



大陽日酸
The Gas Professionals

大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SAN SO Technical Report

No.39 (2020)



IGSS (容器自動搬送Cdrive)



BRUTE Hydrazine Vaporizer™

<目次>

■技術報告

低温無細胞タンパク質合成技術による難発現タンパク質の合成法 p 1



無水ヒドラジンをを用いた TiN ALD (原子層堆積法) プロセス p 7



■技術紹介

キーホール溶接向け「サンアーク®DS-TIG アドバンス溶接トーチ」 p 13



金属 AM における雰囲気ガスの影響 p 15



消費動力を 10%低減可能な深冷空気分離プロセス p 18



■設備紹介

IGSS (インテリジェント・ガス・サプライングシステム) p 21



■システム紹介

産業ガス関連装置向け統合監視システム p 24



■商品紹介

アンモニア分解ガスの燃料電池向け水素精製装置 p 25



ストレートスルー型サブゼロ装置 p 26



液化炭酸ガス供給昇圧装置 p 27



マイボトルで楽しむテイクアウト専門のコーヒーショップ開業
「THERMOS COFFEE TO GO」 p 28



門型ピッキング装置【PMG】(切断部材の自動仕分け装置) p 30



コンクリート構造物を無振動でガス切断「マスカット工法®」 p 32





低温無細胞タンパク質合成技術による難発現タンパク質の合成法

Low Temperature Cell-Free Protein Synthesis to Improve Solubility of Aggregation-Prone Proteins

矢吹孝**, 樋口佳恵**, 伊東優拓**, 木川隆則**
YABUKI Takashi HIGUCHI Kae ITO Masahiro KIGAWA Takanori

大腸菌由来の無細胞タンパク質合成系は、簡便な操作で高速にタンパク質を発現できる手法として、生命科学研究分野、創薬研究開発分野等において注目されている。これらの分野において標的とされるヒト等真核生物由来タンパク質は、標準的な合成条件においては凝集や変性を起こしやすく、正しい構造を形成できずに不溶化する「難発現タンパク質」であることがしばしばある。このような「難発現タンパク質」を可溶化状態で合成するためには低い温度でのタンパク質合成が有効であるが、従来の無細胞タンパク質合成系には、低温における合成量が低いという問題があった。

今回、コールドショックタンパク質群に着目し、低温における mRNA の構造安定化に関わるコールドショックタンパク質 CspA を用いて低温無細胞タンパク質合成系の構築を試みた。その結果、低温域 (4–23°C) におけるタンパク質合成性能を顕著に向上し、「難発現タンパク質」を可溶化して効率よく合成できることを見出した。

Escherichia coli cell extract-based cell-free protein synthesis (CF) can quickly express proteins with least procedures. This feature is advantageous for life science and pharmaceutical researches. Human proteins, which are often targeted in pharmaceutical researches, can be aggregation-prone and difficult-to-express in standard CF conditions. Protein expression at a low temperature is regarded as an effective technic to improve solubility of such proteins. However, conventional CF does not operate well at lower temperature, thus results in lower protein yield. In order to fix the problem, we focused on function of a cold shock protein, CspA, to flex undesirable mRNA structures. We found that a CF fortified with CspA dramatically improved protein yield and its soluble yield at low temperature range (4–23°C). This novel CF technology will accelerate basic life science and pharmaceutical researches that target difficult-to-express proteins.

1. はじめに

組換えタンパク質生産は、生命科学研究分野、創薬研究開発分野、産業用タンパク質生産分野において必要不可欠な技術である。タンパク質生産手法のうち、細胞抽出液を用いて、試験管内にてタンパク質合成を行う「無細胞タンパク質合成系」には以下の特徴がある。

(1) 簡便な操作で迅速 (1–16 時間) に多検体のタンパク質を合成可能である、(2) 対象タンパク質にあわせた合成系の最適化が容易である、(3) 遺伝子組換え生物を用いないため、カルタヘナ法関連の規制を受けず

に組換えタンパク質合成が可能である。特にスピードが求められる創薬研究開発分野において、強力なタンパク質合成ツールとして有用性が認められている。大陽日酸では、理化学研究所が開発した大腸菌由来の無細胞タンパク質合成系¹⁾を、「無細胞くん」キットとして商品化した (Fig. 1)。このタンパク質合成反応系は、目的タンパク質の遺伝子の転写と翻訳反応に必要な酵素類と低分子基質類 (酵素反応に必要なエネルギー源、mRNA の基質となるヌクレオチド (NTPs)、タンパク質の基質となるアミノ酸) を含む内液 (Internal solution) と、低分子基質類のリザーバーとしての外液 (External

* メディカル事業本部 S I 事業部 S I イノベーションセンター

** 理化学研究所 生命機能科学研究センター 細胞構造生物学研究チーム

solution) が、透析膜を介して接して構築される。目的タンパク質の鋳型 DNA を内液に加えると転写、翻訳反応が進み、目的タンパク質が合成される。このとき、タンパク質合成反応で消費される基質類が外液側から内液側に供給され、また、内液中で生じた老廃物が外液側に除去されるため、反応を長時間 (16 時間程度) 継続させることが可能となり、高いタンパク質合成収量 (1 mL 内液あたり最大 8 mg 程度のタンパク質) が得られる。

従来の「無細胞くん」キット等、大腸菌由来の無細胞タンパク質合成系の標準的な合成反応温度は 30–37°C であるが、この合成反応温度では、タンパク質を構成するポリペプチド鎖が正しく折りたたまれず凝集体となる「難発現タンパク質」が存在する。特に、創薬研究開発等で標的とされることの多い、ヒト等真核生物由来のタンパク質はしばしば難発現タンパク質であり、このような難発現タンパク質を正しく折りたたまれた構造の活性型として合成できる無細胞タンパク質合成系が待ち望まれていた。

難発現タンパク質は、大腸菌等の微生物を用いた組換えタンパク質生産においても、標準的な菌体培養温度 (30–37°C) ではタンパク質が正しく折りたたまれずに凝集体を生じる。この問題を解決するために菌体を低温 (4–25°C) で培養しつつタンパク質を生産し、タンパク質の折りたたみ速度を低下させることで凝集体の形成を減らし、可溶体を増やす戦略が有効であることが知られている²⁾。無細胞タンパク質合成も低温 (4–25°C) で合成反応を実施できれば同様の効果が期待されるが、既存の無細胞タンパク質合成系には低温ではほとんどタンパク質を合成できない問題があった。

この問題を解決するため、我々は大腸菌を培養中に培養温度を急激に低下させて低温ショックを与えると誘導される一群のコールドショックタンパク質 (CSP) に着目した。CSP は messenger RNA (mRNA) に結合してその構造変化を引き起こし、その結果タンパク質の翻訳反応が促進されると考えられている。そこで、CSP を従来の無細胞タンパク質合成系に組み込むことで、低温においても合成反応が効率よく進むタンパク質合成系の構築を試みた。その結果、4–30°C の広範な温度領域において合成効率のよいタンパク質合成系の構築に成功した。さらに、低温 (16–23°C) での合成反応により、凝集傾向であったヒト由来の難発現タンパク質を活性のある可溶体として合成できることを確認したので報告する³⁾。

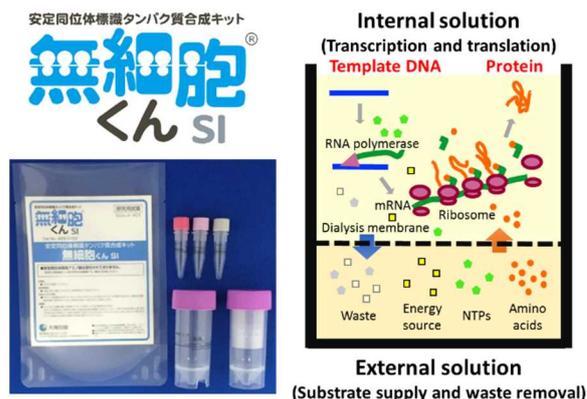


Fig. 1 Outline of cell-free protein synthesis kit, Musaibo kun

2. 材料

2.1 CspA タンパク質の調製

大腸菌由来 CSP の 1 種, CspA タンパク質 (Uniprot: P0A9X9) をコードする遺伝子を遺伝子合成により調製し、サブクローニングにより pCR2.1-N11-CspA プラスミドを得た。これを鋳型として、無細胞タンパク質合成系を用いて N11-CspA タンパク質を合成した。N11-CspA タンパク質よりアフィニティ精製、タグ切断、イオン交換カラム精製、バッファー交換を経て精製 CspA タンパク質を得た³⁾。

2.2 評価用タンパク質の選定

一般的なモデルタンパク質として緑色蛍光タンパク質 (GFP, green fluorescent protein)、難発現タンパク質としてヒト adenylate kinase isoenzyme 1 (hAK1, UniProt: P00568) とヒト phosphoglycerate kinase 1 (hPGK1, UniProt: P00558) を選定し、タンパク質合成用の鋳型として pGFPS1, pCR2.1-N11-hAK1 および pCR2.1-N11-hPGK1 をそれぞれ用いた³⁾。

2.3 タンパク質合成

無細胞タンパク質合成は 30 μ L, 1 mL もしくは 9 mL スケールの透析法で実施した³⁾。

3. 実施例

3.1 CspA 添加した無細胞タンパク質合成系の特性

まず、CspA を添加した無細胞タンパク質合成系の基本的な特性を知るため、各種合成温度 (4–30°C)、各種 CspA 添加量 (0–1.5 μ g/ μ L) において、18 時間の透析法による合成反応を行った場合のモデルタンパク質 GFP の合成量を調査した (Fig. 2)。GFP はその活性体の合成量を蛍光で容易に定量可能であるた

め、基礎的な合成能力の調査に適している。

標準的な合成温度 30°Cにおいては、CspA の添加による合成量への影響はほとんど見られなかったが、それ以下の温度では CspA の濃度依存的に合成量が増大した。特に 20, 23°Cにおいては、増大が顕著であり、1 µg/µL CspA 以上添加した場合に 30°Cと同等の合成量が得られた。8, 12, 16°Cにおいても、絶対的な GFP の合成量は 30°Cのそれに及ばないものの、CspA 濃度に依存した増大が観測された。

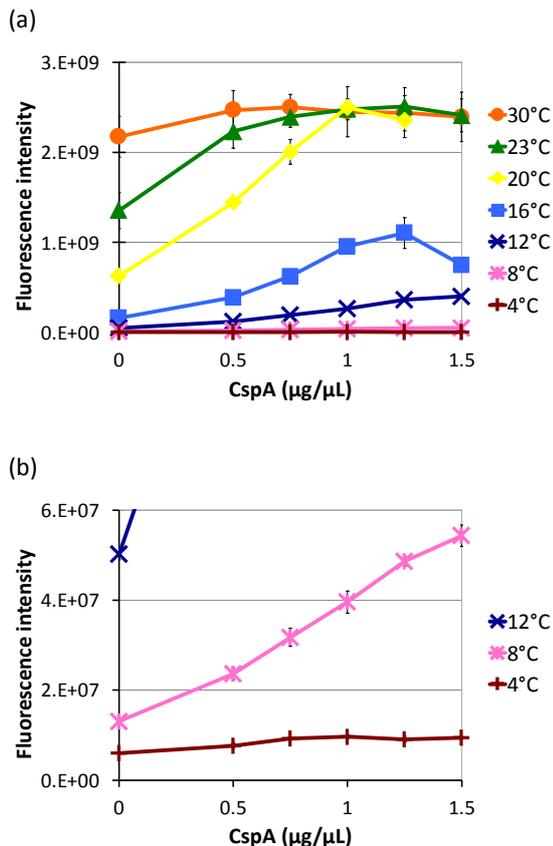


Fig. 2 Effect of CspA addition on GFP synthesis yield at various temperatures. (a) GFP yield is represented as fluorescence intensity. (b) Magnified view of low fluorescence region (0–6E+07 FI) of (a).

各温度における CspA 未添加時の合成量に対する相対合成量としては、4–23°Cの広範な温度領域にわたり増大が見られ、各温度における相対合成量の最大は 150–800%であった。特に、8–20°Cにおいて増大は顕著であり、400–800%であった (Fig. 3)。広い低温領域 (4–23°C) にわたり、CspA 添加が合成量増大に有効であることが明らかとなった。

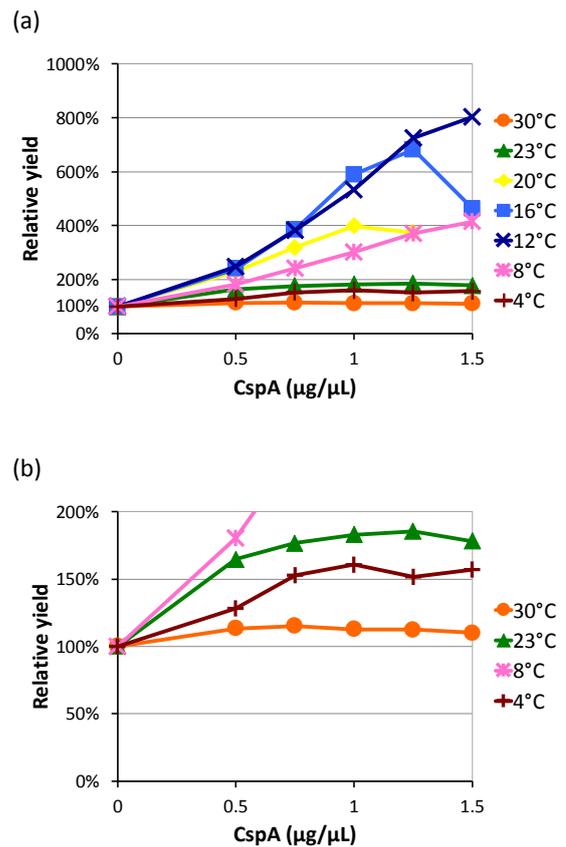


Fig. 3 Effect of CspA addition on relative GFP synthesis yield at various temperatures. (a) GFP yield relative to that without CspA, calculated from Fig. 2a. (b) Magnified view of low yield region (0–200%).

16, 23, 30°Cにおける GFP の合成を蛍光以外の方法で確認するため、タンパク質合成の反応液のポリアクリルアミドゲル電気泳動 (以下、SDS-PAGE) 分析を実施した。この分析法では、タンパク質の活性の有無、可溶性にかかわらず、合成された GFP の総量をバンド強度から見積もることができる。その結果、蛍光による定量結果 (Fig. 2) に相応する GFP のバンド強度が得られた (Fig. 4)。したがって、どの温度においても GFP は同程度に正しく折りたたまれた活性体として合成されていると考えられた。

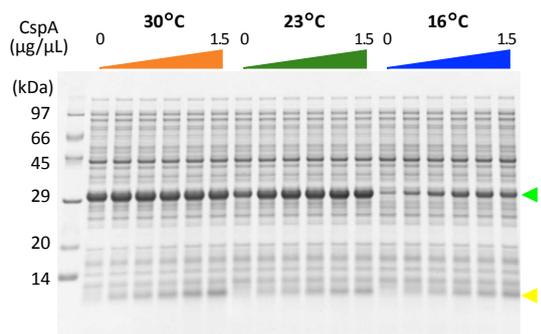


Fig. 4 SDS-PAGE of CF reactions at various temperatures and various CspA concentrations. Green and yellow arrowheads represent the band of GFP and CspA, respectively.

