

大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SANSO Technical Report

No.36(2017)



最新型レーザー切断機
「FMR II」

大型充填塔
液分配試験装置



大陽日酸技報 No. 36(2017)

2017年12月発行

<目次>

■技術報告

自励振動現象を利用した放射伝熱型酸素富化バーナの開発 p1
重水素化りん光プローブの開発 p8

■技術紹介

金属有機構造体を利用した微量水分計の開発 p12
ジクロロシランおよびヘキサクロロジシランを用いた p15
原子層蓄積法による成膜反応メカニズムの研究
PSA式ガス発生装置スケールアップ時の性能予測手法 p18
充填蒸留塔内における液流量分布測定技術 p21

■商品紹介

最新型レーザー切断機「FMR II」 p23
高温超電導電力機器冷却用 10kW級冷凍機 p24
プラズマ処理装置向けヘリウムガス精製装置 p25
液体窒素凍結保存システム 集中監視ソフト p26
~Part11対応モデル~
レーザー加工用窒素ガス供給システム p28

■特許紹介

最近公開された出願特許 p29

技術報告

自励振動現象を利用した放射伝熱型酸素富化バーナの開発

Development of the Oxygen-enriched Radiative Heat Transfer-Type
Combustion Burner using Self-induced Oscillation

山口 雅志* 斉藤 岳志* 山本 康之* 萩原 義之**
YAMAGUCHI Masashi SAITO Takeshi YAMAMOTO Yasuyuki HAGIHARA Yoshiyuki

自励振動現象を利用した、放射伝熱特性に優れた酸素富化バーナを開発した。振動周期を伸ばすことにより放射伝熱に適した火炎性状となることを明らかにし、バーナ構造の適正化により振動周期 1.0 s 以上における安定振動を達成した。さらに多段燃焼技術を組み合わせることで従来の酸素富化バーナと比較し 9.1 % の伝熱効率向上を達成し、同時に NOx 排出濃度を 55 ppm まで抑制できることを確認した。

We have developed the novel oxygen-enriched burner using self-induced oscillating phenomenon of jet flow which have excellent radiation heat transfer characteristics. We revealed the flame property suitable for radiation heat transfer is obtained by extending the oscillation cycle. Optimizing burner structure, we get stable oscillating flame on 1 second-oscillation cycle. In addition, combining multi-staged combustion technology, the burner can improve heat transfer efficiency by 9.1 % compared with conventional oxygen-enriched burner. We confirmed that the burner has low NOx emission level below 55 ppm.

1. はじめに

昨今工業炉業界では電力需給問題等を受け、一層の省エネルギー化が推進されている。酸素富化燃焼は少量の酸素を富化する事で火炎を高温化する事ができ、被加熱物に対して優れた伝熱特性を有するため、省エネルギー技術としてこれまで銅やアルミ等の非鉄金属の溶解、廃棄物焼却、セメント用キルン等で利用されている。近年は鉄鋼分野でも取鍋予熱やタンディッシュ予熱におけるエネルギー削減技術として積極的に提案されている。

当社ではタンディッシュ予熱用バーナとして、近年自励振動を利用した広範囲の加熱面を均一に直接加熱できる対流伝熱型の酸素富化バーナ「Innova-Jet® Swing」を開発した¹⁾。当該バーナは、流体のコアンダ効果をノズル構造で制御することにより、機械的駆動部なしに火炎の噴出方向を周期的に振動することを可能としたバーナである。火炎の加熱する領域が広くかつ振動による攪拌効果により、従来の直進火炎のバーナに比較して広範囲を均一加熱できる特徴を有する。

他の分野においても、広範囲の均一加熱を必要とす

るプロセスは多数存在し、例えば、加熱炉では火炎からの放射伝熱によりピレットなどの半製品を均一加熱している。加熱炉では、対流伝熱ではなく放射伝熱による加熱が必要となるため、既に開発した自励振動を利用した酸素富化バーナをそのまま適用することは難しく、放射伝熱によって広範囲を均一加熱できる火炎性状としなければならない。自励振動現象を利用した放射伝熱型酸素富化バーナを開発することで、従来の酸素富化バーナに比較して、より効果的に炉内を加熱可能とすることが期待できる。

放射伝熱による伝熱量を増加させるためには、一般的に火炎長を長くすることが有効である。過去に開発したタンディッシュ向けの対流伝熱型バーナでは、燃料と酸化剤との混合を促進し対流伝熱効率を高めるために火炎の振動を速めているが、振動が速くなるに伴い火炎長が短くなる傾向にあった。振動周期を長くすることにより火炎長の伸長が期待できるものの、振動周期と火炎長の関係性についてはこれまで定量的に評価した結果はない。また、加熱炉では NOx の排出量削減が強く求められるが、当該バーナにおいては振動現象と NOx 排出量の関係について議論されてこなかった。

* 開発本部 山梨研究所 燃焼技術部 技術課

** 開発本部 山梨研究所 燃焼技術部

そこで、まず振動周期を変化させた際の火炎特性について評価を行い、構造および燃焼条件の最適化により伝熱効率の向上と低 NOx 化を図った。本報告では、当社が実施した内容に関して、その詳細を報告する。

2. 試験装置

2.1 バーナ構造

自励振動機構の模式図を Fig.1 に示す。本試験で用いたバーナでは、燃料ガスを自励振動により振動させる構造とした。ノズルは幅 D の燃料ノズルおよびテーパ角 α を有するスロート、連結部の空間であるコントロールポートで構成され、コントロールポートの両端を内径 D_{CT} 、長さ l_{CT} の同一の連結管を用いて繋ぐことにより自励振動現象を発現させることができる。振動のメカニズムやノズル形状、連結管の影響については従来より研究されてきており^{2)・4)}、当社においても対流伝熱型の酸素富化バーナの開発時に検討がなされ、安定した振動および火炎が得られるよう各箇所の寸法が最適化されている³⁾。バーナ外観の正面図を Fig.2 に示す。振動方向に合わせて、形状を変えた酸化剤用のノズルをスロートの上下および左右に配置した。燃料と酸化剤の混合効率を高めるとともに、火炎がリフトすることを抑制する構造となっている。

本バーナによる火炎の写真を Fig.3 に示す。火炎の向きを周期的に変化させることにより火炎が形成される領域が広がり、従来型のバーナでは困難であった幅広い加熱面積を達成できるとともに、振動に伴うガス攪拌効果による均一加熱が可能となっている。火炎の振動に機械的な駆動部は必要無く、シンプルなバーナ構造であることからメンテナンス性に優れた特長も有している。

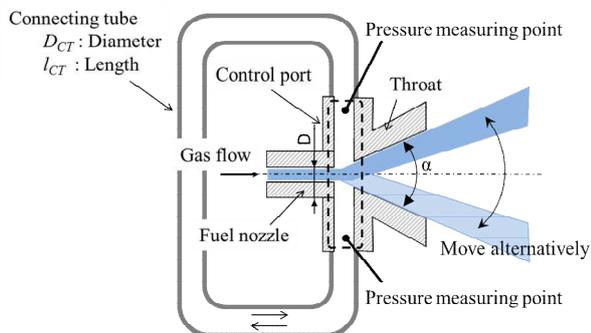


Fig.1 Schematic drawing of nozzle structure for self-induced oscillation

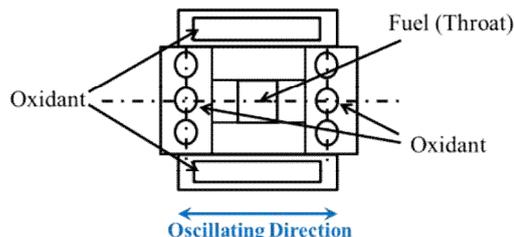


Fig.2 Front view of self-induced oscillation burner

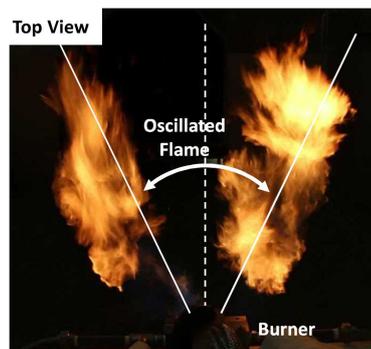


Fig.3 Shape of oscillated flame

2.2 試験設備

振動周期の測定には、Fig.1 に示す点において連結管両端の圧力を監視する手法を用いた。コントロールポートの両端にそれぞれ圧力センサを接続し、圧力変動の波形から自励振動の周期を導出する。また振動周期の影響を評価する際には、連結管に三方電磁弁を設け、タイマーを用いて流れの向きを周期的に切り替えた。疑似的な自励振動現象を強制的に作り出し、振動周期を制御することが可能となる。

伝熱量の測定、および NOx の測定では炉内でバーナの燃焼試験を実施する必要がある。本試験で用いた炉を Fig.4 に示す。伝熱量の測定試験では、加熱炉における被加熱物を想定し、炉の下部に伝熱管を 12 本配置した。伝熱管の内部を水が流通し、炉への出入り時の温度差により伝熱管への伝熱量 Q [W] を以下の式で導出した。

$$Q = C \sum (m \cdot \Delta T) \quad (1)$$

ここで C [J/(kg·K)] は水の比熱、 m [kg/s] は水の質量流量、 ΔT [K] は水の炉への流入出時の温度差である。バーナの燃焼量 Q_c [W] を用いて、

$$\eta = Q/Q_c \times 100 \quad (2)$$

で得られた η [%] を伝熱効率と定義する。また炉より排气されたガスをサンプリングし、NOx 排出濃度の測定を実施した。

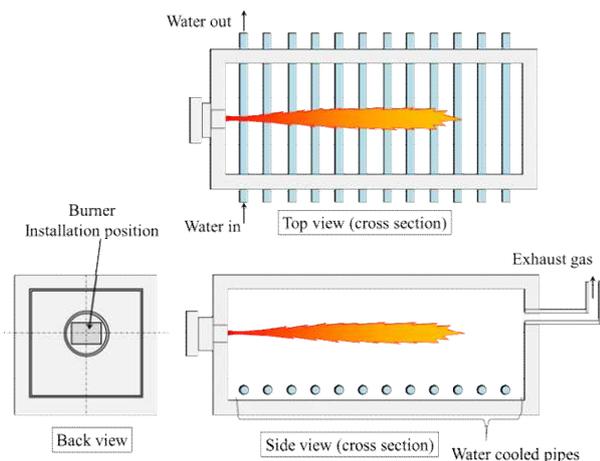


Fig.4 Schematic drawing of experimental furnace

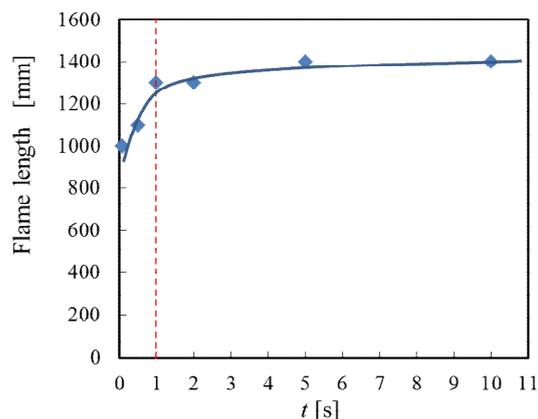


Fig.5 Relationship between oscillating cycle and flame length

3. 振動周期が与える影響

3.1 振動周期が火炎特性に与える影響

まずはじめに、振動周期と火炎長、NOx 排出濃度の関係性を調べた。試験条件を Table 1 に示す。本試験では連結管による自励振動現象は利用せず、強制的に振動周期 t [s] を制御する手法を用いた。Fig.5 に試験により得られた t と火炎長の関係を示す。 t を長くすることにより火炎長を伸ばすことが可能であることが確認でき、 t が 1.0 s 以上において火炎長は一定と判断できる結果を得た。このとき火炎長は振動の無い定常火炎と同等となっている。また、 t が炉内での NOx 排出濃度に与える影響について、得られた結果を Fig.6 に示す。ここでは最も周期の短い $t=0.07$ [s]の結果を基準とした。 t が長くなると NOx 濃度が減少し、火炎長の結果と同様に 1.0 s 以上で一定となる傾向となった。これらの結果より、自励振動現象を利用した放射型バーナでは 1.0 s 以上の振動周期が必要となることが分かった。

Table 1 Experimental conditions

Connecting tube	Forced oscillation
Fuel	LPG
Fuel flow rate	8 Nm ³ /h
Oxygen ratio	1.05
Oxygen conc. in oxidant	40 vol%

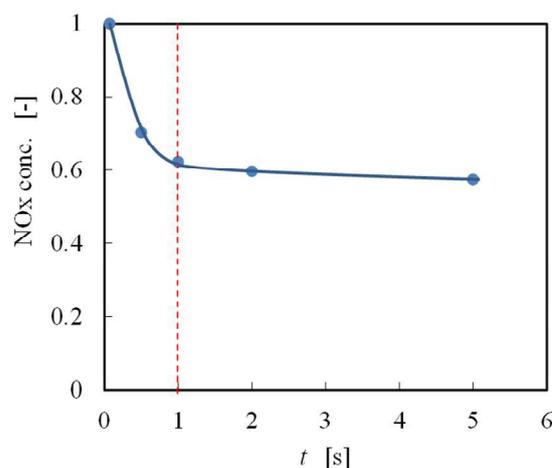


Fig.6 Relationship between oscillating cycle and NOx concentration

4. 振動の長周期化

4.1 連結管構造の影響の調査

過去の開発において、振動を安定化するためのノズル構造の最適化を完了したが、振動周期に関しては前項で述べた振動周期 1.0 s に対して不十分な状況である。高曾ら⁴⁾の研究によると、自励振動の周期を長くするためには、連結管を長くすることが有効であることが分かっている。そこで次に径の異なる 3 種類の連結管を用いて、連結管長さを徐々に長くしながら振動の周期を測定する試験を実施した。連結管が一定の長さ以上となると自励振動が不安定となるため、その際はそれ以上長い条件の試験は省略するものとした。

