

광학응용 CaF₂ 단결정성장을 위한 열역학적 공정설계

정성민¹ , 전해진^{1,2}, 신윤지¹, 최형석¹, 배시영¹

¹ 한국세라믹기술원 반도체소재센터

² 동의대학교 신소재공학과

Thermodynamic Process Design of CaF₂ Single Crystal Growth for Optical Applications

Seong-Min Jeong¹, Hae-Jin Jeon^{1,2}, Yun-Ji Shin¹, Hyoung-Seuk Choi¹, and Si-Young Bae¹

¹ Semiconductor Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received January 4, 2023; Revised January 18, 2023; Accepted January 21, 2023)

Abstract: Calcium fluoride (CaF₂) single crystal is applied to numerous industrial applications, especially for optical uses. To have excellent optical transmission properties, however, CaF₂ crystals should be carefully fabricated through liquid-phase crystal growth techniques. In this study, as one of the early stage research activities to grow CaF₂ crystals with a good transmittance at the ultraviolet wavelength range, computational thermodynamic models were provided to deepen the understanding of the crystal growing processes of CaF₂ under various conditions. To remove point defects and oxygen impurities in the grown CaF₂ crystals, the system was thermodynamically evaluated to get optimal process conditions. From the reviews of previous experimental studies, computational thermodynamic approaches were found to be an effective and powerful tool to understand the meaning of the crystal growth processes and to obtain optimal process conditions.

Keywords: Thermodynamics, Crystal growth, CaF₂, Calcium fluoride, Optical applications

불화칼슘(CaF₂)은 형석(fluorite) 구조를 갖는 대표적인 할로젠화물(halide)로서 강철, 알루미늄, 유리, 범람, 납, 불산(HF) 등의 제조공정 중에 원료 및 첨가제로 흔히 활용되고 있다 [1]. 또한 불화칼슘은 고속이온전도체로 잘 알려진 소재로서 고체전해질 산소센서 등의 이온전도체로서의 응용이 가능하며, 단결정으로 제조 시 자외 영역부터 적외 영역까지 광범위 파장대에서 높은 투과율을 갖도록 제조

할 수 있기 때문에 망원경, 엑시머레이저, 반도체용 리소그래피 공정이나 미세패턴 측정검사용 렌즈 및 다양한 분광학적 응용으로 널리 활용될 수 있다 [2,3].

불화칼슘은 1기압 하에서 1,418°C에서 용융되므로 불화칼슘을 공업적으로 단결정으로 성장시키는 방법으로는 흔히 초크랄스키법, 수직경사응고법(VGF법), 브릿지만-스톡바거법(Bridgman-Stockbarger method, BS법) 등 전형적인 단결정 액상성장공정이 활용된다 [4-9]. 이때 고부가가치의 광학장비용 윈도우, 렌즈, 프리즘, 리소그래피, 반도체 검사장비 등의 응용을 위해서는 투과율을 극대화할 수 있도록 성장결정의 무결성을 성장공정 중에 제어하는 것이 매우 중요하다.

✉ Seong-Min Jeong; smjeong@kicet.re.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이에 따라서 본 연구에서는 반도체 검사장비용 응용을 위해 193 nm 파장대의 자외선 영역에서 높은 투과율을 갖는 불화칼슘 단결정을 상기 제시한 단결정 액상성장공정을 통해 제조하기 위한 초기연구의 일환으로 전산열역학 시뮬레이션 기반의 공정설계를 진행하였다. CALPHAD (calculation of phase diagram) 방법론이라고도 불리는 전산열역학 시뮬레이션 기법은 재료공학에 있어서 공정설계의 기준이 되는 열역학 문제를 컴퓨터를 활용하여 계산하는 기법으로 다양한 화합물의 조합으로 구성되는 계(system)의 Gibbs free energy를 최소화하는 방법으로 주어진 공정조건에서 열역학적으로 가장 안정한 상의 조합을 구하는 방법이다 [10]. 반응속도가 빠른 고온에서 공정은 열역학법칙에 지배되기 때문에 1,400°C 이상의 고온공정이 수반되는 불화칼슘 단결정 성장공정에서는 열역학적인 공정설계는 본격적인 연구성과 도출에 앞서 초기단계의 공정셋업에 매우 효과적인 초기연구 주제라 할 수 있다.

