

FHD법으로 형성된 실리카 유리미립자의 특성에 관한 연구

최춘기 · 정명영 · 최태구

한국전자통신연구원 통신부품연구실

A Study on the Characteristics of Silica Fine Glass Particles prepared by Flame Hydrolysis Deposition Process

Choon-Gi Choi, Myung-Yung Jeong and Tae-Goo Choy

Component Technology Development Section, Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejon 305-350

(1997년 7월 11일 받음, 1997년 8월 18일 최종수정본 받음)

초 록 수직형 FHD증착법을 사용하여 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 계 실리카 유리미립자를 형성하였으며, SEM, ICP-AES, XRD, TGA-DSC을 사용하여 그 특성을 분석하였다. XRD측정을 통해, 미립자 형성시 사용된 화염온도($1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$)와 기판온도($\sim 200^\circ\text{C}$)가 SiO_2 와 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 미립자를 비정질상태로 형성하였으며, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 과 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 계 미립자에서는 B_2O_3 , BPO_4 , GeO_2 의 결정성피크들을 관찰하였다. TGA-DSC 열분석을 통해, SiO_2 와 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 는 온도변화에 따른 질량변화가 없었으며, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 은 강한 흡열반응과 함께 질량감소를 나타냈으며, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 계의 경우 질량감소를 동반한 유리전이에 따른 분자이완현상 및 결정화나 회복반응을 나타내고 있다. 질량감소는 미립자가 결정상태일때 가속되는 경향을 나타냈으며, DSC 열분석을 통해 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 계 유리미립자들의 고밀화가 시작되는 온도를 각각 1224°C , 1151°C , 953°C , 1130°C 에서 관찰하였다.

Abstract SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ fine glass particles were fabricated by flame hydrolysis deposition. Their properties are characterized using SEM, ICP-AES, XRD and TGA-DSC. In the XRD patterns, we found that the deposition conditions with a Si substrate temperature ($\sim 200^\circ\text{C}$) and a flame temperature ($1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$) fabricated the amorphous state of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ particles. But, in the case of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, the crystalline peaks of B_2O_3 , BPO_4 and GeO_2 are observed. For SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, the TGA-DSC curves show no weight loss as a function of temperature change. A high endothermic reaction with a weight loss is observed in the ternary system of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ and a molecular relaxation and a crystallization or curing reaction after a glass transition with a weight loss appeared in the quaternary system of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. The weight loss tends to accelerate in the case that the particles are crystalline. The onset of densification temperature is estimated using DSC measurement at 1224°C , 1151°C , 953°C , and 1130°C for the SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, and $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ systems, respectively.

1. 서 론

화염 가수분해 증착(Flame hydrolysis deposition, FHD)법에 의해 형성된 실리카 유리미립자(silica fine glass particles, soot)의 특성^{1~5)}을 연구하는 것은 광통신에 사용되는 저손실 광수동소자(optical passive device) 개발을 위해 매우 중요하다. FHD법은 1974년 미국 Corning사의 Keck⁶⁾ 등이 처음으로 제안하였으며, 광섬유제조에 많이 사용되고 있는 chemical vapor deposition(CVD)⁷⁾와 비교하여 광도파로 제작에 필요한 두꺼운 실리카층을 형성할 수 있는 증착법이다. 이러한 실리카층은 SiCl_4 , POCl_3 , BCl_3 , GeCl_4 등의 염화물 반응물질과 첨가불순물(dopant)들의 반응으로 형성이 되며, 이렇게 형성된 실리카 미립자는 고밀화(consolidation) 과정을 통해 고품질의 광 실리카 유리막을 얻을 수 있다.

SiCl_4 로 형성된 SiO_2 미립자에 대한 구조적인 특성과 여

러가지 염화물 첨가불순물이 함유된 실리카 미립자에 대한 연구가 현재 계속되고 있는 상태이다. 고밀화 공정과정은 Scherer⁸⁾에 의해 점성 flow 반응기구에 의한 점성소결(viscous sintering)로 잘 설명이 되고 있으나, 소결론은 soot의 밀도(density), 점도(viscosity), 기공의 크기 및 분포도(pore size and distribution) 등의 매개변수를 알아야 이해할 수 있으며, 여러가지 상계(phase system)로 형성되는 실리카 유리의 매개변수들을 모두 이용할 수 없기 때문에 이런 매개변수가 필요없는 실험적인 방법으로 고밀화의 공정과정을 해석할 필요가 있다. 이러한 실험적인 방법은 Sakaguchi^{1~2)}에 의해 시도되었으며 SiO_2 , GeO_2 등 일부 유리미립자에 국한되고 있다.

