

불꽃기수분해 증착에 의한 Ti-doped BSG 도파박막의 제작

전영운 · 이용태 · 전은숙 · 정석중 · 이형중

전남대학교 자연과학대학 물리학과

(1994년 9월 2일 받음)

불꽃기수분해 증착방법으로 SiCl_4 , TMB, TiCl_4 등을 사용하여 Ti doped BSG(borosilicate glass) 실리카 입자박막을 실리콘 기판위에 증착하고, 증착된 입자층을 녹여서 집적광학용 박막을 제작하였다. 박막의 증착 속도는 $0.5 \mu\text{m}/\text{분}$ 이상으로서 수십 μm 의 후막을 빠르게 증착할 수 있었으며, TiO_2 의 첨가량에 따라 BSG 박막의 굴절률을 0.3% 이상 변화시킬 수 있었다. 그 결과 통신용 광섬유와 크기 및 굴절률 분포가 유사한 광도파로를 제작하였다. 보통 B의 도판트로는 BCl_3 를 쓰나 여기서는 TMB를 사용한 결과 TMB도 B의 도판트로 적합함을 알았다. B의 첨가에 의하여 실리카 입자막의 녹는점을 1200°C 로 낮출 수 있었다. 또한 FTIR에 의한 박막의 조성비분석 결과 BSG박막에 B_2O_3 함량이 최대 10 mol%로 나타났다.

1. 서 론

광통신기술은 광대역 종합정보통신망의 구성에 필수적인 기술로서 근래의 급속한 정보량의 증가에 따라 전송속도의 고속화가 필요하게 되었으며, 전화, 데이터, 영상 등의 다양한 서비스 신호를 동시에 수용할 수 있도록 광선로망 구성의 유연성을 필요하게 되었다. 현재 광선로기술은 단순하게 광섬유만을 이용한 1:1 전송(하나의 광섬유에 한화장의 광송/수신 의미) 방식이 대부분이나 점차로 선로망을 유연하게 구성하고, 광섬유의 광대역성을 충분히 활용하기 위하여 광 분기/합성 회로 또는 파장 다중분할기와 같은 광수동소자의 사용이 증가하고 있다. 이러한 광수동소자들은 초기에는 프리즘, 렌즈, 필터등으로 구성되어 사용하였기 때문에, 접촉손실이 크며 소자의 크기에 의한 선로구성의 한계를 갖는다. 또한 광섬유형 수동소자들을 사용하더라도 광선로와의 접속은 용이하지만 중심극(전화극과 같은 1차 송신단)으로부터 수만의 가입자까지 광선로를 구성할 때 여러 형태의 많은 광소자를 사용하게 되므로 설치시간과 운용방식의 제약이 따르게 되었다. 따라서 이와 같은 단점들을 보완할 수 있는 보다 집적화된 형태의 광회로소자가 요구되고 있다.

지금까지 연구된 광회로소자의 재료로는 GaAs/InP^[1], LiNbO_3 ^[2], SiO_2/Si ^[3], Polymer^[4] 등을 들 수 있다. 이 재료들은 그 특성에 차이가 있으며, 응용 또한 다를 수 있다. 실리콘을 기판으로한 high-silica 평판 광도파로는

광섬유와의 연결이 용이하고, 도파손실이 매우 적으므로 수동 광선로망에의 사용이 적합하며, 따라서 이에 관한 연구가 활발해지고 있다. 실리카 도파로의 제조 방법으로는 화학기상 증착법(CVD: chemical vapor deposition)과 불꽃기수분해 증착법(FHD: flame hydrolysis deposition) 등이 있다.^[5-10] FHD 방법은 OVD(outside vapor phase deposition), VAD(vapor phase axial deposition) 등^[11]의 광섬유의 제작기술과 유사한 방법이며, 증착속도가 CVD 비하여 매우 커서 도파로형의 박막을 제작하는데 효율적인 방법이다. 따라서 이를 이용한 광회로소자의 연구가 증가하고 있으며, 가입자 광선로에 사용하기 위한 광소자의 연구가 활발하다. 이러한 광소자 개발과 광통신에의 응용의 예로서는 일본 NTT(Nippon Telegraph and Telephone Corp.)를 들 수 있으며 이들은 FHD 방식을 이용하여 32×32 광스위치 및 10채널 이상을 수용할 수 있는 파장다중분할기 등을 개발하였고 또한 2×32 성형 광커플러를 가입자망에 사용하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이와 같이 광수동소자의 제작에 필요한 박막을 만들기 위하여 자체 제작한 FHD 장치로 실리카 입자를 증착하고, 이것을 녹여 Ti doped BSG(Borosilicate Glass) 도파박막 및 도파로를 제작하였다. 그리고 SiCl_4 , TMB(Trimethyl Borate: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$), TiCl_4 등의 입자층 증착 특성과 이를 녹여 만든 BSG도파박막의 두께와 굴절률 특성을 조사하였으며, 이를 이용하여 광도파로를 시험 제작하였다.

