電子線リソグラフィを用いた 規整不均一 α - Sb_2O_4 / VSbO_4 触媒の調製とその反応活性[†]

原口 惟¹・和田敬広¹・大南祐介¹・松平宣明¹・有賀寛子¹・高草木 達¹・朝倉清高²

¹北海道大学触媒化学研究センター表面構造 ㊟ 001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目
化学研究部門・構造制御反応場クラスター

²北海道大学大学院工学院量子理工学専攻 ㊟ 001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目

(2012 年 3 月 25 日受付；2012 年 4 月 12 日掲載決定)

Preparation of Well-defined Inhomogeneous α - Sb_2O_4 / VSbO_4 Catalyst by Electron Lithography and their Catalytic Activities

Yui HARAGUCHI¹, Takahiro WADA¹, Yusuke OMINAMI¹, Nobuaki MATSUDAIRA¹, Hiroko ARIGA¹,
Satoru TAKAKUSAGI¹ and Kiyotaka ASAKURA²

¹Division of Surface Structure Chemistry and

Research Cluster of Well-Defined Surface Structure for Precise Reaction Control,

Catalysis Research Center, Hokkaido university, kita 21-10, kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021

²Department of Quantum Science and Technology, Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
kita 21-10, kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021

(Received March 25, 2012 ; Accepted April 12, 2012)

Well-defined inhomogeneous α - Sb_2O_4 / VSbO_4 catalysts were prepared using an electron lithography method to investigate the effects of μm order structures on an atomic scale catalytic reaction. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and laser microscopy revealed that μm order structures were successfully developed on a Si substrate where an α - Sb_2O_4 micro line with a controlled width was deposited on VSbO_4 . We carried out a propene partial oxidation reaction on this surface and found that the acrolein formation rate was significantly influenced by the width and interval of the α - Sb_2O_4 μm line. The results of this study indicate the possibility of controlling the surface reaction by the inhomogeneity of the surface structure in the μm order.

KEYWORDS : electron lithography, surface reaction, well-defined inhomogeneous catalysis, partial oxidation

1. は じ め に

固体表面の触媒反応を制御するためには、反応が起きている表面の活性サイトを原子スケールで精密に構造を規定して調製するだけでは不十分である。特に、現在の工業触媒においては、他成分、多相構造を持ち、こうした不均一構造を含めたナノスケールからマイクロ、ミ

リメートルにわたる時空間反応場を合理的に設計し、制御する規整不均一触媒研究が重要である。こうした規整不均一触媒の作成において表面を規定できる平坦基板を用いることは、精密に不均一性を設計できるだけでなく、PEEM, SEM, SPM などの表面顕微法による *in situ* 表面解析を可能とする¹⁾。我々は、“触媒の不均一性の空間制御”を目標に、これまで半導体産業で電子回路を描くために使われる電子線リソグラフィ法を用いて、nm から μm のスケールで、表面基板の構造を制御した α - Sb_2O_4 / VSbO_4 触媒を調製してきた^{1-4, 9, 10)}。 α - Sb_2O_4 / VSbO_4 触媒は、炭化水素の酸素による部分酸化活性を

[†] 第 31 回表面科学学術講演会 (2011 年 12 月 15 日～17 日) にて発表

E-mail : askr@cat.hokudai.ac.jp

持つ触媒として知られている⁵⁻⁷⁾。Delmon らが1990年代に提唱したリモートコントロール説に基づき⁸⁾、異なる二つの相の配置や位置関係を制御し、反応物の拡散を通して触媒性能制御の可能性を検討することがこの一連の研究の目的である。このリモートコントロール説とは、二つの化学種 A, B の反応を考えたときに、化学種 A を活性化させるドナー相と、ドナー相から拡散してきた活性化学種 A を用いて、化学種 B と反応させるアクセプター相の二つを用意し、活性や選択性の高い長寿命の触媒を作るというものである。この説に従うと、酸素を活性化する $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ と、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ から供給された酸素により炭化水素を活性化する VSbO_4 の、nm- μm オーダーの配置、形状、大きさなどの物理的パラメータを調整することで、触媒特性をコントロールすることが可能なのである。我々は、10年以上にわたり、その可能性を追求してきたが、低い表面積の Si 基板上の酸化物薄膜の反応であるため、十分な感度で結果を得ることが難しく、プレリミナリな結果しか得られなかった。今回、反応装置を流通式から反応物をため込むことのできるパッチ式にすることで、信頼できるデータが得られるようになり、その可能性を見出したので、本報においてご報告します。

