

レーザーアブレーション-ICP-MS による電子セラミックスの分析

電子セラミック

著者 大石 昌弘 福田 啓一 TDK株式会社テクノロジーGrp 開発研究所素材解析技術開発グループ

1. はじめに

電子セラミックスは、一般のセラミックスと同じ金 属酸化物の多結晶体ですが、精密に制御された組成、 添加物により誘電体、圧電体、磁性体として様々な 特性を持たせることができます。誘電体はチップコ ンデンサ、磁性体はフェライトを用いたトランスコ ア、チップビーズなどに用いられます。

このような電子セラミックスに要求されているニー ズとしては、小型化、軽量化、薄型化、複合化、そ して低消費電力化などが挙げられます¹⁾。例えば、電 子セラミックスとして需要の多いセラミックコンデ ンサは当初は単板型でしたが、積層化・チップ化技 術の開発により、高容量化とともに小型化が一気に 進みました。米粒よりも小さなチップコンデンサに も、わずか数ミクロンの誘電体の薄層と電極が数百 層も積層されています。携帯電話などの各種モバイ ル機器の普及には、積層セラミックチップコンデン サの小型・軽量・薄型化が大きく貢献しています。 電子セラミックスの小型化・薄型化などに伴い、材 料や部品の分析においても微小領域で高感度に組成 分析できる手法が求められています。

さらに環境分析の面でも迅速、簡便かつ高感度に分 析できる手法が求められています。電子セラミック スは主に電気・電子機器に用いられますが、近年、 電気・電子機器に対する環境関連規制は世界的に厳 しさを増しています。2006年には欧州連合(EU)内 においてWEEE/RoHS(電気・電子機器廃棄 物指令案/電気・電子機器における特定の危険物質 使用制限案)と呼ばれる規制が始まる予定です。こ の中のRoHS指令案では電気・電子機器から有害 物質である水銀、カドミウム、鉛、六価クロムなど を使用禁止としています。日本でも電子業界におい ては鉛フリー化の動きや有害物質の規制の動きが加 速しています。これらの動きに伴い、迅速、簡便か つ高感度に有害元素を分析できる手法が求められて います。

著者らは電子セラミックスの分析法としてレーザ ーアブレーション-ICP-MSに着目し、迅速、簡便か つ高感度な組成分析手法の開発を行いました。ここ では既報²⁾を解説した形で紹介します。

2. 電子セラミックスの無機分析手法

電子セラミックスの無機分析手法としては、蛍光X 線分析装置(XRF)により分析する手法、試料を溶解 して高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)もしくは高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)により分析する手法、さらに微小部の無 機分析手法としては電子線プローブマイクロアナラ イザ(EPMA)や走査型電子顕微鏡に付属したエネル ギー分散型X線分析装置などで分析する手法が一般 的です。

XRF は簡便に主成分元素と微量成分を分析できる手 法です。XRF の測定対象はバルク状試料、粉体試料、 薄膜試料等であり、様々な試料を測定することがで きます。未知試料の分析には非常に有効ですが、高 感度分析を行う場合は測定径を大きくしたり、測定

Agilent Technologies

時間を長くする必要があります。蛍光X線分析より もさらに高感度に分析を行う場合は、試料を酸で溶 解、もしくはアルカリで融解し溶液化した後に ICP-AES、ICP-MS で分析する手法が一般的です。しかし、 試料を酸で溶解したり、アルカリ融解するなど溶液 化に時間がかかる、これらの前処理操作から不純物 の混入がある、固体の局所分析ができないなどの欠 点もあります。微小領域の分析では元素マッピング 機能をもつ EPMA を用いることが多いですが、 EPMA では試料の前処理が必要なこと、試料室が真 空であるため分析までに時間がかかること、そして ppm オーダーの分析などには感度が十分でないこと などの欠点があります。

このように電子セラミックスの分析に要求されている、迅速、簡便、高感度、かつ微小領域での分析 というニーズの点からは、従来の分析手法では何ら かの欠点があるため満足のいく手法がありませんで した。そこで ICP-MS の高感度を維持しつつ固体試 料で局所分析が行えるレーザーアブレーション

