様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月 １９ 日現在

機関番号：１５４０１
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2013～2014
課題番号：２５８２０３８２

研究課題名（和文）プラズマ化学気相蒸着法によるダイヤモンドライクカーボン分子ふるい膜の創成

研究課題名（英文）Fabrication of Diamond-Like Carbon Molecular Sieve Membrane via Plasma-Enhanced CVD

研究代表者
長澤　寛規（Nagasawa, Hiroki）

広島大学・工学（系）研究科（研究院）・特任助教

研究者番号：３０６３３９３７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はダイヤモンドライクカーボン（DLC）薄膜を分離活性層とする新規な分子ふるい膜の創出を目指すものである．ナノ細孔を有するチタニア及びシリカジルコニア多孔質支持体上にプラズマ化学気相蒸着法（PECVD）でDLCの蒸着を行い，その気体透過性の評価を行った．得られた膜は，He/N2，He/CF4およびHe/SF6選択性がそれぞれ28.8，619，1030倍を示す分子ふるい的な特性を示した．本研究は，PECVDによるDLCふるい膜の可能性を初めて明らかにしたものである．

研究成果の概要（英文）：Diamond-like carbon-based molecular sieve membranes were successfully synthesized on porous TiO2 and SiO2-ZrO2 substrates via a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at room temperature. The membranes exhibited high permeselectivity for H2/N2 (28.8), H2/CF4 (619), and H2/SF6 (1030) with an excellent thermal stability. The results showed that PECVD is promising for the preparation of DLC molecular sieve membranes for gas separation.

研究分野：膜工学

キーワード：プラズマ化学気相蒸着法　ダイヤモンドライクカーボン　分子ふるい膜

１．研究開始当初の背景

アモルファスカーボン膜は，数オングストロームの微細孔を有し，分子ふるい効果により高分子膜を凌ぐ高い気体分離性を示すことが知られている．また，無機膜は耐熱性や耐薬品性に優れており，高分子膜の使用が困難な高温での気体分離や有機蒸気分離への応用が期待されている．アモルファスカーボン膜は，前駆体となる高分子膜を数百度の高温で炭化させることによって製膜可能であるが，高温で融解しない熱硬化性高分子を用いることが必要となるため，前駆体に制約がある．また，アモルファスカーボン膜の多くは機械的強度に問題があり，実用化にはその向上が求められる．本研究では，プラズマ気相蒸着法（PECVD）によりアモルファスカーボンの一種であるダイヤモンドライクカーボン（DLC）を作製する技術に注目し，これをアモルファスカーボン分離膜の低温製膜に応用することとした．しかしながら，ガスバリアや保護膜を目的とした DLC 薄膜は広く実用化されているが，DLC 薄膜を気体分離膜に応用した例は報告されていない．本研究では，ナノメートルオーダーの細孔を有する多孔質支持体上に PECVD により DLC 薄膜を製膜することにより，DLC 薄膜を分離活性層とする新規な DLC 分子ふるい膜の創成を目指す．

２．研究の目的

本研究は，DLC 薄膜を分離活性層とする新規な分子ふるい膜の創出を目的とするものである．本研究では，PECVD を用いて多孔質支持体上に DLC 薄膜を直接製膜する（図 1）ことにより，高選択性と高透過性を合わせ持つ DLC 分子ふるい膜を得る方法を提案する．炭素原料やキャリアガス，プラズマ出力などの製膜条件が気体透過特性をはじめとする DLC 分子ふるい膜の性状に及ぼす影響を明らかにすることにより，細孔径制御および表面特性制御を可能とする．最終的には，製膜機構を明らかにするとともに製膜条件の最適化を行い，PECVD 法による DLC 分子ふるい膜の製膜技術を確立することを目標とする．

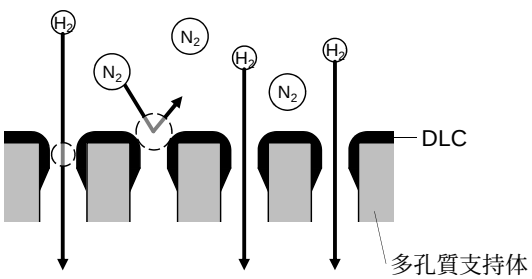

図 1　DLC 分子ふるい膜の概念図.

