

11 Xe プラズマ FIB-SEM シリアルセクションによる 溶岩の三次元元素マップ

田邊栄司、河原道治*

3 Dimensional element maps of lava stone by PFIB-SEM

TANABE Eishi and KAWAHARA Michiharu

Serial sectioning tomography by Xe plasma FIB(PFIB)-SEM were carried out on a lava stone at Oshino village, foot of Mount Fuji. The function saves spectra images of every slice was added to APEX EDS software and could reconstruct 3D element maps. After 140 hours of sectioning, 3D element map (561x562x550voxel / 118x192x110 μm) was reconstructed without any artificial modification. However, unexplained stoppage of PFIB-SEM, unstable of contrast of X-ray ROI maps and misalignment of image drifts were remained as problem.

キーワード： FIB-SEM、セクションング、トモグラフィー、溶岩、元素マップ

1 はじめに

Auto Slice & View の商品名で知られる FIB-SEM を使用したシリアルセクションング（連続スライス）トモグラフィーは、FIB による断面スライス加工と SEM による撮像を繰り返すことで、二次・反射電子像の明暗だけではなく、EDS（エネルギー分散型 X 線分析）による組成、EBSD（電子線後方散乱回折）による結晶構造・方位、TOF-SIMS（飛行時間型質量分析装置）による質量・同位体の三次元情報を取得することが可能である。

その中でも Xe プラズマ FIB-SEM（以下「PFIB」と略す。）は約 600 時間ごとに LMIS（液体金属イオン源）の交換が必要な Ga-FIB とは異なり、ボンベからほぼ無尽蔵に Xe が供給される上、スパッタレートが $0.4 \mu\text{m}^3/\text{C}$ と Ga の $0.28 \mu\text{m}^3/\text{C}$ に比べて高く、最大電流量も LMIS や LMAIS（液体合金イオン源）に比べて約 40 倍も大きいため、Si 換算で $100 \mu\text{m}^3$ を約 6 分と極めて高速で加工することが可能である。また、Ga のようなイオンの打ち込みによる表面汚染や化合物生成がほぼ皆無であるため、断面から得られる組成・結晶情報の信頼性も高い。

「阿蘇山火山灰の FIB-SEM 3D 元素マップ」（2021 年）¹⁾では、各マップ像を同一のコントラストスケールで自動出力できなかったため、PC 上の手作業で位置合わせ加工及び元素マップを繰り返し、1 枚ずつの画像データを名前を付けて保存し、 $2 \mu\text{m}$ ピッチ僅か 23 枚の画像から三次元再構成することしかできなかった。しかしながら、2022 年 10 月の EDS 測定ソフトウェアの改良によって、各 pixel にスペクトルを格納したスペクトルイメージデータの連続自動出力が可能になり、加工位置合わ

