Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 34, No. 6 (2024) 195-201
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2024.34.6.195

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Study of wavelength-dependent birefringence in CaF_2 single crystals

Won Bae Sohn*, Su Jong Jeon*,**, Joon Hyuk Kang*, Doo Gun Kim*, Jin Hyeok Kim* and Seon Hoon Kim*,†

*Department of Optical Lens Material Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea
**Department of Advanced Materials Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received September 12, 2024)
(Revised September 24, 2024)
(Accepted October 4, 2024)

Abstract CaF_2 (calcium fluoride) single crystal is in increasing demand as an objective lens for semiconductor lithography equipment with deep ultraviolet (DUV) light source. High crystallinity, excellent and homogeneous optical properties, and low birefringence value are required to be used as a material for UV lens. In this study, <111> CaF_2 single crystals were grown via czochralski growing method. Growth direction, single crystallinity, high purity and high optical transmittance of CaF_2 crystal were confirmed. In addition, the crystal shows average refractive index of 1.437124, 1.433864, and 1.43248 according to 486.1 nm, 587.6 nm, and 656.3 nm wavelengths, respectively. Calculated uniformity of refractive index was 17.4 ppm, 10.5 ppm, and 10.5 ppm, which shows excellent optical homogeneity. Moreover, residual stress was analyzed through comparing birefringence at 193 nm and 570 nm wavelength. CaF_2 single crystal shows average birefringence of 1.021 nm/cm under 193 nm light source, while 0.788 nm/cm at 570 nm source. Considerable changes of birefringence pattern according to light source wavelength were not observed. Conclusively, we confirmed that our as-grown CaF_2 single crystal has remarkable optical and structural properties such as uniform refractive index and low birefringence.

Key words CaF_2, Single crystal, DUV lens, Birefringence, Refractive index

CaF_2 단결정의 파장별 복굴절에 대한 연구

손원배*, **전수종***,**, **강준혁***, **김두근***, **김진혁***, **김선훈***,†

*한국광기술원 광학렌즈소재연구센터, 광주, 61007
**전남대학교 신소재공학과, 광주, 61186

(2024년 9월 12일 접수)
(2024년 9월 24일 심사완료)
(2024년 10월 4일 게재확정)

요 약 CaF_2(불화칼슘) 단결정은 심자외선(Deep Ultraviolet, DUV) 광원 노광장비 대물렌즈용 핵심소재 로서의 수요가 증가하고 있는 광학소재이다. 자외선렌즈 용 소재로 활용되기 위해서는 높은 결정성, 우수하고 균질한 광학특성이 요구된다. 본 연구에서는 초크랄스키 성장 공법을 사용하여 CaF_2 단결정을 성장하였다. 성장한 CaF_2 결정은 <111> 성장 방향과 단결정성, 높은 순도 및 우수한 광투과율을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 또한, 486.1 nm, 587.6 nm, 656.3 nm, 세가지 파장에서 각각 1.437124, 1.433864, 1.43248의 평균 굴절률 값을 보였다. 이때의 굴절률 균질도는 각각 17.4 ppm, 10.5 ppm, 10.5 ppm으로써, 매우 균질한 광학특성을 보이는 것을 확인하였다. 더 나아가, 193 nm와 570 nm 광원에서의 복굴절 비교측정을 통해 CaF_2 단결정 시료 내 잔류응력을 분석하였다. 193 nm에서는 1.021 nm/cm, 570 nm에서는 0.788 nm/cm의 복굴절 평균 값을 보였다. 광원 파장에 따른 복굴절 패턴의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 따라서, 본 연구에서 성장한 CaF_2 단결정은 매우 균질한 굴절률과 낮은 잔류응력 등 우수한 광학 및 결정특성을 가짐을 검증하였다.

†Corresponding author
E-mail: shkim@kopti.re.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

CaF_2(불화칼슘) 단결정은 화학적 및 물리적 안정성과 심자외선~적외선 영역에 이르는 넓은 영역에서의 높은 투과율로 인해 다양한 광학부품 분야에서 핵심소재로 사용되어 왔다[1-3]. 결정구조가 입방체인 이 소재는 등방성의 자연적인 광학 및 기계적 특성을 가지므로 복굴절이나 불균일한 열팽창을 최소화할 수 있는 장점을 갖고 있다[4,5]. CaF_2 단결정은 주로 초크랄스키, 혹은 브릿지만 방법을 통해 성장하며, 특히 초크랄스키 방법으로 성장된 CaF_2 단결정은 우수한 결정성과 고투과율 등 뛰어난 광학특성을 가진다[6]. 이러한 우월한 광학특성 때문에 초크랄스키 방법으로 성장시킨 CaF_2 단결정은 광학윈도우, 프리즘, 렌즈 등의 소재로 활용되고 있으며, 특히 최근에는 반도체 노광장비 내 193 nm ArF 엑시머 레이저용 렌즈 소재로써 사용되고 있다[7]. 자외선 렌즈용 광학소재로써 사용되기 위해서는 높은 결정성과 균질한 굴절률 분포, 낮은 복굴절, 193 nm 영역에서의 고투과율 등의 조건을 만족시켜야 한다. 특히 낮은 복굴절 값은 렌즈로 활용되기 위해서는 필수적인 조건이고, 이와 관련한 많은 연구들이 진행되고 있다[8].

