

Boron 첨가량이 평면광회로용 실리카 박막의 UV 감광성에 미치는 영향

권기열[†] · 조승현 · 신동욱 · 송국현* · 이낙규** · 나경환**

한양대학교 세라믹공학과

*산업자원부 기술표준원 디지털표준과

**한국생산기술연구원 생산기술센터

(2004년 7월 15일 접수; 2004년 10월 4일 승인)

Effect of Boron Concentration on the UV Photosensitivity of Silica Glass Film for Planar Lightwave Circuit

Ki Youl Kwon,[†] Seung-Hyun Cho, Dong Wook Shin, Kug-Hyun Song,*
Nak Kyu Lee,** and Kyoung Hwan Na**

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Digital Technology Standards Division, Agency for Technology and Standards, Gwacheon 427-716, Koera

**Micro Forming Technology Team, Production Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 404-253, Korea

(Received July 15, 2004; Accepted October 4, 2004)

초 록

본 연구에서는 PLC 소자용 브래그 격자에 적용되는 재료인 Ge, B 등이 다량 첨가되어 있는 실리카 유리에서 발생하는 감광성(photosensitivity)을 조사하고 감광성의 발현 기구를 연구하였다. 관찰된 굴절률 변화의 최대값은 약 10^{-3} 정도였으며 열처리 과정을 거치기 전후에 이러한 굴절률의 변화 양상이 변화하는 것을 관찰하였다. 이와 같은 굴절률의 변화를 UV 흡수도와 라만 스펙트럼을 이용하여 본 연구의 시편에서 발생하는 감광성의 기구를 규명한 결과 굴절률 변화 요인이 유리 내에 존재하는 내부응력과 첨가된 B에 의하여 증대된 고밀화 과정에서 발생하는 현상임을 밝혔다.

ABSTRACT

In this study, photosensitivity dynamics in SiO₂ glass with the composition similar to that of silica Planar Lightwave Circuit (PLC) devices was investigated as a fundamental study prior to the device fabrication. Silica bulk glasses with similar composition to the core layer of PLC devices were prepared with variable composition of B₂O₃. The photosensitivity in boron and germanium co-doped SiO₂ glass yields refractive index change Δn as high as 10^{-3} . However such index modulation disappeared after annealing. From the result of annealing experiment and UV absorption / Raman spectra, we conclude the compaction model is applicable to our glass system.

Key words : Silica glass, Photosensitivity, Bragg grating, PLC, Boron codoping

1. 서 론

21세기에 들어 멀티미디어 콘텐츠로 대표되는 정보의 양이 폭발적으로 증가함에 따라 국가기간망을 중심으로 시작하여 가입자망에 이르기까지 유선통신의 핵심인 광통신 기술이 널리 보급되고 있다. 이러한 광통신 기술 분야에 통신용량이 대용량화 되고 고품질화 됨에 따라 고밀도의 다채널 파장 분할 다중화 전송기술(Wavelength Division Multiplexing : WDM)¹⁾ 등의 기술이 일반화 되고 있으며, 시장성이 있는 가입자망의 구현을 위하여 전송시

스템의 크기와 부피, 양산 및 저가화 등의 과제를 해결하기 위하여 등장하게 된 것이 실리콘을 기판으로 사용하는 실리카 평면 광도파로(Planar Lightwave Circuits : PLC)^{2,3)} 기술이다. 이러한 소자 중의 하나인 브래그 격자 소자는 빛을 입사시켰을 때 특정파장을 중심으로 일정대역의 빛을 반사시키는 특성을 가지고 있으며 이때 반사되는 빛의 중심파장은 이 격자소자의 격자주기와 유효굴절률에 비례하는 값을 갖는 소자이다. 브래그 격자는 응용범위가 매우 다양하여 단일소자 뿐만 아니라 복합기능의 집적광학 소자를 제작하는데 필수적인 요소로 될 가능성이 매우 높다. 브래그 격자에서 생성되는 굴절률 변화는 실리카 유리의 감광성에서 유래된 것인데, 여기서 감광성(photosensitivity)이란 Ge가 첨가된 실리카 유리에 240~250 nm 파장 UV 빛을 조사하게 되면 굴절률이 변하는 비선형 현

[†]Corresponding author : Ki Youl Kwon
E-mail : dwshin@hanyang.ac.kr
Tel : +82-2-2290-0503 Fax : +82-2-2299-3851

상을 일컫는다. 도파로형 브래그 격자를 제작하는데 있어서 재료적인 관점에서 가장 중요한 고려사항은 PLC용 코어층은 광섬유와는 달리 일반적으로 다량의 B가 첨가된다는 점이며, 따라서 브래그 격자가 생성되는 공정특성이 광섬유와는 상당히 다를 수 있다는 점이다. 본 연구에서는 도파로형 브래그 격자를 제작하는데 적용되는 재료에 대한 기초 연구로서, Ge와 B가 다량 첨가되어 있는 PLC 소자용 실리카 유리에서 발생하는 감광성에 대한 연구를 진행하였다.