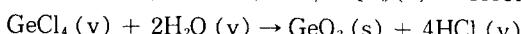
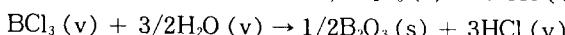
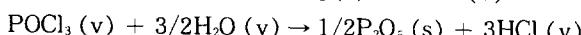
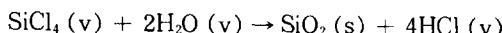
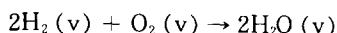
본 실험에서는 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 계로 실리카 유리미립자를 형성한 후 그 특성과 고밀화공정 반응현상을 규명해 보고자 한다. X-ray diffractometry (XRD)를 사용하여 기판에 증착된 미

립자의 결정성을 조사하였으며, Thermogravimetric analysis (TGA)와 Differential scanning calorimetry (DSC)를 사용하여 질량의 변화 및 전이온도와 열반응 분석에 의한 고밀화 공정반응의 해석 및 고밀화가 시작되는 온도를 예측하였다.

2. 실험 방법

실리카 유리미립자의 형성

실리카 유리미립자는 수직형 화염 가수분해 증착법을 사용하여 형성하였으며, 미립자들은 버너를 통하여 발생시킨 산수소 (H_2 , O_2) 화염의 중앙에 반응물질인 $SiCl_4$, $POCl_3$, BCl_3 , $GeCl_4$ 등의 염화물 첨가불순물(dopant)들을 분사시켜 가수분해와 산화반응을 통하여 약 200°C로 유지된 실리콘 기판위에 증착하였다. 이들 도핑 반응가스들은 O_2 나 He 같은 이송기체를 사용하여 일정한 온도에서 기화 시켜 mass flow controller(MFC)에 의해 유량이 조절되어 이송된다. 이송된 반응가스들은 가수분해 반응을 통해 유헤파(ucleation)가 이루어지고 미립자의 브라운운동으로 인한 충돌로 융합되어 그 크기가 커지게 되어 여러 크기로 구성된 다분산입자 (polydisperse particles)들로 이루어지게 된다. 이러한 다분산입자는 열영동(thermophoresis) 메커니즘에 의해 실리콘 기판위에 증착된다. 이때 산소와 수소 가스는 가수분해에 필요한 H_2O 를 공급하며, 고온의 화염불꽃은 실리카 박막의 융착에 필요한 높은 온도 (1300°C ~ 1500°C)를 제공하여, 아래와 같은 산화 및 가수분해 반응을 통하여 실리카 미립자들을 형성하게 된다.



실리카 유리미립자의 측정

FHD법으로 제조된 실리카 유리미립자를 Scanning electron microscopy(SEM), Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer(ICP-AES), XRD, TGA-DSC 열분석을 사용하여 분석하였다. ICP-AES(ICP-1000III)측정은 약 0.1mg의 soot를 5ml의 용액(HF + HCl + HClO₄ = 2 : 2 : 1)에 녹인후 P의 농도를 분석하였다. XRD(Cu K α radiation, Rigaku)측정은 powder bulk 측정장치를 이용하여 $\theta/2\theta$ scaning을 하였으며, scaning range(2)는 10~80°, scaning speed는 4°/min, power는 40kV, 45mA를 사용하였다. 실리콘 기판에서 발생되는 피크와의 혼동을 피하기 위해 실리카 미립자를 powder상태로 채취하여 분석하였다. 측정 결과 얻어진 스펙트럼의 피크는 JCPDS powder diffraction files를 이용하여 분석하였다. TGA-DSC (STA1500, Rheometric Scientific) 열분석은 FHD에 의해 실리콘 기판위에 형성된 실리카 유리미립자를 약 15mg정도 채취하여 Pt 도가니

(crucible)에 담은 후 상온에서 1300°C까지 대기중에서 10~40°C/min로 가열속도를 변화시키면서 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