그러나, CaF_2 단결정의 심자외선 영역(DUV)에서의 미세 복굴절 분석에 관한 연구결과는 많지 않은 실정이다. CaF_2 단결정의 복굴절 값은 파장별로 상이한 값을 가지는데[9], 가시광선 영역에서는 상대적으로 낮은 복굴절 값과 분해능을 가진다. 그에 비해 자외선 영역에서는 상대적으로 높은 복굴절 값과 가시광선 대비 분해능이 향상되어 시료의 위치 별 미세 복굴절 분석이 가능하다. 따라서, 심자외선~가시광선 영역에서의 복굴절 값을 측정하면 파장 별 복굴절 값과 패턴 변화 및 추이 분석이 가능하며, 실제 자외선 광학계 적용시의 렌즈성능을 미리 예측할 수 있다.

본 연구에서는 초크랄스키 방법으로 <111> 방향의 CaF_2 단결정을 성장하였다. 성장시킨 잉곳을 후가공한 후 이의 결정성과 광학특성을 평가 및 분석하였다. 제작한 단결정은 우수한 결정성과 높은 투과율, 고균질한 굴절률 분포를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 가시광선(570 nm)과 심자외선(193 nm) 영역에서의 복굴절을 비교측정하였다. 심자외선 영역에서 1.021 nm/cm의, 가시광선 영역에서 0.788 nm/cm의 복굴절 값이 측정되어, 파장이 감소할수록 복굴절 값이 증가함을 확인하였다. 시료 내 복굴절 및 잔류응력 분포 패턴은 파장에 큰 영향을 받지 않는 것이 관찰되었다. 본 연구에서 수행된 분석결과들을 통해 성장한 CaF_2 단결정이 우수하고 균질한 광학 및 결정특성을 가지고 있음을 검증하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 CaF_2 단결정 성장 및 광학적 특성을 연구하기 위해 저항 가열 방식의 히터를 장착한 단결정 성장 장비를 사용하여 초크랄스키 공법으로 CaF_2 단결정을 성장시켰다. 성장한 단결정은 후속 가공을 거쳐 특성 평가가 진행되었다. CaF_2 단결정 성장 공정과 후가공 공정의 흐름도는 Fig. 1에 제시하였다.

CaF_2 단결정 성장을 위해 Graphite 도가니에 CaF_2 다결정 블록과 ZnF_2 파우더를 충진하였다. 도가니 상단에 <111> 방향을 가지는 CaF_2 종자결정(Seed)을 중심에 위치시켰다. 단결정 성장 분위기 제어를 위해 고진공 펌프(High Vacuum System)를 이용하여 1시간 동안 진공 분

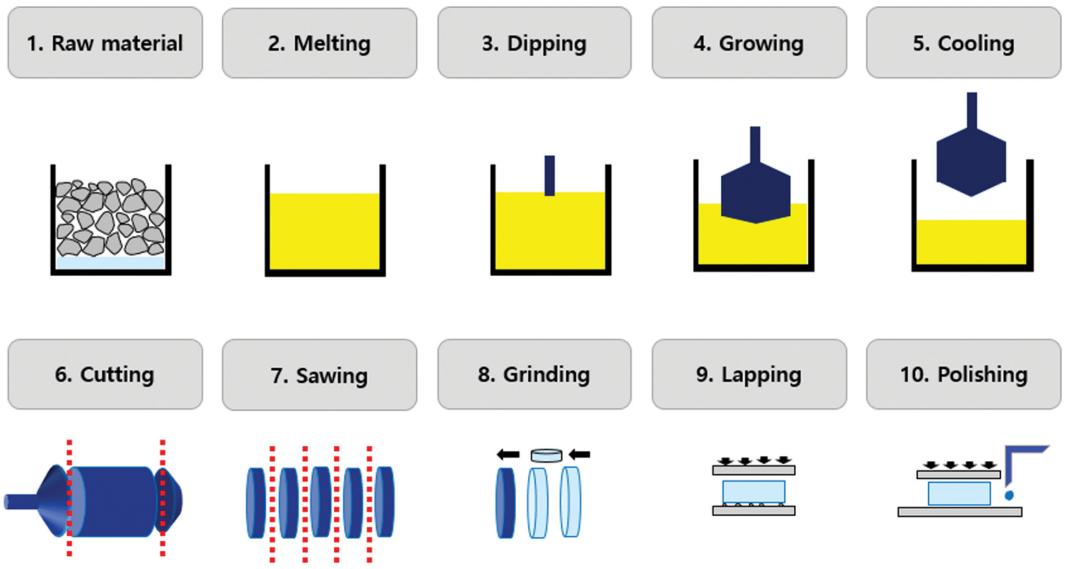

Fig. 1. Schematic diagram of CaF_2 single crystal growth and post process.

www.kci.go.kr

위기를 유지하였고, 이후, 아르곤(99.999 % 5 N) 가스를 주입 하였다. CaF_2 블록 내 결정 불순물을 스캐빈징 하기 위해 700°C에서 온도를 유지한 후 1,460~1,480°C로 가열하여 원료를 완전히 용융시켰으며, 이때, 온도 승온 속도는 100°C/hr로 진행하였다. 이후, CaF_2 단결정 성장을 진행하였다. 성장이 완료된 후, 0~~20°C/hr로 쿨링 공정을 거쳐 상온(25°C)에 도달하도록 하였다.

