

明 細 書

発明の名称： 無機固体の表面炭素量測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機固体の表面炭素量測定方法、詳しくは、無機固体の表面に付着する炭素成分を酸化し、発生した二酸化炭素を定量する、上記方法に関する。

背景技術

[0002] 多結晶シリコンは、半導体デバイス等の製造に必要なシリコン単結晶育成用の原料として用いられており、その純度に関する要求は年々高まっている。

[0003] 多結晶シリコンは、多くの場合シーメンス法によって製造される。シーメンス法とはトリクロロシラン等のシラン原料ガスを加熱されたシリコン芯棒に接触させることにより芯棒表面に多結晶シリコンを気相成長させる方法である。シーメンス法で製造される多結晶シリコンは、ロッド状で得られる。このロッド状の多結晶シリコンは、通常、直径が80～150mm、長さが1000mm以上の大きさである。そのため、ロッド状の多結晶シリコンを他工程、例えばCZ法によるシリコン単結晶育成設備にて使用とする場合には、所定の長さのロッドに切断したり、適当な塊状に破碎したりされる。これら多結晶シリコン破碎塊は必要に応じて篩等により分類される。その後表面に付着する金属汚染物を取り除く為に、洗浄工程、例えば通常、フッ化水素酸、又はフッ化水素酸と硝酸とを含む酸性溶液と多結晶シリコンとを接触させる等の方法を経て、梱包工程にて高純度の梱包袋に詰めて、前記用途向けに出荷されている。

[0004] ところで、上記多結晶シリコン破碎塊の製造工程において、その表面は種々の金属汚染物のみならず、有機系物質が付着することがある。こうした有機系物質は、上記多結晶シリコン破碎塊を原料に製造したシリコン単結晶に、炭素不純物として取り込まれ、これを用いて製造した半導体デバイスの性

能低下を引き起す。

[0005] 従って、多結晶シリコン破砕塊の表面に対して、炭素汚染の程度を評価することが求められ、無機固体に対する表面炭素量（表面炭素濃度）の種々の測定方法が適用されている。その最も代表的には燃焼赤外線吸収法を適用した方法である。ここで、燃焼赤外線吸収法による、無機固体の表面炭素濃度の測定は、具体的には、金属試料を酸素含有気流中で加熱して表面を燃焼させ、生成された燃焼ガスを赤外線検出器に導入し、一酸化炭素ガス（COガス）及び二酸化炭素ガス（CO₂ガス）の赤外線吸収強度を測定し、上記表面炭素濃度を求めることで実施される（例えば、特許文献1及び2）。

[0006] なお他に、多結晶シリコン破砕塊表面に付着する樹脂の分析方法として、ガスクロマトグラフィー法を利用する方法が知られている。この方法は、不活性ガスの流通下、多結晶シリコン破砕塊の温度を上昇せしめ、上記ガスクロマトグラフィー法を利用して、該樹脂分解物に含まれる前記樹脂固有の分解物を分析して、前記多結晶シリコン破砕塊の付着樹脂の種類を特定して求める方法であるが（特許文献3）、これは本発明が対象とするような表面炭素濃度を直接的に測定する方法ではない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-040826号公報

特許文献2：特開2013-170122号公報

特許文献3：国際公開第2018/110653号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前記無機固体の表面炭素濃度の測定方法として最も代表的な燃焼赤外線吸収法を適用した方法では、炭素の定量下限は0.1ppmw程度（無機固体に対して）であり、今一步満足できていない。これは係る燃焼赤外線吸収法では、金属試料の燃焼は酸素含有気流中で実施され、燃焼ガスは連続的に加

熱炉外に排出され、これを上記赤外線検出器へ連続的に導入して、赤外分光分析を都度、実施しているからに他ならない（特許文献１〔００１５〕、特許文献２〔０１１３〕）。即ち、この方法では、表面炭素濃度は、上記金属試料表面の燃焼開始から終了までに排出された燃焼ガスにおける、前記赤外線吸収強度の積算値として求められている。故に、赤外分光分析に供する、都度の燃焼ガス中の炭素濃度はどうしても低くなり、その検出限界以下になることも多くなるからである。しかも、この方法では、前記定量感度の低さは、測定対象の金属試料の粒子径が大きかったり、これが破砕塊等で表面形状が複雑であったりした場合には、当該試料表面の燃焼温度への加熱が不均一になり易く、上記定量感度が低い問題はより顕著化していた。

[0009] 従って、こうした燃焼赤外線吸収法を適用した表面炭素濃度の測定方法では、その定量感度を向上させる必要性があり、半導体デバイスでは高集積化が進み原料に対する高純度要求が一層強まる中であって、その改善が強く望まれていた。

[0010] なお、前記多結晶シリコン破砕塊表面の付着樹脂をガスクロマトグラフィー法により測定する方法は、あくまで表面への付着樹脂の測定にすぎず、前記本発明での如くに表面炭素量を求めているものではない。従って、多結晶シリコン破砕塊表面の加熱は、不活性ガス中で行なわれており、付着樹脂は燃焼されずに、低分子有機化合物に分解しているだけである。よって、この方法をもとに、定量された樹脂分解物に含まれる炭素量を合計しても、樹脂分解物由来で計測されたもののみに限られ、それは多結晶シリコン破砕塊表面に存在する炭素の一部にしかない。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題に鑑み、本発明者等は鋭意検討を続けてきた。その結果、密閉容器中に収容された無機固体を、酸素含有雰囲気下で加熱して表面を燃焼させ、該燃焼後の容器雰囲気中の二酸化炭素量をガスクロマトグラフィー法により分析することで、前記の課題が解決できること見出し本発明を完成させるに至った。

[0012] 即ち、本発明は、以下の通りのものである。

[1] 密閉容器中に収容された無機固体を、酸素含有雰囲気下で加熱して表面を燃焼させ、該燃焼後の容器雰囲気中の二酸化炭素量をガスクロマトグラフィー法により分析し、得られた分析結果から前記無機固体表面の炭素量を求めることを特徴とする、無機固体の表面炭素量測定方法。

[2] 無機固体が、多結晶シリコン破砕塊である [1] 記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[3] 多結晶シリコン破砕塊が、少なくとも 90 質量%が、長径の長さが 10～1000 mm の範囲内の大きさであり、該多結晶シリコン破砕塊の密閉容器への収容量が 40 g 以上である、[2] 記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[0013] [4] 密閉容器が、その壁面の一部が外方向に延び出して延出部を形成してなり、該延出部の外端面には、蓋材により開閉可能な無機固体の出入口が設けられてなる、[1]～[3]のいずれかに記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[5] 密閉容器における延出部の長さが、無機固体の表面の燃焼時に、外端面での内空温度が 200℃以下になる長さである、[4]に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[6] 密閉容器は、円筒構造であり、一方の外端側の内空には、無機固体を収容し加熱する収容加熱部が設けられてなり、他方の外端面に前記無機固体の出入口が設けられた態様である、[1]～[5]のいずれかに記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[0014] [7] 密閉容器がハステロイ製である、[1]～[6]のいずれかに記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[8] 密閉容器が、収容加熱部が設けられた一方側を上方に位置させ、無機固体の出入口が設けられた他方側を下方に位置させて設置されている、[6]又は[7]に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[9] ガスクロマトグラフィー法における二酸化炭素量の分析が、メタナ

