

電量滴定法によるヒ化ガリウム中のガリウムの定量

中山 茂吉[®], 水砂 博文, 原田 暹*

(1989年12月2日受理)

電量滴定法によりヒ化ガリウム中のガリウムの定量を行った。分析方法としては、ガリウムに対して過剰の EDTA を加えてキレート生成させて、過剰分を電解発生させた銅(II) イオンで逆滴定するという手法を採った。そこで EDTA の純度分析を行ったところ、銅(II) イオンによる滴定条件において基礎液の濃度と pH 調節が重要であった。又滴定終点は、ポテンシオスタットで電位規制した作用電極上での銅(II)イオンの還元電流を利用して決定した。EDTA の純度分析の結果は 99.749% となり、この値に基づいて高純度ガリウムの定量、更にヒ化ガリウム中のガリウムの定量を行った。ヒ化ガリウムを試料とした場合には共存するヒ素(V) の影響が大きいことから、ヒ素(III) への還元操作を加えた。ガリウムの測定結果から求めたヒ化ガリウム中のガリウムの原子比は 0.49913, 相対標準偏差 0.027% であった。

1 緒 言

化合物半導体の一つであるヒ化ガリウム (GaAs) は、高速 IC 用基板材料として利用されている。GaAs の合成技術は年々向上し、諸物性の研究も進んでいるが、組成比のわずかなずれと物性との関係は必ずしも明らかになっていない。

GaAs の構成元素である Ga と As の絶対量を精密に測定する手法としては、電量滴定法が最も有力視されており、GaAs 中の Ga の定量法^{1)~3)}や GaAs 中の As の定量法¹⁾⁴⁾⁵⁾に関する報告例がある。本報では GaAs 中の Ga を定量した結果について報告する。

GaAs 中の Ga の定量値の信頼性を高めるためには、高純度 Ga を標準試料として測定を行うことが重要となる³⁾⁶⁾。Ga の定量法としては、溶解後に Ga 当量に対して過剰の EDTA を添加してキレートを生成させ、過剰分を電解発生させた金属イオンで滴定するという手法が採られる。このときの金属としては Zn¹⁾⁷⁾や Cd⁷⁾が使用されており、精密分析のためには、金属イオン発生時の電流効率が十分 100% に近いという確認を要する。又滴定終点を決定する際には金属イオンの還元電流が利用される。今回この発生金属として Cu を使用し、終点決定方法については、ポテンシオスタットにより作用電極の電位を規制する手法を採った。電量滴定法において、発生金属として Cu を使用した例⁸⁾は少ない。

2 実 験

2・1 装 置

製作した電量滴定装置を Fig. 1 に示す。定電流電源と Cu 陽極 (約 2 cm²), Pt 陰極を結び、Cu²⁺ を発生できるようにした。Pt 陰極は塩橋成分 (飽和硫酸カリウム溶液+寒天) を含む底部に穴を開けたポリ試験管中に入れた。定電流電源は ADVANTEST 製 TR6120A を、Cu はフルウチ化学より 5N 製のものを購入して使用し

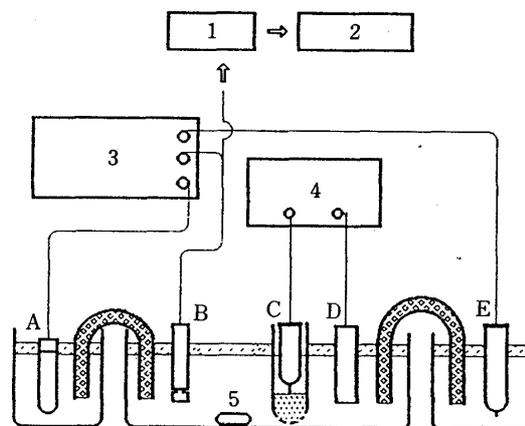


Fig. 1 Coulometric assembly

1: ampere meter; 2: recorder; 3: potentiostat;
4: constant current source; 5: magnetic stirrer.
A: Hg/Hg₂SO₄ electrode; B: glassy carbon
electrode; C: Pt cathode; D: copper anode;
E: Pt electrode

* 住友電工(株)研究開発部門特性評価センター: 664 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1

た。又終点決定用に使用したポテンシostatは北斗電工製 HA501G であり、指示電流については ADVAN-TEST 製 TR6871 で測定し、横河電機製の記録計 3025 に記録した。

