

持指標 I_R^s を測定するだけで P における任意の化合物 X の保持指標を計算することができる。Table 2 は PEG 20M での異なるカラム温度 (93°C) でのチオールとスルフィドの保持指標を予測したものである。又、Table 3 は異なる固定相液体 (Ucon LB 550X) での保持指標を予測したものである。チオール及びスルフィドの標準化合物としてそれぞれ 2-ヘキサントチオール及びエチルペンチルスルフィドを選んだ。これらの表はかなり正確に保持指標が予測されていることを示している。分枝がある場合、二重結合を含む場合でも、PEG 20M (80°C) カラムでのメルカプト基やチオ基と分枝の間の位置関係によって決まるインクリメント³⁾や二重結合のインクリメントを使って、同様の方法で、異なる分離条件下での保持指標を予測できるものと考ええる。

文 献

- 1) E. Kovats : *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
- 2) 森下富士夫, 岡野輝雄, 小島次雄 : 分化, **29**, 48 (1980).
- 3) F. Morishita, H. Murakita, Y. Takemura, T. Kojima : *J. Chromatogr.*, **239**, 483 (1982).
- 4) F. Morishita, Y. Terashima, M. Ichise, T. Kojima : *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 209 (1983).
- 5) F. Morishita, T. Ueda, Y. Terashima, T. Kojima : *Anal. Sci.*, **1**, 9 (1985).
- 6) K. Grob, G. Grob : *J. Chromatogr.*, **125**, 471 (1976).
- 7) W. O. McReynolds : *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 685 (1970).

☆

Prediction of retention indices of thiols and sulfides under different conditions of capillary gas chromatography. Fujio MORISHITA, Hiroyuki MURAKITA, and Tsugio KOJIMA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

A method has been proposed to predict the retention indices (RI) of the title compounds under various separation conditions. When the presence of thiols or sulfides was confirmed by the subtraction or the shift of peaks, respectively, by means of the tandem combination of a post column reactor coated with silver nitrate and a flame photometric detector, a certain thiol or sulfide was chosen as the standard compound. The retention characteristics of the stationary phase for the particular type of compound were estimated from the RI of the standard. The RI of these types of compound could be predicted accurately by using the observed RI value of the standard and the RI values of the compound of interest on the couple of the stationary phases (polyethylene glycol 20M at 80°C and silicone oil DC-550 at 70°C). The contribution of the increments due to the atomic groups was added in calculation of the latter RI values.

(Received June 29, 1985)

Keyword phrases

prediction of retention indices; gas chromatography; thiols; sulfides.

有機元素分析計によるアモルファスシリコン薄膜組成分析の検討

高橋 靖男[®], 白 井 茂

中桐 孝志, 岩岡 正視*

(1985 年 1 月 10 日受理)

1 緒 言

新しい電子材料であるアモルファスシリコン薄膜の組成の定量は、水素は、後方散乱法、核反応法、二次イオン質量分析法、熱脱離測圧法、熱分解ガスクロマトグラフィー、電量滴定法、赤外吸収法、核磁気共鳴吸収法などで、又、窒素と炭素は、電子プローブX線分析法、オージェ電子分光法、光電子分光法などで行われている。

これらの方法に比べ、有機元素分析装置を利用する方法は、装置が一般的な点に長所があり、有機物試料に限らず、炭酸水素塩や硝酸塩などの無機化合物^{1)~3)}、コークス⁴⁾や重質油⁵⁾などの特殊試料についても好結果が報告され、最近ではアモルファスシリコン⁶⁾へも応用されるようになった。しかし、アモルファスシリコンは、新規な材料であり、一般有機物試料に比べ様々な特殊性があるため、定量精度について特に検討する必要がある。

