古河機械金属(株)における高純度金属砒素について*

関 口 宏¹ 三 角 孝²
俣 田 信 次³ 石 黒 三 郎⁴

Production of High Purity Metallic Arsenic in Furukawa Co., Ltd.

by Hiroshi SEKIGUCHI, Takashi MISUMI, Shinji MATADA and Saburo ISHIGURO

High purity metallic arsenic is produced through a process consisting of the chlorination of arsenious acid (As_2O_3), distillation and then hydrogen reduction. We combine these methods in order to produce 6N~7N5 metallic arsenic.

The purity is confirmed by analytical methods such as Emission Spectrographic, SSMS and GDMS.

High purity metallic arsenic is used for gallium arsenide (III-V compounds) and arsenic selenide (chalcogenide glass). Gallium arsenide-based devices are developed and manufactured for communications and computing machines. Chalcogenide glass is used in the photoconductor such as a copy machine.

In another electronics use, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) processes requires high purity arsine (AsH_3). As this gas is very toxic, recently organic arsines (toxicity about one-tenth of AsH_3) has been used instead of arsine gas.

Investigations on the properties of arsenic compounds such as arsine, arsenious acid and arsenic chloride have made it possible to prepare a high purity arsenic in safety.

1. ま え が き

当社では、過去に足尾製錬所において自山鉱に含まれている砒素を回収するため、大正時代初期より既に国内随一の亜砒酸製造技術を確立していた。その後足尾銅山の変遷に伴い、他山鉱や海外鉱の使用により亜砒酸製造量は増減したが、製造技術の進歩は目覚ましく、昭和40年代に無公害の亜砒酸製造技術を確立し砒素の完全回収を可能成らしめたが、足尾製錬所の廃止に伴い近年亜砒酸の製造を休止している。

砒素は従来から農薬・ガラス・合金材料・医薬品等に利用されてきたが、約30年前から半導体材料としての用途が開けてきた。古河機械金属(株)では、砒素の純度を高め、半導体材料として使用できるよう目指し、昭和35年より高純度金属砒素の開発に着手し、大阪工業試験所の協力も得て、純度 99.999%+α の金属砒素の製品化に成功した。その後、引き続き研究を重ねた結果 99.9999% (以下 6N と称す) 以上の製品を完成させた。

そして昭和47年に製造工程の廃水を工場から全く排出しない無公害の金属砒素製造工場を福島県いわき市に新設し(図1)、更に品質の向上に努めた結果、現在では 99.999995% (以下 7N5 と称す) 以上の超高純度金属砒素を製造しており、日本はもとより世界各国の GaAs 半導体メーカーで使用されている。

* 1993年3月31日受付 11月2日受理

1. 古河機械金属(株)いわき工場第一製造課長
2. 古河機械金属(株)いわき工場第一製造課
3. 古河機械金属(株)いわき工場長
4. 古河機械金属(株)顧問

キーワード: 金属砒素, β-砒素, 亜砒酸, 三塩化砒素, セレン化砒素, アルシン

図1 電子材料本部いわき工場

2. 高純度金属砒素の製造

金属砒素の製造法には、以下に列記するようにいろいろな方法がある。

2・1 亜砒酸の水素還元・炭素還元

亜砒酸は水素、炭素または一酸化炭素により容易に金属砒素に還元される。

水素ガスは Pd 拡散法等で容易に精製されるが、炭素の精製は難しく、精製が充分でないと不純物が製品に混入する。しかし炭

素還元法は量産向きであるために純度99%～99.9%の金属砒素はこの方法で製造される。

2・2 砒化水素 (AsH₃ アルシン) の熱分解

砒化水素は280℃以上で熱分解し始め金属砒素と水素ガスとなる。砒化水素自体は気体であるので液化分留や吸着剤を通して精製すると非常に高純度となる。砒化水素の製造方法としてはAsを含む水溶液に発生期の水素を作用させる方法や砒化ナトリウムを合成してそれに臭化アンモニウムを作用させる方法等がある。

