

Tape casting법과 Sandblasting법을 이용한 광소자용 기판 제조 (1)

Fabrations of PLC substrate by slurry filling and sandblasting Method

조윤희, 김용석, 이용호

(Cho Yun Hui, kim Young Seog, Lee Young Ho)

Abstract

In this study, nano-sized powders of SiO_2 -0~15mol% B_2O_3 composition were prepared by sol-gel processing method using TEOS(Tetra ethyl ortho silicate) and H_3BO_3 solution. The powders were tape-cast on High silicate glass sheet(HSG) substrate and sintered to form a layer of undercladding for the planar light wave module. During the sol-gel processing, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ mole ratio were varied to modify the size of the powders in a range from 600 to 75nm. The dispersion of the powder was modified by changing the pH of the slurry. Sintering temperature of the tape was observed to decrease with the size of the powder and the B_2O_3 content in the powder. When the silica powders of 75~125nm in diameter containing 15mol% B_2O_3 were used, 98 TD% was obtained at 1250°C, which is approximately 300°C reduction in sintering temperature compared with micrometer-sized powders.

Key Words : TEOS, Sol-gel, tape casting, sandblasting

1. 서론

유리를 이용한 평판형 광도파로 소자의 제작에 관한 연구는 FHD(Flame Hydrolysis Deposition), 화학증착(Chemical Vapor Deposition), 이온교환, 이온침투, Sputtering법, 졸-겔법등의 여러 가지 방법에 의해 이루어지고 있다. 이들 방법중 FHD(Flame Hydrolysis Deposition)방법은 염화물을 고온의 화염속에 공급함으로써 수화반응과 산

화반응을 통해 silicon wafer위에 실리카유리 박막을 형성하는 방법으로서, 광손실이 적은 유리재료에 의한 광도파로를 제조하기 위해 필요한 증착속도가 쉽게 달성된다는 점에서 현재 가장 선호하는 기술이다.¹⁾ 그러나 FHD방법은 기판으로 사용되는 Silicon wafer와 clad로 사용되는 유리박막과의 열팽창계수차에 의해서 Silicon wafer가 변형되거나 유리 박막에 응력이 유기되어 복굴절을 유발하는 근본적인 문제점을 가지고 있으며, 휘발성이 매우 높은 염화물만을 사용하므로 조성선택의 폭이 매우 좁으며 Clad 및 terrace형성에 소요되는 시간이 긴 단점을 가지고 있다.²⁾ 따라서 이들의 단점을 보완할 수 있는 개선된 방법이 필요하다.

홍익대학교 신소재공학과
(서울시 마포구 상수동 72-1)
Fax : 02-322-0644
E-mail : cho0414@empal.com)

닥터 블레이드(doctor-blade)를 이용한 tape casting법은, 세라믹 분말에 용매와 분산제를 가하고 여기에 바인더 및 가소제 등의 다양한 유기물을 첨가하여 균일한 slurry상태로 제조한 후 블레이드의 틈새로 캐리어 필름과 함께 정해진 속도로 통과시켜 필름 위에 균일한 두께의 슬러리막을 형성시킨 후 이를 건조시켜 성형 시트로 만드는 방법이다.³³⁾ tape casting법에서 원료 분말의 입도 및 slurry 상태는 green tape의 밀도, 표면조도 및 소성온도 등에 중요한 영향을 미치기 때문에 결함이 없는 높은 밀도의 소결체를 얻기 위해서는 균일하고 고충전된 green tape를 제조하는 것이 중요하며 이를 위해 먼저 용매내 분말의 분산안정성을 높여 균일한 slurry를 제조하는 것이 중요하다.⁴¹⁾ 또한 tape casting법 및 sandblasting법을 이용한 clad 및 terrace 형성은 기존의 공정에 비하여 공정에 소요되는 시간을 줄일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 silicon wafer와 clad와 열팽창계수차에서 발생하는 근본적인 문제인 복굴절현상을 억제하기 위해서 silicon wafer를 clad와 비슷한 열팽창계수를 갖는 High silicate glass 기판으로 대체하였다. 또한 sol-gel법을 이용하여 nano-size silicate분말을 제조한 후 분말의 입도가 소성온도에 미치는 영향과 PH의 변화에 따른 용매내 분말의 분산안정성을 조사하고 green tape을 형성한 후 열처리하여 투명한 유리막을 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1 Sol-gel법에 의한 분말제조

