

UDC : 543.422.3-76 : 546.76 : 661.865.5

# 10. クロムエッチング液中の $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$ 価数別定量法

## Determination of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$ in Cr Etchant

竹中 敦義\*  
Atsuyoshi Takenaka

Metal Cr and Cr oxide films are used as a black matrix material for the color filter in liquid crystal display. Patterns are etched with Cr etchant containing  $\text{Ce}^{4+}$ . As an etching performance is influenced with concentration and oxidation state of Ce and Cr, an easy and precise determination method is required. A simple and rapid determination method of  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$  is established with absorptiometry. The relative standard deviation is about 2 % (N=10).

### 1. 緒 言

液晶カラーフィルターのブラックマトリックスとして、金属および酸化物クロム膜が用いられている。クロム膜のパターニング用エッチング液としてはセリウム系エッチング液が用いられているが、エッチング液の性能評価、液管理のためセリウム、クロムの濃度、酸化状態の把握が必要である。煩雑な前処理、高価な分析装置を用いずに、製造現場で測定できることが望ましいため、熟練を要しない簡便な測定法が必要である。

$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$ の価数別定量法としては $\text{Ce}^{4+}$ ：①酸化還元滴定法、②吸光度法、 $\text{Cr(VI)}$ ：①酸化還元滴定法、②重量法、③ジフェニルカルバジド吸光度法、④クロム酸吸光度法といった方法が一般的である<sup>(1)</sup>。しかし、セリウム、クロムが共存すると酸化還元滴定法やジフェニルカルバジド吸光度法はお互いが妨害しあって使用できない。重量法は前処理が煩雑で熟練を要し簡便さに欠ける。このほかにポーラログラフィーやイオンクロマトグラフィーなどの方法も考えられるが、特殊な装置が必要で製造現場での管理分析には向かない。ここでは、前処理および測定が簡便な吸光度法が最も適していると考え、条件検討を進めてきた結果、迅速で簡便な測定法を確立したので報告する。

### 2. 装置、試薬

#### 2.1 装 置

吸光度測定には紫外可視分光光度計（島津製UV-120-02）を用いた。

#### 2.2 試 薬

本研究では硝酸第二セリウムアンモニウム、過塩素酸(60%)、硫酸、過酸化水素(30%)、金属Cr粉末、亜硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、硝酸銀、原子吸光用Cr標準液としては関東化学(株)の特級試薬を用いた。またイオン交換水には純水製造装置（ヤマト科学、蒸留後イオン交換タイプ）で製造したものをを用いた。

#### 2.3 モデル液の調製

本研究では以下のモデル液を調製して実験に使用した。

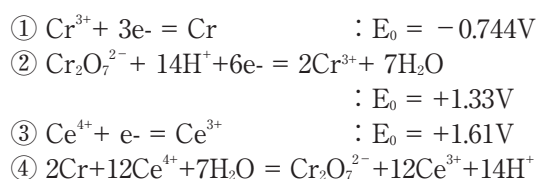
- (1) エッチング液新液(A液)  
硝酸第二セリウムアンモニウム500g、60%過塩素酸130mlをイオン交換水に溶解し、3 Lにする。(0.3M- $\text{Ce}^{4+}$  + 0.4M- $\text{HClO}_4$ )
- (2) 50%使用済みモデル液(B液)  
エッチング液新液 1 Lに金属Cr粉末1.5 g を添加し溶解する。
- (3) 100%使用済みモデル液 (C液)  
エッチング液新液 1 Lに金属Cr粉末3.0 g を添加し溶解する。

\*中央研究所

### 3. 実験と考察

#### 3.1 エッチング液中のイオン種

エッチング液中の過塩素酸は、Table 1<sup>(2)</sup>で示すようにCe<sup>4+</sup>の酸化還元電位が過塩素酸中で最も高くなり、Ceの反応性を高くするために用いられていると考えられ、イオン反応には直接関与していない。よってクロム膜のエッチング機構は酸化還元反応式①、②、③<sup>(3)</sup>を合わせて④式のように進んでいると考えられ、反応に関わるイオン種はCe<sup>4+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>である。Cr<sup>3+</sup>はCe<sup>4+</sup>が共存する限り液中に存在できないので、Ce<sup>4+</sup>が存在しているうちは考慮しなくても良いと考えられる。