イザー（MTN）／水素炎イオン化検出器（FID）、又はパルス放電型光イオン化検出器（PDD）を用いた分析であることを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

[0015] 〔10〕 酸素含有雰囲気下で収容物である無機固体の表面を加熱して燃焼可能な密閉容器、及び
前記密閉容器の雰囲気中の二酸化炭素量を、ガスクロマトグラフィー法により分析するための二酸化炭素分析部
を備えてなる、無機固体表面の炭素量を求めるための分析装置。

〔11〕 密閉容器が、その壁面の一部が外方向に延び出して延出部を形成してなり、該延出部の外端面には、蓋材により開閉可能な無機固体の出入口が設けられてなる、〔10〕に記載の分析装置。

〔12〕 密閉容器における延出部の長さが、外端面での内空温度が200℃以下になる長さである、〔11〕に記載の分析装置。

[0016] 〔13〕 密閉容器は、円筒構造であり、一方の外端側の内空には、無機固体を収容し加熱する収容加熱部が設けられてなり、他方の外端面に前記無機固体の出入口が設けられた態様である、〔10〕～〔12〕のいずれかに記載の分析装置。

〔14〕 密閉容器がハステロイ製である、〔10〕～〔13〕のいずれかに記載の分析装置。

〔15〕 密閉容器が、収容加熱部が設けられた一方側を上方に位置させ、無機固体の出入口が設けられた他方側を下方に位置させて設置されている、〔13〕又は〔14〕に記載の分析装置。

〔16〕 二酸化炭素分析部が、メタナイザー（MTN）／水素炎イオン化検出器（FID）、又はパルス放電型光イオン化検出器（PDD）を備えている、〔10〕～〔15〕のいずれかに記載の分析装置。

発明の効果

[0017] 本発明の方法によれば、無機固体表面の炭素量（炭素濃度）を高感度で精度よく求めることができる。従って、多結晶シリコン破碎塊等の無機固体の

表面に対する、炭素汚染の程度を評価する方法に良好に適用できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に係る無機固体の表面炭素濃度測定装置の代表的態様を示す模式図である。

[図2]本発明に係る無機固体の表面炭素濃度測定装置を構成する収容加熱容器の縦断面図である。

[図3]図2の収容加熱容器における、無機固体出入口側からの側面図である。

[図4]多孔状の態様にある仕切壁の正面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の一実施形態について以下説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本発明における炭素量、二酸化炭素量等の「量」は、炭素濃度、二酸化炭素濃度等の「濃度」を含む概念である。

〔無機固体〕

本実施形態において、表面炭素量の測定対象の無機固体は、如何なる無機材質からなる固体物であっても良い。無機材質は、融点が余り低いと加熱時に熔融し、炭素量の測定値に表面の存在量だけでなく、内部の含有量も含まれて、測定の精度が低下する虞がある。従って、無機材質は融点が800℃以上であるのが好ましく、1000℃以上がより好ましく、1200℃以上がさらに好ましい。

[0020] 無機固体を構成する無機材質を具体的に示せば、多結晶シリコン（ポリシリコン）、単結晶シリコン、シリカ、窒化アルミニウム・窒化ケイ素、アルミナ、ゼオライト、コンクリートなどの非金属無機固体材料；塩化カリウム・塩化ナトリウムなどの無機塩類；鉄、ニッケル、クロム、金、銀、白金などの単体金属；ステンレス鋼、ハステロイ、インコネルなどの合金などが挙げられる。炭素汚染の高度な低減が求められる、電子部品の実装基板用の材料やその原料物質が好ましく、前述したように格別にその要求の高い多結晶シリコンが最も好ましい。

[0021] 無機固体は、これら無機材質が一定の大きさに固まった状態のものであれ

ば制限はなく、方形体、板状体、球体等の固形体や粒状物、粉体等の如何なる形状であってもよいが、本発明によれば、一般的に加熱が不均一になり易く、上記定量感度が低くなり易い塊状物であっても高精度に測定ができ、本発明の効果が顕著に発揮されやすいことから、塊状物が好ましい。

[0022] 無機固体の大きさは、少なくとも90質量%が、長径の長さが10～1000mmの範囲内であるのが好ましい。表面の炭素量を高感度で測定できるため、比表面積が小さくなる大粒径の塊状物であっても良好に適用でき、少なくとも90質量%が、長径の長さが30mm以上の無機固体に対して、その効果が顕著に発揮される。なお、短径の長さは、少なくとも90質量%が、5～100mmの範囲内が好ましく、20～50mmの範囲内がさらに好ましい。

[0023] 本実施形態において、最も好ましい、測定対象の無機固体は、多結晶シリコン破碎塊である。こうした多結晶シリコンの破碎塊としては、シーメンス法にて製造されたロッド状の多結晶シリコンを破碎して得られるものが好ましく、これらは以下に示す代表的な処理工程、即ち、(a)破碎工程、(b)洗浄工程、(c)梱包工程のうち、任意の工程を経ているのが通常であり、全ての工程を経ているのが特に好ましい。なお、(a)破碎工程では、生成された破碎塊は、粒径を調整する為に必要に応じて篩等による分級により大きさを揃える処理を施してもよい。こうした分級により、多結晶シリコン破碎塊は、少なくとも90質量%が、長径の長さが20～200mmの範囲内にあるものが好ましく、30～100mmの範囲内にあるものが特に好ましい。

[0024] これら各処理工程において、前記(a)粉碎工程では、多結晶シリコン破碎塊は、破碎機の樹脂カバー、破碎用台の樹脂カバー等の樹脂との接触時に、有機系物質により表面が炭素汚染されるおそれがある。また、(b)洗浄工程では、多結晶シリコン破碎塊は、洗浄カゴ、搬送コンベアの樹脂との接触時に、有機系物質により表面が炭素汚染されるおそれがある。さらに、(c)梱包工程では、多結晶シリコン破碎塊は、包装袋（一般には、ポリエチ

レン製)などの梱包材、検査用手袋等の樹脂との接触により、有機系物質により表面が炭素汚染されるおそれがある。加えて、前記(a)破碎工程、(b)洗浄工程、(c)梱包工程は、通常、クリーンルーム内で行われるが、クリーンルーム内に僅かに存在する揮発性有機物、例えば、クリーンルーム内のポリ塩化ビニル製のカーテンや床材などから放出される添加剤により多結晶シリコン破碎塊は、有機系物質により表面が炭素汚染される。クリーンルーム空間内には有機性のパーティクルが存在することが知られており、それらが多結晶シリコンに付着するおそれもある。