3.2 GFP 合成タイムコース

次いで、低温タンパク合成において反応がどの程度の期間継続するかを調査するため、16, 23, 30°Cにおける GFP の合成タイムコースを取得した (Fig. 5)。30°Cにおいては CspA 添加の有無に関わらず、およそ 16 時間程度で合成反応は終了した。16, 23°Cにおいては、時間経過とともに合成速度は低下するものの、少なくとも 40 時間まで合成反応が継続した。特に、23°C, 40 時間反応においては 30°C 反応時より 3 割ほど多くのタンパク質が合成できた点は注目し値する。低温において合成時間が延長された原因としては、タンパク質合成に関わらない無駄なエネルギー代謝、アミノ酸、 mRNA の代謝が抑えられた等が考えられる。

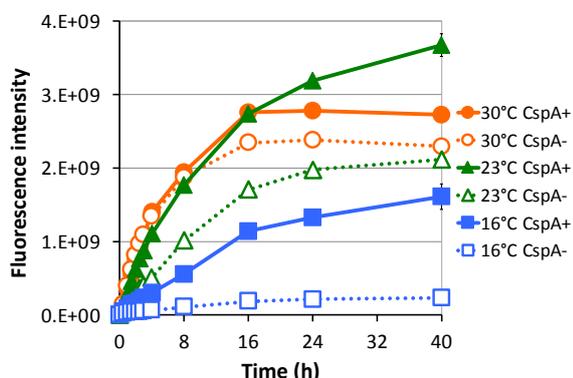


Fig. 5 Time-course of GFP production with or without CspA at various temperatures.

3.3 難発現タンパク質の合成

CspA のヒト由来の難発現タンパク質の合成への効果を調査した。ヒト Adenylate kinase isoform 1 (hAK1) とヒト Phosphoglycerate kinase 1 (hPGK1) を透析法にて 18 時間合成し、合成量と可溶性を SDS-PAGE により分析した (Fig. 6)。

hAK1 は 30°C 反応において高い合成量が得られるものの、可溶性が低かった。30°C 反応, CspA 添加時にも可溶性には変化が見られなかった。一方, 20°C 反応では合成された hAK1 のほぼ全量が可溶性となった。20°C 反応, CspA 未添加時には合成量が低かったが, CspA 添加時には 30°C 反応と同程度まで合成量が向上し, かつほぼ全量が可溶性となった。また, hPGK1 は CspA 添加時に 20°C 反応における合成量が向上した。

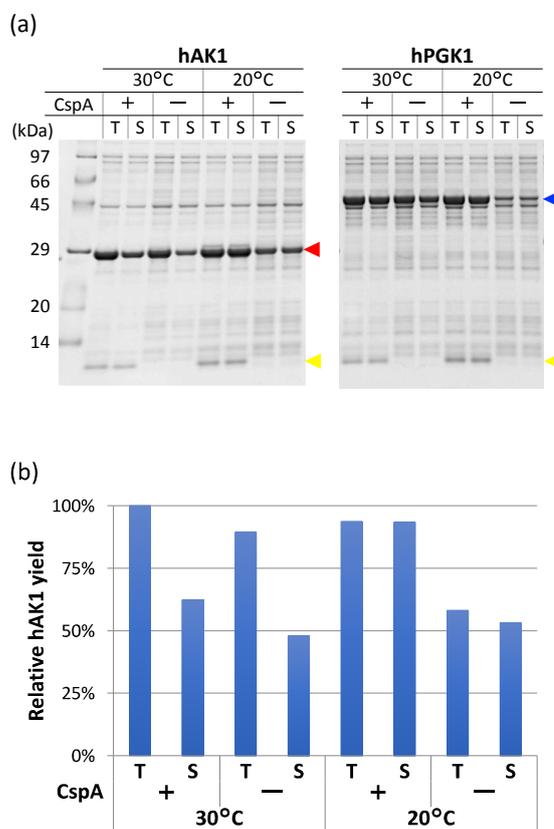
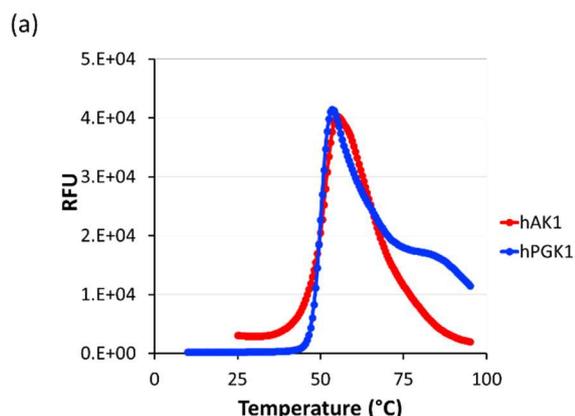


Fig. 6 Effect of CspA addition on hAK1 and hPGK1 synthesis. (a) SDS-PAGE of CF reactions at various temperatures with and without CspA. Lane T, total fractions; lane S, soluble fractions. Red, blue and yellow arrowheads represent the band of hAK1, hPGK1 and CspA, respectively. (b) hAK1 yield relative to that of total fraction without CspA at 30°C quantified by densitometry of the bands on (a).

3.4 低温合成した難発現タンパク質の安定性と活性試験

低温合成された hAK1 と hPGK1 の熱安定性と酵素活性を調べるため、16°C, CspA 添加, 透析法にて合成反応を実施し, タンパク質を精製した。熱安定性試験は, CFX96 Touch リアルタイム PCR (Bio-Rad 製) にて, メーカー推奨の Protein Thermal Shift Assay プロトコルを用いて実施した。熱安定性試験では, hAK1 と hPGK1 とともに既存の報告^{4), 5)}と近い変性温度が観測された (Fig. 7)。

活性定量試験は, 既報^{4), 6)}の方法で実施した。活性定量試験においては, 基質との結合強度, ミカエリス定数 K_m は既報と同程度, 酵素の代謝回転数 k_{cat} は既報^{4), 6)}より高い値が観測された。既報のタンパク質と同程度以上の比活性を持つタンパク質が得られたことが確認された。



| Protein | Melting temperature (°C) | |
|---------|--------------------------|-------------------------------|
| | This study | Previous report |
| hAK1 | 52 | 55 (T_{50}) ⁴⁾ |
| hPGK1 | 50.3 | 52.8 (T_m) ⁵⁾ |

(b)

| Protein | This study | | Previous report | | Substrate |
|---------|------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------|
| | K_m (mM) | k_{cat} (s ⁻¹) | K_m (mM) | k_{cat} (s ⁻¹) | |
| hAK1 | 0.30 | 4200 | 0.38 ⁴⁾ | 842 ⁴⁾ | AMP |
| hPGK1 | 0.93 | 1100 | 3.3±0.5 ⁶⁾ | 490±30 ⁶⁾ | 3-phosphoglycerate |

Fig. 7 Stability and activity of hAK1 and hPGK1 synthesized by CF. (a) Protein thermal shift assay. (b) Kinetic parameters.

4. まとめ

無細胞タンパク質合成系に CspA タンパク質を終濃度で 0.5–1.5 μg/μL 添加することより, 標準的な合成温度 (30–37°C) より低い温度 (4–23°C) でも合成反応の進む無細胞タンパク質合成系を構築できた。特に, 20–23°Cにおける合成量は 30°Cにおける合成量と同程度まで向上した。また, 低温合成は難発現タンパク質の合成

にも効果的であった。本技術により, 無細胞タンパク質合成の簡便, 迅速に発現できる特徴を, 創薬研究開発分野において対象となるヒト等の真核生物由来の難発現タンパク質にも存分に生かすことが可能となる。

本低温無細胞タンパク質合成系は室温域においても効率よいタンパク質合成反応が可能であることから, これまで反応に必須であった保温インキュベーター設備なしでも合成可能となる。作業手順はより簡単になり, 実験用分注ロボットを用いた作業自動化にも親和性が高い。また, 屋外等実験室以外におけるタンパク質合成等, まったく新たな領域への応用も期待できる。

本技術は無細胞タンパク質合成をより使いやすく, より活性体タンパク質の合成成功率を高めるものである。本技術を組み込んだタンパク質合成キットの商品化を進め, 無細胞タンパク質合成の新たなスタンダードとしてゆきたい。

参考文献

- (a) Kigawa, T., Inoue, M., Aoki, M., Matsuda, T., Yabuki, T., Seki, E., Harada, T., Watanabe, S., Yokoyama, S. (2007). The use of the Escherichia coli cell - free protein synthesis for structural biology and structural proteomics. In A. S. Spirin & J. R. Swartz (Eds.), *Cell - free protein synthesis methods and protocols*. (pp. 99–109). Weinheim: Wiley - VCH.; (b) Kigawa, T., Yabuki, T., Matsuda, N., Matsuda, T., Nakajima, R., Tanaka, A., & Yokoyama, S. (2004). Preparation of Escherichia coli cell extract for highly productive cell - free protein expression. *Journal of Structural and Functional Genomics*, 5(1–2), 63–68.; (c) Matsuda, T., Koshiba, S., Tochio, N., Seki, E., Iwasaki, N., Yabuki, T., Inoue, M., Yokoyama, S., Kigawa, T. (2007). Improving cell - free protein synthesis for stableisotope labeling. *Journal of Biomolecular NMR*, 37(3), 225–229.
- Shirano, Y., & Shibata, D. (1990). Low - temperature cultivation of Escherichia coli carrying a rice lipoxigenase L - 2 Cdna produces a soluble and active enzyme at a high - level. *FEBS Letters*, 271(1–2), 128–130.
- (a) Higuchi, K., Yabuki, T., Ito, M., Kigawa, T. (2020) Cold shock proteins improve E. coli cell - free synthesis in terms of soluble yields of aggregation - prone proteins. *Biotechnology and Bioengineering*, 117(6), 1628–1639; (b) 特願 2019-134081
- Abrusci, P., Chiarelli, L. R., Galizzi, A., Fermo, E., Bianchi, P., Zanella, A., & Valentini, G. (2007) Erythrocyte adenylate

kinase deficiency: Characterization of recombinant mutant forms and relationship with nonspherocytic hemolytic anemia. *Experimental Hematology*, 35(8), 1182–1189.

- 5) Pey, A. L., Mesa - Torres, N., Chiarelli, L. R., & Valentini, G. (2013) Structural and energetic basis of protein kinetic destabilization in human phosphoglycerate kinase 1 deficiency. *Biochemistry*, 52(7), 1160–1170.
- 6) Vopel, T., & Makhatadze, G. I. (2012) Enzyme activity in the crowded milieu. *PLOS One*, 7(6):e39418.



無水ヒドラジンをを用いた TiN ALD (原子層堆積法) プロセス

Atomic Layer Deposition Process of Titanium Nitride Using an Ultra-Dry Hydrazine Gas

村田逸人*

清水秀治*

安達啓輔**

MURATA Hayato

SHIMIZU Hideharu

ANDACHI Keisuke

ダニエル アルヴァレス ジュニア*** ジェフェリー スピージェルマン***

鈴木克昌*

Daniel ALVAREZ Jr.

Jeffrey SPIEGELMAN

SUZUKI Katsumasa

半導体デバイスを構成する金属窒化膜の製造において、プロセス特性および膜質の改善が求められており、NH₃代替として無水ヒドラジン (N₂H₄) の利用が期待されている。本稿では、安全・安定に無水ヒドラジンガスを供給できる RASIRC 製 BRUTE Hydrazine Vaporizer™(BHV)を用いた TiN ALD 評価に関して報告し、NH₃に対する N₂H₄の優位性について議論する。具体的には、TiN 膜が形成され始めるインキュベーションタイム、TiN 膜の表面粗さ、および成膜速度 (GPC) が改善されることを確認した。加えて、NH₃を用いて 400°C で形成した TiN 膜と比較し、N₂H₄を用いて 300°C で形成した TiN 膜の抵抗率は低くなり、プロセス低温化と導電性改善を同時達成できることを示した。

In the process of metal nitride films formulation of the semiconductor devices, anhydrous hydrazine (N₂H₄) which is expected to improve the nitride films property is gaining an attention as an alternative to NH₃. In this paper, we report the improvement of TiN ALD films using N₂H₄ over NH₃. High purity N₂H₄ is delivered from BRUTE Hydrazine Vaporizer™ (BHV) developed by RASIRC Corporation, which enables stable delivery of anhydrous hydrazine gas safely. From the experimental results, it was specifically confirmed that the incubation time when the TiN film starts to be formed, the surface roughness of the TiN film, and the growth per cycle (GPC) are improved. In addition, the resistivity of the TiN film formed at 300 °C using N₂H₄ was lower than that of the TiN film formed at 400 °C using NH₃, indicating that both process temperature reduction and conductivity improvement can be achieved at the same time.

1. INTRODUCTION

Atomic layer deposition (ALD), which enables superior film thickness control and step coverage, has been widely used in recent years with the miniaturization and structural complexity of semiconductor devices¹⁻⁴⁾. Metal nitride thin films to constitute a semiconductor device are conventionally formed by the ALD method using NH₃ gas as a nitriding agent. For example, TiN film is one of the important metal thin films to constitute a semiconductor device and functions as a barrier film around the wiring layer in the interconnects and capacitor electrodes for memory cells^{5,6)}.

Although TiN ALD has already been employed in mass production of the semiconductor devices, lowering the temperature of the TiN ALD process and improving TiN film properties, such as lower resistivity, smaller surface roughness and good adhesiveness are required due to the advancement in the miniaturization of 3D transistor structures and the high degree of integration of 3D-NAND quired⁷⁾.

It is generally difficult to lower the temperature of TiN ALD process which uses TiCl₄ as a Ti precursor and NH₃ as a nitriding agent because TiCl₄-drived chlorine (Cl) remains in the TiN film. At temperatures below 400 °C, electrical

* 開発本部 つくば研究所 電子機材技術部 技術課

** 開発本部 事業開発統括部 事業開発部 イノベーション課

*** RASIRC Inc.

resistivity of TiN becomes higher since Cl impurity increases⁸⁻¹¹). Therefore, new Ti precursors and new nitriding agent have been widely developed to improve the TiN film quality and to lower the process temperature simultaneously¹²⁻¹⁷).

Amongst various nitriding agents, hydrazine is gaining an attention because its higher reactivity than NH_3 is expected to lower the film formation temperature and improve the film quality and throughput¹⁸⁻²⁰). However, few reports have been made on TiN ALD process technology using N_2H_4 , and the superiority over the conventional nitriding agent, NH_3 , has not been fully discussed²¹⁻²²). This is because high-purity anhydrous hydrazine required in the semiconductor manufacturing process is difficult to distribute and store.

To address the issues above, we performed the evaluation of TiN ALD using BRUTE Hydrazine VaporizerTM (RASIRC, Inc.) which enables stable and safe distribution of high-purity anhydrous hydrazine. In this paper, we report the ALD characteristics of TiN using NH_3 and N_2H_4 , respectively, and discuss the superior characteristics of N_2H_4 over NH_3 .

