

Analysis of calcium fluoride single crystal grown by the czochralski method

Ha-Lin Lee, Jun-Hyuck Na, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Hea-Kyun Jung*, Doo-Gun Kim** and Won-Jae Lee†

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

*SELIG, Cheonan 31040, Korea

**KOPTI, Gwangju 61007, Korea

(Received November 2, 2022)

(Revised November 17, 2022)

(Accepted November 28, 2022)

Abstract CaF₂ single crystal has a large band gap (12 eV), and it is used for optical windows, prisms, and lenses due to its excellent transmittance in a wide wavelength range and low refractive index. Moreover, it is expected to be one of the materials for ultraviolet transmissive laser optical components. CaF₂ belongs to the fluoride compounds and has a face-centered cubic (FCC) structure with three sub-lattices. The representative method for CaF₂ single crystal growth is Czochralski, which method has the advantages of high production efficiency and the ability to make large crystals. In this study, X-ray diffraction (XRD), X-ray rocking curves (XRC) measurement, and chemical etching were performed to analyze the crystallinity and defect density of the CaF₂ single crystals, grown by the Czochralski method. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-VIS-NIR spectroscopy systems were used to investigate the optical properties of the CaF₂ crystal. The provability of various applications, including UV application, was systematically investigated with various analysis results.

Key words CaF₂, Czochralski method, Crystallinity, Optical properties

초크랄스키 방법으로 성장한 CaF₂ 단결정 분석

이하린, 나준혁, 박미선, 장연숙, 정해균*, 김두근**, 이원재†

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

*SELIG, 천안, 31040

**KOPTI, 광주, 61007

(2022년 11월 2일 접수)

(2022년 11월 17일 심사완료)

(2022년 11월 28일 게재확정)

요약 광학 윈도우, 프리즘, 렌즈 등에 사용되는 CaF₂ 단결정은 3개의 부격자를 가진 face-centered cubic(FCC) 구조를 가지고 있으며 밴드갭(12 eV)이 크고 넓은 파장영역에서 투과율이 우수하고 굴절률이 낮다는 특징이 있다. CaF₂ 단결정 성장은 대표적으로 높은 생산효율과 큰 결정을 만들 수 있는 초크랄스키(Czochralski) 방법으로 생산되고 있다. 이 연구에서는 초크랄스키 방법으로 성장한 일본의 Nikon사와 미국의 MTI사 (100)면, (111)면의 CaF₂ 단결정 상용화 웨이퍼의 결정성과 결함밀도를 분석하기 위해 X선 회절(XRD), XRC(X-ray rocking curve) 측정 및 Chemical Etching을 수행하였고 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)과 UV-VIS-NIS을 이용하여 CaF₂ 결정의 광학적 특성을 분석하였다. 다양한 분석 결과를 통해 CaF₂ 단결정의 다양한 분야에서의 응용가능성을 체계적으로 살펴보았다.

1. 서론

CaF₂ 단결정은 밴드갭(12 eV)이 크고 넓은 파장영역에서 투과율이 우수하고 굴절률이 낮아 광학 윈도우, 프리

즘, 렌즈 등에 사용되며[1,2], 자외선 투과형 레이저 광학 부품의 재료 중 하나가 될 것으로 기대되고 있다. CaF₂는 불소 화합물에 속하고 3개의 부격자를 가진 face-centered cubic(FCC) 구조로 되어 있으며[3] 용융점은 1,418°C로 화학적으로 안정하고 물에 대한 용해도가 낮다는 특징을 가진다. CaF₂는 전형적인 취성 물질로 낮은 경도와 파괴 인성을 가지고 있으며 매우 낮은 열전도

