

## 特別寄稿 2

# フォトリソグラフィを利用したパラジウム複合膜の作製と水素透過性能の評価

岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 教授 上宮 成之



## 1. はじめに

家庭用燃料電池発電・給湯システムに続き、燃料電池自動車の市場投入が現実になってきた。燃料電池自動車は固体高分子形燃料電池を使用するため、燃料として99.99%以上の純度を有する水素を必要とする。既存のガソリン車の燃費等を参考にして、水素価格が設定されたようであるが、今後早急に安価かつ高効率な水素製造技術を確立しなくてはならない。

水素は自然界に存在せず、水および炭化水素として存在している。したがって、水素を使用する際には、その用途に応じた分離・精製技術が必要とする。水素分離には深冷分離法、PSA (圧力スイング吸着) 法、膜分離法などが適用されてきたが、99.99%以上の高純度水素を得るにはPSA法および高選択性膜分離法に絞られる。膜分離法は省エネルギーで連続操作が可能であること、さらには反応器の隔壁として使用すれば反応分離プロセスを構築できる<sup>1)</sup>ことから、研究開発の関心が集まっている。

膜分離法で燃料電池用高純度水素を得るには、アモルファスシリカなどのセラミック膜やパラジウムなどの金属膜が使用される。なお製油所など使用される高分子系 (ポライミドなど) の水素分離膜では、固体高分子形燃料電池で要求される水素純度を一段で得ることはできない。分離条件にもよるが、一般にセラミック系や金属系の分離膜の水素透過性能は分離有効部の厚みに反比例するため、実用化にはこの分離有効部を欠陥なく薄膜化することが必要である。本稿では、パラジウム金属膜を用いた水素分離複合膜について、フォトリソグラフィを利用した新規な作製法について概説する。

## 2. 無電解めっき法によるパラジウム複合膜の作製

パラジウム中を水素が選択透過することは古くから知られており、半導体工業や冶金工業などで必要であった超高純度水素 (99.99999%) を製造する際の水素分離・精製膜として使用されてきた<sup>2)</sup>。図1には、緻密パラジウム膜での水素拡散機構を示す。水素分子はパラジウム表面で解離した後、原子状となって金属格子間隙に侵入して拡散し、反対側表面で再結合することで水素分子として脱離する。

したがって原子状となり金属格子間隙中に侵入できる水素のみが緻密なパラジウム膜を高速で透過できる。パラジウムは特殊用途の超高純度水素を製造するのに適した素材であるが、高価な貴金属の一つであるため、二次エネルギーとしての水素を対象として使用する際にはパラジウム膜のコスト低減を図らねばならない。パラジウムの薄膜化は金属使用量の削減とともに、水素透過性能の向上が可能なシナジー効果が期待できる。

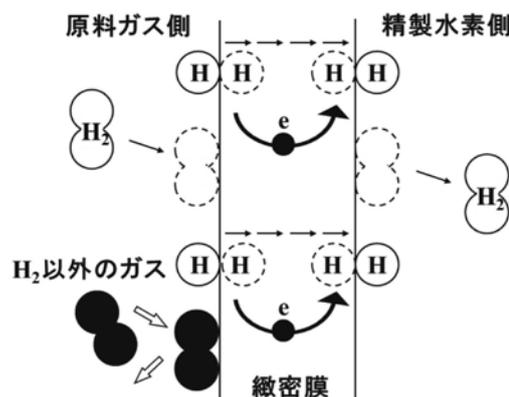


図1 緻密パラジウム膜での水素拡散機構

気体の膜分離では、分離対象となっている気体の分圧を下げる効果をもたらすスイープガスを透過側で使用することも可能であるが、一般的には供給原料側を加圧したり、透過・精製側を減圧したりして圧力差をかけることが多い。そのため分離膜は、この圧力差に耐えうる機械的強度が求められる。しかしマイクロメートルオーダーの薄膜を自立膜として供する際には機械的強度が十分とは言えないため、機械的強度を担う多孔質膜を支持体として使用する複合膜化が提案されてきた<sup>3)</sup>。水素が多孔質膜を透過する際の抵抗を低減させるには、多孔質膜の細孔径を大きくすることが必要であるが、細孔径が大きいと分離有効層を緻密薄膜化の際に必然的に厚みが大きくなってしまふ。そのため細孔径の大きな多孔質支持体の上に、抵抗とならない程度に小さい細孔径を有する多孔質層を形成した非対称型多孔質膜を支持体として使用する試みが多くなされてきた。この非対称型多孔質膜は、耐熱性および耐久性の観点からアルミナなどのセラミック素材を選択することが

