

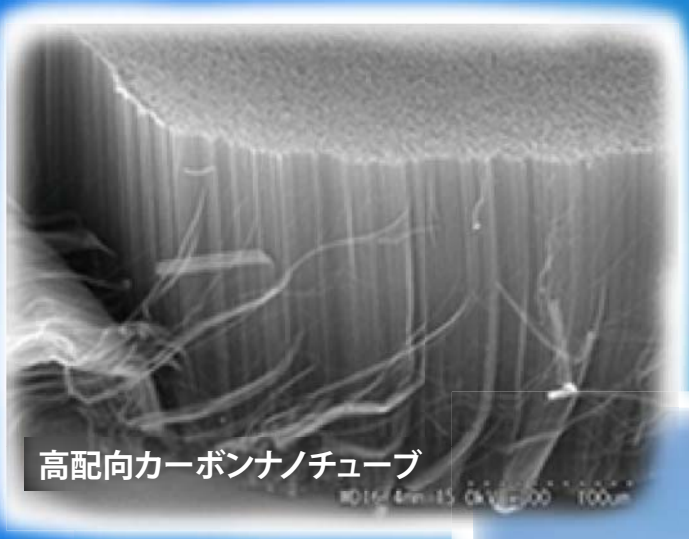


大陽日酸
The Gas Professionals

大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SANSO Technical Report

No.32(2013)



高配向カーボンナノチューブ

MD164 4mm×15 0x V₁=100 1000μm



Hydro Shuttle

大陽日酸技報 No. 32(2013)

2013年11月29日発行

<目次>

■技術報告

高機能フッ素樹脂の実用化開発	1
重水素化有機EL材料の合成と評価	5
GreenNF ₃ TM の開発	9

■技術紹介

小型特殊ガス高感度分析計の開発	14
特殊材料ガス中の金属不純物評価用サンプリングシステム	16
硫黄分析システムの開発	19
二酸化炭素回収型バイオガスPSA技術	22
省エネ型酸素燃焼式高濃度ガス変成炉	24
MOCVDによる窒化物電子デバイス構造の大口径Si基板上への高速成長	27
BOSCHプロセス用C ₄ F ₈ 代替ガスの開発	29
PE-CVDシリコン窒化膜用シラン代替材料の開発	31
ステンレス鋼製円筒容器への片面プラズマ溶接法の適用	33

■システム紹介

省スペース高機能型フィールドコントローラ「EzMPICS III」	35
-----------------------------------	----

■商品紹介

パッケージ型水素ステーション(ハイドロシャトル)	37
高性能省エネ型PSA式窒素ガス発生装置「REシリーズ」	38
世界初の超電導電力機器冷却用ネオン冷凍機	39
iPS細胞用自動凍結保存システム「クライオライブラリー®CAPS-i3000」	40
安定同位体標識用無細胞タンパク質合成キット「無細胞くん®」シリーズ	41
GaN,SiCプロセス用燃焼式排ガス処理装置(ハーキュリーズバーナー)	42
呼吸同調式レギュレータ「タッチワンデュオ®」および高圧ガスレギュレータ「NB-3」	43

■サービス紹介

SiCエピ成長装置用部材の受託洗浄サービス	44
-----------------------	----

■特許紹介

最近公開された出願特許	45
-------------	----

技術報告

高機能フッ素樹脂の実用化開発

Practical Applications of High-Performance Fluorinated Resin
with Low-Content Aligned Carbon Nanotube

三好健太郎* 矢嶋 尊* 坂井 徹* 中山喜萬** 古月文志***
MIYOSHI Kentaro YAJIMA Takeru SAKAI Toru NAKAYAMA Yoshikazu FUGETSU Bunshi

当社は、シリコン基板上に垂直配向したカーボンナノチューブ（以下、長尺配向 CNT）（長さ；100 μm 以上）を製造しており、フッ素樹脂に長尺配向 CNT を極少量（0.01～1%（weight））添加し、導電性・熱伝導性・機械特性に優れた高機能フッ素樹脂の商品化を目指して開発を実施している。また、NEDO の委託事業「革新的ナノカーボン材料先端研究」（2012 年度）では、フッ素樹脂粒子表面に長尺配向 CNT を定着・固定化させた高機能フッ素樹脂の実用化開発を実施した。併せて、高機能フッ素樹脂の製造プロセスの検討および最適化を行った。その結果、既存の炭素繊維を 15%（weight）含む市販品（体積抵抗率 $2.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱伝導率 $0.54 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、曲げ強度 素材の 5%Up、圧縮強度 素材の 24%Down）に対し、長尺配向 CNT を 0.01～1%（weight）含む高機能フッ素樹脂は、体積抵抗率 $2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱伝導率 $0.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、曲げ強度 素材の 4.2% Up、圧縮強度 素材の 19%Down の性能を示し、極少量のカーボンナノチューブを含むフッ素樹脂においても高い性能を持つ事が確認できた。

We made Aligned carbon nanotube(CNT), which is Multi-walled CNT (length; 100 μm over) on Silicon wafer. As consistency of an application use, We made High-Performance fluorinated resin with good conductivity by doping 0.01-1% (weight) of Aligned CNT for practical applications of High-Performance fluorinated resin that have preferable electrical, thermal and mechanical characteristics. This study was supported by Leading Research & Development of innovative nanocarbon material Research Grant Program in 2012, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). We impregnated CNT on a fluorinated resin surface to make a High-Performance fluorinated resin and we evaluated its properties. As results of evaluation tests, We confirmed that volume specific resistance was $2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, thermal conductivity was $0.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, bending stress rose by 4.2% and compressive load descended 19% by doping 0.05% (weight) or less of Aligned CNT. On the other hand, in case commercial material doped with existing carbon fiber of 15 % (weight), volume specific resistance was $2.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, thermal conductivity was $0.54 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, bending stress rose by 5% and compressive load descended 24%. High-performance fluorinated resin doped with CNT of 0.01-1% (weight) has superior in physical properties to the marketed material.

1. はじめに

カーボンフィラーと樹脂との複合材料は、帯電防止や静電塗装のための導電性付与、成形・切削加工時の熱膨張防止の目的で、主に電子部品、自動車部品などの分野に利用されている。¹⁾

樹脂複合材料の製造方法は、加熱溶解した樹脂とカー

ボンフィラーを加熱し、熔融混練する方法が一般的である。また、カーボンフィラーはカーボンブラック（以下、CB）が一般的であり、導電性機能を付与するため 20～30%（weight）が添加されている。しかし、多量のカーボンフィラーを添加することにより樹脂本来のしなやかさが損なわれ、曲げが必要な部材への活用が難しい問題がある。また、添加量が多いことに起因するカーボンフィラーの脱落等を嫌う半導体製造分野や医療分野

* 開発・エンジニアリング 本部山梨研究所ナノカーボンプロジェクト

** 大阪大学 教授

*** 北海道大学 教授

において導入が進まない要因となっている。

カーボンナノチューブ(以下, CNT)は、ナノサイズの直径を持った繊維状の炭素結晶であり、樹脂に導電性付与の際に飛躍的に添加量を減らすことが可能となる。

しかし、樹脂中へCNTの均一混合を目指す際、CNTが短く切断されるため、CNTの添加量を低減すると所望の導電性や熱伝導性を得られない状況にある。

フッ素樹脂本来の特性を損なわず、カーボンフィラー添加量を極力少なくし、かつ、発塵リスクの低い樹脂複合材料を実現するために、長尺配向CNTを極少量含む高機能フッ素樹脂が望まれている。

2. 本開発の位置付けと目標

本開発では、フッ素樹脂に着目しCNT添加量が極めて微量でも、所望の導電性・熱伝導性・機械特性などの機能を付与することを目指した。

これまでの当社の研究開発においてフッ素樹脂の原料粒子(以下、フッ素樹脂粒子)の表面にCNTを定着・固定化しカーボンフィラー添加量を下げることが可能であることを既に報告した²⁾。加えて、従来のCNTより繊維長の長い、長尺配向CNT (Fig.1, 長さ100 μm 以上、直径約14nm)³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾を用いることで、樹脂に対するCNT添加量を極端に減らした際に、高い導電性能が得られる可能性について検討してきた⁸⁾。

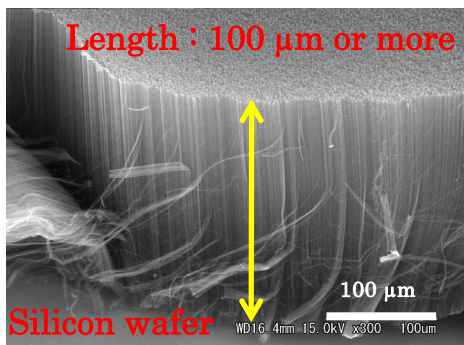


Fig.1 Fe-SEM image of Aligned CNT

本開発の目的は、高機能フッ素樹脂製造において、より簡便・量産向けでかつ低コストの高機能フッ素樹脂製造プロセスの開発を行うことにある。高機能フッ素樹脂の性能目標は以下の通りとした。

1) 導電性

フッ素樹脂に対して長尺配向CNT添加量0.01%(weight)以下において、フッ素樹脂の体積抵抗率 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2) 熱伝導性

フッ素樹脂に対して長尺配向CNT添加量が1%(weight)以下において、熱伝導率 $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

3) 機械特性

フッ素樹脂に対して長尺配向CNT添加量1%(weight)以下において、フッ素樹脂素材の2~3倍の強度向上。

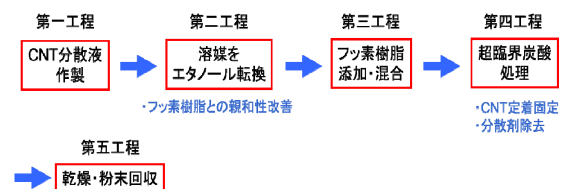
3. 高機能フッ素樹脂評価試験方法

フッ素樹脂に極少量のカーボンナノチューブ添加で導電性・熱伝導性・機械特性の向上を目指すには、樹脂に対して均一にカーボンナノチューブを分散させることが必要である。本開発では、カーボンナノチューブを溶媒中に均一分散させた分散液を作製し、その後フッ素樹脂と分散液を混合後、フッ素樹脂に均一にカーボンナノチューブを分散させる手法を選択した。

分散液の分散媒は水(以下、水分散液)とメチルエチルケトン(以下、MEK分散液)の2種類を作製後、超臨界炭酸法²⁾⁸⁾を利用し、フッ素樹脂粒子表面に0.01~1%(weight)の範囲において長尺配向CNTを定着・固定化することで高機能フッ素樹脂を試作した。それぞれのプロセスをTable.1に示した(Process A, Process B)。

CNTは、当社製の長さ100 μm 以上、直径14nm CVDによる結晶成長のままのas grownタイプとCVD後2,600 $^\circ\text{C}$ で2時間の熱処理を施し結晶性を高めたannealタイプを用いた。また、フッ素樹脂はダイキン工業株式会社製 品番 M-18 (PTFE:平均粒径25 μm)を用いた。

<Process A:水分散液>



<Process B:MEK分散液>

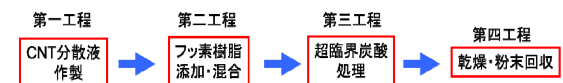


Table.1 Fabrication process of High-Performance fluorinated resin

導電性、熱伝導性、機械強度の評価は、成形体での評価を実施したが、その作製方法を次に示す。

高機能フッ素樹脂粒子を金型に投入後、手動圧縮成形機(三庄インダストリー株式会社製、MH-50)を使用して、常温、圧力40MPaの条件にて成形を行い、密度 $2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ のフッ素樹脂予備成形体を得た。その後、高機能フッ素樹脂予備成形体を真空電気炉(光洋サーモシステム株式会社製、真空ボックス炉、MB-888-V)にて360 $^\circ\text{C}$ 、4時間焼成

処理を行うことにより、高機能フッ素樹脂成形体を得た。

4.1 導電性評価結果

作製ロットの異なる MEK 分散液と水分散液を用いて作製した高機能フッ素樹脂の導電性能評価結果を Fig.2(Process A :水分散液を用いたプロセス, Process B : MEK 分散液を用いたプロセス)に示す。

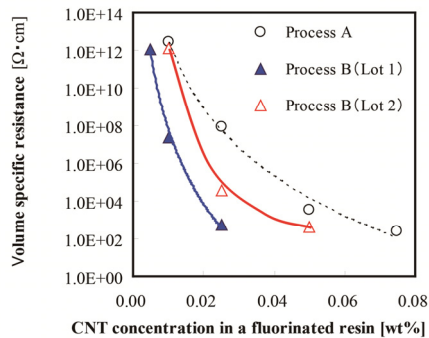


Fig.2 Electric conductivity performance of High-Performance fluorinated resin

MEK 分散液 (ロット 1) を用いて作製した高機能フッ素樹脂は、樹脂に対する CNT 添加量 0.01%(weight)において $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性が得られた。さらに、作製ロット間に多少のばらつきがあるものの、従来使用していた水分散液を用いて作製した高機能フッ素樹脂よりも、導電性能が良好であることが確認できた。

水分散液を用いる場合、フッ素樹脂に対する水の濡れ性を改善するために分散媒をエタノール転換する必要があり、エタノール転換時の CNT の凝集リスクや製造プロセスの煩雑化の課題があった。MEK 分散液を用いる場合、MEK 分散媒とフッ素樹脂の濡れ性を改善するプロセスが不要であり、分散液作製後にフッ素樹脂添加・混合プロセスへと移行できる利点がある。また、MEK 分散液の場合、導電性阻害物質である分散剤量が水分散液と比較して 1/5 で済むことも利点として挙げられる。作製ロット間のばらつきは、MEK 分散液中の CNT が、10 μm 程度に切断されていたことと樹脂中の CNT の長さのばらつきが生じていたことが主因であると考えられる。

4.2 熱伝導性評価結果

長尺配向 CNT の長さ、結晶性 (anneal タイプと as grown タイプの比較) の異なる CNT を用いて高機能フッ素樹脂を作製し、熱伝導性を評価した結果を Fig.3 に示す。

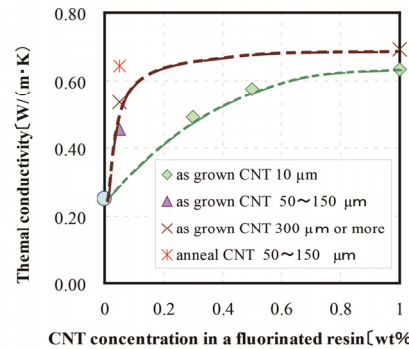


Fig.3 Thermal conductivity performance of High-Performance fluorinated resin

長尺配向 CNT 添加量 1 %(weight)において、長さが 300 μm 以上の CNT を用いた場合、長さが 10 μm 以下のものと比較して熱伝導性が向上 (熱伝導率: 0.69 W/(m·K)) することが判明した。

300 μm 以上の長尺配向 CNT を用いた試験片は、肉眼の観察において CNT が凝集しているにもかかわらず、高い熱伝導性が得られた。

熱伝導性は、樹脂中の CNT の分散性以上に CNT の長さのファクターが大きく影響を及ぼすものと考えられる。また、50~150 μm の長尺 CNT (添加量 0.05%(weight)) を含むフッ素樹脂は、anneal タイプの CNT (0.64 W/(m·K)) が、as grown タイプの CNT (熱伝導率: 0.45 W/(m·K)) に比較して熱伝導性が 1.4 倍ほど向上することが判明した。結晶性の高い anneal タイプの CNT を添加する方が、熱伝導性を大きく向上させることが可能であることが理解できる。

フッ素樹脂に長尺配向 CNT 0.05%(weight)添加した場合、樹脂素材の 2.6 倍の熱伝導率向上が確認できた。

4.3 機械特性評価結果

フッ素樹脂に対する長尺配向 CNT の添加量を変更した高機能フッ素樹脂を作製し、機械特性について引張、曲げ、圧縮特性を評価(JIS K7137-2 に準拠)した結果を Table.2 に示す。

Table.2 Mechanical characteristics of High-Performance fluorinated resin

material		PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
Material/ addition concentration			CNT/1 wt%	CNT/0.1 wt%	CNT/0.01 wt%	Carbon fiber/15wt%
Tensile characteristics	The maximum point tensile load [N]	237.67	209.00	147.69	125.91	90.9(※)
	The maximum point tensile stress [MPa]	20.62	16.40	12.25	10.60	7.4(※)
	Elastic modulus [MPa]	298.09	142.17	613.75	195.06	586(※)
	tensile strain [%]	339.25	280.09	137.98	31.78	17.2(※)
Bending characteristics	Elastic modulus [MPa] (0.05-0.25%)	589.00	752.00	656.34	614.22	831.5
	The maximum bending stress[MPa]	13.88	17.15	14.51	14.42	14.65
Compressive characteristics	Compressive load [kN]	1.35	1.22	1.50	1.10	1.02

※ tension rate ; 5 mm/min

長尺配向 CNT 添加量 1%(weight)においては、樹脂素材よりも引張、圧縮の機械特性が下回った。CNT 添加量が多いことに起因するフィラーの凝集が主因であり、フィラー量が多い場合に機械特性が下がる典型的な傾向と理解できる。

長尺配向 CNT 添加量 0.1%(weight),0.01%(weight)の引張特性は、樹脂素材を 40~60%下回る傾向を示したが、曲げ・圧縮特性は 10%ほど向上することを確認できた。

5. 結語

導電性、熱伝導性、機械特性の高い性能を備えた高機能フッ素樹脂の実用化を目指し、フッ素樹脂粒子表面(平均粒径 25 μm の PTFE 粒子)に 0.01 ~1%(weight)の長尺配向 CNT を定着・固定化するプロセスで、高機能フッ素樹脂の試作・評価を実施した。

併せて、導電性、熱伝導性、機械特性を併せもつ高機能フッ素樹脂の製造プロセスの最適化を行い、MEK 分散液を用いた高機能フッ素樹脂の製造プロセスを確立することができた。

導電性は、CNT 添加濃度 0.01% (weight) において体積抵抗率 $2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を確認し、目標値を達成できた。

一方、熱伝導性は、CNT 添加濃度 0.05% (weight) において熱伝導率 $0.64 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり目標値達成には至らなかった。一般的に、CNT の長さ、結晶性を高めると、CNT 同志が互いに相互作用しやすくなり、より凝集しやすくなる。CNT の高結晶化により CNT 単体の熱伝導性は上昇したが、樹脂に対して局所的に CNT が凝集付着しており、樹脂のみの領域が熱伝導を阻害していると推測される。

機械特性に関しては、圧縮強度、曲げ強度で 10%程度の向上が確認されたが、いずれの CNT 添加量において

も目標値達成には至らなかった。高機能フッ素樹脂成形体には、CNT の凝集起因で空隙が生じていることを SEM 観察によって確認しており、測定時の荷重によって空隙部が起点となってクラックが発生することが主因と予想される。

本検討を通して、高機能フッ素樹脂の各物性に対して、CNT の分散性、長さ、結晶性のパラメータが及ぼす効果を定性的に理解することができた。今後は、CNT の分散性、長さ、結晶性の各パラメータの定量的な効果を把握するとともに、分散困難な長繊維、高結晶な CNT を樹脂中に均一分散できるプロセスの改善に取り組んでいく予定である。

最後に、本研究を進めるにあたり多大な御支援と御指導を賜りました独立行政法人、新エネルギー・産業技術開発機構、電子・材料・ナノテクノロジー部に、深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 微粉体市場の現状と将来,富士キメラ総研 (2011).
- 2) 矢島尊,坂井徹,安部敏行,三好健太郎,古月文志.大陽日酸技報.(30).39-40 (2011).
- 3) Y. Nakayama, "Synthesis, Nanoprocessing, and Yarn Application of Carbon Nanotubes", J. J. Appl. Phys, 47 (2008) 8149.
- 4) T. Nagasaka, M. Yamamura³, M. Kondo, Y. Watanabe⁴, K. Akasaka, K. Hirahara, and Y. Nakayama, "Synthesis of Brushlike Carbon Nanotubes Using Wet-Processed Catalyst", J. J. Appl. Phys. 48 (2009) 06FF06.
- 5) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama, "Growth of Highly Dense Brushlike Carbon Nanotubes Using Layered Catalysts and Rapid Heating", J. J. Appl. Phys, 48 (2009) 065006.
- 6) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, S. Akita, and Y. Nakayama, "Effect of Oxygen Included in Substrates for Growth of Brushlike Carbon Nanotubes", J. J. Appl. Phys, 48 (2009) 091602.
- 7) 末金皇,長坂岳志,坂井徹,中山善萬.大陽日酸技報.(23).8-13 (2004).
- 8) フッ素樹脂の最新動向.シーエムシー出版 (2013).

重水素化有機 EL 材料の合成と評価

Synthesis and Evaluation of Deuterated OLED Material

杉山 陽子*

SUGIYAMA Yoko

下平 晴記*

SHIMODAIRA Haruki

有機 EL デバイスは、自発光、薄型、軽量など優れた特徴を持ち、テレビ用ディスプレイや照明分野での利用が期待されている。しかし、赤緑青と示すフルカラーディスプレイを普及させるには、各色を示す発光材料の発光効率や耐久性の面での多くの課題が残されており、製品化された例も少ない。

そこで、これら課題を解決する手段として、発光材料の重水素化に着目し、材料中の水素原子 (H) を重水素原子 (D) に置き換えることで得られる効果を検証した。今回は、有機 EL デバイスの発光材料として、多くの研究がなされている Tris (8-hydroxyquinolato) aluminum (Alq_3) をターゲットとして、重水素化物の合成法開発とデバイス性能評価を実施した。非重水素化材料 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ と重水素化材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を発光層に用いたデバイスを作製し比較検討を行った結果、発光効率、耐久性ともに $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ より優れていることを見出した。

Organic light-emitting diode (OLED) has outstanding features, such as self-emitting light, wide viewing angle, low-voltage drive and flexible structure. With these features, OLED is expected to be applied for extensive use including display and illumination. To make full-color display, luminescent materials for red, blue and green are required. However, there are bottlenecks to go through such as luminous efficiency and durability before OLED applied more commonly. Expecting to solve these issues, we try deuteration on a luminescent material to examine luminous efficiency and durability comparing to non-deuterated material in this study, we use Alq_3 , a most common aluminum complex among OLED materials. Fully deuterated $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ was prepared to study photochemical property in solvent and device to find that more fluorescence quantum yield and durability comparing to non-deuterated $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$.

