

## ● レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)の紹介

TN517

### Introduction of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

#### [概要]

レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)は、高エネルギーの短パルスレーザー照射によって微小域の成分定性を行う分析手法です。また LIBS は、試料の断面作製や分解といった前処理が不要である点、かつ比較的高感度で深さ方向や 10 mm 角以上の広い面積を短時間で測定できる点にメリットがあります。

本稿では微量元素分析、深さ方向分析、元素マッピングの事例を紹介します。

Keywords: 受託分析、表面分析、発光分析、元素分析、レーザーアブレーション

#### [装置の原理と仕様]

Fig. 1 に LIBS の測定原理を、Table 1 に装置仕様を示します。レーザーが照射された箇所は、アブレーション現象が生じることで瞬時にエネルギー励起状態となって、熔融・微粒化およびプラズマ発光のプロセスを経た後、物理的に削られてスポットが形成されます。このプラズマ発光が冷却安定化する過程において、削られたスポットの成分元素に由来する様々な波長の光が放出され、この放出光を分光して検出強度を波長に対しプロットすることで LIBS スペクトルが得られます。

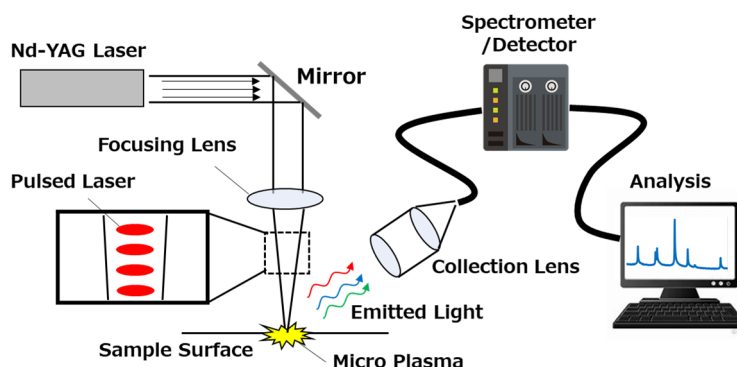


Fig. 1 Mechanism of LIBS analysis

Table 1 LIBS Specifications

検出元素*1 Detectable element range	${}^1\text{H} \sim {}_{92}\text{U}$
検出下限 Limit of detection	数 ppm ~ 数百 ppm 程度 (元素によって異なる) A few ppm ~ A few hundred ppm
レーザースポット径 Spot size	$\phi$ 50 ~ 200 $\mu\text{m}$
測定雰囲気*2 Measurement atmosphere	Air、Ar、He
測定モード Measurement mode	点分析 Point analysis ライン分析/深さ方向分析 Line/Depth profile analysis 2D 元素マッピング 2D Mapping analysis
最大試料サイズ Maximum sample size	80 mm × 80 mm × 20 mm
測定面積 Measurement area	最大 60 mm 角程度 Maximum 60 mm square

\*1 Light elements, halogens, and noble gases can be detected.

\*2 All measurements are operated at room temperature and under normal pressure.

**[事例 1 ガラス中の微量元素分析]**

微量元素を含むガラス試料より得られた LIBS スペクトルを Fig. 2、同試料の電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA：波長分散型 X 線分光分析) による元素分析結果を Table 2 に示します。EPMA ではガラス中に含まれる主要元素が検出された一方、LIBS では EPMA で検出された元素に加えて、Pb, Cr, Li 等の微量に存在する元素も検出されました。

LIBS は、固体試料の元素分析手法として広く用いられている EPMA や SEM-EDX (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光分析) よりも高感度で元素組成を把握することができ、微量元素の存在確認や試料間比較に有用です。

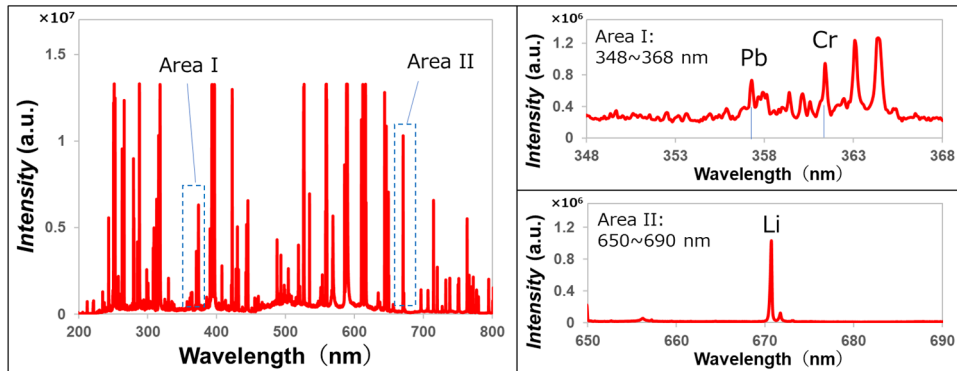


Fig. 2 LIBS spectra of the glass sample

Table 2 Semi-quantitative results of the glass sample by EPMA (Unit: mass%)

