走査電子顕微鏡像のコントラストの改善と
試料ダメージの抑制に関する研究

橋本　陽一朗

２０２１年　２月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院
数理物質科学研究群博士論文

博士（工学）

走査電子顕微鏡像のコントラストの改善と試料ダメージの抑制に関する研究

橋本　陽一朗
応用理工学学位プログラム
電子・物理工学サブプログラム

目次

第 1 章　序論 1
1.1 走査電子顕微鏡の発展 1
1.2 走査電子顕微鏡を用いた材料解析 4
1.2.1 半導体分野への応用と課題 4
1.2.2 電池分野への応用と課題 7
1.3 本研究の課題と目的 10
1.4 本論文の構成 11
第 2 章　走査電子顕微鏡の基礎 13
2.1 走査電子顕微鏡の原理 13
2.1.1 走査電子顕微鏡の基本構成 13
2.1.2 電子線スポットの形成原理 14
2.1.3 電子源 15
2.1.4 対物レンズ 16
2.1.5 検出器 19
2.1.6 信号検出系 22
2.1.7 アクセプタンスマップ 26
2.2 信号発生及びコントラスト 29
2.2.1 一次電子と試料の相互作用 29
2.2.2 加速電圧の影響 32
2.2.3 BSE の放出 35
2.2.4 SE の放出 37
2.2.5 各種コントラスト 40
2.3 SEM 観察における高分子材料の試料損傷 47
2.4 本章のまとめ 48
第 3 章　エネルギー選別二次電子を用いた電位コントラストの強調 49
3.1 はじめに 49
3.2 BPF 検出系の評価 51
3.2.1 BPF 検出系の概要 51
3.2.2 実験方法 53
3.2.3 結果 54
3.3 半導体ドーパント構造の VC 改善 56
3.3.1 実験方法 56
3.3.2 結果 56
3.3.3 実験結果に対する考察 60
3.3.4 pn 構造のコントラスト形成に対する考察 61
3.4 本章のまとめ 63
3.A 補足 64

3.A.1 各種観察条件の検討 64
3.A.2 エネルギーフィルターの代替手段 68
第 4 章　エネルギー・角度選別反射電子を用いた組成コントラストの強調 71
4.1 はじめに 71
4.2 方法 73
4.3 結果 75
4.3.1 アクセプタンスマップの推定 75
4.3.2 CNT/PTFE 複合膜の観察 77
4.3.3 考察 80
4.4 本章のまとめ 82
第 5 章　ドーズ量制御による電子線ダメージの低減 83
5.1 はじめに 83
5.2 方法 84
5.2.1 電子線ダメージの定量的評価法とドーズ量制御法の概要 84
5.2.2 実験装置 85
5.2.3 試料 85
5.2.4 実験方法 85
5.3 結果 86
5.3.1 ドーズ量制御による低ダメージ観察 86
5.3.2 照射電圧依存性 89
5.3.3 考察 91
5.4 本章のまとめ 94
5.A 補足 95
5.A.1 正規化相関値の閾値の決定法 95
5.A.2 照射エネルギーとエネルギー吸収領域の関係 96
第 6 章　結論 99
6.1 本研究で得られた成果 99
6.1.1 信号検出系の最適化によるコントラスト改善 99
6.1.2 電子線照射によるダメージの定量的評価及びダメージレス観察 101
6.2 今後の課題と将来の展望 101
参考文献 103
業績リスト 110
謝辞 112

第 1 章　序論

1.1 走査電子顕微鏡の発展

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)は、細く収束させた電子線をプローブとして試料の表面上を走査し、発生した二次電子(Secondary Electron, SE)や反射電子(Backscattered Electron, BSE)を信号として検出して試料の表面構造を観察する顕微鏡である。SEM の原型となる装置は、SEM に先んじて発明された透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)の開発にも関与した Knoll によって 1935 年に開発された(Knoll 1935)。その後、Ardenne によって、TEM に走査コイルを備えた、現在の走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)に相当する装置が開発された(Ardenne 1938)。1940 年代後半から 1950 年代にかけて Oatley らの研究グループによって SEM の開発が進められ、1960 年に当時の最大の課題であった高感度な SE 検出器が Everhart と Thornley によって開発された(Everhart and Thornley 1960)。この検出器(Everhart と Thornley の名前を取って E-T 検出器と呼ばれる。詳細は 2.1.5 項参照)は、現在でもほとんどの SEM に搭載されている検出器であり、SEM の発展の歴史の中でも最も重要な発明の一つであることは疑いようがない。その後、1965 年に Cambridge Scientific Instrument 社によって初の商用 SEM である Stereoscan が発売された。それ以来、幅広い研究分野や産業分野において微小スケールの構造観察ツールとして SEM が利用されている。

その後、SEM の分解能の向上を目的として、電子源と対物レンズの改良が進められた。それまでは電子源として W ヘアピンフィラメントを用いた熱電子放出電子源が用いられていたが、1968 年に Crew ら(Crew et al. 1968)によって冷陰極電界放出電子源(Cold Field Emission, CFE)が、1970 年台に Swanson ら(Swanson and Schwind 2009)によってショットキー電子源(Schottky Emitter ScE)が開発された。これらの高輝度かつ一次電子のエネルギーのバラつきが少ない電子源によって、SEM の分解能は飛躍的に向上した(電子源についての詳細は 2.1.3 項参照)。対物レンズとしては、短焦点化が難しいアウトレンズ方式が主流であったが、レンズ磁場を試料側に積極的に漏らすことによって短焦点化を実現できるインレンズ方式やセミインレンズ方式が開発され、更に分解能が向上した(Tsuno 2009)。また近年では、磁界レンズに静電界レンズを重畳させた静電界磁界複合レンズも開発が進み、特に低エネルギー条件で問題となる色収差を低減することで、分解能が飛躍的に向上した(対物レンズについての詳細は 2.1.4 項参照)。近年では、1 keV 前後の低エネルギー条件においても、サブ nm オーダーの分解能を実現できており、それまでは困難であった絶縁物などの材料を高分解能で観察できるようになっている。ここまで説明した技術は、多くの商用機で採用されており、現在の光学系で実現できる理論限界に近い分解能を達成できている。SEM の更なる高分解能化に向けて、球面収差や色収差を補正する収差補正器や、一次電子のエネルギーのバラつきを減らして色収差を低減するモノクロメータといった技術も開発が進められているが、商用機への適用はまだ限定的である。

以上で述べたように、これまでは SEM の高分解能化に焦点を当てて開発が進められてきた。ところが、高分解能化の副作用として信号検出系が複雑化してしまい、得られるコントラストが良くも悪くも装置に依存して変化してしまうという問題が生じている(信号検出系の詳細は 2.1.6 項参照)。これは、対物レンズの短焦点化のために試料側に漏洩させた磁場や、磁界レンズに重畳させた

静電界レンズによる静電場が SE と BSE の軌道に影響を与えてしまうことが原因である。従来から用いられていたアウトレンズ方式では、レンズ磁場は SE と BSE の軌道に影響を与えず、SE は試料室内に配置した E-T 検出器で、BSE は対物レンズ直下に配置した Robinson 検出器あるいは半導体検出器で、検出する方式である。このアウトレンズ方式では、それぞれの信号を専用の検出器で検出でき、得られるコントラストが装置に依存しないため、像の解釈に悩むことは無かった。しかし、先述のインレンズ方式やセミインレンズ方式、あるいは静電界磁界複合レンズ方式の場合は、レンズの磁場や静電場の影響で SE と BSE の一部が収束し、対物レンズ内に吸い上げられていく。これらの方式の SEM では、レンズ内に吸い上げられた信号を検出するために、対物レンズの上方に検出器を配置するインレンズ検出系が採用される。複雑な軌道を取る SE と BSE を弁別するために、検出器自体の配置の工夫に加えて、変換電極で信号を変換する、メッシュ電極を用いてエネルギー弁別をするなど、複雑な工程を経て信号が検出される。この信号検出系の構成は装置によって異なるため、結果として得られる信号、ひいては得られるコントラストが装置に依存して変化してしまう。このことが各装置を差別化する特長となる一方で、SEM 像に対する統一的な解釈を困難にする要因ともなっている。SEM 像で得られるコントラストは、検出される信号電子のエネルギーと放出角度が影響する。この信号電子のエネルギー・放出角度分布はアクセプタンスマップと呼ばれ、SEM 像のコントラストを理解する重要な情報となる(Nakamae *et al.* 1981)(アクセプタンスマップの詳細は 2.1.7 項参照)。しかし、アクセプタンスマップの推定には各装置の設計情報が必要となるため、メーカーから開示されることはなくユーザーにとってはブラックボックスとなっている。また、現在でもアクセプタンスマップと SEM コントラストの関係が完全に解明されているとは言い難く、アクセプタンスマップと実際の SEM 像を比較して、両者の関係性に関する知見を深めていく必要がある。以上のような背景から、検出系と SEM コントラストに関する議論は、現在でも顕微鏡学会などでも頻繁に取り上げられる重要なテーマとなっている。

ここまでは過去から現在に至る SEM の発展の流れである。将来的な SEM の発展における重要なテーマとしては、データ解析技術が挙げられる。SEM で得られる情報は、主に画像情報であるため、習熟度に関わらず直感的に理解しやすいという特長がある。しかし、直感的に理解しやすいからこそ、データ解析の段階で測定者の主観が入ってしまう恐れがある。その一例として、電子線照射によるダメージの評価が挙げられる。電子線照射によるダメージはいくつかの種類に分けられる(電子線照射によるダメージの詳細は 2.3 節参照)が、SEM で捉えられるのは、ダメージの結果として現れる構造変化のみである。この構造変化の有無は、SEM 像の見た目から判断されるのが通常だが、それでは測定者の主観が入ってしまい評価法としての信頼性が低下してしまう可能性がある。測定者の主観を排除するためには、定量的な指標を用いてデータを解析していく必要がある。また、近年では様々な用途で SEM データの自動解析技術に注目が集まっており、そのためにも定量的指標が重要になる。例えば、半導体や電子部品などの分野では、光学顕微鏡では見えないレベルの微小異物の混入が問題となることから、SEM を用いて異物分析が行われる。この作業では、大量の画像データを取得して、その中から各画像中の異物を確認していく必要があり、作業者が目視で確認していくのでは負担が大きい。現状は、画像処理を用いて SEM 像のコントラストを二値化し、異物のサイズや分布を半自動的に検査する手法が用いられている。しかし、コントラストがほとんど付かない材料の場合、画像処理による二値化がうまくいかず、異物検査が困難となる可能性がある。

また、最近では、材料分野において大量のデータを統計的に解析し、効率的に材料の最適化を進めるマテリアルズ・インフォマティクスが注目されており、この分野に SEM を適用させていく際にも定量的指標を用いた自動解析技術が鍵となると考えられる。このような背景の中、近年注目を集めている機械学習の技術を SEM 像のデータ解析にも応用し、これまでは困難だった材料を対象とした自動解析の実現を目指す試みが始まっている(Modarres *et al.* 2017)。

以上で述べた過去から将来に渡る SEM の発展の流れと、その中での本研究の位置付けについて図 1.1.1 を用いて整理する。これまで(過去)は SEM の分解能を向上する目的で電子源やレンズなどハードの改良が主なテーマとなっていた。現在は、複雑化した信号検出系と、得られる SEM 像の解釈が重要なテーマとなっている。将来的には、大量データの自動解析やマテリアルズ・インフォマティクスなどへの適用の際に重要となる、機械学習を含むデータ解析技術の発展が重要なテーマとなると予想される。また、SEM の応用としては、過去から将来に渡って、生体系や材料系など様々な分野で微小な構造の解析ツールとして利用されている。このような流れの中、本研究では、現在重要なテーマとなっている信号検出系についてと、将来重要なテーマとなっていくデータ解析技術についての研究を行った。また、装置自体の開発や、あるいは観察対象自体の研究ではなく、両者を結びつける手法開発が本研究の主なアプローチである。

図 1.1.1　過去から将来に渡る SEM の発展の流れと本研究の位置付け

1.2 走査電子顕微鏡を用いた材料解析

我々の生活を豊かにする機械や電化製品などの性能や信頼性は、それらを構成する材料によって大きく左右される。近年では、mm オーダーの巨視的なスケールでの構造や物性に着目した材料開発に加えて、nm～μm オーダーの微小スケールで材料を設計していくことで材料そのものの性能を制御している。そのような材料の研究開発あるいは品質管理は、微小スケールの構造を調べることができる材料解析技術によって支えられている。材料解析技術は解析目的に応じて様々な手法が存在するが、微小スケールの構造を直接「見る」解析手法として、光学顕微鏡(Optical Microscope, OM)、SEM、TEM、走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)などの各種顕微鏡法が挙げられる。図 1.2.1 は、各種顕微鏡法における水平方向空間分解能と測定範囲を比較した図である。この中で、SEM は水平方向空間分解能こそ TEM や SPM に劣るものの、nm オーダーの水平方向空間分解能を達成しつつ、mm^2～nm^2 オーダーの幅広い測定領域を迅速に観察できるツールとして、様々な材料解析に広く利用されている。

図 1.2.1　各種顕微鏡法における水平方向空間分解能と測定範囲の比較(佐藤 2018)

1.2.1 半導体分野への応用と課題

SEM による材料解析の例として、まず半導体デバイスの SEM 解析事例を示す。半導体分野における SEM の役割の一つに、不良解析における不良個所の特定と形態観察がある。図 1.2.2 に半導体デバイスの不良解析フローの一例を示す。まず、非破壊的な手法である程度不良個所の絞り込みを行い、機械研磨で目的の層を露出させた後に SEM で不良個所の特定を行う。不良部の形態観察や組成分析は SEM で行う場合もあるが、必要に応じて TEM でも行う。その場合の試料作製には収束イオンビーム(Focused Ion Beam, FIB)と SEM の複合装置(FIB-SEM)を用いる。形態観察・組成分析の結果から不良原因を推定し、開発や製造工程にフィードバックする。

SEM による不良個所の特定には、電位コントラスト(Voltage Contrast, VC)法が用いられる(Goldstein *et al.* 2003)。第 2 章で詳しく述べるが、VC は表面の帯電などによって発生する電位差

によって、SE の放出効率が変化することによって観察されるコントラストである。コンタクトプラグまで露出させた表面を VC 法で観察することにより、プラグ下層の断線やリーク個所を特定することができる。また、VC 法は pn 構造を可視化することも可能なため、ドーパント構造の不良解析などにも適用できる。図 1.2.3 に、半導体デバイスのコンタクトプラグ下層構造の模式図とコンタクトプラグの VC 法観察例を示す。下層構造の差を反映して 3～4 種類の明るさのプラグが観察されている。この像は正常な状態だが、もし不良がある場合は不良プラグが、オープン不良の場合は明るく、断線の場合は暗く観察され、不良個所を特定できる。特定された不良個所は、その後 FIB-SEM で摘出し薄膜加工された上で TEM 解析につながっていく。半導体デバイスは規則的な構造が作りこまれており、その中から不良個所を特定することは容易ではないが、VC 法を用いることによって不良個所を特定しやすくなる。また、SEM は一枚の画像を 20 秒程度の短時間で取得できるため、スループットが要求される半導体メーカーの開発現場においても、迅速な解析手法として実際に利用されている。

図 1.2.2　半導体デバイスの不良解析フローの一例

図 1.2.3　半導体デバイスのコンタクトプラグ下層構造の模式図と、
コンタクトプラグの VC 法観察例(照射電圧：0.4 kV)

不良解析の他にプロセス管理の目的で、SEM による断面観察が行われる。図 1.2.4 に、半導体デバイス割断面(W プラグ部)の SEM 像を示す。W プラグ部に着目すると、図 1.2.4(b)の BSE 像で、高コントラストで観察できており、プラグの長さや直径などの寸法を容易に測長できる。これは BSE 像で得られる情報の一つの、組成コントラストによるものである(詳細は 2.2.5 項参照)。一方で、プラグ下の基板部に、デバイス動作の要であるドーパント構造が存在しているが、周りの Si 基板との組成差がほとんどないため、BSE 像による組成コントラストは確認できない。図 1.2.4(a)の SE 像では、辛うじて観察できているようにも見えるが、非常にコントラストが低く、測長は困難である。これは、検出している信号に原因があると考えられる。図 1.2.5(a)に SE と BSE のエネルギースペクトルの模式図、図 1.2.5(b)に最も単純なアウトレンズ検出系の模式図を示す。SE と BSE は 50 eV を閾値として、低エネルギーの電子を SE、高エネルギーの電子を BSE と定義されている(詳細は 2.2 節参照)。半導体ドーパント構造のコントラストは、SE のエネルギースペクトルの僅かなシフトや強度差を反映しているものと考えられ、コントラストの改善には SE のエネルギー選別が重要である(詳細は 2.2.5 項参照)。先述のアウトレンズ検出系のように、SE と BSE をそれぞれの専用の検出器で検出するだけの単純な検出系では、このような SE のエネルギー選別はできない。一方で、インレンズ検出系はエネルギー選別が可能な検出系が存在するものの、先述のように信号が複雑なため検出系の条件最適化が重要となる。以上から、半導体分野での課題は、検出条件の最適化によるドーパントコントラストの改善であると言える。

図 1.2.4　半導体デバイス割断面(W プラグ部)の(a)SE 像、(b)BSE 像(加速電圧：1.5 kV)

(a) (b)

図 1.2.5 (a)SE と BSE のエネルギースペクトルの模式図(加速電圧 10 kV の場合)
(b)アウトレンズ検出系の模式図

1.2.2 電池分野への応用と課題

次に、リチウムイオン電池材料の SEM 解析事例を示す。リチウムイオン電池材料の評価で重要な項目の一つに、充放電に伴う正極・負極の劣化の評価がある。図 1.2.6 は、充放電に伴う正極・負極の劣化に関わる現象とそれらを評価するための手法を示した模式図である(Waldmann *et al.* 2016)。活物質粒子のクラックや表面形状の変化、セパレータの形状変化など、経時劣化前後での微小スケールの形態評価が重要であり、ほぼ全ての項目で SEM が用いられている。実際に、サイクル試験前後のリチウムイオン電池正極材を SEM で観察し、比較した例を図 1.2.7 と図 1.2.8 に示す。図 1.2.7 はサイクル試験前の正極材を観察した SEM 像で、(a)SE 像、(b)は SE と BSE の混合像である。SE 像では活物質、導電助剤、付着有機物の間でコントラストが観察でき、それらを明確に区別することができる。付着有機物はバインダー、電解液の劣化物、被膜、あるいはそれらの混合物であると推測される。また SE+BSE 像では、全体の形状を捉えることができる。図 1.2.8 はサイクル試験後の SEM 像で、(a)が SE 像、(b)が SE+BSE 像である。サイクル試験前には見られなかった、比較的大きい球状の粒子と電解液の残差らしき構造が観察された。SE 像のコントラストから推測すると、この球状粒子はサイクル試験前に見られた付着有機物が充放電を繰り返すことにより形状変化したものであると考えられる。このように、サイクル試験前後における正極材の微小スケールの形態変化を SEM によって観察することができる。ここで示したのはサイクル試験前後の形態変化のみであるが、実際には電池性能の劣化などと関連付けて形態変化を評価することにより、電池の性能や信頼性向上に寄与することとなる。

図 1.2.6　リチウムイオン電池の正極・負極における経時劣化に関わる現象と
それらを評価するための手法を示した模式図(Waldmann *et al.* 2016)

図 1.2.7　サイクル試験前のリチウムイオン電池正極材の SEM 像
(a)SE 像、(b)SE+BSE 像（照射電圧：0.2 kV）

図 1.2.8　サイクル試験後のリチウムイオン電池正極材の SEM 像
(a)SE 像、(b)SE+BSE 像（照射電圧：0.2 kV）

一方で、電池材料には電子線照射によって劣化しやすい材料が多い。その代表的な材料として、セパレータがある。図 1.2.9 に、リチウムイオン電池の構造の模式図を示す(Waldmann *et al.* 2016)。セパレータは正極と負極の間に挟んで使用される多孔質フィルムで、正極と負極の電気的な絶縁と、電解液を介したリチウムイオンの移動を両立するための材料である。また、異常な温度上昇が発生した場合には、セパレータ自身が融解することで孔を塞ぎ、リチウムイオンの移動を遮断する安全機構としての役割も担っている。以上の用途を実現する材料として、高分子材料が用いられている。図 1.2.10 に、リチウムイオン電池セパレータ膜の SEM 像を示す。図 1.2.10(a)は、電子線照射による劣化を抑えて観察した SEM 像であり、細い繊維構造や、基材部の微細な凹凸を確認できる。この微細な凹凸は、セパレータを構成する高分子材料の結晶構造を反映している。見た目の孔構造が同じでも、結晶の出来具合や配向によって熱を受けた際の振る舞いが変化するため、この結晶性の評価が重要である。従って、セパレータの評価では、SEM による微細構造の観察を通して結晶性の評価が行われている。図 1.2.10(b)は、(a)と同じサンプルを、条件を変えて観察した SEM 像で、(a)で確認された細い繊維構造や微細な凹凸が消失しており、細孔のサイズも変化してしまっている。このように、電子線で劣化した姿を観察していては、本来の充放電による劣化を正しく評価することができない。従って、電子線照射による劣化(ダメージ)の抑制が課題である。

図 1.2.9　リチウムイオン電池の構造の模式図(Waldmann *et al.* 2016)

図 1.2.10　リチウムイオン電池セパレータ膜の SEM 像
(a)ダメージ小、(b)ダメージ大　(照射電圧：50 V)

1.3 本研究の課題と目的

1.1 節と 1.2 節の内容から本研究の課題をまとめると、コントラストの改善(課題 1 とする)と、試料ダメージの抑制(課題 2 とする)の 2 点に集約される。課題 1 は、半導体ドーパント構造などのコントラストが付きづらい材料を対象として、コントラストを改善して SEM 解析の効率や信頼性を向上することが目的である。それを実現するためには、複雑化した信号検出系の特性とコントラスト形成の関係を理解し、コントラストを最大化するために観察条件を最適化することが必要である。課題 2 は、電池材料などの電子線照射に敏感な材料を対象として、電子線照射によるダメージを抑制して本来の構造を正しく評価できるようにすることが目的である。それを実現するためには、電子線照射によるダメージを定量的に評価する手法を確立し、ダメージを抑制するために観察条件を最適化する必要がある。本研究全体を通しての目的は、ここに示した課題 1、2 に対して改善策を検討し、SEM による材料解析技術の発展に貢献することである。

1.4 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成されている。本論文の構成を図 1.4.1 に示す。第 1 章では、走査電子顕微鏡の発展、走査電子顕微鏡を用いた材料解析、本研究の課題と目的を述べる。

第 2 章では、本論文で前提となる知識を整理する。走査電子顕微鏡の原理として、装置の基本構成、電子銃、電子光学系、信号検出系について説明する。また、走査電子顕微鏡で得られる情報として、電子と試料の相互作用、SE と BSE の放出、各種コントラストについて説明する。また走査電子顕微鏡観察における試料損傷についても説明する。

第 3 章では、二次電子のエネルギー選別手法の開発と半導体ドーパント構造への適用について述べる。ドーパント構造の可視化に有効な電位コントラストを改善するためには、二次電子のエネルギーを選別して検出することが重要である。従来のエネルギー選別手法は、ある閾値を設定してそれ以上もしくは以下のエネルギーの二次電子を取得する手法が主流であった。本研究では、より細かくエネルギー帯を選別し最適化できるバンドパスフィルターを開発した。まず、テスト試料を用いてバンドパスフィルター検出系自体の評価を実施した。その後に実際の半導体ドーパント構造の観察に適用し、コントラスト強調のための最適条件を検討した。また、半導体ドーパント構造の電位コントラスト形成メカニズムを議論した。

第 4 章では、反射電子信号のエネルギー・角度分布に着目し、各種条件変更によってエネルギー・角度分布がどのように変化していくのかを電子軌道シミュレーションを用いて評価した。その後、実際に各種条件を変えながら観察した複合材料の SEM 像とシミュレーションの結果を対比させて、組成コントラストを強調するのに適したエネルギー・角度分布を調べた。

第 5 章では、電子線ダメージの定量的評価法を開発し、高分子の多孔質構造の観察に適用した。本手法を応用して電子線照射によるダメージが入らない最大のドーズ量を調べ、そのドーズ量までの情報のみを用いて画像を形成することにより、低ダメージ観察を実現できた。また、照射エネルギー条件が電子線ダメージにどのような影響を及ぼすのかを調査した。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題と展望を述べて本論文の結論とした。

第1章　序論
走査電子顕微鏡の発展、走査電子顕微鏡を用いた材料解析、本研究の課題と目的
課題1：コントラスト(電位・組成)の改善 → 信号制御によるコントラスト改善
課題2：試料ダメージの抑制 → ダメージの客観的評価、許容ドーズ量の定量的算出
第2章　走査電子顕微鏡の基礎
前提となる知識の整理：SEMの基本構成、電子銃、電子光学系、検出系、
電子と試料の相互作用、各種コントラスト、電子線照射によるダメージ
課題1
第3章　エネルギー選別二次電子を用いた電位コントラストの強調
二次電子バンドパスフィルタを用いた半導体ドーパント構造の電位コントラスト強調
第4章　エネルギー・角度選別反射電子を用いた組成コントラストの強調
各種条件変更によるアクセプタンスへの影響と複合材料の組成コントラスト強調
課題2
第5章　ドーズ量制御によるダメージレス観察
ダメージの客観的評価法を確立し、高分子材料のダメージレス観察に適用
第6章　結論
研究成果の総括、今後の課題と展望

