

FHD(Flame Hydrolysis Deposition)법으로 제작된 광도파막용 실리카 soot의 분광학적 분석

류형래 · 김재선 · 신동욱
한양대학교 세라믹공학과
(2000년 11월 9일 접수)

Spectroscopic Analysis of Silica Soot for Planar Waveguide by FHD(Flame Hydrolysis Deposition) Method

Hyung Rae Ryu, Jae Sun Kim and Dong Wook Shin

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea
(Received November 9, 2000)

초 록

FHD(Flame Hydrolysis Deposition) 공정은 광통신에서 사용되는 수동형 집적광학소자를 제작하는 공정으로서, SiCl_4 를 기상 화시켜 산소와 수소의 혼합물에 의해 생성되는 고온의 화염에 공급함으로써 수화반응과 산화반응을 통해 SiO_2 를 형성하는 방법이다. 이 FHD 공정은 화염 형성에 관여하는 장비의 조건에 따른 매우 다양한 공정인자에 의하여 박막의 조성이 결정되므로, 박막의 조성을 예측하는 것이 용이하지 않았다. 본 연구에서는 FHD 공정에서 첨가가스의 유량을 제어하여 박막의 조성 및 광학적 특성을 예측할 수 있는 공정 분석의 기초자료를 제공하기 위하여 FTIR과 ICP-AES를 이용하여 실리카 soot의 조성분석에 대한 연구를 수행하였다. FTIR 흡수스펙트럼을 통해 실리카 soot에 존재하는 Si-O, B-O, OH(H_2O) 농도의 변화를 관찰할 수 있었으며, ICP-AES를 통해 B-O의 흡수스펙트럼의 변화를 B의 농도와 정량적으로 연관지을 수 있었다.

ABSTRACT

As a common process of fabricating passive integrated optical devices used in optical communication, FHD(Flame Hydrolysis Deposition) is widely employed to deposit SiO_2 films, where utilizes the hydrolysis of SiCl_4 in the high temperature $\text{H}_2\text{-O}_2$ flame. Since many process parameters are involved in forming multi-component amorphous film($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$), it is not easy to predict the optical, mechanical, and thermal properties of deposited film from the simple process parameters, such as source flow rate. In this research, the motivation of study was to clarify the quantitative relationship between simple process parameters and resulting chemical composition. Hence, compositional analysis of silica soot by FTIR and ICP-AES under the control of the amount of dopant is carried out to obtain the compositional information, which will affect the optical and thermo-mechanical properties of films. By measuring spectrum of absorbance from FTIR, the compositional change of B-O, Si-O, OH(H_2O) in silica soot was investigated and could be quantified in B-O absorbance by ICP-AES analysis

Key words : FHD, Waveguide, Silica, PLC, Optical Device

1. 서 론

FHD(Flame Hydrolysis Deposition) 공정은 광통신에서 사용되는 수동형 집적광학소자를 제작하는 공정으로 SiCl_4 를 기상화시켜 산소와 수소의 혼합물에 의해 생성되는 고온의 화염에 공급함으로써 수화반응과 산화반응을 통해 실리카 유리박막을 합성하는 방법이다. FHD 공정은 일반적인 고속 CVD 공정에 비하여 정교한 증착속도와 조성의 조절이 힘들고 증착된 막이 Soot 형태의 입자로 추가적인 치밀화 공정(소결공정)이 필요하다는 단점이 있으나 고순도 실리카를 형성하여 증착하는 방법으로 이미 VAD, OVD 등 광섬유 제조 공정에서 일반적으로 쓰이는 공정이며 광도파

로를 제조하기 위해 필요한 정도의 증착속도가 쉽게 달성된다는 점에서 현재로서는 가장 선호되는 기술이다. FHD 공정을 통해 광도파막을 형성하기 위해서는 빛이 도파되는 Core층과 이 Core층을 둘러싼 Undercladding층과 Overcladding층이 필요하다. Core층은 두 Cladding층 보다 굴절률이 높아야 하며, 치밀화 공정온도는 Undercladding-Core-Overcladding층 순서로 낮아져야 공정이 가능해진다. 이와 같은 조건을 만족시키기 위해 첨가물(B, P, Ge)이 필요하며, 추가적으로 제조된 박막의 광학적 투과성을 향상시키기 위한 목적도 부분적으로 있다. FHD 공정을 조절하는 최종의 목표는 Undercladding, Core, Overcladding층의 굴절률과 치밀화 온도를 조절하는 것으로 그 핵심은 증착된 Soot층의

조성을 조절하는 것이라 할 수 있다. soot층의 조성은 첫째, 기화 챔버에 존재하는 원료의 온도, 둘째, 운반가스의 유량, 셋째, 산수소화염의 온도, 넷째, 산수소화염을 발생시키는 토치의 기하학적 구조, 다섯째, 토치와 기관의 상호거리 및 각도, 여섯째, 증착되지 못한 soot의 처리를 위한 배기시스템의 구조 및 배기속도등에 의해 민감하게 달라진다. 이러한 다양한 실험인자를 체계적으로 조절하여 정량적으로 soot층의 조성을 조절하는 것은 현실적으로 매우 어려우며, 따라서 대부분의 경우 다수의 시행착오를 거쳐 경험적으로 파악하는 현실이다. 여러 실험인자 중에서 원료가스의 유량을 조절하여 soot층의 조성을 조절하는 것이 일반적이나 soot층의 조성을 정확하고 간편하게 파악하는 기술이 확립되어 있지 않아 광도파로의 광학적, 열적 성질을 이러한 실험인자와 연관시키는 것이 용이하지 않았다.

다양한 조성분석법 중에서 FTIR법(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)을 이용한 실리카에 대한 연구는 이미 상당히 진행되어 있고, 실리카 내에 존재하는 Hydroxyl이나 물리 흡착된 H₂O 성분을 분석하는 데는 상당히 우수한 방법으로 알려져 있다.¹⁾ 또 FTIR법의 경우 분말형태의 시편이나 박막형태의 시편 제작이 용이하고 분석과정도 상대적으로 간단하므로 공정 중에 신속히 조성분석을 행할 수 있는 우수한 방법이라고 판단된다. 단, 이러한 FTIR법을 이용하여 조성을 정량적으로 분석하고자 할 때는 각 peak의 indexing이 정확히 되어 있어야 하고 그 peak를 발생시키는 화학결합의 농도와 peak 높이 또는 면적에 대한 상관관계가 정량적으로 정확히 밝혀져야만 가능하다. 따라서 본 연구에서는 첫째, 광도파로용 실리카 soot에 첨가되는 B, P, Ge 및 실리카의 구조 peak를 정확히 밝혀내어 indexing하고, 둘째 이들 peak과 정량적인 화학적 농도와의 관계, 즉 흡광계수(Extinction coefficient)를 구하는 것이 목적이다.

