

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540506

研究課題名（和文）

低エネルギーインジウムイオンの照射による新規反応固体触媒の開発と触媒特性の評価

研究課題名（英文）

Low energy indium ion beam injection for the development of novel catalysts

研究代表者

吉村 智 (YOSHIMURA SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40294029

研究成果の概要（和文）：近年、化学分野においてインジウムとケイ素の相互作用により発現する触媒効果が注目されている。そこで我々は、酸化ケイ素基板へインジウムイオンを注入する実験を行った。そして、インジウム注入酸化ケイ素基板がベンズヒドロールとアセチルアセトン間の化学反応を促進する触媒として機能することを発見した。次に、触媒効果のイオンエネルギーおよびイオンドース量への依存性を調べた。その結果、触媒効果の発現に最適なエネルギーとドースの組み合わせが存在することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Chemical substances that contain indium (In) and silicon (Si) in close proximity are known to catalyze certain organic chemical reactions. We have demonstrated that In implanted SiO₂ thin films, formed under some specific conditions, contain In atoms on or near the substrate surface in close proximity with Si atoms and catalyze a reaction of benzhydrol with acetylacetone. In this study, dependence of the catalytic ability of an In implanted SiO₂ thin film on the ion incident energy and dose for the In ion implantation process has been examined. It has been shown that a right combination of ion energy and ion dose must be selected in the film preparation process for the manifestation of the catalytic effect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：インジウム、イオン、触媒化学

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究代表者は、大阪大学大学院工学研究科附属原子分子イオン制御理工学センターの「プラズマ粒子制御研究部門」に所属していた。同センターには、「分子集積技術分野」という有機合成化学を専門とする講座があり、本研究は同講座の安田誠准教授（2011年

以降は大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻に所属）を連携研究者として、共同研究を行ったものである。

(2) 研究代表者は連携研究者（安田）から、インジウムとケイ素の組み合わせが生み出す全く新しい触媒に関する情報を得た。この触媒では、遷移状態においてインジウムとケ

イ素が互いに同時に作用しており、通常は多段階反応が必要なアルコールを還元して対応するアルカンを得る反応を直接進行させるなどの利点がある。このような複数金属種の生み出す反応場では、本来異種環境の金属同士が直接または間接に作用しあうことが期待できる[1]。ただし、こうした触媒は従来の化学的方法では溶媒中に溶解して合成され、やや面倒な分液操作や分離操作が必要であった。また、インジウムは稀少金属であるにもかかわらず、この方法では使用後の触媒の回収が困難などの問題があった。本研究では、研究代表者の持つイオンビーム技術を活用し、これらの問題点を解消したインジウム系固体触媒の開発とその特性評価を行った。

2. 研究の目的

本研究課題の最終的な目標は、複合系金属種の協同的作用に基づいた新規反応触媒の開発である。複合系金属種を利用すれば、個々の金属種単体の性質を凌駕する物性を持つ触媒の創成が期待できる。ただし、異種金属間の相互作用を評価する基礎を固めるには、様々な組み合わせを検討する必要がある[1]。

以下に述べるように、本研究課題ではその手始めとしてインジウムとケイ素化合物の組み合わせについて研究を進めた。その他、ガリウムまたはビスマスとケイ素化合物の組み合わせについても検討を行った。ガリウムはインジウムと同族元素であることから選んだ。また、比較のため、族の異なる物質からビスマスを選んだ。

3. 研究の方法

本研究では、複合系金属種の協同的作用に基づいた新規反応触媒の開発を試みた。以下ではインジウム/ケイ素に関する実験結果に限定して述べることにする[2]。

本実験では、低エネルギー質量分離イオンビーム照射装置[3-6]を用いた。同装置のイオン源内部には、スパッタターゲットとして酸化インジウム (In_2O_3) を取り付けている。スパッタリングの促進のため、酸化インジウムには-500V のバイアス電圧を印加している。

インジウムイオンビームは、以下に示す手順で生成する。まず、イオン源のアークチャンバ (直径 25mm, 長さ 51mm) 内にアルゴンガス (約 1sccm) を導入する。アークチャンバ内にセットされた高温 (2000°C程度) のタングステンフィラメントにより、アルゴンプラズマを発生させる。このアルゴンプラズマによる酸化インジウムのスパッタリングにより、アークチャンバ内にインジウムイオンが生成される。アークチャンバ内に存在するイオンは、引き出し電極に印加した-15kV の

