

화염 가수분해 증착에 의해 형성된 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 유리 미립자의 특성

최춘기 · 정명영 · 최태구

한국전자통신연구원, 통신부품연구실
(1997년 6월 18일 접수)

Characterization of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ Glass Soot fabricated by Flame Hydrolysis Deposition

Choon-Gi Choi, Myung-Yung Jeong and Tae-Goo Choy

Component Technology Development Section, Electronics and Telecommunications Research Institute,
Taejeon, 305-350, Republic of Korea

(Received June 18, 1997)

요 약

화염 가수분해 증착법으로 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 유리 미립자를 형성하여 SEM, XRD, TGA-DSC를 사용하여 그 특성을 조사하였다. SEM관찰을 통해 고밀화 온도에 따른 유리 미립자의 고밀화 공정 반응현상을 분석했으며, XRD를 사용하여 B_2O_3 입자와 BPO_4 입자에서 발생된 것으로 여겨지는 결정 피크를 관찰했으며, 1050°C 이상의 온도에서 열처리한 경우 비정질 상태의 유리막을 얻을 수 있었다. TGA-DSC 분석 결과, 128°C 에서 급격한 흡열반응에 의한 물 분자의 증발이 생겼으며, 400°C 부터 950°C 까지 질량감소없이 완전한 흡열반응을 보이다가, 953°C 에서 DSC 기준선으로 회복이 시작되었다. 이 온도점이 고밀화가 시작하는 온도와 일치하게 된다. 또한 P_2O_5 와 B_2O_3 와 같은 불순물(dopants)을 첨가하므로써 고밀화 시작온도를 950°C 로 낮출 수 있었다.

ABSTRACT

$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glass soot was fabricated by flame hydrolysis deposition and their properties by SEM, XRD, TGA-DSC were investigated. The mechanism of consolidation process of a glass soot as a function of consolidation temperature was analyzed by SEM observations. In the XRD patterns, the crystalline peaks which seem to be generated from B_2O_3 and BPO_4 were observed. When the temperature of heat treatment exceeded 1050°C , the non-crystalline state of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glass was observed. In the TGA-DSC curves, the evaporation of water molecule by a sudden endothermic reaction was observed at 128°C and a broad endothermic peak was seen in the temperature range of 400°C - 950°C , without any weight loss. Finally, this peak was began to recover its baseline at 953°C . This point is equal to the temperature at which the densification begins. Furthermore, we observed that the addition of dopants such as P_2O_5 and B_2O_3 decrease the onset of consolidation temperature till 950°C .

Key words : Flame hydrolysis deposition, Consolidation process, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ Glass Soot

1. 서 론

실리카 유리 미립자(silica glass soot)의 합성은 광 커플러, 광 스위치, 광 합분파기, 공진기, 간섭계, 광필터 등 다양한 기능의 광 부품을 동일 기판상에 집적하여 제조하는 집적 광부품(integrated optic devices)을 위해 사용되는 평면형 실리카 도파로(planar silica waveguides)를 제작하기 위해 매우 필요한 근간 기술이다. 이러한 평면형 실리카 도파로는 Sol-Gel¹⁾, 화염 가수

분해 증착(Flame Hydrolysis Deposition, FHD)²⁾, Chemical Vapor Deposition(CVD)³⁾ 등으로 제작이 가능하며, 그 중 FHD법을 이용한 실리카 도파로 제조법은 증착 속도가 빨라 도파로의 후막을 제작하는데 효율적이며, 광섬유와 같은 재질을 사용하므로 광학적 특성이 뛰어나 광손실이 극히 적으며, 도파로드가 광섬유와 유사하여 저손실의 연결이 가능하다. FHD에 의해 형성된 실리카 미립자는 전기로를 사용하여 1200°C 이상의 고온에서 열처리를 통해 소결시키는 고밀화 공정 과정을

거쳐야 한다. 이러한 고밀화 공정은 용점(melting point)보다 낮은 온도에서 소결 과정으로 이루어지며, 광학적으로 고품질의 실리카 유리막을 얻기 위한 중요한 기술 중의 하나이다.