그 첫 번째 작업으로서 실리카 soot에 가장 많이 첨가되는 B에 대한 분석을 연구하여 보고자 한다. 본 연구에서는 FHD 공정 변수 중 첨가 가스의 유량 변화(BCl₃)를 통해 형성된 실리카 soot(SiO₂·B₂O₃·P₂O₅)의 조성 변화를 FTIR과 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)를 통해 측정하였다. 또한 실리카 soot의 첨가물(B₂O₃)의 FTIR 흡수스펙트럼과 ICP-AES 결과의 비교 분석을 통해 상관관계를 결정함으로써 실리카 유리박막에 첨가되는 B의 조성의 용이한 측정을 위한 인자(흡광계수)를 찾아내고자 한다.

2. 실험

FTIR 분석을 위해 FHD 공정을 통해 제작된 실리카 soot 시편과, 실리카 구조 Peak에 대한 기준을 마련하기 위해 광섬유 제조에 사용되는 cladding용 실리카 모재를 시편으로

사용하였다. 실리카 soot 시편은 첨가 가스의 유량 변화가 SiCl₄ 90 POCl₃ 40 BCl₃ 10, 30, 50, 70, 90 [sccm]으로 B의 첨가량을 변화시킨 것으로 하였다. 시편분말을 KBr과 혼합, 분쇄한 후 일축가압법으로 압력을 가하여 FTIR 분석용 시편을 만들었다. 시편의 두께는 0.43-0.45 mm였고, FTIR 측정에서 Background를 최소화한 시편을 제작하였다. 사용된 FTIR은 Nicolet Magna-IR 760 spectrometer이며, 측정조건은 분해능이 4 cm⁻¹이고 Scan 수는 64, Scan 범위는 400-4000 cm⁻¹으로 하였다.

IR 분광학에서 시편을 통과하는 빛의 세기는 Wavenumber의 함수로 표현할 수 있는데 그 관계는 다음과 같다. 시편을 통과한 IR에 대한 빛의 투과도는

$$T = 100(I/I_0)$$

I: 시편을 통과한 후 빛의 세기

I₀: 시편을 투과하기 전 빛의 세기

로 나타낼 수 있다. 정량 분석을 위해 투과도는 다음과 같이 흡수도로 변환될 수 있으며

$$A = \log_{10}(100/T) = -\log_{10}(T/100)$$

흡수도의 측정은 Fig. 1에서처럼 Peak의 시작점과 끝점을 연결한 선과 Peak의 최대 흡수도를 나타내는 점이 만나는 위치에서 흡수도의 차이를 구할 수 있다.

IR이 시편을 통과할 때 시편을 이루고 있는 각각의 결합에 대한 흡수도는 다음과 같이 주어진다.

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L$$

A: 흡수도(absorbance)

ε: 흡광계수(extinction coefficient)

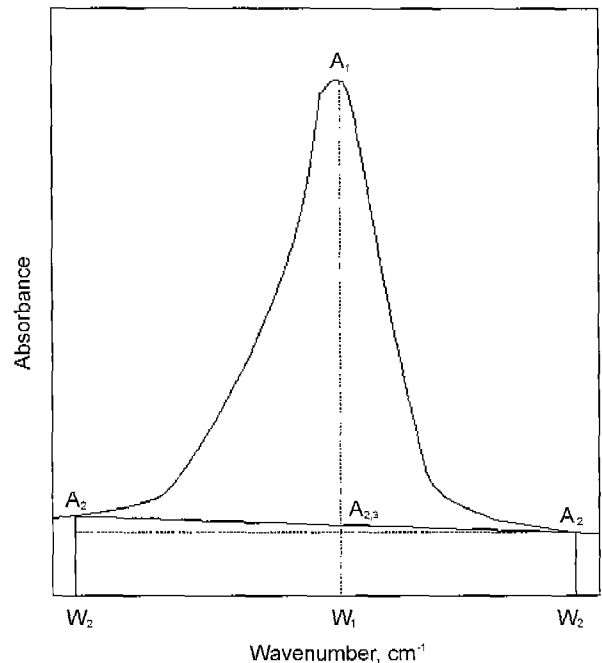


Fig. 1. Two-point baseline method for measuring IR absorbance. Peak absorbance A=A₁-A_{2,3}.

C: 흡수종의 농도

L: 빛이 시편을 통과한 거리

그러므로 FTIR 흡수스펙트럼으로부터 흡수종의 흡수도 (absorbance), 흡광계수(extinction coefficient) 그리고 시편의 두께(L)를 알 수 있다면 흡수종의 농도를 구할 수 있다.

ICP-AES 분석은 FHD 공정을 통해 제작된 실리카 soot에 첨가된 B, P의 함량을 측정하는 것이기 때문에, 첨가 가스의 유량변화가 있는 실리카 soot 시편만 준비하였다. 첨가 가스의 유량 변화가 SiCl₄ 90 POCl₃ 40 BCl₃ 10, 30, 50, 70, 90 [sccm]인 FHD soot시편을 HF:HNO₃=2:1인 용액에 녹인 후 약 1시간동안 150°C에서 유지시켰다. FHD soot를 녹인 용액에 D.I. water를 계속 첨가한 후 150°C에서 불과 함께 HF를 완전히 증발, 제거시켰다. 사용된 ICP-AES는 JOBIN YVONJY 138 Ultrace 모델이었다.

본 연구에서는 FTIR 흡수스펙트럼을 통해 B-O 결합의 흡수도를 구하고 ICP-AES를 통한 B의 농도를 통해 결정함으로써 B-O 결합의 흡광계수를 구할 수 있었다. 또한 이를 기초로 하여 FHD로 증착된 실리카 soot의 구조가 FHD 공정변수(첨가 가스의 유량)의 변화에 따라 어떻게 바뀌는지 밝혀낼 수 있었다.

3. 결과 및 토의

3.1. FTIR 분석결과

3.1.1. 광섬유 모재용 고순도 실리카

Fig. 2에서 보이는 것처럼 실리카를 구성하고 있는 결합의 흡수밴드는 기존에 연구에서 보고된 자료와 거의 일치하고 있다. H₂O band는 3417.30 cm⁻¹에서 Si-O Structural band는 1105.03 cm⁻¹ (Antisymmetric stretching), 794.54 cm⁻¹ (Symmetric stretching) 466.70 cm⁻¹ (Rocking motion)

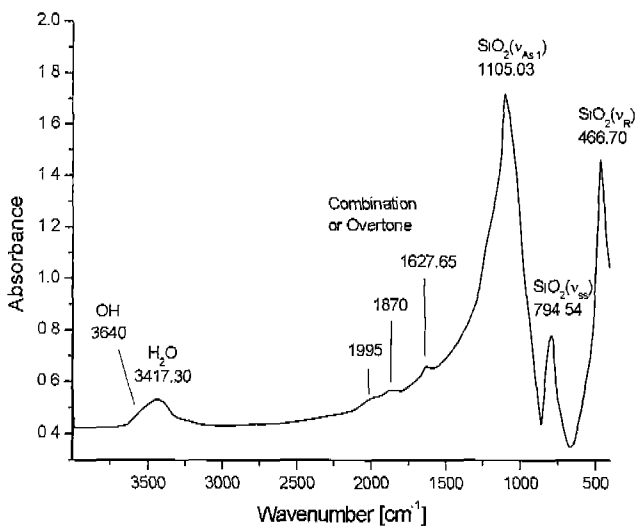


Fig. 2. FTIR absorption spectrum of silica glass for optical fiber cladding.

