

## レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法

## Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

## 1. はじめに

LA (laser ablation) とは、固体試料にレーザー光を照射しそのエネルギーで試料を蒸発・微粒子化するもので、レーザー光の制御により微小域 ( $5\mu\text{m}$  ～) や極表面試料の微粒子化が可能な技術である。一方、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、電子温度が約 9 000 K に達するプラズマをイオン源とした質量分析装置である。その最大の特長は高感度で定量性が高いことにある。たとえば、水溶液試料では ppt (絶対量で fg) の検出能力を持ち、環境試料や電子材料などの極微量成分の定量分析に利用されている。

この LA 法と ICP-MS 法を結合させた LA-ICP-MS とは、レーザーにより試料を微粒子化しながら超高感度な ICP-MS で連続的に分析する技術であり、本報ではその特長を活かした局所・表面分析および固体試料の直接定量分析について紹介する。

## 2. 装置の構成

LA-ICP-MS 装置は、Fig. 1 に示すように微粒子生成部、搬送部、分析部とで構成する。

微粒子生成部を Photo 1 に示す。試料は、アブレーションセルにセットし、分析箇所を CCD カメラにより観察し、調整する。次に、目的に応じたレーザー照射条件 (スポットサイズ、レーザー出力、レーザー走査法) で、Ar キャリヤガス中で試料を蒸発・微粒子化させる。生成した微粒子は、Ar ガスとともに ICP 質量分析計に導入し、高温プラズマでの二次励起によりイオン化して、四重極質量分析計で質量



Photo 1 Laser ablation system

分析を行う。

レーザーの主な仕様は、レーザー波長：213 nm (Nd : YAG 1 064 nm の第 5 高調波)、平均出力：約 2 mJ、レーザースポット径：5~160  $\mu\text{m}$  (仕様モード変更の場合、20~400  $\mu\text{m}$ )、繰り返し発振周波数：1~20 Hz、スキャン速度： $\mu\text{m/s}$  オーダーで任意に可変である。この紫外線レーザーを用いることで、適用材料の拡大や定量性の向上、局所・深さ方向分析が可能となっている。

## 3. LA-ICP-MS の特長

LA-ICP-MS の特長をあげると次のとおりである。

- (1) 高感度・迅速分析
- (2) 広いダイナミックレンジ
- (3) 多元素同時分析が可能
- (4) あらゆる種類の固体材料について直接分析が可能 (導

