

Vacuum-Bridgman법에 의한 UV grade 형석(CaF₂)단결정 성장

서수형, 주 경*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

CaF₂ single crystals growth for UV grade by vacuum-Bridgman method

Soo Hyung Seo, Kyoung Joo* and Keun Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Ceramic Process Research Center (CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 대구경(직경 4 inch 이상) CaF₂ 단결정성장을 위하여 vacuum-Bridgman 장치를 구성하였으며, 성장속도 2 mm/hr, 성장온도구배 12°C/cm의 조건하에서 성장한 CaF₂ 단결정은 우수한 물성을 갖는 것으로 분석되었다. 우산형(umbrella shape)의 Mo thermal reflector를 사용한 경우에 polycrystalline으로의 성장을 제거할 수 있었다. 성장우선 방향은 (111)면이었으며, 분말 XRD법에 의한 peak로부터 5.460 Å의 격자상수를 구하였다. 또한 XRD 분석에 의하면 제2상은 형성되지 않았으며, EPD 값은 $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2$ 이었다. 성장된 결정은 UV영역의 광학부품용도로 사용하기에 적합한 투과율 91 % 이상의 특성을 나타내었다.

Abstract The vacuum-Bridgman equipment for large size diameter (4 inch more over) crystal growth was organized simply and the CaF₂ single crystal which was grown in the conditions of growth rate of 2 mm/hr, freezing temperature gradient of 12°C/cm, have analyzed to keep excellent properties. Using Mo thermal reflector of umbrella shape, it could be eliminated the formation of polycrystalline. The preferential growth direction was (111) and the calculated lattice parameter was 5.460 Å by XRD peaks. The secondary phases, also, was not formed by means of powder-XRD analysis. The value of EPD is $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2$ and the optical quality, which is the transmittance is 91 % up in UV region, is suitable for optical components of UV applications.

1. 서 론

형석(CaF₂, calcium fluoride) 단결정은 자외-적외광 영역에서 광학적으로 유사한 특성을 나타내는 다른 metal fluoride(LiF, BaF₂)보다 상온에서 물 또는 수분에 대한 적은 용해도(<0.0001 g/100 g, H₂O)를 갖기 때문에 수분에 대한 보호장치 없이 광학부품으로 가공하여 사용이 가능하기 때문에 일반 광학부품 제조공정 과정을 이용해도 수분에 의해 연마면의 손상이 발생되지 않는 특성을 가지고 있다. 또한 형석은 광산에서 직접 채굴이 가능하므로 화학적 처리를 통하여 순도를 높여 사용하면, 화학적 합성이 요구되는 다른 metal fluoride 원료를 사용하는 결정(형석과 유사광학특성을 나타내는 MgF₂, LiF, BaF₂ 결정)에 비해 경제적 측면에서 상대적으로 우수한 장점을 가지고 있다[1]. 적외광영역에서는 높은 광투과특성으로 인해 고온로용 window에 사용이 적합하며, 낮은 용해도 특성 때문에

FT-IR spectrometer 장비의 액체분석용 cell window로 사용되고 있다. 사용파장범위는 $4,000 \sim 1,140 \text{ cm}^{-1}$ 이다[2].

가시광영역에서 파장에 따른 굴절율의 변화가 거의 없는 형석단결정은 색수차 특성이 작기 때문에 일본에서는 HDTV 방송용 camera lens[3], 굴절식 천체망원경 lens[4] 및 전문가용 camera lens[5] 등에 사용되고 있다. 그리고 자외광영역에서는 레이저(laser) 분야의 lens, windows 및 prisms 등에 사용되고 있고, 특히 반도체분야의 노광공정에 사용되는 eximer laser 노광장비의 광학부품으로 사용될 것으로 예상되고 있다[6].