Table 2 に試験の条件を示す。使用した連結管の

内径は 0.93D, 1.43D, 1.60D の 3 種とした。バーナの燃料種は LPG とし, 流量は 8 Nm³/h とした。酸化剤は酸素濃度 40 vol% の酸素富化空気とし, 酸素比が 1.05 となる流量を供給する。これらガス条件を固定し, 連結管長さを変化させた際の振動周期について測定を行った。

Fig.7 に連結管長さが振動周期に与える影響を示す。ここで横軸は連結管長さ l_{CT} を連結管内径 D_{CT} で除したものをを用いた。連結管が長いほど振動周期が長くなるのが分かる。連結管の内径が異なる条件それぞれにおいて, 同様の傾向を示している。Fig.8 に連結管内径と振動周期の関係を示す。連結管の内径が小さいほど振動周期が長くなる傾向が得られた。Fig.7 および Fig.8 に示したプロットは全て安定した自励振動状態を得られた条件であり, 連結管の内径が小さいほど, 安定な自励振動を得られる連結管長さの範囲が狭くなる結果となっている。

本試験においては, 目標である振動周期の 1.0 s 以上を達成し, 最大 1.6 s の周期で安定した振動状態を維持しながら十分に長い火炎を得る事が出来た。

Diameter of connecting tube D_{CT}	0.93D, 1.43D, 1.60D
Fuel	LPG
Fuel flow rate	8 Nm ³ /h
Oxygen ratio	1.05
Oxygen conc. in oxidant	40 vol%

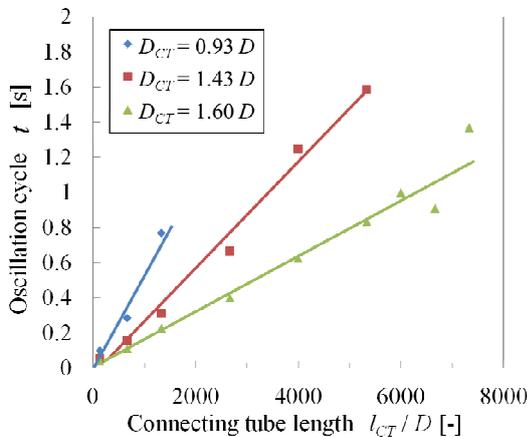


Fig.7 Relationship between connecting tube length and oscillation cycle

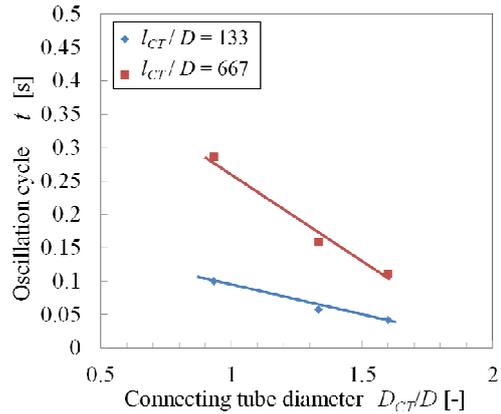


Fig.8 Relationship between connecting tube diameter and oscillation cycle

4.2 無次元数による評価

自励振動現象における連結管に関する評価手法として, 高曾らは等価管路長 l_e [m] の利用を提案している。等価管路長とは, 管路全体をある基準断面積 A_0 [m²] に置き換えたときに相当する管路長のことであり, 式(3)で与えられる。

$$l_e = \int_1^2 \left(\frac{A_0}{A} \right) ds. \quad (3)$$

ここで A [m²] は連結管の断面積であり, 微小区間 ds を連結管の端部 1 から反対側の端部 2 まで積分することで等価管路長を得る。本試験において連結管の内径は位置によらず一定としているため, バーナ本体部の流路を無視できるものとするとき式(3)は簡略化され,

$$l_e = \frac{A_0}{A} \cdot l \quad (4)$$

となる。ここで l [m] は連結管の長さを示す。本報告では, 更に等価管路長 l_e を燃料吹出口の幅 D [m] により無次元化した値を無次元等価管路長 l_{en} として以下の式で与えるものとした。

$$l_{en} = \frac{l_e}{D} \quad (5)$$

また振動周波数あるいは振動周期の評価においては, 以下の式で与えられるストローハル数が有用であることが知られている。

$$St = \frac{D}{lU} \quad (6)$$

このとき, U [m/s] は燃料吹出口における燃料ガス速度である。Fig.7 の結果を式(5)および式(6)により整理し, その関係性を示したものが Fig.9 である。無次元等価管路長の増加に従いストローハル数の逆数が線形に上昇し, かつ連結管内径が異

なる条件でも同じ傾向が示された。バーナ設計では必要な燃焼量によりバーナの大きさが変わるため、異なる形状寸法においても同じ指標で整理可能である本手法は非常に有用である。

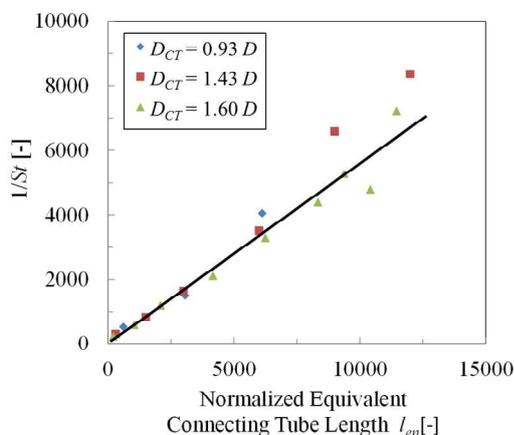


Fig.9 Evaluation by normalized parameter

5. 燃焼状態の最適化

5.1 酸化剤吹き出しの最適化の検討

前節において、連結管長さを長くすることにより目標とする振動周期 1.0 s を達成できたが、実用としては酸化剤の供給手法を最適化することによる伝熱効率の向上および NOx 排出濃度の低減が必要である。

酸素燃焼あるいは酸素富化燃焼を実際に使用する場合の燃焼方式として、多段燃焼技術がある。例えば、多段燃焼の一つであるアンダーショットと呼ばれる手法では、バーナの下側に酸化剤ノズルを配置して火炎の下側に酸化剤を添加することにより火炎の下側の温度を高くすることで、下部にある被加熱物への伝熱量を増加させることができる。また NOx の抑制技術としても多段燃焼が広く採用されている。酸化剤を燃料吹出口と離れた位置より供給することにより、炉内雰囲気をも多く巻き込みつつ燃料を段階的に燃焼することができ、NOx 生成の抑制が可能となる。

そこで、バーナに付随する酸化剤ノズルを一次酸化剤ノズルとし、一次酸化剤に加えて二次酸化剤ノズル、三次酸化剤ノズルを設置し、多段燃焼の効果の確認および最適化を実施した。Fig.10 に本試験で用いた各ノズル位置を示す。二次酸化剤ノズルはバーナ直下に設置し、バーナの開き角 $\alpha=30^\circ$ に合わせ酸化剤が開き角 30° で水平方向に噴出する構造とした。三次酸化剤ノズルはさらに下側に配置した。Table 3 に試験を実施したガス条件を示す。条件 1 は比較用として、定常な直進

火炎を形成する従来型酸素富化バーナによる試験を実施したものである。条件 2, 3 では二次酸化剤の流量を変化して伝熱効率への影響を確認した。条件 4, 5, 6 では二次酸化剤に加え、更に三次酸化剤を組み合わせることで燃焼状態の最適化を図った。このとき一次酸化剤は保炎のために必要な流量のみとし、二次酸化剤、三次酸化剤でそれぞれ全酸化剤流量の 57 vol%, 38 vol% の酸素流量を供給する。流量を固定とし、ノズル径を変更することにより吹出し流速を変化させた。条件 4 における流速を基準として 3.7 倍まで速度を上げ、その影響を確認した。全ての条件において、酸素流量の合計値は固定であり、各ノズル間の流量比および酸化剤中の酸素濃度を操作している。

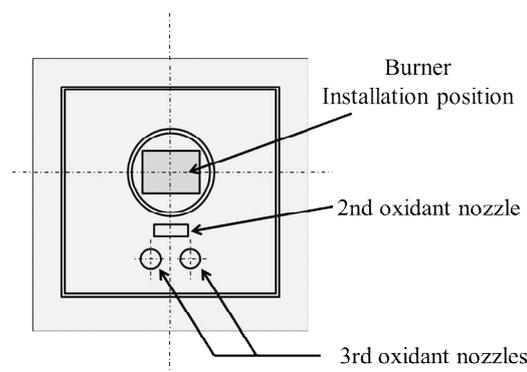


Fig.10 Nozzle position (back view of furnace)

Table 3 Experimental condition

Case No.	1*1	2	3	4	5	6
Fuel (LPG)						
Fuel flow rate [Nm ³ /h]	13	13	13	13	13	13
1st oxidant						
O ₂ flow ratio*2 [vol%]	100	30	10	5	5	5
O ₂ conc. [vol%]	40	40	40	40	40	40
2nd oxidant						
O ₂ flow ratio [vol%]	-	70	90	57	57	57
O ₂ conc. [vol%]	-	40	40	60	60	60
3rd oxidant						
O ₂ flow ratio [vol%]	-	-	-	38	38	38
O ₂ conc. [vol%]	-	-	-	30	30	30
Velocity*3 [-]	-	-	-	1.0	2.0	3.7

*1 In case 1, conventional burner which forms steady straight flame is used.

*2 O₂ flow ratio of each nozzles when the total O₂ flow rate is 100.

*3 Velocity ratio of 3rd oxidant in each cases when the velocity in case 4 is 1.0.

5.2 多段燃焼の効果の検証

Table 4 に二次酸化剤が伝熱効率に与える影響を示す。二次酸化剤を用いることにより従来バーナに比較して伝熱量が増加し、二次酸化剤の流量を 70 vol%から 90 vol%に上げることでさらに伝熱量が増加する結果となった。ノズル下部より酸化剤を吹き込むことによりアンダーショットの効果が得られ、火炎の下側が高温となり、高温部と伝熱管との距離が縮まることで放射伝熱量が大きくなったと考えられる。Fig.11 にバーナの軸方向の伝熱量分布を示す。二次酸化剤を利用することにより、炉内の特にバーナに近い領域で従来ノズルより伝熱量が増加していることが分かる。また条件 3 では条件 2 に比較してバーナ付近では伝熱量が落ちるが、バーナから遠い位置において伝熱量が上回り総量としては条件 3 の方が伝熱量が大きい結果となった。二次酸化剤の流量が大きいほど、つまり流速が大きいほど火炎下側における高温部の領域が伸び、伝熱量が増加しているものと考えられる。本結果より、多段燃焼技術が伝熱効率の向上に有効であることが確認された。

Table 4 Effect of 2nd oxidant (heat transfer efficiency)

Case No	2nd oxidant flow ratio [vol%]	Heat transfer efficiency η [%]
1	0	46.0
2	70	48.5
3	90	48.7

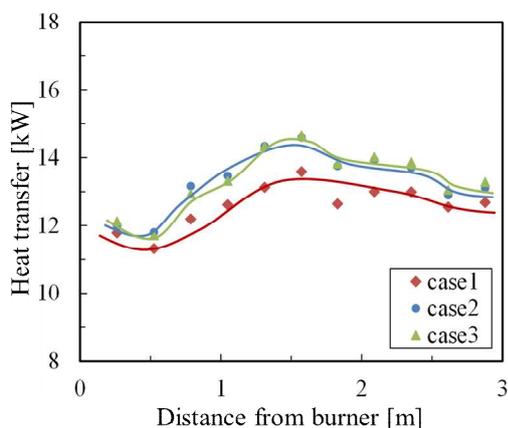


Fig.11 Effect of 2nd oxidant (heat transfer distributions)

5.2 多段燃焼による燃焼状態の最適化

二次酸化剤に加え、三次酸化剤を用いた結果を Table5 に示す。三次酸化剤を組み合わせることでさら

に伝熱効率が向上することが確認でき、最も酸化剤速度の大きい条件 6 において伝熱効率 η は 50.2 %で最大となった。これは従来バーナに比較して 9.1 %の伝熱効率の向上となる。二次酸化剤の更に下側より酸化剤を供給することにより、アンダーショットの効果を強化し、より伝熱管に近い位置において火炎の高温領域を形成したことが要因と考えられる。

伝熱効率の最大値を得た条件 6 と従来バーナの結果である条件 1 の伝熱量分布を比較比較した結果を Fig.12 に示す。従来バーナに比較し、炉内全体で伝熱量を改善できていることが分かる。

また、多段燃焼技術を用いたことによる NOx 削減効果について、評価結果を Table 6 に示す。酸素濃度 11 vol%換算値において 54.5 から 61.7 ppm の低 NOx が実現できており、期待された多段燃焼技術の効果が確認できた。三次酸化剤の流速を上げると NOx 濃度が微増する傾向があるが、最も高速であり、伝熱効率が最大となった条件 6 においても NOx 排出濃度は 61.4 ppm に留まり、実用上問題の無い十分低い結果が得られた。

Table 5 Effect of multi-staged oxidant (heat transfer efficiency)

Case No	2nd oxidant flow ratio [vol%]	3rd oxidant velocity [-]	Heat transfer efficiency η [%]
1	-	-	46.0
4	57	1.0	49.1
5	57	2.0	49.5
6	57	3.7	50.2

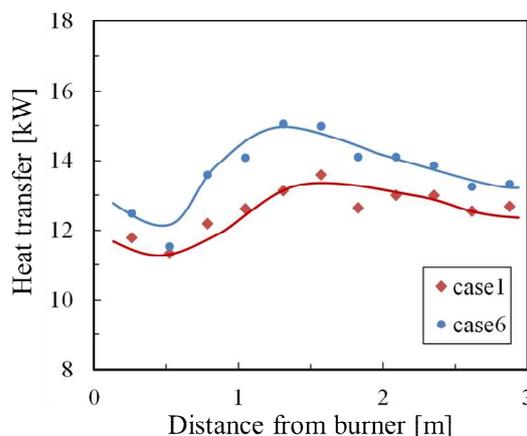


Fig.12 Effect of multi-staged oxidant (heat transfer distributions)

