

## FHD법에 의해 형성된 실리카 soot의 고밀화 공정에 미치는 온도의 영향

김성수 · 유지범 · 심재기\* · 정명영\*

성균관대학교 공과대학 재료공학과  
\*한국전자통신연구원 통신부품연구소

### Effect of Temperature on Consolidation of Silica Soot Prepared by Flame Hydrolysis Deposition

Seong Soo Kim, Ji Beom Yoo, Jae Ki Sim\* and Myung Yung Jeong\*

Department of Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

\*Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejeon 305-350

(1997년 12월 10일 받음, 1998년 2월 10일 최종수정본 받음.)

초 목 화염가수분해증착법에 의해 형성된 0.1 $\mu$ m 크기의 soot를 실리콘 기판위에 형성하여 1325 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 고밀화 과정후 투명한 후막을 얻을 수 있었다. 고밀화 열처리에는 탈수과정, 재배열 과정, 그리고 고밀화 과정으로 구성되었다. 고밀화 공정후의 두께 수축률은 초기 soot의 96% 정도였으며, 급속한 두께의 감소는 950 $^{\circ}$ C부터 시작되었으며, 본격적인 고밀화가 시작되는 온도는 1250 $^{\circ}$ C임을 알 수 있었다. soot의 TGA와 DTA를 이용한 열분석 결과 탈수과정에 의하여 9wt%의 질량감소와 1250 $^{\circ}$ C 이상에서 인(P)의 증발에 의한 2wt%의 질량감소를 관찰하였다. DTA 곡선에서는 500 $^{\circ}$ C, 570 $^{\circ}$ C, 1258 $^{\circ}$ C에서 흡열반응 피크를 나타내는데, 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 도펀트들의 melting과 실리카 입자사이의 기공이 소멸되면서 입자간의 열전도도의 증가에 의해 나타난 것으로 판단된다.

**Abstract** Thick transparent SiO<sub>2</sub> film was obtained by consolidation of 0.1 $\mu$ m soot prepared by Flame Hydrolysis Deposition at 1325 $^{\circ}$ C for 2hours. Consolidation process composed of three steps, including dehydration, rearrangement and consolidation. Shrinkage rate after consolidation process was about 96% of initial soot and the critical temperature for consolidation was 1250 $^{\circ}$ C. Thermal analysis of consolidation was carried out using TGA and DTA. TGA curves showed two weight-loss. One was 9wt% at 110 $^{\circ}$ C due to evaporation of H<sub>2</sub>O and the other was 2wt% after 1250 $^{\circ}$ C resulting from evaporation of phosphorus. DTA curves had three endothermic peaks, at 500 $^{\circ}$ C, 570 $^{\circ}$ C and 1258 $^{\circ}$ C. Two peaks at 500 $^{\circ}$ C and 570 $^{\circ}$ C were due to the melting of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectively. Peak at 1258 $^{\circ}$ C was pseudo peak, attributed to the increase of thermal conductivity resulting from disappearing pores among the silica soot.

### 1. 서 론

광도파로는 형태에 따라 bulk형, 섬유형 그리고 평면형 등의 세 가지 종류로 분류할 수 있다. Bulk형 도파로는 구조가 복잡하고 가공 및 조립이 어려워 양산성이 낮고, 섬유형은 현재 가장 많이 사용되는 것으로서 산소-프로판 가스 불꽃으로 광섬유를 국부적으로 용융하여 인장하는 제조 방법으로 제조되는데, 양산이 어렵고 분기수가 증가할수록 제품 안정성과 불량률 면에서 문제점을 갖고 있다. 이에 반해 평면형 도파로는 기판상에 광섬유와 동일한 물질을 갖는 후막을 형성하는 방법으로 제조되는데, 부품의 소형화와 집적화 및 양산성에 따른 경제적인 측면에서 장점을 가지며, 향후 광통신 시스템에서 중요한 역할을 하게 될 다양한 수동 광부품의 제작에 활용될 수 있을 것으로 예견된다.

평면형 광도파로 제작을 위한 실리카 후막 형성 방법으로 최근에 가장 많이 사용하는 방법<sup>1)</sup>으로는 FHD(Flame Hydrolysis Deposition)법과 CVD(Chemical Vapor Deposition)법이 있다. CVD법으로는 주로 LPCVD법을 사용하는데 기판상에서의 반응의 한계성 때문에 100 $\text{\AA}/\text{min}$ .

의 느린 증착속도를 가지므로 양산성이 나쁘다. 최근에는 O<sub>3</sub>/TEOS를 반응물질로 하여 APCVD법을 이용하여 증착속도를 향상시키는 연구가 진행 중이며 PECVD(Plasma Enhanced CVD)를 이용하여 증착속도를 높이려는 연구가 진행중이나 아직 실용화 단계로 발전하지 못한 실정이다. 이에 반해 FHD법은 액체상태의 반응물질(SiCl<sub>4</sub>, POCl<sub>3</sub>, BC<sub>13</sub> 등)인 염화물들을 수산소 가스에 의해 유지되는 고온(~1300 $^{\circ}$ C)의 화염 속에서 가수분해의 환원반응을 통해 미세한 다공질의 soot들을 기판상에 증착시킨 후에 고밀화 공정을 통해 양질의 후막을 얻을 수 있는 방법으로 빠른 증착속도를 가지므로 생산성에 아주 유리하나, 단점으로는 후막의 균일도가 CVD법에 비해 나쁘다는 것인데 이에 대한 연구는 현재 활발히 진행중이다.

