

# ナノ材料計測のための走査電子顕微鏡法および 関連標準物質に関する調査研究

熊谷和博\*

(平成 26 年 2 月 4 日受理)

## Survey on scanning electron microscopy and related reference materials for nanomaterials measurment

Kazuhiro KUMAGAI

### Abstract

To meet the regulations on nanomaterial started in EU countries, scanning electron microscopy (SEM), which is the most popular surface visualization tool, is expected to be one of solutions due to its capability to directly observe individual nano-particles and to measure their dimensions. This report presents the recent state of SEM technique as nanomaterial-measuring tool, focusing on magnification calibrations and image resolution evaluations in SEM. The evaluation of specimen contamination and electron detectors are also discussed as important issue for nanomaterial measurements.

### 1. 緒言

昨今のナノ材料研究は目覚ましく、ナノドット（パーティクル）、ナノシート、ナノロッド、ナノチューブなど多種多様なナノ材料<sup>1)-3)</sup>が日々生み出されている<sup>4)</sup>。著名な例を挙げれば、グラフェンやカーボンナノチューブなどがこの範疇に入る。このようなナノ材料はナノデバイス構築の最小ブロックと位置づけられ、これらを組み合わせることで、多様な機能をもつボトムアップ型のナノデバイス開発への期待がもたれている<sup>5),6)</sup>。

ナノ材料の中には、その優れた機能性、光学特性、反応性などから既に工業製品の一部に使用され、我々の身近に存在するものも少なくない。例えば、二酸化チタンやシリカの粒子は塗料に、銀粒子は抗菌消臭剤に利用されている。バルク材料とはことなる物理化学特性を示すナノ材料を活用することで、より高機能な材料・製品開発が期待される反面、その反応性の高さから人体に対す

る有害性への懸念も強まっている。目下、身近なナノ材料に対するリスク評価が進められているが、人体への影響はまだまだ明確ではない。このような中、欧州では危険性が明らかではない材料への不必要な接触を避けるため、ナノ材料利用の規制が導入されようとしている。

欧州委員会 (European Commission: EC) は 2011 年 10 月、ナノ材料を “a natural, incidental or manufactured material containing particles, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50% or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1 nm – 100 nm.” [非結合状態、または強凝集体 (アグリゲート) または弱凝集体 (アグロメレート) であり、個数濃度のサイズ分布で 50 % 以上の粒子について 1 つ以上の外径が 1 nm から 100 nm のサイズ範囲である粒子を含む、自然の、または偶然にできた、または製造された材料] と定義した<sup>7)</sup>。

ある材料がこの定義に当てはまるか判断するためには、その粒子のサイズ分布を測定する必要があるが、そ

\*計測標準研究部門ナノ材料計測科 表面・ナノ分析研究室

の実現困難さは関係産業界に負担と困惑を与え、解決のための議論を巻き起こしている<sup>8)</sup>。本邦でも関連省庁や各工業界団体により、ナノ材料の調査研究、リスク評価やECによる規制への対応が行われている<sup>9)-11)</sup>。産業技術総合研究所では2013年6月、“ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション開発コンソーシアム、COMS-NANO”を発足させた<sup>12)</sup>。COMS-NANOでは産業技術総合研究所を中心とし、日本の計測・分析機器メーカーがナノ材料の計測技術に関する共同研究を行うことで、ナノ材料の規制強化への対応を進めている。

ナノ粒子の評価手法としては、光をプローブとする動的光散乱法<sup>13)</sup>・レーザー回折法<sup>14)</sup>、微小探針をプローブとする走査プローブ顕微鏡法<sup>15)</sup>、電子線束をプローブとする電子顕微鏡法<sup>16)-18)</sup>などが挙げられる。動的光散乱法・レーザー回折法はナノ粒子を含む分散液をそのまま分析できる非常に簡便な手法であるが、粒子が分散液中で凝集し二次粒子を形成している場合には、一次粒子の情報を得ることは困難である。さらに、装置や解析法により得られる粒径分布が大きく変動してしまうという問題が存在する。ナノ粒子の凝集状態まで評価するためには、粒子一つ一つを像として可視化する必要がある。走査プローブ顕微鏡法は原子分解能をもち、非常に高分解能でナノ粒子を観察できる計測手法であるが、測定の見視野が狭いこと、測定に時間を要するという問題点がある。

電子線束をプローブとする電子顕微鏡法は透過電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy, TEM) と走査電子顕微鏡法 (scanning electron microscopy, SEM) に大別される。TEMは走査プローブ顕微鏡法同様原子分解能をもつ高分解能な顕微鏡法であり、数nmオーダーのナノ粒子観察に威力を発揮する。その反面、試料調整が煩瑣である、試料の大きさなどに制限があるといった問題点もある。

SEMは数mmから数nmまでの試料を迅速かつ簡便に観察できる手法であり、ナノ材料の定義である粒径1-100nmの大部分をカバーすることができる。さらに、数cmの大きな試料片が導入できる試料室を有し、頻繁に試料交換をせずに多くの視野を撮影できる。以上のことから、SEMはナノ粒子を可視化する方法として非常に有力である。さらに、SEMをTEMあるいは走査プローブ顕微鏡観察の前段のスクリーニングとして用いることで、高効率なナノ材料評価システム構築が期待される。しかし、SEMは簡便な手法であると言えども、ナノ材料計測を実現するには、解決すべき課題が多く残されている。

本論ではSEMにより如何にナノ材料計測を実現するかについて議論をすすめていきたい。本節に続き、第2節では如何に鮮明なナノ材料の像を得るか?という観点から、SEMの原理、コントラスト原理の概略について述べ、ナノ材料観察における注意点を議論する。第3節ではSEMにより正確なナノ材料サイズ測定のためのSEMの校正法および関連標準物質について述べる。ここでは、倍率校正用および像分解能評価用標準物質について議論する。さらに第4節ではその他に必要なSEM関連標準物質について議論する。最後に第5節で総括を行う。

## 2. 走査電子顕微鏡法

走査電子顕微鏡は、透過電子顕微鏡発明から4年後の1935年、ドイツTelefunken社のM. Knollにより開発が始められた<sup>19)</sup>。1965年に英国Cambridge Instrument Companyが開発した初の商用機の登場を経て、進化を続けながら現在に至っている<sup>20)</sup>。本節ではSEMの原理と基本的な像コントラスト形成を概観する。

### 2.1 SEMの原理

#### 2.1.1 装置

SEMは集束した電子線束をプローブとして、試料を走査し、発生した二次電子を信号として像を得る顕微鏡である。典型的な走査電子顕微鏡の模式図をFig. 1に示

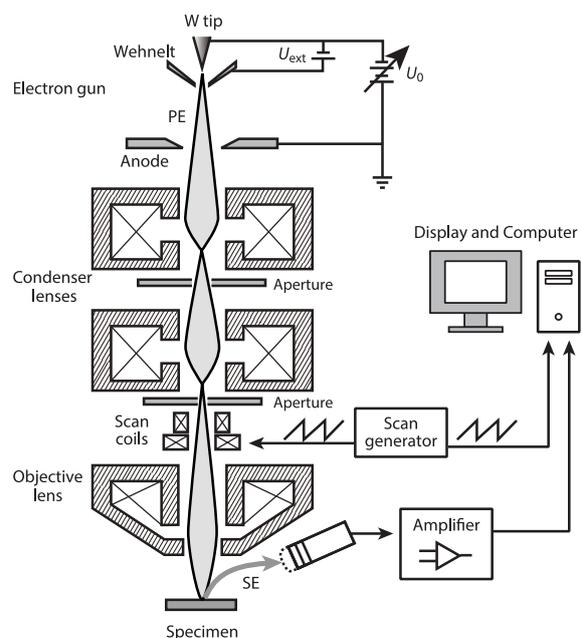


Fig. 1 A schematic diagram of SEM optics.

す。電子源から取り出され、5-30 keVに加速された一次電子 (primary electron, PE) は数段の電磁レンズにより集光され、対物レンズにより試料面に結像される。試料から放出された二次電子 (secondary electron, SE) は試料室側壁に備え付けられた二次電子検出器により捕集され、増幅系を経て電気信号に変換される。一次電子線束は走査コイルにより偏向され、試料上を二次元走査する。走査コイルの励起信号を二次電子信号と同期することでディスプレイ上に二次電子像が表示される。

SEMにおける主信号である二次電子検出には、Everhart-Thornley (E-T) 型検出器<sup>21)</sup>が広く用いられる。E-T 検出器は金属円筒内に設置されたシンチレータ、ライトガイド、光電子増倍管により構成される。シンチレータ表面にはAlなどの金属薄膜が蒸着されており、+10 kV程度の電圧が印可される。接地電位におかれた試料から放出された二次電子は、検出器へと引き寄せられ加速しながら、シンチレータに衝突し光信号へと変換される。光信号はライトガイドにより光電子増倍管へと導かれ、再び電気信号へ変換・増幅され出力される。E-T 検出器は構造が比較的単純でありながら二次電子捕集効率がよく、またシンチレータを使用しているため応答が速いという特徴を有しており、SEMの信号検出で標準的に使用されている。

E-T 検出器は一般的に試料室側壁に設置されることが多い。これに対して、近年ではシンチレータおよびライトガイド形状を工夫し、電子検出面を環状として鏡筒内部に検出素子を設置するケースも増加している<sup>22)</sup>。こういった検出器はその配置から in-lens 検出器や Through the lens (TTL) 検出器と呼ばれている。二次電子検出器は素子特性のみならず、その配置や検出素子に飛び込む信号電子エネルギーにより得られる情報が変化するため(後述)、検出器の特性を理解しながら像観察を行うことが重要である。

