

# 大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SANSO Technical Report

No.34(2015)



クライオライブラリー®  
アドバンス



# 大陽日酸技報 No. 34(2015)

2015年11月30日発行

## <目次>

### ■技術報告

硫化カルボニル検知法の開発 p1

### ■技術紹介

非水冷式対流熱伝達型酸素バーナの開発 p5

有機シランによる高品質・低温(≤120℃)プラズマCVD-SiN膜の開発 p7

熱応力解析を用いた空温式蒸発器の設計最適化 p10

石狩プロジェクト 高温超電導直流送電試験用冷却システム p12

### ■設備紹介

50 ton /day 天然ガス液化装置 p14

霞が関水素ステーション p16

### ■商品紹介

レーザ加工用窒素ガス供給システム p17

クライオライブラリー®アドバンスの開発 p18

液併産を可能とした省電力型窒素製造装置 p19

農薬炭酸ガスいちごハダニ殺虫システム「アグリくん®& すくすく®バッグ」 p20

深紫外発光デバイス用MOCVD装置 SR4000HT p21

在宅酸素療法用 液体酸素気化式供給装置「ほたる®」の開発 p22

### ■特許紹介

最近公開された出願特許 p23

## 技術報告

## 硫化カルボニル検知法の開発

## Development of the Detection System for Carbonyl Sulfide

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

硫化カルボニル (COS) は半導体製造におけるドライエッチングガスとして注目を集めており、使用量が増加している。その一方で 2011 年に許容濃度 (5ppm) が新規設定され、リアルタイムの高感度検知技術が望まれている。

そこで当社では、国立大学法人熊本大学と共同研究にて高感度 COS 検知システムを検討し、吸着・変換・検知手法の組み合わせにより、ガス中の COS を選択的に H<sub>2</sub>S へ変換させ検知する技術を確認した。本技術により既存の検知器等と組み合わせ、COS 検知濃度 5ppm を達成した。

Carbonyl sulfide (COS) has attracted attention as a dry etching gas in a semiconductor manufacturing, usage being increasing. On the other hand, Threshold Limit Value (TLV) was newly set at 5 ppm in 2011. Thus high-sensitivity detection monitor for COS is being desired.

We have considered the high-sensitivity COS detection system in collaboration with the National University Corporation Kumamoto University.

By combining adsorption-transform-detection methods, we have achieved the technique which converts COS in the sample gas to hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) selectively. Using this technique in combination with the existing detector for H<sub>2</sub>S, we got able to detect COS at a high sensitivity (5ppm).

## 1. はじめに

硫化カルボニル (COS) は、半導体多層レジスト工程における有機系ハードマスクの異方性ドライエッチングガスとして注目を集めている<sup>1)</sup>。COS 使用量は米国や台湾を中心に年々増加しており、2016 年に半導体製造数社で数トン規模の販売量増加が見込まれている。

COS は需要が急増している一方で、2011 年に米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) にて許容濃度 (TVL-TWA) が 5ppm に新規設定された<sup>2)</sup>。半導体製造ラインにおける作業安全上の観点からも、リアルタイムでのモニタリングが望まれているが、COS は化学的に不活性で高感度検知が困難であるため、新規設定された TLV 値を検知する技術が望まれている。

そこで当社では COS 検知システムの開発に着手し、国立大学法人熊本大学と共同開発により、硫化水素

(H<sub>2</sub>S) に変換し、現在上市されている H<sub>2</sub>S 検知器と組み合わせ、COS を TLV である 5ppm を検知可能な技術を確認した。

本報告では COS を高感度検知するためのシステム構成と、その要素技術に関する各種評価、アセンブリ後の特性評価結果について報告する。

## 2. 実験及び考察

## 2.1 COS 変換・検知手段と技術構成

COS は二重結合を持つ強固な構造をとり化学的に不活性であるため、高感度に直接検知することが困難である。そのため COS を化学的に活性な他成分に変換し、変換後の成分を検知する手法を検討した。

COS の変換手法には電圧印加による酸化<sup>3)</sup>、触媒処理による加水分解<sup>4)</sup>などがある。

酸化による変換手法では、反応により二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) が生成するが、電圧印加または紫外線照射が必要となるためラインが複雑化する。そこで単純な装置構成とするために加水分解反応をメインに検討を行っ

\* 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

た。

加水分解反応により生成する H<sub>2</sub>S は、高感度で安価な検知器が各メーカーより上市されている。COS から H<sub>2</sub>S への変換が高効率でなされれば、市販の H<sub>2</sub>S 検知器を用いて H<sub>2</sub>S 換算にて COS をモニタリング可能となる。また低濃度測定用途であれば、同条件で蛍光検出法<sup>5)</sup>を用い、高感度測定することが可能である。

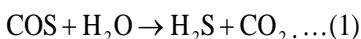
以上より、本開発では COS を加水分解反応により H<sub>2</sub>S に変換し、市販検知器で検知する機構を検討した。

本機構での要素技術と検討内容は以下の4点である。

- a) 触媒による加水分解反応  
触媒量、触媒温度及びガス流量の最適化
- b) 吸着剤による前処理  
COS を吸着せず、干渉ガスを吸着除去可能な吸着剤の探索
- c) 試料ガスへの水分添加法  
触媒反応に必要な微量水分添加機構の探索
- d) H<sub>2</sub>S 変換後の検出  
組み合わせる市販検知器の評価

2.2 COS の加水分解反応

COS を H<sub>2</sub>S に変換する際には一般的に下記(1)の反応が用いられる。この反応は 100℃以上の加熱により進行する反応であるが、γ-アルミナ（酸化アルミニウム）触媒により加熱温度を低下させることが可能であることが知られている<sup>6)</sup>。



触媒を用いた加水分解反応では、触媒反応条件の最適化が発生する H<sub>2</sub>S の発生量増加のために重要となる。

そこで本反応による加水分解効率を高め、H<sub>2</sub>S 発生量を増やすための触媒反応条件の最適化を検討した。

検討は以下の流路（Fig.1）にて実施した。

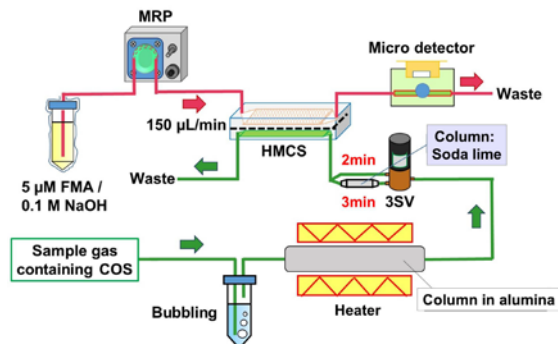


Fig.1 Gas flow of Analysis

加水分解にはアルミナ触媒（日産ガードラー触媒株

製）を用い、触媒反応条件は Air ベース COS にて検討した。また変換後の H<sub>2</sub>S 測定にはフルオレセイン酢酸水銀（FMA）による蛍光測定法を用いた。蛍光測定法は、マイクロチャンネルと蛍光検出を組み合わせた高感度分析法で、本法により H<sub>2</sub>S を 0.1ppb の感度で計測することが可能である<sup>5)</sup>。

触媒の評価を実施するにあたり、(2)式を用いて COS から H<sub>2</sub>S への変換効率を算出し、反応条件としてアルミナ触媒量、触媒温度、試料ガス流量の最適条件を検討した。

$$\text{変換効率(\%)} = \frac{\text{検出したH}_2\text{S濃度(ppb)}}{\text{導入したCOS濃度(ppb)}} \times 100 \dots (2)$$

2.2.1 アルミナ触媒量の最適化

径 1/2 インチ、長さ 150mm の触媒筒の充填量を変化させて評価した（Fig.2）。触媒量が一定量以上となると変換効率が飽和する傾向がみられ、同触媒筒での充填量は 6g 以上が必要であると考えられる。

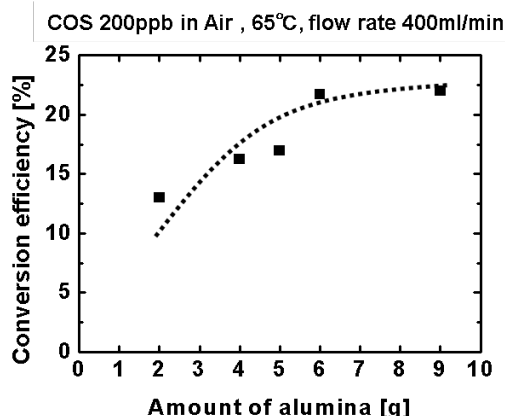


Fig.2 Evaluation of the amount of alumina

2.2.2 触媒温度の最適化

30~140℃の範囲で評価を行い、Fig.3 の結果を得た。ベースガスとして N<sub>2</sub> 及び Air にて実施し、それぞれ 80℃、60℃で変換効率の極大点が見られたため、これらの温度が最適温度と考えられる。

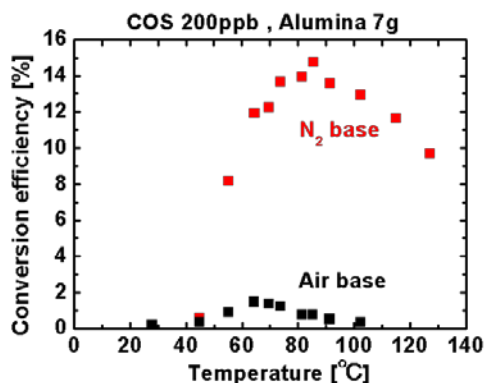


Fig.3 Evaluation of alumina temperature

### 2.2.3 ガス流量の最適化

触媒量と触媒温度を固定した条件で、流量を変化（200~1000ml/min）させて同一濃度の検出強度を比較することで評価し、Fig.4 の結果を得た。

大流量になると検出強度に差が見られなくなることから、最適な試料ガス量は 900ml/min 以下となる。

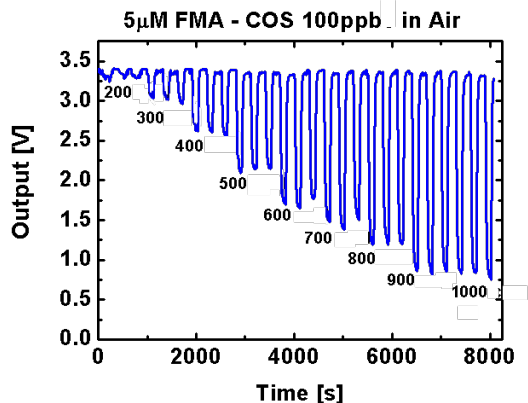


Fig.4 Evaluation of sample gas flow rate

### 2.2.4 最適条件下での COS 変換

諸条件の最適化により、触媒条件は Air ベースの場合、アルミナ触媒量 6g、触媒温度は 60℃、試料ガス流量は 900ml/min となる。この際、80℃において極大点が見られ、一定温度以上となると変換効率が下がる傾向が見られた (Fig.3)。

これは、触媒温度が高温になると COS から変換された H<sub>2</sub>S が更に分解することにより、他の成分に分解されてしまう性質がある<sup>6)</sup>ことに起因していると推察される。

最適化条件を定め、改めて応答直線性を引きなおし、評価データを得た。COS 濃度により蛍光強度をプロットした結果が Fig.5 となり、相関係数 R<sup>2</sup> が 0.99 と良好な直線関係が得られた。

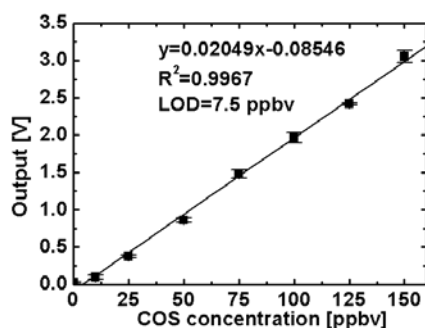


Fig.5 Linearity of COS conversion

## 2.3 吸着剤を用いた精製処理

アルミナ触媒による加水分解反応では、メチルメルカ

ブタン (CH<sub>3</sub>SH) や二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) などの硫黄化合物の干渉が懸念され、COS と同伴して試料ガス中に混入した場合、COS 検知が困難となる。

