

## 재열처리가 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리박막의 광학적 특성에 미치는 영향

정형곤\* · 문중하 · 정석중\* · 김병훈 · 이형중\*

전남대학교 세라믹공학과

\*전남대학교 물리학과

(1998년 10월 8일 접수)

## Effects of Annealing on the Optical Properties of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films

Hyung G. Chung\*, Jong H. Moon, Suck J. Chung\*,  
Byung H. Kim and Hyung J. Lee\*

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

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

(Received October 8, 1998)

### 초 록

냉각속도와 재열처리가 AFD 방법에 의해 제작된 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 유리박막의 열팽창계수는 300°C부터 전이온도 사이에서 약  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 전이온도는 620°C였다. 유리박막을 전이온도 이하에서 열처리할 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 굴절률은 증가하였으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 굴절률의 증가속도는 더 컸다. 열처리 온도에 따른 유리박막의 복굴절(TE-TM) 감소는 굴절률이 가장 크게 증가하는 온도인 600°C에서 가장 효과적이었다. 한편, 냉각속도가 증가함에 따라 유리박막의 두께는 증가하였으며, 굴절률은 감소하였다.

### ABSTRACT

The Effects of the cooling rates and annealing on the optical properties of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass thin film were investigated. The transition temperature ( $T_g$ ) of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass thin film was 620°C, and its thermal expansion coefficient was  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  between 300°C and  $T_g$ . The refractive index of glass thin film increased with increasing the annealing temperature under  $T_g$ . The birefringence (TE-TM) of glass thin film was the most effectively decreased at 600°C, where the increase of the refractive index was the largest. On the other hand, as the cooling rate increased, the thickness of glass thin film became thick and the refractive index decreased.

**Key words :** Transition temperature, Thermal expansion coefficient, Annealing temperature, Refractive index, Birefringence

### 1. 서 론

평판형 광도파로는 유리,<sup>1)</sup> LiNbO<sub>3</sub><sup>2)</sup>와 PLZT<sup>3)</sup> 같은 유전체, GaAs와 InP 같은 반도체,<sup>4)</sup> 그리고 고분자 등으로 제작된다. 광도파로 재료로서 우리는 투명성, 화학적 안정성, 저가격, 광섬유와 비슷한 재료와 굴절률로 인한 저광손실 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 유리를 이용한 평판형 광도파로 소자의 제작에 관한 연구는 화염가수분해(FHD),<sup>5)</sup> 화학증착(CVD),<sup>7)</sup> 이온교환,<sup>8)</sup> 이온

침투,<sup>9)</sup> 스퍼터링,<sup>10)</sup> 졸-겔법<sup>11)</sup> 등에 의해 이루어지고 있다. 이들 방법 중 가장 광손실이 적은 방법은 CVD (Chemical Vapor Deposition)와 FHD(Flame Hydrolysis Deposition)로 알려져 있다.

CVD나 FHD에 의해 제작되는 유리의 굴절률은 광섬유와 비슷하여 광손실이 매우 적다. 그러나 CVD 방법으로는 두꺼운 유리 박막을 얻을 수 없으며, FHD 방법으로는 유리박막과 기관으로 사용되는 실리콘 기관과의 열팽창계수 차이로 인해 실리콘 기관이 변형되거나 유

리박막에 응력이 유기되어 복굴절을 일으킨다. 또한 휘발성이 매우 높은 열화물만 사용이 가능하여 유리의 조성이 매우 제한적이다. 따라서 이들의 단점을 보완할 수 있는 개선된 방법이 필요하다.

본 연구에서는 새로운 AFD(Aerosol Flame Deposition) 방법<sup>12)</sup>으로 광소자용 유리박막을 제작하고자 한다. AFD 방법은 본 연구팀에서 처음으로 시도하는 방법으로 FHD 방법에 비해 유리조성의 선택에 제한이 없으며, 실리콘 기판과 비슷한 열팽창 계수를 갖는 Pyrex나 다성분계 유리<sup>14)</sup> 박막을 얻을 수 있어 실리콘 기판의 휨이나 광도파로에서의 복굴절 현상으로 인한 광손실을 줄일 수 있다.

