

Defect analysis of calcium fluoride single crystal substrates with (100) and (111) orientation

Ye-Jin Choi, Min-Gyu Kang, Gi-Uk Lee, Mi-Seon Park, Kwang-Hee Jung, 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

**Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea

(Received January 26, 2024)

(Revised February 6, 2024)

(Accepted February 13, 2024)

Abstract The CaF_2 single crystal has notable characteristics such as a large band gap (12 eV), excellent transparency over a wide wavelength range, low refractive index and dispersion. Due to these outstanding properties, CaF_2 single crystal has considered as a promising material for short-wavelength light sources in recent lithography processes. However, there is an inherent birefringence of the material at 157 nm and the resulting aberration can be compensated for through the combination of the (100) plane and the (111) plane. Therefore, it is necessary to investigate the characteristics according to the plane. In this study, we analyzed crystallinity, optical properties of commercial CaF_2 single crystal wafers grown by the Czochralski method. In particular, through chemical etching under various conditions, it was confirmed that the shape of etch pits appears differently depending on the plane and the shape and array of specific etch pits affected by dislocations and defects were examined.

Key words CaF_2 , Czochralski method, Crystallinity, Optical properties, Chemical Etching, Etch pit

(100) 및 (111) 배향을 갖는 CaF_2 단결정 기판의 결함 분석

최예진, 강민규, 이기욱, 박미선, 정광희, 정해균*, 김두근**, 이원재†

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

*(주)셀릭, 천안, 31040

**한국광기술원, 광주, 61007

(2024년 1월 26일 접수)

(2024년 2월 6일 심사완료)

(2024년 2월 13일 게재확정)

요약 다양한 광학 재료에 사용되는 CaF_2 단결정은 밴드갭(12 eV)이 크고, 넓은 파장영역에서 투과율이 뛰어나며 낮은 굴절률과 분산을 가지는 특징이 있다. 이런 우수한 특성을 바탕으로 최근 리소그래피(Lithography) 공정에서 짧은 파장의 광원에서도 사용가능한 렌즈의 재료로 CaF_2 단결정이 주목받고 있다. 다만 CaF_2 의 경우 157 nm에서 재료 고유의 복굴절이 존재하며, 이로 발생한 수차는 (100)면과 (111)면의 결합을 통해 보정할 수 있기 때문에 면 방향에 따른 특성을 조사하는 것이 필요하다. 이 연구에서는 초크랄스키(Czochralski) 방법으로 성장하여 상용화 된 CaF_2 단결정 웨이퍼를 이용하여 면 방향에 따른 결정성, 광학적 특성을 분석하였다. 특히 chemical etching을 통해 etch pit의 형태가 면 방향에 따라 다르게 나타나는 것을 확인하였고, 결합 분석을 통해 결정 내 전위의 배열과 결합의 존재가 etch pit 형상에 영향을 주는 것을 확인하였다.

1. 서론

반도체 장치의 크기가 작아지고, 집적도가 높아짐에 따라 lithography 공정에서 더욱 정교한 마이크로 제조

기술의 필요성이 커지고 있다. 그 수요에 따라 광원의 파장은 g-line(436 nm), i-line(248 nm), KrF(248 nm), ArF(193 nm)로 점점 짧아지고 있으며, 짧은 파장의 광원에서도 사용가능한 렌즈의 재료가 주목받고 있다. 기존에 사용하고 있는 SiO_2 는 200 nm까지 투명도는 높지만, 157 nm에서 흡광도가 매우 높아져 레이저의 내구성을 저하시키는 문제점이 존재한다. 따라서 진공 자외선

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

(DUV) 영역에서 높은 투과성을 보이는 CaF_2 의 활용 가능성이 커지게 되었다[1].

CaF_2 는 FCC 구조로 음이온(F^-)이 FCC의 규칙적인 위치를 차지하고, 양이온(Ca^{2+})이 사면체의 간극에 위치하며 $\langle 111 \rangle$ 방향을 따라 4개의 벽개면이 존재한다[2]. CaF_2 단결정은 밴드갭(12 eV)이 크고, 넓은 파장 범위(0.13~12 μm)에서 투과도가 뛰어나며, 높은 내화학적, 낮은 굴절률, 낮은 분산 등의 우수한 특성으로 인해 광학기기의 창, 렌즈, 프리즘 등 광학재료로 널리 사용되고 있다[3,4]. 다만 CaF_2 는 입방정계로 가시광선 영역에서는 복굴절을 나타내지 않지만, 157 nm에서는 결정 구조에 의해 복굴절이 존재한다. 이로 발생한 수차는 결정의 (100)면과 (111)면의 결합을 통해 보상될 수 있기 때문에 면 방향에 따른 특성을 조사하는 것이 필요하다[5,6]. 본 연구에서는 초크랄스키 방법으로 성장한 국외 회사들의 (100), (111)면의 CaF_2 상용화 단결정 기판을 이용해 결정성과 광학적 특성을 분석하였고, etching 조건에 따른 etch pit를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 초크랄스키 방법으로 성장한 국외 회사들의 상용화 된 CaF_2 단결정 기판을 이용하여 샘플을 준비하였다. (100)면 샘플은 직경 15 mm, 두께 1 mm 크기이며, (111)면 샘플은 직경 50 mm, 두께 5 mm의 웨이퍼를 사용하였다. 먼저, 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 20~100°의 구간에서 분석을 통해 polytype이 혼합되어 있지 않은 단결정임을 확인하였고, 각 샘플의 품질을 판단하기 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 반치폭(FWHM) 값을 측정하였다. 또한, FT-Infrared Spectrophotometer(FT-IR)(Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific, USA)과 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (CARY 5, Varian, Australia) 분석을 통해 면방향에 따른 광학적 특성을 확인하였다. Etching 조건에 따른 (100)면과 (111)면의 etch pit를 분석하기 위해 연마가 완료된 샘플을 single wire saw로 절단한 후 chemical etching을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

