

# 11 ひろしま産学共同研究拠点透過型電子顕微鏡の画像定数

田辺栄司

Image Constants of Hiroshima Prefecture JEM-3000F Transmission Electron Microscope

TANABE Eishi

Since 1998, at Hiroshima Prefectural Institute of Industrial Science and Technology (SANKAKEN), 300kV field emission transmission electron microscope, JEOL JEM-3000F have been observing the microstructure of carbon nano tubes, hydrogen absorption materials, catalysts, Li ion batteries, polymers, fluoresce materials and so. Two fiber coupled CCD cameras are installed on JEM-3000F. The cameras take TEM images, filtered images and EELS spectra. Feature of qualitative property of sensitivity, spatial calibrations and energy resolution of electron energy loss spectra (EELS) are reported. Orius SC200 on axis TEM imaging camera shows linearity of sensitivity and gain normalize property at 3,000–10,000 counts. At 300kV operation (GIF off) spatial calibration constants of MSC794 must change to 0.0173nm/pixel (Magnification: 1,000,000). And at 297kV operation (GIF on) spatial calibration of any cameras are correct. Energy resolutions of EELS are 0.9–1.35eV at normal operations, but exchange of emitters, repairs of high voltage tank and operation time of emitter affected the resolution.

キーワード：透過型電子顕微鏡, CCD カメラ, 電子エネルギー損失分光

## 1 緒 言

近年、学術論文における実験データ捏造や改竄の問題が顕在化し、データの信頼性に対する要求が高まっている。かつて透過型電子顕微鏡像は、電子線を直接感光させるフィルムに撮影されていたが、平成 10 年前後を境にファイバーカップリング型 CCD カメラによる撮影が主流になり、スケール、コントラスト、明るさ及びトーンカーブ等の自由な編集が可能になった。本報告では画像データの正確な理解と信頼性確保を目的に、平成 10 年度に広島県産業科学技術研究所（現ひろしま産学共同研究拠点）に整備された透過型電子顕微鏡日本電子(株) JEM-3000F（以下、「TEM」と略す）の CCD 素子特性の定性的評価、CCD カメラのスケールの校正值及び EELS（電子エネルギー損失分光）スペクトルのエネルギー分解能の推移を報告する。CCD の特性は素子やカメラシステムの交換により、CCD のスケールは運用加速電圧の変更により、エネルギー分解能は電子銃交換、高電圧システムの修理や運用時間により変化した。

## 2 実験方法、結果及び考察

測定を行った透過電子顕微鏡の諸元及び共通の測定条件は以下の通り。

メーカー：日本電子(株) 形式：JEM-3000F

11 段加速ショットキー型静電界放射電子銃  
コンデンサーオブジェクトブレンズ APR3

常用加速電圧：GIF 起動 297kV・GIF 停止 300kV

常用輝度：～60pA/cm<sup>2</sup>

## 2.1 CCD 素子の基本諸元

TEM には米国 Gatan 社製ファイバーカップリング型冷却 CCD カメラシステム計 2 台が、①フィルム撮影ユニットのあるカメラ室直下及び②90°ポストカラム型エネルギーフィルター（GIF : Gatan Imaging Filter）の底に設置されている。①はフィルムと等価な TEM 像の撮影、②は非弾性散乱成分を取り除いたゼロロス像や 3 windows 法の元素マップ、EELS スペクトルの撮影に使用している。いずれもペルチエ素子による冷却で、放熱側を TEM 本体の恒温冷却水に接続することで、ノイズ低減と安定を図っている。CCD 素子は、電子線及びそれによって励起される X 線等が強烈に照射される、過酷な放射線環境下にある。このため、素子そのものやファイバー、蛍光材料等の劣化が著しく、CCD 素子単体及びカメラシステム全体の交換を行ってきた。表 1 に各素子及びシステムの供用期間を示す。また、以下本文及び図表中では本表の略称を使用する。

表 1 各 CCD 素子・カメラシステムと供用期間

位置	システム 型式名	素子 メーカー	供用期間	略称
①	MSC794	Roper	H10～H22	MSC 旧
①	〃	Kodak	H22～H25	MSC 新
①	OriusSC200	〃	H25～現在	Orius
②	MSC794IF	Roper	H10～H16	GIF 旧
②	〃	〃	H16～H25	GIF 新
②	〃	〃	H25～現在	GIF 改