### 2.1.2 信号電子

一次電子が固体試料に入射すると、固体中の原子のポテンシャルによって散乱する。一次電子の散乱過程は二種類に分けられる。エネルギーを保持したまま進行方向が変化する弾性散乱と固体中の電子を励起しエネルギーを失う非弾性散乱である。一次電子はこれらの散乱を繰り返し、運動エネルギーを失いながら固体試料中を進行する。Kanaya and Okayamaによれば、一次電子の最大侵入深さ  $R_{KO}$  (nm) は一次電子エネルギー  $E_p$  (keV) の関数として解析的に、

$$R_{KO} = 27.6 \frac{A}{\rho Z^{8/9}} E_p^{5/3} \quad (1)$$

で表される<sup>23)</sup>。ここで  $A$ : 原子量 ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、 $\rho$ : 密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、 $Z$ : 原子番号である。たとえば Si ( $\rho=2.3$ ) の場合、 $R_{KO}$  は 30, 10, 1 keV の一次電子に対してはそれぞれ 9.3  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$ , 30 nm と変化する。一次電子と試料の衝突により、試料からは電子および光子が放出される。この概念図を Fig. 2 に示す。一次電子の衝突により試料から放出される全ての電子は、広義には二次電子であるが、狭義には更に次のように分類される。即ち、1) 弾性的に再び試料外に放出された一次電子、2) 非弾性的に試料外に放出された一次電子、3) オージェ電子 (Auger electron, AE)、4) 狭義の(真の)二次電子である。これらの電子はエネルギーに対して Fig. 3 のような分布を持つが、厳密な分光器を持たない走査電子顕微鏡法においては、慣例的に 50 eV 以下の電子を二次電子、それ

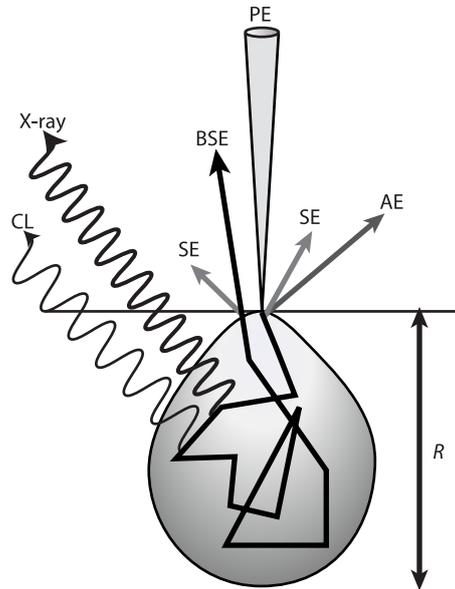


Fig. 2 Electron scattering in solid specimen and excited signals.

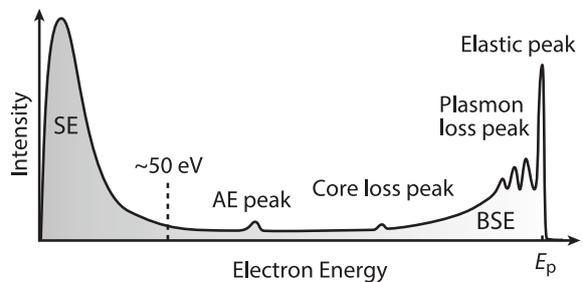


Fig. 3 Energy distribution of emitted electrons excited by electron bombardment.

以上のエネルギーを持つ電子を後方散乱電子 (backscattered electron, BSE) として取り扱っている。上に挙げた信号電子のうち、主に数 eV の低い運動エネルギーを持ち試料から放出される二次電子は走査電子顕微鏡法において主に用いられる信号電子であり重要な地位を占める。

### 2.1.3 像コントラスト

走査電子顕微鏡法では試料内での電子放出、あるいは検出効率の違いによって生じた信号電子の強度の変化を像コントラストに反映することで試料の像を得ている。ここで言うコントラストとは、平均の輝度に対する局所的な輝度の変化のことである。SEM においてコントラストを定量的に扱う場合には Michelson コントラスト  $C$  (%)、

$$C(\%) = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \times 100 = \frac{I_1 - I_2}{2I_{\text{ave}}} \times 100 \quad (2)$$

がよく用いられる。ここで  $I_1, I_2$  は二次電子像内で着目する二点の二次電子強度である。 $I_{\text{ave}}$  を二点の平均強度とすると、コントラストは強度差を平均強度の二倍で除したものに等しい。

走査電子顕微鏡法の歴史の中でこれまでに多くのコントラスト形成要因が報告されており、それらに基づき装置設計や分析技術が発展してきた。本節ではその中でも代表的な幾何学コントラストと組成コントラストについて言及する。

### 2.1.4 幾何学的コントラスト

#### 表面形状コントラスト

表面形状コントラストは表面の三次元構造を反映した、二次電子像に見られる最も一般的なコントラストである。試料表面の凹凸構造により局所的に二次電子発生量が変化するため、その情報が二次電子像に現れる。そ

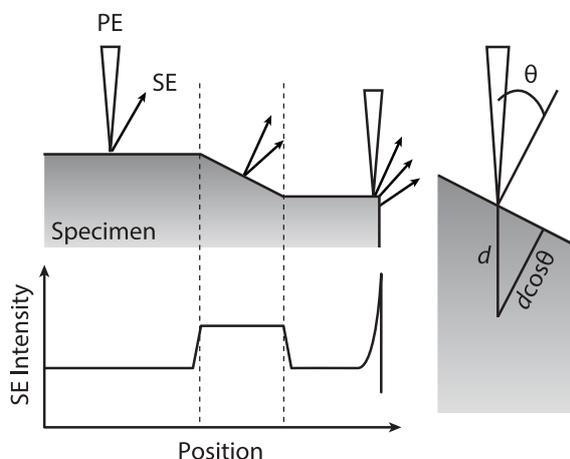


Fig. 4 A schematic illustration of edge contrast.

の基本原則を Fig. 4 に示す。ある深さ  $d$  で発生した  $N_0$  個の二次電子は等方的に散乱し、平均自由行程  $\lambda$  を進む間に指数関数的に減衰すると仮定する。このとき、一次電子線と試料表面に対する法線がなす角を  $\theta$  とすると、表面から脱出するために移動する最短距離は  $d \cos \theta$  であるから、深さ  $d$  から発生する二次電子数は  $d$  の関数として

$$N(d) = N_0 \exp\left(-\frac{d \cos \theta}{\lambda}\right) \quad (3)$$

となる。この  $N(d)$  を深さ方向に積分すると、ある地点で発生する二次電子総数  $N$  が見積もられ、

$$N \propto \frac{1}{\cos \theta} \quad (4)$$

なる関係が見いだせる。つまり、試料表面に急な傾斜や鋭利な形状が存在すると、そこでは二次電子放出が増大し明コントラストを与える。この現象は段差を持つ試料の境界などでよく見られるため、エッジ効果<sup>24), 25)</sup>としても知られている。

#### 検出器の配置による照明効果

表面形状コントラストは試料表面の凹凸により二次電子発生量が変化することで生じるコントラストであるのに対して、検出器の幾何学的配置による検出効率の違いもコントラストを生じる。検出器は発生した二次電子のうち一部しか検出することができないため、試料表面で同量の二次電子が放出されても、二次電子検出器との位置関係や立体障害などにより、検出される信号量が変化し二次電子像にコントラストが現れる。ここで、平滑面上に球状の構造を持つ試料に対する検出器位置の影響を Fig. 5 に示す。球体の右側では発生した二次電子は効率良く検出されるのに対して、左側からでは立体障害により検出効率が低下する。このとき得られる二次電子像は

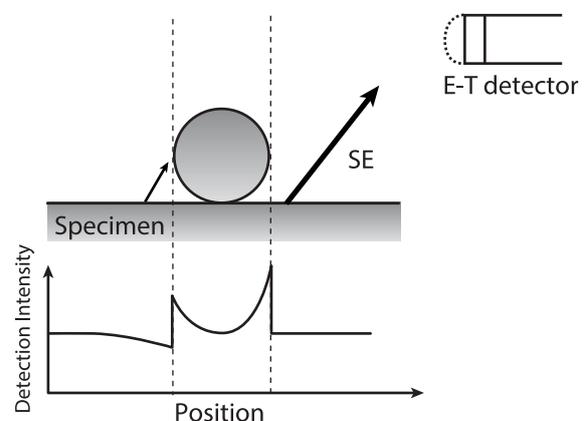


Fig. 5 A schematic illustration of shadowing contrast.

二次電子検出器の位置を光源とした影を落とす様にみえるため、照明効果や“shadowing contrast”などと呼ばれる。このコントラストは、試料室側壁に備え付けられ、指向性をもつ E-T 検出器<sup>21)</sup>で顕著に現れる。これに対して鏡筒内部に検出器が位置する in-lens 検出器や TTL 検出器では照明効果は低減され、立体感の少ない二次電子像が形成される。通常、検出器の照明効果は、前節で述べた形状コントラストと重畳して二次電子像に現れる。Fig. 6 に E-T 検出器および in-lens 検出器で同時に撮像した  $\beta$ -FeSi の二次電子像を示す。E-T 検出器は Fig. 6 (a) に示す矢印の方向に、in-lens 検出器は試料直上に存在する。E-T 像では検出器方向の段差は明コントラスト、反対方向では暗コントラストで表示され、この陰影により試料の凹凸が強調された立体的な像となっている。これに対して Fig. 6 (b) の in-lens 像では立体感を示すような陰影は観察されず、エッジ効果により試料の段差が明コントラストで縁取られた二次電子像が得られる。

### 2.1.5 組成コントラスト

走査電子顕微鏡法で得られる後方散乱電子像、二次電子像にはコントラストには原子番号依存性、即ち組成依存性があることが知られている<sup>16)</sup>。後方散乱電子放出量は原子番号について単調増加することが知られてお

