技術論文

窒化ケイ素及び炭化ケイ素中の不純物定量における
マイクロ波加熱酸分解処理法谷元真奈美*, 福村 浩隆^{®*}Determination of impurities in silicon nitride and
silicon carbide by microwave digestion

Manami TANIMOTO and Hirotaka FUKUMURA*

* Analysis Center, Kyocera Corporation, 1-4, Yamashita-cho, Kokubu-shi, Kagoshima 899-43

(Received 30 October 1995, Accepted 26 December 1995)

Microwave digestion techniques were examined to determine impurities in silicon nitride and silicon carbide powders. Each sample was decomposed within two hours by the following procedures. A 0.5 g sample of silicon nitride powder and mixture of 9 ml of hydrofluoric acid and 3 ml of nitric acid were put into a Teflon pressure vessel with a polypropylene jacket, and then decomposed by heating in a microwave oven. Similarly an approximately 0.5 g sample of silicon carbide (β -SiC) powder was decomposed with a mixture of 3 ml of hydrofluoric acid, 3 ml of nitric acid and 6 ml of sulfuric acid by heating in a microwave oven. α -SiC powder, however did not dissolve, while β -SiC powder did. The proposed methods were applied to JCRM-R-005 and some commercial powders of silicon nitride and silicon carbide, and the impurities were determined by ICP-AES and AAS. Analytical results were compared with the results of conventional acid pressure decomposition method.

Keywords : microwave digestion; acid decomposition of silicon nitride and silicon carbide; determination of impurities in silicon nitride and silicon carbide.

1 緒 言

窒化ケイ素及び炭化ケイ素系セラミックスは、優れた耐熱性、耐食性、耐摩耗性を有し、近年自動車エンジン用部品や半導体製造用部品を始めとする様々な分野へ適用が進められている。これらの材料特性は、含有する不純物量に大きく影響を受けることが知られており、その不純物量を高精度でかつ迅速に知ることは、材料開発及び品質管理上重要である。又、半導体製造用部材として用いられる炭化ケイ素においては、更なる高純度化が求

められている。そして、これらの不純物定量法としては、主に誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) や原子吸光法 (AAS) が検討されてきた。

ICP-AES や AAS の測定には、固体試料の溶液化が必要である。窒化ケイ素及び炭化ケイ素の溶液化方法としては、アルカリ融解法¹⁾、酸抽出法¹⁾、加圧酸分解法^{2)~6)}などが用いられている。しかし、アルカリ融解法は多量の融剤が使用されるので微量分析に適さず、加圧酸分解法は分解に時間がかかるという短所がある。近年、短時間で分解する方法として、マイクロ波加熱分解による固体の酸分解方法^{7)~9)}が検討されている。マイクロ波加熱分解法は、被加熱物自体が発熱する内部加熱

* 京セラ株式会社分析センター: 899-43 鹿児島県国分市山下町 1-4

法であるため、加圧酸分解法などの外部加熱法より熱効率の良い試料分解法である。更に、かき混ぜ作用もあるため、試料分解が促進され、分解時間が短縮される。又、PTFE 製密閉容器と高純度の酸を用いるので、分析環境からの汚染が少なく、微量分析に適している。

本研究では、マイクロ波加熱による窒化ケイ素並びに炭化ケイ素の分解方法について検討を行った。次いでそれを日本セラミックス協会標準試料や実試料に適用し、ICP-AES 及び AAS により Al, Ca, Fe, Na 等の不純物(窒化ケイ素 14 元素, 炭化ケイ素 9 元素)の定量分析を行った。

2 実 験

2.1 装 置

実験に用いたマイクロ波加熱分解装置は Milestone 製 MLS-1200MEGA 型で、排気装置は EM-30 型、回転子は MDR1000/6/100/110 型であり、出力は 2.45 GHz, 1.2 kW である。

