

技術報告

ファンダメンタルパラメーター法によるセラミックス 誘電体の蛍光 X 線分析

吉富 純子[®]，長沼 仁，大黒 紘*

(1988 年 7 月 14 日受理)

組成濃度範囲の狭いバリウム，亜鉛及びタンタル複合酸化物のガラスビード化した試料の XRF 分析において，ファンダメンタルパラメーター法 (FP 法) の適用を試みた。ガラスビード化する場合の数種の融剤及びはく離剤の適合性を調べた結果，融剤にはホウ酸リチウムが，はく離剤には臭化カリウムが最も良い結果を与えた。試料と融剤との混合比は，1:10, 1:5 及び 1:2 のいずれにおいても，はく離性，消泡性，耐割れ性及び均一性において優れたガラスビード試料を作製できることが分かった。又，検量線法と FP 法における各成分の正確度の比較を行った結果，いずれの混合比においても FP 法のほうが良い結果を与えた。本法における試料と融剤との混合比が 1:2 のガラスビード化した試料の各成分の繰り返し測定精度及び繰り返し分析精度は，それぞれ 0.05% であった。

1 緒 言

マイクロ波誘電体材料であるペロブスカイト型構造のバリウム，亜鉛及びタンタル複合酸化物（以下 BZT と略記）は，自動車電話や衛星放送テレビの受信機の共振器やフィルター用材料として応用されている。

BZT はその組成を変化させることによって任意の誘電率が得られ，広範囲な温度係数を有する誘電体が容易に作製できる特徴がある。反面わずかの組成のずれによって特性が変化することから，製造に際しては迅速・高精度な分析法が必要になる。

一般的に，複合酸化物セラミックス材料の定量法には，重量法¹⁾，容量法¹⁾及び ICP-AES²⁾などが用いられているが，いずれの方法も複雑な試料処理や分析に長時間を要するなどの欠点があった。

XRF 分析法は，非破壊で迅速・高精度な分析法として，広範囲な材料の組成分析に適用されている。又，ファンダメンタルパラメーター法（以下 FP 法と略記）は，白岩ら³⁾によって提唱された理論式より X 線強度を算出し，数少ない標準試料で定量分析が可能であるという特徴を有する。更に，FP 法は従来の検量線法に比べ，

各元素間の吸収効起に伴うマトリックス効果を自動的に補正することが可能である。そのため標準試料が得られにくい金属材料⁴⁾⁵⁾や成型が容易な岩石⁶⁾などの定量分析に応用されている。しかし，加圧成形が困難な機能性セラミックスや特殊ガラスなどに対しては，従来の検量線法が広く用いられている^{7)~11)}。

本報では，加圧成形が困難な BZT をガラスビード化した試料について，FP 法を用いた XRF による高精度な定量分析法を確立することを目的として検討を行った。その結果，従来の検量線法に比べ，約 3 倍の正確度の向上が得られた。更に，実試料における各成分の繰り返し精度は相対標準偏差で 0.05% 以下であった。

2 実 験

2・1 装 置

XRF 装置には理学電機工業製 System 3370 型，X 線管球にはマクレット社製縦型ロジウム管球 (OEG-75M) を使用した。又，ガラスビード作製装置は理学電機工業製ビードサンプラーを使用した。

2・2 試 薬

BZT の標準試料は，試薬特級炭酸バリウム，酸化亜鉛及び酸化タンタル粉末を用いた。所定の割合に配合し

* (株)松下テクノリサーチ：570 大阪府守口市八雲中町
3-15

Table 1 Operating conditions

Element	Ba	Zn	Ta
Rh tube	50 kV-40 mA		
Crystal	LiF (200)		
Detector	scintillation counter		
2θ angle	Peak 87.15° Background 1 86.25° Background 2 88.40°	41.80° 41.25° 42.38°	44.45° 43.18° 45.40°
Counting time	Peak : 100 s	Background : 50 s	

た試薬を純水と共にめのうボールを入れたポリエチレンポット中で24時間混合した後, 1550°Cで56時間焼成して調製した。

又, 試料は白金-5%金皿に量り取り, 融剤を加えて十分に混合した後, 1100°Cで7分間溶融した. 次いでく離剤を少量加えて揺動した後, 冷却することによりガラス化したビード試料を作製した。

2・3 測定条件

各元素の定量に用いたXRFの測定条件をTable 1に示す. これらの条件は, 各元素のスペクトル線の重なりや検出感度などを考慮して決定した. 測定面積は30mm ϕ であり, ステンレス製マスクを使用した.