り<sup>26)</sup>、組成コントラストは特に BSE 像でよく観察される。後方散乱電子はその散乱過程で二次電子を励起し二次電子発生にも寄与するため、一次電子線エネルギーが 5 keV 以上の場合には、二次電子発生においても後方散乱電子に起因した原子番号依存性が見られる<sup>27)</sup>。Fig. 7 に二次電子像における組成コントラストの一例を示す。加速電圧 10 kV の二次電子像 [Fig. 7 (a)] において各金属は原子番号の大小関係と対応したコントラスト (Al < Fe, Ni, Cu < W, Au) を示す。これに対して、低加速電圧ではこのコントラスト関係は必ずしも原子番号によらない<sup>28)</sup>。Fig. 7 (b) では加速電圧 300 V であるが、Al, Fe, Ni に対して Au が暗コントラストになるなどコントラストの逆転が起こる。この例のように低加速電圧条件で観察を行う場合には像解釈に注意が必要である。

## 2.2 SEM によるナノ材料観察

### 2.2.1 SEM の低加速化の背景

2.1.2 項で述べたように、一次電子の進入深さは一次電子エネルギーの 5/3 乗に比例して深くなる。これに伴い、SEM 像も固体内部の情報を反映したものとなる。ナノ材料を観察するためには、一次電子エネルギーを小さくし、より試料表面近傍の情報を取得するのが望ましい。加速電圧による SEM 像の深さ情報変化の例として、加速電圧を変化させながら撮影した TEM 用の試料グリッドの SE 像を Fig. 8 に示す。グリッドは Cu 製であり、その表面に厚さ 20-40 nm の高分子支持膜が張られている

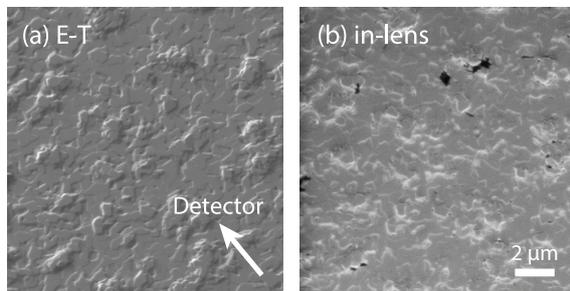


Fig. 6 SE images of  $\beta$ -FeSi taken with E-T detector (a) and in-lens (TTL) detector (b).

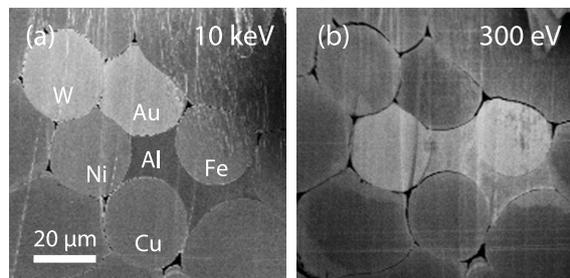


Fig. 7 Material contrast in SE images. Primary beam energy was 10 keV (a) and 300 eV (b).

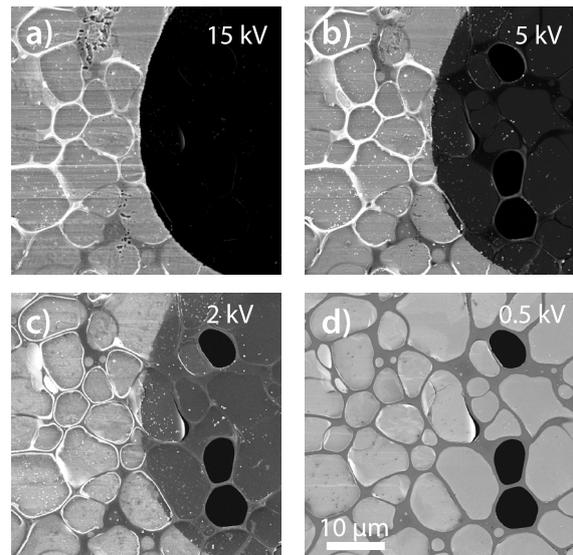


Fig. 8 Variation of surface sensitivity of SE image with primary energy.

る。加速電圧 15 kV, 5 kV では像左側に Cu グリッドの形状と網目状の高分子骨格が観察される。像右側のグリッド孔部は、電子が透過し、信号がえられないため、暗コントラストである。加速電圧を下げるに従って、支持膜表面の情報が可視化される。2 kV では細孔部にうっすらと膜が見え始め、0.5 kV では厚さ数十 nm の支持膜のみが観察され、Cu グリッドや孔部はもはや観察されない。このように、試料表面の観察には低加速電圧条件が非常に有効である。

実際のナノ材料観察においては、低加速であることに加え、ナノ材料を高倍率で観察するのに十分な像分解能が必須となる。このようなナノ材料研究におけるニーズから、先の 10 年間で低加速電圧での観察に対応した SEM 装置の開発が進み、現在急速に普及しつつある。Fig. 9 に低加速 SEM 関連論文の出版数および引用数の経年変化を示す。関連論文は 1980 年代後半から、引用数は 1990 年代から急激に増加しており、低加速 SEM に対する研究開発や応用研究が盛んに行われていることがわかる。

低加速電圧でナノスケール観察を実現するには、従来の SEM 光学系の改良が必要であった。多くの装置メーカーは加減速場を SEM 光学系に導入することで、低加速電圧且つ高分解での像観察を実現している。この光学系の改良は一次電子集光のみならず、二次電子検出を大きく変化させることとなった。その結果、従来の装置では観察されなかったようなコントラストが低加速 SEM で観察されるようになり、ひいては分光的二次電子検出の議論につながることとなった。以下、低加速 SEM の光学系と、低加速 SEM よるナノ材料観察における問題点を述べる。

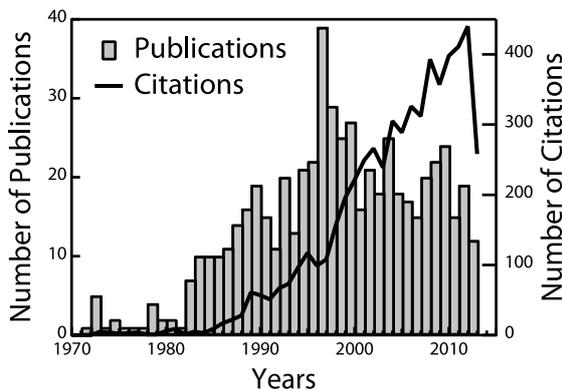


Fig. 9 Variation of the number of publications and citations in the field of low-voltage SEM in these four decades. (Based on citation data from WEB OF SCIENCE™, THOMSON REUTERS)

## 2.2.2 低加速 SEM 光学系と二次電子検出

走査電子顕微鏡の光学系は、電子線源の像を複数のレンズにより縮小して試料面上に結像する縮小レンズ系である。この一次電子束により試料表面を走査し像を得るため、その像分解能は電子線束径により制限される。レンズに収差がない場合には、電線束の直径  $d_0$  は電子線の開き角  $\alpha$ 、電子銃の輝度  $\beta$ 、電流  $I_0$  の関数として

$$d_0^2 = \frac{4I_0}{\pi^2\beta\alpha} \quad (5)$$

で与えられる。したがって大きな電子線開き角で小さなビーム径が得られる。しかし実際の光学系では球面収差  $d_s$ 、色収差  $d_c$ 、回折収差  $d_d$  が生じ、電子線直径は  $d_0$  よりも大きくなる。これらの収差を考慮した電子線直径  $d_t$  は

$$d_t^2 = d_s^2 + d_c^2 + d_d^2 + d_0^2 \quad (6)$$

で表される。最終レンズの球面収差係数を  $C_s$ 、色収差係数を  $C_c$  とすると、 $d_t$  は

$$d_t^2 = (C_s\alpha^3)^2 + \left(C_c\alpha \frac{\Delta E_p}{E_p}\right)^2 + \left(\frac{1.22\lambda}{\alpha}\right)^2 + \frac{4I_0}{\pi^2\beta\alpha^2} \quad (7)$$

で表される。ここで、右辺の各項はそれぞれ  $d_s$ 、 $d_c$ 、 $d_d$ 、 $d_0$  に対応する。

$\Delta E_p/E_p$  は一次電子エネルギー  $E_p$  のゆらぎをあらわす。 $\lambda$  は電子線の波長で、

$$\lambda = h\sqrt{\frac{m_e}{2E_p}} \quad (8)$$

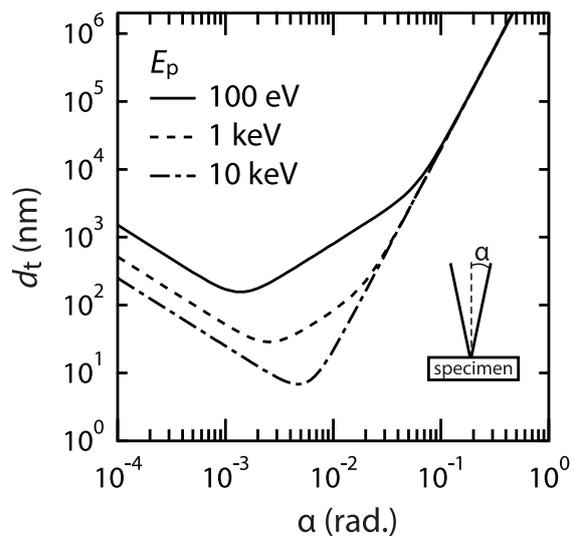


Fig. 10 Plots of primary beam diameter against beam convergence angle.