多い。図2には、非対称型多孔質アルミナ膜の表面写真を示すが、表面にかなり凹凸があることがわかる<sup>4)</sup>。

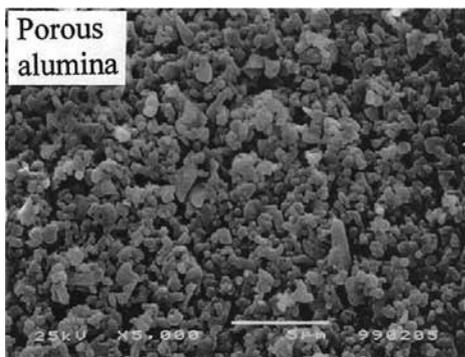


図2 非対称型多孔質アルミナ膜の表面 SEM 写真 (最表層平均細孔径、0.2μm)

非対称型多孔質アルミナ膜は最表層に凹凸があるのみならず、しばしば欠陥が存在するため、無電解めっき法でパラジウムを析出させて多孔質膜表面を完全に被覆するには、最表層の平均細孔径と比べて数十倍もの厚みが必要とする。図3は、最表層の平均細孔径が0.1μmの多孔質アルミナを使用したとき、無欠陥な緻密パラジウムを形成するために必要なパラジウム膜厚を調べた結果である<sup>5)</sup>。パラジウム膜厚が2.5μmにならないと欠陥がなくならないことがわかる。我々は種々のセラミック系非対称型多孔質膜を入手し複合膜の作製を試みてきたが、最表層が無欠陥なものを常時入手することはコストの点から困難であった。さらには、薄膜化を目指して、無電解めっき法でパラジウム薄膜を多孔質支持体表面に沿う方向にのみ成長させ、垂直方向(膜厚方向)の成長を抑制することは困難であった。そこで、高透過性のパラジウム複合膜を低コストで製造するには、斬新な薄膜化法を採用すべきと考えた。とりわけ、非多孔質な凹凸のない完全フラットな基材上に緻密なパラジウム薄膜を従来法での膜厚以下で作製した後、多孔質支持体となる部分を後から形成する製膜法に注目した<sup>6)</sup>。この方法で作製したパラジウム複合膜の水素透過性能評価を依頼されたことをきっかけとして研究を開始したが、水素分離膜としての透過性や耐久性は十分とは言えず、多孔質支持層の構造の最適化を中心に研究を開始した。

リーク試験中の画像				
膜厚計算値 [μm]	2.5	2.0	1.5	1.0
リーク数 [個/cm <sup>2</sup> ]	0	0.425	1.70	4.25
リーク量 [ml/(min・cm <sup>2</sup> )]	0	0.00526	0.0283	0.113

図3 無電解めっきで作製したPd複合膜のリーク試験結果 (最表層平均細孔径、0.1μm)

### 3. フォトリソグラフィを利用したパラジウム複合膜の作製

図4には、フォトリソグラフィを利用したパラジウム複合膜の作製の概念図を示す。まず表面粗度が小さいフラットな基材上に無電解めっきでパラジウムを析出した。なお、基材は最終工程でパラジウム薄膜から剥離・除去可能なプラスチック素材を選択した。基材上に析出したパラジウムの上にフォトレジストをスピコートした後、そこに多孔質支持層の細孔パターンをPETフィルムにアルミ印刷版を用いてインク印刷した簡便なフォトマスクを使用して描画し、光化学反応後にレジストを除去した部分に多孔質支持層となるニッケルをめっき法で析出させた。最終工程で、プラスチック基材とフォトレジストを除去した。

