

技術論文

酸化鉄添加アルカリ融解による化学蒸着法炭化ケイ素中の
全ケイ素の高精度定量

渡辺 光義*

Addition of iron(III) oxide in the alkali fusion of silicon carbide prepared by
chemical vapor deposition for a highly precise determination of total silicon

Mitsuyoshi WATANABE*

*Materials Research Laboratory, Technical Center, NGK Insulators, Ltd., 2-56, Suda-chou, Mizuho-ku, Nagoya
467-8530

(Received 28 July 2000, Accepted 6 February 2001)

Because SiC prepared by chemical vapor deposition(CVD) has a high density, high strength and oxidation resistance, its pulverizing with alumina or tungsten carbide mortar prior to alkali fusion causes severe contamination. On the contrary, the alkali fusion of coarse or crushed SiC is very vigorous, resulting in loss by bumping. A crushed sample of 0.25 g can be fused under a gentle condition with 0.1 g of iron(III) oxide and 3 g of a mixture(6 : 1) of sodium carbonate and boric acid. After a cake was dissolved in hydrochloric acid, the total silicon was determined with agglomerated mass plus inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Through this method, it was possible to determine with high precision the total silicon content of SiC. The proposed method enables one to determine the relation between the synthetic condition and the composition of the main component.

Keywords : CVD-SiC; total silicon; iron(III) oxide; alkali fusion.

1 緒 言

化学蒸着 (chemical vapor deposition) 法によって直接、基板又は目的製品上に合成される炭化ケイ素 (以下 CVD-SiC と略称) は、焼結法により作られる SiC 製品と異なり、ホウ素や炭素等の焼結助剤¹⁾ (添加物) を必要としないので、密度と強度が高い。更に不純物を含む粒界層が存在せず高純度であるため、耐酸化性も高い²⁾。CVD-SiC 合成には高度のプロセス制御を要し、わずかな条件の変動が化学組成や特性に微妙に反映する。このため主成分である全ケイ素を、重量分析法により高精度で定量するための試料分解法の開発は重要である。

炭化ケイ素中の全ケイ素は、通常アルカリ融解/凝集重量法 (JIS 法) で定量される³⁾が、この JIS 法は微粉末試料

に適しており、CVD 法で合成したバルク試料にはこのまま適用できない。

なぜなら試料を微粉碎すれば低温から穏やかに融解できるが、ち密で硬い CVD-SiC をアルミナ製乳鉢で粉碎する際に、数% 程度 of アルミナが試料に混入するため⁴⁾、混入量を別途定量し補正する必要がある。より硬いタングステンカーバイド製乳鉢を用いた場合も、凝集沈殿させたケイ酸にタングステン酸が混入するため、正誤差の原因となる。一方、粗粉碎試料では、粉碎時の汚染が避けられるが、粒径 1 mm 程度の粗粉碎試料とした場合のアルカリ融解は、より高温での融解を要し、融解反応が不均一かつ瞬発的に激しく進むため、融解物の飛散損失が避けられない。このように粗粒 SiC 試料では融解時の飛散が、微粉末試料では粉碎時の汚染が避けられず、共にケイ素の高精度定量は困難であった。

ところで、炭化クロムや炭化ケイ素粉末等の非酸化物に

* 日本ガイシ(株)テクニカルセンター中央研究所: 467-8530
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2-56

ついては、酸素雰囲気下で予備加熱による酸化⁵⁾や、酸素過剰の雰囲気下でのアルカリ融解⁶⁾、及び酸化助剤として少量の硝酸カリウム等を添加するアルカリ融解⁶⁾が報告されている。これらの方法の適用も考えられるが、後述するように、CVD-SiC 中の全ケイ素定量には精度と正確さ共に不十分である。

本研究では、窒化アルミニウム中のフッ素を高温下で水蒸気蒸留により分離する際、反応促進剤として酸化鉄(III)が添加されている⁷⁾ことに着目し、粗粉碎 CVD-SiC 試料のアルカリ融解時に、酸化助剤として酸化鉄(III) 添加を検討したところ、凝集重量法による全ケイ素定量の前処理法として、極めて有効であることが判明した。