よって COS のみを選択的に加水分解するために、他の硫黄化合物を除去し COS 濃度に影響を与えない前処理技術として吸着剤の評価を行った (Fig.6)。

その結果、ゼオライト系吸着剤にて COS 以外の硫黄化合物 (SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SH, H<sub>2</sub>S, DMS, DMDS) を 5ppb 未満の濃度まで除去できることを確認し、前処理吸着剤として最適であることを確認した (Fig.7)。

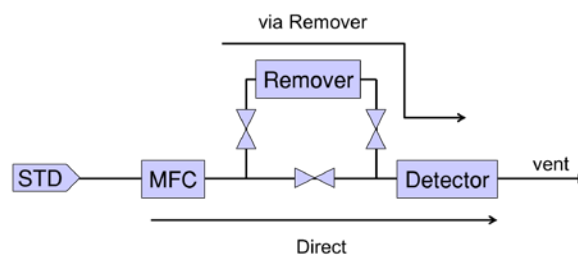


Fig.6 Gas Flow for remover evaluation

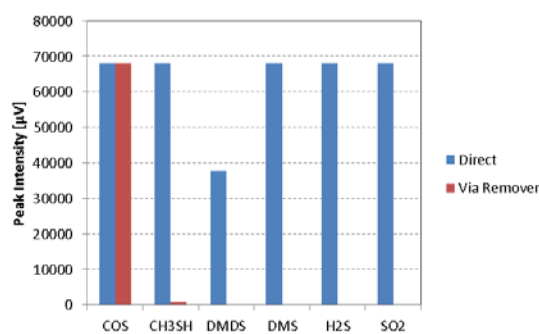


Fig.7 Result of remover evaluation

## 2.4 水分添加量の検討

本機構では水分添加をバブリングにて実施しているが、バブリングにて水分添加を実施した場合、液体の補充など管理が煩雑になる。そこで、今回低濃度に用途を限定し、PTFE チューブによる外気からの水分添加を試みた。

水分透過用の試験として、径 6mm、長さ 2m の PTFE チューブに精製 N<sub>2</sub> を 100ml/min で流通させ、後段に微量水分計 (Meeco 社製 M-i) にて水分濃度を測定した。

バイパスラインとの切替により、添加と非添加とを切替え評価した結果、透過により水分添加がなされ、加水分解に十分な水分量を添加可能であることが確認された (Fig.8)。

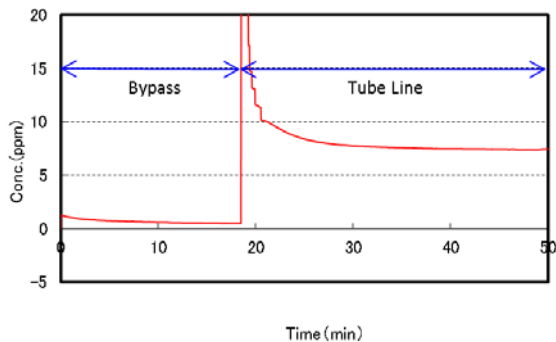


Fig.8 The effect of moisture addition

2.5 システム評価

本検討で実施した要素技術をアセンブリしたシステムと市販検知器とで評価実施した。

評価には H<sub>2</sub>S 用検知器（理研計器(株)製,SC-8000,検知下限 0.1ppm）を用いた。評価流路図を Fig.9 に示す。本流路ではバイパスラインとの切り替えにより,COS を含む試料ガスそのものと,“吸着⇒水分添加⇒加水分解”を直列に接続したラインとを切り替えることで,評価が可能である。

その結果,COS を変換効率約 60%にて H<sub>2</sub>S に変換することができ,市販の検知器で検知可能であることを確認した。

また 2.2 項の低濃度域で算出された変換効率よりも大幅な変換効率向上が見られており,今回の実験では COS 濃度が高いことを考えると,低濃度域と高濃度域で変換効率が大幅に異なり,高濃度ではアルミナ触媒表面での反応サイトが増加し,変換効率が向上していると推測できる。

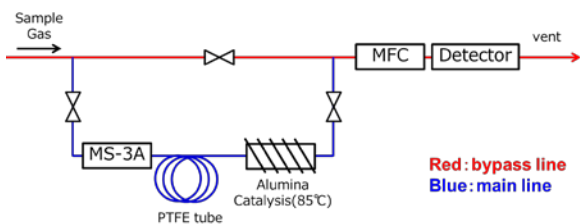


Fig.9 Gas flow of detection system of COS

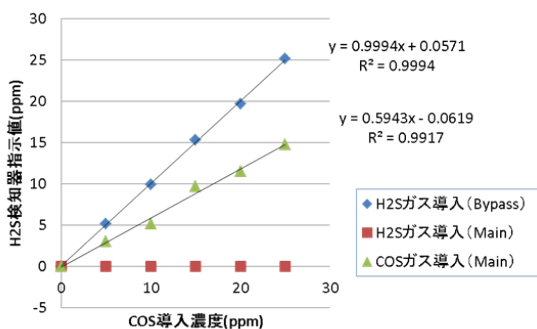


Fig.10 Plots of COS detector reading

3. まとめ

COS リアルタイム高感度検知技術の開発を目的に,熊本大学と共同研究にてシステムを検討し,前処理技術として,アルミナ触媒を用いた加水分解法,ゼオライト系吸着剤を用いた前処理精製法,PTFE チューブによる水分添加等を組み合わせることにより,多成分系中の COS を選択的に H<sub>2</sub>S へ変換する前処理技術を確立した。

開発した前処理技術と既存の H<sub>2</sub>S 検知器を組み合わせ,H<sub>2</sub>S として検知することで COS 検知濃度 5ppm を達成し,許容濃度を検知可能な COS 検知システムを構築した。

謝辞

COS 変換触媒の検討及び評価をしていただいた熊本大学院・自然科学研究科戸田教授,大平准教授,並びに両先生の研究室に所属する学生の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大陽日酸技報 No.29 (2010)
- 2) <http://www.acgih.org/>
- 3) 大陽日酸技報 No.32 (2013)
- 4) John West, B. Peter Williams, Nicola Young, Colin Rhodes, Graham J. Hutchings, Catalysis Letters, Vol.74, 111-114 (2011)
- 5) S. Ohira, K. Toda, Lab Chip, 5, 1374 (2005).
- 6) T. L. Slager, C. H. Amberg, Canadian Journal of Chemistry, 50(21), 3416-3423 (1972)

技術紹介

非水冷式対流熱伝達型酸素バーナの開発

Development of non- water-cooled convection heat transfer type oxygen burner

松村 孝之\*

MATSUMURA Takayuki

清野 尚樹\*

SEINO Naoki

萩原 義之\*

HAGIHARA Yoshiyuki

1. はじめに

スクラップ溶解のプロセスにおいては、電気炉を用いた溶解方法が一般的であるが、このようなプロセスにおいて、溶解効率の向上や電力原単位の削減を目的として、支燃性ガスに酸素を用いる酸素バーナによる補助加熱が行われている。

金属溶解の補助加熱を目的とした酸素バーナは、金属を直接溶解できるような高温火炎を形成する対流熱伝達型バーナが好ましく、そのためには酸素と燃料ガスをバーナノズル近傍で混合させて高温火炎を形成する必要があるため、ノズル保護の目的で水冷ジャケットによる冷却を行っているのが一般的である。ただし水冷式バーナにおいては、バーナ損耗による冷却水漏れが懸念される。

一方、酸素バーナの冷却を空冷式(非水冷式)とするためには、ノズルへの熱負荷を低減するために、酸素と燃料の混合を緩慢にする必要があるが、このような場合、ガラス溶解炉向けバーナのような放射熱伝達型の火炎特性となり、金属を直接溶解する用途には不適当である。

そこで当社の電炉向け酸素バーナ「SCOPE-JET™」の高速酸素噴流によるカッティング性能に、ガラス溶解炉向け酸素バーナで培った、酸素と燃料の混合技術を組み合わせる事により、従来の水冷式酸素バーナと同等の溶解性能を有する非水冷式バーナを開発するに至った。本報告ではこの非水冷式対流熱伝達型酸素バーナについて紹介する。

2. 非水冷式対流熱伝達型酸素バーナの設計

従来の水冷式バーナと、新しく開発した非水冷式対流熱伝達型バーナのノズル構造図を図1、図2に示す。従来の水冷式バーナは酸素ノズルと燃料ノズルを同一平面に配置し、酸素と燃料を高速で噴出す

る事で混合する構造である。対して非水冷式対流熱伝達型バーナは開発するにあたり、以下の2点を考慮してノズル設計を行った。

- ① カッティング機能を持つ1次酸素と燃料を燃焼させる2次酸素に機能の分割。
- ② 燃料ノズル先端の熱負荷低減のために、燃料および2次酸素の噴出速度の最適化。

対流熱伝達性能を高めるには酸素と燃料をノズル近傍でよく混合させる必要があるが、非水冷式の構造の場合、ノズルが溶損してしまう。そこで、酸素をスクラップ溶解に用いる1次酸素と、燃料を燃焼させる2次酸素に分け、2次酸素を燃料と緩慢に混合させる事でノズルの過熱を防止した。

特に本バーナでは燃料ノズルを独立した複数の噴出孔で構成し、2次酸素による火炎形成を容易にする事で1次酸素と燃料の混合を抑制し、1次酸素噴流の速度減衰を抑えた。更に1次酸素と燃料が急速混合する事で生じてしまう燃焼音も低減させた。

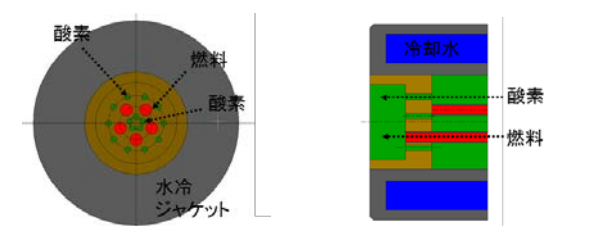


図1 水冷式バーナ

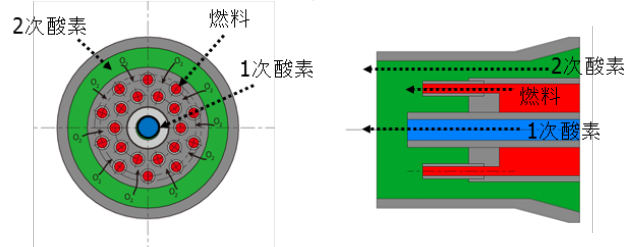


図2 非水冷式対流熱伝達型バーナ

\*開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 ガスアブクター 開発二課

### 3. 性能評価試験

新たに開発した非水冷式対流熱伝達型バーナの溶解性能評価を行った。性能評価方法を図3に示す。

450mm×450mm t=3.2mmのSS鋼板をバーナ先端から最短距離200mm、その後ろに100mm間隔で計10枚配置し、バーナを着火してからSS鋼板が溶解貫通する時間と枚数で評価した。また試験中のノズルを観察し、局所過熱を起因とした赤熱を調べた。更にバーナ先端から横方向1000mmの位置に騒音計を設置して燃焼音を測定した。

バーナの燃焼条件を表1、非水冷式バーナの流速(対水冷式バーナ比)を表2に示す。

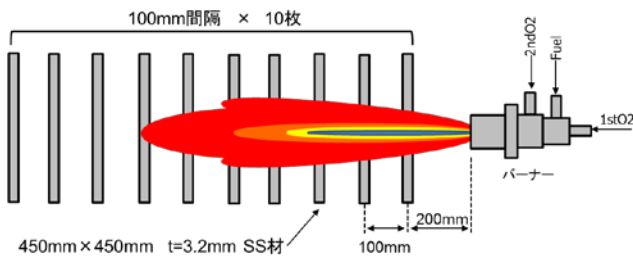


図3 評価方法

表1 バーナ燃焼条件

	LNG (Nm3/h)	1次酸素 (Nm3/h)	2次酸素 (Nm3/h)
水冷式バーナ	36	82.8	-
非水冷式バーナ	↑	41.4	41.4

※水冷式バーナの酸素は一括導入

表2 各ガス流速(対水冷式バーナ比)

