

## Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>로부터 SiC의 레이저 화학증착에 관한 연구

이 영 립<sup>†</sup>

(2001년 12월 22일 접수, 2002년 6월 28일 심사완료)

### Study of Laser Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Tetramethylsilane

Young Lim Lee

**Key Words:** Laser Chemical Vapor Deposition(레이저 화학증착), Tetramethylsilane(테트라메틸사일레인), Silicon Carbide(실리콘 카바이드)

#### Abstract

The purpose of the present study was to examine some basic aspects of laser chemical vapor deposition that will be ultimately utilized for solid freeform fabrication of three dimensional objects. Specifically, deposition of silicon carbide (SiC) using tetramethylsilane (TMS) as precursor was studied for a rod grown by CO<sub>2</sub> laser-assisted chemical vapor deposition. First, temperature distribution for substrate was analyzed to select proper substrate where temperature was high enough for SiC to be deposited. Then, calculations of chemical equilibrium and heat and mass flow with chemical reactions were performed to predict deposition rates, deposit profiles, and deposit components. Finally, several rods were experimentally grown with varying chamber pressure and compared with the theoretical results.

#### 기호설명

$T$  : 온도 (K)  
 $C$  : 농도  
 $k$  : 열전도계수 ( $W \cdot m^{-1}K^{-1}$ )  
 $k_e$  : 유효 열전도계수  
 $k_A$  : 1차 반응율 상수  
 $k_o$  : 선지수함수 인자  
 $E$  : 활성화 에너지  
 $R$  : 기체상수  
 $u_i$  : 속도성분 ( $i=x, r$ )  
 $x_i$  : 좌표성분 ( $i=x, r$ )  
 $D$  : 확산계수

$c_p$  : 정압비열  
 $g$  : 중력가속도  
 $m_k$  : 화학종  $k$ 의 질량분율  
 $\dot{w}_k$  : 화학종  $k$ 의 단위체적당 생성율  
 $p$  : 압력  
 $M_{TMS}$ : TMS의 분자량

#### 그리스문자

$\rho$  : 밀도 ( $kg/m^3$ )  
 $\mu$  : 점성계수 ( $kg \cdot m^{-1}s^{-1}$ )  
 $\epsilon$  : 방사율  
 $\gamma$  : 반사율  
 $\phi$  : 분말 모체의 가스 체적분율

<sup>†</sup> 회원, 공주대학교 기계공학부

E-mail : ylee@kongju.ac.kr

TEL : (041)850-8619 FAX : (041)854-1449

#### 하첨자

$k$  : 화학종  $k$

## 1. 서론

레이저 화학증착 기술은 주로 마이크로 단위에서 고체를 증착시키는 기술을 의미하며 약 30년 전부터 방대한 연구가 시작되었다.<sup>(1)</sup> 하지만, 이러한 레이저 화학증착 기술은 Zong 등<sup>(2)</sup>이 Fig. 1에서와 같이 레이저를 이송시켜 3차원 물체를 연속적인 레이어로 조형하는 Selective Area Laser Deposition (SALD) 기술을 발표하면서 패속조형 기술의 하나로써 시도되기 시작하였다. 그들은 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)을 이용하여 레이저가 움직이지 않을 때 생성되는 탄소로드(carbon rod) 및 레이저 이송시 형성되는 탄소라인(carbon line)에 대하여 연구하였다. 이러한 기술은 Birmingham<sup>(3)</sup>의 vapor infiltration을 이용한 SALD 기술, Tompkins<sup>(4)</sup>의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 원통 파이프 joining, Thissell<sup>(5)</sup>의 다이아몬드 증착 등의 연구로 확장되었다. 또한, Wallenberger<sup>(6)</sup>는 대기압 이상의 고압에서 화학증착을 연구하였고 Leman 과 Stuke<sup>(7)</sup>는 두 개의 레이저를 이용하여 마이크로 3차원 물체의 조형을 시도하였다. 최근 들어 Jacubenas<sup>(8)</sup>는 TiCl<sub>4</sub>로부터 TiO<sub>2</sub>를 증착하였고 Duty 등<sup>(9)</sup>은 레이저 화학 증착률을 높이기 위하여 메탄으로부터 카본을 증착하는데 가스제트(gas jet)를 이용하였다. 또한, Maxwell 등<sup>(10)</sup>은 Ni(CO)<sub>4</sub>로부터 니켈을 레이저 화학증착하였고 온도제어를 통해 침착율이 제어 가능함을 보여주었다.

