

時間および空間分解測光によるレーザマイクロプローブの L/B 比の改善

松本 斉*, 坂梨 弘明**, 竹本 友彦**, 葛谷 幹夫***, 三上 修***

Improvement of L/B Ratio in Laser Microprobe Analysis
by Time and Spatially Resolved SpectroscopyHitoshi MATSUMOTO*, Hiroaki SAKANASI**, Tomohiko TAKEMOTO**,
Mikio KUZUYA***, and Osamu MIKAMI***

(Received May 31, 1994)

Using time and spatial resolution techniques, the emission characteristics of the plasmas produced by a Q-switched Nd:YAG laser were studied in a reduced argon atmosphere from atmospheric pressure to 1 Torr to find the optimum condition giving both high line-to-background ratio and spectral line intensity. The experimental results showed that time-resolved measurement was very effective for the reduction of background, and that the significant enhancement in the line-to-background ratio, with little reduction of line intensity, was obtained in argon at a pressure of 200 Torr by observing the laser plume at a height of around 1.5 mm from the sample surface at a delay time of 2 μ s with respect to the laser shot.

1. 緒 言

レーザ発光分光分析法 (LMA: Laser Microprobe Analysis) は, 高出力のパルスレーザを試料上の微小部分に集光照射することにより試料の一部を蒸発励起させ, その際生成される発光プラズマを分光分析して局所元素分析を行うものである。¹⁻³⁾我々は, LMA の分析性能向上およびその実用化を目的として, これまでに LMA の分析精度に影響を与える諸要因について検討し, その改善について明らかにするとともに, 装置面での整備, 開発を行ってきた。⁴⁻¹¹⁾そして, 前報¹²⁾では, 各種雰囲気条件のもとで時間および空間分解分析が可能な本格的な LMA システムを開発し, このシステムを用いて, レーザ生成プラズマの発光特性に与える雰囲気ガス (アルゴン,

ヘリウム, 空気) とレーザエネルギーの影響について明らかにした。その結果, スペクトル線強度の増大にはアルゴン雰囲気中でレーザエネルギーを大きくすることが有効であることがわかった。しかし, アルゴンはヘリウムや空気に比べてバックグラウンドが大きいので, L/B 比 (スペクトル線強度とバックグラウンドの比) の点で必ずしも有利とはならない。実際の分析に際しては, スペクトル線強度が強かつ大きな L/B 比が得られる分析条件は極めて有用であり, この条件が達成できれば LMA の分析性能, 特に検出限界の大幅な向上が期待できる。ところで, L/B 比の改善にはスペクトルの空間および時間分解測定が有効なことが知られている。¹³⁻¹⁵⁾

そこで, 本論文では, 最も強いスペクトル線強度が得られるアルゴン雰囲気中で, 空間および時間分解の手法を用いてバックグラウンドを分離, 減少することにより L/B 比を改善し, 得られた結果から LMA の検出限界の向上に最適な分析条件を明らかにする。

*リコーエレメックス株式会社 (Ricoh Elemex Co. Ltd.)

**電気工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical Engineering)

***電子工学科 (Department of Electronic Engineering)

2. 実験装置と方法

実験には著者らが開発した LMA システム (前報¹²⁾を参照) を使用し, 装置および動作条件を Table 1 にまとめて示した。レーザ光は, 焦点距離 50mm の対物レンズにより試料上に集光照射し, このとき生ずるクレータ径は約 100 μ m であった。レーザ生成プラズマはレーザ光軸と直角方向から観察し, 集光レンズ ($f=50$ mm) により 1:1 で光ファイバーの入射面に置かれたアパーチャ (2mm ϕ) 上に結像した。発光プラズマの空間分解測定は, 光ファイバーを集光レンズの結像面で移動することにより行った。光ファイバーの出力側は二分岐となっており, 一方はスペクトロメータ (JSG-125) へ, 他方はモノクロメータ (P-250) へ接続されている。スペクトル検出器として, JSG-125 型分光器にはイメージンテンシファイア付きフォトダイオードアレイ (PDA) を使用した。この PDA はゲート機能付きで, 遅延時間およびゲート時間はともに 150ns~1sec の範囲で設定でき, 当研究室で製作したパルスジェネレータからのトリガー信号で制御することにより, スペクトル線強度の時間分解測定を行った。P-250 型分光器の検出器には光電子増倍管を