	LNG	1次酸素	2次酸素
非水冷式バーナ	2.8倍	1.8倍	0.1倍

### 4. 試験結果及び考察

図4に従来型的水冷式バーナと、新たに開発した非水冷式対流熱伝達型バーナの溶解性能比較を示す。水冷式バーナと比較して800mmの位置における溶解時間は77%短縮され、鋼板を溶解する事が可能な距離は1.4倍に向上する事が確認された。図5に非水冷式対流熱伝達型バーナの燃焼様子を示すが、中心部の1次酸素噴流がはっきりと目視で確認できる。各燃料ノズルには1次酸素噴流を囲むように火炎が形成されており、この火炎が周囲空気の巻き込みを抑制する事で、酸素噴流によるカッティング性能を大きく向上させていると考えられる。

また試験中にノズルが赤熱する様子は確認されず、

非水冷式のガラス溶解炉向け酸素バーナと同様に、耐久性に問題は無いと推測される。

表3に燃焼音の測定結果を示す。その結果、水冷式バーナと比較して、1次酸素噴流のガス流速が大きいにも関わらず、燃焼音は同等であった。これは、燃料と2次酸素が燃焼し、その結果1次酸素との急速混合が緩和されたと推測され、設計で考慮した点が反映される結果となった。

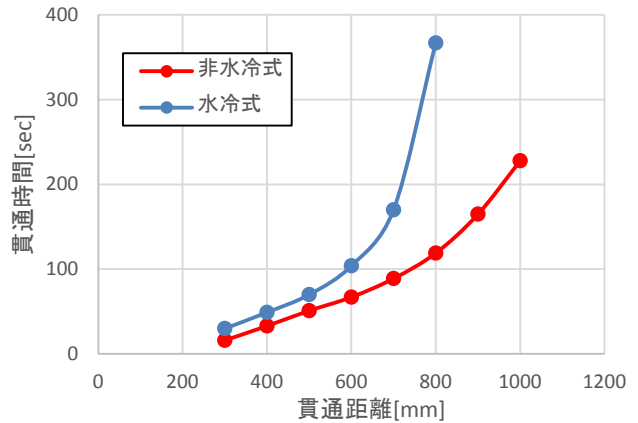


図4 溶解性能比較



図5 非水冷式対流熱伝達型バーナ燃焼様子

表3 燃焼音測定結果

	水冷式 バーナ	非水冷式 バーナ
燃焼音(db)	109	107

### 5. おわりに

新たに開発した非水冷式対流熱伝達型バーナは溶解性能が大幅に向上し、燃焼音も低い事から水冷式を望まないユーザーへの展開が可能となる。今後は鉄鋼、非鉄金属分野、セラミック分野に対しても応用展開を図っていく予定である。



## 技術紹介

有機シランによる高品質・低温( $\leq 120^\circ\text{C}$ )プラズマ CVD-SiN 膜の開発Development of High-quality Low-temperature ( $\leq 120^\circ\text{C}$ ) Plasma Enhanced CVD-SiN Films by Organosilane

高 洋志 \*                      鈴木 克昌 \*                      辻岡 典洋 \*\*                      村上 彰一 \*\*  
 TAKA Hiroshi                      SUZUKI Katsumasa                      TSUJIOKA Norihiro                      MURAKAMI Shoichi

## 1. はじめに

シリコン窒化膜(SiN 膜)は緻密な構造をしており、半導体デバイスや MEMS デバイスのパッシベーション膜、水分バリア膜などに使用されている。加えて、SiN 膜は非常に優れた絶縁性を持つため絶縁膜にも使用される。一般にプラズマ CVD(PECVD)法による SiN 膜は、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )およびアンモニア( $\text{NH}_3$ )、窒素( $\text{N}_2$ )を原料とし、 $350^\circ\text{C}$ 前後に保持された基板上に成膜される。近年、下地層の多様化に伴い成膜温度の低温化が求められている。

例えば、三次元実装技術の一つである Through Silicon Via (TSV)プロセスでは、Cu バリア絶縁膜として高品質 SiN 膜を必要とする。TSV プロセスの SiN 成膜工程前には、シリコン基板の裏面とサポート基板を密着させる工程があり、密着させるための接着層が設けられる。その接着層の耐熱温度が  $200^\circ\text{C}$  付近であるため、SiN 成膜工程の成膜温度を  $200^\circ\text{C}$  以下にすることが求められている。

しかしながら、 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$  ガスを原料とし成膜温度を  $200^\circ\text{C}$  以下に下げると、膜質が急激に悪化してしまい高品質な SiN 膜を成膜させることは難しい<sup>1)</sup>。加えて、 $\text{SiH}_4$  は毒性および自然発火性ガスであり、高額な設備投資を必要とする。

これらの対策として、過去に比較的安全性の高い有機シランを提案し、成膜温度  $200^\circ\text{C}$  で  $\text{SiH}_4$  より優れた SiN 膜が得られることを実証してきた<sup>2,3)</sup>。具体的には、有機シラン-SiN 膜の耐薬品性を 500 倍程度向上できることを示した。図 1 に示す通り、原料を従来技術の  $\text{SiH}_4$  から有機シランにすると、SiN 膜中の Si-H 結合の存在比率が減少し、耐薬品性が向上する。

今回は、更なる低温化( $\leq 120^\circ\text{C}$ )への取り組みについて報告する<sup>4)</sup>。本開発は PECVD 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実施した。

\* 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  
 \*\* SPP テクノロジーズ株式会社

## 2. 成膜・評価方法

成膜装置は SPP テクノロジーズ社製の PECVD 装置(図 2)を使用した。平行平板型の PECVD 装置であり、2 種類の周波数の電源を搭載している。

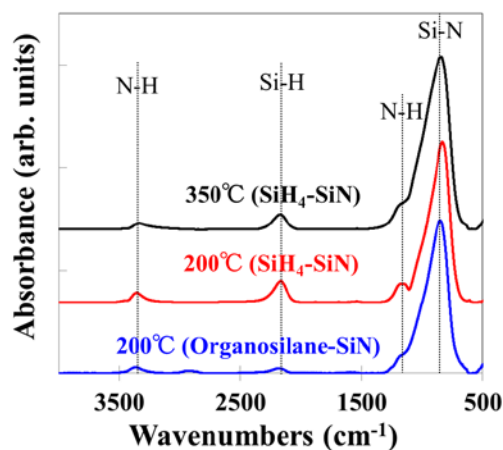


図 1 SiN 膜の FTIR スペクトル



図 2 SPP テクノロジーズ社製 PECVD 装置

成膜は SiN-A 条件と SiN-B 条件で実施した。これらの条件は、電極間距離とプラズマパワーだけが異なり、成膜温度( $\leq 120^\circ\text{C}$ )、成膜原料種(有機シラン)および流量、雰囲気ガス種および流量、圧力、周波数は全て同一条件である。成膜温度は、成膜時のウェハ温度が  $120^\circ\text{C}$  以下になるようにサセプタ温度を調整した。

形成した SiN 膜の物理的および化学的性質は、SOPRA 社製分光エリプソメータおよび PerkinElmer 社

製フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を用いて評価した。また、電気的性質はSSM社製CV-IV測定装置を用いて評価し、耐薬品性はバッファードフッ酸BHF(16BHF:20.8% NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>水溶液)を用いてSiN膜のエッチングレートにより確認した。耐湿性はプレッシャークッカーテスト(PCT)を用いて評価した。PCT条件は、圧力2.03×10<sup>5</sup>Pa、温度120℃の水蒸気環境下で6時間とした。これは通常的环境下で約7年間静置したときの経時変化量に相当する。PCTによる経時変化量は、PCT前後でFTIRスペクトルを取得し、SiN膜中のSi-N結合の減少量と、Si-O結合の増加量で確認した。

### 3. 評価結果・考察

SiN-A膜とSiN-B膜の評価結果を表1に示す。比較のため、図1に示した3種類のSiN膜の膜質を併記する。屈折率(R.I.)、耐薬品性(BHF E/R)は同程度の性能であり、なお、膜応力についても評価しており、SiN-A膜が-11MPaでありSiN-B膜が-74MPaとともに弱い圧縮応力を有することが確認された。一方で、電気的性質は大きく異なる結果となった。

図3に耐湿性評価結果を示す。SiN-A膜ではPCTを実施すると、大きくSi-N結合が減少し、Si-O結合が増加していることが分かる。一方で、SiN-B膜は、PCT前後でほとんど変化しない。このことよりSiN-B膜は通常的环境下で7年間静置しても、ほとんど膜の経時変化はせず、成膜直後と同等の膜性能を有することが明らかとなった。

次に電気的性質を図4に示す。SiN-A膜は1×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> @ 1MV/cmであり、SiN-B膜は6×10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup> @ 1MV/cmであった。SiN-B膜は、SiH<sub>4</sub>-SiN膜とほぼ同程度の電気的性質を持っており、絶縁膜としても十分に適用できる性能である。

これらの結果より、有機シランを原料とし、成膜条件を最適化することで成膜温度120℃以下でも高品質なSiN膜を形成できることが明らかとなった。

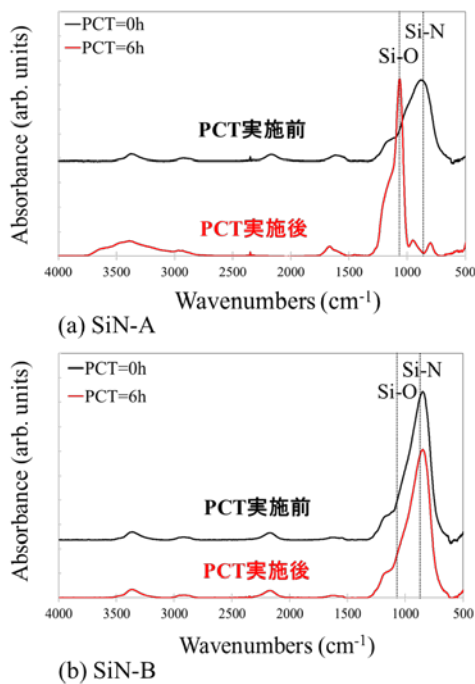


図3 耐湿性評価結果

表1, SiH<sub>4</sub>-SiN膜と有機シラン-SiN膜の膜質比較

Condition	SiH <sub>4</sub>		Organosilane		
			SiN@200°C	SiN-A	SiN-B
Deposition Temperature (°C)	350	200	200	99-103	110-115
R.I.	2.04	1.93	1.90	1.81	1.83
BHF E/R (nm/min)	12.9	194.2	0.4	27.6	34.6
Laekage Current (A/cm <sup>2</sup> @1MV/cm)	3×10 <sup>-9</sup>	8×10 <sup>-10</sup>	3×10 <sup>-9</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	6×10 <sup>-9</sup>