†Corresponding author
E-mail: leewj@deu.ac.kr

도(Si의 1/17)에 비해 높은 열팽창 계수를 가지고 있기 때문에 공정 개발에서 열 문제에 특별히 주의를 기울여야 한다[4]. CaF_2 단결정을 성장시키는 방법에는 Bridgman-Stockbarger법, Verneuil법, EFG법 등이 있으며 그 중 대표적으로 초크랄스키(Czochralski)[5] 방법이 이용되고 높은 생산효율과 큰 결정을 만들 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 초크랄스키 방법으로 성장한 국외 회사들의 여러 종류의 CaF_2 상용 단결정 기판을 선택하였고, 다양한 분석 방법을 이용하여 결정성과 결함 밀도 그리고 광학적 특성을 각각 평가하였다. 이를 통하여 자외선 분야 등의 응용에 적합한지를 종합적으로 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 샘플의 경우 일본 Nikon 사, 미국 MTI 사의 CaF_2 단결정 상용화를 각각 분석용 웨이퍼로 준비하였다. 일본 Nikon 사의 (100)면 샘플로 직경 15 mm, 두께 1 mm의 크기이며, 미국 MTI 사의 경우 (100)면 샘플은 크기가 10 mm × 10 mm이고 두께 1 mm이며, (111)면은 1 inch 크기, 1 mm 두께의 샘플로 총 3종류의 웨이퍼를 사용하였다. 먼저, XRD goniometer로 theta-2theta scan을 통해 웨이퍼의 주 면과 다른 polytype이 혼합되어 있지 않은 단결정임을 확인하였고 각 제품의 결정품질을

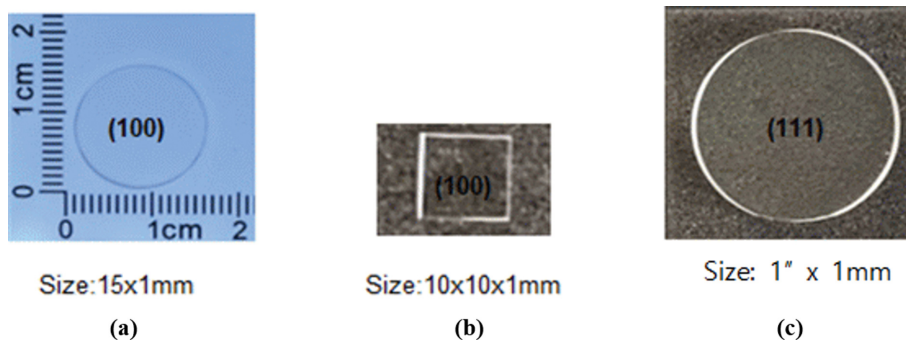


Fig. 1. CaF_2 commercial wafer image; (a) Nikon (100), (b) MTI (100), (C) MTI (111).

