



大気圧プラズマCVDによる 分子ふるいシリカ膜の常温常圧製膜法

広島大学 大学院工学研究科
化学工学専攻
助教 長澤 寛規

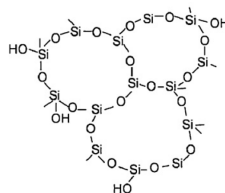
平成30年10月11日

分離工学研究室 – Separation Technology Lab. –		
◆ 教授 都留 稔了	(082-424-7714)	tsuru@hiroshima-u.ac.jp
◆ 准教授 金指 正言	(082-424-2035)	kanezashi@hiroshima-u.ac.jp
◆ 助教 長澤 寛規	(082-424-7719)	nagasawa@hiroshima-u.ac.jp
https://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/		

高純度製品の生産や環境有害物質の除去といった分離操作は、化学工業において重要なプロセスです。シリカ、チタニアなどの無機材料、および有機無機ハイブリッド材料を中心に、製膜法や評価技術の開発、透過・分離特性の評価を通じて、あらゆる膜分離プロセスの基礎から実用まで研究を行っています。また、ナノ～サブナノレベルの微小制限空間を、分離場としてだけでなく反応場としても注目しています。

製膜

- SiO₂, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-TiO₂
- organic/inorganic hybrid, ion-doped silica
- ゼルゲル法, 低温プラズマ (減圧, 大気圧)
- 細孔径制御



ガス分離

- 水素製造・精製, 水素/有機ガス分離
- CO₂/CH₄, CO₂/N₂
- オレフィン/パラフィン (C₃H₆/C₃H₈ etc.)

浸透気化・蒸気透過

- 有機物の脱水 (IPA, AcOH etc.)
- 有機混合物分離 (脂肪族/芳香族)

ナノろ過・逆浸透

- 過酷条件下 (高温, 塩素, 酸・アルカリ)
- 非水系分離 有機溶媒ろ過

膜型反応器

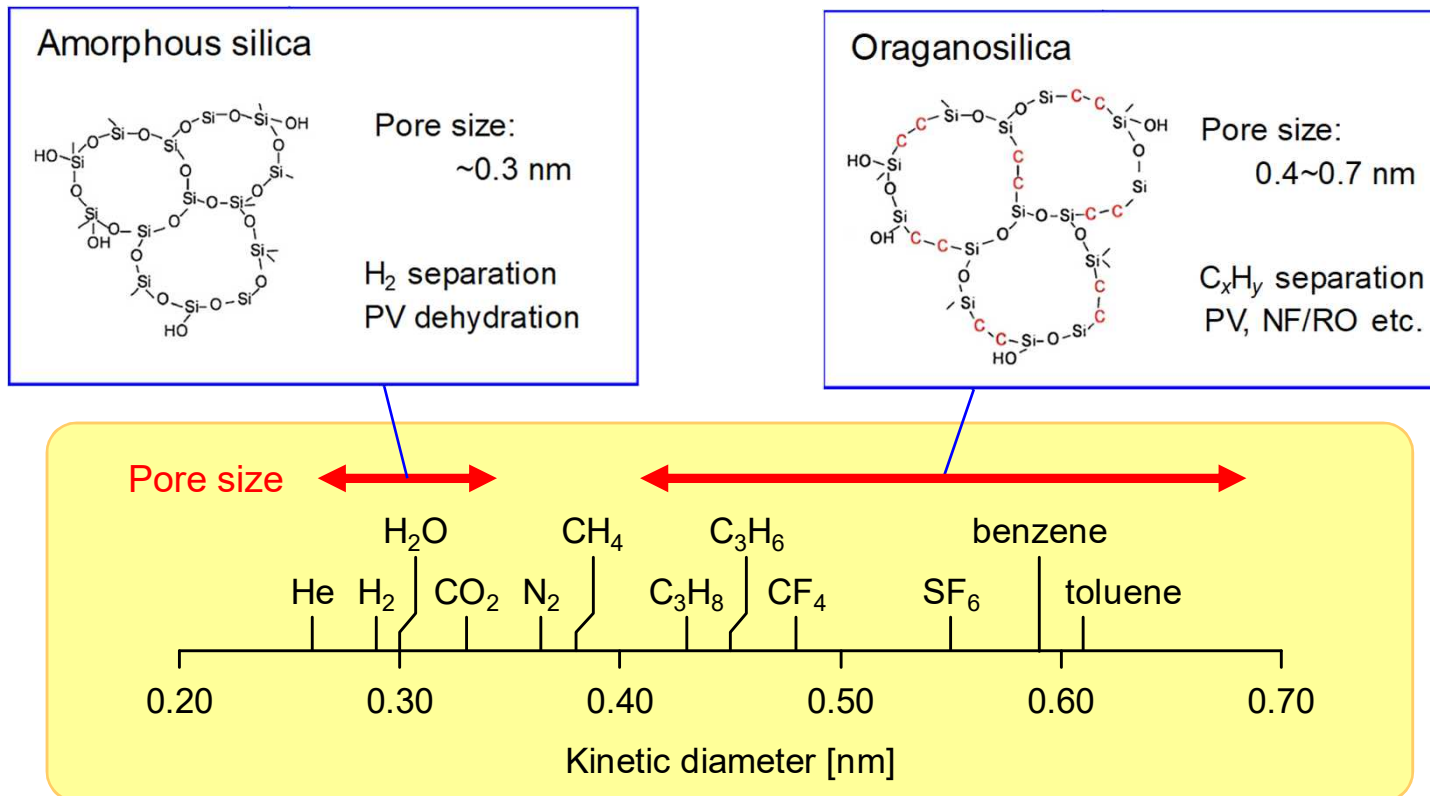
- バイモーダル触媒膜
- CH₄水蒸気改質
- 有機ハイドライド (メチルシクロヘキサン etc.)
- Cox-free H₂製造 (NH₃原料)

