

Aerosol Flame Deposition법을 이용한 광도파로용 Borophosphosilicate 유리박막의 제작에 관한 연구

이정우* · 정형곤* · 김병훈 · 장현명** · 문종하

전남대학교 세라믹공학과, *전남대학교 물리학과, **포항공과대학 재료공학과
(1999년 10월 18일 접수)

Fabrication of Borophosphosilicate Glass Thin Films for Optical Waveguides Using Aerosol Flame Deposition Method

Jeong Woo Lee*, Hyung Kon Chung*, Byung Hoon Kim,
Hyun Myung Jang** and Jong Ha Moon

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

*Dept. of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

**Dept. of Material Science & Engineering, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

(Received October 18, 1999)

초 록

Aerosol Flame Deposition법을 이용하여 광도파로용 실리카 유리박막을 제작하였다. $(92-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ 조성의 유리박막 제작시 B_2O_3 의 양이 증가함에 따라 산화반응 중 B_2O_3 와 P_2O_5 의 휘발에 의해 증착률이 급격히 낮아졌다. 또한 B_2O_3 함량이 20에서 70 mol%로 증가함에 따라 굴절률은 1.4589에서 1.4683으로 증가하였다. 유리박막의 굴절률 조절을 용이하게 하기 위하여 $62\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ 에 GeO_2 를 첨가하였다. GeO_2 첨가량이 2에서 12 wt%로 증가함에 따라 굴절률은 1.4633에서 1.4716으로 증가하였다.

ABSTRACT

Silica glass films to utilize optical waveguides was fabricated by Aerosol Flame Deposition(AFD) method. As the amount of B_2O_3 increased in the sol solution of $(92-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$, the thermophoretic deposition rate onto Si substrate was markedly lowered due to vaporizing out of B_2O_3 and P_2O_5 during the vaporization and reaction of the aerosol in the flame. GeO_2 was added to $62\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ in order to control easily the refractive index of glass films. As the amount of GeO_2 increased from 2 to 12 wt%, its refractive index increased from 1.4633 up to 1.4716.

Key words : Borophosphosilicate glass thin films, Optical waveguides, AFD method

1. 서 론

평판형 광도파로는 유리,¹⁾ LiNbO_3 ,²⁾와 PLZT³⁾ 같은 유전체, GaAs와 InP 같은 반도체,⁴⁾ 그리고 고분자⁵⁾ 등으로 제작된다. 광도파로 재료로서 유리는 투명성, 화학적 안정성, 저가격, 광섬유와 비슷한 재료와 굴절률로 인한 저광손실 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 유리를 이용한 평판형 광도파로 소자의 제작에 관한 연구는 화염기수분해(FHD),⁶⁾ 화학증착(CVD),⁷⁾ 이온교환,⁸⁾ 이온침투,⁹⁾ 스퍼터링,¹⁰⁾ sol-gel 법¹¹⁾ 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 휘발성

이 매우 높은 염화물만 사용이 가능하여 유리박막의 조성이 매우 제한적이다. 따라서 이들의 단점을 보완할 수 있는 개선된 방법이 필요하다.

본 연구에서는 AFD(Aerosol Flame Deposition) 방법¹²⁾으로 광소자용 유리 박막을 제작하였다. AFD 방법은 증착 속도는 FHD 방법과 비슷한 반면 증기압이 낮은 알칼리, 희토류 원소가 함유된 유리박막을 제작할 수 있는 장점이 있다. 따라서 증기압이 낮은 Er과 같은 원소가 함유되어야 하는 평판형 광증폭기(Planar Amplifier) 제작에 용이한 방법임에도 불구하고 많은 연구가 이루어지지 않았다.

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 더 열처리 과정을 거쳐야 하며, 이 과정에서 유리 박막의 굴절률이 변할 가능성이 있다. 따라서

재열처리 온도에 따른 유리 박막의 굴절률 변화는 매우 중요하다.

본 연구에서는 AFD 방법에 의해 borophosphosilicate계 유리박막을 제작하여 조성과 재열처리 온도에 따른 유리박막의 광학적 특성을 조사하였으며 이 결과를 이용하여 광도파로를 제작하였다.

2. 실험방법

AFD (Aerosol Flame Deposition) 방법이란 액상의 sol을 초음파 진동자를 사용하여 aerosol 입자로 만들고, 산·수소 불꽃으로 산화시켜 기판 위에 증착시키는 방법이다.

