

< 논문 >

마이크로 연소기에서 발생하는 열 소염과 화학 소염 현상 (I)

- 이온 주입법을 이용한 $\text{SiO}_x(x \leq 2)$ 플레이트 제작과 구조 화학적 분석 -

김규태* · 이대훈** · 권세진†

(2005년 8월 9일 접수, 2006년 3월 25일 심사완료)

Thermal and Chemical Quenching Phenomena in a Microscale Combustor (I) - Fabrication of $\text{SiO}_x(x \leq 2)$ Plates Using Ion Implantation and Their Structural, Compositional Analysis -

Kyu Tae Kim, Dae Hoon Lee and Sejin Kwon

Key Words : Thermal Quenching(열 소염), Chemical Quenching(화학 소염), Oxygen Vacancy(산소 공공), Ion Implantation(이온 주입법), AFM(원자 힘 현미경), XPS(X-선 광전자 분광법)

Abstract

Effects of surface defect distribution on flame instability during flame-surface interaction are experimentally investigated. To examine chemical quenching phenomenon which is caused by radical adsorption and recombination processes on the surface, thermally grown silicon oxide plates with well-defined defect density were prepared. Ion implantation technique was used to control the number of defects, i.e. oxygen vacancies. In an attempt to preferentially remove 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 SiO_2 induced by low-energy Ar^+ ion irradiation has been characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). It has been found that as the ion energy is increased, the number of structural defect is also increased and non-stoichiometric condition of $\text{SiO}_x(x < 2)$ is enhanced.

기호설명

A : 웨이퍼 면적
 I : 전류
 MN : 분석 면적에서 점의 총 수
 q : 전하량
 Q : 도즈
 R : 조도
 T : 이온 주입 시간

$Z'(x_i, y_j)$: 평균높이에 대한 점 (x_i, y_j) 의 상대높이

1. 서론

마이크로 연소기는 높은 표면적 대 체적 비로 인하여 표면에서 발생하는 물리적 현상의 중요도가 매우 높다. 표면에서 발생하는 대표적 현상으로 벽면을 통한 열 손실과 라디칼과 벽면과의 반응에 의한 라디칼 소멸이 있다. 연소 반응 영역에서 생성되는 열량에 비해 벽면을 통하여 손실되는 열량이 더 많을 경우, 열 손실에 의해 안정적인 화염 전파가 불가능해진다. 이와 같은 소염 현상을 열 소염(Thermal quenching)이라 한다. 열 소염

* 회원, 한국과학기술원 대학원 항공우주공학과
 ** 회원, 한국기계연구원 청정환경기계연구센터
 † 책임저자, 회원, 한국과학기술원 항공우주공학과
 E-mail : trumpet@kaist.ac.kr
 TEL : (042)869-3721 FAX : (042)869-3710

현상은 연소기 외부의 단열과 열전도도가 낮은 연소기 벽면 재료의 사용 및 열 재순환을 통하여 방지할 수 있다. 충분한 단열을 통하여 열 소염 현상을 막을 수 있다 하여도, 화학 소염(Chemical quenching) 현상에 의해 소염이 발생할 수 있다. 화학 소염은 연소 반응에 의해 생성되는 반응성이 높은 라디칼들이 벽면을 구성하는 원자들과 반응하여 표면에 흡착 후 재결합하기 때문에, 연소 반응의 체인을 유지할 수 없어서 발생한다. 따라서 높은 표면적 대 체적 비를 가지는 마이크로 연소기에서 안정적인 화염 전파를 가능케 하려면, 충분한 단열을 통한 열 손실 방지 뿐만 아니라, 라디칼과의 반응성이 낮은 벽면 재료의 선택 및 적절한 표면 처리가 중요하다.⁽¹⁾

열 손실에 의해 발생하는 열 소염에 대한 실험적,^(2,3) 해석적,⁽⁴⁾ 수치적⁽⁵⁻⁷⁾ 연구는 여러 연구자들에 의하여 다양하게 수행되었다. 화학 소염 현상에 대한 수치적 연구^(8,9)는 소수 있었으나, 실험적 검증이 미미한 상황이다. 그 이유는 표면 반응의 물리적 메커니즘에 대한 이해가 부족했고, 아울러 표면적 대 체적 비가 작은 일반 연소기에서는 라디칼 소멸에 의한 화학 소염 현상의 중요도가 열 소염에 비해 상대적으로 작기 때문이다. 하지만 연소기의 특성 길이가 화염 두께에 준하는 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 메커니즘뿐만 아니라 고체 표면에서의 반응이 함께 고려되어야 한다. 이를 위해 반응점 역할을 하는 고체 표면 결함에 대한 이해가 선행되어야 한다.

