

プラズマ励起 CVD 法を用いたサブナノ細孔を有する ハイブリッド薄膜の創製と分離膜への応用

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 佐光貞樹

Separation Membrane Application of Sub-Nanoporous Hybrid Thin
Films Grown by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Method

Sadaki Samitsu

Research and Services Division of Materials Data and Integrated System,
National Institute for Materials Science

プラズマ励起化学蒸着法(PECVD 法)を用いてサブナノ孔を持つカーボン分離膜を作製した。PECVD 法により、フレキシブルな多孔質高分子基材上にカーボン膜を直接蒸着できた。窒素含有モノマーを原料に使うと、逆浸透膜として利用可能な親水性のナノカーボン多孔質膜が得られた。加圧ろ過試験では、塩化マグネシウムと塩化ナトリウム水溶液に対して 95% 以上の阻止率が実現できた。カーボン膜の平均細孔径は水分子のサイズよりも大きく、水和したナトリウムイオンのサイズよりも小さいことが分かった。

Sub-nanometer porous carbon membranes were prepared on porous polymer supports using a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method. Nitrogen-containing hydrocarbon monomer gave a hydrophilic nanoporous carbon membrane applicable as a reverse osmosis membrane. They showed high salt rejection of more than 95 % for both aqueous solutions of magnesium chloride and sodium chloride under applied pressure. Average radius of the pore size distribution was larger than that of water molecule and smaller than that of hydrated sodium ion.

1. はじめに

カーボン材料は、力学強度が強い・耐熱性が高い・耐薬品性が良いといった優れた材料特性を持ち、新素材として期待を集めている。材料科学分野では、フラーレン・カーボンナノチューブ・グラフェン・ダイヤモンドライクカーボンといった多彩なナノカーボン材料が開発され、その利用可能性が幅広く研究されている。分離膜用途でもカーボン材料への期待は高く、ナノカーボン材料を使った分離膜が作製されている。学術論文では、無機多孔質支持体上にナノカーボン薄膜を自己支持した分離膜サンプルを使い、液体中のナノ粒子や大きな色素分子の選択分離、無機ガスの選択透過挙動が報告されている¹⁻⁵⁾。海水淡水化や生活水の再生といった実用途では、液体中の無機イオンや有機低分子の逆浸透特性が重要になる。これらの機能発現には 1 nm 以下のサブナノ細孔・膜の大面积化・膜強度と耐久性が必要で、カーボン分離膜のさらなる性能向上が求められている^{6,7)}。

ナノカーボン材料を積層する従来法では 1 nm 以下の細孔形成は難しく、サブナノ細孔の精密制御は大きな挑戦課題であった。支持体として使われている無機多孔膜は高価で脆

く、カーボン薄膜と接着性が低く、低開口率で有効膜面積が減少してしまうといった改善点も残っていた。そこで我々の研究グループでは、フレキシブルな支持膜上にカーボンナノ薄膜を直接成膜できる手法としてプラズマ励起化学蒸着法(PECVD)法に着目し、PECVD法を用いたナノカーボン分離膜の研究を進めてきた。

PECVD法は、気相に導入した原料分子をプラズマで分解し、反応性の高いラジカルを発生させることで基板上に薄膜を堆積する手法である。その利点として、(1)原料分子には化学反応性部位を必要とせず、C, H, N, Oに限定されない多様な元素からなる原料分子を選択できる、(2)真空成膜プロセスであるため、膜厚制御性が高く、20 nm以下の平滑な薄膜も作製しやすい、(3)モノマーや成膜条件を変えて順次成膜を繰り返すことで、組成の異なる多層薄膜を形成できるといった特徴がある。分離膜の作製法には、大面積で作製してもピンホールやミクロな亀裂といった欠点(欠陥)を含まない均質で緻密な膜構造が得られることが必要不可欠である。分子衝突が頻繁に起こるPECVD法は表面被覆性に優れ、凹凸の大きな多孔性支持体上にも欠点のない連続膜を形成することも大きな利点である。さらに、PECVD法を用いた室温下での直接成膜プロセスは簡素な製造工程である。PECVD法は工業的にも利用されており、大面積な連続プロセスに拡張可能な手法であることは、実用化にも大きな期待を抱かせる。