[0025] 本実施形態の測定方法では、上記無機固体を、密閉構造の収容加熱容器(密閉容器)に収容し、この中で酸素含有雰囲気下に加熱し、無機固体の表面に存在する有機系物質を燃焼させる。それにより有機系物質に含まれる炭素分は二酸化炭素として、密閉された雰囲気中に放出される。而して、燃焼後には容器内雰囲気には、有機系物質に含まれる全炭素分の二酸化炭素が蓄積されている。本発明では、この蓄積された二酸化炭素を、同物質の高感度な測定手段であるガスクロマトグラフィー法により分析することで、前記無機固体の表面炭素量を、前記従来の燃焼赤外線吸収法を適用した方法等よりもより低い定量下限が正確に求めることを可能にする。

[0026] [無機固体の収容加熱容器(密閉容器)]

本発明において、上記無機固体の収容加熱容器になる密閉容器は、後述する無機固体の加熱温度で耐熱性を有し、且つ該加熱時に酸素含有雰囲気中で二酸化炭素を発生しない材質からなるものであれば、制限無く使用できる。容器の大きさは、50ml以上が好ましく、500ml以上がより好ましく、1,000ml以上がさらに好ましい。加熱にかかる費用、時間、装置の製作費を考えると100,000ml以下が好ましく、10,000ml以下がより好ましい。

[0027] これら密閉容器は、条件によっては内部が高圧となるため、耐圧性を備えたものが好ましく、好適な耐圧は0.2~5MPaGであり、より好ましくは0.5~4MPaGであり、特に好ましくは1.0~3.0MPaGであ

る。

- [0028] 密閉容器の材質を具体的に示せば、鉄、ニッケル等の金属；ステンレス鋼、Ni基合金（ハステロイ、インコネル等）等の合金類；ガラス；セラミックス等が挙げられる。特に、Ni基合金（ハステロイ、インコネル等）は、耐熱性があり、容器材質からの炭素分の溶出が抑制されるため、特に好ましく、ハステロイが最適である。また、ガラスなど耐圧性がない素材の場合、金属容器の内面にライニングして用いても良い。
- [0029] 密閉容器の形状は、方形や円筒形等から適宜に採択できる。試料である無機固体の出し入れ、及び容器の製作や取り扱い易さから、円筒形が好ましい。これら容器の壁面には、密閉容器内を酸素含有雰囲気等とするためのガス供給管、及び無機固体表面の燃焼後、容器雰囲気をガスクロマトグラフィー法による分析装置に送気するための内気排出管が各連結されている。無論、これらガス供給管及び内気排出管は、無機固体表面を燃焼させる際において容器内を密閉状態とするために、容器への連結末端や管の途中に開閉弁を設けることが必要である。また、これらガス供給管及び内気排出管は、容器への連結は一本に共通させて、途中でそれぞれの配管に分岐させて、各配管に設けた開閉弁操作で使い分けても良い。
- [0030] さらに、容器の壁面の一部には、蓋材により開閉可能な構造の、無機固体の出入口を設けることが一般的になる。係る蓋材は、無機固体出入口の辺縁に周状リブを設け、ここにキャップ状蓋材を被せて、複数箇所でもルト止めして前記無機固体出入口を遮蔽する構造であっても良いし、該無機固体出入口の辺縁に、板状蓋材を当接し、複数箇所でもルト止めして前記無機固体出入口を遮蔽する等の構造であっても良い。
- [0031] また、無機固体出入口辺縁において、上記蓋材との接触面にはシーリング材を介在させて、容器の密閉性を保持するのが好ましい。こうしたシーリング材は、合成ゴム（フッ化ビニリデン〔FKM〕、エチレンプロピレンゴム〔EPT〕、パーフルオロエラストマー〔FFKM〕、エチレンプロピレンゴム〔EPM〕、エチレンプロピレンジエンゴム〔EPDM〕等）製の

定型シーリング材（ガスケット、パッキン）及び無機充填剤（シリコン、アルミナ繊維、アラミド繊維など）ペーストからなる不定形シーリング材のいずれでも使用可能であるが、通常は、密閉性の良好さから定型シーリング材が使用される。特に、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル等のパーフロロエラストマーからなるものが好ましく、市販品では、「カルレッツ」（商品名；デュポン社製）、「DUPRA」（商品名；東邦化成社製）等が最適である。

[0032] 斯様に合成ゴム製定型シーリング材を用いた場合、該合成ゴムの耐熱温度は後述する無機固体の加熱温度よりも低いため、この工程で、形状変化して容器の気密性を低下させたり、燃焼して二酸化炭素を放出して、無機固体表面の炭素量の正確性を低下させたりすることが懸念される。この問題の防止の観点から、密閉容器は、壁面の一部が外方向に延び出して延出部が形成されてなり、この延出部の外端面に前記無機固体出入口が設けられた構造であるのが好ましい。特に、図2に示す収容加熱容器1の縦断面図に示すように、円筒構造であり、一方の外端側の内空には、無機固体2を収容し加熱する箇所になる、収容加熱部3が設けられてなり、他方の外端面に前記無機固体出入口4が設けられた態様であるのが好ましい。この構造では、前記一端側の無機固体2の収容加熱部3よりも、他端側の領域が、上記延出部（容器の壁面の一部が外方向に延び出した構造）5になる。そして、係る延出部5の外端面に、前記無機固体出入口4が設けられ、その開口は、延出部の外端面の周壁に設けられた周状リブ6に板状蓋材7を被せて、複数箇所でもルト8止めすることにより開閉可能な構造で遮蔽されている。また、ガス供給管9及び内気排出管10が、前記板状蓋材7に挿通され、収容加熱容器1の内部へのガス供給や内気の排出を可能としている。

[0033] 上記構造であれば、前記無機固体出入口4は、前記延出部5の存在により、収容加熱容器1の内空における、無機固体2の収容加熱部3からは十分に離間させることができる。従って、収容された無機固体2の加熱時にも、上記無機固体出入口4付近の内気温度を、該無機固体出入口4に設けられた合

成ゴム製定型シーリング材（図示略）の耐熱温以下に保持することができ、前記気密性低下や二酸化炭素を放出の問題を解消できる。ここで、延出部5の長さは、外端面での内空温度が200℃以下、より好ましくは150℃以下、特に好ましくは80℃以下になる長さである。一般には、20cm以上、より好ましくは30cm以上の長さとするのが好ましい。他方で、延出部5は、余り長すぎても容器が過度に大型化するため、一般には、100cm以下、より好ましくは50cm以下の長さとするのが好ましい。

[0034] なお、こうした無機固体出入口4辺縁の温度を、前記合成ゴム製定型シーリング材の耐熱温度以下にするために、無機固体出入口4辺縁の容器壁面には冷却管を設置してもよく、さらに、近傍に冷却ファンを設置して冷気を当てて空冷してもよい。

[0035] 収容加熱容器1において、前記延出部5と、無機固体2の収容加熱部3との境界部には、無機固体の延出部への移動を防止するために、連通性を備えた仕切壁11を設けるのが好ましい。上記連通性を有するものにするために仕切壁11は、多孔状や網状であるのが好ましい。例えば、図4は、多孔状の態様の仕切壁11における正面図であり、壁面全体に複数の連通孔13が均一に形成されている。連通孔の孔径は、無機固体2の移動阻止と内気の対流性を勘案すると、1～20mmが好ましく、2～10mmがより好ましい。壁面に対する空隙率は、10～50%が好ましく、20～40%がより好ましい。ここで、前記仕切壁11は、その無機固体出入口4側面に、該無機固体出入口に達する長さの支持棒12が接続されており、該仕切壁11は、この支持棒12を押し・引きすることにより、容器内の前記所定位置に設置可能な構造であることが好ましい。

