

유입 · 유출구 크기 변화에 따른 CNT용 CVD 장비 내의 열 및 유동해석

하다솜 · 장영운 · 김종석* · 윤석범** · 임익태**†

전북대학교 대학원 기계설계공학과, *전북대학교 공과대학 화학공학부,
**전북대학교 공과대학 기계설계공학부

Flow and heat transfer in a thermal CVD for carbon nanotubes according to variation of the inlet and outlet areas

Da Som Ha, Young Woon Jang, Jong Seok Kim*, Suk Bum Yoon**, Ik-Tae Im**†
Dept. of Mechanical Design Eng., Graduate School, ChonBuk National Univ.

*School of Chemical Eng. College of Eng., ChonBuk National Univ.

**Dept. of Mechanical Design Eng., College of Eng., ChonBuk National Univ.

ABSTRACT

Flow and temperature field in reactors are important factors for design of thermal chemical vapor deposition system to grow carbon nanotubes. In this study, effects of the variations of the inlet and outlet areas of the CVD reactor to the flow characteristics and temperature field are numerically analyzed. High temperature of the gas in the entrance region is obtained with slow gas speed resulted from the enlarged inlet area. Variation of the exit area has little effects on the flow field and temperature in the reactor. However the largest area among considered cases gives the highest gas temperature though the differences are small.

Key Words : Thermal Chemical Vapor Deposition, Carbon Nanotubes, Computational Fluid Dynamics, Methane, Inlet, Outlet

1. 서 론

탄소나노튜브는(carbon nanotube, CNT)는 뛰어난 전기전도성, 열전도성 및 우수한 기계적 강도를 가지는 물질로, 그 뛰어난 물리적 특성을 이용하여 정보통신기기용 평면디스플레이 소자, 고집적 메모리 소자, 수소 저장 물질, 화학센서, 고강도/초경량 복합재료, 전자파 차폐 물질 등 여러 가지 분야에 응용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다. 다양한 분야에서 사용하기 위한 고밀도, 고순도 탄소나노튜브를 낮은 비용으로 대량합성하기 위하여 여전히 많은 노력이 이루어지고 있다. 따라서 대량생산을 위한 반응기에 대한 다양한 연구가 필요하며 특히 탄소나노튜브의 성장 메커니즘에 대한 연구가 중요하다고 할 수 있다. 탄소나노튜브의 성장기

술로 가장 널리 쓰이고 있는 방법 중 하나가 화학기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)을 이용한 성장방법이다[1].

화학기상증착이란 여러 종류의 박막 제조에서 많이 사용되는 기술로 박막 원료 물질을 포함하는 가스에 열, 플라즈마 등의 에너지를 가하여 화학반응을 일으키고 기판 표면에 생성물을 증착시키는 방법이다. 이 방법은 여러 가지 종류의 원소 및 화합물의 합성이 가능하며 공정조건의 제어 범위가 매우 넓은 것이 장점이다. 또한 합성되는 물질의 순도가 높으며 대량 생산이 가능한 것이 장점이다. 탄소나노튜브의 성장에 영향을 끼치는 요소로는 반응기 내부의 온도, 압력, 반응기의 형상 및 혼합가스의 종류, 투입량과 속도 등이 있다. 반응기 내부의 온도와 압력은 화학반응 과정에 직접적인 영향을 끼칠 수 있으며 반응기 내부로 유입되는 혼합가스의 종류, 투입량과 속도 등도 탄소나노튜브의 성

†E-mail : itim@jbnu.ac.kr

장에 영향을 준다.

