

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

屈折率分布レンズ材料に関する研究

令和 4 年 5 月

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構が実施した令和3年度「屈折率分布レンズ材料に関する研究」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

本研究の目標である屈折率分布レンズは、レンズ設計自由度な向上が期待される新材料であるが、バルク材料中の屈折率分布を制御する困難さから赤外材料として実用化されていない。

近年の赤外カメラの状況として、大型船舶、航空機、ドローン利用市場等が急速に拡大している。汎用的な車載赤外線カメラでは衝突安全防止装置の義務化や運転者の監視機能強化の流れにのって、2016年頃から需要が増加している。赤外線カメラを民生品として一層普及させるためには、小型軽量化、低コスト化が重要な課題である。赤外線センサ自体の重量と体積は大きくないため、様々な機器への搭載適合性を向上させるためには、レンズ系の革新が必要である。

地上のみならず、衛星でも赤外線カメラは利用されている。地表から数十キロ上空を飛行する極超音速ミサイルの早期探知のため、数百キロの低軌道上に1000機オーダーの超小型衛星を配置して、コンステレーションを作る計画が米国主導で始まっている。この極超音速及び弾道追跡スペースセンサー (Hypersonic and Ballistic Tracking Space Sensor : HBTSS : <https://missiledefenseadvocacy.org/defense-systems/hypersonic-and-ballistic-tracking-space-sensor-hbtss/>) では、小型衛星に赤外カメラを搭載する計画であり、カメラシステムの中でも大きな重量比率を示すレンズ系の小型軽量化と分解能向上が重要な課題である。

赤外レンズ素材は可視光レンズ材に比べて種類が非常に少なく、フッ化物や塩化物等を含めても僅々10種類程度である。これは、材料成分で決定される屈折率の選択肢が非常に少ないことを意味しており、収差抑制や分解能向上を目的としたレンズ系の設計自由度には大きな制約が発生している。

赤外レンズ種類の僅少性を補うため、素材の合金化が最も一般的である。しかし、レンズ素材に要求される屈折率均一性の精度は非常に高く、結晶系の合金レンズは実現していない。もう一つの手段として、レンズ素材に光学軸方向や光学軸と垂直なレンズ径方向に屈折率分布を持たせた素材の研究開発も進められている。図1 (Doi: 10.1117/12.2558009) は、2010年代中頃にベルギーのユミコア社で進められたカルコゲン系ガラス素材の径方向屈折率分布材料である。製造方法の特徴から、直径10mm程度の素材を対象としており、屈折率分布も周辺部が非常に大きい。

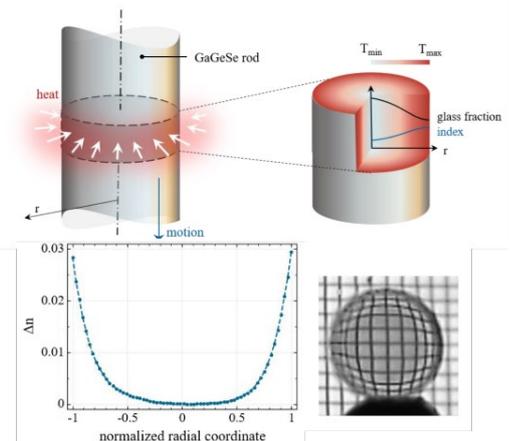


図 1. 径方向傾斜レンズ製造例

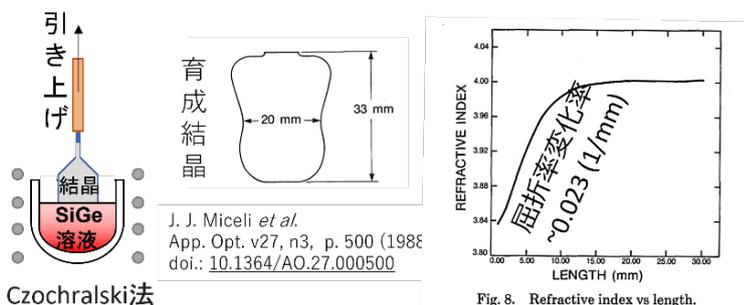


図 2. SiGe 軸方向組成傾斜結晶製造例

SiGe合金は固溶体であり育成結晶の組成比率が0-100%まで自由に選択できる。Si結晶製造で一般的なチョクラスキー結晶成長法(るつぼに入った融液から結晶を引き上げる)の利点を活かして、成長軸方向に傾斜組成を持たせた結晶も製造された(図2)。この場合は、SiGe融液ではSiが溶質となり、坩堝中のSiが枯渇すると成長が終了する。

しかし、この結晶成長法では成長結晶中の組成分布制御と組成傾斜率の制御が困難である。

2000年代中頃には、米国のDARPAが主催した研究公募において、屈折率が異なる赤外透過高分子膜を積層することで屈折率傾斜効果を持たせた高分子レンズも開発された(図3)。比較的に変形しやすい高分子系の材料を利用することにより、積極的な焦点距離の変更など、生物が実現している機能を模倣することが目的であった。

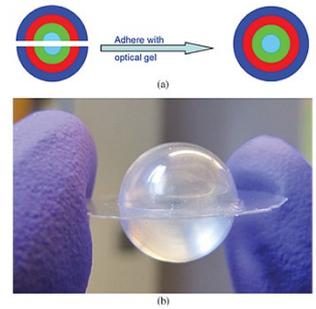


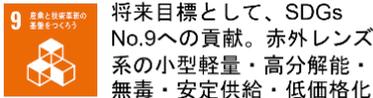
Fig. 14 Method of adhering two hemispherical GRIN lenses (a) and image of a GRIN ball lens (b).
[Optical Engineering, 52\(11\), 112105, \(2013\).](#)
[Doi:10.1117/1.OE.52.11.112105](#)

図 3. 高分子積層型 GRIN レンズ

本研究で対象としているSiGe結晶には、赤外光学材料として3つの魅力がある。赤外材料として一般的な、ヒ素やセレンと異なる

高い人体親和性と環境性能を持ち、SDGs目標(図4)の達成に大きく貢献できる。大きな屈折率(Ge屈折率:4.0、Si屈折率:3.4)、混晶系の特長である

バルク中で連続的な組成制御が可能(組成と屈折率は比例)であり屈折率分布材料に適している。一方で、一般的な結晶成長方法であるチョクラルスキー法での高品質バルク結晶育成が困難なこともあり、特にSiとGeの中間組成付近においては、基本的な光物性や機械特性について信頼性の高い計測データがなく、赤外結晶としての基礎研究・応用が進んでいない。JAXAで開発した飽和溶融帯移動法(TLZ法)(特許第4239065号)は、InAs-GaAsの擬2元系合金やSiGe合金結晶について均一組成結晶製造を実現しており、レンズ素材の多様化に貢献する技術として期待されている。



将来目標として、SDGs No.9への貢献。赤外レンズ系の小型軽量・高分解能・無毒・安定供給・低価格化



将来目標として、SDGs No.12への貢献。無毒なSiGeレンズのリサイクル

図 4. 本研究が貢献可能なSDGs目標

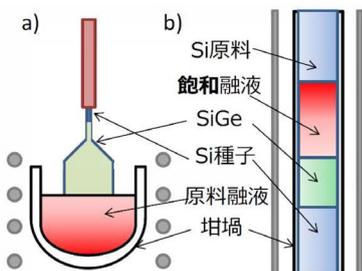


図 5. SiGe結晶製造法例。
 a)チョクラルスキー法(Cz法)、b)TLZ法(Traveling Liquidus Zone法)。両者では、融液部と結晶部の上下関係が逆になる。

本研究では、従来のCZ法(チョクラルスキー法, 図5a)では、融液下部が高温でSiGe結晶部が低温である。従って、融液中に激しい浮力対流が発生し結晶成長界面付近での融液中組成が乱れやすい。混晶系であるSiGeは、Si0.5Ge0.5組成付近では固液の組成差が30%にもなり成長界面付近では大きな組成差が生じ、結晶径を大きくすればするほど均一な界面組成の維持が難しくなる。CZ法では均一組成化が難しい理由である。

JAXA独自のTLZ(Traveling liquidus zone)法(図5b)はZone法の一つであり、Si種子、融液、Si原料を下から積み上げて坩堝に設置し、種子から原料側へ結晶成長させる。これに原料部が高温になる温度勾配を印可すると、Si原料と種子がGe融液に溶かされて、上部は高温のSiリッチ融液、種子側の低温部はGeリッチ融液が密度安定層として形成される。この融液ではCZ法と異なり浮力対流が発生し難い。一般的に融液内部で組成勾配を維持することは難しく、拡散や対流によって融液上部と下部の組成は均一になる。この融液均一化が低温部の過飽和と高温部の未飽和を発生させて、低温の種子側でのSiGe結晶成長と高温の原料側での連続的な溶解を実現する。更に、結晶成長速度は固液界面での濃度勾配に依存するが、TLZ法では融液中の平均濃度勾配を温度勾配で厳しく制御することが可能である。成長結晶の組成は、SiGe成長界面温度を電気炉で制御することで選択可能である。

本研究では、傾斜組成・均一組成SiGe結晶を育成し、これまでベンチマークとなる計測データが殆どなかった光学・機械的特性を明らかにして、SiGe結晶のレンズとしての耐久性や光学性能を研究する。この研究成果に基づきレンズを設計製造し、設計結果との比較によりSiGe結晶のレンズ材としての有用・有効性を評価する。また、SiとGe素材では透過率が約50%と非常に低く、反射率が50%弱と非常に高い。これは屈折率の大きさに寄るものであるが、SiとGeの単素材では反射防止コート材の開発により透過率は97%程度の向上している。SiGe結晶では反射防止コート材は開発されておらず、実用に供するためにはコート材の検討が必要である。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本研究では、Ge-Si 合金系結晶に関して基礎的な物性データ、屈折率分布レンズ基本特性、結晶育成方法といった、合金材料の基礎から応用まで纏まった知見を得ることを目標とする。このため、3年間の研究において、まず、これまでに殆ど測定されていない Ge-Si 合金系の屈折率・消衰係数・透過率などの基本的な光物性を計測して Ge 組成依存性、酸素などの不純物による光物性値の波長依存性を明らかにする。

得られた物性値から、屈折率分布を仮定してレンズの光線解析を実施し、レンズの小型化限界と諸性能について、レンズ枚数の低減等の技術的な予測を行う。円板状 Ge-Si 結晶育成について、径方向に組成分布を制御する新しい育成方法を確立し、育成された組成分布（屈折率分布）結晶について、光線解析結果と比較することで結晶育成条件の最適化を行う。

本研究において目標とする、Ge-Si 結晶材料の物性測定を実施する Ge 組成範囲（ $0 < X < 100$ ）、屈折率分布レンズ用の結晶の屈折率差、結晶直径、結晶透過率は以下のとおり。

- ・単結晶 GeXSi100-X : $0 < X < 100$
- ・結晶屈折率制御 : 中心と周辺部の屈折率差は最大 $\Delta n = 0.6$
- ・結晶直径 : 50mm
- ・透過率 : 30%以上（未コート）

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1) 均一組成 Ge-Si 合金結晶育成による物性値解明

本研究の屈折率分布 Ge-Si 結晶の光学特性研究には、各々の Ge 組成における結晶屈折率・消衰係数・透過率などの基礎的な光物性値を明らかにすることが必須である。Ge-Si 合金系は混晶系であり、純 Ge から純 Si まで、屈折率の長波長極限值では 4.0 から 3.4 まで線形に変化することが予想されるが、組成均一なバルク結晶の育成は非常に困難であったため、現状、信頼できる Ge 組成依存性、不純物効果、特に酸素混入による透過率低下や吸収ピーク位置の移動などの詳細なデータはない。これまでの Ge-Si 合金系の光学物性値は、組成に対する線形近似で推測されてきたが、JAXA の研究では組成に対して 2 次関数の近似式が妥当と考えられている。この近似式の精度向上を図り、精緻な光線解析を実施するためには、10-20%の組成ステップ、各々の組成で酸素混入量を制御（原料 Si 中の酸素濃度を低下させた原料を利用）して物性計測を行い、Ge-Si 合金系の物性データベースを整備する必要がある。これらのデータを次項目（2）で実施する光線解析およびレンズ性能の予測に反映する。

(2) 光線解析によるレンズの最適な屈折率分布予測

計測した Ge-Si 合金系の光物性値を利用した光線解析により、屈折率分布レンズを適用した場合、Ge-Si 均一組成レンズにより構成された撮像光学系レンズ群のレンズ枚数の低減及びレンズ群全長の縮小をどの程度実現しうるのかを確認する。

(3) 高精度に径方向屈折率分布が制御可能な Ge-Si 結晶育成方法の確立

径方向に連続的に屈折率分布を制御した Ge-Si 結晶の育成には、新しい中心軸から径方向外側に向かって円板状 Ge-Si 結晶を成長させる育成手法の確立が必要である。この育成手法の確立には、結晶成長モデルの整備、中心軸から外側に向かう温度勾配の制御方法、融液の均一化を図る技術が必要である。この育成手法の確立は、狙った組成分布の Ge-Si 結晶を育成し、想定した物性値が得られることで妥当性を確認する。

1. 3 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

上記1. 2項の要素課題に取り組むために、JAXAでは、下記の(1)、(4)、(5)を実施する。トプコンでは、(3)を実施する。JAXAとトプコン共同で(2)を実施する。

