대한기계학회 2000년도 춘계학술대회논문집 B pp. 428~433 KSME 00S226

화염가수분해 증착 공정에서 기판온도의 변화에따른 다성분 입자의 부착 및 소결특성에 관한 연구

신형수* · 백종갑** · 최만수***

Effect of Substrate Temperature on Multi-component Particle Deposition and Consolidation in Flame Hydrolysis Deposition

Hyungsoo Shin, Jong-Gab Baek and Mansoo Choi

Key Words : Flame Hydrolysis Deposition Process, Multi-component Particles, Consolidation

Abstract

The consolidation behavior of multicomponent particles prepared by the flame hydrolysis deposition process is examined to identify the effects of Si substrate temperature. To fabricate multi-component particles, a vapor-phase ternary mixture of $SiCl_4$(100 cc/min), BCl_3(30 cc/min) and $POCl_3$(5 cc/min) was fed into a coflow diffusion oxy-hydrogen flame burner. The doped silica soot bodies were deposited on silicon substrates under various deposition conditions. The surface temperature of the substrate was measured by an infrared thermometer. Changes in the chemical states of the doped silica soot bodies were examined by FT-IR(Fourier-transformed infrared spectroscopy). The deposited particles on the substrate were heated at 1300 ℃ for 3 h in a furnace at a heating rate of 10 K/min. Si-O-B bending peak has been found when surface temperature exceeds 720 ℃. Correspondingly, the case with substrate temperatures above 200℃ produced good consolidation result.

1. 서론

화염가수분해 증착공정(Flame Hydrolysis Deposition Process)은 광섬유 제조기술과의 광범위한 호환성과 광통신 기술에 필수적인 광소자로서 광손실이 낮고 실리카를 주재료로 하는 평면 광도파로(Planar Lightwave Circuits, PLC)를 제조하는 기술의 하나로 널리 관심을 받고 있다.[1] 이 공정은 수소/산소 화염속에서 원료인 가스상 염화물계($SiCl_4$, BCl_3, $POCl_3$)의 가수분해에 의해 생성되어진 나노입자(nanoparticles)를 실리콘 혹은 실리카 기판위에 부착시켜 이 입자들을 소결하여 투명한 유리질 박막을 얻는 공정이다.

실리콘 웨이퍼에 굴절 률이 낮은 실리카계 다성분 입자(SiO_2-B_2O_3-P_2O_5)의 언더 클래딩 레이어(under cladding layer)를 증착한 후 소결로에서 소결하여 박막을 얻고(언더 클래딩 두께 : 약 20 ㎛) 다시 SiO_2-B_2O_3-P_2O_5-GeO_2 또는 SiO_2-B_2O_3-P_2O_5-TiO_2등의 굴절율이 높은 실리카계 입자를 증착한 후 소결하고 식각 과정을 거쳐 도파로를 제작한다(도파로 : 약 8×8㎛). 도파로를 제작한 후 오버 클래딩 레이어를 증착하고 소결함으로써(오버클래딩 두께 : 약 30 ㎛) PLC를 제작한다.[2] 균일하고 정밀하게 제어된 고품질의 박막을 제조하기 위해서는 기판에 미세 입자를 부착시킬 때 주요 변수인 기판온도, 버너의 이송속도 및 증착 회수등의 제어가 필요하다. 또한 부착과정 이후의 고밀화 공정 역시 투명한 유리질 박막을 얻기 위해서는 없어서는 안될 중요한 공정이다. 그러므로, FHD 공정을 이용한 평면 광도파용 박막 소자를 성공적으로 개발하기 위해서는 초기미세 입자의 부착조건뿐만 아니라 소결 거동을 이해하는 것이 중요하다. Edahiro등[3]은 화염가수분해 반응하에서 SiO_2-GeO_2, SiO_2-B_2O_3 및 SiO_2-TiO_2의 이성분계에서 도펀트(dopant)가 첨가된 실리카 수트(soot)의 기판 온도에 따른 증착 특성에 대해 연구하였다. Sakaguchi등[4]은 TGA(thermogravimetric