본 연구에서는 탄소나노튜브를 대량 합성할 때 사용하는 열 화학기상증착 장비내부의 유동현상에 대해 연구하였다. 현재 대량생산에 사용하는 장비의 반응기 내 보트(boat)에서 합성되는 CNT의 분포는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 유동방향의 하부로 갈수록 증가하는 경향이 있다. 이와 같은 성장률의 차이가 유동특성에 기인하는 것인지를 파악하고 보트 전체에 걸쳐 성장률을 균일하게 증가시키기 위한 방안을 찾기 위해서는 반응기 내부의 유동현상을 해석하고 이를 분석하여 유동특성을 파악하여야 한다. 이에 따라 본 연구에서는 보트 사이의 유동을 제어하기 위한 방안으로 반응기 입구와 출구의 면적을 변화시키면서 반응기 내부의 유동 및 온도 분포에 대하여 해석하였다. 반응기 내부 열 및 유동해석에는 상용 전산유체 해석 프로그램(FLUENT V 6.1)[2]을 사용하였다.

2. 해 석

2.1. 해석대상 및 경계조건

본 연구에서 사용된 반응기는 산업용 대량 합성용 반응기이며 반응로 부분의 형상은 Fig. 2와 같다. 반응기의 재질은 석영(Quartz)이며 직경은 30.7 cm, 전체 길이는 170.5cm이다.

반응기 기본 모델은 Table 1의 Case 1에 해당하며 길이방향이 x축, 높이방향이 y축이며 계산영역은 반응기 전체에 해당한다. 반응기 입구직경은 0.98 cm, 출구 직경은 5.0 cm이고 반응기의 길이방향으로 중심부분의 1m구간이 가열이 이루어지는 가열부로서, 입구에서부

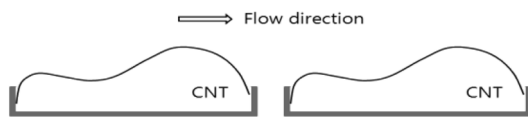


Fig. 1. Sketch of the as-grown CNT on boats in a large commercial thermal CVD reactor.

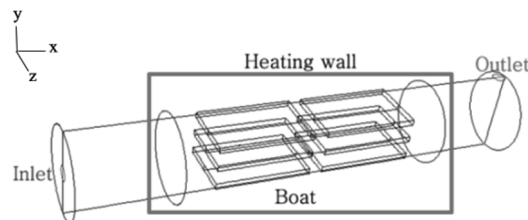


Fig. 2. A schematic diagram of the reactor part of the thermal CVD.

터 0.3525 m지점부터 가열부가 시작된다. 가열부에는 35 cm × 20 cm × 2 cm의 반응보트 6개가 대칭으로 놓여 있다. 실제의 공정조건에서는 메탄과 수소가 25 : 2의 일정한 부피비율로 혼합 유입되거나 수소의 양이 소량이고 메탄에 비해 매우 낮은 질량분율을 차지하므로 해석에서는 수소의 혼합을 고려하지 않았다. 따라서 반응기 내부로 유입되는 가스는 메탄이며 공정 중의 온도변화가 크기 때문에 밀도, 비열, 점성계수, 열전도율 등의 물성치의 온도에 따른 변화를 고려하였다.

반응기의 입구와 출구면적에 따른 반응기 내부의 유동변화와 그에 따른 온도분포의 변화를 살펴보기 위하여 입구와 출구의 면적을 Table 1에 나타낸 것과 같이 변경하였다. Table 1에서 나타낸 입구에서의 가스의 속도는 반응기 내부로 유입되는 가스유량을 이용하여 다음 식 (1)과 같이 계산하여 환산한 것이다.

$$V = \frac{P_o}{P} \times \frac{T}{T_o} \times \frac{P_o}{P} \quad (1)$$

여기서 P, T 는 각각 반응기 입구에서의 압력과 온도를 나타내며 A는 입구의 면적, Q는 가스의 유량이다.