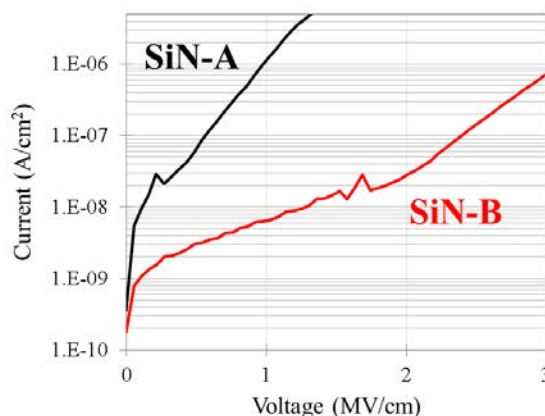


図4 リーク電流評価結果

#### 4. まとめ

我々は、有機シランを原料に用いて成膜温度 120℃以下で高品質な PECVD-SiN 膜を形成させることに成功した。具体的には、耐湿性、耐薬品性、絶縁性で、従来手法である SiH<sub>4</sub> による高温(350℃)SiN 膜と同程度の性能を示した。この成果により、半導体および MEMS デバイス製造工程における耐熱性の低い下地層に対し、高品質な SiN 膜を提供できる。また、従来原料である SiH<sub>4</sub> と比べ新規原料である有機シランは安全性でも優れており、原料導入に伴う設備投資を軽減することもできる。今後、この高品質低温 PECVD-SiN 成膜技術を

半導体および MEMS 分野に浸透させ、更なる技術発展に貢献したい。

#### 5. 参考文献

- 1) Y. Kobayashi, et al., The Institute of Electrical Engineers of Japan (IEEJ) Division-C Technical Meeting, (2013) 1234. (in Japanese)
- 2) H. Taka et al., Advanced Metallization Conference 2014: 24th Asian Session, 5-2 (2014).
- 3) M. Yamawaki et al., TAIYO NIPPON SANSO Technical Report, 32 (2013) 31. (in Japanese)
- 4) H. Taka et al., IEEE International Conference on 3D System Integration (3DIC) 2015: Poster Session VIII-2

## 技術紹介

## 熱応力解析を用いた空温式蒸発器の設計最適化

## Ambient Air Vaporizer of Design Optimization with the Thermal Stress Analysis

相葉 恵介\*

AIBA Keisuke

六車 淳\*\*

MUGURUMA Jun

岩崎 修\*\*\*

IWASAKI Osamu

## 1. はじめに

株式会社クライオワン（以下、Coi）が設計・製作する空温式蒸発器は、フィン管・集合管・連結板・脚部・枠材等のアルミニウム合金部品から成る溶接構造体である。当該蒸発器は複数部品から成る複雑な構造の上、製作時・輸送時・運転時の各段階での荷姿や環境条件が大きく異なるため、各状況を踏まえた機械的強度を客観的に考慮した設計は極めて難しく、設計者の経験に頼ることも少なくない。

このような複雑構造に対し詳細な強度評価を実施するには、有限要素法を用いた構造解析技術が有効である。構造物の形状情報から有限要素モデルを作成し、構造物に係る環境条件を解析条件に落とし込むことができれば、様々な条件における変形挙動や発生応力を可視化し、詳細な強度評価を実施することができる。

本報告では、当該蒸発器の運転状態に限定し、構造解析技術により蒸発器の変形挙動及び発生応力を把握し、得られた結果から設計最適化を図った事例について紹介する。

## 2. 解析形状と解析条件

本解析では、空温式蒸発器による液化窒素供給の運転状態に際して、蒸発器の一部に密な水が付着した過酷な状態を想定とした静的熱応力解析を実施し、得られた結果より設計最適化を図る事とした。尚、解析形状の作成には SpaceClaim Engineer 2015、有限要素モデルの作成及びソルバーには ANSYS Ver.15.0 を用いた。

解析対象の空温式蒸発器は、Coi がリリースする EAL 型シリーズより EAL-2000V を選択した。解析形状を図 1 に示す。解析形状は現行の設計を基に、フィン管・上下部集合管・連結板・脚部・上下部枠材を面形状で、

一部溶接部を立体形状で作成し、各部品を組み込んだ総合的な形状とした。尚、計算効率化のために、構造物の対称性を考慮し、蒸発器の中央より半分を 3 次元形状として作成した。また一部のフィン管のフィンは解析結果に影響が小さいと判断して省略し、質量のみを考慮した。これら形状からシェル要素及びソリッド要素を用いて作成した有限要素モデルについて、節点数 1,919,174、要素数 1,790,614 となった。

次に解析条件の概略図を図 2 に示す。拘束条件は、脚部ベースプレートのボルト穴縁を完全拘束とし、プレートに鉛直方向拘束とした。荷重条件は、液化窒素を供給することを想定した温度分布を定常伝熱解析から求め、温度荷重として定義した。また、蒸発器の液入口側一部のフィン管が着氷状態にあることを考慮すべく、着氷が想定される範囲のフィンに、運転状態にある実機総質量の約 1.5 倍に相当する質量荷重 4,500kg を定義した。その他、形状作成を割愛したフィンを含む蒸発器各部材の自重を考慮した。

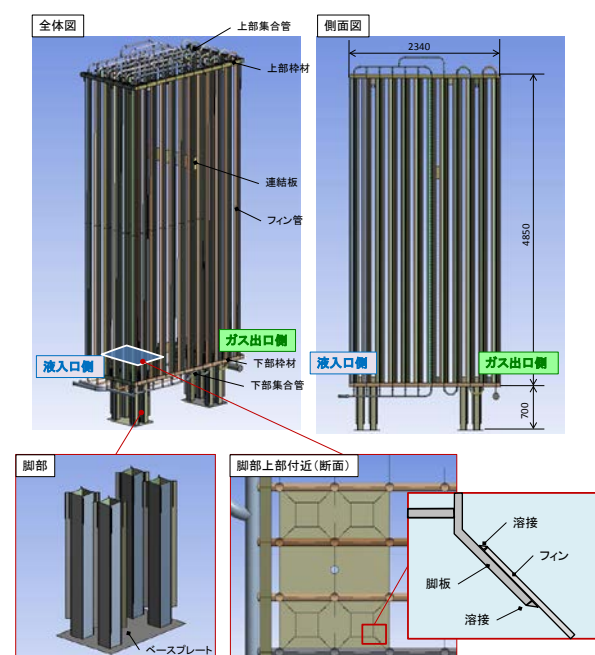


図 1. 解析形状

\* 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 技術課

\*\* オンサイト・プラント事業本部 PEC 製作部

\*\*\* 株式会社クライオワン

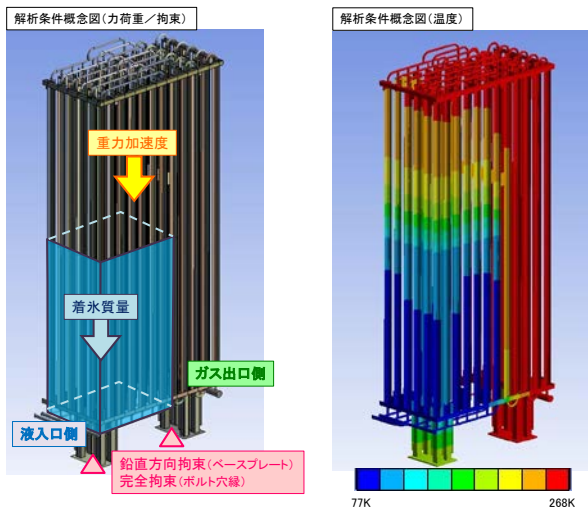


図 2. 熱応力解析の解析条件

表 1. 本解析で用いた材料定数 (アルミニウム合金)

密度	2770	kg/m <sup>3</sup>
ヤング率	71	GPa
ポアソン比	0.33	—
線膨張係数	2.3×10 <sup>-5</sup>	K <sup>-1</sup>
熱伝導率*	114	W/(m・K) @173K
	144	W/(m・K) @273K
	165	W/(m・K) @373K

※ 各温度間の熱伝導率は線形補間したものを用いる

本解析で用いた材料定数を表 1 に記載する。定常熱解析及び静的熱応力解析に必要な各材料定数は、ANSYS のデータベースに備わるアルミニウム合金の物性値を採用した。

### 3. 解析結果

図 3 に現行設計の当該蒸発器における相当応力分布を示す。特にフィン管と接続される液入口側及びガス出口側脚部の局所的な範囲に大きな応力が発生した。脚部及び脚部周りのフィン管の変形挙動に下部の枠材及びフィン管同士を繋ぐ連結板の配置が寄与しており、脚部の局所的な発生応力に影響することが分かった。

この結果を基に、脚部の局所的な範囲に発生する応力を低減させるための設計最適化を検討した。当該蒸発器の現行設計に対し、連結板の配置を変更し、また下部枠材を取り外した。図 4 に設計最適化を図った当該蒸発器における相当応力分布を示す。脚部及び脚部周りのフィン管の変形挙動に係る下部枠材及び連結板

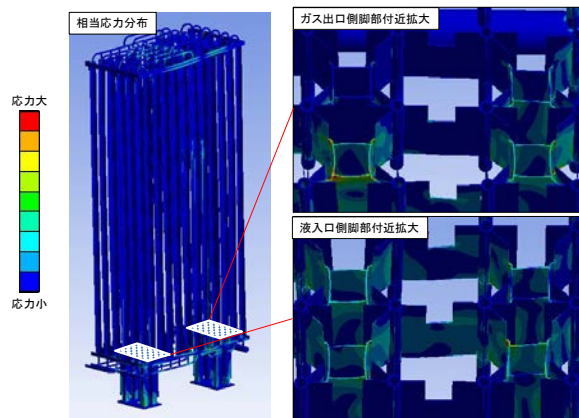


図 3. 相当応力分布 (設計最適化前)

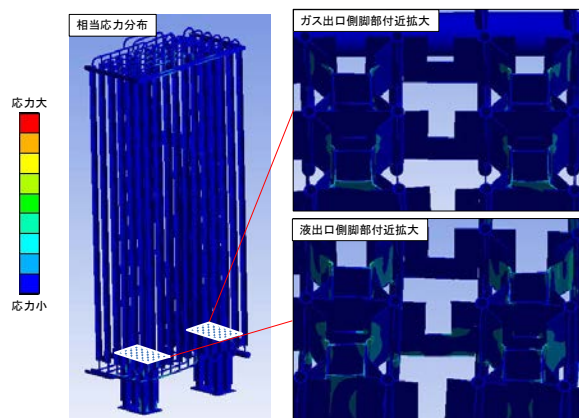


図 4. 相当応力分布 (設計最適化後)

を無くすことで、発生応力の低減を確認できた。

### 4. おわりに

本解析では、空温式蒸発器の運転状態を想定した構造解析を実施し、現行設計の蒸発器に関する変形挙動及び発生応力を把握すること、その結果を用いて設計の一部のみを変更することにより、応力低減のための設計最適化を図った。

本解析の応用により、空温式蒸発器の製作時や輸送時などの状態、また当該蒸発器以外の複数部品から構成される複雑な構造物について、実機の観察では把握が難しい変形挙動や発生応力を可視化し強度評価を実施することで、技術的根拠に基づき設計することが可能である。

## 技術紹介

## 石狩プロジェクト 高温超電導直流送電試験用冷却システム

The cooling system for Demonstration Studies of  
High-temperature Superconducting DC Power Transmission System (Ishikari Project)

藤原伸弘*	巻野桃子*	中西努*
FUJIWARA Nobuhiro	MAKINO Momoko	NAKANISHI Tsutomu
松尾正宏*	金子充宏*	青木五男*
MATSUO Masahiro	KANEKO Mitsuhiko	AOKI Itsuo

## 1. はじめに

高温超電導 (HTS) ケーブルシステムには、送電方法の交流・直流を問わず、安全・高効率で動作可能な断熱配管と、液体窒素 (LN<sub>2</sub>) 循環式冷却機構が必須である。

株式会社ジェック東理社は、同社コア技術の真空断熱技術をもとに、過冷却液体窒素循環システム、極低温用理化学機器を含めた低温断熱小型容器や、真空断熱二重配管等の設計・製作及び販売を行っている。

北海道石狩市で行われている高温超電導直流送電システムの実証研究 (以下石狩 PJ) においては、経済産業省委託事業コンソーシアム (千代田化工建設、住友電気工業、中部大学、さくらインターネット) である石狩超電導・直流送電システム技術研究組合 (以下技術組合) の指揮のもと、超電導ケーブル長 500 m の回線 1 及び、超電導ケーブル長 1000 m の回線 2 の冷却システムの設計製作に携わってきた。