* 서울대학교 대학원 기계공학과
** 삼성전기
*** 회원, 서울대학교 기계항공공학부

analysis)와 DTA (differential thermal analysis)를 사용하여 SiO_2, SiO_2-P_2O_5, SiO_2-GeO_2, SiO_2-TiO_2 각각의 혼합물에 대한 소결 특성을 연구하였다. SiO_2-B_2O_3-P_2O_5의 다성분계 혼합물은 주로 MCVD(modified chemical vapor deposition) 공정에서 다중모드 섬유(multimode fibers)의 클래딩(cladding)을 증착하기 위해 사용되어지고 있으며[5] 또한, WDM (wavelength division multiplexor) 등에 적용하기 위해 FHD공정에 의하여 증착 되어진 채널의 제작을 위해 사용되고 있다. 그러나, 다성분계 입자의 초기 증착 조건과 소결 특성과의 관계는 아직 연구되어 있지 않다. 그러므로, 본 연구에서는 화염 가수분해 증착 공정 중 초기 증착 조건인 기판 온도에 따른 다성분계 입자의 소결 특성에 미치는 영향에 대하여 연구해 보았다.

2. 실험장치와 방법

Fig.1은 다성분입자의 생성, 성장, 부착을 위해 본 연구에서 사용한 실험 장치의 개략도 이다. 연료 공급 장치와 화학 물질 공급장치를 거쳐 유량이 제어된 연료 및 화학 물질은 동축류 확산 화염 버너에서 화학반응을 일으켜 버너 출구에서 입자를 생성하게되며 온도 컨트롤러에 의해 온도가 일정하게 유지되는 실리콘 기판 위에 증착하게 된다. 이 때 다성분 입자를 웨이퍼(wafer)에 균일하게 증착하기위해 퍼스널 컴퓨터에 의해 제어되는 x-y 이송장치를 사용해40mm/sec로 왕복 이송시키면서 부착 시키게되는데 본 실험에서는 증착 플레이트와 버너 출구와의 거리를 50mm로 일정하게 유지하여 실험하였으며 400㎛(8 layer) 두께의 입자를 실리콘웨이퍼 위에 부착시켰다. 직경 100mm 웨이퍼에 실리카 입자를 증착 시킬 때 실리콘웨이퍼(silicon wafer)의 온도를 제어하기 위해 온도 컨트롤러와 히터를 사용하였다. 증착 시 입자가 부착되는 표면의 온도는 화염의 온도분포와 실리콘 기판의 온도, 버너의 이송 속도에 의해 결정되며 이 온도는 부착된 입자의 화학적 결합상태를 변화 시킨다. 그러므로, 증착 조건이 박막의 소결에 미치는 영향을 관찰하기 위해 온도 컨트롤러를 사용하여 실리콘웨이퍼의 온도를 100℃부터 300℃까지 각각 50℃간격으로 변화시키면서 표면 온도 변화를 측정하여 박막의 소결 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 표면의 온도를

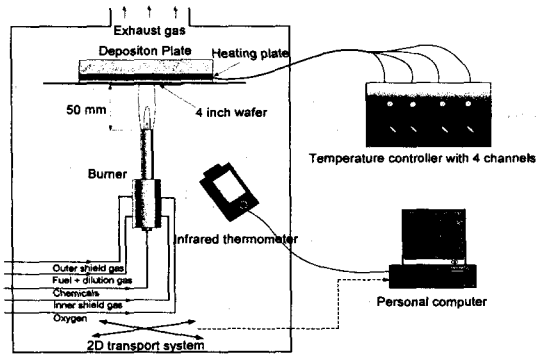

Fig.1 Schematic of flame hydrolysis deposition process for planar waveguide manufacture

측정하기 위해 사용된 장치는 저온용 적외선 온도계(MINOLTA, FA-0510)로서 파장 대는 8~13㎛이며 방사율 $\varepsilon = 1.0$의 값을 사용하였다.

