



入門講座

表面微小領域分析技術－7

集束イオンビーム-走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) 複合装置を用いた三次元構造解析

Three-Dimensional Analysis Using Dedicated FIB-SEM System

JFEテクノロジー (株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター 主査

池本 祥
Sachi Ikemoto

JFEテクノロジー (株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター

山口宜紀
Yoshinori Yamaguchi

JFEテクノロジー (株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター

有田竜馬
Ryoma Arita

JFEテクノロジー (株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター 主査

宇部卓司
Takuji Ube

1 はじめに

FIB (Focused Ion Beam) 法は、最大30 kV程度に加速、集束したGaイオンビームを試料表面上で走査させることで、断面作製などの加工を特定箇所に施すことができる手法であり、イオンのエネルギー・入射角度・照射時間を調節することにより、SEM (Scanning Electron Microscope) 断面観察用試料の作製や、TEM (Transmission Electron Microscope) 観察用の薄片試料の作製などに用いられている¹⁾。その歴史は比較的新しく、1980年代中頃から、半導体デバイスの微細加工や不良解析などをメインの活躍の場としていた。1990年代には、加工精度を向上するため、試料の状態を観察しながらFIBで加工したいというユーザーニーズに応えるべく、FIBとSEMを組み合わせたFIB-SEMが開発された。当初の装置においてSEMはあくまでも補足的な位置づけであり、微細加工を主目的とした装置設計であった²⁾。

近年、高機能材料開発の進展にともない無機材料のみならず有機材料を含んだ複合材料の内部構造を正確に把握する必要性が高まっている。例えば、後述する燃料電池を構成する各部材では、ナノメートルオーダーの空隙率や異なる物質同士の位置関係が発電特性に関わる。このようなニーズに応えるべく、FIB-SEMで連続加工し撮影した多数のSEM像(二次元像)を画像解析ソフトにより積層し、再構築することで三次元構造を詳細に解析することがこの10年ほどの間で可能となってきた。特に最近では、FIB-SEM複合機のSEM機能が、SEM単独としてもハイエンドの性能を有する装置が市販されている。このような装置を用いてSEMの適切な撮影条件や信号(検出器)を選択することで物質を正確に識別

すること³⁾により、三次元像の再構築の結果と解釈がより容易となっている。

本稿では、FIBと極低加速電圧SEM (Ultra Low Voltage Scanning Electron Microscope: ULV-SEM) の複合機を用いて得た、複数の解析事例を紹介する。

2 FIB-SEMによる三次元再構築法

三次元解析と言ってもその手法は様々である。機械研磨やマイクロトムによる切削と光学顕微鏡観察を組み合わせたシリアルセクション法⁴⁾、X線CT法⁵⁾、三次元アトムプローブ⁶⁾、(S) TEMトモグラフィ法^{7,8)}が代表的な解析法として挙げられる。今回取り上げるFIB-SEMを用いた三次元解析法は、ミリメートルからサブマイクロメートルまでのX線CT法と、ナノレベルでの(S) TEMトモグラフィ法の間の領域の可視化を担う重要なツールである。FIBによる断面加工とSEM像の撮影を交互に自動的に繰り返し、得られた複数の断面像から奥行方向を含めた疑似三次元情報とする手法である。一度加工した部位は消失するため破壊解析にはなるが、SEMで狙った局所の解析が可能であること、SEMによる実像観察であること、FIBの加工ピッチの正確さ・補正方法によってはナノメートルオーダーの精度で解析可能であることが長所である。

図1に、本稿で紹介するデータを取得したFIB-SEM複合機の各検出器のジオメトリおよびSEMカラムとFIBカラムの位置関係を示す。FIBとSEMで同一箇所を試料を動かすことなく加工および観察できるように、お互いのカラムの光軸配置は60°前後で設計されていることが多い⁹⁾。

