

## 광섬유 인선 공정에 의해 생성된 실리카 광섬유내 점결함

안병길<sup>†</sup> · 이종원 · 김효태  
요업기술원 전자부품·소재본부  
(2003년 8월 1일 접수; 2003년 11월 18일 승인)

### Fiber Drawing Induced Defects in Silica Optical Fiber

Byoung-Gil Ahn,<sup>†</sup> Jong-Won Lee, and Hyo-Tae Kim

Electronic Components and Materials Group, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea  
(Received August 1, 2003; Accepted November 18, 2003)

#### 초 록

광섬유 인선공정에 의해 생성된 실리카 유리내 점결함을 조사하였다. 본 연구에서는 특히 OH기가 적은 실리카 광섬유내 광섬유 인선 공정이 유발하는 oxygen deficient center와 E' center를 중점적으로 조사하였다. 광섬유 인선공정에 의해 oxygen deficient center와 E' center가 생성되었다는 것을 광학적 흡수대와 electron spin resonance를 이용하여 밝힐 수 있었다. 실리카 광섬유모재에서 가느다란 광섬유로 변환하는 neck-down 부분에서 점결함의 변화를 조사하였다. 점결함은 neck-down 부분에서 생성되며, 중심부분 보다 가장자리 부분에서 더 많은 점결함이 생성되었음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The fiber drawing process induced defects in silica fiber have been investigated. This study has focused on the Oxygen Deficient Centers (ODCs) and E' centers induced by the fiberization process in low-OH silica fibers. To investigate those defects induced by the fiberization process, the optical absorption spectrum and Electron Spin Resonance (ESR) have both been employed. The concentration of Oxygen Deficient Centers (ODCs) and E' centers are increased by the fiber drawing process. The population of defects in the neck-down region has also been investigated. The most significant generation of defects during fiber drawing process has been shown to occur in this region of silica preform. The population of defects is higher on the edge region than in the center of neck-down region.

**Key words :** Defect, Oxygen deficient center, E' center, Optical absorption, Electron spin resonance

#### 1. 서 론

실리카 유리는 넓은 파장범위의 빛에 대하여 광투과성이 좋고 기계적, 화학적 특성이 좋아서 광학용 재료, 특히 광통신용 광섬유 재료로 사용되고 있다. 그러나 실리카 유리 내 존재하는 불순물들은 광흡수를 유발시키고, 특히 방사조건(radiation condition)하에 실리카 광섬유의 광특성을 저하시킨다.<sup>1)</sup> 이러한 불순물들은 Outside Vapor Deposition (OVD),<sup>2)</sup> Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD),<sup>3)</sup> Vapor-phase Axial Deposition (VAD)<sup>4)</sup> 등의 개발로 최소화 할 수 있게 되어, 광투과성이 뛰어난 고순도의 실리카 유리를 얻을 수 있다. 이러한 고순도 실리카 유리를 이용한 광섬유의 개발은 장거리 광통신을 가능하게 하였다. 하지만 실리카 유리 및 광섬유에는 불순물 외

에도 공정 중 또는 high energy radiation에 의해 구조결함(structural defect 또는 intrinsic defect 라고도 함)이 생성되며, 이들은 실리카 유리 또는 광섬유의 광학적 특성에 영향을 미친다.<sup>5,6)</sup>

광섬유는 광섬유모재(주로 실리카유리)로부터 광섬유 인선공정에 의하여 광섬유로 뽑아지는데, 이때 광섬유모재는 전기로에서 연화점 이상의 온도로 가열된 후 pulling system에 의해 당겨져 늘어나 섬유형태로 뽑혀나오면서 상온 또는 그 이하 온도의 공기와 접촉하면서 급랭된다. 이러한 조건, 즉 고온과 전단응력, 급랭 등의 조건은 실리카 유리의 구조에 많은 변화를 유발시키고 결함들을 생성시킨다. 이렇게 생성된 결함의 종류나 수는 광섬유모재로 사용되는 실리카유리의 종류에 영향을 받는다.