초음파를 이용하여 aerosol을 생성시킬 경우 aerosol의 크기는 입자로 조절될 수 있다. 초음파가 액체를 통과하여 액체와 기체의 경계면에 도착하면 그 경계면에서 액체 방울이 생성되며, 이때 생성된 입자의 크기는 액체의 밀도 (ρ_L)와 표면장력 (σ_L), 초음파의 각진동수 (ω_0)에 의하여 다음 식과 같이 주어진다.¹⁴⁾

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

따라서 용액의 밀도와 표면장력을 조절하여 aerosol의 크기를 조절할 수 있다. 본 연구에서는 1.5 MHz를 사용하였으며 이때의 aerosol 크기는 대략 4 μm 이다.

1) Sol 용액의 제조

실험에 사용된 시약은 tetraethyl orthosilicate (TEOS), B₂O₃ [(CH₃)₂CHO]₃, H₃PO₄, Ge(OC₂H₅)₄, HNO₃, methanol, 증류수이다. 먼저 TEOS를 증류수와 메탄올의 몰비가 5:1인 용매에서 1시간 동안 가수분해 시켰다. 가수분해 촉매로는 질산을 사용하였으며, 인산의 양이 많을 경우 질산의 양을 줄였다. 여기에 B[(CH₃)₂CHO]₃와 Ge(OC₂H₅)₄를 천천히 첨가하여 자석교반기로 교반하면서 3시간 동안 반응시켰다.

2) 박막의 증착

Sol 용액을 1.5 MHz의 초음파 진동자가 부착된 용기에 넣고 aerosol을 만든다. Aerosol은 Ar gas에 의해 torch로 이송되고, 산·수소 불꽃에 의해 산화반응 되면서 holder에 부착되어 있는 Si 기판에 증착된다. 이때에 wafer holder는 온도조절기를 사용하여 B₂O₃와 P₂O₅의 휘발을 최소화하기 위하여 200°C로 유지시켰다. 또한 박막의 두께가 일정하게 증착되도록 torch는 컴퓨터를 이용하여 x, y 방향으로 그물망 모양으로 움직이면서 산화분말을 증착시켰다.

3) 열처리 공정

증착된 분말의 결정수나 유기물을 제거하기 위하여 500°C 산소분위기에서 1시간 동안 열처리하였다. 건조된 박막을 1000~1350°C로 유지된 관상로에서 2시간 동안 열처리함으로써 산화분말을 용융시켰다. 열처리 후 공기 중에서 급냉시켜 유리박막을 제작한 후 재열처리하여 재열처리 조건에

따른 유리 박막의 물성 변화를 조사하였다.

4) 박막의 물성측정

박막의 두께 및 굴절률은 He-Ne laser 광원($\lambda=632.8 \mu\text{m}$)과 GGG (Gadolinium Gallium Garnet) prism으로 구성된 prism coupler¹⁵⁾로 측정하였으며, 박막의 표면은 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

저손실 광도파로를 제작하기 위해서는 유리 박막의 정확한 두께 제어가 매우 중요하다. 유리박막의 두께는 sol 용액의 조성, sol 용액의 농도, 산/수소 불꽃의 온도, torch와 기판사이의 거리, 기판의 온도 등에 의존한다. 일반적으로 다른 조건들은 일정하게 고정될 경우 유리 박막의 두께에 영향을 미치지 않으나, sol 용액 조성의 변화는 두께에 영향을 미칠 수 있다. Fig. 1은 (92-x)SiO₂-xB₂O₃-8P₂O₅ (mol%) 유리조성에서 B₂O₃의 양을 20에서 70 mol%로 변화시키면서 sol 용액을 제조한 후, AFD법으로 Si 기판에 산화분말을 증착하여 용융시킨 유리박막의 증착률이다. B₂O₃의 양이 증가함에 따라 증착률이 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같이 증착률이 낮아지는 이유는 aerosol이 산/수소 불꽃에 의해 휘발된 후 Si 기판에 증착되는 과정에서 증기압이 높은 B₂O₃와 P₂O₅가 휘발되기 때문이다.

유리박막의 조성을 EPMA로 분석할 경우 원자번호가 작은 B의 분석은 용이하지 않다. 따라서 sol 용액과 열처리 후 유리박막의 조성에 있어서 B₂O₃ 함량에 따른 SiO₂와 P₂O₅ 함량을 EDAX로 정량분석하여 Fig. 2에 도시하였다. B₂O₃ 함량이 증가함에 따라 sol 용액 내의 P₂O₅ 함량과 열처리 후 유리박막의 P₂O₅ 함량의 차이가 점점 커짐을 알 수 있다. 전반적으로 P₂O₅ 함량의 반 정도가 휘발되는 것을 고려할 때 P₂O₅에 비해 증기압이 더 높은 B₂O₃는 더 심각하게 휘발 될 것으로 예상된다. B 성분의 분석의 어려움으로 인해 유리박막의 실제 조성은 알기 어려워 편의상 이후의 유리조성은 제조된 sol 용액의 조성으로 표기하였다.