단분산상 silica 및 HSG (High silicate glass)입자를 제조하기 위해서 Sol-Gel법을 이용하였으며 SiO₂공급원으로서 TEOS(Tetra ethyl ortho silicate, 98%)를 사용하였고 B₂O₃의 공급원으로서 H₃BO₃(99%)를 사용하였다.^{51,57)} Sol의 제조방법은 먼저 n-propanol과 methanol을 3.1:1(wt%)로 혼합한 solvent 410g에 촉매로서 사용한 NH₄OH, H₂O 및 H₃BO₃를 혼합 후 1시간 동안 자석 교반기를 이용하여 교반하였다.⁵¹⁾ 여기에 TEOS를 혼합한 후 30hr동안 자석교반기로 교반하면서 상온(25℃)에서 유지하였다. 주사전자현미경(S-2500C, HITACHI, JAPAN)을 이용하여 반응상태를 확인해가면서 완전히 반응시킨 후 분말의 형상 및 입도를 관찰하였다. 또한 레이저입도분석기(SALD 2001, Shimadzu, JAPAN)를 이용하여 분말의 입도

및 입도분포를 측정하였다. Sol의 혼합비율은 TEOS : NH₄OH : H₂O = 0.1 : 0.5 : 0.5이며 각 시료의 조성은 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Composition of the sample in the SiO₂-B₂O₃

Sample No.	Composition (mol%)	
	SiO ₂	B ₂ O ₃
1	100	0
2	94	6
3	91	9
4	87	13
5	85	15

제조분말의 상을 관찰하기 위하여 X-ray 회절분석기 (Rigaku, D-Max IIIA Diffractometer, Japan)를 이용하여 분석하였다. 분말의 소결밀도를 측정하기 위하여 분말을 건조시킨 후 지름 22mm인 원형몰드에서 130kg/cm²의 일정한 압력으로 일축 가압 성형을 하였다. 대기 중 상압 하에서 5℃/min의 승온속도로 900-1400℃까지 열처리하였으며 소결밀도는 Archimedes법과 부피와 무게를 측정하여 계산하는 Dimension법을 병행하여 측정하였다. B₂O₃의 함량에 따른 열팽창계수 측정은 dilatometer(MAC Science, JAPAN)를 이용하였으며 표준시편을 알루미늄을 사용하였다. 크기 3×3×15mm로 시편을 제작한 후 승온속도는 5℃/min의 조건하에서 상온부터 전이온도까지 팽창율을 측정하였다.

2.2 tape casting법에 의한 green tape 제조

SEM을 통하여 반응 종료를 확인한 후에 slurry를 제조하기 위해서 Sol에 HCl을 첨가하여 분말을 응집시킨 후 원심분리에 의해서 solvent와 분말을 분리하였다. 응집된 분말을 재 분산시키고 균일한 slurry를 제조하기 위해서 NH₄OH를 첨가하여 slurry의 PH를 조절하고 전기영동 장치(ELS-8000, OTSUKA, JAPAN)를 이용하여 Zeta potential을 측정하여 균일한 분산상태를 나타내는 PH값을 결정하였다. solvent는 n-propanol과 methanol을 3.1:1로 혼합한 용액을 사용하였으며 dispersant로서 BYK-333, binder로서 PVP(Polyvinyl pyrrolidone)를 첨가한 후 1st, 2nd milling을 거

쳐 doctor-blade type tape casting 장치를 이용하여 green tape을 얻었다. 이때 slurry의 점도를 조절하여 green tape의 두께를 조절하였다. 그림. 1은 본 공정에서 사용한 공정을 나타내었다.