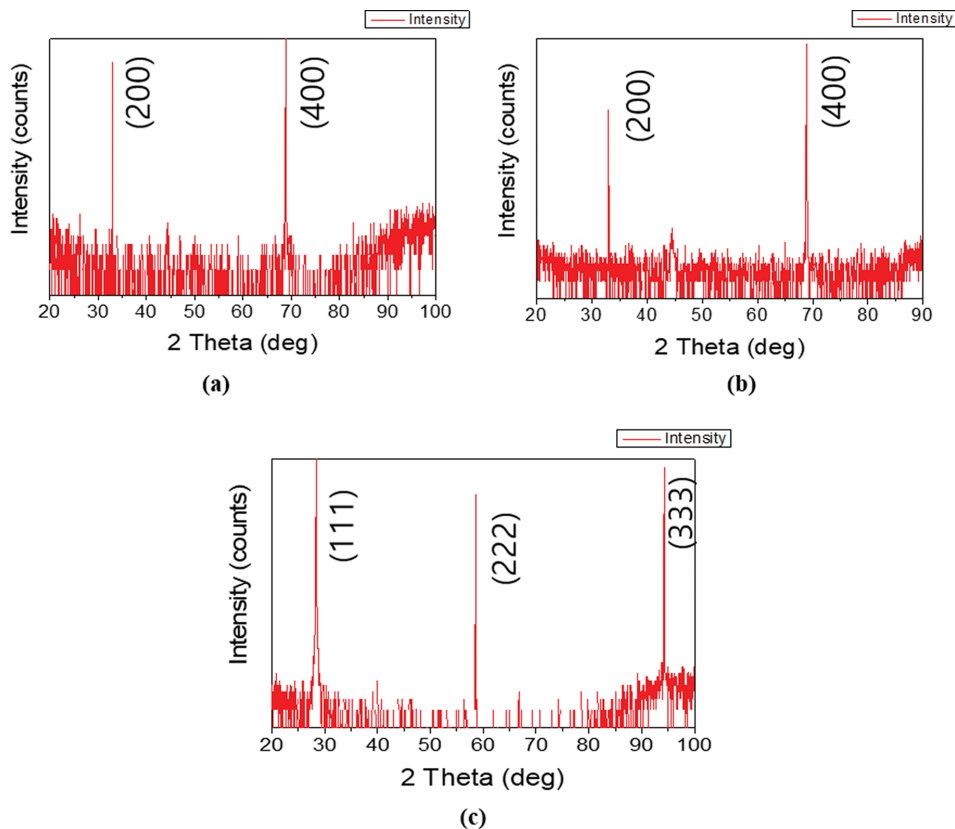


Fig. 2. Theta-2theta scan of CaF_2 ; (a) Nikon (100), (b) MTI (100), (C) MTI (111).

비교하기 위해 고분해능 XRC를 통해 FWHM 값을 측정하였다. 또한, FT-IR과 UV-VIS-NIR 분석을 통해 Nikon 사의 (100)면 샘플의 적외선과 자외선 영역에서의 투과도를 각각 측정함으로써 광학적 특성을 확인하였다. 결함밀도를 분석하기 위해 Nikon 사와 MTI 사의 연마가 완료된 샘플을 single wire saw로 잘라 여러 조각으로 만든 후 HCl을 사용한 chemical etching을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

위에서 언급한 바와 같이 분석에 사용된 샘플은 각 국의 제품의 CaF_2 단결정 상용화 단결정 기판이며 Fig. 1은 일본 Nikon 사와 미국 MTI 사의 (100)과 (111)면의 웨이퍼 사진을 보여준다. CaF_2 단결정의 결정상과 결정면을 확인하기 위해 Multi-Purpose X-ray Diffractometer(MP-XRD)(Cu-K α radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, X'Pert-PRO MPD, PANalytical, Holland)를 이용하여 theta-2theta scan mode로 $20^\circ \sim 100^\circ$ 의 구간에서 분석을 진행하였다 [6]. 또한 각각의 웨이퍼 결정 품질을 비교하기 위해 High Resolution X-ray Diffractometer(HR-XRD)(Cu-K α radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, X'Pert-PRO MRD,

PANalytical, Holland)를 이용하여 rocking curve 분석을 진행하여 각각의 Full Width Half Maximum(FWHM) 반치폭 값을 확인하였다. Figure 2(a)와 2(b)에서는 (200), (400) peaks가 확인되므로 {100} 면인 것을 알 수 있으며, Fig. 2(c)는 (111), (222), (333) peaks 결과로 {111} 면임이 확인되었다. Figure 3에 나타난 반치폭 값(FWHM)을 통해 결정 품질을 확인한 결과 Nikon 사의 (100)면 FWHM 값은 15 arcsec, MTI 사의 (100)면은 20 arcsec, 그리고 (111)면은 19 arcsec로 모두 결정성이 우수하지만, 상대적으로 Nikon 사의 웨이퍼가 결정 품질이 더 좋은 것으로 판단된다.