本稿では、石狩 PJ にて設計製作を行った LN<sub>2</sub> 循環冷却システム中の技術の一部について紹介する。

## 2. 設計方針

本 LN<sub>2</sub> 循環冷却システムの設計に適用する法規には、従来、循環型冷却システム設置の際に適用される「高压ガス保安法」の「冷凍保安規則」規格に従う設計となるよう、技術組合より指針が出された。さらに、HTS ケーブルの地下埋設工事を行うことから、「電気事業法」の規格にも従う取り扱いで進める指針が出された<sup>1)</sup>。

冷却効率の向上に関しては、①低熱侵入、かつ ②低圧力損失特性が期待される「直管タイプ断熱管の長尺特性を実証することの指針」が出された。

また、長尺ケーブル線路で必須となる「大容量冷凍機をケーブル冷却システムに使用し、長距離冷却が可能なことを実証することの指針」も出されたことから、各指針に従う方針で、設計製作を行った。

3. LN<sub>2</sub> 循環冷却システム全体仕様

本システムに用いている LN<sub>2</sub> 循環冷却システムは、冷凍機、循環ポンプ、流量計、リザーバー容器と、それらを断熱配管で接続した 1 つのユニットである。石狩 PJ における冷却システムの基本仕様とフロー図を図 1 に示す。

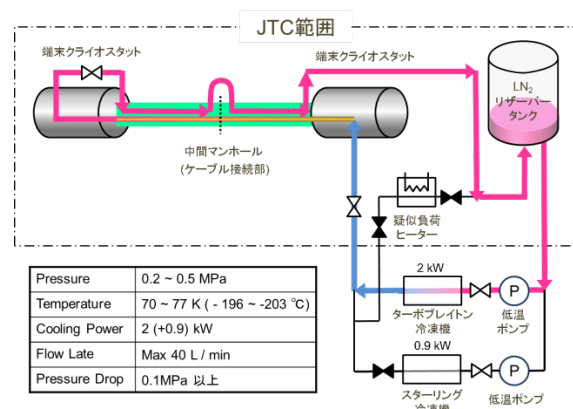


図 1 石狩回線の基本仕様とフロー図

ユニットは、冷却システム内部に含ませる熱負荷のポリウムを算出した上で、これに合わせた設計を行い、要求仕様に対応している。

例えば、77 K における液体窒素の密度は 808 kg / m<sup>3</sup> であり、これを 77 K から 66 K の間で温度変化させると、体積は 7% 程度増減する。システム内における液体窒素の温度変動によるこの体積変化の影響をリザーバータンクにより吸収する仕組みとなっている。

冷却システム内を循環させている LN<sub>2</sub> は、加圧することで沸点を上げ、サブクール状態で使用している。このため、リザーバータンクには圧力制御機構を含めた設計となっ

\* 株式会社ジェック東理社

いる。LN<sub>2</sub> 循環冷却システムの中枢部の実例として、回線 1 における端末部分の建屋 1 内に設けたリザーバータンクとその周囲を写真 1 に示す。



写真 1 回線 1 の LN<sub>2</sub> 循環冷却システム中枢部

#### 4. 超電導ケーブル用断熱二重管

1000 m という長尺の HTS ケーブルを冷却する断熱管は、侵入熱、圧力損失ともに小さいことが期待される。ケーブル冷却用配管には、2009 年、中部大学超伝導・持続可能エネルギー研究センター殿に納入された 200 m 超電導ケーブル冷却システムの断熱二重配管の実績から、コスト評価、配管への熱侵入量バランス等が討議された。

これより、従来、低温配管断熱に用いられるコルゲート配管方式ではなく、屋外による錆び対策を含めた PLP ポリエチレン被覆鋼管を採用することで電気的なインダクタンス等を大きくし、超電導ケーブルからの漏れ磁場の遮蔽効果を考慮の上、鋼管設計による断熱二重管方式を採用することが決定された。

また、技術組合より要求のあった仕様の設計概要は以下の 4 項である<sup>1)</sup>。

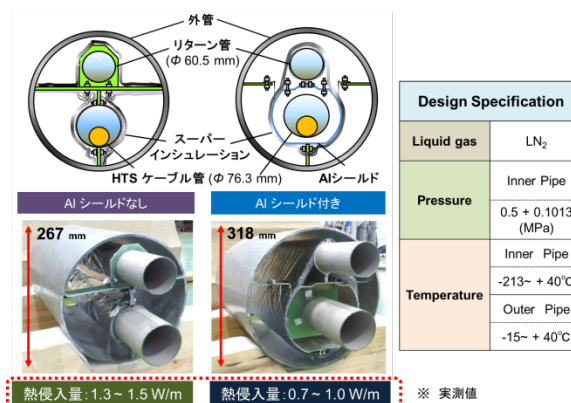
- (1) HTS ケーブルを LN<sub>2</sub> 浸漬状態で冷却する「ケーブル配管」、ケーブルを冷却した LN<sub>2</sub> をリザーバータンクへと送り返す「リターン管」の 2 本を内管として持つ構造の断熱二重管である事 (図 2 参照)。
- (2) 断熱二重管は、①アルミシールド無し (図 2 左側参照)、断熱効果を高めるための ②アルミシールドありの 2 種類を用意する事 (図 2 右側参照)。
- (3) 詳細構造および多層断熱材 (スーパーインシュレーション) の施工方法最適化のため、中部大学にて事前検証試験を実施する事。
- (4) リターン管は 50 A のステンレス管を用いる事。また、ケーブル配管は 65 A のステンレス管、2 本は FRP 材製のサポートで固定する事。外管 (鋼管) は 250A (アルミシールド付きは 300 A)。約 12 m を 1 ユニットとして工場にて製作し、

各ユニットを現地で溶接により連結・敷設を行う事。

さらに、直管内部配管、90° 曲げ配管の構造設計では、ケーブル張力、熱収縮応力に耐えられるサポート支持強度確認試験が要求された。このため、ダミー配管を製作の上、技術組合側での強度試験の応力解析の結果を反映した設計製作を行った。

この配管構造の採用により、送電路の熱損失を低減し、当初の目標であった 1.5 W/m 以下、従来の熱損失の約 1/2 を達成した。また、液体窒素循環の熱損失については、従来の 1/4 を達成した。

図 2 直管断熱二重管方式を採用した



敷設配管の構造と基本仕様

#### 5. まとめ

2015 年 8 月 6 日、技術組合より超電導ケーブル 500m の直流超電導送電試験の世界最長規模の実証試験成功の発表がなされた。今後、500 m での成果を踏まえて、超電導ケーブル 1000 m での実証試験で長距離化に向けた検証冷却試験が 11 月から 3 月にかけて行われる予定である。

実証試験開始まで到達するに至り、これまでには、技術組合殿はじめ、関係の皆様方のご指導とご支援を戴きながら、この大型プロジェクトに参画させて頂けていることに、改めて、感謝の意を申し上げる次第である。

#### 参考文献

- 1) 「低炭素化社会のための超電導直流送配電システムの研究開発」研究成果報告書、平成 26 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業、中部大学 山口 作太郎、平成 27 年 3 月。

## 設備紹介

## 50 ton/day 天然ガス液化装置

## 50 ton/day LNG plant

## 1. はじめに

シンガポールの Leeden National Oxygen 社に納入する天然ガス液化装置 (LNG 装置) を紹介する。

これは、60 基を超える窒素液化装置の実績を活用した当社の新商材である。

## 2. 仕様

## 1) 製品 LNG 量

50 ton(metric)/day (29100 gallon/day)

## 2) 消費動力

1614 kW (2164HP)

## 3) 原料ガス仕様

$\text{CO}_2 \leq 10\%$  (vol),  $\text{N}_2 \leq 2\%$  (vol),  $\text{H}_2\text{O} \leq 150\text{ppm}$  (vol)

## 3. 背景

1964 年にアルジェリアで世界初の商業用装置が稼働して以来、LNG 装置は大量生産・大量輸送を前提に 20000 ton/day を超える規模まで大型化が進んでいる。

一方、数十～数百 ton/day の小型装置はパイプラインのピークシェーブや中小ガス田の商業化用だったが、近年は新しい用途の小型装置が注目されている。

## 1) 用途 1 : 代替燃料

米国や中国をはじめ天然ガスの産地では、原油高騰と環境問題を契機にディーゼルに代わる安価でクリーンな燃料として天然ガスが期待され、また船舶業界では 2015 年から強化される欧州・米国沿岸での排ガス規制への対応策として天然ガス燃料が検討されている。

燃料として利用する場合、路線バスやゴミ収集のような近距離輸送には供給が容易な圧縮天然ガス (CNG) が使用されるが、燃料積載量を重視する長距離輸送車や船舶では CNG より体積の小さい LNG が求められる。米国では、こうした燃料需要に応じて現在は無いに等しい LNG 供給網を整備するために、数百 km おきに小型装置を設置する構想が浮上している。

## 2) 用途 2 : 遠隔地への配送

遠隔地の中小規模ガス需要の取り込みも用途の一つ

であり、こうした事例ではディーゼルとの価格差に加えて、パイプラインによるガス供給とのコスト差も考慮して LNG 装置が採用される。

## 4. 設備の概要

本装置はシンガポールの KOMtech 社と共同で開発しており、同社が保有する液化プロセス "PreNEx" (Pre-cooled Nitrogen Expansion) を当社の技術で具体化して設計・製作したものである。

図 1 に本装置の概略系統図を示す。LNG 装置は大きく分けて前処理設備と液化設備で構成され、前処理設備で不純物を除去した天然ガスを液化設備で冷却・液化して LNG を得る。

装置本体 (図 1 に示す設備) の設置面積は 30m×60m で、隣接して貯槽 (100 ton×2 基) やユーティリティ設備を配置する。インドネシアの Batam 島に建設し、2016 年 7 月から離島の発電所へ LNG の供給を開始する。

## 1) 前処理設備

原料の天然ガスは近隣のパイプラインから得る。パイプラインのガスは常温での供給・消費を前提に精製されているので井戸元のガスよりは清浄だが、液化設備の低温領域で固化して閉塞を引き起こす  $\text{CO}_2$  や水分などを含んでいるので、それらを除去するために前処理設備が必要となる。

原料ガスは 3.5MPa(gauge) で前処理設備に導入され、最初に水銀除去塔に入る。水銀は液化設備のアルミ材を腐食させ得るので、含有量がごく微量でも水銀除去塔を設置するのが一般的である。

水銀除去塔を出たガスは 40°C のアミン吸収塔に入り、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  が除去される。アミン溶液は吸収塔と 100°C の再生塔の間を循環して  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の吸収・脱離を繰り返す。