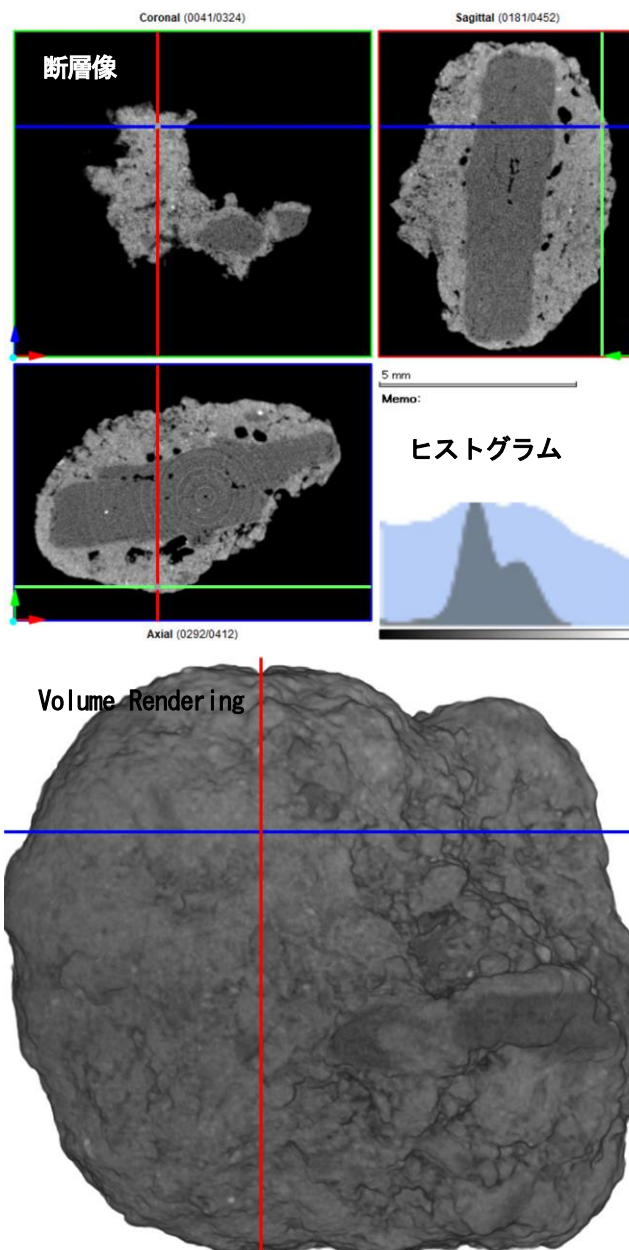


図1 溶岩のかげら全体マイクロフォーカス X 線 CT 像

*名古屋大学大学院工学研究科（現ファナック株）

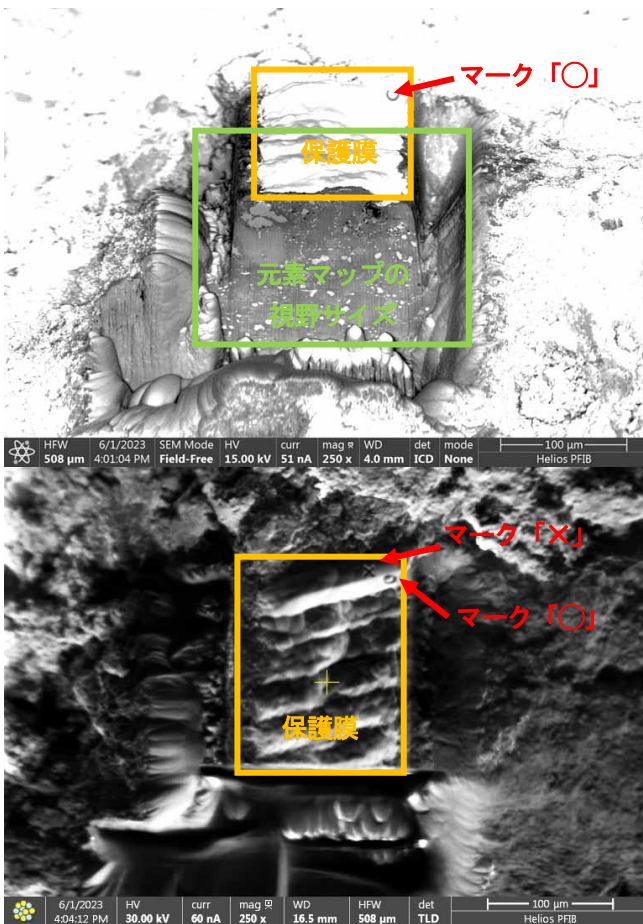


図2 断面加工時のSEM像(上)とFIB像(下)

せ→FIB スライス加工→撮像位置合わせ→元素マップを繰り返す加工観察から、同一条件での元素マップ画像ファイルの出力、3D再構成に至る工程の大部分において人為的作業を排除した自動3D元素マップの取得が可能になった。本報告では、溶岩中の約0.0026mm³の領域の微細鉱物の元素分布を0.2μmピッチで取得した三次元元素マップ撮影手順と技術的な課題について報告する。

2 実験方法

2.1 試料

試料は富士山の裾野、山梨県忍野村で採取された溶岩のかけらで、(株)島津製作所製 MTT-225 マイクロフォーカス X線 CT で撮影し、密度が異なる造岩鉱物が密集している図1の赤・青・緑線の交点となるよう導電テープで1/2inch ピンスタブに固定し、Pt スパッタ 30mA/20秒×2回の導電を処理した。図2にオレンジ枠で示すとおり Pt+C 保護膜をデポジションした後、電子線・X線の経路や左右の再スパッタを防ぐため溝を作製、赤矢印で示すスライス加工のための位置合わせマーク「×」と元素マップのための「○」を加工、Clearing Cross Section で最初の断面を切り出した。

2.2 PFIB-SEM を使用したスライス断面像の撮影

使用した装置・ソフトウェアを表1に、加工・元素マップ等の条件を表2に示す。

加工はビームによるレンズの損傷を防ぐためのシャッターを要しない最大電流 60nA を使用し、加工ムラによるピラー状アーチファクトの形成を抑制するため1回のビーム走査で加工できる最大奥行き 200nm をスライスピッチとした。