SiO_2

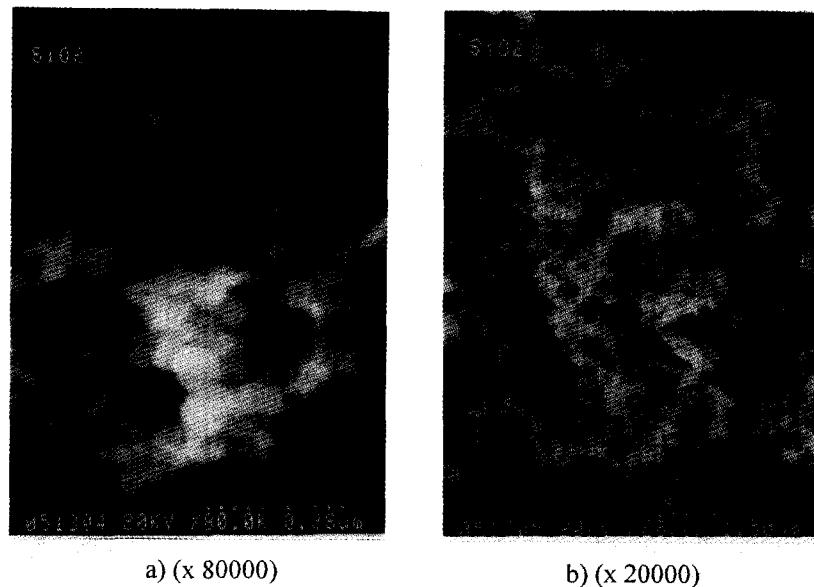
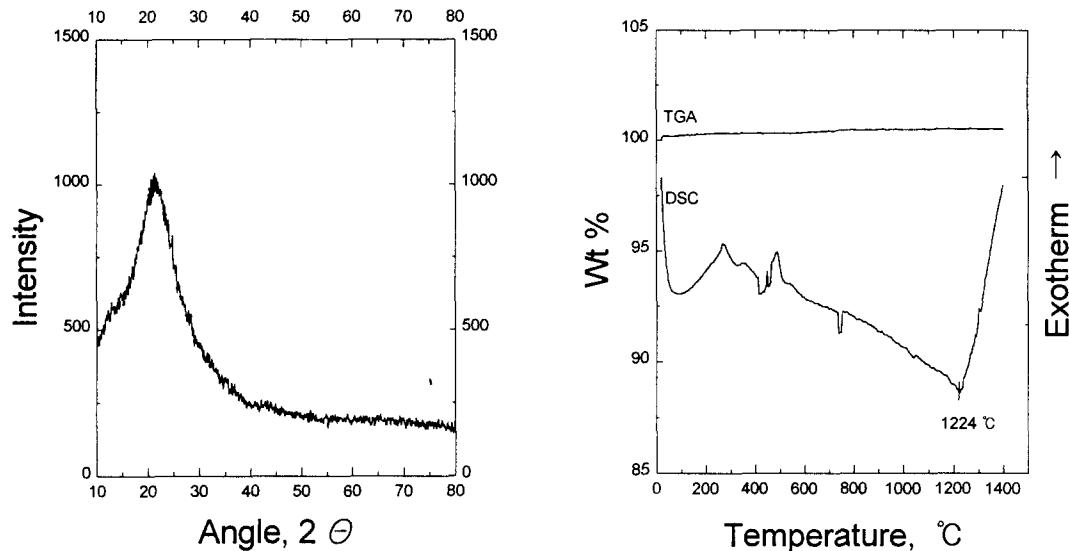
Fig. 1은 실리콘 기판위에 증착된 SiO_2 유리미립자의 전형적인 SEM사진들(x 80000, x 20000)을 보여준다. 미립자들은 0.05~0.1μm 정도 크기의 구형입자로 혼재하고 있으며 매우 다공성(porous)한 상태를 나타내고 있다.

Fig. 2은 SiO_2 유리미립자를 XRD측정을 통하여 얻은 스펙트럼과 TGA-DSC 열분석으로 얻어진 곡선을 나타내고 있다. XRD 스펙트럼에서는 FHD에 의해 형성된, 즉 염화물상태인 $SiCl_4$ 로 형성된 SiO_2 유리미립자는 비정질(amorphous)상태로 존재함을 보여주고 있으며, 이런 현상은 여러 학자들^{3,9)}에 의해서도 관찰되었다.