3 結果及び考察

3・1 ガラスビード作製時における融剤及びはく離剤の影響

BZTの融解を完全に行い, 安定なガラスビード試料¹²⁾を作製するために, ホウ酸リチウムやホウ酸ナトリウムなどの融剤の影響を調べた. 検討を行った試料と融剤の混合比は, 1:10, 1:5及び1:2である.

ホウ酸ナトリウムは, 混合比が高くなるに従って, 溶融が不十分となり, ガラスビード化が困難になる傾向があった. しかし, ホウ酸リチウムは, 上述の混合比のいずれの場合でも容易に試料を作製することができた. 又, 良好なはく離性, 消泡性及び均一性を示し, 割れの発生も認められなかった. これらのことから, 融剤にはホウ酸リチウムを用いることにした. なお, ホウ酸リチウムを用いて作製したガラスビード試料をX線回折法により測定したところ, いずれの混合比の試料からも結晶質を示す特定のピークは検出されず, 偏析は認められなかった.

融剤にホウ酸リチウムを用い, 試料と融剤との混合比を1:10とし, 臭化カリウム, 臭化ナトリウム, 塩化カリウム, 塩化ナトリウム, ヨウ化カリウム及びヨウ化

Table 2 Accuracies of BZT analysis

Component	Sample : Flux=1:10		1:2	
	E. C. M.	F. P. M.	E. C. M.	F. P. M.
BaO	0.19	0.06	0.11	0.04
ZnO	0.04	0.05	0.07	0.04
Ta ₂ O ₅	0.02	0.04	0.09	0.01

mol %, n=5

ナトリウムの6種類のハロゲン化物についてはく離剤の影響を調べた. その結果, いずれのガラスビード試料においても気泡及び割れの発生は認められなかった. 以下の実験では, はく離性及び消泡性において特に優れた結果を与えた臭化カリウムをはく離剤として用いることにした.

3・2 FP法と検量線法による正確度の比較

試料と融剤との混合比が1:10及び1:2で作製した5点の標準ガラスビード試料を用いて検量線法及びFP法の正確度を比較した. 又, 混合比の正確度に与える影響を調べ, それらの結果をTable 2に一括して示す. 1:10及び1:2のいずれの混合比においても, FP法は検量線法に比べ良好な正確度が得られた. 又, 検量線法及びFP法とも, 1:10よりも1:2の混合比のほうが正確度が向上した. 混合比1:2の試料はバックグラウンド位置とピーク位置でのX線強度の比が1:10に比べて大きいため, 正確度が向上したものと考えられる.

3・3 繰り返し分析精度

試料と融剤との混合比が1:2のガラスビード試料を1個作製してFP法により10回の測定を行い, 各成分の繰り返し測定精度を求め, その結果をTable 3に示す. 各成分の相対標準偏差は0.05%以下であった. 同様に, 任意の割合で調整した混合比1:2のガラスビード試料を10個作製しそれぞれについて測定を行い, 各成分の

Table 3 Repeatabilities of BZT analysis

Component	Added, mol %	Found, mol %	R.S.D., %
BaO	50.19	50.17	0.03
ZnO	16.65	16.66	0.05
Ta ₂ O ₅	33.16	33.17	0.03

n=10

Table 4 Reproducibilities of BZT analysis

Component	Added, mol %	Found, mol %	R.S.D., %
BaO	49.94	49.89	0.03
ZnO	16.70	16.73	0.05
Ta ₂ O ₅	33.36	33.38	0.05

