

# 絶縁体への電子線照射効果の各種光学特性による評価

廣川 紫月\* 西川 宏之\* 三宅弘晃\*\*

## Optical study on the degradation phenomena of insulators under electron beam irradiation

Shizuki HIROKAWA\*, Hiroyuki NISHIKAWA\*, Hiroaki MIYAKE\*\*

We studied charging and formation mechanisms of defects in insulators such as glasses and polymers irradiated by 20 keV electron beam. We performed cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL) studies on insulator to understand the degradation phenomenon of insulators under electron beam irradiation including charging of insulators in outer space.

キーワード：ガラス，高分子材料，電子線，帯電，カソードルミネッセンス

Keywords : glass, polymer, electron-beam, charging, cathodoluminescence

### 1. はじめに

宇宙環境下にある宇宙機（人工衛星等）は地球磁気圏の磁場、電場、プラズマ、粒子線（電子線、陽子線、 $\alpha$ 線、重粒線等）、電磁波（X線、 $\gamma$ 線、紫外線、可視光、赤外線、マイクロ波等）、原子状酸素等による複合環境の中、活動を行っている。そのため宇宙機の各部品の劣化や太陽電池にあるカバーガラスの帯電等を引き起こす<sup>(1)(2)</sup>。

本研究の目的は様々な光学的測定法から宇宙機に使用されている材料の劣化現象を解明し、宇宙環境下効果の基礎理解をすることである。そのためまず私たちは電子線に注目し、宇宙機に使用されているガラスや高分子材料等の絶縁材料に電子線照射し実験を行った。今回、ガラスや高分子材料に電子線を照射するために走査型電子顕微鏡（SEM, Shimadzu, SSX550）を用いた。さらに帯電も含む絶縁体の劣化現象を解明することが可能なカソードルミネッセンス（CL）測定法を用いた。この測定法は試料に電子線照射したことにより発生する光を測定するもので、SEMのチャンバー内で行うことにより大気の影響を受けずにその場測定できるという利点がある。今回はCLスペクトル測定を複数行い、照射量に対するCL発光強度測定も行った。

### 2. CLの原理

一般に絶縁体に電子やイオンなどの高エネルギーの粒子

が入射すると基底状態から受け取ったエネルギーにより、価電子が励起され励起子および電子・正孔対が発生する。この際生じた励起子および電子・正孔対は、再結合する時に発光を伴うことがある。特に高エネルギーの電子線照射による物質の発光現象をカソードルミネッセンス（Cathodoluminescence, CL）という（図1）。また絶縁体中に欠陥や不純物などの電荷捕獲中心がある場合、励起子や電子・正孔対は再結合せずに捕獲中心に捕獲され、発光を示すことがある。したがって電子線照射下でCLを測定することにより、宇宙空間などの極限環境下での帯電も含む絶縁体の劣化現象を解明することが可能となると考えられる<sup>(3)</sup>。

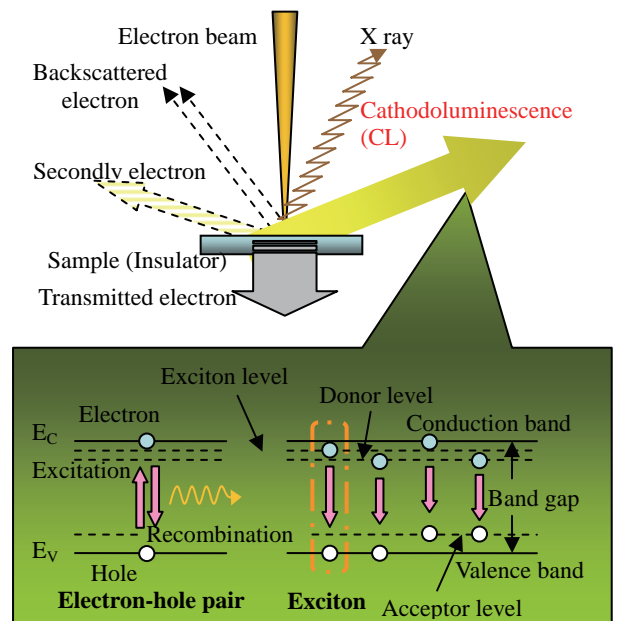


Figure 1. Mechanism of CL

\* 芝浦工業大学工学部電気工学科  
〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5  
Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548

