

SiO_x(x≤2) 플레이트의 표면 결함 분포가 화학 소멸에 미치는 영향

김규태* · 권세진**†

Effects of Surface Defect Distribution of SiO_x(x≤2) Plates on Chemical Quenching

Kyu Tae Kim*, Sejin Kwon**†

ABSTRACT

Effects of surface defect distribution on flame instability during flame-surface interaction are experimentally investigated. To examine the chemical quenching phenomenon, we prepared thermally grown silicon oxide plates with well-defined defect density. Ion implantation was used to control the number of defects, i.e. oxygen vacancies. In an attempt to preferentially remove the oxygen atoms from silicon dioxide surface, argon ions with low energy level from 3keV to 5keV were irradiated at the incident angle of 60°. Compositional and structural modification of SiO₂ induced by low-energy Ar⁺ ion irradiation has been characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The analysis shows that as the ion energy increases, the number of structural defect also increases and non-stoichiometric condition of SiO_x(x≤2) plates is enhanced. From the quenching distance measurements, we found out that when the surface temperature is under 300°C, the quenching distance decreases on account of reduced heat loss; as the surface temperature increases over 300°C, however, quenching distance increases despite reduced heat loss effect. Such aberrant behavior is caused by heterogeneous chemical reaction between active radicals and surface defect sites. The higher defect density, the larger quenching distance. This results means that chemical quenching is governed by radical adsorption and can be parameterized by the oxygen vacancy density on the surface.

Key Words : Thermal quenching, Chemical quenching, Ion implantation, AFM, XPS, Defect, Oxygen vacancy, Quenching distance.

1. 서론

연소기의 크기가 화염면의 두께에 준하는 마이크로 연소기는 높은 표면적 대 체적비로 인하여 매크로 스케일의 일반 연소기와 비교하여 독특한 연소 특성을 가진다. 스케일의 감소는 화염-표면 상호작용에 의한 열 손실과 라디칼 소멸, 비평형 특성 등으로 인하여 화염 전파 특성의 변화를

가져온다.[1] 특히, 벽면을 통한 과도한 열 손실에 의한 열 소멸(Thermal quenching)과, 라디칼과 벽면 결함과의 흡착 반응에 의한 화학 소멸(Cheical quenching) 현상이 안정적인 화염 전파를 방해하는 주요 원인이다.[2]

열 손실에 의해 발생하는 열 소멸에 대한 실험적[3-4], 해석적[5], 수치적[6-7] 연구는 여러 연구자들에 의하여 다양하게 수행되었다. 화학 소멸 현상에 대한 수치적 연구[8-9]는 소수 있었으나, 실험적 검증이 미미한 상황이다. 그 이유는 표면 반응의 물리적 메커니즘의 이해가 부족했고, 아울러 표면적 대 체적 비가 작은 일반 연소기에서는 라디칼 소멸에 의한 화학 소멸 현상의

* 한국과학기술원 항공우주공학과 대학원

** 한국과학기술원 항공우주공학과

† 연락처자, trumpet@kaist.ac.kr

중요도가 열 소염에 비해 상대적으로 작기 때문이다. 하지만 표면적 대 체적비가 상당히 큰 마이크로 연소기 내에서 안정적인 화염 전파를 가능케 하려면, 화학 소염에 대한 고려가 반드시 이루어져야 한다. 따라서 본 연구에서는 화염-표면 상호작용 시 라디칼 손실에 의해 발생하는 화학 소염 현상을 실험적으로 고찰하고자 한다.

화학 소염은 이상 화학 반응 (Heterogeneous chemical reaction)에 의해 발생하는 현상이기 때문에, 기체상의 반응 메커니즘 뿐 만 아니라 고체 표면에서의 반응이 함께 고려되어야 한다. 이를 위해 반응점 역할을 하는 고체 표면 결함에 대한 이해가 선행되어야 한다.

일반적인 고체 표면은 수많은 결함을 포함하고 있다.[10] 결함의 구조적 형태에 따라서 크게 점결함, 선결함, 면결함으로 구분되어 진다. 이들 결함 중에서 산소 원자가 국부적으로 손실되어 있는 산소 공공(Oxygen vacancy)과, 결정립과 결정립의 계면인 결정립계(Grain boundary)가 라디칼의 흡착점(Trapping sites) 역할을 한다.[11] 고체 표면에 존재하는 산소 공공과 결정립계에 흡착되어진 라디칼들은 제 3의 안정적인 분자로 재결합 한 후, 표면으로부터 탈착되어진다.

본 연구에서는 고체 표면에 존재하는 산소 공공의 밀도에 따라서 나타나는 화학 소염 특성을 알아보기 위해 이온 주입법을 이용하였다. 이온 주입법은 반도체 공정에서 웨이퍼에 불순물을 정밀하게 도핑할 때 이용하는 방법으로, 원하는 불순물을 플라즈마 상태에 있는 소스로부터 이온화된 상태로 끄집어내고, 이를 자장을 걸어준 질량 분리기를 통하여 탄 물질로부터 분리시킨 후에 전계에 의해 연속적으로 가속시킨 다음, 웨이퍼 표면에 주입시키는 방법이다.[12] 이온 주입 후에는 이온과 고체 표면 원자 사이의 탄성 혹은 비탄성 충돌로 인하여, 표면에 다량의 결함이 생성되며, 이온의 운동에너지와 단위 면적 당 밀도(dose, ions/cm²)의 크기에 비례하여 이온 주입 거리와 표면 결함의 밀도가 증가한다. 일반적인 이온 주입기의 구성도를 Fig. 1에 제시하였다.

