



大陽日酸
The Gas Professionals

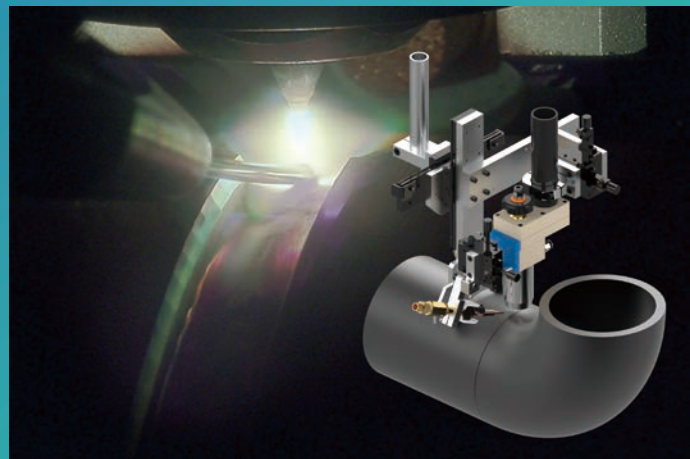
大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SAN SO Technical Report

No.41 (2022)



窒素製造装置ラインナップGNシリーズ



回転管溶接向け倣い装置「サンアーク®XZスライダー」
高速キーホールTIG溶接装置「サンアーク®DS-TIGアドバンス」

<目次>

■総説

大陽日酸における空気分離装置の開発の歴史..... p 1

■技術報告

ターボ回転機を用いたブレイトンサイクルにおける混合冷媒の利用..... p 13



SR4000HT による AlGa_N 系遠紫外 LED 成長の実証と AlGa_N の Al 組成及び膜厚制御による均一性改善技術の開発..... p 19



高アスペクト比構造への高濃度 H₂O₂ ガス供給装置 (Peroxidizer®) を用いた ALD 成膜プロセス..... p 26



■技術紹介

サロゲートモデルを利用した半導体用材料ガス供給システムのシミュレーション..... p 32



金属有機構造体を利用した微量水分計..... p 35



カスケード型凝縮器における N₂O の濃縮と蓄積..... p 39



CF₄ 蒸留法による炭素-13 同位体濃縮プロセス..... p 43



重水素化芳香族化合物のフロー式合成法の開発..... p 46



高炉シャフト予熱用高温ガス発生装置..... p 49



■システム紹介

リモート支援システムの構築 p 51



■商品紹介

細胞凍結用液化窒素式プログラムフリーザ「クライオセルマスター™」CM-300 p 53



酸化ガリウム向け MOCVD 装置「FR2000-0X」 p 54



銅ナノ粒子を用いた導電性インク p 55



新炭酸ボトルの開発 p 57



プレハブ配管向け溶接倣い装置「サンアーク XZ スライダー」 p 59



Face Down 式 MOCVD 装置 (FR8000-N) p 61



Metal-organic chemical vapor deposition system
for GaN epi-wafer mass production “UR26KCCD” p 62



総 説

大陽日酸における空気分離装置の開発の歴史

History of air separation unit technologies developed by TNSC

田村 雅洋*

TAMURA Masahiro

当社は、1935年に我が国初の空気分離装置の国産化に成功した。それ以来、これまでの豊富な経験と優れた技術力により、顧客ニーズにマッチしたプロセスを設計するプロセス技術や原料空気中の水分、炭酸ガスなどを除去する前処理設備、空気分離装置の中核部分である精留塔などの低温機器をはじめとする様々な技術開発を行ってきた。100年を超える歴史を持つ空気分離装置であるが、このような技術力を基盤として今も進歩し続けている。当社がこれまで行ってきた空気分離装置の開発を紹介して、今後これらの技術をどのように展開させていくかを述べる。

1. はじめに

産業界における酸素の利用は、鉄鋼をはじめとして化学、造船、非鉄、ガラス、医療など幅広い分野にわたる。特に、1970年代における鉄鋼向け酸素需要の増加に伴い、空気分離装置の大型化が進んだ。1970年代では装置1基あたりの酸素生産量は最大35000 Nm³/hであったが、現在では最大65000 Nm³/hとなっており、装置の自動化など運転操作性も大幅に向上した。また、電力原単位は1970年代と比べ約20%削減されている。

一方、窒素製造装置においても、エレクトロニクス産業の発展に伴い、急速な大型化と省電力化が進んでおり、装置1基あたりの窒素生産量は最大25000 Nm³/hとなっている。また、電力原単位についても1990年代と比べて約30%削減されている¹⁾。

このようにして、空気分離装置における顧客ニーズに応えるように開発を行ってきた。本稿では、これまでに開発した技術や装置の特徴をいくつか紹介して、今後の展開を述べる。

なお、本総説における空気分離装置とは、深冷分離法により、原料である空気から主に窒素、酸素、アルゴン等を製造する装置である。窒素製造装置は、同法により窒素の製造に特化した装置である。

2. 装置型式および呼称

空気分離装置には、深冷分離部に空気を導入する前に原料空気中に含まれる水分や炭酸ガスなどの不純物を除去する前処理設備がある。1970年代まではリベックス方式 (Revex) 又は蓄冷器方式 (Regenerator) であったが、1980年代以降はMS吸着器方式 (モレキュラーシーブス: Molecular Sieves) が採用されている。当社では、空気圧縮機の出口圧力および前処理設備から装置型式を決めている。空気圧縮機の出口圧力が低圧 (0.5MPaG以下) でリベックス方式又は蓄冷器方式であれば、ドイツ語の低圧という意味のNiederdruckとRevex又はRegeneratorの頭文字からNR型装置となる。これは当初、装置をドイツから輸入していたこと由来する。また、空気圧縮機の出口圧力が中圧 (0.5MPaG以上) でMS吸着器方式であれば、同様にドイツ語の中圧という意味のMitteldruckと吸着剤 (Gel) の頭文字からMG型装置となる。ただし、現在は圧力区分が明確ではなく、低圧でMS吸着器方式においてもMG型装置としている。また、液製品を生産するため、中圧液化サイクルが設置される装置は、中圧のMを付けてそれぞれMNR型およびMMG型となる。製品ガスを液化ガスポンプで圧縮する内部圧縮型装置はMGP型装置となる。例えば、MG型で原料空気量が185000 Nm³/hの場合、MG185000型装置と呼んでいる。NR型の場合

* プラントエンジニアリングセンター技監

は、下3桁の数字を省略してNR185型装置と呼んでいた。

また、窒素製造装置も同様にMG型窒素装置としているが、主に国内向け標準装置はJN型窒素装置とする。現在、主に海外市場向け標準装置としてGNS型窒素装置およびGND型窒素装置の開発を進めている。これは、それぞれGlobal Nitrogen Single column および Global Nitrogen Dual column の頭文字をとったものである。

3. 技術提携と協業

1962年、当社はLinde（当時Linde本社は西ドイツであったが現在は英国）から空気分離装置の世界最先端技術を導入するため、技術提携契約を締結した。これにより、従来の空気分離装置では低温機器の材料に銅材や真鍮材を使用していたが、これをアルミニウム材に変更することで、コストダウンおよび安全性の向上を図った。また、Lindeの大型空気分離装置の製作技術を導入することで、大型装置の開発、技術力の向上を通じて、当時のオンサイトプラント計画に大きく貢献した²⁾。

技術提携契約の締結以来、装置およびガスの製造に関するアルミ材選定や溶接・加工技術、精留塔など主要機器の設計に必要な基礎データや製作図面を取得することができ、契約が終結するまでの18年間で、当時の最大規模である酸素35000Nm³/h装置を含む、75装置のLinde型空気分離装置を製作した。本契約に基づき製作された装置には、“Licensed by Linde”という銘板が付けられ、現在も残っている。Linde銘板をFig.1に示す。



Fig. 1 Linde 銘板（旧日本酸素製）

1980年、Lindeとの技術提携契約終結後、当社では独自技術の改良・改善のための開発部門が設置・強化され、

空気分離装置の開発が盛んに行われることになる。空気分離装置の開発の歴史を Fig.2（次頁）に示す^{6,10,13,16,22,25-28,38,45,48,52,64}。また、これを機にそれまで制約があった海外市場への空気分離装置の輸出が本格化することになる。

2000年、それまで当社は独自技術で酸素最大35000Nm³/hまでの装置を設計、製作することはできたが、装置の更なる大型化には精留塔やMS吸着器の製作において課題があった。そこで、今後大型化する国内市場のニーズに応えるためLindeと大型装置の製作に関する協業を開始し、現在も継続している。

この協業により、2002年、鋼管サンソセンター（現JFEサンソセンター）福山工場に酸素50000Nm³/h装置が設置され、この装置には初めてDFR式主凝縮器（流下液膜式主凝縮器: Down-Flow Reboiler）が採用された³⁰⁾。また、2005年、JFEサンソセンター京浜工場に設置した酸素65000Nm³/h装置は国内最大規模であり、この装置にはクリプトン/キセノン濃縮筒およびネオン濃縮筒が設置された⁴²⁾。更に、国内最大となる高純度キセノン製造装置を設置した⁵⁶⁾。このLinde協業により、これまでに7装置の国内大型装置が設置された⁶²⁾。酸素65000Nm³/h装置の基本仕様をTable 1に示す。

Table 1 酸素 65000 Nm³/h 装置の基本仕様

製品	流量(Nm ³ /h)	純度(vol)
酸素ガス	61400	O ₂ ≥ 99.6 %
液化酸素	3600	O ₂ ≥ 99.8 %
高純窒素ガス	80000	O ₂ ≤ 0.1 ppm
粗純窒素ガス	20000	O ₂ ≤ 3 %
粗アルゴンガス	1580	O ₂ ≤ 1.5 %
液化粗アルゴン	400	O ₂ ≤ 1.5 %
Kr/Xe濃縮液酸	80	低純度
濃縮Neガス	8.5	低純度
原料空気	320000 Nm ³ /h、456 kPaG	
電力原単位*1	0.364kWh/Nm ³	

*1 電力原単位＝電力消費量／(酸素ガス＋液化酸素)流量

4. プロセス開発

当社は、空気分離装置の多様化する顧客要求に合わせた各種プロセスの開発を行ってきた。次に、当社がこれまでに開発したプロセスおよび装置の一部を紹介する。

4.1 LNG 冷熱利用型プロセス

本誌技報 No.1 で紹介したとおり、日本へのLNG（液化天然ガス: Liquefied Natural Gas）導入は、1969年にアラスカからLNG専用タンカーが横浜港に入港した

開発テーマ		大陽日酸(2004年～)					
		1970年	1980年	1990年	2000年	2010年	2020年
Linde技術提携と協業	技術提携(～1980年)	協業(2000年～)		★ 酸素65,000Nm ³ /h装置(2005年)			
プロセス開発	LNG冷熱利用型プロセス 希ガス分離プロセス 需要変動対応型プロセス 夜間電力利用型プロセス 低純酸素プロセス 内部圧縮型プロセス 高効率型プロセス 高純度酸素併産型窒素製造プロセス	★ LNG冷熱利用初号機(1971年) Kr/Xe分離	需要変動対応型 夜間電力利用型初号機(1991年) 低純酸素	Kr/Xe分離 HIDIC利用	Ne分離 大幅需要変動型 ミキシングカラム	高圧LNG利用型 Xe精製 ミキシングカラム	希ガス精製
標準窒素製造装置	JNシリーズ、GNシリーズ 省電力窒素製造装置 次世代窒素製造装置	JN初号機(1982年)	★ JNS 低圧リボラー式	JNT、JNP、JNC、JNM 2塔式	JNR、JNE JNF	GNS、GNDシリーズ	
前処理設備	MS吸着器 MS吸着器シミュレータ 常温TSA吸着器 常温触媒	MS単層型	積層型初号機(1987年) ★ PTSA型 MS吸着器シミュレータ 常温PTSA型	高性能MS 常温TSA型	高速流化MS MS吸着器シミュレータ改良 適用範囲拡大	次世代(充填塔) 超純酸素併産型 半後流式	
低温機器	精留塔 下部塔 充填材 主凝縮器		充填式精留塔	★ 充填式精留塔初号機(1996年) 4流直行式下部筒 充填材高密度化		充填材、ディストリビューターの開発 カスケード式	
膨張タービン	気体軸受型膨張タービン 磁気軸受型膨張タービン 低圧圧縮駆動型膨張タービン	NET-A型	★ NET-A型初号機(1985年) NET-M型	NET-C型	DFR式 ハイブリッド軸受、5軸制御	多段式 ラインナップ拡大 ラインナップ拡大	
運転制御	設計用シミュレータ 教育用シミュレータ 自動制御、遠隔監視および 遠隔操作		ダイナミックシミュレータ 教育用シミュレータ	エキスパート	ファジー制御 フィールドバス	教育用シミュレータ 最適化 デジタル技術導入	次世代ダイナミックシミュレータ 教育用新シミュレータ
			液化装置自動起動 全自動制御		EzMPICS	JN総合監視センター	

Fig. 2 空気分離装置の開発の歴史

のが始まりである³⁾。LNG 導入以前から LNG 冷熱利用に関する検討は既に行われており、技術誌や専門誌などに利用技術の調査結果が発表されていた。当社においても、1968年に「LNG冷熱利用技術委員会」が設置され、基本技術、安全性、経済性および将来性などを検討し、空気分離装置、特に液化酸素・液化窒素の製造設備において LNG 冷熱利用型装置の積極的展開が有望であるとの結論を得た。1969年から設計・製作に着手して、1971年に世界初の LNG 冷熱利用型空気分離装置を東京液化酸素へ納入した。その後、低温圧縮機や高圧熱交換器の採用など新技術を採用し、通常空気分離装置に比べ、電力原単位が約半分となる装置を完成することができた。当社は、LNG 冷熱利用型装置をこれまでに国内外合わせて9装置を納入した。LNG 冷熱利用型空気分離装置の系統図を Fig.3 に示す。

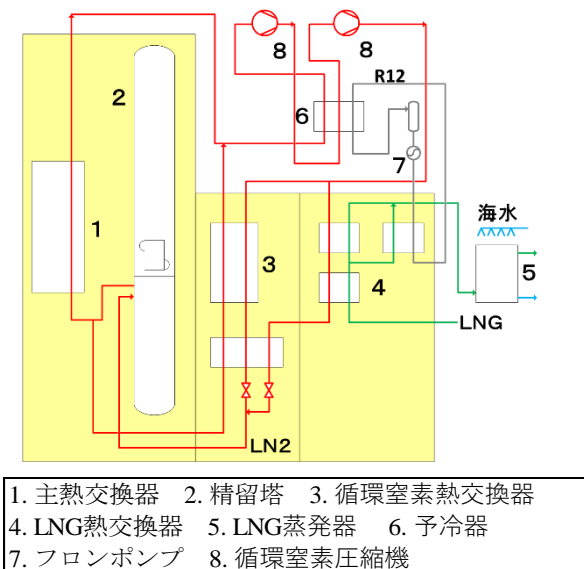


Fig. 3 LNG 冷熱利用型空気分離装置の系統図

1990年代までに納入した装置は、低圧 LNG (1～3MPaG) を利用した装置であったが、2000年代以降は、高効率発電設備の導入に伴う LNG 高圧化に対応するため、既設装置を高圧 LNG (7MPaG) 利用型への改造工事を行い、これまでに3装置を納入した。改造コストを最小限に抑えるため、LNG 系統のみ更新し、その他は既存設備を流用した。流用部分の運転状態を維持するため、LNG 使用量を増加することで改造前と同じ消費電力、生産量で運転できることを確認した⁵⁾。

4.2 夜間電力利用型プロセス

液化酸素および液化窒素を製造する液化装置では、高圧かつ大容量の圧縮機を使用するため多量の電力を消費する。1980年代当時は、電力需要は昼間に多く、夜間および休日に少なくなる状況であり、電力会社は、夜間・休日電力単価を昼間の半分以下にすることで電力需要の平準化を目指していた。よって、夜間および休日に電力を多く使用する契約にすることにより、安価な電力を使用することができた。

そこで、液化装置を安価な時間帯のみ運転する夜間電力利用型装置を開発した。空気分離部は昼夜連続運転、液化装置部は夜間のみ運転として、昼間時に必要な寒冷は貯槽から液化窒素を注入することにより、空気分離部を一定運転とすることができる。ただし、液化装置部は、夜間および休日のみ運転するため、平均生産量より大流量を処理可能な大型の液化装置が必要となる。また、装置は毎日起動停止する、DSS (Daily Start and Stop) 型液化装置であり、圧縮機や熱交換器などの設備に起動ストレスが多く発生するため、ストレスに耐えられる設計および材料選定が必要であった。更に、装置

は DCS (コンピュータ分散型制御装置 : Distributed Control System) により自動制御され、起動停止時間の短縮およびワンタッチ操作による起動停止を可能とした。また、このワンタッチ起動停止操作は、DCS 内のカレンダーによるスケジュール化で省略することができる。1991 年、この夜間電力利用型空気分離装置の初号機を東邦アセチレンへ納入し、これまでに 6 装置を納入した¹⁴⁾。夜間電力利用型空気分離装置の系統図を Fig.4 に示す。

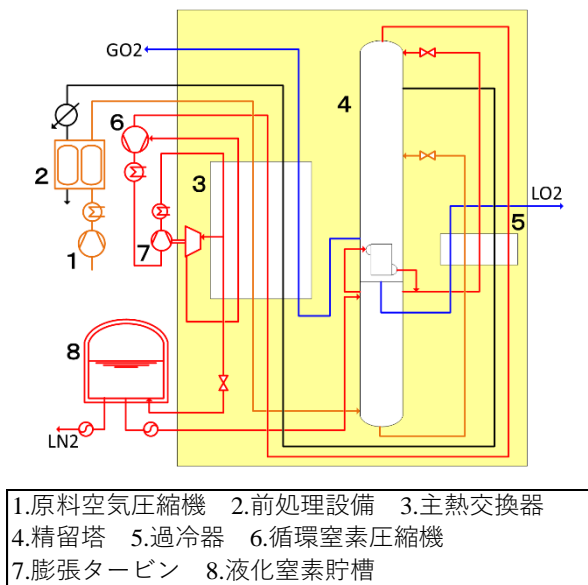


Fig. 4 夜間電力利用型空気分離装置の系統図

4.3 内部圧縮型プロセス

これまで紹介した MG 型装置は、全低圧式プロセスを採用しており、製品酸素ガスは低圧酸素ガスとして発生する。酸素ガスを必要な圧力まで昇圧するためには酸素圧縮機が必要となる。ただし、酸素圧縮機は空気圧縮機と比べて、高価かつメンテナンス周期が短いという欠点がある。そこで、装置の主凝縮器内の液化酸素をポンプで製品圧力まで昇圧し、高圧空気と熱交換することで気化・昇温する内部圧縮型装置を開発した。この方式は、高価な酸素圧縮機の代わりに、より安価な空気昇圧機と液化酸素ポンプを用いることで、従来装置と比べて設備コストを低減できる。

また、内部圧縮型装置では、主凝縮器より製品酸素量に相当する液化酸素を抜き出すため、主凝縮器内の液化酸素中の炭化水素濃度を大幅に低減できるので、装置の安全性が向上する。2002 年、周南酸素に内部圧縮型空気分離装置の初号機を納入した³⁴⁾。更に、高圧の酸素ガスを発生すると同時に液体製品を生産する必要がある場合には、別途液化装置を設置することなく、装置の酸素昇圧部に液体製品採取用の液化プロセスを

組み込んだ液併産可能な内部圧縮型空気分離装置も考案し、完成させた^{47,49,58)}。液併産内部圧縮型空気分離装置の系統図を Fig.5 に示す。

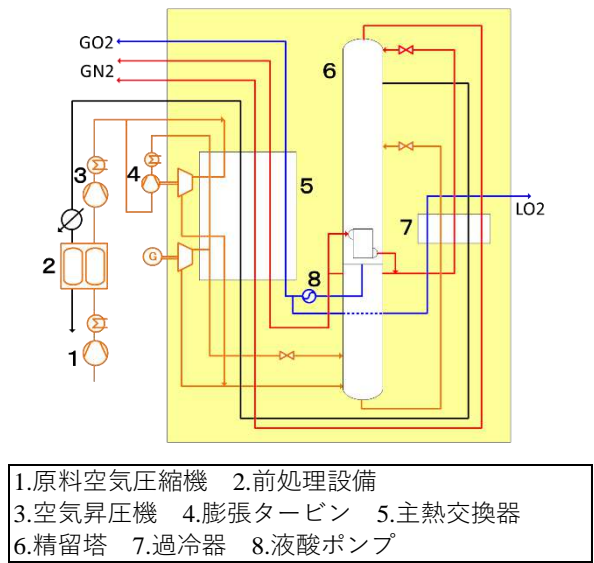


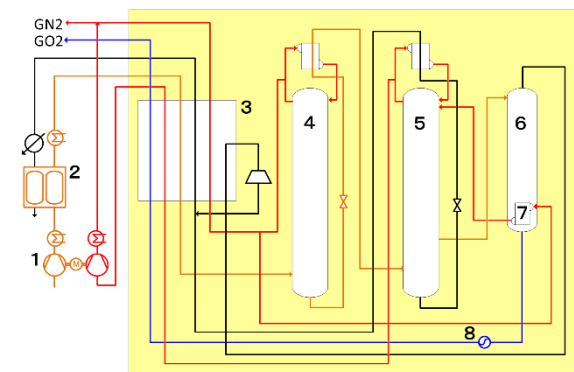
Fig. 5 液併産内部圧縮型空気分離装置の系統図

4.4 高純酸素併産型窒素製造プロセス

2003 年、当社は従来の窒素装置に比べ、約 30%の電力削減(電力原単位 0.195kWh/Nm³)と定格製品量の約 50%までの効率の良い減量運転が可能な 2 塔式窒素製造装置を開発した^{40,44,46,55,60)}。

その後、半導体産業の発展による窒素ガスの需要増加に伴い、少量酸素ガスを同時に使用する要求が増加したため、2015 年には 2 塔式窒素製造装置の改良型として、更に窒素収率を改善するとともに、少量の酸素ガスを併産して、低原単位かつ省スペースを実現した高純酸素併産型窒素製造装置を開発した。この装置は、2 塔式窒素製造装置に、酸素製造のための第 3 精留塔を設置し、内部圧縮型プロセスを組み合わせたものである。窒素ガスは、高圧塔から製品として取り出され、低圧塔から取り出された窒素ガスは、窒素圧縮機で昇圧されて、高圧窒素ガスに合流して製品となる。一方、酸素ガスは第 3 精留塔底部より液化酸素が抜き出され、液化酸素ポンプで昇圧されて、主熱交換器で気化、昇温されて製品となる。この装置では、一般的に内部圧縮型プロセスで使用される空気昇圧機が省略できる。また、原料空気圧縮機と窒素圧縮機のコンパイン機を採用することにより、装置がコンパクトになっている。更に、MS 吸着器には、常温吸着剤と水素(H₂)・一酸化炭素(CO)除去触媒が採用されており、高純度化にも対応可能となっている。2019 年、岩手黒沢汎ガスセンターに高純酸素併産型窒素製造装置の初号機を納入した⁶¹⁾。

高純酸素併産型窒素製造装置の系統図を Fig.6, 装置の基本仕様を Table 2 に示す。



1.原料空気圧縮機/窒素圧縮機 2.前処理設備
3.主熱交換器 4.第1精留塔 5.第2精留塔
6.第3精留塔 7.第3主凝縮器 8.液酸ポンプ

Fig. 6 高純酸素併産型窒素製造装置の系統図

Table 2 高純酸素併産型窒素製造装置の基本仕様

製品	流量(Nm ³ /h)	純度(vol)
窒素ガス	20000	O ₂ ≤ 0.1 ppm
		CO ₂ , CO, H ₂ ≤ 0.1 ppm
		H ₂ O ≤ 1 ppm
酸素ガス	1400	O ₂ ≥ 99.5 %
		CO ₂ ≤ 3 ppm
		CO ≤ 1 ppm
		CH ₄ ≤ 25 ppm
		H ₂ O ≤ 2.5 ppm
製品圧力	800 kPaG (窒素ガス、酸素ガス)	
原料空気	34500 Nm ³ /h, 920 kPaG	
電力原単位*1	0.208 kWh/Nm ³	

*1 電力原単位=電力消費量/(窒素ガス+酸素ガス)流量

5. 標準窒素製造装置

窒素ガスは、半導体産業をはじめとして、石油化学、繊維、ガラスなど幅広い分野で利用されている。当社は、窒素ガスを単独製品とする窒素製造装置の初号機を1936年に製作して以来、国内外の需要に対応してきた。この間、様々な市場要求に対応して、装置の改良・改善を行い、装置コストの低減と電力原単位の向上を図ってきた。1970年代に入ると、窒素製造装置に対する世界的な競争が激化し、より高性能および低コストの装置が求められるようになった。当社は、1982年に、従来装置より約18%の電力原単位低減と約10%の価格低減を実現したJN型窒素製造装置の初号機を完成させ、窒素製造装置のシリーズ化(JNシリーズと命名)を果たした⁴⁾。当時のJN型窒素製造装置は、多様な需要に対応するため、窒素ガス100~1000 Nm³/hまでの9機種を標準装置として設定した。

1984年から半導体産業向けに大幅なガス需要が見込

まれ、全国各地に窒素製造装置を設置するTGC (Total Gas Center) 計画が推進されることになった。JNシリーズは、このTGC計画に大きく貢献することになる。^{8,11)}

更に、1988年、半導体産業向けに、高純度化と装置の各機器をコンテナ内に収めるユニット化、遠隔監視および自動運転を特徴とした、JNS型窒素製造装置をシリーズ化した。

JNS型装置の改良版として、前処理設備に常温PTSA吸着器(圧力温度スイング吸着: Pressure and Thermal Swing Adsorption)を採用してノンフロン化を図った、JNT型窒素製造装置が完成した。その後、更なる改良の結果、前処理設備にノンフロン化に対応する常温TSA吸着器(温度スイング吸着: Thermal Swing Adsorption)を採用した、JNP型窒素製造装置をシリーズ化した。JNP型装置では、製品の高純度化と装置の低騒音化を実現し、JNS型装置で採用したコンテナを廃止して、低騒音ボックスに各機器を収納することにより、外観上の改善も図った。

また、1997年、液供給からのガス化によるオンサイト競争が厳しくなり、小容量および省スペースを目的として、ユニット上部に分離器と貯槽を設置した小型オンサイト装置として、JNC型窒素製造装置が完成した。JNC型装置は、膨張タービンを設置せず、貯槽から液化窒素を注入する液注方式で運転され、空冷式冷却器を採用することにより冷却水を不要とした。徹底した省スペース化を実現して、ユニット設置面積は12m²となった²¹⁾。

これまでJNシリーズとしては、JNP100型装置(窒素ガス1000 Nm³/h)が最大流量であったが、需要増加に対応するためのJNP100型装置の代替および更なる電力原単位を目的として、JNR150型窒素製造装置(窒素ガス1500 Nm³/h)を開発した。JNR150型装置は、膨張タービン制動用圧縮機で低温廃ガスを昇圧し、精留塔へ導入して再蒸留することにより、窒素ガスの製品収率向上を図る、廃ガス循環サイクルを初めて採用した装置である³⁹⁾。

2010年以降は、JNP型装置の後継機となる高純度対応型装置として、JNF型窒素製造装置を開発した。JNF型装置では、各機器を柔軟に配置できるようにボックスを廃止して、価格低減を図った。また、JNF型装置には、窒素装置として初めてとなる充填式精留塔を採用してコールドボックスの軽量化を図った⁵⁰⁾。

現在、主に海外市場向け標準窒素製造装置として、GNS 型窒素製造装置および GND 型窒素製造装置のシリーズ化を計画している。この装置は、徹底したモジュール化による現地工事費用のミニマム化および全体納期の大幅な短縮を目的として、更なる競争力の向上が図られている。GNS 型窒素製造装置のイメージ図を Fig.7 に示す。

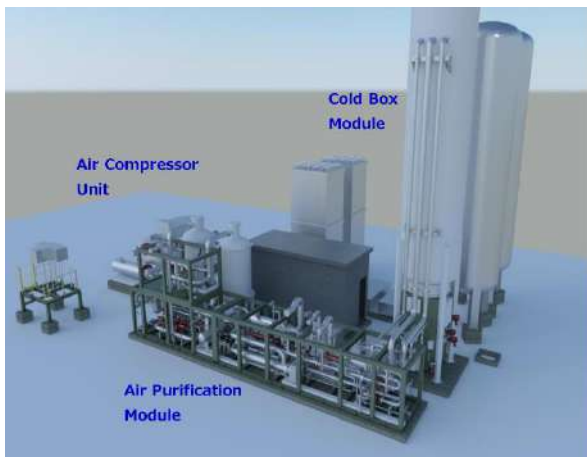


Fig. 7 GNS 型窒素製造装置のイメージ図

6. 前処理設備

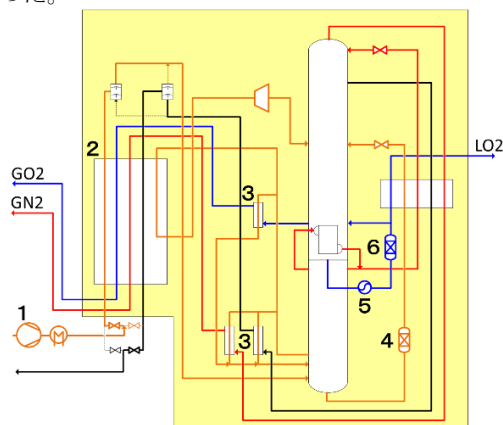
前述の通り、空気分離装置を安全に運転するためには、原料空気中に含まれる水分や二酸化炭素などの不純物を前処理設備にて除去する必要がある。当社では、この前処理設備に加熱再生方式の TSA (Thermal Swing Adsorption) 吸着器を採用している。

6.1 リバーシング熱交換器

TSA 吸着器より以前は、リバーシング熱交換器を用いた前処理設備が使用されていた。リバーシング熱交換器を用いた NR 型空気分離装置の系統図を Fig.8 に示す。

この方式では、空気が熱交換器を通過する際に冷却され、空気中の水分および二酸化炭素は熱交換器内部の低温部でフィン表面に析出する。これにより、熱交換器出口の低温空気中には、水分と二酸化炭素は殆ど含まれない。フィン表面の析出物は、帰還する廃窒素ガスによってパージされ、昇華・蒸発して除去されるが、そのパージに必要な廃窒素ガスは導入される空気量の約 50%相当量が必要となる。したがって、製品窒素として取り出せるガス量が制約される。また、原料空気中に含まれる炭化水素類は除去されないため、分離器内部に

アセチレン吸着器および循環吸着器の設置が必要であった。



- | | |
|----------------------|------------|
| 1.原料空気圧縮機 | |
| 2.リバーシング熱交換器 (リベックス) | |
| 3.液化器 | 4.アセチレン吸着器 |
| 5.液酸ポンプ | 6.循環吸着器 |

Fig. 8 NR 型空気分離装置の系統図

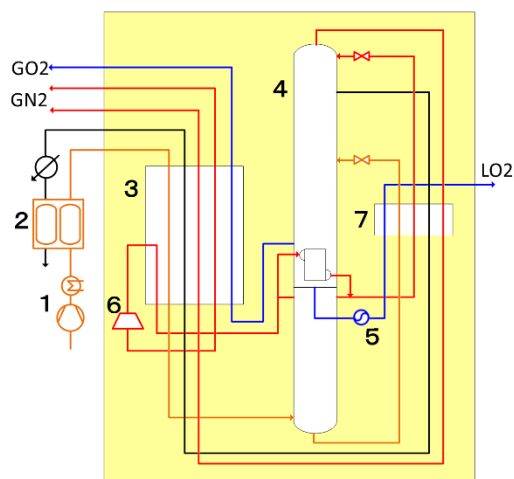
6.2 MS 吸着器

このようなリバーシング熱交換器の欠点を解消するため、当社は吸着式の前処理設備の開発に着手した。1961 年には水分を常温のアルミナゲルで、二酸化炭素を低温のシリカゲルで除去する方式を開発し、1966 年には、Na-X ゼオライトで水分と二酸化炭素を吸着除去する単層型 MS 吸着器を窒素製造装置用として実用化した。ただし、開発当初は、吸着剤の再生エネルギーが大きいなど、リバーシング熱交換器と比較して見劣りする部分があり、前処理設備が吸着式に置き換わるのはもう少し後のこととなる。

その後、当社では 1984 年頃から吸着方式の本格改良に着手し、高性能 MS 吸着剤が開発され、水分をアルミナゲル層で、二酸化炭素をゼオライト層で吸着除去する積層型 MS 吸着器を採用するようになった。再生に必要な廃ガス量は空気量の約 20%、再生温度は 140℃ であり、製品窒素ガス量が大幅に増加すると同時に再生に必要なエネルギーが低減された。1987 年、新南陽サンソ向け MG25500 型装置に積層型 MS 吸着器の初号機が採用された。また、炭化水素類の一部が MS 吸着器で除去されるため、アセチレン吸着器および循環吸着器が不要となり、分離器内部がコンパクトになった。MS 吸着器を用いた MG 型空気分離装置の系統図の一例を Fig.9 (次頁) に示す。

6.3 常温 TSA 吸着器

MS 吸着器には、TSA 吸着器が採用されている。原料



1.原料空気圧縮機	2.前処理設備
3.主熱交換器	4.精留塔
5.液酸ポンプ	6.膨張タービン
	7.過冷却器

Fig. 9 MG 型空気分離装置の系統図

空気は、空気圧縮機で圧縮された後、水冷却器で約 40℃まで冷却され、更にフロンを用いた冷却設備で 5～10℃まで冷却されて前処理吸着器へ導入される。また、前処理吸着器の再生に使用される再生ガスの低減および吸着器の小型化による省エネルギー、コスト低減のためには、吸着器に入る空気をフロン冷却器で冷却することは有効な操作である。しかしながら、1995 年末に特定フロン類が廃止され、代替フロンも 2004 年からの段階的削減が決まった。そこで、当社は環境規制に対応した、フロン冷却器を用いないノンフロン化に対応した常温 TSA 吸着器を開発した²⁰⁾。

