

# 8 FIB-TOF-SIMS 主成分分析による広島東照宮本地堂漆塗りの解析

田邊栄司

Principal component analysis of FIB-TOF-SIMS spectra image data from lacquered surface

TANABE Eishi

Xe plasma FIB (PFIB)-TOF-SIMS were carried out on lacquered surface of Edo Period shrine building. To minimize the data size, 3D spectra image data were compressed to 2D and convert to integer, m/q. Principal component analysis of Image Processing Toolbox™ Hyperspectral Imaging Library of MATLAB™ was utilized to analyze the spectra image data. There was a problem that some components showed negative intensities, but the results helped to understand the distribution of inorganic compounds.

キーワード: TOF-SIMS, FIB-SEM, 主成分分析, 漆

## 1 はじめに

SIMS (二次イオン質量分析法) は半導体産業から地殻コアの同位体分析まで幅広く活用され、近年は X 線分析で検出困難なリチウムイオン電池正極材料中の  ${}^6\text{Li}$  分布の確度の高い解析手法として定着している。しかしながら、高価な専用装置と専門的なオペレーション技術が必要で、10 数年前に発表された CAMECA nanoSIMS 50 (空間分解能 50nm) でさえ国内に数台しかなく、放射光施設や超高压電子顕微鏡に比べても利用のためのアクセスが困難である。

一方で薄膜の断面観察、TEM 用薄片試料作製や三次元観察の用途でより広範に普及している汎用 FIB (集束イオンビーム加工機) 及び FIB-SEM は、ビーム径が Ga-LMIS (液体イオン源) で約 10nm, Xe プラズマで約 65nm と細く、イメージング可能なイオン源を持つ。このため、まず TOF (飛行時間型) -SIMS 検出器を Ga-LMIS の FIB-SEM Carl Zeiss Auriga<sup>1)</sup> に搭載する試みが行われた。しかしながら、専用機に比べてイオンの検出効率が 1,000 分の 1 程度と著しく低く、普及には至らなかった。その後、TESCAN が二次イオンの励起効率が高い Xe プラズマをイオン源とする PFIB<sup>2)</sup> に搭載することで実用的な分析ツールとして商品化した。

本研究で使用した装置は、ポリマー構成成分分布の可視化を目的の一つとして、2019 年度に内閣府地方大学地域産業創生交付金事業「ひろしまものづくりデジタルイノベーション創出プログラム」で導入された国内初の TOF-SIMS 搭載 PFIB-SEM である。空間分解能サブ  $\mu\text{m}$  オーダでの有機・無機成分の二次元・三次元マップ手法開発のため、天然樹脂と粘土鉱物の混合物である漆塗りの FIB-TOF-SIMS スペクトルイメージデータの主成分分析を試みた結果とその課題を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料及び TOF-SIMS 測定

Tofwerk 製 TOF-SIMS 検出器を搭載した PFIB-SEM, Thermo Fisher Scientific 製 FEI Helios G4 PFIB CXe を使用し、漆塗り表面に対し鉛直方向から Xe イオンを照射し、スペクトルイメージデータを測定した。試料は広島市指定の重要文化財広島東照宮本地堂の修復に際して採取されたもので、漆塗りが付着した部材から、木質部ともにカッターナイフで削ぎ落した。5箇所から採取したもののなかから、粉末 X 線回折及び SEM-EDS 元素マップによって、漆塗りと推定された①化粧裏板 (当初) と②天井板の 2 種類の試料を選択した。PFIB 試料は 1/2inch 標準ピンスタブにカーボンテープで貼り付け、チャージアップによるイオンの捕集率低下を防ぐため、Plasma Multi Coater APC-120 で Pt を 30mA/20 秒間スパッタし、表 1 の条件で試料室の圧力が  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  未満の雰囲気中で測定した。

陽イオンを測定する Positive と陰イオンを測定する Negative の 2 つの条件で測定した。切り替えの際、意図的に測定領域を移動させてはいないが、TOF 検出器の電位の反転によって PFIB のイオンビームが移動するため、厳密には領域が一致していない。

表 1 TOF-SIMS の測定条件

機能	項目	条件
FIB	加速電圧/電流	30kV/0.10nA
	測定範囲 (xy)	50 × 43 $\mu\text{m}$
TOF	質量範囲 (m/Q)	0~176
	画素数 (Binning)	512 × 442 (2 × 2) pixel
	フレーム数	1,024frames

