

塩酸酸性溶液中の Cu、Co、Hf、Zr クロロ錯体構造の  
EXAFS による解析  
Structural Characterization of Cu, Co, Hf, Zr chloro complexes in  
Aqueous HCl Solutions using EXAFS

打越 雅仁, 永橋 浩二, 馬場 祐次

Masahito Uchikoshi, Kouji Nagahashi, Yuuji Baba

東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

塩酸酸性溶液中において、金属イオンは、Cl<sup>-</sup>イオンが金属イオンの価数より多く配位してクロロ錯体の電荷が負である時に陰イオン交換樹脂に吸着する。従って、塩酸溶液中での金属イオンの存在状態を知っておく事は重要である。そこで、Cu、Co、Hf、Zr クロロ錯体構造に関する情報を得るために、EXAFS による分析及び解析を行った。その結果、それぞれの元素について、中心原子と配位子間の距離を求める事が出来た。

キーワード： クロロ錯体, 塩酸, ハフニウム, ジルコニウム, 銅, コバルト, 陰イオン交換

【背景と研究目的】

今後の高度情報化社会の発展のためには、ULSI の更なる高密度化、高速化が不可欠である。そのために解決すべき課題として、原材料の観点からは特に新規ゲート絶縁膜材の開発と配線材料の高機能化が挙げられる。

最近、配線材料である Cu の純度を上げる事で、更なる高機能化が期待出来る事が報告されている[1]。配線材に使用される Cu は通常電析により成膜されているため、電析 Cu の純度を上げるためには電解浴を高純度化する必要がある。また、次世代 ULSI では、現状の SiO<sub>2</sub> ( $\kappa=3.9$ ) よりも大きな誘電率を持つ HfO<sub>2</sub> ( $\kappa=20$ ) がゲート絶縁膜の候補として注目されており、多くの研究者によって研究されている[2]。しかし、原材料となる Hf には 1.5 mass%程度の Zr が混入しており[3]、半導体デバイス用素材としての純度が保証されているとは云い難い。更に HfO<sub>2</sub> 中の Zr は MOS-FET 中でフラットバンドシフトを助長するとされており[4]、Zr の影響を正確に見積もる必要がある。

著者らは、Cu 及び Hf に陰イオン交換精製法を適用する事によりこの課題を克服できると考えている。Cu に関しては陰イオン交換樹脂への吸着挙動が類似する Co の分離が不十分であり[5]、Hf については、これまで効率的に Zr を除去する方法は報告されていない。

陰イオン交換精製法による Cu からの Co の、Hf からの Zr の完全な分離を図るためには、塩酸溶媒中における各元素の陰イオン交換樹脂への吸着脱離挙動を詳細に調べる必要があり、更に塩酸溶媒中

におけるクロロ錯体の構造及び安定度定数を知っておく事が重要である。しかしながら、これらのクロロ錯体に関する知見は不足しており、特に Hf、Zr については参考出来る報告が全くない。

図 1. にこれまでに報告されている Cu、Co、Hf、Zr の塩酸溶媒中での陰イオン交換樹脂への平衡分配係数を示す[6,7]。これらの情報は巨視的視点における情報であり、Cu と Co、Hf と Zr の分離を確立する上ではより微視的視点における情報が欠かせない。そこで、各クロロ錯体の安定度定数を求めるために、吸収スペクトルの数学的解析を試みているが、この手法のみでは限界がある。

そこで、本実験では全ての基礎となる塩酸溶媒中において生成する Cu、Co、Hf、Zr クロロ錯体の構造を求める事を目的とした。

本実験で得られる結果は学術的にも非常に意義深いものである事もさることながら、高度情報化社会の発展には欠かせない次世代 ULSI の基礎となる素材の開発・発展に貢献する大変重要なものである。得られた成果を基に、陰イオン交換精製を主工程とした高純度 Cu 電解浴の精製工程及び高純度金属 Hf の精製工程の確立を目指す。

