

# CL 測定における基礎知識

梅田 直明 (工学部 技術部 第二技術系第三班)

## 1. はじめに

試料の解析を行う手段の1つとしてカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence, CL) という測定方法がある。この測定は電子ビームを物質に照射したとき得られるさまざまな情報 (図 1) のうち発光現象を解析するものである。発光現象は加速電子が物質に照射されてから発光が起こるまで (i) 電子正孔対の生成、(ii) 拡散、(iii) 再結合による発光、の3つの過程に分けられる。ここに発光現象の原理図を図 2 に表す。また、CL 測定の対象材料として表 1 のようなものがあげられる。

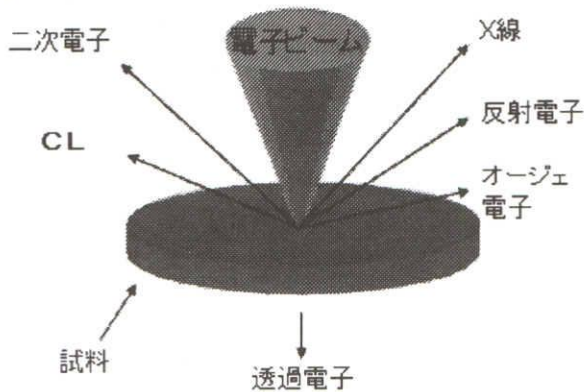


図1 試料から励起される情報

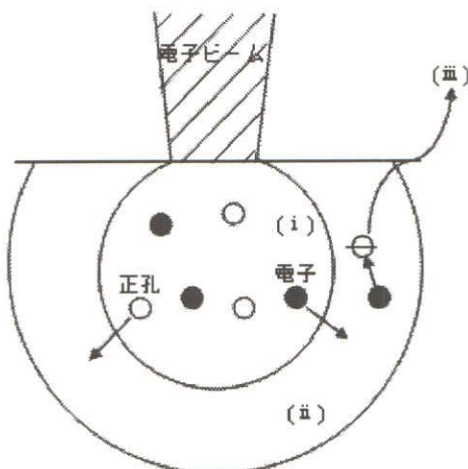


図2 (i) 電子正孔対の生成 (ii) 拡散 (iii) 再結合による発光

- ・半導体光デバイス
- ・光ファイバー
- ・蛍光材料
- ・セラミックス材料
- ・鉱物、岩石
- ・鉄鋼材料
- ・生体試料

表 1 CL 測定対象材料例

## 2. CL 測定装置

### 2.1 励起源

CL の励起源として走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 装置、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 装置などがある。SEM、TEM の電子銃には熱電子放射型 (Thermal Emission, TE) のランタンヘキサボライド (LaB<sub>6</sub>) やタングステン (W) などが用いられる。LaB<sub>6</sub> は W に比べて輝度が1桁高く、高寿命という点をあげることができる。しかし、酸素に対して非常に活性であるため W に比べ高真空が要求される。

### 2.2 集光光学系

CL は信号強度が弱いため試料からの発光を最小限の損失で分光器に送り出す必要がある。集光光学系には楕円面鏡がある。この楕円面鏡は受光と集光の機能を備えているが結像倍率に問題がある。しかし、光ファイバーを用いることで解決し、また分光部を電子顕微鏡と分離することが可能となり中型、大型の検出器の使用、そして数種類の検出器に接続することもできるようになる。

### 2.3 分光系

分光には分光器やバンドパスフィルターがありスペクトルの測定ができるなどの理由から分光器が一般的に用いられる。分光器には回折格子が2、3枚内蔵しているものもあり、回折格子にはブレード・グレーティングとノンブレード・グレーティングに大別できる。違いはある特定波長に回折効率を集中させているか否かということである。

### 2.4 検出器

検出器には紫外・可視・近赤外の約200nm～1 $\mu$ mでは光電子増倍管(Photomultiplier Tube、PMT)、赤外の1 $\mu$ m以上ではGe検出器、PbS検出器、赤外PMTなどが用いられる。これ以外の検出器として電荷結合素子(Charge Coupled Device、CCD)がある。CCDは光・電子変換量子効率、ダイナミックレンジの広さ、S/N比に優れている。また、強い光に対して破損の心配が少なく、スペクトルの一括検出ができるため測定時間を大幅に短縮できるので複雑な測定を短時間に行うことができるという利点もある。