CaF_2 결정성 분석을 위해 고분해능 XRD 장비(X'pert PRO MRD, PANalytical)를 사용하여 Theta-2theta 스캔과 반치폭(FWHM, Full Width at Half Maximum) 값을 측정하였다. Theta-2theta 스캔 모드로 20~80° 구간에서 분석을 진행하였다. 측정간격은 0.1°, 측정속도는 0.1°/sec로 측정하였다. UV-VIS 분광기(Lambda 365+, PerkinElmer)를 사용하여 CaF_2 단결정 샘플의 자외선~가시광선 영역에서의 투과도를 측정하였다. UV-VIS 분광기의 파장 범위는 190~800 nm, 데이터 간격은 1 nm로 설정하였다. CaF_2 단결정 샘플의 굴절률 균질도 분석을 위해 가시광 굴절률 측정 장비(KRP-200, Hitachi)를 사용하여 굴절률을 측정하였다. 굴절률 측정 범위는 CaF_2의 굴절률인 1.40~1.50으로 설정하였으며, 파장은 486.1 nm, 587.6 nm, 656.3 nm의 세 가지 파장에서 측정하였다. CaF_2 단결정의 파장별 복굴절 분석을 위해 자외선 복굴절 측정기(Exicor DUV, HINDS instrument)와 가시광 복굴절 측정기(NMV-280, Suzhou ptc optical Instrument) 장비를 사용하였다. 자외선 복굴절 측정기는 193 nm의 파장에서 복굴절 측정을 지원하며, 높은 분해능(0.01 nm)과 재현성(±0.08 nm 이하)을 제공하며, 매우 미세한 복굴절 지연 값을 정확하게 분석할 수 있다. 가시광 복굴절 측정기는 570 nm 파장에서 복굴절 측정을 지원하며, Retardation 측정 정밀도가 ±1 nm로 높은 정밀도를 제공한다.

3. 결과 및 고찰

광학 및 결정 특성평가에 앞서, 성장시킨 CaF_2 단결정을 육안으로 검사하였다. Figure 2에는 성장에 사용한 초크랄스키 성장로와 성장시킨 CaF_2 단결정 잉곳의 사진을 나타내었다. CaF_2 단결정 잉곳은 약 60 mm의 직경과 80 mm의 길이를 갖고 있음을 확인하였다. 또한, 저울을 통해 종자결정을 포함해 약 530 g의 무게가 측정되었다. 잉곳의 옆면은 매끈하고 직경이 균일하게 유지되었으며, 육안상 잉곳 내부에 결함은 관찰되지 않았다.

CaF_2 단결정의 성장방향과 결정품질을 확인하기 위해 고분해능 엑스레이 회절(HRXRD, High Resolution X-Ray Diffraction) 스펙트럼을 측정하였다. Figure 3(a) HRXRD 스펙트럼에서 (111)과 (222) 피크가 각각 관찰되었다. 다른 면방향의 피크와 불순물에 의한 이차상 피크는 검출되지 않았다. Figure 3(b)에서는 (111) 피크의 반치폭(FWHM)을 측정하여 단결정의 결정품질을 평가하였다. 2theta = 28.35°에서 얻어진 (111) 면의 반치폭은 85 arcsec을 나타내었다.

Figure 3(a) HRXRD 스펙트럼에서 검출된 피크의 면방향을 확인하기 위해 2theta 값을 JCPDS 문헌 값과 비교하였다. 측정된 스펙트럼의 피크 2theta 값은 28.35°, 58.55°로써, JCPDS Card no. 35-0816의 (111), (222) 면방향 2theta 값인 28.37°, 58.68°와 매우 근접하였다. 따라서, 관찰된 두개의 피크는 각각 (111), (222) 결정방향에서의 회절에 의한 것임을 검증하였다. HRXRD 스펙트럼에서 매우 강한 세기의 (111) 피크가 관찰되고 두