(1) 物性計測用の高品質均一組成Ge-Si系結晶育成(担当: JAXA)

本研究では、要素課題(1)にあげたGe-Si結晶の光・電気物性値のGe組成依存性、不純物濃度依存性を解明し、要素課題(2)の屈折率分布レンズの光線解析を実施するために、インクルージョン等がなく不純物濃度が制御された、高品質な均一組成Ge-Si合金をJAXA独自の飽和溶融帯移動法(特許第4239065)で育成する必要がある。

飽和溶融帯移動法は、組成ばらつき1%の ϕ 50mm、長さ10mmのGe50Si50単結晶育成に成功しているが、これまでは熱伝導率特性と加工の容易性から窒化ボロン(BN)容器を利用しており、Ge-Si融液と容器との反応によりボロンが結晶中にドーピングされ、抵抗が数ミリ Ω cmまで劣化し赤外光が透過しない欠点があった。

2018年度より、本研究のメンバーであるJAXAとトプコンの共同研究として、Ge-Si多結晶合金の光物性研究を実施している。まず、BN容器ではなく炭素容器を利用して、Ge30%とGe80%組成の組成均一多結晶を飽和溶融帯移動法で育成し、透過率・屈折率・消衰係数の波長依存性を測定した。結果、Ge-Si合金の屈折率組成依存性は線形ではなく下に凸であることが判明した。Si-O由来の $9\mu\text{m}$ 付近の吸収ピークが透過率測定において観察され、Ge30%、5mm厚結晶のSIMS分析から、酸素は 10^{16}atoms/cm^3 程度、炭素も同程度混入していることが判った。この $9\mu\text{m}$ 付近やさらに長波長の吸収ピークは、結晶中の酸素の振る舞いを議論する重要な情報であるが、ピーク位置・強度のGe組成依存性、酸素濃度依存性は実験的にも整理されていない。更に、育成したGe-Si結晶について、8-12 μm に感度をもつ遠赤外線カメラで撮影した透過画像から、結晶内部に数百 μm 程度の複数の吸収スポットが観察された。マイクロフォーカス透過X線を利用した透過画像では濃淡スポットは明瞭に観察できなかったため、空隙ではなく8-12 μm の吸収が強いSi-richドメインと考えられる。これらは、飽和溶融帯移動法のGe-Si単結晶育成では殆ど観察されず、多結晶成長時特有の現象である。

本要素課題では、Ge/Si組成比率を10-20%程度の刻みで制御して、Geインクルージョンや割れ、組成ムラ等のない高品質Ge-Si単結晶を育成する。同時にSIMS分析によって酸素、炭素などの結晶中不純物も定量化することで、透過率等の波長依存性に現れる吸収ピークの定量評価も実施する。

(2) Ge-Si結晶の光物性値・基礎物性データ計測(担当: JAXA、トプコン)

(2-1) 結晶品質評価(担当: JAXA)

結晶光物性で重要となる不純物種同定と定量は、SIMS(2次イオン質量分析)を外部利用して計測する。結晶中のGe-Si組成定量には電子プローブ顕微鏡(EPMA)、結晶方位同定には電子ビーム後方散乱回折(EBSD)、抵抗値を4端子抵抗測定器(以上、JAXA所有)、で実施する。

Ge-Si結晶の熱・電子・光デバイス研究の発展に貢献する、熱伝導率、ゼーベック係数、抵抗、ホール・電子移動度、光反射率等の物性値は、外部の測定機関も利用して可能な限り多くのデータを測定する。これらの既知の物性値の中には、Ge-Si結晶の均一組成結晶が育成される以前に計測された値もあり、一通りの再確認が必要である。実際、2015年に、産総研の前田とJAXA共同でGe-Si結晶の正孔移動度の組成変化を測定した論文では、それまで基準とされてきた移動度値よりも高い移動度が得られ、合金散乱理論計算の再考も促している。実用的には、レンズ材料の品質管理として重要なデータは結晶の抵抗と透過率の相関関係である。p型SiGeでは、高抵抗になれば光吸収する不純物が少なく透過率も高いことが予想されるが、Ge-Si結晶については基礎的なデータがない。これらの、Ge-Si組成比、不純物濃度依存性を明らかにして、Ge-Si合金結晶系の光学物性値を体系的に整理することは、基礎、応用研究の両面から非常に重要である。

(2-2) 結晶光学物性評価(担当: トプコン)

Ge-Si合金結晶の屈折率・消衰係数・透過率測定は、共同研究と同様に、赤外分光エリプソメトリを外部利用し、赤外光学結晶として重要な3-20 μm 波長領域での測定を室温で行う。

なお、計測物性について本研究の目的を達成する為に不可欠な物性値は、透過率、屈折率、消衰係数、SIMSによる不純物分析、抵抗値である。応用研究としては熱伝導率、ゼーベック係数等の熱物

性、機械的な強度の物性値、電子・正孔移動度等である。

(3) 屈折率分布Ge-Siレンズの光線解析による基礎特性計算 (担当：トプコン)

レンズ形状には、大別して光を集光させる凸型、発散させる凹型があり、これらの形状を組み合わせて収差を補正し平行光をセンサに結像させる。屈折率分布レンズの光線解析は、上記(2)で計測した屈折率波長依存性を利用する。計算には、屈折率の空間分布を仮定する必要があるが、まず、よく知られているセルフオック型、線形から開始し、どのような屈折率分布を持つレンズが既存のレンズ群、例えば、凹型、凸型、メニスカス型、非球面型などに置き換え可能か、屈折率分布Ge-Siレンズの基礎特性を計算する。レンズの小型化と枚数削減の検討は、設計した屈折率分布レンズ (GRINレンズ) を既存のレンズ設計において、置き換え可能性可否を判断する方針で実施する。これらの結果から、レンズの小型軽量に最適なレンズ内部の径方向屈折率分布を導出する。

(4) 径方向組成分布制御結晶の成長モデル構築と検証 (担当：JAXA)

本研究では、新しい光学材料として軸対称で径方向に組成が変化する、円板状Ge-Si結晶育成手法について、飽和溶融帯移動法の成長モデルを改良し実験的に成長速度や組成分布を検証することで、屈折率分布レンズ結晶製造技術として確立させる。中心軸から径方向外側へのGe/Si組成比変化が、Ge-Si結晶径方向に屈折率分布を生じさせる。レンズ形状には集光用の凸形と発散用の凹形がある。これらの形状効果についてGe-Si結晶の屈折率分布を中心軸付近の屈折率が高い (高屈折率のGeが高い組成) から外周側に向かい屈折率が低く (Ge組成が低い) することで凸型の集光効果を代替し、逆のGe組成分布では発散効果を代替させる。

Ge-Si合金結晶の融点は、Ge (938°C) からSi (1410°C) まで連続的に組成変化する。組成分布結晶は、中心軸から周辺部への成長に従い、成長界面温度を連続的に制御して育成される。

これまでのバルク結晶育成の研究では、長尺棒状もしくは板状結晶育成に適した一方向凝固の手法、チョクラルスキー法、THM (Travelling Heater Method) 法、TSM (Travelling Solution Method) 法などを利用して、均一組成結晶を育成する温度分布や融液流動制御手法が精力的に研究されており、長尺化とは異なるウェハー円板状結晶育成に適した径方向結晶成長法は殆ど研究されていない。飽和溶融帯移動法も、長尺棒状と板状のInAs-GaAs、Ge-Si単結晶育成に利用されており、成長モデル式を利用した温度分布、成長速度制御法が確立されてきた。

本研究では、この飽和溶融帯移動法を円板結晶の径方向成長に応用する。具体的には、中心軸にSi種子棒、その外周にGe円板、最外周にリング状Si原料多結晶を配置し、中心軸と外周部に温度の勾配を発生させることで外周部に向かい結晶成長させる。この成長実験では、これまでの成長モデル式 (円柱座標系) を二次元極座標系に改良し、組成的過冷却等による組成ばらつきを防止できる成長速度と温度勾配・分布をモデルに基づいて予測し、温度勾配と温度分布の時間変化を見積もる。この際に、温度勾配は実験的 (実際に結晶成長したGe-Si組成から逆算して各成長位置での温度と温度の勾配を決める) に決定し、それに基づいて温度分布を調整することから、狙いの組成分布を実現するには、軸方向成長と同様に3回以上の試行が必要と想定する。温度勾配と温度分布の自由度は、電気炉のヒーター設計に大きく依存するため、数種類のヒーター形状を選定、製作する必要がある。この結晶育成炉の開発には、特に中心軸部のヒーター形状と抜熱手法、融液を均一化するための試料の回転機構、炭素容器とGeSi結晶間の熱膨張率差を緩和させるための容器選定が重要である。この新たな電気炉を利用して、狙った組成の均一組成円板結晶および組成分布円板結晶を作製し、その組成分布を組成分析手法と透過率測定により確認する。

(5) プロジェクトの総合的推進 (担当：JAXA)

1か月に1回を基準とした定期的な研究打ち合わせを実施し、実施機関でプロジェクト全体の進捗状況を確認する。また、必要に応じて外部有識者を交えた研究会を行い、プロジェクトの推進に努める。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

最終目標を実現するために、克服または解明すべき要素課題は以下のとおりであった。

(1) 均一組成Ge-Si合金結晶育成による物性値解明

達成度100%

本研究の屈折率分布Ge-Si結晶の光学特性研究には、各々のGe組成における結晶屈折率・消衰係数・透過率などの基礎的な光物性値を明らかにすることが必須であった。このために、従来より口径が大きく、高品質なバルク結晶を育成し、信頼できるGe組成依存性、不純物効果、特に酸素混入による透過率低下や吸収ピーク位置の移動などの詳細なデータに加えて、ナノインデューション法を利用して、機械的強度の計測を実施した。

(2) 光線解析によるレンズの最適な屈折率分布予測

達成度150%

Ge-Si合金系の光物性値を利用し、内部に屈折率分布を持たせたレンズの光線解析からレンズの枚数削減による小型化やMTF値計算により、高分解能。小型レンズの設計検討を実施できた。

研究開始前の目標を超えて、以下2点を達成した。球面・非球面レンズ製造によるMTF値計測と設計値との一致を確認できた。均一組成SiGe結晶用の反射防止コートを生産、SiGe結晶にコートして設計値と透過率のよい一致を計測した。

(3) 高精度に径方向屈折率分布が制御可能なGe-Si結晶育成方法の確立

達成度70%

径方向に連続的に屈折率分布を制御したGe-Si結晶の育成には、新しい中心軸から径方向外側に向かって円板状Ge-Si結晶を成長させる育成手法の確立が必要である。円板の径方向に成長する新しい電気炉システムを構築し、結晶の製造に成功したが、結晶品質に改良の余地がある。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

(1) 物性計測用の高品質均一組成Ge-Si系結晶育成 (担当: JAXA)

本研究期間において、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0.09 < x < 0.71$) 組成範囲の直径20-50mm結晶を合計72個(径方向傾斜組成の円板状結晶はそのうち11個)育成した。

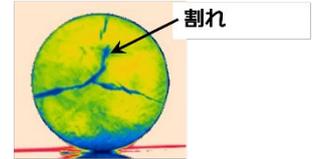
右図3-1-1に本研究開始前のSiGe結晶の品質を示す。図3-1-1aの直径20mm、b)は直径30mmで厚みは約2mmのSiGe結晶について、赤外線透過画像を観察した結果、結晶中に割れ、インクルージョンとしてGe組成がリッチの部分が多数観察されるなど、レンズ素材としての品質は全く満たしていなかった。

本研究期間において、レンズ品質を目標としたSiGe結晶の高品質化および組成制御と大口径化(50mm径まで)に関する技術開発として、以下を検討した。

- SiGe結晶中のインクルージョン発生抑制
- SiGe結晶中の割れ抑制
- SiGe結晶中の赤外吸収: Si-酸素振動による吸収ピーク (9 μm) 低減方法
- SiGe結晶の赤外透過率向上のために必要な不純物電気抵抗の低減方法
- 傾斜組成分布 (=屈折率分布) 制御技術

研究開始時のSiGe結晶品質

a) 容器壁との固着 (熱膨張率差) によるクラック発生



b) Ge-リッチインクルージョン



図 3-1-1. a) 割れ発生 $\Phi 20\text{mm}$ Si20Ge80 多結晶、b) Ge リッチインクルージョン $\Phi 30\text{mm}$ 多結晶 Si70Ge30。

本書では、傾斜組成分布制御 (=屈折率分布制御) 技術について下記に概要を記す。

○本研究開始前のSiGe結晶組成制御

SiGe合金結晶は、0. 項の研究背景で述べた通り混晶系相図を示すことから、チョクラスキー法のような融液からSiGeを引き上げる方法では自動的に傾斜組成が形成され、SiGeの中間組成付近を長尺に合成することは困難であった。

この混晶系の均一組成化法は、本研究で利用しているTLZ法等の各種Zone法があるが、軸方向均一組成化が主な目的であり、径方向の組成均一化については研究例が少なかった。また、SiGe混晶結晶径に関する径方向傾斜組成結晶の研究はない。

