SiO について

野 田 敏 男*・中 山 永 一*

(昭和 39 年 1 月 31 日 受 理)

Silicon Monoxide

Toshio NODA and Eiichi NAKAYAMA

(Osaka Titanium Co., Ltd. Higashihama—1, Amagasaki)

1. ま え が き

けい素の低級酸化物の存在は 1890年に Winkler によって初めて報告され、ついで 1907年に Potter によって確認された⁽¹⁾。SiO の製法とその性質についての研究は第二次大戦中にドイツで行なはれたようであり⁽²⁾、その後 1949年には H. D. Erasmus⁽³⁾, G. Grube⁽⁴⁾, H. V. Wartenberg⁽⁵⁾ らによって報告された。1950年 G. Hass は SiO の製造研究と応用研究にとりくみ、主として光学的应用に先進的な役割りを果たしてきた⁽⁶⁾。その後さらに多くの研究の結果、SiO は光学的应用のみならず、その電気的、機械的、あるいは化学的諸性質を利用して、エレクトロニクスその他の保護被膜など多方面で有用であることが明らかとなってきた。従来 SiO を生産販売しているのは U. C. C. 一社であるといわれているが、大阪チタニウム製造株式会社（以下文中では OTC と略記する）では SiO の優秀な性質に着目し、研究の結果、高純度でとくに蒸発特性のすぐれた SiO の試作に成功し現在生産を行なっている。SiO の一般的性質、用途などについてはすでに報告されているので⁽⁷⁾、ここでは省略して OTC の SiO につき主として蒸発特性に関連したことを述べる^(8), 9), 10)。

2. SiO の使用される形態および種類

OTC の SiO は Lump 状に製造されるので各需要家の希望する粒の大きさに破碎して出荷している。現在よく使用されている粒度は次の区分のものである。

① 5 mesh over	⑥ 100 mesh under
② 5~10 mesh	⑦ 325 mesh under
③ 10~20 mesh	⑧ ダブレット
④ 20~50 mesh	
⑤ 50~100 mesh	

* 大阪チタニウム株式会社（尼崎市東浜町 1）

これらのサンプルを第 1 図に示した。

この粒の大きさはあとでも述べるが使用する蒸発装置とくに加熱蒸発方式と関係して蒸発速度に影響するので充分念頭におく必要がある。OTC では現在普通品と高純度品の 2 種類の SiO を製造している。

3. SiO 純度と SiO の構造

3.1 不純物元素成分の主なものについては島津製分光分析装置 QL-170型によって分析している。不純物の化学分析値は第 1 表の如くである。

OTC の SiO に対して SiO 純分の含有率を明確に出すことは現在のところできないが、真空蒸発した場合蒸発率、残渣率を明確に出しうる。蒸発率は 99.9%、残渣率は 0.1%以下である。蒸発残渣の主成分は X線分析によれば Si+SiO₂ である。SiO 中の Si は弗酸に不溶解残渣として測定され 0.1%以下である。SiO の製造条件により弗酸の溶解速度が大きいもの小さいものができる。

3.2 SiO の固体としての構造は amorphous である。X線回析図を第 2 図に示した。

3.3 SiO の赤外線吸収を行なうと波長 10μ で強い吸収を示す。しかし Lump 状 SiO を空気中で粉碎した粉末の赤外線吸収は 9.3~9.7 μ に強い吸収帯を示す。これは粉碎過程で個々の粒子の表面層が酸化されて Si₂O₃, SiO₂ になるものと思はれる。なお、溶融石英粉末の赤外線吸収では 9.3 μ に強い吸収帯を示す。その一例を第 3 図 (a), 第 3 図 (b) に示した。

第 1 表 SiO の種類と不純物

	Fe (%)	Al (%)	Cu (%)	Ti (%)	Cr (%)	Ni (%)	Ca (%)
普通品	0.01	0.02	0.002 ~ 0.01	0.002	nil	nil	0.01 ~ 0.04
高純度品	0.003	0.008 ~ 0.01	0.002 ~ 0.003	0.002	nil	nil	0.005

第1図 (a) Lump 状 SiO

第1図 (b) 整粒した SiO とタブレット

第1図 (c) SiO 各種 サンプル

第2図 SiO の X 線 回 析 図

E. Ritter は SiO , SiO_2 , Si_2O_3 の相についてつぎのような報告をしている¹¹⁾。

組 成 強い吸収帯 (μ)

SiO	<0.55	10.2	
Si_2O_3	<0.3	9.4~9.7	11.5
SiO_2	<0.2	9.3~9.4	12.5

4. SiO 粒度による蒸発速度の相違

蒸着薄膜を得る目的で SiO を蒸発させるとき、その

蒸発速度は温度はもとより粒度によって変化する。これらについて熱天秤装置を用ひ真空度 2×10^{-5} mmHg の下で蒸発温度 1250°C にして各種粒度の SiO の減量速度を観測した結果を第4図に示す。

- ① 50~100 mesh がもつとも蒸発速度大である。
- ② 粒度の粗い方が減量線が曲線になるのは蒸発により次第に表面積が減少することによるものと思はれる。
- ③ 蒸発装置およびサンプル量が変われば第4図も当然変化する。しかし粒度を調整すべきであるという結論は変わらないと思はれる。