II. 도파박막 및 도파로 제작

FHD는 수소와 산소의 불꽃내에 SiCl_4 , PCl_3 (혹은 POCl_3), TMB, TiCl_4 , GeCl_4 등의 재료기체를 흐르게하여 박막을 증착하는 방법이다. 이때 산소와 수소는 박막의 증착에 필요한 온도와 염소계 재료들의 가수분해 반응에 필요한 H_2O 를 공급한다. 가수분해 반응으로 만들어진 SiO_2 계 입자(soot)박막을 투명한 유리막으로 만들기 위해서는 높은 온도의 녹임과정을 거쳐야 한다. 그런데 기관인 실리콘의 녹는점은 약 1400°C 정도이고 실리카의 녹는점은 약 1600°C 정도이기 때문에 실리콘 위의 실리카입자를 용융 열처리하는 데에 어려움이 있다. 따라서 실리카입자의 용점을 낮추기 위하여 B, P를 첨가하며, 이들을 사용할 경우 1000°C 까지도 낮출 수 있다. 일반적으로 FHD에서 B의 도판트로스는 BCl_3 를 사용하지만 독성이 큰 기체이므로 여기에서는 BCl_3 대신에 TMB를 사용하였다. 또한 여기서 TiO_2 는 유리 modifier인 B와 독립적으로 굴절률을 조절하기 위하여 사용하였다.

FHD에 의한 입자박막 증착은 수소와 산소의 불꽃내에 SiCl_4 , TMB, TiCl_4 기체를 흘려 보내어 만들었으며, 이때 실리콘기판의 온도는 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 정도를 유지하였다. 실리카 박막이 균일하게 증착되도록 PC를 이용하여 기판을 그물망 모양으로 움직이면서 증착하였다. 여기서 기판 움직임의 이동범위는 X축으로 8 cm, Y축으로 6 cm였다. 기판이 열분포에 의해 깨지는 것을 방지하기 위해서 기판의 이동속도를 처음에는 빨리 움직여서 온도차를 최소화시키고 점점 기판의 이동 속도를 느리게 하여 증착했다. 한편 분말 형태의 실리카 박막의 고밀도화를 위한 녹임공정은 석영관과 SiC 발열체로 제작된 열처리용 전기로를 이용하였으며, 약 1200°C 에서 60분간 가열하여 투명한 박막을 얻을 수 있었다.

그림 1은 TiO_2 가 첨가된 BSG 도파로의 제작 과정으로써 각 단계별 제작 과정은 다음과 같다. 1) 실리콘 웨이퍼위에 FHD로 입자층을 증착한 후 녹임공정을 거쳐 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 의 버퍼층 BSG 박막을 만든다. 2) 버퍼층 위에 TiO_2 가 첨가된 BSG 박막을 1) 공정에서와 같은 방법으로 $5\sim 8\ \mu\text{m}$ 두께로 만든다. 3) BSG 유리가 증착된 실리콘 웨이퍼에 100 nm의 Cr을 증착하고 그위에 negative photoresist를 도포한다. 다음에 PC와 XYZ translator 위에 웨이퍼를 놓고 He-Cd 레이저의 집속광을 노광하여 현상한다. 4) CF_4/O_2 의 RIE(reactive ion etching)로 도파로의 형태를 식각한 후 lift-off방법으로 Cr 마스크층을 제거한다. 5) 1% HF 수용액에 웨이퍼를 2분간 에칭하여, RIE에 의한 표면 결함을 없앤다. 6) FHD로 $20\ \mu\text{m}$ 이