2.2. 수치해석 모델

해석 모델의 격자는 약 35만개에서 40만개 정도이며 반복 전후의 해의 차이가 10^{-5} 이내 일 때까지 계산하여 수렴한 것으로 하였다. 반응기 내부의 가스는 이상기체로 가정하였다. 또 반응기 튜브의 직경을 기준으로 한 Reynolds수가 13200정도 이므로 난류유동으로 가정하였으며 난류모델은 k-ε모델을 사용하였다. 반응기의 히터온도는 1300 K로 일정하며 비교적 높은 공정온도이므로 복사열전달을 고려하였다. 복사 열전달 해석은 Discrete Transfer Radiation Model(DTRM)을 적용하였다. 비열, 점성계수, 열전도계수는 각각 온도에 대한 5~7차 다항식으로 계산하였으며[3] 압력보정방법은 SIMPLE 알고리즘[4]을 사용하였다.

Table 1. Cases of the analyses according to the variations of the inlet and outlet area.

	Area of the inlet(cm ²)	Area of the outlet(cm ²)	Inlet gas velocity (m/s)
Case 1	0.75	19.64	7.0
Case 2	9.82	19.64	0.50
Case 3	19.64	19.64	0.25
Case 4	0.75	9.82	7.0
Case 5	0.75	4.91	7.0

3. 해석결과

Fig. 3은 Case 1의 해석결과로서 대칭면에서의 속도 분포와 온도분포를 나타낸 것이다. 입구에서 가스가 좁은 관에서 유입되기 때문에 입구 부분의 속도가 가장 빠르며 가열부를 지나면 출구에 다다를 때까지 속도는 큰 변화를 보이지 않는다. 그러나 보트 왼쪽선단 부분에서 보트 사이로 기체가 빠르게 유입되는 것을 볼 수 있으며 이와 같은 유동현상이 CNT의 성장에 영향을 미치는 것으로 예측된다. 상온의 가스가 유입구로 유입되기 때문에 유입구 부분에서 온도가 가장 낮다. 이와 같은 유동현상과 온도분포는 입 · 출구의 크기가 다른 경우에서도 비슷한 양상을 보인다.

반응기의 입구와 출구면적의 크기변화에 따른 반응기 내부의 온도분포 및 유동변화를 다음 절에서 각각 자세히 살펴본다.

3.1. 입구 크기 변화

유입구의 크기가 반응기 내부의 유동과 온도분포에 주는 영향을 살펴보기 위하여 Table 1에 나타난 것과 같이 Case 1, Case 2 및 Case 3에 대해 해석하였다. Case 2는 입구면적을 출구면적의 절반에 해당하도록 하였으며, Case 3은 출구면적과 입구면적의 크기를 동일하게 하였다.

실제 공정조건을 고려하여 가스의 유량은 27 l/m으로 입구면적이 변화해도 일정하게 하였으며 따라서 입구에서의 유입속도만 달라진다. 세 경우 모두 전체적인 양상은 거의 유사하게 나타났다. 세 경우 모두 가스가 유입되는 입구부분의 속도가 가장 빠르며 반응기 중간부분인 가열부에서 가스의 속도가 가장 느리다. 출구부분에서는 가스가 빠져나가므로 반응기 중간부분보다 속도가 약간 증가한다. 세 경우에 대해 반응기 내에

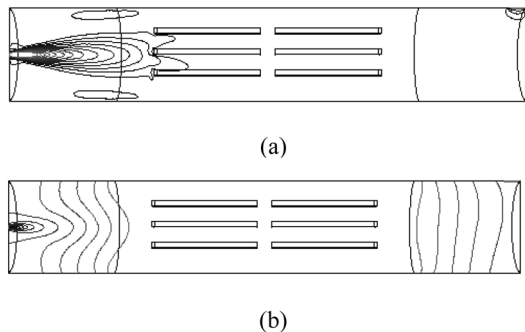


Fig. 3. Contour map in the reactor, (a) velocity and (b) temperature.