高電圧により引き出される。扇形質量分離器を介して不純物イオンが取り除かれ、インジウムイオンのみが選択される。こうして得られたインジウムイオンビームは、集束された後に所定のエネルギーに減速され、プロセスチャンバ内に配置された基板に照射される。また、プロセスチャンバ内には、イオンビームの質量・エネルギー分析器 (balzers, PPM-421) が設置されている。

本研究では、以下の各実験を行った。まず、アルゴンプラズマによるスパッタリング時にイオン源内に存在するイオン種の分析を行った。次に、PPM-421 を用いて、質量分離後のイオンビームの分析を行い、実際にインジウムイオンビームが得られていることを確認した。また、そのエネルギーを測定した。こうして得られたインジウムイオンビームを基板に照射し、その表面分析を行った。最後に、この基板の触媒効果の評価を行った。

ここで用いた基板は、シリコン基板の表面を熱酸化することにより SiO_2 膜 (膜厚は約 100nm) にしたものである (以下では、 SiO_2/Si 基板と呼ぶ) であり、これをコンピュータの基板ホルダーに固定している。基板ホルダーは、真空導入端子を介して電流計と接続されており、これにより基板に照射された電流量を測定することができる。インジウムイオンの照射総量 (ドーズ量) は、イオンビームの電流量と照射時間から求めることができる。イオンビーム照射中のプロセスチャンバ内の真空度は 10^{-6} Pa 程度である。イオン照射済

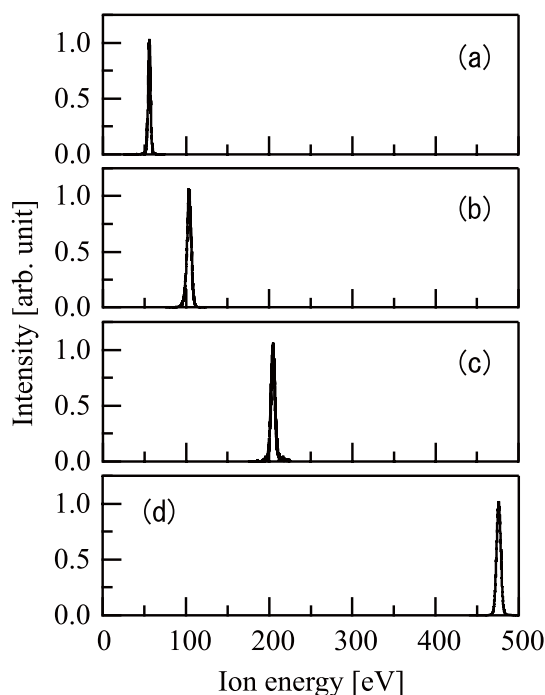


Fig. 1 Energy distributions of In ion beams used in this study. Preset bias voltages were (a) 50, (b) 100, (c) 200, and (d) 470 V, and actual peak energies of In ions were (a) 56, (b) 104, (c) 205, and (d) 476 eV, respectively.

