Vol. 40 (1991)

報 文

レーザーアブレーション/誘導結合プラズマ質量分析法 の深さ方向分析への応用

望月 正, 坂下明子, 石橋耀一, 郡司直樹, 岩田英夫*

(1991年7月9日受理)

レーザーアブレーション(LA)/ICP-MS 法の深さ方向の分析特性を調べた.検討には、膜厚 1.5 µm の Sn めっき鋼板を用い、レーザー光のデフォーカスの影響や出力,発振周波数の影響について調べた. Sn めっき鋼板については、焦点位置から 10 mm 程度レンズに近づけてデフォーカスさせたときが最適で, 200 mJ 以下の低出力,1 Hz 以下の低発振周波数でµm レベルの深さ分解能が得られた.又、サンプリング速度は対象となる物質により異なり、検討した7種の金属のうち Cu 以外の金属については、サンプリング速度と沸点が逆比例の関係にあった.LA/ICP-MS の応用として、TiN 膜及び塗装鋼板の深さ方向分析を試みた.

1緒言

レーザーアブレーション/誘導結合プラズマ質量分析 法(LA/ICP-MS)は,i)化学的操作がほとんどないた めブランク値を低くできる,ii)酸や水に起因する分子 イオンの干渉を低減できる,iii)試料に関する制約が少 なく、少量試料の分析や非導電体の分析も可能である, iv)分析時間が短く,簡便であるといった多くの利点を 有し、その開発及び応用が注目されている¹⁾.著者ら も、超音波 Q-スイッチ連続発振型 Nd:YAG レーザー を用いた鉄鋼の LA/ICP-MS の開発²⁾³⁾,溶液化しにく い窒化ケイ素の直接分析⁴⁾やシリカ中の異物の半定量分 析⁵⁾への応用などについて報告してきた.

ところで、レーザーをプローブとした分析法は μm レベルの空間分解能を有し、例えば、レーザープローブ 質量分析法(LIMS)では局所分析などへの応用が盛ん に検討されている^{6)~8)}. LA 法においても、レーザーの 高い空間分解能は活用できるものと思われるが、このよ うな分析法に関する知見は少ない.

そこで、本研究では、LA/ICP-MSの深さ方向分析 への適用性を検討した.スズめっき鋼板を用いてレー ザー照射条件の影響について検討後、TiN 被覆鋼板の 深さ方向分布測定や塗装鋼板の深さ方向分析に応用し有 用な知見が得られたので報告する.

2 実 験

2•1 装 置

LA 装置は, VG Elemental 製 LaserLab を用いた⁵⁾. 本装置はパルス発振型 Nd: YAG レーザー,光学顕微 鏡、石英製レーザー照射セル、試料ステージ、ガスコン トロール装置で構成されている.一般に、YAG を非 Q-スイッチモードで使用すると、試料の蒸発量が多く 得られるクレーターは円すい状で深いものとなる。一 方, Q-スイッチモードで用いると, 蒸発量が少なく試 料の表層部のみを蒸発させることができる2)9)10). そこ で、今回は、Q-スイッチモードで使用した. なお、Q-スイッチモードでの最大出力は 350 mJ(せん頭出力 23 MW), 最大発振周波数 10 Hz である. レーザービーム は焦点距離 75 mm の凸レンズで集光した. 焦点ぼかし は、試料位置を調整することによりレンズと試料間の距 離を変化させて行った.レーザーセルから ICP までの 微粒子の搬送にはタイゴンチューブ(内径 3 mm)を用 い,搬送距離は約250 cm である.

