

Chemical Aerosol Deposition에 의한 막형성

김겸동 · 이수근* · 김선근

중앙대학교 화학공학과

*산업디자인 포장개발원

(1993년 2월 24일 접수, 1993년 8월 21일 채택)

Formation of Thin Film by Chemical Aerosol Deposition

Kyum-Dong Kim, Soo-Keun Lee* and Sun-Geon Kim

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University

*Korea Institute of Industrial Design & Packaging

(Received 24 February 1993; accepted 21 August 1993)

요 약

Chemical aerosol deposition에 의하여 TiO_2 의 막형성을 실험과 이론을 통하여 살피었다. 운반기체의 유량, 노즐-기판 거리, 기판온도를 주 공정변수로 선택하여 실험을 행하여 퇴적효율, 막두께 및 그 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 퇴적효율과 막두께 모두 운반기체 유량과 기판온도가 커질수록, 거리는 가까와질수록 증가하였으며 실험 경우 퇴적막의 한가운데 골이 형성되었다. 노즐-기판사이의 유동과 온도장을 계산하고 입자의 증발과 운동방정식을 수치적으로 풀어 입자의 궤적, 증발현상을 살피었다. 입자의 증발이 급격히 일어나 액체 방울, 즉 에어로졸의 존재영역이 명확해지며 이 영역이 막의 퇴적효율과 막두께에 결정적 요소임을 밝히었다.

Abstract—Formation of TiO_2 film by chemical aerosol deposition(CAD) has been investigated experimentally and theoretically. The carrier gas flow rate, the nozzle-to-substrate distance and the substrate temperature were chosen as major process variables and the experimental work has been carried out to find their effects on the deposition efficiency, the film thickness and its distribution. Both the deposition efficiency and the film thickness increased with the carrier gas flow rate and the substrate temperature but decreased with the nozzle-to-substrate distance. Especially at higher rate of the film deposition, the central part of the film had a concave surface like a valley. The flow and the temperature fields of the fluid phase in the region between the nozzle and the substrate were calculated numerically. Then the particle trajectories and their evaporation were also simulated numerically from the equations of both particle motion and evaporation. As a result, the evaporation of the liquid particles was to occur abruptly so that the liquid-phase region had a clear boundary. The extent of the region was found to be a determining factor in the film deposition, which characterizes the chemical aerosol deposition.

1. 서 론

최근 반도체 소자, 고온 초전도막, 유기박막, 복합 산

화물막 등의 박막제조가 다양한 방법으로 시도되고 있다[1-3]. 박막제조법으로는 물리적인 방법으로 ionized-beam법, 스퍼터링법 등이 있으며, 화학적인 방법

으로는 CVD법, 졸-겔법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 장치가 복잡하고 제조 조건이 까다로우며 공정 변수를 제어하는데 어려운 점이 많다. 이에 비하여 chemical aerosol deposition(CAD)법[4, 5]은 장치가 간단하고 공정변수의 제어가 용이하며 경제적인 방법으로 알려져 있다. 이 방법은 SnO_2 , TiO_2 등의 광전기 또는 광열 전환용 박막이나, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 의 고온 초전도체(high T_c superconductor)의 박막에 두루 응용되고 있다.

Chemical aerosol deposition(CAD)이란 용매를 녹인 용액을 압력 분무나 초음파 분무를 통하여 미세한 액방울을 만들고 생성된 액방울을 가열된 기관으로 이동시켜 박막을 형성하는 기술이다. 즉, 생성된 aerosol을 노즐을 통하여 가열된 기관위에 분무하면 이들이 기관에 도달하기 전에 aerosol속에 포함된 용매는 증발하고 source 물질인 용질만이 기관에 도달하여 기관위에서 분해반응이 일어나 막을 형성하게 되는 것이다.

이 방법은 CVD를 비롯한 다른 박막제조 기술과 비교하면, 원료 물질을 가열하여 증기로 만들 필요가 없기 때문에 사전 열분해를 최대한 억제할 수 있고, aerosol이 형성되어 이동할 때에 혼합물 조성의 분리가 일어나지 않기 때문에 혼합물의 조성을 조정하여 임의의 혼합박막을 이룰 수 있다. 또 분해반응 온도가 그리 높지 않은 유기금속 화합물($300\text{--}500^\circ\text{C}$)의 사용에 적합하여 다양한 박막제조가 가능할 뿐 아니라 장치가 간단하기 때문에 공정제어가 용이하고 경제적이다.

그러나 지금까지의 박막제조에 관한 연구에서는 형성된 막의 성능향상과 새로운 소재의 박막제조 등과 같은 막의 물성에만 치중하고 막이 형성되는 공정상의 문제는 소홀히 다루어졌던 것이 사실이다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 공정의 문제에 관심을 두고 titanium ethoxide[$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] aerosol의 열분해 반응에 의해 titanium dioxide(TiO_2) 막[6]을 만드는 과정을 실험과 이론을 통하여 해석하려고 한다. 즉 입자퇴적에 의한 막형성 수율과 막두께 및 그 분포를 실험조건에 따라 구하고, 유체의 유동장과 입자의 거동을 살피는 기본식을 setup하여 수치적 해를 구함으로써 aerosol의 거동에서 막형성까지의 과정을 해석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

본 연구에서 실험을 위한 장치는 분무장치와 반응 chamber로 나누어진다. 장치에 대한 개략적인 그림은 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서는 액방울의 크기와 운반기체유속의 조절이 용이한 초음파 분무를 행하였다. 이 때 용액은 가

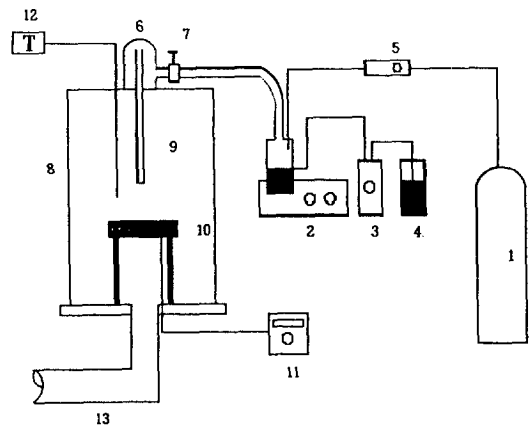


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1. N_2 gas cylinder | 8. Spray chamber |
| 2. Ultrasonic humidifier | 9. Spray nozzle |
| 3. Mini-pump | 10. Heater |
| 4. Solution reservoir | 11. Temperature controller |
| 5. Gas flow meter | 12. Temperature indicator |
| 6. Aerosol reservoir | 13. Exhaust vent |
| 7. Valve | |

수분해 반응성을 최대한 억제하고 분무기의 진동자를 보호하기 위해 polyethylene 용기를 분무기에 고정시키고 여기에 용액을 담아 진동자로부터 전달되는 초음파에 의해 액방울을 생성시켰다. 또한 용기안의 수위를 일정하게 조절하기 위하여 minipump를 사용하여 분무된 용액량만큼을 보충할 수 있도록 하였다. 그리고 생성된 액방울을 불어내기 위하여 분무 용기에 silica gel과 air filter를 통한 운반기체를 공급하였다. 분무된 에어로졸은 꺾인 tygon 관과 에어로졸 저장소를 지나면서 큰 액방울이 제거되어 액방울 크기분포는 어느 정도 균일하게 된다. 이들은 pyrex 유리로 내경이 1.1 cm이고 길이가 30 cm인 노즐을 통하여 반응 상자에 도입된다.