**Table 1 Oxidation Reduction Potential (ORP) of Ce<sup>4+</sup> in Several Acid Solutions.**

| Acid Solution                     | ORP   |
|-----------------------------------|-------|
| 1N-HClO <sub>4</sub>              | 1.70V |
| 1N-HNO <sub>3</sub>               | 1.60V |
| 1M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.44V |
| 1N-HCl                            | 1.28V |

#### 3.2 Ce<sup>4+</sup>定量法

Ce<sup>4+</sup>イオンは黄色で紫～紫外域にかけて吸収が見られ、吸光度法により定量が可能である。エッチング液中のCe濃度は高すぎるので、適度な吸光度を得るために希釈しなければならない。希釈に用いる酸として、塩酸は還元性で、硝酸は酸化性のため不適当であるが、硫酸と過塩素酸は常温では不活性な酸なので使用可能である。しかし、実際に希釈するとTable 2に示すように、過塩素酸では吸光度が低く、硫酸では吸光度は高いが酸濃度で吸光度に相違が生じる。これらは酸の種類、濃度によって水和状態が変わり吸光度に影響しているためと考えられる。(ここで0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ではCe(OH)<sub>4</sub>沈殿が生じて吸光度が測定できず、10N-HClO<sub>4</sub>の欄は濃過塩素酸が約9Nのため該当しない) モデル液A、B、Cを0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で希釈したスペクトルの例をFig. 1に示す。Ce<sup>4+</sup>は320nmに吸収極大を持つ。取り扱いやすさと吸光度の安定性から、1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で500倍希釈を実用的な希釈条件とした。このとき、希釈後にFig. 2で示すような吸光度の経時変化がおきるので、吸光度が安定している希釈後5～15分の間に測定を行うこととした。

モデル液CではCe<sup>4+</sup>のすべてがクロムと反応してCe<sup>3+</sup>に還元されているが、重クロム酸イオンが生成して360nm付近に極大吸収を持つため、Ce<sup>4+</sup>定量に誤差を与える。そこで重クロム酸イオンのバックグ

ランド補正のため、Ce<sup>4+</sup>のみを還元して無色化し、重クロム酸は変化させない前処理法を検討した。酸化還元電位を考慮して種々の還元剤を検討し、亜硝酸ナトリウムを適当量添加することで達成できることを見出した。

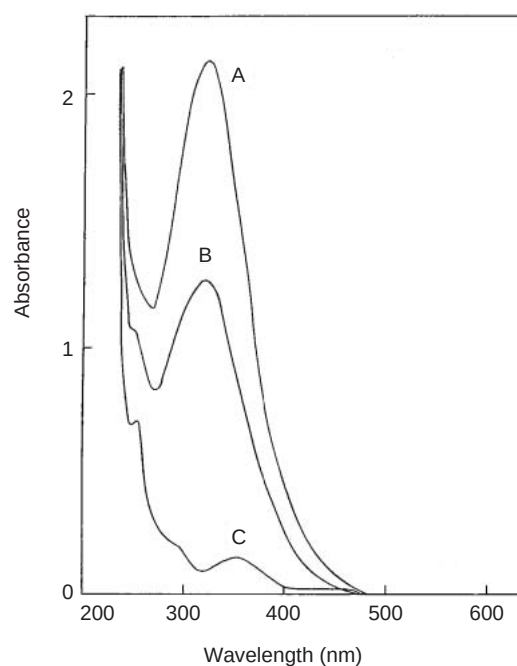
以上より、実用的な測定条件として、1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でエッチング液を500倍希釈し、320nmにおけるCe<sup>4+</sup>吸光度を測定し、検量線から定量することとした。定量フローを以下に示す。なお、洗浄水槽に混入したエッチング液を測定する場合は、希釈倍率を10～50倍程度にすれば、同様に吸光度から定量することができる。

