

8 マガキ真珠層の微細構造観察及び Xe プラズマ FIB-TOF-SIMS による微量元素分析

田辺栄司、友國慶子、佐々木憲吾

Microstructure and PFIB-TOF-SIMS spectra of oyster nacre by production sea area

TANABE Eishi, TOMOKUNI Keiko and SASAKI Kengo

To investigate the differences in the nacreous layer of oysters depending on the production sea area, surface observation by SEM, cross sectional observation by HRTEM and mass imaging/spectroscopy by Xe Plasma FIB-TOF-SIMS were utilized. The correlation between surface and cross-sectional microstructure could not be found. Surface structure and trace inorganic elements were different from sea area. The ionization efficiency of nacreous layer was higher than shell.

キーワード：TOF-SIMS、FIB-SEM、マガキ、真珠層

1 はじめに

生産海域による微細構造や組成の特徴を探索するため、マガキの殻内表面の真珠層の表面・断面を SEM・TEM・Xe プラズマ FIB-TOF-SIMS (以下「TOF-SIMS」という。) による解析を行った。真珠層については、宝飾材料としての価値の高いアコヤガイを中心に、結晶学から天然物有機化学等までの幅広いアプローチから、数多くの微細構造解析が行われてきた。真珠層は電子線照射に対する弱さや、硬さの異なる板状 Calcite とそれらを接着する有機化合物が交互に繰り返す複合構造であるため、観察や断面・薄片試料の作製が困難であった。しかしながら、Xe プラズマ FIB-SEM (以下「PFIB」という。) を使用することでそれらの影響を低減することが可能となった。従来の SEM・TEM に加えて、PFIB に搭載された TOF-SIMS によって得られた真珠層に関する知見を報告する。

2 実験方法

試料の生産海域と本文中の記号との対応及び近隣海域の水温を表 1 に示した。いずれも 2024 年 1 月 23・24 日に採取されたマガキの殻で、PFIB への取り付けのための前処理直前まで-30℃以下で冷凍保存されていた。

観察・試料作製・分析に使用した装置を表 2 に、主な観察・分析条件を表 3 に示した。SEM・TOF-SIMS 用断面作製には PFIB を使用し、TEM 用の薄片試料は SEM 観察・元素マップ・TOF-SIMS 分析後の断面領域の一部から、分析による損傷領域を除去した後、in-situ マイクロピクアップで採取した。保護膜には PFIB で最も強固とされるタングステン (W) デポジションを使用した。

表 1 生産海域と近隣の平均海水温

記号	道県・生産海域	近隣の平均水温/°C*		
		測定海域	3/1	8/15
a	北海道噴火湾	内浦湾	3.54	21.52
b	宮城県松島	宮城県沿岸	8.04	24.00
c	福岡県糸島	玄界灘響灘	14.09	27.51
d	大分県中津	周防灘	10.55	28.34
e	広島県安芸津	安芸灘伊予灘	11.72	26.49

*気象庁ホームページ掲載 2018~2022 年の平均、3/1 頃に最低水温、8/15 頃に最高水温となる海域が多い。

表 2 観察・試料作製・分析に使用した装置

測定・分析項目等	メーカー・機
SEM 像・断面加工・TOF-SIMS イオン源	Thermo Fisher Scientific 製 FEI Helios G4 PFIB CXe
SEM-EDS 検出器	Ametek 製 Octane Elite Super 70mm ² SiN ウィンド
TOF-SIMS 検出器	Tofwerk 製通常分解能タイプ
X 線回折・極図形	株式会社製 RINT-2250VHF
TEM 像・HREM 像	日本電子(株)製 JEM-3000F
エネルギーフィルタ	Gatan 製 GIF-2000

表 3 主な観察・分析条件

機能	項目	条件
SEM 像	加速電圧/電流	1kV/50pA
マップ	加速電圧/電流	30kV/1.6nA
TEM	加速電圧	297kV
TOF-SIMS	加速電圧/電流	30kV/0.10nA
	測定範囲(xy)	表面 25.6×22.1 断面 100×110 μm
	質量範囲(m/Q)	表面~261・断面~477
	画素数(Binning)	512×442 (2×2) pixel
	フレーム数	表面 200・断面 512