일반적인 고체 표면은 수 많은 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, 결정립 간의 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 탈착된다. 일반적인 탄화 수소 계열 연료의 연소 반응에서 중요한 역할을 담당하는 OH, H, O, HO₂ 라디칼의 흡착 및 재결합 반응 메커니

Table 1 Langmuir-Hinshelwood surface reaction mechanisms for several radicals, where * means vacant surface sites and H* means an adsorbed H radical⁽⁸⁾

| Radicals | Reaction Mechanisms |
|-----------------|--|
| H | $H + * \rightarrow H^*$ $2H^* \rightarrow H_2 + 2^*$ |
| O | $O + * \rightarrow O^*$ $2O^* \rightarrow O_2 + 2^*$ |
| OH | $OH + * \rightarrow OH^*$ $2OH^* \rightarrow H_2O + O^* + ^*$ $2O^* \rightarrow O_2 + 2^*$ |
| HO ₂ | $HO_2 + 2^* \rightarrow OH^* + O^*$ $2OH^* \rightarrow H_2O + O^* + ^*$ $2O^* \rightarrow O_2 + 2^*$ |

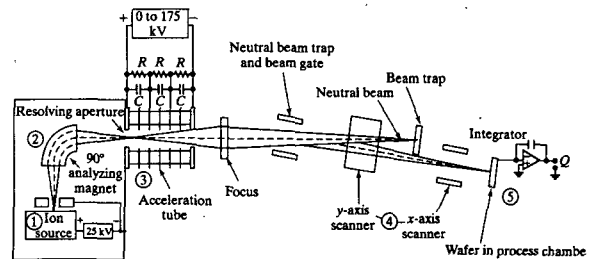


Fig. 1 Schematic diagram of a typical ion implanter showing ① ion source, ② mass spectrometer, ③ high-voltage accelerator column, ④ x- and y-axis deflection system, and ⑤ target chamber⁽¹³⁾

즘을 Table 1 에 제시하였다. 이것은 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘⁽¹²⁾에 기초한 반응식들이다.

본 연구에서는 고체 표면에 존재하는 산소 공공의 밀도에 따라서 나타나는 화학 소염 특성을 고찰하기 위해 이온 주입법(Ion implantation)을 이용하였다. 이온 주입법은 반도체 공정에서 웨이퍼에 불순물을 정밀하게 도핑할 때 이용하는 방법으로, 원하는 불순물을 플라즈마 상태에 있는 소스로부터 이온화된 상태로 깎아서 내고, 이를 자장을 걸어준 질량 분리기를 통하여 탄 물질로부터 분리시킨 후에 전계에 의해 연속적으로 가속시킨 다음, 웨이퍼 표면에 주입시키는 방법이다.⁽¹³⁾ 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. 1 에 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.⁽¹⁴⁾ 그리고 이온 주입법을 이용하여 세라믹 표면의 구조 및 화학적 성질을 정밀하게 변화시키기 위한 연구가 여러 연구 그룹에 의해 수행되었다.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ 특히, 전자 빔이나,⁽¹⁸⁾ 아르곤 또는 헬륨과 같이 화학적으로 안정한 8 족 기체 이온을 금속 산화물 표면에 조사하였을 때, 금속 원자들은 그대로 남아 있고 산소 원자만 선택적으로 제거된다는 내용의 연구가 여러 연구 그룹에 의해 실험적,⁽¹⁹⁻²³⁾ 수치적^(24,25) 방법으로 수행되었다.

본 논문에서는 SiO₂ 표면에 존재하는 산소 원자를 선택적으로 제거하기 위해 아르곤 이온 주입법을 이용하였다. 산소 공공 밀도가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가한다는 점을 착안하여,⁽²³⁾ 이온 에너지를 3keV ~ 5keV 로 바꾸어 가면서 이온 주입을 수행하여 산소 공공의 밀도가 조절된 플레이트를 제작하였다. 아르곤 이온 주입 후 생성된 표면의 구조적 결함 상태를 분석하기 위해, 원자 힘 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하였으며, 화학 조성 변화 분석을 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하였다.

2. 이온 주입법을 이용한 SiO_x(x ≤ 2) 플레이트 제작

2.1 SiO₂ 열산화막 생성

표면 점결함인 산소 공공의 밀도가 조절된 실리콘 옥사이드 플레이트를 제작하기 위하여 결정방향 <111>, 직경 4 in, 두께 1mm 인 p-type 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. 같은 종류의 실리콘 웨이퍼 네 장을 1000 °C에서 습식 산화(Wet oxidation)시켜, 1000 Å 두께의 실리콘 옥사이드 열산화막을 생성시켰다. 실험에 사용한 로(Furnace)는 CENTROTHERM사의 E1200 모델이다.