FHD 공정에서 입자를 생성하는 버너의 형상은 화염의 온도분포와 화학물질의 농도를 결정하므로 입자의 생성 및 성장에 중요한 역할을 하게된다. 본 연구에 사용된 버너출구의 형상을 Fig.2에 나타내었다. 버너 출구의 중앙 부분에는 다성분계 입자(SiO_2-B_2O_3-P_2O_5) 생성을 위해 도펀트를 공급해준다. 본 연구에 사용된 도펀트는 $SiCl_4$(100 sccm), $POCl_3$(5 sccm), BCl_3(30 sccm)을 사용하였으며 BCl_3을 제외한 나머지 두 가지 물질은 26℃로 유지된 항온 조에서 일정한 온도로 유지시키면서 MFC(mass flow controller)로 이송가스(carrier gas, N_2)의 양을 조절하여 버블러(bubbler)로부터 반응이 일어나는 버너까지 이송하였고, BCl_3는 MFC로 직접 유량을 제어하여 이송하였다. 화학물질이 분출되는 중앙 홀 주위의 8개의 원형 분사구에서는 불활성 차단가스인 헬륨(He)이 3.0 slm, 그 주위의 원형 모양의 출구에는 수소(H_2) 3.5 slm과 희석가스인 헬륨(He) 2.0 slm의 혼합가스, 산화제인 산소(O_2)가 7.5 slm, 가장 바깥쪽의 출구에는 차단가스인 질소(N_2)를 7.0 lpm를 공급해 준다.

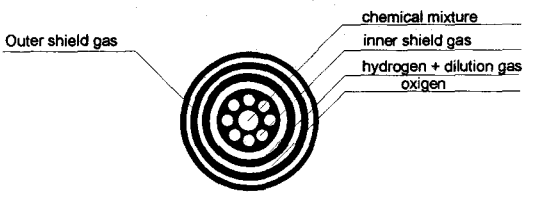

Fig.2 Configuration of burner exit

화염의 온도분포는 B type 열전대(Pt/Rh 6%-Pt/Rh 30%)를 사용하여 측정하였다. 입자의 증착시 실리콘 웨이퍼와 버너와의 거리는 50mm로 일정하게 유지하여 실험하였는데 이때의 화염 중심부의 온도는 1294℃로 측정되었다.

화염내에서 생성, 성장하는 입자의 크기를 알아보기위해 TEM을 사용하였으며, 입자내에 존재하는 산화물의 결정성을 XRD(X-ray Diffractometer)로써 조사하였고, 비 표면적은 BET법에 의해 측정하였다. 입자의 화학적 상태 변화를 조사하기 위해서 FT-IR (Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy)을 이용하였다. FHD 공정에 의해 실리콘 기판에 형성된 입자를 투명한 박막 상태로 만들기 위해 전기로를 사용해 소결 하였다. 공기 중에서 10K/min의 승온 속도로 200℃에서 2시간 동안 탈수과정, 900℃에서 2시간 동안 재배열과정, 최종적으로 1300℃의 고밀화 온도에서 3시간 동안 열처리시킨 후 상온까지 자연 냉각시켰다. 박막의 특성을 분석하기 위해 기판온도에 따른 소결 후의 박막의 밀도를 아르키메데스의 원리(Archimedes principle)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