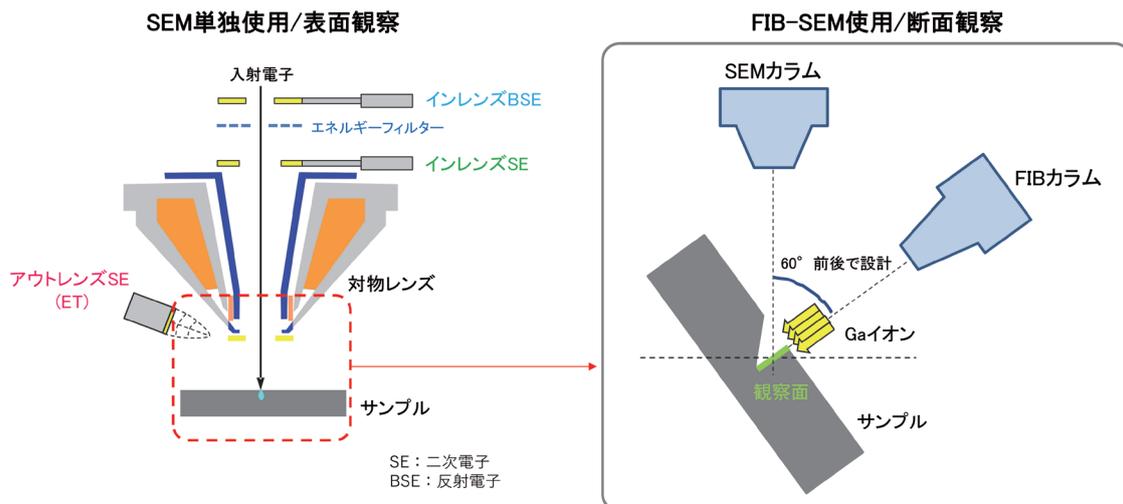


図1 本稿に示すデータを取得したFIB-SEM複合機の検出器、およびSEM、FIB両カラムの配置を示す模式図 (Online version in color.)

解析可能な最大体積はFIBによって走査できる幅および深さ (XY) と加工方向 (Z) の長さ、つまり数100回におよぶFIB-SEM繰り返しである連続稼働時の装置安定性 (ステージ精度) などに依存する。三次元再構築像の空間分解能はSEMの分解能とFIBの最小加工ピッチ (5 nm程度) に依存する。特にSEMの分解能は加速電圧によって変化するため、目的とする組織や空隙のサイズ等によってこれらの最適条件を設定・選択する必要がある。試料形状によってはスジ引きなどの加工によるアーティファクトが導入されたり、材質によってはGaイオンによるダメージが導入されることもあるため、FIBのビーム条件の選定や前処理も必須である。

取得した数100枚の画像を専用の画像解析ソフトに取り込み、位置補正やトリミング、積層作業を行うことで、三次元像を再構築することができる。SEMのどの検出器の画像 (インレンズ/アウトレンズ、二次電子像/反射電子像) を取り込むと目的を達成するための像コントラストを得られるか、それぞれの特徴を十分に理解した上で条件設定することが最も重要である。より高分解能 (高倍率) で微細な構造を可視化するためには、XY方向とZ方向のそれぞれの空間分解能を考慮し、SEMの観察条件はより低加速電圧が必要、つまり低加速電圧時にも電子線を絞ることのできる機構を持ったSEMが必須であるし、組成や密度の近い成分の情報分離のためには組成や物質の違いに敏感な検出器や条件を選択する必要がある³⁾。

二次元のSEM像がピクセル単位をもつことに加え、加工時のスライスピッチ (奥行方向の加工幅) により再構築像は最小体積である「ボクセル」の単位を有する。全ボクセルに対して再構築画像中のコントラストの多値化を行うことで、全加工体積中の異なる組織の体積比などを求めることが可能である。

3 FIB-SEMによる材料の三次元再構築事例

3.1 塗膜中顔料粒子の含有率評価 (SEM像コントラストの活用)