Figure 4는 Nikon 사의 (100)면 샘플을 FT-Infrared Spectrophotometer(FT-IR)(Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific, 미국)를 이용하여 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 웨이퍼의 왼쪽, 가운데, 오른쪽 부분으로 총 3번 측정된 결과를 나타내었다. 측정 결과 모두 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 96% 이상의 높은 투과도를 보였고, 2920 cm^{-1} 과 2850 cm^{-1} 에 나타난 peaks는 $-\text{CH}_2$ group의 대칭 및 비대칭 신축 진동에 해당하는 것으로 보이며, 669 cm^{-1} 에 나타난 peak는 CaF_2 의 Ca-F 신축 진동에 해당하는 것으로 판단된다[7,8]. H_2O 분자의 존재를 의미하는 $-\text{OH}$ group의 대칭 및 비대칭 신축 진동에 해당하는 2

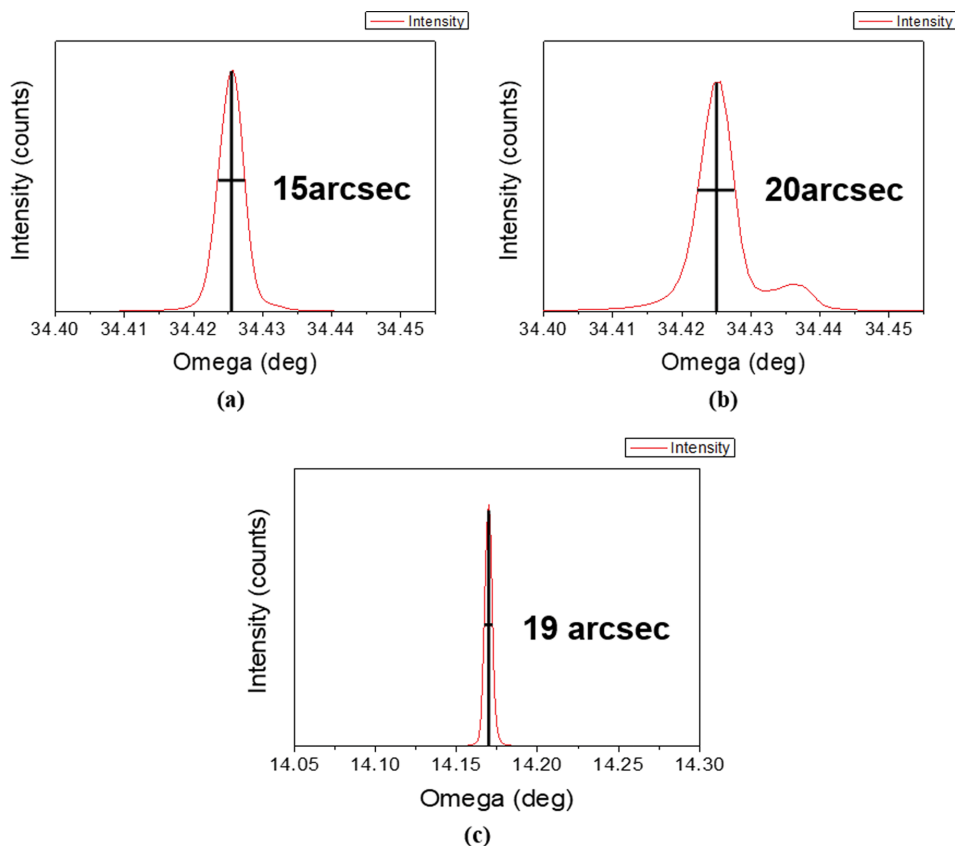


Fig. 3. Rocking Curve of CaF_2 ; (a) Nikon (100), (b) MTI (100) (c) MTI (111).