## 2.2 主成分分析によるマップ作成

TOF-SIMS の成分同定は、無機材料の場合は、各元素の代表的な同位体質量のピークを、ポリマー等有機材料の場合は、PS(91)、PET(104)といった特徴ピークを用いて行われることが多い。しかしながら、Xe プラズマ FIB でのイオンの励起及びフラグメントについての知見が全くないため、横山、青柳ら<sup>3)</sup>の多変量解析の考え方を応用することとした。

TOF-SIMS のデータは各 voxel のスペクトルデータが HDF5 形式ファイルに格納されている。今回の測定の場合、1 視野の Positive と Negative それぞれにつき、約 45,000channel のスペクトルが 256pixel×221pixel×1,024frames=約 5,800 万 voxel ごとに収納され、1 視野につき約 6GByte の膨大なサイズになっていた。今回の解析では、計算量を削減するため、Tof Explorer を使用し、質量  $m/q$  は 5~160 の範囲で±0.5 のウィンドで整数化、深さ  $z$  方向は同一  $xy$  座標で積算し、156channel×256pixel×221pixel の元データの約 30 万分の 1 にデータサイズに圧縮した。このため、サテライトピークやピークシフト、深さ方向の分布は無視することになった。

主成分分析には衛星画像のリモートセンシングに活用される MATLAB R2022a の Image Processing Toolbox™ の Hyper Image Library のハイパースペクトルイメージング関数「hyperpca」の波長を  $m/q$  に置き換えて使用した。データの入出力を除き、1 行の Scripts で完結した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 主成分分析結果

主成分数を 6 成分と設定し、「hyperpca」関数から導出された主成分分析の結果を図 1 及び図 2 に示した。図 1 は各成分の分布をマップしたもので、分布密度は疑似カラーとして各画像の中で規格化されており、黒→青→緑→黄→赤の順で赤が最も分布密度が高くなる。図 2 は各成分のスペクトルで、各成分において特徴的な  $m/q$  や対応する元素名を記載している。 $m/q=1\sim4$  の範囲に装置由来の Pulser Ringing と呼ばれる高強度のピークが存在しているが、ここでは強度値を入力していないため、0 となっている。また、①Positive の成分 6 にはグラフの領域外、 $m/q>80$  に高いピークが存在したのでそれらの質量数と元素名も記載した。

図 1 において、①の成分 1 及び②の成分 1・2 は Positive と Negative に相関があるように見えるが、それぞれ独立した計算から導出されたものである。

「hyperpca」関数の内容はブラックボックスではあるが、関数本来の目的である光の波長スペクトルには存在しないはずの負の値を持つ成分が示されている。このことから、光の特性に関連した境界条件は設定されておらず、比較的純粋に数学的な処理が行われていると推定される。なお、負の密度分布となったものは無かった。

