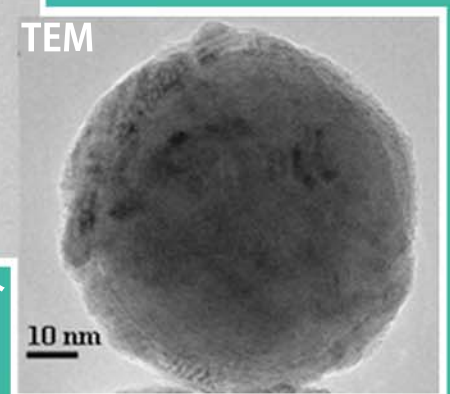
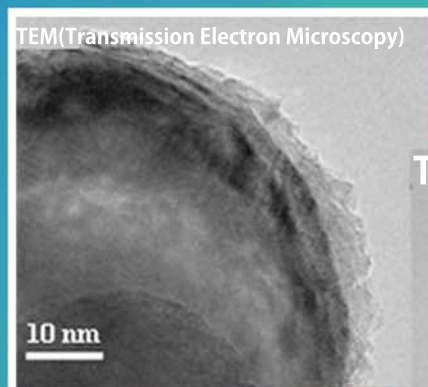


大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SAN SO Technical Report

No.33(2014)



コアシェル型複合
ナノ微粒子

大陽日酸技報 No. 33(2014)

2014年11月28日発行

<目次>

■技術報告

酸素燃焼による複合ナノ粒子合成技術の開発	p1
10kWネオンターボブレイトン冷凍機の開発	p7
液化酸素燃焼試験装置の開発	p13

■技術紹介

監視・操作用ソフト「HITS」の紹介	p19
PETガン診断薬原料「水- ¹⁸ O」製造プラント2号機	p21
バイオ医薬品向け液化窒素式真空凍結乾燥機	p23
走査透過型電子顕微鏡搭載用の小型無冷媒希釈冷凍機	p25
メタン・窒素分離PSA技術	p27
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	p29
原子層堆積法によるシリコン窒化膜形成の反応メカニズム検討	p31
大型熱真空試験設備	p33

■商品紹介

NMR用He蒸発抑制装置	p35
バイオバンク向け大型凍結保存容器“DR-1000AT(G)-16”	p36
安定同位体(SI)標識化合物の受託合成	p37
直流アークプラズマ式排ガス処理装置(VEGA-PLASMA II)	p38

■特許紹介

最近公開された出願特許	p39
-------------	-----

技術報告

酸素燃焼による複合ナノ粒子合成技術の開発

Manufacturing Process of BaTiO₃ Coated nano-sized Ni powder by Oxy-fuel Combustion.

藤本 隆之* 櫻本 裕二* 松村 孝之** 五十嵐 弘*
 FUJIMOTO Takayuki SAKURAMOTO Yuji MATSUMURA Takayuki IGARASHI Hiroshi

還元性の酸素燃焼火炎に酸化ニッケル、酢酸バリウム、金属チタンを混練した粉末を投下加熱することにより、ニッケルに厚さ数 nm のチタン酸バリウムが被覆された、平均粒径 95 nm のコア-シェル型の複合ナノ粒子を合成することに成功した。複合ナノ粒子の焼結開始温度は 800°C に達し、同粒径のニッケルナノ粒子と比較して 500°C 以上向上した。また複合ナノ粒子の合成機構についても検討を行った。加熱により、酸化ニッケルは還元されニッケルの蒸気、酢酸バリウムは酸化バリウムおよび水酸化バリウムの蒸気、金属チタンは酸化チタンの蒸気となり、これらが冷却過程で、ニッケル、酸化バリウム、酸化チタンの熔融液滴となる。この熔融液滴の段階で、自己組織化的にコア-シェル構造が形成され、さらに冷却・固化することで、チタン酸バリウムで被覆されたニッケルナノ粒子が合成された。

We have developed a one-step manufacturing process of BaTiO₃ coated nano-sized Ni powder. The process is that mixed powder of NiO, Ba(CH₃COO)₂ and Ti passes through reducing oxy-fuel burner flame. The average particle size is 95 nm. In a circumstance of N₂+H₂ (3 vol%), The heat shrinkage temperature is shifted to 800 °C, approximately 500 °C higher than that of bare Ni nano powder. We have also investigated the synthesis mechanism of the nanoparticle. The mixed powder is reacted and vaporized in the flame. NiO forms Ni vapor, Ba(CH₃COO)₂ changes to BaO and Ba(OH) gas, and Ti becomes TiO₂ gas. The mixed vapor is cooled and transformed to Ni and BaO-TiO₂ liquid droplets. The droplets form self-organized core-shell structure and finally BaTiO₃ coated Ni powder is produced.

1. 緒言

当社では、電子材料向けに酸素燃焼技術を利用した金属ナノ粒子の技術開発を行っている¹⁻³⁾。本技術は、火炎気相合成法の一つである。酸素量を量論比より低い状態に調整した還元性の火炎に、金属化合物を含んだ粉体原料や液体原料を投下することで、金属蒸気を形成し、その蒸気の冷却、固化によって金属ナノ粒子を得ている。既に数 10nm から 100nm サイズの銀、銅、ニッケルのナノ粒子の製造とサンプル出荷を実施して

いる。このうち、粒径 100nm サイズのニッケルナノ粒子(以下 Ni ナノ粒子)は、積層セラミックコンデンサ

(Multi-Layer Ceramic Condenser, 以下 MLCC)の電極材料として需要がある。MLCC は Ni ナノ粒子を焼結した内部電極と、数 10nm から 100nm サイズのチタン酸バリウム (BaTiO₃, 以下 BT) のナノ粒子を焼結した誘

電体層を多重に積み重ねた構造をとる。MLCC は、スマートフォンなどの電子機器において多量に用いられるが、市場からの期待に応じ、小型化・大容量化の開発が継続して行われている。そのため、電極材料となる Ni ナノ粒子もさらなる微細化が求められている。⁴⁻⁶⁾

しかしながら、Ni ナノ粒子のさらなる微細化に関しては、焼結温度を高温化させなければならないという課題がある。BT ナノ粒子の焼結開始温度は 1200°C 程度にあるが、一方の Ni ナノ粒子は 300°C 程度である。この乖離が MLCC 製造においてクラック発生等、歩留り悪化の要因となっている^{7,8)}。その上、小粒化するに連れ、Ni ナノ粒子の焼結温度はさらに低温化するため、焼結温度の高温化が、喫緊に解決すべき課題となっている。

この課題解決として、異種材料を組合せた複合化に期待が寄せられる。特に BT による被覆が有望である。BT は MLCC において誘電材料として用いられるだけではなく、焼結抑制の共材として、Ni ナノ粒子に添加されている^{9,10)}。そのため、Ni ナノ粒子の複合化材料として BT を用いても、MLCC 製造において悪影響を

* 開発・エンジニアリング本部 超微粒子プロジェクト

** 開発・エンジニアリング本部 ガスアブセプター

及ばないと考えられる。

これまでも BT で被覆した Ni (以下 BT-Ni) の粒子開発は試みられており¹¹⁻¹⁷⁾、焼結温度の向上も報告されている。しかしこれら既報の BT-Ni 粒子の合成法は、低い生産性や、被覆のために別途大掛かりな工程を要したり、多量の電力を消費したりするなど問題があり、産業利用上実用性に乏しい。

そういった状況を鑑み、当社の酸素燃焼による金属ナノ粒子の製造技術を応用し、BT-Ni ナノ粒子の合成を、“一段階の工程”で行える、産業利用に適した製造法を検討した。当社の金属ナノ粒子合成法は、前述の通り、還元性の火炎に原料を投入することで金属蒸気を経てナノ粒子を製造する技術である。そこで、ニッケルの蒸気と共に、BT の元となる、チタンやバリウムの酸化物、あるいは水酸基の蒸気を伴った混合蒸気を火炎加熱により形成し、その冷却・固化から BT-Ni ナノ粒子を合成することを試みた。

2. 実験方法及び条件

2.1 実験装置

本検討の装置構成を Figure 1 に示す。原料として粉体を用い、原料供給から合成ナノ粒子回収まで、全体として気流により搬送を行っている。最上流の粉体供給用フィーダーから、炉体上部に設置した酸素燃焼バーナーを経て、火炎に原料粉体を投下し、蒸気を形成する。さらに蒸気の冷却、固化により、炉内でナノ粒子を合成し、分級用のサイクロンを経て、バグフィルターによってナノ粒子を回収する。

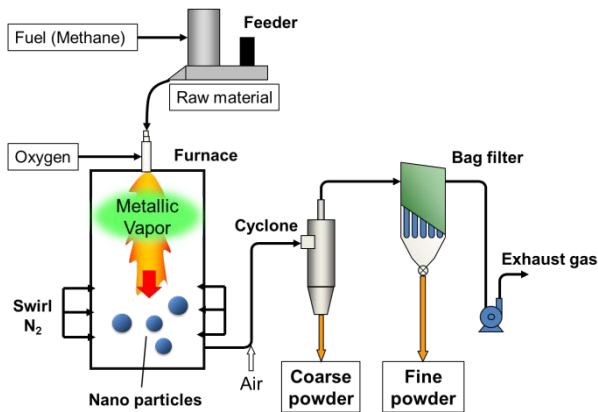


Figure 1. Schematic of manufacturing process

2.2 実験条件

本検討では、BT 被覆 Ni ナノ粒子合成用原料として、酸化ニッケル粉末、酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、表面を脱水素化した金属チタン粉末を混練した粉末を用いた。

酢酸バリウムは加熱により熱分解し、容易に酸化バリウム、あるいは水酸化バリウムの気体として蒸発する。また水に可溶で混練が容易であり、塩化物、フッ化物などを排出しないため、Ba 元素の原料として用いた。チタンは、Ni ナノ粒子が合成できる還元雰囲気中でも酸化する。また、より酸化反応を促進させるために、表面を脱水素化した金属チタン粉末を用いた。

原料において、酢酸バリウムの添加量は酸化ニッケ

ルに対して 10wt% と固定し、チタン粉の添加量は、Ti と Ba のモル比 (以下、Ti/Ba 比) にして 1~5 と変えた。原料の供給速度は混練比率によらず 360g/h とし、原料の搬送はメタンの気流によって行った。実験の各条件を Table 1 に示す。

Table 1: Experimental conditions

Powder feed rate	(g/h)	360
Methane flow rate	($\text{m}^3(\text{normal})/\text{h}$)	2.35
Oxygen flow rate	($\text{m}^3(\text{normal})/\text{h}$)	4.23
Swirl Nitrogen rate	($\text{m}^3(\text{normal})/\text{h}$)	25

3. 実験結果

ICP 質量分析の元素分析により、Ti/Ba 比が 0.5~2.8 の試料の合成を確認した。特に最適化した Ti/Ba 比 1.16 を示す試料の、各元素の含有率を Table 2 に記載する。

Table 2: Results of elemental analysis (ICP-MS)

		Ba	Ti
Content of amount	(wt %)	5.2	2.1
	(mole %)	2.4	2.8

このとき、Ba と Ti の酸化物の換算含有量は、合算で 9.3 wt% である。

次に、合成した試料の形状を透過型電子顕微鏡 (以下 TEM) により確認した。例として、Ti/Ba 比が 1.16 の試料の TEM 画像を Figure 2 に示す。合成した試料は数 nm から 10nm の厚さの被覆層を持つコア-シェル型に複合化した粒子であった。また画像から解析したところ、平均粒径は 95 nm であった。さらに走査透過電子顕微鏡 (以下 STEM) と付随する電子エネルギー損失分光 (以下 EELS) にてコア-シェル部の含有元素を確認した。その結果を Figure 3 に示す。コア部では Ni が、シェル部では Ba と Ti が検出された。

続いて、合成された試料の物質を同定するため、X

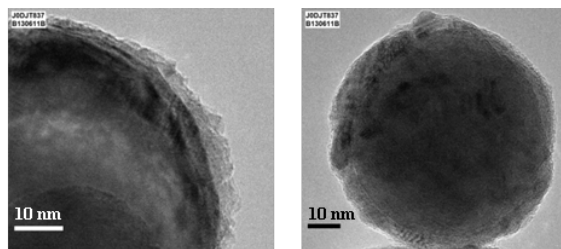


Figure 2. TEM image of BT-Ni

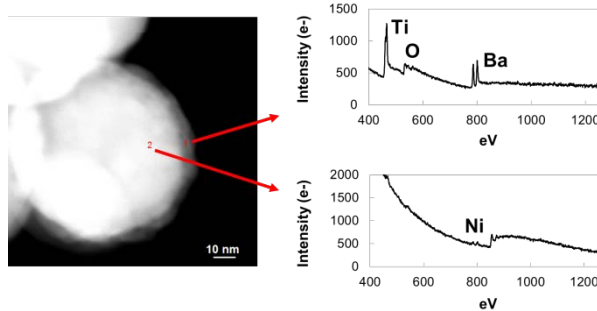


Figure 3. STEM image and EELS spectrum of BT-Ni

線回折で試料を分析した。全ての試料において、BTの存在を示す $2\theta = 31^\circ$ のピークを確認した。特に Ti/Ba 比が 1.16 の試料においてもっとも強度のあるピークを確認した。Figure 4 にその X 線回折スペクトルを示す。この結果は、Figure 3 で示された被覆部の物質が BT であると示唆する。その場合、平均粒径と Ba, Ti の含有量、各物質の密度から、被覆層の厚さは平均で 2.2 nm と算出される。

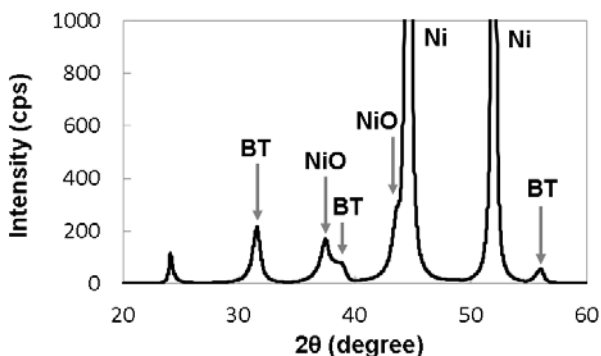


Figure 4. XRD smoothed spectrum of BT-Ni (Ti/Ba = 1.16)

さらに、合成した試料の焼結開始温度を、水素を 3 vol% 添加した窒素雰囲気中で熱機械分析 (以下 TMA) にて確認した。例として Ti/Ba 比が 1.16 の試料の TMA と、比較として Ni ナノ粒子の TMA の分析結果を Figure 5 に示す。Ni ナノ粒子は 300°C 程度で急激に収縮した。これを焼結開始温度と判断すると、合成した試料の焼結開始温度は 800°C となり、500°C 以上の向上が見られた。BT の被覆により、Ni ナノ粒子の焼結開始温度が向上することは以前から報告されている^{11,12,14,15})。また、TEM, STEM-EELS, ならびに X 線回折における BT ピークの分析結果も考慮すると、特に Ti/Ba 比を最適化させた試料において、Ni に数 nm の BT が被覆された、コア-シェル型の複合ナノ粒子が合成されたと言える。

最後に、Ti/Ba 比と焼結開始温度の相関を Figure 6 に示す。Ti/Ba 比が 1 以上の他の試料においても、焼結開始温度が 800°C 以上を示した。ただし、Ti/Ba 比 1 未満においては、焼結開始温度の高温化に対する効果が小さいことが分かった。

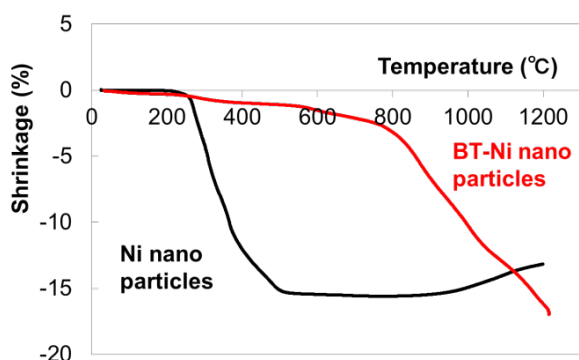


Figure 5. TMA dilatometric curves of BT-Ni nano particles (Ti/Ba = 1.16, red line) and bare Ni nano particles (black line) in N₂ gas with 3 vol% H₂ gas

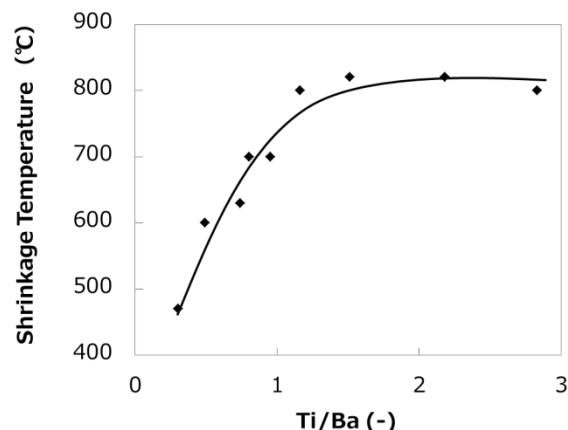


Figure 6. Diagram of Ti/Ba mole rate and heat shrinkage temperature by TMA

4. 考察

4.1 焼結開始温度の変化

Figure 6 に示した Ti/Ba 比と焼結開始温度の関係に関して考察する。

本合成技術では、2000°C 以上の加熱を経るため、化合物は比較的熱平衡状態に近い状態になると考える。そこで Ti/Ba 比の変化に従い、構成物質がどのように変化するかを、熱力学データベースと熱力学平衡計算ソフトウェアとして FactSage 6.4 を用い計算した。ただし、FactSage 6.4 には BaO-TiO₂ のデータ¹⁸⁾を追加導入している。また各物質の初期条件として、Ba(CH₃COO)₂ の投入量を 1mole として規格化した上で、Table 1 に示す実験条件に合致するよう Table 3 の値を用いた。温度に関しては、Ti 元素の乏しい雰囲気では、Ba 元素は 1200°C 付近まで気体の Ba(OH)₂ として存在することを確認しており、固体の物質として有意な結果が得られるよう、1000°C を計算条件として設定している。縦軸に Ba, Ti を含有する化合物の含有量を示した結果を Figure 7 に示す。

Table 3: Calculating conditions

Data base & Software		FactSage 6.4 installed
		BaO-TiO ₂ data ¹⁸⁾
Ba(CH ₃ COO) ₂	(mole)	1.0 (normalize)
Ti	(mole)	0~4.0 (variable)
NiO	(mole)	40
CH ₄	(mole)	953
O ₂	(mole)	1716
Temperature	(°C)	1,000
Pressure	(atm)	1.0

またここで、炭素分析から算出した BaCO₃ 換算量と、X 線回折での BT のピーク強度 ($2\theta = 31^\circ$) を重ねた Figure 8 を併記し、比較する。Ti/Ba 比に対する、熱平衡計算上の BaCO₃ および BT の存在量の変化と、分析からの BaCO₃ 換算量ならびに BT のピーク強度の変遷が、高い一致を示す。これは、Ti/Ba 比 1 未満においては、Ti

元素と同モル量の BT が合成されるが、過分となる Ba 元素が 1200°C まで Ba(OH)₂ として残存し、1200°C 以下で(1)式に示す反応により BaCO₃ が合成されたとすると、説明がつく。

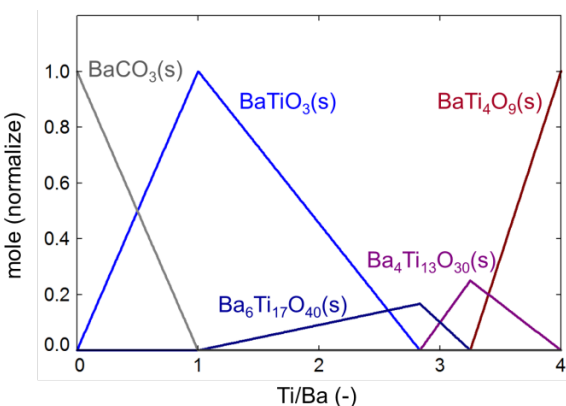
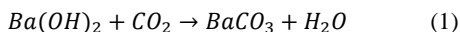


Figure 7. Thermodynamic calculation of the relation between Ti/Ba mole rate and the compounds of Ba and Ti at 1000 °C

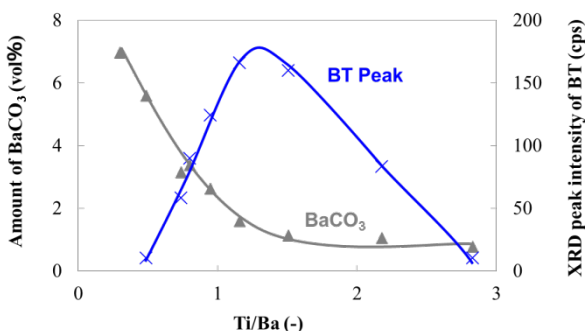


Figure 8. Calculated amount of BaCO₃ from Carbon analysis and XRD peak intensity of BT (2θ=31°)

また Ti/Ba 比 1 以上においては、Ba 元素に比して過分となる Ti 元素の分量に応じて、Ti の含有率がより高い Ba₆Ti₁₇O₄₀ などの BT 類似複合酸化物が増加し、それに伴って BT が減少したと解釈できる。