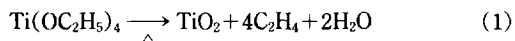
반응 상자는 polymethylmethacrylate(PMMA)로 제작하였으며 내경은 30 cm로 하였고 높이는 40 cm로 하였다. 그리고 시료를 넣고 뿔 수 있도록 바닥판과 몸체를 분리할 수 있도록 만들었다. 또한 윗 판의 중심에 노즐을 설치하였고 노즐의 높낮이를 조절할 수 있도록 joint-holder를 설치하였다. 바닥판에는 중심부근에 내경 8 cm의 배기관을 설치하여 퇴적시 발생하는 증발 증기 및 반응에 의해 생성된 gas를 배출시킬 수 있도록 하였다. 가열히터는 직경 11 cm의 원형으로 주조하였으며 바닥판으로부터 약 15 cm 위에 설치하였다. 이 때 heater는 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 반응상자는 히터로부터의 전도 및 복사효과를 극소화하고 또 노즐로

부터 나오는 분무 액방울과 운반기체의 흐름을 장치의 중심선에 대해 대칭이 되도록 만들었다.

2-2. 실험방법 및 내용

분무 용액으로써 용매인 ethyl alcohol 1l에 용질인 titanium ethoxide[$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] 0.05 M를 용해시켜 사용하였으며 이 때 ethyl alcohol은 수분이 함유되지 않은 absolute ethyl alcohol(Fluka-Garantie사)를 사용하여 titanium ethoxide(Aldrich Chemical Company, Inc.)의 사전 가수분해에 의한 TiO_2 의 생성을 억제하여 열분해 반응에 의한 막형성에 영향을 주지 않도록 하였다. 또한 기판으로써는 slide glass를 사용하였고 운반기체로는 순도가 99.999%의 N_2 기체를 사용하였다.

실험 절차는 먼저 히터위에 기판을 올려 놓고 기판의 온도가 350°C 를 유지하도록 온도를 조절한다. 기판의 온도가 350°C 가 되면 분무기를 작동하여 액방울을 만들고 운반기체로 불어내어 기판에 분무시킨다. 분무된 액방울은 용매가 증발되고 용질인 titanium ethoxide가 기판에 퇴적되어 다음과 같은 분해 반응을 일으켜 막을 형성한다.



분무가 끝나면 350°C 이상에서 기판을 히터위에 3-4 분 정도 방치한 뒤 꺼내어 공기중에서 냉각시킨다.

본 실험은 1 기압하에서 행해졌으며 사용한 공정변수는 예비실험을 통하여 분무량, 운반기체의 유량, 노즐과 기판사이의 거리, 기판의 온도로 정하였다. 먼저 분무량은 2.1, 4.2, 6.3, 8.4 ml로 변화시켰으며 운반기체의 유량은 1500 cc/min에서 2500 cc/min까지 변화시켰다. 또한 노즐과 기판사이의 거리 변화는 1, 2, 3, 4, 5 cm로 변화를 주었으며 기판의 온도는 $300, 350, 400, 450^\circ\text{C}$ 로 변화를 주었다. 본 실험에서는 분무량은 4.2 ml, 운반기체의 유량은 2000 cc/min, 노즐과 기판과의 거리는 3 cm 그리고 기판의 온도는 350°C 를 기준 조건으로 설정하고 공정변수중에 한 조건만을 변화시키는 방법으로 각 공정변수의 변화에 따라 막형성 수율의 변화와 막의 두께 및 막두께 분포에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰해 보았다. 여기서 막형성 수율은 퇴적된 Ti의 양과 분무 용액에서 Ti의 양의 비로 구하였다. 이 때 퇴적된 양은 화학천칭(Sartorius사, German)을 이용하였고, 퇴적된 막의 두께 및 두께분포는 talystep(Rank Taylor-Hobson 사, UK)을 사용하여 측정하였다. 막의 표면을 SEM(scanning electron microscope)(SR-50 ISI ABT, Japan)을 통하여 관찰하였으며 퇴적된 막이 TiO_2 인지를 확인하기 위해 EDS(energy-dispersive spectrometer)(Akashi사, Japan)로 퇴적된 막의 성분을 분석하였다.

Table 1. Spray rates of solution vs. carrier gas flow rates

Carrier gas flow rate(cc/min)	1500	1750	2000	2250	2500
Spray rate(ml/min)	0.55	0.57	0.60	0.63	0.65

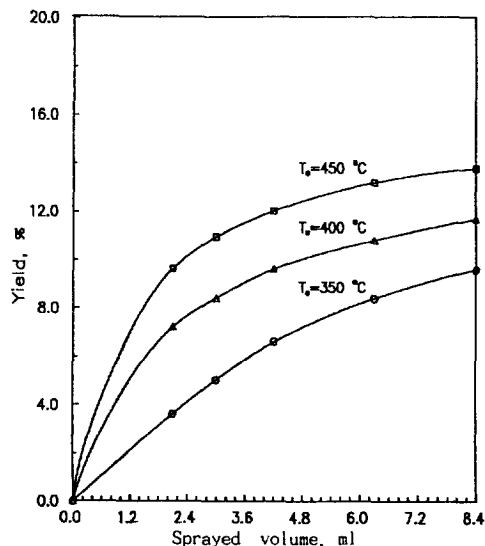


Fig. 2. Variation in yield with respect to sprayed volume. ($Q=2000$ cc/min, $d=3$ cm)

2-3. 실험결과

본 연구에서는 실험을 통하여 퇴적 수율과 형성된 막의 두께 및 두께분포를 구하였고, SEM 관찰을 통하여 형성된 막의 표면을 살펴졌으며 EDS 분석에 의하여 막의 성분을 조사하였다.

초음파 분무기를 사용하여 생성된 액방울의 크기는 광학 현미경(Shimadzu-Kalnew사, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 분무된 액방울의 크기는 $2-7\mu\text{m}$ 로 관찰되었으나 사용한 용매가 휘발성이 있는 ethyl alcohol이기 때문에 분무에 의해 생성된 액방울은 이보다 큰 $10\mu\text{m}$ 정도가 될 것으로 추산된다. 이 크기는 초음파 분무 장치의 이론적 연구에서 얻어지는 크기와 일치한다[7].

분무량은 운반기체의 유량에 따라 약간 증가하였다 (Table 1).

Fig. 2와 3은 기준조건에서 분무량의 증가(또는 분무 시간의 경과)에 따른 막형성 수율과 talystep으로 얻은 막두께 분포를 나타낸 그림이다. 분무량이 증가함에 따라 수율과 막두께가 증가함과 동시에 막의 폭이 넓게 형성됨을 알 수 있다. 막형성 과정을 보면, 먼저 액방울이 기판에 도달하여 화학반응이 일어나고 반응에 의해 생성된 분자로부터 핵(nuclei)이 형성된다. 이러한

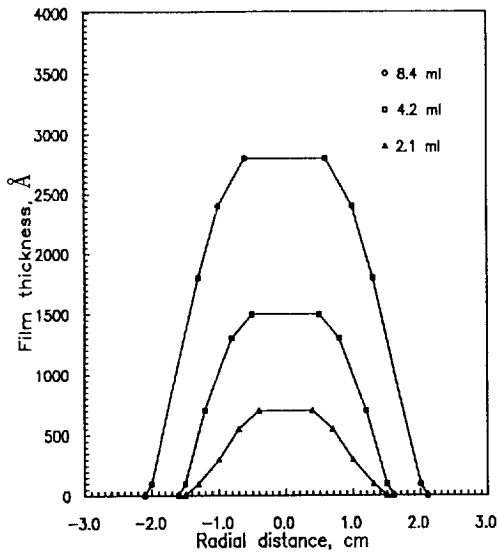


Fig. 3. Radial distribution of film thickness as parameter of sprayed volume.