GIF 新と GIF 改はシステム及び素子は同一だが、位置①のカメラシステムの交換により、撮影倍率に影響した可能性があった。各素子の基本諸元を表 2 に示す。

表2 CCD各素子の基本諸元

略称	素子サイズ	画素数	画素サイズ
MSC旧・MSC新・GIF旧・GIF新・GIF改	25.4×25.4mm	1,024×1,024	24.8μm
Orius	15×15mm	2,048×2,048	7.3μm

## 2.2 CCD素子の各Pixelの感度特性

CCD素子の各Pixelの感度のばらつきに加えて、各ファイバーの透過度、蛍光板とファイバー及びファイバーとCCDをつなぐオイルやその界面の状態によって、Pixel毎の感度にばらつきが生じる。このため、数日に1回、試料が視野に存在しない状態で、CCDに均一な電子線を照射したGain Reference像及び電子線をまったく照射しないバックグラウンドのDark像を撮影し、これらを基にPixel毎のGain Normalizeを行ったものを画像データとして使用している。図1に各CCD素子のGain Reference像を示す。

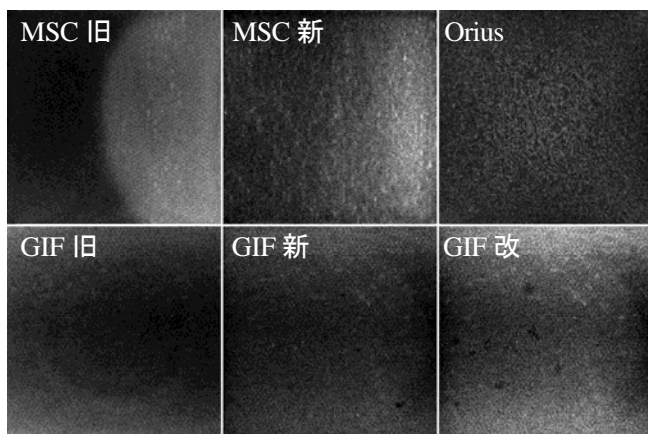


図1 各CCD素子のGain Reference像

いずれの像にも感度の不均一が見られる。MSC旧の右に半円状の明るい部分、Orius中央の網目状の模様及びGIF中央に同心円状の縞模様は、いずれもオイルの厚さの不均等によって生じたニュートンリングで、経時的に変化する。また、同一素子であるGIF新及びGIF改に見られる黒い点はオイルの気泡と推定され、経時的に移動・消滅・再生を繰り返す。なお、Oriusの黒い低感度部は経時変化はなく、素子の欠損と推定される。

特にニュートンリングは冷却や電子線照射に起因した温度変化等によって、1時間に数Pixel移動する場合もあった。このため、コントラストが低い高分解能像において、Gain Reference像とのずれによって生じたバックグラウンド円弧や模様が見られる場合があった。

## 2.3 OriusSC200の感度特性の測定

すべてのCCDは公称14bit=16,384階調であったが、いずれも10,000カウント超では像質の低下が見られた。原因としては各Pixel感度の照射電流量に対する非線形性の可能性がある。図2に照射電流密度に対するOriusのカウント数の平均値を示す。露光時間は0.5秒、照射電流密度は小蛍光板に照射される電流量をTEM本体の検流計で計測し制御画面に表示されていたものである。表示される照射電流密度の絶対値の精度保証はないので、CCDの量子効率を求めることはできない。また、電流照射領域は小蛍光板に対して十分大きく、CCDのエリア内では照射電流密度は均一と考えられる。カウント数に対してはGain Normalize等の処理を行っておらず、縦軸の全Pixelのカウント数の総和をPixel数で割って求めた平均値である。なお、GIFに入射する照射電流密度を測定する手段がないため、GIFの測定は行わなかった。