2 実 験

2・1 装置及び器具

試料の打碎には Herzog 製タングステンカーバイド容器 (300 ml) を、打碎後の分級にはステンレス鋼製ふるいを、アルカリ融解には白金皿 (JIS 100 番) とブンゼンバーナー、及び田中科学機器製 3FH 電気炉を用いた。重量測定にはメトラー製電子てんびん AE160 を用いた。可溶性ケイ素の測定には、日本ジャーレル・アッシュ製高周波プラズマ発光分光分析装置 ICAP-55 を用いた。その他の器具は、ファインセラミックス用炭化ケイ素微粉末の化学分析方法³⁾に準拠した。

2・2 試料及び試薬

社内で合成条件を変えて合成した化学組成の異なる 2 種の CVD-SiC 試料 (A: stoichiometric 及び B: carbon rich) と、日本セラミックス協会標準試料 JCRM R 023 炭化ケイ素 (ファインセラミックス用) を、分析試料として用いた。

アルカリ融剤 (混合融剤) は炭酸ナトリウムとホウ酸を重量比 6 : 1 で混合し、添加する酸化鉄(III) (SiO_2 : < 2 $\mu\text{g g}^{-1}$) は社内で硫酸鉄ばい焼法により調製した。フッ化水素酸は森田化学製特級、その他は関東化学製特級試薬である。

ケイ素標準溶液 (1000 $\mu\text{g g}^{-1}$) としては SPEX 製を用いた。

2・3 定量操作

2・3・1 試料調製 板状 (30 mm × 30 mm × 2 ~ 3 mm t) 試料を打碎後、ステンレス鋼製ふるいをを用いて粒径 0.35 ~ 1.5 mm に分級し、分析用試料とした。

2・3・2 アルカリ融解 打碎試料 0.25 g を白金皿に 0.1 mg のけたまで精ひょうし、酸化鉄(III) 0.1 g と融剤 2.5 g を加えガラス棒で混合した後、ガラス棒先端を融剤 0.5 g でふき取り、皿の底に一様に広げる。バーナー上で

融剤が融け始めるまで約 10 分間徐々に加熱後、700℃ の電気炉内で 10 分間加熱する。次いで電気炉を 800℃ とし 10 分間、更に 900℃ で 5 分間加熱し、最後に 1100℃ で 5 分間加熱する。

2・3・3 凝集重量法によるケイ素定量 融成物を放冷後、白金皿に時計皿をかぶせ塩酸 (1 + 1) 20 ml を加え、水浴上で加温溶解後ケイ酸を凝集させ、以下 JIS 法³⁾により全ケイ素を定量する。

3 結果と考察

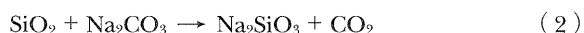
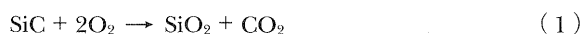
3・1 試料打碎

粉碎による試料汚染を避けるため打碎法を用い、分級 (0.35 ~ 1.5 mm) した分画のみを分析用試料とした。元の試料板に対するこの分画は 20 ~ 50% と打碎により変動するが、CVD-SiC は均質であるので偏析の恐れはない。また、1 mm 程度の打碎試料片では表面の酸化や汚染も考慮する必要がなく、打碎によるタングステン混入量は、元の試料中濃度に換算し 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ 以下であった。

1.5 mm 以上の粗粒試料では融解に長時間を要し、白金皿の消耗も激しかった。

3・2 アルカリ融解条件

SiC の融解反応は下記のように 2 段階に進むと考えられ、まず酸化 (1) が必要である。



融解時の融液は還元性であるが、微粉碎試料では外部から供給される少量の酸素でも、600 ~ 700℃ 程度の低い温度で個々の微粒子が酸化され、融解反応が穏やかに進行する。一方、粗く打碎した試料では、反応が 800℃ 以上の高い温度で始まり、かつ不均一に瞬発的に進むので、試料の飛散を引き起こすと考えられる。