以上の検討を Figure 6 で示す TMA の結果と照らし合わせる。Ti/Ba 比 1 以下において、Ti/Ba 比の増加と共に焼結開始温度が向上したのは、前述の通り BT が増加したためだと考えられる。また Ti/Ba 比 1 以上においては、BT が減少するも、Ba₆Ti₁₇O₄₀ などの BT 類似複合酸化物の被覆により、焼結特性が維持されたと考えられる。

4.2 コア-シェル粒子の合成過程

原料粉体から、還元性の酸素燃焼火炎の加熱を経て、冷却する過程で、如何に BT-Ni が合成されるか、その機構を考察する。

まず BaO-TiO₂ の熱力学データを導入した FactSage 6.4 を用い、Ti/Ba 比 1 における熱力学平衡時の、温度に対する各物質の存在量を算出した。条件は Table 3 を参考に Table 4 に記載の条件を用いた。横軸に温度、縦軸に Ni, Ba, Ti を含有する物質の含有量を対数表示で示した結果を Figure 9 に示す。

Table 4: Calculating conditions

Data base & Software		FactSage 6.4 installed
		BaO-TiO ₂ data ¹⁸⁾
Ba(CH ₃ COO) ₂	(mole)	1.0 (normalize)
Ti	(mole)	1.0
NiO	(mole)	40
CH ₄	(mole)	953
O ₂	(mole)	1718
Temperature	(°C)	1000~3000 (variable)
Pressure	(atm)	1.0

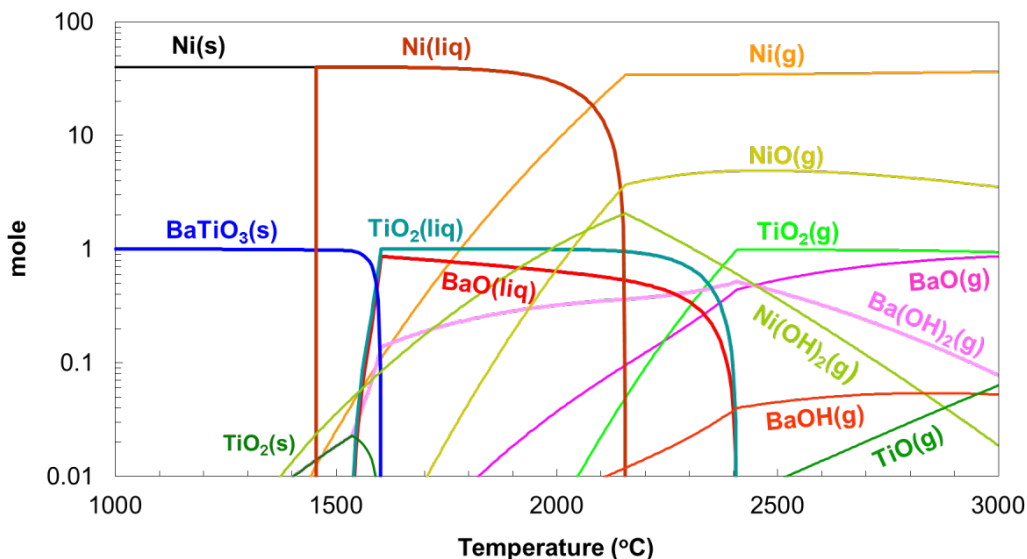


Figure 9. Thermodynamic calculation of the compounds included Ni, Ba and Ti for the BT-Ni manufacturing process

Figure 9 の 2000°C から 2500°C にかけての部分参照し、元素ごとの蒸発過程を考察する。Ni 元素は 2200°C 以上の熱平衡状態において、ほとんどが Ni 蒸気となる。これは原料の酸化ニッケルが還元すると考えられ、既報の Ni ナノ粒子合成と同じ機構である¹⁻³⁾。Ba 元素は、酢酸バリウムが加熱により熱分解し、酸化バリウム BaO と水酸化バリウム Ba(OH)₂ の蒸気へ気化することが確認できる。また前述の通り、Ti 元素を伴わない雰囲気では、Ba 元素は 1200°C と比較的低温で水酸化バリウムに気化することも併せて確認している。Ti 元素は、2400°C 以上で酸化チタン TiO₂ の蒸気に気化することが確認できる。

次に、蒸気から BT-Ni ナノ粒子が合成される過程を考察する。Figure 10 にそのイメージを示す。高温蒸気からの冷却を検討するに、Figure 9 を高温部 2500°C 付近から低温部に向かって、各物質の変遷を参照する。高温蒸気は、冷却に従い 2400°C 付近で TiO₂ が核生成を始め、BaO を取り込みながら、微小な BT の熔融液滴 BaO-TiO₂ として成長する。さらに、2200°C 以下において Ni の液化を伴い、1600°C まで Ni および BaO-TiO₂ の共液状態の熔融液滴が成長したと考えられる。

また、気中において高温加熱した微小な熔融液滴は、表面特性、界面特性、濡れ特性などの影響により、エネルギー的に安定な形状をとる。特に(2)式が成立するとき、熔融金属が剥き出しの状態よりも、酸化物が被覆した方がエネルギー的に安定であり、両物質が接するとき、コア-シェル型構造をとる。¹⁹⁾

$$\gamma_M > \gamma_S + \gamma_{M-S} \quad (2)$$

ただし、 γ_M : 熔融金属の表面張力

γ_S : 熔融酸化物の表面張力

γ_{M-S} : 熔融金属-酸化物間の界面張力

ここでの γ_M は、熔融 Ni の表面張力を示し、その値は 1600°C 付近で 1.7-1.8 N/m^{20,21)} である。一方 γ_S を示す熔融 BT の表面張力は、1600°C 付近で 0.4 N/m²²⁾ であり、 γ_M と比較して非常に低い値をとる。 γ_{M-S} の具体的な値は不詳であるが、 γ_M と比してこれも十分に低いと考えれば、Ni と BaO-TiO₂ の微小熔融液滴において(2)式が成立し、熔融 Ni を核としたコア-シェル型の構造が、自己組織化されると推定できる。さらに、その構造のまま冷却、固化することで BT-Ni ナノ粒子が合成されたと考える。

5. 結言

複合酸化物 BT で被覆した Ni ナノ粒子を、一段階の工程で合成する、実用的な技術を開発した。

1. 酸化ニッケル、酢酸バリウム、脱水素化した金属チタンを、混練して粉末状にした原料を、還元性の燃焼火炎中に投下することにより、平均粒径 95nm、厚さ数 nm の物質で被覆された Ni ナノ粒子を合成することに成功した。
2. Ti/Ba 比を最適化した試料において、被覆物質が BT である BT-Ni ナノ粒子であることを、X 線回折、STEM-EELS により確認した。
3. TMA により BT-Ni ナノ粒子の焼結開始温度を確認すると、800°C に達した。同径の Ni ナノ粒子と比較して 500°C 以上の向上である。
4. 還元性の燃焼火炎により、酸化ニッケルは還元されニッケル蒸気、酢酸バリウムは酸化バリウムと水酸化バリウムの蒸気、金属チタンは酸化チタンの蒸気に気化し、冷却により Ni、BaO-TiO₂ の熔融液滴を経て BT-Ni ナノ粒子が合成される。
5. BT-Ni ナノ粒子のコア-シェル型構造は、Ni、BaO-TiO₂ の熔融液滴の段階で、自己組織化により形成される。

また本技術による複合ナノ粒子の合成は、BT-Ni に限らず様々な複合ナノ粒子に展開が可能である。例えば、Si 元素を含んだ化合物と酸化ニッケルを原料とすると、SiO₂ で被覆した Ni ナノ粒子の合成も実現できている。今後、他の用途に向けても複合ナノ粒子の技術開発を行っていく。

さらに火炎気相合成法は、安価で、工業的に取り扱いきやすい技術を基本としているため、大量生産に向いている。ナノ材料のさらなる工業化が予想される将来に置いて、火炎気相合成法は、非常に実用的で、競争力の高い製造方法であると期待できる。

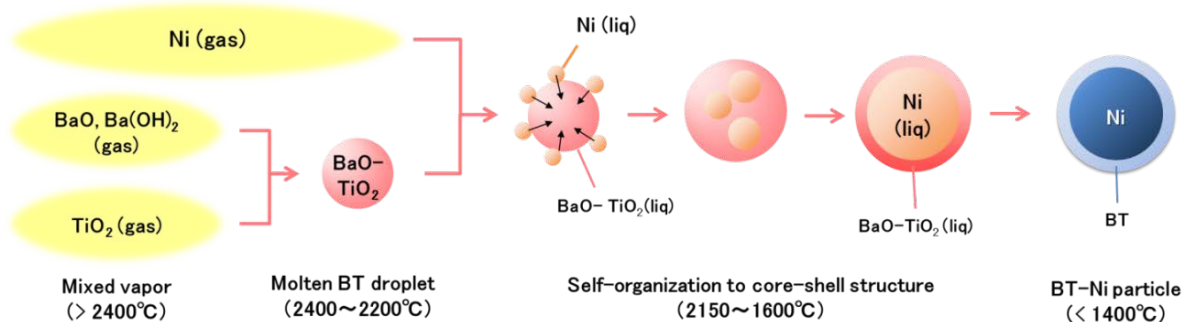


Figure 10. Diagram of BT-Ni formation in the process

参考文献

- 1) 五十嵐弘, 松村孝之, 三宅新一. 大陽日酸. 特許 4304221. 金属超微粒子の製造方法. 2007-07-23.
- 2) 大陽日酸. 酸素燃焼による画期的な金属ナノ粒子合成技術を開発. 大陽日酸ニュースリリース. 2014-01-14.
- 3) 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), 27-30.
- 4) Kishi, H.; Mizuno, Y.; Chaozono, H. Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, **42**, 1-15.
- 5) 川崎健一. スマートフォンを支えるエラセラとその周辺技術 超小型積層セラミックコンデンサの開発. マテリアルインテグレーション. 2013, **26**(3), 39-42.
- 6) 電子情報技術産業協会部品技術ロードマップ専門委員会. 2022年までの電子部品技術ロードマップ. 東京, 電子情報技術産業協会, 2013, 112-117.
- 7) Pepin J.; Borland; O'Callaghan, P.; Young, R. Y. S. W. Electrode-based causes of delaminations in multilayer ceramic capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, **72**, 2287-2291.
- 8) Jean, J. H.; Chang, C. R.; Chen, Z. C.; Effect of densification mismatch on camber development during cofiring of nickel-based multilayer ceramic capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, **80**(9), 2401-2406.
- 9) 上山竜介. “積層セラミックコンデンサ用 Ni 電極ペーストの最新開発技術動向”. 積層セラミックデバイスの最新開発技術. 山本孝監修. 東京, シーエムシー出版, 2006, 49-55.
- 10) Sugimura, K.; Hirao, K.; Effect of a BaTiO₃ nanoparticle additive on the quality of thin-film Ni electrodes in MLCC. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2009, **117**(1369), 1039-1043.
- 11) Lee, J. Y.; Lee, J. H.; Hong, S. H.; Lee, Y. K.; Choi, J. Y. Coating BaTiO₃ Nanolayers on Spherical Ni Powders for Multilayer Ceramic Capacitors. *Adv. Mater.* 2003, **15**(19), 1655-1658.
- 12) Hatano, T.; Yamaguchia, T.; Sakamoto, W.; Yogo, T.; Kikuta, K.; Yoshida, T.; Tanaka, N.; Hirano, S. Synthesis and characterization of BaTiO₃-coated Ni particles. *J. Euro. Ceramic Soc.* 2004, **24**, 507-510.
- 13) 杉村健一, DIEP Nguyen Thi My, ISKANDAR Ferry, 奥山喜久夫. 噴霧乾燥法による Ni/BaTiO₃ コアシェル粒子の合成. 粉体工学会誌. 2009, **46**(11), 813-818.
- 14) Zhang, Y.; Wang, X.; Kim, J. Y.; Li, L. Uniform Coating of BaTiO₃ - Dy₂O₃ - SiO₂ Compound Nano Layer on Ni Particles for MLCC Electrode. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, **96**(7), 2163-2166.
- 15) Hao, Y.; Wang, X.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Li, L. A Novel Approach to the Preparation of a Highly Crystallized BaTiO₃ Layer on Ni Nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, **96**(9), 2696-2698.
- 16) 藤井隆司. 熱プラズマの産業応用における現状 4 熱プラズマによる複合微粒子の合成. プラズマ・核融合学会誌. 2000, **76**(8), 738-741.
- 17) 中山圭太郎, 木下昌弘, 渡邊周, 上村直仁, 高橋清. RF 熱プラズマ法によるコアシェル構造磁性ナノ粒子の一段合成. 粉体工学会誌, 2013, **50**(7), 27-33.
- 18) Lu Xiaogang; Jin Zhanpeng. Thermodynamic assessment of the BaO-TiO₂ quasibinary system. *Calphad*, 2000, **24**(3), 319-338
- 19) 野沢健太郎, 柴田耕一朗, 清水正賢, 稲葉晋一. 高温還元ガス気流中における粉鉱石の超高速還元技術. 神戸製鋼技報. 1996, **46**(1), 10-13.
- 20) Keene, B. J. Review of data for the surface tension of pure metals. *Int. Mater. Rev.* 1993, **38**(4), 157-192.
- 21) Mills, K. C.; SU, Y. C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 - Pure metals. *Int. Mater. Rev.* 2006, **51**(6), 329-351.
- 22) 原茂太, 牧博文, 池宮範人, 萩野和己. 溶融チタン酸バリウムの表面張力と密度. *Thermophysical Properties*, 1990, **11**, 287-290.

技術報告

10kW ネオンターボブレイトン冷凍機の開発

Development of a 10 kW class neon turbo-Brayton refrigerator

尾崎 信介* 平井 寛一* 弘川 昌樹*
 OZAKI Shinsuke HIRAI Hirokazu HIROKAWA Masaki
 吉田 茂*
 YOSHIDA Shigeru

当社では高温超電導送電ケーブルの冷却をターゲットとした冷凍能力 10kW のターボブレイトン冷凍機の開発に取り組んでいる。本冷凍機では冷媒としてネオンガスを使用しており、プロセス圧力は絶対圧で高压側が 1.0MPa、低压側が 0.5MPa である。本冷凍機の主要構成機器は冷媒の圧縮と膨張を行うタービンコンプレッサ、主熱交換器およびサブクール熱交換器である。タービンコンプレッサとは圧縮機インペラとタービンインペラが同一主軸に配置される回転機械であり、本冷凍機の特長のひとつである。また、本冷凍機では 10kW の冷凍能力を得るため 2 台のタービンコンプレッサを使用するが、各圧縮機を直列に接続し、各タービンを並列に接続することにより、2 台のタービンコンプレッサを同一の構造となるよう工夫している。これにより商品化における製造コストの低減などの効果が期待できる。現在、10kW ネオンターボブレイトン冷凍機を試作し、冷凍機の性能評価を実施中である。本報告書では、冷凍機のプロセス検討、タービンコンプレッサの検討、試作冷凍機の性能評価について報告する。

We are developing 10 kW class turbo-Brayton refrigerator whose working fluid is neon gas for HTS (High Temperature Superconductivity) power applications. Its process high pressure is 1 MPa absolute and its process low pressure is 0.5 MPa absolute. The refrigerator consists of two turbine-compressors and a heat exchanger. The turbine-compressor has a turbo-expander on one side of its shaft and a turbo-compressor on the other side of the shaft. Two turbo-compressors are connected in series and two turbo-expanders are set in parallel. So, all amount of neon gas is compressed by two stages and expanded by one stage. Two turbine-compressors are the same machines and development cost and time are minimized. In this stage, we made a prototype 10 kW neon turbo-Brayton refrigerator. This paper shows details of the turbine-compressor and performance tests of refrigerator.

1. はじめに

高温超電導（以下、HTS）電力機器には送電ケーブルや変圧器、モータなどの応用分野があり実用化に向けた研究開発が活発に行われている¹⁻⁴⁾。

これらの HTS 電力機器では、約-200℃（73K）以下の低温状態に冷却することで超電導状態が得られることから、HTS 電力機器の冷却（温度保持）

にはサブクール（飽和温度よりも低温）状態の液体窒素を冷媒として循環させるのが一般的である。液体窒素をサブクール状態とする理由は、液体窒素が窒素ガスに比べ高い絶縁性能を有するため、且つ循環中の温度上昇においても液化状態を維持させるためである。この冷却システムでは、HTS 電力機器の発熱により温度上昇したサブクール液体窒素を冷却するために冷凍機が必要となる。

* 開発・エンジニアリング本部 プロジェクト推進統括部
超電導プロジェクト

HTS 電力機器が冷凍機に求める冷凍能力は、70K において 2~10kW とされている⁵⁾。また、電力機器は長期間の連続運用が特長であり、冷凍機についてもメンテナンス間隔の長期化が必要である。さらに、HTS 電力機器は高効率を特長としているため、それらを冷却する冷凍機は高効率化が重要な課題である。当社では 2012 年に HTS 電力機器の冷却用として冷媒にネオンガスを使用した 2kW ネオンターボブレイトン冷凍機（以下、ネオン冷凍機）を開発し、2013 年に商品化した⁶⁾。

一方、近年の HTS 送電ケーブルの実証研究では、韓国のイチョン変電所⁷⁾や横浜の旭変電所⁸⁾のようにケーブルの冷却に 5kW 級の冷却システムが使用されている。さらに、実用化に向けてケーブル長が 1km を超える実証研究も検討されつつある。それに伴い冷凍機も冷凍能力の大容量化が必要とされている。そこで、当社では HTS 送電ケーブルの冷却用として 10kW ネオン冷凍機の開発に着手した。

本報告では、10kW ネオン冷凍機のプロセス検討、タービンコンプレッサの検討、試作冷凍機の性能評価について報告する。

2. 10 kW ネオン冷凍機のプロセス検討

Fig. 1 にネオン冷凍機の概略フローを示す。ネオン冷凍機はターボ圧縮機、膨張タービン、主熱交換器、サブクール熱交換器から構成される。

圧縮機で圧縮された高圧のネオンガスは水冷クーラーで常温まで冷却され、主熱交換器へと流れる。高圧側のネオンガスは主熱交換器において温度の低い低圧側のネオンガスと熱交換することにより温度が低下する。低温となった高圧側ネオンガスは膨張タービンで断熱膨張してさらに温度が降下する。ネオンガスは膨張タービンの出口で最も低温となり、サブクール熱交換器において

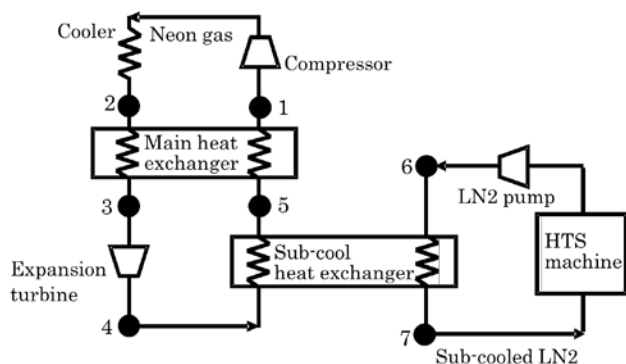


Fig. 1 A cooling system flow diagram

Table 1 Specification of the 10 kW class turo-Brayton refrigerator

Cooling temperature	70 K
Cooling capacity	10 kW
Process pressure	0.5 MPa / 1.0 MPa
Neon gas flow rate	0.96 kg/s
Input power	125 kW
COP (Coefficient of performance)	0.08

Table 2 Simulation result for cooling system

Point No.	Pressure (kPa)	Temperature (K)
1	500	298.4
2	1000	300.0
3	987	72.6
4	529	59.4
5	520	69.5
6	801	72.0
7	801	65.0

HTS 電力機器を循環する液体窒素を冷却する。ネオンガスは再び主熱交換器において高圧側のネオンガスと熱交換することで常温となり圧縮機へと戻る。

Table 1 に 10kW ネオン冷凍機の設計仕様を示す。冷凍機の冷凍能力は Fig. 1 のポイント 5 の温度が 70K において 10kW となるように設計した。プロセス圧力は 2kW ネオン冷凍機と同様に絶対圧で高圧側を 1.0MPa、低圧側を 0.5MPa としている。

冷凍機の各構成機器の仕様を決定するうえで、プロセスのネオンガス流量、各部の温度、冷凍機の投入電力などの検討は非常に重要となる。そこで、2kW ネオン冷凍機の開発で使用されたプロセスシミュレーターを用いてこれらの検討を行った。尚、検討の際には以下の条件にてシミュレーションを実施した。

- ・液体窒素流量：0.71kg/s (52.7L/min)
- ・液体窒素圧力：801kPa
- ・圧縮機およびタービンの断熱効率：80%
- ・主熱交換器の効率：99%

圧縮機とタービンの断熱効率については、2kW ネオン冷凍機では 70% と設定していたが、10kW ネオン冷凍機では、2kW ネオン冷凍機と比べて冷媒の流量が増加し圧縮機と膨張タービンをより高効率に設計できるため各断熱効率は 80% とした。ま