일반적으로 고순도의 합성 실리카 유리는 공정조건에 따라 OH기가 많은(>1000 ppm) 'wet silica'와 OH기가 적은(<5 ppm) 'dry silica'로 나뉘어지는데, 광통신에 이용되는 광섬유모재는 OH기의 흡수밴드를 최소화한 dry silica를 주로 사용한다. 이러한 dry silica 또한 공정조건에 따

<sup>†</sup>Corresponding author : Byoung-Gil Ahn  
E-mail : bgahn@kicet.re.kr  
Tel : +82-2-3282-2458 Fax : +82-2-3282-2460

라 'oxygen-deficient silica'와 'oxygen-rich silica'로 나뉘는데 이에 따라 생성될 수 있는 결함의 종류가 결정된다. Oxygen-deficient silica의 경우 oxygen vacancy ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )와 같은 Oxygen Deficient Center(ODC)를 함유하여 7.6, 5.0 eV의 광흡수대를 보이고,<sup>7)</sup> oxygen-rich silica의 경우는 peroxy linkage( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ )와 같은 Oxygen Surplus Center (OSC)를 함유하고 7.6, 4.8, 3.8, 2.0 eV의 광흡수대를 보인다.<sup>8,9)</sup> 이와 같이 각각의 결함들은 고유의 광흡수대 또는 high energy radiation에 따른 luminescence band를 보여주므로 실리카유리의 광특성을 조사하면 실리카유리의 종류 및 함유하고 있는 결함의 종류 및 상대적인 양에 대한 정보를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 광섬유 인선공정에 의해 생성된 실리카유리내 점결함을 조사하였다. 특히 OH기가 적은 실리카 광섬유내 광섬유 인선 공정이 생성하는 ODC (Oxygen Deficient Center)와 E' center (간단한 도식은  $\equiv\text{Si}\cdot$ , 여기서 "≡"은 3개의 산소와의 bond 그리고 "•"은 unpaired electron spin을 나타냄)를 중점적으로 조사하였다. OH기가 적은 'dry silica' 모재를 사용하여 광섬유인선시 광섬유내 생성되는 점결함, 특히 ODC와 E' center의 생성과 서로의 관련성에 대하여 광학적 흡수대와 electron spin resonance를 이용하여 밝힐 수 있었다. 또한 실리카 모재에서 가느다란 광섬유로 변환하는 neck-down 부분에서 점결함의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

Ar 분위기의 graphite resistance furnace를 탑재하고 있는 광섬유 인선타워에서 프라즈마 공법에 의해 만들어진 실리카 광섬유모재(Daisil, Mitsubishi Co.)를 사용하여 다중모드 광섬유를 인선했다. 광섬유의 직경은 125 μm이고 polyacrylate resin으로 코팅되었다. 사용된 광섬유모재는 OH기가 적은(<5 ppm) 'dry silica'이며, 248 nm 광흡수밴드를 보이므로 oxygen vacancy과 같은 ODC가 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 E' center의 광흡수대인 215 nm에서 약한 광흡수 스펙트럼을 보이고, 또한 ERS 측정에서도 약한 E' center ESR signal을 보이므로 사용된 광섬유모재는 ODC와 E' center가 공존함을 알 수 있다.

광흡수대를 측정하기 위하여 광섬유모재와 모재의 neck-down 부분을 약 3 mm 두께로 잘라 양쪽면을 광학연마한 후 Perkin Elmer λ-9 spectrophotometer를 사용하여 각시편의 광흡수대를 측정하였다. 광섬유의 경우 일반적으로 cut-back 방법을 사용하여 광흡수특성을 측정하나 UV 영역에서는 광섬유의 광흡수 정도가 cut-back 방법을 사용하기에는 너무 커서, 약 3 mm의 직경과 10 mm의 길이를 가지고 있는 광섬유 번들을 만들어 광섬유의 광흡수 특성을 측정하였다.

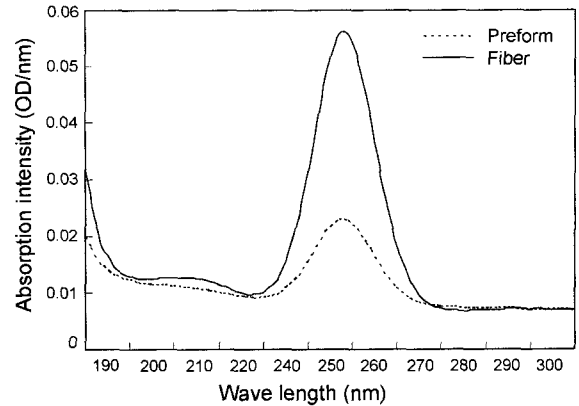


Fig. 1. Optical absorption spectra of Diasil preform and fiber.

