



大陽日酸
The Gas Professionals

大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SANSO Technical Report

No.38 (2019)



10kWネオンターボプレート冷凍機



高純度GaN製造用THVPE反応管



Water-¹⁷O製造プラント

<目次>

■酸素安定同位体¹⁷O特集

技術報告：酸素安定同位体 ¹⁷ O蒸留分離技術の開発	p 1
技術紹介：Water- ¹⁷ Oの高精度酸素同位体分析技術	p 6
設備紹介：GMPファシリティー	p 8
商品紹介：酸素-17安定同位体標識水「Water- ¹⁷ O」	p 10

■技術報告

10kWネオンターボブレイトン冷凍機の実用化開発	p 11
高濃度H ₂ O ₂ ガス供給装置 (Peroxidizer [®]) を用いたALD成膜プロセス	p 16
THVPE法による高純度GaN結晶の高速成長	p 22
高温酸素を利用した超音速酸素バーナーランスの開発	p 28

■技術紹介

充填塔流れシミュレーションを用いた蒸留塔設計	p 34
------------------------	------

■設備紹介

JFEサンソセンター倉敷工場13号,14号空気分離装置	p 36
生産工場のサイバーセキュリティ対策 ～ファイアウォールの集中管理～	p 37

■システム紹介

電気機器のメンテナンス提案サポートツール	p 38
----------------------	------

■商品紹介

酸素プラズマ切断装置用の長寿命電極	p 39
少量酸素を併産する省電力型窒素製造装置	p 40
VECLOSシリーズ ワイヤレスポータブルスピーカー「SPW-500WP」	p 41
高濃度過酸化水素ガス発生装置- Peroxidizer [®]	p 43
レーザ加工用窒素ガス供給システム	p 44
自動基板搬送機構付MOCVD装置“UR25KRRC”	p 46

■特許紹介

最近公開された出願特許	p 47
-------------	------

技術報告

酸素安定同位体 ^{17}O 蒸留分離技術の開発

Development of Oxygen-17 Separation Technology by Oxygen Distillation

櫻井 勇斗* 木原 均** 神邊 貴史*
SAKURAI Hayato KIHARA Hitoshi KAMBE Takashi

MRI 検査の解像度を大幅に改善しうる造影剤原料としての利用が期待されている酸素安定同位体 ^{17}O を酸素蒸留法により分離する技術を開発した。 ^{17}O を効率的に濃縮するために小塔径蒸留塔向けの規則充填物の開発及び新規プロセス設計を行い、Water- ^{18}O 製造プラント 3 号機に適用した。加えて、ダイナミックシミュレーションにより最適な起動運転方法の検討を行った。これらを実機に採用した結果、装置起動後約 1,000 日で製品濃度に到達し、Water- ^{17}O の製造に国内で初めて成功した。現在、 ^{17}O 濃度 10 atom%、生産量 30kg-水/年にて安定的に製造を継続している。

A new technology for separating oxygen-17 by oxygen distillation has been developed. ^{17}O -labeled water (Water- ^{17}O) is applicable to contrast materials for magnetic resonance imaging (MRI) and ^{17}O -MRI can improve resolution in comparison with conventional methods. Small-diameter structured packing columns and a new process were adopted for our No.3 unit to efficiently enrich ^{17}O . In addition, an optimal start-up operation procedure was examined by dynamic simulations. We succeeded in the production of Water- ^{17}O for the first time in Japan about 1,000 days after start-up. Currently, the unit stably continues to produce ^{17}O products at an ^{17}O isotopic purity of $\cong 10$ atom%, and with a production capacity of 30 kg-H₂O/year as designed.

1. はじめに

酸素安定同位体の一つである ^{17}O は、自然界に 0.038%程度存在し、酸素安定同位体の中で唯一核スピンを持つ。 ^{17}O を濃縮した水である「酸素-17 安定同位体標識水 (Water- ^{17}O)」は、核磁気共鳴画像法 (以下、MRI) の造影剤原料としての利用が期待されている。 ^{17}O を用いた MRI 検査 (以下、 ^{17}O -MRI 検査) は従来の画像診断技術である単一光子放射断層撮影や陽電子放出断層撮影と比較して、放射線被曝がないため人体に対して非侵襲的で高解像度の撮像が可能であるという特徴がある。 ^{17}O -MRI 検査技術が確立されれば、広く一般臨床に用いられるだけでなく、脳血流・脳髄液の画像化による様々な疾患の病態解析にもつながる可能性がある^{1,2)}。

当社は長年に渡り培ってきた深冷蒸留空気分離技術を応用し、世界初の酸素蒸留法による酸素安定同位体

^{18}O の分離技術を開発し、2004 年に「酸素-18 安定同位体標識水 (Water- ^{18}O)」製造プラント 1 号機 (年産 100kg)、2013 年に 2 号機 (年産 200kg) を建設した^{3,4)}。これらのプラントでは ^{17}O が最大 1 atom%程度に濃縮しているが、 ^{17}O -MRI 検査用途では、 ^{17}O を 10 atom%以上に濃縮する必要がある。

2015 年に Water- ^{18}O 生産量が世界最大規模である 3 号機 (年産 300kg) を建設するにあたり、基本設計段階から 1・2 号機と比較して収率を約 1.5 倍に向上させるために蒸留塔数を大幅に増加させた⁵⁾。それにより、3 号機では ^{17}O 濃度が 10 atom%以上に濃縮する可能性が見出された。一方で、 ^{17}O は ^{18}O よりも製品濃度に到達するまでに非常に多くの時間を要することが予測されたため、 ^{17}O を効率的に濃縮するための技術開発が必要であった。

本報では、 ^{17}O の効率的な濃縮を可能とする技術開発によって 3 号機において ^{18}O 製品の生産仕様を満たし

* 開発本部 プロジェクト推進統括部 同位体プロジェクト

** 開発本部 深冷分離技術部

つつ、かつ ^{17}O 製品の併産を可能とするプロセス設計を行い、Water- ^{17}O の製造に国内で初めて成功したので報告する。

2. 酸素安定同位体 ^{17}O 蒸留分離技術

2.1 酸素蒸留による ^{17}O 分離の特徴

深冷酸素蒸留による同位体分離では一般的に以下の特徴を持つ。

- 分離係数が極めて 1 に近いため、多数回の処理が必要
- 天然存在比が小さいため、原料の投入量に対して製品量が非常に小さい
- 装置の起動開始から製品採取までの時間（以下、起動時間）が長い

上記の特徴に対応するために、当社ではステップカスケードを用いた連続多段蒸留プロセスを採用している。ステップカスケードとは、原料を投入する塔の塔径が最も大きく、末端の製品取出部へ塔径を徐々に小さくすることであり、設備コストと動力コストの削減、及び塔内の流量（以下、ホールドアップ）の低減による起動時間の短縮につながる。一方でプロセスが複雑化するが、自社開発した酸素同位体 6 成分系蒸留計算プログラムを用いることで精密なプロセス設計を可能としている。これらにより、 ^{18}O の工業規模の大量生産に成功している。

^{17}O は Table 1 に示すように酸素安定同位体の中で中間成分であり、かつ天然存在比が最も小さいため、 ^{18}O と比較して濃縮が進みづらく起動時間がさらに長期化するという課題がある。また、 ^{17}O 成分の沸点は ^{16}O と ^{18}O のちょうど中間に位置するため、一般の多成分分離のような複数カラムを用いた濃縮プロセスは成立しない。そのため、 ^{17}O 分離では上記カスケードプロセスによるより精密なプロセス設計技術と起動時間短縮のための技術開発が求められる。

2.2 ^{17}O 分離方法の比較

濃度 10 atom% 以上の ^{17}O の商業規模の生産方法として実用化しているものに一酸化窒素 (NO) 蒸留法がある。その特徴を酸素蒸留法と共に Table 2 に示す⁶⁾。

一酸化窒素蒸留法は酸素蒸留法と比較して分離係数が大きいというメリットがあるが、毒性や腐食性があるため安全性に問題があり、特に日本国内での大量生産は困難である。

^{17}O -MRI 検査が脳血流疾患に適用されれば、トンオーダーの需要が見込まれると同時に安定供給が必須とな

る。そこで、支燃性はあるものの NO より比較的安全で当社では空気分離装置や Water- ^{18}O 製造プラントで実績があり、大量生産可能で安全な方法である酸素蒸留法を採用することとした。

Table 1 Natural abundance of stable oxygen isotopes

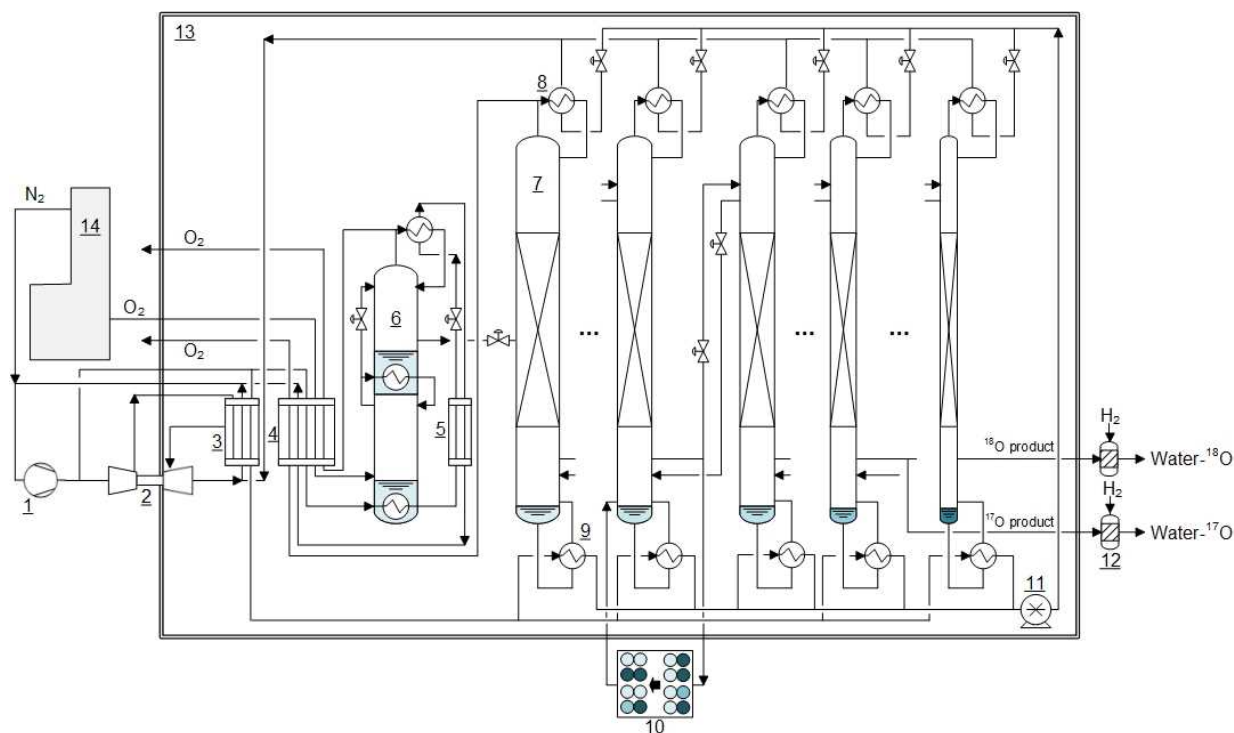
Isotope	Mass	Abundance ratio
^{16}O	16	0.99757
^{17}O	17	0.00038
^{18}O	18	0.00205
Molecule	Mass	Abundance ratio
$^{16}\text{O}_2$	32	0.99591
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	33	0.00074
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	34	0.00407
$^{17}\text{O}_2$	34	1.37×10^{-7}
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	35	1.51×10^{-6}
$^{18}\text{O}_2$	36	4.16×10^{-6}

Table 2 Comparison of ^{17}O separation method by isotope distillation

Material	NO	O ₂
Operating pressure	100 kPa	100 kPa
Temperature	120 K	90 K
Separation factor	1.018 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$)	1.003 ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$)
Handling	Toxic, corrosive	Combustion -supporting
Production scale	Tens of kg/year is upper limit	Ton/year is possible

3. プラント仕様

Water- ^{18}O 製造プラント 3 号機の系統図を Figure 1 に、写真を Figure 2 に示す。また、プロセス仕様を Table 3 に示す。基本的な構成はプラント 1・2 号機と同様であるが、蒸留塔群の中間部に ^{17}O 製品取出部があるという点に違いがある。また、これまで小塔径の酸素同位体蒸留塔には不規則充填物が適用されていたが、後述する小塔径規則充填物の開発により、蒸留塔はすべて規則充填物が充填された蒸留塔である。



- | | | |
|---|---------------------------|--|
| 1 : Nitrogen compressor | 2 : Expansion turbine | 3 : Heat exchanger 1 |
| 4 : Heat exchanger 2 | 5 : Heat exchanger 3 | 6 : Ultra pure oxygen distillation columns |
| 7 : Oxygen isotope distillation columns | 8 : Condensers | 9 : Reboilers |
| 10 : Isotope scrambler | 11 : Liquid nitrogen pump | 12 : Hydrogenators |
| 13 : Cold box | 14 : Air separation unit | |

Figure 1 Flowsheet of No.3 unit



Figure 2 Oxygen-18 separation unit (No.3)

Table 3 Specification of No.3 unit

Product	Water- ¹⁷ O	Water- ¹⁸ O
Capacity	30 kg-H ₂ O/year	300 kg-H ₂ O/year
Enrichment	¹⁷ O ≥ 10 atom%	¹⁸ O ≥ 98 atom%
Dimension	W12.5 × D4.3 × H70 × 2m	

3. 基本設計

3号機の基本設計は以下の基本方針の下に決定した。

- ¹⁸O 生産仕様を満たしつつ 10 atom%¹⁷O の併産が可能なプロセスとすること
- 1・2号機のプロセスでは5年程度と見込まれる起動時間を短縮すること

これらを解決するため、ハード面の改良として小塔径蒸留塔向けの規則充填物の開発と新規プロセスの開発を実施した。加えてダイナミックシミュレーションを用いて起動時間の予測と最適な起動運転方法の検討を実施した。

4.1 小塔径規則充填物の開発

蒸留による同位体分離の起動時間に直結するパラメータとしてホールドアップがある。ホールドアップとは蒸留装置内の目的成分の気体量と液体量の合計である。特に最大の濃度となる製品取出部に近い蒸留塔のホールドアップの影響が大きい。これまで小塔径の蒸留塔に適用できる規則充填物が存在しなかったため、1・2号機では不規則充填物が使用されており、不規則

充填物は規則充填物と比較して圧力損失及びホールドアップが大きいという課題があった。不規則充填物をすべて規則充填物とすることで、起動シミュレーション上で約 20%起動時間を短縮できることわかった。そこで今回、プラント製作部門と共同で同位体蒸留に適した小塔径規則充填物の開発を実施した⁷⁾。今回開発した小塔径規則充填物の写真を Figure 3 に示す。

試作した充填物を当社で保有する深冷蒸留試験装置で蒸留性能評価試験を行った。装置の構成図を Figure 4 に、試験条件を Table 4 に示す。試験は、装置に空気を仕込み、塔頂圧力 150kPa として全還流条件で行った。リボイラの熱源には窒素ガス、コンデンサの寒冷源には液体窒素を使用した。評価方法としては、系内が定常状態に達した時点で、塔頂と塔底の酸素濃度を測定し、その値と空気用蒸留計算プログラムによる推算値を比較するというものである。



Figure 3 Small-diameter structured packing column

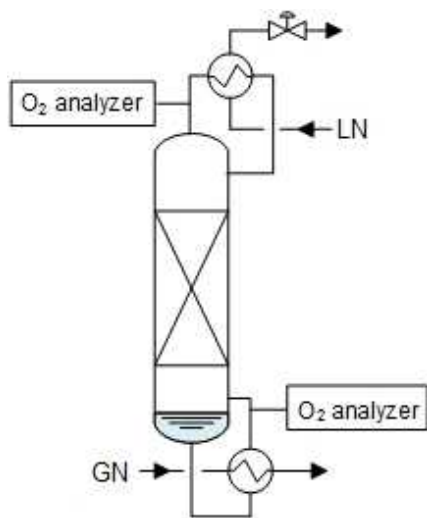


Figure 4 Flowsheet of cryogenic distillation unit

Table 4 Experimental condition of distillation test

Column I.D.	80 mm
Packing height	1 m
System	N ₂ -O ₂ system
Pressure	150 kPa

試験の結果、塔頂と塔底での酸素濃度はそれぞれ 0.37%と 68%であった。これは空気用蒸留計算プログラムによる推算値とはほぼ同等であり、開発した小塔径規則充填物が従来の規則充填物と同等の性能をもつことを示した。また、圧力損失についても従来の規則充填物と同程度であった。以上の結果より、開発品の実機への採用を決定した。

4.2 新規プロセス設計

プロセス設計では、2つの製品の生産仕様を同時に満たすことができる濃縮プロセスを新規に検討した。特に ¹⁷O については、起動時間の短縮も可能となるプロセスとした。プロセス設計には 1・2号機でも使用した酸素同位体 6成分系蒸留計算プログラムを用いた。酸素蒸留塔はすべて規則充填塔として計算した。通常、¹⁷O は蒸留塔群のちょうど中間部分で濃度ピークが形成されるが、当該部は塔径が比較的大きいためホールドアップが大きく起動時間が長期化してしまう。そこで、ホールドアップの小さい後半の蒸留塔において ¹⁷O 濃度のピークが形成されるように各蒸留塔における同位体濃度を調整し、¹⁷O¹⁸O を主成分として濃縮するプロセスとした。Figure 5 に決定したプロセスの定常状態における蒸留塔内の同位体組成分布を示す。

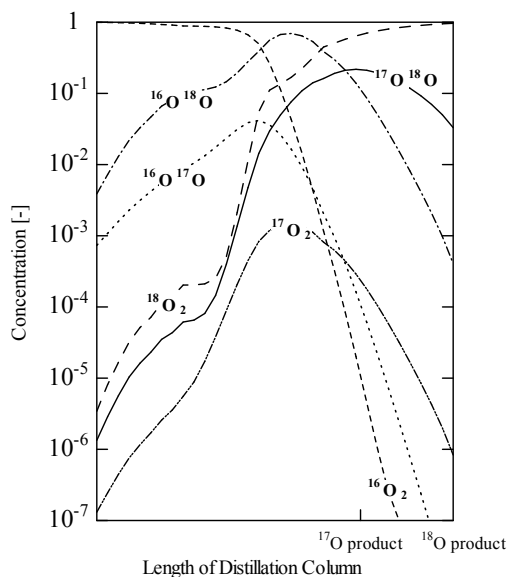


Figure 5 Concentration profile of isotopic oxygen in proposed process

4.3 ダイナミックシミュレーション

前項のプロセスについて、ダイナミックシミュレーションにより起動時間の予測と最適な起動運転方法の検討を行った。 ^{17}O は ^{18}O と比較して起動時間が長い¹⁾ため、 ^{18}O 製品を採取しながら ^{17}O を濃縮することになる。そのため、従来行ってきたダイナミックシミュレーションを用いた起動運転中の同位体スクランブラの接続位置の最適化だけでなく、 ^{18}O 製品の採取量に着目した起動運転方法の最適化を検討した。検討の結果、 ^{18}O 製品の採取量を一時的に計画値以上にすることで ^{17}O 濃縮を促進できることが判明した。 ^{18}O 製品を計画値以上で生産することにより、 ^{17}O 濃度ピークをホールドアップの小さい後半の蒸留塔にシフトさせることができるためである。上記の方法を採用してシミュレーションを行った結果、起動時間は約940日であると予測された。

4. Water- ^{17}O 製造

装置起動後約半年で ^{18}O 濃度が製品濃度に到達し、Water- ^{18}O の製造を開始した。その後は、Water- ^{18}O の製造を行いながら ^{17}O の濃縮を継続した。 ^{17}O の起動運転中は、 ^{18}O 濃度に注視しながら ^{18}O 製品の採取量の調整を行い、 ^{17}O 濃縮の促進を図った。調整はダイナミックシミュレータでの結果と各塔底の実測値に基づき実施した。そして、装置起動後約1,000日で ^{17}O 濃度が製品濃度に到達し、Water- ^{17}O の製造を開始した。なお、この起動時間は途中の定期メンテナンスに伴う装置停止期間を含んでおり、それらを考慮するとほぼシミュレーションの予測と一致する。Figure 6に ^{17}O 濃度変化の推移と起動運転中の ^{18}O 製品の採取量の結果を示す。

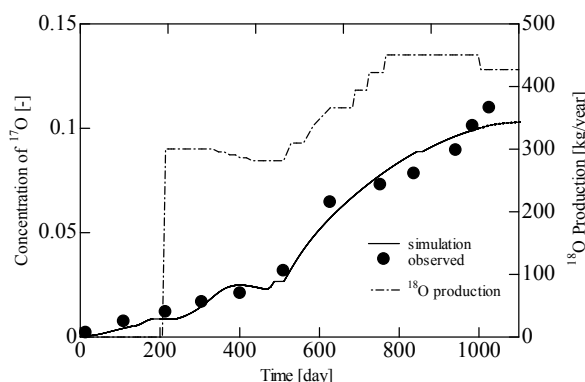


Figure 6 ^{17}O concentration and ^{18}O production vs. time

シミュレーションと測定結果は良好な一致を示した。また、 ^{18}O 製品の採取量を装置起動後約500日から上げ

ていったところ、それに対応して ^{17}O 濃度変化の傾きが大きく上昇しており、 ^{17}O 濃縮が促進されたことがわかる。

5. おわりに

酸素蒸留による ^{17}O 蒸留分離技術を開発し、Water- ^{17}O の製造に国内で初めて成功した。酸素蒸留による ^{17}O の工業規模の生産は世界初である。小塔径規則充填物の開発、新規プロセス設計及びダイナミックシミュレーションによる起動運転方法の最適化により ^{17}O を効率的に濃縮し、5年程度と見込まれた起動時間を2年半に短縮することができた。

現在、同位体濃度及び生産量ともに仕様を満足して安定的に製造を継続している。今後もWater- ^{17}O の安定供給を続け、 ^{17}O -MRI検査技術の開発をサポートしていく。

^{17}O -MRI検査技術が確立されればWater- ^{17}O をより安価かつ大量に供給することが求められる。今後はWater- ^{17}O の製造コスト低減を目指し、 ^{17}O 蒸留分離技術を活かしつつ新たな同位体分離技術の開発にも取り組んでいく。

参考文献

- 1) Kudo K. et al., Journal of Magnetic Resonance Imaging, 2018, 47(5), p1373-1379.
- 2) Kudo K. et al., Magnetic Resonance in Medical Science, 2018, 17(3), p223-230.
- 3) 木原均, 神辺貴史, 林田茂, 川上浩. 酸素同位体 ^{18}O 分離装置-プロセスの開発-. 大陽日酸技報, 2004, 23, p14-19.
- 4) 神辺貴史, 木原均, 林田茂, 川上浩. 酸素同位体 ^{18}O 分離装置-商業化実証装置の開発-. 大陽日酸技報, 2004, 23, p20-25.
- 5) 石井政輝, 木原均. PETガン診断薬原料「水- ^{18}O 」製造プラント3号機. 大陽日酸技報, 2016, 35, p13-14.
- 6) B. B. Mcinteer, R. M. Potter, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1965, 4, 1, p35-42.
- 7) 大陽日酸株式会社. 規則充填物. 特許第5661215号2015-1-28.