고밀화 공정은 FHD법에 의해 형성된 미세한 다공질 실리카 입자(soot)를 적합한 분위기하의 고온으로 가열하여, 입자 성장에 따른 계면 감소에 의해 제공되는 에너지에 의해 입자의 점성적 유동에 필요한 에너지를 제공받아 고밀도의 후막으로 형성하는 공정이다. 고밀화 공정은 실리카 입자간에 존재하는 기공과 같은 결합이나 OH<sup>-</sup>기를 제거하여

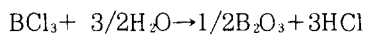
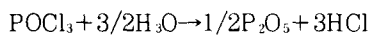
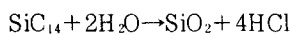
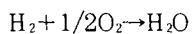
광신호의 전파시 산란이나 흡수 등에 의한 손실이 없는 투명한 후막을 형성하는 것으로 소자 성능에 큰 영향을 준다. 고밀화 공정은 평면형 도파로 및 도파로형 수동 광소자 제작의 기본이 되는 공정으로 제작되는 소자의 특성에 중요한 영향을 주는 공정이다.

고밀화 공정의 변수로는 초기 형성된 실리카 입자의 크기, 고밀화 분위기, 도펀트들의 양 그리고 고밀화 온도 및 승온속도 등이 있다. 실리카 입자 크기의 영향은 입자 크기가 작고 균일할수록 유리하며, 분위기는 실리카 입자의 계면에너지와 점도의 변화에 영향을 준다고 알려져 있으며, 도펀트들의 양은 굴절률 조절과 고밀화 온도를 낮추는데 영향을 준다고 보고된다.<sup>2)</sup> 온도의 영향은 온도가 증가함에 따라 실리카 입자 및 도펀트의 점도 변화, 도펀트의 휘발성, 고밀화 시간 등에 영향을 미치므로 가장 중요한 변수로써 작용한다.

본 연구에서는 광집적회로 개발 및 평면형 수동 광소자 개발에서 요구되는 평면형 광도파로 제조시 결함이 없는 낮은 전파손실을 갖는 양질의 실리카계 후막 형성을 위하여 고밀화 공정에 대한 기초 연구를 통한 공정변수의 영향에 대한 이해와 반응기구의 규명을 목적으로, 고밀화 공정에 있어 가장 중요한 공정변수인 온도가 실리카 후막형성 공정에 미치는 영향을 조사 분석하였다.

## 2. 실험 방법

FHD 법에서는  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ 들을 이송가스인  $\text{N}_2$ 를 이용하여, 다량의 수소소 가스에 의해 고온( $\sim 1300^\circ\text{C}$ )의 화염 속으로 운반하여, 가수분해 반응에 의해 화염 속에서 아래의 화학 반응식을 통하여 산화물( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 입자를 형성시킨 다음, 온도구배에 의한 열영동(thermophoresis)<sup>3)</sup>을 이용하여 상대적으로 낮은 온도의 실리콘 기판상에 이들 산화물 입자를 증착시킨다. 형성된 실리카 soot의 직경은 산화물 입자의 형성 조건과 화염과 기판사이의 거리 등에 따라 다르나 본 실험에서 사용한 입자는 약  $0.1\mu\text{m}$  정도이다.



본 실험에서 사용한 염화물들의 유량은 각각  $\text{SiCl}_4$  80sccm,  $\text{POCl}_3$  40sccm,  $\text{BCl}_3$  30sccm이었으며, 기판으로는 실리콘을 이용하였다. FHD 법에 의해 형성된 soot를  $200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 탈수과정,  $850^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 재배열과정 그리고 최종적으로 고밀화 온도에서 2시간 동안 열처리시킨 후,  $1200^\circ\text{C}$ 까지  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ 의 노냉조건으로 상온까지 냉각시켰다. 고밀화 공정에 미치는 공정변수의 영향을 고밀화 온도, 시간에 따라 조사하였다. 고밀화 온도는  $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ , 고밀화 시간은 1~4시간으로 변화 시켰으며 이들 조건에 따른 표면특

성을 주사전자 현미경(SEM)으로 조사 분석하였다.

고밀화 열처리 과정에서 발생하는 온도에 따른 표면특성의 변화를 조사하기 위하여  $950^\circ\text{C}$ 에서  $1300^\circ\text{C}$ 에 이르는 온도구간에서, 각각의 온도에서 후막의 표면 특성을 조사하였고, 온도에 따른 soot의 단면을 SEM으로 관찰하여 두께 변화를 조사하였다. 장입온도 또한 도파로의 특성에 많은 영향을 줄 것으로 예상되어 서로 다른 장입온도에서의 표면 특성을 조사하였다. 상온에서 시편을 장입하는 경우와 재배열 온도 이전의  $650^\circ\text{C}$ 에서 장입하는 경우, 재배열 온도 이상의  $1150^\circ\text{C}$ 에서 장입하는 경우 그리고 고밀화 온도에서 장입하는 경우 등에 대하여 고밀화 공정후 표면특성을 관찰하였다.

고밀화 공정에 대하여 온도변화에 따른 soot의 거동을 관찰하기 위하여, 용이하고 신속한 분석방법인 열분석(DTA-TGA)을 실시하였다. Ar 분위기에서  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ 의 승온속도로 상온에서  $1400^\circ\text{C}$ 까지 가열하였다. 온도의 정확성은  $\pm 1.5^\circ\text{C}$  이하이고 측정을 위한 soot의 무게는 5mg 정도를 사용하였고, 플라티늄 도가니를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표준 열처리 고밀화 공정은 탈수과정, 재배열 과정 그리고 고밀화 과정의 세단계로 이루어져 있다.  $200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안의 탈수과정은 실리카 입자의 형성과정시 사용된 도펀트 물질인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 강한 흡습성으로 인하여 공기 중에 있던 수분이 soot내에 쉽게 흡착되므로 이 수분을 제거하기 위한 단계이며,  $850^\circ\text{C}$ 에서의 재배열 과정은 점성적 유동이 일어나기 전에  $\text{SiO}_2$ 에 비해 상대적으로 용점이 낮은 도펀트 물질들이 녹은 후에 실리카 입자사이로 확산되어 실리카 입자의 점도를 낮게 하여 열역학적으로 안정한 낮은 위치로 이동하게 하는 단계로 불규칙한 실리카 입자배열들이 어느 정도 규칙적으로 배열하게 되어 밀도가 향상되는 단계이다. 마지막으로 고밀화 단계는 고온에서 점도가 낮아짐에 따라 실리카 입자들간의 폐기공들이 점성적 유동에 의해 소멸해 가는 단계로써 투명한 후막을 얻는데 필요한 단계이다.

