

分析技術の進歩と鉱物科学

集束イオン-電子ビーム複合装置 (FIB-SEM) の鉱物科学への展開

三宅 亮*

1. はじめに

2000年代以降、集束イオンビーム (Focused ion beam, FIB) と走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) の複合装置 (FIB-SEM) (図1) のニーズが非常に高まっており、我々地球惑星科学、鉱物科学の分野でも広く使われるようになった。FIBとは、電荷をおびたイオンを集束させ試料に照射し、スパッタリングさせ、試料の特定箇所を加工させる装置である (例えば平坂ほか, 2002; Yao, 2011 など)。一般には、Gaなどの液体金属イオン源を用いるものと、XeやArなどの気体をプラズマ化させて用いるものがある。FIB-SEMとは、FIBにSEMを加えたものであり、通常の単体のSEMと同様に、2次電子検出器、反射電子検出器に加えて、エネルギー分散型X線分析装置 (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)、後方散乱電子回折装置

(Electron Back Scatter Diffraction Patterns, EBSD)、カソードルミネッセンス検出器 (Cathode luminescence, CL) などの検出器を取り付けることができる。そのため、通常のSEM同様の試料の表面観察・分析が可能であるとともに、FIBを用いて試料の断面を露出させることができるため、その断面の観察・分析も可能である。最近ではシリアルセクション法、FIBによる断面だしとSEMによる断面観察を繰り返す方法により、多数の2次元像を取得し、それをコンピューターで再構築を行い、3次元像を取得することも可能である。また、FIBの任意の場所を透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) 用の試料加工が可能であるという利点を活かし、まずはSEMを用いて観察分析を行い、TEMを用いたさらなる分析を必要とする場所を決定し、その場所をFIBにて加工するという、TEM試料



図1. 筆者が使用している集束イオン-電子ビーム複合装置 (FIB-SEM)

(左) Quanta 200 3DS (右) Helios Nanolab G3 CX

チャンバーの真上にSEM用の電子銃、斜め上にFIB用のイオン銃を搭載している。さらに、EDS、EBSD、CL検出器を搭載し、冷却ステージを搭載することも可能である。

*京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻教授

製作のツールとして使われることが多い。我々の研究室では、Ga イオンをイオン源とした FIB-SEM に上記の EDS, EBSD, CL をとりつけ、試料表面、断面の観察を行うとともに、TEM 試料作製のツールとしてよく用いている。ここでは、FIB-SEM を TEM 試料作製以外に活用した例を含めて紹介する。

2. FIB-SEM を活用した試料作製法の展開

我々の分野では初期観察・分析として、まずは岩石や隕石の薄片や厚片を作製し、光学顕微鏡や SEM を用いて、組織観察、組成分析、相解析をおこなうことが一般的である。これらの観察や分析の結果から、より詳細に微細に観察・分析を必要とする領域や内包する包有物（固体・液体・気体）を特定し、その後の例えば TEM をもちいたさらに微小かつ詳細な観察・分析を行う。この時に詳細分析を行う箇所や包有物について 3 次元情報があると、その後の分析に様々な点で活かすことが可能となる。

観察対象物の 3 次元分布や 3 次元外形を「3 次元のまま」観察するための手法として、X 線コンピュータ断層撮影法（Computed tomography,

CT）や、シリアルセクションング、透過型電子顕微鏡（TEM）トモグラフィー、アトムプローブトモグラフィ（APT）などがある。これらの手法は我々地球惑星科学の分野でも、隕石や岩石、鉱物中の微小鉱物や包有物の 3 次元分布や 3 次元外形を知る上でも重要なツールとして使用され、今後ますます期待されている。例えば近年では、Spring-8 の放射光 X 線を用いることによりサブミクロンの空間分解能を実現したマイクロ CT が開発され（Uesugi et al., 2001）、イトカワ粒子やリュウグウ粒子などの数十 mm サイズの試料へ応用されている（例えば、Tsuchiyama et al. 2011）。