($T_s = 350^\circ\text{C}$, $d = 3$ cm, $Q = 2000$ cc/min)

핵이 성장(island)하여 부근에 인접한 핵들과 서로 응집(coalescence)이 일어나서 결국 기판위에서 연속된 monolayer를 만들고 그 위에 계속된 적층에 의해 막의 두께가 늘어난다. 따라서 분무량이 적은 초기에는 핵형성 과정때문에 막의 성장이 지연되어 monolayer를 형성할 때까지는 수율이 낮다. 분무량이 증가하여 일단 monolayer가 형성되면 막의 퇴적은 정상속도에 도달함으로 수율이 일정한 값으로 수렴됨을 알 수 있다. 또한 온도가 높을수록 보다 빠르게 정상 상태에 도달하는 것은 반응속도의 증가로 인하여 초기의 monolayer 형성속도가 빠르기 때문이다.

Fig. 4와 5는 기준조건에서 운반기체유량의 변화에 따른 수율과 막두께 분포를 나타낸 그림이다. 이 때 모든 실험에서 분무량이 운반기체 유량에 영향을 주었으므로 (Table 1) 분무량을 일정하도록 분무시간을 조절하였다. 수율과 막두께 및 폭이 동시에 증가하나 운반기체 유량이 너무 크면 막의 중심부에 골이 형성되었다. 이는 운반기체 유량이 커져서 용매가 증발하지 못하고 액상에서 그대로 기판에 도달하여 퇴적된 액방울이 반응에 의해 막을 형성하기 전에 바깥부분으로 밀려나기 때문이다. 이것은 다음 절의 수치모사의 결과로 입증되고 있다.

또한 기준조건에서 노즐과 기판사이의 거리 변화에 따른 막형성 수율과 막두께 분포를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 노즐과 기판사이의 거리가 가까울수록 수율은

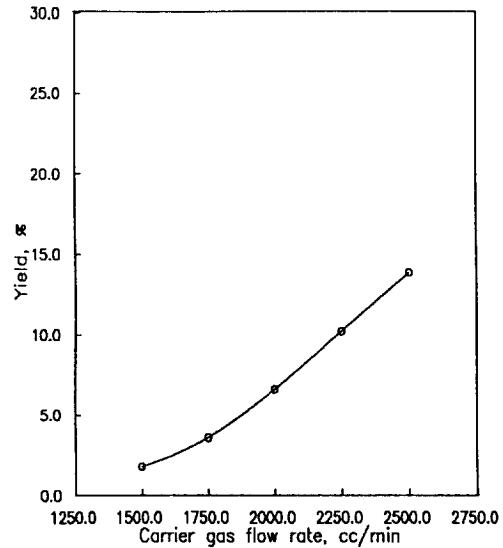


Fig. 4. Variation in yield with respect to carrier gas flow rates.

($T_s = 350^\circ\text{C}$, $d = 3$ cm, $S = 4.2$ ml)

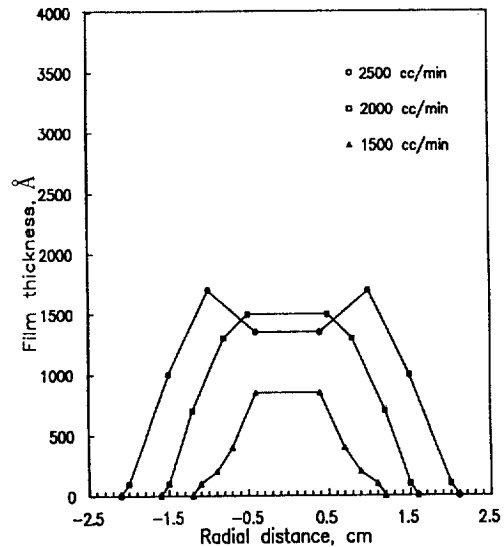


Fig. 5. Radial distribution of film thickness as parameter of carrier gas flow rate.

($T = 350^\circ\text{C}$, $d = 3$ cm, $S = 4.2$ ml)

증가하나 거리가 너무 가까우면 형성된 막의 중심부에 골이 형성됨을 알 수 있다. 이것도 역시 거리가 가까우면 완전한 용매의 증발이 일어나지 못할 뿐만 아니라 기판부근의 온도 저하로 인하여 일어나는 현상이다.

Fig. 8과 9는 기판의 온도변화에 따른 막형성 수율의

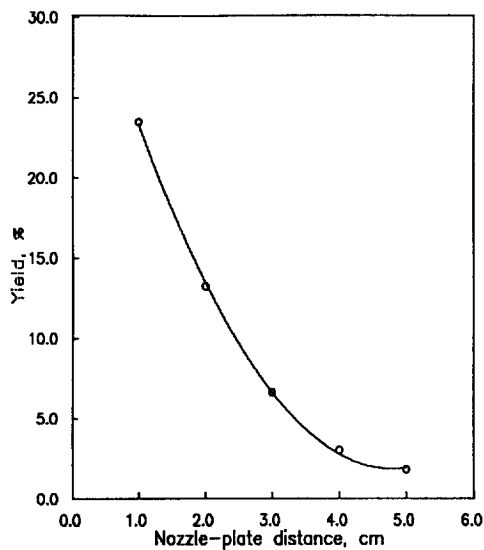


Fig. 6. Variation in yield with respect to nozzle-plate distance.

($Q=2000$ cc/min, $T_s=350^\circ\text{C}$, $S=4.2$ ml)

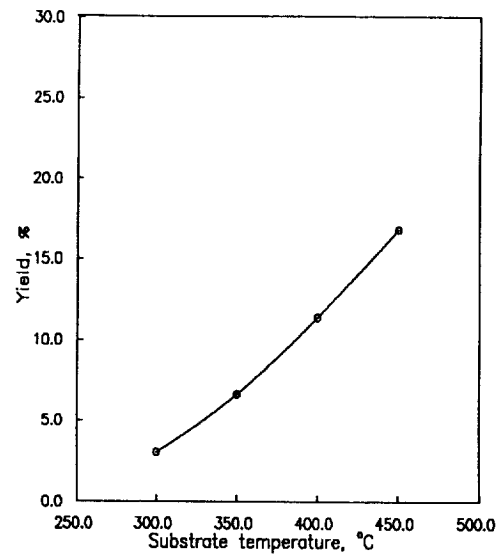


Fig. 8. Variation in yield with respect to substrate temperature.