本研究開始前の時点では、SiGe結晶育成は均一組成化が主目標であり、均一組成化達成に最も重要な、組成的過冷却の理解と克服を重点的に研究していた。SiとGeの組成均一性は直径10mm長さ20mmのSiGe結晶について $\pm 2\%$ 程度で組成制御されていたが、結晶長尺化は達成されておらず、50mm径結晶では種子から10mm程度が限界であった。結晶の品質としては、Si種子からの割れ防止、長尺化、高品質化、抵抗制御などが解決課題であった。不純物濃度制御は研究されておらず、低純度炭素容器、石英容器、窒化ボロン (BN) 容器を利用して直径10~50mmSiGe結晶を育成していた。

なお、組成傾斜・均一組成化を実施する際の電気炉温度条件は、従来通り中心軸上の組成分析結果等から次回実験時に希望の組成分布になるように温度条件を調整しており、これは現在も変わらない。

○本研究期間における均一組成制御法に関する発展

本研究期間における均一組成制御手法に関する大きな進展は、仕込み原料Ge量を増加させて溶融帯幅を従来の2倍程度に長くすることで、結晶成長界面形状がほぼ平坦で成長する準定常な状態が

維持できることを発見したことである。これにより、種子付近においてSiGe結晶とSi種子の界面から熱膨張率差で発生した 60° の角度で進展する(111)面の割れがある領域とSi原料と成長SiGe結晶間の割れやインクルージョン発生領域との中間にある良質な領域が長尺化して、厚さ20mm程度で割れやインクルージョンのない高品質なレンズ用硝材が得られるようになったことである。

左図3-1-2は、直径20mm長さ40mmのSi_{0.7}Ge_{0.3}結晶を結晶の中心軸を縦に切断して厚み5mm程度の板を切り出し、Si種子からSi原料までの領域を8-14 μ mの赤外透過画像（赤外カメラFlir E850利用）で観察したものである。図3-1-2aの「成長縞」⇒が示す下凸の歪み形状は、SiGe結晶成長界面の形状を示しており、殆ど形状が変化せずにSi種子からSi原料付近まで成長し、融液部がなくなる成長終期の方がより平坦に近づいたことが判った。図3-1-2bに界面形状の発展と割れ面のイメージを記した。

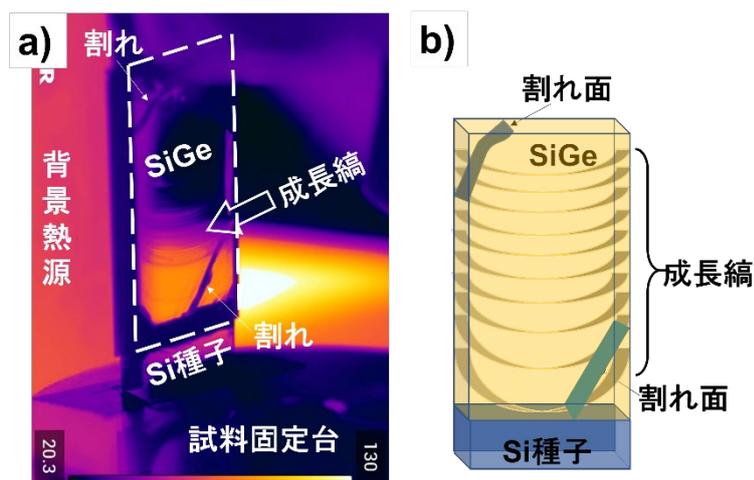


図 3-1-2. a) 幅 20mm 長さ 40mm 厚み 4mm Si_{0.7}Ge_{0.3} 結晶（白点線）と Si 種子部の赤外透過画像、b) a)の概略図

図3-1-2aの赤外線透過画像について補足する。左側の透過画像観察では、結晶成長縞（成長時の温度揺らぎで発生する、年輪のような縞）が観察される。赤外線カメラを結晶に正対させた場合は観察できず、斜め上方からの観察が必要である。この縞（数 μ m幅）前後では、0.1%以下の微小な組成差（＝屈折率差）がEPMA（電子プローブ顕微鏡）による組成計測で判明している。これが微小な屈折率差となり、背後の赤外線熱源からの赤外光を反射させて縞として観察されたと考えられる。この成長縞は、電子顕微鏡観察の組成像や化学エッチング等で観察される現象であったが、より簡便な赤外カメラでは初めて撮影された。

図3-1-2aで観察された通り、仕込みGe量を長くすることで、熔融帯長さを結晶径の2倍程度（直径20mmに対して熔融帯長さ40mm程度）にした結果、TLZ成長法のモデルである結晶成長界面が成長と共に徐々に湾曲していき、曲率が大きくなり続ける界面形状の予測が成立せず、界面形状が殆ど変化せず結晶成長と共に固液界面形状がフラットに近づく準定常状態での成長が実現されている。

この成長法の改良によって、成長長さ方向、半径方向共に半径方向の組成分布が $\pm 1\%$ 以下の組成均質性で、Geリッチのインクルージョンが少ない、種子SiとSiGe結晶の熱膨張差に起因する割れの影響を受けない**高品質な赤外レンズ加工に適した結晶が10mm程度（レンズ一枚の最大厚さ）得られるようになった。**成長モデルについては未検討な部分が多いが、均一組成で長尺な結晶を得るための実験的な構成は、熔融帯を長くすることが一つの条件であることが明らかになった。

固液界面形状の制御、固液界面上の組成制御方法については、引き続き研究が必要である。一般的に、直径が大きくなればなるほど融液中の径方向温度は均一になり、平らな界面が得られやすくなるが、界面湾曲と準定常成長の経験的な条件整理が必要である。

○本研究における結晶の大口径化に関する発展

本研究において、SiGe結晶のレンズ利用範囲を拡げるために、直径50mmの均一組成結晶成長実験を実施した。この直径は、JAXAで利用している小型電気炉の内径が制約条件である。

合計3回の実験を実施し、初回は落雷による瞬停で電気炉がダウンし結晶成長1日目で加熱が終了した。2, 3回目は500時間、600時間の成長時間で結晶成長を実施し、各々でSi種子(2回目)、カーボン種子(3回目)を利用した。

一方向凝固の棒状結晶成長に供している小型の電気炉は、理想的な温度分布が維持できる長さが短いため、原料結晶の長さは50mm程度と短くした。成長結晶の長さは仕込み原料長さで決まるため、60mm程度が成長距離の限界であった。

育成した結晶の外観を図3-1-3に示す。成長距離は60mm程度であり、種子はカーボンである。この結晶棒から、成長方向と垂直に円板を切り出し、円板中心のGe組成を計測し、成長距離依存性を導出した(図3-1-4 a)。組成均一で良質な直径50mmで14mm厚みの円板結晶の両側について、平均Ge組成は74.3% (面1) と74.9% (面2) であり、両面での組成差は0.6%が得られている。図3-1-4bは、面1と2の円板両面において直径方向の組成分布を計測した結果である。半径20mm程度までは±0.1の組成差で結晶が成長している。

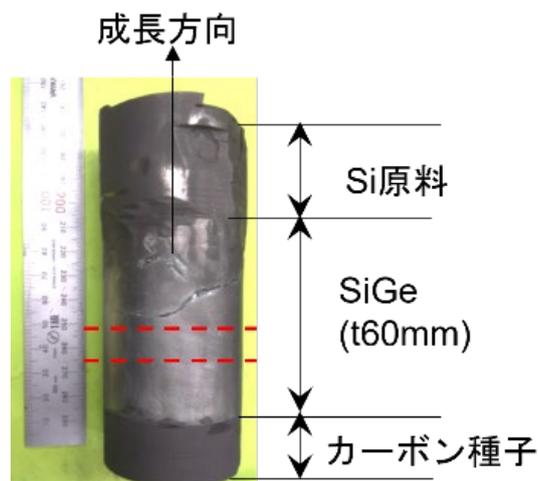


図 3-1-3. 直径 50mm 成長距離 60mm の SiGe 結晶外観写真。

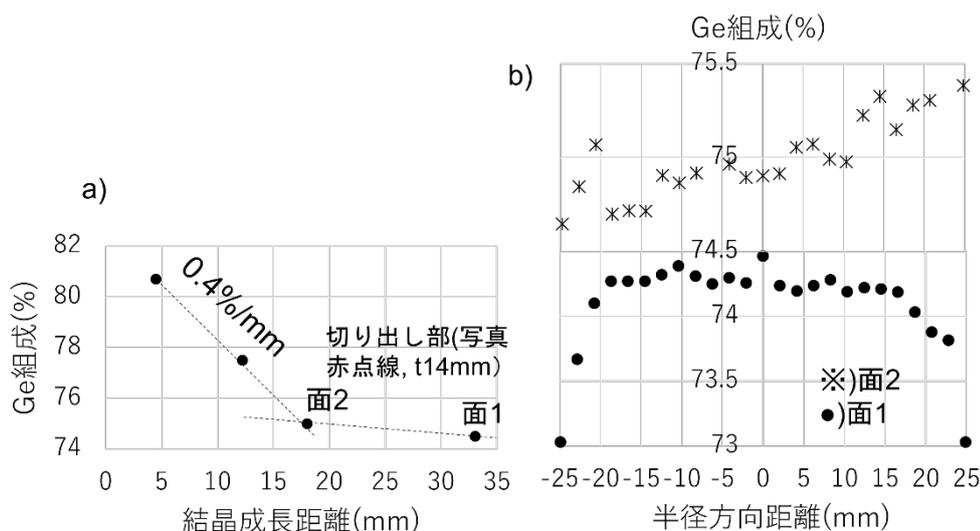


図 3-1-4. a) 成長軸方向の組成分布(切り出した円板中心の組成を計測)。b)図 3-1-3 赤点線部を切り出した円板の径方向組成分布。

種子結晶との界面から円板までの成長過程において、81%-74%までGe組成が7%低下(界面温度上昇)している。電気炉温度制御や結晶試料の引き下げ機構を取り付けるなどから界面温度の制御をより厳密に実施することで、さらなる組成制御が可能になる。

左図3-1-5に図3-1-3の直径50mm結晶~切り出した、で14mm厚みのSiGe結晶板の赤外透過像を示す。微小な線が観察されるが、チッピングなどによる割れ、研磨時の傷である。この結晶板の電気抵抗値は200Ω cm以上であり、内部吸収は非常に小さく高い透過率が期待できる。

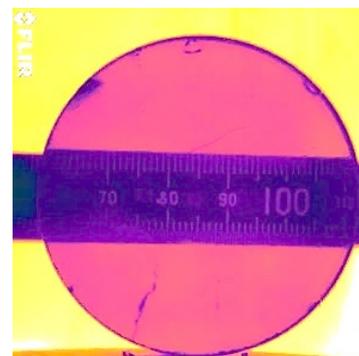


図 3-1-5. 直径 50mm 厚さ 14mm SiGe 結晶円板赤外透過像

なお、Si種子で育成したΦ50mm SiGe結晶では、成長距離20mm強までクラックが残っていたが、カーボン種子利用の場合は種子から約15mmの成長距離で割れが消えており、左図の厚みの円板結晶を切り出すことが可能であった。

50mm径結晶育成では、種子とSiGe界面からの割れ長さを極力抑制するために、種子をSiから炭素等の熱膨張率差が小さい材料に変更して長尺化する必要がある。SiGe結晶成長速度は0.1mm/hr程度とSiに比較して非常に遅いため、50mm成長には約500時間(21日間)必要である。生産性を考慮して、割れ部分が短い良質結晶を育成することは重要な課題である。

大口径化について、容器からの不純物混入抑制を同時に実現するために、フローティングゾーン法(FZ法:無容器結晶育成法)利用も試作検討した。円柱状の5mm程度の薄い融液側面を容器と非接触で直径50mmの多結晶を育成した(右図3-1-6)。しかし、融液の自由表面が形成されることから、マランゴニ対流発生による融液攪拌が予想され、軸方向の温度分布と径方向の温度分布の制御が困難であり、半径方向からも結晶が成長した。期待した種子からの均一組成成長が得られなかった。

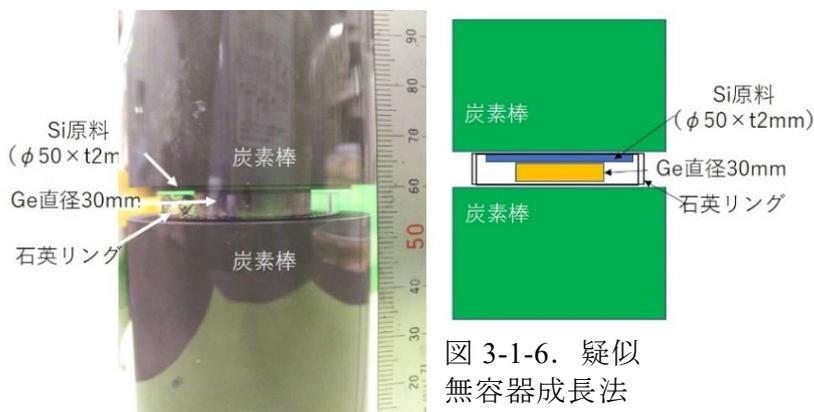


図 3-1-6. 疑似無容器成長法

○軸方向の傾斜組成結晶 (Axial-GRIN)

本研究では、SiGeの成長軸方向における傾斜組成制御(=屈折率制御)結晶育成法に関する研究も実施した。

一方向凝固法において、融液から組成傾斜させた結晶を成長させるには、成長中に結晶成長の界面温度を上昇(下降)させる必要がある。本研究で利用しているTLZ法では、温度上昇法は融液が組成的過冷却になり不要な結晶核発生を回避できるため、高品質結晶が得られる可能性が高い。以下に、温度上昇率の限界と温度制御の検討結果を記す。