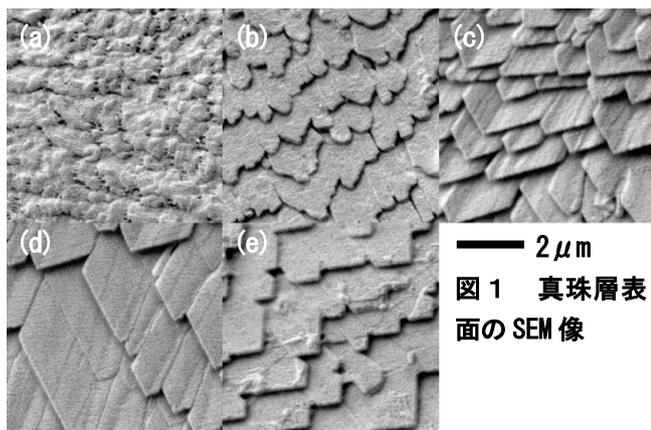


図1 真珠層表面のSEM像

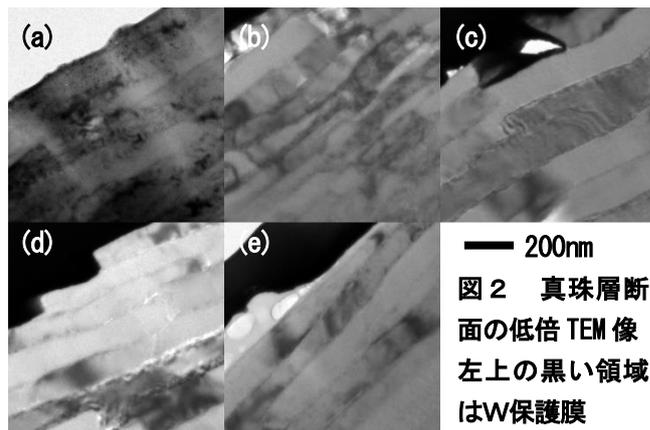


図2 真珠層断面の低倍TEM像
左上の黒い領域はW保護膜

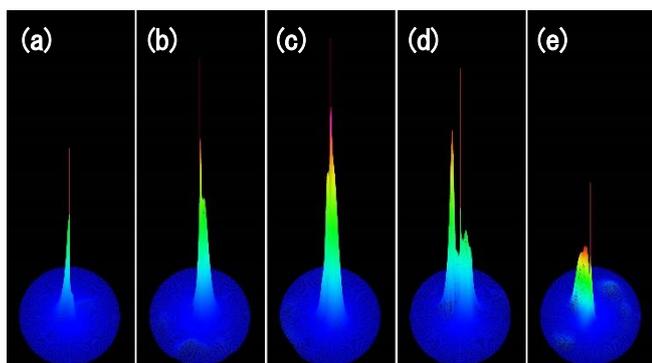


図3 マガキ殻内面の Calcite (104) の極図形立体表示

3 結果及び考察

3.1 表面 SEM、極図形及び断面 TEM 観察 (形態)

表面の SEM 像を図1に、断面の低倍 TEM 像を図2に示した。図1では(b)~(e)に、板状 Calcite が鱗のように積層したステップ状の形態が明瞭に見られた。

図2は同一位置ではないが、図1を横から断面を観察した像に相当し、(b)~(e)に見られる左上の黒い領域が表面直上にあるW保護膜である。(a)ではW保護膜が失われているがその下のPt導電コート層が残存しており、表面の形態は保持されているものと考えられる。図1で