일반적으로 감광성을 증대시키기 위한 방법으로 알려진 것은 120 기압, 100°C 정도에서 48시간이상 챔버 안에서 Ge가 첨가된 실리카 유리를 수소 처리하는 방법,^{10,11)} 산소 수소 불꽃으로 시료를 10분 정도 처리하여 감광성을 증진시키는 Flame brushing 방법,⁴⁾ 첨가물로 Boron을 넣어 주는 방법, 등이 있다.⁴⁾ Boron이 첨가되는 경우 최종적으로 증가한 굴절을 변화가 더 크고, 다른 어떤 광섬유보다 굴절률 변화가 빨리 얻어짐이 보고되어 있다.⁴⁾ 이것은 Boron을 첨가하게 되면 굴절률 변화를 일으키는 다른 기구가 있다는 것을 의미하나 이에 대한 정확한 설명은 없는 상태이다.⁴⁾ 실제로 본 저자들의 연구 결과에 의하면, 다량의 Boron이 첨가되어 있는 PLC 브래그 격자를 제작하는 공정에서 광섬유와는 다른 특성을 보이는 것으로 관찰되었다.⁴⁾ 따라서 Boron이 다량 첨가되어 있는 PLC 소자에서 감광성을 이용하여 브래그 격자를 제조하기 위해서는 감광성 발생 역학에 대한 기본적인 사전 연구가 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 PLC에서 사용되는 광도파막과 유사한 Ge, B를 첨가하여 감광성을 강화한 실리카 유리를 제조하고, 레이저를 조사하였을 때 발생하는 굴절률 변화를 조사하여 감광성의 발생 역학을 밝힘으로써 도파로형 브래그 격자 소자를 제작하는데 응용하고자 하였다. 시편의 Boron 양을 변화시키면서 KrF 엑시머 레이저를 조사하여 발생하는 굴절률 변화를 측정하고, UV spectrophotometer를 이용하여 자외선 영역 대에서의 흡수도를 살펴 Ge와 B이 다량 첨가되어 있는 실리카 유리에서의 감광성 발생 기구를 추론하고자 하였다.

2. 실험 방법

현재 사용되고 있는 광섬유나 광도파로 소자의 대부분이 Ge가 첨가된 실리카 유리를 기본 소재로 이용하므로 이를 기본 조성으로 하여, PLC 소자에 사용되는 광도파막의 조성과 유사하게 유리를 제조하였다. 이와 같은 광섬유 코어나 광도파로 부분은 클래딩보다 굴절률이 높아야 하며 따라서 Ge를 첨가하여 도파 특성을 만족케 한다. UV조사에 의한 GeE'의 생성으로 코어 굴절률이 증가하여 격자를 형성할 수 있으므로 감광성을 높이고자 Ge의

농도를 일반 광섬유나 광도파로보다 많이 첨가한다. 그러나 이 경우 코어의 굴절률이 필요이상으로 커지므로 Boron을 첨가하여 코어의 굴절률도 맞추고 용융점 감소를 유도한다. 즉 Boron의 역할은 굴절률을 낮추어 주는 것이며 이에 따라 Ge를 많이 첨가할 수 있어 UV조사에 따른 GeE'의 생성 또한 증가시킬 수 있는 것이다.

따라서 본 실험은 광도파막을 형성하는데 필수적이며 감광성을 증대시킨다고 알려진 B를 15~24 mol% 첨가하였다. 시약은 fumed silica(99.8% Aldrich Chemical사), GeO₂(99.99%), P₂O₅(99.99%), B₂O₃(99%)를 출발원료로 선택하였다. 유리의 기본조성은 SiO₂-GeO₂-P₂O₅이며, SiO₂의 mol%는 B 첨가량에 따라 변하였으며, GeO₂의 양은 20 mol%, P₂O₅의 양은 2 mol%로 일정하게 유지하였다.

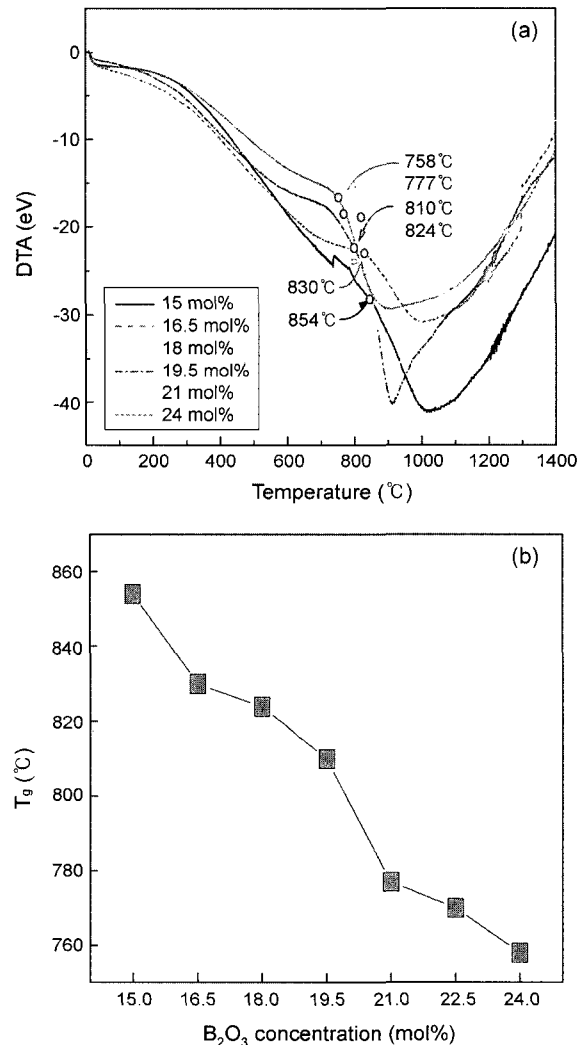


Fig. 1. (a) DTA curves of the specimen with various B₂O₃ concentration (mol%) and their glass transition temperatures (T_g) and (b) the variation of glass transition temperature (T_g) as a function of B₂O₃ concentration (mol%).

Fig. 1(a) 실험에 사용된 각 산화물 조성의 유리전이 온도 (T_g)를 나타내었다. 이러한 원료들을 99.9% 순도의 알루미늄 불을 사용하여 5시간 이상에 걸쳐 불밀을 통해 건식 분쇄 및 혼합하였다. 이때 도가니 내 분말의 불균질한 분포를 형성하는 것을 방지하기 위해 최대한 진동을 받을 수 있는 조건으로 불밀을 행하였다. 용융 시에는 백금 도가니를 사용하였으며 미세하게 분쇄 및 혼합된 시료를 승온 속도 $91^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1650°C 에서 10시간 동안 유지시키고 로내에서 12시간 동안의 서냉 과정을 거쳐 실온에서 시편을 채취하였다. 이렇게 제작된 시편은 파쇄과정을 거쳐 도가니에서 시편을 채취하였으며 수소처리나 열처리하는 하지 않은 상태로 실험을 진행하였다.