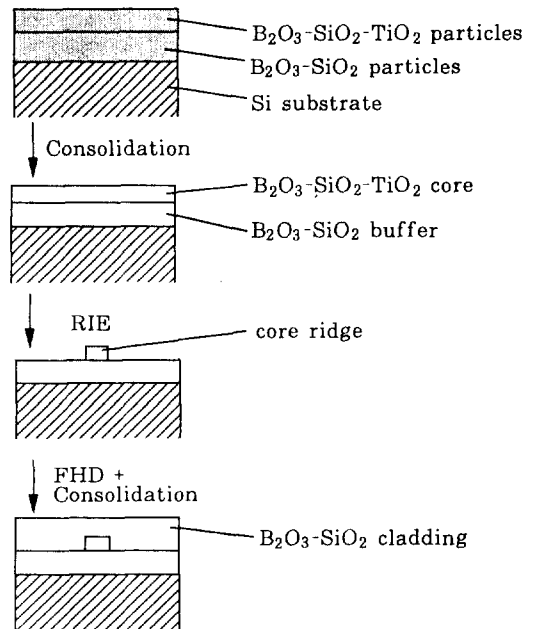


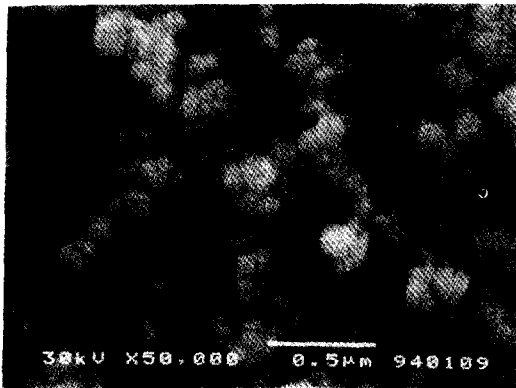
그림 1. Schematic of the fabrication processes of Ti-doped BSG waveguide.

상의 BSG 크래딩 박막을 증착하고 1000°C 의 질소 분위기에서 1시간동안 열처리를 하여 도파로 내의 잔여응력을 줄이고 도파박막을 고밀도화 한다.

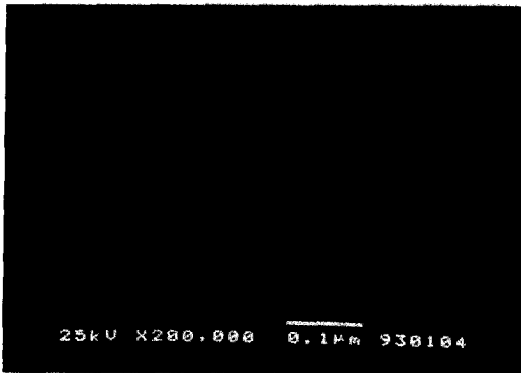
III. 결과 및 논의

그림 2의 (a)는 실리콘 기판 위에 증착된 입자분말 형태의 BSG 박막표면을 나타내며, (b)는 (a)를 녹임공정을 거친 후 만들어진 박막의 단면이다. (a)의 거칠은 입자들이 녹임공정 후 투명한 박막이 되었음을 알 수 있다. 녹임공정으로 만들어진 박막의 두께 및 굴절률은 633 nm 광원에서 프리즘 커플링방법^[12]으로 측정하였으며, 그림 3에서 그림 5까지는 각각 재료들의 유량을 변화시키면서 측정한 결과이다.

그림 3은 TMB의 유량을 일정하게 하고 SiCl_4 유량의 변화에 따른 증착률과 굴절률을 조사한 것이다. SiCl_4 유량이 증가함에 따라 증착률이 증가하고 있으며, 굴절률은 매우 완만하게 증가하였다. 굴절률은 순수 석영유리의 1.457^[13]보다 약간 작게 나타났으며, 이는 B가 SiO_2 의 굴절률을 낮추는 효과가 있기 때문이다.^[14] SiCl_4 유량이 증가함에 따라 굴절률이 증가하고 있는데 이는 SiCl_4 의 유량 증가로 인하여 박막내의 SiO_2 가 B_2O_3 비하여 상대적으로 많아지기 때문이다.