表1 装置及びソフトウェア

	項目	条件
装置	FIB-SEM 本体	Thermo Fisher Scientific 製 FEI Helios G4 PFIB CXe
	EDS 検出器	Ametek EDAX 製 Octane Elite Super (SiN ウィンド、SDD70mm ²)
	X線 CT	(株)島津製作所製 MTT-225
ソフトウェア	制御	Auto Slice & View 4.2.3.2182
	EDS	EDAX APEX Advanced 2.5.1005.0001
	PFIB 3D 再構成	(株)システムインフロンティア製 Stacker NEO 3.8.5.0
	PFIB 3D 可視化	(株)システムインフロンティア製 Visualizer-kai 1.7.16.0
	X線 3D 可視化	日本ビジュアルサイエンス(株)製 ExFact VR2.2

表2 FIB スライス加工及びSEM像の撮影条件

機能	項目	条件
FIB	加速電圧/電流	30kV/60nA
	加工幅×Si 換算深さ	200×400μm
	Slice Pitch(奥行きz)	0.2μm
SEM	試料傾斜角	52°
	加速電圧/電流	15kV/51nA
	検出器/WD	ICD/4.1mm
	視野サイズ(幅×深さ)	216×274μm
EDS	画素サイズ(幅×深さ)	0.211×0.342μm/pixel
	時定数	0.24μ秒
	撮影時間(ライブタイム)	9分17秒
	Dwell Time×フレーム数	50μ秒×8枚

SEMの加速電圧はFe-Kα線6.405keVの励起に十分な15kV、電流はO-Kα線0.525keVを検出可能な最短時定数0.24μ秒で不感時間(DT)が35%を超えない51nAに設定した。加工された断面は非導電性であるため、強烈なチャージアップが発生したので、最も影響を受けにくいインレンズ上方検出器ICDから走査電子像を取得した。それにも関わらず、Auto Focus及びAuto Stigmatorは走査速度に依存したチャージ移動による像の乱れのため

に使用できず、最初のスライスの断面で合わせた Focus 及び Stigma で固定した。なお、Focus 及び Stigma のズレによる系統的な像質の劣化は見られなかった。元素マップの領域は位置ズレ調整の都合上、加工領域外を含む幅 $216\mu\text{m}$ として、トリミングしても十分な解像度を得るため $1024\times 800\text{pixel}$ で元素マップを取得し、PFIB 本体側での縦横比の補正は行わなかった。

合計の所要時間は約 140 時間であった。95~239 スライスで、Auto Slice & View ソフトウェアの原因不明の停止が発生したため、4 回に分割して撮影した。

2.3 スライス像の位置ズレ補正再構成

撮影時に出力されたスペクトルイメージファイルから LiveSpMap3D を使用して、エネルギーウィンドを固定した ROI マップを抽出した。このため、近接ラインの影響やバックグラウンドの連続 X 線が含まれている。位置ズレの補正は Al-K マップの結果を、他の元素ラインや SEM 像に適用した。可視化においては各元素において全スライス同一条件での明るさ・コントラストの調整以外は行わなかった。

3 結果及び考察

3.1 二次元元素マップ (横断面) に見られる縦縞

図 3 に 10 スライス目の元素マップから中央 $256\times 256\text{pixel}$ をトリミングした画像を示す。縦横比は較正しておらず、元素記号、ライン及びそのエネルギーを各画像に記載した。SEM 像にはチャージアップが見られた。

PFIB の特徴であるピラー状又は縦溝状削り残しの影響は、低エネルギーの O-K から Na-K では暗い縦縞となって現れたが、著しくコントラストを強調した Pt-M を除いて、Mg-K より高エネルギーのラインでは目立たなかった。これは高エネルギーになるほど表面の凹凸による X 線吸収の影響が低下したことが原因だと考えられる。

また、Pt-M の明るい粒子は Pt+C 保護膜そのものの端が見えている右上の 1 箇所を除き、保護膜の再付着物、リデポであると考えられる。一方、全体の薄い濃淡は、コントラストの強調によって可視化されたバックグラウンドの変化によるものだと考えられる。

なお、F-K が Fe-L α 0.705keV に近接していて、Fe-K と比較して F-K に特有の分布がないことから、F は存在せず、Fe の分布が F-K に反映されていると考えられる。