#### Ce<sup>4+</sup>測定フロー

- (1) 試料液10mlを1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で100mlに希釈し1次希釈液とする。
- (2) 1次希釈液1mlを1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で50mlに希釈し分光光度計の試料セルに入れる。
- (3) 1次希釈液1mlに1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を約40ml加え、50mM-NaNO<sub>2</sub>を1ml添加した後、1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で50mlに希釈し分光光度計の参照セルに入れる。

**Table 2 Absorbance of Diluted Etching Solution (1/500).**

|       | Absorbance<br>(λ = 320nm)      |                   |
|-------|--------------------------------|-------------------|
|       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HClO <sub>4</sub> |
| 10N   | 3.17                           | -----             |
| 1N    | 2.77                           | 0.85              |
| 0.1N  | 2.20                           | 0.50              |
| 0.01N | -----                          | 0.46              |



**Fig. 1 UV-Visible spectra of model solutions (A: New solution, B: 50% used solution C: 100% used solution).**

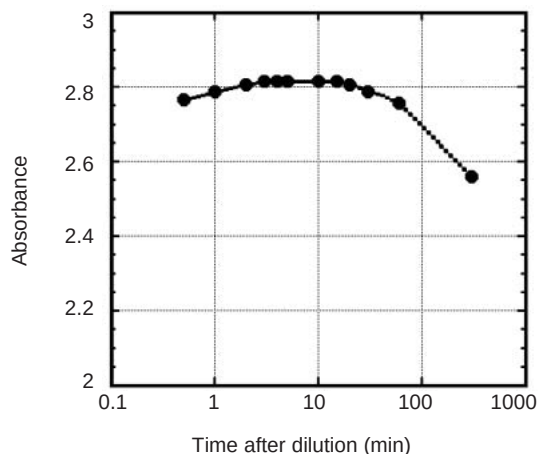


Fig. 2  $\text{Ce}^{4+}$  absorbance after diluting Cr etching solution with 1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- (4) 希釈後5～15分以内に320nmにおける吸光度を測定し、検量線から定量する。

### 3.3 $\text{Ce}^{3+}$ 定量法

$\text{Ce}^{3+}$ は全セリウム量から $\text{Ce}^{4+}$ 量を差し引くことによって求めることができる。全セリウム量は、酸化剤で $\text{Ce}^{3+}$ を4価に酸化してから3.2の測定を行えば求められる。セリウムを酸化した後に吸光度測定を妨害しない酸化剤として過酸化水素と過硫酸があげられるが、酸性領域では過硫酸だけがセリウムを酸化できる。よって、Crエッチング液の1次希釈液に小過剰の過硫酸アンモニウムと、反応促進触媒として硝酸銀溶液を加えてしばらく加熱し、さらに50倍希釈してから吸光度を測定し定量する。以下に操作フローを示す。

#### $\text{Ce}^{3+}$ 測定フロー

- (1) エッチング液1次希釈液10mlに5%過硫酸アンモニウム2ml、1%硝酸銀数滴を加え、湯浴上で1～2時間加熱する。
- (2) 1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ で50倍希釈し、3.2の $\text{Ce}^{4+}$ 測定フローにより $\text{Ce}^{4+}$  (全セリウム量)を求め、酸化処理前の $\text{Ce}^{4+}$ を差し引いて $\text{Ce}^{3+}$ 量を求める。

### 3.4 Cr(VI) 定量法

クロム膜をエッチングすると、金属クロムおよび酸化クロムは $\text{Ce}^{4+}$ と反応してクロム酸となって溶解する。クロム酸は酸性領域では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ の平衡によりpH、共存イオンによって吸光度が変化しやすい。これに対してアルカリ性領域でのイオン種は $\text{CrO}_4^{2-}$ のみなので定量性が向上する。クロム酸標準液の吸収スペクトルをFig. 3に示す。380nm付近に吸収極大を持つので、380nmにおける吸光度を測定することとした。

$\text{Ce}^{4+}$ は300～500nmにかけて強い吸収を持ち、クロム酸の吸光度測定を妨害するので完全に除去する必要がある。また、エッチング液をアルカリ性になるとセリウムの水酸化物が生じて白濁し、吸光度測定