화염 중에서 생성된 입자를 실리콘 기판 위에 부착시킬 때 부착되는 환경에 따라 입자의 형상이 달라지게 되며 변화된 기본 입자의 크기는 소결을 하게될 때 박막의 특성에 영향을 주게된다. 버너에서 생성되는 입자의 직경을 알아보기 위해 입자 포집 장치를 이용해 화염 중에서 입자를 TEM 그리드(grid)위에 부착시킨 후 이미지 분석을 통해 입자의 직경을 측정하였다. Fig.3은 버너의 출구로부터 높이에 따라 입자를 포집한 후 5만배 확대하여 촬영한 TEM사진자료이다. 동축류 확산 화염에서 생성된 다성분 입자는 버너의 출구로부터 축방향으로 높이가 높아짐에따라 입자의 크기도 증가함을 알 수 있다. 측정결과 버너의 출구로부터 50mm에서의 다성분계 입자의 평균 직경은 61.50nm로 측정되었다. 화염 중에서 생성된 입자를 실리콘 기판 위에 부착시키게 되는데 부착되는 환경에 따라 입자의 형상이 달라지게되며 변화된 기본 입자의 크기는 소결을 하게될 때 박막의 특성에 영향을 주게된다. 따라서, 실리콘 기판의 온도를 100℃에서 300℃까지 50 ℃씩 변화시키면서 각각의 실리콘 기판의 온도에 따라 증착된 입자의 기본 입자의 직경을 측정해보았다. Fig.4는 BET 측정결과이다. 왼쪽 y축에 나타낸 값은 BET결과로부터 얻은 비 표면적이며, 오른쪽의 y축은 비 표면적으로부터 입자의 밀도를 비정질 실리카의 밀도(ρ = 2.1957g/cc)[6]로 가정하여 구한 기본 입자(primary particle)의 사이즈를 나타낸 것이다. 기판의 온도가 100℃일 때 기본 입자의 크기는 67.47nm로써 TEM 이미지로부터 측정한 값인 61.50nm보다 큰 값을 나타냈다. 값

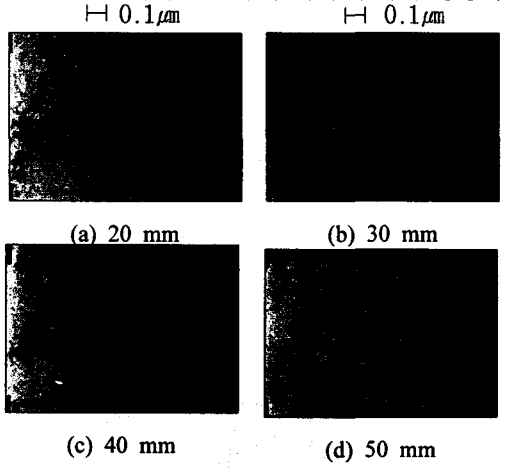

Fig.3 Transmission electron micrographs of multi-component particles in the flame along the burner center line.

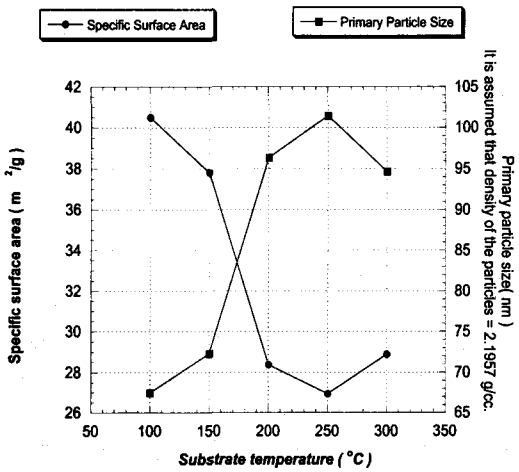

Fig.4 BET results as a function of substrate temperature

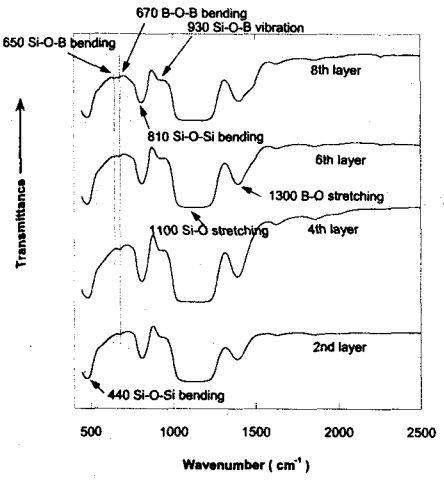

Fig.5 FT-IR spectra of the multi-component particles (substrate temperature 200℃)