TGA 곡선에서 보듯이 SiO_2 미립자는 온도변화에 따른 질량변화가 없음을 보여주고 있는데, 이것은 가열에 따른 수분 증발같은 화학적인 반응이 전혀 일어나지 않음을 나타내고 있으며, SiO_2 는 수분과의 친화성이 없어 물분자를 흡수하지 않는데 기인한다고 여겨진다. DSC곡선에서는 100°C 미만에서 급격한 기준선(baseline)의 변화를 나타내고 있는데, 즉 일반적으로 흡열반응(endothermic reaction)으로 나타나며, 이것은 표준시료(reference)와 시편간의 열용량(heat capacity)의 차이에 기인한 것이다. 270°C부터 1224°C까지 대체로 완만한 흡열반응을 보이고 있으며, 일부 피크의 출현은 실험시 열분석장치에서 발생될 수 있는 실험적인 현상에 기인한 것으로 여겨진다. 1224°C에서 곡선의 급격한 변화를 나타내면서 결국 기준선으로 회복하고 있다. 그러므로 급격한 반응의 변화점인 1224°C가 SiO_2 미립자의 고밀화(densification) 시작점이라 할 수 있겠다. 또한 가열속도가 증가할수록 TGA-DSC 곡선의 향상을 볼 수 있었다.

$SiO_2-P_2O_5$ system

XRD측정과 TGA-DSC 열분석을 통해 얻어진 $SiO_2-P_2O_5$ 계 유리미립자의 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내고 있다. XRD 스펙트럼은 실리콘 기판의 온도를 150°C로 유지하고 반응물질 $SiCl_4$ 의 유량을 120 sccm, 첨가불순물 $POCl_3$ 의 유량을 130 sccm로 하여 형성된 $SiO_2-P_2O_5$ 유리미립자에서 얻어진 스펙트럼이다. SiO_2 유리미립자와 같이 비정질 상태를 나타내고 있으며, 이 결과로부터, P_2O_5 미립자 역시 비정질상태로 존재할 것으로 여겨지며, 이러한 현상은 실리콘 기판의 온도를 500°C까지 유지할 경우도 같은 현상을 보였다. 또 실리콘 기판의 온도변화에 따른 $SiO_2-P_2O_5$ 유리미립자내에 존재하는 P의 농도의 변화를 ICP-AES측정을 통하여 조사하였다. 기판온도가 150°C, 300°C, 500°C로 증가할 때, P의 농도(Wt %)는 34.7, 1.8, 0.7로 급격히 감소하였으며, 기판온도를 150~200°C로 유지할 경우 최적의 증착조건임을 알 수 있었다. 이것은 P_2O_5 의 승화온도(sublimation temperature)가 300°C 이므로 화염에 의해 형성된 P_2O_5 가 기판에 증착되는 순간 승화하므로 농도가

Fig. 1. SEM micrographs of SiO_2 glass soot.Fig. 2. XRD pattern and TGA-DSC curve obtained from SiO_2 glass soot.