위에서 언급한 바와 같이 분석에 사용된 샘플은 각 국외 제품의 상용화 된 CaF_2 단결정 기판이며 Fig. 1은 실험에 사용된 웨이퍼 사진이다. CaF_2 단결정의 결정상과 결정면을 확인하기 위해 XRD를 이용하여 theta-2theta scan mode로 20~100°의 구간에서 분석을 진행하였다. 또한 웨이퍼의 결정 품질을 비교하기 위해 고분해능 XRD

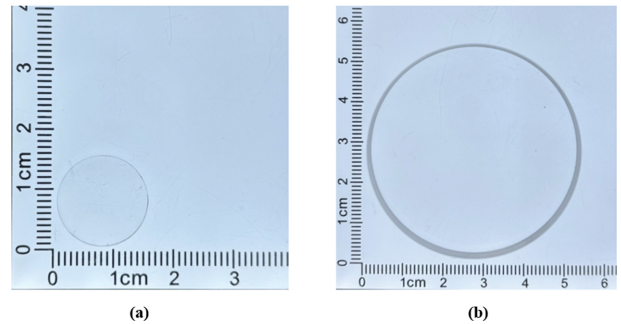


Fig. 1. Photographs of single crystal CaF_2 wafers by Czochralski method (a) (100) wafer, $\Phi 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, (b) (111) wafer, $\Phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$.

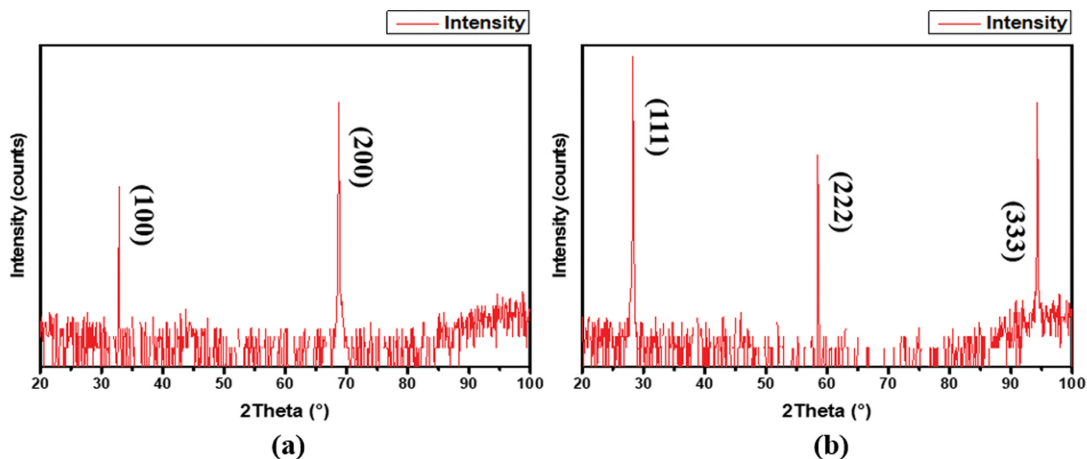


Fig. 2. Theta-2Theta scan of single crystal CaF_2 wafers (a) (100) wafer, (b) (111) wafer.

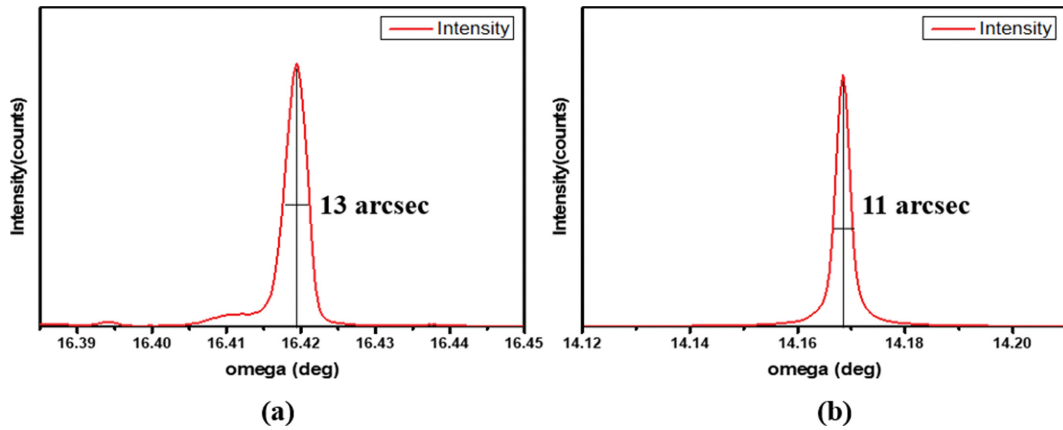


Fig. 3. Rocking curve of single crystal CaF_2 wafer (a) (100) wafer, (b) (111) wafer.