著者らは、アモルファスシリコンの代表例として、水素化ケイ素を取り上げ、正確さの基準法として金属中ガス分析法を用いて、水素定量の精度、正確さ、定量下限について検討を行った⁷⁾。その結果、有機元素分析装置による方法は、十分実用的な定量値が得られることが確かめられた。又、水素化ケイ素に次いで広く用いられている水素化窒化ケイ素、水素化炭化ケイ素についても、水素、窒素、炭素定量の正確さを同じ方法で調べた結果、水素化窒化ケイ素中の水素以外は、金属中ガス分析法の値よりかなり低い値を示すことが分かったので、合わせて報告する。

* キヤノン(株)中央研究所: 243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 5

2 装置, 器具, 試薬及び分析条件

2.1 装置

有機元素分析計としては, Perkin Elmer 製モデル 240 を使用した. 標準試料及び薄膜の質量測定には, メトラー製 M5 型微量化学はかり (感量 $1\mu\text{g}$, ひょう量 20g) を用いた. 金属中のガス分析装置としては, Leco 製 RH-1E 型自動水素分析器, Leco 製 TN-14 型金属中窒素分析装置, 川鉄計量器製 CA-1 型導電率式微量炭素分析装置, Leco 製 CS-144 型高周波燃焼赤外吸収検知式炭素硫黄分析装置を用いた.

2.2 器具

アモルファスシリコン薄膜の基板としては, 99.99% アルミニウム板, アルミニウムはく, 白金はく, 単結晶シリコンウエハを用いた. ラドルの試料装てん部は, 長さ 60mm で屋根なしタイプを用いた.

2.3 試薬

燃焼管, 還元管, 吸接管充てん試薬は, すべて常法のものを用いた. 標準試料は, 有機元素微量定量用アセトアニリド (キシダ化学製) を用いた.

2.4 分析条件

燃焼管温度は 950°C とした. 試料加熱時間は $222\sim 252$ 秒で, このうち酸素暴露時間は, 約 112 秒である. 加熱時間の延長は行わなかった. 水素定量の場合は, 装置内吸着水に基づく“残留から試験値”⁸⁾を低く一定とするため, 測定前に毎回 30 分の乾燥待ち時間を取った. 標準試料の量り取り量は, 測定元素量がアモルファスシリコン薄膜中の測定元素量と同じ付近となるようにした. 薄膜 1 サンプルの重量は約 1mg であり, この中に含まれる各元素量は, 水素 $5\sim 40\mu\text{g}$, 窒素約 $400\mu\text{g}$, 炭素約 $500\mu\text{g}$ である. 薄膜の厚さは, $0.5\sim 5\mu\text{m}$ であり, 試料 a~q は, 個々に作製条件の異なる薄膜である.

本報告で用いた基板 (2.2) 中の水素, 窒素, 炭素量は無視できた. なお, 純度 99.8% 程度のアルミニウム板 (厚さ 1mm) 中の水素量は無視できず, ばらつきも大きいため本報告では用いなかった.

3 実験結果及び考察

3.1 水素化ケイ素薄膜中の水素定量

有機元素分析計の定量値を, 金属中ガス分析装置の値を基準として比較した. 金属中ガス分析装置は, アルゴン中約 2000°C で, 水素として抽出する方式を用いた. 結果を Table 1 に示した. 試料 a~j は, 各々作製条件の異なる薄膜であるが, これらとは別に, 同一作製条

Table 1 Determination of hydrogen in amorphous silicon hydride

Sample†	H (wt %)		
	Elemental analyzer (A)	Gas analyzer for metal (B)	Bias (A - B)
a	0.65	0.59	0.06
b	0.62	0.66	-0.04
c	0.51	0.51	0.00
d	0.71	0.67	0.04
e	0.70	0.64	0.06
f	0.57	0.51	0.06
g	0.75	0.77	-0.02
h	0.55	0.51	0.04
i	0.54	0.50	0.04
j	0.80	0.65	0.15

† Substrate : aluminium, thickness = 0.5mm

件の薄膜を 2 群作り, 各々繰り返し 9 回分析した場合の相対標準偏差は, それぞれ $2.6, 6.7\%$ であった. 実用上の定量下限 (10σ) は, 試料 5mg のとき $0.007\text{wt}\%$ であった.