1. はじめに

有機 EL とは、発光体である有機材料に電気エネルギーを与え励起 (エネルギーが高い状態) させ、励起状態から基底状態 (安定な状態) へ失活する際に放出されたエネルギーを光として取り出す現象をいう¹⁾。代表的な有機 EL デバイスの構造を Fig. 1 に示す。例えば三層構造の場合、ガラス基板上の透明陽極に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、金属陰極が重ねられる。発光層は、電子や正孔の電荷輸送の役割もするホスト材料と、発光の役割のみを担うドーパント材料

の 2 成分系で構成されることが、一般的である²⁾。発光原理は、①~④の工程により説明される^{2,3)}。

- ① デバイスに電圧を印加すると金属陰極から注入されたキャリアである電子が、電子輸送層の空の分子軌道を移動する。
- ② 透明陽極からは注入されたもう一方のキャリアである正孔は、正孔輸送層の電子が満ちた分子軌道を移動する。
- ③ 両キャリアは発光層へと注入され電荷が再結合する。
- ④ 再結合により放出されたエネルギーが発光層の有機分子の励起状態を形成し発光する。

* 開発・エゾゾ・エリソング 本部 つくば研究所 化学合成技術部
合成技術課

有機 EL デバイスは 30 年近く前から現在に至るまで盛んに研究されており,次世代ディスプレイや照明用に開発がなされているが,広く普及させるためには,消費電力を低減させるためのさらなる発光効率の向上,信頼性確保のための耐久性向上といった課題が挙げられる¹⁾²⁾。

それら課題を解決するためには,発光層の材料選定が特に重要であり,様々な有機材料が開発されてきた。その構造は芳香族炭化水素化合物や,有機金属錯体など多岐にわたり,更にそれら骨格の部分的変化や,置換基の導入等による改良も重ねられてきた。しかしながら,現在においても高い発光効率と耐久性を併せ持つ材料は多くなく,特に青色発光を示す材料に至っては満足な物性を示すものがほとんどない⁴⁾。

今回,発光効率や耐久性といった性能を改善する手段として,発光材料を構成する元素のうち水素を重水素に置き換えること(重水素化)に着目した。重水素は水素の 2 倍の質量数を有するため種々の物性に变化をもたらすことが知られている⁵⁾。

このような重水素化効果の検証には重水素化率の高い材料が必要であり,合成方法の開発が不可欠である。本報では,既存の発光材料を重水素化し,基本的な光化学特性及びデバイス性能について検討調査したので報告する。

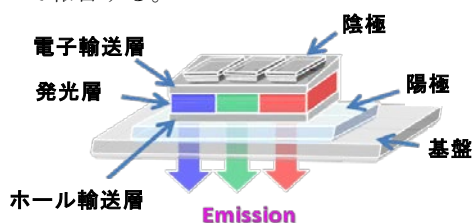


Fig. 1 General Structure of OLED

2. 実験

2.1 重水素化物の合成

対象とした発光材料は,多くの研究がなされているトリス(8-キノリノラト)アルミニウム (Tris (8-hydroxy quinolinato) aluminum : 以下 Alq_3) とした。非重水素材料 Alq_3-h_{18} との比較評価のため,重水素材料 Alq_3-d_{18} を合成した。それらの構造式を Fig. 2 に示す。

合成方法としては,配位子である 8-キノリノールを高圧反応で重水素化し,その後,水素による希釈が発生しないようにアルミニウムと反応させることで,錯体化を行い Alq_3-d_{18} を得た。核磁気共鳴 (NMR) 分析,及び質量 (MS) 分析により Alq_3-d_{18} の同定と重水素化率の算出を実施した。その結果,99 atom%D 以上という高い重水

素化率の Alq_3-d_{18} が合成できたことが確認された。

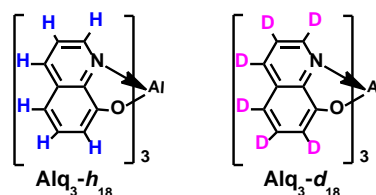


Fig. 2 Chemical Structures of Alq_3-h_{18} and Alq_3-d_{18}

2.2 光化学特性評価

非重水素材料 Alq_3-h_{18} と,合成した重水素材料 Alq_3-d_{18} の基本的な光化学特性変化は,アセトニトリル中での吸収スペクトル,蛍光スペクトル,蛍光量子収率,蛍光寿命測定結果を用いて比較検証した。

2.3 デバイス評価

発光層にホスト材 (Alq_3) のみを使用したデバイス (a) と,発光層にホスト材 (MADN : 2-メチル-9,10-ジ (2-ナフチル) アントラセン) と,ドーパント材 (Alq_3) の 2 成分を使用したデバイス (b) を, Alq_3-h_{18} , Alq_3-d_{18} のそれぞれで計 4 種類作製した。Fig. 3 に作製した有機 EL デバイス構造を示す。

これらを用いて,発光効率向上確認のための外部量子効率及び,耐久性向上確認のための輝度の経時変化を測定し性能の比較検証をした。



Fig. 3 Schematic structure of fabricated devices

(a):luminescence layer is Alq_3

(b):luminescence layer is MADN doped with Alq_3

3. 結果及び考察

3.1 光化学特性評価

Fig. 4 に Alq_3-h_{18} と Alq_3-d_{18} の UV-vis 吸収スペクトルを示す。 Alq_3-h_{18} , Alq_3-d_{18} 共に 383 nm に極大吸収を有する同様のスペクトル形状を示した。単位分子あたりどれくらい光を吸収するかを指し示す値であるモル吸光係数もほぼ同等であり差異が無いことが判明した。

続いて,蛍光スペクトルと蛍光量子収率を測定した。Fig. 5 に蛍光スペクトルを示す。UV-vis 吸収スペクトルと同様でスペクトル形状に変化はなく,蛍光極大波長はそれぞれ 529 nm,528 nm を示した。

蛍光量子収率 ϕ は、吸収 (励起) によって分子に吸収された光子数と、蛍光によって放出された光子数の比であり、積分球を用いた絶対発光量子収率測定により求めた。Alq₃-d₁₈ ($\phi=0.15$) は、Alq₃-h₁₈ ($\phi=0.11$) と比較して、40% の向上を示した。これは Alq₃-d₁₈ が Alq₃-h₁₈ よりも、吸収した光子を効率よく蛍光として放出していることを示す。

さらに、蛍光減衰曲線を測定し、蛍光寿命を算出した。蛍光減衰曲線を Fig. 6 に示す。蛍光寿命とは、物質に光を与えて励起した分子が基底状態へ緩和する時間であり、蛍光減衰曲線の指数関数から得られる時定数である。求めた蛍光寿命 Alq₃-d₁₈ ($\tau=16.2$ ns) は、Alq₃-h₁₈ ($\tau=11.9$ ns) の約 40% 向上した。これは、Alq₃-d₁₈ のほうが、励起状態から基底状態へ緩和する時間が長い、つまり Alq₃-h₁₈ より長い時間蛍光を放っていることを表す結果となった。

以下に、これらの結果を反応速度の観点から議論する。蛍光量子収率及び蛍光寿命は、蛍光放射の失活速度定数 k_f 、熱放射の失活速度定数 k_{nr} を用いて、式 (1)、(2) のように近似的に表すことができる。そこで、蛍光量子収率、及び蛍光寿命の実測値を、式 (1)、(2) へ代入し、蛍光放射の失活速度定数 k_f 、熱放射の失活速度定数 k_{nr} を算出した。その結果を Table. 1 にまとめる。

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr}} \quad (1) \quad \Phi = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} \quad (2)$$

蛍光放射失活速度定数である k_f の値は、Alq₃-h₁₈ と Alq₃-d₁₈ に差がない。しかし、熱放射失活速度定数である k_{nr} では、Alq₃-d₁₈ ($k_{nr}=52.5 \times 10^6 \text{s}^{-1}$) が Alq₃-h₁₈ ($k_{nr}=74.8 \times 10^6 \text{s}^{-1}$) に比して 30 % ほど減少することが判明した。これは、C-H、C-D 伸縮振動の差によるものと推測される。C-H 伸縮振動の波数 2900-3000cm⁻¹ に対し、C-D においては 2000-2100cm⁻¹ と小さいため、エネルギーが熱に変換されるために必要な分子振動が、Alq₃-d₁₈ は Alq₃-h₁₈ に比べて緩やかであり、抑制されている。このことから Alq₃-d₁₈ では励起状態からの分子振動による熱失活が抑制されたことで、発光効率が向上したと考えられる。

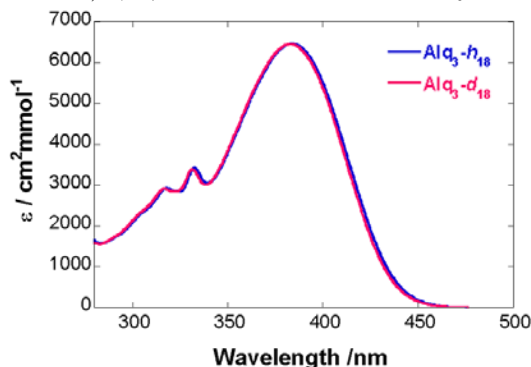


Fig. 4 Absorption spectra of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

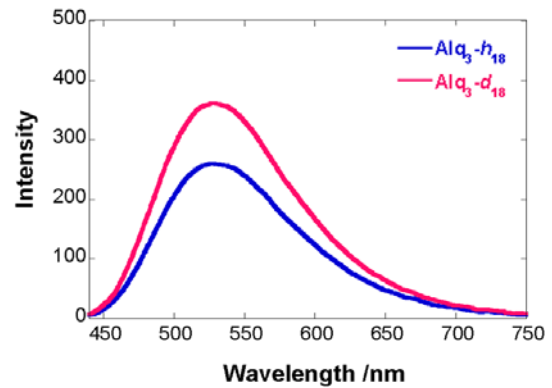


Fig. 5 Fluorescence spectra of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

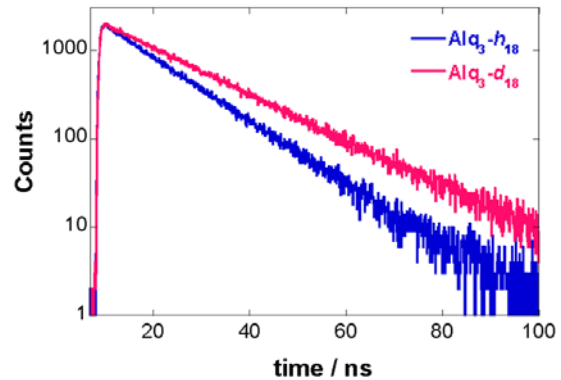


Fig. 6 Fluorescence decay curve of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

Table. 1 Kinetic parameters of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

	Alq ₃ -h ₁₈	Alq ₃ -d ₁₈
τ ns	11.9	16.2
k_f 10 ⁶ s ⁻¹	9.24	9.26
k_{nr} 10 ⁶ s ⁻¹	74.8	52.5

3.2 デバイス評価

作製したデバイスを用いて、輝度に対する外部量子効率測定及び、輝度の経時変化測定から、デバイスの発光効率と耐久性を検証した。

はじめに、輝度に対する外部量子効率をプロットしたグラフを Fig. 7 に示す。同一輝度における各外部量子効率の値を比較すると、発光層にホスト材のみを使用したデバイス (a) では Alq₃-h₁₈ が 1.3%、Alq₃-d₁₈ が 1.8%、発光層にホスト材とドーパント材を使用したデバイス (b) では、Alq₃-h₁₈ が 2.3%、Alq₃-d₁₈ が 3.3% と、両結果とも Alq₃-d₁₈ が、Alq₃-h₁₈ に比べ 40% 向上した。この向上は、アセトニトリル溶液中で観測された蛍光量子収率の向上と同様で、熱失活の抑制によるものと推測される。

このことから、発光層全てを重水素化せずに、ドーパント材のみを重水素化することでも重水素化の効果を十分に得られることが分かった。

さらに、デバイス (a) (b) を比較すると、外部量子効率 は $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$, $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ 共に、デバイス (b) がデバイス (a) の約 80% 増加していることも判明した。これは、ホスト材に MADN を用いたことでキャリアのバランスが向上し、電子と正孔が再結合して励起状態を生成する確率が増加したと考えられる。

次に、デバイス (a) を用いた輝度の経時変化の測定結果を Fig. 8 に示す。30 mA/cm² の定電流下では有機 EL デバイスの耐久性は、 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$, $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ ともに変化はない。しかし初期輝度は、発光効率向上に伴い $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ が 1771 cd/m², $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ が 1308 cd/m² と、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が 40% 高い数値を示す。このことから、単位光量あたりの有機 EL デバイスの耐久性は、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が高いと推察される。

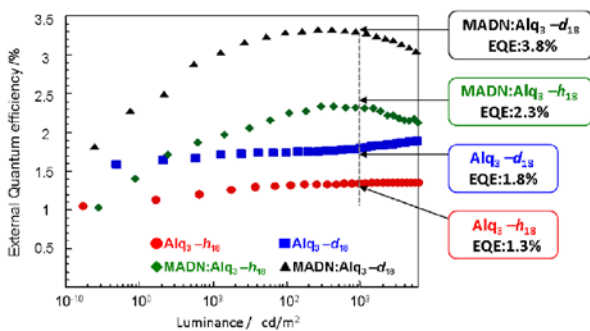


Fig. 7 Plot of external quantum efficiency vs. luminosity ($\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ and $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ are device (a), MADN: $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ and MADN: $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ are device (b))

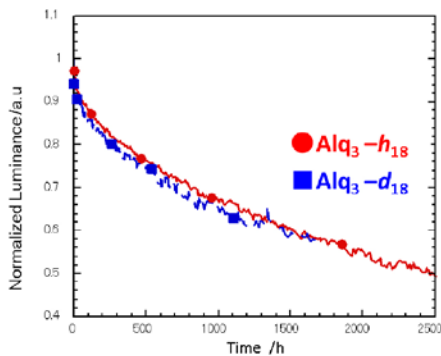


Fig. 8 Normalized luminance vs. time elapsed

4. まとめ

有機 EL 材料の一つである Alq_3 において、99 atom%D 以上の高い重水素化率で、重水素化 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の合成に成功した。

合成した重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を用いて、非重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ との基本的な光化学特性比較を行った結果、蛍光量子収率、蛍光寿命において、重水素化材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が、各 40% の向上がみられた。

また、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を発光層にドーパント材として用いた場合も、ホスト材として用いた場合も、デバイスの外部量子効率は、 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ と比較して 40% 増加した。これは溶液中で測定した蛍光量子収率の向上とほぼ一致し、熱による失活が抑えられたことが $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の発光効率の向上に寄与している可能性が示唆された。さらに $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ をドーパント材として用いたデバイス (b) では、ホスト材のみとして用いたデバイス (a) に比べ 80% 高く、発光効率の向上が確認された。ドーパント材のみを重水素化することでも、十分な効果が得られる。

輝度の経時変化では発光効率が増加したことによる、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の初期輝度の増加に起因して、耐久性の向上が期待できるデータが得られた。

これらの結果により、重水素化は、有機 EL が抱える発光効率および耐久性といった課題を解決する手段として非常に有望であることが確認された。

謝辞

有機 EL デバイスの作製、評価をしてくださった山形大学城戸淳二教授をはじめとする城戸研究室の皆様にご感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 城戸淳二. 有機 EL のすべて. 日本実業出版社. 2003 年
- 2) 時任静士. THE CHEMICAL TIMES. 通巻 216 号 NO2. 2010 年
- 3) 徳丸克己. 現代化学. 2006 年 5 月
- 4) K. Tsuchiya, S. Yagai, A. Kitamura, T. Karatsu, K. Endo, J. Mizukami, S. Akiyama, M. Yabe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 926-933(2010).
- 5) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋. 理化学辞典 第四版, 岩波. 1987 年

技術報告

Green NF₃TMの開発 — 添加ガスによるコスト削減, 環境負荷削減効果の検討 —

Development of Green NF₃TM -Lowering the Cost and Environmental Impact of NF₃ through the Use of Additives-

MITCHELL Glenn*

SUBRAMANIAN Ramkumar*

WYSE Carrie*

SEYMOUR Adam*

GARDINER Robin*

TORRES Robert*

我々はクリーニングプロセスに使用される NF₃ ガスの利用効率を向上することによって、NF₃ ガスの使用量を削減できる Green NF₃TMを開発した。NF₃ ガスに CO₂ を添加したガスを導入し、リモートプラズマ源を用いてクリーニング活性種を形成した。この手法により形成したクリーニング活性種により、クリーニングの効率を維持または向上しながら、量産装置での NF₃ 使用量が 10%削減可能となった。本稿では、Green NF₃TMの開発成果として、社内評価と量産装置評価 (OEM ベータテスト) の結果を記述する。また、スループット向上のための取り組みについても言及する。

We have developed Green NF₃TM, with the objective of reducing the amount of NF₃ used in a cleaning process as well as to improve the utilization of NF₃ in the process. This is achieved by introducing a CO₂ additive into the NF₃ which forms in-situ cleaning species in the remote plasma source that are more effective than the NF₃ by itself. Using this approach, the amount of NF₃ can be reduced by up to 10% on an original equipment manufacturer (OEM) tool. This paper discusses the development and results obtained with Green NF₃ technology during both in-house laboratory feasibility studies and OEM tool beta tests. Insights into approaches for improving the throughput are also provided.

1. Introduction

NF₃ is traditionally used in chemical vapor deposition (CVD) chamber cleaning processes for silicon semiconductors. However, the largest use of NF₃ is in the manufacture of thin film transistor (TFT) displays, where the cost of NF₃ is a significant portion of the non-capital cost structure of the fab. Reduction in the usage of NF₃ for flat panel display chamber cleaning would therefore have a large impact on the running expenses and profitability of many fabs.

Additionally, as the semiconductor industry moves to more stringent regulations regarding high global warming potential (GWP) gases, NF₃ usage and emissions are coming under scrutiny. A recent report estimates that NF₃ has a GWP impact of 17,000 CO₂

equivalents, which make the molecule a very high potential contributor to global warming over other gases used in the semiconductor industry¹⁾.

Our concept and feasibility experiments have established that the addition of CO₂ to NF₃, called Green NF₃TM, can reduce the amount of NF₃ needed in a cleaning process while maintaining the cleaning rate. Tests were also conducted at a customer site on a TFT plasma enhanced CVD (PECVD) tool, demonstrating the real-world benefits of Green NF₃TM.

Overall, the environmental impact of NF₃ usage is lessened through better utilization of NF₃ radicals and fragments as a result of the addition of CO₂. The better utilization of NF₃ in the process significantly reduces the amount of NF₃ molecules in the process emissions.

* Advanced Technology Center, Matheson Tri-gas Inc., Longmont, Colorado, USA

2. Theory

Ideas behind better utilization and/or reduction of NF_3 in a cleaning process revolve around the complexation of other molecules and molecular fragments to create new in-situ cleaning molecules that are otherwise difficult to deliver due to packaging stability or toxicity issues.

CO_2 was chosen as the first NF_3 additive, due to its simplicity of use and fragmentation in a plasma. Fig. 1 shows the concept and theory of the Green NF_3 chemistry. Fragmentation of NF_3 and the CO_2 additive in the plasma results in the production of CO and F radicals. These then react further to generate in-situ COF and COF_2 species that have enhanced cleaning properties.

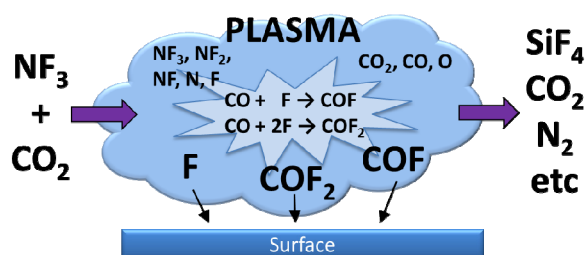


Fig. 1. Illustrative theory behind Green NF_3 ™ NF_3 + CO_2 fragment reactions

COF_2 has already been studied^{2,3,4} as a potential replacement for Perfluorocarbon (PFC) and NF_3 chamber cleaning gases because it has low GWP and no ozone depletion potential. Acceptance by the industry has been slow however because of the high gas cost and the high capital cost of additional environment, safety and health (ESH) controls that are required because of the toxicity of COF_2 ⁵.

Our success in generating COF_2 inside the chamber where it is needed is a great improvement and allows the industry to use the cleaning capabilities of this material without the additional concerns of safety and cost⁶.

3. Feasibility Experiments

Experiments were conducted in a home-built Hastelloy chamber fitted with a remote plasma system and using dilute mixtures of NF_3 and CO_2 in argon. Various substrates were placed in the chamber and etched to determine the effectiveness of the different NF_3 and CO_2 ratios in the plasma. Ex-situ fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of the chamber effluent was performed to determine the active species in the plasma and chamber. Fig. 2 shows a schematic

diagram of the experimental set-up. For the feasibility experiments, total argon flow was kept at 2.5 slpm in order to keep the plasma conditions constant. Typical process chamber pressure was 2 Torr and the plasma power was kept at 2.6 kW. NF_3 and CO_2 flows were varied in the argon plasma to test the effect of the CO_2 : NF_3 ratio on the etch rate of various substrates.

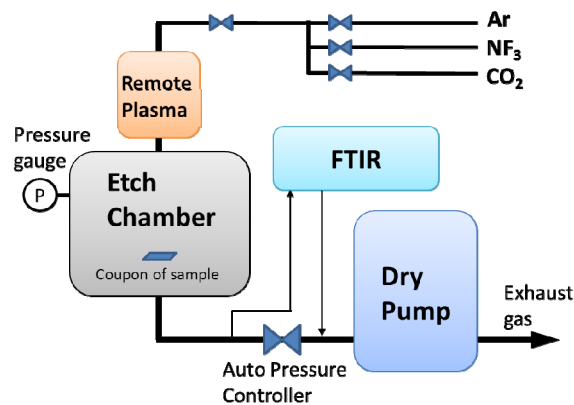


Fig. 2. Set-up used for feasibility experiments

Coupons of SiO_2 wafer samples (Boron Phosphorus silicate glass (BPSG) or Tetraethyl orthosilicate (TEOS)) were used for the etch tests. The coupons were placed in the chamber and then cleaning gas, which was activated by the remote plasma system under set conditions of composition, flow and pressure, etched the sample wafer. The etch rate was determined by process time and film thickness measurement using a reflectometer and profilometer.

In order to understand the CO_2 / NF_3 reaction chemistry in more detail, laboratory feasibility experiments were carried out to investigate (a) the etch rate versus CO_2 addition to NF_3 and (b) the concentration of NF_3 and other gases in the chamber emissions. As shown in Fig. 3 adding CO_2 to the NF_3 pre-plasma at a CO_2 : NF_3 ratio of 0.75:1 resulted in a higher etching rate than using just NF_3 alone.

Results of FTIR measurements of the COF_2 and NF_3 concentrations in the chamber emissions when different CO_2 : NF_3 ratios were used in the chamber are shown in Fig. 4. At a CO_2 : NF_3 ratio of 0.75:1 a large reduction in NF_3 was observed in the emissions and this was accompanied by an associated increase in formation of COF_2 .