또한, Lee 등<sup>(11)</sup>은 수소분압에 따른 tetramethylsilane (TMS)의 열분해 과정에 관한 화학평형 해석을 수행하였으며, Figueras 등<sup>(12,13)</sup>은 TMS를 이용하여 일반적인 화학증착 과정에서 SiC 증착률과 물성치를 발표하였다.

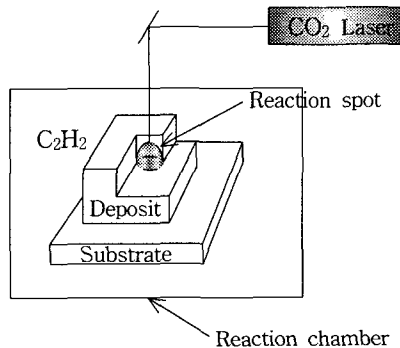


Fig. 1 Schematic of 3-dimensional prototyping technique

위의 연구들은 레이저 화학증착 기법을 이용하여 밀리미터에서 센티미터 크기의 3차원 물체를 조형하는 것이 가능하다는 것을 보여주었고 연구에서 증착된 물질은 대부분이 세라믹이었다. 하지만 좀 더 다양한 물질을 증착하고 패속조형 기술로서의 자리매김을 하기 위해서는 증착과정에 대한 기초연구가 좀 더 필요하고 더불어 더욱 정교한 증착 제어에 대한 연구가 절실하다.

본 연구에서는 레이저 화학증착을 이용하여 SiC의 3차원 물체를 조형하는 기술 개발의 첫 단계로써, 반응 챔버내의 TMS 가스에 움직이지 않는 레이저 빔을 조사하였을 때 생성되는 SiC 로드와 대한 연구를 하고자 한다. 이를 위해 이론적 연구로서 화학평형 계산, 레이저 출력 및 모체의 종류에 따른 반응모체의 온도해석, 화학반응을 고려한 열 및 유동해석 등을 수행하였는데 주로 증착률, 증착모양, 증착성분 등을 예측하였다. 또한, 실험으로 압력을 변화시켜가면서 반응 챔버에서 직접 로드를 생성하여 이론해석 결과와 비교하였다.

## 2. 이론적 연구

### 2.1 화학평형 해석모델

열역학적 평형해석은 화학증착 과정의 첫 번째 접근 해석모델로써 그 유용성을 인정받아 왔으며,<sup>(13)</sup> 주로 평형상태에서의 고체 생성물을 포함한 화학종의 분포를 알아내는데 유용하다. 본 연구에서는 TMS 가스가 증착조건에서 어떤 화학종으로 열분해되는지 알아보기 위하여 존재 가능한 모든 화학종<sup>(1)</sup>의 Gibbs 자유에너지를 최소화하였는데 이를 위해 CET89<sup>(14)</sup>를 사용하였다. 압력은 1.33 kPa에서 26.67 kPa까지, 온도는 500 K에서 2300 K까지 변화시키며 평형해석을 수행하였다.

### 2.2 레이저 출력에 따른 모체온도 해석모델

TMS 가스로부터 SiC 고체를 얻기 위해서는 1000 K 이상의 고온이 필요한데,<sup>(11)</sup> 열전도율이 높은 모체의 경우 수십 혹은 수백 와트의 레이저를 이용한다고 해도 이러한 고온을 얻기가 쉽지 않을 것으로 보인다. 본 연구에서는 SiC 고체 및 분말을 각각 SiC 증착용 모체로 사용가능할지를 알아보기 위하여 열전도 해석을 수행하였다.

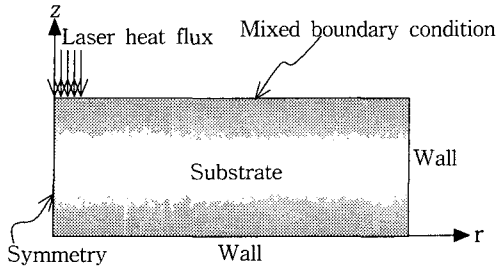


Fig. 2 Schematic illustration of the boundary conditions for substrate conduction analysis

Table 1 Thermal conductivities and emissivities of the substrates

Substrate	$k$ ( W/m · K )	$\epsilon$	$\gamma$
SiC	$66.368 - 0.020045T + 2.3297 \times 10^{-6}T^2$	0.8	0.5
SiC Powder	$\frac{k_{SiC}(1-\phi)}{1+0.034k_{SiC}/k_{TMS}}$ (15)	0.8	0.5

Fig. 2에 계산영역과 경계조건을 명시하였는데 주변온도 300 K, 레이저 빔지름 700  $\mu m$ , 대류열 전달 계수는 20 W/m<sup>2</sup>K, 벽은 레이저 영역으로부터 충분히 멀리 떨어져 있으므로 주변온도 300 K를 가정하였다. 한편, Table 1에 열전도 해석시 사용된 열전도 계수  $k$ , 방사율  $\epsilon$  및 반사율  $\gamma$  을 각각의 모체에 대해 나타내었는데 투과율은 모든 경우에 0으로 가정하였다.