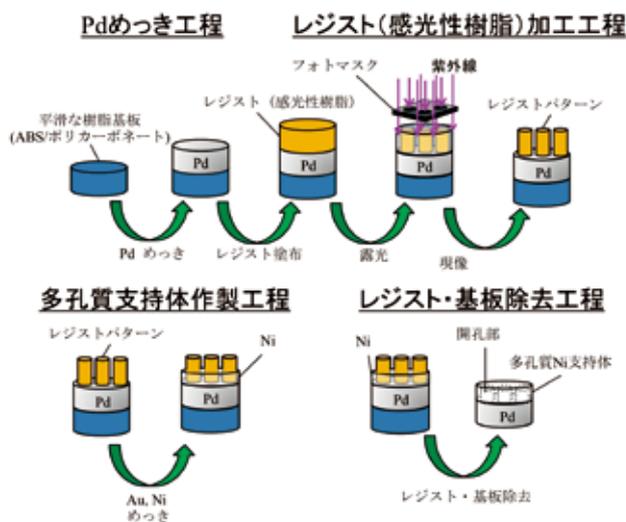


図4 フォトリソグラフィを用いたパラジウム複合膜の作製の概念図

#### 3.1 パラジウム薄膜から剥離が容易な基材の選定

使用する基材には、最終工程でパラジウム薄膜から剥離が容易であることのほかに、表面粗度が小さいが無電解めっき(化学反応)の触媒となるパラジウム超微粒子が高密度で付着しやすいこと、または付着しやすくする前処理が可能なが求められる。またフォトレジスト材を塗布後には100℃程度の熱処理を施すので、基材にはある程度の耐熱性・耐薬品性が必要である。そこで有機溶剤に可溶で、パラジウム膜から剥離が可能と考えられるABS樹脂やポリカーボネートなどの素材について検討した。厚みをかえたものを用意し、熱処理による変形の有無、有機溶剤への可溶性などから基材を選定した。なかでもABS/ポリカーボネート樹脂からなる複合化基材(3mm)で最も良好な成果が得られた。この基材は表面粗度が小さく、サンドペーパーで物理的に若干の凹凸をつけることでめっき触媒核が良好に担持できた。

### 3.2 フォトリソグラフィ条件の検討

多孔質支持層に機械的強度を持たせるには、ある程度の厚みが必要で、そのためにはめっきの際の型枠となるフォトレジスト層にもある程度の厚みが必要とされる。フォトリソグラフィは電子デバイスの作製においては時代に逆行した技術であるが、多孔質支持層の構造（マイクロメートルオーダーの細孔径と膜厚）と光透過性を考慮するとパラジウム複合膜の作製には適していると考えた。まず文献調査や聞き取り調査により、公知レジスト試薬から使用する候補を2-3に絞ることにした。支持体層として十分な強度がおそらく得られる $50\mu\text{m}$ 程度を目標としてフォトレジスト層を作製した。また、一連の感光および前・後処理の最適な条件を、主としてSEM（走査型電子顕微鏡）による観察から判断した。

まずABS/ポリカーボネート樹脂基材上に形成したパラジウム薄膜上に、ネガ型またはポジ型のレジストをスピン塗布した。その後、露光・現像処理を行い、電解金めっき・電解ニッケルめっきを行い支持体層が形成可能であることを確認することにした。最初にネガ型レジストを用いてレジストパターンを作製したが、拡散防止層形成のために金電解めっきを実施した際に電流が全く流れないことが判明した。この原因として、使用したフォトマスクは光が一部透過したため、レジストが溶解せず固化したためと考えた。

一方、ポジ型レジストでは、2500 rpmのスピコートで $17\mu\text{m}$ 程度の膜厚のフォトレジスト層が作製できたが、露光条件を検討した結果、露光時間50s以上で不必要なレジスト部分を完全に除去できることが判明した。膜厚50nmの金めっきを実施した際には、めっき前後で表面の色が明らかに変化しており、金が良好に析出したことを確認できた。レジストが完全除去できたパラジウム露出部分には、レジスト層よりも厚い多孔質ニッケル層（約 $50\mu\text{m}$ ）を作製することができた。

フォトリソグラフィ法で作製したパラジウム複合膜の表面のSEM観察結果を図5に示す。水素透過の抵抗とならないように開孔率を、非対称多孔質アルミナ支持体（開孔率、35%）より大きくすることを試みたところ、インク径 $170\mu\text{m}$ 、インク間距離 $30\mu\text{m}$ のフォトマスクを用いたとき、開孔径 $160\mu\text{m}$ 、開孔間距離 $40\mu\text{m}$ 、開孔率50.3%となり、設計値とは相違が生じた（図5-d）。その他のフォトマスクを使用したときも、フォトマスクと多孔質ニッケル支持体の微細構造には $5\mu\text{m}$ 程度の相違があった。これは使用した露光装置では厚みのある基材（3mm）ではフォトマスクと基材の密着性が不十分となり、光の広がりが生じたためと考えた。