である。ここで、 $h$ ：プランク定数、 $m_e$ ：電子質量である。Fig. 10に電子線エネルギーを100 eV, 1 keV, 10 keVと変化させたときの $\alpha$ に対する $d_t$ を示す。ここで、 $C_s = 20 \text{ mm}$ ,  $C_c = 10 \text{ mm}$ ,  $\Delta E = 0.8 \text{ eV}$ ,  $I_0 = 100 \text{ pA}$ ,  $\beta = 1 \times 10^7 \text{ (A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1})$ を用いた。大きな $\alpha$ では球面収差が支配的であり、小さな $\alpha$ では回折収差の影響があらわれるため、その中間に最小の $d_t$ を与える $\alpha$ が存在する。上の条件では一次電子エネルギーが10 keVの時には最小径は約7 nmである。これに対して低エネルギーでは、(7)式の右辺の第2項、第3項に影響により、 $d_t$ が増加する。 $E_p = 100 \text{ eV}$ では、色収差および回折収差の影響が増大し最小径は160 nm程度まで大きくなる。したがって実用的な $d_t$ を低加速電圧でも実現するためにはこれらの収差の低減が必須となる。この問題を克服するために、これまでに様々な提案がなされてきた。その代表例が減速場を導入した光学系である。この光学系では低エネルギー一次電子を直接集光するのでは無く、一旦3-10 keV程度に加速した一次電子を試料直前で静電場により減速させながら集光し、低エネルギーで試料に入射する、という方法がとられている。これにより、式(7)の右辺第2,3項の色収差・回折収差の影響が低減されより小さな $d_t$ を実現することが可能となる。静電場を導入した光学系の詳細については文献を参照されたい<sup>29)-32)</sup>。

現在、低加速SEM商用機で実装されている光学系は2種類に大別される。この模式図をFig. 11に示す。一つはSEM鏡筒内に電圧 $U_B$ を印可した円筒を配置し、この電極と試料直上に配置した接地電位の電極との間で減速を行う方法で、これを界浸レンズ(immersion lens)方式という[Fig. 11(a)]。もう一方は試料に負電位 $U_{sp}$

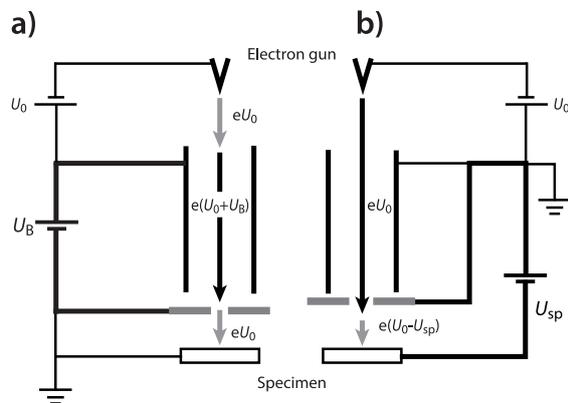


Fig. 11 Schematic diagrams of low-voltage SEM optics. Immersion lens system (a) and cathode lens system (b).

を印可し一次電子を減速する場合であり、試料は静電レンズの一部として働く。これを陰極レンズ(cathode lens)方式と呼ぶ[Fig. 11(b)]。いずれの場合も基本的な考え方は、加速電圧 $U_0$ で取り出した一次電子を減速させ低エネルギーで試料に入射させるというものである。界浸レンズ方式では、鏡筒内で一度加速された後( $U_0 + U_B$ )、減速を受けるため加速電圧と試料入射時の電圧は同一で $U_0$ である。これに対して陰極レンズ方式では減速のみを受け( $U_0 - U_{sp}$ )試料に入射する。

光学系に導入された静電場は一次電子の集光のみならず、二次電子の検出にも影響を与えるため、低加速SEMでは二次電子検出も工夫がなされている。Fig. 12に低加速SEMでの二次電子検出の模式図を示す。試料直上に導入された静電場は試料から放出された二次電子を鏡筒方向に加速する働きを持つ。特にエネルギーの低い二次電子は静電場により鏡筒内に押し出されるので、鏡筒内二次電子検出器(in-lens 検出器, TTL 検出器)を配置することで、鏡筒内に進入した二次電子を効率良く検出できる。一部の二次電子は鏡筒外へ放出され、従来

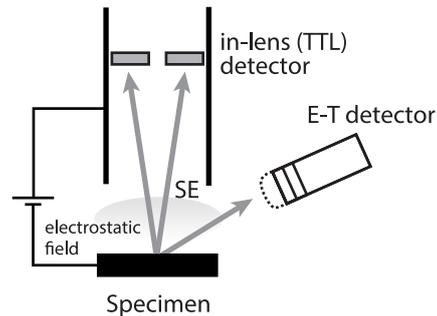


Fig. 12 The effect of electrostatic field on SE detection in low-voltage SEM.

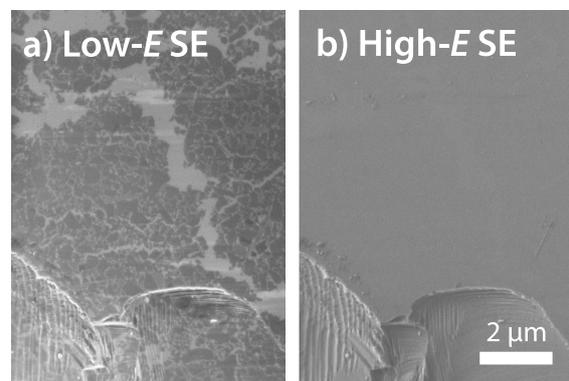


Fig. 13 SE image of Titania thin film on Si substrate taken with two different SE detectors.

の E-T 検出器で検出される。言い換えれば、この静電場はエネルギーフィルタの如く作用し、二次電子をエネルギーによりそれぞれの検出器に振り分けているとも言える。“フィルタ”の作用は静電場に印可されるバイアスや試料-対物レンズ間距離によっても変化し像形成に影響するため、実際の像観察では観察条件に注意を払う必要がある。

### 2.2.3 ナノ材料で発現する像コントラスト

ここまで、低加速 SEM について簡単に述べてきたが、実際のナノ材料観察例を紹介する。一つ目は Si 基板上に配置された 1 nm 厚の  $\text{TiO}_2$  ナノフィルムである。この試料を加速電圧 2 kV の電子線で走査しながら二つの異なる検出器により同時に観察した SE 像を Fig. 13 に示す。鏡筒内二次電子検出器により得られた Fig. 13 (a) では基板のフィルムが暗コントラストで明瞭に観察されているのに対して、E-T 検出器により得られた Fig. 13 (b) では基板上にフィルムは観察されず、基板形状のみが可視化されている。この像の違いは二つの検出器間での検出二次電子エネルギーの違いにより生じている。2.2.2 項で論じた静電場のエネルギーフィルタ作用により、Fig. 13 (a) は低エネルギー二次電子、Fig. 13 (b) は高エネルギー二次電子を信号として像が形成されている。基板上のナノフィルムは非常に薄いため、形状コントラストにはほとんど寄与しない。しかし、ナノフィルムが Si 基板最表面を修飾することにより、ナノフィルムが存在する領域では仕事関数が変調を受ける。その結

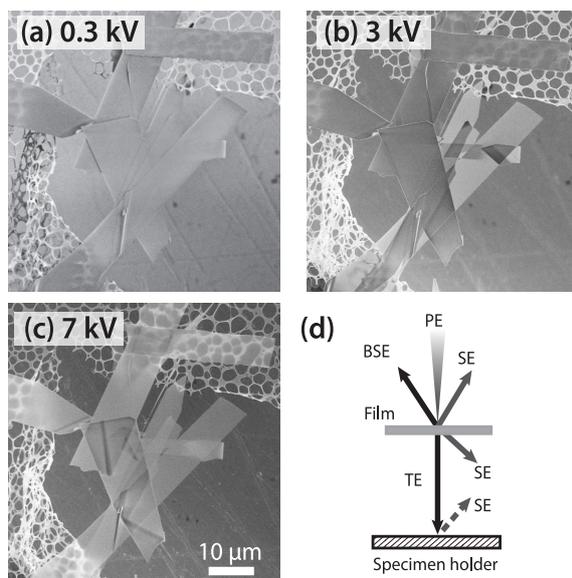


Fig. 14 SE images of free-standing  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  nanobelts (a-c) and electrons, which affect image formation (d).

果としてナノフィルムの有無により低エネルギー二次電子の放出量に差が生じ、二次電子像コントラストが得られる<sup>33),34)</sup>。したがって、ナノフィルムの情報を持つ低エネルギー二次電子を選択的に捕集し SE 像を得ることにより、ナノフィルムを Si 基板に対して高コントラストで可視化することができる。

二つ目の例として絶縁材料である  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ナノベルトの二次電子像を Fig. 14 に示す。厚さ約 40 nm のナノベルトが重なり合い、TEM グリッドのカーボン膜に橋を架けている。ナノベルトは架橋により自立しており、基板からは浮いた状態である。Fig. 14 (a) - (c) に示すように、ナノベルトが互いに重なり合っている部分では、加速電圧とともに複雑なコントラスト変化が観察される。特にナノベルト同士の重なり方はそれぞれの加速電圧条件により違って見え、正しい重なり方を判断するには像形成原理の理解が必須である。このコントラストは、ナノベルトから放出される電子 [Fig. 14 (d)] と、帯電現象を考慮することで説明できる<sup>35),36)</sup>。自立ナノ薄膜の観察ではバルク試料と異なり、一次電子が試料を貫通し、透過電子 (transmitting electron; TE) として試料裏面から再放出される。この透過電子によりバルク試料とは異なる帯電現象が引き起こされ、複雑なコントラストを形成している。

以上の二つの例で示したように、低加速 SEM では加速電圧範囲が広がったこと以外に、検出器特性を踏まえた像観察が重要である。また、バルクでは起こらないナノ材料独自の固体・電子相互作用を考慮する必要がある。上で紹介したような低次元ナノ材料は実デバイスに応用されつつあり、SEM はその品質管理ツールとしても期待されている。誤った像解釈や、不適切な観察条件を回避し、信頼性の高いナノ材料計測を実現するためには、SEM の像形成の基礎研究が重要となる。

### 3. SEM 関連標準物質の現状

SEM に関する標準物質の利用の実態としては、現在 SEM の校正で用いられている標準物質は倍率校正用標準物質のみであるが、像分解能評価法の議論が進むにつれ、像分解能評価用標準物質の必要性が取り沙汰されるようになってきた。新規標準物質開発においては産業界の声に注意を払い、ユーザにとって利用しやすい標準物質開発を進めることが重要である。日本工業規格や国際規格を発行する標準化組織は産業界の意見を集約する場でもあり、その活動は標準物質開発を行う上で参考となるものである。SEM 関連の標準化活動は国際標準化専