2.3 화학반응을 고려한 열유동 해석모델

본 연구의 LCVD 시스템에서 발생하는 열 및 물질전달 문제는 축대칭, 정상상태 및 층류유동으로 가정되었다. 이러한 경우의 지배방정식은 잘 알려져 있으며<sup>(16,17)</sup> 아래에 연속방정식, 화학량 방정식만 이해를 돕기 위하여 정리하였다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = S_m \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i m_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} (J_{i,i}) + S_i \tag{2}$$

여기서,  $S_m$ 은 증착영역에서 고체가 생성되는 양 만큼 유동장에서 차감해주는 질량 소멸항이고  $J_{i,i}$ 는  $i$  방향의  $i$  화학종의 확산질량유속이다.

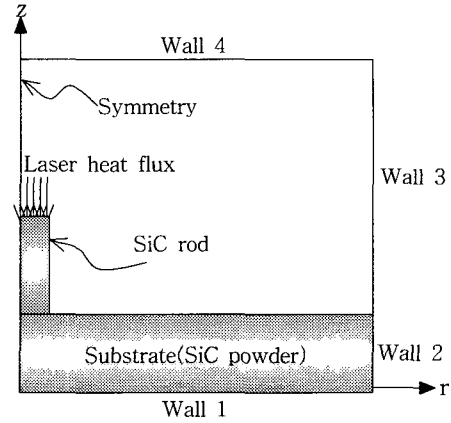


Fig. 3 Schematic illustration of the boundary conditions for heat and mass flow analysis

확산 질량유속과 확산계수는 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$J_i = \rho \left( \frac{M_i}{M} \right)_{j=1, j \neq i} \sum_{j=1, j \neq i} D_{i,j} \left[ \nabla m_j + m_j \left( \frac{\nabla M}{M} \right) \right] \tag{3}$$

$$D_{i,j} = \frac{3RT^{3/2}}{8p\sigma_{ij}^2} \left[ \frac{N_a(m_i + m_j)}{2\pi m_i m_j} \right]^{1/2} \tag{4}$$

Fig. 3에 열 및 물질전달 해석을 위한 계산영역 및 경계조건을 나타내었는데 Wall 1과 2는 모체 경계로써 길이는 각각 110, 10 mm이고 Wall 3과 4는 챔버 벽으로써 길이는 각각 100, 110 mm이다. SiC 로드와 반지름은 350  $\mu m$ 를 가정하였고 길이는 초기상태인 0과 5 mm를 가정하여 해석을 수행하였다. Wall 1에서 4까지는 점착조건(no-slip), 300 K를 가정하였고 SiC 로드 위 표면은 반사율 0.5인 경우에 5 W의 균일한 열유속을 가정하였다. 또한 열전달 해석시 유동장과 고체 영역을 동시에 해석하였으며 복사에 의한 영향을 알아보기 위하여 Fluent<sup>(16)</sup>에서 제공하는 DTRM(Discrete Transfer Radiation Model)<sup>(16)</sup>을 적용하였다. 본 수치해석의 검증을 위하여 전형적 CVD 문제의 경우<sup>(18)</sup>에 대해 선행 수치해석을 수행하였으며 격자 수의 영향을 배제하기 위해 120 × 150 (r, z)의 격자 수를 사용하였다. 격자 수를 두 배로 증가시켰을 때의 증착율 변화가 1%미만이었다.

한편, 화학반응을 정확히 고려하기 위해서는 자세한 화학반응속도론이 알려져 있어야 하나 본 연구에서 고려된 TMS 시스템인 경우는 잘 알려

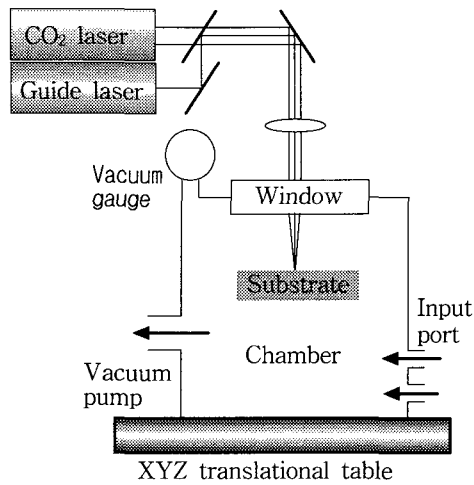


Fig. 4 Schematic of experimental apparatus

저 있지 않아 다음과 같은 전체 반응식을 사용하였다.