図2に、建築用鋼材表面に施された塗膜の断面をFIBで作製し、SEMで観察した結果を示す。マトリックスである樹脂中に数100 nm~1 μm程度の粒子が多数存在している。インレンズ反射電子像から、塗膜中には平均原子番号の異なる2種類の顔料が含まれることがわかる。EDX分析結果より、インレンズ反射電子像でより明るい粒子は硫酸バリウム、暗い方はチタニア粒子であることがわかった。一方、アウトレンズ二次電子像では、顔料粒子の存在と頻度を把握することはできるが、組成の違いを判断することができない。以上より、FIB-SEMによる三次元再構築には、Zコントラストにより組成の違いを識別できるインレンズ反射電子像を使用した (図3 (a))。図3 (b) のように画像解析ソフト上で成分ごとにオブジェクト化することも可能である。また、インレンズ反射電子像のコントラストの閾値により三値化することで、表1に示すように各成分の体積率を求めることもできる。

このように、目的に応じたSEM像のモードを選択することで成分ごとに必要な三次元情報を得ることができる。この手法は、例えば鋼中の析出物、合金中の晶出物などの分布や存在割合などの三次元解析に応用可能¹⁰⁾で、高強度化のための材料設計や余寿命診断に役立てられる。

3.2 固体高分子形燃料電池材料 (MPL) のナノレベルの空隙解析

燃料電池のような発電材料の場合、電力を取り出す反応場である「触媒 / 電解質 / 気相」の三相界面の三次元的な可視

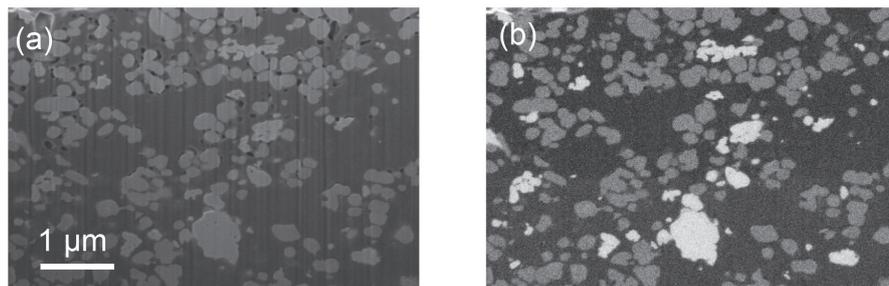


図2 FIBで断面作製した建築用塗料のSEM像 加速電圧：1.5kV
(a) アウトレンズ二次電子像、(b) インレンズ反射電子像

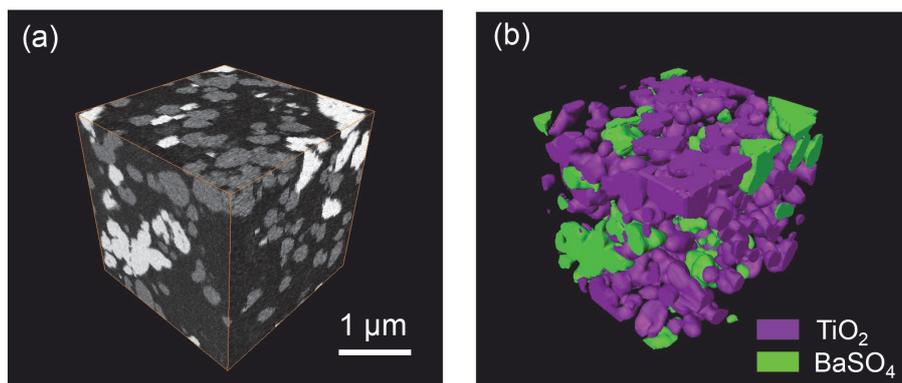


図3 FIB-SEMによる塗膜の三次元再構築結果 (a) インレンズ反射電子像 (b) 2種の顔料を抽出し、オブジェクト化 (Online version in color.)

