連続水素化物発生-原子吸光法による 金めっき液中の全ヒ素及びヒ素 (III) の定量分析法

若 林 信 一*, 若 林 静 子*

Determination of Total Amount of Arsenic and Arsenic (III) in Gold Plating Solutions by Continuous Hydride-Generation Atomic Absorption Spectroscopy

Shinichi WAKABAYASHI* and Shizuko WAKABAYASHI*

A gold plating solution was treated with sulfuric acid, hydrogen peroxide and hydrazine sulfide, removing gold as precipitates and thoroughly reducing all arsenic to arsenic (III). Atomic absorption measurement for the samples prepared by this procedure showed that total amount of arsenic could be determined at approximately c.v. 3.0%.

The amount of arsenic (III) was determined basically by direct atomic absorption measurement. The amount of arsenic (III) in the diluted gold plating solution measured directly, however, was found to contain 8.9% arsenic (V). This suggested that the amount of arsenic (III) should be calculated by

$$As(III) = \frac{B - 0.089A}{1 - 0.089} \dots\dots\dots(1)$$

A : Total amount of arsenic

B : Amount of arsenic (III) measured directly

This method of determining the amount of arsenic (III) was applied to actual gold plating solutions containing various amounts of arsenic and arsenic (III)/arsenic (V) ratios. It was confirmed that the amount of arsenic (III) in gold plating solutions could be determined at approximately c.v. 5.7%.

It was also found that the amount of arsenic codeposited in gold plating films could be determined by the same procedures as for total arsenic analysis by simply adding a step in which the film was dissolved in aqua regia.

Key Words : Hydride-generation, Atomic Absorption Spectroscopy, Arsenic (III), Arsenic Determination, Gold Plating Solution

1. 結 言

リードフレーム等の半導体用パッケージは、その機能上の要請から、金または銀めっきが施される場合が多い。このため、金、銀めっきは半導体工業の進展とともに増々頻繁に使用されることとなり、その重要性が一層高まったことから、機能特性についても種々の検討が行われている¹⁾。

このうち金めっきでは、めっき皮膜構造を制御するための結晶調整剤が添加されており、これが皮膜特性を決定することになる²⁾。従って、結晶調整剤はめっき液における重要成分と考えられている。このような結晶調整剤としてはタリウム、鉛、ヒ素が知られており、通常これらの数 ppm がめっき液に添加され実用に供されている。従って、めっき液管理の上からはこれらの微量成分を精度よく迅速に分析することが必要で、これが一つの重要な管理技術になっている。

このうち、タリウム、鉛は通常の原子吸光法により容易に分析が可能であることから、充分な分析及び管理技術が確立されている。しかし、ヒ素の場合は金めっき液中での分析例が報告されておらず、また、通常の容液噴霧フレーム原子吸光法では充分な感度が得られないことから、タリウム、鉛に比べ分析が困難である。このような事情から、従来、金めっき液中のヒ素はめっき外観との対応から補充量を決定し、補充管理されていたのが実情である。また、ヒ素の場合、平滑で光沢のあるめっき外観の皮膜が得られるが、タリウム、鉛とは異なり、その効果が比較的短時間で低下する問題がある。これは結晶調整剤として添加したヒ素 (III) が、めっき液の使用とともに酸化し、結晶調整効果を持たないヒ素 (V) に変化することによるものといわれている³⁾。従って、ヒ素を含む金めっき液の管理に当たっては、ヒ素 (III) の濃度を知ることが最も重要であることから、ヒ素 (III) とヒ素 (V) を分別定量する方法が必要である。

微量ヒ素の分析方法としては溶媒抽出-吸光光度法^{5)~7)}、ポーログラフ法⁸⁾、水素化物発生-原子吸光法^{9)~12)}等が知られており、これらの方法による鉄

* 新光電気工業㈱ (〒380 長野県長野市栗田711)
Shinko Electric Industries (711, Kurita, Nagano-shi,
Nagano 380)

銅^{9),10),11)}及び水の分析例⁹⁾が報告されている。また、ヒ素(Ⅲ)とヒ素(Ⅴ)の分別定量法についても、これらの水素化物発生条件の違いを利用して分別する吸光光度法⁷⁾及び原子吸光法^{9),12)}が報告されている。