技術紹介

Water-¹⁷O の高精度酸素同位体分析High Precision Analysis of Oxygen Isotope Ratio for Water-¹⁷O

吉田 秀俊*

YOSHIDA Hidetoshi

1. はじめに

¹⁷O-MRI (核磁気共鳴画像法) による脳疾患診断法の開発が北海道大学を中心に行われており、当社が製造する「¹⁷O 標識生理食塩液」が、その診断薬として利用されている^{1,2)}。当社は本製品の品質保証を GMP (医薬品の製造管理及び品質管理の基準) に準拠して実施している。本稿では、¹⁷O-MRI 診断薬の重要な原料である Water-¹⁷O の高精度酸素同位体分析について紹介する。

2. 分析方法

Water-¹⁷O 試料を電気分解後、発生した酸素ガス中の酸素同位体濃度を四重極型質量分析計で測定する。本方法は Water-¹⁸O 分析でも採用されており、その特徴を以下に示す。

- 1) GMP 準拠を目的にバリデート (分析性能の妥当性検証) され、標準化・文書化されている。
- 2) 分析計は、環境大気混入による試料汚染防止のため、リークタイトに設計されている。
- 3) Water-¹⁷O 試料は少量 (0.5mL) で分析可能である。

なお、電気分解装置は自社で作製、四重極型質量分析計はキャノンアネルバ製 (型式 M-401GA-DM) である。

具体的な分析手順としては、Water-¹⁷O 試料を電気分解装置へ導入し、同装置内部の環境大気成分を除去した後、電気分解で発生した酸素ガスを小型ガスサンプラーに採取する。次に、同サンプラーを四重極型質量分析計の試料導入口へ接続し、酸素ガスを同分析計へニードルバルブを介して導入する。その後、質量分析により取得した $m/z=32\sim36$ のマススペクトルより ¹⁷O 濃度を算出する。電気分解装置及び四重極型質量分析計を図 1 に示す。

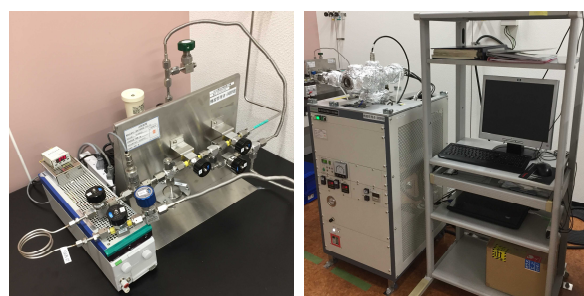


図 1 電気分解装置 (左), 四重極型質量分析計 (右)

3. 分析性能

Water-¹⁷O の酸素同位体濃度の分析性能として、1) 正確さ、2) 分析精度、3) 同一試料の相互比較、について紹介する。

3.1 正確さ

正確さは、濃度既知の物質である標準物質と対象試料の測定値との偏差等により評価するのが一般的である。しかし、Water-¹⁷O の酸素同位体濃度は天然存在比 (¹⁶O 濃度:99.757atom%, ¹⁷O 濃度:0.038 atom%, ¹⁸O 濃度:0.205 atom%) から乖離しており、Water-¹⁷O 試料の酸素同位体濃度に近い標準物質は存在しない。

そこで、今回の正確さ評価では、四重極型質量分析計で測定した ¹⁶O, ¹⁷O 及び ¹⁸O 濃度を用いて測定試料の密度を算出 (算出密度) し、これと同試料の密度を精密に測定した値 (実測密度) とを比較した。使用した精密密度計は京都電子工業製 (型式 DA-650) である。

3.1.1 Water-¹⁷O での検証

Water-¹⁷O の酸素同位体濃度 (3 日間の平均値, ¹⁶O 濃度:16.77 atom%, ¹⁷O 濃度:12.64 atom%, ¹⁸O 濃度:70.60 atom%) における算出密度及び実測密度は、1.0835 g/mL 及び 1.0840 g/mL となり、両者は良好に一致した。

3.1.2 他社製 ¹⁷O 標識水での検証

他社製 ¹⁷O 標識水についても同様に検証した。当社での測定値（当社値）と他社の分析保証値（COA 値）は 3 ロットについて概ね一致していた（表 1）。

表 1 他社製 ¹⁷O 標識水の酸素同位体濃度比較 1

ロット No.	WG-17-01-10	WG-17-01-13	WG-17-01-16
¹⁶ O 濃度 (atom%)	77.30 ^{※1} (76.9) ^{※2}	73.45 (72.7)	77.05 (77.97)
¹⁷ O 濃度 (atom%)	20.36 (20.70)	20.43 (20.90)	20.44 (20.57)
¹⁸ O 濃度 (atom%)	2.34 (2.4)	6.12 (6.4)	2.51 (1.46)

※1 上段:当社値 ※2 下段()内:COA 値

しかし、ロットによっては当社値と COA 値の ¹⁷O 濃度が 1 atom%以上異なる結果となった（表 2）。

表 2 他社製 ¹⁷O 標識水の酸素同位体濃度比較 2

ロット No.	WG-17-01-17	
	当社値	COA 値
¹⁶ O 濃度(atom%)	76.94	78.31
¹⁷ O 濃度(atom%)	21.93	20.65
¹⁸ O 濃度(atom%)	1.13	1.04

この ¹⁷O 標識水の算出密度を COA 値及び当社値から算出すると、順に 1.0106 g/mL 及び 1.0114 g/mL となった。一方、同密度を前述の精密密度計にて測定した結果 1.0115g/mL となり、当社値を使った算出密度とほぼ一致する結果となった。

3.2 分析精度

分析精度評価として実施した繰返し精度及び 3 日間の室内再現精度の算出結果を表 3 に示す。繰返し精度及び室内再現精度は、0.022 atom%~0.056atom% と良好な結果となった。

表 3 繰返し精度及び 3 日間の室内再現精度

分析年月日	酸素同位体濃度(atom%) 15 データ取得/1 日		
	¹⁶ O 濃度	¹⁷ O 濃度	¹⁸ O 濃度
2018.05.24	4.90 ^{※3} (0.032) ^{※4}	10.52 (0.053)	84.58 (0.044)
2018.05.25	4.93 (0.022)	10.47 (0.056)	84.60 (0.051)
2018.05.28	4.88 (0.024)	10.47 (0.050)	84.64 (0.052)
3 日間	4.91 (0.032)	10.49 (0.055)	84.61 (0.055)

※3 上段:平均値 ※4 下段()内:標準偏差

3.3 同一試料の相互比較分析

2 名の分析者が、分析日及び分析場所を変え、同一試料を同一分析装置にて分析した結果を表 4 に示す。分析者、分析日及び分析場所を変えても、分析結果は全て良好に一致した。

表 4 同一試料の相互比較分析結果

分析年月日	分析場所 ^{※5}	分析者 (A,B)	¹⁷ O 濃度 (atom%)
2018.03.16	事業所 1	A	10.87
		B	10.92
2018.04.16	事業所 2	A	11.02
		B	10.91

※5 2018 年 3 月末に分析装置を事業所 1 から 2 へ移設

4. まとめ

Water-¹⁷O の高精度酸素同位体分析につき 1) 正確さ、2) 分析精度、3) 同一試料の相互比較、を評価したところ、全て良好な結果となった。特に、正確さ評価では、標準物質が存在しない中、精密密度計での実測密度と算出密度との比較により、当社の酸素同位体分析技術が正確であることが証明できた。

参考文献

- 1) Kudo K. et al., Journal of Magnetic Resonance Imaging, 2018, 47(5), p1373-1379.
- 2) Kudo K. et al., Magnetic Resonance in Medical Science, 2018, 17(3), p223-230.

設備紹介

GMP ファシリティー

“GMP Facility”

1. はじめに

近年、がんや脳疾患の早期診断に有効な PET (ポジトロン断層撮影法: Positron Emission Tomography) が広く普及している。当社は、PET 検査に必須な酸素-18 同位体標識水 (Water-¹⁸O) を世界最大の生産能力 (600 kg/年) で生産、40 カ国以上に高品質な製品を安定供給し、市場シェア 35% を獲得している。Water-¹⁸O は、PET 用放射性診断薬 ¹⁸FDG (¹⁸Fluor-deoxy-glucose) の出発物質であり、当社では GMP (医薬品の製造管理及び品質管理の基準) に準拠して製品化している。2015 年、これまで培った GMP 体制を統合・高度化し、SI イノベーションセンター (東京都多摩市、図 1) 内に Water-¹⁸O の GMP 施設として GMP ファシリティーを新設した。また、医師主導型治験を実施する北海道大学の品質保証体制管理の下、2017 年に注射剤治験薬「¹⁷O 標識生理食塩液」を製造した。



図 1 大陽日酸 SI イノベーションセンター

2. Water-¹⁸O/Water-¹⁷O 製造工程

3 基の Water-¹⁸O 製造プラント (表 1) で生産された Water-¹⁸O 及び Water-¹⁷O の原体は、GMP ファシリティーにおいて、GMP に準拠した製造工程 (精製・製品充填・リーク検査・最終滅菌等、図 2) により製品化される。

表 1 Water-¹⁸O (≥98 atom%) 製造プラント

	年産	場所
1号機	100 kg	千葉サンソセンター五井工場
2号機	200 kg	千葉サンソセンター袖ヶ浦工場
3号機	300 kg	周南酸素

※3号機: Water-¹⁷O(10 atom%), 年産 30 kg

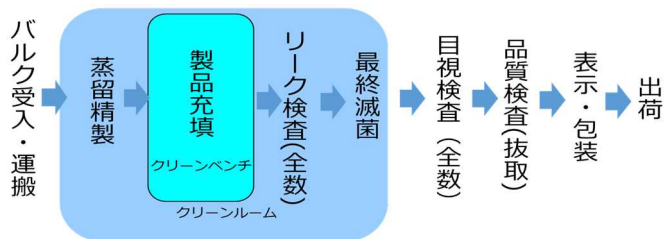


図 2 GMP 製造工程

3. GMP ファシリティー

3.1 施設概要

GMP ファシリティーの概要を表 2 に示す。製造工程、環境管理レベル、動線計画を考慮し、クリーンルームを 4 室設置した。

表 2 GMP ファシリティー施設概要

総床面積	270.46 m ²
クリーンルーム	4 室
保管室、検査室等 (一般空調)	4 室

3.2 施設管理

1) GMP 管理

Water-¹⁸O は、「医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律 (薬機法)」では「医薬品」や「原薬」ではなく、PET 用放射性診断薬の「出発物質」という位置付けであるが、医療機関で使用されることから、原薬 GMP ガイドライン (ICH Q7) に準拠した製造管理及び品質管理を実施している (図 3)。

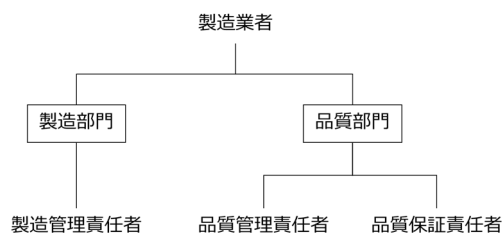


図 3 GMP 組織

2) 環境管理

クリーンルームは、作業工程毎に作業エリアを区画し、温湿度や室内差圧 (20Pa) を管理している。また、作業開始前の日常清掃や、毎週の定期清掃に加え、定期的な環境モニタリングを実施することにより、製造区域内の空気清浄度を GMP 規格のグレード C で制御している。

表 3 空気の清浄度と微生物評価基準 (GMP 規格)

グレード	最大許容微粒子数 0.5 μ m 以上: (個/m ³)		空中微生物数 (CFU/m ³)
	非作業時	作業時	
A	3,530	3,530	< 1
C	353,000	3,530,000	100



図 4 クリーンルーム (Water-¹⁸O 製造エリア)

3) 設備管理

GMP ファシリティーには、クリーンルームの清浄度を維持するための空調設備に加え、製造に関わる機器・装置及び付帯設備が設置されている。特に、製品の最終滅菌に使用するオートクレーブ (湿熱滅菌器) や、クリーンルーム内で使用する純水を製造する純水製造装置については、導入時に適格性評価を完了している。また、年間計画に従ったメーカーによるメンテナンスと、定期的な再バリデーションを実施している。

4) 教育管理

GMP ファシリティーで新たに就業する者は、定められた教育プログラムに則る教育訓練を受け、資格認定試験に合格することで、製造員として認定される。更に、資格技能試験を毎年実施することで、製造員の製造技能の適格性を維持・向上させ、その結果、GMP ファシリティーでの均質性を有する製造を可能としている。

5) 治験薬「¹⁷O 標識生理食塩液」の製造

2017 年に、「Water-¹⁷O」を原料とした ¹⁷O-MRI 用注射剤治験薬「¹⁷O 標識生理食塩液」の製造を治験薬 GMP に従って実施した。

治験薬は、薬機法上の規制を受けるため、厳格な品質管理が要求される。特に、直接人体に静脈注射で投与する無菌製剤である「¹⁷O 標識生理食塩液」は、より高度に GMP 管理された環境下で製造する必要がある。

そのため、1.5 倍の室内差圧 (30Pa) で管理した製造区域内に充填区域 (クリーンベンチ) を治験薬専用 に設置、専門業者による徹底した滅菌清掃及び環境モニタ

リングを実施することで、グレード A 相当の空気清浄度を達成した (表 3, 図 5)。更に、最終滅菌法を用いる製造プロセスをバリデートし、日本薬局方「生理食塩液」の規格を満たす「¹⁷O 標識生理食塩液」の製造を実現した。

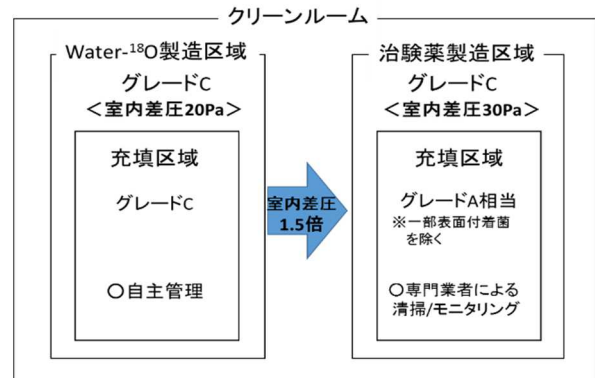


図 5 クリーンルームエリア概念図

北海道大学は、当社が製造した「¹⁷O 標識生理食塩液」を用いて、GCP (医薬品の臨床試験の実施基準) 準拠による医師主導型第 1 相治験を完了し、その後実施している臨床研究でも毒性や有害事象が全く認められていない¹⁾。

4. まとめ

GMP ファシリティーの運用開始後 5 年が経過した。厳格な GMP 管理の下、高品質な Water-¹⁸O を安定供給することで、高い評価を獲得している。また、国内外の査察や定期的な自主点検による改善を継続的に推進することで、さらなる管理レベルの向上を図っている。

今後は、¹⁷O をはじめとした新たな安定同位体 (¹³C, 重水素等) の GMP 製品化を推進し、グローバルな安定同位体診断薬市場の創出を目指す。



図 6 Water-¹⁸O (左) と Water-¹⁷O (右) 製品外観

参考文献

- 1) 原田太以佑, 工藤與亮 Rad Fan Vol.17 No.10(2019)

＜問い合わせ先＞
 メディカル事業本部 S I 事業部 技術部
 Tel. 03-5788-8550

商品紹介

酸素-17 安定同位体標識水「Water-¹⁷O」Oxygen-17 Stable Isotope Labeled Water “Water-¹⁷O”

1. はじめに

酸素-17安定同位体標識水 (Water-¹⁷O) が、革新的な¹⁷O-MRI脳疾患診断の造影剤として注目されている。北海道大学は、その臨床研究を世界に先駆けて推進しており、当社がWater-¹⁷Oを製剤化した「¹⁷O標識生理食塩液」を用いて、非臨床安全性試験、医師主導型第1相試験をすでに完了させている。現在まで、数十例の臨床研究を実施しているが、毒性や有害事象は認められていない。これを受け、Water-¹⁷Oを¹⁷O-MRI研究用試薬として、一般向けに販売開始した。国内外での¹⁷O-MRI応用研究の拡大を目指す。

2. 製品仕様

Water-¹⁸O 製造プラント 3号機 (周南酸素) で生産された Water-¹⁷O 原体 (>10atom%) は、SI イノベーションセンターにおいて GMP (医薬品の製造管理及び品質管理の基準) 準拠でボトリングされ、最終製品となる。その仕様を表 1 に、外観を図 1 に示す。

表 1 製品仕様

¹⁷ O 濃縮度	> 10 atom%
化学純度	> 99.99 %
容量	1 g, 10 g
容器	セプトム付ガラスバイアル瓶

※本製品には、生理食塩を含有しない。

図 1 Water-¹⁷O 製品外観3. ¹⁷O-MRI

¹⁷Oは、酸素の安定同位体の中で唯一核スピン (5/2) と核磁気共鳴周波数 (5.7MHz) を有する核である。また、天然存在比0.038%と体内バックグラウンドが非

常に小さいため、MRI用造影剤として利用できる。特に、Water-¹⁷Oは水分子の安定同位体であり、水分子そのものを画像化できるため、脳血流や血管透過性のみならず、髄液の検査が可能である (図2)。また、一般的なMRI造影剤のリスク (アレルギー、腎機能障害等) が皆無であり、ゴールドスタンダードである¹⁵O-PET (Positron Emission Tomography) と同等に、血液脳関門 (BBB) を通過するのみならず、血管や細胞外まで分布する。さらに、¹⁷O-MRI検査は放射被曝がなく、高い解像度や定量性が得られるため、小児や妊婦への適用が期待される。

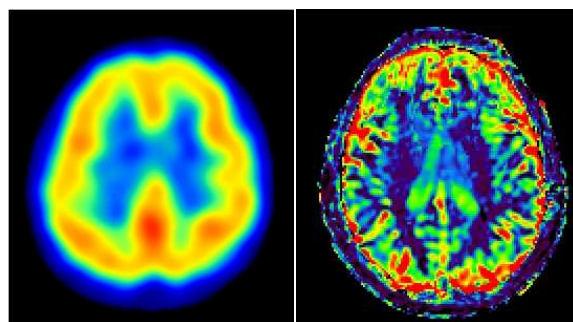


図 2 健常人の脳血流画像 (*SPECT (左), ¹⁷O-MRI (右))
*SPECT (放射性物質使用の脳血流シンチグラフィ)
【北海道大学病院 工藤教授ご提供】

4. 今後の展開

近年、アルツハイマー病の機序として注目されている Glymphatic system (脳内の老廃物除去機能) やアクアポリン (水チャンネル膜タンパク質) 等の研究分野における、水分子そのものの動態を解析する手段として¹⁷O-MRI が有望な手法として期待される。

今後、北海道大学の臨床研究での成果を活用し、脳をはじめとした様々な臓器での¹⁷O-MRI 研究提案をグローバルに展開し、さらなる適応疾患の開発と市場創出を推進する。

(メディカル事業本部 SI 事業部 技術部 技術課
下平 晴記)

<問い合わせ先>

メディカル事業本部 SI 事業部 技術部

Tel. 03-5788-8550

10kW ネオンターボブレイトン冷凍機の実用化開発

Practical development of a 10 kW class neon turbo-Brayton refrigerator

尾崎 信介* 弘川 昌樹* 小林 英樹* 平井 寛一*

OZAKI Shinsuke HIROKAWA Masaki KOBAYASHI Hideki HIRAI Hirokazu

超電導送電ケーブルや限流器などの高温超電導電力機器の実用化開発が世界各国で取り組まれており、これらの機器には2kW～10kWの冷凍能力を持つ冷凍機が必要である。大陽日酸では、高温超電導電力機器の実用化が必要とされる冷凍能力10kWのネオンを冷媒とするターボブレイトン冷凍機の開発に取り組み、NeoKelvin®-Turbo 10kWを商品化した。冷媒のネオンガスを圧縮、膨張するターボ回転機には、高速モータ主軸の両端部に圧縮部と膨張部を備えたタービンコンプレッサを2台使用している。タービンコンプレッサの軸受には摺動部のない磁気軸受を採用し、メンテナンス間隔の長期化を実現した。プロセス圧力は低圧側が0.5MPa、高圧側が1.0MPaである。2台のタービンコンプレッサの圧縮機側は直列接続の2段圧縮とし、タービン側は並列接続で1段膨張としている。冷凍機的设计仕様は、冷却温度65Kにおける冷凍能力を10kWとしている。タービンコンプレッサは高速モータで駆動され、高周波インバータで回転数を調整する事により冷凍機の冷凍能力を変更する。これにより冷凍機の熱負荷に応じた適切な冷凍能力を発生し、冷却温度を一定に保つことができる。本報告書では、2016年に商品化されたNeoKelvin®-Turbo 10kWでのクールダウン試験、冷凍能力試験、ロードサイクル試験について報告する。

HTS (High Temperature Superconductivity) power applications have been developed actively and the refrigerator requires larger cooling power. To satisfy this request we have developed 10 kW class turbo-Brayton refrigerator which uses neon gas as working fluid. The refrigerator consists of a pair of turbine-compressors which have turbine, compressor and PM motor on the same shaft. Turbine-compressor has magnetic bearings with no rubbing parts, that results in long maintenance interval. Neon gas is compressed from 0.5 MPa at inlet to 1.0 MPa at outlet by two compressors and expands through two turbines in parallel. Design cooling capacity is 10 kW at cooling temperature 65 K. We made a commercial model refrigerator and tested cool down characteristics, load cycles and cooling capacity using liquid nitrogen circulation system. Specification and configuration of the refrigerator and its test results are shown in this paper.

1. はじめに

高温超電導(以下、HTS)電力機器には送電ケーブル、限流器、モータなどの応用分野があり、各分野で実用化に向けた研究や実証試験が積極的に実施されている¹⁾⁴⁾。

HTS電力機器は、液体窒素温度以下まで冷却することで超電導特性を示し電気抵抗がゼロとなる。送電ケーブルや限流器ではこの超電導状態を維持するため、一般的に液体窒素による冷却が行われ、冷却に必要な

冷凍能力は冷却温度-200℃において2～10kW程度と言われている。大陽日酸では、HTS変圧器向けの冷凍機として、2008年より国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として冷媒にネオンを使用した冷凍能力2kWのターボブレイトン冷凍機の開発を開始した⁵⁾。当時、HTS電力機器の研究における冷却にはパルスチューブ冷凍機やスターリング冷凍機が用いられていた。スターリング冷凍機の場合、冷凍能力は1気筒あたり-200℃において最大で1kWで4気筒連結させて1台あたり4kWの冷凍機と

*開発本部 プロジェクト推進統括部 超電導プロジェクト

して使用できる。スターリング冷凍機は各産業分野での使用実績があり、また導入コストが安価であることが利点である。しかし、スターリング冷凍機では冷媒の圧縮と膨張にピストンが用いられているため、摺動部のシール性能は運転時間とともに劣化する。冷凍機の性能を維持するためには、開放点検による定期的なメンテナンスが必要となる。HTS 電力機器では、その運用目的から冷凍機を停止させることができない。そのため冷凍機についてもメンテナンスによる停止期間を可能な限り少なくする必要がある。当社のネオンターボブレイトン冷凍機（以下、ネオン冷凍機）では冷媒の圧縮と膨張にターボ回転機を用い、そのターボ回転機の軸受に磁気軸受を採用した。磁気軸受は、回転部を非接触で保持することから摺動部がなく、運用におけるターボ回転機の分解点検が不要となり、メンテナンス間隔の長期化が可能となる。2013 年には冷凍能力 2kW のネオン冷凍機（商品名 NeoKelvin®-Turbo 2kW）を商品化し、現在までに日本、中国、ロシアなどで合計 8 台の納入実績がある。

一方で、HTS 送電ケーブルにおいては線材開発と実証試験の進展によりケーブルの長尺化が可能となり、冷却に求められる冷凍能力が増大してきた。最近の発表では、例えばオランダの SupernetNL プロジェクトの検討において、ケーブル長 3.4km に対する冷凍能力は全体で 17kW となっている⁹⁾。

大陽日酸では冷凍能力 10kW のネオン冷凍機の開発に取り組み、2016 年に NeoKelvin®-Turbo 10kW を商品化した。本冷凍機は 2kW ネオン冷凍機と同様にターボ回転機に磁気軸受を採用しメンテナンス間隔の長期化を図っている。

この 10kW ネオン冷凍機は、韓国電力が取り組む世界初の商用 HTS 送電ケーブルの冷却向けに採用された。商用運転では所定の性能だけでなく高い信頼性や安定性も求められる。本報告では、この商用プロジェクトに採用された 10kW ネオン冷凍機の性能評価の結果について報告する。

2. 冷凍機設計

10kW ネオン冷凍機の開発は、HTS 送電ケーブルの冷却をターゲットに 2014 年より開始された⁷⁾。Table1 に 10kW ネオン冷凍機的设计値を示す。各設計値は 2013 年に商品化された 2kW ネオン冷凍機の冷凍機サイクルのシミュレーションモデルを改良した設計プログラムを使用している⁸⁾。冷凍能力は液体窒素の冷凍機出口温度が 65K のときに 10.2kW で

Table 1 Design specifications

Design Item	Design Value
Cooling temperature	65 K
Cooling capacity	10.2 kW
Process pressure	0.5 MPa / 1.0 MPa
Gas flow rate	0.96 kg/s
Input power	162 kW
COP	0.063

ある。プロセス圧力は 2kW ネオン冷凍機と同様に低圧側を 0.5MPa、高圧側を 1.0MPa とした。そして所定の冷凍能力を得るために必要な冷媒の流量やターボ回転機の効率を加味した消費動力を計算し COP(冷却効率)などの目標値を設定している。

Figure1 に冷凍機のプロセスフローを示す。タービンコンプレッサを 2 台使用し、圧縮機は直列、タービンは並列に配置している。このプロセスフローを採用することで、同一構造のターボ回転機を 2 台使用できる。そのため、2kW ネオン冷凍機のように膨張タービンとターボ圧縮機をそれぞれ開発する必要はなく開発期間の短縮や製作コストの低減を図った。