使用し, その出力信号をデジタルオシロスコープに送り, 発光スペクトルの時間変化を測定した。

本実験では, PDA の露出時間は 0.5sec に設定した。そして, 連続する 5 ショットのレーザによる発光強度を積算して 1 回の測定値とし, その 3 回の測定値を平均してスペクトル線強度を求めた。雰囲気ガスはアルゴンを使用し, 圧力は 760~1Torr の範囲で変化させた。試料には, ニラコ社のニッケル合金 (Ni, 60.5%; Cr, 23%; Fe, 14.1%; Al, 1.4%; 他元素 < 0.5%) を使用し, その成分元素のアルミニウムを分析した。なお, 試料ステージはステッピングモータにより回転させ, レーザショット毎に新しい試料表面を分析した。

Table 1 Apparatus and operating conditions

Q-switched Nd:YAG laser

HY-400 (Lumonics); energy: 90 mJ/pulse; width: 10 ns; repetition rate: 10 Hz; wavelength: 1064 nm.

Spectrometer

JSG-125 (JEOL); modified Czerny-Turner; focal length: 1.25 m; grating: 1200 grooves/mm; reciprocal dispersion: 0.62 nm/mm.

Monochromator

P-250 (Nikon); parabolic optics; focal length: 25 cm; grating: 1200 grooves/mm; reciprocal dispersion: 3 nm/mm; detector: photomultiplier tube R306 (Hamamatsu photonics).

Photodiode array detector system

DARSS system (Tracor Northern); detector: TN-6144, 1024 elements (element size, 25 μ m $\times$ 2.5 mm) with microchannel plate image intensifier (18 mm dia.), spectral range: 11 nm, gateability: 150 ns; controller: SK-296 (Seki Technotron), 12 bit A/D.

Digital oscilloscope

DL-1200 (Yokogawa); sampling speed: 100 MS/s.

Vacuum gauge

VA-2076S-2 (Okano Works); semiconductor pressure transducer

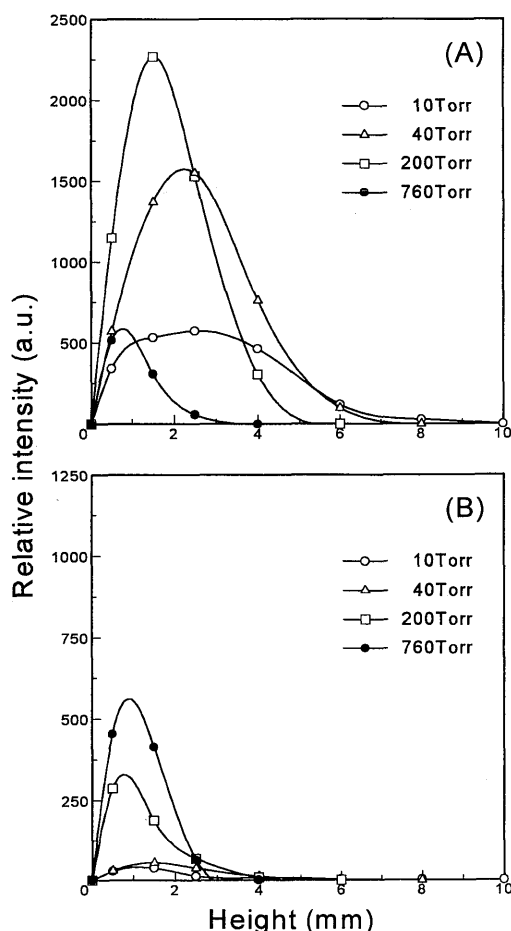


Fig. 1 Time-integrated emission intensities of (A) the Al (I) 396.15-nm line and (B) the background at 395.57nm measured at different argon pressures as a function of the observation height above the sample surface.

3. 結果と考察

レーザ生成プラズマの発光強度の空間分布特性は雰囲気ガスの圧力に著しく影響される。そこで、最も強いスペクトル線強度が得られる条件を見出すために、種々のアルゴンガスの圧力のもとで測光高さを変えて発光スペクトル線の時間積分強度を測定した。Fig.1(A)はその結果で、スペクトル線はアルミニウムの共鳴線 Al(I) 396.15nm である。ガス圧が大気圧 (760 Torr) から減少するにつれてスペクトル線強度も増大し、最大の強度が得られる高さは試料の上方へ移動することがわかる。しかし、さらに減圧していくと、発光領域は広がるものの強度は逆に減少する。最も強いスペクトル線強度が得られるのは、ガス圧力が 200 Torr で、測光高さが試料上方約 1.5mm のときであった。一方、このときのバックグラウンド (395.57nm) の変化の様子を Fig. 1(B) に示す。バックグラウンドは試料表面近傍で強く発光しており、発光強度は大気圧で最も強く、ガス圧力の減少とともに低下していくことがわかる。