3・2・1 酸化鉄添加量 粗い試料を低温で穏やかに融解するために、まず助剤として融解時に酸素を放出し、かつ再び酸化されやすい酸化鉄(III) を添加した場合の反応の推移を観察した。その結果を Table 1 に示す。なおこの際、融解条件は前述 (2・3・2) に準拠し、試料 A に対し、酸化鉄(III) の添加量を変化させ、各加熱温度での反応が収まるまで加熱時間を延長している。更に、最終段階 (1100℃) では融液中に黒色の細粒が見られなくなるまで加熱した。酸化鉄(III) を 5 mg 以上添加すると融解は穏やかに進み、添加量を増加させるにつれ融解所要時間は短くなった。しかし酸化鉄(III) 500 mg 添加では、二酸化ケイ素沈殿が鉄吸着により茶褐色となり、更に融解後の白金皿も着色した。二酸化ケイ素沈殿に鉄が吸着すると、重量測

Table 1 Effect of Fe₂O₃ on alkali fusion

Fe ₂ O ₃ added/mg	Fusion time/min	Reaction
0	160	Vigorous
1	—	Vigorous
2.5	—	Slightly vigorous
5	—	Mild
10	90	Mild
50	50	Mild
100	40	Mild
200	30	Mild
500*	25	Mild

Sample 0.25 g + Flux 3 g (Na₂CO₃ : H₃BO₃ = 6 : 1)* SiO₂ precipitated was brown.

Table 2 Effect of Flux ratio on alkali fusion

Flux/g		Flux ratio (Na ₂ CO ₃ : H ₃ BO ₃)	Fusion time/ min
Na ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃		
3.00	0	3 : 0	80 ^{a)}
2.57	0.43	6 : 1	40
2.40	0.60	4 : 1	60
2.25	0.75	3 : 1	80
2.00	1.00	2 : 1	— ^{b)}

Sample A 0.25 g + Flux 3 g + Fe₂O₃ 0.1 g

a): Iron adhered to the platinum dish. b): The hole occurred to the platinum dish.

定時に誤差を生じる可能性があるため、吸着は好ましくない。また、酸化鉄(III)の添加量が少量であると融解に長時間を要する。したがって酸化鉄(III)の添加量は、穏やかな融解が可能で、二酸化ケイ素沈殿に鉄が吸着しない100 mgとした。

3・2・2 アルカリ融剤 試料 A 0.25 g と酸化鉄(III) 0.1 g を混合融剤 3 g で融解する際の、炭酸ナトリウムとホウ酸の重量比を変化させた場合の反応の推移を観察した。その結果を Table 2 に示す。炭化ケイ素中の全ケイ素の定量方法³⁾は、脱水重量法と凝集重量法がある。炭酸ナトリウムのみで融解する脱水重量法は、融解温度が高くなるため白金皿への鉄吸着が顕著であり、融解に長時間を要した。一方、炭酸ナトリウムとホウ酸で融解する凝集重量法は、融解温度を低くし、二酸化ケイ素を凝集させるためにホウ酸が不可欠であるが、0.6 g 以上（融剤比 4 : 1）とその量が多くなるほど、融液が粘ちょうになり、融解が

Table 3 Effect of various fusion techniques on total silicon in stoichiometric CVD-SiC[†]

	Method			
	Proposed	A (JIS)	B (O ₂)	C (KNO ₃)
Additive				
Fe ₂ O ₃ /g	0.10	—	—	—
KNO ₃ /g	—	—	—	0.10
O ₂ /l min ⁻¹	—	—	1.0	—
Fusion				
Reaction	Mild	Vigorous	Mild	Vigorous
Time/min	40	160	90	160
No. of runs	6	3	3	3
Found				
Average, Si mass%	70.08	69.16	69.28	68.96
RSD, %	0.03	0.52	0.12	0.91

Sample A 0.25 g + Flux 3 g (Na₂CO₃ : H₃BO₃ = 6 : 1)[†] Theoretical silicon: 70.04 mass%

困難となった。更に、ホウ酸 1.0 g（融剤比 2 : 1）では白金皿の消耗が激しく皿に穴が開き、融解できなかった。その結果、炭酸ナトリウムとホウ酸の重量比 6 : 1 の凝集重量法が、融液の流動性と融解温度が適当であり、約 40 分で穏やかに融解可能で最適であった。