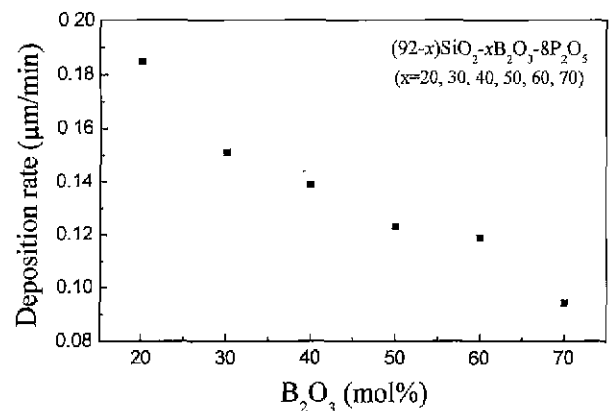


Fig. 1. Deposition rate change versus B₂O₃ concentration.

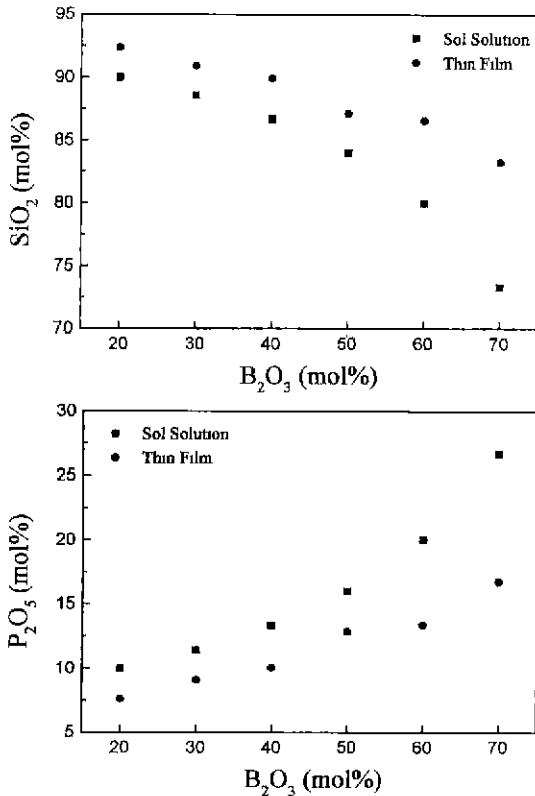


Fig. 2. Composition change of $(92-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=20, 30, 40, 50, 60, 70$) glass thin films. (a) SiO_2 , (b) P_2O_5

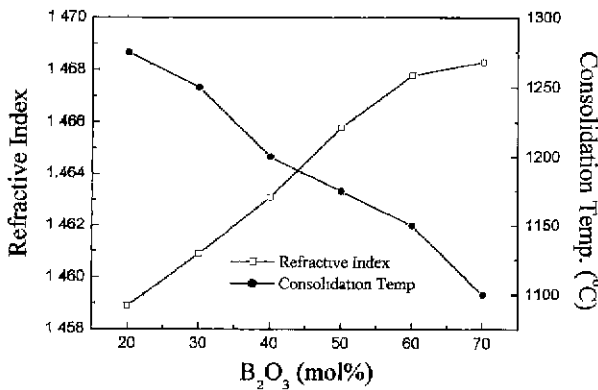


Fig. 3. Refractive index & consolidation temperature of $(92-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=20, 30, 40, 50, 60, 70$) glass thin films.