試料ひょう量用のマイクロ化学はかりはメトラー製 UM3 であり、1 μg まで読み取った。

試料溶液中の溶存酸素は高純度アルゴンを用いて除去した。

2.2 試薬

EDTA は二ナトリウム塩 (特級品) を石津製薬より購入し、めのう乳鉢ですりつぶした後、飽和臭化ナトリウム溶液を含むデシケーター中で 6 か月以上保存したものを使用した。その他の試薬は特級品を石津製薬より購入してそのまま使用した。水は蒸留後イオン交換して使用した。

2.3 実験手順

2.3.1 高純度 Ga (99.9999%) 定量時の前処理

50 mg 前後の Ga を、硫酸:水=1:5 の溶液 10 ml を用いてホットプレート上 80°C で加熱溶解した。冷却後、水酸化ナトリウム溶液により pH 3.0 とし、Ga に対して過剰の EDTA を添加して再度ホットプレート上 80°C で 1 時間加熱を行い、完全にキレートを生じさせた。この試料溶液に酢酸と酢酸ナトリウムを加えて pH 4.2 (酢酸ナトリウム 0.5 M, 全容 80 ml) とし、測定溶液とした。

2.3.2 GaAs 中の Ga 定量時の前処理

GaAs の表面を王水でエッチングし、水及びアセトンで十分に洗浄して乾燥した後、ひょう量を行った。この試料を、硫酸:過酸化水素水 (31%):水=1:1:8 の溶液 10 ml で室温溶解した。溶解後、試料溶液を 50 ml のメスフラスコに移し、3 g の亜硫酸ナトリウムと水を加えて、メスフラスコのふた (内径 10 mm) を開けた状態において水浴上 80°C で 3 時間加熱した (全容約 50 ml)。この操作は過酸化水素の分解と As の還元反応とを兼ねる。次にこの溶液をビーカーに移し、ホットプレート上 80°C で加熱を行い、過剰の亜硫酸を SO_2 として蒸発させた。この操作以後はキレート生成反応に移り、Ga に関する前処理手順と同一である。

2.3.3 測定

Cu^{2+} 発生時の電解電流は 50 mA とし、電解開始から滴定終了後まで連続して通電させた。このときポテンシostatを使用して、参照電極に対する作用電極の電位を -0.6 V に設定した。使用した作用電極はグラッシーカーボン電極、参照電極は

$\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 電極、対極は Pt 電極である。 Cu^{2+} の還元電流は記録計に記録し、作図法により終点を決定した。時間については 0.1 秒まで読み取った。又から試験液として Ga を含まない溶液についても実試料と同じ前処理を行い、この測定値を実試料の測定値から差し引いた値を真の測定値とした。 Ga 定量時に使用した物理定数は、Ga の原子量 (69.723)、ファラデー定数 (96485.3 C mol^{-1}) である。

3 結果と考察

3.1 Cu^{2+} 発生時の電流効率

電解発生させた Cu イオン (支持電解質; 1 M NaNO_3) は二価であると言われているが⁹⁾、100% の電流効率かどうかは報告されていない。そこで Cd^{2+} 発生時の電流効率が求められた例⁷⁾を参考にし、同様の手法で電流効率を求めた。

参照電極として $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極を用い、基礎液 (硫酸カリウム、酢酸ナトリウム) の濃度を変えて Cu^{2+} 発生時の電流-電位曲線を作成した。硫酸カリウムは支持電解質として、酢酸ナトリウムは緩衝溶液用に使用した。pH については酢酸を加えて 4.2 に調節した。又発生陽極として Cu の代わりに Pt 電極を使用した際の測定値をから試験値とした。結果を Fig. 2 に示す。から試験値は残余電流に相当し、 Cu^{2+} 発生時の全電流との比較により電流効率を算出した。 Cu^{2+} 発生時の電流密度に対する電流効率を示したのが Fig. 3 である。Fig. 3 から、基礎液の濃度が低い (0.02 M) と、電流密度の

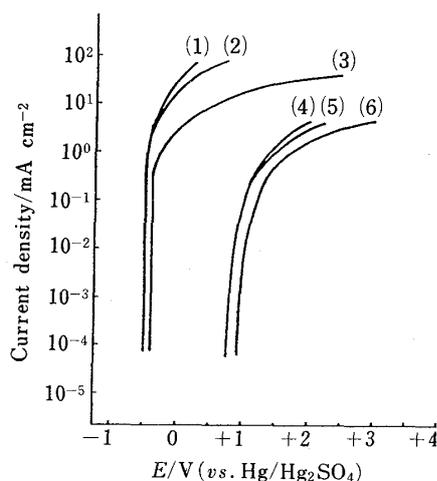


Fig. 2 Anodic current-potential curves for Cu (1~3) and Pt (4~6) electrodes in various K_2SO_4 - CH_3COONa solutions (pH 4.2)