た冷凍機の投入電力の検討に必要となる、圧縮機での圧縮段数は2段として検討を行った。2段圧縮によるプロセスフローの詳細は3章で述べる。その結果、ネオンガス流量は0.96kg/s、冷凍機投入電力は125kWが得られた。また、Table 1に記載されている冷凍機の効率COP (Coefficient of performance) は下記の式より算出される。

$$COP = Q/W \quad (1)$$

ここで、Qは冷凍能力、Wは冷凍機投入電力である。Fig. 1に示す冷凍機の各部の温度と圧力に対するシミュレーションの結果は、Table 2の通りとなった。

3. タービンコンプレッサの検討

2章のプロセス検討で得られた圧縮機と膨張タービンの仕様を満足する回転機械の構成にはいくつかの選択肢がある。

例えば2kWネオン冷凍機では1台の膨張タービンと1台の2段圧縮機の構成が採用されている。この場合では、膨張タービンでのガスの膨張により成された仕事(動力)が電力として圧縮機のインバータへ回生されることにより冷凍機への投入電力を低減している。ただし、ガスの膨張による仕事が電力へ変換される際に損失が生じる。

そこで、10kWネオン冷凍機では回転機械に圧縮機インペラとタービンインペラを同一主軸上に配置したタービンコンプレッサの採用を検討した。タービンコンプレッサでは、圧縮機と膨張タービンを同一主軸上に配置することにより、膨張ター

ビンで発生する動力が主軸を介して圧縮機動力の一部となり、冷凍機の投入電力が低減できる。この方式では2kWネオン冷凍機のような動力の電力変換による損失がないため、膨張タービンで発生する動力をより効率的に利用することが可能である。但し、この構造を採用するには圧縮機と膨張タービンのインペラ形状が同じ回転数で設計できなければならない。

Fig. 2にタービンコンプレッサを採用した2つのフローを示す。Fig. 2 a)は2台のタービンコンプレッサで構成され、圧縮機を直列に、膨張タービンを並列に接続したフローである。Fig. 2 b)は1台のタービンコンプレッサと1台の2段圧縮機から構成されるフローである。ここで、二つのフローにおける回転機械の違いと我々がFig. 2 a)のフローを選択した理由について説明する。

まずFig. 2 a)で圧縮に必要な動力は2章での検討結果より、投入電力125kWに膨張タービンで発生する動力10kWを加えた135kWとなる。一方、Fig. 2 b)の圧縮動力は3段圧縮のプロセスのため、理論上はFig. 2 a)の値とは異なるが、断熱圧縮により昇温したガスを冷却する水冷クーラーでの圧力損失などを考慮すると圧縮動力に大きな差はないため、説明を簡便にするためFig. 2 b)の圧縮動力についても135kWとして説明を進める。

Fig. 2 a)の2台のタービンコンプレッサを使用した場合、圧縮機1台あたりの動力は67.5kW、タービン1台あたりの発生動力は5kWであり、タービンコンプレッサ1台あたりのモータへの投入電力は62.5kWとなる。一方で、Fig. 2 b)の1台

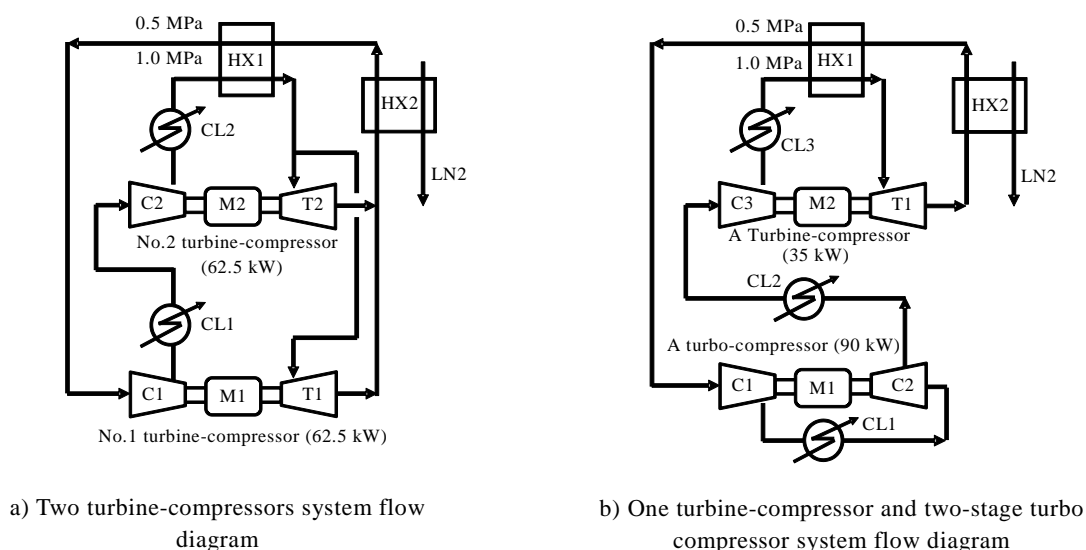


Fig. 2 Flow diagram for the turbo-Brayton refrigerator

のタービンコンプレッサと1台の2段圧縮機を使用した場合、圧縮機1段あたりの動力は45kW、膨張タービンで発生する動力は10kWであり、タービンコンプレッサのモータへの投入電力は35kW、2段圧縮機のモータへの投入電力は90kWとなる。

上記2つのフローを検討した結果、我々はFig. 2 a)のタービンコンプレッサ2台から構成されるプロセスを採用することとした。その理由は、Fig. 2 b)のプロセスでは、2種類の回転機械を開発するのに対して、Fig. 2 a)のプロセスでは1種類のタービンコンプレッサを開発すればよいからである。2台のタービンコンプレッサは同一構造の機械であり、モータ、主軸、磁気軸受などの主要部品を共用することができるため、開発期間の短縮と同時に商品化された際の装置のコスト低減にも繋がる。

Table 3に圧縮機の設計仕様を、Table 4に膨張タービンの設計仕様を示す。2台の圧縮機は直列に接続されるため、各圧縮機の流量はTable 1と同じ0.96kg/sである。一方、2台の膨張タービンはFig. 2 a)のように並列に接続されるため、1台あたりの流量は0.48kg/sとなる。一般的に圧縮機や膨張タービンの設計では設計回転数を高くすることでインペラ直径が小さくなり、インペラでの摩擦損失や流体損失の低減により高効率を得られる。しかし、回転時には遠心応力が生じるためロータやインペラの機械強度の面から最高回転数は制限される。今回の設計では、定格回転数を42000rpmとした。圧縮機および膨張タービンの出入口の圧力と温度はプロセス検討の結果から決定した。これらの流量、回転数、圧力および温度の条件から圧縮機インペラとタービンインペラの形状を設計した。

Table 3 Specification of the turbo-cocompressor

Flow rate	0.96 kg/se
Rotational speed	42000 rpm
Inlet pressure (No.1 / No.2)	500/ 710 kPa
Efficiency (No.1 / No.2)	80 % / 80 %
Impeller diameter	130 mm
Motor capacity	65 kW

Table 4 Specification of the turbo-expander

Flow rate	0.48 kg/sec
Inlet pressure	987 kPa
Inlet temperature	73 K
Efficiency	80 %
Impeller diameter	56 mm

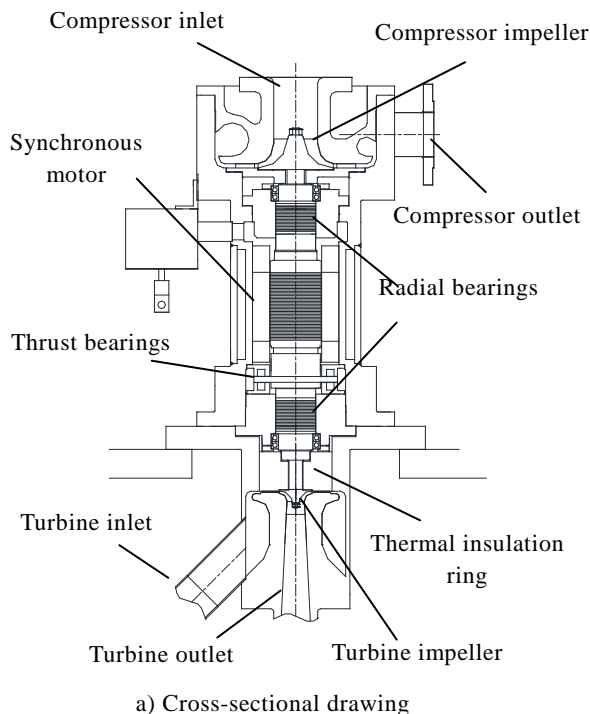


Fig. 3 Cross-sectional drawing and photograph of the turbine-compressor

Fig. 3 a)にタービンコンプレッサの断面図を、Fig. 3 b)～Fig. 3 d)にタービンコンプレッサ外観、タービンインペラ、圧縮機インペラの写真を示す。

タービンコンプレッサの主軸には、中央部に永久磁石型モータが組込まれている。永久磁石型モータは、2kW ネオン冷凍機の回転機械で採用していた誘導型モータと比べてモータ効率が高いことが特長である。

主軸の上部には圧縮機インペラ、下部にはタービンインペラが取り付けられている。膨張タービンの使用温度は70Kの低温環境であるため、侵入熱を抑えるための断熱リングがインペラ背面に配置されている。さらに、タービンインペラが収納されるタービンケーシングは真空断熱されたコールドボックス内に配置される。タービンコンプレッサはタービンインペラを含む本体がカートリッジ式となっておりコールドボックスを開放することなくタービンケーシングから本体の取外しが可能である。

主軸は磁気軸受により非接触で保持されるため、摺動部がなくメンテナンスフリーを実現できる。

4. 10kW ネオン冷凍機の試作

Fig. 4 に試作した10kW ネオン冷凍機の外観を示す。3章で説明した2台のタービンコンプレッサはコールドボックスの上部に縦置きで設置される。コールドボックス内部には膨張タービンと同様に低温環境で使用される主熱交換器およびサブクール熱交換器が収納される。2kW ネオン冷凍機では、これらの熱交換器は縦置きでの配置であったが、10kW ネオン冷凍機では熱交換器が大型となるため、輸送や設置の利便性および製作コストなどの面を考慮し横置きでの配置とした。コールドボックスの概略寸法は、直径2m、奥行き5.6mである。また、冷凍能力を測定するための熱負荷用のヒータがサブクール熱交換器に取り付けてられている。冷凍能力は熱負荷ヒータによりネオンガスを加温し、Fig. 1 のポイント5の温度を一定にしたときのヒータ投入電力で評価する。

HTS電力機器の冷却に使用される液体窒素の配管は、コールドボックスの上部（タービンコンプレッサとは反対側）にある接続ポートに接続される。

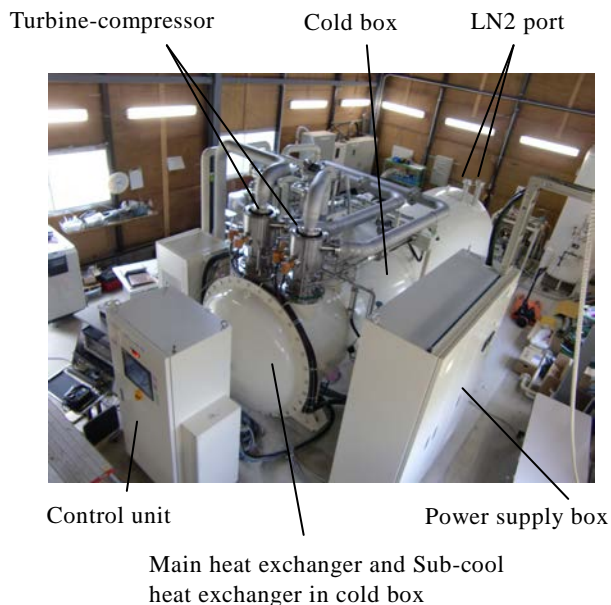


Fig. 4 Prototype neon turbo-Brayton refrigerator

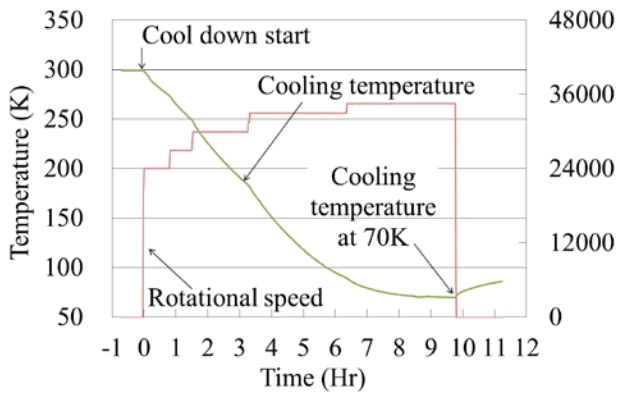
5. 冷凍機の性能評価

冷凍機の運転挙動や性能を評価するための代表的な確認項目としては下記が挙げられる。

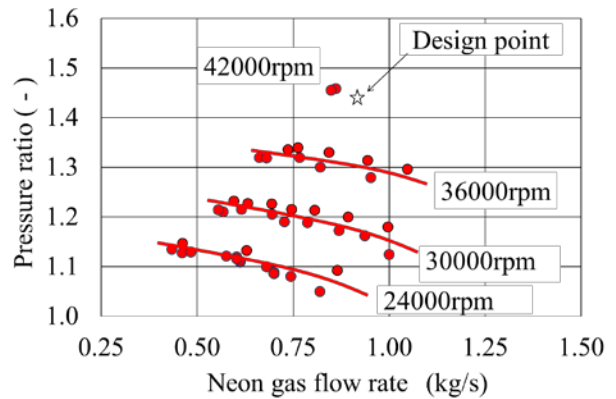
- ・ 冷凍機のクールダウン特性
- ・ 圧縮機および膨張タービンの性能
- ・ 各運転温度における冷凍機の冷凍能力

これまでに冷却温度70Kまでのクールダウン運転を実施した。Fig. 5 a)にクールダウン運転の結果を示す。冷却温度はサブクール熱交換器出口のネオンガス温度 (Fig. 1 のポイント5) としている。タービンコンプレッサの起動 (時間 0) によりネオンガスの循環が始まり冷却が開始される。その後、タービンコンプレッサの回転数を段階的に34500rpmまで上昇させ、運転開始から約10時間でサブクール熱交換器出口のネオンガス温度は70Kに到達した。今後もタービンコンプレッサの設定回転数を変更したクールダウン運転を実施し、最適な冷凍機の起動方法を確立していく。

また、クールダウン運転の実施に伴いタービンコンプレッサの圧縮機性能の確認を合わせて行った。Fig. 5 b)に圧縮機の試験結果を示す。横軸がネオンガス流量、縦軸が圧縮機の圧力比である。本冷凍機のプロセスは高圧側が1.0MPa、低圧側が0.5MPaであるため、必要な圧力比は2.0である。クーラーでの圧力損失を加味して圧縮機1段あたりに必要な圧力比は1.45となる。性能試験の結果、定格回転数である42000rpmにおいて所定の圧力比が得られることが確認できた。今後は、冷凍機



a) Cool down of the refrigerator



b) Neon gas flow rate and pressure ratio of compressor

Fig. 5 Test results

の冷凍能力評価において圧縮機の性能だけでなく膨張タービンの性能も確認を行う。

6. まとめ

HTS 送電ケーブルの冷却用として、10kW ネオン冷凍機的设计検討および試作を行った。

その結果、シミュレーションによるプロセス検討では冷却温度 70K において冷凍能力 10kW、COP0.08 という数値を得ることができた。

回転機械の構成として同一構造のタービンコンプレッサを 2 台使用するプロセスを採用した。タービンコンプレッサは膨張タービンで発生する動力の有効利用ができ、さらに高効率な永久磁石型モータを採用することで冷凍機の効率向上を図った。

上記の検討結果を元に 10kW ネオン冷凍機を試作し、性能評価試験を開始した。これまでにクールダウン運転を実施し、冷却温度 70K までの所要時間は約 10 時間であった。また、圧縮機の性能確認では定格回転数において所定の圧力比が得られる見通しとなった。

今後は、冷凍機の起動（クールダウン）方法の最適化や膨張タービンの性能確認および冷凍機の冷凍能力などの評価を実施し、商品化を行う。

参考文献

1) Yumura, H., et al., “Albany HTS cable project long term in-grid operation status update,” in advances in Cryogenic Engineering 53, AIP, New York, 2008, P.1051-1058

2) Yazawa, T., et al., “66kV/1kA high-Tc superconducting fault current limiter magnet,” in IEEE Transaction on Applied Superconductivity Vol.15, No.2, 2005, p2059-2062

3) Kamijo, H., et al., “Tests of superconducting traction transformer for railway rolling stock,” in IEEE Transaction on Applied Superconductivity Vol.17, No.2, 2007, p1927-1930

4) Sugimoto, H., et al., “Development of an axial flux type PM synchronous motor with the liquid nitrogen cooled HTS armature windings,” in IEEE Transaction on Applied Superconductivity Vol.17, No.2, 2007, p1637-1640

5) Hirai, H., et al., “Development of a turbine cryocooler for high temperature superconductor applications” Physica C, 2009, 469, p.1857-1861

6) Yoshida, S., et al., “Sub-cooled liquid nitrogen cryogenic system with neon turbo-refrigerator for HTS power equipment,” in Advances in Cryogenic Engineering 58, AIP, Alaska, 2014, p1246-1251

7) Lim, J.H., et al., “Installation and performance test of cooling system for HTS cable in Icheon Substation,” in Advances in Cryogenic Engineering 57, edited by Weisend II, et al., AIP Press, Melville, New York, 2012, p1657-1

8) S. Honjo., et al., “Status of superconducting cable demonstration project in Japan,” in IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol, 21, 2011, p.967-9

技術報告

液化酸素燃焼試験装置の開発

Development of Experiment equipment for LOX related combustion

上森一範*,	阿部智信**,	水野全***
UEMORI Kazunori,	ABE Tomonobu,	MIZUNO Masashi
久保田士郎****,	緒方雄二****,	和田有司****
KUBOTA Shiro,	OGATA Yuji,	WADA Yuji

液化酸素と可燃性物質の混合物を安全に爆発・燃焼試験ができる燃焼試験装置の開発を行なった。いくつかの重要な容器の予備的な爆発試験を実施して最適化をしたうえで、液化酸素と液化メタンの混合液に着火・爆発させ、試験装置に想定外の損傷がないことを確認した。これらの評価から、本装置は今後、液化酸素と可燃性物質が共存する系で、安全に燃焼・爆発実験が可能になることを示した。

Experiment equipment for LOX related combustion and/or explosion has been developed. We have confirmed that the experiment can test explosion experiments safety by preliminary tests of several important vessels. Finally, we estimated that the equipment can be used explosion test that include LOX and flammables mixture systems with safety.