ICP-MS 装置 は VG Elemental 製 Plasma Quad II+EDR 型で,操作条件を Table 1 に示す.使用条件 はほぼ既報⁵⁾に示したとおりであるが,キャリヤーを高 流量 (1.01 min⁻¹) として搬送時間を短縮した.本使用 条件では,レーザー照射後 2 秒程度でシグナルの上昇 が認められ,レーザー照射終了後約 30 秒でレーザー照 射前と同レベルのイオン強度となった.イオンレンズの 最適化は LA 法で試料を導入して行い,対象となる元

^{*} NKK 中央研究所: 210 神奈川県川崎市川崎区南渡田 町 1-1

876

BUŃSEKI KAGAKU

Table 1 Operating conditions of ICP-MS instrument

— ICP plasma —	
Plasma power	1.3 kW
Reflected power	<10 W
Plasma gas	argon
Gas flow rate (coolant)	14.01 min^{-1}
(auxiliary)	1.01 min^{-1}
(carrier)	1.01 min^{-1}
Distance from load coil	12 mm
to aperture	
Material of cones	nickel
Aperture diameter	
sampling cone	1.0 mm
skimmer cone	0.7 mm
- Mass spectrometer -	
Vacuum stage 1/kPa	0.2 kPa
Vacuum stage 2/kPa	$< 1 \times 10^{-5} \text{kPa}$
Vacuum stage 3/kPa	2×10^{-7} kPa
Lens setting	tuned for each isotope

素について最適化した.測定は、必要な m/z 範囲のス ペクトル(あるいは、必要な m/z のピークトップ)を 操り返し測定する時間分割測定(TRA)法で行った. TRA 法では最小 0.1 秒程度の時間分解能で連続的にス ペクトルを測定できる.

2•2 分析操作

試料(最大 50 mm¢)をレーザー照射セルにセット

し、試料ステージに載せる.次に、集光レンズと試料表 面との距離を調整し、レーザーを照射する.レーザー は、同一試料位置に連続的に照射する.測定はレーザー 照射開始の直前にスタートし、各元素について経過時間 と強度の関係曲線(I-T曲線)を得る.なお、レーザー 照射をせずにイオン強度を測定し、これをバックグラウ ンドとして補正する.

3 結果と考察

3・1 レーザー照射条件の検討

良好な深さ方向分解能を得るためには、レーザー照射 により生じるクレーターの断面がく形となるように試料 をサンプリングすべきである.従って、レーザーの波長 やパルス幅といったレーザー光に関する基本的な特性値 のほかに、レーザー光の集光の程度や出力といった操作 条件を最適化する必要がある.そこで、膜厚 1.5 μm の 電気スズめっき鋼板を用いて二、三の分析条件について その影響を検討した.

3・1・1 焦点ぼかしの影響 まず最初に, 試料表面 をレーザー焦点位置から集光レンズ側に近づけることに より, 集光の程度が深さ分解能や感度などに与える影響 を調べた. 試料表面をレンズの焦点位置から 0~20 mm (試料表面とレンズとの距離 75~55 mm) レンズ側に近 づけて得られた¹²⁰Sn 及び ⁵⁶Fe の *I*-*T* 曲線を Fig. 1 に 示す. レンズ焦点上に試料面を合わせた場合, ¹²⁰Sn と ⁵⁶Fe の強度は共にレーザー照射開始直後から増大し た. 更に, ¹²⁰Sn の *I*-*T* 曲線が極大を示した後において



Fig. 1 Effect of the laser beam defocusing on depth profiles of Sn for tinplated steel sheet

Sample position from focus: 0 mm(a), 5 mm(b), 10 mm(c), 15 mm(d), 20 mm(e); Laser power: 150 mJ; Pulse repetition rate: 1 Hz; Isotope: ${}^{120}\text{Sn}(\bigcirc)$, ${}^{56}\text{Fe}(\bigcirc)$

報文

も ⁵⁶Fe の強度は一定とならず, Sn と Fe の界面が明確 にはならなかった.一方,デフォーカスにした場合, ¹²⁰Sn の *I-T* 曲線はレーザー照射開始とともに急激に立 ち上がり、極大又はプラトーを形成した後急激に低下し た. 逆に, ⁵⁶Fe の I-T 曲線は ¹²⁰Sn よりも遅れて立ち 上がった後プラトーを形成し、深さ方向分布の測定が可 能となった. 又, 試料表面を焦点位置からずらすほど レーザーの照射面積が大きくなり、その結果として ¹²⁰Sn の強度は高くなったが、テイリングが顕著となっ た.このテイリングは、クレーター周囲部のサンプリン グ速度が中心部の速度より小さく,この速度差がデフ ォーカスにするほど著しくなるためと思われる.従っ て,めっき層中の不純物分析など高感度な測定が必要な 場合には焦点位置から試料表面をずらすほどよいが、め っき界面での深さ分解能を維持するためには 10 mm 程 度のデフォーカスが最適であった. なお, 10 mm のデ フォーカスにした場合に得られたクレーターの直径は約 0.9 mm であった.

