

1. 測定の概要

液晶表示器用基板などの現像終了後の基板に残ったフォトレジストの剥離剤としては、強アルカリ溶液が用いられます。剥離剤としては使用目的によって異なりますが水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下、TMAH と略記）が使用されます。

TMAH は塩酸標準液による中和滴定によって定量することができます。また、TMAH は空気中の炭酸ガスを吸収し炭酸塩を生成すると、塩酸標準液により滴定したとき pH4 付近にもう一つの滴定終点を示す滴定曲線となります。本稿は TMAH と炭酸塩を分別定量した例について紹介します。特に本法は塩化バリウムを添加して炭酸塩を測定する方法について紹介します。

試料に塩化バリウムを加えると、炭酸塩は炭酸バリウムとなり沈殿を生成します。



この状態で塩酸による滴定を行なうと、第一変曲点では TMAH のみが滴定され、第二変曲点では炭酸バリウムが滴定されます。



TMAH と塩酸の反応は(2)式で示され、炭酸バリウムと塩酸の反応は(3)式で示されます。(2)式の反応は、約 pH9 までに終点到達し、(3)式の反応は約 pH4 で終点到達します。本法は塩化バリウムを加えずに滴定した場合と比較すると、炭酸塩の滴定値が 2 倍となるため、特に炭酸塩の濃度が小さい場合に有効です。

2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

本体	：	平沼自動滴定装置	COM シリーズ
電極	：	ガラス電極	GE-101B
		比較電極	RE-201

※ガラス電極および比較電極の代わりに、ガラス比較複合電極も使用可能です。
ガラス比較複合電極としては以下のようなものがあります。

- ・ GR-501B(固定スリーブ型)
- ・ GR-511B(可動スリーブ型)

(2) 試薬

滴定液	：	0.5mol/L 塩酸標準液
添加液	：	10%塩化バリウム溶液
		塩化バリウム二水和物 11.7g を純水に溶解して 100mL に調製したもの。

3. 測定手順

- ① 50mL ビーカーに試料を約 25 g 採取し、質量を精秤します。
- ② 10%塩化バリウム溶液を 10mL 加えます。
- ③ 電極を浸漬し、0.5mol/L 塩酸標準液で滴定を行ないます。

4. 測定条件例および測定結果

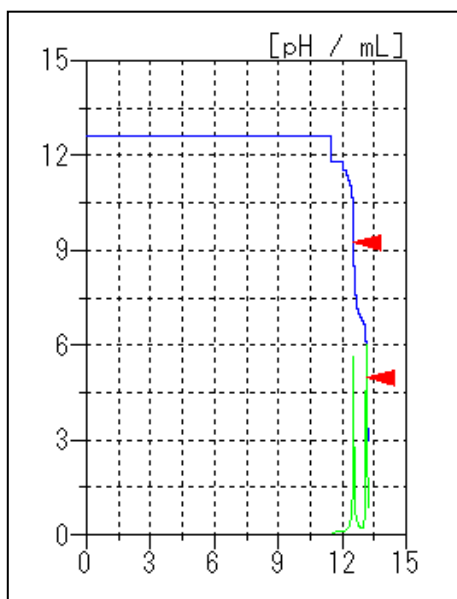
滴定条件例

① TMAH の滴定

コンディション No.	1	コンスタント No.	1	制御モード No.	22
メソッド	変曲点検出	S:試料量	25.1046 g	山越タイム	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	9
アンプ No.	1	M:滴定液濃度	0.5 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.005	待ち時間	2 秒
スタートタイム	5 秒	K:係数 1	91.15	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	11.5 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイム	5 秒	結果単位	%	最小滴加量	20
検出開始 mL	0 mL	計算式	$(D-B)*K*F*M/(S*10)$		
検出感度	3000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0 mL	滴定液名	0.5M HCl		
最大滴加 mL	20 mL	電極名			
		自動入力先パラメータ	無し		

② 炭酸塩の滴定

コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	23
メソッド	変曲点検出	S:試料量	25.1046 g	山越タイム	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	1	M:滴定液濃度	0.5 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.005	待ち時間	2 秒
スタートタイム	0 秒	K:係数 1	104.15	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイム	0 秒	結果単位	%	最小滴加量	20
検出開始 mL	0 mL	計算式	$(D-B)*K*F*M/(S*10)$		
検出感度	5000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.1 mL	滴定液名	0.5M HCl		
最大滴加 mL	20 mL	電極名			
		自動入力先パラメータ	無し		



滴定曲線例

測定結果

TMAH の測定結果

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	濃度 (%)
1	25.1046	12.514	2.2832
2	25.1382	12.513	2.2799
3	25.1796	12.534	2.2800
統計計算		平均値 :	2.281 %
		標準偏差 :	0.0019 %
		変動係数 :	0.08 %

炭酸塩の測定結果

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	濃度 (%)
1	25.1046	0.605	0.1261
2	25.1382	0.621	0.1293
3	25.1796	0.624	0.1297
統計計算		平均値 :	0.128 %
		標準偏差 :	0.0020 %
		変動係数 :	1.54 %

5. 摘要

(1) 測定方法について

TMAH は強塩基性試薬であるため、空気中の二酸化炭素を吸収し炭酸塩を生成します。滴定中の二酸化炭素による影響を軽減する対策として、窒素ガスを被滴定液にパージしながら滴定する方法が有効です。窒素ガスに代わって、ソーダライム入り吸接管を通した空気を用いても良い効果が得られます。

また、本測定は希釈水を加えずに、採取した試料をそのまま滴定を行ないました。滴定前に希釈水を加える場合は、希釈水に含まれる炭酸にも注意が必要です。

(2) 塩化バリウムを添加しない測定法について

本試料は塩化バリウムを添加して炭酸塩を測定しました。試料に炭酸塩がある程度含まれている場合は、塩化バリウムを添加しなくても測定可能です。(塩化バリウムを添加せずに炭酸塩を測定する方法の詳細は、アプリケーションデータ F9 を参照ください)

キーワード：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、TMAH、剥離剤、炭酸塩、中和滴定、塩化バリウム、炭酸バリウム