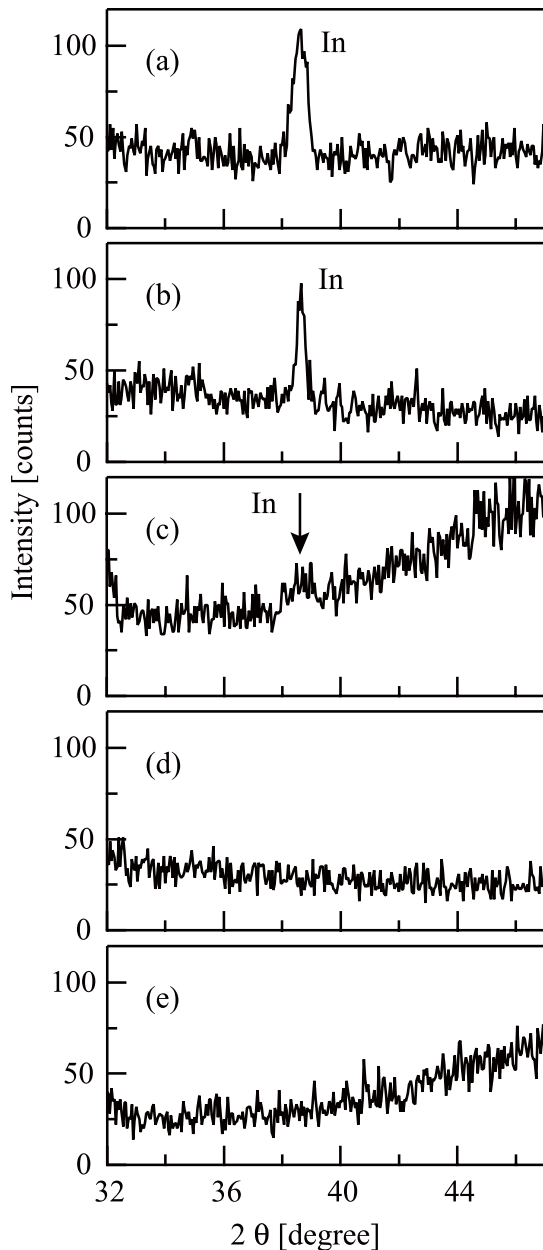


Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) spectra (θ - 2θ method) obtained from SiO_2/Si substrates with In ion implantation [(a)-(d)] or without it (e). The In ion energies used here were (a) 56, (b) 104, (c) 205, and (d) 476 eV. The doses of In ions on these substrates were 1×10^{17} ions/cm². The XRD peaks corresponding to In are observed only in (a)-(c).

みの基板は、プロセスチャンバから取り出した上で、X線回折法(XRD)とX線光電子分光法(XPS)を用いて分析し、インジウムイオンの照射による基板表面の状態変化を調べた。

4. 研究成果

まず、イオン源のアーキチャンバ内に存在するイオン種を分析した。フィラメントに用いているタングステン(W⁺)、原料ガスに用い

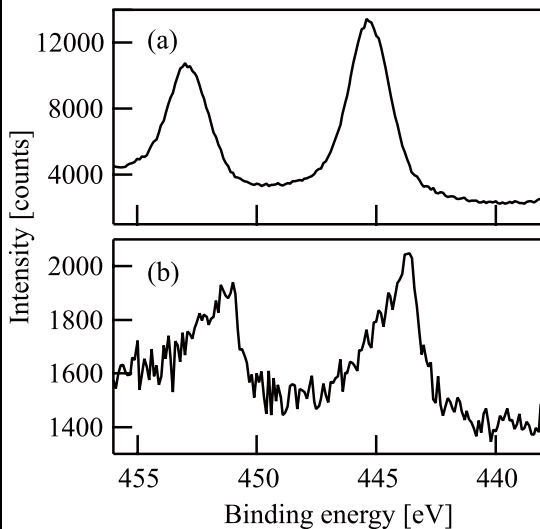


Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra in the In 3d region for (a) an In implanted SiO_2/Si substrate (ion energy = 476 eV, ion dose = 1×10^{17} ions/cm²) and (b) an In metal.

たアルゴン (Ar^+ と Ar^{2+})、スパッタにより発生したインジウム (In^+)と酸素 (O^+)に加えて、炭素 (C^+)、窒素 (N^+)が不純物として存在していることが分かった。

次に、イオン源から引き出したイオンを質量分離し、プロセスチャンバまで導いたイオンビームをPPM-421により分析した。イオンビームの質量スペクトルを測定した結果、このイオンビームがインジウムであることを確認できた。また、インジウム以外の不純物イオンは含まれていないことが分かった。

Fig. 1には、PPM-421で測定したイオンビームのエネルギースペクトルを示す。ここでは、(a) 50eV、(b) 100eV、(c) 200eV、(d) 470eVの場合のスペクトルを示している。エネルギースペクトルの半値幅は約5eVと狭く、ほぼ単色のイオンビームが得られていることが分かった。

こうして得たインジウムイオンビームを4枚の SiO_2/Si 基板(a)-(d)に照射する実験を行った。基板のサイズは1cm x 1cmで、ビームは直径約8mmの円形で基板に照射される。ビームのエネルギーは(a) 50eV、(b) 100eV、(c) 200eV、(d) 470eVとした。いずれの基板でもイオンドーズ量は 1×10^{17} 個/cm²とした。

インジウムイオン照射後の基板表面状態を確認するために、XRDにより解析を行った。Fig. 2にはXRDスペクトルを示す。Fig. 2(a)-(d)は、それぞれ基板(a)-(d)に対応している。Fig. 2(a)-(c)には、インジウムのピークがはっきりと存在している。これは、この基板の表面が金属インジウムの薄膜で覆われていることを示している。一方、Fig. 2(d)に示すように、基板(d)ではインジウムのピークは見られなかった。Fig. 2(e)には