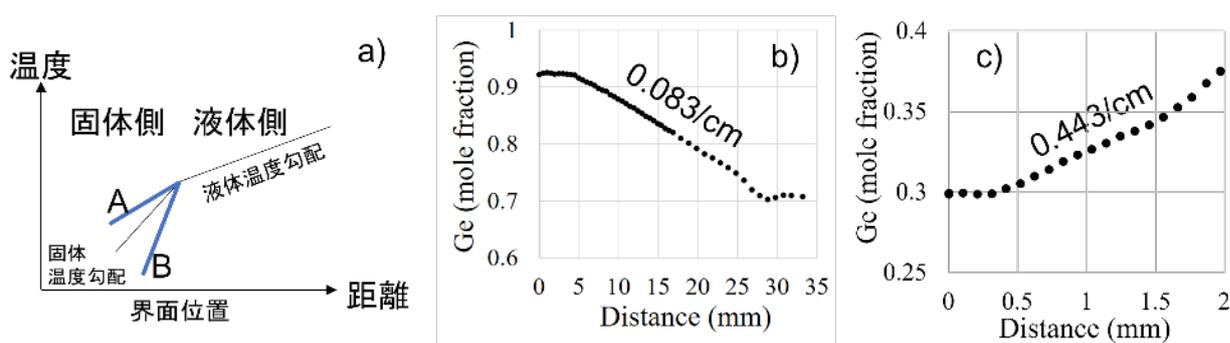


図 3-1-7. a) 成長軸方向傾斜組成限界と融液中の温度勾配の関係概念図、b) 中心軸が0.083mole%/cm 組成勾配で界面温度上昇させた直径 20mm 結晶、c) 中心軸が0.443mole%/cm 組成勾配で界面温度降下させた結晶

結晶成長界面前方の融液中の温度勾配 G_L と結晶中の温度勾配 G_S の比率は、潜熱を無視すれば各々の熱伝導率から、 $G_L/G_S = \kappa_S/\kappa_L$ 、の式で決められる。ここで、 $\kappa_{L(s)}$ は融液(結晶)の熱伝導率である。

結晶中の組成傾斜限界 C_L は、固体中の温度勾配 G_S から逆算される結晶の融点分布(固体温度勾配の黒線:図3-1-7a))に一致する。この黒線以下の結晶組成分布では結晶が温度勾配により結晶が融

解する。従って、融液中の温度勾配 (G_L) を大きくすれば、比例して組成傾斜限界 C_L も大きくなる。

結晶成長中のSiGe成長界面における平均的な温度勾配 $G_L=7$ (K/cm)での結晶組成傾斜限界は、 $G_L/G_S=\kappa_S/\kappa_L$ 、 $\kappa_S=7$ (W/mK)、 $\kappa_L=30$ (W/mK)とすると、 $G_S=30$ (K/cm)である。SiGe相図から、1%組成差につき平均5°C弱の温度差があるので、 $G_S=30$ (K/cm)は ~ 6 %/cm (0.06 mole/cm) が限界値として推定される。実験結果を図3-1-7b) に示す。結晶中心軸の平均組成がGeリッチ (Si_{0.2}Ge_{0.8}程度) のために組成差1%あたりの温度差が前述より大きくなるが、想定に近い組成勾配 0.083 mole/cm が確認された。この結果から、温度上昇成長法では大きな組成傾斜 ~ 0.5 mole/cmを得るには、バルク成長では困難な非常に大きな温度勾配75°C/cmが必要であることが推定される。

温度下降法で得られた傾斜組成実験の結果を図3-1-7c)に示す。結晶中心軸の組成傾斜は0.443/cmと非常に大きな勾配が得られたが、成長距離は2mm程度と非常に短い。これは、ヒーター温度降下により結晶成長界面温度が低下しGe組成が上昇し始めると同時に、融液中も過飽和状態となり、融液中の多結晶化によって成長が阻害されたためである。

図3-1-7b)に示す0.083 mol%/cmの成長軸方向傾斜組成もつ直径20mm SiGe結晶について、成長軸と並行に直方体を切り出し、断面のSEM像(右図3-1-8a)と組成像(右図3-1-8b)を撮影した。成長距離は30.3mmであり、右側の組成像ではSi種子とSiGe結晶界面から発生した割れ、熔融帯(Zone残部)残部の中心軸付近にはSi原料から種子側に向かって成長したSiGe結晶が確認できる。SiGe結晶の中心付近の切り出し痕は、円板結晶を切り出した跡である。また、組成傾斜があるため種子側から成長と共に組成像(図3-1-8b)のコントラストが暗く

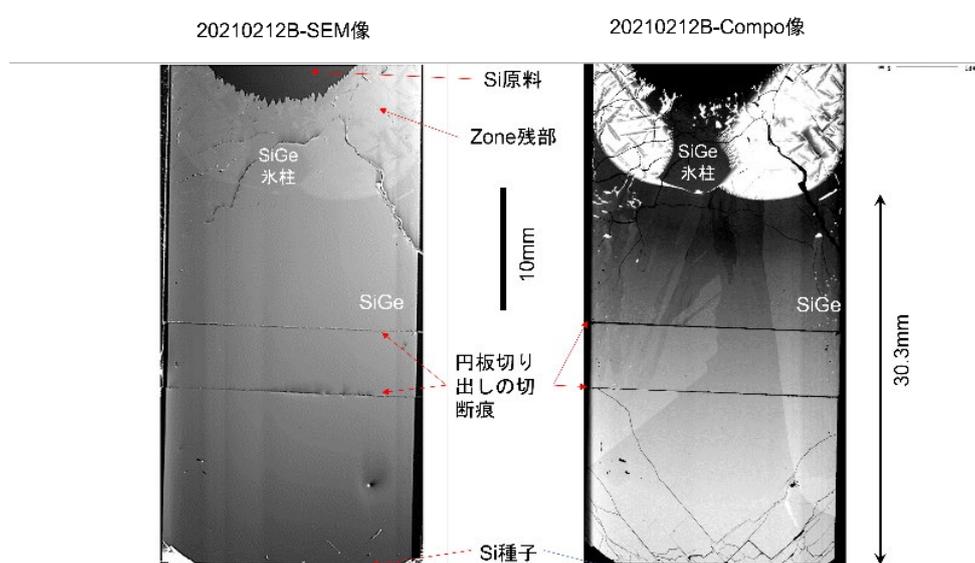


図 3-1-8. a) 図 3-1-7b)の傾斜組成分布結晶の中心軸で半分に分けて研磨した結晶断面の電子顕微鏡(SEM)画像。結晶の直径 20mm 成長距離 30.3mm。b) a)結晶の組成像(Si と Ge 組成差を強調した電子顕微鏡像)。SiGe 結晶表面に観察される幾何学的な模様で周囲より色の薄い箇所は、組成比率の違いではなく結晶方位の違いによるチャネリング効果で濃淡が発生している。

(Siリッチ)になる。この組成像について、ノイズを極力除き、コントラストを調整することで、切断断面の結晶成長縞(成長界面)形状を観察した。各成長距離の径方向組成分布と併せて図3-1-9に示す。黄色点線で補助した成長縞(成長界面)形状はほぼ同じ放物線形状であった。この成長界面形状は、均一組成結晶育成時と同様、成長距離7mm以上では殆ど変化しなかった。図3-1-7b)の中心軸組成分布から、この傾斜組成結晶成長実験では成長開始から約5mm弱の成長距離までは均一組成で成長させており、その後傾斜組成化のために成長界面温度を昇温させた。この組成傾斜開始時に、壁側で成長縞が不連続になる様子が組成像で観察された(赤丸領域)。図3-1-9の組成像下部両側に赤丸で示した領域において、壁側(坩堝壁)からの熱流入が大きくなり、成長した結晶の melt backが発生してSiGe結晶の一部が融解した痕跡が、成長縞の不連続面として観察されている。この壁側での不連続界面以降について、壁側での組成バラつきが成長と共に共に中心部に向かって拡がり成長距離24mm付近ではインクルージョンを発生させている様子が観察できる。

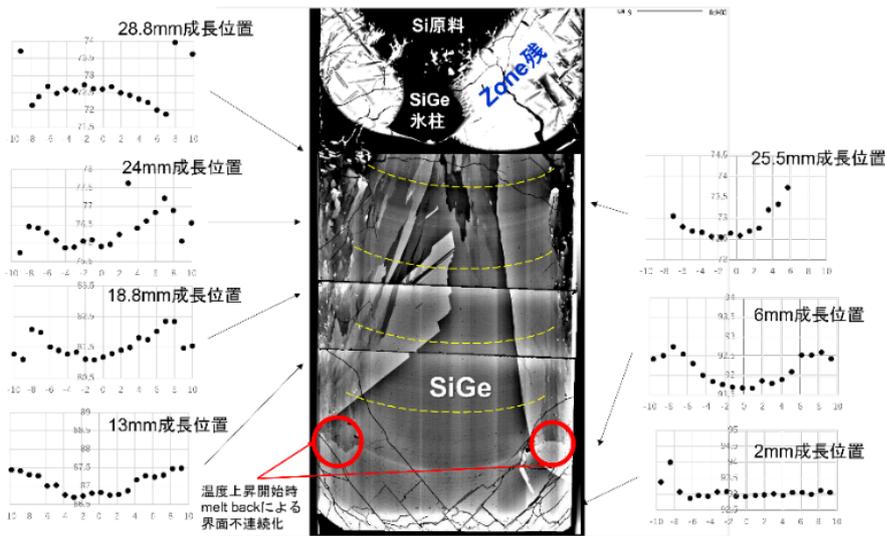


図 3-1-9. 図 3-1-8b をコントラスト強調させて結晶成長縞（黄色点線）を観察。成長距離 2, 6, 13, 18.8, 24, 25.5, 28.8mm の径方向組成分布。

成長軸方向傾斜組成制御を開始した成長距離（5mm以上）において、6mm成長距離から28.8mm成長距離までの径方向Ge組成分布を計測した結果（図3-1-9）、中心軸から半径±8mmの領域では、組成差は1%程度であり、中心軸が最もGe組成が低い（高温）。成長と共に界面形状と同様に下凸分布に変化する。軸・径方向の同時組成制御は検討中であるが、軸方向組成分布結晶でも、界面形状が殆ど変化しない準定常状態で成長し、径方向にも緩い組成分布を発生することが判った。結晶成

長界面は融液側に緩やかに凹状であり、中心軸付近にはインクルージョン発生は認められない。

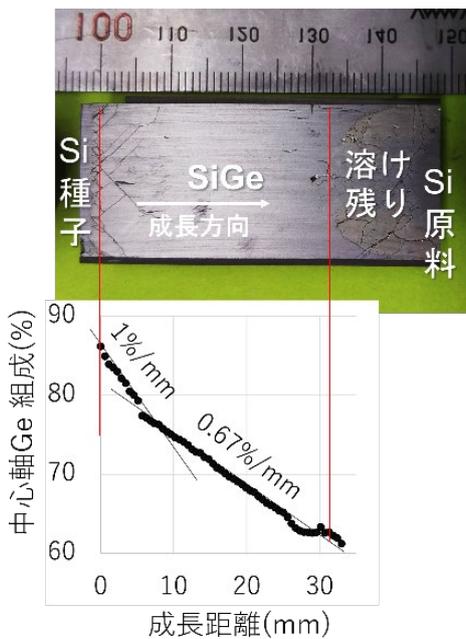


図 3-1-10. 成長方向に中心軸方向組成傾斜率を 1%/mm から 0.67%/mm に変更した結晶の断面写真と組成分布成長距離依存性。

この断面観察から、軸方向傾斜組成結晶を育成する際の課題として、温度均一から上昇時に移行する際の上昇率を緩やかにすることで、界面が平坦に近くなったところで傾斜させる方法を採用しなければ、成長結晶が melt back し、径方向の組成分布の乱れやインクルージョン発生の要因となる事が判った。

図3-1-10には、径方向の傾斜率を成長中に1%/mmから0.67%/mmに制御した実験結果を示す。軸方向の組成制御では、結晶成長中でも温度制御により、傾斜率の制御が可能であることが実証された。本研究では、実証として直線的な組成制御のみを実施したが、電気炉温度の制御により、滑らかな曲線状の組成制御も可能と考えられる。これは、レンズ内部の光線制御自由度を向上させることに貢献する。

次のステップとして、軸方向組成傾斜率と径方向組成変化の関係を把握することが課題である。

○棒状結晶を利用した結晶径方向傾斜組成

径方向組成制御には、2種類の手法で検討を進めた。一方向凝固で成長させる棒状結晶においても、緩やかではあるが結晶成長界面の湾曲により径方向の組成変化が期待できる。融液長さ20mmの短Ge原料を利用したSiGe結晶成長実験では、成長中心軸方向組成は0.1%/mm程度でほぼ一定であるが、結晶成長と共に結晶成長界面が湾曲（固液界面が結晶中央部で凹み、直径方向の組成分布が中央部から容器側周辺部にかけてGeリッチに変化することが観察された（図3-1-11a）。