この方法では重金属類の分離が容易なことと、熱分解により簡単に金属砒素と水素ガスになるため、不純物の混入を少なくすることができる。このため純度の非常に高い金属砒素ができる。しかしながら砒化水素は最も毒性の強い砒素化合物の一つであるので徹底した工程の安全管理を行わなければならない。

2・3 三塩化砒素の水素還元

三塩化砒素は蒸留精製により容易に純度を高められ、更に沸点が130℃と低くガス化されやすく、水素ガスと混合し、加熱すると800℃以上で容易に金属砒素に還元される。

この方法は高純度金属砒素の製造に適しており、更に比較的に生産化しやすいので、現在の高純度金属砒素の製造の主たる方法である。しかしAsCl₃は刺激性が強く、有機質に対して浸透しやすいので皮膚や特に眼に付着すると危険であるため、取扱いには充分注意しなければならない。古河機械金属(株)ではAsCl₃を安全に取り扱う方法を確立しており、この方法を採用して高純度金属砒素の製造を行っている。

3. 古河機械金属(株)の高純度金属砒素の製造

図2に古河機械金属(株)の高純度金属砒素の製造工程を示す。

3・1 昇華精製

7N5は連続製造法であり、6N～7Nの製造工程とは異なる工程である。

図2 金属砒素の製造工程

原料砒酸を昇華精製することによって蒸気圧の低い金属酸化物を残渣としてほとんど除去することができる。しかしながらSb₂O₃はAs₂O₃より蒸気圧は3桁以上も低い昇華精製では除去されにくい。蒸気圧の高いSeO₂、SO₂等は排気ガスとして除去することができる。昇華精製後に99.9%以上の精製砒酸とすることができる。

3・2 塩素化

精製砒酸を塩酸または塩化水素ガスと反応させ三塩化砒素を生成させる。

3・3 蒸留精製

生成した三塩化砒素は沸点130℃の液体であり、蒸留精製工程によって純度を高められ6N以上の三塩化砒素となる。この蒸留工程では塩化物の沸点の差(図3)を利用して精製砒酸に含まれているほとんどの不純物を除去することができ、特に砒酸の昇華精製工程で除去できなかったアンチモンは完璧に除去することができる。

3・4 還元

精製された三塩化砒素を精製水素ガスと混合し、800℃以上の高温で反応させると、三塩化砒素は還元され400℃以下の温度で金属砒素を生成する。

800℃以上

ここで生成した金属砒素は6N以上の純度を有する。しかしながら数10ppbのNa、C、Cl等が不純物として含まれているので、更に、この6N金属砒素を昇華精製することにより7N以上の純度に高めることができる。

図3 各種塩化物の沸点

図4 高純度金属砒素製品

なお、現在では特殊な精製工程を採用することによりNa, C, Clをほとんど含まない純度7N5以上の超高純度金属砒素を製造している。各種の高純度金属砒素製品を図4に示す。

4. 高純度金属砒素の評価

高純度砒素の不純物分析としては発光分光分析, SSMS, GDMS, ICPMASなど種々の方法が試みられている。

発光分光分析は機器分析法では最も古い方法に属しているが、多くの元素を同時にまた、迅速に測定できるため工程管理分析には不可欠なものとなっている。しかしながら試料の物理的性質や共存物質の量および種類等によりスペクトルに影響を受けやすく、また、精度も一般的に低い。

スパークイオン源質量分析(SSMS)はイオン化された各元素が磁場を通過する時に m/e の比に従って分離されるため高感度・高分解能で ${}^7\text{Li} \sim {}^{238}\text{U}$ までの全元素を測定できる。しかしながら元素のイオン化率は若干異なるため正確な分析値を求めるためには相対感度係数による補正を必要とする。SSMSは測定によるバラツキが大きく相対感度係数の幅よりも大きくなる場合があるため、一般的には半定量的な分析値として処理しているのが現状である。

グロー放電質量分析(GDMS)(図5)はイオンを発生させる機構としてグロー放電を利用していることを特徴とする。放電セル内には測定時1 Torr程度の高純度アルゴンガスが流されており、試料を陰極とし、陽極(セル全体)間に約1 kVの電圧をかけ、グロー放電を起こさせて Ar^+ とする。試料表面は Ar^+ によりスパッタされ、原子化され、 Ar ガス中に拡散される。拡散された原子は励起状態の Ar 原子や Ar^+ と衝突し、イオン化する。(スパッタ→中性原子→イオン化)により生じたイオンはイオン