(a)



(b)

그림 2. SEM photographs of BSG film by FHD (a) SEM photograph of BSG soot film by FHD (b) SEM photograph of BSG film by FHD after consolidation process.

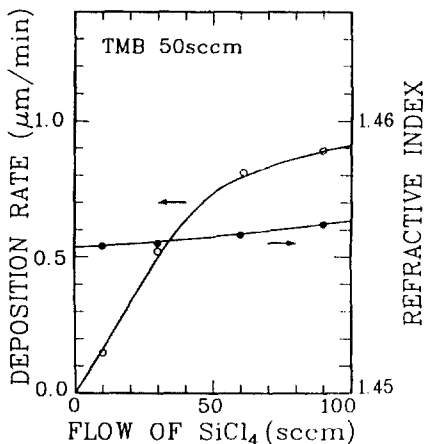


그림 3. Deposition rate and refractive index vs. SiCl₄ (Ar) flow setting.

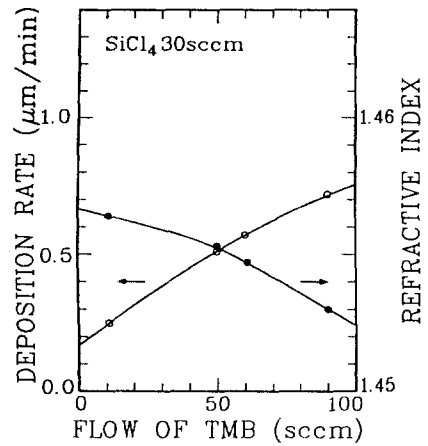


그림 4. Deposition rate and refractive index vs. TMB (Ar) flow setting.

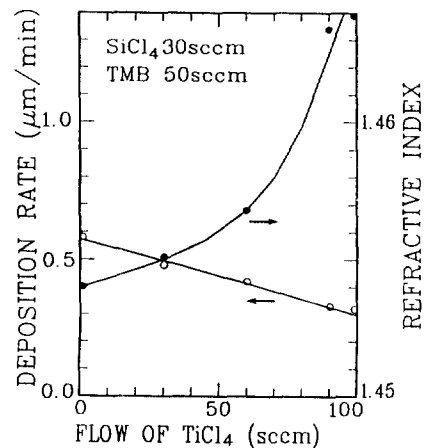


그림 5. Deposition rate and refractive index vs. TiCl₄ (Ar) flow setting.

그림 4는 SiCl₄의 유량을 고정할 때 TMB의 유량 증가에 따른 박막의 굴절률 및 증착률을 보여 준다. TMB의 유량이 증가함에 따라 굴절률은 감소하고 있으며, 증착률은 증가하고 있다. TMB의 유량이 0일 경우 제작된 박막의 굴절률은 1.4566으로서 용융석영의 굴절률 1.457과 유사함을 알 수 있다. B₂O₃-SiO₂ 유리계에서 굴절률은 B의 첨가량이 증가함에 따라서 감소하며, B₂O₃가 20 mol% 이내 일 때 굴절률은 1.450~1.457 내의 값을 나타내기^[14] 때문에 본 연구의 측정결과는 이것과 잘 일치하고 있다.