表1 抽出結果から求めた各相の充填率

相	体積(μm ³)	充填率(%)
Base	6.54	63.6
TiO ₂	2.67	26.0
BaSO ₄	1.07	10.4

化、つまり固体物質同士の連結状態および空隙の分布の定量解釈が重要になる。

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) の場合には、電極内での気体の拡散性が求められるため多孔質なイオン導電体が使われており、セルの高性能化や反応の最適化のためには電極における空孔の大きさや分布、構成成分の分布を三次元的に把握する必要がある¹¹⁾。

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) の構成材料の1つである、撥水層 (Micro Porous Layer : MPL) の三次元解析事例を図4~図5に示す。MPLは一次粒子径が数10~100 nm程度のカーボンブラック粒子に撥水性を付与し固めた層で、発電のメインの場ではないものの、反応により発生した水を隣接するガス拡散層側に滞りなく送る役割、電子をセパレータ側に送る役割をもっている。粒子そのものの連結形態も重要であるが、流路となる細

孔の分布制御が材料設計のキーとなっている。これらをFIB-SEMにより評価するためには、主成分が軽元素であるCであること、粒子そのものが微細であること、細孔がナノメートルオーダーであることを考慮し、電子の試料内侵入深さを浅くするためにSEMの加速電圧を可能な限り下げることや、FIBのスライスピッチやドリフト補正の制御にいつもの工夫が必要になる。図4にMPLの三次元可視化例を示す。カーボンブラックの連結した様子と空隙の分布を把握することができる。さらに数値解析結果より、この領域での空隙率は69.6%、表面積は31.4 m²/gと求められた。図5に、三次元再構築結果から抽出した閉気孔分布を示す。この材料では、存在する空隙のほとんどが隣り合う空隙と連結した開気孔として存在していたが、一部の空隙は閉気孔として存在する。また、そのほとんどは10 nm以下の球相当径であることもわかる。単に空隙を可視化したり体積率や表面積を求めるだけでなく、材料の役割を果たさない孤立した空隙の分布や存在率を把握することも材料設計へのフィードバックに必要であると考えられる。

3.3 固体高分子形燃料電池材料 (ステンレス鋼セパレータ) の腐食部の解析

固体高分子形燃料電池のセパレータには、ステンレス鋼やチタン等の金属製薄板が使われている¹²⁾。実機材では、金属薄板そのままをセパレータに使用することはなく、耐食性や

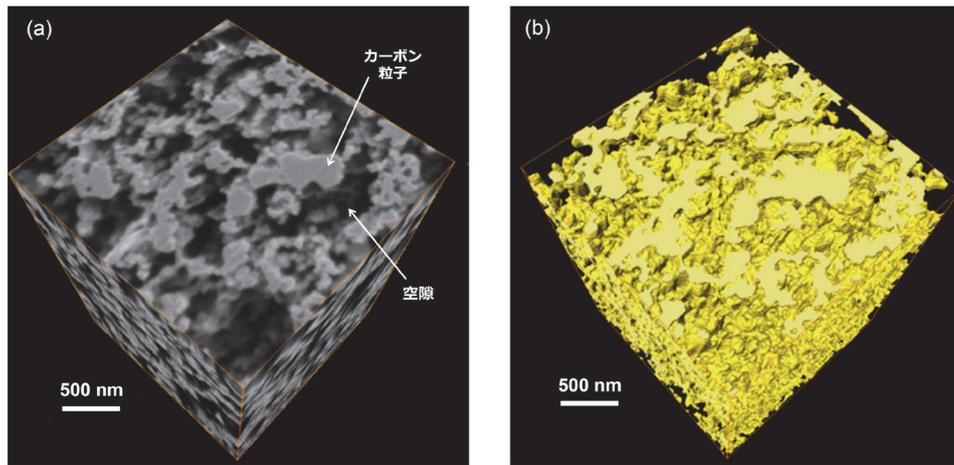


図4 FIB-SEMによるMPLの三次元可視化例 (a) 連続断面二次電子像の三次元再構築結果、(b) 物質と空隙の3D分布 (Online version in color.)

