

## 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<sup>1)</sup>、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、 $\alpha$ -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  $\alpha$ -アルミナ多孔質管(NOK(株))を用いた。中間層は 2.0 wt%  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  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、空气中 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  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  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)<sup>2)</sup>、キャリアガスは Ar 及び  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  キャリア CVD (HMDSO/ $\text{O}_2$ -CVD)を行った。<sup>3)</sup>

## 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,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SF}_6$ )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  $\alpha(\text{He}/\text{N}_2) = 8.0$ ,  $\alpha(\text{He}/\text{SF}_6) = 150$  を示し、4~5 Å 程度の細孔径を持つと考えられる。一方、 $\text{O}_2$ -CVD を行った膜は、 $\alpha(\text{He}/\text{N}_2) = 290$  となり、細孔径は 3 Å 付近にシフトした。また、 $\alpha(\text{He}/\text{H}_2) = 17$  を示し、He/ $\text{H}_2$ 系においても高い選択性を示した。

$\text{O}_2$ -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/ $\text{N}_2$ , He/ $\text{SF}_6$ ともに  $\alpha(\text{He}/\text{N}_2) = 28$ ,  $\alpha(\text{He}/\text{SF}_6) = 460$  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  $\text{H}_2$  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)

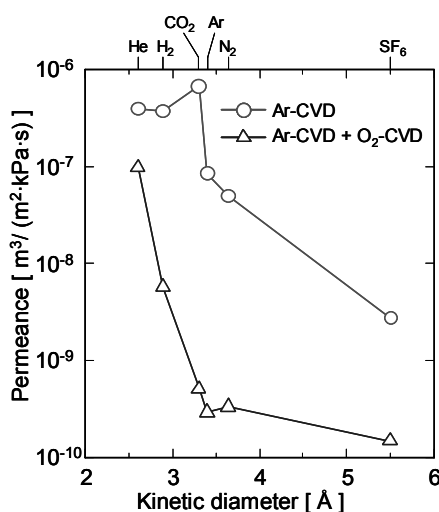


Fig. 1 Kinetic diameter dependency of single gas permeance at 25 °C.

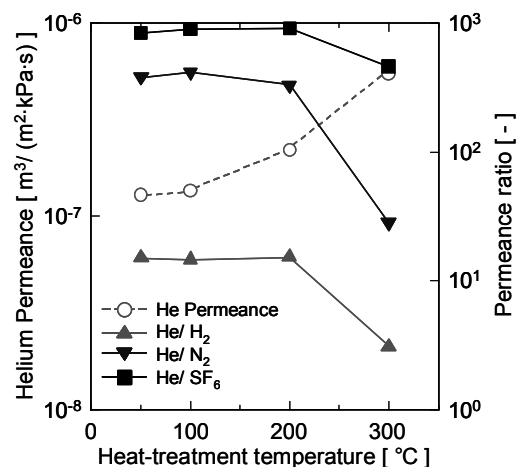


Fig. 2 Helium permeance and selectivity (at 50 °C) as a function of heat-treatment temperature.

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