Table 6 NOx concentration

Case No.	NOx [ppm, 11 %O ₂]
4	54.5
5	61.7
6	61.4

6. まとめ

自励振動現象を利用した放射型酸素富化バーナの開発を実施し、以下の結果を得た。

振動周期を 1.0 s 以上にすることで、定常火炎と同等の火炎長を得ることが分かった。また連結管の長さ及び径を適切に選択することで、1.0 s 以上の振動周期を得ることができた。このとき、無次元等価管路長およびストローハル数を用いて評価することで、簡易に連結管構造を含むバーナの設計が可能である。更に多段燃焼技術を利用することで伝熱効率の向上を実現した。酸化剤条件の最適化により、従来のバーナに比較して伝熱効率は 9.1 % 向上し、またこのとき NOx 排出量は 61.4 ppm と十分に低い値となった。

本研究成果をもって従来バーナに比較し、低 NOx を維持したまま伝熱効率を向上させる放射型酸素富化バーナの開発を完了した。加熱炉等への適用において十分なメリットを生むものと考えられ、今後の実用、展開が期待される。

参考文献

- 1) 齊藤岳志, 清野尚樹, 山本康之, 萩原義之. 自励振動を利用した対流伝熱型酸素富化バーナの開発. 大陽日酸技報, 2016, 35.
- 2) Viets, H., AIAA., 13-10, 1975, 1375.
- 3) Raman, G, Rice, E. J., Cornelius, D.M., Trans. ASME, J. Fluids Eng., 116, 1994, 508.
- 4) 高曾, 阿部, 河口. フリップフロップノズル噴流の自励振動の解明 (振動に及ぼす連結ダクト長さの影響). 日本機械学会講演論文集, No. 038-1, 2003, pp69-70.

技術報告

重水素化りん光プローブの開発

Development of Deuterated Phosphorescence Probe

杉山陽子*

SUGIYAMA Yoko

イリジウム錯体を用いた光イメージングは、低酸素環境でりん光を示す特性を利用し、生体中で他の細胞よりも低酸素環境であるがんを選択的に検出することのできる新しい技術である。用いる錯体をりん光プローブと呼ぶ。配位子の構造を変えるとイリジウム錯体は、生体透過性のよい近赤外領域にりん光を示すことができる。

以前より有機 EL の発光材料開発の分野でイリジウム錯体の重水素化（水素を重水素に置き換えること）によるりん光量子収率(Φ_p)の向上やりん光寿命(τ_p)の長寿命化は報告されてきた^{1), 2)}。本報ではりん光プローブの性能を向上させることを目的としてイリジウム錯体中の重水素化に着目した。

今回赤色発光を呈する $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}$; $(\text{Bis}[2-(2'\text{-benzothienyl})\text{-pyridinato-}N, C3'](\text{acetylacetonato})\text{iridium})$ をターゲット化合物とし、重水素化イリジウム錯体の合成法開発と基礎的な発光特性評価を実施した。重水素化部位の違いによる発光特性への影響を検証するため、重水素化パターンを変えた錯体 3 種を合成し比較検証を行った結果、重水素化錯体の発光性能の向上だけでなく、重水素化部位の違いにより発光性能に差異が生じることが明らかとなった。

We have been studying a novel optical imaging technique using iridium complex as phosphorescent probe. Phosphorescence is quenched by oxygen then hypoxia region such as cancers exhibit phosphorescent. With specific structure of the ligand, the iridium complex can show phosphorescence in the near-infrared region. However molecular design to improve emitting performance is difficult without keeping basic structure of the ligand.

In the field of OLED, increase of luminous efficiency by substituting hydrogen in ligand to deuterium are reported^{1), 2)}. We examined the improvement of emission performance by deuteration on an iridium complex.

In this study, we focused $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}$; $(\text{Bis}[2-(2'\text{-benzothienyl})\text{-pyridinato-}N, C3'](\text{acetylacetonato})\text{iridium})$. We prepared three patterns of deuterated complexes and compared to non-deuterated complexes.

1. はじめに

分子イメージング技術は、生体内の種々の生理現象や病態細胞を可視化する技術である。中でも光によるイメージングは、発光分子を用いて生体外から光を照射し、分子から得られる発光をもとに様々な情報を可視化する³⁾。MRI などと比べると比較的感度がよく装置が簡便であり、生きた細胞や組織の様子を非侵襲的にリアルタイムに観測できるという特徴を有する^{3), 4)}。

本報告では、酸素により消光するりん光を用いて、がん細胞や組織をイメージングするりん光プローブの

重水素化の開発について報告する。

がん組織は正常組織に比べ低酸素環境であることが知られている。飛田ら⁴⁾は、低酸素環境で強く発光する金属錯体であるイリジウム錯体を細胞や生体内に投与し、その発光を利用してがんを検出するイメージング法を考案し、イリジウム錯体をりん光プローブとした応用研究を進めている。

発光には、励起一重項状態からの放射遷移によって起こる蛍光と、励起三重項状態からの放射遷移によって起こるりん光がある。りん光は蛍光に比べ、励起状態の寿命が長いので、励起寿命の間に周囲の酸素と衝

* 開発本部 つくば研究所 化学合成技術部 合成技術課

突し消光が起こる。つまり、酸素が存在すると発光が弱くなる。この現象を利用し、低酸素領域であるがん細胞や組織をりん光により選択的に光イメージングすることが可能となる。

本研究では、りん光プローブの性能を向上させるためにイリジウム錯体の重水素化に着目した。水素原子を置換した重水素は水素の2倍の質量数を有するため種々の物性に変化をもたらすことが知られており、有機EL発光材料の開発分野ではイリジウム錯体の重水素化によるりん光量子収率(Φ_p)の向上やりん光寿命(τ_p)の長寿命化等の発光性能の向上はすでに報告されている¹²⁾。りん光プローブも重水素化を行うことで Φ_p や τ_p の向上が期待でき、高感度の光イメージングや添加する試薬量の低減につながると考えた。

2. 実験

2.1 ターゲット化合物

ターゲットのイリジウム錯体の構造式を Fig.1 に示す。生体透過性の比較的良好な赤色発光を示す Ir(btp)₂acac; Bis[2-(2'-benzothiophenyl)pyridinato-N,C3'] (acetylacetonato)iridium で、その発光特性をつかさどる部位は Fig.1 中 [] 内に示す btp; (2-(2-Pyridyl)benzo[b]thiophene)配位子である。acac (acetylacetonate)配位子は補助配位子で発光特性にほとんど影響しない。群馬大学で基礎評価が十分に行われ、また発光特性に影響を与えない acac 配位子を変化させることで生体親和性をコントロールできる応用性が高い化合物であり、りん光量子収率やりん光寿命が比較的小さいため、重水素化により発光性能が向上する見込みが高いことから今回のターゲットとした。

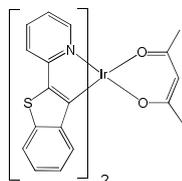
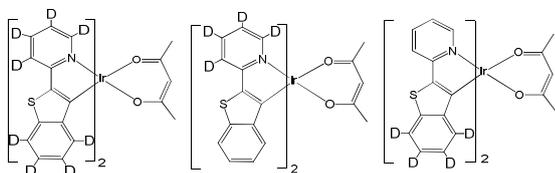


Fig.1 Chemical structure of Ir(btp)₂acac.

重水素化合物の構造式を Fig.2 に示す。重水素化部位の違いによる発光特性への影響を検証をするため、重水素化パターンを変えた3種類の配位子(btp-d₈, btp-d₄py, btp-d₃bt)を合成した。

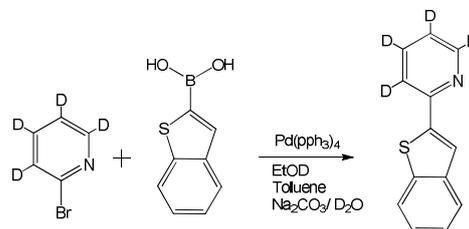


Ir(btp-d₈)₂acac Ir(btp-d₄py)₂acac Ir(btp-d₃bt)₂acac
Fig.2 Chemical structures of Ir(btp-d_x)₂acac (x=8, 4py, 4bt).

2.2 重水素化物の合成

Ir(btp-d₄py)₂acac は配位子である btp-d₄py を合成した後、錯体化した。それぞれ Scheme 1, Scheme 2 に示す。

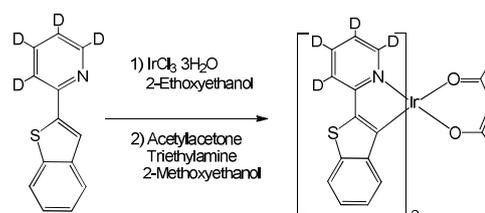
【btp-d₄py の合成】



Scheme 1 Synthesis of btp-d₄py.

2-Bromopyridine-d₄ と Benzo[b]thiophene-2-boronic acid に、Ethanol-OD, Toluene, Tetrakis(triphenyl phosphine) palladium(0), Sodium carbonate を重水に溶解した水溶液を加え攪拌した。Ar 雰囲気下で一晩加熱還流した。室温に冷却後、重水を加えた。Chloroform を入れ混合液を洗浄し濃縮乾固した。シリカカラムクロマトグラフィー[展開溶媒; Chloroform (100)]で精製し白色粉末を得た。(反応収率 94.1%, 重水素化率 >99 atom%D) ¹H-NMR (400 MHz δCDCl₃)による同定結果: 8.64, 7.88-7.79(m), 7.73, 7.38-7.32(m), 7.20

【Ir(btp-d₄py)₂acac の合成】



Scheme 2 Synthesis of Ir(btp-d₄py)₂acac.

btp-d₄py と Iridium(III) chloride trihydrate を 2-Ethoxyethanol 水溶液に懸濁させ、一晩還流を行った。室温に冷却後、溶媒を留去し Chloroform と Hexane を加え固体を析出させた。固体をろ過し、塩素架橋二核錯体を得た。Acetylacetonate, Triethylamine, 2-Methoxyethanol に溶解させ N₂ 雰囲気下で 2 時間還流した。室温に冷却後、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー[展開溶媒; Chloroform (100)]で精製した後、リサイクル分取 HPLC にて精製を行った。

(反応収率 23.1 %, 重水素化率>99 atom%D)
¹H-NMR (400 MHz δCDCl₃)による同定結果：
 8.45, 7.86–7.80(m), 7.67–7.65(m), 7.10–7.06(m),
 6.84–6.80(m), 6.18–6.16(m), 5.35, 5.30, 1.81

Ir(btp-*d*₈)₂acac は、2-Bromopyridine-*d*₄ と Benzo[b]thiophene-2-boronic acid-*d*₅ を用いて同様に合成した。

Ir(btp-*d*₄bt)₂acac は、2-Bromopyridine と Benzo[b]thiophene-2-boronic acid-*d*₅ を用いて同様に合成した。

核磁気共鳴 (NMR) 分析にて構造の確認と重水素化率の算出を実施した。すべての錯体で>97.0 atom%D の重水素化率で合成できたことを確認した。

3. 結果および考察

3.1 発光特性評価

Ir(btp)₂acac, Ir(btp-*d*₈)₂acac, Ir(btp-*d*₄py)₂acac, Ir(btp-*d*₄bt)₂acac の基本的な発光特性として、THF(tetrahydrofuran)中、脱気下での吸収スペクトル, りん光スペクトル, りん光量子収率(Φ_p), りん光寿命(τ_p)の測定をした。

Fig.3 に Ir(btp)₂acac, Ir(btp-*d*₄py)₂acac の吸収スペクトル, りん光スペクトルを示す。吸収スペクトルでは 486 nm, りん光スペクトルでは 616 nm にそれぞれ極大波長を示した。いずれの重水素化パターンでも同様のスペクトル形状を示すことが分かった。

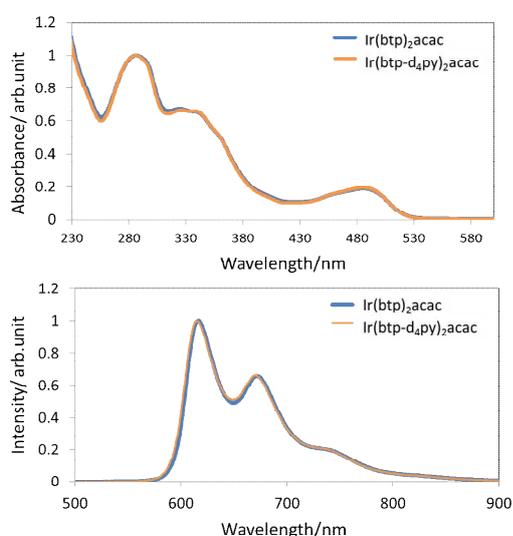


Fig.3 Absorption and phosphorescence spectra of Ir(btp-*dx*)₂acac (*x*=0, 4py).

Φ_pおよびτ_pをそれぞれ絶対発光量子収率測定およびりん光減衰曲線から決定した。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Photophysical parameters of Ir(btp-*dx*)₂acac in THF at room temperature under degassed condition (*x*=0, 8, 4py, 4bt).