Figure2 にタービンコンプレッサの外観写真を示す。タービンコンプレッサの内部上側に圧縮機インペラ、下側にタービンインペラが据え付けられている。定格回転数は 700rps で、冷却対象の熱負荷に応じて自動的に回転数を調整し、冷却対象を一定温度に維持することができる。Figure3 は 2016 年に商品化した 10kW ネオン冷凍機の外観である。冷凍機は、コールドボックス、動力盤、制御盤、ガスチャージユニットの 4 つのユニットより構成される。電力供給および各ユニット間の信号ケーブルの接続や液

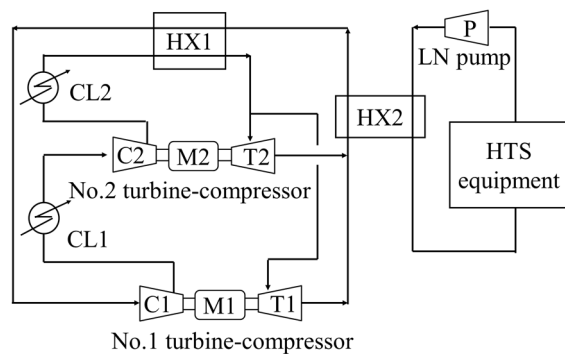


Figure 1 Schematic of flow diagram

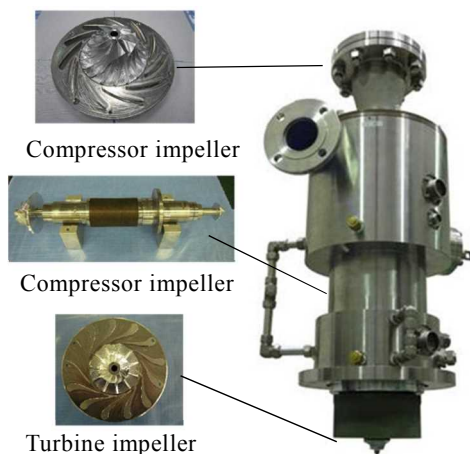


Figure 2 Turbine-compressor



Figure 3 10 kW refrigerator overview

体窒素および冷却水配管の接続，作動ガスであるネオンの充填を行えば運転が開始できる。冷凍機の起動，クールダウン，ケーブル冷却時の負荷調整は，制御盤のタッチパネルで温度を設定することにより全自動運転が可能である。

3. 性能試験

ネオン冷凍機の性能試験では，常温から所定の温度まで冷凍機自体を冷却するクールダウン試験，冷凍機の冷凍能力および COP を測定する試験，冷凍機の熱負荷変動への安定性を確認するロードサイクル試験を行った。

このうち冷凍能力試験と COP 試験，ロードサイクル試験については大陽日酸が所有する液体窒素循環設備を用いた。Figure 4 に設備の外観を Figure 5 に設備を用いた性能試験フローを示す。本設備の主な構成機器は，圧力調整槽，蒸発器，循環ポンプ，配管取付ポート，熱負荷模擬ヒータである。圧力調整槽は液体窒素の温度変化による体積変化などによる内部圧力の変動を防止し，圧力を一定に保つ役割を持つ。内部圧力が低下した際は，圧力調整槽の液体窒素を蒸発器でガス化して戻

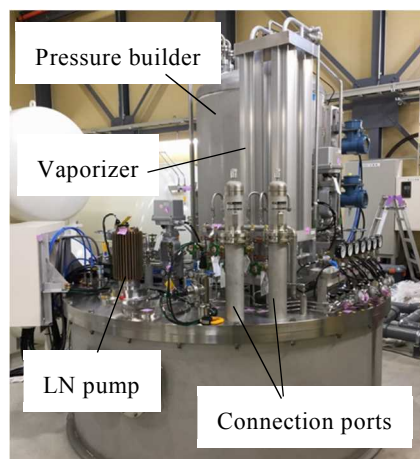


Figure 4 Performance test result

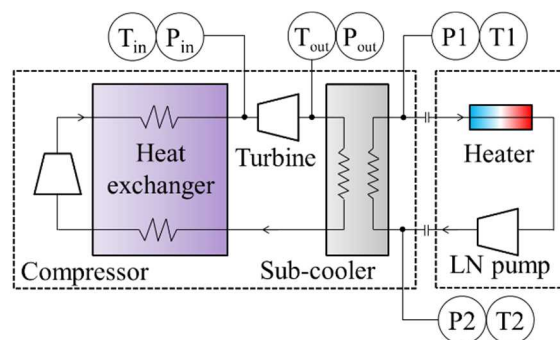


Figure 5 Flow diagram of performance test

すことで内圧を上昇させる。圧力が上昇した際は循環する液体窒素を圧力調整槽の上部に供給しガス相を冷やすことで圧力を下げる。ネオン冷凍機への液体窒素の供給は循環ポンプを使用し，流量 30~50L/min の能力を持つ。熱負荷ヒータは液体窒素循環設備の内部に組み込まれ，最大出力は 15kW である。

冷凍機と液体窒素循環設備は，真空断熱されたトランスファチューブで接続され外部からの侵入熱を防いでいる。

3.1 クールダウン試験

Figure 6 にクールダウン時のタービン入出の温度変化を示す。クールダウン試験では，タービン入口温度が 78 K まで冷却されるよう設定している。冷凍機の運転前はタービン温度はほぼ常温であるが，時間 0 分に冷凍機が起動すると温度は徐々に低下する。起動後約 140 分で設定値であるタービン入口温度 78K に到達している。クールダウン中は，冷却スピードが一定になるようタービンコンプレッサの回転数を変化させている。タービン入口温度が 78K に到達すると，そのまま 78K を保持するようタービンコンプレッサの回転数が自動制御される。この場合，温度のアンダーシュートを防ぐ

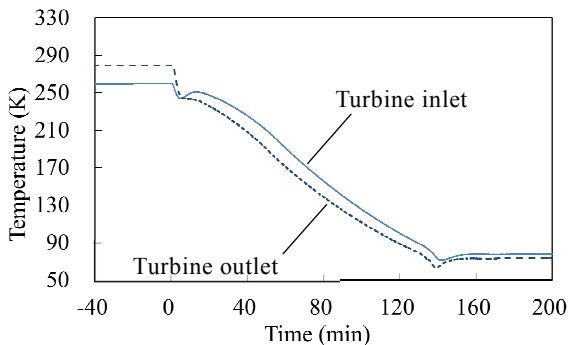


Figure 6 Cool down curve of stand-alone

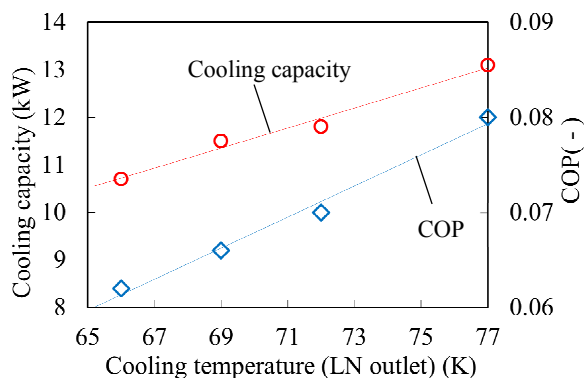


Figure 7 Cooling capacity and COP test result

ため、タービンコンプレッサの回転数が急激に減速するが、タービンコンプレッサの安定性に問題は生じず、運転開始から 200 分後にはタービン温度がほぼ一定の状態となった。

3.2 冷凍能力, COP 試験

冷凍能力と COP の試験は、Figure5 にある液体窒素の冷凍機出口温度 T1 を冷却温度として、冷却温度 66, 69, 72, 77K にて性能を取得した。タービンコンプレッサの回転数は、最大の冷凍能力が得られる 700rpm とした。各測定点の温度と圧力のデータは、時間的な変動による影響を抑えるため 30 分間の平均値を使用した。冷凍能力 Q と COP は以下の式から算出している。

$$Q = \dot{m}(H_2(P_2, T_2) - H_1(P_1, T_1))$$

$$COP = Q/W_{total}$$

ここで、 \dot{m} は液体窒素の質量流量、H はエンタルピー、P は圧力、T は温度、 W_{total} は制御盤等の電力を含む冷凍機の消費電力である。

Figure7 に冷凍能力と COP の測定結果を示す。冷却温度 66K において冷凍能力は 10.4kW であり、設計プログラムで得られた冷却温度 65K での冷凍能力 10.2kW と非常に近い結果が得られた。冷却温度 69K において冷凍能力は 11.2kW、COP は 0.067 であった。

3.3 ロードサイクル試験

ロードサイクル試験の目的は、冷凍機に無負荷から最大負荷までの急激な変動を与え、その際の冷凍機内部の圧力や温度の変動に対する安定性を確認することである。さらに最大負荷と無負荷を繰り返すことにより、長期運用に対する信頼性を確認することも目的である。

本試験では、最大負荷運転の 8 時間と無負荷運転の 16 時間を 1 サイクルとして 20 サイクルの運転を行った。最大負荷運転では液体窒素循環設備の熱負荷ヒータの出力を約 11~12kW に調整し、タービンコンプレッサの回転数を 700rpm (最高回転数) で維持した。無負荷運転では、回転数の下限は 350rpm であるが、液体窒素出口温度 T1 が一定になるように回転数が自動調整される。

Figure 8 にロードサイクル試験の 1 サイクルの結果を、Figure 9 にロードサイクル試験の 20 サイクルの結果を示す。Figure8 において、熱負荷ヒータが無負荷の状態では、液体窒素の出口温度は 69K に維持されている。熱負荷ヒータを 0kW から 12kW まで急激に増加させると、液体窒素の入口温度は急激に上昇する。冷凍機は液体窒素出口温度を 69K に保つため、タービンコンプレッサの回転数を 350rpm から 700rpm まで急激に上昇させる。回転数が 700rpm に到達すると、液体窒素出口温度が低下し 69K で維持される。最大負荷運転を 8 時間実施した後、熱負荷ヒータを無負荷へ切り替えると、液体窒素の出口温度は急激に低下する。液体窒素出口温度の低下に伴い冷凍能力を減少させるため、タービンコンプレッサの回転数が急減速している。

最大負荷運転開始時の液体窒素出口温度のオーバーシュートは約 3K、無負荷運転移行時のアンダーシュートは約 2K であった。この結果より、無負荷から最大負荷までの変動に対して、液体窒素出口温度を ±3K 以内に制御できることが確認され、タービンコンプレッサ

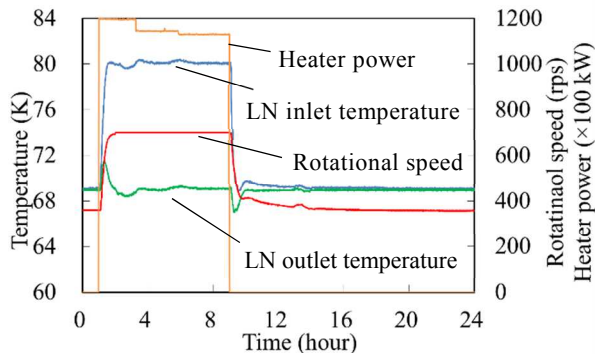


Figure 8 Load cycle test (one cycle)

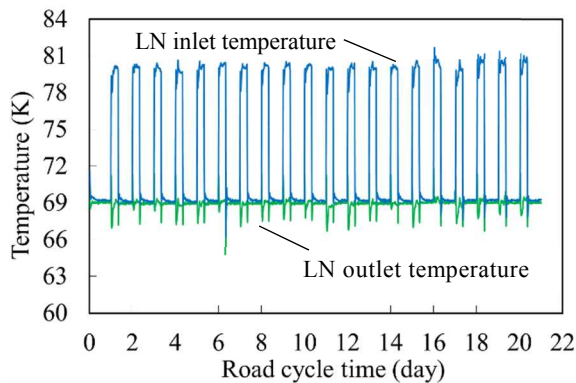


Figure 9 Load cycle test (20 cycles)

などが商用運転において十分な安定性と信頼性を確保していることを確認した。また、熱負荷が一定の場合は液体窒素出口温度は一定に保たれており、定常運転時の温度制御でも発散がないことを確認した。

4. まとめ

HTS ケーブルの冷却を目的とした 10kW ネオン冷凍機を 2016 年に商品化し、2017 年に韓国電力が取り組む世界初の商用での HTS ケーブルの冷却向けに採用された。10kW ネオン冷凍機のクールダウン試験、冷凍能力試験、COP 試験、ロードサイクル試験を実施し、商用運転に必要な安定性と信頼性を確認した。

クールダウン試験では、常温から 78K までのクールダウンを行い、約 140 分で目標温度に到達した。クールダウン中はタービンコンプレッサの回転数や系内圧力の調整により一定の温度勾配でクールダウンが完了した。またクールダウン完了から温度保持におけるタービンコンプレッサの安定性などにも問題は生じず、約 200 分で各部の温度は定常となった。

冷凍能力試験では、冷却温度 66K で冷凍能力 10.4kW が得られた。設計プログラムでの計算結果である冷却温度 65K、冷凍能力 10.2kW との比較により、実測値と計算結果は非常に近い値であることが確認できた。

ロードサイクル試験では、液体窒素循環設備と冷凍機を接続し、最大負荷運転を 8 時間、無負荷運転を 16 時間を 1 サイクルとして、20 サイクルの連続運転試験を実施した。最大負荷運転における熱負荷ヒータの出力は 11~12kW であった。ヒータ出力の変化により液体窒素の冷凍機入口温度が大きく変化するが、液体窒素出口温度が一定温度となるようにタービンコンプレッサの回転数や系内の圧力が適切に自動制御されることが確認できた。また、ヒータ出力切替時の設定温度と液体窒素出口温度の差は最大 3K で、20 サイクルに

わたる安定した冷凍機の運用が確認できた。特に同様の形式の冷凍機において、これまでに熱負荷 10kW 以上でのロードサイクル試験に成功した報告はなく、安定性と信頼性を備えた最も大容量の冷凍機を実用化することに成功した。

参考文献

- 1) S. Yamaguchi et al., "Concept and Design of 500 Meter and 1000 Meter DC Superconducting Power Cables in Ishikari, Japan," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, Jun. 2015, Art. ID. 5402504
- 2) B. Yang et al., "Qualification Test of a 80 kV 500 MW HTS DC Cable for Applying Into Real Grid," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, Jun. 2015, Art. ID. 5402705
- 3) H. Kojima et al., "Fault Current Limitation Coordination in Power Transmission System With Superconducting Fault Current Limiting Cables (SFCLC)," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, Jun. 2015, Art. ID. 5401904
- 4) T. Nakamura et al., "Tremendous Enhancement of Torque Density in HTS Induction/Synchronous Machine for Transportation Equipments," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, Jun. 2015, Art. ID. 5202304
- 5) S. Yoshida et al., "Sub-cooled liquid nitrogen cryogenic system with neon Turbo-refrigerator for HTS power equipment," *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 59 (2014), 1246-1253
- 6) H.J.M. ter Brake et al, "SupernetNL program: 3.4 km 110 kV AC underground superconducting cable in the Dutch grid" IWC-HTS Karlsruhe, June 14-15, 2017
- 7) H. Hirai et al., "Development of a turbine-compressor for 10 kW class neon turbo-Brayton refrigerator" *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 59 (2014), 1236-1241
- 8) S. Yoshida et al., "New Design of Neon Refrigerator for HTS Power Machines" *Advances in Cryogenic Engineering* 55, edited by Weisend II, et al., AOP Press, Melville, New York, 2010, pp. 1131-1138.

技術報告

高濃度 H₂O₂ ガス供給装置(Peroxidizer[®])を用いた ALD 成膜プロセスAtomic Layer Deposition Using a Novel High Concentration H₂O₂ Gas Delivery System

土淵岳*

TSUCHIBUCHI Gaku

ダニエル アルヴァレス ジュニア***

Daniel ALVAREZ Jr.

安達啓輔**

ANDACHI Keisuke

ジェフェリー スピージェルマン***

Jeffery SPIEGELMAN

村田逸人*

MURATA Hayato

鈴木克昌*

SUZUKI Katsumasa

H₂O₂ ガスは次世代の半導体製造プロセス向けの新しい酸化剤として期待されている。本稿では H₂O₂ ガスの ALD 成膜プロセスへの適用可否を検討した。一般的に、ALD 法は、段差被覆性に優れた成膜が可能一方で、成膜速度(GPC)が遅いという課題がある。我々は、高濃度 H₂O₂ ガスを安定供給できる Peroxidizer[®]を使用することで、良好な膜質と高スループットの両立を達成した。具体的には、成膜温度:300°C で Al₂O₃ を成膜したとき、H₂O ガス使用時と比較して GPC が 10%、絶縁破壊強度が 14%向上した。また、成膜温度:150°C で TiO₂ を成膜したとき、H₂O ガス使用時と比較して GPC が 14%、希フッ酸耐性が 58%向上した。

H₂O₂ gas is a promising candidate as oxidants for the next generation semiconductor manufacturing process. In this study, we have considered applying H₂O₂ gas to ALD process. In general, ALD enables to deposit conformal films, but its throughput is limited. Our approach using high-concentration H₂O₂ gas delivery system, Peroxidizer[®], allows to achieve both high film quality and high throughput. In the case of Al₂O₃ ALD at 300°C using H₂O₂/H₂O mixture, a dielectric breakdown strength of the deposited film and its GPC were improved by 14% and 10% compared with the case of H₂O, respectively. For TiO₂ ALD at 150°C with H₂O₂/H₂O mixture, BHF resistance of the film and its GPC were also improved by 58% and 14% compared with the case of H₂O, respectively.

1. はじめに

近年、半導体製品の大容量化、高性能化などの要求に応えるため、半導体製造プロセス技術の開発においては微細化が重要課題の一つとなっている。特に、堆積膜の形成においては、膜厚制御性や段差被覆性の良い成膜技術が求められている。

原子層堆積法(ALD:Atomic Layer Deposition)は成膜過程において表面化学反応の自己停止機構が作用するため、単原子層レベル(約 0.1nm)の均一な膜厚制御が可能である。また、複雑な凹凸を有する表面に対しても、段差被覆性の良好な、すなわちコンフォーマルな膜を形成することができる。その一方で、ALD 法には成膜速度(GPC:Growth Per Cycle)が遅いという課題がある。

我々は、コンデンサ用 Al₂O₃ 層やダブルパターンニング用 TiO₂ 層において低温で形成できるコンフォーマルな膜が求められていることから、ALD 法による成膜に注目し、プロセスの低温化および低コスト化に貢献できる酸化剤の開発に取り組んだ。本稿では、酸化膜 ALD

における一般的な酸化剤である H₂O ガスおよびオゾンに代わる酸化剤として、H₂O₂ ガスを使用することで成膜速度(GPC)および膜質の向上を達成したので報告する。

2. H₂O₂ ガス供給装置 Peroxidizer[®](1)

RASIRC 製 Peroxidizer[®]は、これまで 2 液混合溶液で気化が困難であった H₂O₂ 水溶液を安全かつ再現性良く気化できる装置である(Fig.1)。Peroxidizer[®]は薬液洗浄等で使用される市販の H₂O₂ 水溶液(30wt%)を原料とし、膜分離技術を用いて H₂O₂ 水溶液を気化・精製する。主な特徴は以下の通りである。

- 装置内部の Nafion 膜を透過した H₂O₂/H₂O をキャリアガスにより供給する(H₂O:H₂O₂=4:1)。
- パーティクルや液滴の無い高純度の H₂O₂/H₂O ガスを供給可能である。

* 開発本部 つくば研究所 電子機材技術部 技術課

** 開発本部 事業開発統括部 事業開発部 イノベーション課

*** RASIRC Inc.

- 最大キャリアガス流量:5SLM まで供給可能である。
(最大 H₂O₂ 濃度:50,000ppm)



Fig.1 RASIRC Peroxidizer®

3. 実験

ALD 成膜は Fig.2 に示す装置構成で、ホットウォール型管状反応炉を用いて行った。アルミニウムプリカーサーとしては TMA(Trimethyl aluminum)を使用した。チタニウムプリカーサーとしては TDMAT(Tetrakis dimethylamino titanium)を使用した。酸化剤である H₂O₂ ガスおよび H₂O ガスの供給装置としては RASIRC 製 Peroxidizer®を用いた。オゾンの供給装置としては住友精密工業製 PSA 式オゾン発生装置(SG-01A-PSA4)を用いた。

ALD 成膜手順を Fig.3 に示す。なお、実験ではプリカーサーと酸化剤が時間的に重複することがないように、バージ工程をはさみ交互に供給した。

成膜特性評価は、分光エリプソメーターを用いて膜厚(GPC), 屈折率(R.I.:Refractive Index)を測定することで行った。また、膜質評価を目的として XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定, I-V 測定(電流電圧特性), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)測定, 希フッ酸を用いた WER(Wet Etch Rate)評価を行った。

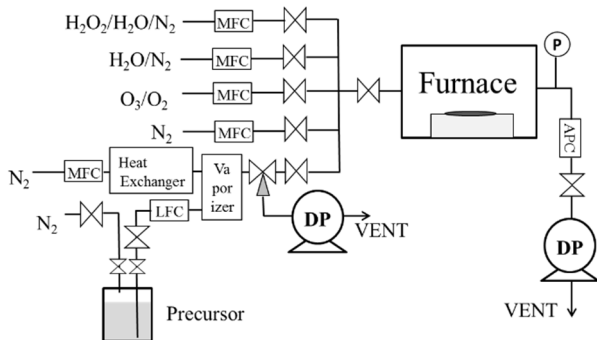
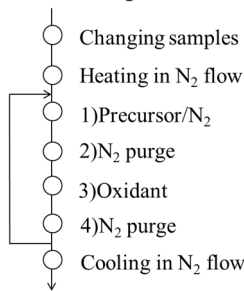


Fig.2 Schematic diagram of ALD system

Flow Sequence



Pressure and Parameter

- Precursor : 0.01 Torr(Partial Pressure)
- Furnace Temp : 100~350°C

Oxidant	Partial Pressure[Torr]			
	H ₂ O ₂	H ₂ O	O ₃	O ₂
H ₂ O ₂ +H ₂ O	0.27	1.13	-	-
H ₂ O	-	1.4	-	-
O ₃ +O ₂	-	-	0.6	9.4

Fig.3 Flow sequence of ALD process

4. 結果および考察

4.1 Al₂O₃ の ALD 成膜結果

4.1.1 Al₂O₃ 薄膜の成膜特性評価

Fig.4 に GPC の温度依存性, Fig.5 に屈折率の温度依存性を示す。横軸は成膜温度, 縦軸はそれぞれ GPC と屈折率である。なお、凡例中の H₂O₂/H₂O 混合ガスを便宜上、H₂O₂ と表記した。

Fig.4 に注目すると、同一の成膜温度で酸化剤の違いによる GPC を比較した場合、いずれの成膜温度においても GPC は H₂O₂>H₂O であった。例えば、成膜温度が 300°C の場合、H₂O₂ ガス使用時は GPC=1.15 Å/cycle, H₂O ガス使用時は GPC=1.04 Å/cycle であった。すなわち、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで、H₂O ガス使用時と比較して約 10% の GPC 上昇が確認された。プリカーサーとして TMA, 酸化剤として H₂O ガスを使用して ALD 法で Al₂O₃ 薄膜を形成するとき、基板表面に吸着している Al 原子濃度はプリカーサー吸着前の OH 濃度に比例することが知られている²⁾。すなわち、プリカーサーの飽和吸着量は吸着点としての表面 OH 濃度に比例するといえる。また、H₂O₂ ガスは H₂O ガスと比較して基板表面を OH 終端する効果が高いことが示されている³⁾。したがって、本結果は酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで TMA の吸着点が多く形成されたため、GPC が上昇したものと考えられる。

Fig.5 に注目すると、成膜温度:150-350°C の範囲において、屈折率に大きな違いは見られなかった。アモルファス Al₂O₃ の屈折率は 1.65 程度であることから、上記の温度領域で形成された Al₂O₃ 薄膜は、屈折率の測定結果より、概ね結晶質ではなくアモルファスであると言える。

以上から、成膜温度:150-350°C の範囲において、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合、既存の酸

