

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620013

研究課題名(和文) 塩素フリーのロコー反応探索

研究課題名(英文) Investigation for a New Type of Rochow Reaction under a Chlorine-Free Condition

研究代表者

岡田 美智雄 (OKADA, Michio)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30281116

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ロコー反応は、有機ケイ素化合物の合成反応としてシリコン産業界において重要な反応である。本研究では、塩素を含まないロコー反応モデル系の探索を行うことを目的とした。銅ステップ表面と銅合金表面を準備し、ロコー反応触媒として有用な銅の反応性を調べ、その制御法を検討した。様々な分子がステップエッジと強く相互作用して吸着し、場合により反応した。また、合金化により表面反応を制御できることもわかった。さらに、銅シリコン表面にエチレン分子線を入射し、炭素化反応を調べ、エチレン分子がシリコンと直接反応し気相へと反応生成物として飛び出すことを示唆する結果を得た。無塩素ロコー反応探索の指針が得られたと考えている。

研究成果の概要(英文)：Rochow reaction is one of the important reactions for the synthesis of organosilicon molecules in the silicone industry. In the present study, we have searched a new model system of Rochow reaction processed without any chlorinated species. Firstly, we studied the interaction of various molecules with a Cu stepped surface and Cu-contained alloy surfaces. Most kinds of the molecules used in the present study interact with step edge Cu atoms strongly and then, react in some cases. We also demonstrated that alloying enables us to control the surface chemical reactions. Moreover, we found the possibility of direct reaction between an ethylene and a Si in the Cu-Si alloy surface, by using a hyperthermal ethylene beam. From these experimental results, we obtain the research guideline of the search for a new type of Rochow reaction under a chlorine-free condition.

研究分野：表面化学

キーワード：表面・界面 表面反応

1. 研究開始当初の背景

1940年代半ばに E.G. Rochow が直接法による有機ケイ素化合物の合成法を発見し、シリコンはプラスチックとして確固たる地位を築いている。本研究ではその原動力となっているロコー反応に着目する。ロコー反応は、シリコン(Si)と塩化メチル(CH₃Cl)の銅(Cu)触媒によるジメチルクロシラン生成反応であるが、その機構は、副生成物を伴う複雑な反応のため未だによくわかっていない。そのため、触媒の改良の戦略的指針が十分に得られていない状況である。提案されているいくつかの反応機構のうち、一つの例を図1に示す。しかし、この反応は塩素が関与する過程を含んでおり、環境問題等を考えると、塩素を含まない反応プロセスの開発が強く望まれていた。

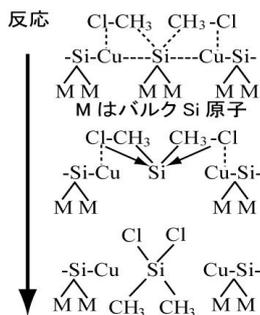


図1 反応機構モデル例

そこで、基礎的な表面物理化学の立場から、新しい反応探索に向けた試みを行うべき状況にあると考えた。我々は研究開始までに、超音速分子ビーム装置を開発し、表面化学反応素過程のダイナミクス解明を目指して研究を行っていた。その結果、メチルシランの生成反応素過程として産業界でも重要な、塩化メチル分子(CH₃Cl)がシリコン(Si)表面で解離吸着する反応において、Cl端から表面に入射する方がCH₃端から入射する場合に比べて、反応性が高いという結果を世界で初めて実験的に確認していた(Phys. Rev. Lett. **95**, 176103 (2005))。さらに、入射するCH₃Clの配向制御によって、動的反応経路も選択できる可能性を示した(J. Am. Chem. Soc. **129**, 10052 (2007))。これらの研究が大きな動機になり、こうした装置を用いて、塩素フリーのロコー反応を目指した基礎研究を行い、現ロコー反応の代替反応としての可能性を調べたいと考えた。

本研究が礎となり、低炭素社会実現というものを積極的に進め、炭素材料に取って代わる硅素を前面に押し出し、グリーン・イノベーションを推進できるのではないかと期待した。

2. 研究の目的

ロコー反応は、シリコン原材料であるメチルシランの合成反応としてシリコン産業界において重要な反応である。本研究課題では、塩素を含まないロコー反応モデル系の探索を、分子線技術等を用いて行う。数 eV の分子並進エネルギーまで達成できる超熱分子ビーム装置を用いて、様々な分子の Cu および Cu 合金との反応素過程を調べ、反応に重要な要素を明らかにする。