그림 1에는 화염가수분해증착법에 의해 형성된 soot와 고밀화된 후막의 표면사진 및 단면사진이 나타나 있다. 그림 1(a)에서는 soot의 표면상태를 나타내고 있는데 TEM 측정 결과로부터  $0.1\mu\text{m}$  정도 크기를 가진 입자들이 불규칙적으로 약한 결합상태로 배열되어 있음을 알 수 있었고, 그림 1(b)는 증착된 soot의 단면상태를 나타내고 있는데 표면상태와 유사한 다공질의 형태를 나타내고 있으며 두께는 약  $100\mu\text{m}$  정도임을 알 수 있었다. 그림 1(c)는  $1325^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 고밀화 공정을 거친 후막의 표면을 나타내고 있는데 초기 soot 상태와는 달리 실리카 입자들간의 점성적 유동에 의해 치밀하고 투명한 후막이 형성되었음을 알 수 있었으며, 그림 1(d)에서는 고밀화된 후막의 단면을 나타내었는데 SEM 관찰 결과 약  $7\mu\text{m}$ 임을 알 수 있었다. R.R. Syms에 의해 고밀화 전후의 수축률이 90%라고 보고되었는데,<sup>4)</sup> 본 연구에서는 SEM 측정결과 초기 soot상태에

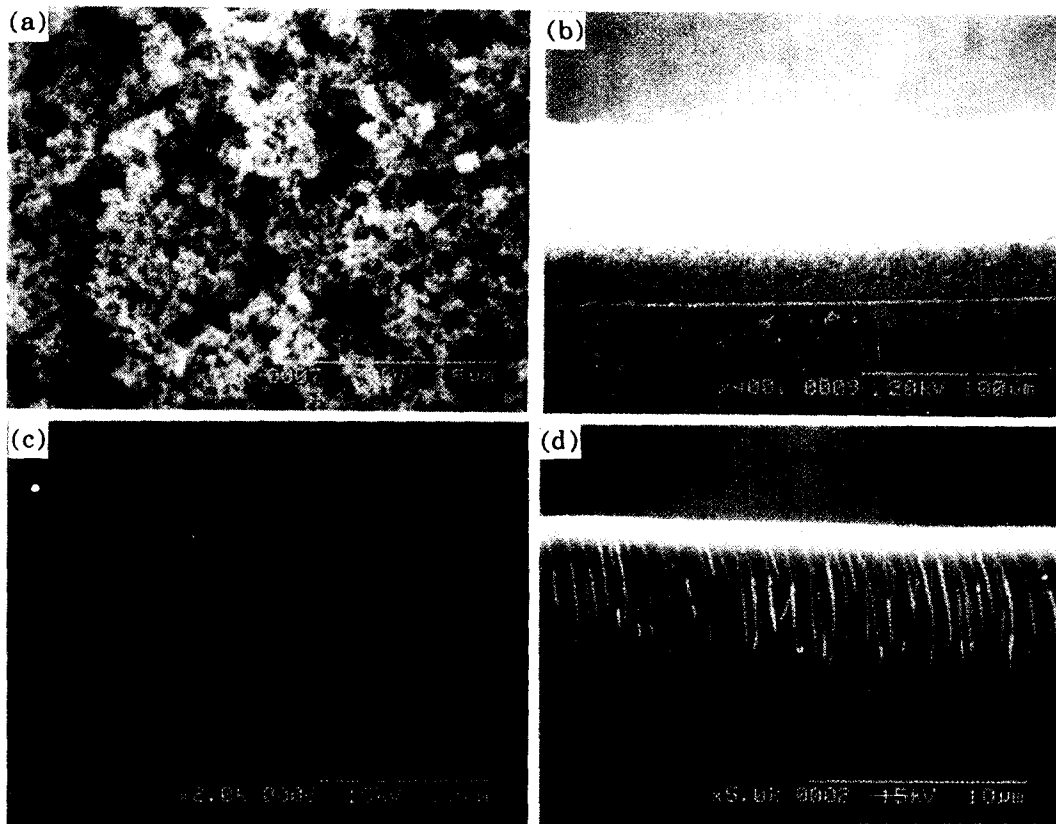


Fig. 1. SEM micrographs of surface and cross-section morphology.  
(a), (b) :  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  silica soot, (c), (d) :  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  silica glass