\*\* 宇宙航空研究開発機構  
〒305-8505 茨城県つくば市千現 2-1-1  
Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)  
2-1-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8505

Table 1. Impurity content and size of glasses

	Al	Ca	Ti	Na	OH	Size (mm <sup>3</sup> )
ES (ppm)	0.1	0.1	<0.01	0.05	1200	10 x 10 x 1.000
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> O	
Pyrex (%)	2.3		12.7		4.0	10 x 10 x 1.000
CMG	Borosilicate glass, doped with cerium oxide					10 x 10 x 0.150

ES: Synthetic quartz glass (by TOSOH Co., Ltd.), Pyrex: Borosilicate glass (by IWAKI Co., Ltd.), CMG: Borosilicate glass (by Thale)

Table 2. Structural formula of polymers

	Structural formula	Size (mm <sup>3</sup> )
PMMA		10 x 10 x 1.000
FEP		10 x 10 x 0.125
Upilex		10 x 10 x 0.125

PMMA: Acrylic (by Goodfellow Co., Ltd.), FEP: Fluorine (by Sheldah), Upilex: Polyimide (Ube Industries, Ltd.)

### 3. 実験方法

カソードルミネッセンス励起源として走査型電子顕微鏡 (Shimadzu, SSX550) を用いた。電子線照射時の SEM の加速電圧は 20 kV、倍率 500 倍 (150×200 μm<sup>2</sup>) にて行った。ビーム電流値はファラデーカップを用いて測定したところ、ガラスでは約-100nA で高分子材料では約-1.33nA であった。CL 測定では図 1 のような SEM に設置した CL 測定用分光器 (GATAN-UK, MonoCL3) を使用した。

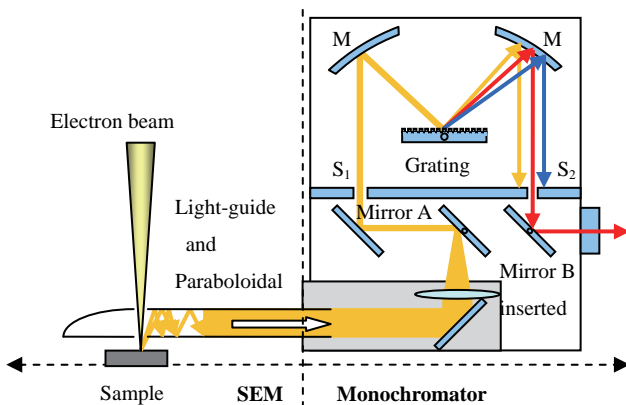
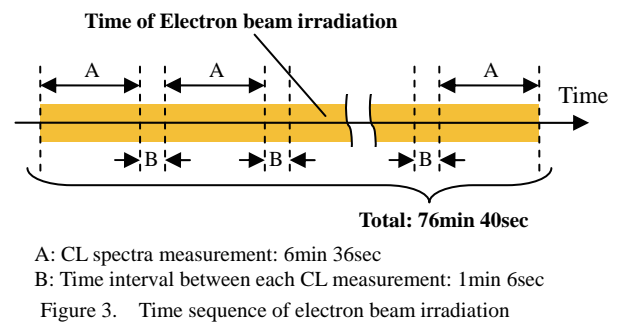


Figure 2. Experimental setups for electron-beam irradiation and CL measurements

図 2 に CL 測定方法の手順を示す。1 回の CL スペクトル測定には 6 分 36 秒を要し、測定後 Grating が初期位置に戻るまで 1 分 6 秒を要するので、10 回の連続測定により電子線の総照射時間は 76 分 40 秒となる。今回の照射量は①式により  $1.53 \times 10^4 \text{ C/m}^2$  となる。

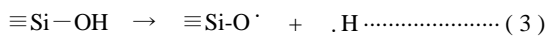
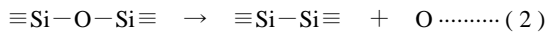
また照射基板に用いたものは大きく分けるとガラスと高分子になる。ガラスの種類はシリカガラスである ES (日本石英製) そしてホウケイ酸ガラスである Pyrex と CMG である。各ガラスの不純物含有量と形状は表 1 に示し、各高分子の組成と形状は表 2 に示した。



$$\text{照射量}(\text{C/m}^2) = \frac{\text{ビーム電流}(\text{C/sec}) \times \text{照射時間}(\text{sec})}{\text{照射面積}(\text{m}^2)} \dots (1)$$