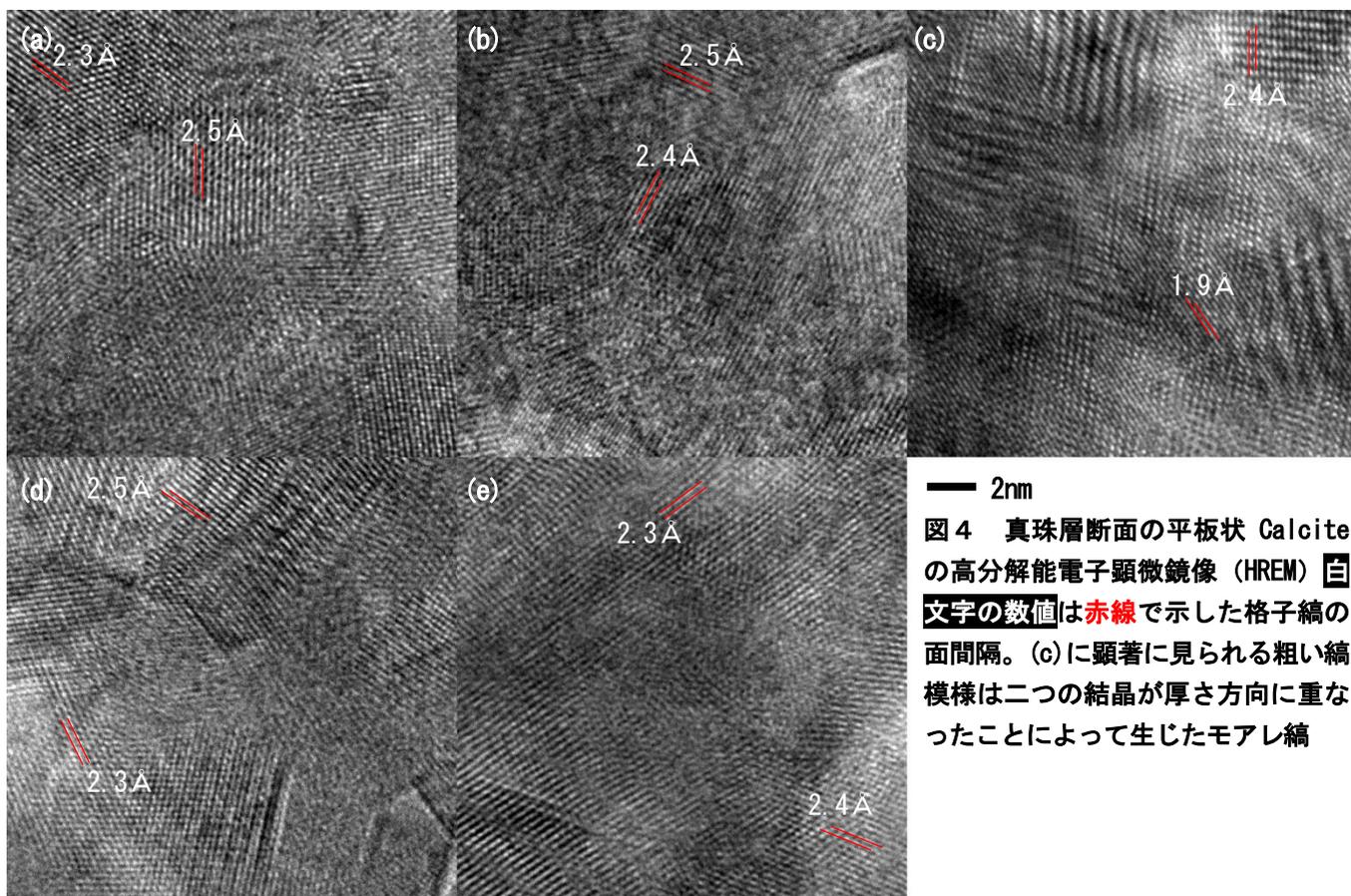


図4 真珠層断面の平板状 Calcite の高分解能電子顕微鏡像 (HREM) 文字の数値は赤線で示した格子縞の面間隔。(c)に顕著に見られる粗い縞模様は二つの結晶が厚さ方向に重なったことによって生じたモアレ縞

はステップ状に見える Calcite が、断面では短冊状に重なって見えた。特に (d) ではっきり現れている W 保護膜直下、すなわち表面の段差が表面のステップに対応している。(a) ~ (e) に特徴的な差異は見られなかった。

3.2 極図形及び断面 TEM 観察 (結晶)

強度を同一スケールで表示した Calcite (104) ピークの極図形を図 3 に、断面の高分解能電子顕微鏡像 (HREM) を図 4 に示した。真珠層は非常に電子線に弱いため、弱い電子線を短時間照射し、ポストカラム型 90° エネルギー Gatan GIF-2000 を使用して、色収差、すなわち、価電子によるプラズモン散乱等の非弾性散乱電子を取り除くことで、良好な格子像が得られた。また、STEM/EDS 元素マップの撮影も試みたが、損傷が激しく有効な画像が得られなかった。