이온 주입법은 주입하는 불순물의 밀도나 화학 조성을 정밀하게 제어할 수 있다는 장점으로 인하여, 반도체 공정에서 널리 이용되어 왔다. 최근에는 금속 표면의 마모 저항과 같은 표면 성질을 개선하기 위한 시도로 이용되었다. 그리고 이온 주입법을 이용하여 세라믹 표면의 구조 및 화학적 성질을 정밀하게 변화시키기 위한 연구가 여러 연구 그룹에 의해 진행되어왔다. [13, 14] 특히, 전자 빔(Electron beam)이나, 아르곤 또는 헬륨과 같이 화학적으로 안정한 8족 기체 이온을 금속 산화물 표면에 조사하였을 때, 금속 원자들은 그대로 남아 있고 산소 원자만 선택적

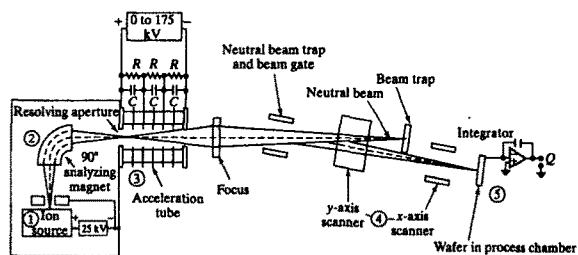


Fig. 1 Schematic diagram of a typical ion implanter showing ① ion source, ② mass spectrometer, ③ high-voltage accelerator column, ④ x- and y-axis deflection system, and ⑤ target chamber.

Table 1 Specific conditions for ion implantation

Wafer No	Ion species	Energy (keV)	Dose (ions/cm ²)	Incident angle
1	No implantation			
2	Ar ⁺	3	1E14	60°
3	Ar ⁺	4	1E14	60°
4	Ar ⁺	5	1E14	60°

으로 제거된다는 내용의 연구가 여러 연구 그룹에 의해 실험적[15-17], 수치적[18-19] 방법으로 수행되었다.

본 논문에서는 SiO₂ 표면에 존재하는 산소 원자를 선택적으로 제거하기 위해 아르곤 이온주입법을 이용하였다. 산소 공공의 밀도가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가한다는 점을 착안하여 [17], 이온 에너지를 3-5keV로 바꾸어 가면서 이온 주입을 수행하여 산소 공공의 밀도가 조절된 플레이트를 제작하였다. 아르곤 이온주입 후 생성된 표면의 구조적 결함 상태를 분석하기 위해 원자 힘 현미경 (AFM, Atomic Force Microscopy)을 이용하였으며, 화학조성 변화 분석을 위해 X-선 광전자 분광법 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 이용하였다.

플레이트의 교환과 온도 조절이 가능한 실험 장치를 구성하여, 플레이트의 온도를 상승시키면서 소염 거리 측정 실험을 수행하였다. 측정된 소염거리 결과로부터, 플레이트의 온도 구간에 따라서 소염의 모드가 구분되어짐을 확인하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 SiO₂ 열산화막 생성

표면 점결함인 산소 공공의 밀도가 조절된 실리콘 옥사이드 플레이트를 제작하기 위하여 결정 방향 <111>, 직경 4in, 두께 1mm인 p-type 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. 같은 종류의 실리콘 웨이퍼 네 장을 1000°C에서 습식 산화(Wet oxidation)시켜, 1000Å 두께의 실리콘 옥사이드 열산화막을 생성시켰다. 실험에 사용한 로(Furnace)는 CENTROTHERM사의 E1200모델이다.

실리콘 웨이퍼 위에 생성된 실리콘 옥사이드 열산화막은 비정질(Amorphous)의 결정구조를 가지게 된다. 따라서 라디칼 흡착점 역할을 하는 결함 중에서 결정립계의 영향은 배제할 수 있다. 결정립계는 다결정 고체에서 특정 방향의 격자구조를 가지는 집합체들 사이의 경계선이기 때문에, 아무런 결정 방향이 없는 비정질 실리콘 옥사이드는 결정립계가 존재하지 않는다. 그러므로 실리콘 옥사이드의 표면 결함인 산소 공공과 결정립계가 화학 소멸 현상에 미치는 영향의 중복 효과를 막을 수 있다.

2.2 이온 주입법

낮은 에너지의 이온 주입에 적합한 VARIAN사의 VISta 80HP 이온 주입기를 이용하여 실리콘 옥사이드 웨이퍼 위에 아르곤 이온을 주입하였다. 단위 면적 당 이온 주입 밀도인 도즈(Dose, ions/cm²)는 1E14 Ar⁺ ions/cm²이며, 웨이퍼 전체 면적에서 1.5% 이하 오차 범위의 균일도를 가진다. 이온의 운동 에너지는 3, 4, 5keV인 세 가지 경우로 하였다. SiO₂ 플레이트에서 산소 원자의 선택적 제거율(Sputtering yield)을 높이기 위해 웨이퍼에 대한 이온 빔의 입사각은 60도로 설정하였다.[18] 이온을 주입한 SiO₂ 웨이퍼는 웨이퍼 다이싱 기계(DAD3350, DISCO Corp.)를 이용하여 3×4 cm²의 크기로 다이싱하였다. 각 웨이퍼별 이온 주입 조건을 Table 1에 요약하였다.