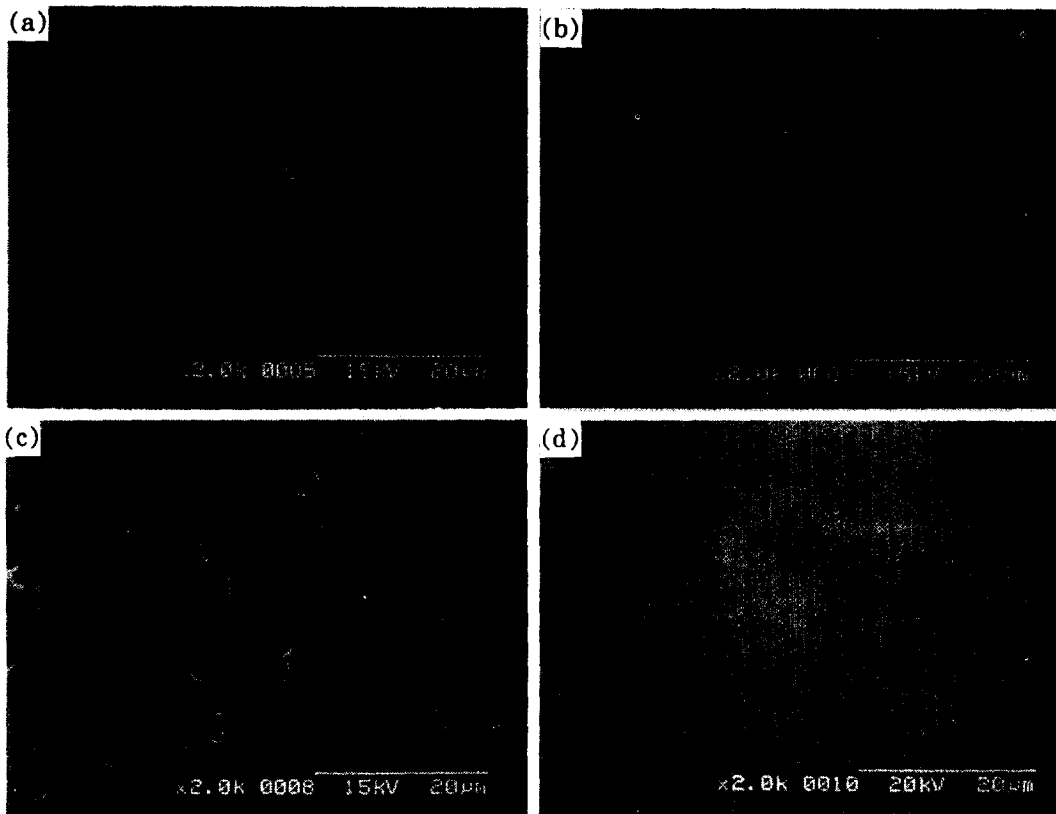


Fig. 2. SEM micrographs of surface morphology versus consolidation time and temperature.  
(a) 1325°C, 1hr (b) 1325°C, 2hrs (c) 1300°C, 1hr (d) 1300°C, 4hrs

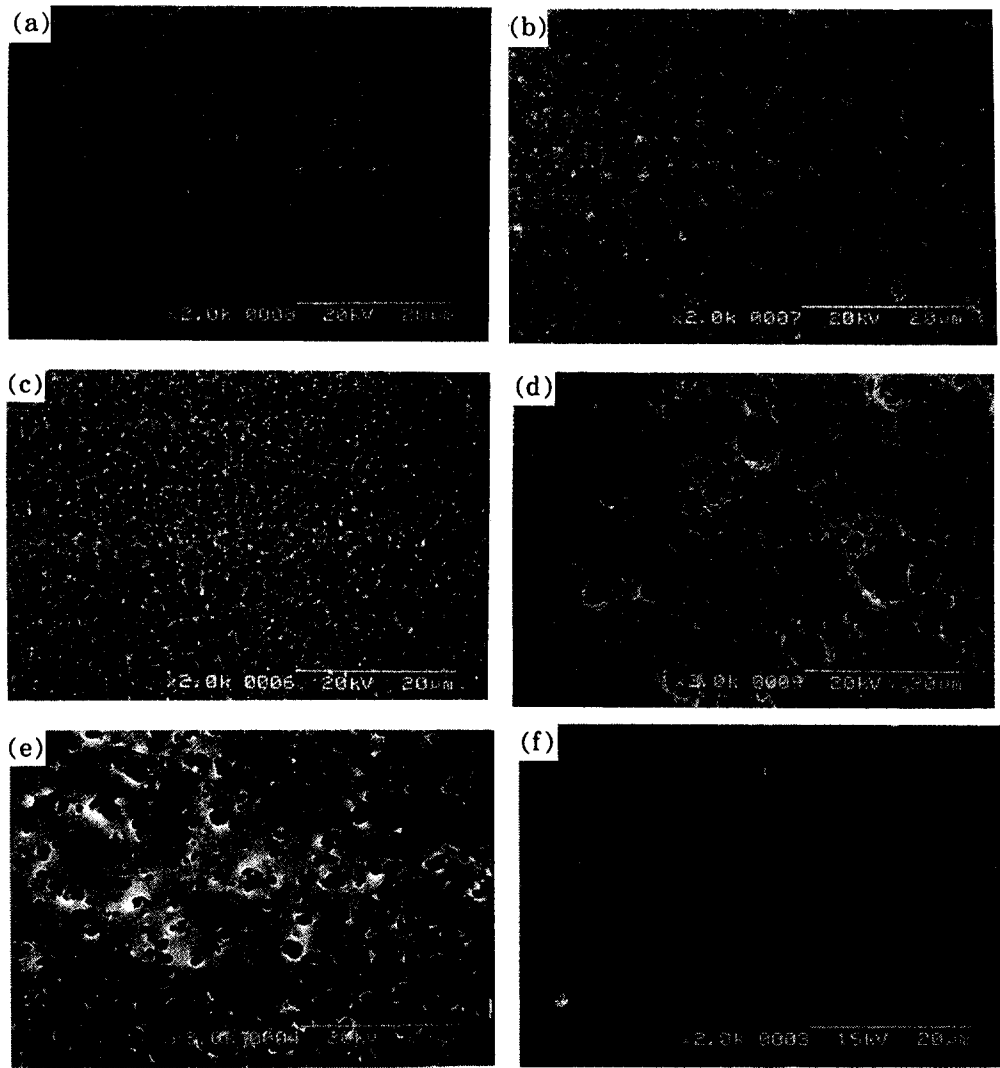


Fig. 3. SEM micrographs of surface morphology at different temperatures. (a) 950°C (b) 1050°C (c) 1150°C (d) 1250°C (e) 1325°C (f) 1325°C

서 고밀화된 후막이 형성될 때 이보다 수축률이 큰 96% 임을 알 수 있었다. 이는 증착시 기관의 이송속도와 화염과 기관사이의 거리에 기인하는 것으로 판단된다.