図 1.4.1　本論文の構成

第 2 章　走査電子顕微鏡の基礎

本章では、本研究の前提知識として、SEM の原理、SEM 像から得られる情報、SEM 観察における試料損傷について整理する。本章は、SEM に関する総論や文献(Reimer 1998、Goldstein *et al.* 2003、佐藤 2005、Suzuki 2009、揚村 2018)を参考にした。

2.1 走査電子顕微鏡の原理

2.1.1 走査電子顕微鏡の基本構成

SEM 装置の基本構成の模式図を図 2.1.1 に示す。電子源によって発生させた電子線を、電子レンズによってスポット状に収束し、そのスポットをプローブとして試料に入射させる。図 2.1.1 では一つの電子レンズしか描かれていないが、実際には 1 段、あるいは複数段のコンデンサレンズと、最終的に試料上にスポットを形成する対物レンズから構成される。コンデンサレンズは、試料に照射されるプローブ電流(I_p)や、電子線の収束角(α)を制御する。偏向コイルは、試料上に形成した電子線スポットの位置を制御するためのコイルで、走査信号発生器によって電子線スポットを試料上で走査させる。電子線を試料に照射すると様々な信号が発生するが、SEM 像の形成に用いられるのは主に SE と BSE である。試料表面から発生した SE や BSE を検出器で検出し、検出された信号強度を走査信号と同期させてモニタ上で明るさとして表示する。その際に形成される像が SEM 像である。従って、SEM 像に色情報は無く、白黒の像として表現される。試料上の走査幅を $L_{specimen}$、像表示モニタ上の表示幅を $L_{Monitor}$ とすると、SEM 像の倍率 M は、$M = L_{Monitor} / L_{specimen}$ で表される。

図 2.1.1　SEM の基本構成の模式図

2.1.2 電子線スポットの形成原理

SEM の電子光学系の模式図を図 2.1.2 に示す。電子線スポットは、仮想電子源を電子レンズで収束させて試料表面に結像したものである。従って、仮想電子源の直径を d_0、コンデンサレンズと対物レンズの縮小率を $M_1(= b_1/a_1)$、$M_2(= b_2/a_2)$とすると、後述する各種収差を考慮しない無収差のスポット径 d_kは、$d_k = d_0 \cdot M_1 \cdot M_2$で表される。SEM の分解能を向上させることは電子線スポットを小さくすることに対応する。対物レンズの焦点距離($f = b_2$)を短くすることで M_2が小さくなるため、d_k を小さくすることができる。f は対物レンズと試料との間の距離である作動距離(Working Distance, WD)を縮めることによって簡単に短くすることができる。また、コンデンサレンズの条件を変えて試料に照射される I_pを小さくする条件(すなわち a_2を長く、b_1を短くする条件)では M_1と M_2が小さくなるため、d_kを小さくすることができる。一方で、d_kは電子銃の種類によって決定される電子源輝度(B)を用いて以下のような記述もできる。

$$d_k = \frac{2}{\pi\alpha}\sqrt{\frac{I_p}{B}} \tag{2.1}$$

つまり、Bが大きい電子源を使用するほど d_kは小さくなる。従って、後述の冷陰極電界放出形(Cold Field Emitter, CFE)やショットキー放出形(Schottky Emitter, ScE)の電子源を使用することによって、d_kを小さくすることができる。d_kが小さくなると、図 2.1.3(a)に示す電子の回折による広がり：回折収差(d_D)が顕在化する。d_Dは、

$$d_D = 0.61\frac{\lambda}{\alpha} \tag{2.2}$$

で表される。ここで λは電子の波長で$\lambda = \sqrt{1.5/V_{acc}}$ [nm]、V_{acc}は加速電圧[kV]である。CFE や ScE を使用して高分解能観察する条件(低 I_p条件)の場合、d_kの影響はほとんど顕在化せず、d_Dの影響が支配的である。

d_kと d_Dの他にスポット径を決定する要素として、図 2.1.3(b)に示す球面収差(d_S)と図 2.1.3(c)に示す色収差(d_C)がある。球面収差 d_Sは、電子が対物レンズを通過する際の中心軸からの位置の違いによって収束点が異なることによって生じる収差であり、

$$d_S = 0.25C_S\alpha^3 \tag{2.3}$$

で表される。ここで、C_S は球面収差係数で対物レンズの特性によって決まる値である。色収差 d_Cは、電子がレンズを通過する際にエネルギーの違いによって収束点が異なることによって生じる収差であり、

$$d_C = 0.5C_C\frac{\Delta E}{E}\alpha \tag{2.4}$$

で表される。ここで、C_Cは色収差係数で対物レンズの特性によって決まる値である。ΔEは電子のエネルギー幅であり、電子源の種類によって決まる。Eは電子のエネルギーである。電子源輝度や各種収差の影響を合わせると、スポット径 dは

$$d = \sqrt{{d_k}^2 + {d_D}^2 + {d_S}^2 + {d_C}^2} \tag{2.5}$$

で表される。α に対して比例項と反比例項が混在することから、最適な α が存在する。従って、実際の装置では α を常に最適値に制御する目的でコンデンサレンズがもう一段追加される。

SEM の性能は、シャープさ(分解能)と鮮明さ(コントラスト)に分類される(揚村 2018)。本項で示したように、SEM の分解能を左右する構成要素は主に、電子源、対物レンズである。一方で、SEM のコントラストを左右する構成要素として重要なのは検出系である。次項以降は、それぞれの構成要素について詳しく説明していく。

図 2.1.2　SEM の一般的な光学系の模式図

図 2.1.3　各種収差の模式図

2.1.3 電子源

電子源として、熱電子放出形、CFE、ScE の 3 種類を説明する。各種電子源の比較を表 2.1 に示す。熱電子放出形は、最も古くから用いられている方式で、W ヘアピンフィラメントを約 2500 K に加熱して熱電子を放出させ、ウェーネルト電極で一旦収束点(これが光源となる)を形成した後に、アノード電極にかけた電界によって電子を加速させて電子線を発生させる方式である。超高真空を必要としないことから比較的安価な機種に採用され、汎用的に使用されている方式であるが、他の二つと比較して輝度が低くエネルギー幅も大きいことから分解能が劣る。CFE は、先端を 100 nm

以下に先鋭化した W(310)線をチップとして使用する。チップと引出電極の間に強い電界をかけ、トンネル効果による電界放出現象によってチップ先端から電子を放出させ、加速電極にかけた電界によって電子を加速させて電子線を発生させる方式である(Crew *et al.* 1968)。この方式によって、熱電子放出電子源と比較して輝度が 3 桁以上向上することに加え、エネルギー幅が 1/5 以下に減少することから、分解能が飛躍的に向上する。しかし、CFE チップは室温で使用されるため、チャンバー内の残留ガスがチップ表面に吸着・脱離することによるエミッション電流の変動が課題である。この課題を克服する電子源として ScE が開発された(Swanson and Schwind 2009)。ScE で使用するチップは、W(100)チップに ZrO_2 を焼結したもので、約 1700 K に加熱することによって ZrO_2 がチップ先端まで拡散する。W(100)の仕事関数 4.6 eV が、この ZrO_2 の被覆によって 2.7 eV まで下がる。真空準位の低下と、加熱による熱電子励起によって SE 電子が放出される方式である。ScE は、CFE と比較すると輝度とエネルギー幅は若干劣るものの、長時間安定したプローブ電流が得られることと、大電流が得られることが特長である。この特性から、ScE はエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)や電子線後方散乱回折(Electron Back Scattered Diffraction Pattern, EBSD)などの各種分析法に適した電子源である。本論文では、CFE あるいは ScE を搭載した SEM を FE-SEM と呼ぶ。

表 2.1　各種電子源の比較

電子源	熱電子放出形	冷陰極電界放出形	ショットキー放出形
チップ形状			
模式図			
輝度[A/cm^2・Sr]	10^5	10^9	10^8
エネルギー幅[eV]	2.0	0.3	0.6
動作温度[K]	2500	室温	1700

2.1.4 対物レンズ

A. 磁界レンズ

焦点距離 f を短くすると電子線スポットの縮小率 M_2 が小さくなることから、無収差スポット径 d_k を小さくすることができる。また、球面収差係数 C_S と色収差係数 C_C は、f を小さくするほど小さくなる。従って、対物レンズの短焦点化が分解能を向上させるために重要となる。対物レンズの種類による比較を図 2.1.4 に示す。ここでは、図 2.1.4(a)に示すアウトレンズ、図 2.1.4(b)に示すイ

ンレンズ、図 2.1.4(c)に示すセミインレンズの 3 種類の方式を説明する。アウトレンズでは、ポールピース内に磁場を発生させ、仮想レンズを形成させる。従って、対物レンズの磁場が試料側に漏れない構造となっており、磁性材料の観察も容易に行える。また、EBSD 分析などの回折パターンは磁場の影響を受けやすいが、磁場漏れのないアウトレンズでは EBSD 分析も容易に行える。これらの事実から、アウトレンズは最も汎用性に優れた方式であると言える。一方で、アウトレンズでは空間的な制約から短焦点化が困難であり、分解能的には他の 2 つと比較して劣る。インレンズでは、対物レンズの内部に試料を配置することで最も短い焦点を実現でき、分解能に優れた方式である。但し、強励磁の磁場内に試料を配置することから、試料が磁性材料の場合には試料自体が磁化してしまい、その影響で観察が困難となる。また、試料を配置するための物理的スペースの制約のため、試料サイズが数 mm 程度に制限される。従って、分解能には最も優れるものの、汎用性が犠牲になるのが課題である。セミインレンズでは、ポールピースを下に向けて、試料上に積極的にレンズ磁場を漏らす構造となっている。それによって、対物レンズの下側に仮想レンズが形成されるため、試料サイズの制限を受けることなく短焦点化を実現できる。インレンズと同様に試料が磁性材料の場合には影響を受ける可能性があるが、セミインレンズの場合は WD を長くすることで弱励磁条件にすることができるため、磁性材料の観察もある程度は可能である。対物レンズの種類によって SE や BSE が検出器に入射するまでの軌道が変化するため、対物レンズの種類は信号検出系にも大きく影響する。それについては 2.1.6 項で説明する。

図 2.1.4　対物レンズの種類による比較

B. 静電界磁界複合レンズ

2.1.4 A 項では、磁界レンズに限って対物レンズの種類を説明したが、磁界レンズだけでは加速電圧が低いほど色収差が大きくなるため、たとえインレンズやセミインレンズといった短焦点レンズを用いたとしても分解能の劣化は避けられない。しかし、後述するように、加速電圧を 1 kV 以下に設定する極低加速条件は様々なメリットがあるため、近年需要が高まっている。そこで、磁界レンズに静電界レンズを重畳させた静電界磁界複合レンズを適用することで、低加速条件における色収差を劇的に低減し、分解能が向上する。静電界磁界複合レンズは、極低加速条件における高分解能観察を実現するために重要な技術である。

ここでは、静電界磁界複合レンズを実現する 2 種類の手法について、図 2.1.5 を用いて説明する。1 つ目は、試料に負の電圧をかけることによって複合レンズを形成する手法である(リターディング法)(Munro *et al.* 1988)。図 2.1.5(a)は、セミインレンズ方式の対物レンズに対してリターディン

グ法を適用した場合の模式図である。この方式では、磁界レンズは対物レンズの下に、静電界レンズは試料直上に形成され、それらの合成レンズの焦点距離 f は、磁界レンズ単体の場合と比較して小さくなる。従って、球面収差係数 C_S と色収差係数 C_C が小さくなり、分解能が向上する。但し、試料上の静電界の均一性が分解能に大きく影響する。静電界の均一性を高めるには、試料形状が平坦な方が望ましい。2 つ目は、鏡筒内にブースター電極を設置し、正の電圧をかけることによって静電界磁界複合レンズを形成する手法である(ブースティング法)(Plies *et al.* 1999, Knell and Plies 1999, Yonezawa *et al.* 2002)。図 2.1.5(b)は、アウトレンズ方式の対物レンズに対してブースティング法を適用した例である。ブースティング法の場合も、磁界レンズよりも試料に近い位置に静電界レンズが形成されるため、磁界レンズと静電界レンズを合成したレンズの焦点距離 f は、磁界レンズ単体の場合と比較して短くなるため、分解能が向上する。ブースティング法の場合も試料形状の影響を受けるが、リターディング法と比較するとその程度は小さい。

静電界磁界複合レンズの場合、一次電子の加減速を伴う。特にリターディング法の場合、加速電圧(V_{acc})と照射電圧(V_i)が異なることに注意が必要である。一次電子は試料に印加する負の電圧(V_d)によって減速作用を受けるため、照射電圧 V_i は加速電圧 V_{acc} とバイアス電圧 V_d の差で表される($V_i = V_{acc} - V_d$)。

図 2.1.5　リターディング法とブースティング法の模式図

2.1.5 検出器

SEM 観察で一般的に信号として用いられる SE と BSE を検出するための検出器として、Everhart-Thornley (E-T)検出器、と半導体検出器の二種類が主に利用されている。本項では、この二種類の検出器について説明する。

A. E-T 検出器

E-T 検出器は、シンチレータ、ライトガイド、光電子増倍管(Photomultiplier tube, PMT)で構成される検出器である(Everhart and Thornley 1960)。応答速度が速く、微小な二次電子流でも効率よく検出できる検出器であり、Everhart と Thornley によって発明されてから約 60 年経過した現在においても、ほとんどの SEM に搭載されている。図 2.1.6 に E-T 検出器の模式図を示す。検出器の前面には、Al で導電コートされたシンチレータが配置されており、そこには+10 kV のバイアス電圧が印加されている。このバイアス電圧によって、エネルギーの低い SE を効率よく捕集し、かつシンチレータを発光させるのに十分なエネルギーに加速させた上でシンチレータに入射させる。この SE の入射によって発生した光がライトガイドを通過して PMT に送られる。PMT は光電陰極、10 段程度の電極(ダイノード)、陽極で構成される。光電陰極と陽極の間に 1 kV 程度の電圧が印加され、各ダイノード間には 100 V 程度ずつの電圧が印加される。光電陰極にて、光子が再び電子に変換されて初段のダイノードに衝突する。ダイノードは二次電子収率が 1 以上の物質で作られており、入射電子数以上の数の二次電子が発生して次々と増幅されていく。最終的には 10^5～10^6 程度の電子となって陽極に捕集され、信号電流として外部に取り出される。対物レンズ下に配置する Robinson 検出器や、ブースティング光学系を搭載した装置で使用されるインカラム検出器も、基本的な構成は E-T 検出器と同じである。但し、これらの検出器は、一次電子が通過する軸上に配置するため、+10 kV のバイアス電圧は印加せずに使用する。従って、Robinson 検出器は低エネルギーの SE には感度を持たず、BSE を検出することを目的とする。インカラム検出器の場合は、ブースティング光学系のブースター電極に印加される正の電圧によって SE と BSE が加速されるため、SE と BSE の両方に感度を持つ。実際の装置で検出される信号の特性は、検出器の配置のみならず対物レンズの特性から大きく影響を受ける。これについては 2.1.6 項で説明する。

図 2.1.6　E-T 検出器の模式図

B. 半導体検出器

半導体検出器には、フォトダイオード(Photo Diode, PD)素子が用いられる。図 2.1.7 に半導体検出器の模式図を示す。PD 素子の入射面は半導体 pn 構造となっており、pn 接合部内部の空乏層部には内部電界が生じている。試料から発生した電子が PD 素子に入射すると、電子正孔対が発生し、空乏層部で発生した電子正孔対は内部電界によってそれぞれ p 層、n 層に移動する。この時に発生する電流を信号として検出する。電子正孔対を 1 対生じさせるのに必要なエネルギーは約 3.6 eV であり、入射する電子のエネルギーを 3.6 eV で割った値が増幅率に近似される。PD 素子は 2 mm 以下の厚さで製作することができ、対物レンズ下に配置しても短 WD にして高分解能で BSE 像を観察するのに適している。また、素子を分割することができるため、角度弁別や陰影画像の取得が可能である。半導体検出器の欠点は、pn 接合が形成されたことによる静電容量の影響で、応答速度が遅い点である。図 2.1.8 に、半導体検出器を用いてマルエージング鋼の析出物を観察した例を示す。(a)(b)はデュエルタイム条件を変えて観察したマルエージング鋼の析出物の像である((a)200 ns/pixel、(b)60 μs/pixel)。60 μs/pixel の比較的遅いスキャン条件では、析出物とその周りの細かい結晶粒が鮮明に観察できる。それに対して、200 ns/pixel の高速スキャン条件では、スキャンに対して信号の応答が遅れて横方向に流れたような像となり析出物周りの結晶構造が不鮮明である。このように、半導体検出器は一般的に高速スキャンでの使用が困難である。この課題を解決するため、素子に逆バイアス電圧を印加して pn 接合の空乏層幅を広げることで静電容量を低減して応答速度を改善することもある。

図 2.1.7　半導体検出器の模式図

図 2.1.8　半導体検出器を用いてマルエージング鋼の微小介在物を観察した例
(加速電圧：15 kV、デュエルタイム：(a)200 ns/pixel、(b)60 μs/pixel)

2.1.6 信号検出系

SEM における信号検出器自体については 2.1.5 項で述べたが、実際の装置では対物レンズなどの光学系の設計に応じて検出器の配置を最適化している。試料から放出された SE や BSE が検出器に入射するまでの軌道は、この光学系設計と検出器配置の影響を受けて変化する。本論文では、この光学系設計と検出器配置の関係を総合して信号検出系と称す。信号検出系は、SEM のメーカーや機種によって千差万別であり各装置を差別化する特長となっている一方で、SEM ユーザーにとっては SEM 像に対する統一的な解釈を困難にする要因ともなっている。本項では、SEM で使用される検出系の代表的な例を、試料室内に検出器が配置されるアウトレンズ検出系と、カラム内に検出器が配置されるインレンズ検出系に分けて説明する。

A. アウトレンズ検出系

試料室内に E-T 検出器を配置した検出系の模式図を図 2.1.9(a)に示す。このタイプの検出系は、一般的には SE を検出する目的で使用されているが、実際には BSE 信号も混入する。2.1.5 項で述べたように E-T 検出器のシンチレータ表面には+10 kV 程度のバイアス電圧が印加されており、試料から放出された SE はこの電位によって検出器に導かれる。この電位分布は WD によって変化するため、それに伴って検出される SE のエネルギーや放出角度、収集効率が変化する。試料から放出された BSE の一部は検出器に直接入射する。一方で、検出器に入射しない BSE のうちの一部が対物レンズや試料ステージの部材などに衝突し、そこから SE が発生する。この BSE 由来で発生する SE は 2.2 節で説明する SE1、SE2 と区別して SE3 と呼ばれ、BSE の情報を持つ信号である。直接入射する BSE に加えて、SE3 も検出されることから、この検出系には BSE 信号も混入する。検出される信号を制御する目的で検出器のシンチレータの更に手前にグリッド電極を配置する場合もある。グリッドに正のバイアス電圧を印加すると、SE を引き込む作用が生じて SE の収集効率が向上する。一方で、負のバイアス電圧を印加すると、SE を追い返して直接入射の BSE のみを通過させて検出することができる。

2.1.5 項で述べた Robinson 検出器や半導体検出器は、対物レンズ直下に配置されて BSE 信号の検出を目的として使用される。図 2.1.9(b)に、対物レンズ直下に検出器を配置する検出系の模式図を示す。これらの検出器はバイアス電圧を印加せずに使用するため、SE は検出されず BSE のみが検出される。WD を変化させることで、検出される BSE の放出角度範囲を変化させることができる。半導体検出器の場合は、同軸方向に素子を分割することで角度範囲を変化させることもできる。BSE の持つ情報は角度範囲によって変化する(Aoyama *et al.* 2011)。

図 2.1.9　チャンバー内検出系の模式図　(a)E-T 検出器を用いた検出系
(b)半導体検出器もしくは Robinson 検出器を用いた検出系

B. インレンズ検出系

セミインレンズ方式や静電界磁界複合レンズ方式の対物レンズの場合、磁場や静電場の影響で SE と BSE が収束作用を受けて、対物レンズの上方に吸い込まれる。この信号を取得する目的で、対物レンズ上方に検出器を配置する方式がインレンズ検出系である。カラム内検出系や Through the lens(TTL)検出系とも呼ばれる。インレンズ検出系は様々な方式が存在するが、ここではセミインレンズ方式の対物レンズを搭載した SEM で採用される検出系の例として、ウィーンフィルターを採用した検出系とバランスフィールドを採用した検出系、またブースティング光学系を搭載した SEM で採用される検出系について説明する。

図 2.1.10 に、セミインレンズ方式の対物レンズを搭載した SEM における信号検出系の一例として、ウィーンフィルターと制御電極を組み合わせた検出系の模式図を示す。対物レンズを通過した SE を検出するためには、電界をかけて検出器方向に SE を偏向させる必要がある。ウィーンフィルターを配置しない場合、E-T 検出器のシンチレータに印加されたバイアス電圧によって SE を引き込むことが可能だが、この電界は一次電子にも作用してしまい分解能の劣化を引き起こす。そこで、一次電子線を光軸上に保った状態で SE のみを検出器方向に偏向させる目的でウィーンフィルターが配置される。図 2.1.11 にウィーンフィルターの原理図を示す。まず、対向した電極間に電圧を印加して電界を生じさせる。この電界と直交する方向に磁界を生じさせるようにコイルを配置する。この時、一次電子に対する電界と磁界の偏向作用は逆方向に生じる。それに対して、SE に対する電界と磁界の偏向作用は同じ方向に生じる。一次電子に対する偏向作用が釣り合うように電界と磁界を調整して重畳させることにより、一次電子線を光軸上に保った状態で SE のみを検出器方向に偏向することが可能となる。検出器側の電極をメッシュ電極とすることで、偏向された SE はメッシュ電極を通過して E-T 検出器で検出できる。この時、E-T 検出器のシンチレータに印加されるバイアス電圧による電界は、ウィーンフィルターのメッシュ電極によって遮蔽されるため、一次電子線に影響を与えることはない。BSE はエネルギーが高いためウィーンフィルターの作用を殆ど受けずに通過し、ウィーンフィルター上方に配置された変換電極などに衝突して SE3 を発生させる。この SE3 は電界の作用を受けて検出器に引き込まれ検出される。従って、BSE 信号も一部検出される。

図 2.1.10 の例では、対物レンズ内に制御電極を配置しており、図 2.1.10(a)では正の電圧を印加している。この場合、SE を効率よく検出することができる。一方で、図 2.1.10(b)のように、制御電極に負の電圧をかけた場合は、SE が引き戻されて検出されず、BSE 信号のみを検出することができる。この負の電圧を制御することで、SE と BSE の混合比を変化させることも可能である。

(a) (b)

図 2.1.10　ウィーンフィルターと信号制御電極を組合せた検出系
(a)SE/BSE 同時検出　(b)BSE 検出

図 2.1.11　ウィーンフィルターの原理

図 2.1.12 にバランスフィールドを採用した検出系の例を示す。バランスフィールドは、3 段の対向電極で構成され、上下段の電極は同じ電圧(-V/2、+V/2)を印加し、中段の電極は上下とは極性を変えて 2 倍の電圧(+V、-V)を印加する。一次電子は、上段の電極で一旦偏向されるが、中段と下段の電極の偏向作用によって光軸上に戻され、試料に垂直に入射させることができる。一次電子を偏向させた際に生じる偏向収差は、3 段の電極全体では相殺される。下段の＋側の電極はメッシュ電極を配置して、SE を通過させて E-T 検出器で検出する。この検出系では、電極に印加する電圧を変化させることによって、検出器に到達する SE のエネルギーを変化させることができる(Schönjahn and Humphreys 2002, Kazemian *et al.* 2007)。

図 2.1.12　バランスフィールドを採用した検出系

図 2.1.13 に、ブースティング光学系の場合に採用される信号検出系の例を示す。カラム内のブースター電極には+8 kV が印加されており、SE と BSE はこの+8 kV で加速されるため、シンチレータを発光させるのに十分なエネルギーを持って検出器に入射する。図 2.1.13(a)の検出系では、SE と BSE の両方が検出器に入射し、両者を混合した信号が得られる。図 2.1.13(b)の検出系では、検出器の手前にエネルギーフィルターを配置して、エネルギーの低い SE を追い返して BSE のみを検出する。また、フィルター条件を調整して SE だけでなくエネルギーの低い BSE も排除することで、2.2 節で述べる Low-loss BSE 信号を検出することも可能である(Jaksch 2011, 2012)。図 2.1.13(c)の検出系では、カラム内検出器を 2 段構成とすることで SE/BSE 信号弁別を実現している。SE と BSE はエネルギー差があるため、検出器に入射するまでの軌道が異なる。この軌道の差を利用して上段の検出器で SE を、下段の検出器で BSE を検出している。実際の装置では、細かい構造や配置の違いはあるが、多くの機種で図 2.1.13(b)のようなエネルギーフィルター、図 2.1.13(c)のような軌道の違いで弁別する方式、またはそれらを組合せた方式が採用されている。

図 2.1.13　ブースティング光学系における検出系
(a)SE/BSE 検出　(b)BSE 検出　(c)SE/BSE 信号弁別

2.1.7 アクセプタンスマップ

2.1.6 項で説明したように、SEM の信号検出系は光学系設計に応じて様々な方式が存在する。特に、セミインレンズ方式や静電界磁界複合レンズ方式の装置の場合に採用されるインレンズ検出系では、検出器に到達する SE や BSE の軌道がレンズ磁場や電場の影響で変化することで複雑化する。このことが各装置を差別化する特長となる一方で、SEM 像に対する統一的な解釈を困難にする要因ともなっている。

