

テクニカルレター

フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による高純度銅中の微量全ケイ素の定量

山口 仁志*, 伊藤 真二*, 五十嵐淑郎**, 小林 剛*

Determination of trace of total silicon in high-purity copper by molybdosilicate spectrophotometric method after generation as silicon fluoride

Hitoshi YAMAGUCHI, Shinji ITOH*, Shukuro IGARASHI** and Takeshi KOBAYASHI*

*National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047

**Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511

(Received 17 April 2002, Accepted 5 July 2002)

高純度銅中の微量ケイ素定量はJIS法では対応できない。また、二酸化ケイ素の状態に含まれるケイ素についても対象外である。そこで二酸化ケイ素を含む全ケイ素の定量にフッ化物分離法の適応を検討した。二酸化ケイ素を分解して四フッ化ケイ素を生成するのに必要なフッ化水素酸量等、最適条件について詳細に検討を行った。その結果、二酸化ケイ素の状態を含むサブ ppm のケイ素定量が可能となった。また、試料量 0.5 g のときの検出限界は 0.1 ppm であった。

Keywords : determination of trace of total silicon; high-purity copper; molybdosilicic acid blue spectrophotometry; silicon fluoride separation.

1 緒 言

高性能な機能の発現のために銅の高純度化が進められている。純度としては高純度から超高純度といわれる 5~8N までが作られており、高純度化された銅は 4N レベルの純銅と比較して再結晶温度が低く、中間温度域での脆性がほとんどなく、低温では電気抵抗が小さく熱伝導率も高い。このように高純度銅は極微量不純物による特性への影響が大きい。高純度銅はその特徴を利用して、音響機器部品や超 LSI 配線材料として用いられている¹⁾²⁾。

高純度材料の純度の評価法で、残留抵抗比を測定する電気的純度評価法や、変形応力を測定する機械的純度評価法では、不純物の種類や存在形態を確定するのは困難である。そのため、不純物の種類や含有量が測定できる化学分析法による純度評価法が重要であり、その分析法の開発が望まれている。

一般に高純度金属中の微量ケイ素定量は、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) や原子吸光法 (AAS) では感度が悪いので、吸光光度法によることが多い。しかし、公定法である JIS 法³⁾では微量ケイ素の定量は困難であり、近年、作製されるようになってきた高純度材料には対応できない。また、二酸化ケイ素の状態に含まれるケイ素については適応できない。そこで、微量ケイ素の定量法として最近よく用いられている、フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法^{4)~10)}を応用することとした。本報告では、高純度銅中の二酸化ケイ素を含む極微量全ケイ素の定量法に必要な各種条件について検討を行った。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

試薬はケイ素含有量の少ない市販の特級試薬をそのまま用いた。標準溶液は関東化学製原子吸光分析用標準溶液 (1000 µg/ml) を希釈して用いた。紫外可視分光光度計は島津製作所製 UV-160A 型を用いた。セルはガラス製 1 cm セルを用いた。