전산열역학은 2000년대 이후 괄목할 만한 발전이 이뤄져 응용분야가 확대되어 현재는 많은 재료공학문제에 대하여 적용되고 있다 [10]. 불화칼슘에 대한 전산열역학적 계산은 금속재료의 제조공정에 첨가제로 들어가는 용도로 1990년대 시도된 바가 있으나 [11], 저자들이 파악한 바로는 광학응용을 위한 단결정 성장공정에 대해서는 아직 다양한 열역학적인 연구가 진행되지 못하고 있다.

자외선 영역에서 높은 투과율을 갖는 불화칼슘 단결정의 제조는 전산열역학이 대중화되기 이전인 1990년대부터 집중적인 연구개발이 이뤄졌으며 [7-9], 그 결과 불화칼슘 단결정의 광학응용을 위해서는 수분의 게재에 의한 산소 불순물 결합, 불소 이온의 빈자리에 전자가 트랩되는 F센터 (farbe center, F-center)를 제어하는 것이 알려졌다. 이때 수분의 제어를 위한 소기제(scavenger)를 첨가함으로써 투과율을 향상시키는 것이 가능하다는 것 등이 보고된 바 있다. 문헌에 따르면 F센터의 존재에 따라서 불소이온의 빈자리 주위에 격자구조의 뒤틀림이 발생하므로 375 nm와 689 nm의 파장대역에서 흡수밴드와 방출밴드가 나타나는 것으로 보고되고 있다 [5,12,13].

본 연구에서 상기 서술한 바와 같이 자외선 영역에서 높은 투과율을 갖는 불화칼슘 단결정을 제조하기 위한 단결정 성장공정을 설계하기 위하여 기존의 불화칼슘의 상안정성 및 단결정 제조공정에 대한 전산열역학 시뮬레이션을 진행하였다. 본 연구의 전산열역학 시뮬레이션은 Factsage 7.0 소프트웨어 패키지를 사용하였으며 열역학데이터베이스로서 화합물 데이터베이스인 FactPS와 솔루션 데이터베이스인 FToxid 데이터베이스를 활용하였다 [10].

먼저 불활성분위기에서 불화칼슘의 온도 및 압력에 따

른 상안정성을 구하고자 1몰의 CaF_2 와 과량의 10 mole의 Ar을 계에 입력한 상태에서 500~2,000°C 영역에서 1기압 및 0.01기압에서의 열역학적 안정상을 계산하고 이를 그림 1(a)와 (b)에 도시하였다. 그림 1(a)에서 나타난 바와 같이 불화칼슘은 1,150.85°C에서 저온상[LT- CaF_2 (s)]에서 고온상[HT- CaF_2 (s)]의 상전이가 일어나며, 문헌에 의하면 고온상의 경우 F 이온 빈자리가 생성되기 용이하고 빈자리 이동이 용이한 이온전도체의 특성을 나타낸다고 알려져 있다 [5,12,13]. 이에 따라서 액상 기반의 불화칼슘의 단결정 성장공정을 통해서 광학적으로 볼 때 F-센터로 불리는 F 이온 빈자리가 쉽게 형성되는 HT- CaF_2 (s)의 형태로 결정이 성장됨을 그림 1(a)에서 확인할 수 있으며, 이는 광학적 응용을 위해서는 F 이온 빈자리를 제어하기 위해 분위기, 온도 및 압력 조건이 제어되는 서냉공정이 뒤따라야 한다는 점을 확인시켜 준다.