본 연구에서는 자외영역에서 근적외영역에 이르는 파장대에 사용될 형석단결정성장을 목적으로, 결정에 우수한 광학적 특성을 부여하기 위하여 vacuum-Bridgman 성장로를 구성하였으며 직경 4 inch의 CaF₂ 결정성장조건을 확립하고, UV-Visible-IR 영역에서의 광학특성과 결정특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. Vacuum-Bridgman 성장로의 구성

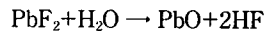
본 연구에 사용된 수직하강형 vacuum-Bridgman 성장로는 크게 성장부, pulling system, 진공계, power supplier, 온도 그리고 pulling rate, 진공 valve controller로 구성된다. Fig. 1에서는 성장부의 내부개략도를 나타내었다. 발열체는 비저항(ρ)이 0.01Ω 인 graphite 재료로 제작하였다. 내경은 260 mm이고, 발열체의 총길이는 400 mm이다. 발열체 아래의 cold zone 부분은 외경 290 mm pipe 형태의 세라믹보온재를 장착하고, 그 안쪽에 graphite felt를 장착하여 보온효과를 증대시킴으로써 성장된 결정을 cooling할 때 annealing 효과를 부여하였다. 도가니를 장착하는 받침대 역시 graphite로 제작하였고, 결정 원추부분의 melt 형성이 잘 이루어지며 열반사효과를 높이기 위해 우산형으로

제작한 Mo 열반사판을 도가니 아래에 받침대 부분에 구성하였다. 또한 받침대 아래부분은 발열체에서 발생되는 열이 cold zone으로 빼앗기는 것을 방지하기 위해 역시 Mo foil과 graphite 판으로 된 baffle을 장착하였다. 발열체의 가열효과를 높이기 위해 발열체와 냉각수 순환 chamber 사이에 graphite와 graphite felt로 구성된 3중 보온통을 구성하였고, 그 안쪽에는 Mo foil을 둘러가며 고정시켜 열을 반사시킴으로 중앙에 열적 집중효과를 도모하였다.

온도조절을 위해 Pt/Rh type 열전대를 사용하여 발열체에서 발열효율이 높은 발열체 상부로부터 1/3지점에 Fig. 1과 같이 장착하고 PID 제어를 사용하여 로내 온도를 조절하였다. 발열체의 작동온도는 진공 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr에서 1500°C 이상에 도달할 수 있도록 하였다. 인상 system은 정밀한 가공을 통하여 진동을 최대한 억제하였고, DC 모터를 사용하여 인상 및 회전의 미세한 속도 조절이 가능하도록 구성하였다. 회전은 본 실험에서는 사용하지 않았다.

2.2. 형석(CaF_2)단결정 성장

본 연구에서 사용한 도가니는 등방성의 graphite 재료를 사용하여 제작하였다. 먼저 직경 4 inch의 결정성장시 순도 99.3%의 granule(3~4 mm in size) 형태의 원료를 도가니에 7 kg을 충전하고 PbF_2 첨가제를 첨가하였다. PbF_2 (Cerac Co., 325 mesh, purity 99.9%) 첨가제를 사용하는 이유로는, 형석이 melting point 부근의 온도(1147°C)에서 음이온(F^-)이 melt내에서 잘 이동하는 특성[7]을 갖고 있기 때문에 F이온 부족 현상으로 말미암아 성장된 결정내에 color가 형성되는 경우를 방지하기 위한 보충 목적과 또한 원료에 함유된 수분에 의해 형성되는 CaO 의 불순물에 대하여 PbF_2 를 첨가함으로써 하기와 같은 반응을 유도하여 산소이온을 제거하기 위함이다[8].



첨가제의 양은 전체 형석충진량의 1%로 하였다. 원료와 첨가제를 충전한 도가니를 Fig. 1과 같이 setting한 후 결정을 성장하였다. 성장속도는 3 mm/hr로 하였고, 진공도는 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr로 하여 결정을 성장하였다. 또한 우산형 Mo 열반사판을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 관한 실험적 영향을 살펴보았다. 소요된 총 결정 성장기간은 약 7일간이었으며, 성장된 결정은 800°C 에서 20시간 유지하여 성장시 온도구배와 결정냉각으로 인해 발생한 결정내부의 응력을 제거하기 위해 서냉하였다.