Compound	λ _{max(abs.)} /nm	λ _{max(phos.)} /nm	Φ _p	τ _p /μs	Increase rate of Φ _p /%	Increase rate of τ _p /%
Ir(btp) ₂ acac	486	616	0.32	5.71	-	-
Ir(btp- <i>d</i> ₈) ₂ acac	486	616	0.47	8.21	47	44
Ir(btp- <i>d</i> ₄ py) ₂ acac	486	616	0.43	7.48	34	31
Ir(btp- <i>d</i> ₄ bt) ₂ acac	486	616	0.35	6.11	9.3	7.0

Φ_p, τ_p は Ir(btp)₂acac を基準に比較すると, 最も効果のあった化合物はすべて重水素化した Ir(btp-*d*₈)₂acac で, 最大 40 %以上の性能向上となった。ピリジル基のみを選択的に重水素化した Ir(btp-*d*₄py)₂acac でも最大 30 %以上の性能向上が観測された。重水素化部位による発光性能の差異が生じることが明らかとなった。

上述のΦ_p, τ_pから, 式(1), 式(2)を用いてりん光放射失活速度定数(k_p), 無放射失活速度定数(k_{isc}')を算出した。結果を Table 2 に示す。

$$k_p = \frac{\Phi_p}{\tau_p} \dots(1) \quad k_{isc}' = \frac{1-\Phi_p}{\tau_p} (\Phi_{isc} \approx 1) \dots(2)$$

k_p では重水素化による差異はほぼ生じなかった。無放射失活速度定数である k_{isc}'では, Ir(btp)₂acac と比較するとすべて重水素化した Ir(btp-*d*₈)₂acac で最大 45 %, Ir(btp-*d*₄py)₂acac では 36 %減少した。重水素化することで無放射失活過程を抑制することができたといえる。

Table 2 Kinetic parameters of Ir(btp-*dx*)₂acac in THF at room temperature under degassed condition (*x*=0, 8, 4py, 4bt).

Compound	k _p /10 ⁵ s ⁻¹	k _{isc} ' /10 ⁵ s ⁻¹	Decrease rate of k _{isc} ' /%
Ir(btp) ₂ acac	0.56	1.19	-
Ir(btp- <i>d</i> ₈) ₂ acac	0.57	0.65	45
Ir(btp- <i>d</i> ₄ py) ₂ acac	0.58	0.76	36
Ir(btp- <i>d</i> ₄ bt) ₂ acac	0.57	1.06	11

重水素の数が同じ錯体 Ir(btp-*d*₄py)₂acac と Ir(btp-*d*₄bt)₂acac を比較すると, Φ_pとτ_pの値に差が出た。ピリジル基を重水素化した btp-*d*₄py の方が, ベンゾチエニル基を重水素化した btp-*d*₅bt を配位子として用いるより, 発光性能の向上に効果的であった。

一般にイリジウム錯体のりん光は中心金属から配位子への電子遷移 ³MLCT(metal to ligand

charge transfer)および配位子間の電子遷移である $\pi-\pi^*$ と帰属されているが, $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}$ のりん光は btp 配位子間の $\pi-\pi^*$ の寄与が高いと帰属されている⁵⁾。よって, 配位子の電子状態が発光特性に大きく影響するといえる。結果からベンゾチエニル基より, ピリジル基の方が発光特性に対する寄与率が高いことが分かった。発光特性への寄与が高い部位が予測できれば効率的な合成法開発, コスト削減が可能となる。

4. 今後

重水素化により無放射失活の抑制が起きた理由としては, 川西らの報告では C-H, C-D 振動波数の差によるものと推察されている¹⁾。C-H 結合は振動波数が $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ に対し, H の 2 倍の質量をもつ D との C-D 結合では $2000-2100\text{ cm}^{-1}$ と波数が小さくなり, 波動関数の重なりも小さくなる。励起三重項状態から基底状態への失活は波動関数の重なりに依存するため, 無放射失活が遅くなり発光性能の向上に寄与したと考えられる。今後は, C-D 振動波数と無放射失活速度定数の相関性について分子シミュレーションを実施して検証する予定である。

5. おわりに

イリジウム錯体の骨格の一部のみを重水素化することで発光性能の向上が観測され, 効果的な重水素部位を特定できた。これにより, 重水素化イリジウム錯体をりん光プローブに展開していく上で, 高感度の光イメージングや添加する試薬量を低減できる可能性だけでなく, 重水素化材料の使用量削減にも繋がる有効なデータとなった。

重水素化りん光プローブとして実用に近づけるためには, 発光性能の向上と並行して補助配位子を細胞親和性のよい骨格に改良し, がん細胞や組織中での評価をしていく必要がある。

6. 謝辞

重水素化りん光プローブのターゲット化合物の選定と発光特性評価にご協力いただいた, 群馬大学 飛田成史教授, 吉原利忠准教授をはじめとする研究室の皆様へ感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 川西祐司, 宮沢 哲, 安倍太一. 電子デバイス用重水素化合物. *Organic Square* 36, 2-3, 2011.
- 2) T. Abe, A. Miyazawa, H. Konno and Y. Kawanishi. *Chem Phys Lett.*, 91, 199-202, 2010.
- 3) 梅田 泉, 藤井博史. 臨床応用をも目指した分子イメージング研究の現状と今後の展望. *目耳鼻*, 116, 933-940, 2013.
- 4) 飛田成史, 吉原利忠, 穂坂正博, 竹内利行. りん光プローブの設計・開発に基づく *in vivo* 低酸素環境イメージング. *実験医学*, 30, 82-88, 2012.
- 5) 徳丸克己. 光エレクトロニクスのための「光化学の基礎」(7). *現代化学*, 65, 2006.

技術紹介

金属有機構造体を利用した微量水分計の開発

Development of analysis system for trace moisture with metal organic framework

遠藤 仁晃* 三木 雄輔* 中村 奈央*** 大平 慎一** 広瀬 泰夫* 戸田 敬**
 ENDO Masaaki MIKI Yusuke NAKAMURA Nao OHIRA Shin-Ichi HIROSE Yasuo TODA Kei

1. はじめに

半導体の製造をはじめとした多くの産業に使用される高純度ガスに水分が混入すると、酸化のため製品性能や歩留まりの悪化を引き起こす。例えば、わずか 1.0 ppm の微量水分の残留が、窒化ガリウム系 LED の輝度を著しく低下させることが知られている¹⁾。水分は大気中に大量に存在するため容易に混入しうる上に、極性分子であるため様々な物質に吸着し、一旦混入すると大量のパージガスを使用して除去する必要がある。従って製品性能確保のため、製造プロセスに用いられる工業用ガス中の水分濃度のモニタリングは非常に重要であり、応答速度および感度に優れた微量水分計が求められている。

そこで当社は熊本大学と共同で多孔性構造を持つ金属有機構造体 (Metal Organic Framework, 以下 MOF) を感湿剤とした微量水分計測システムを開発し²⁾、このシステムを応用した微量水分計を試作した。ここでは、本水分計の基本原理および性能について紹介する。

2. 基本原理

本水分計で感湿剤として使用した MOF は金属イオンと有機配位子との配位結合により形成され、ガス貯蔵、ガス分離、触媒などへの応用が期待される機能性材料である。

MOF の一つである Cu-BTC は、二価銅イオン (Cu^{2+}) と 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (BTC) とから形成され、常温にて水分子を吸着脱離し、ガス中水分濃度に応じた吸着脱離平衡に速やかに達するという性質を持つ。また、水分子の吸着脱離により特定波長の吸光度が変化する。この吸光度変化を光学的に検出することで水分濃度が測定可能である。シンプルな基本原理であるため、安価かつコンパクトな計測システムを実現することが期待される。

Cu-BTC の構造および水分の吸着脱離による吸光度変化の様子を図 1 に、試作した水分計の外観を図 2 にそれぞれ示す。

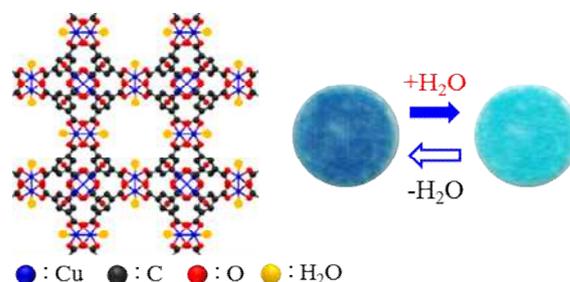


図 1 Cu-BTC の構造および吸光度変化



図 2 水分計試作機の外観

3. 性能評価の方法

性能評価は、ジャパンファインプロダクツ社製の N_2 ベースの水分標準ガスを、 H_2O を 0.1 ppb 以下に精製した N_2 ガス (ドライガス) にて希釈し、任意の水分濃度のウェットガスを発生させ本水分計に導入することで実施した。本技術紹介では、定量性評価、繰り返し応答性評価および応答速度評価の結果について記載する。

* 開発本部 つくば研究所 化学合成技術部 分析開発課

** 熊本大学 大学院先端科学研究部 基礎科学部門 化学分野

*** 熊本大学 (現: 大陽日酸)

4. 評価結果

4.1 定量性評価

ドライガスと 0.1–1.0 ppm の水分を含んだウェットガスとを切り替えて導入し、水分濃度指示値を記録した結果を図3に示す。赤線が導入した水分濃度値（計算値）、青線が本水分計の水分濃度指示値である。導入濃度とよく一致した水分濃度を指示し、ヒステリシスも見られなかった。検量線を作成したところ相関係数 0.9997 と良好な直線性を示した。また、非常に微量な 0.1 ppm の水分濃度においても正確な値を示しており高感度であることがわかる。

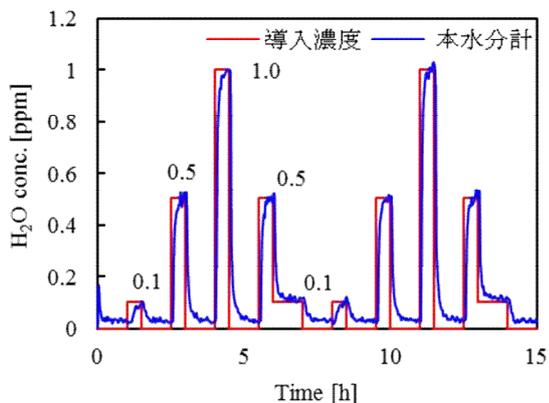


図3 定量性評価

4.2 繰り返し応答性評価

図4はドライガスと 1.0 ppm の水分を含んだウェットガスとを一定間隔で切り替えて導入し、繰り返し応答性を評価した結果である。この結果も導入水分濃度とよく一致した水分応答性を示しており、本水分計の再現性が良好であることがわかる。ウェットガス導入時の指示値から変動係数を算出したところ約 0.9%であった。

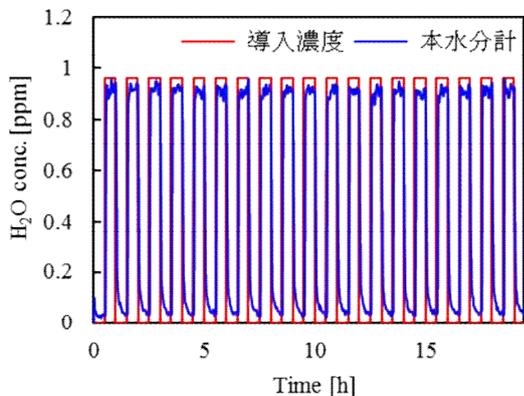


図4 繰り返し応答性評価

4.3 応答速度評価

水分は混入後の除去が非常に困難な不純物であるため、混入した際に、迅速に検知し対応できるようにしておく必要がある。そのため微量水分計には、高速応答であることが強く求められる。

図5は 1.0 ppm の水分を含んだウェットガスを導入した際のピークの立ち上がり部分を示したものである。ウェットガスを導入した直後に指示値が上昇し、6分で導入濃度の 90%まで応答しており、非常に高速な応答であることが確認された。高感度かつ高速応答な水分計として知られる³⁾、キャビティリングダウン分光法 (Cavity Ringdown Spectroscopy, 以下 CRDS, 図中の緑線) と同等の応答性であることがわかり、水分の混入を極度に嫌うようなプロセスにおける運転管理の用途においても本水分計は十分に対応可能であるといえる。

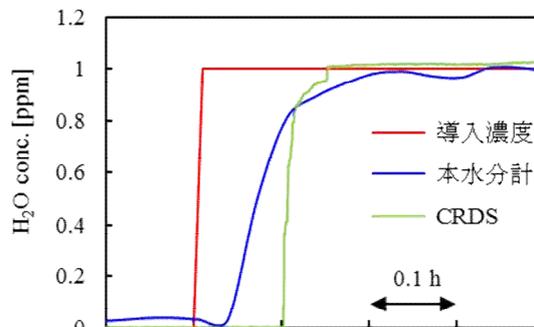


図5 応答速度評価

5. まとめ

金属有機構造体の一つである Cu-BTC を感湿剤とした微量水分計測システムを熊本大学と共同で開発し、そのシステムを適用した微量水分計を試作した。

試作した水分計を評価したところ、定量性、感度、再現性、応答速度に優れた性能であることが確認された。特に応答速度は、CRDS にも比肩するほど高速であり、厳格な水分濃度管理を要する場合にも適用可能であることが示唆された。

今後は、使用目的に合致した仕様を実現する改良やメンテナンス性を考慮した設計などを検討し、早期製品化に向けて取り組む予定である。

6. 謝辞

国立研究開発法人科学技術振興機構主催の研究成
果最適展開支援事業 (A-STEP) シーズ顕在化タイプ
の支援によって本成果は得られました。ここに謝意
を表します。

参考文献

- 1) 小林芳彦, 万行大貴, 小野宏之, 池田拓也, 池永和正,
松本功, 杉原健一, 渋谷和信. 有機金属気相成長法に
よる GaN 系化合物半導体成長に対する NH₃ ガス中の
水分の影響. 大陽日酸技報, 2007, 26.
- 2) Shin-Ichi Ohira, Yusuke Miki, Toru Matsuzaki, Nao
Nakamura, Yuki Sato, Yasuo Hirose, Kei Toda. *Analytica
Chimica Acta*, 2015, 886, 188-193.
- 3) 天野みなみ. 産総研計量標準報告, 2012, Vol. 8,
311-331.

