火炎中で生成する酸化物超微粒子のin-situ測定

上山 惟一^{*1} 田中 圭三^{*,2} 川添 英世^{*3}
飯野 顕^{*,3} 松田 美一^{*,3} 古崎 新太郎^{*2}

The In-situ Measurements of Ultra-Fine Oxide Particles Formed in a Flame

by

Korekazu UYEYAMA,^{†1} Keizo TANAKA,^{†2} Hideyo KAWAZOE^{†3}
Akira IINO,^{†3} Yoshikazu MATSUDA^{†3} and Shintaro FURUSAKI^{†2}

SiCl₄ and / or GeCl₄ were oxidized in an oxygen-hydrogen flame, and in-situ measurements of oxide particles in the flame were performed by using an Ar⁺ ion laser. The following results were obtained : 1) When only SiCl₄ was fed into the system, silica particles were formed just above the top of a burner, and the particles were ascending keeping the mean particle size almost constant at 50~60nm in a narrow path without spreading laterally. 2) When only GeCl₄ was fed, germania particles formed just above the burner top were vaporized due to the increase in flame temperature, diffused laterally as gaseous molecules, and condensed again to particles as the flame temperature decreased. 3) In the system when both SiCl₄ and GeCl₄ were simultaneously fed into the flame, the vaporization of Ge decreased considerably.

Key Words : In-situ Measurement, Ultra Fine Particles, Argon Ion Laser,
Dynamic Light Scattering, Nucleation

1. 緒 言

日本独自の光ファイバ製造技術として開発された VAD (Vapor Axial Deposition) 法¹⁾は、酸水素火炎中で SiCl₄ および GeCl₄ を加水分解 (あるいは酸化) して適当な Ge 分布を持った光ファイバ母材を作る手

法であるが、できるだけ大径の母材をより速く作ることが要請されている。母材は火炎中で生成した SiO₂, GeO₂ あるいはそれらの混合物の微粒子が付着することにより成長するが、成長速度を大きくするためにはどのような粒径の微粒子が火炎中のどこで発生、成長して母材表面にいたるかを知る必要がある。また、適当な Ge 分布を得るためには原料中の SiCl₄, GeCl₄, O₂ および H₂ の流量、あるいは流量比の影響を知らなければならない。Ge 分布に関しては母材表面温度との関係が論じられているが²⁾、火炎中で Ge 成分が粒子を形成することも報告されており³⁾、実際に粒子が形成される反応場での温度および濃度の影響を検討する必要があると思われる。火炎中の粒子の存在範囲、粒径の火炎内位置による変化を知ることは、母材の成長を論じる上で基本的に重要であるが、それらの測定例はまだ報告されていない。また、母材表面に至った粒子がどのような確率で捕捉されるかも知る必要があ

昭和63年7月28日受付

粉体工学会第24回夏期シンポジウムにて発表(1987年7月, 熱海)

*1 東洋大学工学部応用化学科 (〒350 川崎市鯉井中野台 2100)
TEL 0492-31-1132 内線 511

*2 東京大学工学部化学工学科 (〒113 文京区本郷 7-3-1)
TEL 03-812-2111 内線 7325

*3 古河電気工業(株) 千葉研究所 (〒290 市原市八幡海岸 6)
TEL 0436-41-3111

†1 Dept. of Applied Chemistry, Toyo University, 2100
Kujirai Nakanodai, Kawagoe-shi 350

†2 Dept. of Chem. Eng. University of Tokyo, 7-3-1,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

†3 Chiba Research Laboratory, The Furukawa Electric
Co. Ltd., 6 Hachiman Kaigan-dori, Ichihara-shi 290

ろう。

本研究では、SiCl₄のみを原料とした Si 系の場合、SiCl₄および GeCl₄を同時に原料として用いた Si – Ge系、 および GeCl₄のみを原料とした Ge 系の場合について、火炎内粒子生成に関する *in situ* 測定を行い、Si と Ge との相互作用などについて検討する。Si 系については動的光散乱法により火炎内の粒径分布を測定し、VAD 火炎のように温度が千数百度と高く、かつ含まれる粒子数密度がかなり大きい場合における気相中の微粒子径の *in situ* 測定の可能性を検討する。