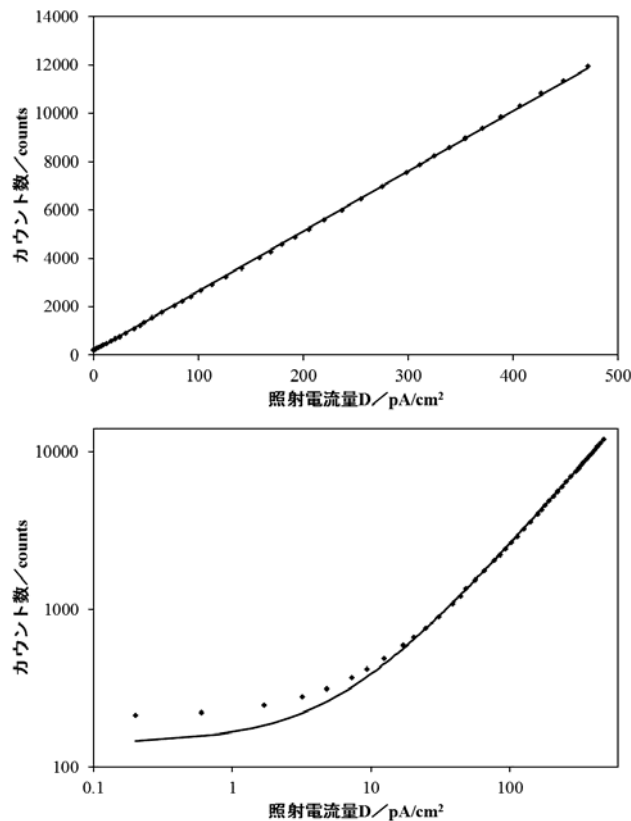
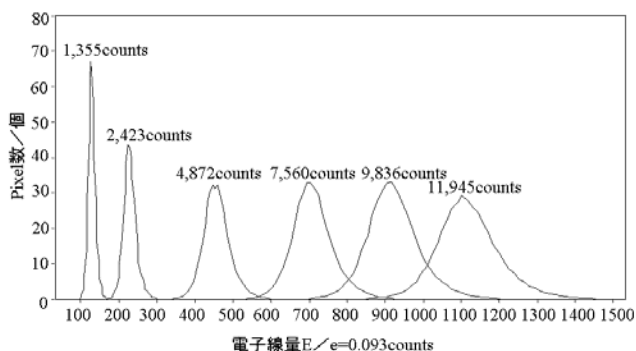


図2 Oriusの照射電流密度に対するCCD全Pixelのカウント数の平均値(上:真数,下:対数)

上の真数グラフと下の両対数グラフに示した実線は最小二乗法で求めた線形近似線である。真数グラフから小蛍光板の検流計の計測上限の11,945countsまで線形的に比例していることが分かる。一方、両対数グラフに示した通り500counts以下では直線から外れていることが

分かる。一般的には 1,000~10,000counts/秒の範囲で撮影するため、画像の明るさはカウント数が照射電子線量に線形的に対応し、像全体として明るさには定量性があることが分かった。

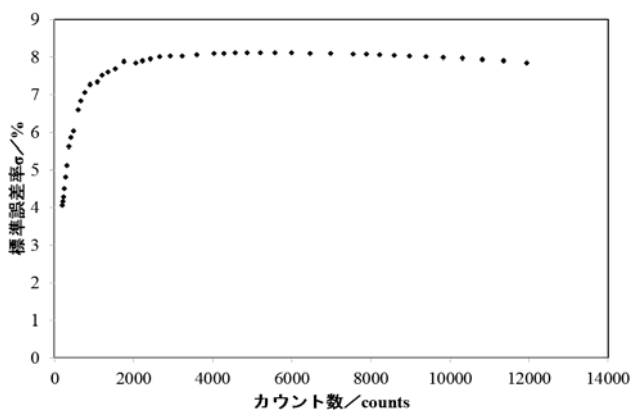
一方、各 Pixel でのバラツキを評価するため、一定の照射電流密度での Pixel のカウント値のヒストグラムを **図 3** に示す。ソフトウェアの都合上、横軸はカウント数に 0.093 を乗じた電子線量換算値で、各ヒストグラム上に平均カウント数を表示した。



**図 3 Orius の各平均カウント数での Pixel 分布のヒストグラム**

バラツキの絶対値はカウント数，すなわち照射電流密度の増加に伴って，増加していることが分かる。一方で最頻値をとる Pixel の絶対数は 4,872，7,560，9,836counts でほぼ変化していない。

このバラツキを定量的に検討するため，**図 4** にカウント数の標準偏差について平均カウント数で割った標準誤差率を示す。各点は **図 2** に対応している。