### 【実験】

試料溶液は、Cu、Co、Hf、Zr の塩化物を 0~11 N の塩酸に溶解して作製した。各試料の組成を表 1. に示す。

作製した試料溶液を図 2. に示す溶液セルに注入し、XAFS 測定を行った。溶液セル自体の素材には硬質塩化ビニルを使用した。窓材にはカプトンテープを使用し、コーキング材で接着した。試料溶液の厚みは、溶液セルの厚み  $t$  mm により調整した。

XAFS 測定は、播磨科学公園都市の高輝度光科学研究センター (SPring-8) の BL14B2 で実施した。測定吸収端は、Zr、Co、Cu が K 吸収端、Hf が  $L_{III}$  吸収端である。測定したデータは Ravel と Newville により作成された Athena 及び Artemis [8] を用いて解析した。フィッティングに使用するモデルは Artemis に付属の FEFF6 [9] を使用して計算した。

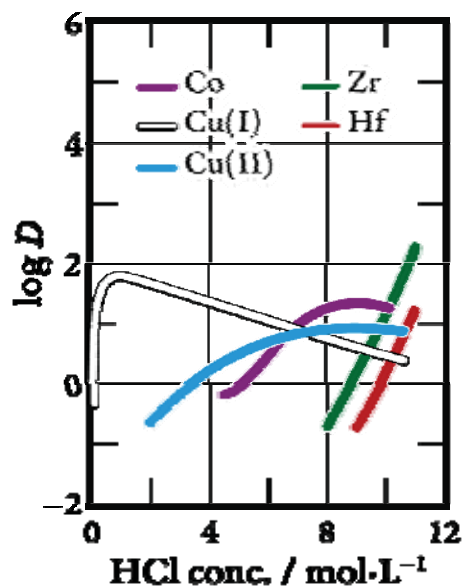


図 1. HCl 溶液中における Co、Cu(I)、Cu(II)、Hf、Zr の陰イオン交換樹脂への分配係数

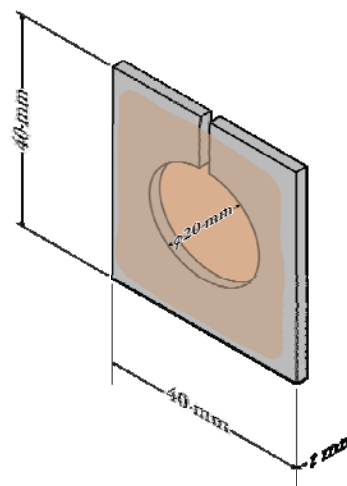


図 2. 溶液セル

表 1. 各溶液試料の組成

塩酸濃度 / N	Cu 試料		Co 試料		Hf 試料		Zr 試料	
	Cu / mol·dm <sup>-3</sup>	Co / mol·dm <sup>-3</sup>	[Cl <sub>total</sub> ]/[Co]	[Cl <sub>total</sub> ]/[Cu]	Hf / mol·dm <sup>-3</sup>	[Cl <sub>total</sub> ]/[Hf]	Zr / mol·dm <sup>-3</sup>	[Cl <sub>total</sub> ]/[Zr]
0	0.5	0.5	2.00	2.00	0.3	4.00	0.5	4.00
1	0.5	0.5	4.00	4.00	0.3	7.33	0.5	5.46
2	0.5	0.5	6.00	6.00	0.3	10.7	0.5	6.91
3	0.5	0.5	8.00	8.00	0.3	14.0	0.5	8.37
4	0.5	0.5	10.0	10.0	0.3	17.3	0.5	9.82
5	0.5	0.5	12.0	12.0	0.3	20.7	0.045	84.8
6	0.5	0.5	14.0	14.0	0.15	44.0	0.06	76.8
7	0.5	0.5	16.0	16.0	0.15	50.7	0.075	71.9
8	0.5	0.2	42.0	18.0	0.075	111	0.045	133
9	0.5	0.2	47.0	20.0	0.06	154	0.03	222
10	0.5	0.2	52.0	22.0	0.06	171	0.03	247
11	0.5	0.2	57.0	24.0	0.075	151	0.03	271