그림 5는 SiCl₄, TMB양을 일정하게하고 TiCl₄의 양을 증가시킨 경우로 굴절률이 급격히 증가하고 있으나, 박

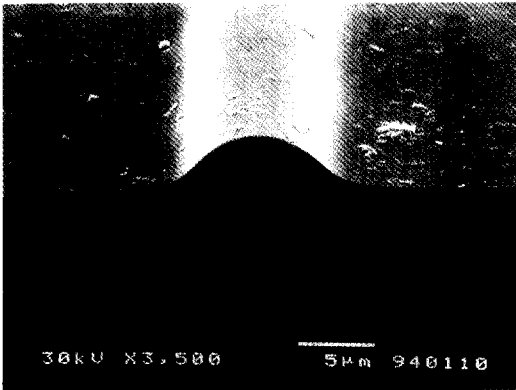


그림 6. Cross section of Ti-doped BSG waveguide

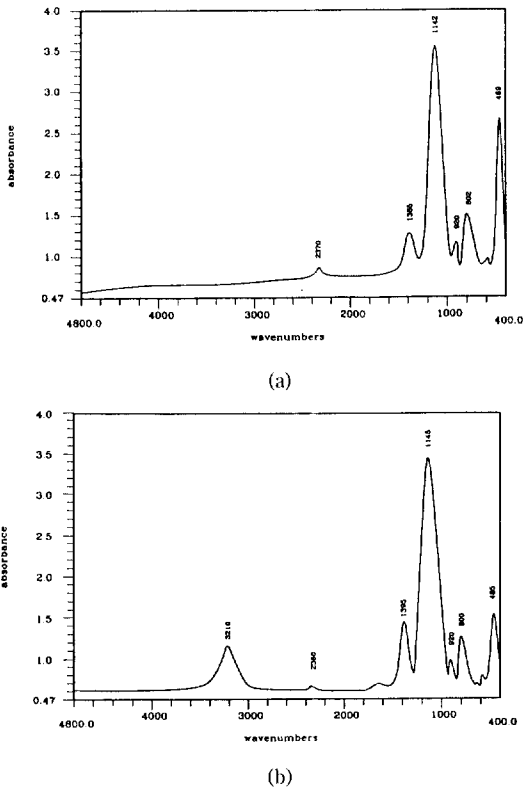


그림 7. Infrared absorption spectra of BSG waveguide film(a), and BSG-soot film(b)

막의 증착률은 감소하고 있다. TiO_2 의 첨가는 $SiCl_4$ 나 TMB 의 경우 보다 버퍼층이나 크래딩층 굴절률을 쉽게 조절할 수 있게 한다.

한편 그림 6은 $10 \times 5 \mu m$ Ti doped BSG 도파로의

단면을 보여주고 있다. 형성된 원형의 도파로는 장시간에 걸친 식각공정(RIE)에 따른 것으로 도파로의 손실을 증가시키는 모서리나 표면의 거칠음을 제거할 수 있었고, 또한 원형도파로로 인하여 광섬유와의 커플링 효율을 높일 수 있다. 식각공정에서는 30 kHz, 200 watt의 rf power 상태에서 $CF_4:O_2$ 개스를 20:1로 사용하였으며, 이때 약 550 \AA /분의 식각률로 90분간 식각하였다.

FTIR(Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)를 이용하여 박막의 성분분석을 시도하였다. FTIR로 적외선을 샘플에 입사시키면 $SiO_2-B_2O_3$ 박막 유리를 형성하고 있는 B-O, Si-O, B-O-Si 결합에 대응하는 진동수에서 농도에 비례하여 적외선 흡수가 일어난다. 박막 유리에서 Si-O 결합은 1370 cm^{-1} 과 800 cm^{-1} 에서, B-O 결합은 1075 cm^{-1} 에서, B-O-Si는 917 cm^{-1} 근방에서 흡수가 일어난다^[15-17]. 그림 7(a)는 제작된 $SiO_2-B_2O_3$ 유리체 및 Ti가 첨가된 $SiO_2-B_2O_3$ 유리체의 대표적인 IR 흡수 스펙트럼으로서 서로 유사한 스펙트럼을 나타내고 있었다. Ti-O 결합의 흡수대역은 380 cm^{-1} ^[17]인데 Ti가 첨가된 시편에서는 이 흡수파장대의 근방인 400 cm^{-1} 에서 Ti-O에 의한 흡수대역의 흔적을 볼 수 없었다. 또한 Si-O-Ti (SiO_2-TiO_2 binary 유리)결합 흡수대역인 950 cm^{-1} ^[17]도 볼 수 없었기 때문에 Si-O-Ti결합은 흡수강도가 큰 Si-O나 Si-O-B 결합대역에 포함된 것으로 여겨진다. 그림 7(a)에서처럼 모든 시편의 B-O 결합과 Si-O 결합은 각각 $1395 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, $1140 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 대역에서 흡수가 있었다. 이것은 각각 알려진 1370 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} 흡수대역으로부터 작은 파장 쪽으로 흡수대역이 이동한 것이다. 이것은 사용된 샘플의 두께가 두껍기 때문인 것으로 생각된다.^[15] 그러나 Si-O 결합의 800 cm^{-1} 와 Si-O-B 결합의 흡수 대역은 변함이 없었다. 한편 OH기의 흡수파장은 $3226 \sim 3704 \text{ cm}^{-1}$ 이고, B가 공기중의 수분을 흡수 할 경우 B-O 결합은 1259 cm^{-1} (고밀화를 위한 열처리를 하면 1075 cm^{-1} 대역으로 이동)으로 이동한다고 알려져 있는데 제작된 시편에는 이 같은 흡수대역이 나타나지 않았으므로 수분이 결합되어 있지 않는 박막 들임을 알 수 있다.