실리카 미립자의 고밀화 과정은 Scherer⁴⁾의 점성 소결(viscous sintering)에 의해 잘 설명이 되어지는데, 점성 flow 반응 기구에 의한 유리 미립자(glass fine particles)의 점성 소결론은 Frenkel⁵⁾에 의해 먼저 이론적으로 제시되었으며, Frenkel의 구형 모델(sphere model), Scherer⁴⁾의 실린더 모델(cylinder model)과 Mackenzie와 Shuttleworth⁶⁾의 void가 존재하는 구형 모델로 구분되어 고밀화 공정 과정의 초기, 중간 및 마지막 단계의 반응 기구를 해석할 수 있다.

한편, Differential thermal analysis(DTA)와 Thermogravimetric analysis(TGA)분석을 이용한 실리카 및 GeO₂ 미립자의 고밀화 온도 조건과 질량 손실에 대해 연구^{7a)}, X-ray diffractometry(XRD)에 의한 GeO₂ 미립자의 결정구조 연구⁷⁾, Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)⁹⁾ 및 Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy(EXAFS)^{9,10)}에 의한 실리카 유리 미립자의 분자 구조 및 원자 이웃간의 거리와 정합수(coordination number) 측정 등 여러 가지 실험적인 방법으로 실리카 유리 미립자의 특성들을 파악하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 유리 미립자의 특성은 광통신에 사용되는 저손실의 광소자를 제작하기 위한 최후 유리막의 특성을 결정짓게 된다.

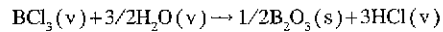
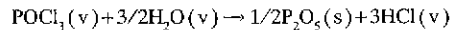
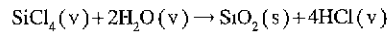
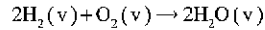
본 연구에서는 저손실의 광도파로를 제조할 목적으로 FHD를 이용하여 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃(borophosphosilicate) 유리 미립자를 형성하여 이의 결정구조, 고밀화 온도에 따른 유리막의 미세구조와 결정상태의 변화형태 및 고밀화 시작온도를 예측하였으며, 고밀화 공정 반응현상을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실리카 유리 미립자 형성

실리카 유리 미립자는 화염 가수분해 증착(FHD) 장치를 사용하여 약 200°C로 유지된 실리콘 기판위에 반응물질인 SiCl₄와 POCl₃, BCl₃ 등의 염화물 첨가불순물(dopant)들을 산수소(H₂, O₂) 화염속에서 반응을 시켜 형성되는데, 이들 도핑 반응 가스들은 O₂와 He 기체를 이송가스로 사용하고 있으며 이들은 일정한 온도에서 기화시켜 mass flow controller(MFC)에 의해 유량이 조절되어 이송된다. 이송된 반응가스들은 가수분해 반응을 통해 핵화(nucleation)가 이루어지고 기체 상태에서 성장되어 열영동(thermophoresis) 메커니즘에 의

해 실리콘 기판위에 증착된다. 이때 산소와 수소가스는 가수분해에 필요한 H₂O를 공급하며 고온의 화염 불꽃은 실리카 미립자의 응착에 필요한 높은 온도(1300°C~1500°C)를 제공하여 실리카 미립자를 형성한다. 이러한 실리카 미립자를 형성하는 할로겐화물(Halide) 반응을 간단히 표현하면 다음과 같다.



위의 형태로 약 300 μm의 두께의 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자(soot)가 형성되어 고온에서 고밀화 공정 과정을 통하여 투명한 실리카 유리막층(~20 μm)을 얻을 수 있었다.