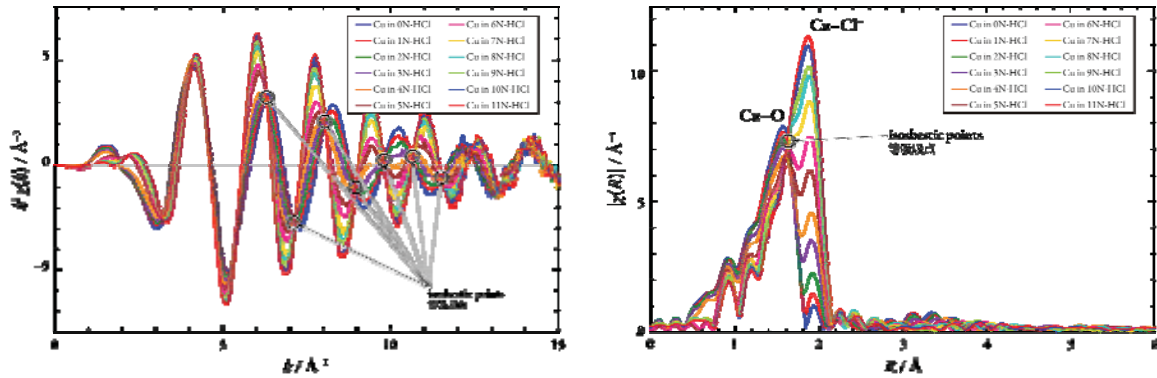


図 3. Cu-HCl 溶液の EXAFS スペクトルとその Fourier 変換図

【結果および考察】

[Cu-HCl 溶液]

図 3. に、Cu-HCl 溶液の EXAFS スペクトルと、その Fourier 変換図を示す。EXAFS スペクトルには、波数  $k$  の 3 乗の重み付けをしてある。

EXAFS スペクトル及び Fourier 変換図の両方で、等吸収点がある事が分かる。等吸収点とは、2 成分系のスペクトルを両成分の割合を変化させながら測定した時に全てのスペクトルが交わる点である。

従って、この系は 2 つの成分から成り立っている事が分かる。EXAFS スペクトルにおいては、吸収原子からの距離と散乱原子の種類が同じものを一つの成分として考える事が出来る。塩酸溶媒中において、Cu(II) イオンは図 4. に示すような八面体配位のクロロ錯体を形成すると考えられている[10]。但し、配位する原子の種類により中心原子からの距離は変わり、Cu-Cl<sup>-</sup>の距離は 2.29Å、Cu-O (in H<sub>2</sub>O) の距離は 1.97Å である。

図 3. に示した Fourier 変換図と合わせて考えると、塩酸濃度が低い場合

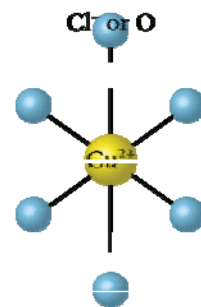


図 4. Cu クロロ錯体

は、Cu-O (in H<sub>2</sub>O) のピークが支配的であり、塩酸濃度が高くなるにつれて Cu-Cl<sup>-</sup> のピークが支配的となる。すなわち、溶液中に存在する Cl<sup>-</sup> 濃度が増すにつれて、Cu(II)イオンに配位している H<sub>2</sub>O 分子が Cl<sup>-</sup> イオンに置き換わっていく事が分かる。この八面体配位モデルを基にして、FEFF6 により EXAFS スペクトルを計算すると、ピーク位置はほぼ一致した。