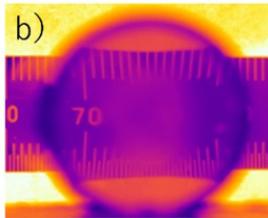
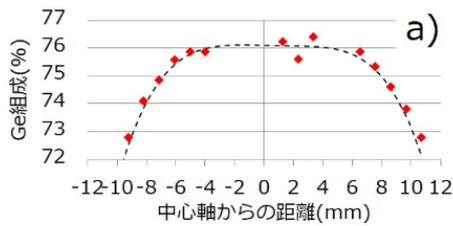


図 3-1-11. a)直径 20mm Si_{0.26}Ge_{0.74} 結晶の直径方向の組成分布。b)は a)の厚み 5mm 平板円板結晶の赤外透過画像。物差し画像がひずみ、GRIN 効果が確認できる。

この成長法は、均一組成レンズ製造には不適であるが、組成分布変化は屈折率変化を発生させるために、厚さ7mm程度の板状SiGe結晶でありながら図3-1-11bのようにレンズ効果（外周部の方がGeリッチであり屈折率が高くなる）が得られる。これは、我々の知る限りバルク結晶において初めて確認されたGRIN効果である。

この手法による径方向傾斜率は界面形状の湾曲率に比例すると考えられる。界面形状を積極的に湾曲させる手法は現在検討していないが、成長結晶の中心軸ではなく容器壁との接触部から積極的に抜熱できれば界面は湾曲する。

他の径方向傾斜組成結晶育成方法である、厚さ数mmの薄い円板状結晶を中心軸から径方向へ成長させる径方向組成制御に関する研究は（4）項に記す。

（2） Ge-Si 結晶の光物性値・基礎物性データ計測（担当：JAXA、トプコン）

（2-1）結晶品質評価（担当：JAXA）

本項では、SiGe結晶のレンズ特性に大きな影響を及ぼす、結晶中の酸素不純物に関する赤外吸収実験の解析結果を記す。SiGe結晶中の酸素（格子間）は、結晶中Siと結合することによって9 μ m付近に吸収ピークを示すため、酸素濃度の計測および赤外吸収と酸素濃度の関係は、レンズ用結晶の仕様・特性評価実施には非常に重要である。SiGe結晶の赤外線吸収物性の計測成果について、成果を纏めてエルゼビア社のJournal of Crystal Growth誌（査読付き雑誌）に論文投稿し採択された。

レンズ設計の基本的なパラメーターである、赤外吸収特性や屈折率組成依存性等は、(2-2)項に纏める。まず、レンズ加工や物性評価に供するための結晶の準備方法、事前評価方法を記す。

成長SiGe結晶を炭素容器から取り出し、赤外線カメラでSiGe結晶内部の様子を透過観察して、結晶の健全性（割れインクルージョン等が無いこと）を確認する。赤外線カメラの画素は384 \times 288ピクセルであり、結晶サイズが大きいかつ1cm程度に厚くなると1mm以下のインクルージョンを視認することは難しい。割れ箇所の方は、隙間が赤外線を強く反射することから、透過画像が暗く見えるため視認しやすい。良質な個所を円板として切り出して研磨し、4端子抵抗測定器を利用して数か所の面抵抗を計測。EPMA（電子プローブ顕微鏡）にて円板両面の直径方向組成分布を1~2mm stepで計測する。この際、表面のみの観察であるが、EPMAの組成像にてStriationやインクルージョンの有無を確認した。

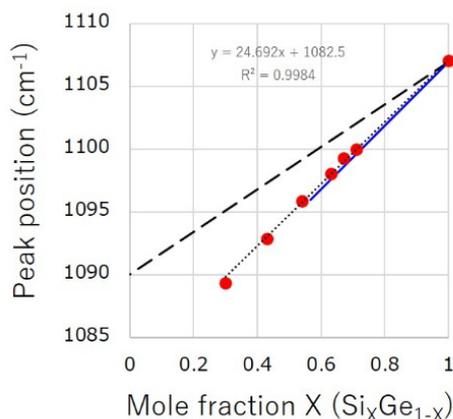


図 3-2-1. Si_{0.7}Ge_{0.3} 結晶における Si-O 吸収ピーク波数 (9 μ m 付近) の Ge 組成依存性。黒点線は米永ら、青線は Humlicek による報告。赤丸黒点線は本研究における測定結果。

本研究で得られた Si-O 吸収ピーク波数 (cm⁻¹) の組成依存性を図 3-2-1 (赤丸) に示す。黒太点線の東北大 米永らの結果ではなく、Humlicek らの Ge 組成依存性結果 (青線) とよく一致し、Ge 組成範囲が大幅に拡張され、Ge 組成依存性から EPMA を利用しなくても間接的に Si_{0.3}Ge_{0.7} 組成まで組成同定が可能になった。

図 3-2-1 の正確な赤外吸収ピーク測定結果から、SiGe 結晶の Si-O 赤外吸収ピークについて、モードグリューナイゼン定数の Ge 組成依存性、 $0.67 + 0.03X$ ($0.3 < X < 0.7$) を導出し、Ge 組成依存性が非常に小さく、純 Si 結晶の値 0.67 ($x=0$) とほとんど変化がないことを明らかにした。これは、Si-O 振動モードを与える原子振動の非調和項が Ge を混合しても殆ど変化しない、言い換えれば Si-O 振動は Ge の影響を受け難いことを意味している。

SiGe の 2 元合金系では、Si と Ge はランダムに結晶格子サイトを占有する。しかし、酸素は Si と Ge で結合エネルギーが異なり、結合エネルギーの大きい Si と酸素が結合し、酸素周囲から Ge は遠ざけられているため、Ge リッチの SiGe 結晶においても Si-O 結合周囲の原子配置環境が維持されて、モードグリューナイゼン定数が変化しなかったと考えられる。

前述した Si-O 赤外吸収ピークの組成依存性だけでなく、将来的な結晶中の酸素濃度制御に必要なピーク強度と SiGe 結晶中の酸素量の関係を明確にするために、SIMS にて結晶中の酸素濃度を測定し (>10⁻¹⁶ atoms/cm³)、9 μ m 付近の Si-O 赤外吸収ピーク値を割ることで、SiGe 結晶における 結晶格子間酸素濃度 C_0 (atoms/cm³) と吸収ピーク α (1/cm) の相関係数 (C_0/α) を導出 (2.56×10^{17} atom/cm²) した。この係数決定により、試料作製が困難であり計測も大型機械が必要になる SIMS 計測ではなく、簡易な赤外吸収から SiGe 結晶格子間の酸素濃度を推定することができる。以下に、相関係数導出の実験概要を示す。

以下は、SiGe 結晶中の不純物酸素に関して本研究で得られた成果の概要である。

本研究以前には、SiGe 結晶中の Si-O 吸収ピーク組成依存性は、チョクラスキー法で育成した SiGe 結晶を利用した 2 例のみ報告されており、Ge 組成の増加と共に格子間酸素は減少しピーク波数も低下 (赤方偏移) するが、2 つの報告例では Ge 組成依存性に大きな乖離があった (図 3-2-1 の黒太点線と青線)。

TLZ 法を利用して育成した SiGe 結晶について、組成分布決定は、EPMA (電子線プローブ顕微鏡) で実施し、2 次イオン質量分析 (SIMS) で酸素濃度の同定を行った。エリプソメーターを利用して、各 SiGe 結晶の屈折率と消衰係数を導出し、消衰係数から吸収係数を計算した。吸収係数の波長依存性は、次項 (2-2) 結晶光学物性評価 (担当: トプコン) に示す。

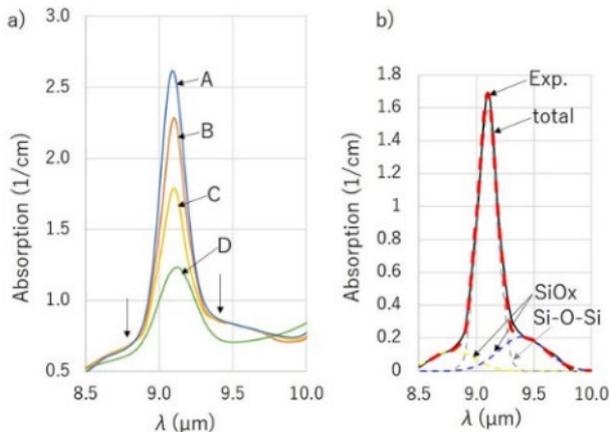


図 3-2-2. a) 酸素濃度の異なる 4 つの Si_{0.7}Ge_{0.3} 結晶における Si-O 吸収ピーク酸素濃度依存性 (8.5μm において吸収係数値を揃えた)。b) a) の B 結晶における Si-O と SiO_x ピーク (黒実線) のガウシアン曲線フィッティング結果 (点線)。赤点線は Si-O、SiO_x のフィッティング曲線の合計。

米永らの結果 ($5 \times 10^{17} \text{atom/cm}^2$) の半分程度であり、純Siの値 ($3.26 \times 10^{17} \text{atom/cm}^2$) より小さい。米永らの論文では、9μmの吸収ピーク形状がややブロードでありピーク値が小さい傾向にあるため、相関係数値が大きくなったと考えられる。更に、SiO_x析出の効果は考慮されていない。また、純Siと比較してSiGeでの相関係数値が小さくなると、前述の (C_0/α) の関係から、同じ酸素濃度でもSiGe結晶の方が高い吸収ピークになることを示している。

図3-2-2a)中のAからDの4結晶のうち、もっとも酸素濃度が高いA結晶 (Si_{0.7}Ge_{0.3}) において、光透過率とSIMSを併用して酸素濃度の成長距離依存性を調べた。(図3-2-3)。前述の通りで解析した赤外透過計測法 (9μmの吸収係数値から、ベースライン分を引き、前述した校正係数を利用して酸素濃度を算出) は、SIMSより低い値が計測されたが、計測領域が3mm直径と通常の計測領域の10mmより小さいことによる計測誤差、SIMSはアモルファス状のSiO_x酸素も計測するが、赤外透過法では格子間酸素しか計測しないため、赤外透過法が低い酸素濃度となる可能性が考えられる。

両測定において、結晶中の酸素濃度が成長と共に $1 \sim 1.5 \times 10^{17} (\text{cm}^{-3})$ 増加

していることが判明した。結晶製造過程において、電気炉温度は下降傾向で制御することから成長と共に雰囲気酸素 (石英由来) の分圧は下がる。また、原料のSi結晶は両方とも同仕様のFZ結晶を利用しており、原料結晶からの酸素の供給も同程度である。従って、Si_{0.7}Ge_{0.3}結晶中の酸素の偏析係数が1より小さいと考えられる。実際、米永らによりSi95%結晶 (チョクラルスキー法製造結晶) の酸素偏析係数が、酸素濃度が今回と同様の $10^{17} (\text{cm}^{-3})$ 台では0.54と報告されている。

Si_{0.7}Ge_{0.3}結晶について、結晶中の酸素濃度が異なる4結晶 (図3-2-2aのA, B, C, D結晶) を育成した。結晶中の酸素濃度はSIMSで計測した。

SIMSでは、SiGe結晶中の酸素濃度は、格子間酸素のみでなくSiO_xとしてSiGe結晶中に析出する酸素も含まれている。それらの赤外吸収は格子間酸素の赤外吸収ピーク位置と重なることから (図3-2-2aの8.8、9.4μm付近のショルダー)、上記の相関係数計算には吸収ピーク高さから酸素濃度のSiO_x寄与を引く必要があった。

8.5μmと10.0μmでベースラインを引き、図3-2-2bのように各結晶での吸収曲線をガウシアンフィットした。興味深いことに、9μmのメインピーク高さは2倍程度異なるが、析出SiO_x量とピーク位置と高さは同程度であった。A~D結晶各々の9μm位置のピーク高さを相互に引き算することによって析出SiO_xの影響をとり除き、正確な格子間Si-O濃度と赤外吸収ピーク強度を導出した。

この相関係数は、唯一の先行研究である東北大

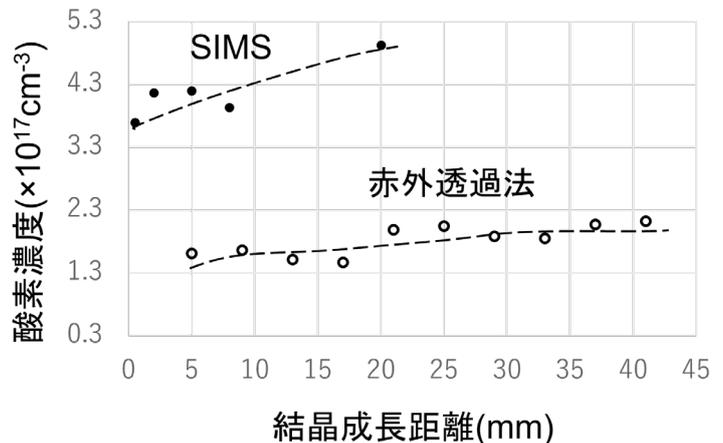


図 3-2-3. Si_{0.7}Ge_{0.3} 結晶中の酸素濃度成長距離依存性。SIMS による計測結果 (●) と赤外透過法で吸収率を計算し校正係数から酸素濃度を導出した結果 (○)。

図3-2-3のSIMSと赤外透過法との差分の成長距離依存性より、アモルファス状SiO_x増加について議論が進む可能性がある。赤外透過で計測される格子間酸素量は成長距離と共に微増であるが、SIMSでカウントされる格子間酸素とアモルファス状SiO_xの合計量は大きく増加している。これは、成長距離と共にSiO_x増加を意味しており、融液中の酸素が1以下の偏析により濃縮され、格子間に入りきらない酸素が析出している可能性も考えられる。