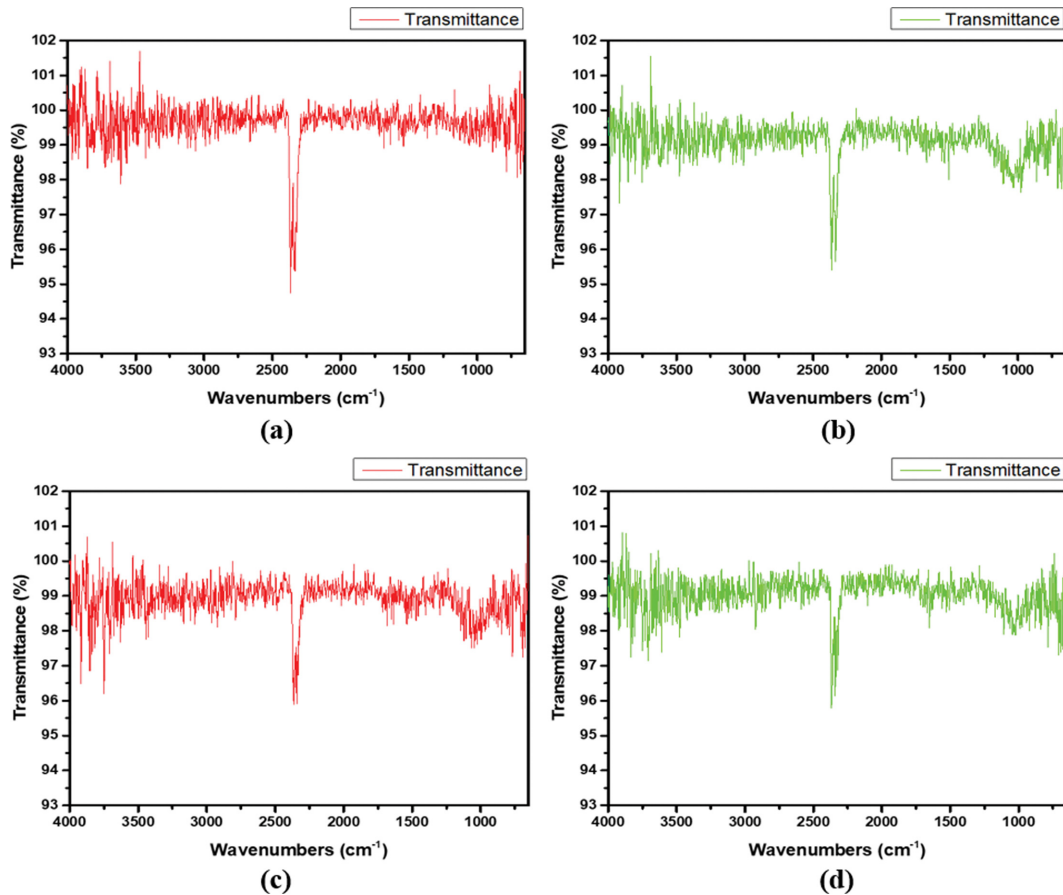


Fig. 4. Fourier-transform infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis of single crystal CaF_2 wafers (a) center of (100) wafer, (b) edge of (100) wafer, (c) center of (111) wafer, (d) edge of (111) wafer.

를 이용하여 rocking curve 분석을 진행하여 각각의 FWHM 값을 확인하였다. Figure 2(a)에서 (200), (400)에 해당하는 peaks가 32.85°, 68.75°에서 확인되므로 {100} 면인 것을 알 수 있으며, Fig. 2(b)에서 (111), (222), (333)에 해당하는 peaks가 각각 28.25°, 58.45°, 94.25°에서 측정되었으므로 {111}면임이 확인되었다. Figure 3에 나타난 FWHM 값을 통해 결정 품질을 확인한 결과 (100)

면의 FWHM 값은 13 arcsec, (111)면은 11 arcsec로 두 샘플 모두 우수한 결정 품질을 가진 것으로 확인되었다.

Figure 4는 FT-IR을 이용하여 650~4000 cm^{-1} 범위에서 웨이퍼의 중심 및 외곽 부분을 측정된 결과이다. 측정 결과 모두 650~4000 cm^{-1} 범위에서 98% 이상의 높은 투과도를 보였고, 중심에서 외곽부분으로 갈수록 일부 구간에서 투과도가 감소하는 경향이 있었다. 투과율

을 저하시키는 원인은 광산란체로 대부분 F-center 보다 큰 규모의 함유물에 의해 발생하는 것으로 보고되었으며, 대부분 고온에서 CaF_2 용융물과 H_2O 분자의 반응으로 인한 기포와 산소 관련 침전물로 인해 발생한다[7]. (100), (111)면 샘플 모두 $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$, 1630 cm^{-1} 부근에서

H_2O 분자의 존재를 의미하는 -OH group의 넓은 peaks 가 관찰되지 않았으므로 결정 내 H_2O 분자는 존재하지 않는 것을 알 수 있다[8,9].

