

# シリカガラスの電子線照射下でのカソードルミネッセンスと電気的特性の相関

原田 卓弥、 廣川 紫月、 西川 宏之 (芝浦工業大学)

## 1. はじめに

近年、宇宙機の太陽電池アレーの三重接合点(カバーガラス、インターコネクタ、プラズマ)付近での放電現象が問題視されている。図1に宇宙機の太陽電池アレー近傍の模式図を示す。宇宙機周辺の空間はプラズマで満たされている。インターコネクタはプラズマに対し大きく負の値をとるが、カバーガラスはほぼ0Vを保持する。そのため、三重接合点付近に高電界が発生し、放電に至る。この時、宇宙環境じょう乱により電子などの荷電粒子が宇宙機に流入するとカバーガラスが帯電し、放電がカバーガラスの絶縁体電荷を吸収し成長することで持続放電が起こり、最悪の場合、電力の損失や太陽電池の破壊といった事故例が報告されている<sup>(1,2)</sup>。しかしながら、帯電現象に限らず、宇宙空間に存在する高エネルギー荷電粒子がガラスなど絶縁体に及ぼす影響は、材料の劣化の観点も含めてほとんど検討されていない。

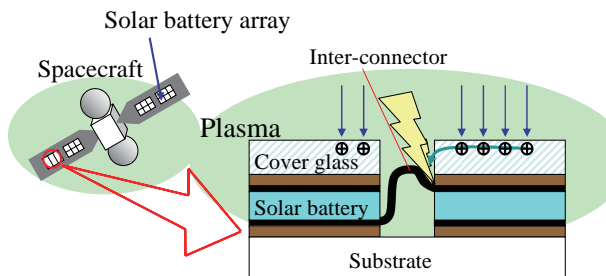


図1 宇宙機の太陽電池アレー近傍模式図  
Fig.1 Scheme of solar battery array of spacecraft

本研究の目的は、ガラスへの電子線照射効果の基礎理解のため、様々なガラスの基礎的構成要素であるシリカガラスに数十keV程度の電子線を照射し、その効果カソードルミネッセンス(CL)によって評価すること<sup>(3,4)</sup>と、CL発光強度の時間推移と帯電の関係を電氣的測定により明らかにすること<sup>(5,6)</sup>である。

## 2. 実験方法

〈2.1〉 CL測定 図2に実験時のセットアップを示す。CL測定にはGatan, Mono-CL3を用い、CLの励起の為の電子線の照射源には走査

型電子顕微鏡(Shimadzu, SSX550)を用いた。

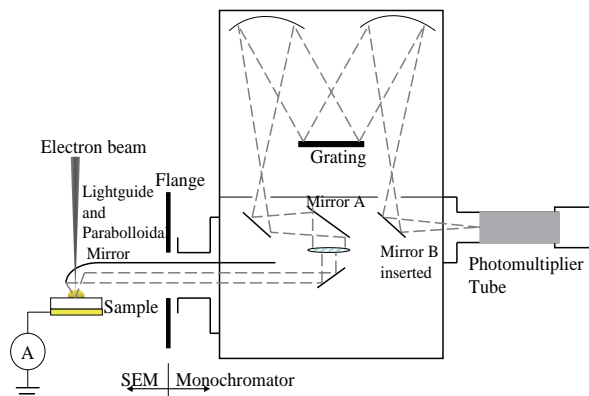


図2 電子線照射装置、CL制御系および電流測定の設定

Fig.2 Experimental setups for electron-beam irradiation, CL measurements and current measurements.