Table 1 に示すように, ガス分析装置を基準とした場合の偏りは, j を除けば $\pm 0.06\text{wt}\%$ 以内であり, 正確さは良いと認められた. ただし, この場合, 薄膜中水素量は, 約 $5\mu\text{g}$ であったので, 相当するアセトアニリドは約 0.1mg となり, 量り取り誤差が大きい. そこで, 感度係数が微量域まで比較的安定している炭素の感度係数を常法量 ($1\sim 2\text{mg}$) で求め, この値を一種の内部標準として使って, 約 0.1mg のアセトアニリドの炭素量を求め, 逆算して, アセトアニリド量を知り, 水素感度係数を求めた. その水素感度係数は, $50\sim 55\mu\text{V}/\mu\text{g}$ で, 既に報告⁴⁾⁵⁾されているとおりの微量域になるにつれて急激に低下し, 相対標準偏差は大きくなる傾向が認められた.

3.2 水素化窒化ケイ素薄膜中の水素, 窒素定量

基準とした金属中ガス分析法は, 水素は 3.1 と同じであるが, 窒素はヘリウム中約 2700°C で窒素として抽出する方法を用いた. 結果を Table 2 に示した. 試料 k-1, 2 及び l-1~3 の作製条件は, それぞれ同じである.

Table 2 に示すように, 水素化窒化ケイ素では, 水素は若干, 窒素はかなり低い値を示した.

3.3 水素化炭化ケイ素薄膜中の水素, 炭素定量

基準とした金属中ガス分析法は, 水素は 3.1 と同じであるが, 炭素は燃焼・導電率方式の金属中微量炭素分析装置を用いた. この装置は, 無水タングステン酸を助

Table 2 Determination of hydrogen and nitrogen in amorphous silicon hydride nitride

Sample†	H (wt%)		N (wt%)	
	Elemental analyzer	Gas analyzer for metal	Elemental analyzer	Gas analyzer for metal
k-1	0.95	1.10	—	—
k-2	0.95	1.17	—	—
l-1	—	—	7.2	39.0
l-2	—	—	7.2	40.7
l-3	—	—	7.3	41.2

† Substrate—H: silicon wafer, thickness=0.5 mm; N: platinum, thickness=20 μ m

燃剤として、酸素中 1300°C で二酸化炭素とし、水酸化ナトリウム溶液に吸収後、導電率法で検出するものである。結果を Table 3 に示した。

Table 3 Determination of hydrogen and carbon in amorphous silicon hydride carbide

Sample†	H (wt%)		C (wt%)	
	Elemental analyzer	Gas analyzer for metal	Elemental analyzer	Gas analyzer for metal
m	2.67	6.02	—	—
n	2.72	5.83	—	—
o	1.83	3.96	—	—
p	—	—	1.5	49.6
q	—	—	1.6	28.0

† Substrate—H: aluminium, thickness=0.5 mm; C: Aluminium, thickness=15 μ m

Table 3 に示すように水素化炭化ケイ素の場合は、水素、炭素ともかなり低い値となった。改善策として、完全燃焼を達成するため、基板を薄くする、加熱時間を長くする、助燃剤を用いる、燃焼管温度を高くする、などが考えられる。これらのうち、基板を薄くした場合の効果をj知るため、15 μ m のアルミニウムはくとし、水素を分析してみたが、ほとんど効果が見られなかった。ただし、金属中微量炭素分析装置（無水タングステン酸添加、1300°C）では、基板の厚さの影響が大きく、0.5 mm のアルミニウム板と 15 μ m のアルミニウムはくの場合は完全に燃焼したが、1 mm のアルミニウム板やガラス板では、大きな負誤差を生ずることが、高周波誘導加熱方式（2300~2400°C）の金属中微量炭素分析装置による分析値との比較で確認された。