ICP-AES 装置はセイコー電子製 SPS1200VR 型で、試料溶液の導入部は同社製高塩濃度用システムを使用した。原子吸光分光光度計はセイコー電子製 SAS7500 型を用いた。

2.2 測定条件

試料溶液の測定は、ナトリウム、カリウムを原子吸光分光光度計、その他の元素は ICP-AES 装置の高塩濃度用システムで行った。ICP-AES, AAS の測定条件及び測定波長を Table 1, 2 に示す。分析波長は、感度及び共存元素による影響を考慮し選定した。

2.3 試料分解操作

2.3.1 窒化ケイ素 窒化ケイ素の分解と定量操作の概略を Fig. 1(A) に示す。試料 (0.5 g) を容量 100 ml の PTFE 製容器に量り取り、フッ化水素酸 9 ml と硝酸 3 ml を添加し、ポリプロピレン製耐圧容器に入れ、回転子に固定する。この回転子をマイクロ波加熱分解装置に入れ、マイクロ波の出力条件 250 W (5 分)-400 W (5 分)-600 W (5 分) で加熱する。加熱終了後、マイクロ波加熱分解装置から回転子を取り出し、15 分以上水冷する。その後、マイクロ波による加熱分解と水冷を試料が完全に分解するまで交互に行う。水冷後、硫酸 1 ml を添加し、白金皿で硫酸白煙処理を行い、塩酸 (1+1) 10 ml で 30 分加熱溶解した後、水で 50 ml に定容とし分析試料とする。この溶液を ICP-AES 装置あるいは原子吸光分光光度計に導入し、2.2 の測定条件に従って測定する。

Table 1 Operating conditions and analytical lines for ICP-AES

R. F. power	1.25 kW		
Observation height	15.3 mm above load coil		
Plasma gas flow rate	16.0 l/min		
Auxiliary gas flow rate	0.4 l/min		
Carrier gas flow rate	0.5 l/min		
Analytical line (nm)			
Al 396.152	Ba 455.403	Ca 393.366	
Cr 267.716	Cu 324.754	Fe 259.940	
Mg 279.553	Mn 257.610	Ni 231.604	
Sr 407.771	Ti 334.941	V 311.071	

Table 2 Operating conditions for AAS

Element	Na	K
Wave length	589.00 nm	766.49 nm
Slit	0.50 nm	1.00 nm
H. C. L. current	10 mA	25 mA
Burner height	10 mm	4 mm
Flame	Air-C ₂ H ₂	Air-C ₂ H ₂
Fuel gas flow rate	2.6 l/min	2.6 l/min
Auxiliary gas flow rate	17.0 l/min	17.0 l/min

って測定する。

2.3.2 炭化ケイ素 炭化ケイ素の分解と定量操作の概略を Fig. 1(B) に示す。試料 (0.5 g) を容量 100 ml の PTFE 製容器に量り取り、フッ化水素酸 3 ml, 硝酸 3 ml, 硫酸 6 ml を添加し、ポリプロピレン製耐圧容器に入れ、回転子に固定する。この回転子をマイクロ波加熱分解装置に入れ、マイクロ波の出力条件 250 W (5 分)-400 W (5 分)-500 W (5 分) で加熱する。加熱終了後、マイクロ波加熱分解装置から回転子を取り出し、15 分以上水冷する。その後、マイクロ波の出力条件を 250 W (5 分)-400 W (5 分)-600 W (5 分)-0 W (3 分)-600 W (40 秒)-0 W (3 分)-600 W (40 秒)-0 W (3 分)-600 W (40 秒) と変え、加熱と水冷を試料が完全に分解するまで交互に行う。水冷後、白金皿で硫酸白煙処理を行い、水で 50 ml に定容とし、分析試料とする。この溶液を ICP-AES 装置あるいは原子吸光分光光度計に導入し、2.2 の測定条件に従って測定する。