- 優れた耐熱性, 耐酸化性, 耐薬品性
- シリカネットワークが造る微細孔構造
- 多様な有機-無機ハイブリッド構造

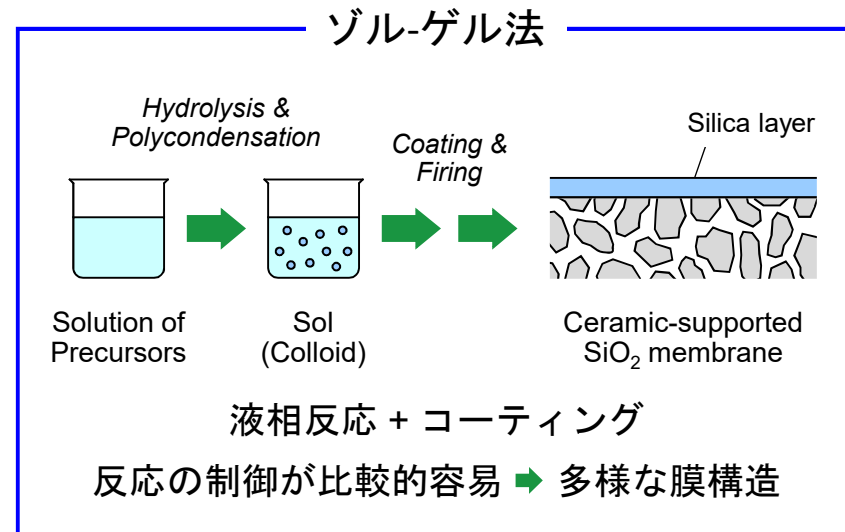
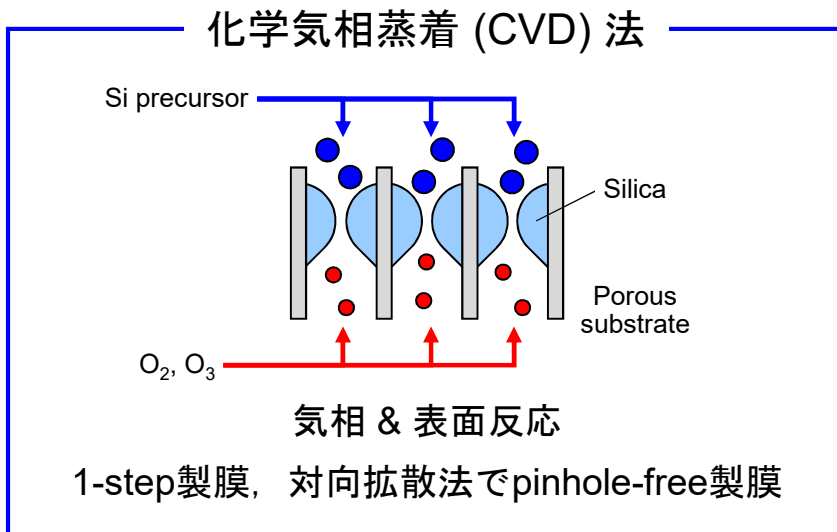
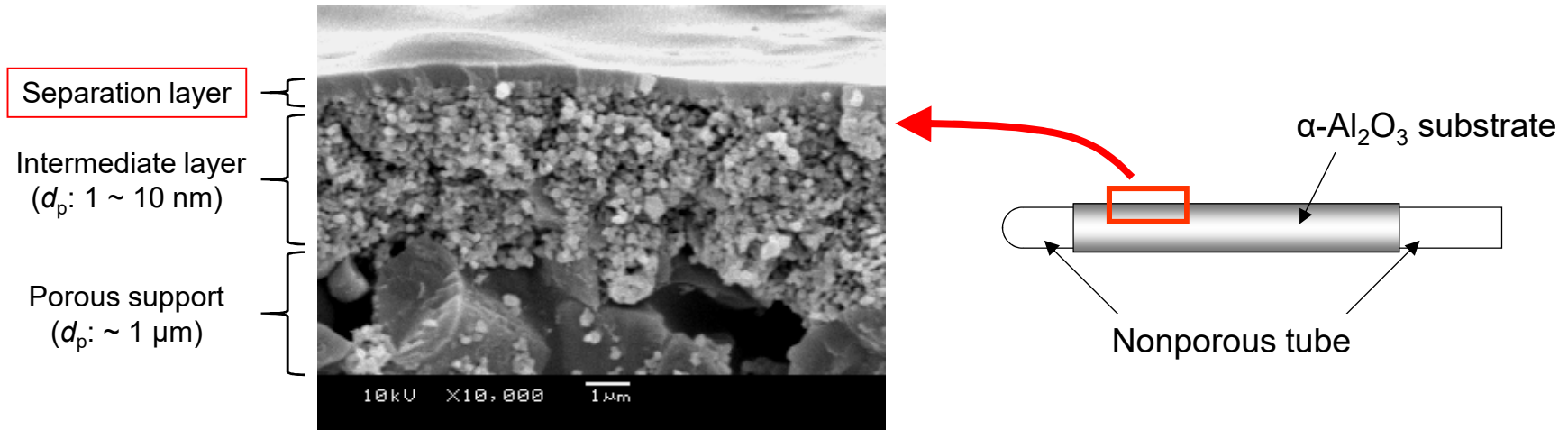
苛酷条件での分離