課題は、O (in H<sub>2</sub>O) と Cl<sup>-</sup> の配位数である。Cu(II)クロロ錯イオンは、純水中 (Cl<sup>-</sup>非存在下) では Cu-6H<sub>2</sub>O を形成し、Cl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、[CuCl<sub>x</sub>(6-x)H<sub>2</sub>O]<sup>2-x</sup> を形成するが、*x* が 5 であるか、6 であるかの結論が得られていない[10]。今後、この点について詳細に調べる必要がある。

### [Co-HCl 溶液]

図 5. に Co-HCl 溶液の EXAFS スペクトルと、その Fourier 変換図を示す。EXAFS スペクトルには、波数 *k* の 3 乗の重み付けをしてある。Co-HCl 溶液の場合も EXAFS スペクトルを観察する限り、等吸収点が現れているように見えるが、Fourier 変換図では等吸収点は確認出来ない。そこで Fourier 変換図において、主成分分析 (Principle component analysis, PCA) [11] を行って成分の数がどれだけあるかを調べたところ、主成分の数は 3 であった。Co は塩酸濃度が薄い場合、図 4. に示した Cu の八面体配位のクロロ錯体と同様の構造を示し、塩酸濃度が濃くなると Cl<sup>-</sup>のみが配位する四面体配位に変わる事が知られている[12]。この事を考慮すると、3つの成分とは、Co-O<sub>octa.</sub> (in H<sub>2</sub>O)、Co-Cl<sup>-</sup><sub>octa.</sub>、Co-Cl<sup>-</sup><sub>tetra.</sub> である事が予想出来る。八面体配位クロロ錯体に関しては、中心原子と各配位子間の距離が第一原理計算により  $r_{\text{Co-O}_{\text{octa.}}} = 1.96 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Co-Cl}_{\text{octa.}}} = 2.47 \text{ \AA}$  と予想されており[13]、この情報を用いてモデルを作成し、塩酸濃度が 6M 以下の範囲の EXAFS スペクトルとの比較を行ったが、Co-Cl<sup>-</sup><sub>octa.</sub> に対応するピークは観察出来なかった。塩酸濃度が 9M 以上では、1.8 Å 付近のピークが支配的であり、これが Co-Cl<sup>-</sup><sub>tetra.</sub> に対応していると考えられ、フィッティングの結果、 $r_{\text{Co-Cl}_{\text{tetra.}}} \sim 2.29 \text{ \AA}$  と求められた。

### [Hf-HCl 溶液及び Zr-HCl 溶液]

図 6. に Hf-HCl 溶液の、図 7. に Zr-HCl 溶液の EXAFS スペクトルと、その Fourier 変換図を示す。EXAFS スペクトルには、波数 *k* の 3 乗の重み付けをしてある。

