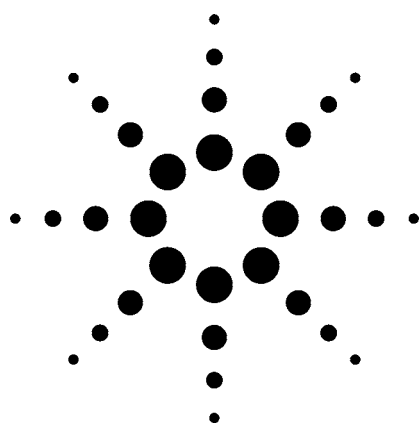


激光剥蚀ICP-MS分析电瓷 应用



半导体

作者

Masahiro Oishi and Keiichi Fukuda
Materials Analysis Center
Technology Group
TDK Corporation,
Japan

摘要

TDK公司是目前移动电话、计算机以及汽车电子系统所用电子元件的主要制造商之一。由于上述设备使用的电瓷芯片变得更小、更薄、更轻，因此需建立更快速、灵敏的方法以满足固体材料定量分析要求。此外，有关环境标准将日趋严格，从而对固体材料中痕量元素的可靠分析提出了挑战。为了迎接这些挑战，TDK公司的研究人员建立了激光剥蚀电感耦合等离子体法同时定量分析样品中的主次成分，该方法灵敏度高，空间分辨率可达10 μm 、可靠快速。分析结果基于一种新的标准化方法，该方法可以补偿样品间或剥蚀点不同造成的样品引入速率之间的差异。该技术可应用于电瓷及其它类似产品中主微痕量元素的同时分析。

引言

所有陶瓷，包括电瓷，均为多晶非金属材料。通过精确控制其组成与添加剂，可将其独特的电学性质(绝缘性、压电性)、光学性质及磁性进行最佳化，从而用于通讯、电子学、自动化中的关键技术中。例如，绝缘材料用于芯片电容器，而磁性材料用于铁氧体变压器的磁芯线圈、芯片垫片、以及其它元件。

目前，为了达到更轻巧的包装，更高级的结构，更低水平的功率消耗，驱使绝缘瓷做的越来越轻，越来越紧密[1]。例如，陶瓷电容器就是一种需求量极高的绝缘瓷。这些陶瓷电容器起初是由单层组成，但随着多层与芯片技术的发展，目前普遍使用容量更大、更紧凑的电容器。制造这种更小、更轻、更薄的多层陶瓷电容器的能力极大地推动了移动设备如移动电话的迅速发展。上述材料还将不断地朝更小更薄的方向发展，因此，对具有更低检出限(LOD)的成分分析方法的需求亦迅速增长。

而且，对快速、高灵敏度的分析方法的需求并不仅仅来自于生产和加工行业。电瓷主要应用于电力与电子



Agilent Technologies

设备，而近年来，全球范围内相关的环境标准也日益严格。2006年欧盟(EU)将有两个新的环境标准出台，一个是废弃电力与电子设备规程(WEEE)，另一个是某些有害物质的限用规程(RoHS)。WEEE规程针对关于如何处置废弃电力和电子设备的问题，而RoHS限定了电力与电子设备中存在的某些有害物质的使用。RoHS规定了在电力与电子设备中限用的元素有汞、镉、铅、六价铬，以及其它有毒物质。在日本，亦有相关的法规限制电子工业采用铅及其它有毒物质。

本文采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术在分析电瓷，建立了一个快速、方便、灵敏度高的成分分析方法。详细内容可参看以前报道[2]。

电瓷的无机元素分析

电瓷无机元素常用的分析技术有X射线荧光法(XRF)，电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)，或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。微量无机成分分析通常采用电子探针微区分析仪(EPMA)或配有扫描电子显微镜的X射线能量散射分析仪。