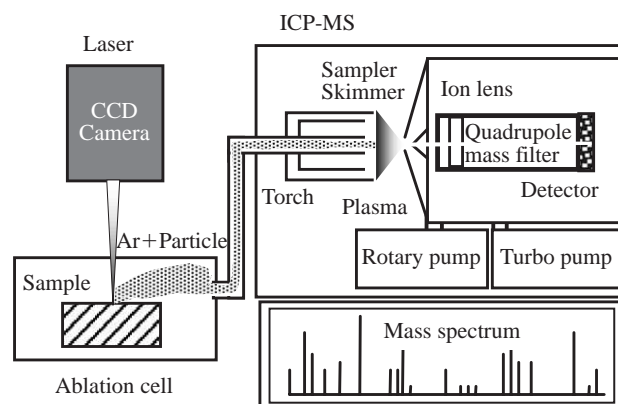


Fig.1 LA-ICP-MS Instrument

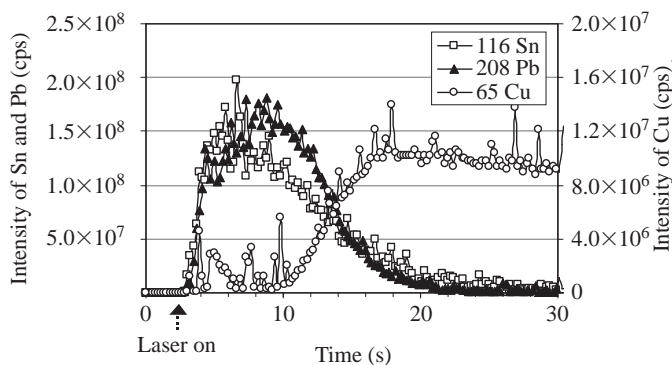


Fig. 2 Local area analysis of sluhori solder weld

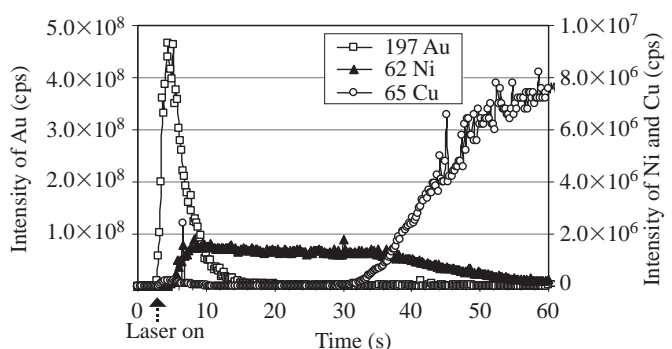


Fig. 3 Depth profiling of connector terminal

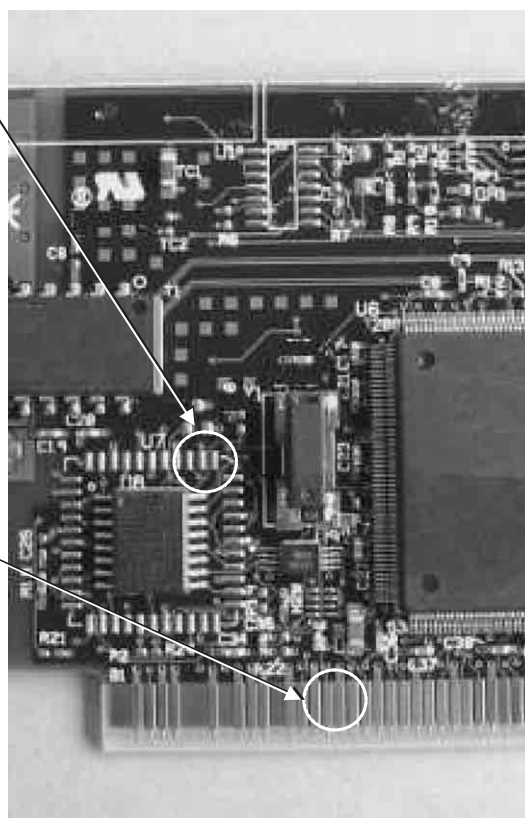


Photo 2 Printed wiring board

電, 非導電)

- (5) 前処理がほとんど不要
- (6) 局所分析・表面分析が可能

以下、実試料でのアプリケーション例を用いて、その特長を示す。

#### 4. アプリケーション例

##### 4.1 局所・表面の分析

Photo 2 のプリント基板を LA-ICP-MS で分析し、得られた時間-イオン強度曲線を Fig. 2 と 3 に示す。Fig. 2 はスルーホールはんだ溶接部にレーザー照射し分析した例で、30 s 程度の測定で Cu 配線上に Sn-Pb はんだで接合されている様子が分かる。また、測定イオンの強度比より濃度の推定が可能であり、溶接はんだは Pb 含有率 30% と推定され、一般的なものが使用されていたことが分かった。

深さ方向分析の例としてコネクタ端子部の測定結果を Fig. 3 に示す。コネクタ端子は、Cu 配線上に Ni および Au 処理が施されていることが分かった。

また、ガラス試料を用いて、レーザー照射によるスパッタ深さを調べた。標準的な照射条件において、1 回照射あたりのスパッタ深さは  $0.2 \mu\text{m}$  であり、照射条件を制御すれば  $< 0.1 \mu\text{m}$  の深さ分解能で表面分析が可能と考えられる。

##### 4.2 材料中の有害元素分析 (WEEE および RoHS 規制への対応)

LA-ICP-MS は、ガラス・セラミックス・金属などの無機材料はもちろん、プラスチックなどの有機材料の固体直接分析も可能である。ポリエチレン標準物質を用いて、有機材料中の重金属類の定量性を検討した。市販の標準物質を用いて作成した検量線の一例を Fig. 4 に示す。また、この検量線を用いて、(社)日本分析化学会製標準試料を分析した結果を Table 1 に示す。本法により得られた測定値は、認証値と良く一致していた。

このような検量線を用いた定量分析はもとより、各イオ

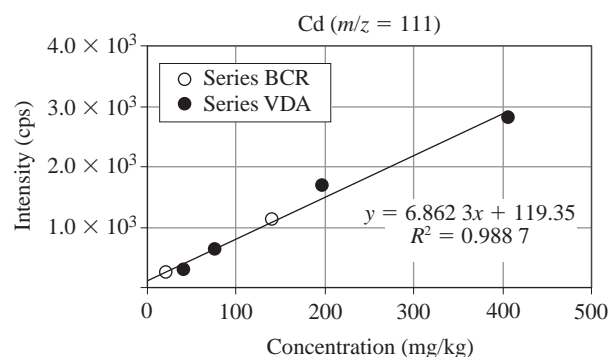


Fig. 4 Calibration curve of Cd in polyethylene

Table 1 Analytical results of the JSAC\* Plastic Standard Materials by LA-ICP-MS

(mg/kg)

Sample number	Element							
	Pb		Cd		Cr		Hg	
	Certified	LA	Certified	LA	Certified	LA	Certified	LA
A 0611	< 1.0**	1.4	< 1.0**	1.0	< 1.0**	3.8	—	—
0612	26.1	34.1	4.5	4.1	25.5	33	—	—
0613	54.6	68.3	10	9.9	52	62	—	—
0614	106.8	113.5	23.8	23.8	98.6	101.3	—	—
0615	202.2	193.3	43.4	50.6	212.8	191.3	—	—
B 0601-1	10.4	14	4.8	4.1	9.8	14.5	1.1	0.9
0602-1	102	115.9	47.2	36.9	99.8	111.6	11.8	14.0

\* The Japan Society of Analytical Chemistry

\*\* Reference value

A: Disk sample (The shock crushing sample is used.)

B: Chip sample

ンの強度比や、これに各成分の感度比を考慮することで、検量線を用いない半定量分析が可能である。

## 5. おわりに

レーザーアブレーション ICP 質量分析法は、高感度かつ迅速な固体試料の直接分析技術であり、さまざまな材料の定量分析法として有用なツールである。また、従来、局所分析や表面分析には、高価な装置と高度な技術が必要なため、

分析費用が高く測定に時間を要していた。確かに、ナノレベルでの情報を得るには、高度な装置と技術が必要である。しかし、そこまでの情報は不要だが、もっと迅速・安価に分析ができないものかというニーズに対応する新技術として、今後の活躍が期待される。

〈問い合わせ先〉

JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 京浜事業所

TEL : 044-322-6208 FAX : 044-322-6528

E-mail : keihin-com@jfe-tec.co.jp