K_2SO_4 and CH_3COONa concentrations: (1, 4) 0.5 M; (2, 5) 0.1 M; (3, 6) 0.02 M

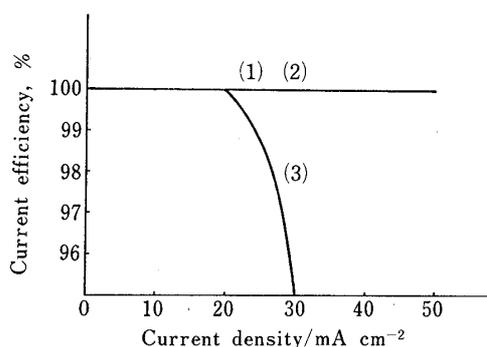


Fig. 3 Current efficiency of electrogenerated copper(II) ion in various K_2SO_4 - CH_3COONa solutions (pH 4.2)

K_2SO_4 and CH_3COONa concentrations: (1) 0.5 M; (2) 0.1 M; (3) 0.02 M

増加と共に電流効率が減少することが分かったので、実際の測定においては基礎液の濃度は 0.1 M 以上にした。

3・2 EDTA の純度分析

EDTA の二ナトリウム塩は通常 1 分子当たり 2 分子の結晶水を持つ。ただし保存される状態によって結晶水が均一な状態にあるとは限らないため、飽和臭化ナトリウム溶液を用いて湿度 58% の条件下において EDTA を 6 か月以上保存し、結晶水を均一な状態にしてから使用した¹⁰⁾。

電解発生させた Cu^{2+} で EDTA を滴定する際の終点は、 Cu^{2+} の還元電流を利用して求めた。このときの参照電極に対する作用電極の電位を -0.6 V に設定することにより Cu^{2+} の還元電流が検出され、水素過電圧の影響はなかった。金属イオン (Zn^{2+} , Cd^{2+} など) の還元電流は一般に水銀電極で検出されるが、 Cu^{2+} に関しては電解セル中で規制の厳しい水銀の使用を回避することができた。記録計に記録した終点付近の指示電流を Fig. 4 に示す。終点直前まで指示電流が一定なのは、ポテンシostatにより作用電極の電位が一定に保たれているためと考えられる。又 Zn^{2+} の還元電流を検出した例⁷⁾と比較して、電流値の立ち上がり方が急であった。

EDTA の精密な純度分析を行うに当たって、 Cu^{2+} とのキレート生成条件について、速度論、平衡論両面から検討を行ったところ、滴定時の pH の影響が特に大きかった。基礎液の濃度を 0.5 M とし、アルゴンガスを用いて溶存酸素を除去した後、pH に対する EDTA の回収率を求めたのが Fig. 5 である。EDTA の回収率は

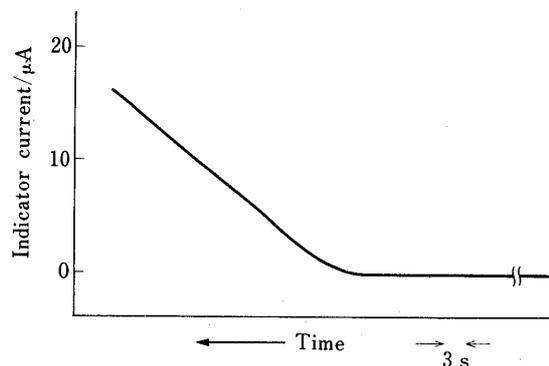


Fig. 4 Titration of EDTA with copper(II) ions
Electrolytic current: 50 mA

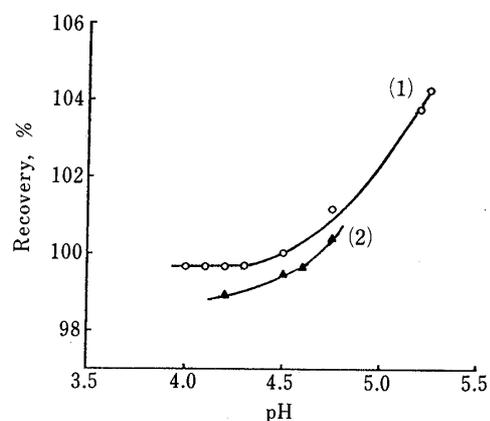


Fig. 5 Recovery of EDTA with pH
(1) dissolved oxygen was removed. (2) argon was not used.