(LA) -ICP-MS に着目し、電子セラミックスの組成 および不純物分析への適用の検討を行いました。

レーザーアブレーション(LA)-ICP-MS による分 析

3-1 装置の特徴

LA-ICP-MSは、固体試料にレーザーを照射してガ ス及び微粒子を発生させるレーザーアブレーション 装置とICP-MSをチューブで接続し、無機元素を分析 する装置です。そのため前処理なく固体試料の分析 ができ、かつ高感度に元素分析をすることができま す。定性分析手法として用いられることの多いLA-ICP-MSですが、定量法の検討としては、鉄中微量元 素の定量法の検討³、地質学試料中微量元素の定量法 の検討⁴⁾⁵⁾⁶⁾などが行われています。しかしながら、こ れらの分析における定量元素は微量成分であり、主 成分から微量成分まで全て含んだ定量法の検討はほ とんど行われていません。

3-2 LA-ICP-MSの長所、短所

ここで LA-ICP-MS の長所と短所をまとめてみます。 長所としては以下のようなことを挙げることができ ます。

①測定の迅速性:試料室を真空に引く必要がないため、サンプルの測定を迅速に行うことができます。
②高感度かつ幅広いダイナミックレンジ:レーザーアブレーションにより発生したガス及び微粒子を
ICP-MSに直接導入して測定するため、高感度分析が可能です。また ICP-MS が幅広いダイナミックレンジを持つため、主成分元素から不純物元素まで幅広く分析ができます。

③局所分析が可能:レーザビームが細く、かつ CCD カメラが備えられているため、特定位置の局所分析 を行えます。

④分析領域が可変:レーザービーム径を変えること により、分析面積が可変になります。

⑤対象試料が豊富:Nd:YAG レーザーの第4高調波

(266nm)、第5高調波(213nm)もしくはエキシマ レーザー(193nm)を用いれば、ほとんど全てのものを 融解し溶発(アブレート)できます。

⑥様々な形状の試料が測定可能:バルク、粉末、薄膜などが測定可能です。ただし、測定領域は凹凸が少なく平滑な方が安定した結果を得ることができます。

逆に短所としては以下のようなことが挙げられま す。

①安定性の問題:試料導入効率が試料毎に異なるため分析値が安定しません。

②定量分析が困難:溶液導入のICP-MSでは、定量分 析は検量線法、内標準法もしくは標準添加法などに より行いますが、LA-ICP-MSでは固体標準試料が少な いため検量線法による定量分析は困難です。内標準 法は濃度既知の主成分元素が存在すれば利用できま すが、未知試料の分析など主成分から微量成分まで 含んだ全ての成分の分析には適用できません。

3-3 主組成元素と不純物元素の同時半定量分析

LA-ICP-MS は検量線法による定量分析が困難なた め、一般には測定元素毎に濃度換算係数を算出し、 半定量分析を行う方法が用いられます。その際、濃 度換算係数の算出に標準試料として多元素を含有す る NIST611.612.613.614 ガラス等を用いるか、測定対 象物に近い標準試料を作製し、用いることが一般的 です。NIST ガラスを用いる場合は、あらかじめ NIST ガラスに含有される各元素の濃度換算係数を算出し ておき、次に実試料を分析し得られたデータとこの 濃度換算係数により実試料の半定量値を求めること になります。しかし、NIST ガラスを用いる場合は測 定対象物と NIST ガラスで試料導入効率が異なる場合 が多く、半定量値の誤差が大きくなります。標準試 料として測定対象物に近い標準試料を用いる場合も、 分析個所により試料導入効率が変動するなどの問題 があります。

そこで、電子セラミックスの半定量分析では、試料導入効率の変動を抑えるために半定量値を規格化 する方法を用いました。さらに半定量値の誤差を少 なくするために、測定対象物に近い固体参照試料を 用いました。しかし、規格化を行うためには全元素 を測定し半定量値を求める、すなわち全元素の濃度 換算係数を算出する必要があります。電子セラミッ クスの濃度換算係数(k)算出に用いた固体参照試料に は電子セラミック成分しか含有されていないため、 全元素の濃度換算係数(k)を算出することはできませ



Agilent Technologies

ん。そのため、固体参照試料に含有されていない元 素は溶液系の濃度換算係数(k-aqua)を補正した濃度 換算係数(k-aqua')を用いました。なお、k-aquaは溶液 系 ICP-MS において SPEX 多元素標準液(XSTC-1,7,8,13)を測定し算出しました。k-ref および k-aqua' を併せてレーザーアブレーション用の濃度換算係数 (k)としました。

電子セラミックス実試料の半定量分析の手順は以 下の通りです。

 ①全質量範囲(m/z=2~260)の測定を行います。
 ②LA-ICP-MS で検出された全ての元素のカウント (cps)をそれぞれの濃度換算係数 k を用いて濃度換算 値を算出します。