図5 GDMS分析装置

表1 GDMS分析値例(As 99.999995%の金属砒素)

Lot No.	20808 T	20909 T	21007 T	Lot No.	20808 T	20909 T	21007 T
Be	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Cu	< 0.001	< 0.001	< 0.001
B	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Zn	< 0.002	< 0.001	< 0.001
Na	< 0.001	< 0.002	< 0.001	Ge	< 0.002	< 0.003	< 0.004
Mg	< 0.001	< 0.001	< 0.001	As	major	major	major
Al	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Se*	< 0.03	< 0.05	< 0.03
Si	0.002	0.001	< 0.001	Nb	< 0.001	< 0.001	< 0.001
P	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Mo	< 0.002	< 0.001	< 0.002
S	< 0.001	0.001	0.001	Ag	< 0.001	< 0.001	< 0.001
K	< 0.004	< 0.005	< 0.003	Cd	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Ti	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Sn	< 0.005	< 0.009	< 0.006
V	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Sb	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cr	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Te	< 0.002	< 0.002	< 0.001
Mn	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Au	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Fe	< 0.001	0.001	< 0.001	Hg	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Ni	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Pb	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Co	< 0.001	< 0.001	< 0.001	Bi	< 0.001	< 0.001	< 0.001

(イオン強度比 ppm)

* 1 Arガスの妨害により感度不良

レンズ系により収束され、分析管を通り電気検出器により検出される。

分析感度はppbレベルであり、精度もSSMSのバラツキは30~100%と広いが、GDMSの場合約10%と非常に良い。しかし、Arガスを使用しているため、軽元素(C, N, O等)の分析感度がSSMSより劣る。

GDMS分析の分析値例を示す(表1)。

5. 高純度金属砒素の用途

高純度金属砒素は、もともと金属間化合物半導体(Ⅲ-Ⅴ族)の原料として開発研究されてきたが、その他ゲルマニウムやシリコンのn型ドーパント、硫化砒素やセレン化砒素等のカルコゲナイド化合物を合成して、赤外線透過材料や半導体ガラスとして用いられている。更に最近では猛毒のアルシンに代わって有機砒素化合物がMOCVD(有機金属化合物気相成長法)の砒素供給源として使用されている。

5・1 GaAs

シリコンやゲルマニウムはそれ自体で半導体となりうるが、周期律表でみる通りにガリウムはⅢ族、砒素はⅤ族であるためガリウム砒素はⅢ-Ⅴ族化合物半導体と呼ばれている。Ⅲ-Ⅴ族化合

図6 ガリウム砒素基板の用途

物半導体には他にガリウムリン（発光ダイオード）、インジウムアンチモン（磁気検知ホール素子）インジウムリン（光通信）等が実用化されている。化合物半導体にはほかにⅡ-Ⅵ族がある。

ガリウム砷素はシリコンにはない発光（受光）、高速動作、高温動作、磁気に敏感、耐放射線等の特性を持っており、その特性を生かしたデバイス材料が実用化されてきている。

主なガリウム砷素の用途には、FET電界効果トランジスタ、レーザダイオード、可視光（赤色）LED、赤外LED、太陽電池、ガリウム砷素IC、ホール素子等がある。ガリウム砷素の用途の図を図6にまとめた。

5.2 ガラス

Ⅵ族元素のS, Se, Teは親銅族元素という意味からカルコゲンと総称されるが、このカルコゲンとⅣ族, Ⅴ族のGe, As, Sb等との化合物は非晶質の状態に固化しやすく安定なガラスが得られる。これらはカルコゲナイドガラスと呼ばれ、光導電性、赤外透過性、電気スイッチ現象、メモリー、光ドーピング等の特異な性質を持ち、ガラス半導体とも呼ばれて注目される材料である。