各種検出器で検出される SE や BSE のエネルギー・放出角度の分布はアクセプタンスマップと呼ばれ、SEM 像のコントラストを解釈するために重要な情報である(Nakamae *et al.* 1981)。図 2.1.14 にアクセプタンスマップの模式図を示す。この図では、横軸をエネルギー、縦軸を放出角度としており、説明のため A～D の 4 つの領域を模式的に示している。A の領域は低いエネルギーを持った電子であり、すなわち SE リッチな信号を表す。従って、A 領域の信号はエッジコントラストや電

位コントラストを捉えるのに適していると考えられる。B～D 領域は全て BSE であり、放出角度の違いで分類している。B 領域は高角度散乱 BSE、C 領域は中角度散乱 BSE、D 領域は低角度散乱 BSE である。BSE は組成コントラストとチャネリングコントラスト(結晶方位の違いに起因するコントラスト)の両方の情報を持つが、Aoyama ら(Aoyama *et al.* 2011)の報告によれば、高角度散乱 BSE(B 領域)が組成コントラストリッチ、低角度散乱 BSE(D 領域)がチャネリングコントラストリッチとなる。また、陰影コントラストの形成原理から考えると、低角度散乱 BSE は陰影コントラストもリッチとなる。C 領域の中角度散乱 BSE は、高角度散乱と低角度散乱の中間の情報を持つ。図 2.1.15 は、複数の検出器を使用して $BaCO_3/TiO_2$ 混合粒子を観察した例である。各検出器の詳細なアクセプタンスマップは不明であり、図 2.1.14 の分布と一致しているわけではないが、便宜的に SE 像を A、高角度散乱 BSE 像を B、中角度散乱 BSE 像を C、低角度散乱 BSE 像を D とした。A では、粒子の輪郭にエッジコントラストが確認できる。また、$BaCO_3$ 粒子と TiO_2 粒子の間に若干コントラストが確認でき、これは 2 種類の粒子の導電性の違いによる電位コントラストであると考えられる。B では、$BaCO_3$ 粒子と TiO_2 粒子の間で組成コントラストが明瞭に確認できる。D では、組成コントラストはほとんど確認できないが、陰影コントラストにより凹凸感が強調されている。C は、B と D の中間で、凹凸情報と組成情報を併せ持っている。このように、エネルギーと放出角度の異なる信号を弁別することによって、同じサンプルでも違った情報を取得することができる。実際の検出系のアクセプタンスマップでは、図 2.1.14 のように検出領域が綺麗に分かれることはなく、複数の領域に跨った複雑な分布を示すことが多い。また、図 2.1.14 では便宜的に領域を分けたが、各領域を区分するエネルギーと角度の閾値は明確に定義されておらず、材料に依存して変化することも想定される。従って、アクセプタンスマップを SEM 像のコントラストの議論に適用するためには、各検出器のアクセプタンスマップの情報だけでは不十分で、実際の SEM 像と比較しながら知見を蓄積していく必要がある。

アクセプタンスマップは、電子軌道シミュレーションにより推定が可能であるが、そのためには対物レンズや電極など各部材の寸法や配置に加え、印加する磁界や静電界の強さなど、光学系の詳細な情報が必要となるため、報告例は限られる(Kazemian *et al.* 2007)。Kumagai ら(Kumagai and Sekiguchi 2009, 2013)は、実験的にアクセプタンスマップの推定を試みているが、エネルギー範囲を評価するのみにとどまっている。また、将来的な展望として、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)を応用した小型の電子源を試料位置に配置して、エネルギーと放出角度を制御して電子を打ち出し、検出器の応答を計測することでアクセプタンスマップを推定する方法を提案している(熊谷 2015)。Tandokoro ら(Tandokoro *et al.* 2018)は、Carl Zeiss 社製の FE-SEM で採用される GEMINI レンズの構造を特許公報から推測し、シミュレーションによってアクセプタンスマップを求めた結果を報告している。Agemura ら(Agemura et al. 2018)は、実際に存在する装置ではなく仮想的に設計したブースティング光学系を用いてアクセプタンスマップの詳細な解析を行っている。Agemura らによると、チャンバー内検出系のインレンズ検出系の両方において、対物レンズの磁場、電場に加えて、WD によってアクセプタンスマップが大きく変化することが示されている。従って、各検出器の特性を理解するためには、WD も非常に重要なパラメータである。

このように、SEM ユーザーによってアクセプタンスマップを解明するための様々な努力が為されてきた。SEM メーカーとしては各機種の詳細な設計情報は機密情報として扱われるため、ユー

ザーに開示されることはほとんど無く、このことが、SEM 像の解釈に関する研究の進展を阻害する要因の一つとなっているのは事実である。第 4 章では、SEM コントラストの議論のために、筆者が所属する日立ハイテク社内で実施した電子軌道シミュレーションによるアクセプタンスマップの一部を掲載する。

図 2.1.14　アクセプタンスマップの模式図

図 2.1.15　$BaCO_3/TiO_2$ 混合粒子の複数検出器での観察例(正確なアクセプタンスは不明)

2.2 信号発生及びコントラスト

2.2.1 一次電子と試料の相互作用

一次電子が試料に入射すると、負の電荷を持つ粒子として試料を構成する原子内の静電界との相互作用を受け、弾性散乱と非弾性散乱が起こる。弾性散乱の過程では、試料に入射した一次電子が原子核の正のポテンシャルの影響を受けて、エネルギー損失をほとんど受けず運動方向のみを変える。この弾性散乱を繰り返すことによって、一次電子は入射位置から試料内に広がっていく。一回あるいは複数回の弾性散乱を繰り返した後に、試料から脱出した一次電子が BSE となる。弾性散乱の確率(弾性散乱断面積) σ_{el}は以下の式で表される。

$$\sigma_{el} = \frac{\pi e^4 Z^2}{E^2} \frac{1}{\alpha(1+\alpha)} \left(\frac{E+E_0}{E+2E_0}\right)^2 \tag{2.6}$$

ここで、e は素電荷(1.602×10^{-19} C)、Z は試料の原子番号、E は電子のエネルギー、E_0 は電子の静止質量のエネルギー(511 eV)である。電子が弾性散乱した後に次の弾性散乱を受けるまでの移動距離である平均自由行程 λ は、σ_{el} を用いて以下のように表される。

$$\lambda = \frac{A}{N_A \rho \sigma_{el}} \tag{2.7}$$

ここで A は原子量、N_A はアボガドロ定数(6.022×10^{23})、ρ は原子密度である。

弾性散乱に加えて、非弾性散乱では一次電子のエネルギーの一部が失われ、そのエネルギーが様々な過程を通して試料を構成する原子内の電子を励起する。このエネルギー損失は徐々に起こり、一次電子は完全にエネルギーを失うまで多くの散乱を繰り返す。その際、非弾性散乱による一次電子の運動方向の変化は小さく、ほぼ直進して伝播する。非弾性散乱の過程で発生する電子の励起は、①表面および体積プラズモン励起(エネルギー損失 W=5 – 30 eV)、②内殻電子の励起、③バンド間およびバンド内励起(W<30 eV)、④電子対電子散乱($W<E/2$)がある。これらの過程によるエネルギー損失を総合的に表す式として、次の Bethe の阻止能の式が知られている。

$$\frac{dE}{ds} = -785 \frac{\rho Z}{AE} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \tag{2.8}$$

J は平均イオン化ポテンシャルで、以下の式で表される。

$$J = \begin{cases} 9.76Z + \dfrac{58.5}{Z^{0.19}} & \text{for } Z \geq 13 \\ 11.5Z & \text{for } Z < 12 \end{cases} \tag{2.9}$$

この式は高加速電圧条件では精度良くエネルギー損失を予測できるが、$E<5J$(多くの材料の場合、1～3 keV 以下)の低エネルギー条件ではエネルギー損失によるイオン化の過程が減る影響で実際の値と合わなくなる。そこで、Joy ら(Joy and Luo 1989)により J を以下の J^*に変換することが提案されている。

$$J^* = \frac{J}{1 + k\dfrac{J}{E}} \tag{2.10}$$

k は原子番号に依存する係数であり、以下の式で表される。

$$k = 0.731 + 0.0688 \log_{10} Z \tag{2.11}$$

SEM 観察に用いられる基本的な信号である SE と BSE は、ここまで述べた弾性散乱、非弾性散乱の過程で生成される。図 2.2.1 に試料から放出される SE と BSE の模式図、図 2.2.2 に試料から放出される電子のエネルギー分布の模式図を示す。慣習的に 50 eV を境に、それ以下のエネルギーの電子を SE、それ以上のエネルギーの電子を BSE と定義する。

一次電子が試料内で散乱された後に試料外に放出された一次電子が BSE である。BSE のエネルギー分布は、一次電子と同じエネルギー付近にピークを持つ。このピークは、非弾性散乱によるエネルギー損失を受ける前、もしくはエネルギー損失が少ないうちに試料外に放出された低エネルギー損失 BSE(Low-loss BSE, LLE)が含まれる。また、非弾性散乱のうち、プラズモン励起や内殻電子の励起によって失ったエネルギー分、低エネルギー側にシフトしたプラズモンロスピークやコアロスピークが存在する。その他、複数の散乱過程を経て放出される BSE が存在するため、連続的なエネルギー分布を持つ。

非弾性散乱によって励起された電子のうち、最終的に試料表面のポテンシャル障壁を超えて放出された電子が SE である。非弾性散乱過程で励起される電子はエネルギーが低く、SE として試料表面から放出される電子は試料表面から約 10 nm 程度の範囲で励起された電子である。一次電子によって励起される SE と、BSE によって励起される SE が存在し、前者を SE1、後者を SE2 と呼ぶ。また、BSE のうちの一部が対物レンズや試料ステージの部材などに入射し、そこから発生した SE を SE3 と呼ぶ。

SE と BSE 以外に、特性 X 線、Auger 電子、CL(Cathodoluminescence)も試料から放出される。特性 X 線と Auger 電子は、どちらも非弾性散乱による内殻電子の励起によって、外殻電子が空準位に遷移する際に放出される信号である。特性 X 線は、SEM との組み合わせで最も利用されている元素分析法である。特性 X 線のエネルギーは元素に固有であることから、元素の定性・定量分析や元素マッピングなどに応用されている。Auger 電子も、元素に固有のエネルギーを持つことから、元素の同定に利用される。特性 X 線は電子散乱領域全体から発生するのに対して、Auger 電子は 0.5～5 nm の極めて浅い領域から放出されるため、表面敏感であり、固体表面や薄膜の分析などに利用される。CL は、電子励起によって生成される電子-正孔対が再結合する際に放出される光であり、その波長は半導体の価電子帯、伝導帯、ドナー準位、アクセプター準位などのエネルギー準位間の遷移エネルギーに対応する。半導体の不純物や欠陥の分析に使用されている。

図 2.2.1　試料から放出される SE と BSE の模式図

図 2.2.2　試料から放出される電子のエネルギー分布

2.2.2 加速電圧の影響

一次電子は、弾性散乱と非弾性散乱を繰り返しながら、試料内に三次元的に広がる。この時、一次電子が試料内に侵入できる最大の距離である最大飛程(R)[nm]は以下の式で表される。

$$R = 27.6\frac{A}{\rho Z^{8/9}}E^{5/3} \tag{2.12}$$

この R は、例えば加速電圧 20 kV でシリコンに入射した電子の場合、約 4.7 μm となる。この場合、スポット径が数 nm 程度まで絞れていたとしても、SEM 観察及び EDS 法などの元素分析の空間分解能は、数μm オーダーまで広がった散乱領域の影響を受けてしまう。観察・分析条件の最適化や、得られた結果の解釈をする際には、この散乱領域のサイズがどの程度なのかを把握しておくことが重要である。

散乱領域のサイズを見積もるには、一般的にモンテカルロ法を用いた一次電子と試料の相互作用のシミュレーションが使われる。代表的なシミュレーションソフトウェアとして、インターネット上で無償提供されている CASINO(Drouin *et al.,* 2007)がある。図 2.2.3 は、CASINO を用いて試料内の一次電子の散乱の様子をシミュレーションした結果である。赤い線は、試料表面から外に放出された電子(BSE)の軌道を表している。青い線は、試料内でエネルギーを失って止まった電子の軌道を表している。試料として C と Au を、加速電圧は 1 kV と 15 kV を設定して計算した。試料が C の場合、加速電圧 1 kV では約 20 nm、15 kV では約 2 μm の深さまで侵入することが分かる。Au の場合、C と比較して原子密度が大きいため侵入深さは浅くなり、加速電圧 1 kV では約 12 nm、15 kV では約 400 nm であることが分かる。このように、散乱領域のサイズは加速電圧と試料の平均原子番号に依存する。

図 2.2.3　モンテカルロシミュレーションソフト CASINO を用いて
計算した試料内の電子散乱の様子

図 2.2.3 に示すように、加速電圧に応じて試料内の散乱領域の体積が変化する(縮尺に注意)。高加速電圧では散乱領域の体積が大きくなり、BSE の脱出深さが深くなるため、BSE 像の持つ情報が深くなる。また、前述のように SE の脱出深さは表面の極浅い深さに限られるが、図 2.2.1 で示した SE2 や SE3 は BSE 由来の情報を持つため、SE 像においても深い領域の情報を含んでいる。

図 2.2.4 は、機械研磨により露出させた DRAM 周辺回路部のメタルコンタクト層を加速電圧 1 kV と 15 kV で観察した SE 像である。加速電圧 1 kV では、メタルコンタクトに加えて、最表面の研磨痕や細かい付着物が観察できている。それに対して、加速電圧 15 kV では、表面構造はほとんど見えておらず、下部の配線を観察できている。図 2.2.5 は、ガラス上の金メッキ膜を加速電圧 3 kV と 0.1 kV で観察した SE 像である。加速電圧 3 kV では、金の粒子による凹凸を観察できている。それに対して、加速電圧 0.1 kV では、3 kV で見えていなかった最表面の付着物が観察されている。このように、加速電圧によって情報の深さが劇的に変わるため、観察の目的に応じて条件を検討する必要がある。特に、1 kV 以下の極低加速電圧条件は、試料最表面の微細な凹凸を観察することができるため、材料解析において広く用いられている。

図 2.2.4　機械研磨により露出させた DRAM 周辺回路部の
メタルコンタクト層の SE 像(加速電圧：(a)1 kV、(b)15 kV)

図 2.2.5　ガラス上の金メッキ膜の SE 像
(加速電圧：(a)3 kV、(b)0.1 kV)

2.2.3 BSE の放出

A. BSE の放出量

BSE の収量 η は、一次電子の個数 n_p と BSE の個数 n_{BSE} の比で表される。

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_p} \tag{2.13}$$

また、一次電子が試料に垂直入射した場合の η は原子番号 Z に対して以下の式で表される。

$$\eta = -0.0254 + 0.016\mathrm{Z} - 1.86 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3 \tag{2.14}$$

また、5 keV 以下の低加速電圧ではエネルギー E にも依存し、以下の式で表される。

$$\eta(Z, E) = E^m C \tag{2.15a}$$

$$m = 0.1382 - \left(0.9211/\sqrt{Z}\right) \tag{2.15b}$$

$$C = 0.1904 - 0.2235(\ln Z) + 0.1292(\ln Z)^2 - 0.01491(\ln Z)^3 \tag{2.15c}$$

(2.14)式から分かるように、η は原子番号 Z に依存して増加する。従って、BSE 像のコントラストから、重元素と軽元素を相対的に判別することができる。但し、1 keV 以下の極低加速条件では(2.14)式は成り立たず、元素によっては重元素と軽元素のコントラストの反転が起こる場合もあり注意が必要である(Müllerová 2001, Müllerová and Frank 2004)。複数の元素が含まれる試料の場合は、

$$\eta = \sum_i C_i \eta_i \tag{2.16}$$

で表される。ここで η_i は各元素の BSE 収量を、C_i は質量密度を表す。

一次電子が試料に垂直ではなく、入射角度 θ で入射した場合の η は、

$$\eta(\theta) = 1/(1 + \cos\theta)^{9/\sqrt{Z}} \tag{2.17}$$

で表される。θ が小さい場合は、θ の増加に対する η の増加は緩やかであるが、θ が大きくなるにつれて η の増加率が大きくなる。

B. BSE の放出角度分布

一次電子が試料に垂直入射する場合の放出角度(ϕ)に対する BSE 放出量 η(ϕ)は、

$$\eta(\phi) = \eta_n \cos\phi \tag{2.18}$$

で表される。ここで、η_n は垂直方向への放出量である。このような分布をコサイン分布と呼ぶ。(2.18)式は二次元的な放出に対する考え方であり、実際の放出量を三次元的に求めると sin2 θ に比例する形となり、45° にピークを持った分布となる(揚村 2018)。一方で、一次電子の入射角度が大きい場合、一次電子の侵入深さが浅くなり、弾性散乱によって入射方向とは反対方向に放出される BSE が増加する。この BSE は Forward Scattered Electron(FSE)とも呼ばれ、FSE が発生する試料内深さが浅いことから、最表面の情報を得ることができる(揚村 2018)。

C. BSE のエネルギー分布

BSE のエネルギー分布は、関数の形では表現されていないが、モンテカルロシミュレーションにより推定できる。前述のシミュレーションソフト CASINO を用いて、C、Al、Cu、Au の BSE エネルギー分布を計算した結果を図 2.2.6 に示す。図 2.2.3 で示したプラズモンロスピークやコアロスピークについては、計算モデルに組み込まれていないものと推測される。重元素では高エネルギー側の弾性散乱ピークが顕著に確認され、軽元素になるほどピークが低エネルギー側にシフトしてブロードなピークとなる。

図 2.2.6　CASINO で求めた各元素の BSE のエネルギースペクトル(加速電圧 15 kV)

2.2.4 SE の放出

A. SE の放出量

SE の放出量 δ は、一次電子の個数 n_p と SE の個数 n_{SE} の比で表される。

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_p} \tag{2.19}$$

前述のように、SE のエネルギーは低いため、放出される確率 p は以下の式のように SE の脱出深さ z に対して指数関数的に減衰する。

$$p \approx \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \tag{2.20}$$

ここで、λ は SE の平均自由行程を表す。SE の最大脱出深さは約 5 λ とされ、λ は 1 nm(金属)から 10 nm(絶縁体)である。従って、SE は最表面の情報を持つことが期待されるが、実際には図 2.2.1 で示した SE2 や SE3 も一緒に検出されるため、BSE 由来の深い情報も混入する。

一次電子の入射角度 θ に対しては、以下の式が成り立つ。

$$\delta(\theta) = \frac{\delta_0}{\cos\theta} \tag{2.21}$$

ここで、δ_0 は垂直入射の場合の SE 放出量を表す。この(2.21)式について、SE の最大脱出深さ(5 λ)よりも浅い領域における、一次電子の通過距離から定性的に説明する。図 2.2.7 に、SE の脱出深さ z に対する一次電子の通過距離 d の関係を示す。一次電子の侵入長 L が十分長い場合でも、上述のように SE の最大脱出深さは 5 λ 程度なので、z≃5 λ となる。図 2.2.7 に示すように $d=z/\cos\theta$ となり、SE 放出量は通過距離 d に比例するため、(2.21)式のように $1/\cos\theta$ に比例する形となる。(2.21)式から、θ が大きいほど SE 放出量が大きいことが分かる。後述するように、この効果が SE 像のエッジコントラスト生成に寄与している。

図 2.2.7　SE の脱出深さ z に対する一次電子の通過距離 d の関係($L \geqq z/\cos\theta$ の場合)

但し、図 2.2.8(a)に示すように、θ が大きくなるとやがて $L < z/\cos\theta$ となるため、それ以上の θ では δ の増加が緩やかとなり、(2.21)式は適用できなくなると予想される。(2.21)式が適用できる θ の範囲を調べるため、(2.21)式とモンテカルロシミュレーションを比較した結果を図 2.2.8(b)に示す。材料は Al とし、加速電圧 3 kV、10 kV、30 kV について計算した。低角度では、(2.21)式とシミュレーションの結果が一致しているが、高角度では一致しなかった。また、加速電圧が低いほど、一致しなくなる角度が小さい傾向が見られた。これは、低加速電圧ほど一次電子の侵入長が短くなるため、$L < z/\cos\theta$ となる角度が小さいためと考えられる。図 2.2.8(b)から、低加速電圧では 0° ≦ θ ≦70° の範囲で(2.21)式が適用できると言える。

(a) (b)

図 2.2.8 (a) SE の脱出深さ z に対する一次電子の通過距離 d の関係($L < z/\cos\theta$ の場合)
(b) (2.21)式とモンテカルロシミュレーションの比較(材料：Al)

SE の放出角度分布については、BSE の場合と同様にコサイン分布に従う。但し、入射角度が大きい場合、前述のように BSE では FSE が増加するのに対して、SE の場合はコサイン分布を維持する。

B. SE のエネルギー分布

SE のエネルギー分布 dN/dE を表す式はいくつか提案されているが、例えば以下の Reimer の式が知られている(Reimer 1998)。

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{E}\frac{E_{SE}}{(E_{SE} - \Phi)^4} \tag{2.22}$$

ここで E は一次電子のエネルギー、E_{SE} は SE のエネルギー、Φ は仕事関数を表す。図 2.2.9 に、この式で計算した SE のエネルギースペクトルを示す。第 3 章で述べる、バンドパスフィルターとシミュレーションによる、SE のエネルギースペクトルの比較では、シミュレーションソフトウェアに採用されているモデルである Streitwolf の(3.1)(3.2)式を使用する(Shimizu *et al.* 1976)。

図 2.2.9　Reimer の(2.22)式を用いて作成した SE のエネルギースペクトル(Φ=4 eV)

2.2.5 各種コントラスト

SEM 像では、試料の形状、組成、導電性等の特性に応じて、陰影コントラスト、エッジコントラスト、組成コントラスト、電位コントラスト等、様々なコントラストが得られる。本項では、これらのコントラストについて説明する。

A. 陰影コントラスト

陰影コントラストは、試料の形状と検出器の位置関係によって、あたかも検出器がある方向から照明を当てて反対側が影のように見えるコントラストである。陰影コントラストは、試料室内に設置される E-T 検出器で顕著に観察される。図 2.2.10 に、ピラミッド状構造の太陽電池の SEM 像と陰影コントラスト形成の模式図を示す。2.1.6 項で説明したように、E-T 検出器の入射面には+10 kV のバイアス電圧が印加されており、このバイアス電圧による SE の引き込み効果は検出器に近いほど強くなる。また、BSE については検出器に近い側は検出器を見込めるため、BSE が検出器に到達できるが、反対側はピラミッド構造が壁となって BSE が検出器に到達できない。この時に生じる信号量の差が反映されて、陰影コントラストが生じる。図 2.2.10(a)の SEM 像では、画像に対して右側(緑矢印で示す)に検出器がある位置関係となっており、右側が明るく、反対側が暗くなっていることが分かる。このように、陰影コントラストは微細な形状というよりは比較的大きな凹凸を強調するのに適している。

(a) (b)

図 2.2.10 (a)太陽電池の SEM 像(加速電圧：1 kV)と(b)陰影コントラスト形成の模式図
SEM 像右側の緑色矢印は検出器が配置されている方向を示す。

B. エッジコントラスト

(2.21)式で示されるように、SE の放出量は一次電子の入射角度 θ に対して $1/\cos\theta$ に比例する。つまり、θ が大きいほど SE の収量が増加する。図 2.2.11 に、SEM の倍率校正用に用いられる μ スケールの観察例とエッジコントラスト形成の模式図を示す。サンプルは様々な形状のものが存在するが、一次電子の入射方向に対して傾斜している領域では、平坦な領域と比較して θ が大きくなるため SE の放出量が増加する。SE の放出量は、平坦な領域と比較して傾斜部ではエッジ部が明るく観察されている。これがエッジコントラストである。エッジコントラストは細かい凹凸が強調される傾向があるため、高倍率で微細な形状を観察するのに適したコントラストである。また、半導体メーカーの製造ラインで使用される測長 SEM では、このエッジコントラストを利用してパターン幅やピッチを測長し、寸法管理を行っている。

(a)

(b)

図 2.2.11　(a)μ スケールの観察例(加速電圧：1 kV)、(b)エッジコントラスト形成の模式図

C. 組成コントラスト

(2.14)(2.15)式から、BSE の放出量は原子番号に依存して増加する。従って、BSE 像のコントラストから、重元素と軽元素を判別することができる。図 2.2.12 に、carbon nanotube (CNT)の SE 像と BSE 像を示す。SE 像では、前述のエッジコントラストによって CNT が入り組んだ複雑な構造を観察することが出来る。一方で、BSE 像では、CNT 生成時に触媒として用いられた金属と思われる粒子が明るく観察されている。この粒子の組成は不明だが、CNT を構成する C よりは重い元素と考えられ、この組成差を反映してコントラストが得られたと考えられる。このようなコントラストを組成コントラストと呼ぶ。前述のように、エネルギーフィルターを使用して高いエネルギー帯の BSE、すなわち LLE を選択的に取得することによって、組成コントラストを強調できる。図 2.2.13 に、リチウムイオン電池の正極材の BSE 像を示す。図 2.2.13(a)はエネルギーフィルター未使用の通常の BSE 像、図 2.2.13(b)はエネルギーフィルターを使用して LLE 信号を取得した BSE 像である。金属酸化物粒子の表面に付着した極薄の有機物が、LLE 像では高コントラストで鮮明に観察された。これに対し、通常の BSE 像ではコントラストが低く不鮮明である。