UV-VIS-NIR을 이용하여 $200\sim 2000\text{ nm}$ 의 범위에서 분석한 결과를 Fig. 5에 보여주었다. $200\sim 324\text{ nm}$ 에서는 $89\sim$

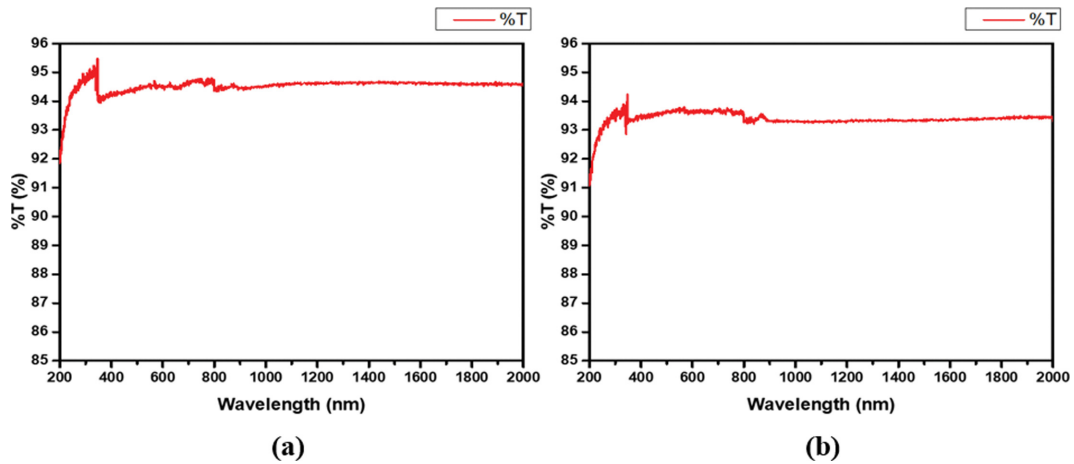


Fig. 5. UV/VIS/NIR analysis of single crystal CaF_2 wafers (a) (100) wafer, (b) (111) wafer.

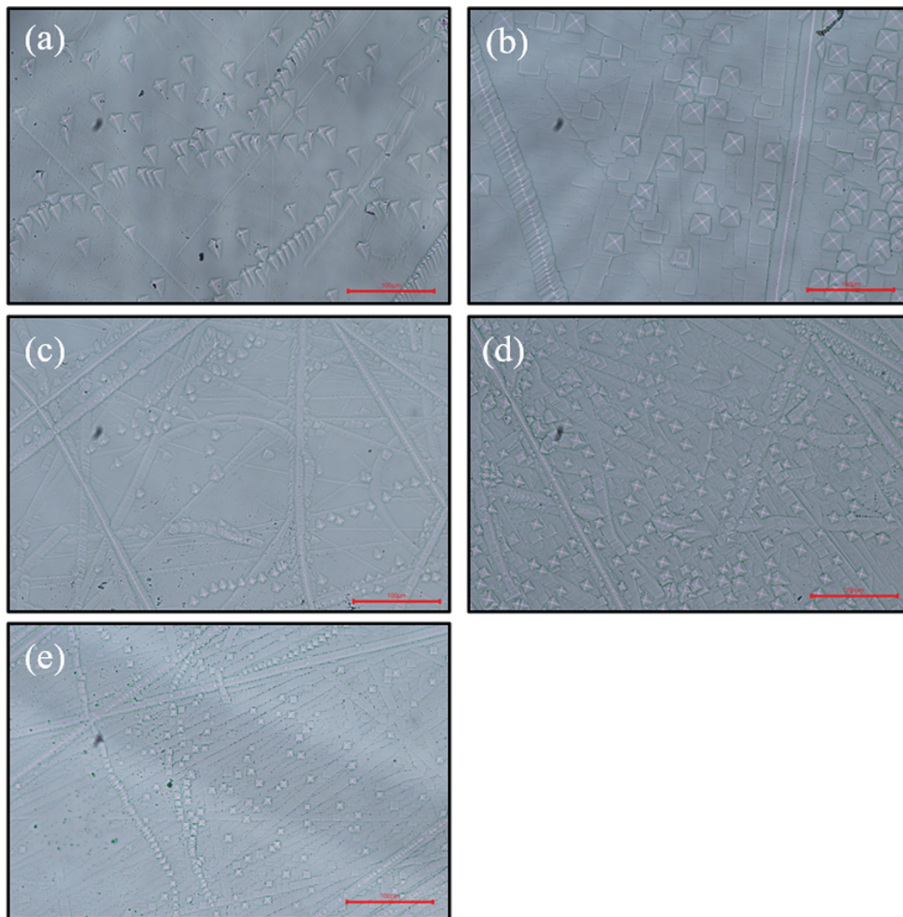


Fig. 6. Optical microscope photographs of (100) samples after etching for 4 min in different molar concentrations of HCl (a) 6 M, (b) 5 M, (c) 4 M, (d) 3 M, (e) 2 M.

