# 透過電子顕微鏡によるナノ物質の測長に関する調査研究

# 小林慶太\*

(2020年2月27日受理)

# Survey research on dimensional measurement of nano materials by transmission electron microscopy

KOBAYASHI Keita

#### Abstract

Transmission electron microscopes (TEMs) have been widely applied to dimensional measurement at nanometer order scale due to its high spatial resolution. The author surveyed previous researches about establishment of nanometrology using TEM to explore new research subject for development of metrological technology at nano to sub-nanometer order scale. In the recent studies, it was reported that SI-traceable dimensional nanometrology has been established virtually at 10 nm to 100 nm order scale, by using lattice spacing of silicon as an alternative route to the wavelength of laser light to realize the SI traceability. In contrast to the previous work, the author shows need for further exploring and evaluation of uncertainty sources of magnification calibration due to TEM operation, operation environment and sample preparation, to establish the SI-traceable metrology at nano to sub-nanometer order scale by TEM.

#### 1. 緒言

透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)は、電子に対する電界あるいは磁界のレンズ効 果を利用した、顕微鏡の一種である<sup>1)-3)</sup>. Fig. la は典型 的な TEM の外観の写真を示す. この写真に示された TEM の鏡筒内部には、Fig. lb に模式的に示すような、 熱電子または電界放出された電子を、 $15 \text{ kV}^{40}$ から  $3500 \text{ kV}^{50}$ の印加電圧により加速して試料に照射し、試 料を透過または試料内部で散乱した電子あるいはその両 方を用いて顕微像を結ぶ機構が備えられている. TEM の最大の特徴はこの 0.1 pm から 10 pm オーダーの波長 をもつド・ブロイ波である加速電子による結像である. 顕微鏡による像は、これを結像する波(電磁波あるいは ド・ブロイ波)の波長により分解能を制限される. した がって加速電子によって得られる TEM 像は可視光(波

\*物質計測標準研究部門表面・ナノ分析研究グループ

長: 360 nm から 830 nm) を利用した光学顕微鏡像を超 える空間分解能をもち得る.

TEM 像からは試料の微視的形態だけではなく、電子



Fig. 1 (a) Photograph of a typical TEM (JEOL, JEM-3000F).(b) Simplistic schematic representation of the imaging mechanism of TEM.

の回折や散乱によってあらわれる試料の結晶学的,化学 的あるいは物理学的な情報を像に重ねて得ることができ る.さらに TEM に X 線分光分析装置やエネルギー分光 器等を搭載することで<sup>6)-13)</sup>, Fig. 2 に示すような電子線 が試料に入射される際に発生する電磁波や電子によるエ ネルギースペクトルをも像と併せて示すことが可能とな る.このような試料の微視的な形態と物性を,TEM は 観察者にとって直感的に理解しやすい実空間において示 すことができる.

顕微鏡法により取得された試料の像は、試料の微細構 造を理解する定性的な観察のみならず、その拡大倍率を 校正することで微細構造の寸法を測長する定量的な分析 にも利用される. たとえば原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM)の研究においては, AFM に試 料ステージの移動距離をレーザー干渉計により測長し校 正する機構を搭載することで、像中の寸法に対して国際 単位系 (Système International d'unités: SI) にトレーサ ブルな測長が可能な Metrological AFM (M-AFM)<sup>14)-20)</sup> が開発されている. TEM においても取得した像の倍率 を校正して像にあらわれる微細構造の寸法を測長する努 力が TEM の開発当初より様々な研究グループにより精 力的に行われている<sup>21)-43)</sup>. しかし M-AFM のように装置 に基準を備えて直接的に倍率校正をし得る TEM は, TEM 開発黎明期に水銀燈によるファブリ・ペロー干渉 を利用した試作例35)があるものの、これを除いて著者の 知る限り報告がない.現状では一般にTEM による倍率 校正は既知のサイズの物質あるいは構造をスケールとし



Transmission electron

Fig. 2 Schematic representation of electrons and electromagnetic waves emitted from a specimen by accelerated electron beam irradiation

た比較校正法により行われている.

TEM はその高い空間分解能から、走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) や AFM などの他 の顕微鏡法の分解能を超えた微細構造の寸法測長へと広 く応用されている<sup>41)-43)</sup>.特に半導体の製造現場において は、集積回路の線幅や絶縁体膜厚などの測長にTEM は 既に利用されている. これをふまえて, 2013年には Fédération Equestre Internationale (FEI, 現 Thermo Fisher Scientific)より半導体の寸法測長のために試料自 動観察・測長プログラムを搭載した Critical dimension (CD) TEM が販売されている<sup>44)</sup>. ムーアの法則に示さ れるような集積回路の微細化は物理的な限界やコストま たは信頼性にかかわる問題からいずれ限界を迎えると考 えられている. したがって集積回路の稠密化は回路の三 次元的な積層などによって進行するのが現状の傾向であ る<sup>41)</sup>. しかし 2027 年まではなお集積回路を構成する素 子の微細化は進行を続けると考えられており41),そのサ イズも例えばある種の gate all around (GAA) device<sup>45)</sup> を例とすると、これを構成するナノワイヤーの直径 (Nanowire diameter), ハーフピッチ (Nanowire half pitch),  $t \neq 0$   $\tau \neq 0$  (Nanowire roughness), ゲート長 (Gate length), および表面ラフ ネス (Surface roughness) (Fig. 3) は 2033 年までにそ れぞれ6nm, 7nm, 0.3nm, 14nm, および0.12nmと, サブナノからナノメートルのオーダーに至るとされ る<sup>41)</sup>. したがって特に TEM の分解能に着目した半導体 産業分野における測長の需要は今後もますます増加する と考えられる.

このような TEM を用いたサブナノ・ナノメートル オーダーの測長が実務として現に行われ、また今後も発 展することが期待される現状にもかかわらず、TEM に よる測長にはこれまで倍率校正に用いるスケールに SI



Fig. 3 Schematic representation of the nanowire diameter, its half pitch, the nanowire roughness, its gate length and surface roughness of a vertical GAA device

AIST Bulletin of Metrology Vol.10, No.3

トレーサビリティが確保されていない問題があった. そ こで現在, TEM による測長の SI トレーサビリティの確 保に向けた研究が進められている<sup>28)-34)</sup>.

本報告書は、上述の現状をふまえて、計量標準総合セ ンター (National Metrology Institute of Japan: NMIJ) に おいて TEM による物質の計測に関する研究を始めるに あたっての指針を立てるために行われた, TEM で行わ れる分析ならびに測長の現状の調査研究をまとめたもの である.以降第2節ではまず、調査研究の前提となる知 識である TEM の機構について概説する。第3節では TEM で分析し得る対象について概説する. 第4節にお いては TEM の測長について取り上げる。測長において 重要となる TEM の倍率校正のスケールとなる物質を概 説し、これらの物質を用いた SI トレーサビリティの実 現に関する現状の取り組みについて述べる. 第5節にお いては今後の研究課題として特に測長について着目し、 NMII において著者が進めて行きたい研究課題について の提言と展望を述べる. 最後に第6節において本調査研 究の総括を行う。

#### 2. TEM の機構

TEM には試料に対して電子線を平行照射したのち, この試料を透過した電子ならびに試料内部で散乱を受け た電子を磁界レンズにより作用させて結像する conventional TEM (CTEM<sup>3)</sup>と略記される場合もあるが 単にTEM とされている文献も多い.本報告書では TEM と略記する)と,磁界レンズにより収束した電子 線をプローブとして偏向コイルにより試料上を走査し, 透過電子あるいは散乱電子を光路上の試料下部に位置す る検出器で検出して結像する走査TEM (Scanning TEM: STEM)の二種の結像法あるいは装置がある.

本節ではまず TEM に対する STEM の開発の経緯を略 説し, TEM と STEM の結像機構と像の倍率についてそ れぞれ詳述する. 続いて TEM と STEM に共通する試料 の導入と駆動の機構について説明する.

#### 2.1 TEM と STEM

1931年にベルリン工科大学の Knoll と Ruska<sup>46</sup>により 開発された TEM は、機械的安定性<sup>47)</sup>,電圧安定性<sup>47)-49)</sup>, ならびに鏡筒内の真空度の向上<sup>49)</sup>,高輝度電子銃の開 発<sup>50)-55)</sup>,結像系の改良<sup>47),56)-60)</sup>,加速電圧の増大<sup>51,61)-65)</sup> など様々な改良を経てその分解能を向上させ続けてき た.しかし結像に用いる軸対象の磁界レンズの球面収 差<sup>1)-3),47)</sup>(後述)をゼロにできない<sup>66</sup>物理的な限界が TEM の開発黎明期より指摘されており,またこれが原因となって分解能向上は1990年代初頭には頭打ちになりつつあった<sup>67)</sup>.

STEM は, TEM の分解能向上において対物レンズの 球面収差が障害となることをふまえて、結像系に磁界レ ンズを用いない新たな光学系をもつ電子顕微鏡として, 1960年代にシカゴ大学の Crewe<sup>68)</sup>によって開発が始め られた.実用には至らなかったものの同様の光学系をも つ電子顕微鏡は既に von Ardenne<sup>1),69)</sup>により 1938 年に 開発されていたが、CreweのSTEMの研究開発はこれ とは独立に進められた<sup>70)</sup>. Creweの開発した最初の STEM は、電子線を小さな径のプローブとして収束させ るのに適した電界放出型電子銃<sup>53)</sup>による照射系を備え. 5 nm の空間分解能を示した. さらに Crewe<sup>71)</sup>は分解能 と画像取得法の改良をすすめ、1970年には原子一つの 像の取得に成功した.以後 STEM もまた電子線プロー ブ径の微小化や機械的あるいは電気的な安定性を高める ことでその空間分解能を 105 pm まで向上<sup>72)</sup>させた.し かし STEM においても球面収差は収束レンズに分解能 向上にかかわる電子線プローブ径微小化の障害としてあ らわれた

これらの球面収差による分解能向上への障害に対する 研究は多様なアプローチ<sup>47).56)-60).72)-76)</sup>でなされてきた が,**TEM**<sup>67).77)-82)</sup>,**STEM**<sup>67).83).84)</sup>ともに多極子を用いた 球面収差補正装置の開発により解決を見せた.球面収差 補正装置により頭打ちとなっていた**TEM** および**STEM** の分解能は再び加速度的に向上し,2019年現在でその 最高分解能は**TEM** では 43 pm<sup>85)</sup>,**STEM** では 40.5 pm<sup>86)</sup> となるに至った.

上述のように、元来 STEM は TEM とは異なる顕微鏡 として開発が始まった.しかし、光学系に偏向コイルと 電子検出器を導入し、試料を照射する電子線を収束する ことで TEM によっても STEM 像の取得は可能であ る<sup>87)</sup>.このことから現在生産されている TEM の多くは STEM 像も取得し得る TEM/STEM 併用機として設計 され、また STEM による最先端のデータがこのような 併用機で取得されている<sup>87)</sup>.したがって STEM は TEM とは別種の顕微法ではなく TEM の結像法のモードの一 つとして扱われることも多い、本報告書でも TEM と STEM を別個の装置を用いて行う独立した顕微法ではな く、TEM 法における二種の異なった結像モードとして 取り扱う.以降本報告書では、TEM と STEM を併せて (S)TEM と略記する.

#### 2.2 TEM

# 2.2.1 TEM の結像機構

Fig. 4 は TEM の結像系光線図を示す. TEM の結像系 において, 試料となんら相互作用をせず透過した電子線 を透過波, 試料内部で散乱を受けた電子を散乱波と呼 ぶ. また散乱波のうち試料の構造による電子回折の効果 によって弾性散乱された電子線を回折波と呼ぶ.

Fig. 5 は TEM の磁界レンズ (Electromagnetic lens) を図示したものである<sup>1),3),88)</sup>. TEM の磁界レンズは実 際には磁気ヨーク(Magnetic yoke)と呼ばれる鉄製の 覆いで囲まれたコイル (Excitation coil) から構成される. 磁気ヨークの一部は切り欠きの部位があり、この部位を ポールピース (Pole piece) と呼ぶ. 磁界レンズは、こ のポールピースの上下端より光軸に高密度に分布した磁 力線を漏洩させて電子線に対してレンズ効果を為す磁界 を生じさせている、電磁レンズの磁場は電子線に対して 凸レンズの作用をもたらすが、これは光学的には厚レン ズとしてふるまう. したがってレンズ中心を通る電子線 と端部を通る電子線の焦点にブレが生じる、これを球面 収差<sup>1)-3),47)</sup>と呼ぶ. TEM の結像に用いる加速電子のド・ ブロイ波の波長が 0.1 pm から 10 pm オーダーであるの にも関わらず、実際の TEM の分解能がこの波長に対し て10から100倍程度の値となる原因の一つとして、こ の球面収差により像にボケが生じることが挙げられる.

透過波と散乱波は磁界レンズにより作用を受け、この レンズの後焦点面にフラウンホーファー回折図形<sup>3)</sup>を形 成する. 試料が結晶構造など周期的な構造をもつとき、 この後焦点面には透過波に加えてブラッグ回折にともな う回折波が強くあらわれた電子回折図形(Electron diffraction pattern)<sup>3)</sup>があらわれる.後焦点面には直径 5  $\mu$ m から 120  $\mu$ m<sup>89).90)</sup>の円形の絞りを挿入することがで きる. この絞りを対物絞り(Objective aperture)と呼 ぶ(Fig. 4). この絞りを用いて電子回折図形より任意の



Fig. 4 Imaging ray diagram of TEM

透過波あるいは回折波以外を遮蔽することで,これより 下の光路において結像に寄与する電子線を選択すること ができる.

続いて磁界レンズの作用を受けた電子線は、後焦点面 より先の光路上に倒立した拡大像(一次像)を結ぶ(Fig. 4). ここで対物絞りにより透過波あるいは回折波のみが 結像に寄与する場合,一次像としてそれぞれ明視野像 (Fig. 6a, Bright field TEM image) あるいは暗視野像 (Dark field TEM image) あるいは暗視野像 (Dark field TEM image) が得られる(Fig. 6b). また, 透過波と回折波を共に結像に寄与させると,これらの干 渉により位相コントラスト像(Phase contrast TEM image) が得られる(Fig. 6c). 位相コントラスト像には 透過波と回折波の周期性に起因するコントラストがあら われる.しかしこのコントラストは透過波と回折波の干 渉によってあらわれる像であるため必ずしも試料の原子 位置等の情報を示しているわけではない.このような多 波干渉によって得られる像を高分解能(High resolution: HR) TEM 像あるいは HREM 像,この方法を HRTEM



Fig. 5 Schematic representation of electromagnetic lens of (S)TEM



Fig. 6 Imaging ray diagrams of (a) bright field TEM image,(b) dark field TEM image and (c) phase contrast TEM image

あるいは HREM 法と呼ぶ.本報告書ではこれらを HRTEM と略記することとする.明視野像,暗視野像お よび位相コントラスト像からわかる情報については後の 第3.1小節において詳述する.また一次像面上には対物 絞りと同様の直径 10 µm から 100 µm<sup>89).90)</sup>の円形の絞り を挿入することができる.これを制限視野絞り (Fig. 4, Selected-area aperture) と呼び,同じく第3.1小節にお いて詳述する制限視野電子回折 (selected-area electron diffraction: SAED) に利用される.