2. 実験方法

2.1 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 作成法

最初に Si 基板上に展開した $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 触媒の作成方法を述べる。既報に記した手法²⁾を元に、さらに改良を加えた。Fig. 1 にその概要を示した。既報に従い RCA 法¹¹⁾で清浄化した Si 基板表面に V-Sb-O ゼル溶液¹²⁾をスピニングし¹³⁾、383 K で1時間乾燥させ、773 K で焼成して、 VSbO_4 薄膜を作成した。きれいなスピニングをするためには、Si 表面の清浄処理が必須で、RCA 洗浄することで均一な VSbO_4 薄膜を得ることができる (Fig. 1 (b))。 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 薄膜は、昇華性のある Sb_2O_3 粉末をタングステンボードにいれ、真空蒸着して Sb_2O_3 薄膜を作成した。作成後大気中で、383 K で1時間、773 K で8時間焼成し酸化した (Fig. 1 (c))。

その上に間隔や太さをそろえた $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 細線を描くための微細加工は、電子線リソグラフィ装置 (Elionics ELS-3700) を用いて行った。 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 薄膜で覆った試料をジメチルホルムアミド、エタノール、アセトンで各5分間ずつ超音波洗浄し、電子線を照射した部分が残るネガ型レジスト (SAL601) を500 rpm で5秒、5000 rpm で45秒間スピニングし、388 K で2分間プリベークする。所望の細線幅、細線間隔で電子線描画を行

Fig. 1. (color online). Preparation scheme of the microfabricated $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ catalyst.

い、368 K でさらに2分間ベーク後、現像液 (CD-26 DEVELOPER, ローム & ハース電子材料株式会社) に10分間浸して現像させる (Fig. 1 (e))。細線の作成を顕微鏡で確認後、XPS (JEOL, JPS-9010MC) 装置にいれ、 VSbO_4 の V ピークを XPS で観測しながら、 VSbO_4 薄膜が露出するまで注意深く Ar^+ エッチングを行う (Fig. 1 (f))。このときに、レジスト膜を十分の厚みにすることが肝心であり、レジスト膜が薄いと、 VSbO_4 に到達する前に、レジスト膜が除去され始めることになる。

エタノール、アセトンで処理することにより $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 上に残っているレジスト膜を除去し、制御された太さと間隔を持つ $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ の細線を VSbO_4 薄膜上に展開した。本研究では $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ の細線幅と細線間隔を、それぞれ Table 1 にしめしたサイズで微細加工した $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ を作成した。試料のサイズは6 mm × 6 mm であった。本論文では、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 細線の太さ n と間隔 m を持つ試料を、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ (n/m) と表す。

2.2 キャラクターゼーション

細線の間隔、幅、太さは共焦点走査型レーザー顕微鏡 (KEYENCE, VK-9700) により決定した。また表面の清浄化度と組成は、XPS (JEOL, JPS-9010MC) を使って調べた。

Table 1. (color online). α - Sb_2O_4 width and separation of the microfabricated α - Sb_2O_4 /VSbO₄ catalyst.

α - Sb_2O_4 width (μm)	α - Sb_2O_4 separation (μm)
n	m
0.25	1
0.5	2
1	4
2	8
4	16

Fig. 2. (color online). Sample holder for the reaction.

また、薄膜の結晶構造はX線粉末回折装置で調べた。

2.3 反応実験方法

反応実験を行う前にアセトン、エタノールで超音波洗浄による試料表面の清浄化を行った後、パッチ式の反応装置に試料を入れた。反応装置の体積は55 cm³である。試料の加熱は、Fig. 2に示すようなPBNヒーターを用いて試料を局所加熱した。セラミック製の板により試料をはさみ、金属部分を極力除くことにより、試料外の反応を抑えられるようになった。

前処理として、酸素を反応容器内に10 Pa満たし、673 Kで2時間酸化させ、表面の炭素を除去した。

反応はプロペンの選択酸化反応を取り上げた。反応容器内を10⁻⁵ Pa台にし、試料温度を573 Kとして、酸素とプロペン、アルゴンの混合ガス（圧力比1:1:3）を0.05 Pa反応容器内に導入して、所定時間の経過後の気相成分の5%をサンプリングしてガス成分の分圧を質量分析計に導入し測定した。

3. 実験結果

3.1 α - Sb_2O_4 /VSbO₄ キャラクタリゼーション

Fig. 3 (a) は、Ar⁺スパッタリングし、微細加工後の

Fig. 3. (color online). X-ray photoelectron of the microfabricated α - Sb_2O_4 /VSbO₄ catalyst after Ar⁺ etching (a) and before Ar⁺ etching (b). **Fig. 4.** (color online). Laser microscopic picture of the microfabricated α - Sb_2O_4 /VSbO₄ catalyst (width/separation = 1 μm /4 μm).