本研究では、これらの方法のうちから、ヒ素の分析法として原子吸光法、とりわけ水素化物発生-原子吸光法が分析精度や迅速性、操作の簡易性から、めっき液を対象とした管理分析手段として望ましいと考えられたため、この方法による分析法について検討した。その結果、金めっき液中の全ヒ素、ヒ素(Ⅲ)ならびに金めっき皮膜中に共析したヒ素の迅速かつ高精度定量が可能となったので報告する。

2. 実 験

2.1 装置及び分析条件

㈱日立製作所製原子吸光分析装置180-50型に同社製水素化物発生装置HSF-2型を装着したもの、光源は同社製HLA-3S中空陰極ランプを使用した。

なお、この水素化物発生装置は水素化ホウ素ナトリウム溶液と塩酸を連続的にフロー混合する方式であり、これにアルゴンガスを定量流しておくことにより試料溶液及び水素化物搬送を連続的に行うものである。この場合マニホールド中では常に水素が発生しており、試料溶液から次々に自動サンプリングされた試料はサンプリングコイルからここに送られ、試料中のヒ素は発生期の水素と反応し、水素化物となり、原子吸光度計の原子化部に送られ連続分析に供される。分析条件は以下の通りとした。波長：193.7 nm、スリット幅：1.3 nm、バーナー高さ：7.5 mm、ランプ電流：12.5 mA、アルゴンガス圧：1.5 kg/cm²、水素ガス圧：0.1 kg/cm²、水素化物発生装置アルゴンガス流量：100 mL/min、自動試料採取量：3 mL。

2.2 試 薬

ヒ素(Ⅲ)(1000 ppm)標準溶液は和光純薬工業㈱製原子吸光用標準溶液を使用した。ヒ素(Ⅴ)(1000 ppm)標準溶液はメルク社製五酸化二ヒ素0.173 gを100 mLの水に溶解して調製した。実験に際してはこれらの標準溶液を水で適宜希釈して使用した。水素化ホウ素ナトリウム溶液(1%)は和光純薬工業㈱製化学用水素化ホウ素ナトリウム10 gと同社製試薬特級水酸化ナトリウム5 gを1000 mLの水に溶解して調製した。塩酸は和光純薬工業㈱製の特級試薬(35%)を水で10倍に希釈して使用した。硫酸ヒドラジンは和光純薬工業㈱製特級試薬1 gを100 mLの水に溶解して1%溶液として使用した。その他、シアン金カリウムは田中貴金属工業㈱製品を、クエン酸三カリウム、リン酸二カリウム、濃硫酸、過酸化水素水(35%)はすべて和光純薬工業㈱製の特級試薬を使用した。

なお、本実験に使用した金めっき液はシアン金カリウム20 g/L、クエン酸三カリウム50 g/L、リン酸二カリウム50 g/Lの組成とし、これにヒ素を標準として2 ppm、また必要に応じてそれぞれの濃度になるよう添加して使用した。原子吸光フレーム用のアルゴン及び水素ガスはともに一般用ガスを使用した。

2.3 定量操作

全ヒ素の分析：試料金めっき液2 mLを200 mLのビーカーに取り、これにドラフト内で濃硫酸1 mLを添加し、金を還元析出させた後、過酸化水素1, 2滴を添加し加熱する。冷却後、ヒ素(Ⅴ)をヒ素(Ⅲ)に還元するため、硫酸ヒドラジン10 mgを添加し再び砂浴上で加熱し、硫酸の白煙発生後さらに10分間加熱する。この試料をろ紙を用いてろ過し、ろ液を100 mLのメスフラスコを用いて水で100 mLに調整する。これを試料溶液とし、水素化物発生-原子吸光法により定量する。

ヒ素(Ⅲ)の分析：試料金めっき液2 mLを100 mLのメスフラスコに取り、水で100 mLに調整する。これを試料溶液として、水素化物発生-原子吸光法により定量する。この際、ヒ素(Ⅲ)の濃度は全ヒ素濃度Aと、この測定で得られたヒ素の濃度Bとにより、次式を用いて求める。

$$As(Ⅲ) = \frac{B - 0.089A}{1 - 0.089} \dots\dots\dots (1)$$

めっき皮膜中のヒ素の分析：モリブデン板上に金めっきを行い、この皮膜をはく離し、王水に溶解した後、全ヒ素の場合と同様の処理を行い試料溶液とする。この溶液を用いて水素化物発生-原子吸光法により定量する。