2. 実験装置および方法

測定対象とした VAD 火炎および反応ガス系を **Fig. 1** に示す。VAD バーナは 4 重管構造であり、中心から順に、原料の SiCl₄あるいは GeCl₄とキャリアガス Ar、H₂、シールガス Ar を流し、最外殻には O₂ を流した。最外殻の外側内径は 17.3 mm である。ガス流量の設定条件を **Table 1** に示した。SiCl₄、O₂ および H₂ の流量は通常の VAD 操作に近い条件としたが、GeCl₄ の濃度はレーザ散乱光の検出が可能となるように設定した。SiCl₄あるいは GeCl₄は VAD 火炎中で酸化されて SiO₂、GeO₂ あるいはそれらの混合物の微粒子となる。この VAD 火炎に最大出力 2 W の Ar⁺ イオンレーザ(波長 514.5 nm) のビームを入射し、

Fig. 1 VAD Burner

Table 1 Gas flow rate

Flow conduit system	Si	Ge
Central tube	Ar+SiCl ₄ : 0.15slm*	Ar+GeCl ₄ : 0.3 slm
Second shell	H ₂ : 3.5 slm	H ₂ : 3.5 slm
Third shell	Ar : 1.28 slm	Ar : 1.28 slm
Peripheral shell	O ₂ : 7.6 slm	O ₂ : 7.0 slm
Overall conc.	SiCl ₄ : 0.5vol%	GeCl ₄ : 0.9vol%

* slm=standard liter per minute

Fig. 2 Measuring system

火炎内における散乱光強度の空間分布の測定、および動的光散乱法によって火炎中心軸上の高さ方向の平均粒径変化の測定を行った。Ar⁺ イオンレーザによる測定系を **Fig. 2** に示す。A/D 変換器は動的光散乱法の場合にのみ用いた。

3. 実験結果および考察

レーザドップラー法により火炎内のガス線速度を測定したところ、3 m/s であった。したがって、測定対象とした VAD 火炎は層流火炎である。

3. 1 火炎内における粒子存在範囲

火炎内に粒子が存在すればレーザ光が散乱されるので、散乱光を検出することができれば火炎内の粒子存在範囲を知ることができる。**Fig. 2** の散乱光検出システムによるデータとバックグラウンドとの関係を **Fig. 3** に示す。一般に SiCl₄ のみを原料として用いた場合の散乱光は非常に強く、火炎そのものの光あるいは室内の自然光による応答よりもはるかに大きな信号強度を与える。したがって、例えばフォトマルへの印加電圧を 500 V にすれば粒子による散乱光の信号を精度良く拾うことができる。一方、原料として GeCl₄ のみを用いた場合は散乱光が非常に弱く、少なくともフィルタを用いて火炎そのものの光や自然光の影響を取り除く必要がある。したがって、Ge 系の場合はフォトマルへの印加電圧を 800 V とし、測定箇所以外からの散乱レーザ光の信号(▽印)との差を GeO₂ 微粒子による散乱光信号とした。フォトマル印加電圧を 800 V とした場合の Si 系および Ge 系における火炎内の散乱光強度分布(I)の測定結果を **Fig. 4** に示す。x および z

Fig.3 Scattered light signal and background noise

Fig.4 Scattering regions for Si and Ge systems

は、それぞれ火炎中心軸からの横方向距離およびバーナ出口からの火炎高さ方向距離である。測定点は、 x および z ともに 5mm 間隔とした。参考のために、VAD バーナの 4 層それぞれにおける H_2 , O_2 , および Ar の流量はそのまま $SiCl_4$ および $GeCl_4$ を入れない場合の酸素素火炎における火炎高さ方向の温度分布 (T) を熱電対によって測定し、同図中に示した。Si 系の場合、バーナ直上から火炎中の粒子によるかなり強い散乱がみられる。高さ方向の位置が上がるにつれて散乱光強度が増しているが、散乱を示す領域の横方向の広がりとはほとんど変化していない。

Ge 系の場合は散乱光強度が Si 系の場合の約 1/1000 と弱く、散乱領域は横方向にバーナ幅の 4 倍程度まで広がっている。 $z = 2$ cm で幅 2 cm の中に存在していた散乱領域が、一度散乱光強度が極端に低くなった後、火炎高さ方向へ 4 cm 移動して $z = 6$ cm になると幅 4 cm に広がって観測される。散乱が弱くなってほとんど見られなくなる高さ、 $z = 3 \sim 4$ cm は酸素素火炎の温度が最も高くなる位置に相当している。Si あるいは Ge の酸化物が形成される火炎中においては、熱電