３．研究の方法

本研究では（1）種々の構造および特性を有する多孔質支持体をゾルゲル法で作製し，（2）それらの多孔質持体上に PECVD 法により DLC 薄膜の製膜を行う．具体的には，チタニアゾルおよびシリカジルコニアゾルを用いてゾルゲル法により 1-5 nm の細孔径を種々の多孔質支持体を作製し，それらの支持体を用いて，前駆体の種類，供給量，および濃度，プラズマ生成時の電源出力，支持体の細孔径の影響を検討する．得られた膜の評価として，（3）作製した膜の気体透過特性を評価することにより，多孔質支持体の構造および特性，DLC 薄膜の製膜条件が気体透過特性に及ぼす影響を明らかにする．最終的には，多孔質支持体および DLC 薄膜の製膜条件の最適化を行い，高い分離性能を有する気体分離膜の製膜技術を確立する．

４．研究成果

平成 25 年度は，多孔質支持体の構造制御として，アルミナ多孔質支持体上にチタニアゾルおよびシリカジルコニアゾルを用いてナノ細孔を有する中間層の作製を行い，チタニアゾルでは細孔径 5 nm，シリカジルコニアゾルでは細孔径 1-2 nm の中間層を得た．得られた中間層に，前駆体としてヘキサンを用いて PECVD を行い，DLC 膜を作製した．プラズマ出力を 30-60 W の範囲で変化させて製膜を行った結果，プラズマ出力の増加とともに DLC 層の架橋密度が増加し，選択性が向上することが確認された（図 2）．また，細孔径の異なる支持体に製膜を行った結果，細孔径の大きなチタニア中間層では選択性を有する膜が得られず，中間層の細孔径が DLC 膜の製膜性に影響を及ぼすことが明らかとなった（図 3）．また，得られた DLC 膜は，室温蒸着で作製したにも関わらず 300 度の高温においても高い安定性を示すことも確認した．

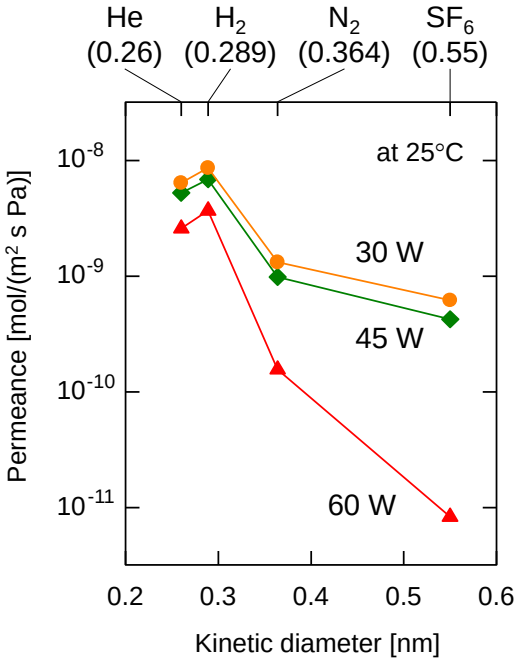

図 2　DLC 膜の気体透過性に及ぼすプラズマ出力の影響.

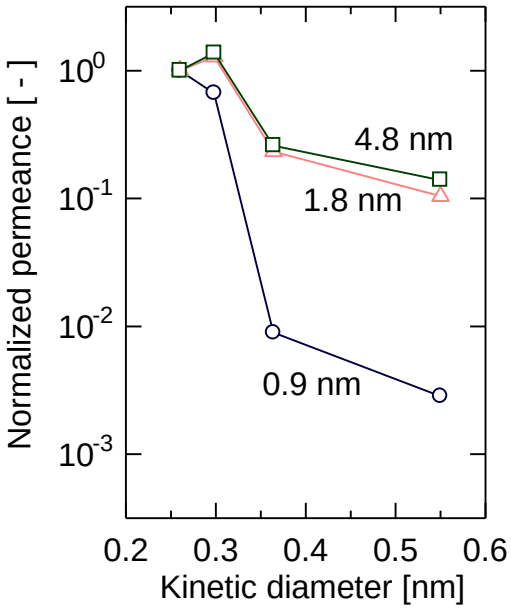

図 3　DLC 膜の気体透過性に及ぼす基材細孔径の影響.

平成 26 年度は，新たな前駆体として，分子内に二重結合を有するプロピレンを用いた製膜を行った．その結果，プロピレンを用いた膜は高い He/N_2 選択性を示し，ヘキサンを用いた場合に比べて強い分子ふるい性を有する膜を製膜できる可能性が示された（図 4）．これは，プラズマ反応によって二重結合が開裂することで重合反応が促進されて，より緻密な分離層が形成されたものと考えられる．

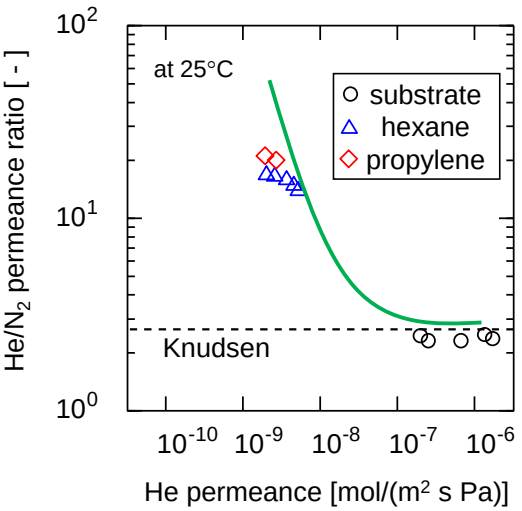

図 4　ヘキサンおよびプロピレンで作製した DLC 膜の He 透過率と He/N_2 選択性に関するトレードオフ

さらに，DLC 膜の透過性向上を目指して，熱処理の有効性を検討した．不活性雰囲気下で熱処理を行った結果，DLC 層の部分的な熱分解によって，He 等の分子径の小さいガスが透過できる細孔が新たに生成し，透過率および選択性の向上が可能であることを確認した．様々な温度で熱処理を行った結果，分離性を維持した状態で透過性を向上できる最適な温度は 400 度であること，それ以上の温度では熱分解が過剰に進行し，分離性が急速に失われることを明らかにした（図 5）．