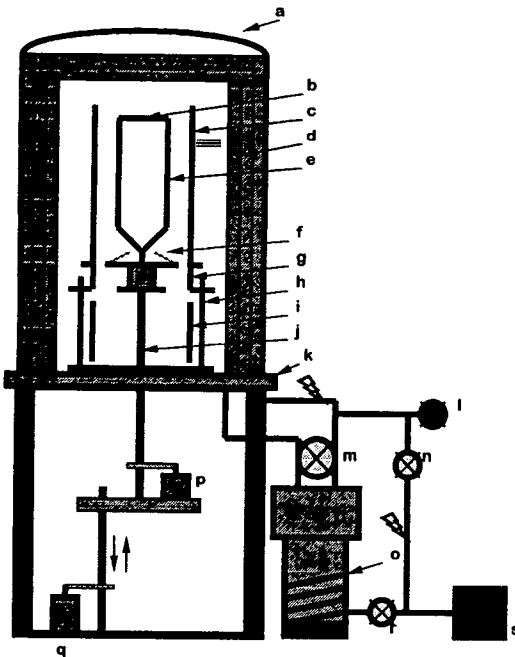


Fig. 1. A schematic sketch of the growing system for CaF_2 single crystal. a: water cooled chamber (bell jar shape), b: graphite lid, c: graphite heater, d: 3-fold graphite warmer, e: graphite crucible, f: Mo thermal reflector, g: graphite support, h: copper electrode, i: ceramic warmer, j: water cooled puller, k: metal base plate, l: vent valve, m: main valve, n: roughing valve, o: diffusion vacuum pump, p: DC motor for rotation, q: DC motor for pulling, r: fore-line valve, s: rotary vacuum pump, \otimes : vacuum gauge, \equiv : Pt/Rh thermocouple.

2.3. 결정의 특성평가

성장과 서냉과정을 통해 제조된 결정은 우선 ingot의 원추부분을 관찰하여 용융이 잘 되었는가를 확인하였고, poly-grain 형성여부를 보다 명확히 판단하기 위하여 ingot의 성장방향에 수직인 disk형태로 하여 절단면을 관찰하고 grain boundary의 형성 유무를 확인하였다. 또한 투명한 결정내부에 light scattering의 원인이 되는 편석질, bubble 등의 inclusion 존재유무를 관찰하기 위해 He-Ne laser(632.8 nm in wavelength, power 10 mW, manufactured by Uniphase, USA)의 beam을 결정내부에 투과시켜 내부에서 일어나는 빛의 산란유무로 결정의 quality를 평가하였다.

Dislocation density를 측정하기 위해 결정의 벽개면을 97% H₂SO₄ 액에 넣고 50°C에서 약 1분~1분 30초 정도 etching하고 광학현미경관찰을 통해 etch pits의 수를 측정하였다. 또한 결정의 성장면을 XRD(Rigaku, Japan)법으로 20 mA/20 kV 조건, 20~90° 범위에서 scan speed 3°/min으로 분석하였다.

광학물성을 측정하기 위해 직경 4 inch 결정을 성장방향에 수직으로 절단하고 disk 형태(직경 4 inch×두께 13 mm)의 sample을 diamond slurry 15 μm-3 μm-1 μm-0.5 μm 순서로 광학연마를 하였고, 연마된 sample에 대해 자외광영역 용도로의 적합성을 판단하기 위해 UV-visible spectrometer(Hitachi Co., Japan)를 사용하여 190~900 nm 파장범위에서 120 nm/min의 속도로 scan하면서 투과도를 측정하였다. 그리고, 가시영역에서 굴절율을 측정하고 기존의 일본제품과 비교하였으며, 굴절율 data를 이용하여 분산(dispersion)과 관계있는 Abbe's number를 계산하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 형석단결정의 성장결과

성장된 직경 4 inch 크기의 길이 약 210 mm 결정을 육안으로 관찰한 결과, 투명하고 깨끗하였으며 내부에 색상이 포함되지 않았다. 결정의 poly-grain 형성여부를 판단하기 위해서 원추부위, body의 중간과 윗부분을 성장방향에 수직으로 절단하여 절단면의 grain boundary 형성을 관찰한 결과, 결정은 완벽한 단결정이었다.