この吸着器では、活性アルミナ系吸着剤と合成ゼオライト系吸着剤を充填した積層型 MS 吸着器が用いられる。原料空気をフロン冷却器で冷却することなく吸着器に導入した場合、その温度は約 40℃になる。フロン冷却器を使用して約 10℃まで冷却した場合と比べて、吸着器には約 6 倍の水分が入るとともに、吸着温度の上昇により二酸化炭素の吸着量は約 1/3 に低下する。このため、設備コストの増加を抑えて、常温 TSA 吸着器の吸着・再生条件を成立させるためには、高性能吸着剤の開発、吸着器の小型化、切替時間の短縮、再生ガス量および再生温度の最適化が必要となる。これらの最適な操作条件を実験により検証することで、常温 TSA 吸着器の設計に必要なデータを得ることができ、前述の通り、JNP 型窒素製造装置にノンフロン化に対応した常温 TSA 吸着器を初めて採用した。

その後、当社では、前処理設備の操作条件の最適化検討を可能にしたシミュレータの開発を行った¹⁷⁾

^{19,36,41)}。それまで、空気分離装置の分離部で固化して閉塞を引き起こす成分は水と二酸化炭素とされていたが、亜酸化窒素 (N_2O) も液化酸素中や液化空気中で凝縮固化して、熱交換器等を閉塞させる可能性があることがわかってきた。そこで、このシミュレータにより吸着剤の性能予測をすることで、水分と二酸化炭素および N_2O を効率的に吸着除去する高性能吸着剤の開発を行った⁵⁴⁾。今後も、このシミュレータを活用して、新規吸着剤の開発による更なるコスト低減および省エネルギー化が期待される。

6.4 常温触媒

半導体製造工程におけるデバイスの高密度化に伴って、製品ガスの高純度化が求められるようになった。特に、窒素ガスは使用量も多く、高純度窒素を製造することはとても重要である。そこで、窒素の微量不純物である H_2 および CO を効率的に除去できる触媒を開発した。空気中に含まれる微量の H_2 および CO は、特に処理しなければ製品窒素ガス中に含まれる。一般産業用ガスとしては、これらの不純物は問題視されないが、半導体産業用ガスでは ppb レベルまで下げることが求められる。空気中に含まれる H_2 と CO は、約 190℃で貴金属系の触媒層を通すことで容易に水と二酸化炭素に変換され、生成した水と二酸化炭素は後段の MS 吸着器で吸着除去されることから、従来は $H_2 \cdot CO$ 除去用高温触媒が使用されていた。ただし、高温で機能する触媒では、ガスを事前に加熱するための加熱設備および触媒を充填した触媒塔が必要であり、加えて、高温加熱のためのエネルギーが必要であった。

そこで、空気が TSA 吸着器に導入される約 40℃において酸化反応が進むような触媒活性と、生成した水と二酸化炭素を触媒自身が吸着できる機能を備えた、常温触媒を開発した³³⁾。

開発した常温触媒は、二酸化炭素の吸着剤 (ゼオライト層) をベースとして、その表面に 100 μm 程度のアルミナゲル層を被覆し、貴金属を担持させた触媒である。これにより、酸化反応で生成した水と二酸化炭素は、触媒自身のアルミナゲル層とゼオライト層で吸着除去される。

この常温触媒を、前処理設備に吸着剤とともに充填することで、加熱設備および触媒塔が不要となる。また、積層型 MS 吸着器の最上部 (ゼオライト層後段) に充填することで酸化反応に対する二酸化炭素の影響を抑えることができるとともに、吸着剤再生用ガスで触媒の再生が可能となり、触媒加熱のためのエネルギーが

低減される。更には、空気中に含まれる触媒毒がアルミナゲル層とゼオライト層で除去されるため、触媒の寿命を延ばすことができる。

この常温触媒は、主に超高純度窒素ガスを必要とする窒素製造装置に設置された。また、既存の窒素製造装置において、窒素ガスを超高純度化したい場合には、高温触媒では大幅な設備改造が必要であったが、常温触媒では吸着塔に触媒を追加するだけで良い。

ただし、常温触媒は、担持される貴金属の市場価格により、その製造費が変動するため、高性能および低価格を維持するためには、触媒の開発を継続し、その性能および価格の維持を図る必要がある。

6.5 高速流化プロセス

空気分離装置の大型化に伴い、設置面積で装置全体の約10%を占めるMS吸着器の小型化が求められるようになった。当社は、原料空気の高速流化によってこれに対応した、吸着塔の切替時間(吸着/再生サイクル)の短縮と、吸着剤の流動化を防ぐ大粒子径のMS吸着剤の開発によって、設置面積のコンパクト化およびそれに伴い現地工事費用を低減することができた⁵³⁾。

7. 膨張タービン

空気分離装置では、低温部の温度維持、侵入熱および液製品の冷熱量を補償するための寒冷を発生される膨張タービンが必要となる。1981年、当社では窒素製造装置用として、自社技術によるブロー制御型静圧気体軸受式膨張タービンの設計、製作技術の確立を目的として、開発を開始した⁵⁾。

開発のステップとしては、静圧気体軸受の設計および製作方法の確立、高効率のタービン動翼の設計と製作方法の確立、性能試験方法の確立および実装置による性能試験と信頼性試験の実施であった。その結果、試作機による性能試験により性能と信頼性を確認することができ、1985年にJN型窒素製造装置に初号機となる膨張タービンを採用した。この装置の試運転の結果、膨張タービンの計画効率78%に対して、85%以上の高い効率が得られた。この膨張タービンは、静圧気体軸受の採用、高速回転による小型化、分解および組立てが容易な構造を採用していることを特長としている⁷⁾。

その後、本膨張タービンは各地のTGCに設置された窒素製造装置に採用され、TGC計画の拡大に大きく貢献し、現在でも窒素製造装置に採用されている。膨張

タービンの型式は、処理流体が窒素ガス又は廃窒素ガスで静圧気体軸受式膨張タービンの場合、NET-A型膨張タービンとなる。通常の窒素製造装置には、処理流量により、NET-A2型とNET-A3型が使用される。

静圧気体軸受式膨張タービンは、プロセスガスを軸受ガスとして利用するため、軸受ガスがプロセス側へリークしてもプロセスを汚染する恐れはなく、高速回転や低温環境に優れている。ただし、軸受ガスとして約30Nm³/hの製品窒素ガスを使用するため、送ガスできる窒素ガス量が少なくなるという欠点がある。

そこで、軸受ガスを使用しない軸受として磁気軸受を使用した、磁気軸受式膨張タービンを開発した。この膨張タービンは、気体軸受の代わりに磁気軸受を使用するため、軸受ガスが不要となり、磁気軸受に供給される電流で発生した磁気力により軸受が浮上され、電流をコントロールすることにより浮上位置を一定に保持する、という特徴がある。また、高速回転時の安定性に優れており、磁気軸受の電流をモニタリングすることで膨張タービンの運転状況を把握できる。磁気軸受式膨張タービンの型式は、NET-M型となる³¹⁾。

前述の通り、JNR型窒素製造装置は膨張タービン制御用圧縮機で廃ガスを循環させる廃ガス循環サイクルを採用することにより、低原単位を実現している。このプロセスを実現するために、NET-A型気体軸受式膨張タービンを改良した、タービン駆動式低温圧縮機を開発した³⁷⁾。

この低温圧縮機を利用したプロセスは、膨張タービンを単に寒冷発生源として使用するのではなく、圧縮機駆動源として使用している。NET-A型タービンは気体軸受を使用しているため軸受損失が小さく、軸受部が低温になっても回転軸の気体膜で支持されているため低温圧縮機に適している、という特徴をいかしたものである。

この低温圧縮制御型膨張タービンをJNR型窒素製造装置に採用することにより、従来型装置に比べて約25%の電力原単位低減を実現した。低温圧縮制御型膨張タービンの型式は、NET-C型となる。これまで開発した膨張タービンは、窒素製造装置用の小型膨張タービンであったが、今後は空気分離装置にも適用可能な中型膨張タービンを開発することにより、膨張タービンのラインナップ拡大を図っていく。

8. 運転制御、遠隔監視および遠隔操作

窒素製造装置の運転制御は、起動・停止、定常運転、異常時におけるフェイルセーフ機能などトータルシステムとして構築されており、すべて自動制御される。常温状態からの起動、一時停止後の低温状態からの起動のいずれの場合においても起動指令により開始され、空気圧縮機の起動および昇圧、装置の冷却および純度整定、製品純度計測、更に定常運転への移行まで全ての工程が自動運転される。また、定常運転では製品ガスの使用量の変動および大気条件の変化などの外乱要因に対して、常に修正されて高効率な運転となるように自動制御されている⁹⁾。

2001年、汎用パソコンを用い、省電力、低コストのコントローラを搭載した運転制御システム EzMPICS を開発して、窒素製造装置に採用した。EzMPICS の標準システム構成は、制御コントローラ、制御プログラム構築用パソコンおよび運転操作用パソコンから構成され、各機器は Ethernet でつながれている。運転操作用パソコンは、制御コントローラ内のデータ表示および運転操作を行うためのパソコンであり、デジタル回線を使用して、遠隔地での遠隔監視および遠隔操作が可能である³²⁾。

また、全国各地で個別に運転管理されていた、EzMPICS が搭載された JN 型窒素製造装置を一元管理するために、2002年、千葉サンソセンター構内に JN 総合監視センターを設置した⁴³⁾。更に、Web サーバの設置により、社内ネットワーク上で JN 装置の監視が可能となり、警報表示やトレンドデータの解析ができるようになった。

一方、空気分離装置では、自動起動・停止などの自動運転制御の他に、高収率を維持しながら、広い運転範囲で、かつ高速での負荷変化に追従できることが要求される。このような運転制御方法の検討には、ダイナミックシミュレーション技術が不可欠である。当社では、空気分離装置のダイナミックシミュレーションを開発し、シミュレーション結果とプラントデータとの比較を行い、シミュレータの信頼性を確認し、装置計画における運転性・制御性の検討に利用している。また、従来の棚段式精留板に代わって用いられる規則充填物を用いた蒸留塔は、棚段塔に比べて応答速度が速く、応答幅も大きい。そのため、棚段塔で採用されている制御方法をそのまま適用することができない。また、従来の空気分離装置において、3%/min の速度で 100~70% の増減量運転は達成されていたが、それ以上の操業変更速度を実現できなかった。そこで、ダイナミックシミュレーションを

用いて、規則充填物を採用した装置の動特性を調査し、制御モデルおよび外乱モデルを固定し、前置補償器を設計し、実プラントに適用することで、5%/min という世界最速レベルを達成した。このようにして、自社開発したダイナミックシミュレーションを活用して、顧客要求に応え、運転性能の向上だけでなく、事前に制御パラメータを調整することで試運転期間の短縮にも貢献している^{12,15,24,29,35)}。

また、空気分離装置を安全かつ効率的に運転するためには、多くの知識と経験が必要とされる。当社では、教育訓練用 ASP (Air Separation Plant) シミュレータを開発し、活用している。この ASP シミュレータは、1990年代に当社プラント製作部門において使用されていた設計用プロセスシミュレータの派生技術として開発されたものである。このシミュレータは、初級オペレータの基礎教育から中級以上のオペレータへの異常時対応訓練などに利用可能な機能を有している。また、遠隔操作方式の採用により、全国約 30 工場の装置関係者に利用されている。このシミュレータには、当社における標準的な 3 種類の ASP モデルを再現するダイナミックシミュレーションモデルが搭載されており、各生産工場の規模や装置に即した教育が可能となっている。各モデルは、装置の設計に使用されるモデルと同等の計算精度を有するプロセス部と制御ループ部で構成され、製品の増減量や純度調整といった運転操作だけでなく、精留塔内の組成分布表示機能などで精留プロセスの理解にも役立っている^{23,57)}。

なお、当社は、近年目覚ましい発展を見せている機械学習 (ML: Machine Learning) や IoT (Internet of Things) を利用した操業改善にも取り組んでいる。複数の空気分離装置を操業している工場においては、顧客の使用量に応じて、最も少ない電力となるようガス発生量を組合せることが望ましい。しかしながら、消費電力の特性は各装置で異なるため、オペレータの経験のみに頼る最適化には限界があった。そこで、操業データに基づき構築した電力推定モデルを利用し、各装置からの製品ガス量の組合せを最適化することで、複数の空気分離装置の消費電力を最小化する手法を活用している生産工場がある⁵⁹⁾。

また、生産工場の液化装置は大量の窒素ガスを RNC で圧縮する液化サイクルであり非常に大きな電力を消費する一方で、その電力消費は 2 つのタービンの調整に密接に関わっておりバランス調整が非常に難しいという課題がある。そこで、タービンの調整にも機械学習を適用し最適化を行う技術を開発し、国内の生産工場 8 拠点で成果を上げている。

9. 今後の展開

前述の通り、当社は空気分離装置における多様な市場ニーズに対応した技術開発を行ってきた。このような空気分離装置の開発の歴史を振り返ると、装置の大型化および効率化によるプロセス開発、環境問題および安全対策による前処理設備の開発、窒素装置の大型化および高純度化に対応した窒素製造装置の開発および操作性の向上のための自動化、省力化を継続して行っており、種々の新規装置および技術を完成させ、実現してきた。

空気分離装置においては、近年のカーボンニュートラルの観点から多量エネルギーを消費する装置の省エネルギー化は、重要な課題となっている。

空気分離装置の電力原単位は、1970年代は0.45kWh/Nm³であったが、蒸留計算の精度向上による酸素製品収率の改善、充填塔の採用による圧力損失の低減、主凝縮器の温度差低減による下部塔圧力の低減および原料空気圧縮機の性能向上により、2000年代には、0.35kWh/Nm³と約20%改善されたが、直近の20年間は電力原単位の改善は見られない。

窒素製造装置においても同様に、電力原単位は1990年代では0.30kWh/Nm³であったが、空気分離装置の前述の改善に加えて、高効率プロセスの開発による2塔式窒素製造装置の採用により、2000年代には、0.195kWh/Nm³と約30%改善されたが、その後は改善が見られず、頭打ち状態となっている。

このような背景から、空気分離装置においては本誌技報 No.39 で紹介した通り、基本プロセスの改良、改善による効率化したプロセス開発により、電力原単位を更に10%改善可能な装置の有効性の確認と適用範囲の拡大によって、新プロセスを採用した装置の実現を目指す⁶³⁾。

窒素製造装置については、半導体市場における多様化する要望に応えるため、更なる大型化および高純度化に対応できるように超高純酸素併産型窒素製造装置の開発、実用化を目指していく。

大型空気分離装置については、海外市場では大型化は期待されるが、国内市場ではバックアップ設備の増大などを考慮すると更なる大型化は見込めない。ただし、今後の大型空気分離装置では、希ガスを精製する設備を追加するケースの増加が期待されていることから、希ガス精製設備の更なる効率化および低価格化を図りたい。

運転制御装置に関しては、欧米諸国では既に遠隔監

視、遠隔操作による装置の無人運転が行われている。国内では、法的規制により無人運転はまだ実現していないが、将来の法的規制緩和に向けて、無人運転が可能となるようにデジタル技術を活用して、安全に遠隔監視、遠隔操作が可能な装置および技術を開発していきたい。

また、近年の材料高騰による装置コストおよび現地工事コストの上昇を抑えるため、更なる標準装置の開発、機器のユニット化およびモジュール化により、装置全体コストの低減および装置完成までの全体納期の短縮を目指す。

今後は、これらの技術開発を維持継続して発展することにより、更なる空気分離装置の効率化による高性能、低原単位および低価格を実現して、顧客要求にマッチした競争力のある装置を市場に展開していく必要がある。

10. おわりに

当社における空気分離装置の開発の歴史を紹介した。最近のカーボンニュートラルやSDGsへの取組みに向けて、電力を多量に消費する空気分離装置の効率化は省エネルギーに貢献する重要な役割を占める。高効率な産業ガス製造プロセスの開発やデジタル技術を活用した遠隔監視、遠隔操作による効率化、高度制御技術導入による操業の最適化はカーボンニュートラルおよび生産性向上に貢献できると考える。今後は、当社の持続可能な技術力、開発力およびこれまでの経験を活かして、多様化する市場ニーズに対応した空気分離装置を開発することにより、あらゆる産業の発展と課題の解決に貢献していきたい。

参考文献

- 1)100周年記念誌制作プロジェクト, 創業100年, アジア発のメジャーに向かって—大陽日酸のこれまで, これから—, 2010.10.1
- 2)日酸75年史編集事務局, 日本酸素七十五年史, 1986.3.25
- 3)井上 篤, 倉 登美男, LNG 冷熱利用の展開, 日本酸素技報 No.1 P31-35, 1982.6.1
- 4)本田秀幸, JN シリーズ窒素製造装置, 日本酸素技報 No.1 P63-64, 1982.6.1
- 5)弘川昌樹, 静圧気体軸受の動特性について, 日本酸素技報 No.3 P25-30, 1984.6.30
- 6)倉 登美男, 和光俊幸, 本田秀幸, 低純酸素製造装置, 日本酸素技報 No.5 P15-19, 1986.12.25
- 7)齊須倉人, 弘川昌樹, 塚本郁夫, 気体軸受式膨張タービン, 日本酸素技報 No.5 P28-37, 1986.12.25
- 8)野島俊幸, 半導体産業向け高純度窒素製造装置, 日本酸素技報 No.5 P65-66, 1986.12.25
- 9)中村信尚, 全自動高純度窒素製造装置, 日本酸素技報 No.6 P97-99, 1988.1.29
- 10)宇多田 修, 野島俊幸, 低圧リボイラー式高収率窒素製造装置, 日本酸素技報 No.9 P46-49, 1990.11.30
- 11)高井義昭, 本田秀幸, 半導体産業向け高純度窒素製造装置, 日本酸素技報 No.10 P9-13, 1991.12.10
- 12)石 瑛, 辰巳高司, 空気分離装置のダイナミックシミュレーション—モデリングとシミュレーション, 日本酸素技報 No.11 P1-14, 1992.12.1
- 13)関 英俊, 榊井義行, 需要変動対応型全自動空気分離装置, 日本酸素技報 No.11 P15-22, 1992.12.1
- 14)国見 忠, ワンタッチ運転高効率窒素液化装置, 日本酸素技報 No.11, P63, 1992.12.1
- 15)寺本憲治, 湯澤 茂, 空気分離装置のダイナミックシミュレーション—モデルの検証, 日本酸素技報 No.13 P1-9, 1994.11.28
- 16)谷山征男, 竹内清文, 標準型液採取プラント, 日本酸素技報 No.13 P60, 1994.11.28
- 17)中村守光, 藤田 淳, 池田雅博, 多成分吸着平衡の推算法と吸着器のシミュレーション, 日本酸素技報 No.14, P33-38, 1995.11.30
- 18)青山和弘, 吸着塔内のガス流れの数値シミュレーション, 日本酸素技報 No.14 P39-46, 1995.11.30
- 19)桑田勝美, 加熱再生吸着プロセスのシミュレーション, 日本酸素技報 No.15 P24-29, 1996.11.30
- 20)中村守光, 川井雅人, 空気分離装置のノンフロン化に対応した前処理吸着器, 日本酸素技報 No.15 P58-59, 1996.11.30
- 21)木下暢久, 小型窒素ガス製造装置「JNC シリーズ」, 日本酸素技報 No.16 P50, 1997.12.5
- 22)榊井義行, 遠藤和人, 長島敏光, 青山芳夫, 石 瑛, 日本最大の充填塔式空気分離装置, 日本酸素技報 No.17 P2-10, 1998.12.14
- 23)上本隆之, トレーニングシミュレータを使った空気分離装置の運転員教育, 日本酸素技報 No.17 P70-71, 1998.12.14
- 24)石 瑛, 湯澤 茂, 急激な増減量に対する空気分離装置の制御方法, 日本酸素技報 No.18 P12-22, 1999.12.3
- 25)三浦 淳, JN シリーズ「JNM 型窒素製造装置」, 日本酸素技報 No.18 P44, 1999.12.3
- 26)坂上誠一, 橋本秀之, 流下液膜式主凝縮器の開発, 日本酸素技報 No.19 P2-8, 2000.11.21
- 27)川上 浩, 空気の深冷分離—蒸留による酸素の製造—, 日本酸素技報 No.20 P2-11, 2001.12.10
- 28)川井 雅人, 空気液化分離装置のための空気の前処理精製, 日本酸素技報 No.20 P12-16, 2001.12.10
- 29)岡本孝一, 空気分離装置の試運転技術の変遷, 日本酸素技報 No.20 P17-20, 2001.12.10
- 30)田村雅洋, 超大型空気分離装置(鋼管サンソセンター14号装置), 日本酸素技報 No.20 P60-61, 2001.12.10
- 31)平井寛一, 大内信明, 弘川昌樹, 磁気軸受式膨張タービンの開発, 日本酸素技報 No.21 P20-25, 2002
- 32)安藤浩二, 中嶋俊哉, 小型プラント運転制御システム, 日本酸素技報 No.21 P42-43, 2002
- 33)川井雅人, 中村守光, 高純度窒素製造のための水素および一酸化炭素の除去, 日本酸素技報 No.21 P44-45, 2002
- 34)湯澤 茂, 内部圧縮型空気分離装置(周南5号空気分離装置), 日本酸素技報 No.21 P46-47, 2002
- 35)石 瑛, 新井一成, モデル予測制御に基づく空気分離装置の安定化手法, 日本酸素技報 No.21 P26, 2002
- 36)浦上達司, 長坂 徹, 中村守光, 深冷空気分離装置の前処理 TSA 装置のシミュレータ開発, 日本酸素技報 No.22 P13-18, 2003.11.28
- 37)池田 真, 大内信明, 平井寛一, タービン駆動式低温圧縮機の高性能化, 日本酸素技報 No.22 P19-21, 2003.11.28
- 38)橋本秀之, 坂上誠一, 流下液膜式主凝縮器内での N₂O の挙動, 日本酸素技報 No.22 P22-23, 2003.11.28
- 39)三浦 淳, JNR150 型窒素製造装置, 日本酸素技報 No.22 P46, 2003.11.28
- 40)入澤 真, MG10600D 型窒素製造装置, 日本酸素技報 No.22 P47, 2003.11.28
- 41)中村守光, シミュレーションによる深冷空気分離装置用前処理吸着器の操作条件の最適化, 大陽日酸技報 No.23 P31-36, 2004.11.19

- 42) 岸田泰治, JFE サンソセンター京浜工場 4 号空気分離装置, 大陽日酸技報 No. 24, P64-65, 2005. 12. 2
- 43) 岸田雅俊, 中嶋俊哉, 岸田 太, JN 総合監視センター, 大陽日酸技報 No. 24, P66-67, 2005. 12. 2
- 44) 入澤 真, 最新型省電力窒素製造装置, 大陽日酸技報 No. 24 P75, 2005. 12. 2
- 45) 進藤正弘, 初期コスト低減を重視した窒素製造装置 (JNE 型), 大陽日酸技報 No. 24 P76, 2005. 12. 2
- 46) 入澤 真, 原単位 0.195kWh/Nm³ を達成した高純度窒素製造装置, 大陽日酸技報 No. 25 P64, 2006. 11. 28
- 47) 山本伸一郎, 液を併産する内部圧縮型空気分離装置, 大陽日酸技報 No. 25 P65, 2006. 11. 28
- 48) 橘 博志, 低純度酸素製造プロセスにおける HIDiC 利用技術, 大陽日酸技報 No. 26 P29-31, 2007. 11. 29
- 49) 湯澤 茂, コンパクトで広い運転範囲を持つ内部圧縮型空気分離装置, 大陽日酸技報 No. 26 P47, 2007. 11. 29
- 50) 橋本秀之, 規則充填物を用いた窒素製造装置, 大陽日酸技報 No. 27 P52-53, 2008. 11. 28
- 51) 入澤 真, 高圧 LNG の冷熱を用いた窒素液化装置, 大陽日酸技報 No. 27 P59, 2008. 11. 28
- 52) 渡邊真也, 對馬臣輔, 空気分離装置におけるフィールドバス技術の導入, 大陽日酸技報 No. 28 P38-40, 2009. 11. 30
- 53) 飛弾野龍也, 入澤 真, 高速流化プロセスによる前処理吸着器の小型化, 大陽日酸技報 No. 28 P36-37, 2009. 11. 30
- 54) 中村守光, 空気分離装置前処理吸着器の最近の進歩, 大陽日酸技報 No. 28 P610, 2009. 11. 30
- 55) 湯澤 茂, 最新の省電力窒素製造装置, 大陽日酸技報 No. 29 P41, 2010. 12. 8
- 56) 入澤 真, 国内最大のキセノン製造装置, 大陽日酸技報 No. 29 P38-39, 2010. 12. 8
- 57) 東山泰三, 安藤浩二, 落 猛, 教育訓練用 ASP シミュレータ, 大陽日酸技報 No. 30 P59-60, 2011. 12. 2
- 58) 橋本秀之, 最新の液併産内部圧縮型空気分離装置, 大陽日酸技報 No. 31 P48-49, 2012. 12. 4
- 59) 松島洋輔, 東山泰三, 空気分離装置群のガス発生量最適化による消費電力の削減, 大陽日酸技報 No. 33 P29-30, 2014. 11. 28
- 60) 伊藤健志, 液併産を可能とした省電力型窒素製造装置, 大陽日酸技報 No. 34 P19, 2015. 11. 30
- 61) 林 拓弥, 少量酸素を併産する省電力型窒素製造装置, 大陽日酸技報 No. 38 P40, 2020. 2
- 62) 荒川萌美, JFE サンソセンター倉敷工場 13 号, 14 号空気分離装置, 大陽日酸技報 No. 38 P36, 2020. 2
- 63) 橘 博志, 消費電力を 10% 低減可能な深冷空気分離プロセス, 大陽日酸技報 No. 39 P18-20, 2021. 3
- 64) 江越信明, 橘 博志, 木原 均, ミキシングカラムのシ

ミュレーション技術, 大陽日酸技報 No. 40 P22-25, 2022. 3



ターボ回転機を用いたブレイトンサイクルにおける混合冷媒の利用

Utilizing of Mixture Refrigerant in Brayton Cycle Using Turbomachinery

石井 政輝*

平井 寛一**

尾崎 信介*

ISHII Masaki

HIRAI Hirokazu

OZAKI Shinsuke

当社では、酸素、窒素、アルゴンをはじめとする工業ガスの製造と利用において様々な冷凍サイクルを利用している。その一つに、ターボ回転機を用いて断熱圧縮と断熱膨張を行うブレイトンサイクル（ターボブレイトンサイクル）がある。2013年に超電導電力機器の冷却用途として、ネオンを冷媒としたターボブレイトンサイクルの冷凍機を製品化した。ターボブレイトンサイクルの冷媒は、冷却温度で凝縮せず、物性によりターボ回転機の設計が成立する必要がある。そのため製品化した冷凍機ではネオンが選択された。また、ターボブレイトンサイクルの圧力比は高い効率を得られるよう選択されている。一方で、選択された圧力比と被冷却流体の温度条件によっては被冷却流体が凝固点以下となるため、凝固防止策がとられている。

最近の研究では、混合冷媒を利用することにより、圧力比とターボ回転機の設計の選択範囲が広がり、冷凍機性能を維持しながら被冷却流体の凝固に関する課題を解決できることがわかった。本稿では、ターボブレイトンサイクルにおける混合冷媒利用の考え方や利点、具体的な検討結果について報告する。

TAIYO NIPPON SANSCO corporation uses various refrigeration cycles in the production and application of industrial gases such as oxygen, nitrogen and argon. One of them is the Brayton cycle that uses adiabatic compression and adiabatic expansion with turbomachinery (turbo-Brayton cycle). In 2013, we commercialized a turbo-Brayton cycle refrigerator that uses neon as a refrigerant for cooling superconductivity power equipment. The refrigerant of the turbo-Brayton cycle does not liquefy at the cooling temperature, and the design of turbomachinery must be established according to the physical properties. Therefore, neon was selected for our commercialized refrigerator. Also, the pressure ratio of the turbo-Brayton cycle is chosen for high efficiency. On the other hand, depending on the pressure ratio and the temperature condition of the fluid to be cooled, the fluid to be cooled may be below the freezing point, so measures to prevent freezing are taken.

Recent studies have shown that the utilizing of mixture refrigerant provides a wider range for pressure ratio and turbomachinery design, and solves the problem of solidification of the fluid to be cooled while keeping up performance of the refrigerator. In this paper, we report the concept, advantages and the result of specific study of utilizing mixture refrigerant in the turbo-Brayton cycle.

1. はじめに

1900年初頭、空気を液化し酸素を分離する装置（空気分離装置）が開発され、110K以下の低温分野を工業的に取り扱う技術が確立された。空気分離装置における寒冷発生は、当初はジュールトムソン膨張弁が用いられ、その後に往復動式膨張機を経て、小型かつ低損失

での流量調整が可能であるタービン式膨張機（膨張タービン）へと発展していった。

一方、極低温に関する研究分野では、ヘリウムを液化する冷凍サイクル（4Kの温度領域）が実現し、これに伴い超電導（電気抵抗がゼロになる現象）の発見に至った。さらに1950年代には、ヘリウム液化機でも膨張タービンが採用され、液化能力の向上が図られるこ

* 技術開発ユニット つくば開発センター 低温機器技術部 技術課

** 技術開発ユニット つくば開発センター 低温機器技術部

とで、極低温分野や超電導分野における研究の進展を後押ししたり。このように低温発生に必要な冷凍サイクルや、これに使用される膨張タービンなどのターボ回転機技術の進歩は、空気分離装置やヘリウム液化機をはじめとする工業分野および極低温や超電導の研究分野の発展に重要な役割を果たしてきた。

さらに 1980 年代にはイットリウム系やビスマス系などの銅酸化物超電導材料(高温超電導材料)が発見され、超電導に転移する温度(臨界温度)が、4Kの領域から77Kの領域へと変化するブレイクスルーが起こった。高温超電導材料の冷却では液体ヘリウムを必要としないため、冷却エネルギーと冷却コストの低減が可能となり、超電導ケーブルや超電導モータなどの電力機器への応用研究が加速した。その結果2000年代に実用規模の超電導電力機器の実証研究が進み、これに見合う冷凍能力やメンテナンス間隔の長い冷凍機の実用化が不可欠となった。これらの要求に応えるため、当社では2013年に、サブクール液体窒素を冷却するターボ回転機を用いたブレイトンサイクル(ターボブレイトンサイクル)の冷凍機を開発した²⁾。この技術は、韓国における世界初の商用超電導ケーブルプロジェクトにも採用され³⁾、現在も順調に運用を続けている。

昨今では脱炭素社会にむけた取り組みとして、水素のエネルギー利用が活発に研究され、その一部に液体水素(20K)の利用も含まれている⁴⁾。このうち水素の液化に必要な液化システムの予冷用途にもターボブレイトンサイクルの適用が検討されている⁵⁾。

このように、ターボブレイトンサイクルは必要とされる温度や能力が時代の要請により変化し、その期待に応えるための技術開発が継続的に進められている。

超電導電力機器や水素関連機器などの商用システムに搭載される冷凍機では、装置の小型化や消費電力低減が求められるため、冷凍サイクルを最適化する技術が重要となる。当社のターボブレイトンサイクルの冷凍機(ターボブレイトン冷凍機)においても、上市以来継続して改良改善を行っている。その結果として、従来は単一成分の冷媒を前提とした冷凍サイクルが設計されていたが、近年では複数成分の冷媒(混合冷媒)を用いることにより、冷凍サイクルの設計において最適化の選択肢が広がることを見出した。これにより冷凍能力を維持したまま、冷凍機効率を向上させる設計などが可能となった。

本稿では、ターボブレイトンサイクルにおける混合冷媒利用の考え方や利点、具体的な検討結果について報告する。

2. ターボブレイトンサイクルの基本構成

ターボブレイトン冷凍機のフローおよび理論サイクルのT-S線図をFigure 1に示す。ターボブレイトン冷凍機的主要構成機器は、冷媒を断熱圧縮するターボ圧縮機、圧縮した冷媒を断熱膨張させ寒冷を発生させる膨張タービン、冷媒間で熱交換し冷熱を回収する主熱交換器、冷媒と被冷却流体(例えば液体窒素)が熱交換するサブクール熱交換器、ターボ圧縮機での圧縮熱により高温となった冷媒を冷却水と熱交換し冷却する水冷クーラである。なお、低温となる機器や配管は真空断熱槽(コールドボックス)内に収納されている。また、冷却が進行すると冷媒の密度が小さくなり系内圧力が低下するため、冷媒の補充を行うネオンガスタンクが付帯されている。

Figure 1のT-S線図に記載した番号はフロー図の番号を示しており、1→2断熱圧縮、3→4等圧冷却、4→5断熱膨張、6→1等圧加熱となる。なお、2→3は水冷クーラによる冷却過程、5→6はサブクール熱交換器による液体窒素からの吸熱過程である。また、実際の冷凍機では、回転機の断熱効率が70~90%となるため、1→2過程は右肩上がり、4→5過程は右肩下がり線図となる。

当社のターボブレイトン冷凍機は、Figure 1の冷凍サイクルを基本とし、ターボ圧縮機は2段圧縮を採用している。これにより1段当たりの圧力比を低減させて高効率化を狙うと共に、冷媒ガスの圧縮熱を低減させている⁶⁾。現在、冷却温度69Kにおける冷凍能力2kWの冷凍機(商品名 NeoKelvin®-Turbo 2kW)および同10kWの冷凍機(商品名 NeoKelvin®-Turbo 10kW)の2機種をラインナップしている(Figure 2)。