2.2. 실리카 유리 미립자의 측정

실리콘 기판위에 증착된 실리카 미립자는 scanning electron microscopy(SEM), XRD, TGA와 differential scanning calorimetry(DSC)로 분석이 되어졌다. XRD(Cu Kα₁ radiation, Rigaku)측정은 thin film 측정장치를 이용하여 θ/2θ scanning을 하였으며, scanning range(2θ)는 10-65°, scanning speed는 4°/min, power는 40 kV, 80 mA를 사용하였다. 측정결과 얻어진 스펙트럼의 피크는 JCPDS powder diffraction files를 이용하여 분석하였다. TGA-DSC(STA1500, Rheometric Scientific) 열분석은 FHD에 의해 실리콘 기판위에 형성된 실리카 유리 soot를 약 15 mg정도 Pt 도가니(crucible)에 담은 후 상온에서 1300°C 까지 대기중에서 40°C/min의 가열속도로 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실리콘 기판위에 증착된 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자의 전형적인 SEM 사진을 보여준다. 미립자들은 0.01~0.1 μm 정도 크기의 구형 입자로 존재하고 있으며, 체인 형태의 집합체(aggregate)를 형성하면서 서로 엉켜 있으며, 기공이 많은 porous한 상태를 나타내고 있다. 기공의 크기는 평균 미립자의 크기보다 여러 배 더 크게 관찰되었다.

Fig. 2는 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자의 XRD 측정에 의한 전형적인 스펙트럼을 나타내고 있다. 4, 7번 피크들은 실리콘 단결정 기판에서 발생된 것이며, 이러한 피크는 X선 침투범위(bean range)가 커서 나타나는 현상으로 다른 입자에서 발생하는 피크와 혼돈을 유발할 수

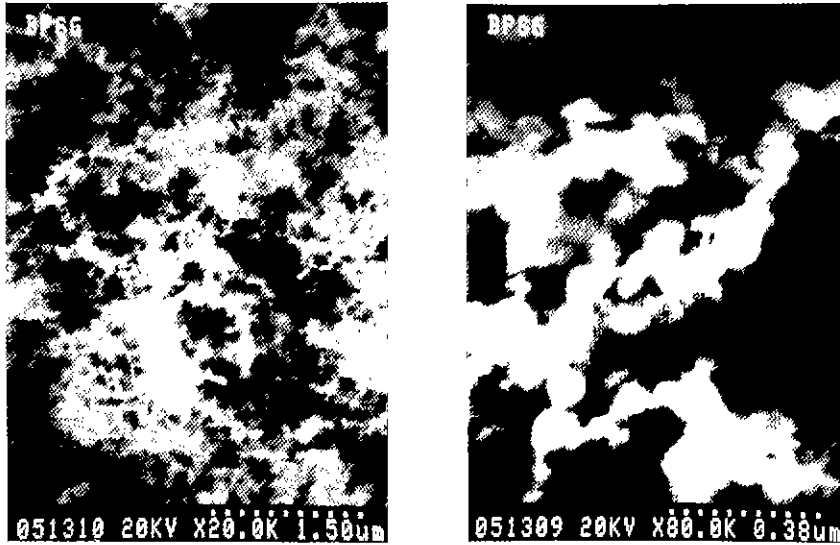


Fig. 1. Typical SEM micrographs of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ (borophosphosilicate) glass soot.

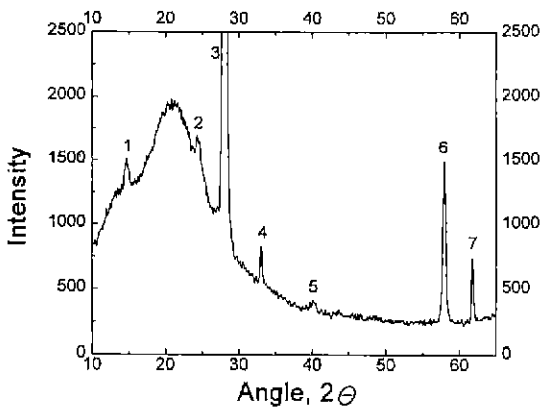


Fig. 2. A typical spectrum of XRD pattern of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glass soot.