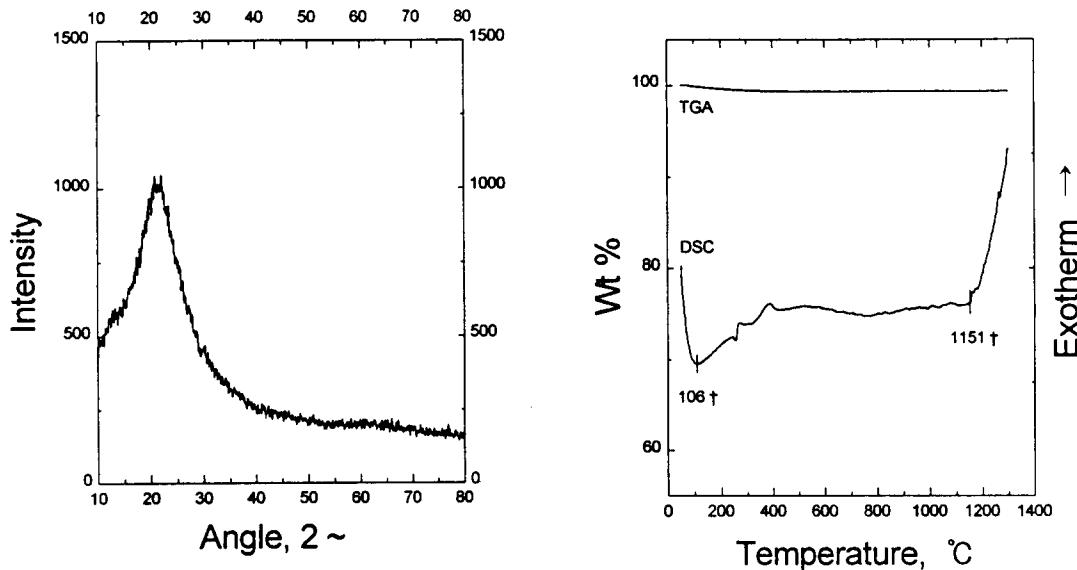
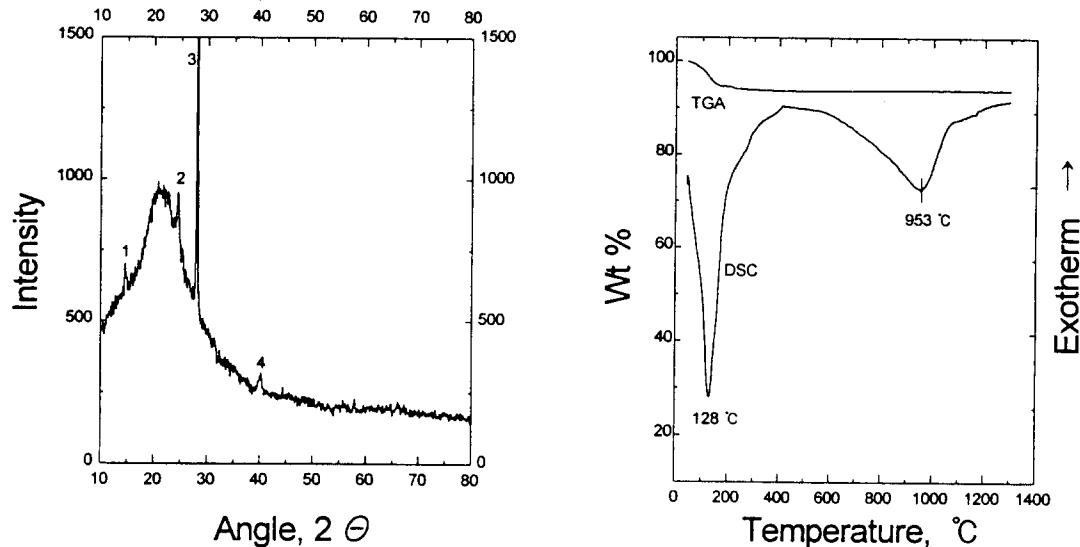
감소하기 때문이다.

TGA 열분석 곡선에서는, SiO_2 유리미립자와 마찬가지로 온도변화에 따른 질량변화가 극히 없었으며, DSC곡선에서도 질량감소를 야기시키는 급격한 흡열반응을 나타내고 있지 않다. 이것은 P_2O_5 가 물분자와 친화성을 가지고 있지만, 비정질상태로 존재할 경우 그러한 현상이 감소되는 것으로 여겨진다. $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 유리미립자의 열분석에서도 약 100 °C 부근에서 기준선의 변화를 나타내고 있으며, 400°C부터 거의 반응을 보이지 않다가 1151°C 이후 기준선으로 회복이 되고 있다. Fig. 2와 달리 기준선의 상승에 의한 완만한 흡열반응을 나타내고 있지는 않지만 전체적인 곡선의 경향이 Fig. 2와 유사하게 나타나고 있으므로 발열반응으로 회복되는 반응의 변화점을 고밀화 시작점으로 판단할 수 있겠다. 또한 P_2O_5 의 첨가로 인해 고밀화 시작점이 1151°C로 낮아지는 것을 알 수 있었다.

SiO_2 와 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 시스템에서, XRD분석 결과, 미립자가 비정질상태로 형성되는 것은 미립자 형성시 사용된 화염온도($1300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$)와 기판온도($\sim 200^{\circ}\text{C}$)가 최적조건임에 기인한 것으로 생각된다. Sakaguchi¹⁾에 의하면 미립자가 불꽃의 중앙에서 형성되어 기판에 증착되면 밀도가 높은 비정질상태의 미립자가 되며, 반대로 불꽃의 가장자리에서 미립자가 형성되어 증착되면 밀도가 낮은 결정상태가 된다고 하였다. 본 실험에서는 벌너풀의 유리관에서 기판까지 거리가 40mm로 유지되고 있으며 불꽃의 끝이 기판에 닿게 하여 미립자가 형성되고 있다.