고밀화 온도와 시간과의 관계를 조사하여 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 (a)와 (b)에서는 1325°C에서 각각 1시간, 2시간 동안 고밀화 공정을 실시한 실리카 후막의 표면상태를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 그림 2(a)는 부분적으로 고밀화가 진행되어 완전한 고밀화가 이루어지지 않아서 표면에 hole이 남아 있음을 볼 수 있었다. 이에 반해 그림 2(b)에서는 완전한 고밀화가 이루어져 투명하고 치밀한 후막이 형성되었다. 한편 그림 2(c)와 그림 2(d)는 1300°C에서 각각 1시간, 4시간 동안 고밀화 공정을 거친 표면상태를 나타내고 있는데, 그림 2(c)는 그림 2(a)와 비교할 때 표면에 상대적으로 많은 수의 hole과 큰 hole이 존재하는 것으로 보아 고밀화가 덜 진행되었음을 알 수 있다. 그림 2(d)에서는 어느 정도 투명하고 치밀한 후막을 형성하였지만 그림 2(b)와 비교하여 볼 때 표면상태가 좋지 못하나 그림 2(a)보다는 고밀화가 진행되었음을 알 수

있었다. 따라서 완전한 후막을 형성하기 위해서는 그 이상의 시간이 필요함을 알 수 있다. 고밀화 온도와 시간이 고밀화에 미치는 영향의 조사로부터 고밀화 공정에서 있어서 시간보다 온도가 더 중요한 변수임을 알 수 있다.

열처리 온도에 따른 soot의 표면 특성을 조사하여 그림

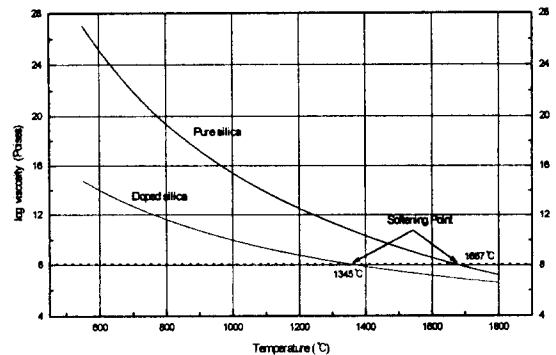


Fig. 4. Plots of viscosity versus temperature.

Table 1. Viscosity of doped silica soot versus temperature.

Temp.(°C)	Viscosity(Poises)	Temp.(°C)	Viscosity(Poises)	Temp.(°C)	Viscosity(Poises)
550	14.8	950	10.3	1250	8.5
650	13.3	1050	9.7	1300	8.3
750	12.1	1150	9.1	1325	8.2
850	11.2	1200	8.8	1350	8.1

3에 나타내었다. 그림 3(a)에서 보여지듯이 950°C까지는 초기 soot 표면 상태와 비교하여 변화가 크게 이루어지지 않았다. 이 단계에서는 SiO<sub>2</sub>에 혼합된 각각 560°C, 480°C의 melting point를 가지는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 도펀트들이 실리카 매트릭스로 확산되어 고용체를 형성하는 단계지만, 고밀화가 본격적으로 진행되지는 못하였음을 알 수 있다. 그림 3(b)의 1050°C와 그림 3(c)의 1150°C에서는 그림 3(a)보다 입자간의 거리가 짧아져 재배열된 soot들이 서로 neck을 형성하여 network을 형성하는 단계이지만, 아직까

지는 본격적인 점성적 유동에 의한 고밀화가 이루어지지 못하는 단계임을 알 수 있다. 그림 3(d)에서는 1250°C에서의 표면특성을 나타내었는데 앞선 단계와는 현저히 다른 표면특성을 나타냄을 알 수 있다. 이 온도에서는 도펀트와 온도의 영향으로 실리카 입자의 점도가 낮아져 SiO<sub>2</sub> 입자들이 점성적 유동에 의해 이동함으로써 열린 기공들이 닫힌 기공으로 변해가고 이에 따라 폐기공들의 크기가 줄어드는 단계로써 본격적인 고밀화 현상이 일어나는 단계로 판단된다. 그림 3(e)는 점성적 유동이 더 진행된 단계로써 그림 3