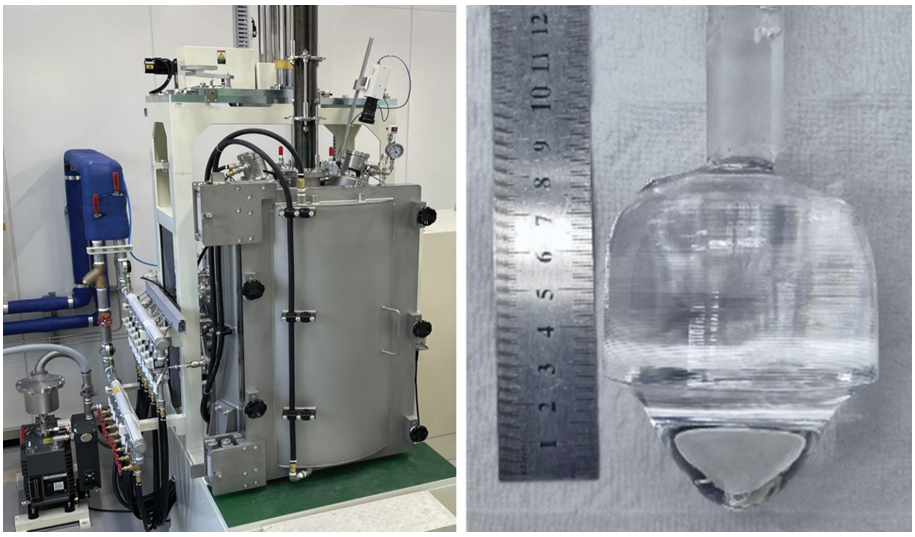

Fig. 2. Photograph of (left) czochralski furnace and (right) as-grown CaF_2 single crystal ingot.

www.kci.go.kr

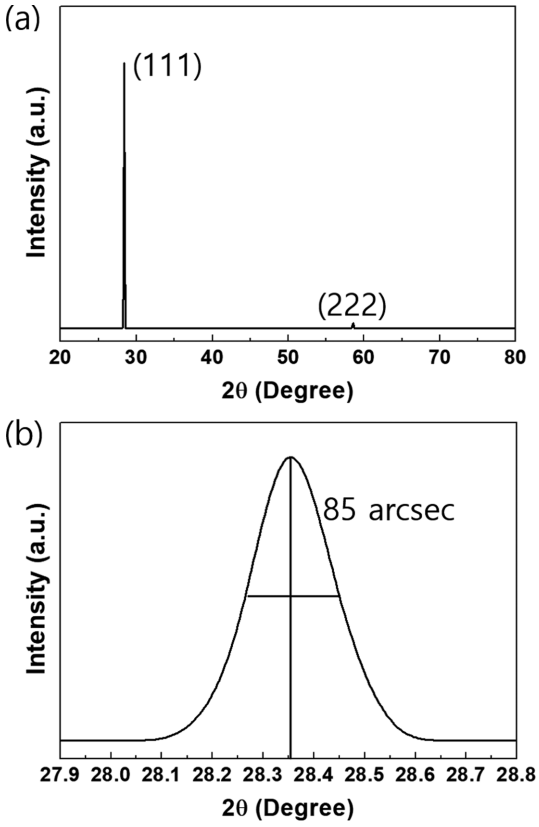

Fig. 3. (a) HRXRD spectrum and (b) FWHM measurement of CaF_2 single crystal.

개의 피크 외에는 다른 피크가 검출되지 않는 것으로 보아, 성장한 CaF_2 단결정은 종자결정과 동일한 <111> 성장방향을 갖는 것으로 사료된다.

일반적으로 단결정 시료나 웨이퍼의 결정품질을 평가하기 위해서 반치폭을 측정한다. 단결정 내에 전위(dislocation), 저각 결정립계(low angle grain boundaries), 잔류응력(residual stress) 등이 높은 밀도로 존재하면 결정품질이 저하되고, 이는 XRD 피크의 넓은 반치폭으로 나타난다[10]. 상대적으로 결정품질이 우수하면 좁은 반치폭이 관찰된다. Figure 3(b)의 (111) 피크에서는 85 arcsec의 좁은 반치폭이 측정된다. 따라서, 본 연구에서 성장한 CaF_2 단결정은 결함이 적고 결정품질이 우수한 것으로 사료된다.

CaF_2 단결정이 자외선용 렌즈로 활용되기 위해서는 우수한 광학특성이 요구된다. 그러나, 단결정 내부에 불순물(impurity)이 포함되어 있다면, 이는 투과율, 복굴절 등 광학성능의 저하를 야기한다. 따라서, 우수한 성능의

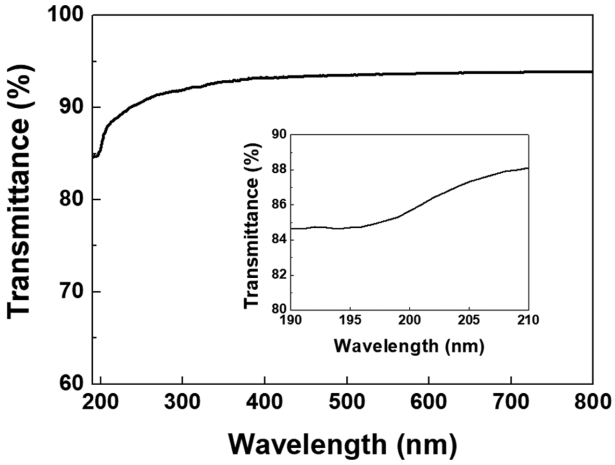

Fig. 4. UV-VIS transmittance spectrum of CaF_2 single crystal.