제조된 시편의 annealing 온도를 정하기 위하여 TG-DTA (Shimadzu사의 DTG-60H)를 이용하여 제조된 각각의 시편을 100~300 mesh 정도로 미세하게 분쇄하여 유리전이 온도(T_g)를 측정하였다. 먼저 $63\text{SiO}_2\text{-}20\text{GeO}_2\text{-}2\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ (SGBP)의 조성을 기본으로 하여 B_2O_3 의 양을 1.5 mol% 씩 증가시켜 제작한 6개의 시편을 시차열분석기를 통해 B_2O_3 첨가량에 따른 유리전이온도(T_g)를 측정하였으며, Fig. 1(b)에 정리한 것처럼 상대적으로 용융점이 낮은 B_2O_3 의 함유량을 증가시켜 줄수록 T_g 가 상대적으로 감소하는 모습을 보였다. B_2O_3 의 양이 15 mol% 첨가한 시편과 24 mol% 첨가한 시편 간의 온도격차는 100°C 가량 차이를 보였다.

자외선 영역에서 유리의 흡수계수는 double monochromator를 내장하고 있는 UV/VIS/NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC)를 이용하여 200~400 nm의 파장 범위에서 측정하였다.

UV 레이저 조사에 의해 굴절률 변화를 유도하기 위해 Excimer Laser (Lamda Physik사의 COMPex 102)를 사용하였다. 입사광의 세기는 140~150 mJ, 펄스폭은 30 nsec, 빔면적을 $1 \times 2.4(\text{V} \times \text{H})\text{cm}^2$ 로 고정하고, repetition rate 역시 5 Hz로 고정시킨 후 시편에 10,000 펄스까지를 조사하면서 500과 1000 펄스마다 굴절률 변화를 측정하였으며, Excimer Laser 조사 전과 후의 시편 내의 구조적 특성 변화 측정을 위해 Raman spectrophotometer(France Jobin-Yvon T64000)를 이용하였다. 굴절률의 변화는 He-Ne 레이저 광원과 GGG(Gadolinium Gallium Garnet) 프리즘을 사용한 Prism coupler를 사용하여 측정하였다. 벌크 유리 측정 시의 굴절률 정확도는 5×10^{-4} 이고 굴절률 분해능은 $\pm 10^{-4}$ 이다.

3. 결과 및 고찰

감광성의 근본적인 원인은 여러 가지가 제시되어 있으며,⁴⁾ 여러 현상이 복합적으로 일어나는 것으로 생각되어지고 있는데, 본 연구와 관련된 몇 가지 모델은 다음과

같다.

첫 번째로 Color Center 모델⁴⁾은 감광성 재료에 240~250 nm의 강한 UV 빛이 조사되면 240~250 nm 근방의 강한 흡수 밴드가 서서히 소멸되고 195 nm 근처의 흡수 밴드가 서서히 성장하는데, 이러한 UV 영역의 흡수밴드의 변화가 멀리 있는 적외선 영역의 굴절률 변화를 가져오게 된다고 설명한다. 굴절률의 변화는 식 (1)의 Kramers-Kronig 관계식¹³⁾으로 표현할 수 있다. 흡수계수를 알면 임의의 파장에서의 굴절률을 계산할 수 있고, 그 역도 가능하다.

$$\Delta n_{eff}(\lambda') = \frac{1}{2\pi} p \int_0^\infty \frac{\Delta \alpha_{eff}(\lambda) d\lambda}{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2} \quad (1)$$

이때 p 는 적분상수, λ 와 λ' 는 파장이며, L 은 시편 두께이다. $\Delta \alpha_{eff}(\lambda)$ 는 다음과 같이 표현되는 Color Center 결합의 흡수계수에서의 유효 변화(effective change)이다.

$$\Delta \alpha_{eff}(\lambda) = \int_0^L \Delta \alpha(\lambda, z) dz \quad (2)$$

이 모델에서 설명하는 바에 따르면, 감광성 효과는 유리 구조 내의 결합들의 국부적 구조변화로부터 유래되며 Ge가 첨가된 실리카 유리의 경우 UV 빛의 조사에 의해 유리 구조 결합 중의 하나인 GODC(Germanium Oxygen Deficient Center) 중 Wrong bond의 전자전이 및 결합구조의 변화로 인해 발생한다. 즉, Ge-Si와 Ge-Ge의 wrong bond 결합들이 UV 빛을 흡수하면서, 분극 가능한 GeE' center로 바뀌는 것이다. 이러한 Color Center 모델은 현재 가장 널리 받아들여지고 있으며, 일반적으로 브래그 격자를 제작하는 과정에서 낮은 레이저 조사 에너지 영역에서 관찰되는 굴절률의 변화인 Type I 감광성을 설명한다. 그러나 이 현상에 의해 유발되는 굴절률의 변화는 10^{-3} 이하 정도이며 그 이상의 굴절률 변화는 다른 모델로 설명되어야 한다.