細孔径制御・親和性付与

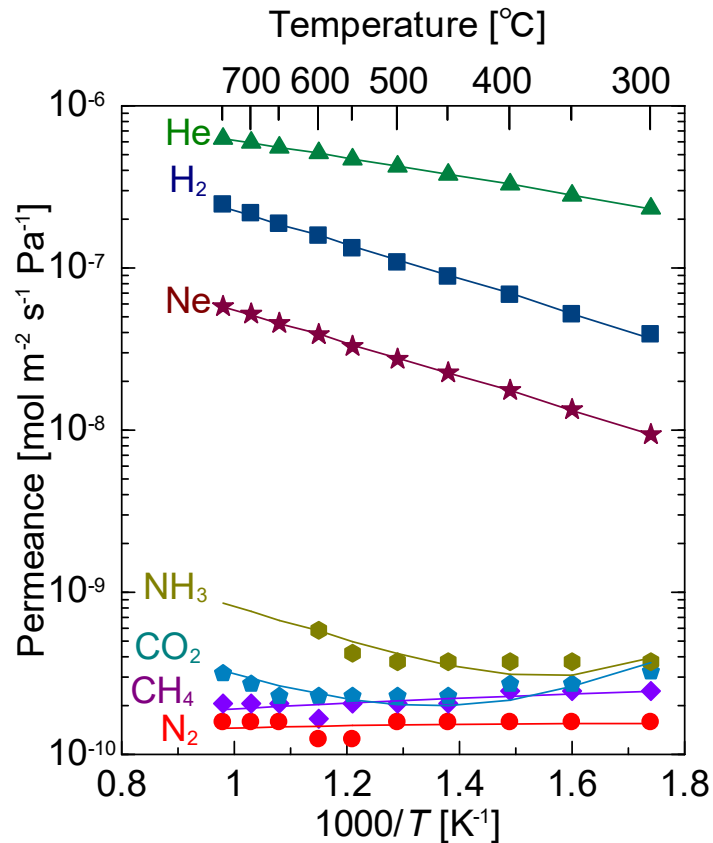
➡ 分子レベルでの分離



一般的なシリカ膜の製膜法



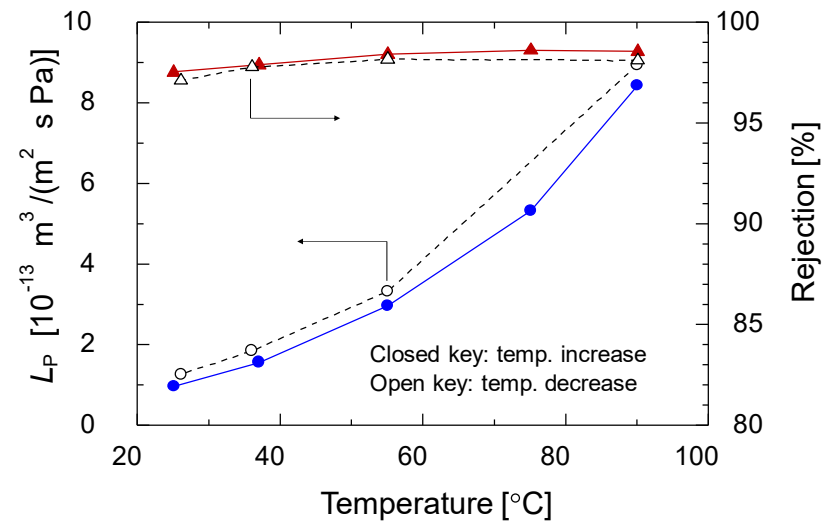
アモルファスシリカ水素分離膜



高い水素分離性 (H₂/N₂ ~ 1000)
超高温でのガス分離, 膜型反応器

M. Kanezashi *et al.* (2014).

Robust organosilica RO膜



世界初のセラミック系RO膜
極めて苛酷な環境でも安定

90°C 熱水中
次亜塩素酸 1000 ppm
耐酸・耐アルカリ

R. Xu *et al.* (2011).

■ 非平衡プラズマを援用したCVD法

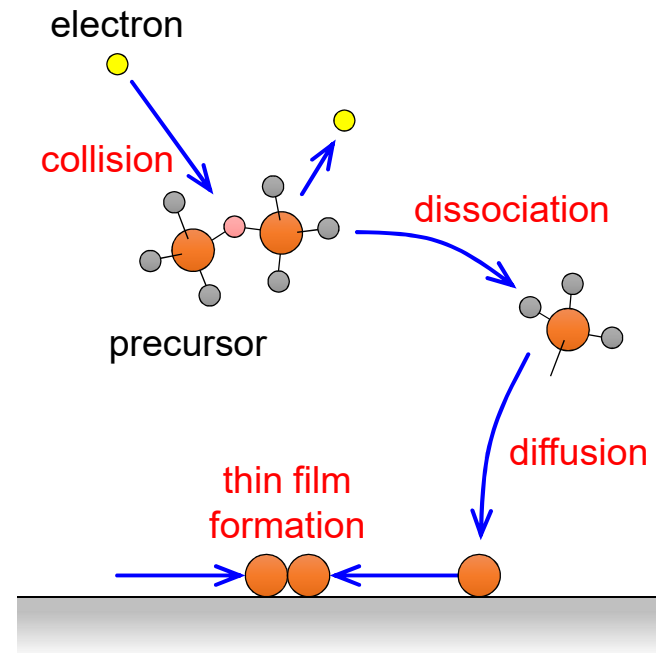
- 非平衡プラズマ: 電子温度は高いが, バルク温度は低い
- 放電 (主に高エネルギーな電子) により誘起された化学反応を利用

■ 特徴

- 均一かつ高密度な薄膜
- 基材との密着性が高い
- 低温製膜 (室温~数百°C)

■ 無機薄膜製膜への利用

- ハードコーティング (SiO_2 , DLC)
- 低誘電率薄膜 (SiCOH)
- 光学薄膜 (SiO_x , SiN_x)



シリカをはじめとする無機膜の低温製膜への応用が期待できる

減圧プラズマによる高選択性膜の製膜

シリカ前駆体やプラズマガス組成による透過特性の制御

2-step PECVDや低温熱処理 (200~300°C) による透過特性の向上

アモルファスカーボン膜への展開

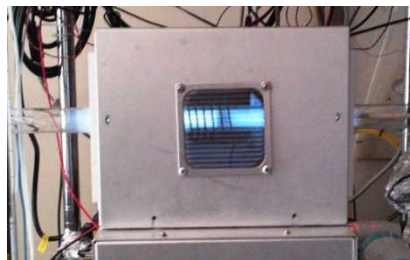
T. Tsuru *et al.*, *Chem. Commun.* (2011). H. Nagasawa *et al.*, *J. Membr. Sci.* (2013). H. Nagasawa *et al.*, *Sep. Purif. Technol.* (2014).
H. Nagasawa *et al.*, *J. Membr. Sci.* (2015). H. Nagasawa *et al.* *RSC Adv.* (2016).

大気圧プラズマを用いた製膜システムの構築

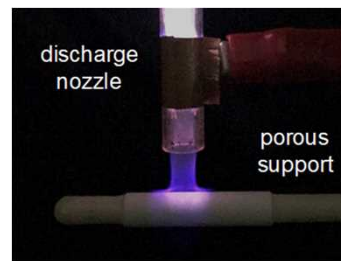
製膜機構の解明と好適な製膜条件の探索

多様な前駆体を用いた膜構造の制御

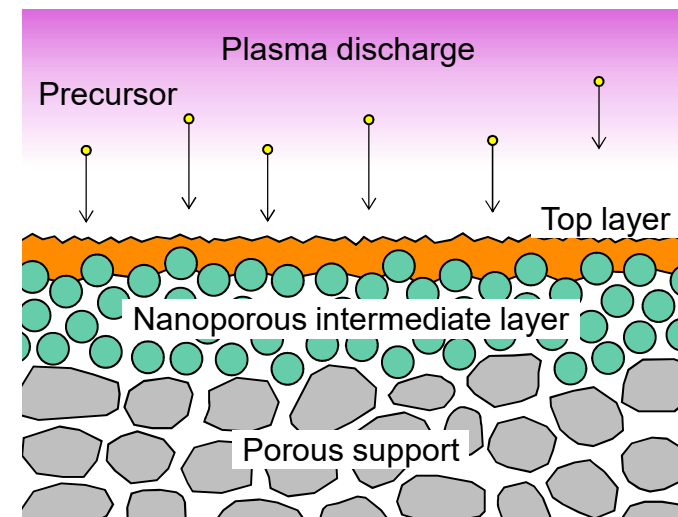
H. Nagasawa *et al.* *J. Membr. Sci.*, (2017).
H. Nagasawa *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, *in press.*