XRF便于分析主成分和次成分。可分析块状样品，粒状样品及薄膜状样品。该技术用于表征未知样品极其有效；然而，该方法进行高灵敏度分析需要较大的测量直径且速度较慢。若想得到比XRF方法更低的检出限(LODs)，通常采用酸溶法或碱熔融法将样品消解，再采用ICP-AES或ICP-MS测定。上述方法的缺点在于：样品消解需要额外的时间；样品制备期间易于污染；不能对固体样品进行“局部”分析。在许多情况下，采用EPMA进行微区分析。然而，EPMA需要一些样品制备，并且由于样品池应处于真空，因此在测量之

前需要一定的时间，此外，该方法分析灵敏度不够高，一般检出限仅在ppm级。

由此可见，常规分析方法在分析速度、方便性、灵敏度、动态范围以及微区分析方面明显不足。相比较而言，LA-ICP-MS不仅具有ICP-MS的高灵敏度，而且还可对固体样品进行局部分析。ICP-MS亦提供了极宽的动态线性范围。例如，安捷伦的7500 ICP-MS可达9个数量级的线性工作范围，并具有极高的灵敏度。此外，7500系列ICP-MS的检测电路在高浓度元素检测时不影响其采集速度，保证了在如此宽的动态线性范围内测量到激光剥蚀脉冲的瞬时信号。这对于包合物中痕量与主量元素的分析是一个重要优势，因为分析元素信号极为短暂，而浓度变化极大。

本文总结了采用LA-ICP-MS法进行电瓷中的成份与杂质分析可行性研究。

激光剥蚀分析

LA-ICP-MS的评价

LA-ICP-MS被广泛用于固体样品中无机元素分析。激光照射固体样品产生微粒，微粒被稳定载气流载入ICP-MS中，电离并被测量。因此，固体样品无需前处理，就可直接进行测量，元素分析灵敏度高。尽管LA-ICP-MS可用于定量分析，但它经常作为一种定性手段。其典型应用包括铁中的痕量元素测定[3]以及地质样品的表征[4,5,6]。然而，上述分析中涉及的元素均为痕量成分，同时测定主要成分和痕量元素的研究很少。

该技术的优点：

- 测量速度：样品室无需抽真空，因此测量速度快。
- 极高的灵敏度与极宽的动态范围：激光剥蚀产生的气体与微粒直接进入ICP-MS测量，因此灵敏度高。而且，ICP-MS动态线性范围极宽，可同时测量低含量的杂质元素与高含量的主成分元素，浓度范围跨度极大。
- 可进行局部分析：激光束极窄，可以和电荷耦合设备(CCD)连接，可对样品的特定部分进行局部分析。
- 改变分析区域：改变激光束的直径可改变被分析区域。
- 可分析样品种类多：几乎任何样品都可被四倍频(266 nm)或五倍频(213 nm)的Nd:YAG激光器或准分子激光器(193 nm)熔融剥蚀。
- 可测量各种形状样品：块状样品、粒状样品、薄膜状样品以及其它形状样品均可。但是，无凸出或隆起的较为平整的样品，其测量结果的稳定性更佳。

该技术的缺点：

- 稳定性问题：不同样品的进样效率有差异，从而造成分析结果有时不稳定。
- 难于定量分析：ICP-MS对溶液定量分析采用外标法或标准加入法进行校准，而对于LA-ICP-MS，难以将内标加入到固体样品中。若主成分浓度已知，可采用内标法，但该方法不可应用于所有样品类型。

半定量分析

由于采用LA-ICP-MS难于用外标法定量分析，通常对单独计算每一个分析元素的浓度换算因子，进行半定

量分析。在上述情况下，可用NIST 611、612、613、614多元素玻璃标准物质或类似待测样品组成的标准品来计算浓度换算因子(k)。若用的是NIST玻璃标准物质，可事先计算出NIST玻璃所含各种元素的浓度换算因子，然后分析实际样品，并由浓度换算因子确定实际样品的半定量结果。但是，多数情况下，采用NIST玻璃标准物质时，其进样效率与实际测量样品不同，因此增加了半定量结果的误差。标准样品的组成与实际样品类似时，亦会存在一些问题，如进样效率会随分析部位的不同而变化。