있으므로 주의를 기해야 한다. 1, 2, 3, 5, 6번 피크들은 B_2O_3 입자의 cubic 시스템과 P_2O_5 입자와 B_2O_3 입자의 화합물로 형성되는 BPO_4 입자의 tetragonal 시스템에서 발생된 것으로 여겨진다. Woignier¹¹⁾는 가수분해와 다축합(polycondensation) 반응으로 형성된 단사정계 에어러겔(monolithic aerogel)의 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 3상 시스템을 XRD로 분석한 결과, 실리카에 대한 isoelectric한 borophosphate(BPO_4) 결정상을 관찰하였는데, 이러한 결정상은 P_2O_5 와 B_2O_3 가 동시에 존재하는 glass에서는 매우 안정적으로 나타난다고 보고하였다. 또한, SiO_2 입자의 경우는, 반응조건에 상관없이 SiCl_4 로 형성된 SiO_2 입자는 항상 비결정(non-crystalline)상태로 존재한다고 하였다.¹²⁾

Fig. 3는 고밀화 공정 온도에 따른 실리카 미립자의 변화 형태를 조사하기 위하여 상온에서부터 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여 950°C 에서 1250°C 까지 100°C 간격으로 증서 시료를 꺼냈고, 또 1300°C 에서는 1시간과 2시간 동안 열처리 후 시료를 꺼내어 SEM과 XRD를 사용하여 표면 및 결정 피크를 관찰한 것이다. Fig. 3 (a)는 950°C 에서 시료의 꺼내 관찰한 표면 사진이다. 사진에서와 같이 표면의 실리카 soot의 입자가 치밀해지는 현상을 나타내고 있는데, Walker¹³⁾에 의하면, 이러한 현상은 곡률 반경이 보다 작은 인접한 입자 사이에서 neck의 성장과 형성을 통해 초기 고밀화 과정의 현상을 나타낸다고 보고하였다. Fig. 3 (b)와 (c)에서는 1050°C 부터 표면의 실리카 입자가 더 치밀해지는 현상을 보이나 상대적으로 기공의 형성을 보이고 있으며, 또한 소결이 진행되고 있음을 예측할 수 있다. 1250°C 에서(Fig. 3 (d)) 소결이 어느 정도 진행되었음을 볼 수 있다. 그러나 표면에는 실리카 입자의 소결에 따른 기공의 생성이 많이 보이며 이러한 기공은 시료 전반에 걸쳐 관찰되었고 깊이 방향으로도 형성되어 있음을 알 수 있다. 1300°C 에서는(Fig. 3 (e)) 이러한 기공이 점차 메워지게 되어 작은 크기로만 존재하고 있음을 관찰하였다. Fig. 3 (f)에서 보듯이 1300°C 에서 2시간 동안 소결 후 완전히 고밀화된 유리막을 얻을 수 있었다. 이러한 고밀화 과정은 “질량 이동을 위해 요구되는 에너지는 표면 영역의 감소로 인한 표면 에너지의 변화로 제공된다”는 소결 공정의 결과이며, 질량 이동은 높은 온도에서 일반적으로 용이하게 이루어지며, 높은 온도에서 soot가 용융되므로 점성도(viscosity)는 낮아지며 입자간의 유동에 의해 입자