ここまで説明したフラウンホーファー回折図形の形成 と一次像の結像に係る磁界レンズを対物レンズ (objective lens) と呼ぶ. 対物レンズは TEM の機種に もよるがおよそ100倍程度の一定の倍率をもつレンズと して観察に用いられる.しかし、例えば試料全体の観察 など1mmから10μmの極めて低い倍率範囲での観察 を行う際は対物レンズに流れる電流を切断して励磁をゼ ロとする. TEM の試料を傾斜した際に視野と焦点が変 化しない試料位置をユーセントリック位置と呼び, TEM の結像系は試料がユーセントリック位置にある際 は対物レンズの励磁を基準値とすることで焦点が合うよ うに設計されている(実際の観察においては試料の凹凸 や歪みのために必ずしもこの条件でも焦点が合うわけで はない). したがって TEM の焦点合わせは基本的には 光路上における試料位置がユーセントリック位置となる ように機械的な調整で行う.しかし試料駆動機構の限界 から, 励磁をゼロとする極低倍率領域の観察以外では, TEM 観察における微細な焦点合わせは対物レンズの励 磁変化にともなう焦点距離の変化を補助的に利用して行 われる.

対物レンズにより結像した一次像は、次に中間レンズ (Intermediate lens) により光学的な作用を受ける. 機 種によって異なるが,近年の TEM では中間レンズは複 数の磁界レンズの組み合わせにより構成される. ここで はFig.4に示すような三つの磁界レンズで構成されるモ デルを例として示す<sup>89),90)</sup>.中間レンズの役割の一つは, 対物レンズによって得られた一次像をさらに拡大するこ とである.このとき中間レンズの励磁を変化させること によりこの倍率を変更することができる. また同様に中 間レンズの励磁を変えることにより Fig.7 に示すように 中間レンズの像面に対物レンズ後焦点面に形成された電 子回折図形を映し出すことができる.この励磁の変化に よる顕微像と回折図形の切り替えが中間レンズの二つ目 の役割である.磁界による電子線へのレンズ効果は磁界 が荷電粒子にあたえるローレンツ力に起因する. した がって光学顕微鏡には見られない画像の回転が TEM に は像の拡大にともなってあらわれる. ここで示す三レン ズ系の中間レンズはこのうちの一つのレンズにより顕微 像の回転補正を行う. これらの三つのレンズの組み合わ せは Fig. 8 に示すように倍率領域によって変化する.

最後に中間レンズ像面に結像あるいは形成された顕微 像あるいは回折図形は投影レンズ(Projection lens)に より TEM の蛍光版上に拡大され投影される(Fig. 4). これにより TEM のオペレーターにも顕微像あるいは回 折図形が視認できるようになる.投影レンズはおよそ 150 倍の固定倍率をもつ.

#### 2.2.2 TEM 像の倍率

TEM の倍率は試料に対する終像の大きさの比を示す. TEM の制御プログラムによりモニターに表示される情報群の一つに現在の倍率がある.このTEM の装置側より示される倍率を公称倍率と呼び,これはTEM のカメ ラ室内の写真フィルムを露光する位置における終像を基準とした倍率を示す.またこの位置を写真フィルム面 (Film plane)と呼ぶ.Fig.9に光路上における写真フィ ルム面の位置を示す.第2.1.1項に説明したようにこの 公称倍率はTEM の中間レンズの励磁に関連し,これの 変化に応じて値を変える.

TEM 像の取得は過去には写真フィルム面に置かれた 銀塩写真フィルム(あるいはイメージングプレート<sup>91)</sup>) による撮像により行われていた.しかし近年では TEM に接続した電荷結合素子(Charge coupled device: CCD) カメラなどによるデジタルデータとしての像取得が主流



TEM image

#### Electron diffraction pattern

Fig. 7 Imaging ray diagrams of TEM image and electron diffraction pattern

産総研計量標準報告 Vol.10, No.3

である(既に銀塩写真フィルムによる撮影機構を廃した 機種もある<sup>90)</sup>). このようなデジタルカメラを TEM に 接続する場合, Fig.9に図示するように写真フィルム面 とは異なる位置にその撮像機構を取り付けることとな る. 例えばボトムマウント型のカメラ (Bottom mount camera)の場合撮像機構は光軸上で写真フィルム面よ り下となるカメラ室下部に、またサイドマウント型のカ メラ (Side mount camera) の場合は同じく写真フィル ム面より上となる観察室上部に接続することになる. TEM においても通常の光学系と同じく顕微鏡による倍 率はレンズと像面の距離に比例する. したがってこれら のカメラで取得されたデジタル像の倍率は公称倍率と異 なることとなる. また TEM の倍率はレンズの磁気履 歴<sup>3),36)-40),92)</sup>, 試料位置<sup>37),39)</sup>, 焦点合わせ<sup>37),39),40)</sup>などに 起因して10%前後変動<sup>24),36)-40),92)</sup>する.したがって TEM で測長を行う場合,画像取得機構によって異なる 倍率と TEM の装置に由来するその変動を正すために、 撮像ごとに倍率校正を行うことが重要となる.



10<sup>4</sup> – 10<sup>2</sup> nm 10<sup>2</sup> – 10<sup>-1</sup> nm 10<sup>-1</sup> – 10<sup>-2</sup> nm

Fig. 8 Schematic representation of changes of lens mode of intermediation lenses depending on the magnification



Fig. 9 Schematic representation of position of film plane and detector of digital cameras on the light path of TEM

#### 2.3 STEM

#### 2.3.1 STEM の結像機構

Fig.10 は STEM による結像機構の模式図を示す. STEM は電子線(Electron beam)を収束してプローブ を形成し,これを偏向コイル(Deflection coil)によっ てあたえられる磁場によりラスター走査した上で試料を 透過した電子を検出して結像する.STEM の分解能は結 像プローブの直径に依存する<sup>87)</sup>.レンズ効果による電磁 波やド・ブロイ波の収束可能なプローブ直径の限界はこ れらの波の波長に依存する.また電子線を収束するため の収束レンズも凸レンズの作用をする厚レンズとしてふ るまうため,プローブの直径をほけさせる形で球面収差 が作用する.したがって,TEM と同様に STEM におい ても分解能において短波長の加速電子を用いることに可 視光をプローブに用いた場合に対して大きなアドバン テージがあり,また球面収差の補正は分解能向上に寄与 する.

STEM の結像法は結像に寄与する電子の検出器への取 り込み角により明視野 (Bright-field: BF)<sup>93)</sup>, 環状明視 野 (Annular bright-field: ABF)<sup>94)</sup>, 環状暗視野 (Annular dark-field: ADF)<sup>95)</sup>, および高角環状暗視野 (High-angle annular dark-field: HAADF)<sup>96)</sup>法の四つに大別できる.

BF 法は STEM の光軸中心に同心の円状の検出器によ り検出される透過波と回折波からなる信号による結像法 である. BF 法に用いられる検出器には透過波と回折波 が重畳しあい干渉した形で入射する. したがって BF 法 では TEM による位相コントラスト像と同等の像を得ら



Fig. 10 Schematic representation of the imaging mechanism of STEM

れる<sup>93)</sup>.

ABF 像は BF 像を取得する検出器の中央部に円形の ビームストッパーを挿入することで透過波を遮蔽して低 角に散乱された電子により結像する. Fig. 11a に示した ように試料を透過した電子線は一部の電子が試料内で散 乱され試料下部より円錐状に出射する.ここで原子ある いは電子線入射方位に平行に原子が配列してなる原子カ ラムを通って拡散された電子線はより高角側に散乱され る (Fig. 11b, c). この時散乱される電子の割合は散乱を 及ぼす原子の原子番号に依存する(Fig. 11b, c). した がって ABF 法で得られる像は、原子あるいは原子カラ ムがある位置に原子番号と正の相関をもつ強度の暗コン トラストを示す<sup>97)</sup>.この結像法の最も特徴的な点は水素 を始めとする軽元素を暗コントラストとしてとらえるこ とができることである<sup>98)-100)</sup>. ABF 像は原子あるいは原 子カラムが存在する箇所に暗コントラストを示す原子直 視性をもつ.しかし、動力学的散乱効果により試料厚さ にともなって原子位置のコントラスト強度に周期的な変 化を生じる<sup>101)</sup>.また結像条件によって、像コントラス トの反転や像へのアーティファクトの発生も起こり得  $Z^{101)}$ 

ADF 法と HAADF 法は STEM 光軸に同心の環状検出 器によって検出された電子の強度から結像する方法であ る<sup>87)</sup>. これらの結像法によって得られた像はプローブ位 置で得た電子線強度を明コントラストの強度として示す ため暗視野法と呼ばれる. ADF の結像に寄与するのは 主として回折波である. BF と異なり ADF では回折波 同士の干渉が打ち消されるため、これにより得られた像 は基本的に非干渉性の原子直視像となる. ADF 像にお けるコントラスト強度は試料の原子番号 Z に比例する ため Z-コントラストと呼ばれる. 円環状検出器の取り 込み角度をさらに大きくすると、検出器に入射する電子 は試料の熱散漫散乱によって生じる非弾性散乱電子が主 となる. HAADF 法はこの熱散漫散乱電子の強度を結像



Fig. 11 Schematic representation of the imaging mechanism of ABF-STEM. (Based on Figure 4 in reference 97)

に利用する方法である. HAADF 像は ADF 像と同じく 非干渉像であるうえ, コントラスト強度は試料の原子番 号の二乗 ( $Z^2$ ) に比例する ( $Z^2$ -コントラストと呼ばれる. 実際には原子カラムを走査した電子が流れ行くチャネリ ング現象などの影響からのコントラスト強度に係る比例 係数は  $Z^{2-x}$  (0.5 < x < 1.0) 程度と見積もられている<sup>102)</sup>. このため ADF 像と比較して更に試料の原子の識別性に 優れた像を得ることができる. したがって像における原 子位置直視性と併せて現在軽元素以外での試料の原子構 造を理解するために HAADF 像は最も広く利用されてい る. ADF 法と HAADF 法の結像では同じ電子検出器を 用いて, その切り替えは中間レンズの励磁を変更させる ことで光学的に検出器の取り込み半角を変更することで 行う.

#### 2.3.2 STEM の倍率

STEM の公称倍率は STEM 像を表示する画面の大き さに対する電子線によるプローブの走査幅によって定義 される. すなわち幅 12 cm の表示画面に対して走査幅 が12 nm ならばその倍率は10 000 000 倍となる. また プローブの走査幅は偏向コイルの励磁電流の振幅によっ て変化する. ここで STEM 像を表示する画面の大きさ が変わればそれに応じて倍率は変化するはずである。し かし TEM の公称倍率を写真フィルム面上で定義するの と同じく, STEM の公称倍率もまた実際に像を表示して いる画面ではなく、プローブを走査した範囲を幅12 cm 高さ10 cmの画面に写すことを仮定して規定される. したがって公称倍率の数値は TEM においてデジタルカ メラを用いて像を記録する場合と同じく、絶対的な値で はなく倍率の大小を示す相対的な指標と考えるべきであ る。これらに加えて倍率変更時における偏向コイルの定 電流回路の基準抵抗ならびに分流器の接点の接触抵抗に よる偏向電流の変動<sup>103)</sup>,電子銃からの電子の引き出し 条件<sup>104)</sup>,ならびに試料位置<sup>31),104)</sup>によっても STEM の倍 率は変動する.そこで STEM における測長を行うにあ たっても、TEM と同様に取得した像ごとの倍率校正が 必要となる.

#### 2.4 (S) TEM 鏡筒内への試料導入と駆動機構

(S)TEM により観察する試料は、観察対象を薄膜加工 して直径3 mm に打ち抜く(Fig. 12a)か、それ以下の サイズに加工して直径3 mm の単孔メッシュ(Fig. 12b, Single hole mesh)に張り付けて、あるいは粉体あるい は超薄切片として直径3 mm の金属メッシュ(Fig. 12c, grid mesh)か金属メッシュに炭素薄膜を張ったものに 担持して調製する. これらの円盤状に加工された試料あ るいは試料を担持したメッシュは試料ホルダー (Specimen holder) に装着されて (S)TEM 鏡筒内に導 入される. (S)TEM の試料挿入位置は対物レンズのポー ルピースの間隙である<sup>105)</sup>.通常ポールピース間の幅は数 mm 程度である.この鏡筒内への試料導入機構には円筒 状ホルダーを用いるトップエントリー型(Top entry type)<sup>47),105)</sup>とロッド状ホルダーを利用するサイドエント リー型 (Side entry type) の二種がある<sup>105)</sup>. Fig. 13a はトッ プエントリー型試料導入機構を(S)TEMの光路に対し て側面から示した図である. この機構では筒状のホル ダー先端部に試料を装着し、このホルダーを対物レンズ 上部から光軸にそって懸垂させてポールピース内に試料 を導入する.この機構を光軸と垂直側から見下ろす形で 図示した Fig. 13b にあるように、ホルダーはプッシュ ロッド(Push rod)でこれを懸垂する基板を操作するこ とによって XY 方向に動かすことができる. これにより (S) TEM 内に導入した試料は駆動される. これに対して サイドエントリー型はロッド状の試料ホルダーの先端部 に試料を装着して、(S)TEM 鏡筒側面のエアロックから 対物レンズポールピース間隙に試料を導入する. Fig. 13c は光路に対して側面より対物レンズのポールピースの間 隙に試料を導入したサイドエントリー型試料ホルダーの 先端を示す図である. Fig. 13d に示すように、試料の駆 動はホルダーをプッシュロッドでX軸Y軸Z軸にそれ ぞれ傾斜させることで行う.現在 (S)TEM に主に利用 されている試料導入機構はサイドエントリー型である.

#### 3. (S) TEM により分析し得る試料の性質

(S)TEM が分析の対象とする物質は、金属、半導体な らびにセラミックスといった無機物質、高分子、有機錯 体、有機物質、あるいはこれらの物質からなる集積回路 や人工超格子といった工業製品、ならびに生体物質など と多岐に渡る、また観察対象のサイズは、Fig. 14 に示 すように、細胞、薄膜加工したバルクの金属材料あるい はエアロゾル(1 µm から 10 µm)からウィルスや生体 分子、あるいは量子ドット(1 nm から 10 nm)、集積回 路の微細構造や人工超格子の膜厚(100 pm から 100 nm)、結晶中の分子の構造(>1 nm)や原子一つ (100 pm)に至る広い範囲に及ぶ。

(S) TEM ではこれらの多岐にわたる試料から,第1節 ならびに第2節で述べたように結像機構に由来する像の 情報の解析や分析機器を搭載して併用することにより, 多様な情報を微視的構造と重ね合わせて得ることができ る. この節では (S)TEM を用いて分析できる試料の性 質について概説する.

#### 3.1 結晶学的性質

TEM における透過波のみを結像に用いる明視野像は, 試料と相互作用して散乱した電子を対物絞りにより吸収 させることで,像に暗コントラストを生じさせる. 観察 対象に欠陥があると歪んだ結晶面によるブラッグ反射に より欠陥周囲と比較して散乱される電子が多くなる. し たがって明視野像からは試料の結晶学的情報として欠陥 の部位を記す暗コントラストが得られる. また任意の回 折波により結像する暗視野像からは,選択した回折波に 対応するブラッグ反射を起こし得る結晶構造の試料中の 分布が明コントラストとして示される. これらの結像法 によって得られる情報は 100 nm から 10 μm オーダーの 視野での試料の全体的な結晶学的情報を把握するのに有 用である.