($Q=2000$ cc/min, $d=3$ cm, $S=4.2$ ml)

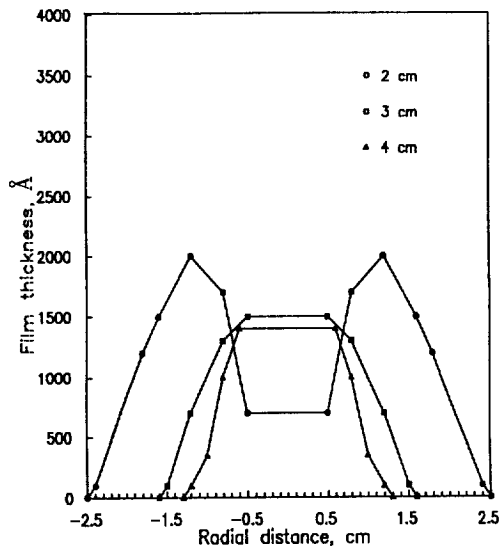


Fig. 7. Radial distribution of film thickness as parameter of nozzle-plate distance.

($T_s=350^\circ\text{C}$, $Q=2000$ cc/min, $S=4.2$ ml)

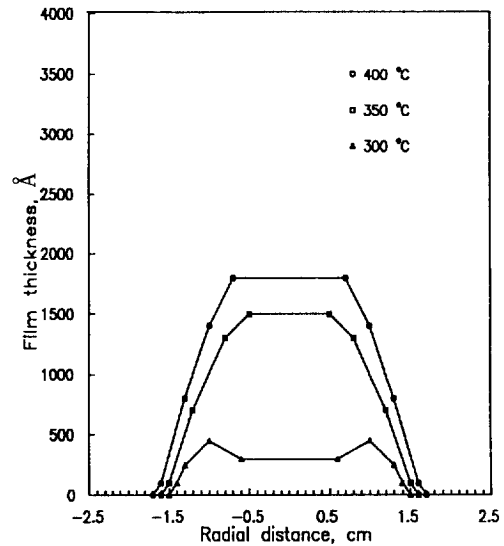


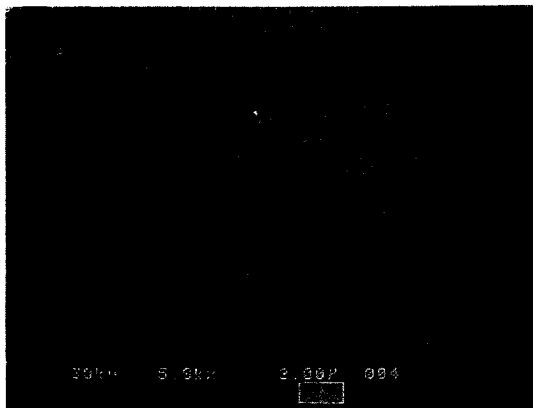
Fig. 9. Radial distribution of film thickness as parameter of substrate temperature.

($Q=2000$ cc/min, $d=3$ cm, $S=4.2$ ml)

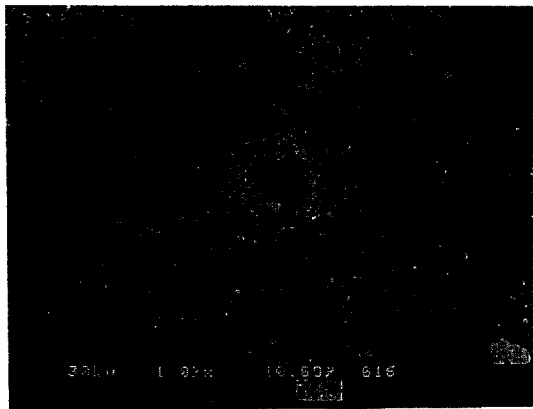
변화와 막두께 분포를 나타낸 그림이다. 기판의 온도가 증가하면 반응속도가 빨라져 수율이 증가하고 막두께가 증가한다. 반대로 온도가 너무 낮을 경우 막의 중심부에 골이 형성되고 열분해 반응이 늦어 막의 두께 역시 감소한다. 이것으로 보아 이 반응은 순간반응이 아니고 반

응속도가 막형성에 상당한 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 형성된 막의 SEM 사진으로 막의 표면이 고르고 미세적인 관점에서도 양질의 박막이 만들어짐을 알 수 있다. 이는 분무된 에어로졸의 연속된 흐름으로



(a)



(b)

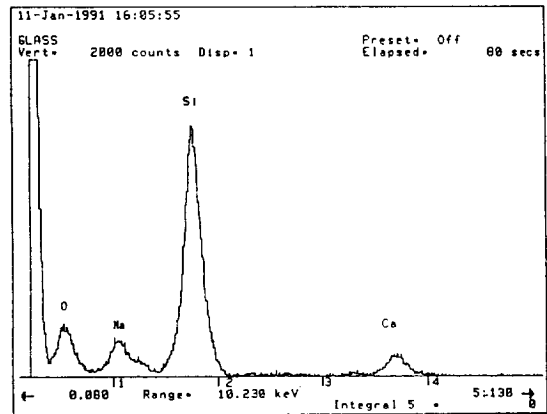
Fig. 10. SEM images of TiO_2 film.

(a) Typical film obtained under the standard condition, (b) Craters on the film

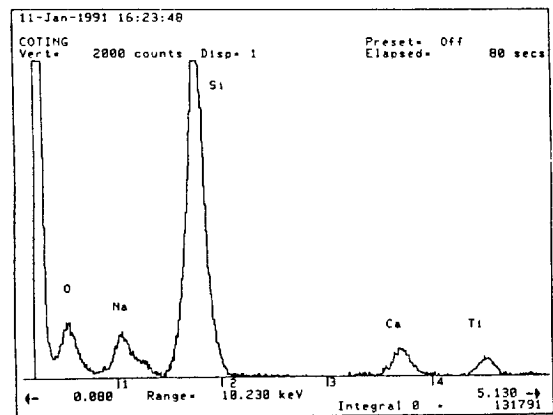
공극(void)을 최대한 없앨 수 있는 CAD의 장점의 하나이다[Fig. 10(a)]. 그러나 막의 평평한 표면을 해치는 분화구같은 모양을 관찰할 수 있었는데[Fig. 10(b)] 이것은 증발하지 못한 액방울이 퇴적된 후 형성된 막을 뚫고 터져나오기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 액방울 크기의 균일성 제어와 용매의 완전한 증발로 해결할 수 있을 것이다.

본 실험에서는 형성된 막이 TiO_2 막인지를 EDS로 분석한 결과, Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)는 기판으로 사용한 slide glass의 peak를 나타낸 것이고, Fig. 11(b)는 기판위에 퇴적된 막의 peak를 나타낸 그림이다. 이것으로 형성된 막이 TiO_2 로 이루어져 있음을 확인하였다.

3. 수치모사



(a)



(b)

Fig. 11(a). EDS pattern of the slide glass.

(b). EDS pattern of the TiO_2 film on the slide glass.

막의 형성과 그 미세구조는 분무기 head의 모양, 운반기체 흐름의 유형, 액방울의 속도 및 크기, 그리고 기관의 특성과 모양, 열분해 반응의 기구와 열역학, 퇴적공정 동안의 온도분포와 같은 퇴적조건에 민감하게 의존한다. 본 연구에서는 이 가운데서도 운반기체 흐름의 유형과 액방울의 속도 및 크기를 중점적으로 살핀다.

