（サンシャイン計画）

昭和58年度新エネルギー総合開発機構委託業務成果報告書

太陽光発電システム実用化技術開発

低コストシリコン実験精製検証

（クロルシランの水素還元工程の技術開発）

昭和59年3月

NEDO 図書・資料室
010014357-7

信越化学工業株式会社

『クロルシランの水素還元工程の製造技術開発』

信越化学工業株式会社
昭和59年3月 103頁

技術開発目的

SOGシリコン換算年産10トン級規模のモデルプラントを製作するために、反応装置の開発および周辺装置を開発し併せてプロセス管理技術の検討を行うことによって、太陽電池用シリコンの低コスト製造プロセス開発の一環としてクロルシランの水素還元工程技術を開発することを目的とした。

目　　次

1.　まえがき …… 1

2.　成果概要 …… 2

3.　運転研究 …… 7

3.1　要　旨 …… 7

3.2　10 t/Y級実験装置 …… 7

3.2.1　運転経過の総括 …… 7

3.2.2　主なトラブルの状況と対策 …… 16

3.2.3　品質評価結果と品質の向上について …… 20

3.2.4　運転管理技術についての検討 …… 24

3.3　種製造実験装置 …… 46

3.3.1　運転経過の総括 …… 46

3.3.2　種製造装置および実験方法の概要 …… 47

3.3.3　運転成績と考察 …… 49

3.3.4　装置の改良状況 …… 57

4.　要素研究 …… 69

4.1　要　旨 …… 69

4.2　反応装置の改良 …… 70

4.2.1　水冷底板および反応装置下部構造の改良 …… 70

4.2.2　反応装置組立構造の検討 …… 78

4.2.3　反応管材質の検討 …… 80

4.2.4　流動層測温技術の検討 …… 83

4.3　品質管理技術の開発 …… 85

4.3.1　電気的特性評価 …… 85

4.3.2　微量元素分析 …… 96

5.　今後の課題 …… 103

2000. 3. 13

1. まえがき

本報告書は「クロルシランの水素還元工程の技術開発」について，昭和58年度の成果をまとめたものである。

本委託業務は55年度より継続しており，標題の「太陽光発電システム実用化技枝開発」の一環として，太陽電池用の原料多結晶シリコンを，低コスト，低エネルギー消費率で大量生産する技術の開発を目的としている。

この目標を達成する方法として，諸所で各様のプロセスが検討されているが，本委託業務では，従来のシーメンス法におけるトリクロルシランの水素還元工程を改善することにより目的達成をはかる。　即ち，電力消費率が極めて大きく，かつ生産性の低い従来のベルジャー反応器に代る高能率な流動床方式の反応装置を開発して問題を解決しようとするものである。

したがって，技術開発の内容は流動床方式の反応装置の開発が主体であり，これに関連する周辺装置技術ならびに装置システムの運転管理技術の開発が付随する。

このための実験装置として，SOG－Si 年産10トン級のモデルプラントが57年度に完成した。　これはNEDOの年産0.5MW太陽電池実験製作プラント計画に対応するものである。

58年度はこの実験装置の運転研究が主体であるが，運転知見にもとづく装置の改良ならびに装置大型化のための要素研究などを併せて実施した。

運転結果は，成績および品質共ほぼ当初目標に近い水準に達しており，運転により得られたSOG－Si 顆粒4.3トンのうち4トンを次工程に供給した。

研究実施責任者　　金　　子　　喜　與　司

2. 委託業務成果概要

2.1 研究項目

中項目　太陽光発電システム実用化技術開発

小項目　クロルシランの水素還元工程の技術開発

2.2 研究目標

太陽電池用シリコンの低コスト製造プロセス開発の一環としてクロルシランの水素環元工程技術を開発する。

2.3 技術開発計画の内容

SOGシリコン年産10トン級規模のモデルプラントの運転研究を行い，低コスト化のデータ収集を行うとともに，反応器大型化に対応した改良検討を行う。

2.4 従来の経過

(1) 55年度（55年11月21日～56年3月31日）

流動床反応器の基本構造を検討するために小規模実験装置（年産0.5トン級）を試作し，最長195時間の連続運転実験を含む5回の運転実験を行った。

実験の結果，反応器内にSiの析着が避けられず，石英製反応管の破損，原料ガス吹込ノズルの閉塞などの障害が明らかになった。　しかし，反応器の電力原単位は約30KWH/kgSi，製品顆粒品質はCZセルで光電変換効率に12～14％（2インチ径）および10～12％（3インチ径）とほぼ満足すべき結果が得られた。

(2) 56年度（56年4月1日～57年3月31日）

反応器内のSi析着による障害を解決するため，反応器材質，析着Siの除去方法等を検討した。　反応実験（734時間），析着Siの除去実験（308時間）から，反応管材質はSiC-Siがよく，適切なクリーニング（析着Siの除去）を行えば，反復使用に耐えることが確認された。　また，水冷方式の底板構造を開発することにより，原料ガス吹込ノズル部の閉塞は防止され，製品汚染の問題もないことが確認された。

種製造装置関係ではロールクラッシャ法による高性能粉砕法を検討した。

また，品質評価に関する実験検討も行った。

(3) 57年度（57年4月1日～58年3月31日）

SOGシリコン年産10トン級実験装置は8月末に完成し，調整試運転後反応，クリーニングの反復反応4回，延反応時間552時間の継続運転実験を実施し，SOGシリコン顆粒1,086kgを生産した。 この結果，反応管の長期使用の見通しと共に，電力原単位30KWH/kgSiの目標達成が確認できた。 また，装置の大型化に伴い，反応器内のSi析着は予想外に少なく，クリーニングの所要時間は計画の1/4に短縮できることが確認された。

品質は定常状態での運転ができなかったため，目標値は達成できなかった。

2.5 委託業務成果概要（58年4月1日～59年3月31日）

2.5.1 運転研究

(1) 10トン級実験装置

5月21日より年度末まで10回の運転研究（延反応時間2,264時間）を行った。 得られた結果の平均値を第2.5.1－1表に示した。

第2.5.1－1表 10t/Y級プラントの運転結果（平均値）

実験No.	期間	反応時間	顆粒生産		トリクロルシラン	Si収率	電力	記事
		(H)	(Kg)	(Kg/H)	(Kg)	(%)	(KWH/kgSi)	
26～41	5/21～3/14	2,264	4,298	1.90	126.212	16.5	31.9	平均値

操業成績は，運転条件を若干変動させていること，およびトラブルによる運転中断などの影響で変動しているが，電力原単位はほぼ当初計画に近い値となった。

しかし，Si収率は計画値（20%）を下廻っており，反応器温度を上昇させることにより18%台に改善された。

製造上の問題は，反応管が脆弱であることおよび析着Siを塩化水素で除去する際に反応管の気密性が失なわれる，いわゆるオーバークリーニング現象である。 クリーニング技術は極めて微妙であり，現在相当の慣熟度が達成されつつあるものの，根本的な解決策とならないため，内面にSiCをCVDコートしたものを試用した。 その結果，オーバークリーニング問題は解消の見通しが得られた。 しかし，脆弱である点はCVDしても変らず今後の課題である。

反応管を除くその他の装置上の問題点は，偶発的なトラブルを除けば二種類である。 その①は，異常に成長した顆粒による抜出不良である。 その②は，反応廃ガス中に含まれるSi

微粉（0.3～0.5 μm）による処理装置の閉塞である。 ①は抜出管の改良により解決できたが，②は更に対策が必要である。

製品顆粒の品質は，比較的早期に高品質のものが得られた。 評価測定技術については，なお検討の余地があるが，分析結果を第2.5.1－2表，第2.5.1－3表に示した。 尚，次工程（キャスト）で得られたセルの光電変換率は湿式法，乾式法ともに9％であり，目標を達成した。

第2.5.1－2.表 顆粒の評価測定結果（CZ後）

ロット番号	生産年月	比抵抗 (Ωcm)	N (× 10^{13}/cc) N_D	N (× 10^{13}/cc) N_A	ライフタイム (μsec)	備考
27	58－6	n 7.2	89	20	27～30	
28	58－7	n 6.9	85	12	14～17	
29	58－7	n 6.3	132	53	23	
30	58－8	n 22.2	42	19	10～16	TOPはp型
31	58－8	—	—	—	23～28	CZ中，p型汚染
32	58－9	n 7.6	81	24	17～18	
33	58－10	n 6.0	148	65	7	
34	58－10	n 24.3	35	14		
36	58－11	n 22.6	37	15	26	
37	58－11	n 14.7	75	42	19～24	TOPはp型
平均		n 13.1	80	29		

N_D：ドナー濃度，N_A：アクセプター濃度

第2.5.1－3表 ICPによる顆粒の分析結果（単位：ppm）

ロット	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Al	Ca	V
27	3.1	1.3	0.4	N，D	N，D	N，D	0.2	N，D
32	4.1	0.9	N，D	N，D	N，D	N，D	0.1	N，D
33	1.7	0.7	0.2	＜0.05	4.4	4.4	0.3	0.2
34	1.9	0.6	＜0.1	＜0.05	0.4	0.4	0.3	N，D
36	0.3	2.6	N，D	＜0.05	0.1	0.1	0.3	N，D
37	4.7	1.1	N，D	N，D	0.1	N，D	0.2	N，D

N，D 検出せず

10 t/Y 級装置の運転に伴う原料トリクロルシランの受入，副生四塩化けい素の返送，および製品の出荷状況は第2.5.1－4に示した通りである。

第2.5.1－4表　58年度原料受入生産・出荷状況

年　月	顆粒生産	顆　粒　出　荷　(Kg)			$SiHCl_3$ 受　入　(Kg)			$SiCl_4$
	(Kg)	OTC	東　芝	計	OTC	SEC	計	(Kg)
58/ 4～ 6	534.2	120	101	221	5,100	13,820	18,920	5,090
58/ 7～ 9	1,589.0	1,600	331	1,931	24,780	4,940	29,720	22,200
58/10～12	1,621.9	700	440	1,140	31,580	7,720	39,300	28,420
59/ 1～ 3	545.8	250	435	685	8,460	4,130	12,590	12,080
計	4,299.9	2,670	1,307	3,977	69,920	30,610	100,530	67,790
計　画	トン			3→4トン	60→70トン	30トン		

(2)　種製造実験装置

ロールクラッシャの運転は，破砕延92時間，総量857 kg であった。　シリコンロールの磨耗度は，砕料 1 kg 当り約 1 g であり，ロールの円筒研削必要頻度は砕量約 200 kg につき1回であった。　ロールの強度はシリコンの結晶性により差があり，〈111〉型は磨耗が大きく，欠損しやすい傾向が認められた。

2.5.2　要素研究

(1)　反応装置の改良

大型化した装置を考えた場合，石英製の外管は，①機械的に脆弱である。　②劣化し不透明化したものは熱伝導性が阻害される，等の問題がある。　そのため，石英管を使用しない反応機構 ―― 上部コーンの金属化（水冷型），内管とコーンの接続シール構造の変更 ―― の検討を行った。

他方，流動層測温技術について調査し，放射温度計を反応装置に装備した。

(2)　品質管理技術の開発

ＩＣＰ発光分光分析装置の向上と標準化について検討した。　その結果，分析試料調整時の環境汚染により，ブランク値が変動することが判明し，その対策を検討中である。

2. 6　今後の課題

(1) 反応装置の改良，オーバークリーニングフリー反応管の開発並びに破損防止技術の確立。

(2) 石英製反応外管代替材の開発並びに反応装置構造，反応器熱損失低減化策の確立。

(3) 反応器における流動および反応を，安全かつ安全に維持，継続させるためのプロセス管理技術の確立。

(4) 製品の品質向上並びに品質評価技術の確立。

(5) システムの合理化並びに製造コストの低減化。

3. 運 転 研 究

3.1 要　旨

10 t/Y 級実験装置は本58年度よりようやく本格的運転研究の段階に入った。

本報告では，年間の運転経過について報告すると共に，運転に伴い発生した主なトラブルの状況，生産した顆粒の品質，運転データの解析結果等についてまとめた。

年間延 2,264 時間の反応実験を行い，結果として4.3トンの顆粒を生産し，次工程へ4トンの顆粒を供給した。　運転成績の年間平均は，電力原単位 32 KWH/kg Si，シリコン収率は16.5％であった。　クリーニング技術の慣熟により，5月下旬の運転開始より8月迄1本の反応管により反応延763時間，生産顆粒 1.4 トンの長期耐用実績を得た。　このため比較的早期に顆粒品質は高純度の水準に達した。

トラブルは偶発的機器故障も発生したが，顆粒の抜出不良，ならびに反応器内で生成するSi微粉に起因するトラブルが多発した。

反応管のオーバークリーニング現象を解決するために，内壁をSiC-CVD コートした管を試験した結果，塩化水素耐性は十分で，オーバークリーニング問題は解決されるが，管の熱応力強度が低下した。

種製造装置は 10 t/Y 級実験装置の運転に必要な種を製造しつつ，運転実績を蓄積した。

シリコンロールクラッシャの運転は破砕延92時間，砕料総量875 kg，　ロール面の円筒研削必要頻度は砕料約 200 kg について1回であった。

風篩器の運転では，製品顆粒の分級も行った。　風篩延284時間，処理量 6,740 kg，能力 2.2～2.7 kg/㎠ Hr で，　ニュートン分級効率 0.6～0.7 の実績であった。

3.2　10 t/Y 級実験装置

3.2.1　運転経過の概要

(1)　運転実績

58年度の運転研究は下記事項を重点目標にして実施した。

① 長期継続運転を目標とし，反応管の長期耐用条件を把握する。

② 操業データを集積し，成績の向上方法を検討する。

③ SOG－Si顆粒の品質水準を把握し，向上方法を検討するとともに，可及的早期に暫定規格を達成し，次工程の運転研究用に提供する。

④ 装置の問題点（安全性，耐久性，操作性，故障等）を把握し，これの改良を検討する。

これらを円滑に実施するために，装置関係では，①原料輸送装置，②品質評価設備等の完備を急ぎ，それぞれ7月中旬に検収した。

運転準備として，5月中旬迄，実験装置の分解点検整備，ならびに立上り用の初装入 Si 細粒，種の製造などを実施した。 この間，4月5日には第1種圧力容器（トリクロルシラン蒸発器1基，回収シラン液の単蒸発器2基，蒸留塔のリボイラ3基）の法定官庁検査をうけ，合格した。