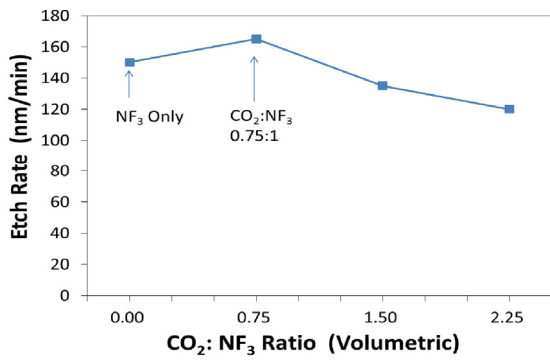


Fig. 3. Effect of CO₂ on NF₃ BPSG etch rates

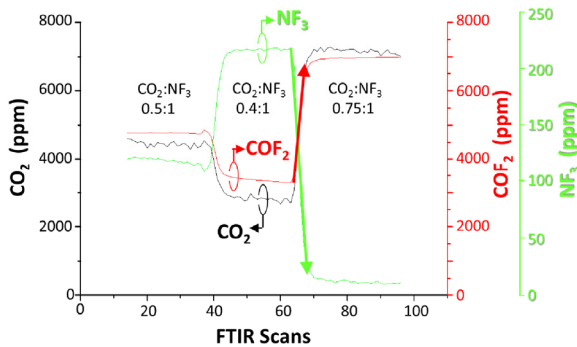


Fig. 4. Reduction in NF₃ emissions with addition of CO₂ measured by FTIR, during the etching of a SiO₂ (TEOS) surface

We therefore conclude from these feasibility studies that (a) the cleaning rate can be maintained or improved by adding CO₂ to the NF₃ and (b) that the improved cleaning rate and reduced NF₃ level in the chamber emissions are due to in-situ formation of COF₂.

4. OEM PECVD Tool Testing

After demonstrating initial success on a diluted scale, the Green NF₃TM (NF₃ + CO₂ mixture) was tested at a customer site on an OEM TFT PECVD tool.

A 300 nm silicon nitride layer was deposited inside the PECVD chamber and varying amounts of NF₃ and CO₂ were added to test the effect on the clean time of the chamber. The NF₃ + CO₂ mixture was tested pre-plasma at a flow of 20 slpm and the NF₃ was replaced with CO₂ up to 20%. The tests were performed with a sub-atmospheric in-situ FTIR to analyze the gases present. The etching rate and cleaning end point was determined by measuring the pressure change from the species produced in the chamber and by a visual check (color change of chamber surface) made via a chamber view port. Fig. 5 shows the etch rate as NF₃ was replaced

by CO₂. No change in etch/clean rate was observed with up to 10% replacement of NF₃ with CO₂, within the measurement error.

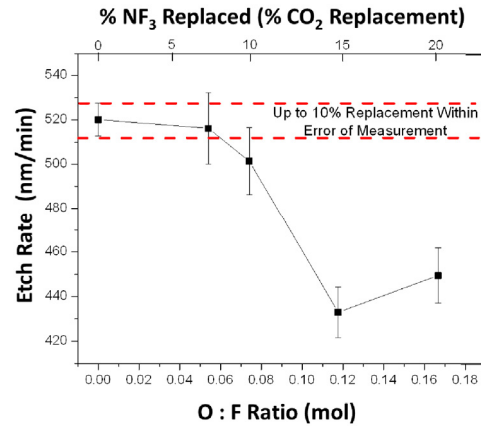


Fig. 5. Etch rate/clean time results on PECVD tool as NF₃ is increasingly replaced with CO₂

Fig. 6 shows the generation of in-situ COF₂ by NF₃ + CO₂ in the remote plasma source under different conditions. At the condition of 7.5% replacement of NF₃, NF₃ emissions are clearly the lowest as compared to just a linear decrease in NF₃ concentration, which is also shown Fig. 6. This indicates that the cleaning species has been efficiently converted from available NF₃ that is not already being consumed in the chamber cleaning process. It is also evident that the COF₂ concentration increases linearly with CO₂ replacement. Although the active species may not be the emitted species due to consumption in the chamber, it is reasonable to assume that COF₂ is one of the main active species based on our feasibility study. The highest efficiency condition is achieved by maximizing the active species from NF₃ and COF₂.

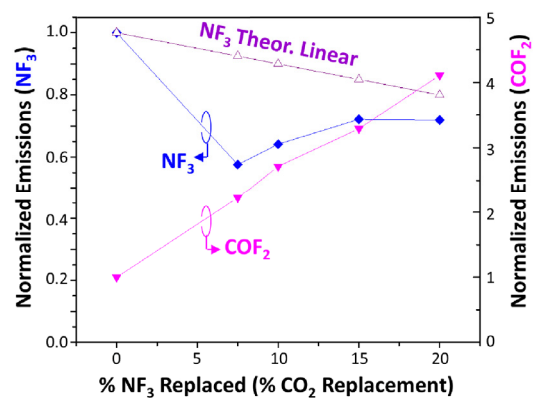


Fig. 6. Creation of in-situ COF₂ as observed by in-situ FTIR during Green NF₃TM experiments on PECVD tool

Fig. 7 shows how a response surface plot can be used to optimize the etch rate, percentage NF₃ replaced and the NF₃ tool emissions. The lowest NF₃ emission is around 10% CO₂ replacement. At this point in the response curve the etch rate is maintained at 520 nm/min and the NF₃ emissions are also minimized. Some differences in NF₃ emissions were observed between the feasibility data and OEM tool tests and this is due to the different conditions used in the two experiments. However, monitoring NF₃ emissions and chamber cleaning rates, the process chamber conditions can be optimized for the amount of CO₂ that can replace NF₃ in the process.

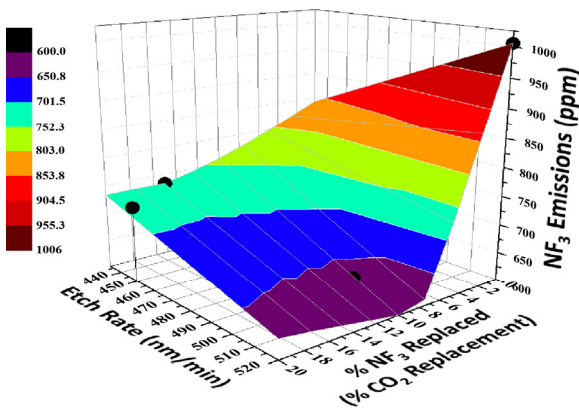


Fig. 7. Response surface of etch rate, NF₃ emissions and % NF₃ replaced with CO₂

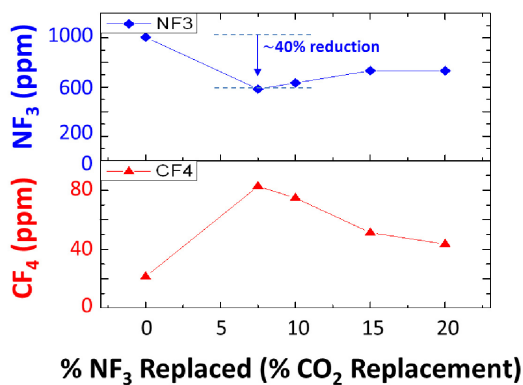


Fig. 8. Change in effluent species during pre-plasma CO₂ addition to NF₃ on PECVD tool

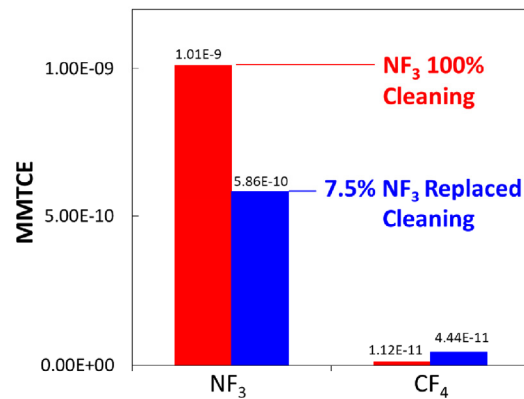


Fig. 9. Million Metric Tons of Carbon Equivalence (MMTCE) evaluation for the optimized condition

Fig. 8 shows NF₃ and CF₄ emission concentrations as a function of NF₃ replaced by CO₂. It should be noted that the effluent species were measured directly off the process chamber upstream of the pumping system and subsequent inert gas dilutions. With NF₃ only as the cleaning process gas, 1000 ppm NF₃ was observed in the tool emissions. On the other hand, when NF₃ was replaced with 7.5% CO₂, the NF₃ concentration in the outlet emissions dropped to 600 ppm. It was noted that CF₄ levels did increase as CO₂ was added, but the CF₄ concentration was relatively low. Therefore, the Green NF₃TM process enables ~40% NF₃ emissions reduction directly from the process chamber, which greatly impacts the Million Metric Tons of Carbon Equivalence (MMTCE) as shown in Fig. 9. The MMTCE is a gauge for evaluating global warming potential gas emissions.

In summary we have evaluated Green NF₃TM on an OEM PECVD tool and successfully demonstrated high efficiency cleaning while replacing NF₃ with 10% CO₂. Maintaining a constant etch/clean rate while using less NF₃ is a major advantage of the approach. However the added benefit of reducing NF₃ emissions by 40% is also very beneficial from an environmental standpoint.

5. Future Directions to Improve Green NF₃

Green NF₃TM is a unique technology to generate in-situ active etching species for chamber cleaning. However, the method is limited to 10% NF₃ usage reduction in order to maintain the etch/clean rate. As the market demands for increased performance continue to drive developments, there have been calls for greater NF₃ reduction with higher etch rates in order to realize high throughput and lower

costs. We are currently working on improving Green NF_3^{TM} . One of the approaches is to compensate F species by adding a more cost effective PFC gas together with the CO_2 . This is done to maximize COF_2 species and reduce NF_3 usage further. Although PFC gases also have global warming properties, they are typically lower than NF_3 and may be decomposed effectively if plasma/reaction conditions are optimized. We believe in the future a new cleaning process with high performance, low cost and low emission gas can be developed.

References

- 1) Prather, M. J.; Hsu, J. NF_3 , the greenhouse gas missing from Kyoto. *Geophysical Research Letters* 2008, 35(12), L12810/1-L12810/3.
- 2) Sakamura, M.; Minegishi, T.; Yomoda, M. "Evaluation of COF_2 in Mass Production Line". Proceedings of 12th Annual ISESH Conference. Portland, USA, 2005-6.
- 3) Ueda, S.; Takahashi, K.; Matsubara, T.; Nikou, H. "Investigation of an Alternative Gas COF_2 Application for Chemical Vapor Deposition (CVD) Chamber Cleaning Process". Proceedings of 12th Annual ISESH Conference. Portland, USA, 2005-6.
- 4) Mitsui, Y. "Alternative Gas for Chemical Vapor Deposition (CVD) Cleaning COF_2 ". Proceedings of 12th Annual ISESH Conference. Portland, USA, 2005-6.
- 5) Beu L. S. Reduction of Perfluorocompound (PFC) Emissions: 2005 State-of-the-Technology Report. International SEMATECH Manufacturing Initiative, 2005, Technology Transfer #05104693A-ENG. (online), available from SEMATECH technical publications, (accessed 2013-09-09).
- 6) Glenn, M.; Torres, R.; Seymour, A. NF_3 Chamber clean additive, U.S. patent 20110056515 A1. 2011-05-10.

技術紹介

小型特殊ガス高感度分析計の開発

Development of a Lap-Top Analyzer for the Specialty Gases

高柳 智*

TAKAYANAGI Satoshi

1. はじめに

エレクトロニクス分野における特殊ガス分析ニーズとして、高感度分析、低コスト分析、迅速分析と並び現地分析の需要が高まっている。現地分析の対象としては、作業環境における特殊ガス漏洩の有無や除害設備からの排ガス分析、あるいはユースポイントでの品質確認等が考えられる。現地分析を行うためには検出感度や分析精度を維持した上で、且つ小型で機能性の良い分析計が必要である。そこでこれらの要望を達成するために大気中の微量特殊ガス(PH_3 , SiH_4 , AsH_3)分析をターゲットとしたガスクロマトグラフ式小型特殊ガス分析計の開発を行った。

2. 分析原理と分析計

小型特殊ガス分析計の検出部には半導体ガスセンサを採用した。半導体ガスセンサの原理は、金属酸化物表面に吸着した酸素が測定対象ガスと反応し金属酸化物表面から脱離することで通電抵抗が変化する現象を利用している。半導体ガスセンサを利用したガスクロマトグラフ式分析計¹⁾に搭載され上市されている。しかしながら、特殊ガス特有の自然発火性、毒性など高い活性を有するガス分析には検出感度、再現性等が懸念され採用されていない。特殊ガス用分析計装置化の重要ポイントとして以下の3点に取り組んだ。

- 1) 試料ガス導入部をシリンジから、高気密性を有する6方バルブを採用
- 2) ガス分離部の充填剤を当社にて評価、選定した特殊ガス分離用の充填剤を採用
- 3) キャリアガス導入系をポンベ供給と大気吸引供給の選

*開発・エンジニアリング 本部 つくば研究所 化学合成技術部

択可能な構造を採用

図1に今回開発した特殊ガス分析計の外観写真、図2に分析計内流路を示す。本機のサイズは $W240\text{mm} \times H190\text{mm} \times D400\text{mm}$ 、重量は10kgである。



図1 特殊ガス分析計外観

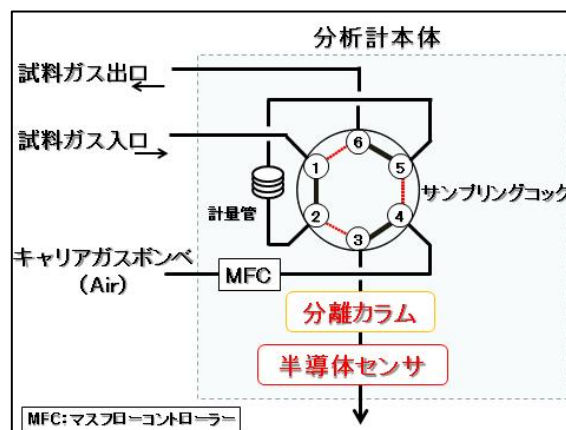


図2 分析計内流路

3. 評価結果

3.1 空気中の微量特殊ガス検出

本機は半導体ガスセンサの動作原理上、酸素存在下で感度を有するためキャリアガスに空気を使用している。一般的に特殊ガスは活性が高く空気と反応しやすい。そこで、空気と微量の特殊ガスを混合し、検出可能か検討した。本検討には、10ppm PH₃/Heを用い、これに空気を混合したサンプルとHeにて希釈したサンプルを熱伝導度検出器搭載のガスクロマトグラフにて測定した。両サンプル中のPH₃濃度は5ppmとした。測定結果を図3に示す。両サンプル共にPH₃ピークが確認された。これより、特殊ガスであるPH₃は5ppm程度の微量領域において、空気と共存下においても検出可能であることが確認された。

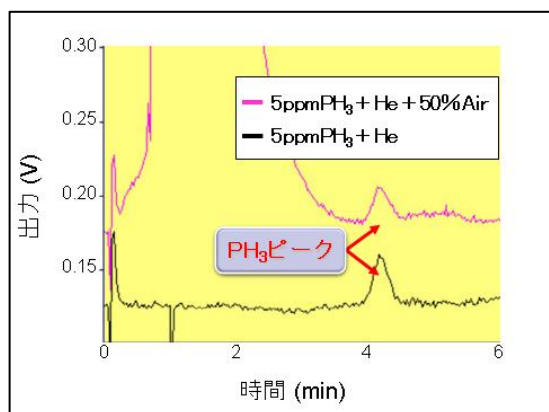


図3 空気中の微量特殊ガス分析結果

3.2 直線性と検出下限

特殊ガス分析用に改良した半導体ガスセンサ式ガスクロマトグラフを用いて、特殊ガス濃度0.25ppm～1ppmの範囲にて検量線を作成した。特殊ガスには、PH₃、SiH₄、AsH₃の3種の特殊ガスを用いた。その結果を図4に示す。3種ガス共に、検量線の相関係数R²は、0.99以上となり、対象ガス濃度と出力に良好な相関が得られた。また各種ガスの検出下限は、3種ガスとも0.1ppm未満となり、良好な感度を得た。

3.3 混合特殊ガスの分離

測定対象の特殊ガスが複数混在する場合これらを分離し検出する必要がある。そこで混合特殊ガスとしてHeベースのPH₃、SiH₄、AsH₃各1ppm混合ガスを本機に導入し検討した結果を図5に示す。これより各種ガスのピーク分離が確認された。また本機は分離カラムの変更が容易

であるため、測定対象ガス成分に応じた分離条件の変更が可能である。

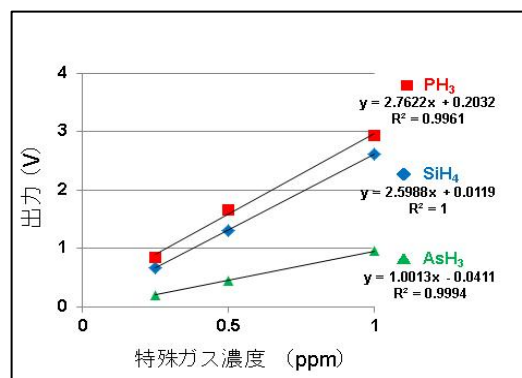


図4 検量線

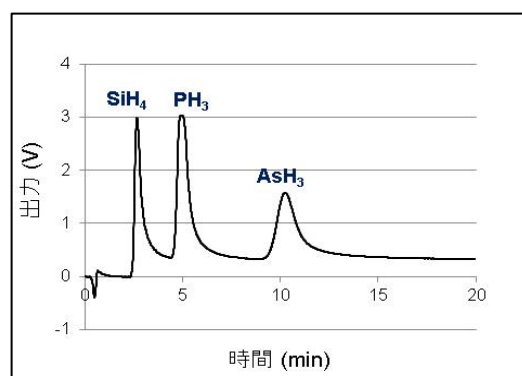


図5 混合特殊ガス分析結果

4. まとめ

半導体ガスセンサ式ガスクロマトグラフの試料導入部を高気密性構造とし、複数の特殊ガス分離能を有するカラムを選定、改造することによりサブppmレベルの3種類のHeベース特殊ガスを分離検出可能とした。今後本装置をユーザーサイトでの現地分析に活用していきたい。

5. 謝辞

本開発に当たり、新コスモス電機株式会社製のポータブル分析装置XG-100シリーズの装置構成を使用させていただいた。

参考文献

- 1) 三木雄輔.大陽日酸技報.(32) .41-42 (2012).

技術紹介

特殊材料ガス中の金属不純物評価用サンプリングシステム

Sampling System for Metal Impurities Evaluation in the Specialty Gases

東海林 征*

TOKAIRIN Susumu

1. はじめに

特殊材料ガス中の不純物は、半導体デバイス性能と生産歩留まりなどに影響を与えるため、ppbレベルでの混入をも避ける必要があり、中でも金属不純物はデバイスの特性を変えてしまうため、より厳しいレベルでの管理が求められている。

近年ユーザーより、納入した原料ガスだけではなく、実際の製造ラインにおける特殊材料ガス中金属不純物評価を求められることが多いが、これまで特殊材料ガスの場合、ユーザーサイトでの試料サンプリングは保安面、技術面での問題で対応が困難であった。今回、ユーザーサイトで安全かつ高精度に特殊材料ガス中金属サンプリングが可能なシステムを確立したので紹介する。

2. 金属捕集方法の最適化

金属不純物を捕集する従来の方法として、酸溶液にガスを通気させ金属を溶解させるソルベーション法と、加水分解性の高いガスを純水に吹付けて吸収させるハイドロリシス法の二種類がある。両サンプリング法はパーフルオロアルコキシアルカン(PFA)製容器にいれた液体に試料を通気あるいは吸収させるため、設備の輸送や、操作などに細心の注意を払う必要があるという難点がある。

今回、上記難点を解決するため、ポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターをステンレス製ホルダーに組み込んだユニットに、ガス中金属不純物としてのパーティクルを捕集するフィルター法を検討した。評価方法は同一の対象ガスを従来法にてサンプリングしたものと、PFA 容器前段にフィルターを設置しサンプリングしたものとを比較することで行った。

図 1 に当該検証のサンプリングフローを、図 2,3 に検証結果を示す。

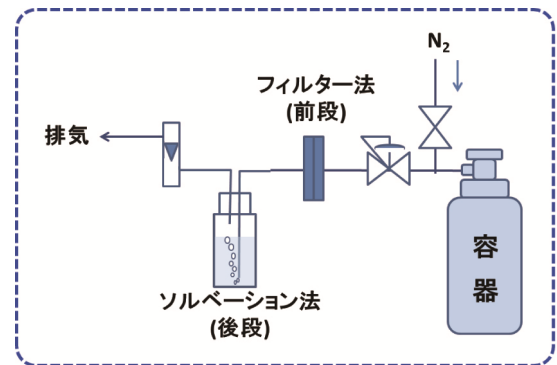


図 1. サンプリングフロー(ソルベーション法)

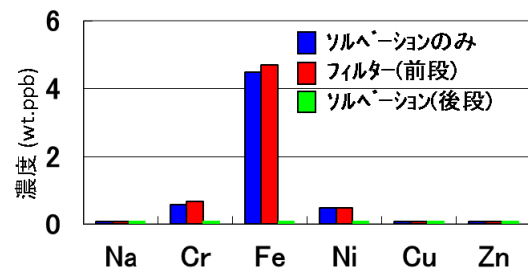


図 2. ソルベーション法での結果 (評価ガス：Si₂H₆)

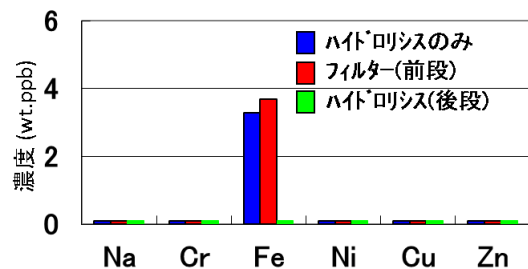


図 3. ハイドロリシス法での結果 (評価ガス：HCl)

図 2,3 より前段のフィルター法にて金属が検出されており、後段の既存法では検出されていないことがわかる。これは前段のフィルター法によってほぼ全ての金

属不純物が捕獲されていることを意味し、本方法の信頼性が高いことが判る。また、ステンレス製のホルダーを

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 分析開発課

属不純物が捕獲されていることを意味し、本方法の信頼性が高いことが判る。また、ステンレス製のホルダーを用いることにより、既存のサンプリング法と比べ気密性が向上し、かつ保安面でも強化されたサンプリングが可能となる。本方法で捕集不可能なガス状金属(モノシラン等の金属水素化物)は、従来の手法と組み合わせることによって捕集できる。

3. 現地サンプリングシステムの検討

ユーザーサイトへ持ち込むサンプリングシステムを構成する部材を選定するうえで、以下の3点を検討し、その結果を反映させバルブモジュールを作製した。

- ・バルブの小型化(省スペース化)
- ・サンプリング作業初期で発生する金属バックグラウンド(金属パーティクル)の低減
- ・バルブ自体から発生する金属パーティクルの低減