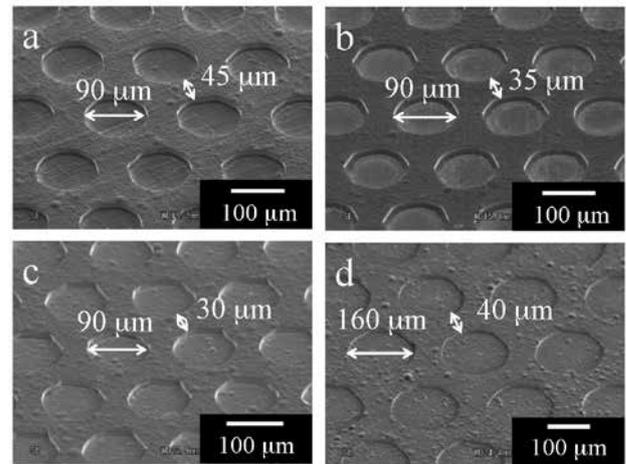


図5 フォトリソグラフィ法で作製したパラジウム複合膜の表面のSEM写真（開孔率 a: 34.9%、b: 40.7%、c: 44.2%、d: 50.3%）

### 3.3 フォトリソグラフィを利用したパラジウム複合膜の水素透過性能と耐久性

作製したPd複合膜の水素透過性能を水素透過試験（試験温度： $350^{\circ}\text{C}$ ～ $450^{\circ}\text{C}$ 、圧力差：0.02～0.04 MPa）にて評価した。その結果、開孔率50.3%では $350^{\circ}\text{C}$ において水素透過係数は圧力に依存せずほぼ一定値となり、パラジウム複合膜で報告されている値<sup>3,7)</sup>にほぼ一致した。しかし、 $400^{\circ}\text{C}$ や $450^{\circ}\text{C}$ では圧力上昇に伴って水素透過係数が文献値と比べてかなり大きくなった。これは、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上ではパラジウム複合膜に欠陥が生成したことを意味している。また、その他の開孔率のパラジウム複合膜でも同様の傾向を示した。水素透過試験後のパラジウム複合膜の表面を観察したところ、多孔質ニッケル支持層の開孔部の中から破壊が起きていることが確認できた。

パラジウム複合膜が破壊された原因を探索するため、開孔率50.3%の膜（Pd:  $10\mu\text{m}$ 、Au: 100 nm、Ni:  $20\mu\text{m}$ ）を用いて、窒素および水素による耐久試験（ $450^{\circ}\text{C}$ 、0.02 MPa）を実施した。窒素ではパラジウム複合膜は破壊されなかったのに対して、水素では破壊が起こった。パラジウムとニッケルは高温下では容易に合金化し、さらには相互拡散において金属間で拡散速度が異なるためにカーケンダルボイドが発生することが懸念されたため、試験後にパラジウム複合膜の断面をSEM・EDX（エネルギー分散型X線分光法）にて観察・分析を行った。その結果を図6に示すが、パラジウムと多孔質ニッケル支持層の熱拡散合金化が進行したことがわかる。

パラジウムと多孔質ニッケル層の熱拡散を抑制することを目的に、両金属間に金超薄膜を形成することにした。金属の膜厚を0、100、500 nmとしたパラジウム複合膜（Pd:  $10\mu\text{m}$ 、Ni:  $20\mu\text{m}$ ）を作製し、水素透過耐久試験（ $450^{\circ}\text{C}$ 、0.02 MPa）を実施した。その結果を図7に示す。金超薄膜の厚みが大いほどパラジウム複合膜が破壊する（水素が急激に流れる）までの時間が長くなった。また、試験後のパラジウム複合膜の断面をSEM・EDXにて観察したと

ころ、いずれもパラジウムと多孔質ニッケル層の合金化が確認された。金属の膜厚が厚いほど合金化速度を低下させることができるが、合金化が進行するとパラジウム複合膜が破壊されることがわかった。ニッケルに金属が固溶すると結晶格子がひずみ、固溶強化作用を示すが、固溶水素が原子間に侵入すると固溶強化作用が低減されニッケル合金が脆化することが知られている<sup>8)</sup>。これらのことから、固溶水素の存在、およびパラジウムと多孔質ニッケル支持層との合金化がパラジウム複合膜の破壊の原因であると推測された。

そこで、金よりも高融点であり熱拡散しにくいロジウムで熱拡散防止層を形成したパラジウム複合膜を作製し、水素透過耐久試験 (450℃、0.02 MPa) を実施した。その結果を図 8 に示す。両金属間にロジウム超薄膜の拡散防止層を形成したパラジウム複合膜では、24h の水素透過耐久試験中に破壊は起きず、水素透過係数は文献値とほぼ一致した。また試験後のパラジウム複合膜の断面を SEM・EDX にて観察・元素分析したところ、合金化は進行していなかったことを確認した。