2. BRUTE Hydrazine VaporizerTM

Anhydrous hydrazine is generally difficult to handle from a safety perspective due to its strong toxicity and flammability. Because of its dangerous property, there are strict international regulations and domestic regulation in each country regarding the storage and transportation of hydrazine. For these issues, RASIRC Inc. commercialized BRUTE Hydrazine VaporizerTM which enables stable delivery of anhydrous hydrazine gas safely²³⁻²⁴). The features are as follows.

- 1) High-purity anhydrous hydrazine is filled.
- 2) Anhydrous hydrazine is stabilized by mixing with a proprietary solvent (shown in Fig.1)

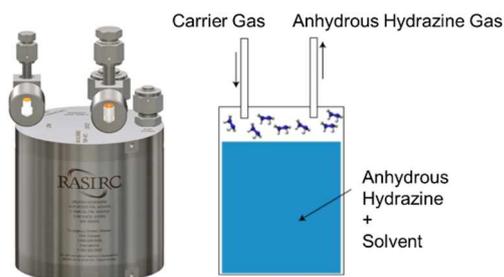


Fig. 1 BRUTE Hydrazine VaporizerTM

- 3) Solvent remains in liquid phase due to its very low vapor pressure and does not evaporate into gas phase of hydrazine.
- 4) BRUTE system can deliver very high purity gas phase hydrazine with less than 1ppm of H_2O as a contaminant.

3. EXPERIMENTAL

Fig. 2 and Table 1 show a schematic diagram and experimental conditions of our ALD system, respectively. TiCl_4 (99.999wt%, Japan Advanced Chemical) as a titanium precursor and NH_3 (99.999%, JAPAN FINE PRODUCTS) or N_2H_4 (BRUTE Hydrazine VaporizerTM, RASIRC) as a nitriding agent were used. These process gases and purge gas were introduced alternately into a hot-wall tubular reactor according to the flow sequence shown in Fig. 2. A silicon wafer or a 100-nm thermal silicon oxide film deposited on a silicon wafer was used as a substrate.

Growth per cycle (GPC), refractive index (R.I.), surface roughness, impurities in TiN films and electrical conductivity were evaluated as TiN-ALD characteristics. GPC was calculated from the film thickness and the number of ALD cycles. A spectroscopic ellipsometer was used to measure the film thickness and R.I.. AFM (atomic force microscopy) and SIMS (secondary ion mass spectrometry) were used to measure the surface roughness and the amount of impurities of TiN films, respectively. The film conductivity was evaluated based on the electrical resistivity measured using four-point probe method.

In addition, we investigated pyrolysis characteristics of N_2H_4 gas. The chemical species in the exhaust gas were measured by Q-MS (quadruple mass spectrometry) installed at the downstream of the hot-wall tubular reactor.

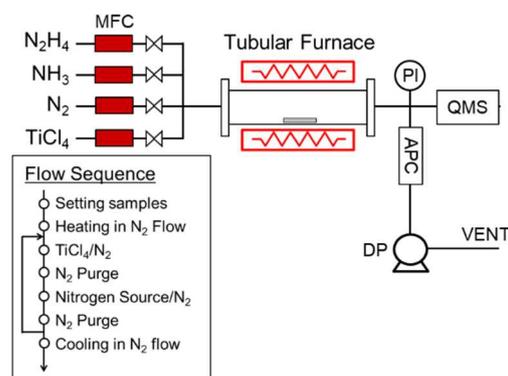


Fig. 2 Schematic diagram of ALD system

Table 1 ALD process conditions

| Parameter | Range |
|----------------------|--------------------------------------------------------|
| Total Pressure | 133 Pa |
| Temperature | 250 - 400°C |
| Number of ALD Cycles | 120 - 2000 |
| Precursor | TiCl ₄ |
| Partial Pressure | 0.5 Pa |
| Feeding Time | 2 - 15 s |
| Nitrogen Source | 1) N ₂ H ₄ 2) NH ₃ |
| Partial Pressure | 5.3 Pa |
| Feeding Time | 2 - 10 s |

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 TiN Thickness Controllability

Fig. 3 shows that GPC of TiN film is almost constant under the condition of TiCl₄ feeding time over 2s. This means that TiCl₄ adsorption was saturated by feeding TiCl₄ for 2s or more and that TiN thin film was formed in ALD mode under temperature range of 250–400 °C. In the following experiments, TiCl₄ feeding time was set to 2 s based on this result. Fig. 4 shows correlation between TiN thickness on Si substrate and the number of ALD cycles. The regression lines show good linearity with determination coefficient $R^2 > 0.999$ under each condition. This means that TiN thickness could be precisely controlled by the number of ALD cycles.

Fig. 5 shows correlation between TiN thickness on thermal silicon oxide film and the number of ALD cycles. X-intercepts in Fig.5 are known as the incubation cycle, during which initial nucleation was reported to take place on substrate surface before a film begins to grow²⁵⁾. In our TiN ALD evaluation, the incubation cycle clearly depends on the nitriding agents. Although the film thickness measurement might contain errors for each regression line, TiCl₄/N₂H₄ ALD has fewer incubation cycles than TiCl₄/NH₃ ALD at intersection point of the regression lines with X-axis. Hence, the use of N₂H₄, which has a higher nitriding ability than NH₃, facilitated nucleation and shortened the incubation cycle.

Fig. 6 shows surface roughness of 100nm thermal silicon oxide film and TiN films formed on that. The tendency of Root-Mean-Square-roughness (RMS) is similar to that of Maximum-Roughness-Depth (Rmax). The TiN film formed under conventional condition, which is NH₃ and 400 °C, has the larger roughness than the other TiN films using N₂H₄. Surface roughness reflects a growth mode; for instance, the island growth mode through local nucleation as shown in

Fig. 7 leads to higher roughness²⁵⁻²⁶⁾. Therefore, our experimental result indicates that N₂H₄ is likely to inhibit the island growth mode, lowering the surface roughness.

As mentioned above, it is considered that TiCl₄/N₂H₄ ALD is more suitable to form an ultrathin film than TiCl₄/NH₃ ALD since the incubation cycle is reduced and the surface roughness is improved.

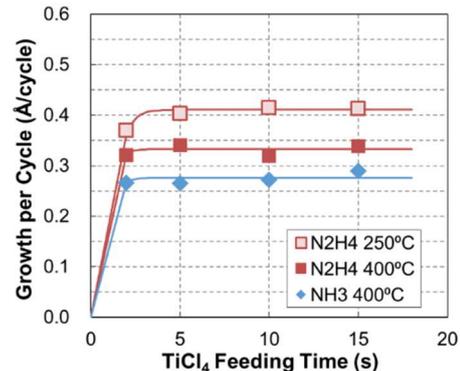


Fig. 3 TiCl₄ feeding time dependence of GPC

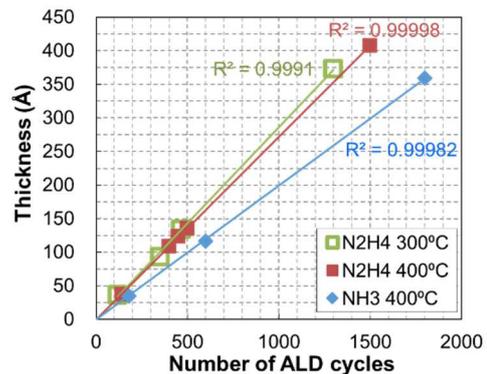


Fig. 4 ALD cycles dependence of TiN thickness

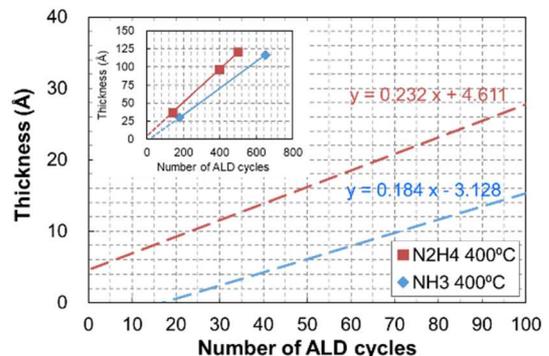


Fig. 5 ALD cycles dependence of TiN thickness

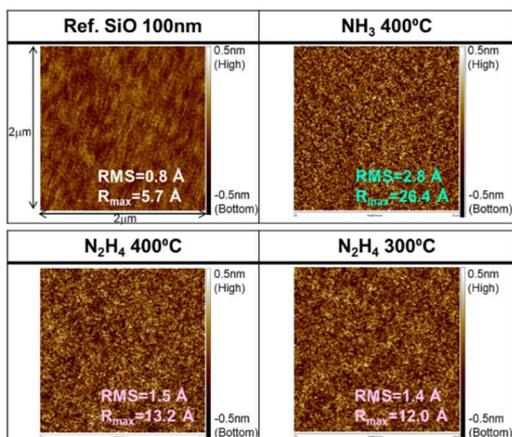


Fig. 6 Surface roughness

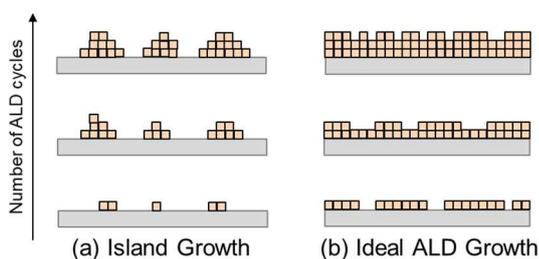


Fig. 7 Schematic of Island growth²⁵⁾

4.2 Deposition Rate and N₂H₄ Pyrolysis Characteristics

Fig. 8 shows deposition-temperature dependence of GPC. GPCs in TiCl₄/N₂H₄ ALD were found to be 0.42-0.32 Å/cycle while those in TiCl₄/NH₃ ALD were 0.10-0.27 Å/cycle at 250-400 °C. Interestingly, the GPC in TiCl₄/N₂H₄ ALD is lower at higher temperature. To understand the chemical mechanism of the decrease in the GPCs with temperature, we investigated gas-phase reaction of N₂H₄ in the ALD process and an effect of the gas-phase reaction on GPC.

Temperature dependence of N₂H₄ decomposition ratio is shown in Fig. 9. The N₂H₄ decomposition ratio was lower at higher temperature, correlating to the temperature dependence of GPC of TiCl₄/N₂H₄ ALD. It was found that the effective N₂H₄ ratio contributed to the film formation reaction is only 45% in the case of 400 °C and 90% in the case of 250 °C. In addition, as shown in Fig. 10, it was confirmed by experiments that the N₂H₄ decomposition could be suppressed as the flow velocity increases. The tendency was the same at both 300 °C and 500 °C.

From these results, it is considered further improvement of GPC could be available by preventing the decomposition of N₂H₄ before reaching to the substrate.

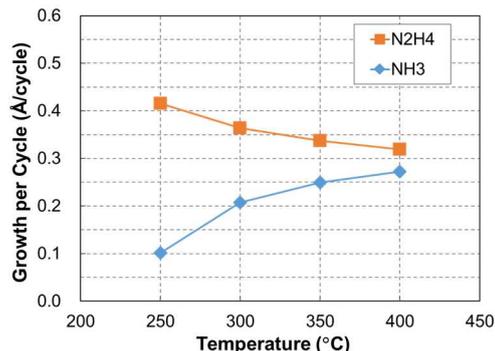


Fig. 8 ALD temperature dependence of GPC

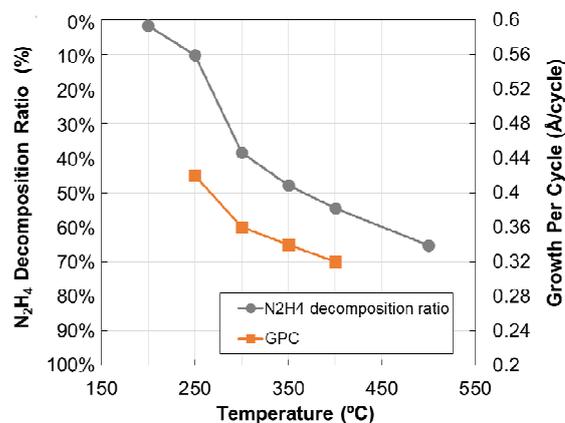


Fig. 9 ALD temperature dependence of N₂H₄ decomposition ratio

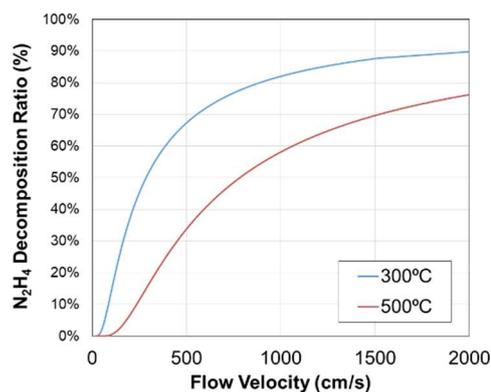


Fig. 10 Flow velocity dependence of N₂H₄ decomposition ratio

4.3 TiN Film Quality

Table 2 shows impurities in the TiN film. The amount of chlorine (Cl) in the TiN film is smaller at the condition of higher deposition temperature and using N₂H₄. To verify this

mechanism, the reactivity of the TiCl₄ adsorption structure on the substrate surface with nitriding agent, which is NH₃ or N₂H₄, was calculated by a theoretical chemical calculation method. Gaussian16 was used as the calculation software with density functional theory B3LYP and cc-pVDZ basis set. The results shown the following support that N₂H₄ is more likely to react with Ti-Cl bonds on the substrate surface.

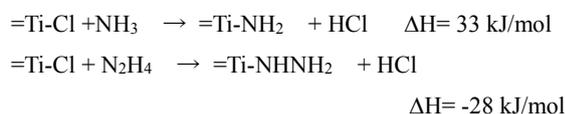


Fig. 11 shows the temperature dependence of the refractive index (R.I.) of TiN films. The TiN films formed using TiCl₄/N₂H₄ at 250-400 °C likely had as good quality as typical sputtered TiN whose R.I. is about 1.66. In contrast, R.I. of TiCl₄/NH₃ film indicates that poorer-quality TiN film was formed at lower deposition temperature. Specifically, R.I. was larger than 2.00 in the case of TiCl₄/NH₃ ALD at 250-300 °C. These results suggest a mechanism that TiCl₄/NH₃ ALD has more Ti-Cl bonds as the film formation temperature is lower and forms titanium oxide²⁷⁾ whose R.I. is 2.4-2.5 by reacting with air at outside of chamber. In other words, when N₂H₄ is used, it is considered that the good-quality TiN film was formed even at 300 °C or less due to its strong nitriding ability.

Fig. 12 shows the electric resistivity of the TiN film. The electric resistivity of the TiN film is lower at the condition of higher deposition temperature and using N₂H₄. Especially, it is worth mentioning that the electric resistivity of 442 ohm-cm in the case of using N₂H₄ at 300 °C is lower than that of 568 ohm-cm in the case of using NH₃ at 400 °C.

As mentioned above, TiCl₄/N₂H₄ ALD is more suitable to form a high-quality TiN film than TiCl₄/NH₃ ALD since the lower impurities and the lower resistance can be achieved at lower deposition temperature.