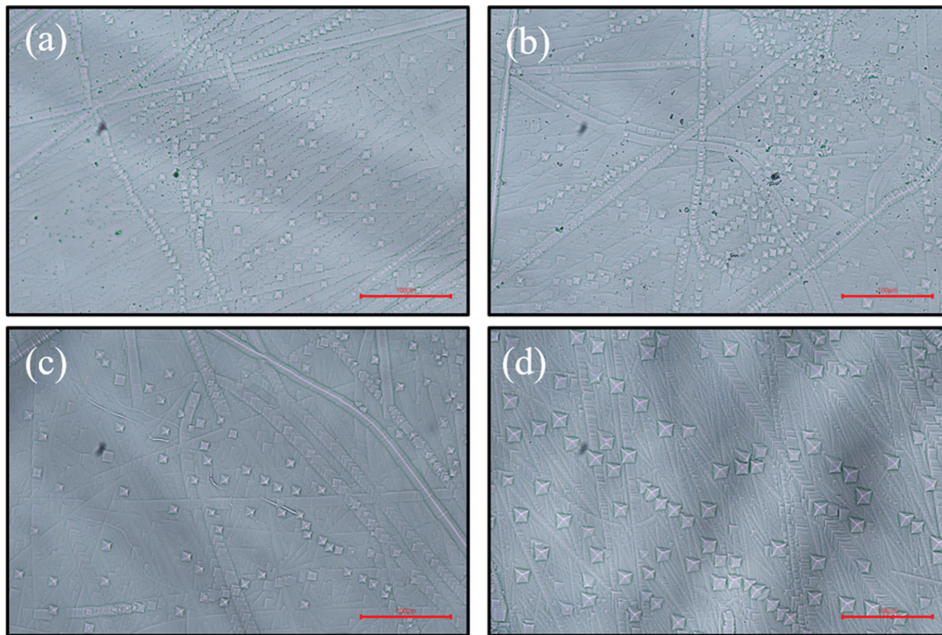


Fig. 7. Optical microscope photographs of (100) samples after etching with 2 M HCl in different etching time: (a) 4 min, (b) 8 min, (c) 12 min, (d) 20 min.

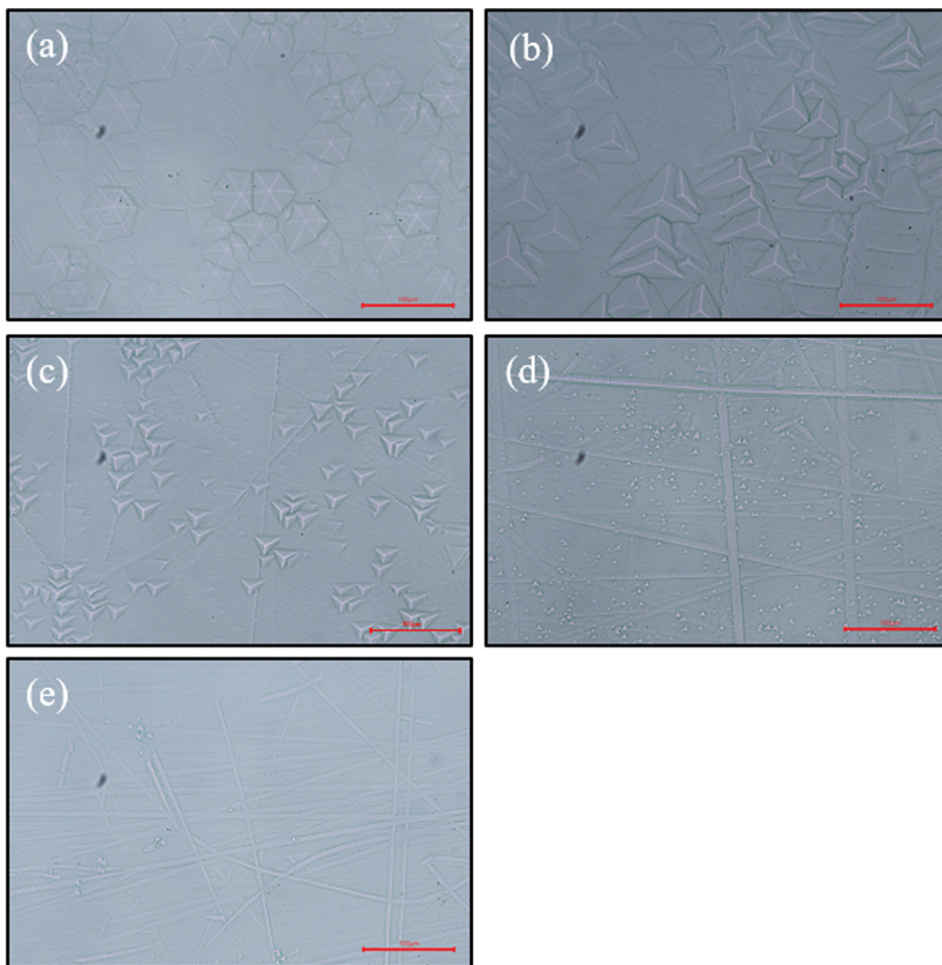


Fig. 8. Optical microscope photographs of (111) samples after etching for 4 min in different molar concentrations of HCl (a) 6 M, (b) 5 M, (c) 4 M, (d) 3 M, (e) 2 M.

92 %, 325~2000 nm에서는 93 % 이상으로 파장에 따라 투과도가 비례하여 증가하였고, 가시광선과 자외선 영역의 경계 부근에서는 투과도의 큰 변화가 나타나는 것을 확인하였다[10]. 또한 FT-IR 결과와 동일하게 300 nm 부근에서 수분의 존재를 의미하는 흡수가 발생하지 않았다[11].