本モジュールの金属バックグラウンドは以下のように評価した。

- ① パーティクル評価ライン(図4)に本モジュールを組み込む。
- ② 金属パーティクル測定前に、ライン内圧力を Ar にて上げ(10.0MPa)ついで内圧を放出する回分バージ(20回)を実施。
- ③ 低压 N₂(0.4 MPa, 総量 1100ml / min)を流しながらパーティクル測定を実施。

測定結果を図5に示す。

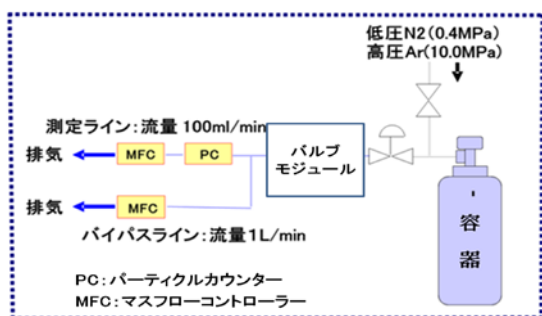


図4. パーティクル評価系統図

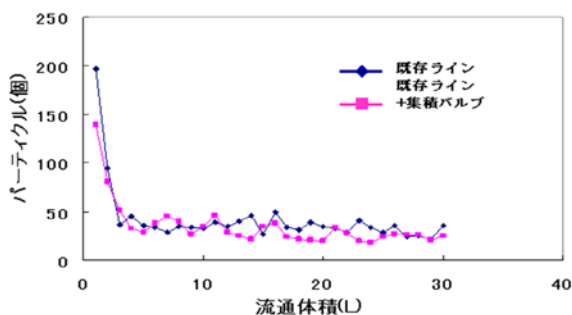


図5. パーティクル発生量確認データ

図5より既存ラインに本モジュールを取り付けた場合でも、パーティクル発生量に変化が無いことがわかる。これは本モジュールを用いても、金属パーティクルがほとんど発生しないことを意味する。よって、本モジュールをシステムに使用することにより、金属バックグラウンドを極力抑えたサンプリングが可能となる。

4. 分析前処理法の検討

フィルター法では、分析計に試料溶液を導入する前処理として、加熱した酸溶液に捕集した金属パーティクルを溶解させる工程がある。その中には、酸に難溶で一部が溶け残り、正確に測定できない金属成分が存在する可能性もある。

そこで、不動態の酸化皮膜を形成し、酸・アルカリに難溶性を示すステンレスと酸化アルミニウムをサンプルとして条件検討を行った。その結果を表1に示す。

表1. 酸溶液での金属溶解の可否

液性	1%HCl	2%HCl	5%HCl	10%HCl	20%HCl
ステンレス	○	○	○	○	○
酸化アルミニウム	×	×	○	○	○
液性	2%HNO ₃	5%HNO ₃	10%HNO ₃	20%HNO ₃	35%HNO ₃
ステンレス	×	×	×	×	×
酸化アルミニウム	×	×	×	×	×

○:溶解 ×:溶け残り有

5%以上の濃度の塩酸であれば、金属が溶解することを確認した。これは、難溶性を示す金属パーティクルには、ある程度高濃度の酸溶液を用いれば溶解できることを示している。本検証では、5%以上の塩酸を使用することにより、難溶性を示す酸化金属のパーティクルも溶解できることを確認した。

5. 金属捕集部小型化の検討

一般的に金属不純物測定時の感度は分析計の性能によるものが大きい。この他にも通気させたガス量に比例し、パーティクルを酸に溶解させる際の溶液体積に反比例する。ガス量については、サンプリング量を増やせば問題ないが、ユーザーサイトの除害設備に負荷をかけることに繋がるため、単純に増やすことは望ましくない。一方、溶液体積については、金属の溶解条件を最適化させることで溶解させる液量を減らすことができる。このため濃縮効果を高めることができ、感度向上が見込める。

そこで、捕集部を小型化させることにより溶解に用いる液量を減らし、高感度に分析できる方法を検討した。図6,7に評価の検討品の外観を示す。

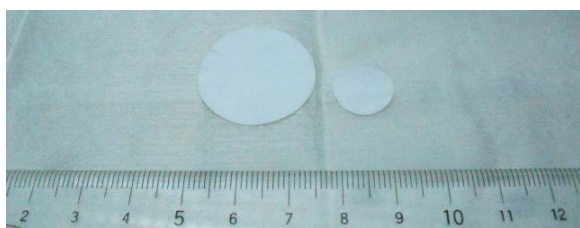


図 6. メンブレンフィルター
(左：既存品(φ25) 右：検討品(φ13))



図 7. フィルターホルダー(組立)
(左：既存品 右：検討品)

小型化した本ホルダーを用い、使用する酸溶液量を 1/10 として条件検討を行った。図 8 に Si_2H_6 を用いてのガス中金属捕集量のカロスチェックデータを示す。

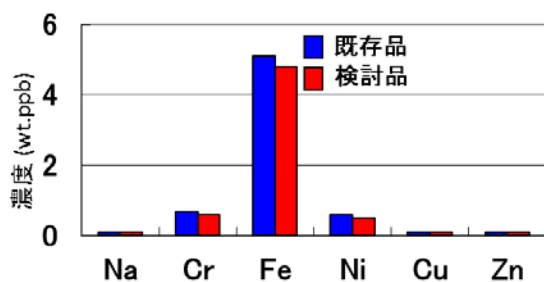


図 8. 小型化検討時のクロスチェックデータ

溶解条件最適化により、既存の条件と大差ない結果が得られた。

本検討結果を従来方法に適用した場合、フィルター法での感度を現状の 10 倍に向上させることができる。また、本ホルダーとバルブモジュールと組み合わせることで従来法より 1/3 のスペースに設置でき、高精度なガス中金属不純物評価が可能となる(図 9)。

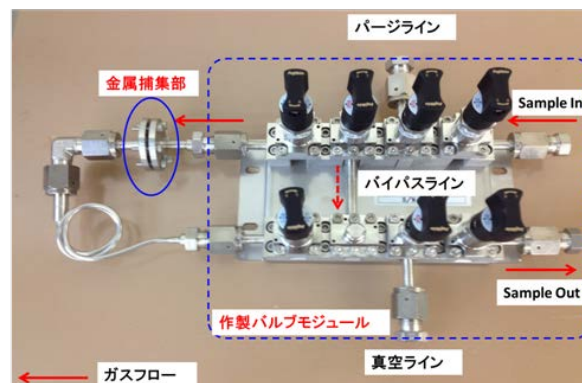


図9. 本サンプリングシステム外観

6. まとめ

特殊材料ガス中の現地金属サンプリングシステムを検討し、保安面やその分析前処理方法を含め、金属バックグラウンドを極力低減した超高感度分析法を確立した。

今後は本方法をユーザーサイトの受託分析に水平展開し、当社の金属分析の高感度化を図っていく。

技術紹介

硫黄分析システムの開発

Development of Analysis System for Sulfur Compounds

三木 雄輔* 広瀬 泰夫* 大平 慎一** 戸田 敬**
 MIKI Yusuke HIROSE Yasuo OHIRA Shin-ichi TODA Kei

1. はじめに

当社液生産工場での液化ガス製品の運転管理及び製品品質保証の為に不純物分析は、それぞれの性質に合わせて最適化したシステムと検出法にて行っている。それら不純物のうち、硫黄化合物は臭気の原因物質とされ、主に飲料水メーカー等の顧客向けに濃度保証を行っている。しかし、硫黄測定に必要な分析機器は高額であるため各工場への導入が困難となっている。そのため現状では6種類の硫黄化合物をターゲットに、金属容器を用いたサンプリング分析を分析技術センターにて実施している。

しかし硫黄化合物は金属表面へ吸着しやすく、輸送中に金属容器内で濃度変化している可能性があることから、生産工場でのオンサイト分析が望ましい。そこで熊本大学と共同研究を実施し、前処理や検出法等を含めた簡便な機構を有する硫黄化合物分析システムを開発した。

2. 硫黄化合物分析システムについて

2.1 システム概要

共同研究先の熊本大学では、ハニカム型のマイクロチャネルスクラバーにて隔膜を介し試料ガスと捕集液を接触させ、吸収溶液に溶け込んだ二酸化硫黄（以下SO₂）濃度を導電率により測定する方法と、蛍光物質と反応させ発光量より硫化水素（以下H₂S）濃度を測定する蛍光検出法をすでに確立していた¹⁾。

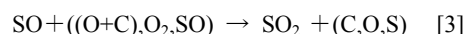
しかし、当社測定項目の6種（H₂S, SO₂, メチルメルカプタン, ジメチルサルファイド, ジメチルジサルファイド, 硫化カルボニル）のうち、4種類については上記二つの方法による測定が困難であるため、各成分を酸化反応によりSO₂に変換させ、蛍光検出、或いは導電率測定法で、全硫黄化合物として濃度測定を行うシステムとした。

2.2 誘電体バリア放電によるSO₂変換

硫黄成分をSO₂へ酸化させる前処理方法として、誘電体バリア放電を検討した。本法のメリットは、オゾン接触

などの従来手法では変換が困難な硫化カルボニル（以下COS）等を含む対象成分全てを変換できる上、ガスラインの加熱を必要とせずシステムを単純化できる。

この放電方式では、酸化変換が困難なCOSでも、以下の[1]-[3]の反応が放電によって進行し、SO₂へ変換することが可能である²⁾。



本システムに採用した放電管は二重管構造をとり、外管と内管の電極間に10kVに昇圧した電圧を印加することで、窒素ガス流通時でもバリア放電の発生が可能である（図1）。

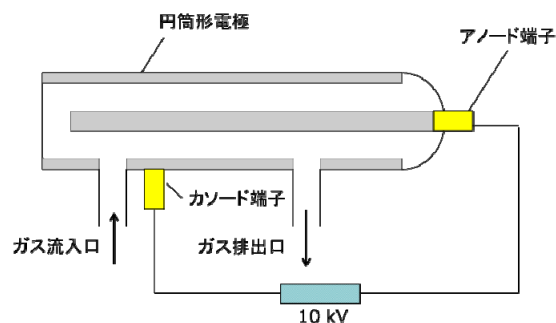


図1 放電管概略図

2.3 ハニカム型マイクロチャネルスクラバーによるガス捕集

ハニカム型マイクロチャネルスクラバーは、熊本大学にて設計製作されたマイクロチャネルデバイスであり、透過膜を介して溶液中に硫黄成分を捕集することが可能である（図2）。このスクラバーを用い、放電処理後のガスを溶液と気-液接触させ、溶液中に対象成分を捕集するシステムとした。

このシステムにおいては気-液それぞれの流量を制御することで、前処理後の試料ガス中のSO₂を溶液中に濃縮し、高感度な分析を可能にした¹⁾。

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 化学合成技術部 分析開発課

** 熊本大学 大学院自然科学研究科

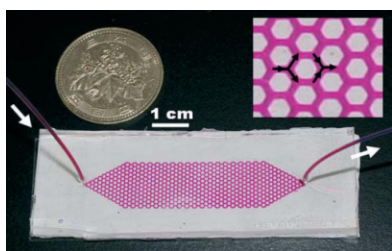


図2 マイクロハニカムスクラパー

2.4 蛍光検出法による濃度定量

溶液中の SO₂ 検出法として蛍光検出法を採用した。これは試料ガス中の SO₂ を蛍光試薬の溶液に溶解させた後、照射した励起光に対する蛍光を測定することで定量する手法である。

本法の主なメリットとして、試薬が SO₂ に対し選択性を有するため他の干渉成分の影響が排除できる点、液流れの脈動による影響を低減できる点及びシステム全体を簡素化できる点がある。

今回、SO₂ の感応試薬として、熊本大学による試験により NAM (N-(9-Acridinyl)maleimide) を採用した。この試薬は SO₂ と反応することにより、362 nm の励起光に対して 428 nm の蛍光を発する錯体を形成する³⁾。

今回、試薬の濃度及び水素イオン濃度を SO₂ に対し最も蛍光強度が高くなるよう調整すると共に、検知素子として μPMT (マイクロ光電子増倍管) を採用することで、SO₂ を高感度にて検出することを可能とした。

3. 評価結果

3.1 放電による変換効率評価

各種硫黄化合物の変換効率は SO₂ を基準とし。放電処理後の各試料ガス中の SO₂ 濃度を測定し導入濃度に対する 1 次直線グラフを作成し、(傾き×100÷SO₂ での傾き)にて算出した(表 1)。

表 1 各硫黄(S)に対する SO₂ 計測定濃度

成分	傾き(SO ₂ ppb/Sppb)	変換効率(%)
SO ₂	1.48	100
H ₂ S	1.51	102
CH ₃ SH	1.58	107
DMS	1.34	91
DMDS	2.68	91 [※]
COS	0.49	33

※ S 原子を 2 つ有するため、効率は 1/2 で計算

COS 以外の各成分は総じて効率良く酸化されたことが示される。また COS 変換においては他の成分と比較し 3 割程度の効率であるが、これは COS 分子が難分解性であり、従来の酸化手法では変換がほぼなされないため、本手法の変換効率は十分高いレベルと言える。

3.2 μPMT による SO₂ 検出感度評価

5~100 ppb までの SO₂ をハニカム型マイクロチャンネルスクラパーを介して NAM 溶液に溶解させ各濃度に対する蛍光強度を測定し検量線を作成した(図 3)。

評価の結果、導入した SO₂ の濃度に対して、応答が直線性よく出力されたことが確認でき、また検出感度に関してもサブ ppb レベルであることが確認できた。

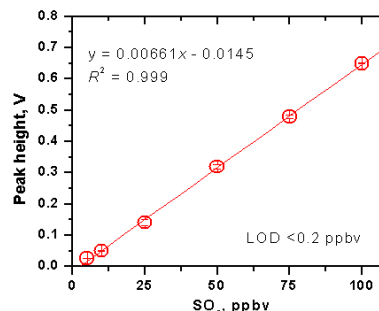


図 3 各硫黄に対する SO₂ 計測定濃度

3.3 システム構成について

前述の要素技術を組み合わせた硫黄分析システムの概略を示す(図 4)。システムでは NAM 溶液に放電処理後試料ガスを溶解させ、ポンプ輸送により μPMT に導入し蛍光を測定することで濃度定量する。

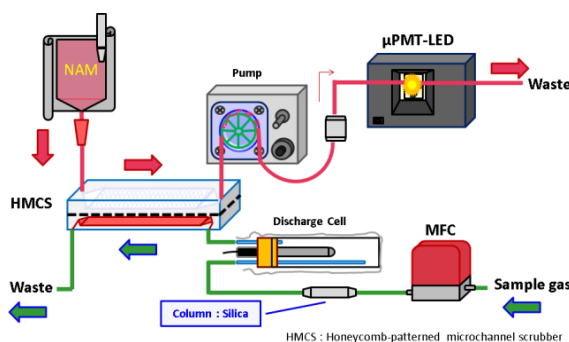


図 4 硫黄分析システム概略

4. まとめ

液化ガス生産工場向けの硫黄化合物分析システムの要素技術を開発し、硫黄物総量にて定量するシステムを確立した。この要素技術を用いることでシステムとして 5 ppb の感度で 6 種類の硫黄化合物を検出可能であり、この感度は工場で要求される管理レベルを満たしており、現使用の分析計の検出下限 (5ppb) と同等である。

今後、液ガス生産工場でのオンサイト分析にも対応できるようにシステムをさらにコストダウン、小型化していく予定である。

参考文献

- 1) S. Ohira, K. Toda, *Lab Chip*, 5, 1374 (2005).
- 2) Tsai et al., *Aerosol and Air Quality Research*, Vol.7, 251 (2007).
- 3) K.Akasaka et al., *Anal. Sci.*, 2, 443 (1986).

技術紹介

二酸化炭素回収型バイオガス PSA 技術

CO₂ Recovery Biogas PSA Technology

足立 貴義*

ADACHI Takayoshi

富岡 孝文**

TOMIOKA Takafumi

長谷川 卓也**

HASEGAWA Takuya

1. はじめに

東南アジアはパーム油生産の大規模なプランテーションが数百存在するなど、豊富なバイオマス資源を有している。しかしながら、有機成分を多く含む廃液はオープンラグーンといわれる池で分解処理して、河川等に放出されている。

この有機性廃液は、消化槽中で嫌気性細菌により処理することで、比較的簡便にメタンおよび二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させることが可能である。既に一部のプランテーションでは、発生したバイオガスを燃料としてスチームや電力を製造し、施設内での有効活用に取り組んでいる。

また、東南アジア、とりわけマレーシアやインドネシアの僻地、離島など交通インフラが十分でない地域では、溶接用二酸化炭素の分散需要がある。そこで、バイオガスをメタンと二酸化炭素に分離精製できればその需要を満たし、二つの有価物の資源が生産できる。(Fig.1)

当社は、バイオガスからメタンを分離精製する装置を製作・販売しているが、バイオガスから二酸化炭素を製造する技術は有していなかった¹⁾。

今回、バイオガスを分離して、高濃度の二酸化炭素とメタンを製造する技術を開発したので報告する。

2. 二酸化炭素回収型 PSA プロセスの開発

通常の吸着分離では、メタンが非吸着ガスとして分離され、二酸化炭素は吸着剤に吸着させた後に脱離ガスとして回収される。この際、非吸着ガスは比較的高濃度で得られるが、吸着ガスは塔内に残留した原料ガスと共に回収されるので濃度が低くなる。

一方、二酸化炭素の製造を考えた場合、二酸化炭素は圧縮して冷却され液体状態で容器に充填されるため、原料の二酸化炭素濃度は高いほど効率が高くなり、一般的には 99% の濃度が採算ラインとされる。

そこで、原料ガスを流して二酸化炭素を吸着した吸着塔に更に高濃度の二酸化炭素でページし、吸着塔内のメタン成分を二酸化炭素に置換、その後吸着した二酸化炭素を回収することで、高濃度の二酸化炭素が回収できるプロセスを考案した。(Fig.2)

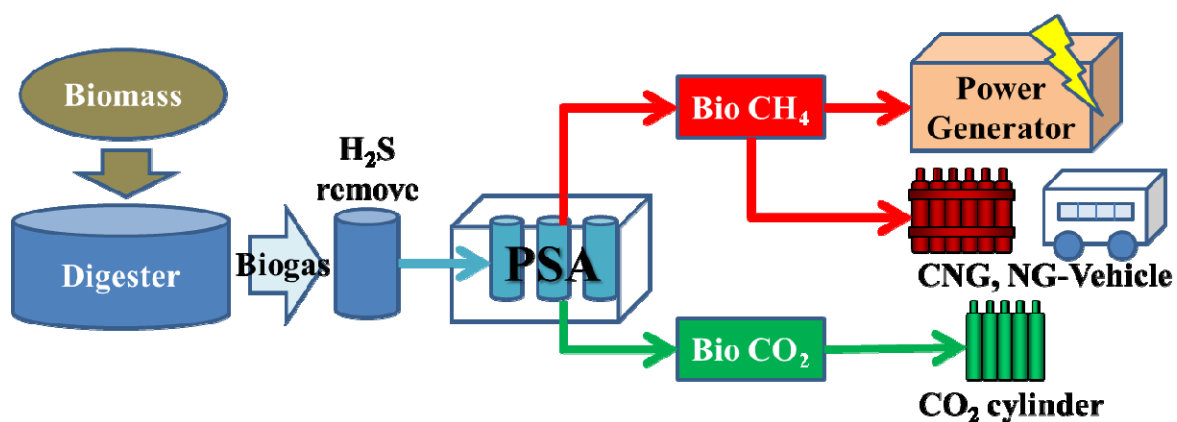
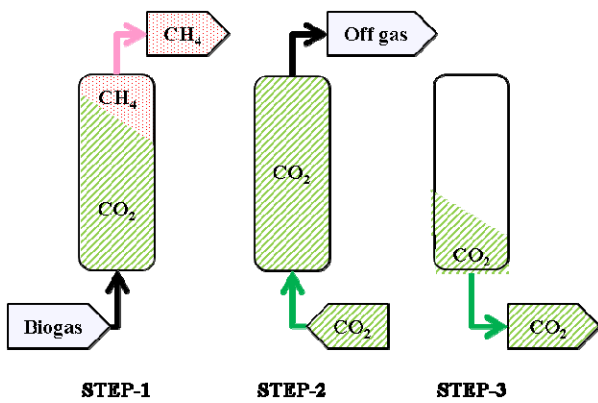


Fig.1 二酸化炭素回収型バイオガス PSA 装置の利用イメージ

* 開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 プロセス技術部

** 開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 プロセス技術部 回収技術課



脚注

- STEP-1: 吸着塔にバイオガスを塔下部から導入。
二酸化炭素が優先的に吸着し、メタンを塔頂から排出。
- STEP-2: 二酸化炭素を吸着塔下部から導入。
吸着塔に残留したメタンを二酸化炭素パージ。
- STEP-3: 高濃度の二酸化炭素を真空ポンプで回収。

Fig.2 二酸化炭素回収 PSA プロセスイメージ

3. 結果

前述したプロセスにより、模擬バイオガス(メタン 60%, 二酸化炭素 40%)を用いて、二塔式 PSA と三塔式 PSA でそれぞれ分離試験を実施した。いずれの手法でもメタンと二酸化炭素に分離することが可能であった。中でも、三塔式で、より高い二酸化炭素の回収率及び分離効率が得られた。実験に使用した三塔式 PSA 装置の流路図を Fig.3 に示す。

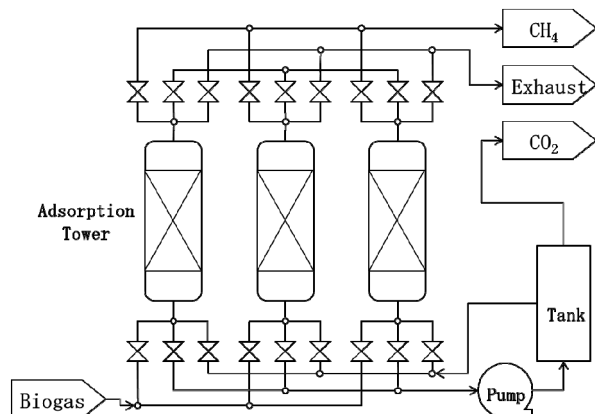


Fig.3 三塔式 PSA 装置の流路図

二酸化炭素回収型の PSA プロセスにおいて、二酸化炭素濃度や回収率は、STEP-2 におけるパージ二酸化炭素流量に大きく左右されることが分かった。パージ二酸化炭素流量に対する、メタンおよび二酸化炭素の各濃度と回収率の関係を Fig.4 に示す。二酸化炭素パージガス量を制御することで、分離二酸化炭素濃度を 99%

以上にすることが可能であることが確認できた。また、この時のメタンの濃度も 90%以上であった。

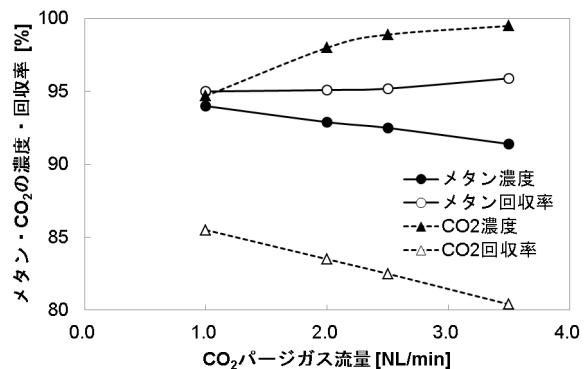


Fig.4 メタン・二酸化炭素濃度のパージガス流量依存性

4. まとめ

二酸化炭素回収型バイオガス PSA 装置向けの基本プロセスを開発した。三塔式で高濃度二酸化炭素によりパージする工程を入れることで、メタン 60%+二酸化炭素 40%のバイオガスから、濃度 90%以上のメタンと濃度 99%以上の二酸化炭素を製造する技術を確認した。この時の回収率はメタンが 95%以上、二酸化炭素が 80%以上であり、両成分とも非常に高い回収率と濃度を実現できることを確認した。

東南アジアでは燃料用途として、メタン濃度90%程度の圧縮バイオガスの利用が検討されており、本技術で分離したメタンを圧縮することで、天然ガスやLPGの代替燃料 (Bio Methane)として有効利用することが可能である。

また99%に高濃度化した二酸化炭素は、工業用途の二酸化炭素として利用が期待できる。本技術はメタン・二酸化炭素の両方を回収・分離・精製でき、メタンは代替エネルギーとして、二酸化炭素は排出せず再利用可能となり、環境負荷低減にも貢献できる技術である。

今後は、本技術を他のバイオマスにも対応させ、国内外に展開すべく、さらなるブラッシュアップと市場調査を実施していく。

参考文献

- 1) 足立貴義, 関哲也, 水野全. 大陽日酸技報.(23).74-75 (2004).