Si	O	Ca	Na	Al
47.4	39.3	8.4	4.1	< 1.0

**[事例 2 めっき試料の深さ方向分析]**

試料の表面からレーザーを連続照射し、削孔しながら LIBS スペクトルを取得することで、深さ方向の元素分布 (デプスプロファイル) を解析することができます。

Cr めっき試料のデプスプロファイル解析結果を Fig. 3 に示します。試料表面付近で Cr 強度が大きく、内部に向かうにつれて Zn が高強度の領域、さらに Fe が高強度の領域が確認されました。この結果から、試料断面は Fig. 4 に示したように、表面側から順に Cr 層(めっき)/Zn 層/Fe 層(母材)であることが推測されます。

LIBS は、分析箇所を都度断面加工することなく、試料表面から深さ方向の情報を取得できることから、多数の分析箇所を簡便かつ迅速に測定して比較することができます。

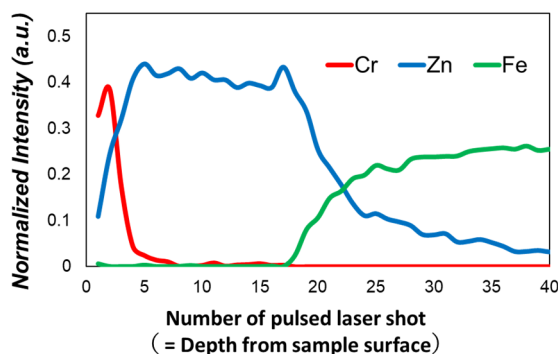


Fig. 3 Depth-profile of Cr, Zn, Fe from surface to inside of the Cr plating sample

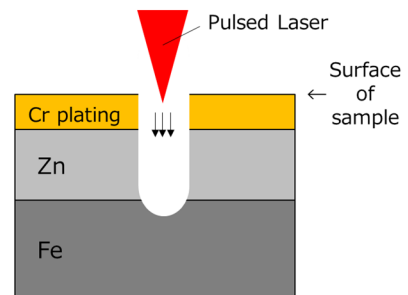


Fig. 4 Estimated cross-sectional structure of the Cr plating sample

### [事例 3 試料表面の元素マッピング/膜厚分布]

試料を X-Y 方向に走査しながらレーザーを照射することで、試料表面の元素分布を可視化（元素マッピング）することができます。

Cr めっき試料について、A：初期品および B：アルカリ溶液浸漬後の試料を作製し、試料表面全域で Cr のマッピング測定を実施しました（Fig. 5, 6）。LIBS による元素マッピング結果は、測定面における元素の検出強度分布であり、表面めっきのような薄膜表面を測定すると、検出強度がめっき膜厚に相当するため、マッピング結果から表面めっきの膜厚分布（膜厚ムラ）を評価することができます。これをもとに Fig. 6 の Cr マッピング結果を比較すると、B：アルカリ溶液浸漬後は、A：初期品と比較して端部の Cr 検出強度が小さい、すなわち Cr めっきの膜厚が薄くなっており、アルカリ溶液によって表面 Cr めっきが端部から徐々に溶解していることが示唆されました。

マッピング測定は、めっきのようなコーティングの膜厚分布のほか、不純物や腐食生成物等の表面分布、表面組成の均一性確認など、固体試料全般の元素分布評価に適用できます。

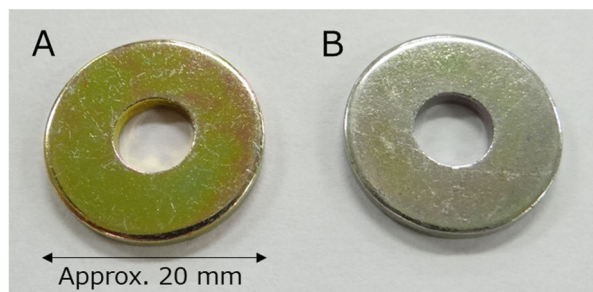


Fig. 5 Appearance of Cr plating samples

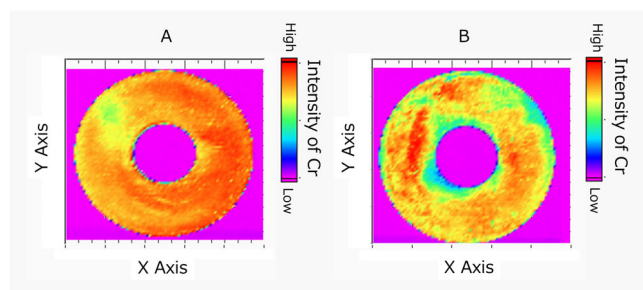


Fig. 6 Cr mapping on the surface of Cr plating samples