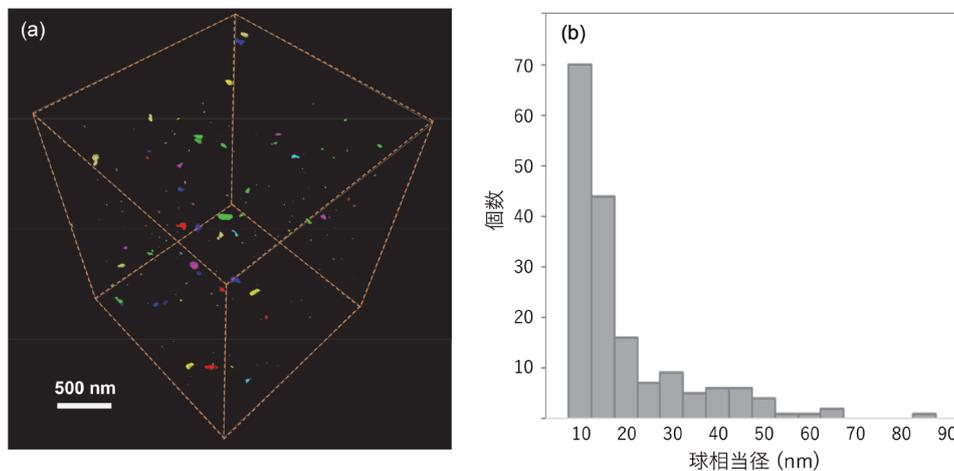


図5 MPLの三次元定量評価例 (a) 閉気孔の3D分布、(b) 閉気孔の球相当径個数分布 (Online version in color.)

電子伝導性の向上、接触抵抗などの改善のために表面処理をした材料が使用される。ここでは、SUS304に約100 nm厚みのAuめっきを施したセパレータの発電後の腐食状態を三次元解析した事例を紹介する。発電試験後のカソード側セパレータを取り出し、デジタルマイクロスコップで観察したところ、セパレータの楕円形状の中央に茶色い変色が認められた(図6 (a))。茶色変色部中央をさらに拡大してSEM観察を行うと、アウトレンズ二次電子像では、数10 μm 程度の膨れが見られ、インレンズ反射電子像では、腐食部の表面に明るいコントラスト部が認められ、重元素の存在、つまりAuめっきの剥離や浮きが疑われる(図6 (b) ~ (d))。この膨れ部分でEDX (エネルギー分散型X線分光器: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) による定性分析を行うと、Oの特性X線が高く、他にFe, Cr, Auが検出されたことから、ステンレス鋼の腐食が発生していると考えられる。表面からのアプローチではこれ以上の情報を得ることが困難であるため、図6 (c)

中に示す位置でFIB断面を作製し、SEMによる観察を行った。

加工幅は約30 μm で、腐食部から離れた正常部の断面(図6 (e))では、最も明るいコントラスト部のAuめっきが均一に存在していることがわかる。ステンレス鋼中のコントラストは、結晶粒のチャネリングコントラストであり、ステンレス鋼が腐食している様子は見られない。一方、腐食部の断面(図6 (f))では、中央部でステンレス鋼の腐食が進行している様子が見られ、基材表面からステンレス鋼よりも暗いコントラストを呈する厚さ数 μm 程度の腐食生成物が発生していることがわかる。その周囲にAuめっきがまとわりついており、腐食によりAuめっきが浮き上がり破れたようにも見える。また、ステンレス鋼表面の凹凸が正常部と比較して大きい様子も捉えられた。