SEMのパラメータは加速電圧15kV、倍率は500倍である。この時の走査範囲は $200\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ である。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、100nAであった。CLスペクトルは分光器を介して測定し、発光強度の時間推移は分光せずに測定した。

〈2.2〉 電子線照射シミュレーション 加速エネルギー15kVにおける電子線照射時のシリカガラスへの電子の進入深さを見積もるためにシミュレーションソフトCASINO<sup>(7)</sup>を用いて入射電子数20000個でシミュレーションを行った。図3(a)に電子の飛跡および(b)にエネルギーの深さ方向分布のシミュレーション結果を示す。電子の進入深さは最大でも $3\mu\text{m}$ 程度であった。このことよりCLは試料の表面付近で発生していると言える。

〈2.3〉 実験試料 照射に用いた試料は日本石英製の形状 $10 \times 10\text{mm}^2$ 、厚さ1mmのシリカガラスである。表1に実験で用いたシリカガラスの不純物含有量を示す。Nは熔融石英で他の試料に比べAlやTi等の金属不純物の含有量が多い。ESはOHの含有量の多い試料、EDHは最も純度の高い試料でいずれも合成石英である。

表1 各種シリカガラスの不純物含有量 (単位: ppm)

Table 1. Impurity concentration of various silica glasses (unit: ppm)

	Al	Ca	Cu	Fe	Na	K	Li	Mg	Mn	Ti	OH
N	9	0.6	0.03	0.4	0.6	0.3	0.2	0.2	<0.01	1.6	200
ES	0.1	0.1	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	1200
EDH	<0.01										50

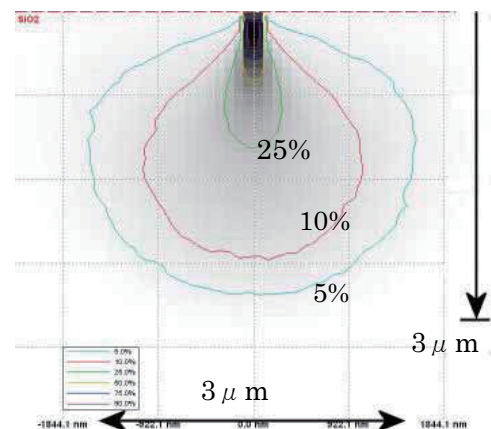
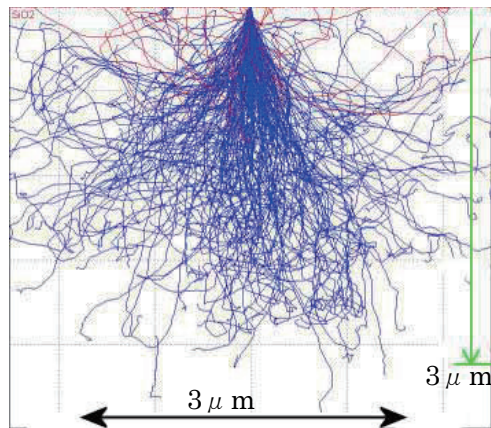
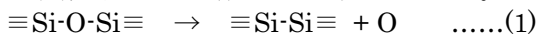


図3 SiO<sub>2</sub>に対する電子線照射シミュレーション深さ方向分布(a)およびエネルギーの深さ方向分布(b) エネルギー: 15kV、電子数: 20000  
Fig.3 Result of simulation on (a) electron trajectory and (b) energy by position into SiO<sub>2</sub>

### 3. 実験結果および考察

**(3.1) CL スペクトル** 図4に各種シリカガラスのCLスペクトルを示す。460 nm 帯、650 nm 帯および20倍すると290nm帯にピークが確認できた。290 nm 帯と460 nm 帯のピークは酸素欠乏性欠陥(Oxygen Deficient Center: ODC)による発光、650 nm 帯の発光は不純物 OH による発光であることが報告されている<sup>(8)</sup>。本試料において照射前では ODC による吸収帯は観測されなかったため、ODC は電子線照射効果により次式に示す機構により生成したと考えられる<sup>(9)</sup>。