실리콘 웨이퍼 위에 생성된 실리콘 옥사이드 열산화막은 비정질(Amorphous)의 결정구조를 가지게 된다. 따라서 라디칼 흡착점 역할을 하는 결함 중 결정립계의 영향은 배제할 수 있다. 결정립계는 다결정 고체에서 특정 방향의 격자 구조를 가지는 집합체들 사이의 경계선이기 때문에, 아무런 결정 방향이 없는 비정질 실리콘 옥사이드는 결정립계가 존재하지 않는다. 그러므로 실리콘 옥사이드의

표면 결함인 산소 공공과 결정립계가 화학 소염 현상에 미치는 중복 효과를 막을 수 있다.

2.2 이온 주입법

낮은 에너지의 이온 주입에 적합한 VARIAN사의 VIISta 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. 웨이퍼 표면에서의 도즈는 다음의 식 (1)로 표현된다.⁽¹³⁾

$$Q = \frac{1}{nqA} \int_b^r Idt \quad (1)$$

여기서, Q 는 총 도즈, I 는 빔의 전류, A 는 웨이퍼 면적, T 는 총 이온 주입 시간, q 는 전하량을 의미하며, 이온 주입 원자가 한가지 종류인 경우에는 $n=1$, 두가지인 경우에는 $n=2$ 의 값을 가진다.

이온의 운동 에너지는 3, 4, 5 keV인 세 가지 경우로 하였다. SiO₂ 플레이트에서 산소 원자의 선택적 제거율(Sputtering yield)을 높이기 위해 웨이퍼에 대한 이온 빔의 입사각은 60 도로 설정하였다.⁽²⁴⁾ 이온을 주입한 SiO₂ 웨이퍼는 웨이퍼 다이싱 기계(DAD3350, DISCO Corp.)를 이용하여 3 × 4 cm²의 크기로 다이싱하였다. 각 웨이퍼별 이온 주입 조건을 Table 2에 요약하였다.

2.3 산소 원자의 선택적 제거 메커니즘

SiO₂ 뿐만 아니라, Al₂O₃, TiO₂와 같은 금속 산화물은 이온 빔에 조사되었을 때, 산소 원자만 선택적으로 제거된다. 이 현상을 설명하기 위한 메커니즘으로 세 가지 이론이 거론되고 있다.^(26,27) 첫 번째는 고체 표면을 구성하는 금속 원자와 산소 원자의 질량 차이에 의한 “질량 효과”이다. 조사되는 이온이 고체 표면을 구성하는 원자에 충돌할 때, 각 원자에 전달되는 운동량 및 에너지가 다르기 때문에, 상대적으로 가벼운 산소 원자가 표면으로부터 제거된다는 것이다. 그 결과 이온 주입 후 금속 원자들의 구성 밀도는 더 높아지게 된다. 두 번째 메커니즘은 고체 표면을 구성하는 원자들 사이의 결합에너지의 차이에 의한 것으로, 결합에너지가 작은 원자들이 큰 원자들에 비해 더 쉽게 제거된다는 것이다. 마지막으로 전자 이동과 연관된 프로세스에 의해 산소 원자의 선택적 제거가

Table 2 Ion implantation conditions

| 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° |

이루어 진다는 이론이 있다. 고체 표면의 산소 원자가 이온 조사에 의해 생성된 정공(Hole)을 차지 하면서, 이들 간에 전자 이동에 의해 중성화된 산소 원자가 표면으로부터 이탈된다는 것이다.

Mizutani⁽²⁶⁾는 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)를 이용한 연구로부터 질량 효과나 결합에너지의 차이에 의한 영향보다 전자 이동과 연관된 프로세스에 의해 산소 원자의 선택적 제거가 이루어 진다는 연구 결과를 발표하였다. SiO₂ 플레이트 표면에 Ne⁺ 이온 빔과 Ne⁰ 중성 빔의 조사 전 후의 RBS 스펙트럼 분석 결과, Ne⁺ 이온 빔을 조사한 경우에 산소 원자의 결핍 현상이 두드러지게 나타났기 때문이다.