이러한 poly-grain의 형성은 결정의 원추부분의 tip이 충분히 용융이 되었는가에 따라서 영향을 받기도 한다. Fig. 2에 결정의 원추부분의 tip의 용융결과와 그에 대한 성장방향의 수직절단면을 나타내었다. 우산형 Mo 열반

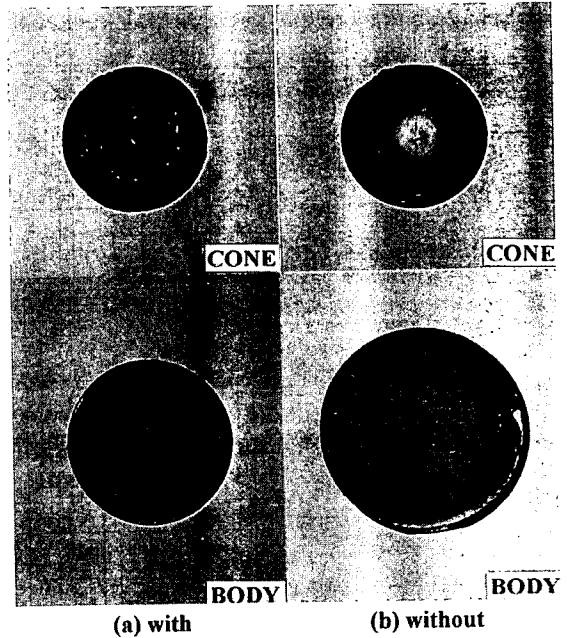


Fig. 2. The boundary aspect of cone and body as the use of Mo thermal reflector. (a) use of Mo thermal reflector, (b) removal of Mo thermal reflector.

사판을 사용한 (a)의 경우에 결정의 원추부위가 잘 용융되어 단일핵이 형성될 조건이 조성되었기 때문에 수직 절단면에서 poly-grain 상태를 볼 수 없었다. 반면에 열 반사판을 사용하지 않은 (b)의 경우에는 결정의 원추부위가 충분히 용융되지 못하고 원추부분의 tip에 원료 granule이 단지 소결된 상태로 형성되어 있었다. 이 소결부위를 떼어낸 상태가 (b)에 제시한 상부의 사진과 같다. 원추부위가 잘 용융되지 않은 경우에는 원료의 소결 부위에 의해 다핵이 형성되고 이 핵이 성장하여 poly-grain을 형성하게 되는데, 이는 결정의 성장방향에 대해 수직으로 절단한 면의 관찰을 통해 확인할 수 있었다 (Fig. 2의 (b)). 이러한 결과의 차이는 Fig. 3의 모식도를 통해 설명이 가능하다고 판단된다. 일반적으로 열은 빛과 같이 반사되는 성질[9]을 가지고 있기 때문에, 우산형 열반사판을 사용한 경우에는 Fig. 3의 (b)와 같이 도가니 원추부위로부터 소모되는 열을 반사시켜 도가니에 다시 열을 공급하는 역할을 함으로써 tip의 용융효과를 증대시키고, 고-액 계면을 평활(flat)하게 하거나 볼록(convex)하게 하는 역할을 한다. 이러한 고-액 계면의 제어된 결과는 body 부분에서 boundary가 형성되지 않은 Fig. 2의 (a)에서 볼 수 있다. Chang[10] 등에 의하면, 도가니가 열을 외부로부터 빼앗기는 경우에는 계면이 오목하게 되는 반면, 외부로부터 도가니가 열을 공급받는 경우에는 평활하거나 볼록하게 된다고 보고하였다.

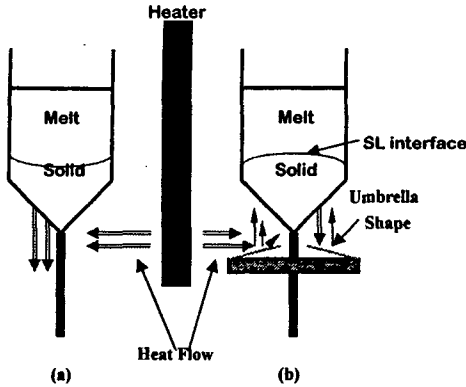


Fig. 3. A schematic sketch of heat flow as setting Mo thermal reflector. (a) remove and (b) use of Mo thermal reflector.