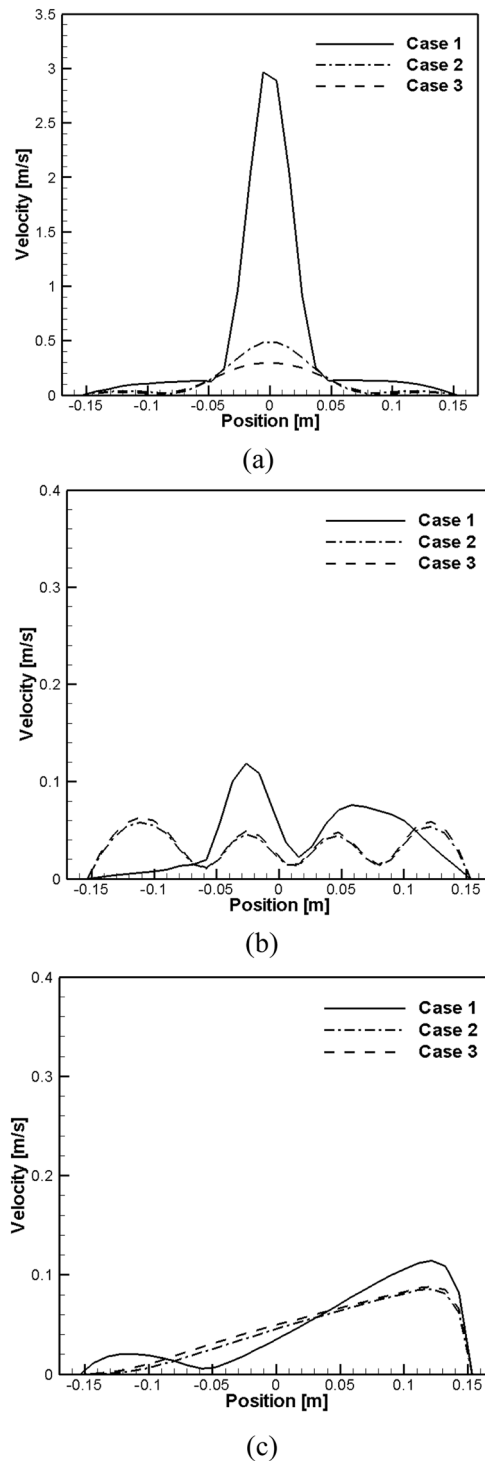


Fig. 4. Velocity profiles at the various sections of reactor according to the inlet area. (a)inlet(x = 0.1025 m) (b)center(x = 0.5025 m) (c) outlet(x = 1.6025 m).

서 입구부분($x = 0.1025$ m), 보트 선단($x = 0.5025$ m), 중앙부분($x = 0.8525$ m) 및 출구부분($x = 1.6025$ m)의 속도분포를 Fig. 4에 나타내었다. Case 1의 경우가 다른 경우보다 중심부분의 속도가 빠른 것으로 나타나는데 이것은 Case 1의 경우가 Case 2, Case 3에 비해 유입속도가 훨씬 빠르기 때문이다. 유입된 가스가 보트 선단부분에서는 가스의 흐름이 보트에 방해를 받으면서 급격하게 느려지는 부분이 나타나며 이 현상은 반응기의 중심부분에서도 계속되는 것을 Fig. 4의 (c)를 통하여 알 수 있다. 입구 유입속도가 가장 빠른 Case 1이 보트의 선단부분이나 반응기 중간부분에서도 속도가 가장 빠른 것을 알 수 있다. 출구에서는 가스가 빠져나가는 상부 부분의 속도가 증가하며 세 경우 모두 분포에서는 큰 차이를 보이지 않는다. 그러나 유입속도가 큰 Case 1의 경우에는 반응기 하부에서 재순환 영역이 발생하기 때문에 하부의 속도가 큰 부분이 나타난다.

Fig. 5의 온도 그래프를 반응기의 중앙에서 길이 방향(x 방향)에 따른 온도분포를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프를 보면 속도분포와 마찬가지로 세 경우 모두 비슷한 양상을 보인다. 상온인 가스가 투입되는 입구부분의 온도가 낮고, 히터가 있는 중간부분을 통과하며 일정한 온도로 가열된 후 출구로 빠져나가는 부분의 온도가 낮아진다. 또한 Case 2, Case 3의 경우가 반응기 입구부분에서의 온도가 약간 더 높는데, 이것은 유입가스의 속도가 Case 1보다 낮아서 가열되는 시간이 Case 1에 비해 길기 때문으로 보인다.