1. はじめに

酸素ガスが関わる燃焼や爆発の試験装置は、可燃性ガスの爆発範囲の測定や最小着火エネルギーの測定の他、酸素ガス中での自然発火温度測定など、これまでに多くの方法が紹介されている。また酸素ガスが関わる燃焼や爆発事故に関わる再現実験等も、事故時の条件を再現したうえで実施することは、これまでに多くの実施例が紹介されている。一方、液化酸素に可燃性物質が混合している系の爆発濃度範囲や、着火エネルギーの測定、爆発威力の測定の他、金属片、触媒能力のある表面を持つ物質が共存する系など、液化酸素に固体や他の可燃性物質が共存する条件での燃焼や爆発実験の報告例は少ない¹⁻⁴⁾。更に安全に繰り返し実施できる手法についての紹介は非常に少ない。そのためこ

れら酸素ガスが液の状態での燃焼・爆発をさせることのできる試験装置を開発することは、上記燃焼範囲や着火エネルギーの測定の他、液化酸素に関わる事故の再現実験を安全に、かつ再現性よく実施するうえで、非常に重要な課題である。

これまでの液化酸素に関わる爆発、燃焼実験方法で代表的なものとしては、ASTM D2512-95(2002)があるが、同試験方法は液化酸素中に浸漬した可燃性固体(主にアルミニウムなどの金属薄板)に100Jの機械的な衝撃を与えて、金属の燃焼有無を測定するものである。本方法は着火源が機械的衝撃に限られる他、液化酸素に溶解した可燃性物質やその他の夾雑物が共存する系に応用することはできない。

また、ロケット推進薬として使用する液化酸素と液化メタンが、事故等により地上で爆発したことを想定し、これら混合物に着火させた報告もあるが、これらは常温、常圧での実験であることや爆発したときの周囲への影響を観察することが目的であり、ガス組成や液組成が連続的に変化する系であること、気相での着火及び火炎の液相へ伝播に再現性がないなど、爆発範囲の推定や着火エネルギーの測定に応用することは困難である。

*開発・エンジニアリング本部エンジニアリング統括部
エンジニアリング部供給技術課

**開発・エンジニアリング本部山梨研究所ガスアップ
センター開発二課

***開発・エンジニアリング本部山梨研究所
安全技術センター

****独立行政法人産業技術総合研究所
安全科学研究部門

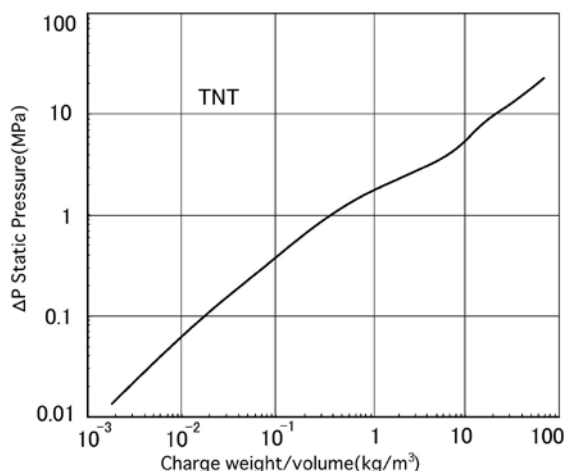


Fig. 1 Static overpressure from explosion in confined spaces

これらの背景から、筆者らは、一定の温度、圧力条件の基で液化酸素が関わる燃焼、爆発実験を安全に、かつ繰り返し精度良く実施できる実験装置の開発を以下におこなった。

2. 装置の原理と構造

固体、液体の爆薬は、TNT の爆発威力と比較し TNT 換算値として表す場合がある。液化酸素と液化メタンの混合物が爆発したときの正確な TNT 換算値は計測されてはいないが、薄葉らは 1 以下としている²⁾。

また、TNT が密閉容器中で爆発させたときの発生する内圧を Fig.1 に示す³⁾。これらから、一定量の液化酸素と液化メタンの混合物が定容容器内で爆発したときの容器内壁が受ける圧力を予想することができる。

一方、液化酸素及び可燃性物質を一定の組成で繰り返し替えし、同条件で着火、爆発させる試験設備には、以下の機能が必要である。

- ・ 試料容器内が 90K 前後の温度、大気圧付近の圧力が定常的に一定に保てること
- ・ 試料の爆発に伴う排ガスが系外に確実に排気できるシステムであること
- ・ 爆発に伴う発生圧力及び構成部品類の破損による損傷から十分に耐えられる強度のある容器内に試料溶液を保持できること(排ガスの系外への排出ができなかった場合も含む)
- ・ 安定かつ定量化した着火エネルギーを供与できることなどが上げられる。

これらの条件を満たした試験設備の構成を以下に示し、これらの開発に伴う実験を次項以降に解説する。

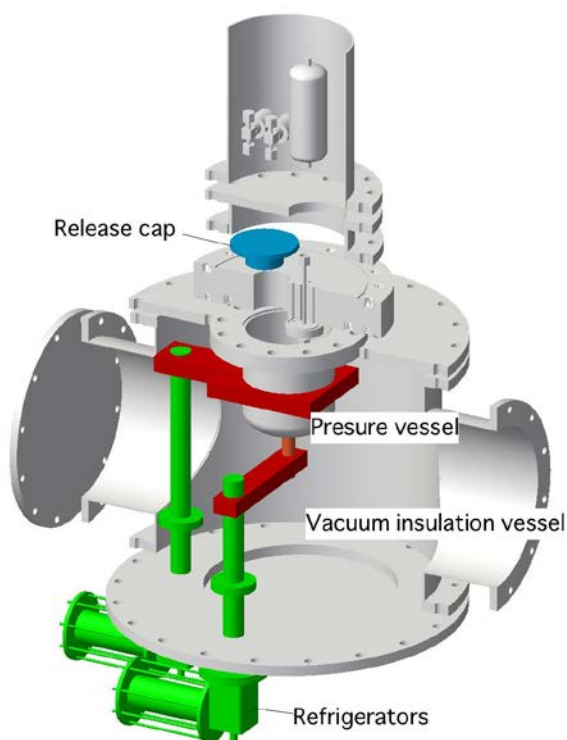


Fig.2 Structure of Experiment equipment for LOX

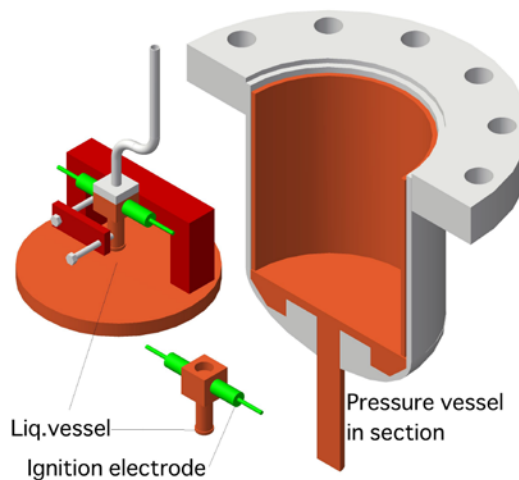


Fig.3 Pressure vessel and Liq. vessel

開発した試験設備の概念図を Fig.2 に示し、試験設備の基本構成とその概要を以下に示す。設備の主な構成は試料液を貯留する液化容器 (liq. vessel) とその周囲を囲む耐圧容器 (Pressure vessel), が真空断熱槽 (Vacuum insulation vessel) 内に納められる他、耐圧容器には排ガスを系外に放出するための圧力開放機構 (Release cap) 及びガス導入配管が接続される。これら詳細を以下に解説する。

液化容器と耐圧容器の概念図を Fig.3 に示す。

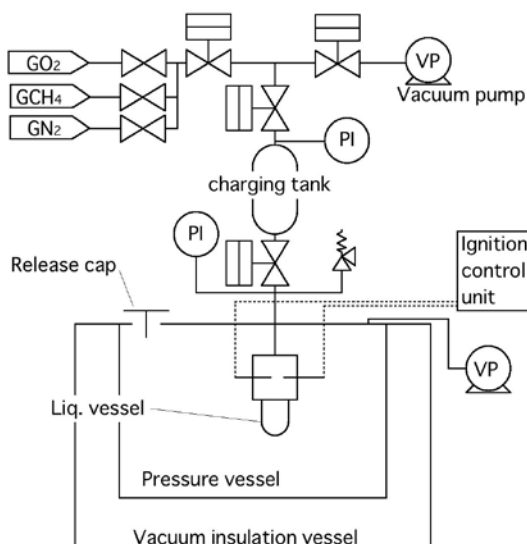


Fig.4 Flow diagram of Experiment for LOX

液化容器は耐圧容器の中心部に装備され、後述のHe冷凍機により冷却される。容器の上部(以下、ブロック部)には試料となるガスの導入配管及び着火のための放電電極が装備できる構造である。液化酸素を貯留する部分(以下、液溜め部)及びブロック部は銅など熱伝導の良い材質で製作され、He冷凍機からの冷熱を固体熱伝導で導き、冷却ができる構成と形状であるとともに、液溜め部の肉厚は可能な限り薄肉であることが好ましい。これらは、次項実験例で更に詳細に説明を加える。

耐圧容器は、想定される爆発物量と耐圧容器容積の関係から、Fig.1により必要な耐圧を想定したうえで、耐圧容器底部には固体熱伝導の経路を確保するための銅製の貫通部を設けている。

耐圧容器上部には、爆発時の排ガスを可能な限り素早く系外に排出できるように、圧力開放機構を設けている。圧力開放のためのRelease capは、可能な限り軽量であり、周囲に衝突して容易に変形して衝突のエネルギーを吸収し、できるだけ外部に影響がないことが重要である。

更に、液化容器へ試料ガスを導入するためのガスコントロール部として、Fig.4に示す機器類を装備した。

筆者らは、上記各構成部品設計の適性及び総合的な機能を評価するために以下実験をおこなった。

3. 実験

3-1. 常温爆薬試験

(1) 液化容器

液化容器は、試料ガスの導入や液化の他、他の夾

雑物を系内に導入できる構造である他、液が着火、爆発するときに同時に破損しやすいことが求められる。更に、破損容器破片が飛び散ったときの周囲へのダメージや製作コストなども考慮すべきである。筆者らは、液化容器の構造を最適化するために、いくつかの液化容器を試作し、液化酸素と液化メタン当量混合物が爆発するときと威力が同等以上のトリメチレントノリトロアミン((CH₂)₃(NNO₂)₃)を主成分とするC4爆薬を容器に充填し、大気圧、開放系で爆発実験をおこなった。液化容器の近傍には底部と側部それぞれ約50mm,100mmの場所に鉄板を置き、爆発後に容器破片の衝突痕を目視観察した。試験方法のイメージをFig.5に示す。試作容器は、①ロー付け構造と、②削り出し構造を試験した。ロー付け構造の容器は、市販の銅配管(OD15.8mm,t=1)にキャップ(ID15.8,深さ11mm)を銀ローで溶接した。削り出し容器は、外径15.8mm,t=0.2mmの削り出し部品をそれぞれ電極が装着できる銅ブロックに溶接した。また、C4爆薬の着火には雷管を使用した。

(2) 耐圧容器

耐圧容器には、液化容器内での爆発による破損がないことが最も要求される他、圧力開放機構の機能も確認する必要がある。耐圧容器は、液化酸素と液化メタン当量混合物が最大で3mL爆発したときに受ける爆発圧力をFig.1から推定し、安全率を約2倍として容器の耐圧及び容積を決定した。

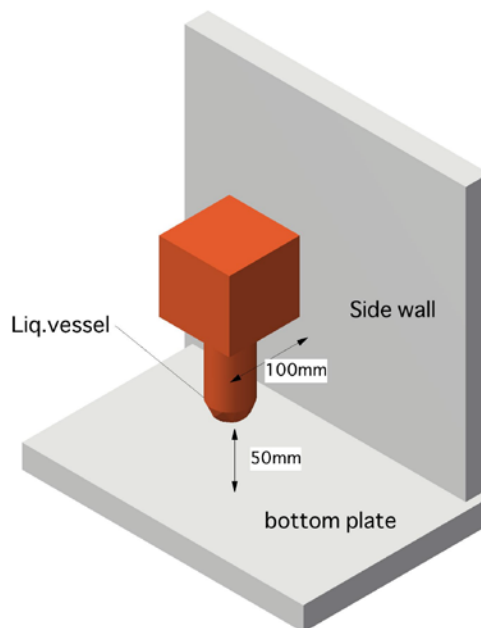


Fig.5 Test method of explosive test(liq. vessels)

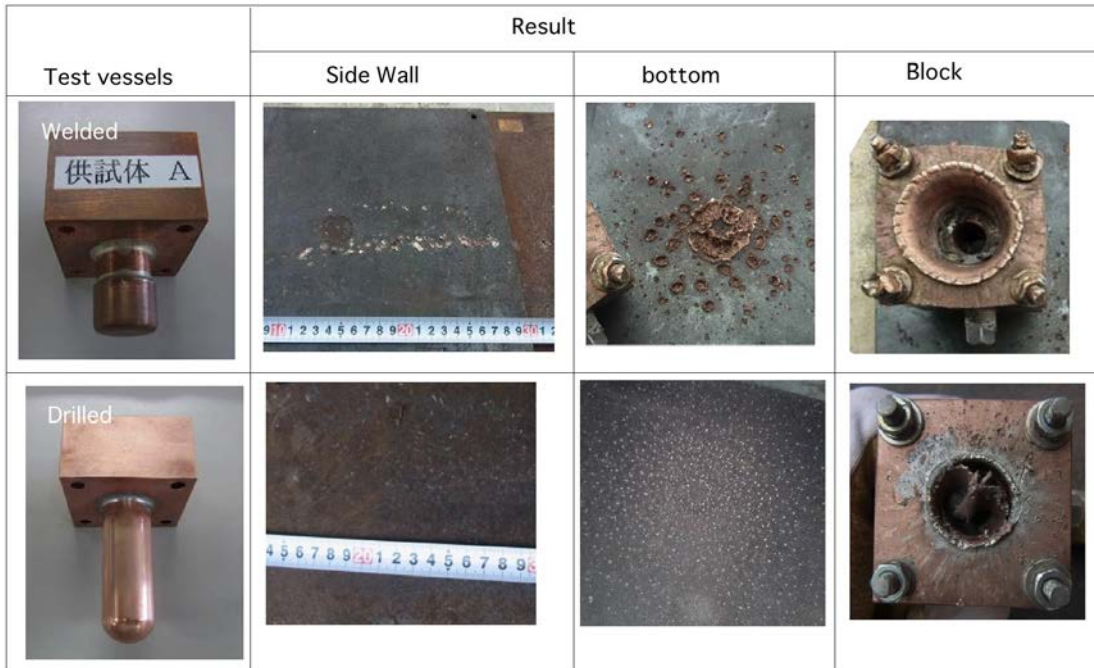


Fig.6 Results of explosive tests(liq. vessels)

耐圧容器容積を約 8L とし、耐圧を 5MPa として設計した。また、圧力開放部分は排ガスを排出できる面積を最大にできるようにレイアウトを検討し、約 100mm φ の口径を確保した。前記液化容器の試験で、耐圧容器への損傷が少ないと期待された構造である削り出し構造の容器に C4 爆薬を装填し、耐圧容器内で雷管を使用して爆発試験を行なった。液化酸素と液化メタンの当量混合液 3mL と同等の C4 爆薬量は約 4.1g であるが、容器の耐爆性能を検証するための試験であるため、C4 爆薬を 5g 装填した。耐圧容器外表面胴部中央には、歪みゲージを取り付け、爆発時の容器の歪みを計測した。

3-2.実液試験

上記常温爆薬試験において、爆発時の損傷や各部位の設計健全性を確認したうえで、液化容器を耐圧容器内に収納し、He 冷凍機で液化温度まで冷却した。更に液化容器内に液化酸素及び液化メタンを調製し、液化容器ヘッドスペースで放電着火させ、実験設備が期待通りの性能を確保するかどうかの確認試験をおこなった。

4. 結果

4-1 液化容器試験

ロー付け容器と削り出し容器の爆発後の写真及び底部、側部の鉄板への破片の衝突痕比較を Fig.6

に示す。削り出し容器はロー付け容器に比べ明らかに鉄板への粒子衝突痕が浅く、衝突した粒子も細かく、均一に分散していることが観測されている。また容器上部に溶接により接続されている銅ブロックについても、ロー付け容器の方がダメージが大きいことがわかる。これらから液化容器の肉厚はできるだけ薄く、容器材質も少ないほど外部へのダメージが少なく、液化容器の耐圧も小

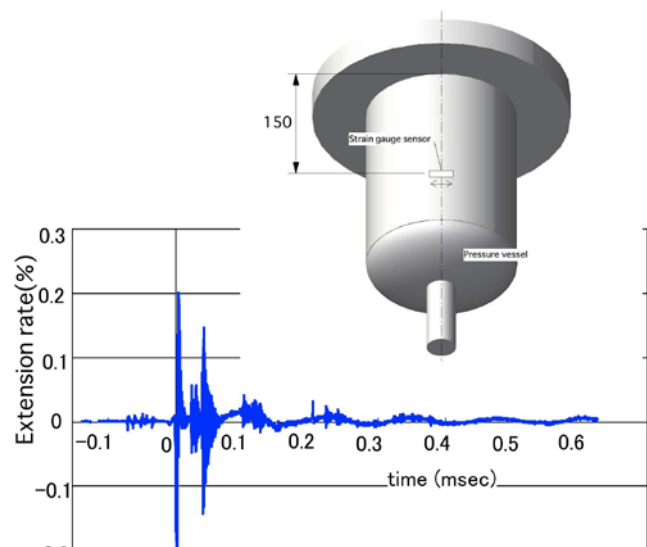


Fig.7 Strain gauge position and explosive test result (Pressure vessel)

さいことが望ましいことがわかる。

4-2 耐圧容器試験

耐圧容器胴部中央に添付した歪みゲージの計測結果を Fig.7 に示す。爆発直後に最大 0.2%の歪み量を計測しているが、時間とともに減衰し、元の状態に戻っていることがわかる。また、実験を通じて圧力開放機構の動作も想定通りに作動し、耐圧容器自体にも損傷がなかったことから、耐圧容器内で安全に爆発実験が可能と判断された。

4-3 実液試験

実液試験の着火時の条件と結果をまとめて Table 1 に示し、損傷した液化容器を Fig.8 に示す。表では、気相だけが爆発したと推定される結果(以下爆燃とする)と、液相も爆発したと推定される(以下爆轟とする)例を示す。爆轟が観測された実験では、爆燃時よりはるかに大きな爆発音を観測しているが、どちらの条件も耐圧容器には損傷がなかった。液化容器や Release cap,耐圧容器内のリード線,圧力センサの受圧部など破損が予想される箇所以外にも損傷は観測されず、爆発実験が安全にできる設備であることを確認した。

Table 1 Test Results

Sample No.	CH ₄ Concentration(%)		Spark Enagy (mJ)	Results
	Gas Phase	Liq.Phase		
1	13	64	28	Deflagration
2	13	45	252	Detonation

5. 考察

5-1 液化容器

先に述べたとおり、液化容器は、爆発時に容易に損壊する構造であるほど、耐圧容器へのダメージが少なくてすむことがわかった。耐圧容器へのダメージは、液化容器破片の量と飛散分布が大きく

関わってくると考えられる。飛散量は液化容器を構成する素材量に比例するため、素材量は少ないことが好ましい。また、ロー付け構造のように、一部分でも素材量が多い部位があると、その部分が飛散したときに多量の破片が集中して衝突することが Fig.6 からわかる。更に液化容器の耐圧性が高いと、爆発時に大きな爆発エネルギーが蓄積するまで液化容器が損壊しないことで、液化容器破片が大きな運動エネルギーをもって耐圧容器壁に衝突することが予想される。これらから、液化容器はできるだけ損壊しやすい構造、素材で構成されることが望ましいと考えられる。

5-2 耐圧容器及び圧力開放機構

液化容器内で爆轟が発生した場合、受ける衝撃波よりも圧力開放機構の作動が遅いことが十分に予測できる。従って耐圧容器の強度は、圧力開放機構の作動がなくても十分な強度及び容積を確保する必要がある。本実験では圧力開放機構の動作により完全な密閉系での爆発ではないものの、爆発の圧力に十分耐えられるものであり、かつ一次的な内圧を受けても歪みが元に戻っていることなどからも、繰り返しの爆発実験にもある程度耐えうると判断できる。

また排気ガス放出時には Fig.2 に示す Release cap が飛翔するため、Release cap 本体も軽量で損壊しやすい構造と材質を選択することが好ましい。

5-3 実液試験

(1)爆轟と爆燃について

Table 1 に示す実験結果において、液中のメタン濃度が非常に濃いときの着火では、爆音が少なく液化容器の破片が大きい傾向にあった。これに対し液組成が薄い条件では、爆音が遥かに大きく、Fig.8 に示す様に液化容器の破片が非常に細かいことが観測されている。特に破片の大きさについては、反応速度や爆速に大きく影響があると推定され、液組成が濃い条件では、気相のみが着火し、その火炎が液相に伝播せず、容器も爆燃によりゆっくりと損壊したことが破片を大きくした要因と推定できる。一方、液組成が薄い場合は、気相の火炎が液相に伝播後、液状態のまま燃焼反応がおき、大きな爆発音とともに大きな力が急激に液化容器にかかり、容器を破損させたと推定される。

(2)メタン-酸素系爆発について

メタン-酸素系の爆速は、ガスでは約 2km/sec、液体混合物では 5~6km/sec であるとされている(いずれもメタン 30~40%濃度のとき)⁴⁾。常温爆薬試



Fig.8 Results of LOX explosion tests(broken fragments)

験で使用した C4 爆薬は、今回の使用条件では爆速約 7km/sec であり、本実験のように凝縮系で威力のある爆轟を呈する⁶⁾。従って、メタン-酸素系を想定した予備的な評価実験として、C4 爆薬の使用は妥当であると考えている。常温爆薬試験における液化容器の破片は、実液試験における爆轟したと推測されたときの破片形状に似ており、これらからも液化メタン-酸素混合物が爆轟したときの爆発現象は C4 爆薬のそれに近いものであったと考えられる。

一方、液化酸素と液化メタンの混合物の爆発範囲や着火の有無については、いくつかの文献があるものの、その濃度範囲や着火エネルギーについては、現段階ではデータが少なく、更に再現精度が期待される。

6. まとめと今後の課題

これまでの結果から、液化ガスの爆発実験を安全に再現性よく実験可能な試験設備の開発に成功した。本報告中の実液試験での液化酸素と液化メタン混合物の爆発試験は、利用の一例であり、今後は本試験設備を基本構造として、

- ・液の爆発範囲、着火エネルギーの測定や爆発威力の測定などの他
- ・液化ガスが共存する系での事故の再現試験
- ・夾雑物共存下で安全性評価

などに、利用することができると思われる。特に近年の事例として常温の酸素ガスで使用が認められているグリズなどを使用した可能性のある液酸が関与する火災事故も発生しており、夾雑物が共存する液化ガスの爆発実験の必要性に比べられると考えている⁷⁾。

一方、これまでの試験装置の開発及び爆発試験から、

- ・液化容器内の混合状態
- ・着火方法や着火エネルギーの定量化
- ・日本国内における法対応

などいくつかの解決すべき点があげられる。今後は運用をしながらこれら課題を解決させてゆく予定であるとともに、測定する目的や対象に最適化

した更なる改造や開発をする計画である。

7. 謝辞

本試験設備の開発及び研究に、東京大学大学院工学系研究科土橋律教授、茂木俊夫准教授に多大なご助言を頂いたことに深く感謝いたします。

参考文献

- 1)北川浩,井上篤,高圧ガス,1958, 22 (3), p.104-111
- 2)薄葉州,角館洋三,金東俊,渡邊康秀,成尾俊久,火薬学会 2010 年度春季研究発表会予稿集 27, p.75-76
- 3) 薄葉州,角館洋三,金東俊,渡邊康秀,成尾俊久,安全工学シンポジウム 2009 予稿集 OS-G-1, p.186-189
- 4)A. G. Streng, A. D. Kirchenbaum, Journal of Chemical and Engineering Data 1959, Vol.4, No.2, p.127-131
- 5)Michael M. Swisdak Jr, NSWC Technical Report Explosion, Effects and Properties Part1, 1975, p.120-123
- 6) 山川道雄,産業火薬,日本産業火薬会, 1981, p.29.
- 7) Safety Info 33/13, EIGA, 2013