- (1) 無塩素ロコー反応モデル表面の準備と特性評価

ロコー反応触媒として有用な Cu そのものの反応性を調べるために格子欠陥を系統的に導入した Cu(410)ステップ表面ならびに反応性制御を系統的に検討できる銅合金 (Cu₃Au, CuAu, CuAu₃) 表面を準備し、その反応性を解明する。反応に用いるガスはエチレン(C₂H₄)、ブテン(C₄H₈)、一酸化炭素(CO)、塩化メチル(CH₃Cl)および酸素(O₂)分子とし、塩素を含む場合と含まない場合の違いを検討する。

(2) 無塩素ロコー反応のエチレン分子並進エネルギー依存性解明

銅シリコン(Cu₃Si)合金多結晶プレートを準備して、清浄化ならびに表面特性の評価を行い、超音速エチレン分子ビームを用いて、反応性を検討する。Cu(111)表面との比較により Cu₃Si の反応特性を評価する。

以上、(1)と(2)により無塩素ロコー反応探索の指針を検討する。

3. 研究の方法

(1) Cu(410)ステップ表面に C₂H₄, C₄H₈, CO, CH₃Cl を吸着させて、赤外反射吸収分光法 (IRAS)、昇温脱離法 (TPD)、低速電子回折 (LEED) およびオージェ電子分光法 (AES) を用いて、吸着状態ならびに反応性を調べた。

Cu₃Au, CuAu ならびに CuAu₃ の (111) 表面に超音速酸素分子ビームを入射し、反応性を高分解能 X 線光電子分光 (XPS) により調べ、合金化の反応性への影響を調べた。

(2) Cu₃Si 多結晶プレートを調整して、清浄化ならびに表面特性の評価を XPS により行った。この表面に超音速エチレン分子ビームを照射し、XPS により反応性を評価した。同様の実験を Cu(111) 表面についてもを行い、比較した。

4. 研究成果

(1) Cu(410)ステップ表面に C₂H₄, C₄H₈, CO, CH₃Cl を吸着させた結果、どの分子もステップエッジの Cu 原子に優先的に吸着することがわかった。ここでは、代表して C₂H₄ 分子の実験結果について説明する。

Cu(410)に 90 K で C₂H₄ を吸着させ測定した TPD スペクトルを図2に示す。露出量が 0.15 L (1 L = 1.33 × 10⁻⁴ Pa · s) では、200 K 付近に対称な形の脱離ピークが観測された。露出量を増加させると低温側にも脱離ピークが観測された。露出量 5 L での主な脱離ピーク温度は 124 K および 194 K である。このことからエチレンの異なる吸着状態が少なくとも 2 種類存在している事が分かった。IRAS スペクトルの露出量依存性を図3に示す。0.15 L では 931 cm⁻¹, 1554 cm⁻¹ および 1292 cm⁻¹ にそれぞれ CH₂ 面外変角振動、C=C 伸縮振動、CH₂ 面内変角振動に対応するピークが出現し、露出量とともに増大した。これら 3 種類の振動モードが観測されたこ

とから、 C_2H_4 は結合で吸着していることがわかった。第一原理計算より C_2H_4 の安定な吸着サイトはステップエッジの Cu 原子のオントップサイトであることがわかった。

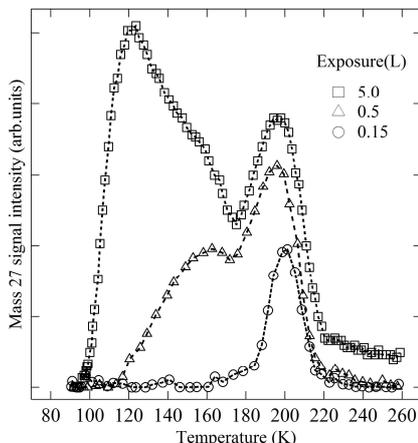


図2 C_2H_4 の TPD スペクトル

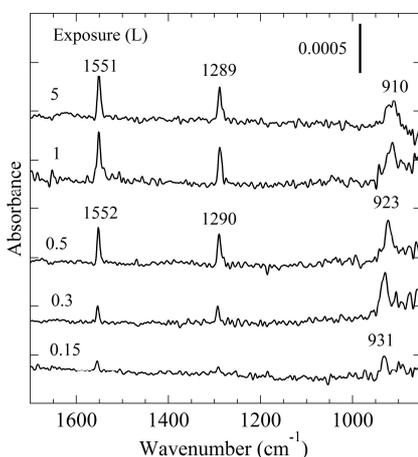


図3 C_2H_4 の IRAS スペクトル

ステップエッジに吸着した C_2H_4 分子は加熱により、脱離と競合して脱水素化反応を起こして表面に炭素として残ることがわかった。 C_4H_8 についても同様に脱水素化反応を起こす。