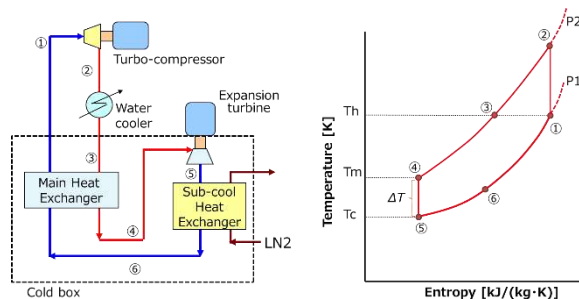


Figure 1 Simple system diagram and ideal T-S diagram of turbo-Brayton cycle



Figure 2 External of NeoKelvin®-Turbo
(a) 2kW type, (b) 10kW type

3. 従来の冷凍サイクル設計方法

当社のターボブレイトン冷凍機ではネオンを冷媒として採用しており、理由は2点ある。一つ目は、冷凍サイクル内での冷媒の凝縮防止である。冷凍機の冷却温度において膨張タービン出口で冷媒が凝縮すると、膨張タービンの異常振動などの原因となり、安定運転に支障をきたす。冷却温度である63K近辺で凝縮しないガスは、水素・ヘリウム・ネオンの3種類である。

二つ目は、ターボ回転機の設計における冷媒物性の影響である。例えば、ターボ圧縮機ではインペラ外径と回転数が同じであれば、分子量の大きいガスほど高い圧力比 (Figure 1 の T-S 線図における P_2/P_1) が得られる。NeoKelvin®-Turbo 2kW のターボ圧縮機では、ネオン 100% で圧力比 2.0 となる回転数において、ヘリウム 100% では圧力比 1.2 程度までしか圧縮できない。そのためネオンと同じ圧力比 2.0 を得るには、ターボ圧縮機の台数を増やすか、インペラ外径を大きくする必要がある。しかし、ターボ圧縮機の台数を増やすと装置サイズおよび装置コストが上昇する要因となるため好ましくない。また、インペラ外径を大きくするとインペラの遠心応力が増加し、遠心強度が問題となる。そのため、分子量が大きく高い圧力比が得られるネオンが採用された。

ターボブレイトンサイクルの圧力比は 2~3 が最も高効率となることが報告されており⁷⁾、当社のターボブレイトン冷凍機では設計圧力比を 2 としている。圧力比が大きいと膨張タービンでの膨張比 (膨張タービン出口と入口の圧力の比) も大きくなる。そのため発生寒冷が増加し、膨張タービン出入口温度差 (Figure 1 の T-S 線図における T_m-T_c) は大きくなる。Figure 3 に圧力比と膨張タービン出入口温度差の関係を示す。ここでは液体窒素冷却温度 68 K、液体窒素流量 30 L/min、冷凍能力 2.0 kW の冷凍サイクルを想定し、膨張タービンの断熱効率 80%、ターボ圧縮機の断熱効率 70% として試算している。Figure 3 より、圧力比 2 におけるネオンとヘリウム

での膨張タービン出入口温度差の違いは 4% 未満であり、冷媒の種類による影響は軽微であると言える。

Figure 4 に、Figure 3 と同じ計算条件における、圧力比と膨張タービン出口温度の関係を示す。液体窒素の凝固点が約 63 K であるため、圧力比 1.74 以上ではサブクール熱交換器内で液体窒素が凝固し閉塞してしまう可能性がある。したがって、圧力比 2 の NeoKelvin®-Turbo 2kW では、液体窒素の凝固防止対策が必要となる。

そこで、サブクール熱交換器を 2 段構造とし、1 段目でネオン同士の並流熱交換、2 段目でネオンと液体窒素の向流熱交換を行う二重ループ構造とした。Figure 5 に二重ループ構造のサブクール熱交換器のフロー図を示す。これにより 1 段目でネオンガスの温度を約 4 K 昇温させることができ、2 段目の熱交換部が液体窒素の凝固点以上となる^{8,9)}。しかしながら、二重ループとすることでネオン側流路が長くなるため、圧力損失が増加し冷凍能力が約 1% 低下して

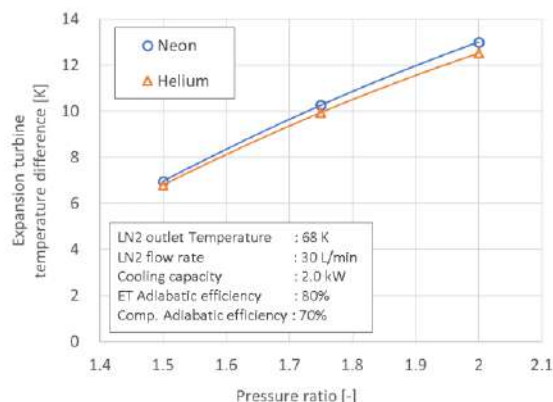


Figure 3 Change of expansion turbine inlet/outlet temperature difference due to pressure ratio
(ET : Expansion turbine, Comp. : Compressor)

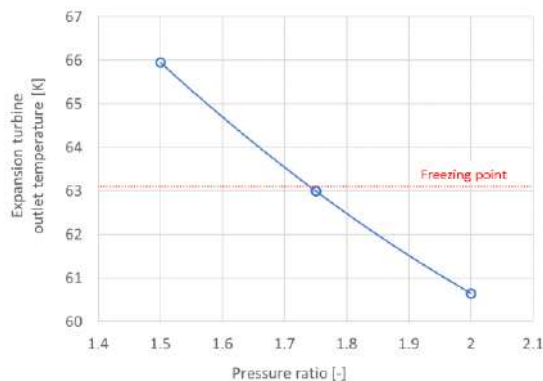


Figure 4 Change of expansion turbine outlet temperature due to pressure ratio

しまう。冷凍機としては高い効率を得るために圧力比を2に設定していたが、液体窒素の凝固防止を考慮したサブクール熱交換器の二重ループ化は、性能向上における課題でもあった。

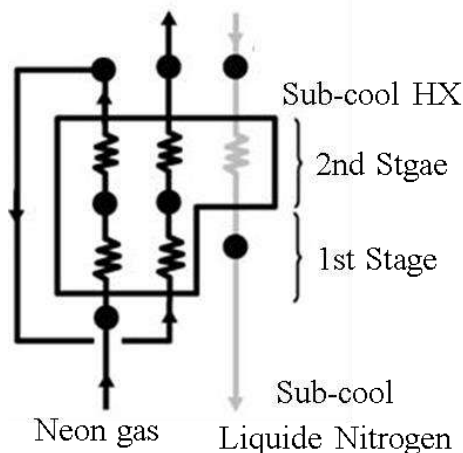


Figure 5 Schematic diagram of Double-loop type sub-cool heat exchanger

4. 混合冷媒を用いた設計方法

従来の設計では初めに冷凍サイクルを最適化し、その後被冷却流体の温度や流量、熱負荷などの条件に合わせて凝固防止策を講じていた。一方、新たに確立した冷凍サイクルの設計方法は、被冷却流体の条件を含めた冷凍システム全体が最適となるように冷凍サイクルを決定する考え方である。

具体的には、まず初めに膨張タービン出口温度が被冷却流体の凝固点以上となるように設定し、サブクール熱交換器の二重ループを不要とする。次にサブクール熱交換器の成立条件として、主熱交換器の冷端側入口温度 (Figure 1 の点 6) を被冷却流体の入口温度以下に設定する。被冷却流体の入口温度は、被冷却流体の出口温度、出入口圧力および冷凍能力から決定される。さらに、想定される膨張タービンの断熱効率を設定すると、膨張タービン入口温度が決定される。そして Figure 3 に示すように膨張タービン温度差から冷凍サイクルの圧力比が決定される。冷凍サイクルの冷媒流量は圧力比と冷凍能力から決定される。最後に、ターボ回転機が高い断熱効率を得られるように冷媒を選択する。この設計方法を用いて、冷却温度 68 K、冷凍能力 2kW における冷凍サイクルへのネオンとヘリウムの混合冷媒の適用を例に、ターボ回転機の比速度への影響も考慮した冷凍サイクルの検討を述べる。

まずサブクール熱交換器での二重ループを不要とするため、膨張タービン出口温度は液体窒素の凝固点よりわずかに高い 63.2 K とした。液体窒素の流量を 30 L/min とすると、冷凍能力 2kW では液体窒素入口温度は 70.4 K となる。そのため、主熱交換器の冷端側入口温度は液体窒素入口温度より 0.3 K 低い 70.1 K とした。膨張タービンの断熱効率を 80% とすると、膨張タービン入口温度は 73.16 K となる。したがって、膨張タービン温度差は 9.96 K となり、Figure 3 より圧力比は 1.73 となる。なお、Figure 3 で示したように、圧力比を下げても冷媒の種類によらず膨張タービンの温度差はほぼ同じとなる。

次に、冷凍能力の計算式を式 (1) に示す。

$$Q_{ref} = \Delta h \times \dot{m} \quad (1)$$

ここで、 Q_{ref} : 冷凍能力 [kW], Δh : サブクール熱交換器出入口でのエンタルピー差 [kJ/kg], \dot{m} : 冷媒質量流量 [kg/s] である。サブクール熱交換器出口温度 (主熱交換器の冷端側入口温度) は一定としているため、圧力比を下げるとサブクール熱交換器入口温度 (膨張タービン出口温度) が高くなり、 Δh が小さくなる。したがって、圧力比を下げたことで低下した冷凍能力を補うために、式 (1) より冷媒質量流量を増加させる必要がある。

ターボ回転機の断熱効率を左右する設計値の一つに比速度がある。式 (2) に比速度の計算式を示す。

$$N_s = \frac{n\sqrt{Q}}{H^{0.75}} \quad (2)$$

ここで、 N_s : 比速度 [rad/s, m³/s, J/kg], n : 回転数 [rad/s], Q : 冷媒体積流量 [m³/s], H : 理論断熱ヘッド [J/kg] である。なお、ターボ圧縮機と膨張タービンで一般的に比速度を表す単位が異なるため、ここでは膨張タービンで使用する単位で示した。ターボ圧縮機で用いられる単位は、 N_s : 比速度 [rpm, m³/min, m], n : 回転数 [rpm], Q : 冷媒体積流量 [m³/min], H : 理論断熱ヘッド [m] である。最も断熱効率が高くなる比速度は、膨張タービンでは 0.6~0.7 [rad/s, m³/s, J/kg], ターボ圧縮機では 300~400 [rpm, m³/min, m] といわれている¹⁰⁾。

ここで、回転数 n を一定としながら冷媒を変更すると、物性の違いにより冷媒体積流量 Q と理論断熱ヘッド H が増減し、比速度が変化する。単一成分の冷媒では運転条件から比速度が一義的に決定されてしまうが、混合冷媒では濃度を調整することで、回転数 n を変えずに比速度を変化させることができる。

また、Figure 6 にターボ圧縮機と膨張タービンの断熱効率がそれぞれ 3% ずつ向上したときの膨張タービン

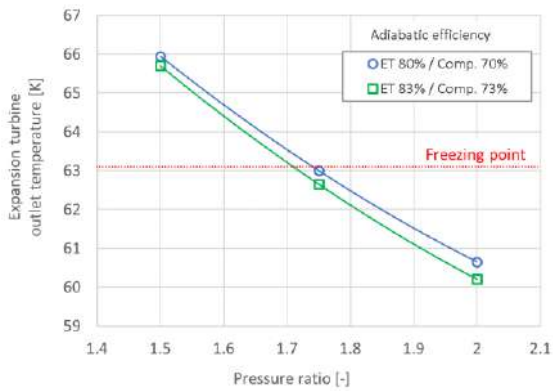


Figure 6 Comparison of expansion turbine outlet temperature due to adiabatic efficiency (ET : Expansion turbine, Comp. : Compressor)

出入口温度差を示す。断熱効率が向上すると、同じ圧力比でも膨張タービン出口温度は低下するため、液体窒素が凝固しない圧力比となっていることの再確認が必要となる。その結果、本検討では圧力比 1.7 を採用することとした。

Figure 7 に圧力比 2.0 と 1.7 でのヘリウム濃度と膨張タービン比速度の関係を示す。ネオン 100% で冷凍能力 2.0 kW となる冷媒の質量流量は、圧力比 2.0 では 0.2 kg/s であり、圧力比 1.7 では 0.275 kg/s となる。また、圧力比 1.7 で冷媒のヘリウム濃度を増やしていくと、ヘリウム 100% では質量流量 0.054 kg/s で冷凍能力 2.0 kW が得られる。

Figure 7 より圧力比 1.7 の冷凍サイクルでは、ヘリウム濃度 0~23% において比速度の最適範囲 0.6~0.7 に入ることがわかる。特に最適範囲の中心である比速度 0.65 を目指すと、ヘリウム濃度 11% が最適である。ヘリウム濃度を 11% とすると、ターボ圧縮機および膨張

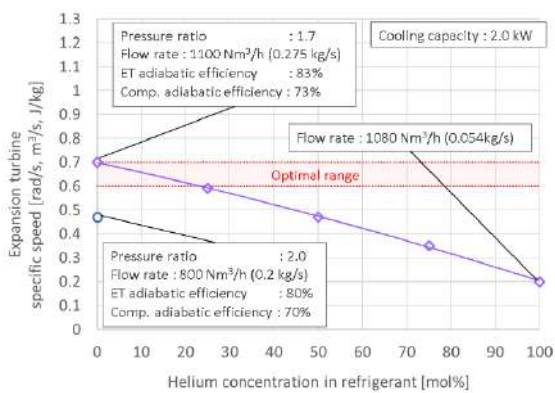


Figure 7 Change in specific speed due to helium concentration (Nm³/h : m³/h at 273.15 K, 101.35 kPa, ET : Expansion turbine, Comp. : Compressor)

タービンの比速度が改善され、それぞれ 3% 程度の断熱効率の向上が期待できる¹⁰⁾。

一方、従来の冷凍サイクルより体積流量が増えるためターボ圧縮機動力も大きくなり、回転機効率が改善しない場合は冷凍機の成績係数 COP は低下する。式(3)に COP の計算式を示す。

$$COP = \frac{Q_{ref}}{W} \quad (3)$$

ここで、W:ターボ圧縮機の消費動力[kW]である。

Table 1 にネオンと混合冷媒との冷凍サイクル仕様の比較を示す。この結果から、サブクール熱交換器での二重ループを不要とし、かつ COP が約 1% 向上する冷凍サイクルを構築できた。

さらに、ヘリウムを混合することで、Table 1 には含まれていない要因として熱交換器での伝熱性能の向上や、圧力損失の低減余地がある¹¹⁾。熱交換器や配管を混合冷媒サイクルの圧力や流量に合わせて再設計することで、冷凍能力と COP は Table 1 の結果以上に向上できる。

Figure 8 に T-S 線図における低圧力比と混合冷媒を用いた冷凍サイクルを青線で示す。また、従来の冷凍サイクル(赤線)から変更される線図の番号にダッシュを付記し比較した。

Table 1 Comparison of specifications between Neon cycle and mixture refrigerant cycle (ET : Expansion turbine, Comp. : Compressor)

	Unit	Neon cycle	Mixture refrigerant cycle
Helium concentration	[mol%]	0	11
Pressure ratio	[-]	2.0	1.7
Refrigerant flow rate	[Nm ³ /h]	800	1100
ET outlet temperature	[K]	60.9	63.2
ET specific speed	[-]	0.47	0.65
Comp. specific speed	[-]	112	151
ET adiabatic efficiency	[%]	80	83
Comp. adiabatic efficiency	[%]	70	73
Cooling capacity	[kW]	2.0	2.0
Comp. consumption	[kW]	26.9	26.5
COP	[-]	0.0757	0.0764

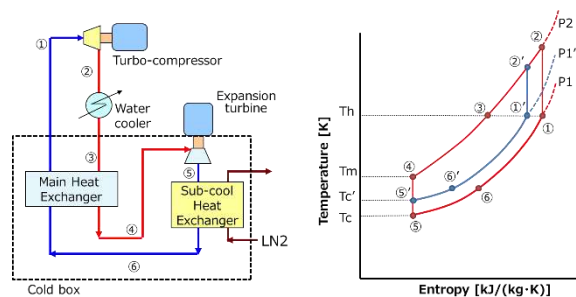


Figure 8 Ideal T-S diagram of turbo-Brayton cycle under the low pressure ratio and mixture refrigerant condition

5. まとめ

ターボブレイトンサイクルの実用化と、その後の継続的な高性能化への取り組みにより、混合冷媒を用いた冷凍サイクルとターボ回転機の設計最適化の手法を確立した。これにより冷凍機の COP を向上させつつ、サブクール熱交換器における被冷却流体の凝固防止が実現できる冷凍サイクルの設計方法を示した。

一例として、冷凍能力 2kW の冷凍機にてネオン冷媒と混合冷媒での冷凍サイクルを検討した。その結果、圧力比 1.7 の冷凍サイクルでサブクール熱交換器の二重ループを不要とすることができた。さらに、ヘリウム濃度を 11%とすることで膨張タービン比速度が最適値となり、膨張タービンの断熱効率が向上しネオンでの冷凍サイクルと比較して COP が約 1%向上することがわかった。

今回報告した混合冷媒を用いた冷凍機の設計方法について、2021 年に特許を取得した¹²⁾。本設計方法における混合冷媒はネオンとヘリウムの組み合わせに限定されるのではなく、冷却温度に合わせて任意のガスを選択することができる。例えば LNG の再液化であれば冷却温度が約 110 K であるため、窒素やアルゴンなども混合冷媒の一種として使用可能である。また、ネオンは 30 K で凝縮してしまうところ、混合冷媒を用いることで 25 K 以下まで凝縮せず、冷却温度帯を拡張できる。

冷凍サイクルやターボ回転機の技術は、その時々時代の要望に応じて発展してきた。我々も今回の混合冷媒を利用したターボブレイトンサイクルの研究成果をもとに、近年の社会的課題であるエネルギー転換やカーボンニュートラルに関する課題解決に貢献できるよう、新規用途の探索および新技術の開発と製品化に積極的に取り組む。

参考文献

- 1) Verein Deutscher Ingenieure. “低温生成装置の実例”. 低温工学ハンドブック. 低温工学協会・関西支部. 海外低温工学研究会. 低温工学ハンドブック編集委員会. 内田老鶴圃新社, 1982, p.1-5, 126-130.
- 2) “世界初の超電導電力機器冷却用ターボ冷凍機の販売を開始”. 大陽日酸ニュースリリース. https://www.tn-sanso.co.jp/file_download.php?id=BQhe0Tg%2FevU%3D&fileid=zzBb66jnj%2FXCn7W3VhhkiMDmuDD3GUSI&link.pdf, (参照 2022-07-22)
- 3) “世界初の商用超電導ケーブルの大容量ターボ冷凍機納入のお知らせ”. 大陽日酸ニュースリリース. https://www.tn-sanso.co.jp/file_download.php?id=4WSh%2BvaKHpo%3D&fileid=upyKjDAp%2B93KU0Ug30pqEhtZ4p5v%2BJJ9&link.pdf, (参照 2022-07-22)
- 4) 水素エネルギー協会. “水素の貯蔵”. 水素の事典. 朝倉書店, 2014, p. 365-374.
- 5) H. Quack. Conceptual Design of a High Efficiency Large Capacity Hydrogen Liquefier. *Advances in Cryogenic Engineering*, 2002, vol. 47, p. 255-263.
- 6) 平井寛一ほか. 磁気軸受式小型ターボ圧縮機の開発. 大陽日酸技報, 2010, no.29, p. 7-11.
- 7) S. Yoshida et al. New Design of Neon Refrigerator for HTS Power Machines. *Advances in Cryogenic Engineering*, 2010, vol. 55, p. 1131-1138.
- 8) 池上俊輔ほか. 高温超電導電力機器用サブクール液体窒素循環システム. 大陽日酸技報, 2011, no.30, p. 7-12.
- 9) 尾崎信介ほか. ネオン冷凍機の熱負荷変動に対する制御特性 (第 1 報). 大陽日酸技報, 2012, no.31, p. 7-11.
- 10) Harold, E. Rohlik. ANALYTICAL DETERMINATION OF RADIAL INFLOW TURBINE DESIGN GEOMETRY FOR MAXIMUM EFFICIENCY. National Aeronautics and space administration, 1968, NASA TN D-4384, 30p.
- 11) Chang, H. M. et al. Thermodynamic design of 10 kW Brayton cryocooler for HTS cable. *Advances in Cryogenic Engineering*, 2012, p. 1664-1671.
- 12) 大陽日酸. ターボブレイトン冷凍機. 特許第 6951598 号. 2021-09-28.



SR4000HT による AlGa_N 系遠紫外 LED 成長の実証と AlGa_N の Al 組成及び膜厚制御による均一性改善技術の開発

Demonstration of AlGa_N-based Far-UVC LED epitaxial growth by using SR4000HT and development of technology to improve uniformity by controlling Al composition and thickness of AlGa_N

吉永純也* 池尻圭太郎* 徳永裕樹* 小関修一* 定昌史** 平山秀樹**

YOSHINAGA Junya IKEJIRI Keitaro TOKUNAGA Hiroki KOSEKI Shuichi JO Masafumi HIRAYAMA Hideki

波長 200-230nm の遠紫外 (Far-UVC) 光は、人体に対して悪影響を及ぼすことなく、ウイルスを不活性化できることが明らかにされており、有人環境でも使用可能なウイルス不活性化技術として実用化への期待が高まっている。当社は、有機金属気相成長 (MOCVD) 装置 SR4000HT によって窒化アルミニウムガリウム (AlGa_N) 系深紫外発光ダイオード (UVC LED) の 280nm 帯発光を実証しているが、それよりも短波長の発光を実証出来ていないという課題があった。本開発では、SR4000HT による AlGa_N 系 Far-UVC LED のエピタキシャル成長技術開発に取り組んだ。その結果、有機金属原料の供給量の調整によって LED 構造を構成する AlGa_N 層の Al 組成を線形的に制御できることを確かめた。この Al 組成の制御技術を用いて、波長 226 nm で発光する UVC LED の作製に成功した。ピーク発光波長は、ウェハ直径方向で 227.8 から 229.1 nm で分布しており、Max-Min=1.3 nm の波長均一性が得られた。また、2ゾーン分割ヒーター出力や横方向 3 層のガス流量の調整によって、AlGa_N 層における基板面内の Al 組成分布や膜厚分布の制御が容易であることを確認した。これらの結果は、SR4000HT が、Far-UVC LED の光出力と発光波長に寄与する Al 組成及び膜厚のウェハ面内均一性向上に適していることを示している。

Far-UVC light with a wavelength of 200-230 nm has been shown to inactivate viruses without adversely affecting the human body, and there are high expectations for its practical application as a virus inactivation technology that can be used in a manned environment. The SR4000HT metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system of Taiyo Nippon Sanso Corp. has demonstrated the luminescence of aluminum gallium nitride (AlGa_N)-based deep ultraviolet light-emitting diodes (UVC LEDs) in the 280-nm band, there was a problem of not being able to demonstrate the luminescence at shorter wavelengths. In this development, we worked on the epitaxial growth technology development of AlGa_N-based Far-UVC LEDs using the SR4000HT. By adjusting the supply rate of metal organic, the Al composition of the AlGa_N layer that constitutes the LED structure could be linearly controlled. Using this Al composition control technique, a UVC LED emitting at a wavelength of 226 nm was successfully fabricated. The peak emission wavelength was distributed between 227.8 and 229.1 nm in the wafer diameter direction, and a wavelength uniformity of Max-Min=1.3 nm was obtained. The control of the in-plane Al composition distribution and film thickness distribution in the AlGa_N layer was confirmed to be easy. These results indicate that the SR4000HT is suitable for improving the in-plane wafer uniformity of Al composition and thickness, which contribute to optical output and emission wavelength.

1. はじめに

新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の原因となる重症急性呼吸器症候群コロナウイルス 2 (SARS-CoV-2) の感染拡大は、世界中で人間の健康に対する深刻な脅威になっている。SARS-CoV-2 をはじめとしたウイルスの感染症を防ぐ直接的な方法として、深紫外 (UVC)

光照射によるウイルス不活性化効果を実証されている¹⁻³⁾。しかし、従来の波長 254 nm の水銀ランプや波長 260-280 nm の深紫外発光ダイオード (UVC LED) は発癌性や白内障を引き起こす可能性があるため、公共環境での普及が限られている。

一方、波長 220 nm 帯の遠紫外 (Far-UVC) 光は、哺乳類の皮膚に照射しても害が無く、効率的に細菌を不

* 大陽日酸株式会社 イノベーションユニット CSE 事業部

** 国立研究開発法人理化学研究所

活性化する効果が明らかにされている。これは、Far-UVC 光は、生物物質への吸収が強いため人間の皮膚や目の外層を透過できないが、マイクロメートル以下のサイズのウイルスの外膜を透過できるためである⁴⁻¹¹⁾。

Far-UVC 光源としてエキシマランプを用いた波長 222 nm の紫外光照射器の実用化が進んでいるが、これまで蛍光灯や白熱電球が LED に置き換えられてきたように、消費電力、耐久性及び安全性などの観点から LED 化することが切望されている¹⁰⁾。

窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN) はそれぞれ 3.5 eV、6.3 eV の広禁制帯幅をもつワイドバンドギャップ半導体である。AlN と GaN の混晶である窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) を用いた UVC LED は、AlGaIn の Al 組成によって波長 210-320 nm の発光を自在に制御可能であることから、次世代の UVC 光源として有望である¹²⁻²⁴⁾。既に、波長 228nm で 1mW を超える光出力の AlGaIn 系 Far-UVC LED が報告されており、病院の待合室などの公共空間全体に対して、有人環境でも使用可能なウイルス不活性化装置の社会実装のいち早い実現が期待されている²⁵⁾。

しかしながら、そのような Far-UVC の波長域では、光出力及び外部量子効率 (EQE) が大幅に低下する²⁶⁻³⁰⁾。また、Far-UVC LED のエピタキシャル成長において、量産時の歩留まりの観点から、ウェハ面内の光出力と発光波長の分布の均一性を高めることが非常に重要である。

本報告では、LED 構造を構成する AlGaIn 井戸層の Al 組成を制御する技術を用いた発光波長 226 nm での EL 発光について述べるとともに、光出力と発光波長の分布の均一性に寄与する AlGaIn 井戸層の Al 組成及び膜厚のウェハ面内均一性向上技術について述べる。

2. SR4000HT の特長

本開発では当社製有機金属気相成長 (MOCVD) 装置 SR4000HT を用いた。本装置は、当社従来機である SR4000 をベースに UVC LED 製造用として開発された装置である。処理可能な基板の大きさ及び枚数は、2 インチ×3 枚もしくは 4 インチ×1 枚であり、研究開発、少量生産及び生産前評価試験用途に適している。

図 1 に本装置のリアクタ概略図を示す。本リアクタの主な特長は、従来機 SR4000 より 150 °C 高い 1350 °C でエピタキシャル成長が可能である。また、横方向 3 層ガスフロー、2 ゾーン分割ヒーターは SR4000 を踏襲している。

AlGaIn 系 Far-UVC LED のエピタキシャル成長では、

短波長化のために高 Al 組成化が必要である。高 Al 組成の AlGaIn との格子不整合を可能な限り小さくするために、テンプレートとして、AlN が一般的に利用される^{13,17)}。AlN を高い結晶性で成長させるためには、Al 原子と Al フリーラジカルの表面拡散を促進するための高温環境が必要である³¹⁻³⁸⁾。上述の通り、SR4000HT は、高温成長が可能であり、AlN の高品質エピタキシャル成長に適している。

一方、温度上昇に伴い、トリメチルアルミニウム (TMAI) とアンモニア (NH₃) によるアダクト形成などの気相寄生前反応が発生する³⁹⁻⁴¹⁾。この寄生反応は、原料ガスの浪費を招くだけでなく、意図しない不純物のドーブ、成長の均一性低下及び転位の発生などエピタキシャル成長に深刻な影響を与える³⁵⁻³⁸⁾。

この問題に対しては、III 族原料を供給するガスノズルと、V 族原料を供給するガスノズルを分離する横方向 3 層のガスフロー方式が有効である。SR4000 でも採用されているこの方式では、加熱領域に到達するまで III 族原料の TMAI と V 族原料の NH₃ を分けた状態で低い温度に保って供給し、寄生反応を抑制できる³⁷⁾。

また、本装置の加熱ヒーターは内側と外側の 2 ゾーンで構成されており、各ヒーターの出力比率を変えサセプタの面内温度分布を制御できる。更に、上述の横方向 3 層ガスフローでは、トップ-ミドル-ボトム各ノズルは、それぞれ独立してキャリアガス流量を調整できる。これら 2 つの機能で、原料の気相反応の領域を制御することが可能である。

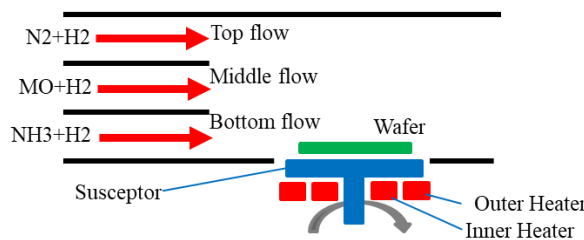


図 1 SR4000HT リアクタ概略図

3. 使用したテンプレート基板と材料

テンプレート基板は、SR4000HT により 2 インチの c 面 (0001) サファイア基板上に 3 μm の AlN を成長したものを用いた。AlN テンプレート基板は、結晶性の指標となっている X 線回折 (XRD) の ω スキャンによる (0002) 面及び (10-12) 面の半値全幅 (FWHM) がそれぞれおよそ 150 arcsec、350 arcsec の良好な結晶性であった。

ガリウム (Ga), アルミニウム (Al), 窒素 (N), シリコン (Si) 及びマグネシウム (Mg) の供給源として, それぞれトリメチルガリウム (TMGa), TMAI, NH₃, モノシラン (SiH₄) 及びビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg) を使用した。キャリアガスとして, 水素ガス (H₂) 及び窒素ガス (N₂) を使用した。

4. AlGaN 層の Al 組成制御

図 2 に AlGaN の構造を示す。AlGaN の構造は, 480 nm の AlN 層, 100 nm の AlGaN 層から成る。リアクタ圧力は 30 kPa, 成長温度は 1140 °C とした。TMAI と TMGa の和に対する TMAI の割合を TMAI 供給比と定義し, TMGa の供給量を調整することで TMAI 供給比 (TMAI/(TMAI+TMGa)) を 0.66, 0.73, 0.82 と変化させ, AlGaN 層を成長させた。何れの TMAI 供給比においても AlGaN の膜厚が一定になるように成長時間の調整を行った。XRD 2θ-ω スキャンによって, 各試料における AlGaN 層の Al 組成を測定した。

図 3 に TMAI 供給比と AlGaN の Al 組成の関係を示す。TMAI 供給比に対し, 0.81 から 0.91 といった高 Al 組成の領域において, 線形的に AlGaN の Al 組成が変化することを確認した。このことから, 高 Al 組成の場合でも, TMAI と NH₃ の寄生反応が抑制可能であることが分かる。これは, 加熱領域に到達するまでⅢ族原料の TMAI と V 族原料の NH₃ を分けた状態で低い温度に保って供給する方式を採用した効果であると考察する。

また, TMAI 供給比と比べ, AlGaN の Al 組成が高くなっているのは, 高い温度での成長によって気相で Ga が蒸発し, 固相での Ga 成分が減少したためと考えられる⁴²⁾。

AlGaN 100nm
AlN regrowth 480nm
AlN template
2-inch Sapphire substrate 0.15°off 430μm

図 2 AlGaN の構造

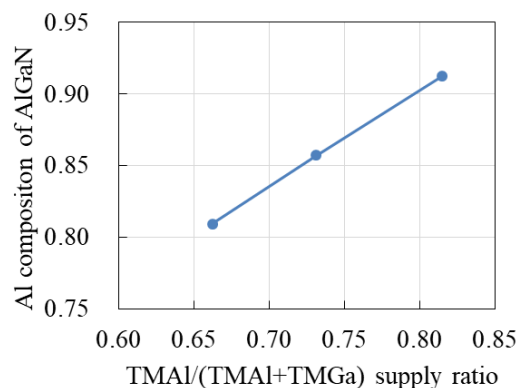


図 3 TMAI 供給比と AlGaN の Al 組成の関係

5. Far-UVC LED の発光波長の制御性及び面内均一性

図 4 に本開発で採用した UVC LED の構造を示す。UVC LED の多重量子井戸 (MQW) 構造は, 3 周期の 8.8 nm の Si ドープ AlGaN 障壁 (barrier) 層と 1.7nm の AlGaN 井戸 (well) 層で構成されている。

MQW を構成する AlGaN 層の成長初期条件として, リアクタ圧力を 30 kPa, 成長温度を 1140°C, 内側ヒーター出力調整を 80%, 外側ヒーター/内側ヒーター比率を 95%, 横方向 3 層ガスフローのトップ (T) -ミドル (M) -ボトム (B) のキャリアガス流量条件を 25-25-25 SLM に設定した。これらの条件を固定し, UVC LED の短波長化を目的として, AlGaN 井戸層の TMAI 供給比 (TMAI/(TMAI+TMGa)) を 0.29, 0.48, 0.57, 0.62, 0.67, 0.69 とした。その他各層のリアクタ圧力, 成長温度, キャリアガス流量条件等は, UVC LED の発光が得られる条件を比較検討し設定した。

エピタキシャル成長後の基板に, ニッケル (Ni) 20 nm/金 (Au) 100 nm 蒸着後, N₂ 雰囲気中にて 5 分間 500°C 条件下での合金化アニール処理により, 400×400 μm² サイズの p 電極を形成した。n 電極はインジウム (In) の圧着により形成した。モノクロメーター及びシリコン (Si) 電荷結合素子 (CCD) を用いて, ウェハ直径方向 3 点で, 電流 20 mA 注入時の UVC LED からのエレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルを測定した。

図 5 に UVC LED の EL スペクトルを示す。MQW の AlGaN 井戸層の成長時の TMAI 供給比を高くすることで 226 nm までの MQW からの短波長のバンド端発光が得られた。226 nm の EL スペクトルは, FWHM がおよそ 10nm であった。

