

## 2 阿蘇山火山灰の FIB-SEM 3D 元素マップ

田邊栄司

FIB-SEM 3D element maps of ash from 2014–2015 eruption of Aso Volcano

TANABE Eishi

Three-dimensional element maps of ash particle sampling at ASO Nakadake 3rd crater, 17th March 2015 was carried out with “Slice & View” method, Xe Plasma Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscopy (PFIB-SEM). The distribution of ~2 micro meter size of small minerals were observed.

キーワード：FIB-SEM, トモグラフィィー, 火山灰, 連続スライスイメージング

### 1 はじめに

材料の微細構造解析に使用される、代表的な 3 次元観察手法の分解能と試料サイズ概念図を **図 1** に示した <sup>1)</sup>。得意な領域が濃色になるグラデーションで表現されている。ナノフォーカス又はマイクロフォーカスとも呼ばれる高分解能 X 線 CT (以下, 「X 線 CT」と略す) は mm サイズの試料を撮影できるものの, 実用空間分解能は焦点サイズや受光素子の制約で 400~600nm が限界である。

一方, TEM/STEM を使用する電子線 CT は分解能 1nm 程度であるものの, 最大試料サイズは電子線の透過力による制約を受け, 加速電圧 300kV において, 比較的透過しやすい炭素系多孔質材料の場合でも 800~1,000nm, やや透過しにくい遷移金属酸化物系の中実粒子の場合では 100~200nm が上限となってしまう。

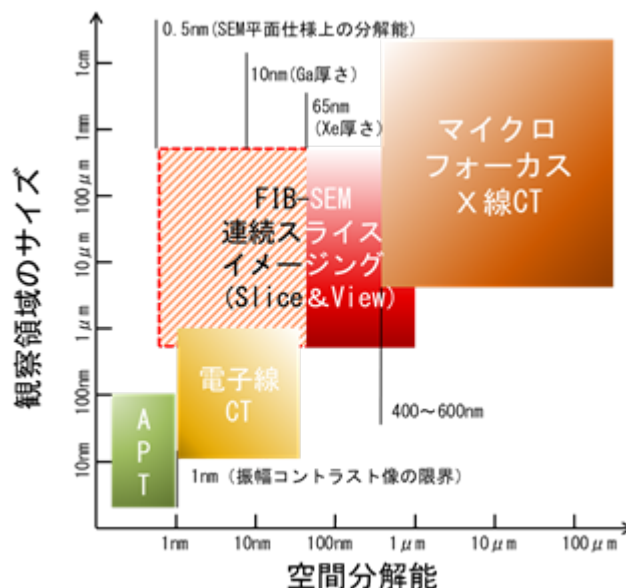
これら 2 つの手法の間には分解能及び試料サイズに, 2 桁オーダーのギャップが存在し, 電池・センサー・触媒担体等, メソサイズの構造が機能性に影響を与える素材の開発や故障解析の障害となってきた。近年, このギャップを埋める手法として, 観察用の FE-SEM の電子銃と加工用の集束イオンビーム (FIB) イオン源を併せ持つ FIB-SEM を使用し, イオンビームによるミリング加工と FE-SEM による観察を繰り返す, 連続スライスイメージング「Slice & View」が普及しつつある。

本報告では内閣府地方大学地域産業創成交付金によってひろしま産学共同研究拠点に導入された Xe プラズマ FIB-SEM, Thermo Fisher FEI Helios G4 PFIB CXe (以下, 「PFIB-SEM」と略す) の活用事例として, 火山灰中の微小鉱物の 3D 元素マップを紹介する。

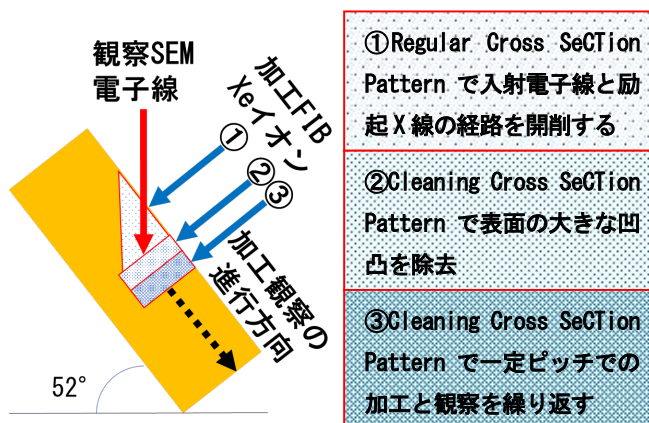
### 2 実験方法

#### 2.1 Xe プラズマ FIB-SEM

2010 年代に実用化した Xe プラズマ FIB (PFIB) は, 従来の Ga 液体イオン源 (LMIS) に代わりプラズマ化した高純度 Xe ガスをイオン源とするもので, 最大 2.5  $\mu$