마지막으로, etching 조건에 따른 etch pit를 분석하기 위해 다양한 농도의 HCl을 사용하여 60°C에서 수 분간 etching을 진행하였다. Figure 6에서 알 수 있듯이 (100)

면의 etch pit은 pyramid 형태로 보이며, 동일한 etching 온도와 시간에서 HCl 농도의 변화를 주었을 때 etch pit 형태는 동일하지만 농도가 증가할수록 크기가 커지는 것을 확인하였다. etching 속도는 수소 농도에 따라 달라지며 pH 값이 낮을수록 표면에 흡착된 양성자가 더 높은 표면 전하를 일으키기 때문에 etching 속도가 빨라질 수 있다[12]. (100)면의 경우 HCl의 농도와 시간에 관계 없이 모두 동일한 형태의 etch pit를 가지는 것을 Fig. 7

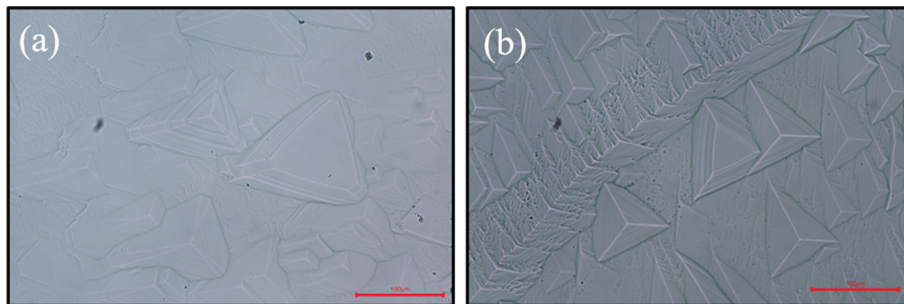


Fig. 9. Triangular and hexagonal shaped etch pits of (111) samples after etching in different molar concentration of HCl and etching time (a) 4 M for 12 min, (b) 3 M for 20 min.

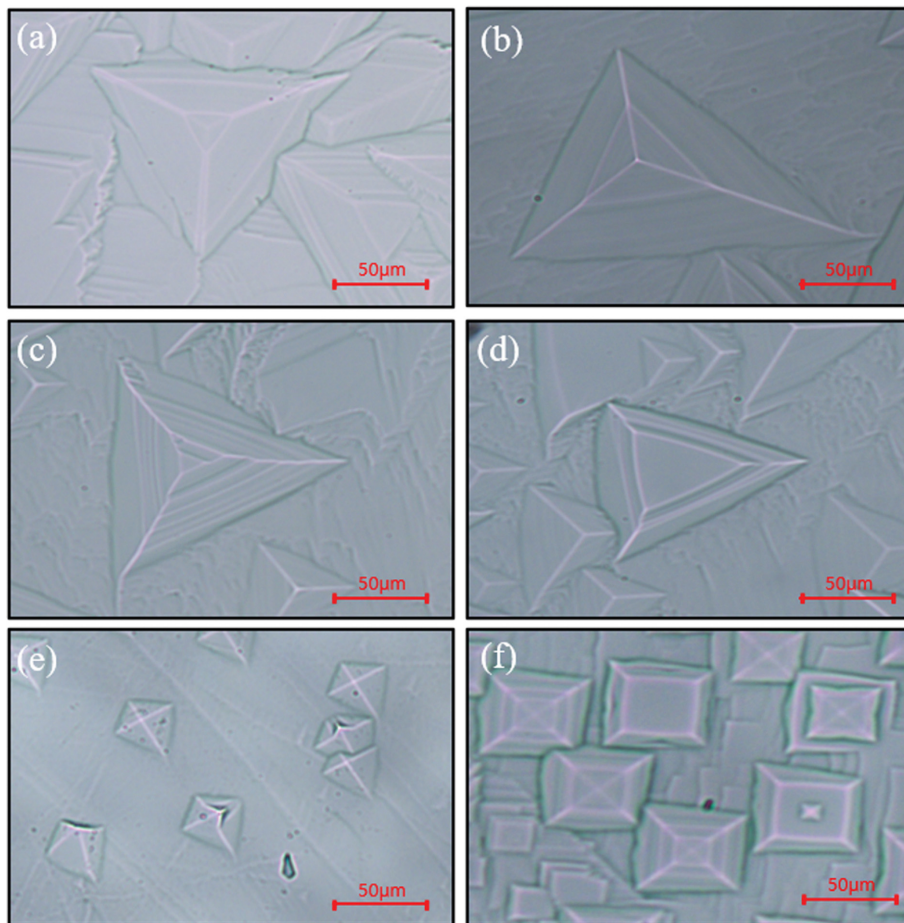


Fig. 10. Optical microscope photographs of 2 types of kinked-wall etch pits. Type-I[(a), (c), (e)] is related to dislocations and type-II[(b), (d), (f)] is related to defects. (111)[(a) to (d)] and (100)[(e), (f)] samples (a) 4 M for 8 min, (b) 3 M for 20 min, (c) 3 M for 8 min, (d) 3 M for 4 min, (e) 6 M for 4 min, (f) 2 M for 20 min.

에서 확인할 수 있다.