2.4 試料、試薬及び器具

分析に供した窒化ケイ素試料は、日本セラミックス協会の標準試料 JCRM-R-005 と、市販の窒化ケイ素粉末 A (直接窒化法で製造, 平均粒径 0.7 μm , 比表面積 12.5 m^2/g), B (イミド熱分解法で製造, 平均粒径 1.2 μm ,

Fig. 1 Outline of microwave digestion procedures
(A) Silicon nitride; (B) Silicon carbide

比表面積 8.46 m²/g) の 3 種類である。炭化ケイ素は、C~E (市販の β 形炭化ケイ素粉末), F (NIST 標準試料 112b, Silicon Carbide), G~I (市販の α 形炭化ケイ素) の 7 種類を用いた。

測定元素の標準溶液調製には、すべて関東化学製原子吸光分析用標準液 (1 mg/ml) を用いた。分解に用いる酸条件の検討には、森田化学製特級フッ化水素酸、並びに佐々木化学薬品製特級硝酸及び硫酸を用いた。試料の定量分析には、すべて関東化学製超高純度試薬フッ化水素酸、硝酸、硫酸、塩酸を用いた。溶液の調製に用いた超純水は、超純水製造装置 Barnstead 製 NANO pure Series 550 型で精製したものを使用した。

試料の分解には、Milestone 製硬質プラスチック外筒付きテフロン容器 HPS100/110 高压容器を用いた。ビベット、メスフラスコ、漏斗はプラスチック製 (ポリプロピレンあるいはポリメチルペンテン) を使用した。

3 結果と考察

3.1 窒化ケイ素分解の酸条件

窒化ケイ素の加圧酸分解において、JIS R 1603³⁾や石

Table 3 Effect of acid conditions for silicon nitride sample A

HF/ml	HNO ₃ /ml	Percentages of decomposition, wt%†(RSD, %)
10	2	95.4(0.7)
9	3	97.7(0.4)
8	4	90.7(0.4)
7	5	93.9(0.7)
6	6	80.1(3.5)
5	7	44.3(4.4)

† Average of five sample measurements

塚ら⁴⁾は、フッ化水素酸と硝酸を用いている。そこで、酸溶液の総量を一定 (12 ml) とし、フッ化水素酸と硝酸の最適比率を、試料 A を用いて検討した。その結果を Table 3 に示す。分解率は、マイクロ波加熱分解後の残留物を 5C の濾紙で濾別し、白金るつぼで灰化、重量測定して算出した。なお、分解率の違いが明らかになるようにマイクロ波の出力条件は、250 W (5 分) -400

W (5 分)-500 W (2 分) とした。

Table 3 より最適な酸条件は、分解率の最も大きいフッ化水素酸 9 ml+硝酸 3 ml であることが分かる。

フッ化水素酸量が多くなると分解率が増す傾向があるが、それは窒化ケイ素が最終的にフッ化物となって分解するためと考えられる。又、フッ化水素酸 10 ml+硝酸 2 ml の場合より、フッ化水素酸 9 ml+硝酸 3 ml のほうが分解率が高いのは、硝酸の窒化ケイ素に対する酸化作用が関与していると考えられる。

3・2 窒化ケイ素の最大溶解量

2・3・1 の定量操作に従って、マイクロ波加熱を 3 回行い、試料 A、B の最大溶解量を調べた。その結果、試料 A の最大溶解量は 1.1 g、試料 B は 2.2 g となった。但し、試料 B 1.2 g 以上については無色透明の塩が生成した。塩は水を添加すると溶解するが、すべて溶解するのに約 10~30 ml の水が必要であった。この塩は、X 線回折装置 (日本電子製 JDX-10RA 型) によりヘキサフルオロケイ酸アンモニウムと同定された。