Table 2 Impurities in TiN film

| | Cl(%) | O(%) | H(%) |
|--------------------------------------|-------|------|------|
| NH ₃ 400 °C | 0.88 | 6.07 | 0.04 |
| NH ₃ 300 °C | 7.46 | 9.63 | 0.67 |
| N ₂ H ₄ 400 °C | 0.69 | 4.41 | 0.07 |
| N ₂ H ₄ 300 °C | 2.09 | 4.37 | 1.08 |

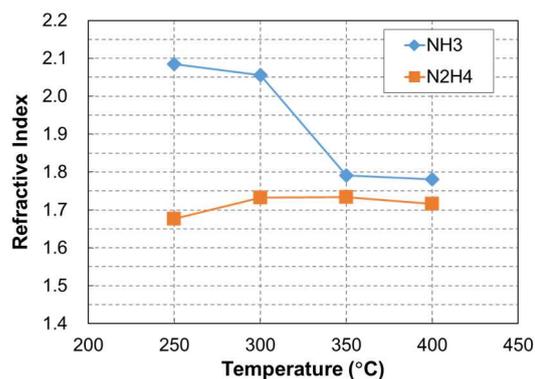


Fig. 11 ALD temperature dependence of R.I.

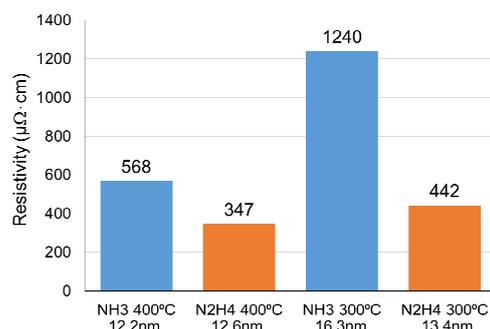


Fig. 12 Electric resistivity of TiN films

5. CONCLUSION

The effectiveness of N₂H₄ on the TiN ALD process was verified using RASIRC's BRUTE Hydrazine Vaporizer™ (BHV). The characteristics of TiN-ALD using TiCl₄/N₂H₄ were compared with that using TiCl₄/NH₃ at deposition temperature range of 250 to 400 °C.

It was shown that the incubation cycle was reduced and the surface roughness was improved by using N₂H₄ as an alternative to NH₃. These results mean that TiCl₄/N₂H₄ ALD is superior to form an ultrathin film than TiCl₄/NH₃ ALD. GPCs in TiCl₄/N₂H₄ ALD were higher than those in TiCl₄/NH₃ ALD. In addition, it was confirmed that GPC of TiCl₄/N₂H₄ ALD was elevated under the condition where thermal decomposition of N₂H₄ was prevented. Lower impurities and lower resistance were achieved at lower deposition temperature by using N₂H₄ when compared to NH₃.

Thus, anhydrous N₂H₄ is expected to improve both throughput of ALD and quality of nitride ALD films simultaneously.

Reference

- 1) Steven M. George, *Chem. Rev.*, 110, 111–131, 2010.
- 2) V. Miikkulainen, M. Leskela, M. Ritala, R. L. Puurunen, *Appl. Phys.*, 113, 021301, 2013.
- 3) R. W. Johnson, A. Hultqvist, S. F. Bent, *Materials Today*, Volume 17, 236, 2014.
- 4) H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 29(5), 050801, 2011.
- 5) M. Harada, Y. Ogawa, S. Toyoda, H. Ushikawa, *ULVAC TECHNICAL JOURNAL*, No.70E 2009.
- 6) K. E. Elers, J. Winkler, K. Weeks, S. Marcus, *J. Electrochem.*, 152(8), G589, 2005.
- 7) D. Alvarez Jr., et al., *ECS Transactions*, 77, 219, 2017.
- 8) S. Xie, J. Cai, Q. Wang, L. Wang, Z. Liu, , *Tsinghua Sci Technol*, 19(2), 144, 2014.
- 9) C. H. Ahn, S. G. Cho, H. J. Lee, K. H. Park, S. H. Jeong, *Met. Mater. Int.*, Vol. 7, 621, 2001.
- 10) H. Tiznado, F. Zaera, *J. Phys. Chem. B*, 110, 13491, 2006.
- 11) D. Jeong, J. Hwang, H. Chae, *J. Korean Phys. Soc.*, 54(3), 1087, 2009.
- 12) H. K. Kim, J. Y. Kim, J. Y. Park, Y. Kim, Y. D. Kim, H. Jeon, *J. Korean Phys. Soc.*, 41(5), 739, 2002.
- 13) J. Y. Kim, G. H. Choi, Y. D. Kim, Y. Kim, and H. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 4245, 2003.
- 14) D. J. Kim, Y. B. Jung, M. B. Lee, Y. H. Lee, J. H. Lee, J. H. Lee, *Thin Solid Films* 372, 276, 2000.
- 15) M. Juppo, M. Ritala, M. Leskela, *J. Electrochem.*, 147(9), 3377, 2000.
- 16) T. Kato, Z. Ni, M. Matsukuma, H. Nakamura, Y. Ideno, Y. Serizawa, *The AVS 19th International Conference on Atomic Layer Deposition*, South Korea, TF+AP-TuM11, 2019.
- 17) M. Juppo, P. Alen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, and M. Leskela, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, C4, 2002.
- 18) B. B. Burton, A. R. Lavoie, S. M. George, *J. Electrochem.*, 155(7), D508, 2008.
- 19) W. Yeh, R. Ishihara, S. Morishita, M. Matsumura, *J. Appl. Phys.*, 35, 1509, 1996.
- 20) S. Morishita, S. Sugahara, M. Matsumura, *Applied Surface Science* 112, 198–204, 1997.
- 21) S. Wolfa, M. Breedena, I. Kwaka, J. H. Parka, M. Kavrika, M. Naikc, D. Alvarezd, J. Spiegelmand, A. C. Kummela, *Appl. Surf. Sci.*, 462, 1029, 2018.
- 22) A. Hinckley, A. Muscat, *Solid State Phenomena*, 282, 232, 2018.
- 23) J. Spiegelman, D. Alvarez, K. Andachi, A. Lucero, A. Kondusamy, S. M. Hwang, X. Meng, H. Kim, J. Kim, *The AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition*, AM-TuP-2, 2018.
- 24) D. Alvarez, et al., *ECS Transactions*, 72(4), 243, 2016.
- 25) R. L. Puurunena, *J. Appl. Phys.* 97, 121301, 2005.
- 26) R. L. Puurunena, W. Vandervorst, *J. Appl. Phys.* 96, 7686, 2004.
- 27) D. Alvarez Jr., J. Spiegelman, K. Andachi, G. Tsuchibuti, K. Suzuki, *SPIE Advanced Lithography Conference*, 11326-27, 2020.

キーホール溶接向け「サンアーク®DS-TIG アドバンス溶接トーチ」の開発

Development of “SANARC DS-TIG Advanced Welding Torch” for Keyhole-TIG welding.

和田勝則* 佐々木智章**
 WADA Katsunori SASAKI Tomoaki

1. 背景

非消耗電極式溶接（TIG 溶接）は、高品質の溶接結果が得られやすいが、板厚が 4mm 以上となる突合せ溶接は V 開先を取る必要があり、その開先を埋めるために作業効率が低下する。

そこで、開先を必要としないプラズマ溶接によるキーホール溶接が注目されている。図 1 に示す通り、プラズマ溶接において、アークは水冷拘束ノズルの孔を通過して母材に移行する。そのため、電極から発生したアークは水冷拘束ノズルによって強制的に絞られ、エネルギー密度が高くなり、水冷拘束ノズル孔から噴出する。これに対し、一般の TIG 溶接では、アークは母材に向かって広がるベル形状となる。

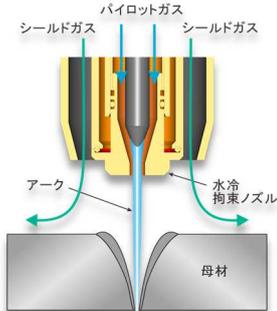


図 1 プラズマ溶接とは

しかしながら、プラズマ溶接の場合、専用の溶接電源やトーチ部品の消耗品が高額であるとともに、条件パラメータが多く、条件調整作業が複雑であるため、広く一般に普及していない。これらの欠点を補うべく、図 2 に示す新トーチ「サンアーク®DS-TIG アドバンス溶接トーチ」を開発した。

2. サンアーク®DS-TIG アドバンス溶接トーチ

プラズマアークは、細く絞られ、母材を局部的に加熱するとともに、高速で噴出するプラズマガスが熔融金属を強く押し下げる。この押し下げ力により小穴（キーホール）を生じる。このような溶接法をキーホール溶接といい、プラズマ溶接の最も特徴

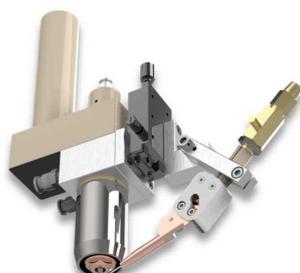


図 2 新トーチ (特許第 6578078 号)

的な裏波（完全溶け込み）溶接法である。

一般的な TIG 溶接においても、水素やヘリウムのような比熱の大きなガスを使用すると、熱的ピンチ効果により、アークがある程度緊縮することが知られているが¹⁾、比熱型の熱的ピンチ効果のみでキーホール溶接を実現することは困難であった。そこで、キーホールを得るためには、プラズマ溶接のような熱伝導型の熱的ピンチ効果が必須であると考え、TIG 溶接トーチにおける電極の冷却方式を図 3 の通り変更し、アーク発生領域近傍の電極をより強く冷却させることにした。

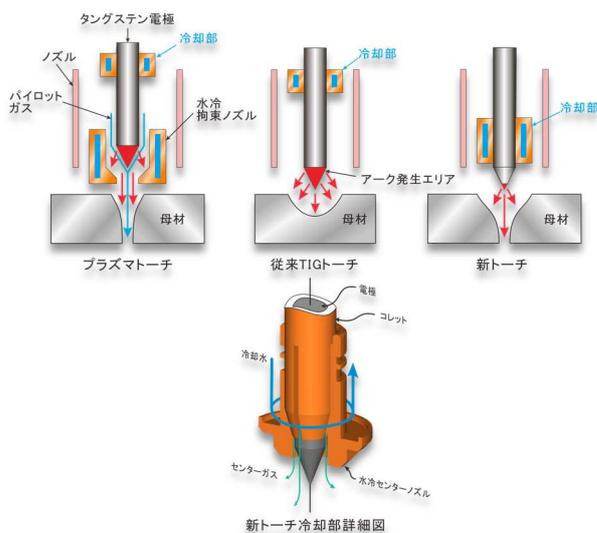


図 3 冷却方式の比較

3. タングステン電極の表面温度測定

今回開発した新トーチの電極先端部の冷却作用の強さを確認するために、電極先端部の温度測定を実施した。実験条件は表 1 に示す通りである。本実験では、アルゴンをシールドガスとして用いた場合の電極の表面温度をサーモグラフィ（フリーシステムズ製 FLIR CPA-T630SC）により測定した。なお、アークプラズマによる放射光を回避するため、撮影はアーク消弧直後に行なった²⁾。

測定結果を図 4 と図 5 に示す。図 5 は図 4 におい

* 開発本部 山梨研究所 加工技術部 技術課
 ** 開発本部 山梨研究所 加工技術部

て四角で囲んだ領域の平均温度の時間推移（アーク消弧後）を示したものである。さらに、図6はアーク発生エリアを比較して示したものである。

表1 電極表面温度測定実験条件

| | |
|-------------------------|--------------|
| 電極種 | 2%酸化ランタン入り |
| 電極径 | 4.8mm |
| 先端角 | 45° |
| アークギャップ | 4mm |
| 電流 | 500A |
| アークタイム ^{*)} | 10sec |
| 電極突き出し長さ ^{**)} | 10mm |
| 冷却水温度 | 20℃ (3L/min) |

*) 水冷銅板の上に静止アークを発生させた。
 **) 以下の理由で突き出し長10mmとした。
 ・従来 TIG トーチは、ノズルの溶損防止のため。
 ・新トーチは、温度測定範囲を確保するため。

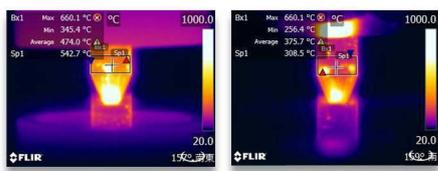


図4 電極表面温度分布（アーク消弧直後）

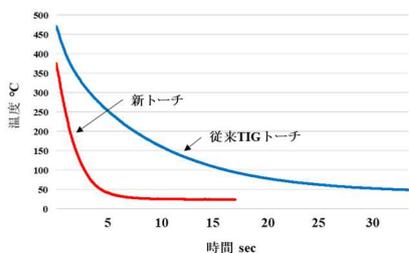


図5 電極表面温度のアーク消弧後の時間推移

新トーチは従来の TIG トーチに比べ、電極の冷却作用が大きく、熱伝導型の熱的ピンチ効果により、大きく緊縮したアークが得られることがわかる。



図6 アーク発生エリアの比較

また、この冷却作用により、表2及び図7に示す通り、電極の消耗が抑制でき、肉盛溶接等の長時間の溶接を可能にした。

表2 電極消耗実験条件

| | |
|----------------------|-----------------------------|
| 電極種 | 2%酸化ランタン入り |
| 電極径 | 4.8mm |
| 先端角 | 45° |
| アークギャップ | 4mm |
| 電流 | 500A |
| アークタイム ^{*)} | 60min |
| 電極突き出し長さ | 従来 TIG トーチ：10mm 新トーチ：5mm |
| 冷却水温度 | 20℃ (3L/min) |

*) 水冷銅板の上に静止アークを発生させた。

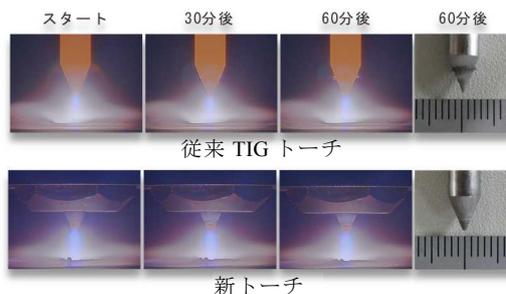
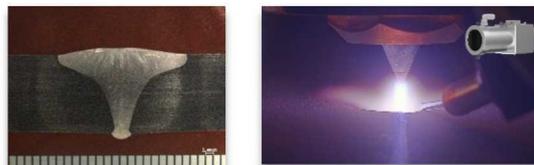


図7 長時間溶接のアーク発生エリアと電極写真

4. 適用事例

オーステナイト系ステンレス鋼を溶接したビード断面外観と溶接監視カメラ「サンアーク®アイ」によるアーク外観を図8に示す。新トーチは二重シールド方式を採用しており、主にアーク形状をコントロールする内ガスと、シールド作用を担う外ガスのガス種を区別することができる。ここでは内ガスとしては、大陽日酸のPHサンアーク (Ar+H₂)、外ガスはアルゴンを使用している。この二重シールド構造により、少ない流量で混合ガスの効果が発揮可能で、高価なシールドガスの消費量が減るため、ガスコストを抑制できる。