#### 4. 実験結果

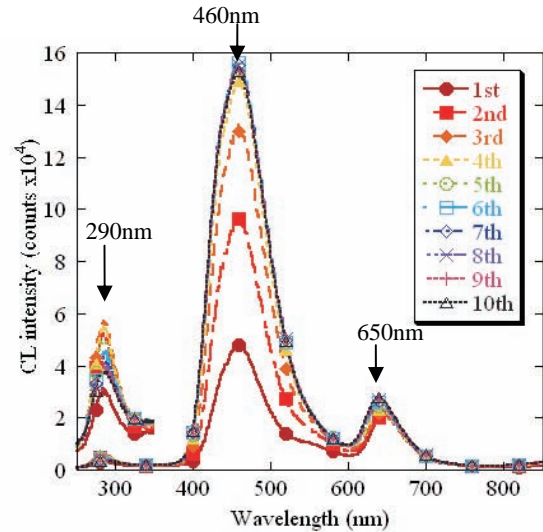
図4に各ガラスのCLスペクトル測定の結果、および図5に各照射量に対するCL発光強度の変化を示す。図4(a)において試料ESでは290nm帯、460nm帯および650nm帯にピークが確認できた。この290nm帯と460nm帯のピークは式(2)により生成された酸素欠乏性欠陥(Oxygen Deficient Center: ODC,  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )による発光であり、そして650nm帯のピークは式(3)より不純物OHから生成された非架橋酸素ラジカル(Non-Bridging Oxygen Hole Center: NBOHC,  $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ 、ただし“ $\cdot$ ”は不対電子)であることが報告されている<sup>(4)</sup>。図6(a)および(b)にODCとNBOHCを図に示した。



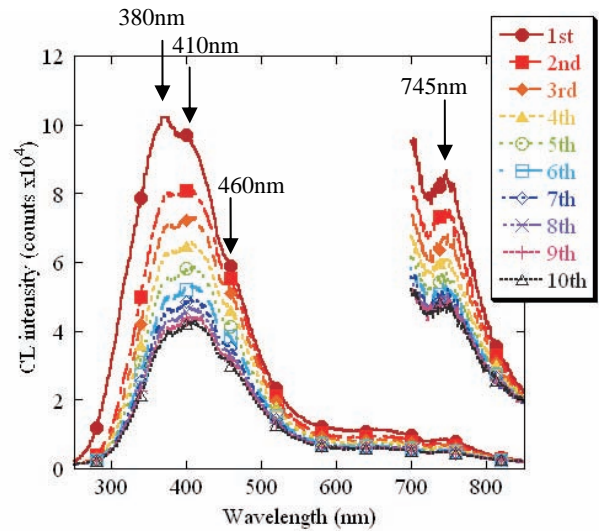
また図4(b)において試料Pyrexでは380nm帯、410nm帯、460nm帯および745nm帯にピークが確認できた。この中の380nm帯のピークはPyrexに添加されているAlとNaによる発光ではないかと考えられる<sup>(5)</sup>(図6(c))。さらに460nm帯ピークが410nm帯のピークに埋もれていることが分かる。この460nm帯は試料ESのピークと同じものと考えられる。

図4(c)において試料CMGでも380nm帯、410nm帯、460nm帯および745nm帯にピークが確認できた。これらのピークは、同様のborosilicate glassである試料Pyrexと同じ理由で発光していると考えられる。