$\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ system

Fig. 4는 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 계 3상 유리미립자를 XRD측정과 TGA-DSC 열분석을 통해 얻어진 스펙트럼을 나타내고 있다. XRD측정 스펙트럼에서 보듯이 Fig. 2와 3과는 달리, 결정성피크를 관찰할 수 있다. 이런 현상은 SiO_2 와

Fig. 3. XRD pattern and TGA-DSC curve obtained from $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass soot.Fig. 4. XRD pattern and TGA-DSC curve obtained from $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glass soot, in the XRD pattern: 1. B_2O_3 (111), 2. BPO_4 (101), 3. B_2O_3 (310), 4. B_2O_3 (420).

$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 미립자 형성에 사용된 중착조건(화염온도, 기관온도)이 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 3상 시스템의 B_2O_3 를 비정질상태로 형성하는데는 적합하지 않다고 여겨지며, 중착조건에 대한 계속적인 연구가 필요하다. 1, 3, 4번 피크들은 B_2O_3 입자의 cubic 시스템의 (111), (310), (420)면에서 발생된 것으로 생각되며, 2번 피크는 P_2O_5 입자와 B_2O_3 입자의 화합물로 형성되는 BPO_4 입자 tetragonal 시스템의 (101)면에서 발생된 것으로 여겨진다. Woignier⁽¹⁰⁾는 가수분해와 다축합 (polycondensation) 반응으로 형성된 단사정계에 어려겔 (monolithic aerogel)의 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 3상 시스템을 XRD로 분석한 결과, 실리카에 대한 isolectric한 borophosphate (BPO_4) 결정상을 관찰하였다. 이러한 결정성 피크는 1100°C에서 열처리하여도 제거할 수 없다고 하였으나, 본 실험에서는 950°C 이상의 온도에서 소멸되는 현상을 관찰하였다.

TGA-DSC 측정에 의하면 DSC곡선에서 보듯이, 128°C에서 급격한 흡열반응이 관찰되었는데, 이러한 현상은 물분자의 방출로 발생된 것으로 여겨지며, TGA곡선에서도 질량감소(약 6%)를 나타내고 있다. 이 현상은 화염가수 분해의 생성물인 H_2O 와 HCl 같은 가스물질들의 분리에 의하거나, P_2O_5 와 B_2O_3 같은 비규산염 망상 형성물(network former)들이 공기중에서 수증기와 매우 친숙한 반응성 때문에 실리카 미립자가 물을 흡수한 후 방출하기 때문에 생각되며, B_2O_3 가 결정상태로 존재할 때 이런 현상이 더 가속되는 경향을 가지는 것으로 생각된다. 400°C에서 953°C까지 완만한 흡열반응 피크를 나타내고 있으며, 953°C 이후 발열반응(exothermic reaction)이 시작되어 결국 1300°C에서 기준선으로 회복되고 있다. 128°C 이후 TGA곡선에서는 질량변화를 나타내지 않고 있는데, Sakaguchi⁽²⁾에 의하면 실리카 미립자가 가열되는 동안 탈수현상 이외에 어

며한 화학적인 반응도 관찰되지 않으며, 완만한 흡열반응은 어떤 화학반응에 의한 열교환이 아니라 고밀화 반응에 의한 준열교환(quasi-heat exchange)이라 하였다. 또한 953°C에서의 갑작스런 DSC곡선의 변화는 고밀화 과정에 따른 열용량의 변화로 여기고 있다. B_2O_3 의 첨가로 고밀화 시작점이 953°C로 더 낮아지는 현상을 관찰할 수 있었다.