두 번째로 Compaction 모델은 UV 레이저 조사가 유리의 3차원적 구조를 변화시키며 이로 인해 밀도의 변화를 가져와 굴절률이 변화하게 된다고 설명하는 모델이다. Fiori와 Devine에 의하면 실리콘 웨이퍼 위에 성장시킨 a-SiO₂ 박막에 KrF excimer laser를 조사시켜 조사 에너지가 $2000 \text{ J}/\text{cm}^2$ 이상이 되었을 때 15%의 두께 감소를 보였고, 이는 굴절률 증가에 부합하는 결과라고 보고하였다.⁵⁾ 하지만 950°C 에서 10^{-6} Torr의 진공상태에서 한 시간정도 열처리를 하게 되면, 압축된 효과는 사라져 박막의 두께와 굴절률은 레이저가 조사되기 전으로 돌아간다. 또한 Jacqueline과 Poumelec⁶⁾은 MCVD(Modified Chemical Vapor Deposition)로 제작된 시편과 FHD(Flame Hydrolysis Deposition)로 만든 시편에 전자빔을 조사시켰을 때 생기는 조성변화에

다른 두께 감소의 양상을 보고하였다. 이와 같은 Compaction 현상은 실리카 유리 내의 사면체 링 구조의 변화, 즉 6 fold 이상의 링 구조가 3 내지 4 fold 링 구조로 변화되면서 수반되는 밀도 변화와 함께 굴절률의 변화가 발생하는 것으로 설명되고 있다. 이 모델은 높은 Ge 농도를 가진 실리카 유리에 높은 에너지의 레이저가 조사될 때 관찰되는 Type IIa 감광성을 설명하며 10^{-3} 이상의 높은 굴절률 변화를 설명하는 일반적인 모델로 받아들여지고 있다.

세 번째로 Stress-relief 모델은 코어 내부에 존재하는 열탄성 응력의 완화에서 굴절률 증가가 발생한다고 설명하는 이론이다.⁴⁾ 광섬유에 있어서 코어와 클래딩간의 열팽창 계수가 서로 다르기 때문에, 광섬유 인출 시에 인장력을 받게 되어 코어와 클래딩간의 굴절률 차이를 줄이는 현상을 보인다. Stress-optics effect에 의하면 인장력은 굴절률을 감소시키며, 따라서 이러한 응력의 완화는 굴절률의 증가를 가져오게 되는 것이다. UV 빛이 입사되면 wrong bond가 깨어지며 응력이 걸려있는 유리에서의 완화가 진행되고, 광섬유 인출 및 냉각과정에서 생긴 코어의 응력을 줄이게 된다. 현상적으로나 유리 구조에 기반한 설명에 있어서 Compaction 모델과 유사한 점이 많으나, 광섬유의 코어와 클래딩층 사이의 응력 관계를 전제로 하여 설명하는 모델이므로, 이러한 응력 관계가 설정되지 않는 일반 벌크 유리에서도 관찰되는 감광성을 설명하지 못하며 열처리에 의하여 굴절률 변화가 사라진다는 실험적인 관찰을 설명할 수 없어 특수한 상황에서만 적용될 수 있는 제한점이 있다.

B_2O_3 첨가량의 변화에 따른 감광성을 조사하기 위하여, B_2O_3 양이 각각 15, 18, 21, 24 mol%인 열처리과정을 거치지 않은 시편을 KrF 레이저(248 nm, repetition rate 5 Hz)를 조사하였으며, 또 이 시편은 prism coupler를 이용하여 500 펄스 조사 마다 굴절률을 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 각각의 4개의 시편의 굴절률은 일정한 펄스 수에서 굴절률이 최대치에 도달하는 현상을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 UV 레이저의 조사에너지밀도는 $58\sim 63 \text{ mJ/cm}^2$ 으로 일반적으로 실제 광섬유 브래그 격자 소자를 제작하기 위해서 사용되는 조사에너지밀도 $100\sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ 에 비하면 낮고, 조사한 펄스 수도 10,000 이하로 통상 사용되는 30,000~100,000 펄스에 비하면 작은 값이다. 이를 총조사 에너지량(dose)으로 환산하면 본 연구의 경우, 약 0.6 kJ/cm^2 정도이며 일반적인 소자 제작 공정의 경우 약 $3\sim 40 \text{ kJ/cm}^2$ 정도이다. 따라서 광섬유 브래그 격자 소자를 제작하는 과정에서 관찰되는 굴절률의 변화 양상과 비교해 볼 때 본 연구의 굴절률 변화는 낮은 농도의 Ge을 함유한 SiO_2 유리의 경우 Type I 격자 형성⁴⁾ 과정에 해당하거나 높은 농도의 Ge을 함유한 SiO_2 유리의 경우 Type IIa 격자 형성⁴⁾ 과정 중 극히 초기에 나타나는 감광성으로 판단되나,

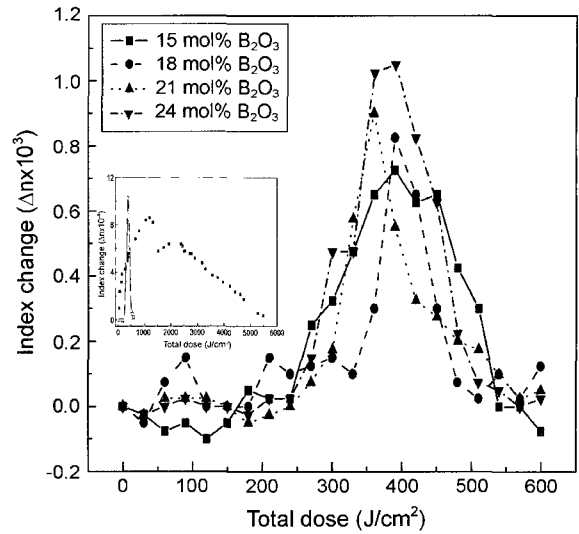


Fig. 2. Refractive index variation of the Ge-B-P doped silica glasses with various B_2O_3 concentrations. Refractive index variation was induced by KrF excimer laser (248 nm). In the inserted figure, the refractive index change measured (solid line) is compared with that of typical fiber for Bragg grating device (dotted line)¹¹⁾.