図 2.2.12　カーボンナノチューブの(a)SE 像と(b)BSE 像
(加速電圧：1.5 kV)

図 2.2.13　リチウムイオン電池正極材の BSE 像　(a)エネルギーフィルター無し
(b)エネルギーフィルターあり(LLE)　(加速電圧：1 kV)

D. 電位コントラスト

第 1 章でも触れたように、電位コントラストは Voltage contrast (VC)とも呼ばれ、表面の電位差によって観察されるコントラストである。図 2.2.14(a)に、一次電子のエネルギー(E_p)と SE と BSE を合わせた全放出量($\sigma = \delta + \eta$)及び試料表面の帯電極性の関係を示す。$E_p > E_1$、$E_p < E_2$の条件では$\sigma < 1$ となり、入射電子よりも放出電子が少なくなるため負に帯電する。一方で、$E_1 < E_p < E_2$の条件では$\sigma > 1$ となり、入射電子よりも放出電子が多くなるため正に帯電する。試料表面が負に帯電する場合、検出器と試料との電位差が大きくなるため、検出器に引き込まれる SE の量が増え、明るく観察される。試料表面が正に帯電する場合、試料から放出した SE は試料に引き戻され、検出器に到達する SE が減るので暗く観察される。試料の帯電は、通常は異常コントラストといった像障害として認識される。従来は、絶縁物を観察する際には帯電を抑えるために金属をコーティングして観察するのが一般的であった。しかし、高倍率ではコーティングした金属の粒子が顕在化してしまい、試料本来の構造を観察できない場合がある。また、VC の観察が目的の場合、コーティングしてしまうと観察が困難となる。E_p=E_1, E_2 の条件で観察することによって無コーティングでも帯電を抑制できる。E_1と E_2の値は材料に依存するが、E_1は数十 eV 程度、E_2は 1 keV 前後であることが多い。近年は、低加速電圧の性能向上により、多くの絶縁物試料において帯電を抑制して観察できるようになったため、無コーティングでの観察が主流となっている。図 2.2.14(b)に、7 nm ノードデバイスのコンタクトプラグの VC 観察例を示す。図中の赤枠で示すプラグは PMOS に、緑枠で示すプラグは NMOS に、青枠で示すプラグは Gate にそれぞれ繋がっており、それぞれの電気特性に応じて帯電量が変化して VC が生じている。下層のデバイス構造に不良が存在する場合は、異常コントラストとして認識することができるため、半導体メーカーではデバイスの故障個所を迅速に特定できる手法として、この VC 法が活用されている。

(a) (b)

図 2.2.14 (a)一次電子のエネルギーと σ 及び試料表面の帯電極性の関係、
(b)7 nm ノードデバイスのコンタクトプラグの VC 観察例
(赤：PMOS、緑：NMOS、青：Gate) (照射電圧 0.3 kV)

E. 半導体ドーパント構造のコントラスト

第 3 章では、Si のドーパント構造におけるコントラストの強調について検討する。半導体ドーパント構造のコントラストは、VC の一種と考えられ一般的には p 型の領域が明るく、n 型の領域が暗く観察されると報告されている(Perovic *et al.* 1995)。本項では、pn 接合部のコントラストの形成メカニズムについて、提唱されている 3 つの定説について説明する。

1 つ目は Perovic ら(Perovic *et al.* 1995)らによって提唱される Band bending モデルである。半導体の表面では、表面に垂直な方向の周期性が破れ、最表面の原子は共有結合の相手を失って結合手が余った状態(ダングリングボンド)となる。この状態では、バンドギャップ内に表面準位(ショックレー準位)が存在する。n 型半導体の場合、この表面準位に電子が入ることでフェルミ準位と表面準位が揃い、図 2.2.15(a)に示すように表面近傍のエネルギーバンドが持ち上がるように曲がる。p 型半導体の場合、表面準位の電子が正孔に供給されることでフェルミ準位と表面準位が揃い、図 2.2.15(b)に示すように表面近傍のエネルギーバンドが持ち下がるように曲がる。このエネルギーバンドの曲がりの影響を受けて、真空準位(E_{VAC})も図 2.2.15 のように曲がる。空乏層よりも深い領域から発生する SE の場合、価電子帯から真空準位を超えるために必要なエネルギーは n 型よりも p 型の方が低くなり、n 型よりも p 型からの SE 発生量が多くなる。また、表面近傍から発生する SE に関しては、表面電位の差によって、p 型では表面に向かって加速され、n 型では押し戻される傾向がある。従って、表面近傍においても p 型の SE 発生量が多くなる。これらの効果で、n 型よりも p 型の方が明るく観察される。以上が、Perovic らが提案する Band bending モデルである。

図 2.2.15　Band bending モデルの模式図(Perovic *et al.* 1995)

2 つ目は Sealy ら(Sealy *et al.* 2000)らによって提唱される Patch field モデルである。Sealy らは、まず p 型領域と n 型領域の価電子帯から SE が放出されるのに必要なエネルギーE_nと E_pは等しいと仮定し、エネルギー保存の関係から pn 接合部で真空準位 E_{VAC}が qV_{bi}だけ変化する(これを Patch field と呼ぶ)ことを示した。また、チャンバー内壁や検出器のポテンシャル E_{SEM}は、qV_{bi}の半分の位置にあることを導出した。図 2.2.16 に、Patch field モデルの概念図を示す。試料表面から放出された SE が検出器に到達するために必要なエネルギーは、p 型よりも n 型の方が$\Delta E_n(=qV_{bi}/2)$だけ大きくなり、結果として n 型からの SE の放出量は p 型よりも少なくなる。従って、p 型の方が明るく観察されると考えられる。以上が、Sealy らが提案する Patch field モデルである。Schönjahn ら(Schönjahn and Humphreys 2002)は、この Patch field モデルをベースに、p 型と n 型の間で SE

のエネルギースペクトルがシフトするというモデルを提案している。図 2.2.17 に、Schönjahn らのモデルの模式図を示す。pn 接合部を、エネルギー準位ではなく電位で表すと図 2.2.17(a)のようになり、p 型の方が n 型よりも V_{bi}だけ電位が低い。この電位差の影響で、p 型から放出される SE のエネルギースペクトルは n 型よりも高エネルギー側にシフトする。Schönjahn らは、2.2.6 項で後述するバランスフィールドを用いたローパスフィルター検出系を用いて Si の pn 接合部を観察した結果、あるエネルギー閾値を境に pn 間のコントラストが反転することを示した。このコントラスト反転を SE のエネルギースペクトルのシフトによる現象であると説明している。

図 2.2.16　Patch field モデルの模式図(Sealy *et al.* 2000)

図 2.2.17　Schönjahn らのモデルの模式図(Schönjahn and Humphreys 2002)

3 つ目は El-Gomati ら(El-Gomati *et al.* 2005)らによって提唱される Metal semiconductor contact モデルである。El-Gomati らによれば、Band bending モデルと Patch field モデルの 2 つは、超高真空下で清浄表面の場合には正しいが、実際の SEM 観察ではサンプリングやチャンバーへの搬送の過程で試料表面は大気に曝されるケースが一般的であり、観察時には酸化膜やカーボンコンタミネーションが形成されていると考えられる。pn 接合部に生じたカーボンコンタミネーションを Auger 電子分光で分析した結果、Graphite-like なピーク形状が得られている(El-Gomati and Wells 2001)。金属と半導体の接合面は、金属の仕事関数(Φ_{metal})と半導体の仕事関数(Φ_{semi})の差によって、ショットキー接合かオーミック接合かが決まる。$\Phi_{metal}>\Phi_{semi}$ の場合、n 型半導体と金属の接合面では、n 型半導体の伝導帯に存在する多数キャリアである電子が金属側に移動し、フェルミ準位が一致する。この時のバンドは、図 2.2.18 に示すように E_C が持ち上がるように曲がる。n 型半導体の電子は、このエネルギー障壁によって金属側へ移動できない。このような接合をショットキー接合と呼ぶ。一方で p 型半導体の場合、フェルミ準位が一致してバンドの持ち上がりは生じるが、多数キャリアである正孔の移動を妨げるエネルギー障壁は生じない。この接合をオーミック接合と呼ぶ。グラファイトカーボンの仕事関数(ϕ_C)は 5.1 eV であり、真性 Si の仕事関数(ϕ_{Si})は 4.85 eV であるため、$\Phi_{metal}(\phi_C)>\Phi_{semi}(\phi_{Si})$となるため、図 2.2.18 のような接合が生じている可能性がある。この時の SE の発生源は n 型 p 型どちらも価電子帯と考えられ、SE が放出されるためのエネルギー障壁は図 2.2.18 に示すように n 型よりも p 型の方が低くなる。従って、n 型よりも p 型の SE 放出量が多くなり、p 型が明るく観察されると考えられる。以上が El-Gomati らが提案する Metal semiconductor contact モデルである。

図 2.2.18　Metal semiconductor contact モデルの模式図(El-Gomati *et al.* 2005)

2.3 SEM 観察における高分子材料の試料損傷

2.2.1 項で述べたように、SE と BSE は一次電子と試料の相互作用の結果、放出される。この相互作用によって試料損傷(ダメージ)が起こる場合がある。ダメージの種類として、①ノックオン、②イオン化(とそれに伴う分解や架橋)、③温度上昇が挙げられる(末永ら 2010)。①ノックオンは弾性散乱による原子のはじき出しであり、TEM 観察では深刻な問題となる。ただし、この作用には 100 keV 以上の一次電子のエネルギーが必要なため、SEM 観察では問題にならない。②のイオン化は非弾性散乱による電子励起によって生じる。このイオン化によって、-CH、-COOH、-CNH_2 などの結合が切断される。また、イオン化に付随して分解や架橋が起き、ダメージが進行していく。非弾性散乱によるダメージは、(2.8)式で示した阻止能と一次電子のドーズ量(単位面積あたりの照射電荷量)に比例して進行する。TEM 観察における各種有機分子結晶に対するドーズ量の許容値(許容ドーズ量)は、電子回折パターンが完全に消失するドーズ量で定義されている(Reimer 1984, 1998)。表 2.2.1 に、各種有機分子結晶の TEM 観察における許容ドーズ量を示す(Egerton *et al.* 2004)。このように TEM 観察については許容ドーズ量が定義されているが、SEM 観察での許容ドーズ量は定義されていない。

表 2.2.1　各種有機分子結晶の TEM 観察における許容ドーズ量(Egerton *et al.* 2004)

材料	一次電子エネルギー(keV)	許容ドーズ量(C/cm^2)
グリシン	60	0.0015
パラフィン	60	0.004
ポリエチレン	100	0.01
アントラセン	60	0.07
フタロシアニン	60	0.1
Cu-フタロシアニン	60	1.5
$CuCl_{16}$-フタロシアニン	100	30

③温度上昇は、非弾性散乱によって一次電子のエネルギーが熱に変換されて発生する。電子線スポットを固定照射した場合の試料温度上昇 ΔT は以下の式で表される(高橋 2004, Egerton *et al.* 2004)。

$$\Delta T = \frac{1.5}{\pi}\frac{I_p \cdot V}{\lambda \cdot R} \tag{2.23}$$

ここで、λ は熱伝導率(W/m・K)、I_p はプローブ電流(nA)、V は加速電圧(kV)、R は試料内での一次電子の最大飛程(μm)である。つまり、試料温度上昇は、プローブ電流と加速電圧に比例し、熱伝導率と最大飛程に反比例する。例えば、V=20kV、I=1 nA、R=1 μm の場合、金属では ΔT<0.1 K、典型的なポリマーでも ΔT=数 K 程度である。但し、FE-SEM ではビーム径を数 nm オーダーまで絞れることを考えると、試料や条件によっては ΔT=数百 K に達することも想定されるため、融点の低い高分子材料の場合には注意が必要である。

2.4 本章のまとめ

本章では、本研究の前提知識として、SEM の原理、SEM 像から得られる情報、SEM 観察における試料損傷について整理した。まず初めに SEM の原理として、電子線スポットの形成について説明し、SEM の構成要素である電子銃、対物レンズ、信号検出器について説明した。SEM の検出系について、従来のアウトレンズ方式の装置で採用されるチャンバー内検出系と、セミインレンズや静電界磁界複合レンズ方式で採用されるインレンズ検出系について説明した。各種検出器で得られる SEM 像のコントラストの解釈のために重要な情報であるアクセプタンスマップについて説明した。次に、一次電子と試料の相互作用、SE と BSE の放出の理論を説明した。SEM で得られるコントラストとして、陰影、エッジ、組成、電位コントラストの説明に加えて、半導体ドーパント構造のコントラストの形成メカニズムについてこれまでに提案されているモデルについて説明した。最後に、高分子材料における試料損傷として、ノックオン、イオン化(とそれに伴う分解や架橋)、温度上昇について説明した。

2.2.5 項で述べたように、半導体ドーパント構造のコントラスト形成のメカニズムについて未だ議論が続いている。一方で、半導体メーカーからは故障解析、あるいは品質管理の目的で、ドーパント構造の高コントラスト化が求められている。ドーパント構造のコントラストの形成メカニズムの理解、あるいは高コントラスト化には SE のエネルギー選別が重要である。第 3 章では、検出系で述べたエネルギーフィルターに加えて、新たなエネルギー選択手法を検討し、半導体ドーパント構造の観察に適用した結果を報告する。

2.2.5 項で述べたように、BSE 像では組成差によるコントラストが得られる。しかし、有機物複合材料では、組成コントラストが低下する。僅かな組成差による組成コントラストの強調には BSE のエネルギー・角度選別が重要となる。第 4 章では、極低加速条件におけるアクセプタンスマップを検討し、有機物同士の複合材料における組成コントラストの強調を試みた結果を述べる。

2.1 節で述べたように、CFE あるいは ScE 電子源と、セミインレンズ方式あるいは静電界磁界複合レンズ方式の対物レンズを採用することで、極低加速条件における分解能が飛躍的に向上した。これによって、電子線照射に弱い高分子材料の高分解能観察も可能となってきている。しかし、中には照射エネルギーを下げるだけではダメージを抑えられない材料も存在する。第 5 章では、そのような材料を対象として、照射エネルギーに加えてドーズ量の制御も行い、高分子材料のダメージレス観察を実現した結果を報告する。

第 3 章　エネルギー選別二次電子を用いた電位コントラストの強調

3.1 はじめに

第 2 章で述べたように、SE は一般的に試料表面の形状を観察するための信号として利用されるが、その他の目的においても試料の様々な情報を得られることが示されている。例えば、Auger 電子分光装置を用いて、材料によって強度や形状の異なる SE エネルギースペクトルを取得できる(Joy *et al.* 2004)。また、試料が帯電した際のスペクトル強度の変化やピーク位置のシフト(揚村 2018)が示されており、更に試料帯電時の電位測定にも利用されている(Mizuhara *et al.* 2002)。また、第 1 章で述べたように試料に生じた表面電位の差を可視化する VC 観察法は、半導体デバイスの迅速かつ高空間分解能な故障解析手法として応用されている(Goldstein *et al.* 2003, Rosenkranz 2011, Carroll and Geer 2019)。VC 観察法は、半導体ドーパント分布の可視化にも応用され、一般的に p 領域の方が n 領域よりも明るく観察されると報告されている。観察されるコントラストはドーパントの種類だけでなくドーパント濃度にも依存することが報告されている(Perovic *et al.* 1995, Venables *et al.* 1998, Sealy *et al.* 2000, Elliott *et al.* 2002, Schönjahn and Humphreys 2002, El-Gomati *et al.* 2004, Jayakody *et al.* 2005, El-Gomati *et al.* 2005, Agemura *et al.* 2018)。第 2 章で説明したように、ドーパント分布の VC 生成メカニズムに関して様々なモデルが提案されている。Schönjahn ら(Schönjahn and Humphreys 2002)は、SE のエネルギーフィルターを用いた実験結果から、Sealy ら(Sealy *et al.* 2000)の提案する Patch field モデルをベースに p 領域と n 領域の SE エネルギースペクトルがシフトするというモデルを提案している。このように、ドーパント分布の VC の強調やコントラスト生成メカニズムの解明のためには、SE のエネルギー選別が有効である。

これまでに、SE のエネルギーフィルターは様々な方式が開発されてきた(揚村 2018)。Auger 電子分光装置に搭載される CMA(Cylindrical Mirror Analyzer)や CHA(Concentric Hemispherical Analyzer)を SEM のエネルギーフィルターとして搭載することで、エネルギー分解能の高い測定を実現することは技術的には可能であるが、CMA や CHA は高価で大型な装置のため、現実的には市販の SEM には搭載されていない。市販の SEM に搭載されるエネルギーフィルターの例として、2.1.6 項で説明したウィーンフィルターと制御電極を組み合わせ、ある閾値以上のエネルギーの電子を検出する high-pass filter (HPF)として作用する方式が挙げられる。Tsurumi ら(Tsurumi *et al.* 2010, 2012, Tsurumi 2015)は、この方式を用いて InP のドーパント二次元分布の観察を行っている。その際、得られた信号強度 g(E)を電子のエネルギーE で微分(dg(e)/dE)することによって疑似的に SE のエネルギースペクトルを生成しているが、これはあくまで疑似的に取得したスペクトルであり、直接的にスペクトルを取得できる手法が望まれる。同じく 2.1.6 項で説明したバランスフィールドを用いた検出系は low-pass filter (LPF)として作用する方式であり、これも市販の SEM に搭載されるエネルギーフィルターの一例として挙げられる(Schönjahn and Humphreys 2002, Kazemian *et al.* 2007)。前述の Schönjahn らが用いたのはこの方式であり、LPF によって Si の pn 構造のコントラストがあるエネルギー閾値を境に反転することを示しており、前述のように Patch field モデルをベースに p 領域と n 領域で SE のエネルギースペクトルのピークがシフトしていることが原因と推測している。また、エネルギーフィルターとして原理的に最も簡単なのが Retarding Field Analyzer(RFA)であり、RFA の応用として試料上に半球型のグリッド電極を配置して、グリ

ッド電極に印加する電界で追い返された電子のみを検出することで LPF として動作させる噴水型二次電子検出器(Foutain Secondary Electron Detector, FSED)が提案されている(Sekiguchi and Iwai 2015, Agemura *et al.* 2018)。FSED ではロックインアンプを使用することにより band-pass filter (BPF)として動作させることも可能である(揚村 2018)。FSED は、通常のアウトレンズ SEM のステージに検出ユニットをそのまま装着する方式であり、検出する SE のエネルギーや角度が WD に依存せず、シミュレーションによってそれらを簡単に推定できる点が優れているが、試料の観察領域に制限が生じるものと推測される。その他、トロイダル型(Khursheed and Hoang 2008, Hoang *et al.* 2011, Srinivasan and Khursheed 2015)のエネルギーフィルターも報告されている。トロイダル型は BPF として作用する方式でエネルギー分解能が優れているが、比較的大掛かりな検出器であるため半専用機としての扱いとなり、通常の SEM としての性能には制限が加わるものと考えられる。

以上のように、エネルギーフィルターは様々な方式が存在するが、フィルター作用で分類すると HPF、LPF、BPF の 3 種類に分類される。前述のように HPF と LPF は市販の SEM でも搭載されているものが存在するが、これらの手法はある閾値を境にそれ以上(HPF の場合)、またはそれ以下(LPF の場合)のエネルギー帯全ての信号が積算された形で検出される。前述の鶴見の例のように、HPF や LPF でも疑似的にエネルギースペクトルを取得することは可能である。また、閾値を変化させた 2 枚の画像を、画像演算で引き算することによって疑似的に BPF の画像を取得することが可能である。しかし、これらはあくまで疑似的なスペクトルや画像であり、信頼性に欠ける。それに対して、BPF は特定のエネルギー帯のみを選択的に検出でき、スペクトルや画像を形成することができる。従って、VC 強調に最も寄与するエネルギー帯を選択できる可能性がある。それに加えて、エネルギースペクトルと VC の関係性を調査することによって VC と SE エネルギーの関係を理解するための重要な知見を得られると考えられる。

本章では、市販の SEM に搭載される検出系を大きな改造なく、そのまま用いて簡易的に BPF 検出できる手法を開発し、VC を強調するための最適な条件の検討と、SE エネルギーと VC の関係の考察を行った。

3.2 BPF 検出系の評価

3.2.1 BPF 検出系の概要

実験装置として、日立ハイテク社製の冷陰極電界放出型 SEM(FE-SEM)である Regulus8220 を用いた。図 3.2.1 に、本装置における標準的な SE 検出系の模式図を示す。本装置はセミインレンズ型対物レンズを搭載しており、2 章で述べたように試料から発生した SE は対物レンズの漏洩磁場によって収束されて対物レンズを通過し、レンズの上方に配置された検出器で検出される。また、レンズ上方には、ウィーンフィルター(本装置では E x B システムと呼ぶ)が搭載されている。この原理は 2 章で述べたが、電場と磁場を直交させることにより、一次電子線を光軸上に保った状態で二次電子を検出器に効率的に引き込む E x B システムでは、一次電子に対しては電場によるクーロン力(F_E)と磁場によるローレンツ力(F_B)が逆方向に作用し釣り合うため、一次電子線を光軸上に保つことができる。一方で、SE に対しては F_E と F_B が同じ方向に働くため、検出器方向に効率よく引き込むことができる。E x B メッシュ電極を通過した SE は、検出器に印加された正のバイアス電圧(+10 kV)によって捕集され検出される。

図 3.2.1　日立ハイテク社製 Regulus8220 の SE 標準検出系の模式図

図 3.2.2 に本装置に標準搭載されている HPF 検出系とエネルギー範囲の模式図、図 3.2.3 に本研究で新たに検討する BPF 検出系と検出するエネルギー範囲の模式図を示す。HPF 検出系では、対物レンズ内に搭載された信号制御電極に負の信号制御電圧 V_c を印加する。この V_c によって形成される電界によって、低エネルギーの SE は追い返され、高エネルギーの SE のみが電界を通過して検出器に到達する。検出される SE の最低エネルギー(E_c)は V_c を変化させることによって変化させることができる。BPF 検出は、試料に正のバイアス電圧(V_b)を印加することと E x B をオフにすることによって実現する。正の V_b を印加することによって生じる試料上の静電界によって低エネル

ギーの SE が試料に引き戻されてトラップされる。これにより SE エネルギースペクトルは全体的にマイナス方向にシフトすると考えられる。この時、V_bによる静電界でトラップされない高エネルギーの SE のみが対物レンズ内に引き込まれる。この状態で E x B をオフにすると検出器への引き込み作用が無くなる。しかし、実際には検出器に印加されたバイアス電圧（+10 kV）による電界が E x B のメッシュ電極からわずかに侵入し、非常に弱い電界が光軸上に到達する。この弱い電界によって対物レンズ内に引き込まれた SE のうち低いエネルギーの SE のみが検出器に引き込まれる。つまり、正の V_bによる HPF 作用と、E x B をオフすることによる LPF 作用を組み合わせることによって、ある特定のエネルギー帯の SE のみを検出することができる。従って、検出するエネルギー帯の最低エネルギーは V_bによる電界(E_b)と一致する。そして、検出するエネルギー帯は V_bを変化させることによってシフトさせることができる。この BPF 検出系を実現する光学条件では、一次電子は V_bにより加速される。従って、この手法は V_{acc}に近い高エネルギー帯の検出には適用できない。つまり、コアロスピークやプラズモンロスピークの検出は困難である。

図 3.2.2　HPF 検出系と検出するエネルギー範囲の模式図

図 3.2.3　BPF 検出系と検出するエネルギー範囲の模式図

3.2.2 実験方法

BPF 検出系の基本性能の検証実験として、モンテカルロシミュレーションと SE エネルギースペクトルの比較、WD 依存性の評価、バンド幅(ΔE)の検証を行った。実験試料には、機械研磨と Ar^+ ミリングにより平坦化した Cu 多結晶基板を用いた。加速電圧は 5 kV、プローブ電流は約 100 pA に設定した。コントラストとブライトネスの設定を固定した状態で、0 V ≦ V_b ≦ ＋20 V の範囲で V_bを変化させて SEM 像を取得した。V_bのステップ(ΔV_b)は、SE エネルギースペクトルのピークが来る 0 V ≦ V_b ≦ ＋6 V ではΔV_b=0.33～0.5 V で細かいステップで、ピークを過ぎて裾となる+6 V ＜ V_b ≦ ＋20 V ではΔV_b=1～2 V で少し粗いステップでデータを取得した。この時、チャネリングコントラストの影響を抑制するため、デフォーカスの状態でデータを取得した。得られた SEM 像において、20×20 ピクセルにおける階調の平均値をプロットすることにより SE エネルギースペクトルを得た。2 章で述べたように SE のエネルギー分布は様々なモデルが提唱されているが、本実験で使用したモンテカルロシミュレーションのソフトでは、Streitwolf によるモデル(Simizu *et al.* 1976)：

$$E = \frac{RE_F - A(E_F + W)}{R - A} \tag{3.1}$$

$$A = \frac{E_0 - E_F}{E_0 - (E_F + W)} \tag{3.2}$$

が採用されている。ここで R は乱数(0 - 1)、E_Fはフェルミ準位、E_0は SE のエネルギー、Wは仕事関数である。BPF によるエネルギー分布とシミュレーションによるエネルギー分布を規格化して比較した。WD 依存性は WD = 3, 8, 12 mm でのエネルギースペクトルを比較することによって評価した。