図 6 に TMAI 供給比と UVC LED の EL ピーク波長の

関係を示す。TMAI 供給比の増加に伴い、線形的に短波長化していることを確かめた。この結果は発光波長を TMAI 供給比で容易に調整できることを示している。

図 7 に EL スペクトルの測定位置、図 8 に Far-UVC LED の3点の測定位置における EL スペクトルを示す。EL ピーク波長は、ウェハ直径方向で 227.8 から 229.1 nm で分布しており、Max-Min=1.3 nm の波長均一性であった。この時の AlGaIn における Al 組成面内分布は Max-Min=0.010、膜厚面内分布は(Max-Min)/Average=7.4%であった。

p-GaN 50nm
p-AlGaIn 50nm
AlGaIn or AlN EBL 10nm
AlGaIn last barrier 8.8nm
AlGaIn-MQW (3-pair) well 1.7nm
Si-doped barrier 8.8nm
Middle-AlGaIn:Si 70nm
n-AlGaIn:Si 2μm
ud-AlGaIn 300nm
AlN regrowth 480nm
AlN template
2-inch Sapphire substrate 0.15°off 430μm

図 4 本開発で採用した UVC LED の構造

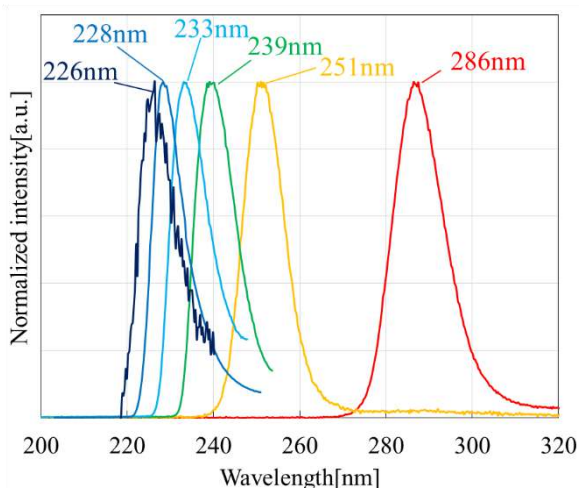


図 5 UVC LED の EL スペクトル

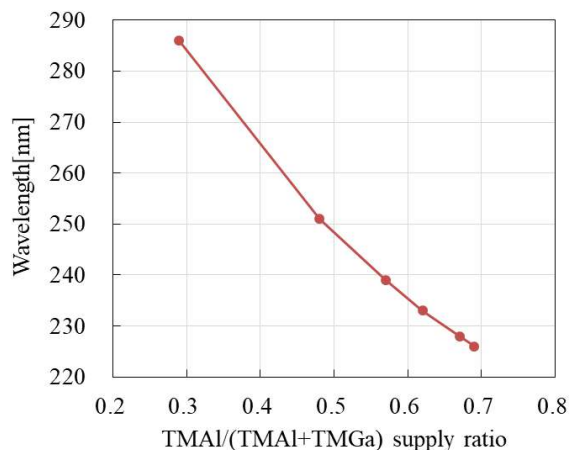


図 6 TMAI 供給比と UVC LED の EL ピーク波長の関係

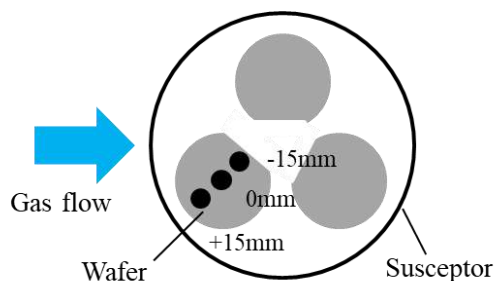


図 7 EL スペクトルの測定位置

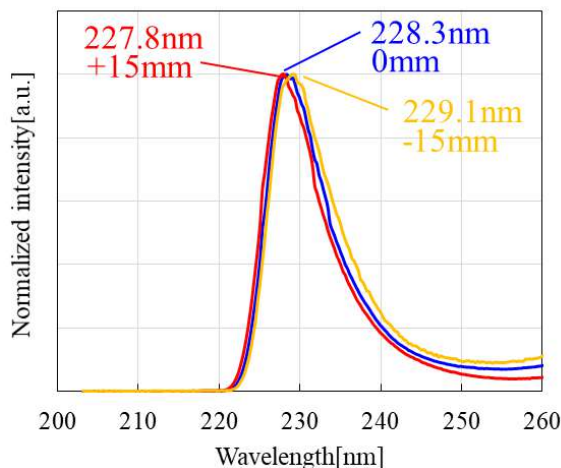


図 8 Far-UVC LED の 3 点の測定位置における EL スペクトル

6. AlGaIn 層の Al 組成及び膜厚の面内均一性制御

AlGaIn 層において、(1) Al 組成のヒーター出力比率依存性、(2) 膜厚のキャリアガス総流量依存性、(3) 膜厚のキャリアガス流量バランス依存性の 3 点について各種成長パラメータの影響を検討した。

前章で述べた Far-UVC LED の AlGaIn 井戸層の成長条件を基準として、図 2 に示す 480 nm の AlN 層、100 nm の AlGaIn 層から成る AlGaIn 構造を成長した。リアクタ圧力は 30 kPa、成長温度は 1140°C とした。XRD 2θ スキャンによって、各試料において、ウェハ直径方向 3 点で、AlGaIn 層の Al 組成及び膜厚を測定した。図 9 に XRD 2θ スキャン測定位置を示す。

を下げることで、気相反応領域が移動したためと考える。

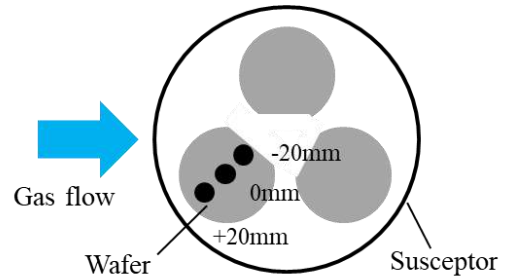


図 9 XRD 2θ スキャン測定位置

初めに、内側ヒーター出力調整を 80% とし、外側ヒーター／内側ヒーターの出力比率を 91, 93, 95% と変化させ、AlGaIn 層の Al 組成に与える影響を確認した。図 10 にヒーター出力比率と AlGaIn の Al 組成の関係を示す。外側ヒーター／内側ヒーター出力比率を下げると、+20 mm の測定位置の AlGaIn 層の Al 組成が減少した。これは、外側ヒーター／内側ヒーター出力比率を下げることで、サセプタ外側の温度が下がり、GaIn に比べ結晶成長に高温が必要な AlN が AlGaIn 層に寄与しにくくなったためと推測する。Al 組成の均一性は、内側ヒーター出力調整が 80%、外側ヒーター／内側ヒーターの出力比率が 91 の時、Max-Min=0.004 と最も小さい結果であった。

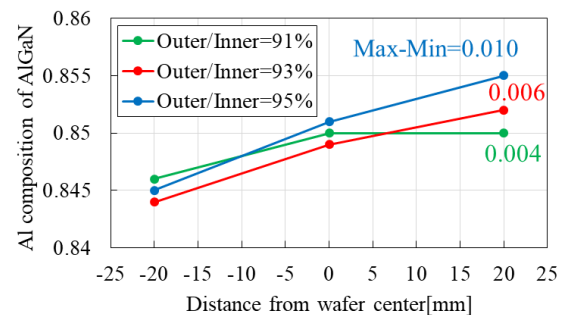


図 10 ヒーター出力比率と AlGaIn 層の Al 組成の関係

次に、キャリアガスの総流量を 75, 90, 105 SLM と変化させ、AlGaIn 層の膜厚に与える影響を確認した。図 11 にキャリアガス総流量と AlGaIn 層の膜厚の関係を示す。キャリアガスの総流量の増加に伴って、+20 mm の測定位置の AlGaIn 層の厚みが薄くなり、キャリアガスの総流量が 105 SLM の時 AlGaIn 層の膜厚の均一性は (Max-Min)/Average=2.7% と最も小さい結果であった。これは、キャリアガスの総流量を増やすことで、気相反応領域が移動したためと考える。

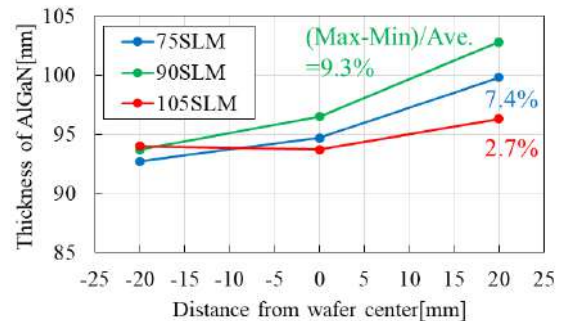


図 11 キャリアガス総流量と AlGaIn 層の膜厚の関係

最後に、トップ-ミドル-ボトムキャリアガス流量のバランスを 25-25-25, 23-26-26, 21-27-27 SLM と変化させ、AlGaIn 層の膜厚に与える影響を確認した。図 12 にキャリアガスの流量バランスと AlGaIn 層の膜厚の関係を示す。トップのキャリアガス流量比を下げると、キャリアガス総流量を増やした時と同様、+20 mm の測定位置の AlGaIn 層の厚みが薄くなった。AlGaIn 層の膜厚の均一性は、トップ-ミドル-ボトムキャリアガス流量が 23-26-26 SLM の時、(Max-Min)/Average=3.0% と最も小さい結果であった。これは、トップのキャリアガス流量比

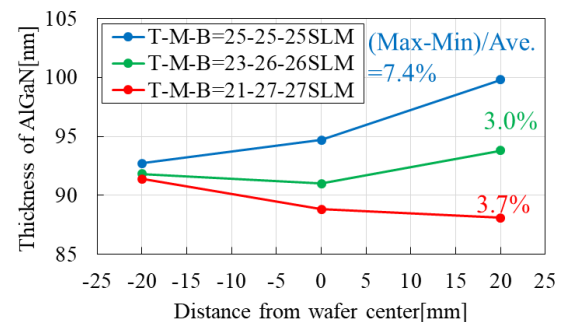


図 12 キャリアガスの流量バランスと AlGaIn 層の膜厚の関係

7. まとめ

当社製 MOCVD 装置 SR4000HT において TMAI と TMGa の供給比 $TMAI/(TMAI+TMGa)$ に対し、0.81 から 0.91 とした高 Al 組成の領域において、線形的に AlGaIn 層の Al 組成が変化することを確認した。この結果から、高 Al 組成の場合でも、TMAI と NH_3 の寄生反応が抑制可能であることが分かる。

AlGaIn 層の Al 組成の増加に応じて UVC LED の波長は短波化するため、この高 Al 組成の AlGaIn 層の実現により、EL ピーク波長を 220nm 帯まで短波化することができた。この結果は、TMAI 等の供給量の調整で、EL 発光波長を容易に調整できることを示している。

EL ピーク波長は、ウェハ直径方向で 227.8 から 229.1 nm で分布しており、 $Max-Min=1.3$ nm の波長均一性が得られた。この時の MQW の AlGaIn 井戸層における Al 組成面内分布は $Max-Min=0.010$ 、膜厚面内分布は $(Max-Min)/Average=7.4\%$ であった。

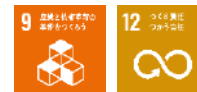
最後に、AlGaIn 井戸層の成長条件において、2 ゾーン分割ヒーターの出力調整によって、AlGaIn 層の基板面内 Al 組成分布を制御できる事確かめた。基板面内 Al 組成の分布の最小値は $Max-Min=0.004$ であった。

キャリアガス総流量や横方向 3 層ガスフローのガス流量バランスを調整することで、AlGaIn 層の基板面内膜厚分布を制御できる事確かめた。基板面内膜厚分布の最小値は $(Max-Min)/Average=2.7\%$ であった。

これらの結果は、2 ゾーン分割ヒーター及び横型 3 層ガスノズルを有する SR4000HT が、AlGaIn 層における基板面内の Al 組成分布や膜厚分布の制御が容易であり、Far-UVC LED の製造における均一性改善に適していることを示している。

参考文献

- 1) Y. Gerchman, H. Mamane, N. Friedman, and M. Mandelboim, *J. Photochem. Photobiol. B.* 212, 112044(2020).
- 2) A. Gidari, S. Sabbatini, S. Bastianelli, S. Pierucci, C. Busti, D. Bartolini, A. M. Stabile, C. Monari, F. Galli, M. Rende, G. Cruciani, and D. Francisci, *Viruses.*, 13(3), 408(2021).
- 3) H. Shimoda, J. Matsuda, T. Iwasaki, and D. Hayasaka, *J. Photochem. Photobiol.* 7, 100050(2021).
- 4) N. Yamano, M. Kunisada, S. Kaidzu, K. Sugihara, A. Nishiaki-Sawada, H. Ohashi, A. Yoshioka, T. Igarashi, A. Ohira, M. Tanito, and C. Nishigori, *Photochem. Photobiol.* 96(4), 853(2020).
- 5) M. Buonanno, D. Welch, I. Shuryak, and D. J. Brenner, *Sci. Rep.* 10(1), 10285(2020).
- 6) K. Narita, K. Asano, K. Naito, H. Ohashi, M. Sasaki, Y. Morimoto, T. Igarashi, and A. Nakane, *J. Hosp. Infect.* 105(3), 459(2020).
- 7) W. Taylor, E. Camilleri, D. L. Craft, G. Korza, M. R. Granados, J. Peterson, R. Szczepaniak, S. K. Weller, R. Moeller, T. Douki, W. W. K. Mok, and P. Setlow, *Appl. Environ. Microbiol.* 86(8), e03039-19(2020).
- 8) D. Welch, M. Buonanno, V. Grilji, I. Shuryak, C. Crickmore, A. W. Bigelow, G. Randers-Pehrson, G. W. Johnson, and D. J. Brenner, *Sci. Rep.* 8(1), 2752(2018).
- 9) H. Kitagawa, T. Nomura, T. Nazmul, K. Omori, N. Shigemoto, T. Sakaguchi, and H. Ohge, *Am. J. Infect. Control* 49(3), 299(2021).
- 10) T. Fukui, T. Niikura, T. Oda, Y. Kumabe, H. Ohashi, M. Sasaki, T. Igarashi, M. Kunisada, N. Yamano, K. Oe, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Hayashi, C. Nishigori, and R. Kuroda, *PLoS One* 15, e0235948(2020).
- 11) S. Kaidzu, K. Sugihara, M. Sasaki, A. Nishiaki, T. Igarashi, and M. Tanito, *Free Radical Res.* 53(6), 611(2019).
- 12) H. Hirayama, *J. Appl. Phys.* 97, 091101(2005).
- 13) H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata, *Phys. Status Solidi A* 206, 6, 1176-1182(2009).
- 14) H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi, and N. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* 91, 071901 (2007).
- 15) H. Hirayama, N. Noguchi, T. Yatabe, and N. Kamata, *Appl. Phys. Express* 1, 051101 (2008).
- 16) H. Hirayama, Y. Enomoto, A. Kinoshita, A. Hirata, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 37 (2002).
- 17) M. Jo, N. Maeda, and H. Hirayama, *Appl. Phys. Express* 9, 012102(2016).
- 18) Y. Kashima, N. Maeda, E. Matsuura, M. Jo, T. Iwai, T. Morita, M. Kokubo, T. Tashiro, R. Kamimura, Y. Osada, *Appl. Phys. Express* 11, 012101(2018).
- 19) C. Pernot, M. Kim, S. Fukahori, T. Inazu, T. Fujita, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, and S. Kamiyama, *Appl. Phys. Express* 3(6), 061004(2010).
- 20) M. Shatalov, W. Sun, A. Lunev, X. Hu, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, J. Yang, M. Shur, R. Gaska, and C. Moe, *Appl. Phys. Express* 5(8), 082101(2012).
- 21) J. Grandusky, J. Chen, S. R. Gibb, M. C. Mendrick, C. G. Moe, L. Rodak, G. A. Garrett, M. Wraback, and L. J. Schowalter, *Appl. Phys. Express* 6, 032101(2013).
- 22) A. Fujioka, T. Misaki, T. Murayama, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Appl. Phys. Express* 3(4), 041001(2010).
- 23) T. Kinoshita, T. Obata, T. Nagashima, H. Yanagi, B. Moody, S. Mita, S. Inoue, Y. Kumagai, A. Koukitu, and Z. Sitar, *Appl. Phys. Express* 6(9), 092103(2013).
- 24) N. Lobo-Ploch, F. Mehnke, L. Sulmoni, H. K. Cho, M. Guttmann, J. Glaab, K. Hilbrich, T. Wernicke, S. Einfedt, and M. Kneissl, *Appl. Phys. Lett.* 117, 111102(2020).
- 25) M. Jo, Y. Itokazu, and H. Hirayama, *Appl. Phys. Lett.* 120, 211105(2022).
- 26) A. Yoshikawa, R. Hasegawa, T. Morishita, K. Nagase, S. Yamada, J. Grandusky, J. Mann, A. Miller, and L. J. Schowalter, *Appl. Phys. Express* 13, 022001(2020).
- 27) R. G. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami, *Phys. Rev. B* 79(12), 121308 (2009).
- 28) C. Reich, M. Guttmann, M. Feneberg, T. Wernicke, F. Mehnke, C. Kuhn, J. Rass, M. Lapeyrade, S. Einfedt, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, R. Goldhahn, and M. Kneissl, *Appl. Phys. Lett.* 107(14), 142101(2015).
- 29) S.-H. Park and Jong-In Shim, *Appl. Phys. Lett.* 102(22), 221109(2013).
- 30) M. Guttmann, F. Mehnke, B. Belde, F. Wolf, C. Reich, L. Sulmoni, T. Wernicke, and M. Kneissl, *JJAP* 58, SCCB20(2019).
- 31) K. Nagamatsu, S. Tsuda, T. Miyagawa, R. Aono, H. Hirayama, Y. Takashima, and Y. Naoi, *scientific reports.* 12, 7662(2022).
- 32) K. Tsujisawa, S. Kishino, Y. H. Liu, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Shibata, and M. Tanaka., *solid state physics*, 4(7), 2252-2255(2007).
- 33) M. E. Coltrin, J. R. Creighton, and C. C. Mitchell, *J. Cryst. Growth* 287(2), 566-571(2006).
- 34) J. An, L. Feng, and J. Zheng, *Sci Rep.*, 11(1), 8877(2021).
- 35) J. An, X. Dai, Q. Zhang, R. Guo, and L. Feng, *ACS Omega* 5(20), 11792-11798 (2020).
- 36) H. Zhang, R. Zuo, T. Zhong, and L. Zhang, *J. Phys. Chem. A* 124, 2961-2971(2020).
- 37) K. Matsumoto and A. Tachibana, *J. Cryst. Growth* 272, 360-369 (2004).
- 38) T. G. Mihopoulos, V. Gupta, and K. F. Jensen, *J. Cryst. Growth* 195, 733-739 (1998).
- 39) J. Leitner, J. Stejskal, and Z. Sofer, *phys. Stat. sol. c* 0(1), 133-136(2002).
- 40) D. G. Zhao, J. J. Zhu, D. S. Jiang, H. Yang, J. W. Liang, X. Y. Li, and H. M. Gong, *J. Cryst. Growth* 289(1), 72-75(2006).
- 41) K. Pu, X. Dai, D. Miao, S. Wu, T. Zhao, Y. Hao, *J. Cryst. Growth* 478, 42-46(2017).
- 42) A. Bchetnia, I. Kemis, A. Toure, W. Fathallah, T. Boufaden, and B. E. Jani, *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125025(2008).



高アスペクト比構造への高濃度 H₂O₂ ガス供給装置 (Peroxidizer[®]) を用いた ALD 成膜プロセス

ALD process using hydrogen peroxide (H₂O₂mix) for high aspect ratio structures

幸田 祥人* 村田 逸人* 高 洋志** 水野 理規***
KODA Yasuhito MURATA Hayato TAKA Hiroshi MIZUNO Tadaki

亀岡 崇史* 富田 修康**** ジェフェリー スピージェルマン*****
KAMEOKA Takashi TOMITA Nobuyasu JEFFEREY Spiegelman

先端半導体の高機能化に伴い、配線等の微細化、高アスペクト比 (HAR) 化が進んでいる。著者らは、HAR 構造への成膜が求められている Al₂O₃ に着目し、その原料となるトリメチルアルミニウム (TMA : Trimethylaluminium) と H₂O₂/H₂O 混合蒸気 (H₂O₂ mix) を用いて原子層堆積法で成膜し特性を評価した。実験により微細な構造を持つサンプルでアスペクト比 2000 相当の成膜を実証した。また反応メカニズムの検証により、H₂O₂ と TMA の反応は熱力学的に有利であり逆反応が進行しにくく、パージ時間の短縮による高スループット化に貢献できることが示唆された。他の酸化剤と比較して H₂O₂ mix は成膜速度及び膜質も改善できるため、先端半導体の製造プロセスへの適用が期待される。

As semiconductors become more sophisticated, the conformal deposition on High Aspect Ratio (HAR) structures is a challenge. This paper addresses the applicability of Al₂O₃ ALD with the H₂O₂/H₂O mixture vapor (H₂O₂ mix) on HAR structures. We have investigated the deposition conditions. As a result, the film was formed up to the aspect ratio equivalent 2000. The elucidation of the reaction mechanism suggests that the reaction between H₂O₂ and TMA is thermodynamically more likely to proceed, contributing to higher throughput by shortening the purge time. Compared to other oxidants, H₂O₂ mix can improve the deposition rate and film quality, and is expected to be applied to the manufacturing process of advanced semiconductors.

1. はじめに

先端半導体の高機能化に伴い、基板上に作製される配線や機械要素の寸法の微細化が急激に進行しており、高アスペクト比 (HAR : High Aspect Ratio) 構造への段差被覆性の良い成膜などが課題となっている。原子層堆積法 (ALD : Atomic Layer Deposition) は表面化学反応の自己停止機構が作用するため、複雑な 3 次元構造を持つ先端半導体に被覆性の良い膜を形成できる技術として期待されている。ALD による Al₂O₃ の成膜は基

板表面に吸着した Al プリカーサーが酸化剤によって酸化されることで成膜されるが、一般的に酸化剤として使用されているオゾンガス (O₃) は不安定な分子で活発やすく、HAR 構造に対して被覆性の良い成膜が困難とされている^{1, 2)}。

これまでに我々は O₃ に代わる酸化剤として、強い酸化力を持つ過酸化水素 (H₂O₂) に着目し、H₂O₂/H₂O 混合蒸気 (以下、H₂O₂ mix) を用いる ALD プロセスの開発を行ってきた。一般に H₂O₂ 水溶液をバブリングして供給すると、時間とともに水溶液中の H₂O₂ 濃度が増加し、蒸気中の H₂O₂ 濃度も変動する³⁾。一方、我々が使用する RASIRC 社製 Peroxidizer[®] (図 1) は、独自に開発した膜分離技術によって H₂O₂ 水溶液を安全に気化でき、高濃度 H₂O₂ mix ガスを一定濃度で供給できる装置である⁴⁾。

* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 開発課

** 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 分析開発課

*** 電子機材ユニット 電子機材機器事業部 電子機材機器営業部 営業課

**** 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部

***** RASIRC Inc.

主な特長は以下の通りである。

- ・市販の 30wt% H_2O_2 水溶液を原料として使用可能
- ・パーティクルや液滴の無い H_2O_2 mix ガス ($\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$) を供給可能
- ・最大キャリアガス流量 30SLM まで供給可能
- ・最大 H_2O_2 濃度 50000ppm まで可能

H_2O_2 mix の有効性について、既報の Al_2O_3 成膜事例を紹介する^{5, 6, 7)}。図 2 は成膜速度 (GPC : Growth Per Cycle) の温度依存性を示す⁶⁾。いずれの成膜温度においても H_2O_2 mix > H_2O > O_3 であり、 H_2O_2 mix を使用することで他の酸化剤と比較して約 10~30 % の GPC 上昇が確認できる。図 3 は厚さ 0.1 μm の Al_2O_3 の I-V 測定による絶縁破壊強度を示す⁶⁾。結果は H_2O_2 mix > O_3 > H_2O であり、 H_2O_2 mix を使用することで絶縁破壊特性が改善されており、 Al_2O_3 の薄膜化による先端半導体の微細化が期待できる。これらの結果は、OH 基の基板表面被覆率の観点から考察されている。Anu Philip らの研究結果より、 Al_2O_3 -ALD における Al プリカーサーの飽和吸着量が基板表面の OH 基被覆率に比例することが知られている⁸⁾。加えて、 H_2O_2 mix は H_2O と比較して基板表面を OH 基に終端する効果が高いことも示されていることから、 H_2O_2 mix を使用することが GPC 上昇及び緻密で絶縁耐性の高い Al_2O_3 の形成に寄与したと結論している。

本研究ではさらに H_2O_2 mix が Al_2O_3 の HAR 構造への良好な成膜に寄与することを確認するとともに、ALD 反応機構を解明したので報告する。



図 1 RASIRC 社製 Peroxidizer[®]

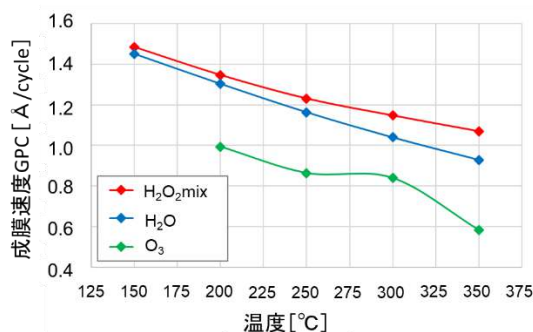


図 2 Al_2O_3 成膜速度の温度依存

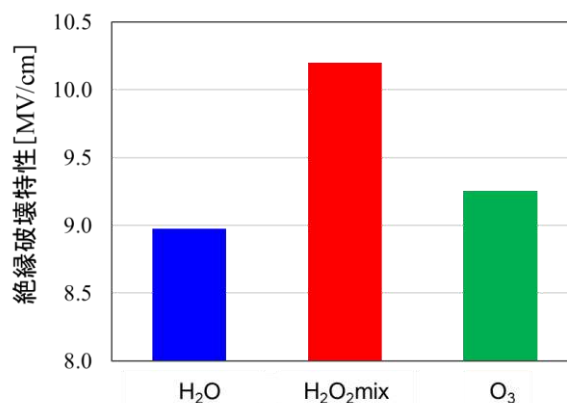


図 3 各種酸化剤で成膜した Al_2O_3 の絶縁破壊特性 (300°C で成膜した Al_2O_3)

2. 実験

2.1 成膜方法

ALD による Al_2O_3 成膜は、ホットウォール型管状反応炉に設置したシリコン基板上に、Al プリカーサーとしてトリメチルアルミニウム (TMA) と酸化剤として Peroxidizer[®] より H_2O_2 mix または H_2O をそれぞれ供給して成膜した。図 4 に実験装置概略及び評価サンプル模式図を示す。ALD のプロセスフロー及び条件を図 5 に示す。TMA 供給工程と酸化剤供給工程の間には N_2 パージ工程をはさみ、反応炉内での気相反応を防止した。成膜条件は温度を 300 °C、酸化剤供給時の全圧は 1.33 kPa、ALD サイクル数は 200 回とした。

本実験では TMA 供給量及び酸化剤を変更し、アスペクト比 (AR : Aspect Ratio) への影響を確認した。具体的には、条件 A, B 及び C は H_2O_2 mix を用いて TMA の単位時間当たりの供給量をそれぞれ 8, 12.5 及び 25 sccm とした。また、条件 D は H_2O を用いて TMA 供給量を 25 sccm とした。

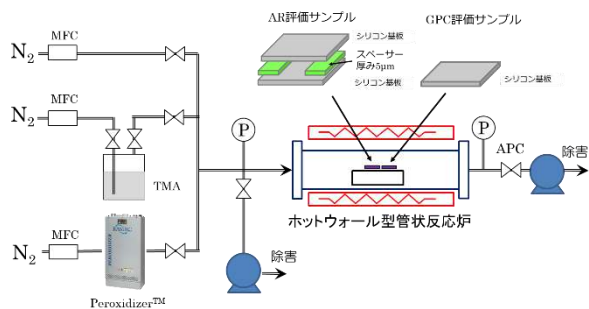


図4 ALD 成膜装置概略及び各種評価サンプル

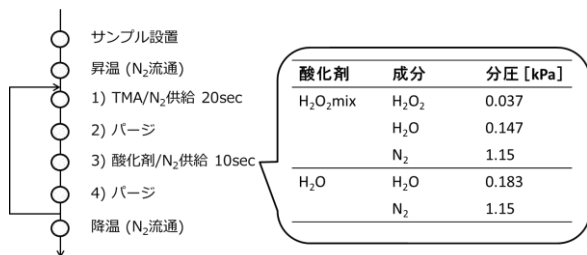


図5 ALD フロー及び酸化剤の供給条件

2.2 成膜評価方法

分光エリプソメーターにより、GPC 評価サンプル上に成膜された Al₂O₃ の膜厚を測定した。得られた膜厚から 1 サイクル当たりの成膜量として GPC を算出した。

AR 評価には厚さ 5µm のステンレス箔スペーサを 25mm 角のシリコン基板で挟み込んだ AR 評価用サンプル (AR : 0~2500, 図4 参照) を使用した。AR 評価用サンプルのスペーサでできたスリットの開口部がガスの流れに対して垂直方向になるように反応炉内に設置した。スリットから TMA あるいは酸化剤が交互に供給され、基板に分子の吸着及び酸化反応が繰り返されることで成膜される。成膜後、AR 評価用サンプルからシリコン基板を剥がして Al₂O₃ 成膜状態を確認し、端部から中心方向への成膜エリアの長さを計測した。この長さ L が、スリット開口部からの成膜深さに相当するため、本稿では L をスリット幅 5µm で除した値を AR と定義する。

2.3 排ガス分析

Al₂O₃ 成膜の反応機構を解明するために、排ガス中に含まれる ALD による生成物を分析した。図4の ALD 成膜装置を用い、ホットウォール型管状反応炉から排出されるガスを自動圧力制御機器 (図4中では APC と表記) の後段側から排ガスをサンプリングし、四重極質量分析計で分析した。

サンプリング時の条件 X は TMA と H₂O₂ mix によ

る ALD, 条件 Y は TMA と H₂O による ALD, 条件 Z は H₂O₂ mix だけ供給した条件である。プロセス中、反応炉内の圧力は絶対圧 1.33 kPa 及び温度は 300°C に保ち、四重極質量分析計内は差動排気を介して絶対圧 10⁻⁴ Pa 以下を保持した。

2.4 量子化学計算

Al₂O₃ 成膜の反応機構を考察するために、量子化学計算ソフト Gaussian 16 にて、図6に示すモデルを使用して B3LYP 密度汎関数法, cc-pVDZ 基底を用いて、ALD の生成物の構造最適化を実施した。ここでは図5の ALD フローのうち工程3)を想定し、排ガス分析の結果を参考に H₂O₂ 及び H₂O と TMA (=Al-CH₃) の反応について、反応前後の最適化構造から、ゼロ点補正したエネルギーの差を用いて反応熱 (-ΔHr) を算出した。

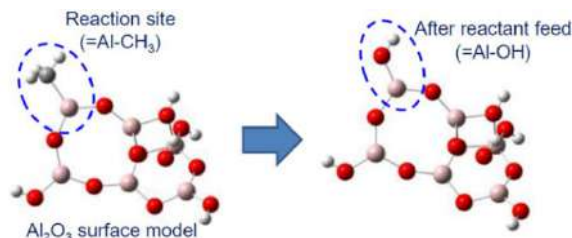


図6 Al₂O₃ の量子化学計算モデル

3. 実験結果及び考察

GPC の評価結果を表1に示す。いずれの条件も ALD により薄膜形成されており、酸化剤に H₂O₂ mix を用いた方が H₂O より GPC は増加することが確認できる。

表1 GPC 評価結果 (300°Cで成膜した Al₂O₃)

	条件A	条件B	条件C	条件D
TMA供給量 [sccm]	8	12.5	25	25
酸化剤	H ₂ O ₂ mix	H ₂ O ₂ mix	H ₂ O ₂ mix	H ₂ O
GPC [Å/cycle]	1.14	1.15	1.15	1.05

AR を確認するため、成膜後の AR 評価用サンプルから剥離したシリコン基板の外観を図7に示す。中央は各反応ガスが基板表面に吸着し成膜されたガス侵入エリアであり、左右の箇所はステンレス箔が設置されていた場所 (画像加工により着色) である。ガス侵入エリアにおいて Al₂O₃ が成膜されたエリアと成膜されなかったエリアが目で確認された。2.2 節に記載の通り、基板端部から両エリアの境界まで

の長さ L を計測し、算出された AR を図 7 内に併記した。図 8 は AR の TMA 供給条件依存を示す。

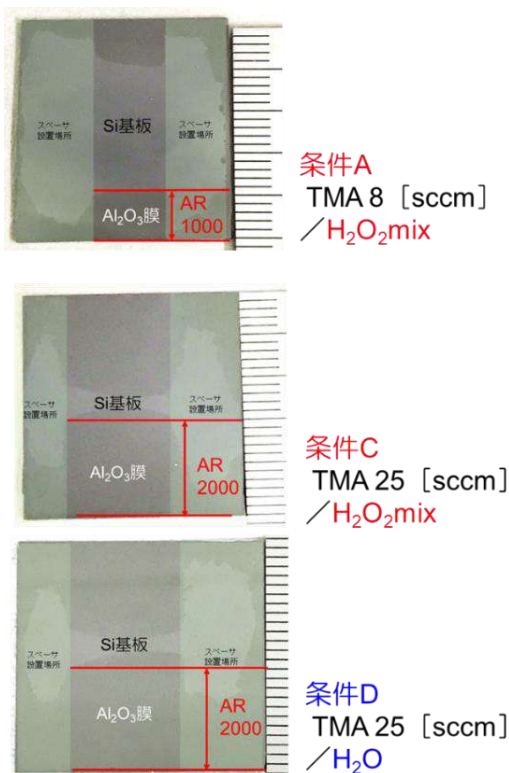


図 7 AR 評価用サンプル外観 (条件 A, C, D)