굴절률의 변화폭은 10^{-3} 에 달해 매우 큰 것으로 관찰되었다. 이와 같은 낮은 dose에서 큰 굴절률의 변화를 보인 예를 이전에는 보고된 바 없었다. Fig. 2의 삽입그림에서 점선으로 표시한 것은 일반적인 Type IIa 격자 형성과정에서 관찰되는 굴절률의 변화 양상⁸⁾으로 본 연구의 결과와 비교해 볼 때, 본 연구의 굴절률 변화가 매우 낮은 dose에서 관찰됨을 보여준다. 이와 같이 낮은 조사에너지에서 감광성이 발현되는 것은 본 연구에서 사용한 시편이 함유하고 있는 다량의 B_2O_3 와 추후 설명하게 될 내부응력에 의한 효과로 판단된다. B_2O_3 는 알려진 바와 같이,⁷⁾ Ge이 첨가된 실리카 유리의 감광성을 동일한 조성의 광섬유와 비교하여 약 4배 정도 양적으로 증대시키고 굴절률 변화도 약 5~10배 정도 낮은 조사에너지에서 발생시킨다. 따라서 본 연구에서 관찰되는 낮은 조사에너지에서의 감광성도 본 연구의 시편이 함유하고 있는 높은 농도의 B_2O_3 에 일부 기인하는 것으로 사료된다. B_2O_3 가 감광성에 미치는 영향에 대하여는 구체적인 원인이 설명되어진 바 없으나, B_2O_3 유리가 가지는 낮은 점도 활성화 에너지를 고려할 때 SiO_2 나 GeO_2 에 비하여 구조적 완화(Structural Relaxation)가 상대적으로 용이할 것으로 생각되며, 따라서 Compaction에 의하여 발생하는 Type IIa 감광성이 훨씬 쉽게 발생할 수 있도록 하는 것이라고 추측된다. 이와 같은 설명은 레이저 조사에 의한 굴절률 변화 폭이 B_2O_3 양이 늘어날수록 증가하는 결과(Fig. 3)와도 부합된다.

Fig. 4는 KrF 레이저를 조사하지 않은 각각의 시편을 UV spectrophotometer 분석을 통해 흡수도를 측정한 결과

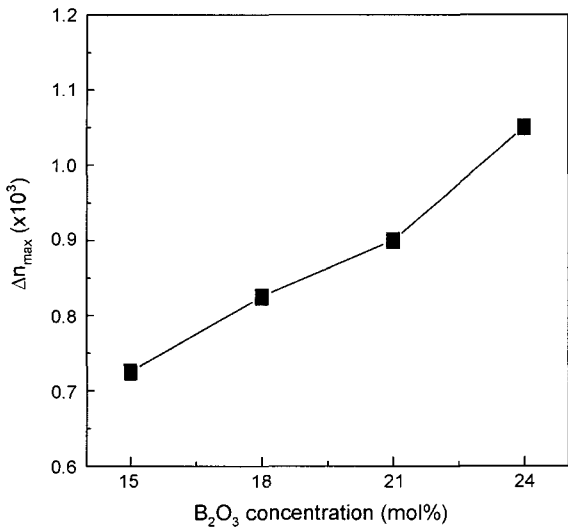


Fig. 3. The maximum refractive index modulations measured as a function of B₂O₃ concentration of specimen. The data were taken from the maximum value of refractive index variation in the Fig. 2.

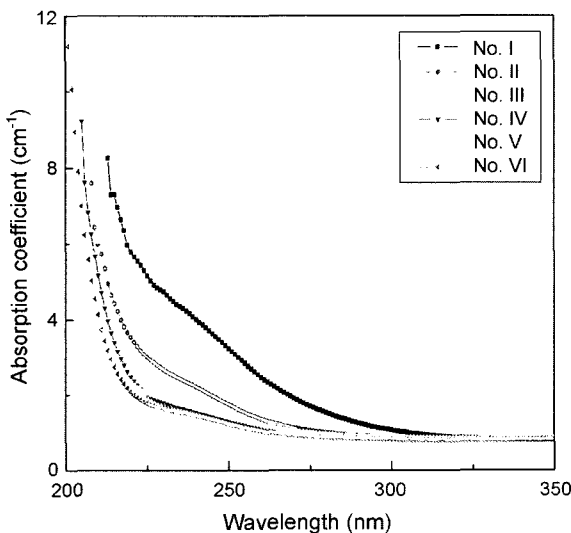


Fig. 4. The variation of UV absorption coefficient of the specimen with various concentration of B₂O₃.

이다. 흡수 스펙트럼의 형태가 B₂O₃의 첨가량이 증가할수록 전반적인 영역의 흡수도가 점차 감소하는 현상을 관찰할 수 있었으며, 이는 B₂O₃의 양이 증가할수록 UV 흡수단이 짧은 파장 쪽으로 이동하는 일반적인 현상과 일치한다. Ge 첨가 실리카 유리의 감광성과 관련된 주요한 흡수피크 중 242 nm에서 관찰되는 흡수피크는 GODC (Germanium Oxygen Defect Center) 중 Ge-Si Wrong bond에 의한 흡수 스펙트럼인데, 낮은 B₂O₃의 농도를 가진 유리 시편에서는 이 피크가 약하게나마 관찰되었으나 B₂O₃의 농도가 증가할수록 피크의 크기가 감소하는 것으로 관찰되었다. 따라서 실리카 유리 내에 존재하는 Ge-Si Wrong