성장된 결정의 내부 inclusion을 간단히 평가하는 방법으로는 He-Ne laser(632.8 nm, power 10 mW) beam을 ingot 내부에 조사하여 light scattering 현상의 유무로 판단하는 방법이 있다. 측정에 앞서서 Fig. 4와 같이 ingot를 성장길이 방향으로 표면을 flat하게 연마한 후, body의 맨 윗쪽 투명한 부분으로 laser beam을 쬐이면 beam이 body를 통과되고, 편석질이나 bubble 등의 내부 inclusion이 존재하는 부위에서는 light scattering 현상이 나타난다[8]. 성장된 결정은 Fig. 4와 같이 산란 범위가 body 최상부로부터 20~40 mm 두께의 영역에서 light scattering 현상을 발견할 수 있었다.

3.2. 성장된 결정의 특성평가

Non-seed 도가니를 이용하여 성장한 결정의 성장방

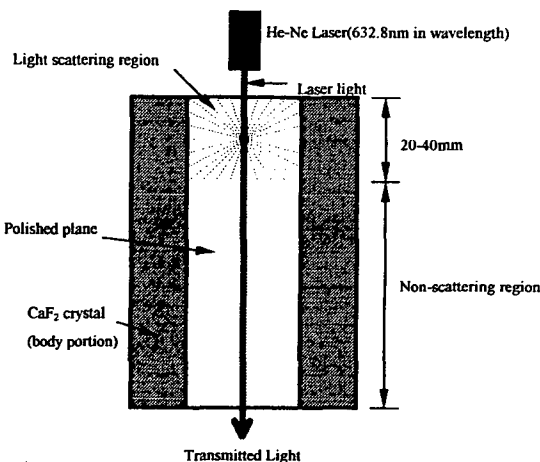


Fig. 4. A schematic sketch for observing light scattering phenomena and scattering region.

위를 해석하기 위하여 bulk 결정을 광학연마하여 XRD 법으로 분석하였다. 그 결과 Fig. 5에 제시한 XRD 분석으로 (111)면으로 성장한 결정임을 확인할 수 있었다. 벽개면을 etching한 후에 광학현미경으로 etch pits을 관찰한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 이로부터 측정된 etch pits의 수로서 평균 $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 로 우수한 결정 품질을 나타내었다.

투과율 측정시 sample의 연마상태가 거칠면 표면반사 현상이 발생되어 투과특성이 저하되어 정확한 투과율을 측정하기 어렵게 된다. 특히 벽개면의 sample을 제조하는 경우, 표면이 고운면을 얻기가 쉽지 않기 때문에 실제 광부품용도로서의 조건과 일치시키기 위해 실험방법에서 제시한 공정으로 연마하였다.

광학연마된 결정에 대해 UV-visible spectrometer를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정된 투과율은 가시영역(파장 360~740 nm)에서는 93.7~93.5 % 범위의 투과율을 나타내었다. 그리고 파장 360 nm 이하 자외광영역에서는 91.6~93.2 % 범위의 투과율을 보여 자외광영역의 광학부품 사용에 적합한 특성을 나타내었다. 일본에서는 가시영역에서 파장에 따른 굴절을 차이로 발생하는 색수차(chromatic aberration) 현상을 줄이기 위해 렌즈재료로 형석단결

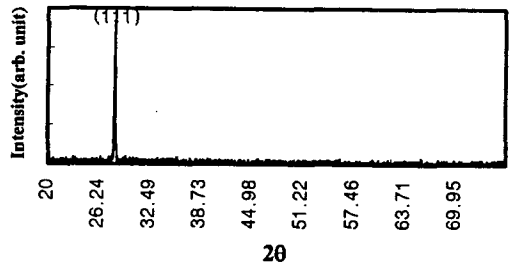


Fig. 5. Laue pattern and XRD pattern of bulk CaF₂ crystal.

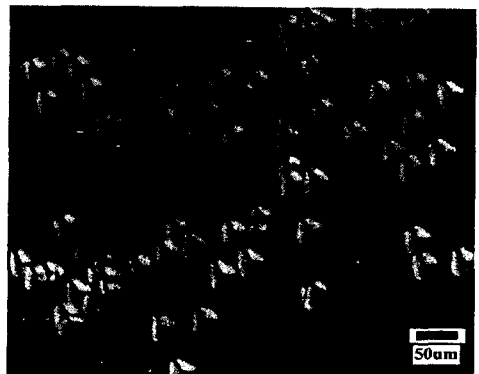


Fig. 6. Photograph of etch pits formed on cleaved surface.