2.3 실험 장치

본 연구에 사용되어진 실험 장치의 개략도를 Fig. 2에 제시하였다. 버너는 300cpsi (cells per square inch) 규격의 Cordierite 모노리스를 가공하여 만들었다. 총 세 열로 이루어져 있으며, 각 셀의 면적은 1×1 mm²이다. 연료-산화제 혼합 가스는 세 열 중에서 가운데 열을 통하여 공급되어진다. 버너의 양단에는 외부 공기가 유입됨에

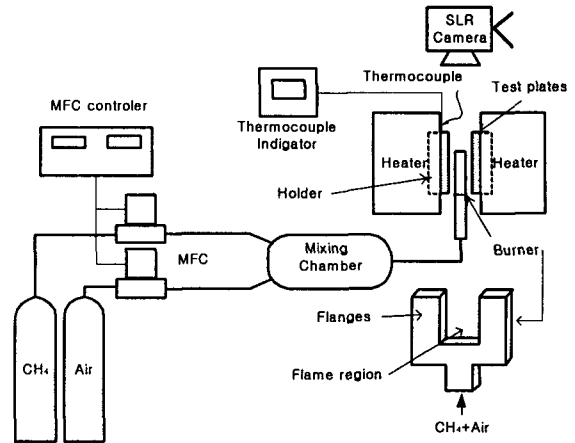


Fig. 2 Schematic of experimental setup

의해 발생하는 유동에 의한 화염 불안정성을 막기 위해 플랜지를 만들었다. 따라서 예혼합 화염은 버너 출구에서 두개의 벽면에 의해 갇힌 형상을 띄게 된다. 두 플레이트 사이의 간격은 디지털 마이크로미터와 1축 트래버스를 이용하여 0.01mm의 정확도로 간격 조절이 가능하다.

Table 1에 제시한 이온 주입 조건에 의해 제작된 SiO_x(x≤2) 플레이트는, 고온에 대한 내구성이 높고, 열팽창률이 매우 작은 세라믹 계열의 접착제를 이용하여 알루미늄아 블록 홀더에 붙였다. 알루미늄아 홀더의 중앙에는 열전대의 설치가 가능하도록 길이 방향으로 직경 1mm의 홈을 만들었다. 플레이트-홀더 블록을 온도 조절이 가능한 히터에 장착하였다. 플레이트의 온도는 K-타입 열전대를 이용하여 측정하였으며, 최고 850°C까지 가열할 수 있다. 연료-산화제는 이론당량비의 메탄-공기 예혼합기를 이용하였으며, Bronkhorst사의 MFC를 이용하여 총 공급 유량을 600sccm으로 설정하였다. 이 경우, 버너 출구에서 유동의 레이놀즈 수는 43으로 층류 영역에 속한다.

2.4 실험 방법

표면 결함 밀도가 조절된 실리콘 옥사이드 플레이트를 히터에 장착한 다음, 플레이트의 온도를 100°C로 고정시킨 후 플레이트의 간격을 줄이면서 화염이 완전히 소멸되는 거리를 측정하였다. 같은 방법으로 200°C에서도 소멸 거리를 측정하였으며, 100°C 간격으로 증가시키며 최고 600°C까지 플레이트의 온도를 상승시켰다. Cordierite 모노리스 버너 위에 디지털 카메라(Fuji FinePix S2Pro)를 설치하여 벽면 효과에 의해 발생하는 화염의 불안정한 거동을 관찰하였다.

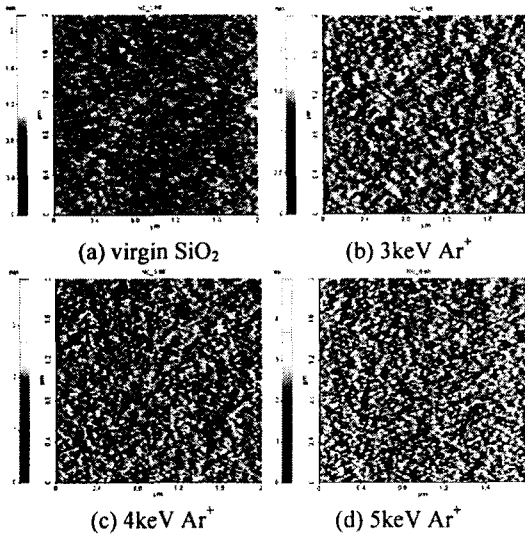


Fig. 3 AFM surface images of (a) virgin SiO₂, (b) 3keV, (c) 4keV, (d) 5keV Ar⁺ ion implantation.

3. 결과 및 고찰

3.1 AFM을 이용한 표면 형상 분석

이온 주입 전 후의 SiO₂ 표면의 구조적 변화를 분석하기 위해 PSIA사의 XE-100모델 원자 힘 현미경 (AFM, Atomic Force Microscopy)을 이용하였다. 원자 힘 현미경은 미세 표면 구조의 정성적 분석 뿐 아니라, 표면 거칠기와 같은 정량적 데이터를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

스캔 면적은 가로, 세로 2 μ m \times 2 μ m이고, 스캔률은 1Hz이다. AFM을 이용하여 분석한 표면의 2차원 이미지를 Fig. 3에 제시하였으며, 이온 주입 전과 3keV의 에너지로 이온 주입한 후 플레이트 표면의 3차원 이미지를 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 3에서 스캔한 면적을 표면 거칠기로 분석한 결과, 아르곤 이온 에너지가 증가함에 따라서 표면 거칠기가 증가함을 확인하였다. 아무런 처리를 하지 않은 SiO₂ 표면에서는 0.8-0.9nm의 거칠기를 갖는 영역이 가장 많았으나, 이온 에너지가 3keV일 때는 1.2-1.3nm, 4keV와 5keV일 때는 각각 1.8-1.9nm, 2.2-2.3nm로 점차 증가하였다.