技術紹介

監視・操作用ソフト「HITS」の紹介

Monitoring and Control Software「HITS」

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

1. はじめに

当社販売装置であるヘリウム液化機，スペースチャンバ，窒素ガス製造装置などを運転・管理するには，パソコンやタッチパネルから監視・操作するための専用ソフトが必要である。また，当社販売装置の多くは装置寿命が20年以上と長いため，それに合わせて監視・操作用ソフトも長期サポートが可能なことが重要で，そのためには特定のハードウェアメーカーやOSに依存しない監視・操作用ソフトが求められていた。

当部では，その要求から当社開発フィールドコントローラ「MPICS」専用の監視・操作用ソフトとして「HITS(Human Interface Tool System)」を開発した。更に市販コントローラに対応させ，汎用性を高めたことにより，現在では様々な当社販売装置への適用が可能となっている。ここでは当社オリジナルの監視・操作用ソフトHITSを紹介する。

2. HITSの仕様

2.1 基本機能

HITSは次に示す監視・操作ソフトの基本的な機能を有している。

- ①グラフィック機能(図1 グラフィック画面参照)
- ②計器機能
- ③トレンドグラフ機能
- ④アラーム機能

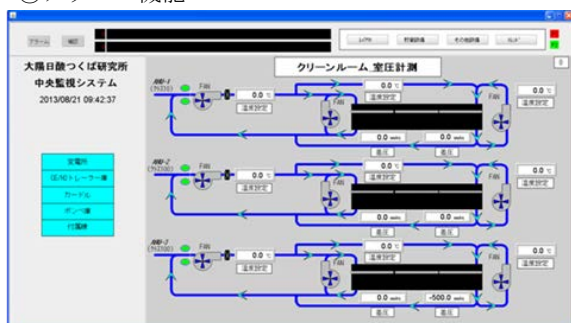


図1 グラフィック画面

⑤キャプチャー（ハードコピー）機能

⑥帳票機能（日報，週報，月報）

2.2 動作環境

HITS動作環境のパソコン推奨スペックを表1に示す。

表1 HITS動作環境PC推奨スペック

項目	仕様
CPU	Intel Core i5 マルチコアCPU 推奨
メモリ	4GB以上(8GB以上を推奨)
補助記憶装置	64GB以上のハードディスク，またはSDD
ビデオ/モニタ	解像度1200×800以上
ネットワークI/F	100Base-TX 以上
OS	Windows7(32/64bit) Mac OS X(10.9以降) Linux
必要ソフト	Oracle Java SE 7(Update25以降) PostgreSQL 9.2以降 OpenOffice.org 3.2以上
Webサーバ対応ブラウザ	Microsoft Internet Explorer 9以上 Google Chrome 33.0以上 Apple Safari

2.3 対応コントローラ

HITSはMPICSシリーズおよび当社で多く採用している三菱電機社製とOMRON社製のプログラマブルコントローラに対応している。対応コントローラの通信仕様を表2に示す。

表2 対応コントローラ

対応コントローラ	大陽日酸社製MPICSシリーズ 専用プロトコル 三菱電機社製PLC MCプロトコル (Ethernet 3E/4Eフレーム対応)
	オムロン社製PLC Fins/UDP、Fins/TCP

3. 特徴

HITSは装置の高い操作性はもとより当社オリジナル開発品として次に示す5つの特徴を有している。

- ①高い保守性
- ②画面作成の簡便性
- ③装置データの再利用性
- ④遠隔監視対応
- ⑤低コスト

* 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

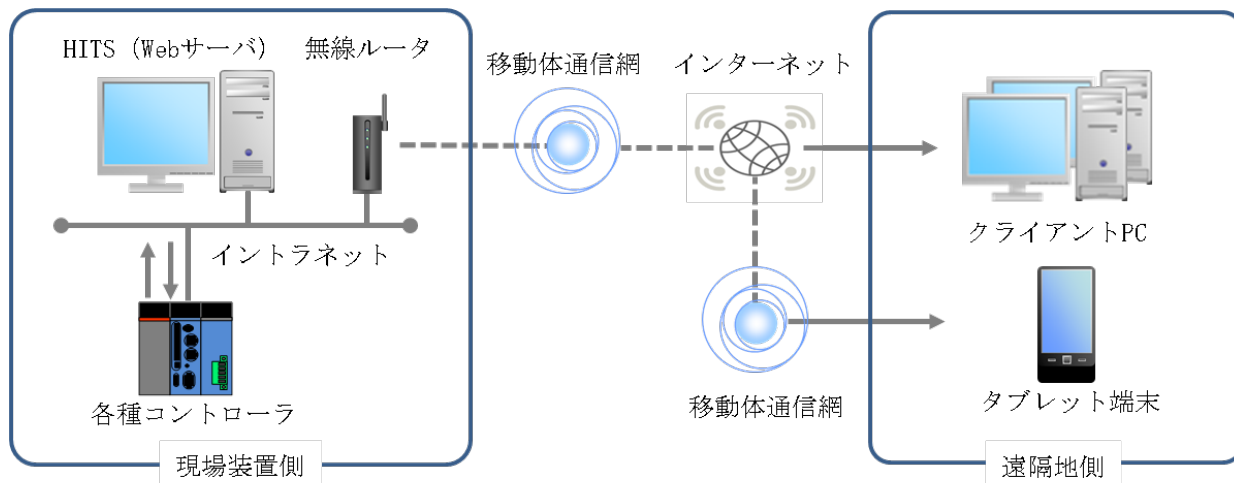


図2 遠隔監視構成例

以下に HITS の特徴について述べる。

3.1 高い保守性

HITS は OS に依存しないプログラム言語である Java 言語で開発したので、市販の監視・操作ソフトで発生する OS のバージョンアップによるサポート切れもなく、長期間の保守サポートを可能とした。

また、HITS は全てのプログラムが部品化されたプログラムを組み合わせる JavaBeams という手法を採用して設計したことで、機能追加によるプログラム開発を行っても他のプログラムに影響することがない。よって、古いバージョンの HITS を最新に更新しても上位互換で動作するため、高い保守性の維持を可能とした。

3.2 画面作成の簡便性

HITS は、監視・操作を行う実行モードとその画面を構築するデザインモードがある。デザインモードには色替え部品、計器部品、トレンド部品などを豊富に有しており、それら部品を画面にマウス操作で配置することで監視・操作画面の構築を可能にした。よって、特別なコンピュータの知識を必要とせず、簡単な講習により容易に画面作成ができるようになった。また、当社に特化した機能を持つ部品を多く備えているため、より簡便な画面作成を可能とした。

3.3 装置データの再利用性

HITS は装置の数値データを任意の周期（設定：1 秒以上）で収集し、自動的に収集ファイルとして出力する機能を有している。ファイル形式に CSV 形式を採用しており、ユーザが表計算ソフトやデータ解析用ソフト等に容易に取り込むことができ、装置の動作解析や障害発生時の原因解析に有用なデータの再利用を可能とした。

3.4 遠隔監視対応

HITS は標準で Web サーバ機能を内蔵しており、遠隔地にあるクライアント PC の Web ブラウザから現場の装置に導入した監視・操作パソコンと同等の操作を行うことが可能である。さらに、タブレット端末の Web ブラウザによる監視を可能にするため、Web サーバに画像データを持たせ HTML 形式のデータで画面表示するようにした。それにより面倒なプラグインソフト(Flash, Java, ActiveX 等)のインストールを不要とした。また、下絵となるデータと数値データを分離することで毎秒の通信量を約 2Mbit 程度に抑え、通信キャリア（回線事業者）を利用することが可能となった。それによりサーバの通信費が専用線や VPN (Virtual Private Network) と比較し、10%程度のコストで容易に遠隔監視を行うことができる。このことで社内からの装置試運転サポートによる工数低減や、保守サービスへの展開が期待できる。(図2 遠隔監視構成例参照)

3.5 低コスト

市販の監視・操作ソフトの場合、パソコン 1 台当たりに対しソフト費が必要となるが、HITS は自社開発のためソフト費が不要となる。それによって当社装置の原価を下げる事が可能となり、装置のコスト競争力を上げることができる。

4. おわりに

今後は、HITS 導入によるコストダウンや監視・操作機能で差別化による競争力強化を目指し、HITS が適用されていない当社が取り扱う装置やシステムへの導入を推進していきたい。

参考文献

- 1) 中嶋俊哉, 服部賢二, 岸田太. 大陽日酸技報. (31).32-34(2012).
- 2) 中嶋俊哉, 岸田太, 安藤浩二. 大陽日酸技報. (32).35-36(2013).

技術紹介

PET ガン診断薬原料「水-¹⁸O」製造プラント 2号機Water-¹⁸O No.2 Plant for the Starting Material of PET Cancer Imaging Agent石井 政輝*
ISHII Masaki五十嵐 健大*
IGARASHI Takehiro

1. はじめに

近年、PET（ポジトロン断層撮影）によるガン診断が世界で広く普及し、その診断薬原料である酸素-18 安定同位体標識水（H₂¹⁸O、以下水-¹⁸O）の需要が増大している。当社は、2004年に水-¹⁸O 製造プラント 1号機（年産 100 kg）を建設し、水-¹⁸O（製品名「Water-¹⁸O」）の製造販売を開始しており、その高い品質により世界 20 ヶ国以上の市場で広く受け入れられた。

さらに増大し続ける PET 需要に対応するため、2013年、水-¹⁸O 製造プラント 2号機（年産 200 kg）を新たに建設した。1号機と同様に当社の独自技術である酸素蒸留法を採用した 2号機は、従来技術に加え 1号機の知見から得られた新技术を採用することで、製品仕様を満足しつつ起動時間を短縮した。2基のプラントの稼働により水-¹⁸O の総年産量を 300 kg とし、世界市場へ安定的に供給する体制を確立した。

2. 酸素蒸留法による安定同位体 ¹⁸O 濃縮技術

酸素には ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O の 3 種類の安定同位体が存在する（表 1）。工業的な水-¹⁸O の生産法は、水蒸留法、一酸化窒素蒸留法等が知られているが、当社は酸素蒸留法を採用している^{1,2)}。これは当社が実用化した世界で唯一の技術であり、水蒸留法などに比べ不純物の少ない水-¹⁸O を低消費エネルギーで製造できることが特徴である。一方で、同位体スクランブル（酸素分子間における原子の組み替え）や侵入熱を考慮した小型機器設計、蒸留カスケード制御（接続された複数の蒸留塔の安定制御）など高度な設計・製作・運転技術が要求される。

酸素蒸留法による水-¹⁸O 製造プラントは深冷空気分離装置同様、主に蒸留塔や熱交換器が収められた保冷外槽、および膨張タービン、循環窒素圧縮機、水素添加反応装置などの付帯機器から構成される。プロセスは深冷空気分離装置で製造した酸素ガスを原料とし、

超高純度酸素塔および全長数百 m の蒸留カスケードにより ¹⁸O₂ を濃縮する。¹⁸O₂ は原料中にわずか 4.2 ppm しか存在しないが、同位体スクランブルにより ¹⁶O¹⁸O の一部から ¹⁸O₂ を生成し、効率的に ¹⁸O₂ を濃縮することが本プロセスの特徴である。

なお、プラントにより製造された水-¹⁸O は「水-¹⁸O 製品化センター（千葉サンソセンター五井工場内）」において、GMP(Good Manufacturing Practice)に準拠した品質管理工程によりパッケージングされ出荷される。

3. 2号機の仕様と特徴

表 1 酸素安定同位体の天然存在比³⁾

同位体原子	天然存在比 (atom%)	同位体分子	構成比 (mol%)
¹⁶ O	99.757	¹⁶ O ₂	99.514
¹⁷ O	0.038	¹⁶ O ¹⁷ O	0.076
¹⁸ O	0.205	¹⁶ O ¹⁸ O	0.409
		¹⁷ O ₂	0.14 ppm
		¹⁷ O ¹⁸ O	1.56 ppm
		¹⁸ O ₂	4.20 ppm

1号機に対して 2 倍の製造能力を持つ 2号機は、設計段階から製品の ¹⁸O 濃縮度を 98 atom% 以上とし、また起動時間（¹⁸O 濃縮に必要な時間）を 1号機の 180 日から大幅に短縮し 140 日を目標とした（表 2）。

2号機は千葉サンソセンター 7号空気分離装置の新設と併せて計画したため、保冷外槽を連結することによる横揺れの防止、プロセスの一部融合や同時建設によ

表 2 水-¹⁸O 製造プラントの仕様

	2号機	1号機
年産量 (kg)	200	100
¹⁸ O 濃縮 (atom%)	≥ 98	≥ 97 (計画時)
起動時間 (日)	140	180
保冷外槽 (m)	W8×D4×H70	W7×D3.5×H70

* 開発・エンジニアリング 本部つくば研究所分離技術部

るコストダウンなどのメリットが得られた (図 1)。



図 1 水-¹⁸O 製造プラント 2 号機

4. 機器設計および起動運転の最適化

一般に、同位体分離装置の起動時間は数ヶ月から数年であり、その短縮は大きな課題である。当社は高度な起動シミュレーション技術を駆使し、約半年という短期間で 1 号機の起動に成功した。その後 10 年にわたる 1 号機の運転制御と性能解析で得た知見を基に、2 号機では更なる起動時間の短縮を図った。具体的には機器設計 (蒸留カスケード、熱交換器、配管等) の最適化による装置内液体酸素保有量の低減、およびシミュレーションによる起動運転手順の最適化である。

図 2 は 2 号機起動運転中に実測した、蒸留カスケード最終塔塔底における酸素同位体分子の濃度を起動後経過時間に対してプロットしたものである。比較のため、1 号機ベースで 2 号機を設計した場合の起動シミュレーション結果も示した。

起動運転中は最終塔底部において、まず豊富に存在する ¹⁶O¹⁸O が濃縮し、追って同位体スクランブルにより生成した ¹⁸O₂ が濃縮する。図 2 から判るように、2

号機は 1 号機ベースで設計した場合に比べ計画通り起動時間が約 40 日短縮された。これにより 2 号機に適用した起動時間短縮のための設計および運転が有効であったことが示された。

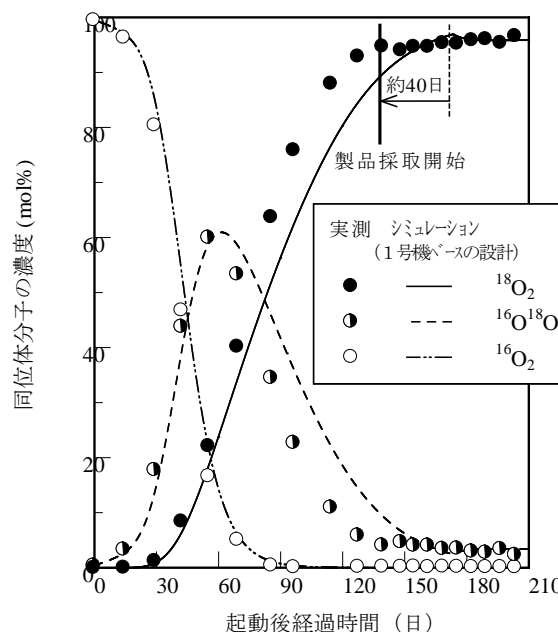


図 2 最終塔底部における同位体分子の濃度変化

5. まとめ

本報で紹介した 2 号機は ¹⁸O 濃縮度・製造量ともに仕様を満足し、製造を継続中である。

PET によるガン診断は日本・北米・欧州の市場拡大のみならず、中東・アジア・南米などの新興国での診療開始も加わり、年々増加している。また、脳疾患や心疾患向け PET 診断薬開発の加速などからも、これら診断薬の原料となる水-¹⁸O の市場はさらに増加すると予想される。

このため当社は、これまででない新プロセスを採用した水-¹⁸O 製造プラント 3 号機 (年産 300 kg) の建設を既に開始した。2015 年秋には世界でも群を抜いた総年産量 600 kg の安定供給体制を確立する予定である。

参考文献

- 1) 木原均, 神邊貴史, 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, p.14-19.
- 2) 神邊貴史, 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, p.20-25.
- 3) Delaeter, J.R. et al. ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS: REVIEW 2000. Pure and Applied Chemistry. 2003, 75(6), p.683-800.

技術紹介

バイオ医薬品向け液化窒素式真空凍結乾燥機

Liquid Nitrogen Type Freeze-Drying System for Biopharmaceuticals

森 公 哉* 米 倉 正 浩*
MORI Kosuke YONEKURA Masahiro

1. はじめに

真空凍結乾燥は水の沸点が -20°C ～ -50°C となる様な真空下で物体を乾燥する方法である。固体(氷)が昇華して水蒸気となり乾燥されるため、熱に弱い成分を含む製品に適している。特に医薬品製剤工程で真空凍結乾燥機(以下、FD機)が利用されるケースが多く、FD機需要の90%以上を占める。

FD機は真空ポンプによる排気に加え、製品乾燥温度とコールドトラップ(以下CT)との温度差によって生じた圧力差を用いて水蒸気をCTで捕集する。そのため、医薬品業界では製品の含水率低減による品質向上及び工程短縮を目的としてCT温度を -70°C 以下とする要求が高まっている。

しかし一般的なFD機の寒冷源である機械式冷凍機を用いてCT温度を -70°C 以下とする場合、設備が大型化しコストも上がってしまう。

そこで当社はFD機の国内トップメーカーである日精株式会社及び共和真空技術株式会社と共同開発を進めてきた。これまでに機械式冷凍機の代替として当社が設計・製作した液化窒素(以下LN)式熱交換ユニットによるLN式FD機の基本設計技術を確立しており、熱媒のパーレルシリコンM-2(以下FD熱媒)においてCT温度 -75°C を達成している。

LN式FD機の市場展開の結果、バイオ医薬品業界では新たな顧客要求として $+25^{\circ}\text{C}$ から -55°C まで $4^{\circ}\text{C}/$ 分以上の急速冷却が求められていることが分かった(LN式FD機では $1.5^{\circ}\text{C}/$ 分程度)。また、運転コスト低減も求められている。

そこで今回、従来型LN式FD機を改良し新たな顧客要求を満足する“バイオ医薬品向けLN式FD機”を開発したので紹介する。

2. 開発課題と解決方法

従来型LN式FD機は共和真空技術所有のFDデモ機(型式:RL-402BS, 棚面積: 2.3m^2)に寒冷源として当社が

* 開発・エンジニアリング 本部ガスアプセンター開発一課

設計・製作したLN式熱交換ユニットを組み付けている。

当該装置で $4^{\circ}\text{C}/$ 分以上の急速冷却を実現するためには、低温域でのFD熱媒の流動性低下が課題であった。FD熱媒は -40°C 以下で急激に粘度が上昇し流動性が低下する。熱交換器伝熱面の温度はLNの沸点に近い場合、 -40°C 以下では熱交換器伝熱面でFD熱媒が凍結しやすくなる。そのため従来型LN式FD機で -40°C 以下に冷却する場合は、凍結を避けるためにLN制御弁を開度制限する必要があり、急速冷却が困難であった。

課題解決に向け、“バイオ医薬品向けLN式FD機”ではLN式熱交換ユニットに低温特性が優れた中間熱媒(HFE-7200)の循環部を設けたLN-中間熱媒式熱交換ユニットを備えている。当該ユニットでは、LNで冷却した中間熱媒とFD熱媒を熱交換するため、熱交換器伝熱面の温度が下がりすぎずFD熱媒が凍結しにくい。従って -60°C 以上の温度帯でFD熱媒が急速冷却できる。

またすべての温度帯でLNを寒冷源に用いる場合は機械式冷凍機と比較して運転コストが高くなってしまいうことも課題であった。

そこで新たな機能として機械式冷凍機とLN-中間熱媒式熱交換ユニットのハイブリッド運転機能を追加した。機械式冷凍機が使用可能な温度範囲で冷却運転を補助し、運転コストが低減できる。

3. 装置の性能

“バイオ医薬品向けLN式FD機”デモ機を用いた装置単体運転の一例を紹介する。

図1に“バイオ医薬品向けLN式FD機”の概略系統を、表1に試験条件を示す。

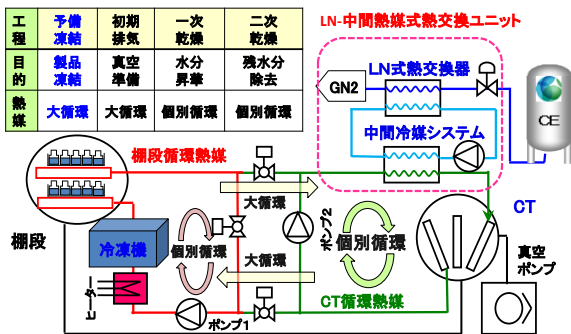


図1 バイオ医薬品向け LN 式 FD 機 概略系統

表1 試験条件

工程	設定温度(°C)		真空度 (Pa)	保持時間 (min)
	棚段	CT		
予備凍結	-60	-60	大気圧	100
1次乾燥	-20	-70以下	1以下	240
2次乾燥	+20	-70以下	1以下	240

真空凍結乾燥は製品を凍結する予備凍結、製品の形状や成分を維持して凍結乾燥させる1次乾燥、乾燥の仕上げとして製品成分中の結合水を除去する2次乾燥の3つの工程からなる。

(1)予備凍結工程

図1に示す大循環ハイブリッド運転で棚段およびCTを-60°Cまで冷却する。

(2)1次乾燥工程

真空ポンプを起動し、図1に示す棚段循環熱媒を個別循環して棚段を-20°C程度まで昇温し凍結乾燥を開始する。一方でCT循環熱媒を個別循環しCTを-70°C以下まで冷却し、水分を捕集する。