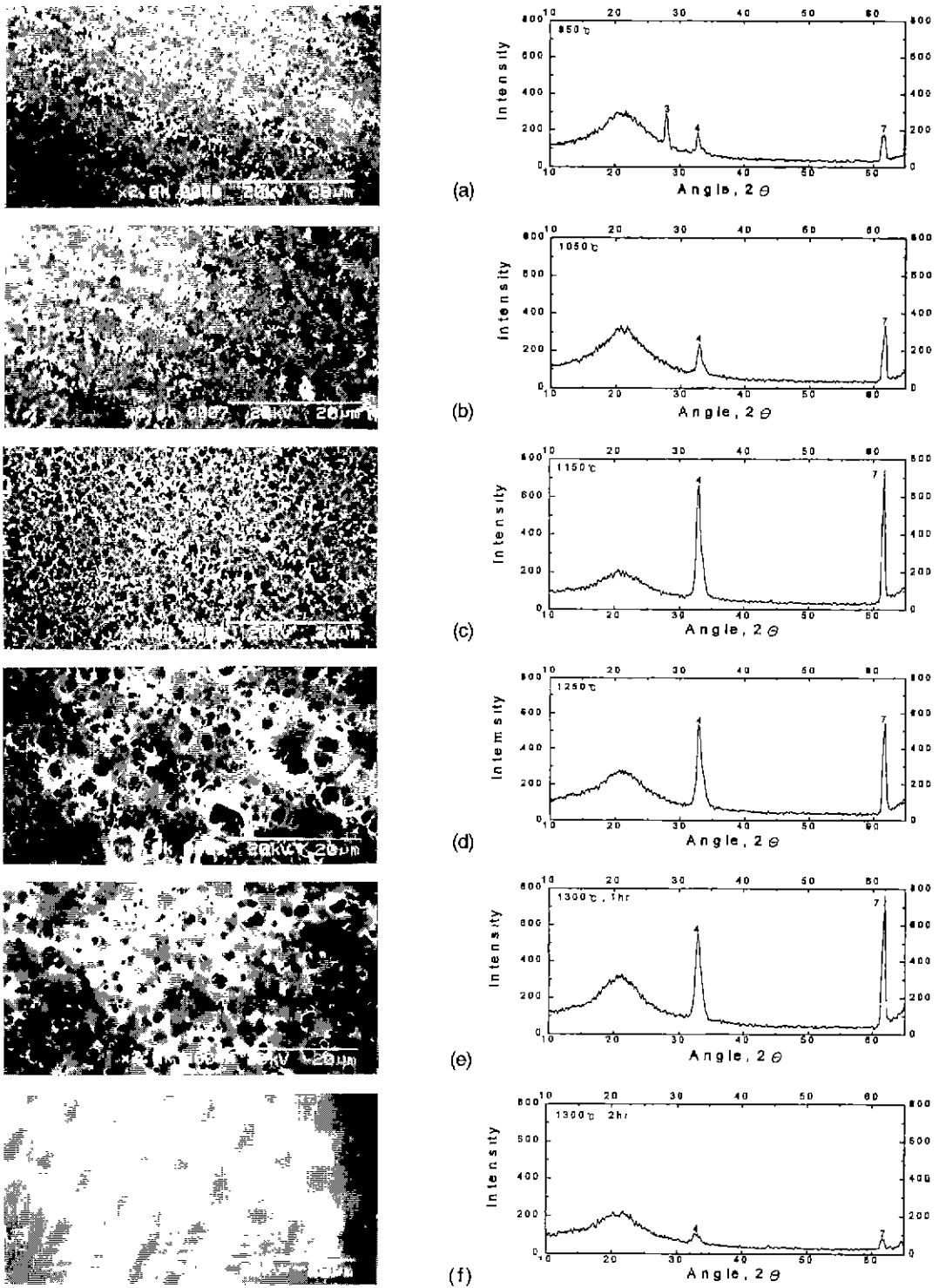


Fig. 3. SEM micrographs and XRD patterns of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glass soot showing changes of microstructure as a function of consolidation temperatures.

(a) 950°C, (b) 1050°C, (c) 1150°C, (d) 1250°C, (e) 1300°C, 1 hr dwelling and (f) 1300°C, 2 hr dwelling

들간에 연결이 좋아지며, 입자들 사이의 많은 공간을 축소시켜 고밀화가 이루어지는 과정에 도달된다.

XRD측정에 의하면, 950°C에서 꺼낸 시편은 실리콘 기판에서 발생된 피크(4, 7번)를 제외하고, B₂O₃입자의 cubic 시스템에서 발생된 것으로 여겨지는 피크(3번)만 나타내고 있으며, 1050°C이상의 온도에서는 이 피크도 나타나지 않고 있다. 그러나 일반적으로 B₂O₃의 결정이 450°C에서 용융되므로 위에서 관찰된 3번 피크는 또 다른 결정의 존재를 나타내고 있으며, 아직까지 그 결정의 확인이 안된 상태이다. 각각의 스펙트럼의 실리콘 피크의 강도의 변화는 X선 입사각의 미세한 차이(1~2° tilt)로 인한 것이며, 4° 정도 tilt했을때 완전히 실리콘 피크가 제거되나, 또한 다른 피크들도 없어지는 현상을 보였다. 그러므로, SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자는 1050°C이상의 온도에서 열처리할 경우 비정질 상태를 나타낼 수 있었다.

