

Analysis of structural and optical properties based on calcium fluoride single crystal growth conditions

Su Jong Jeon^{*,**}, June Hyuk Kang^{*}, Won Bae Sohn^{*}, Jehwan Hwang^{*}, Ju Hyeon Choi^{*}, 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 November 17, 2025)

(Revised December 3, 2025)

(Accepted December 3, 2025)

Abstract This study investigates the effect of Czochralski (CZ) growth conditions on the structural and optical properties of high-purity CaF₂ single crystals, with a focus on application in deep ultraviolet (DUV) optical applications. Two (111) single crystals, grown under different pulling and cooling rates (C2308 and C2408), were compared to elucidate the influence of thermal gradients on residual stress development and defect formation. The C2408 (slow-pulling, gradual-cooling) condition reduced thermal gradients, resulting in the suppression of structural defects and stress birefringence. These results demonstrate that controlling growth and cooling rates is a critical factor in determining the overall structural and optical properties of CaF₂ single crystals, including crystallinity, stress-induced birefringence, and defect density.

Key words CaF₂ single crystal, Czochralski growth, Optical properties

Czochralski 공정 기반 불화물 단결정의 열구배 제어와 광학 품질 상관성 연구

전수종^{*,**}, 강준혁^{*}, 손원배^{*}, 황제한^{*}, 최주현^{*}, 김진혁^{*,**,†}, 김선훈^{*,†}

^{*}한국광기술원 광학렌즈소재연구센터, 광주, 61007

^{**}전남대학교 신소재공학과, 광주, 61186

(2025년 11월 17일 접수)

(2025년 12월 3일 심사완료)

(2025년 12월 3일 게재확정)

요약 본 연구는 심자외선(DUV) 반도체 검사장비용 광학 모듈에 적용 가능한 고순도 CaF₂ 단결정을 확보하기 위해, 초크랄스키(CZ)법 기반 성장 조건이 결정 구조 및 광학 특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다. <111> 방향으로 성장된 단결정을 대상으로 성장 속도와 냉각 속도를 변화시킨 두 조건(C2308, C2408)을 비교하였으며, 열구배 변화가 잉곳 내부 응력 축적과 결함 형성에 미치는 영향을 평가하였다. 느린 성장(0.72 mm/h)과 완만한 냉각(9.4°C/h)을 적용한 C2408 시편은 열구배가 감소하여 구조적 결함과 잔류응력이 억제되었고, 이에 따라 193 nm에서 복굴절이 2.392 nm/cm로 감소하고 투과율은 83.81%로 향상되었다. 또한 굴절률 균일도는 13.77 ppm으로 빠른 성장 조건 대비 약 52% 개선된 값을 나타냈다. 이러한 결과는 성장 및 냉각 속도 제어가 CaF₂ 단결정의 결정성, 응력 복굴절, 결함 밀도 등 구조·광학 특성 전반을 좌우하는 핵심 인자임을 나타낸다.

1. 서론

불화칼슘(Calcium Fluoride, CaF₂) 단결정은 DUV-IR 영역에서 높은 투과율, 우수한 화학적 안정성, 높은 레이저 손상 임계값을 제공하여 다양한 고성능 광학계의 핵심

소재로 활용되고 있다[1,2]. 특히 면심입방(FCC) 구조의 등방성은 굴절률과 열팽창 계수의 방향 의존성을 최소화하여 복굴절 및 열응력에 의한 광축 왜곡을 효과적으로 억제한다[3,4]. 이러한 특성으로 CaF₂ 단결정은 반도체 노광용 DUV 대물렌즈, 정밀 광학부품 등 고해상도 광학 시스템에서 중요한 역할을 한다[4,5].

CaF₂ 단결정은 브릿지만(Bridgman)법과 초크랄스키(CZ)법으로 주로 성장되며, 브릿지만법은 대구경 성장에

[†]Corresponding author

E-mail: jinhyeok@jnu.ac.kr, shkim@kopti.re.kr

유리하나 냉각 제어가 어려워 열응력에 따른 균열과 전위가 쉽게 발생하는 한계가 있다[6,7]. 반면 CZ법은 성장 속도, 회전 속도, 냉각 속도 등 주요 공정 변수를 정밀하게 조절할 수 있어 열구배(thermal gradient) 제어와 응력 안정화에 유리하며, 높은 결정성 및 낮은 복굴절을 확보하는 장점이 있다[3,4]. 그럼에도 CaF_2 단결정 품질은 성장 중 형성되는 열구배와 냉각 조건에 크게 영향을 받으며, 온도 분포가 불균일할 경우 잔류응력과 전위가 증가해 결정성과 광학특성이 저하된다[7]. 따라서 열구배 및 냉각 조건 최적화는 고품질 CaF_2 단결정 확보를 위한 핵심 공정기술로 인식되고 있다.