Fig. 3은 $(92-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=20, 30, 40, 50, 60, 70$) 유리박막의 굴절률과 용융온도이다. B₂O₃ 함량이 20에서 70 mol%로 증가함에 따라 굴절률은 1.4589에서 1.4683으로 증가하였다. 일반적으로 SiO₂-B₂O₃계에서 B₂O₃ 함량이 증가함에 따라 굴절률은 감소 후 증가하나,¹⁶⁾ 용융 후 서냉한 경우 본 실험에서와 같은 경향을 보인다. 이것은 B₂O₃ 함량이 증가함에 따라 triangle 구조를 갖는 B₂O₃가 사면체 구조로 바뀌고, Si를 치환하면서 유리구조가 더 치밀해져 굴

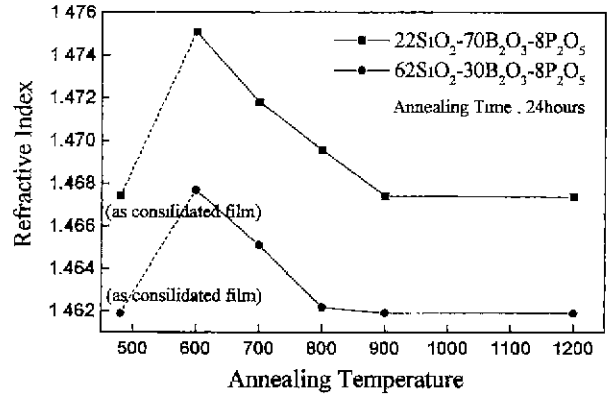


Fig. 4. Refractive index change of glass thin film versus annealing temperature.

절률이 증가¹⁷⁾되는 것으로 생각된다.

유리의 굴절률은 냉각속도나 재열처리 같은 열처리조건에 따라 달라진다. 그러나 광도파로 제작 시 base는 두 번 core는 한번 더 열처리 과정을 거친다. 즉, 광분할기(splitter) 제작을 위하여 $72\text{SiO}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ 조성을 base로 선택할 경우 1275°C에서 유리화 후, 여기에 core를 증착하여 1250 °C에서 열처리 과정을 거친다. Core를 식각한 후 over clad를 증착하여 1100°C에서 마지막 열처리 과정을 거친다. 이 과정에서 base와 core 박막의 굴절률이 변할 수 있다. 따라서 재열처리 후 굴절률의 변화 여부는 매우 중요하다. Fig. 4는 $(92-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=30, 70$) 조성을 유리화 후 공기 중에서 급냉시킨 시편을 전이온도 이상에서 24시간 재열처리한 유리박막의 굴절률 변화이다. 전이온도 부근에서는 굴절률이 급격히 상승하나 900°C 이상에서 재열처리할 경우 굴절률의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 base 위에 core, 식각된 core 위에 over clad를 900°C 이상에서 열처리할 경우 굴절률의 변화는 무시할 수 있음을 의미한다. 다시 말하면 core와 over clad의 유리화 온도는 900°C 이상이어야 한다. 한편, Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 재열처리할 경우 박막의 두께도 동시에 변한다. 열처리 온도가 높아질수록 박막의 두께가 증가함과 동시에 굴절률이 낮아진다. 그러나 900°C 이상에서 열처리할 경우 두께가 변하지 않음을 알 수 있다.

유리박막의 굴절률은 광도파로의 설계에 있어서 매우 중요하다. Base와 광이 도파하는 core 사이의 굴절률의 변화율을 $\Delta\%$ 라고 하는데 이 값이 커지면 단일모드(single mode) 조건을 만족하기 위하여 도파로 크기는 작아야 한다. Low $\Delta\%$ (≈ 0.3)인 경우는 주로 광분할기(splitter)와 같은 직선형 광도파로 제작에 사용되며, high $\Delta\%$ (≈ 0.75)인 경우 곡률이 큰 AWG(arrayed-waveguide grating) 제작에 사용된다. 열처리 후 유리박막을 공기 중에서 급냉시키는 실험 조건에서 B₂O₃ 함량이 20 mol%와 70 mol%일 경우의 $\Delta\%$ 가 0.7인 점을 고려할 때 본 실험의 조성은 광분할기 제작에 국한

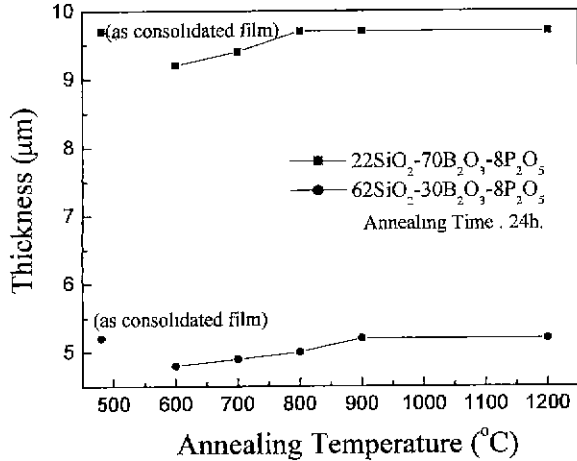


Fig. 5. Thickness change of glass thin film versus annealing temperature.