図 3 はマガキの殻内表面に対してほぼ平行に (104) 面が著しく配向していることを示している。(a) ~ (e) の強度差や二つに分裂したピークは殻の湾曲によるものと考えられる。これに対して図 4 に表示した格子像の代表的な面間隔では、(104) に相当する 3.04 Å のものはほとんど見られず、大半が (116)、(113)、(110) に対応した 1.9、2.3、2.4 Å のもので、(a) ~ (e) に有意な差異は確

認できなかった。CuK α 線の Calcite (104) の回折角 2θ 29.4° での 50% 進入深さ 4.4 μ m であるので、著しい配向は真珠層の下地の殻を反映したものだと考えられる。

3.3 断面及び表面 TOF-SIMS (主要組成)

5 種類のマガキを代表して (e) 安芸津の断面の SEM/EDS 元素マップを図 5 に、Positive イオンの真珠層と殻の TOF-SIMS の質量スペクトル、 ^{40}Ca と $m/q=235$ のマップを図 6 に示した。質量スペクトルの赤線は真珠層、黒線はその下の殻の領域から取得したもので、その深さを $m/q=235$ の断面マップの左のバーに表示している。また、図 7 に表面から 200 frame スキャンした $m/q=235$ の積算強度の分布を、図 8 に深さプロファイルを示した。