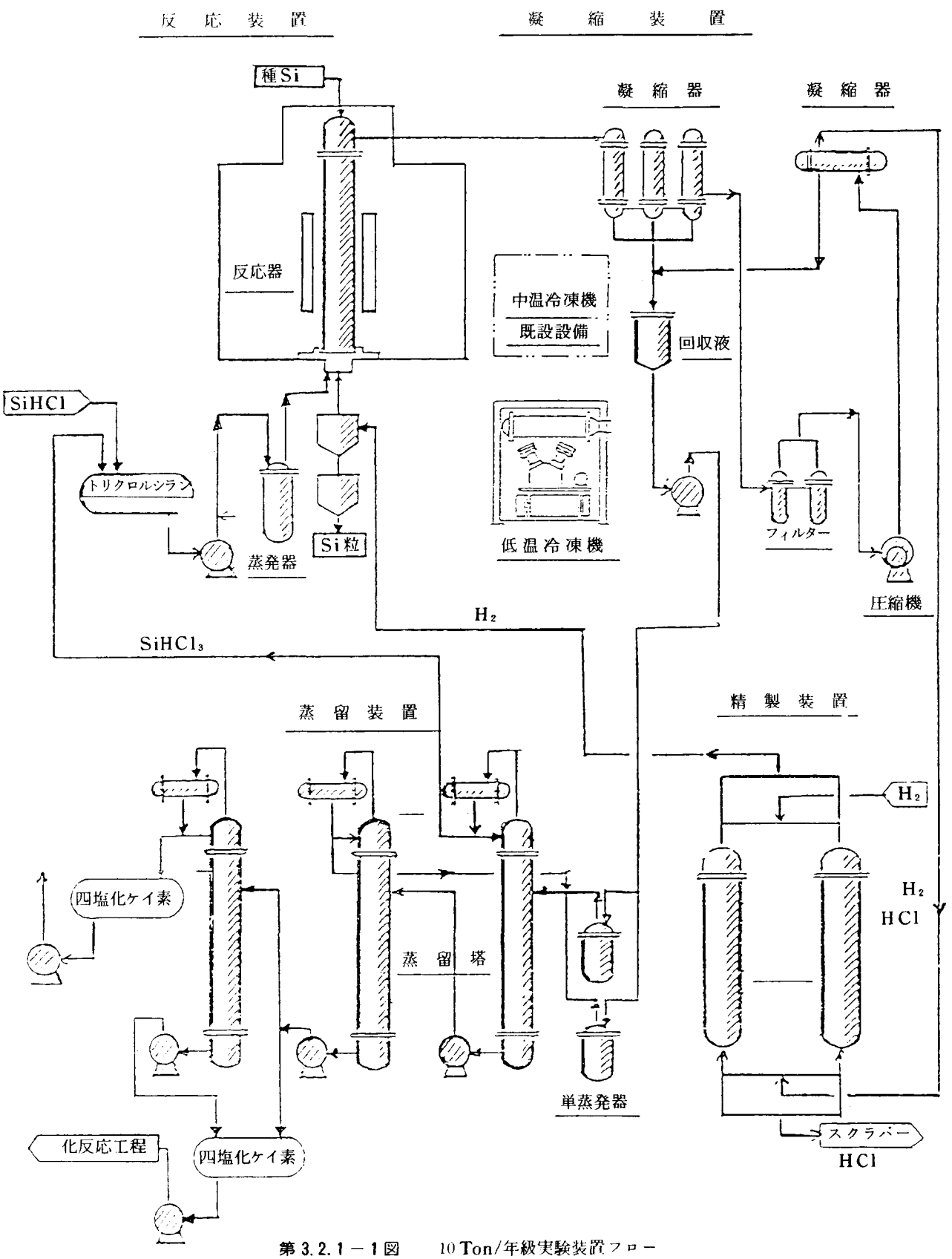
なお，10 t/Y 級実験装置のフローおよび反応装置を第3.2.1－1図，第3.2.1－2図に示した。 本装置は，57年度の調整試運転で，1本の反応管の継続使用により反応延550時間，クリーニング3回の運転実績がある。

以上の準備完了後，5月21日より 10 t/Y 級装置の運転研究を開始した。 以後の経過概要は第3.2.1－1表，第3.2.1－2表のごとくである。

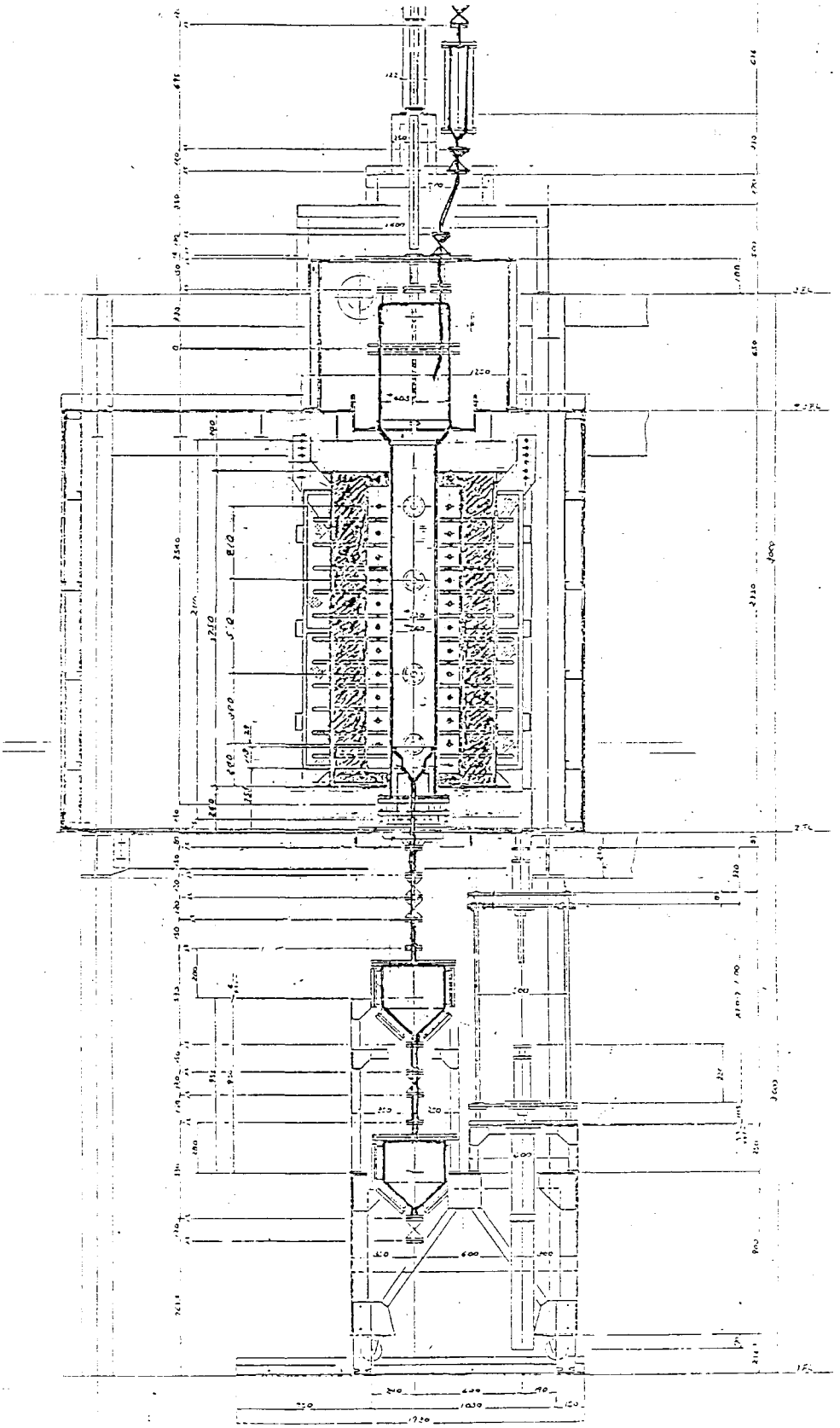
第3.2.1－1表　反応運転実績

*** FILE NAME = YEARRF.S3 *** (58 ｷﾝﾄﾞ)

Exp	TIME (Hr)	F-03 (Kg)	SOG (Kg)	Elec (Kwh)	YSI (%)	UN03 (Kg/Kg)	UHEP (Kwh/Kg)	P.RATE (Kg/H)	ﾋﾞｺｳ
261	200.0	11,925	377.9	12,256	15.34	20.75	32.43	1.89	
C									
271	84.0	5,125	154.3	4,647	14.57	21.95	30.12	1.84	圧縮機不調
281	23.7	1,343	36.1	1,325	13.00	25.04	36.70	1.52	
282	11.0	630	18.4	630	14.15	23.91	34.20	1.67	
283	54.7	3,022	100.6	2,979	16.11	19.91	29.62	1.84	蒸縮器閉塞
284	31.0	1,777	56.3	1,740	15.34	21.46	30.89	1.82	
285	52.3	3,089	96.7	2,831	15.14	20.77	29.29	1.85	
C									
291	72.0	4,214	125.1	3,821	14.36	22.08	30.55	1.74	
292	52.0	3,087	93.9	2,860	14.72	22.26	30.45	1.81	抜出不良
293	77.0	4,386	145.0	3,830	16.00	20.33	26.40	1.88	
C									
301	50.9	3,045	96.2	2,607	15.30	23.29	27.09	1.89	シランポンプ不調
303	17.5	1,014	33.1	949	15.82	21.92	28.64	1.89	抜出不良
304	37.3	2,090	72.8	1,787	16.85	21.63	24.55	1.95	反応管破損
311	200.0	11,334	385.1	12,053	16.44	19.24	31.30	1.93	
C									
321	87.0	4,627	151.2	5,224	15.81	19.80	34.55	1.74	
322	13.2	549	19.0	825	16.76	22.89	43.41	1.44	抜出不良
323	100.0	5,270	160.3	5,719	14.72	20.00	35.67	1.60	
331	7.3	369	11.6	448	15.17	22.41	38.83	1.59	圧縮機破損
332	3.7	134	4.8	0	17.14	28.24	0.00	1.28	
333	97.0	5,492	192.7	6,066	16.98	18.95	31.48	1.99	抜出不良
334	92.0	5,253	187.7	5,745	17.29	18.56	30.61	2.04	
C									
341	160.0	9,280	322.1	9,673	16.80	19.33	30.03	2.01	
351	16.5	870	25.0	872	13.93	22.13	34.82	1.52	反応器破損
361	58.5	3,212	114.1	3,975	17.19	19.18	34.84	1.95	焼結
362	141.5	7,928	280.2	9,433	17.10	18.76	33.66	1.98	
C									
371	48.0	2,767	96.8	3,257	16.93	18.56	33.64	2.02	
372	48.0	2,736	102.0	3,172	18.03	18.73	31.11	2.12	
373	48.0	2,613	95.7	3,123	17.73	18.60	32.62	1.99	
374	56.0	2,965	103.8	3,687	16.95	18.89	35.51	1.85	
C									
381	48.0	2,616	96.4	3,083	17.84	17.92	31.97	2.01	
391	48.0	2,524	92.3	3,300	17.70	19.47	35.74	1.92	SiC CVDｺｰﾄ管
392	48.0	2,656	98.7	3,230	17.99	18.22	32.72	2.06	
393	48.0	2,671	95.4	3,185	17.28	19.38	33.39	1.99	
394	4.5	229	6.3	334	13.37	32.16	52.85	1.48	
395	28.2	1,526	53.2	1,794	16.87	19.46	33.72	1.89	
C									
401	100.0	5,648	199.9	6,928	17.13	19.09	34.65	2.00	
C									
SUM	2264.6	128,016	4300.9	137,388	16.26	19.90	31.94	1.90	



第 3.2.1－1図　10 Ton/年級実験装置フロー



第3.2.1－2図　反応装置

第3.2.1－2表　クリーニング実績

Exp. No.	期間	運転結果 処理時間 (Hr)	$SiCl_4$ (Kg/H)	HCl (Kg/H)	H_2 (m^3/H)	消費電力 (Kw)	炉温 (℃)	内管 No.	
26－C	5/30～31	12	11.9	2.9	1.5	29.0	1175	6	
28－C	7/19～20	6	14.5	2.8	1.5	28.7	1175	6	
29－C	8/3	8	7.5	3.0	1.5	26.6	1175	6	
30－C	8/12	8	8.4	4.1		24.9	1175	6	クリーニング後破損
31－C	9/3	8		3.0	1.5	32.0	1175	7	
32－C	9/17～18	12	11.3	3.3	1.5	29.2	1175	7	
33－C	10/24～25	12	11.3	3.7	1.5	31.3	1175	8	
34－C	11/3	12	10.0	3.3	2.0	29.8	1200	8	
36－C	11/23	6	25.0	3.4	3.0	38.2	1200	9	
37－C	12/6	8	9.4	3.3	3.0	36.1	1200	9	
39－C	2/9～11	32	7.1	4.4	2.0	36.3	1200	10	
40－C	2/21	4		4.9		36.3	1200	11	
12回		128Hr	(11.4)	(3.3)	(1.5)				

各実験番号毎の要点は，以下のごとくである。

a．＃26　(5/21～5/29，200時間)

運転条件は昨年度の実績に準拠し，ヒータ温度1,175℃，トリクロルシラン58 kg/H，H_2 20～15 Nm^3/Hで立上げ，トラブルなく反応連続200時間を実証した。

終了後，器内粒を抜出した際，大型薄片状のSi（第3.2.1－3図）が水冷底板上で抜出孔を塞ぎ抜出不能になった。　この薄片が反応器のどの部分で生成したかは不明である。

また，顆粒抜出管と水素配管の接続部に微細シリコン粒が堆積し，閉塞寸前の状態が発見された。

器内粒抜出後，12時間のクリーニングを行った。

第3.2.1－3図

b．＃27　（6/6～6/10，84時間）

クリーニング後，同反応管を継続使用した。同様条件でスムーズに立上げたが，反応84時間を経過した所で，圧縮機能力低下のため自動停止した。

器内粒抜出しで，前回と同様の薄片状シリコンで抜出不能になった。これを除去する作業中に器内を汚染したので管を取換えることにした。器内のSi析着が少ないのでクリーニングせずに降温したが，反応管は無事回収できた。

c．＃28　（6/16，7/3～7/15，172時間）

新しい内管と交換し，反応器の再組立を行ったので，昇温後反応器の気密試験を行った。約500mmAqの内圧をかけた所で石英外管が自壊し，内管上端も破損した。この内圧は管の正常耐圧よりはるかに低圧であり，破片の飛散もなく，単に管が崩れ落ちた状態であった。したがって，原因は，外管組立時の締付の不均衡によりクラックが生じ，更に石英外管の劣化と復合したものと思われる。なお，クラックは事前の点検では発見されなかった。