분무장치에서 생성된 액방울은 노즐을 통해 운반기체에 실려 기관으로 이동하게 된다. 이 때 에어로졸 입자는 유체의 흐름을 따르는 대류, 독자적인 관성, 확산 및 열영동 등의 여러 메커니즘이 복합되어 움직이게 된다. 이 과정은 대체로 에어로졸 impactor의 원리를 이용하여 이론적 해석[8]이 가능하나 본 연구에서와 같은 CAD의 경우에는 액방울의 증발현상이 coupling되기 때문에 이론적 해석은 현재 나와 있지 않다.

본 연구에서는 실험을 통하여 조사한 막형성 과정에

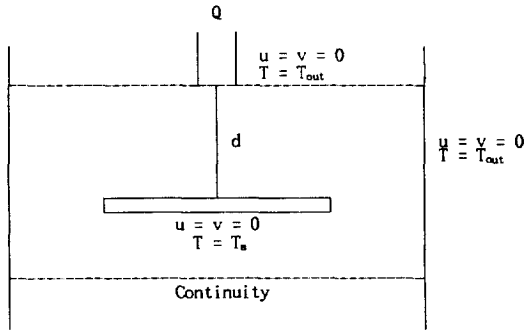


Fig. 12. Boundary conditions.

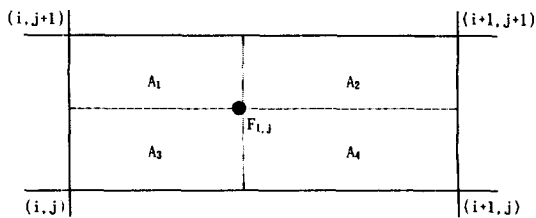


Fig. 13. The four grid points: (i, j), (i, j+1), (i+1, j), (i+1, j+1) surrounding the particle.

미치는 요인을 수치모사에 적용하여 실험결과를 뒷받침하고 분무에서 막형성에 이르는 일련의 과정을 이해하기 위하여 기본식들을 이용하여 수치모사를 행하였다. 먼저 실험조건을 정상상태로 보고 유체의 유동장에서의 축방향과 반경방향의 속도분포와 온도분포를 구하였다. 그리고 이러한 결과를 이용하여 액방울의 운동자취 및 증발상태를 구하여 액방울의 퇴적에 미치는 주요한 변수의 효과를 실험조건과 비교, 검토하였다.

3-1. 유동장 및 온도분포

반응상장내의 유체의 유동장과 온도분포를 구하기 위하여 Navier-Stokes식과 에너지 수지식을 연립하여 풀었다. 이 때 기관과 상자의 직경은 실험장치의 값으로 고정하고 노즐 출구로부터 기관까지의 거리 d , 기관의 온도 T_s , 그리고 운반기체 유량 Q 는 실험에서와 같이 변화시켰다. 좌표축은 노즐 출구 중심에 원점을 두어 z 축은 기관에 수직하고, r 방향은 z 축에 수직하게 잡았다. 계산 영역은 Fig. 13과 같다.

여기서 Navier-Stokes식과 에너지 수지식은 정상상태에 대하여 원통좌표계로 다음과 같다[9].

Navier-Stokes식 :

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{dp}{dz} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (2)$$

에너지 수지식 :

$$\rho u \frac{\partial T}{\partial z} + \rho v \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{kr}{C_p} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3)$$

여기서 ρ , C_p , k 는 운반기체의 밀도, 정압열용량 및 열전도도이며, u , v , T 는 운반기체의 z 및 r 방향의 속도와 절대온도를 가리킨다. 또 θ 방향은 축에 대하여 대칭이기 때문에 2차원의 식이다. 위의 식 (2)와 (3)은 연립하여 푸는데 필요한 경계조건으로서 노즐 출구의 축방향 유속과 반경방향 유속은 0으로 잡고($u=0$, $v=0$) 온도는 외기의 온도(T_{out})로 하였다. 그리고 상자 벽면에서의 유속도 0으로 하고($u=0$, $v=0$) 온도 역시 외기의 온도로 하였다. 기관에서의 유속 또한 없기 때문에 0으로 하였으며($u=0$, $v=0$) 온도는 실험조건에서 주어진 기관온도(T_s)로 하였다. 유체 흐름의 하류쪽 경계조건으로는 연속성 즉, 입구의 유량과 이 부분의 그것이 같도록 만들었다(Fig. 12).

이와 같은 경계조건을 가지고 유동장 계산에 쓰이는 TEACH code[26]를 수정하여 유속과 온도분포를 구하였다. 이 때 TEACH code를 이용하여 풀기 위해서는 Navier-Stokes식과 에너지 수지식을 엇갈림 격자(staggered grid)에 대해서 control volume에 의해서 차분화(discretization)하여 풀었다. 유동의 변화가 심한 노즐 출구와 기관부근에서는 격자간격을 조밀하게 잡아 비균일 격자망을 구성하였다. 그리고 수렴조건은 각 변수에 대한 정상화된 나머지의 합이 5×10^{-3} 이 될 때까지로 설정하였다.

3-2. 입자의 증발 및 운동자취

에어로졸은 작은 입자가 기체중에 떠 있는 상태이므로 이러한 입자의 운동은 기체분자의 운동과 상대적으로 작용하여 일어나게 된다. 따라서 노즐을 통해 분무된 액방울의 운동은 앞에서 구한 유동장에서의 속도와 온도분포를 이용하여 액방울에 작용하는 force balance식과 증발식을 풀어 액방울의 거동을 살피었다.

액방울의 운동방정식은 뉴턴의 제 2 법칙으로서 본 연구에 적용하면 다음과 같이 나타내어진다[10].

$$m_p \frac{dU_p}{dt} = \frac{f}{\tau} (U - U_p) - F_{th} \quad (4)$$

여기서 m_p 는 액방울의 질량을 나타내고 U_p 는 액방울의 유속이며 U 는 유체의 유속을 나타낸다. 또한 f 는 일반적으로 액방울-유체간의 상대운동에서 유체가 액방울에 미치는 항력(drag force)으로써 액방울의 Reynolds수(Re_p)에 따라 다음과 같이 표시할 수 있다[11].

$$f = \begin{cases} 1 + 0.15 \text{Re}_p^{0.687} & 0 < \text{Re}_p < 200 \\ 0.914 \text{Re}_p^{0.282} + 0.0135 \text{Re}_p & 200 < \text{Re}_p < 2500 \\ 0.0167 \text{Re}_p & \text{Re}_p < 2500 \end{cases} \quad (5)$$

또한 τ 는 액방울의 이완시간(relaxation time)이고, F_{th} 는 유체의 온도구배에 의해 온도가 높은 쪽에서 온도가 낮은 쪽으로 액방울이 이동하는 열영동(thermophoresis) 힘이다. 이들의 표시식은 다음과 같다[12].

$$\tau = \frac{d_p^2 \rho_p}{18\mu} \quad (6)$$

$$F_{th} = \frac{-9\pi \eta dHVT}{2\rho_p T} \quad (7)$$

여기서 ρ_p 는 액방울의 밀도, ρ_g 는 기체의 밀도, d 는 액방울의 크기, η 는 유체의 점도를 나타내며, 계수 H 는 액방울 내부의 온도구배의 효과를 보정하는 항으로서 Brock[13]에 의해 제안된 식으로 액방울의 열전도도(thermal conductivity) k_p 와 기체의 열전도도 k_g 의 관계식과 Knudsen(Kn)수 등에 의하여 결정된다. 그 식은 다음과 같다.

$$H \cong \left(\frac{1}{1 + 6\lambda/d} \right) \left(\frac{k_g/k_p + 4.4\lambda/d}{1 + 2k_g/k_p + 8.8\lambda/d} \right) \quad (8)$$

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (9)$$

또 (4)식의 액방울 속도 U_p 는 액방울의 변위 R 과

$$\frac{dR}{dt} = U_p \quad (10)$$

의 관계를 가진다.