本研究では、PECVD法によるカーボン薄膜の成膜メカニズムを明らかにするとともに、成膜条件の最適化によってサブナノ孔カーボン分離膜を作製することを目的とした。高分子支持膜上にPECVD法で直接成膜したサブナノ孔カーボン薄膜は欠点がなく、高い開口率と大きな有効膜面積で無機イオンや有機小分子に対する優れた逆浸透特性を示し、海水淡水化や水再生プロセスでの活用が期待される。

2. 実験方法

プロピルアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, シグマアルドリッチ社 純度 $\geq 99\%$)をモノマーとしてPECVD法でカーボン薄膜を作製した。成膜装置の模式図を図1に示す。組成・物性評価試料の成膜には、シリコン基板もしくはガラス基板を使用した。カーボン分離膜は、相転換法で製膜した高分子支持膜上にPECVD法でカーボン薄膜を直接成膜することで作製した。逆浸透特性評価は、攪拌機構を付属したデットエンド方式の加圧ろ過装置を用いて、室温下で行なった。逆浸透特性評価用のろ過原水は、ビタミンB12(濃度1.0 mmol/L)を少量添加した MgCl_2 水溶液(濃度0.20 wt%)と NaCl 水溶液(濃度0.20 wt%)の2種類を用いた。ろ過面サイズは直径16 mm、印加圧力は2.0または4.0 MPaで行なった。

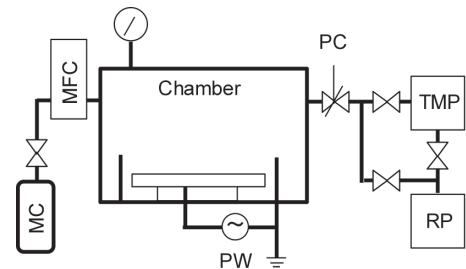


図1. PECVD成膜装置の模式図

3. 結果と考察

3.1 PECVD成膜

シリコン基板上に成膜したカーボン薄膜は試料中央(直径30mm領域)で同一干渉色を示し、均一膜厚の薄膜が得られた(図2)。光学顕微鏡観察でもテクスチャーのない平坦で均一な薄膜であることが確認できた。分光エリプソメトリで測定した結果、カーボン薄膜

の膜厚は 195 nm で、波長 589 nm の屈折率は 1.60 と求められた。シリコン基板と同様に、絶縁性基板にもカーボン薄膜を作製できる。ガラス基板上成膜したカーボン薄膜の断面をカラーコンフォーカル顕微鏡で測定すると、面内 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 以上の領域にわたって一定膜厚であることが確認できた。カーボン薄膜の膜厚は成膜時間に比例して増加した。成膜時間に対して膜厚をプロットしたグラフの傾きから成膜速度は 0.74 nm/s と求められた。

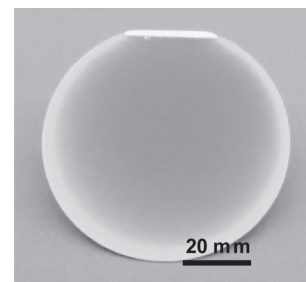


図2. シリコン基板上に成膜したカーボン薄膜の写真

3.2 親水性カーボン薄膜の化学構造

プロピルアミンから得られたカーボン薄膜の水接触角は 43° で、親水的な性質を示した。一方で、従来よく使用される飽和炭化水素(ここではその一例として、窒素元素を含まないプロパン)を原料として成膜を行なうと、得られたカーボン薄膜の水接触角は 95° と、非常に強い疎水性を示した。モノマー分子中の窒素原子の効果を調べるため、数時間にわたる長時間成膜で得た厚膜サンプルを用いて、PECVD 成膜カーボンの化学構造を元素分析、官能基定量、FT-IR、 $^{13}\text{C-NMR}$ で評価した。