$SiO_2-P_2O_5-B_2O_3-GeO_2$ system

Fig. 5는 XRD측정과 TGA-DSC 열분석을 통해 $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3-GeO_2$ 계 4상 유리미립자로부터 발생된 스펙트럼과 곡선을 나타내고 있다. XRD측정에서는 B_2O_3 의 cubic 시스템의 (111)과 (310)면에서 발생된 피크(1, 3번)들이 관찰되고 있으며, BPO_4 입자 tetragonal 시스템에서 발생된 피크는 관찰되지 않고 있다. 이것은 $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3-GeO_2$ 시스템에 첨가된 B_2O_3 의 량이 $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3$ 시스템보다 상대적으로 적어 background에 가려지는 것으로 여겨진다. 또, GeO_2 의 hexagonal 시스템에서 발생된 피크들(2, 4, 5, 6, 7, 8번)이 관찰되고 있다. 이런 GeO_2 는 미립자 증착조건이 GeO_2 의 비정질상의 형성에 부적합함에 기인한 것으로 여겨지는데, Kawachi¹¹⁾는 vapor phase axial deposition(VAD) 공정에서 증착온도가 400°C 이상일 때 비정질상태의 GeO_2 미립자가 형성된다고 하였으며, Tomaru³⁾는 물분자가 hexagonal 결정의 형성을 도우며 반대로 H_2 가스는 결정형성을 억제한다고 하였다. 또한 GeO_2 는 불꽃의 중앙보다 가장자리에서 형성된 미립자가 더 많이 증착되어 결정성을 나타낸다고 생각된다. Potkay¹²⁾는 SiO_2-GeO_2 시스템에서 GeO_2 의 hexagonal 결정과 비정질상태의 몰%의 변화에 대한 밀도의 변화를 측정하였는데, hexagonal 결정의 몰% 비율이 증가할수록 밀도는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 Sakaguchi¹³⁾가 발표한 밀도가 낮은 미립자일수록 결정성을 더 많이 나타낸다는 것과 잘 일치하고 있다. 그러므로 화염 가수분해법으로 형성된 GeO_2 미립자는 매우 복잡한 결정형성 형태를 갖고 있다고

판단된다.

TGA-DSC 열분석 측정 결과, Fig. 3과 같이 DSC 곡선에서 기준선의 변화가 있으며 TGA곡선에서는 426°C까지 서서히 질량의 감소를 보이고 있다. 104°C에서는 흡열반응을 동반하고 있으며, 278°C에서는 약한 흡열반응을 보이고 있는데, 이것은 유리전이온도(glass transition temperature, 275°C) 이후 나타나는 분자이완(molecular relaxation)현상으로 판단되며 재료가 유리전이를 통해 가열될 때 재료에 형성된 스트레스가 풀리는데 기인한 것으로 여겨진다. 또한 426°C에서 질량감소를 동반한 강한 발열반응을 보이고 있는데, 이것은 열가소성 고분자재료에서 주로 나타나는 현상으로 결정화나 회복에 의한 것으로 생각된다. 또한 유리전이온도 이상에서 나타나는 결정화 및 회복현상은 대부분의 금속유리재료에서도 나타나는 현상으로 그 현상에 대한 계속적인 연구가 필요하다고 생각된다. Sakaguchi¹¹⁾는 순수 GeO_2 미립자의 유리전이온도를 544°C에서, 결정화 온도를 950°C에서 관찰하였다. 1130°C 이후 기준선으로 급격히 회복하는 현상을 나타내고 있으며 Fig. 3과 Fig. 4에 결과로부터 이 온도점에서 고밀화가 시작된다고 여겨진다.

4. 결 론

SEM을 이용하여 SiO_2 유리미립자의 형성형태가 다공성의 구형입자로 존재함을 관찰하였으며, ICP-AES측정을 통해 기판온도가 150~200°C 일 때 미립자의 최적 증착조건임을 알았다. X선 회절장치를 사용하여 화염온도가 1300°C~1500°C 일 때 SiO_2 와 $SiO_2-P_2O_5$ 미립자는 비정질상태로 형성됨을 알았으며, $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3$ 와 $SiO_2-P_2O_5-GeO_2$ 미립자에서는 B_2O_3 , BPO_4 , GeO_2 의 결정피크를 관찰하였다. TGA-DSC열분석을 통해 SiO_2 와 $SiO_2-P_2O_5$ 는 온도변화에 따른 질량변화가 없었으며, $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3$ 는 강한 흡열반응과 함께 질량감소를 나타냈으며, $SiO_2-P_2O_5-$