内部の腐食状態をより詳細に調べるため、図7 (a) に示す位置と方向でFIB-SEMによる連続加工・撮影を行い、腐食部の

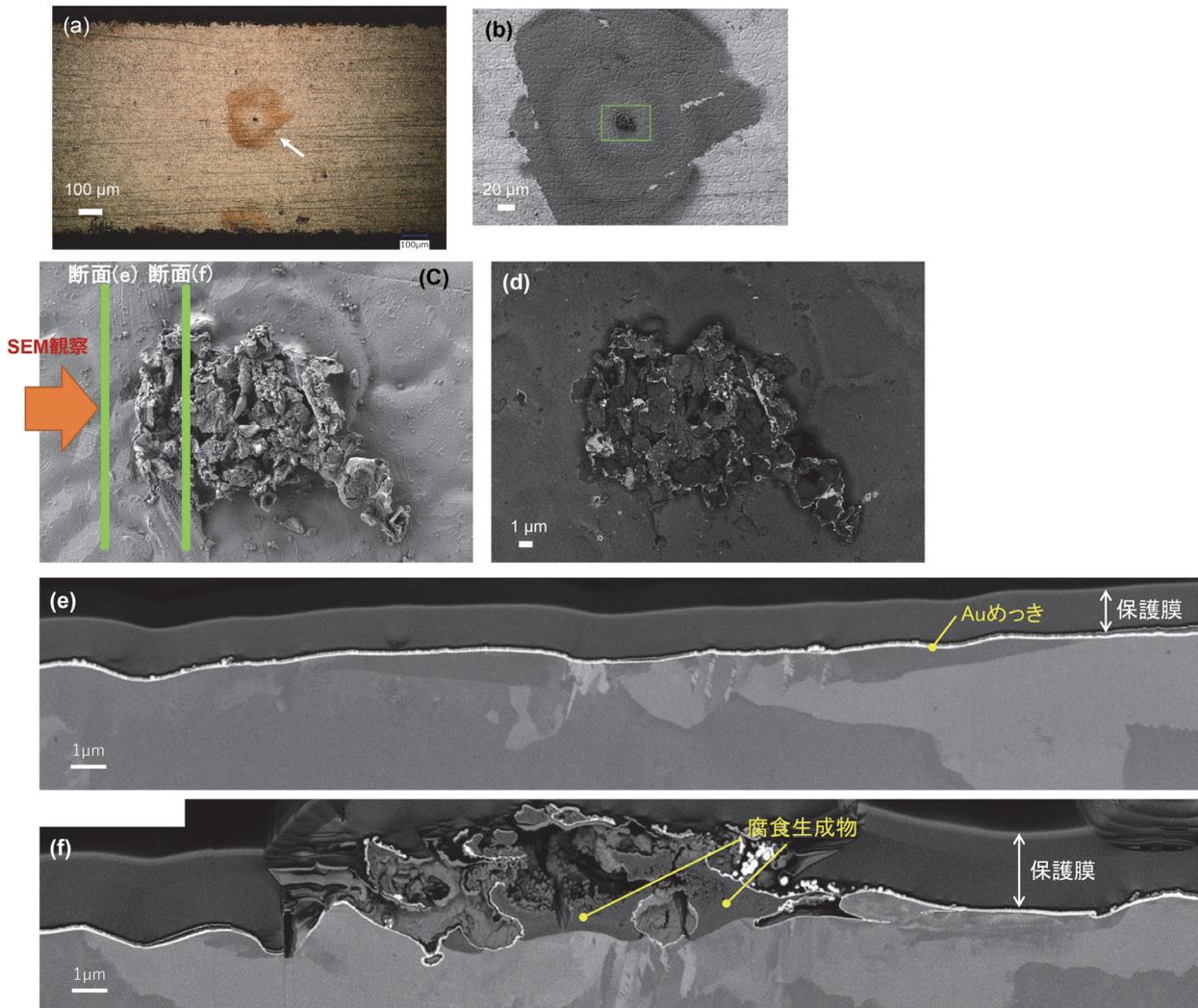


図6 固体高分子形燃料電池セパレータの発電試験後の表面・断面観察結果 (a) デジタルマイクロスコープ写真、(b) 表面/アウトレンズ二次電子像、(c) 表面/アウトレンズ二次電子像、(d) 表面/インレンズ反射電子像、(e) 正常部断面/インレンズ反射電子像、(f) 腐食部断面/インレンズ反射電子像。(b)～(f)はいずれも加速電圧：1kV (Online version in color.)