또한 노즐 출구로부터 분무된 액방울은 기관으로부터 전달되는 열에 의해서 증발이 일어나기 시작한다. 이때 용매가 먼저 증발하고 일부 용질의 증발도 일어난다. 그러나 이성분 이상의 증발현상은 복잡한 현상이기 때문에 그 속도식에 대해서 여러 이론이 많다. 그래서 본 연구에서는 용매의 증발만을 고려하여 액방울의 증발 속도식을 다음과 같이 썼다[14].

$$\frac{dd_p}{dt} = K \left[P - P_s \exp \left(\frac{4\sigma M}{\rho_p R T d_p} \right) \right] f(Kn) \quad (11)$$

여기서 K 는 증발속도 계수이고 지수항은 Kelvin 효과를 나타내는 항이며 $f(Kn)$ 은 Kn 수의 함수로서 불연속(non-continuum) 효과를 나타내는 항으로 각각은 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$K = \frac{4DM}{\rho_p R T d_p} \quad (12)$$

$$f(Kn) = \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.33Kn^2} \quad (13)$$

또한 경계조건으로 다음과 같은 초기조건을 사용하였다.

$$\begin{aligned} \text{at } t=0, \quad u_p &= u & v_p &= 0 \\ z &= 0 & 0 \leq r \leq 0.0055 \text{ m} \end{aligned}$$

식 (4)와 (10)은 r, z 방향에 대해 모두 4개의 식이 되고 식 (11)과 함께 5개의 일계 상미분방정식을 만든다. 이들 식을 LSODE package로 위의 초기조건하에서 연립으로 풀어 액방울의 궤적(r, z)과 액방울의 속도(u_p, v_p) 및 크기(d_p)변화를 구하였다. 이 때 사용한 LSODE package는 initial value ODE solver이다. 또한 이들 식에서 u, v, T 는 3-1절에서 구한 유체의 속도 및 온도분포를 이용하였다. 그러나 이 유체의 속도 및 온도분포는 TEACH code의 고정된 격자점에서 계산된 값이기 때문에 격자점이 계산과정에서 수시로 변하는 LSODE의 경우와는 맞지 않는다.

따라서 액방울의 궤적에 따른 그 위치에서의 유체의 속도는 보간법에 의하여 계산되어야 한다. 여기서 사용한 유체속도와 온도에 대한 선형보간법은 다음 식을 이용하였다.

$$F_{ij} = \frac{A_1 F_{i+1,j} + A_2 F_{i,j} + A_3 F_{i+1,j+1} + A_4 F_{i,j+1}}{\Sigma A_k} \quad (14)$$

여기서 F 는 유체의 속도와 온도를 나타내고, A_k ($k=1, 2, 3, 4$)는 $(i, j), (i, j+1), (i+1, j), (i+1, j+1)$ 의 격자점으로 이루어진 격자내부의 액방울위치에서 i 방향과 j 방향으로 평행하게 사등분한 각각의 면적이며 ΣA_k 는 이들 면적의 합으로 액방울이 위치한 격자의 면적이다(Fig. 13). 이와 같이 액방울이 위치한 격자점의 위치가 알려지면 위의 보간식을 이용하여 그 위치에서의 액방울의 속도와 그 주변의 온도가 계산된다.

3-3. 입자의 브라운 운동

입자의 브라운 운동은 그 무질서한 성질 때문에 운동방정식에 포함시키지 않고 입자의 확산 개념으로 별도로 취급해 왔다. 최근 Peters[15] 등은 그들 논문의 부록에 등온계에서 크기변화가 없는 입자의 운동에 브라운 운동을 고려하여 입자의 속도와 궤적을 구하는 해석적인 해(analytical solution)를 유도하였는데 이 식에는 random number를 만들어 브라운 운동을 모사

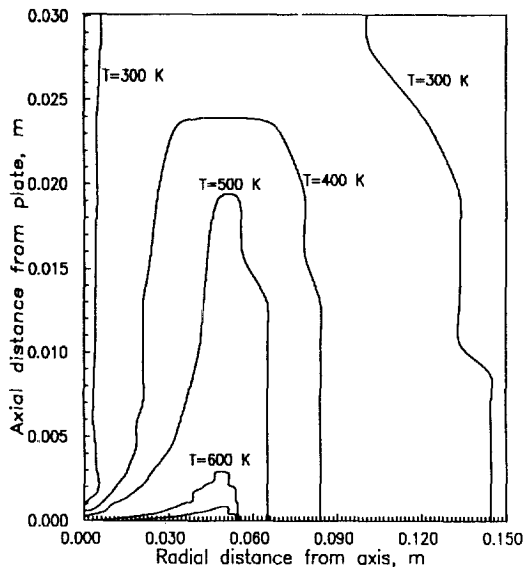


Fig. 14. Constant-temperature lines.

($Q=2000$ cc/min, $S=0.6$ ml/min, $T_s=350^\circ\text{C}$, $d=3$ cm, $d_p=10^{-5}$ m)

하고 있다. 이 해는 비등온제와 입자의 크기가 변하는 현재의 계에 적용을 하기 위해서는 시간역(time domain)을 매우 잘게 나누어 계속 새로운 온도, 유속, 액방울의 크기를 대입하는 Euler적 접근을 시도하였다. 해를 나타내는 식은 길어서 여기서 생략한다. 즉 각 시간 구간에서 3-1항에서 구한 유동장과 온도장을 이용하여 입자의 유속과 변위를 구하고 다음 구간에서 사용할 입자의 크기를 (11)식의 증발식을 이용하여 구하였다. 해석적인 해와 시간구간을 잘게 나눈(1×10^{-6}) Euler적인 본 방법의 정확성을 시험하기 위하여 확산 항을 빼고 계산한 결과와 3-2항의 순수한 수치해와 비교하여 유효숫자 4자리까지 맞음을 확인하였다. 여기서 사용한 random number generator는 RNOR[16]를 이용하였다.

3-4. 수치모사의 결과 및 검토

본 연구에서 행한 수치적 방법의 정확도는 기존의 등온제 impinged jet의 결과[8]와 비교하여 $\pm 1\%$ 이내의 정확도를 나타내었다. 따라서 실험에서와 마찬가지로 운반기체 유량, 노즐-기판 사이의 거리, 그리고 기판의 온도를 주요 공정변수로 하고, 액방울의 퇴적 양상을 그 궤적과 증발현상으로 살펴서 실험에서 얻어진 퇴적막의 두께와 그 분포를 해석하였다.