* 独立行政法人物質・材料研究機構: 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

** 茨城大学工学部: 316-8511 茨城県日立市中成沢 4-12-1

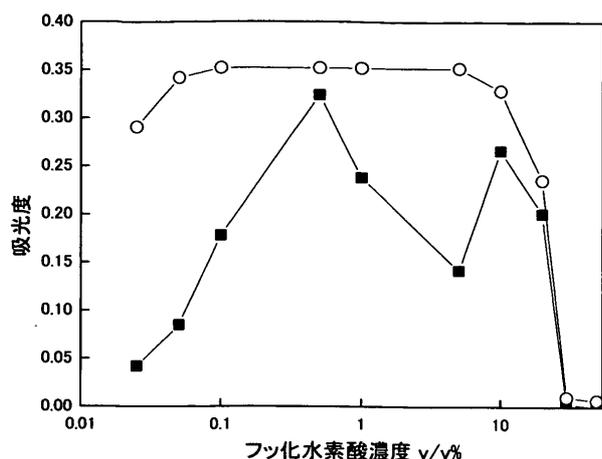


Fig. 1 フッ化水素酸濃度とケイ素及び二酸化ケイ素の吸光度の関係

○: Si, ■: SiO₂, Si: 10 µg

2.2 分析操作

試料 0.5 g を PTFE 製ビーカーに量り取り、硝酸 3 ml を加え加熱分解する。液量を約 10 ml とし、フッ化水素酸 (1 v/v%) を 0.5 ml 添加後、70°C で 30 分間保持し、二酸化ケイ素を分解する。冷却後、試料溶液を分離管に移し入れ、硫酸 20 ml を加え、分離装置⁴⁾に接続して約 10 分間水冷する。分離装置の吸引管に吸引液としてホウ酸 (0.05%) 10 ml を入れ、窒素ガス (1000 ml/min) を 20 分間通気し、四フッ化ケイ素を気化・搬送し、吸引液に吸収させる。吸引液を 25 ml ポリエチレン製メスフラスコに入れ、塩酸 (1 + 1) 0.5 ml 及びモリブデン酸アンモニウム (10%) 1.5 ml を加え、約 5 分間放置する。次にシュウ酸 (10%) 2 ml 及びアスコルビン酸 (3%) 2 ml を加えて呈色させた後、水で 25 ml 定容として、波長 810 nm における吸光度を測定する。同一操作により得られた検量線よりケイ素濃度を定量する。

3 結果及び考察

3.1 フッ化水素酸量の検討

試料溶液中に存在する二酸化ケイ素を分解して四フッ化ケイ素として分離するためには、ケイ酸イオンを対象としている従来のフッ化物分離法で用いられている、フッ化水素酸濃度 (0.05 v/v%) 0.5 ml⁴⁾ では不十分と考えられる。そこでフッ化水素酸溶液濃度について検討した。ケイ酸イオン及び二酸化ケイ素に、それぞれ種々の濃度のフッ化水素酸 0.5 ml を添加したときの、フッ化水素酸濃度とそれぞれの吸光度の関係を Fig. 1 に示す。使用した二酸化ケイ素は、ケイ酸イオン 10 µg に過塩素酸 2 ml を加え白煙処理して調製した。Fig. 1 から図中 (■) で表した二酸化ケイ素の吸光度のばらつきが大きい。この原因は従来法の

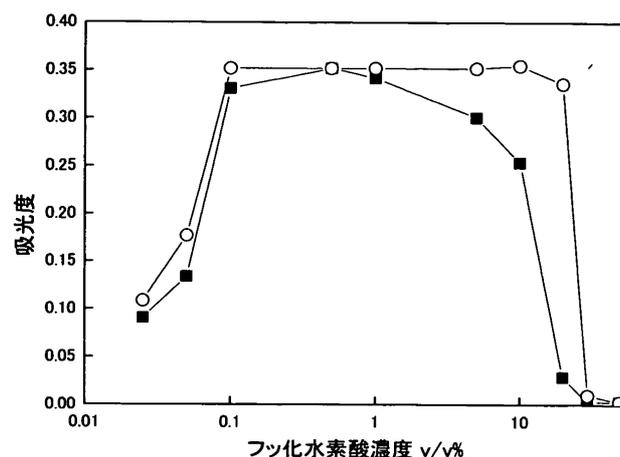


Fig. 2 二酸化ケイ素の分解方法の比較

○: 70°C 加熱, ■: H₂SO₄ の発熱利用, Si: 10 µg

操作では硫酸添加後、水冷し、フッ化水素酸を加えているために、フッ化水素酸濃度を高くしても二酸化ケイ素の分解にばらつきが生じるためと思われる。そこで、二酸化ケイ素の分解促進としてフッ化水素酸を加えた後に硫酸を添加しその発熱を利用する場合と、約 70°C で 30 分間保持した後に硫酸を添加する場合について検討した。Fig. 2 に結果を示す。図中 (■) で表した硫酸のみの発熱では一定の吸光度が得られない。一方、70°C に加温した場合、広範囲なフッ化水素酸濃度において一定の吸光度が得られた。これらから、本法ではフッ化水素酸 1.0% を添加後、70°C に 30 分間保持した後に硫酸を加えることとした。