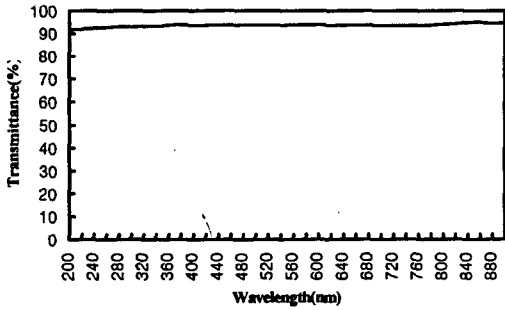


Fig. 7. Transmittance of 4 inch CaF₂ crystal in the range of UV-visible (200~900 nm in wavelength).

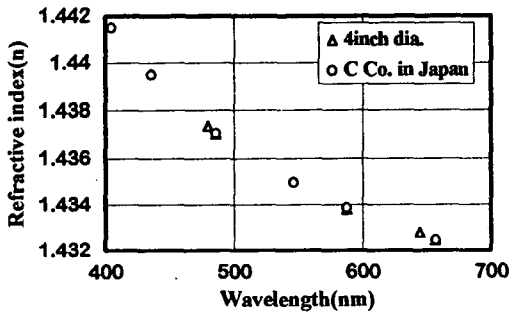


Fig. 8. Refractive index of grown 4 inch CaF₂ crystal and commercial product of Japan.

정을 사용하고 있다[3-5]. 따라서 본 연구에서 성장한 결정을 가시영역에 해당되는 특정파장에서 굴절률을 측정하였으며, 일본의 C사 제품의 굴절률과 비교 Fig. 8에 제시하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 가시영역에서의 파장에 따른 굴절을 차이는 일본 C사의 제품과의 비교 시 큰 차이를 보이지 않았다. Abbe's number가 클수록 광학재료의 분산도(dispersion)는 적어지며, 렌즈에서 발생하는 색수차가 줄어드는 특성을 나타낸다. Abbe's number를 굴절률 값을 이용하여 아래의 식으로 계산한 결과, 94.9이었다.

$$\text{Abbe's number} = (n_d - 1) / (n_f - n_c)$$

이 결과는 일본 C사의 굴절률 값으로부터 계산된 95.1과 근사한 값을 나타내었다.

4. 결 론

대구경의 CaF₂ 단결정을 성장하기 위하여 진공도 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ torr에서 1500°C 이상의 온도상승이 가능한 vacuum-Bridgman 성장로를 구성하였다. 성장온도 1440°C, 성장속도 3 mm/hr, 그리고 수직온도구배 12°C/cm의 조건에서 UV grade용 직경 4 inch×길이 210 mm의 결정을 성장할 수 있었다. 우산형 Mo 열반사판(thermal reflector)을 사용한 경우 결정의 tip 용융상태가 우수하였고, 따라서 polycrystalline으로의 성장을 제어할 수 있었다. 성장방위는 XRD 분석 결과, (111)면이었으며, 전위밀도는 1.4×10⁴ cm⁻²로 우수한 특성을 나타내었다. 광학물성평가에서는 UV파장영역에서 91% 이상의 투과율을 나타냈으며, 굴절률은 가시광영역에서 1.432~1.437의 범위를 이루었으며, 또한 굴절률로 계산된 Abbe's number는 94.9로 우수한 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] Solomon Musikant, Optical materials, 1st ed. (Marcel Dekker Inc., New York, 1985) p. 148.
- [2] Philips (Infrared sample handling accessories) catalogue, Philips scientific analytical division, UK (1993) p. 2.
- [3] Fujinon (camera for HDTV) catalogue, Japan (1995).
- [4] Takahashi (lens for refractive telescopes) catalogue, Japan (1993).
- [5] Canon EF lens catalogue, Japan (1995).
- [6] CVI catalogue(for laser components), Korea (1997).
- [7] K.B. Shim, D.C. Park, K. Joo and K.H. Auh, J. of Kor. Asso. Crystal Growth 6 (1996) 598.
- [8] D.C. Stockbarger, J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 731.
- [9] F.W. Schmidt, Introduction to Thermal Sciences, 1st ed. (Wiley, Canada, 1984) p. 367.
- [10] C.E. Chang and W.R. Wilcox, J. Crystal Growth 21 (1974) 135.