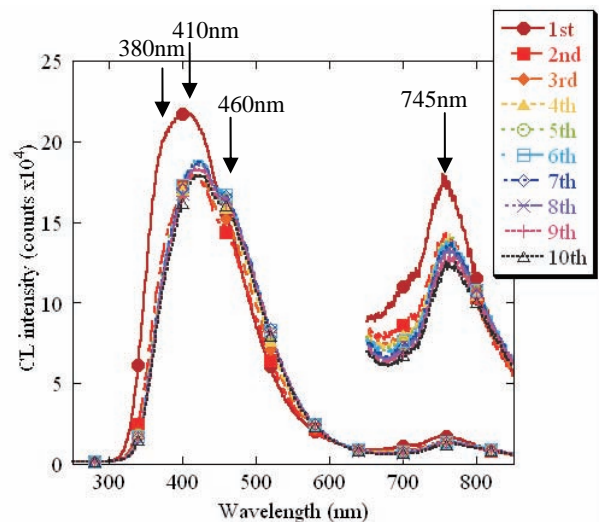
さらに図5では図4で確認したピークが照射量によってどのように変化するかを示した。図5(a)においてESの460nm帯ではCL強度は一度上昇し照射量がある一定まで達した後飽和するという現象を確認できた。試料ESの460nm帯での上昇過程は酸素欠乏性欠陥(ODC)などの欠陥発生過程を反映し、飽和する過程は欠陥発生と欠陥消滅が均衡した平衡状態にあることを示すと考えられる<sup>(6)</sup>。また図5(b)において試料Pyrexの380nm帯ではCL発光強度が減衰している。この減衰過程は添加物であるAlとNaが電子捕獲し、内部帯電した結果、電子線の試料への入射を妨げるためと考えられる。図5(c)において試料CMGの410nm帯と460nm帯では、いったんCL発光強度が減衰するがその後、上昇または飽和に転じる。この電子線照射初期の減衰は支配的な発光ピークである410nmの減衰が影響しているものだと考えられ、上昇および飽和過程は試料ESにおいても観測されている460nm帯での上昇と飽和過程が影響していると考えられる。これは2つのピークが互いに近接し重畳しているためと考えられ、波形分離により詳細に調べる必要がある。