図 5 からは W 保護膜と底部の写り込みの間の断面領域における Ca の濃度に顕著な変化がなく、W 保護膜由

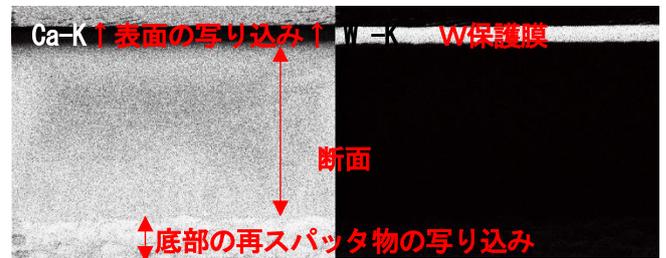


図 5 (e) 安芸津の断面 SEM/EDS 元素マップ 10 μ m

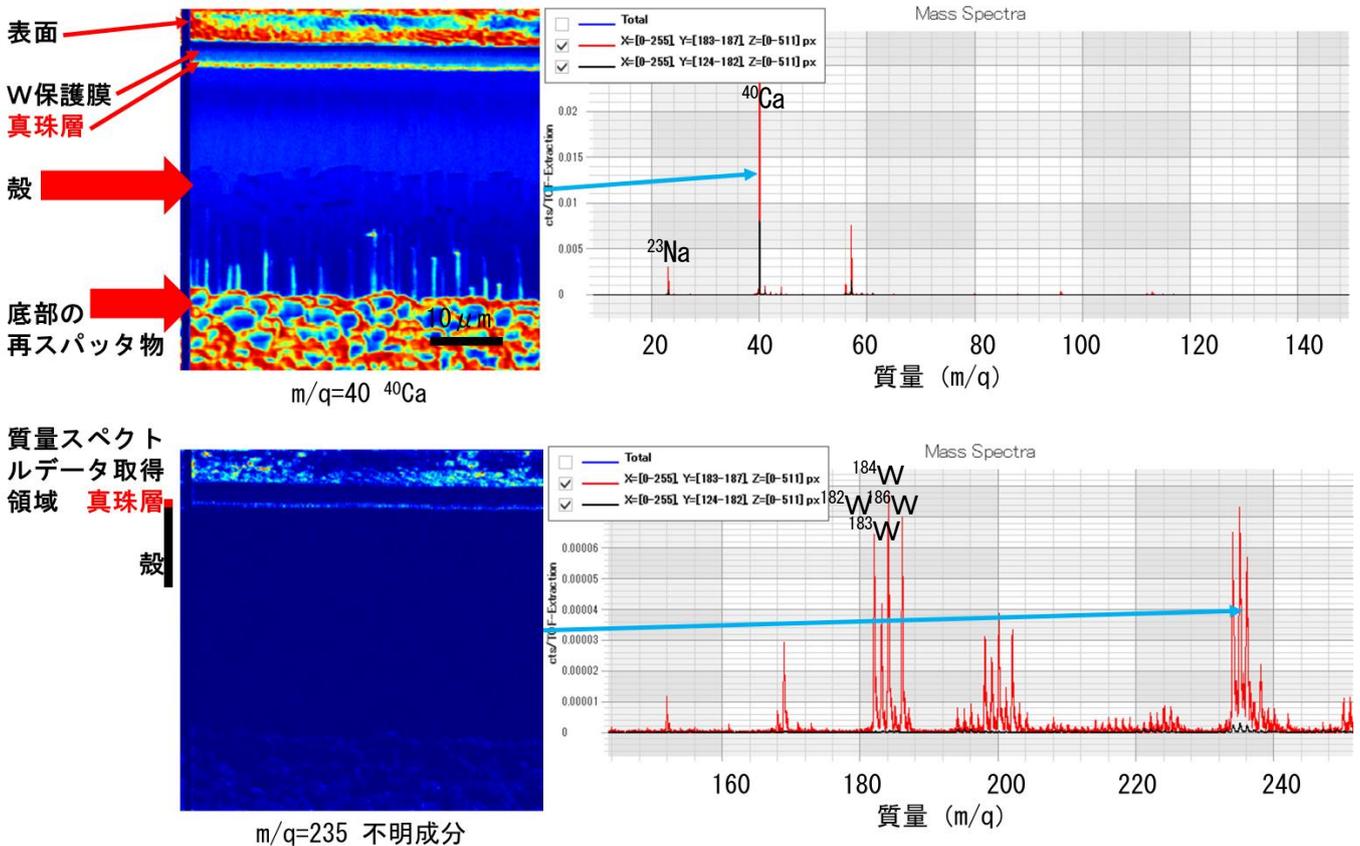


図 6 (e) 安芸津の断面 TOF-SIMS の質量マップと質量スペクトル

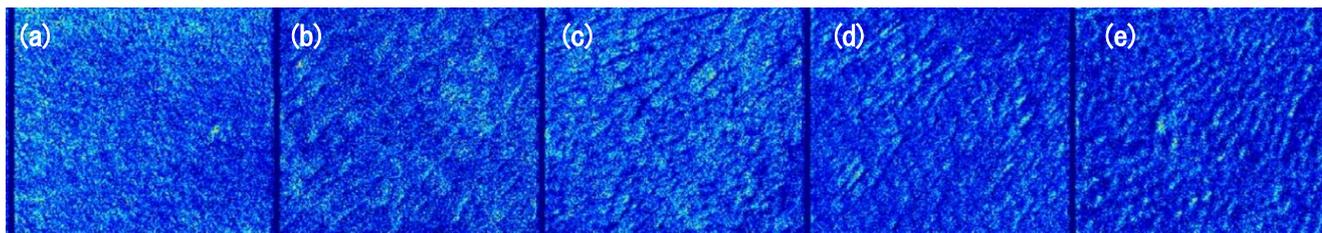


図7 質量 $m/q=235$ の表面から 200frame までの積算強度の分布 $\text{— } 2\mu\text{m}$

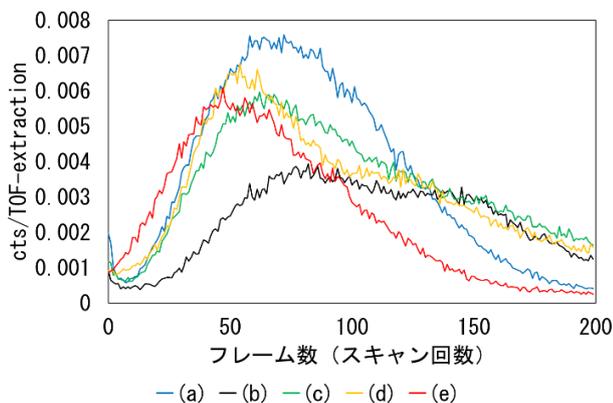


図8 (e)安芸津の質量 $m/q=235$ の深さプロフィール

来のWは断面に再スパッタされていないことが分かった。

図6で示した ^{40}Ca は Positive イオン全体の中で、 $m/q=235$ は $m/q>140$ の有機物由来と考えられるピークの中で、それぞれ最も強度が高いピークであった。同一断面において、真珠層は殻に比べて ^{40}Ca の強度は3倍以上であるのに対して、図5の SEM/EDS 元素マップには変化が見られなかったことから、イオンの発生効率が高いと考えられる。 $m/q=235$ は真珠層だけで検出されており、図7の分布が図1の見られたステップ状の形態に類似しており、ステップすなわち図2の断面の短冊状の Calcite を接着している有機成分に対応していると考えられる。