선행 연구에서는 성장 속도 증가가 용융계면-잉곳 간 온도차를 확대해 열구배를 커지게 하고, 전위밀도, 격자 왜곡 증가 및 복굴절 악화 등이 연구되었다[7-9]. 반면 냉각 완화는 잔류응력과 응력 복굴절을 감소시키고 굴절을 균질도 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다[10]. 그러나 기존 연구들은 성장 속도 또는 냉각 속도를 개별적으로 분석한 사례가 많아, 두 조건이 복합적으로 CaF_2 단결정 품질에 미치는 정량적 상관관계는 충분히 규명되지 않았다. 이에 본 연구에서는 CZ법으로 $\langle 111 \rangle$ 방향 CaF_2 단결정을 성장시키고, 성장 및 냉각 속도 변화가 결정성(XRD, EPD)과 광학 특성(투과율, 복굴절, 굴절률 균질도)에 미치는 영향을 체계적으로 평가하였다. 이를 통해 열구배 제어가 CaF_2 단결정의 구조적·광학적 품질에 미치는 정량적 영향을 규명하고 공정 최적화를 위한 근거를 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

Figure 1은 초크랄스키법을 이용한 CaF_2 단결정 성장 시스템의 모식도를 나타낸다[3]. 초크랄스키법을 이용하여 $\langle 111 \rangle$ 방향 CaF_2 단결정을 성장하였다. 고순도 CaF_2 원료를 흑연 도가니에 장입하고, 진공(5.0×10^{-5} Torr) 배기 후 아르곤(5N) 분위기에서 성장하였다. 시드 및 도가니 회전 속도는 각각 5 rpm, 1 rpm으로 설정하고 Ar 유량은 3.5 L/min으로 유지하였다. 두 조건에서 성장을 수행하였으며, C2408은 평균 성장속도 0.72 mm/h 및 냉각 속도 9.4°C/h, C2308은 평균 성장속도 3.03 mm/h 및 냉각 속도 24.7°C/h로 진행하였다. 규정된 열처리 후 상온까지 냉각하였다. Figure 2는 두 가지 성장 조건(C2308, C2408)에서 CaF_2 단결정이 성장되는 동안의 노 내부 온도 프로파일을 나타낸 것이다. 먼저 승온(Heating) 단계에서 전체 시스템은 300°C/h의 속도로 가열되었으며, 승온 중 150°C에서 5시간, 800°C에서 4시간 유지하여 원료의 열적 안정화 및 수분·흡착가스 제거를 수행하였다. 이후 성장 온도 범위인 1,460~1,480°C까지 온도를

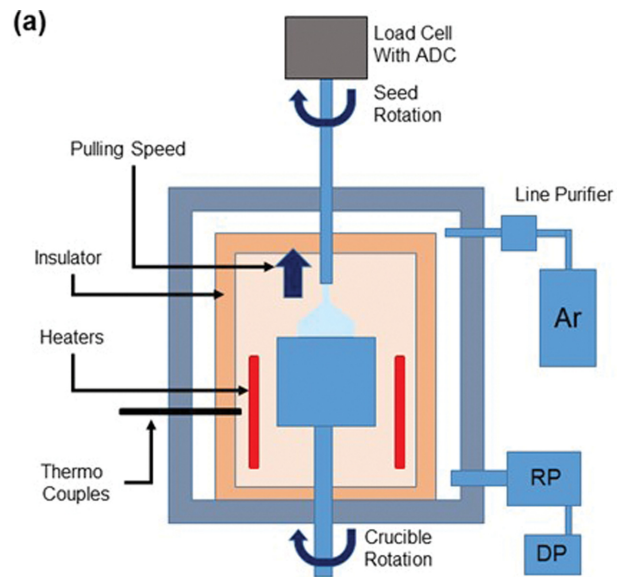


Fig. 1. Process flow of CaF_2 crystal growth using the Czochralski method under two growth/cooling conditions.

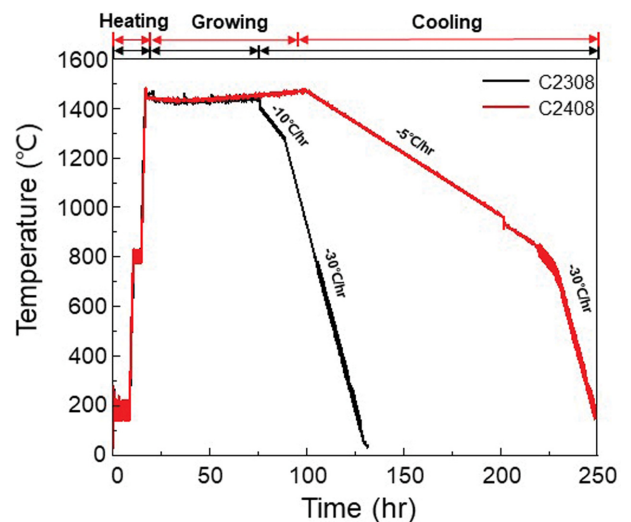


Fig. 2. Temperature profile of the furnace during CaF_2 single crystal growth for C2308 and C2408, including the heating, growing, and controlled cooling stages.

