

黒鉛炉原子吸光法によるヒ化ガリウム中のテルルの定量

中山茂吉[®]， 柴田雅裕， 水砂博文， 原田 暹*

(1987 年 4 月 3 日受理)

黒鉛炉 AAS によるヒ化ガリウム中の ppm オーダーの Te の定量法を検討した。ヒ化ガリウム共存溶液では、Te の測定波長 (214.3 nm) におけるマトリックスの分子吸収の影響が大きいために、Te の正確な定量が困難であった。そこでジイソプロピルエーテルによる Ga の抽出を行い、7 M 塩酸溶液から 99.9% 以上の Ga を分離した。一方、黒鉛炉 AAS で Te を測定する場合、一般的に感度が悪いいため、適量の Ni を添加して感度の増加を図った。又、Ni の添加により灰化段階での Te の蒸発が抑制され、As を選択的に分子吸収の生じない程度まで蒸発させることができた。以上の操作により溶液濃度で 4 ppb の Te の定量が可能となり、ヒ化ガリウム結晶中の 0.2 wt. ppm の Te を定量した。

1 緒 言

高速集積回路用基板材料としてのヒ化ガリウムの高品質化が進む一方、その目的用途に応じた種々の添加元素を含む結晶についても多くの知見が得られている。超微量の不純物を検出する際には SIMS やグロー放電 MS が用いられており、測定に先立って標準試料による校正が必要となる。又、意図的に添加した微量元素を定量するには種々の化学分析法が採られ、特に ICP-AES や黒鉛炉 AAS がよく用いられる。

黒鉛炉 AAS は微量領域に効力を発揮する反面、マトリックスの影響を受けやすい。ヒ化ガリウム結晶中の微量元素は、汚染軽減のために試料を溶解後直接原子化炉に導入して測定することが望ましい。ただしマトリックスの分子吸収は短波長側で大きな値を示す傾向にあるので²⁾、短波長側に測定波長を有する元素を測定する際には、バックグラウンド補正が正確に行われず定量が困難となる。今回測定対象とした Te がこの例に当たり、Ga については溶媒抽出による分離を、As については黒鉛炉 AAS の灰化段階で選択的に蒸発分離することを検討した。

塩酸溶液からエーテル系による Ga の抽出法は、イオン会合系の抽出法の一つとして知られており³⁾、ヒ化ガリウム溶液に対しても適用されている⁴⁾⁵⁾。

ヒ化ガリウムに添加される Te、Se などの VI 族元素は少なくとも wt. ppm オーダーの定量を行う必要がある。

ところが VI 族元素は原子吸収が弱く、そこまでの定量下限が得られなかった。そこで著者らは感度向上を目的とした添加剤の使用を試みた。過去このような例としては、Se の蒸発抑制を目的として Ni⁶⁾⁷⁾、Cu⁸⁾、Zr⁹⁾ などの添加例が報告されていることから、本研究では Te に対して Ni の添加を試み、その効果について検討した。

2 実 験

2.1 装 置

AAS 装置：島津製 AA-646 型に温度制御装置 GFA-4 型を接続して使用した。Se、Te の光源は日立製の中空陰極ランプを用いた。原子化炉としては島津製のバイログラファイトチューブを、雰囲気ガスとしては Ar を用いた。

プラズマ発光分析装置：日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-500 型を用いた。

2.2 試 薬

セレン、テルルの標準溶液は石津製薬製の AAS 用試薬を用いた。ニッケル溶液は金属 Ni (99.99 wt%) を硝酸に溶解し、又ガリウム及びヒ素の溶液は共に 6 M のものを王水に溶解して用いた。又ヒ化ガリウムは、市販のテルルを含まないヒ化ガリウム結晶を用いた。塩酸、硝酸は精密分析用試薬を、ジイソプロピルエーテルは石津製薬製特級品をそのまま用いた。水は蒸留水をイオン交換法で精製したものを使用した。

2.3 実験方法

ヒ化ガリウム 0.4 g に適量のテルル標準溶液を加えた後、王水 10 ml を加えホットプレート上で乾固する。

* 住友電気工業(株)基盤技術研究所：664 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1

新たに 7 M 塩酸 15 ml を加えて溶解し 7 M 塩酸を用いてポリエチレン製分液漏斗に移し入れ、溶液中のヒ化ガリウム濃度を 20 mg/ml に調整する。この溶液に、7 M 塩酸と十分振り混ぜ平衡状態としたジイソプロピルエーテル 20 ml を加えて約 10 分間振り混ぜ Ga を抽出する。30 分間放置した後、水相を取り出し 10 μ l を測定試料としてオートサンプラーで原子化炉内に注入する。