광도파로 제작 시 base, core, over-clad 층의 굴절률은 매우 중요하다. 광소자의 구조에 따라 설계에 의해 이러한 층들의 굴절률은 정해진다. 그러나 광도파로 제작 시 base는 두 번, core는 한 번 재열처리 과정을 거쳐야 하나, 유리는 재열처리에 의해 밀도가 변하면서 굴절률이 바뀌어 심각한 광손실을 일으킨다. FHD 방법에 의해 제작되는 유리의 열팽창계수는 기판으로 사용되는 Si( $\alpha=3 \times 10^{-6}$ ) 기판에 비해 작다. 열처리 후 냉각하는 동안에 유리박막은 압축응력을 받으며 Si 기판은 인장응력을 받아 휘게 된다. 유리박막이 압축응력을 받기 때문에 냉각 중 쉽게 밀도가 높아져 안정된 유리의 구조를 갖는다. 따라서 냉각속도나 소둔과 같은 재열처리에 의해 굴절률의 변화가 작다. 반면에 AFD에 의해 제작되는 Pyrex 같은 다성분계 유리의 열팽창계수는 Si 기판에 비해 크다. 열처리 후 냉각 시 열팽창계수가 더 큰 유리는 기판의 저항에 의해 수축이 용이하지 않기 때문에 유리의 밀도와 굴절률은 냉각속도나 재열처리에 매우 민감할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 AFD 방법에 의해 실리콘 기판 위에  $76\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Na}_2\text{O-}4\text{Al}_2\text{O}_3$  유리박막을 제작하였으며, 열처리 후 냉각속도와 재열처리의 조건에 따른 유리의 광학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

AFD(Aerosol Flame Deposition) 방법이란 액상의 졸을 초음파 진동자를 사용하여 에어로졸 입자로 만들고, 산·수소 불꽃으로 산화시켜 기판 위에 증착시키는 방법으로서 장치의 모식도는 Fig. 1과 같다.

초음파를 이용하여 에어로졸을 생성시킬 경우 에어로졸의 크기는 임의로 조절될 수 있다. 초음파가 액체를 통과하여 액체와 기체의 경계면에 도착하면 그 경계면에서 액체 방울이 생성되며, 이때 생성된 입자의 크기<sup>14)</sup>는 액체의 밀도( $\rho_L$ )와 표면장력( $\sigma_L$ ), 초음파의 각진동

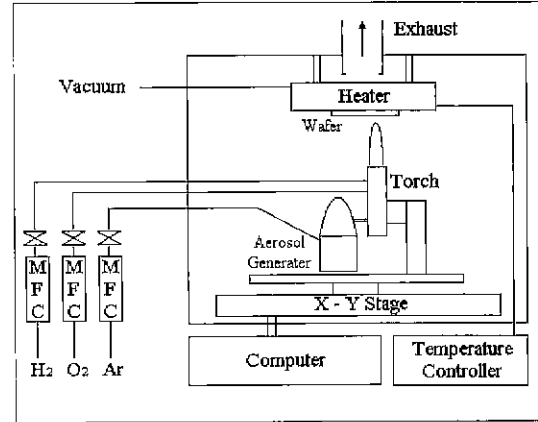


Fig. 1. Schematic diagram of AFD(Aerosol Flame Deposition).

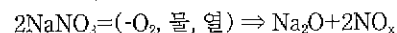
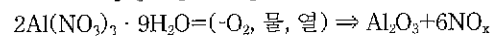
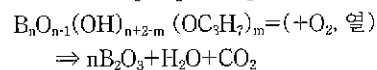
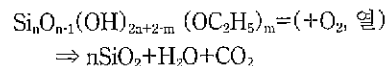
수( $\omega_0$ )에 의하여 식 (1)과 같이 주어진다.

$$D = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma_L}{\rho_L \omega_0^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

따라서 용액의 밀도와 표면장력을 조절하여 에어로졸의 크기를 조절할 수 있다.