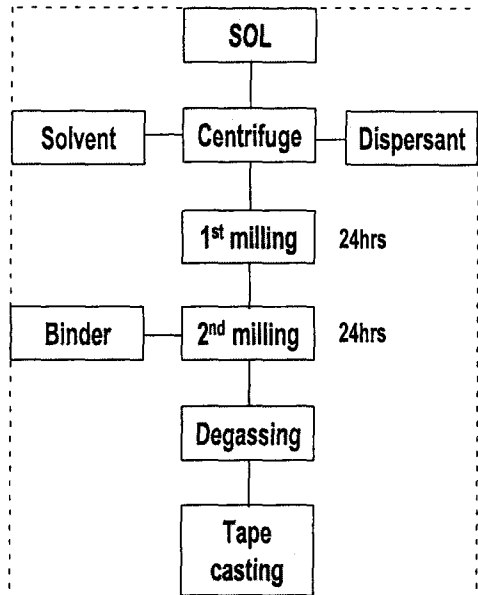


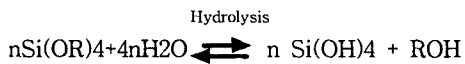
그림 1. Experimental procedure

3. 결과 및 고찰

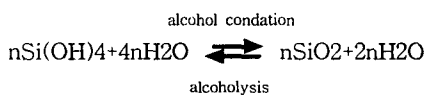
3.1 Sol-gel법에 의한 분말제조

일반적으로 TEOS 로부터 SiO₂로 진행되는 반응은 다음 반응식과 같이 가수분해 및 축중합반응의 과정을 거친다.

(1) 수화반응(Hydrolysis reaction)



(2) 축중합반응(Condensation reaction)



입자는 그림 2 (a), (B)에 H₂O/Si mole ratio 따른 분말의 SEM 이미지 및 입도 변화를 나타내어있다. 그림과 같이 구형이며 분말이 입도가 균일한 것을 알 수 있다. 분말의 크기는 H₂O/Si mole

ratio가 감소함에 따라서 작아졌으며 H₂O/Si ratio가 14에서 3.5로 변화함에 따라서 분말의 입도는 600nm에서 75nm로 변화하였다. 그림 3에 B₂O₃의 함량과 소결온도에 따른 소결밀도를 나타내었다. 분말의 입도가 작아질수록 소결 구동력을 높여 소결 속도가 증가되고 따라서 소결 되는 온도는 분말의 입도가 작아짐에 따라서 낮아졌다. 또한 B₂O₃함량이 증가함에 따라서 소결온도는 낮아졌으며 입도가 75~125nm이고 B₂O₃ 함량이 15mol%인 경우에 1250℃에서 98%이상의 소결밀도를 얻을 수 있었다. 그림 4는 제조한 Silica glass, high silicate 분말의 XRD결과를 나타낸것이며 모두 비정질로 나타난 것을 알 수 있으며 1400℃에서 열처리 후에도 모두 비정질로 나타났다.

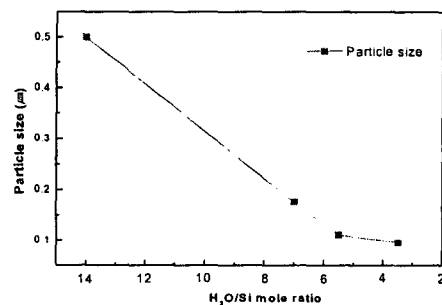
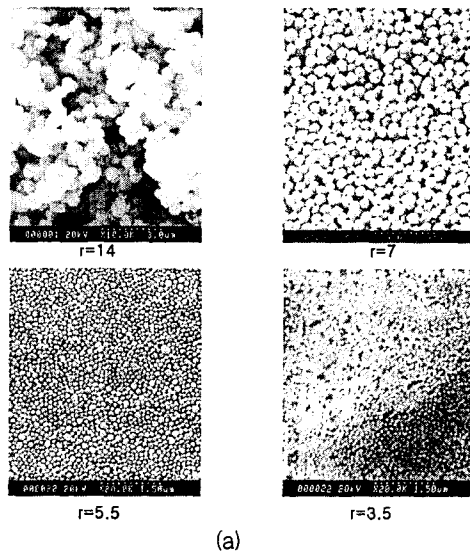


그림 2. (a) SEM image (b) size of silica Particle powder as a function of H₂O/Si mole ratio