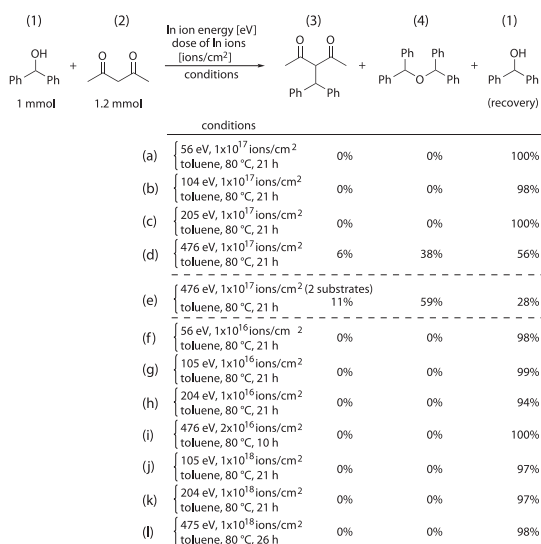


Fig. 4 Yields of the benzhydrol and acetylacetone reactions in the presence of In injected SiO₂/Si substrates formed under different ion beam conditions (a)-(l).

インジウムを照射していない基板のスペクトルを示した。SiO₂/Si 基板単体では、この角度範囲に Si または SiO₂ に起因する XRD ピークがないことを示している。

Fig. 2(d)にはピークは見られないが、本当にインジウムがないのかどうか調べるため、基板(d)の表面を XPS で解析した。その結果を Fig. 3(a)に示す。インジウムに起因する2つのピークが存在することから、この基板上では金属インジウムの薄膜は形成されていないが、インジウム原子は存在していることが分かった。参考として、金属インジウムのピークを Fig. 3(b)に示す。Fig. 3(b)と比較すると、Fig. 3(a)のピークは明らかにエネルギーシフトしており、これは基板(d)上のインジウムが3価であることを示している。Fig. 2とFig. 3から、基板(d)では照射したインジウムが基板中に適度に分散して注入されており、SiO₂/Si 基板中の Si または O と結合を作っていることが分かった。一方、基板(a)-(c)では、照射したインジウムは基板内部に注入されることなく、表面に堆積して金属薄膜を形成しているものと思われる。

最後に、インジウムイオンを照射した SiO₂/Si 基板の触媒特性を評価した。Fig. 4(a)-(d)は、基板(a)-(d)に対応している。測定は、(1)ベンズヒドロールと(2)アセチルアセトンが反応して、(3)反応生成物と(4)ビスジフェニルメチルエーテルを生成する反応について行った。Fig. 4に示すように、基板(a)-(c)では反応生成物は確認されなかった。基板(d)では6%の反応生成物が確認され、この基板に触媒効果があることが分かった。Fig. 4(e)に示すように、基板(d)と同じ実験

条件で基板の数を2枚にすると反応率もほぼ2倍になった。このように、触媒効果は照射エネルギーに強く依存することが分かった。Fig. 4(f)-(l)に示すように、エネルギーだけでなくドーズ量も変える実験を行ったが、基板(d)以外には反応が進むケースはなかった。したがって、触媒効果は照射するインジウムのドーズ量にも強く依存し、今回の実験で発現したのは470eVかつ 1×10^{17} 個 cm⁻²の場合のみであった。

過去の測定[7]において、金属インジウム単体にはこの反応の触媒効果がないことが確かめられている。今回得られた結果とインジウムイオンビームの堆積率の測定結果[2]を比較検討したところ、基板(a)-(c)で触媒効果が現れなかったのは、照射したインジウムが基板表面にそのまま堆積し、金属インジウム薄膜を形成したためと確認できた。一方、基板(d)では照射したインジウムは金属薄膜を形成することなく基板中に注入され、基板内のケイ素もしくは酸素と結合をすることによってインジウム原子とケイ素原子が近接して存在する状態(両者の間に相互作用が起こりうる状態)になっている可能性がある。これが、基板(d)で触媒効果が発現した理由と考えられる。なお、エネルギーが基板(d)と同じ470eVでもドーズ量が 1×10^{18} 個 cm⁻²の基板では触媒効果が発現しなかった(Fig. 4(l))。表面分析の結果、この基板でも金属インジウム薄膜の形成が確認された。この基板では照射イオンエネルギーは適正値であったが、イオンドーズ量が過多であったため最終的には金属インジウムが基板表面に堆積し、触媒効果が消滅したものと考えられる。