を妨害する。そこで、前処理としてセリウムを完全に水酸化物化し、ろ過して除去することでこれらの妨害をなくした。エッチング液のクロム酸の定量操作フローを以下に示す。

#### Cr(VI) 測定フロー

- (1) 試料液1mlを0.1M- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ で100mlに希釈する。
- (2) 10分以上放置してから上澄み液を5Aろ紙でろ過する。
- (3) ろ液の380nmにおける吸光度を測定し、原子吸光用Cr標準液(重クロム酸溶液)を0.1M- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ で希釈した標準液の検量線からCr(VI)量を求める。

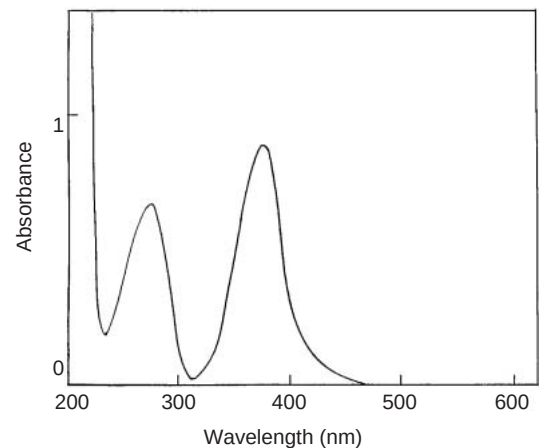


Fig. 3 UV-Visible spectrum of Cr(VI) in 0.1N-NaOH.

エッチングされた金属クロムは、 $\text{Ce}^{4+}$ 共存下では $\text{Cr}^{3+}$ はすべて酸化されるのでCr(VI) (クロム酸)として存在しているはずである。前述のCr(VI)定量法はこのことを前提にしているが、確認のため以下の実験を行った。

- (1) アルカリ性において $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は過酸化水素でクロム酸に酸化される。そこで適当量の $\text{CrCl}_3$ 溶液に小過剰のエッチング液(新液)を添加し、前述の測定フローの水酸化物沈降の際に過酸化水素を添加したA液と添加しないB液を作り、クロム酸濃度を測定する。 $\text{Cr}^{3+}$ が残存すればB液よりもA液の方がクロム酸量は多くなるはずだが、A液とB液で差はなかった。
- (2) クロム酸標準液に還元剤を加えて $\text{Cr}^{3+}$ にした後、エッチング液(新液)を加えてクロム酸濃度を測定すると、もとの標準液と同じ濃度であった。

以上 (1)、(2) から、 $\text{Ce}^{4+}$ 共存下では $\text{Cr}^{3+}$ はすべてクロム酸に酸化されていると結論される。よって、クロム酸を定量すればエッチング液中の全クロム量を知ることができる。

### 3.5 Cr<sup>3+</sup>定量法

クロムエッチング液中にはCr<sup>3+</sup>は存在しないことは前述の通りである。エッチング液に異物が混入して還元が起きた場合、Cr<sup>3+</sup>が生成するのはCe<sup>4+</sup>すべて消費された後なので、エッチング液管理の観点からはCr<sup>3+</sup>を定量する必要はない。しかし3.4の確認実験(1)の方法を応用してCr<sup>3+</sup>を定量できるのでその方法を付記する。

#### Cr<sup>3+</sup>測定フロー

- (1) 試料液1mlに30%過酸化水素1mlを加え、0.1M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で100mlに希釈する。
- (2) 10分以上放置してから上澄み液を5Aろ紙でろ過する。
- (3) ろ液の380nmにおける吸光度を測定し、検量線からCr<sup>3+</sup>+Cr(VI)量を求める。
- (4) Cr(VI)量を差し引いてCr<sup>3+</sup>量を算出する

### 3.6 検量線、測定例

Ce<sup>4+</sup>、Cr(VI)の濃度と吸光度の関係を、Table 3に示すモデル液を調製して調べた。その結果をFig. 4に示す。極めて直線性がよく、相関係数はいずれも0.999以上であった。A液100%、C液100%の吸光度測定をN=10で行ったときの繰り返し再現性はRSD=2%と良好であった。エッチング液の消耗状態を把握するには、Fig. 4を検量線として用いると直接評価できる。