4 結 語

有機元素分析計をアモルファスシリコンの分析に応用した結果、水素化ケイ素中の水素は、正確さが良好であ

ったが、水素化窒化ケイ素中の水素は、若干の負誤差を示した。又、水素化窒化ケイ素中の窒素、水素化炭化ケイ素中の水素、炭素については、負誤差が非常に大きく、燃焼温度をかなり高くするか、助燃剤を用いる⁹⁾¹⁰⁾などの対策が必要であることが分かった。

終わりに、実験に御協力いただいた、須川悦子、石原俊一、深谷正樹各氏にお礼申し上げる。

(1982 年 9 月、応用物理学会第 43 回学術講演会において一部発表)

文 献

- 1) 小田仲彬, 久保正二: 分化, **11**, 407, 411 (1962).
- 2) 小田仲彬: 分化, **15**, 779 (1966).
- 3) 能代 誠, 松本 潔: 分化, **20**, 1069 (1971).
- 4) 齊藤 陽, 遠藤 正: 日本分析化学会第 23 年会講演要旨集, p. B317 (1974).
- 5) 堀田康司, 松田哲青, 渡辺一郎: 日本分析化学会第 27 年会講演要旨集, p. 339 (1978).
- 6) 井村 健, 平木昭夫: 日本学術振興会第 131 委員会第 97 回研究会資料, p. 19 (1979).
- 7) 高橋靖男, 菅田正夫, 白井 茂, 大里陽一: 第 43 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, p. 350 (1982).
- 8) 本間春雄, 築島久子, 山田恵子, 吉田睦子, 鈴木啓子: 分化, **33**, T26 (1984).
- 9) 土屋正彦: 分化, **8**, 728 (1959).
- 10) パーキンエルマー社: モデル 240C 型元素分析計カタログ, No. L-746, p. 10 (September 1982).

☆

Analysis of thin film of amorphous silicon by organic elemental analyzer. Yasuo TAKAHASHI, Shigeru SHIRAI, Takashi NAKAGIRI, and Masami IWAOKA (Canon Inc., 5, Morinosato-Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01)

An organic elemental analyzer with the differential thermal conductivity method for carbon, hydrogen, and nitrogen determination was applied to the analysis of thin films of amorphous silicon. The analytical values were compared with those obtained by gas analysis method for metal as the standards. In the case of hydrogen determination for silicon hydride by this method, (1) the bias was $\pm 0.00 \sim 0.15$ wt%, and the relative standard deviation ($n=9$) was $2.6 \sim 6.7\%$, both at $0.50 \sim 0.80$ wt% hydrogen content, and (2) with 5 mg of samples, the determination limit, namely, 10 times the standard deviation was 0.007 wt%. However, the bias of hydrogen determination for silicon hydride nitride was -0.18 wt% at 1.14 wt% hydrogen content. There were large minus errors in the cases of nitrogen determination for silicon hydride nitride, and of hydrogen and carbon determination for silicon hydride carbide.

(Received January 10, 1985)

Keyword phrases

amorphous silicon analysis by organic elemental analyzer; hydrogen, nitrogen, and carbon determina-

tion in thin film electronic materials; hydrogen, nitrogen, and carbon determination by gas analysis for metal; hydrogen, nitrogen, and carbon determination in semiconductor or insulator.