技術紹介

省エネ型酸素燃焼式高濃度ガス変成炉

Energy-Saving Oxy-Fired High Concentration Gas Generator

堀野 太希*

HORINO Taiki

山本 康之**

YAMAMOTO Yasuyuki

和田 智宏***

WADA Tomohiro

野村 祐司*

Nomura Yuji

1. はじめに

浸炭処理は、鋼の表面に炭素を浸透させ表面を硬化させる処理である。炭素は鋼を焼入れする時に必要な元素であり、含有量が多いほど高い焼入れ硬さが得られる。浸炭処理した鋼を焼入れすることにより、表面近傍に硬い層を、内部は柔軟な層を作ることによって靱性の高い材料を得ることができるため、耐摩耗性、耐疲れ性の向上が期待できる。自動車部品、工作機械部品のギアやシャフト、摺動部品などの多品種に広く適用され、最も普及している。

浸炭処理として現在様々な方法が用いられているが、その中でもガス浸炭方法が主流である。ガス浸炭処理はプロパンなどの炭化水素を変成炉で吸熱型変成ガス（以下、RX ガス）に変換し、これを浸炭炉に導入する方法であり、大規模生産に適している。一般的な変成ガスは、一酸化炭素(CO)と水素(H₂)を主成分としてメタン(CH₄)、窒素(N₂)、や水分(H₂O)などを含む混合ガスである。変成炉は吸熱反応を利用しているため、外部から熱を加える必要があり、多くのエネルギーを消費する。これを削減し省エネを実現するために、変成ガスの発生方法などのプロセス改善を提案する。

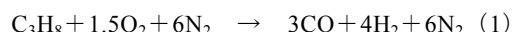
そこで当社が保有する酸素バーナーを用いた部分燃焼（酸化）技術を用いた変成ガス発生方法を検討した。この方法は、電気加熱を酸素燃焼に変えるもので、電力使用量を低減し、全体で二酸化炭素(CO₂)の排出量を抑えることを目的としている。

本報告では新たに開発した省エネ型酸素燃焼式高濃度ガス変成炉について紹介する。

2. 酸素燃焼式高濃度ガス変成炉の特徴

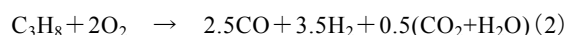
従来の技術は、メタン、プロパン、ブタンなど炭化水素系ガスを原料とし、これに適当量の空気を混合

し、1000℃以上に加熱されたニッケル触媒中で変成させる。反応式を式(1)に示す。



式(1)より20～25%のCOと30～40%のH₂を発生させる。しかし、外部からの加熱が必要なことや、浸炭に寄与しないN₂が約40%含まれる。

そこで原料と酸素を酸素バーナーにより部分燃焼させる方法を検討した。その反応式を式(2)に示す。



この反応は発熱反応であるため、外部からの加熱を必要とせず、且つ空気を使用していないため、N₂を含まない高濃度のCO及びH₂ガスを発生させることが可能である。

3. 試験条件

新たに開発した省エネ型酸素燃焼式高濃度ガス変成炉（以下、高濃度ガス変成炉）の浸炭性能を検証した。被処理物はバッチ式浸炭焼入れ炉により高温処理した後、コールド油にて冷却を行った。

試験に用いた高濃度ガス変成炉入口ガス流量を表1に示す。なお、酸素比は0.4とした。酸素比とは一定量の燃料に対して量論比の何倍の酸素が供給されたかを表す量である。表2に処理条件を示す。

表1 高濃度ガス変成炉 入口ガス流量

入口ガス流量	
LPG(L/min)	8.0
O ₂ (L/min)	16.0

*開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 ガスアブセンター 熱処理技術課

**開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 ガスアブセンター 燃焼技術課

***開発・エンジニアリング本部がエンジニアリング統括部 ガスアブエンジニア

表2 処理条件

	温度(°C)	時間 (min)	CP (C%)
浸炭	935	210	1.1~1.15
拡散	935	120	0.80~0.85
均熱	850	35	0.75~0.80
焼入	65	20	-
焼戻	180	120	-

ここで、CP (カーボンポテンシャル) は処理雰囲気を持つ浸炭能力を示す指標である。試験サンプルは、一般的な機械構造用炭素鋼である SCM420H (丸棒φ30mm×L50mm) を使用した。浸炭性能を確認するため、浸炭雰囲気のガス分析、ヴィッカーズ硬度測定及びサンプル断面の組織観察を行った。尚、ヴィッカーズ硬度計の荷重は 2.9N とした。

4. 試験結果及び考察

高濃度ガス変成炉にて発生させた浸炭雰囲気のガス組成及び RX ガス組成分析結果を表 3 に示す。

表3 浸炭雰囲気ガス組成の比較

	高濃度変成ガス	RX ガス (天然ガス組成)
CO(%(volume))	40.3	19.6
H ₂ (%(volume))	54.7	41.8
CH ₄ (%(volume))	0.89	0.40
CO ₂ (%(volume))	0.45	0.15
N ₂ (%(volume))	-	38.1

高濃度ガス変成炉にて生成したガスは RX ガスに比べ、CO 濃度は 20 ポイント高く、H₂ 濃度は 13 ポイント高いことが確認された。

しかし、CO₂ 濃度については RX ガスより高く、浸炭処理時に粒界酸化の可能性が考えられたため、組織観察を実施した。粒界酸化とは雰囲気中の微量の CO₂、H₂O が鋼材中のクロム、モリブデン、シリコンなどを選択的に酸化させる現象である。粒界中に酸化物が形成されることで表面近傍の硬さの低下や疲労破壊の起点となり、製品に悪影響を与える。

浸炭サンプルの組織観察結果を図 3 に示す。RX ガスにて処理したサンプルの粒界酸化層は 25mm であったのに対して、高濃度変成ガスは 15mm であった。この結果から、高濃度変成ガスでは RX ガスに比べ、むしろ粒界酸化が抑制されおり、鋼材表面の粒界酸化への影響が小さいことがわかった。還元性ガスである CO および H₂ ガスが高濃度に含まれていたことが影響したためと考えられる。

また、浸炭処理サンプルの硬度測定結果を図 4 に示

す。浸炭可否の判断材料である有効硬化深さ [Hv550] は RX ガスを用いたとき 1.21mm に対し、高濃度変成ガスでは 1.32mm であった。従って、高濃度変成ガスは浸炭性能に優れていることがわかった。浸炭性能は CO 濃度と H₂ 濃度の積に依存するため、高濃度変成ガスではより深く浸炭されたと考える。

続いて、CO₂ 排出量の比較を行なった。結果を図 5 に示す。CO₂ 排出量は使用電力量を試算し、CO₂ 排出係数をかけ算出した。排出係数については末尾に記載する。電気加熱をやめ、酸素燃焼にすることで CO₂ 排出量は RX ガス変成炉に比べ 1 台 (50Nm³/h) あたり、8.39t-CO₂/月の削減ができることがわかった。

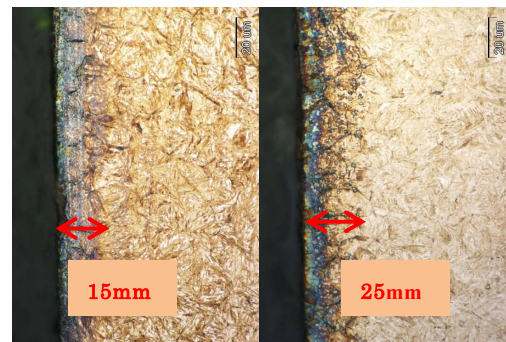


図3 浸炭サンプル組織観察結果 (左: 高濃度変成ガス, 右: RX ガス)

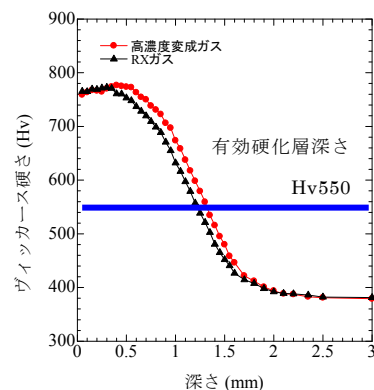


図4 浸炭サンプル硬度測定結果

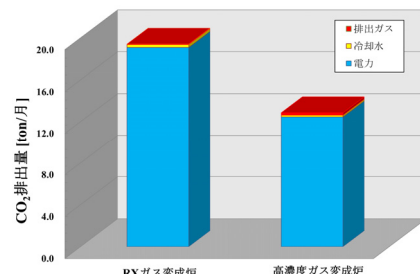


図5 変成炉の違いによる CO₂ 排出量比較

5. おわりに

本報告では、新たに開発した変成炉について浸炭性能に関する以下の優位性を示した。

- ・高濃度変成ガスは RX ガスに比べ浸炭深さが深い。
- ・粒界酸化への影響は, RX ガスよりも抑制される。
- ・CO₂ 排出量は発生能力 50Nm³/h の変成炉で 8.39t-CO₂/月の削減が可能である。

今後は工程短縮の見極めや他燃料の適用, 例えば液化天然ガス (LNG) 等を検討する予定である。

参考文献

- 1)横瀬敬二, 雪竹克也. 進化する浸炭技術. 熱処理. 284 (2004).
- 2)電力の CO₂ 排出係数は, 0.555kg-CO₂/kWh 「(平成 21 年 3 月経済産業省, 環境省令第 3 号)」に基づき環境大臣及び経済産業大臣が公表する係数) を使用。

技術紹介

MOCVD による窒化物系電子デバイス構造の大口徑 Si 基板上への高速成長

High Speed Growth of Nitride-Based Electronic Device Structure
on Large Diameter Silicon Substrate with MOCVD

矢野良樹*

YANO Yoshiki

田渕俊也*

TABUCHI Toshiya

松本 功*

MATSUMOTO Koh

1. はじめに

近年シリコン (Si) 基板上に高品質の GaN 結晶を成長する技術が急速に進歩し、世界各地で窒化物系電子デバイスの研究や生産が活発化してきている。当社ではこのような電子デバイスの需要に対応した大口徑量産型 MOCVD 装置を開発し、6 インチ基板 7 枚あるいは 8 インチ基板 6 枚を 1 バッチで薄膜成長できる UR25K および UR26K を販売している¹⁾。

Si 基板上に窒化物系電子デバイス構造を成長するためには AlN や AlGaIn 等による多層構造のバッファ層が必須で、高耐圧化には厚膜化を要求される。しかし Al を含む結晶成長の際には有機金属のトリメチルアルミニウム (TMA) やトリメチルガリウム (TMG) とアンモニアの過激な気相反応により粒子を形成しやすいため、結晶品質の低下や均一性の悪化、成長速度低下といった問題がある。生産性向上のためには結晶品質と均一性を維持しながら高速で成長し、成長時間を短縮できる技術と装置を求められる²⁾。GaN の高速成長についてはすでに実証し、報告している³⁾。今回我々は Si 基板上に AlN と AlGaIn 薄膜を高速成長し、その成長速度を確認した。またこの結果を元に AlGaIn/GaN 高電子移動度トランジスタ (HEMT) 構造を作製し、通常速度で成長したものの品質と比べて遜色ない結果を得られたので報告する。

2. AlN と AlGaIn 薄膜の高速成長

AlN と AlGaIn 薄膜成長の際に使用した MOCVD 装置は当社製 MOCVD 装置 UR25K である。成長した基板は 6 インチ Si (111) 基板、原料として当社製高純度アンモニアガス (99.999%) と TMA, TMG を用いた。キャリアガスとして精製水素と精製窒素を用い、リアクタ内の圧力は 13kPa とした。原料供給量を増加しキャリアガス供給量を調整しながら高速成長を試みた。AlN

は Si 基板上に 130nm 厚を直接成長し、AlGaIn は Si 上に 130nm 厚の AlN を成長した後 250nm 程度成長した。成長時の基板温度は AlN で 1050°C, AlGaIn で 1000°C とした。

図 1 に TMA の供給濃度と AlN 成長速度の関係を、図 2 に TMA と TMG 合計の供給濃度と AlGaIn 成長速度の関係を示す。AlN, AlGaIn ともに成長速度は線形に増加していることがわかる。AlN は最速で 3.8 $\mu\text{m}/\text{h}$, AlGaIn は最速で 11.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ を達成した。有機金属を増加するにつれてアンモニアとの気相反応が過激になると成長速度は極端に低下してしまうが、AlN も AlGaIn もそのような傾向は見られず、過激な気相反応は十分に抑制されていると判断できる。一般的な装置では両膜とも 1~3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度で成長されていることから、この結果は当社装置の設計と成長条件の最適化による成果である。当実験では原料供給量の制限によりこれ以上の成長速度を確認できなかったが、さらなる高速化は十分可能であると考えられる。

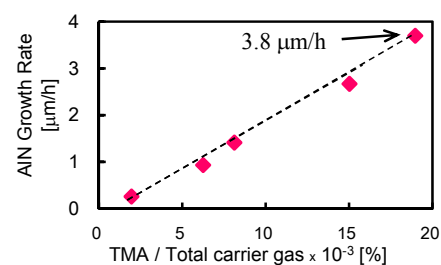


図 1 TMA 供給濃度と AlN 成長速度

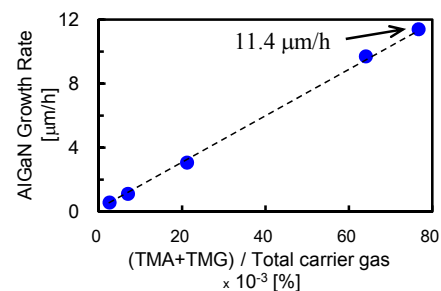


図 2 TMA+TMG 供給濃度と AlGaIn 成長速度

* 電子機材事業本部 化合物事業部

3. AlGaIn/GaN HEMT 構造の高速成長

今回成長した HEMT 構造は 6 インチ Si(111) 基板上に AlN(130nm 厚), Al_{0.5}Ga_{0.5}N(270nm 厚), AlGaIn/AlN 52 周期の超格子構造(SLS 構造, 1.5μm 厚), ノンドープ GaN(ud-GaN, 1.1μm 厚), AlN(1nm 厚), Al_{0.22}Ga_{0.78}N(25nm 厚)の順に成長したものである。通常の方法で成長したもの(サンプル A)と, SLS 構造と ud-GaN を高速成長したもの(サンプル B)を作製し結晶評価の比較を行った。SLS を構成する AlN と AlGaIn の成長条件は前項で得られた結果を元に設定した。表 1 に両サンプルの成長速度と, 基板温度昇降にかかる時間を除いた全層の実成長時間を示す。サンプル A の 88 分に対しサンプル B は 41 分と, 50%以下に短縮された。このときの成長速度は SLS が 8.5μm/h, ud-GaN が 7.5μm/h であった。

表 1 サンプル A と B の成長速度と実成長時間

サンプル No.	成長速度 [μm/h]		全層の実成長時間 [min]
	SLS	ud-GaN	
A	3.2	1.6	88
B	8.5	7.5	41

図 3 にサンプル B の外観写真と光学的測定による総膜厚マッピングデータを示す。サンプル B は A と同様に基板全面鏡面で比較的平坦な表面となり, クラックフリーを得られた。サンプル B の平均膜厚は 3.0μm で分布は 1σ=0.64%であった。サンプル A は 1σ=0.52%であったことから, 高速成長でも良好な膜厚均一性を得られることがわかった。図 4 にサンプル B の断面 SEM 像を示す。高速成長においても SLS の界面は良好に形成されていることが確認された。X 線回折による GaN ロッキングカーブ半値幅はサンプル A の(002)方向=520arcsec, (102)方向=1100arcsec に対し, サンプル B は(002)方向=520arcsec, (102)方向=1300arcsec となった。高速成長での結晶品質が若干悪化したことを示唆する結果だが, SLS 成長条件の最適化によりさらなる改善は可能であると考えられる。

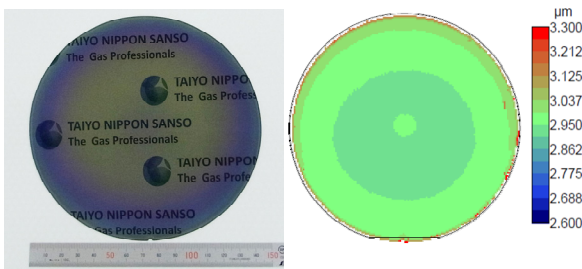


図 3 サンプル B の外観写真(左)と総膜厚マッピングデータ(右)

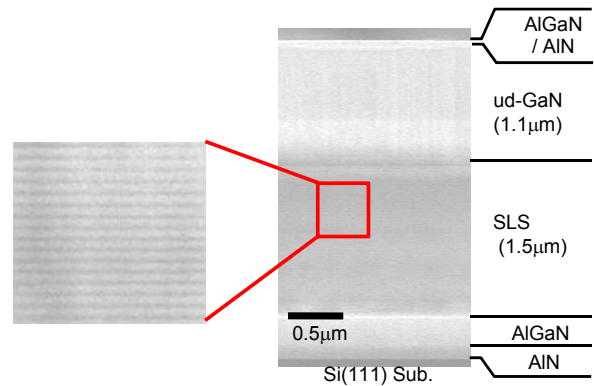


図 4 サンプル B の断面 SEM 像

両サンプルの HEMT としての基本的電気特性を調べるためにホール効果測定を行った。結果を表 2 に示す。高速成長のサンプル B でシートキャリア密度はやや低下したものの, ホール移動度は 1530cm²/Vs と標準的な数値を得られた。この結果から, 2次元電子ガスが発生している ud-GaN と Al_{0.22}Ga_{0.78}N の間の界面の平坦性が高速成長により若干劣化したと考えられる。高速成長後の表面平坦化が最適化の課題である。

表 2 サンプル A と B のホール効果測定結果

サンプル No.	シートキャリア密度 [cm ⁻²]	ホール移動度 [cm ² /Vs]
A	1.2 × 10 ¹³	1670
B	8.9 × 10 ¹²	1530

4. まとめ

当社製 MOCVD 装置 UR25K を使用して 6 インチ Si 基板上に HEMT 構造の高速成長を行った。AlGaIn/AlN SLS の成長速度 8.5μm/h, ud-GaN は 7.5μm/h の条件下で, 膜厚均一性や結晶品質, 電気特性において通常成長速度の HEMT と比べて遜色ない結果を得ることができた。全層の実成長時間は従来比 50%以下であり, この結果は電子デバイス生産性向上の観点で当社製 MOCVD 装置の優位性を示すものと言える。今後の課題は, 成長条件の最適化により高速成長での HEMT 構造の結晶品質をさらに改善することである。

参考文献

- 1) Yano, Y.; Tokunaga, H.; Shimamura, H.; Yamaoka, Y.; Ubukata, A.; Tabuchi, T.; Matsumoto, K. Jpn. J. Appl. Phys. 52, 08JB06 (2013).
- 2) Matsumoto, K.; Ubukata, A.; Ikenaga, K.; Naito, K.; Yamamoto, J.; Yano, Y.; Tabuchi, T.; Yamaguchi, A.; Ban, Y.; Uchiyama, K. Proc. SPIE. 8262, 826202 1-7 (2012).
- 3) Tokunaga, H.; Fukuda, Y.; Ubukata, A.; Ikenaga, K.; Inaishi, Y.; Orita, T.; Hasaka, S.; Kitamura, Y.; Yamaguchi, A.; Koseki, S.; Uematsu, K.; Tomita, N.; Akutsu, N.; Matsumoto, K. Phys. Stat. Sol. 5 (9), 3017-3019 (2008).

技術紹介

BOSCH プロセス用 C₄F₈ 代替ガスの開発

Development of C₄F₈ Alternative Gas for BOSCH Process.