bond에 의한 GODC의 농도가 B₂O₃의 첨가량과 무관하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 Ge-Si 혹은 Ge-Ge Wrong bond는 유리 제조 시 자연적으로 형성되기도 하지만, 광섬유 제조 공정과 같이 고온에서 높은 응력이 가해지면 급랭하는 경우에 다량 생성되는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 따라서 일반적인 브래그 격자 소자가 제작되는 광섬유는 이와 같은 DID(Drawing Induced Defects) 결함을 다량 함유하고 있어 242 nm에서 나타나는 흡수 밴드가 매우 큰 것이 일반적이며, 이러한 결함의 존재는 앞서 설명한 Color center 모델에 의해 설명되는 감광성을 크게 증대시키게 된다. 그러나 본 연구에서 제작된 실리카 유리는 광섬유 제조 공정과는 달리 제조 시 응력이 가해지지 않으므로 Wrong bond의 형성이 저하되는 것은 당연하다고 할 수 있으며, 따라서 242 nm 흡수 밴드가 약하게 관찰된다. 즉, 본 연구에서 사용한 다량의 B와 Ge이 첨가된 실리카 유리에서 결함 구조의 변화에 의한 굴절률 변화 효과는 일반 광섬유에 비하여 매우 미약할 것으로 판단되며, B₂O₃의 양이 증가할수록 그 효과는 더욱 약해질 것으로 사료된다. 이와 같은 주장은 Fig. 5에 나타난 결과를 보면 분명해 지는데, Fig. 5는 레이저 조사 전과 후의 시편 No. I와 No. III의 UV 흡수도를 측정하여 얻은 스펙트럼으로, UV 조사 전 242 nm 밴드가 조사 후 미세하게 bleaching된 것이 관찰되었다. 242 nm 밴드의 bleaching도 역시 B₂O₃의 함유량이 적은 시편 No. I에서 좀 더 뚜렷하게 관찰되며 B₂O₃의 함유량이 증가할수록 미약해 지는 것을 알 수 있다. 그러나 UV 조사 이후 UV 영역에서의 흡수도는 전반적으로 상승하였는데, 이는 242 nm 밴드의 bleaching과 함께 수반되는 195 nm 흡수밴드(GeE' center)의 성장에 기인하는 것이나, 본 연구에서는 242 nm 밴드의 감소량을 감안

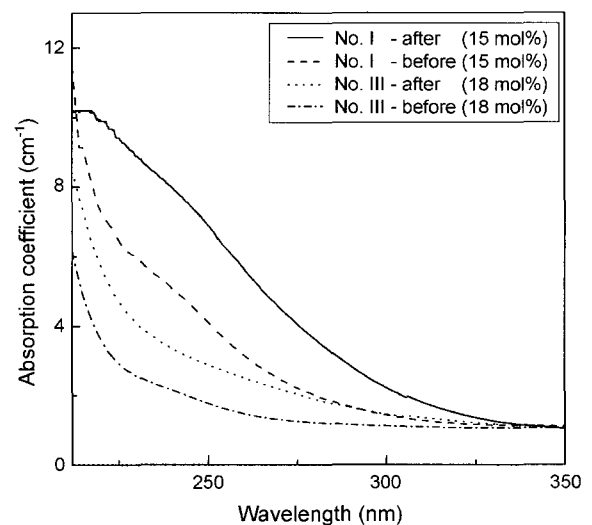


Fig. 5. The variation of UV absorption coefficient of silica glass specimen measured before and after KrF laser irradiation.

할 때 흡수도 증가량이 매우 큰 것으로 보이며 그 원인은 190 nm 대역의 흡수도가 정확히 측정되어야 밝혀질 수 있을 것으로 사료된다.

UV 레이저 조사 전후에 관찰되는 UV 대역의 흡수 스펙트럼 변화를 볼 때, 실리카 유리 내의 결합 구조의 변화로 인한 감광성이 미약하게 존재하기는 하나 이는 실험적으로 관찰된 10^{-3} 정도의 굴절률 변화를 설명하기에는 불충분한 것으로 사료되며, 따라서 다른 감광성 기구가 작동하고 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서 관찰된 감광성이 Color Center에 의한 것이 아니라면, Compaction(Densification)에 의한 것이 가능성이 높으며, 감광성 발생 기구를 규명하기 위하여 시편의 밀도와 두께 변화를 관찰하여 보았으나 실험적인 오차 내의 값으로 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 Compaction에 의하여 굴절률 변화가 발생할 경우 라만 스펙트럼의 변화가 있는 것으로 보고되어 있으며,⁹⁾ 이러한 보고를 바탕으로 본 연구에서 사용한 시편의 라만 스펙트럼을 조사하여 보았으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 라만 스펙트럼에서 나타나는 450 cm^{-1} 피크는 비정질 SiO_2 에서 관찰되는 Si-O symmetric stretching 진동에 의한 피크인데, 이 피크가 UV 레이저 조사 후에 높은 주파수 영역으로 약간 이동하며 이 피크의 중심 주파수를 중심으로 낮은 주파수 영역이 다소 낮아지며 높은 주파수 영역이 다소 높아지는 것이 관찰되었다. 일반적으로 Si-O symmetric stretching 진동에 의한 피크는 중심주파수보다 낮은 대역의 피크는 6-fold(435 cm^{-1}) 이상의 사면체 링 구조에 기인하며, 중심주파수보다 높은 대역의 피크는 4-fold(480 cm^{-1}) 이하의 사면체 링 구조에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 따라서

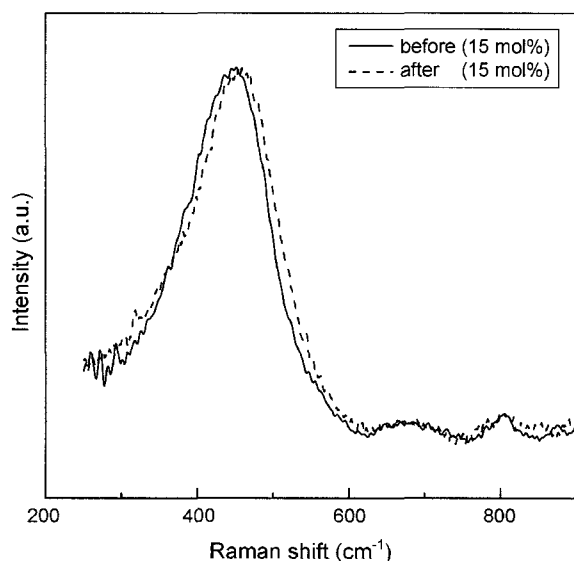


Fig. 6. The modification of Raman spectrum (Si-O symmetric stretching band located at 450 cm^{-1}) of silica glass specimen before and after KrF laser irradiation.