専門家委員会 (ISO/TC202, マイクロビームアナリシス) により進められている。現在, SEM 関連用語<sup>37)</sup>, 倍率校正<sup>38)</sup>についての ISO 規格書, 像分解能評価に関する技術仕様書<sup>39)</sup>が出版されている。したがって, これらの規格に沿って利用可能な標準物質開発を行うのが, 標準物質普及の面からも好ましい。本節ではこれらのプロトコルを参照しながら, SEM における倍率校正法, 倍率校正用標準物質, また像分解能評価法と像分解能評価のために今後必要となる標準物質に関して述べる。

### 3.1 倍率校正

SEM でナノ材料の粒子サイズ計測を行うためには装置の倍率が正しく構成されていることが必須である。倍率校正の手法は ISO より規格書が出版されており (ISO 16700: 2004), またその日本語訳も JIS 規格<sup>40)</sup>として入手可能である。

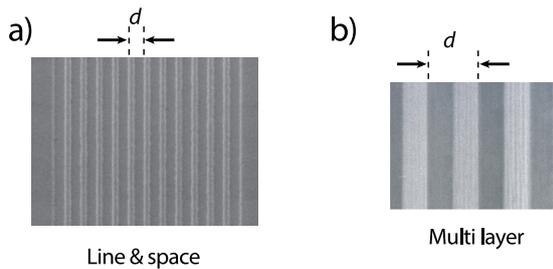


Fig. 15 SE images of reference material for image magnification calibration. Line and space pattern (a) and multi-layered material (b).

#### 3.1.1 倍率の校正手順

SEM において像倍率とは, 試料の実寸法に対するディスプレイ上に表示された像の寸法の比として定義され, 長さが既知の標準物質を観察し, ディスプレイ上の像の大きさを比較することで倍率校正を行う。標準物質の例として, line & space パターンと多層膜試料の SEM 像を Fig. 15 に示す。標準物質のピッチ長を  $d$ , ディスプレイ上に表示された SEM 像におけるピッチ長を  $D$  としたとき, 像倍率  $M$  は

$$M = \frac{D}{d} \quad (9)$$

である。ただし, この像倍率はディスプレイサイズに依存することに留意する。そのため, SEM 画像内にスケールマーカを表示することが推奨されている。スケールマーカ長についても倍率同様, 標準物質を用いて校正を行う。

#### 3.1.2 倍率校正用標準物質

倍率校正用標準物質は繰り返し周期を持ち, ピッチ長  $d$  が既知であることが求められる。その他に, SEM 観察のため, 真空下での電子線照射に対して安定であること, 導電性があること, 十分な像コントラストが得られること, といった条件を満たす必要がある。ISO 16700:2004 によれば, 標準物質の形状は "orthogonal cross grid", "line array", "dot array", "orthogonal dot array" が可能とされている。

倍率校正に利用できる標準物質は各種計量機関により開発・配布されている。現在入手可能な標準物質を配布しているのは, アメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST), 韓国標準

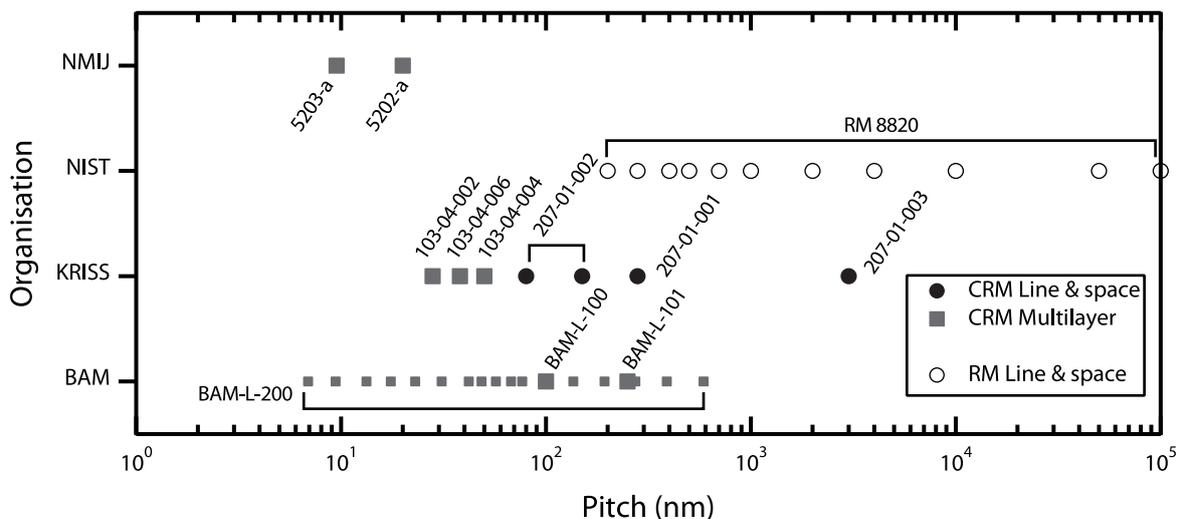


Fig. 16 Plots of pitch length of available reference materials for image magnification calibration.

科学研究所 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS), ドイツ連邦材料試験研究所 (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM), および計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan, NMIJ) の4機関である。その他、一般の企業が開発し、計量機関に校正を依頼することで値付けされた標準物質も利用可能である。ここでは計量機関により提供される標準物質について述べる。

上で挙げた4機関から配布されている標準物質を値付けされたピッチ長と共に Fig. 16 に示す。このプロットから、倍率校正用標準物質は 6.9 nm からミリメートルオーダーまでの幅広いスケールで整備されており、SEM の性能に応じた倍率で利用できることがわかる。試料形状では、Line & space パターンが KRISS と NIST から、多層膜試料が NMIJ, KRISS, BAM から供給されている。

NIST が開発した RM 8820 は 1.5 mm から 200 nm までの範囲をカバーするさまざまなパターンを持つ標準物質である<sup>41), 42)</sup>。それぞれのピッチ長は測長 SEM により評価されたもので参考値として与えられている。NMIJ\*\* からは 5203-a, 5202-a の2種類の多層膜試料が配布されており、X 線反射率測定により、膜厚の認証値が決定されている。BAM は単一の厚みの多層膜 BAM-L100, BAM-L101 および、さまざまな膜厚のストライプからなる BAM-L-200<sup>43)</sup> を供給している。前2者は分光エリプソメトリーを用いて、後者は透過電子顕微鏡により認証値が与えられている。

以上の様に SEM の倍率校正用には、既にさまざまな標準物質が整備され利用可能である。ただし、標準物質の形状は、line array に属する line & space パターンと多層膜試料のみであることは指摘しておくべきであろう。なぜならば次節で述べる像分解能評価においては、line array 形状の標準物質は用いることができないからである。

### 3.2 像分解能

像分解能とは SEM 観察を行う際に、どの位明瞭な像を撮影できるかを示す性能指標である。例えば装置カタログでは“加速電圧 15 kV で二次電子像分解能 1 nm”と表示されており、ユーザへ大きな影響力を持つ数字であるといえる。また、像分解能は言い換えれば、像がど

の程度のボケを含んでいるかを示す指標でもあり、ナノ材料サイズを計測する際の不確かさを見積もる上で重要となる。では、SEM における像分解能はどの如何にして評価されているであろうか？結論から言ってしまうと、SEM は商用機の登場以来、既に半世紀以上が経過しているにもかかわらず、基本的な性能指標である像分解能の定義・評価手法に関して、いまだ統一された方法が整備されていないのが現状である。産業界の動向としては、ISO/TC/202 のサブコミッティ SC4 によって、2011 年に像分解能評価に関する技術仕様書 (ISO/TS 24597: 2011) が出版され、さらに、この技術仕様書の ISO 化が提案されている段階である。同時に、像分解能評価用の標準物質にも潜在的な需要があり、像分解能評価の標準化と連携をとりながら開発をすすめる必要がある。本節では分解能の定義、評価法について解説し、像分解能評価用標準物質の提案を試みる。

#### 3.2.1 像分解能の定義

SEM における“像分解能”には幾つかの解釈が存在し、その解釈により定義や評価方法がことなることから、しばしば議論の混乱を招く原因となっている。像分解能の定義として以下の3種類が挙げられる。1) 一次電子線束径を用いる理論分解能、2) 視野内で観察される粒子の最小距離を用いるギャップ分解能、3) SEM 像の鮮明さを評価する像シャープネスである。通常の SEM 装置で電子線束径を測定するのが困難であることから、理論分解能は一般に利用されない。ギャップ分解能は SEM 像から計測可能であるが、目視判定が伴うため、任意性を排除することができないという問題があ

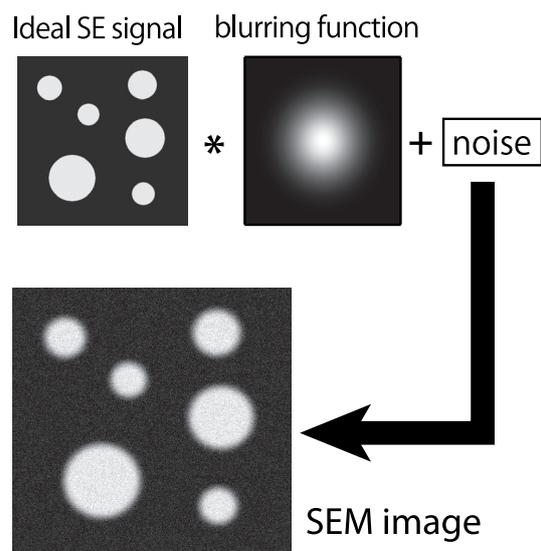


Fig. 17 A model of image formation in SEM.