3・3 従来法との比較

比較のため同一試料を JIS 法³⁾、酸素過剰の雰囲気下でのアルカリ融解⁶⁾、酸化助剤としての硝酸カリウム 0.1 g を添加したアルカリ融解⁶⁾の各法で融解した後の、ケイ素分析結果を Table 3 にまとめた。

本法と酸素過剰の雰囲気下での融解法（Method B）に見る再現性は良好であるが、特に本法による分析値が理論値（70.04 mass%）に近く、酸化鉄(III)添加が有効であった。JIS 法（Method A）と硝酸カリウムを添加した方法（Method C）では、再現性と正確さが劣っていることは明らかである。

3・4 試料採取量

分析に供する試料量としては、定量精度を向上させるため多いほうが望ましいが、融解・汙過・洗浄等の各操作を考慮すると、0.25 g が最適と考えられ、試料量の検討は行わなかった。

Table 4 Analytical results of total silicon in CVD-SiC

Sample	Method	Fusion time/min	No. of analysis	Found Si ± s.d., mass%	RSD, %
A	Proposed	40	6	70.08 ± 0.02	0.03
B	Proposed	40	4	69.84 ± 0.03	0.04
JCRM R 023 [†]	Proposed	60	6	69.24 ± 0.02	0.02
JCRM R 023 [†]	JIS	200	4	69.21 ± 0.08	0.11

A: stoichiometric, B: carbon rich, [†] Certified value: 69.2 mass%

3・5 定量結果

本法による CVD-SiC 試料 A, 同 B, 更に標準試料 JCRM R 023 中の全ケイ素分析値を, JIS 法³⁾による分析値とともに Table 4 にまとめた. 本法の再現性は極めて高く, CVD-SiC 試料 A で得られた分析値は理論値そのものである. 更に日本セラミックス協会標準試料についての分析値も, 標準値と極めてよく一致している. 本法による 5 試料の並行分析には約 2 日間を要したが, 融解所要時間は原料粉末で JIS 法の 3 分の 1, バルク試料では 5 分の 1 に短縮できた. 本法は正確かつ高精度の分析法であり, 条件を変えて調製した CVD-SiC 中の全ケイ素を正確に知ることが可能となり, 合成条件へのフィードバックに有効であった.

(1999 年 5 月, 第 60 回分)
析化学討論会で一部発表

文 献

- 1) S. Prochazka: "Special Ceramics 6"; Edited by P. Popper, P. 171 (1975), (British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, England).
- 2) 化学工業会編: "CVD ハンドブック", (1991), (朝倉書店).
- 3) JIS R 1616, ファインセラミックス用炭化ケイ素微粉末の化学分析方法 (1994).
- 4) 上袁義則: セラミックス, **34**, 165 (1999).
- 5) 鉄系合金のクロム分析前処理法, 特公昭 63-43709 号.
- 6) 蛍光 X 線分析試料の調製方法, 特開昭 62-144043 号.
- 7) ファインセラミックス用窒化アルミニウム微粉末の化学分析方法, 日本セラミックス協会規格, JCRS 105-1995 (1995).

要 旨

化学蒸着法により合成された炭化ケイ素 (CVD-SiC) は純度, 密度, 強度及び耐酸化性が共に高い. このち密で硬い CVD-SiC をアルカリ融解するために微粉碎すると粉碎器からの汚染を避けられず, 粗粉碎すると汚染は避けられるが, より高温でのアルカリ融解を要し, 融解反応が不均一かつ瞬発的に激しく進むため, 試料の飛散損失を招きやすい. 粗粉碎 (0.35 ~ 1.5 mm) した試料 0.25 g を炭酸ナトリウムとホウ酸の 6 : 1 混合融剤 3 g で融解する際, 酸化鉄 (III) 0.1 g を添加すると反応は穏やかに進み, 試料の飛散は全くなく融解時間も短縮できた. 融解生成物を塩酸に溶解後, 凝集重量法により主成分の全ケイ素を定量した結果, 相対標準偏差 < 0.04% と, 酸化鉄を添加しないときに比べて約 10 倍の高精度で定量できた. なお, 5 試料の並行分析に約 2 日間を要した.