**図 4 Orius の各平均カウント数での標準誤差率**

3,000counts 以上で標準誤差率がほぼ一定であることが分かる。通常 Gain Reference 像は 5,000 または 8,000counts で撮影するため，**図 3** 及び **図 4** の結果から約 3,000~10,000counts の範囲内で撮影すれば，Gain

Normalize が有効であると考えられる。

## 2.4 CCD 上での倍率校正

通常の TEM 運用状態で，日本電子(株)製単結晶標準試料の金 200 面の高分解能像を撮影し，格子縞の間隔から倍率校正値，すなわち Pixel あたりの長さを求めた。格子縞の 5 本毎の直線同士の平均間隔を Image Pro Plus 6.3 で計測し，金 200 面の面間隔をそれらの格子縞の間隔で割って実測校正値を導出し，**表 3** に示す。(1) の位置のカメラ MSC 旧・新・Orius は TEM の直接倍率 100 万倍，(2) の位置のカメラ GIF 旧・新・改は 5 万倍の値を示している。設定校正値は dm2 及び dm3 形式画像データに直接焼き込まれている校正値で，メーカーが納入時に設定したものである。比率は設定校正値を実測校正値で割った拡大率の百分率表示である。

**表 3 100 万倍 (MSC・Orius) 及び 5 万倍 (GIF) での Pixel あたりの長さの換算値**

カメラ略称	撮影年月日	設定校正値 nm/pixel	実測校正値 nm/pixel	比率 %
MSC 旧	H12.9.25	0.0158838	0.0173(3)	92.1
MSC 旧	H21.5.8	0.0158838	0.0167(3)	95.2
MSC 新	H24.1.13	0.0158838	0.0166(3)	96.0
Orius	H25.5.7	0.0054265	0.00541(5)	99.9
GIF 旧	H13.4.13	0.00224633	0.00227(8)	99.1
GIF 新	H19.9.14	0.00224633	0.00223(7)	100.7
GIF 改	H26.5.8	0.00224633	0.00223(8)	100.7

TEM 本体側の倍率精度保証値は $\pm 5\%$ で，平成 12 年 9 月 25 日撮影の MSC 旧を除き，保証値の範囲内であった。同日の撮影条件を確認すると GIF を起動せず，300 kV で撮影していることが判明した。それ以外はすべて GIF を起動した 297kV での撮影であった。この加速電圧 3kV の差異が倍率に影響したものと推定される。

一方，GIF は Orius への換装の際，取付位置が変化した，GIF 新と GIF 改に有意な差異は認められなかった。

## 2.5 EELS スペクトルのエネルギー分解能

試料のない領域で測定されたゼロロスピークの Gain Normalize 済み EELS スペクトルから算出した，ゼロロスピークの半価幅 (以下，「半価幅」と略す)，ピーク積算強度の 95%となるエネルギー幅 (以下，「95%幅」と略す) と測定時の電子銃等の運転条件を **表 4** に示す。95%幅はピークの裾野の広がりを反映するため，実際のコアロス等のエネルギー分解能を示す指標として，半価幅より有効性が高いとされている。

表4 ゼロスピークの測定日、半価幅、95%幅及び高圧電源・電子銃パラメータ

電子銃記号	測定年月日	半価幅 eV	95%幅 eV	カウント総数 counts	暗電流 μA	Emission電流 μA	積算運用時間 時間	第1引出電圧 kV	第2引出電圧 kV	バイアス電圧 V	Filament電流 A
31F-33	H17.8.4	1.05	2.70	5.58E+07	104	65	2,839	2.63	6.94	301	2.25
31F-33	H18.5.17	1.05	2.75	2.96E+08	104	67	8,640	2.62	0.02*	300	2.24
31F-53	H19.6.7	1.05	2.80	2.84E+08	103	71	48	2.55	7.02	300	2.29
31F-53	H21.1.21	1.05	2.50	4.27E+08	103	56	12,431	2.47	7.02	299	2.23
31F-53	H21.4.9	1.05	2.75	2.33E+08	103	57	14,035	2.47	7.01	299	2.23
31F-16	H21.9.18	1.10	3.10	7.44E+07	104	119	53	2.48	0.02*	300	2.23
31F-16	H22.1.7	1.10	2.85	2.31E+08	104	135	2,274	3.23	0.02*	299	2.29
31F-16	H22.8.12	1.25	3.00	5.81E+07	104	145	6,743	3.25	7.03	301	2.30
31F-24	H23.11.28	1.10	3.00	6.68E+07	104	65	505	2.37	-	-	2.33
31F-24	H24.1.13	0.90	2.65	1.22E+08	103	31	932	2.37	7.01	300	2.32
31F-24	H24.4.5	0.90	2.70	6.87E+07	103	69	2,693	2.41	7.14	306	2.36
31F-24	H24.9.21	1.00	2.65	3.84E+07	103	37	5,712	2.41	7.13	306	2.29
31F-24	H25.9.19	1.10	2.90	9.66E+07	103	29	13,647	2.60	7.14	306	2.27
31F-54	H26.5.8	1.35	3.15	6.54E+07	104	94	804	2.91	6.96	300	2.30