**図 1** 3次元観察手法の概念図 FIB-SEM は xy 平面内の分解能は SEM の能力, z 厚さ方向の分解能は FIB のイオンプローブ径によって決まるため非等方的になる, APT : 原子プローブトモグラフィィー (Atom Probe Tomography)



**図 2** PFIB-SEM の連続スライスイメージング「Slice & View」の概念図

A の大電流をプローブに印加することができる。このため, 最大電流が 60nA 程度の Ga に比べて約 2,000 倍のミ

リング能力を持つとともに、Ga を含む非晶質層生成による試料汚染を生じず、平行ビームであるため大面積加工においても焦点ずれが生じにくいといった優れた特性を併せ持っている<sup>2)</sup>。

Xe イオンを集束できないため、加工精度を決める最小ビーム径が 65nm 程度で、10nm プロセスが主流になりつつある半導体の故障解析には使用できないものの、加工時間を現実的なレベルまで短縮するとともに、**図 1** の FIB-SEM の観察領域を拡大し、X 線 CT と電子線 CT のギャップを完全に埋めることが可能になった。

**図 2** に PFIB-SEM の連続スライスイメージング「Slice & View」の概念図を示した。Schottky 型セミインレンズ FE-SEM の電子銃に対して、52° の角度に Xe プラズマイオン源を配した構造で、①入射電子線及び EDAX に向かう X 線の経路を開削した後、②表面の凹凸を除去、③加工と元素マップを繰り返しながら 3 次元の元になる連続スライス像を撮影する。

## 2.2 試料及び加工観察

試料は、2014 年 11 月から始まった阿蘇中岳第一火口での噴火によって噴出した火山灰で、2015 年 3 月 17 日に阿蘇山中岳第三火口付近で採取されたものである<sup>3)</sup>。火山灰 1 粒をカーボンテープで 1/2" ピンスタブに取付け、通常より厚い 20~30nm の Pt スパッタを行い、PFIB-SEM の試料台に取付けた。

**表 1** に加工観察条件及び使用したソフトウェアを示す。**図 2** の③に相当する加工のピッチは、20kV の電子線の SiO<sub>2</sub> に対する侵入深さ及び X 線の 2 次励起による深さ方向の広がり、ほぼ同程度になるように設定した。加工及び元素マップの位置合わせは手動で、3D 再構成時のドリフト補正は自動で行った。

表 1 PFIB-SEM 加工観察条件

機能	項目	条件
FIB	加速電圧/電流	30kV/60nA
	デポジション	Pt90%+C2%×2μm
	加工範囲 (xy)	60×80μm
	ピッチ (z) ×回数	2μm×17 回
SEM	加速電圧/電流	20kV/26nA
	レンズモード	アウトレンズ (非励磁)
EDAX	検出器/ウィンド	Ametek 製 70mm <sup>2</sup> SDD/SiN
	積算回数/時定数	16 回/0.48μ秒
	ソフト/マップ方法	TEAM/ZAF 補正原子量%
総撮影時間		6 時間 38 分
ソフト	3D 再構成 (ドリフト補正) : 株式会社インフロンティア「積」Stacker_X64 Version 2.4.7.0	
	3D 可視化 (Volume Rendering 等) : 日本ビジュアルサイエンス株式会社 EXFaCT VR2.1	