(a) ES glass



(b) Pyrex glass



(c) CMG glass

Figure 4. CL spectra obtained for various glasses

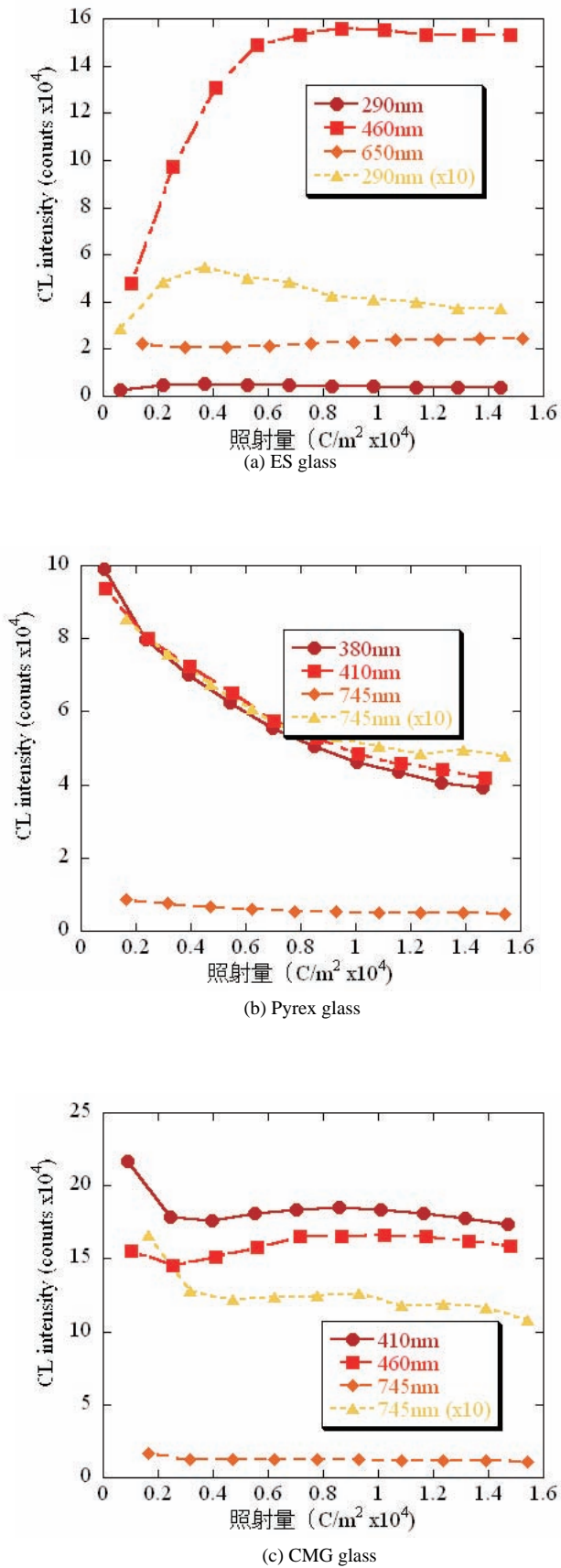


Figure 5. Dose dependent CL curves observed for various types of glasses

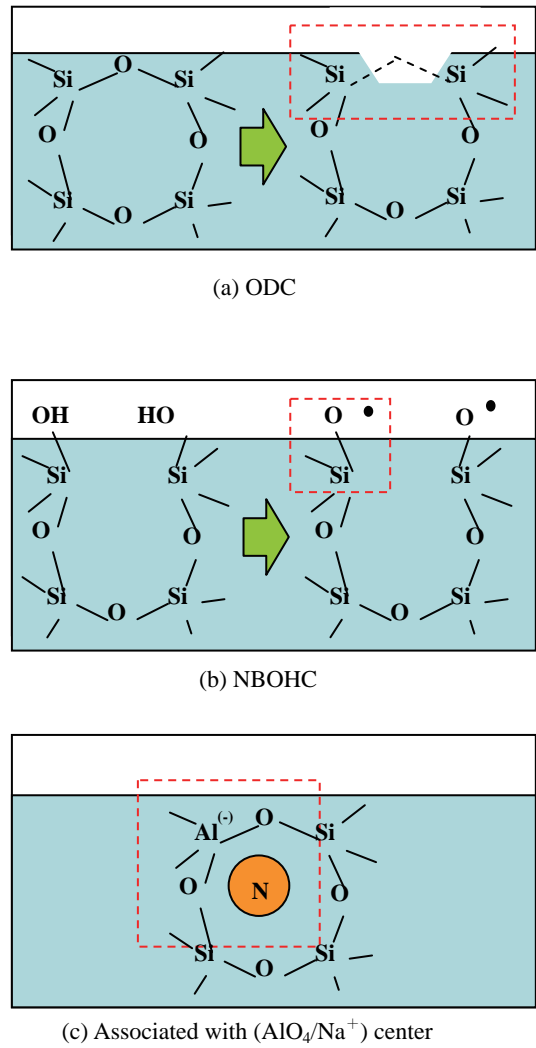
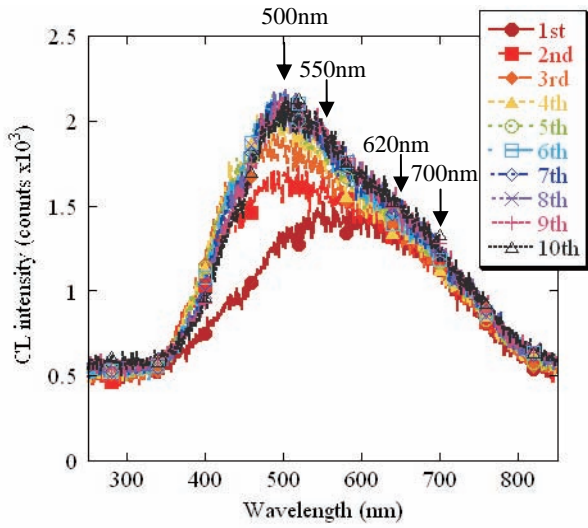


Figure 6. Defects induced by electron beam irradiation in various types of glasses.

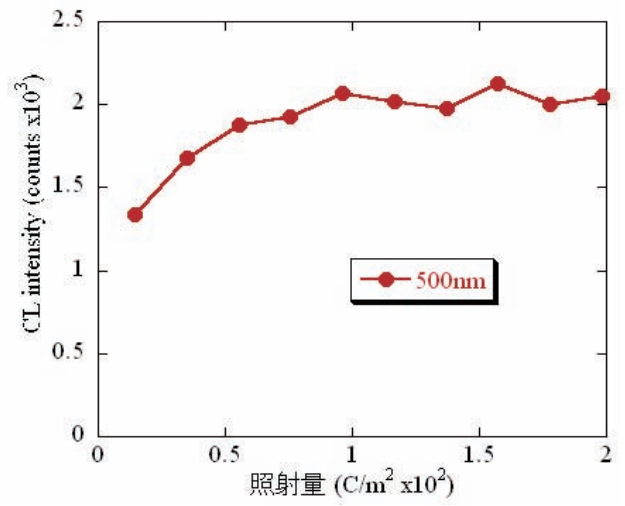
次に図7に各高分子によるCLスペクトル測定の結果を示す。図7(a),(b)および(c)より、試料PMMAでは500nm帯で、試料FEPでは520nm帯で、試料Upilexでは510nm帯でCLピークが確認できた。各ピークは試料表面で起きた劣化反応や帯電の影響を示していると考えられる。