3・1・2 レーザー出力の影響 10 mm のデフォー カスにおいてレーザーの出力を 100~250 mJ と変化さ せ,レーザー出力の影響を調べた.得られた *I-T* 曲線 を Fig. 2 に示す.レーザー出力を高くするとサンプリ ングされる面積が広がった.そのため,¹²⁰Sn の強度は 出力の増大とともに高くなったが,*I-T* 曲線はほぼ同じ パターンを示した. 一方, 56 Feの*I-T*曲線は, 100~200 mJでは 120 Sn より遅れて立ち上がったが, 250 mJでは Sn の場合と同様に急激な立ち上がりをみ せ,良好な分解能は得られなかった. これは,レーザー のエネルギーを高くすると Sn と Fe のミキシングが起 こりやすくなるためと思われる. 従って,レーザーは比 較的低出力で用いた方がよい.

3・1・3 発振周波数の影響 出力 150 mJ, 10 mm のデフォーカスにおいてレーザーの発振周波数の影響を 調べた. 周波数を 3 Hz, 1 Hz, 1/3 Hz, 1/30 Hz と変化 させて得られた *I-T* 曲線を, Fig. 3(a)~(d) に示し た. 周波数を高くするとサンプリング速度が大きくなる ため, 3 Hz では良好なパターンが得られなかった. し かし, 1 Hz 以下ではその深さ分解能にほとんど差が認 められなかった.

2・1 で述べたように、本実験条件では、レーザー照射 終了後約 30 秒でレーザー照射前と同レベルのイオン強 度となることから、周波数を 1/30 Hz としこれに同期 させて強度を積算すると、各パルスごとにデータを積算 することになる.つまり、このモードを用いると深さ分 解能低下の一因であるレーザセル内での試料の分散や ICP トーチまで微粒子を搬送する過程での拡散の影響 を無視することができる.前述したように、1 Hz 以下 では深さ分解能にほとんど差がなかったことから、試料



Fig. 2 Effect of laser power on depth profiles of Sn for tin-plated steel sheet

Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 100 mJ(a), 150 mJ(b), 200 mJ(c), 250 mJ(d); Pulse repetition rate: 1 Hz; Isotope: $^{120}Sn(\bigcirc)$, $^{56}Fe(\bigcirc)$



Fig. 3 Effect of pulse repetition rate on depth profiles of Sn for tin-plated steel sheet

Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 150 mJ; Pulse repetition rate: 3 Hz(a), 1 Hz(b), 1/3 Hz(c), about 1/30 Hz(d); Isotope: $^{120}Sn(\bigcirc)$, $^{56}Fe(\bigcirc)$. In the case of (d), intensities for ^{120}Sn and ^{56}Fe could be accumulated for each laser shot.

の分散や拡散の影響が少ないか,あるいは周波数を高めることが好影響を与えているものと思われる.

3・2 サンプリング速度の金属種依存性

石田ら¹⁰⁾や Kawaguchi ら¹¹⁾は,純金属や銅合金に ノーマルレーザー光を照射した際の試料の消耗について 検討し,金属の種類による熱的性質の違いが消耗量に著 しい影響を与えることを明らかにした.本研究では Q-スイッチモードで使用しているが,サンプリング速度は ターゲットとなる物質により異なるものと考えられる. そこで,Cu,Al,Fe,Ti,Si,Mo,Taの7種の純金属板 (厚さ 0.1~1 mm)を用いてサンプリング速度(消耗 量)の金属種依存性を調べた.なお,金属の表面状態の 影響を少なくするため,表面の凹凸が顕著な試料につい ては,アルミナ 800番のサンドペーパーで湿式研磨後 レーザー照射に供した.