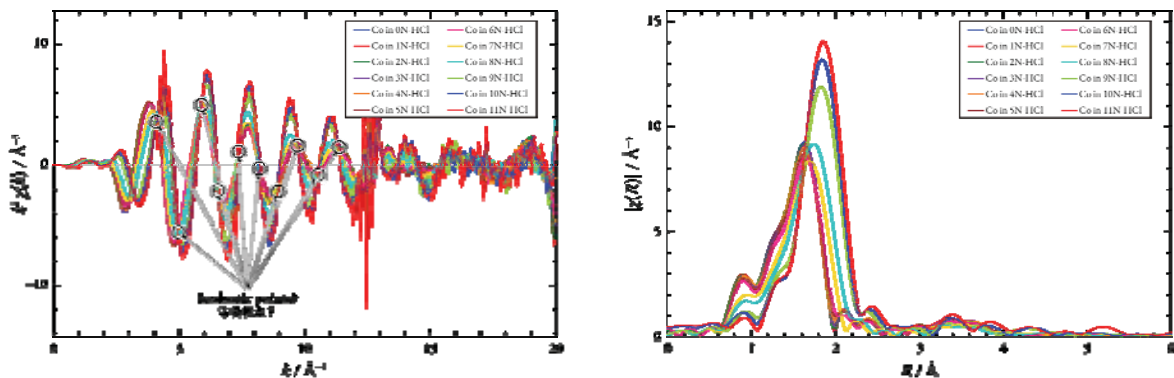


図 5. Co-HCl 溶液の EXAFS スペクトルとその Fourier 変換図

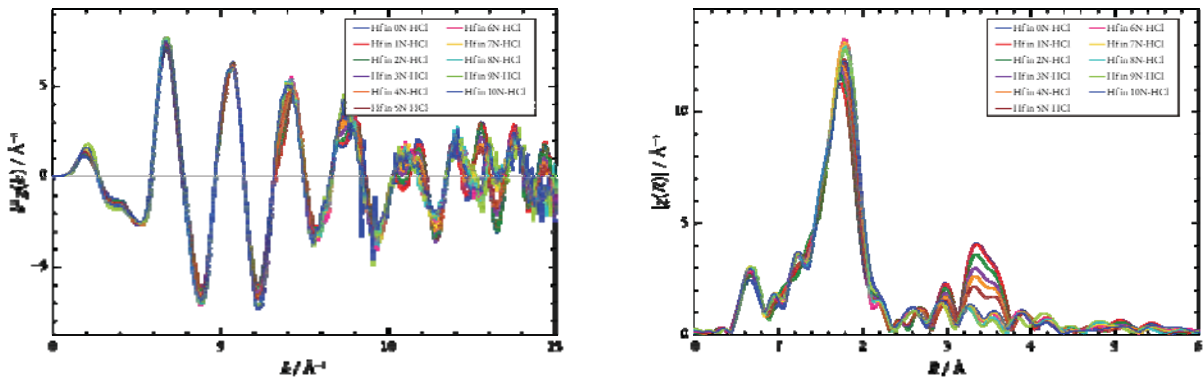


図 6. Hf-HCl 溶液の EXAFS スペクトルとその Fourier 変換図

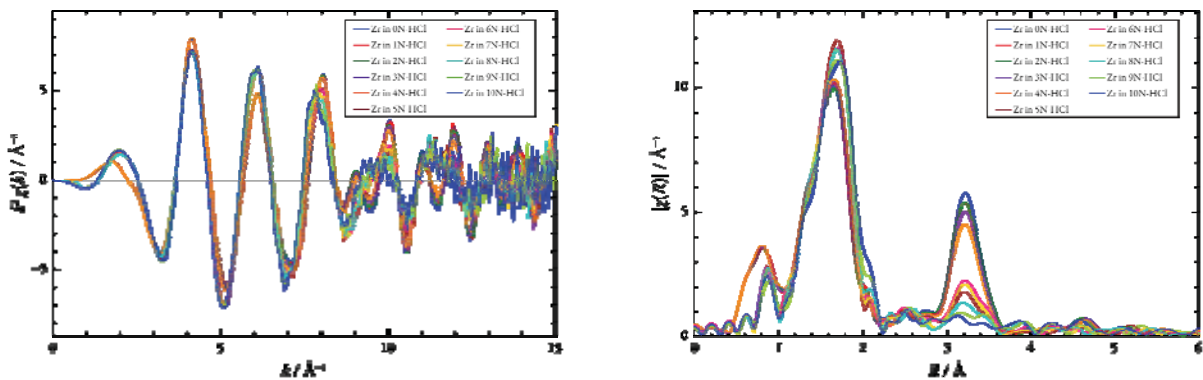


図 7. Zr-HCl 溶液の EXAFS スペクトルとその Fourier 変換図

さて、固体の  $\text{ZrCl}_4$  では、Cl が歪んだ八面体配位をしており、2つの Cl 原子を隣接する同じ構造の  $\text{ZrCl}_6$  分子と共有している[14]。溶液に溶解すると、一部の Cl 原子が O 原子と置換し、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  構造を取る[15]。これは Hf でも共通で、Hf も  $\text{HfOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を取る[15]。このとき、ブリッジになっている2つの Cl 原子は共有されたままで、結果的に二量体を形成している。図 6. 及び図 7. の 3.2~3.3 Å 付近に現れるピークが近接 Hf または Zr に対応しており、塩酸濃度が 5M 程度以下では二量体を形成している事が、EXAFS スペクトルからも確認出来た。塩酸濃度がそれ以上になると、ブリッジが解け、一量体が支配的になる事も同様に EXAFS スペクトルから確認出来る。