针对电瓷半定量分析的上述挑战，本文建立了一种半定量值标准化以抑制进样效率波动的方法。为减少半定量结果的误差，采用了一个与被分析样品类似的固体参考物质。然而为进行标准化，必须测量所有元素并确定其半定量值。换言之，必须计算所有元素的浓度换算因子(k)。由于固体参考物质中仅含有部分电瓷成分，因此不可能计算所有元素的浓度换算因子(k)。本文采用SPEX多元素标准溶液(XSTC-1, 7, 8, 13)计算浓度换算因子(k-aqua)。然后再将此溶液换算因子校正为固体样品换算因子(k-aqua*)。浓度换算因子k-aqua*值用于计算。

电瓷样品的半定量分析程序如下：

1. 用气动雾化法对SPEX XSTC-1,7,8,13标准溶液进行全质量范围测量(m/z 2-260 amu)。
2. 计算标准溶液中各元素的半定量因子(SF)。
3. 采用LA-ICP-MS对一个固体标准样品进行全质量范围测量(m/z = 2-260)。

4. 计算固体标准样品中浓度已知的元素的半定量因子(SF)。
5. 计算标准溶液与固体标准样品中的元素的SF值, 得到浓度换算因子(k)。
6. 用浓度换算因子k将标准溶液得到的SF值转换为固体标准样品的SF(用气动雾化ICP-MS得到的SF) × (浓度换算因子k)。采用这种方式, 可以得到固体标准样品中没有的那些元素的SF值。
7. 将所有元素的浓度转换值换算为相应的氧化物。
8. 用所测元素的氧化物换算值的总和进行标准化, 确定标准化的半定量值。表2给出了一个半定量因子计算实例。

此时要进行氧化物换算, 因为电瓷主要以氧化物形式存在。

表2. 半定量(SQ)因子计算

Case 1		
	激光模式的半定量因子	雾化模式的半定量因子
Fe	100	200
Co	?	1000
Ni	2000	4000
Fe的浓度换算因子为100/200 = 0.5		
Ni的浓度换算因子为2000/4000 = 0.5		
Coefficient (k) of Fe and Ni is same		
Co SQ factor is 1000 × 0.5 = 500		
Case 2		
	激光模式的半定量因子	雾化模式的半定量因子
Fe	100	200
Co	?	1000
Ni	3000	4000
Cu	?	2000
Zn	4000	4000
Fe的浓度换算因子为 100/200 = 0.5		
Ni的浓度换算因子为 2000/4000 = 0.75		
Coefficient (k) of Zn is 4000/4000 = 1.0		
Co SQ factor is 1000 × ((0.5 + 0.75)/2) = 625		
Cu SQ factor is 2000 × ((0.75 + 1.0)/2) = 1750		

采用以上方法具有下列优点:

- 可测量固体参考样品中不含的那些元素。
- 标准化处理可校正样品之间或同一样品不同次测量之间的进样效率问题, 减少了分析结果与真值之间的不一致与偏倚。

本工作采用上述分析方法, 研究了铁氧体块状样品上面积为几个mm²的区域半定量分析的可行性。此外, 我们尝试分析了一个钡钛氧化物(BaTiO₃)片上的某一点, 以确定该方法是否可用于面积为几十个μm²的微区分析。

铁氧体块状样品的半定量分析

铁氧体是用于电瓷的一种典型的磁性材料, 它的应用范围很宽, 从块状部件比如变压器线圈与偏转线圈到片形状部件比如芯片垫片。本工作采用的是两种组成完全不同的铁氧体样品。自制样品长为2.0 cm, 宽1.0 cm, 高0.5 cm。固体参考样品采用一个镍-铜-锌(NiCuZn)铁氧体样品, 已计算了浓度换算因子。表1列出了实验所用测量条件。光束直径100 μm, 输出能量2 mJ, 重复速率10 Hz。全谱测量范围(m/z=2~260), 积分时间均为0.05 s, 每次测量重复积分3次。采用XRF对同一样品进行分析, 比较测定值。采用LA-ICP-MS对两种不同的铁氧体样品的分析结果分别示于图1和图2。