Photo. 1 にレーザー出力 150 mJ, 10 mm のデフォー カス,発振周波数 5 Hz において 10 分間 (Ti のみ 5 分 間)レーザー照射して得られたクレーター断面の電子顕 微鏡 (SEM)写真を示した.クレーターの直径はいず れの金属に対しても同レベルで,約 0.9 mm であった. サンプリング速度あるいはクレーターの形状について大 きく分けると,1)サンプリング速度が大きく,クレー ターの周囲に金属が再たい積する (Al, Fe, Ti),2)高 速にサンプリングされるが,クレーター周囲の再たい積 が少ない (Si),3)ほとんどサンプリングされない (Cu), 4) サンプリング速度が小さく, クレーターの断 面がほぼく形となる (Mo, Ta), の4種に分類すること ができる.1)と4)の元素についてはサンプリング速度 が沸点とほぼ逆比例の関係にあり、Q-スイッチ YAG レーザーによる物質の蒸発現象は熱的蒸発が支配的であ ることを示している.Cuのサンプリング速度が極端に 小さいことは、石田ら¹⁰⁾の結果と一致したが、石田ら の結果では AI に対するサンプリング量(クレーターの 容積)の比が 0.008 であるのに対し,本結果では 0.04 であり、その程度は改善された.これは、石田らがノー マルパルスで使用したのに対し、本法では Q-スイッチ モードで使用したためと思われる.又,Cuのサンプリ ング速度が低い原因としては、Cu の熱伝導が高いこと や蒸発した白熱粒子による後続のレーザー光の散乱など が考えられているが,明確にはなっていない¹⁰⁾. Siの クレーターの形状が Al や Ti などと異なる原因として は、溶融した Si がセル内に残存する O2 やアルゴン中 の不純酸化物と反応して比較的高い蒸気圧をもつ SiO (1400 K において 12 Pa)となり飛散することなどが考 えられる.

以上の結果より、レーザー照射条件は、分析対象物質 ごとに最適化する必要があることが分かった.

3・3 LA/ICP-MS の応用

3・3・1 TiN 被覆鋼板の分析 膜厚 5 μm 及び 1 μm の TiN 被覆鋼板にレーザーを照射し, N, Ti, Fe の

20kV X75



100mm 051012

Photo. 1 Cross section of craters obtained by the ablation with Q-switched Nd : YAG laser

Ablation time: 10 min (except for Ti of 5 min); Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 150 mJ; Pulse repetition rate: 5 Hz



Fig. 4 Depth profiles of Ti and Fe for TiN-coated steel sheet Profiles (a) and (b) were obtained for $5 \mu m$ TiN and $1 \mu m$ TiN, respectively. Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 100 mJ; Pulse repetition rate: 2 Hz(a), 1 Hz(b)

強度変化を測定した. レーザーの周波数を 5 μ m TiN で 2 Hz, 1 μ m TiN で 1 Hz とした以外, レーザー照射条件 はデフォーカス 10 mm, 出力 100 mJ の同一とした. Fig. 4 に Ti 及び Fe の *I*-*T* 曲線を示す. 深さ分解能は 必ずしも十分とは言えないが, 1 μ m レベルの TiN 被覆 について, その深さ方向分析が可能であった. 又, 5 μ m 膜の ⁴⁷Ti (同位体存在比, 7.5%)の強度は約 120×10³ counts (50×10³ counts/s) と高く,本法が膜 中の不純物測定に有用であることが分かる. 一方, N については, バックグラウンドが約 2×10⁶ counts/s と 高く, レーザー照射の有無による強度変化は認められな かった. つまり,本法による N の測定は困難であっ た.

3・3・2 塗装鋼板の分析 塗装鋼板の塗装層は導電 性をもたず, 膜厚が数 10 µm と厚いことから, グロー 放電法や IMA といった各種表面分析法ではその深さ方 向分析は困難である. LA 法は試料の導電性を問わず, 3・2 に示したように比較的サンプリング速度が大きいこ とから, LA 法による塗装鋼板の深さ方向分析を試み た. 試料としては, 市販の白色塗装鋼板を用いた.