3. AFM을 이용한 표면 형상 분석

3.1 표면 형상 분석

이온 주입 전 후의 SiO₂ 표면의 구조적 변화를 분석하기 위해 PSIA 사의 XE-100 모델 원자 힘 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하였다. 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 표면 구조를 분석할 경우, 시편이 비전도성 재료일 때 표면에 백금과 같은 전도성 물질을 코팅해야 분석이 가능하기 때문에, 미세한 표면 구조를 관찰할 때는 박막 코팅으로 인하여 왜곡된 정보를 제공할 수 있다. 원자 힘 현미경은 이러한 전도성 박막 코팅을 필요로 하지 않으며, 미세 표면 구조의 정성적 분석뿐 아니라, 표면 거칠기와 같은 정량적 데이터를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

스캔 면적은 가로, 세로 2 μm x 2 μm 이고, 스캔률은 1 Hz 이다. AFM을 이용하여 분석한 표면의 2 차원 이미지를 Fig. 2 에 제시하였으며, 이온 주입 전과 3keV 의 에너지로 이온 주입한 후 플레이트 표면의 3 차원 이미지를 Fig. 3 에 제시하였다.

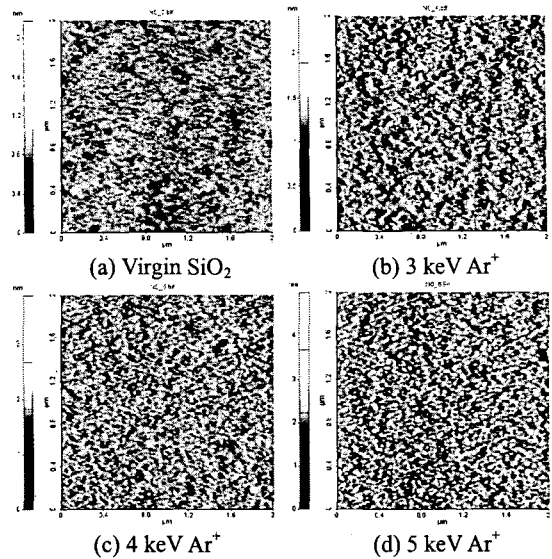


Fig. 2 AFM surface topographies of (a) virgin SiO₂, (b) 3 keV Ar⁺, (c) 4 keV Ar⁺, and (d) 5 keV Ar⁺ ion implantation

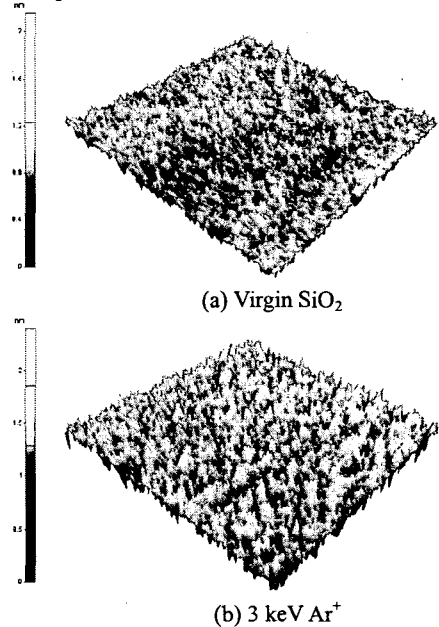


Fig. 3 AFM 3D topographies of (a) virgin SiO₂ and (b) Ar⁺ ion-implanted plates with 3keV ion energy

Fig. 2 에서 스캔한 면적을 표면 거칠기로 분석한 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 네 그래프의 비교로부터 아르곤 이온 에너지가 증가함에 따라서 표면 거칠기가 증가함을 확인하였다. 아무런 처리를 하지 않은 SiO₂ 표면에서는 0.8~0.9 nm 의 거칠기를 갖는 영역이 가장 많았으나, 이온 에너지가 3 keV 일 때는 1.2~1.3 nm, 4 keV 와 5 keV 일 때는 각각 1.8~1.9 nm, 2.2~2.3 nm 로 점차 증가하였다.

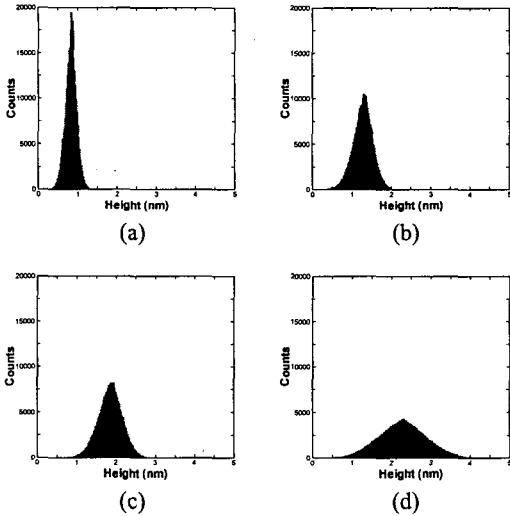


Fig. 4 Surface roughness histogram by AFM

Fig. 5 는 제곱평균제곱근(RMS) 조도의 크기를 이온 에너지의 증가에 따라 나타난 그래프이며, 계산에 사용한 수식은 다음의 식 (2)와 같다.