また、試料 N に見られる 300~400 nm にかけての発光ピークは金属不純物による発光と考えられる。

**(3.2) CL発光強度の時間推移** 図5に各種シリカガラスのCL強度の時間推移を示す。パングロモードでのCL発光強度の時間推移はODCによる460nm帯の強度の推移を反映している。全ての試料において発光強度は一度上昇してから減衰に

転じている。CL 時間推移の測定では分光しない

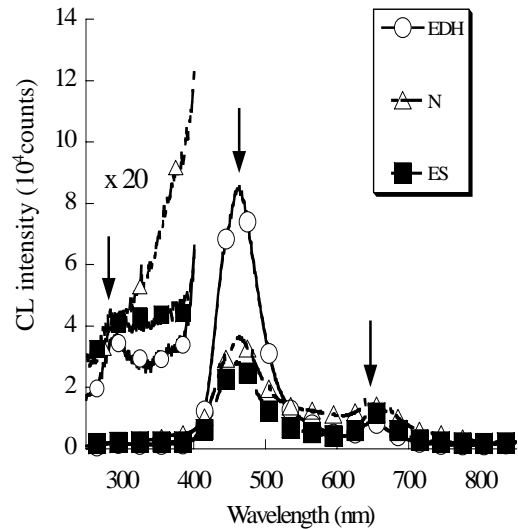


図4 各種シリカガラスのCLスペクトル、加速電圧:15kV、電流:100 nA  
Fig.4 CL spectra of various silica glasses. Acceleration voltage: 15kV, Beam current: 100nA

パングロモードにより測定している。各ピークの時間推移の詳細を知るため、試料EDH で同じ場所で繰り返しスペクトル測定した結果と時間推移の関係を調査した結果を図6に示す。図6(a)より460 nm 帯の発光強度が一度上昇してから減衰に転じていること、650 nm 帯の発光強度は減衰していくのみであることが確認できた。1回のスペクトル測定にかかる時間は約10分であり、460nm帯は5分弱の時点でサンプリングされる。図6(b)のパングロモードでの発光強度の時間推移にそれぞれの時間に対する図6(a)の460 nm 帯の推移をプロットしたところほぼ一致した。このため発光

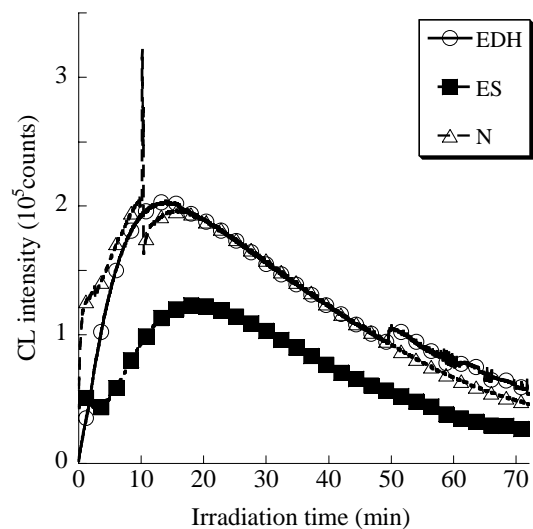


図5 各種シリカガラスのCL発光強度の時間推移、加速電圧:15kV、電流値:100nA  
Fig.5 CL time response of various silica glasses. Acceleration voltage: 15kV, Beam current: 100nA

強度の時間推移はODC の発光強度の変化を見ていられる。

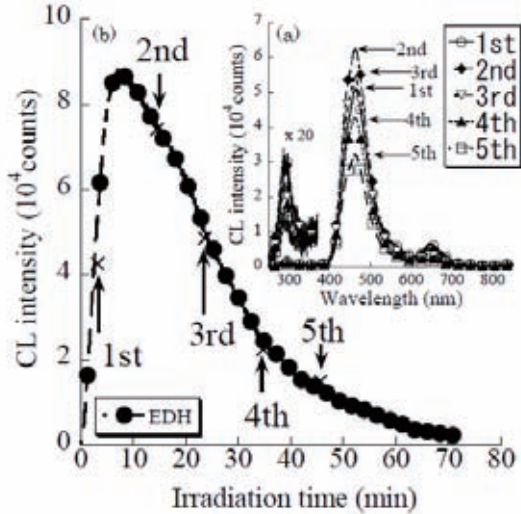


図6 EDHにおける(a)同じ場所での繰り返しスペクトル測定と発光強度の(b)対応する時間推移との関係

Fig.6 Relationship between repeated CL spectral easements in the same area corresponding CL time response for sample EDH.