前回取外した内管を洗浄し，再度反応器を組立てた。内圧0.3 kg/cm²の気密試験も問題なく，立上げはスムースであった。実験中，抜出不良，フレキシブルチューブの腐食等のトラブルがあり5回中断したが，反応延172時間に至って反応器出口圧が許容値を超えたので停止した。出口圧上昇の原因はSi微粉（0.3～0.5 μm）がコンデンサ連結部に沈着してガス流路を閉塞したためであった。コンデンサの分解掃除後6時間のクリーニングを行った。

d．＃29　（7/20～8/2，200時間）

同じ内管を継続使用し，途中抜出不良で2回中断したが，反応延200時間を達成した。終了後8時間のクリーニングを行った。Si収率は15.1％と低値だったが，電力原単位は28.8 KWH/kgSiと良好であった。

e．＃30　（8/4～8/11，107時間）

同じ内管を継続使用した。凝縮液ポンプ故障，抜出不良，瞬時停電による自動停止等3回の中断があったが，反応延107時間の後，反応器室のガス警報計により反応管の破損を検知し停止した。原因はいづれかの中断の際に内管にクラックが生じ，ガスが漏れて石英外管にSi析着が進行したためであった。この実験では電力原単位26.5 KWH/kgSiの実績が得られた。また，内管の耐用記録，反応延734時間，クリーニング3回，生産顆粒1,406 kgの実績を得た。

f．＃31　（8/25～9/3，200時間）

内外管を取換えたが，内管装着時締付不均衡により１本破損した。　運転は順調で，トラブルなく予定の200時間を終了した。　クリーニングは８時間行った。

g．＃32　（9/6～9/17，200時間）

同じ管を継続使用した。　コンデンサ接続部の閉塞と抜出不良により２回中断した。　実験は流動粒子量が増加した運転を行った。　12時間のクリーニング後器内の洗浄流動を行ったが，内外管が破損した。　クリーニング用 HCl 吹込管が偏っていたため，内管の片側がオーバークリーニング，他方は厚い析着層がそのままで，流動により熱歪みが生じたものと推定される。本内管は耐用400時間，生産顆粒715 kgであった。

h．＃33　（9/26～9/27，10/13～10/24，200時間）

内外管を取換え運転を開始したが，圧縮機破損のため，約20日間反応を中断した。

運転は粒子径が若干大きい状態で行った。　収率は16.1％と若干向上したが，電力原単位は31.8 KWH/kg Si であまり良くなかった。　クリーニングは12時間行った。

i．＃34　（10/26～11/2，160時間）

同じ管を継続使用した。　収率改善の目的でヒータ温度を1,175℃から1,200℃に上げた。収率16.8％，電力原単位30.0 KWH/kg Si と若干改善された。　終了後，器内残留粒と抜出粒の粒径分布を比較したら，器内に大径粒が多いことが認められた。　抜出不良と併せ，抜出管径を増大する必要が認められた。　クリーニングは12時間行った。

j．＃35　（11/5～11/6，16.5時間）

同じ管を継続使用して運転を開始したが，反応管の破損により停止した。　内管のオーバークリーニングにより反応ガスが漏れ，石英外管に Si が析着したためであった。　内管の耐用時間は反応376.5時間，生産顆粒は739 kgに終った。

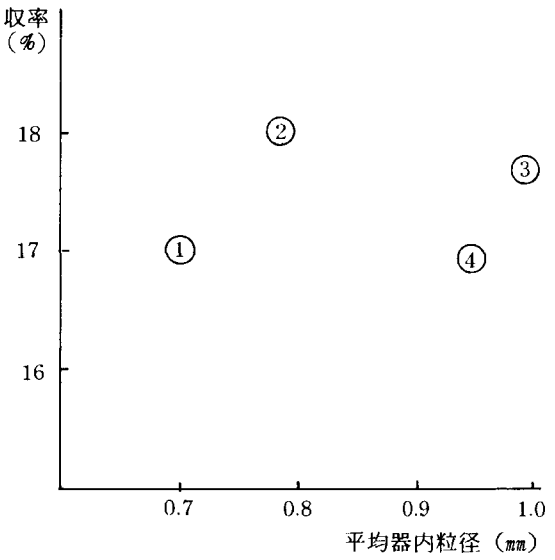
k．＃36　（11/12～11/22，200時間）

内外管を取換え運転を行った。　流動粒子径を若干大きめで運転したところ，58.5時間後に流動粒子が焼結気味で流動不良になった。　＃34と同様に器内粒と抜出粒の粒径比較を行ったが，やはり器内粒の方が大粒径のものが多かった。　再スタート後，流動粒子径を若干細くして運転した。　実験の平均収率は始めて17％台を記録した。　クリーニングは６時間に短縮し

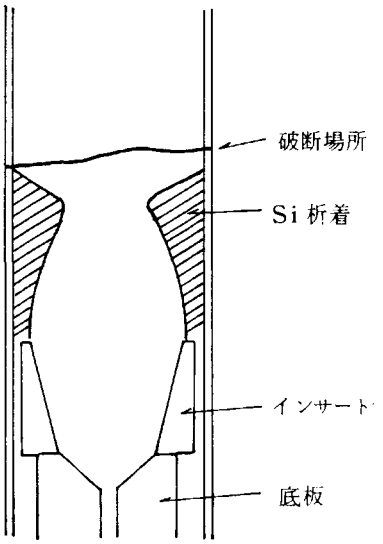
た。

l．＃37　（11/24～12/6，200時間）

同じ反応管を継続使用した。　器内の粒径変化ならびに収率と関係を調査するために，運転を48時間毎に中断して器内粒を取出し，粒径分布を測定した。　48時間毎のデータで収率最高18.0%，平均で17.4%が得られた。　粒径と収率の関係を第3.2.1－4図に示した。　終了後のクリーニングは8時間行った。



第3.2.1－4図　Si収率と器内粒径（＃37）



第3.2.1－5図

m．＃38　（12/8～12/10，48時間）

同じ反応管を継続使用し，前回の実験を続行した。　しかし，2回目のスタートで内管が破損したため運転を停止した。　破損の原因はオーバークリーニングではなく，＃36の焼結の除去できなかった所に析着Siが局部的に成長し，温度勾配の大きな部分が生じたものと思われる。　析着部位は第3.2.1－5図のごとくであった。　この内管の耐用記録は，反応延448時間，生産顆粒889kgであった。

n．＃39　（1/27～2/7，176.5時間）

オーバークリーニングフリーの内管の開発を目指す要素研究の一環として，内面にSiCをCVDコートした内管を試験した。　運転は＃37と同じで，48時間毎に器内粒を取出し，粒径分布を測定する若干苛酷な条件で実施した。　終了後32時間の徹底的クリーニングを行ったが，オーバーオリーニングは全くなく，耐HCl性は抜群であったが，引続き＃40を行うべくSi粒を装入中に破損した。

o．＃40　（2/16～2/20, 100時間）

新しい従来型内管を使用し，リボン工程の要求により＃32以前と同条件で顆粒の製造運転を行った。　顆粒を200 kg 生産し停止した。　クリーニングは4時間行い，破損せず再使用可能な状態で回収した。　実験成績は収率17.1％，電力原単位34.7 KWH/kg Si であった。

p．＃41　（2/25, 3/14,　0時間）

CVDコートの内管を装着して，耐用試験を試みたが，2/25は粒子装入中，3/14はトリクロルシラン供給開始直後にそれぞれ破損した。　破損部位はいづれもインサートの上方5～10 *cm*程度の所で輪切状に破断した。

(2)　前，後工程との受払状況

10 t/Y 級の運転に伴う原料トリクロルシランの受入，副生四塩化けい素の返送，および製品顆粒の次工程向出荷状況は第3.2.1－3表に示したとおりである。

第3.2.1－3表　58年度原料受入・生産・出荷状況

年月	顆粒生産 (Kg)	顆粒出荷 (Kg)			$SiHCl_3$ 受入 (Kg)			$SiCl_4$ 返送 (Kg)
		OTC	東芝	計	OTC	SEC	計	
58/4	0	0	0	0	0	8,130	8,130	5,090
5	379.9	100	0	100	0	5,690	5,690	0
6	154.3	20	101	121	5,100	0	5,100	0
小計	534.2	120	101	221	5,100	13,820	18,920	5,090
7	674.1	300	56	356	9,840	2,230	12,070	0
8	586.7	725	225	950	4,800	2,710	7,510	11,120
9	337.2	575	50	625	10,140	0	10,140	11,080
小計	1,598.0	1,600	331	1,931	24,780	4,940	29,720	22,200
10	707.8	0	0	0	10,440	2,710	13,150	6,020
11	713.9	500	200	700	10,520	3,520	14,040	12,040
12	200.2	200	240	4440	10,620	1,490	12,110	10,360
小計	1,621.9	700	440	1,140	31,580	7,720	39,300	28,420
1	191.0	250	10	260	3,280	0	3,280	0
2	354.8	0	425	425	0	4,130	4,130	0
3	0	0	0	0	5,180	0	5,180	12,080
小計	545.8	250	435	685	8,460	4,130	12,590	12,080
計	4,299.9	2,670	1,307	3,977	69,920	30,610	100,530	67,790
計画	5トン			3→4トン	60→70トン	30トン		

3. 2. 2　主なトラブルの状況と対策

(1)　SiC－Si 反応内管の破損

SiC－Si 反応管は熱膨張係数が Si と近似しており，ある程度の Si 析着があっても流動粒子を全量取出しても割れず，析着 Si を適切なクリーニングによって除去すれば長期継続して使用できるという期待のもとに選択されたものである。　前年度の調整試運転では反応550時間，クリーニング3回に耐えた実績があり，この記録は年度末で止むなく中断したものであった。　58年度はこの記録を更新すべく，長期継続運転を第1目標に掲げ慎重な運転を行った。しかし，実績は第3.2.2－1表に示したごとく，記録は更新したが，現在は相当きびしいものがある。

第3.2.2－1表　内管の耐用実績

管No.	期　　間	反応時間（時間）	クリーニング（回）	破　損　原　因
6	5/21～6/10, 7/3～8/11	763	3	クリーニング不足で析着度が厚くなりすぎた
7	6/16	—		外管破損による物理的衝撃
8	8/19	—		装着時の片締
9	8/25～9/17	400	2	クリーニング不良。管の片側はオーバークリーニング。片側は厚い析着層残留
11	9/26～9/27, 10/13～11/6	376.5	2	オーバークリーニング
12	11/12～12/10	448	2	クリーニング不足。局部的析着成長

表にみるごとく，物理的外力による破損2件の他は，クリーニングの不適当によるものである。　現用のSiS－Si 管は内壁に析着した Si を塩化水素で除去する際に，ともすると管材の Si 迄除去してしまい気密性が失なわれる，いわゆるオーバークリーニングという欠点がある。　このクリーニング技術は極めて微妙であり，析着厚さを実測できないので，流動床の差圧，流動粒子量等から管内径を推定するが，これは平均的な厚さを推定するだけで局部的厚さの変化はわからない。　結局の所はこれらの情報を参考にして勘で決める。　したがって何度か繰返すうちに失敗する。　これを解決するには，オーバークリーニングの心配なくその都度完全に析着 Si を除去できる管材の開発の他に方法はない。

オーバークリーニング対策として，内壁に緻密な SiC をCVDコートした管を年度末に試用した。　詳細は要素研究の項で後述するが，この結果は，塩化水素耐性は抜群で，オーバークリーニングの心配は全く解消される見通しが得られた。　しかし，温度変化に対してさらに脆弱化したようである。　原因はCVD層とSiC－Si 材の熱膨張係数に若干の差があり，CVD層にマイクロクラックが発生するためと考えられ，現在その熱膨張係数の整合をメーカーで検討中である。

(2) 製品顆粒の抜出不良

顆粒は底板中央部に設けた内径8mmの管を通して抜出すが，運転中に粒が抜出せない事態が，＃28～36の間に頻発した。 器内粒子が異常成長して，3～4mmに達し，抜出管の途中でブリッジを形成したり，器壁に付着したSi膜が剥離して，板状の異形粒が生成し，底板上で抜出孔を閉塞したことが原因であった。

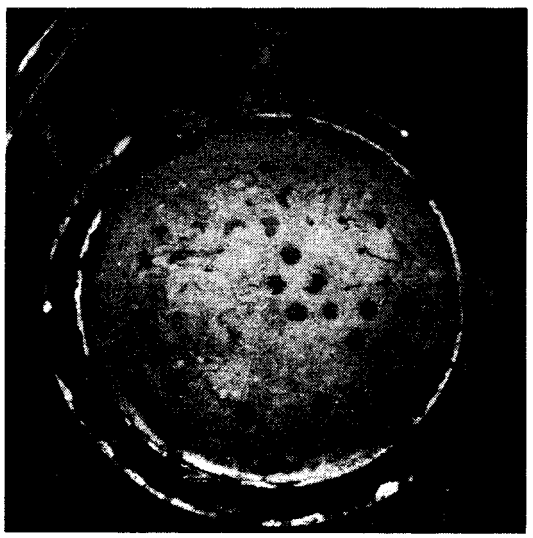
抜出管径を大きくすることが有効な対策であるので，底板を含め反応器下部の内径を30mm以上に変更し，3月に実施した。 (構造詳細は4章参照) 0.3～4mmの粒度分布を持った顆粒を使用し，流動と抜出しの試験を行ったが，詰りは全くなかった。 反応運転での確認は来年度の課題である。

(3) 凝縮器及び連結管の閉塞

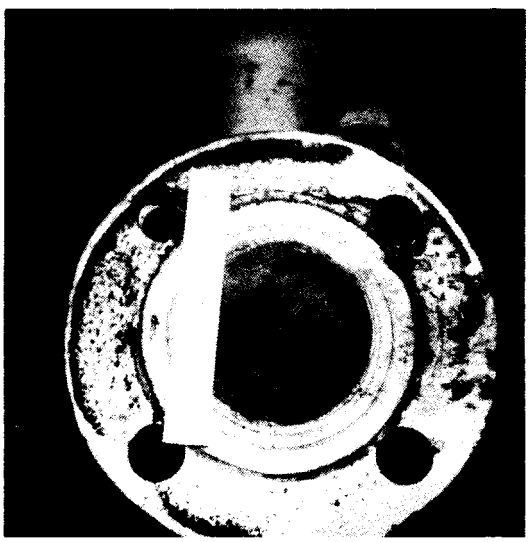
反応ガス中には，反応器内の気相中で生成するSi微粉（0.3～0.5μm）が同伴している。この微粉を除去するため，水コンデンサーは回収シラン液によるシャワー方式を採用しているが，効果は不充分である。 除去されるきらない微粉が水コンデンサー上部と連結管の曲り部に付着堆積して，閉塞するトラブルが＃28, 32で発生した。 閉塞状況を第3.2.2－1,2図に示す。

水コンデンサー上部に微粉の堆積が生じていることは，シャワーの液量不足であるので，現有装置能力の限界まで液量を増量した。 水コンデンサーは問題なくなったが，連結管の閉塞は解消していない。

1μm以下の微粉なので（煙と同じ），堆積物を定期的に取除く処理を行うのが現実的な対策である。 現有装置では，＃32までの実績から600～800時間毎に実施することとした。商用設備の場合，この処置は定修時に行わざるを得ないので，配管径，配置を充分に考慮する必要がある。



第3.2.2－1図 水コン上部(12/22)



第3.2.2－2図 水コン中ブラ間短管中ブラ側(7/6)

(4) 圧縮機の問題

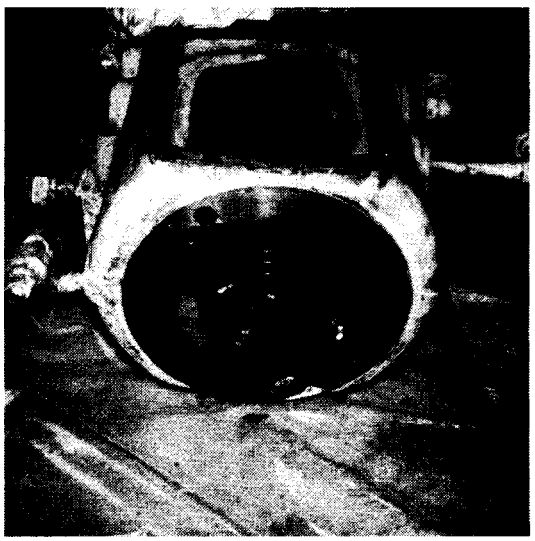
圧縮機に関して，経時的な能力低下と破損の問題が発生した。

a．9月27日，＃36運転中に圧縮機が破損した。 損傷した部分は，コネクティングロッドとクロスヘッド部分であった。 損傷状況を第3.2.2－3図～第3.2.2－6図に示す。