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

여기서, R 은 RMS 조도, MN 은 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 비선형적으로 증가하였다. 이 결과는 표면 결합의 수가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다.⁽²¹⁾

Fig. 5 에서 RMS 조도에 영향을 주는 것은 산소 원자의 제거와 함께, 원자 반경이 더 큰 실리콘 원자의 제거 및 재배치에 대한 영향도 포함되어 있다. 하지만 그 제거 비율($O_{\text{spur}}/Si_{\text{spur}}$)은 이온 빔의 입사각이 60 도일 때 약 16 으로 산소 원자의 제거 비율이 훨씬 크다.⁽²⁴⁾

3.2 SiO₂ 표면에 생성되는 결합의 종류

실리콘 옥사이드 표면에 아르곤 이온 빔을 조사하게 되면, 크게 세 종류의 표면 결합이 생성된다.⁽²⁸⁾ 첫번째 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.⁽²⁹⁾ 산소 공공은 ≡Si•로 나타낼 수 있으며, 여기서 ≡은 다른 산소 원자들

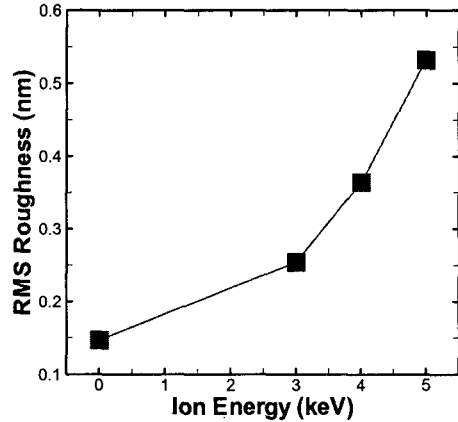


Fig. 5 The root mean square (RMS) roughness of the SiO₂ plates after Ar⁺ ion implantation

과 결합하고 있는 실리콘 원자의 전자들을 의미하며, • 은 결합을 이루지 못한 나머지 하나의 최외각 전자이다. 이 하나의 전자가 화염-표면 상호작용 시 라디칼이 표면에 흡착될 수 있는 흡착점 역할을 하며, 화학 소염 현상의 원동력을 제공한다. 두번째 결합은 NBOHC (Nonbridging Oxygen Hole Center)로 실리콘 원자에 산소 원자 하나가 결합되어 있는 형태이며, ≡SiO•로 나타낸다. 마지막으로 실리콘 원자에 두개의 산소 원자가 공유결합되어 있는 POR (Peroxy radical)이 있으며, ≡SiOO•로 나타내어 진다.

실리콘 옥사이드의 세 가지 표면 결합 중에서 NBOHC 와 POR 은 조사되어지는 이온 에너지의 크기가 큰 경우에만 생성되어진다.⁽²⁶⁾ 따라서 수 keV 의 낮은 에너지의 아르곤 이온을 SiO₂ 표면에 조사시킨 본 연구에서는, 표면 결합이 산소 공공의 형태 만을 띄고 있게 된다.

4. XPS 스펙트럼 분석

4.1 표면 조성 변화

이온 주입 후에 SiO₂ 표면의 화학 조성 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. 이온 주입을 하지 않은 샘플의 XPS 스펙트럼을 Fig. 6 에 제시하였다. XPS 스펙트럼의 가로 축은 전자의 결합에너지이고 세로 축은 빈도수를 나타낸다. 광전자는 안겍질에서 주로 방출되지만, 겹겍질에서도 방출되므로 한 원소에서

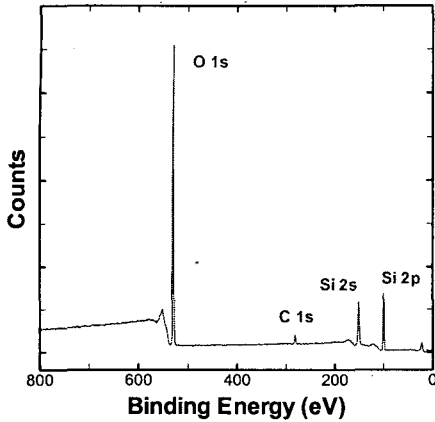


Fig. 6 XPS spectrum of virgin SiO_2 for a chemically cleaned sample prior to ion implantation