### 2.1. 졸의 제조

실험에 사용된 Sodium borosilicate 유리박막의 조성은  $76\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Na}_2\text{O-}4\text{Al}_2\text{O}_3$  (조성비는 mol%임.)로써 여기에 사용된 시약은 tetraethyl orthosilicate (TEOS),  $\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , Methanol, DI water이다. 먼저 TEOS를 DI water과 메탄올의 물비가 5:1로 혼합된 용매에서 1시간 동안 가수분해 시켰다. 가수분해 촉매로는 질산을 사용하였다. 여기에  $\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$ 를 천천히 첨가하여 자석교반기로 교반하면서 3시간 동안 반응시켰다. 준비된 졸(sol)용액을 에어로졸 발생기에 넣고 에어로졸을 만들어 토치까지 이송시킨 다음 불꽃반응을 일으키면 다음과 같은 화학식을 거쳐 고체화된 유리 알갱이를 얻을 수 있게 된다.



### 2.2. 박막증착

졸 용액을 1.5 MHz의 초음파 진동자가 부착된 용기에 넣고 에어로졸을 만든다. 에어로졸은 아르곤 가스에 의해 토치로 이송되고, 산·수소 불꽃에 의해 산화반응되면서 홀더에 부착되어 있는 실리콘 기판에 증착된다. 이때 웨이퍼 홀더는 온도조절기를 사용하여 400°C로 유지시켰다. 또한 박막의 두께가 일정하게 증착되도록 토치는 컴퓨터를 이용하여 x, y 방향으로 그물망 모양으로 움직이면서 산화분말을 증착시켰다. 증착된 산화분말의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰되었다.

**2.3. 열처리 공정**

증착된 분말의 결정수나 유기물을 제거하기 위하여 500°C 산소분위기에서 2시간 동안 열처리하였다. 건조된 박막을 1300°C로 유지된 관상로에서 2시간 동안 열처리함으로써 산화분말을 용융시켰다. 열처리 후 공기 중에서 급냉시켜 유리박막을 제작한 후 재열처리하여 재열처리 조건에 따른 유리의 광학적 특성의 변화를 조

사하였다.