B_2O_3 의 농도의 측정은 박막의 두께가 $1 \mu m$ 이하일 때는 1370 cm^{-1} 의 Si-O 결합과 1075 cm^{-1} 의 B-O결합 흡수 피크의 비로 구하고, 박막의 두께가 $2 \sim 7 \mu m$ 에서는 흡수파장이 이동하지 않는 Si-O 결합의 800 cm^{-1} 대역과 Si-O-B 결합의 917 cm^{-1} 대역의 흡수 피크 높이의 비로 구한다.^[15] 여기서 사용한 시편의 두께는 $10 \mu m$ 정도이며, 후자의 방법을 사용하였다. 그림 4에서 사용된 시편의 B_2O_3 함량을 측정한 결과 최대 8 mol%였다. 그러나 굴

질분 변화치를 고려하면 B₂O₃가 10 mol% 정도여야 하는데^[15] 이것보다 IR로부터 구한 함량이 작게 나타났다. 이것은 사용된 시료의 두께가 10 μm 정도로 두꺼워 FTIR에 의한 측정 오차가 발생하였던 것으로 여겨진다.

한편 입자박막에 대한 FTIR의 흡수스펙트럼은 그림 7(b)와 같고, (a)와 유사한 형태를 나타내고 있다. 그러나 3210 cm⁻¹ 대역에서 새로운 흡수가 일어나고 있는데 이것은 B₂O₃와 OH의 결합에 의한 것으로 H₃BO₃나 HBO₃로 존재한다고 알려 져있다.^[18] 이러한 수분은 불꽃 반응시에 박막에 첨가된 것으로 여겨진다. 그러나 이 수분은 그림 7(a) IR 스펙트럼에서와 같이 고온 녹임공정 후에 제거됨을 알 수 있다.

FHD에 의한 입자박막 증착과 녹임공정을 사용하게 되면 LPCVD 방법의 수 nm/분의 증착 속도에 비하여 앞의 그림 3~5에서 보는 바와 같이 0.2~0.8 μm/분의 높은 증착률을 얻을 수 있다. 그리고 박막재료의 유량을 조절하므로써 1.0 μm/분 이상의 증착도 가능하다. 반면에 박막 제작과정이 대기압 상태의 공기중에 노출되므로 공정상에 공기중의 먼지 등의 분산물이 박막내에 생길 LPCVD 경우보다 높다. 따라서 이 방법은 청결한 공정 환경의 유지가 요구된다.

IV. 결 론

불꽃과 가수분해 원리로 반응하는 FHD 장치로 실리콘 기판에 SiCl₄, TMB, TiCl₄ 등을 사용하여 TiO₂ doped BSG 실리카 입자박막을 증착하였으며, 증착된 실리카 입자층을 열처리하여 녹임으로서 실리콘 기판에 양질의 투명한 수십 μm의 집적광학용 도파박막을 얻을 수 있었다. 실리콘의 용점보다 높은 실리카유리의 용점을 낮추고 또한 박막의 균질화 및 식각률을 높이기 위하여 첨가된 B로 입자박막의 녹는점을 1200°C로 낮출 수 있었다. 굴절률을 높이기 위하여 첨가된 Ti양에 따라 BSG 박막의 굴절률을 0.3% 이상 변화시킬 수 있었고, 그 결과 통신용 광섬유의 굴절률 분포와 유사한 광도파로 제작이 가능하였다.