상승시켜 CaF_2 원료를 완전히 용융시켰다. 성장(Growing) 단계에서는 각각의 조건에 따라 성장 속도를 차별적으로 설정하였다. C2408 시편은 평균 성장 속도 0.72 mm/h로, C2308 시편은 3.03 mm/h로 성장하여 성장 속도에 따른 열구배 및 용융계면 안정성 변화를 비교하였다. 또한 성장 중 시드와 도가니 회전 속도는 각각 5 rpm과 1 rpm으로 유지하여 용융액의 대류 균일성과 결정 계면 안정화를 도모하였다. 냉각(Cooling) 단계에서는 열응력 완화와 잉곳 내부 균열 방지를 위해 단계적 냉각을 수행하였다. C2408 시편은 평균 9.4°C/h의 속도로 냉각한 후 -5°C/h에서 -30°C/h 범위의 구간 냉각을 거쳐 상온까지 유지하였다. 반면 C2308 시편은 24.7°C/h의 평균

냉각 속도와 -10°C/h 에서 -30°C/h 범위의 냉각 구간을 적용하였다. 이러한 차이는 냉각 속도 변화에 따른 잉곳 내부 열응력 축적 및 결함 형성 메커니즘을 비교하기 위한 것이다.

CaF_2 단결정의 결정성은 고분해능 X선 회절기 (SmartLab High-Resolution XRD, Rigaku)를 사용하여 분석하였다. $\text{Cu K}\alpha 1$ 광원을 사용하고 θ - 2θ 모드에서 측정을 수행하였다. 먼저 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 영역을 0.02° 간격, $5^{\circ}/\text{min}$ 속도로 스캔하여 결정의 주요 회절면을 확인하였다. 이후 (111) 주 피크 부근($28^{\circ}\sim 28.5^{\circ}$)에서 0.005° 간격, $0.5^{\circ}/\text{min}$ 조건으로 정밀 측정을 진행하였다. 마스크를 2 mm로 고정하였으며, 측정된 회절 피크는 Gaussian fitting을 통해 반치폭(FWHM)을 계산하였다. 전위 밀도는 에칭 피트 밀도(Etch Pit Density, EPD) 분석을 통해 평가하였다. 시편의 (111) 면을 6 M HCl 용액에서 63°C 로 8 분간 에칭한 후 광학현미경으로 pit 개수를 계수하고, pit 수(N pits)를 면적(A)으로 나누어 $\text{EPD}(\text{cm}^{-2})$ 를 산출하였다.

광학 특성은 UV-VIS 분광기(Lambda 750, PerkinElmer)를 이용해 185~800 nm 범위에서 측정하였으며, 분해능 1 nm, 스캔 속도 $268.07 \text{ nm}/\text{min}$ 으로 설정하였다. 복굴절은 자외선 복굴절 측정기(Exicor DUV, Hinds Instruments)와 가시광 복굴절 측정기(NMV-280, Suzhou PTC Optical Instruments)를 사용하여 평가하였다. Exicor DUV는 193 nm 및 248 nm 파장에서 측정하였으며, 분해능 0.01 nm, 재현성 $\pm 0.08 \text{ nm}$ 이하로 설정하고, 측정 spot size는 1 mm로 유지하였다. 가시 영역 복굴절은 570 nm 파장에서 수행하였으며, 위상지연 측정 정밀도는 $\pm 1 \text{ nm}$ 이며 조사광 직경은 5 mm 이하로 설정하였다. 측정된 위상지연을 시편 두께로 보정하여 복굴절(Δn)을 계산하였다. 굴절률 균질도는 간섭계(Verifire HD MST, Zygo)를 사용하여 분석하였다. 시편 전·후면의 광 경로차(Optical Path Difference, OPD)를 측정하고 이를 기반으로 굴절률 변화를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 CaF_2 단결정의 결정성을 평가하기 위한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 두 시편(C2308, C2408) 모두 면심입방(FCC) 구조 특성을 반영하는 (111) 회절 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며, 이는 시편이 (111) 방향으로 우선 성장한 단결정임을 확인시킨다. 또한 (222) 피크는 (111) 면의 고차 회절면으로 상대적으로 낮은 회절 강도를 보였으며, 이는 FCC 구조의 구조 요인에 따른 일반적인 회절 강도 특성이다[11].

(111) 피크는 Gaussian fitting을 적용하여 반치폭

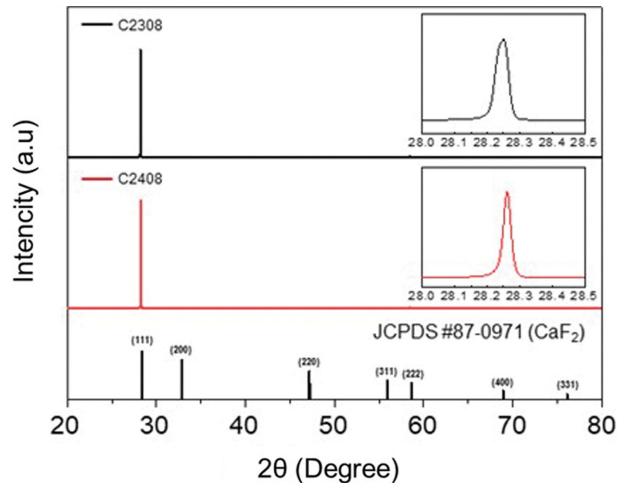


Fig. 3. XRD patterns of CaF_2 single crystals under different growth conditions (C2308 and C2408). The full width at half maximum (FWHM) of the (111) diffraction peak were calculated by Gaussian fitting to evaluate the crystallinity.