9月17日に，ピストンリングと弁を交換する整備を行った後，26日までの間，N_2雰囲気に保持した。 9月26日に起動後，13.5時経過時点（内7時間は反応運転）で発生した。 メーカー専門家による調査の結果，9月17日整備した際に，問題があったのではないかと推測されたが，原因を特定出来なかった。 整備操作のマニュアルをメーカー指導の通り見直し，再発を防止することとした。

第3.2.2－3図

第3.2.2－4図



第3.2.2－5図

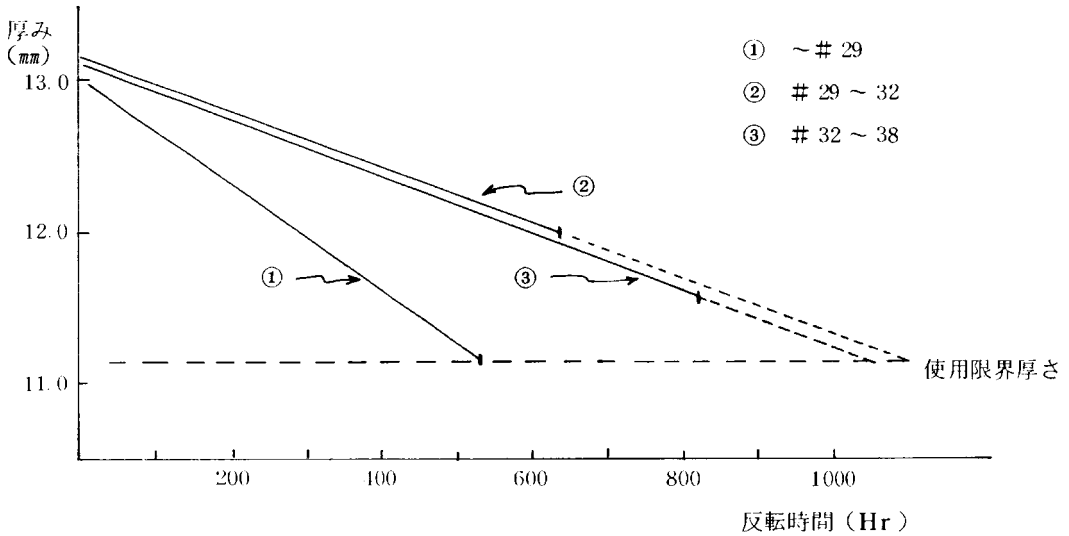
第3.2.2－6図

b．経時的な能力低下

6月10日，＃27運転中に圧縮機能力が低下したため中止した。 原因はピストンリングが磨耗し，シール不良を起こしたためであった。 ピストンリングやグランドパッキン等の消耗部の寿命は，通常4000～6000時間であるが，520時間で寿命であった。 極端に寿命が短くなったのは，前述のSi微粉が磨耗量を増していることが原因である。 ピストンリングの寿命は，データを収集することにより予想出来る。 本年度中に交換したピストンリングの寿命を第3.2.2－7図に示す。

商用設備においては，予備機は必要であるので，異常が起きた場合，ただちに切替えれば，運転に支障はない。

微粉による障害はこの他に，圧縮機の吸入弁，排気弁部に付着して能力低下をおこすが，昨年度の知見により，予備品を整備しておいて，事前に交換するようにしたので，本年度は特に問題はおきなかった。



第3.2.2－7図　ピストンリングの寿命

(5) ヒータの漏電と短絡

ヒータ昇温中に，漏電と短絡により，ヒューズを熔断するトラブルが2回（6/14, 1/25）発生した。 又，3月8日には，短絡には至らなかったが，漏電した。 これらは，ヒータの吸湿が原因である。 すなわち，炉体が反応器の解体，組立て中に吸湿した水分は，昇温中に放出されるが，外側の冷い配線部で結露し，漏電や短絡を起こしたものであった。

対策としては，ヒータの吸湿を防ぐことが第一である。 よって，反応器の解体・組立を短期間で終らせることとした。 又，組立て完了後，昇温前に乾燥操作を実施し，短絡の発生は防止出来た。 乾燥操作は，乾燥 N_2 を通気しておき，下部ヒータのみを200～300℃に保持して水分が凝縮しない速さで乾燥するものである。

反応管の破損時には，シラン， HCl 等が反応器室に漏残することは避けられない。 これらの酸分が吸湿を助長すると同時に，配線を腐蝕し，漏電や短絡を発生し易くしているので，通電前には布で配線を拭く処置も，併せて実施している。

3.2.3 品質評価結果と品質向上について

(1) 比抵抗とライフタイム

第3.2.3－1表 顆粒の基本仕様（暫定規格）

特性	基本仕様	特記事項
比抵抗	P型 30 Ω・cm以上，n型 10 Ω・cm以上	ノンドープ結晶で評価する。
ライフタイム	10 μ・sec 以上	
形状	顆粒状 0.8～1.5 mmφ	

顆粒品質の基本仕様は，第3.2.3－1表に示したとおりである。 顆粒のままでは比抵抗およびライフタイムの測定はできないので，特記事項のごとく，これをCZ装置で溶解，引上げを行いインゴット化した後，評価測定を行うことになっている。 方法論として何ら問題はないように考えられたが，実際に実行すると，かなり厄介な問題があることが判明した。それは，

① インゴット化するためのCZ操作自体，非常に高度な慣熱技能を必要とする。

② 関連するが，イコゴットの結晶状態により比抵抗値が影響される。 単結晶より多結晶，同じ多結晶でも結晶粒径の細かい方が測定値は高比抵抗となる。

③ CZ処理によるインゴット化は時間がかかり，作業能率が悪い。（1インゴット/16～24時間）

CZ引上げは晶析効果があり，固化率に対応して変化する比抵抗測定値が得られる。 した

がって，ドナーおよびアクセプタの実効偏析係数を仮定すれば，多数点の測定値を計算処理することにより，顆粒としてのドナーおよびアクセプタ濃度，およびこれに対応する比抵抗値を推定できる。　しかし，②のように，インゴットの結晶状態が部分的に変化すると，測定値のベースが変ってしまい，固化率との対応が不明確になってしまう。

比抵抗の評価については以上のような問題があり，評価作業のサンプリング，縮分，加工，測定等の各誤差の把握までは至らず，したがって，現状は評価精度も不明確である。

ライフタイムも同一のＣＺ結晶を用いたが，固化率との対応は不明確であった。　これらの測定，評価結果を参考例として第3.2.3－2表に示した。

なお，使用した評価機器は，ＣＺ結晶引上機は国際電気製ＤＰ4300型，Ｐ－Ｎ判定機は自作，比抵抗測定機はナカムラセイミツ商会製Ｎ－601型，ライフタイム測定機は(株)レオ技研製ＬＴＡ1304型である。　測定試料は，インゴットから固化率に対応させて数点から，輪切りで約５ミリ厚の板状試料を切取り，弗硝酸で約100 μmエッチング後，水洗乾燥した。　さらに比抵抗値は点数を多く得るため，インゴットの稜線をオリフラ加工のように切削加工した面についても測定した。

顆3.2.3－2表　顆粒の評価測定例

ロット番号	生産年月	比抵抗 (Ω・cm)	N（×10^{13}/cc） N_D	N（×10^{13}/cc） N_A	ライフタイム τ_B (μ・sec)	記事
27	58－6	n 7.2	89	20	27～30	
28	58－7	n 6.9	85	12	14～17	
29	58－7	n 6.3	132	53	23	
30	58－8	n 22.2	42	19	10～16	Topはｐ型
31	58－8	－	－	－	23～28	ＣＺ中，ｐ型汚染
32	58－9	n 7.6	81	24	17～18	
33	58－10	n 6.0	148	65	7	
34	58－10	n 24.3	35	14		
36	58－11	n 22.6	37	15	26	
37	58－11	n 14.7	75	42	19～24	Topはｐ型
平均		n 13.1	80	29		

N_D：ドナー濃度　　N_A：アクセプタ濃度（×10^{13}/cc si）

(2) ICPによる分析結果

ICP（高周波誘導プラズマ発光分光分析装置，SPS－1100型，第二精工舎製）による不純物含有量の定量分析例を第3.2.3－3表に示した。 元素によりブランク値の大きいものがあり，更に精度を向上すべく，使用する試薬の精製，前処理雰囲気の清浄化など検討中である。

第3.2.3－3表　ICPによる顆粒の分析例

（単位：ppm）

ロット	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Al	Ca	V
27	3.1	1.3	0.4	N.D	N.D	N.D	0.2	N.D
32	4.1	0.9	N.D	N.D	N.D	N.D	0.1	N.D
33	1.7	0.7	0.2	0.1	＜0.05	4.1	0.3	0.2
34	1.9	0.6	＜0.1	0.2	＜0.05	0.4	0.3	N.D
36	0.3	2.6	N.D	0.1	＜0.05	0.1	0.3	N.D
37	4.7	1.1	N.D	N.D	N.D	N.D	0.2	N.D

N.D：検出せず

(3) 次工程における使用上の問題

① キャスト工程

使用上の問題点として二点あり，①比較的溶けにくく，溶解に高温強熱が必要である。 細粒ほどこの傾向が強い。 ②溶解時に塩素臭のあるガスが発生する。 等である。

①については，その後次工程の改善により解決した。 ②について，塩素の定量分析を検討し，非破壊中性子放射化法により行ったところ，ロット24～34，サンプル14件の測定結果は，最大200，最小67 ppm，平均約100 ppm の塩素が定量された。 これは，顆粒の比表面積が大きいので，反応器下部より抜出す際，下部より吹込むトリクロルシランと接触し，これを表面に吸着したものと考えられる。

② リボン工程

問題は2点あり，①Cu等，不純物の含有が多い。 ②リボン引上時に，リボンの股さけ，穴あき，表面模様等が発生する。 又，最近ある特定ロットの顆粒を用いると，94ミリ巾迄リボンの拡巾が困難な事態が発生した。 現象的には，黒鉛製キャピラリ，ダイの上端部にSiC細粒の析出が多くなって前記の不都合が生ずるものであり，要するに，シリコン溶湯中の炭素濃度が何らかの原因によって増加したことを示している。 この原因については，種々考えられるが，特定ロットについて特に顕著でかつ再現性もあるようなので，炭素が顆粒に同伴しているような疑いもあり，顆粒の炭素定量を何らかの方法で実施すべく検討中である。

(4) 品質の向上について

前工程より供給されたトリクロルシラン13ロットについて前工程において品質を評価した報告書によれば，小型ベルジャーを用いて作った多結晶棒中のドナー濃度（Nd）の平均値は，0.675 ppba，アクセプタ濃度（Na）の平均値は0.311 ppbaである。

一方，顆粒の品質は表3.2.3－2に示したごとく，平均レベルはNd 80×10^{13}/cc，Na は 29×10^{13}/ccであり，それぞれppbaで表わせば Nd 16 ppb，Na 5.8 ppbである。 トリクロルシランの評価値と比較すれば，それぞれ約20倍も増加している。 ＩＣＰによる顆粒の分析例でも表3.2.3－3にみるごとく，数値精度に若干の問題はあるにしてもppm オーダで検出されている元素もあり，顆粒工程で相当の汚染があることは否定できない。 このことは，逆に考えれば，ＳＯＧ顆粒の品質は，まだ相当に向上の余地があるということである。

工程における汚染を装置内および装置外に大別して検討する。 装置内の汚染は装置の構成材料からの汚染である。 顆粒中に比較的多く検出されるCu などは明らかに銅製水冷底板からの汚染である。キャスト工程ではあまり問題視されないがリボン工程からは低減を強く要求されており，セラミクス等でコーティングを検討中である。 装置はほとんど鉄鋼材料で構成されるのでFe は当然であるが，P，As 等のドナーも鉄鋼材料から由来すると考えられる。これらは装置を開放した場合，空気中の湿分とトリクロルシランの反応により生成した塩酸により鉄鋼材料中から溶出すると考えられる。 したがって，装置の開放は空中浮遊粉塵の混入も併せ品質汚染と直接的関係がある。 このため，装置は耐用性のある強固な部品で構成し，修繕のための開放頻度を極力減らさなければならない。 現状は反応管の破損，交換に併う開放頻度が比較的多い。 この頻度を少なくすることが品質の安定，向上に最も大きく寄与すると考えられる。

装置外の汚染は装置から抜出した顆粒の取扱の如何に関わる。 清浄な取扱容器，包装材料と共に，清浄な雰囲気が必要不可欠である。 しかし，装置が比較的大型で，かつ水素，トリクロルシラン等を大量に取扱うので，工場全体をクリーンルーム化するには経済的，技術的に問題がある。 したがって，局部的にクリーン化をはかり，清浄な密閉系内で顆粒を取扱う装置開発が必要である。 本年度の要素研究の成果として一部実施したが，更にその強化を検討中である。

3. 2. 4　運転管理技術についての検討

(1)　運転実績データの統計解析

運転成績あるいは結果である電力原単位，シリコン収率，回収シラン液中のトリクロルシラン濃度等に対して，操作因子である原料ガスのトリクロルシラン濃度，原料ガスの吹込速度，負荷電力などが定量的にどの程度影響を与えているか，1直（8時間）毎に集計した実績データにより検討を行った。　直毎の実績データは第3.2.4－1表に示した。

この実績データをパソコンで処理して各特性へ因子間の単相関係数および特定因子の影響を除外した偏相関係数を求めた結果は第3.2.4－2表～第3.2.4－4表に示したとおりである。但し，機械的に処理したので，理論上重要な意味を持たない組合せも含まれている。

実績データは時系列にしたがっている。　直毎のデータでは要因と特性間のタイムラグあるいは集計上の誤差等で数値間の対応が正確でないこともあり得るので，3ケおよび5ケのデータの移動平均値による検討も行った。　この結果が第3.2.4－3表，第3.2.4－4表である。

また，これらのデータをパソコンで処理して撒布図化したものを第3.2.4－1図～第3.2.4－14図に示した。　図中の回帰直線および回帰式はX軸の要因からY軸の特性を推定するものである。　又，目盛の単位は1シグマ（標準偏差）であり，その値はそれぞれの平均値の横にカッコで示してある。

特性あるいは要因を表わすのに使用した記号は，03％＝原料ガス中のトリクロルシラン濃度（モル％），　FGAS＝原料ガスの吹込速度（m^3/Hr）でトリクロルシランと水素の合計量，OF03＝回収シラン液中のトリクロルシラン濃度（モル％），　kw＝ヒータ負荷電力（kw）YSI＝原料ガストリクロルシラン中のシリコンから顆粒シリコンへのシリコン収率（％），UNEP＝電力原単位（kwH/kg Si）である。

第3.2.4－1表　実績データ　(1)