\*\* NMIJ では標準物質供給の他、校正サービスを実施しており、これを利用することで、値付けされた標準物質を得ることも可能である。

る。現在、ISO/TC/202/SC4 では像シャープネスを定量的な性能評価指標として ISO 化を検討している。

### 3.2.2 像シャープネス評価法

像シャープネスの評価法を議論する前に、SEM ではどのように像が形成されるかを考える。SEM における像形成の概念図を Fig. 17 に示す。ここでは実際に装置で得られる SEM 像は次のように形成されると考える。まず、理想的に収束された電子線束が試料に入射したときに一次電子と個体の相互作用により得られる信号（試料情報）に、装置光学系を主要因とするボケ関数が畳み込まれた像を考える。さらにこの信号に電源の揺らぎなどによるノイズ成分が加わることにより、検出器で検出される二次電子信号が形成される。したがって、得られた SEM 像からボケ関数を逆算することにより、像の明瞭さを評価することができる。

技術仕様書 ISO/TS24597:2011 ではボケ関数を求めるアルゴリズムとして 3 種類の方法が紹介されている。本稿ではその中で ISO 化が検討されている DR 法および FT 法の 2 種類について述べる。両方法とも前提として、

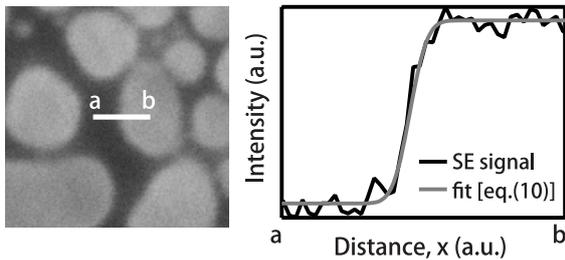


Fig. 18 DR method for image sharpness evaluation.

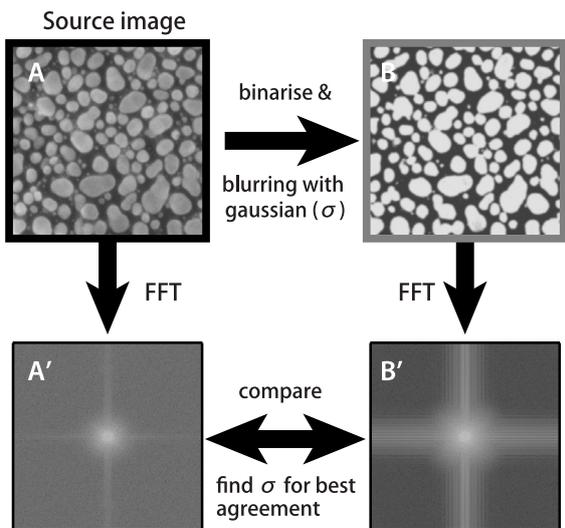


Fig. 19 FT method for image sharpness evaluation.

ボケ関数は二次元ガウス関数で表されると考える。DR 法では画像中の粒子の輪郭線に垂直な方向にエッジプロファイルを多数抽出し、それぞれのラインプロファイルに次式をフィッティングする (Fig. 18)。

$$f(x) = b + h \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{x - m}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \quad (10)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z \exp(-t^2) dt \quad (11)$$

ここで、 $b, h, m, \sigma$  はフィッティングパラメータである。フィッティングにより求めた  $\sigma$  を用いて、像シャープネス  $R$  (nm) は

$$R = \sqrt{2}\sigma \quad (12)$$

と算出される。

次に FT 法の概念図を Fig. 19 に示す。FT 法では先ず被評価画像 A を或る閾値で二値化し、ボケが無く粒子の輪郭が尖鋭な画像を得る。この画像に対して標準偏差  $\sigma$  を持つ二次元ガウス関数、即ちボケ関数をコンボリューションしボケを有する画像 B とする。さらに、これらの画像 A, B をフーリエ変換し、それぞれのフーリエ変換像 (ディフラクトグラム) A', B' を得る。  $\sigma$  を変化させながら A' と B' を比較し、最も良い対応を与える  $\sigma$  を求め、式 (12) より像シャープネスを決定する。

### 3.2.3 像シャープネス評価用標準物質

像シャープネスは評価アルゴリズムの特性上、その値は試料の形状や測定条件に依存する。したがって装置の性能指標として利用するには、少なくとも試料は素性の明らかでかつ、共通なものが望ましい。すなわち、像シャープネス評価用の標準物質である。

では、像シャープネス評価にはどのような試料が適しているであろうか。技術仕様書 ISO/TS24597:2011 では標準物質に関して、1) 仕様書の発行段階では指定された標準物質は存在しないこと、2) 試料は基板上に配置された粒子状の物質であり、ライン & スペースは使用できないこと、3) 評価すべき画像のコントラスト/ノイズ比が 10 以上であることが述べられている。実用的な試料の例として高配向パイログラファイト (HOPG) 上に蒸着した金ナノ粒子の作成法が紹介されている。しかし、この Au/HOPG 試料は万能とはいえない。試料調製者により金粒子の形状・大きさがばらつく可能性があることに加え、低加速 SEM では不都合を生じる。先行研究により 300 eV 前後の一次電子エネルギー条件では Au と C からの二次電子発生量が等しくなり、コントラストが消滅することが報告されている<sup>28),44)</sup>。したがってコントラスト/ノイズ比の要件を満たさず、低加速電

圧条件での利用は困難である。

### 3.2.4 標準物質の提案

ここまで、像シャープネス評価法に関して述べてきたが、ここまでの議論を踏まえ、像シャープネス評価用標準物質を提案する。評価法からの要請や利便性を考慮すると、像シャープネス評価を行う上で必要な標準物質は次のような特徴を備えるべきであると考えられる。

- (a) 同一の試料で倍率校正および像シャープネス評価可能であること
- (b) エッジ効果や帯電などによる像コントラスト異常がないこと。
- (c) 広範な加速電圧範囲でコントラストが安定していること。
- (d) 形状が line & space ではないこと。

一つ目の条件はユーザ利便性である。像シャープネス評価を行うためには、あらかじめ倍率校正がなされていることが前提である。同一の標準試料で倍率校正および像シャープネス評価が実施できれば、利用者にとって好都合である。二つ目、三つ目の項目は像シャープネス評価の安定性にかかわる項目である。絶縁材料を避け、試料を平坦な構造とすることで、コントラスト異常を抑制できるものと考えられる。さらに、低加速 SEM の利用を視野に入れ、広範な加速電圧範囲でコントラストが安定するような材料の選択が求められる。四つ目は技術仕様書からの要請である。将来 ISO 化される際にも像シャープネス評価アルゴリズムに大幅な変更がない限りはこの条件も継承されるものと思われる。

以上の要件を満たす標準物質のデザインを Fig. 20 に

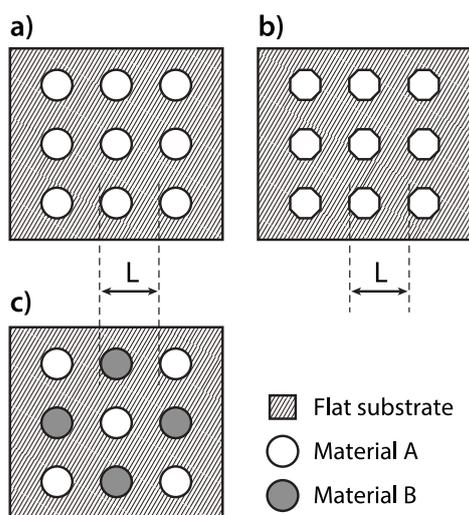


Fig. 20 Concept design of reference material for image sharpness evaluation.

示す。3種類の例を示したが、いずれも平滑基板上にドットが規則的に配列した構造である。ドットはなるべく薄い円板状とし、エッジ効果などのコントラスト異常を抑制する。ドット間距離  $L$  は既知であり、これを利用し  $x$  および  $y$  方向に倍率校正が可能である。ドットは円形 [Fig. 20(a)] のほか多角形 [Fig. 20(b)] としてもよい。倍率校正は多角形の辺にそって行うのが容易であろう。さらに、コントラストを安定させるため、複数種類の材料を用いドットを作成する [Fig. 20(c)]。材料の選択は原子番号の離れた物質を組み合わせが簡便であろう。その他結晶性材料の多形によるコントラストの違いを利用できる可能性もある。例えば、SiC の SE 像では 0.1 kV から 10 kV の広い加速電圧範囲で 6H 相は 4H 相に対して明コントラストであることが報告されている<sup>45)</sup>。ドット作成法には半導体プロセスによるパターニングが確立された技術として候補に挙げられる。その他、サイズ制御された金属ナノディスク<sup>46)</sup>や、陽極酸化ポーラスアルミナを応用したモザイクアレイ<sup>47)</sup>などナノ材料を利用したボトムアップ型の標準物質開発の可能性も検討すべきである。

## 4. その他の標準物質開発・標準化に対する需要

第3節では SEM の倍率校正および像分解能評価について述べた。本節ではそれ以外に SEM によるナノ材料評価を行うために懸念すべき事項について、標準物質開発あるいは標準化の可能性とともに述べる。

### 4.1 コンタミネーション評価

SEM で試料観察を続けていると、表面の微細構造がつぶれる、観察箇所が周囲に比べて暗コントラストを示す、という現象がしばしばみられる。これは試料表面が汚染物質により覆われる現象でコンタミネーションと呼ばれる。汚染の原因は試料とともに試料室に持ち込まれた、あるいは試料室に残留している炭化水素ガスが、電子線により励起され互いに重合し観察面に堆積することによる<sup>48), 49)</sup>。

ナノ材料計測では、コンタミネーションによる粒子のサイズ変化が大きな問題となる。その例として、同一視野を加速電圧 2 kV の電子線でスキンを繰り返した時のポリスチレン球の SEM 像の変化を Fig. 21 に示す。Fig. 21 (a), (b), (c) はそれぞれ 1, 3, 5 回目のスキニングで撮影した SEM 像である。電子線走査を繰り返すことで、電子線照射領域でポリスチレン球の見かけの粒径が大きくなっていくとともに、基板に対するポリスチレ