山脇正也*

YAMAWAKI Masaya

高洋志*

TAKA Hiroshi

多田益夫*

TADA Masuo

山本孝**

YAMAMOTO Takashi

1. はじめに

近年、市場の急拡大が期待される微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical Systems; MEMS)の主要製造プロセスの一つにシリコン深掘り技術があり、BOSCH プロセスと呼ばれる技術が広く用いられている。BOSCH プロセスでは八フッ化シクロブタン(c-C₄F₈)と、六フッ化硫黄(SF₆)を使用してエッチングを行う。ここで使用する c-C₄F₈ と SF₆ は、極めて高い地球温暖化係数を持つ温室効果ガスであり(SF₆:GWP₁₀₀=22800, c-C₄F₈:GWP₁₀₀= 10300), その排出量の削減が強く求められている。当社はこれまで SF₆ 代替として IF₅, c-C₄F₈ 代替として C₃F₆ を提案し、温室効果ガス排出量削減の可能性を示してきた¹⁾。

今回、シリコン深掘り装置メーカーである SPP テクノロジーズ株式会社と共同で c-C₄F₈ 代替新規ガスのプロセス評価及び温室効果ガス排出量の測定を実施したのでその結果を報告する。

2. BOSCH プロセス

BOSCH プロセスはドイツのロバートボッシュ社が1992年に開発したシリコン深掘り技術であり、以下の2つのステップが秒単位で交互に繰り返される(図1)。

① 保護膜形成ステップ

c-C₄F₈ をプラズマ化してCF系保護膜を基板に堆積する。

② エッチングステップ

イオンアシスト効果により底面の保護膜を除去するとともに、露出したシリコンと SF₆ をプラズマ化して生成した F 原子とを反応させ、四フッ化ケイ素(SiF₄)として除去する。

本プロセスは保護膜により横方向のエッチングが抑制され、高アスペクト比の垂直穴や垂直溝を形成できる特徴を持つ。

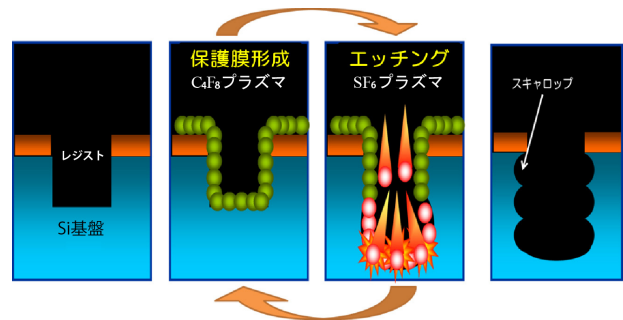


図1 BOSCH プロセスによるシリコン Deep RIE

3. 実験方法

シリコン深掘りエッチングは SPP テクノロジーズ社製 ASE[®]-S.Pegasus を用いて行った。SF₆/c-C₄F₈ を用いる従来プロセスと、SF₆/新規ガス(c-C₄F₈ 代替ガス)を用いる新規ガスプロセスのそれぞれにおいて、条件を最適化し、最適条件同士のプロセス特性を比較した。なお、新規ガスは地球温暖化係数が低く(GWP₁₀₀<5), c-C₄F₈ と比べて蒸気圧が高く、かつ比較的安定した物性を有するガスである。

温室効果ガス排出量の算出は、装置より排出される排出ガス成分をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で定量分析することで行った。FT-IR は堀場製作所製 FT-IR(FG110A)を用いた。合わせて、排出が予測されるフッ素(F₂)の濃度を、紫外分光法を原理とする F₂ 計(自社製)で測定した。実験装置の構成概略図を図2に示す。

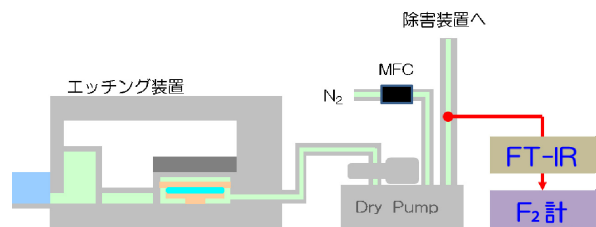


図2 実験装置の構成概略図

* 電子機材事業本部グローバル事業部事業企画部マーケティング課

** SPP テクノロジーズ株式会社

4. 評価結果

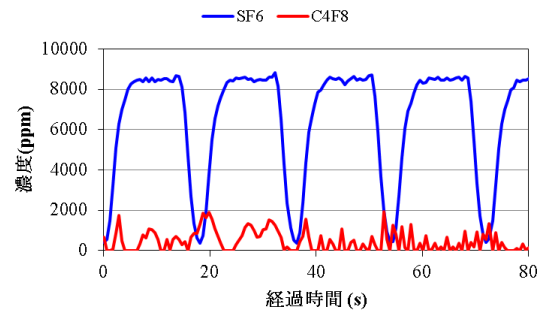
実験は、高速エッチング及び加工形状のそれぞれを主な目的とした2条件(以下、高速エッチ条件、低側壁粗さ条件)で行った。表1にプロセス条件とエッチングレート(E/R)を示す。加工形状の観点からプロセス条件を最適化した結果、高速エッチ条件、低側壁粗さ条件のどちらにおいても、新規ガスプロセスで従来プロセス(c-C₄F₈ 使用)と同等の加工形状を得ることができた。さらにエッチングレートが従来プロセス比10~20%向上することも確認された。また、保護膜形成ステップにおけるガス使用量の削減効果、特に高速エッチ条件では保護膜形成ステップ時間の短縮効果も得られている。

表1 プロセス条件と性能結果

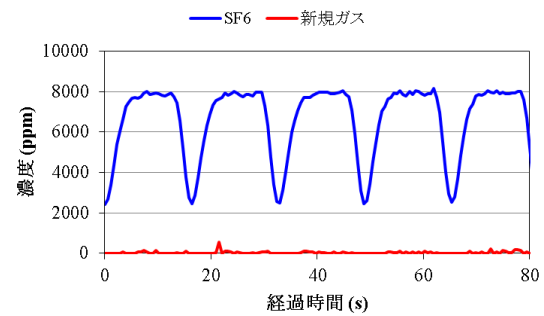
	高速エッチ条件		低側壁粗さ条件	
マスク	φ 400 μm ホール		50 μm 幅トレンチ	
Power	4500 W		1200 W	
Etch	SF ₆ :500 sccm (14.0 sec)		SF ₆ :400 sccm (2.0 sec)	
Dep.	c-C ₄ F ₈ 450 sccm (4.0 sec)	新規ガス 150 sccm (2.3 sec)	c-C ₄ F ₈ 400 sccm (1.4 sec)	新規ガス 70 sccm (1.4 sec)
全体形状				
○部拡大				
E/R	36.6 μm/min	40.0 μm/min	5.3 μm/min	6.4 μm/min

図3はFT-IRで測定した高速エッチ条件におけるプロセス排出ガス中のSF₆, C₄F₈, 新規ガス濃度の経時変化を示す。図3および未放電時濃度より、各プロセスガスの分解率は、従来プロセスのSF₆/C₄F₈が18%/90%、新規ガスプロセスのSF₆/新規ガスが25%/100%と算出された。このことは、温室効果ガスであるSF₆およびC₄F₈の排出が削減されたことを意味する。

次に、両プロセス排ガスの温室効果を、MMTCE (Million Metric Tons Carbon Equivalent :100万炭素換算トン)に基づいて比較する。MMTCEは、温室効果を有する排出ガスの排出重量をそれぞれの地球温暖化係数でCO₂換算重量に換算し、更に炭素重量に換算することで求めた。高速エッチ条件におけるSiエッチング膜厚1 μmあたりのMMTCEは、従来プロセスで3.55×10⁻¹⁰、新規ガスプロセスで3.05×10⁻¹⁰となった。本結



a) 従来プロセス (SF₆/c-C₄F₈)



b) 新規ガスプロセス (SF₆/新規ガス)

図3 排出ガス分析結果

果は、新規ガスの使用により温室効果ガス排出量を従来プロセス比約14%削減できたことを意味する。なお、MMTCEの大部分がSF₆に起因するものであり、導入したSF₆の75%が排出されていることから、更なる温室効果ガス排出量の低減にはエッチングステップの改善が必要と考える。

F₂排出濃度はSF₆/c-C₄F₈条件で最大1.94%、SF₆/新規ガス条件で最大1.52%であった。本結果は、新規ガスの使用によりF₂排出濃度を従来プロセス比22%低減できることを意味する。

5. まとめ

BOSCHプロセスは地球温暖化係数が非常に高いSF₆, c-C₄F₈を使用するプロセスであり、その排出量削減が強く求められている。今回の評価では、提案したc-C₄F₈代替新規ガスを使用することで、温室効果ガス排出量削減の他、エッチングレート向上、危険性ガスであるF₂排出濃度低減の効果が得られることを確認できた。BOSCHプロセスの用途は広がりを見せており、低環境負荷と性能向上を両立できるc-C₄F₈代替新規ガスは、今後より一層の拡大が期待できると考える。

参考文献

- 1) NAGANO Shuji, TAKANO Takayuki. Tech Dig IEEE Micro Electro Mech Syst vol.20th Vol.2.582-585(2007)

技術紹介

PE-CVD シリコン窒化膜用シラン代替材料の開発
Development of SiH₄ Alternative Source for PE-CVD SiN Film

山脇 正也* 高 洋 志* 多田 益夫* 村上 彰一**
YAMAWAKI Masaya TAKA Hiroshi TADA Masuo MURAKAMI Shoichi

1. はじめに

シリコン窒化膜(SiN 膜)は緻密な構造を持ち、電気特性に優れることから半導体デバイス等のパッシベーション膜、水分バリア膜、絶縁膜などに利用されている。一般に SiN 膜はモノシラン(SiH₄)およびアンモニア(NH₃)または窒素(N₂)を原料として基板温度 350 前後でプラズマ CVD(PE-CVD)法を利用して成膜されている。近年、下地層の多様化に伴い成膜温度の低温化が望まれている。しかしながら従来の方で基板温度を 250 以下に下げると、膜中の水素含有量が多く緻密でバリア性を有する SiN 膜が得られない課題があった。

加えて原料ガスである SiH₄ の代替要求もある。SiH₄ は特定高压ガスの一つに指定されており、使用には高压ガス保安法に準じた付帯設備が必要となることが課題であった。

そこで我々は比較的安全性の高い有機アミノシラン化合物に注目した。量子化学計算手法を用いて成膜雰囲気下の解離過程を予測した結果、基板温度 250 以下でも良質な SiN 膜の形成が期待できるプリカーサー(AS1 とする)を選定した。今回、PE-CVD 装置メーカーである SPP テクノロジーズ株式会社と共同で AS1 を原料とした SiN 膜の成膜評価を実施したのでこれを報告する。

2. スクリーニング評価

AS1 の一次評価として、有機アミノシラン化合物の中で成膜材料として広く利用されているビスターシャリーブチルアミノシラン(BTBAS)およびビスジエチルアミノシラン(BDEAS)と比較を行った。成膜装置は 13.56MHz アノードカップル平行平板式プラズマ CVD 装置を用いた。各々の原料はダイレクトインジェクションシステムを用いて供給し、上部電極に印加した RF 電力でプラズマを発生させて分解、成膜温度 250 , 所定の圧力で成膜した。

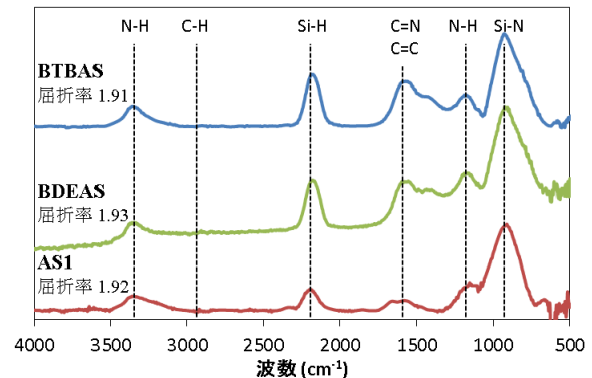


図1 屈折率および FTIR スペクトル

表1 FTIR スペクトル強度比

	BTBAS	BDEAS	AS1
Si-H 強度/Si-N 強度	2.8	2.5	1
N-H 強度/Si-N 強度	1.5	1.6	1
C=N,C=C 強度/Si-N 強度	4.9	4.8	1

得られた薄膜は SOPRA 社製分光エリプソメーターで膜厚および屈折率を、PerkinElmer 社製フーリエ変換型赤外吸収分光光度計(FT-IR)で膜組成を測定した。

図1に薄膜の屈折率と FTIR スペクトルを示す。一般に SiN の屈折率はおよそ 1.9 以上であり¹⁾、すべての薄膜でその範囲内に入っていることが確認できた。また、FT-IR スペクトルより、いずれの薄膜にも Si-N 結合(900 cm⁻¹)、Si-H 結合(2200 cm⁻¹)、N-H 結合(1200 cm⁻¹, 3350 cm⁻¹)および C=N または C=C 結合(1550 cm⁻¹)のピークが含まれることが確認できた。膜中の不純物濃度を比較するため、Si-N 結合強度に対する各結合強度の比を求めた(表1)。ここでは AS1 の薄膜を基準として数値化した。結果、AS1 を用いた場合、BTBAS、BDEAS を用いた場合よりも膜中の水素、炭素成分の濃度が低いことが推測できる。SiN は膜中の水素が多いとバリア性が低下、炭素が多いと欠陥密度が増大する傾向がある。故に AS1 を原料に使用することで高品質な SiN 膜の形成が期待できる。

* 電子機材事業本部グローバル事業部事業企画部マーケティング課

** SPP テクノロジーズ株式会社

3. 成膜評価



図 2 PE-CVD 装置外観

次に、SPP テクノロジーズ社製の量産 PE-CVD 装置 (図 2)を用いて、AS1 の成膜評価を行った。8 インチ Si 基板および基板温度 200 を共通条件として、異なるガス条件での成膜特性を比較した。また、比較サンプルとして原料ガスに SiH₄ および NH₃ を用いた SiN 膜 (SiH₄-SiN 膜)も成膜した。

成膜後は、スクリーニング評価と同様の方法で膜厚、屈折率および膜組成を測定した。さらに東朋テクノロジー社製薄膜応力測定装置で膜応力を、SSM 社製 CV-IV 測定装置でリーク電流を測定した。バッファードフッ酸(BHF)エッチング耐性は、常温 16BHF(20.8% NH₄HF₂ 水溶液)によるエッチングレート(E/R)で評価した。表 2 に測定結果の一覧を示す。

AS1 を用いた薄膜の屈折率は 1.84 ~ 1.95 であった。この薄膜の BHF によるエッチングレートは 100 nm/min 未満であり、SiH₄-SiN 膜のエッチングレートと比べて 1 ケタ小さい値であった。AS1 を使うことで BHF 耐性が高い SiN 膜を形成できることが確認できた。

膜応力は、条件で SiH₄-SiN 膜並みの特性が確認できた。さらに成膜条件によっては -338 MPa (引張方向の応力)から +544 MPa (圧縮方向の応力)まで特性が変わることも確認できた。この結果は AS1 を用いることで、SiN 膜応力を引張方向から圧縮方向まで広範囲に調整でき、さらに図 3 に示すように成膜条件を組み合わせることで、所望の膜応力を容易に得ることが可能となる。

また、条件で SiH₄-SiN 膜並みの低リーク電流が確認できた。図 4 に示す電流・電圧特性(I-V カーブ)より、0 ~ 6 MV/cm の広範囲において SiH₄-SiN 膜と同等の電気特性を有することも確認されている。以上の結果は、AS1 を用いることで、絶縁性の高い SiN 膜も形成できることを示唆している。

表 2 薄膜評価結果

原料	SiH ₄	AS1			
Sample No.	-				
屈折率	1.94	1.95	1.91	1.84	1.87
膜応力 (MPa)	-54	-329	-39	-338	+544
リーク電流 @1MV/cm(A/cm ²)	1.2x10 ⁻⁹	2.6x10 ⁻⁵	9.3x10 ⁻⁶	2.6x10 ⁻⁹	2.2x10 ⁻⁷
E/R (nm/min)	584	17	67	-	20

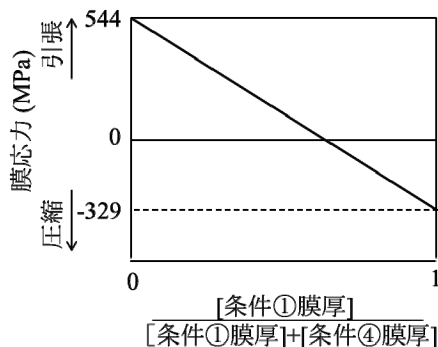


図 3 積層による応力調整

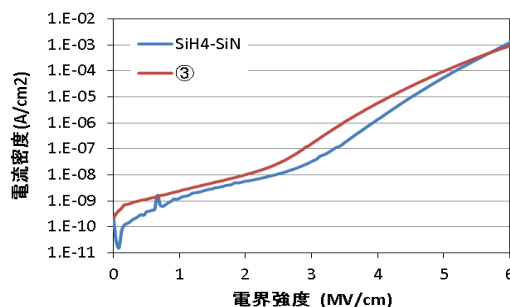


図 4 I-V カーブ

4. まとめ

量子化学計算に基づいて有機アミノシラン化合物プリカーサーを選定し、特に BHF 耐性に優れた SiN 膜を実現した。また、膜応力およびリーク電流についても、プロセス条件の調整によって SiH₄-SiN 膜と同等以上の特性を得られることを確認した。本プリカーサーは安全性の高い低温 SiN 成膜材料として有望であり、これまで SiN 膜を形成できなかったプロセスへの採用が期待される。

参考文献

1) 成田政隆, 横山拓也, 市川幸美; 富士時報 2005, 78(4), p.312-315

技術紹介

ステンレス鋼製円筒容器への片面プラズマ溶接法の適用

Application of Plasma Welding Process for Manufacturing of Stainless Steel Cylindrical Vessel

櫻本 裕二*

SAKURAMOTO Yuji

和田 勝則*

WADA Katsunori

金丸 周平*

KANEMARU Shuhei

亀井 俊和**

KAMEI Toshikazu

1. はじめに

プラズマ溶接法はノンスパッタで極めて深い溶込みが得られ、片面裏波溶接施工が可能であるため、自動溶接を中心に各種用途で適用されている。

プラズマ溶接法は板厚が厚い程、適正溶接条件範囲が狭くなるので、溶接性が良好とされるステンレス鋼であっても、片面1パス溶接の一般実用限界は板厚6mm程度であり、それ以上の板厚への適用には、種々の施工条件の最適化を含めた、技術確立が必要となる。

当社ではCEやHeコンテナ等ステンレス鋼製の円筒容器を多数製作しているが、その大半が板厚6mm以上、15mm以下の胴板で設計されている。従来はこの長手、周溶接にサブマージアーク溶接法やMIG(Metal Inert Gas)溶接法による両面溶接法を採用してきたが、この溶接法では内面溶接、裏はつり、PT検査、外面溶接およびビード仕上げといった複数の作業工程が必要で、製作期間の長期化やコスト増の要因となっていた。

こうした背景のもと、板厚15mm以下の片面プラズマ裏波溶接技術の確立を行い、ステンレス鋼製円筒容器に適用したので、本報にてその概要を紹介する。

2. プラズマ溶接法の特徴と適用課題

プラズマ溶接法は、TIG(Tungsten Inert Gas)溶接法と同じ非消耗電極式の溶接法である。図1にTIG溶接法とプラズマ溶接法のトーチ構造及び溶込み形状の概要図を示す。何れの溶接法も、タングステン電極(陰極)と母材(陽極)間にアークを発生させ、母材を溶融させるが、プラズマ溶接法の特徴は、発生したアークプラズマを更に拘束ノズルで収束させる点にあり、水冷銅壁からのウォールピンチ効果によって電流経路が絞られ、エネルギー密度を高めることができる。板厚10mm・電流300Aの同一条件において、TIG溶接法では、幅広で浅い

熱伝導型の溶込みになるのに対して、プラズマ溶接法ではエネルギー密度が高いため、TIG溶接法の2倍の溶接速度(20cm/min)にもかかわらず、アークが母材裏面まで貫通するキーホール溶接が可能となる。

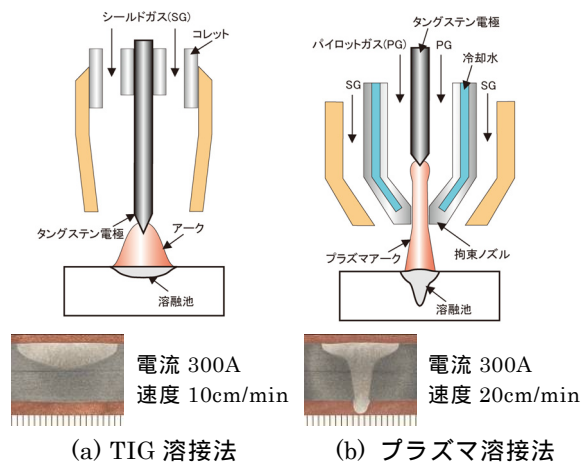


図1 TIG溶接法とプラズマ溶接法の違い

キーホール溶接時の溶融池には、重力やアーク圧力を主とした下向きの力 F_g と表面張力 F_r が作用しており、 F_r が F_g よりも幾分大きい状態において安定な溶接となる。しかし、板厚が大きくなると溶融金属の自重の増加によって、 F_g が F_r よりも大きくなり、溶け落ちが発生する(図2)。

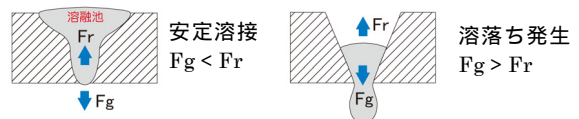


図2 キーホール溶接における作用力のつりあい

キーホール溶接を利用した片面裏波溶接では、母材成分や種々の溶接条件による、溶融金属の量や物性、貫通孔径、湯流れ等への影響下において、上記の力の均衡を保つ必要があり、板厚が大きいかほど適正な条件選定は難しくなる。

* 開発・エンジニアリング 本部山梨研究所がAPセンター溶接技術課
** オンサイト・プラント事業本部製作部生産管理課

3. 溶接条件の適正化

プラズマ溶接法では TIG 溶接法と比べ条件因子が増え、溶接電流、溶接速度、シールドガス種・流量といった項目に、以下に示す項目を加えて、適正条件を選定する必要がある。

- (1) パイロットガス流量
- (2) パイロットガス種
- (3) 拘束ノズル径

例えば、パイロットガス流量はアーク圧力に関係し、過大な値では溶落ちが発生し、過小な値では母材を貫通できずキーホール溶接が成立しないうえに、気孔欠陥も発生しやすくなる(図3)。また、他の項目との組合せによって適正条件が異なってくる。一例として、図4に異なるパイロットガス流量での溶接速度の増減に対する溶接結果の違いを示す。

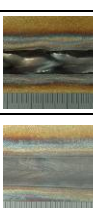

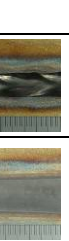


過大	溶け落ち	-	
適正	良好		
過小	非貫通 気孔欠陥		
パイロットガス流量	結果	断面	ビード外観

図3 パイロットガス流量の影響




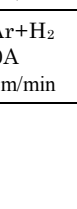




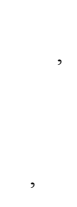
パイロットガス流量	少			
		x (非貫通)		
	中			
	多			
		x (溶落ち)		
	低	中	高	
	溶接速度			

図4 パイロットガス流量と溶接速度の条件範囲

ステンレス鋼は溶接歪みが大きく、溶接の高速化による低入熱溶接が形状品質確保のためには重要となる。さらに、筒径が3mを超える様な大型円筒容器では、その

周溶接長も10m程度となり、高速化による溶接時間短縮効果は大きい。

図5は高速化を達成するために取り組んだ一例として、パイロットガス種の効果を検討した結果である。パイロットガスにAr+H₂を採用することで、Arと同一の溶接電流条件においても、溶接速度を1.5倍速くすることができる。