No.	F-03 %	FGAS m3/H	ﾃﾞﾝﾘｮｸ Kw	OF03 %	UNEP Kwh/kg	YSI %
1	32.33	36.20	71.25	26.01	32.76	14.87
2	31.06	33.36	66.00	26.01	32.41	15.72
3	28.97	32.38	64.13	25.43	35.85	15.26
4	31.06	33.36	62.88	25.52	41.16	11.80
5	29.27	32.52	66.63	25.54	37.48	14.94
6	28.97	32.38	64.38	23.38	39.02	14.07
7	30.47	33.08	65.25	21.69	34.34	15.08
8	30.18	32.94	66.88	25.77	34.61	15.55
9	27.72	31.82	64.38	24.00	36.79	15.87
10	32.11	32.70	67.50	25.06	38.00	13.53
11	34.21	31.92	63.00	23.81	25.48	18.11
12	33.87	31.00	64.75	24.72	30.08	16.40
13	34.03	28.80	61.88	25.21	37.00	13.65
14	34.35	28.94	59.63	24.09	26.63	18.02
15	36.57	26.80	57.63	21.91	29.82	15.78
16	39.38	24.74	54.13	22.26	25.65	17.32
17	39.52	24.80	55.25	22.57	26.69	16.90
18	39.17	24.66	55.38	21.03	26.07	17.59
19	38.83	24.52	52.75	20.09	22.70	19.53
20	39.17	24.66	55.00	19.70	27.11	16.80
21	37.03	23.82	54.38	21.54	29.81	16.54
22	43.35	26.48	55.00	21.27	25.48	15.04
23	27.51	31.04	57.25	23.25	31.09	17.25
24	32.84	28.14	57.13	22.91	21.20	23.33
25	30.18	32.94	65.00	28.39	50.49	10.36
26	31.27	29.10	55.75	25.50	42.19	11.62
27	40.85	25.36	58.25	25.48	28.94	15.54
28	42.44	26.06	54.38	25.11	26.62	14.77
29	41.50	25.64	52.88	22.60	27.19	14.62
30	42.13	25.92	53.88	23.53	24.97	15.81
31	41.69	25.72	54.75	24.60	26.55	15.39
32	39.69	24.87	51.63	21.90	29.65	14.11
33	39.34	24.73	53.13	23.12	27.98	15.61
34	38.54	24.41	51.88	22.30	28.06	15.72
35	35.42	23.23	57.64	19.14	63.40	8.84
36	39.75	24.90	55.00	18.20	28.53	15.58
37	40.79	25.33	56.75	21.54	29.21	15.04
38	36.34	23.56	61.78	21.58	34.15	16.90
39	28.28	27.88	58.00	24.50	39.33	14.96
40	38.58	24.42	56.13	22.47	27.85	17.11
41	35.51	23.26	52.13	19.11	32.68	15.45
42	41.94	25.84	56.00	21.54	29.55	13.99
43	37.98	24.18	52.50	21.66	30.13	15.18
44	38.96	24.57	53.13	21.60	26.66	16.65
45	36.57	23.65	53.47	21.94	30.20	16.38
46	36.97	23.80	63.43	17.21	45.12	12.78
47	37.51	24.00	53.88	19.90	25.61	18.70
48	39.99	25.00	53.13	20.45	30.18	14.09
49	40.06	25.02	55.00	19.80	28.91	15.18
50	36.90	23.77	74.17	20.59	42.50	15.91
51	41.01	25.43	54.38	21.43	27.62	15.10
52	38.40	24.35	51.88	20.03	29.27	15.16
53	40.12	25.05	54.00	20.52	26.93	15.96
54	41.11	25.47	53.50	20.36	26.55	15.39
55	38.47	24.38	52.38	20.70	30.85	14.48

第3.2.4－1表　実績データ　(2)

No.	F-03	FGAS	ﾃﾞﾝﾘｮｸ	OF03	UNEP	YSI
	%	m3/H	Kw	%	Kwh/kg	%
56	37.65	24.06	55.88	19.50	41.62	11.86
57	39.31	24.72	54.00	21.85	28.24	15.75
58	40.10	25.04	52.50	26.21	27.06	15.46
59	39.38	24.74	53.50	29.20	28.72	15.29
60	40.98	25.42	55.13	26.19	29.11	14.54
61	39.65	24.86	51.75	27.62	28.55	14.71
62	38.40	24.35	51.25	25.77	30.69	14.29
63	38.69	24.46	52.50	26.99	29.66	14.96
64	38.33	24.32	51.88	27.48	30.34	14.67
65	34.86	23.03	70.00	19.73	55.26	12.62
66	40.92	25.39	55.50	23.84	32.84	13.02
67	40.26	25.11	53.50	26.90	27.30	15.51
68	40.12	25.05	52.50	26.16	28.91	14.45
69	39.17	24.66	51.88	24.70	29.92	14.36
70	40.12	25.05	51.75	24.43	24.04	17.13
71	40.01	25.01	53.17	24.59	42.31	10.05
72	38.54	24.41	52.25	21.70	28.28	15.71
73	40.66	25.28	52.13	24.05	26.53	15.30
74	39.31	24.72	50.88	26.09	30.83	13.59
75	39.92	24.97	50.13	23.61	24.60	16.35
76	39.45	24.77	50.25	24.97	25.64	16.05
77	37.98	24.18	50.63	25.57	28.70	15.36
78	38.96	24.58	48.13	24.92	23.84	16.87
79	38.69	24.46	50.25	24.89	25.94	16.38
80	37.69	24.07	50.38	25.16	24.66	18.01
81	36.61	23.66	51.83	21.34	32.19	14.87
82	41.63	25.70	51.25	24.85	26.96	14.22
83	40.92	25.39	51.75	26.57	25.59	15.58
84	40.32	25.14	50.13	26.04	25.56	15.48
85	37.32	23.93	49.38	25.98	28.75	15.38
86	40.22	25.09	51.25	25.56	25.83	15.72
87	37.25	23.90	49.63	17.71	25.65	17.39
88	38.76	24.49	50.25	22.62	28.69	14.76
89	35.90	23.40	49.88	23.00	33.33	14.25
90	39.72	24.88	48.13	22.17	24.81	15.70
91	35.95	23.42	47.50	22.73	25.00	18.05
92	39.24	24.69	46.63	23.10	20.93	18.39
93	32.73	29.73	64.63	22.31	36.33	14.62
94	32.25	29.52	64.13	26.93	42.33	12.73
95	31.86	29.35	64.38	24.55	29.70	18.54
96	31.80	29.32	61.88	25.39	30.39	17.47
97	32.38	29.58	61.25	25.15	27.98	18.29
98	31.86	29.35	60.63	24.31	36.85	14.07
99	32.25	29.52	62.25	24.26	31.09	16.83
100	31.60	29.24	59.88	25.06	31.85	16.28
101	31.67	29.27	61.00	23.84	28.83	18.26
102	32.44	29.60	60.75	24.79	32.31	15.66
103	32.32	28.07	59.25	25.63	38.60	13.54
104	35.38	27.86	62.13	22.50	32.50	15.51
105	33.85	27.21	59.13	24.12	30.89	16.62
106	32.96	26.85	61.88	23.73	31.40	17.82
107	34.79	27.60	58.50	21.85	28.09	17.35
108	34.46	27.46	60.75	23.34	34.27	14.98
109	32.68	26.74	60.75	24.35	30.21	18.42
110	34.66	27.55	59.00	24.39	29.57	16.72

第3.2.4－1表　実績データ　(3)

No.	F-03	FGAS	ﾃﾞﾝﾘｮｸ	OF03	UNEP	YSI
	%	m3/H	Kw	%	Kwh/kg	%
111	35.19	27.77	60.00	23.93	31.56	15.56
112	36.23	26.66	59.38	23.13	30.65	16.05
113	35.49	26.35	60.25	24.75	30.30	17.01
114	38.45	26.00	59.75	23.61	29.89	16.00
115	38.54	24.41	58.50	23.55	25.96	19.16
116	26.79	27.32	54.50	14.74	84.28	7.07
117	30.81	28.90	59.88	22.19	30.67	17.54
118	29.85	28.51	60.13	25.79	33.38	16.93
119	30.47	28.76	59.38	26.61	42.99	12.61
120	29.65	28.43	60.13	26.51	32.43	17.60
121	31.99	29.41	60.50	26.06	30.85	16.68
122	31.07	29.02	58.13	25.62	35.33	14.60
123	34.66	27.55	60.00	26.02	32.04	15.69
124	32.60	26.71	58.50	26.26	32.80	16.39
125	25.15	33.40	59.00	25.24	32.07	17.52
126	27.86	33.27	64.25	27.58	37.77	14.68
127	27.87	31.89	60.89	21.94	47.24	11.60
128	27.72	31.82	60.88	26.39	35.70	15.46
129	28.78	32.30	61.38	28.39	31.60	16.72
130	29.64	29.85	60.13	27.84	36.27	14.99
131	29.58	28.40	58.38	27.42	33.77	16.46
132	31.14	29.04	53.88	28.06	31.30	15.23
133	30.87	28.93	57.63	27.75	38.74	13.32
134	30.20	28.65	54.88	29.02	33.16	15.30
135	31.47	29.18	53.88	30.51	33.67	13.94
136	30.06	28.60	56.00	30.87	40.69	12.81
137	28.16	27.84	54.50	30.80	38.55	14.43
138	29.72	28.46	54.13	31.34	32.39	15.81
139	28.90	28.13	61.86	16.89	100.00	6.09
140	29.11	29.62	63.63	19.10	31.93	18.48
141	31.94	30.86	62.50	24.48	30.47	16.65
142	31.32	30.58	64.25	25.17	37.88	14.17
143	31.38	30.60	61.38	24.59	28.80	17.75
144	31.76	30.77	62.13	24.13	28.55	17.82
145	30.81	30.35	62.88	24.50	32.98	16.31
146	31.26	30.55	62.50	23.97	33.04	15.85
147	31.88	30.83	57.00	24.84	27.06	17.14
148	30.62	30.27	64.25	24.86	30.61	18.12
149	31.44	30.63	62.38	24.50	33.78	15.33
150	31.26	30.55	57.25	22.92	27.66	17.34
151	29.08	29.61	62.88	23.82	51.40	11.37
152	31.57	30.69	62.75	23.73	26.19	19.79
153	30.56	30.24	62.88	24.87	32.06	16.98
154	30.78	30.34	60.75	23.92	31.03	16.77
155	31.63	30.72	64.13	24.50	33.05	15.97
156	31.76	30.77	63.75	25.08	28.56	18.28
157	31.13	30.49	60.38	24.49	28.56	17.82
158	32.98	31.33	62.50	24.83	29.33	16.50
159	31.76	30.77	64.38	25.29	32.59	16.17
160	28.94	29.55	58.50	24.61	31.28	17.49
161	30.52	30.23	62.75	24.50	28.98	18.77
162	31.29	29.11	65.17	16.74	74.33	7.70
163	32.57	29.66	67.13	23.74	32.62	17.04
164	32.70	29.72	65.63	24.38	33.29	16.23
165	34.79	27.60	65.63	23.90	30.05	18.19

第3.2.4－1表　実績データ　(4)

No.	F-03	FGAS	ﾃﾞﾝﾘｮｸ	OF03	UNEP	YSI
	%	m3/H	Kw	%	Kwh/kg	%
166	35.06	27.72	61.88	21.59	27.20	18.73
167	37.09	27.02	66.13	21.95	35.67	14.79
168	36.50	26.77	62.63	23.19	27.60	18.57
169	36.73	26.87	60.38	23.70	34.40	14.22
170	37.17	25.46	63.13	23.08	27.30	19.55
171	37.03	25.41	60.25	23.75	31.71	16.16
172	38.42	25.98	57.50	22.62	28.01	16.45
173	37.17	24.67	61.25	22.48	34.51	15.49
174	38.12	24.24	57.50	23.12	26.87	18.53
175	38.26	24.30	55.63	22.65	27.13	17.64
176	38.19	24.27	54.75	22.78	29.42	16.07
177	38.75	26.12	55.00	22.41	25.91	16.78
178	36.10	26.60	58.13	25.00	33.17	14.60
179	34.53	27.49	58.38	25.03	31.13	15.80
180	33.67	28.65	54.38	25.58	32.51	13.87
181	34.99	27.69	59.00	28.18	36.62	13.31
182	29.36	31.14	55.50	27.73	26.84	18.09
183	32.12	29.46	69.63	24.39	34.38	17.12
184	31.63	29.25	71.00	24.73	29.89	20.53
185	30.37	28.72	67.00	25.05	34.32	17.91
186	32.28	29.53	68.00	24.97	30.93	18.45
187	32.82	29.77	71.63	24.57	33.39	17.56
188	31.67	29.27	66.50	23.83	37.92	15.14
189	28.00	27.78	62.14	23.41	70.39	9.08
190	30.02	31.44	70.75	25.06	28.97	20.71
191	29.51	31.21	68.50	26.35	34.71	17.14
192	30.47	28.76	67.63	26.68	34.35	17.97
193	34.12	27.32	64.13	26.18	34.57	15.92
194	34.06	27.30	67.00	24.41	31.68	18.20
195	32.03	26.48	67.38	26.56	35.41	17.94
196	36.29	27.47	64.50	24.46	30.70	16.86
197	36.57	26.80	67.00	26.38	34.45	15.88
198	34.30	25.88	65.00	25.19	30.73	19.06
199	36.77	26.88	65.63	24.90	37.45	14.18
200	36.70	26.86	69.63	26.06	33.57	16.83
201	34.87	26.10	65.88	26.10	32.02	18.09
202	35.76	26.46	65.75	25.75	31.12	17.86
203	35.49	26.35	69.13	25.88	35.07	16.86
204	35.28	26.27	66.50	24.92	33.95	16.91
205	35.35	26.30	69.38	26.36	34.54	17.29
206	35.35	26.30	67.13	25.44	35.94	16.07
207	34.70	29.86	68.75	28.62	33.85	15.69
208	35.42	26.32	68.75	26.35	36.16	16.31
209	34.44	25.93	68.13	26.77	35.55	17.16
210	36.83	26.91	65.00	25.13	29.95	17.51
211	36.03	26.58	66.13	25.55	36.41	15.17
212	35.67	23.32	70.38	23.00	31.77	21.31
213	37.29	23.92	61.63	24.28	27.90	19.81
214	39.31	24.72	69.00	24.82	33.15	17.14
215	39.86	24.94	66.63	24.93	33.09	16.21
216	39.52	24.80	66.50	24.45	29.89	18.16
217	39.65	24.86	62.38	25.50	32.11	15.77
218	39.17	24.66	64.63	22.86	28.83	18.56
219	36.43	23.60	68.00	21.92	34.78	18.19
220	37.69	24.07	63.25	25.07	31.14	17.91

第3.2.4－1表　実績データ　(5)