Table 1. Comparison between Reference Data and Result of Pure Silica

Fundamental band	Previous result	Current result
H ₂ O band	3410 cm ⁻¹	3417.30 cm ⁻¹
SiO ₂ (Antisymmetric stretching)band	1060-1114 cm ⁻¹	1105.03 cm ⁻¹
SiO ₂ (Symmetric stretching) band	800-850 cm ⁻¹	794.54 cm ⁻¹
SiO ₂ (Rocking motion)band	450-468 cm ⁻¹	466.70 cm ⁻¹
Combination or Overtone		
2 · v _{ss} (SiO ₂), v _{As,2} (SiO ₂) + v _R (SiO ₂)*	1633 cm ⁻¹	1627 cm ⁻¹
v _{As,1} (SiO ₂) + v _R (SiO ₂)*	1873 cm ⁻¹	1870 cm ⁻¹
v _{ss} (SiO ₂) + v _{As,2} (SiO ₂)	1990 cm ⁻¹	1995 cm ⁻¹

에서 관찰되었다. 또한 1627.65 cm⁻¹, 1870 cm⁻¹, 1995 cm⁻¹에서는 Si-O Structural band의 Overtone band와 Combination band를 관찰할 수 있었다. Table 1에서 보는 것처럼 H₂O band의 위치는 기존의 연구에서 보고된 3410 cm⁻¹ ²⁾에서 일치하며 Si-O stretching (Antisymmetric stretching) band는 1060-1114 cm⁻¹, ³⁻⁶⁾ Si-O stretching(symmetric stretching) band는 800-850 cm⁻¹, ^{5,6)} Si-O rocking band는 450-468 cm⁻¹ ⁶⁾에서 거의 일치하고 있다. 또한 Si-O Structural band의 Overtone과 Combination의 band는 1627.65 cm⁻¹, 1870 cm⁻¹, 1995 cm⁻¹ ⁷⁾와 일치하고 있다. 상업적으로 이용되고 있는 실리카 유리에서 발견되는 OH band(3673 cm⁻¹)는 ⁸⁻¹⁰⁾ H₂O의 band에 묻혀서 발견하지 못하였다.

FTIR 흡수스펙트럼의 Baseline이 큰 이유는 프리폴 형태

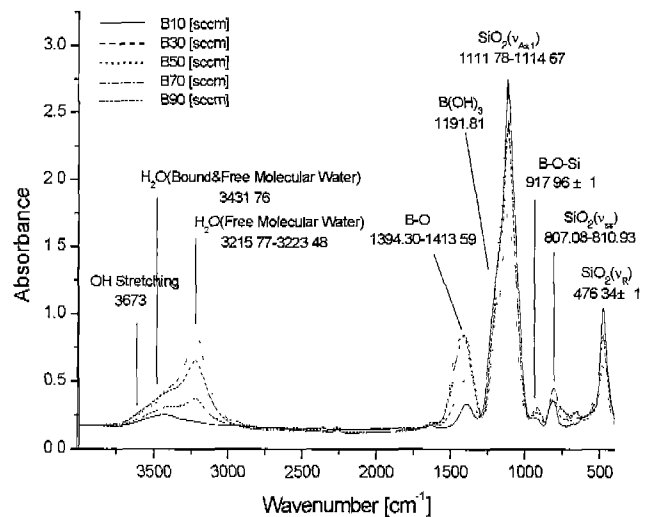


Fig. 3. FTIR absorption spectrum of FHD soot at various BCl₃ flow rate.

Table 2. Peaks of Fundamental Bands of SiO₂ in FHD Soot

BCl ₃ flow rate[sccm]	H ₂ O (Free water)	Si-O(A,S)*		Si-O(S,S)*		Si-O(R)*	
		Pure Silica	FHD Soot	Pure Silica	FHD soot	Pure Silica	FHD Soot
10	-	1105.03	1114.67	794.54	810.93	466.70	476.34
30	3223.48	1105.03	1113.71	794.54	809.97	466.70	476.30
50	3219.63	1105.03	1113.71	794.54	807.08	466.70	476.34
70	3218.66	1105.03	1113.71	794.54	807.08	466.70	476.34
90	3215.77	1105.03	1111.78	794.54	807.08	466.70	476.34

*A,S: Antisymmetric stretching, S,S: Symmetric stretching, R: Rocking motion

의 시편을 분쇄, 혼합하였으므로 입자가 크고 분포가 고르지 못하여 IR 산란이 발생하기 때문이라고 추측된다.

3.1.2. FHD Soot

a) Si-O Structural bands

Fig. 3는 BCl₃의 유량을 변화시키면서 제조된 실리카 soot의 FTIR 흡수스펙트럼 결과이다. Si-O Antisymmetric stretching band는 1111.78-1114.67 cm⁻¹, Si-O Symmetric stretching band는 807.08-810.93 cm⁻¹, Si-O Rocking motion band는 476.34±1 cm⁻¹에 위치하고 있다. Table 2에서 보는 것처럼 광섬유 모재용 고순도 실리카와 비교해 볼 때 실리카 soot를 구성하고 있는 분자들의 Structural bands(Si-O Antisymmetric stretching band, Si-O Symmetric stretching band, Si-O Rocking motion band)가 높은 Wavenumber에 위치하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 실리카의 Si-O Structural bands의 위치는 실리카를 만드는 공정과 실리카 내에 존재하는 OH(H₂O)양에 따라 달라진다. Davis에 의하면 Evaporation 공정에 의해 제작된 실리카를 고온에서 열처리 할 경우 탈수반응(Si-OH--OH-Si → (Si-O-Si+H₂O↑)이 일어나면서 실리카 내에 존재하고 있는 OH양의 감소와 함께 Si-O의 Structural band가 높은 Wavenumber로 이동한다고 하였다.¹⁾ 그러나 Fig. 3에서 볼 때 FHD 공정으로 제작된 실리카 soot의 OH band의 흡수도가 광섬유 모재용 고순도 실리카에 비해 크기 때문에 실리카의 Structural bands의 위치가 높은 Wavenumber에서 나타나는 것은 OH양의 증가에 의한 영향이라기보다는 제조공정의 차이 때문이라고 판단된다. 즉, FHD 공정으로 실리카를 합성할 경우 광섬유 모재를 만드는 MCVD 공정에 비해 제조된 실리카 유리의 가상온도(Fictive Temperature)가 높을 것으로 예상되며, 따라서 실리카의 Structural bands의 위치가 높은 Wavenumber로 이동되었을 것으로 생각된다.¹¹⁾