対にすみやかに酸化物微粒子が付着して火炎内温度分布の測定が不可能であったが、酸素素火炎よりも数 100 K 低く、1600 K 前後には上昇しているものと考えられる。層流火炎であるから、このような横方向への広がりとは層流の拡散現象によると考えざるを得ない。微粒子の熱拡散係数はせいぜい $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ であり⁴⁾、そのような小さな拡散係数では火炎内横方向の拡散はほとんど無視できる。実際、本研究の測定結果においても Si 系での散乱領域の横方向の広がりとは火炎高さ方向でほとんど変化していない。一方、 GeO_2 濃度はせいぜい 0.9 vol % と低いので、このような高温の火炎中で気化することは十分考えられる。

Fig. 5 に、線速度 3 m/s の一様流において拡散係数を $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ とした場合、 $z = 0$ cm でバーナ幅に相当する x 方向のステップ状濃度分布を持たせたとき、濃度分布の x 方向の広がりが z とともにどのように変化するかの計算結果を示した。Ge 系の実験結果のように、横方向に 2 cm の広がりを持っていたものが z 方向に 4 cm 進んだとき、横方向の広がりが 4 cm 程度になるには、拡散係数の値が $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ では小さすぎ、 $10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ では大きすぎることがわかる。藤田の式⁵⁾によると、 GeO_2 の気相としての拡散係数は 1800 K で約 $3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。この場合の計算結果も Fig. 5 に示したが、Ge 系の場合の散乱領域の横方向の広がりとはほぼ一致している。

以上のことから、Fig. 4 に示した Ge 系での散乱光強度分布の測定結果は次のように考えられる。すなわち、バーナ直上で層流拡散により混合された反応ガスが、反応して GeO_2 の微粒子を生成して $z = 1 \sim 2$ cm で散乱を示すが、火炎高さ方向の位置が増して火炎温度が上昇すると、 GeO_2 は気化して散乱光強度は減少し、Ge 種は気相となって横方向に拡散しながら z 方向に上昇し、 $z = 5 \sim 6$ cm になると火炎温度が下降す

Fig.5 Lateral diffusion in uniform flow

るので過飽和状態となり再び核発生して微粒子を生成するものと思われる。 $z = 5 \sim 6$ cmにおいて、気相として横方向に拡散したとしか考えられないような横方向の広がりを持って、再び散乱光が観測されたことは、核が発生した領域を検出したものと思われ、散乱光の解析方法が進歩すれば核発生に関する実験的知見を得ることも可能になろう。

Si系、Ge系および SiCl_4 と GeCl_4 を同時に原料として加えたSi-Ge 2元系における散乱光強度の火炎内分布の測定結果をFig. 6に示した。フォトマル印加電圧は800 Vとし、散乱光強度はすべての系に共通に同じ目盛りを用いて表した。Si-Ge 2元系での散乱領域はSi系の場合より若干横方向に広がっている。火炎中心軸上の散乱光強度分布の測定結果をFig. 7に示した。 $z = 3 \sim 6$ cmにおいてSi-Ge 2元系の散乱光強度はSi 1元系の場合よりも強くなっている。この領域はGe 1元系で GeO_2 が気相となって拡散する領域とはほぼ一致していることから、Si-Ge 2元系の場合はバーナ直上で粒子を形成したGe種の蒸発が抑えられそのまま粒子として存続するものと考えられる。もしGe種が気相として火炎中にたくさん存在するならば散乱領域は火炎上部でGe 1元系の場合と同程度に広がっていなければならないが、Fig. 6に示されるようにGe 1元系の場合に比べるとかなり減少している。したがって、Si-Ge 2元系の場合にバーナ直上で形成される粒子におけるGe種は、火炎温度が上昇すると

気化する GeO_2 よりも強く結合し合っており、Siの存在することの効果が認められる。すなわち、Ge-O-Geの結合状態ではなく、Si-O-GeのようなSi-Ge 2元系酸化物の固溶体になっていることが考えられる。

3.2 火炎内の粒子径測定

3.2.1 動的散乱法

動的散乱法により、Si系の場合の火炎中心軸上の平均粒径の高さ方向の変化を測定した。動的散乱法は散乱光強度の周波数を測定して粒子のブラウン運動の激しさを検出し、自己拡散係数を求める方法である⁶⁾。動的散乱法には、散乱光と入射光の一部を受光するヘテロダイン法と散乱光のみを受光するホモダイン法とがあるが、ここではホモダイン法を用いた。