10 beads

Table 5 Comparison of value of X-ray and chemical analysis for BZT

Component	A	B	C	Range
BaO	51.2(51.0)	50.5(50.1)	49.8(48.9)	49.5 ~ 52.0
ZnO	15.5(16.0)	16.6(16.8)	17.1(17.9)	15.0 ~ 17.5
Ta ₂ O ₅	33.3(32.5)	32.9(32.5)	33.1(32.9)	30.0 ~ 34.0

() : chemical analysis, mol %

繰り返し分析精度を求めた結果を Table 4 に示す。この場合も各成分の相対標準偏差は 0.05% 以下であり、良好な値が得られた。

3・4 実試料の分析

FP 法を用いて実試料の BZT の分析を行い、化学分析値と比較した結果を Table 5 に示す。試料と融剤との混合比を 1:2 として作製したガラスピード試料を分析に供した。なお、5 点の標準試料を使用した。化学分析値は、バリウムが重量分析法、亜鉛及びタンタルは ICP-AES により求め、酸化物に換算した。各成分の分析結果は満足すべき値であり、化学分析に比べ約 1/5 の所要時間で迅速に定量分析が行えることが分かった。

FP 法では、標準試料を用いることにより、正確度の高い定量分析が可能となる。又、試料のガラスピード化は試料の粒度や密度の効果の問題がなくなり、正確度の向上が図られると共に、加圧成型が困難なセラミックス材料の分析が容易になる。

以上のことから、本法は、管理分析法として十分適用できることが分かる。

(1987 年 10 月、日本分析化学会
第 36 年会において一部発表)

文 献

- 1) 林 勝, 矢吹元央: 第 49 回分析化学討論会講演要旨集, p.423 (1988).
- 2) 石塚紀夫, 上義則, 柏木 明: 分析化学, **34**, 487 (1985).
- 3) T. Shiraiwa, N. Fujino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966).

- 4) 園田 司, 赤松 信: “X 線分析の進歩”, 第 17 集, p.177 (1986), (アグネ技術センター).
- 5) J. W. Criss, L. S. Birks, J. V. Gifich: *Anal. Chem.*, **50**, 33 (1978).
- 6) 園田 司, 赤松 信: 分析化学, **35**, T136 (1986).
- 7) 平尾 修: セラミックス, **19**, 10 (1984).
- 8) P. J. Potts, P. C. Webb, J. S. Watson: *X-Ray Spectrom.*, **13**, 2 (1984).
- 9) 郡 宗幸, 伊藤真二, 佐藤幸一, 大河内春乃: 分析化学, **32**, T 117 (1983).
- 10) 佐藤秀之: 鉄鋼, **63**, 1200 (1977).
- 11) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, **34**, T 57 (1985).
- 12) 水野孝一, 蟹江洋行, 桜井定人, 酒井光生: “X 線分析の進歩”, 第 12 集, p.91 (1981), (アグネ技術センター).

☆

XPF analysis of dielectric ceramics using fundamental parameter method. Junko YOSHITOMI, Hitoshi NAGANUMA and Hiroshi OGURO (Matsushita Technoresearch Inc., 3-15, Yagumonakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570)

XRF analysis using the fundamental parameter (FP) method was studied on a composite oxide material comprised of barium, zinc and tantalum oxides (BZT). In preparing the glass beads, lithium borate as the flux and potassium bromide as the releasing agent were found most suitable agents. No particular segregation of the elements was observed in the glass beads with the dilution ratio (sample : flux) ranging from 1 : 2 to 1 : 10. By using these glass beads, the calibration curves were derived based on both the calibration and FP methods. A better linearity with less deviations was obtained for FP method. The accuracy of the calibration curves obtained by the calibration method and the FP method were compared by using the glass beads having the dilu-

tion ratios of 1 : 2 and 1 : 10, and it was found that higher accuracy was obtained by FP method for both dilution ratios. Furthermore, the accuracy for the glass bead of dilution ratio of 1 : 2 was found higher than that of 1 : 10 ratio. This proposed method showed good repeatability and reproducibility, and the relative standard deviations for each component were less than 0.05%.

(Received July 14, 1988)

Keyword phrases

fundamental parameter method; XRF analysis of dielectric ceramics by glass bead method; determination of BaO, ZnO and Ta₂O₅.