\*装置故障による誤表示、一欠測

0.05eV/pixel で測定したため半価幅及び 95%幅が 0.05eV 単位となっている。半価幅はピークトップ強度の半分の高さを越えた直近のエネルギー幅、95%幅はゼロスピークのカウント総数に対して 95%超となる積算強度のエネルギー幅を記載した。全電流量は大蛍光板とほぼ同じサイズのビームにおいて、大蛍光板で計測した照射電流密度が約 60pA/cm<sup>2</sup> となるように調整している。一方、GIF に導入される電子量は、TEM の Brightness つまみで任意に調整されるため、約 10 倍の差異がある。

ショットキー型静電界放射電子銃で最新 GIF を使用した場合、半価幅は 0.7~1.0eV 程度とされている。高次補正機構を持たずエネルギー分解能が劣る GIF-200 を使用した装置としては GIF 及び TEM の調整がほぼ適正であったと判断できる。平成 26 年 5 月 8 日の 31F-54 電子銃の測定では半価幅及び 95%幅ともに大きく、電子銃そのものの特性なのか GIF の調整上の問題か、経過を観察する必要がある。また、31F-24 電子銃では平成 24 年 1 月 13 日及び 4 月 5 日の測定の直前に高電圧システムの修理調整を行い、パラメータは変化した。半価幅・95%幅ともに最も良好な状態を記録した。31F-16 及び 31F-24 では積算運転時間の増加に伴って、半価幅及び 95%幅が広がる傾向が見られた。

電子銃は過去 16 年間に 10 回交換しており、メーカーでエミッターを交換して同一電子銃を再取付した 1 回を除き、エミッター交換済みのスワップ品と交換してきた。電子銃記号はメーカーの管理番号で、電子銃毎に特性が異なる。暗電流は TEM の高圧システム全体の絶縁状態の指標、Emission 電流は高圧トランスから電子銃に供給される電流から暗電流を差し引いた数値。積算運用時間は電子銃に Emission 電流が流れていた時間の積算値。第 1・

第 2 引出電圧、バイアス電圧及び Filament 電流は電子銃を制御するパラメータである。第 2 引出電圧又は Filament 電流の増減に対応して、Emission 電流が変化する。特に第 2 引出電圧を低下させると、電子密度が低下し、電子同士の相互作用が低減されて、本装置の場合、ゼロスピークの半価幅が 0.8eV 程度まで向上する。<sup>2)</sup>

なお、本表の内、暗電流から Filament 電流までの数値は校正されていない。このため、無次元量として同一項目内の相対比較にのみ有効と考えられる。

### 3 ま と め

本報告をまとめると以下の通り。

- (1) 現在 TEM 像の撮影に使用している Orius SC200 は 3,000~10,000counts となる電流密度と露光時間で、入力電子線量に対する出力カウント数の線形性が良好で、適正な Gain Normalize が可能である。
- (2) MSC794IF 及び現行の Orius SC200 の空間校正の誤差は 1%未満であった。ただし、平成 25 年 3 月以前に TEM 像を撮影していた MSC794 には数%の誤差があり、特に 300 kV で撮影した像については本報告の校正値を基に修正することが望ましい。
- (3) ゼロスピークの半価幅及び 95%幅の変化で電子銃の劣化状態を評価できる可能性がある。

### 文 献

- 1)平成 25 年度新エネ素子の開発加速に資するナノ領域 元素分析標準化補助事業報告書（一般社団法人研究 産業・産業技術振興協会），p15
- 2) 高島正樹，私信