또한 FTIR를 이용하여 BSG 박막의 조성분석을 시도하였다. TiO₂ doped BSG 박막이 BSG 박막의 흡수대역과 유사하게 나타났다. 이것은 Si-O-Ti 결합 흡수대역이 Si-O나 Si-O-B 흡수대역에 포함된 것으로 여겨진다. Ti가 첨가 되지 않는 BSG의 경우 B₂O₃의 함량이 최대 8 mol%를 나타내고 있었지만 굴절률 변화를 고려 할때 10 mol%가 추정되고 있다. 이러한 오차가 발생한 원인 분석을 위한 연구가 필요하다고 여겨진다.

참 고 문 헌

- [1] T. L. Kovh and U. Koren, "Semiconductor Photonic Integrated Circuits," IEEE J. of Quantum Electronics, **QE-27**, 641(1991).
- [2] R. C. Alferness, "Optical Guided-Wave Devices," Science, **234**, 25(1986).
- [3] Fred S. Hickernell, "Optical Waveguides on Silicone," Solide State Tech. Nov., 83(1988).
- [4] Bruce L. Booth, "Low loss channel waveguides in polymers," J. of Lightwave Tech. **7**, 1445(1989).
- [5] S. Valett, et al, "Si-base integrated optics," Solid State Technol. Feb., 69-74(1989).
- [6] N. A. Nourshargh, et al, "Integrated optic 1x4 splitter in SiO₂/GeO₂," Electronics Letter, **25**, 981-982(1989).
- [7] M. Kawachi, "Silica waveguides on silicon and their application to integrated optic components," Optcal and Quantum Electronics, **22**, 391-416(1990).
- [8] T. Miyashita, "Fiber optic component technology in PIRI," NTT Review, **1**, 105-109(1990).
- [9] Edahiro T. Kawachi, et al, "Deposition properties of high-silica particles in the frame hydrosis reaction for optical fiber fabrication," Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 2047-2054(1980).
- [10] 이형종의 "Si를 기판으로 한 P₂O₅-SiO₂ 광도파로의 제작 및 손실측정," 한국광학회, **3**(4), 258(1992).
- [11] S. E. Miller and I. P. Gaminow, *Optical fiber telecommunications II*(Academic Press, Boston, 1988).
- [12] H. J. Lee and S. S. Lee "Measurement of the effective refractive indices of InGaAsP waveguides by silicone prism coupler," J. K. P. S. **22**(4), 487(1989).
- [13] H. J. Lee, et al, Appl. Opt., **27**, 4104(1988).
- [14] S. Musikant, *Optical Materials*, Volume 1(Marcel Dekker Inc. New Yok, 1990).
- [15] W. Kern, "Infrared Spectroscopic method for compositional determination of vapor deposition borosilicate film and results of it's application," RCA Review, **32**, 429(1971).
- [16] Richard A. Nyquist and Ronald O. Khgel, *Infrared spectra of in organic components*(Academic Press, London).
- [17] T. Edahiro, et al, Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 2047 (1990).

Fabrication of Ti-doped BSG Waveguide Films by Flame Hydrolysis Deposition

Young Yun Chun, Yong Tai Lee, Eun Suk Jeon,
Suck Jong Chung and Hyung Jong Lee

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received: September 2, 1994)

Ti-doped BSG (borosilicate glass) soot films on the silicone substrate have been deposited in the mixture of SiCl_4 , TMB and TiCl_4 by flame hydrolysis deposition technique. The soot films are melted to form integrated fine glass films. We can fabricate thick films of several $10\ \mu\text{m}$ with deposition rate, more than $0.5\ \mu\text{m}/\text{min}$. Refractive index difference of BSG films are increased to more than 0.3% as function of the amount of Ti dopant. As a result of the process an optical waveguide which is similar with dimension and refractive difference of optical fiber is produced. BCl_3 is widely used for B dopant, but we obtained the good results by the use of TMB in place of BCl_3 . The melting point of silica soot glass is reduced to 1200°C increasing B dopant. From FTIR analysis B_2O_3 content up to about 10mol% in BSG films.