본 연구에서 관찰된 바에 의하면 실리카 유리 내부에 사면체가 연결된 망목구조의 평균적인 구조가 6-fold 링 구조에서 4 혹은 3-fold(580 cm^{-1}) 링 구조로 이동되었음을 의미하며, 이는 Compaction 모델에서 설명되는 밀도변화 및 이에 따른 분극능(polarizability)의 변화를 유발하여 굴절률을 변하게 하는 원인이 되는 것으로 사료된다. 다만, 본 연구의 경우 일반적으로 광섬유에서 뚜렷이 관찰되는 D2 피크($580\sim 600\text{ cm}^{-1}$)의 증가는 관찰되지 않았다. 이러한 현상의 원인은 정확히 알 수 없으나, 적지 않은 양의 B_2O_3 의 존재로 인해 평면삼각형(Triangle) 구조의 3-coordinated Boron이 사면체 구조의 4-coordinated Boron으로 변환되면서 상대적으로 3-fold 링 구조의 생성을 방해한 결과가 아닌가 추측된다.

앞서 설명한 라만 스펙트럼의 변화를 관찰해 볼 때, 일반 광섬유와는 다소 차이는 있으나 Compaction 모델에 의해 설명되는 굴절률 변화와 대체로 일치하는 것으로 판단되며, 본 연구에서 관찰된 굴절률 변화는 대부분이 밀도 변화에 의한 Type IIa 기구인 것으로 판단된다. 그러나 일반적인 광섬유에서 관찰되는 Type IIa의 경우, 상당한 에너지의 UV가 조사되어야만 발생하는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서와 같이 낮은 조사에너지(dose)에서는 발생하지 않는 것이 일반적이다.⁴⁾ 이에 대한 원인을 규명하기 위하여 시편을 열처리 하여 유리 내부에 존재하는 급랭에 의한 내부응력을 완화시킨 시편에 대하여 감광성을 조사하여 보았다.

Fig. 7은 No. I(15 mol% B_2O_3)와 No. III(18 mol% B_2O_3) 조성을 가진 유리 시편 중 유리전이온도(T_g)에서 열처리를 거친 시편과 열처리 과정을 거치지 않은 시편의 굴절률 변화를 나타낸 것이다. 열처리를 거치지 않은 시편들은 앞서 설명한 Fig. 2의 결과와 같이 매우 낮은 dose에서 굴절률의 변화가 피크를 이루었으나, 열처리를 거쳐 내부응력이 완화된 시편들의 경우 이와는 달리, 피크를 나타내지 않고 거의 직선적으로 증가하는 양상을 보였다. 이는 Fig. 2의 삽입 그림에 점선으로 나타난 결과와 유사하며, 이러한 결과를 고려할 때, 본 연구의 열처리 되지 않은 시편에서 관찰되는 매우 낮은 dose 하의 감광성은 내부응력에 의한 영향이 크다는 것을 추측할 수 있다. 유리 시편은 고온 용융 후 급랭하는 과정에서 시편의 내부가 표면 보다 낮은 냉각속도를 경험하게 됨으로써 낮은 몰부피를 가질 것으로 생각되며 따라서 표면에 압축응력이 발생하게 될 것으로 사료된다. 이 표면층의 압축응력은 UV가 조사될 때 발생하는 고밀화(densification) 과정을 촉진시켜 낮은 조사에너지 하에서 밀도변화를 유발하는 것으로 사료된다. 이와 같은 응력의 감광성에 대한 효과는 다른 실험 조건으로 인해 비록 정량적인 비교는 불가능하나 이미 보고된 바와 일치한다.^{11,12)}

따라서 본 연구에서 관찰된 증대된 감광성은 다량 첨

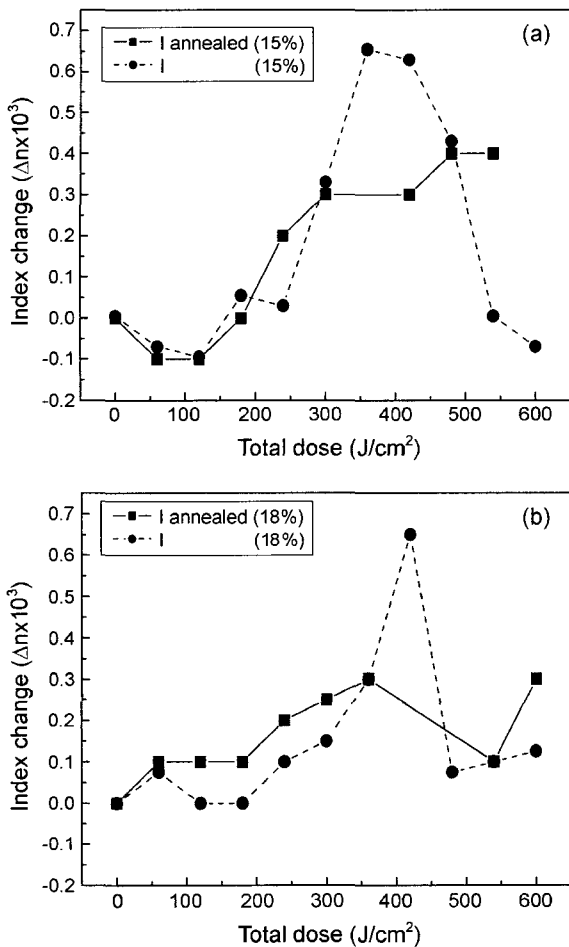


Fig. 7. The refractive index variation induced by KrF laser irradiation measured before and after thermal annealing, (a) silica glass with 15 mol% B₂O₃ and (b) silica glass with 18 mol% B₂O₃.