(2-2) 結晶光学物性評価 (担当: トプコン)

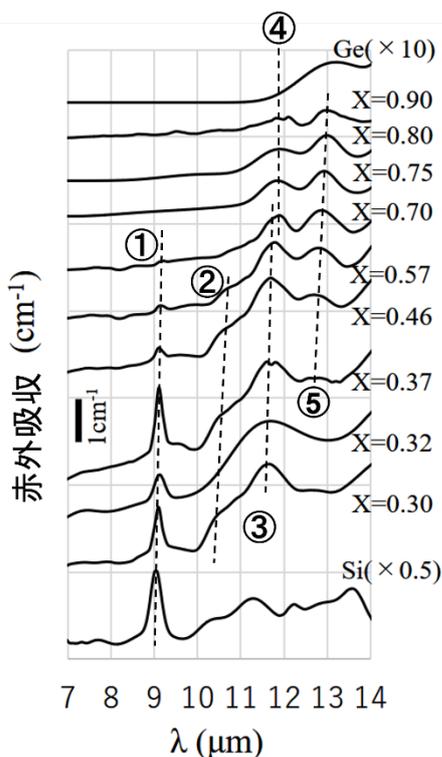


図 3-2-4. Si(1-X)Ge(X) (0<X<1)の7-14μmにおける赤外吸収ピーク。①から⑤まで5本のピークを観察した。各組成について、ベースラインをシフトさせて表示。

JAXAにおいてTLZ法で育成したSiGe結晶について、赤外光学結晶として重要な2-20μm波長領域での屈折率・消衰係数・透過率を赤外分光エリプソメトリー(宇都宮大学機器分析センター)と分光器(トプコン)を利用して室温で測定した。

SiからGeまでの吸収係数波長依存性の組成変化を図3-2-4に示す。図中の7-14μm領域について、主な吸収は5本である。吸収ピーク①(9μm)はSi-O-Siの振動モードで前項(2-1)において議論した。Geリッチ組成で観察される、11.9μm付近の④ピークおよび12.9μm付近の⑤ピークはSiとGeの局所的振動モード(Local Vibration Mode)と同定されている。しかし、②(10.5μm付近)、③(11.5μm付近)の振動モードは報告されていない。10.5μm付近の②ピークは、純SiのT0(transverse optical mode)の2倍波と波長(振動数)が一致する。Geを50%程度混入してもSiの横光学モードが生き残ることは興味深い。10.5μm付近に吸収ピークを有するために、8-14μmの領域での光学材料利用にはピーク強度の低減が必要である。11.5μm付近の③は、ラマン散乱の結果では、Geに囲まれたSiの局所振動モードと解析されている波数とSi-Siの振動モードの波数を足し合わせた波数と一致している。いずれのピークも緩やかな組成依存性を有しているが、(2-1)項で議論した①ピークのグリューナイズン定数導出以外の解析は実施していない。

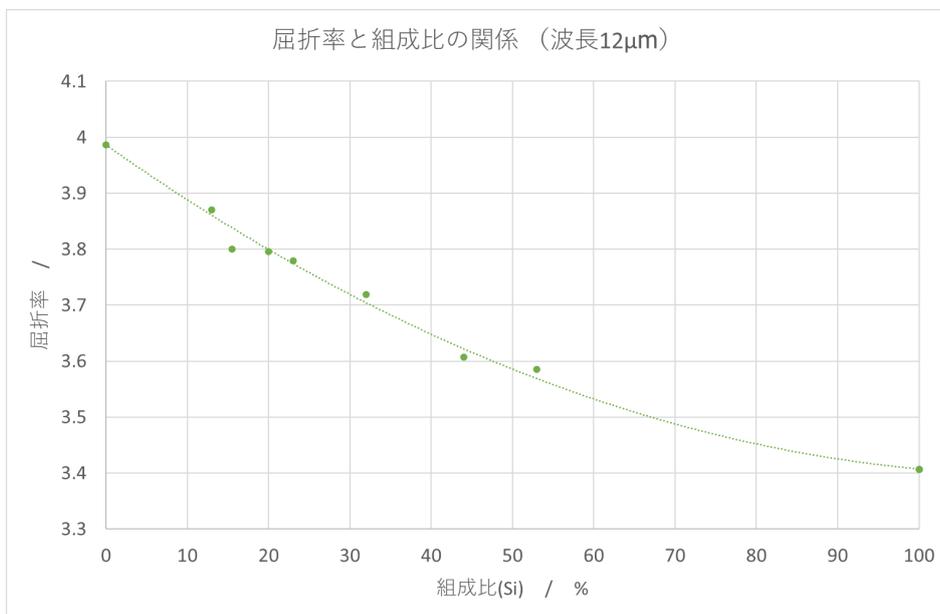


図 3-2-5. Si(1-X)Ge(X) (0<X<1)の12μmにおける屈折率組成依存性

屈折率値の組成依存性は、レンズ設計と反射防止コートの厚み設計には欠かせない物性値である。解析結果の抜粋として、SiGe合金の12 μ mにおける屈折率組成依存性を図3-2-5に示す。前述の2.3(1)項で報告した40mm結晶成長させたSiGe合金から切り出した結晶を利用している。前述したとおり、結晶性の向上に伴い屈折率値のバラツキが改善され、**組成依存性は次の2次曲線でフィットできた**。また、各組成の屈折率波長依存性はセルマイヤー式でフィッティングされており、次項(3)で示す赤外レンズ設計の重要なパラメーターとして利用することができた。

(3) 屈折率分布Ge-Siレンズの光線解析による基礎特性計算 (担当: トプコン)

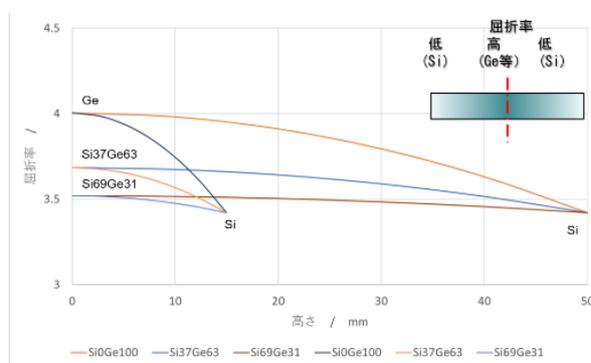
(3-1) 屈折率分布SiGe結晶レンズの基礎特性の計算

屈折率の空間分布を表す式として、光学設計ソフトウェアの屈折率分布 (GRIN) 材質の定義に含まれている関数式を利用した。屈折率分布SiGe結晶では、レンズ中央部の屈折率に対して周辺部の屈折率を高くまたは低くすることが可能なことから、ロチェスター大学形式GRINの式を用いた。

まずは当社で一般的な光学系に使用するレンズ外径を想定して ϕ 30mm、 ϕ 100mmのレンズ外径の集光の基礎特性を計算する。

基礎特性を計算するにあたり屈折率分布SiGe結晶レンズの屈折率勾配を設定する。レンズ中心部分の屈折率について、Geの含有が多い順に代表的な3つのタイプを例としてあげる。Ge、GeリッチのSi含有率37%のSi37Ge63、SiリッチのSi含有率69%のSi69Ge31の3タイプである。屈折率勾配を決める上で、レンズ外径となる周辺部高さ15mm、50mm位置の屈折率をSiとして最も大きな屈折率勾配を持たせた (図3-3-1)。

Radial-GRINレンズの屈折率勾配の設定



※1. GRINレンズ中央部の屈折率をGe (Si0Ge100), Si37Ge63, Si69Ge31とする。
 ※2. 周辺部(高さ15mm, 50mm)の屈折率をSiとする。

図 3-3-1. Si、Ge、Si37Ge63、Si69Ge31 円板結晶屈折率の径方向勾配設計値

屈折率分布SiGe結晶にて基本的な集光特性を確認すると上記のような屈折率勾配では凸レンズ型の集光特性を持つ。中央部に対して周辺部の屈折率を小さくすることにより凸レンズ型の集光特性を屈折率分布SiGe結晶が持つことがわかる。また中央部に対して周辺部の屈折率を大きくすること

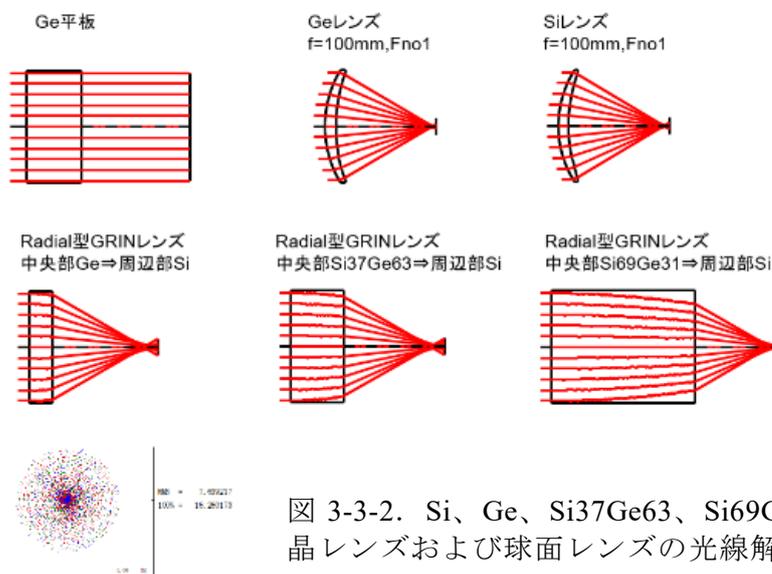


図 3-3-2. Si、Ge、Si37Ge63、Si69Ge31 円板結晶レンズおよび球面レンズの光線解析図

により凹レンズ型の集光特性を屈折率分布SiGe結晶が持つことになる。では具体的に焦点距離100mm、F値1.0の凸レンズの光路を図3-3-2に示す。

このように平板でも集光特性があることがわかるがGeレンズまたはSiレンズ程小さな集光特性が得られない。そのことから、製作難度が高くなるがレンズ形状にしてかつ非球面形状にする組み合わせにより集光特性を効果的に上げる利用が良いとした。

(3-2) レンズ系の小型化と枚数削減の検討

上記基礎特性の計算でも述べたように、屈折率の空間分布を表す式として、光学設計ソフトウェアの屈折率分布 (GRIN) 材質の定義に含まれているロチェスター大学形式GRINの関数式を利用した。

屈折率については、赤外分光エリプソメーターで測定した値からセルマイヤーの分散式で近似し、その分散式から求めた値を使用した。このことにより、任意の波長で設計が可能になる。注意点として、赤外分光エリプソメーターでの測定値には、十分な測定精度がないことがあげられる。実際のレンズ系を作るには、より精度の高い最小偏角法を用いた屈折率測定が必要である。

レンズ系の設計として、空間的な屈折率分布を最適化して光学性能を計算した。広視野角（視野角 200° ）のレンズ系では、レンズの中央部分より周辺部分で集光性能を必要とする第一レンズの凹型のレンズに屈折率分布レンズを適用した。各視野の光束が通る位置が異なりかつレンズ周辺で大きな凹レンズの屈折力を必要とする。屈折率分布かつ非球面特性を持たせることになる。ただし、屈折率分布型のレンズを使用しない場合においても、第一レンズの凹レンズに非球面形状を有している。結果、第一レンズに屈折率分布かつ非球面の特性を持たせたことにより、視野周辺の収差が補正され、既存のレンズ群の第一レンズ後ろに配置していた第二レンズを削減できた。

次に、均一組成SiGe結晶レンズにて標準レンズ（焦点距離100mm）の設計では、均一組成SiGe結晶レンズで構成した標準レンズに、各々のレンズに屈折率分布を持たせ、SiからGeの屈折率の幅内で最適な分布をロチェスター大学形式GRINの関数式にて最適化を試みた。

光学性能、主にMTF性能が視野全体で良好になるように最適化を行う。本光学系においては凸レンズおよび凹レンズに2種類の屈折率分布レンズを使用することで、均一組成SiGe結晶レンズより良好な性能を得られた。レンズ内部の径方向屈折率分布を最適化することによりレンズの小型化かつ軽量化の可能性を示唆するものである。

屈折率分布SiGe結晶レンズの屈折率分布の最適化を行った凸レンズ及び凹レンズ共に中央の屈折率に対して周辺にかけて屈折率が小さくなる。本光学系において、レンズの小型軽量化に最適なレンズ内部の径方向屈折率分布は、図3-3-3のような屈折率分布SiGe結晶レンズの屈折率勾配になる。