TGA-DSC 측정은 고밀화 온도를 낮추기 위해 첨가불순물이 함유된 유리 미립자의 고밀화 과정에 대한 첨가불순물들의 영향을 정량적으로 조사할 수 있다. Fig. 4는 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자의 TGA 과 DSC측정에 의해 얻어진 곡선을 나타내고 있다. DSC곡선에서 보듯이, 128°C에서 급격한 흡열반응이 관찰되었는데, 이러한 현상은 물분자의 방출로 발생된 것으로 여겨지며, TGA곡선에서도 질량 감소(약 6%) 현상을 나타내고 있다. 이 사실은 화염가수 분해의 생성물인 H₂O와 HCl 같은 가스물질들의 분리에 의하거나, P₂O₅와 B₂O₃ 같은 비규산염 망상 형성물(network former)들이 공기중 상온에서 수증기와 같은 전형적인 환경과의 매우 친숙한 반응성때문에 실리카 미립자가 물을 흡수하여 128°C에서 물분자의 증발로 인한 질량의 감소가 나타나기 때문으로 여겨진다. 400°C에서 950°C까지 완만한 흡열반응

(endothermic reaction) 피크를 나타내고 있으며, 953°C이후 발열반응(exothermic reaction)이 시작되어 결국 1300°C에서 기준선(baseline)으로 회복된다. 128°C이후 TGA곡선에서는 질량 변화를 나타내지 않고 있는데, Sakaguchi⁸⁾에 의하면, 실리카 미립자가 가열되는 동안 탈수 현상 이외에 어떠한 화학적인 반응도 관찰되지 않으며, 그는 또한 완만한 흡열반응은 어떤 화학반응에 의한 열교환이 아니라 고밀화 반응에 의한 준 열교환(quasi-heat exchange)이라 보고하였다. 또한 그는 soot의 고밀화는 온도가 어떤 임계치(critical value)를 초과할 때 갑자기 진행되는 경향을 띠고 있다고 보고하고 있다. 그러므로 950°C 근처에서의 갑작스런 DSC곡선의 변화는 열처리 과정에 따른 soot의 열용량의 변화에 기인하며, 이 온도점이 바로 고밀화가 시작되는 점이라 할 수 있겠다. 또한 다른 비규산염 망상 형성물을 포함하지 않는 순수 실리카 미립자의 고밀화 시작점을 1300°C 근처에서 관찰되었다고 보고하고 있는데⁹⁾, 본 연구에서는 P₂O₅와 B₂O₃를 첨가함으로써 고밀화 시작온도를 950°C로 낮출 수 있었으며 B₂O₃의 첨가는 기포가 발생되지 않는 고밀화 박막을 얻게 하였다. 그러므로, P₂O₅와 B₂O₃와 같은 첨가불순물들은 실리카 모체(matrix)에서, 낮은 융점대물에 SiO₂에 비해 우선적으로 용융되고 용융된 산화물 액상이 점차적으로 주변의 SiO₂ 고상 사이로 침투해가면서 SiO₂의 상태를 변화시켜 점성도를 낮추는 역할을 수행해 가면서 증발없이 확산되어 소결이 진행되는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 화염 가수분해 증착법으로 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자를 제조하여 SEM, XRD, TGA-DSC를 사용하여 그 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SEM관찰을 통해 고밀화 온도에 따른 유리 미립자의 고밀화 공정 반응현상을 조사했으며, 입자가 치밀해지면서 기공의 생성 및 축소를 통해 고밀화가 진행됨을 알 수 있었다.
2. XRD를 사용하여 SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리 미립자에서 B₂O₃입자와 BPO₄입자에서 발생된 것으로 여겨지는 결정 피크를 관찰했으며, 1050°C이상의 온도에서 열처리한 경우 비정질 상태의 유리막을 얻을 수 있었다.
3. TGA-DSC 분석 결과 128°C에서 급격한 흡열반응에 의한 물분자의 방출이 생겼으며, 400°C부터 950°C까지 질량감소없이 완만한 흡열반응을 보이다가, 953°C에서 발열반응이 시작되어 1300°C에서 DSC 기준선으로 회복되었다. 이 온도점에서 고밀화가 시작됨을 예측할 수 있었다.

