

C117**プラズマ CVD を用いた多孔性シリカ膜の作製と気体透過特性評価**

(広大院工) ○(学)重本 浩伸・(正)金指 正言・(正)吉岡 朋久・(正)都留 稔了*

1. 緒言

各種気体の分離には、耐熱性、耐薬品性に優れる無機膜、特に細孔径制御が可能なシリカ膜の利用が期待されている。シリカ膜は、ゾル-ゲル法によって高透過性膜が、熱CVD法によってピンホールの少ない高選択性膜の作製が報告されている。一方、プラズマCVD法では低温でのシリカ薄膜合成が可能であるが¹⁾、これまでにプラズマCVDガス分離膜の報告例は少ない。本研究では、 α -アルミナを支持体としてゾル-ゲル法によって中間層を、プラズマCVD法によってシリカ膜を作製し、膜の気体透過特性及び耐熱性の評価を行った。

2. 実験**2.1 中間層作製**

支持体として、空隙率50%、平均細孔径150 nm、外径3 mmの α -アルミナ多孔質管(NOK(株))を用いた。中間層は2.0 wt% SiO₂-ZrO₂コロイドゾルを180 °Cに予熱した支持体に塗布(ホットコーティング)し、空気中550 °Cで15分間焼成した。これを数回繰り返し、約1 nmの平均細孔径を持つSiO₂-ZrO₂中間層を得た。

2.2 プラズマCVD

作製した中間層を用いて、プリカーサを膜外から供給する一方供給法でプラズマCVDを行った。プラズマは室温において13.56 MHz高周波電源(AD-TEC(株)AX-300III)を用いて励起させた。シリカプリカーサはHexamethyldisiloxane(HMDSO)²⁾、キャリアガスはAr及びO₂を用いて、反応圧80 Pa、供給電力30 W、供給ガス流量は10 ccm、プリカーサ濃度は7 mol%でCVD実験を行った。CVDはまずArキャリアCVD(HMDSO/Ar-CVD)を行い、引き続きO₂キャリアCVD(HMDSO/O₂-CVD)を行った。³⁾

2.3 気体透過特性評価

作製した膜をHe雰囲気下において50, 100, 200, 300 °Cで段階的に1時間熱処理を行い、各熱処理の前後で、分子径の異なる6種類のガス(He, H₂, CO₂, Ar, N₂, SF₆)の透過率を測定した。また、所定の熱処理温度から50 °Cまで降温しながら、透過率の温度依存性を測定した。

3. 結果と考察

プラズマCVDによって作製した膜の25 °Cにおける透過率の分子径依存性をFig. 1に示す。Ar-CVDによって作製した膜(Ar-CVD膜)は、透過率比 α (He/N₂)=8.0, α (He/SF₆)=150を示し、4~5 Å程度の細孔径を持つと考えられる。一方、O₂-CVDを行った膜は、 α (He/N₂)=290となり、細孔径は3 Å付近にシフトした。また、 α (He/H₂)=17を示し、He/H₂系においても高い選択性を示した。

O₂-CVD膜について、各温度で熱処理を行った後の50 °CにおけるHe透過率と選択性の変化をFig. 2に示す。50~200 °C処理においては、選択性はほぼ変化しなかったが、300 °C処理において、透過率比はHe/N₂, He/SF₆とともに α (He/N₂)=28, α (He/SF₆)=460と低下し、一方、He透過率は大きく増加した。各気体の透過率の温度依存性から、200 °C処理後のHe及びH₂の活性化エネルギーは、それぞれ13.3 kJ/mol, 19.4 kJ/molであるのに対し、300 °C処理後はそれぞれ10.9 kJ/mol, 11.7 kJ/molと低下した。熱処理によってシリカ膜のアモルファスネットワークはルースなものへと変化したと考えられる。以上のことから、プラズマCVDによって室温で作製した膜は、高い選択性を示すとともに、200 °Cまでの耐熱性を有することが明らかとなった。

4. 参考文献

- (1) Y.Y. Ji, H.K. Chang, Y.C. Hong, S. Hyun, *Current Applied Physics*, **9**, 253-256 (2009); (2) L.J. Wang, F.C.N. Hong, *Microporous and Mesoporous Materials*, **77**, 167-174 (2005); (3) 重本浩伸, 吉岡朋久, 金指正言, 都留稔了, 日本膜学会第31年会, P-22 (2009)

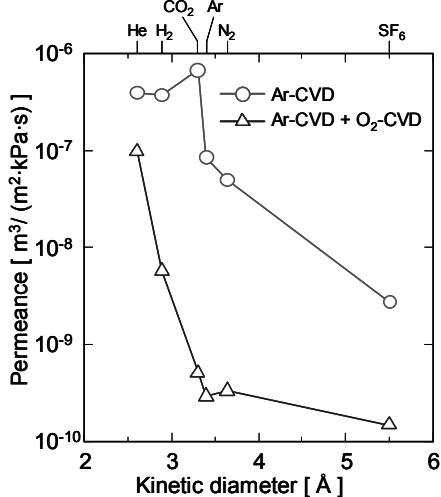


Fig. 1 Kinetic diameter dependency of single gas permeance at 25 °C.

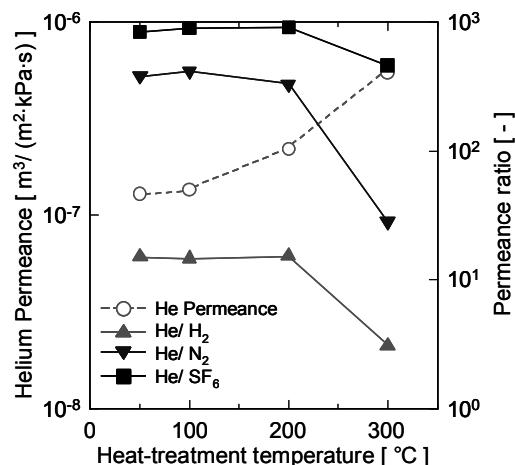


Fig. 2 Helium permeance and selectivity (at 50 °C) as a function of heat-treatment temperature.

*E-mail : tsuru@hiroshima-u.ac.jp