No.	F-03	FGAS	ﾃﾞﾝﾘｮｸ	OF03	UNEP	YSI
	%	m3/H	Kw	%	Kwh/kg	%
221	37.03	23.82	62.75	23.41	30.50	18.66
222	38.19	24.27	65.38	24.40	33.27	16.96
223	36.39	23.58	66.38	25.84	40.66	15.22
224	30.86	26.04	67.75	24.31	31.86	21.17
225	31.75	26.37	65.63	25.93	33.57	18.68
226	33.82	27.20	65.13	27.06	33.29	17.01
227	34.16	27.34	64.88	24.16	34.23	16.23
228	31.67	26.34	66.88	27.19	33.86	18.94
229	33.30	26.99	68.00	22.90	32.91	18.39
230	33.30	26.99	62.63	27.50	42.64	13.07
231	34.02	25.76	64.75	25.39	32.40	18.25
232	37.54	24.02	69.00	26.01	34.83	17.58
233	37.47	23.99	65.38	24.30	33.83	17.20
234	36.92	23.78	60.13	24.44	30.73	17.83
235	39.17	24.66	62.50	24.19	29.29	17.67
236	37.10	23.85	63.63	24.89	37.26	15.44
237	28.23	27.87	74.38	19.76	46.74	16.18
238	31.60	29.24	64.00	26.01	30.24	18.32
239	31.40	29.16	70.38	26.55	36.94	16.64
240	29.23	28.26	68.75	25.99	36.04	18.47
241	30.74	28.88	69.25	26.30	34.45	18.12
242	30.47	28.76	65.75	25.70	39.20	15.31
243	35.24	24.71	67.75	24.88	34.95	17.81
244	36.89	25.35	68.50	24.71	32.20	18.20
245	37.92	25.77	69.00	25.29	33.29	16.97
246	35.39	24.76	66.38	26.59	32.54	18.62
247	36.68	25.27	64.63	25.75	30.66	18.19
248	36.04	25.02	67.50	25.46	31.62	18.94
249	36.28	23.54	66.25	24.31	33.13	18.74
250	37.54	24.02	67.25	25.35	32.04	18.62
251	38.83	24.52	65.88	26.00	33.63	16.46
252	38.44	24.37	65.38	24.10	31.64	17.65
253	37.76	24.10	67.13	25.28	33.13	17.81
254	39.17	24.66	66.25	26.08	29.96	18.31
255	29.58	28.40	74.22	21.87	57.39	12.31
256	36.62	23.67	61.25	24.09	33.72	16.77
257	37.76	24.10	65.50	25.51	32.33	17.81
258	38.47	24.38	60.13	26.90	30.70	16.71
259	30.67	28.85	69.00	25.69	32.39	19.26
260	32.51	29.63	71.00	26.51	34.85	16.92
261	31.60	29.24	71.25	27.19	36.40	16.95
262	31.83	29.34	69.38	27.10	34.45	17.25
263	31.80	29.32	71.88	27.18	36.74	16.78
264	32.52	28.16	68.75	26.75	32.82	18.30
265	34.46	27.46	70.38	27.25	34.75	17.12
266	35.56	26.38	67.13	26.23	33.73	16.97
267	37.10	25.44	68.13	25.73	33.05	17.48
268	38.47	24.38	66.88	25.85	34.81	16.39
269	38.83	24.52	67.50	25.54	31.58	17.96
270	38.83	24.52	69.17	25.16	29.27	19.86

第3.2.4－2表

** FILE NAME = HSOKAN.416 **

*** ﾀﾝｿｳｶﾝ ｹｲｽｳ *** N= 270 ｲﾄﾞｳｽｳ = 1

	03%	FGAS	OF03	Kw	YSI	UNEP
MEAN	34.952	27.085	24.379	60.879	16.208	32.981
SD	3.869	2.679	2.410	6.220	2.224	8.222
R= 03%	1.000	-.791	-.232	-.426	0.049	-.434
R= FGAS	-.791	1.000	0.283	0.350	-.084	0.178
R= OF03	-.232	0.283	1.000	0.200	0.163	-.193
R= Kw	-.426	0.350	0.200	1.000	0.261	0.306
R= YSI	0.049	-.084	0.163	0.261	1.000	-.687

03% ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

FGAS	0.000	0.000	0.167	0.024	-.075	-.299
OF03	0.000	0.167	0.000	0.115	0.179	-.335
Kw	0.000	0.024	0.115	0.000	0.312	0.149
YSI	0.000	-.075	0.179	0.312	0.000	-.740

FGAS ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	0.000	-.015	-.260	-.029	-.487
OF03	-.015	0.000	0.000	0.112	0.196	-.258
Kw	-.260	0.000	0.112	0.000	0.312	0.264
YSI	-.029	0.000	0.196	0.312	0.000	-.685

OF03 ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	-.777	0.000	-.398	0.090	-.502
FGAS	-.777	0.000	0.000	0.313	-.138	0.247
Kw	-.398	0.313	0.000	0.000	0.237	0.358
YSI	0.090	-.138	0.000	0.237	0.000	-.677

Kw ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	-.757	-.166	0.000	0.183	-.352
FGAS	-.757	0.000	0.232	0.000	-.195	0.079
OF03	-.166	0.232	0.000	0.000	0.117	-.272
YSI	0.183	-.195	0.117	0.000	0.000	-.834

YSI ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	-.790	-.244	-.455	0.000	-.551
FGAS	-.790	0.000	0.302	0.387	0.000	0.166
OF03	-.244	0.302	0.000	0.165	0.000	-.113
Kw	-.455	0.387	0.165	0.000	0.000	0.692

第3.2.4－3表

*** ﾀﾝｿｳｶﾝ ｹｲｽｳ ***　　N=　268　　ｲﾄﾞｳｽｳ = 3

	03%	FGAS	OF03	Kω	YSI	UNEP
MEAN	34.949	27.064	24.370	60.818	16.200	32.993
SD	3.507	2.479	1.970	5.697	1.362	4.840
R= 03%	1.000	-.876	-.366	-.471	-.002	-.557
R= FGAS	-.876	1.000	0.325	0.372	-.095	0.341
R= OF03	-.366	0.325	1.000	0.309	0.126	0.044
R= Kω	-.471	0.372	0.309	1.000	0.503	0.408
R= YSI	-.002	-.095	0.126	0.503	1.000	-.408

03% ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

FGAS	0.000	0.000	0.011	-.095	-.200	-.367
OF03	0.000	0.011	0.000	0.166	0.135	-.207
Kω	0.000	-.095	0.166	0.000	0.569	0.199
YSI	0.000	-.200	0.135	0.569	0.000	-.492

FGAS ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	0.000	-.177	-.324	-.177	-.570
OF03	-.177	0.000	0.000	0.214	0.167	-.076
Kω	-.324	0.000	0.214	0.000	0.583	0.322
YSI	-.177	0.000	0.167	0.583	0.000	-.401

OF03 ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	-.860	0.000	-.404	0.048	-.582
FGAS	-.860	0.000	0.000	0.302	-.145	0.346
Kω	-.404	0.302	0.000	0.000	0.492	0.415
YSI	0.048	-.145	0.000	0.492	0.000	-.417

Kω ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	-.856	-.263	0.000	0.308	-.453
FGAS	-.856	0.000	0.238	0.000	-.351	0.223
OF03	-.263	0.238	0.000	0.000	-.036	-.095
YSI	0.308	-.351	-.036	0.000	0.000	-.777

YSI ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	-.880	-.368	-.544	0.000	-.611
FGAS	-.880	0.000	0.341	0.488	0.000	0.333
OF03	-.368	0.341	0.000	0.286	0.000	0.105
Kω	-.544	0.488	0.286	0.000	0.000	0.777

第3.2.4－3表

*** ﾀﾝｿｳｶﾝ ｹｲｽｳ *** N= 266 ｲﾄﾞｳｽｳ = 5

	03%	FGAS	OF03	Kw	YSI	UNEP
MEAN	34.953	27.050	24.360	60.775	16.201	32.984
SD	3.336	2.363	1.783	5.532	1.187	3.974
R= 03%	1.000	-.891	-.413	-.477	-.031	-.611
R= FGAS	-.891	1.000	0.336	0.364	-.089	0.403
R= OF03	-.413	0.336	1.000	0.353	0.109	0.203
R= Kw	-.477	0.364	0.353	1.000	0.600	0.460
R= YSI	-.031	-.089	0.109	0.600	1.000	-.272

03% ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

FGAS	0.000	0.000	-.078	-.153	-.257	-.394
OF03	0.000	-.078	0.000	0.195	0.106	-.068
Kw	0.000	-.153	0.195	0.000	0.667	0.242
YSI	0.000	-.257	0.106	0.667	0.000	-.367

FGAS ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

03%	0.000	0.000	-.266	-.361	-.244	-.606
OF03	-.266	0.000	0.000	0.263	0.148	0.079
Kw	-.361	0.000	0.263	0.000	0.682	0.367
YSI	-.244	0.000	0.148	0.682	0.000	-.259

OF03 ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

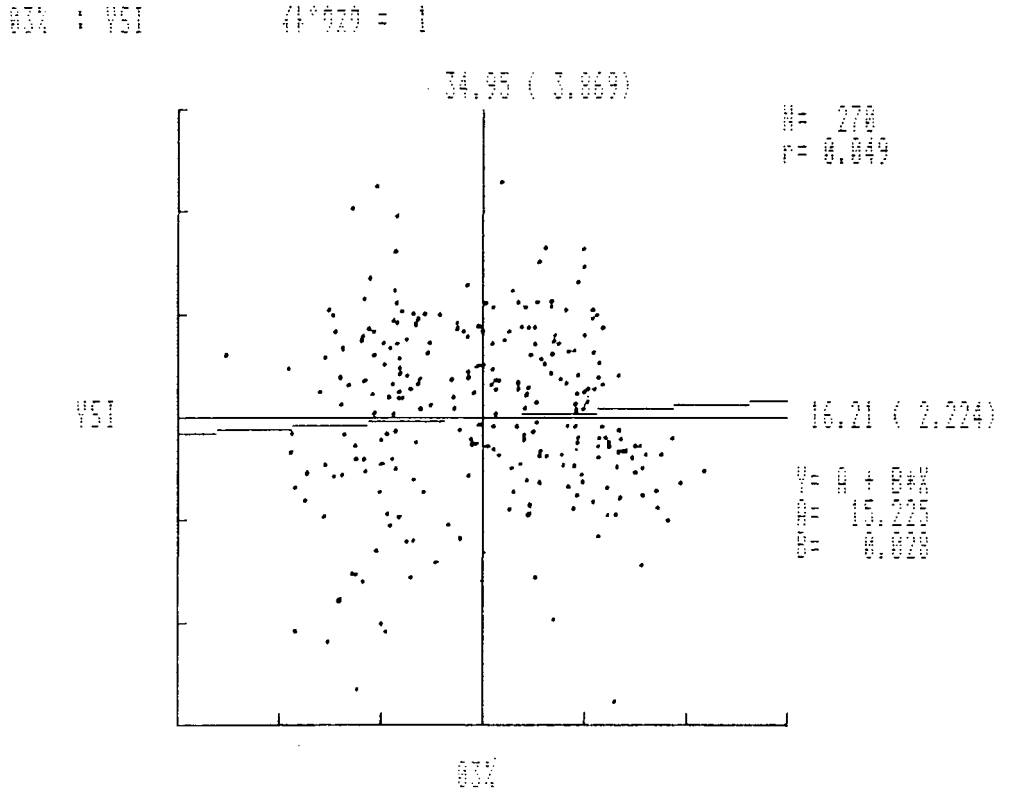
03%	0.000	-.877	0.000	-.389	0.015	-.591
FGAS	-.877	0.000	0.000	0.279	-.134	0.363
Kw	-.389	0.279	0.000	0.000	0.604	0.424
YSI	0.015	-.134	0.000	0.604	0.000	-.302

Kw ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

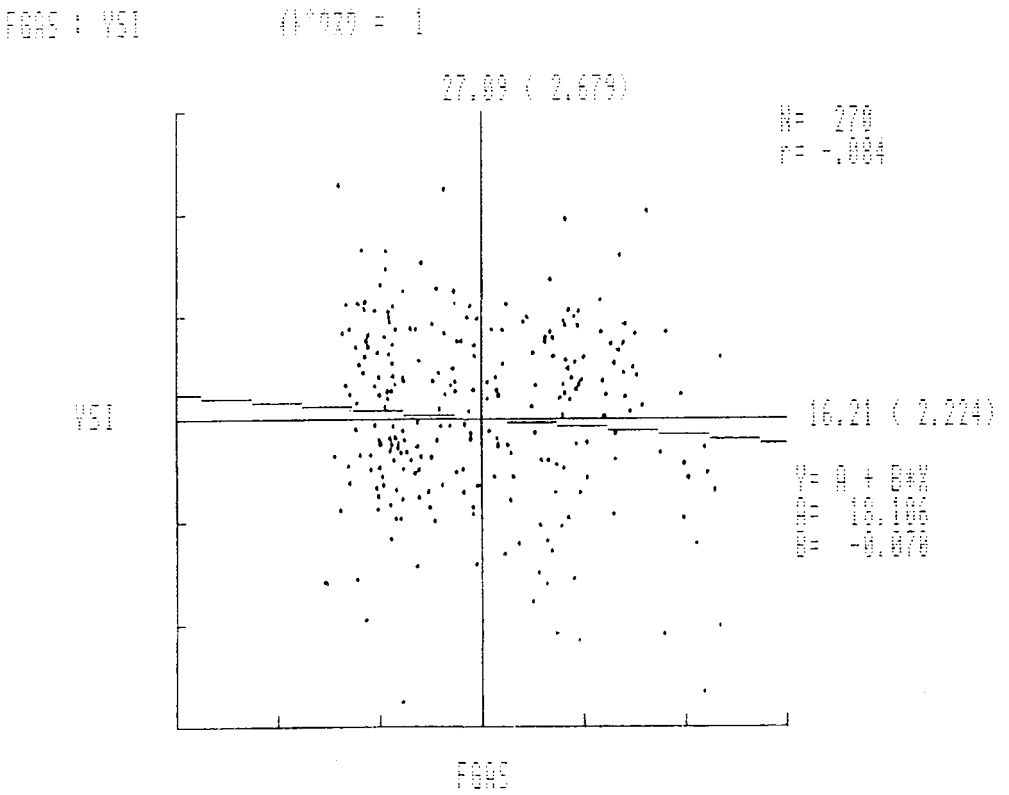
03%	0.000	-.877	-.297	0.000	0.364	-.502
FGAS	-.877	0.000	0.237	0.000	-.413	0.285
OF03	-.297	0.237	0.000	0.000	-.137	0.049
YSI	0.364	-.413	-.137	0.000	0.000	-.771