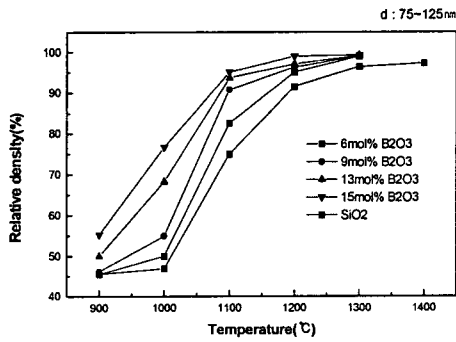
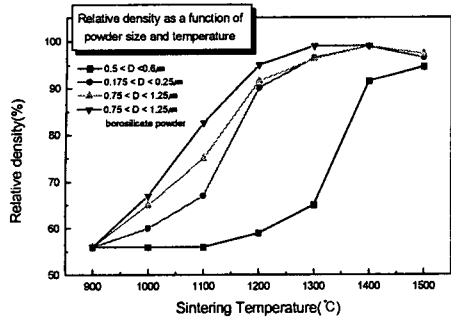


그림 3. Relative density as a function of B_2O_3 contents

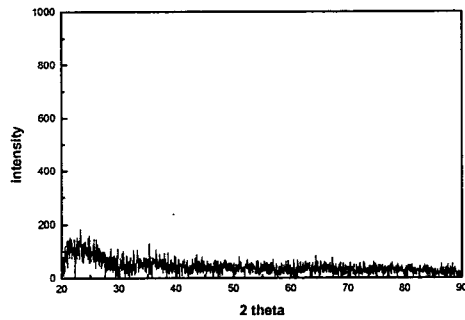
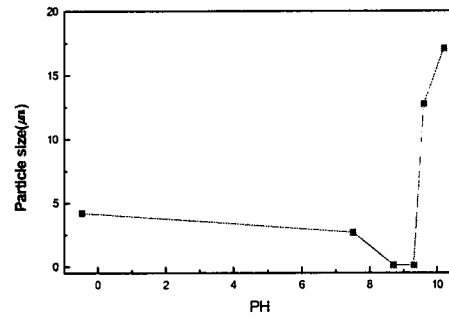


그림 4. XRD result of silica powder and high silicate powder

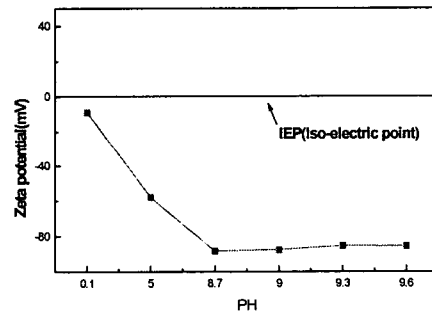
3.2 tape casting법에 의한 green tape 제조

그림 5에 PH에 따른 입도분석, Zeta potential을 측정 한 결과를 나타내었다. 그림5 (a)를 보면 HCl과 NH_4OH 를 첨가함에 따라서 입도가 변화하는

것을 알 수 있는데 이는 첨가액에 따라서 분말의 분산상태가 변화하고 PH8.5~9.5의 범위에서 안정한 분산상태를 나타내고 있다. 그러나 PH10 이상의 범위에서는 다시 분말의 응집이 발생하는 것처럼 보이는데 이것은 분말의 응집에 의한 현상이 아니고 축중합반응의 역반응인 alcohol reaction이 발생한 것으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 5. (a) Particle size analysis and (b) zeta potential as a function of PH

그림 5 (b)는 PH에 따른 Zeta potential 측정결과인데 HCl과 NH_4OH 를 첨가함에 따라서 Zeta potential이 변화하는 것을 알 수 있다. 즉, PH 8.5 이하의 범위에서는 분말이 응집이 발생하여 분말의 입도가 커지고 Zeta potential 측정값(절대값)도 작아지는 것을 알 수 있다. PH 8.5~9.5이상의 범위에서는 입도도 작아지며 Zeta potential 측정값(절대값)도 커지면서 안정한 분산상태를 나타내고 있다. 이는 분말표면이 음전하로 하전되어 있기 때문에 +이온을 갖는 HCl을 첨가한 경우에는 분말의

표면을 중화시키고 이에 따라서 정전기적 반발력을 약하게 하여 분말이 서로 응집을 일으킨 것이다. 그러나 NH₄OH를 첨가한 경우에는 -이온이 많아져 쿨롱 인력보다는 정전기적 반발력이 커져 분말의 안전한 분산상태를 나타내고 있다. 이러한 PH 변화에 따른 분말의 응집 및 분리현상을 이용하여 원심분리기를 이용하여 응집시켜 Solvent와 분말을 분리한 후 다시 분리하여 응집되지 않고 organic과 분말이 균일하게 혼합된 안정한 slurry를 제조하였다.