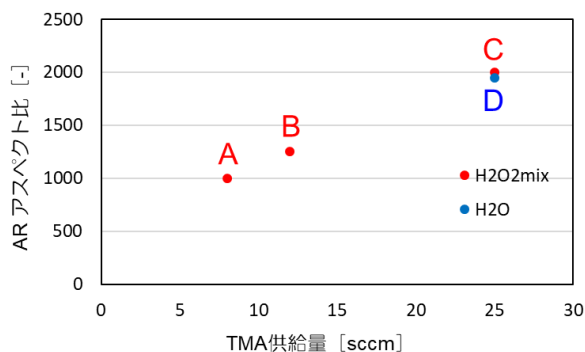


図 8 AR の供給条件依存

TMA の供給量を増加すると AR も高くなることから、TMA の供給量が律速していること、すなわち AR 2000 のスリット内深部まで酸化剤が十分に供給されていたことがわかる。また、酸化剤について H_2O_2 mix は H_2O と同様に、HAR 構造への良好な被覆性が確認できた。今後、膜質についても評価を進める予定である。

次に TMA の供給量を増加させたことによって AR が高くなる理由について反応速度論から考察する⁹⁾。

ここでは図 5 の ALD フローのうち工程 1) を想定し、供給される TMA 分子が基板表面に化学吸着する反応について考察する。当該化学吸着反応を起こすためには TMA 分子と基板表面の OH 基が衝突する必要がある。TMA 分子と OH 基の衝突頻度 Z_{TMA-OH} は式 (1) で算出でき、TMA 分子の濃度及び OH 基の被覆率に比例する。

$$Z_{TMA-OH} = \delta \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} n_{TMA} n_{OH} \quad \text{式 (1)}$$

(δ : 衝突断面積, n_{TMA} : TMA 分子の濃度, n_{OH} : 膜表面にある OH 基の被覆率, k_B : ボルツマン定数, μ : 換算質量)

スリット内の分子の分布イメージを図 9 に示す。なお、 AR 評価用サンプルのスリット開口端は対称な位置に 2 か所あるが、ここでは片側の開口端近傍についてのみ図示している。また、図 9 上段は、拡散してきた TMA 分子 (赤丸) と基板表面にある OH 基 (青丸) を示し、図 9 下段は、成膜後の Al_2O_3 の膜厚分布イメージを示す。スリット内に拡散してきた TMA 分子は基板表面の OH 基と反応し、Al-O 結合を形成する。この反応で発生した副生成ガスはパージ工程においてスリット外に排出される。

スリット内は以下の 4 つのエリアに分類される。

- ・エリア① : OH 基に対して TMA 分子が十分供給されており ALD で薄膜が形成されるエリア
- ・エリア② : OH 基に対して TMA 分子が不足し部分的に ALD で薄膜が形成されるエリア
- ・エリア③ : OH 基は吸着しているが、TMA 分子が到達せず薄膜が形成されないエリア
- ・エリア④ : OH 基が吸着しておらず、TMA 分子も到達せず薄膜が形成されないエリア

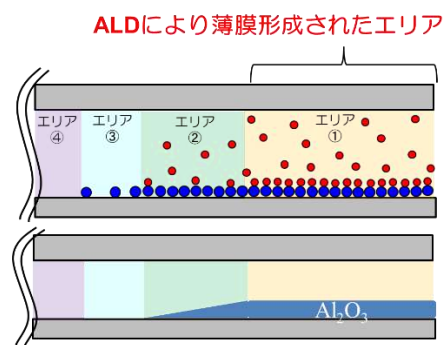


図 9 スリット内の分子分布イメージ (上段 : TMA 分子と OH 基の分布, 下段 : Al_2O_3 膜厚分布)

式 (1) について、パージ工程で気相の酸化剤が除去されているため、膜表面にある OH 基の被覆率 n_{OH} 基は一定と考えられ、 Z_{TMA-OH} 基は TMA 分子の濃度 n_{TMA} に比例する。エリア② (緑色) がその状態を示しており、さらに深部となるエリア③及び④ (順に水色、紫色) は $n_{TMA}=0$ すなわち Z_{TMA-OH} 基=0 のため Al_2O_3 成膜は生じない。一方、エリア① (橙色) は、開口部ほど TMA 分子の濃度 n_{TMA} が高くなるが、 Al_2O_3 膜厚は一定となる。これは、表面化学反応の自己制御性により 1 層ずつしか成膜されない ALD プロセスの特長によるものである。ALD モードで薄膜形成できる TMA 分子の必要濃度を $n_{TMA(ALD)}$ とすると、エリア① (橙色) は $n_{TMA} \geq n_{TMA(ALD)}$ が成立していると言える。

また、全圧一定の条件下においては、TMA 分子の断面の単位面積を単位時間あたりに通過する TMA 分子の物質質量 N_{TMA} は式 (2) で示すことが可能である。

$$N_{TMA} = \frac{D}{RT} \left(\frac{dp_{TMA}}{dx} \right) \propto n_{TMA} \quad \text{式 (2)}$$

(D : 拡散係数, p_{TMA} : TMA 分子の分圧)

以上のことから、本実験で TMA 供給量を増やすことは、式 (2) に示す TMA 分子の分圧及び濃度を高くすることになるため、 $n_{TMA} \geq n_{TMA(ALD)}$ が成立するエリア①の伸長に繋がったと考えられる。結果として、 Al_2O_3 成膜エリア (①+②) の長さ、すなわちスリット開口部からの成膜長さが伸長されたと考えられる。

四重極質量分析計を用いた排ガス分析結果 (図 10) 及び量子化学計算の結果 (表 2) から、TMA 及び H_2O_2 mix を用いた ALD の反応機構について考察する。

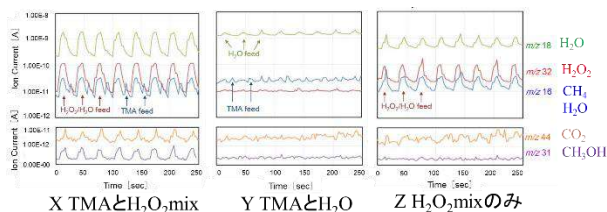


図 10 四重極質量分析計による排ガス分析結果

条件 X では、 $m/z=32$ 及び 44 の化学種が H_2O_2 mix 供給と同期して観測されている。 $m/z=16$ は H_2O_2 mix 供給時にも TMA 供給時にも増加する挙動が確認される。以上の挙動より、Al に結合した CH₃ 基

が H_2O_2 あるいは H_2O と反応すると考えられるため、 $m/z=16$ は CH_4 と H_2O , $m/z=32$ は CH_3OH , $m/z=44$ は CO_2 と帰属できる。

条件 Y では、 H_2O 供給と同期して観測されているのは $m/z=16$ のみであり、 CH_4 と帰属できる。なお条件 X と異なり、 $m/z=32, 44$ は観測されていない。

条件 Z では H_2O_2 mix の組成成分である H_2O ($m/z=16$ 及び 18) と H_2O_2 ($m/z=32$) が観測されている。

表 2 各条件におけるエンタルピー計算結果

ALD条件	表面吸着TMAの反応式	$-\Delta H_r$ [kJ/mol]
条件X 反応剤: H_2O_2 温度: $300^\circ C$	$=Al-CH_3 + H_2O_2$ $\rightarrow =Al-OH + CH_3OH$	256
	$CH_3OH + 3H_2O_2$ $\rightarrow CO_2 + 5H_2O$	993
条件Y 反応剤: H_2O 温度: $300^\circ C$	$=Al-CH_3 + H_2O$ $\rightarrow =Al-OH + CH_4$	40

条件 X の基板に吸着した TMA ($=Al-CH_3$) と H_2O_2 の表面反応により CH_3OH が生成する反応について、エンタルピー変化量 ($-\Delta H_r$) は -256 kJ/mol であることが理論計算により示され、熱力学的に反応が進行しやすいことがわかった。また、 CH_3OH が H_2O_2 で酸化されて CO_2 になる反応は、エンタルピー変化量 ($-\Delta H_r$) がさらに大きく、容易に進行する反応であると考えられる。

条件 Y の H_2O と吸着した TMA ($=Al-CH_3$) の表面反応により CH_4 が発生する反応について、エンタルピー変化量 ($-\Delta H_r$) は -40 kJ/mol であることが理論計算により示された。熱力学的に考え、条件 a に劣るものの、反応は進行すると考えられる。

ここで 1.33 kPa, $300^\circ C$ の窒素環境下における反応に関連するガスの拡散係数を表 3 に示す¹⁰⁾。

表 3 ガスの拡散係数

	H_2O_2	H_2O	CH_3OH	CH_4	CO_2
拡散係数 [cm ² /sec] (1.33 [kPa], 300 [°C])	37.8	50.8	34.5	36.7	37.3

条件 X で生成した CH_3OH の拡散係数は、 H_2O や CH_4 よりも小さい。そのため既報の研究⁶⁾では、パージ工程中での CH_3OH と TMA ($=Al-OH$) が反応することが懸念されるが、本反応は熱力学的に不利で

あり、逆反応は起きにくいものと推測されている。一方で条件 Y で生成した CH₄ の拡散係数は、H₂O よりも小さく、またエンタルピー変化量は条件 a より小さい。そのためパージ工程中に CH₄ と TMA (=Al-OH) の反応が進行し、H₂O が再発生する可能性がある。そのため、次に供給される TMA との気相反応を防止するためには、長いパージ時間が必要になると考えられている。

またパージ工程において CH₄ と TMA (=Al-OH) の反応が進行すると、膜中に C が不純物として残留するため膜質（絶縁破壊強度）は低下すると考えられる。さらに TMA が供給されても、C が残留していることにより、TMA の吸着点が減少するため GPC の低下にも影響があったと考察した。

以上より、H₂O を用いた ALD では、その後のパージ工程中に H₂O が再生する可逆反応が進行する可能性があることがわかった。H₂O₂ を用いた ALD では表面反応が不可逆的であるため、H₂O₂mix は化学的な観点から ALD プロセスのスループットを向上させる有望な反応物質であると考えられる。

4. まとめ

先端半導体の高機能化に伴い、基板上に作製される配線等の微細化が進行し、高アスペクト比構造への段差被覆性などが課題である。我々はトリメチルアルミニウム (TMA) と高濃度 H₂O₂ ガス供給装置から供給される H₂O₂/H₂O 混合蒸気 (H₂O₂ mix) を用いて、原子層堆積法により Al₂O₃ を作製した。実験により、微細な構造を持つ評価サンプルにおいて、H₂O₂ mix は失活することなくアスペクト比 2000 相当の構造に成膜できることを実証した。また量子化学計算と排ガス分析による反応メカニズムの解明により、TMA と H₂O₂ あるいは H₂O との反応において、H₂O₂ の方が熱力学的に有利であり、反応が不可逆的に進行するため、パージ時間の短縮により高アスペクト比構造の高スループット化に貢献できると考える。以上より他の酸化剤と比較して H₂O₂mix は成膜速度及び膜質も改善できるため、高機能化が進む先端半導体の製造プロセスへの適用が期待される。

参考文献

- 1) G. Prechti et al : "A model for Al₂O₃ ALD conformity and deposition rate from oxygen precursor reactivity" IEEE international ELECTRON DEVICES meeting, Session9.6, (2003)
- 2) Véronique Cremers et al , "Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling", Appl. Phys. Rev. 6, 021302 (2019)
- 3) J.J. Van Laar. Z. Physik. Chem. 72:723 (1910).
- 4) 安達啓輔, 高濃度酸化水素ガス供給装置 - Peroxidizer[®], 大陽日酸技報, No.38, (2019)
- 5) 土淵岳 他 : 「高濃度 H₂O₂ ガス供給装置 (Peroxidizer[®]) を用いた ALD 成膜プロセス」, 大陽日酸技報, No.38, pp. 16-21 (2019)
- 6) Hideharu Shimizu et al : "Enhanced Throughput of High-Aspect-Ratio ALD using Al(CH₃)₃ and Hydrogen Peroxide", ALD2021 USA (2021)
- 7) Dan Alvarez Jr. et al. : "Anhydrous Hydrogen Peroxide Gas Delivery for Semiconductor Manufacturing : Optimal Delivery Condition for ALD Processes", ALD2017 USA, AM-MoP1 (2017)
- 8) Anu Philip et al. : "Calculation of GPC of atomic layer deposited aluminium oxide nanolayers and dependence of GPC on surface OH concentration", Pramana - J. Phys., Vol. 82, No.3, pp. 563-569 (2014)
- 9) 若尾法昭, 細孔内のガス拡散, 化学工学第28巻第6号 (1964)
- 10) 大江修造 著, 物性推算法, データブック出版社, 2002.



サロゲートモデルを利用した 半導体用材料ガス供給システムのシミュレーション

Simulation of material gas supply system for semiconductors using surrogate model

相葉 恵介*
AIBA Keisuke

1. はじめに

当社では、固体材料を使用した半導体用材料ガスの供給システム開発に取り組んでいる。このシステムは、常温・常圧で固体材料を容器に充填し、容器周囲に設けられたヒータで加温し、固体材料を気化させて、半導体用材料ガスとして供給するシステム（以下、「本システム」という）である。

本システムにおいて、半導体用材料ガスの安定供給のためには、容器内の気相圧力を所定の圧力に維持することが必要であり、気相圧力を維持するためには、ヒータによる容器への加熱量を適切に制御することが重要である。例えば、ヒータ配置（ヒータ数）を変えることで加温を制御できるが、ヒータ配置の組合せは、すべてを実験で検討できるような組合せ数ではなく、費用や時間にも限界があり現実的ではない。

そこで、ヒータ設計にあたって、複数のヒータ配置を想定し、配置の違いに応じた容器内の気相圧力の挙動を 1D シミュレーション（流体の圧力や温度等の挙動を連立微分方程式等のシンプルな数理モデルで表現するシミュレーション）²⁾によって把握し、当該シミュレーションをヒータ配置の検討に活用した（以下、「本取り組み」という）。なお、1D シミュレーションには、Modelica 言語（OpenModelica Ver. 1.18.1）³⁾を利用した。

2. 1D シミュレーションの課題と解決手段

2.1 1D シミュレーションの課題

図 1 に、気相圧力の経時変化を示す。図 1 の「実験結果」は本システムでの供給実験において、容器を一定条件で加温した際の気相圧力、「飽和蒸気圧」は固体材料に関する飽和蒸気圧の近似式から求められる気相圧力、また「サロゲートモデル」は後述するサロゲートモデルから求められる気相圧力である。

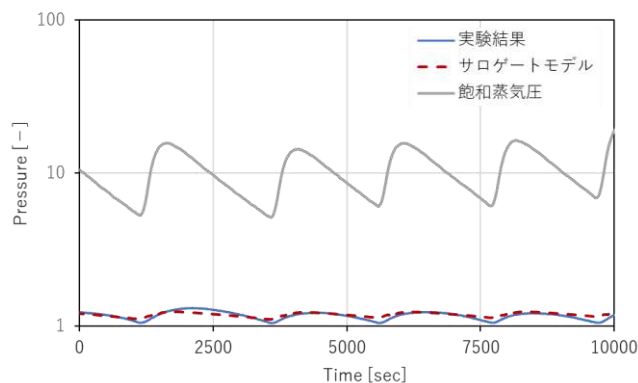


図 1 気相圧力推算の検討結果

なお、「実験結果」では、容器内の気相圧力を保つためにヒータ ON-OFF 制御によってヒータ温度を変動させる影響を受け、波打った挙動を示している。また、図 1 では、気相圧力を正規化し、視認性を考慮し対数表示とした。当初は、容器内の気相圧力が飽和蒸気圧となると想定していたが、図 1 に示す通り、「実験結果」と「飽和蒸気圧」とは大きく相違した。

2.2 解決手段

上述の課題に対し、本取り組みでは、飽和蒸気圧ではなく、サロゲートモデルによって気相圧力を推算し、「実験結果」に見合う 1D シミュレーションを実施することとした。

一般に、サロゲートモデルとは既存のデータをもとに、既知の説明変数と目的変数との間にある法則性を発見し、その法則性を利用して未知の目的変数を予測するモデルである⁴⁾。当該法則性は、近似関数を用いる応答曲面法や機械学習により見出すことができる。

本取り組みでは、2 ケースの実験結果から 2 つの説明変数（容器内の気相温度 2 点）と 1 つの目的関数（容器内の気相圧力 1 点）の組合せ約 10 万点をサンプル点とし、2 次多項式近似による応答曲面を生

* 技術開発ユニット 開発企画統括部 開発業務部 シミュレーションサポート課

成した。なお、応答曲面の生成には、汎用の設計探査ツール Simcenter HEEDS Ver. 2021.2⁵⁾を利用した。

サロゲートモデルの生成にあたって重要な点は、実験結果に含まれるノイズや外れ値を排除する前処理を行うことである。前処理により、サロゲートモデルの精度が向上し、出力される気相圧力の精度は決定係数 (R2) 0.8 以上となった。図 1 に示すように、「サロゲートモデル」と「実験結果」とは概ね一致している。

3. 1D シミュレーションの数理モデル

本取り組みの 1D シミュレーションでは、固体材料が充填された容器をヒータで覆い、ヒータによって容器内温度を上昇させ、気化したガスを容器の 1 箇所から供給することを想定する。また、容器の形状は中空円柱とし、容器内は固体材料が一様に存在する領域 (固相)、および固体材料から気化した気体が一様に存在する領域 (気相) で構成されると仮定した。

3.1 質量収支に関する数理モデル

容器内の質量関係の略図を図 2 (a) に示す。気相の質量 m_g と固相の質量 m_s の総和を容器内の質量とし、それぞれの質量の経時変化を、式 (1)、式 (2) で表す。

$$\frac{dm_g}{dt} = -(F_{\text{sup}} - F_{\text{vp}}) \quad (1)$$

$$\frac{dm_s}{dt} = -F_{\text{vp}} \quad (2)$$

ここで、 F_{sup} は供給量、 F_{vp} は気化量を示す。また、気相の質量 m_g 、および固相の質量 m_s を、固相の体積 V_s で式 (3)、式 (4) のように表す。

$$m_g = \rho_g(V_T - V_s) \quad (3)$$

$$m_s = \rho_s V_s \quad (4)$$

ここで、 V_T は容器内容積であり一定である。また、 ρ_g は気相の密度、 ρ_s は固相の密度を示す。

3.2 エネルギー収支に関する数理モデル

容器内エネルギー関係の略図を図 2 (b) に示す。容器内の微小時間における全エネルギーの経時変化を、式 (5) のように表す。

$$\begin{aligned} \frac{dH_T}{dt} = & Q_{zg} + Q_{rg} + Q_{zs} + Q_{rs} \\ & - (Q_{g,\text{out}} + Q_{s,\text{out}}) \end{aligned} \quad (5)$$

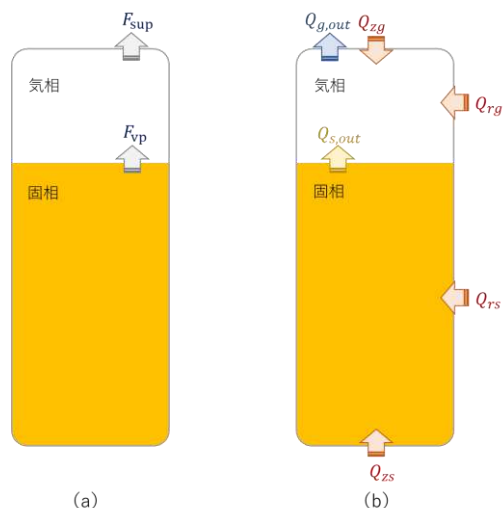


図 2 (a) 質量関係の略図 (b) エネルギー関係の略図

ここで、 H_T は全エネルギー (気相のエンタルピーと固相のエンタルピーの総和) とする。また、 Q_{zg} は気相が容器上部から得るエネルギー、 Q_{rg} は気相が容器側部から得るエネルギー、 Q_{zs} は固相が容器底部から得るエネルギー、 Q_{rs} は固相が容器側部から得るエネルギー、 $Q_{g,\text{out}}$ は供給により気相が失うエネルギー、 $Q_{s,\text{out}}$ は気化により固相が失うエネルギーを示す。式 (5) の各エネルギー (伝熱量) Q_{zg} 、 Q_{rg} 、 Q_{zs} 、 Q_{rs} は、総括伝熱係数、伝熱面積、および温度差 (気相温度と容器温度、固相温度と容器温度) で定義する。

式 (1) ~ (5) で示した数理モデルを解いて気相温度を算出し、サロゲートモデルに気相温度を入力することで、気相圧力を算出する。

4. 1D シミュレーションの計算例

前述したように、ヒータ配置の組合せは数多く存在するが、設計あるいは製作可能なヒータ配置を想定し、1D シミュレーションを実施することで、ヒータ配置の検討に対する限られた実験費用や実験時間を有効に活用することができる。

図 3 に、ヒータ配置のタイプ例を示す。図 3 の矢印は各々のヒータによる加熱を表しており、数字が大きいほど温度が高いヒータである。また、図 3 の L1、L2、L3 は、各タイプで容器の側面に取り付けるヒータ幅を示す。

図 4 に、各タイプのヒータ配置による気相圧力のシミュレーション結果を示す。当該シミュレーション結果から、想定したヒータ配置では、気相圧力に大きな差が無いことが分かり、タイプ 1 のヒータ配

置を選定し、実際の供給実験を行うに至った。タイプ1は、他のタイプと比べて、製作工数がかからず安価に製作可能である。

ヒータ配置タイプ1で供給実験を行い、1Dシミュレーション結果との比較を行った。なお、当該供給実験では、開始から終了まで安定供給できたことを確認している。図5に気相圧力の経時変化を示す。「実験結果」はヒータ配置タイプ1による実験結果、「シミュレーション結果」は前述のヒータ配置タイプ1でのシミュレーション結果、「平均値」は実験結果での一度のヒータ ON-OFF 制御における気相圧力の平均を示す。実験結果については、図1と同様、容器内の気相圧力を保つために、ヒータ ON-OFF 制

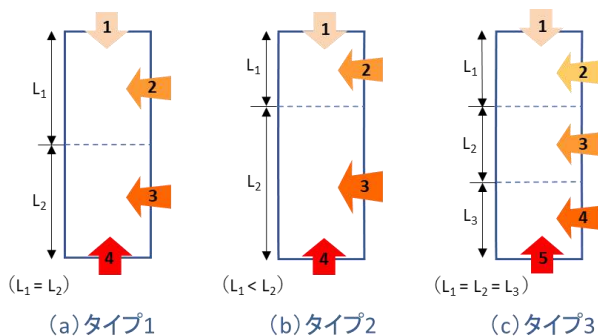


図3 ヒータ配置タイプ例

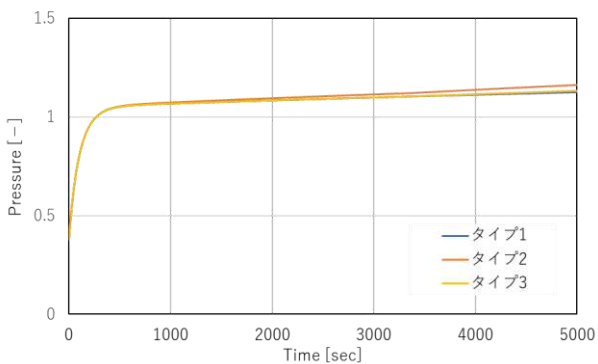


図4 各タイプのシミュレーション結果

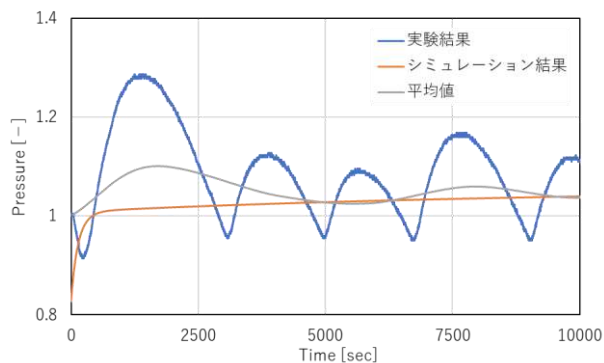


図5 タイプ1の実験結果とシミュレーション結果

御によってヒータ温度を変動させる影響を受け、波打った挙動を示している。一方で、シミュレーション結果で示す気相圧力は、各箇所ヒータで加温した際の容器温度を一定として、サロゲートモデルで算出したものであり、気相圧力の推算値はなだらかな挙動となっている。実験結果とシミュレーション結果との比較において、シミュレーション結果は、一度のヒータ ON-OFF 制御における気相圧力の平均に対し、供給開始後約 3000 秒までの挙動を除いて約 3% 内の誤差に収まった。これより、シミュレーション結果は気相圧力挙動の傾向を概ね捉えていると言える。

5. おわりに

本取り組みでは、固体材料を使用した半導体用材料ガス供給システムにおいて、容器をヒータで加温しガスを供給する際の気相圧力の大まかな挙動を把握するために、1Dシミュレーションを実施し、ヒータ配置の検討を目指した。

1Dシミュレーションでの気相圧力の算出において、実験結果と飽和蒸気圧とが大きく相違してしまう課題があったが、実験結果から生成したサロゲートモデルによって気相圧力を推算し、当該サロゲートモデルを1Dシミュレーションの数理モデルに組み込むことで、実験結果に見合う1Dシミュレーションを実施できた。また、ヒータ配置の検討にあたっては、複数のヒータ配置タイプ全てについて実験することなく、1Dシミュレーションを活用し、ヒータ配置を決定した。

このように、当社では、シミュレーションを活用することで、効率的なシステム開発を行っている。

参考文献

- 1) 亀岡崇史, 鈴木克昌, 向庸佑, 渡部僚馬. 大陽日酸株式会社. 固体材料供給装置, 及び固体材料供給方法. 特開 2022-136704. 2022-09-21.
- 2) 大富浩一, 羽藤武宏. 1DCAE によるものづくりの革新, 東芝レビュー. 2012, Vol.67, No.7, p. 7-10.
- 3) Modelica Association. <https://www.modelica.org/> (参照 2022-12-23).
- 4) 和田義孝. 特集, ものづくりに役立つデータサイエンス: 深層学習によるサロゲートモデル構築, 成形加工. 2020, 第32巻, 第3号, p. 83-87.
- 5) SIEMENS. <https://www.plm.automation.siemens.com/global/ja/products/simcenter/simcenter-heeds.html> (参照 2022-12-23).



金属有機構造体を利用した微量水分計

Trace moisture monitor used of metal organic frameworks.

東海林 征* 岩本 竜弥* 高 洋志* 大平 慎一**
 Susumu Tokairin* Tatsumi Iwamoto* Hiroshi Taka* Shinichi Ohira**

1. はじめに

当社では、半導体の製造をはじめとした多くの産業に使用される高純度ガスをユーザーに提供している。その高純度ガスの品質管理項目に水分があり、管理計器として微量水分計を使用している。高純度ガスに水分が混入すると、反応の過程で水分が水酸化基となり、最終的に酸素として取り込まれることで製品性能や歩留まりの悪化を引き起こす。例えば、わずかにサブ ppm レベルの微量水分の残留が、窒化ガリウム系 LED の輝度を著しく低下させることが知られている¹⁾。水分は大気中に大量に存在するため容易に混入しうる上に除去も難しい。また、高い極性から強い吸着性をもつため、配管に混入すると大量のパージガスを流通させながら加熱し、水分を除去する必要がある。そのため、製品性能の維持には製造プロセスに用いられる高純度ガス中の微量水分濃度を即座に定量し、ユーザーにフィードバックできるモニタリング技術が重要であり、検出感度および応答速度に優れた微量水分計が求められている。多孔性構造を持つ金属有機構造体 (Metal Organic Framework, 以下, MOF) は金属イオンと有機配位子との配位結合により形成され、容易に合成可能なことからガス貯蔵、ガス分離などの吸着の応用技術として期待され、様々な研究がなされている。当社は MOF のガス吸着機能に着目し、ガス中の微量水分に関するセンシング技術を研究していた、熊本大学と共同で MOF を感湿剤とした微量水分計測システムを開発し^{2),3)}、このシステムを応用した微量水分計を製作した。

ここでは、本微量水分計の基本原則および既報⁴⁾で報告した微量水分計(以下、既報試作機)について、筐体の大きさおよび性能について改良したので紹介する。

2. 測定の基本原理

本微量水分計で感湿剤として使用した MOF の一つである Cu-BTC は、銅イオン (Cu^{2+}) と 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (BTC) とから形成され、常温にて水分子を吸着脱離し、ガス中水分濃度に応じた吸着脱離平衡に速やかに達する。また、水分子の吸着脱離により特定波長における吸光度変化を示す。この吸光度変化が光学的に検出されることで水分濃度が測定可能となる。この基本原理は他の微量水分計と比べシンプルであるため、安価で、かつコンパクトな計測システムの実現が期待される。Cu-BTC の構造および水分の吸着脱離による吸光度変化の様子を図 1 に、水分計ユニット外観と既報試作機を図 2, 3 に示す。

既報試作機は一定の性能を得ているものの、筐体が大型でユーザーサイトでの利便性や可搬性に課題があったことから、今回性能を更に向上させ、かつサイズを半分以下とした微量水分計を開発することを目標とした。

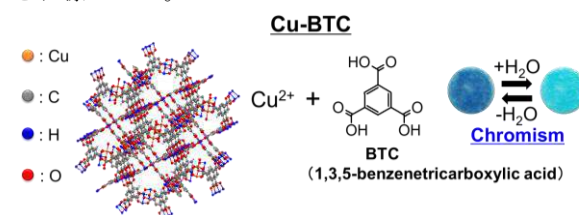


図 1. Cu-BTC の構造および感湿剤の変色

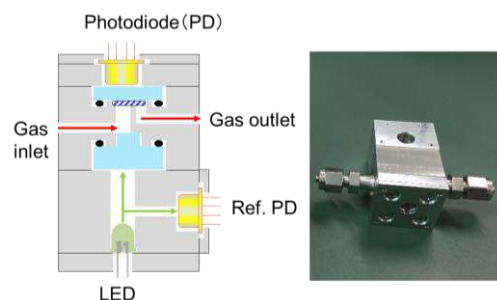


図 2. 水分計ユニット外観

* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部分析開発課

** 熊本大学 大学院先端科学研究部 基礎科学部門 化学分野



図 3. 既報試作機

H=150mm, W=480mm, D=330mm(水分計ユニットと表示器込)

3. 感湿剤の性能向上

3.1 性能向上の検討

感湿剤の性能向上方法として、MOF の合成法を見直し、その MOF 合成条件について種々検討した。各条件で製作した感湿剤に対し、3.2 の評価で得られた水分に対する応答強度を条件毎に比較した。

3.2 性能評価の方法

性能評価は、図 4 に示す評価ラインを使用して N₂ ベースの水分標準ガス(大陽日酸 JFP 製)を、水分を 0.1 ppb 以下に精製した N₂ ガス(ドライガス)にて希釈し、任意に調整した水分濃度の N₂ ガス(以下ウェットガス)を本微量水分計に導入することで実施した。比較対象の測定機器として、高額で筐体が大型だが、高感度かつ高速応答な水分計として知られる⁵⁾、キャビティリングダウン分光光度計(Cavity Ringdown Spectroscopy, 以下 CRDS)を使用した。本技術紹介では、応答速度評価、ステップ応答性評価および繰り返し応答性評価の結果について報告する。

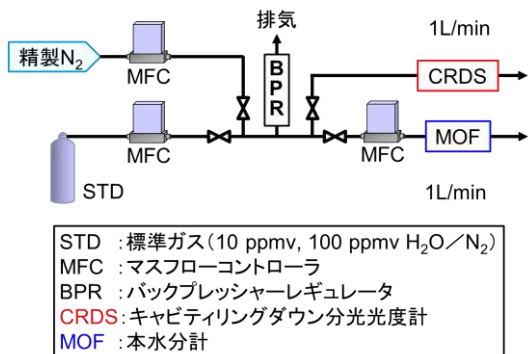


図 4. 評価ライン

4. 改良版試作機での検証

4.1 改良感湿剤の評価

種々検討した合成条件で製作した感湿剤(以下、改良品 1, 改良品 2)を用いて、水分濃度 10 ppm に対す

る応答強度を評価した結果を図 5 に示す。

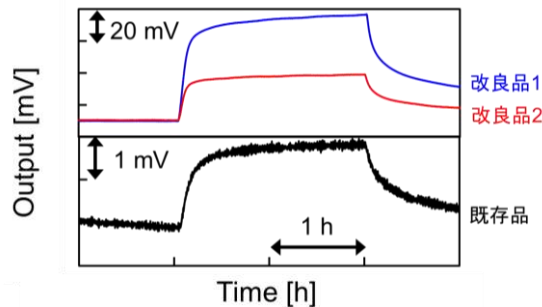


図 5. 各条件で合成した感湿剤の応答強度

改良品 1 と 2 共に、既報試作機の検出部として合成した際の感湿剤(既存品)と比べて 10 倍以上の強い水分応答が得られており、応答強度を鑑みると改良品 1 が特に良好である。応答強度と検出下限値は相関関係にあり、応答強度の向上により高感度な微量水分計を製作することが可能となる。改良品 1 と既存品で合成した感湿剤の結晶 SEM 画像を図 6 に示す。

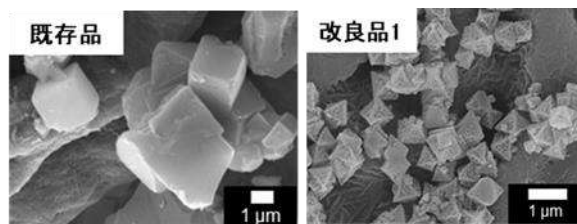


図 6. 既存品と改良品 1 の結晶 SEM 画像

既存品に比べ、改良品 1 の結晶は粒度が小さくかつ規則正しい結晶を形成している。また、図 5 にて改良品 1 が強い応答を示していたことについては、合成で得られた結晶が微細化したことで同一の感湿剤に対する結晶の表面積が増大し、水の吸着量と LED から照射された光の面積に対して透過する結晶の表面積が増大したことから、水分に対する Cu-BTC の変色がより高感度に検知可能となり、応答強度が大きく向上したと推察できる。この結果より、改良品 1 の合成条件が最適であると判断した。よって、改良品 1 を採用することで、既報試作機より高感度な微量水分計を提供することが可能となる。しかし、応答強度が増大することは、検出下限値の算出に必要なノイズも増大することに繋がるため、今後増大したノイズの低減策を微量水分計に組み込み、更なる感度向上に取り組む。