Table 1 Assay of EDTA

EDTA taken/ mg	EDTA found/ mg	Purity, %
198.175	197.644	99.732
184.138	183.672	99.747
154.898	154.526	99.760
166.017	165.604	99.751
177.375	176.942	99.756
	Mean	99.749%
	Standard deviation	0.11%

pH が 4.2 付近でほぼ一定となった。pH を高くすると回収率が見掛け上 100% を超えるのは、 Cu^{2+} の水酸化物の沈殿が生じるためと考えられる。又溶存酸素の除去を行わないと相対的に回収率が低くなった。これは溶存酸素により Cu が酸化され、計算量以上の Cu^{2+} が溶出したためと考えられる。Table 1 に pH を 4.2 に調節

Table 2 Assay of high-purity gallium

Ga taken/ mg	Ga found/ mg	Purity
58.825	58.828	1.00005
34.145	34.141	0.99988
25.127	25.128	1.00004
25.465	25.468	1.00011
34.483	34.468	0.99956
		Mean 0.99993
		Standard deviation 0.00023
		Relative standard deviation 0.022%

して EDTA の純度分析を行った結果を示す。

3・3 高純度 Ga (99.9999%) の定量

純度分析を行った EDTA を用いて高純度 Ga を定量した。Ga³⁺ と EDTA とのキレート生成条件を検討したところ、pH を 3.0 付近¹¹⁾ に調節し 80°C で 1 時間程度加熱すれば、キレートが 100% 生成することが分かった。Ga の定量結果を Table 2 に示す。Ga の回収率が 100% に十分近い値となったので、3・2 で示した EDTA の純度分析の結果 (pH 4.2) は真値に近いものと判断された。

3・4 GaAs 中の Ga の定量

EDTA とのキレート生成反応を利用して、電解発生させた Cu²⁺ により Ga を定量するという手法が確立したという判断のもとに、GaAs 中の Ga の定量を試みた。硫酸だけでは GaAs の溶解が困難なため、溶解時には過酸化水素水を加えた。又 GaAs を試料とした場合には As が共存することから、その影響について調べた。As の酸化状態としては、過酸化水素を使用する関係上、五価に酸化されると考えられる。そこで As(V) 共存下において Cu²⁺ による EDTA の滴定を行った。その結果、例えば 100 mg の EDTA を滴定するのに対して、4 mg 以上の As(V) が共存すると EDTA の回収率が増加した。これはヒ酸銅の沈殿が生じるためと考えられた。一方、As(III) が共存しても EDTA の回収率は変動しなかった。そこで測定前に As を三価に還元することとした。実試料中の As の重量などを考慮して、As は 99% 以上還元する必要がある。還元の起こりやすさは、還元剤の量、pH、反応時間などに依存するが、反応容器の大気との接触条件も大きな要因であった。As の還元は強酸性下で行い¹²⁾、80°C の温浴中で 3 時間加熱した後の Na₂SO₃ の量に対する As の還元効率

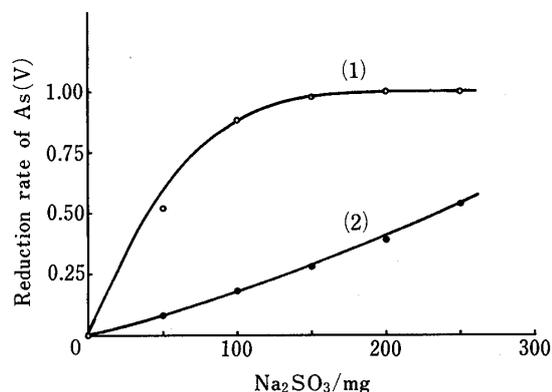


Fig. 6 Rate of reduction of arsenic(V)

Ten milligrams of As(V) was used. Sample solutions were heated for 3 h at 80°C. Air contact surface: (1) 10 mm ϕ , (2) 80 mm ϕ