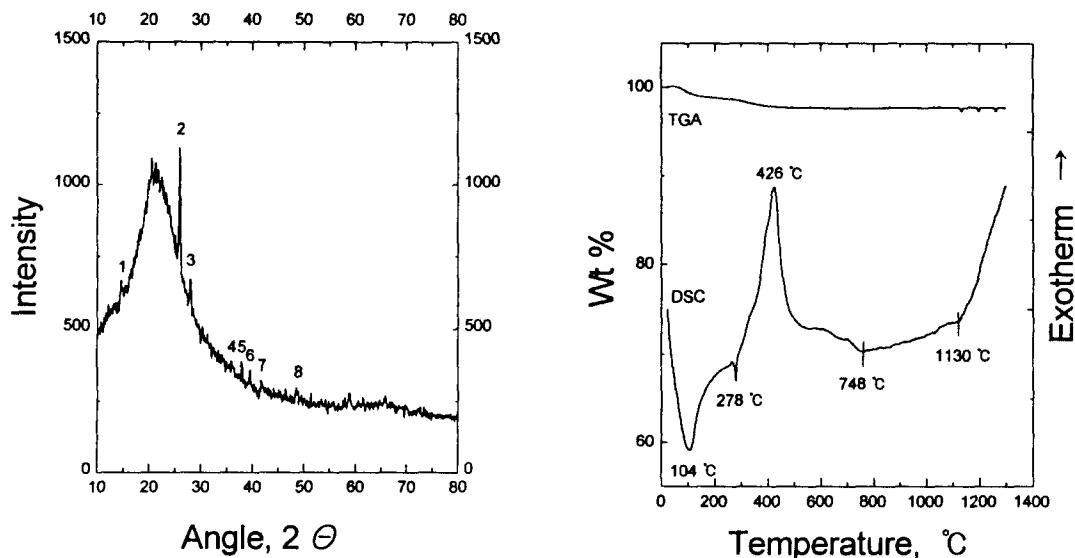


Fig. 5. XRD pattern and TGA-DSC curve obtained from $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3-GeO_2$ glass soot, in the XRD pattern: 1. B_2O_3 (111), 2. GeO_2 (101), 3. B_2O_3 (310), 4. GeO_2 (110), 5. GeO_2 (102), 6. GeO_2 (111), 7. GeO_2 (200), 8. GeO_2 (112).

$B_2O_3-GeO_2$ 경우는 질량감소를 동반한 유리전이에 따른 분자 이완현상 및 결정화나 회복현상을 나타내고 있으나, 그 반응기구에 대한 계속적인 연구가 필요하다. 또 질량감소는 미립자가 결정상태일 때 가속되는 경향을 나타냈으며, SiO_2 , $SiO_2-P_2O_5$, $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3$, $SiO_2-P_2O_5-B_2O_3-GeO_2$ 계 유리미립자들의 고밀화가 시작되는 온도를 각각 1224°C, 1151°C, 953°C, 1130°C에서 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. Sakaguchi, J. Non-ryst. Solids, **171**, 228 (1994).
2. S. Sakaguchi, J. Non-Cryst. Solids, **171**, 249 (1994).
3. S. Tomaru, M. Kawachi and T. Edahiro, Jpn. J. Appl. Phys., **19**(6), 1197 (1980).
4. A.M. Efimov, J. Non-Cryst. Solids, **203**, 1 (1996).
5. Y.Y. Huang, A. Sarkar and P.C. Schultz, J. Non-Cryst. Solids, **27**, 29 (1978).
6. D.B. Keck and P.C. Schultz, *Method of forming planar optical waveguides*, U.S. Patent, No. 3,806,223 (1974).
7. Tyngye Li, ed., *Fiber Fabrication, Optical Communications*, vol. 1, Academic press, New York (1985).
8. G.W. Scherer, J. Am. Ceram. Soc., **60**, 236 (1977).
9. M. Yoshioka, K. Fujiwara, N. Yoshioka, H. Yokata and G. Tanaka, Sumitomo Electr. Tech. Rev., **112**, 136 (1978).
10. T. Woignier, J. Phalippou and J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Solids, **63**, 117 (1984).
11. M. Kawachi, S. Sudo, N. Shibata and T. Edahiro, Jpn. J. Appl. Phys., **19**(2), L69 (1980).
12. E. Potkay, H.R. Clark, I.P. Smyth, T.Y. Kometani and D.L. Wood, J. Lightwave. Tech., **6**(8), 1338 (1988).