上昇過程は支配的な発光である ODC の生成過程であると考えられる。減衰過程は局所的な温度上昇によるもの、試料が絶縁体であるためにチャージアップしたことによる影響、ODC の消滅といった可能性が考えられる。

上記の電子線照射による過渡的な影響を調べるため、シリカガラスの中で最も純度の高い EDH に限定し、時間応答について調査した。図7に10

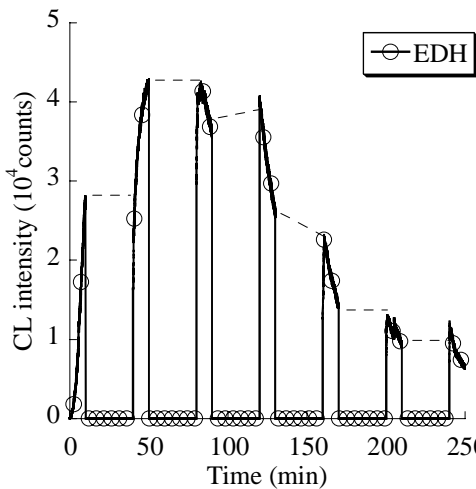


図7 局所的な温度上昇の CL 強度に与える影響調査のための CL 測定、加速電圧:15kV、電流値:100nA、試料 EDH

Fig.7 Results of a series of 10-minute CL measurement followed by 30-minute intermission obtained for sample EDH. Acceleration voltage: 15kV, Beam current: 100nA

分間の CL 測定および 30 分の照射停止を組み合わせ、CL を繰り返し測定した結果を示す。休止前後の CL 強度は立ち上がり部分および減衰部分においても照射停止前後でほぼ保持されていることが確認できる。よって CL の時間応答は局所的な温度上昇等の過渡的な現象ではなく、電荷の蓄積過程や欠陥生成などに対応した比較的安定な状態変化を反映していると考えられる。

次に CL 測定時のチャージアップの影響を調査するために、試料前面に電極を蒸着し、電極を接地して、CL 強度を測定した結果を図8に示す。CL の発光強度は上昇した後、減衰しているが、図3の蒸着なしの試料に比べ減衰の割合が非常に低い。また、このとき同時に表面からの電流を測定したところ負の電流を観測することができた。このことより、図5に示す電極なし試料における減衰過程は、電子線照射による電子流入により負電位を帯び、入射電子線による励起強度が弱められ発光強度が減衰する過程を観察していたと言える。しかしながら、図7において若干観測できた減衰過程は、発光種である ODC が高エネルギーの電子線によって他の欠陥に変化した結果であると考えられる。

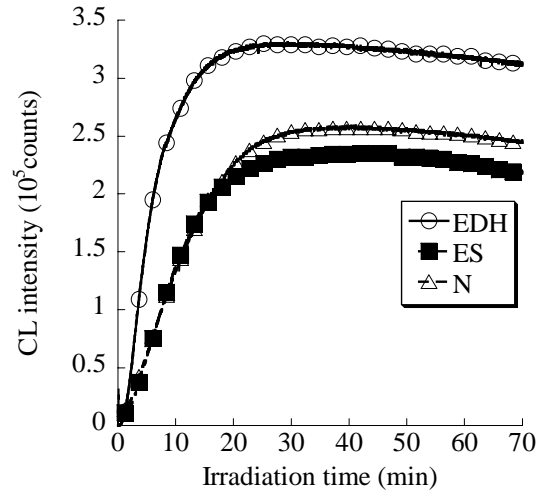


図8 試料前面蒸着(Au:5nm)の CL 強度の時間推移、加速電圧:15kV、電流値:100nA

Fig.8 CL measurements for investigation of charging effects. Acceleration voltage: 15kV, Beam current: 100nA