カールフィッシャー電量滴定法による アミン化合物中の水分の定量

加藤 弘真[®], 桑田 眞一*

(1985 年 7 月 10 日受理)

1 緒 言

カールフィッシャー (以下 KF と略記) 滴定法は、水分の測定法として各種の試料に広く適用されている。最近では低濃度の水分の測定が求められるようになり、そのため測定法は容量滴定法から、微量水分の測定が可能な電量滴定法に移行しつつある。

アミン化合物には電極活性物質が多いため、これまでアミン化合物中の水分測定は、主に電解によらない容量滴定法で行われていた。その場合も pK_a が約 9.4 のベンジルアミンを目安にして¹⁾, pK_a がそれ以上のアミン化合物については、酢酸、プロピオン酸又はサリチル酸でそれらを中和し、冷却下で滴定が行われていた。電量滴定法によるアミン化合物中の水分測定は、まだ一般にはあまり行われておらず、又、測定の可否についての報文もほとんど見当たらない。今回、電量滴定法によるアミン化合物中の水分の定量について検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

アミン化合物は市販品をそのまま使用した。本研究での水分測定には、著者ら²⁾ が検討したピリジンを含まない KF 電量試薬 (商品名・アクアミクロン AS/CS, 三菱化成工業製) を用いた。又 KF 容量試薬 (滴定剤: KF 試薬 SS, 滴定溶剤: 溶剤 MS, いずれも三菱化成工業製) も分析値の比較を行うため用いた。

2.2 装 置

水分測定には、デジタル微量水分測定装置 CA-02 型

(三菱化成工業製) 及び容量水分測定装置 KF-01 型 (同上) を用いた。

又、アミン化合物の電流-電圧曲線はポーログラフィックアナライザー Model 174 型 (Princeton Applied Research Co.) を用いて求めた。電解液としては KF 電量試薬の陽極液と同じ組成のものを用いた。ただし、二酸化硫黄とヨウ化物イオンは含んでいない。作用電極には球状白金電極 ($\phi 1.0$ mm), 対極には白金線電極, 比較電極には銀-塩化銀電極を用いた。

3 実験結果

3.1 サリチル酸の添加効果

強塩基性アミン化合物が試料の場合は、試料の注入により電量試薬の陽極液の pH が変化する。陽極液の pH が高くなると正常な KF 反応が進行せず、水の測定ができなくなる。容量滴定法では、中和剤として酢酸、プロピオン酸又はサリチル酸が用いられている。

本研究では、中和剤としてサリチル酸をあらかじめ陽極液に添加した系で測定を行った。酢酸及びプロピオン酸も陽極液を冷却すれば同様に用いることができるが、室温では陽極液中のメタノールとのエステル化反応により水を生成し、測定を妨害するためそれらの使用はあまり適切でない。

本陽極液 100 ml にサリチル酸を 0.5 及び 10 g 各々添加して、ブチルアミン中の水分を測定した。各々、ブチルアミンの 1, 3 及び 6 ml の測定が可能であった (測定 1 回当たりの試料量は 1 ml である)。これはサリチル酸の添加モル数とほぼ比例しており、原則として陽極液中に含まれる酸成分濃度に相当するまでは強塩基性アミン化合物でも電量滴定法で測定可能であることが分かった。以下の実験では、サリチル酸 10 g を含む陽極液 100 ml で測定を行った。

3.2 容量滴定法による分析値との比較

強塩基性アミン化合物中の水分の測定は、既に JIS (日本工業規格) などで容量滴定法によるものが定められている (例えば、モノエタノールアミンに関する JIS K 8109 など)。その公定法に準じた方法と、今回行ったサリチル酸を添加した陽極液による電量滴定法との分析値の比較を行った。その結果を Table 1 に示した。なお、測定可否の判定は、容量滴定法の場合は、アミン化合物の添加による妨害反応で 30 秒間に約 30 μ g 以上の水が生成してくるか、それ相当のヨウ素 (I_2) が消費される場合は測定不可とし、電量滴定法の場合は、同様に 30 秒間に約 5 μ g 以上の水が生成してくるか、それ相当のヨウ素 (I_2) が消費される場合を測定不可とした。上

* 三菱化成工業(株)総合研究所分析物性センター：
227 神奈川県横浜市緑区鴨志田町 1000