화학반응율은 아래와 같은 Arrhenius 식을 사용하였다.

$$k_A = k_0 \exp(-E/RT) \quad (6)$$

여기서, 활성화에너지 E 및 1차 선지수함수 인자  $k_0$ 는 Figueras 등<sup>(11)</sup>의 CVD 실험 결과를 이용하여 각각  $2.8 \times 10^8 \text{ J/kmol}$ 과  $2.45 \times 10^8 \text{ m/s}$ 를 사용하였다.

### 3. 실험장치 및 방법

SiC 로드를 증착하기 위해서 지름 20 cm × 높이 20 cm인 실린더 챔버(chamber)에 SiC 분말 모체를 넣고 TMS 가스를 충전시킨 후 10 W의 CO<sub>2</sub> 레이저를 조사하였다. Fig. 4에 실험장치의 개략도를 나타내었다. 본 연구에서는 챔버 내의 충전압력을 1.33, 6.67, 13.33, 26.67 kPa로 각각 변화시키면서 5분동안 SiC 로드를 생성하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1 화학평형 해석

TMS 화학평형 해석은 Fig. 5에서처럼 먼저 고체나 액체로의 응축을 배제하고 기체만을 고려하

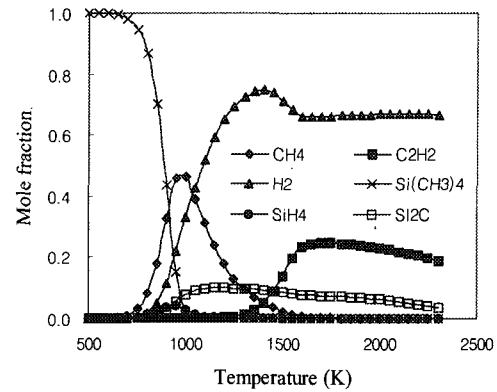


Fig. 5 Evolution of equilibrium composition with varying temperature for  $p=13.33 \text{ kPa}$

여 Si 혹은 C의 증착에 어떠한 중간 가스 화학종이 기여하는지 알아보았다. 본 연구에서 고려된 기체 화학종의 열역학적 특성치는 JANAF<sup>(19)</sup>에 주로 근거를 둔 CET89 데이터베이스를 이용하였다. 고려되어진 주요 화학종은 C, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, Si, SiC, Si<sub>2</sub>C, H<sub>2</sub>, SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, SiCH<sub>3</sub>, SiC<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, SiC<sub>3</sub>H<sub>10</sub>, SiC<sub>4</sub>H<sub>12</sub> 등이다. 화학평형 해석으로부터 TMS는 약 700K에서부터 분해되기 시작하여 약 1000 K 이상에서는 완전히 분해되어 더 이상 존재하지 않음을 알 수 있다. 고체 C의 침착을 유발할 수 있는 가스는 약 800~1400 K에서는 CH<sub>4</sub>이며, 1400 K이상의 고온에서는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>가 됨을 알 수 있다. 또한 고체 Si 혹은 SiC는 주로 1000 K 이상에서 중간 화학종 Si<sub>2</sub>C로부터 증착될 수 있음을 알 수 있다.

다음으로 SiC( $\alpha$ ), SiC( $\beta$ ), C(Gr) 등의 응축물질을 고려하면서 화학평형 해석을 수행하였다. Fig. 6에 온도 및 압력 변화에 따른 응축된 고체의 조성을 나타내었다. 탄소는 500 K이하의 저온에서 거의 생성되지 않다가 온도가 점차 증가할수록 탄소 생성율도 빠르게 증가하여 약 1000 K 이상에서는 SiC와 C의 몰비율이 1:3 정도로 일정하게 유지되고 있다. 이 때, 몰비율을 질량비로 환산하면 약 1:0.9가 된다. 화학평형으로 예측된 SiC는  $\beta$  형식이며 2500 K의 고온에서는  $\alpha$ 로 천이될 수 있다. 한편, 본 연구에서 고려되어진 압력 범위 내에서 압력의 영향은 약 800 K이하의 저온영역을 제외하고는 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