(FWHM)을 산출하였으며, 두 시편 간 피크 폭 차이를 통해 결정성 변화를 비교하였다. 측정 결과, (111) 주 피크 위치인 28.26° 에서 C2408의 FWHM은 104.472 arcsec , C2308은 156.276 arcsec 로 나타났다. C2308 시편의 반치폭이 더 넓게 관찰된 것은 높은 성장 속도($3.03 \text{ mm}/\text{h}$)와 빠른 냉각 속도($24.7^{\circ}\text{C}/\text{h}$)에 따라 열구배 및 잔류 응력이 증가하여 결정성이 저하된 결과로 해석된다[8,12]. 반면, C2408 시편은 느린 성장($0.72 \text{ mm}/\text{h}$) 및 완만한 냉각($9.4^{\circ}\text{C}/\text{h}$) 조건으로 성장되어 격자 내 응력이 효과적으로 완화되었으며, 이에 따라 FWHM이 더 낮게 측정되었다[7,9]. 이와 같은 XRD 분석 결과는 성장 및 냉각 속도의 제어가 CaF_2 단결정의 잔류 응력 및 결정성에 직접적인 영향을 미침을 의미한다. 즉, 성장 과정 중 열구배가 안정될수록 격자 결함과 내부 응력이 감소하고, 결과적으로 우수한 결정질 특성이 확보됨을 확인하였다.

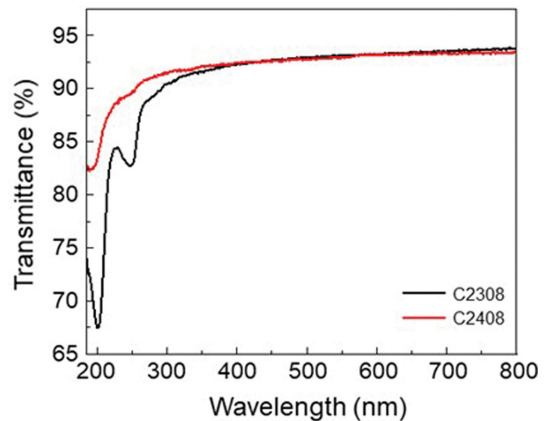


Fig. 4. UV-NIR transmittance spectra of CaF_2 single crystals. C2408 (red solid line) exhibits higher DUV transmittance and lower defect-related absorption than C2308 (black solid line).

Figure 4는 두 성장 조건에서 제조된 CaF_2 단결정의 UV-NIR 영역 투과 특성을 비교한 것이다. 먼저 반도체 검사장비용 DUV 광학 모듈에서 핵심 파장인 193 nm에서 C2408의 투과율은 83.81 %, C2308은 81.25 %로 C2408 시편이 약 2.56 % 더 높게 나타났다. 또한 UV 영역(185~400 nm)의 평균 투과율은 C2408이 약 90.5 %, C2308은 88.9 %로, C2408 시편이 약 1.6 % 높은 투과율을 나타냈다. 반면 가시광 영역(400~800 nm)에서의 평균 투과율은 C2408이 93.20 %, C2308이 93.05 %로, 두 시편간의 차이는 약 0.15 %로 미미하였다.

장파장 영역에서는 내재적 흡수(intrinsic absorption) 및 결함 준위(defect level)에 의한 흡수가 거의 나타나지 않았다. 하지만 파장이 짧아질수록(특히 200 nm 이하) 이러한 흡수가 증가하여 투과율이 감소한 것으로 해석된다[13,14]. 빠른 성장 및 냉각 조건은 (C2308)은 열응력 축적과 미세결함 형성을 유발하여 광 산란 및 흡수를 증가시키며 열구배를 유발해 잉곳 내 잔류응력과 복굴절을 증가시킨다. 이로 인해 광 산란과 위상지연(광로차)이 발생하여 CaF_2 결정의 투과율이 저하된다. 이러한 투과율 분석 결과는 성장 및 냉각 속도의 제어가 CaF_2 결정 내 결함 준위와 응력 분포를 변화시키는 것으로 사료된다. 반면, 느린 속도로 성장한 C2408은 응력 완화가 용이해 높은 투과율을 확보하였다. 따라서 성장 및 냉각 속도의 제어는 CaF_2 의 광학적 특성 향상에 열구배제어가 핵심 공정임을 나타낸다.