バンド幅(ΔE)は、検出器に印加されたバイアス電圧の染み出しによって光軸上に生じた弱い引き込み電界の強さを調べることによって検証した。図 3.2.4 に ΔE 検証実験の模式図を示す。この実験は 3 つの仮定に基づく。1 つ目は、この弱い電界(E_y)は E x B エリア内($2l \times 2d$)に均一に生じている。2 つ目は、E x B のメッシュ電極に到達した SE は全て検出される($y_s > d$)。3 つ目は、試料から放出した SE は E x B エリアに到達するまでは光軸上を進んできたという仮定である。検出器に印加されるバイアス電圧をオン(+10 kV)、オフ(0 kV)で切り替えた際の SEM 像を観察し、視野の移動量から偏向量(Y_s)を測定した。加速電圧を V_{acc} = 1, 2, 5 kV と変化させて Y_sを調べた。この時、Y_sと V_{acc}には以下の関係が成り立つ(裏 2005)。

$$Y_S = E_y l L \frac{1}{V_{acc}} \tag{3.3}$$

従って、E_yは Y_sと V_{acc}^{-1}のグラフの傾きから求めることができる。ΔE は y_sと d の関係から以下のように求めることができる(裏 2005)。

$$y_s = \frac{E_y}{\Delta E} l^2 > d \tag{3.4}$$

$$\Delta E < \frac{E_y}{d} l^2 \tag{3.5}$$

図 3.2.4　ΔE検証実験の模式図

3.2.3 結果

BPF 検出系(WD = 12 mm)によって得られた SE エネルギースペクトルとモンテカルロシミュレーションによって得られた SE エネルギースペクトルの比較を図 3.2.5 に示す。両者の間でピーク形状は概ね一致しているが、0 eV 近傍と 6 eV 以上のエネルギー範囲においてバックグラウンド強度に差が見られた。0 eV 近傍での差はΔEによるものと推測される。6 eV 以上の範囲で見られた差はチャンバーやカラム内壁に BSE が当たった際に生じる SE3 などのノイズ信号の混入が原因と推測される。BPF によるエネルギースペクトルはピーク位置の評価程度には有効だが、バックグラウンドの増加によってオージェピークの確認などの分光学的な実験は困難である。

図 3.2.5　BPF 検出系(WD = 12 mm)によって得られた SE エネルギースペクトルとモンテカルロシミュレーションにより得られた SE エネルギースペクトルの比較

WD = 3, 8, 12 mm で SE エネルギースペクトルを比較した結果を図 3.2.6 に示す。WD = 12 mm と比較して WD = 3, 8 mm ではバックグラウンド強度が更に高い結果であった。WD が短いときには対物レンズを通過する BSE が増加するため、検出される SE3 も増加してバックグラウンド強度が増加すると考えられる。従って、像の空間分解能は低下するが、BPF 検出系にとっては WD = 10 – 12 mm の長めの WD 条件が適している。

図 3.2.6　WD を変化させて取得した SE エネルギースペクトル

V_{acc} = 1, 2, 5 kV にて Y_sを測定し、V_{acc}^{-1}に対してプロットした結果を図 3.2.7 に示す。このグラフの傾きと(3.1)式から E_yは 0.14 V/mm と求められた。従って、(3.4)(3.5)式からバンド幅ΔEは、ΔE < 0.9 eV ということが分かった。

図 3.2.7　Y_sの V_{acc}^{-1}依存性

3.3 半導体ドーパント構造の VC 改善

3.3.1 実験方法

HPF と BPF 検出系を用いて実際の半導体ドーパント構造の観察を行った。図 3.3.1 の模式図に示す、n 型 Si 上にドーパント濃度の異なる複数の p 型 Si 層を成長させたものを実験試料とした。このサンプルは、それぞれの層のドーパント濃度は不明だが抵抗率のみが分かっている(Sunaoshi *et al.* 2016)。このサンプルの断面を割断により作製した。

図 3.3.1　実験試料の模式図。n 型 Si 基板上に 4 層の p 型層がエピタキシャル成長されている。

加速電圧と WD はそれぞれ 1 kV、10 mm とした。プローブ電流は約 2 nA とした。HPF 検出系の場合は 0 V ≧ V_c ≧ −4.2 V、BPF 検出系の場合は 0 V ≦ V_b ≦ +5 V の範囲で SEM 画像を取得した。この時、コントラストとブライトネスは一定とした。得られた SEM 像において、p 型領域における 20×20 ピクセルの階調平均値を I_p、n 型領域における階調平均値を I_n として求めた。異なる 2 つの領域間のコントラスト値は次の式(3.6)で定義される。

$$C(\%) = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \cdot 100 \tag{3.6}$$

ここで I_1 と I_2 は異なる 2 つの領域における信号強度である。例えば、n 基板に対する各 p 層のコントラスト値を求める場合は、I_1 に I_p を、I_2 に I_n をそれぞれ代入する。その時の C を特に C_{pn} と表記する。BPF 検出系の場合、V_b に対して I_p や I_n をプロットすると SE エネルギースペクトルを得ることができる。

3.3.2 結果

HPF 検出系で取得した SEM 像を図 3.3.2 に示す。全ての画像において p 型層の方が n 型基板と比較して常に明るく観察された。V_c を変化させると p 型層の明るさが僅かに変化した。図 3.3.3 は C_{pn} を V_c に対してプロットしたグラフである。C_{pn} は 0 V > V_c > −0.6 V の領域では増加し、V_c = −0.6 V で最大値となった。一方で、C_{pn} は −0.6 V > V_c > −4.2 V で減少した。この結果から低エネルギーの SE が pn 構造を高コントラストで可視化するのに有効であることは分かるが、より詳細に検討するためには他の手段が必要であることがわかった。そこで、BPF 検出を試みた。

図 3.3.2　HPF 検出系を用いて取得した SEM 像。傾向を視覚的に分かりやすくするため、画像処理によってコントラストとブライトネスを調整した。

図 3.3.3　コントラストとブライトネスを一定にした生画像から抽出した C_{pn}

BPF 検出系で取得した SEM 像を図 3.3.4 に示す。V_b ≧ 0.75 V では従来通り p 型層の方が n 型領域よりも明るかったのに対して、V_b ≦ 0.5 V では n 型領域の方が明るく観察された。つまり、低エネルギーの領域ではコントラストの反転が見られた。図 3.3.5 は V_bに対する C_{pn}のグラフである。C_{pn}は 0 V ≦ V_b ≦ 1.25 V で急激に増加し、V_b = +1.25 V で最大値となり、V_b ≧ 1.25 V ではわずかに減少した。低エネルギー側で C_{pn}が負の値を取っているのはコントラスト反転が起こっていることを表している。図 3.3.6 は p 型層同士(P1/P2、P2/P3、P3/P4)のコントラスト値(C)をプロットしたグラフである。pn 間のコントラスト(C_{pn})と比較すると全体的にコントラストが低いが、最大値を取る V_bは V_b = 1.25～1.5 V であり C_{pn}と近い傾向を示した。図 3.3.7 は V_bに対して信号強度 I_p、I_nをプロットしたグラフであり、それぞれの層から発生した SE のエネルギースペクトルを表している。n 型領域のスペクトルが最も低エネルギー側にピークを持っ

ていた。p 型層の方が高エネルギー側であり、かつ抵抗率に応じて僅かに高エネルギー側にシフトしていることが分かる。

図 3.3.4　BPF 検出系を用いて取得した SEM 像。傾向を視覚的に分かりやすくするため、画像処理によってコントラストとブライトネスを調整した。

図 3.3.5　コントラストとブライトネスを一定にした生画像から抽出した C_{pn}

図 3.3.6　p 型層同士(P1/P2、P2/P3、P3/P4)の C

図 3.3.7　コントラストとブライトネスを一定にした生画像から抽出し、
V_b に対して信号強度 I_p、I_n をプロットしたグラフ

3.3.3 実験結果に対する考察

HPF 検出系と BPF 検出系の最適な条件は、それぞれ C_{pn} が最大値となった $V_c = -0.6$ V、$V_b = +1.25$ V であると考えられる。図 3.3.8 は、HPF 検出系と BPF 検出系の最適条件に加えて、標準の SE 検出系で取得した SEM 像とラインプロファイル(0 – 1 にノーマライズした)の比較である。標準の SE 検出系では各層間のコントラストが不鮮明であるのに対して、HPF 検出系と BPF 検出系の最適条件下では両者とも階段状のコントラストが得られており、各層を明確に区別することができる。標準の SE 検出系や HPF 検出系の $0\ \mathrm{V} > V_c > -0.6$ V では、通常のコントラスト($I_p > I_n$)を示すエネルギー帯と反転したコントラスト($I_p < I_n$)を示すエネルギー帯の信号を同時に取得することから、それらの反転したコントラストがお互いに打ち消し合うことによってトータルのコントラスト低下が起こったと考えられる。従って、反転するコントラストを示すエネルギー帯の信号を抑制するためのエネルギー選別条件($V_c = -0.6$ V)が VC を強調するために重要である。なお、HPF や BPF と比較して、通常の SE モードのラインプロファイルは、0 – 1 にノーマライズする際に低コントラストのプロファイルを無理やり引き延ばしているため、ノイズが増幅して見えている。

図 3.3.8　HPF 検出系と BPF 検出系の最適条件、及び通常の SE 検出系の比較

BPF 検出系に対する HPF 検出系のメリットは信号強度であり、低いプローブ電流でも十分なコントラストが得られる点である。半導体デバイスの構造はますます微細化が進んでおり、実際の現場での SEM 観察では電子線照射に起因するサンプルのダメージが深刻な課題となっているため、出来るだけ低いプローブ電流を使用することが望まれている。それに対して、BPF 検出系のメリットは各エネルギー帯の像を取得でき、かつ SE のエネルギースペクトルが得られることである。

3.3.4 pn 構造のコントラスト形成に対する考察

2 章で述べたように、半導体 pn 構造における通常のコントラスト形成を説明するモデルとして主に、Perovic らによる Band bending model(Perovic *et al.* 1995)、Sealy らによる Patch field model(Sealy *et al.* 2000)、El-Gomati らによる Metal-semiconductor contact model(El-Gomati *et al.* 2005)、の 3 種類が提唱されている。本研究では、真空チャンバーに入れる前に短時間ではあるがサンプルが大気に触れていること、チャンバー内の真空度が超高真空レベルではない(10^{-5} Pa オーダー)ことなどから、観察面にはカーボンコンタミネーションが存在していると考える。従って、カーボンコンタミネーションの存在を前提とした Metal-semiconductor contact モデルをベースに pn 間のコントラスト反転について考察を進める。

前述のように SE エネルギー選別による pn 間のコントラスト反転は Schönjahn らにより過去に報告されている(Schönjahn and Humphreys 2002)。Schönjahn らによる実験で使用された FEI 社製 XL30 には 3 組の対向電極により、検出器に到達する SE の最大エネルギーの制御（つまりバランスフィールドによる LPF 検出系）を実現できるとされ、Si 系 pn サンプルにおいてコントラスト反転が観察されている。LPF 検出系はコントラスト反転が起こる低エネルギー帯の信号を強調するには良い手法である。しかし、常に低エネルギー帯の信号が検出されるため、p 領域の方が明るく（通常のコントラスト）観察される比較的高エネルギー帯の信号を強調するのには適さない。それに対して、本研究で用いた BPF 検出系は低エネルギー帯と高エネルギー帯のそれぞれを強調するのに適している。Schönjahn らは pn 間のコントラスト反転について、Patch field model をベースに、ビルトインポテンシャルの存在によって低エネルギーの SE エネルギーがシフトするためであると考察している。本研究においても、図 3.3.7 の結果を考慮すると低エネルギー帯での SE エネルギーがシフトしていることは同意する。しかし、Patch field model は清浄表面において適用されるモデルであるため、現実に合わないと考える。既に述べたように本研究ではコンタミネーションの存在を前提とする Metal semiconductor contact モデルをベースに SE エネルギーシフトを考察する。図 3.3.9 に SE エネルギーシフトのモデル図を示す。Metal semiconductor contact モデルによると、n 領域と p 領域のどちらも SE が放出されるのは価電子帯の上端付近である(El-Gomati *et al.* 2005)。SE 放出に必要なエネルギーは p 領域と n 領域の間で差(E_s)がある。この E_s が SE のエネルギーシフトを引き起こす要因であると考える。本サンプルの実際のドーパント濃度は不明であるが、ドーパント濃度は抵抗率から次の式(3.7)(3.8)から求めることができる。

$$N_A = \frac{1}{e\mu_p\rho} \tag{3.7}$$

$$N_D = \frac{1}{e\mu_n\rho} \tag{3.8}$$

ここで N_A はアクセプター濃度(10^{18} cm^{-3})、N_D はドナー濃度(10^{16} cm^{-3})、e は素電荷(1.602×10^{-19} C)、μ_p は電子移動度、μ_n は正孔移動度である。E_s は E_v の差から求められ、それは基本的にビルトインポテンシャルと一致する。従って、E_s は次の式(3.9)から求められる。

$$E_S = k_B T \ln\left(\frac{N_A N_D}{{n_i}^2}\right) \tag{3.9}$$

ここで k_B はボルツマン定数(1.38×10^{-23} J/K)、T は室温(293K)、n_i は真性キャリア濃度である。n 層と P4 層間の E_s は 0.536 V と算出された。実験的に得られたスペクトルの平均エネルギーシフト($\Delta\mu$)は次の式(3.10)で求められる(Han *et al.* 2019)。

$$\Delta\mu = \frac{\sum I_1 V_b}{\sum I_1} - \frac{\sum I_2 V_b}{\sum I_2} \tag{3.10}$$

ここで I_1 と I_2 は異なる 2 つの領域における信号強度である。n 領域では 0 V ≦ V_b ≦ 1 V、p 領域では 0 V ≦ V_b ≦ 1.25 V で V_b の範囲を限定した。N と P4 領域間における $\Delta\mu$ は 0.249 V と見積もられた。以上から、通常の SEM では得られない pn 間のスペクトルシフト量を、実験的かつ定量的に取得することができた。しかし、E_s と $\Delta\mu$ は一致しなかった。この不一致の原因としては、カーボンコンタミネーションによる信号強度の減衰、BSE 信号の混入、データ点数が少なすぎるなどが挙げられる。E_s は p 領域内のドーパント濃度の異なる 4 層においても発生するものと考えられる。P4/P3, P3/P2, P2/P1 間の E_s はそれぞれ 0.041 V, 0.042 V, 0.59 V であった。これらの間の $\Delta\mu$ は 0.0046 V, 0.0025 V, 0.0056 V であった。やはり E_s と $\Delta\mu$ は一致しなかった。以上から、本研究で検討した BPF 検出系は SE エネルギースペクトルのピーク位置などの定性的な評価には有効だが、定量的な評価に使用するには更なる改良が必要であると考える。

図 3.3.9　metal semiconductor contact モデルをベースとした SE エネルギーシフトを引き起こす SE 放出に必要なエネルギーの pn 間での差を表す模式図。
(E_F：フェルミ準位、E_c：伝導帯、E_v：価電子帯)

3.4 本章のまとめ

本章では、FE-SEM 商用機をベースとして、SE に対する新規 BPF 検出法を開発した。BPF 検出法は、試料ステージに正のバイアス電圧を印加して低エネルギーSE を抑制することと、(SE を効率的に検出器に引き込むための)E x B システムをオフにして高エネルギーSE の検出器への引き込みを抑制することで実現する。バイアス電圧を変化させることによって、検出するエネルギー帯をシフトさせることができる。この BPF 検出法によって、ある特定のエネルギー帯の SE を検出して SEM 像を形成できる。またバイアス電圧変化に対して、得られた SEM 像の明るさをプロットすることで、SE のエネルギースペクトルを反映したグラフが得られる。

まず、BPF の基本性能評価として、モンテカルロシミュレーションで理論的に得られたエネルギースペクトルと BPF 検出法によって実験的に得られたエネルギースペクトルの比較、WD による影響、バンド幅の見積りを行った。エネルギースペクトルとしては、ピーク位置やピーク付近のスペクトル形状はほぼ一致したものの、BPF で得られたスペクトルの方がバックグラウンドが高い傾向が見られた。これは BSE 信号の混入などが原因であると考えた。BSE の混入が起きやすい短 WD の場合、バックグラウンドが増加するため、BPF 検出のためには 10～12 mm 程度の比較的長い WD 条件が適している。バンド幅は、E x B システムをオフにした状態で、検出器に印加されるバイアス電圧由来の微小電界を見積もることで計算し、結果 0.9 eV 程度であることが分かった。

BPF 検出法を、半導体ドーパント構造(Si の pn 構造)の VC 強調へ適用した。従来の HPF の場合は p 型領域が n 型領域よりも常に明るく観察されたのに対して、BPF の場合は $V_b = 0.75$ V 程度で p 型領域と n 型領域の間でコントラスト反転が生じた。また、p 型領域と n 型領域でエネルギースペクトルを比較した結果、ピーク位置に差が見られた。このピークシフトは M-S モデルをベースとして、SE が発生する価電子帯の上端のエネルギー準位差が影響しているとして考察した。しかし、ピークシフト量の計算値と実験値は一致しなかった。この原因としては、BSE 信号の混入、バンド幅の存在、などが影響していると考えた。従って、本手法は SE のスペクトルのピーク位置を確認するなど、定性的な評価は可能だが、ピークシフト量の確認など定量的な手法としては改善の余地があると結論付けた。

3.A 補足

3.A.1 各種観察条件の検討

3.3 節で示した半導体ドーパント構造の VC 強調では、HPF 検出系と BPF 検出系を用いたエネルギーフィルター条件を中心に検討結果を示した。実際には、エネルギーフィルター条件以外にも、V_{acc}、I_p、WD の最適条件の検討を行ったのでここに示す。実験試料として、第 2 章の図 2.2.10 で用いた太陽電池の割断面を用いた。この太陽電池は、ドーパント濃度不明だが、p 型基板の最表面に厚さ約 1 μm の n 型層が形成されており、単純な pn 構造となっている。基本的にはピラミッド状の構造となっており、図 3.A.1 に示すように、割断の位置によって断面の見え方が変化する。また、場所によっては綺麗にピラミッド構造が形成されずに不定形となっている個所も存在する。従って、不定形の位置で割れている個所は断面の形状も不定形となる。本項における検出方法としては、HPF 検出系、BPF 検出系ともに使用せず、V_c と V_b はともに 0 V の状態で検討を行った。

図 3.A.1　太陽電池の割断位置と断面構造の模式図

V_{acc} = 1～5 kV の範囲で V_{acc} を変化させて取得した SEM 像を図 3.A.2 に、V_{acc} に対する C_{pn} の変化を図 3.A.3 に示す。図 3.A.2 の SEM 像は、試料に対して 90° 回転させて撮影した。I_p と WD は、それぞれ 500 pA、8 mm に設定した。コントラストとブライトネスの設定は固定してデータ取得した。V_{acc} が低いほど C_{pn} が高い傾向が見られ、V_{acc} = 1 kV で最大値を取った。従って、半導体ドーパント構造の VC 強調には、V_{acc} = 1 kV が最適条件と判断した。

図 3.A.2　V_{acc}を変化させて取得した太陽電池断面の SEM 像

図 3.A.3　V_{acc}に対する C_{pn}の変化

I_p = 0.25～2.0 nA の範囲で I_p を変化させて取得した SEM 像を図 3.A.4 に、I_p に対する C_{pn} の変化を図 3.A.5 に示す。V_{acc} と WD は、それぞれ 1 kV、8 mm とした。コントラストとブライトネスの設定は固定してデータ取得した。I_p≦1.0 nA では、I_p が高いほど C_{pn} が僅かに減少したものの、I_p = 2 nA では再び上昇している。但し、C_{pn} の変化は最大でも 1 程度であり、この範囲では I_p の VC への影響は小さいと考えられる。I_p に関しては、VC 強調に関わらず SEM 像の SNR が向上することと、本実験では高い空間分解能が必要ではないことから、I_p = 2.0 nA を最適条件と判断した。

図 3.A.4　I_p を変化させて取得した太陽電池断面の SEM 像

図 3.A.5　I_p に対する C_{pn} の変化

WD = 2〜15 mm の範囲で WD を変化させて取得した SEM 像を図 3.A.6 に、WD に対する C_{pn} の変化を図 3.A.7 に示す。V_{acc} と I_p は、それぞれ 1 kV、500 pA とした。コントラストとブライトネスの設定は固定してデータ取得した。この WD の範囲では、一貫して WD が長い方ほど C_{pn} が高い傾向が見られた。これは前述のように、WD が長いほど BSE 信号の混入が減るためと考えられる。但し、WD = 2〜10 mm と比較して、WD = 10〜15 mm の変化量は大きくない。また、WD が長すぎる条件では、空間分解能と SNR の減少が著しいため、本実験での最適条件は WD = 10 mm と判断した。

図 3.A.6　WD を変化させて取得した太陽電池断面の SEM 像

図 3.A.7　WD に対する C_{pn} の変化

3.A.2 エネルギーフィルターの代替手段

3.3.3 項および 3.3.4 項で述べたように、p 領域と n 領域の間で SE のエネルギースペクトルがシフトしており、このため低エネルギーの領域において信号強度が反転すると考えられる。HPF 検出系においては、この反転した領域を除外することによって、pn 間のコントラストを強調できたと考えられる。本研究で用いた装置では、対物レンズ内に搭載された信号制御電極に負のバイアス電圧 Vc を印加することによって、HPF 検出系を実現した。一方で、本研究で検討した BPF 検出系でステージに印加した正のバイアス電圧 V_b も、単体で見れば HPF と同等の効果があると考えられる。本項では、エネルギーフィルター機能が無い SEM の場合の代替手段として、ステージバイアスによる HPF 検出系による効果を検証した結果を示す。

本実験では、2.2 節で述べたブースター光学系を有する日立ハイテク社製 SU7000 FE-SEM を用いた。SU7000 はインカラムの SE、BSE 検出器を搭載しているが、エネルギーフィルター機能は搭載していない。ステージに正のバイアス電圧を印加することによって、低エネルギーの電子の軌道を変えて、高エネルギー電子のみを検出器に到達させることができる(すなわち、HPF の代替手段)。この手法を、SE に対する HPF に適用しドーパント VC の強調に使用可能かどうかを検証した。ブースター光学系では、ブースター電圧による電界によって、SE や BSE がレンズ内に引き込まれ、インカラムの検出器で検出される。ブースター電極による引き込み電界が無い場合は、例えばステージに+1 V 印加すれば 1 eV 以下のエネルギーの SE が追い返されると想定できる。しかし、ブースター電極による引き込み電界が存在する場合は、ステージに印加したバイアス電圧と追い返される SE のエネルギーの関係は単純ではない。

評価用サンプルとして、3.A.1 項と同様に太陽電池の割断面を用いた。この太陽電池は、表面はピラミッド型の形状となっており、ドーパント濃度は不明だが単純な pn 接合の構造を有する。

ステージバイアス電圧を変化させて取得した SE 像を図 3.A.8 に示す。V_b=0 kV では、最表面が暗く見えており、pn 間の VC のようにも見えるが、界面がはっきりとしない。その後、V_bを上げていくと、V_b≧0.7 kV で pn 間のコントラストが徐々に向上していき、V_b=0.74～0.78 kV では鮮明に確認できる。(3.6)式で定義した C_{pn} を求めて、V_b に対してプロットした結果を図 3.A.9 に示す。0≦ V_b≦0.7 では C_{pn}=2 程度なのに対して、V_b=0.74～0.76 kV で急激に上昇し C_{pn}=3.8 程度となる。これ以上の V_bでは、VC を強調するのに最適なエネルギー帯の SE が抑制され、高エネルギーの SE や BSE が主体となるため、コントラストが低下していく。

以上の結果から、エネルギーフィルター機能を搭載していない SEM においても、ステージバイアスによって HPF と同様の作用が得られ、pn 間のコントラストを強調できることが分かった。