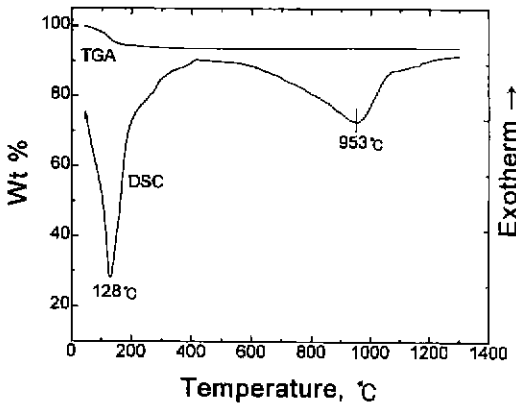


Fig. 4. TGA and DSC curves obtained from SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ glass soot.

또한 P_2O_5 와 B_2O_3 와 같은 불순물(dopants)을 첨가하므로써 고밀화 시작온도를 $950^{\circ}C$ 까지 낮출 수 있었다.

REFERENCES

1. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, pp. 108-136, Academic Press, New York, 1990.
2. M. Kawachi, M. Yasu and T. Edahiro, "Fabrication of SiO_2 - TiO_2 Glass Planar Waveguides by Flame Hydrolysis Deposition," *Electron. Lett.*, **19**(15), 583-584 (1983).
3. Tyngye Li, *Optical Fiber Communications: Vol. 1, Fiber Fabrication*, Academic Press, Inc., London, 1985.
4. G.W. Scherer, "Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(5-6), 236-239 (1977).
5. J. Frenkel, "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension," *J. Phys. (USSR)*, **9**(5), 385-391 (1945).
6. J.K. Mackenzie and R. Shuttleworth, "The Phenomenological Theory of Sintering," *Proc. Phys. Soc. London*, **62**(12-B) 833-852 (1949).
7. S. Sakaguchi, "Consolidation of GeO_2 Soot Body Prepared by Flame Hydrolysis Deposition," *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 228-235 (1994).
8. S. Sakaguchi, "Consolidation of Silica Glass Soot Body Prepared by Flame Hydrolysis Deposition," *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 249-258 (1994).
9. X. Orignac, R.M. Almeida, "Silica-Based Sol-Gel Optical Waveguides on Silicon," *IEE Proc.-Optoelectron.*, **143**(5), 287-292 (1996).
10. D. T. Bowron, R.J. Newport, J. S. Rigden, E. J. Tarbox, M. Oversluizen, "An X-ray Absorption Study of Doped Silicate Glass, Fibre Optic Preforms," *J. Mater. Sci.*, **31**, 485-490 (1996).
11. T. Woinner, J. Phalippou and J. Zarzycki, "Monolithic Aerogels in the Systems SiO_2 - B_2O_3 , SiO_2 - P_2O_5 , SiO_2 - P_2O_5 - B_2O_3 ," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 117-130 (1984).
12. S. Tomaru, M. Kawachi and T. Edahiro, "Structural Properties of GeO_2 Particles Used for Optical Fiber Fabrication," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(6), 1197-1198 (1980).
13. K. L. Walker, J.W. Harvey, F. T. Getling and S. R. Nagel, "Consolidation of Particulate Layers in the Fabrication of Optical Fiber Preforms," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1-2), 96-102 (1980).