ホモダイン法では散乱光強度の自己相関関数のパワースペクトラム P は次式で与えられる⁷⁾。

$$P(q, \omega) = \langle N \rangle^2 \delta(\omega) + \frac{\langle N \rangle^2}{\pi} \cdot \frac{2q^2 D}{\omega^2 + (2q^2 D)^2}$$

ただし、

$$q^2 = 4 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1)$$

ω は角周波数、 λ は波長、 θ は散乱角である。パワースペクトラム P の半値幅を $\Delta\omega$ とすると、 $2q^2 D / ((\Delta\omega)^2 + (2q^2 D)^2) = 1/2$ であるから、 $\Delta\omega = 2q^2 D$ となる。したがって、式(1)から次式が得られる。

$$D = \frac{\lambda^2 \Delta\omega}{32 \pi^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)} \quad (2)$$

一方、粒子径 d_p と自己拡散係数 D との間の関係はStokes-Einsteinの式で与えられる。

$$D = \frac{kT}{3\pi d_p \eta} \quad (3)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η はガスの粘度である。粒子が分子の平均自由行程に比べて小さい場合は、媒質気体が非連続的な分子の集合体として粒子に作用するため、カニングガムの補正係数 $C^8)$ を導入した次式が用いられる。

$$D = C \left(\frac{kT}{3\pi d_p \eta} \right) \quad (4)$$

本測定条件では、大気圧なので1800 Kとすると分子の平均自由行程は約400 nmである。

3.2.2 散乱角依存性

パワースペクトラムの半値幅、 $2q^2 D$ 、は式(1)より $\sin^2(\theta/2)$ に比例するはずであり、 $z = 7$ cmにおいて散乱角を変えてパワースペクトラムを求めたところ、

Fig. 8 のようになった。データは直線分布を示すが θ

Fig. 6 Scattering region for Si, Ge and Si-Ge systems

Fig. 7 Axial distributions of scattering in VAD flame for Si and Si-Ge systems

Fig. 8 Effects of scattering angle

= 0において $2q^2D$ の値は正となり原点を通らない。この傾向は、国眼ら⁷⁾ がスの測定で得たものと同様である。データが直線分布を示すことはデータ解析が精度良く行われたことを意味するが、原点を通らないのは、散乱光を集光するレンズが点ではなく広がりを持つことによると考えられる。この影響を除くためには散乱角を大きくする必要があるが、本研究で用いた A/D コンバータの変換速度は 1 MHz が限度であり、 16° 以上の散乱角での測定は困難であった。

3.2.3 火炎軸方向粒子径分布

自己拡散係数を求めるためのパワースペクトラムは 20 回測定の結果の積算平均値を用いた。 $z = 5 \sim 10$ cm での測定結果によるパワースペクトラムを Fig. 9 に示した。半値幅は z が増すにつれて小さくなっていることがわかる。半値幅から粒子径を得るためには場の温度が必要であるが、酸水素火炎中の温度分布測定値で代用すると、Table 2 が得られた。 d_{p1} は式(3)による計算値、 d_{p2} は式(4)による計算値である。カニンガムの補正係数は次の Fuchs の式⁸⁾を用いた。

Fig. 9 Axial variation of power spectrum

Table 2 Mean particle diameter by dynamic light scattering

z [cm]	$2q^2D$ [kHz]	T^* [K]	d_{p1}^{**} [nm]	d_{p2}^{***} [nm]
4	37.8	1801	2.6	60
5	39.7	1703	2.5	56
6	37.0	1637	2.7	56
7	33.9	1530	2.8	56
8	31.7	1413	3.0	54
10	29.8	1329	3.2	54
12	28.3	1235	2.2	52