HRTEM あるいは BF-STEM から得られる位相コント ラスト像は、試料と相互作用し回折することで位相変調



Fig. 12 Photograph of (a) mechanical polished Si specimen, (b) single hole mesh and (c) grid mesh



Fig. 13 (a) Side view and (b) top view of schematic representation of top entry type specimen holder (c) Side view and (d) top view of schematic representation of side entry type specimen holder

を受けた回折波を透過波と干渉させて結像する。これに より、試料のもつ周期性を実空間に投影したコントラス トが像に表れる.多くの場合この周期的コントラストは 結晶の結晶格子面間隔を示す格子縞や、二種の結晶が重 なることで生じるモアレ縞といった結晶の周期性に起因 し、試料中の結晶構造の空間的な分布の情報を示す。ま た欠陥など、結晶構造の局在的な変調の試料中の位置情 報についても像コントラストの周期性の乱れから得るこ とができる. この周期的コントラストの明暗は焦点外れ 量と試料厚さによって反転するため、位相コントラスト は必ずしも試料の原子位置等の情報を示しているわけで はない. 唯一入射電子の多重散乱が生じない薄い試料に 対して特定の焦点外れ量(シェルツァー条件<sup>106)</sup>)にお いて晶帯軸より電子線を入射した場合にのみ試料を構成 する原子の静電ポテンシャルを反映した結晶構造 像<sup>107),108)</sup>を多波の回折線により得ることができるのみで ある.しかし結晶構造の局在した変化を実空間で識別で きることは X 線回折 (X-ray diffractometry: XRD) など の巨視的な結晶構造解析法にはできない位相コントラス ト像の有利な特徴である.

HRTEM における結晶構造像ならびに ABF, ADF, HAADF-STEM 像からは結晶を構成する原子位置の情報 を得ることができる. さらに分子性結晶の結晶構造 像<sup>109)</sup>あるいは ADF-STEM 像<sup>110).111)</sup>を取得することで, 結晶を構築する分子の構造を結像することも可能であ る.

(S)TEM による試料の結晶学的な解析は電子回折を用 いることでより詳細な情報を得ることができる。電子回 折図形は位相コントラスト像と対応しており得られる結 品学的な情報はこれと基本的に同等である。 電子回折図 形は試料の静電ポテンシャル分布を反映して振幅ならび に位相変調を受けた入射電子の波動関数をフーリエ変換 した逆格子空間の波動関数の振幅の二乗の分布に対応す る. これに対して位相コントラスト像は電子回折図形を 形成する逆格子空間の波動関数をさらにフーリエ変換し た波動関数の振幅の二乗の分布を像コントラストとして 示したものに対応する<sup>108)</sup>. このとき位相コントラスト 像の結像において逆格子空間の波動関数の高波数側の情 報が寄与できないことから、電子回折図形には位相像に はあらわれない出射電子の波動関数の情報が含まれてい る. また電子回折図形は試料の構造の周期性を波数ベク トルとして二次元逆空間上に幾何的に示すので位相コン トラスト像と比較して構造解析が容易である利点があ る. XRD と比較して波数の精度に劣る欠点があるもの の, TEM における電子回折も XRD のような巨視的な回 折法と比較して試料中の任意の領域を選択して局所的な 結晶情報を得られる点が有利な特徴である。たとえば TEM の一次像面におかれた制限視野絞りにより、像中 の任意の位置以外を遮蔽することで、局所的な部位にお いて回折図形を選択的に得ることができる. これを SAED 法と呼ぶ. 直径 10 µm の制限視野絞りにより選択 できる領域は、対物レンズの倍率が100倍であったとす るとおよそ直径 100 nm の円内に限られる. SAED 法に 対して、電子線を収束させ、直径数 nm のプローブとし て試料を照射することで、このプローブ径に対応するナ ノ領域の回折図形を取得することも可能である(ナノ ビーム 電子 回 折 法, nano-beam electron diffraction: NBED). また NBED においてビームの 収 束 角 (convergence angle) を大きくとる (~10 mrad) こと で収束電子回折 (convergent-beam electron diffraction: CBED)と呼ばれるディスク状の回折斑点からなる回折 図形が得られる. Fig. 15a と b に SAED 図形を取得する 際の光線図と比較して CBED 図形を取得する際の光線 図を示す. SAED 図形では後焦点面に点状にあらわれる 回折斑点が、試料に電子線を収束して照射することで ディスク状にあらわれることを示している. また Fig. 15cとdに光線図に対応させて、[001] 方位から電子線 を入射して取得した、機械研磨とイオンミリングにより 薄膜加工したケイ素単結晶の SAED 図形と、同じ試料 の同じ視野で電子線の収束角を 11.8 mrad として取得し た CBED 図形を示す. これらの回折図形は日本電子 JEM-3000F 電子顕微鏡により加速電圧 300 kV で取得し た. CBED 図形の回折斑点のディスク内の強度分布は、 試料を照射した電子線の収束角の範囲のすべての入射角 からの回折強度を反映している<sup>112)-114)</sup>.ここであらわれ る回折強度の周期的な変化はロッキングカーブと呼ば れ、第3.6小節に後述する試料厚さに関連した情報をあ たえる. またこれに加えて高次ラウエ帯反射に起因する 暗線がこの回折斑点に重畳してあらわれる. CBED 図形 からは、試料の格子定数の精密測定、空間群の決定、構 造解析ならびに格子欠陥の同定が可能となる<sup>112)-114)</sup>.



Fig. 14 Diagram of observation targets of (S)TEM

STEM においても検出器下部に CCD カメラなど撮像 機構を置くことで電子回折図形を得ることが可能であ る.STEM は収束電子線により試料を照射しているので 得られる回折図形は NEBD 図形である.また Fig. 16 に 示すように試料走査の際に STEM 像とともに回折図形 を取得することで、回折図形、すなわち結晶構造の変化 をマッピングすることが可能である<sup>115</sup>.

#### 3.2 元素種および元素の結合状態

TEM 像,特に明視野像は透過波の強度が像の明コン トラスト強度となる.したがって電子に対する散乱断面 積の大きい重元素からなる試料ほど像に強い暗コントラ ストとしてあらわれる.このためTEM 像のコントラス トから試料を構成する元素種を相対的に識別することが 可能である.また ABF-STEM 像の暗コントラスト強度, ならびに ADF-および HAADF-STEM 像の明コントラス ト強度は原子番号の関数となる.したがってこれらの方 法で得られた像コントラストからはより定量的な元素種 の分析も可能となる<sup>116</sup>.

(S) TEM にエネルギー分散型X線分光(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)分析装置<sup>6)</sup>を搭載す ることで,電子線を照射した任意の領域から放出された 特性X線のエネルギースペクトルを得ることができる. これにより電子線照射領域に含まれる元素種とその存在 比の定量分析が可能となる.特にSTEM にEDX分析を 併せることで,第3.1小節で概説した電子回折図形と同 様の方法で,電子線照射域ごとの特性X線スペクトル の情報を像と併せて取得して,試料中の元素分布を示す マップの取得<sup>6),117</sup>が可能となる.

さらに電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)分析装置<sup>6)</sup>を(S)TEMに搭載 することで、電子線を照射した領域のより詳細な元素種 および元素の結合状態の情報を得ることができる. EELS は試料の内殻電子励起による入射電子のエネル ギー損失のエネルギースペクトルを得る分光分析法であ る. そのスペクトルは試料の基底状態から励起状態への 遷移に要するエネルギーの分布とその遷移確率、すなわ ち非占有準位の状態密度を示している. したがって. EELS スペクトルの微細構造(吸収端近傍微細構造, energy-loss near-edge structure: ELNES) を調べること で、試料の元素分析のみならず、試料を構成している元 素の結合状態や状態密度の結晶場における変化などの情 報が取得できる<sup>6),8),118),119)</sup>. EELS を STEM と組み合わ すことで電子回折や EDX と同様に、EELS から得られ た詳細な元素種および元素の結合状態の情報に関する

マッピングが可能となる<sup>118-120)</sup>. また TEM であっても 磁界レンズからなる結像系と画像検出器を EELS の分光 器の後ろに置くことで,特定のエネルギー損失を受けた 電子線のみから結像を行うことができる. これにより TEM によっても元素種および元素の結合状態のマッピ ング像の取得が可能である. これをエネルギーフィル ター (energy filtering: EF) -TEM 法<sup>121)</sup>と呼ぶ.







Fig. 16 Schematic representation of acquiring electron diffraction pattern mapping by STEM, and obtained electron diffraction map

#### 3.3 磁気的性質

TEM による磁性材料の観察では、電子線が試料の内 部磁化からローレンツ力を受けて位相変化を起こす.こ れを利用して、磁性材料の磁区・磁壁を TEM 像として 取得することが可能となる<sup>122,123)</sup>.このような磁区・磁 壁を結像する方法をローレンツ顕微鏡法と呼ぶ.

ローレンツ顕微鏡法を行う際,問題となるのは対物レ ンズによる磁場である.対物レンズの磁場は磁性材料の 磁化配列に影響をあたえるため,試料が本来もっていた 磁区構造を評価する妨げとなる.したがってローレンツ 顕微鏡法による像取得には対物レンズの励磁を切るか, 試料導入機構を改造することで試料位置を対物レンズの 磁場が比較的弱いポールピース上部とする必要がある. しかしこれらの対処は高倍率・高分解能 TEM 像取得の 妨げとなる.そこでこれに対して試料位置でのレンズ磁 場をほぼゼロとする磁気シールドレンズ<sup>124)</sup>や試料への 磁場をコントロールできる機構を備えた磁区観察用ポー ルピース<sup>125),126)</sup>が開発されている.

電子線ホログラフィー<sup>127)</sup>は試料の磁気的性質を示す TEM 像を取得し得るもう一つのアプローチである. 高 い干渉性の電子線を放出する電界放出型電子銃を備えた TEM の対物レンズより下の光路に電子線バイプリズム を設けることで、試料の磁場や電場の影響を受けた電子 線(物体波)と試料の存在しない真空の空間を伝播した 電子線(参照波)を干渉させて、TEM においてもホロ グラムを撮影することが可能である. これを電子線ホロ グラフィーと呼ぶ、この方法で撮影した磁性体のホログ ラムをフーリエ変換した後パワースペクトルにあらわれ るスポットの片側を選択して逆フーリエ変換することで 位相再生像を得ることができる<sup>128)</sup>(ホログラムを銀塩写 真フィルムに撮影した場合はレーザー光を用いた位相再 生像の取得も可能である<sup>127)</sup>).この位相再生像には、磁 性体中の磁壁<sup>129)</sup>や磁力線があらわれる<sup>130)</sup>. ローレンツ 顕微鏡法以外でもこの電子線ホログラフィーを利用した 磁性体の研究は広く行われている.

近年の研究では、STEM において多数の検出領域に分割された電子検出器<sup>131)-133)</sup>を結像に利用することにより、電子線のローレンツ力による微小な軌道変化を検出することで、試料中の磁気スキルミオン<sup>134)</sup>や原子一つの内部電場の結像<sup>135)</sup>に成功したことが報告されている. この方法を微分位相コントラスト(Differential Phase Contrast)<sup>131)-133</sup>法と呼ぶ. さらに TEM により電子回折 図形を蛍光板に投射し、これから逆格子空間における波数ベクトルが直交する二点に EELS 検出器の入射絞りを 置き、それぞれの点で EELS スペクトルを取得すること で,磁性体の磁気円二色性分光分析<sup>7),136),137)</sup>が可能となることも報告されている.

## 3.4 振動特性・フォノンの分散

従来(S)TEMに搭載された EELS のエネルギー分解 能は最大でも 300 meV 程度<sup>138)</sup>であったが,近年モノク ロメーターを搭載することにより電子線のエネルギー分 布を小さくした(S)TEM では 10 meV まで向上された 高いエネルギー分解能での EELS スペクトルの取得が可 能である<sup>9)</sup>. このような高エネルギー分解能の EELS か ら得られるスペクトルからは試料の振動準位の状態密度 を分析することが可能である.そこでこれを利用した STEM-EELS による試料の微視的な領域ごとの振動特性 の分析が可能となる<sup>139)</sup>.さらに Senga ら<sup>10)</sup>は蛍光板に 電子回折図形を投射し,EELS 検出器の入射絞りを回折 図形(逆格子空間)上で動かしながらスペクトルを取得 することで,グラフェンのフォノンの分散曲線の実験的 な取得を報告している.

また, HAADF-STEM 像は試料の広角側に散乱された 熱散漫散乱電子の強度によって結像される.したがって 格子振動の変化が像における明コントラスト強度の変化 としてあらわれる.具体的には HAADF-STEM 像の明コ ントラスト強度は試料を構成する原子のデバイ・ワー ラー因子にも影響される.Abe<sup>140).141)</sup>らは準結晶のデバ イ・ワーラー因子がフォノンとフェイゾン<sup>141).142)</sup>の両者 の寄与をもち得ることから,この HAADF-STEM の結像 機構を利用して,フェイゾン自由度<sup>141).142)</sup>に起因する局 所熱揺らぎを示す準結晶中の原子サイトの可視化に成功 している.

#### 3.5 プラズモン

試料に電子線や電磁波を照射すると、その荷電子が集 団的に振動する.このような集団励起をプラズモンと呼 び、EELS スペクトルに 10 eV 前後の吸収スペクトルと してあらわれる.特にナノ粒子においては局在表面プラ ズモンと呼ばれる励起モードがあらわれ、これはナノ粒 子がバルクの結晶と異なった光学特性(卑近な例では 色)を示す原因となる.ナノ粒子のプラズモンは粒子の 構造や基板や他の粒子との接触によって変化すること が、STEM-EELS により取得したプラズモンピークの ピーク強度マッピングにより明らかにされている<sup>143</sup>.

さらに STEM に赤外分光分析装置を取り付け,プラ ズモンによる励起から緩和する過程の光(カソードルミ ネッセンス)を検出することでもこの局在表面プラズモ ンの高空間分解能分析が行われている<sup>144).145)</sup>. また, EELS にあらわれるプラズモン励起に起因する スペクトルの損失エネルギーは試料温度によりエネル ギーシフトする性質をもつ.例えばアルミニウムは試料 温度が 293 K より 100 K 上昇するとプラズモンピークが およそ 60 meV レッドシフト する 性質 を示す. Mecklenburg<sup>11)</sup>らはこのプラズモンピークの損失エネル ギーのシフトを STEM と EELS を組み合わせることで マッピングし,通電過熱にともなうアルミニウムの微視 的な温度分布を報告している.

#### 3.6 試料厚さ

電子線は試料を透過する中で運動学的な回折のみなら ず動力学的な回折を起こす.すなわち電子線は試料を透 過する際に多重回折を起こす.このため試料を透過する 行路にそって回折波の振幅は周期的に増減を繰り返す. 同様に透過波の振幅も回折波の振幅に対して相補的に増 減する.この効果により楔状の厚さをもつ試料には試料 厚さの変化に対応して周期的なコントラストの強弱が生 じる.これを等厚干渉縞(Equal thickness fringe)と呼 ぶ<sup>146</sup>. Fig. 17 は JEM-3000F により加速電圧 300 kV で 取得された Fig. 15c, d に示した電子回折図形を取得した ものと同じケイ素単結晶の TEM 像を示す.このケイ素 の TEM 像には試料端部より典型的な等厚干渉縞が示さ れている.この等厚干渉縞の周期より試料厚さを推定す ることができる.同様に,CBED 図形にあらわれる試料 を透過する電子線の動力学的回折に起因するロッキング



Fig. 17 TEM image of mechanical polished crystalline silicon. Typical equal thickness fringe is shown in the TEM image.

カーブの周期を分析することで、試料の厚さを2%以下の精度<sup>114)</sup>で求めることが可能である。

このほかにも EELS スペクトルにおける損失エネル ギーゼロのピーク(ゼロロスピーク)に対するエネル ギー損失を受けたピークの強度比から,試料の厚さを非 弾性散乱の平均自由行程との比で評価すること<sup>6).87)</sup>や電 子線ホログラフィー<sup>147)</sup>を用いることによっても試料の 厚さを評価することが可能である.

#### 3.7 その他

上述には基本的に非生体材料を対象とした二次元的な 結像法により(S)TEMから得られる情報について列挙 したが、このほかにもトモグラフィー技術による三次元 像取得<sup>148),149)</sup>や、生体分子の観察においては多数の像を 数理的に処理してその三次元構造を明らかにする単粒子 解析<sup>150)</sup>など、ここには紹介されていない(S)TEMによ る結像法や取得できる情報は多岐にわたる。更に (S)TEMによる結像法や得られる情報の種類は現在もな お日進月歩で研究開発されている。

ここで説明した TEM, SETM および STEM に EDX や EELS を組み合わせることで取得できる試料の情報に ついて Table 1 にまとめて示す.