アミン吸収塔を出たガスに含まれる水分は TSA により除去される。TSA の再生には水分を除去したガスの一部を加熱して使用する。



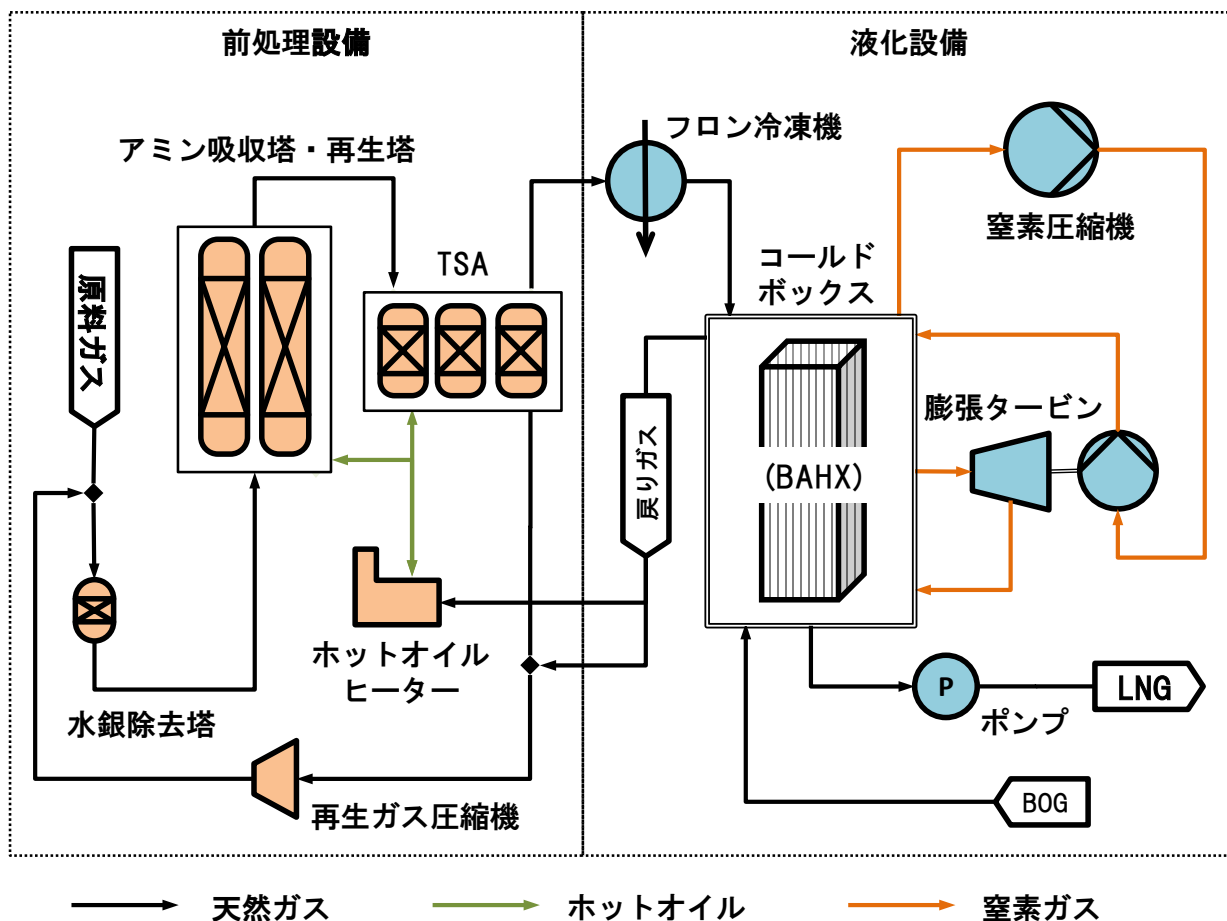


図 1. LNG 装置の概略系統図

再生塔での脱離と TSA の再生に必要な熱は、液化設備からの戻りガスの一部をホットオイルヒーターで燃焼させて加熱したホットオイルを介して供給される。

戻りガスの残りも TSA から排出された再生ガスは、圧縮して原料ガスラインに回収するので、原料中の炭化水素のロスもホットオイルヒーターで燃焼する分を除くとほぼゼロである。

## 2) 液化設備

前処理設備で精製された 40℃ のガスは、フロン冷凍機で -20℃ に予冷されコールドボックスへ送られる。予冷工程を設けることで窒素圧縮機の動力が減り、設備全体の消費動力を削減できる。

コールドボックスに導入されたガスは、アルミプレートフィン熱交換器 (BAHX) の内部で冷却・液化された後、ほぼ大気圧に減圧して -165℃ の LNG とフラッシュガスに分離され、LNG はポンプで貯槽へ送られる。減圧時に発生するフラッシュガスと貯槽のボイルオフガス (BOG) は、BAHX で冷熱を回収して常温の戻りガスとなり、前処理設備へ送られる。

今回のプロジェクトでは、支給された原料ガスを液化するだけで LNG の組成には特に条件は無いので、組成を調節する機能は設けていない。但し、LNG との気液平衡関係で窒素濃度が高くなったフラッシュガス (戻りガス) をホットオイルヒーターで消費するので、窒素が系外へ排出され LNG 中の窒素濃度を低減できる。

液化に必要な寒冷は、遠心式窒素圧縮機とブロワ制御タービン 1 台を用いたシンプルな逆ブレイトンサイクルで得られる。寒冷量は当社最大の窒素液化装置の約 1/7 であり、近年製作した液化装置としては最小クラスに属する。

## 5. まとめ

窒素液化装置の技術を活かした当社初の LNG 装置を建設する。これを端緒に更に改良を加えて、米国他に近い将来に拡大する小型 LNG 装置市場へ参入する。

(オンサイト・プラント事業本部 PEC  
エンジニアリング部 開発課 入澤 真)

## 設備紹介

## 霞が関水素ステーション

## Kasumigaseki Hydrogen Refueling Station

## 1. はじめに

霞が関水素ステーションは経済産業省の中庭で政府公用車である燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle 以下 FCV と略す) に水素燃料を充填していた。この度、この運用が終了したので充填実績内容を紹介する。

## 2. 運用概略及び充填実績

経済産業省の補助事業「水素・燃料電池実証プロジェクト」において、日本初の移動式水素ステーションの社会実証として、2002年12月～2015年8月まで約13年間継続運営してきた。この期間、3代の水素ステーションを製作し、下記の充填実績を積み重ね無事故で運営を終了した。

表1 充填実績 (2002年12月～2015年8月)

水素ガス充填量 (kg-H <sub>2</sub> )	8,165
FCV 充填台数 (台)	4,605
運転日数 (日)	2,818

## 3. 設備概要

(1) 初代霞ヶ関水素ステーション  
('02年12月～'06年7月)

トラックで搬送可能なコンパクトな移動式として設計した。充填場所でクレーン付きトラックから設備を毎日積み降ろし、現地で組立てを行った。水素供給源である圧縮水素ガス集合容器 (水素カードル) は設備と一緒に輸送し、FCV への充填圧力は35MPaであった。



図1 初代霞ヶ関水素ステーション外観図

(2) 第2代目霞ヶ関水素ステーション  
('06年7月～'09年3月)

設備をトラックに搭載した状態で全自動充填できるように設計、製作した。軽量化を図るため複合容器を採用し、その分搭載水素の増量を可能とした。

FCV への充填は搭載した水素ガスで充填ができ、充填圧力は35MPaであった。



図2 第2代目霞ヶ関水素ステーション外観図

(3) 第3代目霞ヶ関水素ステーション  
('09年3月～'15年8月)

全自動充填に加え、コンパクト化を図り、35MPa 充填、70MPa 充填の併用充填ができる設備とした。また FCV に供給する水素ガスを冷却するプレクール設備を搭載しており、充填時間の大幅な短縮が実現できた。移動式で70MPa 充填及びプレクール設備を搭載した日本初の水素ステーションである。



図3 第3代目霞ヶ関水素ステーション外観図

## 4. 終わりに

本運用内容は、移動式のみならず定置式水素ステーションにおいても、世界でも稀に見る長期運用かつ最多充填実績である。この設計・運用ノウハウは、現在の移動式水素ステーション Hydro Shuttle® の、安全設計、充填制御に活かされており、移動式水素ステーションでは他の追随を許さない設備となっている。

(開発・エンジニアリング本部 プロジェクト推進統括部  
水素ステーションプロジェクト 山口 則和)

## 商品紹介

## レーザー加工用窒素ガス供給システム

## Nitrogen Gas Supply System for Laser Cutting Machines

## 1. はじめに

当社が長年にわたり培ってきた PSA(Pressure Swing Adsorption)技術を基盤とするレーザー加工用窒素ガス供給システム(LT シリーズ)は、これまで 25 台以上の納入実績がある。

近年、レーザー加工機メーカーは炭酸ガスレーザーに代わる加工機としてファイバーレーザーの開発・販売に注力している。このファイバーレーザー加工機は、従来と比較して消費電力、加工速度、加工精度等の面で優れているため、炭酸ガスレーザーからファイバーレーザーへの入替および新規導入が加速している。

今回、我々は、このファイバーレーザー加工機用のアシストガス供給装置として新型のレーザー加工用窒素ガス供給システムを商品化したので紹介する。

## 2. 新型装置の開発

LT シリーズの中で、最も市場ニーズが大きかった“LT30R”の装置特性を向上させた“LTN”を開発した。図 1 に新型装置(LT30N)のシステム外観写真を示す。

本装置は、従来装置よりもコンパクト設計ながら当社保有の多くの特許技術を活かし、窒素ガス使用量に合わせて空気圧縮機の運転制御を行う省エネ運転モードを搭載している。

## 3. 特長

本装置は、従来装置の特性を向上させることで以下の特長を得ることができた。

## (1)省電力

PSA 装置の最適化を行い必要とされる空気圧縮機の動力を削減したことで、消費電力量を従来比約 10%削減した。

## (2)省スペース

吸着剤性能の向上により PSA 装置のコンパクト化を実現し、設置スペースを従来比約 20%削減した。

## (3)静粛性

PSA 装置本体の排気構造の改善により排気時の騒音値を従来比約 6%低減した。

## 4. 仕様

新型装置“LT30N”の装置仕様を表 1、利用されている特許技術を表 2 に示す。

表 1 装置仕様

製品純度(N <sub>2</sub> +Ar)	99.999 [%](volume)
製品発生量※1	30 [m <sup>3</sup> /h](normal)
製品取出し量※2	Max 1,600 [L/min](normal)
製品圧力	Max 2.5 [MPa](gauge)
製品貯蔵圧力	Max 4.5 [MPa](gauge)
消費電力	31 [kw]
システム寸法(W×D)	2,500×2,400 [mm]
質量	4,400 [kg]
騒音値(期待値)	80 [dB](A)

※1 連続供給が可能な窒素流量

※2 窒素貯蔵圧力 4.5MPaG 時における最大窒素流量

表 2 特許技術

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



図 1 新型装置(LT30N)外観写真

(開発・エンジニアリング本部 プロジェクト推進統括部  
PSAプロジェクト 星野 哲也)

〈問い合わせ先〉  
産業ガス事業本部 ガス事業統括部  
パイピング・PSA 営業部

Tel. 03-5788-8330

## 商品紹介

クライオライブラリー®アドバンスの開発  
Development of Cryolibrary Advance

## 1. はじめに

当社は、液化窒素を利用した凍結保存容器の唯一の国内メーカーとして、各種の極低温装置や全自動型の凍結保存システムにおいて独自の技術を蓄積してきた。

これまでの自動凍結保存システム“クライオライブラリー®”のCAPS-3000やiPS細胞専用のCAPS-i3000に加え、今回バイアルボックスでの収納形態に対応し、試料収納効率や液化窒素蒸発量を大きく改善した“クライオライブラリー®アドバンス”(CLADV)を開発したので紹介する。

## 2. 概要

本システムは、創薬スクリーニング等に向けた試料(バイアル)の大量処理、据付時に分解不要な完全一体型を実現するコンパクト化や運用コスト削減に向けた液化窒素消費量の低減に対応した。バイアルボックスを収納対象として採用することで収納効率を向上させ、そのバイアルボックスをドロワーと呼ばれる専用の収納具に挿入し凍結保存容器内で保存する。容器内で回転するトレイ上に規則正しく配置された全てのドロワーは、回転制御により任意の位置で停止できるので、ドロワーが通過できる必要最小限の開口部を設けるだけで良く、液化窒素蒸発量の低減に寄与している。また、チェーン式の昇降機を用いることで装置高さを抑え、独自の振れ防止機能によりチェーン特有の横振れを抑えた円滑なドロワー昇降が可能となった。