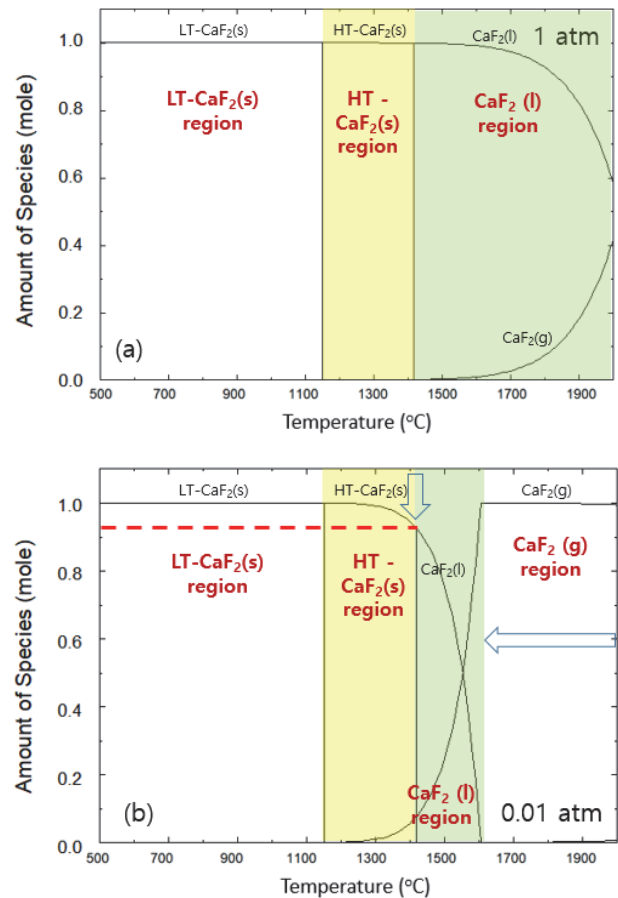


Fig. 1. Thermodynamic stable phases of CaF_2 system in the range of 500~2,000°C under Ar atmosphere (CaF_2+10Ar) at (a) 1 atm and (b) 0.01 atm.

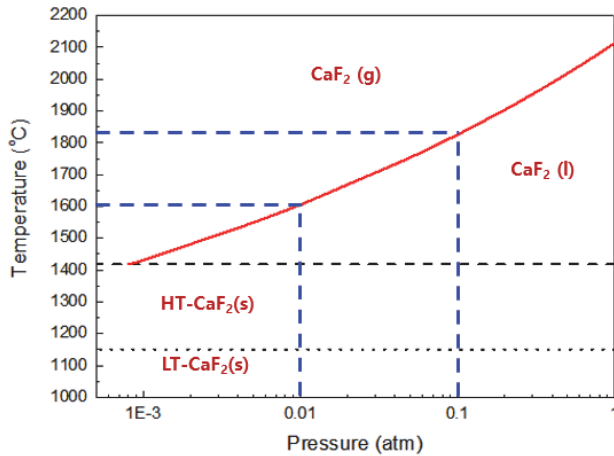


Fig. 2. Thermodynamic stable temperature ranges of CaF_2 phases as a function of pressure with Ar atmosphere.

그림 1(b)는 압력이 저압으로 떨어지는 경우를 감안하여 0.01기압 하에서의 불화칼슘의 상안정성을 도시한 것이다. 압력을 1기압에서 0.01기압으로 낮춘 경우 액상생성 영역이 확연하게 감소하여 1기압에서 2,113.07°C까지 존재하던 불화칼슘 액상이 0.01 기압의 경우 1,605.08°C까지만 존재하고 있음을 알 수 있다. 공정압력에 따라 달라지는 불화칼슘 액상영역은 공정설계에 있어 매우 중요한 인자이므로 다양한 압력에 대하여 불화칼슘의 안정상을 계산하고 이를 그림 2에 도시하였다. 단결정 성장로의 핫존에는 온도구배가 존재하므로 그림 2에 제시한 압력에 따른 불화칼슘의 액상영역은 실제 성장공정의 반응기 내 위치별 또는 공정조건별로 발생하는 다양한 현상에 대한 해석의 지표로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

Sils 등에 따르면 불화칼슘에 함유되는 2가 음이온인 산소이온은 1가 음이온인 불소이온 자리에 치환형으로 고용되지만 전하중성조건(charge neutrality)을 맞추기 위해서 통상 불소 빈자리를 동반하여 산소-불소빈자리 쌍을 형성하기 때문에 특히 자외선 영역에서 큰 흡수단을 형성하게 된다 [12]. 이에 따라 수분등으로 인한 산소이온의 혼입은 광학응용을 위한 불화칼슘 단결정성장공정에서 극복해야 하는 최대 과제로서 [13], 이에 대해 Ar 분위기에서 수분이 0.1% 함유된 경우(CaF_2 대비 1%의 수분이 함유된 경우에 해당) 1기압 및 0.01기압 하에서의 안정상의 분포를 그림 3(a)와 (b)에 도시하였다. 열역학 계산에서는 계산에 고려한 온도영역에서 수분은 기상으로 존재하므로 계산상 분위기로 표시하였으나 수분은 불화칼슘의 원료분말 내에 존재하거나 분위기에서 혼입될 수 있다. 압력에 따른 액상 형성 영역은 수분 존재 여부와 관련없이 저압에서 좁은 온