광학렌즈를 제작하기 위해서는 불순물의 함량을 최소화한 CaF_2 단결정을 성장시키는 것이 매우 중요하다. Table 1에는 ICP-MS를 통해 측정한 Mg, Al, K, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Se 등 불순물 원소들의 농도를 나타내었다. 해당 원소들 모두 ppm 단위의 매우 적은 불순물 함량을 보였다. 해당 원소들 외에 추가적으로 44개 불순물 원소들의 농도를 측정한 결과, ppb 단위의 농도가 측정되거나, 혹은 농도 수치가 전혀 측정되지 않았다. 따라서, 본 연구에서 성장시킨 CaF_2 단결정은 불순물의 함량이 매우 낮은 높은 순도의 단결정임을 확인하였다.

렌즈 용 단결정은 사용하는 파장영역에서의 높은 투과율이 요구된다. CaF_2 단결정은 심자외선~적외선에 이르기까지 높은 투과율을 갖기 때문에 넓은 파장대역에서 다양한 렌즈로 활용될 수 있다[11]. Figure 4에 제조한 CaF_2 단결정의 UV-VIS 투과율 스펙트럼을 나타내었다. 가시광선 영역에서는 93~94 %의 높은 투과율이 관찰된다. 그러나, 400 nm 이하부터는 서서히 투과율이 감소하기 시작하면서, 240 nm부터는 투과율이 90 % 이하로 감소한다. DUV용 렌즈로서의 성능을 평가하려면 해당 파장영역에서의 투과율을 측정해야 한다. Figure 4의 삽화에는 DUV 파장영역의 확대된 투과율 스펙트럼을 보였다. ArF 엑시머 레이저 광원의 파장인 193 nm에서는 84.7 %의 투과율이 관찰된다.

CaF_2 단결정의 투과율에 영향을 미치는 요인들은 전위밀도(density of dislocations), 결정품질(crystal quality), 불순물(impurities) 등이다. 특히, 불순물에 의한 나노미터 크기의 산란중심(scattering center)은 자외선 영역에

Table 1
Impurity concentration of CaF_2 single crystal measured by ICP-MS

Element	Mg	Al	K	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Se
Concentration (ppm)	6.63	1.88	5.22	4.01	0.16	0.83	19.2	0.13	0.23

www.kci.go.kr

Table 2
Refractive index and uniformity measurement of CaF_2 single crystal

Wavelength	Refractive index measurements					Aver	Std Dev	Homogeneity (ppm)
	#1	#2	#3	#4	#5			
486.1 nm	1.43713	1.43712	1.43709	1.43714	1.43714	1.43712	2.07364E-05	17.39596
587.6 nm	1.43388	1.43386	1.43384	1.43387	1.43387	1.43386	1.51658E-05	10.46131
656.3 nm	1.43249	1.43247	1.43246	1.43249	1.43249	1.43248	1.41421E-05	10.47139

서의 투과율 저하를 야기한다[10]. 또한, 불순물 자체의 흡수에 의한 자외선 영역 투과율 저하도 발생한다. 철(Fe)은 300 nm 근방, 세륨(Ce)은 306 nm, 납(Pb)은 205 nm, 산소(O)는 140~150 nm 파장영역에서 흡수가 발생한다[10,12]. 광범위한 흡수가 발생하는 저순도의 CaF_2 결정은 IR-Grade로, 불순물이 제어된 고순도의 CaF_2 결정은 UV-Grade, 혹은 VUV-Grade로 명명된다. 특히 193 nm에서 높은 투과율을 가져야 ArF 엑시머 레이저에 대한 높은 내성을 가지고, DUV용 렌즈로서 활용될 수 있다. 본 연구에서 성장시킨 CaF_2 단결정은 Fig. 4 삽화에서 보이듯 193 nm에서 84.7 %의 투과율을 갖는다. 이 값은 기존에 보고된 연구들의 투과율 수치[7,10,12]와 비교 시 우수한 수준의 투과율로 판단된다. 따라서, 본 연구의 CaF_2 단결정은 불순물 함유량이 적은 고순도의 결정으로 사료된다.

굴절률 및 분산 값은 렌즈의 성능 및 광학설계에 큰 영향을 미치는 평가항목이다. 또한, 광학부품 및 렌즈의 성능 유지를 위해서는 균일한 굴절률의 단결정 잉곳을 제조하는 것이 중요하다. 본 연구에서 성장한 CaF_2 단결정 잉곳의 균질도를 평가하기 위해 잉곳에서 부위별로 5개의 시료를 추출하여 굴절률 및 굴절률 균질도를 측정하였고, 이를 Table 2에 나타내었다.

굴절률 측정 시 광원은 486.1 nm, 587.6 nm, 656.3 nm, 세종류의 파장을 사용하였다. 측정 결과, 486.1 nm 파장에서는 1.43712, 587.6 nm 파장에서는 1.43386, 656.3 nm 파장에서는 1.43249의 굴절률 평균값이 계산되었다. 파장이 증가함에 따라 소재내부의 파장대역에서의 에너지 흡수가 줄어들어 상대적 굴절률 값이 감소함을 확인하였다.