Figure 5는 CaF_2 단결정의 응력 복굴절(Stress Birefringence) 분포를 비교한 결과이다. 복굴절 측정은 193, 248, 570 nm 파장에서 측정하여, 성장 및 냉각속도

의 차이가 결정 내부 응력 분포에 미치는 영향을 비교하였다. Figure 5(a)와 5(b)에 각각 C2308과 C2408의 측정된 복굴절 분포 값을 나타내었다. 두 시료 모두 570 nm에 비해 193 nm와 248 nm에서 응력이 집중된 영역이 더 많이 나타났으며, 이는 파장에 따라 시료 내부에서 복굴절의 거동이 다르기 때문이다. 또한, C2408이 C2308보다 응력이 집중된 영역이 더 적게 관찰된다. 이러한 결과는 성장 및 냉각 속도의 완화가 결정 내부 열응력 완화에 효과적임을 나타낸다.

Figure 6은 두 가지 시료의 193, 248, 570 nm 파장에서 측정된 복굴절 평균값을 비교한 결과이다. 193 nm에서 C2308은 2.496 nm/cm, C2408은 2.392 nm/cm으로 약 4.17%의 차이를 보였다. 248 nm에서는 2.137 nm/cm와 2.021 nm/cm로 5.43%의 차이를 보였으며, 570 nm에서는 1.903 nm/cm와 1.860 nm/cm로 2.26% 차이를 보인다. 모든 파장에서 C2408 시편의 복굴절이 C2308보다 낮게 나왔으며, 이는 느린 성장 및 냉각 속도 완화가 결정 내부 열응력 감소시킨 결과로 해석된다. 느린 성장 속도는 용융계면에서의 열구배를 완화하여, 결정 성장중 발생하는 온도차로 인한 응력 집중을 줄이고 격자 결함의 형성을 억제하는 것으로 사료된다. 이는 성장 속도가 완만할수록 용융계면에서의 원자 배열이 안정적으로 이루어질 수 있어, 전위, 공공(vacancy), 미세균열 등의 결함 발생이 감소한다는 선행보고와도 일치한다[15,16]. 한편, 냉각 속도의 완화는 결정 내부의 열구배와 열수축 차이를 줄여 잉곳 중심부와 외곽부 사이의 응력 차이를 감소시키며, 급격한 냉각 조건에서는 열팽창 차이로 인한 구조적 응력이 크게 작용하여 잔류응력이

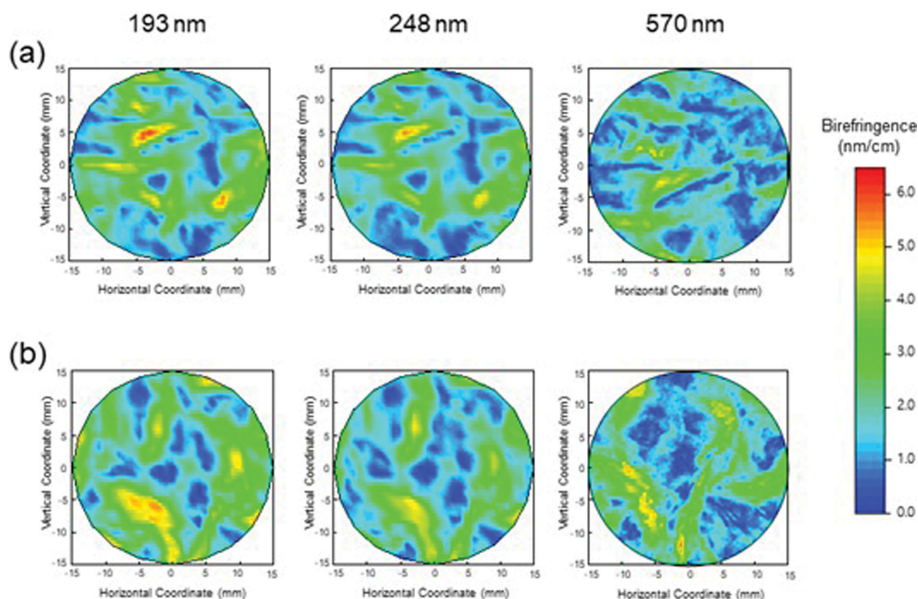


Fig. 5. Birefringence distribution maps of CaF_2 single crystals grown under (a) C2308 and (b) C2408 conditions, measured at 193 nm, 248 nm, and 570 nm.

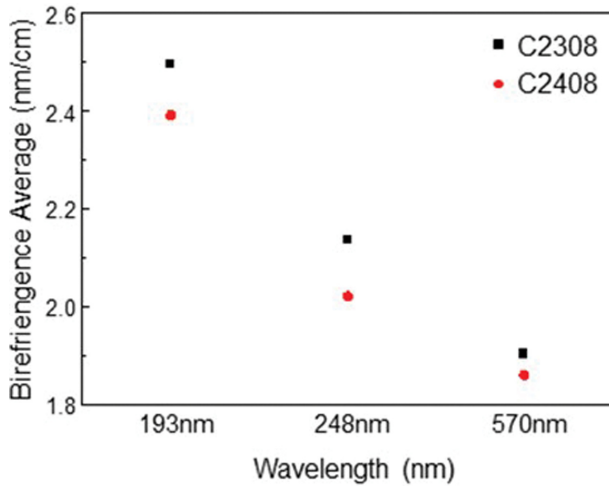


Fig. 6. Quantitative comparison of the average birefringence values of CaF_2 single crystals at 193 nm, 248 nm, and 570 nm for two conditions (C2308 and C2408).