カルコゲン化ガラスの最も基本的なものは砷素-カルコゲン系で、その代表的なものは As_2Se_3 , As_2S_3 である。

5.2.1 赤外線透過材料 赤外光学材料として使用する場合の選択評価対象として(1)分光透過率と屈折率並びにそれらの温度依存性、(2)熱膨張係数、(3)熱伝導率、(4)比熱、(5)軟化温度と熔融温度、(6)密度、(7)硬度、(8)弾性率、(9)化学的耐久性、(10)高周波特性等のデータが重要である。

5.2.2 感光体 カルコゲン化ガラスにはほとんどすべてのガラスに光導電性が見られる。アモルファスSeが帯電することが見出されてからは、PPC複写機に利用されることになって以来感光体はアモルファスSe, Se-Te系, $AsSs$ 系等Se系が主流をなして現在に至っている。電子写真法を帯電方式に限定すればSe系、有機材料系(OPC)、アモルファスSiに大別される。そしてこれらの感光体に要求される電気特性としては(1)分光感度特性、(2)電荷受容性、(3)電荷保持性、(4)残留電位、(5)疲労等がある。

電子写真複写機用感光体に要求される分光感度特性は可視光領域において一様になることであるが、半導体レーザプリンタ用感

図7 各種a-Se系感光体の分光感度

光体としては半導体レーザの発振波長が780~830 nmの近赤外領域にあるためにSeではほとんど利用価値はないが、Asをドーピングすることにより、長波長まで感度が延びるため As_2Se_3 等の材料が多用されている（図7）。

5.2.3 赤外ファイバ 赤外ファイバとしては(1)KRS-5 (TlBr-TlI)の多結晶ファイバ、(2)フッ化物ファイバ、(3)カルコゲン化物ガラスファイバに分類される。

このカルコゲン化物ガラスファイバにはAs-S系, As-Ge-Se系, Ge-S系, As-Se系, Ge-Se系等があり、種々研究されている。これら一部のファイバ化範囲等を図8に示す。

これらのファイバの光透過損失の要因としてはOH, SH, SeH等の水素化物不純物が挙げられるが、これらを除去して高純度化された原料SeやSを使用して製造されたカルコゲン化物ガラスファイバの光損失は長波長域までも極端に少なくなりCOやCO₂ガスレーザの導波光ファイバや放射温度計のファイバとしての用途が開発されている。カルコゲナイドガラスファイバは透過波長範囲が広いことから、一本の赤外ガラス光ファイバ中に切開手術用COレーザ光と血管凝固用のNd:YAGレーザ光を同時に導光し、両レーザ光のパワー比を変化させることで光ファイバ導光型可変機能レーザ手術装置が構成される。

5.2.4 AO素子 超音波と光波の相互作用を音響光学 (Acousto Optic の略) 効果という。このAO素子の材料として各種の材料が考えられているが、最近 As_2Se_3 の性能指数(1090)が高いことが見直されて一部で利用されている。

図9に As_2Se_3 が用いられているAOスイッチの略図を示す。このようなものを利用して、OTDR (Optical Time Domain Reflectometer) と称する光ファイバの接続点における損失の測定や、切断などによる障害の探索に力を発揮する測定装置が開発されている。この装置は圧電素子に電圧を印加して超音波を発生し、パルス光を光に乗せて送り出し、障害点にての戻りのパルス信号をフォトダイオードにて検出してその距離を測定するものであり、150 kmもの先の障害点を1 mの読み取り分解能で測定できる装置である。

5.3 有機金属砷素化合物

有機金属化合物気相成長法(MOCVD)は半導体レーザやGaAs ICに使用される方法であるが、従来砷素およびリンの供給源としてアルシンガスおよびホスフィンガスが使用されていた。しかしアルシンガスおよびホスフィンガスはともに毒性が強くなおかつ、ボンベに加压して充填されているため、ボンベ事故が発生した場合致命的な状況になり、CVD工業化の問題点となっていた。

MOCVDの砷素およびリンの供給源としてターシャリーブチルアルシン（略称TBA）およびターシャリーブチルホスフィン

図8 As-Ge-Se系のファイバ化範囲、Ge-P-S系のファイバ化範囲

図9 As_2Se_3 のAOスイッチの略図

表2 食品中の砒素含有量 (単位 ppm)