Fig.2 は、Fig.1(A) (B) の結果を用いてスペクトル線強度とバックグラウンドの比、すなわち L/B 比を求めた結果である。L/B 比が極めて小さい大気圧の場合を除けば、測光高さ 2.5mm 付近で L/B 比が大きくなっている。最大の L/B 比 (25.8) が得られるのは、ガス圧が 40 Torr, 測光高さが 2.5mm のときで、この値はスペクトル線強度が最大となる条件 (200 Torr, 1.5mm) のときの L/B 比 (11.2) に比べて 2 倍以上大きくになっている。

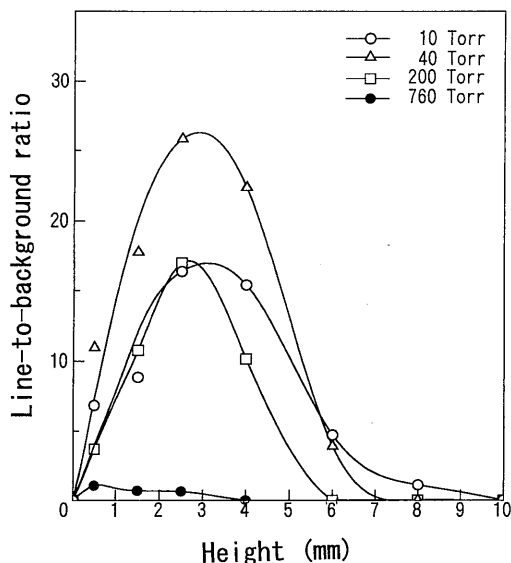


Fig. 2 Variations of the line-to-background ratio for the Al(I) 396.15-nm line as a function of the observation height from the sample surface at different argon pressures.

Fig.3 はレーザ生成プラズマの発光スペクトルとその時間変化を測定した結果の例である。(A)は 396.15nm での信号 [Al(I) 396.15nm+バックグラウンド], (B)はバックグラウンド成分 (395.57nm) である。バックグラウンドはパルス状の発光となっており、レーザ照射直後から数 μ s 以内に発光は終了している。両者を比較すると、

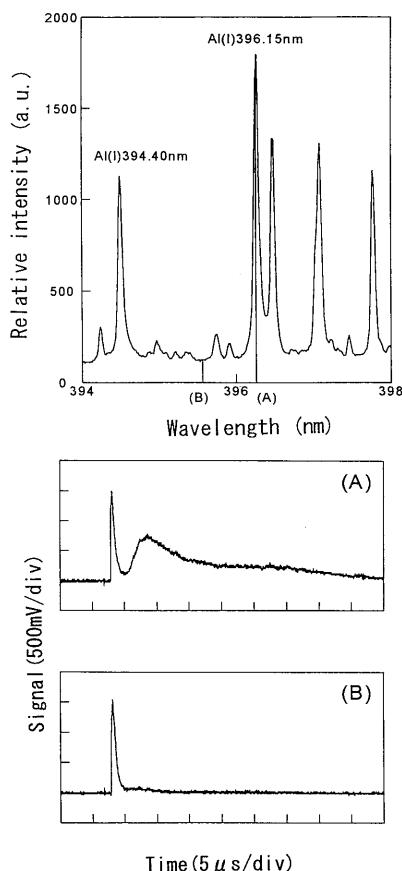


Fig. 3 Emission spectrum of laser-induced plasma and temporal profiles of the emission intensities (A) at 396.15nm [Al(I) line plus background] and (B) at 395.57nm (background only) observed in argon at a pressure of 270 Torr.

(A)における発光初期の部分はほとんどバックグラウンド成分であることがわかる。したがって、時間分解の手法を用いて信号取り込み開始時間を遅延させることによりバックグラウンド成分が分離、減少でき、L/B 比の改善が期待できる。

LMA の検出限界の改善には、スペクトル線強度が強いかつ L/B 比を大きくすることが必要である。そこで、最大のスペクトル線強度が得られる条件 (200 Torr, 1.5mm) のもとで、レーザプラズマの時間分解測定を行っ

た。ゲート (信号積分) 時間は $60\mu\text{s}$ 一定とし, 信号取り込み開始の遅延時間を $1\sim 15\mu\text{s}$ の間で変化させた。Fig. 4 は時間分解により得られた L/B 比とスペクトル線強度を横軸に遅延時間をとってプロットしたものである。

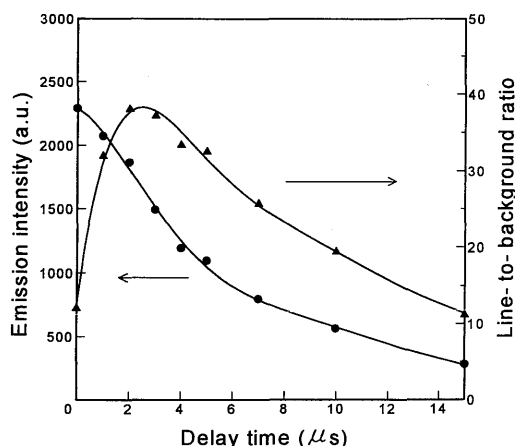


Fig. 4 Dependence of the line-to-background ratio and the emission intensity for Al(I) 396.15-nm line on the delay time. Argon pressure : 200 Torr, observation height : 1.5mm above the sample surface.