(111)면의 etch pit는 삼각형 또는 육각형 형태를 보이며, HCl 농도에 따라 60°C에서 4분간 etching을 진행하였을 때 5 M 이상의 고농도 HCl의 경우 Fig. 8(a)와 (b)에서 나타난 바와 같이 육각형 pit와 일부 삼각형 형태에서 육각형 모양으로 변하는 pit가 관찰되었다. 4 M HCl 이하의 농도에서는 모두 삼각형 형태의 etch pit가 관찰되었다. 일반적으로 (111)면에서는 주로 삼각형 형태의 etch pit가 관찰되나, 고농도의 염산이나 황산을 사용한 경우 낮은 활성화에너지로 인해 double-kink 형성이 강화되어 (110)면 방향으로 step이 발생할 가능성이 높아져 이중 etch pit가 발생할 수 있다[13]. Etch pit의 형태와 etching 시간의 상관관계를 알아보기 위해 삼각형 etch pit를 나타낸 샘플의 추가 etching을 진행하였다. 4 M HCl의 경우 etching을 8분 진행했을 때 etch pit의 크기만 증가할 뿐 형태의 변화는 관찰할 수 없었지만, Fig. 9(a)에서 나타난 바와 같이 etching을 12분 진행하

였을 때 etch pit가 육각형 형태로 변하는 것을 확인하였다. Figure 9(b)는 3 M HCl에서 20분 동안 etching을 진행한 것으로 3 M 이하의 농도에서는 etching 시간을 20분 동안 지속하여도 etch pit의 형태 변화를 관찰할 수 없었다. 따라서 동일한 온도 조건에서 육각형 etch pit의 형성은 etching 시간보다 etching 용액의 농도에 영향이 더 크게 받는다는 것을 알 수 있었다.

(100), (111)면에서 관찰되는 주요 etch pit 형태는 pyramid 형, 삼각형 또는 육각형으로, 지붕처럼 꼭짓점을 가지는 것이 일반적이다. 일부 flat-bottomed 형태를 가지는 etch pit가 관찰되기도 하며 형성 과정에서 영향을 받는 요인에 따라 2가지 유형으로 분류할 수 있다. kinked-wall etch pit의 상부는 표면 아래의 결함 깊이와 관련 있고, pot 형성과 깊이는 결함에 의한 응력장의 변화에 따라 결정된다고 논문에서 보고된 바 있다[14]. Etch pit 형상에 영향을 주는 요인으로 단일 및 다중 불순물, 전위 루프, 공공 등이 있다[15]. 전위 및 결함과의

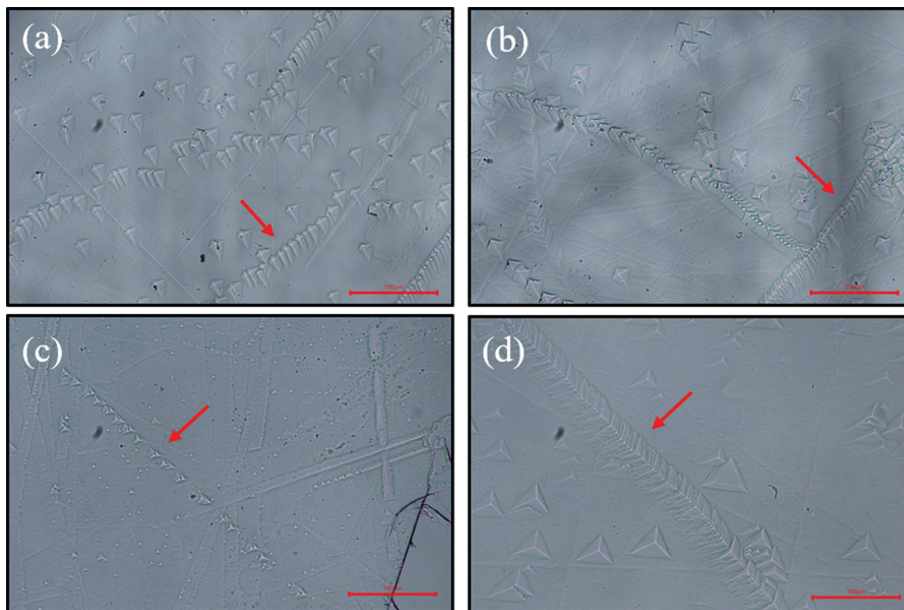


Fig. 11. Optical microscope photographs of (100)[(a), (b)] and (111)[(c), (d)] samples after etching. Red arrow indicated row of single etch pits and trench decorated with miniature etch pits (a) 6 M for 4 min, (b) 6 M for 4 min, (c) 2 M for 12 min, (d) 3 M for 12 min.

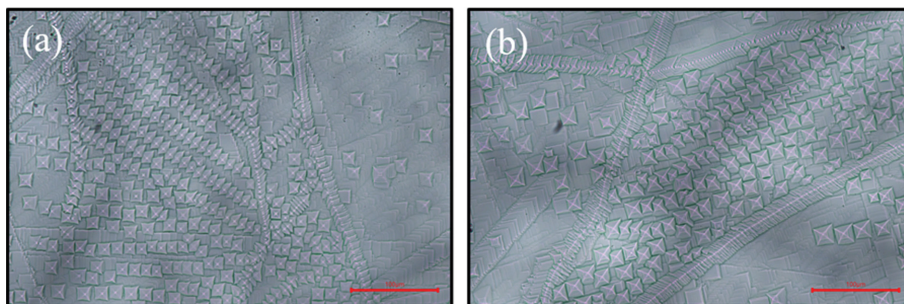


Fig. 12. Optical microscope photographs of (100) samples containing high density of dislocations (a) 3 M for 12 min, (b) 3 M for 20 min.

