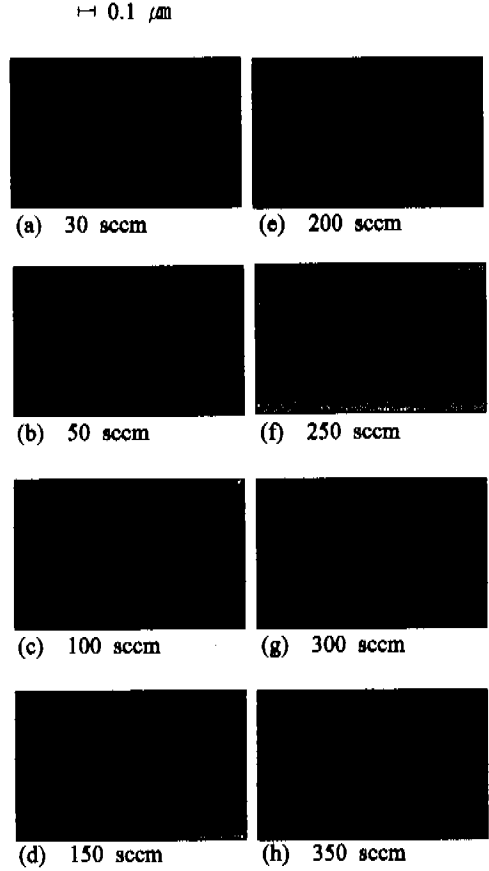


Fig. 9 Transmission electron micrographs of SiO_2 particles in the flame.(CASE II, H_2 4.0 slm, carrier gas N_2 for $SiCl_4, r=0mm, z=5mm$)

로 입자의 형태는 구형을 벗어나게 되며 300, 350sccm에서는 프랙탈 집합체 형태로 나타났다. Fig. 10은 $z = 5mm$ 에서 측정된 입자의 직경, area-equivalent diameter, fractal dimension을 나타낸 그림이다. 이송기체 유량이 200sccm까지는 Fig. 9에 나타냈듯이 입자의 형태는 구형이며 입자간의 결합이 많지 않고 단독으로 존재하는 입자가 많으므로 입자의 직경과 area-equivalent diameter가 큰 차이를 보이지 않았으며 250sccm이후에는 집합체 형태로 되면서 기본입자의 직경과 area-equivalent diameter가 큰 차이를 보였다. 또한 250sccm이후에 유량이 더욱 증가하면 화염의 온도와 체류시간이 더욱 감소하므로 소결(sintering) 효과의 감소로 인해 입자의 프랙탈 차원(fractal dimension)은 감소하였다.

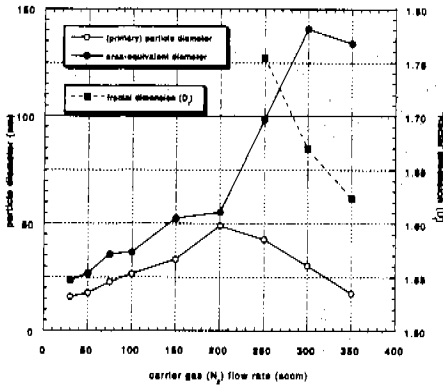


Fig. 10 Effect of carrier gas flow rate on particle diameters and fractal dimensions. (CASE II, H₂ 4.0 slm, r=0mm, z=5mm, carrier gas N₂)

Fig. 7과 Fig. 9의 결과로부터 계산된 구형입자 또는 집합체의 수농도와 체적분율을 Fig. 11에 나타내었다. 구형입자와 프랙탈 집합체의 중간형태를 갖는 250scm(Fig. 9(f))의 경우에 입자의 형태를 각각 집합체 또는 구형으로 가정하여 계산된 수농도와 체적분율은 차이를 보였다. 입자의 수농도는 50scm에서 최대값을 보이고 그 이후 계속 감소하였으며 체적분율은 75, 100scm까지 증가하다가 그 이후 감소하였다. 주입되는 이송기체 유량이 증가할수록 단위체적내의 반응물질, 즉 SiCl₄의 양은 증가하는 반면 속도증가로 인해 버너의 중심부로 확산되는 H₂O의 양은 감소하게 되므로 이 두 효과로 인하여 입자의 체적분율은 특정 유량에서 최대값을 갖게 될 것이다. 만일 주입된 반응물질이 모두 기상에서 반응한다면 이송기체 유량이 증가할수록 입자의 체적분율이 증