図8にこれらのピークが照射量によってどのように変化するかを示す。図8(a)においてPMMAの500nm帯はCL強度が一度上昇し、照射量がある一定まで達すると飽和するという現象を確認できた。また(b)において試料FEPの520nm帯そして(c)において試料Upilexの510nm帯ではCL強度が減衰している。この原因として試料自体が電子線の熱により劣化したもの、もしくは内部帯電により電子線が入射しにくくなり発光が抑えられたのではないかと考えられる。

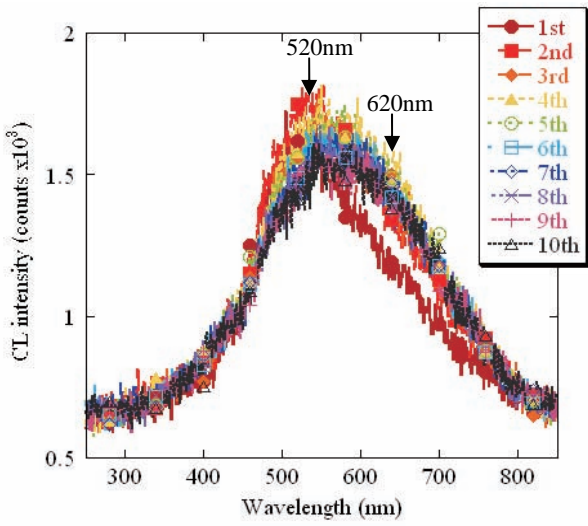




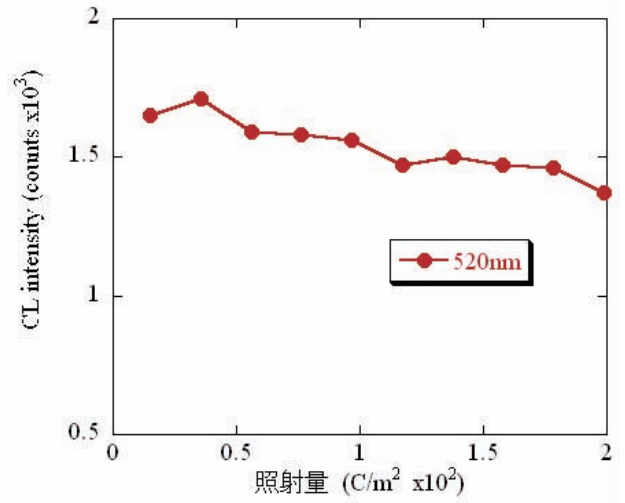
(a) PMMA



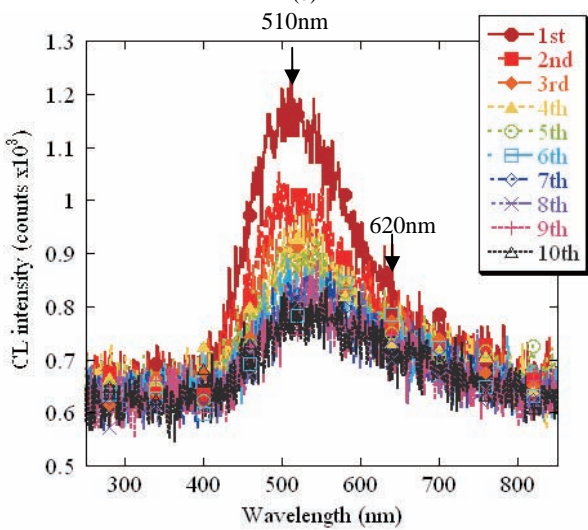
(a) PMMA



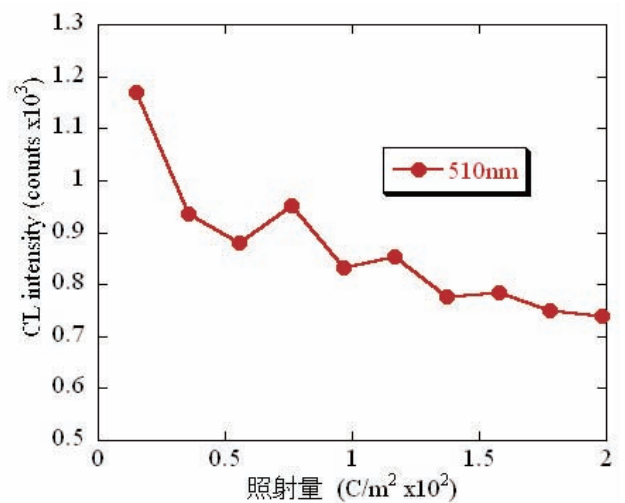
(b) FEP



(b) FEP



(c) Upilex



(c) Upilex

Figure 7. CL spectra obtained for various polymers

Figure 8. Dose dependent CL curves observed for various types of polymers

Table 3. Summary of the CL peaks observed for various glasses and polymers

glasses	290nm (ODC)	380nm (Al, Na)	410nm	460nm (ODC)	650nm(NBOHC)	745nm
ES	○	—	—	○	○	—
Pyrex	—	○	○	○	—	○
CMG	—	○	○	○	—	○
polymers	500nm	510nm	520nm	550nm	620nm	700nm
PMMA	○	—	—	○	○	○
FEP	—	—	○	—	○	—
Upilex	—	○	—	—	○	—

以上の結果より、各試料の CL 発光強度のピークをまとめたものを表 3 に示す。これによりいずれのガラスにおいても酸素欠乏性欠陥(Oxygen Deficient Center: ODC,  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )による 460nm 帯にピークが生じる。また CMG150AR には Pyrex と同じ 380nm 帯にピークが出るのが分かった。これより CMG の不純物として Pyrex と同様に Al や Na の存在が考えられる。一方、高分子材料では 620nm 帯付近でいずれの試料にも共通の CL ピークが確認できた。これにより各高分子材料の表面で帯電や劣化等のような同様の現象が起きていると考えられ、今後、ガラスと同様に検討してゆく。