[0036] 斯様に収容加熱容器1が円筒構造である場合には、その設置は筒軸方向が水平であるのが一般的である。他の態様として、無機固体の収容加熱部2が設けられた端部側を上方に位置させ、延出部5（無機固体出入口4）が設けられた他端部側を下方に位置させて設置させる態様は、無機固体の加熱時に、高温雰囲気を前記収容加熱部に集め易く、加熱効率が高まり、さらに、延

出部5側の内空温度の低下効果も高めることができ好ましい。その傾斜角度は、上記加熱効率を高める観点からは10度以上が好ましく、20度以上がより好ましい。傾斜角度の上限はなく、収容加熱容器1を垂直に立てたとしても、内空に前記仕切壁11が設けられていれば、無機固体2の延出部側への移動はほとんどが抑止できるため許容できる。ただし、仕切板11に形成される連通孔の孔径よりも小さい無機固体の細粒が延出部5側へ落下し、さらに仕切板11上に無機固体2が積み上がり、加熱工程後の内気の対流が損なわれる虞も生じるため、傾斜角度は45度以下が好ましく、30度以下がより好ましい。

[0037] 本実施形態において、収容加熱容器1の容量（延出部の容量も含む）は、収容する無機固体を測定に必要量で収容可能であり、且つ収容した無機固体の表面全体を燃焼可能な量で酸素含有雰囲気を充填可能な内空を有するものであれば制限はない。一般には50m l以上であり、無機固体として、前述した好適な範囲（少なくとも90質量%が、長径の長さが10～1000mmの範囲内）の下限值のものを用いる場合には100m l以上が好ましく、同上限值のものを用いる場合には1000m l以上であるのが好ましい。

[0038] 収容加熱容器1が、前記図2に示した円筒形状のものである場合、上記好適な容器容量を実現するためには、その内空の直径は10mm以上になり、収容する無機固体が前述した好適な範囲のものであれば、下限値のものを用いるには前記内空の直径は25mm以上が好ましくなり、同上限值のものを用いるには100mm以上が好ましくなる。

[0039] 〔無機固体の加熱方式〕

収容加熱容器の収容加熱部に収容された無機固体の加熱は、酸素含有雰囲気下でその表面を燃焼できる方式である限り制限されるものではない。燃焼は、炭素分を、できるだけ二酸化炭素に完全燃焼させる必要があり、好適には無機固体試料の表面を、600℃以上に加熱させるのが望ましい。ほとんど炭素化合物の発火点は空気雰囲気化で650℃未満であり、例えば、一酸化炭素の発火点は610℃、コークスの発火点は600℃以下ということが

知られている。これらから収容加熱容器の収容加熱部において、無機固体近傍の内空温度が650～1200℃になるように加熱するのが好ましい。

[0040] 前記加熱は、発熱体を収容加熱容器の内空に設置する内部加熱方式でも、発熱体を収容加熱容器の外側に設置する外部加熱方式のいずれであってもよい。外部加熱方式の方が好ましく、具体的には、容器壁面に、リボンヒーター等を巻回させる等の壁面に発熱体を添設する方法、収容加熱容器を抵抗加熱炉や誘導加熱炉等の加熱炉中に置く方法が挙げられる。

[0041] 〔酸素含有雰囲気〕

無機固体の表面を燃焼させるために、収容加熱容器内に形成される酸素含有雰囲気は、上記燃焼が可能な量だけ酸素が含有されている必要性があり、該酸素濃度は好ましくは10質量%以上、より好ましくは20～100質量%である。酸素含有雰囲気に、二酸化炭素や、酸化されて二酸化炭素になる気体（一酸化炭素、メタンなどの炭化水素など）が含まれていると、本実施形態の方法により、燃焼後の容器雰囲気中の二酸化炭素濃度を分析した際に、この量から、無機固体の表面炭素量を求めようとすると、これら予め含まれていた炭素分由来の二酸化炭素量を減じる必要性がある。さらに、斯様に予めの炭素分に起因して、燃焼後の容器雰囲気中の二酸化炭素量があまり高くなると、その定量値にも悪影響を与える虞がある。このため酸素含有雰囲気中において、炭素を含む不純物の濃度は、合計値で100ppbv未満であるのが好ましく、10ppbv未満であるのがより好ましく、1ppbv未満であるのが特に好ましい。

[0042] 以上から、酸素含有雰囲気は、炭素分を実質含まない、不活性ガス中に前記酸素が含有される態様が好ましい。ここで、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましい。また、酸素含有雰囲気において、酸素以外の気体は、水素を用いると、後述するガスクロマトグラフィー法の検出を、メタナイザー（MTN）／水素炎イオン化検出器（FID）により実施した際において、MTNで二酸化炭素を還元する際に、追加で水素を入れずにすむため好都合である。これら不活性ガスは、それぞれG1グレード等の高純

度のものを用いるのが好ましい。

[0043] さらに、酸素以外の気体は、ガスクロマトグラフィー法による二酸化炭素量の分析におけるキャリアガスと同種にするのが、検出でのベースラインの安定性から好ましい。キャリアガスとして、よく用いられるガスである窒素、ヘリウムが特に好ましい。

[0044] [容器雰囲気中の二酸化炭素量の分析]

本発明の実施形態では、前記収容加熱容器中での無機固体表面の燃焼後、その容器雰囲気中の二酸化炭素量の分析をガスクロマトグラフィー法（GC法）により実施する。気体中の二酸化炭素量の分析方法は、上記（GC法）の他、赤外線検出器（IR）、キャピティリングダウン分光法（CRDS）なども知られているが、該GC法は、前記気体中の二酸化炭素量を高感度で精度よく測定でき、気体を濃縮するための吸着剤の利用も容易であるため、本発明では採択される。なお、本発明におけるGC法による二酸化炭素量の分析とは、分離された二酸化炭素を直接分析することのみならず、分離された二酸化炭素を他の物質に変換して変換物質の量を分析することを含む。

[0045] GC法の検出としては、メタナイザー（MTN）／水素炎イオン化検出器（FID）、パルス放電型光イオン化検出器（PDD）、質量分析（MS）、TCD、バリア放電イオン化検出器（BID）などを用いることができる。気体中の二酸化炭素の検出下限は、通常、PDD法が10 ppbv、MTN／FID法が100 ppbv、MS法が選択イオン検出（SIM）モードでの測定で100 ppbvである。これは、従来の無機固体の表面炭素濃度の測定に汎用されていた燃焼赤外線吸収法の検出方法である赤外線吸収法の二酸化炭素の定量下限がせいぜい20 ppmv（光路長10 cm）であることと対比すると、顕著に優れている。

[0046] 上記検出法の中でも、感度、扱いやすさ、比較的安価であることなどより、MTN／FID法、PDD法が好ましい。MTN／FID法が特に好適であり、これを具体的に説明すると、試料ガスをガスクロマトグラフィーに供して分離された二酸化炭素を、MTNで水素と混合し、還元触媒と接触させ