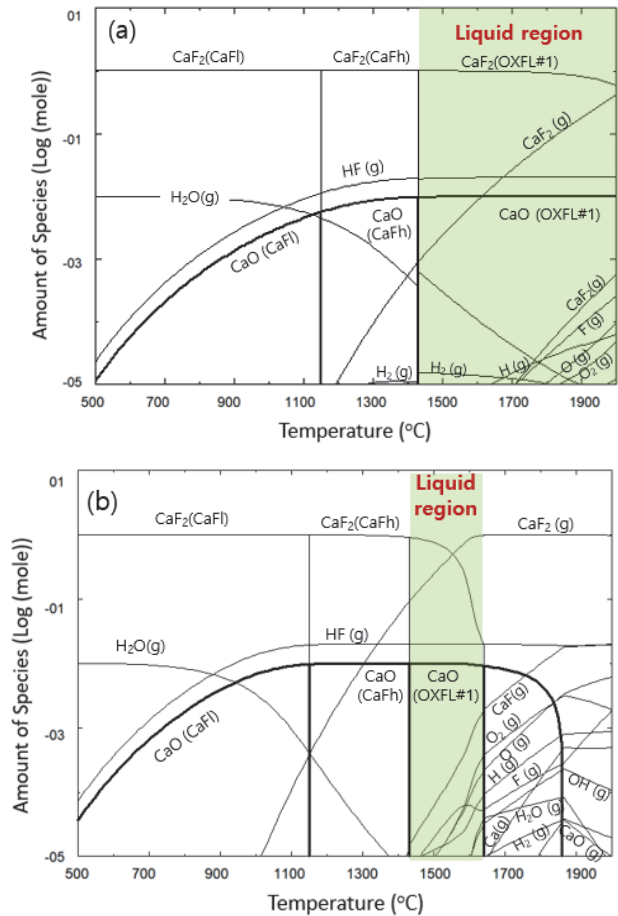


Fig. 3. Thermodynamic stable phases of CaF_2 system in the range of 500~2,000°C under Ar atmosphere with 0.1% H_2O vapor ($\text{CaF}_2+10\text{Ar}+0.01\text{H}_2\text{O}$) at (a) 1 atm and (b) 0.01 atm.

도범위로 축소되고 있음을 확인하였다. Factsage 소프트웨어에서는 용액상의 불화칼슘 및 산화칼슘성분은 각각 CaF_2 (OXFL#1)과 CaO (OXFL#1)으로 도시한다. 1기압 상태에서의 안정상분포[그림 3(a)]는 그림 1(a)와 비교할 때 순수한 불화칼슘 액상 대신 OXFL#1으로 표현된 불화칼슘-산화칼슘 용액상이 형성되고 있음을 보여주고 있다. 그림 3(a)에서 도시한 불화칼슘 대비 1%의 수분이 함유된 경우, 액상영역에서 1%에 근접하는 CaO 상이 용해될 수 있음을 알 수 있었다. 용융점 이하에서도 산화칼슘성분은 불화칼슘과 고용체를 형성하는 것으로 나타났다. 이 해석 결과에 따라 광학적 응용을 위해서는 용융점 근처의 산소 용해도를 최소한으로 낮출 필요가 있을 것으로 판단되었다.