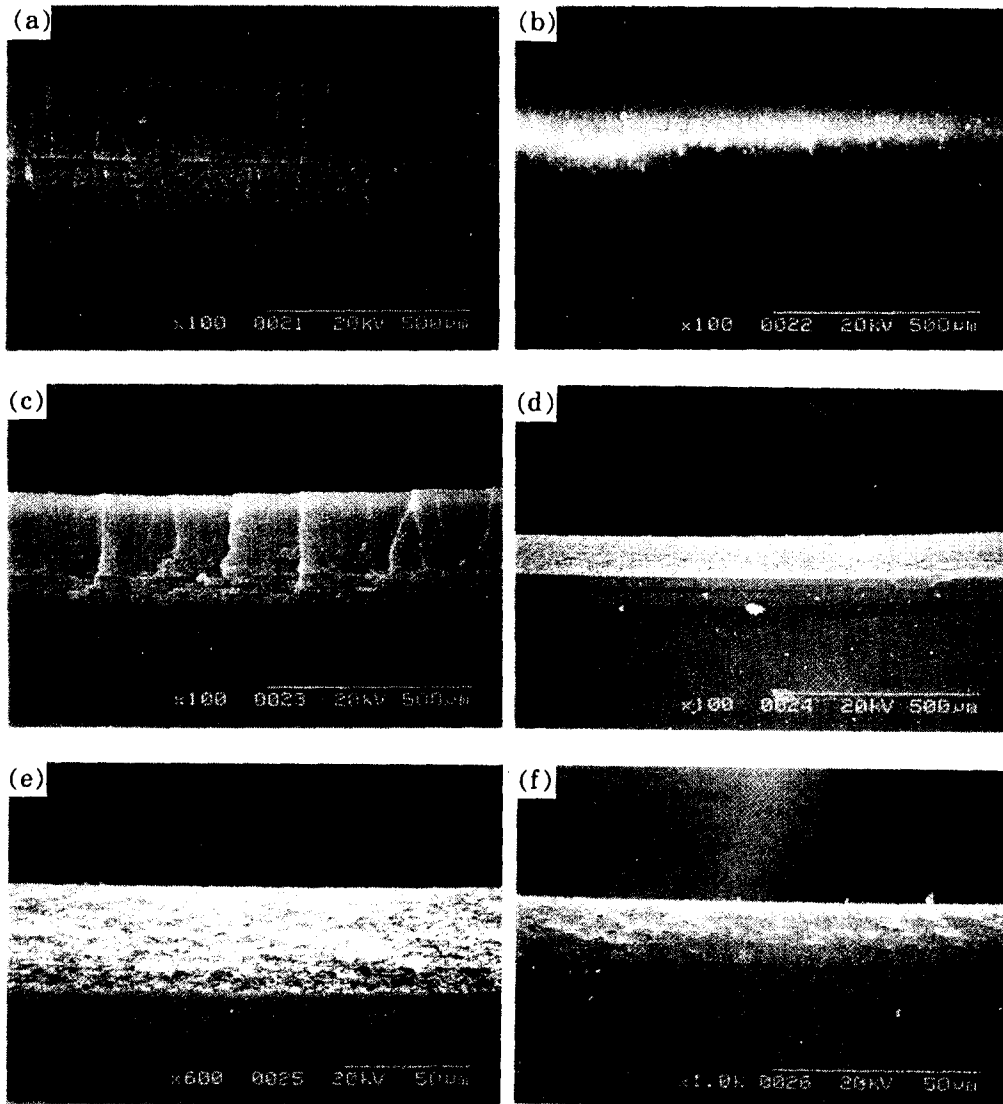


Fig. 5. SEM micrographs of thickness at different temperature. (a) 550°C (b) 850°C (c) 950°C (d) 1050°C (e) 1150°C (f) 1250°C

(d) 보다는 hole의 빈도가 적어지고 크기도 작아짐을 볼 수 있다. 그림 3(f)에서는 표면에 존재했던 모든 hole들이 소멸한 투명하고 고밀화된 실리카 후막의 표면을 보여주고 있다. 위에서 알 수 있듯이 1250°C 이전 온도에서는 도펀트들의 melting과 실리카 입자들의 재배열이 일어나며, 1250°C 이상에서 확산된 도펀트와 온도의 영향으로 점성적 유동에 따른 본격적인 고밀화가 일어남을 알 수 있다.

그림 4에서는 보고된 자료에 의하여 순수한 실리카 입자의 점도(viscosity)<sup>5,6)</sup>와 도핑된 실리카 입자의 점도<sup>7)</sup>를 도식화하여 나타내었으며, 표 1에서는 온도별 점도값을 이론적인 수치로 나타내었다. 실리카 입자들의 자체 무게나 형태에 의한 점성적 유동으로 인해 유리화되는 8poises 정도의 점도값의 온도를 softening point라고 하는데, 순수한 실리카의 경우 그림 4에서 볼 수 있듯이 1667°C임<sup>8)</sup>을 알 수 있다. 이에 반해 도핑된 실리카의 경우는 도펀트(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)들의 영향으로 1345°C으로 softening point가 낮아지고, 이 온도는 고밀화 공정시 고밀화 온도와 유사함을 알 수 있었다. 또한 그림 3(d)의 경우 본격적인 고밀화가 일어나 표면상태의 급격한 변화를 보여주는 1250°C에서의

점도는 표 1로부터 8.5poises임을 알 수 있으며, 이 온도부근에서 점성적 유동이 시작됨을 알 수 있었다.

그림 5에서는 온도변화에 따른 증착된 soot의 두께변화를 나타내었다. 초기 증착된 soot의 두께는 355μm였고, 그림 5(a)의 550°C와 그림 5(b)의 850°C에서 볼 수 있듯이 이들 온도에서는 초기 soot 상태와 비교하여 어떠한 두께변화도 나타내지 않았다. 이는 도펀트 물질인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 녹아서 고용체를 형성하고 실리카 입자 내로 확산되는 단계이므로 두께의 변화에는 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그림 5(c)는 950°C에서부터 서서히 두께의 변화가 일어남을 보여주며 그림 5(d)와 그림 5(e)에서 볼 수 있듯이 1050°C 이상에서는 soot의 두께가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이 단계에서는 실리카 입자들이 재배열 단계를 거쳐 낮은 점도를 갖는 다공질의 soot들이 폐기공을 형성하는 단계로 판단된다. 이런 폐기공들은 점성적 유동에 의해 크기가 작아지고 시간이 흐를수록 따라 소멸되어 감을 관찰할 수 있었다. 그림 6에서는 온도에 따른 실리카 후막의 두께변화 곡선을 나타내었고 온도에서의 두께와 수축률을 표 2에 나타내었다.

Table 2. Thickness shrinkage versus temperature.