試料名	砒素含有量	試料名	砒素含有量
米	0.08	クルミ	0.54
糯米	0.1 ~ 0.2	アーモンド	0.18
小麦	0.04	リンゴ	0.50
大麦	0.00	牛乳	0.1 ~ 0.06
大豆	0.19	バター	0.15
根菜	0.09	牛肉	1.00
小麦	0.04	カキ	3 ~ 44
ハツ	0.06	ホタテガイ	36 ~ 85
ウレン	0.07	トリガイ	17 ~ 36
小麦	0.06	クルマエビ	36 ~ 174
豆	0.19	サクラエビ	170
人蔘	0.24	ヒラメ	32
葱	0.06	ワカメ	18
蕪	0.05	コンブ	30
醤油	0.02	浅草ノリ	6 ~ 40
味噌	0.15	カツ	3.13
茶	0.60	イガイ	36 ~ 119
玉露	1.00	カニ	36 ~ 70

(略称 TBP) は、いずれも毒性はアルシガスおよびホスフィンガスの約1/10で常温では液体であり、そのためボンベ事故が起きても拡散しにくいので安全性が高くなり、工業化しやすい。

6. 砒素の毒性

砒素というとまず毒という言葉が浮かぶほど恐れられている。しかし、砒素は化学形態によって毒性も異なりアルシン、亜砒酸、三塩化砒素等に気をつければ大きな間違いはないと考えられる。まず取り扱う砒素化合物の性質をよく調べて、充分な注意の下で処理すれば決して取扱いにくい金属ではないはずである。

砒素は自然界にも広く分布していて、食物連鎖により人間の体内にも取り込まれ砒素の代謝系統ができています。また逆に砒素不足の障害が動物実験により認められたため1975年必須微量元素に登録された。このように微量の砒素は必須性が認められた面もあり、砒素の環境基準、安全取扱基準を満たしておけば余り神経質になる必要はないと思われる。

砒素は地殻形成元素の中では49番目であり、平均して5 ppm存在するが比較的広く分布しているので穀類にも0.1 ~ 0.2 ppm程度含まれている。海水中には2 ~ 3 ppb含まれているが、海産物には生物濃縮されるため含有量は多い。表2に示すように特にエビ、カニ、貝類や海藻等には10 ~ 170 ppmと高濃度含まれるが、主として毒性の低い有機形の砒素であるので障害が起こったことはない。このように食品中には砒素が多少なりとも含まれているので、体内には砒素の代謝系統があり、蓄積されない程度の砒素を摂取しても次第に排泄されて常態に戻る。砒素の作業に従事しない一般の人の臓器中にも表3の如く砒素が0.02 ~ 0.1 ppm含まれ、特に爪や毛髪中には1 ppm以上含有することがある。

6.1 金属砒素の毒性

砒素は α 、 β 、 γ と3種の変態があり、普通金属砒素といわれているのは α -Asで銀白色の金属光沢を有するが、空気中で徐々に酸化され黒くなる。この酸化には水分が触媒的に働き湿度100%ではデシケータ中のときに比べて酸化速度は2 ~ 3倍速い(図10参照)。図11はそれをX線回折で調べたもので上が α -As一番下が As_2O_3 であり、徐々に酸化されていく様子が見られる。しかし、酸化は表面のみで内部までは進行しにくい。 β -Asは非晶質で砒素蒸気を急冷すると生ずる。 γ -Asは砒素蒸気を暗所で急冷し、 CS_2 に溶解して再結晶させると生ずる透明なロウ状の柔らかい結晶でニンニク臭をもち紫外線に当たると α -Asに変わる。この γ -Asは三つの変態の中で最も毒性が強いが、普通の状態では生成しないので心配ない。

表3 正常人臓器中の砒素含有量 (湿量 ppm)