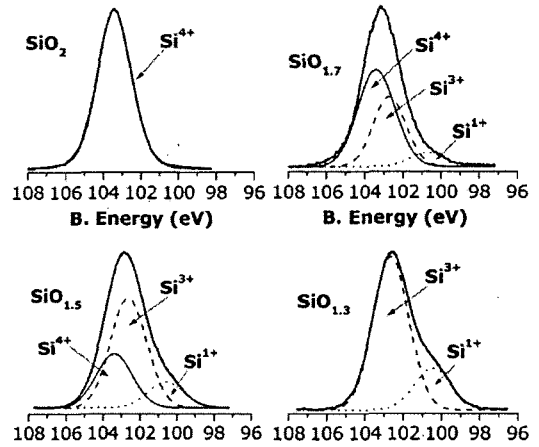


Fig. 8 Decomposition of Si^{n+} species of $\text{Si} 2p$ spectra of SiO_x thin films of different stoichiometries⁽¹⁹⁾

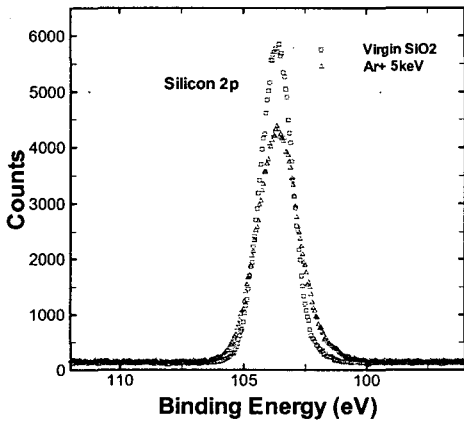


Fig. 7 $\text{Si} 2p$ peak of virgin surface and 5 keV Ar^+ ion implanted surface with $1\text{E}14 \text{ ions/cm}^2$

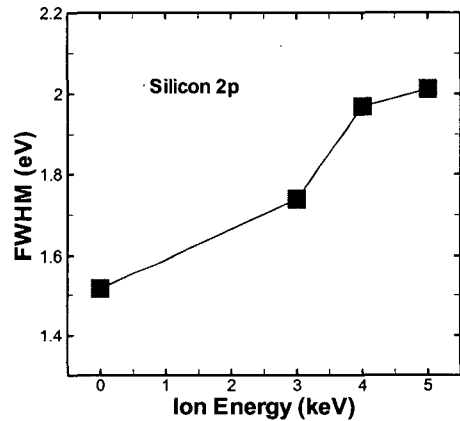


Fig. 9 FWHM of $\text{Si} 2p$ peak as a function of ion energies

도 피크가 여러 개 나타나며, 비탄성 충돌로 인하여 스펙트럼이 계단형이 된다. $\text{C} 1s$ 피크는 시편이 공기 노출되었기 때문에 발생한 오염에 기인한다. $\text{Si} 2p$, $\text{O} 1s$ 피크의 형상 분석을 통하여 실리콘 옥사이드 표면의 화학 조성 변화를 알 수 있다.

이온 주입 전 후의 $\text{Si} 2p$ 피크의 XPS 스펙트럼 분석 결과를 Fig. 7 에 비교하여 나타내었다. 이온 주입 후에 피크가 이동하는 현상은 나타나지 않았으나, $\text{Si} 2p$ 피크가 낮은 결합에너지 쪽으로 치우쳐 넓게 퍼지는 현상이 나타났다. 위 실험 결과는 Hofmann 의 결과⁽³⁰⁾와 일치한다.

Fig. 8 은 SiO_x 의 $\text{Si} 2p$ 피크의 XPS 스펙트럼 분석 결과와 Si^{4+} , Si^{3+} , Si^{1+} 를 이용한 피팅(Fitting) 결과를 보여준다.⁽¹⁹⁾ 네 스펙트럼 중에서 SiO_2 스펙트럼은 실리콘과 산소 원자가 화학양론적 비율 상태

에 있기 때문에 Si^{4+} 에 의해 스펙트럼이 구성되며, 103.5 eV 에서 피크가 나타났다. 그러나 $\text{SiO}_{1.7}$ 에서는 Si^{4+} 는 감소하고 Si^{3+} 와 Si^{1+} 의 기여도가 증가한다. Si^{3+} 와 Si^{1+} 는 Si^{4+} 보다 작은 결합에너지에서 피크가 나타나기 때문에, $\text{SiO}_{1.5}$ 와 $\text{SiO}_{1.3}$ 의 경우 스펙트럼이 낮은 결합에너지 쪽으로 치우쳐 넓게 퍼지는 현상을 보이고 있다. 그러므로 Fig. 7에서 아른곤 이온 주입 후에 스펙트럼의 피크 모양이 넓게 퍼지는 현상이 나타나는 이유는, Si^{4+} 상태에서 벗어난 다른 상태의 실리콘 원자들이 표면에 존재하기 때문이다. 이온 에너지가 증가함에 따라서 Si^{4+} 의 수는 감소하고, Si^{3+} 와 Si^{1+} 의 수가 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.