図 3.A.8　ステージバイアス電圧を変化させて取得した SE 像
（V_{acc}：2 kV、I_p：340 pA、WD：6 mm）

図 3.A.9　　V_bに対する C_{pn}の変化

第 4 章　エネルギー・角度選別反射電子を用いた組成コントラストの強調

4.1 はじめに

第 3 章では SE のエネルギー選別について議論した。第 4 章では BSE のエネルギー・角度選別について議論する。第 2 章で述べたように、従来から用いられるアウトレンズ検出系は、試料室内に設置された E-T 検出器で SE を、対物レンズの下に設置された Robinson 検出器もしくは半導体検出器で BSE を検出する極めて単純な検出系であり、得られる像の解釈は単純に SE 像、BSE 像という区別だけで不都合は生じなかった。一方、現代の高分解能タイプの SEM は、短焦点化のためにセミインレズ方式や静電界磁界複合レンズ方式の光学系が採用されており、磁場や静電場の影響で SE や BSE が対物レンズ上方に吸い上げられる。それらの信号をカラム内に配置した検出器で検出するインレンズ検出系が採用されるが、インレンズ検出系では SE と BSE が複雑な軌道を取るため、信号弁別の難易度が高くなる。2.1.6 項で示したように、複雑な軌道を取る SE と BSE を分離するために、検出器の配置に加え、エネルギーフィルターや制御電極の追加など、装置によって様々な工夫が為されている。しかし、検出系が複雑化したことによって、アウトレンズ検出系では得られなかったコントラストが取得でき、単純に SE 像と BSE 像という区別では解釈が困難になってきている(関口 2016)。SEM ユーザーは、このような検出系の特性をブラックボックスとして受け入れて観察せざるを得ないのが現状だが、SEM コントラストの統一的な解釈に困難が生じている。そこで、2.1.7 項で説明したアクセプタンスマップの概念を導入することで、検出系の特性を議論することが可能となる。但し、アクセプタンスの推定には装置の設計情報が必要となるため、その報告例は限られる(Kazemian *et al.* 2007)。Kumagai ら(Kumagai and Sekiguchi 2009, 2013)は、実験的にアクセプタンスマップの推定を試みているが、エネルギー範囲を評価するのみにとどまっている。また、将来的な展望として、MEMS を応用した小型の電子源を試料位置に配置して、エネルギーと放出角度を制御して電子を打ち出し、検出器の応答を計測することでアクセプタンスマップを推定する方法を提案している(熊谷 2015)。Tandokoro ら(Tandokoro *et al.* 2018)は、Carl Zeiss 社製の FE-SEM で採用される GEMINI レンズの構造を特許公報から推測し、シミュレーションによってアクセプタンスマップを求めた結果を報告している。Agemura らは、仮想的に設計したブースター光学系 SEM のインレンズ検出系に対して、WD を変化させた際にアクセプタンスマップが変化していくことを電子軌道シミュレーションにより詳細に調べている(Agemura and Sekiguchi 2018)。本章では、著者が所属する日立ハイテク社内で実施した電子軌道シミュレーションによるアクセプタンスマップの一部を公開し、光学条件の変化によるアクセプタンスマップの変化について議論する。

本章では、アクセプタンス最適化による複合材料のコントラスト強調をターゲットとする。複合材料は様々な物理的・化学的性質を組み合わせた物性を実現できるため、広く研究されている。カーボンナノチューブ(CNT)とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の複合膜も注目される複合材料の一つである。この CNT/PTFE 複合膜は PTFE の耐腐食性と CNT の導電性の両方を兼ね備えた物性を実現することができる。例えば、ステンレススチールの板上に成膜した CNT/PTFE 複合膜は燃料電池のセパレータの腐食防止膜としての応用が期待されている(Show and Itabashi 2008, 2009)。CNT/PTFE 複合膜の導電性は PTFE 膜中の CNT フィラーの分散状態に左右される

ため、CNT と PTFE の分散状態の評価が重要となる。SEM はこのような材料の解析に用いられる。図 4.1.1 はアウトレンズ SEM を用いて、従来の典型的な観察条件(V_{acc} = 5 kV)で観察した CNT/PTFE 複合膜の SE 像と BSE 像である。CNT と PTFE は SE 像で捉えられた表面形状によってある程度の識別は可能だが、BSE 像の組成コントラストは不明瞭であり、両者をはっきりと識別することは困難である。このような有機物同士の複合材料は、平均原子番号差が小さいことやビームの散乱領域の広がりが大きいことによって表面情報が減少することなどから、従来の観察条件で観察した BSE 像では組成コントラストを得ることが困難であると考えられる。このような材料の観察には、1 keV 以下の極低加速電圧によって散乱領域を抑えた観察条件が有効である。

本章では、観察条件の変化によるアクセプタンスへの影響を電子軌道シミュレーションにより推定し、実際の CNT/PTFE 複合膜の観察結果と比較して CNT と PTFE を識別するための最適なアクセプタンス条件について検討した。

図 4.1.1　アウトレンズ SEM を用いて従来の観察条件(V_{acc} = 5 kV)で観察した CNT/PTFE 複合膜の(a)SE 像と(b)BSE 像

4.2 方法

実験装置は、第 3 章と同じく Regulus8220(日立ハイテク)を用いた。2.1.4 項で述べたように、試料に負のバイアス電圧を印加すると、試料と対物レンズの間に静電界が生じて一次電子線に対して減速作用を生じる。この減速電界によって色収差と球面収差が低減され、特に低加速条件における分解能が向上する(Munro *et al.* 1988)。この時、照射電圧 V_iは加速電圧 V_{acc}とバイアス電圧 V_dの差で表される($V_i = V_{acc} - V_d$)。V_iを一定にしたまま V_dを増加させると、色収差係数 C_Cが低減する。従って、分解能を向上させるという目的においては V_dを増加させることが有効である。しかし、V_dを増加すると SE と BSE の軌道が変化するため、次節で示すように検出される信号にも影響を及ぼす。

CNT/PTFE 複合膜の観察では、電子線の散乱体積を小さくして最表面の情報を捉えることが重要なため、極低照射電圧条件(本実験では 0.3 kV を使用)が有効である。本装置では、減速電界を使用した極低照射電圧条件下において 2 種類の検出器(上段検出器、中段検出器)が使用できる。図 4.2.1 に、この光学系における上段、中段検出器の信号検出系の模式図を示す。V_dによって生じる静電界は一次電子にとっては減速作用を生じるが、試料から放出された SE と BSE にとっては、上方への加速作用を生じて軌道を変化させる。SE と BSE は、どちらも変換電極に衝突して SE3 に変換されて検出器で検出される。本装置では、中段検出器に対するエネルギーフィルターは搭載していないが、上段検出器には変換電極の手前にエネルギーフィルターが搭載されている。このエネルギーフィルターはメッシュ電極にフィルター電圧(V_f)を印加し、それによって生じる電界よりも高いエネルギーの電子のみを通過させる HPF 方式である。従って、エネルギーの低い SE 信号を抑制してエネルギーの高い BSE 信号を検出することができる。SE と BSE のエネルギーは V_dによる加速作用によって増加するため、V_fは V_dを考慮して設定する必要がある。例えば、$V_i = 0.3$ kV で $V_d = 0.5$ kV の場合、SE のエネルギーは 500 – 550 eV、BSE のエネルギーは 550 – 800 eV となる。従って、SE 信号を抑制するためには少なくとも $V_f > 550$ V に設定する必要がある。本論文では、分かりやすさのためにエネルギー閾値を決める閾値電圧(V_{th})を $V_{th} = V_f - V_d$ と定義する。

図 4.2.1　日立ハイテク社製 Regulus8220 の試料バイアス電圧印加時の検出系模式図（(a)上段検出器、(b)中段検出器）

検出される電子のエネルギーと放出角度の分布であるアクセプタンスマップを、電子軌道シミュレーションプログラム(Ose *et al.* 1999)を用いて算出した。2.1.7 項で説明したように、このマップは信号検出系の特長を理解し、SEM 像の持つ情報を解釈するのに重要な情報である(Agemura and Sekiguchi 2018)。BSE のうち非弾性散乱過程をほとんど受けずに(エネルギーを損失せずに)放出された LLE を選択的に取得することで組成コントラストを強調できるため(Nagoshi *et al.* 2013, Cid *et al.* 2016)、SE の場合だけでなく、BSE の場合においてもエネルギー選別は重要である。また、検出される BSE の放出角度分布は組成コントラストと形状コントラストのどちらが強調されるのかを決めるため、角度分解は重要である。高角度散乱 BSE は組成コントラストを、低角度散乱 BSE は形状コントラストを強調できる。図 4.2.1 に示したように、上段と中段の 2 種類の検出器を使い分けることにより、高角度散乱 BSE と低角度散乱 BSE をある程度分離して検出することができる。しかし、WD や V_dなどの条件によって BSE の軌道が変化するため、それに伴ってこれら 2 つの検出器で検出される BSE の放出角度分布も変化する。本研究では、V_dと V_{th}を中心に観察条件がアクセプタンスに与える影響を電子軌道シミュレーションによって調べた。

実験試料として、4.1 節で述べたステンレススチール上の CNT/PTFE 複合膜を使用した。V_iとプローブ電流はそれぞれ 0.3 kV、約 200 – 300 pA に設定した。コントラストとブライトネスの設定を一定にして V_{th} = 0.1, 0.2 kV で SEM 像を取得した。得られた画像から CNT 領域と PTFE 領域の平均グレーレベル(20×20 ピクセル)(CNT 領域：I_C、PTFE 領域：I_P)を抽出した。式(4.1)で定義される CNT 領域と PTFE 領域の間のコントラスト値を調べて V_{th}が画像に与える影響を評価した。

$$C(\%) = \frac{I_P - I_C}{I_P + I_C} \cdot 100 \tag{4.1}$$

また、$V_d = 0.5, 3.5$ kV で中段検出器を用いて SEM 像を取得し、ラインプロファイルを比較することによって V_dが凹凸情報に与える影響を調べた。アクセプタンスマップと得られる像情報の関係を、V_{th}と V_dの実験結果とシミュレーションで推定したアクセプタンスマップを比較して考察した。

4.3 結果

4.3.1 アクセプタンスマップの推定

$V_i = 0.3$ kV、$V_{th} = 0.1$ kV の条件における上段、中段検出器のアクセプタンスマップを算出し、図 4.3.1 に模式的に示した。高角度散乱 BSE は上段検出器で検出され、中角度散乱 BSE は中段検出器で検出されている。中段検出器にはエネルギーフィルターが無いため、比較的高いエネルギー帯の SE も中段検出器の信号に混入している。上段検出器についてはエネルギーフィルターによって 100 eV 以下のエネルギーの BSE と SE は検出されていない。

図 4.3.1　$V_i = 0.3$ kV、$V_{th} = 0.1$ kV の条件における上段、中段検出器のアクセプタンスマップを模式的に示した図

$V_i = 0.3$ kV において WD、V_d、V_{th}がアクセプタンスマップに及ぼす影響を調べた。WD は 1.5 – 6 mm の間で変化させたが、この範囲ではアクセプタンスマップに与える影響は大きくなかったため、ここでは結果を示さない。WD = 1.5 mm と 6 mm の間で放出角度分布とエネルギー分布のシフト量はそれぞれ 10 deg. / 20 eV 程度であった。V_{th}を 0.1 kV から 0.2 kV に変化させた際のアクセプタンスマップを算出し、図 4.3.2(a)に示した。上段検出器のエネルギー範囲の変化は V_{th}から予想される通りの結果であった。この結果から、V_{th}を V_iに近い値に増加させることで、たとえ極低照射電圧条件下でも、LLE が上段検出器で検出できる可能性がある。V_{th}は中段検出器のアクセプタンスマップには影響しなかった。

V_dを 0.5 kV から 2.5 kV に変化させた際のアクセプタンスマップを算出し、図 4.3.2(b)に示した。中段検出器のアクセプタンスマップに関してはエネルギー分布と放出角度分布の両方が V_dによって変化した。高い V_dの条件では低角度散乱 BSE が、低い V_dの条件では中角度散乱 BSE が中段検出器で検出された。低い V_dの条件では SE 信号が中段検出器に混入したが、高い V_dの条件では SE 信号は混入しなかった。上段検出器の放出角度分布に関しては、V_dを高くすることによって僅かに低角度方向にシフトした。この V_dの変化がアクセプタンスマップに与える影響について、図 4.3.3 に示す BSE の軌道変化の模式図を用いて説明する。BSE の軌道は簡単のために 3 種類の放出角度(高角度 / 中角度 / 低角度)に分けている。既に述べたように V_dによって形成される静電界により、SE と BSE は上方への加速作用を受けるため、BSE の放出角度は全体的に高角度側に曲げられる。低角度散乱 BSE は、低い V_d条件と高い V_d条件の両方において中段検出器で検出される。中角度散乱 BSE は、低い V_d条件では中段検出器で検出され、高い V_d条件下では上段検出器で検出される。高角度散乱 BSE は、低い V_d条件では上段検出器で検出され、高い V_d条件下では変換電極の中心穴を通過するため検出されない。つまり、V_dを上げると、上段・中段検出器のアクセプタンスは低角度方向にシフトする。一方で、この静電界による軌道変化は、低エネルギー電子ほど強く影響を受ける。従って、低角度・中角度散乱 BSE のうち低いエネルギーの電子は、高い V_d条件では中段検出器の中心穴を通過するため検出されない。つまり、V_dを上げると、中段検出器のアクセプタンスは高エネルギー方向にシフトする。但し、上段検出器の検出エネルギー帯は V_{th}により決まるため V_dの影響を受けない。

(a) (b)

図 4.3.2 (a) V_{th}が上段、中段検出器のアクセプタンスマップに与える影響
(V_{th}を 0.1 kV から 0.2 kV に変化させた)、
(b) V_dが上段、中段検出器のアクセプタンスマップに与える影響
(V_dを 0.5 kV から 2.5kV に変化させた)

図 4.3.3　V_d条件変更による BSE 軌道変化の模式図。軌道は簡単のため、3 種類の放出角度(高角度 / 中角度 / 低角度)に分けている。

以上、WD, V_d, V_{th}が上段、中段検出器のアクセプタンスに与える影響を調べた。高角度散乱 BSE は上段検出器で、中角度散乱 BSE と比較的高エネルギーな SE が中段検出器で検出された。V_{th}を変更することによって、上段検出器で検出される信号のエネルギー閾値を変化させることができ、LLE 信号を取得することができる。V_dを変更することによって、中段検出器で検出される信号のエネルギー分布と角度分布の両方が影響を受ける。

4.3.2 CNT/PTFE 複合膜の観察

V_{th} = (a) 0.1 kV, (b) 0.2 kV と変化させて上段検出器で取得した SEM 像を図 4.3.4 に示す。V_{th} = 0.1 kV では、PTFE 領域の明るさが不均一であるのに対して、V_{th} = 0.2 kV では均一な明るさとなった。図 4.3.4 中の点線で囲った領域から CNT 領域と PTFE 領域のそれぞれの輝度 I_C, I_Pを抽出し、式(4.1)を用いてコントラスト値 Cを計算した。その結果、V_{th} = 0.1 kV では C = 1.2%、V_{th} = 0.2 kV では C = 9.3%であった。V_{th} = 0.2 kV では V_{th} = 0.1 kV と比較してコントラストが向上している。V_{th} = 0.1 kV では、エネルギーフィルターで除去し切れなかった SE 信号が混入したことにより、形状コントラストが強調された、もしくはチャージアップの影響が重なったと考えられる。V_{th} = 0.2 kV では V_{th} = 0.1 kV よりも LLE 信号が主体になったと考えられ、CNT と PTFE 間のコントラストを強調することができた。CNT(C:6)と PTFE($(C_2F_4)_n$:8)は平均原子番号の差が小さいが、密度や導電性の差などが信号量に影響を与えてコントラストが得られたものと考えられる。この条件下では、CNT と PTFE を容易に識別することができる。

図 4.3.4　V_{th} = (a) 0.1 kV, (b) 0.2 kV と変化させて上段検出器で取得した CNT/PTFE 複合膜の SEM 像(V_i = 0.3 kV)

V_d = (a) 0.5 kV, (b) 3.5 kV と変化させて中段検出器で取得した SEM 像を図 4.3.5 に示す。V_d = 3.5 kV の像は V_d = 0.5 kV の像と見比べると PTFE 領域が電子線照射によるダメージでシュリンクしてしまっているようにも見えるが、V_d = 3.5 kV の像の方が V_d = 0.5 kV の像よりも先に観察されたため、この見え方の違いはシュリンクによるものではない。図 4.3.6 は、図 4.3.5 の一部を拡大して、図中のライン部からプロファイルを抽出し比較したものである。比較しやすくするためにラインプロファイルの強度は 0 – 1 に規格化している。例えば D = 600 – 700 nm の領域に着目すると、V_d = 3.5 kV における PTFE 領域の凹凸情報は、V_d = 0.5 kV よりも強調されていることが分かる。しかし、D = 50 – 350 nm, 420 – 550 nm の領域のように深く奥まった場所に着目すると、V_d = 3.5 kV では信号が弱く暗すぎるため構造を把握することが困難である。それに対して、V_d = 0.5 kV ではこのような奥まった場所においても、十分明るく観察され構造を容易に把握することができる。PTFE 領域における凹凸情報は浅く埋まって存在する CNT の分散を反映している可能性があり、組成情報と同様に重要である。本サンプルにおいては、V_d = 0.5 kV の像が凹凸情報を把握するのに適していることが分かった。

図 4.3.5　V_d = (a) 0.5 kV, (b) 3.5 kV と変化させて中段検出器で取得した CNT/PTFE 複合膜の SEM 像(V_i = 0.3 kV)

図 4.3.6　V_d = (a) 0.5 kV, (b) 3.5 kV と変化させて中段検出器で取得した CNT/PTFE 複合膜の SEM 像の一部を拡大した画像と、それぞれの画像中の同一領域におけるラインプロファイルの比較

4.3.3 考察

本実験で示したように、像コントラストは観察条件に応じて劇的に変化する。観察条件によって変化する検出信号の特長は、4.3.1 項でシミュレーションによって求めたアクセプタンスマップと比較・検証することによって定性的に理解できる。BSE は組成と形状の両方の情報を併せ持っていることは広く知られている。図 4.3.7 に示すように、極低照射電圧条件下においても、組成情報は高角度散乱 BSE、形状情報は低角度散乱 BSE を選択的に取得することによって強調することができる。図 4.3.6 で議論したように形状コントラストが強すぎると、時には欲しい情報が得られない場合もある。今回の試料の場合は中角度散乱 BSE が形状を捉えるのに最適な信号であった。

図 4.3.7　アクセプタンスマップと、異なる放出角度成分の BSE 信号を用いて取得した CNT/PTFE 複合膜の SEM 像の比較（$V_i = 0.3$ kV）

実際には、SEM の機種が異なれば信号検出系も大きく異なるため、最適な観察条件も SEM のメーカーや機種によって異なると考えられる。4.1 節でも説明したように、アクセプタンスマップの概念を導入することによって、SEM 機種にとらわれず一般的な議論が可能となる。信号検出系は、対物レンズの方式に強く依存する。アウトレンズ方式では、対物レンズの磁場が試料表面に到達しないため、本実験で用いたセミインレンズ方式のように SE と BSE が収束して対物レンズ上方に上がっていく現象は起きない。試料室内に設置された E-T 検出器と対物レンズ直下に設置される Robinson 検出器もしくは半導体検出器が、それぞれ SE, BSE 検出器として使用される。しかし、実際には E-T 検出器には SE と BSE 信号が混在して検出されるため、E-T 検出器を純粋な SE 検出器として扱うのは困難である。また、本実験で行ったような極低照射電圧条件は、分解能の劣化と Robinson 検出器や半導体検出器の BSE 検出感度の問題から、アウトレンズ SEM にとっては非常に困難な条件である。従って、図 4.1.1 に示したように比較的高めの加速電圧が一般的に使用される。本実験では、セミインレンズとリターディングを組み合わせた静電界磁界複合レンズを使用している。このレンズでは、磁場と静電場の作用によって SE と BSE が収束して対物レ

ンズ上方の検出器に向かっていく。また、ブースティング光学系においても、静電界の作用によって SE と BSE が対物レンズ上方の検出器に向かっていく。これらの方式では、E-T 検出器と Robinson 検出器もしくは半導体検出器に加えて、対物レンズの上方にインレンズ検出器が搭載されるのが一般的である。Agemura らはブースティング光学系を採用した架空の SEM カラムを仮定して、WD を変化させた際にアクセプタンスマップと信号検出効率がどのように変化していくのかを調べている(Agemura and Sekiguchi 2018)。それによると、短い WD の時にはインレンズ検出器は SE 検出器として動作する。また、エネルギーフィルターを搭載していればインレンズ検出器で高角度 BSE を取得でき、Robinson 検出器あるいは半導体検出器で低角度 BSE を検出する。エネルギーフィルターを搭載していない場合においても、試料に正のバイアス電圧を印加することによって SE がトラップされ BSE のみがインレンズ検出器に到達するため、エネルギーフィルターの代替手段として適用できる(Xu *et al.* 2017)。

本実験では、極低加速条件において、CNT と PTFE を識別するための測定条件の最適化に成功した。高エネルギー、高角度放出の BSE が CNT と PTFE 間の組成コントラストの強調に最も適した信号であった。CNT と PTFE の分布は、組成コントラストを解析することによって定性的に理解することができる。更に、画像処理によって二値化することで面積比を定量的に表現することも可能である。中角度放出の BSE は複合膜の凹凸を観察するのに最も適した信号であった。複合膜の凹凸感を強調した像から、PTFE に浅く埋まった CNT の分布を推測するのに適していると考えられる。本章では CNT と PTFE の複合膜のみを議論したが、この方法は他種ポリマー系複合材料の観察にも有効である。

4.4 本章のまとめ

本章では、光学条件の変化によるアクセプタンスへの影響を電子軌道シミュレーションにより推定し、実際の CNT/PTFE 複合膜の観察結果と比較して CNT と PTFE を識別するための最適なアクセプタンス条件について検討した。

まず、電子軌道シミュレーションにより、セミインレンズと試料バイアス電圧(V_d)を組み合わせた静電界磁界複合レンズにおける上段、中段検出器のアクセプタンスを推定した。基準条件(V_{th} = 0.1 kV, V_d = 0.5 kV)では、上段検出器では高角度散乱 BSE、中段検出器では中角度散乱 BSE と比較的高エネルギーの SE が混入した信号を検出していた。V_{th}を上げると、上段検出器で検出する信号のエネルギー閾値が高エネルギー側にシフトし、LLE 信号が検出される。V_dを上げると、上段検出器の放出角度分布が僅かに低角度側にシフトし、中段検出器に関してはエネルギー分布と放出角度分布の両方が変化して低角度散乱 BSE が検出されていた。

実際に CNT/PTFE 複合膜を観察した結果、V_{th} = 0.1 kV から 0.2 kV に変化させることで CNT と PTFE 間のコントラストを強調できた。また、V_d= 0.5 kV から 3.5 kV に変化させることで凹凸感を強調することができた。但し、凹凸を強調しすぎると深く奥まった場所が暗くなりすぎてしまうため、V_d = 0.5 kV が観察に適していると判断した。シミュレーションで推定したアクセプタンスマップと実際の SEM 像との比較から、極低照射電圧条件下においても、組成情報は高角度散乱 BSE、形状情報は低角度散乱 BSE を選択的に取得することによって強調できることが分かった。

第 5 章　ドーズ量制御による電子線ダメージの低減

5.1 はじめに

第 3 章と第 4 章では、信号検出系によるコントラスト改善を研究対象として議論した。第 5 章では、リチウムイオン電池材料をターゲットとして、データ解析技術を応用した電子線ダメージの定量的評価法及びダメージレス観察について議論する。

第 1 章で述べたように、電化製品や電気自動車など我々の生活に広く普及しているリチウムイオン電池の研究開発においても、材料の微細な形状を観察する目的で FE-SEM が利用されている(Waldmann *et al.* 2016)。FE-SEM によるリチウムイオン電池材料の評価で重要な項目の一つに、充放電に伴う材料の構造劣化の評価が挙げられる。例えば、第 1 章の図 1.2.7 と図 1.2.8 で示したように、サイクル試験前後で正極材を比較するとバインダー樹脂などを含む有機物の形状が大きく変化することが分かる。電池性能の劣化などと関連付けて、このような形態変化を評価していくことで、電池の性能や信頼が向上する。一方で、電池材料には電子線照射によって劣化しやすい材料が多い。その代表的な材料として、セパレータが挙げられる。セパレータは、正極と負極の間に挟んで使用される多孔質フィルムで、正極と負極の電気的な絶縁と、電解液を介したリチウムイオンの移動を両立させるための材料である。また、異常な温度上昇が発生した場合には、セパレータ自身が融解することで孔を塞ぎ、リチウムイオンの移動を遮断する安全機構としての役割も担っている。以上の用途を実現する材料として、一般的に高分子製の多孔質フィルムが用いられている。これらのセパレータの特性は孔径や結晶構造に左右されるため、セパレータの開発においては微細な形態の評価が重要である。第 1 章の図 1.2.10 で示したように、セパレータには本来、細い繊維構造や、その繊維間の隙間である微細孔、基材表面の微細な凹凸が存在するが、観察条件によっては、電子線照射によるダメージでそれらの構造が容易に消失してしまう。電子線照射によって劣化してしまった姿を観察していては、本来の充放電による劣化を正しく評価することは困難である。従って、電子線照射による劣化(ダメージ)を抑制する必要がある。観察条件の良し悪しは、得られた画像の見た目から判断するのが一般的だが、そこには測定者の主観が入ってしまう恐れがある。セパレータの形態評価ツールとしての信頼性を向上するためには、電子線ダメージを定量的な指標で評価した上で観察条件を最適化することが必要である。

2.3 節で述べたように、SEM 観察におけるダメージとして、温度上昇による熱ダメージ、イオン化(とそれに伴う分解や架橋)、の 2 種類のダメージが存在する(Egerton *et al.* 2004, Egerton 2019)。一般的に、高分子材料は絶縁物であり、熱伝導率が低く、融点も低いことから、電子線ダメージに弱い。1 つ目の熱ダメージは、非弾性散乱によって一次電子からサンプルに移行したエネルギーの一部が熱に変換されて発生する。熱ダメージは、試料を冷却することによって軽減することができる。2 つ目のイオン化は、非弾性散乱による電子励起によって発生し、-CH、-COOH、-CNH_2 などの化学結合が切断される。また、イオン化に付随して架橋や分解などが起き、ダメージが進行していく。非弾性散乱によるイオン化は試料を冷却しても防ぐことはできないが、その後の架橋や分解の進行は試料冷却によって低減することができる(Egerton 2019)。イオン化に起因するダメージは、仮に温度上昇が無かったと仮定すると(2.8)式で示した阻止能と一次電子のドーズ量(単位面積あたりの照射電荷量)に比例して進行するため、ダメージを抑制するに