Table 3 Determination of gallium in gallium arsenide

Sample taken/mg	Ga found/ mg	Ga atomic fraction
87.216	41.959	0.49906
66.776	32.133	0.49918
66.418	31.970	0.49930
118.356	56.926	0.49894
131.419	63.237	0.49916
		Mean 0.49913
		Standard deviation 0.00014
		Relative standard deviation 0.027%

を求めたのが Fig. 6 である。As(V) は 10 mg 使用し、又反応容器は、(1) ガラス製メスフラスコ (大気との接触部分 10 mm i.d.)、(2) ガラス製ビーカー (大気との接触部分 80 mm i.d.) の 2 種類を使用した (初期溶液量; 50 ml)。この結果、(1) の容器を用いたほうが高い還元効率を得られ、ほぼ 100% の As を三価に還元することが可能となった。大気との接触部分が小さいほうが As の還元効率が高いのは、SO₂ の揮発分が少ないためと考えられる。実試料中の As の量と過酸化水素の量を考慮した場合、Na₂SO₃ は 3 g 加えれば十分であると判断された {As(V) 100 mg 以内}。なお As(III) の確認は電量滴定法によるヨウ素滴定で行った。

実際に GaAs 中の Ga を測定した結果を Table 3 に示す。GaAs 中の Ga 以外はすべて As として計算した Ga の原子比は 0.5 よりやや低い値となった。測定精度が高いことから、実験に使用した GaAs の組成比は化学量論的値よりわずかにずれていると考えられるが、よ

り信頼性の高いデータとするためには, As に関しても高精度分析を行い, 総合的に評価を行う必要がある。

最後に, 本研究を進めるに当たって多大な御助言を頂いた東京理科大学田中龍彦講師, 神戸大学齊藤篤義教授, 姫野貞之助教授, 大塚利行助手に厚くお礼申し上げます。

(1989年10月, 日本分析化学会)
第38年会において一部発表

文 献

- 1) G. Marinenko: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **81A**, 1 (1977).
- 2) 田中龍彦, 渡壁和彦, 吉森孝良: 第46回分析化学討論会講演要旨集, p. 237 (1985).
- 3) K. Kurusu, Y. Suzuki, H. Takami: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1450 (1989).
- 4) K. Kuramoto, T. Sato, K. Ishida: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1286 (1987).
- 5) 田中龍彦, 黒岡和巳, 吉森孝良: 日本分析化学会第37年会講演要旨集, p. 1450 (1988).
- 6) T. Tanaka, H. Hasegawa, K. Oishi, T. Yoshimori: *Bunseki Kagaku*, **33**, E9 (1984).
- 7) T. Tanaka: *Anal. Sci.*, **5**, 171 (1989).
- 8) 高田芳矩, 桑原 武, 武藤義一: 分析化学, **17**, 1491 (1968).
- 9) A. M. Bond, D. R. Canterford: *Anal. Chem.*, **44**, 721 (1972).
- 10) T. Tanaka, K. Hotta, T. Yoshimori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 661 (1980).
- 11) 柴田雄次, 木村健二郎: “無機化学全書 X-1-2 ガリウム・インジウム・タリウム”, p. 30 (1966), (丸善).
- 12) A. Kurtenacker, E. Fürstenau: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **212**, 289 (1933).

☆

Coulometric titration of gallium in gallium arsenide. Shigeyoshi NAKAYAMA, Hirohumi MIZUSUNA and Susumu HARADA (Analytical Characterization Center, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1, Koya-kita, Itami-shi, Hyogo 664)

Gallium in gallium arsenide was determined by coulometric complexometric titration. Excess EDTA was used as the chelating reagent for gallium, and the excess part of the reagent was back-titrated by copper(II) ions which were generated by electrolysis. A hundred percent current efficiency of copper(II) ion was gained when both potassium sulfate and sodium acetate concentrations were higher than 0.1 M. After dissolved oxygen was removed using argon, the purity of EDTA was determined by titrating with 0.5 M potassium sulfate in a sodium acetate medium of pH 4.2. The purity was 0.99749. The reduction current of copper(II) ion was used as the end point. This reaction on the working electrode was controlled by a potentiostat. High-purity gallium was assayed coulometrically. The estimated purity was 0.99993, with a standard deviation of 0.00023. This method was applied to gallium arsenide. The atomic fraction of gallium proved to be 0.49913, with a standard deviation of 0.00014.

(Received December 2, 1989)

Keyword phrases

evaluation of stoichiometry of gallium arsenide; titration of EDTA by copper(II) ions; reduction of arsenic(V) to arsenic(III); potentiostat.