#### 4. (S) TEM による測長

現状では一般的に(S)TEMによる測長は既知の長さ のスケールを用いた倍率校正に基づいて行われている. したがって,SIトレーサブルな値付けをされたスケー ルを用いることが(S)TEMによるSIトレーサブルな測 長技術確立へのアプローチとして考えられる.

本節では(S)TEMの倍率校正に用いられるスケール についてまず概説し、このうち特にナノメートルオー

 Table 1
 Possible analysis carried out by (S)TEM with EDX, EELS or PL

	TEM	1	STEM		
	Point analysis	mapping	Point ma analysis	pping	
Crystallographic analysis	© <sup>112)-114)</sup>	O <sup>107)</sup>	O <sup>112)-114)</sup>	© <sup>115)</sup>	
Chemical analysis	×	∆3)	×	∆ <sup>116)</sup>	
with EDX or EELS	© <sup>8), 117)-12</sup>	<sup>0)</sup> O <sup>121)</sup>	(O 8), 117)-120)	@ 8), 117)-120)	
Magnetic analysis	×	O†	×	O <sup>131)-135)</sup>	
with EELS	O <sup>7), 136), 13</sup>	7) ×	×	O <sup>7)</sup>	
Phononic analysis	×	×	×	∆ <sup>140)</sup>	
with EELS	O <sup>9), 10)</sup>	×	<b>(</b> 9), 10), 139)	© <sup>9), 10), 139)</sup>	
Plasmonic analysis	×	×	×	×	
with EELS or PL	© <sup>11), 143)-14</sup>	<sup>15)</sup> O <sup>121)</sup>	©11), 143)-145]	© <sup>11), 143)-145)</sup>	
Specimen thickness	∆‡	×	△ <sup>112)-114)</sup>	∆ <sup>115)</sup>	
with EELS	O <sup>6)</sup>	O <sup>121)</sup>	O <sup>6)</sup>	O <sup>6)</sup>	

†: 122), 123), 127)-130) ‡: 112)-114), 146), 147)

ダーでの測長での倍率校正に用いられる結晶性物質の格子面間隔について詳述する.またこれを倍率校正に用いた(S)TEM による SIトレーサブルな測長の実現への先行研究について述べる.

# 4.1 (S) TEM の倍率校正にスケールとして用いられる 物質

Fig. 18 は (S) TEM の倍率範囲ごとに用いられる代表 的な倍率校正用スケールを示す. TEM の開発黎明期に おいては珪藻 (Diatom)<sup>11</sup>など光学顕微鏡像と比較し得 る試料がスケールとして利用されたが,近年では以下に 挙げるような光学顕微鏡の比較に頼らない均一なサイ ズ・長さを示す物質が一般的に用いられている.

100 nm から 10 µm 程度のサイズの試料を観察対象と する比較的低い倍率においては、光学的な回折格子のレ プリカ (Diffraction grating replica)が倍率校正に利用 される. このレプリカは回折格子を型取りした酢酸セル ロースなどの樹脂に炭素または金属あるいはその両方を 蒸着したのち樹脂を溶解して作られる<sup>22),37)-40,151),152)</sup>. 典型的なオリジナルの回折格子のピッチ長はおよそ 500 nm から 2 µm<sup>152)</sup>である.オリジナルの回折格子の ピッチ長自体は光学的な方法で SIトレーサブルに校正 し得るが、このレプリカは回折格子に対する転写の正確 さと 転 写 後 の 変 形 に 起 因 す る 不 確 か さ を も つ<sup>37),39),40),152)</sup>.またこれは、カーボン蒸着によって十分 影響を抑えられる報告があるものの<sup>39)</sup>、一方で(S)TEM 観察における電子照射により形状が変化する影響を受け 得る<sup>153)</sup>との報告もある.

10 nm から 1 µm 程度のサイズの試料を対象とする倍 率範囲の校正には、ポリスチレンラテックス球 (Polystyrene latex)が利用できる<sup>21),36)-40),153)</sup>. 典型的な ポリスチレンラテックス球の粒径はおよそ 60 nm から 500 nm<sup>152)</sup>である. 特に公称粒径 118.5 ± 1.8 nm, 157.9 ± 2.0 nm および 204.0 ± 2.1 nm のポリスチレン ラテックス球分散水溶液がそれぞれ NMIJ より認証標準 物質 (certified reference material: CRM) 5701-a, 5702-a および 5703-a として供給されている<sup>154)</sup>. しかしポリス チレンラテックス球はコンタミネーションによる粒径の 増大または逆に電子照射による粒径の変化<sup>36),155)</sup>など (S)TEM 観察中に形状が変化し得る.

10 nm 以下のサイズの試料の観察においては金属など の結晶の格子面間隔が倍率校正に用いられる.この格子 面間隔を用いた倍率校正については次の第4.2小節で詳 述する.

また高い倍率と低い倍率における倍率校正を一つのス



Fig. 18 Scales for magnification calibration of TEM

ケールで行うべく、カナダ国家研究院(National Research Council of Canada: NRC)によりケイ素基板上 に電子線エピタキシーによってシリコンゲルマニウムと ケイ素を交互に積層した人工超格子の断面加工試料が開 発された<sup>24)</sup>.現在この試料はMAG\*I\*CALの名称で Electron Microscopy Science 社より入手できる.MAG\* I\*CAL による倍率校正は、高倍率においてはケイ素基 板の格子面間隔を、また低い倍率では超格子の周期性を スケールとして行う.超格子の周期性(10 nm および 1  $\mu$ m)はMAG\*I\*CAL 自身のケイ素の格子面間隔距離 で校正されている.MAG\*I\*CAL が人工超格子を形成す る膜厚で示す長さの合成相対不確かさはおよそ1%と公 称されている<sup>156)</sup>.

# 4.2 格子面間隔をスケールに用いた(S) TEM の倍率 校正

サブナノ・ナノメートルオーダーの観察における (S)TEMの倍率校正には、一般的に結晶性物質の格子面 間隔がスケールに用いられている。格子面間隔の長さ は、その多くがバルク結晶のXRDによって測定された 値を参照している。

SIにおいてメートルは真空中の光の速さにより定義 され<sup>157)</sup>, ヨウ素安定化レーザー等の可視レーザー光の 波長によって実現されている<sup>157)</sup>.結晶のうちバルクの 高純度ケイ素 28 は, 質量の SI 基本単位(kg)の再定義 にかかわるアボガドロ定数の精密測定<sup>158)</sup>のために, レー ザー干渉計とX線干渉計を複合した機器(combined optical and X-ray interferometer: COXI)を用いて, その 格子面間隔距離を He-Ne レーザー光の波長から SI ト レーサブルに測定されている<sup>159)</sup>.他方ナノメートルオー ダーの寸法に対しては可視レーザー光の波長は長すぎる ため,これを用いた SI トレーサビリティの実現が難し くなる問題がある<sup>160).161)</sup>.そこで,可視レーザー光の波 長に代わってこのケイ素の格子面間隔距離を(S)TEM を含めた各種方法によるナノメートルオーダーの測長に おける新たな SI のメートルを実現する方法とすること が期待されている.しかし結晶の格子像を(S)TEMに より取得するには、電子線が透過し得る10 nmから 100 nm 程度の厚さにまで試料を薄膜加工する必要があ る.したがって(S)TEMによる測長において、ケイ素 の格子面間隔距離をメートルを実現する方法として利用 するには、この薄膜加工が格子面間隔にあたえる影響を 慎重に検討する必要がある.

# 4.3 薄膜加工したケイ素の格子面間隔を SI トレーサ ブルなスケールとする先行研究

米 国 国 立 標 準 技 術 研 究 所 (National Institute of Standards and Technology: NIST) ならびに独国国立物 理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt: PTB)の主導により,薄膜加工による影響を格子面間隔 距離に由来する測長値の不確かさとして評価すること で、ケイ素の格子面間隔を (S)TEM の倍率校正の SI ト レーサブルなスケールに利用しようとする試みが 2000 年初頭ごろより進められた. ここではこれらの先行研究 について詳説する.

#### 4.3.1 TEM による SI トレーサブルな測長技術の研究

NIST は 2000 年頃サンディア国立研究所 (Sandia National Laboratories: SNL) と共同<sup>26)</sup>で TEM による線 幅標準物質の寸法測長に関する研究を行った.

NISTと SNL のグループは線幅を測長する対象とし て、ケイ素単結晶の異方性エッチング<sup>162)</sup>により、幅お よそ 100 nm から 600 nm でケイ素(111) 面からなるほ ぼ垂直な側壁をもつ凸状線幅標準物質を調製した. HRTEM 像を取得するために、この標準物質は表面に非 晶質の酸化ケイ素を堆積されたうえで断面試料として切 り出され、さらに機械研磨とアルゴンイオンミリングに より薄膜加工された. この標準物質はこれらの加工によ り、Fig. 19a に模式的に示すように、線幅構造全体とこ れの側壁に平行にあらわれるケイ素(111)面の格子縞 を同一視野に収めた HRTEM 像が取得できる. NIST と SNLによる研究では線幅の測長対象を標準物質の結晶 質の部分として, HRTEM 像から数え上げられた線幅構 造の格子縞の数とバルクのケイ素より測定された(111) 面間隔距離の積から線幅が求められた. ケイ素単結晶か らなる標準試料は自然酸化により非晶質の酸化ケイ素に 被膜されていると考えられるが、この研究では線幅測長 において酸化ケイ素の層については考慮されなかった.

HRTEM により得られた線幅の測長値の不確かさは,標準物質側壁の界面の位置ならびにケイ素(111)面間隔距離を要因として評価された.標準物質界面は非晶質酸化ケイ素とケイ素単結晶の境界にあるが,この研究で

は格子面間隔二つ分の幅をもって非晶質ケイ素とケイ素 単結晶の像が連続的に変化する HRTEM 像が取得され た.したがって標準物質側壁両端の界面の位置による不 確かさは (111) 面間隔距離四つ分である 1.25 nm と評 価された.これに対してケイ素 (111) 面間隔については, 参照したバルクのケイ素の格子定数そのもの,不純物の ドーピング,および温度変化の三点を要因とする不確か さをもつと考えられ,これらによるケイ素 (111) 面間 隔距離に対する合成不確かさは 3.51 × 10<sup>-6</sup> nm と評価 された.したがって TEM による線幅の測長値において 最も注目すべき不確かさ要因は標準物質界面の位置と結 論付けられた.

NIST ではさらに,2000 年頃から2005 年にかけて複 数の半導体メーカーからなる共同事業体である SEMATECH (Semiconductor Manufacturing Technology)と共同<sup>27)-29)</sup>して,100 nm以下の線幅に対 する不確かさを1 nm以下とするSIトレーサブルな測長 の研究が進められた.このプロジェクトでNISTと SEMATECH のグループは,バルクのケイ素(111)面 間隔距離が COXI によりSIトレーサブルに測定されて いることをふまえて,これをスケールとすることによる TEM によるSIトレーサブルな測長の実現を目標の一つ とした.

NIST と SEMATECH のグループは線幅測長の対象と して, Single crystal critical dimension reference materials (SCCDRM) と呼ばれる, 先の NIST と SNL による研究<sup>30</sup>で用いられた線幅標準物質と同じ設計思想 をもつケイ素単結晶からなる櫛状構造の標準物質をまず 開発した. SCCDRM は, およそ 50 nm から 250 nm 程 度の六種の線幅の櫛の歯状の構造と自然酸化による非晶 質の酸化ケイ素に被膜された表面をもつ. この表面を白 金-金薄膜で保護したうえで, 機械研磨ならびにガリウ



Fig. 19 Schematic representation of (a) linewidth reference material developed by NIST and SNL, and (b) SCCDRM. The vertical lines on these diagrams indicates (111) lattice fringes of Si. ムイオンを用いた収束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) 法<sup>163)</sup>により断面・薄膜加工することで, Fig. 19b に模式的に示すように, SCCDRM は櫛の歯の形状と (111) 面からなる結晶格子を同一視野に収めた HRTEM 像の取得が可能となる. NIST と SEMATECH による研 究では線幅測長は NIST と SNL による研究<sup>26)</sup>と同じく, 測長対象の格子編の数を数えることで行われた.

これに続いて、この断面・薄膜加工した SCCDRM の 格子面間隔を線幅測長における SI トレーサブルなス ケールとして利用することの妥当性を判断するため、 FIB 加工によるケイ素のガリウムへの置換<sup>163)</sup>をはじめ とする、試料加工過程が格子面間隔距離に及ぼす影響を 要因とする線幅の測長値の不確かさが改めて検討され た.その結果、試料加工による格子定数の変化が線幅の 測長値にあたえる影響は100 pm 以下であると評価され た.このことから標準物質の薄膜加工による格子面間隔 距離への影響は、1 nm 以下の不確かさを目指したおよ そ 50 nm から 250 nm 程度の線幅の測長においては無視 し得るほど小さいと結論付けられた。

TEM による線幅の測長値に関する不確かさ要因は、 続いて NIST の Orji ら<sup>30)</sup>によってさらに検討された. Orjiらはケイ素(111)面間隔距離をスケールとした TEM による SCCDRM の線幅測長で考え得る測長値の 不確かさ要因を,格子面間隔距離の変化,TEM の機構, ならびに TEM 像の解釈に着目して再度評価した. その 結果、格子面間隔距離に由来する測長の不確かさは NIST により進められた先の二つの研究<sup>26), 28)</sup>と同じく線 幅測長においては他の不確かさ要因と比較して無視し得 るほど小さいと評価された. TEM の機構に由来するも のとしては、試料に対する電子線照射方向の傾き、焦点 外れ, TEM の振動による像のブレが, 像解釈に由来す るものとしては標準物質界面の位置が線幅の測長値の不 確かさに大きな影響をあたえうる要因であると結論付け られた. Orii ら<sup>30)</sup>はまた同じ線幅構造に対して HRTEM と HAADF-STEM の二種の結像法で値付けられた線幅を 比較した. この結果 HRTEM と HAADF-STEM より得 られた線幅はそれぞれ 17.5 (9)nm と 17.2 (6)nm であっ た. Orii らはこれらの測長結果を 0.5 nm より一致して いると評価した.

4.3.2 STEM による SI トレーサブルな測長技術の研究

同時期に PTB でも Dai ら<sup>31)-34</sup>により,標準不確かさ 0.5 nm 以下を目指した,ケイ素の格子面間隔距離をス ケールとした SI トレーサブルな線幅測長の研究が進め られた.NIST では主に HRTEM 法を用いたのに対して, PTB の研究では格子面間隔を撮影する方法として HAADF-STEM 法が用いられた.

この研究では測長対象として,SCCDRMと同じ設計 思想をもつケイ素単結晶からなる線幅およそ100 nmの 櫛状構造の標準物質(IVPS100<sup>31)</sup>ならびにその発展型で ある IVPS100-PTB<sup>32)-34)</sup>)が用いられた.この標準物質 は SCCDRM と同じく表面が自然酸化のため非晶質の酸 化ケイ素に被膜されており,HAADF-STEM 観察に用い るための標準試料の加工に際しては,炭素あるいは白金 がこの標準物質表面を保護するため蒸着された.Daiら は標準物質の界面を非晶質の酸化ケイ素被膜と炭素ある いは白金の保護膜との境界であると定義した.続く断 面・薄膜加工のプロセスは NIST での研究と同じ手法が 用いられた.Daiらの研究では,線幅の測長は,ケイ素 (111)面間隔距離から HAADF-STEM 像の1ピクセルあ たりの長さをスケール因子として求め,これを用いて像 の倍率を校正することで行われた.