(3)2次乾燥工程

CT温度は-70°C以下に保持したまま棚段を+20°C程度まで昇温・保持する。

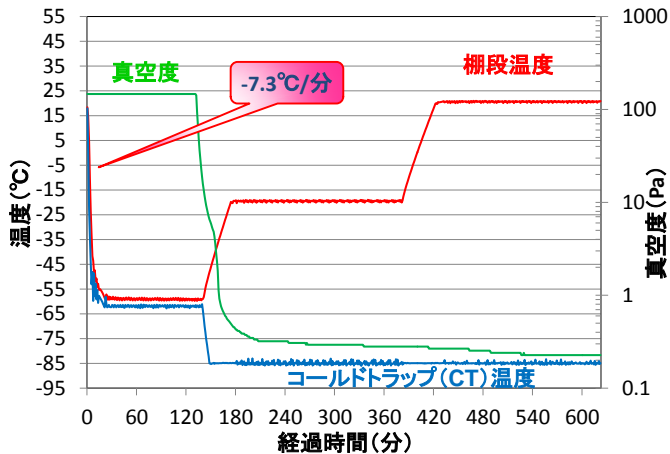


図2 装置単体運転結果

装置単体運転の結果を図2に示す。中間熱媒の採用で予備凍結工程時に7.3°C/分の急速冷却が実現できた。また、乾燥工程時のCT冷却下限温度も-85°Cまで低温化できた。温度制御精度はCT制御温度で設定値±2.0°C以内、棚段温度で設定値±1.0°C以内であり、真空度も1Pa以下で安定した運転が可能であった。

なお、デモ機に搭載した機械式冷凍機は-40°C以下では冷凍能力が低下するため、本試験ではCT温度が-40°C到達後、1分後に機械式冷凍機を停止している。

試験データより算出した初期冷却時(-60°C)における熱交換効率(η)及び総括伝熱係数(U)の平均値を中間熱媒有無の場合で比較した(表2)。

表2 熱交換効率(η)と総括伝熱係数(U)比較

	中間熱媒あり	中間熱媒なし
η (-)	0.8	0.6
U(kcal/h/m ² /°C)	170	80

熱交換効率(η)及び総括伝熱係数(U)はLN、中間熱媒、FD機熱媒の各々熱交換器入口/出口温度差により求まる交換熱量から算出した。

表2より、LN-中間熱媒式熱交換ユニットを採用することでFD機熱媒の凍結が抑制でき、中間熱媒循環ポンプの入熱を加味しても中間熱媒なしの従来型装置と比較して熱交換効率(η)、総括伝熱係数(U)共に向上した。

4. まとめ

“バイオ医薬品向け LN 式 FD 機”は、+25°Cから-55°Cまで初期冷却速度4°C/分以上の急速冷却が可能である。

今後の成長が期待できるバイオ医薬市場向け戦略商材として、顧客サンプルによる試験データを充実させていく。また、機械式冷凍機とのハイブリッド運転による運転コスト低減効果も確認する。

大陽日酸では日精株式会社及び共和真空技術株式会社と連携し、“バイオ医薬品向け LN 式 FD 機”の拡販を進めていく。

なお、“バイオ医薬品向け LN 式 FD 機”は、デモ機が共和真空技術株式会社に設置してあり、顧客サンプルによる試験乾燥が可能である。

技術紹介

走査透過型電子顕微鏡搭載用の小型無冷媒希釈冷凍機

A Compact Dry ^3He - ^4He Dilution Refrigerator for Scanning Transmission Electron Microscope

伊藤 琢 司*

ITO Takuji

山中 良 浩*

YAMANAKA Yoshihiro

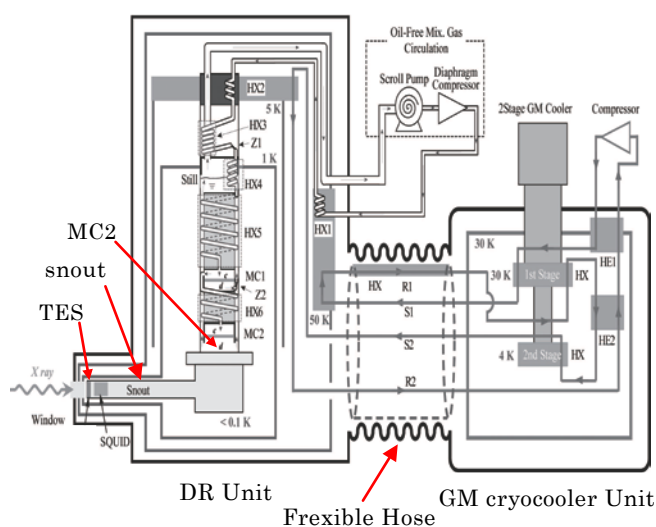
1. はじめに

超伝導遷移端温度計(TES: Transition Edge Sensor) は微細なエネルギー量を測定できるマイクロカロリメータであり X 線の検出器として有用である。TES は 100mK の極低温で使用することで高いエネルギー分解能と高い検出効率を両立できるため、新たな X 線分光分析器への応用が期待されている。その例として TES と電子顕微鏡を組み合わせ、ナノ領域での X 線分光分析を行うシステムがあり、材料開発分野他でニーズがある。希釈冷凍機(DR: dilution refrigerator) は 100mK 以下の温度域を生成できるため TES の冷却手段に適している。当社は TES と電子顕微鏡を組み合わせた X 線分光分析システムを対象に DR の開発を行ってきた。このシステムでは電子顕微鏡に DR を搭載することが必須条件であり、開発する上での重要な点は DR の小型化と低振動・低騒音化である。2005 年に分離冷媒型希釈冷凍機(s-DR: s-Dilution[®])、2008 年には冷却に液体ヘリウムを必要としない無冷媒分離型希釈冷凍機(S-e-DR: Split-e-Dilution[®])のプロトタイプを製作し TES が安定動作したことを確認している¹⁾。今回 S-e-DR をプロトタイプよりさらに小型かつ低重心に改良し、それを走査透過型電子顕微鏡(STEM :Scanning Transmission Electron Microscope)へ搭載し新たに TES-STEM 分析システムを構築したので紹介する。

2. 構造

S-e-DR は機械式冷凍機(GM: Gifford McMahon cryocooler)を用いた無冷媒希釈冷凍機である。S-e-DR の特徴は振動源である GM 冷凍機を DR 本体から分離することで TES と電子顕微鏡の性能に悪影響を及ぼす振動を低減している事である。図1に S-e-DR のシステムフローを示す²⁾。構造は DR 本体(DR Unit) と GM 本体(GM Cryocooler Unit)を別々の真空断熱容器に設置し、容器間はフレキシブルホース(Flexible

Hose)を介して接続している。フレキシブルホースの中にはヘリウムガスの循環ラインを設け、GM で冷却されたヘリウムガスを DR Unit の 2ヶ所の熱交換器へ循環させることで 50K と 5K の温度域を生成している。これは DR Unit の予備冷却を担っており、DR Unit の ^3He - ^4He 循環ガスはその後の凝縮、希釈冷凍法によって 100mK 以下の温度域を連続して生成する。TES をできる限り電子顕微鏡内部の X 線源に近づけるためスノウト(snout)と呼ばれる延長具を用いている。snout は先端部に TES が設置され、根元部は DR unit の最冷却部に取付けられる。効率よく TES を冷却できるように snout は熱伝導の良い無酸素銅で製作した。snout は最長で 350mm までを製作した。図 2 に今回開発した DR Unit (左)とプロトタイプ(右)の外観写真を示す。プロトタイプ(右)の DR unit の内部は室温から最冷却部まで 1 本の細長い筒状で構成されているが、今回の改良型はそれを折り返す様な構造にすることで全高を低くすることができた。さらに Flexible Hose の接続位置を低く配置することで、DR Unit の重心位置を低くした。低重心化により、荷重移動量を低減でき、DR Unit を電子顕微鏡に設置した場合の姿勢をより安定することができた。

図1. Split-e-Dilution[®]のシステムフロー²⁾

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 超低温技術部

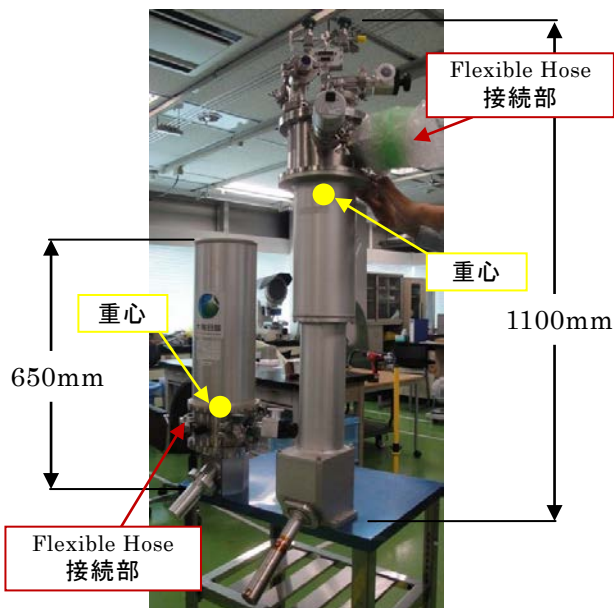


図2. DR Unit 改良型(左)とプロトタイプ(右)

3. 冷却試験

長さ160mmのsnout先端部に温度センサーと温度コントロール用のヒーターを取付け、改良型のS-e-DRで冷却試験を行った。図3に冷却試験結果を示す。snout先端部で到達温度は84mKであった。DR Unitの最冷却部である混合室(MC2)内部の温度は75mKであった。図4に100mKで温度コントロールした結果の拡大グラフを示す。温度コントロールはLakeShore製のコントローラ370型を用いP.I.D.制御でヒーター負荷をかけて行った。温度安定度は $\pm 20\mu\text{K}$ 以下であった。これらの試験結果はプロトタイプで得たTES安定動作時の評価結果と同等値であった。

4. STEM への搭載

S-e-DR を物質・材料研究機構(NIMS)が所有するSTEM に搭載した写真を図5に示す。DR Unit から電

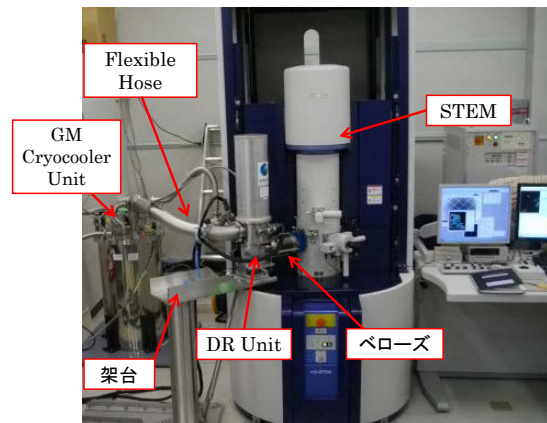


図5. Split-e-Dilution[®]をSTEMに搭載した写真

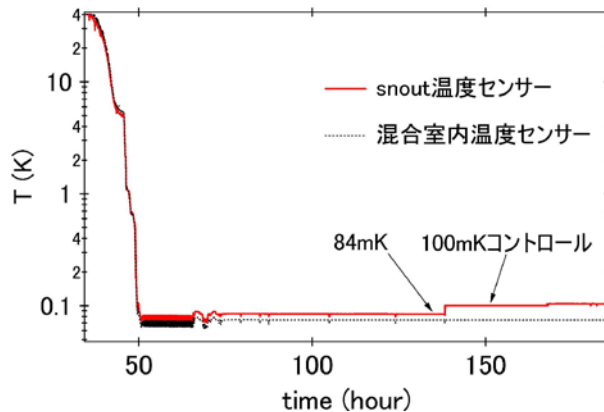


図3. 冷却試験結果

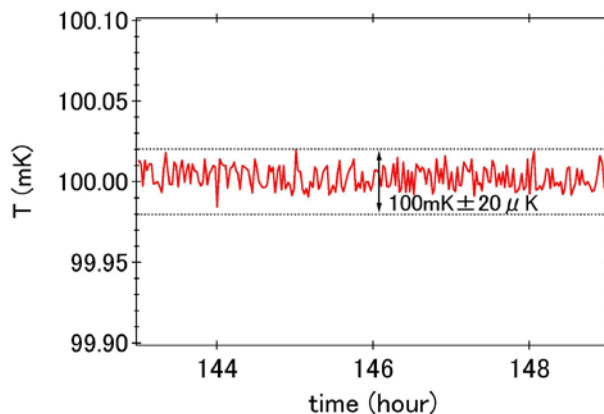


図4. snout先端部温度コントロール試験結果

子顕微鏡へ伝播する振動を極力抑えるため、DR Unit は独立した架台に設置しベローズを介して STEM と接続している。長さ 160mm の snout はベローズの内側に同軸上に伸びる構造である。

5. まとめ

小型・低重心に改良したS-e-DRを製作しTESの安定動作に必要な冷却試験結果を確認した。またS-e-DRをSTEMに搭載しTES-STEM分析システムを構築した。今後、振動・騒音の影響について、本分析システムの測定データを見ながら対応していくとともに、性能向上と実用化に向けてS-e-DRの開発を更に進める。

本開発の一部はJST先端計測分析技術・機器開発プログラム【要素技術】、【機器開発】として実施している。

参考文献

- 1) 山中良浩. 高分解能 X 線分析器用希釈冷凍機. 大陽日酸技報. 2009, 28, p. 58.
- 2) K. Maehata, N. Iyamoto, Y. Yamanaka, T. Ito, T. Hara, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki, K. Tanaka; Development of Compact Dry ³He-⁴He Dilution Refrigerator for Transition Edge Sensor Microcalorimeter X-ray Detector Operation on Electron Microscopes. J Supercond Nov Magn. 2014, 10.1007/s10948-014-2699-5

技術紹介

メタン・窒素分離 PSA 技術

PSA Technology for the Separation of Methane and Nitrogen

富岡 孝文* 足立 貴義** 重岡 敦子*** 渡辺 卓*
 TOMIOKA Takafumi ADACHI Takayoshi SHIGEOKA Atsuko WATANABE Taku

1. はじめに

LNG 製造プラントや LNG 受入基地, LNG 輸送船では, 液化プロセスの制御や貯槽への入熱により, Boil off Gas (以下, BOG) が発生する。BOG はメタンと窒素の混合ガスであり, 低沸点成分である窒素が多く含まれる。

近年, 洋上 LNG 施設の開発や輸送技術の進展により, これまで進まなかった中小規模天然ガス田の開発が, 推進される可能性が高まっている¹⁾。これらのガス田における LNG 製造では, LNG 中の窒素濃度が高くなる場合があるため, 窒素除去設備の導入が検討されている。そして, この窒素除去の際に発生する BOG をメタンと窒素に分離して有効利用する技術も検討されている。

本稿では, LNG 製造プラントで発生する BOG から, 燃料用の濃縮メタンを高回収率で分離し, かつ高純度の窒素 (保安用等) が得られる PSA (Pressure Swing Adsorption) 分離技術を開発したので報告する。

2. 吸着剤の開発と PSA プロセス

BOG の分離では, 有価物であるメタンを高回収率で分離することが重要である。また本開発では, 高純度の窒素利用も想定している。このため, メタンを吸着して回収する PSA プロセスを採用した。

本プロセスを用いて窒素を高純度に分離することで, メタンをほとんど排出することなく回収することが可能となるが, メタンの高純度化には, メタン吸着量及び, メタンと窒素の分離比が大きな吸着剤が必要となる。そこで, 活性炭を賦活 (改質) して細孔径を調整し, メタンと窒素の分離性能が向上する条件を探索した。

賦活した活性炭 A~D の吸着剤体積あたりのメタン吸着量とメタン/窒素吸着量比を, 改質前の活性炭の値

を 1 とした比率で表 1 に示す。メタン吸着量は活性炭 B で, メタン/窒素吸着量比は活性炭 C で最高値であった。また, スクリーニング試験として, 各条件で改質した活性炭における PSA 分離性能 (窒素回収率と窒素純度の関係) を, ラボスケール PSA 装置で評価した。評価結果を図 1 に示す。

原料ガス組成は, BOG 組成の一例であるメタン 55 % (volume), 窒素 45 % (volume) を条件とした。分離ガスは, 窒素純度 99 % (volume) 以上, 窒素回収率 70 % 以上を指標とした。

PSA 分離性能は, 活性炭 B・C・D で, 分離窒素純度 99 % (volume) 以上, 窒素回収率 70 % 以上となり, メタン吸着量とメタン/窒素分離比の高い活性炭 B で最も高い分離性能を示すことがわかった。

表 1 各活性炭のメタン吸着量とメタン/窒素吸着量比

活性炭	A	B	C	D
メタン吸着量	1.06	1.12	1.08	0.79
メタン/窒素吸着量比	1.04	1.10	1.13	1.11

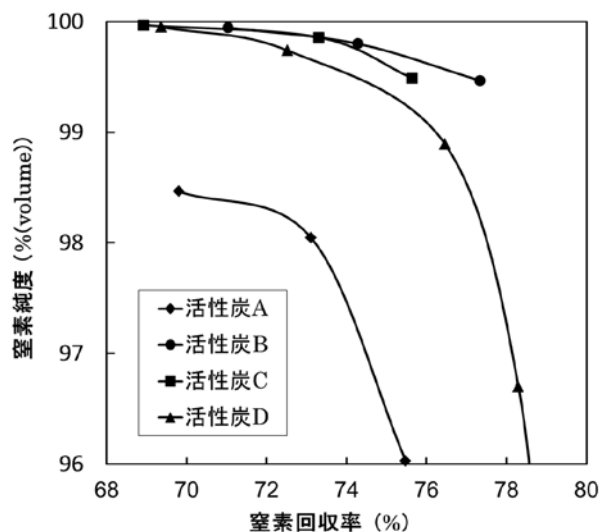


図 1 各活性炭の PSA 分離性能

* 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

** 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吸着技術課

本結果より、活性炭 B をメタン・窒素分離用吸着剤として採用した。

3. ベンチスケール PSA 装置による分離試験

ラボスケール PSA 試験により選定した活性炭 B を用いて、ベンチスケールの PSA 分離性能を測定・評価し、大型装置の設計に必要なデータを採取した。

本ベンチスケール試験は、昭和環境システム株式会社と共同で、図 2 の PSA 装置を製作して実施した。

PSA 装置の概略フローを図 3 に示す。分離プロセスは、3 塔式の真空再生式 PSA を採用した。流量は回転機のインバータ制御で、また吸着・脱離圧力は圧力調整弁で調整し、最適な PSA 条件の評価が可能な仕様である。



図 2 ベンチスケール PSA 装置

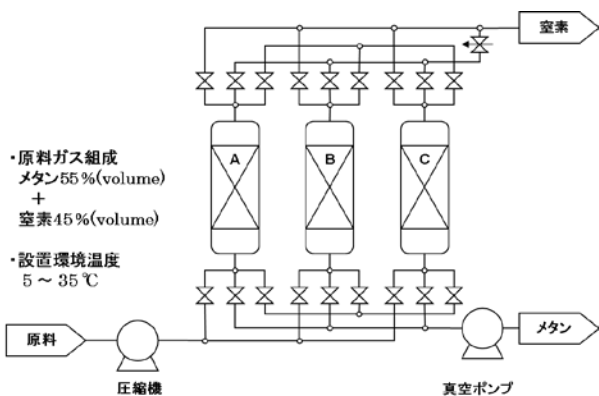


図 3 PSA 装置の概略フロー

分離性能評価は、活性炭 B (以下、開発剤) と市販剤を用いて実施した。原料ガス組成は、ラボスケール PSA 試験と同様に、メタン 55 %(volume)、窒素 45 %(volume)とした。

本装置によるメタン・窒素の分離性能を図 4 に示す。開発剤の適用と PSA 分離条件の最適化により、市販剤と比較して、分離窒素純度 99 %(volume)での窒素回収率は、55 %から 80 %に 25 ポイント向上した。また開発剤では、分離窒素純度 99 %(volume)における窒素取出量も、市販剤に対して約 1.7 倍に向上した。これにより、PSA 装置の吸着剤充填量は市販剤の約 6 割に低減可能となった。

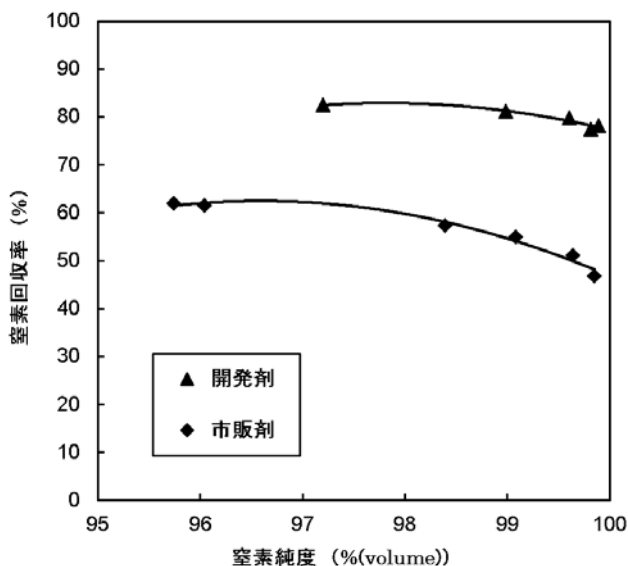


図 4 ベンチ試験装置のメタン・窒素分離性能

本結果より、ベンチスケール PSA 装置で窒素濃度 99 %(volume)以上、窒素回収率 70 %以上を達成でき、LNG 製造プラントで発生する BOG のメタン・窒素分離 PSA 装置の基本設計が可能となった。

4. まとめ

メタン・窒素分離技術として、燃料用の濃縮メタン (メタン回収率 99 %) と保安用の高純度窒素を同時に分離できる PSA 技術を開発した。少ない吸着剤充填量で、かつ低価格の開発剤により、PSA 装置は市販剤を使用した場合より低コストでコンパクトとなった。

今後は、LNG 貯槽で発生する BOG のメタン精製 (窒素を吸着して除去するプロセス) や天然ガスの精製などにおいても、技術開発を展開する。

参考文献

1)安藤純一郎. “天然ガスの新潮流”.天然ガスのすべて.社団法人日本エネルギー学会天然ガス部会.初版.コロナ社, 2008,p54-58.