증가하는 것으로 보고되어 왔다[17,18]. 이러한 열구배 완화 효과로 인해 C2408 시편은 결정 내부 응력이 충분히 완화되어 복굴절 값이 낮게 나타났으며, 반대로 C2308 시편은 빠른 성장 및 급냉 조건에서 발생한 큰 열구배로 인해 응력이 높게 잔류하였다.

이와 같은 경향은 Fig. 4의 투과율 결과와 일관된 특성을 보인다. 복굴절 값은 파장이 짧을수록 증가하는 경향을 보이는데, 이는 짧은 파장에서 광탄성계수(photoelastic coefficient)가 커지고, 빛이 미세한 격자왜곡에 더 민감하게 반응하기 때문이라는 선행연구 결과와도 일치한다[19,20]. 잔류응력은 결정내부의 미세한 격자구조를 왜곡시키고 전자의 분극 특성을 변화시켜, 짧은 파장의 빛일수록 응력 복굴절이 증가한다[19,20]. 이러한 점은 DUV 광원 시스템에서 잔류응력을 정밀하게 제어해야 함을 의미하며, 복굴절로 인한 위상차가 파면 왜곡과 이미지 품질 저하로 이어질 수 있다.

Figure 7은 간섭계(Verifire PE, Zygo Corporation)를 이용하여 두 성장 조건(C2308, C2408)에서 성장한 CaF_2 단결정의 굴절률 균질도(refractive-index homogeneity)를 비교한 결과를 나타낸다. 두 시편은 동일한 측정 조건에서 분석되었으며, 측정 영역은 직경 30 mm로 설정하였다. 도면의 색상 등고선은 굴절률 변화량(Δn)의 공간적 분포를 의미하며, 각 성장 조건에 따라 형성된 열구배 및 내부 응력의 차이를 간접적으로 보여준다.

C2308(Fig. 7(a))와 C2408(Fig. 7(b)) 시편의 굴절률 균질도는 각각 28.67 ppm과 13.77 ppm으로 측정되었다. C2408 시편의 불균일도는 C2308 대비 약 52.0% 감소하였다. Figure 7(a)에서 굴절률 균질도 맵의 하부 가장자리에서 상대적으로 높은 균질도를 보인다. 이는 냉각 과정에서 가장자리 부분이 중심부에 비해 주변 환경과 더 빨리 열을 교환하여 더 강한 열구배가 형성되기 때문이다. 이러한 열구배는 잔류응력 증가와 유도 복굴절을 발생시켜 굴절률의 공간적 불균일도를 악화시키는 주요 요인으로 작용한다[21,22]. 반면, C2408 시편(Fig. 7(b))은 굴절률 균질도가 13.77 ppm으로 C2308 대비 약 52% 낮게 나타났으며, 이는 느린 성장 및 완만한 냉각 조건을 통해 열응력 축적이 억제되고 격자 왜곡이 감소한 결과이다. 이러한 굴절률 분포는 광학계의 파면 오류와 국부 산란에 직접적인 영향을 미친다. 굴절률이 균일하지 않을 경우 입사광의 위상이 위치에 따라 달라져 파면(wavefront) 왜곡이 발생하며, 이는 고배율 광학계에서 이미지 해상도 저하, 선명도 감소, 간섭 패턴 왜곡 등으로 이어질 수 있다. 따라서 CaF_2 단결정 성장 과정에서 열구배 제어 및 냉각 속도 최적화는 고품질 광학 특성을 확보하기 위한 핵심 요소임을 본 결과가 잘 보여준다.

Figure 8은 두 성장 조건(C2308, C2408)에서 제조된 CaF_2 단결정의 결함 밀도를 평가하기 위해 수행한 Etch Pit Density(EPD) 분석 결과를 나타낸다. 시편은 화학 에칭 후 광학현미경을 이용하여 표면을 관찰하였으며, (111)

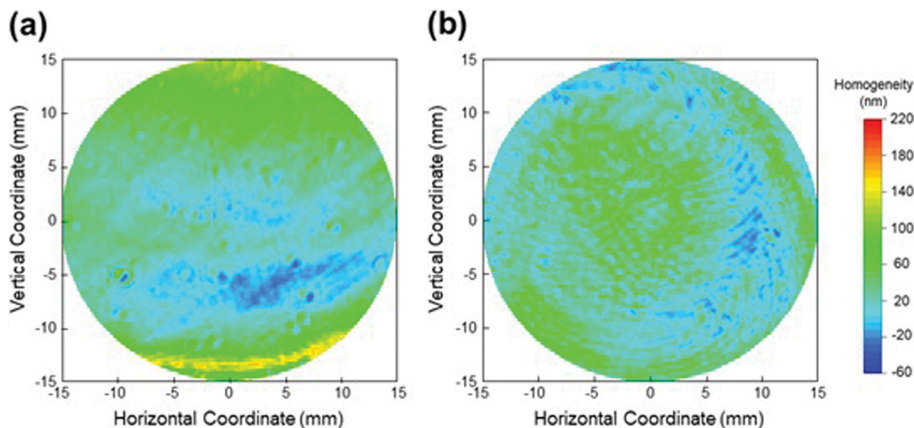


Fig. 7. Contour maps of refractive-index homogeneity measured at 633 nm for CaF_2 crystals grown under (a) C2308 and (b) C2408 conditions. Measurements were performed using a Verifire PE interferometer over a 30 mm aperture.