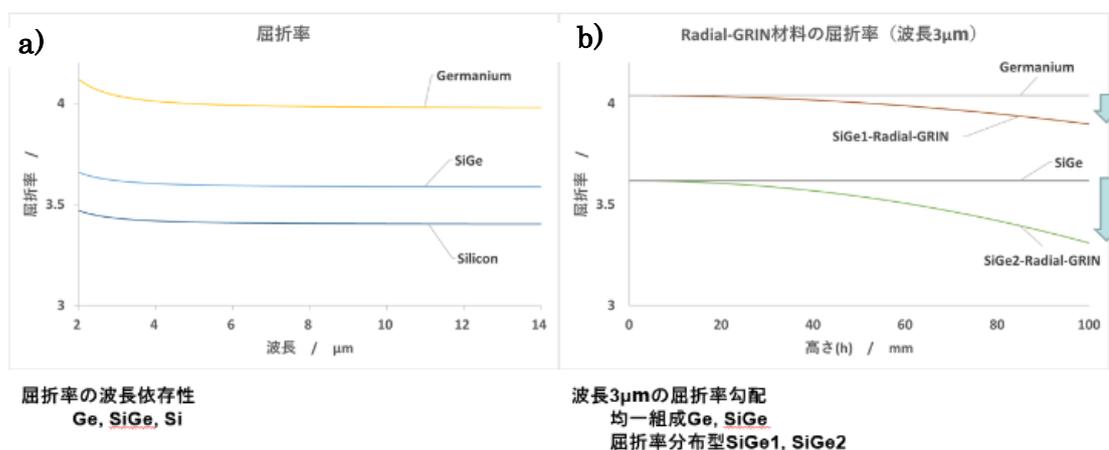
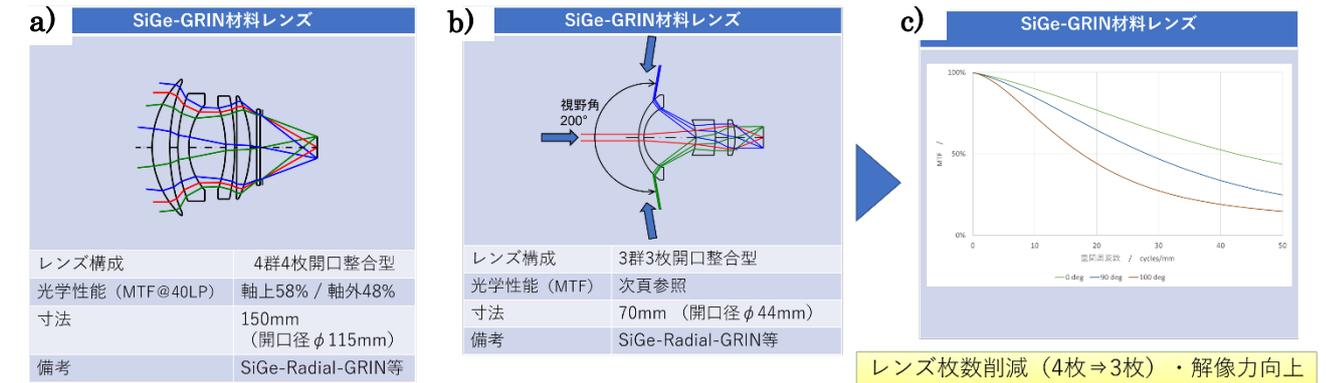


図 3-3-3. a)均一組成 Si、Ge、SiGe 結晶の屈折率組成依存性、b) 径方向屈折率傾斜結晶の波長 $3\mu\text{m}$ における径方向屈折率分布。半径方向に向かって屈折率が小さく(Si-rich)になる設計。

(3-3) レンズ系設計例

GeSi均一組成、GRIN結晶をレンズ系の一部として構成した場合のレンズ設計を実施した。代表的な設計例を2例、図3-3-4に示す。



レンズ枚数削減 (6枚⇒4枚) ・小型化

図 3-3-4. a) SiGe-GRIN レンズを利用したレンズ設計例。従来の 6 枚構成から 4 枚構成へ 2 枚削減可能・小型化可能。b) SiGe-GRIN レンズを利用した広視野角レンズ系設計例。c) b)の広視野角レンズ系における MTF 計算値

SiGe-GRINレンズの利用により、従来は6枚構成で合ったレンズ系が4枚構成となり、2枚の削減効果が得られており、広視野角のレンズ系では、4枚構成のレンズ系が3枚構成となり、更に分解能 (MTF値) の向上効果が期待できる結果が得られた。

上記4枚構成レンズ系 (図3-3-5aに再掲) のMTF特性についてMTFを計算した結果が図3-3-5b)である。横軸の空間サイクル50 (10μmピクセルサイズ) でのMTFは40%程度である。光線解析の結果から、GeとSiGe結晶では屈折率の波長依存性が異なっており、2種の組み合わせは色収差の低減に非常に有効であることが実証された。

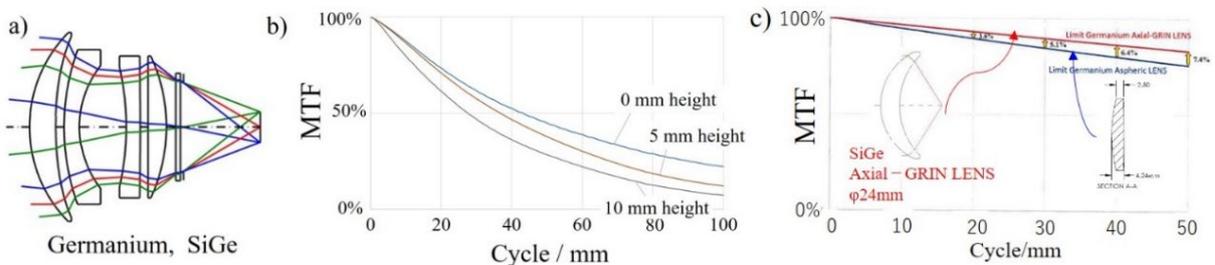


図 3-3-5. a) 均一組成、傾斜組成 SiGe 結晶と Ge 結晶を利用したレンズ系概念図。b)はレンズ系の分解能 MFT 計算値。c)F=0.56 となる屈折率分布球面 SiGe 結晶単レンズと非球面 Ge レンズの MTF 比較値。前者の方が高い MTF となっており高分解能である。

本研究で目標としている屈折率分布レンズの分解能性能を評価するため、レンズのF値 (0.56) を揃えて、市販品の非球面Geレンズと軸方向屈折率分布 (光軸方向に屈折率が分布する) の球面SiGeレンズについて、MTF値を比較した。結果を図3-3-5cに示す。この結果、空間周波数が高いほど非球面GeレンズよりSiGe-GRIN球面レンズのMTF値が高くなり、分解能が向上する可能性が示された。 現在、赤外線カメラのセンサは、波長程度 (数μm) のピクセル加工が可能になっておりレンズ分解能向上が課題である。本研究が目指している屈折率分布レンズ材料は、この課題解決に貢献すると考えられる。

TLZ法で育成した直径30mmと20mmのSiGe結晶を利用して、球面および非球面レンズを製造した。図3-3-6にトプコン製の世界初のSiGeレンズ（両球面直径20mm）を示す。図3-3-7には、直径30mmの両球面SiGe結晶レンズ外観と、赤外透過光で観察した金属メジャーの拡大画像を示す。レンズの曲率に合わせて拡大されており、レンズ機能が確認できる。

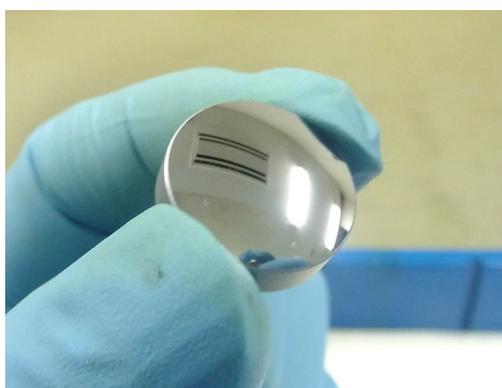


図 3-3-6. 世界初の SiGe レンズ

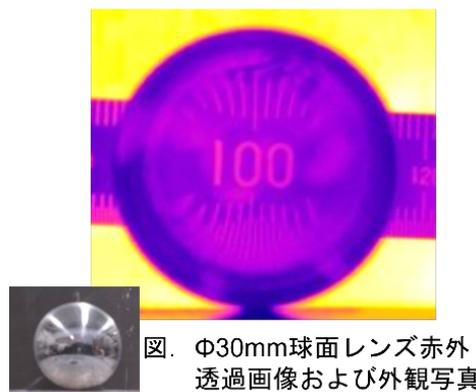


図 3-3-7. SiGe レンズの外観写真（左下）と赤外線透過（8-14μm）写真。

図3-3-8に、Si₅₄Ge₄₆結晶で製造した、直径17mmの非球面レンズ系の焦点距離およびMTF値を示す。空間周波数が20/mmまでMTFの設計値と実測値が非常によく一致しており、20/mmにおいても70%を維持している。この結果、屈折率計測値の妥当性とレンズ加工技術および加工精度が確立された。

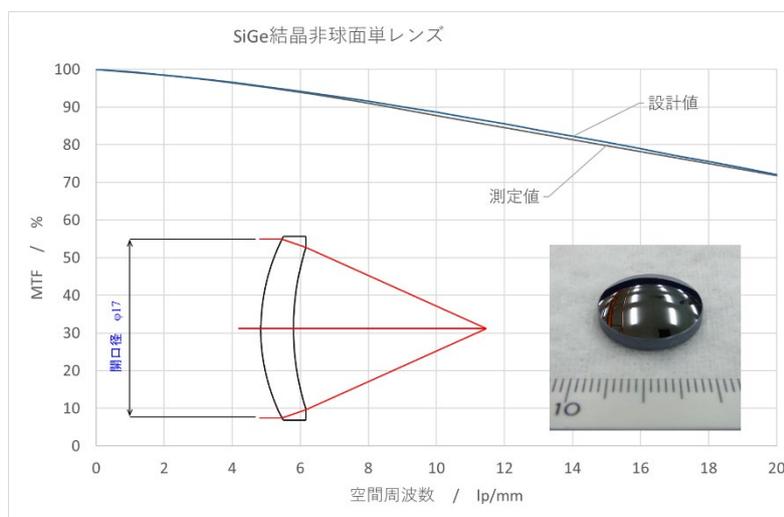


図 3-3-8. 直径 17mm の非球面 SiGe レンズの外観写真（右下）焦点距離概念図、および空間周波数 20/mm までの MTF 設計値と計測値。

最終年度の非常に大きな成果として、反射防止コートの試作成功が挙げられる。Si_{0.2}Ge_{0.8}組成の2mm厚平板結晶について、広帯域の多層反射防コートの試作を実施した。コート有無による透過率向上について図3-3-9に示す。未コートでは、大きな反射率の影響から50%程度の透過率であったが、コートにより3-5と8-10μmの領域で95%平均の透過率が計測された。

反射防止コートの設計値と実測値はよく一致しており、屈折率とコート材の設計及びコート厚みが妥当であったと考えられる。10μm以上の領域では、設計値と実測値に数パーセントの差があるが、屈折率値の誤差要因などが考えられる。この結果により、中赤外の3-5μmと遠赤の8-14μmの領域の両方で、SiGe結晶を利用できる可能性があることが初めて確認された。この結果は令和4年3月開催の応用物理学学会で報告し、他業者からも注目を集めた。

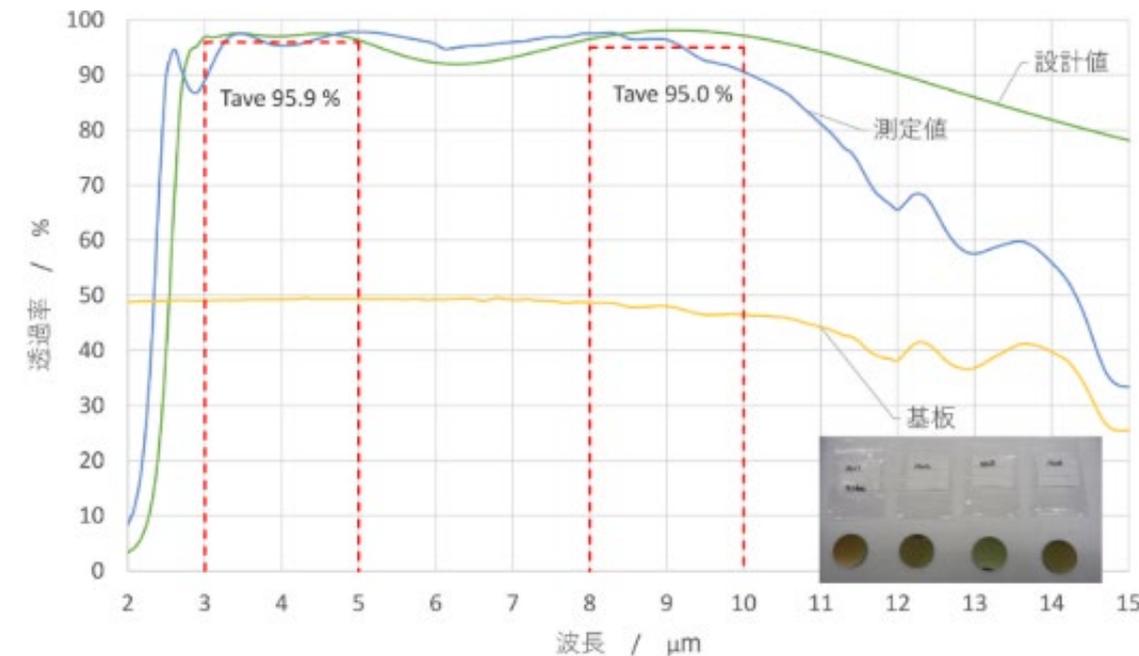


図 3-3-9. Si₂₀Ge₈₀ 結晶の 2-15 μm までの透過率波長依存性。反射防止コート無（黄色線）、青線（反射防止コート付き）、緑線（設計値）。コート付き結晶写真。