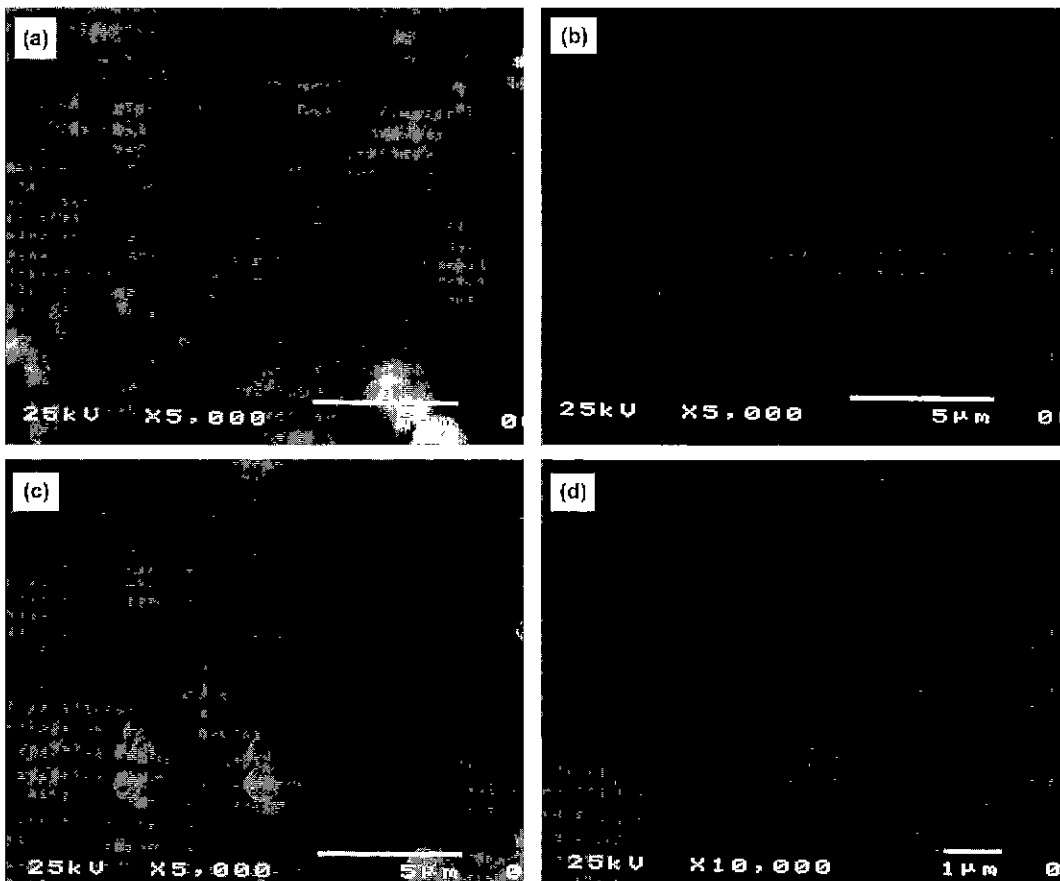
**2.4. 박막의 물성측정**

박막의 두께 및 굴절률, 그리고 복굴절률을 헬륨-네온 레이저 광원과 GGG(Gadolinium Gallum Garnet) 프리즘으로 구성된 프리즘 커풀러<sup>15)</sup>로 측정하였다.

$76\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Na}_2\text{O-}4\text{Al}_2\text{O}_3$  유리의 열팽창계수는 TMA(dilatometer)를 사용하였으며 0~30°C에서는 1°C/min, 30~700°C에서는 5°C/min로 승온하면서 측정하였다. 측정에 사용한 시편은 박막 제작시 사용되는 졸(sol)용액을 건조하여 하소한 후 다시 백금도가니에 넣어 1300°C에서 2시간 용융한 후 상온에서 급냉하여 제작하였다.

**3. 결과 및 고찰**

Fig. 2는 열처리온도에 따른 Si 기판 위에 증착된



**Fig. 2.** The microstructure of  $76\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Na}_2\text{O-}4\text{Al}_2\text{O}_3$  glass film which were consolidated at (a) 500°C, (b) 900°C, (c) 1100°C and (d) 1300°C deposited on the Si substrate.

76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물의 미세구조이다. 위의 조성을 Si 기판 위에 증착하여 500°C에서 건조한 후 산화물의 입자 크기는 수 Å에서 3 μm까지 분포되어 있으나 900°C에서 열처리할 경우 소결의 구동력이 높은 수 Å 크기의 입자들은 소결되면서 소멸되었다. 1100°C에서 열처리할 경우 입자들이 넥크(neck)를 형성하면서 물질 유동이 일어난다. 1300°C에서 산화물은 완전히 용융되어 깨끗한 유리박막이 형성되었다. 실제적으로 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성은 1200°C 정도에서 용융되었으나 유리박막의 조도는 좋지 않았다. 따라서 본 연구에서는 1300°C에서 유리박막을 제작한 후 냉각 속도와 재열처리의 변화에 따른 박막의 광학적 특성을 조사하였다.

Sodium borosilicate 유리영역의 조성인 78SiO<sub>2</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7Na<sub>2</sub>O 박막은 쉽게 상분리나 결정상이 생기는 조성이다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 78SiO<sub>2</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7Na<sub>2</sub>O+6 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 산화물을 용융 전후의 온도에서 열처리 후 XRD 분석 결과 결정상은 관찰되지 않았으며, 또한 1300°C 용융 후 제작되어진 박막이 비정질임을 확인하였다. Fig. 3에서 2θ=33°의 피크는 Si 기판을 나타낸다.