報告された構造を基にフィッティングを行ったところ、Hf-Cl、Hf-O、Hf-Hf、Zr-Cl、Zr-O、Zr-Zr 間距離のいずれも報告値よりも短い事が分かった。

#### 【今後の課題】

今回の報告では、各クロロ錯体における中心原子と配位子間の距離を確認するに留まった。これは、計算に使用するモデルの構築が困難であったからであり、これを克服するために調査範囲を拡げて適切なモデルを構築しなければならない。また、一部主成分分析による成分数の解析を実施したが、これは最近多くの研究者が取り入れている方法であり[11,16]、非常に有用な解析方法である。

今後は、以上述べた i. 適切なモデルの構築、ii. 主成分分析を軸にして、本実験の最終目的である各金属イオンのクロロ錯体の安定度定数を決定する事を目的として、更に詳細な検討を行う。

## 【参考文献】

- [1] S. Shibuya, K.K. Pin, S. Tashiro, Y. Chounan, N. Ishikawa, T. Tobita, H. Kadota, and J. Ohnuki: *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals*, 2008, p. 139.
- [2] B.H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W.-J. Qi, J.C. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, pp. 1926–1928.
- [3] R. Tricot: *J. Nucl. Mater.*, 1992, vol. 189, pp. 277–288.
- [4] S. De Gendt, J. Chen, V. Kaushik, M. Claes, T. Witters, E. Rohr, R. Carter, S. Kubicek, W. Tsai, L. Ragnarsson, T. Conard, L. Pantisano, S. Van Elshocht, A. Delabie, T. Schram, M. Caymax, and M. Heyns: *Proceedings of the Symposium on Semiconductors and Integrated Circuits Technology*, 2003, vol. 64, pp. 14–17.
- [5] M. Uchikoshi, T. Kékesi, Y. Ishikawa, K. Mimura, and M. Isshiki.: *Mater. Trans., JIM*, 1997, vol. 38, pp. 1083–1088.
- [6] T. Kékesi, M. Uchikoshi, K. Mimura, and M. Isshiki: *Metall. Mater. Trans. B*, 2001, vol. 32B, pp. 573–582.
- [7] M. Uchikoshi, K. Nagahashi, K. Mimura, and M. Isshiki: *Collected Abstracts of the 2008 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals*, 2008, p. 320.
- [8] B. Ravel and M. Newville: *J. Synchrotron Rad.*, 2005, vol. 12, pp. 537–541.
- [9] J.J. Rehr and R.C. Albers: *Rev. Mod. Phys.*, 2000, vol. 72, pp. 621–654.
- [10] J. Brugger, D.C. McPhail, J. Black, and L. Spiccia: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, vol. 65, pp. 2691–2708.
- [11] E.R. Malinowski and D.G. Howery: *Factor analysis in chemistry*, 1980, John Wiley & Sons.
- [12] F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, and M. Goodgame: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, pp. 4690–4699.
- [13] K. Waizumi, T. Matsumoto, T. Abe, N. Fukushima, and H. Masuda: *J. Solid State Chem.*, 2003, vol. 174, pp. 182–188.
- [14] B. Krebs: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, vol. 8, pp. 146–147.
- [15] E. Barraud, S. Bégin-Colin, G.Le Caër, F. Villieras, and O. Barres: *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, pp. 1842–1851.
- [16] 例え、 F. Jalilehvand, V. Mah, B.O. Leung, D. Ross, M. Parvez, and R.F. Aroca: *Inorg. Chem.*, 2007, vol. 46, pp. 4430–4445.