Table 2의 굴절률 평균 값을 유사연구사례의 측정 값과 비교하였다. Douglas B.가 측정한 CaF_2 단결정의 굴절률은 400 nm에서 1.44221, 500 nm에서 1.46383, 600 nm에서 1.43392, 700 nm에서 1.43212를 나타내었다[13]. Shakhawat H. Firoz가 632.8 nm에서 측정한 CaF_2 단결정의 굴절률은 1.429이다[14]. 본 연구에서 측정한 굴절률 값과 매우 유사함을 확인하였다. 또한, 파장에 대한 굴절률 값의 분산을 문헌 값과 비교하였다. Table 2에서 486.1~587.6 nm 구간에서의 $\Delta n/\Delta\lambda$ 값은 $-0.032\ \mu m^{-1}$, 587.6~656.3 nm 구간에서는 $-0.020\ \mu m^{-1}$이다[13]. 연구결과에서의 500 nm에서의 $dn/d\lambda$ 값은 $-0.039\ \mu m^{-1}$, 600 nm에서는 $-0.022\ \mu m^{-1}$이다. $\Delta n/\Delta\lambda$ 값 역시 문헌값과 유사함을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서 성장한 CaF_2 단결정의 굴절률과 분산 값이 기존 연구결과들과 매우 유사함을 확인하였다.

위에서 측정한 단결정 잉곳의 5개 위치 별 굴절률의 균질도를 계산한 결과, 486.1 nm에서는 17.4 ppm, 587.6 nm에서는 10.5 ppm, 656.3 nm에서는 10.5 ppm의 균질도를 갖는 것을 확인하였다. 굴절률 균질도를 계산하기 위해서 다음의 식을 사용하였다.

$$\text{Uniformity} = \frac{n_{max} - n_{min}}{n_{max} + n_{min}} \times 10^6 \quad (1)$$

(n_{max} = 최대 굴절률, n_{min} = 최소 굴절률)

Table 2에 측정한 5개 시료에 대한 각각의 굴절률 값은 ±0.00003~0.00005 범위의 편차를 보인다. 따라서, 본 연구에서 제조한 CaF_2 단결정은 매우 높은 수준의 광학적 균일성을 갖고 있다고 사료된다.

CaF_2 단결정은 입방체의 결정구조로 인한 광학적 등방성의 특성을 갖는 물질이다[4,5]. 따라서, 이론적으로 매우 낮은 복굴절을 갖고 있지만, 제조 공정 시 열 충격 등에 의해 CaF_2 단결정 잉곳 내부에 남아있는 잔류응력에 의해 복굴절이 발생한다[15,16]. 심자외선 대역에서 광학렌즈로 사용하기 위한 CaF_2 단결정은 광학적 왜곡, 편광특성 및 산란현상을 최소화 한 우수한 광학성능을 가져야 하고, 따라서 낮은 복굴절 값이 필수적이다. 따라서, 소재의 잔류응력을 최대한 제거하여 복굴절을 최소화시키는 것이 매우 중요하다. 또한, 복굴절은 파장에 따라 상이한 값을 보이기 때문에[9], 해당소재를 적용한 광학부품이 사용되는 파장에서의 복굴절을 분석하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 짧은 파장인 자외선에서 굴절률이 더 높을 수 있으며, 긴 파장인 가시광선에서는 굴절률이 낮은 현상을 나타낸다. 이는 짧은 파장에서 전자구조의 차이로 인한 분산특성이 더 크게 나타나기 때문이다. 본 연구는 193 nm 파장의 광원에서의 CaF_2 단결정을 활용하는 것이 목표이기 때문에, 해당파장에서의 복굴절 분석이 필수적이다. 이를 통해 DUV용 광학 렌즈 제작 시 신뢰성 있는 광학특성을 보장할 수 있다.