質量数では ^{40}Ca と $m/q=235$ を、海域では (e) 安芸津を代表として掲載したが、これらの傾向は全ての有意な強度を持つ $m/q\leq 260$ のピークと (a)~(e) で共通していた。また、TOF-SIMS の深さ方向のフレーム数、すなわち、スキャン数と断面像の実際の深さは一般的に対応しないが、本測定条件では図8にあるとおり 200 フレームまでの範囲で真珠層の厚さに対応した質量スペクトルが得られていると推定される。

図9に (a) 噴火湾と (e) 安芸津の断面の真珠層の領域から得られた $20\leq m/q\leq 60$ の Positive イオンのスペクトルを示した。下のスペクトルは縦軸の強度を上乗せ 500 倍に拡大したものである。この質量範囲は主に無機成分を反映したものと考えられる。 ^{23}Na や ^{40}Ca といった主要成分では (a)~(e) に差異が見られなかったが、 $^{24,25,26}\text{Mg}$ や ^{27}Al

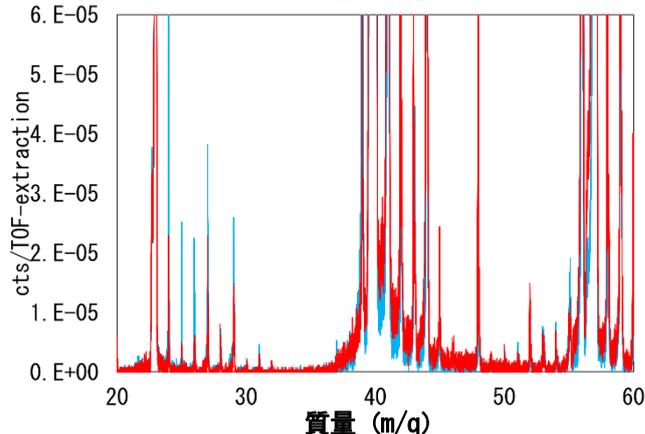
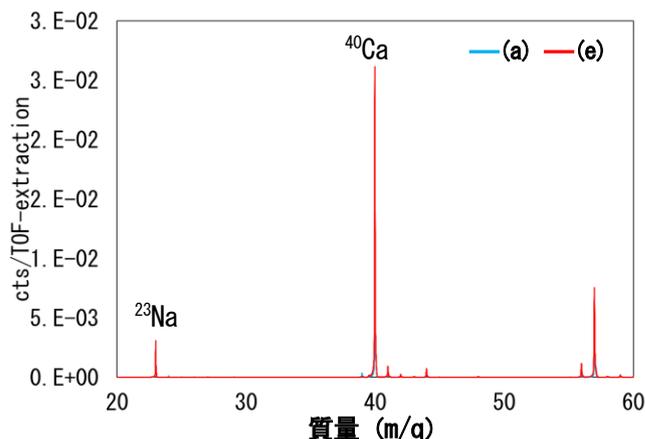


図9 (a)噴火湾と (e)安芸津の真珠層の質量スペクトル

の強度関係で差異が見られた。無機の微量成分や同位体比に違いがあるものと考えられる。

4 まとめ

採取時期が同一で生産海域の異なる5種類のマガキの殻内面の真珠層に以下二つの差異が確認された。

- (1) 表面の μm の Calcite のステップ形態。
- (2) TOF-SIMS 質量スペクトル中の微量無機成分。

(1)・(2)ともに採取時期による違いを調査する必要があるが、いずれも断面加工の必要がなく、表面側からの短時間の撮影・測定で済むことから、生産海域識別方法として有用性を検討する価値があると考えられる。