BCl₃의 유량이 증가함에 따라 Si-O Structural bands가 낮은 Wavenumber로 이동하는 것은 FHD soot 내에 존재하는 OH(H₂O) 양의 변화 때문이라고 생각된다. Fig. 3에서 보는 것처럼 BCl₃의 유량의 증가에 따라 OH(H₂O) bands의 흡수도가 증가하고 있으므로 실리카 내의 OH(H₂O)의

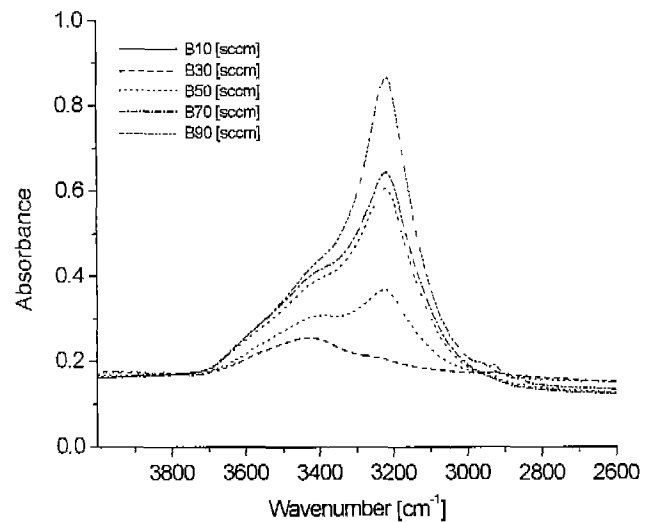


Fig. 4. Absorption spectrum of OH group at various BCl₃ flow rate.

양이 증가하고 있음을 의미하며, 따라서 Si-O Structural bands가 낮은 Wavenumber로 이동하는 것으로 사료된다.

b) OH, H₂O bands

Fig. 4는 BCl₃의 유량의 변화에 따른 OH group의 흡수스펙트럼 결과이다. H₂O band는 3431.76 cm⁻¹, 3215.77-3223.48 cm⁻¹에 위치하고 있다. 또한 고순도 실리카에서 보이지 않았던 3223.48-3215.77 cm⁻¹에서의 또 다른 H₂O의 band를 관찰할 수 있다. Fig. 3에서 보이는 것처럼 3431.76 cm⁻¹, 3215.77-3223.48 cm⁻¹의 H₂O band의 흡수도는 BCl₃의 유량에 거의 비례하여 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. OH group의 Peak 분리가 이루어지지 않아 OH Stretching band의 흡수도의 변화를 정량적으로 나타낼 수는 없지만 Si-O Stretching band의 위치변화로부터 OH Stretching band의 흡수도가 증가하고 있음을 예측할 수 있다.

BCl₃의 유량 증가에 따라 3431.76 cm⁻¹, 3215.77-3223.48 cm⁻¹의 H₂O band의 흡수도가 증가하고 있는 것은 실리카 soot를 형성하는 B이 흡습성이 높은 물질이기 때문

에 실리카 soot를 증착하는 과정 혹은 그 이후 시편을 대기 중에서 보관할 때 수분을 강하게 흡착하기 때문이라고 생각된다. 이렇게 흡착된 H₂O 분자는 열처리나 소결 공정 시 대부분 제거되나, 물리적 흡착수에서 실리카 네트워크와 반응하여 화학적 흡착수(OH⁻)로 변할 경우 소결시 결정화를 촉진시키고, 1.5 μm 광통신대역에서 흡수도를 높이는 역할을 하게 되므로 FHD 공정 시 중요한 요인이라 할 수 있다.

c) B-O bands

Fig. 5는 BCl₃의 유량의 변화에 따른 B-O Stretching band의 흡수스펙트럼과 흡수도의 변화를 나타낸 것이다. Table 3에서 보이는 것처럼 B-O Stretching band는 1394.30-1413.59 cm⁻¹에 위치하고 있다. CVD 방법으로 제작된 Borosilicate Glass Film에서의 B-O Stretching band (1370 cm⁻¹)와 비교해 볼 때 B-O Stretching band가 높은 Wavenumber에 위치하고 있음을 알 수 있다.¹²⁾

실리카 soot를 형성하는 과정에서 B와 함께 동시에 첨가되는 수분은 여러가지 형태로 실리카 네트워크와 결합할 수 있다. Fig. 6은 실리카 네트워크를 이루면서 발생하는 Nonbridging Oxygen에 결합된 수분을 나타낸 그림이다. 기존의 연구에서 보고된 Dry, Wet 분위기에서 증착된 B₂O₃ 박막에서 B-O band의 IR 흡수 Peak와 비교해볼 때, BCl₃의 유량에 따라 B-O Stretching band의 위치가 변하는 이유는 H₃O⁺(H⁺) 형태의 수분이 Nonbridging Oxygen에 결합되면서 B-O 결합의 진동주파수가 변하기 때문이라고 생각된다.¹²⁾ 또한 B-O Stretching band의 위치변화는 B-O 결합 주위에 형성된 수분의 정도에 영향을 받는다고 생각된다. 따라서 BCl₃의 유량에 따라 실리카 soot에 첨가되는 수분의 양의 증가는 B-O 결합 주위의 분포하는 H₃O⁺(H⁺)의 양을 증가시키며, 이에 따라 B-O 결합의 진동주파수의 변화정도가 결정된다고 생각된다.

한편, BCl₃의 유량이 증가함에 따라 B-O Stretching band의 흡수도는 증가하다가 포화되는 경향을 보이고 있다. 이러한 양상은 FHD 공정시 실리카 soot를 형성하는 과정에서 B이 BCl₃의 유량에 비례하여 첨가되지 않기 때문이라고 생각할 수도 있으나, ICP-AES의 결과와 BCl₃의 유량의 증가에 따른 B-O 결합의 진동주파수의 변화로 미루어볼 때, B-O 결합의 IR을 흡수하는 정도, 즉 흡광계수(Extinction coefficient)가 달라지기 때문이라고 생각된다.

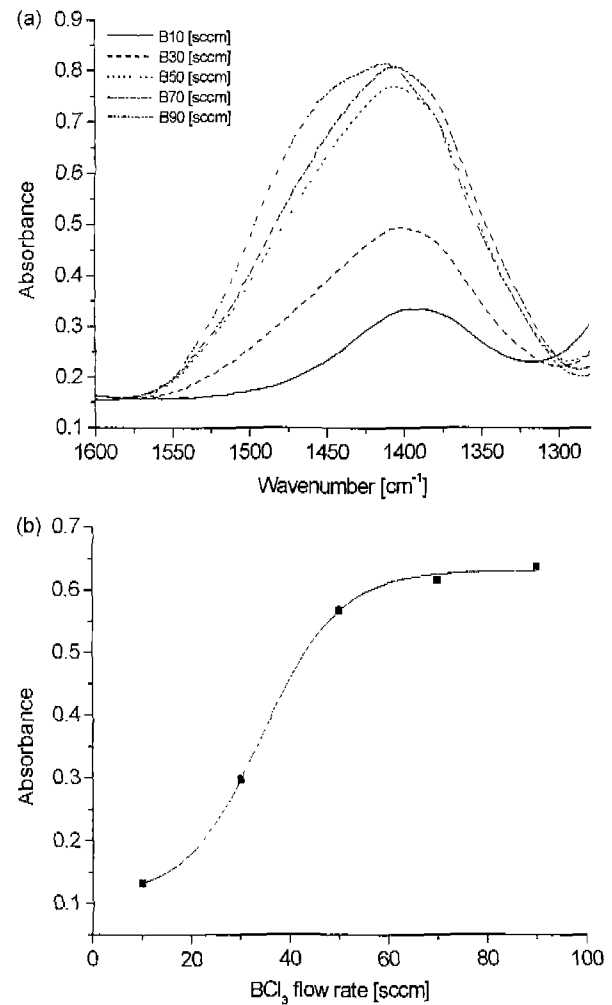


Fig. 5. Absorption spectrum and absorbance of B-O stretching band at various BCl₃ flow rate
(a) FTIR absorption spectrum of B-O band (b) the variation of absorbance of B-O band.