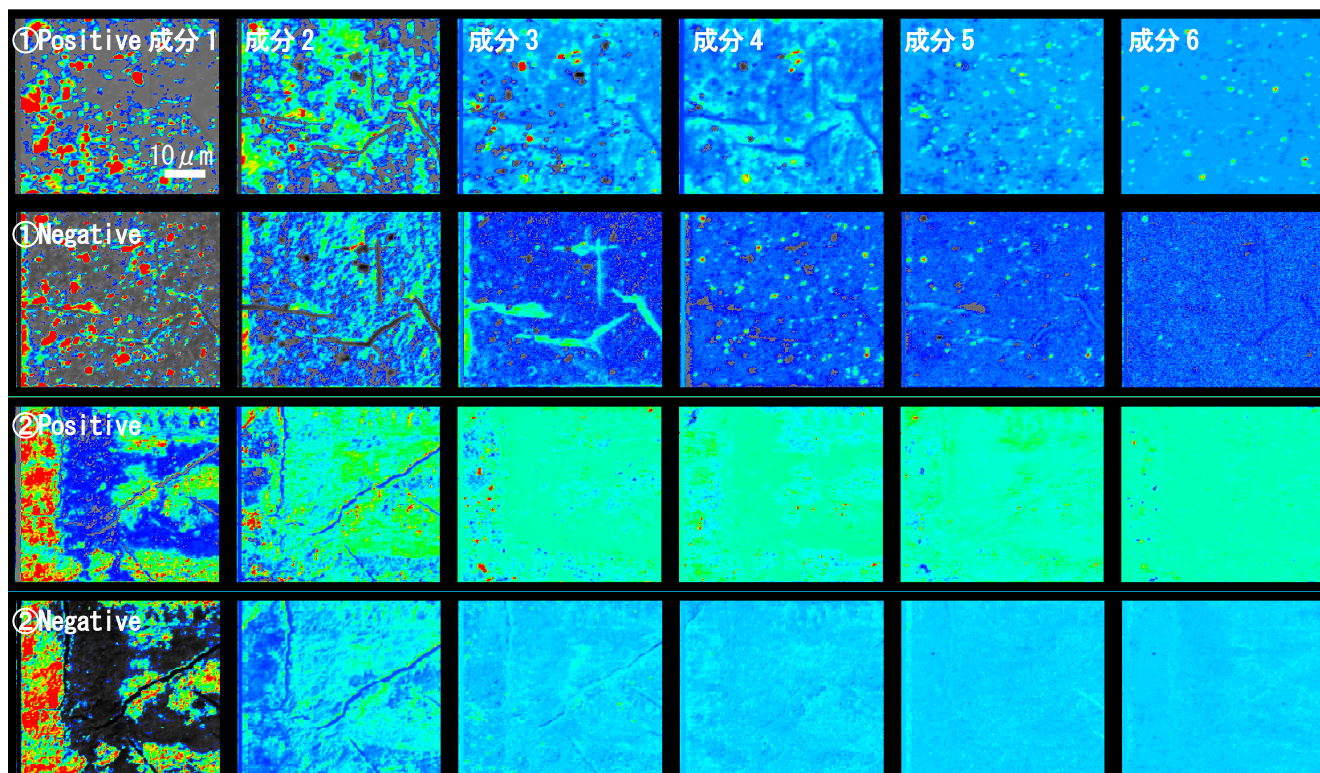


図 1 6 成分と仮定した際の各成分の分布密度を疑似カラー表示（低→高：黒→青→緑→黄→赤）、①広島東照宮本地堂化粧裏板（当初）、②同天井板。

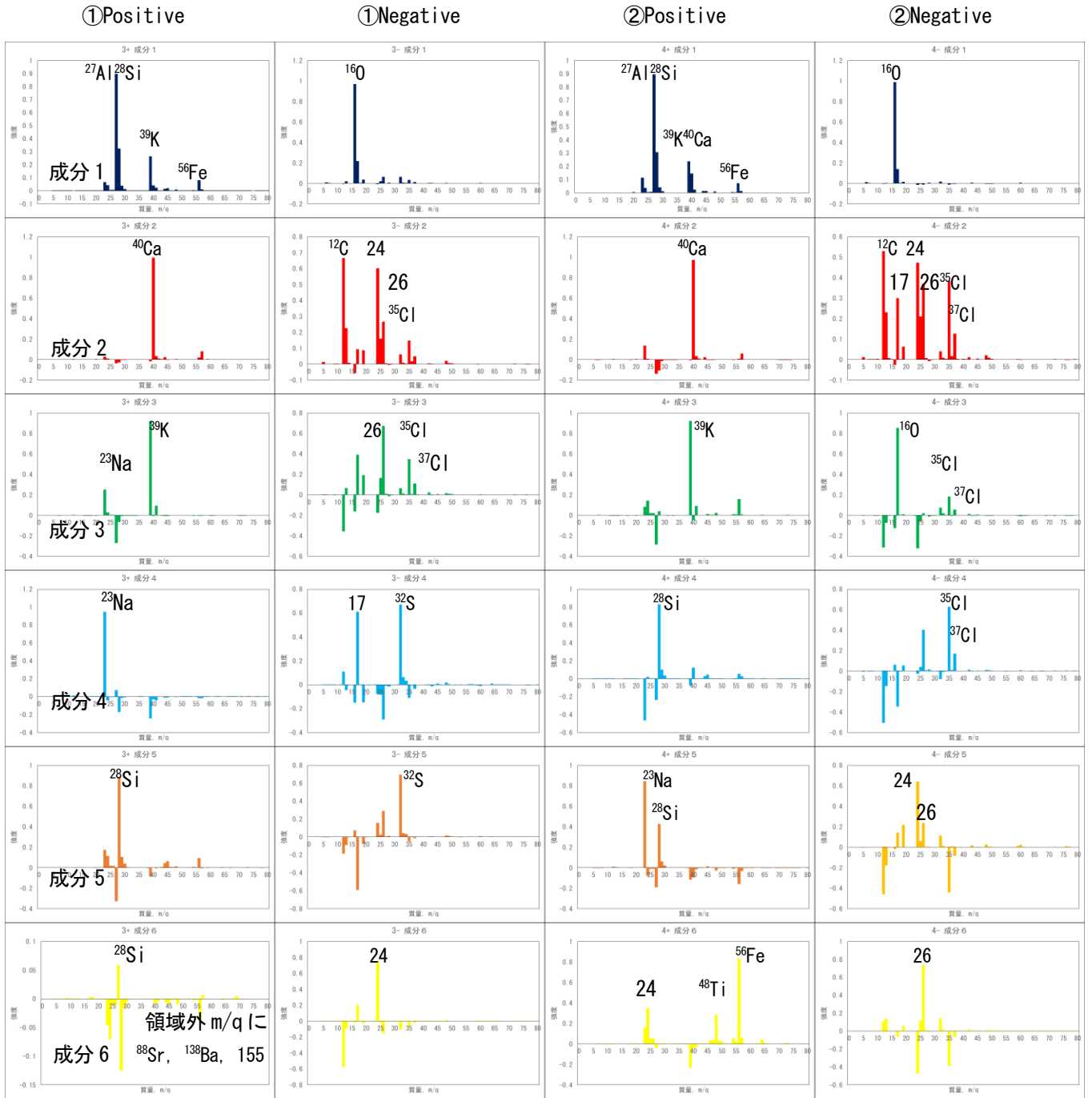


図2 各成分の  $m/q=5\sim 80$  のスペクトル。主なピークで元素との対応が推定されるものは質量数と元素名，推定できないものは質量数のみを示した。

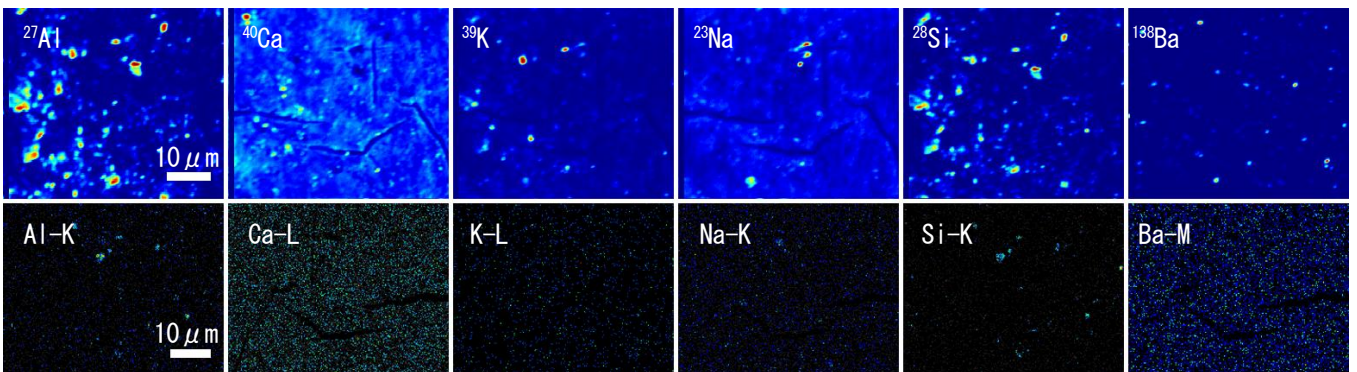


図3 ①positive 成分1~6を最高強度の  $m/q$  に対応する元素のTOF-SIMS (上) 及びSEM-EDS (下) 元素マップ

### 3.2 分布密度の妥当性

図3に①positiveの成分1~6において各最高強度になったm/qに対応する元素のTOF-SIMSの同位体分布及びその妥当性を検証するためのSEM-EDS元素マップ(5kV/1.6nA/50 $\mu$ 秒 $\times$ 128フレーム)を示した。EDSマップでもなるべく表面敏感な分布が得られるように、加速電圧を下げて電子線の侵入深さを低減するとともに、大電流で感度を確保した。その結果、EDSマップではCaとKは励起効率の低いL線、BaはM線を使用することになった。また、イオン源と電子銃が52°の角度をつけて設置されているので、完全には同一位置を撮影できず、視野サイズや回転角もずれている。