増感の目的で添加する Ni については、Ni として 1 μ g 相当を測定試料の注入前に原子化炉内に注入して乾燥させた。

雰囲気ガスの Ar は通常 3 l/min 流し、又増感の目的で、Te の原子化時には Ar を流さなかった。なお測定条件は次のとおりである。

測定波長：214.3 nm, 乾燥： $\sim 150^{\circ}\text{C}$ -60 秒, 灰化： 500°C -20 秒, 原子化： 2000°C -4 秒, クリーニング： 3000°C -2 秒

3 結果と考察

3.1 Ga の抽出法

黒鉛炉 AAS 装置を用いて Ga 共存時に Te の測定を行ったところ、測定値が非常にばらついた。そこで重水素ランプを用いて、Te の原子化条件での 10 mg/ml の Ga に起因する 214.3 nm における分子吸収を測定した結果、非常に大きな値を示した。一方、wt. ppm オーダーの Te の原子吸収は、Ga に起因する分子吸収と比較してかなり小さな値であるため、正確なバックグラウンド補正がなされなかったと推測される。このため Ga を分離する必要があった。

Ga の分離法としては、塩酸溶液からのジイソプロピルエーテルによる抽出法を採用した。イオン会合系における抽出率は目的元素の濃度と塩酸濃度に依存するので⁹⁾、実際の測定に近い濃度 (10 mg/ml) の Ga を用い、塩酸濃度に対する抽出率 (水相：有機相=1:1) を求め、その結果を Fig. 1 に示す。高濃度の Ga を対象とするので、測定は ICP-AES で行った。塩酸濃度が 5~8 M の範囲で 99% を越える抽出率が得られた。又、塩酸濃度を 7 M に設定すると抽出率が 99.99% を越え、水相に残存する Ga が分子吸収を生じさせない程度に減少することが分かった。

一方、Ga の抽出操作時の微量の Te の挙動を把握する必要があるので、Te についても抽出率を求めた。この際 Ga を含まない溶液を対象とし、抽出操作後、水相はそのまま測定を行い、有機相はジイソプロピルエーテルを揮発後、7 M 塩酸を添加して溶解した溶液について

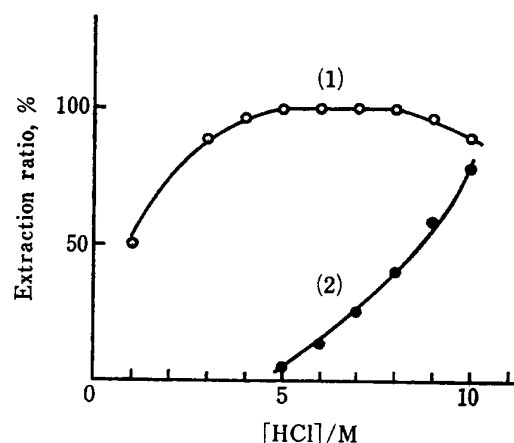


Fig. 1 Extraction efficiency with diisopropyl ether as a function of hydrochloric acid concentration (1) Ga 10 mg/ml, (2) Te 0.08 μ g/ml

黒鉛炉 AAS で測定を行った。Ga の最適抽出条件である 7 M 塩酸溶液における抽出率は 20% 程度となり、有機相への Te の移動が認められたが、抽出操作が 1 回で済むことから、Ga 抽出の際の塩酸濃度は 7 M とした。

以上のように塩酸溶液からの Ga と Te の抽出挙動を求めたが、As はこの抽出法ではほとんど抽出されなかった。

3.2 Ni 添加による効果

黒鉛炉 AAS において、VI 族元素の測定に際して増感の目的で遷移金属を添加した例は、Se に関して幾つか報告がある^{9)~9)}。そこで本研究でも Se に対する Ni 添加による効果を確認し、その後 Te に対しても Ni の添加を試みた。

はじめに種々の量の Ni を添加して、Se 2 ng を原子化したときの吸光度の変化を調べた。その結果、10~30 μ g の Ni を添加すると増感の度合いが特に大きかった。灰化温度と吸光度との関係を Fig. 2 に示す。Ni を添加すると、灰化温度が 1000°C 程度まで Se の吸光度の減少が認められなかったため、Ni が蒸発抑制剤として作用したと考えられる。原子化温度は Ni の有無にかかわらず 2000°C が適当であった。