3-4-1. 노즐-기판 사이의 온도분포

Fig. 14는 기준조건인 분무량 4.2 ml, 운반기체 유량

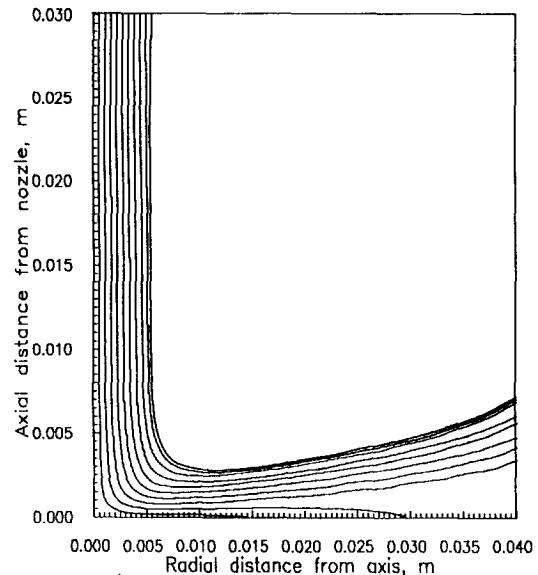


Fig. 15. Trajectories of the particle having diameter 10^{-5} m.

($Q=2000$ cc/min, $d=3$ cm, $T_s=350^\circ\text{C}$, $S=0.6$ ml/min)

2000 cc/min, 노즐-기판 사이의 거리 3 cm, 그리고 기판온도가 350°C 일 때 노즐과 기판사이의 공간에서 얻어지는 온도분포를 등온선으로 나타내었다. 그림의 좌측 축은 노즐과 기판의 중심을 연결하는 축이고 상부 좌측으로부터 0.0055 m가 노즐의 반경에 해당하며 하부 좌측으로부터 0.055 m까지가 가열되는 기판의 반경이고 우측 축은 상자 벽으로서 외기에 면해 있다. 그림에서 보는 바와 같이 jet가 형성되는 부분의 온도는 상자 벽 부근과 함께 300 K로, 가열이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 기판의 중심부근의 기체는 jet의 영향으로 온도가 낮으나 기판의 둘레 부근은 기판의 온도가 위로 길게 영향을 미치고 있다. 이것으로 볼 때 온도구배가 비교적 완만한 기판 주변과는 달리 그 중심 부근에서는 급격한 온도구배가 형성되고 있어 에어로졸입자가 미증발 상태에서 기판에 아주 근접할 수 있음을 알 수 있다.

3-4-2. 입자의 궤적

한편 Fig. 15는 공정변수가 기준조건으로 주어지는 경우 크기가 $10 \mu\text{m}$ 인 액방울이 증발없이 가지는 궤적을 그려보았다. 노즐의 중심에서 출발한 액방울의 일부가 기판에 퇴적되고 있음을 보인다.

액방울은 $10 \mu\text{m}$ 의 크기를 가지고 노즐을 출발하나 기판에 다가올수록 용매의 증발로 그 크기가 감소된다. Fig. 16은 같은 입자에 대해 입자의 증발까지를 고려하여

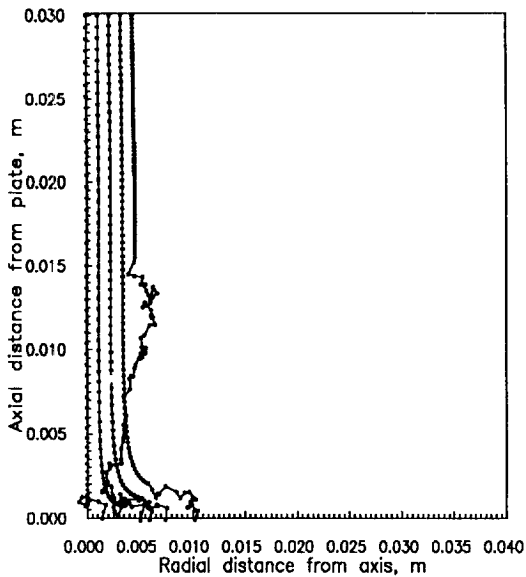


Fig. 16. Trajectories of the evaporating particle having diameter 10^{-5} m.
($Q=2000$ cc/min, $d=3$ cm, $T_s=350^\circ\text{C}$, $S=0.6$ ml/min)

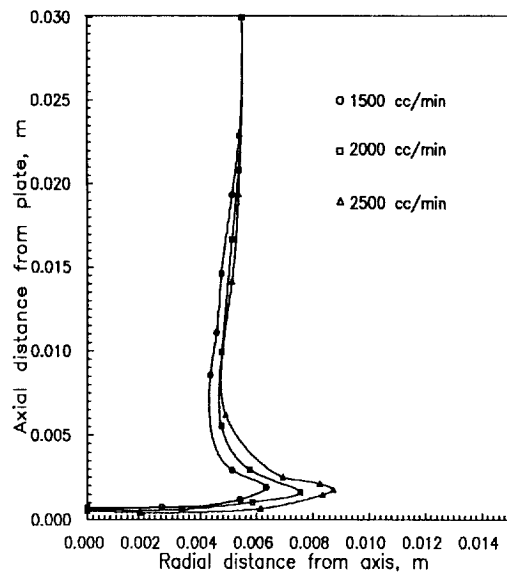


Fig. 18. Variation in liquid region with respect to carrier gas flow rates.
($T_s=350^\circ\text{C}$, $d=3$ cm, $S=0.6$ cc/min, $d_p=10^{-5}$ m)

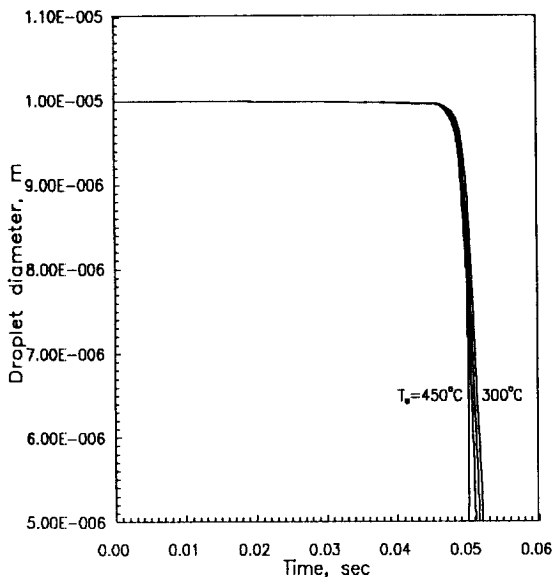


Fig. 17. Diameters of evaporating ethyl alcohol droplets as parameter of substrate temperature.
($Q=2000$ cc/min, $d=3$ cm, $d_p=10^{-5}$ m, $S=0.6$ ml/min)

브라운운동을 포함한 경우의 궤적으로 실제의 그것에 가장 가까우리라 생각된다. 무질서한 운동이 시작되는

그 점이 바로 입자의 증발이 상당히 이루어진 지점이다. 노즐-기판의 중심선에서 멀리 떨어져 있을 수록 증발이 기관에서 멀리 떨어진 지점에서 증발하고 있음은 관찰 결과와 부합된다. 액체의 증발이 일어나는 지점은 3-2 절의 수치해석 결과나 3-4 절의 브라운운동을 포함한 결과나 유효숫자 4자리까지 정확히 일치한다.