从上表可知, LA-ICP-MS测定主成分结果和XRF的参考值极为吻合, 误差仅为百分之几。甚至痕量成分的

表1. 激光剥蚀和ICP-MS条件

激光剥蚀

New Wave Research LUV266X

波长: 266 nm
 脉冲频率: 10 Hz
 激光能量: 2 mJ(对于铁氧化物样品)
 剥蚀模式: 光栅模式, 光斑直径 100- μ m(对于铁氧化物样品)
 扫描速度: 50 μ m/s(对于铁氧化物样品)
 激光预热: 10 s

ICP-MS

Agilent 7500s
 RF功率: 1200 W
 载气: 1.15 L/min
 等离子气: 16.0 L/min
 质量范围: $m/z = 2-260$
 积分时间: 0.05 s

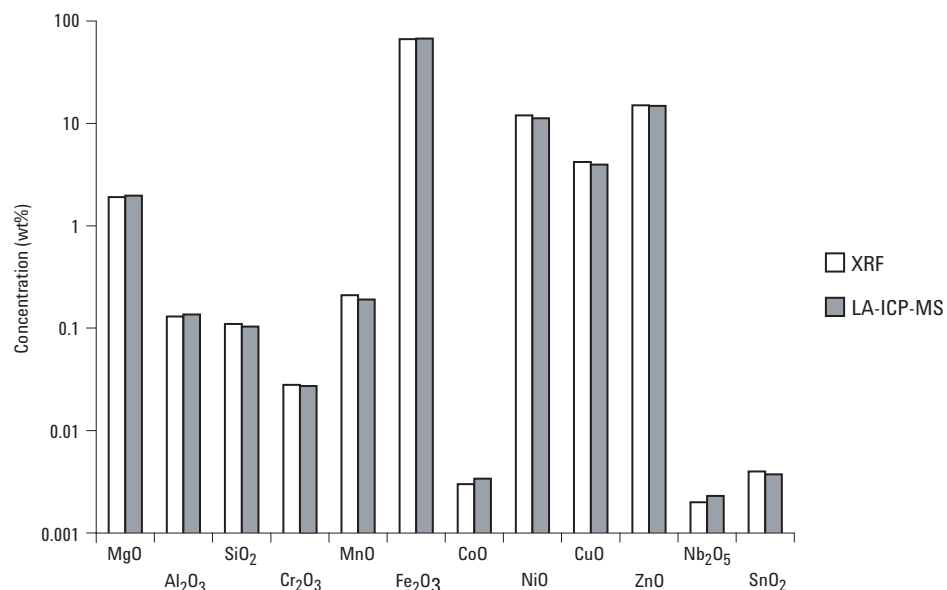


图1. 铁氧化物样品A LA-ICP-MS半定量分析结果与XRF分析结果之比较

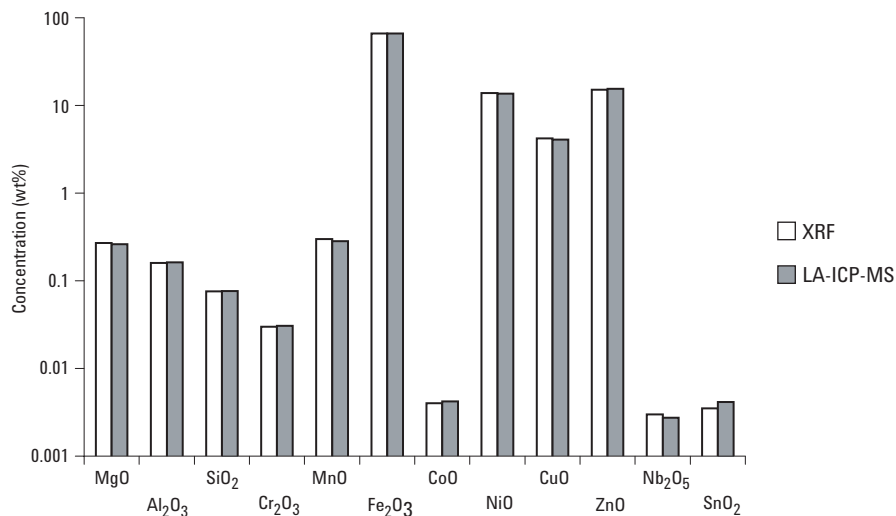


图2. 铁氧化物样品B LA-ICP-MS半定量分析结果与XRF分析结果之比较

测定值与参考值之间的误差也在10%以内。对于主量元素，三次测量的误差约为5%到10%，痕量元素误差约为20%。采用该方法，可有效抑制LA-ICP-MS中特有的进样效率造成的波动问题。表3列出了采用LA-ICP-MS测定铁氧体样品A中所有元素的分析结果。

表3. LA-ICP-MS测定铁氧体样品A主成分与痕量元素浓度(wt %)与XRF结果之比较(% RSD为LA-ICP-MS重复3次测量的相对标准偏差)

元素	XRF	LA-ICP-MS	
	参考值	平均值	%RSD
MgO	0.27	0.26	11.0
Al ₂ O ₃	0.16	0.16	9.7
SiO ₂	0.076	0.076	10.1