技術紹介

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

Reduce Power Consumption by Optimizing Production of Multiple Air Separation Units

松島 洋輔*

東山 泰三**

MATSUSHIMA Yousuke

HIGASHIYAMA Taizo

1. はじめに

当事業における環境負荷は、ガス生産工場の電力消費が大きな比重を占めており、年間で約 40 億 kWh を消費している。そのため、当社は環境活動の中でガス生産工場の消費電力削減を最重要課題として取り組んでいる¹⁾。主な取り組みの内容としては、高効率な新型装置への更新や装置自体の運転方法の改善が挙げられる。本報では、新たに開発した運転方法の改善手法とその適用事例について紹介する。

当社のガス生産工場は空気を蒸留分離する空気分離装置から、酸素や窒素等を需要家に供給している。操業の特徴として、需要変動に合わせてガス発生量の変更操作を頻繁に実施していることが挙げられる。この変更操作は数時間に 1 回程度の頻度で実施している。

ガス生産工場の中でも複数基の空気分離装置で操業している工場においては、最も少ない消費電力となるガス発生量の組合せで供給することが望ましい。しかしながら、消費電力の特性は各装置で異なり、ガス発生量や気温など様々な要因で変化する。そのため最も消費電力が少ないガス発生量の組合せを実現することが難しく、操業上の課題になっていた。

上記課題を解決する方法として、工場内で測定し蓄積された操業データを基に構築した電力推定モデルを利用し、各装置のガス発生量の組合せを最適化する手法を開発した。

2. 最適化の手法について

最適化の手順は大きく分けて、(1) 操業データの前処理、(2) 電力推定モデルの構築、(3) 最適化計算の実行で構成される。図 1 に最適化手順のフローを示す。

(1) 操業データの前処理

操業データは空気分離装置内の各種プロセス値や気温などを時系列に沿って保存したものを使用する。操業データの中には、装置停止時や例外的な操作を実施した際のデータも含まれている場合がある。そのため、適

用できないデータを全て削除する。

また、操業データには様々な測定レンジの測定点があるため、各測定点の時系列データについて式 (1) の正規化を実施しレンジを揃える。

$$x_{i,j} = \frac{x'_{i,j} - x'_{i,\text{mean}}}{x'_{i,\text{std}}} \quad (1)$$

(2) 電力推定モデルの構築

各装置のガス発生量や気温などの値から、消費電力を推定するモデルを式 (2) のように定義し、式 (2) の係数 a_i を求めることで電力推定モデル P を構築する。

$$P(x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \dots, x_{n+m}) \\ = (a_1, a_2, \dots, a_n, a_{n+1}, a_{n+2}, \dots, a_{n+m}) \\ \cdot (x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \dots, x_{n+m})^T \quad (2)$$

操業データから係数 a_i を決定する代表的な手法としては、多変数の最小二乗法である重回帰分析が挙げられる。しかし、操業データの中には気温と冷却水温度など互いに強い相関性を持つ測定点が含まれており、重回帰分析では係数 a_i が正しく計算できない多重共線性という問題がある。そこで、データを線形独立な成分に分離した後に回帰を行う部分的最小二乗法 (Partial Least Squares ; PLS) を採用した²⁾。

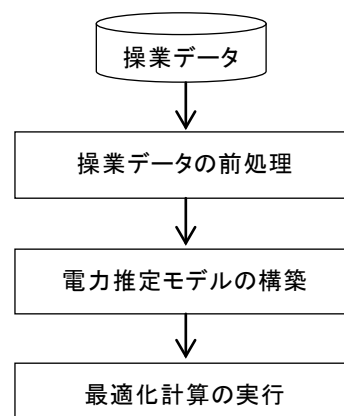


図 1 最適化手順のフロー

* 開発・エンジニアリング本部 技術サポートセンター シミュレーション技術部

** オンサイト・プラント事業本部 ガス生産技術部

(3) 最適化計算

最適化計算を行う上で、各装置のガス発生量の上下限など制約条件を考慮する必要がある。この制約条件は式 (3) のように定義することができる。

$$\begin{cases} x_{1,\min} \leq x_1 \leq x_{1,\max} \\ x_{2,\min} \leq x_2 \leq x_{2,\max} \\ \vdots \\ x_{n,\min} \leq x_n \leq x_{n,\max} \\ x_1 + x_2 + \dots + x_n = Z \end{cases} \quad (3)$$

最適なガス発生量の組合せ (x_1, x_2, \dots, x_n) は、式 (2) より得られる消費電力を最小にし、かつ式 (3) の制約条件を満足するように算出する。

3. 適用事例

本手法の適用事例を説明する。適用したガス生産工場は、A～C の 3 装置の空気分離装置で酸素を発生している。そこで、酸素需要量に合わせた各装置の酸素発生量の最適化を実施した。

電力推定モデルは、1 時間毎に平均化された操作データを使用して構築した。合計消費電力の実績値と電力推定モデルによる推定値の対比を図 2 に示す。実績値と推定値の平均二乗誤差は±0.2%で、良好な推定精度が得られた。

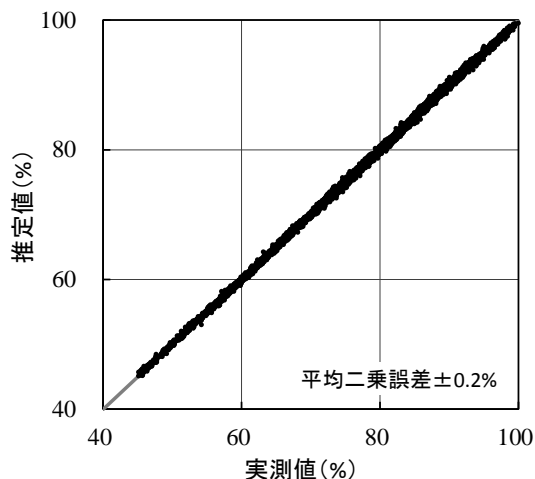


図 2 合計消費電力の実測値と推定値の対比 (最大発生時の消費電力に対する割合)

得られた電力推定モデルと制約条件を基に、消費電力を最小にする各装置の酸素発生量の組合せを計算した。計算により得られた組合せは、合計酸素発生量に対して一意に決まった。各装置の酸素発生量の組合せを図 3 に示す。

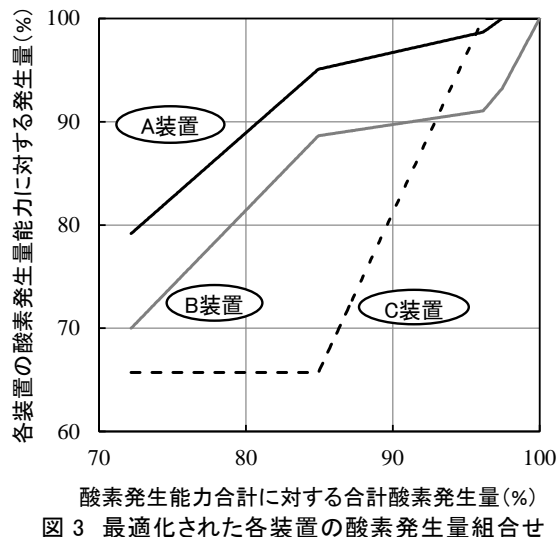


図 3 最適化された各装置の酸素発生量組合せ

最適な酸素発生量の組合せが適用出来た場合と出来なかった場合について、電力の実績値を比較することで効果を検証した。その結果、最適な酸素発生量の組合せの電力の方が低く、約 0.7%の改善を確認した。

4. まとめ

複数の空気分離装置の消費電力を最小化する手法の確立ならびに削減効果を実証できた。本手法は、複数装置のガス発生量の最適化による電力削減だけでなく、工場全体の電力削減への応用が可能であり、当社の環境活動への貢献が期待できる。

参考文献

- 1) 大陽日酸. 環境・社会活動報告書 2013, 2014, p.31-32
- 2) Geladi, Paul; Kowalski, R. Bruce. Partial least-squares regression. Original Research Article Analytica Chimica Acta. 1986, 185, p.1-17

使用記号

- $x'_{i,j}$ 操業データ (正規化前)
- $x_{i,j}$ 操業データ (正規化後)
- P 装置群の合計消費電力
- a_i PLSにより決定した系数
- Z 合計ガス発生量

下添字

- i 測定点 ※ $1 \leq i \leq n$: 各装置のガス発生量
- j 時系列
- n 装置の基数
- m ガス発生量以外の測定点
- mean 平均値
- std 標準偏差
- max 上限値
- min 下限値

技術紹介

原子層堆積法によるシリコン窒化膜形成の反応メカニズム検討
Study on Reaction Mechanism of Atomic Layer Deposition to form SiN films

村田逸人*, 鈴木克昌*

MURATA Hayato, SUZUKI Katsumasa

1. はじめに

半導体製品の大容量化, 高速化, 省電力化, 小型化などの要求に応えるため, 多くの半導体製造プロセス技術の開発が日々進められている。その中でも特に重要な開発課題の一つとして, シリコン窒化膜(SiN 膜)を低温で, かつ段差被覆性良く成膜する技術の開発が挙げられる。HKMG(High-k/Metal Gate)構造のサイドウォール, 次世代メモリのカバー膜やダブルパターンングのスペーサーなどの形成に必要な技術である。

SiN 膜の形成法としては, プラズマ支援 CVD 法や熱 CVD 法が古くから知られているが, 前記課題より, 原子層堆積法(Atomic Layer Deposition ; ALD 法)が注目されている¹⁾。また, 成膜温度としては, 熱 CVD で一般的とされる温度よりも 150°C 以上低い 400°C 以下が要求されている。難易度の高い目標であり, 各社とも研究開発の域を出ていない状況である。

このような中, 著者らは Si プリカーサ吸着工程と窒化工程を繰り返す ALD 法の特徴を勘案し, 工程別に反応メカニズムおよび成膜温度低減策を検討している。ここでは, 理論化学計算を用いた予測と, 管状炉を用いた成膜実証に基づく計算結果の妥当性検証について, 取組み経過を報告する。

2. 計算および成膜評価の方法

吸着工程については, 容易に化学吸着できる Si プリカーサが望ましいと考え, N-H 末端に Si プリカーサが化学吸着する時の遷移状態形成に必要なエネルギー, すなわち化学吸着反応の活性化エネルギー(以下, ΔE_{ab})に着目した。図 1 は, 著者らが考案した仮想反応モデルを示す。窒化工程については, プリカーサ吸着表面が窒化源と反応するときの活性化エネルギー(以下, ΔE_n)に着目した。

計算には市販ソフトウェア Gaussian09 を使用し, 計算手法および基底関数はそれぞれ密度汎関数法の一つ

である B3LYP および cc-pVDZ とした。

実証評価は, 管状炉による成膜および膜分析装置による分析・解析に基づいて行った。図 2 は実験装置概略図を示す。管状炉内部に設置した Si 基板上に薄膜を形成した。ALD 法による成膜のため, Si プリカーサを供給する吸着工程, 気相の Si プリカーサを排気するパージ工程, NH_3 を供給する窒化工程, 気相の NH_3 を排気するパージ工程, を順番に繰り返した。パージ工程は, 成膜速度(GPC ; Growth Per Cycle)の時間依存を確認した上で 10 s とした。Si プリカーサ, NH_3 の分圧および時間は, 実験内容に応じて 1~20 Pa および 3~20 s の範囲内で適宜設定した。得られた薄膜の膜厚と屈折率は分光エリプソメトリ(SOPRA 製 GES5E)で, 膜構造は FT-IR (Perkinelmer 製 spectrum400)で評価された。

本稿では ΔE_{ab} の計算値と実験値, ΔE_n の計算値を各々 ΔE_{ab-cal} , ΔE_{ab-ex} , ΔE_{n-cal} と記す。

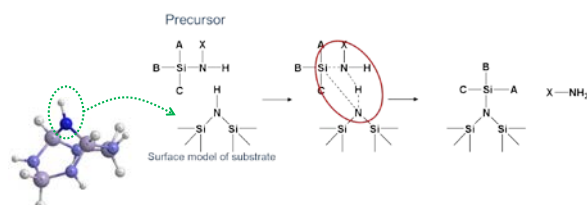


図 1 仮想反応モデル

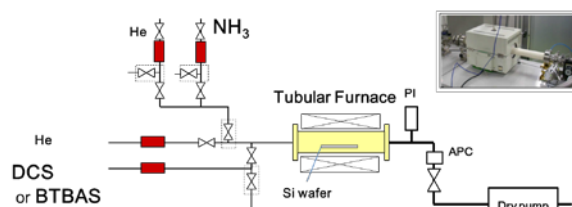


図 2 実験装置概略図

3. Si プリカーサの吸着特性

数十種類の Si プリカーサについて計算を行った結果, アミノシラン系プリカーサの ΔE_{ab} は相対的に高く, ク

* 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 電子機材開発課

ロシラン系プリカーサのそれは相対的に低いことがわかった。たとえば、ビスターシャリブチルアミノシラン(BTBAS)およびジクロロシラン(DCS)の ΔE_{ab-cal} は、それぞれ 106 kJ/mol および 83 kJ/mol であった。

図 3 は、BTBAS および DCS に関する吸着速度定数のアレニウスプロットを示す。全条件の薄膜について、屈折率は 1.8~2.0 の範囲であること、 880 cm^{-1} 近傍に最も大きなピークを有する FT-IR スペクトルを示すことが確認されており、SiN 膜と判断される。BTBAS および DCS の ΔE_{ab-ex} は、それぞれ 100 kJ/mol および 75 kJ/mol であった。

計算値と実験値の差異が 10%未満であり、計算値の方が若干高くなる傾向も同じであることから、計算モデルの妥当性が確認されたと考える。一方で、 ΔE_{ab} が低い BTBAS の方が高い GPC を示した。このことは、成膜温度の低温化に対して、 ΔE_{ab} は必要条件であって十分条件ではないことを示唆している。

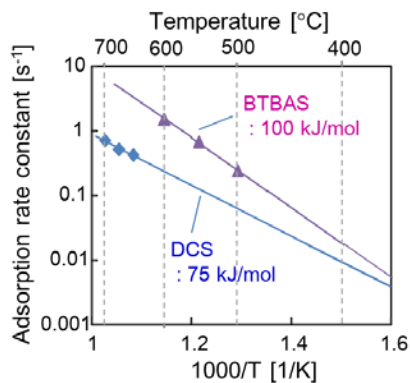


図 3 吸着速度定数の温度依存

4. 吸着表面の窒化反応

ここでは、窒化源の違いが成膜温度に及ぼす影響について検討した。具体的には、 NH_3 をそのまま供給する場合(以下、Th-ALD)と、プラズマ源で NH_3 を励起してから供給する場合(以下、PE-ALD)を比較した。PE-ALD では NH_3 活性種が窒化源であり、 NH_3 活性種の主成分は NH_2 ラジカルである。Si プリカーサは DCS 共通とした。装置は図 2 を基本とし、 NH_3 供給ポートと DCS 供給ポートの間に 2MHz-ICP プラズマ源を設置して、窒化工程の間のみ放電させた。

図 4 は、Th-ALD と PE-ALD のそれぞれに関する GPC の温度依存を示す。PE-ALD の GPC は 200~500°C の広い温度範囲でほぼ一定の $0.5\sim 0.6\text{ \AA/cycle}$ であることがわかる。このことは、DCS が 200°C でも化学吸着して

いること、および DCS を用いる PE-ALD が広い ALD ウィンドウを有することを意味する。また、Th-ALD の GPC は温度が低いほど GPC が小さく、600°C では 0.1 \AA/cycle 以下である。

一方、DCS 吸着表面が NH_3 および NH_2 ラジカルと反応するときの ΔE_{n-cal} は、それぞれ 60 および 7kJ/mol であった。このことは、 NH_2 ラジカルが反応に寄与する PE-ALD の方が低い温度で成膜できたことと良い一致を示している。

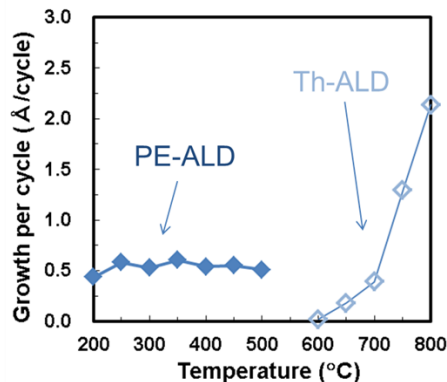


図 4 成膜速度(GPC)の温度依存

5. まとめ

Si プリカーサの化学吸着反応の活性化エネルギーを計算及び実験で求め、整合性の高い結果が得られた。また、同活性化エネルギーが低いことは、成膜温度の低温化に対する十分条件でないこともわかった。また、窒化源に NH_3 活性種を使うことで、 NH_3 を使う場合よりも成膜温度を下げられる点についても、実験と計算に整合性が認められた。

今後、理論化学計算に基づく予測と成膜実証を併用する開発手法を進展させ、シリコン窒化膜の低温成膜材料を始めとする半導体プロセス材料の開発を進める予定である。

参考文献

- 1) V. Miikkulainen, M. Leskela, M. Ritala, R. L. Puurunen. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition : Overview and general trends. J. Appl. Phys. 113, 021301 (2013).

技術紹介

大型熱真空試験設備

The Large Thermal Vacuum Test Facility

吉田 俊之*	星野 達也*	熊木 卓也*
YOSHIDA Toshiyuki	HOSHINO Tatsuya	KUMAKI Takuya
宮坂 郷*	亀井 俊和**	藤田 淳*
MIYASAKA Go	KAMEI Toshikazu	FUJITA Atsushi

1. はじめに

人工衛星は、通信・航行・地球観測・科学等の様々な用途で利用されている。近年の商用衛星においては、多機能かつ高性能化の傾向にあり、目的の多様化に伴って試験設備に対する要求も高度化している。

本設備は、軌道上の熱真空環境を模擬し、衛星開発の各段階で実施する熱設計・耐環境性・機能・性能等の確認を行う宇宙環境試験装置であり、同時に光学試験用の除振機能を有することを特徴としている。

2. 装置の概要

本設備は、真空容器系、真空排気系、極低温系、防振系、制御監視系、附帯設備等で構成される。

システムブロック図を Fig. 1 に、本設備の外観を Fig.2 に、主要仕様を Table 1 に示す。

2.1 真空容器系

真空容器は、内径9m×直胴長さ12m、内容積910m³の横置円筒式のステンレス鋼製で、内面はバフ研磨処理がされている。真空容器の片端に扉を備え、横スライド式の扉開閉装置で扉開閉を行う。供試体の搬出入は、電動ラック式の供試体搬入台車を使用して行う。

2.2 真空排気系

真空排気系は、真空容器内を大気圧から高真空まで排気する設備系統で、オイルフリーの真空排気システムを採用している。粗引排気設備についてはドライポンプとメカニカルブースターからなる排気セットを3式備え、高真空排気設備についてはターボ分子ポンプを3式とクライオポンプを4式備え、それぞれ冗長系を構成している。

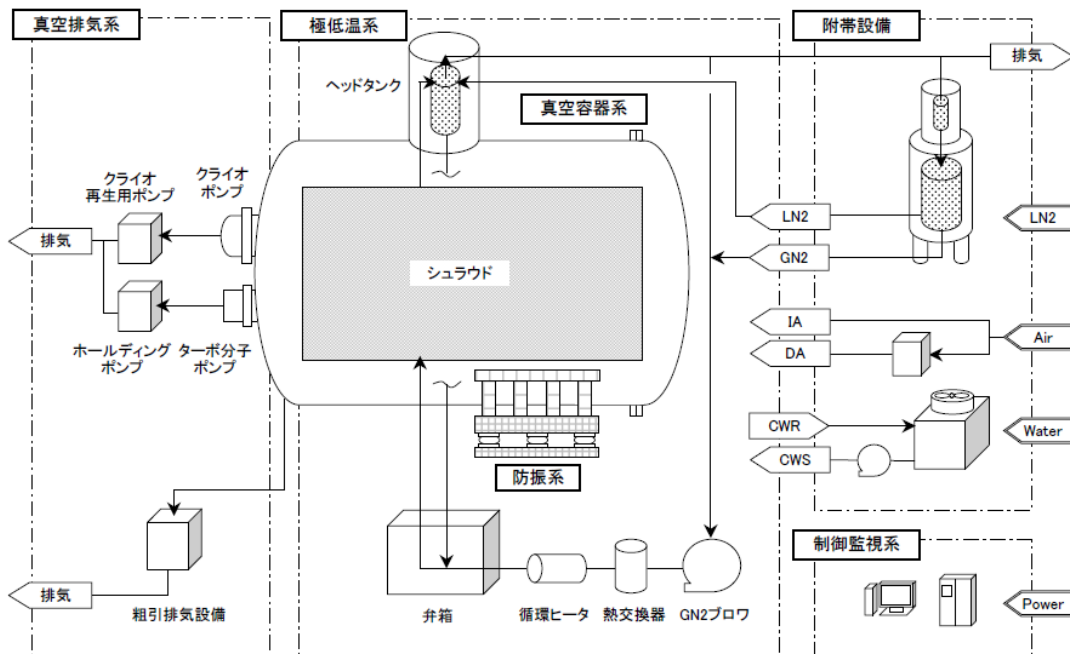


Fig.1 System Block Diagram

* オンサイト・プラント事業本部 PEC 宇宙・低温機器統括部
 ** オンサイト・プラント事業本部 PEC 製作部



Fig.2 The Large Thermal Vacuum Test Facility Outline (Photo by NEC)