Vacuum plasma



Atmospheric pressure plasma



Scheme of the membrane preparation via PECVD

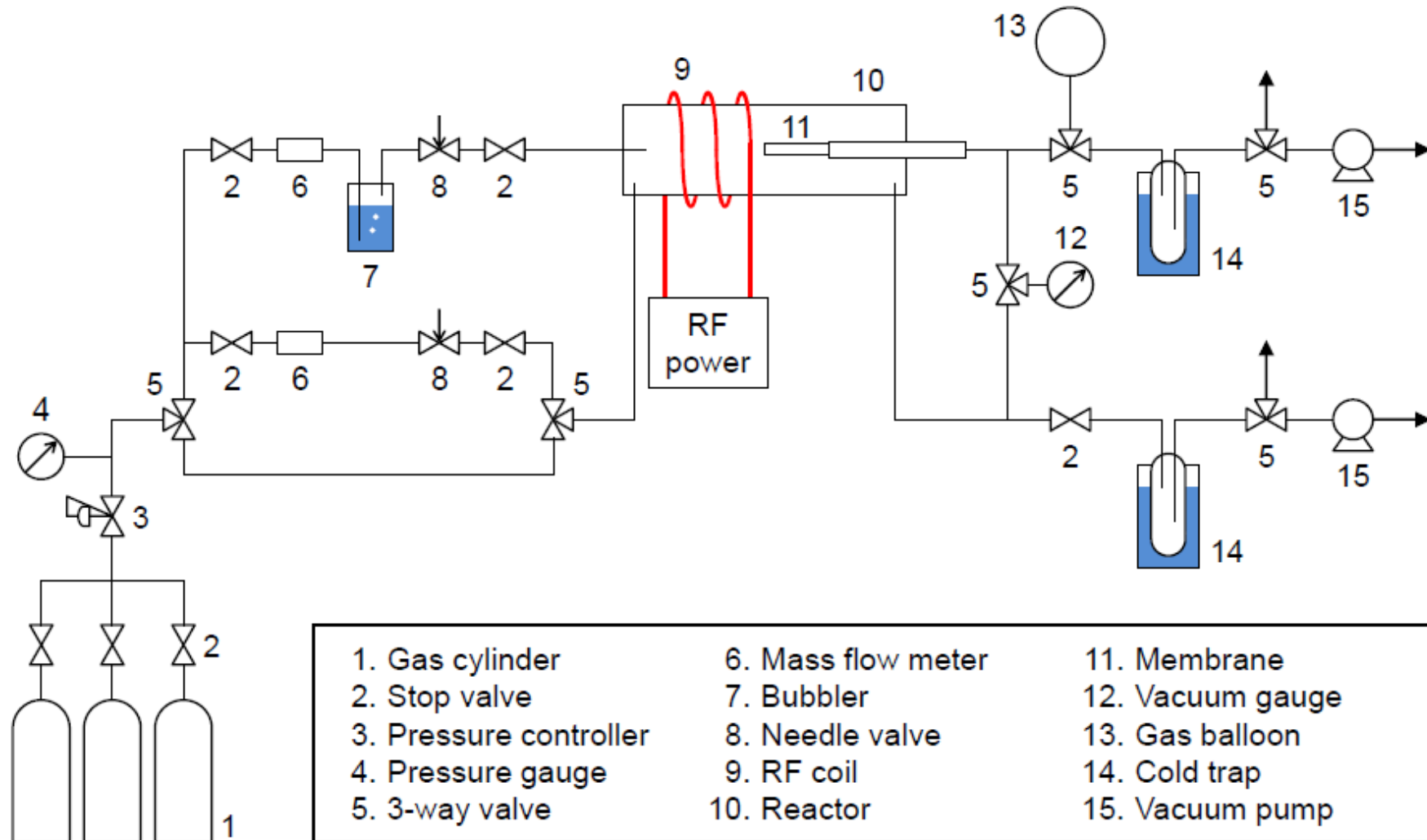
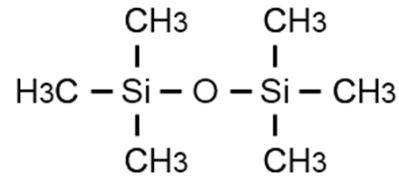


Fig. Scheme of plasma enhanced CVD and in-situ gas permeance measurement equipment

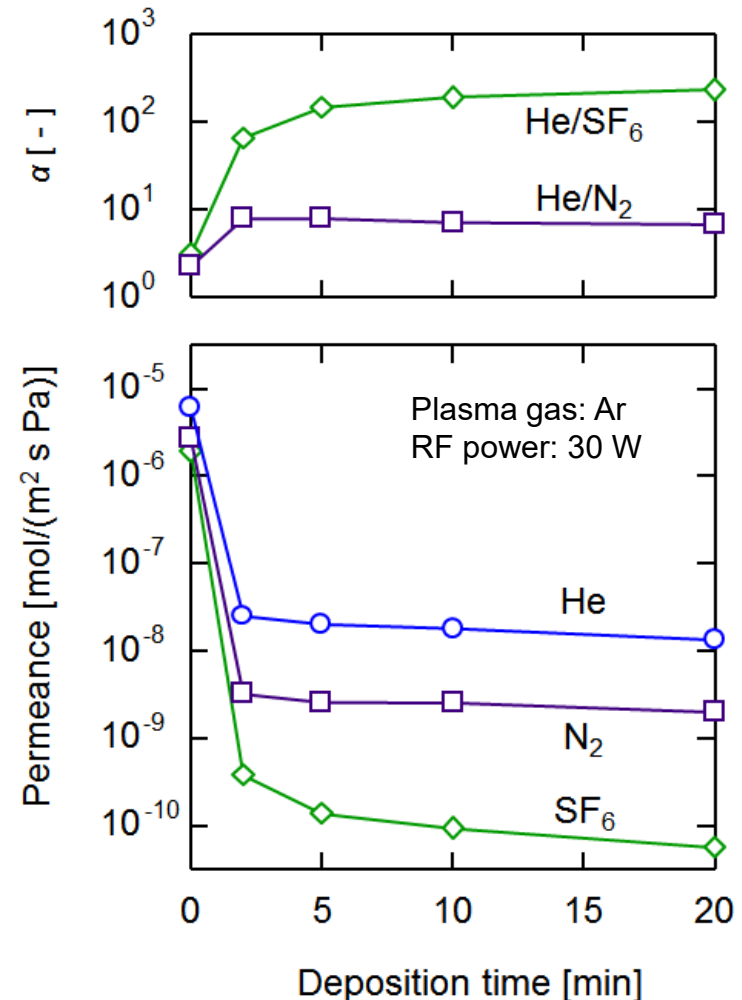
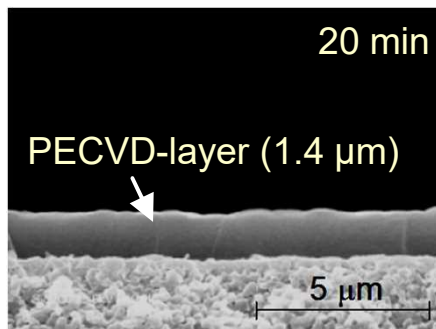
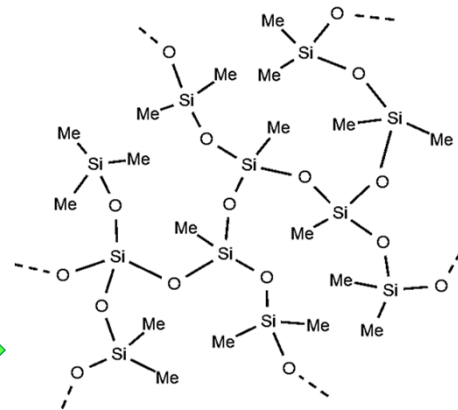
PECVDによるシリカ系分離膜の製膜

シリコン前駆体



hexamethyldisiloxane
(HMDSO)

プラズマ重合
(ネットワーク形成)



短時間で高選択な分離層を形成可能

Gas permeances and permeance ratios at 25°C as a function of deposition time.