Fig. 6은 반응기 내부의 각 보트 중심부분의 높이방향 온도구배를 나타낸 것으로, 첫번째 보트라인의 가운데

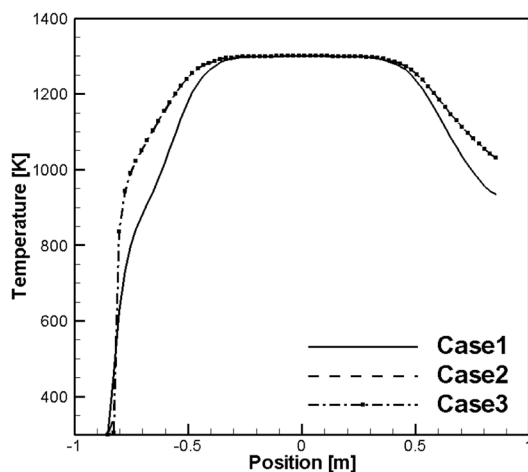


Fig. 5. Temperature profiles along the center line according to inlet area variations.

데 지점($x = 0.4025$ m)과 두번째 보트라인의 가운데 지점($x = 1.3025$ m)의 온도를 비교한 것이다. Fig. 5에서 본 것과 같이 가열부 벽면부근($y = -0.15$ m)의 온도는 증가하며 반응기 중앙부분($y = 0.0$ m)의 온도는 벽면에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다. Case 2와 Case 3에 비해 Case 1의 유입구 부분의 온도가 낮은 것을 다시 한번 확인할 수 있다. Case 2와 Case 3의 경우에는 온도가 거의 차이를 보이지 않는데 이것은 두 경우의 속도분포가 거의 동일하기 때문으로 보인다. Case 1의 경우 첫번째 보트열에서는 가운데 있는 보트와 벽쪽에 있는 보트 사이의 온도차가 크게 난다는 것을 볼 수 있다. 이 경우 CNT의 성장율에서 서로 큰 차이가 발생할 수 있다. 원료기체의 분해가 충분히 이루어지는 경우 CNT의 성장이 더 잘 이루어지므로[5] 유입속도가 낮은 경우가 원료가스의 분해측면에서는 좋을 것으로 생각된다.

3.2. 출구면적 변화

출구면적을 변화시키는 경우 입구로 유입되는 가스는 7 m/s의 속도로 동일하다. Fig. 7을 보면, 출구면적을 변경할 경우, 유입속도가 일정함에도 불구하고 입구부분의 속도가 약간씩 차이를 보이는데, 이것은 출구면적을 변경함에 따라 반응기 내부의 속도분포가 달라진다는 것을 나타낸다. Fig. 7에서 확인할 수 있듯이, 출구의 면적이 좁아질수록 입구부분의 속도가 더 빨라지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 반응기의 중앙부에서도 그대로 나타나 출구의 면적이 좁을수록 반응기 내부에서의 유속이 좀 더 빠르다. 하지만 출구부분