三次元的構造を調査した。スライスピッチは25 nmとし、計800枚のSEM像を取得した。SEMの撮影モードとして、物質情報を反映するインレンズ二次電子像、組成情報を反映するインレンズ反射電子像を同時に取り込んだ。インレンズ二次電子像での三次元再構築結果を図7 (b) に示す。ここからXY平面の1枚目、200枚目、400枚目、600枚目のSEM像を抽出したものを図7 (c) および (d) に示す。インレンズ二次電子像ではステンレス鋼基材と腐食生成物の識別がしやすく、インレンズ反射電子像では基材のチャネリングコントラストと腐食生成物のコントラストが区別できない場合もあり、組織識別が困難である。一方で、Auめっきの識別にはインレンズ反射電子像が適すると言える。400枚目まではステンレス鋼基材から腐食が発生している様子や、Auめっきの剥離が認められるが、600枚目では腐食は見られずステンレス鋼が表面から突き出た欠陥（ヘゲ状欠陥と推定される）が見られる。このこと

から、今回の腐食は基材自体の欠陥がめっき不良を誘発し、発電時に腐食の起点となったことが示唆される。Auめっきで保護されている平滑部では腐食が進行していないため、表面処理実施以前に基材表面に欠陥のない材料をセパレータとして用いることが重要であると考えられる。

このように、特定箇所の断面撮影を連続的に行うことで、表面観察のみでは解明できない現象を明らかにすることができる。

4 おわりに

FIB-SEMを用いた三次元再構築事例として、材料の構成物質の分布や体積率の比較、エネルギー材料の空隙率算出などの応用解析事例をまとめた。FIB-SEMによって得られた画像を流体解析用や構造解析用にメッシュ分割してCAE (Computer Aided Engineering) モデル化することで、実際