化剤である H₂O ガス使用時と比較して、より高い GPC でアモルファスの Al₂O₃ 薄膜を形成可能であることが明らかになった。

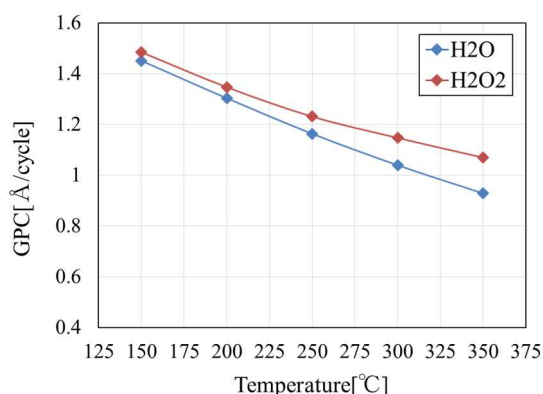


Fig.4 GPC as a function of temperature (Al₂O₃)

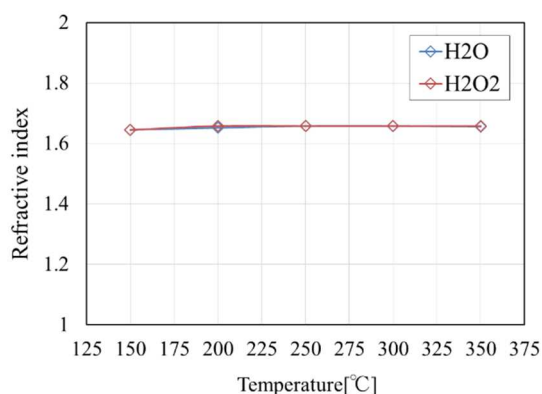


Fig.5 R.I. as a function of temperature (Al₂O₃)

4.1.2 Al₂O₃ 薄膜の膜質評価

Fig.6 に XPS 分析におけるナロースペクトルを示す。

Al 原子の結合状態は Al-O 結合に起因する Al2p(束縛エネルギー=74.5 eV)のピークのみで構成されており、Al 原子は主に酸化状態で存在していることがわかる。また、使用した酸化剤の違いによるピークシフトは確認されず、酸化剤間での Al 原子の結合状態に大きな差異はみられない。

Table1 に XPS 分析における膜深さ 20nm 地点での各元素の組成を示す。

成膜温度:300°C のとき、使用する酸化剤によって膜組成に大きな差異はみられなかった。また、いずれの成膜条件においても Al:O の比率は概ね 2:3 であり、酸化アルミニウム(Al₂O₃)の化学量論組成と一致した。したがって、ナロースペクトルの測定結果と併せて、Al 原子は Al₂O₃ として存在して

いることが確認できる。

Fig.7 に絶縁破壊強度の測定結果を示す。なお、I-V 測定サンプルは p 型 Si ウエハ上に ALD 法を用いて Al₂O₃ を 0.1μm 成膜したものをを使用した。

得られた Al₂O₃ 薄膜の絶縁破壊強度は H₂O₂(300°C)>H₂O₂(200°C) >H₂O(300°C)であった。上記結果より、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合、既存の酸化剤である H₂O ガス使用時と比較して、より高い電気絶縁特性が得られたといえる。

Fig.8 に FT-IR 測定結果を示す。なお、縦軸の赤外吸収強度は分光エリプソメーターより得られた膜厚から 10nm あたりの強度に標準化を行った。

いずれの成膜条件においても、640cm⁻¹ 付近に Al-O 結合に起因する赤外吸収が確認された。640cm⁻¹ における吸収強度は同一膜厚あたりの Al-O 強度、すなわち膜密度を意味しており、H₂O₂ ガスを使用することで H₂O ガス使用時と比較して、より緻密な Al₂O₃ 薄膜が得られることを示唆している。以上から、H₂O₂ ガス使用によって達成された優れた電気絶縁特性は、Al₂O₃ 薄膜の高い膜密度に起因していると考えられる。

以上の結果より、H₂O₂ ガスを使用することで、既存の酸化剤と比較して高い GPC、電気絶縁特性および膜密度を同時に達成できることがわかった。これは H₂O₂ ガスの高い OH 終端効果によって、各 ALD サイクルにおけるプリカーサー吸着点としての OH 基の被覆率が高くなったためと考えられる。

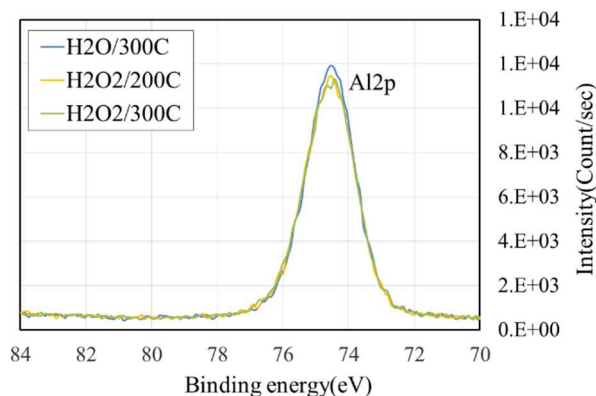


Fig.6 XPS spectrum(Al₂O₃)

Table1 Film composition of resultant films(Al₂O₃)

Process	Film composition (%)		
	Al	O	C
H ₂ O/300°C	41.5	58.5	N.D.
H ₂ O ₂ /200°C	41.2	58.2	N.D.
H ₂ O ₂ /300°C	41.4	58.6	N.D.

※N.D.: Not Detected

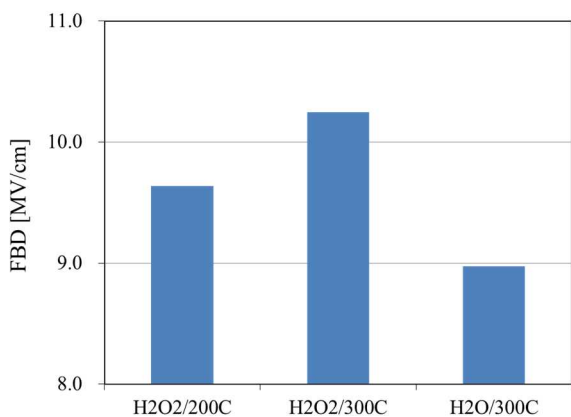


Fig.7 Dielectric breakdown strength (Al₂O₃)

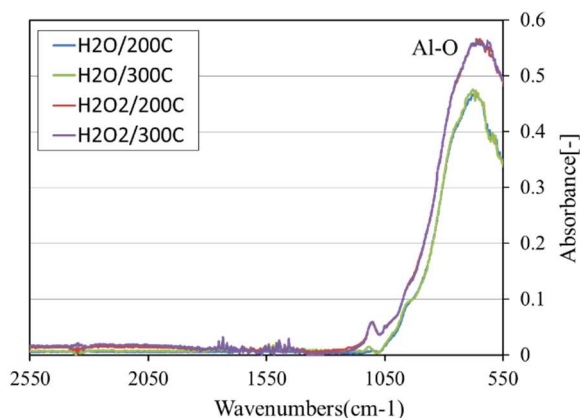


Fig.8 FT-IR spectrum (Al₂O₃)

4.2 TiO₂ の ALD 成膜結果

4.2.1 TiO₂ 薄膜の成膜特性評価

Fig.9 に GPC の温度依存性, Fig.10 に屈折率の温度依存性を示す。横軸は成膜温度, 縦軸はそれぞれ GPC と屈折率である。なお, 凡例中の O₃/O₂ 混合ガスを便宜上, O₃ と表記した。

Fig.9 に注目すると, いずれの酸化剤を使用した場合も, 成膜温度:125-175°C の範囲において GPC がほぼ一定であることがわかる。これは, TiO₂ 薄膜の形成が完全に化学吸着律速になっているため, 理想的な ALD モードでの成膜が進行していることを示唆している。また, 成膜温度が 200°C 以上のとき, GPC の上昇が確認された。これは, 基板表面でプリカーサーの熱分解反応が起きており, いわゆる CVD モードでの成膜となっていることを示唆している⁴⁾。

同一の成膜温度で酸化剤の違いによる GPC を比較すると, いずれの成膜温度においても GPC は

H₂O₂>H₂O>O₃ であった。例えば, 成膜温度:150°C の場合, H₂O₂ ガス使用時は GPC=1.02 Å/cycle, H₂O ガス使用時は GPC=0.89 Å/cycle, O₃ 使用時は GPC=0.63 Å/cycle であった。すなわち, 酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで, H₂O ガス使用時と比較して約 14%, O₃ 使用時と比較して約 60% の上昇がみられた。TMA を使用して Al₂O₃ 薄膜を ALD 法で成膜するときと同様に, TiO₂ の ALD 成膜プロセスにおいても飽和吸着量は吸着点としての表面 OH 濃度に比例していると推測される。したがって, 本結果は酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで TDMAT の吸着点が多く形成されたため, GPC が上昇したものと考えられる。

Fig.10 に注目すると, 成膜温度:125-175°C の範囲において, 屈折率は H₂O₂>H₂O>O₃ であった。アモルファス TiO₂ の屈折率は 2.45 程度であることから, 形成された TiO₂ 薄膜は, 概ね結晶質ではなくアモルファスであると言える。一方で, 成膜温度:125°C 以下で酸化剤として O₃ を使用した場合, 屈折率は 2.4 未満であった。これは, 膜密度が低い, もしくはプリカーサー由来の C や N が膜中に取り込まれている可能性が考えられる。これについては, 後ほど WER および XPS 分析の結果(4.2.2 項)で考察する。

以上から, 成膜温度:125-175°C の範囲において, 酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合, 既存の酸化剤である H₂O ガスやオゾン使用時と比較して, より高い GPC でアモルファスの TiO₂ 薄膜を形成可能であることが明らかになった。

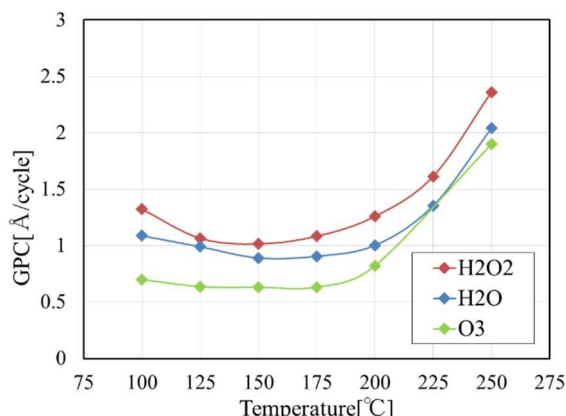


Fig.9 GPC as a function of temperature (TiO₂)

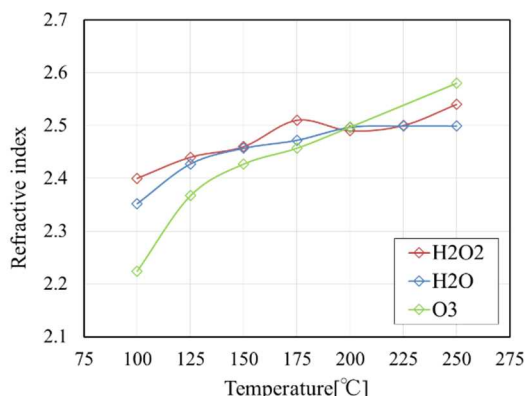


Fig.10 R.I. as a function of temperature (TiO₂)

4.2.2 TiO₂ 薄膜の膜質評価

Fig.11 に XPS 分析におけるナローズペクトルを示す。

Ti 原子の結合状態は Ti-O 結合に起因する Ti2p_{3/2}(束縛エネルギー=458.5 eV) および Ti2p_{1/2}(束縛エネルギー=464.0 eV)の 2 つのピークのみで構成されており, Ti 原子は主に酸化状態で存在していることがわかる。また, 使用した酸化剤の違いによるピークシフトは確認されず, 酸化剤間での Ti 原子の結合状態に大きな差異はみられない。

Fig.12 に希フッ酸を用いた WER の測定結果を示す。WER は Si ウエハ上に TiO₂ が成膜されたサンプルを 7.1%の希フッ酸溶液(16BHF:森田化学工業)に 2 分間浸漬し, 浸漬前後の膜厚変化を測定することで評価した。WER の値が低いほうが, フッ酸に対する耐性が高く, 緻密な TiO₂ 膜であると判断できる。

成膜温度:125-175°C の範囲において, WER は O₃>H₂O>H₂O₂であった。この結果は希フッ酸に対する耐性は H₂O₂ ガスを使用して成膜した TiO₂ が最も優れていることを意味する。例えば, 成膜温度:125°C の場合, H₂O₂ ガス使用時は WER=1.1 nm/min, H₂O ガス使用時は WER=2.5 nm/min, O₃ 使用時は WER=3.4 nm/min, であった。すなわち, 酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで, H₂O ガス使用時と比較して約 56%, O₃ 使用時と比較して約 68%, 希フッ酸耐性が向上することが明らかになった。

Table2 に XPS 分析における膜深さ 20nm 地点での各元素の組成を示す。また, Table2 中の O/Ti 原子数比率に注目し, WER との相関を整理した。結果を Fig13 に示す。

Table2 より, 成膜温度:125°C において, 酸化剤として H₂O₂ ガスおよび H₂O ガスを使用した場合, TiO₂ 薄膜は Ti 原子と O 原子のみで構成されていることが確認できる。一方で, 同じ成膜温度:125°C において, 酸化剤として O₃を使用した場合, 膜中に N 原子および C 原子がそれぞれ 1.1%程含まれていることが確認できる。これは, 基板表面に吸着した TDMAT の結合手に含まれる N および C の一部が膜中に取り込まれてしまったためと考えられる。また, Fig.10 において, O₃/125°C の屈折率が 2.4 未満であったという点もまた膜中の N および C の存在をよく反映している。

Fig.13 に注目すると, TiO₂ 薄膜中の O 原子の比率が高くなるにつれ, WER が低くなる傾向にあることがわかる。Fig.13 中で最も O/Ti 比が大きい条件の O/Ti が 1.71 であり, TiO₂ の化学量論組成 (O/Ti=2)と比較して, O 原子比率が低いといえる。この結果を Fig.14 の模式図を用いて考察する。O/Ti 比率が低い状態は, 結合手の酸化が不十分なまま ALD サイクルが進行していることを意味するため, 膜密度が低い状態であると考えられる。つまり, O/Ti 比率が高いほど膜密度が高く, 結果として WER が大幅に低くなるといえる。

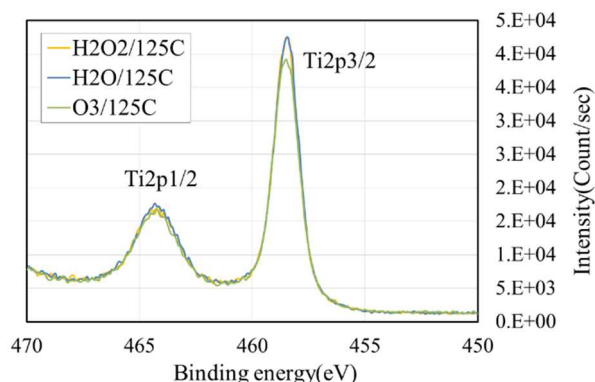


Fig.11 XPS spectrum(TiO₂)

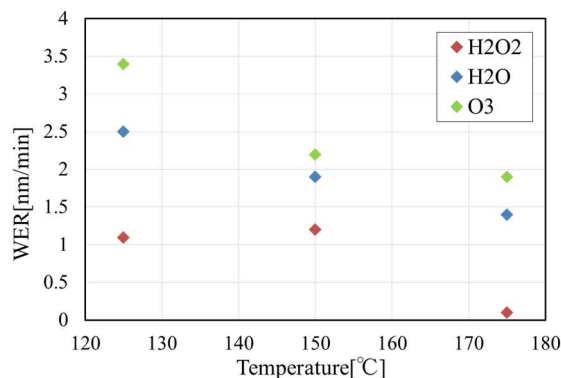


Fig.12 WER evaluation(TiO₂)

Table2 Film composition of resultant films(TiO₂)

Process	Film composition (%)			
	Ti	O	N	C
H ₂ O ₂ /125°C	36.9	63.1	N.D.	N.D.
H ₂ O ₂ /150°C	37.5	62.5	N.D.	N.D.
H ₂ O/125°C	38.0	62.0	N.D.	N.D.
O ₃ /125°C	37.7	60.1	1.1	1.1

※N.D.: Not Detected

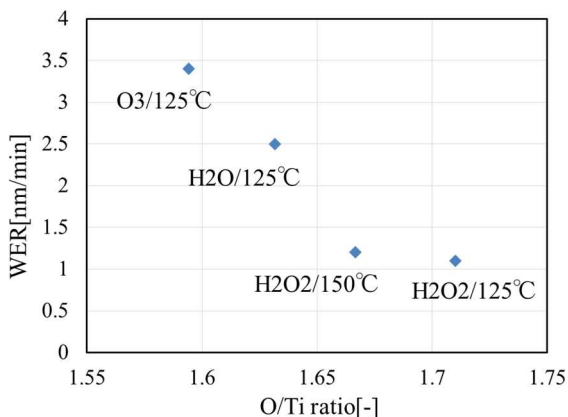


Fig.13 O/Ti ratio vs WER

結合手の酸化が不十分な場合

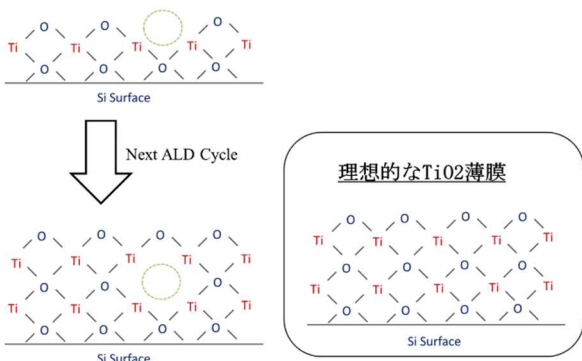


Fig.14 Image view of surface reaction model

4.3 考察

4.1.2 項より、TMA を使用して形成された Al₂O₃ 薄膜の場合、いずれの酸化剤を使用した場合においても、Al:O の比率は概ね 2:3 であり、Al₂O₃ の化学量論組成に等しいことが示された。すなわち、膜中に未酸化状態の Al 原子はほとんど存在せず、膜密度は主にプリカーサー吸着工程における表面 OH 基の被覆率に依存していると考えられる。

一方で、4.2.2 項より、TDMAT を使用して形成された TiO₂ 薄膜の膜密度はプリカーサー吸着工程における表面 OH 基の被覆率だけでなく、Ti 原子の酸化状態にも大きく影響されていると考えられる。今回、H₂O₂ ガスを使用することで、既存の酸化剤と比較して高い GPC、希フッ酸耐性および膜密度を達成した。これは H₂O₂ の高い OH 終端効果と強力な酸化力に起因して TDMAT の未結合種手を減らすことができたためと考えられる。

5. まとめ

RASIRC 製高濃度 H₂O₂ ガス供給装置(Peroxidizer[®])を用いて Al₂O₃ および TiO₂ の ALD 成膜実験を行った。実験により、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合、既存の酸化剤である H₂O ガスやオゾンと比較して、高い成膜速度(GPC)を達成できることを明らかにした。高 GPC を実現することは、プロセス時間の短縮だけでなく、高価な金属プリカーサーの使用量低減にも繋がるため、酸化膜 ALD プロセスへの H₂O₂ ガスの採用は大幅なコスト低減につながると言える。

また、H₂O₂ ガスを使用することで、既存の酸化剤と比較して、より緻密な Al₂O₃ 薄膜および TiO₂ 薄膜を形成できることを明らかにした。

以上から、RASIRC 製高濃度 H₂O₂ ガス供給装置(Peroxidizer[®])による H₂O₂ ガス供給は H₂O ガスおよびオゾン代替として有望であることを見出した。

参考文献

- 1) 安達啓輔, 高濃度化酸化水素ガス供給装置-Peroxidizer[®], 大陽日酸技報, No.38, 2019
- 2) Anu Philip et al., Pramana - J. Phys., Vol. 82, No. 3, 2014
- 3) Dan Alvarez Jr. et al., Peroxide Gas Delivery for Semiconductor Manufacturing : Optimal Delivery Condition for ALD Process, ALD2017 USA
- 4) Rajesh Katamreddy et al., ECS Transaction, 16(4), p113-122, 2008

技術報告

THVPE 法による高純度 GaN 結晶の高速成長

Growth of Highly Crystalline GaN at High Growth Rate by Trihalide Vapor-Phase Epitaxy

山口 晃* 松本 功** 村上 尚*** 瀨瀬 明伯***
 YAMAGUCHI Akira MATSUMOTO Koh MURAKAMI Hisashi KOUKITU Akinori

GaN 基板製造のコスト低減を目指して、THVPE (tri-halide vapor phase epitaxy) 法を用いた 1400°C に達する高温成長を検討し、種結晶基板と同等な X 線ピーク半値幅を有する高結晶性と 300 μ m/h という高速成長とを両立した。1300°C で成長したサンプルのカソードルミネッセンス測定においては、転位と関連付けられる暗点密度は種結晶基板と同等であった。2 インチサンプルの常温フォトルミネッセンス測定においては、カーボン不純物と点欠陥に関係づけられるイエローピークがほとんど観測されなかった。SIMS 分析では酸素、シリコン、カーボン、塩素不純物が低く抑えられていることを確認した。加えて、高温成長により基板周辺やリアクター壁への多結晶副生成物の生成が抑えられるため、基板製造時の収率上昇および、装置メンテナンスタイムの減少による、生産性の向上が期待できるアドバンテージポイントを確認した。

In the attempt of reducing cost of manufacturing GaN substrate, tri-halide vapor phase epitaxy (THVPE) is investigated to explore the effect of high-temperature growth up to 1400°C. High growth rate and high crystal quality are achieved simultaneously using THVPE. High quality GaN with a comparable XRC FWHM as that of a seed substrate was obtained at the growth rate of more than 300 μ m/h. Dark spot density (DSD) by cathode luminescence measurement decreases to seed substrate level at growth temperatures above 1300 °C. There is hardly any yellow peak in the PL spectra of 2-inch-diameter sample, indicating very small amounts of carbon impurities in the crystal. SIMS measurement revealed oxygen, silicon, carbon and chlorine impurities were at low level. In addition to high purity materials growth, parasitic polycrystal growth around the wafer and the reactor wall is eliminated, which can improve productivity of the THVPE thanks to very little down time of the reactor.

1. はじめに

GaN 基板はすでに高輝度光デバイス分野¹⁾で使われており、今後は自動車、航空機など高出力スイッチング機器、また低いパワー損失によって高周波電子機器などへの電子デバイス分野²⁾⁴⁾への応用が期待されている。これらの高性能デバイスを実用化するために、より低い製造コストおよび高い結晶性を持つ基板が必要となる。

現在、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法により <0001> 成長方向に沿って GaN 自立基板が製造されている⁵⁾⁶⁾。ここでの問題点は、例えば (10-11) 面のファセッ

トが選択的に成長することにより、GaN 基板の膜厚の増加につれて GaN 基板の直径が縮んでしまうことである⁷⁾。またそのファセットを含む基板外周側面に、寄生成長により酸素不純物を多く含む結晶が生じ易く、その結果結晶全体にひずみが生じ、割れる場合がある⁸⁾。そのため外周部分を削り取る必要があるため製品にできる結晶の口径が小さくなってしまふ。そこでわれわれは GaCl₃ を前駆体として使用する、Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy (THVPE) と呼ばれる HVPE 法を發展させた新結晶成長方法を提案した⁹⁾¹¹⁾。THVPE を使うことによって、成長は <000-1> に沿って行われるため、GaN 基板の直径は従来とは反対に、GaN 基板の膜厚の

* 部署名 開発本部つくば研究所電子機材技術部

** 部署名 開発本部

*** 国立大学法人東京農工大学

増加につれて GaN 基板の直径が拡大する¹²⁾。熱力学解析¹²⁾によると、HVPE は 1100°C 程度で成長駆動力が低下するが、THVPE は 1100°C 以上の高温においても大きな駆動力を持つ。われわれは、実際に HVPE 及び THVPE の両方法にて GaN 結晶成長が可能な実験炉を用意し、原料濃度、流速などを同一条件とし、各成長温度における両成長方法の成長速度を比較した¹²⁾。その結果、先に述べた熱力学解析の結果と一致し、900°C~1400°C のどの温度帯においても THVPE の成長速度は HVPE の速度を上回り、特に 1100°C 以上の高温では、HVPE ではほとんど成長しないが、THVPE では大きな成長速度が得られた。高温で成長できる理由は成長の過飽和度が大きいことによるが、副作用として気相での粒子成長が起こりやすい。この抑制のために過剰な塩素の添加が有効であることを見出し、最適化を行った¹³⁾。

さらに前述の結果を踏まえ、製造工程に即して THVPE のアドバンテージを検討した。Fig. 1a は従来の HVPE 法による GaN 基板製造例を示す。従来は 100 μm/hr 程度の成長速度で、薄膜を成長後、異種基板からはがす工程が主流である。この場合、異種基板との格子状数差や熱膨張係数の差により GaN 結晶にひずみが生じた結果、GaN 結晶面の反りが生じ、研磨処理後は基板オフ角の面内分布が生じる。基板上的オフ角の分布はその上に成長するエピ膜の成長速度やカーボン不純物量の分布を生じ¹⁴⁾、デバイスの収率が落ちる。また基板外周側にはポリ結晶(雑晶)が堆積し、そこに酸素不純物が凝縮し、結晶内に応力分布を生じさせ、厚い膜を成長しようとするとう割れてしまう場合もある¹⁴⁾。さらに、異種基板からの剥離等工程が複雑で歩留まりが上がらず、コストが下がらない。

一方、Fig. 1b は THVPE 法による理想的な GaN 基板製造例を示す。結晶性の良い GaN の種結晶基板があれば、そこに THVPE 法で高速成長することで、ひずみの少ない、良質なブロックを製造することができ、それを Si 他の基板材料のようにスライス、研磨することで、低コストで良質な GaN 基板を製造することが可能である。今回両製造例における GaN 基板 1 枚当たりの製造コストを、THVPE の成長速度を HVPE の 3 倍として試算したところ、概算で Fig. 1b に示される製造例が 1/2 ~ 1/3 のコストダウンが見込まれる結果となった。

しかし、一般に結晶品質が成長速度増加につれて悪化するのによく知られている。ここでわれわれは高品質な結晶性を維持しながら高速で成長を行うためには、高い温度成長が効果的であると予測し、本研究においてこの仮定を実証していく。

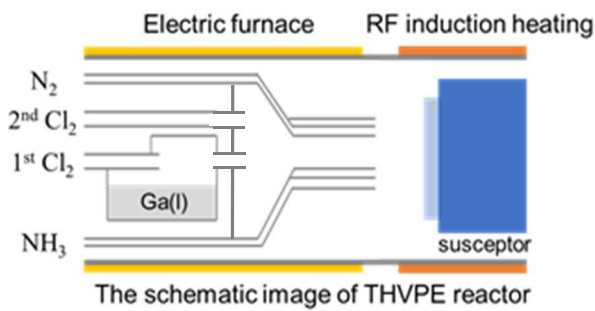


Figure 1 Fabrication of GaN substrate by HVPE and THVPE. The growth scheme in (b) cannot be realized by conventional HVPE.