가된 B₂O₃와 유리 내부에 존재하는 내부 응력에 의한 것으로 판단되며, 감광성 기구는 앞서 설명한 내용과 같이 Color Center에 의한 기여보다는 Boron 및 압축응력에 의해 증대된 Compaction에 의한 것으로 결론 지을 수 있다.

4. 결 론

SiO₂, GeO₂, P₂O₅, B₂O₃을 기본 조성으로 하여 제조된 유리에서 얻어진 굴절률의 최대 변화는 열처리 과정을 거치지 않고 B₂O₃의 양이 24 mol%인 시편에서 1×10^{-3} 에 이르렀으며, 열처리 과정을 거침으로 굴절률 변화 속도가 낮아짐을 알 수 있었다. UV 흡수 스펙트럼과 라만 스펙트럼의 결과로부터 본 연구에서 사용한 시편의 감광성 기구는 GODC에 의한 240 nm 영역대의 흡수에 의한 Color Center 모델보다는 Compaction 모델에 잘 부합되는 것으로 판단되었다.

서론에서 설명한 바와 같이 실리카 광도파로형 브래그 격자를 제작하기 위해서는 공정상의 이유에서 첨가되는 B₂O₃를 다량 함유한 실리카 박막에서 제작되어야 하므로 광섬유 브래그 격자와는 그 공정 조건이 다를 수 있다. 그러나 B₂O₃를 다량 함유하고, 기관 재료와의 열팽창계수의 차이로 인해 유발될 수 있는 내부응력이 존재하는 실리카 박막에서 발생하는 감광성에 대하여 구체적으로 밝혀진 바가 없었으므로, 본 연구에서는 이와 같은 실리카 PLC 광도파로의 특수성이 광도파로형 브래그 격자를 제작하는데 있어 매우 유용할 수 있음을 밝혔다. 그러나 광도파로 내에 존재하는 응력은 광도파로와 수평한 방향(TM mode)로 존재하나 Type IIa 감광성을 유발시키는 고밀화 현상은 기관과의 접착력이라는 제한점으로 인해 광도파로의 수직인 방향으로 발생할 것으로 판단되며 이와 같은 불일치가 실제 소자의 제작 공정에 어떠한 영향을 미칠 것인가는 실제적인 실험을 통해서만 밝혀질 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광열유체 마이크로부품 기술개발 사업의 세부과제로서 수행 중이며 이에 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 드립니다.

REFERENCES

1. J. N. Damask and H. A. Hause, "Wavelength Division Multiplexing Using Channel-Dropping Filters," *J. Lightwave Tech.*, **11** 424-28 (1993).
2. Y. Hibino and T. Kitagawa, "Wavelength Division Multiplexer with Photoinduced Bragg Gratings Fabricated in a Planar-Lightwave-Circuit-type Asymmetric Mach-Zehnder Interferometer on Si," *IEEE Photonics Tech. Lett.*, **8** [1] 84-6 (1996).
3. Y. Ohmori, "Passive and Active Silica Waveguide on Si," *Proc. ECOC'93, MoP1* (1993).
4. A. Othonos, "Review Article: Fiber Bragg Gratings," *Rev. Sci. Instrum.*, **68** [12] 4309-99 (1997).
5. C. Fiori and R. A. B. Devine, "Evidence for a Wide Continuum of Polymorphs in a-SiO₂," *Phys. Rev. B*, **33** 1972-74 (1986).
6. A. S. Jacqueline, S. Garcia-Blanco, B. Poumellec, and J. S. Aitchison, "Dependence on Ge Doping of Specific Volume Change in Silica Induced by Electron-Beam Irradiation," *J. Non-Cryst. Solids*, **322** 284-88 (2003).
7. D. L. Williams, B. J. Ainslie, J. R. Armitage, R. Kashyap, and R. Campbell, "Enhanced UV Photosensitivity in Boron Codoped Germanosilicate Fibres," *Elect. Lett.*, **29** [1] 46-7 (1993).

8. J. W. Lee, Ph.D. Dissertation, Rutgers University (1999).
9. E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, V. V. Kotasrev, and N. H. Ky, "UV-Irradiation-Induced Structure Transformation of Germanosilicate Glass Fiber," *Opt. Lett.*, **22** [23] 1754-56 (1997).
10. P. J. Lemmaire, R. M. Atkins, V. Mizrahi, and W. A. Reed, "High Pressure H₂ Loading as a Technique for Achieving Ultrahigh UV Photosensitivity and Thermal Sensitivity in GeO₂ Doped Optical Fibres," *Elect. Lett.*, **29** [13] 1191-93 (1993).
11. I. Riant and F. Haller, "Study of the Photosensitivity at 193 nm and Comparison with Photosensitivity at 240 nm; Influence of Fiber Tension : Type IIa Aging," *J. Lightwave Tech.*, **15** [8] 1464-69 (1997).
12. M. G. Sceats, G. R. Atkins, and S. B. Poole, "Photo-Induced Index Change in Optical Fibers," *Rev. Mat. Sci.*, **23** 381-410 (1993).
13. M. Douay, W. X. Xie, T. Taunay, P. Bernage, P. Niay, and P. Cordier, "Densification Involved in the UV-Based Photosensitivity of Silica Glasses and Optical Fibers," *J. Lightwave Tech.*, **15** [8] 1329-42 (1997).