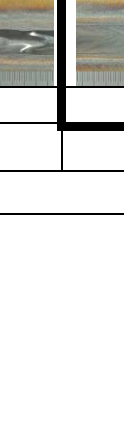

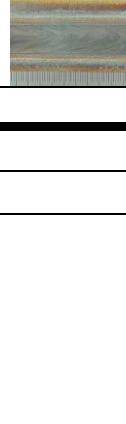
ガス種 Ar 電流 300A 速度 20cm/min		
ガス種 Ar+H ₂ 電流 300A 速度 30cm/min		

図5 パイロットガス種による適正溶接速度の違い

4. 実機への適用

実機への適用においては、センサや回転装置など溶接システム構成の検討と共に、十分な施工管理のもとでも発生する誤差要因(材料公差、開先公差、仮止めの影響など)を許容できる、バランスの取れた溶接条件選定が重要となる。そこで、実機で起こりうるさまざまな溶接環境による試験検討を経て、実用可能な適正条件を最終確立し、CE内槽に適用した(図6)。

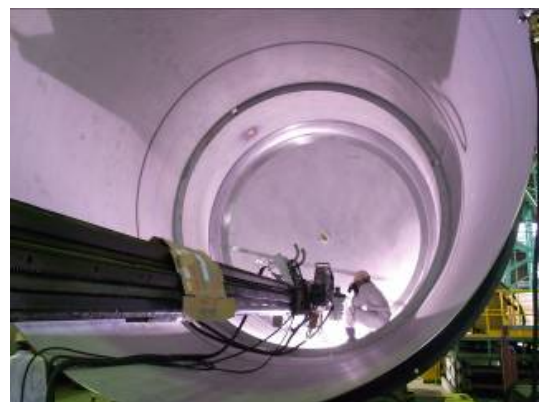


図6 製作現場におけるプラズマ溶接適用風景

プラズマ溶接法による片面溶接施工の適用によって、裏はつり及び外面溶接の工程を省略でき、従来施工法比で製作期間を3/4程度に短縮できた。これによって同時期に製作できる円筒容器数も増加し、かつ高所作業となる外面溶接が無くなることによって、作業の安全性も向上した。

現在では京浜事業所のステンレス鋼製円筒容器の汎用溶接技術として定着している。

システム紹介

省スペース高機能型フィールドコントローラ「EzMPICSIII」

Space-Saving High-Performance Field Controller”EzMPICSIII”

中嶋 俊哉* 岸田 太* 安藤 浩二*
 NAKASHIMA Toshiya KISHIDA Futoshi ANDOU Kouji

1. はじめに

1998年にオープンシステムを特徴とする当社開発の運転・制御システム MPICS™ (Multi Performance Integrated Control System)を開発した。MPICSは、シーケンス制御、ループ制御、高機能演算処理など複雑な制御・演算処理が可能であり、これまで高純度窒素製造装置やヘリウム液化機、ヘリウム冷凍機等の当社中規模以上の装置に採用されてきた。

当社の製商品の付加価値向上を目的に、そのMPICSの制御・演算機能を維持し、省スペースで低コストフィールドコントローラとして、EzMPICS™ (Easy Multi Performance Integrated Control System)を2001年に開発し、省エネPSA、スペースチェンバ等の当社小規模装置の運転・制御システムや中型プラントの遠隔監視端末として採用を開始した。

2008年には更なる省スペース化(25%減)と制御処理能力向上(2倍)を目的にEzMPICSIIを開発した。

ここ数年、大手制御コントローラメーカーは市場拡大を目的に半導体製造装置や画像処理装置で採用されているオープンシステム分野へ参入してきている。これにより、当社の開発ソフトが移植できる汎用コントローラが大手メーカーより安価で発売されるように

なってきた。そこで、入手性、保守性向上のため、汎用コントローラをプラットフォームにEzMPICS機能及び新機能を組み込み、2013年4月にEzMPICSIIIとしてリリースした。ここでは以下にその内容について紹介する。(図1参照)

2. EzMPICSIIIの基本構成

2.1 機器構成

EzMPICSIIIの機器構成を表1、機器概略仕様を表2に示す。コントローラは、次の理由により横河電機製コントローラ「e-RT3」を採用した。

- (1) EzMPICSと同じリアルタイムOSであること。
- (2) OSのターゲットライセンスがコントローラにバンドルされていること。

表1 機器構成

名称	メーカー	型式
ベースモジュール	横河電機	F3BU04-0N
電源モジュール	横河電機	PU10-0N
CPUモジュール	横河電機	RP62-2L
CANユーティリティ・モジュール	横河電機	UM11-0N

表2 機器概略仕様

項目	仕様
CPU	MPC8347E、533MHz
OS	VxWorks 6.4 (チップバンドル)
I/F	Ethernet: 10BASE-T/100BASE-TX (2ch)
	RS-232C: 9.6kbps ~ 115.2kbps 専用10ピンコネクタ
	CF: Type II 制御アプリケーションの保存に使用
環境	PCI: ユーティリティ・モジュール用 CANユーティリティに使用
	使用周囲温度: 0 ~ 55 使用周囲湿度: 10 ~ 90%RH
規格認定	UL認定, CE適合, C-Tick適合, KC適合, RoHS認定
電源	電源電圧: 85 ~ 264V AC
	消費電力: 35VA
外形寸法	100(縦)×147(横)×88.5(奥行き)mm
冷却方式	自然空冷



図1 EzMPICSIIIの外観

* 所属 開発・エンジニアリング 本部
 技術サポートセンター 電気技術部 制御システム課

表3 MPICSとEzMPICSIIおよびIIIの制御仕様の比較

項目名	MPICS	EzMPICSII	EzMPICSIII
最大入出力点数	AI:512, AO:256 DI:512, DO:512	AI:256, AO:128 DI:256, DO:256	AI:512, AO:256 DI:512, DO:512
内部変数点数	アナログ: 4096 デジタル: 4096	アナログ: 1024 デジタル: 1024	アナログ: 4096 デジタル: 4096
シーケンスプログラム登録数	300	200	300
ループ制御プログラム登録数	200	50	200
ループ制御用ユニット登録点数 (PID, ON/OFF制御など)	4200	1000	4200
入出力インターフェース	DeviceNet: 最大63ノード	DeviceNet: 最大63ノード	DeviceNet: 最大63ノード EtherNet/IP: 最大128ノード

(3) 省スペースであること。(45%減)

2.2 システム構成

EzMPICSIIIの標準システムは、アプリケーションビルダーPC、オペレーティングPCと入出力機器で構成される。アプリケーションビルダーPCは、シーケンスプログラム、ループ制御等の制御アプリケーションを構築しEzMPICSIIIへ書込みを行うツールである。制御アプリケーションの構築は、GUI(Graphic User Interface)により容易に構築が可能となっている。

オペレーティングPCのHMI(Human-Machine Interface)により装置の監視・操作を行う。HMIには当社開発の「HITS(Human-Interface-Tool-System)」を採用し、グラフィック画面、トレンド画面、ユニット計器画面などにより高度な監視機能と優れた操作性を実現している。

入出力機器は、装置あるいは現場機器(測定器、操作器)とフィールドコントローラ間の信号のやり取りをデジタル通信で行う。

3. EzMPICSIIIの特徴

3.1 適用範囲の拡張

表3にMPICSとEzMPICSIIおよびIIIの制御仕様の比較を示す。コントローラ的能力向上(CPU処理速度、SRAMメモリ増)に伴い、最大入出力点数、制御アプリケーションの容量をMPICSと同等まで拡張した。これにより、MPICSでなければ対応できなかった中規模以上の装置にEzMPICSIIIを適用でき、制御コントローラ部分でのコストダウンが可能となった。

3.2 入出力通信機能

EzMPICSIIIにEthernetによる入出力通信機能を組み込んだ。これによる特徴を以下にあげる。

- (1) LANには一般的に最も使用されているEthernetを利用するため、特別な知識が不要で容易に入出力機器の接続が可能。
- (2) EzMPICSIIIのLANポートを使用するため、入

出力通信モジュールが不要で低コスト

(3) 広域にある工場、装置の入出力データを高速送受信可能。

(4) 制御システムの構成機器を全て統一したネットワークで構築することができ、システムの一元管理が容易。

EzMPICSIIIの入出力インターフェースに採用したEtherNet/IPの主な諸元を表4に示す。

表4 EtherNet/IP 緒元

伝送種類	10BASE-T/100BASE-TX
伝送速度	10/100Mbps
通信距離	ノード間距離: 100m以内
伝送ケーブル	8TPケーブル カテゴリ5/5e
トポロジ	スター、ライン、ツリー
最大接続台数	256

3.3 LANポート二重化

EzMPICSIIIは、メイン/サブ2つのLANポートを有しており、メインLANが故障した場合、自動的にサブLANポートに切替わるLANポートの二重化に対応している。入出力機器にEtherNet/IPを採用した場合、通信モジュールを二重化することにより入出力機器通信部の二重化も可能となる。

4. おわりに

EzMPICSIIIはEzMPICSIIの単なる後継機というだけでなく中規模以上を対象とした装置に順次採用して行くことが可能になる。また、大手メーカーのコントローラを採用したことにより、CE,UL等規格認定対応品となり今後は海外納入装置への適用も推進し、利用拡大に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 松島洋輔, 岸田太, 中林洋司, 飯村憲. 大陽日酸技報. (27).46-47(2008).
- 2) 中嶋俊哉, 服部賢二, 岸田太. 大陽日酸技報. (31).32-34(2012).

商品紹介

パッケージ型水素ステーション (ハイドロ シャトル)

Package-Type Hydrogen Station (Hydro Shuttle)

1. はじめに

2015年から燃料電池自動車 (FCV : Fuel Cell Vehicle) の一般ユーザー向け販売が開始される。それに先立ち2013年~2015年に商用水素ステーションが100箇所程度建設される予定である。現状の水素ステーションにおける最大課題は建設コストが高価なことであり、早急なコストダウンが望まれている。そこで、当社は低コストでコンパクトなパッケージ型水素ステーション (商品名: ハイドロ シャトル) を開発した。

2. 概要

本パッケージ型水素ステーション (以下「本機」という) は、各機器のコストダウン、省スペース、軽量化を図り、これまで別々に設置されていたディスペンサー、蓄圧器、圧縮機、冷凍機を1つのパッケージに集約した。パッケージ化により、定置式水素ステーション (オフサイト、オンサイト) と移動式水素ステーションの個々の目的に同じ仕様で対応することが可能になった。さらに、据付工事費、配管工事費、電気工事費の大幅な削減を実現した。

本機のイメージ図を図1に示す。なお、本機の圧縮機、蓄圧器、ディスペンサー、冷凍機は各ユニットで製作した後、パッケージ化しているため、顧客の要望に応じて別々に設置することも可能である。

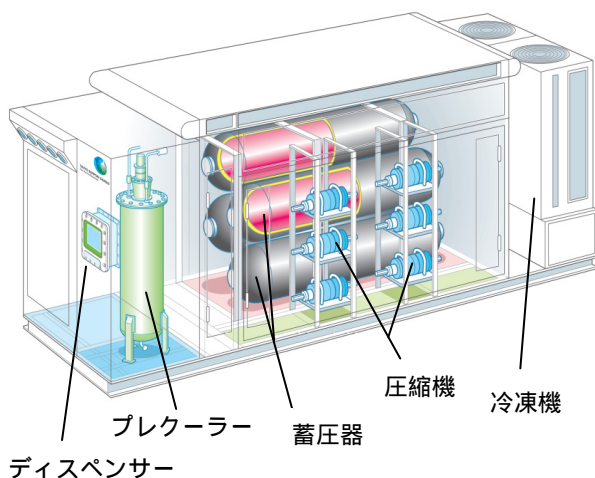


図1 本機のイメージ図

3. 特徴

- (1) 急速充填 (プレクール温度: -40°C)
FCV への燃料充填時間をガソリン車並みに短縮することが要求されている。急速充填すると燃料タンクの温度が許容温度 85°C を超えるため、充填する水素をプレクーラーで -40°C に冷却し、約3分間で5kgの水素を急速充填することを可能にした。
プレクーラーは自社開発の高効率熱交換器を使用し、低コスト化、コンパクト化を実現した。
- (2) 蓄圧器に複合容器 (タイプ) を採用
鋼製容器に比べ、軽量で安価である炭素繊維強化プラスチック容器を本機の蓄圧器に採用し、省スペース、軽量化を達成した。米国 HEXAGON LINCOLN 社の複合容器輸入に関して、 45MPa を超える容器の基準が無かったため、KHK 詳細基準事前評価を受け、特別承認 (特認) を取得した。
- (3) 圧縮機にエア駆動ブースターを採用し、省スペース化、低コスト化を実現した。
本機の主要仕様を表1に示す。

表1 主要仕様

外形	幅 2.0m × 奥行 7.0m × 高さ 2.6m
ディスペンサー	充填圧力: 70MPa (FCV) 連続3台充填可能
プレクーラー	-40°C 対応
蓄圧器	255 L × 93MPa × 4本 バンク切替による差圧充填方式
圧縮機	エア駆動方式 (エアコンプレッサ別置き) 吐出圧力 93MPa 吐出量 $100 \sim 300\text{Nm}^3/\text{h}$ (吸入圧力により、別置きの前段圧縮機が必要な場合あり)
冷凍機	冷凍能力 $4.37\text{W} / 5.06\text{W}$ ($50\text{Hz} / 60\text{Hz}$)

(開発・エンジニアリング本部 ガスエンジニアリング統括部
水素プロジェクト部 片岡 稔治)

<問い合わせ先>
開発・エンジニアリング本部 ガスエンジニアリング統括部
水素プロジェクト部 Tel. 03-5788-8170

商品紹介

高性能省エネ型 PSA 式窒素ガス発生装置「RE シリーズ」

The High Performance and Energy Saving PSA Type Nitrogen Gas Generator “RE Series”

1. はじめに

当社の PSA 式窒素ガス発生装置は、時代のニーズに応えた商品化を実現し、化学、電機、鉄鋼、食品などのさまざまな産業分野で延べ 2,000 台近く納入してきた。

昨今の機器商品市場ニーズは省エネ志向となっており、当社は高性能 PSA 式窒素ガス発生装置 RT シリーズの販売によりこのニーズに応えてきた。

PSA 式窒素ガス発生装置には、吸着剤として活性炭の一種であるモレキュラーシービングカーボン（以下 MSC）を使用しているが、今回当社の持つ優れた MSC 改質技術を駆使し、従来よりも高性能な MSC 開発に成功した。更に新たに開発した新プロセスも加え、これまで以上に地球環境を配慮した高性能省エネ型 PSA 式窒素ガス発生装置「RE シリーズ」を商品化したので紹介する。

2. ラインナップ

RE シリーズとして、窒素純度 99.0 ~ 99.99%(volume)、窒素ガス発生量 40 ~ 160m³/h(normal)に対応する機種を新たにラインナップした。

オプションとして窒素ガス使用量に対してリニアに原料空気を制御し、空気圧縮機消費電力を更に低減化する EZ システムや、製品ガス量に応じて段階的に原料空気を制御するシステムも組み込み可能となっている。

また年より販売を開始したレーザ加工用窒素ガス供給システム(LT シリーズ)にも改良が加えられ、本機種においても省エネ性の向上が図られた。新機種名は「LTR シリーズ」で、PSA 外観写真を図 1 に示す。



図 1 PSA 外観写真

3. 特長

従来機 RT シリーズから空気圧縮機動力をワンランクダウンし、動力の低減を実現した。表 1 に従来型からのシリーズ変遷を示す。

表 1 従来型からのシリーズ変遷

シリーズ	RX	RT	RE
純度		99.99%(volume)	
ガス発生量		60m ³ /h(normal)	
販売時期	2004 年 ~	2009 年 ~	2013 年 ~
圧縮機動力	45kW	37kW	30kW

4. 仕様

窒素ガス純度 99.99%(volume)での代表ラインナップを表 2 に示す。

表 2 新型 RE シリーズ代表ラインナップ

型式	RE40/N	RE60/B	RE80/R
純度	99.99%(volume)		
圧力	0.5MPa(gauge)		
窒素発生量 [m ³ /h (normal)]	38	60	80
圧縮機動力	22kW	30kW	37kW
装置寸法 D	1.35m	1.60m	1.85m
W	0.95m	1.15m	2.10m
H	2.15m	2.20m	2.40m

(開発・インテグレーション本部 山梨研究所 PSA プロジェクト 山田 貞弘)

<問い合わせ先>

ガス事業本部 機器装置事業部 機器装置営業部

Tel. 03-5788-8330

商品紹介

世界初の超電導電力機器冷却用ネオン冷凍機

Turbo Refrigerator Using Neon Gas for Cooling Superconducting Power Equipment

1. はじめに

省エネルギー電力技術の切り札として期待されている超電導電力機器が実用化研究の段階に入り、超電導電力機器の冷却に適した冷凍機のニーズが高まっている。当社は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトに参画し、超電導変圧器、超電導ケーブル、超電導モータなどの超電導電力機器の冷却に適したメンテナンスが長期間不要となるネオン冷凍機を開発した。

2. 概要

本装置は磁気軸受式の膨張タービンやターボ圧縮機の採用により、効率と信頼性を向上させており、ネオンガスを冷媒とした世界初の超電導電力機器冷却用の冷凍機である。(図1参照)

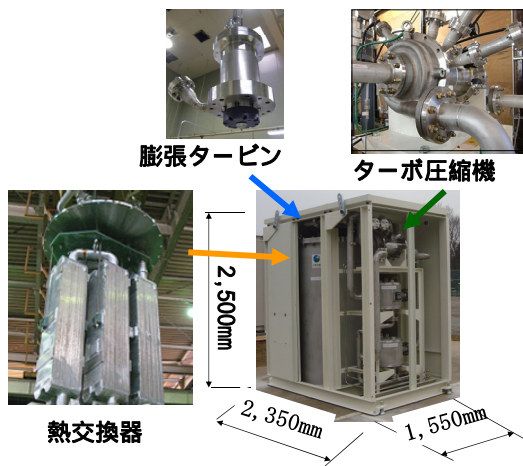


図1 ネオン冷凍機装置外観

3. 特徴

本装置では冷凍機のメンテナンス性を考慮し、ターボブレイトンサイクルを採用した。そのフローを図2に示す。ターボ圧縮機で圧縮されたネオンガスが、主熱交換器でターボ圧縮機に戻ってくる低圧のネオンガスに熱を与えることで冷却され、更に膨張タービンで断熱膨張することで寒冷を発生する。この寒冷により、液体窒

素がサブクール熱交換器で約65Kのサブクール温度まで冷やされ、循環液体ポンプによる供給で超電導電力機器が冷却される。

冷凍機の冷媒ガスとして、液体窒素よりも沸点が低く、ヘリウムガスより分子量の大きいネオンガスを採用することにより、回転機器の効率と信頼性を向上させた。また、本冷凍機の主な構成機器であるターボ圧縮機、膨張タービンに、電磁力にて回転軸を浮上させ回転軸と軸受の機械的接触がない磁気軸受を採用することにより、回転機器のメンテナンスフリーを実現した。

更に、本冷凍機では、ターボ圧縮機の回転数を制御することにより冷凍能力を調整でき、減量運転時における効率が大きく向上した。

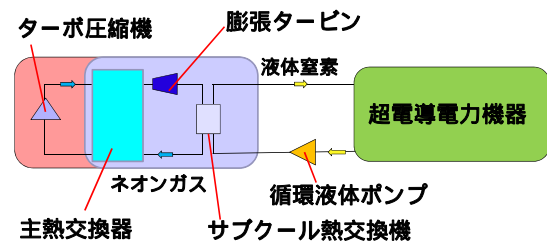


図2 ネオン冷凍機概略フロー図

4. 仕様

ネオン冷凍機の仕様を表1に示す。

項目	仕様
冷却方式	ターボブレイトンサイクル
冷凍能力	2kW (65K 運転時)
必要動力	48kW
冷媒	ネオンガス

(開発・エンジニアリング 本部 つくば研究所
超電導プロジェクト 奈良 範久)

<問い合わせ先>
開発・エンジニアリング 本部 つくば研究所
超電導プロジェクト
Tel. 0285-29-8273

商品紹介

iPS 細胞用自動凍結保存システム “クライオライブラリー[®]CAPS-i3000 ”

Cryopreservation Auto Picking System for iPS Cells “CryoLibrary[®] CAPS-i3000”

1. はじめに

2013年8月,世界初のiPS細胞を用いた臨床研究が日本で開始された。iPS細胞は再生医療や創薬開発など様々な分野での利用が期待されており,これらに迅速に対応できるよう大規模なiPS細胞ストックの計画も進められている。この為iPS細胞に適した凍結保存技術の確立が求められている。一般的に細胞は凍結によるダメージを抑制するため予備凍結を経て凍結保存されるが,従来のiPS細胞の予備凍結法は,作業者の技量により秒単位で結果が分かれる問題があった。また簡易的な方法では処理に長時間要する為,自動化や大量処理には不向きで,新たな技術が求められていた。

当社では,液体窒素を利用した各種極低温装置や取り間違えのない全自動型凍結保存装置クライオライブラリーで培った技術をもとに,独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「ヒト幹細胞産業応用促進基盤技術開発」プロジェクトに幹細胞評価基盤技術研究組合を通じて参画し,京都大学iPS細胞研究所のご指導のもと国立成育医療研究センター研究所と共同研究を行うことで,京都大学のiPS細胞に最適な凍結保存システムを開発したので紹介する。

2. 概要

本システムは,従来の当社製品であるクライオライブラリーにiPS細胞専用の予備凍結機構を組み込んだものである。予備凍結ユニット内ではiPS細胞を単に液体窒素に浸漬するのではなく,液体窒素を噴霧することで最適な温度プログラムを精度良く制御しiPS細胞を凍結させることができる。この方式によりiPS細胞の凍結に要する時間を従来の1/5以下(当社比)に短縮し,さらに凍結解凍後の生細胞率が安定的に80%以

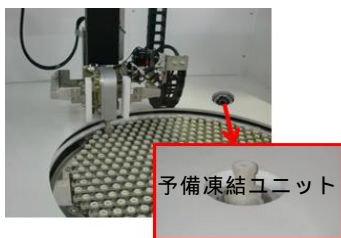


図1 クライオライブラリーCAPS-i3000 内観

上となった。また,クライオライブラリー内へ予備凍結ユニットを組み込んだことで,予備凍結後に凍結保存容器へ試料を手動で移動させる工程が省略でき,利便性や管理面の安全性も向上した。

3. 特長

- (1)最適な予備凍結の温度プログラムにより生細胞率(凍結前後の生細胞数比率)を80%以上とした
- (2)予備凍結終了後,試料は保存容器に自動搬送され人手を介さず安全かつ簡便に試料保存ができる
- (3)専用のバーコード管理ソフトと自動搬送機能の連動により確実な試料管理ができる