SiGe結晶の屈折率値はエリプソメーター計測データの解析から導出されたが、より精度の高い屈折率計測方法として結晶を数cmサイズのプリズム形状に加工して分光法から屈折率を導出する手法も必要である。

（4） 径方向組成分布制御結晶の成長モデル構築と検証（担当：JAXA）

従来の、SiGe結晶を軸方向に成長させる一方向凝固では、結晶成長速度が0.1mm/hr程度と遅い事、径方向の自由な組成制御が難しいことから、厚みが3mm程度の薄いSiGe結晶円板を径方向に成長させる結晶成長法について研究を実施した。

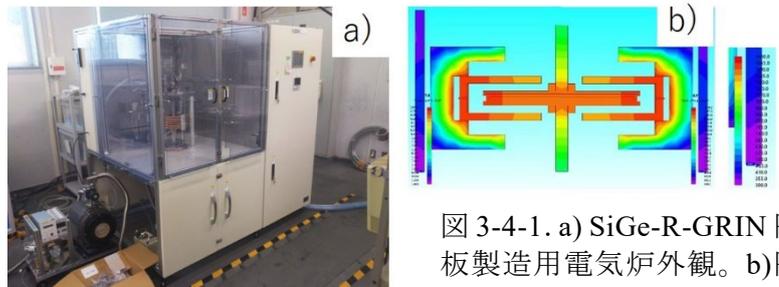


図 3-4-1. a) SiGe-R-GRIN 円板製造用電気炉外観。b) 円板成長結晶の計算機シミュレーションによる温度分布。

この成長法では、従来の管状電気炉とは異なり、円板状炭素容器を容器外周付近から加熱する必要がある。容器を取り囲むように炭素材料を配置し、電磁誘導で加熱することで容器に径方向温度勾配を持たせて加熱する電気炉を設計製造した。本電気炉を利用した実験では、11結晶の結晶成長実験を実施した。

図3-4-1a)に導入した電気炉の外観を示す。電気炉は高周波加熱により試料容器（炭素）の周囲に配置された炭素素材を加熱する。この形状を工夫することで中心軸から円周に向かい温度の勾配が形成されている（図3-4-1b）。中心軸は抜熱性能を向上させるために棒を設置している。また、チャンバー内は雰囲気制御が可能となっており、真空（0.1Pa程度）から大気圧まで制御可能である。試料容器は直径が100mm厚さ9mmであり、SiGe結晶の厚みは3mmである。容器中心軸には別途作製したSiGe結晶を配置し、それを種子結晶としてSiGe結晶を径方向に成長させる。

電気炉の立ち上げとして、制御用熱電対位置の検討、結晶組成制御に必要な $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 程度の温度制

御を実現するパラメーター（PID）検討を実施し、800°C（制御用T.C.の計測温度、SiGe結晶では1000°C程度）において、温度安定性±0.2°C以内の制御条件を見出した。

円盤状の炭素容器は、棒状結晶の実験と同様な石英管による真空封入が困難であり、電気炉内部の真空度を制御することでSiとGeの蒸発・熔融状態での酸化を抑制した。また、容器中心軸から外周部に向かって線形ではなくやや上に凸の温度勾配が望ましいが、電気炉設計のシミュレーションでは中心軸付近では下に凸の温度分布が予想されていた。これは、成長初期に組成的過冷却による多結晶化を発生する可能性があり、上凸の温度分布条件を探す必要がある。

また、炭素容器にヒートシンクを取り付けて容器からの抜熱性能を向上させ、中心部の温度低下を試みる。ヒートシンクを取り付けた容器の写真を示す。接着は超高温耐熱カーボンペースト（G7716）とアロンセラミックE型で実施したが、G7716は高温熱処理後に剥が発生したため、熱伝導率は落ちるが、強度の高いアロンセラミックを採用した（図3-4-2）。



図 3-4-2. 抜熱促進用のヒートシンクを取り付けた炭素容器

径方向傾斜組成結晶成長実験結果として、組成的過冷却による多結晶化が発生しづらい、熔融部が短い条件（幅10mm程度）の結果を図3-4-3に示す。外観からは、育成結晶中に空隙は観察されず（図3-4-3a）、均質な結晶が得られている。図3-4-3bに示す組成勾配は、φ50mm Si種子とSiGe境界を0mmとして、種子側から外側の原料側に、0.28%/mm（～8.5K/cm）と設計結果から妥当な温度勾配が発生していたことが判った。しかし、SiGe結晶部には放射線状の割れが多く発生していた（図3-4-3a）。この割れは、炭素容器とSiGe結晶の熱膨張率差よりも、種子結晶とSiGe結晶の熱膨張率差に大きく影響されると考えられる。従って、種子結晶をより熱膨張率差が小さい、SiGe種子結晶、若しくは炭素結晶を利用することで、割れの抑制が可能になると考えられる。育成結晶中には、インクルージョンも確認されており、これらの結晶品質の向上が課題である。

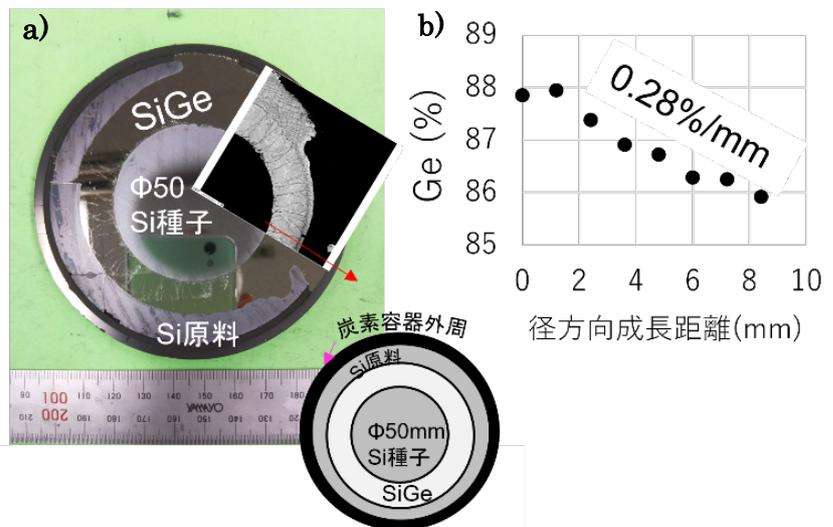


図 3-4-3. a)直径 50mm の種子結晶を利用した SiGe 円板結晶外観写真および電子顕微鏡組画像。b) 種子と SiGe 境界を 0mm とした径方向 Ge 組成分布

次に、熔融帯幅を倍の20mmに増加させた仕様にて結晶育成した実験結果を示す（図3-4-4）。成長結晶には、前述した熔融帯幅が10mm程度の短い結晶では観察されなかったセンチメートルサイズの引け巣が発生（図3-4-4a）した。結晶成長した部分の組成分布（図3-4-4b）は、0.26%/mmの勾配で傾斜組成成長しているが、組成バラつきが大きく、インクルージョン、結晶割れも観察される。この

組成バラつきは組成的過冷却による減少と考えられる。

引け巣現象は、溶融帯幅の増加と共に発生しやすくなる。溶接作業時に観察されるブローホールに類似した現象と考え、容器や結晶の仕込み時にガス発生の要因となる汚れに一層注意する必要がある。別の原因として、炭素容器内部に窒化シリコン等の蒸着があり、融液との濡れ性が悪化して引け巣をつくることも考えられる。これは雰囲気真空ではなくArガスなどに換える対策を検討している。

今後の研究方針として、90mm径より小さい結晶径の結晶を利用した成長実験にて、熱電対を2-3本利用した炭素容器上の温度計測から、理想的な径方向に凸形状をもつ熱分布を形成できる容器条件の探索。溶融部が短い結晶を利用した電気炉の温度条件をより詳細に決める実験を実施する必要がある。

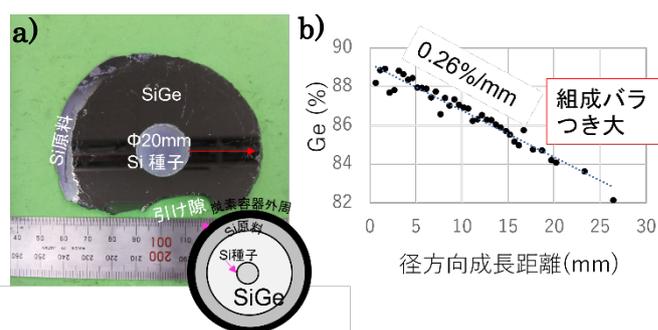


図 3-4-4. a)直径 20mm の種子結晶を利用した SiGe 円板結晶外観写真。成長距離は約 25mm。b) 種子と SiGe 境界を 0mm とした径方向 Ge 組成分布

(参考文献)

1. Y. Arai, Y. Katano, K. Tsubaki, S. Uchida and K. Kinoshita, "Infrared properties of interstitial oxygen in homogeneous bulk Si_{1-x}Ge_x crystals", Journal of Crystal Growth 565 (2021) 126128, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126128>.
2. Yasutomo Arai; Yoshifumi Katano; Koji Tsubaki; Shigeki Uchida; Kyoichi Kinoshita, "Silicon-germanium alloy for infrared GRIN materials" SPIE Proceedings, doi: 10.1117/12.2584502.
3. 日本赤外線学会第29回研究発表会、“屈折率分布 SiGe 結晶材料の研究“、荒井康智、片野佳文、椿浩二、内田茂樹、
4. 日本赤外線学会第30回研究発表会、“赤外レンズ用傾斜組成SiGe結晶の製造と赤外特性“、荒井康智、片野佳文、椿 浩二、内田茂樹、2021年10月21日
5. 第50回結晶成長国内会議、“赤外線レンズ用SiGe バルク結晶の育成”、荒井康智、椿 浩二、片野佳文、内田茂樹、2021年10月28日
6. 第69回応用物理学会春季学術講演会、“混晶バルク SiGe結晶の赤外屈折率及び吸収特性”荒井康智、椿 浩二、片野佳文、内田茂樹、2022年3月25日 (青山学院大学)

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

- 均一組成結晶を利用して、直径17と24mmの球面および非球面のSiGe結晶レンズ試作し、MTF値と焦点距離について、設計値と実測値の非常に良い一致が得られたこと。
- 屈折率分布レンズ試作に向けて、均一組成SiGe窓材の実用化に直結する反射防止コート試作成功したこと。
- SiGe GRINレンズを利用したレンズ系を設計し、予想以上に従来品よりレンズ枚数削減効果が高いこと、分解能の向上効果が期待できることが判明したこと。
- レンズ加工用に、直径50mm厚み14mmの均一組成結晶を育成できたこと。
- Ge結晶を窓材として利用する際の弱点である硬度について、当初は、Siとの合金化によって、線形で硬さが変化すると想定していたが、固溶強化と考えられる現象により、硬さが2割程度向上する効果が確認されたこと。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

- 本研究で得られたSiGeレンズの設計例と反射防止コートの成果は、実用上の意義が非常に大きく、成果を報告した2022年春の応用物理学会においても関連研究者や業者から注目を集めた。
- 現在、SiGe結晶製造に関する本研究の成果を結晶製造メーカーに技術移転し、SiGe結晶の量産を計画している。大口径のSiGe結晶製造、傾斜組成SiGe結晶の製造に向けて、具体的な電気炉仕様をメーカー側と調整中である。この研究成果の社会実装には、結晶大口径化に必要な電気炉製造が最初のステップであり、資金的課題があり電気炉サイズの縮小（結晶口径の縮小）も選択肢の一つとなっている。これを克服するために、橋渡し研究や他の競争的研究費への応募を模索中である。
- JAXAでは、営為としてSiGe結晶の宇宙実験を実施している。2021年末から2024年末まで実施予定であるが、本研究の成果である赤外光吸収率と抵抗値の関係、酸素やボロン不純物の混入制御に関する議論は、試行回数が非常に制限された宇宙実験の実験条件選択に大きく貢献した。更に、宇宙実験の共同研究者の研究室に所属する修士学生の修士論文作成に貢献した。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

特になし。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

本研究期間を通じて、コロナ禍ではあったが、1ヶ月に1回のペースで定例会を継続的に実施した。この定例会を通じて、研究の進捗確認が非常にスムーズに実施することが可能になり、定期的な資金使用状況の確認と使用計画、実験計画策定の効率化が可能になった。

5. 2 経費の効率的執行

旅費および謝金の執行について、可能な限り経費を抑制しつつ成果を得るためにインターネット会議での利用を実施した。また、外部機関の装置利用に際しては、なるべく出張せず試料の送付のみで計測を実施できるように配慮した。

6. まとめ、今後の予定

本研究の成果として、SiGeの窓材・レンズ材の実現に向けて飛躍的な発展があった。更に、SiGe製造の社会実装として、具体的にメーカーと議論を進めており、数年以内に世に出せる製品が製造できると確信している。

結晶の大口径化に必要な電気炉製造には資金的課題があるが、これを克服するために、橋渡し研究や他の競争的資金への応募を模索中である。

本研究で明らかになった、SiGe結晶中の不純物濃度制御方法や傾斜組成率の制御等の基礎研究も宇宙実験の成果を加えて発展させる予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	2件
学会発表	4件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし。

(3) その他特記事項

該当なし。