③濃度換算値を酸化物に換算します。

④検出された元素の酸化物換算値の総和を用い、規 格化し規格化半定量値を求めます。

この時に酸化物換算を行うのは、電子セラミックス は主として酸化物であるためです。

以上の方法を用いることにより、①固体参照試料 に含有されていない元素も測定でき、②規格化処理 を行うことにより試料間もしくは測定毎の試料導入 効率の補正を行え、バラツキ、真値からのずれを抑 制することができます。

Table. 1

レーザーアブレーション及び ICP-MS の条件

本分析法を用いて分析領域を広く設定できるフェ ライトバルク試料で数 mm²領域の半定量分析の検討 を行いました。さらにこの分析手法を数 10 µ m²領 域の局所分析に適用できるか BaTiO3ディスク上のし みの分析で検討を行いました。

3-4 フェライトバルク試料の半定量分析

フェライトは電子セラミックスの磁性体として代 表的なものです。フェライトはトランスコア、偏向 ヨークコアのようなバルク形状の部品からチップビ ーズなどのチップ形状の部品まで幅広く用いられて います。フェライト試料は社内で製造した長さ 2.0cm、 幅 1.0cm、高さ 0.5cm のバルク形状の組成の異なる 2 種類を用いました。固体参照試料としては NiCuZn フ ェライト試料を用い、濃度換算係数を算出しました。 実験に用いた装置および測定条件を Table 1 に示しま す。レーザーはビーム径を100µm、10Hz、2mJで使 用しました。測定は全質量範囲(m/z=2~260)で行 い、各質量の積算時間を 0.05sec とし、測定回数を 3 回としました。なお、分析値の比較のため、蛍光X 線分析装置で同じ試料を分析しました。2種類のフ ェライト試料を LA-ICP-MS で測定した結果をそれぞ れ Fig.1 および Fig.2 に示します。

Laser ablation	ICP-MS
New Wave Research LUV266	Agilent 7500s
Wavelength : 266nm	RF パワー : 1200W
Pulse frequency : 10Hz	キャリアガス : 1.15 l/min
Laser energy : 2mJ for Ferrite, 0.02mJ for BT disk Ablation pattern : raster 100um spot diameter for Ferrite	プラズマガス:16.0 l/min
10μm spot diameter for BT disk	質量数 : m/z=2 to 260
Scan speed : 50 μ m/sec for Ferrite, 5 μ m/sec for BT disk	積分時間 : 0.05 sec
Laser warmup : 10 sec	





Fig. 1 フェライト試料 Aの LA-ICP-MS による半定量結果と XRF 分析結果の比較



Fig. 2 フェライト試料 Bの LA-ICP-MS による半定量結果と XRF 分析結果の比較

2種類の組成の違うフェライトいずれにおいても、 主組成は蛍光X線分析で得られた参照値との差が数% で、微量成分でも参照値との差は10%以内でした。また3回の測定のバラツキは主組成の元素でおよそ5% ~10%程度、微量成分の元素でも20%程度で、本分析 法によりLA-ICP-MS特有の試料導入効率の変動を抑 制できました。Table 2 にフェライト試料AのLA-ICP-MS 測定で検出された全ての元素の分析値を示します。



蛍光X線分析では検出できなかった、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZrO₂、MoO₃、Sb₂O₃、BaO、WO₃、Bi₂O₃などの微量 成分もLA-ICP-MSでは検出できており、重元素にお いては ppm 以下の感度を持つと考えられます。今回 の試料には含有されていませんでしたが、RoHS 規制対象になっているカドミウム、鉛、水銀なども ppm レベルの感度を持っていると考えられ、有害元 素の分析にも有効な手法であると考えられます。

Table.2

フェライト試料Aの主成分及び微量元素濃度(wt%)と蛍光X線で得られた濃度との比較

(LA-ICP-MSの%RSDは3回]測定の RSD な	を示します)
--------------------	------------	--------

Elements	XRF	LA-ICP-MS	
	reference value	mean	%RSD
MgO	0.27	0.26	11.0
Al_2O_3	0.16	0.16	9.7
SiO ₂	0.076	0.076	10.1
Cr_2O_3	0.030	0.031	4.1
MnO	0.30	0.28	0.8
Fe ₂ O ₃	66.0	66.0	0.5
CoO		0.004	3.1
NiO	13.8	13.6	2.8
CuO	4.2	4.1	0.8
ZnO	15.1	15.5	2.3
Y_2O_3	_ *	0.00004	18.9
ZrO_2	-	0.001	20.8
Nb_2O_5	-	0.003	6.5
MoO_3	-	0.004	8.6
In_2O_3	-	0.00004	8.1
SnO_2	-	0.004	14.7
Sb_2O_3	-	0.0002	17.0
BaO	-	0.001	15.6
WO ₃	-	0.0004	4.1
Bi_2O_3	-	0.0001	11.7

