

レーザーアブレーション原子蛍光 (LAAF) 分光法による超微量元素の分析 Trace Element Analysis

by Laser Ablation Atomic Fluorescence (LAAF) Spectroscopy

前田三男・興雄司・木寺信隆

MAEDA Mitsuo, OKI Yuji, and KIDERA Nobutaka

九州大学工学部

Faculty of Engineering, Kyushu University

A new type of very sensitive method to make the trace element analysis in pure water, LAAF (Laser Ablation Atomic Fluorescence) spectroscopy, is proposed and demonstrated. In this LAAF spectroscopy, atomic detection by laser induced fluorescence (LIF) is combined with the atomizer using the excimer laser ablation technique. For sodium atom, a detection limit of 6 ppt is demonstrated by this method in a vacuum chamber.

1 はじめに

水の中の各種不純物元素の定量分析は広い用途を持ち、これまでフレーム原子吸光分析法が最も広く使われてきた。しかし、ppb(=ng/ml) オーダーの検出には感度不足で、より高い感度を必要とする場合には、グラファイト炉を用いた原子吸光分析法や ICP 質量分析法などが使われるようになってきている。これらの方法では、多くの元素で 1ppb 以下の検知感度が得られるが、原子力や半導体工業等からはさらに 1ppt(=pg/ml) 以下の超高感度分析も要求されてきている。レーザー誘起蛍光 (LIF) 法は極めて高感度の原子検知法として従来から知られており、¹⁾これを水の分析に適用した例も多い。我々は先にマイクロ波放電を使ったフレームレス原子化装置に LIF を適用して各種元素の分析を試みた。²⁾これらの方式の検知感度は一般に ppb 以下にはなるものの、必ずしも現在最高の分析感度には達していない。LIF の検知能力から推定するなら、1ppt 以下の検知感度は不可能ではないと思われるが、これまでの報告がそれに達していない理由は従来の原子化装置が必ずしも LIF に適していないためと考えられる。

本研究で我々はエキシマーレーザーアブレーションを LIF の原子化に用いる新しい手法を提案し、レーザーアブレーション原子蛍光 (Laser Ablation Atomic Fluorescence : LAAF) 分光法と名付け、その検知下限に若干の理論的・実験的考察を行なった。エキシマーレーザーを用いたアブレーション法は、ポリマー加工や高温超伝導膜生成など有力な光プロセス技術の一つとして注目されているが、分析用の原子化装置として使った場合、短時間ながら高い密度の原子が生成できること、背景光を少なくできる可能性があること、などのため従来に無い高い検知感度が期待できる。

2 LAAF 分光法の原理と特徴

LIF で原子の検知を行なう場合、背景光や迷光が十分小さな場合には、CW 励起では $10^4 \sim 10^6$ 原子/cm³、パルス励起でも $10^6 \sim 10^7$ 原子/cm³ の検知下限は比較的容易に達成できる。しかしながら分析に適用した場合、フレームやプラズマなどの背景光、周囲ガスによる脱励起などのため、検知下限はもっと高い密度レベルになっている。もう一つの問題は、多くの元素と測定するためには広い波長域に対応できるレーザーが要求され、通常パルス幅が 10ns 以下のパルス色素レーザーが用いられる点である。この種のレーザーはピークパワーは大きいけれどもデューティー比は低い。LIF 強度は低いパワーレベルで飽和するため、CW 励起に比べて収集できる LIF 光子数がかなり小さくなってしまふ。その意味で、パルスレーザー励起の LIF 計測では、レーザーと同期して瞬間的に高密度の原子を生成するような原子化法が適している。

Fig.1に LAAF 分光法の概念図を示す。少量の試料水をタングステンステージ上に滴下し、これを乾燥後、エキシマーレーザー光を照射すると試料はアブレートされ、さらに原子化されて空中に放出される。その時適当な遅延時間をかけて