組織	平均値	範囲	組織	平均値	範囲
脳	0.050	0.015 ~ 0.085	肋膜	0.048	0.024 ~ 0.107
肺臓	0.049	0.018 ~ 0.107	筋肉	0.032	0.008 ~ 0.050
心臓	0.044	0.014 ~ 0.102	皮膚	0.067	0.036 ~ 0.112
肝臓	0.048	0.019 ~ 0.110	大腿骨	0.131	0.030 ~ 0.313
脾臓	0.022	0.009 ~ 0.030	肋骨	0.066	0.041 ~ 0.209
胃	0.024	0.008 ~ 0.065	頭蓋骨	0.076	0.045 ~ 0.112
腸	0.025	0.008 ~ 0.065	骨髄	0.063	0.039 ~ 0.092
大小腸	0.029	0.009 ~ 0.086	毛	0.240	0.047 ~ 0.971
腎臓	0.026	0.008 ~ 0.068	歯	0.070	0.068 ~ 0.090
	0.048	0.014 ~ 0.118	爪	0.930	0.644 ~ 1.389

図10 湿度を変えた時の砒素の酸化速度

図11 金属砒素の酸化による亜砒酸への転移 (粉末X-ray回折)

金属砒素(α -As)は塩酸・希硫酸にも溶解しないので、体内に入っても表面の酸化された部分のみが溶けるだけである。(硝酸・熱濃硫酸には溶ける)。またアルカリとは常温では反応しないが、加熱すると亜砒酸塩とともにアルシンを生ずるので注意を要する。

このように金属砒素は体内に入っても溶出しないので、毒性はほとんど無いと言われる。ただし、砒素蒸気・ヒュームや微粉末の状態で吸入または経口摂取された場合は酸化して亜砒酸となり、溶解するので注意しなければならない。蒸気またはヒュームの発生する場所はドラフトで隔離し、常に負圧にして拡散しないようにする。微粉末の場合も注意を要するが防塵マスクで99.99%以上除去することができる。

6・2 三酸化砒素・五酸化砒素の毒性

三酸化砒素は等軸晶系、単斜晶系、無定形と3種類あり、等軸晶系は常温安定で130℃以上で昇華を始め221℃で単斜晶系にかわる。単斜晶系の三酸化砒素は315℃で融解し液体状になる。この液状三酸化砒素を急冷すると無定形三酸化砒素となる。三酸化砒素(等軸)は水に対して0℃で1.2g、20℃で2.0gの溶解度を持ち、無定形のものは更に水に溶けやすい。この亜砒酸溶液は弱酸性で金属性の渋味がある。三酸化砒素は塩酸、アルカリ、エタノール等にも溶ける。

五酸化砒素は白色無定形の粉末で潮解性があり、315℃以上に加熱すれば分解して三酸化砒素となる。水によく溶け(20℃で230gの溶解度)砒酸となるが200℃以上で五酸化砒素に戻る。五酸化砒素は酸、アルカリ、エタノール等にも溶ける。

三酸化砒素は経口、吸入、皮膚接触によって体内に入る。経口摂取の場合の致死量は80~180mgといわれているが、個人差も大きい。体内に吸収された砒素は酵素のSH基に作用して細胞の新陳代謝を阻害する。しかし五酸化砒素は直接SH基に作用せず体内で三酸化砒素に還元されてから作用するので毒性は低く、三酸化砒素の1/5程度といわれる。

三酸化砒素を大量に経口摂取した場合は数時間の潜伏期間を経て、胃痙攣、嘔吐、下痢(コレラ様の脱水症状)、無尿などの症状が現れ、つづいて血圧降下によるチアノーゼ、耳鼻冷却、不整脈などが起こり、重症の場合は細動脈・毛細血管の痙攣によってショック死を招く。亜急性ないし慢性の中毒では胃腸障害・食欲減退等が起こり、各臓器には脂肪変性が現れ、肝臓炎、腎臓炎も見られる。

6・3 三塩化砒素の毒性

三塩化砒素は比重2.16、融点-16℃、沸点130℃の無色油状の液体で空気中で発煙し、刺激臭が強い。水と混ぜると加水分解し、亜砒酸と塩酸を生ずる。また、塩酸、エタノール等にも溶ける。

三塩化砒素は脂溶性があり、皮膚に付着すると内部に浸透して加水分解するので、塩酸の激痛と亜砒酸の毒性を生ずる。粘膜を激しく刺激するので、吸入すると喉や肺臓を傷め出血をする。特に眼に入った場合は失明の危険があるので、十分な注意が必要である。