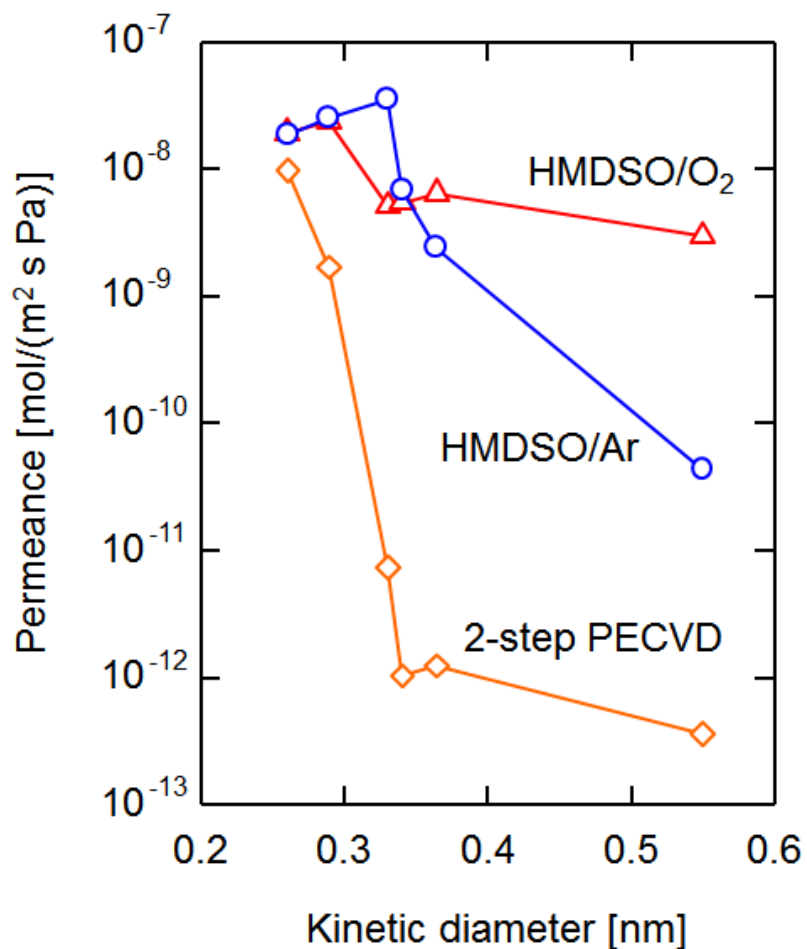
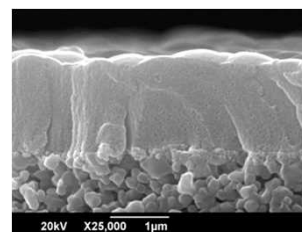
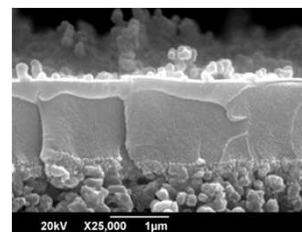


Fig. Kinetic diameter dependence of gas permeance at 25°C. RF power: 30 W, Depo. time: Ar-CVD 10 min + O₂-CVD 5min.

2-step PECVD法



Arキャリアで連続層を形成

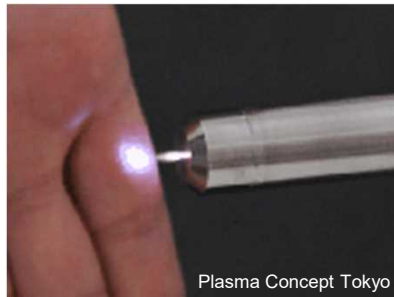


連続層上にO₂キャリアで無機的なシリカ層を形成

極めて高い分子ふるい性

	He/H ₂	He/N ₂	He/SF ₆
2-step	5.8	7,800	27,000
Ar-CVD	0.73	7.7	420
O ₂ -CVD	0.82	3.0	6.4

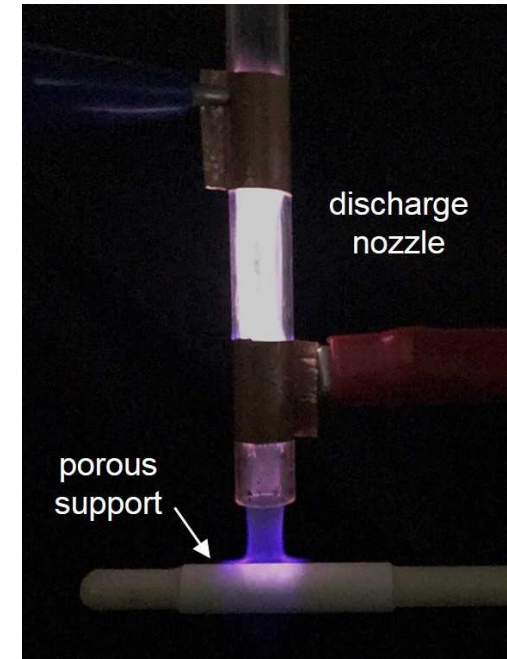
大気圧非平衡プラズマ



- 熱的に非平衡
 - ➔ 電子温度 \gg ガス温度
 - 低温プラズマ
- 大気圧で定常な放電
 - ➔ 高密度, 高反応性
 - ➔ 真空系が不要

大気圧プラズマCVD

- プラズマ反応を用いた製膜
 - ➔ 低温製膜
 - 熱ダメージの抑制
- 高い反応活性
 - ➔ 高速製膜
 - ➔ 高密度架橋, 緻密膜
- 実装性
 - ➔ 連続処理, 大面積化
 - ➔ 複雑な形状への製膜