プロピルアミンモノマーの組成比 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_1$ に対してカーボン薄膜の元素組成比は $\text{C}_3\text{H}_{4.7}\text{N}_{0.8}\text{O}_{0.4}$ となった。薄膜の水素比率はモノマーの 50% と大きく減少したが、窒素比率は 80% とわずかな減少にとどまった。さらに、カーボン薄膜はモノマーには含有されない酸素を窒素の 50% 含むことが分かった。水素比率の減少は、プラズマでモノマーを励起した時にモノマーのフラグメントから水素原子が優先的に脱離するためである。生じたラジカル同士の逐次反応で分子間結合が形成して薄膜が成長していると推測される。

カーボン薄膜の FT-IR スペクトルにはプロピルアミン由来の CH_3 と CH_2 、アミノ基ピークに加えて、たくさんの新しいピークが見られた。炭素の 3 重結合に由来する 2185 cm^{-1} のピーク、ニトリル基由来の 2240 cm^{-1} にピークに加え、 1645 cm^{-1} にはアミドの $\text{C}=\text{O}$ 基に由来する大きな吸収ピークが現れた。さらに、酸素を有する官能基として、アルコールの水酸基 (1138 cm^{-1} のブロードなピークと $3450, 3556 \text{ cm}^{-1}$ のショルダー) とにはカルボン酸の水酸基 (2735 cm^{-1}) が同定できた。

$^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトルには、11 ppm の CH_3 基のピークとともに、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) に由来する 27 ppm、44 ppm のピークがブロードに広がり重なったスペクトルとして観測され、さまざまな結合様式の炭素-水素結合が示唆された。

以上の結果から、窒素原子を含むモノマーを用いることで、カーボン骨格に窒素原子が導入されることにより、アミン、ニトリル、アミドといった極性の大きな官能基が生成し、同時にカルボン酸や水酸基、フェノール性水酸基といった酸素原子を含む極性官能基も生成することにより、親水的なカーボン薄膜が作製できることが分かった。

3.3 親水性カーボン薄膜の逆浸透特性

2 種類の塩溶液 (MgCl_2 および NaCl , 濃度 $0.20 \text{ wt}\%$) に対して、加圧ろ過装置で逆浸透膜特性を評価した(図 3)。ろ過圧力を 4.0 MPa まで増加していくと透過流束は線形に増加した。この結果に基づき、透過流束の低い逆浸透膜はろ過圧力を 4.0 MPa で、透過流束の速い逆浸透膜は 2.0 MPa (もしくは 1.0 MPa) でろ過特性の評価を行ない、ろ過圧力で規

格化した単位圧力当たりの透過流束で試料毎の比較を行なった。分離膜試料によって透過流束が対数的に変化するため、限られた時間で実験を効率的に行うためにこの実験手順を採用した。濃度 0.2 wt% 溶液の浸透圧は、 MgCl_2 で 0.01 MPa、 NaCl で 0.017 MPa である。塩溶液の浸透圧はろ過圧力の 5-10% 以下なので、浸透圧の効果は無視できる。浸透圧を考慮に入れると圧力は若干増加するが、安全のために流束を大きく見積らないよう補正は行わない。膜厚 100 nm 以上のカーボン薄膜を成膜した逆浸透膜では NaCl の阻止率は 100% と非常に高く、100 nm での NaCl 水溶液の透過流束は 2.0 MPa で 21.9 L/m²h であった。逆浸透膜の透過流束はカーボン薄膜の膜厚が薄くなるにつれて増加した。膜厚 15 nm のカーボン薄膜でも 2.0 MPa のろ過圧力に耐えることができ、 NaCl 水溶液の透過流束は 77.7 L/m²h まで増加した。 MgCl_2 阻止率は 100% と高かったが水和半径の小さな NaCl 阻止率は 82% まで低下した。カーボン薄膜をさらに薄くして膜厚が 5 nm になると、透過流束は大幅に増加し塩阻止率は急激に低下した。この結果は、カーボン薄膜の膜厚が薄すぎると、支持膜の細孔を完全に被覆できなくなったことを示唆する。詳細は省略するが、基材として使用する支持膜の細孔径分布(平均直径 d_0 、分散 σ)に対して $d_0 + 3\sigma$ 以上の膜厚で成膜すればよいことが分かっている。適切な成膜条件を選択することで、 MgCl_2 の阻止率が 95% 以上、且つ NaCl の阻止率も 95% 以上で、圧力差 0.1 MPa として換算した透過流束が 0.2 – 0.5 L/m²h である逆浸透膜を作製することができた。