バイアルボックス



専用ドロワー

図1 収納具

## 3. 特長

(1)試料(バイアル)搬送の高速化と確実な試料管理  
・独自の画像処理プログラムによりボックス内の全バイアルの二次元コードを瞬時に一括読取り可能である。

- ・個々のバイアル情報を専用ソフトで管理できる「取り違い防止システム」を構築した。
- ・規格統一されたバイアルボックスを採用し、バイアル単位に加え、ボックス単位での自動入出庫を可能にした。
- (2)試料(バイアル)収納効率の大幅向上
  - ・バイアルボックスの採用によりバイアル収納数は10,000本を超え従来システムの3倍以上に向上させた。
- (3)運用コストの大幅低減
  - ・高性能な保存容器の採用により液化窒素蒸発量を従来システムの半分にした。
  - ・停電などの非常時においても20日間以上、-150℃を保持することができる。
- (4)現地搬入作業の簡素化
  - ・装置全高を2,000mm以下としたことで、設置場所への搬入において分解/組立が不要となった。

## 4. 仕様

表1 装置の主な仕様

外形寸法	W1200mm×D1320mm×H1970mm
保存方式、温度	液化窒素気相保存 -150℃以下
バイアル保存数	16,128本(1cc)、10,368本(2cc)
液化窒素蒸発量	5L/day
停電時の温度保持期間	20日以上



図2 CLADV 外観

(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

## 液併産を可能とした省電力型窒素製造装置

### Energy Saving Nitrogen Generator with Liquid Nitrogen Producing Mode

#### 1. はじめに

省電力型窒素製造装置（二塔式窒素製造装置）に液併産運転モードを付加した窒素製造装置を紹介する。

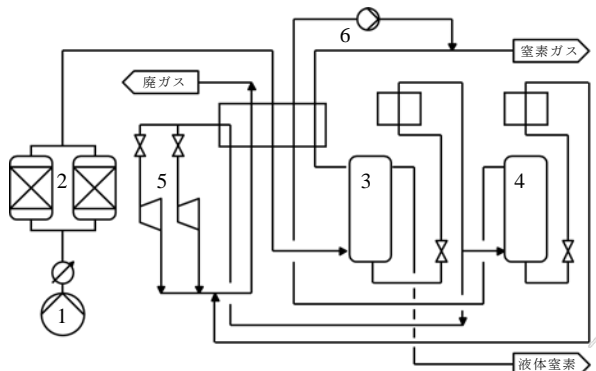
この装置は技報第 22 号で紹介した MG10600D 型の改良型であり、ガス運転モードにおいては MG10600D 型と同等の高い窒素収率（約 60%）、液併産運転モードにおいては原料空気量に対して約 1.0%（80m<sup>3</sup>/h（normal））の液体窒素採取を可能とした。

#### 2. 特徴

##### 2.1 両運転モードで低電力原単位を実現

本装置の特徴は、ガス運転モードを最高効率点とした膨張タービンを 2 台設置することにある。両運転モードで膨張タービンを最高効率の状態では膨張タービンを 1 台、液併産運転モードでは 2 台を使用する。その結果、従来から本商品の特徴である低電力原単位を犠牲にすること無く、新たに液併産運転モードの付加が可能となった。

本装置の概略フローを図 1 に示す。第一精留塔 (3) は空気を原料として製品となる高圧窒素ガスおよび液体窒素を発生し、廃ガスは第二精留塔 (4) または膨張タービン (5) に導入される。本装置は膨張タービンを両運転モードで最高効率の運転を実施し、より多くの廃ガスを第二精留塔 (4) に導入することで高い窒素収率を実現している。



- (1) 空気圧縮機
- (2) MS 吸着器
- (3) 第一精留塔
- (4) 第二精留塔
- (5) 膨張タービン
- (6) 窒素圧縮機

図 1 概略フロー

##### 2.2 省電力型窒素製造装置からの継承

本装置独自の特徴に加えて、従来の省電力型窒素製造装置から以下の特徴も継承している。

- ・幅広い運転範囲  
定格製品量の 40～50% までの減量運転が可能
- ・フロン冷凍機不要のプロセス  
環境対策、省スペース化に貢献
- ・自社製オイルフリー気体軸受け式膨張タービン  
潤滑油不要、消耗部品無し
- ・水素、CO 除去（オプション仕様）

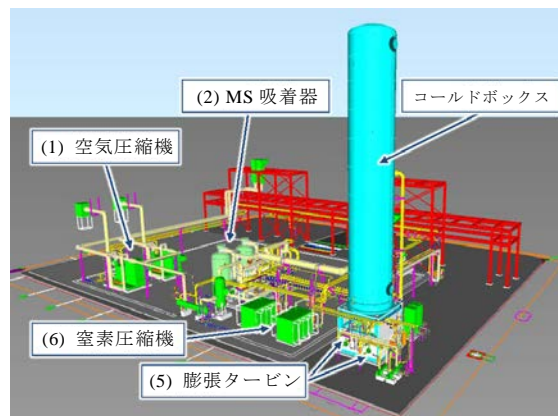


図 2 外観イメージ

#### 3. 仕様

表 1 本装置の基本仕様

モード	ガス運転	液併産運転
窒素ガス量	5000 m <sup>3</sup> /h(normal)	4240 m <sup>3</sup> /h(normal)
液体窒素量	-	80 m <sup>3</sup> /h(normal)
電力原単位*1	0.243kWh/m <sup>3</sup> (normal)	0.281kWh/m <sup>3</sup> (normal)
製品圧力	0.74MPa(gauge)	
製品純度	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O ≤ 1.0 ppm (≤ 0.1ppmO <sub>2</sub> 対応可) H <sub>2</sub> , CO ≤ 0.1 ppm (オプション仕様)	

\*1 電力原単位には冷却水設備を含まない。

(オンサイト・プラント事業本部 PEC エンジニアリング部  
プロセス計画課 伊藤 健志)

〈問い合わせ先〉

オンサイト・プラント事業本部 営業統括部 プラント  
営業部

Tel.044-288-9190

商品紹介

農薬炭酸ガスいちごハダニ殺虫システム「アグリくん®&すくすく®バッグ」

Pesticide system by carbon dioxide for spider mite of strawberry “Agurikun & Sucusuku bag”

1. はじめに

「アグリくん®&すくすく®バッグ」は、炭酸ガスを用いた、いちご苗のハダニ（ナミハダニ）を殺虫するシステムである。いちご栽培時に発生する病害虫の一つであるハダニは、いちごの生育に深刻な被害をもたらすことから、生産農家の悩みの種であった。ハダニの防除は、一般的に化学農薬や天敵を用いるが、薬剤抵抗性が高まったハダニには化学農薬の効果が十分でないことや、大量発生したハダニには天敵だけでは防除が難しいことが問題となり、ハダニを完全に殺虫する新たな防除方法が求められていた。

これらの背景から、弊社は国立大学法人宇都宮大学及び丸三産業株式会社と共同で本システムを開発、2013年から生産農家でモニター試験を実施し、2014年から販売を開始した。

2. 製品概要

「アグリくん®&すくすく®バッグ」は、いちご苗のナミハダニを対象に農薬登録（登録番号 18194 号）を取得した農薬炭酸ガス「アグリくん®」と、ガスバリア素材と特殊ファスナーにより、簡便に炭酸ガス濃度を保持できる「すくすく®バッグ」から構成される。

使用方法は、トレーやコンテナに収納したいちご苗をバッグに入れ、密閉しガスを投入する。バッグ内の炭酸ガス濃度を 60vol%にし、温度 30℃にて 24 時間保持することで、定植前のいちご苗のハダニを完全に殺虫し、本圃に定植後のハダニ発生を防除することができる。また、本システムには、いちご苗に薬害を発生させないための炭酸ガス濃度コントロール機構を備えている（特許取得済）。製品仕様と製品外観を表 1、図 1 に示す。バッグは処理する株数に応じ 3 タイプのラインナップを揃えている。

3. 特徴

(1) ハダニを卵から成虫まで完全殺虫が可能

気体である炭酸ガスは、葉裏までムラなく浸透することから卵から成虫まで全てのステージで殺虫効果を示し、本圃へのハダニの持ち込みを限りなくゼロに

きる。栃木県農政部と共同で実施した実証試験におけるハダニ発生株率を図 2 に示す。炭酸ガスを用いた実証区は、処理後から 3 カ月間ハダニの発生がなく、高い防除効果が示された。

(2) ノンケミカルな殺虫方法を実現

化学農薬と異なり炭酸ガスは毒性や可燃性の心配がなく、残留性もないため、安全な農作物の生産が可能である。いちごの生育に悪影響を与えないノンケミカルな殺虫方法である。

(3) 作業性の低減およびコストの削減

専用バッグは多くの苗を一度にかつ簡便に処理ができるので、農薬散布にかかる労力や農薬コストの削減に繋がる。

表 1 製品仕様

すくすく®バッグ	Type3000	Type5000	Type10000	
内容積 (m <sup>3</sup> )	8	15	28	
処理株数	トレー式	3,360	6,720	13,440
(株/回)	コンテナ式	4,320	8,640	17,280



図 1 製品外観 (Type10000)

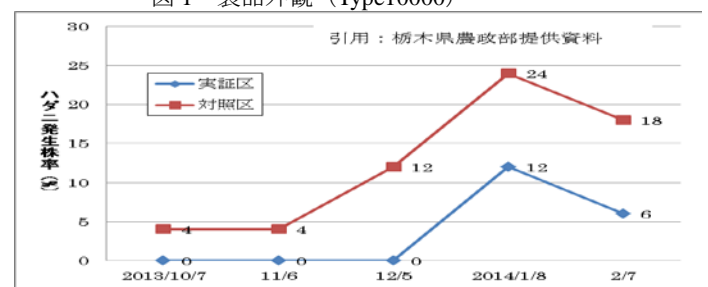


図 2 実証試験におけるハダニ発生株率

(日本液炭株式会社 開発部 二俣 賢)

<問い合わせ先>  
 日本液炭株式会社 市場開発部  
 Tel. 03-6722-2251

## 商品紹介

## 深紫外発光デバイス用 MOCVD 装置 SR4000HT

## MOCVD System “SR4000HT” for UVC Light Emitting Devices

## 1. はじめに

当社では従来から可視LEDや電子デバイス製造用途を目的とした MOCVD 装置 SR4000 の開発および販売を行ってきた。SR4000 はこれまで名古屋工業大学や産業技術総合研究所など、国内外の多くの企業や研究機関に納入しており、高い実績のある装置である。

近年、窒化物アルミニウム (AlN) 膜を用いた深紫外発光デバイスの研究開発、生産が進んでいる。深紫外発光デバイスでは高品質な AlN 膜が必要であり、そのためにはより高温での成膜が要求されている。今回当事業部では、従来 SR4000 の特徴を維持しつつブラッシュアップし、高温成膜を中心とする新たな顧客要求に対応した新商品 SR4000HT を上市したので紹介する。

## 2. 概要

今回改良した SR4000HT は従来装置の特徴である三層流ガスノズル、基板前反応抑制構造、減圧から大気圧までの幅広い成長圧カスイング等を維持している。これに加え炉内設計の改善により、従来電力のまま基板設置面温度を従来の 1100℃ から 1300℃ まで昇温可能な構造を実現させ、耐腐食性も考慮した設計とした。また RoHs 対応にも配慮した設計とし、AlN をはじめ窒化物半導体成膜の市場ニーズに対応する機能へ改良した。SR4000HT は深紫外 LED や LD の研究開発、少量生産用途として注目されている。