材質：SUS304 t10mm (I 開先) 電流：500A 速度：25cm/min
 電極：2%酸化ランタン入り (φ6.4mm)
 内ガス：PHサンアーク (1L/min) 外ガス：アルゴン (20L/min)

図8 ビード断面形状及びアーク外観

5. まとめ

新開発の「サンアーク®DS-TIG アドバンス溶接トーチ」は、特殊な冷却方法を採用することで、キーホール溶接が可能となった。プラズマ溶接と比較した優位性は以下の通り。

- (1) トーチの消耗品費用が低減でき、メンテナンスが容易 (部品点数低減による)。
- (2) 溶接条件のパラメータが少ないため、溶接条件出しが容易。
- (3) 溶接速度が速いため、溶接時間が短縮可能。

参考文献

- 1) 田中学, 田代真一. 溶接アークの熱的ピンチ効果に関する一考察. 溶接学会論文集, 2007, 25 (2), p336-342.
- 2) 田代真一, 田中学. ヘリウムティグアークにおけるタンゲステン電極の表面温度測定 (第2報). 溶接学会全国大会講演概要, 2007, 81 (9), p266-267



金属 AM における雰囲気ガスの影響

The effect of atmospheric gas on metal Additive Manufacturing

大野 雄史*

ONO Yushi

1. 背景

金属 Additive manufacturing (金属 AM)は、金属 3D プリンターを使用した製造加工技術である。従来の加工法では不可能な三次元複雑形状品の加工が可能になるとともに、デジタル技術との親和性も高いため、将来最も有力な加工法の 1 つとして認識されている。現在、金属 AM の領域では造形パラメータの金属組織及び造形特性への影響調査、AM 用合金開発などが数多く報告されている一方で、雰囲気ガス種の影響や AM プロセス中に侵入する不純物、粉末劣化が造形物に及ぼす影響に関する報告例は少ない。しかし、図 1 の造形物の焼けや図 2 の吸湿した粉末の塊状化に伴うリコート性の低下から確認できるようにその影響は無視できないものである。



図 1 各種酸素濃度における造形物焼け具合 a)酸素濃度 5ppm b)酸素濃度 1500ppm



図 2 大気保管された Al 合金粉末(空調管理有)

ガス中の不純物が造形品に与える影響に関して調査した結果、及びその影響に対し開発したソリューションを紹介する。

2. AM プロセス中不純物がもたらす影響

2.1 造形物への雰囲気ガス純度(酸素/水分)の影響

AM での造形中は一般的に不活性ガスでシールされるが、不活性ガス中に微量に含まれる酸素および水分の及ぼす影響について調査した。一般的な PBF 方式のプリンターを使用し、造形雰囲気ガス中の酸素・水分濃度を变化させた Ti64 造形物の特性評価を行った結果を示す。図 3, 4 に示すように雰囲気ガス中の酸素・水分双方による Ti 造形物中含有酸素濃度の上昇が確認された。特に水分の影響が顕著である

ことが分かる。Al 造形物中の含有酸素・水素に関しても同様の結果が得られている。

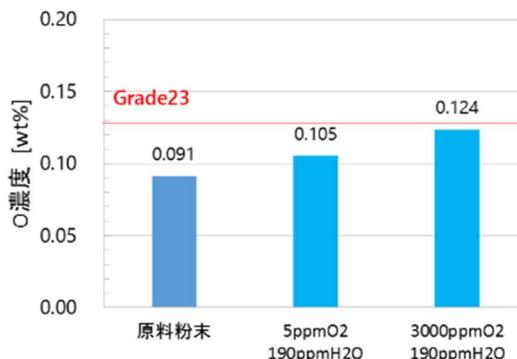


図 3 造形雰囲気中の各酸素濃度における造形物含有酸素濃度

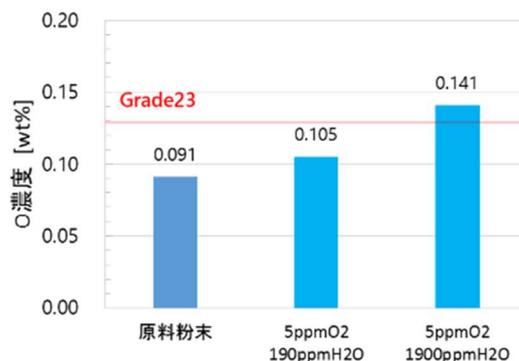


図 4 造形雰囲気中の各水分濃度における造形物含有酸素濃度

歯科及び医療用途などの厚肉の高応力部品には、優れた靱性、耐食性、強度が求められる。そのため侵入型元素(O,N,C)の量を減らし、応力腐食割れの改善を目的としたチタングレード 23 が存在しており厳しく材料中の酸素含有量が管理されている(酸素含有量 0.13wt%以下)。また侵入型元素である酸素は転移運動及び低温双晶変形を阻害するため、強度は増加するものの、延性・靱性等が低下するなど機械的特性にも大きく影響を及ぼすりとされており、同サンプルの強度試験でも同様の傾向が確認されている。

AM 原料粉末においては材料中の含有酸素濃度を厳密に管理している。一方で造形雰囲気中の不純物

* 開発本部 プロジェクト推進統括部 AM 先端技術プロジェクト

特に水分が最終造形物の酸素濃度にこれほど大きく寄与することは殆ど知られていない。上記の結果より製品品質の観点から造形物含有酸素濃度および機械的特性を管理するため、雰囲気ガス中の酸素、水分コントロールは不可欠である。

2.2 造形物への金属粉末付着水分の影響

AMの原料である金属粉末、特にAl粉末は吸湿により含有水分濃度が大きく変化するため、金属粉末の付着水分が造形物に及ぼす影響について調査した。一般的なPBF方式のプリンターを使用し、AlSi7Mg粉末に付着する水分量を変化させ造形評価した結果の一例として、アルミ合金の代表的な欠陥の1つであるThermal Induced Porosity(TIP)²⁾³⁾と呼ばれる熱処理後に発生するマイクロポアへの影響を示す。TIPは合金中に過飽和に固溶した水素が原因とされ、主にダイカスト材等で問題となりやすい欠陥であるが、図5に示すようにAM造形物でも同様の現象が確認されている⁴⁾。

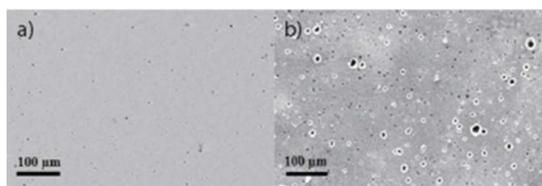


図5 AlSi10Mg造形物の熱処理後生じたTIP⁴⁾
a)熱処理前造形物 b)熱処理後造形物

まずTIPの原因とされる水素含有量への影響を述べる。図6に示すように付着水分が少ない乾燥粉末を使用した造形物中の含有水素濃度(6.97ppm)は、付着水分の多い非乾燥粉末を使用した造形物中の含有水素濃度(4.67ppm)と比較し2.3ppm(33%)も少ないことが確認された。AMプロセスでは熱源による水の分解反応により水素が発生するほか、



上記の反応式の通りアルミニウムは水と反応して水素が発生する。以上の2つの反応より、粉末付着水分が含有水素濃度に大きく影響したと考えられる。材料中の水素は、多くの金属において、TIPだけでなく遅れ破壊などの原因となるため、粉末付着水分の管理は非常に重要といえる。

続いて熱処理後の造形物内部に発生したマイクロポアの有無によりTIPの発生を評価した。図7の通り付着水分が少ない乾燥粉末を使用した造形物ではTIP発生が確認されなかったが、非乾燥粉末では多数の大きなTIPが確認された。これらの結果より造形物含有水素の原因であるAMプロセス中の水分がTIP発生に明確な影響を及ぼすことが分かった。

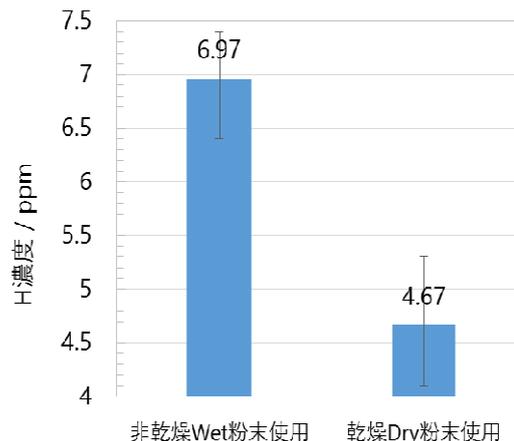


図6 粉末乾燥処理の有無における造形物含有水素濃度

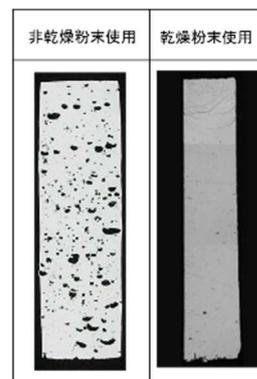


図7 粉末乾燥処理の有無における熱処理後造形物断面

3. ソリューション紹介

3.1 3DPro®Recirc Advanced System

AM造形物に影響を与えるガス純度に対し開発したソリューションに関して紹介する。図8はPBF式金属AM装置向けのアドオン型の雰囲気循環精製システムである。



図8 3DPro®Recirc Advanced System

プリンタ本体の雰囲気ガスを循環精製することで、循環精製後のガスは数ppmレベルまで酸素・水分を除去できる。図9に示す通り精製器稼働前の通常のパージ時と比較し精製器稼働後は酸素濃度・露点の低下速度が大きく改善し、1時間で酸素濃度20ppm未満、露点-50°C Dp未満まで低減できる。対して一

一般的なプリンタの造形雰囲気には数千 ppm 以上の不純物(酸素・水分)が存在しており、これは前章の通り種々の造形特性を劣化させる程度の不純物含有量である。したがって当製品の使用により造形特性の向上及び安定化が期待される。

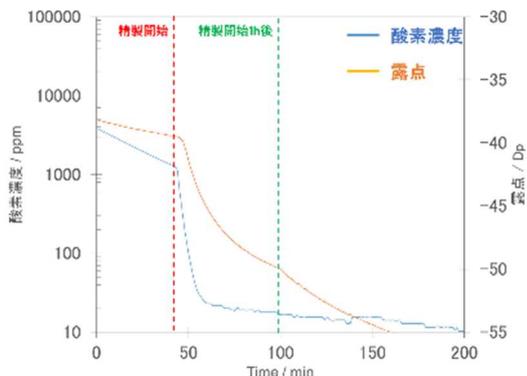


図 9 3DPro®Recirc Advanced System による造形雰囲気中酸素・水分の精製

3.2 3DPro®パウダードライキャビネット

図 10 は AM 用金属パウダーの専用キャビネットである。庫内の酸素濃度・露点を管理することで、酸化や水分吸着を防止してアルミニウム粉末等の劣化が防止できる。当キャビネットは庫内雰囲気の不活性ガス置換及びヒーターでの昇温により低酸素濃度・低露点環境を実現している。図 11 の通り酸素濃度は保管後 1 時間で 1%未満、最終的に 20ppm 程度まで低減できる。水分濃度に関しては保管後 1 時間で -30°C Dp, 最終的に -70°C Dp 程度まで低減できる。



図 10 3DPro®パウダードライキャビネット

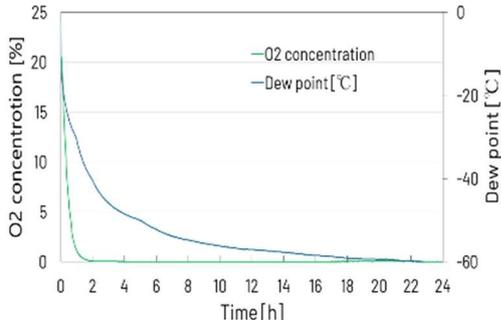


図 11 パウダードライキャビネット庫内の酸素濃度・露点

また図 12 は異なる露点雰囲気において、一般的な PE 製の粉末容器にて金属粉末を 2 週間保管した際の粉末含有水分濃度を示す。20°C Dp 雰囲気保管では

粉末含有水分が 2 週間で 180%増加したが、当キャビネットにて保管した場合 22%の減少が確認された。粉末容器の蓋がされていても当キャビネットでの保管は容器内部の露点を低下させ、粉末特性劣化防止に効果的であること、また露点が高い雰囲気中で保管した場合蓋をしても容器に透湿が起き粉末特性の劣化が生じることを示唆している。上記の結果から当キャビネットの到達露点が低いこと及び露点の低下が速いことが粉末への吸着防止に非常に効果的であり、有効なソリューションである。

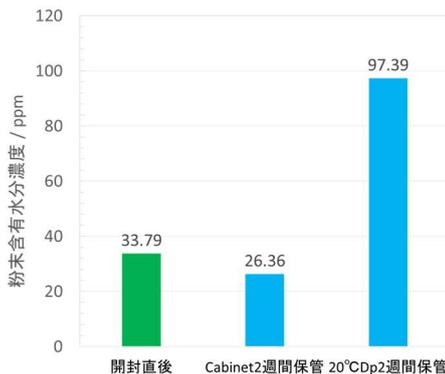


図 12 各粉末保管環境における 2 週間での含有水分濃度変化

4. まとめ

AM における造形雰囲気ガスの純度(酸素・水分), 原料金属粉末に付着する水分が造形物に対し与える影響を調査し、対応するソリューションを開発した。

- (1) 造形雰囲気ガス純度(酸素・水分)が造形物中の不純物含有濃度、機械的特性に影響を及ぼすことを確認することが出来た。これに対して不純物影響のない造形雰囲気を実現できる 3DPro® Recirc Advanced System を開発した。
- (2) 金属粉末の付着水分が造形物中の不純物含有濃度、Al 造形物に生じる TIP 欠陥を増加させることを確認することが出来た。これに対して金属粉末の吸湿・酸化防止を実現できる 3DPro® パウダードライキャビネットを開発した。

参考文献

- 1)M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori H. Tsutsumi and M. Ogawa: Mater. Trans.50(2009)2716 及び 2720.
- 2)H. Toda, H. Oogo, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Nakazawa, Y. Aoki and M. Kobayashi: Metall. Mater. Trans. A, 45A (2014), 765-776.
- 3)H. Su, T. Yoshimura, H. Toda, Md. S. Bhuiyan, K. Uesugi, A.Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: Metall. Mater. Trans.A, 47A (2016), 6077-6089.
- 4)Strumza, Einat& Hayun, S. & Barzilai, S. & Finkelstein, Yacov& David, Roey& Yeheskel, Ori. (2019). In situ detection of thermally induced porosity in additively manufactured and sintered objects. Journal of Materials Science. 54. 1-10.10.1007/s10853-019-03452-5.