3-4-3. 액방울의 증발 현상과 퇴적

노즐 축의 중심에서 출발한 액방울 크기의 변화를 시간에 따라 살핀 대표적인 그림이 Fig. 17이다. 그림에서 보면 액방울의 증발은 기관의 온도에 거의 무관하게 ethyl alcohol의 휘발성이 큰 만큼 급격한 크기의 감소가 일어난다. 그림에서 증발에 가장 큰 영향을 미치리라 생각되는 기관온도의 효과를 50°C 간격으로 그렸으나 증발현상에는 영향이 거의 없었다.

마지막 그림인 Fig. 18-20은 노즐단면의 각 부분에서 출발한 액방울이 기관에 다가가는 도중 용매의 증발이 급격하게 일어나는 지점을 연결한 것으로 운반기체 유량, 노즐-기판 거리, 기관온도에 따라 그려 보았다. 이 지점은 원입자의 크기의 $1/10$ 이 되는 지점을 연결한 것으로 이것으로 둘러싸인 영역이 에어로졸 존재영역이다. 그림에서 살펴보면 2 절의 실험결과가 설명된다. 즉, Fig. 18에서 운반기체의 유량이 커지면 그 영역이 기관에 더 가까이 넓게 퍼짐은 실험에서 퇴적막의 수율이나 그 단면의 모양을 설명할 수 있다. 수치모사에서 단일 성분, 특히 휘발성이 큰 ethanol만을 고려하였기

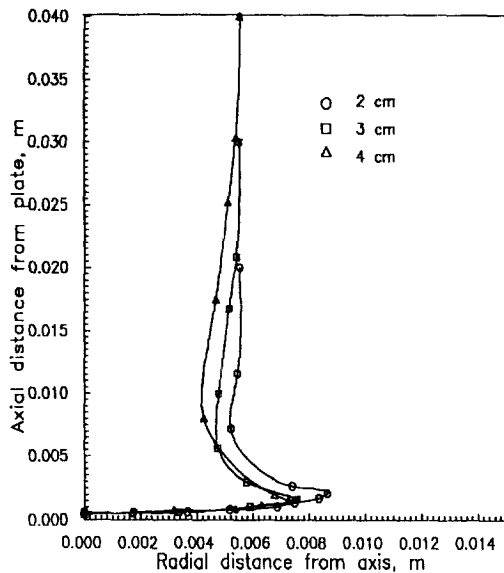


Fig. 19. Variation in liquid region with respect to nozzle-to-plate distance.

($T_s = 350^\circ\text{C}$, $Q = 2000$ cc/min, $S = 0.6$ cc/min, $d_p = 10^{-5}$ m)

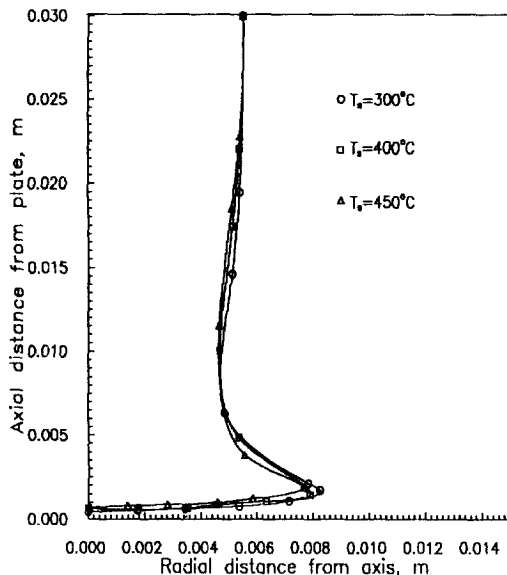


Fig. 20. Variation in liquid region with respect to substrate temperature.

($Q = 2000$ cc/min, $d = 3$ cm, $S = 0.6$ cc/min, $d_p = 10^{-5}$ m)

때문에 액체존재영역은 기판가까이로 더 확장될 것이다. 그렇게 되면 가운데 골이 형성되는 현상까지를 설명해

줄 것으로 생각된다. Fig. 19, 20의 거리와 기판온도의 효과도 이와 같다. 이상의 결과를 놓고 볼 때, 액방울은 운반기체의 유량이 클수록, 노즐-기판 사이의 거리가 가까울수록, 그리고 기판온도가 낮을수록 기판 가까이까지 다가와 증발, 퇴적됨을 알 수 있다. 결국 액체방울, 즉 에어로졸의 존재가 퇴적막에 직접 관련된다는 점은 이 실험과 수치해석에서 분명해지며 이것이 바로 CAD (chemical aerosol deposition)의 특징임이 다시 확인된다.

5. 결 론

본 연구에서는 chemical aerosol deposition(CAD) 공정에서 막퇴적까지의 일련의 과정을 실험적, 이론적으로 살피어 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) CAD에 의한 막형성의 공정변수로서 분무량, 운반기체의 유량, 노즐과 기판사이의 거리, 그리고 기판의 온도를 사용하여 막형성 수율과 막두께 및 그 분포에 미치는 공정변수의 효과를 실험적으로 살피었다.
- (2) Navier-Stokes식과 에너지 수지식을 CAD계에 적용하여 퇴적판 주변의 속도와 온도분포를 구하였다.
- (3) 앞에서 구한 속도와 온도분포를 이용하여 액방울의 제적과 증발 상황을 수치모사하여 실험결과와 비교하였다.
- (4) 퇴적에는 운반기체의 유량, 노즐-기판 사이의 거리, 기판온도가 영향을 크게 미치는데 이는 액체존재 영역, 즉 에어로졸 상태가 기판 더욱 가까이에 더 넓게 존재하기 때문이다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Derraa, M. and Sayer, M.: *J. Appl. Phys.*, **68**, 1401 (1990).
2. Chamberlin, R.R. and Skarman, J.S.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 86(1966).
3. Futamoto, M. and Honda, Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1), L73(1988).
4. Morosanu, C.E.: "Thin Films Science and Technology", Elsevier, New York, 7, 47(1990).
5. Chopra, K.L., Kainthla, R.C., Pandya, D.K. and Thakoor, A.P.: "Physics of Thin Films", ed. by Hass, G., Francombe, M.H. and Vossem, Y.L.,

- Academic Press, New York, 12, 167(1982).
6. 菊地英治, 伊藤公紀, 藤嶋 昭 : 日化, **11**, 1970(1987).
 7. Rodes, C., Smith, T., Crouse, R. and Ramachandran, G.: *Aerosol Sci. Technol.*, **13**, 220(1990).
 8. Reist, P. C.: "Introduction to Aerosol Science", Macmillan Pub. Co., New York(1984).
 9. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", Wiley, New York(1960).
 10. Hidy, G. M. and Brock, J. R.: "The Dynamics of Aerocolloidal Systems", Pergamon Process, New York(1971).
 11. Boothroyd, R. G.: "Flowing Gas-Solid Suspension", Chapman and Hall, London(1971).
 12. Fuchs, N. A.: "The Mechanics of Aerosols", Pergamon, Oxford(1964).
 13. Hinds, W. C.: "Aerosol Technology", Wiley, New York(1982).
 14. Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: "Fundamentals of Air Pollution", Prentice Hall, New Jersey, 315 (1988).
 15. Peters, M. H., Cooper, D. W. and Miller, R. J.: *J. Aerosol Science*, **20**(1), 123(1989).
 16. Kahaner, D., Moler, C. and Nash, S.: Numerical Methods and Software, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1989).