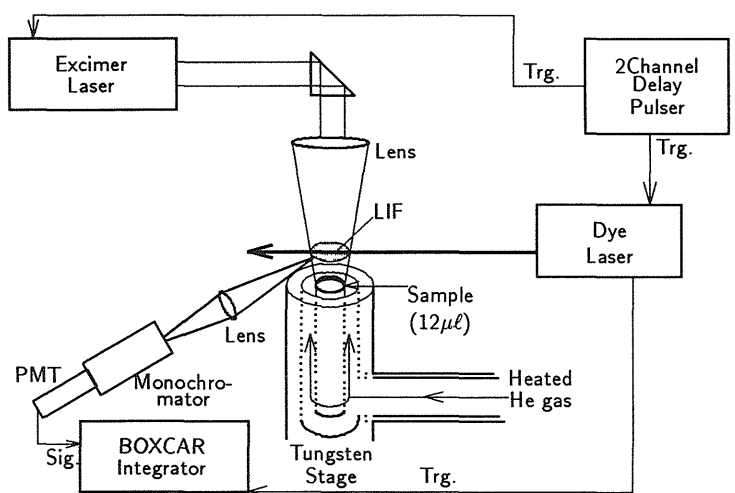


Fig.1: Configuration of LAAF spectroscopy

色素レーザーを照射し、LIFを検知する。実用的には大気圧中で分析できた方が試料の注入が容易であるので、ステージ自体を熱 He ガス流内におくなどして大気圧 He 中での測定も試みた。

LAAF 分光法の特徴は次のとおりである。

- 1). エキシマーレーザーを用いれば高い効率で瞬時にステージ表面の試料を原子化できる。
- 2). 真空あるいは He 中で実験を行えば、雰囲気との化学反応は押さえられ、衝突による脱励起も少ない。
- 3). したがって拡散が主な散逸機構となるが、アプレート後短時間の間は高密度の原子が保持されるので、パルスレーザー励起に適している。
- 4). エキシマーレーザー光の散乱は遅延時間と帯域フィルターによって除くことができ、背景光がほとんど無い状態で LIF 計測ができる。

3 原子生成量の見積り

以上の LAAF 分光法の特徴をより定量的に裏付けるため、アブレーションによって生成される原子密度の計算を行なった。真空中で 1ppt の Na を含む水 $12\mu\text{l}$ を滴下した場合を考える。アブレーションによって生成される原子の時間・空間分布を計算するために、次のような近似を行なった。(1) 試料はステージの一点から一発のレーザー光によって瞬時にアプレートされる、(2) その時の原子化効率は 100% とする、(3) アプレートされた原子の角度分布は \cos 則に従い、ある温度で与えられるマクスウェル分布で一方向に進行するような速度分布を持つ。このうち (1)(2) の効率は現実には 100% ではないので、この見積もりは生成できる原子の最大値を計算したことになる。(3) については、我々は最近 YCBO 高温超伝導膜のレーザーアブレーションによる生成に関して LIF 法による詳細な計測を行ない、このような仮定が成立つことを示した。^{3, 4)}

Fig.2 にマクスウェルの式で $T = 5000\text{K}$ とした時、ステージ上高さ 7mm と 18mm で計算した原子の速度分布 (点線) と TOF (Time of flight) の実験により求めた速度分布 (実線) との比較を示す。TOF というのはエキシマーレーザーと色素レーザーとの間の遅延時間で、LIF によりその時の Na 密度が決定できる。波尾の遅い速度分布成分に若干相違が見られるが、ほぼ上述の仮定が正しいことがわかる。

Fig.3(a),(b) に真空中で 1ppt, $12\mu\text{l}$ の試料をアプレートした時、ステージ上高さ 5mm と 13mm での Na 原子密度の時間・空間分布を示す。高さ 5mm ではアプレート後 $1.2\mu\text{s}$ に約 5mm の範囲で 10^9cm^{-3} 以上の原子密度が得られるのに対して、高さ 13mm では約 $3\mu\text{s}$ 後に 10mm の範囲で 10^8cm^{-3} 以上の密度となっている。このように、原子は初期の速度分布によって飛び散っていくので、高さが高くなると体積は増すが密度は下がる。しかし、瞬間的にはかなり高い原子密度が得られていることがわかる。