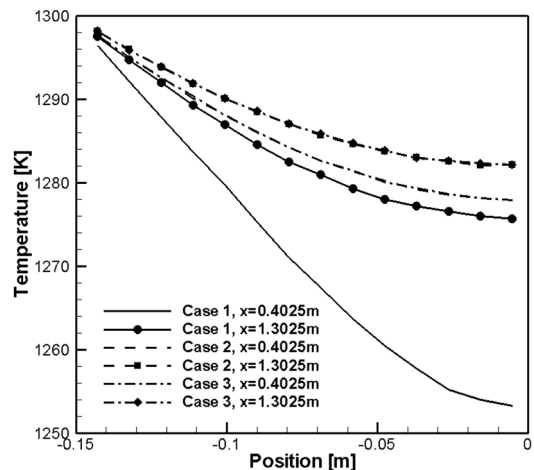
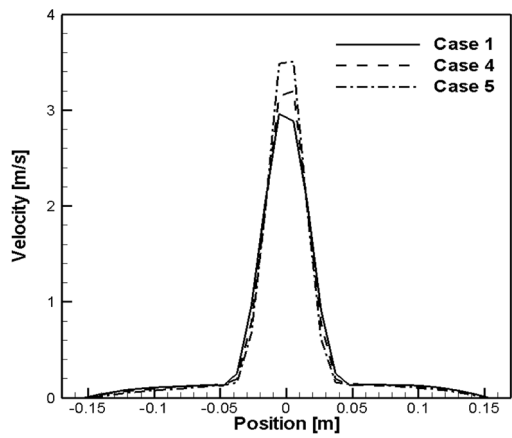
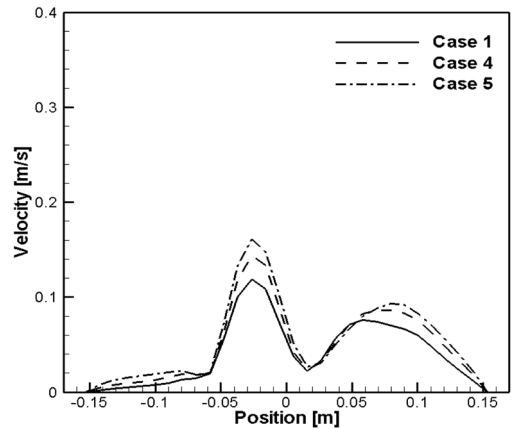


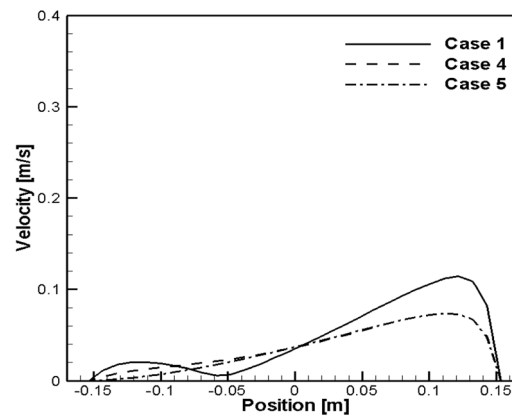
Fig. 6. Temperature profiles along the height direction at the boat center positions according to the inlet area variations.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Velocity profiles at the various sections of the reactor according to the exit area, (a) inlet ($x = 0.1025\text{m}$) (b) center ($x = 0.5025\text{ m}$) (c) outlet ($x = 1.6025\text{ m}$).

에서의 속도경향은 앞의 입구부분, 반응기 중앙부분의 속도와는 다르게 Case 4와 5가 별다른 차이를 보이지 않는 반면, 원래의 출구면적인 Case 1의 출구속도가 가장 빠르게 나타났다.

출구면적을 변경하였을 때 반응기 내부의 온도분포 해석 결과는 입구면적을 변경하였을 때와 조금 다른 양상을 보인다. Fig. 8과 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 입구 속도가 동일한 Case 1, Case 4 및 Case 5의 경우에 반응기 내부 전체에 걸쳐 온도분포가 거의 동일한 양상을 보인다. 다만 입구부분의 속도가 가장 빠른 Case 5의 반응기 입구 온도가 다른 경우보다 조금 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이것은 위의 3.1절에서 언급하였듯