消費動力を 10%低減可能な深冷空気分離プロセス

Cryogenic Air Separation Process Capable of Reducing Power Consumption by 10%

橋 博志*

TACHIBANA Hiroshi

1. はじめに

近年では CO₂ 排出抑制やエネルギー資源有効活用の観点から大量のエネルギーを消費する深冷空気分離装置 (ASU) の省エネルギー化は従来にも増して重要な課題となっている。ASU 動力性能の指標の一つに動力原単位 (低圧酸素ガス発生ベース) があるが、これは低圧 (およそ 130 kPa(abs)以下) の製品酸素ガスを 1 m³/h(normal)発生させるのに必要な ASU の消費動力である。図 1 は高純度酸素 (≧ 99.5%(volume)) を製造する当社の大型 ASU の動力原単位の推移であるが、1960 年代は 0.46 kWh/m³ (normal)であった動力原単位が、蒸留計算の精度向上による酸素収率の改善、充填塔の採用による圧力損失の低減、後述する主凝縮器の流体間温度差の低減による下部塔圧力の低減、原料空気圧縮機の性能向上等の影響により現在は約 0.35 kWh/m³ (normal)まで改善されている。しかしながら、直近の 20 年間に關しては動力原単位の改善が見られず、ASU の性能面に関しては頭打ち状態となり、限界に近付きつつあるようにも見える。この要因の一つとして低圧塔、高圧塔及びそれらを熱的に統合する主凝縮器とにより構成される ASU の基本プロセスが、とりわけ高純度酸素を製造するプロセスに関しては、約 100 年以上も前から変わっていないことが挙げられる。この傾向は国内外の同業他社についても同様であり、他社に対する動力面での優位性が得られないことが ASU 業界での熾烈な価格競争の一因になっている。

このような背景のもと、当社では、高純度酸素、高純度窒素及び高純度アルゴン併産可能な ASU の基本プロセスを改良することにより、装置コストアップを抑えつつ、動力原単位を最大で 10%程度削減可能な ASU プロセスを開発^{1),2)}、実用化した。本稿では、開発した ASU プロセスの概要について紹介する。

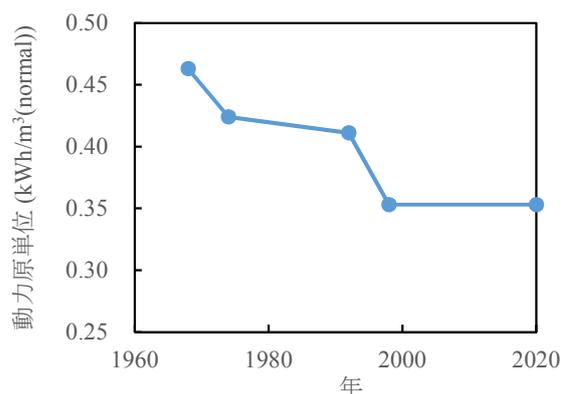


図 1 大型 ASU の動力原単位の推移

2. 開発した深冷空気分離プロセスの概要

図 2 に(a)現行プロセスと(b)新プロセスとのプロセスフローの比較を示す。両プロセスとも高圧塔、低圧塔、アルゴン塔の三つの精留塔により構成され、各々の精留塔が凝縮器を介して互いに熱的に統合されている一方で、各精留塔の熱統合の組み合わせと流体の取り回しが両プロセスで異なっている。現行プロセスでは高圧塔頂部と低圧塔底部とが主凝縮器により熱統合される、いわゆる複式精留プロセスが基本プロセスとなっており、低圧塔のサイドカットカラムであるアルゴン塔は補助的な位置付けであるのに対し、新プロセスでは高圧塔頂部とアルゴン塔底部、アルゴン塔頂部と低圧塔底部がそれぞれ熱統合されている点で基本的に異なる。

この熱統合の違いにより、両プロセスでは各精留塔の操作圧力が異なる。即ち、現行プロセスでは低圧塔の液化酸素を高圧塔の窒素ガスで蒸発させるために高圧塔の操作圧力を約 540 kPa(abs)まで上げればプロセスが成立するが、新プロセスでは低圧塔の液化酸素をアルゴン塔のアルゴンガスで蒸発させるためにアルゴン塔の操作圧力を約 220 kPa(abs)まで

* エンジニアリング本部 PEC エンジニアリング部

- ①：原料空気圧縮機 ④：膨張タービン ⑦：アルゴン塔 ⑩：空気蒸発器 ⑬：液化酸素ポンプ
- ②：前処理設備 ⑤：高圧塔 ⑧：主凝縮器／窒素凝縮器 ⑪：主熱交換器 ⑭：フィードアルゴンポンプ
- ③：空気昇圧機 ⑥：低圧塔 ⑨：アルゴン凝縮器 ⑫：窒素圧縮機

F : 流量 [-], P : 圧力 [kPa(abs)]

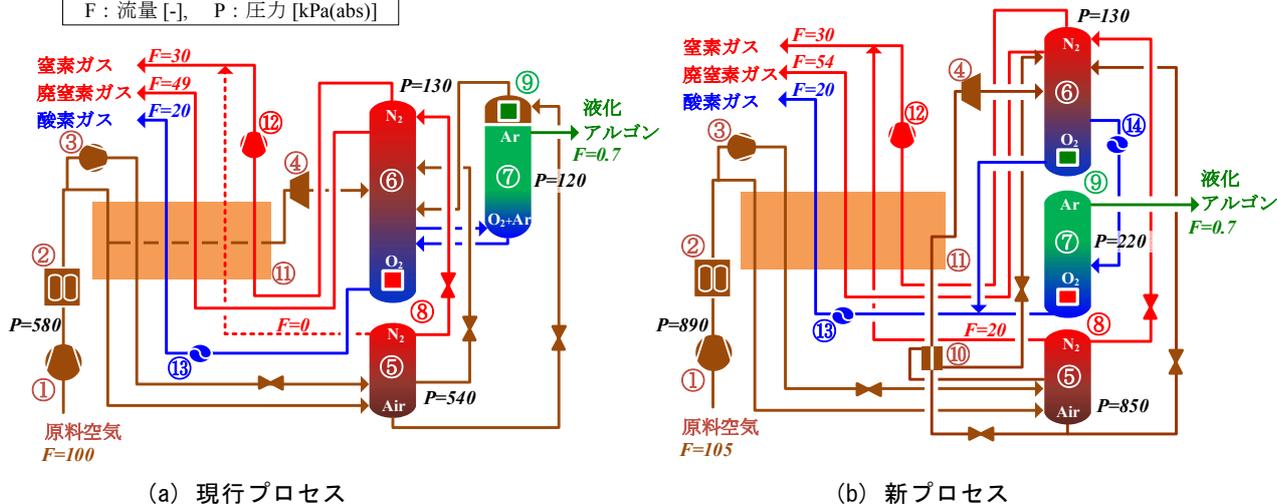


図2 現行プロセスと新プロセスとのプロセスフローの比較

上げる必要があり、更にアルゴン塔底部の約 240 kPa(abs)の液化酸素を 高圧塔の窒素ガスで蒸発させるために高圧塔の操作圧力を約 850 kPa(abs)まで上げる必要がある。このため、現行プロセスでは原料空気圧縮機 (MAC) で原料空気を約 580 kPa(abs)まで圧縮しているのに対して、新プロセスでは原料空気を約 890 kPa(abs)まで圧縮する必要があり、MAC の消費動力は大きくなる。

一方で、新プロセスは高圧塔頂部から導出される中圧窒素ガスの流量を増やすことができる特長がある。現行プロセスでは低圧塔とアルゴン塔の上昇ガスを主凝縮器で発生させているのに対して、新プロセスではこの役割をアルゴン凝縮器と窒素凝縮器とに分割し、低圧塔の上昇ガスをアルゴン凝縮器で、アルゴン塔の上昇ガスを窒素凝縮器で発生させている。従って、新プロセスでは窒素凝縮器の交換熱量を現行プロセスの主凝縮器よりも小さくすることができ、上記の通り中圧窒素ガスの導出量を増やすことが可能になる。従って、高圧の窒素ガスが必要な製品仕様条件においては、この中圧窒素ガスを有効利用することで窒素ガスの圧送動力が削減されるため、ASU 全体として消費動力を削減することができる。

3. ケーススタディによる有効性の評価

開発した新プロセスの有効性を評価するため、一般的な製鉄所向けの ASU に新プロセスを適用して試設計を行い、消費動力と装置コストに関して現行

プロセスを適用した場合と比較した。表 1(a)に本ケーススタディで設定した製品仕様を示す。

3.1 消費動力と動力原単位

表 1(b)に新プロセスを適用した場合の現行プロセスとの消費動力の差を示す。前述の通り、新プロセスでは MAC の吐出圧力が高くなることから消費動力が増加しているが、MAC の二次側に設置される空気昇圧機 (BAC) は吸入圧力が高くなることにより消費動力が下がる。また、現行プロセスでは (動力増加を伴うことなく) 中圧窒素ガスを導出できないのに対して、新プロセスでは原料空気量の 2 割程度の中圧窒素ガスを導出することができるため、窒素圧縮機 (NC) の低圧段の処理量を減らすことができ消費動力を削減することができる。その他、原料空気ラインの高压化に伴う前処理設備のコンパクト化により内部の吸着剤量を削減でき、その再生に必要なエネルギーを削減できる。結果として合計で 551 kW の動力を削減できることが確認された。これは ASU 全体の消費動力の約 5%に相当し、低圧酸素ガス発生ベースの動力原単位の 10%削減に相当する。前述の通り、低圧酸素ガス発生ベースの動力原単位とは、低圧の酸素ガスを 1 m³/h(normal)発生させるのに必要な ASU の消費動力であり、ASU 全体の消費動力から製品ガスの圧縮および液製品の液化に係る相当動力を差し引いて製品酸素量で除したものである。ここで、圧縮に係る相当動力とは製品ガスを大気圧から製品圧力まで圧縮するのに必要な動力を意

味する。

3.2 装置コスト

表 1(c)に新プロセスを適用した場合の現行プロセスとの装置コストの差を示す。新プロセスは液化ガスポンプ（フィードアルゴンポンプ）の追加，コールドボックスのサイズアップ等のコストアップ要因がある一方で，中圧窒素ガス量の増加による NC 低圧段のコンパクト化，原料空気ラインの高圧化による前処理設備や外部配管のコンパクト化によるコストダウンが見込まれることから，ASU 全体の装置コストとしては現行プロセスとほぼ同等であることが確認された。

表 1 ケーススタディによる現行プロセスと新プロセスとの消費動力と装置コストの比較

| (a) ケーススタディの製品仕様 | | | |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------|
| 製品 | 流量 m ³ /h(normal) | 純度* | 圧力 MPa(abs) |
| 酸素ガス | 11,500 | O ₂ ≥ 99.5% | 3.4 |
| 液化酸素 | 500 | O ₂ ≥ 99.5% | - |
| 窒素ガス | 17,500 | O ₂ ≤ 4ppm | 2.1 |
| 液化窒素 | 500 | O ₂ ≤ 4ppm | - |
| 液化アルゴン | 400 | O ₂ ≤ 1ppm, N ₂ ≤ 5ppm | - |

*純度は体積分率

(b) 消費動力の差（新プロセス-現行プロセス）

| | |
|-------------|------------|
| 原料空気圧縮機/MAC | +680 |
| 空気昇圧機/BAC | -630 |
| 窒素圧縮機/NC | -516 |
| その他 | -85 |
| 合計 | -551 (-5%) |

単位：kW

(c) 装置コストの差（新プロセス-現行プロセス）

| | | |
|----------|-----|-------------|
| 液化ガスポンプ | +16 | (追加) |
| コールドボックス | +34 | (サイズ UP) |
| 圧縮機 | -21 | (NC コンパクト化) |
| 前処理 | -30 | (コンパクト化) |
| 外部配管 他 | -7 | (コンパクト化) |
| 合計 | -8 | |

単位：百万円

4. 適用範囲

表 2 に過去の具体的なプロジェクトへの新プロセスの適用例（ケーススタディ）を示す。製品仕様によりプロセス適用効果は様々であるが，最大で 10%

程度の動力原単位削減が見込まれることが確認された。具体的な適用範囲の目安としては概ね以下の通りである。

- ・ 製品酸素純度 > 99%(volume)
- ・ 製品酸素ガス圧力 > 200 kPa(abs)
- ・ 製品窒素圧力 > 800 kPa(abs)

表 2 具体的なプロジェクトへの適用例
(ケーススタディ)

| | 製品仕様 | | | 動力原単位 削減率 |
|---|---------------------------|---------------|------------|--------------|
| | 酸素 | 窒素 | 液採取率 | |
| A | 流量 50,000 圧力 0.9 | 66,000 0.9 | 1% of AIR | -6% |
| B | 流量 5,000 圧力 2.3 | 10,000 2.1 | 25% of AIR | -9% |
| C | 流量 35,000 圧力 0.8 | 70,000 0.8 | 1% of AIR | -7% |
| D | 流量 10,000 圧力 1.3 | 10,000 1.6 | 3% of AIR | -10% |
| E | 流量 8,500 圧力 1.5 | 8,200 0.8 | 0% of AIR | -12% |

* 流量：m³/h(normal), 圧力：MPa(abs)

5. おわりに

ASU の基本プロセスである複式精留プロセスを改良することにより，装置コストを従来と同程度に抑えつつ，消費動力または動力原単位を最大 10%削減可能な深冷空気分離プロセスを開発した。本プロセスにおける各構成機器は従来と変わらないものの，蒸留塔の操作圧力やプロセスサイクルが従来とは異なるため，これまでに実績のない精留条件下での蒸留塔の性能確認試験や本プロセスに適した制御方法，起動方法の検討を完了し，現在は実機への適用を開始している。今後，本プロセスの適用を推進し，ガス単価の低減，環境負荷低減に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 大陽日酸株式会社. 空気分離方法, 及び空気分離装置. 特許第 6155515 号. 2017-7-5.
- 2) 大陽日酸株式会社. 空気分離方法, 及び空気分離装置. 特開 2018-169051. 2018-11-1.