이 다른 이유는 측정하는 방법에 따른 합리적인 차이로 볼 수 있다. 기판의 온도가 증가할수록 기본 입자의 크기가 증가함을 보여주고 있다. 기판의 온도가 250℃에서 기본 입자의 크기는 가장 큰 값을 나타내는데 그때의 입자의 직경은 101.43nm이다. 입자의 크기를 관찰하는 TEM과 BET결과로부터 기판의 온도가 증가할수록 입자가 부착되는 동안 부착 표면의 온도도 함께 증가하여 소결 효과를 가져오므로 기본 입자의 사이즈도 증가함을 알 수 있다.

Fig.5는 웨이퍼에 증착을 하는 동안 기판(Si wafer)의 온도를 200℃로 일정하게 유지하면서 2번의 pass가 진행될 때마다 샘플을 채취하여 FT-IR spectrum을 살펴본 그래프이다. 그림에 나타낸 2개의 세로 실선은 650 cm^{-1}에서와 670cm^{-1}에서의 피크를 나타낸 것이다. 650 cm^{-1}에서 나타나는 Si-O-B bending 결합은 소결이 진행되는 동안 SiO_2, B_2O_3 산화물이 솔리드 솔루션(solid solution) 상태로 진행이 되면서 나타나는 중요한 결합이며 본 연구에서도 이 결합을 중심으로 증착과 소결 실험을 진행하였다. 두 번째 세로 실선은 B-O-B bending peak의 위치이다. 증착 층에 따라 나타낸 스펙트럼 결과에서 세 번째 곡선 즉, 6번째 레이어부터 650 cm^{-1}에서 나타나는 Si-O-B bending peak가 나타남을 알 수 있다. Fig.6은 각각의 layer를 증착할 때 적외선 온도계(infrared thermometer)를 사용하여 표면 온도를 측정한 결과이다. 그림에서 가로로 그은 점선은 720℃에서의 선이며 이 온도는 기판 온도 200℃에서 증착할 때 6번째 레이어에 해당되는 온도를 나타낸 선이다. 그러므로 Fig.5와 Fig.6의 결과로부터 실리콘 기판에 입자를 증착할 때 부착 표면의 온도가 720℃이상이 되면 Si-O-B bending 결합이 나타남을 알 수 있다.

Fig.7은 두 결과로부터 예측할 수 있는 것 처럼 기판 온도를 150℃이상으로 유지시키고 증착이 끝난 후 다공성 입자를 채취하여 FT-IR spectrum을 살펴보면 650 cm^{-1}에서 peak가 나타남을 볼 수 있다. 이는 입자 사이즈 측정결과

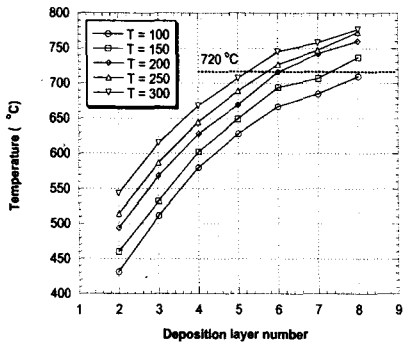

Fig.6 Surface temperature of each layer as a function of substrate (silicon wafer) temperature

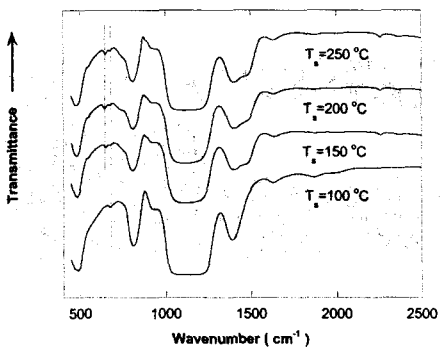

Fig.7 FT-IR spectra of the multi-component particles with respect to substrate temperature (T_s)