そこで我々のグループは、FIB-SEM を用いて X 線 CT 用試料を掘り出し試料作製をおこない、放射光施設 SPring-8 にて X 線 CT を行い、3 次元情報を得た後に、さらなる詳細分析を行うという手法を開発した（Miyake et al. 2014）。この方法では、まず 3 次元情報を取得したい箇所すなわち X 線 CT による観察をしたい 1 辺 10~40 mm 領域の表面に、まず FIB により保護膜をつける（図 2 (1)）。続いて、この周囲を、FIB を用いて掘削し、最後に試料の底をくりぬく（図 2 (2)）。

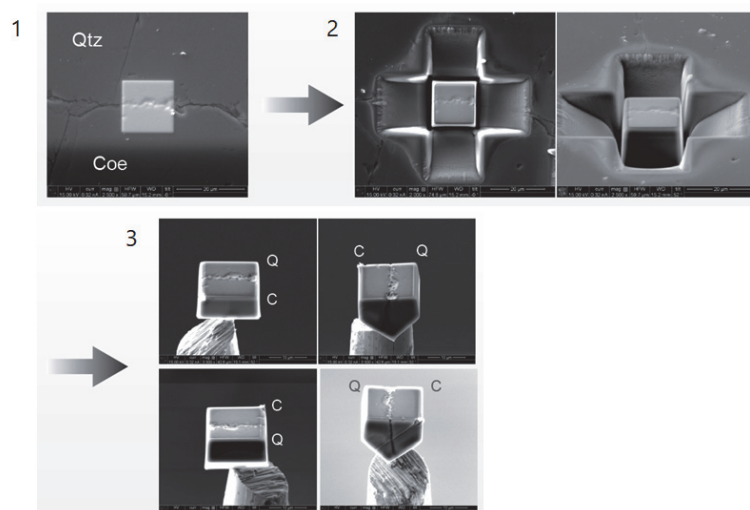


図 2. FIB-SEM による試料作製方法。試料は、石英 (Qtz) とコーサイト (Coe) が共存しているものである。(1) XCT 観察領域 (一辺 10~40 mm) に Pt による保護膜をつける。(2) 周囲を FIB で掘削し、底のくり抜きを行う。(3) タングステン針などに XCT 試料を貼り付ける。

このあと、FIB についているタンگステンの針を用いて、マイクロサンプリング法（富松ほか 1997, Ohnishi et al. 1999 など）によりブロック状の試料をピックアップする。前もって、カーボンやタンگステン、チタン合金などのニードルを用意しておき、その先端にマイクロサンプリングしたブロック状の試料を取り付ける（図 2 (3)）。これらの作業はすべて FIB-SEM のなかで行う。この試料を、主に SPring-8 の BL47XU にて、現在では空間分解能が 10~100 nm/voxel で、撮像を行う。得られた X 線 CT 像をもとに解析を行い、詳細分析をしたい場所を目指して試料をさらに加工し、TEM 観察・分析、TEM トモグラフィー、APT などを行う。こうした一連の手法により、サブマイクロメートル~ナノメートルスケールの 3D イメージング、詳細分析が可能となる。我々はこうした一連の手法開発とともに、そのための試料台や TEM リテーナーなどの改良を行ってきた。

3. 流体包有物の例

ここでは、1 例を紹介する。鉱物中に包有物が取り込まれている場合がある。こうした包有物の 3 次元形態、分布、組成などは重要な情報となる。しかし包有物が流体である場合、FIB-SEM のなかでそのまま断面をだして観察・分析をすることは、真空中のためできない。そこで、図 3 に薄片中の流体包有物について、FIB を用いて試料作製を行い、X 線 CT を行った後に、FIB-SEM シリアルセクションングを経て、TEM トモグラフィーをおこなった例を示す。図 3 に示すように、この手法をもちいることにより、X 線 CT により 3 次元形態を知ることができた。さらには流体包有物中に気相が含まれているかなどについても知ることが可能である（Yoshida et al., 2015）。このニードルの上ののった X 線 CT 試料をそのまま FIB-SEM に入れ、シリアルセクションングを行った。その断面像を図 3 (c) に示す。こうして得られた断面像からも 3 次元像を再構築するこ