4. 仕様

装置の主仕様を表1に,装置本体外観を図2に,当装置で凍結,解凍後培養したiPS細胞を図3に示す。

表1 装置の主仕様

外形寸法	
装置本体	W1150×D1320×H2235(mm)
予備凍結制御盤(別置)	W500×D300×H1400(mm)
バイアル総収納数	3128本(2mlバイアル)
保存温度	-150以下(気相保存)
窒素消費量	
凍結保存容器単体	約10L/日
予備凍結動作時	約5L/回



図2 装置本体外観

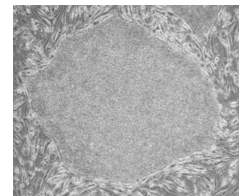


図3 凍結解凍後培養したiPS細胞

(開発・エンジニアリング 本部 山梨研究所
凍結保存プロジェクト 西尾 明夏)

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

商品紹介

安定同位体標識用無細胞タンパク質合成キット「無細胞くん[®]」シリーズ

Cell-Free Protein Expression Kit “Musaibo-Kun[®]” for Stable Isotope Labeling

1. はじめに

無細胞タンパク質合成技術(以下,本技術)は,生細胞から抽出したタンパク質合成系構成因子を用いて,試験管内で効率的にタンパク質を生産する技術である。従来の培養による生産方法に比べ,多品種合成・ハイスループット化が可能となえ合成成功率が高いなどの利点を有する。(独)理化学研究所では,文部科学省「タンパク 3000 プロジェクト」において,本技術と核磁気共鳴(NMR)解析のパイプライン化により 1,300 種以上の立体構造を決定,世界的に高い評価を得ている。「無細胞くん」シリーズは,同研究所からの技術導入と共同研究により,その高度な本技術をキット化したものである。

2. 概要

図 1 に本キットのタンパク質合成システムの概要を示す。大腸菌抽出液やアミノ酸などのタンパク質合成に必須な因子を試験管内で再構成し,目的タンパク質の遺伝子を添加して合成する。タンパク質は内液で合成され,透析膜により成分組成を一定に保持することで連続的に反応が進み,迅速・大量合成が可能となる。また,タンパク質合成条件の改変が容易であり,安定同位体(以下,SI: Stable Isotope)標識に最適である。

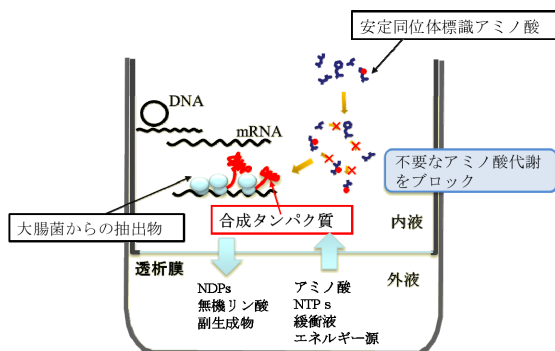


図 1 「無細胞くん」のタンパク質合成システム概略図

3. 特徴

「無細胞くん」シリーズ 3 製品の特徴を記す。

- (1) 「無細胞くん Quick」: タンパク質合成確認用キット
遺伝子を加えて 1 時間,37 °C で迅速に反応。

- (2) 「無細胞くん SI」: SI 標識タンパク質合成用キット
透析膜を利用し,大量のタンパク質を合成(モデルタンパク質 8 mg/mL 以上)。反応系内でのアミノ酸代謝を制御し,高い SI 標識率(99%以上)を実現。

- (3) 「無細胞くん SI SS」: ジスルフィド(SS)結合を有するタンパク質合成専用キット

抗体・サイトカイン等,従来合成が困難だった分泌系タンパク質を酸化還元条件の最適化で高収率に合成。

4. 仕様

本シリーズのうち,代表的な「無細胞くん SI」のキット構成及び仕様を表 1 に,外観を図 2 に示す。

表 1 「無細胞くん SI」キット構成及び仕様

(1)キット構成	1. 内液(1 mL) 2. 外液(10 mL) 3. 非標識アミノ酸(1 mL) 4. 透析カップ(1 個)
(2)仕様	
スケール及び回数	1 mL × 1 回,又は 100 μL × 10 回
収量	< 8 mg/mL (モデルタンパク質)
反応時間	4 ~ 16 時間
反応温度	30 °C



図 2 「無細胞くん SI」キット外観

5. おわりに

「無細胞くん」シリーズは,タンパク質の構造解析(NMR,X 線,中性子回折)やバイオマーカー定量(質量分析)等,様々な利用が見込まれる。事業拡大に向け,用途開発を先端研究者と共同で進めている。

(開発・エンジニアリング 本部 つくば研究所 SI 開発部 池田 明夏里)

<問い合わせ先>
メディカル事業本部 SI 事業部営業部
Tel. 03-5788-8550

商品紹介

GaN,SiC プロセス用燃焼式排ガス処理装置 Hercules Burner[®] (ハーキュリーズバーナー)

Combustion Type Waste Gas Abatement System for GaN or SiC Process “Hercules Burner[®]”

1. はじめに

近年,半導体産業においては,依然好調な LED 製造分野のほかに,GaN,SiC を使用した次世代パワーデバイスが成長分野として注目・期待されている。これに伴い,同生産装置 (GaN-MOCVD,SiC-CVD 装置) についても,市場の拡大が見込まれている。

そこで当社では,従来の燃焼式排ガス処理装置の基幹技術をベースとして,GaN,SiC プロセスに特化した新型排ガス処理装置「Hercules Burner」を開発・商品化したので報告する。

2. 概要

GaN,SiC プロセスでは,通常の CVD プロセスと異なり,プロセスガスに大量の H₂ が使用されている。今回商品化した「Hercules Burner」は, H₂ 拡散燃焼方式を採用し,処理ガス中の H₂ を燃料として有効利用するとともに不足分は装置内で燃料 H₂ を添加し,NH₃, SiH₄ 等の処理対象ガスを燃焼処理している。これにより,燃料使用量を最低限に抑え,従来機種に比べ,大幅な省ユーティリティ,省スペース化を実現した。また,燃焼後の高温ガスの冷却方式については,従来通りの 空冷式, 水冷式に加え, 水空冷式 = 霧状噴霧水の蒸発潜熱により,排気量をあまり増やすことなく,150 程度まで冷却する方式を新たに採用した。これらの冷却方式は納入先設備状態に応じて自由に選択が可能である。本装置概要フロー (例 : 水空冷式) を図 1 に示す。

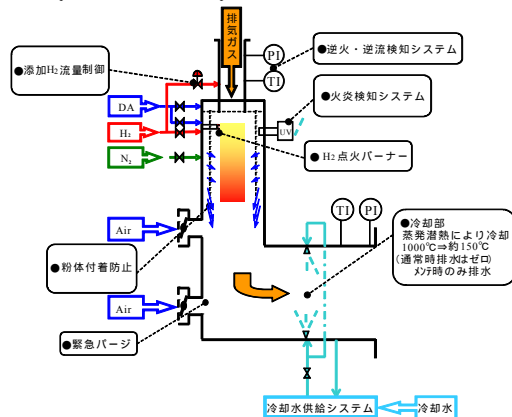


図 1 Hercules Burner 概略フロー図 (例 : 水空冷式)

3. 特徴

(1) H₂ 拡散燃焼方式の採用

処理ガス中 H₂ の有効利用及び,前段装置と連動させた燃料使用量最適化により以下メリットを実現。
CO₂ 発生量を従来比で 90%削減。
燃料他,各種使用ユーティリティの大幅削減。
化石燃料ガス用配管敷設が不要。
燃焼処理効率 UP による,省スペース化 (従来比 50%の省スペース化を実現)。

(2) H₂ 専用新型 (触媒着火式) 点火バーナーの開発

電気エネルギー無しで安全に着火する新型点火バーナーの開発,採用。

(3) 低価格化

燃焼部の構造の簡素化, 装置原価およびユーティリティ使用量を低減し, 総合的な低価格化を実現。

(4) 後段設備への負荷低減,小型化に貢献

水空冷方式の場合,常時排水不要かつ排気風量を従来比 1/5 ~ 1/10 に低減。後段設備への負荷低減,小型化に貢献可能となった。

4. 仕様

表 1 に本装置の主な仕様を示す。

表 1 装置仕様 (1000L/min 処理タイプ)

MODEL 使用燃料 処理量	Hercules Burner H ₂ 1000 L/min (ポート数 : 1 ~ 4)		
	空冷	水空冷	水冷
冷却方式	空冷	水空冷	水冷
排気風量	25m ³ /min	8m ³ /min	4m ³ /min
排気温度	200	150	60
排水量	-	約 200L / 回 (メンテ時)	20L/min
外形寸法	W : 1200mm	W : 1700mm	W : 1700mm
	D : 1040mm	D : 1140mm	D : 1140mm
	H : 1950mm	H : 1950mm	H : 1950mm

上記他,4000L/min 処理モデルもラインナップ済

(電子機材事業本部機器技術部 関田 誠)

<問い合わせ先>

電子機材事業本部電子機材機器事業部
電子機材機器営業部

Tel. 03-5788-8470

商品紹介

呼吸同調式レギュレータ「タッチワンデュオ[®]」 および高圧ガスレギュレータ「NB-3」

Demand Flow Regulator “Touch one Duo[®]” and High-Pressure Gas Regulator “NB-3”

1.はじめに

在宅酸素療法において、酸素ポンベは外出時や停電時のバックアップ用として使用されている。また、治療を受ける患者の多くは高齢者であり、誰でも使いやすく安全な酸素ポンベと流量調整器が望まれている。

2008年に当社が開発した酸素流量調整器「グッドラン」は、酸素ポンベに取付けて患者に酸素ガスを供給するための医療機器である。グッドランは、患者が流量調整器を接続する必要がない為、高圧ガスが漏えいする危険が少なく、従来のヨーク弁取付ポンベに比べ、患者側の負担を軽減する長所を持つ。しかし、呼吸同調器「グッドランセーバー」を取り付ける作業はねじ込みであり、その作業が高齢者には負担となっている。また、グッドランは、ポンベ1本につき1台取付けなければならない、ヨーク弁に比べて高価であるため、患者に機器を貸し出す販売店のコスト負担が大きい。

今回新開発した呼吸同調式レギュレータ「タッチワンデュオ」および高圧ガスレギュレータ「NB-3」は、患者の作業負担を軽減し、かつ販売店のコスト負担を低減する在宅酸素療法用医療機器である。

2.概要

従来品であるグッドラン・グッドランセーバーと、新製品であるタッチワンデュオ・NB-3の概略図を図1に示す。従来品は減圧部から流量調整部まで一体型であり、それに同調器をねじ込む構成であるのに対し、新製品は流量調整器・同調器部（タッチワンデュオ）と、減圧・止弁部（NB-3）とを分離し、ワンタッチ接続機構により着脱できる構成である。

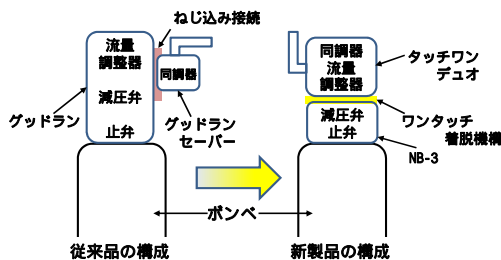


図1 従来品と新製品の構成概略図

3.特徴

- (1) 患者の作業負担軽減
流量調整器の接続作業が、タッチワンデュオを押し込むだけのワンタッチ操作で済む。
- (2) 安全性の確保
ワンタッチ着脱機構の接続部に流れるガスは、NB-3で減圧されたガスであるため、万一、接続部からガスが漏れても低圧で安全である。
- (3) 販売店のコスト負担低減
安価なNB-3をポンベ1本ずつに取付け、比較的高価なタッチワンデュオを患者の酸素ポンベの数によらず1患者に1台のみ貸し出すことで、販売店のコスト負担を低減できる。
- (4) 小型・軽量
質量40%減(グッドラン+グッドランセーバー比)

4.仕様

機器の主な仕様を表1に、外観写真を図2に示す。

表1 タッチワンデュオおよびNB-3の主な仕様

品名	タッチワンデュオ	NB-3
入口圧力	0.145 MPa	3 ~ 19.6 MPa
流量目盛	0/0.25/0.5/0.75/ 1/1.25/1.5/1.75/2/2.5 /3/3.5/4/4.5/5/6 L/分 (連続/同調/切替可)	
寸法	高さ 54 mm 流量ツマミ 48mm	高さ 44 mm
質量	76 g	304 g

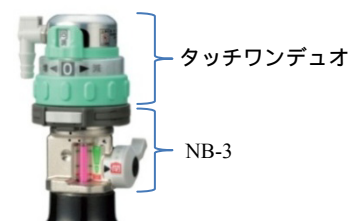


図2 タッチワンデュオおよびNB-3の外観写真

(バイオ・メディカル事業部 技術部 西澤 理)

<問い合わせ先>
 メディカル事業本部 バイオ・メディカル事業部
 営業部 ホームケア営業課
 Tel.03-5788-8340

サービス紹介

SiC エピ成長装置用部材の受託洗浄サービス

Parts Cleaning Service for SiC Epitaxial CVD System

1. はじめに

エネルギー使用効率向上のキーデバイスとして注目される SiC パワー半導体の普及拡大には、更なる性能向上に加えて、製造コスト低減が大きな鍵といわれている。中でもエピ成長工程におけるコスト低減は、市場全体の課題の一つである。

エピ成長装置に使用されるサセプタなど一部の部材は、その成長温度の高さから、SiC 製、又は SiC コートカーボン製が使用されている。SiC 反応生成物が付着した部材に対しては、これまで適切な洗浄技術が確立されていないため、一定期間使用した後に廃棄処分されている。これが、エピ成長工程におけるコスト増加の一因とされている。

そこで、当社は SiC デバイス製造におけるコスト低減に貢献するべく、SiC 反応生成物の付着したエピ装置部材のクリーニング技術開発を行った。

今回は、新たに開発したクリーニング技術を用いた SiC エピ成長装置用部材の受託洗浄サービスについて紹介する。

2. クリーニング技術概要

本クリーニング技術開発に当たっては、1) 化学的に安定で難エッチング材料である SiC 反応生成物を部材にダメージを与えることなく効率的に除去することと、2) 対象部材のオーバークリーニングを如何に防止するかが重要なポイントであった。

2.1 反応生成物除去

本件での SiC 反応生成物除去には、リモートプラズマクリーニングを採用した。プラズマ源にリモートプラズマを採用することにより、プラズマ放電時に発生するイオン衝撃によるクリーニング対象部材へのダメージを抑制することができる。

2.2 クリーニングの終点管理

一方、SiC 部材と SiC 反応生成物間でのオーバークリーニングを防止するために、反応生成物の除去技術に加え

て、排ガス分析技術を応用したクリーニングの終点管理技術の導入と、その最適化が必要である。

対象となる部材ごとに SiC 反応生成物の付着の仕方は異なるが、対象物ごとに排ガストレンドを解析して終点の最適化を図ることにより、オーバークリーニングを防止することができる。

3. 受託洗浄サービス

当社は、新たに開発した部材クリーニング技術を用いて、SiC 反応生成物の堆積した部材の受託洗浄サービスを提供する。図 1 に受託洗浄サービスモデルを示す。

本サービスを提供するにあたっては、当社にて条件の異なるクリーニング対象部材ごとの事前評価を行い、クリーニング条件や手順の最適化を図る。クリーニングの実行は、半導体製造装置の部材洗浄サービスにおいて実績のある当社関連会社に業務委託する。

事前評価で定義されたクリーニング条件を委託先に移管し、委託先の既存事業において確立された受入から出荷までのノウハウを活用することで、安定した品質サービスを提供する。

当社は、本サービスを提供することにより、SiC パワーデバイス普及に貢献すると同時に、資源リユースの観点から、環境保護にも貢献していく。

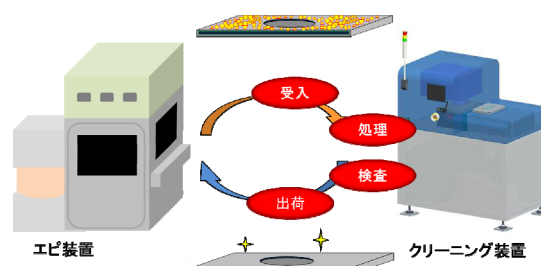


図 1 受託洗浄サービスモデル

<問い合わせ先>

電子機材事業本部グローバル事業部事業企画部

Tel.03-5788-8549

最近公開された出願特許

2012年10月1日～2013年9月30日

特開 2013-197569	気相成長装置	特開 2013-071876	湿式触媒を用いた配向CNT製造方法及び配向CNT
特開 2013-194247	金属多層膜の成膜方法および金属多層膜の成膜装置	特開 2013-066892	排ガス処理方法
特開 2013-194005	溶解アセチレンの精製方法及び装置	特開 2013-063384	排ガス処理方法および排ガス処理装置
特開 2013-194004	溶解アセチレンの精製方法	特開 2013-061172	シリコン化合物ガス中の不純物濃度の分析方法
特開 2013-188780	異種金属接合方法	特開 2013-061109	低純度酸素の製造方法及び低純度酸素の製造装置
特開 2013-181547	液化ガス気化装置及び液化ガス気化方法	特開 2013-057384	水素ステーション
特開 2013-174377	ヘリウム液化装置	特開 2013-057250	低温液化ガスポンプ
特開 2013-170846	素線位置規制部材及び温度検出器	特開 2013-053721	流体供給装置
特開 2013-170623	ガス供給装置及び方法	特開 2013-053355	気相成長装置
特開 2013-167288	水素ステーション	特開 2013-049605	不活性ガス精製方法
特開 2013-158826	複合溶接方法及び複合溶接用の溶接トーチ	特開 2013-048888	呼吸用気体供給装置
特開 2013-155076	窒素富化ガス製造方法、ガス分離方法および窒素富化ガス製造装置	特開 2013-046932	マグ溶接用シールドガス、マグ溶接方法、および溶接構造物
特開 2013-148120	水素ガス充填装置及び水素ガス放散量の測定方法	特開 2013-046020	炭化珪素成膜装置、及び炭化珪素除去方法
特開 2013-142610	低温引張試験機	特開 2013-043181	溶接トーチ及びブラズマ溶接方法
特開 2013-130205	液化ガス供給装置及び方法	特開 2013-040888	アルシンの分析方法
特開 2013-124920	アセチレン中の水分測定装置	特開 2013-040749	燃焼除害装置
特開 2013-123704	光化学反応装置	特開 2013-040740	熱交換器試験装置、及び熱交換器試験方法
特開 2013-118999	コンパートメント解析システム、コンパートメント解析方法、コンパートメント解析装置、プログラム、及び記録媒体	特開 2013-040074	金属酸化物同位体の製造方法および金属酸化物同位体の製造装置
特開 2013-115215	気相成長装置	特開 2013-039521	ガス処理方法、ガス処理装置、微粉末の形成方法及び微粉末形成装置
特開 2013-113509	熱媒冷却装置及び熱媒冷却装置の運転方法	特開 2013-033842	気相成長装置
特開 2013-110325	気相成長装置の抵抗加熱ヒータのバージ方法、気相成長装置	特開 2013-032896	熱媒温度制御方法及び熱媒温度制御装置
特開 2013-108762	一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの分析方法	特開 2013-031885	溶接用トーチ及びアダプタキット
特開 2013-108537	水素ガス充填方法、及び水素ガス充填装置	特開 2013-027824	液体分配装置
特開 2013-107087	プラズマアーク溶接のモニタリング方法及びプラズマアーク溶接装置	特開 2013-024287	水素ガス充填装置
特開 2013-107086	プラズマアーク溶接方法及びプラズマアーク溶接装置	特開 2013-018005	レーザ加工機用窒素供給装置
特開 2013-107085	プラズマアーク溶接方法及びプラズマアーク溶接装置	特開 2013-011374	空気分離方法及び装置
特開 2013-104100	金属薄膜の成膜方法および金属薄膜成膜用原料	特開 2013-009815	解凍装置及び凍結保存装置
特開 2013-104099	金属薄膜材料および金属薄膜の成膜方法	特開 2013-008828	シリコン絶縁膜の形成方法
特開 2013-103841	窒素ガス製造方法、ガス分離方法および窒素ガス製造装置	特開 2013-007636	可燃性ガス測定方法及び装置
特開 2013-096456	ガス供給装置	特開 2012-256937	気相成長装置及び方法
特開 2013-091066	アルミニウムのろう付け方法	特開 2012-251606	液化水素貯蔵供給設備
特開 2013-088097	冷凍装置	特開 2012-246981	液化水素貯蔵供給設備
特開 2013-087997	急速凍結装置	特開 2012-239983	光反応容器及び光反応装置
特開 2013-086136	フェライト系ステンレス鋼板のTIG溶接方法	特開 2012-237765	超音波探傷検査用探触子および超音波探傷検査用スキャナ
特開 2013-086088	ハロゲン化物粒子を含むガスの除害方法	特開 2012-237023	金属微粒子の製造方法
特開 2013-079753	バーナおよびバーナ燃焼方法	特開 2012-233813	自動計量装置
		特開 2012-226165	金属ミラーの表面の改質方法
		特開 2012-217342	多能性幹細胞その他の分散浮遊可能な細胞用の凍結保存液および凍結保存法
		特開 2012-215556	アミノ基含有非ペプチド化合物を高効率かつ高感度で多重定量する方法およびそのためのキット
		特開 2012-215311	凍結保存装置
		特開 2012-214825	珪素水素化合物ガスの供給方法

最近公開された出願特許

2012年10月1日～2013年9月30日

- 特開 2012-212771 気相成長装置
特開 2012-211802 硫黄化合物の分析方法
特開 2012-211060 アルゴンの製造方法
特開 2012-211034 高配向カーボンナノチューブの製造方法
特開 2012-207817 燃焼バーナ
特開 2012-206600 真空装置用扉開閉装置
特開 2012-206077 無機質球状化粒子の製造方法、無機質球状化粒子製造用バーナ及び無機質球状化粒子製造装置
特開 2012-194042 ガス分析計用前処理装置
特開 2012-193918 無機質球状化粒子製造用バーナ、無機質球状化粒子製造装置、及び無機質球状化粒子の製造方法
特開 2012-189254 分離精製方法
再表 2011/132496 ガス切断方法及びガス切断装置、ならびに切断火口
再表 2011/099617 カーボンナノチューブシート及びその製造方法
再表 2011/045983 太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法及び供給装置
再表 2011/027663 太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法及び供給装置
再表 2011/016443 反応装置
再表 2011/001778 シリコン構造体の製造方法及びその製造装置並びにその製造プログラム
再表 2010/147053 気相成長装置
再表 2010/134301 精製液化ガスの供給方法
再表 2010/116623 圧力変動吸着式ガス分離方法および分離装置

計96件

大陽日酸技報 No.32, 2013

2013年11月29日 発行

発行 大陽日酸株式会社 技術本部

〒142-8558 東京都品川区小山 1-3-26 東洋 Bldg.

Tel. 03(5788)8110 Fax. 03(5788)8706

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