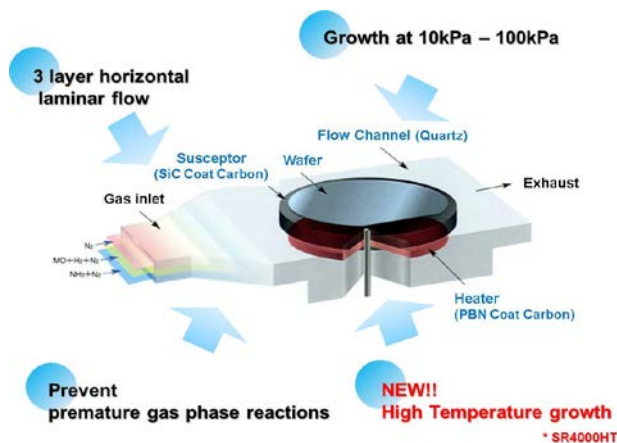


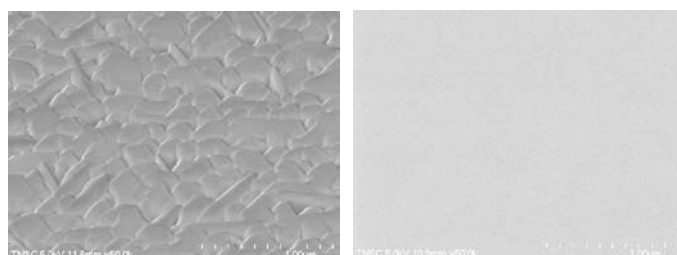
図1 SR4000HT 概要

## 3. 特徴

- (1) 成膜対象：深紫外 LED、GaN 電子デバイス他
- (2) 外周保持自転タイプ (4”×1、2”×3)
- (3) 従来機 SR4000 の基本性能・特長を継続
- (4) AlN 成膜に必要な 1300℃ 昇温機能追加
- (5) 従来比省電力設計
- (6) NRTL 対応設計
- (7) In-Situ モニター等のオプション設定あり

上記に加え、回転機構の安定性や信頼性向上を図るとともに、仕様見直しによりコストダウンも実現している。1300℃ の高温成長により、高品質でより平坦な AlN 膜を容易に成長することができる (図2 参照)。

高品質な AlN 膜を成膜することで、深紫外 LED の発光効率の向上が期待される。



従来温度で成長

高温成長 1300℃

図2 SR4000HT で成膜した AlN 単膜の SEM 像

## 4. 営業展開

本装置は国内外の深紫外 LED 製造顧客を主なターゲットとしている。すでに、米国政府研究機関である Sandia National Laboratory への納入を実現しており、米国をはじめ台湾、韓国などアジア諸国の海外研究機関及び企業から多くの引き合いを受けている。

(グローバル・イノベーション本部 化合物事業部 内藤 一樹)

<問い合わせ先>

グローバル・イノベーション本部 化合物事業部 営業部  
Tel. 03-5788-8460

## 商品紹介

在宅酸素療法用 液体酸素気化式供給装置「ほたる<sup>®</sup>」の開発

## Development of transportable liquid oxygen system “HOTARU” for Home oxygen therapy

## 1. はじめに

在宅酸素療法用 液体酸素気化式供給装置「ほたる<sup>®</sup>」(図1)を開発した。この装置は、患者が外出時等に用いる携帯型の医療機器である。既製の類似品は、使い勝手、安全性の面で問題を抱えており、その点が酸素濃縮装置に市場を凌駕される一因であった。今般開発した「ほたる<sup>®</sup>」は、既製品の抱える問題点を改善し、患者が安心して扱える装置に仕上げた。この装置を拡販することで、既製品の置き換えのみならず、酸素濃縮装置からの乗り換え需要をも導き出し、再び液体酸素気化式供給装置を在宅市場に席卷させることができる。

図1 ほたる<sup>®</sup> 外観

## 2. 概要

液体酸素気化式供給装置は、真空二重容器内に充填された液体酸素を気化させ、流量調整器を介して患者に適正な量の酸素を供給する医療機器である。今般開発した「ほたる<sup>®</sup>」は携帯型であり、既製品の設置型装置から液体酸素を移充填して使用する。

移充填は患者が行うため、極めて簡便、かつ安全に実施できる必要がある。また、携帯型には、小型・軽量でありながら、できるだけ長時間酸素を供給できることが求められる。さらに、液体酸素の残量確認も容易なことが理想である。

「ほたる<sup>®</sup>」は、これらすべての点を満足させることを主眼に置いて開発した装置である。

## 3. 特徴

## (1) 簡便な移充填

移充填は、設置型の酸素出口に携帯型の酸素入口を接続し、携帯型の放出弁を開放することで行う。既製品は、移充填作業中、常に携帯型を設置型に押し当て続けなければならない、患者に大きな負担をきたす。また、既製品の移充填完了は、「放出口から

液体酸素が噴き出し始めること」で判断させるが、液体酸素の噴き出しを患者が目視判断するのは困難である。

「ほたる<sup>®</sup>」は、同時開発品である「着脱装置」を用いることで、レバー操作一つで設置型への接続、脱離が可能である(図2)。また、移充填の完了は、LED



図2 着脱の様子



図3 充填完了ランプ

ランプの点灯により、放出口から液体酸素が大量に噴き出す前に、分かりやすく患者に知らせることができる(図3)。

## (2) バリエーション豊富な流量設定

流量調整には、2013年に上市した「タッチワンシリーズ」を用いる。設定流量によらず、呼吸同調流⇔連続流を切り替えることができる。呼吸同調流を選べば、酸素消費が抑えられ、長時間の酸素供給が可能である。



図4 残量計

## (3) 容易な残量確認

取っ手形状のパネばかり式残量計(図4)を握って装置を浮かせれば、簡単に残量を確認できる。

## 4. 仕様

内容積	0.42 l
設定流量	~ 6l/分 (連続⇔呼吸同調切替可)
自然蒸発量	0.68 kg/day
電源	直流 3V
寸法	W174mm × D97mm × H298mm
質量	1.9 kg (液体酸素を含まず)
適用法規	医薬品医療機器等法, 高圧ガス保安法

(バイオ・メディカル事業部 技術部 技術課 米内 冠)

<問い合わせ先>

バイオ・メディカル事業部ホームケア営業課

TEL. 03-5788-8340



## 最近公開された出願特許

2014年10月1日～2015年9月30日

- 特開2014-184468 アルミニウム材のろう付方法および  
ろう付構造体
- 特開2014-185784 燃焼バーナ、バーナ装置、及び原料粉体加熱  
方法
- 特開2014-185809 サブゼロ処理装置
- 特開2014-189501 凍結保存試料用解凍装置、及び凍結保存試料の  
解凍方法
- 特開2014-188413 光反応容器、光反応容器ユニット、及び酸素  
濃縮装置
- 特開2014-188497 無害化処理装置及び無害化処理方法
- 特開2014-188498 無害化処理装置及び無害化処理方法
- 特開2014-189820 金属微粒子の製造方法、及び金属微粒子
- 特開2014-190285 バイナリー発電装置の運転方法
- 特開2014-190704 燃焼・爆発試験装置
- 特開2014-190871 重酸素水の全有機体炭素の測定方法
- 特開2014-190873 不純物金属のサンプリング方法、及び溶液中  
金属成分の分析方法
- 特開2014-194996 気相成長装置の調整方法
- 特開2014-198323 メタンガスの濃縮方法
- 特開2014-207116 透明導電膜およびその製造方法
- 特開2014-213630 宇宙環境試験装置
- 特開2014-214932 排ガス処理装置
- 特開2014-214933 排ガス処理装置
- 特開2014-215192 計量装置
- 特開2014-222693 気相成長装置および気相成長装置の部材搬送  
方法
- 特開2014-227311 基板の再利用方法及び基板洗浄装置
- 特開2014-231890 低温液化ガス充填装置
- 特開2014-237142 アルミニウム材のろう付け炉及びろう付け方法
- 特開2015-004108 浸炭用雰囲気ガスの生成方法
- 特開2015-004109 浸炭用雰囲気ガス生成装置
- 特開2015-004110 浸炭方法
- 特開2015-004111 浸炭装置
- 特開2015-004384 L N Gモバイルサテライトシステムおよび  
L N Gモバイルサテライトシステムの搬送、  
運用方法
- 特開2015-004416 配管構造
- 特開2015-013772 カーボンナノチューブ分散液作製方法、及び  
カーボンナノチューブ分散液
- 特開2015-013784 セレン化水素混合ガス供給装置
- 特開2015-013829 生体物質の脱水装置及び脱水方法
- 特開2015-014353 漏洩容器運搬装置
- 特開2015-017854 液化ガス燃焼・爆発試験用低温容器及び  
該容器を備えた燃焼・爆発試験装置
- 特開2015-018717 非水電解液二次電池
- 特開2015-018718 非水電解液二次電池
- 特開2015-020107 配向C N T生成用触媒層形成方法
- 特開2015-021175 金属薄膜の製膜方法
- 特開2015-021562 ガス供給システム及びガス供給  
システムの制御方法
- 特開2015-029970 低温反応装置
- 特開2015-030821 複合樹脂粒子及びその製造方法
- 特開2015-032659 気相成長装置のクリーニング方法
- 特開2015-036658 試料ガス中の金属サンプリング方法および  
サンプリング装置
- 特開2015-037134 炭化珪素除去装置、及び炭化珪素除去方法
- 特開2015-038412 燃焼除害装置
- 特開2015-040153 サセプタ、及びサセプタのクリーニング方法
- 特開2015-051893 トリチウム除去装置及びトリチウム除去  
方法
- 特開2015-052420 排気ガス処理システム
- 特開2015-053393 サセプタのクリーニング方法
- 特開2015-055396 凍結方法
- 特開2015-064183 凍結装置
- 特開2015-066586 溶接施工方法及び溶接構造物
- 特開2015-067504 二酸化炭素製造方法、二酸化炭素製造装置、  
及び二酸化炭素製造システム
- 特開2015-068762 タンパク質又はペプチドの解析方法、及び、  
ピリリウム化ペプチド精製濃縮キット
- 特開2015-074576 アンモニア精製装置、及びアンモニア精製  
方法
- 特開2015-074821 気相成長装置の膜厚測定方法
- 特開2015-078147 凍結保存用密閉容器の保持具
- 特開2015-080805 摩擦攪拌接合方法
- 特開2015-080806 摩擦攪拌接合方法
- 特開2015-086413 複合超微粒子の製造方法
- 特開2015-086957 継手及びガス充填装置
- 特開2015-089396 凍結保存装置
- 特開2015-094511 燃焼除害装置
- 特開2015-111073 ガスクロマトグラフ用検出器、ガスクロマト  
グラフ装置及びガス濃度測定方法
- 特開2015-106572 シリコン窒化膜の形成方法及びシリコン  
窒化膜
- 特開2015-114083 空気分離方法及び装置
- 特開2015-117752 低温液化ガス移充填装置
- 特開2015-117916 低温ガス製造装置
- 特開2015-119045 窒化ケイ素含有薄膜の形成方法
- 特開2015-117201 トリイソシアナトシランの精製方法及び  
供給方法
- 特開2015-124919 低温液化ガスの蒸発ガス再液化装置
- 特開2015-124102 ナノカーボン類の酸化処理方法
- 特開2015-129645 酸素濃度測定方法
- 特特開2015-129328 サブゼロ処理方法及び装置
- 特開2015-137196 硫化カルボニル製造設備

## 最近公開された出願特許

2014年10月1日～2015年9月30日

- 特開 2015-137400 磁石粉碎装置
- 特開 2015-137739 摺動部用部材およびその製造方法
- 特開 2015-146369 気相成長装置の反応炉の開蓋方法及び気相成長装置
- 特開 2015-149906 細胞シート及び三次元細胞培養体の凍結保存のための緩慢ガラス化方法
- 特開 2015-158257 ガス充填システム、ガス充填方法、および制御装置
- 特開 2015-155717 産業ガスモバイルサテライトシステムおよび産業ガスモバイルサテライトシステムの搬送、運用方法
- 特開 2015-169220 冷却装置の気密構造
- 特開 2015-159772 ヌクレオシド化合物の製造方法および組成物
- 特開 2015-160832 ヌクレオシド化合物の製造方法
- 特開 2015-169234 燃料ガス充填制御装置、燃料ガス充填方法及びコンピュータプログラム
- 特開 2015-169262 燃料ガス充填システム、制御装置、燃料ガス充填方法、制御方法及びコンピュータプログラム
- 特開 2015-169424 空気液化分離装置及び方法
- 特開 2015-167981 亜鉛めっき鋼板の溶接方法

計88件

大陽日酸技報 No.34, 2015

2015年11月30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