はドーズ量を制御することが効果的である(Reimer 1998, Egerton *et al.* 2004, Egerton 2019)。TEM 観察における各種分子結晶に対するドーズ量の許容値(許容ドーズ量)は、電子回折パターンが完全に消失するドーズ量で定量的に定義される(Reimer 1984, 1998)。しかし、SEM 観察での許容ドーズ量については定義されていないため、検討が必要である。また、ドーズ量を過剰に低下させると、SEM 像の Signal to Noise Ratio(SNR)が低下し、形態評価が困難となる。そこで、電子線ダメージが発生しない範囲での最大のドーズ量(許容ドーズ量)で観察することが望ましい。

本章では、電子線ダメージの定量的な評価手法を確立し、許容ドーズ量を算出して低ダメージでの SEM 観察を実現する手順を提案する。また、セパレータの電子線ダメージのメカニズムに関して議論する。

5.2 方法

5.2.1 電子線ダメージの定量的評価法とドーズ量制御法の概要

まず、電子線ダメージの定量的評価法について説明する。本手法は、SEM 画像の観察において画像の SNR を向上する目的で一般的に用いられるフレーム積算を応用した手法である。フレーム積算の要素画像として、複数フレームの SEM 像を連続的に取得する。1 フレームあたりのドーズ量(ドーズレート)D_rは以下の式(5.1)で定義される。

$$D_r = \frac{I_p \cdot t}{S} \tag{5.1}$$

ここで、I_pはプローブ電流、tはデュエルタイム(1 画素あたりの照射時間)、Sはピクセル面積である。各フレーム撮影時の累積ドーズ量 Dは、以下の式(5.2)で求めることができる。

$$D = D_r \cdot N \tag{5.2}$$

ここで、Nはフレーム番号である。初期フレームから任意のドーズ量のフレームまでを積算することにより、任意の累積ドーズ量の SEM 像を形成できる。積算処理は後からいくらでもやり直しが可能なため、積算するフレームを選択し直すことによって、累積ドーズ量の異なる画像を後から生成することも可能である。

前述のように、電子線ダメージは 2 種類存在するが、SEM 像ではダメージの結果として現れる構造変化しか捉えることができない。従って、本手法では構造変化を介して電子線ダメージの評価を行う。電子線ダメージによる試料変形は、初期フレームに対する後続フレームの正規化相関値(R_{NCC})を指標として評価する。R_{NCC}は以下の式(5.3)で定義される。

$$\boldsymbol{R_{NCC}} = \frac{\Sigma\left(\boldsymbol{f}_{(i,j)} - \boldsymbol{f_m}\right)\left(\boldsymbol{T}_{(i,j)} - \boldsymbol{T_m}\right)}{\sqrt{\Sigma\left(\boldsymbol{f}_{(i,j)} - \boldsymbol{f_m}\right)^2}\sqrt{\Sigma\left(\boldsymbol{T}_{(i,j)} - \boldsymbol{T_m}\right)^2}} \tag{5.3}$$

ここで $f_{(i,j)}$と $T_{(i,j)}$は参照画像と評価画像の座標(i,j)におけるピクセルグレーレベルを、f_mと T_mは参照画像と評価画像の平均グレーレベルを表す。R_{NCC}は 2 画像間の類似度を表す指標であり、パターンマッチングなどに一般的に適用されている(Pan 2011)。本実験では、R_{NCC}の最大値を 1 として規格化する。2 画像が類似する場合には R_{NCC}は 1 に近い高い値を示し、2 画像が類似しない

場合には R_{NCC} は低下する。2 画像が完全に白黒反転している場合は R_{NCC} が最も低くなり、-1 となる。本実験では、初期フレームを参照画像として扱い、初期フレームと後続フレームの間で R_{NCC} を算出した。フレーム数が増えて累積ドーズ量が増加すると、電子線ダメージによる試料変形が進行して R_{NCC} が徐々に低下する。後述するように R_{NCC} に閾値を設定することによって、許容フレーム数を決定した。許容ドーズ量はドーズレート×許容フレーム数で算出した。ドーズレートが低い設定のため、各フレームの SNR は低いが、初期フレームから許容フレームまでをフレーム積算することによって、十分な SNR の SEM 像を形成することができる。

5.2.2 実験装置

実験装置として、日立ハイテク社製ショットキー型 FE-SEM SU7000 を用いた。本装置では、2.1.4 項で述べた静電界磁界複合レンズ(ブースティング光学系)が採用されており、カラム内のブースター電極に+8 kV のバイアス電圧が印加されている。この光学系によって、色収差を劇的に低減し、極低エネルギー条件における像分解能を著しく向上させることができる(Frosien *et al.* 1989)。また、本装置の信号検出系は、図 2.1.13(c)に示したインレンズ検出系が採用されている。本実験では、レンズ内上段の検出器を用いて SE 信号を検出した。

5.2.3 試料

無コーティングのリチウムイオン電池用セパレータ膜を試料として用いた。本実験で用いたセパレータ膜は第 1 章の図 1.2.10 で示したものと同じサンプルであり、ポリオレフィン製の多孔質フィルムで電子線ダメージに弱い材料である。

5.2.4 実験方法

セパレータ膜の低ダメージ観察は、電子線ダメージの定量的評価法を応用して実現した。第 1 章の図 1.2.10(a)で確認できるように、本サンプルには表面に微細な凹凸が存在する。特に高分子のような有機系材料の表面微細構造を観察するには、照射エネルギーを低くして試料内散乱の体積を抑えるのが有効である。一般的に 50 eV 付近で非弾性散乱断面積が最小値となることから、照射エネルギー50 eV が最も表面観察に適していると考えられる(Müllerová 2001)。照射電圧(V_i)、プローブ電流(I_p)、ドーズレート(D_r)はそれぞれ、50 V、5 pA、1.2×10^{-6} C/cm^2 に設定し、合計 32 フレームの SEM 像を取得した。R_{NCC} の閾値は、R_{NCC} の低下率が急激に上がる点に設定した。また、ドーズレートによる影響も調査した。ドーズレートを 7.4×10^{-7}、1.2×10^{-6}、2.5×10^{-6} C/cm^2 に設定し、合計 60 フレームの SEM 像を取得した。ダメージのメカニズムとして熱ダメージとイオン化のどちらが支配的なのかを知る目的で、タイムインターバルの実験も行った。仮に熱ダメージが支配的であれば、連続撮影のフレーム間にインターバルを挟むことによって熱の蓄積を低減できるはずである。フレーム毎に 10 秒のインターバルを挟んで撮影し、R_{NCC} の減衰の仕方を調べた。許容ドーズ量と V_i の関係についても調査した。許容ドーズ量と積算像を V_i = 10, 30, 50, 100, 200, 500, 1000, 3000 V で取得して比較した。

5.3 結果

5.3.1 ドーズ量制御による低ダメージ観察

ドーズレート 1.2×10^{-6} C/cm^2 の条件で、複数フレームの SEM 像を連続的に取得した。図 5.3.1 に、1 フレーム目、2 フレーム目、10 フレーム目、32 フレーム目の SEM 像を示す。1 フレーム目の上端がチャージアップの影響で歪んだため、1 フレーム目は除外して 2 フレーム目を初期フレームとして扱うこととした。フレーム積算無しでの各フレームの SNR は非常に低いため、人間の目でダメージを評価するのは困難である。初期フレームを基準として後続フレームの R_{NCC}を算出し、フレーム数に対してプロットした結果を図 5.3.2 に示す。R_{NCC}はダメージが少ないうちは 1 に近い値を保ち、ダメージが進行するにつれて徐々に減少していった。11 フレーム目付近までは比較的高い値をキープしているが、11 フレームを境にグラフの傾きが変わっており、減少率が急激に上がっている。このことから、11 フレームを許容フレームと判断し、R_{NCC}の閾値としては 0.85 とした。許容フレームから許容ドーズ量を算出した結果、1.4×10^{-5} C/cm^2 であった。図 5.3.3(a)に初期フレームから 11 フレーム目までの積算像(累積ドーズ量 1.4×10^{-5} C/cm^2)、図 5.3.3(b)に 23～32 フレーム積算像(累積ドーズ量 4.0×10^{-5} C/cm^2)、図 5.3.3(c)に参考データとして原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)像を示す。図 5.3.3(a)では繊維構造(矢印)、基材表面の微細な凹凸(矢尻)が鮮明に観察されているのに対して、図 5.3.3(b)ではそれらの構造が電子線ダメージにより消失している。図 5.3.3(b)では図 5.3.3(a)と比較して、繊維同士の隙間が広がっており、電子線ダメージにより細孔が広がっていることを示している。

図 5.3.1　連続撮影した複数フレーム SEM 像の一部（(a)1、(b)2、(c)10、(d)32 フレーム目）
（V_r=50 V、D_r=1.2×10^{-6} C/cm^2）

図 5.3.2　フレーム数に対してプロットした R_{NCC}

図 5.3.3　(a)2～11 フレームを積算した像($V_i = 50$ V、$D = 1.4\times10^{-5}$ C/cm^2)、
(b)23～32 フレームを積算した像($V_i = 50$ V、$D = 4.0\times10^{-5}$ C/cm^2)、
(c)同一試料の AFM 像

R_{NCC}の減衰の仕方が繊維部と基材部で異なるのかどうかを確認する目的で、それぞれの領域をトリミングした画像で R_{NCC}を評価した。図 5.3.4 は、繊維部をトリミングした画像と繊維部で算出した R_{NCC}のグラフである。図 5.3.5 は、基材部をトリミングした画像と基材部で算出した R_{NCC}のグラフである。繊維部の R_{NCC}は、画像全体の R_{NCC}(図 5.3.2)と近い傾向で、12 フレーム目までは閾値(0.85)以上の値を保っている。それに対して基材部の R_{NCC}は、バラつきが大きいものの早い段階からほぼ直線的に減少している傾向が見られる。このことから、繊維部と基材部では R_{NCC}の減衰の傾向が異なり、基材部の方が早い段階から変化をし、繊維部は遅れて変化が現れると考えられる。

図 5.3.4　繊維部をトリミングした画像と繊維部で算出した R_{NCC}

図 5.3.5　基材部をトリミングした画像と基材部で算出した R_{NCC}

ドーズレートの影響を調べる目的で、異なるドーズレート条件で取得したデータを比較した。図 5.3.6 は、$D = 7.4\times10^{-7}$、1.2×10^{-6}、2.5×10^{-6} C/cm^2 で測定した R_{NCC} のグラフである。$D = 7.4\times10^{-7}$、1.2×10^{-6} C/cm^2 ででは、R_{NCC} の減衰の傾向は近い結果であった。しかし、$D = 2.5\times10^{-6}$ C/cm^2 ではわずかにシフトした。ドーズレートが高すぎると初期フレームから既にダメージが入ってしまう可能性があり、R_{NCC} を用いた評価が正しく行えない恐れがある。

図 5.3.6　D_rを変化させて取得した R_{NCC} ($D_r = 7.4\times10^{-7}$, 1.2×10^{-6}, 2.5×10^{-6} C/cm^2)

ダメージのメカニズムを調べる目的で、毎フレーム 10 秒のインターバルを挟んで撮影し、R_{NCC}をプロットした。図 5.3.7 に、タイムインターバル有りと無しの比較を示す。タイムインターバル有りと無しを比較した結果、R_{NCC}の減衰の傾向はほぼ一致した。

図 5.3.7　10 秒インターバル有無の比較（$D_r = 2.5\times10^{-6}$ C/cm^2）

5.3.2 照射電圧依存性

電子線ダメージの照射エネルギー依存性を調べる目的で、$V_i = 10 - 3000$ V で変化させて R_{NCC}を取得し、累積ドーズ量に対してプロットした結果を図 5.3.8 に示す。$V_i = 10 - 200$ V では、R_{NCC}は同様の変化を示し、許容ドーズ量は 1.4×10^{-5} もしくは 1.5×10^{-5} C/cm^2 であった。$V_i > 200$ V では、V_iが高い条件ほど R_{NCC}の減衰が緩やかになった。各 V_iにおける許容ドーズ量の比較を図

5.3.9 に示す。許容ドーズ量は $V_i > 500$ V において徐々に上昇し、$V_i = 3$ kV においては 4.4×10^{-5} C/cm^2 と、$V_i = 10 - 200$ V と比較して約 3 倍の許容ドーズ量であることが分かった。従って、本実験において、電子線ダメージは高エネルギー条件よりも低エネルギー条件の方が発生しやすい傾向であることが分かった。各 V_i条件において、許容ドーズ量以内のフレームを積算して得られた SEM 像の比較を図 5.3.10 に示す。繊維の太さには、元々ある程度のバラつきが存在するが、いずれの条件においても少なくとも 1 か所は非常に細い繊維が観察されている(図 5.3.10 中矢印)。これらの細い繊維構造は、高いドーズ量の条件では容易に消失すると予想される。

図 5.3.8　V_iを変化させた際の R_{NCC}の比較(V_i=10, 30, 50, 200, 500, 1000, 3000 V)

図 5.3.9　V_iに対する許容ドーズ量

図 5.3.10　各 V_i条件において、許容ドーズ量以内のフレームを積算して得られた SEM 像の比較
((a)10, (b)30, (c)50, (d)100, (e)200, (f)500, (g)1000, (h)3000 V)

5.3.3 考察

通常、電子線ダメージの有無は画像の見た目の印象から判断するのが一般的であるが、それでは測定者の主観が入る恐れがあり、セパレータのような非常に電子線に弱い材料の形態評価ツールとしては信頼性に欠ける。従って、電子線ダメージを客観的な指標で定量的に評価することが必要である。本研究では、R_{NCC}という定量的指標を用いて画像の変化を評価することで、電子線ダメージによる構造変化を客観的に評価することができた。有機結晶の TEM 観察においては、電子回折パターンが完全に消失するドーズ量を"critical dose"と定義している(Egerton *et al.* 2004)。しかし、SEM 観察では電子回折パターンを得ることはできないため、TEM で用いられている手法を適用することはできない。本研究では、電子回折パターンの代わりに R_{NCC}を指標として、"critical dose"(本論文では許容ドーズ量と呼ぶ)を算出することができた。図 5.3.3 で示されたように、ドーズ量を許容ドーズ量以下に抑えることによって、電子線ダメージを抑制することができる。ドーズ量を抑えるということは、当然 SNR が低下することになる。たとえ最終的な積算像の SNR が許容できないほど低かったとしても、許容ドーズ量以上のドーズ量を試料に与えることはできない。従って、検

出器の収量改善が最も本質的に求められる解決策である。

前述のように、高分子材料の電子線ダメージは、熱ダメージとイオン化の 2 種類が存在する。仮に熱ダメージが支配的だと仮定すると、連続撮影の際にタイムインターバルを挟むことで、熱の蓄積を低減してダメージを低減できると考えられる。しかし、図 5.3.7 に示した 10 秒インターバルの実験では、インターバル有りと無しの比較において R_{NCC}の減衰の仕方に差が無かった。また、電子線を固定照射した場合の温度上昇 ΔT は以下の式で表される(Reimer 1998, Egerton *et al.* 2004)。

$$\Delta T = \frac{1.5}{\pi}\frac{I_p \cdot V}{\lambda \cdot R} \tag{5.4}$$

ここで、λ は熱伝導率(W/m・K)、I_pはプローブ電流(nA)、V は加速電圧(kV)、R は一次電子の試料内での飛程(μm)である。つまり、試料温度上昇は、プローブ電流と加速電圧に比例し、熱伝導率と飛程に反比例する。今回の条件では、V=0.05 kV、I_p=5 pA、λ ≃0.1 W/m・K、R≃0.5 nm とすると、ΔT≃3 K 程度となる。この式は固定照射の場合であり、スキャンしている状況では pixel dwell time が熱平衡時間よりも十分に短いため、温度上昇はほとんど起こらないと考えられる(Reimer 1998, Egerton *et al.* 2004)。以上から、本実験条件においては熱ダメージではなくイオン化の影響が支配的であると結論付けた。但し、プローブ電流がもっと高い条件では熱ダメージが顕在化する可能性があるため、温度上昇を考慮に入れる必要がある。

図 5.3.4 と図 5.3.5 で示されたように、繊維部と基材部で R_{NCC}の減少傾向が異なり、基材部の方が早い段階から変化が起きて、繊維部は遅れて変化すると考えられる。繊維部と基材部では結晶構造(結晶子サイズ、配向性)が異なるため、電子線照射時の挙動に差がある可能性がある。また、図 5.3.3(a)と図 5.3.3(b)を比較すると、電子線ダメージの発生前後では繊維数の減少や繊維径の増大が認められるものの、繊維が切断される様子はない。以上から、ダメージの進行を 2 段階に分けて考察する。まず、1 段階目として基材部と繊維部の両方において、電子線照射開始後の早い段階でダメージによる結晶構造の変化が生じる。この段階における SEM 像で捉えられる構造変化は、表面の微細構造の消失である。繊維部は元々微細構造がほとんどないため R_{NCC} の減衰は少ない。それに対して、基材部は微細構造が消失していく様子を捉えられ、R_{NCC}の減衰が認められる。その後に、2 段階目として繊維部にかかる応力が変化して繊維部に変化が起こり、表面張力によって繊維同士が接着して繊維数の減少や繊維径の増大が起こったと考えられる。この時の変化によって、繊維部の R_{NCC}の減衰が認められたと考えられる。

図 5.3.8 の実験結果から、電子線ダメージは高エネルギー条件よりもむしろ低エネルギー条件で早く発生した。これは、一次電子のサンプル内での非弾性散乱過程において、単位体積当たりに与えられるエネルギーが、低エネルギーほど高密度になることが一つの要因であると考えられる。この結果は Joy ら(Joy and Joy 1989)の予想とも一致している。従って、異なる照射エネルギーのダメージを比較するには、単純に累積ドーズ量を比較するだけでは不十分である。図 5.3.9 の実験結果では、V_f=3 kV の許容ドーズ量は V_f=50 V と比べて 3 倍程度であった。それに対して、一次電子が単位体積当たりに与えるエネルギー密度は単純計算で $1/E^4$ に比例する(Joy and Joy 1989)ことから、50 V のエネルギー密度は 3 kV の 60^4 倍となるはずであり、エネルギー密度をパラメータとしても計算が合わない。特に高加速電圧では、チャージアップなどの現象も複雑に関与してダメージが進行している可能性があり、何をパラメータとして扱うのかについては今後検討が必要である。

Joy ら(Joy and Joy 1989)は、25 eV 以下の非常に低い照射エネルギーの条件では非弾性散乱断面積が減少するため、電子線ダメージを完璧に抑制できる可能性があることを予想している。本実験では、V_iを 10 V まで下げたものの、電子線ダメージは依然発生した。極低エネルギーにおける非弾性散乱断面積の傾向は、材料によって異なると考えられる。この材料に関しては極低エネルギーで散乱断面積の減少しない可能性がある。

図 5.3.2 の R_{NCC}のグラフは S 字カーブのような分布を示した。このような S 字カーブを示す関数はシグモイド関数として知られており、ゴンペルツモデルもそのうちの一つである(Matsui 2009)。R_{NCC} のグラフに対して、ゴンペルツモデルをベースとした式(5.5)をフィッティングした結果を図 5.3.11 に示す。

$$R_{NCC}(N) = 1 - ab^{c^N} \tag{5.5}$$

ここで、a, b, c はフィッティングパラメータである。ゴンペルツ曲線は、元来人口の経時的な減少を記述する式として考案され、現在では生物の増殖曲線など様々な成長曲線の記述に利用されている(Matsui 2009)。最近では、COVID-19 の感染拡大を予測する指標として提案されている"K indicator"にも応用されている(Nakano and Ikeda 2020)。図 5.3.11 で示したように、R_{NCC}のグラフはゴンペルツモデルとよく一致する。この一致は興味深いが、それがどのような理由によるかは今のところ不明である。

図 5.3.11　R_{NCC}のグラフを式(5.5)でフィッティングした結果

本研究で示したドーズ制御法は、電子線ダメージ以外の現象にも適用できる可能性がある。例えば、チャージアップの抑制や電位コントラストの強調などが候補である。しかし、これらの現象はチャージの蓄積だけでなく緩和についても考慮が必要なため、電子線ダメージよりも更に複雑であろう。また、本研究で提案する手法は、あくまで画像をベースとした評価法であるため、チャージアップが抑えきれない条件では像障害の影響で評価がうまくいかない可能性がある。特に、高加速電圧ではチャージアップの影響によって、異常コントラストや像の歪みが生じる可能性があり、その場合には影響を受けてしまうと考えられる。

現時点で本手法の有効性を実証できたのはセパレータのみである。しかし、本研究で提案する手法は、例えばレジストパターンなどの電子線ダメージを受けやすい他サンプルの観察にも適用できる可能性がある。

本研究では、電子線ダメージの定量的評価及びドーズ量制御法を確立し、高分子材料の電子線ダメージの低減に成功した。この手法によって、電子線に非常に弱い高分子材料や電池材料の形態評価を正しく行えるようになり、研究開発の進展や材料としての信頼性向上に繋がることを期待する。

5.4 本章のまとめ

電子線照射に非常に弱い高分子材料であるリチウムイオン電池セパレータ膜のダメージレス SEM 観察を実現した。フレーム積算の要素画像として複数フレームを保存し、初期フレームを基準として後続フレームの正規化相関値を求め、それを指標として電子線ダメージによる構造変化を定量的に評価した。正規化相関値が急激に減少し始める点を閾値として、そのフレームまでの累積ドーズ量を許容ドーズ量と定義して算出した。初期フレームから許容ドーズ量までのフレームを積算することにより、ダメージが少なく十分な SNR の画像を形成できた。1 kV 以上の高い照射電圧条件では、低い照射電圧条件と比較して電子線ダメージが減少した。

5.A 補足

5.A.1 正規化相関値の閾値の決定法

5.3.1 項では、図 5.3.2 において正規化相関値(R_{NCC})の減少率が急激に上がっている点として、11 フレームを閾値として決定した。この閾値の決め方について、より客観的な手法を検討した。

R_{NCC}の減少率の変化を調べる目的で、図 5.3.2 のグラフで示した R_{NCC}の値をもとに、N+1 フレームと N フレームの R_{NCC}の差分をプロットした結果を図 5.A.1 に示す。この差分の値が小さいほど、減少率が高いことを示している。減少率が最も高い点を閾値とすると、12 フレームが閾値となり、5.3.1 項で決定した 11 フレームと近い結果になった。しかし、この手法では差分値の偏差が大きい。そこで、この偏差を抑えて、より信頼性を向上できる手法として、式(5.5)を用いる手法を検討した。5.3.3 項で示したように、ゴンペルツモデルをベースとした式(5.5)で R_{NCC}の減少曲線をフィッティングできる。この式(5.5)を微分した式(5.6)で、R_{NCC}の減少率を調べることができる。

$$\frac{dR_{NCC}(N)}{dN} = -ab^{c^N} \ln b \cdot c^N \ln c \tag{5.6}$$

この式(5.6)のグラフを図 5.A.2 に示す。図 5.A.1 の差分のグラフと比較すると、偏差が無く滑らかな曲線が得られ、12 フレームで最低値を取ることが明確に確認できる。この手法を用いることによって、グラフの見た目ではなく、定量的な指標で閾値を決定することができる。

図 5.A.1　N+1 フレームと N フレームの R_{NCC}の差分

図 5.A.2　ゴンペルツモデルをベースとした式を微分した結果

5.A.2 照射エネルギーとエネルギー吸収領域の関係

図 5.3.8、図 5.3.9 で示したように、電子線ダメージは高エネルギーよりもむしろ低エネルギー条件で早く発生した。これは、一次電子のサンプル内での非弾性散乱過程において、単位体積当たりのエネルギー吸収が、低エネルギーほど高密度で発生することが一つの要因であろう。このことを、モンテカルロシミュレーションを用いて確認した。

評価に用いたモンテカルロシミュレーション(Suzuki 2009)では、第 2 章で示した式(2.8)～(2.11)を用いて、飛行距離に応じて電子が連続的にエネルギーを失っていく(Continuously Slowing-Down Approximation, CSDA)モデルで非弾性散乱過程を取り入れている。式(2.10)の補正を提案した Joy ら(Joy and Luo 1989)は、この式は 50 eV 以上のエネルギー帯において第一原理計算の結果と良く一致することを示している。シミュレーションにより、一次電子の軌跡を、弾性散乱が起こった座標とその時のエネルギーとして出力する。その結果をもとに、図 5.A.3(a)に示すように電子線入射位置からの距離 D における、エネルギー損失量の和を 1 nm ステップで求めてプロットした結果を図 5.A.3(b)に示す。照射エネルギーが高くなるほど、入射位置から遠い位置でのエネルギー損失が大きくなることが分かる。セパレータの繊維は数十 nm 程度の微細構造のため、より狭い範囲でエネルギー損失の大きい低照射エネルギーの条件でダメージが大きくなったと考えられる。

(a) (b)