-* 検出不可

測定に要した時間は1測定あたり40secで、3回の 測定で試料交換の時間を含めておよそ5分程度です。 また、測定に際して試料の前処理は一切行っていま せん。これらのことからLA-ICP-MS半定量法が電子 セラミックスの分析に要求されている迅速、簡便、 高感度の分析という全てのニーズを満たしていると 考えられます。 3-5 BaTiO3ディスク上のしみの半定量局所分析

次に、誘電体試料を用いて局所分析にも適用でき るか検討を行いました。局所分析用の試料として、 社内で製造した直径 1cm の BaTiO3ディスクを用いま した。BaTiO3はチップコンデンサの主成分などとし て用いられる材料です。BaTiO3は添加する元素、焼 成条件などにより、表面に黒いしみを生成すること があります。この BaTiO3ディスク上のしみ部、正常 部を LA-ICP-MS により測定を行いました。なお、レ



ーザーはレーザー径を10μm、10Hz、0.02mJで使用 しました。また、比較のため、ディスク全体を蛍光 X 線分析装置により分析を行いました。結果を Fig.3 に 示します。

BaTiO₃ディスクの正常部の半定量値は蛍光 X 線分 析で得られたディスク全体の分析値と近い値を示し ており、数 10μ m領域の局所分析においても LA-ICP-MS 半定量は問題なく行えることが示されました。 BaTiO₃ディスクのしみ部の分析では正常部に比べて Fig.3 で示した MgO、MnO、Y₂O₃量に大きな差が見ら れ、BaTiO₃ディスク状のしみにはこれらの元素が凝



集していたと考えられます。さらに Fig.4 にレーザー

照射前の BaTiO₃ディスクの CCD 像を、Fig.5 にレー

ザー照射後の CCD 像を示します。BaTiO₃ディスクの

分析ではレーザー径を10µmに設定したため、試料

へのダメージがほとんど見られないことがわかりま

以上のように数10µm領域の局所分析手法として

も LA-ICP-MS 半定量法は有効であることが示されま

Fig. 3 BaTiO₃ディスクのしみのない部分、しみの部分の LA-ICP-MS 半定量結果および蛍光X線分析値との比較

す。

した。



Fig. 4 BaTiO3ディスクレーザー照射前の CCD 像



Fig. 5 BaTiO₃ディスクレーザー照射後の CCD 像 (レーザー径 10um なのでダメージがほとんどな い)



4. 最後に

本報で検討した標準溶液と固体参照試料から得られ た濃度換算係数を用いて全元素の測定を行って規格 化半定量値を求める方法は、LA-ICP-MSで主組成成分 から微量成分まで迅速かつ簡便に半定量分析できる 手法であることが示されました。この方法自体は電 子セラミックスに限らず、さまざまな材料、物質に 適用できる手法です。

電子セラミックスはより小型化および積層化に向 かっているだけでなく、ハイブリッド基板などのよ うにコンデンサ、磁性体などを基板そのものに集約 させる方向に向かいつつあります。そのため微小材 の微量分析ニーズはさらに広がって行くと考えられ ます。また、今後も環境規制は強化されることが予 想され、固体の微量分析ニーズは多くなると思われ ます。そのため、今後も本法で示した LA-ICP-MS に よる半定量化法などの簡便で迅速な新しい分析法の 開発が必要であると考えられます。

参考文献

- 1) TDK PRODUCT hotline magazine 34 (2000).
- 2) M. Oishi and K. Fukuda, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 220(2003).
- 3) A. J. Campbell and M. Humayun, *Analytical Chemistry*, **71**, 939 (1999).
- M. D. Norman, N. J. Pearson, A. Sharma, W. L. Griffin, Geostandard Newsletter, 20, 247 (1996).
- 5) J. S. Becker, H. J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 429 (1999).
- 6) H. Bratz and R. Klemd, Agilent Technologies Publication (2002).

記載内容は、おことわりなく変更することがありますので、ご了承ください。

© Agilent Technologies, Inc. 2003 2003 年 5 月 6 日 5988-8915JAJP