3.2 硫酸添加量及び窒素ガスの通気時間の検討

ケイ酸イオンをフッ化水素酸添加によって四フッ化ケイ素にする際に、脱水剤として用いる硫酸の添加量について、銅 0.5 g にケイ酸イオン 5 µg を添加したものをを用いて検討を行った。結果を Fig. 3 に示す。硫酸添加量が 15 ~ 25 ml の範囲で一定した吸光度が得られた。また、30 ml 添加でやや低値となっているのは、液量が多くなるため通気時間 20 分では不十分であったためと考えられる。更に揮発性の四フッ化ケイ素を吸引液に搬送するために用いる、窒素ガス (1000 ml/min) の通気時間について検討を行った。結果を Fig. 4 に示す。通気時間 15 分以上で一定した吸光度が得られた。そこで本法では硫酸添加量 20 ml、通気時間 20 分とした。

3.3 試料量の検討

銅試料の場合、ケイ酸イオンの分離に用いる硫酸の添加により硫酸銅が析出し、これが窒素ガスによる試料溶液のかくはんを妨げ、四フッ化ケイ素搬送が十分行われなことが考えられる。そこで、ケイ酸イオン 5 µg を含む溶液

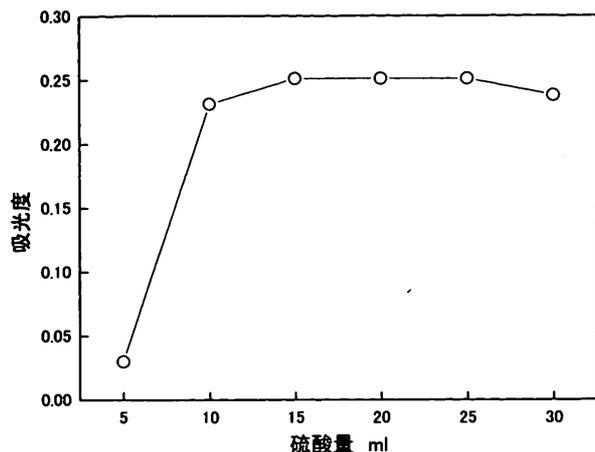


Fig. 3 硫酸添加量と吸光度の関係

○: Cu 0.5 g + Si 5 μg

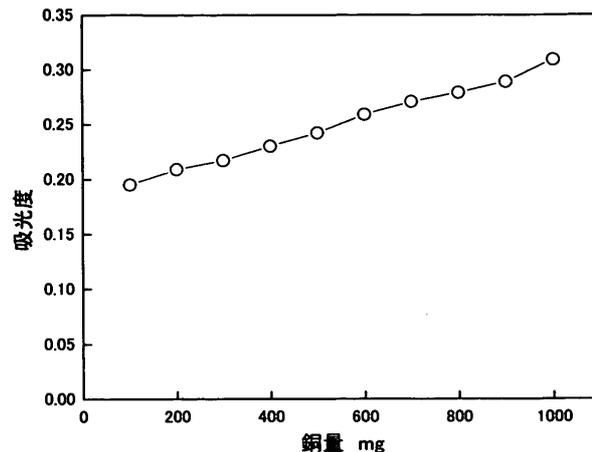


Fig. 5 試料量と吸光度の関係

○: Cu + Si 5 μg

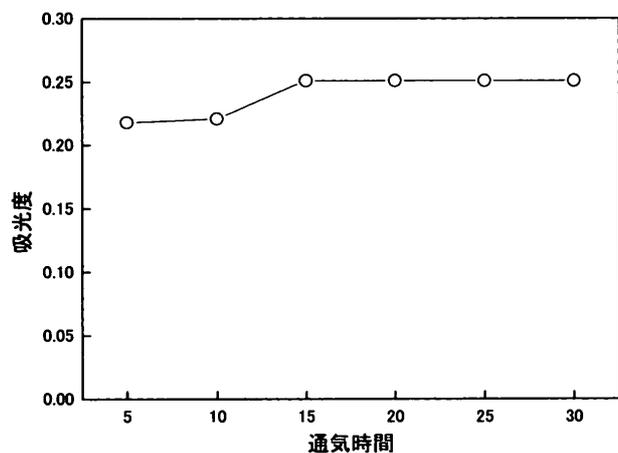


Fig. 4 通気時間と吸光度の関係

○: Cu 0.5 g + Si 5 μg

に銅を 100~1000 mg 添加して, 添加した銅量とケイ素の吸光度の関係を調べた. 結果を Fig. 5 に示す. 銅が 600 mg になると硫酸銅の析出が観測されたが, 吸光度は銅添加量に比例し直線的に増加することから, 析出による影響はないと判断される. なお, 吸光度が試料量と比例して直線的に増加するが, これは添加した銅に含まれているケイ素によるものと考えられる. 本法では硫酸銅の析出しない条件として試料量は 500 mg とした.