Fig. 2 により Se に対する Ni の増感効果を確認したので、Te に対しても Ni を添加し、その増感効果を検討した。その結果、今回対象とした Te 量 (0~0.6 ng) に対して、0.5~3.0 μ g の Ni を添加した場合に増感の度合いが大きかった。Te の灰化温度と吸光度の関係を Fig. 3 に示す。Ni を添加すると、 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ の灰化温度で高い吸光度が得られた。原子化温度は Ni の有無にかかわらず 2000°C が適当であった。

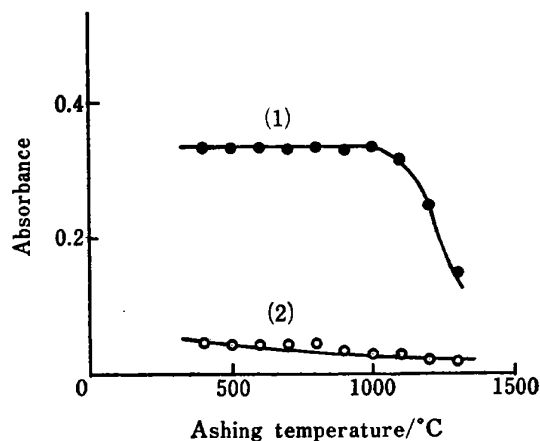


Fig. 2 Relation between ashing temperature and absorption of 2 ng of Se in 7 M hydrochloric acid solution

(1) 10 µg of Ni; (2) no Ni

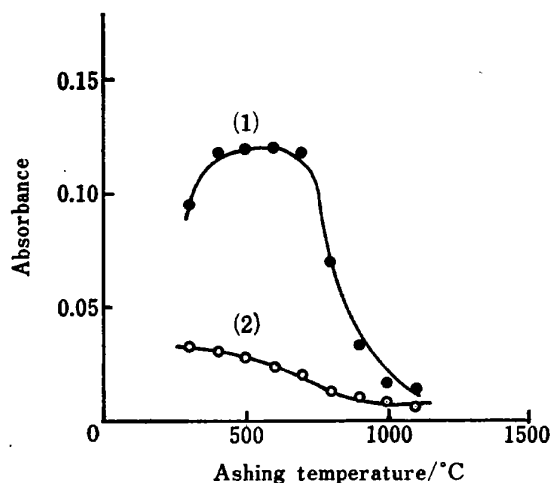


Fig. 3 Relation between ashing temperature and absorption of 0.4 ng of Te in 7 M hydrochloric acid solution

Atomization was at 2000°C. (1) 1 µg of Ni; (2) no Ni

Ni は, Te の原子化時 (2000 °C) に測定妨害となる分子吸収をほとんど生じなかった. 又, Ni を 1 µg 添加して Te の量を約 1 ng まで変化させた場合, Ni を添加しない場合と比較して感度は約 5 倍向上し又 Te 量と吸光度の関係は直線であった. Ni の増感効果と 5 回測定時の相対標準偏差を Table 1 に示す. Ni 添加時の定量下限は, 溶液濃度で Se 10 ppb, Te 4 ppb であった. 定量下限は検出限界の 10 倍とし, 検出下限はバックグラウンド吸収の 3 回測定 2σ として算出した.

Table 1 Enhanced sensitivity induced by Ni

	5% Abs. (ng)	R. S. D., % ^{a)}
Se	3.05	—
Se+Ni	0.35	5.1
Te	0.76	—
Te+Ni	0.15	5.7

a) $n=5$; One microgram of Ni was used.

3.3 As に起因する分子吸収

2.3 に従って Ga を抽出した場合, 水相には As が残存する. そこで Te の原子化条件での 10 mg/ml の As (原子化炉への注入量 0.1 mg) に起因する 214.3 nm における分子吸収を測定し, その結果を Fig. 4 に示す. 又, Te 0.4 ng の原子吸収も併せて示したが, いずれも Ni を 1 µg 添加したときの値である.

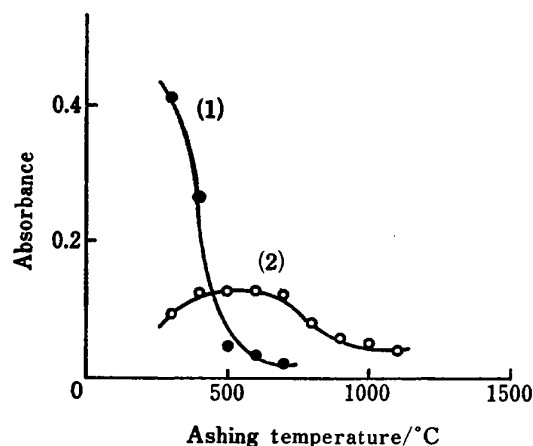


Fig. 4 Relation between ashing temperature and absorption

1 µg of Ni was used and atomization was at 2000°C. (1) molecular absorption of arsenide (1 mg of arsenide was added); (2) atomic absorption of 0.4 ng of Te

As は灰化温度 500 °C 以上の設定により, 分子吸収が生じない程度蒸発することが分かった. ただし分子吸収と As の残存量は必ずしも対応しないので, Te の原子化時に何らかの As の影響のあることが予想された. 又, 灰化温度 500 °C の設定により Te の感度が最も高く, バックグラウンド補正は十分に行える範囲内であった.