Fig. 4는 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 열팽창계수이다. 온도가 증가함에 따라 열팽창계수는 증가하여 300°C에서 전이온도 이전까지 약 5×10<sup>-6</sup>/°C이다. 이 값은 Si의 열팽창계수 3×10<sup>-6</sup>/°C 보다 더 큰 값으로 냉각 시 유리는 인장응력 Si 기판을 압축응력을 받는다는 것을 의미한다. 따라서 유리를 용융 후 급냉시 유리는 쉽게 수축할 수 없으며 냉각속도나 재열처리에 의해 유리박막의 두께와 굴절률은 민감하게 변할 것으로 예측된다.

먼저 Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 냉각속도에 따른 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리박막의 두께와 굴절

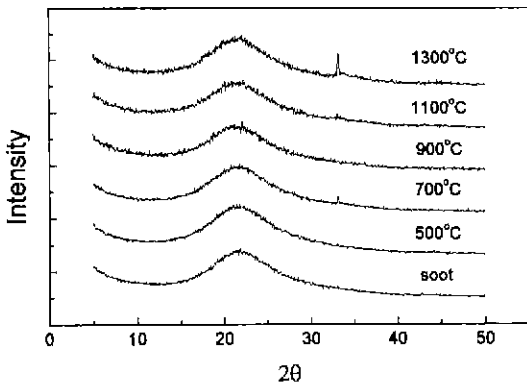


Fig. 3. XRD results of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass film as a function of consolidate temperature.

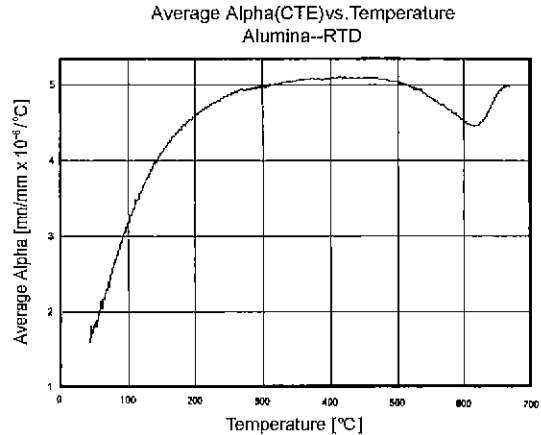


Fig. 4. Measurement of thermal expansion coefficient of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass film.

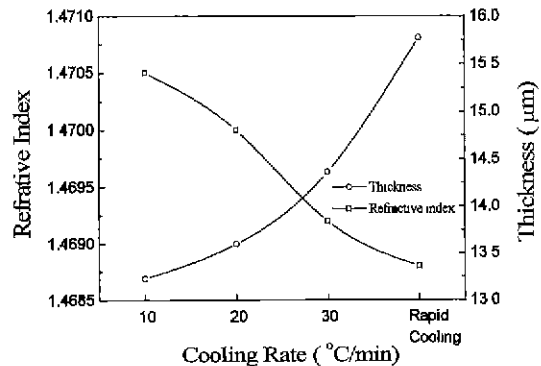


Fig. 5. Refractive index and thickness of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass thin films as a function of the cooling rates.

률의 변화를 조사하였다. 1300°C에서 용융된 유리박막을 상온의 동판 위에서 급냉시킬 경우 유리의 두께는 15.77 μm이었으나 10°C/min으로 서냉시킬 경우 13.23 μm로 감소하였다. 한편, 굴절률은 급냉의 경우 1.4688이었으나 냉각속도가 10°C/min일 경우 굴절률은 1.4705로 증가하였다. 이 결과는 광도파로의 설계에 맞게 소자를 제작하기 위해서는 냉각속도가 정확하게 제어되어야 함을 의미한다.