4.2 改良版試作機の製作と基礎評価

2 で記載した、既報試作機の課題について、利便性や可搬性を重視したパッケージを検討し、新たに試作機（以下、改良版試作機）を製作した。製作した微量水分計の外観を図 7 に示す。



図 7. 改良版試作機

(本体寸法：H=180mm, W=100mm, D=90mm
表示器寸法：H=50mm, W=90mm, D=100mm)

改良版試作機では、ユーザーが使用している微量水分計の代替機としても使用可能となるよう、本体部分と表示器とを分離し、微量水分計本体を既存設備に組み込みが簡便となる形状とした。また、ユーザーサイトへ容易に持ち込めるように、既報試作機と比較し表示器を含めても三分の一以下に小型化させた。図 7 の改良版試作機の検出部に 4.1 で採用した感湿剤（改良品 1）を使用して、水分に対する応答速度とステップ応答性、繰り返し応答性を評価した。

表 1 に、既報試作機と改良版試作機の性能比較として応答強度比、大きさ、応答速度と繰り返し応答性の評価結果を示す。

表 1. 既報試作機と改良版試作機の性能比較

	既報試作機	改良版試作機
応答強度比	1	10倍以上
分析計筐体の大きさ(mm)	H=150, W=480, D=330	本体 H=180, W=100, D=90 表示器 H=50, W=90, D=100
応答速度(90%応答時間)	CRDSと同等	CRDSと同等
変動係数	0.9	0.7 色付き：優位箇所

図 8 は 1 ppm の水分を含んだウェットガスを導入した際のピークの立ち上がり挙動を示したものである。

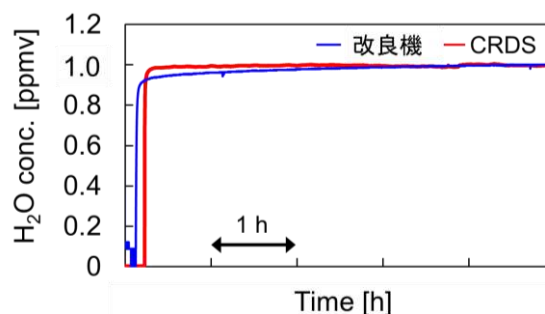
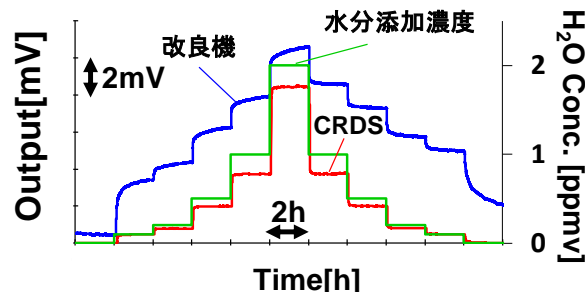


図 8. 改良版試作機の応答速度評価

改良版試作機はドライガスからウェットガスに切替えた後、水分の指示値が上昇し、切替え 10 分後にウェットガス濃度の 90%である 90%応答時間に到達し、90%応答時間の比較で CRDS と同等程度の応答速度が得られている。90%応答時間においては、既報試作機も CRDS と同程度の応答速度であったことから、微量の水分混入で影響を受けるようなプロセスであっても、本微量水分計は CRDS と同等の速度で水分が検知可能であるといえる。

図 9 はドライガスに対し、0.1~2 ppm までの水分濃度を添加し、ステップ応答性を評価した結果である。また、図 10 はドライガスと 0.1 ppm の水分を含んだウェットガスとを一定間隔で切り替えて導入し、繰



り返し応答性を評価した結果である。

図 9. 改良版試作機のステップ応答性評価

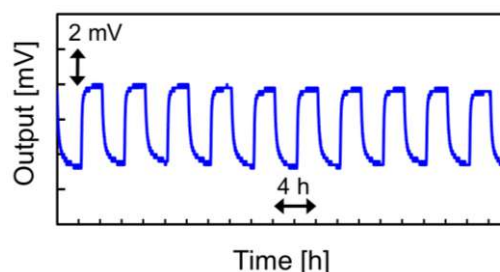


図 10. 改良版試作機の繰り返し応答性評価

図 9 より、ステップ応答性について改良版試作機は CRDS 同様、添加した水分濃度(右縦軸数値)に応じた応答強度が得られていることが分かる。また、

図 10 より、繰り返し応答性について改良版試作機は安定した応答が得られており、表 1 より既報試作機と比較し、得られた応答強度の変動係数が小さいことから、より精度良く微量水分を定量することが可能である。このことより、今回採用した高感度感湿剤が搭載された改良版試作機は微量水分分析において十分に実用性があることを確認できた。

5. まとめ

既報試作機に対し、感湿剤の合成条件と筐体を改良することで、表 1 に記載した通り、応答強度を 10 倍以上に向上させ、筐体を三分の一以下に小型化させた。また、変動係数を低減させることで、より精度よく微量水分を定量することが可能となった。

改良版試作機は、感度、応答速度に優れ、かつ安定した繰り返し応答性を有した微量水分計であることが確認され、特に応答速度は、CRDS と同等程度に高速であり、微量の水分濃度管理を要する場合にも適用可能である。今後は、改良版試作機をフィールド試験にて評価し、市場投入に向けた準備を進めるとともに、感度向上させた改良機の開発に取り組む。

参考文献

- 1) 小林芳彦, 万行大貴, 小野宏之, 池田拓也, 池永和正, 松本功, 杉原健一, 渋谷和信. 有機金属気相成長法による GaN 系化合物半導体成長に対する NH₃ ガス中の水分の影響. 大陽日酸技報, 2007, 26.
- 2) Shin-Ichi Ohira, Yusuke Miki, Toru Matsuzaki, Nao Nakamura, Yuki Sato, Yasuo Hirose, Kei Toda. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 886, 188-193.
- 3) Shin-Ichi Ohira, Nao Nakamura, Masaaki Endo, Yusuke Miki, Yasuo Hirose, Kei Toda. *Analytical Sciences*, 2018, Vol.34,495-500
- 4) 遠藤仁晃, 三木雄輔, 中村奈央, 大平慎一, 広瀬泰夫, 戸田敬. 大陽日酸技報 2017 No.36 金属有機構造体を利用した微量水分計の開発
- 5) 天野みなみ. 産総研計量標準報告, 2012, Vol. 8, 311-331



カスケード型凝縮器における N₂O の濃縮と蓄積 Concentration and Accumulation of Nitrous Oxide in a Cascade Condenser-Reboiler

高柳 翔太*
TAKAYANAGI Shota

江越 信明*
EGOSHI Nobuaki

1. はじめに

深冷空気分離装置 (ASU) の構成機器である主凝縮器では、蒸発する液体酸素中に原料空気中の揮発性の低い不純物 (CO₂, N₂O, CH₄ や C₂H₆ 等の炭化水素) が濃縮する。濃縮した可燃性の炭化水素が酸素と反応すると、主凝縮器の材料であるアルミニウムの燃焼を引き起こし、ASU 内部の圧力が急激に上昇する恐れがある。1997 年、流下液膜式主凝縮器 (DFR, 図 1) を用いた ASU で大規模な爆発事故が発生した¹⁾。DFR では液体酸素が蒸発通路の伝熱面を流下しながら蒸発するが、この事故は、閉塞性物質である N₂O により蒸発通路での流れが妨げられ不均一となり、一部の通路では液体酸素が完全に蒸発し、その中に含まれる可燃性炭化水素が過度に濃縮したために生じたと推察されている。またその後の N₂O 蓄積実験で、DFR は伝熱面に局所的な乾きが生じ、N₂O が蓄積しやすいことが報告されている²⁾。DFR を用いた ASU はこれらの知見を基に運用・管理がなされているが、伝熱面の乾きを防止するために大容量の循環ポンプの設置等が必要であり、これらのエネルギー削減が課題となっている。

一方、カスケード型凝縮器 (図 1) は、長年の実績により N₂O が蓄積しにくいことが確認されている。浸漬式凝縮器 (図 1) と同様に、液体酸素が自然循環で蒸発通路の伝熱面を上昇しながら蒸発する。そのため、DFR と比較して十分な液量が確保されることで、N₂O の蓄積が生じにくく、蓄積を防止するためのエネルギー削減が期待できる。しかし、上昇している蒸発流体を凝縮器側面から取り出すためのディストリビュータが流れに影響を及ぼすため、ディストリビュータ寸法や出口液面等に乾きを防止するための設計上の工夫が必要となっている。

本稿では、カスケード型凝縮器の安全な設計・運転を行うための基準策定を目的として、試験体を設計、製作し、熱交換における蒸発側の N₂O 挙動を測定した。また、濃縮と蓄積のダイナミックシミュレーションを行ったので報告する。

2. パイロットスケール装置による N₂O 蓄積

図 2 はパイロットスケール装置の概略を示したものである。装置は主にカスケード型凝縮器試験体：ブロック R63 (幅 250 mm, 積み高さ 426 mm, 長さ 4800 mm), 外筒 R64 (径 900 mm, 長さ 6690 mm)

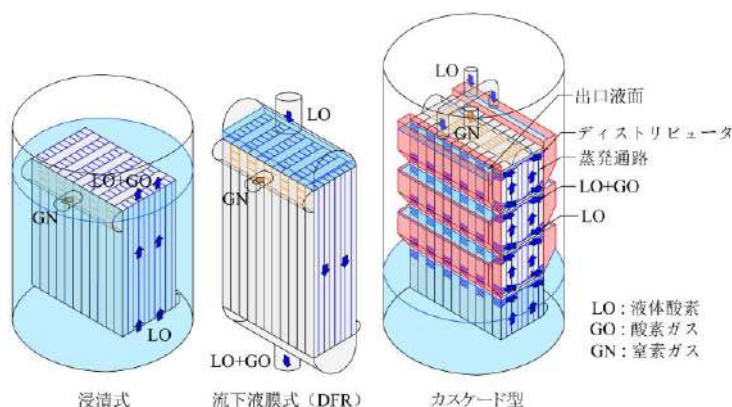


図 1 主凝縮器の概略

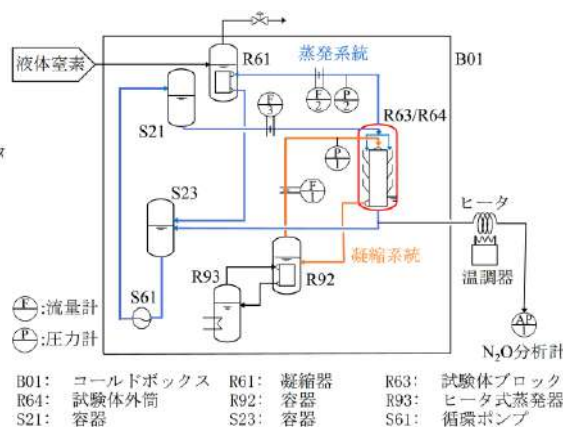


図 2 パイロットスケール装置の概略

* 技術開発ユニット つくば開発センター 深冷分離開発部

及び凝縮系統と蒸発系統から構成されている。凝縮系統では、ヒータ式蒸発器 R93 によって容器 R92(内容積 2.2 m³) の液体窒素を蒸発させ、発生した窒素ガス(加熱ガス)を試験体 R63 に供給する。蒸発系統では、容器 S23(内容積 0.8 m³) の液体窒素をポンプ S61 で容器 S21(内容積 1.3 m³) に汲み上げて、液ヘッドにより試験体 R64 に供給する。

実験条件は、表 1 に示す範囲で行った。試験体 R64 での N₂O の濃縮度 ($x_{out,2}/x_{in,2}$) は、加熱ガス流量 (F-1) によって制御される蒸発流量 (F-2) 及び供給液体流量 (F-3) を変更することで調整した。溶解度比 (試験体出口の N₂O 濃度と溶解度³⁾ の比) は N₂O の初期濃度と蒸発系統の圧力 (P-2) を変更することで調整した。

N₂O 蓄積実験では、蒸発系統に N₂O を溶解させて液循環運転を行い、N₂O 濃度を一定にした後、試験体 R63 に加熱ガスを供給して熱交換を開始し、試験体 R64 の出口 N₂O 濃度 (AP-1) を追跡した。N₂O の分析系統は、シーヒータを巻き付けたコイル部、ヒータの温調器及び N₂O 分析計 (日本サーモ, MODEL461) から構成されており、試験体 R64 の出口から一部の液体窒素を連続的に抜き出し、コイル部で瞬時に蒸発させて N₂O 分析計に供給した。

3. シミュレーションモデル

実験結果の妥当性を検証するために、表 2 に示すカスケード型凝縮器の N₂O 蓄積モデルを用いて、実験系統全体のダイナミックシミュレーションを行った。蓄積モデルは主に、試験体 R64 の物質収支と熱収支、蓄積速度式 (7) からなり、蓄積は溶解度比 ($x_{out,2}/x_s$) と蓄積限界比 r_{limit} との差を推進力として速度係数 K で生じるとした。シミュレーションには gPROMS ModelBuilder® (シーメンス PSE 社) を使用した。gPROMS ModelBuilder®は、モデル化された各機器 (MODEL) をポートにより接続し、プロセス全体を計算するプロセスシミュレーターで、MODEL はユーザー自身が作成できる。

4. N₂O 蓄積評価

4.1 実験結果

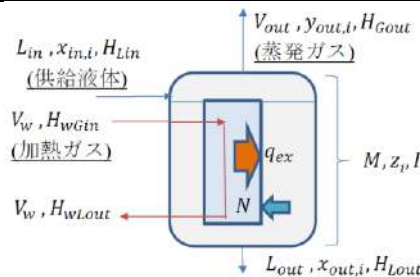
図 3, 図 4 は測定した N₂O 濃度の時間変化を示したものである。左縦軸は N₂O 濃度で右縦軸は蒸発流量、横軸は測定時間である。青線は出口 N₂O 濃度、橙線は蒸発流量を示し、それぞれの実線が実測値、破線がシミュレーションによる計算値である。また、緑破線は試験体 R64 の入口 N₂O 濃度の計算値であ

表 1 実験条件

F-1 加熱ガス流量	[Nm ³ /h]	916 ~ 1711
F-3 供給液体流量	[Nm ³ /h]	1520 ~ 2397
溶解度比 ($x_{out,2}/x_s$)	[-]	0.08 ~ 0.96

表 2 シミュレーションモデルの基礎式

基礎式	
物質収支	$\frac{dM}{dt} = L_{in} - V_{out} - L_{out} - N$ (1)
成分収支	$\frac{dMz_i}{dt} = L_{in}x_{in,i} - V_{out}y_{out,i} - L_{out}x_{out,i} - N$ ($i = 1,2$) (2)
	$z_i = Ry_{out,i} + (1 - R)x_{out,i}$ (3)
熱収支	$\frac{dI}{dt} = L_{in}H_{in} - V_{out}H_{Gout} - L_{out}H_{Lout} + q_{ex} + q_{leak}$ (4)
蒸発量	$q_{ex} = V_{out}(H_{Gout} - H_{Lout}) = V_w(H_{wGin} - H_{wLout})$ (5)
蒸発組成	$y_{out,1} = 1 \quad y_{out,2} = 0$ (6)
蓄積速度	$N = KACx_s \left(\frac{x_{out,2}}{x_s} - r_{limit} \right)$ (7)



る。

液循環運転で N₂O 濃度が安定したことを確認後、熱交換を開始すると、液体窒素の一部が蒸発し (右縦軸)、揮発性の極めて低い N₂O は液 (出口) 側に濃縮し、それに伴い入口 N₂O 濃度は減少する。

図 3 では、熱交換開始後、N₂O 濃度が 90ppm から 120ppm まで上昇し一定値となった。これは蒸発系統の液体窒素に溶解している N₂O の総量が変化しておらず、試験体に N₂O が蓄積していないことを示しており、計算値と一致した。

図 4 は、圧力を下げて、より溶解度が低い条件で同様の実験を行った結果である。N₂O 濃度が 80ppm で安定後、熱交換を開始すると出口 N₂O 濃度が 108ppm まで上昇し、その後減少した (図中の点線は蓄積が無いとした場合の計算値)。これは試験体に N₂O が析出、蓄積することで、溶解している N₂O の総量が減少したためであると考えられる。

また、N₂O 濃度が減少後 98ppm で安定し、この濃度以下で蓄積が進まなかったことがわかった。この結果より、蓄積速度式の K と r_{limit} が得られ、本モデルにより N₂O の蓄積挙動を再現できることを確認し

た。本条件では 56 g の蓄積が生じたことが推算された（全伝熱面に均一に蓄積すると厚さ 0.16 μm ）。なお、図 4 において溶解度（113ppm）より低い濃度で蓄積が生じているのは、実際の伝熱面での N_2O 濃度が試験体出口よりも高いためと考えられる。

4.2 考察

図 3 と図 4 を比較すると、図 4 の方が N_2O 濃度が低いにも関わらず蓄積が起こっている。これは、より圧力の低い図 4 の条件では N_2O 溶解度が小さいためと考えられる。そこで、蓄積が起こる条件を調べるために、図 5 に縦軸を溶解度比として全データをプロットした。また、図には蒸発通路へ入る液流量と蒸発量の比である循環倍率（小さいほど蒸発通路内での N_2O の濃縮度が高い⁴⁾）も示した。

図 5 から、蓄積は溶解度比が最も大きい run5 で生じていることがわかった。一方、溶解度比 0.84 (run4) では蓄積は起こらず、また溶解度比が 0.76 と若干小さいが循環倍率が 3 倍と小さな条件 (run6) でも蓄積は生じなかった。なお、DFR では溶解度比 0.001 で蓄積が生じることが報告されている²⁾。

以上の結果から、カスケード型凝縮器を用いた空気分離装置の N_2O 蓄積を防止するための N_2O 濃度管理値及び循環倍率の設計基準を得た。

5. おわりに

ASU の安全な設計・運転を行うため、カスケード型凝縮器での N_2O の濃縮・蓄積挙動を調べた。その結果、蓄積が生じる濃度は DFR よりも高く、運転時に許容できる最大濃度が溶解度と同程度として定められた浸漬式凝縮器と同様の濃度管理値で運用できることがわかった。また、設計での循環倍率の基準値策定にあたっての重要な知見を得ることができた。これらの結果から、蓄積を防止するための大容量の循環ポンプが不要となり、ASU への入熱量が減少することで液製品収率が改善され、エネルギー削減が期待できる。

当社は、今回紹介した安全及び最適化のための凝縮器の設計技術を駆使して、多様化する市場ニーズに応じて、コンパクトで省エネルギー、かつ安全な ASU を提案可能である。

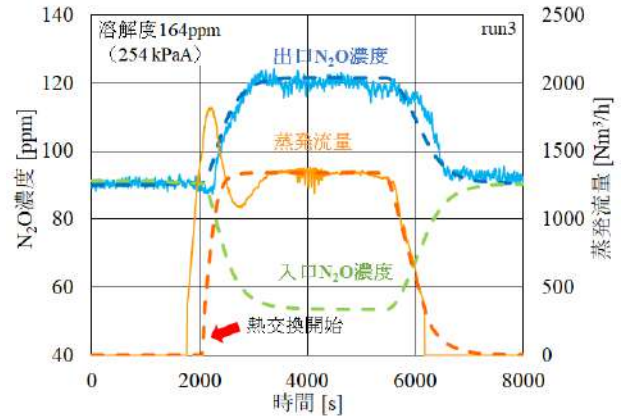


図 3 N_2O 挙動（蓄積なし）

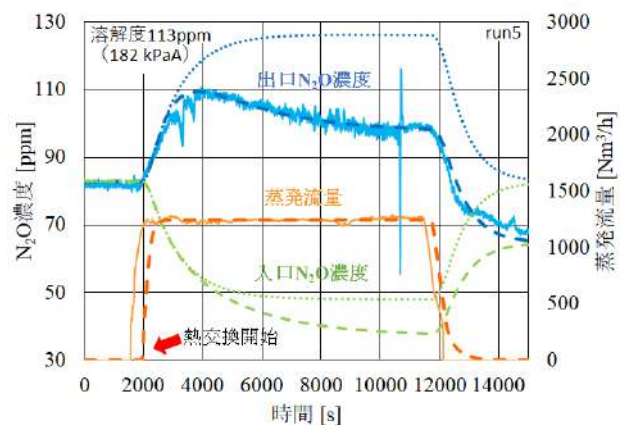


図 4 N_2O 挙動（蓄積あり）

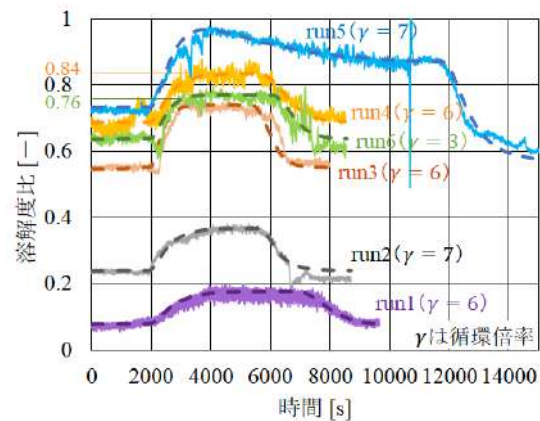


図 5 N_2O 挙動の比較

使用記号

A	有効幾何伝面	[m ²]
C	モル密度	[mol/m ³]
H	モルエンタルピー	[kJ/mol]
I	総エンタルピー	[kJ]
K	速度係数	[m/s]
L	液流量	[mol/s]
M	総物質質量	[mol]
N	蓄積量	[mol/s]
q_{ex}	交換熱量	[kW]
q_{leak}	侵入熱	[kW]
R	ガス化率	[-]
r_{limit}	蓄積限界比	[-]
t	時間	[s]
V	蒸気流量	[mol/s]
x	液組成	[-]
y	蒸気組成	[-]
z	(3)式で定義	[-]
γ	循環倍率	[-]
添字		
G	蒸気	
i	i 番の成分	
1	窒素	
2	N ₂ O	
in	入口	
L	液	
out	出口	
s	N ₂ O 溶解度	
w	加熱ガス側	

参考文献

- 1) Van Hardeveld R. M., M. J. Groeneveld, J. -Y. Lehman, D. C. Bull; "Investigation of an air separation unit explosion," *J. Loss prev. Process Lind*, 2001, 14, p167-180.
- 2) Houghton P. A., S. Sunder, A. O. Weist, T. P. Trexler; "Trace Component Accumulation in Downflow Reboilers," *Cryogenic Process Safety and Contaminations*, proceedings of 12th Intersociety Cryogenic Symposium, AIChE 2000 Spring meeting, Atlanta, 2000, p26-33.
- 3) Miller E.J., S.R.Auvil, N.F.Gates, G.M.Gates; "The Solubility of Nitrous Oxide As a Pure Solute and in Mixtures with Carbon Dioxide in Air Separation Liquids," *Cryogenic Process Safety and Contaminations*, proceedings of 12th Intersociety Cryogenic Symposium, AIChE 2000 Spring meeting, Atlanta, 2000, p18-25.
- 4) JIMGA; 空気分離装置におけるリボイラ/コンデンサの安全な運転管理指針, 改定第2版, JIMGA, 2014.



CF₄ 蒸留法による炭素-13 同位体濃縮プロセス

Carbon-13 isotope enrichment process by CF₄ distillation

櫻井 勇斗*

SAKURAI Hayato

五十嵐 健大*

IGARASHI Takehiro

神邊 貴史**

KAMBE Takashi

1. はじめに

炭素安定同位体 ¹³C は、自然界に 1%程度存在し、胃がんなどの原因となる *Helicobacter pylori* の非侵襲的検査法である尿素呼気検査の診断薬原料として利用されている¹⁾。検査の需要はアジア圏で拡大しており、市場規模は数十億円になると言われている。

当社は長年に渡り培ってきた深冷空気分離技術を応用した、世界初の酸素蒸留法による酸素安定同位体の分離技術を開発し、3 基の製造プラントを保有している^{2,3,4)}。当社は国内最大の安定同位体サプライヤーであり、自社で製造する同位体核種の拡充を図るために、この技術を ¹³C 分離に適用した製造プラントの検討を行った。

¹³C の分離方法で既に実用化されているものの一つに一酸化炭素蒸留法（以下、CO 蒸留法）がある。ただし、CO は可燃性・毒性があり、安全対策や法対応のため設備コストが大きくなる。そこで、不活性ガスによる ¹³C の分離方法として、四フッ化炭素蒸留法（以下、CF₄ 蒸留法）を検討した。

本報では、¹³C 分離性能評価のための CF₄ 蒸留試験を実施し、濃縮プロセスの設計を行ったので報告する。

2. 炭素同位体 ¹³C 蒸留分離技術

¹³C 分離方法には、CO 蒸留法の他に過去に実用化されたものにメタン蒸留法（以下、CH₄ 蒸留法）がある（Table 1）。

CO 蒸留法は他の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、可燃性・毒性といったデメリットがある。CH₄ 蒸留法については毒性はないが、可燃性ガスであるため同様の安全対策が必要となる。一方で CF₄ 蒸留法の場合、CF₄ が不活性なガスであり、他の方法と比較して安全性が高いプラントを低コストで実現可能と考えられる。しかし、分離係数のデータが乏しく、CF₄ 90 K 下での実験

データのみ入手可能であったため、実運転圧力下における蒸留試験を実施し、分離係数を取得した。

Table 1 Comparison of ¹³C separation method by isotope distillation

Material	CO	CH ₄	CF ₄
Standard boiling point	82 K	112 K	145 K
Separation factor	1.0068 at 82 K ⁵⁾ (¹² C ¹⁶ O- ¹³ C ¹⁶ O)	1.0028 at 118 K ⁶⁾ (¹² CH ₄ - ¹³ CH ₄)	1.0045 at 90 K ⁷⁾ (¹³ CF ₄ - ¹² CF ₄)
Handling	Flammable Toxic	Flammable	Inert
*GWP	-	25	7,390

*GWP: Global Warming Potential

3. 蒸留試験

蒸留試験は当社保有の蒸留試験設備にて行った。真空断熱容器内に蒸留塔・リボイラ・コンデンサを有する設備でありフロー図を Fig. 1 に示す。原料は大陽日酸 JFP 社製高純度 CF₄ ガスを用いた。CF₄ をコンデンサで液化させリボイラに貯留後、塔頂圧力を 20 kPaG に設定して全還流運転を行った。リボイラ熱源には電気ヒータ、コンデンサ寒冷源には液化窒素を使用した。塔頂と塔底の ¹³C 濃度が一定となるまで、実験開始後 6~12 時間の間隔で塔頂と塔底からガスサンプリングを行い、質量分析計により同位体組成を測定した。

Figure 2 に実験で得られた ¹³CF₄ の塔底と塔頂の濃度変化を示す。時間 0 h におけるプロットは事前に質量分析計により高純度 CF₄ ガスの同位体組成を測定した結果である。塔内の濃度分布は凡そ 24 時間で定常状態に達し、塔頂の ¹³CF₄ 濃度は 1.0~1.1%と

* 技術開発ユニット つくば開発センター 深冷分離開発部 SI 開発課

** 技術開発ユニット つくば開発センター

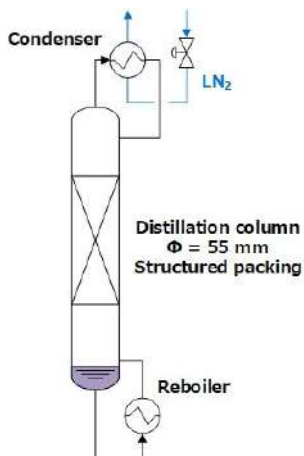


Fig. 1 Flowsheet of CF₄ distillation test

なった。使用した規則充填物の空気系における理論段相当高さの実績をもとに計算上の分離係数を算出したところ、 $\alpha(^{13}\text{CF}_4/^{12}\text{CF}_4) = 1.0047$ であった。COの分離係数より小さいものの、十分に分離可能な値と判断し、上記結果をもとにCF₄同位体2成分系蒸留計算プログラムを構築した。

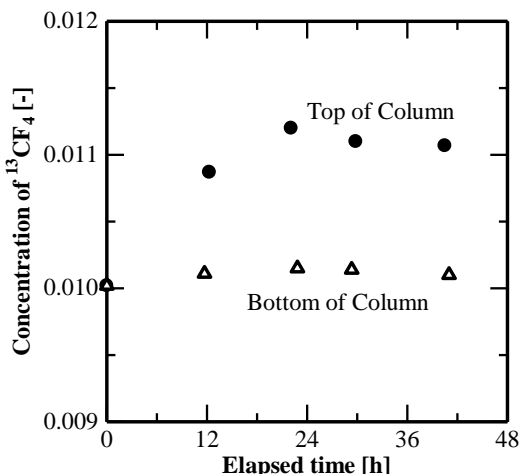


Fig. 2 Transition of ¹³CF₄ enrichment

4. プロセスの基本設計

4.1 プロセス計算

CF₄同位体2成分系蒸留計算プログラムを用いて¹³C濃縮プロセスを検討した。原料CF₄ガス流量を4Nm³/h、製品仕様は同位体濃度>99 atom%¹³C・生産量200kg/y¹³Cとした。製品同位体濃度は一般流通している¹³C製品と同様の仕様である。蒸留塔1本あたりの高さは、酸素安定同位体製造プラントの実績をもとに決定した。

同位体蒸留分離プラントにおいて、濃縮対象の同位体天然存在比が小さい場合、原料フィードの量とほぼ同量の排ガスが発生する。Table 1に示した通りCF₄はGWP値の大きなガスであり、排出は好ましく

ない。そのため、原料フィード量を小さくするために回収部を設け、¹³C収率90%のプロセスとした。仮に回収部を設けずに¹³C収率30%のプロセスとした場合には原料・排ガス量はいずれも約3倍になる。

計算の結果、回収部と濃縮部合計で蒸留塔17本からなる蒸留プロセスとなった。Figure 3に蒸留塔内の同位体組成分布を示す。高収率プロセスとしているため、第1塔の¹²CF₄濃度は約99.9%となっている。必要に応じて、小塔径の蒸留塔を追加することで¹²C製品(¹²C>99.998%)の製造も可能である。

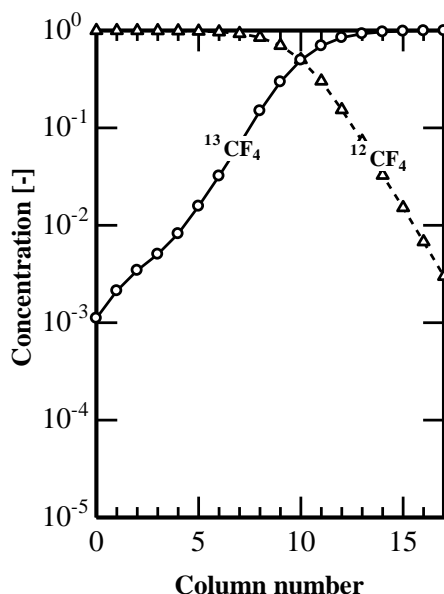


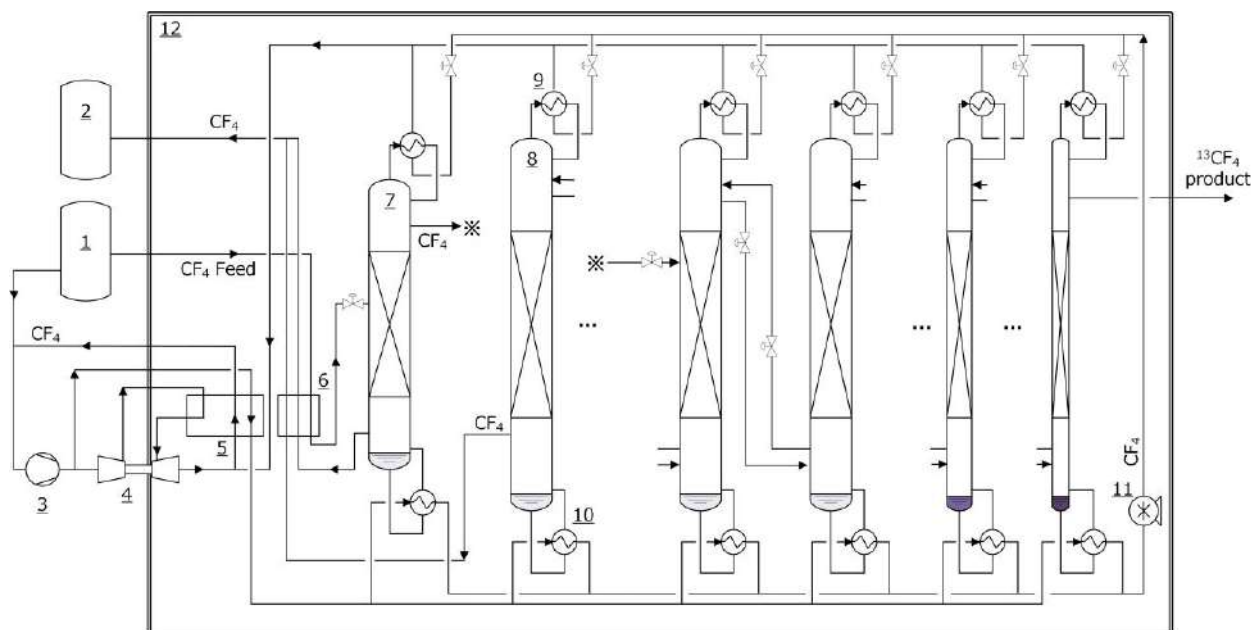
Fig. 3 Concentration profile of isotopic carbon tetrafluoride