Cr ₂ O 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 ₂ O ₃	*	0.00004	18.9
ZrO ₂	*	0.001	20.8
Nb ₂ O ₅	*	0.003	6.5
MoO ₃	*	0.004	8.6
In ₂ O ₃	*	0.00004	8.1
SnO ₂	*	0.004	14.7
Sb ₂ O ₃	*	0.0002	17.0
BaO	*	0.001	15.6
WO ₃	*	0.0004	4.1
Bi ₂ O ₃	*	0.0001	11.7

* 未检出

LA-ICP-MS可测量XRF不能测的一些痕量成分，如V₂O₅、Y₂O₃、ZrO₂、MoO₃、Sb₂O₃、BaO、WO₃和Bi₂O₃。该方法还可测定重元素，检出限可低至ppm级。虽然本实验的样品中未涉及，但该技术对Cd，Pb，Hg以及RoHS规范限定的其它有害元素有极佳的检出限，因此本方法适用于有毒有害金属分析。

每次测量所需时间为40秒，重复三次测量包括样品切换的时间，共需约5分钟。而且，无需样品制备。因此，我们认为LA-ICP-MS半定量方法极大地满足了电瓷分析对速度、方便性及高灵敏度等方面的要求。

BaTiO₃片微区半定量分析

接下来我们研究了该技术用于绝缘体材料的特征(局部)分析。自制BaTiO₃片样品，直径1 cm。BaTiO₃为芯片电容器的主要元件、其质量取决于生产过程中加入到BaTiO₃中的元素，烘干条件及其它参数，上述条件的不同会造成其表面出现黑色斑点。采用LA-ICP-MS定量方法对BaTiO₃样品表面的黑色斑点及正常区域进行了测量。测量所采用的激光条件如下：光束直径10 μm，频率10 Hz，能量0.02 mJ。此外，采用XRF分析整片样品，与LA-ICP-MS结果进行比较。结果示于图3。