3.2 縦断面に見られる縦縞状の境界

図 4 に、再構成された断面像の中央から切り出した縦断面の内、特徴的な 4 ラインのマップを示す。スライス

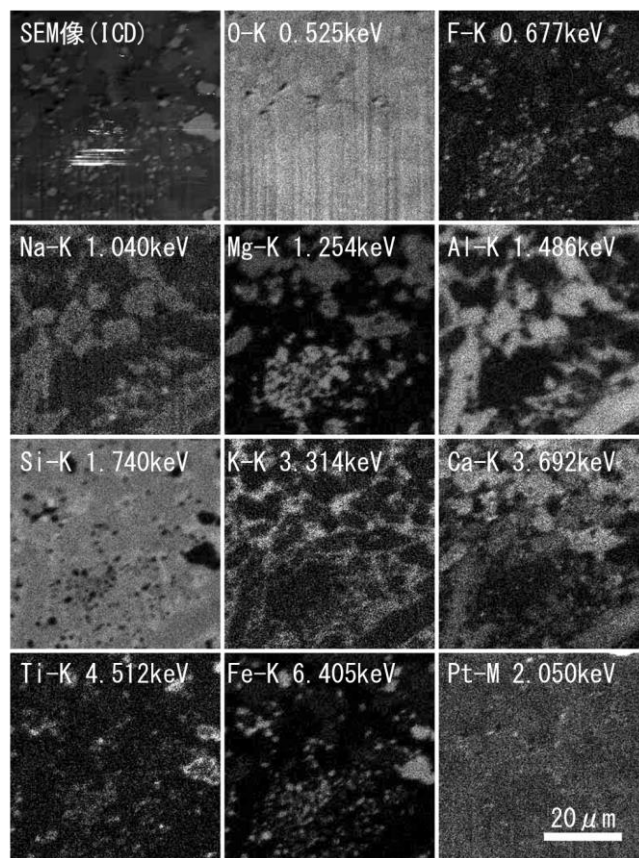


図 3 10 スライス目中央の縦横比未較正元素マップ

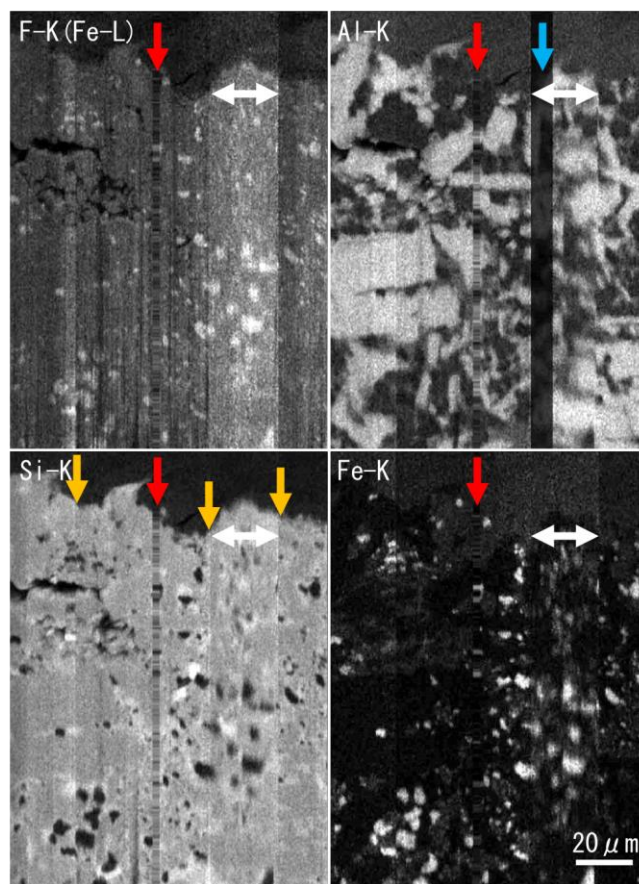


図 4 断面像中央から切り出した縦横比較正済み縦断面元素マップ、縦が断面上下、横がスライスの進行方向

は右から左に進行しており、前項のとおり F-K は Fe-L だと考えられる。

試料には面的な境界構造や PFIB によるアーチファクトは存在しないので、縦縞状の境界はデータ取得又はマップ抽出に由来したものだと考えられる。縦縞の原因別に以下5種類に分類された。

①データの欠損 (赤色の矢印)

装置異常による 304~314 スライスデータのデータ欠損に一致した縦縞。前後のマップデータからソフトウェアが補完したことが原因で生じたと考えられる。

②Auto Slice&View の停止・再開による境界 (オレンジ色の矢印)

Auto Slice&View を分割したスライスと一致する縦縞。撮影及び再構成の条件は同一であることから、元素マップを出力の際の明るさ・コントラスト規格化の不一致が原因だと考えられる。

③原因不明の縦縞 (水色の矢印で示す暗い領域)

Al-K だけに見られる現象で、スペクトルイメージデータからの抽出の段階で存在が確認されている。その右の明るいスライスも含めて白い矢印で示す同じ2回目の Auto Slice&View であり、差異が生じた原因は不明である。