TOF-SIMSの結果同士を図1最上段と図3上段で比較すると階調の違いはあるものの、分布傾向や粒子サイズに顕著な差異は無く、成分数の設定等によって計算過程で生成される偽分布は見られなかった。また、少なくとも1 $\mu$ mの空間分解能を発揮していることが分かった。

一方、図3下段SEM-EDS元素マップはTOF-SIMSに比べて、全般に感度が低い上、上段のTOF-SIMSにおいて高密度に分布している領域でも、強度のある箇所と無い箇所が存在した。TOF-SIMSではnmオーダーの最表面の質量分布が表示されるのに対して、SEMでは電子線そのものの侵入や発生したX線の二次励起によって深さ $\mu$ m程度までの組成情報が積算された結果が表示されることになる。特に体積の小さい微粒子からの特性X線強度が相対的に低下し、ノイズに埋もれたものと考えられる。このことから、漆のように軽元素で構成された有機系材料中の元素マップには、感度及び空間分解能ともにEDSよりもTOF-SIMSが適していると考えられる。

### 3.3 負のピークと同位体比率

図2の各成分3~6の範囲で顕著に見られる負のピークは原理的に存在しないものであり、成分の足し合わせのつじつまを合わせるために、計算過程で生じたものと推定される。このため、特に大きな負のピークを持つ成分については、妥当性が低いものと考えられる。一方で、Negativeの①の成分2・3及び②の成分2~4で見られる<sup>35</sup>Cl対<sup>37</sup>Clの同位体比はほぼ3対1で、天然同位体比率約75.8%対24.2%と矛盾していない。

### 3.4 同定不能ピーク

図2の①・②Negativeの各成分において、単元素で説明できないm/q=24, 26, 17といったピークが見られた。特に①・②Negativeの成分2は、質量スペクトルが類似している上、分布範囲も広く、漆の成分を反映したものと推定される。Positiveには同定できないピークが

ほとんど見られなかったことから、有機物由来のスペクトルはNegativeに含まれている可能性が高いものと考えられる。

## 4 まとめ

MATLABのハイパースペクトルイメージ関数を使用した主成分分析によって、天然樹脂と粘土鉱物の混合物である漆塗りのFIB-TOF-SIMSスペクトルイメージデータから、無機物の二次元分布のマップが得られた。一方、有機物についてはNegativeに漆の成分を反映した可能性のある成分が見られたが、分布に対応しているという確証は得られなかった。

有機物のマップのためには、成分及び分布密度がともに負にならない等の境界条件の設定が必要になると考えられる。現時点でHyper Image Libraryの中にそれを実現する関数やコンポーネントは用意されておらず、課題として残された。また、漆塗りの標準的なスペクトルを取得し、定性的に比較するため、トレーサビリティのある現代の漆塗り試料を入手する予定である。

## 謝辞

試料とその詳細な情報を提供していただいた(有)島津漆彩色工場の島津亮介取締役には深く感謝いたします。

また、広島大学デジタルものづくり教育研究センターの泉宏明博士の御尽力と、Tofwerk社からのdllファイルの提供で、HDF5ファイルから直接の各voxelのスペクトルデータ抽出も可能になり、データ構造についての多くの知見が得られました。このことに深く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) Y. Kuga : private communications
- 2) F. A. Stevie, L. Sedlacek, P. Babor, J. Jiruse, E. Principe, K. Klosova: JSurf. SIMS proceedings paper, Interface Anal. (2014) <https://doi.org/10.1002/sia.5483>
- 3) 横山 有太, 青柳 里果: Journal of Surface Analysis, Vol. 22, No. 1 (2015) pp. 37 - 49 <https://doi.org/10.1384/jsa.22.37>