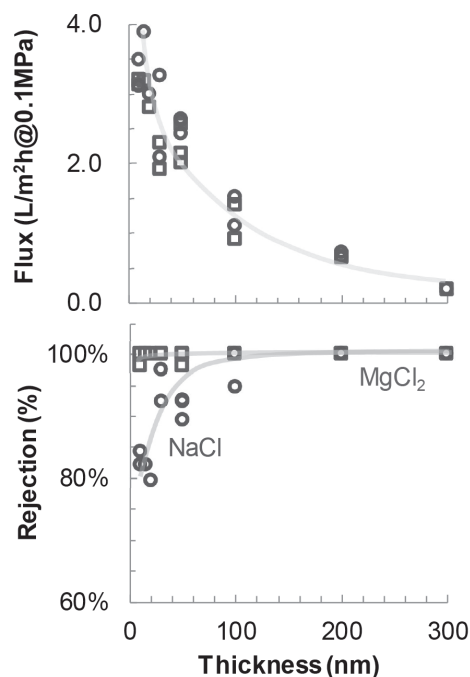


図 3. カーボン分離膜の逆浸透膜特性 (青□ : MgCl_2 , 赤○ : NaCl)

4. 結論

窒素原子を含むプロピルアミンを原料として PECVD 法を行なうと、親水性のカーボン薄膜が得られることが分かった。このカーボン薄膜は水の透過性能と同時に MgCl_2 や NaCl といった無機イオンに対する阻止性能を有し、逆浸透特性を発現できることが確認できた。

5. 謝辞

本内容は、物質材料研究機構 一ノ瀬泉グループリーダー(現 上席研究員)、藤井義久主任研究員(現 三重大学 工学研究科 分子素材工学専攻 准教授)との共同研究による研究成果である。また、本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会研究助成と独立行政法人科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業「センター・オブ・イノベーション(COI)プログラム」の支援を受けて行ったものである。本研究に携わっていただいた全ての関係者に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima, I. Ichinose, Science, 335, 444 (2012).

- 2) R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, *Science* 335, 442 (2012).
- 3) H. Huang, Z. Song, N. Wei, L. Shi, Y. Mao, Y. Ying, L. Sun, Z. Xu, X. Peng, *Nat. Commun.* 4, 2979 (2013)
- 4) H. Yang, Z. Han, S. Yu, et al. *Nat Commun.* 4, 2220 (2013).
- 5) J. O. Medina, H. Kitano, A. M. Gomez, Z. Wang, T. Araki, C.-S. Kang, T. Hayashi, K. Takeuchi, T. Kawaguchi, A. Tanioka, R. C. Silva, M. Terrones, M. Endo, *NPG Asia Materials* 8, e258 (2016).
- 6) K. Goh, H. E. Karahan, L. Wei, T.-H. Bae, A. G. Fane, R. Wang, Y. Chen, *Carbon* 109, 694 (2016).
- 7) J. R. Werber, C. O. Osuji, M. Elimelech, *Nat. Rev. Mater.* 1, 16018 (2016).