2. THVPE 装置と実験方法

2.1 THVPE 装置

今回の実験には 2 インチ径 GaN 種基板を縦に回転可能に載置可能な横型の THVPE 装置を開発し、使用した。その断面図と写真を Fig. 2 に示す。炉の前半部の外周には電気炉が設置され、その中心部には 800°C に加熱された Ga ボートが設置されている。このガリウムボートに原料のひとつである Cl₂ をキャリアガスである N₂ とともに導入し、GaCl を発生させる。次に GaCl は Ga ボートと空間的に区切られた 2 次塩素混合室にてさらに追加導入される Cl₂ と反応し GaCl₃ が発生する。次に GaCl₃ は炉中央部に設置される 3 重管ノズルの中心部に導入される。またもう一方の原料である NH₃ は 3 重管ノズルの最外周に導入される。その間の層には両原料を基板近傍まで分離するバリアの目的で N₂ が導入される。ノズルから放出された原料ガスは、基板を支えるサセプタへと向かい、サセプタ上に載置された種基板上で反応し、膜状の GaN 結晶が GaN 種基板上に成長される。サセプタが収容される炉後半部の外周側には RF コイル(高周波コイル)が設置され、サセプタを囲む被加熱体を加熱し、サセプタ周辺の空間全体を均一に加熱することで、基板面内及び膜成長方向の温度均一性を実現している。本装置の最大加熱可能温度は 1600°C である。



Photograph of THVPE system

Figure 2 The schematic and photograph of THVPE reactor

2.2 実験方法

実験には標準的な HVPE 法にて製造された<000-1>方向に沿った面が表(窒素極性面)となる GaN 基板が用いられた。成長温度は 1220℃から 1400℃の範囲で変化させ、GaCl₃と NH₃の原料供給分圧はそれぞれ 1.8 x 10⁻³ から 1.0 x 10⁻² atm, 1.0 x 10⁻¹ から 3.0 x 10⁻¹ atm であった。この時 GaN 結晶の成長速度は GaCl₃の分圧にほぼ比例しており、また、原料が基板に達する前の反応を抑える目的で、化学反応に必要な塩素量よりも 10~100%過剰に塩素を導入した¹³⁾。

各成長温度において、主に原料供給分圧を変更することで成長速度を変更し、成長したサンプルの結晶性を X 線 2 結晶法 (XRC) にて(002)面の半値幅 (FWHM) を測定し、結晶性の指標とした。また、各温度において、高結晶性を維持しつつ、高速成長できたサンプルについて、表面モフォロジーを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。またカソードルミネッセンス測定にて暗点密度 (DSD) より転位密度を推定し、成長状態を比較した。さらに常温フォトルミネッセンス法 (PL) にて 2 インチサンプルの発光スペクトル、また二次イオン質量分析法 (SIMS) により結晶中の不純物量について測定した。

3 実験結果と考察

Fig. 3 に各成長温度における、成長速度と XRC (002)

半値幅の関係を示す。図中の薄色の領域は成長の元となる種結晶 GaN 基板の半値幅を示す。円で囲まれたプロットは、各成長温度において、高結晶品質を維持したまま最も速い成長速度を得られた点を示しており、後述の各分析、比較を行っているプロットである。一般的傾向として、同じ成長温度においては、成長速度が僅かでも増加すると、XRC (002) 半値幅が増加し、結晶性が劣化することがわかる。また結晶性を維持しながら出せる最高成長速度は、成長温度の増加に伴い増加している。そして、成長温度 1400℃においては、初期 GaN 基板の同じ結晶性の品質を保ちつつ、300 μm/h を越える高い成長速度を得ることができた。

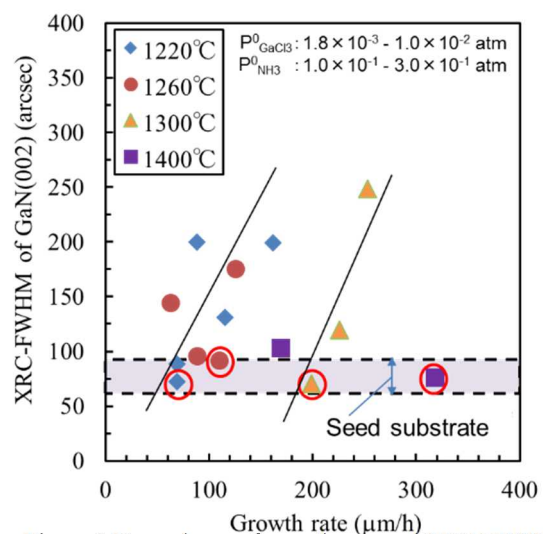


Figure 3 Dependence of growth rate and XRC FWHM of (002) on growth temperature.

次に Fig. 3 の丸で囲われたプロットのサンプルの SEM 像と成長速度、XRC 測定結果を Fig. 4 に示す。

Growth Temp. (°C)	1220	1260	1300	1400
Growth rate (μm/h)	69.2	110.4	198.8	318.3
XRC(002) FWHM (arcsec)	72.4	91.4	70.2	76.0
DIC Nomarski image (×200)				

Figure 4 Comparison of morphology at different upper growth rate limit points.

1220℃での成長サンプルには多くの小さなヒロックが存在しているが、1400℃ではヒロックは消失し、二次元成長が観察される。成長モードは、成長温度増加とともに三次元成長から二次元成長へと移行している。これは成長温度を増加させることにより、前駆体のマイ

グレーションが促進されたためと考えられる。

Fig. 5 は、Fig. 4 の各サンプルについてカソードルミネッセンス法により暗点密度 (Dark Spot Density : DSD) を測定し、比較した結果である。この暗点密度は結晶の品質の指標となる転位密度と同等であることが知られている。また、同時に前述の XRC (002) 半値幅と、新たに (102) 面の X 線回折結果である XRC (102) 半値幅 n データを追加している。

Growth Temp. (°C)	1220	1260	1300	1400
CL image (×1000)				
Dark Spot density (cm ⁻²)	uncountable	2.21 × 10 ⁷	9.89 × 10 ⁵	1.01 × 10 ⁶
XRC(002) FWHM (arcsec)	72.4	91.4	70.2	76.0
XRC(102) FWHM (arcsec)	256.3	187.2	119.1	158.0

Figure 5 Comparison of DSD at different upper growth rate limit points. Comparison of DSD at different upper growth rate limit points. The DSD of initial GaN substrate: 10⁵–10⁶ cm⁻²

1260℃までの低い成長温度では、DSD の値は極めて高い。この理由は、この成長中に転位が新しく生成されていると考えられる。Fig. 4 の考察と同様、低温では前駆体のマイグレーションが十分ではないと考えられる。

一方、1300℃以上の高温成長では、DSD は種結晶 GaN 基板の値と同等である。これより、1300℃以上では結晶成長中に新たな転位は発生していないか、新たな発生と消滅が同等程度生じていると考えられる。

また各温度で XRC (002) FWHM の値はほぼ同等だが (102) FWHM の値は低温側で増加していることについては検討中である。

次に実験を行う過程で観察された、HVPE 炉に比べて THVPE 炉の優位な点について記述する。

一点目は、成長温度が高いため、基板のまわりのポリ結晶 (雑晶) が少ない点である。

HVPE では、成長温度は相対的に低いため、基板外周に多くの多結晶が成長し、基板中心側の単結晶部を圧迫する。成長後はこの部分を切り離すことが必要で、基板の有効範囲は小さくなる。またここに酸素不純物が偏析し、ひずみが発生するため、厚膜が成長できない要因ともなっている。一方、THVPE の成長温度は高いため、原料分子の吸着確率は基板を除いて非常に低い。したがって外周のポリ結晶はほとんど付着せず、単結晶部の成長を阻害しない。Fig. 6 に今回実験で使用したサ

セプタの、実験後の様子を示す。さらにポリ結晶の付着は、上流のノズルや、リアクタ下流側でもほとんど無いため、ノズルや、リアクタの交換もほぼ不要である。

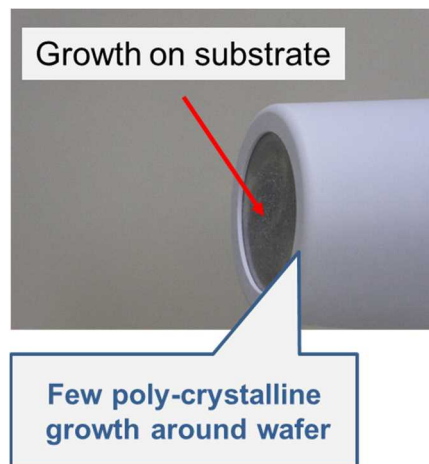


Figure 6 Photograph of THVPE susceptor after growth.

二点目は、炉内部材として使用する石英の寿命が長い点である。HVPE 炉においては、キャリアガスに水素を用いるが、高温で水素は石英と反応し、石英を浸食し、失透させるとともに、シリコンや酸素を炉内に放出し、結晶中の不純物源にもなっている。Fig. 7 に 1000K における石英、水素、および窒素の反応系の平衡分圧の熱力学的解析結果を示す。横軸である水素濃度を増加させると、石英は水素との反応が増加し、水とシランを生成することがわかる。

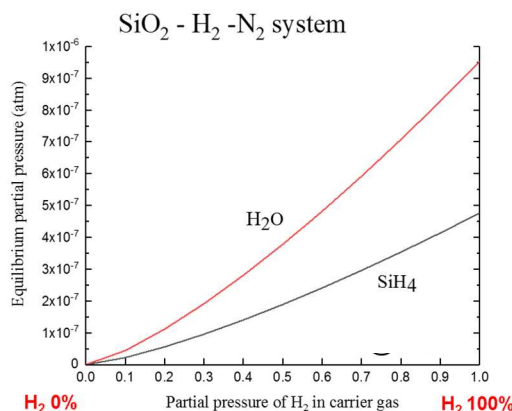


Figure7 Calculated equilibrium partial pressure calculation result in a system of quartz, hydrogen, and nitrogen at 1000 K.

一方、THVPE のキャリアガスは 100%窒素である。アンモニアの分解による少量の水素以外にキャリアに水素を含まないので、石英反応炉管は劣化しにくい。Fig. 8 の写真は、3 年間実験に使用したわれわれの THVPE

反応炉を示す。反応炉内には黒色の物質が付着していたが、水洗するだけで、反応管は初期の透明な状態に戻った。



Figure 8 Photograph of THVPE reactor after three years of use (just after washing with water)

次に 2 インチ種結晶基板上へのサンプル結晶成長を試みた。Fig. 9 は 2 インチ種結晶 GaN 基板上に 1300°C で 50 μm 程度の GaN 結晶を成長したサンプルについて、中心から外周にかけて面内 3 点の常温フォトルミネッセンス (PL) の測定結果を示している。横軸は発光波長、縦軸は発光強度 (任意単位) で対数表示である。波長 361nm に GaN 種基板と結晶の発光が重なっている。これより、ピーク強度、波長とも揃っており、結晶性が均一であることがわかる。また、比較的カーボン不純物を多く含む MOCVD 成長では、はっきりと現れるイエローピーク¹⁵⁾が今回の測定では観測されなかった¹⁶⁾。

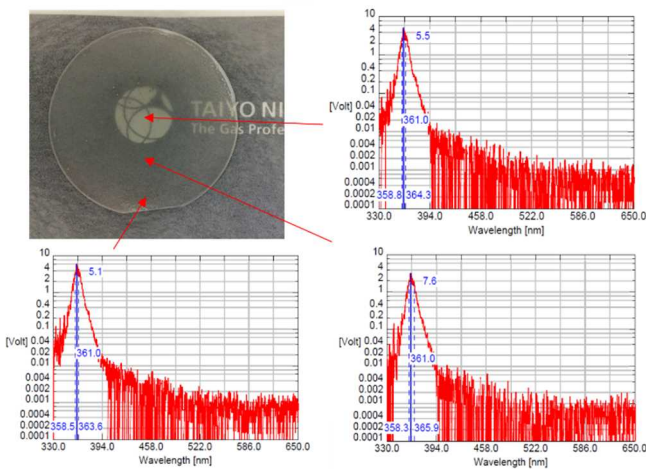


Figure 9 Comparison of PL spectra at each position on a 2-inch-diameter wafer.

次に Fig. 9 のサンプルと同条件で 250 μm 成長したサンプルの SIMS 測定の結果を Table 1 に示す。

Table 1 Residual impurity concentrations in the 250um thickness GaN sample by SIMS measurement

Impurity	Atoms (cm ⁻³)	Detection limit (cm ⁻³)
Oxygen	3x10 ¹⁷	2x10 ¹⁶
Silicon	1x10 ¹⁷	3x10 ¹⁵
Carbon	<3x10 ¹⁵	3x10 ¹⁵
Chlorine	<3x10 ¹⁴	3x10 ¹⁴

これより、窒素極性面の成長により多く混入されると予想された酸素¹⁷⁾は予想より一桁以上低く、通常の HVPE 法で<0001>成長方向 (ガリウム極性面) に成長した場合の値 1x10¹⁷/cm³ 程度と比較してもさほど多くなかった。これは高温成長による原料前駆体のマイグレーション促進と、窒素キャリアによる石英分解の抑制のためと考えられる。また最近の研究によると、高温での酸素不純物の取り込まれの第一原理計算と実験において、基板のわずかな傾き方向の違いにより、取り込まれ量に大きな差が出るということが報告されている¹⁸⁾。

前述のイエローピークに関して、ピーク高さの増減がカーボンと関連した点欠陥の増減と関係していること^{16) 19) 20)}が報告されており、ピークが観測されなかった要因として SIMS 結果においてカーボン不純物量が 3x10¹⁵/cm³ と非常に少なかったことが一因と考えられる。

4 まとめ

GaN 基板の効率的な製造方法として THVPE 法を検討し、高温成長による効果を実証した。条件を最適化した結果、300 μm/h という高速成長と、種結晶基板と同程度の X 線半値幅、転位密度より確認された高結晶性の両立を達成した。また、基板周辺のポリ結晶が少なく、収率が高い、石英の寿命が長いなど工業的優位な点を見出した。また 2 インチ種結晶基板上に成長した GaN 結晶サンプルの常温フォトルミネッセンス発光ピーク的良好な均一性と不純物ピークが無いことを確認した。さらに結晶中の残留不純物濃度を直接測定し、酸素、シリコン、カーボン、塩素の不純物量が HVPE 法と比べ遜色ないことを確認した。

5 謝辞

本研究は国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の NexTEP プログラムの支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimplkar, C. C. Pan, C. C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, *Acta Mater.* 2013, 61, 945.
- 2) A. M. Armstrong, A. A. Allerman, A. J. Fischer, M. P. King, M. S. van Heukelom, M. W. Moseley, R. J. Kaplar, J. J. Wierer, M. H. Crawford, J. R. Dickerson, *Electronics Lett.* 2016, 52 (13), 1170.
- 3) I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, O. Aktas, T. Prunty, D. Bour, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 2015, 62 (2), 414.
- 4) P. Kruszewski, P. Prystawko, I. Kasalynas, A. Nowakowska-Siwinska, M. Krysko, J. Plesiewicz, J. Smalc-Koziorowska, R. Dwilinski, M. Zajac, R. Kucharski, M. Leszczynski, *Semicond. Sci. Technol.* 2014, 29 (7), 075004.
- 5) J. A. Freitas Jr., J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, T. Sochacki, M. Iwinska, M. S. Bockowski, *J. Cryst. Growth* 2016, 456, 113.
- 6) T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, T. Mishima, *Phys. Status Solidi C* 2011, 8, 2110.
- 7) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, S. Nagao, *J. Cryst. Growth* 2009, 311, 3011.
- 8) T. Sochanacki, M. Amilusik, M. Fijalkowski, M. Iwinska, B. Lucznik, J. Weyher, G. Kamler, R. Kucharski, I. Grzegory. M. Bockowski, *Phys. Status Solidi B* 2015, 252, 1172.
- 9) Y. Kumagai, K. Takemoto, T. Hasegawa, A. Koukitu, H. Seki, *J. Cryst. Growth* 2001, 231, 57.
- 10) K. Iso, N. Takekawa, K. Matsuda, K. Hikida, N. Hayashida, H. Murakami, A. Koukitu, *Appl. Phys. Exp.* 2016, 9, 105501.
- 11) T. Hirasaki, K. Asano, M. Banno, M. Ishikawa, F. Sakuma, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, *Japan. J. Appl. Phys.* 2014, 53, 05FL02.
- 12) H. Murakami, N. Takekawa, A. Shiono, Q.T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, K. Matsumoto, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* 2016, 456, 140.
- 13) N. Takekawa, N. Hayashida, D. Ohzeki, A. Yamaguchi, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Matsumoto, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* 2018, 502, 7.
- 14) F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Kitamura, H. Ohta, T. Nakamura, T. Mishima, *Japan. J. Appl. Phys.* 2017, 56, 061001.
- 15) B. Lucznik, M. Iwinska, T. Sochanacki, M. Amilusik, M.

Fijalkowski, I. Grzegory. M. Bockowski, *J. Cryst. Growth* 2016, 456, 86.

16) T. Ogino, M. Aoki, *Japan. J. Appl. Phys.* 1980, 19, 2395.

17) N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 1124.

18) F. Shintaku, Y. Kangawa, J. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi, A. Tanaka, H. Amano, *Abstr., 2019 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials.*

19) J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Exp.* 2010, 97, 152108.

20) D. O. Demchenko, I. C. Diallo, M. A. Reshchikov. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 087404.

技術報告

高温酸素を利用した超音速酸素バーナランスの開発

Application of Pre-heated Oxygen to Supersonic Oxy-Fuel Burner

山口 雅志*

YAMAGUCHI Masashi

山本 康之*

YAMAMOTO Yasuyuki

萩原 義之**

HAGIHARA Yoshiyuki

製鉄分野の電炉プロセスにおいて原料の鉄スクラップの熔解を補助する目的で超音速酸素バーナランスが用いられている。本開発では酸素の予熱によるバーナランスの高性能化の取組み、予熱の効果について数値解析および実測により検証を行った。数値解析では酸素予熱による速度向上が確認でき、また鋼板の加熱試験では、従来に比較して鋼板を熔解するまでにかかる時間が最大で 50%短縮可能であることが分かった。さらに燃焼式酸素予熱装置を製作し、電気ヒータを用いた結果と比較評価したところ、燃焼式では酸素濃度が低下するデメリットがあるものの、500℃に予熱する条件では酸素濃度の高い電気ヒータ式と比較して同等の結果が得られた。

Supersonic oxygen burner is used in electrical arc furnace to assist melting scrap iron. In this study, we investigate the effect of applying preheated oxygen to a supersonic oxygen burner on heating performance by using numerical simulation and experiment. At first, the velocity distributions are evaluated by numerical calculation, and it is revealed that the use of high temperature oxygen makes the jet velocity higher than conventional room temperature oxygen burner. Secondary, we compare the time from the start of heating to the melting of the steel plate by prototype burner, and it is found that the use of high temperature oxygen can reduce the time by up to 50% compared to the use of room temperature oxygen. In addition, a combustion-type oxygen heater is manufactured and the effect of the decrease in oxygen concentration due to mixing with combustion gas is evaluated. Under the conditions of oxygen preheating to 500℃, same heating performance is obtained compared to the electric heater with a high oxygen concentration.