ン球のコントラストが低下し像が不明瞭になっていく様子が観察される。これらは典型的なコンタミネーションによる影響である。Fig. 21 (d) は図中破線で囲んだポリスチレン粒子の見かけの直径のスキャン回数に対する変化をプロットしたものである。1回目のスキャンでは65 nmであった粒径は、スキャンを重ねることで増加し7回目のスキャンでは100 nmを超えている。この例は極端なケースであるが、本来の粒径が100 nmに近い材料では、観察条件によってはコンタミネーションの影響により粒径が100 nmを超えて観察される、すなわちナノマテリアルの定義から外れる可能性を示唆している。

粒子サイズが増加することに加え、コンタミネーションは像コントラストを低下させるという悪影響をもたらす。低コントラストのSEM像は粒子端部と背景との境界が不明瞭であるため、粒子解析において粒子検出・解析精度が低下する。信頼性の高い粒子サイズ計測を行うには、コンタミネーションを抑制するとともにコンタミネーションの程度を評価した上で像観察を行うことが重要であり、コンタミネーション評価のガイドラインが整備されるべきである。

NISTのように独自のコンタミネーション評価法を設けている例<sup>50)</sup>もある。NISTの評価法では倍率200,000倍で10分間試料を観察したときに、その周囲と比較し

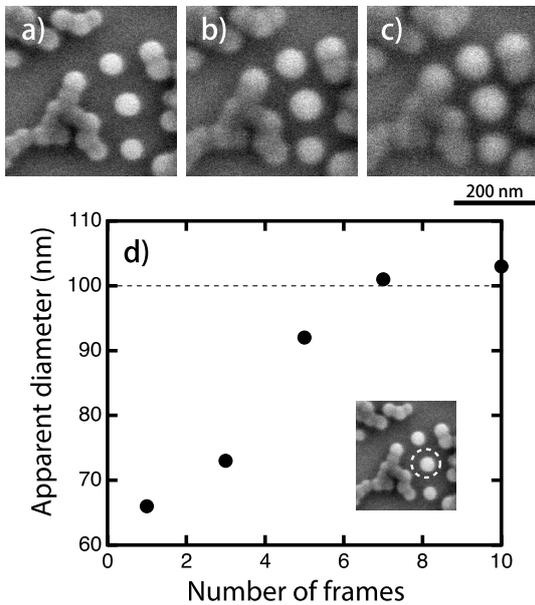


Fig. 21 Variation of SE image of polystyrene spheres with multiple scan: first (a), third (b), and fifth (c) scan. A plot of apparent diameter against number of scans for the polystyrene sphere marked by broken circle (d).

観察視野が暗化したかどうかを判定する。コンタミネーションが認められる場合には試料および装置の洗浄を行う。まず、Piranha 溶液（濃硫酸と30%過酸化水素水の3:1混合液）での試料洗浄し再評価を行う。まだ汚染が見られるならば、さらに低エネルギープラズマによる装置内部および試料の洗浄<sup>51)</sup>を行う、としている。

コンタミネーションの評価法としてはNISTの方法以外に、以下のような方法が候補として考えられる。一つ目はFig. 21で挙げた例を応用し、粒子のサイズ変化から汚染速度を見積もる方法である。この方法では粒径が既知の標準粒子が必要となる。さらに、この標準粒子は評価したいナノ材料と物理化学特性が近いものが好ましい。二つ目は真空度をモニターする方法である。コンタミネーションの主な原因は試料室内の残留ガスであるため、真空度をモニターすることで汚染源となる残留ガスを評価できる。

#### 4.2 信号電子検出器評価

2.2.2節、2.2.3節で二次電子像が検出器特性により、その表情を大きく変えることを述べた。試料から放出される二次電子はFig. 3に示したようにエネルギー分布、また放出角度分布を持っており、ある二次電子検出器がどういったエネルギー、放出角度範囲の二次電子を検出しているのかは、像解釈を行う上で重要な情報である。しかしながら、SEM商用機では検出特性の情報が定量的に与えられることはきわめて稀で、ユーザにとってはブラックボックスとなっているのが現状である。検出特性に関する情報量の少なさ故に、像解釈が困難となる場合も少なくない。

検出器の検出特性を理解するためには検出器のアクセプタンスを調べるのが有効である。ある検出器について検出可能二次電子のエネルギー  $E$ 、放出角度  $\theta$  の組み合

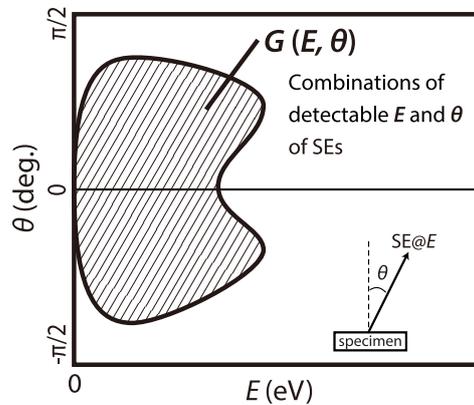


Fig. 22 Detector acceptance map.

わせを、検出器のアクセプタンス  $G$  という<sup>52)</sup>。  $G$  を  $E$ - $\theta$  平面にプロットしたアクセプタンスマップの例を Fig. 22 に示す。 図中斜線の領域が  $G$  であり、この  $E$ ,  $\theta$  の組み合わせをもって試料から放出された二次電子がこの検出器により検出される。 アクセプタンスはシミュレーションにより推定可能であるが、装置ごとの詳細な寸法や電磁場強度の情報が必要であり、限られた場合についてのみ結果が報告されている<sup>53)</sup>。 実験的にアクセプタンスを推定する方法も試みられているが、 $E$  の範囲を評価するにとどまっている<sup>54), 55)</sup>。

実験的なアクセプタンス推定の難しさは、二次電子検出器が点検出器で且つエネルギー分解能がないこと、SEM 光学系中に固定されていることにある。 この問題を解決するために、標準電子源の開発が必要であると考え、Fig. 23 に示す様に SEM の試料位置に小型の電子銃（標準電子源）を設置する。 この電子銃は  $\theta$ ,  $\phi$  について回転し、エネルギー  $E$  の電子を打ち出すことができる。  $E$ ,  $\theta$  を変えながら、二次電子検出器の応答をモニターすることで、アクセプタンスマップが得られる。 SEM 側は一次電子を照射しないこと以外は、対物レンズ条件などを通常の観察時と同様に設定することができるため、実際の観察条件に則したアクセプタンスマップが得られるはずである。 試料位置に設置されることから、この標準電子源は可能な限り小さく作り込むことが望ましい。 既に、MEMS の応用した数ミリメートル角の小型の電子源開発例<sup>56), 57)</sup> は報告されており、同様の技術を利用することで SEM 二次電子検出器評価用の標準電子源の開発も可能であると考えられる。

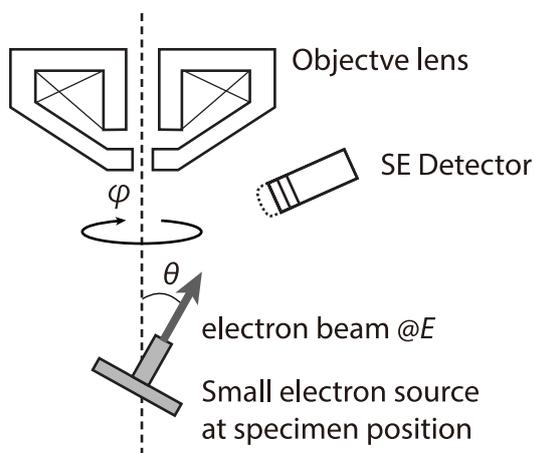


Fig. 23 Standard electron source for detector acceptance measurements.

## 5. 結言

本稿では SEM によるナノ材料計測を実現するための課題について標準物質の観点から論じてきた。 第2節では SEM の現在の動向をレビューし、低加速 SEM について述べた。 その中で SEM 像解釈の問題点として、光学系の低加速化に由来する検出系の複雑化や、ナノ材料独自の固体・電子相互作用を挙げ、SEM 自体も電子顕微鏡法としての基礎研究が必要であることを示した。

第3節では既に標準化がなされている倍率校正、標準化が進みつつある像シャープネス評価について述べた。 像シャープネス評価用の標準物質は未整備であり、利用しやすい標準物質の開発が求められる。 本調査研究では技術仕様書と対応する形で、像シャープネス評価用の標準物質を提案した。 第4節ではそれ以外に標準物質・標準化が必要とされているコンタミネーションの評価、二次電子検出器の検出特性評価用の標準電子源の必要性について述べた。

SEM は半世紀以上の歴史を持つが、今も尚進化を続けており、ナノ材料創製を始めとする幅広い研究分野の発展に貢献している。 この進化を支える車の両輪として、SEM の基礎研究と関連標準物質の高度化を進めていきたい。

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、産業技術総合研究所 計測標準研究部門 ナノ材料計測科 表面・ナノ分析研究室 黒河 明室長、同研究室 東 康史主任研究員、ナノ材料計測科 藤本 俊幸科長より多大なご指導をいただいた。 この場をかりて御礼申し上げる。

## 参考文献

- 1) T. Sasaki: Fabrication of nanostructured functional materials using exfoliated nanosheets as a building block, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115-1337 (2007) 9-16.
- 2) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos: Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science* 295-5564 (2002) 2425-2427.
- 3) D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, and C. Zhi: Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets, *ACS Nano* 4-6 (2010) 2979-2993.
- 4) P. Shapira and J. Wang: Follow the money, *Nature* 468-7324 (2010) 627-628.