Fig. 7은 BCl₃의 유량의 변화에 따른 B-O-Si band의 흡수스펙트럼과 흡수도의 변화를 나타낸 것이다. B-O-Si band는 917.96±1 cm⁻¹로 CVD 방법으로 제작된 Borosilicate Glass Film의 917 cm⁻¹의 B-O-Si band¹²⁾와 일치하고 있다. B-O-Si band의 흡수도는 B-O Stretching band와 마찬가지로 BCl₃의 유량이 증가함에 따라 증가하다가 포화되는 경

Table 3. Peaks of Various Bands Except Si-O, OH, H₂O Bands

BCl ₃ flow rate	B-O	B-OH	B-O-Si	B-O (Overtone or Combination)			Si-H
10	1394.30	-	-	-	673.05	-	-
30	1402.02	-	918.93	885.18	674.01	545.76	-
50	1405.88	1192.77	917.96	885.18	674.01	546.73	648.94
70	1405.88	1192.77	918.93	885.18	674.01	547.69	650.87
90	1413.59	1192.77	918.89	884.21	674.01	547.69	650.87

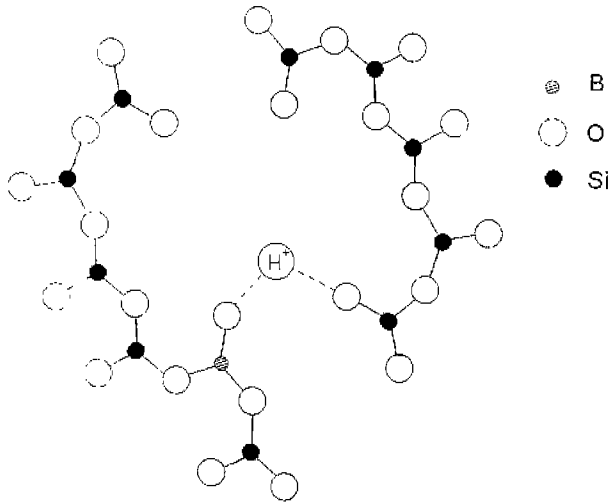


Fig. 6. Two-dimensional view of B-O structure and $H^+(H_3O^+)$ in FHD soot.

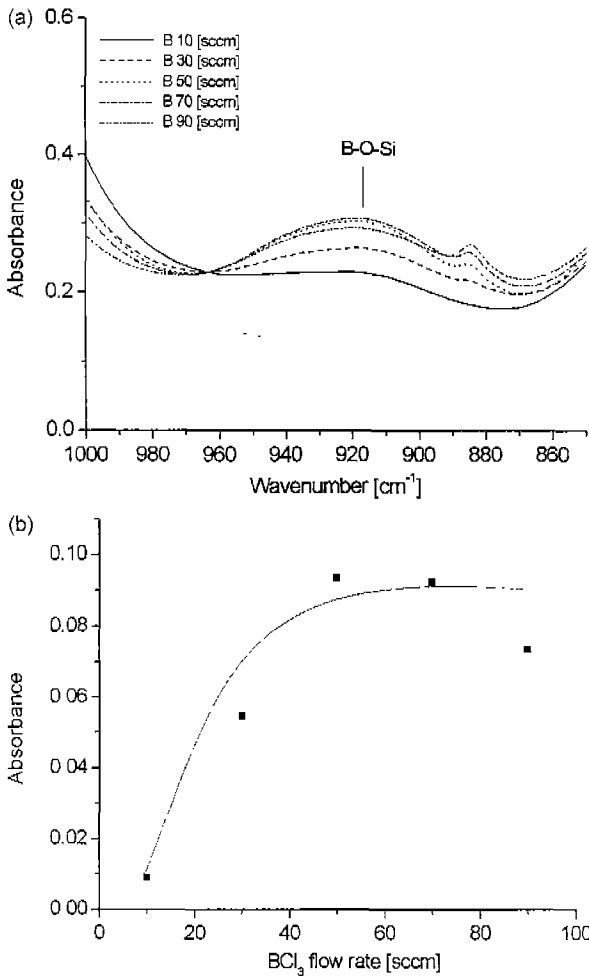


Fig. 7. Absorption spectrum and absorbance of B-O-Si band varying with BCl_3 flow rate (a) FTIR absorption spectrum of B-O-Si band (b) the variation of absorbance of B-O-Si as a function fo BCl_3 flow rate.

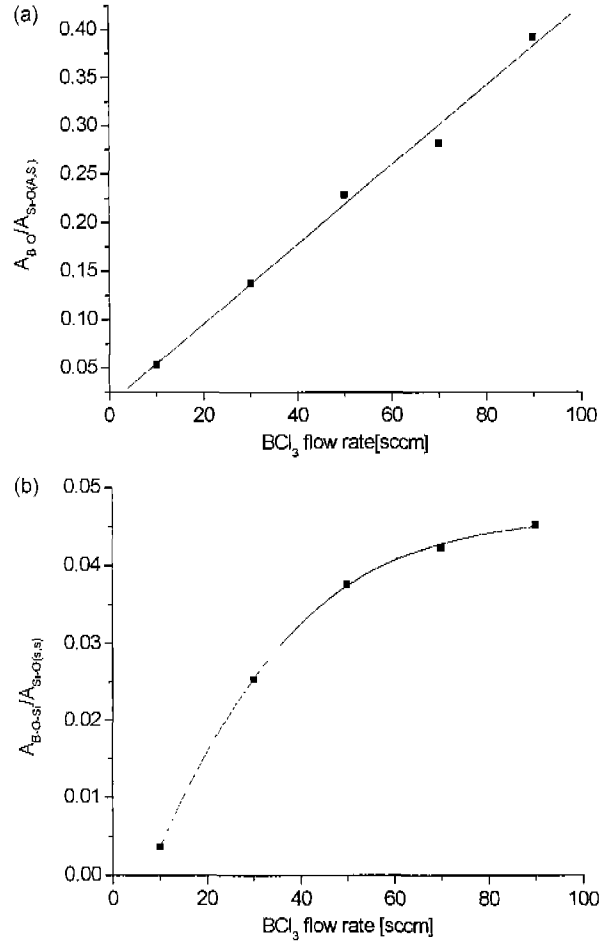


Fig. 8. Absorbance of B-O band and B-O-Si band normalized by absorbance of Si-O(A,S*) band. (a) $A_{B-O}/A_{Si-O(A,S^*)}$ (b) $A_{B-O-Si}/A_{Si-O(A,S^*)}$.