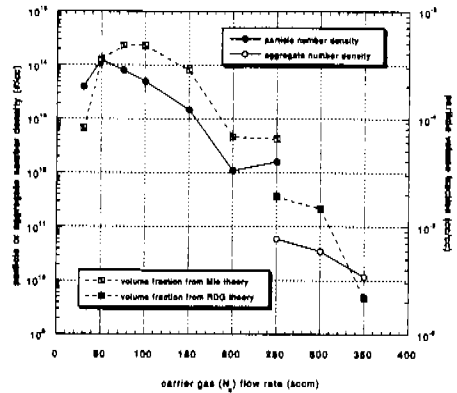


Fig. 11 Number densities and volume fractions for different carrier gas flow rates.(CASE II, H₂ 4.0 slm, r=0mm, z=5mm, carrier gas N₂)

가해야 하고 또한 높은 수농도로 인한 충돌의 증가로 입자의 크기도 증가할 것이다. Fig. 11에서 이송기체 유량이 75 또는 100scm이 될 때까지는 이러한 가정이 적용될 수 있는 범위이나 그 이후에는 이러한 가정이 성립되지 않는 것으로 보인다. 즉, 입자의 체적분율은 100scm이후에 감소한 반면 입자의 크기는 200scm까지 계속 증가하였으며 이는 100scm이후에는 주입된 SiCl₄의 반응이 감소하였음에도 불구하고 입자의 크기가 증가하였다는 것을 의미하므로 반응의 증가에 따른 수농도의 증가로 인하여 입자의 크기가 증가한 것은 아니라고 볼 수 있다. 이러한 입자 크기 증가의 원인은 두 가지로 생각할 수 있으며 그 하나는 이송기체 유량의 증가에 따른 화염온도 및 확산되는 H₂O의 감소로 인한 표면성장(surface growth)효과의 증가이다. 표면성장이 입자의 주된

Table 1 Mass and molar flow rate of SiCl₄ and the velocity of chemical mixture.*

carrier gas flow rate (cc/min)	total flow rate (cc/min)	flow rate of SiCl ₄ (cc/min)	mass flow rate of SiCl ₄ (g/min)	molar flow rate of SiCl ₄ (mol/min)	velocity of chemical mixture (m/s)
30	44.16	14.16	0.0980	5.769E-4	0.234
50	73.60	23.60	0.1633	9.615E-4	0.390
75	110.40	35.40	0.2450	1.442E-3	0.586
100	147.21	47.21	0.3267	1.923E-3	0.781
150	220.81	70.81	0.4900	2.885E-3	1.171
200	294.41	94.41	0.6534	3.846E-3	1.562
250	368.02	118.02	0.8167	4.808E-3	1.952
300	441.62	141.62	0.9801	5.769E-3	2.343
350	515.22	165.22	1.1434	6.731E-3	2.733

* Carrier gas is assumed to be saturated with SiCl₄ contained in a bubbler.

성장 메카니즘이 되는 경우에는 이미 생성된 입자표면에서의 반응과 표면으로의 용축 등에 의해 입자가 성장하므로 가수분해반응의 감소로 인해 수농도와 체적분율이 감소하여도 입자의 크기 자체는 증가할 수 있을 것이다. 또 다른 이유로는 측정위치 이전의 입자의 성장특성, 즉 측정위치까지의 성장과정(history)을 생각할 수 있다. 이송기체 유량이 증가할수록 화염온도가 감소하므로 측정위치보다 낮은 곳에서 생성된 입자들은 유량이 증가할수록 충돌단면적이 큰 집합체 형태를 갖게 될 것이며 이 경우 반응의 감소로 수농도가 낮더라도 충돌단면적의 증가로 인해 응집효과가 증가할 수 있기 때문이다. 또한 Fig. 9의 경우, 수소유량이 4.0slm으로 이송기체물 O₂로 사용할 경우 산화반응이 일어날 정도(1375K 이상)의 화염온도를 유지하므로(Fig. 7(b) 참조) 이송기체 유량이 200sccm으로 될 때까지 측정위치에서의 입자는 구형에 가까운 형태를 유지하였다.