상호작용을 통해 point 및 flat-bottomed을 가지는 2가지 유형의 etch pit를 Fig. 10에 나타내었다.

Figure 11에서 알 수 있듯이 단일 etch pit가 모여 배열을 이루거나 특정 영역에서 합쳐지는 형태가 관찰되었다. 결정 내에서 전위는 서로 연결되거나 고리 모양으로 연결되어 네트워크를 형성하는 경우가 많아 다음과 같이 배열된 pit가 자주 나타난다[14]. Figures 11(a), (b)와 같이 단일 etch pit의 연속으로 나타나거나 Fig. 11(c), (d)와 같이 전위 밀도가 높은 경우 서로 파고들어 하나의 선처럼 합쳐질 수 있다. Figure 12에서 나타난 바와 같이 선으로 배열된 etch pit는 다른 전위의 이동을 방해하는 장애물로 작용해 이웃한 영역보다 매우 높은 결합 밀도를 갖는 영역을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 결정 내부에 이러한 영역을 포함하는 경우 높은 광산란을 보일 수 있으므로 성장 변수 제어가 필요하다[16].

4. 결 론

본 연구에서는 초크랄스키 방법으로 성장한 CaF_2 단결정의 결정성, 광학적 특성 그리고 etching 조건에 따른 etch pit를 확인하였다. XRD 분석을 통해서 {100}과 {111}면 임을 확인하였고 rocking curve를 이용하여 (100)면은 13 arcsec, (111)면은 11 arcsec로 낮은 FWHM 값을 얻음으로써 모두 결정 품질이 우수하다는 결과를 얻을 수 있었다. FT-IR과 UV-VIS-NIR 분석을 통해 H_2O 의 혼입없이 성장되었으며, CaF_2 가 적외선, 가시광선, 자외선 영역에서 전체적으로 높은 투과도를 가진다는 것을 알 수 있었다. HCl을 사용한 etching을 통해 면 방향에 따라 etch pit의 형태가 (100)면은 pyramid, (111)면의 경우 농도에 따라 삼각형 및 육각형으로 나타나는 것을 확인하였다. 결론적으로 결합 분석을 통해 결정 내 전위의 배열과 결합의 존재가 etch pit 형상에 영향을 주며, 광학적 특성 저하의 주요 원인으로 작용할 수 있으므로 DUV 영역에서 광학재료로 CaF_2 단결정을 사용하기 위해선 성장 및 가공 프로세스에서 최적화가 필요하다.

감사의 글

이 연구는 2024년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원(20017105)과 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원(No. 2019R1A6C1010045)과 2024년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0012451, 2024년 산업혁신인재성장지원사업)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] 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.
- [2] I.H. Elswie, Z.Ž. Lazarević, V. Radojević, M. Gilić, M. Rabasović, D. Šević and N.Ž. Romčević, "The Bridgman method growth and spectroscopic characterization of calcium fluoride single crystals", *Sci. Sinter.* 48 (2016) 333.
- [3] 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.
- [4] A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche, P. Gredin and D. Vivien, "Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles", *J. Nucl. Mater.* 179 (2006) 2636.
- [5] N. Shiraish, S. Owa, Y. Ohmura, T. Aoki, Y. Matsu-moto, J. Nishikawa and I. Tanaka, "Optical microlithography XV", A. Yen, Ed., Vol. 4691 (SPIE, Bellingham, WA, 2002) p. 594.
- [6] H. Nogawa, H. Hata and M. Kohno, "Optical microlithography XV", A. Yen, Ed., Vol. 4691 (SPIE, Bellingham, WA, 2002) p. 602.
- [7] J.M. Ko, S. Tozawa, A. Yoshikawa, K. Inaba, T. Shishido, T. Oba, Y. Oyama, T. Kuwabara and T. Fukuda, "Czochralski growth of UV-grade CaF_2 single crystals using ZnF_2 additive as scavenger", *J. Cryst. Growth* 222 (2001) 243.
- [8] L. Zhou, D. Chen, W. Luo, Y. Wang, Y. Yu and F. Liu, "Transparent glass ceramic containing $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ nanocrystals prepared by sol-gel method", *Materials Lett.* 61 (2007) 3988.
- [9] 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.
- [10] S.C. Chae, "Study on synthesis of fluorite single crystal and its physical properties", Yonsei University, Dept. of Earth System Sciences (2000) p. 113.
- [11] J. Xu, M. Shi, X. Li and A. Wu, "Bridgman growth and characterization of calcium fluoride crystals", *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 391.
- [12] I. Nicoară, O.F.G. Aczel, D. Nicoară and Z. Schlett, "Dissolution kinetics and etch pit morphology of CaF_2 single crystals", *Cryst. Res. Technol.* 21 (1986) 647.
- [13] C. Motzer and M. Reichling, "High resolution study of etch figures on CaF_2 (111)", *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 064309.
- [14] C. Motzer and M. Reichling, "Morphological classification and quantitative analysis of etch pits", *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113523.
- [15] P.J. Roksnoer and M.M.B. Van Den Boom, "Microdefects in a non-striated distribution in floating-zone silicon crystals", *J. Cryst. Growth* 53 (1981) 563.
- [16] M.S. Abrahams and P.G. Herkart, "Effects of growth parameters on dislocations in CaF_2 ", *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 274.