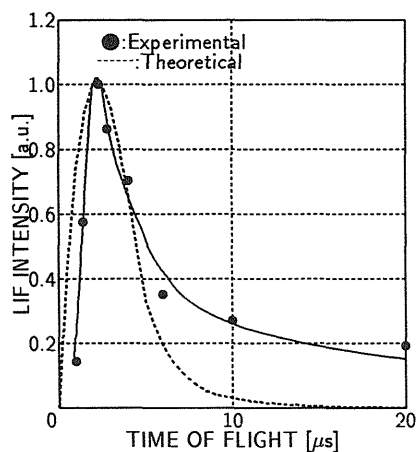
我々のこれまでの経験によれば、パルスレーザーを用いた LIF の実験では、たとえば Na セルなど背景光と迷光が十分少ない対象についての検知下限は $10^6 \sim 10^7\text{cm}^{-3}$ となる。もし LAAF 分光法の絶対検知下限を 10^7cm^{-3} と仮定したら、上述 (1)~(3) の仮定が成立つ場合には 0.01~0.1ppt の検知下限が期待できることになる。これによって LAAF 分光法の高感度性が証明された。

大気圧中では、アプレートした原子はひんぱんに衝突を繰り返すため、このモデルは使えない。この場合については後に考察する。

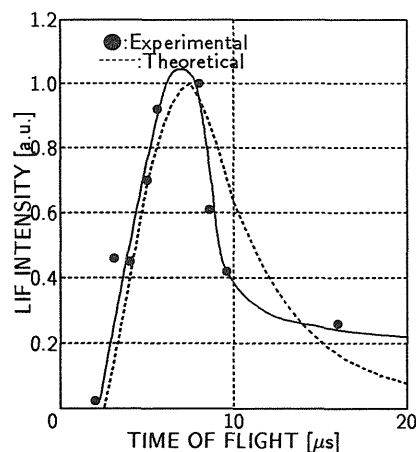
4 実験

4.1 真空中での LAAF 実験

実験はまず真空中で $12\mu\text{l}$ の Na 試料について行なった。色素レーザーは N_2 レーザー励起で⁵⁾パルス幅 4ns、波長 589nm とし、LIF も同一波長で観測した。LIF はレンズで集光し、紫外カットフィルターを通して光電子増倍管で受光した。波形はエキシマーレーザー照射時の散乱光を避けるため、ボックスカー積分器を通し、コンピューターに取り込んでいる。



(a)



(b)

Fig.2: Theoretical and measured TOF velocity distributions of Na atoms at height of 7mm (a) and 18mm (b)

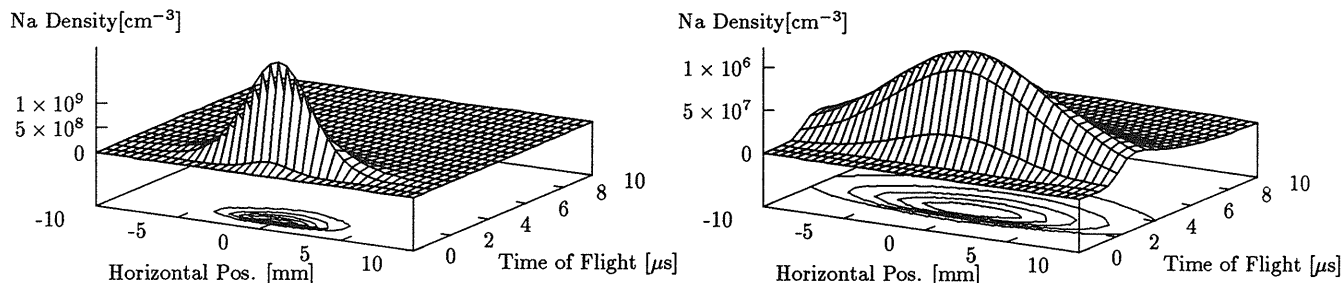


Fig.3: Calculated space-time distribution of Na atom density by ablation at a height of 5mm(a) and 13mm(b).