그림 6은 solvent로서 3.1n-propanol/methanol을 이용하고 binder로서 PVP(polyvinyl pyrrolidone)을 분산제로서 BYK-333을 사용하여 slurry를 제조한 후 Tape casting 공정을 이용하여 제조한 green tape이다.

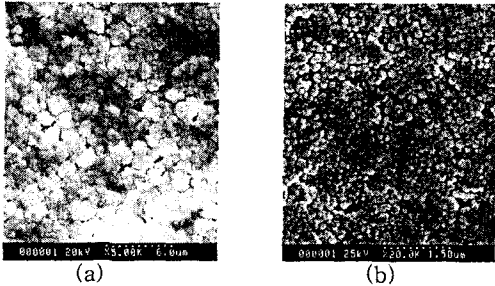


그림 6. Microstructure of green tape by tape casting method

그림을 보면 organic과 분말이 비교적 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 6에 (a)는 5~6개의 분말들이 서로 응집되어 약 원료분말이 갖는 입도보다 커진 것을 알 수 있으며 green tape의 표면조도도 (b)와 비교하여 매우 큰 것을 알 수 있다. 이는 분말의 응집현상에 의해서 발생한 현상으로 PH조절을 통하여 분말의 응매내 분산안정성을 확보하여 억제 할 수 있다.

4. 결론

- 1) Sol-Gel 법에 의해서 매우 균일한 단분산상 High silicate 분말을 제조하였으며 분말의 입도는 H₂O/Si mole ratio가 감소함에 따라서 작아졌다.
- 2) 분말의 입도가 작아지고 B₂O₃ 함량이 증가함에 따라서 소결온도가 낮아졌다. 제조한 분말은 비정질이었으며 1400℃에서 열처리한 후에도 비정질이 었다. 1250℃에서 소결하여 투명한 유리막을 형성

할 수 있다.

- 3) PH 변화에 따라서 분말의 응집, 분산상태를 변화시킬 수 있었으며 PH 8.5이상의 범위에서 organic과 혼합하여 매우 균일한 slurry를 제조하였고 tape casting 법에 의해서 균일한 분산상태를 갖는 green tape를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2000년 과학재단 연구비 지원 (과제번호 : 994010202)으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 김성수, 유지범, 심재기, 정명영, "FHD법에 의해 형성된 실리카 soot의 고밀화 공정에 미치는 온도의 영향" 한국재료학회지 Vol. 8. No. 4, 1998
2. H.G. Chung, J.W. Lee, Jong.H. Moon, Hyun. M. Jang, "Effects of composition variables properties of sodium borosilicates glass film fabricated aerosol flame deposition", J. Non-Crystalline solid 261(2000) 79-86
3. 윤원규, 김정주, 조상희, "테이프 캐스팅 거동에 미치는 알루미늄의 입도분포의 영향", J. Korean ceramic society vol.34.no.11 pp1173~1181 1997
4. 윤원규, 김호양, 이정아, 김정주, "알루미늄-활석계에서 알루미늄의 입자크기가 테이프 캐스팅 및 소결거동에 미치는 영향", J. Korean ceramic society Vol. 34, No. 12 pp. 1213~1220, 1997
5. M. Velazquez and S.C. Danforth, "Casting of Monodisperse colloidal Silica", Department of Ceramics, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854
6. 황규석, 김범훈, 최석진, "Sol-Gel법으로 제조한 B₂O₃-SiO₂와 Al₂O₃-SiO₂박막의 특성에 관한 연구" J. Korean ceramic society Vol. 24, No. 5, pp. 583~588, 1990
7. 김세훈, 오근호, Sumio Sakka, 강원호, "Silicon Alkoxide Group과 촉매의 첨가에 대한 영향" J. Korean ceramic society Vol. 24, No. 6, pp. 561~571, 1987도.
8. 이재준, 김영용, 조운조, "졸-겔 법을 이용한 실리카 박막의 제조", J. Korean ceramic society Vol. 36, No. 9, pp. 893~900, 1999