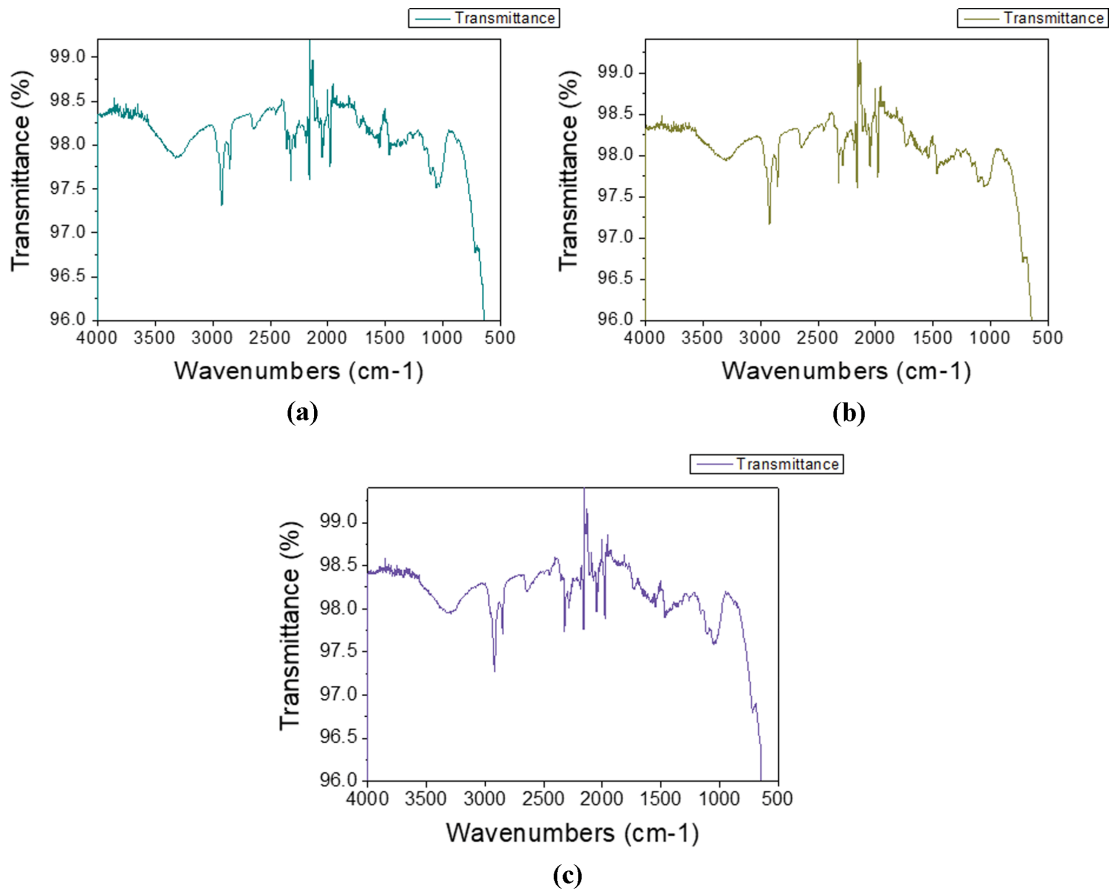


Fig. 4. Fourier-transform infrared Spectroscopy (FT-IR) Analysis of Nikon (100); (a) Left part of the wafer, (b) Center of the wafer, (c) Right part of the wafer.

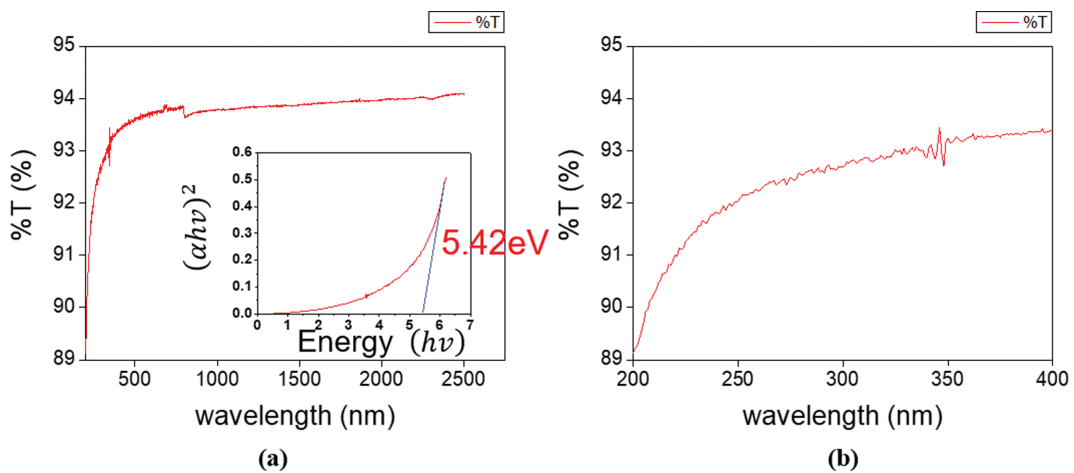


Fig. 5. UV/VIS/NIR Analysis of Nikon (100); (a) 200~2500 nm and band gap (b) 200~400 nm.