一般的に試料と酸の接触面積が大きいほど分解が促進されると考えられる。しかし、試料 A より平均粒径が大きく、比表面積が小さい試料 B の最大溶解量が大きくなった理由としては、製造方法の違いが考えられる。試料 B はイミド分解法で合成されているため、直接窒化法で合成された試料 A よりアミノ基が多く、水との反応性がよく分解が促進されると考えられる。

Table 4 Effects of particle size and crystal form of silicon carbide

Sample	Particle size/ μm	Crystal form	Percentages of decomposition, wt% [†] (RSD, %)
C	0.03	β	99.9 (0.1)
D	0.42	β	99.6 (0.1)
E	1.75	β	91.4 (2.1)
F	120	β	5.05 (32)
G	0.38	α	67.9 (5.6)
H	0.44	α	67.1 (8.4)
I	0.79	α	30.1 (29)

[†] Average of five sample measurements

3・3 炭化ケイ素の粒径と結晶形の影響

加圧酸分解の酸条件³⁾ (フッ化水素酸:硝酸:硫酸=1:1:2) を基に、いろいろな炭化ケイ素の原料粉末 0.1 g にフッ化水素酸 3 ml、硝酸 3 ml、硫酸 6 ml でマイクロ波加熱分解を行ったところ、1 回のマイクロ波加熱で分解するものと、5 回のマイクロ波加熱でも溶け残りのあるものがあつた。そこで、マイクロ波加熱分解に対する炭化ケイ素の粒径と結晶形の影響を知るために、様々な原料粉末 C~I の分解率を調べた。各試料 0.3 g にフッ化水素酸 3 ml、硝酸 3 ml、硫酸 6 ml を添加してマイクロ波加熱分解を行った結果を Table 4 に示す。分解率は 3・1 と同様に、溶け残った残留物の重

Table 5 Analytical results for silicon nitride samples[†]

Element	JCRM-R-005		Sample A	Sample B
	Present method	Certified value	Present method	Present method
Al	1850 $\pm$ 10	1840 $\pm$ 40	612 $\pm$ 11	< 0.9
Ba	17.3 $\pm$ 1.3	—	< 0.09	< 0.06
Ca	2220 $\pm$ 40	2220 $\pm$ 90	78.3 $\pm$ 2.3	1.35 $\pm$ 0.015
Cr	60.6 $\pm$ 0.17	—	< 1.1	< 0.5
Cu	20.3 $\pm$ 0.20	—	< 0.7	< 0.5
Fe	1290 $\pm$ 10	1300 $\pm$ 20	87.5 $\pm$ 1.3	17.3 $\pm$ 0.32
K	1.0 $\pm$ 0.18	—	< 2	< 2
Mg	38.0 $\pm$ 0.20	40 $\pm$ 2	6.40 $\pm$ 0.05	< 0.06
Mn	71.7 $\pm$ 1.9	—	1.39 $\pm$ 0.02	< 0.6
Na	8.9 $\pm$ 1.6	—	6.34 $\pm$ 0.15	< 1
Ni	33.7 $\pm$ 6.4	—	< 3.8	< 2
Sr	4.8 $\pm$ 0.05	—	0.92 $\pm$ 0.01	< 0.04
Ti	72.2 $\pm$ 0.01	—	< 0.5	< 0.2
V	73.3 $\pm$ 0.64	—	< 2	< 0.7

[†] Figures are expressed in $\mu\text{g/g}$ (average and standard deviation of five measurements)

Table 6 Analytical results for silicon carbide sample D^{a)}

Element	Present method	Acid decomposition ^{b)}
Al	23.3 ± 0.09	21.8 ± 0.77
Ca	5.93 ± 0.47	7.13 ± 0.60
Cr	62.6 ± 0.56	60.5 ± 0.46
Fe	1000 ± 6.3	993 ± 7.2
K	11.3 ± 0.57	9.69 ± 1.3
Mg	11.5 ± 0.54	11.2 ± 0.26
Mn	8.27 ± 0.21	8.08 ± 0.12
Na	7.32 ± 0.97	6.00 ± 0.82
Ti	19.8 ± 0.34	19.2 ± 0.91

a) Figures are expressed in µg/g (average and standard deviation of five measurements); b) Sample 0.3 g + HF3 ml HNO₃ 3 ml + H₂SO₄ 6 ml, 220°C (48 h)