Temp(°C)	Thickness(μm)	Shrinkage(%)	Temp.(°C)	Thickness(μm)	Shrinkage(%)
As-deposited	355	-	1050	110	69.01
550	355	0	1150	47	86.76
850	350	1.41	1250	27	92.39
950	280	21.13	1300	14	96.06

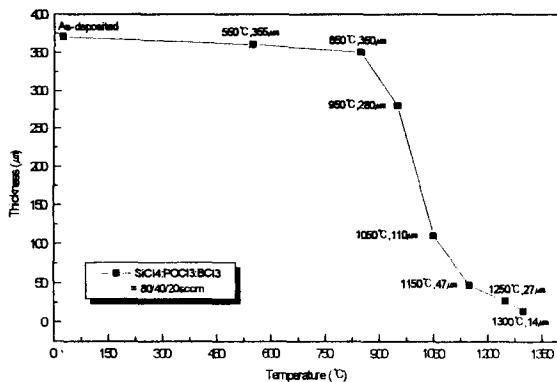


Fig. 6. Plot of thickness versus temperature.

장입온도가 후막의 고밀화에 미치는 영향을 조사하여 그림 7에 장입온도에 따른 표면특성을 나타내었다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 고밀화 온도 이전에서 장입한 경우는 시편의 표면특성에 있어 별다른 차이가 없음을 알 수 있었으나, 고밀화 온도에서 장입한 경우 표면에 많은 기포가 형성됨을 볼 수 있었다. 이는 G. Barbarossa가 보고한 바와 다른 결과로 이는 사용한 실리카 soot의 조성 및 고밀화 온도와 관련이 있을 것으로 판단된다. G.Barbarossa<sup>9)</sup>의 설명에 의하면 soot중에 포함된 인(P)이 가열도중에 증발되어 고밀

화 온도에서 직접 장입할 경우 인(P)의 손실이 적어지므로 오히려 고밀화가 잘 이루어진다고 하였다. 그러나 본 연구에서 얻은 결과에 의하면, 고밀화 온도에서 직접 soot를 장입할 경우 soot중에 함유되어 있는 표면상태에 존재하는 인(P)의 증발이 급격하게 발생하게 되고 이로 인하여 표면에 기포가 형성되는 것으로 판단된다.

그림 8에서는 형성된 soot의 열분석(DTA-TGA)곡선을 나타내었다. TGA곡선을 보게 되면 상온에서 110°C까지 구간에서는 9wt% 정도의 질량 감소를 나타내고 있는데 이는 공기중에 존재하던 수분(H<sub>2</sub>O)들이 soot내에 흡착된 상태에서 탈수반응에 의한 것으로 판단된다.<sup>9,10)</sup> 200°C 이상의 온도에서는 질량 감소를 보이지 않다가 1250°C부근에서 2wt%의 질량 감소를 나타내는데 이는 1300°C에서 1500°C 사이에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 포화 증기압력이 760mTorr 이상임을 감안할 때 soot내의 인(P)의 증발에 의한 것으로 판단된다. DTA 곡선을 보면 500°C, 570°C, 1258°C에서 흡열반응 피크가 나타나고 있는데, 500°C에서의 피크는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융점이 480°C이고 TGA에서 질량 감소가 없는 점으로 보아 melting에 의한 것으로 보이며, 570°C에서의 피크도 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 용융점이 560°C이므로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 마찬가지로 melting에 의한 것으로 판단된다. 낮은 용융점을 갖는 도펀트들에 의해 순수한 실리카보다 낮은 온도에서 점성적 유동

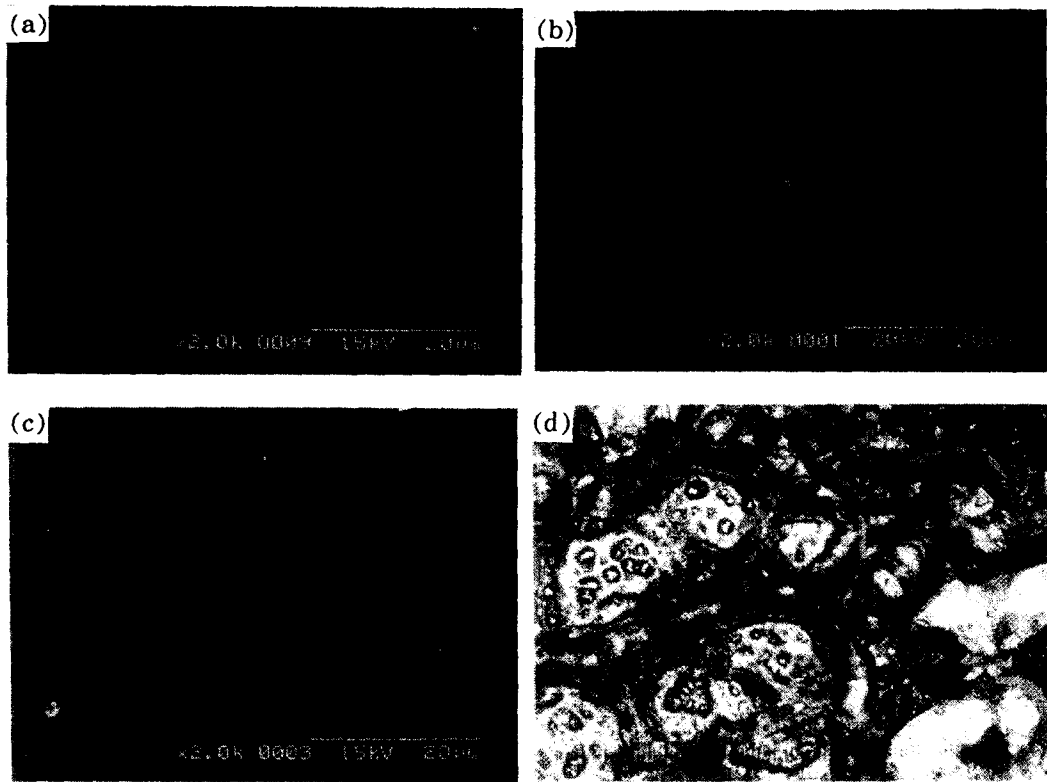


Fig. 7. SEM micrographs of surface morphology versus loading temperature.(a)Room temperautre (b) 650°C (c) 1150°C (d) 1325°C