#### 4. まとめ

本研究では、宇宙機に使われている絶縁体材料に電子線を照射し、その帯電や欠陥生成の機構などを明らかにすることを目的として、走査型電子顕微鏡により組成の異なる 3 種類のガラスと高分子に電子線照射を行い、照射効果を CL 測定により評価した。

これにより宇宙機に使われている CMG ガラスの CL スペクトル測定では試料 Pyrex と同じ 380nm 帯のピークが見られ、CMG ガラスに添加されている不純物の中に Al と Na が含まれている可能性が考えられる。また照射量に対する CL 発光強度では不純物含有量が多い試料 Pyrex のように CL 発光強度で減衰と不純物含有量が少ない試料 ES のような CL 発光強度の上昇と飽和が合わさったような現象が見られた。これにより試料 Pyrex のように帯電しやすいのではないかと考えられる。さらに今回の実験で宇宙機に使われている高分子材料に電子線照射をすると劣化や帯電が起きているのではないかと考えられる各波長でのピークが確認できた。

今後は、より詳細な劣化や帯電のメカニズムを調べるため、ガウシアンを用いた各ピークの CL スペクトルの分解、さらに PL や FT-IR 等の光学的測定法さらに空間電荷測定と CL 測定との相関の検討する必要がある。

#### 文 献

- (1) 趙孟佑：「宇宙機器の高電圧に向けた課題」, 第 37 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, pp.1-9 (2007)
- (2) 岩田稔：「宇宙環境技術研究センターにおける材料研究」, 第 2 回宇宙環境シンポジウム講演論文集, pp.107-110 (2005)
- (3) B. G. Yacobi et al.: "Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids", Lightning source UK Ltd. (1990)
- (4) Takuya Harada et al.: "Electron-beam irradiation effects on silica glass studied by cathodoluminescence", SiO2006 symposium, (2006)
- (5) Stevens Kalceff M.A. et al.: "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz", Physical Review B, Vol.52, No.5 pp.3122-3134 (1995)
- (6) T.E. Tsai, et al.: "Mechanism of Intrinsic Si E-Center Photogeneration in High-Purity Silica", Physical Review Letters, Vol.61, No.4 pp.444 (1988)