3.4 回収率及び検出限界

以上の検討結果から 2.2 に記述した分析操作を確立した. 本法による二酸化ケイ素及びケイ素のそれぞれの回収率を Table 1 に示す. 四フッ化ケイ素の生成反応は可逆反応であるため, 100% の回収率を得ることは困難であるが, 本法における二酸化ケイ素の回収率は 96.4% で, ケ

Table 1 二酸化ケイ素及びケイ素の回収率

	添加量/μg	回収量/μg	回収率, %	RSD, %
二酸化ケイ素*	10	9.638	96.4	3.04
ケイ素	10	9.673	96.7	0.76

n = 5, *: 70°C 加温処理

Table 2 高純度銅に含まれるケイ素及び二酸化ケイ素量

	表示値, ppm	ケイ素量, ppm*	全ケイ素量, ppm
Cu 4N(99.99%)	<1	3.24 ± 0.24	27.31 ± 0.25

n = 5, *: Millipore(0.22 μm) にて濾過

イ素の回収率 96.7% とほぼ同様であり, 二酸化ケイ素が分解されて四フッ化ケイ素となって測定系に搬送されることが分かる. 二酸化ケイ素の場合, ケイ素と比較して相対標準偏差 (RSD%) は若干高く約 3.0% であった. また, 検出限界 (空試験値の 3σ) は試料 0.5 g で 0.1 ppm であった.

3.5 実際試料の分析

市販の高純度銅 (99.99%) を酸分解後, Millipore (0.22 μm) フィルターを用いて, 二酸化ケイ素を分離した溶液のケイ酸イオン定量及び本法による全ケイ素定量を行い, その結果を Table 2 に示す. Table 2 からケイ素は 3.24 ppm, 全ケイ素は 27.31 ppm であり, 4N 高純度銅にはかなりの量の二酸化ケイ素が含まれていることが分かる. 更に本法により 5N (99.999%) の高純度銅を定量した結果を Table 3 に示す. 本法による定量値は表示値と良い一

Table 3 実際試料の分析結果

	表示値, ppm	全ケイ素量, ppm
Cu 5N(99.999%)	0.5	0.53 ± 0.04

n = 5

致を示した。また、従来法では定量が困難である二酸化ケイ素として存在する場合でも、本法では ppm 以下の濃度レベルの定量が可能であることが分かった。

微量ケイ素の定量法として従来から用いられているフッ化物分離法では、二酸化ケイ素の状態のケイ素については対応できない。本法では、最適なフッ化水素酸濃度で加温保持することにより、高純度銅中のサブ ppm 全ケイ素の定量が可能である。

(2001年11月, 第12回
日本化学会茨城地区懇
談会において一部発表)

文 献

- 1) 加藤正憲: まてりあ, **33**, 74 (1994).
- 2) 工業材料編集部編: “新素材・新材料のすべて”, 第2版 p. 43 (1989), (日刊工業新聞).
- 3) JIS H 1061, 銅及び銅合金中のケイ素定量法 (1998).
- 4) 武山主郎, 細谷 稔: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 80 (1984).
- 5) 山口仁志, 山田 圭, 大河内春乃, 長谷川良佑: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 141 (1993).
- 6) H. Yamaguchi, T. Kobayashi, Y. Nakamura, H. Okochi: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **326**, 562 (1987).
- 7) 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 219 (1993).
- 8) 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 289 (1994).
- 9) 山口仁志, 清川政義, 長谷川良佑: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 647 (1995).
- 10) 山口仁志, 伊藤真二, 長谷川良佑, 小林 剛: 鉄と鋼, **87**, 129 (2001).