Fig. 5는 제곱평균제곱근 (RMS) 조도의 크기를 이온 에너지의 증가에 따라 나타낸 그래프이며, 계산에 사용한 수식은 다음의 식 (1)과 같다.

$$R = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} Z^2(x_i, y_j)} \quad (1)$$

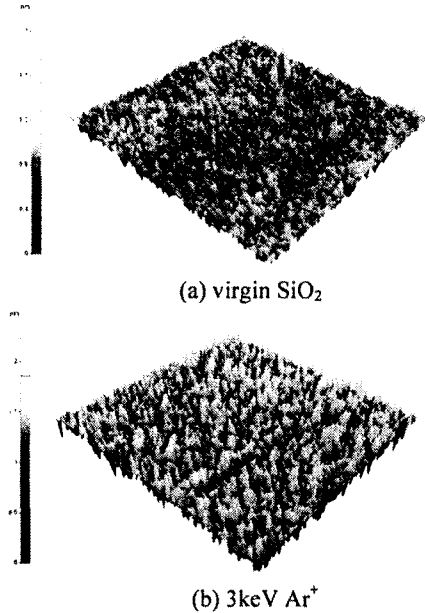


Fig. 4 AFM 3D images of (a) virgin SiO₂ and (b) Ar⁺ ion-implanted plates with 3keV energy

여기에서, R은 RMS조도, MN은 분석면적에서 점의 총 수, Z'(x_i, y_j)는 평균 높이에 대한 점 (x_i, y_j)의 상대 높이를 의미한다. 이온 에너지가 증가함에 따라서 RMS 조도가 선형적으로 증가하였다. 이 결과는 표면 결합의 수가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다.[16]

3.2 SiO₂ 표면상에 생성되는 결합

실리콘 옥사이드 표면에 아르곤이온 빔을 조사하게 되면, 크게 세 종류의 표면 결합이 생성되어진다.[20] 첫 번째 결합은 산소 공공(Oxygen vacancy center)이다. 산소 공공은 SiO₂ 표면에 존재하는 결합들 중에서 가장 중요한 것 중 하나이다. 아르곤 이온과 산소 원자와의 반응으로 인해 실리콘 원자들 사이에 존재하는 산소 원자가 선택적으로 제거되어, 결합을 이루지 못한 한 개의 전자를 갖는 실리콘 원자가 생성된다. 산소 공공은 (\equiv Si \cdot)로 나타낼 수 있으며, 여기서 \equiv 은 다른 산소 원자들과 결합하고 있는 실리콘 원자의 전자들을 의미하며, \cdot 은 결합을 이루지 못한 나머지 하나의 최외각 전자이다. 이 하나의 전자가 화염-표면 상호작용 시 라디칼이 표면에 흡착될 수 있는 흡착점 (rapping site) 역할을 하며, 화학 소염 현상의 원동력을 제공한다. 두 번째 결합은 NBOHC (Nonbridging Oxygen Hole Center)로 실리콘 원자에 산소 원자 하나가 결합되어 있는 형태이며, (\equiv SiO \cdot)로 나타낸다. 마치

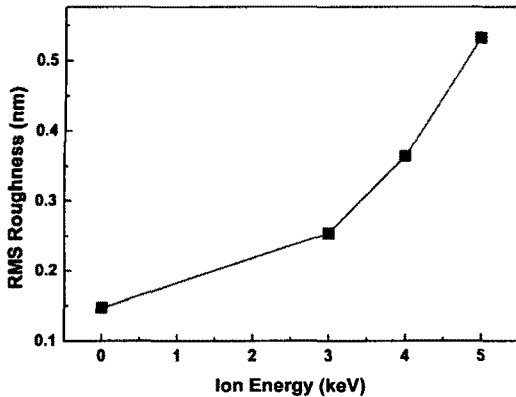


Fig. 5 The root mean square (RMS) roughness of the SiO₂ plates after Ar⁺ ion implantation

막으로 실리콘 원자에 두개의 산소 원자가 공유 결합되어 있는 POR (Peroxy radical)이 있으며, ($\equiv\text{SiOO}\cdot$)로 나타내어 진다.

실리콘 옥사이드의 세 가지 표면 결합 중에서 NBOHC와 POR은 조사되어지는 이온 에너지의 크기가 큰 경우에만 생성되어진다.[21] 따라서 수 keV의 낮은 에너지를 갖는 아르곤 이온을 SiO₂ 표면 위에 조사시킨 본 연구에서는, 표면 결합이 산소 공공의 형태만을 띄고 있게 된다.