設備紹介



インテリジェント・ガス・サプライングシステム (IGSS)

Intelligent Gas Supplying System

1. はじめに

先進半導体工場のスマートファクトリー化に対応するため、当社の持つガスハンドリングノウハウを活用して特殊材料ガスの供給・保安業務をより効率的に、より徹底した自動化・省力化に貢献するデジタルガス供給システム『インテリジェント・ガス・サプライングシステム』(以下 IGSS)を開発した。

IGSS は、主に 6 つの機能で構成され、半導体工場における活用イメージを下図で表す。



図1 IGSS 活用イメージ

2. 各機能概要

2.1 容器管理 DB LUMsystem (ルームシステム)

LUMsystem は、工場の容器管理業務を支援しデジタル化・省力化を図ったシステムである。

工場に入荷した容器情報をデータベース登録し、ガス種、ガスメーカー問わずに正確な容器管理が可能となるのが大きな特徴である。

基本ハード構成は、ラベル情報を読み取る OCR 端末、ガス容器に取付ける RF タグ、シリンダーキャビネット (以下 C/C) やシリンダーストッカー内に取付けた RF アンテナ、統合管理用 PLC 機器及びサーバからなる。

また、LUMsystem サーバとガス供給設備は相互リンクし、設備運転状況やガス消費量などの情報をリアルタイムで共有する。ガス供給設備の運転情報と

ガス消費予測 AI と組み合わせて、より最適なガス容器の発注タイミングをお知らせする。

その他、供給中のガス容器本数、在庫本数、不足本数、入荷情報、容器の所在地、ガス品質保証期限、ガス毎の年別/月別使用量や高圧ガス貯蔵量、毒劇物保管量の自動算出など、工場におけるガス容器に關する全ての統合管理を行うことが可能である。



図2 入荷時の OCR ラベル読取り



図3 C/C 内蔵 RF アンテナ

2.2 日常点検 RPA Ceyes (シーアイズ)

高圧ガス消費設備やガス漏えい検知警報器は、高圧ガス保安法によって日常点検が義務付けられている。

Ceyes は、半導体工場に常設されるガス関連設備の監視システムを活用して、数千点にも及ぶ点検項目をワンクリックで自動帳票化する。

主なハード構成は、ガス供給設備やガス漏えい検

知警報器などのセンシングデバイス情報を収集するモニタリングシステム（PLC 機器、サーバ、モニタなど）、点検記録簿を記入または確認するためのタブレット PC と WEB 通信を行うルータからなる。

点検記録データはクラウドサーバで管理できるほか、工場内専用ネットワークによって強固なセキュリティを有するオンプレミスサーバでの運用も選択できる。



図 4 Ceyes 構成図

2.3 タブレット操作型 C/C Unacs II tab

(ユーナックスツータブ)

特殊材料ガスを安全に供給する C/C をタブレット PC で操作する。従来 C/C の特殊材料ガス供給に関する基本性能はそのままに、操作性を向上させた。

C/C の眼前に立たずともバルブ操作でき本質安全であり、遠隔地にいてもガス供給状態を確認可能である。

隣接する C/C との誤操作防止と、遠隔地からの危険なバルブ操作を防ぐため、NFC (近距離無線通信) タグを筐体に貼付し、その個体認証をもって操作権限が付与され操作可となる安全機構を採用している。

2.4 容器自動搬送 Cdrive (シードライブ)

最大 100kg にもなる特殊材料ガス容器や一般ガス容器を指定場所へ運搬し、容器を出し入れするロボットシステム。

対応する C/C やシリンダーストッカー底面にはローラーが装備され、スムーズな移動を可能としている。また、ドッキング状態、容器在荷、扉開閉状態などを検知する各種センサを装備し、重量物の運搬に必要な安全インターロックを備える。

容器交換が必要な C/C は優先的にリスト化され、タブレット PC のシンプルな操作で特殊材料ガス容器の移動が可能である。



図 5 Cdrive 外観

2.5 オペレーションレコーダー Crecorder

(シーレコーダー)

C/C 筐体内に小型広角カメラを搭載し、筐体内を常時録画する。異常発生時だけでなく容器交換作業やメンテナンス作業に関わるトラブル発生時の要因解析や、作業員のヒューマンエラー抑止に役立てる。

警報発報などを行うモニタリングシステムと連動し、異常やイベントが発生したタイミングを自動ブックマークし、容易に検索できる。

2.6 高機能モニタリングシステム TELEOS-i

(テレオスアイ)

IGSS の基幹システムであり、ガス供給状態、異常通報、トレンド記録など、無制限のセンシングデバイスを統合管理するモニタリングシステム。

スタート画面をダッシュボード化し見易さや操作性を大幅に向上させた。また、タブレット PC を用いて構内どこでも閲覧できるロケーションフリーに対応する。

IGSS 各機能は TELEOS-i のショートカットメニューに表示され、タブレット PC 一枚で全て操作が可能である。

3. おわりに

半導体工場では、少量多品種の特殊材料ガスを使用する。その保有量は数十種数百本に及び、特殊材料ガスや関連設備の保守管理は工場運営の生命線である。特殊材料ガスの容器は約 100kg にもなり、その交換作業は重労働で危険を伴う。更に関連設備には法定日常点検が義務付けられ、現場に大きな負担が強いられている。

IGSS は、このような重労働や単純だがミスの許されない重要な業務を自動化し、ガスハンドリング業

務の効率化と省力化を図ることで、人間をより高次の業務に専念させることができる。

IGSS によって半導体工場のスマート化を促進できれば、今後労働者減の状況が続くとしても、持続的で安定した工場運営を支援することができるものと期待する。

(産業ガス事業本部 電子機材機器事業部
電子機材機器技術部 システムエンジニア課
野口明之)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部

電子機材機器事業部 機器営業部

Tel : 03-5788-8470



産業ガス関連装置向け統合監視システム

Integrated Monitoring System for Industrial Gas Equipment

1. はじめに

労働人口減少等の社会情勢変化および IT の進歩に伴い、当社が製造・販売する様々な産業ガス関連装置（以下、装置）においても遠隔監視のニーズは高まっている。

2. 特長・仕様

当社の開発した統合監視システムは、複数の遠隔地に設置された様々な装置の運転状況を一画面で把握できるため、最小限の人員で異常情報を即座に把握できる。本システムの特長を以下に示す。

- ・ クラウド化によって複数装置を一画面で表示可能。一覧画面のイメージを図1に示す。
 - ・ 監視する対象を問わず、システムへ接続可能。
 - ・ 当社開発の監視・操作用ソフト「HITS」¹⁾の使用により、イベントサマリ画面など様々な装置で必要とされる機能を追加可能
 - ・ 日常記録の効率化を目的とした、CSV/イベント自動書出し機能を活用したレポート作成が可能
- 本システムの主な仕様を表1に示す。



図1 一覧画面イメージ

表1 本システムの仕様

| | |
|------------|-----------------------------------|
| 装置との通信方式 | Modbus/TCP 等 |
| 画面 | 一覧表示画面 グラフィック画面等 |
| 警報・イベント機能 | サマリ画面, 警報メール発報 CSV/イベント自動書出 |
| Webクライアント数 | 制限なし |

3. システム構成

システム構成を図2に示す。本システムはイントラネット内に構築したサーバから装置へ接続し、データを収集・蓄積する。担当者はWebブラウザから監視画面閲覧やデータ解析を行うことができる。

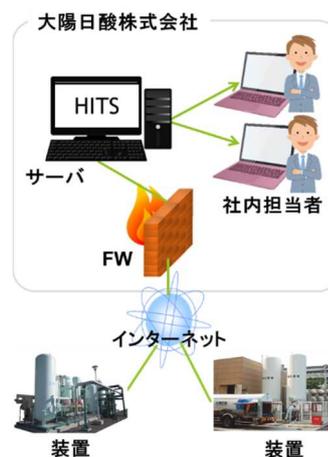


図2 本システムの構成

4. まとめ

様々な装置で共通して使用可能な統合監視システムを構築した。本システムによりトラブル対応の迅速化や、挙動監視で顧客への予防保全を提案するなど、当社装置の信頼性向上に貢献する。

参考文献

- 1) 中嶋俊哉, 岸田太, 安藤浩二. 監視・操作用ソフト「HITS」の紹介. 大陽日酸技報. 2014, 33, p.19-20

(開発本部 デジタルソリューションセンター
デジタル技術部 制御システム課 五十嵐大河)

<問い合わせ先>

開発本部

デジタルソリューションセンター

Tel. 03-5788-8230

商品紹介



アンモニア分解ガスの燃料電池向け水素精製装置

Hydrogen Purification Equipment for Fuel Cells from Ammonia Cracking Gas

1. はじめに

アンモニア (NH₃) は容積あたりの水素 (H₂) 密度が高く、液化が容易で輸送・貯蔵に優位であることから、H₂ エネルギーのキャリアとして注目されている。NH₃ を分解することで H₂ が得られるが、副生物の窒素 (N₂) も含まれる。これまでに当社は NH₃ 分解ガスから高純度 H₂ を得るための精製プロセスを開発してきた。今回、燃料電池向けに NH₃ 分解ガスを原料とした水素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

NH₃ 分解ガスを原料とした水素精製装置の概略フローを図 1 に示す。本装置は、原料ガスに残る微量 NH₃ を除去する前処理塔と圧縮機、3 塔式の VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption) で構成される。VPSA の吸着塔に充填した吸着剤で水分 (H₂O) と N₂ を除去し、さらに吸着除去した不純物成分を減圧により脱離再生することで、連続的に高純度 H₂ を分離、供給することができる。

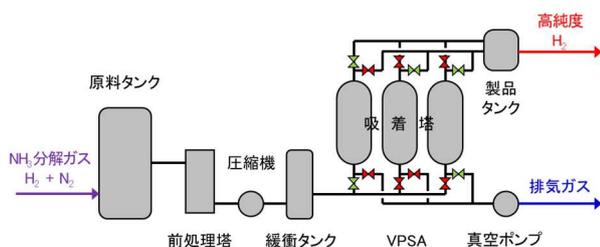


図 1 水素精製装置 概略フロー

3. 特長

(1) 安全性向上

VPSA のプロセス圧力を 0.1MPa(gauge)未満に抑えることで、可燃性ガスの漏洩リスクを低減。さらに高額な H₂ 用圧縮機等の設備コストを削減。

(2) 高純度精製

精製プロセスの改良・最適化により、低い圧力条件でも高い精製能力が得られ、製品 H₂ 純度 99.999%(volume)以上を達成。

(3) 安定供給

供給先である燃料電池の H₂ 使用量に応じて VPSA の吸着塔切替時間を変更することで、製品 H₂ 純度および H₂ 回収率が低下することなく安定供給を実現。

(4) 起動時間短縮

独自の起動プロセス採用により、起動時間を従来比 50%以下に短縮。

4. 仕様

NH₃ 分解ガスの燃料電池向け水素精製装置仕様例を表 1 に、装置外観を図 2 に示す。

表 1 水素精製装置 仕様例

| | | |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 原料ガス流量 | 5.3 / 16 m ³ /h (normal) | (2 条件に対応) |
| 原料ガス圧力 | 30~90 kPa (gauge) | |
| 原料ガス組成 | H ₂ 約 75% (volume), N ₂ 約 25% (volume) | |
| | NH ₃ ≤10ppm (volume), H ₂ O ≤10ppm (volume) | |
| 製品 H ₂ 流量 | ≥2.6 / ≥7.8 m ³ /h (normal) | (原料ガス流量に応じて 2 条件) |
| 製品 H ₂ 組成 | H ₂ ≥99.999% (volume) | |
| | N ₂ ≤10ppm (volume), NH ₃ ≤0.1ppm (volume) | |
| H ₂ 回収率 | ≥65% | |



図 2 水素精製装置 外観

(開発本部 山梨研究所

ガス分離技術部 機器技術課 山脇 正也)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部

マーケティング事業部 営業開発部

Tel. 03-5788-8305

商品紹介



ストレートスルー型サブゼロ装置

Straight through type sub-zero device

1. はじめに

サブゼロ装置は、クライオ処理温度(-100℃以下)も設定可能であることや処理時間を半分に以下に短縮できる優位性から機械式よりも液化窒素式が主流となっている。当社独自の自動工程に対応した液化窒素式“ストレートスルー型サブゼロ装置”(図1)を紹介する。

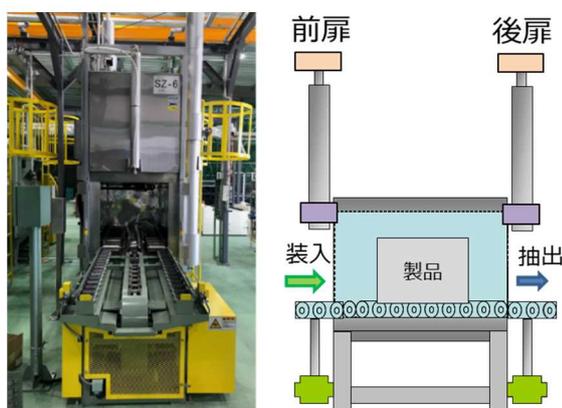


図1 ストレートスルー型サブゼロ装置

2. 概要

2.1 サブゼロ処理とは

サブゼロ処理とは、鉄鋼材料の熱処理方法のひとつであり、焼入れした鋼材を0℃以下に急速冷却することにより、鋼材中の残留オーステナイトをマルテンサイトに変態させ、金属組織を均一にさせる処理である。サブゼロ処理を施すことで、金属部品の経年変形の防止や硬度・耐摩耗性の向上といった効果を得られるため、寸法精度や硬度が必要とされる自動車部品(ギヤ・ベアリング)、航空機部品(シャフト)、精密部品(ゲージブロック)、工具、刃物などに採用されている。

2.2 市場動向

これまで、部品メーカーが“納期短縮”や“コスト削減”を目的として、サブゼロ処理を内製化するために装置を導入するケースが見られてきた。さらに近年では、様々な分野で部品に対する“軽量化・小型化・精密化”といったニーズから導入されるケースが増えている。例として、自動車メーカーが燃費や静粛性の向上を図り、部品の軽量化・小型化を要求し、そのため、部品メーカーは部品の高硬度化や高精度化を目的にサブゼロ処理を採用する等があげられる。

このように、サブゼロ処理の対象が拡大する一方で、深刻な人手不足が課題となっており、従来手作業であった処理品の装入・抽出・搬送を“自動化”することの要望も市場から出ている。この傾向は日本の部品メーカーが進出している海外も同様で、東南アジアや中国などからも自動処理装置の引き合いが来ている。

3. 特長

本商品は、図1の通り製品を前扉から装入し、後扉から抽出する“ワンパス処理を実現”した。前後の処理設備と直列に最短距離で配置できるため、従来のホイストによる手動の装入・抽出はもとより、自動工程においても往復動作がなく“搬送設備台数”や“搬送時間”を半減できる。機械式の半分に以下の処理時間と併せ“設備全体のコスト削減”や“作業効率の向上”に大きく貢献する。加えて設備全体がシンプルな配置となることで3割以上の“省スペース化”も可能である。

また、他の設備との連動による“自動運転が可能”で、大手自動車メーカー向け納入で培ったノウハウにより、安全で安定した自動運転(操業)を提供できる。さらに、前後扉の設置により大幅な内部レイアウト変更が必要となったが、機器の配置や構成の最適設計を行い、“処理時間短縮”や“液化窒素使用量低減”に関しても、従来通り、顧客要求を満たせる設備となっている。

4. 仕様

| 項目 | 仕様 |
|--------|---------------------|
| 外形寸法 | W1200×D1800×H3360mm |
| 庫内有効寸法 | W750×D1050×H650mm |
| 処理量 | 450kg/バッチ |
| 使用温度 | -100~+40℃ |
| オプション | ヒーター、記録計、電力量計等 |

※ご要望に応じたカスタマイズが可能。

(開発本部 山梨研究所 低温技術部 技術課 前田雅紀)

<問い合わせ先>

産業ガス事業本部

マーケティング事業部 営業開発部

Tel. 03-5788-8305

商品紹介



液化炭酸ガス供給昇圧装置

Boosting and supplying system for Liquid Carbon Dioxide.