4.2 プロセス仕様

上記の基本設計に基づき検討したCF₄蒸留による¹³C製造プラントフローの一例をFig.4に示す。基本的な構成は、酸素安定同位体製造プラントと同様である³⁾。異なる点として、N₂とCF₄の沸点が大きく異なるため、循環系統の流体をN₂ではなくCF₄としている。この循環系統はリークタイトな圧縮機を選定する必要がある。また、超高純度CF₄蒸留塔は供給ガス純度に応じた設計を要する。なお、製品形態は¹³CF₄ガスとなるが、ガス種を変換する設備の導入により、例えば、現状の¹³Cの主要な供給形態である¹³COガスでの提供も可能である。

4.3 プロセスのポイント

本プロセスの実現にあたり、同位体製造プラントから排出される排CF₄ガスを大気に放出しないことが必要である。既に述べたようにCF₄のGWP値が大きいためである。この排CF₄ガスは同位体組成が天然存在比と異なるものの、超高純度のCF₄ガスで



- | | | |
|--|--|--|
| 1 : CF ₄ feed tank | 2 : CF ₄ reserver tank | 3 : CF ₄ recycle compressor |
| 4 : Expantion turbine | 5 : Heat exchanger 1 | 6 : Heat exchanger 2 |
| 7 : Ultra pure CF ₄ distillation column | 8 : CF ₄ isotope distillation columns | 9 : Condensers |
| 10 : Reboilers | 11 : Liquid CF ₄ pump | 12 : Cold box |

Fig. 4 Flowsheet of CF₄ isotope distillation unit

あり、半導体産業向けの利用が可能と考えられる。例えば、既存の CF₄ 製造設備に隣接する形で本プラントを設置することが考えられる (Fig.4 では一例として CF₄ ガスの供給源と回収先をいずれもタンクとして図示)。その場合、既設備から供給される CF₄ ガスを原料として精製・同位体濃縮し、排ガスは純度が高められた状態で製造設備側に返送する形態を取ることができる。また、もう一つの CF₄ ガスを排出しない方策として、運転コストの増加が伴うが、CF₄ ガスをリサイクルする方法がある。排 CF₄ ガスは ¹³C 濃度が低下しているため、そのまま再度フィードすることはできないが、別のカーボンソースと同位体交換反応をさせることで CF₄ ガス中の ¹³C 濃度を天然存在比と同程度に戻すことで再度原料としての利用が可能となる。上記の方法は開発を実施し特許出願中である⁸⁾。

5. おわりに

CF₄ 蒸留法による炭素安定同位体 ¹³C 濃縮プロセスを考案し検討した⁹⁾。CF₄ 蒸留試験を実施し、取得したデータより CF₄ 同位体の分離係数を算出した。この結果をもとに蒸留プロセス計算を実施し、商業装置規模の安全性の高い ¹³C 濃縮プロセスの基本設計を完了した。

当社は国内最大の安定同位体メーカーであり、取り扱う同位体核種のラインナップ拡充及びより安価な安定同位体の供給実現に向けて取り組んでいる。今後も本報で紹介したような新たな同位体分離プロセスの開発を進める所存である。

参考文献

- 1) 加藤智恵子, 杉山敏郎, *Helicobacter pylori* の感染診断と除菌判定, 日消誌, 2015, 112, 994-999.
- 2) 木原均, 神辺貴史, 林田茂, 川上浩. 酸素同位体 ¹⁸O 分離装置-プロセスの開発-. 大陽日酸技報, 2004, 23, p14-19.
- 3) 神辺貴史, 木原均, 林田茂, 川上浩. 酸素同位体 ¹⁸O 分離装置-商業化実証装置の開発-. 大陽日酸技報, 2004, 23, p20-25.
- 4) 石井政輝, 木原均. PET ガン診断薬原料「水-¹⁸O」製造プラント 3 号機. 大陽日酸技報, 2016, 35, p13-14.
- 5) T. F. Johns In: *Proc. Int. Symp. Isotope Separation*, Amsterdam, North-Holland Pub. Co., 1958, 74.
- 6) K. Haga, H. Soh, In: *5th Int. Symp. on the Synthesis and Application of Isotopes and isotopically labelled compounds.*, Strasbourg, France, June 20-24, 1994, PA 026, 144.
- 7) V. I. Ustinov, M. V. Petropavlov: Isotope effect in the vapour pressure of Carbon Tetrafluoride, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1973, 47(12), p1697-1699.
- 8) 大陽日酸株式会社, 安定同位体濃縮装置及び安定同位体の濃縮方法, 特開 2022-100535 (出願中)
- 9) 大陽日酸株式会社, 炭素安定同位体濃縮方法, 特開 2022-038037



重水素化芳香族化合物のフロー式合成法の開発

Development of flow synthesis method for deuterated aromatic compounds

染谷 巧*

SOMEYA Takumi

並木 航太*

NAMIKI Kota

1. はじめに

有機 EL デバイスは自発光で薄型・軽量といった優れた特長を有し、テレビやスマートフォンのディスプレイなど多岐に渡り普及している。

当社では 2007 年から、重水素化による性能向上を目指し、有機 EL 材料向け芳香族化合物の重水素化技術の開発を行っており、重水素化有機 EL 材料がデバイスの発光効率や耐久性を向上させること報告してきた¹⁾。近年では有機 EL パネルメーカーから重水素化有機 EL 材料が実装された製品が発売され、重水素化によって機能や耐久性を向上させることが一般的となってきた。

これに対し当社の重水素化化合物の製造能力では受託合成への対応として月産でグラム単位程度の小規模で、かつ安価に製造することが困難であった。

そこで製造能力の増大や反応効率の向上に向けた反応プロセス開発として、フロー式合成法を活用した重水素化芳香族化合物の合成法を開発したので報告する。

2. 重水素化芳香族化合物の合成方法

2.1 従来の合成方法

重水素化芳香族化合物の合成法として重水 (D₂O) と目的化合物の非標識体を原料とし、高温高压条件下で H-D 交換反応させる手法が用いられ、その多くは高压反応容器で行われる。この合成法はバッチ式であるため、容器サイズにより製造スケールに制約があること、加熱昇温・冷却の時間や反応前後の作業時間が長いなどの問題点があった。

2.2 マイクロ波とフロー反応を用いる本合成方法

一方で当社はマイクロ波を用いる重水素化芳香族化合物の合成法開発に取り組んできた。マイクロ波

を反応の加熱源として使用すると、水のような双極子モーメントを有する物質分子の振動・回転運動により熱が発生するため、内容物を直接的かつ高速に均一加熱することが可能である。そのため、マイクロ波を用いる合成法は加熱反応効率の向上が期待される²⁾。当社ではこれまで、バッチ式マイクロ波照射装置を用いた重水素化芳香族化合物の合成実績・知見を多数保有している^{3,4)}。

合わせて当社はスケールアップが容易であるフロー式合成法の知見も多数保有しており、ガス製造工場へのフロー式合成設備の導入実績も有している。フロー式合成法は原料化合物を連続的に混合場へ供給して混合し、後続の反応場で化学反応を完結させる合成法で、バッチ式合成法を上回る生産効率が期待されている方法のひとつである。その他利点として極端な反応条件 (高温・高压条件) を設定し易いこと、熱的な効率に優れること、設備を自動化しやすいこと、製造の停止ならびに再開が容易であること、万が一、事故・災害が発生しても規模を小さく抑えられることなども挙げられる⁵⁾。

そこでこれら 2 つの技術を元に、マイクロ波を用いる重水素化芳香族化合物の合成法のさらなるスケールアップ化に向け、フロー式マイクロ波照射装置を用いたプロセスを開発した。

3. 重水素化芳香族化合物のフロー式合成法

3.1 1-ナフトールの重水素化試験

今回開発した合成法の概要を図 1 に示す。本合成プロセスはガラス反応管を設置したフロー式マイクロ波照射装置と、原料基質を有機溶媒に溶かした反応液、D₂O、それらを供給する送液ポンプ、背圧弁、反応後の有機層と水層を分離して回収する液/液セパレーターで構成した。ガラス反応管の中には市販の白金担持アルミナ触媒を充填した。重水素化化合

* 技術開発ユニット つくば開発センター 化学合成開発部

物の合成は、反応液と D₂O を同時供給させて混合したものを、2 MPa の圧力をかけながらマイクロ波照射加熱をすることで行った。反応後の有機層と水槽は、室温まで冷却した後に液/液セパレーターを用いて分離し、目的重水素化合物の溶液と H₂O をそれぞれ回収した。

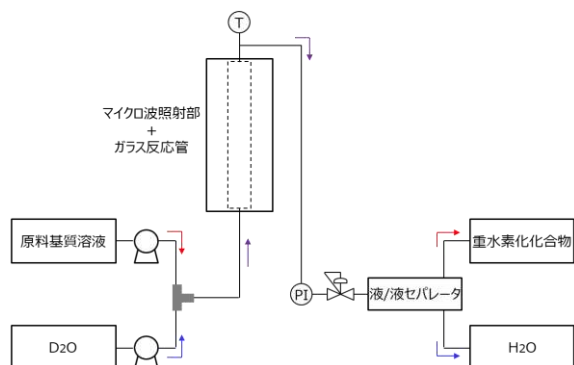


図 1. フロー式合成法の概要

1-ナフトールの H-D 交換反応をモデル反応としてフロー式とバッチ式の比較を行った。反応液には 1-ナフトールを酢酸エチルに溶かしたものを使用し、D₂O は 99.8atom%D のものを用いた。反応液は 1-ナフトール/酢酸エチル溶液を流量 0.55 g/min で、D₂O は 1-ナフトールに対する理論重水素化率（系内の理論的な重水素原子数を軽水素原子数と重水素原子数の和で割った値）が 81.2atom%D となるように、それぞれマイクロ波照射部に供給した。比較として、バッチ式マイクロ波照射装置を用いる 1-ナフトールの H-D 交換反応を行った。

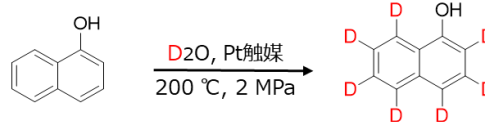
その結果、バッチ式マイクロ波照射装置を用いる反応系では、理論重水素化率に対する 1-ナフトールの重水素化反応効率が反応時間 10 分で 27%に留まったのに対し、フロー式マイクロ波照射装置を用いる反応系では滞留時間（フロー反応系での反応時間を示すマイクロ波の照射された触媒部での加熱時間）3 分で 91%の重水素化反応効率を示した。両反応系を時間当たりの重水素化反応効率で評価すると、フロー式マイクロ波照射装置を用いた反応系ではバッチ式の 10 倍以上の効率で H-D 交換反応が進行した。結果を表 1 に示す。

またフロー式マイクロ波照射装置は加熱効率も非常に高い。同等の流量で従来の管状炉を用いる加熱方式では内部温度が反応温度 200 °C に到達するまで 60 分程度必要であるのに対し、本装置ではわずか

90 秒で内部温度が 200 °C に到達し反応を開始させることができた。これによりマイクロ波を使用することで消費電力量を 30%削減できる試算となった。

これらの結果から、フロー式マイクロ波照射装置は重水素化芳香族化合物の合成において反応効率と加熱効率が非常に高く優れた反応系であることが示された。

表 1. マイクロ波照射装置を用いる 1-ナフトールの重水素化試験結果



1-ナフトール/酢酸エチル

1-ナフトール-d₇/酢酸エチル

マイクロ波照射方式	理論重水素化率 [atom%D]	反応時間 (滞留時間)	1-ナフトール-d ₇ 重水素化率 [atom%D]	重水素化反応効率 [%]	時間当たりの重水素化反応効率 [%/min.]
バッチ式	94.9	10 min.	26.2	27	2.7
フロー式	81.2	(3.3 min.)	74.1	91	28

1-ナフトール供給量：バッチ式：0.3 g、フロー式：0.55 g/min.
重水素化反応効率=1-ナフトール-d₇ 重水素化率/理論重水素化率×100

3.2 試験結果に基づく本合成法の展望

今回開発したフロー式合成法と従来のバッチ式合成法での製造工程の比較を図 2 に示す。フロー式合成法ではマイクロ波の高効率な加熱能力により反応部を迅速に昇温できる。また流路の表面積が大きいことによる高い冷却効率に伴い、反応後の液の短時間冷却が可能となる。加えてバッチ式合成法では反応終了後に固体触媒のろ過操作を都度実施する必要があるが、フロー式合成法はろ過操作の必要が無い。さらに液/液セパレーターを用いることで分液ロートなどを用いる分液工程も省くことができる。したがってフロー式合成法では原料の仕込みから精製工程までを一気通貫で行うことができ、工程時間の大きな削減が可能となった。

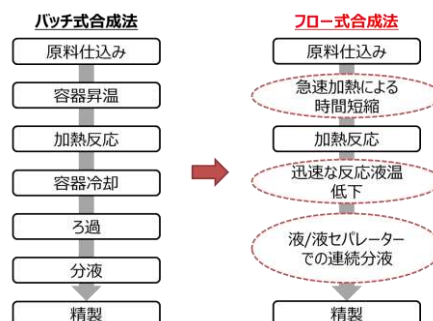


図 2. バッチ式合成法とフロー式合成法での製造工程の比較

また D₂O を重水素源とする H-D 交換反応では、高い重水素化率を有する重水素化芳香族化合物を合成する場合、1 回の H-D 交換反応で目的の重水素化率となる反応系よりも、段階的に H-D 交換反応をさせて目的重水素化率に到達させる反応系のほうが、高価な D₂O の使用量をより少なくできる。

今回開発したフロー式合成法は、図 3 に示すようにマイクロ波照射部を直列に増設することで、より高い重水素化率を 1 回のフローで処理する多段式の H-D 交換反応を設計することも可能である。当社では現状 2 台のフロー式マイクロ波照射装置を用いて多段の H-D 交換反応を行うことで、94.3atom%D の 1-ナフトール-*d*₇ が 1 kg/月で製造可能となっており、今後さらなるスケールアップ及び設備の自動化による低コスト化に向けて検討を進めていく。

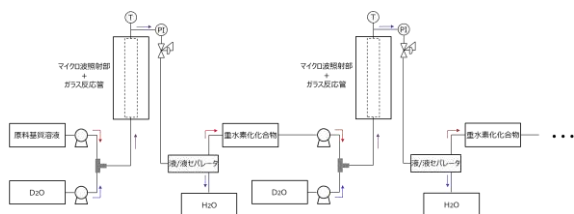


図 3. 連続多段式フロー式合成法

3.3 当社の化合物ラインナップ

著者らは、前述の 1-ナフトールの他に、アニリンやトルエン、2-ヒドロキシカルバゾール等も高効率で H-D 交換反応が進行することも既に確認している。本フロー合成法以外でこれまでに蓄積された知見により、カルバゾールや 8-キノリノール等、種々の芳香族化合物の重水素化体の合成対応も可能となる見込みである (図 4)。

さらにラインナップ製品以外でも原料の選定から反応パスの検討についても多くの知見を有しており、新規化合物のサンプル提供や、数十～百 kg/年スケールの量産化依頼にも随時対応可能と考えている。

その他にも当社は世界最大の安定同位体製造メーカーである米国 ISOTEC 社の国内総代理店として 3000 種以上の安定同位体商品の提供が可能である。

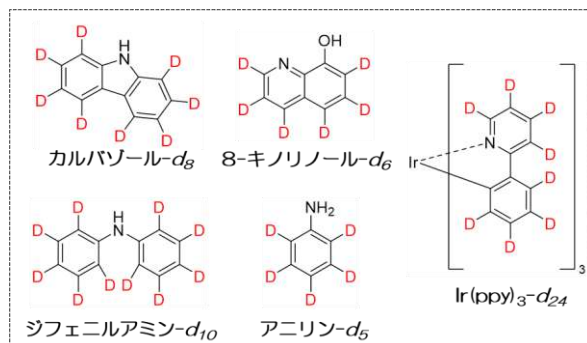


図 4. 重水素化芳香族化合物ラインナップの一例

4. まとめ

重水素化芳香族化合物の合成法の開発として、フロー式合成法の開発に着手した。フロー式マイクロ波照射装置を用いる合成法は従来手法よりも高い反応効率とスループットであることを確認した。

一方で従来の高圧反応容器やバッチ式マイクロ波照射装置を用いる反応系も、さらなる高圧条件下での反応が行える点や、少量の反応検討が簡便に実施できる点などのメリットを有する。したがって、今回新しく構築された技術を加えることで、適切な合成方法を駆使して需要に応じた重水素化芳香族化合物の量産化が可能となる。

参考文献

- 1) 杉山陽子, 下平晴記. 重水素化有機 EL 材料の合成と評価. 大陽日酸技報. No.32. 2013. p5-8
- 2) 柳田祥三, 松村竹子. 化学を変えるマイクロ波熱触媒. 第 1 版. 化学同人. 2004. p84
- 3) 日本特許
国立大学法人京都大学, 大陽日酸株式会社.
フェノール誘導体の製造方法. 特許第 6544595 号.
2019-07-17.
- 4) 日本特許
大陽日酸株式会社, 独立行政法人産業技術総合研究所.
重水素化された芳香環又は複素環を有する化合物の製造方法. 特許第 5464395 号. 2014-04-09.
- 5) 吉田潤一. フロー・マイクロ合成—基礎から実際の合成・製造まで—. 第 1 版. 化学同人. 2014. p288.



高炉シャフト予熱用高温ガス発生装置

Hot Gas Generator for Blast Furnace Shaft Pre-heating

山本康之*

YAMAMOTO Yasuyuki

山口雅志*

YAMAGUCHI Masashi

古山大誠*

FURUYAMA Taisei

1. はじめに

日本政府は 2050 年までにカーボンニュートラルを目指すことを宣言し、全ての業界で CO₂ 削減が求められている。2020 年度における国内鉄鋼業全体の CO₂ 排出量は 1.3 億トンと日本全体の 13% を占める。その中で鉄鋼生産の主流である高炉法が CO₂ 排出の大部分を占めており、CO₂ 削減が急務となっている。

高炉法においては、生産性向上と CO₂ 低減を目的として高効率化と原料・燃料面で多様な操業が可能な酸素高炉¹⁾が研究されている。酸素高炉は羽口から純酸素を吹き込んで操業する高炉であり、熱風を吹き込む通常高炉に比べ、羽口での燃焼効率が高いという特長がある。そのため微粉炭、天然ガスなどの吹き込み量を高めてコークス比を下げる事が可能となり、CO₂ 低減を図ることができる。また、純酸素を用いることで、吹き込みガス中に窒素が含まれないため、排ガス中の CO₂ 濃度が通常高炉と比べ高くなり、CO₂ の分離・回収が容易となる。

一方、炉内を流れるガス量が少なくなり高炉シャフト部での熱量不足が生じる。この熱量不足により原料鉱石の温度が低下し、還元が遅れることになる。シャフト部での熱量不足を補うため、高炉ガスを予

熱してシャフト部に吹き込む技術が欧州の ULCOS プロジェクト²⁾など国内外で研究されている。

当社では、これまでに培ってきた酸素燃焼技術を用いて高炉ガスを予熱する高温ガス発生装置を開発した。

2. 高温ガス発生装置の概要

図 1 に高温ガス発生装置の構造と外観を示す。本装置は、酸素バーナと予熱炉で構成され、酸素バーナにより燃料ガス（高炉ガス、コークス炉ガス、天然ガスなど）を酸素で燃焼させて得られる高温の燃焼ガスに、予熱炉内で 1 次希釈高炉ガス及び 2 次希釈高炉ガスを混合して、高温ガスを発生させる。高炉シャフト部に吹き込む高温ガスに酸素が含まれているとコークスを消耗するため、高温ガスは酸素を極低濃度に抑えることが要求される。本装置では、酸素バーナを用いて急速に燃焼させることにより残存酸素濃度を 0.1% 以下に抑えることが可能となった。

予熱炉の外周には炉体放熱を回収するための熱交換部を設け、2 次希釈高炉ガスは予熱されて予熱炉内に吹き込まれる。そのため炉体熱損失が少なく、効率よく高温ガスを発生させることができる。酸素

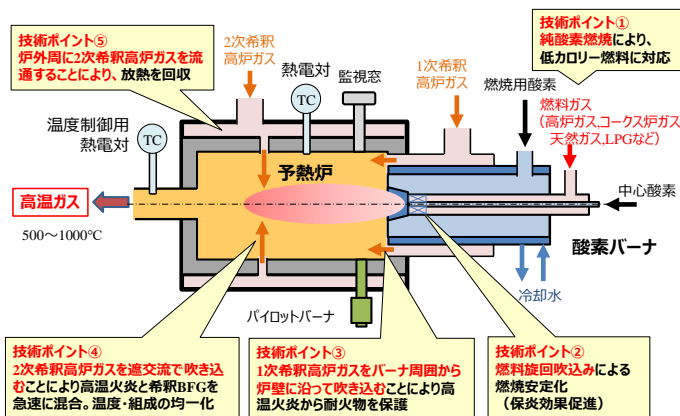


図 1 高温ガス発生装置の構造と外観

* 技術開発ユニット 山梨ソリューションセンター 酸素燃焼開発部

バーナは保炎性が高く、発熱量の低い燃料を使用することが可能である。また、天然ガス、LPG などの一般的な燃料を使用でき、広範囲の燃料種に対応可能である。

本装置は、予熱炉出口に温度制御用熱電対を設け、酸素バーナの燃焼量を調節することにより、自動的に温度調整が可能である。

3. 高温ガス発生装置の性能評価

開発した高温ガス発生装置（高温ガス発生量 250Nm³/h 規模、高温ガス温度 800℃）において、燃料ガスの発熱量と水素濃度を変えて、安定燃焼範囲を評価した。安定燃焼は、温度変動がなく予熱炉出口ガス中の残存酸素濃度が 0.1%以下となる条件とした。

図 2 及び図 3 に圧力 0.15MPa、0.30MPa の結果をそれぞれ示す。なお、装置は同じものを使用した。本装置では、燃料中に水素を含まない場合、圧力 0.15MPa では発熱量 3.8MJ/Nm³ まで安定して燃焼する結果を得た。また燃焼速度の速い水素の濃度が高くなるにしたがってより低い発熱量の燃料でも安定燃焼することが確認できた。圧力を 0.30MPa に上げた場合、より低い発熱量側まで安定燃焼範囲が広が

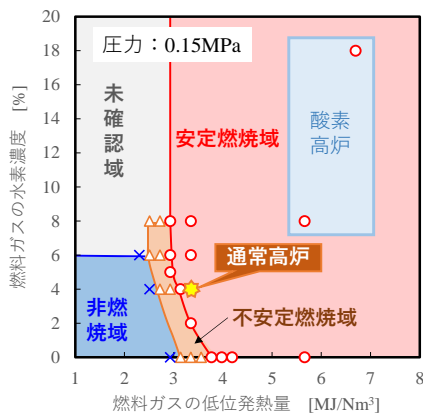


図 2 圧力 0.15MPa での安定燃焼領域

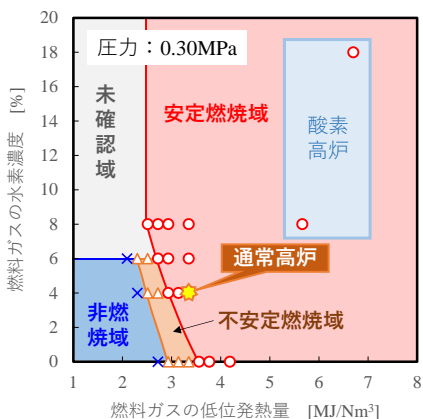


図 3 圧力 0.30MPa での安定燃焼領域

ることが分かった。

本評価試験の結果から、図中に示す酸素高炉と通常高炉の高炉ガスの条件で安定燃焼することが確認できた。

4. CFD 解析による設計

当社では、試験装置から得られたデータをもとに CFD 解析モデルを構築し、各種スケールの高温ガス発生装置の設計技術を開発した。

図 4 に高温ガス発生量 12500Nm³/h 規模の装置について CFD 解析を行った結果を示す。本結果から装置出口で均一温度で残存酸素が低くなっていることが確認でき、バーナ及び予熱炉の構造が適正化できていることが分かる。

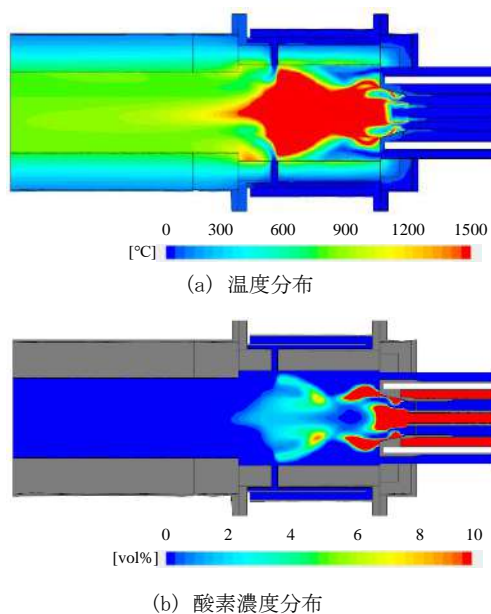


図 4 CFD 解析結果（高温ガス 12500Nm³/h）

5. まとめ

開発した高温ガス発生装置は、広範囲の発熱量及び水素濃度の燃料が使用でき、また高温ガスの温度及び流量を任意に調整が可能である。本装置を用いることにより高炉の操業状態に合わせてシャフト部の温度調整が可能となる。今後、シャフト予熱が必要となる酸素高炉などの革新的高炉への実機展開を図り CO₂ 排出削減に貢献していく。

参考文献

- 1) 高橋功一, 野内泰平, 佐藤道貴, 有山達郎. 製鉄工程におけるエネルギー消費削減を目指した酸素高炉の展開. 鉄と鋼, 2016, 102 (7), p1-10.
- 2) Jun Zhao, Haibin Zuo, et al. Review of green and low-carbon ironmaking technology. Ironmaking & Steelmaking, 2020, 47, p296-306



リモート支援システムの構築 Construction of Remote Support System

1. はじめに

空気分離装置の納入にあたっては、建設後に試運転を行い、要求性能が満たされた後、引渡しとなる。試運転は、装置を構成する各機器メーカー（ベンダ）から派遣されたスーパーバイザ（SV）立ち会いの下、実施しているが、以下の事情により、SVの立ち会いの調整が困難となっている。

- ・試運転工程の急な変更
- ・コロナ禍における移動制限（国内外）
- ・試運転作業者の不足

一方、顧客への装置引渡し期日（納期）は厳守する必要がある。そこで、SVの現地での立ち会いを極力少なくする方法として、「リモート支援システム」を考案した。本システムによれば、空気分離装置の稼働状況や操作を司る制御装置（DCS）を、遠隔で監視・操作することが可能になった。

2. 考察ポイント

本システムの考案にあたっては、空気分離装置の試運転環境に合わせ、以下をポイントとした。

- ・各社 DCS に対応したシステムであること
空気分離装置に採用する DCS は、客先の要望により様々であり、決まったベンダ・型式とは出来ないため。
- ・短納期・低コストであること
パソコンの汎用 OS（Windows 等）の標準機能や汎用アプリケーションソフトを活用。
- ・DCS パソコンの仕様を変更しないこと
各 DCS ベンダの DCS パソコンに、指定外のアプリケーションソフトをインストールすると、メーカー保証外となるため。
- ・通信接続の設定が容易であること
通信接続の不慣れな試運転作業業者でも設定できるようにするため。
- ・セキュリティ対策が万全であること
リモート接続となるため、不正アクセスを防止するためのセキュリティ設定が必要である。

3. 本リモートシステムの特長

上記の考案ポイントを踏まえ、図 1 に示すリモート支援システムを考案した。

・DCS-PC（オペレータステーション（OPS））

メーカ保証を無効にしないため、通信ソフトは Microsoft 社 Windows に標準で付帯されている「リモートデスクトップ接続」機能を採用した。「リモートデスクトップ接続」機能を採用することで、DCS パソコンの OS が Windows であれば DCS ベンダ・型式に影響を受けず接続可能となる。

・監視・操作 PC

通信の専門知識がなくてもインターネット回線で「リモートデスクトップ接続」を可能とするため、ID+Password (+2 段階認証コード) のみで接続可能な市販の通信ソフト（TeamViewer AG 社通信ソフト/TeamViewer）を採用した。

・Bridge PC

OPS と監視・操作 PC は上記の通り、通信方法が異なるため、両パソコン間に Bridge PC を設置した。OPS～Bridge PC 間はリモートデスクトップ接続を行い Bridge PC より OPS の監視操作を可能とした。監視・操作 PC～Bridge PC 間は市販通信ソフト（TeamViewer）により接続し、監視・操作 PC より Bridge PC の監視操作が可能となる。この 2 段階（直列）接続により、監視・操作 PC より OPS の監視操作を可能とした。なお、セキュリティのため、Bridge PC へ接続可能なパソコンは予め Bridge PC へ登録されているパソコンのみに制限した。

・スマートフォン

監視・操作 PC からの接続に対するセキュリティを強化するため、2 段階認証用アプリ（Google 社認証システム/Google Authenticator）をスマートフォンに導入し、Bridge PC へ接続の際、本アプリに表示されるコード（1 分毎に更新）も合わせて入力することにした。

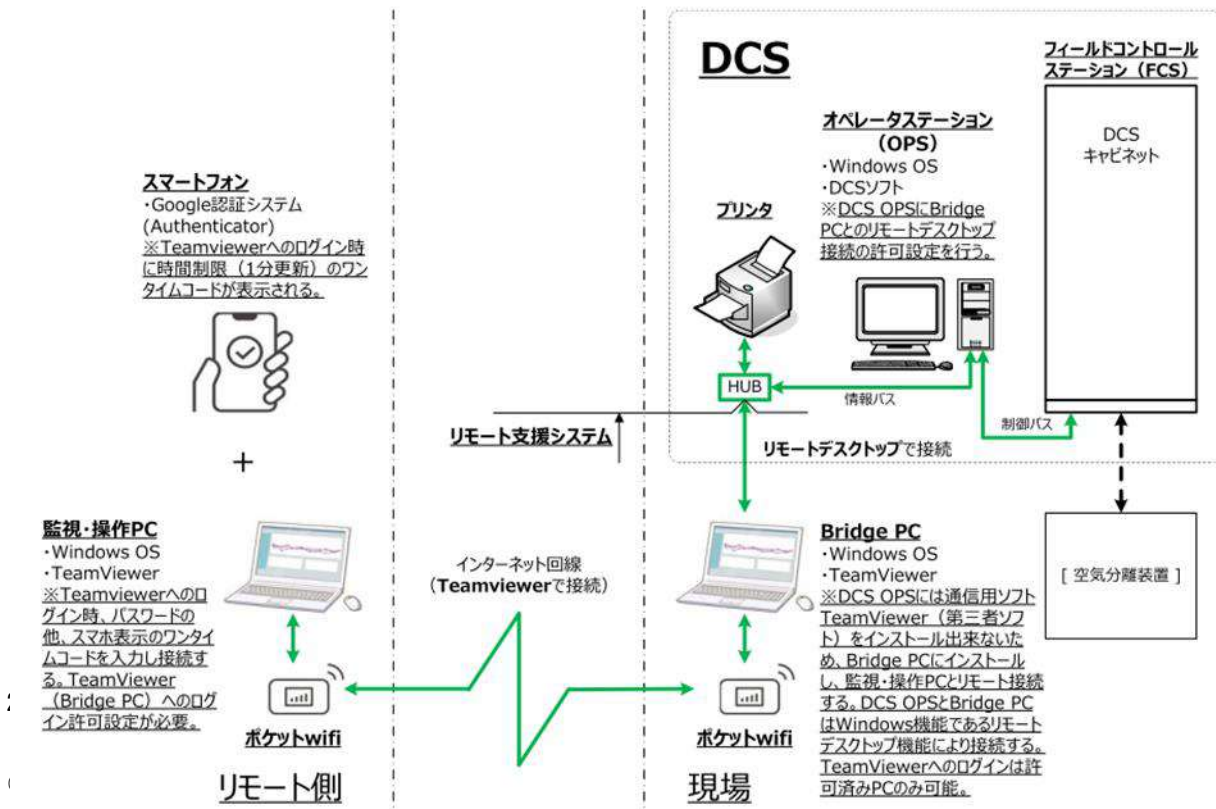


図 1. リモート支援システム

4. まとめ

本システムは、Bridge PC×1 台を追加設置することで、各社 DCS (Windows OS) のリモート操作・監視を容易に可能とするシステムである。また、システム構成は市販の一般 Windows パソコンと市販の通信ソフトの現存する機能の組合せにより実現している。そのため、導入にあたっては、短納期・低コストでの実現が可能である。本システムは、簡易構成のため、試運転等の一時的なサポートを想定し考案しているが、導入によりリモート側から現場側へ容易に技術 (SV) 支援を行うことが可能となる。試運転業務の懸念材料であった現地での急な試運転工程の変更、コロナ禍での派遣制限、試運転班の人員確保、等の各問題に対しても、柔軟な対応を可能とした。更に装置を納入された顧客に対しても、本技術を応用することで、リモートからの迅速な技術支援が可能となる。今後、顧客からの技術支援要望やトラブル対応に対し、タイムリーなアフターサービスを可能とし、今後のサービス向上につなげる。

問い合わせ先
 プラントエンジニアリングセンター
 エンジニアリング部 制御計画課
 Tel. 050-3142-5737

(プラントエンジニアリングセンター
 エンジニアリング部 制御計画課 嶋村 功)

商品紹介



細胞凍結用液化窒素式プログラムフリーザ 「クライオセルマスター™」 CM-300

Liquefied Nitrogen Programmable Freezer for Cell Freezing “Cryo Cell Master™” CM-300