一方、 CH_3Cl 分子は、 C_2H_4 分子に比べて弱い相互作用をする。Cu(410)ステップ表面に CH_3Cl 分子を吸着させた場合に得られた TPD スペクトルを図4に示す。高温側のピークの温度が C_2H_4 等の分子に比べて低いこと

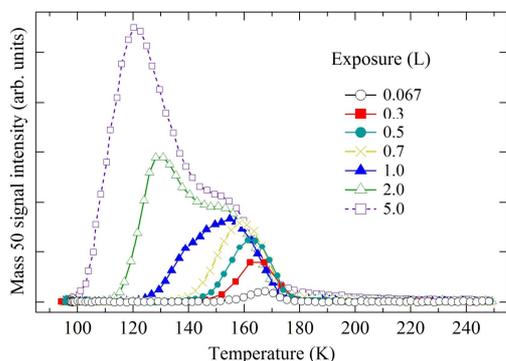


図4 CH_3Cl の TPD スペクトル

から、 CH_3Cl はステップエッジに弱く結合していると考えられる。ステップエッジに CH_3Cl が飽和吸着した後に、テラスに吸着していることがわかった。また、表面とは反応を起こさない。以上の結果から、Cl を含む極性分子でも相互作用はやや弱くなっており、これが Cu の触媒能と関係している可能性がある。以上、ステップのある表面では、分子は、極性等に依存せずステップエッジに優先的に吸着をする。

Cu_3Au , $CuAu$ ならびに $CuAu_3$ 表面に超音速酸素分子ビームを入射し、反応性を高分解能 X 線光電子分光 (XPS) により調べた結果を示す。ここでは、主に $CuAu_3(111)$ 表面を取り上げて報告する。

表1に高分解能 Au-4f XPS スペクトルの解析により求めた $CuAu_3(111)$ 表面の Au 原子の層別組成分布を示す。酸素被覆率 0.00 ML において第一層目、第二層目の Au 原子の原子数組成はそれぞれ 51% および 32% であった。清浄表面では Au 原子が表面に析出している。酸素被覆率 0.48 ML において、最表面の Au 原子の原子数組成は 0% であった。このことは、酸化過程において表面に Cu が析出し、酸化物を形成することを示唆する。また、このとき第二層目、第三層目の Au 原子数組成はそれぞれ 47% および 45% であった。この結果、Au 組成比の高い原子層が表面下に形成されていることを確認することができた。この表面下の Au 原子層は、(100)ならびに(110)表面の場合と同様に、酸素原子のバルクへの拡散を防ぎ、酸化に対する保護膜として働くことが期待される。

表1 層別の金原子組成分布(%)

O coverage	1st layer	2nd layer	3rd layer	4th layer
0.00 ML	51	32	Bulk(25)	Bulk(25)
0.48 ML	0	47	45	Bulk(25)

図5に $Cu_3Au(111)$ における表面酸素被覆率の酸素分子線照射量依存性を示す。高い分子線照射量領域において $Cu_3Au(111)$ の反応性が Cu(111) と比べて大きく低下している。この事は、前述の期待通り $Cu_3Au(111)$ 表面がバルク

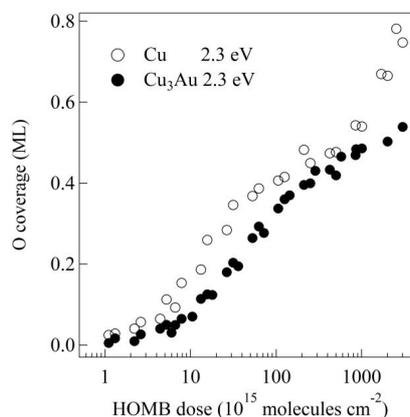


図5 表面酸素被覆率の超音速酸素分子線(2.3 eV)照射量依存性

酸化物生成を抑制する保護膜を形成することを示唆している。

同様に、バルクの Au の含有量を変えた試料を準備して、CuAu(111)および CuAu₃(111)についても酸化過程を調べた。その結果 Au のバルク含有量を増やすと酸化反応を起こさなくなることから、Au 合金化により表面反応性を制御できることがわかった。