1. はじめに

液化炭酸ガス供給昇圧装置は、ドライアイスブラスト装置（以下、DIB）へ液化炭酸ガス（以下、LCO₂）を安定供給する装置である。DIB への LCO₂ 供給はサイフォン管付ポンベが主流だが、連続使用時の圧力低下に起因する洗浄の不安定さが課題である。また、長時間連続使用する場合、複数ポンベの連結供給が必要だが、ポンベ交換の手間だけでなく、10~15kg/本のロスが発生し、運用面でも課題が多い。

一方、CE や LGC から直接供給すると、ノズル詰まりが発生するなど DIB に不適切な条件となる。

これらを解決するため、DIB に最適な性状の LCO₂ を長時間・安定して供給する装置を日本液炭と大陽日酸が共同で開発・商品化したので紹介する。

2. 概要

2.1 ドライアイスブラスト装置と供給昇圧装置

DIB はショット材の種別で、ペレット式とスノー式の2種があり、本装置の対象はスノー式である。

スノー式 DIB は LCO₂ を直接使用し、ペレット式と比較してソフトな洗浄を特徴とし、主に金型や電気部品の洗浄に使用される。日本液炭ではパウダーショットやポーラテック Pro を販売している。

液化炭酸ガス供給昇圧装置は、CE・LGC と DIB との間に設置し、LCO₂ を任意の圧力・温度に調整して DIB へ供給する。CE ヤード内にも設置可能なコンパクトな装置である。

2.2 市場動向

持続可能な開発目標 (SDGs) への対応や ESG 投資が経営指標として重視される中、製造工程における洗浄用有機溶剤の使用量削減が進められている。

DIB は、LCO₂ と圧縮ガスで洗浄するため、有機溶剤を不使用なこと、また洗浄排水が発生しないことから、環境負荷の小さい代替洗浄方法として注目されている。

3. 特徴

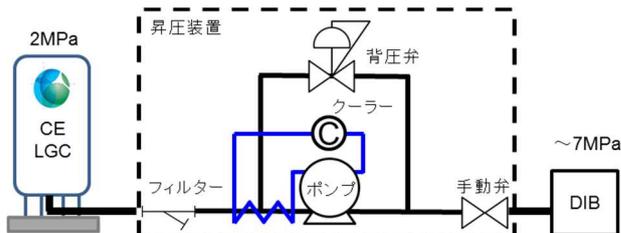
本商品は、CE や LGC を供給源として、DIB の洗浄に最適化した圧力、温度の LCO₂ を供給することを特徴

としている。また、架台からの複数ポンベの連結供給では困難であった長時間の安定洗浄も可能とし、最大 24 時間の連続供給も実現した。DIB の ON/OFF にあわせて間欠供給も可能であり、任意のインターバルに対応して供給できる。複数装置への供給も安定して行え、本装置からの供給量再現性は、一定の供給条件下では F.S.±1% と高精度である。CE や LGC からの供給を可能とすることにより、ポンベ交換を必要とせず、交換毎に生じるロスは発生しない。開発段階で種々の DIB 使用条件に対する最適な供給圧力・温度を把握しており、顧客の設置・使用状況に応じた的確な供給方法を提案することができる。

4. 仕様

| 供給形態 | CE or LGC + 昇圧装置 | (比較)ポンベ |
|-------|---------------------|------------------------|
| 供給圧力 | ~7 MPa DIB に最適化 | 4~7 MPa 温度依存 |
| 供給温度 | -25~+30 °C 調整可能 | +5~+30 °C 外気温による |
| 最大供給量 | 300 kg/hr | 60 kg/hr・本 ※連結本数による |
| ロス量 | なし | 10~15 kg/本 |

※設置環境やご要望に応じたカスタマイズが可能。



液化炭酸ガス供給昇圧装置

(開発本部 山梨研究所 低温技術部 技術課 上野翔世)

<問い合わせ先>

日本液炭株式会社 技術開発本部 開発部

Tel. 048-218-2775

商品紹介



マイボトルで楽しむテイクアウト専門のコーヒーショップ開業 「THERMOS COFFEE TO GO」

A COFFEE SHOP for takeout only with your bottle
“THERMOS COFFEE TO GO”

1. はじめに

サーモスでは、以前から製品を通じてマイボトルを使ったライフスタイルの提案を行ってきた。2020年6月、環境や社会に貢献できる事業の一環としてマイボトル利用によるリユースとテイクアウト用カップのリデュースを推進するテイクアウト専門のコーヒーショップ「THERMOS COFFEE TO GO (以下、TCG)」を開業したので紹介する。



2. 特長

2.1 マイボトル持ち込み型・テイクアウト専門店

TCGは「捨てるという考え」を捨てる社会の創造を理念とし、お客様へはマイボトルの持参を推奨、中身(飲み物)を提供するリフィル専門店という営業スタイルを採用している。保温保冷効果のあるマイボトルはコーヒーの飲み頃温度を長持ちさせるだけでなく、使い捨て容器の削減にも繋げることができる。またドリンクはすべて100ml単位の量り売りで販売。飲みたい量だけ無駄なく購入可能であるため、食品ロスも防止することができる。



2.2 オリジナルブレンドコーヒーの開発

コーヒーがおいしさを失うまでの時間は意外なほど早く、すっかり冷めたときには味わいを失ってしまう。アイスコーヒーもおいしいのは冷たいうちだけで、時間とともに風味も消えてしまう。そこで豆の選定・焙煎方法・挽き方・淹れ方の細部に至るまでこだわり、約3時間経過しても風味や香りが劣化しにくいオリジナルブレンドコーヒーを開発。マイボトルで持ち歩けば、いつでも、どんな場所でも本格的なコーヒーを楽しむことができる。

| | | |
|------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一般 約32g | THERMOS TCG 50g | 贅沢なレシビ 香りとコクを最大限に引き出すために、一般的な豆の分量よりも約1.5倍のコーヒー豆を贅沢に使用。 ※ 出来上がり量500mlでの比較。 |
| 中挽き | 超・粗挽き | 超・粗挽き 雑味をおさえ、コーヒー本来の甘味を最大限引き出すために、超・粗挽きを採用。 ※ ペーパードリップは中挽きが一般的な挽き方。中挽きよりニュー糖程度の粗さ |
| 2min | 10min | じっくり抽出 豆ひと粒ひと粒のおいしさ・個性を最大限に引き出すために、じっくり時間をかけて抽出するドリップ方式を採用。 |

3. SDGs に対する取り組み

3.1 SDGs 目標 12「つくる責任 つかう責任」

2020年2月よりコーヒー豆粕の再資源化を開始。コーヒー抽出後の豆粕を店内の専用マシンで乾燥させ、肥料または堆肥として畜産農家に販売する。そこで再資源化された野菜や乳製品を店舗で仕入れて新たなメニューを開発・販売することで、循環型社会の仕組みを構築し、持続可能な消費と生産パターンの推進を目指す。

3.2 SDGs 目標 13「気候変動に具体的な対策を」

開店から5ヶ月間の来店客数は述べ6万名、そのう

ちマイボトルの持参率は94%と高く、環境問題への意識の高まりを見て取ることができる。マイボトル利用でペットボトルに頼らないライフスタイルの提案を推進し、引いては飲料サプライチェーンにおける製品輸送のスリム化とCO2排出量低減への貢献を目指す。

(サーモス 経営企画部 中島雄三)

<問い合わせ先>

サーモス株式会社 お客様相談室

Tel. 0570-066966

3.3 SDGs 目標 14「海の豊かさを守ろう」

環境との共生を想い「海の豊かさ、たくさんの魚たち」をモチーフにしたデザインのボトルとスプージャーをTCG店舗限定で販売。ボトルデザインを通じて環境保全へのメッセージ発信を行っている。



4. 店舗紹介

4.1 西新橋スクエア

東京都港区西新橋 1-3-1 西新橋スクエア 1F

(都営三田線「内幸町駅」A4b 出口直)



4.2 OOTEMORI

東京都千代田区大手町 1-5-5 大手町タワーB2F

(東京メトロ各線「大手町駅」直結東西線中央改札前)



商品紹介



門型ピッキング装置【PMG】（切断部材の自動仕分け装置）

Gantry type picking machine 【PMG】

(Automatic sorting equipment for cut product)

1. 背景

厚板切断の現場では切断部材の取り出し作業を行う際、小物部材はハンドマグネットにより手作業(図1)で、大物部材は天井クレーン又は半門クレーンにより、製品パレット上へ部材を仕分けしている。これらの作業は比較的重労働であることから、作業者の確保が課題となっている。そこで当社は作業者の負担を軽減し、「快適な厚板切断」を実現する目的で門型ピッキング装置【PMG】を製品化した。



図1 小物部材取り出しの様子

2. 門型ピッキング装置【PMG】の概要

門型ピッキング機は切断機と同一走行レール上に設置(図2)し、切断後の製品部材を自動的に取り出し、製品パレット上に仕分けを行う装置である(図3, 図4)。

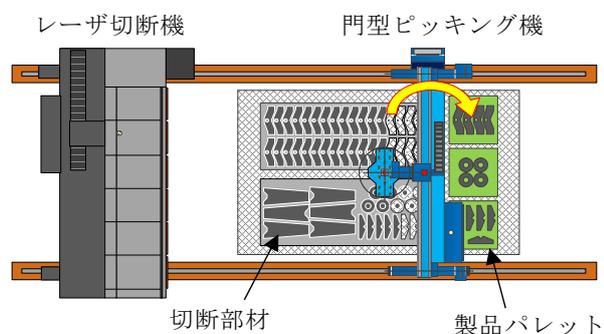


図2 門型ピッキング機設置例



図3 ピッキング機による製品部材取り出しの様子



図4 ピッキング機によるパレットへの仕分けの様子

本装置は切断した部材を集材して仕分けするためのNC(数値制御)プログラムを作成するピッキング用CAM(コンピュータ支援製造)と、切断した部材を集材してパレット上に仕分けする門型ピッキング機によって構成されている。

2.1 ピッキング用CAM

切断に使用したネスティングデータを再利用し、部材の位置情報、部材形状と部材重量などを取り出して部材の集材位置を自動計算する。また、集材する際のピッキング機のヘッドの回転角度や使用するマグネット

トの選択, 更には集材した部材を納入先別や次工程別などで効率よくパレットに積上げることにも考慮しながらNCプログラムを作成することができる。さらに, 作成した情報を画面上でシミュレーション確認できる機能も有している (図5)。

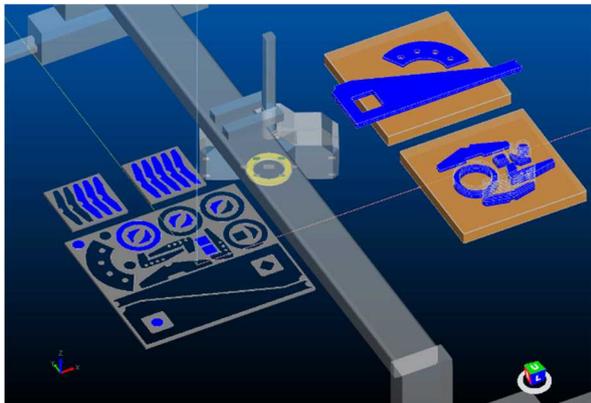


図5 ピッキング用CAM シミュレーション画面

2.2 門型ピッキング機

切断機の走行レール上に搭載する門型構造の本体 (図6) で, お客様の運用レイアウトに合わせて, 走行レールの内側又は外側にパレットを配置するタイプを用意している。製品部材の吊上げ重量も 50kg と 100kg の 2 種類から選択が可能。また, 新規だけでなく, 既設切断機の走行レール上に設置することも可能である。



図6 門型ピッキング機

3. 導入効果

本装置を導入することで, 作業者の負担軽減 (重労働からの解放), 人的な作業ミス (仕分け間違い) の撲滅, 夜間無監視運転により作業効率アップが図れる。

(日酸 TANAKA FA 事業部
システムエンジニアリング部 石川 広宣)

<問い合わせ先>

日酸 TANAKA 株式会社 FA 事業部
システムエンジニアリング部

Tel. 049-258-4412

商品紹介



コンクリート構造物を無振動でガス切断「マスカット工法®」

Gas cutting of concrete structures without vibration "Mass-cut method"

1. 背景

近年、新たな建造物の工事着手前に、既存構造物を除去する解体工事が必要なケースが増加している。既存構造物の中でも、鉄筋コンクリート造のような堅牢な躯体の解体工事では、大型のブレーカーを用いる工法が一般的だが、作業に伴う周辺環境への工事振動が課題の一つとなっている。さらに、地下部分では基礎の構造体断面が大きいにもかかわらず狭い空間での作業となり、大型機械の採用が制限されることから、それらの課題を解決できる工法開発が求められている。

現在、断面の大きなコンクリート構造体の解体時に発生する振動を抑制するための工法として、ワイヤーソーイングやコアボーリングによる切断工法がある。しかし、前者はワイヤーソーを切断部位外周に設置しなければならない、後者は構造体を構成する棒鋼や鉄骨などの鋼材がコアボーリングの障害となる、などの課題があった。そこで我々は、地下のコンクリート構造物における解体の効率化や周辺環境に及ぼす影響の低減を目的とし、上記の課題解決が期待できる工法として、水素系混合ガス（HL-T）を用いた切断工法「マスカット工法®」を開発した。

2. 概要

2.1 装置構成

マスカット工法®の装置構成を図1に示す。

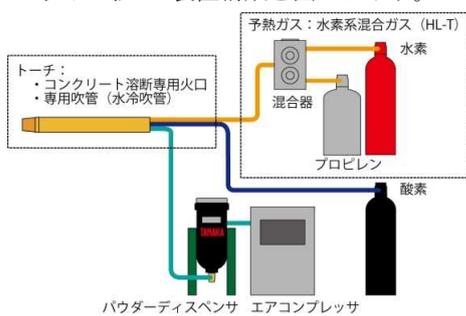


図1 装置構成

2.2 特長

本工法の特長は以下の通り。

- 1) 燃焼補助材として特殊な金属粉を用いることで、高い切断能力を実現し、RC部材を構成するコンクリートと鋼材の同時切断が可能
- 2) 無振動でコンクリートなどの切断が可能

3) ワイヤソーイングによる切断工法では難しい地下外壁等も片側から切断できるため、狭い空間での作業が可能となり、従来工法よりも適用の幅が広い

4) マスコンクリートを小さく分断することができるため、小型重機による狭い空間での作業が可能



図2 切断風景

3. 効果

重機による破砕効率は、主筋を本工法によりガス切断した後に重機で破砕した場合、従来と比べて40%程度の時間短縮を確認している（表1）。

CFT構造物の切断効率は、ワイヤーソーイングによる切断工法と比べて、20%程度の時間短縮を確認できた（表2）。

このような効果は、現在、コンクリート厚さ1mまでで確認できている。

表1 重機による破砕時間（RC躯体 幅950×高さ1570mm）

| | 事前の主筋切断なし （従来） | 事前の主筋切断あり （マスカット工法®） |
|------|-------------------|-------------------------|
| 所要時間 | 約12分 | 約7分 |

表2 工法別切断時間（CFT柱-550×550×25mm）

| | ワイヤーソー工法 | マスカット工法® |
|------|----------|----------|
| 所要時間 | 約110分 | 約90分 |

（日酸 TANAKA 技術本部開発部 石井幸二）

（戸田建設 価値創造推進室技術開発センター

石丸達朗）

＜問い合わせ先＞

日酸 TANAKA 株式会社 技術本部開発部

Tel. 049-258-4410

大陽日酸技報 No. 39, 2020

2021年3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

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