量から算出した。又、分解率の違いが明らかになるようにマイクロ波の出力条件は 250 W (5 分) - 400 W (5 分) - 500 W (5 分) とした。なお、試料の粒径は粒度分布計 (レーザー回折散乱法; 日機装製 SPA-7995 型) にて確認したものである。

Table 4 より、結晶形が β 形で粒径の小さいものがマイクロ波加熱分解されやすいことが分かる。

H (比表面積 14.2 m²/g) より粒径が大きく比表面積が小さい E (比表面積 5.98 m²/g) の分解率が大きいのは、結晶形の違いにより化学的特性やマイクロ波に対する物理的特性が異なるためと予想される。

なお、マイクロ波加熱分解が容易な試料 C, D, E について、2・3・2 の定量操作に従ってマイクロ波加熱を 3

回行い、最大溶解量を調べた。その結果、試料 C, D の最大溶解量は 0.5 g, 試料 E は 0.2 g であった。

3・4 実試料の分析

日本セラミックス協会標準試料 JCRM-R-005, 窒化ケイ素粉末 A と B, 炭化ケイ素粉末 D を、2・3・1 と 2・3・2 の操作に従って分析した。その結果を Table 5, 6 に示す。但し、JCRM-R-005 は試料量 0.2 g で分析を行った。

本法による日本セラミックス協会標準試料の分析結果は、協会の表示値とよく一致し、精度も良好であった。又、炭化ケイ素の分析結果についても、従来法である加圧酸分解法の分析値とよく一致し、精度も良好であった。本報における空試験値は、各元素共に加圧酸分解法と同等であった。試料分解に要する時間は、加圧酸分解法^{4)~6)}では一昼夜かかっていたのに対し、マイクロ波加熱分解法は窒化ケイ素約 30 分、炭化ケイ素約 2 時間と短く、迅速な分析が可能となった。

文 献

- 1) 石塚紀夫, 上義義則, 柘植 明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 506 (1984).
- 2) 平手直之: ぶんせき (*Bunseki*), **1990**, 506.
- 3) JIS R 1603, 窒化ケイ素粉末の分析方法 (1984).
- 4) 石塚紀夫, 上義義則, 柘植 明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 486 (1984).
- 5) 福村浩隆: 日本分析化学会九州支部 1991 年度講演要旨集, p. 9 (1991).
- 6) 上義義則, 森川 久, 柘植 明, 中根 清, 飯田康夫, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, T151 (1992).
- 7) 小島 功: ぶんせき (*Bunseki*), **1992**, 48.
- 8) 丸田俊久, 横山 滋, ニノ宮公一, 山根 兵: 石膏と石灰, No. 243, 88 (1993).
- 9) 丸田俊久, 横山 滋, ニノ宮公一, 山根 兵: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 351 (1994).

要 旨

窒化ケイ素並びに炭化ケイ素粉末試料の微量不純物を迅速に定量分析する方法として、マイクロ波加熱による分解法を検討した。PTFE 製内筒と強化プラスチック製外筒からなる密閉容器に試料と酸を入れ、最高 600 W のマイクロ波を照射して分解を試みた。その結果、窒化ケイ素はフッ化水素酸と硝酸の混酸で、 β 形炭化ケイ素はフッ化水素酸と硝酸と硫酸の混酸により、0.5~2 時間で分解することができた。しかし α 形炭化ケイ素については、数時間以内での分解は困難であった。得られた分解溶液を ICP-AES や AAS で測定することにより、従来の加圧酸分解法と同様に、精度よく微量不純物の定量が行えた。