技術紹介

ジクロロシランおよびヘキサクロロジシランを用いた
原子層堆積法による成膜反応メカニズムの研究The study on Reaction Mechanism of Atomic Layer Deposition to form thin films
using Dichlorosilane and Hexachlorodisilane村田 逸人*
MURATA Hayato鈴木 克昌*
SUZUKI Katsumasa

1. はじめに

シリコン窒化 (SiN) 膜は、Fin FET 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ニングのスペーサーなど半導体デバイス製造において広く使用されている。

近年、微細加工技術とともに、低温 (e.g. 450-600 °C) でなおかつ段差被覆性良好な SiN 膜形成技術が望まれている。その中で、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition:ALD) が薄膜形成技術として注目されている¹⁾。

これまで我々は、従来よりシリコン材料 (Si 源) として用いられている SiH₂Cl₂ (Dichlorosilane : DCS) とビスターシャリブチルアミノシラン (BTBAS) の SiN-ALD 成膜特性ならびに反応メカニズムについて検討してきた^{2), 3)}。

本稿では、Si₂Cl₆ (Hexachlorodisilane : HCDS) の SiN-ALD 成膜特性、ならびにその反応メカニズムを DCS の場合と比較し、低温成膜への有用性を検討したので紹介する。

2. 実験装置および計算方法

SiN-ALD 成膜は、図 1 に示す実験装置を用いて行った。具体的には管状炉内部に設置した Si 基板の上に HCDS/NH₃ または DCS/NH₃ を用いて薄膜を形成させた。ALD プロセスは、①DCS または HCDS の Si 源を供給する吸着工程、②気相の Si 源を除去するパージ工程、③NH₃ を供給する窒化工程、④気相の NH₃ を除去するパージ工程、を順番に繰り返すことで実行した。Si 源および NH₃ の供給時間とパージ工程時間はそれぞれ 10 s とした。また、Si 源および NH₃ の供給分圧はそれぞれ 1.3 Pa および 10 Pa に設定し、成膜温度は 500~800 °C の範囲で実施した。

得られた薄膜の膜厚と屈折率 (R.I.) は、分光エリ

ブソメトリ (SOPRA 製 GES5E) を用いて測定した。また、膜厚の結果から成膜速度 (Growth Per Cycle : GPC) を算出した。

成膜反応メカニズムは Gaussian09 を用いて検討した。我々は、図 2 のような Si-NH-Si 構造を初期構造と仮定し、Si 源の吸着反応ならびにその後の NH₃ 窒化反応について、活性化エネルギー (ΔEa) と生成熱 (ΔHf) を各々計算した。計算手法は密度汎関数法のひとつである B3LYP とし、基底関数は cc-pVDZ とした。

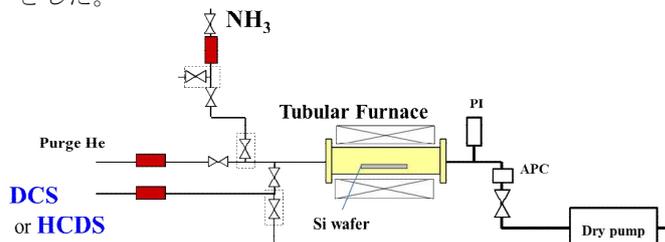


図 1 実験装置概略図

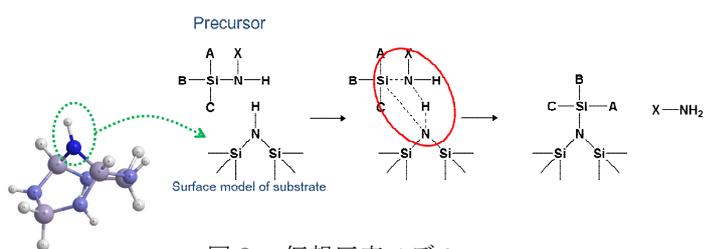


図 2 仮想反応モデル

3. ALD 成膜特性評価

DCS/NH₃ と HCDS/NH₃ の ALD 成膜特性について比較した。図 3 に各 Si 源を用いた時の GPC の温度依存、図 4 に同じく屈折率の温度依存を示す。HCDS/NH₃ は 500 °C 以上で薄膜形成が確認された。さらに、550 °C では R.I. が 1.9 (SiN 膜屈折率: 1.8~2.1) を示すことから、良質な SiN 膜であると判断した。一方、DCS/NH₃ は 600 °C 以下において、ほとんど薄膜形成できないことが分かった。

* 開発本部 つくば研究所 化学合成技術部 電子機材開発課

以上より、DCS よりも HCDS の方が低温成膜に有用な Si 源であると判断した。

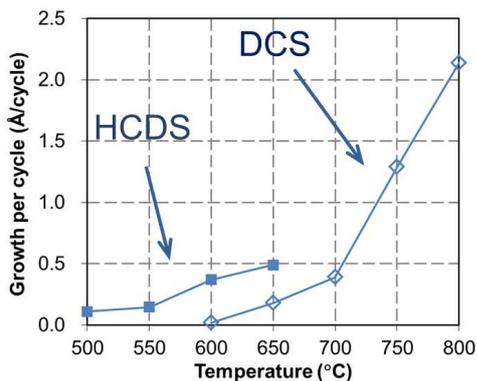


図3 成膜速度 (GPC) の温度依存性

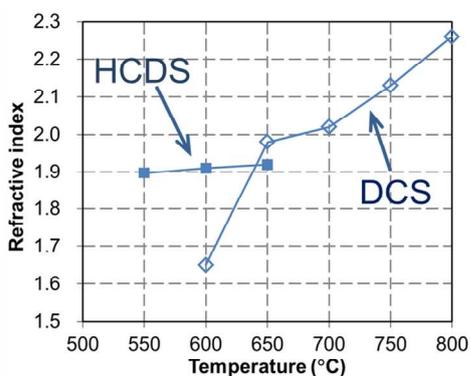


図4 屈折率 (R.I.) の温度依存性

4. 成膜反応メカニズム

HCDS が DCS よりも低温成膜に有用な Si 源である要因を ALD 反応メカニズムの観点から検討した。

4.1 吸着反応

図5に初期構造 (Si-NH-Si) に対する DCS ならびに HCDS の吸着反応モデル, および各々の ΔE_a と ΔH_f を示す。HCDS の場合, 初期吸着後に隣接の Si-NH-Si と反応し, N-Si-Si-N (HCDS 吸着表面) 構造を形成する必要があるため, ΔE_a は 84 kJ/mol と算出された。これは, DCS の場合の 83 kJ/mol と同等である。また, ΔH_f も両者同等である。このことより, 吸着反応は成膜可能温度にほとんど影響しないと考えられる。

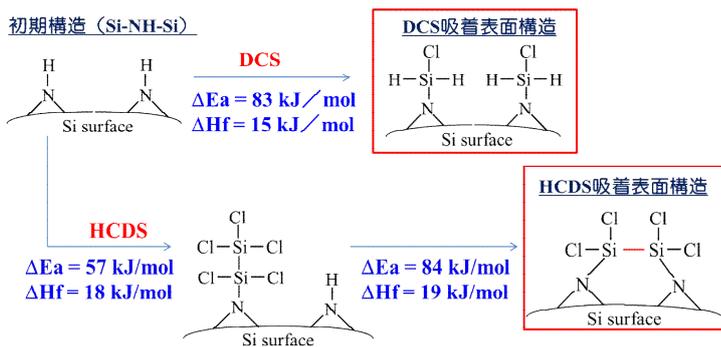


図5 DCS と HCDS の吸着反応メカニズム

4.2 吸着表面における窒化反応および逐次反応

我々は緻密な SiN 膜を得るためには, 初期構造 (Si-NH-Si) に戻る反応が存在すると仮定した。そこで, NH_3 による Si 源吸着表面の窒化反応と同様, その後の逐次反応の各々について, ΔE_a および ΔH_f を計算した。

DCS 吸着表面構造ならびに HCDS 吸着表面構造における NH_3 窒化反応の ΔE_a は, それぞれ 60 kJ/mol ならびに 63 kJ/mol であり, ほとんど同等であった。

次に逐次反応として, 図6のように表層に Si-NH-Si が形成する反応について計算した。DCS/ NH_3 では ΔE_a が 156 kJ/mol であり, 吸熱反応 ($\Delta H_f > 0$) であった。一方, HCDS/ NH_3 では ΔE_a が 139 kJ/mol かつ, 発熱反応 ($\Delta H_f < 0$) であり, 有意な差が確認された。

以上より, DCS と比べて HCDS の方が低温成膜可能である要因は, Si-NH-Si 形成反応において, ΔE_a が 20 kJ/mol 程度低く, 発熱反応であったためと考えられる。

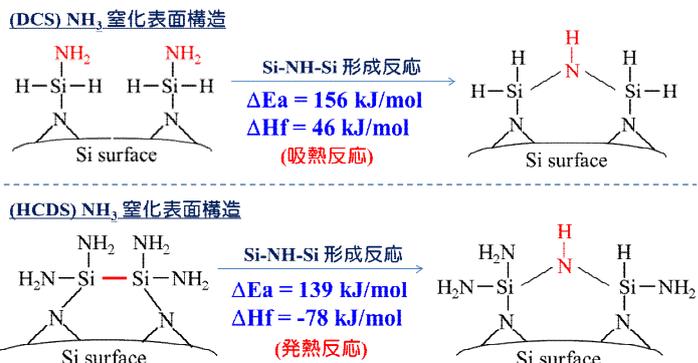


図6 窒化表面構造に対する Si-NH-Si 形成反応

5. まとめ

我々は DCS/NH₃ および HCDS/NH₃ を用いて SiN-ALD 成膜特性評価を実施し、HCDS が低温成膜に有用な Si 源であることを確認した。更に理論化学計算によって、その差異の主要因が窒化工程の ΔE_a および ΔH_f であると推定した。

今後、ますます低温化の要求が高まると予想されるため、SiN 成膜用材料として HCDS 使用量増加が期待される。

参考文献

- 1) V. Miikkulainen, M. Leskela, M. Ritala, and R. L. Puurunen. *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 021301.
- 2) 村田逸人, 鈴木克昌. 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. 大陽日酸技報, 2014, 33.
- 3) H. Murata, K. Suzuki, Reaction Mechanism of ALD-SiN Process Based on Quantum Chemical Calculation Comparing to Experimental Results. The 38th International Symposium on Dry Process (2016).

技術紹介

PSA 式ガス発生装置スケールアップ時の性能予測手法

Method of prediction for performance when scaling up PSA

武井 宏之*
TAKEI Hiroyuki

長坂 徹**
NAGASAKA Toru

1. はじめに

様々なガスの分離、精製、回収に利用される PSA 式ガス発生装置（以下「PSA」）はスケールアップによりその性能が変化することがある¹⁾。よって、要求されるガスの純度、回収率、製品ガス発生量などの仕様を満たすためには、何らかの方法でスケールアップの影響を予測して適切な設計マージンを設ける必要がある。

スケールアップの影響を確認する一般的な手法として、パイロット試験の実施²⁾やシミュレータによる検討³⁾が挙げられる。この内、シミュレータによる検討は比較的短時間で費用をかけずにスケールアップの影響を検討することができる。特に、平衡吸着量の差を利用する平衡分離型 PSA はスケールアップによる性能変化が大きいと予想されたため、これに対応可能なシミュレータの開発を実施した。CH₄/N₂ 平衡分離 PSA の例を通じて、開発したシミュレータによるスケールアップ時の性能予測手法を紹介する。

2. 吸着剤層温度分布の違いによるスケールアップ時の性能変化

吸着剤で物理吸着を行うとガス吸着時に発熱し、脱離時に吸熱する。このため、PSA ではガスの吸着脱離により吸着剤層内に温度分布が生じる。この時、塔径の大きな吸着塔と小さな吸着塔では外気への放熱量や吸着塔の熱容量が異なるため、装置をスケールアップすると吸着剤層の温度分布に違いが生じる。このため、小型装置の運転結果を基に決定した運転条件が大型装置で最適な運転条件とならない場合がある。この性能変化を予測するためには吸着剤層温度分布の違いを正確に推算しなければならないが、そのためには放熱量と熱容量を正確に見積もる必要がある。

3. CH₄/N₂ 平衡分離 PSA 用シミュレータ

図1に開発した CH₄/N₂ 平衡分離 PSA 用シミュレータのインターフェイスを示す。本シミュレータは流量、温度、圧力、濃度、切替時間などの運転条件、吸着塔の形状に関する情報、死容積の大きさの他、原料ガスと製品ガスの量を与えることで、物質移動係数、吸着平衡、吸着熱に関する情報を考慮して製品ガスの回収率と純度を求めることができる。

放熱量については、従来³⁾より蓄積したデータを基に決定した伝熱係数を用いて計算しており、正確な検討が可能となっている。一方、熱容量についてはこれまで吸着剤層の熱容量のみを使って温度を推算していたが、本シミュレータでは吸着塔の熱容量を含み入れた値を適用することにより、規模の異なる吸着塔でも吸着剤層温度分布の予測を可能とし、スケールアップによる影響の予測に使用できるようにした。

吸着筒	吸着筒内径	mm	計算開始サイクル番号	
	吸着材充填量	kg	計算終了サイクル番号	
	吸着材充填高さ	mm	結果出力サイクル間隔	
	吸着筒密度	kg/m ³	結果出力充填高さ1	mm
	吸着筒比熱	J/(kg・K)	結果出力充填高さ2	mm
	吸着筒熱伝導率	W/(m・K)	結果出力充填高さ3	mm
	吸着筒下部空筒体積	L	結果出力充填高さ4	mm
	吸着筒上部空筒体積	L	結果出力充填高さ5	mm
	製品タンク体積	L	結果出力充填高さ6	mm
流量	気温	°C	結果出力充填高さ7	mm
	大気圧	kPa(a)	結果出力充填高さ8	mm
	原料中空素モル分率	%	結果出力充填高さ9	mm
	原料中メタンモル分率	%	初期窒素モル分率	mol%
	原料流量	NL/min	初期メタンモル分率	mol%
	製品流量	NL/min		
	均圧1工程流量	NL/min		
	均圧2工程流量	NL/min		
	排気体積流量	L/min		
工程	加圧吸着工程時間	sec		
	均圧1工程時間	sec		
	均圧2工程時間	sec		
	待機工程時間	sec		