てメタンを生成させ、該メタンをFIDで検出する方法である。上記メタナイザーの還元触媒は、一酸化炭素や二酸化炭素を水素と混合してメタンに還元できる公知のものが制限なく使用でき、通常はニッケル触媒が使用される。還元触媒、検出器に酸素を導入すると還元触媒、検出器の劣化が懸念される場合には、カラムで酸素を分離後分岐し系外に排出し、得られた二酸化炭素を還元触媒、検出器に入れることもできる。さらに、酸素分離後2段目のカラムで二酸化炭素を精密に分離することも可能である。また、使用するカラムの種類によっては、バックフラッシュ法を用いることも可能である。

[0047] GC法のカラムは、窒素・酸素・不活性ガス等のその他のガス成分（これらのそれぞれは分離できていなくても可）と、燃焼ガス中の炭素量を測定するために必要な対象炭素成分とが分離できるものを選定して用いればよい。具体的には、検出法が、MTN/FID法であれば、前記その他のガス成分特に一酸化炭素、メタンとの分離能が要され、PDD法やMS法であれば前記その他のガス成分と二酸化炭素との分離能が要される。

[0048] カラムとしては、パッキドカラムもキャピラリーカラムもいずれも使用可能である。パッキドカラムの充填剤としては、吸着型充填剤等の中から前記分離能を有したものが選ばれる。パッキドカラムにおいて、MTN/FID法、PDD法に適した市販品としては、Shincarbon-ST（信和化工株式会社製）Porapak Q（ジーエルサイエンス製）、Porapak N（ジーエルサイエンス製）、Unibeads 1S（ジーエルサイエンス製）等が挙げられる。他方、キャピラリーカラムのカラム内壁に固定化する液相や吸着剤としては、ジビニルベンゼンポリマー、活性炭、シリカ等の中から前記分離能を有したものが選ばれる。キャピラリーカラムにおいて、MTN/FID法、PDD法に適した市販品としては、MICROPACKED-ST（信和化工株式会社製）、TC-BOND U（ジーエルサイエンス製）等が挙げられ、MS法に適した市販品としては、Gas Pro（J&W製）等が挙げられる。

[0049] 燃焼ガスは、前記GC法カラムに供する前に、吸着剤を用いて、測定対象

の二酸化炭素を吸着させ、これを脱着させて濃縮して分析に用いるのが、感度向上の観点から好ましい。それにより二酸化炭素の検出下限を、100～10000分の1にすることも可能である。上記吸着剤は、この用途への公知のものが制限なく使用でき、具体的には、Shincarbon-ST（信和化工株式会社製）などを用いることができ、吸着方法は、冷却により実施し、吸着された二酸化炭素の脱着は加熱により実施すればよい。

[0050] 試料ガスのカラムへの注入口圧力は、大気中の二酸化炭素の混入を防ぐため加圧条件が好ましく、0.10～0.50MPaGが一般的であり、0.15～0.30MPaGがより好ましい。また、二酸化炭素が溶出するまでのオープン温度は、通常、40～150℃であり、60～100℃がより好ましい。二酸化炭素が溶出した後はカラムの上限温度まで上げて不純物を除去すればよい。

[0051] なお、前記MTN/FID法で検出する際には、二酸化炭素の測定は酸素の影響を受けるため、酸素と二酸化炭素の保持時間が1分以上離れている条件（オープン温度、流量、カラムなど）に設定することが好ましい。

[0052] 本実施形態において、試料ガスのカラムへの注入量は、0.1～5mlが一般的であり、0.5～2mlがより好ましい。この量の試料ガスを精度よくカラムに導入するためには、前記収容加熱容器からの内気排出管を流れる燃焼ガスは、直接にカラムに導入するのではなく、その上流に、上記試料ガス量以上のループ容積のサンプルループを設けるのが好ましい。即ち、内気排出管を流れる燃焼ガスは、一旦該サンプルループに送り込まれ、そのループ容量分の燃焼ガスが試料ガスとしてカラムに導入させるのが効率的である。

[0053] 〔無機固体の表面炭素量の測定操作〕

本実施形態に係る無機固体の表面炭素量測定方法の具体的操作を、その測定装置の代表的態様を示す図1を用いて説明する。即ち、図1には、本実施形態に係る分析装置の模式図として、密閉容器からなり、内空には酸素含有雰囲気を充填でき、収容物の表面を加熱して燃焼可能な無機固体の収容加熱

容器 101、及び前記収容加熱容器の雰囲気中の二酸化炭素量を、ガスクロマトグラフィー法により分析するための二酸化炭素分析部 102

を備えてなる、無機固体表面の炭素量を求めるための分析装置が示されている。なお、本発明の分析装置に、二酸化炭素量を無機固体の表面炭素量に換算する換算部を設けることにより、無機固体の表面炭素量測定装置となる。

[0054] この分析装置において、密閉容器である収容加熱容器 101 は、前記図 2 に示したような円筒構造であり、内空における、無機固体の収容加熱部 103 が形成された側の一端側は、抵抗加熱炉 106 中に嵌入されている。収容加熱容器 101 は、壁面に炭素分が付着している虞があり、加熱初期に壁面から不純物炭素が放出される虞があるため、使用前に、酸素含有雰囲気下で、こうした炭素分の放出がなくなるまで空加熱しておくことが求められる。空加熱の好適温度は 750～1200℃であり、より好適には 800～1000℃である。加熱時間は、通常、1～20 時間から採択される。

[0055] 無機固体の収容加熱部 103 において、無機固体（図示略）の収容量は、特に制限されるものではないが、少なすぎると二酸化炭素の発生量が少なくなることから、40g 以上が好ましく、100g 以上がより好ましく、500g 以上が特に好ましい。収容量の上限は特に制限はないが、装置が過度に大型化しないよう観点からは、10000g 以下が好ましく、1000g 以下がより好ましい。

[0056] 前記収容加熱部 103 への無機固体の収容時において、容器内には、開口された無機固体出入口 104 から外気が流入し易い。通常、大気中には二酸化炭素が 420ppmv 程度含有されているため、斯様に外気が容器内に流入すると、無機固体表面の炭素量測定の精度を低下させる虞がある。従って、無機固体の加熱前に、容器雰囲気を不活性ガスに置換しておくことが好ましい。不活性ガスは、前記酸素含有雰囲気で説明したものと同一のものなどが好適に使用できる。不活性ガス（図 1 ではヘリウム）の容器への導入は、ガス供給管 107 から行い、これに伴ってそれまでの収容加熱容器 101 の内気は内気排出管 108 から排気させ、六方バルブ 112 及び開閉弁 113 を

操作することで、系外放出管 117 を通過して系外に排出する。不活性ガス（図 1 ではヘリウム）への置換が終了したら、夫々の管に設けられた開閉弁 109、110、111 を閉じて、容器を密閉状態にする。なお、前記不活性ガスへの置換後、雰囲気中の二酸化炭素量を GC 法により分析し、置換が十分であることを確認するのが好ましい。