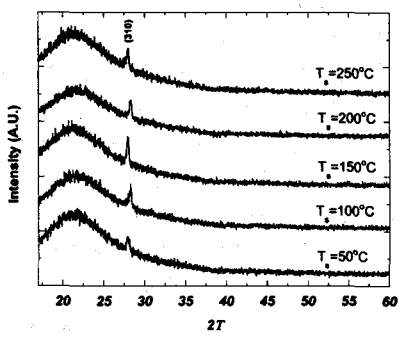

Fig.8 XRD results as a function of substrate temperature

와도 일치한다. 650cm^{-1}에서의 peak은 소결이 진행되고 있음을 암시하는 peak인데 기판의 온도가 150℃부터 이 peak가 나타남으로써 소결이 진행되어 솔리드 솔루션(solid solution)상태의 입자들이 생기게 되며 이에 따라 입자의 사이즈가 증가하게 되는 것이다.

XRD를 이용하여 입자의 결정구조를 분석하였다. Fig.8은 각각의 기판 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 2θ=22° 에서의 피크(peak)는 비정질 SiO_2에 의한 신호이며 2θ=27.8° 에서의 피크는 B_2O_3의 결정구조로 인한 피크이다. XRD 분석결과 입자를 실리콘 기판 위에 증착 하면 비정질의 SiO_2와 B_2O_3의 솔리드 솔루션 상태의 입자, 결정질의 B_2O_3 그리고 비정질의 SiO_2입자의 형태로 증착됨을 알 수있다.

그러나, P_2O_5는 FT-IR과 XRD로 검출되지 않았는데 그 이유는 P_2O_5는 화염 온도가 1300 - 1500℃의 범위에서 증기압이 760 torr 보다 크므로 화염내에서 고체 상태로 존재할수없기 때문에 검출되지 않은 것으로 생각된다.[5] 수소/산소 화염 중에 원료 물질인 $SiCl_4$(100 sccm) + BCl_3(30 sccm) + $POCl_3$(5 sccm)의 혼합물을 공급하여 다성분계 입자를 생성하게 되며 이 입자를 실리콘 기판 위에 증착 하여 파우더(powder)상태의 다공성의 입자 층을 형성하여 소결 하게 되면 투명한 박막을 얻을 수 있다. 여기서 BCl_3의 유량이 증가하게 되면 $SiCl_4$의 반응으로부터 생성된 SiO_2입자의 소결온도를 떨어뜨려 소결을 잘 일어나게 하며 박막의 굴절율을 낮추는 역할을 하게된다. 그러나, 너무 많은 양을 첨가하면 소결 시 B_2O_3의 강한 휘발성으로 인해 소결 후 박막 내에 기포를 생기게 하는 원인이 된다. 또한 $POCl_3$의 유량을 증가시키면 증착된 다성분계 입자 내에 P_2O_5의 양이 증가하게되어 소결 체의 점성을 떨어뜨려 소결특성이 좋아지지만 B_2O_3처럼 강한 휘발성을 가지고 있으므로 많은 양을 첨가 할 수 없다. 소결 온도를 결정할 때 승온 속도가 너무 빠르면 실리콘웨이퍼에 접하는 부분이 함께 소결이 진행되기 전에 증착된 층의 바깥 표면에서 먼저 소결이 진행되어 나중에는 좋지 못한 결과를 초래하게된다. 그러나, 승온 속도가 너무 느리면 휘발성이 강한 B_2O_3와 P_2O_5에의해 발생하는 가스가 밖으로 배출되지 못하고 박막 내부에 남아 고밀화를 방해하게됨을 실험을 통해 알 수 있었다. 실험방법 부분에서 제시한 소결조건