なお、これらの定量はいずれも検量線法によって行い、検量線はヒ素(Ⅲ)標準溶液を水で希釈し20, 40, 60 ppbに調整した溶液を用いて作製する。

3. 結果及び考察

3.1 全ヒ素量の定量

金めっき液中の全ヒ素量を定量する方法として、以下に述べる諸条件を検討し、2.3の分析操作を決定した。

3.1.1 硫酸濃度の影響

2.3の全ヒ素の定量操作では金を還元析出させる目的で試料溶液に濃硫酸を添加している。そこでヒ素(Ⅲ)による吸光度に及ぼす濃硫酸添加量の影響について検討した。試料溶液としては、ヒ素(Ⅲ)2 ppmを含む金めっき液を分析対象とする場合を考え、ヒ素(Ⅲ)40 ppbを含む溶液100 mLを使用した。これに対し濃硫酸を0から10 mLまで添加し、ヒ素(Ⅲ)による吸光度に及ぼす硫酸濃度の影響を調べた。この結果を図1に示す。これより濃硫酸添加量が2 mLまでは添加量の増加に伴い吸光度は比較的急激に、それ以上では緩やかに増加していることがわかる。しかし、金めっき液中の金を還元

Fig. 1 Effect of sulfuric acid concentration on the absorbance for arsenic (III)

析出させる目的では、めっき液 2 mL に対し濃硫酸は 1 mL 添加すれば充分であることがわかったため、3.1.2 に述べる操作において、硫酸濃度が高いことは好ましくないことから濃硫酸添加量は 1 mL とした。従って、この添加量では硫酸が吸光度に影響を与える範囲にあるため、標準溶液と試料溶液とは硫酸濃度を正確に同一に調整する必要がある。なお、過酸化水素水は金の還元析出を完全とするために添加しているものであり、添加量が直接分析値に影響を与えることはなかったが、添加後の加熱が不十分な場合、過酸化水素水が残留し、この残量が微量であってもヒ素(Ⅲ)の分析を妨害し低い分析値を与える場合があった。

3.1.2 硫酸ヒドラジン添加量及び加熱時間の影響

ヒ素(V) 2 ppm を含む金めっき液 2 mL に硫酸 1 mL 及び過酸化水素水を添加し加熱処理した溶液に、硫酸ヒドラジンを 0.8 mg から 16 mg 添加し、硫酸の白煙発生から 10 分間加熱し、100 mL に調整した溶液についてヒ素の原子吸光測定を行い硫酸ヒドラジンの適正な添加量を検討した。この結果を図 2 に示す。これより、ヒ素(V) を 2 ppm 含む試料溶液の場合、硫酸ヒドラジン添加量が 4 mg 以上であれば吸光度が一定となり、

Fig. 2 Effect of hydrazine sulfate on reduction of arsenic (V) to arsenic (III) in gold plating solution

ヒ素(V)の全量がヒ素(Ⅲ)に還元されたものと考えられる。また、金めっき中にヒ素(V)が 500 ppm 含まれる場合でも、硫酸ヒドラジンは 10 mg あれば充分であることが確認できたため、この添加量は 10 mg とした。

次に、硫酸ヒドラジン添加後の加熱時間が分析値に影響を及ぼすかどうかを検討した。加熱時間は硫酸の白煙発生からの時間とした。この結果を図 3 に示す。これより 5 分間の加熱により吸光度が一定となり、存在したヒ素(V) 2 ppm の全量がヒ素(Ⅲ)に還元されたものと考えられる。また、ヒ素は揮散しやすい性質があることから、加熱による減量が考えられたが、30 分加熱後も減量は全く見られなかった。よって、加熱時間は 10 分間とすることにした。

3.1.3 めっき液成分の影響

金めっき液には伝導度塩として、多くの場合クエン酸塩及びリン酸塩が添加されている。そこでヒ素(Ⅲ) 40 ppb を含む溶液にシアン化金カリウム、クエン酸三カリウム、リン酸二カリウムをそれぞれ 10 g/L まで添加し、この溶液について直接水素化物発生-原子吸光測定を行い、めっき液成分のヒ素の分析値に及ぼす影響について検討した。その結果を図 4(a), (b), (c) に示す。これにより、クエン酸三カリウム、リン酸二カリウムはヒ素の分析値に大きな影響を与えないが、シアン化金カリウムは添加量の増加に伴い吸光度が大きくなることからわかる。これはシアン化金カリウム中のシアンが水素化物発生用の塩酸と反応しシアン化水素ガスを発生したためと考えられる。従って、シアン化金カリウムの影響を除去するためには硫酸及び過酸化水素水でシアン化金カリウムを分解し、金を還元析出させて分離除去することが必要である。