유량이 250sccm 이상으로 증가하면 H₂O의 농도와 화염온도가 더욱 감소하므로 가수분해반응이 더욱 억제되어 수농도와 체적분율이 모두 감소하며 낮은 화염온도 및 반응의 지연과 속도의 증가로 인한 화염 내 체류시간의 감소로 인해 입자는 집합체 형태를 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 동축류 확산화염에서 열 및 H₂O의 확산이 SiO₂ 입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 고찰하였다. 화염온도의 측정과 90° 광산란측정을 병행하여 화염조건이 입자의 생성에 미치는 영향을 살펴보았으며 이송기체의 종류와 유량의 변화가 입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 90° 광산란방법과 국소열영동포집방법을 병행하여 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 구체적인 결론은 다음과 같다.

(1) 동축류 확산화염에서 확산성이 큰 He를 희석가스 및 차단가스로 사용한 경우가 N₂를 사용한 경우보다 화염중심부의 온도 및 H₂O의 확산을 증가시켜 입자생성이 활발하였다. 또한 버너의 중심에서 분사되는 반응물질의 가수분해반응이 급격히 일어나는 수소유량이 존재하였으며 이는 H₂O의 반경방향 확산에 의한 영향임을 확인하였다.

(2) 이송기체로 산소를 사용하는 경우, 화염온도가 낮은 경우는 가수분해반응이 지배적이며 높은 수소유량에서는 화염온도의 증가에 따른 산화반응으로 인해 질소를 사용한 경우보다 더 높은 이송기체 유량에서도 SiO₂입자가 생성되었다. 또한 이로부터 희석가스와 차단가스로 He를 사용한 경우 버너 중심으로의 열확산이 H₂O의 확산보다 용이함을 확인하였다.

(3) 이송기체로 질소를 사용하는 경우, 가수분해반응이 지배적이므로 수소와 산소의 연소에 의해 생성되는 H₂O 또는 OH의 반경방향 확산이 입자생성위치를 결정하며 이에 따라 이송기체 유량이 증가할수록 가수분해반응은 지연되는 경향을 보였다. 이송기체 유량이 증가할수록 중심으로의 H₂O의 확산이 감소되므로 버너 중심축상의 특정한 높이에서 체적분율이 최대가 되는 이송기체 유량이 존재하였다. 그러나 생성되는 SiO₂입자의 크기는 체적분율이 최대가 되는 유량보다 더 높은 유량까지 증가하였으며 유량이 더욱 증가하면 낮은 화염온도와 반응의 지연 및 속도의 증가로 인한 화염 내 체류시간의 감소로 인해 집합체의 기본입자 크기는 감소하고 입자들은 프랙탈 집합체 형태로 변화하였다.

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) Pratsinis, S. E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 197~219.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) Kawachi, M., Yasu, M. and Edahiro, T., 1983, "Fabrication of SiO₂-TiO₂ Glass Planar Optical Waveguides by Flame Hydrolysis Deposition," *Electronics Letters*, Vol. 19, No. 15, pp. 583~584.
- (6) Simpkins, P. G., Greenberg-Kosinski, S. and MacChesney, J. B., 1979, "Thermophoresis : The Mass Transfer Mechanism in Modified Chemical Vapor Deposition," *Journal of Applied Physics*, Vol. 50, No. 9, pp. 5676~5681.
- (7) Allendorf, M. D., Bautista, J. R. and Potkay, E., 1989, "Temperature Measurements in a Vapor Axial Deposition Flame by Spontaneous Raman Spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, Vol. 66, No. 10, pp. 5046~5051.
- (8) Bautista, J. R. and Atkins, R. M., 1991, "The Formation and Deposition of SiO₂ Aerosols in Optical Fiber Manufacturing Torches," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 22, No. 5, pp. 667~675.
- (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) 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.
- (11) 조재걸, 이정훈, 김현우, 최만수, 1999, "광산란과 입자포집을 이용한 동축류 확산화염 내의 실리카 입자의 성장 측정; Part I 화염온도의 영향," 대한기계학회논문집, 제출
- (12) van de Hulst, H. C., 1981, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York.
- (13) Jullien, R. and Botet, R., 1987, *Aggregation and Fractal Aggregates*, World Scientific Publishing, Singapore.
- (14) 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.
- (15) 조재걸, 1999, 화염가수분해 증착공정에서 실리카계 입자의 생성 및 성장에 관한 실험적 연구, 공학박사학위논문, 서울대학교.