3.3 XPS 스펙트럼 분석

이온 주입 후에 SiO₂ 표면의 화학조성 변화를 분석하기 위해 X-선 광전자 분광법 (ESCALAB 250 XPS spectrometer, VG Scientifics)을 이용하였다. 고진공 상태의 고체에 X-선을 쬐어주면, 표면에서 광전효과에 의해 전자가 방출된다. X-선 광전자 분광법은 방출되는 전자의 에너지를 분석하여 고체 표면의 조성을 결정하거나 결합 상태를 조사하는 방법이다. 이온주입을 하지 않은 샘플의 XPS 스펙트럼을 Fig. 6에 제시하였다. XPS 스펙트럼의 가로축은 전자의 결합에너지이고, 세로축은 빈도수를 나타낸다. 광전자는 안갯질에서 주로 방출되지만, 결갯질에서도 방출되므로 한 원소에서 피크가 여러 개 나타나며, 비탄성 충돌로 인하여 스펙트럼이 계단형이 된다. C 1s 피크는 시편이 공기에 노출되었기 때문에 발생한 오염에 기인한다. Si 2p, O 1s 피크의 형상 분석을 통하여 실리콘 옥사이드 표면의 화학적 조성 환경 변화를 알 수 있다.

이온 주입 전 후의 Si 2p 피크의 XPS 스펙트럼 분석 결과를 Fig. 7에 비교하여 나타내었다. 이온 주입 후에 피크가 이동하는 현상은 나타나지 않았으나, Si 2p 피크가 낮은 결합에너지 쪽으로 치우쳐 넓게 퍼지는 현상이 나타났다. 위

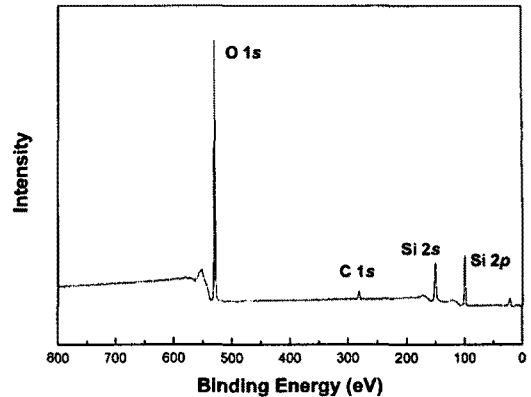


Fig. 6 XPS spectrum of virgin SiO₂ for a chemically cleaned sample prior to ion implantation

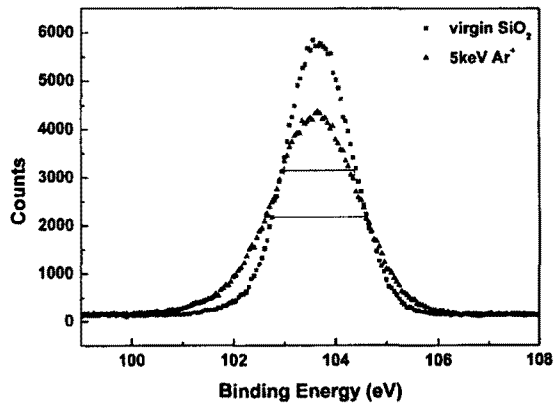


Fig. 7 Si 2p peaks of virgin SiO₂ and 5keV Ar⁺ ion-implanted surface

실험 결과는 Hofmann의 결과[22]와 일치한다.

Fig. 8은 SiO_x의 Si 2p 피크의 XPS 스펙트럼 분석 결과와 Si⁴⁺, Si³⁺, Si¹⁺를 이용한 피팅 (Fitting) 결과를 보여준다.[15] 네 스펙트럼 중에서 SiO₂ 스펙트럼은 실리콘과 산소 원자가 화학양론적 비율 (Stoichiometric ratio) 상태에 있기 때문에 Si⁴⁺에 의해 스펙트럼이 구성되며, 103.5 eV에서 피크가 나타났다. 그러나 SiO_{1.7}에서는 Si⁴⁺는 감소하고 Si³⁺와 Si¹⁺의 기여도가 증가한다. Si³⁺와 Si¹⁺는 Si⁴⁺보다 작은 결합에너지에서 피크가 나타나기 때문에, SiO_{1.5}와 SiO_{1.3}의 경우 스펙트럼이 낮은 결합에너지 쪽으로 치우쳐 넓게 퍼지는 현상을 보이고 있다. 그러므로 Fig. 7에서 아르곤 이온 주입 후에 스펙트럼의 피크 모양이 넓게 퍼지는 현상이 나타나는 이유는, Si⁴⁺ 상태에서 벗어난 다른 상태의 실리콘 원자들이 표면에 존재하기 때문이다. 이온 에너지가 증가함에 따라서 Si⁴⁺의 수는 감소하고, Si³⁺와 Si¹⁺의 수가

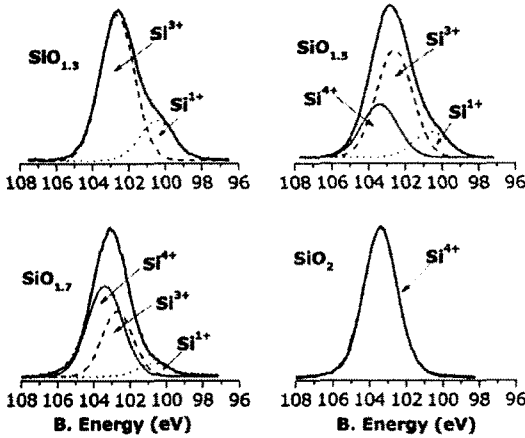


Fig. 8 Decomposition of Si^{n+} species of Si 2p spectra of SiO_x thin films of different stoichiometries.