(a) Before sintering (b) After sintering

Fig.9 Thickness variation of the thin film

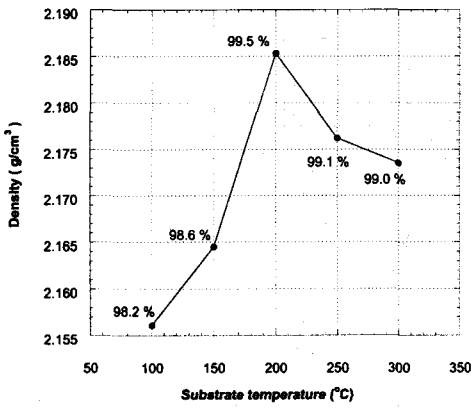

Fig.10 Density of a cladding layer

은 다양한 실험결과를 통해 얻어진 최적의 소결 조건이다. Fig.9 (a)는 입자를 실리콘웨이퍼에 증착한 후 단면을 광학현미경을 사용해 50배 확대하여 찍은 사진이다. 흰색으로 나타난 부분이 다성분 입자가 증착되어 있는 부분으로서 두께는 400㎛이다. Fig.9 (b)는 입자를 증착한 후 소결 조건에 따라 다공성 입자를 소결 하여 단면을 잘라 SEM(Scanning Electron Micrograph)을 이용하여 1000배 확대하여 찍은 사진이다. 소결하여 얻은 박막의 두께는 20㎛이었으며 소결을 통한 박막 두께 변화율은 1/20이었다. Fig.10은 소결후의 박막의 밀도 측정결과이다. 기판온도가 낮은 100℃에서 밀도도 낮은 값을 보여주었으며 기판온도가 증가함에 따라 밀도도 함께 증가하여 기판의 온도가 200℃일 때 가장 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. 그러나, 기판온도가 증가할수록 오히려 밀도가 감소했는데 이는 실리콘웨이퍼에서 가장 멀리 떨어진 층을 증착할 때 부착 표면의 온도가 높기 때문에 Si-O-B결합이 증가하게 되고, 따라서 소결로 에서 소결이 진행되는 동안 모든 층이 함께 소결이 일어나지 못하고 가장 외부표면이 먼저 소결이 진행되어 안쪽에서 휘발하는 B_2O_3 및 P_2O_5또는 수분등의 가스상 물질이 밖으로 빠져나가지 못하고 내부에 남아있게되어 밀도를 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 화염가수분해증착(FHD)공정에서 다성분 입자의 증착에서 주요한 변수가 되는 기판의 온도변화에따른 입자의 부착특성과 소결특성에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 적외선 온도계로 측정한 부착표면의 온도가 720℃이상이면 Si-O-B bending motion(650 cm^{-1})에의한 화학적 결합이 발견되었다.

(2) 실리콘 기판의 온도에따라 소결 후 박막의 특성을 분석하였다. 본 연구에서는 기판온도 200℃에서 박막의 특성이 가장 좋은 것으로 판명되었다.

후기

이 연구는 과학기술부의 창의적 연구진흥사업(나노 입자제어 기술연구단)에 의해 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

(1) Kawachi, M., Yasu, M. and Edahiro, T. 1983, "Fabrication of SiO_2-TiO_2 Glass Planar Waveguides by Flame Hydrolysis Deposition", *Electronics Letters*, Vol. 19, No. 11, pp. 583~584

(2) Kawachi, M., 1990, "Turorial Review Silica Waveguides on Silicon and Their Application to Integrated-optic Components", *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 22, pp. 391~416

(3) Edahiro, T., Kawachi, M., Sudo, S. and Tomaru, S., 1980, "Deposition Properties of High-silica particles in the Flame Hydrolysis Reaction for Optical Fiber Fabrication", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 19, No. 11, pp. 2047-2054

(4) Sakaguchi, S., 1994, "Consolidation of Silica Glass Soot Body Prepared by Flame Hydrolysis Reaction", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 171, pp. 249~258

(5) Tingye Li, 1985, "Optical Fiber Communication", *Academic Press, New York*, Vol. 1

(6) Bailar, J. C., Emeleus, H. J., Sir Ronald Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, 1973, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press Ltd. First edition, Vol. 1