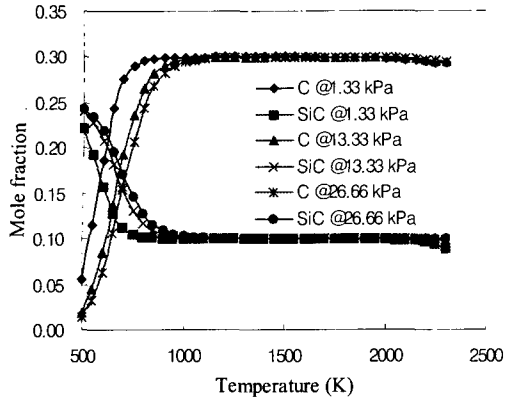


Fig. 6 Equilibrium calculation of phase composition with varying deposition temperatures and pressures

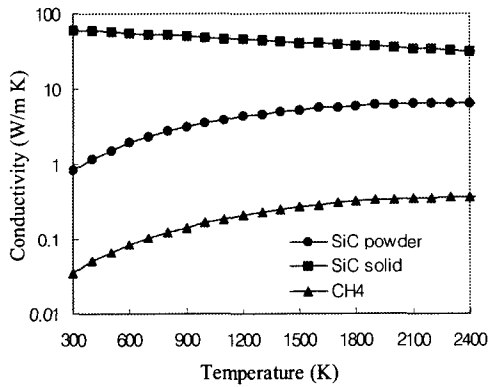


Fig. 7 Effective thermal conductivity of SiC powder with temperature for  $\phi=0.2$

4.2 레이저 출력에 따른 모체온도

레이저 출력에 따른 모체의 온도를 예측하기 위하여 Fig. 7에 SiC 고체와 SiC 분말의 열전도 계수를 나타내었다.  $\phi=0.2$ 인 SiC 분말의 전도율은 온도가 증가하면 감소하는 SiC 고체의 전도율과는 달리 온도의 증가에 따라 같이 증가하는 경향을 보여주며, 300 K와 2400 K사이에서 약 1~10 W/m·K의 값을 갖는다.

이러한 전도율의 변화가 모체온도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 8에서와 같이 레이저 출력이 10W인 경우에 대하여 열전도 해석을 수행하였다. 먼저, SiC 고체의 경우 예측된 모체의 최고온도는 약 370 K로써 SiC 증착온도 1200 K

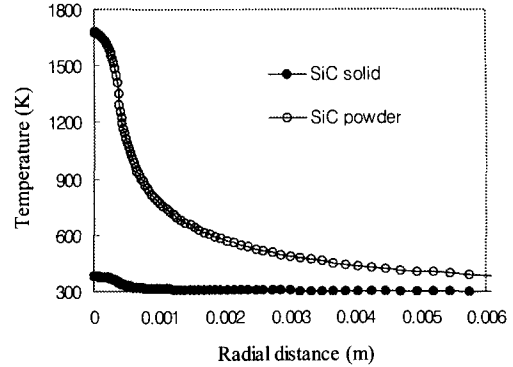


Fig. 8 Temperature distribution along the top surface for 10 W of laser power

에 훨씬 미치지 못하고 있어 SiC 고체를 모체로 활용하기 위해서는 훨씬 강력한 출력의 고가 레이저를 사용하거나 레이저 빔직경을 더욱 가늘게 하여 사용하여야 한다. 추가적인 해석에 의하면 레이저 출력을 80 W로 올렸을 경우도 모체의 온도는 약 900 K 정도 밖에 되지 않으며, 10 W의 레이저 출력에서 빔직경을 약 1/4로 줄였을 경우에도 모체온도는 570 K까지만 상승하였다. 한편, SiC 분말은 낮은 전도율로 인해 10 W의 레이저 출력만 가지고도 약 1700 K의 고온이 얻어짐을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 상대적으로 고온으로 가열하기가 쉬운 SiC 분말을 모체로써 선택하였다.