광도파로의 제작 시 base층과 core층은 재열처리 과정을 거친다. 즉, base 층을 제작한 후, base층 위에 굴절률이 높은 core층의 산화물 분말을 증착시켜 용융시킨다. 이때에 base층은 다시 열처리 과정을 거치게 된다. 광도파로 제작을 위해 core 층을 식각한 후 굴절률이 낮은 over-clad 층의 산화물분말을 증착시켜 용융시킨다. 결국 base 층은 두 번 core 층은 한 번 재열처리 과

정을 거치게 된다. 따라서 base와 core층의 굴절률과 두께는 변하게 되며 최종적인 열처리 과정인 over-clad 층의 열처리 및 냉각조건에 가장 크게 의존할 것으로 생각되어진다.

급냉에 의해 유리박막을 제작할 경우 유리박막과 기판으로 사용되는 실리콘 기판과의 열팽창계수 차이로 인해 실리콘 기판이 변형되거나 유리박막에 응력이 유기되어 복굴절을 일으킨다. 광손실의 원인인 복굴절을 제거하기 위해서는 소둔(annealing)에 의해 응력을 완화시켜야 한다. 가장 효과적인 응력의 완화는 전이온도 바로 이하에서 열처리할 경우 가능하다. Fig. 4에 의하면 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 전이온도는 620°C임을 알 수 있다.

Fig. 6은 1300°C에서 용융 후 급냉에 의해 제작된 유리박막을 500, 600, 700°C에서 열처리 시간의 변화에 따른 굴절률의 변화를 나타낸다. 500과 600°C에서 열처리할 경우 시간이 증가함에 따라 굴절률은 점점 증가한다. 그러나 전이온도의 바로 아래인 600°C에서 유리박막의 밀도 증가는 훨씬 효과적이어서 굴절률의 증가율은 500°C에서 보다 높다. 한편, 700°C의 경우 비록 전이온도 바로 이상임에도 불구하고 24시간까지는 굴절률이 증가한 후, 그 이상의 열처리 시간에서 굴절률은 거의 변하지 않는다.

Fig. 7은 1300°C에서 용융 후 급냉에 의해 제작된 유리박막을 500, 600, 700°C에서 열처리 시간의 변화에 따른 복굴절(TE-TM)의 변화를 나타낸다. 소둔(annealing)에 의해 응력이 완화됨에 따라 복굴절이 급격히 감소함을 관찰할 수 있다. 복굴절 감소의 경향은 Fig. 6의 결과와 일치하여 열처리 시간의 증가에 따라 굴절률이 가장 크게 증가하는 온도인 600°C에서 복굴절이 가장 크게 감소하였다. 즉, 원자의 재배열에 의해 응력이 완화되고

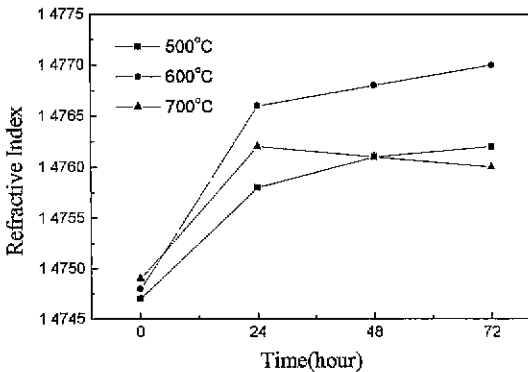


Fig. 6. Refractive index of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass thin films annealed at 500°, 600° and 700°C as a function of the annealing time.

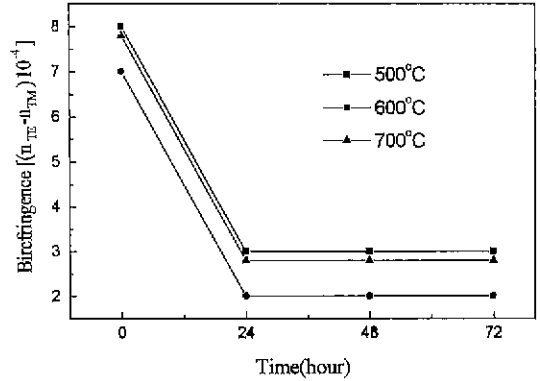


Fig. 7. Birefringence (TE-TM) of 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass thin films annealed at 500°, 600° and 700°C as a function of the annealing time.