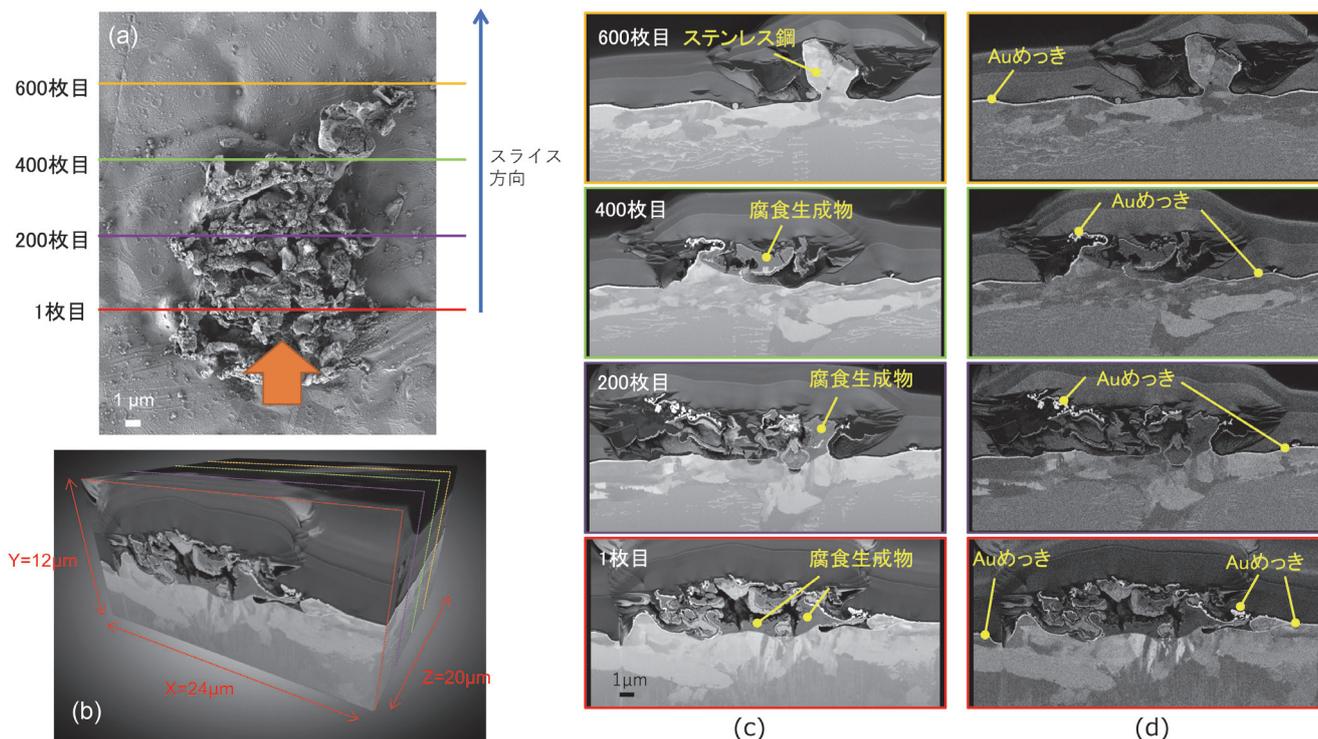


図7 固体高分子形燃料電池セパレータの発電試験後の三次元再構築結果 (すべて加速電圧: 1kV) (a) 表面/アウトレンズ二次電子像 (FIB加工位置を图示)、(b) インレンズ二次電子像の三次元再構築結果、(c) 各スライス地点のインレンズ二次電子像、(d) 各スライス地点のインレンズ反射電子像 (Online version in color.)

の複雑形状を反映した特性評価も可能となる。ステンレス鋼セパレータ腐食部の解析事例は、機械研磨では再現できないイオンビームならではの解析事例として紹介した。

本稿では触れなかったが、FIB-SEM装置にEDXや後方散乱電子回折 (Electron BackScatter Diffraction: EBSD) を組み合わせ、特性X線による元素分布や結晶方位分布を三次元的に得ることも可能になってきた。また、近年では、フェムト秒レーザーとFIBを組合せた技術やプラズマFIBの登場により、さらに大体積の加工も可能になっている。

これらの新しい技術が三次元解析の身近な選択肢として普及し、高機能材料の開発にますます貢献することを期待する。

参考文献

1) 朝倉健太郎, 平坂雅男: 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, (2002).
 2) NIMS NOW, 6 (2015), 8.

3) 中村貴也, 名越正泰, 佐藤馨: ふえらむ, 27 (2022), 199.
 4) 榎本正人: 鉄と鋼, 90 (2004), 183.
 5) 波多聡, 嶋田雄介, 光原昌寿, 池田賢一, 中島英治, 松村晶, 足立吉隆: Sanyo Tech. Rep., 19 (2012), 15.
 6) 宝野和博: ふえらむ, 4 (1999), 474.
 7) 波多聡, 木村耕輔, 光原昌寿, 田中将己, 宮崎裕也, 高紅叶, 松山加苗, 松村晶, 東田賢二, 池田賢一, 中島英治, 森谷智一, 土井稔: ふえらむ, 13 (2008), 719.
 8) 宇部卓司: 第128回触媒討論会, (2021), 1G11.
 9) 原徹: 顕微鏡, 49 (2014), 53.
 10) 八田智之, 関戸信彰, 米村光治, 丸山公一, 吉見享祐: まてりあ, 57 (2018) 12, 619.
 11) D.Kanno, N.Shikazono, N.Takagi, K.Matsuzaki and N.Kasagi: Electrochimica Acta, 56 (2011), 4015.
 12) 柳本博: 表面技術, 71 (2020), 17.

(2022年7月26日受付)