NISTの研究で示されたように、標準物質の界面位置 の不確定性が線幅測長値の最も大きな不確かさ要因とな ることをふまえて、Dai ら<sup>31)-33)</sup>の研究では、HAADF-STEM の結像機構から標準物質の界面位置を定義した. HAADF-STEM の像コントラスト強度は試料の原子番号 の約二乗と電子線からなるプローブの強度分布の二乗の 畳み込みで表せられる。例えば Fig. 20 に示すような二 種の原子番号の異なる物質 A と B の界面を考えると、 HAADF-STEM 像のコントラスト強度は電子線プローブ が照射する領域の A と B の厚さの比に比例する。イン



Fig. 20 (a) Schematic representation of specimen consisted of light atom (A) and heavy atom (B). (b) Plot of image contrast intensity. Dashed line shows defined surface position. コヒーレントな光源による光学顕微鏡像の試料界面位置 を定義する方法をふまえて<sup>32)</sup>, Dai らは酸化ケイ素の膜 と白金あるいは炭素からなる保護膜との間で像コントラ ストをプロットした時に,酸化ケイ素による強度と保護 膜による強度の中間の強度のコントラストを示す点を標 準物質の界面位置と定義した.

また試料界面位置以外に考え得る測長の不確かさ要因 として,STEM による測長値の安定性と操作にともなう 影響についても IVPS100 を試料として実験的に評価さ れた<sup>31)</sup>.以下に Dai らが挙げた STEM の操作であらわ れる測長値の不確かさ要因とその評価を示す.

(1) STEM の倍率の短時間安定性の評価として,格子 面間隔によるスケール因子測定ならびに線幅測長を10 回繰り返し行った.ここでそれぞれの測定ならびに測長 に際しては試料位置ならびにレンズの励磁に対する操作 は行わず,HAADF-STEM 像の撮影のみが行われた.こ の結果,スケール因子については測長を繰り返すととも におよそピクセルあたり,24.75 pmから24.80 pmまで 増加する傾向が見られた.これはSTEM の装置的な安 定性と試料位置ドリフトに起因すると考えられた.また 線幅についても繰り返しにより線幅の測長値に標準偏差 0.012 nm のばらつきが生じた.

(2)線幅測長の再現性 (reproducibility)の評価として、
 観察位置と焦点等をその都度調節しなおして 10 回線幅
 測長を繰り返した.その結果線幅の測長値に標準偏差
 0.023 nm のばらつきが生じた.

(3) 焦点外れ量の変化が線幅測長に及ぼす影響の評価 として, 焦点外れ量を-50 nm から+150 nm の範囲で 変化させて線幅測長を行った. その結果線幅の測長値に 標準偏差 0.20 nm のばらつきが生じた.

(4) 試料の位置合わせが線幅測長に及ぼす影響の評価 として, 試料を4°傾斜させて線幅測長を行った. その結 果線幅の測長値が最大で1.8 nm 減少した.

これらの影響の内,(1) と(2) に挙げた STEM の短 時間安定性と測長再現性に関しては 100 nm 程度の線幅 に対して 0.01 %オーダーの影響を及ぼすにすぎず,測 長値の不確かさへの寄与は小さいと結論付けられた.こ れに対して(3) と(4) として挙げた焦点外し量と試料 の位置合わせは 100 nm 程度の線幅に対して 0.2 %から 1.8 %と測長値に対して(1) および(2) と比較して大 きな影響を示した.しかし通常の線幅測長における STEM の操作では焦点外し量の変化は 5 nm から 20 nm 程度であること, また実際に意図せず起こり得る試料の 傾斜は  $\pm$  0.1°程度であることから,実際にはこれらの操 作の影響の測長値の不確かさへの寄与は小さいと結論付 けられた.

Dai ら<sup>31), 33)</sup>はさらに M-AFM により SI トレーサブル な値付けをされた標準物質の線幅間隔をスケールとして 改めて線幅を測長し,格子面間隔距離をスケールとして 導出した線幅の測長値との比較を行った.具体的には比 較は以下の手順で行われた.(1) M-AFM により標準物 質の線幅の間隔を測長した後、これを断面・薄膜加工し て HAADF-STEM 像を取得し, M-AFM で値付けをした 線幅間隔を用いてスケール因子を導出した(Fig. 21a). (2) ケイ素の格子面間隔をスケールとして測長を行った (Fig. 21b) 5か所の線幅に対して、線幅間隔により求め られたスケール因子で改めて測長を行い、それぞれの測 長値を比較した(Table 2). その結果それぞれの測長値 が、0.3 nm よりよく一致した. このことはケイ素の格 子面間隔距離をスケールとした測長と、レーザー光の波 長により実現された SI トレーサブルな測長が整合する 結果をあたえている. これは STEM 観察のために試料 の薄膜加工を行ったとしても、少なくともこの線幅測長 においては、ケイ素の格子面間隔距離はメートルを実現 する方法としての役割を果たしていることを示してい



- Fig. 21 Comparison between measurement value of line width calibrated by (a) distance between line structures and (b) lattice distance.
- Table 2Comparison of line widths measurements using<br/>two different magnification calibration methods:<br/>the crystal lattice distance and the distance cali-<br/>brated by M-AFM.

Line with measurements / nm								
Line features	L1	L2	L3	L4	L5			
M-AFM	99.59	93.92	100.71	96.14	93.00			
Lattice distance	99.33	93.94	100.71	96.34	93.16			
Difference	0.26	-0.02	0.00	-0.20	-0.16			

AIST Bulletin of Metrology Vol.10, No.3

#### る.

なお Dai らのグループによる HAADF-STEM を用いた 線幅測長の標準不確かさは,2017 年の文献<sup>34)</sup>において 0.35 nm と報告された.

# 4.3.3 先行研究のまとめと先行研究が(S) TEM によ る測長に及ぼした影響

NIST ならびに PTB によるこれらの先行研究は、ケイ 素単結晶からなる標準物質内部の格子面間隔をスケール とする倍率校正により、(S) TEM を用いて 10 nm から 100 nm オーダーの寸法をもつ線幅構造が 1 nm 以下の 不確かさで測長できることを示している.またこの線幅 測長値における主な不確かさ要因は標準物質界面の位置 にあり、これに対して標準物質の断面・薄膜加工に由来 する不確かさはほぼ無視し得ること、さらに M-AFM に よって導出されたスケール因子による線幅の測長値との 比較から、薄膜加工したケイ素の格子面間隔を SI のメー トルを実現する方法として利用することの合理性を示し ている.これに加えて HRTEM と HAADF-STEM 二種 の結像法で得られる線幅の測長値に差異がないことも示 された.

これらの (S)TEM による測長におけるケイ素の格子 面間隔の取り扱いをふまえて、2018年の国際度量衡委 員 会 の 長 さ 諮 問 委 員 会 (Comité consultatif des longueurs: CCL) で、ケイ素の格子面間隔距離を可視 レーザー光の波長に代わる SI へのトレーサビリティの 経路として取り扱うことが審議された、審議の結果、ナ ノメートルオーダーの測長では、光の速さに基づく長さ の定義より派生したメートルを実現する二次的な方法と してバルクのケイ素の {220} 面の格子面間隔距離 (192.0155714 (32) pm) の値を用い得る旨の勧告が 2019年4月に正式に認可された<sup>164)</sup>. ただし CCL の結論 では、(S)TEM を用いた測長については、SIのメート ルを実現する方法として薄膜加工したケイ素結晶の格子 面間隔距離を利用し得ることは認められたものの、断 面・薄膜加工が格子面間隔にあたえる影響について更な る研究が必要であることも指摘された<sup>165)</sup>.これは線幅 の測長値の不確かさにおいて標準物質の断面・薄膜加工 にともなうケイ素の格子面間隔距離の変化が及ぼす影響 が小さいながらも、ケイ素格子面間隔を用いた TEM の SIトレーサブルな測長の適用できる限界を拡張するた めにはこの影響の更なる詳細な研究が望まれるからであ る.

# 4.4 光学干渉による (S) TEM の倍率校正

第4.3小節までに述べた倍率校正スケールを用いた方

法とは別の(S)TEMの測長技技術確立のためのアプ ローチとして,(S)TEMの装置自体に倍率を校正するた めの機構を組み込む方法が考えられる.

これまでにも、このアプローチからトップエントリー 型試料駆動機構に光干渉による試料移動距離の精密測長 機構を組み込んだ TEM が試作された<sup>35)</sup>. Fig. 22 はこの TEM に導入された光学系を光軸と垂直側から見下ろす 形で示した図である. この TEM には試料ホルダー (Fig. 22a)を懸垂するトップエントリー型の円盤状の試料駆 動機構 (Fig. 22b, Sample drive mechanism)と、それを 支持する基部 (Fig. 22c)の端部にそれぞれ半透鏡 (Semitransparent mirror)を備え、これに水銀燈 (Mercury lamp)の546.1 nmの光を導入して二枚の半 透鏡に映る干渉縞を観察できる光学系が構築された. こ の光学系はファブリ・ペロー干渉計として働き、5  $\mu$ m 程度までの試料駆動部の変位を1%未満の不確かさで測 長することが出来た. これにより TEM 像中の試料の移 動距離から倍率校正を可能とした.

しかしこの試作機はトップエントリー型試料駆動機構 上に光干渉のための光路を構築するため試料交換機構を 取り外しており,試料交換のたびに TEM の鏡筒を解体 する必要があった.その後これと同等の機構を利用する TEM の倍率校正法に関する報告は著者の知る限りなさ れていない.



<sup>Fig. 22 Optical system of M-TEM developed by Pease<sup>35)</sup>. (a), (b), and (c) show specimen holder, sample drive mechanism, and base of the sample drive mechanism, respectively (Based on Figure 1 in reference 35).</sup> 

# 5. TEM による SI トレーサブルな測長技術の研究開発 に向けて

第4節では、(S)TEM による 10 nm から 100 nm のオー ダーの線幅測長における先行研究について述べた.本節 ではこれに対してサブナノ・ナノメートルのオーダー, あるいは格子面間隔距離が結像できない低倍率における (S)TEM による SI トレーサブルな 測長に着目し, (S)TEM による測長技術を発展させるために今後取り組 むべき課題とその展望について述べる.

# 5.1 サブナノ・ナノメートルオーダーにおける (S) TEM の測長値の不確かさの評価

NIST<sup>26)-30)</sup> と PTB<sup>31)-34)</sup>による 10 nm から 100 nm オー ダーの線幅測長についての先行研究では, HAADF-STEM について結像機構から線幅測長対象の界面位置を 一義的に定義づけられる利点が述べられているが, これ 以外に関しては測長における TEM と STEM の結像法の 違いによるメリット・デメリットについては指摘されて いない.

これに対して測長対象をサブナノ・ナノメートルの範 囲とする場合はどうであろうか.

TEM 法は試料全体を平行電子線で照射し1秒未満の 露光時間で像が取得できる.これに対して STEM 法は 収束した電子線で試料を走査して結像するので,像の取 得におよそ10秒以上の時間が必要となる.したがって STEM 法は TEM 法と比較して,撮像中の試料のドリフ トや偏向コイルの電気的な不安定性,ならびに外部から の環境の擾乱に起因して,像への歪みやノイズが生じや すい傾向がある.これらの STEM 法の撮像時間の長さ にともなう像質の不安定さは,高倍率において顕著とな る為,サブナノ・ナノメートルオーダーでの測長におい て測長値の不確かさを大きくする要因となり得る.

また像取得中に像質に及ぼす影響以外に,第2節でも 述べたように,(S)TEM は試料位置の変動やレンズの励 磁の変化などオペレーターの操作によっても倍率に変動 が生じ得る.先行研究において STEM による試料位置 変化や焦点外し量による倍率の変化はすでに評価されて いる.しかし,先行研究を含め著者が知る限りでは第 2.2.2 項で挙げた偏向コイルの電気的な不安定性<sup>103)</sup>や電 子銃からの電子の引き出し条件<sup>104)</sup>による倍率の変化に ついての評価はなされていない.同様にTEM において も,線幅の測長値の不確かさ要因自体は挙げられてはい るものの,標準物質の格子面間隔距離ならび界面の位置 に起因する不確かさを除いて,それぞれの不確かさの詳 細な評価は NIST<sup>26)-30)</sup>や PTB<sup>31)-34)</sup>の先行研究では明示さ れていない. またサブナノ・ナノメートルオーダーにお いて TEM による測長を行う場合,これらの倍率変動が 測長値の不確かさにあたえる影響について明らかとした 先行研究についても著者の知る限り報告はない.

そこで(S)TEM による測長をサブナノ・ナノメート ルオーダーに拡張するには像取得過程に起因する像質の 不安定さやオペレーターによる操作に起因する倍率の変 動を含めて、改めて測長値の不確かさの要因を明らかに し、これを評価する必要がある.このうえで著者は、サ ブナノ・ナノメートルの測長においてTEM と STEM の どちらの結像法が適切であるかを判断すること、さらに これを知見としてTEM あるいは STEM による測長にあ らわれる測長値の不確かさを抑制するための像撮影法や 測長技術開発の研究が必要になると考える.以下この研 究の導入となる測長値の不確かさ要因の評価についての 展望をTEM と STEM に分けて詳述する.

# 5.1.1 TEM によるサブナノ・ナノメートルオーダー の測長における測長値の不確かさの評価

TEM は像取得に時間を要さないため、像の取得過程 で像質に受ける影響はSTEM と比較して小さい. した がって著者はTEM によるサブナノ・ナノメートルオー ダーの測長においては、測長値の不確かさに強く影響す る要因として、以下に挙げるTEM の操作による倍率変 動の評価が重要であると考える.

(1) 対物レンズによる焦点の微調整にともなう、測長 ごとの対物レンズの励磁の変化(Defocus)の倍率への 影響.対物レンズの励磁の変化は倍率に影響をあたえ る. したがって TEM 像取得における焦点合わせは基本 的に対物レンズの励磁を一定にして、試料位置の機械駆 動により行う. 実際第2節で述べたように TEM はユー セントリック位置に試料を合わせることで対物レンズの 励磁電流を基準値から変化させることなく像の焦点を合 わせられるように設計されている.しかし Z 軸の試料 移動機構とゴニオメーターの最小駆動範囲ならびに試料 ホルダーへの試料の取り付け方に起因して、オペレー ターによる機械的な操作では完全にこれをユーセント リック位置に合わせることはできない. したがって試料 のZ軸上の位置はユーセントリック位置から試料導入 ごとにばらつきが生じる. また結晶格子像の取得を目的 とした高倍率での HRTEM 像の取得においては、試料 位置の機械駆動のみでは焦点を像の撮影に適したシェル ツァー条件に合わせることが難しい. そこでこのような HRTEM 像取得においては実際には機械駆動により大ま かに焦点を合わせたのち、対物レンズの励磁を変化させ

AIST Bulletin of Metrology Vol.10, No.3

て焦点外れ量を微調整することが必要となる.したがっ てHRTEM 像撮影におけるシェルツァー条件での撮像 は試料ごとに異なった対物レンズの励磁で行うことにな る.

(2) 倍率の大きな変動にともなう中間レンズの磁気履 歴(Magnetic hysteresis). 測長対象の視野探しに際し て倍率を低倍率から高倍率に変化させることは中間レン ズのレンズモードの切り替え,すなわち励磁電流の変動 を頻発させる.中間レンズの励磁と励磁電流の関係は, 励磁電流変化の履歴ならびに励磁電流を変化した後の時 間経過を因子として,ある励磁電流に対して実際のレン ズの励磁が一定しない磁気履歴を示す.また磁気履歴曲 線自体も励磁の変化速度によって一定しない性質をも つ.