- 5) Y. Huang, X. F. Duan, Q. Q. Wei, and C. M. Lieber: Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks, *Science* 291-5504 (2001) 630-633.
- 6) W. Lu and C. M. Lieber: Nanoelectronics from the bottom up, *Nat Mater* 6-11 (2007) 841-850.
- 7) European Commission: Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial Text with EEA relevance, *Official Journal of the European Union L 275*, 20.10.2011 (2011) 38-40.
- 8) A. Lopez-Serrano, R. M. Olivas, J. S. Landaluze, and C. Camara: Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact, *Analytical Methods* 6-1 (2014) 38-56.
- 9) 厚生労働省医薬食品局化学物質安全対策室：ナノマテリアルに係る安全対策のページ, <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/nano/nanoindex.html>
- 10) 日本化粧品工業連合会：ナノマテリアルについて, <http://www.jcia.org/n/biz/info/nano/>
- 11) 日本機械工業連合会：平成 20 年度ナノマテリアルの健康リスク・環境リスク検証, および使用規制動向に関する調査研究報告書, [http://www.jmf.or.jp/japanese/houkokusho/kensaku/pdf/2009/20anzen\\_05.pdf](http://www.jmf.or.jp/japanese/houkokusho/kensaku/pdf/2009/20anzen_05.pdf)
- 12) 産業技術総合研究所：「ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション開発コンソーシアム」の発足, [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/news/pr20130531.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/news/pr20130531.html) (2013).
- 13) B. G. Zanetti-Ramos, M. B. Fritzen-Garcia, C. S. De Oliveira, A. A. Pasa, V. Soldi, R. Borsali, and T. B. Creczynski-Pasa: Dynamic light scattering and atomic force microscopy techniques for size determination of polyurethane nanoparticles, *Materials Science and Engineering: C* 29-2 (2009) 638-640.
- 14) H. Kato: in *Nanomaterials*, edited by S. C. Singh, H. Zeng, C. Guo, and W. Cai (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012), p. 535-554.
- 15) W. A. Hofer, A. S. Foster, and A. L. Shluger: Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale, *Rev. Mod. Phys.* 75-4 (2003) 1287-1331.
- 16) L. Reimer: *Scanning Electron Microscopy*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- 17) T. Klein, E. Buhr, and C. Georg Frase: in *Advances in Imaging and Electron Physics*; Vol. 171, edited by W. H. Peter (Elsevier, 2012), p. 297-356.
- 18) L. Reimer and H. Kohl: *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation* (Springer, 2008).
- 19) V. M. Knoll: Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper, *Z. Techn. Phys.* 11 (1935) 467-475.
- 20) K. C. A. Smith, O. C. Wells, and D. McMullan: The fiftieth anniversary of the first applications of the scanning electron microscope in materials research, *Physics Procedia* 1-1 (2008) 3-12.
- 21) T. E. Everhart and R. F. M. Thornley: Wide-Band Detector for Micro-Microampere Low-Energy Electron Currents, *J. Sci. Instr.* 37-7 (1960) 246-248.
- 22) J. Frosien, S. Lanio, and H. P. Feuerbaum: High-Precision Electron-Optical System for Absolute and CD-Measurements on Large Substrates, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 363-1-2 (1995) 25-30.
- 23) K. Kanaya and S. Okayama: Penetration and Energy-Loss Theory of Electrons in Solid Targets, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5-1 (1972) 43-58.
- 24) L. Reimer: Monte-Carlo Calculations for Electron Diffusion, *Optik* 27-2 (1968) 86.
- 25) T. Matsukawa and R. Shimizu: New Type Edge Effect in High-Resolution Scanning Electron Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 13-4 (1974) 583-586.
- 26) G. Love and V. D. Scott: Evaluation of a New Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 11-10 (1978) 1369-1376.
- 27) D. C. Joy: The theory and practice of high-resolution scanning electron microscopy, *Ultramicroscopy* 37-1-4 (1991) 216-233.
- 28) I. Müllerová and L. Frank: Contrast at very low energies of the gold/carbon specimen for resolution testing, *Scanning* 26-1 (2004) 18-24.
- 29) Y. W. Yau, R. F. W. Pease, A. A. Iranmanesh, and K. J. Polasko: Generation and Applications of Finely Focused Beams of Low-Energy Electrons, *J. Vac. Sci. Technol.* 19-4 (1981) 1048-1052.
- 30) J. Zach: Design of a High-Resolution Low-Voltage Scanning Electron-Microscope, *Optik* 83-1 (1989) 30-40.
- 31) J. Frosien, E. Plies, and K. Anger: Compound Magnetic and Electrostatic Lenses for Low-Voltage Applications, *J. Vac. Sci. Technol., B* 7-6 (1989) 1874-1877.
- 32) L. Reimer: *Image Formation in Low-Voltage Scanning*

- Electron Microscopy (SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1993).
- 33) M. Futamoto, M. Hanbueken, C. J. Harland, G. W. Jones, and J. A. Venables: Visualization of submonolayers and surface-topography by biased secondary-electron imaging - application to Ag layers on Si and W surfaces, *Surf. Sci.* 150-2 (1985) 430-450.
  - 34) K. Kumagai and T. Sekiguchi: Secondary electron imaging of titania thin film for surface potential analysis, *Phys. Status Solidi C* 8-4 (2011) 1293-1296.
  - 35) K. Kumagai, M. Suzuki, and T. Sekiguchi: Secondary electron image formation of a freestanding  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanobelt, *J. Appl. Phys.* 111-5 (2012) 054316.
  - 36) M. Suzuki, K. Kumagai, T. Sekiguchi, A. M. Cassell, T. Saito, and C. Y. Yang: Secondary electron emission from freely supported nanowires, *J. Appl. Phys.* 104-11 (2008) 114306.
  - 37) ISO 22493:2008 Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Vocabulary, International Organization for Standardization(2008)
  - 38) ISO 16700:2004 Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Guidelines for calibrating image magnification, International Organization for Standardization(2004)
  - 39) ISO/TS 24597:2011 Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Methods of evaluating image sharpness, International Organization for Standardization(2011)
  - 40) JIS K 0149-1:2008 マイクロビーム分析-走査電子顕微鏡-第1部:像倍率校正方法,日本規格協会(2008)
  - 41) M. T. Postek, A. E. Vladar, W. Keery, M. Bishop, B. Bunday, and J. Allgair: Reference Material (RM) 8820: A Versatile New NIST Standard for Nanometrology, (Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXIV, Bellingham, April 01, 2010), p. 76381B - 76381B-76311.
  - 42) M. T. Postek, A. E. Vladar, W. Keery, M. Bishop, B. Bunday, and J. Allgair: NEW Scanning Electron Microscope Magnification Calibration Reference Material (RM) 8820, (Scanning Microscopy 2010, Bellingham).
  - 43) M. Senoner: Certification Report Certified reference material for surface analysis BAM-L200 Nanoscale stripe pattern for testing of lateral resolution and calibration of length scale, [http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates\\_media/rm\\_cert\\_layer\\_and\\_surface/bam\\_l200repe.pdf](http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_layer_and_surface/bam_l200repe.pdf) (2007).
  - 44) K. Erik and B. Eric: Refinement of Monte Carlo simulations of electron-specimen interaction in low-voltage SEM, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41-21 (2008) 215310.
  - 45) A. A. Suvorova and S. Samarin: Secondary electron imaging of SiC-based structures in secondary electron microscope, *Surf. Sci.* 601-18 (2007) 4428-4432.
  - 46) N. Kiyoto, S. Hakuta, T. Tani, M. Naya, and K. Kamada: Development of a Near-infrared Reflective Film Using Disk-shaped Silver Nanoparticles, *FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT* 58 (2013) 52-55.
  - 47) M. Harada, F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda: Electrochemical Detection of Short-lived Species Produced by Dye Sensitization Using TiO<sub>2</sub>/Au Mosaic Electrode Array, *Chem. Lett.* 35-11 (2006) 1218-1219.
  - 48) N. Yoshimura, H. Hirano, and T. Etoh: Mechanism of contamination build-up induced by fine electron probe irradiation, *Vacuum* 33-7 (1983) 391-395.
  - 49) R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac: Radiation damage in the TEM and SEM, *Micron* 35-6 (2004) 399-409.
  - 50) A. E. Vladar, K. P. Purushotham, and M. T. Postek: Contamination specification for dimensional metrology SEMs, *Proc Spie* 6922-1-2 (2008).
  - 51) T. C. Isabell, P. E. Fischione, C. O'keefe, M. U. Guruz, and V. P. Dravid: Plasma cleaning and its applications for electron microscopy, *Microsc. Microanal.* 5-2 (1999) 126-135.
  - 52) K. Nakamae, H. Fujioka, and K. Ura: Local Field Effects on Voltage Contrast in the Scanning Electron Microscope, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14-11 (1981) 1939-1960.
  - 53) P. Kazemian, S. A. M. Mentink, C. Rodenburg, and C. J. Humphreys: Quantitative secondary electron energy filtering in a scanning electron microscope and its applications, *Ultramicroscopy* 107-2-3 (2007) 140-150.
  - 54) K. Kumagai and T. Sekiguchi: Sharing of secondary electrons by in-lens and out-lens detector in low voltage scanning electron microscope equipped with immersion lens, *Ultramicroscopy* 109-4 (2009) 368-372.
  - 55) K. Kumagai and T. Sekiguchi: Estimation of Energy Acceptance of SE Detectors in Scanning Electron Microscopy, *Microsc. Microanal.* 19-Suppl2 (2013) 1196-1197.
  - 56) F. Haase, P. Detemple, S. Schmitt, A. Lendle, O. Haverbeck, T. Doll, D. Gnieser, H. Bosse, and G. Frase:

- Electron permeable membranes for MEMS electron sources, *Sensor Actuat. A-Phys.* 132-1 (2006) 98-103.
- 57) B. Van Someren, M. J. Van Bruggen, Y. Zhang, C. W. Hagen, and P. Kruit: Multibeam Electron Source using MEMS Electron Optical Components, *J Phys Conf Ser* 34 (2006) 1092-1097.