5. SiO の 蒸 発 中 の 状 態

SiO を真空中 1000°C 以上の温度に加熱すれば

の式で示されるような disproportionation を行ない一部分 $\text{Si} + \text{SiO}_2$ に分解している。この状態を熱天秤装置を使用してしらべた。

5.1 サンプル容器中の黒色 SiO 粒体を約半分蒸発させた場合を観察すると第5図の如くすでに蒸発せる部分の器壁には灰色の残渣が極く少量残り、表面は茶色に変化し、内部は黒色のままであった。これより蒸発は表面

第3図(a) 厚さ 2200 Å の SiO 膜の赤外透過曲線

第3図(b) SiO 粉末(200mesh under) の赤外透過曲線

第4図 SiO の粒度別蒸発曲線

から起っていることが解り、熱の供給は上部からの輻射によるもので、器壁からの伝導による熱の供給は少ないように思はれる。

5.2 黒色の粒状 SiO を 1270°C に昇温後、直ちに冷却して状態をみると、褐色に変化することから SiO が $\text{Si} + \text{SiO}_2$ に熱分解していることが予想される。そこでサンプル容器に黒色粒状の SiO を入れて昇温し 900°C ~1280°C の間の各温度に到達したら、直ちに冷却して、その蒸発残渣の重量と弗酸溶解による重量変化および状態について調べた。その結果を第6図(a)(b)に示す。これより 900°C 以上に昇温しただけで SiO は Si と

第5図 SiO 粒体を蒸発させた後のサンプル容器

第6図(a) SiO の温度処理による HF 残渣率の変化

第6図(b) SiO の温度処理による蒸発率の変化

SiO_2 に熱分解していることがわかる。弗酸不溶解残渣をX線回析を行なったところ、1210°C、1250°C のものは amorphous SiO_2 以外に若干の Si の Peak が見られ、1130°C、1170°C のものは何れも amorphous SiO_2 のみが見られた。

第7図 SiO 蒸発速度の温度による変化

第8図 蒸発速度の経時変化

第2表 蒸発率の経時変化 (%)

試料	放置期間	直後	経時変化	
			30日後	210日後
OTC 50~100 mesh	空气中に放置	99.92	99.66	99.62
OTC 200 mesh under	空气中に放置	99.86	99.94	99.90
OTC 50~100 mesh	アルゴン中に放置	99.92	—	99.98

6. 蒸発温度と蒸発速度

熱天秤装置を使用して 50~100 mesh の SiO について 1150°C~1250°C の範囲の蒸発温度で蒸発速度を測定した結果と Langmir の真空蒸発の式を使用して理想状態の場合を計算した結果を第7図に示す。これより蒸発の活性化エネルギーは 90~150 Kcal/mol と計算される (平均 115 Kcal/mol)。SiO の蒸発熱は 70 Kcal/mol であるから¹²⁾蒸発以外に律速段階があることを予測される。SiO は単なる SiO(s)→SiO(g)の昇華でなく

の disproportionation の状態における昇華蒸発であって蒸気圧の低い Si+SiO₂ の共存に伴うことと、液体と異なり粒子充填層であるため表面層からの蒸発だけでなく、内部からの蒸発も加はることなど異なった機構の影響が大である。

7. 蒸発特性の経時変化

各粒度別の蒸発特性の経時変化については目下実験中であるが、現在までにわかった結果を簡単に述べる。

Lump 状の SiO を粉碎して 50~100 mesh, 200 mesh under のものをつくり、各試料を空气中に放置した場合、真空引きしてアルゴン置換して放置した場合の試料について、熱天秤装置を使用して蒸発速度、蒸発率を測定した。その結果は第2表および第8図の如くである。

- 蒸発率は空气中に放置した場合もほとんど変化しないものとみられる。
- 蒸発速度は空气中に放置した試料では若干遅くなることが観測された。
- アルゴン中で放置した試料はなんら蒸発特性に変化はみとめられない。

8. むすび

以上 OTC で製造している SiO の主として蒸発特性について簡単にのべたが、SiO の品質は各方面での実用試験の結果 U.C.C. 等の外国品と比較して同等以上の評価が出ている。しかし OTC としては今後とも研究を進め各方面の需要家に満足いただける SiO を製造する考えである。

〔文〕献

- (1) H. N. Potter, Trans. Am. Electrochem. Soc. 12, 191 (1907)
- (2) Field Information Agency Technical Report. No. 1103
- (3) H. D. Erasmus, et al., J. Electrochem. Soc. 95, 316 (1949)
- (4) G. Grube, et al., Z. Elektrochem. 53, 339 (1949)
- (5) H. V. Wartenberg, Z. Elektrochem. 53, 343 (1949)
- (6) G. Hass, J. Amer. Ceram. Soc., 33, 353 (1950)
- (7) V. D. Schulze, Chem. Techn. Heft 6, 8. Jg. Juni 341 (1956)
- (8) OTC Technical Bulletin, No. 1 W-005
- (9) OTC Technical Bulletin, No. 1 W-006
- (10) 野田、学振 131 委資料 No. 51, 昭和37年12日
- (11) E. Ritter, Optica Acta, 9, 197 (1962)
- (12) G. Grube, et al., Z. Elektrochem. 53, 341 (1949)