Figure 5는 제조한 CaF_2 단결정의 자외선과 가시광선

www.kci.go.kr

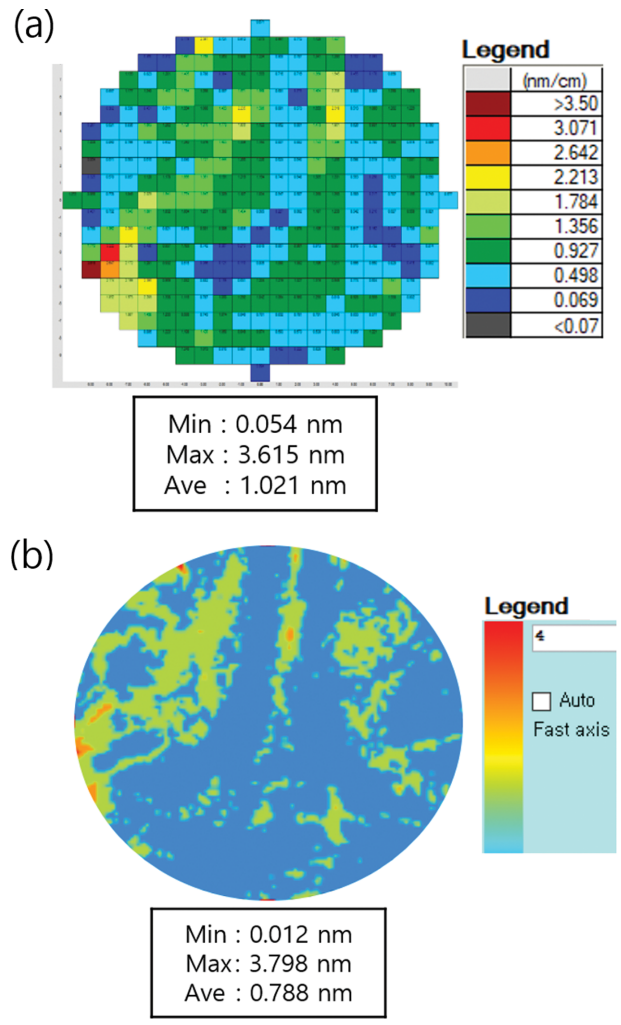

Fig. 5. Birefringence map of the [111] CaF_2 disk at (a) 193 nm, (b) 570 nm light sources.

영역에서의 복굴절을 비교측정한 결과이다. 측정에 사용한 CaF_2 단결정 시료는 20 mm의 직경과 10 mm의 두께를 가지고 있다. Figure 5(a)는 193 nm 광원에서의 복굴절 측정결과이다. 최소 복굴절 값은 0.054 nm/cm, 최대 복굴절 값은 3.615 nm/cm이며, 복굴절 평균 값은 1.021 nm/cm로 측정되었다. Figure 5(b)는 570 nm 광원에서의 복굴절 측정결과이다. 최소 복굴절 값은 0.012 nm/cm, 최대 복굴절 값은 3.798 nm/cm이며, 복굴절 평균 값은 0.788 nm/cm로 측정되었다. 유사한 연구사례로 Baoliang Wang[17]에 따르면, <111> 방향 CaF_2 단결정의 복굴절 값은 193 nm에서 5.29 nm/cm, 633 nm에서 2.97 nm/cm로 측정되었다. 따라서, 유사연구사례와 비교 시 본 연구의 CaF_2 단결정의 복굴절 성능이 우수하다는 결론을 내릴 수 있었다.

Figure 5의 두개의 파장의 광원에서의 복굴절 측정 값을 비교해보면, 가시광선에서 자외선으로 파장이 감소할수록 복굴절 평균 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 측정결과 역시 유사연구사례와 동일하다[16]. 해당 연구결과에 따르면, <111> 방향 CaF_2 단결정의 복굴절 값은 파장이 633 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm로 감소함에 따라 2.97 nm/cm, 3.44 nm/cm, 5.29 nm/cm, 7.787 nm/cm로 증가한다. 이는 짧은 파장의 광원이 잔류응력 및 결정품질에 의한 영향을 더 많이 받기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 5에서는 파장에 따른 복굴절 수치의 변화뿐만 아니라, 시료 내 복굴절 패턴의 유지 및 변화도 분석이 가능하다. 두가지 파장에 대한 시료의 복굴절 매핑(mapping) 결과를 관찰해 보았다. 복굴절 수치는 파장에 따라 변화하지만, 복굴절 수치가 높은 위치와 낮은 위치에 대한 패턴은 시료 전영역에서 대체적으로 큰 변화없이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 파장이 바뀌어도 잔류응력이 큰 부분과 적은 부분의 상대적 위치는 변화가 크지 않다는 것을 의미한다. 유사연구사례[17]에서는 이에 대해 다음의 해석을 하였다. CaF_2 단결정의 복굴절 패턴은 잔류응력에 의한 복굴절(residual birefringence) 뿐만 아니라 결정품질에 의한 내재적 복굴절(intrinsic birefringence)에 의해서도 영향을 받는다. 파장이 긴 가시광선에서는 내재적 복굴절은 무시할 수 있을 정도로 작고, 잔류 복굴절 값만이 측정된다. 파장이 짧은 자외선에서는 내재적 복굴절과 잔류 복굴절 모두가 측정 값에 영향을 미친다. 따라서, 해당 연구에서는 시료 내에서 국부적으로 파장에 따른 복굴절 패턴의 변화가 발생 가능하다는 결론을 나타내었다. 이를 참고하였을 때, 본 연구결과에서도 국부적으로는 193 nm와 570 nm 간에 복굴절 패턴 차이가 존재할 것이라고 사료된다.

결론적으로, 위 복굴절 분석을 통해, 본 연구에서 성장한 <111> CaF_2 단결정은 심자외선 영역인 193 nm에서 우수한 복굴절 성능을 갖고 있음을 검증하였다. 또한, 광원 파장이 감소할수록 복굴절 값이 증가하는 것을 확인하였다. 마지막으로, 파장에 따른 시료 내 복굴절 패턴 변화를 분석하여 기존 유사연구사례와 비교하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 초크랄스키 성장 공법을 통해 <111> 방향의 CaF_2 단결정을 성장하였다. HRXRD 측정을 통해 성장한 단결정의 성장방향 및 단결정성, 결정품질을 확인하였다. ICP-MS 측정을 통해 성장시킨 단결정의 높은 순도를 확인하였다. 또한, UV-VIS 투과율 스펙트럼 측정을 통해 자외선~가시광선 영역에서 높은 투과율을 갖고 있는 것을 확인하였다. 486.1 nm, 587.6 nm, 656.3 nm 세종류의 가시광선 파장에 대해 굴절률과 굴절률 균질도를 측정하였고, 각각의 파장에서 17.4 ppm, 10.5