適用例: 表面保護膜 (SiO_2), 反射防止膜 (Si_3N_4) など

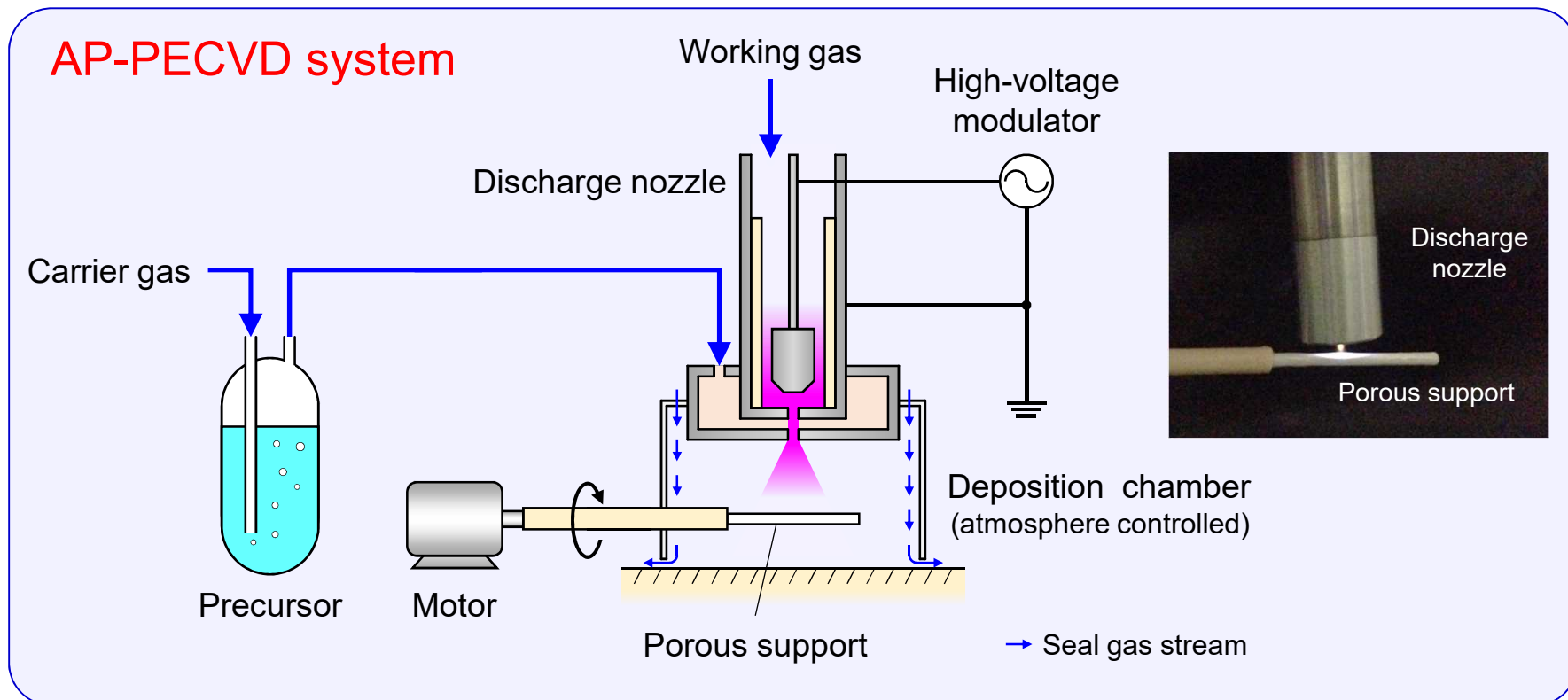
大気圧プラズマCVD法は,

- 常温・常圧, ワンステップで薄膜製膜が可能なドライコーティングプロセス
- 穏和な条件で薄膜製膜を行うため, 高分子樹脂へのコーティングが可能

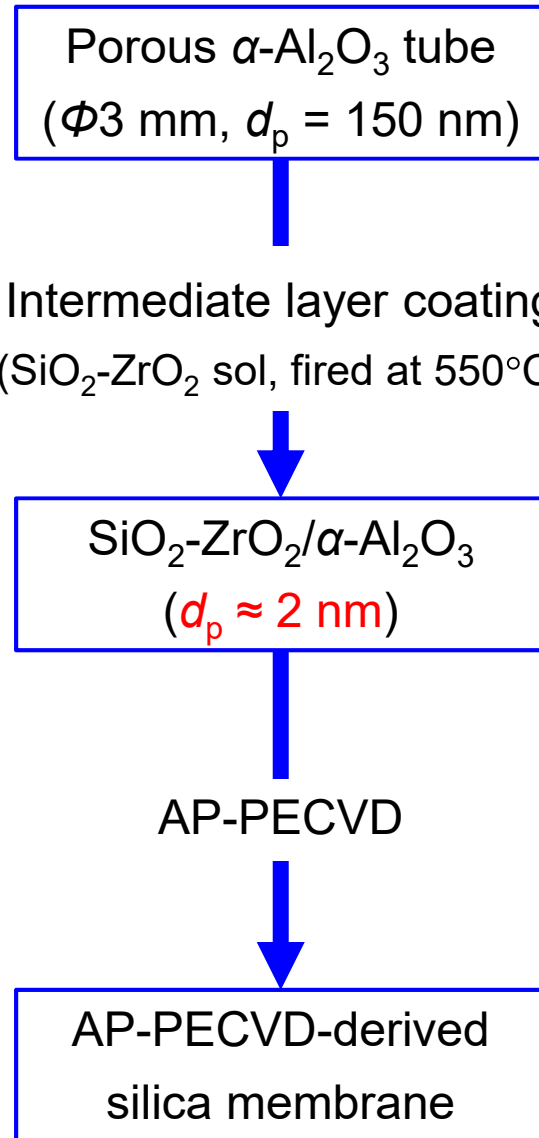
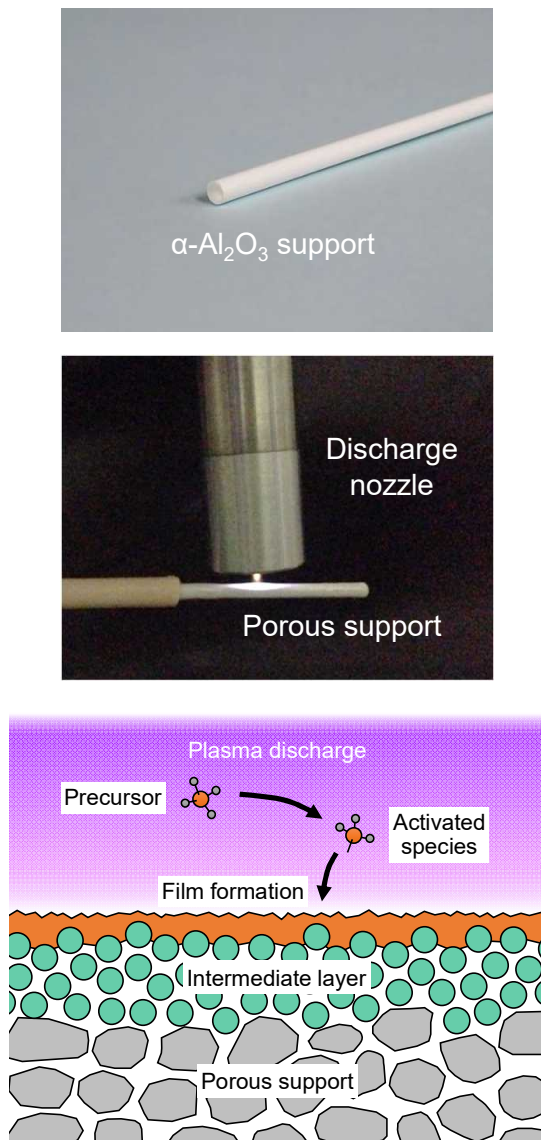
大気圧低温プラズマ

減圧プラズマと異なり真空排気系が不要
放電圧力が高く**活性種が高密度**に生成

製膜に用いられた例が無く
全く新しい製膜法



大気圧プラズマCVDによる製膜法



Precursor

CC(C)(C)OSi(C)(C)C
HMDSO

1,5-cyclooctadiene (COD)

CC(C)C[Si](C)C
triethylsilane (TES)

Plasma-working gas

Ar (monoatomic)

$\left. \begin{array}{l} \text{O}_2/\text{Ar} \\ \text{N}_2/\text{Ar} \end{array} \right\}$ (diatomic)