YSI ﾉ ｴｲｷｮｳ ｦ ﾉｿﾞｲﾀ ﾍﾝｿｳｶﾝｹｲｽｳ

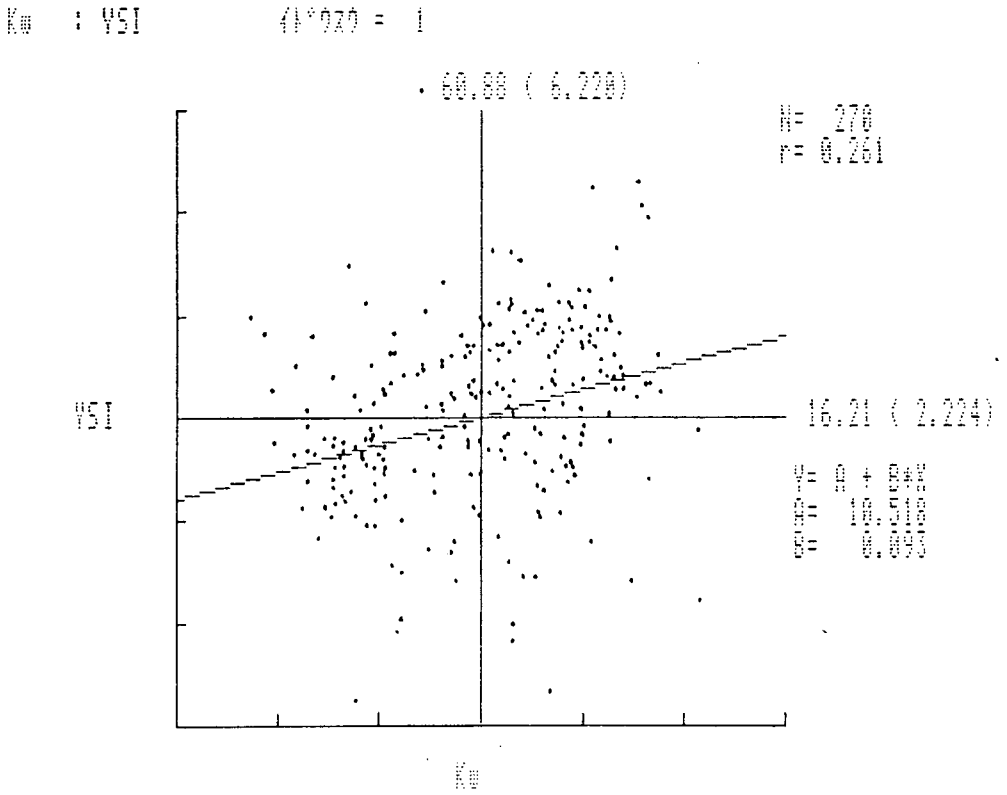
03%	0.000	-.898	-.412	-.574	0.000	-.644
FGAS	-.898	0.000	0.349	0.524	0.000	0.395
OF03	-.412	0.349	0.000	0.361	0.000	0.243
Kw	-.574	0.524	0.361	0.000	0.000	0.809