1. はじめに

製鉄分野の電炉プロセスにおいて、酸素バーナランスは 1960 年代に急速に普及し、現在では数多くの電炉で設置、使用されている。電炉での酸素バーナランスの機能は、炉内のコールドスポットの加熱による熔解促進であり、主に固体鉄スクラップを熔解する熔解期に使用されてきた。その後、超音速の酸素ジェット周囲に火炎を形成することで従来の酸素ジェットに比べ、その速度および濃度の減衰を大幅に抑制するバーナランスが提案されている。このバーナランスの採用により、従来精錬期において消耗型ランス等で直接熔鋼へ酸素を吹き込んでいた作業を省略する事ができ、効率的な電炉操業が可能になる。当社でも 2001 年度に超音速バーナランス SCOPE-Jet®を開発し、これまでに更なる性能改善に取り組んできた^{1),2)}。従来型の酸素ジェットと SCOPE-Jet®の概要を Fig.1 に示す。従来の酸素

ジェット、SCOPE-Jet®ともに、酸素ノズルをラバールノズルとすることで超音速酸素噴流を形成している。ラバールノズルは超音速流を生成するために工業的に広く用いられているノズルであり、流路を収縮した後に拡大する形状を特徴とする。従来の酸素ジェットでは、酸素を超音速で噴出した直後から周囲の雰囲気中に拡散し、噴流が減衰する。酸素ジェットの初速および酸素濃度を維持する領域をポテンシャルコアと呼称し、従来の酸素ジェットではポテンシャルコアはノズル出口径のおよそ 9 倍程度となる。一方 SCOPE-Jet®では、酸素ジェットの周囲に火炎を形成することでポテンシャルコアの伸長を実現している。火炎により雰囲気密度を小さくすることで酸素ジェットの減衰を防ぎ、出口径のおよそ 40 倍程度までポテンシャルコアを伸ばすことが可能となる。一般にラバールノズルにおけるマッハ数 M はノズル入口圧力 P_1 、出口圧力 P_2 および比熱比 γ で表され、次式の関係を持つ³⁾。

* 開発本部 山梨研究所 燃焼技術部 技術課

** 開発本部 山梨研究所 燃焼技術部

$$M = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left\{ \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right\}} \quad (1).$$

通常 P_2 は大気圧であり、 γ も一定とみなすと、マッハ数は P_1 に依存し、 P_1 が同じであればガス温度に寄らずノズル内のマッハ数は同一となる。ここで音速 a は気体定数 R 、ガス温度 T を用いて、

$$a = \sqrt{\gamma RT} \quad (2)$$

で導出される。絶対温度の平方根に比例して音速が大きくなることを示し、例えば 500℃ の酸素では常温時に比較して音速が 1.6 倍程度となる。Eq.(1), (2) より、高温の酸素を噴出する場合、常温時に比較して、同じ入口圧力およびマッハ数であっても、音速の変化分だけ噴出速度が増大することが分かる。

一般的な設備の運用では、酸素ガスの供給圧力は貯槽やガス発生装置における圧力により上限が制限されるため、供給圧力はそのままに、噴出速度を増大させる本手法は有用と考えられる。特に電炉用の高速酸素バーナランスでは、速度が大きいほど貫通力が向上し、熔解時間短縮や電力原単位に寄与すると考えられ、したがって高温の酸素を用いることによるバーナランスの性能向上が期待できる。

本開発では、まず数値シミュレーションを用いて高温酸素によるバーナランスの酸素噴流の評価を実施した後に、試験用バーナランスを製作して鉄の加熱性能について評価を実施した。また直接燃焼方式の予熱装置を製作し、電気ヒータ式の酸素予熱との比較を行った。本報ではその詳細を報告する。

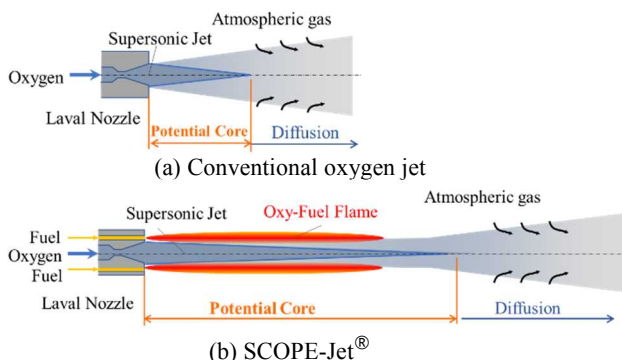


Fig.1 Schematic drawing of oxygen burner for EAF

2. 数値シミュレーション

2.1 解析条件

数値シミュレーションでは、バーナランスおよび

噴出後の領域を解析対象とした。解析領域を Fig.2 に示す。ガス流路のみを解析領域とし、固体領域は考慮しないものとした。大気開放場で障害物の無い状態を模擬し、噴出後の領域は径方向に 500mm、軸方向に 3000mm の空間を解析領域としており、解析領域の対称性から中心角 30° で切り出した領域を解析した。ラバールノズルは温度によって適正となる寸法が異なるため、バーナランスは 25℃用および 500℃用の 2 種類の解析形状を作成した。各温度におけるラバールノズルの寸法をベースとして、過去の実績からバーナランスの詳細構造を決定した。

本解析における条件を Table1 に示す。ガスは全て理想気体として取り扱い、バーナランスの流量は実機規模を想定して、中心酸素流量が 83.3Nm³/h、燃料ガスであるメタンが 8.3Nm³/h とした。ここで示す流量は中心角 30° における流量であり、全周分のそれぞれ 1000Nm³/h、100Nm³/h に相当する。メタンの流入温度は 25℃とし、酸素の温度を 25℃および 500℃と変化させた際の影響を評価した。自由流出境界における出口圧力は大気圧とし、ガスが流入する際には 25℃の空気組成のガスが流入するものとした。固体壁面は全て断熱境界とし、輻射も考慮しないものとした。乱流モデルには RNG k-ε モデルを用い、壁面近傍は対数則を用いた。燃焼モデルには堅牢性を考慮して渦消散モデルを採用した。本解析では、この渦消散モデルにより次の 4 段の燃焼モデルを使用した。

- 1) $H_2 + O_2 \Rightarrow 2 OH$
- 2) $CO + 2 OH \Rightarrow CO_2 + H_2O$
- 3) $H_2 + 2 OH \Rightarrow 2 H_2O$
- 4) $2 CH_4 + O_2 \Rightarrow 2 CO + 4 H_2$

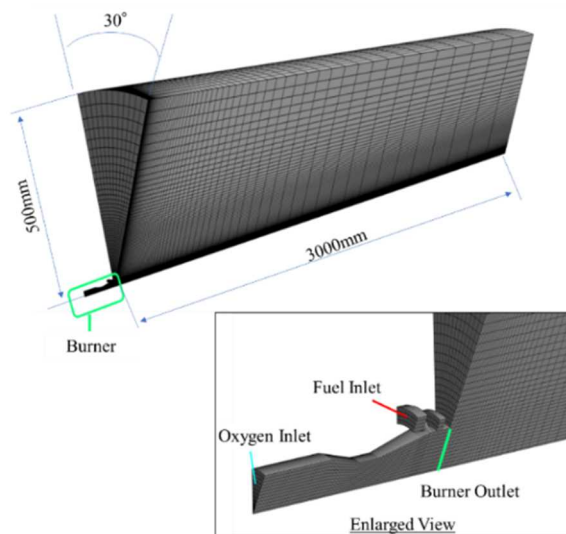


Fig.2 Computational domain

Table 1 Calculation condition

Item	Condition
Gas model	Ideal gas model
Oxygen	
Flow rate	83.3 Nm ³ /h
Temperature	25°C, 500°C
Fuel	
Species	Methane
Flow rate	8.3Nm ³ /h
Temperature	25°C
Outer Space	
Outlet Pressure	101kPa abs.
Inflow	Air (O ₂ :21mol%,N ₂ :79mol%)
Turbulent model	RNG k-ε Standard wall function
Combustion model	EBU model

2.2 解析結果

Fig.3 にマッハ数分布を示す。Fig.3(a)が酸素の流入温度 25°Cの結果であり、Fig.3(b)が 500°Cの結果である。ノズルから噴出時のマッハ数が流出後ほぼ一定の長さに保たれており、その後減衰する様子が確認できる。酸素 25°Cおよび 500°Cの間で分布形状は概ね同じであり、ポテンシャルコア長さも同等程度と評価できる。Fig.4 に温度分布を示す。中央の酸素噴流の周囲が火炎で覆われ、高温部が形成されていることが分かる。高温部は酸素 500°Cの方がわずかに短くなっており、火炎長が短くなることを推測される。また Fig.5 に速度分布を示す。マッハ数分布がほぼ同様であることから、温度が高く音速が大きい 500°Cの条件の方が 25°Cに比較して高速となっていることが分かる。減衰するまでの距離はほぼ同一であるが、減衰するまでの区間は酸素予熱により酸素噴流を高速化可能であることが確認された。

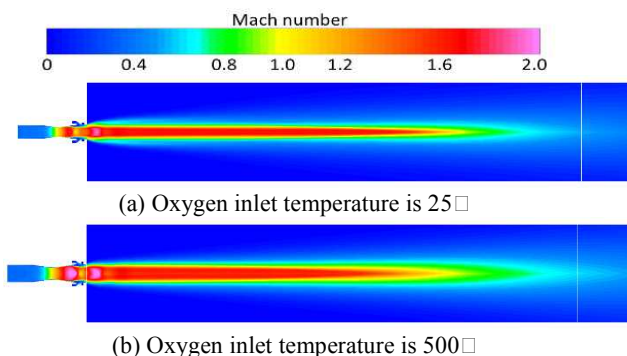


Fig.3 Mach number distributions

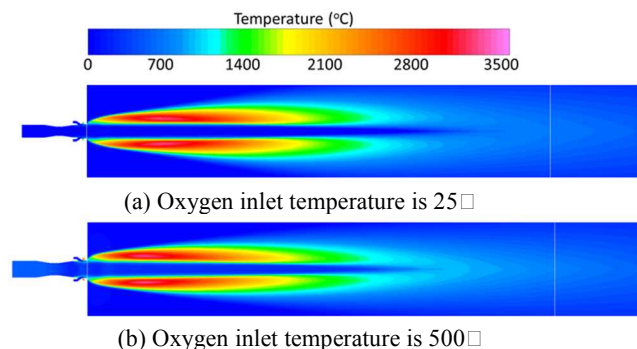


Fig.4 Temperature distributions

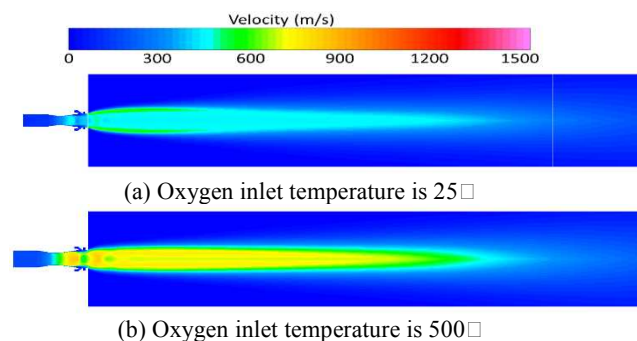


Fig.5 Velocity distributions

3. 燃焼試験

3.1 試験設備および試験条件

数値解析により酸素予熱による噴流の高速化が確認できたため、続いて解析結果を元に試験用のバーナランスを製作し、実際の燃焼場を評価した。バーナランスノズルは酸素温度が 25°C用の従来型ノズル A と 500°C用のノズル B の 2 種を製作した。Fig.6 に試験設備の概要を示す。酸素の予熱には電気式のヒータを用いた。酸素をヒータに供給し、バーナランス入口における温度を熱電対により監視しながらヒータの出力を調整した。バーナランスの下流側には鋼板を設置し、鋼板が加熱開始から熔解するまでの時間を計測した。鋼板は SS400 材の肉厚 t3.2mm の板を用いており、バーナランス出口から鋼板までの距離 L を変化させ、熔解可能な距離および熔解にかかる時間を比較し、バーナランスの加熱性能を評価した。

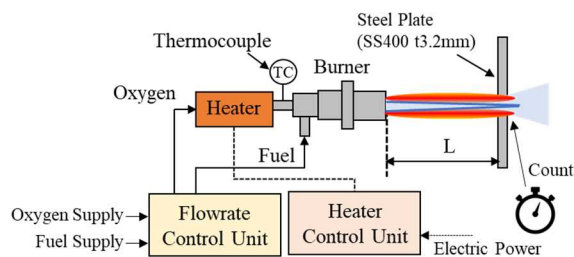


Fig.6 Experimental facility

Table2 に燃焼条件を示す。数値解析では酸素流量を $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ としていたが、本試験では電気ヒータの最大出力が 40kW までの制約があり、酸素を 500°C まで予熱できるようにバーナランスの仕様を酸素流量 $200\text{Nm}^3/\text{h}$ とし、ノズル A では 25°C で、ノズル B では 500°C でそれぞれ噴出速度がマッハ 2.0 になるよう設計した。ノズル A では予熱せずに常温の酸素を用い、ノズル B では常温から最大 500°C までに酸素を予熱して試験を行った。燃料は常温の天然ガスを用い、流量は $20\sim 45\text{Nm}^3/\text{h}$ とした。

Table 2 Combustion conditions

Item	Condition
Buner nozzle	A: Designed for 25°C B: Designed for 500°C
Oxygen	
Flow rate	$200\text{ Nm}^3/\text{h}$
Temperature	A: Room temperature, B: Room temperature ~ 500°C
Fuel	
Species	Natural gas
Flow rate	$20\sim 45\text{ Nm}^3/\text{h}$
Temperature	Room temperature

3.2 試験結果および考察

火炎の外観を Fig.7 に示す。Fig.7(a)は 25°C 用のノズル A を用いて常温の酸素を燃焼させた火炎であり、Fig.7(b)はノズル B で酸素温度 500°C の火炎である。各ガス流量は酸素 $200\text{Nm}^3/\text{h}$ 、天然ガス $20\text{Nm}^3/\text{h}$ である。図に示す通り、高温の酸素を用いると火炎長が短くなるのが分かる。また Fig.8 に示すように、ノズル B において酸素の温度を徐々に高くした際にも、高温ほど火炎長が短くなる傾向が確認された。酸素が高温となることで燃焼反応が促進され、短い距離で燃焼が完了したためと考えられる。

次に鋼板を溶解した結果を Fig.9 に示す。バーナランス先端からの距離 L と溶解にかかる時間の関係性を示しており、バーナランス先端からの距離はノズル A の出口径 D で正規化した値を用いた。燃焼条件は酸素 $200\text{Nm}^3/\text{h}$ 、天然ガス $45\text{Nm}^3/\text{h}$ であり、従来型のノズル A で常温の酸素を燃焼した結果と 500°C 用のノズル B で 500°C の酸素を燃焼した結果を比較した。本結果より酸素を予熱することで大幅に溶解時間を短縮していることが分かる。溶解時間が最小となる鋼板の距離 $L/D=32$ の条件では、酸素 500°C にすることで溶解時間が 50% 程度短縮できる結果を得た。また $L/D=55$ 程度ま

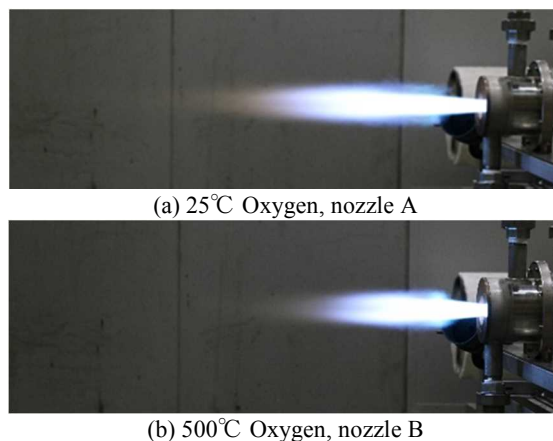


Fig.7 Flame appearances

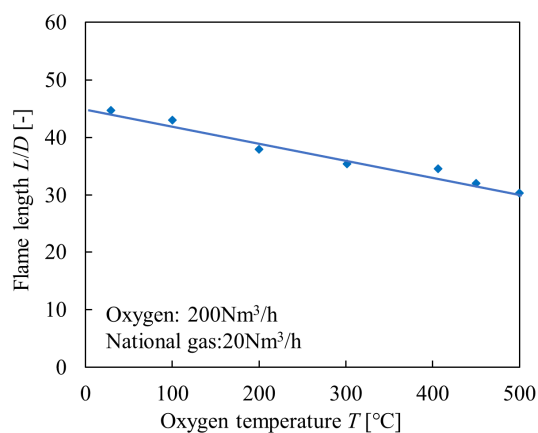


Fig.8 Flame length

では両条件とも鋼板を溶解可能であり、これより L/D が長い条件では溶解が困難となった。前述の通り酸素を予熱すると火炎長が短くなるが、鋼板の溶解可能な距離に大きく影響せず、酸素 500°C で常温時と同等あるいはそれ以上の距離で溶解可能であることが分かった。

Fig.10 にノズル B を用いて酸素の温度を変化させた際の溶解時間を示す。鋼板との距離は $L/D=32$ 、燃料流量は $45\text{Nm}^3/\text{h}$ である。本結果より、予熱温度が高いほど溶解時間が短縮できることが分かる。酸素を高温とすることにより、速度が上昇して鋼板に対する伝熱が促進されること、および衝突する噴流自体が高温となることにより鋼板の加熱が進むと考えられる。

Table3 にノズル A を用いて天然ガス $45\text{Nm}^3/\text{h}$ 、ノズル B で天然ガス $40\text{Nm}^3/\text{h}$ および $45\text{Nm}^3/\text{h}$ の 3 条件の比較結果を示す。天然ガスの発熱量を $40.6\text{MJ}/\text{Nm}^3$ として燃料によるエネルギーを導出し、ヒータによる酸素予熱に費やすエネルギーとの総和を溶解時間と共に示している。Case1 と Case3 の総エネルギーは同程度であるが、Case1の方が燃料流量が多く、Case3では燃料が少ない代わりに酸素の予熱にエネルギーを割いている。Table3

の比較により、天然ガス 40Nm³/h から 45Nm³/h に増量しても有意な差はなく、酸素を高温とした際の効果が非常に大きいことが分かる。つまり、同じ 40kW 分のエネルギーを追加する際に、燃料として追加するよりも酸素を予熱することに使用する方が効果が大きいことが明らかとなった。

以上の結果により、酸素を高温とすることが鋼板の加熱性能に対し大きく寄与することが分かった。

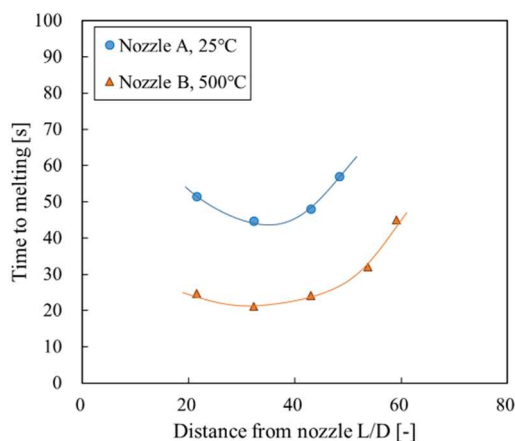


Fig.9 Time required for melting

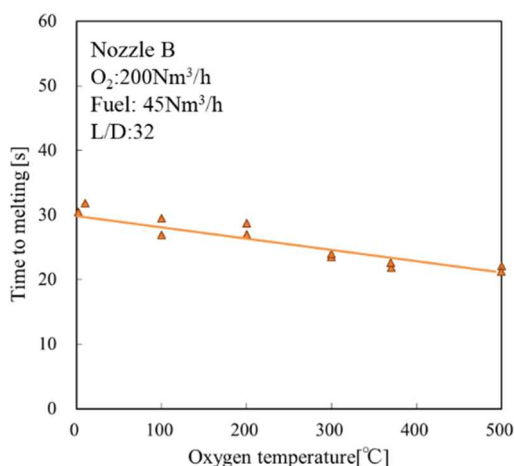


Fig.10 Effect of oxygen temperature

Table 3 Total energy

Case	1	2	3
Burner nozzle	A	B	B
O ₂ temperature [°C]	25	500	500
Fuel flowrate [Nm ³ /h]	45	45	40
Fuel energy [kW]	508	508	451
Heater energy [kW]	-	40	40
Total energy [kW]	508	548	491
Time to melting at L/D = 32 [s]	44.7	22.1	21.9

4. 酸素予熱装置

4.1 直接燃焼式酸素予熱装置の製作

ここまで、酸素の予熱には温度の安定性を考慮して電気式のヒータを用いて評価を進めてきた。酸素を予熱する手段としては、他には例えば、炉からの排ガスと熱交換することにより間接的に予熱する熱交換式や、燃焼ガスと酸素とを直接混合する直接燃焼式がある⁴⁾。電気式では、大きな出力が必要となる大流量の場合や高温のガスが要求される場合において、設備規模が大きくなることでコスト面でのデメリットが生じ、あるいは条件によっては適用不可となることも考えられる。熱交換式によって酸素を間接的に予熱する場合は予熱に時間を要することから、予熱した酸素を断続的に利用したい場合には不向きである。また熱交換に用いた排ガスを回収するための設備を要するため、やはり導入コストが高くなるというデメリットがある。一方で直接燃焼式では、燃焼ガスの分だけ酸素濃度が下がるデメリットがあるものの、設備規模が小さく済み、また予熱にかかる時間も短いため、装置の断続的な運転にも適している。本開発で想定する電炉等での用途を考慮すると、大流量でかつ操業の中で何度も燃焼条件を変化させる必要があるため、電気式や熱交換式は不適であり、燃焼式の予熱装置が必要と判断される。そこで本開発では、ここまで評価を進めてきた高温酸素用のバーナランスに加え、燃焼方式の酸素予熱装置を設計製作し、適用可否について検証を行った。

Fig.11 に酸素予熱装置の概略構造を示す。予熱装置用の酸素バーナランスによって生成された高温の燃焼ガスと燃焼で消費されずに残った酸素ガスを混合することにより高温の酸素を発生させる構造となる。予熱用の酸素バーナランスは燃料ガスを内側と外側から酸素で挟み込む流路構造を取り、本構造により燃焼室において広い運転範囲に渡り安定して火炎を維持可能となる。ここで生成された燃焼ガスと最外周側の酸素と予熱室にて混合することにより高温の酸素を発生させ、下流に接続した超音速バーナランスへ直接供給する。

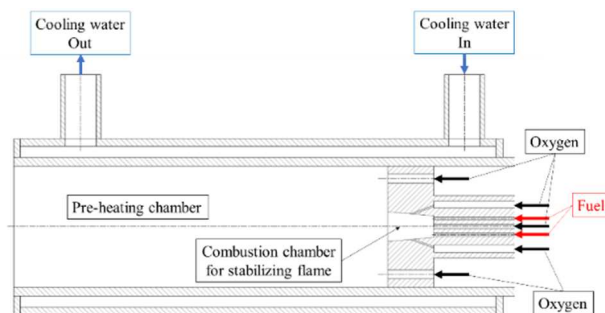


Fig.11 Schematic drawing of oxygen heater

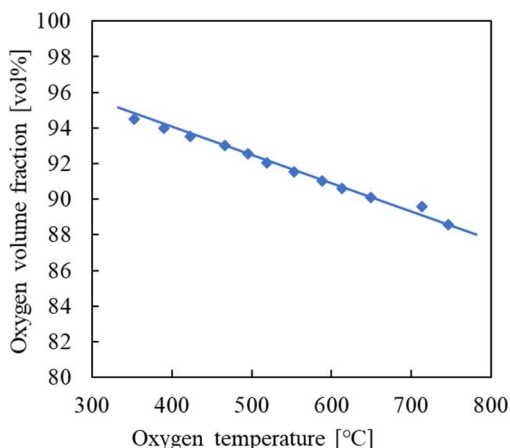


Fig. 12 Oxygen volume fraction

4.2 酸素予熱装置の評価

予熱装置に連結させた超音速バーナランスの入口温度を計測し、酸素濃度の関係性を示した結果が Fig.12 である。予熱温度を高温にするほど大きな燃焼量が必要であるため、CO₂および H₂O の発生量が増えることにより酸素濃度が低下する。酸素の供給源の酸素濃度を 99.6vol%として供給ガス量から酸素濃度を試算すると、500°Cに予熱した際にはおよそ 93.3vol%となった。

Fig.13 に本予熱装置を用いて、前節同様に鋼板の加熱融解試験を実施した結果を示す。酸素濃度 99.6vol%のまま予熱できる電気ヒータを用いた結果と比較して、鋼板の融解時間は全ての範囲において同等の結果となった。前記の通り燃焼式の予熱装置では酸素濃度が低下するものの、500°Cの条件においては濃度低下による影響は見られず、濃度低下の無い条件と同等の性能が得られることが確認できた。

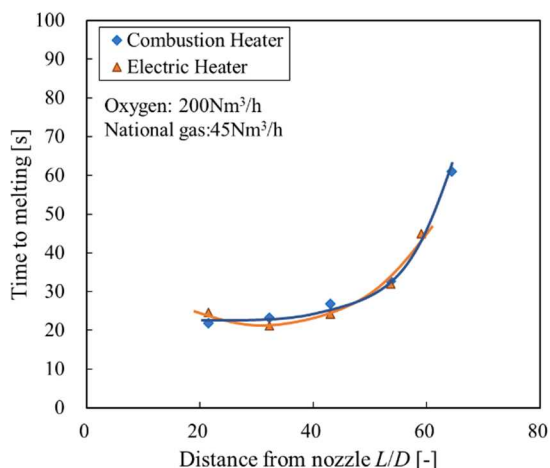


Fig. 13 Result of combustion heater

5. まとめ

本開発では、電炉向け超音速酸素バーナランスの酸素を予熱することによる性能向上に関して、数値シミュレーションと燃焼試験を用いて評価を行った。数値シミュレーションにより酸素噴流の速度を可視化したところ、酸素温度によらずマッハ数分布は同程度であるが、高温ほど音速が大きくなるため、酸素を高温にすることで噴出速度が大きくなる結果を得た。また酸素バーナランスにより鋼板を加熱し、その融解に要する時間を比較した結果、500°Cに予熱された酸素を用いると常温時に比較して最大で 50%融解時間が短縮できることが分かった。このとき投入エネルギーを燃料流量の増加ではなく酸素の予熱に費やすことにより、バーナランスの加熱性能を向上させることが確認できた。加えて直接燃焼式の酸素予熱装置を製作し、酸素濃度が低下する影響について評価したところ、酸素温度 500°Cの条件では、酸素濃度 93.3vol%になる燃焼式と 99.6vol%の電気ヒータ式とで同等の結果が得られ、大流量に対応可能で応答性が良いことを考慮すると燃焼式の酸素予熱装置が有用であることが分かった。

これらの結果より、本設備を電炉で用いた場合に原料の融解時間を短縮および時間短縮による電力消費量の削減が期待できる結論を得た。

参考文献

- 1) 五十嵐弘, 阿部智信, 三宅新一, 鷲見郁宏, 菊地良輝. 日本酸素技報, 2003, 22, p7-12.
- 2) 山口雅志, 斉藤岳志, 山本康之, 萩原義之. 第 56 回燃焼シンポジウム講演論文集, 2018, F126.
- 3) 松尾一泰. 圧縮性流体力学, 1994, pp26-96.
- 4) 三宅博之, 諏訪俊雄, 小長谷義明, 小林伸明, 讚井宏, 國井大藏. 日本酸素技報, 1989, 8, pp33-40.