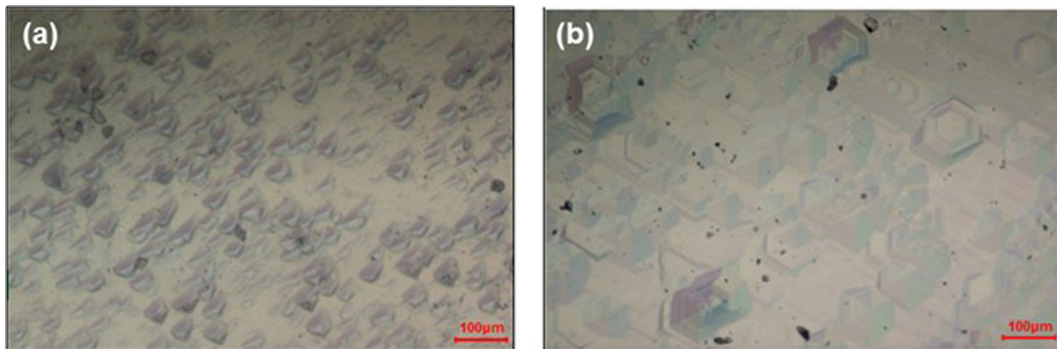


Fig. 8. Optical microscope images of etch pit density (EPD) in CaF_2 single crystals grown under two conditions: (a) C2308 and (b) C2408. Etch pits on the (111) plane were observed after chemical etching.

면에 특유한 삼각형 형태의 etch pit이 명확하게 확인되었다. C2408과 C2308에 대한 측정된 EPD 값은 각각 $1.39 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, $3.19 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 로 나타났다. 상대적으로 낮은 성장속도를 적용한 C2408이 C2308 대비 약 56%의 EPD가 감소하는 것으로 나타났다.

C2408 시편(Fig. 8(b))에서는 식각 핏(etch pit) 간 간격이 넓고 전위 개수가 적게 나타나 비교적 균질한 결정 구조를 보였으며, 이는 느린 성장 속도와 완만한 냉각 과정에서 잔류응력의 누적이 감소한 결과이다. 반면 C2308 시편(Fig. 8(a))은 식각 핏(etch pit) 간 평균 간격이 좁고 전위 다발(dislocation cluster) 및 서브그레인(sub-grain) 형성이 관찰되었다. 이는 빠른 성장 속도와 큰 열구배가 국부 전단응력을 증가시켜 임계값을 자주 초과하게 만들고, 그 결과 더 높은 전위 밀도가 발생하는 것으로 해석된다[9,22]. 선행 연구에서는 성장 속도가 증가하면 결정성이 악화되고 생성된다고 보고하였다. 이는 열구배가 큰 조건에서 빠른 성장 속도가 결함 생성과 전위 밀도 증가를 가속화한다는 본 연구의 해석과 일치한다. 결과적으로 성장 및 냉각 속도에 따른 열구배와 잔류응력 차이는 전위 밀도에 직접적인 영향을 미친다는 것을 의미한다.

Figures 7~8의 결과를 종합하면, 성장 및 냉각 속도에 따라 형성되는 열구배 차이가 굴절률 균질도와 전위 밀도 모두에 직접적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 느린 성장과 완만한 냉각 조건은 잔류응력을 효과적으로 억제하여 광학적·결정학적 품질을 동시에 향상시켰다. 이는 CaF_2 단결정의 고품질 확보를 위해 열구배 제어가 필수적인 공정 변수임을 명확히 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 CZ법으로 성장된 CaF_2 단결정(C2308, C2408)을 대상으로 성장-냉각 속도 변화가 구조 및 광학 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 느린 성장 및 완만한

냉각 조건(C2408)은 (111) 회절피크의 FWHM(104.472 arcsec) 감소와 전위 밀도($1.39 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)의 약 56% 개선을 통해 결정성이 향상됨을 확인하였다. 복굴절은 193 nm에서 C2408이 2.392 nm/cm로 C2308 대비 약 4.2% 낮았으며, 굴절률 균질도는 13.77 ppm으로 약 52% 향상되었다. DUV 투과율 또한 C2408에서 83.81%로 높게 나타나 열구배 완화가 광학적 균질성 개선에 직접 기여함을 확인하였다. 이로써 성장 및 냉각 속도 완화는 열구배·잔류응력·결함 밀도 저감을 통해 구조적 안정성과 광학 품질을 동시에 향상시키는 핵심 공정 변수임이 입증되었다. 본 연구는 CaF_2 단결정 성장 시 성장-냉각 속도에 따른 열구배 및 응력 제어의 정량적 영향을 규명함으로써, 고굴절률 균질도와 저복굴절을 확보하기 위한 최적 공정 조건을 제시하였다. 이러한 결과는 향후 열응력 저감 기반의 결정 성장 공정 설계 및 대구경 CaF_2 단결정 제조 기술 확립에 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원(P0017725)과 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행된 연구임(NR068259).