개의 넓은 IR 흡수 peaks는 관찰되지 않기 때문에 H₂O 분자는 존재하지 않음을 예상할 수 있다. 참고 논문에서 제시된 바에 의하면[9], 단결정 결함이 많을 경우에 투과도가 80% 정도로 낮아지는 것을 알 수 있으며 96%의 투과도의 의미는 웨이퍼 내에 결함이 많지 않다는 것

을 예상할 수 있다.

Nikon 사의 (100)면 샘플을 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (CARY 5, Varian, Australia)를 이용하여 200~2500 nm의 범위에서 분석을 진행한 결과를 Fig. 5에 보여주었다. 200~324 nm에서는 89~92%, 325~2500 nm에서는 93%

이상으로 파장에 따라 투과도가 비례하여 증가하였고, 가시광선과 자외선 영역의 경계 부근에서는 투과도의 큰 변화가 나타나는 것을 확인하였다. 이것은 통상적으로 CaF_2 의 특징이며 이 역시 논문에서 측정된 값과 비슷한 양상을 띠는 것을 알 수 있었다[9]. 추가로, CaF_2 의 밴드갭을 구하기 위해 UV 측정 결과를 토대로 아래 수식을 이용하여 Tauc plot을 나타낼 수 있다[10].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

수식(1)에서 α 는 흡수 계수, $h\nu$ 는 입사광의 에너지이며, A 는 비례 상수, E_g 는 밴드갭을 나타낸다. 수식(1)을 통하여 X축은 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ 값, Y축을 $(\alpha h\nu)^2$ 값으로 그래프를 그린 후 상승하는 라인을 따라 X축까지 선을 이으면 5.42 eV의 밴드갭을 유추할 수 있었다. 이를 통해 3.10~4.13 eV의 에너지를 갖는 근자외선 영역, 1.8~3.1 eV인 가시광선 영역 그리고 가시광선보다 에너지가 더 낮은 적외선 영역보다 CaF_2 단결정의 밴드갭이 5.42 eV로 더 큰 값을 나타내기 때문에 200~2500 nm에서 투과도가 높게 측정되었음을 확인하였다.

대규모 마이크로 리소그래피 시스템과 엑시머 레이저 제조에 적합한 재료로 쓰이는 CaF_2 는 투과 범위에 따라 Infra-Red Grade, UV-Grade, VUV Grade, Excimer Grade, Raman Grade의 등급으로 나누어지는데 Medium purity의 Infra-Red Grade의 경우 주요 불순물인 철로 인해 0.3 μm 에서 광범위하게 흡수되며 High purity의 UV-

Grade, VUV Grade, Excimer Grade, Raman Grade는 자외선 영역에서도 투과도가 우수하다. CaF_2 단결정은 특히 자외선 및 진공 자외선 영역에서 광학 응용 분야에 중요한 매질로 쓰이며 CaF_2 창외의 경우 희토류 원소로 도핑하여 레이저 결정 또는 방사선 검출 결정으로 사용할 수 있다. 또한 내수성, 내약품성, 내열성이 우수한 화학적, 물리적으로 안정된 결정으로 진공 자외선 영역인 125 nm에서도 높은 투과율을 보이고 이러한 속성으로 천문학, 사진, 현미경, HDTV 광학 및 의료용 레이저 기기에서 폭넓게 사용하도록 권장된다[11]. 따라서 CaF_2 단결정의 자외선 영역에서의 용도의 적합성을 결정짓는 특성은 투과도이며 Nikon 사의 (100)면 샘플은 투과 범위가 0.40~10.0 μm 인 Infra-Red Grade보다는 확실히 우수하다고 판단되고 자외선 영역에서도 우수한 투과도를 보이기 때문에 자외선 응용에도 가능성이 높은 것으로 판단하였으며 보다 정확한 등급을 확인하기 위해서는 200 nm보다 파장이 짧은 영역에서 투과도 분석이 필요할 것으로 여겨진다.