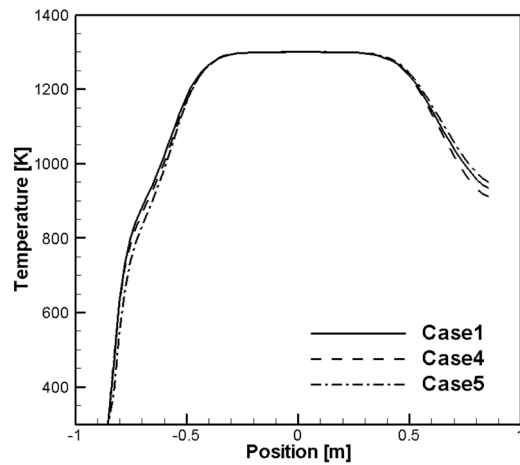


Fig. 8. Temperature profiles along the center line according to outlet area variation.

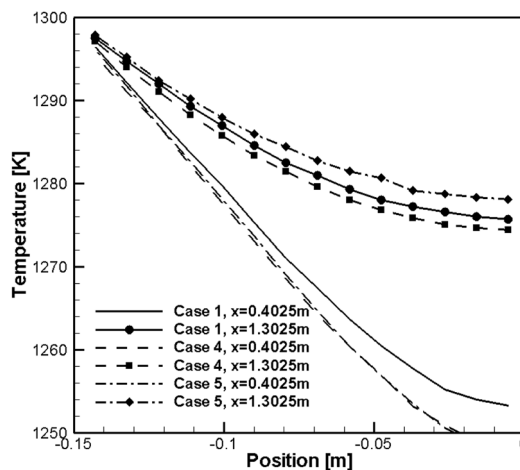


Fig. 9. Temperature profiles at boat center points according to outlet area variation.

이 가스의 유속이 빠를 수록 낮은 경우보다 가열이 덜 되기 때문이다. 따라서 출구의 경우에는 크기를 적당히 확보하여 속도를 늦추는 것이 원료기체의 분해 측면에 서유리하다고 할 수 있겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNT용 CVD 장비의 입구와 출구의 면적을 변화시킬 때 내부의 온도분포와 유동이 어떻게 변화하는가 살펴보았다.

먼저 입구 면적을 변화시킬 경우, 입구면적이 넓어 질수록 가스의 유입속도가 느려지면서 반응기 내부의 전체적인 속도 또한 느려지는 것을 알 수 있다. 하지만 출구부분의 속도는 입구 면적 변경에 대해 큰 영향을 받지 않았다. 또한 입구 면적이 넓은 경우가 상대적으로 기체의 속도가 느려 입구 면적이 좁은 경우보다 유입구 부분에서 기체의 가열이 잘 되는 것으로 나타났다.

출구 면적을 변화시킨 경우에는 입구 면적을 변화시킨 경우에 비해 속도분포에서 서로 큰 차이를 보이지 않았지만, 출구의 면적이 좁아지면 반응기 내부의 속도가 약간 증가하는 것으로 나타났다. 온도분포에서는 세 경우 모두 유사한 양상을 나타내었다. 반응기 내부의 원료기체의 분해측면에서 볼 때 유입구 속도를 늦추기 위해 입구는 Case 2정도로 크게 하고 출구는 Case 1정

도로 크게 하는 것이 좋다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업임(2010-0013746).

참고문헌

1. 최시영, 김진섭, 마대영, 박옥동, 최규만, 김기완, 박막 공학의 기초, 일진사, p.31, 2007.
2. FLUENT IS A Product of Fluent Inc., 2003. 10, Cavendish Court, Lebanon, NH, USA.
3. Stephen R. Turns, An introduction to combustion second edition, Mc graw hill, p. 652, 2006.
4. S.C., Patankar, 이재천 역, 열전달 및 유체유동 수치해법, 대한교과서 주식회사, p. 143, 1988.
5. Wu, T., S., Chang, S., M., "Temperature enhanced growth of ultralong multi-walled carbon nanotubes forest", Current Applied Physics, Vol.9, pp.1117-1121, 2009.

접수일: 2011년 11월 17일, 심사일: 2011년 12월 5일,
게재확정일: 2011년 12월 15일