④位置合わせのズレ (白い矢印で示した領域)

2回目の Auto Slice&View に相当するスライスのみ、縦断面が不明瞭で細かい前後上下のズレが見られた。位置ズレの補正に問題があったものと推定されるが、2回目だけで発生した原因は不明である。手動位置合わせを行えば解消するものと考えられる。

⑤表面の凹凸によるコントラスト変化

F-K (Fe-L) に見られる細かい間隔の縞模様は加工による表面の凹凸を反映したものだと考えられる。

図5に Al-K と Fe-K の三次元元素マップの Volume Rendering を示した。大局的な元素分布は表現されているように見られたが、縦縞に関連した①赤色の矢印のデータ欠損、③水色の矢印の原因不明の暗い領域は明瞭に残存していた。

4 まとめ

PFIB によって取得された二次元元素マップデータのスタックから、人為的な修正、すなわち、恣意的な操作なしに、voxel サイズサブ μm の三次元元素マップを再構成することができた。しかしながら、課題として加工による縦縞や縦断面に見られた縦縞状の境界が発生した。

各種 CT ソフトウェアのポストイメージング操作によって、これらの縦縞を消去することは可能であるが、X

線強度に立ち返って、操作の妥当性を検証することは困難である。正確な三次元元素マップのためには、再構成された三次元スペクトライメージデータの各 voxel から直接、規格化された条件で特性 X 線の強度や元素濃度を抽出するソフトウェアの開発が必要と考えられる。

文 献

- 1) 田邊：広島県立総合技術研究所 西部工業技術センター 研究報告 (2021), 5

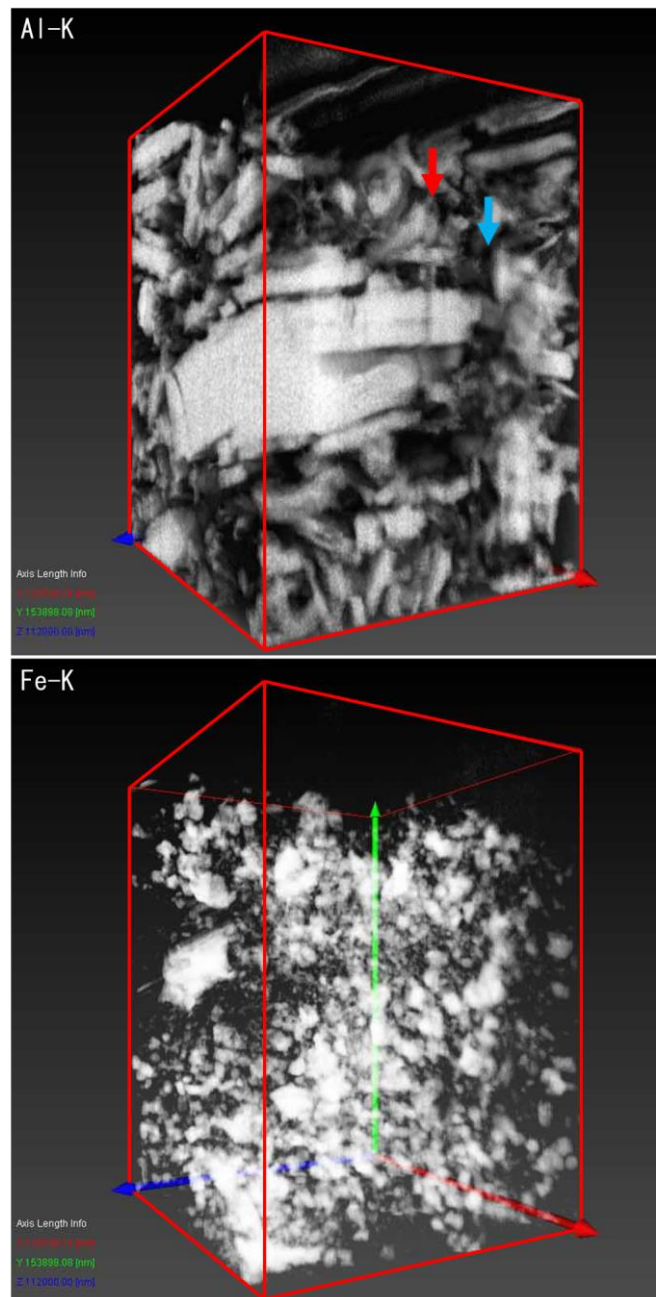


図5 三次元元素マップの Volume Rendering 表示