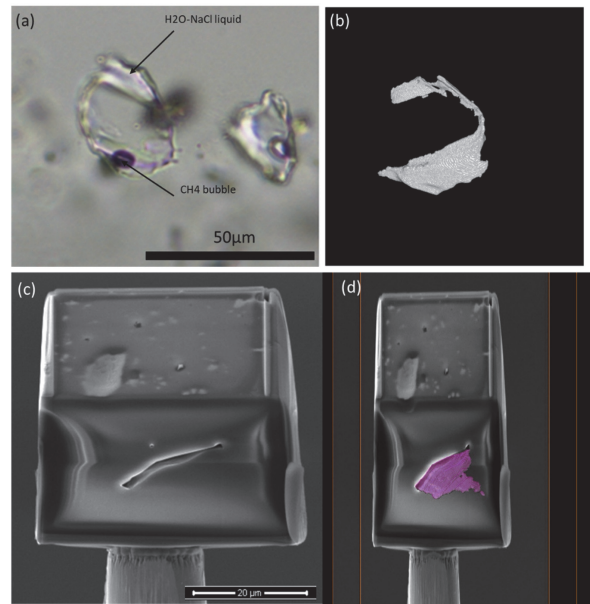


図 3. (a) 流体包有物 (H₂O-NaCl 流体) を内包する石英試料 (b) SPring-8 の BL47XU において結像型吸収 CT により撮影した石英中の流体包有物の 3D 外形 (c) FIB-SEM によるシリアルセクションングを行っている途中のスナップショット (d) シリアルセクションングによって得られた連続断面写真から作製した 3 次元像。

とは可能である（図 3 (d)）。この手法では、3 次元像の分解能は、SEM の分解能および FIB による加工ピッチに依存する。フィールドエミッション電子銃などを用いた SEM になると、より高分解能での 3 次元像を得ることが可能である。

近年では FIB-SEM と冷却ステージを組み合わせることにより、流体を凍らせたまま分析をすることが可能となってきている。石英 (SiO₂) 中に含まれる流体包有物を、実際に凍らせ FIB-SEM-EDS を用いて実際に元素分析した例を図 4 に示す（Yoshida et al., 2017）。ただし、ここで示した例は、X 線 CT 試料の例ではなく、薄片内の流体包有物を観察した例である。流体包有物の元素分析の結果、流体包有物中には Na, Cl, K, Ca が含まれていることがわかった。ここで、Si は、石英からだと考えている。O は、石英にも含まれるし、流体包有物にも含まれると考えている。こうした包有物の組成分析は、上述した X 線 CT を行ったあとのシリアルセクションングの過程でも可能である。

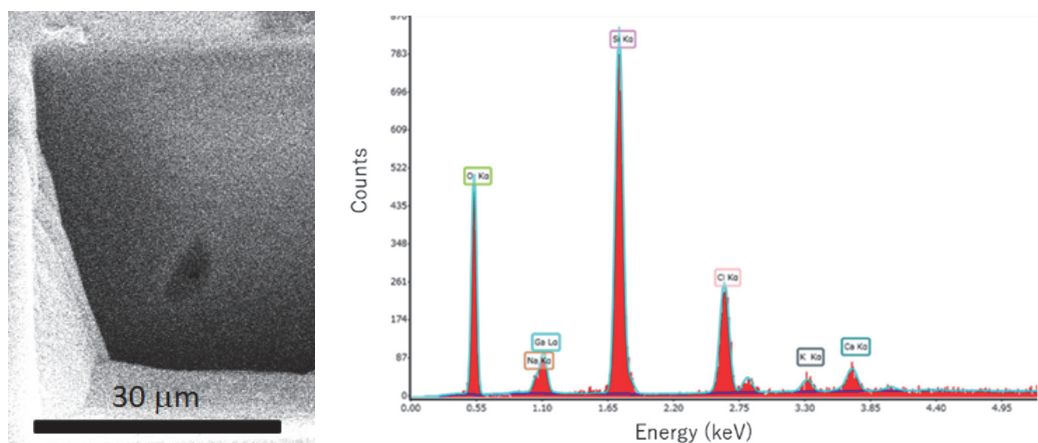


図 4. (左) 流体包有物を凍らせ FIB にて断面を出し SEM にて観察した結果 (右) 流体包有物の元素分析結果. 流体包有物中に, Na, Cl, K, Ca が含まれていることがわかる (Yoshida et al., 2017).