技術紹介

充填塔流れシミュレーションを用いた蒸留塔設計

Design of Packed Distillation Columns Using a Liquid Flow Simulator

石崎 一俊*
ISHIZAKI Kazutoshi木原 均*
KIHARA Hitoshi江越 信明*
EGOSHI Nobuaki

1. はじめに

深冷空気分離装置（ASU）に充填塔が用いられるようになってから 30 年近くが経過した。この間、装置規模や用途に合わせてさまざまなプロセスが考案され、また充填物の高度化も進んでいる。ASU は大気を原料とすることから、一般的な化学プラントとは異なり原料組成の変化を考慮する必要がない。そのため蒸留計算精度向上による設計最適化が装置・運転コストの低減につながりやすい。そこで当社は ASU の充填塔化にあたり、熱と物質の同時移動現象（速度論）に基づく蒸留計算プログラムを開発したり。このプログラムはベンチスケール充填塔（図 1）を用いた空気系低温蒸留実験やパイロットスケール ASU から得られたデータを基に構築されたものであり、気液負荷や圧力などの運転条件によらず、N₂、Ar、O₂ 各成分の分離挙動を予測することができる。

一方、近年 ASU の大容量化に伴い充填塔も大型化し、酸素発生量数万 Nm³/h を超える製鉄所向け装置では塔径が 2m を超えるものもある。このような装置では従来の蒸留計算手法に加え、大塔径充填塔に特有な、塔内の気液の流れを考慮した蒸留性能評価が必要である。この目的のため、当社は充填塔流れシミュレーションを利用している。

2. 充填塔流れシミュレーション

当社が開発した充填塔流れシミュレータは、充填塔を複数のセルの集合体とみなし、各セルの気液流量に応じて蒸留計算を行うと共に、セル間の気液の流れはスプリッティング・ファクタと呼ばれる分配係数によって決定する。これにより充填物の種類や充填方法、充填高さ、液分配器の仕様等による塔内の液分配状態および濃度分布を再現することができる。スプリッティング・ファクタは充填物の種類やセルの位置（塔中心部か塔壁付近か）等によってそれぞれ異なる値を持つため、実験室規模の小型充填



図 1 空気系低温蒸留実験装置



図 2 大型充填塔液分配試験装置

塔および、塔径φ1.9m、高さ約5mの大型液分配試験装置(図2)を用いて実験的に求め²⁾、塔径φ300mm、高さ約1500mmの充填塔によるN₂-O₂系低温蒸留実験によってその妥当性を検証した³⁾。

* 開発本部 つくば研究所 深冷分離技術部

3. シミュレーションを用いた充填塔設計

図3は酸素発生量4万Nm³/hクラスのASUにおける粗アルゴン塔(表1)を例として、ベッド分割方法と液分配器の設置水平度が蒸留性能に与える影響を計算したものである。横軸はベッド分割位置(上・下部ベッド合計充填高さに対する下部ベッド充填高さの割合)を表し、縦軸は蒸留性能比(上・下部ベッドを等分割および液分配器を水平とした場合の理論段相当高さを、各条件での理論段相当高さで割った値)を表したものである。ベッド分割部に設置される液再分配器の設置水平度は、塔頂に設置される液分配器と同じとして計算した。

3.1 ベッド分割部の影響

充填塔の還流液は塔内を流下するにしたがって塔断面方向の流量の偏り(液偏流)が増大する。これを解消するために充填塔は複数のベッドに分割され、還流液は液再分配器により再び均一に分配される。

図3から、最適なベッド分割部は下部ベッドの充填高さが塔全体の約40%となる位置であることが分った。これは上部ベッドの性能は等分割した場合に比べ低下するが、それ以上に下部ベッドの高さが小さくなることによる性能向上の効果が大きいことを示している。ASUプロセス上、粗アルゴン塔は塔底部において操作線と気液平衡線がピンチしやすく(気液組成が平衡組成に近いため物質移動推進力が小さく)、液偏流によって蒸留性能が低下しやすいという特性がこの結果からも理解できる。

3.2 液分配器設置水平度の影響

液分配器は塔頂(およびベッド分割部)において液を充填物表面に均一に分配するための機器であるが、ASUに用いられる充填物は一般的なものに比べ比表面積が大きく液混合が促進されにくいいため、液分配器の性能は蒸留性能へ大きな影響を及ぼす。したがって、液分配器はその設計と共に実際の設置水平度についても適切に管理する必要がある。

図3から分るように、設置水平度が傾き1/1000の場合、理想的な設置状態(水平)に比べ蒸留性能の低下はわずかである。一方、傾きが3/1000以上では大幅に低下することが分る。図3の結果は塔径3.0mの場合について示したものであるが、水平度の影響は塔径によっても異なるため、実装置においては、その規模に応じて適切な水平度管理が必要である。

表1 流れシミュレーションの計算条件

計算対象	粗アルゴン塔
塔径	3.0 m
総充填高さ	10.0 m(上・下部ベッド合計)
充填物比表面積	750 m ² /m ³
液分配器	オーブントラフ式, 散布密度 200 点/m ²
塔底圧力	140 kPa(abs)
塔底アルゴン濃度	10 mol%
還流比	33 (フィード量/粗アルゴン採取量)

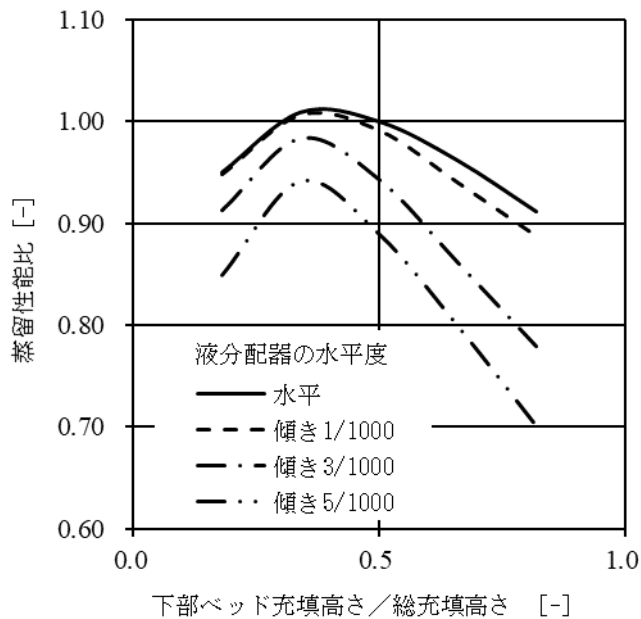


図3 粗アルゴン塔蒸留性能計算結果

4. おわりに

国内のASUによる電力使用量は当社グループだけで日本の発電電力量合計の0.5%に達し、蒸留塔の設計精度向上によるエネルギー削減効果は決して小さい。当社は地球温暖化防止への取り組みの観点から、今後もASU設計の高度化を図っていく。

参考文献

- 1) Nobuaki Egoshi, Hiroshi Kawakami, Koichi Asano. Heat and mass transfer model approach to optimum design of cryogenic air separation plant by packed columns with structured packing. Separation and Purification Technology. 2002, Vol.29, No.2, p.141-151
- 2) 石崎一俊, 木原均, 江越信明. 充填蒸留塔内における液流量分布測定技術. 大陽日酸技報, 2017, No.36, p21-22
- 3) 石崎一俊, 木原均, 江越信明. 充填蒸留塔内における流れのシミュレーション技術. 大陽日酸技報, 2018, No.37, p28-29

設備紹介

JFE サンソセンター倉敷工場 13 号, 14 号空気分離装置

JFE Sanso Center Kurashiki Factory No.13 and No.14 Air Separation Units

1. はじめに

株式会社 JFE サンソセンター倉敷工場に最新鋭の大型空気分離装置 2 基 (13 号, 14 号) を納入し, それぞれ 2018 年 1 月と 7 月から稼動している。本装置は, 顧客の需要変動に合わせた幅広い運用, さらに低原単位を実現するために, 多様な運転モード搭載・液膨張タービン採用などの特徴を備える。

2. 仕様

装置の基本仕様を表 1 に示す。

表 1 装置の基本仕様 (1 基当たり)

製品	流量[m ³ /h (normal)]	純度
酸素ガス		
高压:2510 kPa(gauge)	18,000	O ₂ ≧99.65%
中压:990 kPa(gauge)	30,000	↓
低压:27.0 kPa(gauge)	10,000	↓
液化酸素	2,000	↓
窒素ガス	83,000	O ₂ ≦0.5ppm
液化窒素	2,000	↓
液化アルゴン	1,300	O ₂ ≦0.1ppm N ₂ ≦1.0ppm
原料空気	293,000 m ³ /h (normal), 465 kPa(gauge)	
電力原単位*1	0.452 kWh/m ³ (normal) 酸素	
増減量幅	100~80%	

*1 電力原単位=電力消費量/(酸素ガス+液化酸素) 流量

3. 特徴

3.1 顧客ニーズへの柔軟な対応

- (1) 増減量範囲は製品酸素の合計量の 100~80%
- (2) 高压酸素・中压酸素の振替え運転が可能
- (3) 液化酸素・液化窒素の振替え運転が可能

上記特性の組合せにより, 顧客の幅広い需要変動に対応できる多様な運転モードを搭載している。加えて, 各モード間の操業変更は自動で行うことが可能である。

3.2 イニシャルコストの低減

高压・中压酸素の製造に内部圧縮型プロセスを採用している。本プロセスでは, ポンプで昇圧した液化酸素を主熱交換器において空気昇圧機で昇圧した空気と熱交換させる。この過程で, 液化酸素が主熱交換器内で蒸発・昇温し, 所定の圧力の製品酸素ガスが得られる。そのため, 高価な酸素圧縮機 (以下 OC) の省略が可能となる。さらに, OC を採用したプロセスの場合, OC の減量限界 (一般的に 80%程度) 以下の運転は困難であるが, 本件では高压酸素/中压酸素を 100~50%の範囲で任意に振替え可能である。

3.3 ランニングコストの低減

空気昇圧機出口のラインに液膨張タービンを設置し, 冷熱を補うことで製品収率の改善を図り, 加えて発電機制動とすることで動力回収を行い, 消費動力の削減を図っている。また, 内部圧縮型プロセスの採用により, 酸素圧縮機メンテナンス費用を削減している。

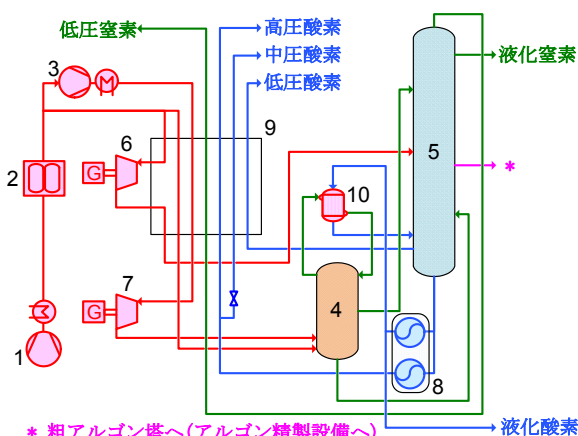


図 1 概略フロー
 1. 原料空気圧縮機 2. MS 吸着器 3. 空気昇圧機
 4. 高压塔 5. 低压塔 6. 膨張タービン
 7. 液膨張タービン 8. 液酸ポンプ 9. 主熱交換器
 10. 主凝縮器

図 1 概略フロー

(エンジニアリング本部 PEC エンジニアリング部
 プロセス計画課 荒川 萌美)

<問い合わせ先>
 オンサイト・プラント事業本部 プラント事業部
 ASU 営業部 Tel. 044-288-9190

設備紹介

生産工場のサイバーセキュリティ対策 ～ファイアウォールの集中管理～ Cyber Security of Production Plants -Centralized Management of Firewall-

1. はじめに

今般、サイバー攻撃の脅威が生産工場の制御システムにまで及んでおり、実際に国内外の他社生産工場ではサイバー攻撃を受けた事案が発生している。こうした中、当社も制御システムサイバーセキュリティのガバナンス体制構築ならびにガイドライン制定などの取り組みを推進している。当社が制定したガイドラインでは事務所等の情報系と装置やプラントの制御系ネットワークに接点がある場合、当該接点にファイアウォールを設置することを義務付けている。本項では、このファイアウォールの集中管理設備について紹介する。

2. 背景

2.1 ファイアウォールの導入

従来、制御システムは、閉じたネットワーク内での運用を前提としてセキュリティを確保してきたが、近年、生産管理システムなど情報系のシステムとの連携が行われるようになり、セキュリティ対策が急務となっている。しかし制御システムには「止められない」「変えられない」という特性があり、インターネット接続で自動更新される一般的なマルウェア対策ソフトウェアなどの対策を、そのまま適用することはできない。一方で、主なマルウェア等の脅威は情報系ネットワークとの接点から侵入することが想定される。そのため、当社では当該接点にファイアウォールを設置することでセキュリティを確保している。

2.2 集中管理の導入

一般的な生産工場においては、ファイアウォールは自工場で導入・運営管理を行う場合が多い。しかし、当社は生産拠点の数が他の製造業と比較して非常に多く、全ての生産工場に専門性を有する人員を配置することが困難である。加えて人員の課題だけでなく、ファイアウォールの運用には日々のログ確認などの運用管理が必要となる。そのため各生産工場のファイアウォールを大陽日酸ネットワーク上位のデータセンターにて集中管理する仕組みを導入し、効率的かつ確実な管理を実現した。

3. 設備概要

各生産工場の制御系ネットワークと情報系ネットワークの接点に設置したファイアウォールは、制御系ネットワークの防護壁の役割を担うとともに、データセンターに設置されている専用サーバにより集中管理されている(図1)。これにより、日常の運用管理に加えログ収集やインシデント発生時のログ分析を迅速かつ一元的に行うことを可能にした。

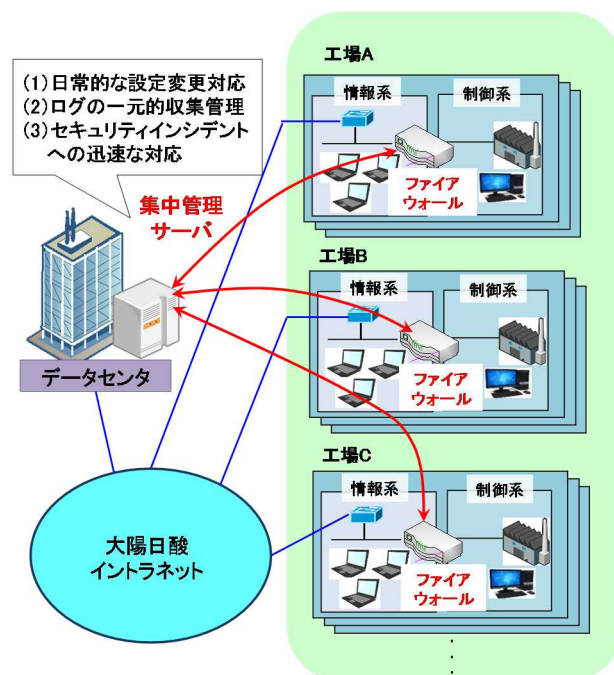


図1 ファイアウォール集中管理の全体構成

4. まとめ

当社グループでは、「ガスを売ることは安全を売ること」の精神に則り保安管理を徹底している。サイバーセキュリティも保安管理の一つと捉え、今後もサイバー攻撃の高度化・巧妙化に耐えうる技術的安全対策を進めていく。

参考文献

- 1) 中辻利一. 制御システムサイバーセキュリティ対策の現状と今後. 計装.2018,vol.61,No.6,p38-39

(開発本部 デジタルソリューションセンター
デジタル革新推進部 企画推進課 松島 洋輔)

システム紹介

電気機器のメンテナンス提案サポートツール

Maintenance Suggestion Support Tool for Electrical Equipments

1. はじめに

電気機器の生産中止や更新等に関する情報は廃番情報と呼ばれ、機器メーカーのホームページへ不定期に掲載される。ホームページの書式はメーカー毎に異なり、廃番情報をリアルタイムかつ機械的に得ることは困難である。一方、予防保全やメンテナンス等の目的で、複数メーカーの廃番情報を一括し収集するシステムに対する要望が強い。

今回、メーカー毎に多岐に渡る廃番機器情報を自動的に収集・集約し、納入済みの装置および設備毎の機器管理台帳と照合の上、廃番機器を抽出し、関係者や利用者へメール配信するシステムを開発した。本ツールを多くの電気機器により構成され、その役割から老朽化等による不具合発生が致命傷となる凍結保存設備に適用した。その結果、顧客に対し、予防保全やメンテナンスに関するタイムリーな提案が可能となったので紹介する。

2. 特徴

図1に本システムの概要を示す。特徴は以下の通り。

2.1 廃番情報の収集・集約

各メーカーのホームページはメーカー毎に書式が異なり、掲載される廃番情報も内容に差異がある。これら情報を自動収集し、本システム内で利用可能な形態へ変換・集約の上、常に最新の廃番情報を保持する。

2.2 廃番情報の判別

納入済みの凍結保存設備に付随した機器を予め台帳へ登録。台帳へ登録された機器と廃番情報を自動照合し、合致した機器は廃番機器と判別する。メーカーにより廃番機器の記載内容に違いがあるが、特殊な表記であっても照合は可能である。

2.3 予防保全やメンテナンス等の利用

廃番機器と判別した場合、機器種別毎の機能、故障リスクに関する説明、予防保全に関する機器交換の重要度、及びメンテナンスの推奨提案フォーマットを付与することにより、ユーザーが機器に関する知識を有しない場合でも、予防保全やメンテナンスに関する重要性が認識出来るようになった。

2.4 システムの自動化

廃番情報の収集・集約および廃番機器の判別に加え、廃番機器毎に故障リスク等の情報付与、配信まで一連の機能を自動化することにより、ユーザーによる廃番情報調査は不要となる。

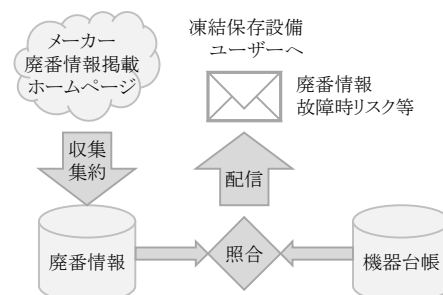


図1 システム概要図

3. まとめ

本システムの実現により、これまで担当者が手動で実施して来た廃番機器の調査や情報配信が不要となり、予防保全やメンテナンスに関する提案が可能となった。また、計画段階から納入までは一般的に期間を要するが、計画段階における装置及び凍結保存設備も台帳へ登録する事により、納入までに廃番機器が判別できるため、機器の誤納入防止にも役立てる事が出来る。

(開発本部 デジタルソリューションセンター
デジタル技術部 計装設備課 高畑 良次)

<問い合わせ先>
メディカル事業本部 バイオ・メディカル事業部
営業部 バイオ機器営業課
TEL. 03-5788-8675

商品紹介

酸素プラズマ切断装置用の長寿命電極

Long Lifetime Electrode for Oxygen Plasma Cutting Equipment

1. 背景

酸素プラズマ切断は、プラズマアークのエネルギーと酸化反応による燃焼エネルギーを複合して切断能力を向上しており、造船や建設機械の分野において、軟鋼を切断する際に利用されている（図1）。

一方で、酸素プラズマ切断に使用する電極は消耗するため、電極交換のコスト削減や切断作業の生産性向上のために電極の長寿命化が課題であった。そこで、当社は中部電力と共同研究を行い、従来の電極素材であるハフニウムよりも高融点かつ導電性を有する炭化ハフニウムを電極素材として採用した新電極“TPE500NeoB-HfC”を製品化した。



図1 プラズマ切断の様子

2. 新電極 TPE500NeoB-HfC の概要

2.1 電極の製造工程

炭化ハフニウムは非常に優れた特性を有しているものの電極として使用すると熱衝撃による割れが発生してしまい実用化が難しかった。

そこで、我々は炭化ハフニウム粉末の製造、粉末の焼結、電極チップへの加工、全ての工程において割れの原因となる要素を排除することにより新電極 TPE500NeoB-HfC の製品化に成功した（図2）。



図2 新電極 TPE500NeoB-HfC の外観

2.2 電極寿命

図3の電極寿命グラフに示すとおり、新電極 TPE500NeoB-HfC は従来ハフニウム電極 TPE500Neo (-Hf) と比較して約3倍の長寿命化を実現している。これにより電極交換の頻度を毎日1回から3日に1回へ低減することが可能となり、顧客の電極取り替えコスト低減（従来の1/3程度）、切断の生産性向上に貢献できる。

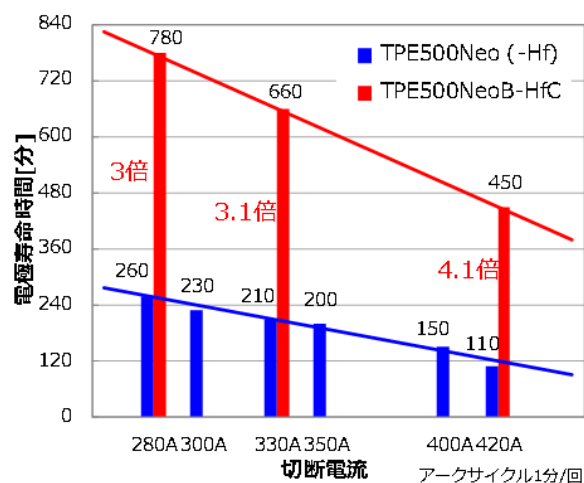


図3 新電極と従来電極の寿命比較

(日酸 TANAKA(株) 技術本部 開発部
プラズマ加工技術開発グループ 山本 健太郎)

<問い合わせ先>

日酸 TANAKA 株式会社 FA 事業部 国内営業部
Tel. 049-258-4412

商品紹介

少量酸素を併産する省電力型窒素製造装置

Energy Saving Nitrogen Generator with Gas Oxygen Co-producing System

1. はじめに

少量の酸素ガスを併産できる、省電力型窒素製造装置を紹介する。この装置は、日本酸素技報第22号(2003年発行)で紹介したMG10600型窒素製造装置(以下、2塔式窒素製造装置)の改良型である。従来の高い窒素収率をさらに改善(約60%)するとともに少量酸素を併産(酸素収率約4%)し、さらにコンパクトな装置構成とすることで低電力原単位、省設置スペースを実現した。

2. 仕様

装置の基本仕様を表1に示す。

表1 装置の基本仕様

製品	流量 (m ³ /h(normal))	純度
窒素ガス	20,000	O ₂ ≤ 0.1 ppm CO ₂ , CO, H ₂ ≤ 0.1 ppm H ₂ O ≤ 1.0 ppm
酸素ガス	1,400	O ₂ ≥ 99.5 % CO ₂ ≤ 3.0 ppm CO ≤ 1.0 ppm CH ₄ ≤ 25 ppm H ₂ O ≤ 2.6 ppm
製品圧力	800 kPa(gauge)	窒素, 酸素
原料空気	34,500 m ³ /h (normal), 920 kPa(gauge)	
電力原単位*1	0.208 kWh/m ³ (normal)	

*1 電力原単位=電力消費量/(窒素ガス+酸素ガス)流量

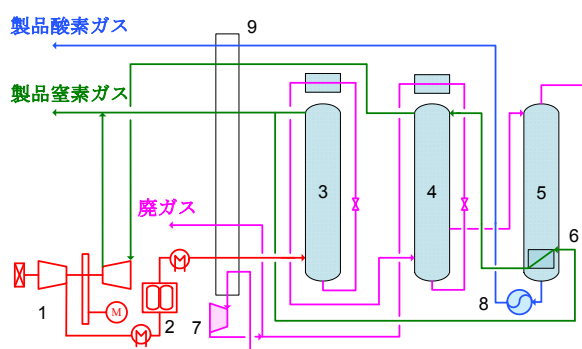
3. 特徴

3.1 少量酸素併産プロセス

図1に本装置の概略フローを示す。本装置は既報の2塔式窒素製造装置に、酸素製造のための第3精留塔(5)および内部圧縮型プロセスを組み合わせたものである(特許第6086272号)。第3精留塔は、第2精留塔(4)から抜き出した中圧酸素富化液化流体を第3精留塔上部に導入して下降液とし、また第1精留塔(3)で発生した高圧窒素ガスの一部を塔底部に設置した第3主凝縮器(6)に導入して熱源として上昇ガスを

発生させている。塔底部に貯まった液化酸素は液酸ポンプ(8)で昇圧し、原料空気の熱量を用いて主熱交換器(9)で蒸発、昇温させる。本装置は原料空気量に対して酸素ガス量が約4%と少量のため、一般的に内部圧縮型プロセスで採用される空気昇圧機が省略できる。

3.2 低電力原単位を実現



1. 原料空気圧縮機, 窒素圧縮機 (コンバイン型)
2. MS 吸着器 (常温吸着, 触媒一体型)
3. 第1精留塔
4. 第2精留塔
5. 第3精留塔
6. 第3主凝縮器
7. 膨張タービン
8. 液酸ポンプ
9. 主熱交換器