対物レンズの励磁変化や中間レンズの磁気履歴にとも なう TEM 倍率の変動は、他の撮像に関するパラメー ターを一定の条件としてこれらを独立に操作した時の、 ケイ素などの結晶性試料の格子面間隔距離の相対変化を 求めることで、その相関関係を求めることができる.こ れをふまえて、測長を行う際に考え得る対物レンズの励 磁の変化量の範囲での倍率の偏差を求めることで、対物 レンズの操作にともなう倍率の不確かさ、ひいては測長 値の不確かさが評価できる。中間レンズの磁気履歴につ いても、倍率の変化を経て元の倍率に戻す操作をした際 の格子面間隔距離の相対変化から同様に倍率ならびに測 長値の不確かさが評価できる.

またこれらの要因以外にも、磁界レンズの像面湾曲 (Field curvature)・歪曲収差(Lens distortion), デジタ ルカメラの量子化誤差(Quantization error), TEM 像中 における格子面間隔距離を測定する際に格子縞に対して 垂直からずれた角度でメジャーをあてることによって生 じるコサイン誤差(Cosine error), 外部磁場(External magnetic field)の変化,振動(Vibration),電源のノイ ズ(Power noise)等のその他の要因による倍率の変動 についても評価することが求められる.

サブナノ・ナノメートルオーダーの測長の対象として は、結晶の格子面間隔や長周期構造の周期といった物質 の原子配列に起因する周期性、あるいは量子ドットのよ うなクラスターや第1節で挙げたような半導体の微細構 造<sup>41),45)</sup>が考えられる.クラスターの粒径や半導体の線幅 など界面が存在する構造を測長対象とする場合、測長値 の不確かさの要因に界面の位置(Position of specimen interface)を考える必要がある.球面収差補正装置を備 えた TEM による結像では試料界面のフレネル縞を消す ことができるので、例えば結晶性ケイ素と非晶質酸化ケ

イ素の界面におけるケイ素結晶の原子カラムが明瞭に結 像できる<sup>166)</sup>.したがってこのように結晶性試料を測長 対象とする場合は球面収差補正装置を備えた TEM を用 いることで界面の位置を要因とする測長値の不確かさを 低減することが可能であると考えられる. しかし界面の 位置を明瞭に結像できたとしても界面のラフネス (Roughness of specimen interface) がまた線幅の位置の 定義に係る不確かさの要因となることが考えられる.非 品質と非晶質からなる界面をもつ構造(たとえば PTB<sup>31)-34)</sup>による先行研究で用いた線幅標準物質はこの場 合に相当する)を測長の対象とする場合,あるいは球面 収差補正装置を備えない TEM による測長においては、 界面の位置はサブナノ・ナノメートルオーダーの測長を 行う際に極めて大きな測長値の不確かさ要因となること が考えられる. したがってこの不確かさを評価したうえ で、これを低減する方法を模索することもまたサブナ ノ・ナノメートルオーダーの測長を実現するうえで重要 な課題となると考えられる

ここで取り上げた測長値に不確かさをあたえる要因を Fig. 23 に,これらが作用する TEM の結像系と併せてま とめて図示した.また Fig. 24 に先行研究<sup>30)</sup>をふまえて 著者が作成した考え得る TEM の倍率変動の要因を示し た特性要因図(Fish bone diagram)を示す.特性要因 図における太い線は文献の総括<sup>26)-30)</sup>ならびに著者の経 験から倍率の変動に大きな影響を及ぼすと著者が考えた 要因である.

#### 5.1.2 STEM にあらわれる倍率変動の評価

STEM を用いた測長では TEM にない測長値の不確か さ要因として、以下に挙げる像質に影響をあたえる STEM の電気的・機械的な不安定性や環境の変動を考慮 する必要がある。

(1) 電源の周波数に起因するリップルノイズ (Power noise). 原子分解能 STEM 像の取得において真円であ るべき原子カラムにしばしばスパイク状の周期的なノイ ズがのる (Fig. 25). このようなノイズは原子カラムの 位置に不確かさをあたえ,格子面間隔距離の不確かさ要 因となることや試料界面の位置の判断に悪影響をあたえ ることが考えられる. このノイズは収束レンズ,対物レ ンズ,および偏向コイルに電流を供給する電源の交流成 分から来るリップルノイズに起因する.

(2) 試料のドリフト (Specimen drift). サブナノ・ナ ノメートルのオーダーで STEM 像を取得する際, 十数 秒の像取得時間中に 100 pm 程度であったとしても試料 のドリフトがあると,本来 STEM 像のX 軸に対して垂 直であるべき原子カラムの列が傾斜して撮影される

産総研計量標準報告 Vol.10, No.3

(Fig. 26) など,像に格子面間隔距離の測長などに対し て影響を及ぼすと考えられる歪が生じる.この試料のド リフトは試料位置を動かしたあとの試料駆動機構の制動 の効きに起因する.著しい場合は試料位置を定めて試料 駆動機構を一日放置した後でもドリフトが生じる場合も ある.

(3)外部磁場の変動と振動. STEM を設置した部屋の 外部の磁場変動や振動は電子プローブの走査や試料の安 定性に影響をあたえ,(2)と同様の歪を像にあたえる.

またこれらの像質の不安定さ以外にも、収束レンズや 対物レンズの磁気履歴,対物レンズのデフォーカス,偏 光コイルの電流変動(Current fluctuation)や,TEMの 場合と同様な撮像機構等のその他の測長の不確かさ要因 についても同様に評価することが求められると考えられ る.





Fig. 23 Possible error sources of magnification calibration of TEM



Fig. 24 Fish bone diagram of possible sources of error of magnification calibration of TEM. In the diagram, the sources indicated by thick bones are considered to be major source for the error by the author.

STEM は TEM と比較してより優れた原子直視性をも つ. したがって粒界やエピタキシャル層などの結晶同士 の界面,あるいは結晶と非晶質の界面を有する構造を測 長の対象とする場合,界面の位置は原子カラムレベルで 視認することができる<sup>167)</sup>.しかし TEM と同様に STEM においても界面にラフネスをもつ試料や非晶質同士の界 面を有する構造を測長の対象とする場合,界面の位置が 測長値の不確かさに大きく影響する要因となる.した がって STEM においても,Daiら<sup>31)-33)</sup>の提案したコン トラスト強度からの界面の位置の定義をふまえた上で, 界面の位置に起因する測長値の不確かさを評価して,こ れを低減する研究を進める必要があると考えられる.

ここで取り上げた倍率の不確かさ要因を Fig. 27 にこ れらが作用する STEM の結像系と併せてまとめて図示 した.また Fig. 28 に先行研究<sup>31), 103), 104)</sup>でえられた不確 かさの評価をふまえて著者が作成した STEM の倍率の 不確かさの要因を示した特性要因図を示す.Fig. 24 と 同様にこの図においても太い線で示される要因は文献の



Fig. 25 Schematic representation of (a) ideal ADF-STEM image and (b) corresponding ADF-STEM image affected by ripple noise. The white circles in the STEM image show atomic columns.



Fig. 26 Schematic representation of (a) ideal ADF-STEM image and (b) corresponding ADF-STEM image affected by specimen drift. The white circles in the STEM image show atomic columns.

#### 透過電子顕微鏡によるナノ物質の測長に関する調査研究

総括<sup>31),103),104)</sup>ならびに著者の経験から倍率の変動に大き な影響を及ぼすと著者が考えたものである.また STEM の装置に起因する要因の内,TEMと共通する図中の要 因を枠で囲って示した.

# 5.2 薄膜加工がケイ素の格子面間隔距離にあたえる影響の評価

先行研究では,10 nm から100 nm オーダーの線幅測 長においては,薄膜加工によるケイ素の格子面間隔距離 の変化は無視できるほど小さいと評価された.しかし, 測長対象がサブナノ・ナノメートルオーダーとなる場 合,このケイ素の格子面間隔距離の変化は測長に無視で きない影響を及ぼすことが考えられる.したがって,第 1節で挙げられたような微細な半導体デバイス構造の測 長には,薄膜加工が結晶の格子面間隔距離にあたえる影 響をサブナノ・ナノメートルのオーダーで改めて評価す る必要がある.

(S)TEM により薄膜加工がケイ素の格子面間隔距離に あたえる影響を評価するには、一つの視野のケイ素の結 晶格子像に対して、格子面間隔距離の歪の分布を分析す るのが一つの方法である.たとえばこれまでにも Peng ら<sup>168)</sup>は金のナノ粒子の結晶格子像に対してフーリエ変 換を用いた画像分析 (geometric phase analysis)を施し、 ナノ粒子にあらわれる格子面間隔距離の偏差の分布を示 した、薄膜加工を施したケイ素の結晶格子像に対しても 同様の分析を行うことで格子面間隔距離の相対標準偏差 を求めて、薄膜加工方法ごとにこの相対標準偏差の比較 を行うことで、より不確かさの小さな (S)TEM の倍率 校正に適したケイ素の薄膜加工法を見出す研究ができる と考えられる.ただし、あくまでこの方法で明らかにな



Fig. 27 Possible error sources of magnification calibration of STEM

ることは試料薄膜加工にともなう格子面間隔距離の相対 変化であり,格子面間隔距離の絶対的な不確かさではない.

薄膜加工によるケイ素の格子面間隔距離の絶対的な不 確かさを評価するには、当然ながらケイ素の結晶格子面 間隔以外のSIトレーサブルなスケールを用いた (S)TEMによる測長が求められる.ケイ素結晶格子面間 隔以外のスケールを用いた SI トレーサブルな (S) TEM の測長のアプローチとしては Dai ら<sup>31)</sup>が行った M-AFM により値付けをした周期構造をスケールとしたものがあ る. しかしながら現在 M-AFM の線幅測長に対する不確 かさはおよそ1nmである<sup>20)</sup>のでこの方法をサブナノ メートルオーダーの格子面間隔距離を測長するためのス ケールとしてそのまま用いるのは不適である. そこでた とえば10ナノメートルオーダーの長さとなる複数の格 子面間隔を、M-AFM で値付けされた周期をスケールに 測長することで薄膜加工による格子面間隔距離の不確か さを評価するなどの工夫が必要となる.また、実際に M-AFM によりスケールとなる物質に長さの値付けをし たとしても、(S)TEM での観察に必要となる薄膜加工の 過程で周期的構造に影響やコンタミによる汚損があらわ れ, M-AFM により値付けられた長さにこれに起因する 不確かさが生じることが考えられる、そこで、あらため て (S)TEM 試料への加工に際して, M-AFM により値 付けられた周期構造にあらわれる変化を、(S)TEM と M-AFM による比較測長で評価することが必要である.



Fig. 28 Fish bone diagram of possible sources of error of magnification calibration of STEM. In the diagram, the sources indicated by thick bones are considered to be major source for the error by the author. The common sources due to installation between STEM and TEM are displayed in frames.

# 5.3 格子面間隔を利用できない低倍率における SI ト レーサブルな (S) TEM による測長

ここまでにおいて述べられた測長に関する課題は、結 晶の格子面間隔をスケールとするサブナノ・ナノメート ルオーダーでのSIトレーサブルな測長に関するもので あった.しかし、たとえば磁性微粒子のような10 nm から100 nm の範囲において物性が大きく変化するナノ 粒子の粒形分布など、サブナノ・ナノメートルオーダー を大きく上回るサイズの物質に対しても(S)TEMを用 いた測長の要請は多い.このようなオーダーのサイズに おいて、対象となる物質の粒径分布の傾向を示す (S)TEM 像の取得は、結晶の格子面間隔を分解して結像 し得ない低倍率で行う必要がある.したがってこのよう な目的における測長には結晶試料の格子面間隔以外の SIトレーサブルな倍率校正スケールが求められる.

このような低倍率での測長においても,格子面間隔と は別の SI トレーサブルなメートルを実現する方法とし て,第5.2 小節で挙げた Dai ら<sup>31)</sup>による M-AFM により 値付けをした試料の周期構造をスケールとして用いるア プローチが適用できる.特に数十 nm 以上のオーダーに おいては任意の周期性をもつ試料を利用することで,こ の方法は様々な寸法をもつ測長対象に柔軟に対応した倍 率校正用スケールを提供できると考えられる.

この方法に関しても第5.2小節で挙げたような (S)TEM 観察に要する試料薄膜加工による周期構造界面 の影響を明らかにし、またこれを抑制する方法を明らか にする必要がある.

#### 5.4 Metrological (S) TEM の開発

(S)TEM を用いて不確かさを極限まで抑えた測長を行 うには、測長対象とする像を取得する度に倍率校正を行 うことが重要である.しかし、実際の測長では倍率校正 のスケールとなる物質や構造と測長対象が同一の試料で はない場合が多い.したがって一旦倍率校正用スケール となる物質で任意の倍率において倍率校正を行い、測長 対象となる試料と交換したうえで、校正した倍率におい て測長を行う手法が (S)TEM による測長では一般的と なる.このような方法ではどうしても倍率校正後の (S)TEM の操作にともなう倍率の変動が無視できなくな る.

これに対する一つの解決法が M-AFM と同様に (S)TEM 自体に像中の寸法に対して SI にトレーサブルな 測長が可能となる機構を組み込んだ Metrological (S)TEM (M-(S)TEM)の開発である.例えば M-AFM のように 試料の移動距離をレーザー干渉計で測長できる機構が (S)TEM に組み込めれば, 倍率校正用スケールなしで像 の取得ごとに (S)TEM における SI トレーサブルな倍率 校正が可能となる. M-AFM と同じ設計思想をもつ TEM として, トップエントリー型試料駆動機構を改造 したものがこれまでにも試作された<sup>35)</sup>ことは第4.4 小節 で既に述べた. このTEM は試料移動距離の測長の実現 のみを狙って試作されたもので, 実用を考えて設計され たものではなかった. これに対して著者は現在主として 利用されているサイドエントリー式の試料駆動機構に改 造を施した実用的かつ SI トレーサブルな測長を可能と する M-(S)TEM の開発研究が今後の (S)TEM による測 長には必要であると考える.

サイドエントリー型試料駆動機構に M-AFM と同様の レーザー干渉機構を組み込む際問題になるのは、いかに して外部より試料の移動距離を測長するかにある.サイ ドエントリー式ホルダーでは試料駆動はプッシュロッド によるホルダーへの傾斜で行うため(Fig. 10(b)), こ のプッシュロッドの動きが単純に試料移動方向と距離に 対応しているわけではない、これに対しては最近村中 ら<sup>169)</sup>によってポールピース内部にアクチュエータに よって駆動する試料駆動機構を組み込む方法が特許で公 開されている. アクチュエータの駆動方向は試料の移動 方向と同期した動きを示すため, 試料の直接的な移動距 離を外部より測長することが容易となる.ただし、試料 を導入する対物レンズのポールピース間隙の幅は球面収 差を抑えるためおよそ数 mm 程度と、内部に試料移動 距離の測長機構を組み込むには極めて狭い、そこでたと えば球面収差補正装置により対物レンズの構造に起因す る球面収差を補償することで、対物レンズのポールピー ス間隙に試料移動距離測長機構を組み込むのに十分な空 間を確保するなどの取り組みも必要となる。さらにサブ ナノ・ナノメートルのオーダーの測長を目指す場合, レーザー干渉以外の試料移動距離を測長する機構が必要 となる

以上に挙げた M-(S)TEM 開発の実現にあたって解決 するべき課題はいずれも容易なものではない.しかし第 5.1 小節から第 5.3 小節に挙げた課題と並行して,長期 的な展望として M-(S)TEM の開発にも取り組んでいき たい.