[0057] 容器雰囲気が前記不活性ガスに置換されたならば、今度は、同様にガス供給管 107 及び内気排出管 108 を利用して、容器雰囲気を、酸素含有雰囲気に変換する。この時、容器内への外気（二酸化炭素、メタン、一酸化炭素などを含む）の混入を防止し、さらに、加熱後において、その容器雰囲気を内気排出管 108 に送気し易くするために、容器内の圧力は大気圧よりも少し高く調整するのが好ましい。過度に高い圧力にすると、燃焼ガス中の二酸化炭素濃度が薄くなるため、前記容器圧力は、25℃において 0.01～2.0 MPa G にするのが好ましく、0.1～1.0 MPa G にするのがより好ましく、0.2～0.5 MPa G にするのが特に好ましい。

[0058] 無機固体の加熱は、抵抗加熱炉 106 により加熱収容部 103 を熱することにより実施される。これにより無機固体の表面は高温（前述したように、好適には 600℃以上）に加熱されるが、この時、収容加熱容器の他端側（収容加熱部が設けられた側の反対側）に設けられた無機固体出入口 104 は、延出部 105 の介在により、前記高温の加熱収容部 103 より十分に離間している。従って、無機固体出入口 104 が設けられた外端面において、内空温度は 200℃以下の低さとすることができ、係る無機固体出入口 104 の封止が、合成ゴム製定型シーリング材によりなされる場合でも、これが熱劣化することが防止できる。よって、前記加熱で、該合成ゴム製定型シーリング材が、形状変化して容器の気密性を低下させたり、燃焼して二酸化炭素を放出し、無機固体表面の炭素量の測定精度を低下させることがない。

[0059] 前記酸素含有雰囲気下での加熱により、無機固体の表面に存在していた炭素分は燃焼され、二酸化炭素として放出される。この燃焼を完遂させるため、当該加熱は 20 分以上実施するのが好ましく、30～120 分実施するの

がより好ましい。

[0060] 加熱終了後、内気排出管 108 の開閉弁 111 を開け、容器の雰囲気（燃焼ガス）を該内気排出管に流し、六方バルブ 112 を通過してサンプルループ 114 内に燃焼ガスを充満させる。既定圧力（実施例 1 では 0.15 MPa G）に達した時、開閉弁 113 を閉じる。その後、前記六方バルブ 112 を操作して、GC のキャリアガス（ヘリウム）116 をサンプルループ 114 を流通させ、サンプルループ 114 内の燃焼ガスを GC のキャリアガスと共にカラム 115 に注入し GC 法による二酸化炭素量の分析を実行すればよい。

[0061] なお、得られた二酸化炭素量の分析結果において、前記収容加熱容器 101 の空加熱で、容器材質や無機固体出入口の封止に使用した合成ゴム製定型シーリング材の熱劣化に起因した、測定対象の無機固体表面からの放出に起因しない二酸化炭素の含有が認められる場合は、予めの空加熱でのその含有量を求めておき、前記二酸化炭素量の分析値から差し引いて、無機固体表面の炭素量の換算に供するのが好ましい。

[0062] 〔燃焼ガスの二酸化炭素量の分析結果から、無機固体表面の炭素量を求める換算〕

ここでは、一般的に用いられる、燃焼ガスの二酸化炭素濃度から、無機固体表面の炭素濃度を求める換算について説明する。

無機固体表面の炭素濃度は、前記 GC 法による得られた二酸化炭素濃度を用いて、下記式により算出する。

[0063] （無機固体表面の炭素濃度）＝（無機固体表面から発生した二酸化炭素量）
× 12（炭素の原子量）／44（二酸化炭素の分子量）／（無機固体重量）

[0064] （無機固体表面から発生した二酸化炭素量）＝（加熱後の収容加熱容器内の二酸化炭素量）－（事前に測定した空加熱時に発生した収容加熱容器内の二酸化炭素量）

[0065] （加熱後の収容加熱容器内の二酸化炭素量）＝（GC 法で分析した二酸化炭素濃度）×（標準状態での収容加熱容器内の気体体積）× 44（二酸化炭素

分子量) / 22.4 L (標準状態での1モルの気体の体積)

[0066] (標準状態での収容加熱容器内の気体体積) = 273.15 / (加熱前のケルビン温度) × (加熱前の圧力) (atm) × (収容加熱容器容量) - (収容した無機固体の重量) / (収容した無機固体の比重)

実施例

[0067] 以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0068] 試料ガスの二酸化炭素量(二酸化炭素濃度)の測定には、株式会社島津製作所のGC-2014のGC法分析装置を用い、以下の条件で測定した。水素と空気の圧力はGC-2014の圧力制御で行った。

[0069] [カラム条件]

キャピラリーカラム: MICROPACKED ST (商品名; 信和化工株式会社製)、カラム径1.0 mm、カラム長さ200 m

カラム入口圧力: 233 kPaG

カラム流量: 6 ml/min

注入量: 1 ml

注入口温度: 100°C

オープン温度: 80°C (二酸化炭素溶出後に250°Cに上げて、5分保持)

FID用空気圧力: 50 kPaG

FID用水素: メタナイザー通過後の水素を利用

[検出法]

・MTN/FID法

メタナイザー装置: MT221 (ジーエルサイエンス)

触媒: ニッケル触媒

メタナイザー温度: 380°C

水素圧力: 60 kPaG

・PDD法

装置：GC-4000（ジーエルサイエンス）

検出器温度：120℃

・MS法

装置：5977B GC/MSD（アジレント製）

イオン源、四重極温度：230℃、150℃

SIMモニターイオン：44

[0070] 〔二酸化炭素の検出下限〕

前記二酸化炭素濃度のGC法分析装置（MTN/FID法）について、以下の方法により二酸化炭素の検出下限を算出した。まず、ヘリウムベースの二酸化炭素濃度10ppmの標準ガスを用いて分析し、二酸化炭素の保持時間を確認した。G1グレードのヘリウムをサンプルループ114（容量1ml）に0.15MPaG充填した後、分析し、二酸化炭素が検出される付近のノイズ幅を確認した。本明細書の実施例においてはサンプルループ内の圧力は0.15MPaGで分析を行った。次いで、ヘリウムベースの二酸化炭素濃度0.5ppmの標準ガスを分析したところ、二酸化炭素のSN比は30であった。検出下限をSN比3とすると、0.5ppmvの二酸化炭素の10分の1が検出下限となるため、上記分析装置の二酸化炭素の検出下限は0.05ppmvとして求められた。

[0071] MTN/FID法と同様にPDD法を用いて、二酸化炭素の検出下限を算出した。ヘリウムベースの二酸化炭素濃度10ppmの標準ガスを用いて分析し、二酸化炭素の保持時間を確認した。G1グレードのヘリウムをサンプルループ114（容量1ml）に0.15MPaG充填した後、分析し、二酸化炭素が検出される付近のノイズ幅を確認した。次いで、PDD法を用いヘリウムベースの二酸化炭素濃度0.5ppmの標準ガスをサンプルループ内の圧力0.15MPaGとし、分析したところ、二酸化炭素のSN比は150であった。検出下限をSN比3とすると、0.5ppmvの二酸化炭素の50分の1が検出下限となるため、上記分析装置の二酸化炭素の検出下限は0.01ppmvとして求められた。