4. おわりに

今回紹介した手法は, ピンポイントでの試料作製が可能な FIB-SEM の特徴を活かした試料作製法, である. この手法は, 地球惑星科学の分野以外の様々な分野でも用いることは可能である. また, 今回紹介していないが, こうして作製した試料でこのまま X 線回折実験を行うことも可能である. さらには, ラマン分光分析や, 2 次イオン質量分析法やレーザーアブレーション ICP 質量分析法などによる微量元素, 同位体元素分析を組み合わせることも可能である. 最近我々は, X 線 CT を行ったあとに, 走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning transmission X-ray Microscope, STXM) をもちいて, 包有物中の元素や化学状態を調べることもなど行っている. このように様々な検出器, 冷却ステージを複合的に組み合わせることが可能かつ, FIB による断面出しができ, その断面をそのまま SEM にて観察・分析ができることが FIB-SEM の最大の特徴でもある.

5. 謝辞

池田都・藤本恭輔・吉田健太・松野淳也・土山明・上杉健太郎・中野司・藤昇一・瀬戸雄介・伊神洋平・北山晃 (順不同・敬称略) ほか, 非常に多くの方々にご協力・ご助言を頂きました.

6. 引用文献

- 平坂雅男, 朝倉健太郎 編 (2002) 電子顕微鏡研究者のための FIB・イオンミリング技法 Q&A: ナノテクノロジーの推進役. アグネ承風社.
- 富松聡ほか: FIB 加工と μ マニピュレーション技術を用いた TEM 試料作製法, 第 58 回応用物理学学会学術講演会予稿集 (1997) 666.
- Miyake, A., Matsuno, J., and Toh, S. (2014) Sample preparation toward seamless three-dimensional imaging technique from micrometer to nanometer scale. *Microscopy*, 63, i24.
- Nan Yao (2011) *Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications*. Cambridge University Press; Reissue.
- Ohnishi, T., Koike, H., Ishitani, T., Tomimatsu, S., Umemura, K., and Kamino, T. (1999) A new focused-ion-beam microsampling technique for TEM observation of site-specific areas, *Proceeding from the 25th International Symposium for Testing and Failure Analysis*, pp. 449-453.
- Tsuchiyama, A., Nakano, T., Uesugi, K., Uesugi, M., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Noguchi, R., Matsumoto, T., Matsuno, J., Nagano, T., Imai,

- Y., Nakamura, T., Ogami, T., Noguchi, T., Abe, M., Yada, T., and Fujimura, A. (2013) Analytical dual-energy microtomography: A new method for obtaining three-dimensional mineral phase images and its application to Hayabusa samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 116, 5–16.
- Uesugi, K., Suzuki, Y., Yagi, N., Tsuchiyama, A., and Nakano, T. (2001) Development of high spatial resolution X-ray CT system at BL47XU in SPring-8. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467–468, 853–856.
- Yoshida, K., Hirajima, T., Miyake, A., Tsuchiyama, A., Ohi, S., Nakano, T. and Uesugi, K. (2016) Combined FIB microsampling and X-ray microtomography: a powerful tool for the study of tiny fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy*, 28, 134–256.
- Yoshida, K., Orozbaev, R., Hirajima, T., Miyake, A., Tsuchiyama, A., Bakirov, A., Takasu, A., and Sakiev, K. (2018) Micro-excavation and direct chemical analysis of individual fluid inclusion by cryo-FIBSEM-EDS: application to the UHP talc-garnet-chloritoid schist from the Makbal Metamorphic Complex, Kyrgyz Tian-Shan, *Geochemical Journal*, 52, 59–67.