#### 6. 結言

著者は半導体産業を始めとする微細領域の測長に対する(S)TEMへのニーズをふまえ,(S)TEMによる測長 技術の発展への課題探索を目的として調査研究を行っ た.先行研究の調査からは、10 nm から100 nm オーダー の線幅測長においては薄膜加工したケイ素の格子面間隔 距離を倍率校正に利用した(S)TEM における SI トレ サーブルな測長が確立していることを示した.これに対 して著者は、先行研究で対象とされた 10 nm までの測 長のレンジをサブナノ・ナノメートルに拡張する場合、 (S)TEM の試料ドリフト、外部の環境、ならびに操作に 起因する倍率の不確かさについての評価と試料薄膜加工 にともなうケイ素格子面間隔距離の不確かさの評価を改 めて行う必要があることを指摘した.これに加えて M-AFM により値付けされた周期構造を用いた倍率校正 法や M-(S)TEM の研究開発が今後の(S)TEM を用いた SI トレーサブルな測長技術に必要となることを述べた. これらの課題に対して著者は、実験的なアプローチでの 研究の展望を示した.

#### 謝辞

本調査研究を行うにあたり、国立研究開発法人産業技 術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部 門研究部門長高津章子博士, 副研究部門長竹歳尚之博 士, 統括研究主幹山本和弘博士, 統括研究主幹沼田雅彦 博士、統括研究主幹齋藤剛博士、同表面・ナノ分析研究 グループグループ長黒河明博士、主任研究員寺内信哉博 士,工学計測標準研究部門副研究部門長権太聡博士,同 ナノスケール標準研究グループグループ長平井亜紀子博 士,研究員木津良祐氏,ならびに表面・ナノ分析研究グ ループの諸氏の指導と助言を受けた. また本報告に記載 した TEM 像を得るための実験において、山本博士、表 面・ナノ分析研究グループ主任研究員張麓璐博士, 主任 研究員東康史博士、ならびに主任研究員熊谷和博博士よ り試料の提供を、寺内博士、表面・ナノ分析研究グルー プテクニカルスタッフ伊藤美香氏,ならびにテクニカル スタッフ内田みどり氏の指導と協力を受けた。謝してこ こに記す(所属は原稿執筆時).

#### 参考文献

- 文部省専門学務局訳:アルデンネ超電子顕微鏡(丸 善, 1942).
- P. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, 2nd Revised Edition (Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 1977).
- 3) 上田良二編:電子顕微鏡(共立出版, 1982).

- T. Sasaki, H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Sato and K. Suenaga: Aberration-corrected STEM/TEM imaging at 15 kV, Ultramicroscopy 145 (2014) 50–55.
- 5) A. Takaoka, K. Ura, H. Mori, T. Katsuta, I. Matsui and S. Hayashi: Development of a new 3 MV ultra-high voltage electron microscope at Osaka University, J. Electron Microsc. 46 (1997) 447–456.
- 進藤大輔,及川哲夫:材料評価のための分析電子 顕微鏡法(共立出版, 1999).
- (電子) 武藤俊介:透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将 来展望(電子分光),まてりあ56 (2017) 249-253.
- 治田充貴, 倉田博基: STEM-EELS による局所元素・電子構造解析, 日本結晶学会誌 61 (2019) 7-14.
- 10) R. Senga, K. Suenaga, P. Barone, S. Morishita, F. Mauri and T. Pichler: Position and momentum mapping of vibrations in graphene nanostructures, Nature 573 (2019) 247–250.
- 11) M. Mecklenburg, W. A. Hubbard, E. R. White, R. Dhall, S. B. Cronin, S. Aloni and B. C. Regan: Nanoscale temperature mapping in operating microelectronic devices, Science 347 (2015) 629–632.
- 12) K. Suenaga, T. Okazaki, E. Okunishi and S. Matsumura: Detection of photons emitted from single erbium atoms in energy-dispersive X-ray spectroscopy, Nature Photo. 6 (2012) 545–548.
- 13) Y. Ohno and S. Takeda: A new apparatus for *in situ* photoluminescence spectroscopy in a transmission electron microscope, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 4866–4869.
- 14) J. Schneir, T. H. McWaid, J. Alexander and B. P. Wilfley: Design of an atomic force microscope with interferometric position control, J. Vac. Soc. Technol. B 12 (1994) 3561–3566.
- 15) M. Bienias, S. Gao, K. Hasche, R. Seemann and K. Thiele: A metrological scanning force microscope used for coating thickness and other topographical measurements, Appl. Phys. A 66 (1998) S837-S842.
- 16) F. Meli and R. Thalmann: Long-range AFM profiler used for accurate pitch measurements, Meas. Sci. Technol. 9 (1998) 1087–1092.
- 17) J. Haycocks and K. Jackson: A metrological atomic force microscope for calibration of transfer standards,

Proc. of 2nd International Conference of the European Society for Precision Engineering and Nanotechnology (The European Society for Precision Engineering and Nanotechnology, Turin, Italy, May 2001) 392–395.

- 18) S. Gonda, T. Doi, T. Kurosawa, Y. Tanimura, N. Hisata, T. Yamagishi, H. Fujimoto and H. Yukawa: Real-time, interferometrically measuring atomic force microscope for direct calibration of standards, Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 3362–3368.
- 19) R. Kizu, I. Misumi, A. Hirai, K. Kinoshita and S. Gonda: Development of a metrological atomic force microscope with a tip-tilting mechanism for 3D nano-metrology, Meas. Sci. Technol. 29 (2018) 075005.
- 20) R. Kizu, I. Misumi, A. Hirai, K. Kinoshita and S. Gonda: Linewidth calibration using a metrological atomic force microscope with a tip-tilting mechanism, Meas. Sci. Technol. **30** (2019) 015004.
- 21) W. R. Smythe: Small Spherical Particles of Exceptionally Uniform Size, J. Appl. Phys. 20 (1949) 224–225.
- 22) C. F. Oster Jr. and D. C. Skillman: Determination and control of electron microscope magnification, Proc. of 5th International Congress for Electron Microscopy (International Congress for Electron Microscopy, Philadelphia, USA, Aug.-Sep. 1962) EE-3.
- 23) L. M. Skinner: An accurate method for measuring the magnification of an electron microscope, J. Phys. E 2 (1969) 206–208.
- 24) J. P. McCaffrey and J.-M. Baribeau: A Transmission Electron Microscope (TEM) Calibration Standard Sample for All Magnification, Camera Constant, and Image/ Diffraction Pattern Rotation Calibrations, Microsc. Res. Technique 32 (1995) 449–454.
- 25) J. H. J. Scott, E. S. Windsor, D. Brady, J. Canterbury, A. Karamcheti, W. Chism and A. C. Diebold: Gate dielectric thickness metrology using transmission electron microscopy, AIP Conf. Proc. 550 (2001) 144–148.
- 26) R. A. Allen, T. J. Headley, S. C. Everist, R. N. Ghoshtagore, M. W. Cresswell and L. W. Linholm: High-Resolution Transmission Electrion Microscopy Calibration of Critical Dimension (CD) Reference Materials, IEEE Trans. Semicon. Manufact. 14 (2001) 26–31.
- 27) M. W. Cresswell, E. H. Bogardus, J. V. Martinez de Pinillos, M. H. Bennett, R. A. Allen, W. F. Guthrie, C. E. Murabito, B. A. am Ende and L. W. Linholm: CD Reference Materials for Sub-Tenth Micrometer Applications,

Proc. SPIE 4689 (2002) 116-127.

- 28) R. G. Dixson, R. A. Allen, W. F. Guthrie and M. W. Cresswell: Traceable calibration of critical-dimension atomic force microscope linewidth measurements with nanometer uncertainty, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 3028–3032.
- 29) M. W. Cresswell, W. F. Guthrie, R. G. Dixson, R. A. Allen, C. E. Murabito and J. V. Martinez De Pinillos: RM 8111: Development of a Prototype Linewidth Standard, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 111 (2006) 187–203.
- 30) N. G. Orji, R. G. Dixson, D. I. Garcia-Gutierrez, B. D. Bunday, M. Bishop, M. W. Cresswell, R. A. Allen and J. A. Allgair: Transmission electron microscope calibration methods for critical dimension standards, J. Micro/ Nanolith. MEMS MOEMS 15 (2016) 044002.
- 31) G. Dai, M. Heidelmann, C. Kübel, R. Prang, J. Fluegge and H. Bosse: Reference nano-dimensional metrology by scanning transmission electron microscopy, Meas. Sci. Technol. 24 (2013) 085001.
- 32) G. Dai, F. Zhu, M. Heidelmann, G. Fritz, T. Bayer, S. Kalt and J. Fluegge: Development and characterisation of a new line width reference material, Meas. Sci. Technol. 26 (2015) 115006.
- 33) G. Dai, L. Koenders, J. Fluegge and H. Bosse: Two approaches for realizing traceability in nanoscale dimensional metrology, Opt. Eng. 55 (2016) 091407.
- 34) G. Dai, K. Hahn, H. Bosse and R. G. Dixson: Comparison of line width calibration using critical dimension atomic force microscopes between PTB and NIST, Meas. Sci. Technol. 28 (2017) 065010.
- R. S. Pease: The Determination of Electron Microscope Magnification, J. Sci. Instrum. 27 (1950) 182–186.
- 36) 坂奥喜一郎:電子顕微鏡の倍率誤差と倍率決定について(第1報),福井大学工学部研究報告3(1954) 1-7.
- 37) 伊藤和夫,四本晴夫:倍率に関する序論及び低倍率で観察する場合の問題,電子顕微鏡5(1956)72-73.
- 38) 渡辺顕, 串田弘, 高橋晟, 岩田博: 普通の倍率で 観察する場合の問題, 電子顕微鏡5 (1956) 73-76.
- 39) 森戸望, 菰田孜:高倍率で観察する場合の問題, 電子顕微鏡, 5 (1956) 76-79.
- 四方英四郎,高橋昭一郎: Dow latex 粒子による電子顕微鏡の倍率測定,北海道大学農学部紀要3 (1958)

AIST Bulletin of Metrology Vol.10, No.3

162-170.

- 41) N. G. Orji, M. Badaroglu, B. M. Barnes, C. Beitia, B. D. Bunday, U. Celano, R. J. Kline, M. Neisser, Y. Obeng and A. E. Vladar: Metrology for the next generation of semiconductor devices, Nature Electronics 1 (2018) 532–547.
- 42) M. Strauss, J. Arjavac, D. N. Horspool, K. Nakahara, C. Deeb and C. Hobbs: Automated S/TEM Metrology on Advanced Semiconductor Gate Structures, Proc. SPIE 8324 (2012) 83240Z.
- 43) Z. Zhong, J. Roller, O. Bidiuk, J. Blackwood, M. Verheijen, O. Ugurlu and J. Donald: Automated STEM/ EDS Metrology Characterization of 3D NAND Devices, Microsc. Microanal. 23-S1 (2017) 1458–1459.
- 44) FEI Introduces Three Transmission Electron Microscopy Systems for Semiconductors and Materials, Thermal Processing for Gear Solution 2–2 (2013) 68.
- 45) G. Larrieu and X.-L. Han: Vertical nanowire arraybased field effect transistors for ultimate scaling, Nanoscale 5 (2013) 2437–2441.
- M. Knoll and E. Ruska: Das Elektronenmikroskop, Z. Phys. 78 (1932) 318–339.
- 47) 只野文哉:電子顕微鏡の分解能と機械的諸問題, 日本機械学会誌, 63 (1960) 1016-1026.
- 48) 内海由春,米田国治:電子顕微鏡用安定電源装置 の改良,日立評論44 (1962) 2036-2041.
- 49) H. Fujioka, T. Yanaka, M. Kubozoe and T. Honda : Overall Characteristics, J. Electron Microsc. 38 (1989) S38-S42.
- 50) 菅田榮治, 來住徹:電子顯微鏡用電子發射器の研 究, 應用物理 19 (1950) 81-86.
- 51) T. Hibi: Pointed Filament (I) Its Production and Its Applications, J. Electron Microsc. 4 (1956) 10–15.
- 52) J. D. Verhoeven and E. D. Gibson: Evaluation of a LaB<sub>6</sub> cathode electron gun, J. Phys. E 9 (1976) 65–68.
- 53) A. V. Crewe, D. N. Eggenberger, J. Wall and L. M. Welter: Electron Gun Using a Field Emission Source, Rev. Sci. Instrum. **39** (1968) 576–583.
- 54) A. Tonomura and T. Komoda: Field Emission Electron Microscope, J. Electron Microsc. 22 (1973) 141– 147.
- 55) M. Troyon, A. K. Pandey and J. P. Orlikowski: Emission characteristics of a hafniated oriented tungsten thermal field emission Source, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 3112–3116.

- 56) 只野文哉:磁界型電子レンズの収差除去に関する 研究,電子顕微鏡,**5** (1957) 143-155
- S. Katagiri: On the Astigmatism of Magnetic Electron Lens, J. Electron Microsc. 8 (1960) 13–16.
- 58) M. Watanabe and T. Someya: Electro-Magnetic Stigmator for Magnetic Lens, Optik 20 (1963) 99–108.
- 59) K. Yada and H. Kawakatsu: Magnetic Objective Lens with Small Bores, J. Electron Microsc. **25** (1976) 1–9.
- 60) K. Tsuno and D. A. Jefferson: Design of an objective lens pole piece for a transmission electron microscope with a resolution less than 0.1 nm at 200 kV, Ultramicroscopy 72 (1998) 31–39.
- 61) 片桐信二郎, 上野定寧, 赤堀宏: 普及形超高圧電
   子顕微鏡 HU-200 の開発, 日立評論 49 (1967) 573-577
- 62) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bando, T. Katsuta and I. Matsui: A High Voltage Electron Microscope Constructed for Observing High-Resolution Crystal Structure Images, J. Electron Microsc. 27 (1978) 39–48.
- 63) H. Hashimoto, H. Endoh, M. Tomita, N. Ajika, M. Kuwabara, Y. Hata, Y. Tsubokawa, T. Honda, Y. Harada, S. Sakurai, T. Ethoh and Y. Yokota: Construction and Application of a 400 kV Analytical Atom Resolution Electron Microscope, J. Electron Microsc. Technique 3 (1986) 5–24.
- 64) H. Fujita: Ultra-High Voltage Electron Microscopy: Past, Present, and Future, J. Electron Microsc. Technique 3 (1986) 243–304.
- 65) H. Fujita: The importance of ultra-high voltage electron microscopy in materials science, Proc. Jpn. Acad. B 81 (2005) 141–155.
- 66) O. Scherzer: Über einige Fehler von Elektronenlinsen, Z. Phys. 101 (1936) 593–603.
- 67) H. Rose: History of Direct Aberration Correction, Advances in Imaging and Electron Physics, Vol. 153, Aberration-Corrected Electron Microscopy, ed. P. W. Hawkes (Elsevier, Amsterdam, 2008) 3–39.
- 68) A. V. Crewe: Scanning Electron Microscopes: Is High Resolution Possible?, Science 154 (1966) 729–738.
- 69) M. von Ardenne: Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen, Z. Phys. 109 (1938) 553–572.
- 70) 山口まり:アルパート・クルーと走査型透過電子 顕微鏡の開発:単原子の観察,日本物理学会誌70 (2015) 51-53.
- 71) A. V. Crewe, J. Will and J. Langmore: Visibility of

Single Atoms, Science 168 (1970) 1338-1340.