以上の結果から、パラジウムと多孔質ニッケル支持層が合金化し、ニッケル合金層に水素が多量に吸蔵されたことで機械的強度の低下が起き、パラジウム複合膜の破壊に至ったと考えた。ロジウムなどの高融点金属を熱拡散防止層に用いると耐久性が向上することを実証できたが、実用化を考えると安価な高融点金属またはセラミック等で熱拡散防止層を作製する必要がある。

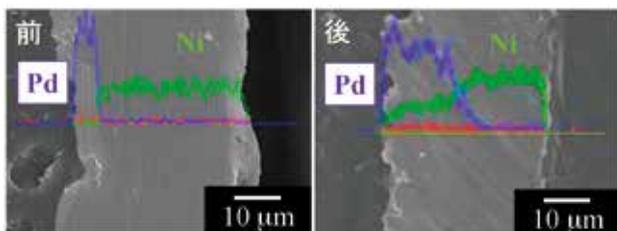


図 6 水素透過試験前後でのパラジウム複合膜の断面 SEM 像と EDX 元素分析

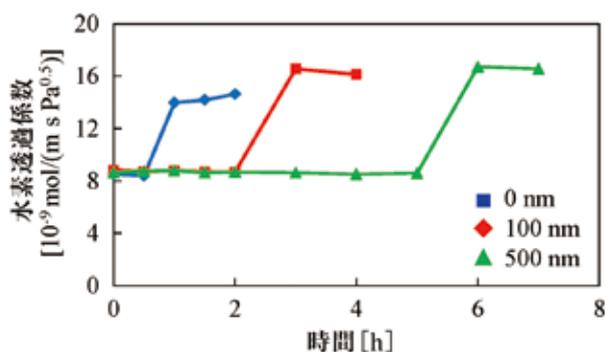


図 7 熱拡散抑制層 (金の超薄膜層) の厚みが異なるパラジウム複合膜の水素透過耐久試験結果

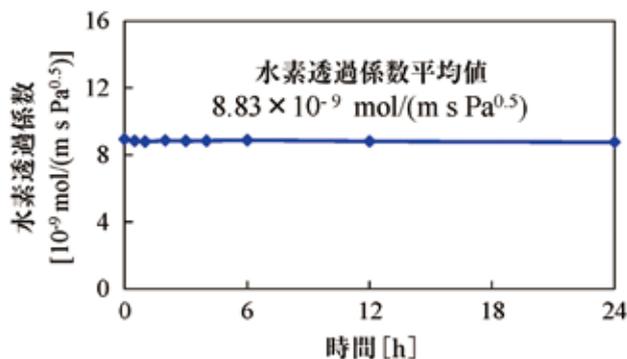


図 8 ロジウムを熱拡散抑制層としたパラジウム複合膜の水素透過性能

#### 4. おわりに

PET フィルムにアルミ印刷版を用いてインク印刷した簡便なフォトマスクを作製し、多孔質ニッケル支持層の微細構造を制御することを試みた。その結果、多孔質ニッケル支持層の開孔率を多孔質アルミナ支持体より大きくすることができ、開孔率 50% のパラジウム複合膜を作製することができた。この複合膜の水素透過性能は、350℃では文献<sup>3,6)</sup>で報告されている値にほぼ一致した。350℃以上では多孔質支持層として用いたニッケルがパラジウムと熱拡散し、さらには水素が固溶することで複合膜が破壊したが、高融点金属の超薄膜をニッケルとパラジウムの間に拡散防止層として形成することで 450℃でも安定して使用できることを確認できた。

#### 謝辞

本研究の一部は、2012 年度公益信託 ENEOS 水素基金、および JSPS 科研費 23560906 の助成により行われました。ここに感謝申し上げます。

#### — 参考文献 —

- 1) 上宮成之、日エネ誌、92、1052 (2013)
- 2) 山内三郎、化学と工業、21、1364 (1968)
- 3) S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda, E. Kikuchi, Chem. Lett., 17, 1988, 1687-1690
- 4) M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, E. Kikuchi, Catal Today, 56, 65 (2000)
- 5) M. Miyamoto, H. Okuda, Y. Ohmi, S. Uemiya, H. Konno, Trans. Mater. Res. Soc. J., 36, 229 (2011)
- 6) 下地輝明、村田俊也、伊藤直樹、液野文男、柳瀬英喜、水素透過膜構造体の製造方法、特開 2008-62213 (2008)
- 7) P. P. Mardilovich, Y. Shel, Y.H. Ma, M.H. Rei, AIChE Journal, 44, 310-322 (1998)
- 8) I. M. Robertson et al., Acta Metall., 34, 353 (1986)