Ko 등은 사불화탄소(CF_4) 분위기로 열처리를 거친 후 아르곤으로 분위기를 치환한 경우 고투과율의 불화칼슘 단

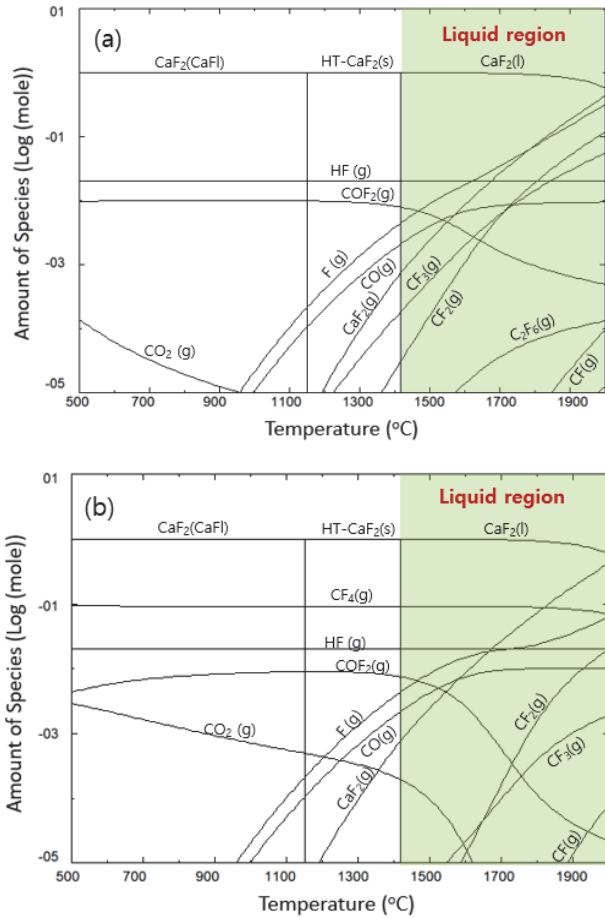


Fig. 4. Thermodynamic stable phases of CaF₂ system in the range of 500~2,000°C (a) under 100% CF₄ atmosphere with 0.1% H₂O vapor (CaF₂+10CaF₄+0.01H₂O) and (b) under 99:1 Ar-CF₄ atmosphere with 0.1% H₂O vapor (CaF₂+0.1CaF₄+9.9Ar+0.01H₂O) at 1 atm, respectively.

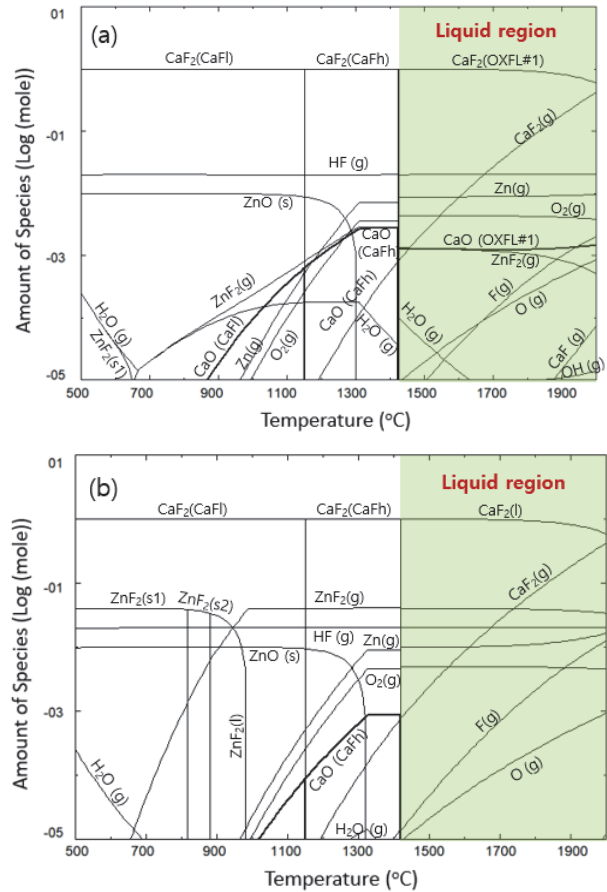


Fig. 5. Thermodynamic stable phases of CaF₂ system under Ar atmosphere with 0.1% H₂O in the range of 500~2,000°C with additional scavenger of (a) 1% of ZnF₂ (CaF₂+10Ar+0.01H₂O+0.01ZnO₂) and (b) 5% of ZnF₂ (CaF₂+10Ar+0.01H₂O+0.05ZnO₂), at 1 atm, respectively.

결정을 얻을 수 있다고 보고한 바 있는데 [9], 따라서 아르곤 대신 사불화탄소를 분위기로 적용하는 경우의 상안정성을 확인하고자 1기압 조건에서 Ar 분위기를 사불화탄소로 100% 치환한 경우와 99% Ar 분위기에 1% 사불화탄소를 혼합한 경우에 대한 열역학적 해석을 시행하고 그 결과를 그림 4(a)와 (b)에 각각 도시하였다. 그림 3(a)와 비교할 때 사불화탄소 분위기는 확실히 용액 내의 산소용해도를 제어하는데 효과가 큰 것을 확인할 수 있었다. 100%로 사불화탄소 분위기를 운용하지 않고 미량의 사불화탄소를 혼합한 경우에도 액상 내에 CaO 상은 나타나지 않았다.