大気圧戻しは、窒素ガスと乾燥空気の両方を独立して使用することができる。また、真空計測については、圧力領域ごとに真空計をそれぞれ冗長化するとともに、残留ガス分析計を備えている。

2.3 極低温系

極低温系は、シュラウド等を冷却または温調するための設備系統である。シュラウドは真空容器の内側に設置され、宇宙の冷暗黒を模擬するため輻射率が高い黒色塗装が施されている。

シュラウドの運転モードはLN₂モード・GN₂モード・ベーキングモードの3種類あり、試験内容に応じて選択できる。LN₂モードでは、シュラウド上部に位置するヘッドタンクの液ヘッドを利用してLN₂を大気圧下で自然循環させる方式を採用し、LN₂消費量の低減を図っている。またGN₂モードでは、温調されたGN₂をブロワで強制循環させてシュラウド温調を行っている。

2.4 防振系

本設備では、人工衛星に搭載する光学系供試体の試験が計画されている。光学系試験では外部から伝達される振動を最小限にする必要がある。このため光学系供試体を載せる防振架台上での振動レベルは1mG以内と規定されている。この振動規定を満足するため、本設備には除振装置を設けている。

2.5 制御監視系

制御システムの主幹には当社開発品のデジタル計装システム「MPICS」(Multi-Performance Integrated Control System)を採用している。制御コントローラはコンパクトPCI(CPCI)とし、制御CPUや入出力機器との通信部を二重化し信頼性を向上させている。設定用PCには専用のデジタル計装ソフトウェアがインストールされており、プログラムの修正や変更が可能である。

Table 1 Main Specification

Shroud temperature	<100K (LN ₂ mode)
Vacuum pressure	<1.33×10 ⁻⁵ Pa (Ultimate)
Vibration level (at seismic table)	Within 1mG

3. おわりに

本設備は、当社単独で一貫製作・納入した設備としては過去最大規模で、宇宙の熱真空環境を模擬する機能と光学試験のための除振機能の両方を有する設備としては国内最大規模となる。このような大型設備を短期間かつ無事故で建設できたことは、今後のスペースチャンバーのビジネス展開に大きく役立つこととなる。

謝 辞

本設備の建設にご協力を頂いた日本電気株式会社の関係者の皆様に対し、深く感謝の意を表します。

商品紹介

NMR 用 He 蒸発抑制装置

Liquid Helium No Boil-off System for NMR

1. はじめに

超低温技術部では液体ヘリウム(LHe)の蒸発を抑制するための装置を開発・製品化している。本稿では、核磁気共鳴装置(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)用の液体ヘリウム容器から蒸発するヘリウムガス(GHe)の蒸発ロスを抑制する装置を開発したので紹介する。

2. 概要

NMRは原子核のスピンを利用して物質の構造・状態の分析を非破壊的に行うことができる装置であり、多くの研究開発・検査機関で使用されている。

NMRでは強力な磁場を発生させる必要があり、超伝導コイルが使用されている。超伝導コイルはLHe温度(4.2 K)に冷却する必要があり、通常のNMRではLHeを真空断熱容器内に溜めその中に設置される。断熱容器は非常に高性能な断熱性能を有しているが、それでもLHeは徐々に蒸発してくる。その結果、LHe液面が低下し、超伝導コイルは超電導状態を維持することができなくなる。そのため定期的にLHeの供給を行う必要がある。



図1 NMR装置とHe蒸発抑制装置

この作業は専門の知識を有する者が行う必要がある、

作業中にトラブルが発生するリスクも高く厄介である。またLHe供給時はNMRが不安定となり分析を行うことはできない。近年ではLHeの供給不足問題があり、NMRを稼働できない事態も生じている。このような問題を解決するため、本装置をNMRに取り付けることでLHe蒸発ロスを抑制し、定期的なLHe供給を不要とした。尚、本装置の原理は小型冷凍機により断熱容器内のGHeを冷却し、LHeの蒸発を抑制するものである。

3. 特徴

図1にNMRに本装置を取り付けた写真を示す。本装置にて使用した小型冷凍機には市販のパルス管冷凍機を用いている。パルス管冷凍機は振動が小さく、メンテナンスサイクルが長いので、長期の連続稼働が必要なNMRに適している。NMRへの設置はLHe供給用ポートに真空断熱された接続配管を挿入しており、NMR改造の必要はなく容易に設置が可能である。また、接続配管には振動吸収フレキシ部を設け、冷凍機の振動を極力伝えない構造であり、NMR分析装置の性能を損なうことなくLHe供給なしにNMRの長期間安定運用を可能とした。

4. 仕様

表1にNMR用He蒸発抑制装置の仕様を示す。最大蒸発抑制量は通常のNMRの蒸発ロスを吸収する為に十分な能力であり、付属する制御装置により適正圧力を維持する機能を有している。

表1 装置仕様

最大蒸発抑制量	1 リットル/日 (LHe 換算)
本体寸法/重量	φ180mm×H670mm/40 kg
電力	6.5/7.5 kW (50/60 Hz) 3相 200V
メンテナンス	2万時間毎

(開発・エンジニアリング本部 つくば研究所
超低温技術部 梅野高裕)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部 特販事業部 特販営業部

TEL. 03-5788-8610

商品紹介

バイオバンク向け大型凍結保存容器 “DR-1000AT(G)-16”

Large Scale Cryopreservation Container “DR-1000AT(G)-16” for Biobank

1. はじめに

細胞、遺伝子などの生体試料（バイオリソース）を極低温で長期間保存する当社の液化窒素式凍結保存システム（セルバンクシステム）は国内の主たるバイオバンク、研究機関や大学に数多く採用されている。

今般、内容積が最大級で操作面での安全性を向上させた凍結保存容器 “DR-1000AT(G)-16” を商品化し、東北大学 東北メディカル・メガバンク機構（以下、ToMMo）に納入したので紹介する。

ToMMo では、被災地の PTSR（心的外傷後ストレス反応）や感染症などの疾患の早期発見・受診に役立てるため、被災地での健康調査（コホート調査）を実施している。コホート調査で得られた 15 万人規模の血液中の成分を当該容器において -180℃ 以下の極低温環境下で保存する。

2. 概要

液化窒素式の凍結保存容器内には液化窒素が冷媒として貯留されており窒素ガス雰囲気かつ極低温である。従来の容器では作業者が試料載置トレイを容器内で回転操作しなければならなかったため、酸欠および凍傷のリスクがあり、作業者の安全確保が求められていた。また、1 容器あたりのバイアル保存数は従来の 1.6 倍、保存温度は当社標準の -150℃ よりさらに低温の -180℃ 以下が要求事項であった。これらの要求を満たす凍結保存容器を商品化し、納入した。

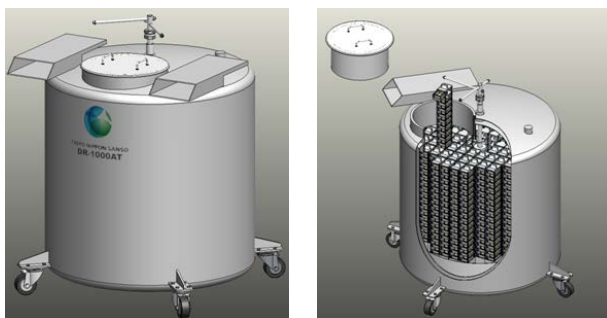


図 1. 容器外観図(左),庫内断面図(右)

3. 特長

(1) 試料保存数

容器内容積は世界最大級の 2,000L であり、1 台あたり 9 万本以上のバイアルを保存することができる。

(2) 安全性の向上

当社独自の機構により、容器外に回転ハンドルを設置したことで作業者のリスクを低減できた。

(3) 試料保存温度

容器内構造物に熱伝導率の高い材料を採用し、容器内気相温度の均一化を図った。これにより、全ての試料を -180℃ 以下で気相保存することができる。

(4) 液化窒素蒸発量 10L/日以下

保存温度 -180℃ 以下を確保しつつ、窒素蒸発量は 10L/日以下で従来と同等レベルを達成できた。

4. 仕様

装置の主な仕様を表 1 に、装置納入例を図 2 に示す。

表 1. 装置の主な仕様

装置外径	1,512mm
装置高さ	1,725mm
内容量	2,000L
空重量	1,010kg
バイアル保存数	92,160 本 (1cc バイアル)
保存温度	-180℃ 以下 (気相保存)
窒素蒸発量	10L/日以下



図 2. 装置納入例

(開発・エンジニアリング本部 プロジェクト推進統括部
凍結保存プロジェクト 青田 周樹)

<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(SI)標識化合物の受託合成

Custom Synthesis of Stable Isotope labeled Compounds

1. はじめに

安定同位体(SI)標識化合物は、化合物内の原子の一部またはすべてを D(重水素), ^{18}O , ^{15}N , ^{13}C といった安定同位体で置換した化合物の総称である。これらは、NMR(核磁気共鳴分光分析)用溶媒や薬物動態、生体内における代謝経路解析、更には環境ホルモンや食品中の残留農薬検査に用いる微量定量用内部標準物質として利用されている。現在、当社は国内最大となる 5000 品目以上のラインナップ数を有し、基礎研究、医療、産業分野などの多方面へ SI 標識化合物を提供している。

近年では、有機エレクトロニクス材料の重水素化による、光学特性および耐久性の向上といった高性能化の実現や、医薬品の重水素化による体内動態の改善など、新たな分野で同位体効果が利用され、多くの SI 標識化合物が活用され始めている。

ここでは、最先端の顧客ニーズに対応するために当社が構築した受託合成体制について紹介する。

2. 特長

当社の受託合成には下記に示す特長が挙げられる。

【安定供給】国内唯一の ^{18}O メーカーであり、世界最大の安定同位体メーカーである米国 ISOTEC の国内総代理店であるため、安定的な原料の入手が可能である。

【開発経験】当社つくば研究所での多様な SI 標識化合物の開発実績(一部は大陽日酸技報 No.26, No.30, No.32 で報告済)がある。

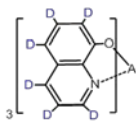
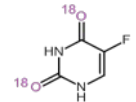
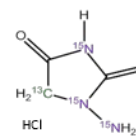
【品質管理】SI 標識化合物の合成から同位体濃縮度の分析等までのノウハウがある。

【納品実績】製薬メーカー、食品メーカー、化粧品メーカー、大学、研究機関等

3. 商品ラインナップ

用途別に代表的な受託合成例を表 1 に示す。下記のほか、SI 標識アミノ酸、金属同位体化合物の合成実績もある。

表 1 受託合成例

化合物名	構造式	使用例
Alq ₃ -d ₁₈ D(重水素)標識化合物		有機 EL 発光材料 発光効率・耐久性向上
5-Fluorouracil- $^{18}\text{O}_2$ ^{18}O 標識化合物		抗悪性腫瘍薬 定量用内部標準
1-Aminohydantion- $^{15}\text{N}_3, ^{13}\text{C}$ ^{15}N 標識化合物 ^{13}C 標識化合物		残留農薬試験分析 内部標準物質

4. 標準仕様と受託合成の流れ

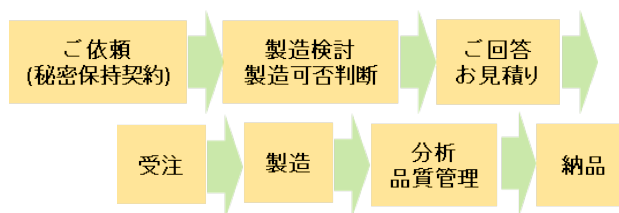
SI 標識化合物の標準仕様を表 2 に、納品までの受託合成の流れを図 1 に示す。

表 2 標準的な商品仕様*

化学純度	>99 %
同位体濃縮度	>98 atom%
スケール	数 100mg ~ 数 10g

*商品仕様に関しては個別対応可能

図 1 納品までの受託合成の流れ



(開発・エンジニアリング本部 つくば研究所
化学合成技術部合成技術課 杉山陽子)

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

商品紹介

直流アークプラズマ式排ガス処理装置 (VEGA-PLASMA II)

DC Arc Plasma Type Waste Gas Abatement System “VEGA-PLASMA II”

1. はじめに

半導体や液晶製造工程で使用される、CF₄等のPFCガスは、難分解性かつ地球温暖化係数が高いため、排出規制対象物質となっている。また、PFCガス使用設備に対しては、燃焼式やプラズマ式等の排ガス処理装置によってPFCガスを分解後に排出するように求められている。

当社では、既にマイクロ波プラズマ式排ガス処理装置を上市しているが、今回大幅に処理能力を向上させた直流アークプラズマ式排ガス処理装置（以下VEGA-PLASMA II）を商品化したので紹介する。

2. 概要

VEGA-PLASMA IIの概略フローを図1に示す。装置の構成は、プラズマトーチ部、反応部、第1・第2冷却部から成る。プラズマトーチ部では、導入したN₂ガスを直流アーク放電でプラズマ化し、反応部へ噴出させている。反応部では、噴出した熱プラズマによりPFCを含む処理ガスをPFC分解温度（CF₄の場合1600℃）以上にすることでPFCガスを分解させている。その後、第1、第2の冷却部で60℃以下まで冷却、副生HFガス等を除去したのち、後段設備へ排出される。表1に各対象ガスに対する分解性能を示す。

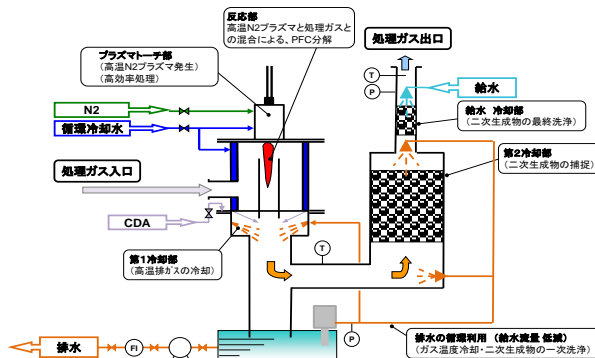


図1 VEGA-PLASMA II 概略フロー図

表1 VEGA-PLASMA II 性能

対象ガス種	CF ₄	SF ₆	C ₂ F ₆	NF ₃
分解率[%]	≧95	≧98	≧98	≧98
総ガス量[L/min]	≦200	≦250	≦320	≦400

3. 特徴

(1)高性能

難分解性のCF₄分解時において、処理ガスN₂流量最大200L/minまで分解処理が可能である。

(従来比2.5倍の処理能力)

(2)Cl₂系ガス導入対応オプション付き

処理ガスに腐食性の激しいCl₂系ガス（Cl₂、BCl₃等）が含まれる場合でも、反応部をCl₂対策仕様（オプション）とすることで、前処理無しで処理が可能である。

(3)省ユーティリティー、低価格化

燃料ガス不要のため、省ユーティリティー、装置構成の簡素化や海外生産により総合的な低コスト化を実現できる。

4. 装置仕様

表2に装置概略仕様を、図2に装置外観写真を示す。

表2 VEGA-PLASMA II 概略仕様

対象装置	エッチング装置,C/C VENT,その他
対象ガス	CF ₄ ,SF ₆ ,NF ₃ ,C ₂ F ₆ ,PFCs,N ₂ O,その他
寸法	W : 800mm×D : 1000mm×H : 2067mm
重量	約500kg



図2 VEGA-PLASMA II 外観

(産業ガス事業本部電子機材機器技術部 関田誠)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部電子機材機器営業部

Tel.03-5788-8470

最近公開された出願特許

2013年10月1日～2014年9月30日

特開2014-173688	高圧ガス供給設備配管の昇温抑制装置	特開2014-034476	複合セラミックス材料粒子及びその製造方法
特開2014-165282	気相成長方法	特開2014-020812	ガス中の硫黄化合物の酸化方法及び硫黄化合物の分析装置
特開2014-163613	空気分離方法及び空気分離装置	特開2014-020667	低温液化ガス供給装置
特開2014-162663	試料ガス中の硫黄化合物の酸化方法及び装置並びに分析装置	特開2014-019592	ヘリウムガスの回収方法
特開2014-161603	凍結保存用容器	特開2014-017290	サセプタおよび気相成長装置
特開2014-158997	ガス処理装置	特開2014-015369	耐酸化性活性炭の製造方法
特開2014-158596	予備凍結装置	特開2014-006151	液体材料有無検知方法
特開2014-150229	原料ガス生成供給方法	特開2014-006150	液体材料有無検知方法
特開2014-138122	プラズマエッチング方法及びプラズマエッチング装置	特開2013-251487	炭化珪素除去方法及び炭化珪素成膜装置
特開2014-135447	排ガス処理装置、排ガス処理機能付きエッチング装置、及び排ガスの処理方法	特開2013-251479	気相成長装置
特開2014-135412	気相成長装置	特開2013-251325	炭化珪素除去装置及び炭化珪素除去方法
特開2014-127064	メモリの動作確認装置および動作確認方法	特開2013-250131	液体吐出方法
特開2014-127063	メモリの動作確認装置および動作確認方法	特開2013-247331	炭化珪素除去方法及び炭化珪素除去装置
特開2014-121728	アルミニウム材のろう付方法およびろう付構造体	特開2013-234118	二酸化炭素の輸送方法、処分方法及び搬送方法
特開2014-119174	クライオスタット	特開2013-233513	有害ガスの除害装置
特開2014-112045	低温液体の組成分析方法	特開2013-231457	水素ガス充填方法
特開2014-107449	気相成長装置	特開2013-229485	気相成長装置
特開2014-106862	冗長化システムおよび冗長化方法	特開2013-226628	ドライアイス噴射用ノズル及びドライアイス噴射装置
特開2014-103861	ストロー保持具	特開2013-225571	気相成長装置
特開2014-101249	酸化処理方法	特開2013-220059	生体試料の予備凍結装置
特開2014-100158	造影剤供給装置及び造影剤供給方法	特開2013-219217	気相成長装置
特開2014-084241	太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法	特開2013-210125	液化装置及びその起動方法
特開2014-079721	酸素同位体の濃縮方法	特開2013-207864	圧縮機
特開2014-077648	水素の分析方法	特開2013-204850	蒸留装置
特開2014-075469	気相成長装置	特開2013-204838	空気の低温深冷分離における前処理方法及び前処理装置
特開2014-075468	気相成長装置	特開2013-204786	高圧ガス容器の充てん状態の確認方法及び高圧ガス容器並びに高圧ガス容器の製造方法
特開2014-075467	気相成長装置	特開2013-204644	低温液化ガスの冷熱回収方法およびその方法を実現するための構成を含む低温液化ガス気化装置
特開2014-074215	気相成長装置用配管のクリーニング方法及び気相成長装置	特開2013-204031	バイオ燃料の製造方法
特開2014-059204	ガスサンプリング装置	特開2013-203319	宇宙環境試験装置
特開2014-051469	リン原子含有酸素同位体標識化合物、リン原子含有酸素同位体標識化合物の製造方法及び酸素同位体標識不飽和エステル化合物の製造方法	特開2013-202663	プラズマ切断方法、プラズマ切断装置
特開2014-051468	窒素原子含有酸素同位体標識化合物、窒素原子含有酸素同位体標識化合物の製造方法及び酸素同位体標識カルボニル化合物の製造方法	特開2013-202603	球状化粒子製造装置及び球状化粒子製造方法
特開2014-049684	クリーニング終点検知方法	特開2013-201979	生体物質の凍結方法
特開2014-048224	試料ガスのサンプリング方法	特開2013-198857	球状化粒子製造装置及び球状化粒子製造方法
特開2014-045102	窒化物半導体製造装置用洗浄装置及び洗浄方法	特開2013-198856	球状化粒子製造装置及び球状化粒子製造方法
特開2014-043740	停電時対応給水装置、及び停電時給水方法	再表2012-133007	ガス精製方法
特開2014-034591	複合樹脂材料粒子の製造方法、及び複合樹脂成形体の製造方法		

最近公開された出願特許

2013年10月1日～2014年9月30日

- 再表 2012-121391 混練装置
- 再表 2012-121301 含フッ素置換化合物の製造方法及び含
フッ素置換化合物
- 再表 2012-120941 気相成長装置
- 再表 2012-111695 溶接用トーチ及びアダプタキット
- 再表 2012-107991 複合樹脂材料粒子、複合樹脂材料粒子の
製造方法、複合樹脂成形体及びその製造
方法
- 再表 2012-017913 複合溶接方法及び複合溶接用の溶接ト
ーチ

計77件

大陽日酸技報 No.33, 2014

2014年11月28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