1. はじめに

当社は、国内唯一の液化窒素式凍結保存容器メーカーとして、これまでに細胞の凍結・保存・輸送に関する多数の関連機器を販売してきた。その一つである液化窒素式プログラムフリーザは、予備凍結処理の用途で多くの大学や国、企業の研究機関でご使用いただいている。今般、再生医療が研究段階から産業利用へ移行するなか、大量の細胞を一括で予備凍結処理する要望に応えるため、従来型の3倍にあたる庫内容量約300Lを確保したクライオセルマスター™ CM-300を開発・商品化したので紹介する。



図1. クライオセルマスター™ (CM-300)

2. 予備凍結処理と液化窒素式凍結機の利点

予備凍結処理とは、細胞の保存の前に行う凍結処理のことである。一般的に細胞のダメージを軽減するため、常温から-80℃程度まで凍結スピードをコントロールしながら行われる。

予備凍結処理では、簡易凍結容器（緩慢凍結用）を使用した超低温冷凍庫か、電気式又は液化窒素式プログラムフリーザが用いられる。超低温冷凍庫による予備凍結処理は、細胞の温度変化が成り行きとなることや急速凍結処理が困難である。電気式プログラムフリーザは、冷凍能力が小さく、最大でもバイアル50本程度しか処理できないという課題がある。それに対し、液化窒素式プログラムフリーザは、液化窒素（-196℃）の冷熱を利用するため、一度に数百本以上も処理できる上、凍結スピードを細胞種に応じて制御することもできる。

3. 本開発機の特長

本機種は当社標準ラインナップであるCMシリーズの大型機種であり、細胞凍結保存用バイアル（10cc）で最大1575本（従来型の3倍）の一括処理を可能とした。また、従来型を並列する場合に対し設置スペースの4割減を達成した。庫内容量が3倍となったが、機器の配置や構成等の最適設計を行い、プログラム凍結時の庫内温度分布は従来型と同等レベルを実現している。

さらに、急冷や温度保持などお客様の要望に応じた独自の凍結プログラムで運転ができる。ロガーにより庫内の温度を記録し、品質の管理も容易である。

本機種は庫内にヒータを搭載しており、凍結運転完了後の庫内の早急な復温が可能である。これにより次の処理までの待機時間を短縮することができ、凍結処理数を増加できる。

表1に従来型と比較した主な仕様を示す。

表1. クライオセルマスター™仕様

型式	CM-300 (新型)	CM-100 (従来型)
本体寸法 [mm] (W×D×H)	1910×810×925	1010×810×925
10ccバイアル 処理量 [本]*	1575	525
使用温度 [°C]	-120～室温	-80～室温
電源	三相 AC200V (50/60Hz)	
搭載機器	ヒータ, ファン, 温度調節計, 記録計	

※ 他の収納方式（1~2ccバイアル、バッグ等）にも対応可

4. まとめ

大量凍結需要に対応したプログラムフリーザを新規開発した。製造工程での品質の保持と管理に貢献する性能を達成した。当社は、本製品を商品ラインナップに加えることで、お客様のご要望に幅広く対応していく。（技術開発ユニット ガス利用技術部 渡辺卓）

問い合わせ先

メディカルユニット バイオ・メディカル事業部
医療ガス営業部 バイオ機器営業課
Tel. 03-5788-8675

商品紹介



酸化ガリウム向け MOCVD 装置「FR2000-OX」

MOCVD System for Ga₂O₃ “FR2000-OX”

1. はじめに

近年、β型酸化ガリウム (β-Ga₂O₃) はシリコンに代わる次世代省エネルギー素子 (パワーデバイス) 向けの半導体材料として世界中で大きく注目されている。

当社は 2020 年 10 月より国立大学法人東京農工大学と有機金属成長 (MOCVD) 法による β-Ga₂O₃ の薄膜成長に関する共同研究を開始しており、2021 年 3 月にはこれまで困難とされてきた β-Ga₂O₃ の有機金属気相成長に成功した。

今回、ここで得られた研究成果をベースに、当社独自の技術を取り込んだ新しい酸化ガリウム向け MOCVD 装置「FR2000-OX」を商品化したので紹介する。

2. 特長

2.1 全体構成

この「FR2000-OX」は、研究開発用途として酸化ガリウム混晶デバイスを実現可能な装置である。

ガス供給系には有機属ライン 3 系統、酸素ガスライン、アルゴンガスライン、窒素ガスライン、ドーピングライン各 1 系統を標準装備し、更に有機金属ライン 1 系統、In-situ クリーニング用ガス 2 系統も増設可能な拡張性を持たせている。

また直観的な操作が可能なタッチパネルの採用に加え、成長条件や各種ガス条件等も PC 上で容易に設定可能な機能も備えている。

図 1 に装置外観写真を示す。



図 1 MOCVD 装置外観写真

2.2 反応炉

2 インチ 1 枚 (小片可) 相当のウエハを処理可能とし、ガスインジェクターには横型 3 層流 (Three laminar flow-horizontal) を採用している。これは原料ガスを 3 層に分離にしたまま基板上へ水平に供給する方式で、各層のガス流量比を最適化することで膜成長の均一化を図り、基板へ効率的に原料供給できる当社が従来から培ってきた技術である。

更に基板の成長面を下向きにしたフェイスダウン方式を採用しており、エピタキシャル成長時に発生する副生成物などのパーティクル抑制効果が期待できる。

今後、当社では本装置を使ったエピソードの拡充を目指し、国立大学法人東京農工大学との共同研究によりエピソード開発に取り組んでいく。

3. 主な仕様

表 1 に本装置の主な仕様を示す。

表 1 仕様一覧表

型式		FR2000-OX
	ウエハサイズ	2 インチ 1 枚 (小片可)
リアクタ	タイプ	フェイスダウン方式
	ガスインジェクション	横型 3 層流
	加熱方式	ホットウォール 3 ゾーン制御電気炉 最大 1000°C*2
	材質	石英
サイズ*1	奥行き [mm]	1600
	幅 [mm]	4000
	高さ [mm]	1800

*1: 突起部を除く *2: ヒーター指示温度 (イノベーションユニット)

CSE 事業部技術部, 山田貞弘)

問い合わせ先
大陽日酸株式会社
イノベーションユニット CSE 事業部
Tel. 03-3457-9220

商品紹介



銅ナノ粒子を用いた導電性インク Conductive ink made of copper nanoparticles

1. はじめに

近年, IoT (様々なモノがインターネットに接続され情報交換することにより相互に制御する仕組み)・AI (人工知能) の普及促進の潮流もあり, IoT センサー (IoTに利用されるセンサー) やRFタグアンテナ (電波を用いて内蔵したメモリのデータを非接触で読み書きする情報媒体で利用されるアンテナ) などの導電配線を大量かつ安価に形成する技術が求められている。現在, 導電配線を形成する手法としてエッチング技術が広く用いられているが, バッチプロセスであり工程が煩雑かつ, 多くの廃棄物が発生し, 環境負荷が高い課題があるため, プリントッドエレクトロニクス技術 (以下PE) が注目されている。

PEとは, 高い導電性を持つ銅や銀を含有した導電性インクなどをポリエチレンテレフタレート (以下PET) 基材や紙基材に印刷・焼成する技術であり, 簡便かつ高い生産性で導電配線を形成できる技術である。一方, 導電性フィラーとしての銀は, コストとイオンマイグレーション (電極間をイオン化した金属が移動し短絡が生じる現象) の問題があり, 銅を用いたインクニーズが高くなってきている。

今回, 米国ノバセントリック社等が開発した次世代焼成技術である「光焼成技術」と当社の酸素燃焼技術を利用して作製した「低温焼結銅ナノ粒子を用いた導電性インク」の組み合わせで, 他社との差異化 (短時間の焼成で導電性や基材密着性が良好な焼結膜を得る) を図ることをコンセプトに, 銅ナノ粒子を用いた導電性インクを開発したので紹介する。

2. 背景技術

2.1 大陽日酸製銅ナノ粒子

当社は, 酸素燃焼技術を利用して, 粒子径100 nm程度で表面が2~3 nm程度の亜酸化層で覆われている銅ナノ粒子 (図1) を乾式プロセスで大量製造できる技術を保有している。¹⁾ 従来の湿式プロセスで合成されたものとは異なり有機保護膜が無いため, 焼結時のアウトガスが少なく, 還元雰囲気下において150°C程度で低温焼成が可能である。また, 有機保護

膜がないため, 湿式プロセスで合成された粒子のように分散剤や溶媒が限定されず, インク作製の際その選択肢が多いメリットもある。

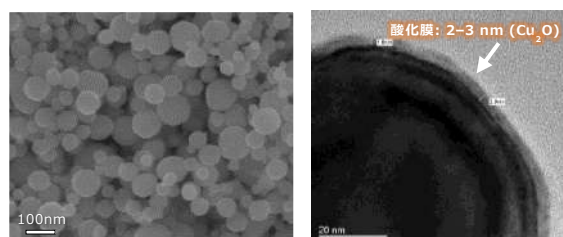


図1 大陽日酸製銅ナノ粒子のSEM像およびTEM像

2.2 光焼成技術

光焼成技術は, 高出力のキセノンランプの照射光をマイクロ秒単位の極めて短時間照射することでPETなどの耐熱性が低い基材にもダメージが少なく, 表面近傍のみ瞬間的に焼成できる技術である。Roll to Rollでの焼成も可能であり, 高い生産性が期待できる次世代焼成技術として注目されている。

3. 概要

光焼成技術は極めて短時間の焼成が可能であるが, ナノ粒子の焼結時に瞬間的に熱分解ガスが発生する。そのため, 従来の湿式プロセスで合成された銅ナノ粒子を用いる場合, 被覆している有機保護膜やインク中に含まれる分散剤あるいはバインダーなどを多く含むため, 光焼結膜にクラックやボイドが入ったり, 粒子が飛散し, 導電回路が崩壊するリスクが高い。(図2のa)

一方で, 当社の銅ナノ粒子は有機保護膜レスであることに加え, インク中に加える分散剤やバインダーを極小量化することで, 光焼成時のアウトガス総量を減らすコンセプトとしているため, 粒子飛散やクラック, ボイド発生リスクが低く, 良好な焼結膜を形成しやすい。(図2のb)

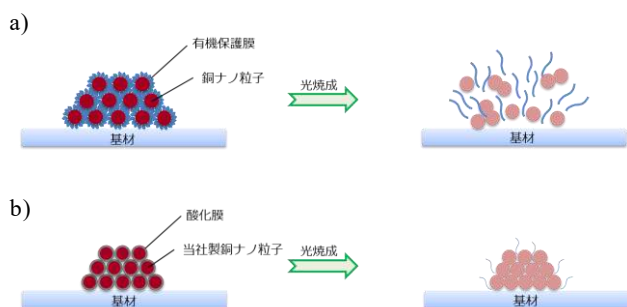


図2 光焼成時のアウトガスイメージ

- a) 有機保護膜被覆銅ナノ粒子使用時
- b) 当社製有機保護膜レス銅ナノ粒子使用時

4. 仕様

開発した導電性インクの仕様を表1に,外観を図3に示す。また,開発した導電性インクを用いてインクジェット紙にインクジェット塗布した塗布物の外観を図4に示す。

表1 銅ナノ粒子を用いた導電性インク仕様 (開発品)

銅ナノ粒子平均粒径	100 nm
インク中金属濃度	30 wt%
溶媒種	溶剤系
分散剤	有 (極小量化)
粘度 (せん断速度 132 s ⁻¹)	8.5 cP
光焼成後の比抵抗 ※PET 基材ベタ塗布	約 30 μΩ・cm



図3 銅ナノ粒子を用いた導電性インク外観



図4 インクジェット塗布外観
(L/S=200 μm/175 μm)

参考文献

- 1) 櫻本裕二, 五十嵐弘, 藤本隆之, 松村孝之. 酸素燃焼法による金属ナノ粒子製造技術. JETI, 2014, 62(7), p.27-30.

(技術開発ユニット

山梨ソリューションセンター 三好 健太郎)

問い合わせ先

イノベーションユニット

イノベーション事業部

イノベーション営業部開発製品営業課

Tel. 03-5439-5882

商品紹介



新炭酸ボトルの開発

Development of New Bottle for Carbonated Drink

1. はじめに

炭酸水を冷たい状態のまま持ち運びたいという需要に応えるため、2022年2月に保冷炭酸飲料ボトル(FJK-500/750)という商品名の、炭酸飲料対応の真空二重断熱容器を発売した(図1)。



図1 新製品 FJK-500/750 (写真は500mlサイズ)

サーモスでは2002年に初代炭酸ボトルを発売しており、今回は2代目となる。当時、初代炭酸ボトルは大きな売り上げには繋がらなかった。そこで、2代目の開発に当たり、初代製品の分析から課題を抽出して新構造を開発することに成功し、上市する運びとなった。本報では課題とそれを解決した構造について詳述する。

2. 概要

2.1 初代炭酸ボトルの課題

初代炭酸ボトルは、安全性を確保するあまり洗浄性に課題があった。なぜ炭酸ボトルに安全性が求められるのか。その理由について以下に説明する。

容器に炭酸飲料が入っている場合、加振や昇温により内部圧力が高まる。圧力が高い状態で開栓すると、例えばシャンパンのコルクの様に、栓が勢いよく飛び出す可能性がある(栓の暴発)。従って、安全のために栓の暴発を未然に防ぐ必要があった。初代炭酸ボトルでは市販のペットボトル飲料容器と同様に、開栓時に栓体を回していくと圧力が開放され、さらに回していくとねじ嵌合が外れる、という構造が採用された。このため、ねじが長く設けられている。また、2重の安全策と

して、栓が飛ばないように、栓と本体を紐で繋いでいた(図2)。これらの対策により、栓の暴発に対する安全性を確保できた。一方で、洗浄性を低下させることになってしまった。

そこで、2代目炭酸ボトルでは安全性を確保しつつ、洗浄性を改善させる必要があった。



図2 初代炭酸ボトル

2.2 圧力開放構造

安全性と洗浄性の向上を両立させるために、2代目炭酸ボトルは初代とは異なる構造を採用した。今回採用した構造では、栓が2種類のねじを有しており、2段階に分けて開栓される。

1段階目の開栓時(図3)では、外フタ(オレンジ色)を回すと、内フタ(水色)は動かず、第1のねじ部によって外フタだけが上昇し、弁部から圧力が開放される。

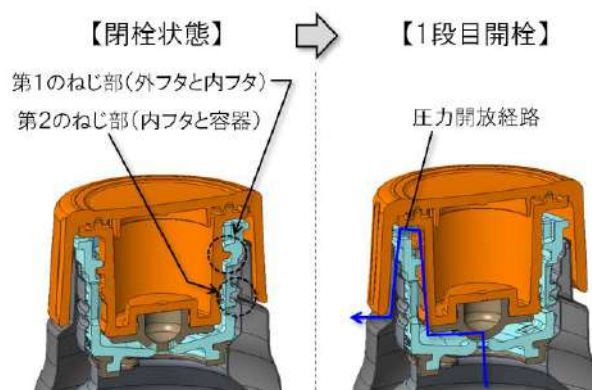


図3 1段階目の開栓時の動き

その後、2段階目の開栓時(図4)では、外フタが内フタと一体となって回り始め、第2のねじ部の嵌合が外れ、開栓が完了する。

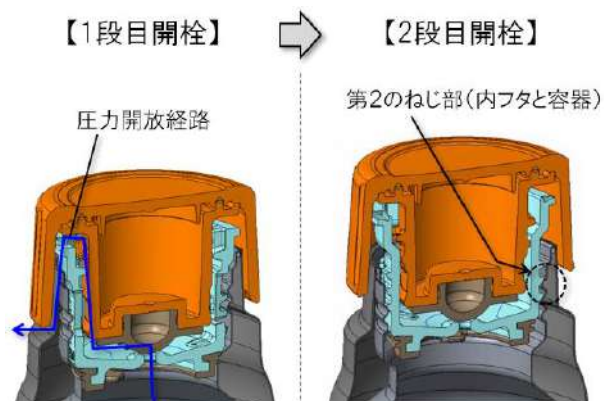


図4 2段階目の開栓時の動き

以上の2段階開栓構造により、開栓時、ユーザーが意識することなく必ず最初に圧力が開放される。

また、外フタと内フタは容易に分解できるため、洗浄性を下げる要因であったスポンジが届かない深い穴、フタを繋ぐ紐が存在しないため、お客様が洗いにくさを感じにくい構造にできた。

2.3 緊急時用の圧力自動開放構造

開栓時の圧力開放については前節で述べたが、開栓せずに放置した場合においても、以下の条件が重なった場合、容器内圧が異常に高まってねじが圧力に耐えられなくなる可能性がある。

- ・夏場の車内、ダッシュボード付近に容器を放置
⇒80℃に達する場合がある
- ・経年劣化等によるまほうびんの断熱性能低下
⇒外気温が内部に伝わってしまう
- ・一度も内容物を口にしていない状態
⇒内容物の炭酸成分が十分に残っている

これは、炭酸飲料では内圧が温度に比例して高まるためである。そこで、上記のような異常時においては積極的に圧力を逃がすために、以下の2つ対策を取った。

1つ目の対策として、中央に位置する圧力開放弁から異常時に圧力を開放する構造とした(図5)。圧力開放弁はシリコーンゴム製であり、前述の2段階開栓における1段階目の手動圧力開放機能だけでなく、自動的に圧力を開放する機能も兼ね備えている。通常使用時の内圧では、自動圧力開放は起きず、通常持ち運び時において漏れや噴き出しは発生しないが、危険な状態

で内圧が高まった場合のみ、圧力開放弁が変形して圧力が開放されるように弁の硬度と厚みが調整されている。

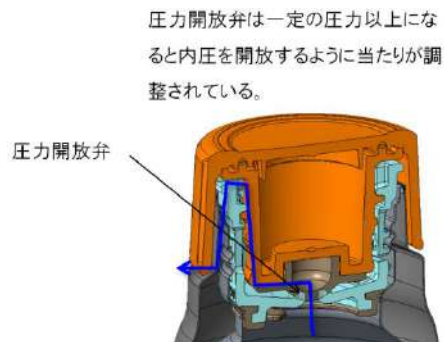


図5 圧力開放弁

2つ目の対策は、異常圧力時に、圧力開放溝にシリコーンゴム製のパッキンがずれ込むことによって内圧を開放する構造とした(図6)。

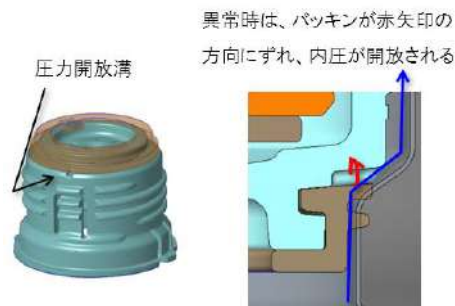


図6 圧力開放溝

以上、2重の安全対策により、お客様の安全をより確実なものとした。

初代炭酸ボトルに更なる利便性を付与した本商品は、発売以降大きな反響を得ている。引き続き顧客ニーズに基づき抽出した課題を解決する商品を開発して、より良い商品を提供して行きたい。

(サーモス株式会社 マーケティング部
商品開発室 商品設計課 村田雄志)

問い合わせ先
サーモス株式会社 マーケティング部
Tel. 03-5730-0145

商品紹介



プレハブ配管向け溶接倣い装置「サンアーク XZ スライダー」

“SanArc XZ Slider” Position tracking system for Rotating Pipe Welding

1. はじめに

溶接倣い装置は、溶接部に対して溶接トーチの電極先端部が同じポジションを維持するために用いられる。

このサンアーク XZ スライダーは、2020 年に発売したサンアーク DS-TIG アドバンス溶接トーチによる自動溶接向けの倣い装置である (図 1)。

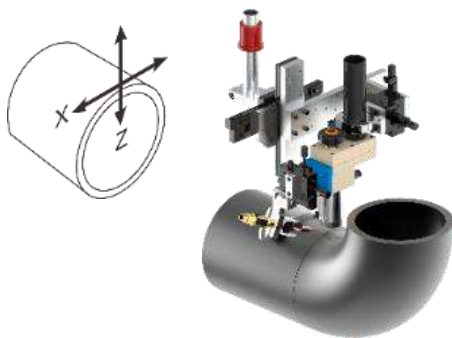


図 1 サンアーク XZ スライダー

2. プレハブ配管の利点と施工上の問題

プレハブ配管は、工場内で管と継手・フランジの溶接を含めた製作を行うことで現地配管よりも効率化・自動化された配管施工が可能。

プレハブ配管では回転装置のポジショナーを用いる回転管溶接が多く行われるが、エルボ固定の場合などに回転軸のズレによって、溶接トーチに対する X-Z の両方向に対する位置ずれ(回転ブレ)が発生する(図 2)。この回転ブレが自動化の妨げとなり、従来では溶接士による手動溶接が主流となっている。

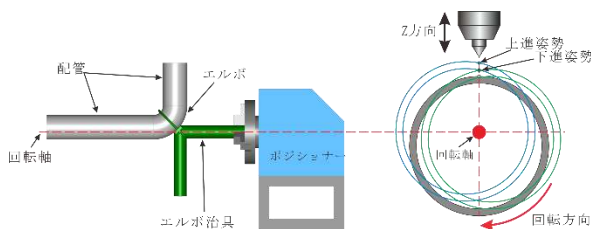


図 2 回転ブレによる溶接姿勢の変動

また、自動溶接向けの倣い装置としては、Z 方向単軸の制御による自動化が既に行われているが、直線形状や大型タンクなど、回転ブレが発生しない溶接に限定

されているのが現状である。

これらを解決するため回転管溶接の自動化をターゲットに機械式の倣い装置を開発した。

3. サンアーク XZ スライダーの特長

サンアーク XZ スライダーは、スライダーとローラー治具から構成される自動溶接時の回転ブレに対応可能な機械式の倣い装置であり、回転管溶接において自動化を可能にする。サンアーク DS-TIG アドバンス溶接トーチによるキーホール高速溶接に適用できる。

3.1 回転ブレ対策

プレハブ配管の回転ブレに対応するには、電極先端部と溶接部の高さを制御する Z 方向に加えて、X 方向の制御が必要となる。本商品では、Z 方向の制御に X 方向の制御を取り入れたことで、常に安定した制御を可能にした (図 3, 図 4)。

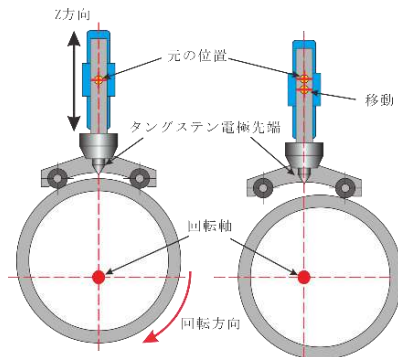


図 3 Z 方向の制御

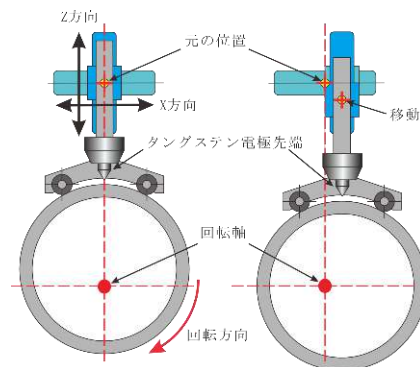


図 4 XZ 方向の制御

3.2 溶接姿勢の調節

本做い装置は、溶接姿勢（上進/下進）の条件調整が可能である。図5に示すように X-Z 方向の做い機能を維持したままトーチ角度を変更可能なため、ビード形状を調整して、より幅広い材質や開先形状への対応可能である。例えば、回転管の速度（溶接速度）を上げると、ビード形状は凸ビードになりやすくなるが、溶接トーチを下進姿勢にすることで凸ビードを抑制している。トーチ角度は、0度、15度、30度と調整可能であり、目的に合わせて選択できる。

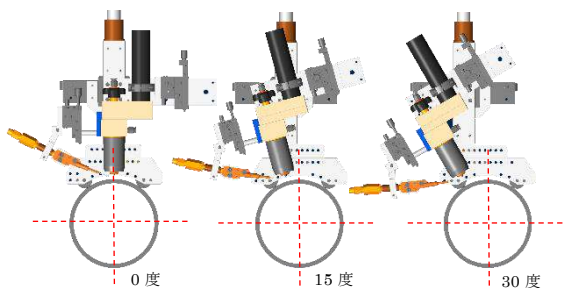


図5 トーチ角度

4. 制御事例

回転ブレの様子を図6に示す。回転軸に対する配管中心のズレによって、X-Z 方向に位置ズレが発生しているが、溶接トーチは配管中心軸に対して、位置・角度ともに追従し、常に同じポジションで制御が可能である。

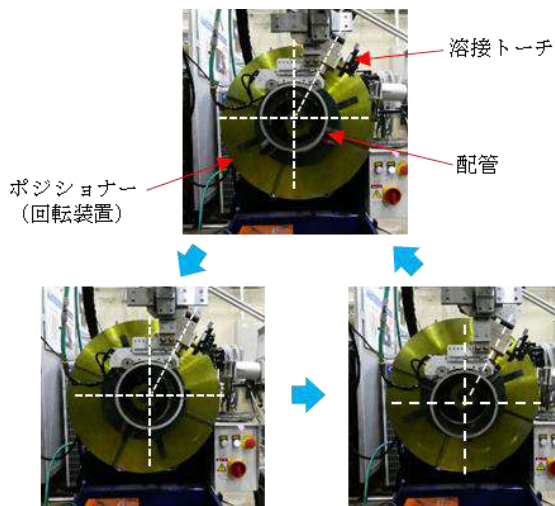


図6 回転ブレによる制御の様子

5. 構成

- (1) 標準仕様及びオシレート仕様（図7）
- (2) 別売の DS-TIG アドバンス溶接トーチ（図8）

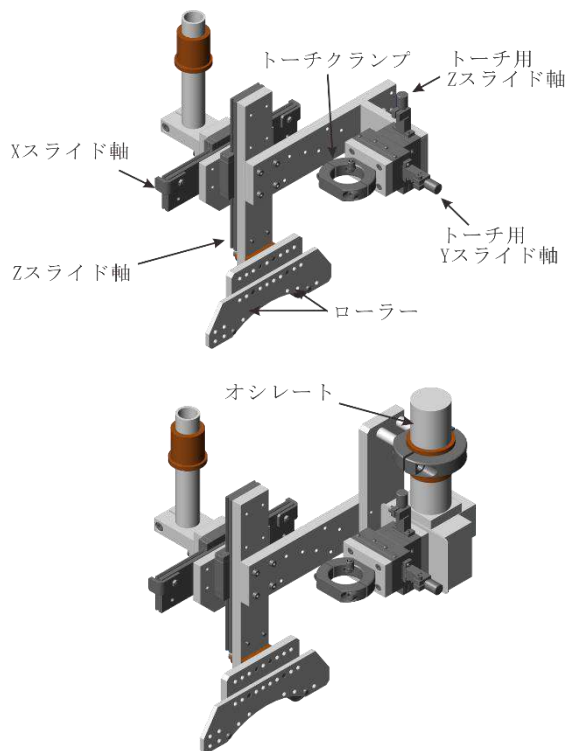


図7 上：標準仕様 下：オシレート仕様
(特許第 6965470 号)

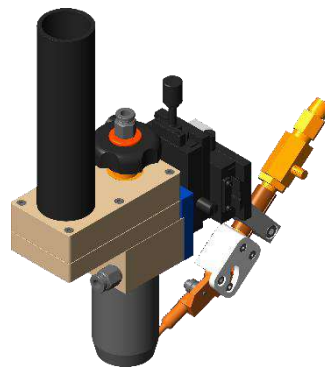


図8 サンアーク DS-TIG アドバンス溶接トーチ
(特許第 6578078 号)
ホットワイヤ兼用可動式フィラーユニット
(特許第 6502457 号)

(技術開発ユニット
山梨ソリューションセンター
ガス利用技術部 加工技術課 和田勝則)

問い合わせ先
大陽日酸株式会社 工業ガスユニット
TEL 03-5788-8330

商品紹介



Face Down 式 MOCVD 装置 (FR8000-N)

Face Down type MOCVD equipment (FR8000-N)

1. はじめに

GaN は大きい電子飽和速度、高い絶縁破壊電圧といった物性を持っていることから高周波・ハイパワー電子デバイスでの応用が進んでいる。省エネ・小型を生かした高速充電器は既に商品化しており、5G 通信基地局用途にも欠かせない存在である。また車の DC-DC コンバータやオンボードチャージャでも GaN 半導体が検討されており、今後の市場を牽引すると見込まれている。

しかし、このように市場を拡大させるためにはデバイスのコストを下げる課題にも直面する。多くのデバイスメーカーはコストを下げる為に、キラー欠陥を減らして歩留まりを上げることに注目している。これは近年ハイパワーを目指してデバイスのサイズを大きくする必要があるからである。キラー欠陥の主な要因の一つにパーティクルが挙げられる。パーティクルの影響はエピ成長をする反応炉内部の環境に依存する。

今回、この課題を解決する MOCVD 装置(型式：FR8000-N)を開発したので紹介する。

2. 装置の特長

2.1 パーティクル対策

パーティクル対策として三つの技術を取り入れた。

一つ目は Face Down 式のウェハ保持技術の採用である。パーティクルの挙動はサイズが大きいほど重力による垂直落下が支配的になる。Face Down 式にすることで大きなパーティクルの基板への付着を削減可能にする。

二つ目は差圧制御技術の採用である。パーティクルが小さくなるとブラウン運動が支配的になるのでパーティクルは浮遊する。差圧制御技術によりガス流路を構成するフローチャンネル(FC)内外の差圧制御が可能なので、差圧制御により FC 外部から入り込む浮遊パーティクル量の削減が可能となる。

三つ目は In situ cleaning 技術の採用である。反応炉の内部を塩素系のガスでドライ洗浄する技術を取り入れ、FC 内部を清浄に保つことでパーティクルの発生源を減らすことが可能となる。

2.2 ウェハ面内分布を改善する独自の流路形状

従来の 2 インチ基板や 4 インチ基板を処理する MOCVD 装置は上流側にガス流れ分布を均一化することを設けた部分と、FC 幅が一定の平行な形状の成長部で構成されていた。この構成を維持した 8 インチ基板処理へのスケールアップは上流部が非常に長くなり、製作が難しいという課題があった。そこで FC を扇形状にすることによりガスノズルの起点を集約することができ、ウェハ面内のガス流れ分布の均一性を向上できた。

3. 装置の仕様

表 1. FR8000-N の仕様

有機金属	TMG-1,2, TEG, TMA-1,2, TMI, Cp ₂ Mg-1,2 計 8 系統
ガス	NH ₃ , SiH ₄ , Cl ₂ , N ₂ , H ₂ 計 5 系統
排気	エピプロセスガス排気, ドライ洗浄ガス排気 計 2 系統
対応基板	8 インチ×1 枚 or 6 インチ×1 枚
ヒータ	抵抗加熱式(エピ成長用 5 ゾーン, In situ cleaning 補助用 4 ゾーン) 計 9 ゾーン
用途	HEMT on Si, InGa _N 系 LED, LD 等

(イノベーションユニット CSE 事業部技術部 朴冠錫)

問い合わせ先：大陽日酸株式会社

本部, 部署名：

イノベーションユニット CSE 事業部

Tel. +81-3-3457-9220 (03-3457-9220)

商品紹介



Metal-organic chemical vapor deposition system for GaN epi-wafer mass production “UR26KCCD”

GaN エピウエハ量産 MOCVD 装置“UR26KCCD”

1. Introduction

Taiyo Nippon Sanso Corporation (TNSC) has been developing the UR26K MOCVD platform since 2012 for the GaN epi-wafer mass production¹⁾. In addition, TNSC had developed a dry-cleaning system for removing the post epi-growth deposition on the MOCVD reactor’s interior components²⁾ Here, a novel MOCVD system is introduced, the UR26KCCD (Fig. 1) for mass production that combines the benefits of the UR26K and component dry cleaning.



Fig.1 Picture of UR26KCCD System

2. Characteristics

The UR26KCCD MOCVD system which includes integrated wafer cassette to cassette (CtoC) and integrated dry-cleaning (Fig. 2). The CtoC and dry-cleaning systems are



Fig. 2 Picture of dry-cleaning system

optimized for highest operational efficiency (patent pending). The optimized configuration a) enables reduce foot print and b) has fully automated GaN epi-wafers handling and c) delivers increased MOCVD reactor operational efficacy. Overall, the UR26KCCD exhibits double the throughput of that of the standard UR26K.

3. Specifications

Table 1 lists UR26KCCD specifications.

MOCVD	Reactor	Type	Face up and horizontal flow
		Capacity	8” by 6 wafers or 6” by 10 wafers
		Heating system	Resistance heater
		MO line	7 lines (TMGa etc.)
		Hydride line	2 lines (NH ₃ , SiH ₄)
CtoC	Pass box for wafer		2 boxes (for in and out)
Dry-cleaning	Reactor	Type	Double-layered structure
		Capacity	1 set of MOCVD interior components
		Heating system	Infrared lamp heater
		Etching gas	HCl or Cl ₂

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

Taiyo Nippon Sanso Corporation
Compound Semiconductor Equipment Div.
TEL: +81-3-3457-9220 03-3457-9220(Japan)

Reference

1) TOKUNAGA Hiroki, UBUKATA Akinori, YOSHIKI Yano, YAMAOKA Yuya, TABUCHI Toshiya, YAMAGUCHI Akira, UEMATSU Kunimasa, Uchiyama Kousuke, Matsumoto Kou, TAIYO NIPPON SANSO Technical Report No.31 (2012) (Japanese)

2) FUKUDA Yashushi, TOMITA Nobuyasu, ORITA Takashi, AKUTSU Nakao, IKENAGA Kazutada, UEMATSU Kunimasa, KOSEKI Syuuichi, MATSUMOTO Koh, HASAKA Satoshi, TAIYO NIPPON SANSO Technical Report No.25 (2006) (Japanese)

大陽日酸技報 No. 41, 2022

2023年3月 発行

発行 大陽日酸株式会社 技術統括ユニット
〒142-8558 東京都品川区小山 1-3-26
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