アブレーション用のレーザーとしては ArF(193nm) または KrF (249nm) レーザー光をレンズで $2 \times 4\text{mm}^2$ に絞ってステージに直角に上方から照射した。ステージの直径は 2mm だったので、レーザー光は全面をカバーできている。Fig.4は KrF レーザー (200mJ) を照射した時のショット毎の LIF 信号強度を示す。3 ショット程度で LIF 信号が減衰しているのは、アブレーションが、1~2 ショット程度で完了していることを示す。

今回の測定では色素レーザービームの高さを 13mm, ビーム系は約 2mm, 出力は $5\mu\text{J}$ 程度とした。遅延時間はこの高さに対する最適値 $6\mu\text{s}$ に固定し、ボックスカー積分器で 1 ショット毎の出力を取り込んだ。Na 100ppt での信号例を Fig.5に示す。この時溶媒に使用した純水のみでも図のように約 10ppt に相当する Na 分の信号が観測されている。実験に使用した純水は、市販の蒸留水を 2列直列のイオン交換樹脂を通して循環させておいたものより直接採取している。試料水を滴下しない場合には信号は観測されなかった。その時のノイズ成分は主に KrF 照射時の散乱光と色素レーザーの迷光であった。前者は紫外カットフィルターで除かれるが、ステージなどに当たって可視部の蛍光に変換された成分が混入していると思われる。どちらの光もステージによる散乱が大きいので、色素レーザーのビームの高さを下げると増加する。Fig.3で (a) と (b) を見比べると分かるように、ビームの高さは低いほど大幅に感度が上昇するので、ステージの散乱を少なくする工夫をすともっと検知下限が下げられる可能性がある。

今回得られた LIF 信号のデータから、 $S/N=2$ になる検知下限を求めると 6.3ppt となった。注入量がわずか $12\mu\text{l}$ なので、これは Na 原子の重量としては 75fg にすぎない。しかしながら、この値は当初の計算値よりまだ大きいので、今後さらに SN 比の改善を行なって行きたい。

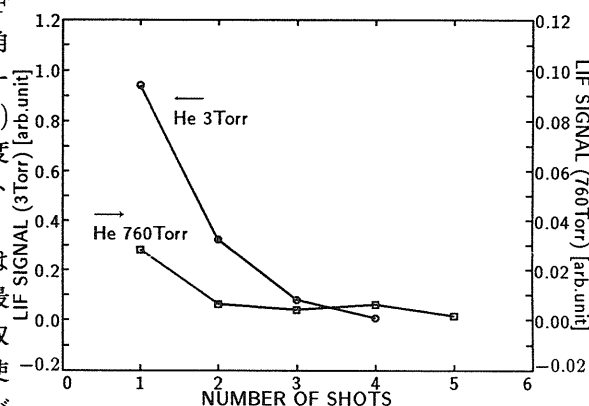


Fig.4: LIF intensity for each KrF laser shot

4.2 大気圧 He 中での LAAF 実験

以上は約 30mTorr 以下の真空中で行なった実験である。Fig.1に示すように、大気中で熱 He をステージの回りに流しながら同様の LAAF 実験を行なうと、LIF 蛍光が非常に小さくなるとともに高さ 3mm 以上ではほとんど検知できなくなった。真空中に若干残留ガスがあると、1~3Torr 程度でも LIF 信号の低下と同時に、TOF 速度分布が遅くなっていくのが観測された。Fig.4によれば、He 圧が大気圧と 3Torr の場合の LIF 信号強度は比は 1:40 であった。圧力が変わると測定した高さや遅延時間なども異なるので、この比率からいちがいに単純に感度比を評価することは困難であるが、真空中に比べ大気圧 He 中での LAAF 分光の感度はおよそ 2 桁以上低下しているように思われる。

しかしながら、Fig.4が示す様に、大気圧中でもアブレーションは2~3ショットで完了する。また我々は先に1気圧のHeを封じたNa蒸気セルと真空のNa蒸気セルにおけるLIF強度の比較から、1気圧のHeによるNa-LIFのクエンチは50%程度であることを示している。⁶⁾したがって、上述のLIF信号の低下は単純なクエンチでは説明できない。