밀도와 굴절률이 증가하기 때문이다.

#### 4. 결 론

냉각속도와 재열처리가 AFD 방법에 의해 제작된 76SiO<sub>2</sub>-14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Na<sub>2</sub>O-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 유리박막의 열팽창계수는 300°C부터 전이온도 사이에서 약 5×10<sup>-6</sup>/°C이었으며, 전이온도는 620°C이었다.
2. 유리박막을 상온의 동판위에서 급냉시킬 경우 유리박막의 두께와 굴절률은 각각 15.77 μm와 1.4688이며, 10°C/min으로 서냉시킬 경우 유리박막의 두께와 굴절률은 각각 13.23 μm와 1.4705이었다.
3. 유리박막을 전이온도 이하에서 열처리할 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 굴절률은 증가하였다.
4. 열처리온도에 따른 유리박막의 복굴절(TE-TM) 감소는 굴절률이 가장 크게 증가하는 온도인 600°C에서 가장 컸다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(97-0300-03-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. M.J. Weber, "Science and Technology of Laser Glass," *J. Non-Crystalline Solids*, **123**, 208-222 (1990).
2. P.G. Clem and D.A. Payne, "Heteroepitaxy and Waveguide Formation for Solution Deposited LiNbO<sub>3</sub> Thin Layers," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **392**, (1995).
3. T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setcune, O. Yamazaki

- and K. Wasa, "PLZT Thin Film Waveguides," *Appl. Opt.*, **23**, 2187 (1984).
4. B.J. Stadler, K. Vaccaro, A. Davis, E.A. Martin and G. O. Ramseyer, "Characterization of Magneto-Optical Rare Earth-Doped InGaAsP Thin Films on InP," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **392**, (1995).
  5. T.A. Tumolillo, Jr and P.R. Ashley, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3068 (1993).
  6. M. Kawachi, "Silica Waveguide on Silicon and Their Application to Integrated Optic Components," *Optical and Quantum Electronics*, **22**, 391-416 (1990).
  7. T. Valette and J.P. Jadot, "Si-based Integrated Optics Technologies," *Solid State Tech.*, 69-75, Feb. (1989).
  8. N.A. Sanford, K.J. Malone and D.R. Larson, "Integrated-Optic Laser Fabricated by Field-Assisted Ion Exchange in Neodymium-Doped Soda-Lime-Silicate Glass," *Opt. Lett.*, **15**, 366-368 (1990).
  9. Patrick W. Leech, Mark C. Ridgway, "Waveguides Fabricated in Fused Silica by Germanium Ion Implantation at Varying Doses," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **392**, (1995).
  10. J.A. Gates, A.J. Bruce, J. Shmulovich, Y.H. Wong, G. Nykolak, M.R.X. Barros and R. Ghosh, "Fabrication of Er-Doped Glass Films as used in Planar Optical Waveguides," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **392**, (1995).
  11. R.R.A. Syms and A.S. Holmes, "Reflow and Burial of Channel Waveguides Formed in Sol-Gel Glass on Si Substrates," *IEEE Photonics Tech.. Lett.*, **3**(9), Sept. (1993).
  12. T.F. Morse. A. Kilian and L. Reinhart, "Aerosol Techniques for Glass Formation," *J. Non-Crystalline Solids*, **129**, 93-100 (1991).
  13. Milos B. Volf, "Chemical Approach to Glass," *Glass Science and Technology*, **7**, pp183-192, Elsevier, Amsterdam, 1984.
  14. R.L. Pescin and R.J. Raco, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *J Acoust. Soc. Am*, **35**(9), 1378-1381 (1963).
  15. H.J. Lee and S.S. Lee, "Measurement of The Effective Indices of InGaAsP Waveguides by Silicon Prism Coupler," *J Kor. Phys. Soc.*, **22**(4), 487-491 (1980).