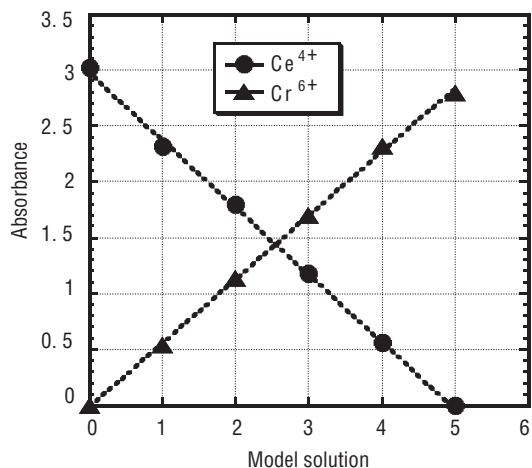
クロム膜溶解量を調べるためには、原子吸光用Cr標準液が重クロム酸溶液なので、希釈して検量線を作成し定量することができる。検量線の例をFig. 5に示す。Cr粉末を添加して50%使用済みモデル液(B液)、100%使用済みモデル液(C液)について測定した例をTable 4に示す。B液は添加したCr量1.5g/Lに対して約3%低い、調製時の誤差や測定時の繰り返し再現性(約2%)を考慮すると、ほぼ一致していると考えられる。C液ではCr添加量3.0g/Lに比べて約10%低く差が大きいが、Ce<sup>4+</sup>濃度から算出されるCr溶解量は最大2.64g/Lなので、測定値はほぼ最大

**Table 3 Composition of Model Solutions(A-solution : new, C-solution : absolutely used).**

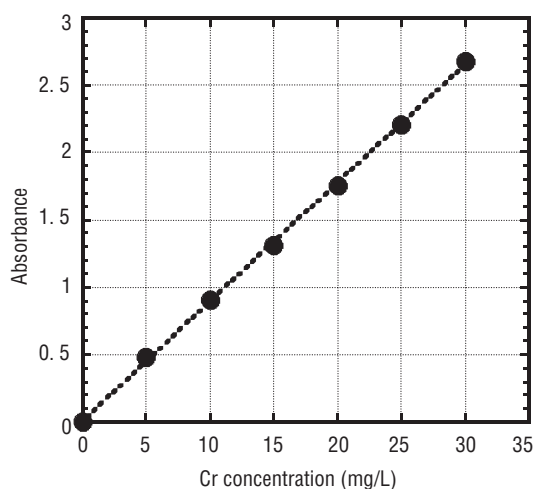
|   | (A)-solution | (C)-solution |
|---|--------------|--------------|
| 0 | 100%         | 0%           |
| 1 | 80%          | 20%          |
| 2 | 60%          | 40%          |
| 3 | 40%          | 60%          |
| 4 | 20%          | 80%          |
| 5 | 0%           | 100%         |

**Table 4 Cr Concentration of B and C Solutions.**

|            | Cr concentration |
|------------|------------------|
| B solution | 1.45 g/L         |
| C solution | 2.71 g/L         |



**Fig. 4 Absorbance of Ce<sup>4+</sup>, Cr(VI) in model solutions.**



**Fig. 5 Calibration line of Cr.**

溶解量を示しており、添加したCr粉末は完全には溶解していないと考えられる。

## 4. 結 言

Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>、Cr(VI)/Cr<sup>3+</sup>の価数別定量法として、吸光度法を用いた簡便な方法を確立した。本法の前処理は希釈とろ過だけで個人差はほとんどなく、汎用的な分析装置である分光光度計を用いた簡便で迅速な分析法である。本法の所要時間は、標準2点、試料2~4点で約30分程度である。繰り返し再現性はRSD=2%である。本法により、Crエッチング液のCe<sup>4+</sup>濃度、Cr濃度を簡便に管理分析することができる。

#### —参考文献—

- (1) 分析化学便覧 (改訂四版) p141、p166、(改訂五版) p210、p227
- (2) G.シャルロー著; 定性分析化学Ⅱ p319 (共立全書)
- (3) 化学便覧 (改訂五版) Ⅱ-580~584