점차 증가하여 $SiO_x(x < 2)$ 의 상태가 된다. 한편, Si^{4+} 의 감소는 SiO_2 표면에서 산소 원자의 선택적 제거에 의해 산소 공공이 생성됨을 의미한다.

3.4 피크의 반치폭 (FWHM)

Fig. 9에 이온 에너지의 증가에 따른 Si 2p 피크의 반치폭 (FWHM, Full Width at Half Maximum)을 나타내었다. 이온 주입 전에는 1.516eV의 반치폭을 가졌으나, 3keV의 아르곤 이온 주입 후에는 1.739eV로 증가하였다. 이온 에너지가 증가함에 따라서 반치폭이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 앞에서 언급한 피크의 퍼짐 현상이 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다. 이온 에너지의 크기가 커지면 SiO_2 는 화학양론적 O/Si 비율에서 벗어나게 되어, $SiO_x(x < 2)$ 의 x값이 점차 작아지게 된다. 즉, 이온 빔-표면 상호작용에 의해 산소 원자가 선택적으로 제거됨에 따라서 표면에는 산소 공공의 수가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다.

3.5 플레이트의 온도가 300℃ 이하에서의 소염 특성

이온 주입법을 이용하여 제작한 플레이트를 Fig. 2에 제시한 실험 장치에 장착하여 소염 거리 측정 실험을 하였다. 플레이트의 온도를 100℃에서 600℃까지 100℃간격으로 증가시키면서, 두 플레이트 사이를 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염의 거동을 관찰하고 소염 거리를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 제시하였다. 플레이트 온도의 증가에 따라 소염 거리가 감소하다가 다시 증가하는 거동을 보였다. 결과로부터 감소 구

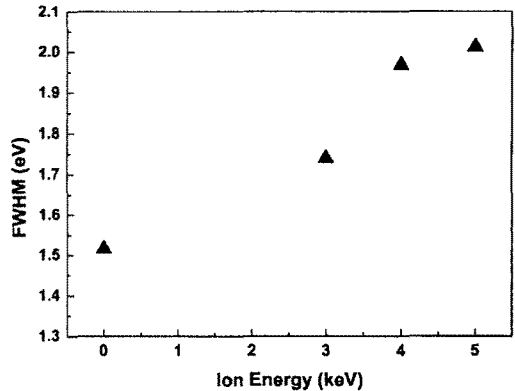


Fig. 9 FWHM of Si 2p peak as a function of ion energies

간(Regime A)과, 증가 구간(Regime B)을 정의하였다.

플레이트의 온도가 300℃까지 증가하는 동안 모든 플레이트의 소염 거리는 거의 같은 기울기로 감소하였다. 이 구간에서는 열손실에 의해 소염이 결정되기 때문에 플레이트의 온도가 증가하면 벽면 열손실의 영향이 감소하여 소염 거리가 감소하게 된다. 이러한 결과는 Miesse[11] 등의 연구 결과와 일치한다.

3.6 플레이트의 온도가 300℃ 이상에서의 소염 특성

플레이트의 온도가 300℃ 이상에서는 온도가 증가함에 따라서 소염거리가 증가하는 구간이 나타났다. 플레이트의 온도가 더 증가하여 벽면을 통해 손실되어지는 열량은 감소하였음에도 불구하고 소염 거리가 증가하는 것은, 이 온도 구간에서는 더 이상 열적인 영향이 소염을 결정하지 않음을 의미한다. 플레이트 표면의 온도가 높아지면 라디칼들의 흡착 반응이 활성화되어, 연소 반응에 의해 생성된 라디칼들이 표면에 화학 흡착 후 재결합하는 반응이 나타난다. 따라서 연소 반응의 체인이 유지되어질 수 없기 때문에 안정적인 화염전파가 불가능해진다.

이상 화학 반응이 발생할 때, 고체 표면에서의 정상상태 반응물은 반응물이 확산과정에 의해 고체표면으로 전달되는 속도보다 클 수 없다. 즉, 단순히 표면의 반응성을 증가시킴으로써 특정 한계 이상으로 반응률을 증가시키는 것이 불가능하다.[23] 이상 화학 반응에서 나타나는 이와 같은 현상을 질량 전달 한계(Mass transfer limitation)라 한다. 고체 표면의 반응률과 온도와의 관계를 Fig. 11에 제시하였다. 고체 표면의 온도가 특정 온도 이상이 되면 반응률이 급격히 상승하는 구간(Region I)이 나타난다. 이 구간에서는 반응

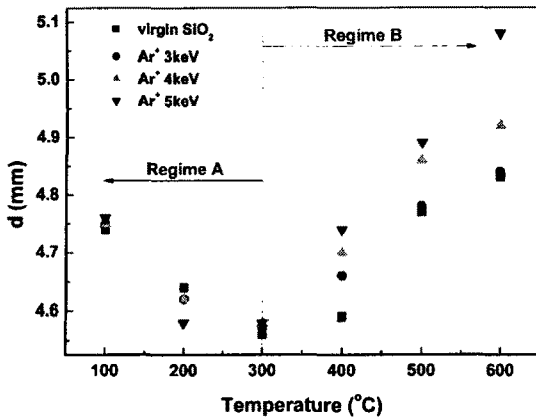


Fig. 10 Quenching distances of virgin and Ar⁺ ion-implanted plates with temperature