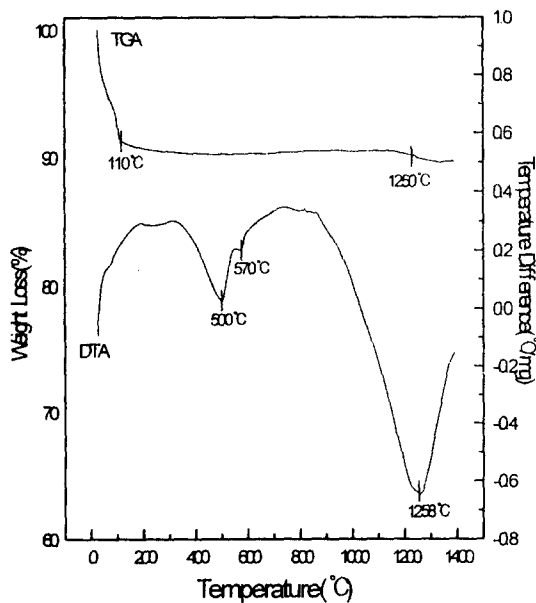


Fig. 8. DTA and TGA curves obtained from  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  soot prepared by Flame Hydrolysis.

을 일으키게 되므로 1258°C에서의 피크는 낮은 점도를 갖는 도핑된 실리카 입자들의 점성적 유동에 의해 soot내 존재하던 기공들이 소멸되면서 열전도도의 증가로 인해 흡열 반응 피크가 나타나게 된다. 따라서 1258°C 이상의 온도에서 고밀화가 진행됨을 알 수 있다.

#### 4. 요약 및 결론

화염가수분해증착법에 의해 실리콘 기판상에 0.1μm 정도 크기의 산화물 soot를 염화물( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ )들을 반응물질로 하여 형성하였다. 형성된 soot는 밀도가 매우 낮은 상태로 약한 결합에 의해 불규칙한 상태로 배열되어 있었다. 탈수과정, 재배열 과정, 그리고 고밀화 과정으로 되어 있는 고밀화 공정에 의해 투명하고 치밀한 실리카 후막을 얻을 수 있었으며, 고밀화에 의한 두께의 수축률은 96% 정도였다. 탈수과정에서는 공기 중에서 흡착된 수분( $\text{H}_2\text{O}$ )을 제거하였으며 이를 열분석 결과로도 확인하였다. 재배열 과정은 도펀트들이 고용체를 형성하고 실리카 입자내로 확산되어 안정한 낮은 위치로 이동을 함으로써 실리카 입자들이 neck의 형성을 촉진하는 단계이며, 고밀화 과정은 확산된 도펀트들에 의해 순수 실리카 상태보다 낮아진 용점에 의해 낮은 점도를 갖게 되므로 점성적 유동에 의해 낮은 온도에서 치밀한 막을 형성하는 단계이다.

SEM을 통하여 온도에 따른 표면특성과 단면특성 관찰결과 850°C 이전까지는 현저한 변화를 보이지 않다가 850°C부터 1050°C까지는 재배열 과정으로 실리카 입자들이 낮은 위치로 이동해 두께에 있어 적은 양의 감소를 나타내다가 1200°C를 전후하여 본격적인 점성적 유동에 의해 neck의 형성이후에 폐기공을 소멸해 감을 관찰하였다. 또한 1300°C 이상에서의 장입시 표면에 많은 기포가 발생하였는데 이는 그 온도에서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 포화 증기압력이 커서 산화물

내에 존재하던 인(P)의 증발에 의한 것으로 판단된다.

열분석 결과 TGA 곡선에서는 상온에서 110°C까지 9wt%의 질량 감소를 보였는데 이는 흡착된 수분의 증발에 기인하는 것이며, 1250°C 이상에서 2wt%의 질량 감소는 인(P)의 증발에 의한 것으로 본다. DTA 곡선에서는 세 군데의 흡열반응의 피크가 있는데 500°C와 570°C의 경우는 TGA 곡선상에서 아무런 질량 감소를 나타내지 않으므로 각각 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 melting에 의한 것이며, 1258°C에서 피크는 실리카 입자들의 점성적 유동으로 폐기공의 소멸에 의한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전자통신원의 연구비지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H.J. Lee, *et al.*, Optics for Science and New Technology, **2778** 185 (1996)
2. G. Barbarosse, Ph. D Thesis, "Planar Silica Optical Device Technology", University of Glasgow (1996)
3. 조재걸 외, 제3회 광전자공학 학술회의 논문 D1-2, 218 (1996)
4. S. Martellucci, *et al.*, "Advances in Integrated Optics", Plenum Press, New York. pp.126~127 (1994)
5. E.H. Fontana, *et al.*, Phys. Chem. Glasses **7** 139 (1966)
6. G.W. Scherer, J. Am. Ceram. Soc., **60** 236 (1977)
7. M.F. Yan, *et al.*, J. Mat. Sci., **15** 1371 (1980)
8. E.B. Shand, "Glass", McGRAW-HILL, pp.16~22 (1958)
9. S. Sakaguchi, Non-Cryst. Solids **171** 249 (1994)
10. S. Sackguchi, Non-Cryst. Solids **171** 228 (1994)