α - Sb_2O_4 /VSbO₄ 試料の、XPS である。参考のために、Fig. 3 (b) に全面を α - Sb_2O_4 で覆い、Ar⁺スパッタリングをする前の XPS も示した。微細加工前は、 α - Sb_2O_4 に隠されていた V が、Ar⁺スパッタリング処理により観測されるようになった。同時に表面の Sb の強度が下がり、O 1s に由来するピークが Sb と重なって観測されるようになった。なお微細加工する前に 522 eV に観測されるピークは、Al K α のサテライトピークである。

共焦点走査型レーザー顕微鏡観測像により得られた α - Sb_2O_4 /VSbO₄ (1/4) を Fig. 4 に示す。 α - Sb_2O_4 幅と間

Fig. 5. (color online). Laser microscopic picture of the microfabricated α -Sb₂O₄/VSbO₄ catalyst (width/separation = 4 μ m/16 μ m).

隔は、設計通りの 1 μ m と 4 μ m の細線を作成することができた。厚みは 0.15 μ m であった。Fig. 5 に α -Sb₂O₄/VSbO₄ (4/16) の結果を示す。厚みはほぼ同じく 0.15 μ m であったが、細線幅/細線間隔が設定したよりも 1 割程度増加していて、4.5 μ m, 15.5 μ m と α -Sb₂O₄ の細線幅が太くなっている。これは細線の太さの増加とともにリソグラフィ描画時の電子線露光量が多くなったためと考えられ、露光時間を調整することで、細線間隔を思い通りの値にすることが今後の課題である。

3.2 反応実験結果

作成した構造を規整した α -Sb₂O₄/VSbO₄ 触媒による反応実験を行った。感度を増すため、反応物を反応容器内にため込み、プロペンの選択酸化生成物であるアクロレインの生成量を、四重極子質量分析器で調べた。同一の細線間隔に対して複数回反応実験を行った。Fig. 6 に活性の高かった細線幅/細線間隔が α -Sb₂O₄/VSbO₄ (0.25/1), (0.5/2), (1/4) のアクロレイン生成量を示す。縦軸に活性相と考えられる VSbO₄ の面積あたりのアクロレイン生成量 (mol/cm²) をとり、横軸にため込んだ時間 (min) を表している。アクロレイン生成量が直線的に増加していく様子がわかる。さて、 α -Sb₂O₄ と VSbO₄ の線幅の比を一定にするように作成した今回の試料では、それぞれの表面積が一定である。にもかかわらず、活性が変化しているのは、VSbO₄ と α -Sb₂O₄ の

Fig. 6. (color online). Acrolein yield of microfabricated catalyst.

- (a) α -Sb₂O₄ width/separation is 0.25 μ m/1 μ m.
 (b) α -Sb₂O₄ width/separation is 0.5 μ m/2 μ m.
 (c) α -Sb₂O₄ width/separation is 1 μ m/4 μ m.¹⁴⁾

Fig. 7. (color online). Acrolein yield of model catalyst.

- (A) Si.
 (B-F) α -Sb₂O₄/VSbO₄; their width/separation is (B) 0.25 μ m/1 μ m, (C) 0.5 μ m/2 μ m, (D) 1 μ m/4 μ m, (E) 2 μ m/8 μ m and (F) 4 μ m/16 μ m.
 (G) VSbO₄/Si.¹⁵⁾

間に顕著な相互作用があることを示している。すなわち、拡散を通してのリモートコントロール型の相互作用ないしは、VSbO₄ と α -Sb₂O₄ との接触界面が反応活性構造であることを示している。いずれにせよ、こうしたマクロ領域の構造制御により、原子レベル現象である反応活性を制御することができることを示した実験結果である。Fig. 7 は、それぞれの細線間隔でのアクロレイン

生成速度を示した。バックグラウンドとして測定した Si 基板の結果をのせた (Fig. 7 (A))。Si 基板では、ほとんど反応活性を示さなかったのに比べ、リソグラフィを施した触媒のアクロレイン生成速度が大きいことがわかる。また、細線間隔を小さくしていくと徐々に活性が増大し、細線幅/細線間隔が現在の電子線描画装置における精密な細線設計の限界値である $0.25\ \mu\text{m}/1\ \mu\text{m}$ をもつ $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 触媒においては、 $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-13}\ \text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ まで増加した。本実験により、細線と触媒活性に依存性が確認できたことは、電子線リソグラフィにより μm オーダーの微細加工した触媒で、化学反応の制御が可能であることを示している。