(2) Cu₃Si 多結晶プレート調整して、清浄化ならびに表面特性の評価を XPS により行った結果、不純物として酸素が残っているがほぼ清浄化はできた。この表面に超音速 C₂H₄ 分子ビーム(超熱エネルギー領域)を照射し、XPS により反応性を評価した。

図 6 に C₂H₄ ビーム照射前後の Si 2p XPS スペクトルを示す。反応が進行するに従って Si が減少していることがわかった。このことは、Si と C₂H₄ が反応して気相に出ている可能性を示唆しており、無塩素ロコー反応をデザインする上でその方向性を与えると考えられている。

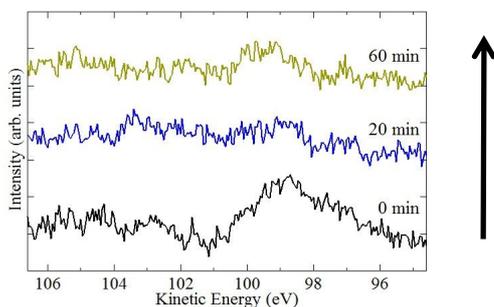


図 6 C₂H₄ ビーム照射前後の Si 2p スペクトル (下から黒:0 min 照射, 青:10 min 照射、黄色:60min 照射)

同様の実験を Cu(111)表面についても行い比較した。超熱エネルギー領域の C₂H₄ ビーム照射とともに炭素化が進んでいることがわかる(図 7)。一方、低エネルギービームでは炭素化が起こらない。このことから、通常のガス雰囲気下では炭素化のためには高温が必要であると予想できる。図 6 に示した Si の反応にも高温が必要であると予想される。これらの実験結果からビーム技術を用いて、より低エネルギーでも反応性を持つように表面修飾を行うことにより無塩素分子と Si の直接反応をより低温で起こす表面を探索する指針ができた。

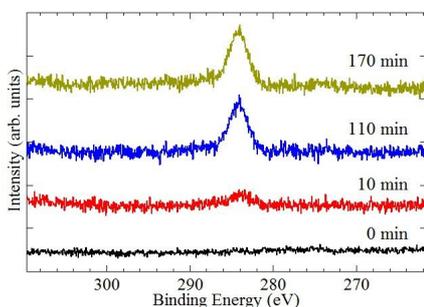


図 7 C 1s XPS スペクトルの C₂H₄ 分子ビーム照射時間依存性

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 8 件)

T. Makino, M. Okada, A. Kokalj, “Adsorption of C₂H₄ on stepped Cu(410): A combined TPD, FTIR, and DFT study”, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 188, 2014, 27436-27448.

DOI: 10.1021/jp509228v

K. Oka, Y. Tsuda, T. Makino, M. Okada, M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Kasai, “The effects of alloying and segregation for the reactivity and diffusion of oxygen on Cu₃Au(111)”, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 16, 2014, 19702-19711.

DOI: 10.1039/C4CP02675F

M. Okada, “Supersonic molecular beam experiments on surface chemical reactions”, The Chemical Record, 査読有, 14, 2014, 775-790.

DOI: 10.1002/tcr.201402003

Y. Tsuda, K. Oka, T. Makino, M. Okada, W.A. Diño, M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Kasai, “Initial stages of Cu₃Au(111) oxidation: oxygen induced Cusegregation and the protective Au Layer profile”, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 16, 2014, 3815-3822.

DOI: 10.1039/c3cp54709d

[学会発表](計 19 件)

牧野隆正, A. Kokalj, 岡田美智雄, “Cu(410)表面での C₂H₄ の吸着と反応性に対する共吸着の効果”, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学(千葉県船橋市).

牧野隆正, 岡田美智雄, “Cu(410)表面における分子の吸着状態と反応性”, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 22 日, 広島大学(広島県東広島市).

岡田美智雄, “分子の状態制御による表面化学反応”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(招待講演), 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道札幌市).

岡田美智雄, “超熱酸素分子線による合金表面の酸化過程と耐腐食性の解明”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(招待講演), 2014 年 3 月 17 日, 青山学院大学(神奈川県相模原市).

岡田美智雄, “放射光 X 線光電子分光を用いた銅および銅合金表面酸化反応過程の解明”, 日本真空学会 2013 年 12 月研究例会(招待講演), 2013 年 12 月 26 日, SPring-8(兵庫県佐用郡).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岡田 美智雄 (OKADA, Michio)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：30281116

(2)連携研究者

寺岡 有殿 (TERAOKA, Yuden)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・
グループリーダー
研究者番号：10343922