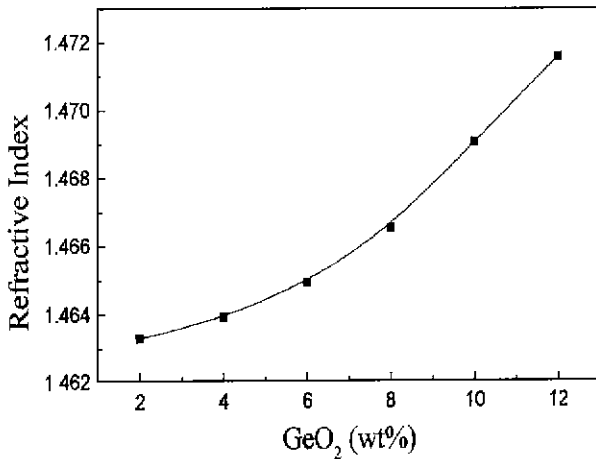


Fig. 6. Refractive index of $62\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{P}_2\text{O}_5\text{+}x\text{wt}\% \text{GeO}_2$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 12$) glass thin films.

될 것으로 판단된다.

Borophosphosilicate계 유리박막이 광분할기에서 AWG까지 폭 넓게 응용되기 위해서는 굴절률 조절이 용이하여야 한다. 그러나 본 실험계의 경우 전술한 바와 같이 굴절률이 가장 낮은 $x=20$ 과 굴절률이 가장 높은 $x=70$ 사이의 $\Delta\%$ 가 0.7 정도에 불과하다. 굴절률 조절을 더 용이하게 하기 위하여 borophosphosilicate계에 GeO_2 를 첨가하였다. Fig. 6은 $62\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{P}_2\text{O}_5\text{+}x\text{wt}\% \text{GeO}_2$ ($x=2\sim 12$) 유리박막의 굴절률이다. GeO_2 의 첨가량이 2 wt%에서 12 wt%로 증가함에 따라 굴절률은 1.4633에서 1.4716으로 증가하였다. 굴절률이 1.4589인 $72\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{P}_2\text{O}_5$ 조성의 유리박막을 base로 사용하고, $62\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{P}_2\text{O}_5$ 에 2 wt% GeO_2 와 10.7 wt% GeO_2 가 첨가된 조성의 유리박막을 core로 사용할 경우 이들 사이의 $\Delta\%$ 는 각각 0.3과 0.75로써 $62\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{P}_2\text{O}_5\text{+}x \text{ wt}\% \text{GeO}_2$ 유리박막은 splitter에서 AWG 소자에까지 폭 넓게 응용 가능성을 알 수 있다.

4. 결 론

AFD법에 의해 제작된 광도파로용 borophosphosilicate 유리박막의 광학적특성을 조사하였다.

1. $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 계에서 B_2O_3 의 양이 증가함에 따라 산/수소 불꽃에서의 산화반응중 B_2O_3 와 P_2O_5 의 휘발에 의해 증착률이 급격히 낮아졌으며 함량이 20에서 70 mol%로 증가함에 따라 굴절률은 1.4589에서 1.4683으로 증가하였다.

2. 유리박막의 굴절률을 변화시키기 위하여 GeO_2 를 첨가하였다. GeO_2 의 첨가량이 2에서 12 wt%로 증가함에 따라 굴절률은 1.4633에서 1.4716으로 증가하였다.

5. 감사의 글

본 연구는 정보통신연구원 대학기초연구(과제번호:99-162)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. J. Weber, "Science and Technology of Laser Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 208-222 (1990).
2. P. G. Clem and D. A. Payne, "Heteroepitaxy and Waveguide Formation for Solution Deposited LiNbO_3 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 (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. P. W. Leech and M. 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), 1077-1079 (1993).
12. T. F. Morse, A. Kilian and L. Reinhart, "Aerosol Techniques

- for Glass Formation," *J. Non-Cryst. Solids*, **129**, 93-100 (1991).
13. M. B. Volf, "Chemical Approach to Glass," *Glass Science and Technology*, **7**, 183-192, 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).
 16. S. H. Wemple, D. A. Pinnow, T. C. Rich, R. E. Jaeger and L. G. Van Uniter, "Binary SiO₂-B₂O₃ Glass System : Refractive Index Behavior and Energy Gap Considerations," *J. Appl. Phys.*, **44**(12), (1973).
 17. R. Araujo, "Influence of boron-oxygen bonding on glass properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **222**, 25-32 (1997).