Ko 등은 소기공정(scavenger process)을 활용하여 원료의 제조 및 성장공정에 있어 ZnF₂ 등의 불순물 제거용 불화물을 미량 첨가하고 광학적으로 유의미한 개선이

있음을 보고하였다 [9]. 보고에 따르면 산소가 용해된 불화칼슘 용액에 불화아연(ZnF₂)을 소기제(scavenger)로 첨가하는 경우 용액 내에서 산화칼슘과 불화아연이 반응하여 불화칼슘과 산화아연이 형성되는 스캐빈저 반응이 기대되므로 이를 통하여 산소의 용해도를 저감할 수 있다 [9]. 이에 따라 본 연구에서는 CaF₂ 대비 1%의 H₂O (본 계산에서는 Ar 분위기의 0.1%의 H₂O인 경우 해당)를 갖는 경우에 있어 CaF₂ 대비 1% 및 5%의 잉여의 ZnF₂를 첨가한 경우의 열역학적 해석을 시행하고 그 해석 결과를 각각 그림 5(a)와 (b)에 도시하였다. ZnF₂의 첨가량에 따라 다소 상이한 결과가 얻어졌는데, 1%의 ZnF₂를 첨가한 경우에는 액상에서 산소가 용해된 CaO 성분이 존재할 것으로 해석된 반면, 5% ZnF₂를 첨가한 경우에는 잉여의 산소는 O₂와

O 기체 형태로만 존재할 뿐 액상에는 용해되지 않는 것으로 해석되었다. 이와 함께 용융온도 이상에서는 ZnF_2 , HF, Zn, O_2 , CaF_2 , F, O 등의 다량의 기체가 함께 생성되고 있음을 확인할 수 있었다.

이러한 이해를 바탕으로 그림 6(a)와 (b)에 초크랄스키법에 의한 불화칼슘 단결정성장공정에 있어 ZnF_2 스캐빈저의 과소 적용 시와 적정량 적용 시의 용액 형성의 차이점을 모식도로 도시하였다. 초크랄스키법에서 불화칼슘의 단결정성장은 고-액계면에서 이뤄지므로 액상에 CaO가 존재한다면 성장결정에도 산소가 혼입되기 용이할 것이므로, 액상에 CaO 성분이 존재하지 않도록 공정을 제어하는 것이 유의미하다. 그림 5(a) 및 (b)에서 ZnF_2 기상이 존재하는 경우 액상 내에 CaO 성분이 존재하지 않는 것으로 보이며 충분한 양의 ZnF_2 를 소기제로 첨가하는 경우 용액 내에 산소이온의 용해를 배제하는 데 효과적일 것이라고 이해할 수 있다. 이는 Ko 등이 보고한 바와 같이 충분한 양의 스캐빈저를 투입했을 때 광학적 투과율이 우수한 CaF_2 단결정을 성장시켰다는 실험 결과와 잘 매칭된다 [9]. 단지 Ko 등은 CaO가 ZnF_2 와 반응하여 CaF_2 와 ZnO를 형성하는 것으로 보았으나 열역학적으로는 ZnO는 기상으로 불안정하여 Zn과 O_2 의 기상이 생성되기 쉬운 것으로 나타났다. 본 해석 결과에 따르면 과량의 ZnF_2 는 CaO와 반응하여 CaF_2 , Zn, O_2 기체를 생성시키며 미반응 ZnF_2 는 기상

으로 잔류하는 것으로 생각된다. 불소가 함유된 배출기체는 부식성이 높기 때문에 반응기의 부식을 촉진시킬 수 있어 스캐빈저 ZnF_2 의 투입량은 줄이는 것이 좋기 때문에 산소이온의 함량도 사불화탄소 열처리 공정 등을 적절히 활용하여 줄이고 난 후에 공정에 투입하는 것이 공정안정성에 유리할 것으로 생각된다.