마지막으로, 결함 밀도를 분석하기 위해 6 mol의 HCl을 사용하여 60°C에서 4분간 에칭을 진행한[12] 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Etch pit의 형태는 모두 정방형으로 보이며 Nikon 사 샘플의 Etch pit density(EPD) 수는 평균적으로 약 18,900 ea/cm²이고 MTI 사 샘플의 EPD 수는 대략 300,000 ea/cm²로 Nikon 사의 EPD 수가 더 적었다. Nikon 사의 결함 밀도가 낮은 결과는 앞부분에서 나타난 것처럼 우수한 결정 품질 결과와 연관되는 것으로 나타났다.

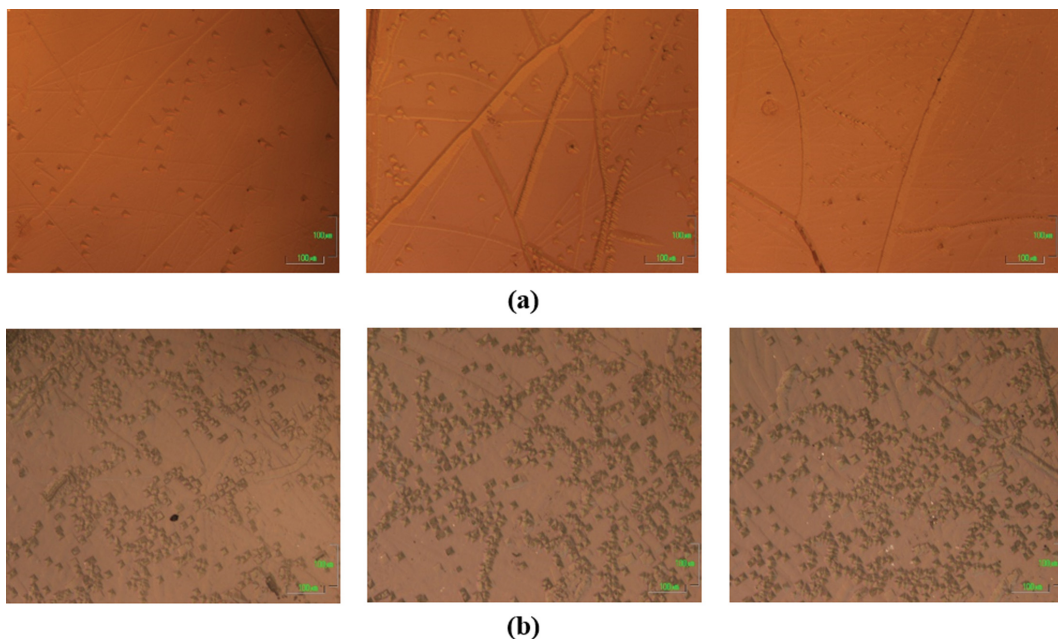


Fig. 6. Results of CaF_2 etching with 6 mol HCl at a temperature of 60°C for 4 minutes; (a) Nikon (100); EPD = ~18,900 ea/cm² (b) MTI (100); EPD = ~300,000 ea/cm².