향을 보이고 있다.

FTIR 흡수스펙트럼은 시편의 농도와 두께에 따라 흡수도가 변하게 되는데, 시편은 만드는 과정에서 혹은 IR이 시편을 통과할 때 Scattering으로 발생하는 에러를 보정하기 위해서, Fig. 8에서처럼 BCl_3 의 유량의 변화에 따른 B-O Stretching band와 B-O-Si band의 흡수도를 Si-O(A,S*) band의 흡수도로 나누어 표준화시켰다. 표준화된 B-O stretching band의 흡수도가 BCl_3 의 유량에 거의 비례하여 증가하고 있음을 볼 수 있다.

d) Other bands

Fig. 9은 BCl_3 의 유량의 변화에 따른 B-OH band, Si-H band, B-O의 Combination/Overtone band의 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 기존의 연구에서 보고된 결과와 비교해 볼 때 Table 3에서 보이는 것처럼 B-OH band는 1192.77 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며, Si-H band는 $648.94\text{--}650.87\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. 또한 B-O의 Combination/Overtone band는 $884.21\text{--}885.18\text{ cm}^{-1}$, $673.05\text{--}674.01\text{ cm}^{-1}$ 와

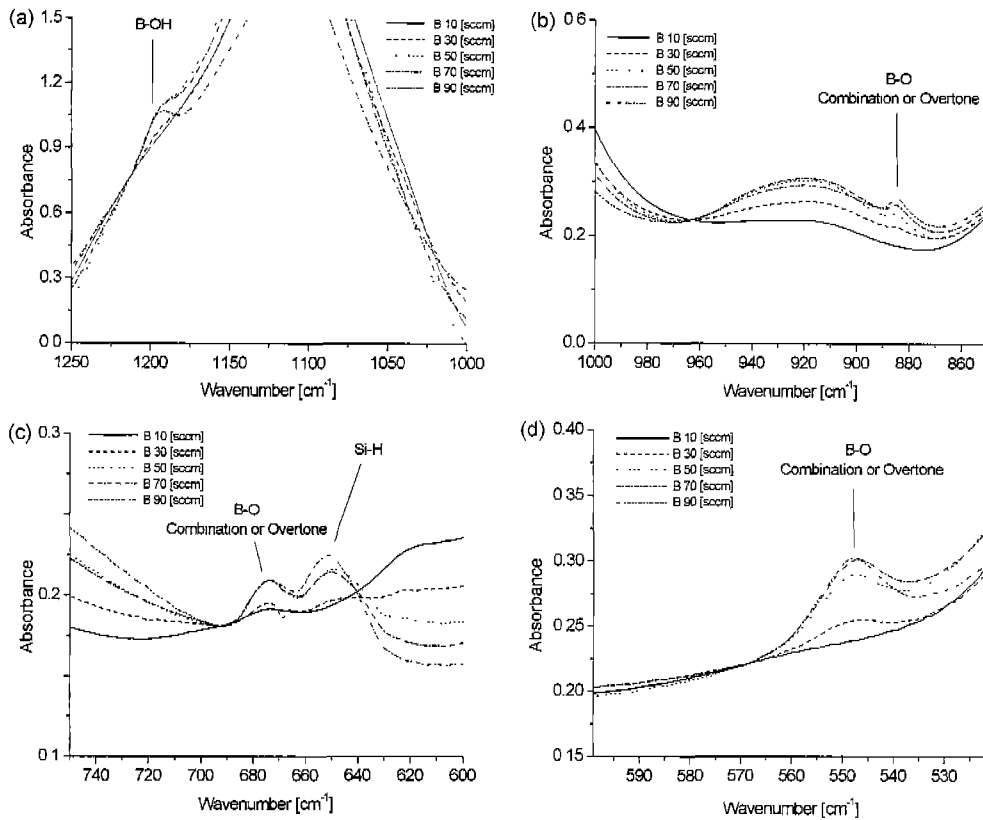


Fig. 9. FTIR spectrum of various bands (a) absorption spectrum of B-OH band (b) absorption spectrum of overtone of B-O band (c) absorption spectrum of overtone(combination) band of B-O and Si-H band (d) absorption spectrum of overtone (combination) band of B-O.

545.76-547.69 cm^{-1} 에 위치하고 있다.¹³⁾ 이들 밴드들은 흡수도가 작아 Baseline의 보정없이는 흡수도의 변화를 정확하게 알 수 없으나 대체적으로 B-O Stretching band와 같이 BCl_3 의 유량의 증가에 따라 증가하다가 포화되는 경향을 보이고 있다.

한편, BCl_3 의 유량의 변화에 따른 P-O band의 변화는 관찰할 수 없었다. 기존의 연구에서 보고된 P-O band의 흡수스펙트럼¹⁴⁾과 비교해볼 때, P-O band의 흡수스펙트럼의 변화를 관찰할 수 없는 이유는 Si와 P의 질량이 비슷하여 Si-O, P-O band가 IR을 흡수하는 주파수 대역이 거의 일치하기 때문에, P-O의 band가 Si-O band에 묻혀서 보이지 않는 것으로 생각된다.

3.2. ICP-AES 분석결과

Table 4과 Fig. 10은 BCl_3 의 유량의 변화에 따른 ICP-AES로부터 얻어진 B, P의 절대적인 농도를 나타낸 결과이다. 실리카 soot에 첨가되는 B의 양은 BCl_3 의 유량에 비례하여 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한 실리카 soot에 첨가되는 P의 양은 BCl_3 의 유량에 비례하여 감소하고 있음을 볼 수 있다. 같은 BCl_3 , POCl_3 의 유량에서 실리카 soot에 첨가된 P의 양이 B에 비해 적은 이유는 산화물상태에서는 P가

Table 4. Amount of B, P in FHD Soot Varying with BCl_3 Flow Rate

BCl_3 flow rate	B (wt%)	P (wt%)
10	1.160631	1.812082
30	2.361729	1.615316
50	4.100468	1.351547
70	4.79115	1.222650
90	5.856863	1.108621

B에 비해 증기압이 높아서 증발하기 때문이라고 사료된다.

