

学位論文題名

Development of Fabrication Process of
Catalyst Nanostructure and its Characterization Method

(微細加工された触媒ナノ構造体作製プロセスと分析手法開発)

学位論文内容の要旨

薄膜成長、結晶成長、触媒作用など表面・界面におけるナノ領域の化学過程を積極利用した新規材料の開発を行うためには、ナノ-マイクロレベルの化学状態や微細構造を階層的に解明する事が重要である。それゆえ、構造が規定された薄膜や単結晶などの単純な触媒モデルを用いて触媒作用、金属薄膜、金属クラスター形成機構、磁性発現機構を原子レベルで解明する研究が勢力的に行われている。一方で、実用触媒は極めて複雑なナノ構造複合体であるため、単純な触媒モデルとは一致しないことがある。本問題を解決する方法として、半導体製造技術と共に発達した微細加工法を用いて触媒を微細設計する手法が考えられている。しかし、微細化加工技術を触媒に適用するための手法の確立が重要である一方、触媒を微細設計する実験的な研究はあまり多く行われていない。そのため、ナノレベルで制御された触媒試料調整技術とその新規試料に応じた分析技術向上が強く望まれる。そこで私は、電子線描画加工およびイオンビーム加工を用いた微細加工技術を用いて、酸化物触媒 ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 触媒) および金属触媒 (カーボンナノファイバー成長のための Ni 触媒) の微細触媒ナノ構造体を作製し、触媒反応の解明を行った。また、微細設計された触媒をナノ-マイクロレベル領域で観察することができる表面敏感な電子顕微鏡開発を行った。

まず、第1章序文において、現状の触媒の問題点と微細加工表面の有用性を議論し、カーボンナノチューブの構造や表面分析法について述べた。

第2章においては、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 薄膜触媒の作成とその触媒作用について、議論した。プロパンの直接アンモ酸化反応に用いられる $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 触媒は、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 相が気相から取りこみ活性化した酸素を VSbO_4 相に供給することにより、 VSbO_4 表面上でその酸素を用いて高選択的な酸化反応が進むと考えられている。しかし、酸素供給源である $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ から反応活性点である VSbO_4 に酸素供給が及ぶ距離は明らかになっていない。そこで、本研究では、電子線リソグラフィ法を用いて分布、大きさをナノ、ミクロンオーダーで精密設計された超高機能性の $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 触媒を開発することを目的とした。微細加工された $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 薄膜の作成は、 VSbO_4 ゾル溶液を Si 基板上にスピンコーティングし、 VSbO_4 薄膜上にレジスト膜 (ZEP520) を塗布し、電子線描画によりレジスト膜の表面加工を行った。次に Sb_2O_3 を真空蒸着をした後、レジストの除去を行った。最後に空気中での酸化処理をすることで分布、大きさが制御された $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 薄膜を作製した。設計製作した反応装置を用いてプロピレン酸化反応実験を行った。その結果、電子線リソグラフィ法で作成した $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 薄膜では、プロピレン酸化反応の反応生成物であるアクロレインの生成が確認された。反応前後で $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 幅に変化は見られなかった。以上よりリソグラフィで作成したような小表面積の触媒を用いても反応生成物の検出が可能であることがわか

り、高機能性、高選択性をもつ触媒を開発するための手法の一つとして、微細触媒加工法が有用であることを本研究で示すことができた。

第3章においては、垂直型カーボンナノファイバーの STEM 用試料調製と界面観察について論じた。カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) はボトムアップ型として製造可能な次世代デバイス Via 配線材料として期待されている。配線材料としては、抵抗値を最小に抑える必要があるため、接触抵抗値として寄与するカーボン-金属薄膜間界面構造を明らかにする必要がある。そこで、本研究では CNF Via 配線の界面構造解析のための試料調製方法確立とその評価を行った。分析用デバイス試料調製は、Si 基板上に Ti と CNF 成長のための Ni 触媒を蒸着した後、集束イオンビーム (FIB) にて Ni 触媒の微細細線構造を作成した。その後、Plasma を用いて CNF を成長させた。CNF 透過画像内に細線上の CNF が重なって見えることは望ましくないため、細線幅と CNF の直径との関係から CNF が細線上で一列に並ぶ最適な細線幅を決定した。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 画像の結果から、Ni 触媒と Ti 金属膜間で基板に平行なグラファイト層や基板にほぼ垂直なグラファイト層等様々な構造が観察された。これら界面構造のばらつきは、電流検出型 AFM により測定した CNF Via 配線の抵抗値ばらつきを説明できることを見出した。

第4章においては、簡易型 LEEM の開発についてのべた。触媒表面リアルタイム観察装置として低速電子放出顕微鏡 (LEEM) 法がよく用いられている。LEEM 法は低速電子線を表面に照射して放出された二次電子を電子レンズにより拡大し投影・結像することができる手法である。しかし、一般的な LEEM は多機能また高性能を求めた装置であるために、装置規模も大きくまた複雑化されているといった問題点がある。そこで、私は一般的な低速電子線回折 (LEED) 装置を用いて簡易型の LEEM (simple-LEEM 以下 SLEEM) 観察ができるのではないかと考えた。つまり、LEED が配置された真空装置の試料近傍にビームセパレータおよび対物レンズ機能を持つ電子レンズを配置し、LEED スクリーンに実像を表示させる顕微法である。軌道計算シミュレーションを製作し評価した結果、本 SLEEM 観察が実現可能であることが確認された。そこで、電子レンズとして直径 3 cm のソレノイドレンズを製作し、その上に数十～数百 μm の Al 配線を配置して SLEEM 観察を行った。その結果シミュレーション結果と実験結果が一致し、数十～数百 μm の Al 配線の観察ができることが確認できた。今後レンズ条件最適化による分解能向上によって、実触媒観察への展開が期待できる。