図 5.A.3 (a)電子線照射位置からの距離 *D*、(b)モンテカルロシミュレーションで求めた *D* におけるエネルギー損失量の和

第 6 章　結論

6.1 本研究で得られた成果

1990 年代までの SEM の発展として、主に分解能向上を目的としたハードの改良が為され、1 kV 程度の低加速電圧でもサブ nm オーダーの分解能が実現している。2000 年代から 2021 年現在に至るまで、高分解能化に伴って複雑化した信号検出系と、得られる SEM 像の解釈が重要なテーマとなっている。将来的には、大量データの自動解析やマテリアルズ・インフォマティクスなどに重要な、機械学習を含むデータ解析技術の発展が重要なテーマとなると予想される。本研究では、信号検出系とデータ解析技術をテーマとして、装置自体の開発や、あるいは観察対象自体の研究ではなく、両者を結びつける手法開発の研究を行った。信号検出については SE のエネルギー選別手段であるバンドパスフィルターの手法を開発し、半導体ドーパント構造の電位コントラスト観察に適用した。また、BSE のエネルギー・角度分布であるアクセプタンスに着目し、光学条件によるアクセプタンスの変化をシミュレーションで調べ、カーボン・ポリマー複合材料の組成コントラスト観察に適用した。次にデータ解析技術の一環として、電子線照射によるダメージを定量的に評価する手法を確立し、電池材料のダメージレス観察に適用した。以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

6.1.1 信号検出系の最適化によるコントラスト改善

A. SE バンドフィルターによる半導体ドーパント構造の電位コントラストの可視化

第 3 章では、FE-SEM 商用機をベースとして、特定のエネルギー帯の SE のみを検出できるバンドパスフィルターの手法を開発し、半導体ドーパント構造の電位コントラストの観察に適用した。以下に第 3 章の成果をまとめる。

1. 正の試料バイアス電圧を印加して低エネルギーの SE を抑制することと、E x B システムをオフにして高エネルギーSE の検出器への引き込みを抑制することでバンドパスフィルターを実現できた。この手法では、ある特定のエネルギー帯の SE を検出して SEM 像を形成できるだけでなく、バイアス電圧に対して得られた SEM 像の明るさをプロットすることで SE のエネルギースペクトルを取得できた。
2. 本手法の基本性能評価を行った。モンテカルロシミュレーションで理論的に得られたスペクトルと本手法によって実験的に得られたスペクトルの比較と、WD による影響を確認した結果から、BSE 信号の混入がスペクトルのバックグラウンドに影響を与えていると考えた。BSE 信号の混入を最小限に抑えるために、10～12 mm 程度の比較的長い WD 条件が適していることが分かった。また、E x B システムをオフにした状態で、検出器に印加されるバイアス電圧由来の微小電界を見積り、バンド幅を計算した結果 0.9 eV 程度であることが分かった。
3. 本手法を半導体ドーパント構造(Si の pn 構造)の電位コントラスト観察に適用した結果、電位コントラストの改善に成功した。また、p 領域と n 領域の間でコントラストの反転が確認され、pn 間でエネルギースペクトルがシフトしていることが分かった。このスペクトルシフトを、metal-semiconductor contact model をベースとして、SE が発生する価電子帯の上端のエ

ネルギー準位差による影響として考察した。

B. BSE のエネルギー・角度選別による組成コントラストの改善

第 4 章では、BSE のエネルギー・角度分布、すなわちアクセプタンスマップに着目し、光学条件の変化による影響を電子軌道シミュレーションにより推定した。実際の CNT/PTFE 複合膜の観察結果と比較して、CNT と PTFE を識別するために最適なアクセプタンス条件を検討した。以下に第 4 章の成果をまとめる。

1. 電子軌道シミュレーションにより、セミインレンズとリターディングの組み合わせによる静電界磁界複合レンズにおける上段、中段検出器のアクセプタンスを推定した。上段検出器ではエネルギーフィルターを用いて高角度散乱 BSE を、中段検出器では低～中角度散乱 BSE と比較的高エネルギー側の SE が混入した信号を検出していることが分かった。リターディング電圧を上げると、上段検出器では検出される放出角度分布が僅かに低角度側にシフトし、中段検出器に関してはエネルギー分布が高エネルギー側に、放出角度分布が低角度側にシフトすることが分かった。
2. シミュレーションで推定したアクセプタンスマップと実際の CNT/PTFE 複合膜の SEM 像との比較から、高角度散乱 BSE で CNT と PTFE 間のコントラストを強調でき、低角度散乱 BSE で凹凸感を強調することができることが分かった。但し、凹凸を強調しすぎると深く奥まった場所が暗くなりすぎてしまうため、中角度散乱 BSE の方が観察に適していると判断した。

6.1.2 電子線照射によるダメージの定量的評価及びダメージレス観察

第 5 章では、電子線照射によるダメージを定量的に評価する手法を確立し、電子線照射に非常に弱い高分子材料であるリチウムイオン電池セパレータ膜のダメージレス観察に適用した。以下に第 5 章の成果をまとめる。

1. フレーム積算の要素画像を保存し、初期フレームに対する後続フレームの正規化相関値を指標として、電子線ダメージによる構造変化を定量的に評価した。本手法によって許容ドーズ量を定量的に求めることができ、電子線ダメージを客観的に評価することができた。
2. 初期フレームから許容ドーズ量までのフレームを積算することにより、電子線ダメージを抑制しつつ十分な SNR の画像を得ることができた。
3. フレーム間にタイムインターバルを挟む実験を行った結果、タイムインターバルの有無に関わらず許容ドーズ量が一定だったことから、本実験における電子線ダメージは熱ダメージではなく、非弾性散乱によるイオン化とそれに伴う分解や架橋が支配的であると考察した。
4. 照射エネルギーの影響を調べた結果、電子線ダメージは高エネルギー条件よりもむしろ低エネルギー条件で早く進行することが分かった。これは、単位体積当たりのエネルギー吸収密度の差と考えられるが、単純に体積でドーズ量を割ったパラメータでは説明できないため、パラメータについては今後の課題とした。

6.2 今後の課題と将来の展望

1. 第 3 章で検討した SE バンドパスフィルターは、BSE 信号の混入が原因でバックグラウンドの増大や定量性の低下が懸念される。これは、カラム内に侵入した BSE によって発生する SE3 を検出していると考えられる。カラム内の電極構成を最適化することによって、BSE 由来の信号を抑制することで懸念点を改善し、本手法の信頼性を向上できるであろう。
2. 第 4 章で着目したアクセプタンスマップは、像解釈に重要な概念であるが、設計的な情報を含むことから SEM メーカーからユーザーに開示されることはないのが現状である。今後、アクセプタンスに関する情報がカタログスペックとして標準掲載される風土を作っていくために、アクセプタンスの重要性を広めていきたい。
3. 第 5 章で検討した電子線ダメージの評価法は、現状は 1 パラメータ(正規化相関値)のみで評価している。しかし、SNR が極端に低い場合などは、正しく評価できない可能性がある。将来的には機械学習の技術を導入し、多変量解析による SEM 画像の電子線ダメージの診断技術が実現されることが期待される。
4. 図 6.2.1 に示すように、本研究では「信号検出系」と「データ解析技術」に関する研究を行った。特に、これまでの SEM では困難であった、SE エネルギースペクトルのピークシフトや、電子線ダメージによる構造変化を「定量的」に評価することができた。この成果は、今後発展していくであろう「機械学習」に必要不可欠であり、自動解析やマテリアルズ・インフォマティクスなどへの応用に寄与していくものと考える。
5. 著者は、本研究で得られた成果を更に進展させ、SEM 技術の発展、ひいては基礎科学や産業技術の発展に貢献していく所存である。

図 6.2.1　本研究の成果と今後の展望

参考文献

揚村寿英（2018）走査電子顕微鏡の検出系評価と噴水型二次電子検出器の開発，筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻 博士学位論文

裏克己（2005）ナノ電子光学,（共立出版，東京）, p.7

熊谷和博（2015）関連標準物質に関する調査研究，産総研計量標準報告 Vol. **9**, No. 2, 293-309

佐藤高広（2018）電子顕微鏡を用いたワイドバンドギャップ半導体の結晶欠陥解析に関する研究，京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科電子システム工学専攻 博士学位論文

佐藤貢（2005）走査電子顕微鏡の高性能化に関する研究　名城大学　博士学位論文

末永和知、越野雅至、劉崢、佐藤雄太、Chuanhong Jin（2010）有機単分子の高分解能電子顕微鏡観察．顕微鏡 Vol. **45**, No. 1, 31-36.

関口隆史、熊谷和博（2016）SEM 像の不思議―弱い電子と帯電が作り出すコントラスト．顕微鏡 Vol. **51**, No. 2, 94-101.

高橋秀之（2004）EPMA/SEM における試料損傷について．表面科学 Vol. **25**, No. 4, 224-231.

Agemura T, Kimura T, and Sekiguchi T (2018) Development of a fountain detector for spectroscopy of secondary electrons in scanning electron microscopy. *J. J. Appl. Phys.* **57**, 046701.

Agemura T and Sekiguchi T (2018) Collection efficiency and acceptance maps of electron detectors for understanding signal detection on modern scanning electron microscopy. *Microscopy* **67** (1), 18-29.

Aoyama T, Nagoshi M, Nagano H, Sato K, and Tachibana S (2011) Selective backscattered electron imaging of material and channeling contrast in microstructures of scale on low carbon steel controlled by accelerating voltage and take-off angle. *ISIJ international* **51**, 1487-1491.

Ardenne von M (1938) The scanning electron microscope: Practical construction (in German). *Z. Tech. Phys.* **19**, 407-416.

Ardenne von M (1938) The scanning electron microscope: Theoretical fundamentals (in German). *Z. Tech. Phys.* **19**, 553-572.

Carroll R and Geer R (2019) Fault localization in a 3D test assembly using voltage contrast imaging. *Microelec. J.* **87**, 73-80.

Cid A G, Sedighi M, Löffler M, Dorp W F V and Zschech E (2016) Energy-filtered backscattered imaging using low-voltage scanning electron microscopy: characterizing blends of ZnPc-C60 for organic solar cells. *Adv. Eng. Mater.* **18** (6), 913-917.

Crew A V, Eggenberger D N, Wall J and Welter L M (1968) Electron gun using a field emission source. *Rev. Sci. Instrm.* **39**, 576-583.

Drouin D, Couture A R, Joly D, Tastet X, Aimez V, Gauvin R (2007) CASINO V2.42 – A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning* **29**, 92-101.

Egerton R F, Li P and Malac M (2004) Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399-409.

Egerton R F (2019) Radiation damage to organic and inorganic specimens in the TEM. *Micron* **119**, 72-87.

El-Gomati M M and Wells T C R (2001) Very-low-energy electron microscopy of doped semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **79** (18), 2931-2933.

El-Gomati M M, Wells T C R, Müllerová I, Frank L, and Jayakody H (2004) Why is it that differently doped regions in semiconductors are visible in low voltage SEM? *IEEE Trans. on E. Dev.* Vol. **51**, No. 2, 288-292.

El-Gomati M M, Zaggout F, Jayacody G H, Tear S, and Wilson K (2005) Why is it possible to detect doped regions of semiconductors in low voltage SEM: a review and update. *Surf. and Interf. anal.* **37**, 901-911.

Elliott S L, Broom R F, and Humphreys C J (2002) Dopant profiling with the scanning electron microscope – A study of Si. *J. Appl. Phys.* **91**, 9116-9122.

Everhart T E and Thornley R F M (1960) Wide-band detector for micro-microampare low energy electron current. *J. Sci. Instrum.* **37**, 246-248.

Frosien J, Plies E, and Anger K (1989) Compound magnetic and electrostatic lenses for low-voltage applications. *J. Vac. Sci. Technol.* B**7**(6), 1874-1877.

Goldstein J I, Lyman C E, Newbury D E, Lifshin E, Echlin P, Sawyer L, Joy D C, and Michael J R (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* (Kluwer Academic / Plenum Publishers, New Your Boston, Dordrecht, London, Moscow) 3rd ed.

Han W, Srinivasan A, Banerjee A, Chew M, Khursheed A (2019) Beyond conventional secondary electron imaging using spectromicroscopy and its applications in dopant profiling. *Materials Today Advances* **2**, 100012.

Hoang H Q, Osterberg M and Khursheed A (2011) A high signal-to-noise ratio toroidal electron spectrometer for the SEM. *Ultramicroscopy* **111**, 1093-1100.

Jaksch H (2011) The Contrast Mechanisms of LL-BSE Electrons in FE-SEM Characterization of Polymer, Single Proteins, and Oxidization States of Elements. *Microsc. Microanal.* **17** (Suppl 2), 902-903.

Jaksch H (2012) LL-BSE electron contrast from Hybridization & Band Gaps in FE-SEM. The proceedings of emc2012.

Jayakody G H, Wells T R C, and El-Gomati M M (2005) Imaging of doped Si in low and very low voltage SEM: the contrast interpretation. *J. Elec. Spec. and Rel. Phe.* **143**, 233-239.

Joy D C and Joy C S (1996) Low Voltage Scanning Electron Microscopy. *Micron* Vol. **27**, 247-263.

Joy D C and Luo S (1989) An Empirical Stopping Power Relationship for Low-Energy Electrons. *Scanning* Vol. **11**, 176-180.

Joy D C, Prasad M S and Meyer III H M (2004) Experimetal secondary electron spectra under SEM conditions. *J. Microsc.* Vol. **215**, 77-85.

Kazemian P, Mentink S A M, Rodenburg C and Humphreys C J (2007) Quantitative secondary electron energy filtering in a scanning electron microscope and its applications. *Ultramicroscopy* **107**, 140-150.

Khursheed A, Hoang H Q (2008) A second-order focusing electrostatic toroidal electron spectrometer with 2π radian collection. *Ultramicroscopy* **109**, 104-110.

Knell G and Plies E (1999) Simulation of an improved magnetic-electrostatic detector objective lens for LVSEM. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **427**, 99-103.

Knoll M (1935) Static potential and secondary emission of bodies under electron irradiation (in German). *Z. Tech. Phys.* **11**, 467-475.

Kumagai K and Sekiguchi T (2009) Sharing of secondary electrons by in-lens and out-lens detector in low-voltage scanning electron microscope equipped with immersion lens. *Ultramicroscopy* **109**, 368-372.

Kumagai K and Sekiguchi T (2013) Estimation of energy acceptance of SE detectors in scanning electron microscopy. *Microsc. Microanal.* **19** (Suppl 2), 1196-1197.

Matsui K (2009) A verification of the assumptive thesis, "HCV kinetics is conform to Gomperzian model". *Kanzo* **50**(6), 324-338.

Mizuhara Y, Kato J, Nagatomi T, Takai Y and Inoue M (2002) Quantitative measurement of surface potential and amount of charging on insulator surface under electron beam irradiation. *J. Appl. Phys.* Vol. **92**(10), 6128-6133.

Modarres M H, Aversa R, Cozzini S, Ciancio R, Leto A and Brandino G P (2017) Neural Network for Nanoscience Scanning Electron Microscope Image Recognition. *Sci. Rep.* **7**, 13282.

Müllerová I (2001) Imaging of Specimens at Optimizeed Low and Very Low Energies in Scanning Electron Microscopes. *Scanning* Vol. **23**, 379-394.

Müllerová I and Frank L (2004) Contrast at Very Low Energies of the Gold/Carbon Specimen for Resolution Testing. *Scanning* Vol. **26**, 18-24.

Munro E, Orloff J, Rutherford R and Wallmark J (1988) High-resolution, low-energy beams by means of mirror optics. *J. Vac. Sci. Technol.* B**6** (6), 1971-1976.

Nagoshi M, Aoyama T and Sato K (2013) Extraction of topographic and material contrasts on surfaces from SEM images obtained by energy filtering detection with low-energy primary electrons. *Ultramicroscopy* **124**, 20-25.

Nakamae K, Fujioka H and Ura K (1981) Local field effects on voltage contrast in the scanning electron microscope. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, 1939-1960.

Nakano T, Ikeda Y (2020) Novel indicator to ascertain the status and trend of COVID-19 spread: modeling study. *J. Med. Internet Res.* Vol. **22**(11), e20144, p.1-7.

Ose Y, Ezuki M and Todokoro H (1999) Improved CD-SEM optics with retarding and boosting electric fields. *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XIII* **3677**, 930-940.

Pan B (2011) Recent Progress in Digital Image Correlation. *Exp. Math.* **51**, 1223-1235.

Perovic D D, Castell M R, Howie A, Lavoie C, Tiedfe T, and Cole J S W (1995) Field-emission SEM imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices. *Ultramicroscopy* **58**, 104-113.

Plies E, Degel B, Hayn A, Knell G, Neumann J, and Schiebel B (1999) Experimental results using a "low-voltage booster" in a conventional SEM. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **427**, 126-130.

Reimer L (1984) Methods of detection of radiation in electron microscopy. *Ultramicroscopy* **14**, 291-304.

Reimer L (1998) *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis.* Second edition (Springer Science & Business Media Verlag Berlin Heidelberg, New York) 2nd ed.

Rosenkranz R (2011) Failure localization with active and passive voltage contrast in FIB and SEM. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **22**, 1528-1535.

Schönjahn C and Humphreys C J (2002) Energy-filtered imaging in a field-emission scanning electron microscope for dopant mapping in semiconductors. *J. Appl. Phys.* Vol. **92**, No. 12, 7667-7671.

Sealy C, Castell M, and Wilshaw P (2000) Mechanism for secondary electron dopant contrast in the SEM. *J. Electron Microsc.* Vol. **49**, No. 2, 311-321.

Shimizu R, Kataoka Y, Ikuta T, Koshikawa T, and Hashimoto H (1976) A Monte Carlo approach to the direct simulation of electron penetration in solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. **9**, 101-114.

Show Y and Itabashi H (2008) Electrically conductive material made from CNT and PTFE. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 602-605.

Show Y and Itabashi H (2009) Stainless steel bipolar plate coated with carbon nanotube (CNT) / polytetrafluoroethylene (PTFE) composite film for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *J. Power Sources* **190**, 322-325.

Srinivasan A and Khursheed A (2015) Voltage and Dopant Concentration Measurements of Semiconductors using a Band-Pass Toroidal Energy Analyzer Inside a Scanning Electron Microscope. *Microsc. Microanal.* **21**, 910-918.

Sunaoshi T, Takeuchi S, Kamino A, Sasajima M, and Ito H (2016) Sample preparation technique for the revelation of a semiconductor dopant using an FE-SEM. *Proceeding of the 2016 IEEE 23rd IPFA*, 148.

Suzuki M (2009) Image formation mechanism of scanning electron microscopy for characterization of nanoscale materials. Doctoral thesis in Material Science and Engineering, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba.

Swanson L W and Schwind G A (2009) Review of ZrO/W Schottky Cathode. In: *Handbook of Charged Particle Optics* 2nd ed., ed. Orloff J, 1-28, (CRC press, New York).

Tandokoro K, Nagoshi M, Kawano T, Sato K and Tsuno K (2018) Low-voltage SEM contrasts of steel surface studied by observations and electron trajectory simulations for GEMINI lens system. *Microscopy* Vol. **67**, Issue 5, 274-279.

Tsuno K (2009) Magnetic lenses for electron microscopy. In: *Handbook of Charged Particle Optics* 2nd ed. ed. Orloff J, 129-160, (CRC press, New York).

Tsurumi D, Hamada K, and Kawasaki Y (2010) Energy-filtered imaging in a scanning electron microscope for dopant contrast in InP. *J. Elec. Microsc.* **59**, S183-S187.

Tsurumi D, Hamada K, and Kawasaki Y (2012) Energy-Filtered Secondary-Electron Imaging for Nanoscale Dopant Mapping by Applying a Reverse Bias Voltage. *J. J. Appl. Phys.* **51**, 106503.

Tsurumi D (2015) Dopant Contrast Imaging of InP Using Scanning Electron Microscopy. Doctoral thesis, Tokyo University of Science.

Venables D, Jain H, and Collins D C (1998) Secondary electron imaging as a two-dimensional dopant profiling technique: Review and update. *J. Vac. Sci. Technol.* B**16**, 362-366.

Waldmann T, Iturrondobeitia A, Kasper M, Ghanbari N, Aguesse F, Bekaert E, Daniel L, Genies S, Gordon I J, Löble M W, Vito E D, and Wohlfahrt-Mehrens M (2016) Review – Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2149-A2164.

Xu C S, Hayworth K J, Lu Z, Grob P, Hassan A M, García-Cerdán J G, Niyogi K K, Nogales E, Weinberg R J and Hess H F (2017) Enhanced FIB-SEM systems for large-volume 3D imaging. *eLife* **6** e25916, 1-36.

Yonezawa A, Maruo M, Takeuchi T, Morita S, Noguchi A, Takaoka O, Sato M, and Wannberg B (2002) Single-pole-piece objective lens with electrostatic bipotential lens for SEM. *J. Electron. Microsc.* **51**(3), 149-156.

業績リスト

投稿論文

Y. Hashimoto, S. Takeuchi, T. Sunaoshi, and Y. Yamazawa (2020) Voltage contrast imaging with energy filtered signal in a field-emission scanning electron microscope. *Ultramicroscopy* **209**, 112889.

Y. Hashimoto, H. Ito, and M. Sasajima (2020) Enhancement of image contrast for carbon nanotube and polymer composite film in scanning electron microscope. *Microscopy* Vol. **69** No. 3, 167-172.

Y. Hashimoto, K. Shigeto, R. Komatsuzaki, T. Saito, and T. Sekiguchi (2021) Damage-less observation of polymers by electron dose control in scanning electron microscope. *Microscopy* , DOI 10.1093/jmicro/dfab006.

学会発表

橋本陽一朗、重藤訓志、小松崎諒、齋藤勉：ドーズ量制御による高分子材料のダメージレス SEM 観察、第 76 回日本顕微鏡学会学術講演会(誌上開催) (2020).

関連学会発表

橋本陽一朗、松崎智子、伊藤寛征、竹内秀一、今野充：エネルギー選別 BSE による表面形状と組成の高コントラスト観察、第 69 回日本顕微鏡学会学術講演会（2013).

橋本陽一朗、横須賀俊之、伊藤寛征、竹内秀一、笹島正弘、今野充：エネルギー選別した極低加速 BSE 像の像解釈に関する検討、第 70 回日本顕微鏡学会学術講演会（2014).

橋本陽一朗、竹内秀一、砂押毅志、山澤雄：FE-SEM によるエネルギー選別二次電子を用いた電位コントラスト観察、第 74 回日本顕微鏡学会学術講演会（2018).

Y. Hashimoto, T. Matsuzaki, H. Ito, M. Konno, S. Takeuchi, High contrast BSE imaging under ultra low voltage condition by FE-SEM with energy filtering, *Microscopy and Microanalysis* 2013 (2013).

Y. Hashimoto, T. Yokosuka, H. Ito, S. Takeuchi, M. Sasajima, M. Konno, Study about interpretation of energy-filtered BSE image at ultra low voltage condition, *Microscopy and Microanalysis* 2014 (2014).

Y. Hashimoto, S. Takeuchi, T. Sunaoshi, Y. Yamazawa, Voltage contrast imaging with energy-controlled signal in an FE-SEM, *Microscopy and Microanalysis* 2018 (2018).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、筑波大学大学院数理物質科学研究群応用理工学学位プログラムの関口隆史教授に指導教員及び主査をお引き受け頂き、著者の社会人博士課程という状況をご理解頂きながら、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに深謝の意を表します。

同学位プログラムの伊藤雅英教授、早田康成教授、同大学大学院システム情報工学研究群情報理工学位プログラムの五十嵐康彦准教授には、本論文の副査を務めて頂き、多くの有益なご助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

株式会社日立ハイテクナノテクノロジーソリューション事業統括本部評価解析システム製品本部解析システム設計部の山澤雄様には、二次電子バンドパスフィルターの実験を遂行するにあたり、多くの有益なご助言、ご協力を賜りました。同社同本部解析ソフトウェア設計部の小松崎諒様には、電子線ダメージの定量的評価法の実験を遂行するにあたり、多くの有益なご助言、ご協力を賜りました。ここに深謝の意を表します。

物質・材料研究機構機能性材料研究拠点電気・電子機能分野ナノ電子デバイス材料グループのChen Jun 様には、半導体 pn 接合のバンド構造に関して、有益なご助言を賜りました。株式会社日立ハイテクナノテクノロジーソリューション事業統括本部評価解析システム製品本部解析システム設計部の齋藤勉様、笹島正弘様、高鉾良浩様には、本研究で用いた実験装置についてご助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

東海大学の庄善之教授には、カーボンナノチューブ/ポリテトラフルオロエチレン複合膜の試料をご提供頂きました。旭化成株式会社の乙部博英様には、リチウムイオン電池セパレータ膜の試料をご提供頂きました。ここに深謝の意を表します。

株式会社日立ハイテクナノテクノロジーソリューション事業統括本部評価解析システム製品本部解析ソリューション開発部の許斐麻美様、坂上万里様、竹内秀一様、同社同本部解析システム設計部の重藤訓志様には、著者の目標をご理解頂き、社会人博士課程への進学を後押しして頂きました。同社同本部解析ソリューション開発部東京ソリューショングループの宮木充史様、長岡豊様をはじめ皆様には、社内業務と学業の両立にあたり、多大なご支援、ご協力を賜りました。ここに深謝の意を表します。

同社同本部解析システム設計部の揚村寿英様、同社同本部解析ソリューション開発部の佐藤高広様には、社会人博士課程経験者としてのご助言と激励を賜りました。ここに深謝の意を表します。

筑波大学研究室秘書の塔村和子様には、学内庶務関係をはじめ多くのご協力を賜りました。ここに深謝の意を表します。

最後に、会社生活と研究活動の両立のため、終始支えとなってくれた妻の梓、長男の凪十、次男の陸歩に心より感謝し、本論文の結びとします。

令和 3 年 1 月 19 日

橋本　陽一朗