3.3. FTIR과 ICP-AES 결과 사이의 관계

위에서 설명한 바와 같이 FTIR 결과에서의 B-O Stretching band에 대한 흡수도로부터 실리카 soot에 첨가된 B의 상대적인 농도를, ICP-AES의 결과로부터 B의 절대적인 농도를 알 수 있었다. 실리카 soot에 첨가된 B의 농도를 구하는 것은 ICP-AES 분석으로 가능하지만 ICP-AES 분석은 전처리 과정이 복잡하고 전처리 환경에 영향을 받기 때문에 항상 신뢰할 수 있는 데이터를 얻기 힘들다. 여기서는 FTIR 방법으로 얻은 B-O Stretching band의 흡수도와 ICP-

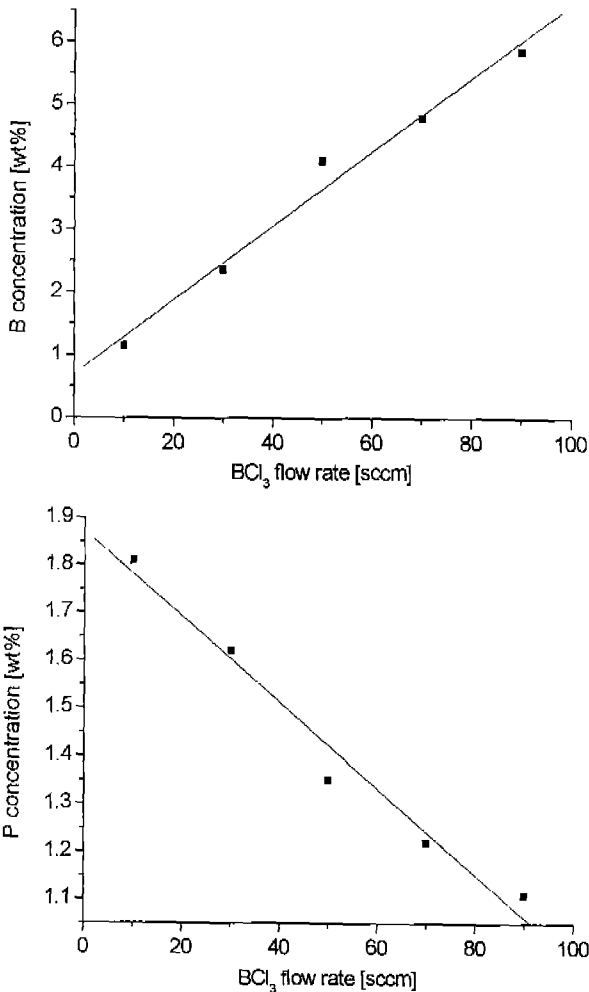


Fig. 10. ICP-AES result at various BCl₃ flow rate
(a) B concentration in FHD soot (b) P concentration in FHD soot.

AES의 결과로부터 얻은 B의 절대량에 대한 관계를 정립함으로써 실리카 soot에 포함되어 있는 B의 농도를 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 기반을 마련하고자 하였다.

Fig. 11(a)은 Fig. 5(b)에서의 B-O Stretching band의 흡수도와 Fig. 10(a)에서의 B의 농도를 합쳐서 나타낸 관계이다. 실리카 soot에 첨가되는 B의 농도가 증가함에 따라 B-O Stretching band의 흡수도는 증가하다가 포화되는 경향을 보이고 있다. B의 농도에 비례하여 B-O Stretching band의 흡수도가 증가하지 않는 이유는 Fig. 11(b)에서 보는 것처럼 실리카 soot에 첨가된 B의 양이 증가함에 따라 B-O Stretching band의 진동주파수의 변화로 인하여 IR을 흡수하는 정도, 즉 B-O Stretching band의 흡광계수(Extinction coeff.)가 변하기 때문이라고 생각된다.

앞에서 설명한 바와 같이 실제적으로 FTIR 분석 시 시편의 상태(KBr과의 비율, 두께, 입도)가 항상 동일하다고 볼 수 없고, FTIR과 ICP-AES를 통해 실리카 soot에 포함된

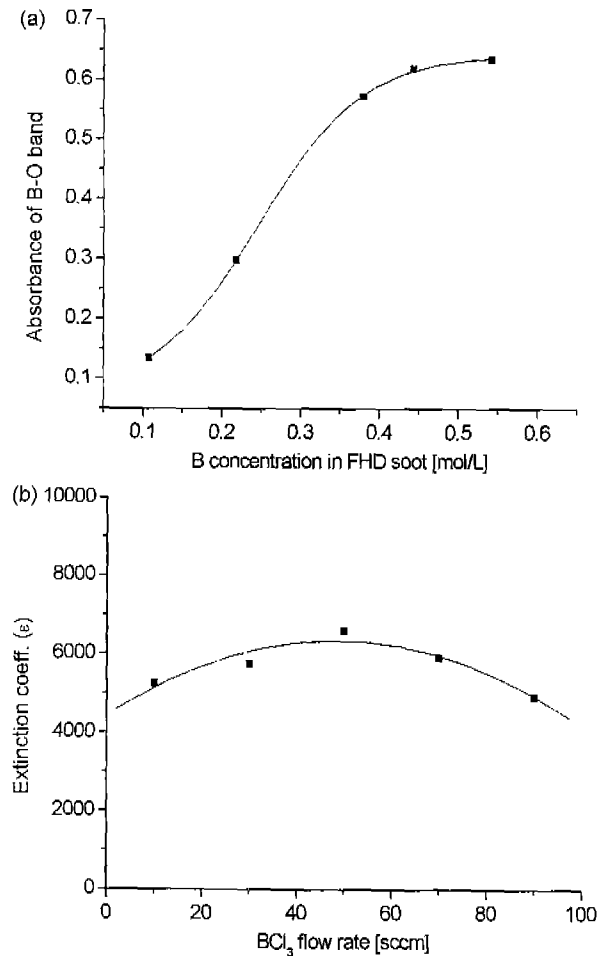


Fig. 11. Relation between absorbance of B-O band and B-O concentration in FHD soot (a) Absorbance of B-O band vs B-O concentration (b) Extinction coefficient of B-O band.

B의 농도를 신속히 분석할 수 있는 방법을 제공하기 위해서는 B-O Stretching band의 흡수도를 기준으로 삼는 band (Si-O antisymmetric stretching band)와 비교하여 보정하는 것이 필요하다.

Fig. 12(a)는 B-O Stretching band의 흡수도를 Si-O(A,S*) band를 기준으로 보정한 값과 B의 절대농도에 대해 나타낸 것이다. 보정된 B-O Stretching band의 흡수도는 B의 농도에 거의 비례하여 증가하고 있음을 볼 수 있다. 보정된 B-O Stretching band의 흡수도를 토대로 Si-O(A,S*) band의 농도를 실리카 soot의 전체농도라고 가정하고 Beer-Lambert's law를 다음과 같이 변형시켰다.

$$\frac{A_{B-O}}{A_{Si-O}} = \frac{\epsilon_{B-O}}{\epsilon_{Si-O}} \cdot \frac{C_B}{C_{Si-O}} \equiv \epsilon_{B-O}^* \cdot M_B$$