* T = temperature of oxygen-hydrogen flame

** d_{p1} = diameter corrected by Cunningham coefficient

*** d_{p2} = diameter not corrected by Cunningham coefficient

Fig. 10 Particle size distribution by TEM

$$C = \frac{1}{1 + 0.84 \frac{l}{d_p}} + 3.34 \frac{l}{d_p}$$

ただし、 l は分子の平均自由行程である。

参考のために、 $z = 5$ cm において直径 2 mm のアルミナ管を挿入し、付着した粒子の 37000 倍の TEM 写真から 226 個の粒子径を測定したところ、Fig. 10 のようになり、平均粒径 80 nm、標準偏差 1.9 を得た。通常の気相合成法による粒子では、粒径分布の標準偏差は 1.3 前後となるが、本実験系ではバーナ直上での反応条件にかなりの分布が生じているものと考えられる。本実験の場合は、TEM による観察結果を考慮すると、動的光散乱法による粒径の値は、カニンガム補正をした方が、より妥当な値を与えると考えられる。すなわち、動的光散乱法による平均粒径の値は、火炎軸方向 $z = 4 \sim 12$ cm において 50 ~ 60 nm とほぼ一定値となっている。

4. 結 言

VAD 火炎中で生成する Si-Ge 2 元系酸化物微粒子について Ar⁺ イオンレーザによる *in situ* 測定を行い次のような知見を得た。

- (1) Si 1 元系の場合、バーナ直上ではほぼバーナ幅に等しい広がりでは SiO₂ 微粒子が生成し、粒子存在範囲は火炎横方向にはほとんど広がらずにそのまま上昇した。火炎高さ方向 4～12 cm における火炎中心での平均粒子径は 50～60 nm とほぼ一定値であった。
- (2) Ge 1 元系の場合の散乱光強度分布の測定結果から、バーナ直上で生成した GeO₂ 粒子が火炎中を上昇しながら、火炎温度が上昇するとともに気化して気相として火炎横方向に拡散し、火炎温度の下降にともなって $z = 5 \sim 6$ cm で再び粒子を生成するものと考えられる。

(3) Si-Ge 2 元系の場合、Ge 種が火炎中で気相として拡散する現象はかなり抑制されている。これはバーナ直上での粒子形成時に、Ge 種の多くが Si-O-Ge のような形の固溶体として粒子中に取り込まれて蒸気圧が低くなっているためと考えられる。

(4) Ge 1 元系において、火炎温度下降にともなう GeO₂ 粒子の核発生領域を検出した。

〔謝 辞〕 本研究費用は文部省科研費(試験研究(1) 61850163)によった。TEM 写真の撮影には群馬大学工学部の定方正毅教授および茂木昌己氏の御協力を頂いた。また、実験を行うにあたり、古河電気工業株式会社光通信事業部の脇田徹氏、同社光ファイバ研究室の佐藤継男氏および古口誠氏に御助力を頂いた。ここに謝意を表します。

Nomenclature

c	: concentration	[kg-mol/m ³]	P	: power spectrum	[arbitrary unit]
C	: Cunningham coefficient	[-]	q	: parameter defined by Eq.(1)	[m ⁻¹]
d_p	: particle diameter	[m]	T	: temperature	[K]
D	: self-diffusion coefficient	[m ² /s]	δ	: delta function	[-]
k	: Boltzman constant(=1.381 × 10 ⁻²³ J/K)		$\Delta\omega$	: half band width	[s ⁻¹]
l	: mean free path of a molecule	[m]	η	: viscosity	[Pa · s]
$\langle N \rangle$	: value proportional to the average number of particles in a measuring domain	[arbitrary unit]	θ	: scattering angle	[deg]
			λ	: wave length	[m]
			ω	: angular frequency	[s ⁻¹]

References

- 1) Senda, K., M. Nakahara, N. Inagaki and H. Suda : Tsuiken Jippou, **32**, No. 12, 2633 (1983)
- 2) Kawachi, M., S. Suda, N. Shibata and T. Eda Hiro : *Japanese J. Appl. Physics*, **19**, L69 (1980)
- 3) Tanaka, K., S. Furusaki and K. Ueyama : Proc. of 24th Summer Symp. of the Soc. of Powder Technolosy, Japan, p. 32 (1988)
- 4) Takahashi, K. : "Ouyou Eazozoru Gaku", p. 258, Youkendo (1984)
- 5) "Kagaku Kogaku Benran", 4th ed., p. 67, Maruzen (1978)
- 6) Berne, B. J. and P. Pecora : Dynamic Light Scattering, p. 60, Wiley, New York (1976)
- 7) Kokugan, T. : "Laser Diagnostics and Modeling of Combustion", p. 168, Maruzen (1987)
- 8) Takahashi, K. : "Kiso Eazozoru Kogaku", p. 12, Yokendo (1982)