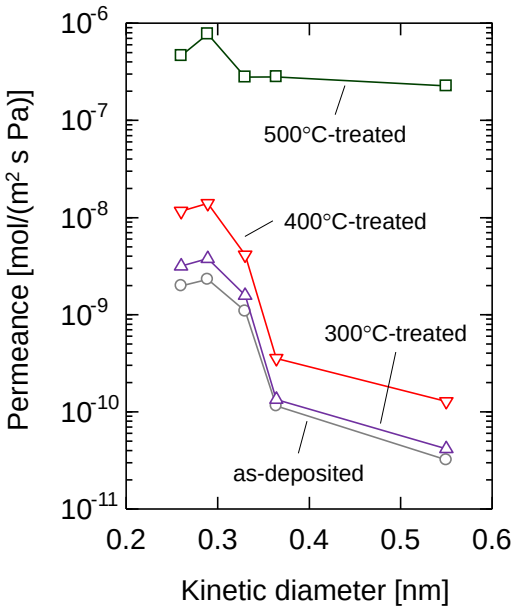

図 5　DLC 膜の気体透過特性の及ぼす熱処理の影響に関する検討.

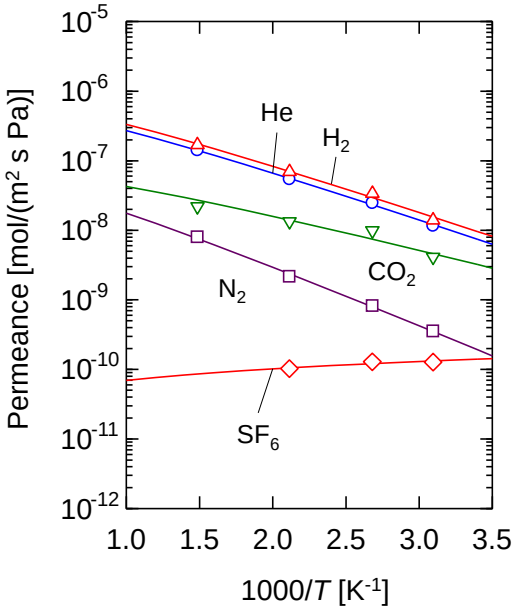

図 6　DLC 膜における気体透過率の温度依存性.

また，気体透過率の温度依存性から，He や H_2，N_2，CO_2 は透過率が温度と共に上昇する活性化拡散を示すのに対し，SF_6 は温度依存性がほとんど見られない Knudsen 拡散の傾向を示すことを確認した．各透過分子の分子径を考慮すると，He や H_2，N_2，CO_2 は DLC によって

形成された緻密相を拡散して透過しているのに対し，SF_6は蒸着物間にわずかに存在する欠陥等の間隙をすり抜けて透過していることが示された．これらの結果から，PECVD で作製した DLC 膜はおよそ 0.5 nm の細孔を有する分子ふるい的な膜であることを明らかにした（図 6）．

最終的に 200 度における He 透過率が 10^{-7} mol/m^2 s Pa，He/SF_6選択性が 2000 を超える DLC 膜の作製に成功し，PECVD による DLC 膜の製膜が実現可能であることが明らかとなった．

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 0 件）

〔学会発表〕（計 6 件）

1) Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-enhanced CVD-derived amorphous carbon membranes and their permeation characteristics, AMS9, 2015/7/19-21, Taipei, Taiwan.
2) Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Preparation of a-C molecular sieve membranes via plasma-enhanced CVD, AIChE Annual Meeting, 2014/11/16-20, Atlanta, GA, USA.
3) 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, プラズマ CVD アモルファスカーボン膜の分子ふるい特性, 化学工学会第 46 回秋季大会, 2014/9/17-19, 九州大学, 福岡.
4) Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-enhanced CVD-derived amorphous carbon membranes for molecular sieve separation, 10th International Congress on Membrane and membrane Processes, 2014/7/20-25, Suzhou, China.
5) 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, ダイヤモンドライクカーボン膜のプラズマ CVD 製膜および透過特性評価, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013/9/16-18, 岡山大学, 岡山.
6) Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Preparation of amorphous carbon membranes by plasma-enhanced chemical bapor deposition and their gas permeation characteristics, AMS8, 2013/7/16-19, Xian, China.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者

長澤 寛規　（NAGASAWA HIROKI）
広島大学・大学院工学研究院・特任助教
研究者番号：３０６３３９３７

(2)研究分担者
（　　）

研究者番号：

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：