6・4 アルシン(砒化水素)の毒性

アルシンは砒素を含む溶液に発生期の水素を作用させるか、金属砒化物(砒化亜鉛、砒化カルシウム、砒化ナトリウム等)に希塩酸や希硫酸を反応させると発生する。沸点-54.8℃のニンニク臭の気体で、25℃の水100gに20cc溶け、アルカリやエタノールに僅かに溶ける。空気中でも徐々に分解するが、280℃以上の温度で次第に砒素と水素に分解する。

アルシンの急性中毒は吸引の一時間後から起こり、軽症では頭痛、悪心に止まるが、更に進むと利尿が阻害され(血尿が出る)急激な溶血作用により赤血球が減少する。そして回復後も心臓肥

表4 アルシンとTBAの比較

	アルシン	TBA (ターシャリブチルアルシン)
分子式	AsH ₃	C ₄ H ₉ AsH ₂
分子量	78	134
性状	無臭の気体 にんにく臭	無臭の液体 不快臭
溶解性	0.2mg/cm ³ 水(20℃) エタノールに微溶	水に不溶 有機溶媒可溶
融点	-116℃	-1℃
沸点	-62.48℃	65~66℃
蒸気圧		52 torr (0℃) 124 torr (20℃)
熱分解温度	50% 680℃ 100% 760℃	50% 300℃ 100% 475℃
保存	ボンベ 15 kg/cm ² (21℃)	ボンベ 常圧 アルゴン中、暗冷所
関係法令	毒物・劇物取締法 高圧ガス取締法 危険物船舶および貯蔵規制 特殊ガス自主基準	毒物・劇物取締法
毒性	マウス LC ₅₀ 7.8 ppm (21h)	マウス LC ₅₀ ~70 ppm (4h)
許容濃度	ACGIH 0.05 ppm	ACGIH 0.2 mg/m ³

LC₅₀: Lethal Concentration 50 50%致死濃度

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienist.

大を残すといわれる。0.5 ppm以下の濃度での繰り返し暴露によって慢性中毒となり、溶血性貧血・黄疸・腎炎・心筋炎等を起こし、頭痛・虚弱・震え等の症状を呈する。

6・5 有機金属砒素化合物の毒性

TBAは融点-1℃、沸点65℃の無色の液体であり、人体に対する作用はアルシンと同様考えられる。しかしながらその毒性は少なく1/10程度といわれる。

アルシンとTBAの比較を表4に示す。

7. あとがき

今までは“毒”というイメージが強く嫌われものの代表選手であった砒素が今日の電子工業の発展の一翼を担ってきたことは我々砒素を製造・販売している者にとっては誠に喜ばしいことである。

このように毒でありまた、危険極まりない物質であっても取扱の安全を確立し、無公害の製造技術を確立することによって広く世の中に貢献できるものを作ることが可能である。これはひとえに金属砒素を使用し、デバイス開発に携わってきた多くの人達の努力の賜であった。ここに感謝を込めてお礼申し上げる次第である。

引用文献

- 1) 加藤・村尾・山本: 日本鉱業会昭和46年度秋季大会分科研究会資料, J-7, (1971)
- 2) 石黒三郎: 浮選23, p.129-134, (1976)
- 3) 浅野・村田・石黒: 日本鉱業会誌, Vol.97, p.839-843, (1981)
- 4) 青木・石黒・浅野・田胡: 東大工学部総合試験所年報, Vol.27, p.68-75, (1968)
- 5) 金森・照沼・高橋・宮下: 研究実用化報告, Vol.32, p.2737-2748, (1983)
- 6) 長谷川 泰: セラミックス, Vol.7, p.757-761, (1972)
- 7) 古畑芳男: セラミックス, Vol.19, p.302-307, (1972)
- 8) 田中雅美: セラミックス, Vol.15, p.242-246, (1980)
- 9) Ishiguro, S.: The Mining and Materials Processing Institute of Japan / The Institute of Mining and Metallurgy of the UK, Joint Symposium in Kyoto, p.539-547, (1989)
- 10) Ishiguro, S.: Applied Organometallic Chemistry, Vol.6, p.323-331, (1992)