## 3. CL測定

主なCL測定としてはPMTを用いてのCLマッピング、CCDを用いてのCLスペクトル、マトリクススペクトルなどがある。CLマッピングは励起源がSEMの場合、SEM像内の発光強度を画像として表したものである。このことから同じ場所でのSEM画像(図3)とCLマッピング画像(図4)とを見比べることで場所による発光強度差がわかる。CLスペクトルは波長の違いで分解した発光をそれぞれの波長での発光強度として表したものである。マトリクススペクトルはCLマッピングとCLスペクトルを合わせたものでマトリクススペクトルの画像を構成するそれぞれの点でCLスペクトルの情報をもっている。図5a、図5bは同一のマトリクススペクトル画像と

それぞれ任意点でのCLスペクトルを表したものである。

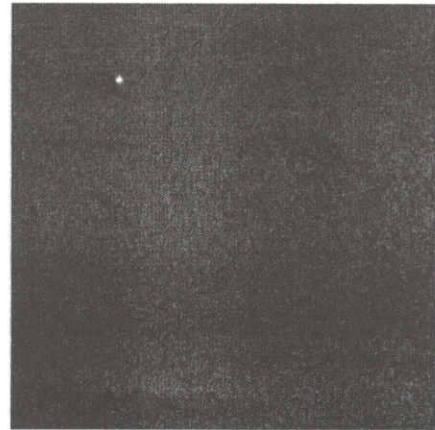


図3 GaNのSEM画像

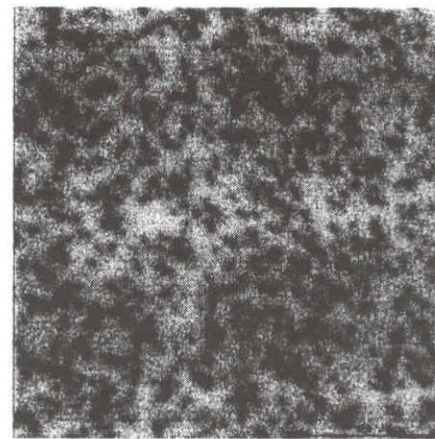


図4 GaNのCLマッピング画像

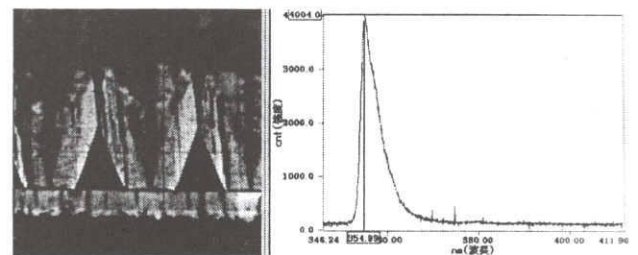


図5a Sapphire上Ga<sub>N</sub>のマトリクススペクトル画像と任意点CLスペクトル

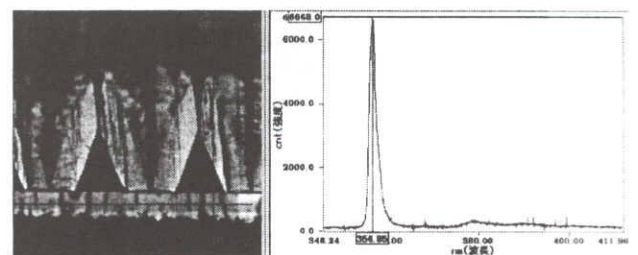


図5b Sapphire上Ga<sub>N</sub>のマトリクススペクトル画像と任意点CLスペクトル



#### 4. 試料汚染 (コンタミネーション)

コンタミネーションは電子線が当たった部分の像のボケやコントラストの低下を引き起こすというものである。このコンタミネーションの原因としては電子顕微鏡の鏡筒内に残存しているガス、試料自体から発生するガスなどがある。コンタミネーションの付き方はビーム径に依存し、微小化するほどその程度は大きくなる。また、試料観察をするときに高倍率での観察を要求される場合が多い。その場合、高倍率での観察は低倍率のときに比べてコンタミネーションが付きやすいのでこれを軽減する必要がある。図6と図7は共に30分間電子ビームを同じ場所に照射し続け、図6は通常、図7は液体窒素トラップを使用したSEM像である。コンタミネーション部分を比較すると図6に比べ図7の方がコンタミネーションが少ないということがみてとれる。このことから今回の比較では液体窒素トラップの有用性を確認するものである。