3.4 ヒ化ガリウム中の Te の定量

ヒ化ガリウムを王水に溶解し, Te を添加した合成試料を用いて 2.3 に示した方法で Te の定量を行った. 測定結果を Fig. 5 に示す. テルルの標準溶液の測定結

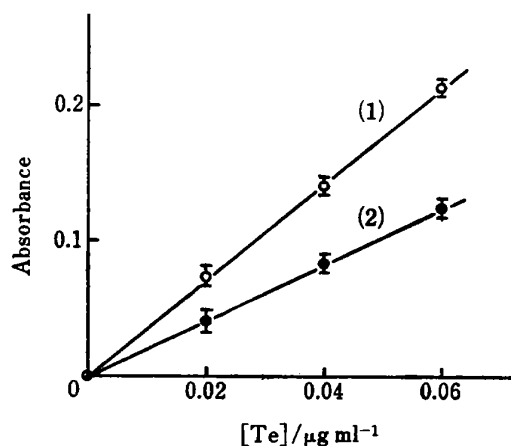


Fig. 5 Calibration curves for Te

1 μg of Ni was used. Ashing was at 500 °C and atomization was at 2000 °C. Sample volume was 10 μl . (1) standard solution; (2) obtained according to the experimental procedure of 2.3.

果と比較して約 40% の吸光度の減少はあるものの、検量線が直線として得られ、十分定量性のあることが認められた。Te の吸光度の減少分は、抽出などの化学操作や灰化段階で残存する As の影響によると考えられる。

Te の溶液濃度 0.02 $\mu\text{g/ml}$ がヒ化ガリウムに対して 1 wt.ppm に当たり、定量下限 0.2 wt. ppm を得た。

最後に、本研究に対して多大の御助言をいただいた東北大学理学部化学教室 大森 巍 先生に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 黒沢 賢, 本間芳和, 山脇正隆, 田中 融: 電子通信学会論文誌, **J67-C**, 977 (1984).
- 2) 安田誠二, 垣山仁夫: 分析化学, **24**, 377 (1975).
- 3) N. H. Nachtrieb, R. E. Fryxell: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4035 (1949).
- 4) 田中 融, 黒沢 賢, 本間中八郎: 分析化学, **35**, 935 (1986).
- 5) 下野次男, 奥田胤明: 日本分析化学会第 31 年会講演要旨集, p. 456 (1982).
- 6) G. C. Carnics, D. C. Manning, W. Slavin: *Analyst* (London), **108**, 1297 (1983).
- 7) R. D. Ediger: *At. Absorp. Newsl.*, **14**, 127 (1975).
- 8) T. Kawada, Y. Yamamoto: *Talanta*, **27**, 473 (1980).
- 9) E. L. Henn: *Anal. Chem.*, **47**, 428 (1975).

☆

Determination of tellurium in gallium arsenide by graphite furnace AAS. Shigeyoshi NAKAYAMA, Masahiro SHIBATA, Hirohumi MIZUSUNA and Susumu HARADA (Analytical Characterization Center, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1, Koya-kita, Itami-shi, Hyogo 664)

Various dopants in gallium arsenide have been determined by graphite furnace AAS. This method has a merit for trace analysis. Direct injection of the sample is desirable for avoiding contamination after dissolving gallium arsenide. But atomic absorption of Te was strongly influenced by molecular absorption of matrix. We tried to separate matrix from the sample. Gallium in 7 M HCl was extracted with diisopropyl ether. Arsenide was selectively evaporated from the furnace. Dopants in gallium arsenide are usually determined in the order of ppm by graphite furnace AAS. Nickel solution as a matrix modifier was doped into the furnace and dried before the atomization of Te. Ashing temperature (500 °C) and atomizing temperature (2000 °C) was set. Molecular absorption of arsenide didn't appear in doping of 1 μg of Ni. Atomic absorption of Te was about five times sensitized. As the results, these procedures enabled the determination of Te in the order of 0.2 wt. ppm in gallium arsenide.

(Received April 3, 1987)

Keyword phrases

determination of Te; gallium arsenide; extraction of Ga; Ni doping.