以上の結果より、発光強度の時間推移の上昇過程は ODC の生成過程であると考えられる。一方、ゆるやかな減衰過程は ODC の消滅過程であると考えられる。一つの可能性としては(2)式で示される E' センターとよばれる別の欠陥種に転じたのではないかと考えられる<sup>(9)</sup>。

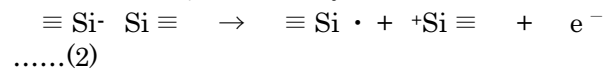


図9に70分電子照射した後の、電子線照射領域付近の光学顕微鏡像を示す。光学顕微鏡像により電子線照射領域において屈折率変化が観測された。(2)式による E' センターの生成は屈折率変化を伴っており、欠陥により高密度化したと考えられる。

この恒久的な欠陥である E' センターは正孔捕獲中心として働き、シリカガラスを正に帯電させる原因となっていると考えられる。

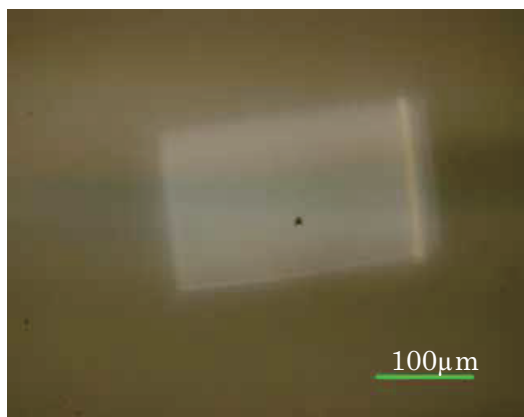


図 9 長時間照射後の光学顕微鏡像、倍率 10 倍

Fig.9 Optical microscope image of the electron irradiated surface of sample EDH

#### 4. まとめ

各種シリカガラスへの電子線照射効果の CL と帯電の関係について調査した。CL 測定により、電子線照射によって支配的な発光帯である ODC による 460nm 帯の発光強度が上昇してから減衰に移ることが分かった。以上のように CL 発光強度の推移は欠陥の生成・消滅過程を反映していると考えられる。CL 測定により、帯電に関与する欠陥種の種類を知ることができ、宇宙機帯電機構の解明のための新たな情報が得られると考えられる。

#### 参考文献

- (1) 趙孟佑：宇宙太陽発電の高電圧化に向けた課題，電気学会誌，Vol.6, No6, pp381-383. (2001)
- (2) H.B Garret：The charging of spacecraft surfaces, Rev. Geophys. Phys. 19, 577. (1981)
- (3) M. A. Stevens-Kalceff et al.：Distribution of defects induced in fused silica by ultraviolet laser pulses before and after treatment with a CO<sub>2</sub> laser, J. Appl. Phys. 97, 113519, (2005)
- (4) M. A. Stevens-Kalceff et al.：Electron-irradiation-induced radiolytic oxygen generation and microsegregation in silicon dioxide polymorphs, Phys. Rev. Lett. 84, 3137-3140, (2000)
- (5) H. Fujii：Control of charge on insulating glass in vacuum by plasma processing, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.9, No.2, 230-235, (2002)
- (6) H. Miyake et al.：Characteristics of charge accumulation in glass materials under electron beam irradiation, Proceedings of ISEIM, Vol.1, B1-2, 49-52, (2005)
- (7) Dominique Drouin：CASINO web site. (<http://www.gel.usherb.ca/casino/index.html>)
- (8) L. Skuja：Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide, J. Non-Cryst. Solids, 239, 16-48, (1998)
- (9) H. Nishikawa et al.：Paramagnetic defect

centers induced by excimer lasers,  $\gamma$  rays and mechanical fracturing in amorphous SiO<sub>2</sub>, Defect and diffusion forum, vols. 123-124 pp.123-134, (1995)