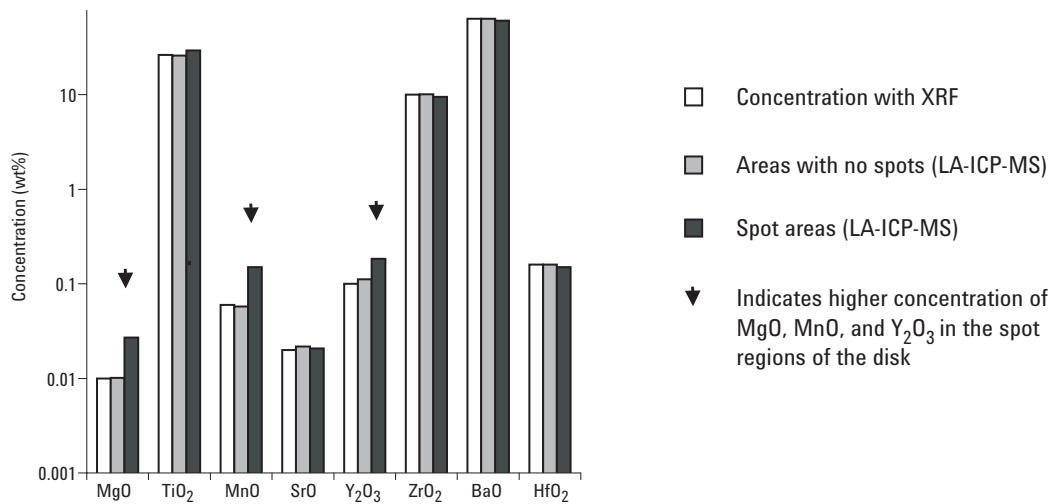


图3. LA-ICP-MS半定量分析BaTiO₃片黑色斑点与正常区域以及XRF分析结果之比较

采用LA-ICP-MS对BaTiO₃片正常区域的半定量计算结果与采用XRF测定的结果大致相当。样品表面黑色斑点(直径为几个微米)的分析结果表明MgO、MnO及Y₂O₃存在显著差异。图3显示了BaTiO₃片上的黑色斑点与正常区域分析结果之比较。由此可见，BaTiO₃表面的黑色斑点由MgO、MnO与Y₂O₃聚集而成。图4和

图5为BaTiO₃在激光剥蚀前后的CCD图像，图像表明，激光束直径为10 μm时，样品表面的损伤近利其微。

综上所述，该研究表明：对于直径为几十微米的微区分析，LA-ICP-MS半定量分析对于直径为几十个微米是一种极为有效的手段。



图4. 激光剥蚀之前BaTiO₃片的CCD图像



图5. 激光剥蚀后BaTiO₃片的CCD图像显示样品损伤近乎其微(激光直径10 μm)

结论

电瓷不仅做得越来越小，层数越来越多，而且线路板本身也更为复杂，如电容器与磁性元件开始出现在同一块线路板上。因此，痕量杂质元素分析方法也应随之不断发展。此外，相关环境标准将日益严格，从而推动对固体样品中痕量元素分析的可靠方法的需求。因此，对更新、更快捷的半定量分析方法如本文讨论的LA-ICP-MS技术的需求，将持续增长。

根据由标准溶液与固体参考样品测得的浓度换算因子并测量所有元素，可知LA-ICP-MS为一种有效快速的半定量分析技术。该技术动态范围极宽，涵盖样品中全量与微量成分。该法不仅适于测定电瓷材料，还适用于其它各种材料。

参考文献

- 1 TDK Product Hotline Magazine, **34**, (2000).
- 2 M. Oishi and K. Fukuda, (2003) *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 220.
- 3 A. J. Campbell and M. Humayun, (1999) *Analytical Chemistry*, **71**, 939 .
- 4 M. D. Norman, N. J. Pearson, A. Sharma, W. L. Griffin, (1996) *Geostandard Newsletter*, **20**, 247.
- 5 J. S. Becker, H. J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 429 (1999).
- 6 H. Bratz and R. Klemm, "Analysis of Rare Earth Elements in Geological Samples by Laser Ablation ICP-MS", Agilent Technologies, publication 5988-6305EN, www.agilent.com/chem/icpms.

如需详细信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们的网站：
www.agilent.com/chem/icpms.

有关半导体分析的更多信息，请登陆：
www.agilent.com/chem/semicon.

Agilent shall not be liable for errors contained herein or for incidental or consequential damages in connection with the furnishing, performance, or use of this material.

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2004

中国印刷
2004年4月8日
5989-0321CHCN