3.1.4 金めっき液中の全ヒ素の分析精度

ヒ素(V) 2 ppm を添加した金めっき液及びヒ素(V) 2 ppm とヒ素(Ⅲ) 2 ppm を添加した金めっき液について、2.3 の全ヒ素の分析操作により、5 回繰り返

Fig. 3 Effect of heating time on reduction of arsenic (V) to arsenic (III) in gold plating solution

Fig. 4 Effect of constituents in gold plating solution on the absorbance for arsenic (III)

Table 1 Reproducibility of the analytical results for total arsenic in gold plating solution

	gold plating solution	
	No. 1	No. 2
	As (V) 2ppm	As (V) 2ppm + As (III) 2ppm
Determined total arsenic		
MAX (ppm)	2.26	4.11
MIN (ppm)	2.11	3.82
$\bar{X}$ (ppm)	2.16	3.99
Coefficient of variation (%)	2.68	3.03
Sample number N	5	5

し測定を行い分析精度を調べた。この結果を表1に示す。これより、ヒ素(V)のみが2ppm含まれる場合もヒ素(V)2ppmとヒ素(III)2ppmが含まれる場合も、それぞれ変動係数2.68%及び3.03%の精度で定量できることがわかった。また、本法による全ヒ素の定量下限濃度を調べたところ、5ppbであることがわかった。

3.2 ヒ素(III)の分別定量

ヒ素(III)はめっき液の使用に伴いヒ素(V)に酸化されるため、実際に使用されている金めっき液中にはヒ素(III)とヒ素(V)が共存している場合が多い。しかし、結晶調整効果をもたらすのはヒ素(III)であるため、

ヒ素(III)を分別定量する必要がある。
Aggett等¹²⁾は水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とする水素化物発生-原子吸光法において、ヒ素(III)、ヒ素(V)が共存する場合でも、水素化物を発生させるpHを4から5に保つことにより、ヒ素(V)の影響が無視できるため、ヒ素(III)を分別定量できると報告している。ところが、pH3.5以下ではヒ素(V)から発生する水素化物量がpH上昇とともに連続的に低下することは示されているが、ヒ素(III)とヒ素(V)が種々の割合で共存している場合のヒ素(V)からの水素化物発生については詳細な検討がなされていない。そこで2.3に示したヒ素(III)を直接測定する分析条件において、ヒ素(III)の濃度を一定とし、ヒ素(V)の濃度を变化させた場合のヒ素濃度を求め、ヒ素(V)のヒ素(III)の分析値に与える影響について検討した。ヒ素(III)無添加、20ppb、40ppb、60ppbの溶液に、ヒ素(V)を0から1000ppbまで变化させた場合の分析結果を図5に示す。これは金めっき液を試料とする場合、めっき液中にヒ素(III)が1,2,3ppm存在する場合にヒ素(V)が0から50ppm共存する場合に相当する。この結果によれば、ヒ素(V)から発生するヒ化水素は、ヒ素(III)の濃度にかかわらず、ヒ素(V)濃度に対して常に一定の割合であることがわかる。この結果から最小二乗法により傾きを求めると0.089となり、ヒ素(V)の8.9%が水素化物になり、ヒ素(III)と共に検出される

Fig. 5 Effect of arsenic (V) on arsenic (III) analysis

Table 2 Reproducibility of the analytical results for selectively determined arsenic (Ⅲ) in gold plating solution

	gold plating solution		
	No.1 As(Ⅲ)2ppm +As(V)10ppm	No.2 As(Ⅲ)2ppm +As(V)20ppm	No.3 As(Ⅲ)2ppm +As(V)40ppm
Determined arsenic (Ⅲ)			
MAX (ppm)	2.05	2.23	2.15
MIN (ppm)	1.79	1.92	1.85
$\bar{X}$ (ppm)	1.96	2.09	1.99
Coefficient of variation (%)	5.13	5.77	5.73
Sample number N	5	5	5

ことがわかる。

以上の結果をまとめると、次のような関係が成立している。

$$As'(V)/As(V)=0.089\cdots\cdots(2)$$

$$As(Ⅲ)+As(V)=A\cdots\cdots(3)$$

$$As(Ⅲ)+As'(V)=B\cdots\cdots(4)$$

ここで A は全ヒ素の濃度、 B はめっき液を単に希釈して直接測定して得たヒ素の濃度、 $As(Ⅲ)$ 、 $As(V)$ はそれぞれの濃度、 $As'(V)$ は直接測定において $As(V)$ の一部が $As(Ⅲ)$ として測定される部分の濃度である。