図1 CH₄/N₂ 平衡分離 PSA 用シミュレータのインターフェイス

4. スケールアップ時の性能予測

開発したシミュレータが CH_4/N_2 平衡分離 PSA のスケールアップによる影響の予測に使用できるかどうかを確認するため、同じ高さで塔径 300A と 40A の 2 種類の吸着塔を用いて評価した。ガス空塔速度が同じになるようにスケールアップした同様の条件にて実験を行い、それぞれについてシミュレーションを実施した。図 2 に今回検討した CH_4/N_2 平衡分離 PSA のフローを示す。

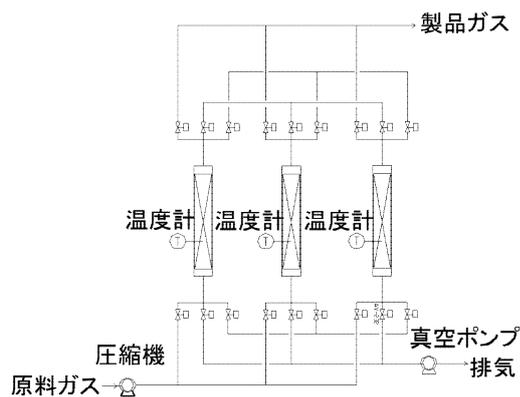


図 2 CH_4/N_2 平衡分離 PSA のフロー

4.1 吸着剤層温度

図 3 に実験とシミュレーションの温度の比較を示す。なお、各実験ともに吸着塔内の同じ高さ位置の温度を代表して示している。

各実験ともにガスの吸着による温度上昇と脱離による温度低下が確認できる。40A の吸着塔による実験では吸着により $32.4\text{ }^\circ\text{C}$ に上昇した後、脱離により $24.8\text{ }^\circ\text{C}$ に低下しており、その変動幅は $\Delta 7.6\text{ }^\circ\text{C}$ となっている。一方、300A の吸着塔では吸着により $45.2\text{ }^\circ\text{C}$ に上昇した後、脱離により $25.3\text{ }^\circ\text{C}$ に低下しており、その変動幅は $\Delta 19.9\text{ }^\circ\text{C}$ となっている。40A の吸着塔では、吸着剤の熱容量より吸着塔の熱容量が大きく上回るため見掛けの比熱が大きくなり、温度の変動が抑制されるが、300A の吸着塔では、吸着塔と吸着剤の熱容量の差が縮小し、見掛けの比熱が小さくなり温度の変動幅が大きくなっていることが確認できる。シミュレーションはこれら実測の温度に対し $\pm 10\%$ 以内の精度で推算できているとともに、吸着塔の大きさの違いによる温度変化の違いを

よく表すことができています。以上より、開発したシミュレータは、吸着塔の熱容量を考慮することでスケールアップによる吸着剤層温度分布の違いを精度よく推算できることが確認できた。

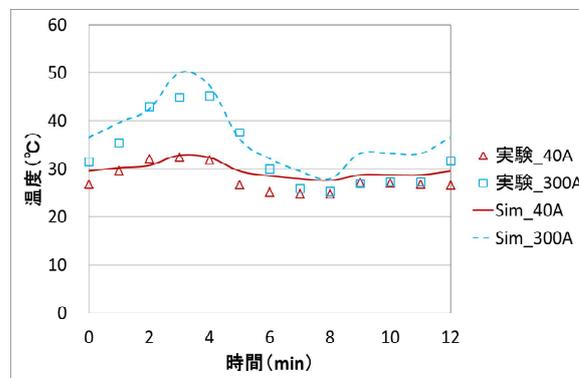


図 3 実験とシミュレーションの温度の比較

4.2 PSA 性能

本 PSA は CH_4 と N_2 の両方を回収することが可能だが、今回は N_2 を製品ガスとして評価した。図 4 に製品ガス純度と製品ガス発生量および製品ガス純度と製品ガス回収率の塔径毎の比較を示す。なお比較のため製品ガスの発生量は吸着剤 1 t あたりの値としている。

40A の吸着塔による実験では、不純物濃度 1.3 % の時の製品ガス発生量 $111\text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{t})$ なのに対し、300A の吸着塔による実験では不純物濃度 1.2 % の時の製品ガス発生量 $98\text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{t})$ となっていることから、同等の不純物濃度における製品ガス発生量のスケールアップによる性能変化は -12% である。一方、実験と同条件でシミュレーションを実施したときの不純物濃度 1.0 % における製品ガス発生量は 40A の吸着塔による実験が $111\text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{t})$ に対し 300A の吸着塔による実験が $102\text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{t})$ となっており、実際に対し 10 % 以内の精度で予測できている。またスケールアップによる性能変化を -8% と見積もっており実験と同等の性能変化を予測している。なお製品ガス回収率についても同様の変化を予測している。

以上より、開発したシミュレータはスケールアップによる影響の予測に活用できると判断した。

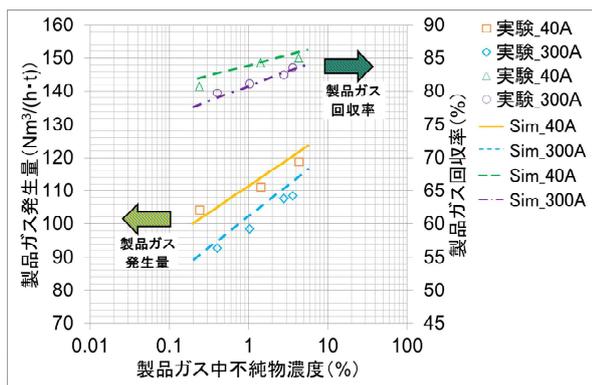


図4 製品ガス純度と PSA 性能の関係

5. まとめ

CH₄/N₂分離の例より、平衡分離 PSA シミュレータに吸着塔の分を考慮した熱容量を適用することで、規模の異なる吸着塔の吸着剤層温度分布の変化を正確に推算することができ、その際の性能変化を予測可能であることが確認できた。これにより、平衡分離 PSA のスケールアップによる影響を予測することができるようになり、適切な設計マージンを設けることが可能である。

参考文献

- 1) 清水博. 吸着技術ハンドブック. 763-765, 1993.
- 2) 竹内擁. 最新吸着技術便覧プロセス・材料・設計, 84-85, 1999.
- 3) 浦上達司, 長坂徹, 菱沼一弘, 飛弾野龍也, 藤江和彦. 酸素 PSA プロセスのシミュレーション. 日本酸素技報, 17, 1998.

技術紹介

充填蒸留塔内における液流量分布測定技術

Experiments and Techniques for Measuring Liquid Distribution Profiles in Packed Distillation Columns

石崎 一俊*
ISHIZAKI Kazutoshi

木原 均*
KIHARA Hitoshi

江越 信明**
EGOSHI Nobuaki

1. はじめに

近年、深冷空気分離装置（以下、ASU）の大容量化に伴い主構成機器である蒸留塔（充填塔）も大塔径化している。ASUの充填塔で使用される規則充填物は一般的な化学工業向けのものに比べ比表面積が非常に大きく、水平方向の液の混合が促進されにくい。そのため特に大塔径充填塔では液偏流が蒸留性能の大幅な低下につながることもある。したがって、設計・製作にあたっては液分配器の液分配性能や充填物の構造、充填層の均一性など液偏流防止に留意する必要がある。

この観点から当社は大型充填塔液分配試験装置（図1）をつくら研究所構内に保有しており、充填塔設計の高度化に利用している。

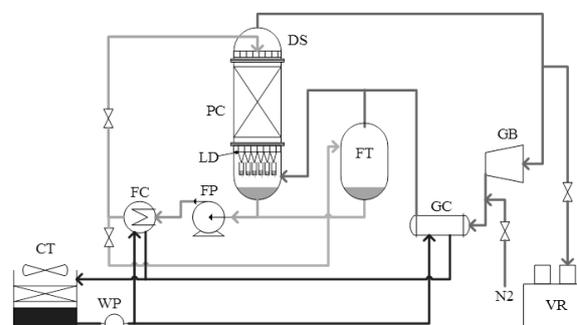


図1 大型充填塔液分配試験装置外観

2. 大型充填塔液分配試験装置

2.1 装置の仕様

本装置は充填塔の液分配器、充填物、充填高さなどの設計条件や、気液負荷などの運転条件が塔内の液分配に与える影響を実験的に検証するための装置である。図2に系統図、表1に主な仕様を示す。主に充填塔本体（PC）、液分配測定部（LD）、気液を循環させるブロワ（GB）およびフロンポンプ（FP）から構成され、常温・常圧下において任意の気液負荷で充填塔の運転状態を再現することができる。また、充填塔本体および液分配器（DS）は交換可能であり、あらゆる設計条件について検証可能である。



PC：充填塔本体 GB：ブロワ FP：フロンポンプ
LD：液分配測定部 DS：液分配器 FC：フロンクーラ
WP：冷却水ポンプ GC：ガスクーラ CT：冷却塔
VR：フロン回収装置 FT：フロンタンク

図2 実験系統図

2.2 使用流体

本装置はガス側に常温の窒素を、液相には代表的な代替フロンの一つである旭硝子社製 AK-225G（化学式 HCFC-225cb, 1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン）を使用している。AK-225Gは安全上の取り扱いが容易な上、表面張力が液体空気に近く

表1 装置の仕様

塔内径	1900 mm	使用液体	AK-225G	
充填高さ	5000 mm (変更可)	密度	1550 kg/m ³	
標準 負荷	ガス	15200 Nm ³ /h	粘度	0.59 mPa·s
	液	33 m ³ /h	表面張力	16 mN/m

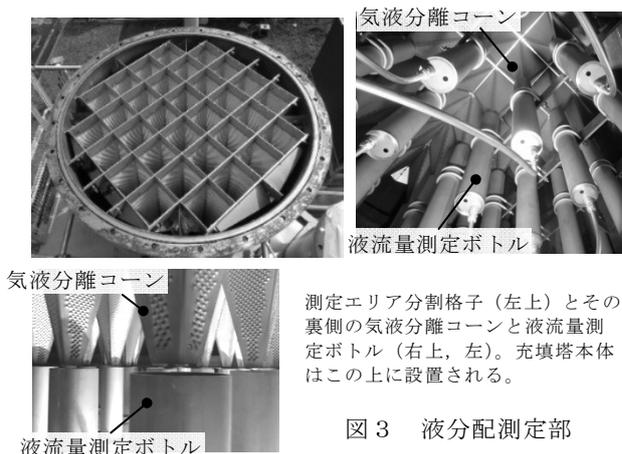
* 開発本部 つくば研究所 分離技術部

** エンジニアリング本部 PEC ASU エンジニアリング部

充填物表面を膜状に流れるため、実際の ASU 内部の液体空気の流れを良好に再現できる。

2.3 塔底部における液流量分布測定方法

充填塔本体底部には測定エリア分割格子、気液分離コーンおよび液流量測定ボトルからなる液分配測定部が設けられている(図3)。塔内を流下した液は測定エリア分割格子(塔壁近くを除き一辺 255 mm の正方形)により塔壁付近を含む 40 カ所の流れに分割され、気液分離コーンにより対向するガス流れと分離しながらそれぞれ液流量測定ボトルに流入する。これらのボトル底部には流出係数が予め検量された孔があるため、ボトル内の液深から液流量を求めることができる。図4に測定結果の一例として、塔底液流量分布を表したコンター図を示す。この例では、塔中央部付近の流量が塔壁近くの流量に比べ 10% 程度大きいことが分かる。



測定エリア分割格子(左上)とその裏側の気液分離コーンと液流量測定ボトル(右上, 左)。充填塔本体はこの上に設置される。

図3 液分配測定部

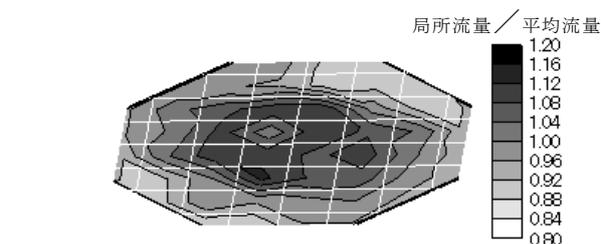


図4 塔底部における液流量分布測定データ

2.4 データ整理方法

各実験条件における液偏流の大きさは、40カ所のエリアそれぞれの塔底部液流量の標準偏差により評価した。なお、塔頂部においては液分配器の設計条件により 0.03 以下であることが分かっている。これにより実験データから塔内で液偏流がどれだけ大きくなったかを評価することができる。

3. 充填塔の液偏流

本装置による解析結果の一例として、充填方法がそれぞれ異なる同構造の規則充填物 A, B, C について、気液負荷を変えて測定した結果を図5に示す。この図から明らかなように、ガス負荷が設計許容値(ローディング点)を超えるあたりから液偏流が急激に大きくなることが分かる。充填塔においてはローディング点を超えると液偏流が増大するために蒸留性能が低下することが広く知られているが、本実験からも矛盾しない結果が得られた。

また、同図から低ガス負荷においても条件 A は B, C に比べ液偏流が大きいことが分かる。これは充填方法が異なることによるものであり、充填方法 A においては充填層の均一性が低かったことが原因と考えられる。前述の通り、充填塔の液偏流は水平方向の液組成に大きな偏りを生じさせ、蒸留性能の大幅な低下につながることもある。本結果から、同構造の充填物でも充填層の均一性を保つ充填方法が重要であることが分かった。