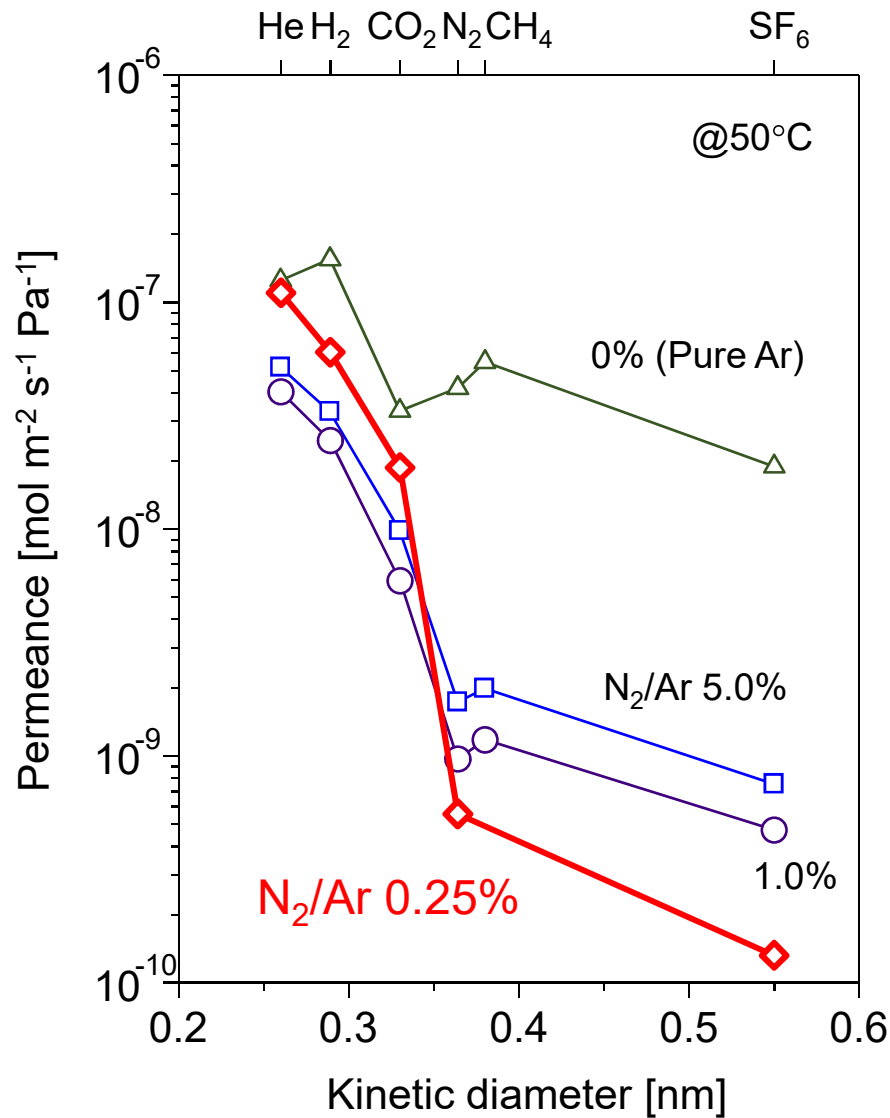


Fig. Single gas permeances at 50°C for AP-PECVD membranes as a function of kinetic diameter of permeating gases.

気体分離性を有するシリカ膜を
常温常圧で製膜可能

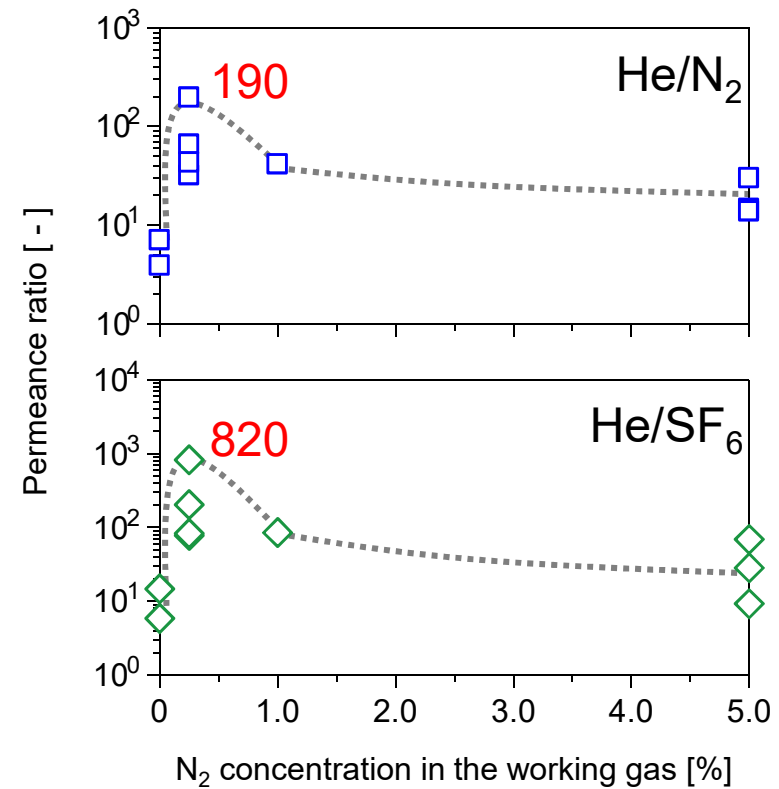


Fig. Permeance ratios at 50°C for AP-PECVD membranes as a function of N₂ concentration in the working gas.