(1)、(2)、(3)式から、次式が成立し、上記の種々の分析条件の分析値に及ぼす影響を考慮すると、原理的にはめっき液中のヒ素(Ⅲ)の濃度がこの(4)式で与えられる。

$$As(Ⅲ)=\frac{B-0.089A}{1-0.089}\cdots\cdots(1)$$

以上の結果から、この方法をヒ素(Ⅲ)2 ppm とヒ素(V)10, 20, 40 ppm を含む金めっき液に適用し、ヒ素(Ⅲ)の分別定量精度を検討した。この結果を表2に示す。これよりヒ素(Ⅲ)は上記範囲でヒ素(V)が共存する場合でも、変動係数が約5.7%以内で定量が可能であることがわかった。

現在この方法を、実ラインにおける金めっき液中のヒ素(Ⅲ)の分析に適用し管理に役立てている。ヒ素(Ⅲ)濃度が2 ppm になるよう補充し建浴後6ヶ月を経た金めっき液の場合、浴中の全ヒ素は27 ppm であり、約5 ppm/月程度の増加を示している。従って、このような結果からも上記方法は実ラインの管理に当たっても充分実用的であると考えられる。

また、金めっき皮膜中に共析したヒ素の定量法についても検討した。ヒ素を含まない金膜0.5gを含む溶液にヒ素(V)をそれぞれ1, 5, 10 μ g 添加した試料について、

Table 3 Analytical results for arsenic added to gold films

Sample	Determined arsenic (μ g)
No.1 gold film 0.5g + As(V) 1 μ g	1.25
No.2 gold film 0.5g + As(V) 5 μ g	4.95
No.3 gold film 0.5g + As(V) 10 μ g	9.55

2.3で述べた方法で分析した。その結果は表3に示すように極めて良好であった。

著者らはここで提案したヒ素の定量方法に基づき、めっき液中のヒ素(Ⅲ)量とめっき条件、皮膜特性との関係を求めこの結果を製品管理に適用し効果をあげている。

4. 結 論

金めっき液中の全ヒ素は2.3の方法により変動係数約3.0%で分析が可能である。また、ヒ素(Ⅲ)は全ヒ素の分析値と金めっき液を水により希釈し、直接測定したヒ素の分析値から、(1)式により求められることがわかった。ヒ素(Ⅲ)、ヒ素(V)を種々の比率で含む金めっき液にこの方法を適用したところ、変動係数約5.7%以下でヒ素(Ⅲ)が分別定量できることがわかった。さらに金めっき皮膜中に共析したヒ素についても、全ヒ素の分析法を適用することで精度良く分析できることがわかった。

最後に、本研究において種々御教示下さった当社中村純一、内田杉雄両部長、並びに実験に際して御助力をいただいた横川秀希、若林則男両氏に感謝致します。

(1986-10-18 受理)

文 献

- 1) 坂本光雄, 若林信一; *Semiconductor World*, **1**, (11), 51 (1982)
- 2) S. Wakabayashi, A. Murata, N. Wakabayashi; *Plating and Surf. Fin.*, **69**, (8), 63 (1982)
- 3) 坂本光雄, 中村純一; *金属表面技術*, **35**, 277 (1984)
- 4) A. Blair, D. Becker; *Proceedings of AES 10 th Symposium on Plating in the Electronics Industry* (1982)
- 5) 田中 克; *分析化学*, **9**, 700 (1960)
- 6) 田中 克; *分析化学*, **10**, 612 (1961)
- 7) 本水昌二, 脇元利明, 桐柴恭二; *分析化学*, **31**, 717 (1982)
- 8) 須藤恵美子, 大河内春乃; *分析化学*, **18**, 507 (1969)
- 9) 山本勇麿, 熊丸尚宏, 江戸哲夫, 竹内淳司; *分析化学*, **25**, 770 (1976)
- 10) 熊丸尚宏, 松尾 博, 池田昌彦; *分析化学*, **32**, 357 (1983)
- 11) 池田昌彦, 中田文夫, 松尾 博, 熊丸尚宏; *分析化学*, **33**, 416 (1984)
- 12) J. Aggett, A.C. Aspell; *Analyst*, **101**, 341 (1976)