引用文献

- [1] M. Yasuda, private communication.
- [2] S. Yoshimura, *et al.*, Thin Solid Films **520** (2012) 4894.
- [3] S. Yoshimura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 1813.
- [4] S. Yoshimura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 8204.
- [5] S. Yoshimura, *et al.*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 096107.
- [6] S. Yoshimura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1707.
- [7] S. Yoshimura, *et al.*, Appl. Surf. Sci. **257** (2010) 192.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- [1] S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S.

Hamaguchi, Dependence of catalytic properties of indium implanted SiO₂ thin films on the film-substrate temperature during indium ion implantation, *Nuclear Instruments and Method in Physics Research B* in press. 査読有

[2] 吉村智, 幾世和将, 杉本敏司, 村井健介, 木内正人, 浜口智志, ポリメタクリル酸メチル樹脂の水素プラズマ曝露と低エネルギーアルゴンイオンビームによるエッチング, *Journal of the Vacuum Society of Japan* **56** (2013) 129-132. 査読有

<http://www.vacuum-jp.org>

[3] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Dependence of catalytic properties of indium-implanted SiO₂ thin films on the energy and dose of incident indium ions, *Thin Solid Films* **520** (2012) 4894-4897. 査読有

doi:10.1016/j.tsf.2012.03.028

[4] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Low energy metal ion beam production with a modified Freeman-type ion source for development of novel catalysts, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **10** (2012) 139-144. 査読有

<http://www.ssj.org/ejssnt>

[5] S. Yoshimura, K. Hine, M. Kiuchi, J. Hashimoto, M. Terauchi, Y. Honda, M. Nishitani, S. Hamaguchi, Sputtering yields of CaO, SrO, and BaO by monochromatic noble gas ion bombardment, *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 08HB02-1-4. 査読有

dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.08HB02

[6] S. Yoshimura, Y. Tsukazaki, M. Kiuchi, S. Sugimoto, S. Hamaguchi, Sputtering yields and surface modification of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by low-energy Ar⁺/CF₃⁺ ion bombardment with vacuum ultraviolet (VUV) photon irradiation, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45** (2012) 505201-1-10. 査読有

doi:10.1088/0022-3727/45/50/505201

[7] S. Yoshimura, K. Hine, M. Kiuchi, J. Hashimoto, M. Terauchi, Y. Honda, M. Nishitani, S. Hamaguchi, Experimental evaluation of CaO, SrO and BaO sputtering yields by Ne⁺ or Xe⁺ ions, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** (2011) 255203-1-5. 査読有

doi:10.1088/0022-3727/44/25/255203

[8] S. Yoshimura, T. Maekawa, Soft x-ray computer tomography of tokamak plasma in control experiment of locked mode

disruption by electron cyclotron heating, *IEEE Transactions on Plasma Science* **39** (2011) 3000-3001. 査読有

doi:10.1109/TPS.2011.2131685

[9] S. Yoshimura, K. Hine, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Novel catalysts: indium implanted SiO₂ thin films, *Applied Surface Science* **257** (2010) 192-196. 査読有

doi:10.1016/j.apsusc.2010.06.063

[学会発表] (計 10 件)

[1] 吉村智、幾世和将、木内正人、西本能弘、安田誠、馬場章夫、浜口智志、低エネルギーインジウム照射 SiO₂ の触媒効果の基板温度依存性、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013.3.28、神奈川工大

[2] S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Low energy metal ion beam injection to SiO₂ thin films for development of novel catalysts, *25th International Conference on Atomic Collisions in Solid*, 2012.10.24, Kyoto University, Japan

[3] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Low energy mass-selected metal ion beam production with a modified Freeman-type ion source for the development of novel catalysts, *International Symposium on Surface Science and Nanotechnology*, 2011.11.11, Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan

[4] 吉村智、木内正人、西本能弘、安田誠、馬場章夫、浜口智志、インジウム照射 SiO₂ 基板の触媒効果の入射エネルギー依存性、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011.9.1、山形大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 智 (YOSHIMURA SATORU)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40294029

(2) 連携研究者

安田 誠 (YASUDA MAKOTO)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40273601
木内 正人 (KIUCHI MASATO)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員
研究者番号：50356862