Table 2 Comparison of the optimum analytical conditions obtained for argon and helium atmospheres.

	Pressure (Torr)	Delay time (μs)	Observation height (mm)	Spectral line intensity (a.u.)	Line-to-background ratio (LBR)
argon	200	2	1.5	1,863	38.1
helium	200	1	2.5	405	16.4

この結果から, L/B 比は遅延をかけることにより上昇し, 遅延時間 $2\mu\text{s}$ 付近で最大となり, その後減少していることがわかる。このときの最大の L/B 比は遅延をかけない場合に比べて約 3 倍改善され, しかも Fig.2 でガス圧 40Torr, 測光高さ 2.5mm のときに得られた L/B 比の約 1.5 倍となっている。一方, スペクトル線強度も遅延をかけることにより減少するが, 遅延時間 $2\mu\text{s}$ のときの強度は遅延をかけない場合に比べてはわずか 18 % 減少しているだけである。以上得られた結果を Table2 に示す。比較のために, ヘリウム雰囲気中で同様な実験を行って得られた結果も示してある。アルゴン雰囲気中では, ヘリウムの場合に比べて, L/B 比は 2 倍以上, スペクトル線強度は 4 倍以上大きいことがわかる。

以上の結果から, 減圧アルゴン雰囲気中で空間および時間分解測光を行うことにより, L/B 比が大きくかつ強いスペクトル線強度が得られ, 検出感度の大幅な向上が期待できることが明らかとなった。

4. 結 言

LMA の検出限界の向上に必要なスペクトル線強度が強くかつ L/B 比が大きな最適な分析条件を見出すために, 空間および時間分解測光法を用いて, 減圧アルゴン雰囲気中で生成されるレーザプラズマの発光特性について調べた。その結果, 200Torr のアルゴン雰囲気中で, 試料表面からの測光高さ 1.5mm のときに最も強いスペクトル線強度が得られ, しかもレーザ照射後 $2\mu\text{s}$ の遅延をかけてスペクトル測定することによりバックグラウンドを分離, 減少することができ, L/B 比が改善できることが明らかとなった。したがって, ここで得られた最適条件のもとでアルミニウムを分析すれば, 大幅な検出限界の向上が期待できる。なお, スペクトル線とバックグラウンドの発光強度およびその時間変化は分析元素によって異なるため, 現在, 種々の元素について最適な条件を確立するための実験を計画中である。

参 考 文 献

- 1) K. Laqua: *Analytical Laser Spectroscopy*, ed. N. Omenetto (Wiley, New York, 1973) p. 47.
- 2) E. H. Piepmeier: *Analytical Applications of Lasers*, ed. E. H. Piepmeier (Wiley, New York, 1986) p. 627.
- 3) L. Moenke-Blankenburg: *Laser Microanalysis* (Wiley, New York, 1989) p. 1.
- 4) 葛谷幹夫, 三上孝義, 三上修: 分光研究 **35**, 405 (1986).
- 5) M. Kuzuya T. Mikami, and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn. **36**, 123 (1987).
- 6) M. Kuzuya T. Mikami, and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn. **36**, 333 (1987).
- 7) M. Kuzuya and O. Mikami: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1568 (1990).
- 8) M. Kuzuya and O. Mikami: J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 493 (1992).
- 9) 葛谷幹夫, 三上孝義, 三上修: 中部大学工学部紀要 **25**, 49 (1989).
- 10) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn. **41**, 327 (1992).
- 11) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami: Appl. Spectrosc. **47**, 1659 (1993).
- 12) 松本 斉, 葛谷 幹夫, 三上修: 中部大学工学部紀要

- 29, 55 (1993).
 13) E. H. Piepmeier and H. V. Malmstadt: Anal. Chem. **41**, 700(1969).
 14) R. H. Scott and A. Strasheim: Spectrochim. Acta **25B**, 311(1970).
 15) F. Leis, W. Sdorra, J. B. Ko, nad K. Niemax: Mikrochim. Acta (Wien) II, 185(1989).