第5章では、本論文を総括し、今後の展望について、論じた。

以上の要するに私は博士課程において、微細加工された触媒ナノ構造体作製プロセスと分析手法の開発を行ってきた。このような研究結果は微細触媒作製プロセスの確立と共に、触媒反応本質的理解のためのフィードバックにつながると期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 朝 倉 清 高

副 査 教 授 日 野 友 明

副 査 教 授 渡 辺 精 一

副 査 准教授 高草木 達

学 位 論 文 題 名

Development of Fabrication Process of Catalyst Nanostructure and its Characterization Method

(微細加工された触媒ナノ構造体作製プロセスと分析手法開発)

表面・界面におけるナノ領域の触媒化学過程を利用した新規材料の開発を行うには、ナノ-マイクロレベルの化学状態や微細構造を階層的に解明する事が重要である。著者は、半導体製造技術と共に発達した微細加工法を用いて触媒を微細設計する手法を提案し、特に触媒に適応するための手法の確立を行った。すなわち、電子線描画加工およびイオンビーム加工を用いた微細加工技術を用いて、酸化物触媒 (α - Sb_2O_4 / VSbO_4 触媒) および金属触媒 (カーボンナノファイバー成長のための Ni 触媒) の微細触媒ナノ構造体を作製し、触媒反応の解明を行った。また、微細設計された触媒をナノ-マイクロレベル領域で観察することができる表面敏感な電子顕微鏡開発を行った。

まず、第 1 章序文において、現状の触媒の問題点と微細加工表面の有用性を議論し、カーボンナノチューブの構造や表面分析法について述べた。

第 2 章においては、 α - Sb_2O_4 / VSbO_4 薄膜触媒の作成とその触媒作用について議論した。プロパンの直接アンモ酸化反応に用いられる α - Sb_2O_4 / VSbO_4 触媒は、 α - Sb_2O_4 相が気相から取りこみ活性化した酸素を VSbO_4 相に供給することにより、 VSbO_4 表面上でその酸素を用いて高選択的な酸化反応が進むと考えられている。著者は、電子線リソグラフィ法を用いて分布、大きさをナノ、ミクロンオーダーで精密設計された超高機能性の α - Sb_2O_4 / VSbO_4 触媒を開発することを目的とした。微細加工された α - Sb_2O_4 / VSbO_4 薄膜の作成は、 VSbO_4 ソル溶液を Si 基板上にスピンコーティングし、 VSbO_4 薄膜上にレジスト膜 (ZEP520) を塗布し、電子線描画によりレジスト膜の表面加工を行った。次に Sb_2O_3 を真空蒸着して分布、大きさが制御された α - Sb_2O_4 / VSbO_4 薄膜を作製した。設計製作した反応装置を用いてプロピレン酸化反応実験を行った。その結果、 α - Sb_2O_4 / VSbO_4 薄膜では、プロピレン酸化反応の反応生成物であるアクロレインの生成が確認された。以上よりリソグラフィで作成したような小表面積の触媒を用いても反応生成物の検出が可能であることがわかり、高機能性、高選択性をもつ触媒を開発するための手法の一つとして、微細触媒加工法が有用であることを本研究で示すことができた。

第 3 章については、垂直型カーボンナノファイバーの STEM 用試料調製と界面観察について議論した。カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) はボトムアップ型として

製造可能な次世代デバイス Via 配線材料として期待されている。配線材料としては、接触抵抗値として寄与するカーボン-金属薄膜間界面構造を明らかにする必要がある。そこで、本研究では CNF Via 配線の界面構造解析のための試料調製方法確立とその評価を行った。分析用デバイス試料調製は、Si 基板上に Ti と CNF 成長のための Ni 触媒を蒸着した後、集束イオンビーム (FIB) にて Ni 触媒の微細細線構造を作成した。その後、Plasma を用いて CNF を成長させた。CNF 透過画像内に細線上の CNF が重なって見えることは望ましくないため、細線幅と CNF の直径との関係から CNF が細線上で一列に並ぶ最適な細線幅を決定した。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 画像の結果から、Ni 触媒と Ti 金属膜間で基板に平行なグラファイト層や基板にほぼ垂直なグラファイト層等様々な構造が観察された。これら界面構造のばらつきは、電流検出型 AFM により測定した CNF Via 配線の抵抗値ばらつきを説明できることを見出した。

第 4 章においては、簡易型 LEEM(SLEEM) の開発について述べてある。触媒表面リアルタイム観察装置として低速電子放出顕微鏡 (LEEM) 法がよく用いられているが、装置規模も大きくまた複雑化されているといった問題点がある。そこで、著者は SLEEM 法を検討し、その可能性を示した。今後レンズ条件最適化による分解能向上によって、実触媒観察への展開が期待できる。

これを要するに、著者は博士課程において、微細加工された触媒ナノ構造体作製プロセスと分析手法の開発を行った。本研究結果は触媒反応の本質的な理解を助け、新規触媒や機能材料の開発につながるものと期待され、触媒化学、ナノサイエンスおよび表面科学への貢献が大なるものである。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。