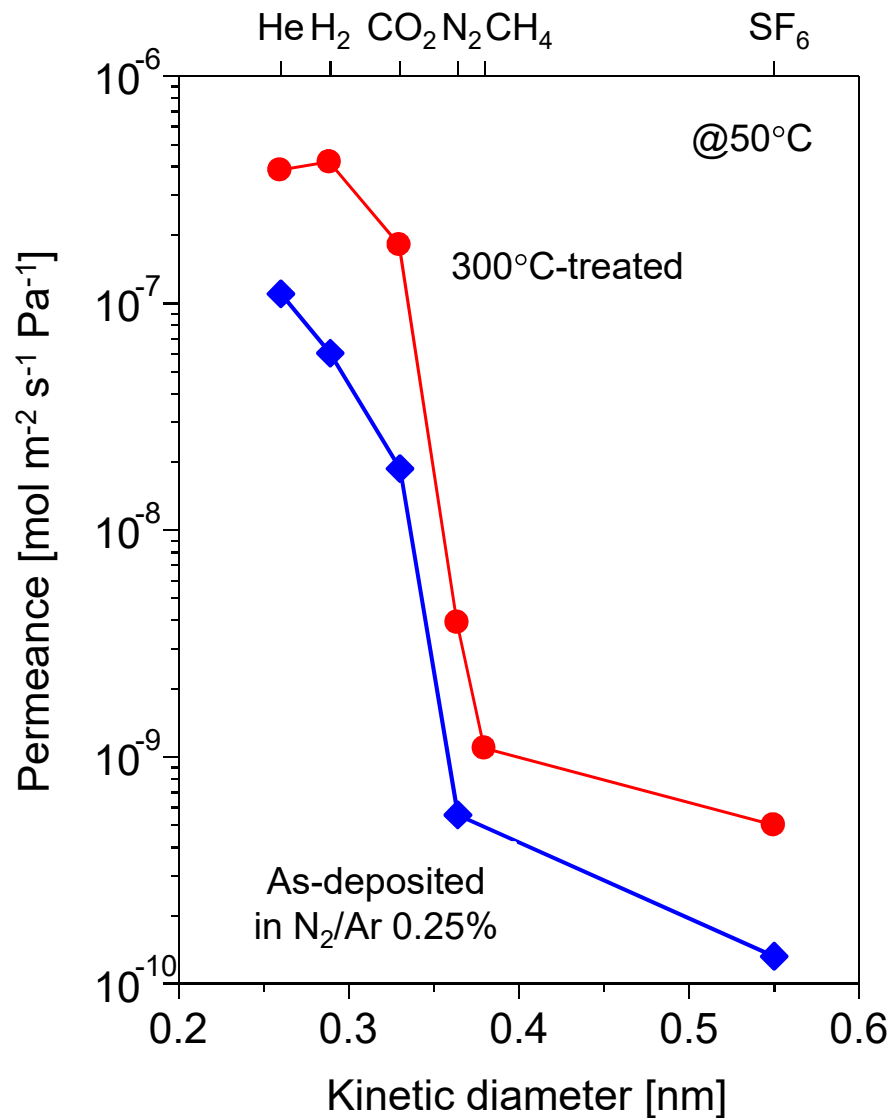


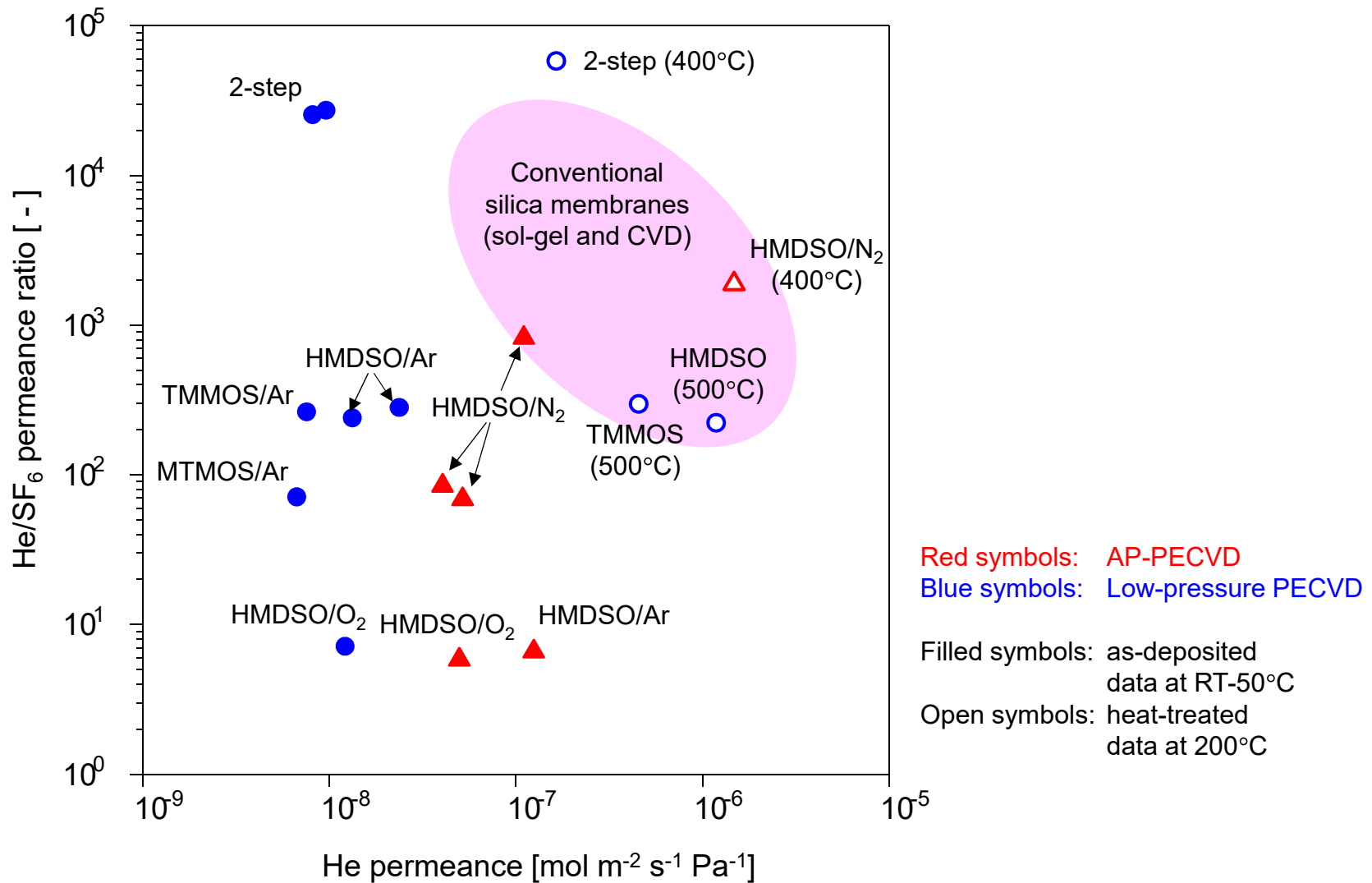
Table Gas permeance ratio.

	As-deposited	300°C-treated
He/N ₂	196	99
He/SF ₆	820	770
CO ₂ /N ₂	33	46
CO ₂ /CH ₄	-	165

- 大気圧プラズマCVD膜はCO₂透過選択性に優れている。
- 熱処理により, CO₂透過率および選択性の更なる向上が可能。

Fig. Single gas permeances at 50°C for AP-PECVD membranes as a function of kinetic diameter of permeating gases.

プラズマCVDシリカ膜の気体透過特性のまとめ



大気圧プラズマCVD法により高透過選択性シリカ膜を常温常圧で製膜可能

- 従来のゾルゲル法や熱CVD法では、シリカ膜の製膜に高温工程 (300~600°C) を伴う。
- 減圧プラズマCVD法により製膜温度の低温化が達成された。
ただし、製膜には真空設備が必要。
- 本技術では、**大気圧プラズマ**を反応場として製膜を行うため、常温常圧で分子ふるい性を有するシリカ膜を製膜可能である。
簡便な製膜設備 (**コストダウン**)
有機材料とのハイブリッドによる**更なる高機能化**

新技術の特徴

本技術の特徴は、従来高温工程が必要だったシリカ膜の製膜を
常温常圧かつワンステップのドライプロセスで可能にした点にある。
その結果、製膜工程が大幅に簡素化され、シリカ膜の製膜コストを
大幅に低減可能と思われる。

想定される用途

- 水素分離や二酸化炭素分離をはじめとする各種ガス分離
- チタニア等の各種セラミック膜の製膜への応用

- 現在，水素分離や二酸化炭素分離について実用レベルの透過選択性を達成可能な段階まで開発済み。ただし，実験室レベルの製膜のため，大面積化やモジュール化の点で検討が必要である。
- 今後，気体分離のみならず，浸透気化・蒸気透過や，水系・非水系ろ過など，様々な分離系への応用に向けた試験を行う。
- 様々な分離系への応用に向けては，分離系に応じた細孔径の制御技術の確立も必要であると思われる。

- 膜の大面积化やモジュール化に共同で取り組んでいただける企業、分離膜に限らずセラミック薄膜の常温常圧ドライ製膜に関心のある企業との共同研究を希望。
- 気体分離をはじめとする分子分離への展開を考えている企業には本技術の導入が有効と思われる。

発明の名称： 気体分離フィルタの製造方法

出願番号： 特願2016-14990

公開番号： 特開2017-131849

出願人： 広島大学

発明者： 都留 稔了, 長澤 寛規, 金指 正言