[0072] なお、参考として、MTN／FID法と同様にMS法を用いた場合の二酸化炭素の検出下限も求めた。この時、SIMモニターイオンは44とした。ヘリウムベースの二酸化炭素濃度10ppmの標準ガスを用いて分析し、二酸化炭素の保持時間を確認した。G1グレードのヘリウムをサンプルループ114（容量1ml）に0.15MPaG充填した後、分析し、二酸化炭素が検出される付近のノイズ幅を確認した。次いで、MS法を用いヘリウムベースの二酸化炭素濃度0.5ppmの標準ガスをサンプルループ内の圧力0.15MPaGとし、分析したところ、二酸化炭素のSN比は15であった。検出下限をSN比3とすると、0.5ppmvの二酸化炭素の5分の1が検出下限となるため、上記分析装置の二酸化炭素の検出下限は0.1ppmvとして求められた。

[0073] 以下の実施例1～6ではMTN／FID法を用い、実施例7ではPDD法で分析を行った。

[0074] 実施例1

（分析装置）

前記図1に示した無機固体の表面炭素濃度分析装置を用いて、多結晶シリコン破碎塊表面の炭素濃度を測定した。ここで、図1の装置において、収容加熱容器101は、ハステロイ製の円筒構造にある、前記図2で示したものであった。その寸法は、外径76mm、内径70mm、内側長さ500mm、フランジ厚み10mm（2枚で20mm）、フランジ外径145mmのものであった。

[0075] 上記容器の内空において、多結晶シリコン破碎塊の収容加熱部103は一端から他端側に向かって軸方向に200mmの位置までであり、該箇所には多孔板（連通孔の孔径5mm、空隙率20%）からなる仕切壁が設けられた構造であった。即ち、この仕切壁が設けられた箇所より他端側が延出部105（仕切壁から他端までの長さ300mm部位）であり、その外端面には多結晶シリコン破碎塊出入口104が設けられていた。この多結晶シリコン破碎塊出入口104は、外端周壁にフランジを設け、ここに板状蓋材に係合し

複数個所でボルト止めして開閉可能にしたものであった。なお、外端周壁において、フランジと板状蓋材との係合面には、パーフロロエラストマー製定型シーリング材の「DUPRA」（商品名；東邦化成社製）を介在させ、容器内空の気密性が維持されたものであった。

[0076] また、図1の分析装置において、サンプルループ114の容量は1mlであった。

[0077] （収容加熱容器の事前処理）

測定を開始するに先立って、収容加熱容器に、G1空気を0.4MPaGで導入した後、0.01MPaGに脱圧する空気置換操作を5回繰り返した。上記空気置換操作において、脱圧で容器から排出された内気はガス排出管108からサンプルループ114を通過させて、六方バルブ112の流路選択により系外排出管117を流して系外に排出した。その後、この空気置換操作を再度実施し、この時はサンプルループ114を通過した内気は、六方バルブ112の流路選択を切り替えてカラム115に導入して、その二酸化炭素濃度を測定したところ、不検出（0.05ppmv未満）であった。

[0078] 続けて、同様に、空気置換操作を再度実施し、係るG1空気が容器内の雰囲気の状態、抵抗加熱炉106による加熱を開始して15分後に750℃に達してから同温度で1時間維持した。25℃に冷却後、上記加熱処理後の容器雰囲気の二酸化炭素濃度を測定し、さらに、前記空気置換しての容器の空加熱を4回繰り返した。その結果、1回目の空加熱では容器雰囲気の二酸化炭素濃度は1000ppmであったが、空加熱を4回繰り返すことにより、その二酸化炭素濃度は不検出まで低下させることができた。

[0079] （多結晶シリコン破砕塊の表面炭素濃度の分析）

以上の空加熱操作後、収容加熱容器101の収容加熱部103に、多結晶シリコン破砕塊（製造後一か月経過）565gを収容した。この多結晶シリコン破砕塊は、その少なくとも90質量%が、長径の長さが20～100mmの範囲内にある大きさであった。次いで、容器内を前記と同様にして空気置換した後、空気で0.5MPaGに加圧した。抵抗加熱炉106による加

熱を開始して20分後に炉内温度（収容加熱容器1における、無機固体の収容加熱部2が設けられた端部周辺の雰囲気温度）が750℃に達し、さらに同温度で1時間維持した。本条件において、収容加熱部103内における、多結晶シリコン破碎塊近傍の内空温度を測定したところ650℃であった。さらに延出部105の外端面での内空温度を測定したところ150℃であった。

[0080] 前記1時間の加熱後、多結晶シリコン破碎塊近傍の内空温度が25℃になるように冷却後、上記加熱処理後の容器雰囲気中の二酸化炭素濃度を分析したところ、9.6ppmであった。なお、上記二酸化炭素濃度の算出は、G1グレードのヘリウム（二酸化炭素0ppmv）をもとに、二酸化炭素濃度0.5ppmv、1ppmv、10ppmvの各試料ガスを調整し、これら4点の分析で作成した検量線を用いて実施した。

[0081] 得られた容器雰囲気中の二酸化炭素濃度から、前記「燃焼ガスの二酸化炭素量から、無機固体表面の炭素量を求める換算」で説明した方法により、多結晶シリコン破碎塊表面の炭素濃度を求めた。その結果は、71ppbw（無機固体表面の炭素濃度）であった。なお、本実施条件における多結晶シリコン破碎塊表面の炭素濃度の検出下限は0.36ppbwであり、これは燃焼赤外線吸収法を適用した方法での炭素の一般的な定量下限（0.1ppmw程度）よりも大幅に優れるものであった。

[0082] 実施例2

前記実施例1において、分析対象の多結晶シリコン破碎塊を、少なくとも90質量%が、長径の長さが10～30mmの範囲内にある、細やかな粒径のものに変更する以外は同様に実施した。

[0083] 結果は、多結晶シリコン破碎塊550g加熱処理後の容器雰囲気中の二酸化炭素濃度を分析したところ、12.4ppmであった。この値から、多結晶シリコン破碎塊表面の炭素濃度を求めた。その結果は、94ppbw（無機固体表面の炭素濃度）であった。

[0084] 実施例3

前記実施例 1 において、（収容加熱容器の事前処理）及び（多結晶シリコン破碎塊の表面炭素濃度の測定）で、容器に導入する気体を、G 1 空気から G 1 酸素に変更する以外同様に実施した。

[0085] その測定において、（収容加熱容器の事前処理）での、収容加熱容器に、G 1 酸素を導入した後のその容器雰囲気中の二酸化炭素濃度測定では二酸化炭素は不検出であり、その後の空加熱を施しての容器雰囲気中の二酸化炭素濃度測定も前記実施例 1 の結果と同様であった。

[0086] 多結晶シリコン破碎塊 5 5 5 g の測定を行った結果は、容器雰囲気中の二酸化炭素濃度 9. 2 p p m、表面炭素濃度 7 0 p p b w（無機固体表面の炭素濃度）であった。