ϵ_{B-O}^* : 보정흡광율

M_B : B의 몰분율

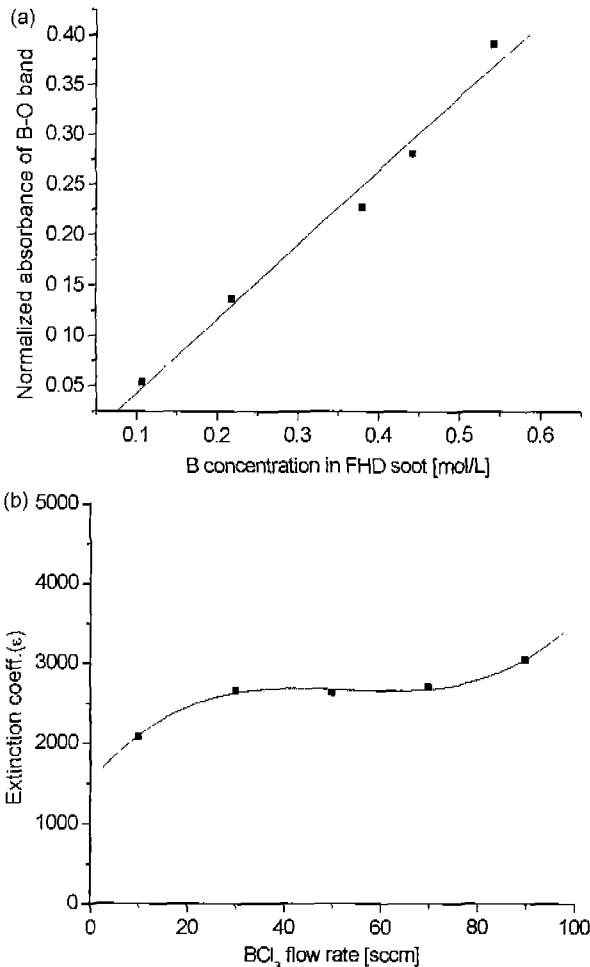


Fig. 12. Relation between absorbance of B-O/Si-O(A,S) band and B-O concentration in FHD soot (a) absorbance of B-O/Si-O band vs B-O concentration (b) nor-malized fraction of extinction fraction ($\epsilon^*_{\text{B-O}}$).

Si-O(A,S*) band의 농도가 실리카 soot의 전체 농도라는 가정은 일반적으로 맞지 않고 B의 농도가 클 경우 상대적으로 Si의 농도가 작아져 오차가 발생할 수 있으나, 본 연구에서는 Table 4에서 보는 바와 같이 B의 농도가 Si의 농도에 비하여 작으므로 실험오차의 범위 안에서 $C_{\text{Si-O}}=1$ 로 가정할 수 있다. Fig. 12(a)에서 보는 바와 같이 B의 농도가 클 경우 B-O Stretching band의 흡수도와 B의 농도의 관계가 선형성에서 벗어나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 12(b)는 실리카 soot에 첨가된 B의 양이 증가함에 따른 $\epsilon^*_{\text{B-O}}$ 을 나타낸 것이다. Fig. 11(b)와 마찬가지로 B의 양이 증가함에 따라 다소의 증감이 있으나, 특히 BCl_3 의 유량이 30~70 [sccm]인 범위에서 2658.81 ± 37 의 값으로 상대적으로 상수에 가까운 변화를 보이고 있다.

실제적으로 실리카 soot에 첨가되는 B의 양을 계산할 때, Fig. 11(b)의 B-O Stretching band의 흡광계수를 선택하기 보다는 Fig. 12(b)의 B-O Stretching band의 보정흡광율을

통하여 계산하는 것이 신뢰성이 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

광섬유 소재용 고순도 실리카와 FHD법으로 제작된 실리카 soot의 FTIR 흡수스펙트럼을 통해 실리카 soot 내에 존재하는 여러 가지 흡수 band를 밝혀낼 수 있었다. 또한 BCl_3 의 유량 변화에 따라 각각의 흡수 band에 대한 변화를 분석할 수 있었고, 실리카 soot에 첨가되는 B의 농도가 변화하는 양상을 분석할 수 있었다.

또한 BCl_3 의 유량이 B의 농도, 즉 B-O Stretching band 그 자체에만 영향을 주는 것이 아니라 실리카 soot내의 OH, H_2O , Si-O band에도 영향을 준다는 것을 관찰할 수 있었다. FTIR과 ICP-AES의 결과로부터 실리카 soot에 첨가되어 있는 B의 양을 정량적으로 분석할 수 있는 B-O Stretching band의 보정흡광율을 구할 수 있었다. B-O Stretching band의 보정흡광율을 이용하여 실리카 soot 내에 첨가된 B의 농도분석을 간편하면서도 정확하게 할 수 있는 기반을 마련하였다.

감사의 글

본 연구는 2000년 과학재단지정 ERC 세라믹공정연구센터의 연구비 지원(과제번호:98K3-0603-02-04-3-3)으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Davis, Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Inst., (1993).
2. F. M. Ernsberger, "Molecular Water in Glass," *J. Am. Cer. Soc.*, **60**(1-2), 91-92 (1977).
3. E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg, C. E. Weir and E. N. Bunting, "Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide," *J. Res. Nat. Bureau. Standards*, **61**(1), 61-70 (1958).
4. I. Simon, "Infrared Studies of Glass in Modern Aspects of the Vitreous State," Vol.1, Ed. J. D. Mackenzie(Washington: Butterworth Inc.), 120-151 (1960).
5. R. J. Bell, N. F. Bird and P. Dean, "The Vibrational Spectra of Vitreous Spectra, Germania, and Beryllium Fluoride," *J. Phys. C*, **1**(2), 299-303 (1968).
6. F. L. Galeener, "Band Limits and the Vibrational Spectra of Tetrahedral Glasses," *Phys. Review B*, **8**(19), 4292-4297 (1979).
7. R. Hanna, Infrared Absorption Spectrum of Silicon Dioxide, *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(11), 595-599 (1965).
8. J. E. Shelby, Jr., J. Vitko and R. E. Benner, Quantitative Determination of the Hydroxyl Content of Vitreous Silica, *Comm. Am. Cer. Soc.*, C59-C60 (1982).
9. P. F. McMillan and R. L. Remmele, Hydroxyl Sites in SiO_2

- glass: A Note on Infrared and Raman Spectra, *Am. Min.*, **71**, 772-778 (1986).
10. H. Wakabayashi and M. Tomozawa, "Diffusion of Water into Silica Glass at Low Temperature," *J. Am. Cer. Soc.*, **72**(10), 1850-1855 (1989).
 11. A. Agarwal, Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Inst., (1995).
 12. W. Kern, "Infrared Spectroscopic Method for Compositional Determination of Vapor-Deposited Boro-silicate Glass Films and Results of its Application," *RCA Review*, **32**, 429 (1971).
 13. J. L. Parsons and M. E. Milberg, "Vibrational Spectra of Vitreous $B_2O_3 \cdot xH_2O$," *J. Am. Cer. Soc.*, **43**, 326-340 (1960).
 14. P. Y. Shih, S. W. Yung and T. S. Chin, "FTIR and XPS Studies of P_2O_5 - Na_2O - CuO Glasses," *J. Non. Cryst. Sol.*, **244**, 211-222 (1999).