4.3 화학반응을 고려한 열유동 해석

먼저, 증착 초기로써 로드가 아직 본격적으로 생성되지 않아 반응영역이 평평하다고 가정할 수 있는 경우를 고려하였다. Fig. 9에 반경방향에 따른 증착률의 변화를 각각의 압력에 대하여 나타내었다. 이 때, 레이저 출력은 10 W로써 최고온도는 약 1700 K이다. 증착률의 형상은 대체로 가우스 모양(Gaussian distribution)을 하고 있으며 증착률은 압력이 증가할수록 높아지다가 26.66 kPa에서는 중간 부분이 움푹 패인 화산모양의 증착률 형상을 보여준다. 이는 압력이 증가할수록 반응율에 비해 반응물의 확산속도가 늦어지는 것에 기인한다고 사료된다. 본 연구에서 예측된 증착률은 Figueras 등<sup>(16)</sup>의 CVD 실험결과와 대비하여 훨씬 높는데 이는 일반적인 화학증착과는 달리 레이저 화학증착에서는 아주 미소한 점을 가열하

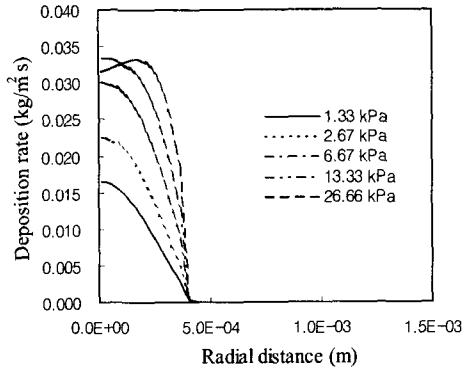
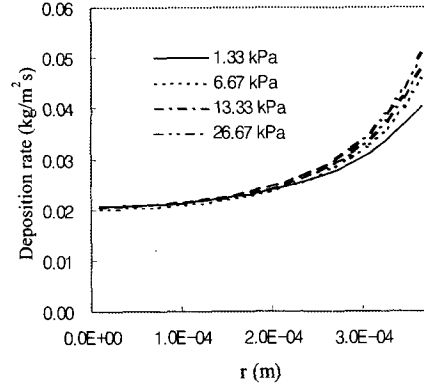
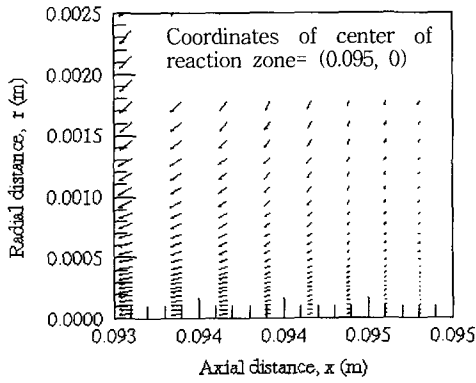


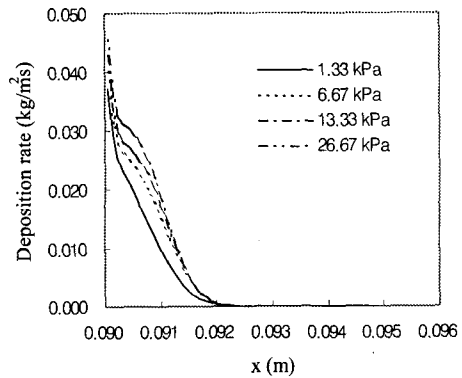
Fig. 9 Deposition rates with varying pressure for 10 W of laser power



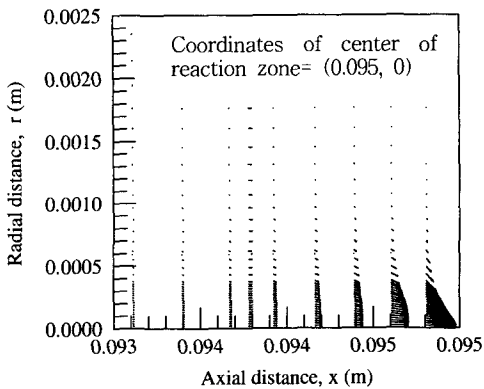
(a) Top surface of a rod



(a) Without chemical reaction



(b) Side surface of a rod



(b) With chemical reaction

Fig. 10 Velocity vectors near reaction zone for P=10 torr

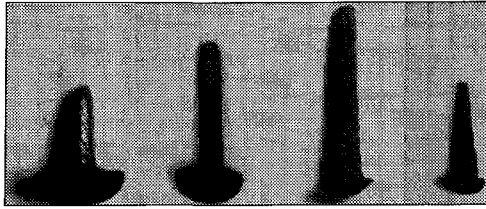
므로 반응영역으로의 모가스의 확산이 훨씬 용이하기 때문이다.

또한, 자연대류의 영향을 알아보기 위하여 Fig.