ESR 측정을 위하여, 광섬유모재는 작은 조각으로 부수어 ESR sample tube(quartz, 3 mm 직경, 250 mm 길이) 넣었고, 광섬유의 경우는 약 3 m의 광섬유를 methylene chloride 용액을 사용하여 polyacrylate 코팅을 제거한 후 약 3 cm 크기로 잘라서 ESR sample tube에 넣어 시편을 준비하였다. 필요에 따라 수소처리를 위하여 2% H<sub>2</sub>와 98% N<sub>2</sub> 혼합가스를 시편이 들어있는 ESR sample tube에 채운 후 밀봉하여 약 300°C에서 열처리 후 상온으로 급랭하였다. 준비된 시편은 X-band와 100 kHz modulation frequency에서 작동하는 ESR spectrometer (Bruker ESP 300)를 사용하여 각각의 first harmonic ESR spectrum을 측정하였고 필요에 따라 second harmonic ESR spectrum도 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 실리카 광섬유모재와 모재로부터 인선했된 광섬유의 광흡수대를 보여주고 있다. 광섬유모재는 248 nm 광흡수밴드를 보이므로 oxygen vacancy과 같은 ODC가 존재하고 있음을 알 수 있고, E' center의 광흡수대인 215 nm에서 약한 광흡수 스펙트럼을 보이고 있어, 사용된 광섬유모재는 ODC와 E' center가 공존함을 알 수 있다. 또한 Fig. 1에서 보여주듯이 248 nm 광흡수대와 215 nm 광흡수대가 모두 광섬유의 경우가 광섬유모재의 경우보다 크다는 사실에서, 광섬유인선 공정으로 인하여 ODC와 E' center의 수가 모두 증가했음을 알 수 있다. E' center의 경우는, 그것의 전자구조상 ESR을 이용하여 측정할 수 있는데, Fig. 2를 통하여 광섬유의 E' center의 ESR signal이 광섬유모재의 것보다 크다는 것을 알 수 있고, 이는 광섬유인선에 의하여 E' center의 숫자가 증가했음을 다시 한번 확인시켜준다.

공정 중 또는 외부의 high energy radiation에 의해 oxygen-deficient silica 내에 생성되는 E' center에 대하여 다음과 같은 생성메커니즘이 이미 보고된 바,<sup>9)</sup>

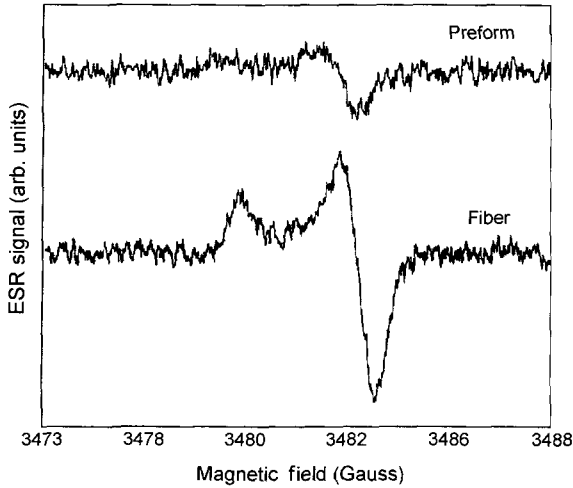
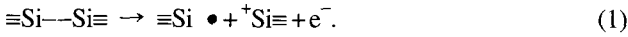
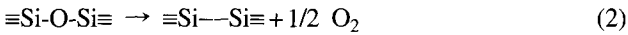


Fig. 2. E' ESR spectra of Diasil preform and fiber.



ODC를 함유하고 있는 광섬유모재를 사용하여 인선된 광섬유에서 광섬유인선에 의하여 E' center의 수의 증가를 예상하였고, 위에 보여주고 있는 생성메커니즘에 의하여 E' center가 생성됨에 따라 ODC는 감소할 것이라 예상하였다. 즉, 광섬유인선공정으로 인하여 215 nm 광흡수대는 증가하고, 이와 함께 248 nm 광흡수대는 감소할 것이라고 예상하였으나, Fig. 1은 광섬유인선공정에 의해 248 nm 광흡수대가 215 nm 광흡수대와 함께 증가함을 보여주고 이는 광섬유인선공정이 E' center를 생성시켰을 뿐만 아니라 ODC도 생성시켰음을 나타낸다.

광섬유인선공정으로 인한 248 nm 광흡수대 증가에 대한 설명으로는 다음과 같이 사료된다. 첫째, 광섬유 인선공정은 높은 온도의 전기로 내에서 광섬유모재가 연화점 이상의 온도로 가열된 후 광섬유 형태로 뽑혀지는데, 이때 전기로 내부는 Ar 가스 분위기의 환원분위기가 유지된다. 이러한 환원분위기로 인하여 광섬유인선 공정 중 oxygen vacancy ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )가 다음과 같이 생성될 수 있으리라고 사료된다.