[0087] 実施例 4

製造後 2 日以内の多結晶シリコン破碎塊 5 4 5 g を用いた以外は前記実施例 1 と同様に実施した。その結果は、加熱処理後の容器雰囲気中の二酸化炭素濃度は 4. 9 p p m であった。この値から、多結晶シリコン破碎塊表面の炭素濃度を求めた。その結果は、3 8 p p b w（無機固体表面の炭素濃度）であった。

[0088] 実施例 5

前記実施例 1 において、分析対象の無機固体を、多結晶シリコン破碎塊から Hastelloy 板（1 枚の大きさは縦 1 0 0 m m、横 2 0 m m、厚み 2 m m）1 7 4 0 g に変更する以外は同様に実施した。事前にマッフル炉で 9 0 0 °C に加熱した Hastelloy 板を用いた。

[0089] その結果は、加熱処理後の容器雰囲気中の二酸化炭素濃度は 3. 5 p p m であった。この値から、Hastelloy 板表面の炭素濃度を求めた。その結果は、1 1 p p b w（無機固体表面の炭素濃度）であった。

[0090] 実施例 6

本実施例においては、収容加熱容器 1 0 1 を傾けて実施した。基本的操作は、実施例 1 と同様である。

具体的には、まず、収容加熱容器 1 0 1 に多結晶シリコン（製造後 1 ヶ月

経過)を550g収容した。空気置換をした後に空気で0.5Mpaに加圧した。収容加熱容器101を抵抗加熱炉106に入れる際に、延出部105の外端面が下になるように収容加熱容器を重力方向に20°傾けた。抵抗加熱炉106による加熱を開始したところ、炉内温度は15分後に750℃に達した。さらに、同温度で1時間、加熱を維持した。本条件において、加熱後の収容加熱部103内における、多結晶シリコン破碎近傍の内空温度を測定したところ、700℃であった。さらに延出部105の外端面での内空温度を測定したところ、50℃であった。収容加熱容器101を抵抗加熱炉106に設置する際に、重力方向に傾斜を設けることで、収容加熱部103内における、多結晶シリコン破碎塊近傍の内空温度はより高く、収容加熱容器の加熱に要する時間が短縮できることが確認された。

[0091] 前記1時間の加熱後、多結晶シリコン破碎塊近傍の内空温度が25℃になるよう冷却後、上記処理後の容器雰囲気中の二酸化炭素を測定したところ、9.2ppmであり、表面炭素濃度は71ppbw(無機固体表面の炭素濃度)であった。

[0092] 実施例7

前記実施例1において、GCの検出器をPDD法にした以外同様に実施した。多結晶シリコン破碎塊562gの測定を行った結果は、容器雰囲気中の二酸化炭素濃度9.33ppm、表面炭素濃度69.5ppbw(無機固体表面の炭素濃度)であり、PDD法が前記二酸化炭素の検出下限に優れるものであるため、上記表面炭素濃度はより精度よく測定することができた。

符号の説明

[0093] 1: 収容加熱容器
2: 無機固体
3: 収容加熱部
4: 無機固体出入口
5: 延出部
6: 周状リブ

- 7 : 板状蓋材
- 8 : ボルト
- 9 : ガス供給管
- 10 : 内気排出管
- 11 : 仕切壁
- 12 : 支持棒
- 13 : 連通孔
- 101 : 収容加熱容器
- 102 : 二酸化炭素分析部
- 103 : 無機固体の収容加熱部
- 104 : 無機固体出入口
- 105 : 延出部
- 106 : 抵抗加熱炉
- 107 : ガス供給管
- 108 : 内気排出管
- 109, 110, 111, 113 : 開閉弁
- 112 : 六方バルブ
- 114 : サンプルループ
- 115 : カラム
- 116 : ヘリウムライン
- 117 : 系外放出管

請求の範囲

- [請求項1] 密閉容器中に収容された無機固体を、酸素含有雰囲気下で加熱して表面を燃焼させ、該燃焼後の容器雰囲気中の二酸化炭素量をガスクロマトグラフィー法により分析し、得られた分析結果から前記無機固体表面の炭素量を求めることを特徴とする、無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項2] 無機固体が、多結晶シリコン破砕塊である請求項1記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項3] 多結晶シリコン破砕塊が、少なくとも90質量%が、長径の長さが10～1000mmの範囲内の大きさであり、該多結晶シリコン破砕塊の密閉容器への収容量が40g以上である、請求項2記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項4] 密閉容器が、その壁面の一部が外方向に延び出して延出部を形成してなり、該延出部の外端面には、蓋材により開閉可能な無機固体の出入口が設けられてなる、請求項1又は2に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項5] 密閉容器における延出部の長さが、無機固体の表面の燃焼時に、外端面での内空温度が200℃以下になる長さである、請求項4に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項6] 密閉容器は、円筒構造であり、一方の外端側の内空には、無機固体を収容し加熱する収容加熱部が設けられてなり、他方の外端面に前記無機固体の出入口が設けられた態様である、請求項1又は2に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項7] 密閉容器がハステロイ製である、請求項1又は2に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項8] 密閉容器が、収容加熱部が設けられた一方側を上方に位置させ、無機固体の出入口が設けられた他方側を下方に位置させて設置されている、請求項6に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。

- [請求項9] ガスクロマトグラフィー法における二酸化炭素量の分析が、メタナイザー（MTN）／水素炎イオン化検出器（FID）、又はパルス放電型光イオン化検出器（PDD）を用いた分析であることを特徴とする請求項1又は2に記載の無機固体の表面炭素量測定方法。
- [請求項10] 酸素含有雰囲気下で収容物である無機固体の表面を加熱して燃焼可能な密閉容器、及び
前記密閉容器の雰囲気中の二酸化炭素量を、ガスクロマトグラフィー法により分析するための二酸化炭素分析部
を備えてなる、無機固体表面の炭素量を求めるための分析装置。
- [請求項11] 密閉容器が、その壁面の一部が外方向に延び出して延出部を形成してなり、該延出部の外端面には、蓋材により開閉可能な無機固体の出入口が設けられてなる、請求項10に記載の分析装置。
- [請求項12] 密閉容器における延出部の長さが、外端面での内空温度が200℃以下になる長さである、請求項11に記載の分析装置。
- [請求項13] 密閉容器は、円筒構造であり、一方の外端側の内空には、無機固体を収容し加熱する収容加熱部が設けられてなり、他方の外端面に前記無機固体の出入口が設けられた態様である、請求項10又は11に記載の分析装置。
- [請求項14] 密閉容器がハステロイ製である、請求項10又は11に記載の分析装置。
- [請求項15] 密閉容器が、収容加熱部が設けられた一方側を上方に位置させ、無機固体の出入口が設けられた他方側を下方に位置させて設置されている、請求項13に記載の分析装置。
- [請求項16] 二酸化炭素分析部が、メタナイザー（MTN）／水素炎イオン化検出器（FID）、又はパルス放電型光イオン化検出器（PDD）を備えている、請求項10又は11に記載の分析装置。