Fig. 11 Variations of deposition rates with TMS pressure for a rod of 0.5 mm length

10에 화학반응을 고려하지 않았을 때와 고려했을 때의 반응영역 부근에서 속도벡터를 각각 나타내었다. 화학반응이 없을 때는 자연대류에 의해 위로 올라가는 속도장이 형성되지만 화학반응시에는 반응영역에서의 질량소멸로 인해 반응영역으로의 속도장이 형성된다. 화학반응이 일어나지 않는다고 가정하였을 때, 즉 순수 자연대류로 인해 발생하는 최고속도는 약 0.1 m/s로 화학반응시 반응영역으로의 최고속도 0.794 m/s의 약 12.5%에 해당되어 자연대류의 영향이 무시될 수 있음을 알 수 있었다.

한편, 증착이 계속 진행되면 반응영역에서 로드가 자라게 되는데, 이러한 경우를 준정상 상태로 가정하면서 해석하여 형상변화가 증착물에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 11은 로드의 길이가 5 mm인 경우에 TMS 압력에 따른 로드의 윗면과 옆면에서의 증착률 변화를 보여주고 있다.



(a)2.67 kPa (b)6.67 kPa (c)13.33 kPa (d)26.67 kPa

Fig. 12 Deposition profiles of SiC rods at 10 W of laser power

로드 윗면에서의 증착률은 중심에서 제일 낮고 가장자리로 갈수록 증착률이 높아져 로드를 계속 해서 성장시키면 중간이 움푹 패인 모양의 로드가 생성될 가능성이 있다. 이러한 현상은 TMS가 반응영역으로 확산되어 오는 것을 방해하는 자연대류의 영향이 높은 온도의 로드 중심에서 가장 크다는 것으로 설명될 수 있겠다. 한편, 초기 평면상태의 증착과는 달리 로드가 존재하는 경우는 로드의 옆면에서도 증착이 일어나 로드는 자라면서 초기에 비해 지름이 증가하게 된다. 로드의 옆면에서 증착률은 TMS 압력이 증가할수록 높아 지나 옆면을 따라 흐르는 자연대류의 영향으로 증착률이 비선형적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 12에 실제 CO<sub>2</sub> 레이저를 이용하여 반응챔버에서 5분동안 생성한 로드형상을 나타내었다. 로드는 저압에서 짧고 굵게 생성되었고 점점 가늘어지다 26.67 kPa에서는 로드 길이가 현저히 줄어들고 끝도 뾰족해 진다. 이는 TMS 가스가 CO<sub>2</sub> 레이저의 에너지를 흡수한다는 사실<sup>(4)</sup>로 설명될 수 있는데 TMS 압력이 증가할수록 모체 표면에 도달하는 에너지가 줄어들게 되고 그로 인해 표면온도도 낮아져 증착률도 떨어지고 로드 끝의 형상도 뾰족하게 된다.

Fig. 13에 TMS 압력에 따른 SiC 증착률의 변화를 실험결과와 비교하였다. 실험결과는 5회 반복 후 약 10%내외의 표준편차를 보여주었다. 초기의 평면 증착을 가정한 경우는 증착률이 실제 실험 증착률에 비해 매우 낮은 값을 보여주고 있고 로드가 존재하는 경우는 실험값에 비해 다소 높은 값을 예측하고 있다. 수치해석에 의하면, 증착률은 TMS 압력에 따라 증가하지만 증가하는 구배는 점차 감소된다. 하지만 실험에서는 TMS 가스가 CO<sub>2</sub> 레이저의 에너지를 흡수하게 되어 26.67

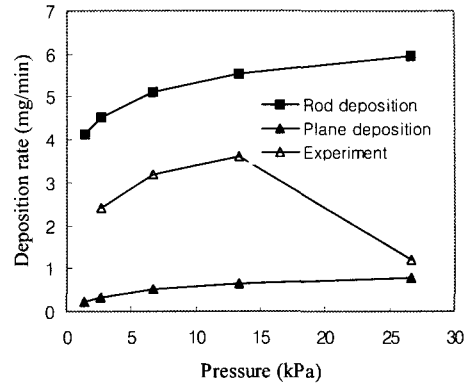


Fig. 13 Variation of deposition rates with varying TMS pressure

kPa에서 증착률이 오히려 감소하게 된다.

## 5. 결론

고체와 유체가 연계된 열전달, 자연대류, 복사 및 화학반응을 고려한 LCVD 과정을 성공적으로 수치해석하여 실험결과와 비교하여 보았다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 화학평형 해석에 의하면 TMS는 약 1000 K 이상에서 완전히 분해되며 증착물질은 주로 SiC ( $\beta$ )와 C(Gr)이며 질량비율로 약 1:0.9이다.