4.2 피크 반치폭(FWHM)

Fig. 9에 이온 에너지의 증가에 따른 Si 2p 피크의 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 나타내었다. 이온 주입 전에는 1.516 eV의 반치폭을 가졌으나, 3 keV의 아르곤 이온 주입 후에는 1.739 eV로 증가하였다. 이온 에너지가 증가함에 따라서 반치폭이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 4.1절에서 언급한 피크의 퍼짐 현상이 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다. 본 연구에서 이용된 이온 주입기는 전체 웨이퍼 표면에서 1.5% 이하의 도즈 균일도 오차를 가지기 때문에 전체 웨이퍼 표면이 거의 균일하게 처리 되었다고 볼 수 있다. 따라서 분석중 시표의 오염이 최소화 되었다고 가정할 때, Fig. 9에 제시한 피크 반치폭이 전체 웨이퍼를 대표한다고 볼 수 있다. 이온 에너지의 크기가 커지면 SiO₂는 화학양론적 O/Si 비율에서 벗어나게 되어, SiO_x(x<2)의 x 값이 점차 작아진다. 즉, 이온 빔-표면 상호작용에 의해 산소 원자가 선택적으로 제거됨에 따라서 표면에는 산소 공공의 수가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다.

5. 결론

좁은 벽면 사이를 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염의 열 소염과 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 keV~5 keV로 다르게 하여 표면 점 결함인 산소 공공의 밀도를 조절하였다. 이온 주입법에 의해 제작한 플레이트의 구조적, 화학적 분석을 위해 원자 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 에너지의 크기에 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 반치폭이 이온 에너지의 크기에 비례하여 증

가하였으며, 이것은 SiO_x(x<2) 플레이트에서 라디칼의 흡착점 역할을 하는 산소 공공의 수가 이온 에너지의 크기에 비례하여 증가함을 의미한다.

본 연구의 결과로 표면 반응도가 서로 다른 연소기 벽면 재료를 제작할 수 있었다. 표면 반응도가 서로 다른 벽면 사이를 전파하는 화염의 소염 특성에 대한 추가 실험을 통해 마이크로 연소기 내의 화염 전파 특성에 대한 정량적이고, 분석적인 결과를 얻을 수 있는 길이 열리게 되었다. 이 결과는 추후 수행될 소염 거리에 근접한 벽면 사이를 전파하는 화염의 소염 특성을 확인하는 실험에 사용될 것이다.

후기

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

참고문헌

- (1) Fernandez-Pello, A. C., 2002, "Micro-Power Generation Using Combustion: Issues and Approaches," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 29, p. 883.
- (2) Jarosinski, J., 1983, "Flame Quenching by a Cold Wall," *Combustion and Flame*, Vol. 50, pp. 167~175.
- (3) Jarosinski, J., 1986, "A Survey of Recent Studies on Flame Extinction," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 12, pp. 213~225.
- (4) Kuo, K. K., 1986, *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons, p. 326.
- (5) Westbrook, C. K., Adamczyk, A. A. and Lavoie, G. A., 1981, "A Numerical Study of Laminar Flame Wall Quenching," *Combustion and Flame*, Vol. 40, pp. 81~99.
- (6) Vlachos, D. G., Schmidt, L. D. and Aris, R., 1993, "Ignition and Extinction of Flames Near Surfaces: Combustion of H₂ in Air," *Combustion and Flame*, Vol. 95, pp. 313~335.
- (7) Daou, J. and Matalon, M., 2002, "Influence of Conductive Heat-losses on the Propagation of Premixed Flames in Channels," *Combustion and Flame*, Vol. 129, pp. 321~339.
- (8) Aghalayam, P., Bui, P.-A. and Vlachos, D. G., 1998, "The Role of Radical Wall Quenching in Flame Stability and Wall Heat Flux: Hydrogen-air Mixtures," *Combustion Theory and Modeling*, Vol. 2, pp. 515~530.
- (9) Sloane, T. M. and Schoene, A. Y., 1983, "Computational studies of End-wall Flame Quenching at Low Pressure: The Effects of Heterogeneous Radical Recombination and Crevices," *Combustion and Flame*, Vol. 49, pp. 109~122.
- (10) Callister, W. D., 2005, *Fundamentals of Material*