또 다른 가능한 설명으로는 two-coordinated silicon ( $-\dot{\text{S}}\text{i}-$ )의 생성이다. two-coordinated silicon은 oxygen vacancy ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )와 함께 ODC의 한 종류로서 실리카 유리 내 248 nm 광흡수대를 유발하는 종류로 잘 알려져 있다.<sup>5,12)</sup> 이러한 two-coordinated silicon은 수소처리 후에 ESR로 측정할 수 있는데, 이는 수소처리에 의해 다음과 같이 ESR 측정 가능한 E' center로 변환되기 때문이다.

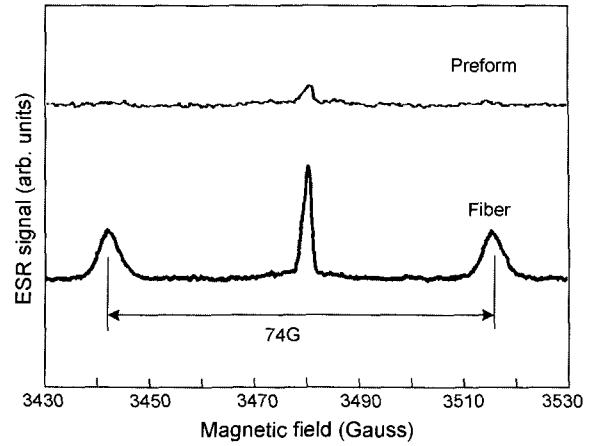


Fig. 3. ESR spectra of Diasil preform and fiber after H<sub>2</sub> treatment.

여기서 생성된 E' center는 구조가 위 식 (2)에서 보이듯이 한쪽이 산소가 아닌 수소가 결합된 형태로, 결합된 수소에 의하여 E' center의 ESR signal에서 74G hyperfine doublet을 보여준다.<sup>5)</sup> Fig. 3은 광섬유모재와 그로부터 인선된 광섬유를 수소 처리한 후 각각의 ESR을 측정한 결과이다. 74G hyperfine doublet을 잘 관찰하기 위하여 second harmonic ESR spectrum을 측정하였다. 그림에서 보듯이 광섬유모재와 비교하여, 광섬유의 경우 74G hyperfine doublet이 확연히 보였고, 이는 광섬유인선에 의해 two-coordinated silicon ( $-\dot{\text{S}}\text{i}-$ )이 생성된 것임을 알 수 있다.

Fig. 4는 광섬유모재의 neck-down 부분의 위치에 따른 248 nm 광흡수대의 세기(248 nm 광흡수대의 면적)를 나

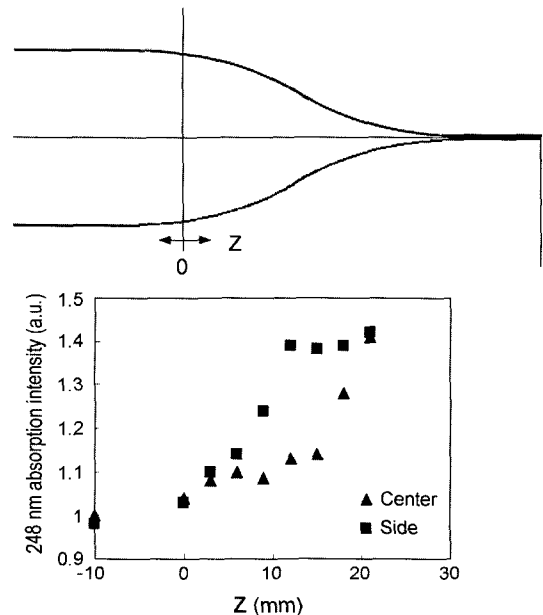


Fig. 4. The 248 nm absorption band intensity in neck-down region.