まず最初に予備テストを行ったところ、塗装層のサン プリング速度が非常に大きいことが分かった.そこで、 塗装層の測定はめっき層より温和な条件とし、デフォー カス 20 mm、レーザー出力 50 mJ で行った.又、XRF 法で定性分析を行ったところ、K、Ca、Ti、Cr、Fe、Zn が 検出されたため、K、Ca、を除く4元素についてスペク トルを測定した.Fig.5 に本実験条件で得られた⁴⁹Ti、 ⁵²Cr、⁵⁶Fe、⁶⁶Zn の*I-T* 曲線を示す.塗装層は一般に2



Fig. 5 Depth profiles for painted steel sheet Sample position from focus: 20 mm(a), 10 mm(b); Laser power: 50 mJ(a), 100 mJ(b); Pulse repetition rate: 1.5 Hz(a), 1 Hz(b)

層で構成されており, Fig. 5 より上層は Ti を下層は Cr, Zn Ti を含有しているものと推定される. 又, 一般 に下層のほうが膜厚が薄いが,本実験では下層のほうが サンプリング時間が長かった. この原因としては, 下層 のほうが無機顔料の含有率が低いこと,下層と上層で樹 脂の種類が異なることなどが考えられる. 一方, めっき は Zn めっきであり, めっき層との界面に Cr が検出さ れていることからクロメート処理が行われているものと 考えられる.

文 献

1) 島村 匡: 質量分析, **36**, 273 (1988).

2) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Tsuji, H. Iwata,

Y. Ishibashi, N. Gunji: Anal. Sci., 7, 479 (1991).

- 3) 望月 正, 坂下明子, 辻 猛志, 岩田英夫, 石橋耀 一, 郡司直樹: 鉄鋼, **77**, 1851 (1991).
- 4) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunji: Anal. Sci., 7, 151 (1991).
- 5) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunji: Anal. Sci., 7, 763 (1991).
- 6) A. H. Verbueken, F. J. Bruynseels, R. Van Grieken, F. Adams: "Inorganic Mass Spectrometry, Chapter 5. Laser Microprobe Mass Spectrometry", Edited by F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken, p. 173 (1988), (John Wiley, New York, Chiches-

ter, Brisbane, Toronto, Singapore).

- L. Van Vaeck, R. Gijbels: Fresenius' J. Anal. Chem., 373, 743 (1990).
- L. Van Vaeck, R. Gijbels: Fresenius' J. Anal. Chem., 373, 755 (1990).
- L. Moenke-Blankenburg: "Laser Microanalysis", p. 29 (1989), (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore).
- 10) 石田良平, 久保田正明: 分光研究, 21, 16 (1972).
- 11) H. Kawaguchi, J. Xu, T. Tanaka, A. Mizuike: Bunseki Kagaku, **31**, E185 (1982).

☆

Investigation of depth analysis by ICP-MS using a laser ablation technique. Tadashi Mochizuki, Akiko Sakashita, Yohichi Ishibashi, Naoki Gunji and Hideo Iwata (Analysis Research Department, Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

The characteristics for depth analysis by laser ablation/ICP-MS have been discussed. Parameters such as the magnitude of defocusing, laser power and pulse repetition rate, provided a great influence on the depth-resolution for the analysis of a tin-plated steel sheet. The use of a 10 mm-defocusing was effective to obtain high depth-resolution. The ablation rates were measured by observing cross sections of the craters obtained. Remarkable differences in the rates were found between 7 kinds of pure metals, and the metals with higher boiling points had lower ablation rates, except for Cu. The LA/ICP-MS has been applied to depth analysis of TiN-coated steel sheet and painted steel sheet.

(Received July 9, 1991)

Keyword phrases

laser ablation; ICP-MS; depth analysis; tin-plated steel sheet; TiN-coated steel sheet; painted steel sheet.