- Science and Engineering: An Integrated Approach*, John Wiley & Sons, p. 123.
- (11) Miesse, C. M., Masel, R. I., Jensen, C. D., Shannon, M. A. and Short, M., 2004, "Submillimeter-Scale Combustion," *AICHE*, Vol. 50, pp. 3206~3214.
 - (12) Masel, R. I., 1996, *Principles of adsorption and reaction on the solid surfaces*, John Wiley & Sons, ch. 3.
 - (13) Jaeger, R. D., 2002, *Introduction to microelectric fabrication*, Prentice Hall, pp. 109~110.
 - (14) Li Dexing, Zhang Jizhong, Yu Miao, Kang Jianchang and Li Wenzhi, 2005, "Change of Sheet Resistance of High Purity Alumina Ceramics Implanted by Cu and Ti Ions," *Applied Surface Science*, to be published.
 - (15) McHargue, C. J., 1998, "Ion Beam Modification of Ceramics," *Materials Science and Engineering*, Vol. A253, pp. 94~105.
 - (16) Bolse Wolfgang and Peteves, S. D., 1992, "Modification of the Mechanical Properties of Ceramic Surfaces by Energetic Ion Irradiation," *Nuclear Instrumentals and Methods in Physics Research*, Vol. B68, pp. 331~341.
 - (17) McHargue, C. J., Farlow, G. C., White, C. W., Appleton, B. R., Angelini, P. and Naramoto, H., 1985, "The Structure and Properties of Ion-implanted Al_2O_3 ," *Nuclear Instrumentals and Methods in Physics Research*, Vol. B10/11, pp. 569~573.
 - (18) Calliari, L., 1991, "Preferential Effects in Electron Irradiated Silicon Dioxide," *Nuclear Instrumentals and Methods in Physics Research*, Vol. B58, pp. 199~204.
 - (19) Barranco, A., Yubero, F., Espinos, J. P., Holgado, J. P., Caballero, A., Gonzalez-Elipse, A. R. and Mejias, J. A., 2002, "Structure and Chemistry of $SiO_x(x<2)$ systems," *Vacuum*, Vol. 67, pp. 491~499.
 - (20) Garrido, B., Samitier, J., Bota, S., Dominguez, C., Montserrat, J. and Morante, J. R., 1995, "Structural Damage and Defects Created in SiO_2 Films by Ar Ion Implantation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 187, pp. 101~105.
 - (21) Devine, R. A. B., Ferriou, F. and Golanski, A., 1983, "A Study of Ar Implantation Induced Defects in SiO_2 ," *Nuclear Instrumentals and Methods*, Vol. 209/210, pp. 1201~1206.
 - (22) Lang, B., 1989, "Build-up and Annealing of Damage Induced by Ion and Electron Beams at SiO_2 Surfaces: an AES Study," *Applied Surface Science*, Vol. 37, pp. 63~77.
 - (23) Holgado, J. P., Barranco, A., Yubero, F., Espinos, J. P. and Gonzalez-Elipse, A. R., 2002, "Ion Beam Effects in $SiO_x(x<2)$ Subjected to Low Energy Ar^+ , He^+ and N_2^+ Bombardment," *Nuclear Instrumentals and Methods in Physics Research B*, Vol. 187, pp. 465~474.
 - (24) Kim, D. H., Lee, S. Y. and Kim, D. H., 2002, "Plasma Sputtering of Silicon Dioxide Substrate by Low Energy Ar ion Bombardment: Molecular Dynamics Simulation," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 237~239, pp. 217~222.
 - (25) Malherbe, J. B., Hofmann, H. and Sanz, J. M., 1989, "Preferential Sputtering of Oxides: A Comparison of Model Predictions with Experimental Data," *Applied Surface Science*, Vol. 27, pp. 355~365.
 - (26) Mizutani Tatsumi, 1995, "Compositional and Structural Modification of Amorphous SiO_2 by Low-Energy Ion and Neutral Beam Irradiation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 181, pp. 123~134.
 - (27) Wehner, G. K. and Betz, G., 1983, *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer-Verlag, p. 11.
 - (28) Awazu, K., Kawazoe, H., Harada, K., Kido, K. and Inoue, S., 1993, "Precursor to Paramagnetic Center Induced in Gamma-irradiated Doped Silica Glasses," *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, pp. 1644~1649.
 - (29) Yip, K. L. and Fowler, W. B., 1975, "Electronic Structure of E_1' Centers in SiO_2 ," *Physical Review B*, Vol. 11, No. 6, pp. 2327~2337.
 - (30) Hofmann, S., 1983, "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, pp. 43~47.