률이 운동학적으로 제어되는 구간이다. 온도가 더 증가하면 반응률이 더 이상 변화하지 않고 일정하게 유지되는 구간(Region III)이 나타난다. 이 구간에서는 이상 화학 반응의 운동학이 아닌, 반응물의 질량전달률에 의해 반응이 제어되기 때문에 온도의 증가에도 불구하고 반응률은 더 이상 증가하지 않는다. Fig. 10의 구간 B에서 플레이트의 온도가 증가함에 따라서 소염 거리가 증가하는 현상은 이상 화학 반응의 운동학에 의해 반응률이 제어되기 때문이다. 플레이트의 온도가 증가하면 표면 반응률은 지수적으로 증가하여 이상 화학 반응에 의한 라디칼 소염을 가속시키기 때문에 소염 거리가 증가하게 된다.

구간 B에서는 구간 A에서와는 달리 소염 거리의 증가 기울기가 플레이트 별로 다르게 나타났다. 아르곤 이온 주입 처리를 거친 플레이트의 소염 거리가 아무런 처리를 거치지 않은 플레이트보다 더 큰 값으로 측정되었으며, 이온 주입 처리한 플레이트 사이에서도 이온 에너지의 크기가 큰 플레이트의 소염 거리가 더 큰 값을 가졌다. X-선 광전자 분광법을 이용한 표면 화학 조성 분석 결과, 높은 이온 에너지에 의해 아르곤 이온 주입 처리한 플레이트는 이온 에너지가 낮은 플레이트보다 산소 원자의 선택적 제거율이 더 높기 때문에, 이온 주입 후 생성되어진 산소 공공의 밀도가 더 높게 나타났다. 즉, 이온 에너지가 클수록 SiO_x(x<2)에서 x값이 더 작아지기 때문에 산소 공공의 수는 더 증가하게 된다. 따라서 플레이트 표면의 결함 중에서 라디칼의 흡착점 역할을 하는 산소 공공의 밀도에 의해 화학 소염 현상이 결정됨을 알 수 있다.

4. 결론 및 향후계획

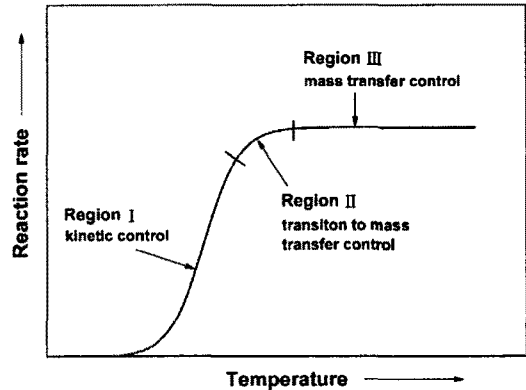


Fig. 11 Surface reaction rates as a function of surface temperature

좁은 벽면 사이를 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염의 열 소염 및 화학 소염 현상을 고찰하기 위하여, 아르곤 이온을 실리콘 다이옥사이드 표면에 조사하여 표면에서 산소 원자만을 선택적으로 제거하였다. 산소 원자의 제거율은 이온 에너지의 크기와 도즈에 비례한다. 본 논문에서는 도즈는 1E14 ions/cm²으로 고정하고, 이온 에너지를 3-5keV로 다르게 하여 표면 점결함인 산소 공공의 밀도를 조절하였다. 이온 주입법에 의해 제작한 플레이트의 구조적, 화학적 분석을 위해 힘 현미경과 X-선 광전자 분광법을 이용하였다.

원자 힘 현미경을 이용한 실리콘 옥사이드 표면 분석 결과, 제곱평균제곱근 조도의 크기가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 확인하였으며, 이것은 실리콘 옥사이드 표면 결함의 수가 이온 에너지에 비례하여 증가함을 의미한다.

X-선 광전자 분광법을 이용하여 얻은 스펙트럼 분석을 통하여, Si 2p 피크와 O 1s 피크의 모양이 이온 주입 후에 낮은 결합에너지 쪽으로 치우쳐 넓게 퍼지는 현상을 보임을 확인하였다. 피크의 퍼짐 현상이 나타나는 이유는 Si⁴⁺는 감소하고 Si³⁺와 Si¹⁺가 증가함을 의미한다. Si 2p와 O 1s 피크의 반치폭(FWHM)이 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가하였으며, 이것은 SiO_x(x≤2) 플레이트에서 라디칼의 흡착점 역할을 하는 산소 공공의 수가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다.

이온 주입법을 이용하여 제작한 실리콘 옥사이드 플레이트를 이용하여 소염 거리 측정 실험을 수행하였다. 플레이트의 온도를 100°C에서 600°C까지 100°C간격으로 올리면서 좁은 벽면 사이를 전파하는 메탄-공기 예혼합화염의 거동을 관찰하고 소염 거리를 측정하였다.

위의 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 플레이트 온도가 300°C 이하에서는 온도의

증가에 따라서 소염 거리가 단순 감소하였으며, 플레이트의 종류에 따라서 감소 기울기에 큰 차이가 없었다. 이 온도 구간에서는 벽면을 통한 열손실이 커서 열적인 영향이 우세하기 때문에, 표면의 물리적, 화학적 성질이 소염을 결정하지 않는다.