4. ま と め

本研究では、Si 基板上に μm オーダーの構造をもつ $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ 酸化物薄膜を電子線リソグラフィで微細加工し、プロペンの酸化反応実験を行った。その結果、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ の細線幅と間隔を、電子線リソグラフィにより μm オーダーで制御することができた。また様々な細線を持つ $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ を作成した。

反応実験を行ったところ、この μm オーダーの構造により、活性が一桁近く変化する可能性があることを示すことができた。元来、触媒作用はナノ領域の活性点により進行し、この活性点の原子レベル制御が重要であると考えられてきたが、本研究は、より広い大域的な相互作用も、触媒作用をコントロールする要因になることを示している。

本研究の結果は、規整不均一触媒研究の可能性を示す端緒となるものにすぎなく、活性化エネルギー、反応次数、表面化学的なキャラクタリゼーションや反応メカニズムの研究は今後の課題であるが、 μm 領域の構造を制御するという新しい触媒の制御法として、今後の発展が期待できる。

謝 辞

本研究は、長年本研究室で試行錯誤された結果、到達したものであり、田旺帝 ICU 教授、鈴木秀士名古屋大学准教授、居島薫山梨大学准教授、中村元弘氏をはじめ、諸先輩方のご尽力・ご協力に感謝します。研究初期には、研究の可能性について、当時 NTT 基礎研究所の永瀬雅夫先生 (現徳島大学)、石井仁先生 (現豊橋技科大学) に議論と協力を頂きました。電子線リソグラフィによる微細加工では、北海道大学情報科学研究科の末岡和久先生と武笠幸一北大名誉教授にお世話になりました。

また、Si 基板の清浄化では、塵埃を嫌うため、北海道大学創成化学研究機構電子研究所附属ナノテクノロジー研究センターのクリーンルームを使わせていただきました。反応装置の作成においては、北海道大学触媒化学研究センターの技術部に大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。また、科学研究費、基盤研究 B11440202、萌芽研究 14654127、挑戦的萌芽研究 23655059 の援助を頂きました。

文 献

- 1) M.D. Graham, Y.G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, H.H. Rotermund and G. Ertl, *Science* **264**, 80 (1994).
- 2) Y. Ohminami, S. Suzuki, N. Matsudaira, T. Nomura, W.J. Chun, K. Ijima, M. Nakamura, K. Mukasa, M. Nagase and K. Asakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 435 (2005).
- 3) S. Suzuki, Y. Ohminami and K. Asakura, *Petrotec* **26**, 206 (2003).
- 4) K. Asakura, *Catal Today* **157**, 2 (2010).
- 5) G. Centi, F. Marchi and S. Perathoner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 5151 (1996).
- 6) G. Centi, P. Mazzoli and S. Perathoner, *Appl. Catal. A* **165**, 273 (1997).
- 7) G. Centi, S. Perathoner and F. Trifiro, *Appl. Catal. A* **157**, 143 (1997).
- 8) B. Delmon and G.F. Froment, *Catal. Rev.* **38**, 69 (1996).
- 9) R.M. Rioux, H. Song, M. Grass, S. Habas, K. Niesz, J.D. Hoefelmeyer, P. Yang and G.A. Somorjai, *Top. Catal.* **39**, 167 (2006).
- 10) M. Laurin, V. Johanek, A.W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda and H.J. Freund, *J. Chem. Phys.* **122**, 084713 (2005).
- 11) RCA 洗浄は、過酸化水素水と硫酸を体積比 1 : 3 のピランハ溶液に 10 分間浸した後超純水ですすぎ、フッ化水素酸 0.5% 溶液に 5 分間浸して超純水ですすぐ。その後超純水、過酸化水素水、塩酸を、体積比 4 : 1 : 1 の溶液に 343 K で 10 分間浸して、超純水ですすぐという方法で行った。
- 12) V-Sb-O ゼル溶液の調製は以下の通りとおりである。まず水中に懸濁させた V_2O_5 を H_2O_2 と反応させると、溶液がゲル化し赤褐色に変化する。 Sb_2O_3 懸濁液を加えて攪拌しながら 4 時間環流すると、黒色溶液になる。溶液の粘度が 1.2cP 程度になるまで加熱濃縮させて調製する。
- 13) スピンコーティングの条件は、900 μL V-Sb-O ゼル溶液を基板中央に滴下し、500 rpm を 5 秒、3000 rpm を 50 秒して行った。
- 14) 反応容器より、1 部の生成物をサンプリングすると圧力が低下するため、1 回ごとにサンプリングの補正をする必要がある。圧力減少量によりサンプリング補正として、1 回ごとに 1.05 倍することで行った。
- 15) VSbO_4/Si では、 VSbO_4 触媒の面積で規格化した。Si 基板も、基板の全表面積で規格化した。