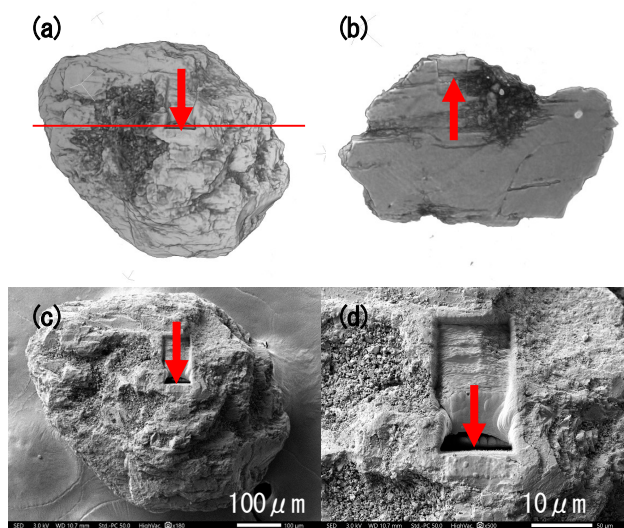


図 3 加工観察後の火山灰粒子の (a) X 線 CT の不透明な Volume Rendering 表示, (b) (a) の赤線位置での断層像, (c), (d) SEM 像, 赤矢印が加工観察位置を示す

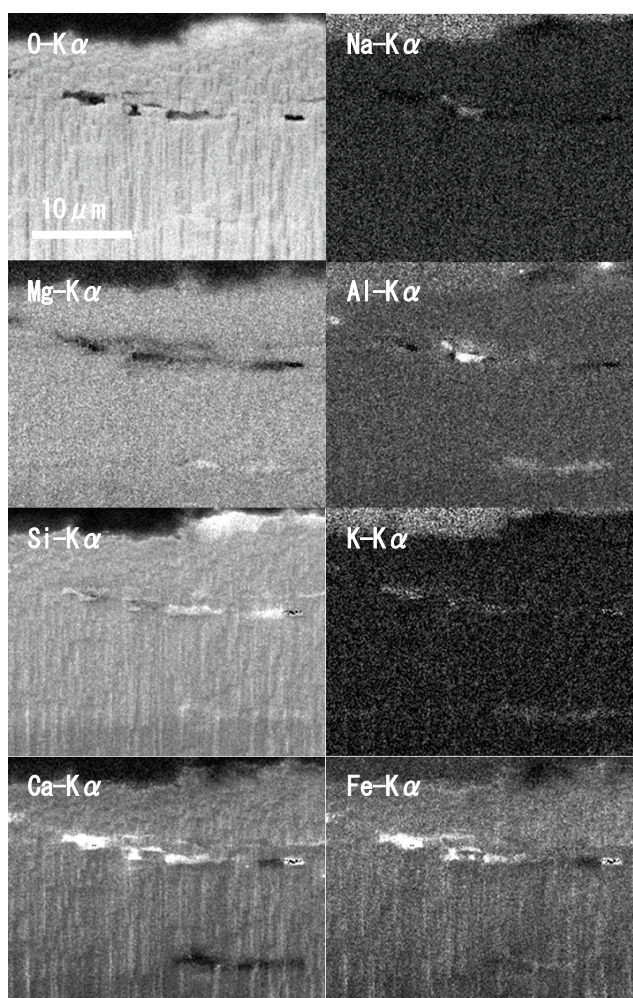


図 4 火山灰粒子加工 1 スライス目の 2 次元の SEM-EDAX 元素マップ 像の縦横比は直行座標に校正済みで、各元素について ZAF 補正原子量%で規格化されている