(2) 300°C 이상의 고온에서는 플레이트 온도의 증가에 따라서 소염 거리가 증가하였으며, 각 온도에서 플레이트의 종류에 따라서 소염 거리의 차이가 크게 나타났다. 아르곤 이온 주입 에너지가 큰 플레이트일수록 소염 거리가 큰 값을 나타냈다. 플레이트 온도의 상승에도 불구하고 소염 거리가 증가하는 이 영역은 더 이상 열적인 영향이 소염을 좌우하지 않음을 의미한다. 이 구간에서는 라디칼-표면 상호작용에 의한 화학 소염 현상에 의해 소염이 결정되며, 표면 결합인 산소 공공의 밀도가 소염에 중요한 역할을 한다.

(3) 표면적 대 체적비가 높은 연소기 내에서 전파하는 화염의 소염현상을 정확히 예측하려면, 벽면 열손실의 영향뿐 아니라 라디칼 손실의 영향 또한 고려되어야 한다.

후 기

본 연구는 연소기술연구센터(CERC)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1] 이대훈, 최권형, 권세진, "미세 연소기 개발 (I) -소형 연소기 환경에서의 연소 특성-", *대한기계학회논문집 B권*, 제 26권 제1호, 2002, pp. 74-81.
- [2] Fernandez-Pello A. C., "Micro-Power Generation Using Combustion: Issues and Approaches," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 29, 2002, pp. 883.
- [3] Jarosinski, J., "Flame quenching by a cold wall," *Combustion and Flame*, Vol. 50, 1983, pp. 167-175.
- [4] Jarosinski, J., "A survey of recent studies on flame extinction," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 12, 1986, pp. 213-225
- [5] Kuo, K. K., *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons, pp. 32, 1986.
- [6] Westbrook, C. K., Adamczyk, A. A., Lavoie, G. A., "A numerical study of laminar flame wall quenching," *Combustion and Flame*, Vol. 40, 1981, pp. 81-99.
- [7] Vlachos, D. G., Schmidt, L. D., Aris, R., "Ignition and extinction of flames near surfaces: combustion of H₂ in air," *Combustion and Flame*, Vol. 95, 1993, pp. 313-335.
- [8] Aghalayam, P., Bui, P-A., Vlachos, D. G., "The role of radical wall quenching in flame stability and wall heat flux: hydrogen-air mixtures," *Combustion Theory and Modeling*, Vol. 2, 1998, pp. 515-530.
- [9] Sloane, T. M., Schoene, A. Y., "Computational studies of end-wall flame quenching at low pressure: The effects of heterogeneous radical recombination and crevices," *Combustion and Flame*, Vol. 49, 1983, pp. 109-122.
- [10] Callister, W. D., *Fundamentals of Material Science and Engineering: An Integrated Approach*, John Wiley & Sons, pp. 123, 2005.
- [11] Miesse, C. M., Masel, R. I., Jensen, C. D., Shannon, M. A., Short, M., "Submillimeter-Scale Combustion," *AIChE*, Vol. 50, 2004, pp. 3206-3214.
- [12] Jaeger, R. D., *Introduction to microelectric fabrication*, Prentice Hall, pp. 109, 2002.
- [13] McHargue, C. J., "Ion beam modification of ceramics," *Materials Science and Engineering*, Vol. A253, 1998, pp. 94-105.
- [14] Bolse Wolfgang, Peteves, S. D., "Modification of the mechanical properties of ceramic surfaces by energetic ion irradiation," *Nuclear Instrumentals and Methods in Physics Research*, Vol. B68, 1992, pp. 331-341.
- [15] Barranco, A., Yubero, F., Espinos, J. P., Holgado, J. P., Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A. R., Mejias, J. A., "Structure and chemistry of SiO_x(x<2) systems," *Vacuum*, Vol. 67, 2002, pp. 491-499.
- [16] Devine, R. A. B., Ferrieu, F., Golanski, A., "A study of Ar implantation induced defects in SiO₂," *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. 209/210, 1983, pp. 1201-1206.
- [17] Holgado, J. P., Barranco, A., Yubero, F., Espinos, J. P., Gonzalez-Elipe, A. R., "Ion beam effects in SiO_x(x<2) subjected to low energy Ar⁺, He⁺ and N₂⁺ bombardment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 187, 2002, pp. 465-474.
- [18] Kim, D. H., Lee, S. Y., Kim, D. H., "Plasma sputtering of silicon dioxide substrate by low energy Ar ion bombardment: molecular

dynamics simulation," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 237-239, 2002, pp. 217-222.

[19] Malherbe, J. B., Hofmann, H., Sanz, J. M., "Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data," *Applied Surface Science*, Vol. 27, 1989, pp. 355-365.

[20] Awazu, K., Kawazoe, H., Harada, K., Kido, K., Inoue, S., "Precursor to paramagnetic center induced in gamma-irradiated doped silica glasses," *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, 1993, pp. 1644-1649.

[21] Mizutani Tatsumi, "Compositional and structural modification of amorphous SiO₂ by low-energy ion and neutral beam irradiation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 181, 1995, pp. 123-134.

[22] Hofmann, S., "An XPS study of the influence of ion sputtering on bonding in thermally grown silicon dioxide," *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 1, No 1, 1983, pp. 43-47.

[23] Pfefferle, W. C., Pfefferle, L. D., "Catalytically stabilized combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 12, 1986, pp. 25-41.