www.kci.go.kr

ppm, 10.5 ppm의 매우 우수한 광학적 균일성을 갖고 있음을 확인하였다. 또한, 심자외선과 가시광선에 대해 파장 별 복굴절을 측정하였다. 본 연구에서 목표로 하는 적용 파장인 193 nm 영역에서 1.021 nm/cm의 우수한 복굴절 특성을 갖고 있음을 검증하였다. 570 nm에서는 0.788 nm/cm의 복굴절 값이 측정되었고, 두개의 파장에서의 복굴절 비교를 통해 파장이 감소할수록 복굴절 수치가 증가함을 확인하였다. 마지막으로, 파장 변화에 따라 시료 내 복굴절 패턴이 큰 변화없이 유지됨을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 산업기술기획평가원(KEIT)의 지원과 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행된 연구임(20017105, P0017725).

References

[1] A. Molchanov, U. Hilburger, J. Friedrich, M. Finkbeiner, G. Wehrhan and G. Muller, “Experimental verification of the numerical model for a CaF_2 crystal growth process”, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 77.

[2] J. Xu, M. Shi, B. Lu, X. Li and A. Wu, “Bridgman growth and characterization of calcium fluoride crystals”, J. Cryst. Growth. 292 (2006) 391.

[3] S. Rix, U. Natura, F. Loske, M. Letz, C. Felser and M. Reichling, “Formation of metallic colloids in CaF_2 by intense ultraviolet light”, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 261909.

[4] N. Shiraishi, S. Owa, Y. Omura, T. Aoki, Y. Matsumoto, J. Nishikawa and I. Tanaka, “Progress of Nikon’s F2-exposure tool development”, Optical Microlithography XV. Anthony Yen, Ed., Vol. 4691 (SPIE, California, 2002) p. 594.

[5] J.H. Burnett, Z.H. Levine, E.L. Shirley and J.H. Bruning, “Symmetry of spatial-dispersion-induced birefringence and its implications for CaF_2 ultraviolet optics”, J. Micro/Nanolithogr. MEMS MOEMS Burn Lin Ed., 1 (SPIE, 2002) p. 213.

[6] L. Su, Y. Dong, W. Yang, T. Sun, Q. Wang, J. Xu and G. Zhao, “Growth, characterization and optical quality of CaF_2 single crystals grown by the temperature gradient technique”, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 619.

[7] K. Takahashi, M. Cadatal-Raduban, N. Sarukura, T. Kawamata, K. Sugiyama and T. Fukuda, “Crystal growth and characterization of large $Ca_{0.582}Sr_{0.418}F_2$ single crystal by Czochralski method using cone die”, J. Cryst. Growth. 628 (2024) 127541.

[8] D. Hahn, “Calcium fluoride and barium fluoride crystals in optics: multispectral optical materials for a wide spectrum of applications”, Optik & Photonik 9 (2014) 45.

[9] S. Wang, X. Han and K. Li, “Snapshot multi-wavelength birefringence imaging”, Sens. 24 (2024) 5174.

[10] H. Yanagi, T. Nawata, Y. Inuia, Y. Hatanaka, E. Nishijima and T. Fukuda, “Properties of large CaF_2 crystals grown by CZ method for lens materials”, Optical Microlithography XVII. Bruce W. Smith Ed., Vol. 5377. (SPIE, 2004) p. 1886.

[11] H. Lee, J. Na, M. Park, Y. Jang, H. Jung, D. Kim and W. Lee, “Analysis of calcium fluoride single crystal grown by the czochralski method”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 32 (2022) 219.

[12] D.B. Leviton, B.J. Frey and T.J. Madison, “Temperature-dependent refractive index of CaF_2 and Infrasil 301”, Proceedings of SPIE 6692 (2007) 669204.

[13] S.H. Firoz, T. Sakamaki, R.K. Endo and M. Susa, “Refractive index measurements of CaF_2 single crystal and melt by ellipsometry”, High Temp.-HIGH Press. 37 (2008) 163.

[14] N. Senguttuvan, M. Aoshima, K. Sumiya and H. Ishibashi, “Oriented growth of large size calcium fluoride single crystals for optical lithography”, J. Cryst. Growth 280 (2005) 462.

[15] N. Sarukura, T. Nawata, H. Ishibashi, M. Ishii and T. Fukuda, “Czochralski growth of oxides and fluorides”, Handbook of crystal growth. Peter Rudolph Ed., Second Edition (Elsevier, 2015) p. 131.

[16] B. Wang, R.R. Rockwell and J. List, “Linear birefringence in CaF_2 measured at deep ultraviolet and visible wavelengths”, J. Micro/Nanolithogr. MEMS MOEMS Burn Lin Ed., 3 (SPIE, 2004) p. 115.

www.kci.go.kr