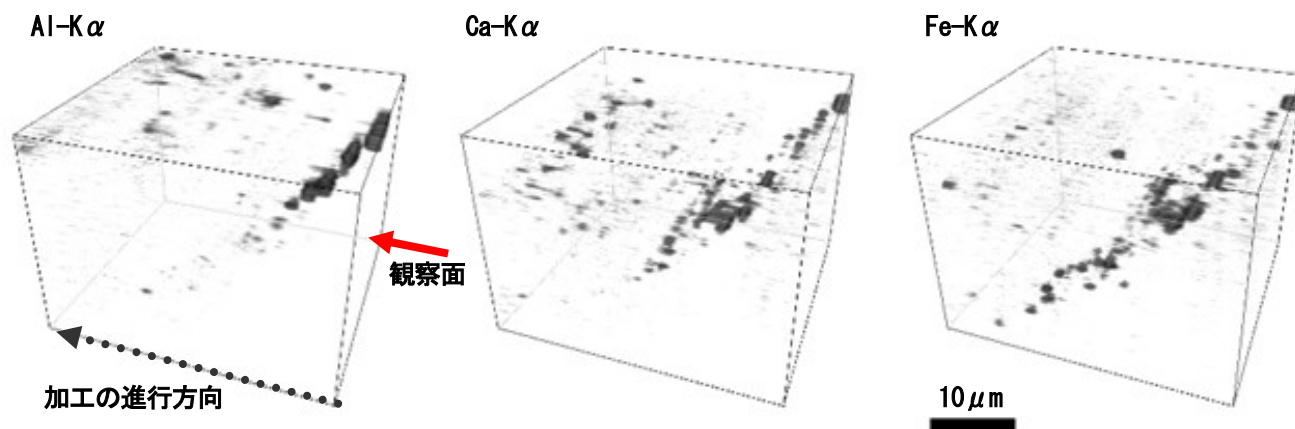


図5 火山灰粒子の微細鉱物成分の3次元元素マップのVolume Rendering表示

### 3 結果及び考察

加工観察後のX線CT(株式会社nano3DX, 50kV)の不透明なVolume Rendering<sup>4)</sup>表示を図3(a)に, PFIB-SEMの観察面の断層像を(b)に, SEM像(日本電子株式会社JSM-IT500HR, 3kV)を(c)・(d)に示した。(a)・(b)は同一階調で, 密度が高いほど白く, 低いほど黒く表現されている。このため, 空孔や亀裂は黒く表現されている。赤矢印で示した加工観察のために開削された領域が表面付近ごく一部であることが分かる。

図4に1枚目のスライスの2次元元素マップを示した。マップは像の明るさが濃度に比例しており, 各元素の濃度が高いほど白く, 低いほど黒く表現されている。SiとMgの酸化物が主成分で, 亀裂と考えられる領域にAl, Ca, Fe等を主成分とする微細鉱物が挟まっていた。

また, 特にエネルギーが低く吸収の影響が大きいO-K $\alpha$ 線ではPFIB加工の特有の円柱状の削り残しが明瞭に見られた。傾斜加工によって削り残しを除去することは可能であるが, 他のスライスにおいても目的とする微小鉱物に含まれる重元素に影響しない上, スライスのピッチを一定に保つため, 除去加工は行わなかった。

図5に微細鉱物成分の3次元元素マップをVolume Rendering表示した。赤矢印で示した右面が図4の観察面に, 黒破線矢印が加工観察の進行方向を示している。各元素の濃度は2次元とは逆に高いほど黒く, 低いほど透明に表現されている。2次元で見られた亀裂に沿って, 右上の表層から左下の奥の中に向かって $\sim 2\mu\text{m}$ サイズの微細鉱物が面状に分布していることが分かる。

### 4 まとめ

PFIB-SEMによる3次元元素マップが, マイクロフォーカスX線CTの形態観察とほぼ同等な分解能で, 実現

できることが確認された。

火山灰は, 溶けたマグマの固化物, マグマに浮いていた結晶, 噴火で割れた周囲の母岩及び熱水含有物の凝固物等が単独又は複合した鉱物であり<sup>5)</sup>, 内部に微細鉱物, 空孔, 亀裂等が分布している。表面からのSEM-EDAX元素マップでは深さ数 $\mu\text{m}$ の組成しか反映できないため, 真の微細構造を解明することはできない。

PFIB-SEMは, 試料の硬さ, 脆さ, 延性によらず任意断面を開削し, 各種2次・反射像の観察, EDAXやTOF-SIMSによる元素マップ及びEBSDによる結晶方位解析等を行うことができる。表面に現れない微細構造を持つ材料の, 多角的解析手法として有用であると考えられる。

試料及び火山灰に関する知見をご提供いただいた名古屋大学大学院並木敦子准教授には深く感謝いたします。

### 文 献

- 1) T.L. Burnett, R. Kelley, B. Winiarski, L. Contreras, M. Daly, A. Gholinia, M.G. Burke, P.J. Withers: Ultramicroscopy 161(2016), 119-129  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.11.001>
- 2) Xiangli Zhong, Austin Wade, Philip J. Withers, Xiaorong Zhou, Changrun Cai, Sarah J. Haigh, M. Grace Burke: J. Microsc. 282(2021), 101-112  
<https://doi.org/10.1111/jmi.12983>
- 3) Atsuko Namiki, Yukie Tanaka, Tadashi Yokoyama: Earth, Planets and Space 70(2018), 147  
<https://doi.org/10.1186/s40623-018-0914-5>
- 4) Robert A. Drebin, Loren Carpenter, Pat Hanrahan: ACM SIGGRAPH Computer Graphics Volume 22 Issue 4(Aug. 1988), 65-74  
<https://doi.org/10.1145/378456.378484>
- 5) A. Namiki: private communications