References

- [1] H. Yanagi, T. Nawata, Y. Inui, Y. Hatanaka, E. Nishijima and T. Fukuda, "Properties of large CaF_2 crystals grown by CZ method for lens materials", Optical Microlithography XVII 5377 (2004) 1886.
- [2] D. Hahn, "Calcium fluoride and barium fluoride crystals in optics: multispectral optical materials for a wide spectrum of applications", Optik & Photonik. 9 (2014) 45.

- [3] N. Sarukura, T. Nawata, H. Ishibashi, M. Ishii and T. Fukuda, "Czochralski growth of oxides and fluorides", *Handbook of Crystal Growth 2* (2015) 131.
- [4] Y. Hatanaka, H. Yanagi, T. Nawata, Y. Inui, T. Mabuchi, K. Yasumura, E. Nishijima and T. Fukuda, "Properties of ultra-large CaF₂ crystals for the high NA optics", *Optical Microlithography XVIII* 5754 (2005) 1279.
- [5] N. Shiraishi, T. Mabuchi, H. Yanagi, E. Nishijima and T. Fukuda, "Properties of ultra-large CaF₂ crystals for the high NA optics", *Optical Microlithography XV* 4691 (2002) 149.
- [6] I.H. Elswie, H.F. Hammad, A.H. Khedr and M.M. Hafiz, "The Bridgman method growth and spectroscopic characterization of calcium fluoride single crystals", *Science of Sintering* 48 (2016) 333.
- [7] L. Su, Y. Zhou, H. Sun and L. Jiang, "Growth, characterization and optical quality of CaF₂ single crystals grown by the temperature gradient technique", *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 619.
- [8] M.S. Abrahams and P.G. Herkart, "Effects of growth parameters on dislocations in CaF₂", *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 274.
- [9] L. Shen and D. Wu, "Influence of the pulling rate on the properties of ZnGeP₂ crystal grown by vertical Bridgman method", *J. Cryst. Growth* 445 (2016) 37.
- [10] B. Wang, S. Su, Y. Yang, J.H. Burnett, Z.H. Levine and E.L. Shirley, "The excimer DUV birefringence measurement system and its application to measuring lithography-grade CaF₂ lens blanks", *Optical Diagnostic Methods for Inorganic Materials III* 5192 (2003) 94.
- [11] M.K. Lei and J. Liang, "X-ray diffraction of high nitrogen face centred cubic phase formed on nitrogen modified austenitic stainless steel", *Surf. Eng.* 26 (2010) 305.
- [12] Y. Zhang, J. Wu, H. Xu and D. Li, "Characterization of surface and subsurface defects induced by abrasive machining of optical crystals using grazing incidence X-ray diffraction and molecular dynamics", *J. Adv. Res.* 36 (2022) 51.
- [13] S. Rix, D. Schirmeisen, M. Wuttig and J. Bonse, "Formation of metallic colloids in CaF₂ by intense ultraviolet light", *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 261909.
- [14] J. Xu, L. Su, H. Sun and L. Zhou, "Bridgman growth and characterization of calcium fluoride crystals", *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 391.
- [15] J. Vanhellemont, "The v/G criterion for defect-free silicon single crystal growth from a melt revisited: Implications for large diameter crystals", *J. Cryst. Growth* 381 (2013) 134.
- [16] N. Miyazaki, Y. Kuroda and M. Sakaguchi, "Dislocation density analyses of GaAs bulk single crystal during growth process (effects of crystal anisotropy)", *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 221.
- [17] N.K. Parambil, R. Veedu, A. Iyyer and R. Pitchumani, "A methodology for predicting processing induced thermal residual stress in thermoplastic composite at the microscale" *Compos. Part B Eng.* 231 (2021) 109562.
- [18] Y. Zhao, J. Wang, X. Zhang and H. Liu, "Comparison of the thermal stress behavior of AlN single crystal growth on AlN and SiC seeds via the physical vapor transport method through three-dimensional numerical modeling and simulation", *Cryst. Growth Des.* 21 (2021) 2653.
- [19] J.H. Burnett, Z.H. Levine and E.L. Shirley, "Intrinsic birefringence in calcium fluoride and barium fluoride", *Phys. Rev. B* 64 (2001) 241102.
- [20] W.B. Sohn, D.H. Lee, H.S. Park and J.M. Kim, "Study of wavelength-dependent birefringence in CaF₂ single crystals", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 34 (2024) 195.
- [21] I.-K. Hwang, Y.-J. Lee and Y.-H. Lee, "Birefringence induced by irregular structure in photonic crystal fiber", *Opt. Express* 11 (2003) 2799.
- [22] G.C. Soares, R.S. Oliveira, J.M. Neto and W. Blum, "Effects of adiabatic heating and strain rate on the dynamic response of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy", *J. Dyn. Behav. Mater.* 5 (2019) 320.