- 72) K. Kimoto, K. Nakamura, A. Aizawa, S. Isakozawa and Y. Matsui: Development of dedicated STEM with high stability, J. Electron Microsc. 56 (2007) 17–20.
- D. Gabor: A New Microscopic Principle, Nature 161 (1948) 777-778.
- 74) S. Maruse, S. Hiratake and M. Ichihashi: Korrektur vom Öffnungsfehler der Elektronenlinse, Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 1549–1550.
- 75) Y. Taniguchi, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu: Correction of Spherical Aberration in HREM Image Using Defocus-Modulation Image Processing, J. Electron Microsc. 41 (1992) 21–29.
- 76) A. I. Kirkland, W. O. Saxton and G. Chand: Multiple beam tilt microscopy for super resolved imaging, J. Electron Microsc. 46 (1997) 11–22.
- 77) V. Beck: A hexapole spherical aberration corrector, Optik 53 (1979) 241–255.
- 78) H. Rose: Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-voltage transmission electron microscope, Optik 85 (1990) 19–24.
- 79) M. Haider, G. Braunshausen, and E. Schwan: Correction of the spherical aberration of a 200 kV TEM by means of a Hexapole-corrector, Optik 99 (1995) 167–179.
- 80) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban: Electron microscopy image enhanced, Nature 392 (1998) 768–769.
- 81) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban: Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope, J. Electron Microsc. 47 (1998) 395–405.
- 82) 森下茂幸,向井雅貴,沢田英敬,林永昌,千賀亮典, 末永和知:原子分解能低加速電圧 TEM の開発と低次 元物質の観察,顕微鏡 53 (2018) 57-61.
- 83) O. L. Krivanek, N. Dellby and A. R. Lupini: Towards sub-Å electron beams, Ultramicroscopy 78 (1999) 1–11.
- 84) P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek: Sub-ångstrom resolution using aberration corrected electron optics, Nature 418 (2002) 617–620.
- 85) T. Akashi, Y. Takahashi, T. Tanigaki, T. Shimakura, T. Kawasaki, T. Furutsu, H. Shinada, H. Müller, M. Haider, N. Osakabe and A. Tonomura: Aberration corrected 1.2-MV cold field-emission transmission electron microscope with a sub-50-pm resolution, Appl. Phys. Lett. 106

(2015) 074101.

- 86) S. Morishita, R. Ishikawa, Y. Kohno, H. Sawada, N. Shibata and Y. Ikuhara: Attainment of 40.5 pm spatial resolution using 300 kV scanning transmission electron microscope equipped with fifth-order aberration corrector, Microscopy 67 (2018) 46–50.
- 87) 田中信夫:電子線ナノイメージング (内田老鶴圃, 2009).
- 88) 代田畊平,米沢彬,谷中隆志:電子レンズ,電子 顕微鏡 12 (1977) 74-81.
- 89) 日本電子 JEM-3000F 電界放射型電子顕微鏡取扱説 明書(日本電子, 1993).
- 90) 日本電子 JEM-ARM200F 原子分解能分析電子顕微 鏡取扱説明書(日本電子, 2009).
- 91) S. Hayakawa, S. Ichihara, M. Hoshino, H. Yamaguchi, S. Sakuma, T. Hanaichi, Y. Kamiya and T. Arii: Some Basic Properties of New Image Recording by Scanning Laser Stimulated Luminescence System for Electrons, J. Electron Microsc. **36** (1987) 1–8.
- 92) C. E. Hall: Introduction to Electron Microscopy, 2nd Edition (Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1983) 347–356.
- 93) J. C. H. Spence and J. M. Cowley: Lattice imaging in STEM, Optik 50 (1978) 129–142.
- 94) E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y. Kondo: Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy, Microsc. Microanal. 15-S2 (2009) 164–165.
- 95) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: High-Resolution Incoherent Imaging of Crystals, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 938–941.
- 96) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: High-resolution Zcontrast imaging of crystals, Ultramicroscopy 37 (1991) 14–38.
- 97) 柴田直哉,フィンドレイ・スコット,幾原雄一:
   環状明視野 (ABF) STEM 法の理論と応用,顕微鏡
   46 (2011) 55-60.
- 98) S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara: Direct Imaging of Hydrogen within a Crystalline Environment, Appl. Phys. Express 3 (2010) 116603.
- 99) R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa and E. Abe: Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy, Nature Mater. 10 (2011) 278–281.

- 100) Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro and K. Takayanagi: Direct imaging of lithium atoms in LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by spherical aberration-corrected electron microscopy, J. Electron Microsc. **59** (2010) 457–461.
- 101) 阿部英司,石川亮:相反定理に基づく環状明視野STEM 結像の考察,顕微鏡 47 (2012) 211-215.
- 102)田中信夫:走査透過電子顕微鏡の物理(共立出版, 2018) 26-28.
- 103) 岡山努, 宮田栄一: 公開特許公報, 特開 2007-141781 (2007).
- 104) 常田るり子,稲田博実,高口雅成,橋本隆仁:特 許第4587742号 (2010).
- 105) 松井良夫:始めて見る電子顕微鏡,日本結晶学会 誌 **39** (1997) 157-167.
- 106) O. Scherzer: The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope, J. Appl. Phys. **20** (1949) 20–29
- 107) 飯島澄男:結晶の高分解能像,電子顕微鏡 10 (1975) 35-43.
- 108) 田中信夫:高分解能電子顕微鏡法1(基礎理論), 日本結晶学会誌 **39** (1997) 393-407.
- 109) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi: High Voltage Electron Microscopy for Image Discrimination of Constituent Atoms in Crystals and Molecules, Chem. Scripta 14 (1978–79) 47–61.
- 110) M. Haruta, K. Yoshida, H. Kurata and S. Isoda: igh Resolution ADF-STEM Imaging Application for Organic Crystals, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 492 (2008) 564–573.
- 111) M. Haruta, K. Yoshida, H. Kurata and S. Isoda: Atomic resolution ADF-STEM imaging of organic molecular crystal of halogenated copper phthalocyanine, Ultramicroscopy 108 (2008) 545–551.
- 112) M. Tanaka and M. Terauchi: Convergent-Beam Electron diffraction (Maruzen & JEOL, Tokyo, 1985).
- 113) J. C. H. Spence and J. M. Zuo: Electron Microdiffraction (Plenum Press, New York, 1992).
- 114)田中通義,寺内正己,津田健治:やさしい電子回 折と初等結晶学改訂新版(共立出版, 2014)
- 115) A. Hirata and M. W. Chen: Angstrom-beam electron diffraction of amorphous materials, J. Non-Cryst. Solids 383 (2014) 52–58.
- 116) O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagyi, M. P. Oxle, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook: Atom-by-atom structural and chemical

analysis by annular dark-field electron microscopy, Nature **464** (2010) 571–574.

- 117) S. Wu, A. Van Daele, W. Jacob, R. Gijbels, A. Verbeeck and R. De Keyzer: Structural analysis of silver halide cubic microcrystals with epitaxial or conversion growth by STEM-EDX, Electron Microbeam Analysis, Mikrochimica Acta vol. 12, eds. A. Boekestein, M. K. Pavićević (Springer, Vienna, 1992) 261–268.
- 118) P. E. Batson: Simultaneous STEM imaging and electron energy-loss spectroscopy with atomic-column sensitivity, Nature 366 (1993) 727–728.
- 119) M. Haruta, Y. Fujiyoshi, T. Nemoto, A. Ishizuka, K. Ishizuka and H. Kurata: Atomic-resolution two-dimensional mapping of holes in the cuprate superconductor La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4±δ</sub>, Phys. Rev. B 97 (2018) 205139.
- 120) A. Gloter, V. Badjeck, L. Bocher, N. Brun, K. March,M. Marinova, M. Tencé, M. Walls, A. Zobelli, O. Stéphan and C. Colliex: Atomically resolved mapping of EELS fine structures, Mater. Sci. Semicond. Process. 65 (2017) 2–17.
- 121) K. Kimoto, T. Hirano and K. Usami: Elemental Mapping Using a Field Emission Transmission Electron Microscope with an Imaging Filter, J. Electron Microsc. 44 (1995) 86–90.
- 122) M. E. Hale, H. W. Fuller and H. Rubinstein: Magnetic Domain Observations by Electron Microscopy, J. Appl. Phys. **30** (1959) 789–791.
- 123) 原田研: ローレンツ顕微鏡法, 電子顕微鏡 35 (2000) 62-63.
- 124) Y. Aoki, T. Honda and T. Etoh: Magnetic Domain Observation Device for JEM-1000, J. Electron Microsc. 29 (1980) 59–60.
- 125)渡辺伝次郎,高橋実,鈴木孝雄:超高圧電子顕微 鏡による磁壁移動の動的観察法の開発,日本結晶学会 誌 24 (1982) 382-385.
- 126) N. Shibata, Y. Kohno, A. Nakamura, S. Morishita, T. Seki, A. Kumamoto, H. Sawada, T. Matsumoto, S.D. Findlay and Y. Ikuhara: Atomic resolution electron microscopy in a magnetic field free environment, Nature Commun. 10 (2019) 2308.
- 127) 外村彰:電子線ホログラフィーに関する研究,電 子顕微鏡 15 (1981) 123-129.
- 128) 藤田武志:電子線ホログラフィーにおける解析手 法の実際,まてりあ45 (2006) 535-539.
- 129) A. Tonomura, T. Matsuda, J. Endo, T. Arii and K.

Mihama: Direct Observation of Fine Structure of Magnetic Domain Walls by Electron Holography, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1430–1433.

- 130) T. Hirayama, Q. Ru, T. Tanji, and A. Tonomura: Observation of magnetic-domain states of barium ferrite particles by electron holography, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 418–420.
- 131) 柴田直哉:多分割検出による原子分解能 STEM の 新しい展開,顕微鏡 47 (2012) 157-162.
- 132)関岳人, G. Sánchez-Santolino,石川亮,幾原雄一, 柴田直哉:原子分解能微分位相コントラスト STEM 法の理論,顕微鏡 52 (2017) 8-12.
- 133) 柴田直哉: DPC STEM の原理と応用, 顕微鏡 54(2019) 77-84.
- 134) T. Matsumoto, Y.-G. So, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Ikuhara and N. Shibata: Direct observation of Σ7 domain boundary core structure in magnetic skyrmion lattice, Sci. Adv. 2 (2016) e1501280.
- 135) N. Shibata, T. Seki, G. Sánchez-Santolino, S. D. Findlay, Y. Kohno, T. Matsumoto, R. Ishikawa and Y. Ikuhara: Electric field imaging of single atoms, Nature Commun. 8 (2017) 15631.
- 136) C. Hébert and P. Schattschneider: A proposal for dichroic experiments in the electron microscope, Ultramicroscopy 96 (2003) 463-468.
- 137) P. Schattschneider, C. Hébert, S. Rubino, M. Stoeger-Pollach, J. Rusz and P. Novák: Magnetic circular dichroism in EELS: Towards 10nm resolution, Ultramicroscopy 108 (2008) 433–438.
- 138) K. Kimoto and Y. Matsui: Software techniques for EELS to realize about 0.3 eV energy resolution using 300 kV FEG-TEM, J. Microsc. 208 (2002) 224–228.
- 139) O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby, T. Aoki, R. W. Carpenter, P. Rez, E. Soignard, J. Zhu, P. E. Batson, M. J. Lagos, R. F. Egerton and P. A. Crozier: Vibrational spectroscopy in the electron microscope, Nature 514 (2014) 209–212.
- 140) E. Abe, S. J. Pennycook and A. P. Tsai: Direct observation of a local thermal vibration anomaly in a quasicrystal, Nature **421** (2003) 347–350.
- 141) 阿部英司:準結晶における局所的熱振動異常の直接観察,固体物理38(2003) 881-888.
- 142) J. E. S. Socolar, T. C. Lubensky and P. J. Steinhardt: Phonons, Phasons, and dislocations in quasicrystals, Phys. Rev. B 34 (1986) 3345–3360.

- 143) C. Colliex, M. Kociak and O. Stéphan: Electron Energy Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale, Ultramicroscopy 162 (2016) A1-A24.
- 144) 鈴木喬博,山本直紀:電子線励起発光法による金属ナノ構造における表面プラズモンの研究,日本結晶 学会誌 50 (2008) 282-287.
- 145)山本直紀,斉藤光:角度分解能 STEM-CL 分光顕微 法の原理と応用,顕微鏡 51 (2016) 102-107.
- 146) 坂公恭:結晶電子顕微鏡学(内田老鶴穂圃, 1997) 125-131.
- 147) D. Shindo, Y. Murakami and T. Hirayama: Application of Electron Hologram to Morphological Analysis of Spindle-Type Hematite Particles, Mater. Trans., JIM 39 (1998) 322–324.
- 148) 馬場則男:電子線トモグラフィー再構成の原理, 顕微鏡 **39** (2004) 4-10.
- 149) 木村耕輔,松山加苗,波多聰,松村晶:透過電子 顕微鏡暗視野トモグラフィーによる規則合金ドメイン の三次元観察,日本結晶学会誌 50 (2008) 314-319.
- 150) A. Merk, A. Bartesaghi, S. Banerjee, V. Falconieri, P. Rao, M. I. Davis, R. Pragani, M. B. Boxer, L. A. Earl, J. L.S. Milne and S. Subramaniam: Breaking Cryo-EM Resolution Barriers to Facilitate Drug Discovery, Cell 165 (2016) 1698–1707.
- 151) 深見章:レプリカ法に関する研究(III) 迅速容易 な2段レプリカ法(Filmy Replica System) について, 電子顕微鏡4(1955) 274-278.
- 152)橋本初次郎,小川和郎編:電子顕微鏡学辞典(朝 倉書店,1986).
- 153) E. B. Bradford and J. W. Vanderhoff: Electron Microscopy of Monodisperse Latexes, J. Appl. Phys. 26 (1955) 864–871.
- 154) NMIJ 認証物質カタログ 2019-2020 (国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター, 2019) 12.
- 155)勝田哲男,椎橋徹,青谷征二:透過型電子顕微鏡 によるポリスチレン系粒子の粒径測定,エアロゾル研 究2 (1987) 134-139.
- 156) MAG\*I\*CAL Technical Reference (Electron Microscopy Science).
- 157) F. Riehle, P. Gill, F. Arias and L. Robertsson: The CIPM list of recommended frequency standard values: guidelines and procedures, Metrologia 55 (2018) 188– 200.

- 158) 倉本直樹:キログラムとモルの新しい定義,ぶん せき 2019, 193-200.
- 159) E. Massa, G. Mana, U. Kuetgens and L. Ferroglio: Measurement of the lattice parameter of a silicon crystal, New J. Phys. 11 (2009) 053013.
- 160) H. Haitjema: Achieving traceability and sub-nanometer uncertainty using interferometric techniques, Meas. Sci. Technol. 19 (2008) 084002
- 161) 高辻利之:長さ(m) についての基礎解説と最新 動向,計測と制御53 (2014) 523-528.
- 162) 下川房男:エッチング技術の基礎,精密工学会誌77 (2011) 162-168.
- 163) J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino and J. Michael: TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage, MRS Bull. 32 (2007) 400–407.
- 164) A. Yacoot, U. Kuetgens and E. Massa: Recommendations of CCL/WG-N on: Realization of the SI metre using silicon lattice parameter and x-ray interferometry for nanometre and sub-nanometre scale applications in

dimensional nanometrology, CCL-GD-MeP-1 version 1 (CCL, 2019).

- 165) R. Dixson and H. Bosse: Recommendations of CCL/ WG-N on: Realization of SI metre using silicon lattice and Transmission Electron Microscopy for Dimensional Nanometrology, CCL-GD-MeP-2 version 1 (CCL, 2019).
- 166) N. Tanaka, J. Yamasaki, K. Usuda and N. Ikarashi: First observation of SiO<sub>2</sub>/Si(100) interfaces by spherical aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy, J. Electron Microsc. **52** (2003) 69– 73.
- 167) 柴田直哉, 幾原雄一: STEM による材料界面の原 子レベル観察, 表面科学 34 (2013) 253-258.
- 168) X. Y. Peng, L. Q. Zhou, X. Li, X. F. Tao, L. L. Ren, W. H. Cao and G. F. Xu: Strain study of gold nanomaterials as HR-TEM calibration standard, Micron **79** (2015) 46–52.
- 169) 村中祥吾,秋本季勇,秋本憲幸:特許第 6116391号 (2017).