我々のグループは最近YCBOセラミックスのレーザーアブレーションで生じたYO分子の、0.1~1Torr程度のO₂緩衝ガス中での輸送現象をTOF-LIF分光法で詳細に観測し、次のような結論を得た。^{7,8)}すなわち分子は緩衝ガスと衝突を繰り返しつつ急速に減速し、数十mm飛んで並進運動量を失う。それと同時に熱拡散によって広がり、密度は急激に低下する。

このモデルは今回の場合にもあてはめることができる。今回は更に圧力が2桁も高いので、1mm以下のレンジで同じことが起こる。したがってLIF信号が低下する最も大きな原因は、Na原子がHe衝突して減速し、拡散によって失われるのが一番大きいと考えられる。

この散逸を防ぐには、アブレーションと同時に高速のHeジェットをアブレート方向と同じ方向に吹き付けることである程度防ぐことができるものと考えられる。もし、ジェットのHe速度を音速とした場合、Na原子の初速度はFig.2によれば音速の8倍にも達しているため、お互いの衝突は避けることはできない。しかし、Heガスとともに10~20 μ sで数mm離れた観測位置までNa原子を輸送することができるので、散逸はかなり押さえられるであろう。このようなHeジェットはパルスレーザーと同期して開閉するノズルによって容易に作製できる。

5 むすび

エキシマーレーザーアブレーションを蛍光分光分析の原子化に利用するLAAF分光法を提案し、その高感度性について考察した。真空中の実験ではこれまでにNa原子について6.3pptの検知感度が得られた。しかし、大気圧下ではNa原子の輸送に問題があり、十分な感度が得られていない。今後は上昇のHeジェットを適用してその問題の解決を図るとともに、SN比を改善してのさらなる高感度化も試みたい。

参考文献

- [1] 前田三男, 松本三千人, 宮副泰: 応用物理, **46** (1977), 1186-1194.
- [2] 興雄司, 田代英二, 谷智洋, 本田親久, 前田三男, 二見博, 泉順, 松田桂一, 長谷川芳夫, 北田俊信: 九州大学工学集報, **65** (1992), 17.
- [3] Okada, T., et al.: *Appl. Phys.*, **60** (1992), 941.
- [4] Okada, T., et al.: *Japan J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 367.
- [5] 興雄司, 宇田尚典, 本田親久, 前田三男, 長倉正昭, 長谷川芳夫, 森本敬, 泉順: レーザー研究, **18** (1990), 79-83.
- [6] Oki, Y., Ichitubo, S., Honda, C., Maeda, M., Tanoura, S., Morimoto, T. and Izumi, J.: *Bunko Kenkyuu*, **38** (1988), 21-27.
- [7] Okada, T., et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992), 2368.
- [8] Kumuduni, W. K. A., et al.: *Appl. Phys.*, **32** (1993), 271.

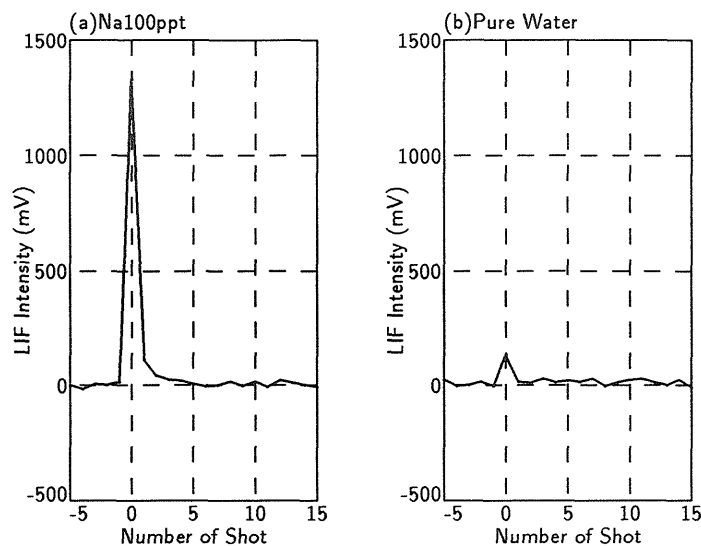


Fig.5: An example of LIF signal by BOXCAR integrator at Na concentration of 100ppt and pure water