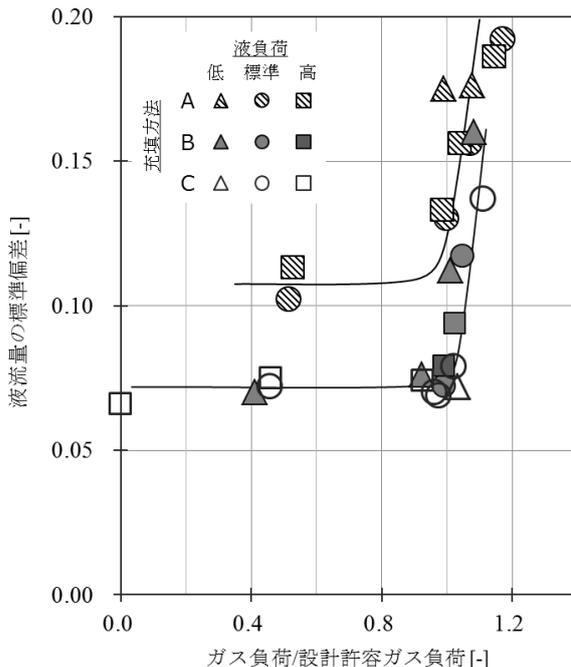


図5 気液負荷による液偏流(標準偏差)の変化

4. むすび

充填塔の液偏流の原因は、上述の他に充填高さ、液分配器の液散布密度や設置水平度など様々である。当社では本装置で得られた知見を基に、液偏流と蒸留を組み合わせたシミュレーションを行っており、今後も充填塔設計のさらなる高度化を図っていく。

商品紹介

最新型レーザー切断機「FMR II」

The Latest Laser Cutting Machine “FMR II”

1. はじめに

近年、自動車・建設機械の産業分野で、薄板板金を中心にファイバレーザ切断機の普及が著しいが、中厚板に適用できるものは無かった。今回、中厚板に適用できる新型ファイバレーザ切断機「FMR II」を開発したので紹介する。

2. 特長

(1) 切断性能

産業分野で最も多く利用されている CO₂ レーザ切断機は、6 kW を超える大出力では中厚板に適用できるビーム品質が得られず、生産性向上にも繋がらない。そのため、実運用では 4 kW や 6 kW の発振器出力のものが主流であった。一方、ファイバレーザ切断機は、6 kW を超える大出力にしてもビーム品質が悪化し難い特性がある。「FMR II」の開発では、中厚板に適した集光光学系を研究し、オリジナルの集光ビーム形状を作り上げ、その集光ビームに適合したビーム制御やアシストガスの気流および濃度分布の制御を行った。その結果、「FMR II」は表 1 に示す通り、切断品質は CO₂ レーザ切断機と同等で、表 2 や図 1 に示す通り、発振器出力アップに伴って大幅な切断能力向上が得られた。

表 1 6 kW 出力による軟鋼板厚 25 mm の切断品質

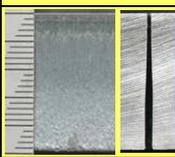
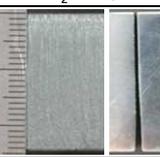
	FMR II	CO ₂ レーザ
切断面写真		
速度 (mm/min)	700	650
面粗度R _Z (μm)	39.5	49.0
ベベル角度(°)	-1.0	-1.0
切断面の凹み(mm)	0.15	0.20

表 2 FMR II の軟鋼切断速度

	高速切断可能板厚 (mm)	各板厚の最大切断速度(mm/min) ^{※1, ※2}					
		2mm	16mm	19mm	25mm	32mm	40mm
6kW CO ₂	16	6,000	1,500	900	650	600	不可
6kW ファイバ	19	14,000 (2.3倍)	1,650 (1.1倍)	1,300 (1.4倍)	700 (1.1倍)	600	不可
10kW ファイバ	25	32,000 (5.3倍)	1,900 (1.3倍)	1,700 (1.9倍)	1,200 (1.8倍)	650 (1.1倍)	600

※1 アシストガス種は、板厚2mmのみ窒素で、それ以外は酸素
 ※2 括弧内の数値は、6kW-CO₂との比較

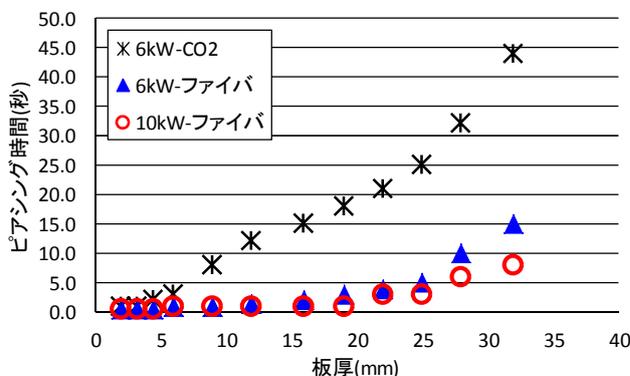


図 1 FMR II の軟鋼ピアシング時間

(2) ランニングコスト

ファイバレーザ切断機の最大のメリットであるエネルギー変換効率の良さにより、CO₂ レーザ切断機に比べ消費電力は約 3 分の 1 と少なく、レーザガスが不要、短期的な保守も不要であり、「FMR II」は切断現場のコストダウンに大きく寄与できる製品として仕上がった。

(3) 安全性の確保

ファイバレーザ切断機は、CO₂ レーザ切断機に比べて目に対する危険度が高いことから、切断現場全体を遮光カバーで覆うタイプが主流であった。そのため、造船・橋梁・シャーリングなどの大板を扱う業界では、使い勝手の面から導入を控えるユーザが多かった。「FMR II」は、機体カバーと切断定盤構造を工夫することで、最小限の遮光対策で安全性を確保し、CO₂ レーザ切断機と同等の使い勝手を実現した (図 2)。



図 2 FMR II の機体外観

(日酸 TANAKA (株) 技術本部 開発部
 レーザ加工技術開発グループ 上木原 洋丘)

＜問い合わせ先＞
 日酸 TANAKA (株) 事業本部 FA 事業部
 TEL. 049-258-4412

商品紹介

高温超電導電力機器冷却用 10 kW 級冷凍機

10 kW class Refrigerator for high temperature superconducting equipment

1. はじめに

電力分野では、送電システムの容量増強や損失低減、系統安定化などの解決策の一つとして高温超電導を応用した電力機器の開発が盛んに実施されている。超電導を利用した電力機器を実用化するためには、冷却温度が $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ において $2\sim 10\text{ kW}$ の冷凍能力を有する冷凍機が必要不可欠である。

当社では、 2 kW 級の冷凍機に続いて、 2016 年 7 月に 10 kW 級冷凍機 (NeoKelvin® - Turbo 10 kW) を商品化し販売を開始した。

2. 冷凍機の特長と仕様

本装置は、冷媒にネオンガスを使用し、 2 台のタービンコンプレッサ (ターボ回転機) により冷媒ガスを圧縮・膨張させるターボブレイトンサイクルの冷凍機である。図1に冷凍機の外観を示す。

冷凍機的主要な特長は以下の通りである。

- 1) 圧縮部と膨張部が一軸に連結されたタービンコンプレッサは、主軸を介して膨張エネルギーをダイレクトに圧縮エネルギーへ伝達でき高効率を得られる。
- 2) タービンコンプレッサの軸受に5軸制御磁気軸受を採用することで、主軸を非接触で高速回転させることができ、メンテナンス間隔の長期化を実現できる。
- 3) タービンコンプレッサの回転数をインバータにより制御することで、冷凍能力を自由に調整することができる。



図1 NeoKelvin® - Turbo 10kW

冷凍機の仕様を表1に示す。

表1 Specification

冷却温度	70 K^{*1}
冷凍能力	10 kW
使用電力	170 kW
冷却水	$750\text{ L}/\text{min}$

※1：冷凍機出口の液体窒素温度基準

3. 冷却システム

冷凍機を使用した超電導送電ケーブルの冷却システムの一例を図2に示す。

送電ケーブルを冷却し温度が上昇した液体窒素は冷凍機により冷却され再び送電ケーブルへ送り出される。供給する液体窒素の温度を冷凍機により一定に制御することで、送電ケーブルは超電導状態を維持することが可能となる。

2016 年には当社の試作冷凍機を用いて、韓国電力・LSケーブルとの共同プロジェクトにおいて韓国の済州島に敷設された 1 km 級の超電導送電ケーブルの冷却・通電試験を 8 か月間実施した。ブレイトン冷凍機を使用した 1 km 級の実証試験は世界初のことであり、冷凍機の運用実績を得られたことで当社の技術力を世界へ示すことができた。

また、 2017 年 5 月 19 日には、本冷凍機に搭載されたタービンコンプレッサの技術力が認められ、一般社団法人ターボ機械協会より技術賞を受賞した。

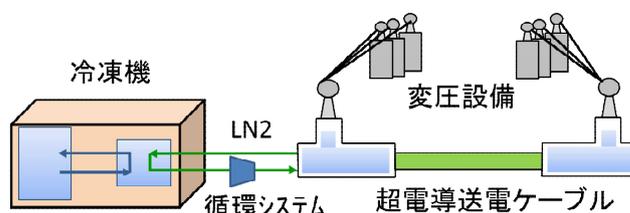


図2 Cooling system

(開発本部 プロジェクト推進統括部
超電導プロジェクト 尾崎 信介)

<問い合わせ先>

開発本部 プロジェクト推進統括部 超電導プロジェクト

Tel. 029-877-2119

商品紹介

プラズマ処理装置向けヘリウムガス精製装置

Helium purifier for a plasma processing device

1. はじめに

高機能な繊維などを製造するための方法として、プラズマ方式による表面処理技術の開発が進んでいる。本技術を用いた装置は、雰囲気ガスとして高価なヘリウムガスを大量に使用するため、ヘリウムガスの回収精製による再利用が必要とされる。当社では、本用途向けに高い回収効率のヘリウムガス精製装置を商品化し顧客へ納入したので紹介する。

2. 概要

ヘリウムガス精製装置の概略フローを図1に示す。本装置は、脱酸素触媒と2塔式の真空再生式PSA (Pressure Swing Adsorption) で構成され、触媒で酸素成分を、PSAの吸着剤で水分と窒素成分を除去することで精製ヘリウムガスを得る。吸着した不純物成分は減圧により脱離再生することで、連続的に精製ガスを供給する。

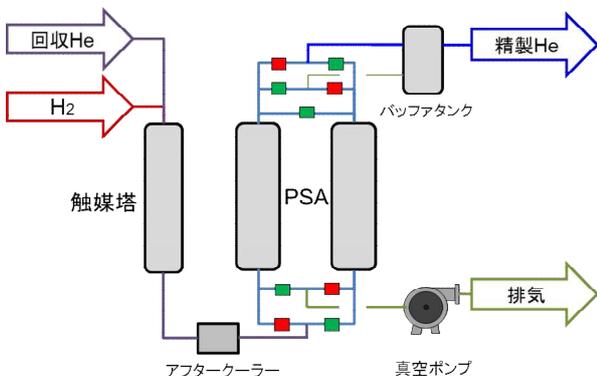


図1 装置概略フロー

3. 特長

(1) 高効率精製

プラズマ処理で必要とされる精製ヘリウムガス濃度と90%以上のヘリウムガス回収率(実績例93%)を両立できている。

(2) 精製ヘリウムガスの安定供給

回収ガス中のヘリウムガス濃度(実績例88~94% (volume))にあわせてPSAの切替時間と精製ヘリウムガス流量を可変させることで、安定供給を実現した。

(3) 海外展開

米国のUL規格へ適合させてグローバルな展開が可能となった。

4. 仕様

プラズマ処理装置向けのヘリウムガス精製装置の納入仕様例を表1に、装置外観を図2に示す。

表1 納入仕様例

回収ヘリウム流量	6000 L/min (1atm, 21°C)
回収ヘリウム組成	He \geq 91.8% (volume) 不純物 Air, H ₂ O
精製ヘリウム流量	\geq 4950 L/min (1atm, 21°C)
精製ヘリウム組成	He \geq 99.9% (volume) (H ₂ 成分を除く) N ₂ \leq 990ppm (volume) O ₂ \leq 5 ppm (volume) H ₂ O \leq 5 ppm (volume)
ヘリウム回収率	\geq 90%



図2 装置外観

(開発本部 山梨研究所)

プロセス技術部 回収技術課 富岡 孝文)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部 企画・特販事業部 特販営業部

Tel. 03-5788-8305

商品紹介

液体窒素凍結保存システム 集中監視ソフト ～Part11 対応モデル～

The Centralized Monitoring Software ～Part11 Compatible Model～
for Liquid Nitrogen Cryopreservation System

1. はじめに

液体窒素により被凍結保存物を極低温下で凍結して保存する凍結保存容器は、被凍結保存物の環境温度を保持し続ける必要があるため、容器内温度や液体窒素液面などは重要な監視ファクターとなる。複数台の凍結保存容器の温度等の情報を集約し、一括してコンピュータで監視する要望があり、従来から自社開発した集中監視ソフトで顧客の要望にできてきた。しかしながら、近年、特に医薬品製造企業は医薬品製造に係わる国内外の規格^{*1}に準拠する必要があり、データインテグリティの対応の要望が高まっていた。今回、データインテグリティに対応した新たな集中監視ソフトを開発、商品化したので紹介する。

2. 従来の集中監視ソフト

従来の監視ソフトは凍結保存容器内の温度や液体窒素の供給状態を含む、設備全体の状態および警報を監視する機能を有する。従来の監視ソフトの機能のままではデータインテグリティを満足しているとは言えず、医薬品製造企業が求める規格^{*1}に準拠できるものではなかった。