본 열역학 해석을 통해 불화아연을 산소이온과 적절한 비율로 첨가하는 것은 용체 내의 산소 용해를 배제할 수 있는 것으로 확인하였다. 향후 실험적인 연구에서는 본 열역학 해석 결과에 더하여 산소 불순물 함량 분석을 통해 소기제의 적정비율을 산출하는 등의 후속연구를 진행하고 실험적인 불화칼슘 단결정 성장연구를 추진할 계획이다.

ORCID

Seong-Min Jeong

<https://orcid.org/0000-0002-1558-1456>

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2021M3H4A3A01055832).

REFERENCES

- [1] L. Zhou, *Open Chem.*, **16**, 864 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0093>]
- [2] B. M. Voronin and S. V. Volkov, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1349 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00036-1)]
- [3] A. Engel, K. Knapp, L. Aschke, E. Moersen, W. Triebel, C. Chojetzki, and S. Brueckner, *Proc. 26th Annual International Symposium on Microlithography* (Santa Clara, USA, 2001) p. 0. [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.435711>]
- [4] Z. Ž. Lazarević, M. Gilić, A. Milutinović, N. Romčević, H. I. Elswie, V. Radojević, and D. L. Sekulić, In: *Advanced Ceramics and Applications* (R. Gadov, and V. Mitic, ed.) (Berlin, Boston: De Gruyter, 2021) p. 179. [DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110627992-015>]
- [5] A. Horowitz, S. Biderman, G. Ben Amar, U. Laor, M. Weiss, and A. Stern, *J. Cryst. Growth*, **85**, 215 (1987). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90225-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90225-9)]
- [6] D. Nicoară and I. Nicoară, *Mater. Sci. Eng., A*, **102**, L1 (1988). [DOI: [http://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90584-8](http://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90584-8)]
- [7] J. T. Mouchovski, V. T. Penev, and R. B. Kuneva, *Cryst. Res.*

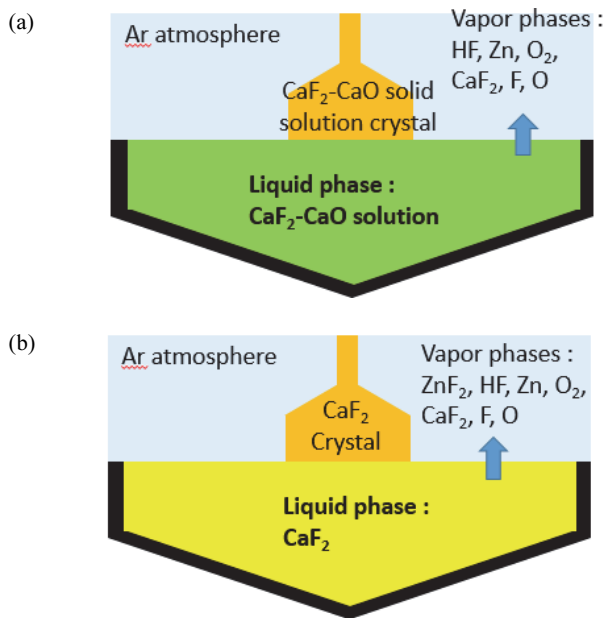


Fig. 6. Schematic of thermodynamic stable phases in the Czochralski growth (a) with insufficient amount of scavenger ZnF_2 and (b) with sufficient amount of scavenger ZnF_2 .

- Technol.*, **31**, 727 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.2170310603>]
- [8] L. Su, Y. Dong, W. Yang, T. Sun, Q. Wang, J. Xu, and G. Zhao, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 619 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.01.006>]
- [9] J. M. Ko, S. Tozawa, A. Yoshikawa, K. Inaba, T. Shishido, T. Oba, Y. Oyama, T. Kuwabara, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **222**, 243 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00928-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00928-3)]
- [10] I. H. Jung and M. A. Van Ende, *Metall. Mater. Trans. B*, **51**, 1851 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7>]
- [11] M. H. West and K. M. Axler, Thermodynamics of the Conversion of Calcium and Magnesium Fluorides to the Parent Metal Oxides and Hydrogen Fluoride, Report (Los Alamos National Lab., NM, USA, 1997). [DOI: <https://doi.org/10.2172/468512>]
- [12] J. Sils, E. Radzhabov, and M. Reichling, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 420 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.12.003>.]
- [13] A. Molchanov, J. Friedrich, G. Wehrhan, and G. Müller, *J. Cryst. Growth*, **273**, 629 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.09.040>]