4. 결 론

본 연구에서는 초크랄스키 방법으로 성장한 CaF_2 단결정을 다양한 방법의 분석을 진행함으로써 결정성, 결함 밀도 그리고 광학적 특성을 알 수 있었다. XRD goniometer 분석을 통해서 {100}과 {111}의 주 면을 확인하였고 Rocking curve를 이용하여 일본의 Nikon 사의 (100)면은 15 arcsec, 미국 MTI 사의 (100)과 (111)면은 각각 20 arcsec, 19 arcsec로 낮은 반치폭 FWHM 값을 얻음으로써 모두 결정 품질이 우수하다는 것과 상대적으로 일본 Nikon 사의 결정 품질이 더 좋다는 결과를 얻을 수 있었다. FT-IR과 UV-VIS-NIR 분석을 통해 CaF_2 가 적외선, 가시광선, 자외선 영역에서 전체적으로 높은 투과도를 가진다는 것을 알 수 있었고 밴드갭은 5.42 eV로 확인되었다. 특히 Nikon 사의 (100)면 샘플은 투과 범위가 0.40~10.0 μm 인 Infra-Red Grade보다는 확실히 우수하다고 판단된다. HCl을 사용한 Etching을 통해 CaF_2 에서 나타나는 Etch pit의 형태가 정방형이며 Etch pit density는 대략 $10^4 \sim 10^5 \text{ ea/cm}^2$ 인 것을 알 수 있었다. 결론적으로 Nikon 사 단결정의 적은 결함 밀도 및 우수한 결정 품질을 나타내고 있고 자외선 응용에도 가능성이 높은 것으로 보였다.

감사의 글

이 연구는 2022년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원(20017105)과 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원(No. 2019R1A6C1010045)과 2022년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0012451, 2022년 산업혁신인재성장지원사업)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] A. Bensalaha, M. Mortiera, G. Patriarceb, P. Gredine and D. Viviena, "Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles", *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2636.
- [2] D.W. Cooke and B.L. Bennett, "Optical absorption and luminescence of 14-MeV neutron irradiated CaF_2 single crystals", *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 158.
- [3] G. Scholz, I. Dörfel, D. Heidemann, M. Feist and R. Stösser, "Nanocrystalline CaF_2 particles obtained by high-energy ball milling", *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1119.
- [4] X. Luo, J. Sun, W. Chang and J.M. Ritchie, "Single point diamond turning of calcium fluoride optics", *Key Eng. Mater.* 516 (2012) 408.
- [5] H. Yanagi, T. Nawata, Y. Inui, Y. Hatanaka, E. Nishijima and T. Fukuda, "Optical microlithography XVII", B.W. Smith, Ed., Vol. 5377 (SPIE, Bellingham, WA, 2004) p. 1886.
- [6] M. Azami, S. Jalilifiroozinezhad, M. Mozafari and M. Rabiee, "Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental applications", *Ceram. Int.* 37 (2011) 2007.
- [7] H.I. Elswle, S. Kostić, V. Radojević, N.Ž. Romcević, B. Hadžić, J. Trajić and Z.Ž. Lazarević, "Growth, characterization and optical quality of calcium fluoride single crystals grown by the Bridgman method", *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2016) 522.
- [8] J. Song, G. Zhi, Y. Zhang and B. Mei, "Synthesis and characterization of CaF_2 nanoparticles with different doping concentrations of Er^{3+} ", *Nano-Micro Lett.* 3 (2011) 73.
- [9] S.C. Chae, "Study on single crystal growth of fluorite and its physical properties", Yonsei University, Dept. of Earth System Sciences (2000), 113 p.
- [10] P.R. Jubu, F.K. Yam, V.M. Igba and K.P. Beh, "Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV-vis-NIR data – A case study of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ", *J. Solid State Chem.* 290 (2020) 121576.
- [11] S.H. Seo, K. Joo and K.H. Auh, " CaF_2 single crystals growth for UV grade by vacuum-Bridgman method", *J. Korean Cryst. Growth. Cryst. Technol.* 8 (1998) 383.
- [12] M.A. Lodes, A. Hartmaier, M. Göken and K. Durst, "Influence of dislocation density on the pop-in behavior and indentation size effect in CaF_2 single crystals: Experiments and molecular dynamics simulations", *Acta Mater.* 59 (2011) 4264.