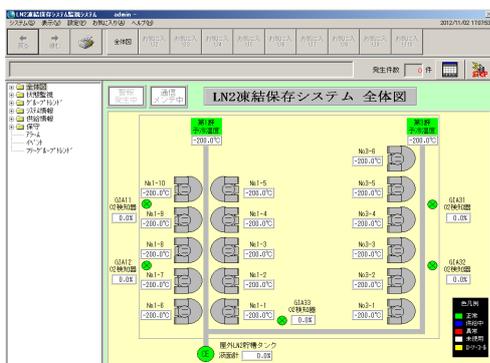


図1 従来の監視ソフトの画面例

3. 集中監視ソフト ～Part11 対応モデル～

新たな集中監視ソフト～Part11 対応モデル～は、次に紹介する様な機能を搭載し、国内外の規格^{*1}に準拠するとともに、医薬品製造企業のデータインテグリティの要望を満たしたものとしました。

(1) アクセス管理

ユーザーアカウントと管理者アカウントの権限を分離し、ユーザー固有の ID、ユーザー名およびパスワードのログイン情報入力により使用者の特定を実現した。ユーザー登録数（有効数）は、一般ユーザー20名、管理者5名とし、管理者権限にて新規ユーザー追加、ユーザー無効化を可能とした。

パスワードは有効期間の設定を可能とし、定期的な変更を促し、一定回数以上ログインに失敗すると、自動的にアカウントロックする。また離席時など画面操作が一定時間操作されなかった場合に、自動的にログアウトする機能を有する。

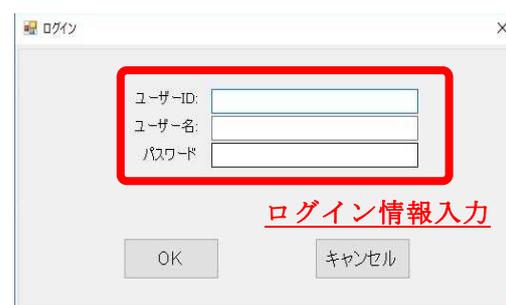


図2 ログイン情報 入力画面

(2) 電子署名

電子データの印刷および保存は、本人認証後に作成日付/時間、ユーザーIDなどの関連する情報を付与し、オリジナル性を証明できるものとしました。

また、保存先のフォルダへの故意のアクセスを禁

止し、記録に関わる電子データは全て暗号化を施し、容易に改ざんできないものとした。保存した電子データは、本集中監視ソフトが起動するコンピュータ以外で復号が可能な専用ソフトを別途提供する。

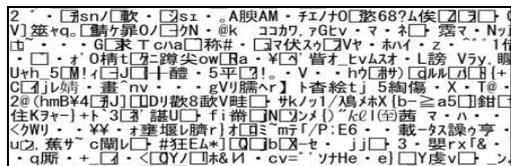


図3 電子データの暗号化

(3) 監査証跡 (オーディットトレイル)

集中監視ソフトの一連の操作履歴は、5W1H (いつ、どこで、誰が、何を、どのように、なぜ) の情報を付与し、システムにより自動的に生成、記録される監査証跡機能を有する。過去の監査証跡は、目的に応じた検索機能により、査察官による容易な照査を実現した。

図4 監査証跡 (オーディットトレイル)

(4) バックアップ/アーカイブ

外部記憶媒体へのバックアップ/アーカイブ機能 (監査証跡を含む) を有する。定期的に行ったバックアップデータを用いることで、コンピュータの復元 (リストア) が可能となる。

(5) バリデーションドキュメント

本集中監視ソフト「Part11 対応モデル」のデータインテグリティとその機能を証明するドキュメントを備え、コンピュータ化システムバリデーション (CSV) に適合したものとした。

4. 動作環境

本集中監視ソフト～Part11 対応モデル～の動作環境を以下に示す。

表1 動作環境 (コンピュータのスペック)

CPU	1.00 GHz 以上のプロセッサ
HDD	4 GB 以上の HDD 空き容量 ※ミラーリングモデル推奨
USB Port	USB 1.1, 2.0, 3.0
LAN	Ethernet 2 Port
OS	Microsoft Windows10, 8.1, 8, 7
スピーカ	モノラルまたはステレオ内蔵
ディスプレイ	Full-HD (1920×1080) 以上の解像度

※復号専用ソフトの動作環境も表1と同等。

5. まとめ

医薬品製造に関わる国内外の規格^{*1}に準拠した液体窒素凍結保存システム 集中監視ソフト～Part11 対応モデル～ の商品化を実現した。

これにより、凍結保存容器に対する信頼性は大幅に向上し、医薬品製造企業を始めとする顧客に競合他社より優れた製品での提案が可能となった。

*1 FDA21 CFR Part11 (1997), PIC/S GMP Annex11 (2011), 厚生労働省 ER/ES 指針 (2005)

(開発本部 技術サポートセンター
電気技術部 設備計装課 赤井 康昭)

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

商品紹介

レーザー加工用窒素ガス供給システム

Nitrogen Gas Supply System for Laser Cutting Machines

1. はじめに

板金切断に使用されるレーザー加工機は、従来の炭酸ガスレーザーを利用した加工機から、加工速度・加工精度・省電力の面で優れるファイバーレーザーを利用した加工機への移行が進んでいる。この板金切断において、切断時の断面酸化を防止するためには、アシストガスとして窒素ガス等を使用する必要がある。

当社はそのアシストガス供給用として、長年培ってきた 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) を提供している。本システムは、窒素 PSA 装置・原料空気圧縮機・窒素ガス昇圧機で構成されているが、高純度化のための精製装置及び水素ガスが不要である。

今回、従来の上記特長に加え、更に改良した装置を商品化したので紹介する。

2. 新型装置の開発

新型装置“LT50N”は、従来装置“LT50R”に比べ、経済性(エネルギー)及び作業環境(設置スペース、騒音)において飛躍的に改良された装置である。

ソフト面においては、窒素使用状況に対する省エネモードを最適に自動選択する新たなシステムを追加した。このシステムは、他モデルのレーザー加工用窒素ガス供給システムにも順次採用する。

図1に新型装置“LT50N”システム外観写真を示す。

3. 特長

当社従来装置“LT50R”に比べ以下の特長をもつ。

(1) 省電力

空気圧縮機軸動力を約18%削減

(2) 省スペース

設置面積を約11%縮小

(3) 低騒音

排気時の騒音値を約6%低減

4. 仕様

新旧装置の装置仕様比較を表1に、利用している特許技術を表2に示す。

表1 装置仕様比較

装置型式	新モデル	旧モデル
	LT50N	LT50R
製品純度 (N ₂ +Ar)	99.999 % (volume)	
製品発生能力 ※1	50 m ³ /h (normal)	
製品取出し量 ※2	Max 1,600 L/min (normal)	
製品供給圧力	Max 2.5 MPa (gauge)	
製品貯蔵圧力	Max 4.5 MPa (gauge)	
空気圧縮機軸動力	38.6 kW	47.0 kW
設置面積 (W×D)	4,000×1,850 mm	4,500×1,850 mm
質量	5,700 kg	6,300 kg
騒音値 (期待値)	80 dB (A)	85 dB (A)

※1 連続供給可能な窒素ガス流量

※2 窒素貯蔵圧力 4.5 MPa (gauge) 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 (LT50N) システム外観写真

(開発本部 プロジェクト推進統括部

PSA プロジェクト 中川祥一)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部 ガス事業部 パイピング・PSA 営業部

TEL. 049-258-4412

最近公開された出願特許

2017年1月1日～2017年11月30日

特開 2017-212243	反応装置	特開 2017-146106	多重反射セル
特開 2017-209596	気相成長装置用部品の洗浄装置	特開 2017-145244	フェノール誘導体の製造方法
特開 2017-207094	水素充填装置及び水素充填方法	特開 2017-145243	フェノール誘導体の製造方法
特開 2017-202508	溶接方法	特開 2017-142004	排ガス処理方法
特開 2017-192918	水素溶解液の製造装置	特開 2017-138244	凍結保存・輸送兼用容器
特開 2017-187261	希釈冷凍機	特開 2017-133640	タッチダウン軸受、及び回転機械
特開 2017-187156	ガス充填方法	特開 2017-126594	気相成長装置
特開 2017-187155	冷媒供給配管	特開 2017-119667	自己心拍再開後の予後を改善するための 医薬組成物
特開 2017-183365	気相成長装置	特開 2017-119653	自己心拍再開後の予後を改善するための 医薬組成物
特開 2017-180889	冷媒循環装置、及び冷媒循環方法	特開 2017-119298	ホットワイヤー溶接システム及びホット ワイヤー溶接方法
特開 2017-180871	充填塔	特開 2017-119297	プラズマアーク用トーチ
特開 2017-180800	燃料ガス充填システム及び燃料ガス充填方法	特開 2017-116073	バルブ
特開 2017-180548	燃料ガス供給装置用模擬信号発信装置	特開 2017-115932	燃料ガス充填システム及び燃料ガス充填 方法
特開 2017-179577	溶解・精錬炉の操業方法及び溶解・精錬炉	特開 2017-113238	酸素供給方法
特開 2017-179574	冷鉄源の溶解・精錬炉、及び溶解・精錬炉の 操業方法	特開 2017-110767	液化ガスの供給・回収装置、及び供給・回収 方法
特開 2017-177478	ガスバリア性樹脂基材、及びその製造方法	特開 2017-110681	レギュレータ
特開 2017-176156	温度履歴管理サーバ、温度収集端末、温度履歴 管理方法及びプログラム	特開 2017-108182	エッチング保護膜形成用デボガス、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 2017-170326	排ガス処理装置、及び排ガス処理方法	特開 2017-104778	アンモニア除去材料、アンモニア除去方法 及び燃料電池自動車用水素ガスの製造方法
特開 2017-170007	生体試料の凍結装置	特開 2017-096793	低温液化ガスの攪拌装置及び方法
特開 2017-168644	半導体装置の製造方法及び基板処理装置	特開 2017-095777	気相成長装置
特開 2017-168607	気相成長装置における汚染部品のドライ洗浄 装置	特開 2017-087162	光反応容器
特開 2017-167015	低温液化ガス中の油成分回収方法	特開 2017-087108	水素ガス精製システムおよび水素ガス精製 方法
特開 2017-166531	低温液化ガス気化装置	特開 2017-081862	摘出手術後の体重減少を軽減するための 医薬組成物
特開 2017-165487	生体試料輸送容器	特開 2017-080669	空気精製装置および空気精製方法
特開 2017-164694	ガス処理装置、ガス処理方法、微粉末形成装置 及び微粉末形成方法	特開 2017-080665	吸着剤、吸着剤の製造方法、一酸化炭素除去 装置、および一酸化炭素除去方法
特開 2017-163913	粒状凍結装置	特開 2017-077534	水素ガス精製装置および水素ガス精製方法
特開 2017-163022	基板保持部材及び気相成長装置	特開 2017-077533	吸着剤、水素ガス精製装置、および水素ガス 精製方法
特開 2017-161312	ガスサンプリング容器	特開 2017-077532	液体捕集器
特開 2017-161012	継手	特開 2017-076652	基板載置台及び気相成長装置
特開 2017-160734	積層ゴム型免震支承の冷却方法及び冷却装置	特開 2017-075062	アルミナ粒子の製造方法
特開 2017-160099	窒化アルミニウム微粒子、及びその製造方法	特開 2017-072282	窒素製造方法、及び窒素製造装置
特開 2017-157167	高圧ガス設備管理システム、点検管理方法、 発注方法及びコンピュータプログラム	特開 2017-072189	低温液化ガスの整流装置
特開 2017-155279	金属微粒子の製造方法	特開 2017-064738	プラズマ溶接方法
特開 2017-155085	液晶ポリマー粒子の製造方法	特開 2017-059445	プラズマ溶接用トーチ
特開 2017-150698	窒素及び酸素製造方法、並びに窒素及び酸素 製造装置	特開 2017-058029	酸素バーナ及び酸素バーナの運転方法
特開 2017-150646	充填情報提供装置、充填情報提供方法及び コンピュータプログラム		
特開 2017-150613	高圧ガス容器接続用のグラウンドを備えた 管接続具		
特開 2017-149862	Mn付活フッ化物蛍光体の製造方法		
特開 2017-146160	不純物の分析方法及び装置		

最近公開された出願特許

2017年1月1日～2017年11月30日

- 特開2017-055794 高気圧外傷治療装置
- 特開2017-050459 サセプタ
- 特開2017-044493 低温液化ガス燃焼・爆発試験用着火電極
- 特開2017-040435 窒素及び酸素製造方法、並びに窒素及び酸素製造装置
- 特開2017-032242 空気液化分離方法及び装置
- 特開2017-029388 シート状生体試料の収納具、収納ラック及び収納棚
- 特開2017-026216 循環式ヘリウム再凝縮装置、及び循環式ヘリウム再凝縮方法
- 特開2017-026084 圧縮ガスの充填方法
- 特開2017-023935 液滴製造装置
- 特開2017-023934 液滴製造装置
- 特開2017-020929 同位体濃度算出方法
- 特開2017-020667 熱交換器
- 特開2017-006375 造影剤供給装置
- 再表2016/153049 鉄鋼製品の加熱装置及び鉄鋼製品の加熱方法
- 再表2016/148254 凍結保存装置
- 再表2015/163346 溶接用トーチ及び取付治具
- 再表2015/141768 非移行型のプラズマアークシステム、変換用アダプタキット、非移行型のプラズマアーク用トーチ
- 再表2015/079938 窒化シリコン膜及びその製造方法、並びにその製造装置
- 再表2014/181860 メタンと窒素の分離方法
- 再表2014/148536 燃焼バーナ

※再表：再公表公報

計94件

大陽日酸技報 No.36, 2017

2017年12月 発行

発行 大陽日酸株式会社 技術本部

〒142-8558 東京都品川区小山 1-3-26 東洋 Bldg.

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

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



大陽日酸
The Gas Professionals