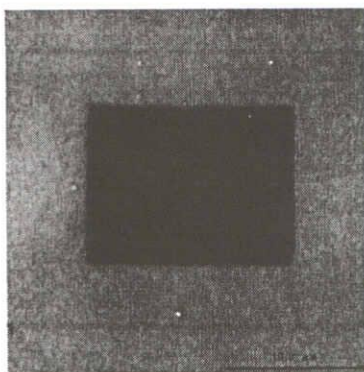


図6 Si ドープ GaN の SEM 画像

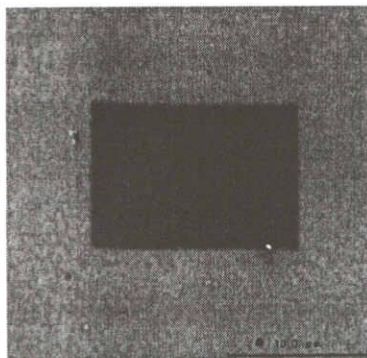


図7 Si ドープ GaN の SEM 画像  
(液体窒素トラップ使用)

#### 5. 帯電現象 (チャージアップ)

絶縁物や導電性の低い試料面に電子ビームを照射すると電子の流れが留まりチャージアップを生じる(図8)。この現象が生じると走査電子線が不規則に偏向されて、像が歪んだり、不連続になったりして二次電子の発生も乱され、異常コントラストがみられるようになる。そして帯電量が限度を超えると、放電して像上に不規則な点や線が現れ、走査電子線も歪んで非点収差と同様な現象が起り、綺麗なSEM像を観察できなくなる。この問題を軽減する方法として導電性が高く、二次電子の発生効率の良いAu、Au-Pd、Pt-Pd、Ptなどの金属を試料表面にコーティングし、電荷を試料台に逃がす方法がある。また、試料にコーティングができない場合は無コーティングで加速電圧を下げて観察する方法がある。しかし、加速電圧を下げると分解能が低くなり、コンタミネーションの影響が大きくなるなどの問題もでてくることから加速電圧の微妙な調整が求められるようになる。

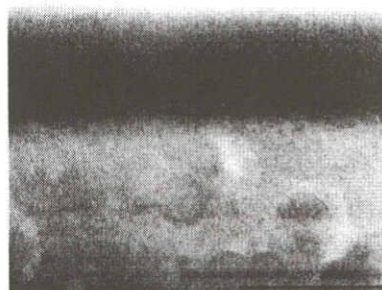


図8 AlGaIn の SEM 画像

#### 6. さいごに

今回紹介した測定以外にも有用な測定法はまだある。また、電子顕微鏡を扱う場合は単に測定方法を覚える以外にもコンタミネーションやチャージアップをいかに軽減することができるかということが重要になってくる。そして、真空装置に拡散ポンプを使用している場合などでは冷却水の循環が止まることがないように日ごろのメンテナンスを心がける

必要がある。

## 7. 謝辞

CL 測定における試料提供およびアドバイスを頂いた石賀章氏（三重大学大学院）、坊山晋也氏（三重大学大学院）、そして三宅秀人先生（三重大学助教授）に感謝の意を表します

## 8. 参考文献

- 1) HVPE 法選択横方向成長での GaN のフェセット制御と厚膜成長、坊山晋也、平成 13 年度三重大学大学院博士前期課程論文、P21
- 2) ここまで来た観る技術、中川健、日本電子顕微鏡学会第 42 回シンポジウム論文集
- 3) 電子顕微鏡 Q&A、堀内繁雄ほか、アグネ承風社、P19、P140