(2) SiC 증착을 위해 SiC 고체 등을 모체로 사용할 경우 100 W 이상의 고출력의 레이저가 필요하며 저전도율의 SiC 분말 등을 사용하면 약 10 W의 레이저를 이용해도 증착가능하다.

(3) 레이저를 이용한 SiC 증착률은 일반적인 CVD에 비해 약  $10^3$  배 정도 높다.

(4) 수치해석에 의하면 증착률은 TMS 압력이 커짐에 따라 증가하며 증가하는 구배는 점차 감소한다. 하지만, TMS 압력이 증가할수록 CO<sub>2</sub> 레이저 흡수현상이 심해져 실험결과에 의하면 26.67 kPa에서 증착률이 오히려 감소한다. 한편, 로드는 옆면에서도 증착이 발생하므로 로드가 자라면서 로드의 지름이 초기에 비해 증가하게 된다.

향후 이러한 기술을 폐속조형 분야에 이용하기 위해서는 레이저를 이용한 박막증착, 증착온도 비례적분미분(PID) 제어 및 증착물질의 물성 측

은 재료시험 등에 대한 연구가 필요하다.

### 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-2-30400-001-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

- (1) Allen, S. D., 1981, *Journal of Applied Physics*, Vol. 52 (11), pp. 6501~6505.
- (2) Zong, G-S, 1991, "Solid Freeform Fabrication Using Gas Phase Selective Area Laser Deposition," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (3) Birmingham, R. B., 1995, "Laser Based Solid Freeform Fabrication Techniques for the Direct Production of Ceramic and Metal/Ceramic Shapes," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (4) Tompkins, J. V., 1997, "Joining Ceramic Materials by Selective Area Laser Deposition," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (5) Thissell, W. R., 1994, "Processing and Control of Selective Area Laser Deposition from Methane and Hydrogen," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (6) Wallenberger, F. T., 1998, "Inorganic Fibers and Microfabricated Parts by laser assisted chemical vapor deposition (LCVD): structures and properties," *Ceramurgia*, Vol. 28, No. 2, pp. 81~87.
- (7) Lehmann, O. and Stuke, M., 1994, "Three-dimensional Laser Direct Writing of Electrically Conducting and Isolating Microstructures," *Materials Letters*, Vol. 21, pp. 131~136
- (8) Jakubenas, K. J., 1997, "Precursor Selection for Selective Area Laser Deposition," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (9) Duty, C. E., Fuhrman, B. T., Jean, D. L., and Lackey, W. J., 2000, "Heat Transfer Analysis of a Gas-Jet Laser Chemical vapor Deposition (LVCD) process," *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, The University of Texas at Austin, pp. 461~468.
- (10) Maxwell, J. L., Pegna, J., Messia, D., and DeAngelis, D., 1996, "Direct Feedback Control of Gas-Phase Laser-Induced Deposition," *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, The University of Texas at Austin, pp.227~237.
- (11) Lee, Y. L. and Sanchez, J. M., 1997, "Theoretical Study of Thermodynamics relevant to Tetramethylsilane Pyrolysis," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 178, pp. 513~517.
- (12) Figueras, A., Garelik, S., Santiso, J., Rodriguez-Clemente, R., Armas, B., Combescure, C., Berjoan, R., Saurel, J. M., and Caplain, R., 1992, "Growth and Properties of CVD-SiC Layers Using Tetramethylsilane," *Mater. Sci. Eng.*, Vol. B, No. B11, pp. 83~87.
- (13) Veintemillas-Verdaguer, S., Figueras, A., and Rodriguez-Clemente, R. J., 1993, "A Thermodynamical Approach to Tetramethylsilane (TMS) Pyrolysis: Application to SiC Coatings obtained by MOCVD," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 128, pp. 349~353.
- (14) CET89, Chemical Equilibrium with Thermal Transport Properties, Nasa Lewis Research Center, Program number LEW-16153.
- (15) Yagi, S. and Kunii, D., 1957, *AIChE Journal*, Vol. 3, p. 373.
- (16) Fluent, Version 5.3, Fluent, Inc., Lebanon, NH 2000.
- (17) Incorpera, F. P., Dewitt, D. P., 1990, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley, New York.
- (18) Lee, Y. L. and Sanchez, J. M., 1997, "Simulation of chemical-vapor-deposited Silicon Carbide for a Cold Wall Vertical Reactor," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 178, pp. 505~512.
- (19) Stull, D. R. et al., 1965, *JANAF Thermochemical Table*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Institute for Applied Technology.