타낸다. 이 결과는 광섬유모재가 높은 열로 가열되고 심하게 변형되는 부분인 neck-down 부분에서 점결함이 생성됨을 보여주는 결과로 광섬유에서의 248 nm 광흡수대의 세기는 광섬유모재의 그것과 비교하여 약 3배이고 이는 Fig. 4의 범위를 벗어난 것으로, 이를 통하여 특히 neck-down의 끝 부분에서 ODC가 많이 생성된다는 것을 유추할 수 있겠다. Fig. 4에서는 또한 neck-down의 표면부분과 중심부분에서의 248 nm 광흡수대의 세기가 비교되었다. 결과는 neck-down의 표면부분에서 측정된 248 nm 광흡수대의 세기가 neck-down의 중심부분보다 큰 것으로 측정되었으며, 이로부터 neck-down의 중심부분보다 neck-down의 표면부분에 더 많은 수의 ODC가 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 ODC수의 차이가 나는 것은 여러가지 원인에 의해 생겨난 것이라 사료되는데, 첫째로 표면이 중심보다 외부온도에 우선적으로 노출이 되므로 가열시 중심보다 높은 온도이고 냉각시 또한 중심보다 빠른 냉각이 될 것임으로 이로 인한 ODC 수의 차이를 보일 수 있다고 사료된다. 또한 환원분위기하에서 표면부분의 산소가 내부보다는 잘 빠져 나올 수 있다고 생각되고, 표면부분의 변형이 중심부분보다는 심하여 표면부분에 걸리는 전단응력이 클 것으로 생각된다. 이러한 여러 조건은 표면부분에 ODC를 생성시킬 수 있는 driving force가 커서 neck-down의 중심부분보다 neck-down의 표면부분에 더 많은 수의 ODC가 생성된 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

OH기가 적은 dry 실리카 광섬유모재와 그로부터 인선된 광섬유의 광학적 특성과 electron spin resonance를 조사함으로써 광섬유 인선공정에 의해 oxygen deficient center와 E' center가 생성됨을 밝힐 수 있었다. 광섬유 인선 공정에 의해 248 nm 광흡수대가 증가하였는데 이는 광섬유모재가 환원 분위기의 전기로에서 인선됨으로, 이로 인하여 oxygen vacancy가 생성될 수 있고, 또한 oxygen deficient center의 한종류인 two-coordinated silicon ( $-\ddot{\text{Si}}-$ )이 인선공정에서 생성됨을 수소처리와 electron spin resonance측정을 통하여 밝혀 냈다. 또한 광섬유모재가 높

은 열로 가열되고 심하게 변형되는 부분인 neck-down 부분에서 점결함이 생성됨을 보여주었으며 neck-down의 중심부분보다 neck-down의 표면부분에 더 많은 수의 점결함이 생성되었음을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. G. H. Sigel Jr. and B. D. Evans, "Effects of Ionizing Radiation on Transmission of Optical Fibers," *Appl. Phys. Lett.*, **24** 410-12 (1974).
2. P. C. Schultz, "Fabrication of Optical Waveguide by Outside Vapor Deposition Process," *Proc. IEEE*, **68** 1187-90 (1980).
3. J. B. MacChesney, "Materials and Processes for Preform Fabrication," *Proc. IEEE*, **68** 1181-84 (1980).
4. T. Izawa and N. Inagaki, "Materials and Processes for Preform Fabrication Vapor Phase Axial Deposition," *Proc. IEEE*, **68** 1184-87 (1980).
5. D. L. Griscom, "Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [10] 923-42 (1991).
6. M. Cannas and M. Leones, "Photoluminescence at 1.9 eV in Synthetic Wet Silica," *J. Non-cryst. Solids*, **280** 183-87 (2001).
7. H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, "Two Types of Oxygen-deficient Centers in Synthetic Silica Glass," *Phys. Rev.*, **B 38** 12772-75 (1988).
8. H. Hosono and R.A. Weeks, "Bleaching of Peroxy Radical in SiO<sub>2</sub> Glass with 5 eV Light," *J. Non-cryst. Solids*, **116** 289-92 (1990).
9. H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama., "Defects and Optical Absorption Bands Induced by Surplus Oxygen in High-purity Synthetic Silica," *J. Appl. Phys.*, **65** [12] 4672-78 (1989).
10. K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa. "Two-photon Processes in Defect Formation by Excimer Lasers in Synthetic Silica Glass," *Appl. Phys. Lett.*, **53** 1891-93 (1988).
11. S. Agnello, F. M. Gelardi, R. Boscaino, M. Cannas, B. Boizot, and G. Petite, "Intrinsic Defects Induced by  $\beta$ -irradiation in Silica," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 191** 387-91 (2002).
12. L. N. Skuja, A. N. Streletsky, and A. B. Pakovuch. "A New Intrinsic Defect in Amorphous SiO<sub>2</sub>: Twofold Coordinated Silicon," *Solid State Commun.*, **50** 1069-72 (1984).