図1. 概略フロー

第2精留塔の原料ガスは、第1精留塔の廃ガスを用いるが、従来の2塔式窒素製造装置ではその廃ガスの一部を寒冷発生に使用する。しかし本装置は第3精留塔で発生する廃ガスを使用するため、窒素精留に寄与する原料ガスの割合が増え、従来装置と比較して窒素収率が約3%改善する。少量酸素製造を含めた電力原単位は、従来装置から約8%向上する。

3.3 コンパクトな装置構成

本装置は、原料空気圧縮機と窒素圧縮機のコンバイン機を採用し、かつ空気昇圧機不要の内部圧縮型プロセスにより酸素圧縮機を廃したことで、省設置スペースを実現した。

(エンジニアリング本部 PEC エンジニアリング部
プロセス計画課 林 卓弥)

<問い合わせ先>

オンサイト・プラント事業本部 プラント事業部

ASU 営業部 Tel. 044-288-9190

商品紹介

VECLOS ワイヤレスポータブルスピーカー SPW-500WP

VECLOS Wireless Portable Speaker, SPW-500WP

1. はじめに

サーモス独自の真空二重構造「真空エンクロージャー®」を採用したオーディオブランド『VECLOS』の新商品である『VECLOS ワイヤレスポータブルスピーカー SPW-500WP』(2019年9月10日;新発売)について紹介する。



新商品外観
SPW-500WP BK ブラック、SPW-500WP WH ホワイト

2. 概要

近年、モバイルデジタル機器の進化やデジタル映像配信サービスの充実により、様々な動画や映像を大型TVだけでなく、パソコンやタブレットで楽しめる方が増えている。

本商品では、従来より採用している VECLOS 独自の「真空エンクロージャー®」の特長を生かしつつ、新たな技術を採用する事で、一体型の常識を超えた音の広がり、迫力の低音による圧倒的な臨場感を実現、リビングやキッチン、アウトドアシーンにおいて、音楽を楽しむだけでなく、いつでもどこでも動画や映像を「スモールシアター」として楽しめるものである。

3. 特徴

3.1 一体型の常識を超えた音の広がり、迫力の低音による圧倒的な臨場感を生み出す3つの技術

(1) 理想的な音響特性を補正する「Dirac HD Sound」

Dirac Research 社独自のデジタル補正技術により理想的な音響特性に補正する「Dirac HD Sound」を採用。周波数特性だけでなく、従来のイコライザー補正ではできなかったインパルス応答性も補正することで、一体型スピーカーでは再現が難しかった音像定位や音の立ち上がりを改善し、高品位でクリアなサウンドを再現する。

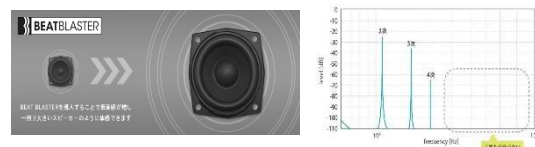
(2) AV 機器では日本国内初の採用となる「Dirac Panorama Sound」

Dirac Research 社が特許を取得した独自の音場制御アルゴリズムを使用することで、左右の音が混ざることによるステレオ感の喪失を修復し、音源制作者の意図通りの音像定位とステレオイメージを再現することで、一体型スピーカーからは想像ができない優れた臨場感を再現する。



(3) 自然で迫力のある低音を再生する「BEAT BLASTER」

臨場感あるサウンドに欠かせない低音域は、パイオニア独自の特殊デジタル信号処理技術により、小型スピーカーでも自然で迫力のある低音を楽しむことができる機能「BEAT BLASTER」を搭載。最適な音響バランスの倍音を付加することにより、音質を損なうことなく低域を増強しメリハリのある迫力感を実現する。

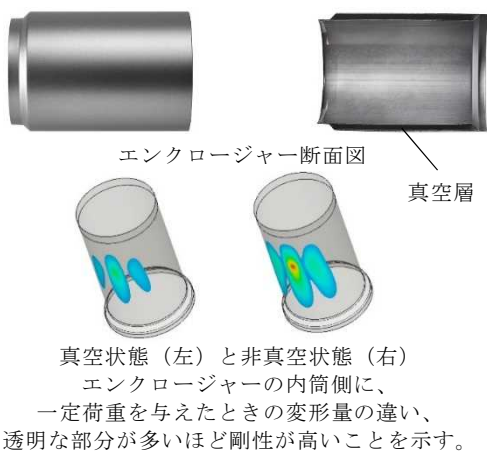


3.2 高い剛性によりクリアなサウンドを実現する「真空エンクロージャー®」

『VECLOS』シリーズは、高い剛性によりクリアなサウンドを実現する「真空エンクロージャー®」を搭載している。

「真空エンクロージャー®」は、ステンレス二重構造のシリンダー形状(円筒)になっており、内筒と外筒との間は、1,000 万分の 1 気圧以下の高真空状態になっている。真空層は大気より圧力が低い状態のため、大気との圧力差により内筒と外筒の表面に張力が発生する。これによりエンクロージャーの剛性が高くなると共に、優れたダンピング特性を発揮し効果的に振動を減衰さ

せる。また、音は空気の振動で伝わるが、真空層には音の振動を伝える空気がほとんどないため、内筒から発生するレゾナンスに対して優れた遮音性を発揮し、ノイズ感の無いクリアなサウンドを実現する。



(1) 明確な定位と優れた臨場感を再現するステンレス製メタルシリンダー

「真空エンクロージャー®」に使われているステンレスは、高い剛性が不要な共振を抑制し明瞭感と定位感を向上させる。しかし、音響的に優れている反面、アルミニウムなどの他の金属に比べて硬く、加工が難しい金属とされているが、サーモス独自の高度な金属プレス加工と溶接のノウハウを駆使し、新たにシリンダー形状のエンクロージャーを開発した。コンパクトなフロントバッフルとラウンドのあるシリンダー形状が不要な音の回折を低減し、省スペースな環境においても明確な定位と優れた臨場感を実現する。スピーカーユニットとパッシブラジエーターはエンクロージャー内部を前後に貫くフレームへ固定し、フレームとエンクロージャーとの接点にシリコンを配置することで、不要な振動を抑制し忠実な再生に寄与する。

3.3 日常生活からアウトドアレジャーまで 様々なシーンをサポートする機能も満載

(1) 防水 (IPX5) 対応

JIS 防水保護等級 IPX5 相当の優れた防水性能をサポート。アウトドアでも水しぶきを気にせず使用可能。

(2) 連続約 11 時間のワイヤレス再生

連続約 11 時間ワイヤレス再生できるバッテリー内蔵。

(3) ハンズフリー通話

ペアリングしたスマートフォンで、「電話をかける／電話を受ける／電話を切る」の操作が可能。

4. 仕様

スピーカー部	
使用スピーカー	直径 40mm、フルレンジ x 2
エンクロージャー方式	パッシブラジエーター型
アンプ部	
実用最大出力	8W+8W
Bluetooth	
通信方式	Bluetooth 標準規格 Ver.5.0+EDR
出力	Bluetooth 標準規格 Power class2
最大通信距離	約 10m
使用周波数帯域	2.4GHz 帯 (2.4000GHz~2.4835GHz)
対応プロファイル	A2DP、AVRCP、HFP、HSP
対応コーデック	SBC / AAC / Qualcomm®aptX
対応コンテンツ保護	SCMS-T 方式
マイク部	
形式	エレクトレットコンデンサー型
指向特性	全指向性
電源部・その他	
入力	ステレオミニジャック (オーディオ入力端子)、Bluetooth、USB 端子
電源	充電式 (内蔵) リチウムイオン電池
対応フォーマット	44.1kHz/48kHz (16bit)
内蔵充電電池	充電式 (内蔵) リチウムイオン電池
内蔵充電電池持続時間	約 11 時間 (Bluetooth 接続時)
内蔵充電電池充電時間	約 5 時間 (出力電力 1.5A が給電可能な USB に接続した場合) 約 10 時間 (出力電力 500mA が給電可能な USB に接続した場合)
使用温度範囲	5°C~35°C
外形寸法	約 261mm × 72mm × 91mm (幅 × 奥行 × 高さ、最大突起部およびコントロール部含む)
質量	約 1.1kg
防水性能	IPX5 相当

(サーモス㈱ 経営企画室 VECLOS 課

平松 仁昌)

<問い合わせ先>
サーモス株式会社 お客様相談室
Tel. 0570-066966

商品紹介

高濃度過酸化水素ガス供給装置 - Peroxidizer[®]High Concentration Hydrogen Peroxide Gas Delivery System - Peroxidizer[®]

1. RASIRC 社 概要

RASIRC Inc. 社(以下, RASIRC 社)は半導体製造分野において、膜分離技術を用いたユニークな気化・精製技術を持つベンチャー企業であり(米国・サンディエゴ)「米国で最も急成長する非上場企業(Inc. 5000)」にランクインしたイノベーティブな企業である。当社は2012年に、米国子会社である Matheson Tri-Gas 社を通じて RASIRC 社の過半数の株式を取得した。現在は太陽日酸グループとして、当社つくば研究所と深く連携し、安定供給が難しい低蒸気圧の液体材料を安全かつ再現性良く気化・精製することのできるガス供給技術の開発に取り組んでいる。

液体材料の気化技術は最先端の半導体デバイス製造プロセスを飛躍的に改善することができることから、素子の高性能化、大集積化に伴ってそのニーズが急増している。例えば、RASIRC 社の特許技術である膜分離技術を応用した高純度水蒸気発生装置は、最先端の半導体露光装置向けで大きなシェアを占めている。

本稿では、次世代半導体製造の酸化プロセス向けに、反応性の高い「過酸化水素ガス」に着目し開発された高濃度過酸化水素ガス発生装置 Peroxidizer[®]を紹介する。

2. 過酸化水素ガス供給装置 Peroxidizer[®]図1 高濃度過酸化水素ガス供給装置 Peroxidizer[®]

RASIRC 社の Peroxidizer[®]は、これまで2液混合溶液で気化が困難であった過酸化水素水溶液を、安全かつ再現性良く気化できる装置である(図1)。本製品は、薬液エッチング等で使用される過酸化水素水溶液(30wt%)を原料とし、膜分離技術を用いて過酸化水素水溶液を気化・精製する。図2に気化原理の概略を示す。

- 1) 円筒状分離膜の周囲を過酸化水素水溶液で満たす。
- 2) 円筒状分離膜の内部にキャリアガスを導入する。
- 3) 分離膜内外の分圧差により、原料中の過酸化水素及び水分子が膜を透過する。分離膜は極性分子のみを選択的に透過・気化する性質を持ち、不純物や液滴は透過しない。
- 4) 透過・気化した分子がキャリアガスに同伴される。

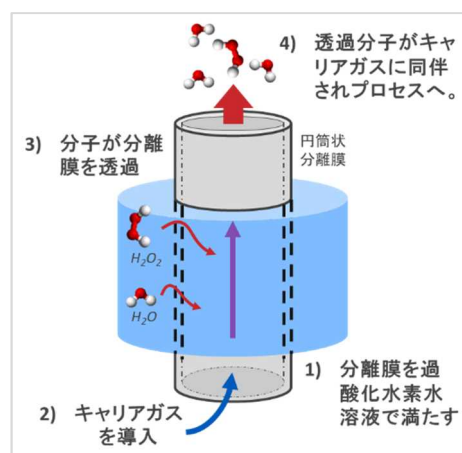


図2 分離膜による気化原理

3. Peroxidizer[®]によるプロセスイノベーション

本製品は、膜分離技術により30wt%過酸化水素水を安全に気化・精製し、最大50,000ppmの高濃度かつ高純度な過酸化水素ガスを供給できる現在唯一の装置である。本技術により、既存の酸化源(酸素やオゾンなど)では実現できないエッチングやクリーニングの高速化、CVD/ALD等の半導体製造プロセスの低温化などの過酸化水素ガスによる革新的なソリューションが提供可能となった。

(開発本部 事業開発統括部 事業開発部

イノベーション課 安達 啓輔)

<問い合わせ先>

開発本部 事業開発統括部 事業開発部

Tel. 03-5439-5882

商品紹介

レーザー加工用窒素ガス供給システム

Nitrogen Gas Supply System for Laser Cutting Machines

1. はじめに

板金切断に使用されるレーザー加工機は、従来の炭酸ガスレーザーを利用した加工機から、加工速度・加工精度・省電力の面で優れるファイバーレーザーを利用した加工機への転換が進んでいる。

当社は、ファイバーレーザー加工機で切断時に必要なアシストガスを供給する手段の一つとして、PSA (Pressure Swing Adsorption) 技術を基盤としたレーザー加工用窒素ガス供給システム (LT シリーズ) を提供している。これまでのラインナップは、精製装置及び水素ガスを使用せず高純度窒素を供給可能とすることを特長としており、ステンレス鋼切断の酸化防止用であった。

今回、鉄やアルミの切断をターゲットにした専用機を新たにラインナップに加え商品化したので紹介する。

2. 新型装置の開発

鉄やアルミの切断に適した純度 98% (volume) 前後の窒素ガスの供給は、従来「膜分離式」の窒素ガス供給設備が使用されている。「膜分離式」の窒素ガス供給設備では、その特性により窒素ガス使用量の変化に伴ってガス純度は大きく変わる。ファイバーレーザー切断では、切断方法により窒素使用量が大幅に変わる場合があるが、「膜分離式」の窒素ガス供給設備では窒素ガス濃度が大きく変わることによりドロスと呼ばれる金属溶融物が発生し、加工品の品質が安定しにくくなるという欠点があった。そこで当社は、窒素ガス使用量の増減に左右されずに鉄やアルミの切断に適したガス純度の窒素ガスを安定供給可能な「PSA 方式」の新型装置“LT-F”を開発した。

図 1 に新型装置“LT-F”システム外観写真を示す。

3. 特長

装置の機能として以下の特長をもつ。

(1) 窒素ガス純度安定性

製品窒素ガス純度 98% (volume) 時では 98.5 ~ 97.5% (volume) の精度で安定した供給が可能 (昇圧機連続運転時)。独自の純度制御方式を採用することでノズ

ル径などの条件変更による流量変動にも対応し、加工品の品質安定化が期待できる。

(2) 窒素ガス純度可変

原料供給空気の一部を利用した製品窒素ガス純度の変更を可能とする機能を備えており、加工材質 (鉄・アルミ) に適した窒素ガス純度の調整が可能。

(3) 一体パッケージ化

PSA 筐体内に昇圧機及び高圧タンクを搭載することで設置面積の最小化と設置工事のコスト低減を実現。

(4) 省エネシステム

窒素ガスの使用状況に合わせた当社独自の省エネ運転機能を標準搭載し、空気圧縮機に掛かる電気代を抑えることが可能。

4. 仕様

装置仕様を表 1 に示す。また本装置で利用している特許技術を表 2 に示す。

表 1 装置仕様

装置型式	LT-F
製品純度 (N ₂ +Ar)	97~99.9% (volume)
製品供給圧力	Max 1.5 MPa (gauge)
空気圧縮機出力	22 kW
設置面積 (W×D)	3,000×1,750 mm
質量	3,100 kg

参考) レーザ加工機対応最大ノズル径; φ3mm 相当

表 2 特許技術

省エネ技術	(特許第 4908997 号)
名称;	圧力変動吸着式ガス分離方法
ガス供給技術	(特許第 5518503 号)
名称;	高圧且つ高純度の窒素ガス供給装置及び供給方法
ガス応用技術	(特願 2019-035842)
名称;	窒素富化ガスの製造装置及び製造方法
設備応用技術	(特許第 5755061 号)
名称;	レーザー加工機用窒素供給装置



図1 新型装置 (LI-F) システム外観写真

(開発本部 山梨研究所 ガス分離技術部
技術課 渡辺 卓)

産業ガス事業本部 ガス事業部
ガス営業部 パイピング・PSA 営業課
TEL : 03-5788-8330

商品紹介

Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) system “UR25KRRC” with automatic substrate transfer system

自動基板搬送機構付 MOCVD 装置”UR25KRRC”

1. Introduction

The Taiyo Nippon Sanso Corporation (TNSC) has been developing the metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) system “UR25K” (reactor capacity: 6 inch × 7 wafers) for mass-production of nitride semiconductor devices since the early 2000s. The UR25K has advantages, such as wide range of growth pressure and high-speed growth [1], by which high-performance devices can be fabricated. Recently, the TNSC has developed a new system “UR25KRRC”, which is a UR25K with an automatic substrate transfer system (a cassette-to-cassette (CtoC) system), to conserve labor and improve yield (Fig. 1).

2. CtoC system of “UR25KRRC”

Manual loading/unloading of the substrates were required for every epi-growth in the operation of the conventional UR25K. The UR25KRRC was designed by adding a CtoC system to the UR25K. Automatic transfer of the substrates to the susceptor using the CtoC system is performed in three steps: 1) The substrates are transferred from the in-cassette box (Fig. 2) to the aligner by the robot (Fig. 3). 2) The substrates are transferred to a wafer-holder from the aligner. 3) The substrates are placed onto the susceptor by the wafer holder. The epi-growth is performed after placing the susceptor in the reactor. Finally, the epi-wafers are arranged in the out-cassette box by the same transfer system. From loading to unloading of the substrates, this sequence can be automatically executed as one operation and repeated continuously.



Fig. 1 UR25KRRC system



Fig. 2 Typical in-cassette box



Fig. 3 Robot and aligner for substrate transfer

3. Features of “UR25KRRC”

The footprints of the UR25K and the UR25KRRC systems are 12 m² and 13 m², respectively. The addition of the CtoC was thus realized by minimizing the increase in footprint. In addition, the housing of the UR25KRRC has an I-shaped appearance, which allows more efficient usage within the space of a clean room. It was confirmed that the epi-growth performances of the nitride semiconductor layers were maintained even after the addition of the CtoC system. The UR25KRRC is expected to improve production efficiency and contribute to the fabrication of advanced technologies such as micro-LEDs and vertical-cavity surface-emitting lasers (VCSELs), which are attracting attention in the field of semiconductor development.

Reference: [1] Koh Matsumoto, Compound Semiconductor Magazine, March 2014, pp. 38-43

(Yuya Yamaoka, Technology / R&D, Compound Semiconductor Equipment Div., Innovation.)

[5-30-9 Fuji-building, Minato, Tokyo, 108-0014 Japan
<http://www.mocvd.jp>]

最近公開された出願特許

2019年1月1日～2019年11月30日

特開 2019-203172	接合材、及び接合材の製造方法	特開 2019-103980	イナート式除害方法及びイナート式除害装置
特開 2019-190695	バーナ及びバーナを用いた加熱方法	特開 2019-102269	接続治具
特開 2019-188421	スパッタ計数方法、コンピュータプログラム 及びスパッタ計数装置	特開 2019-100601	希釈冷凍機
特開 2019-181141	予備凍結装置、及び凍結保存システム	特開 2019-100365	水素ステーション
特開 2019-178816	空気液化分離装置及び空気液化分離装置の運 転停止方法	特開 2019-099847	真空浸炭炉用アセチレンガス供給装置及び その供給方法
特開 2019-178686	液化ガス気化装置の運転方法	特開 2019-099770	蛍光体、発光装置、照明装置および画像表示 装置
特開 2019-178128	酸素同位体標識化合物、酸素同位体標識化合 物の製造方法、酸素同位体標識尿素誘導体化 合物、及び酸素同位体標識尿素誘導体化合物 の製造方法	特開 2019-098275	フロー式反応装置
特開 2019-177315	気体精製装置及び気体精製方法	特開 2019-097976	凍結保存装置及びその装置を含む自動 システム
特開 2019-177314	気体精製装置及び気体精製方法	特開 2019-095144	スプレークーラーシステム、及び粉末油脂の 製造方法
特開 2019-174335	示差走査熱量計	特開 2019-095079	高温超電導電力機器用冷却システム及び その運転方法
特開 2019-174070	空気液化分離によるアルゴンの製造装置 及び方法	特開 2019-095029	ガス供給装置及びガス供給方法
特開 2019-173834	真空断熱配管の内部配管構造	特開 2019-091848	気相成長装置の炉内部品洗浄方法
特開 2019-173615	回転機械	特開 2019-091558	正極活物質の製造方法
特開 2019-170207	凍結保存用密封容器の装着具	特開 2019-087363	電極活物質、及び二次電池
特開 2019-162646	溶接装置	特開 2019-082298	凍結物製造装置
特開 2019-153127	運搬システム及び運搬情報提供方法	特開 2019-082297	連続式冷凍庫
特開 2019-151889	金属超微粉の製造方法	特開 2019-074486	二酸化炭素ガス中の窒素ガス分析方法及び装 置
特開 2019-141759	気体精製装置、気体精製方法、プロパンの 製造装置及びプロパンの製造装置	特開 2019-069401	極低温凍結粗粉碎方法及び装置、種実類の 薄皮剥き方法、極低温凍結粗粉碎装置の 清掃方法
特開 2019-137597	水素濃縮方法及び装置	特開 2019-064644	ガスバリア性容器
特開 2019-137569	一酸化炭素安定同位体の製造方法及び二酸化 炭素安定同位体の製造方法	特開 2019-060811	液面検知装置、液面検知方法、アダプター キット、凍結物の製造システム、及び凍結物 の製造方法
特開 2019-133454	装置の異常検出方法	特開 2019-059650	酸素同位体置換方法及び酸素同位体置換装置
特開 2019-132405	ガス供給方法及び装置	特開 2019-059649	酸素同位体置換方法及び酸素同位体置換装置
特開 2019-132372	ガス供給装置及びガス供給方法	特開 2019-055385	トラップ装置及びトラップ装置の運転方法
特開 2019-132371	液化ガス供給装置及び液化ガス供給方法	特開 2019-046917	レドックスキャパシタ
特開 2019-128200	低温液体の液面検出装置及びその方法、 並びに低温液体供給装置	特開 2019-045009	酸素富化バーナ及び酸素富化バーナを用いた 加熱方法
特開 2019-122935	気体精製装置及び気体精製方法	特開 2019-045008	バーナ及びバーナを用いた加熱方法
特開 2019-122905	凍結物製造装置及び凍結物製造方法	特開 2019-043461	宇宙環境試験装置および該宇宙環境試験装置 の液体窒素回収方法
特開 2019-120504	ガス状不純物濃度検出ユニット及びガス状 不純物濃度検出方法	特開 2019-041588	標識タンパク質の製造方法、標識ペプチドの 製造方法、及びキット
特開 2019-117478	プラント監視装置及びプラント監視 プログラム		
特開 2019-113389	ガス検出器及びガス濃度測定装置		

最近公開された出願特許

2019年1月1日～2019年11月30日

特開 2019-029552	気相成長装置
特開 2019-027612	燃焼筒、及び燃焼除害装置
特開 2019-025415	多重反射セル及び同位体濃縮装置
特開 2019-024326	標識代謝物の製造方法、代謝物の定量方法、 及び標識代謝物製造キット
特開 2019-020833	画像生成方法及び画像生成装置
特開 2019-020076	ラジアントチューブバーナ及びその運転方 法、浸炭炉及びその運転方法
特開 2019-020044	無機質球状化粒子製造用バーナ及び無機質球 状化粒子の製造方法
特開 2019-020011	燃焼ノズル、燃焼筒、及び燃焼除害装置
特開 2019-015696	事故原因判定方法
特開 2019-015480	酸素富化バーナ及び酸素富化バーナを用いた 加熱方法
特開 2019-015398	医療ガス供給システム
特開 2019-010360	呼吸用気体供給装置
特開 2019-008741	ガス供給設備制御システム
特開 2019-008654	保安システム及び保安方法
特開 2019-007961	低酸素領域可視化試薬
特開 2019-007641	スラリーアイス製造装置および方法
特開 2019-006963	複合樹脂粒子の製造方法、樹脂成形体、及び 複合樹脂粒子
特開 2019-006861	蛍光体、発光装置、照明装置および画像表示 装置
特開 2019-006264	宇宙環境試験装置、及び宇宙環境試験装置の 運転方法
WO19/049924	宇宙環境試験装置および宇宙環境試験装置の 初期冷却方法
WO19/017487	複合樹脂材料および成形体
WO18/066706	複合樹脂材料および成形体
WO18/030297	気液分離装置
WO18/021175	出血性ショック発生後の循環動態を改善およ び／または安定化するための医薬組成物
WO18/012586	溶接システム

計 83 件

大陽日酸技報 No.38, 2019

2020年2月 発行

発行 大陽日酸株式会社 技術本部

〒142-8558 東京都品川区小山 1-3-26 東洋 Bldg.

Tel. 03(5788)8110 Fax. 03(6866)1024

本誌内容の一部あるいは全部を無断で転写・複写すると著作権
および出版権の侵害となることがありますのでご注意ください。



大陽日酸
The Gas Professionals