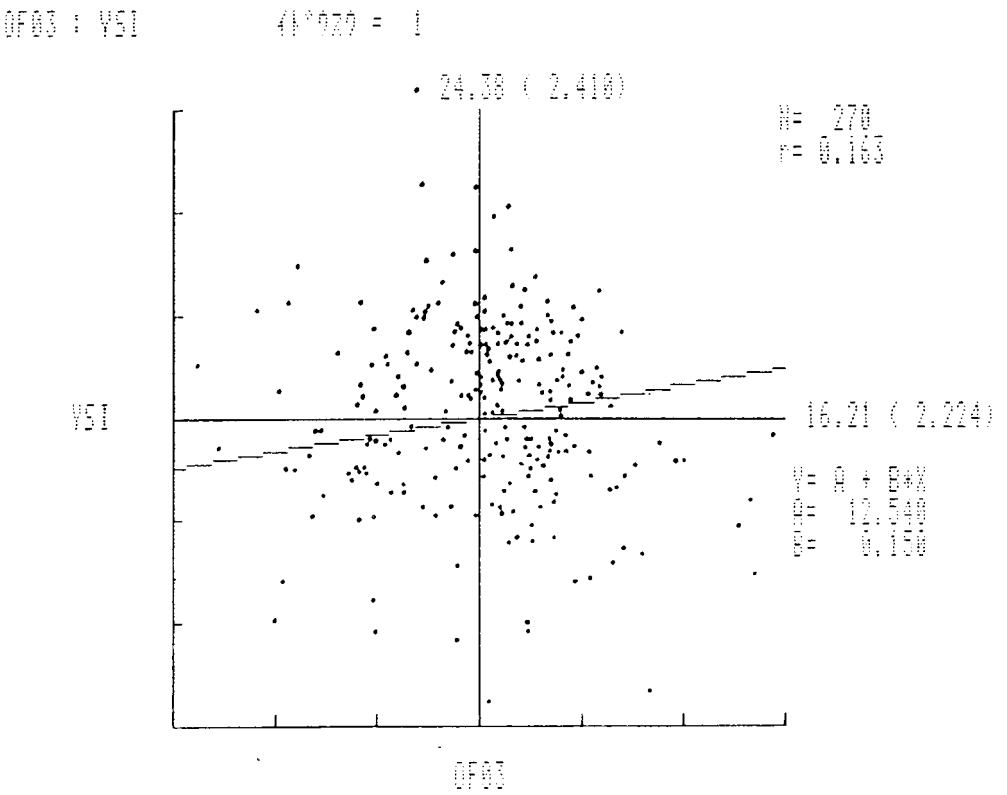
第 3.2.4 － 1 図



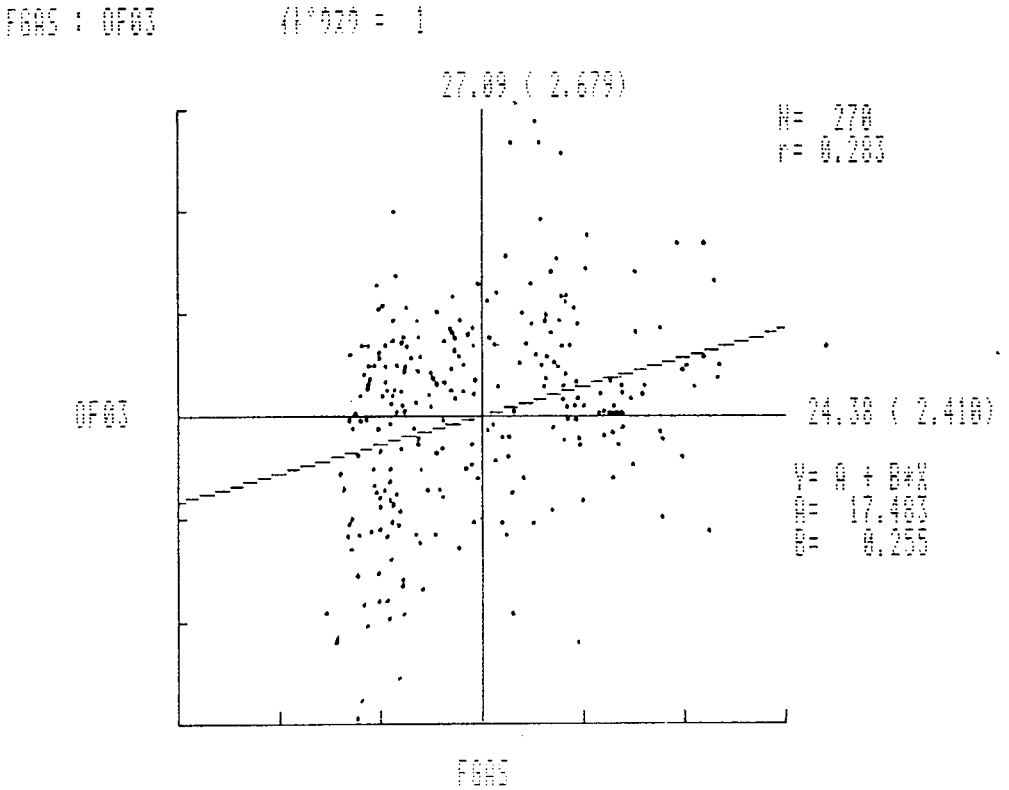
第 3.2.4 － 2 図



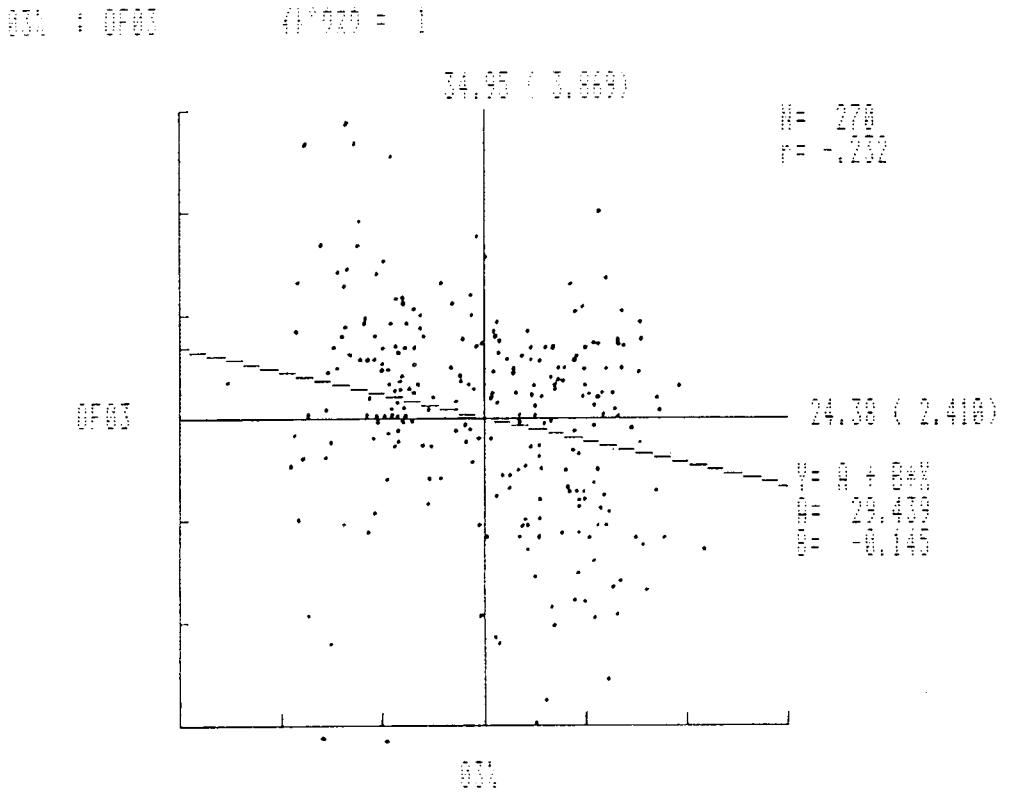
第 3.2.4 − 3 図



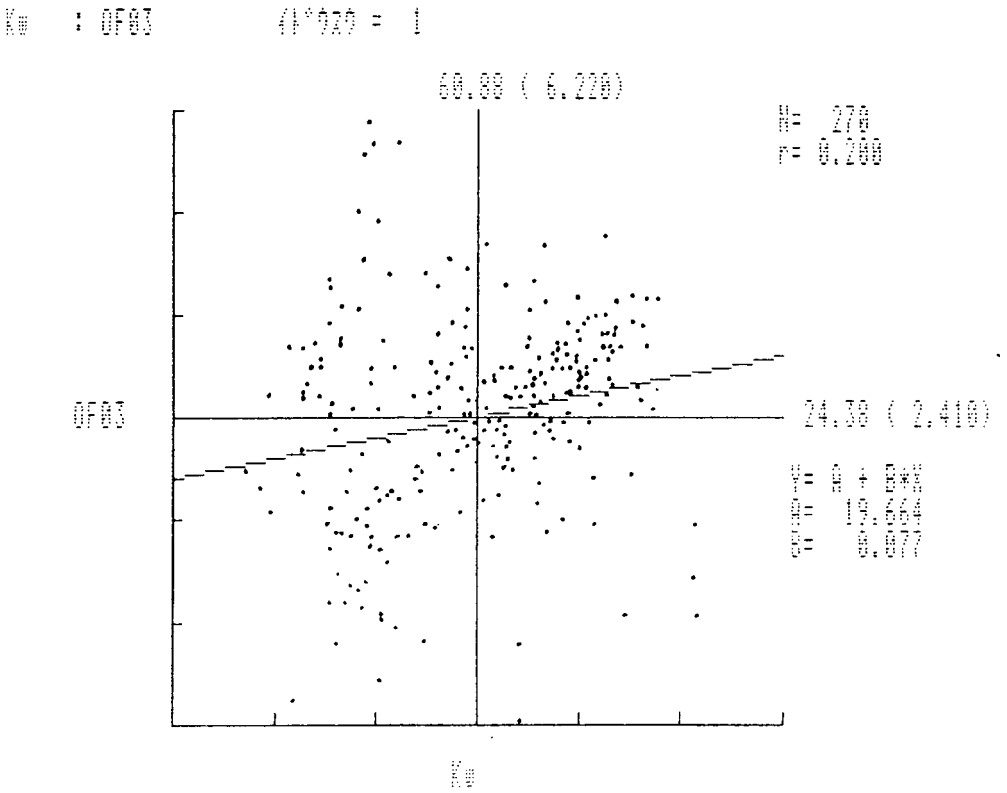
第 3.2.4 − 4 図



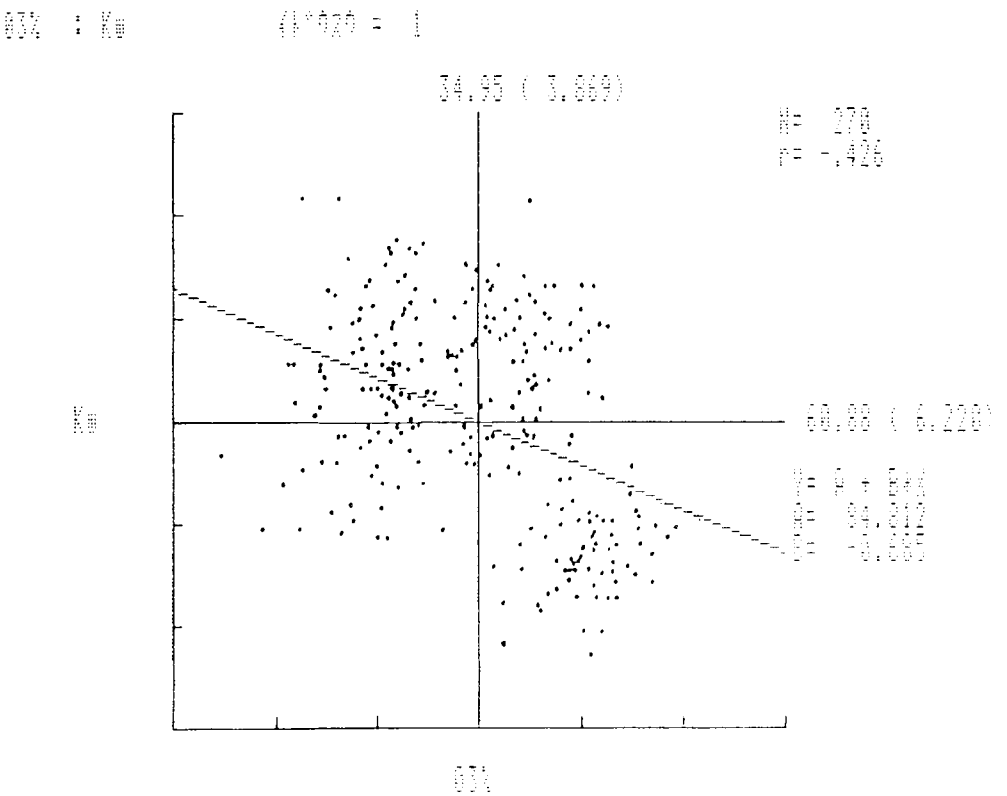
第 3.2.4 − 5 図



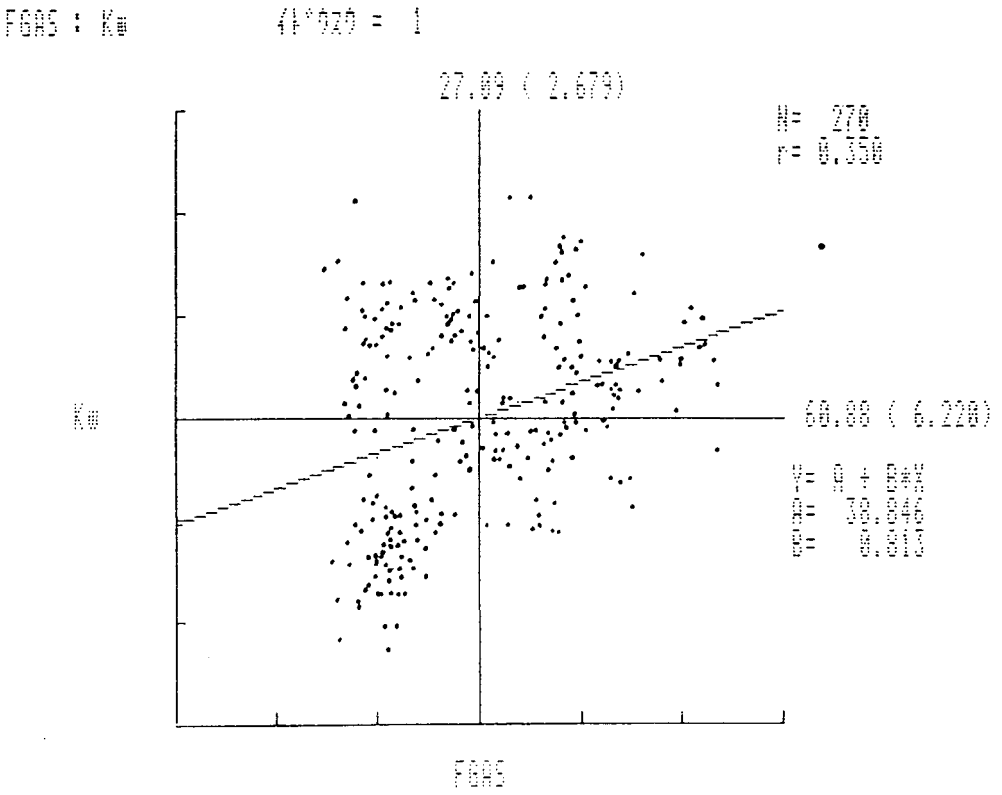
第 3.2.4 − 6 図



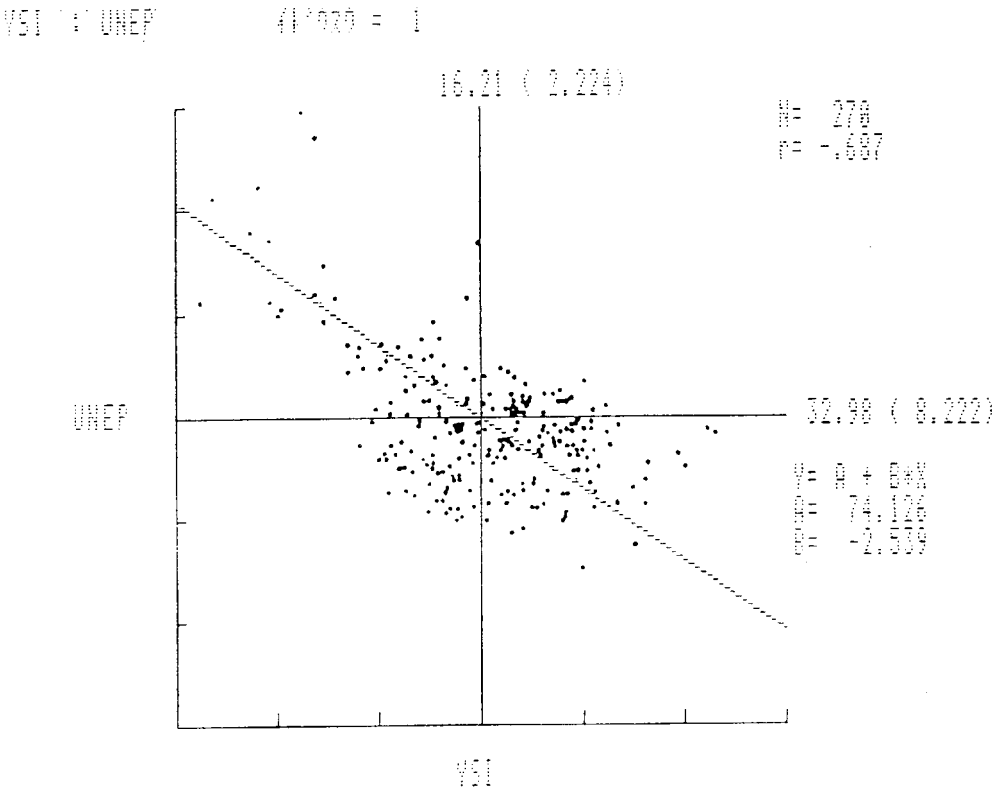
第 3.2.4 − 7 図



第 3.2.4 − 8 図

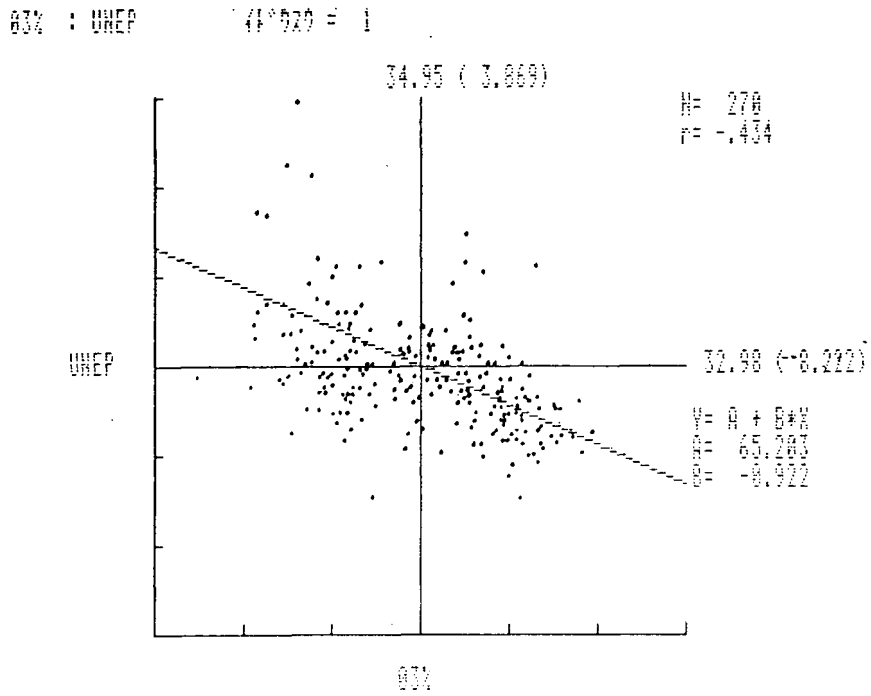


第 3.2.4 − 9 図

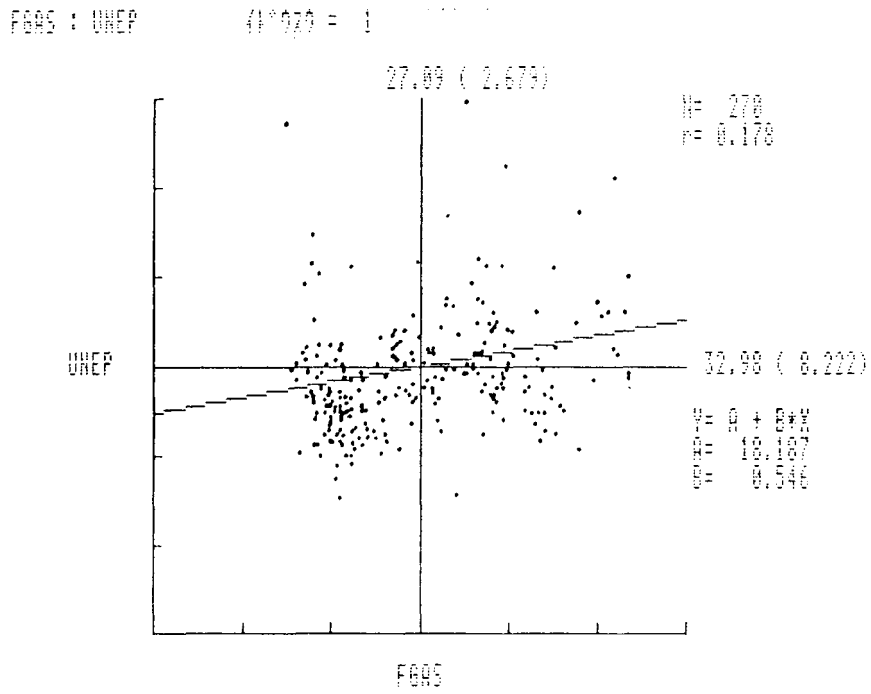


第 3.2.4 − 10 図

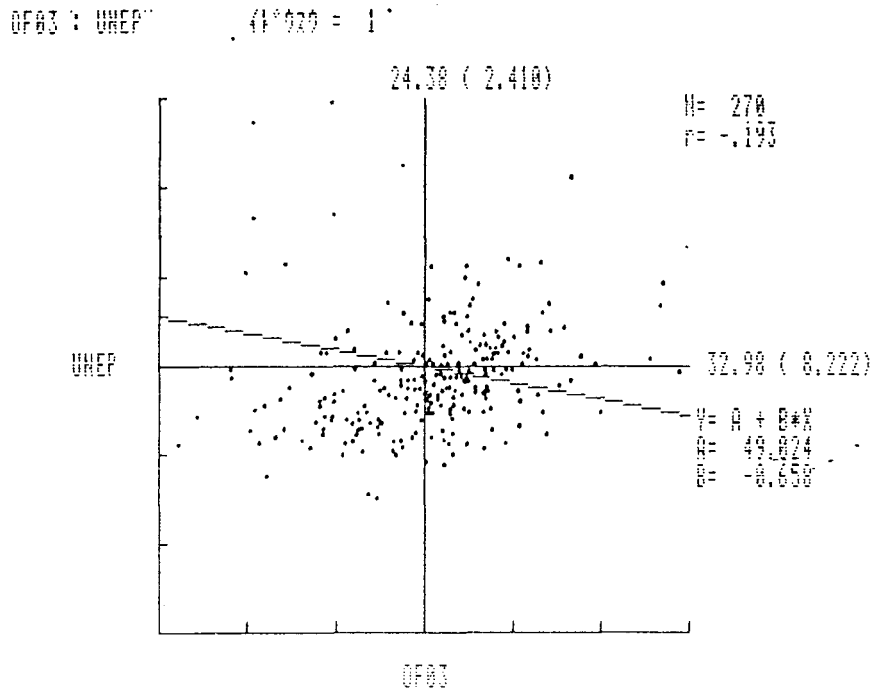
** FILE NAME = HSOKAN.416 **



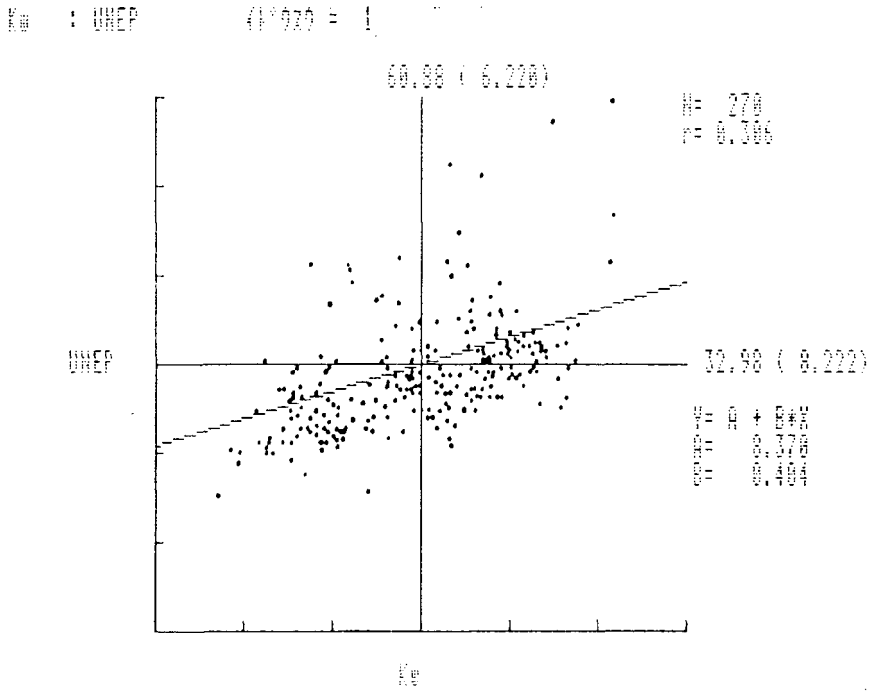
第 3. 2. 4 − 11 図



第 3. 2. 4 − 12 図



第 3. 2. 4 − 13 図



第 3. 2. 4 − 14 図

a．電力原単位

技術開発の目標にも掲げた最も重要な特性である電力原単位に，原料ガス中のトリクロルシラン濃度，原料ガスの吹込速度，入力電力等がいづれも高度に有意な水準で影響を与えていることが明らかである。 電力原単位は単位時間内の消費電力と製品顆粒生産量の比であるから，消費電力が少なく，生産量が多い程電力原単位は低減する。 生産量は原料ガス中のシリコン量×収率であり，トリクロルシラン濃度が電力原単位と強い相関を示すのは，濃度がシリコン量を決めているからと考えられる。 ガス量が正相関を示す理由は，流動条件という制約のため，濃度とガス量が負相関関係にあり，ガス量が増えるとシリコン量が減るからである。 電力原単位とこれら因子の相関は，データの移動平均数を増す程顕著になっている。 結集同志の突合せであるが，前述の関係から，シリコン収率とは強い負相関が認められる。 入力電力と電力原単位の関係は単純に考えれば当然のことである。 電力原単位と以上の諸因子の関係は，実績データにおいて，理論に合致した相関が認められた。

以上の検討結果から反省すると，実績データの平均値で電力原単位が目標の30 KWH/kg Si を若干上回った原因は，シリコン収率の低下を恐れて原料中トリクロルシラン濃度を若干低水準におさえたことによるものと思われる。

実績データの統計処理により求められた原料中のトリクロルシラン濃度から対応する電力原単位を推定する回帰式は下記のとおりである。

$$(\mathrm{UNEP}) = 65.2 - 0.922\ (03\%)$$

この回帰式により電力原単位 30 KWH/kg Si を満足するトリクロルシラン濃度を求めると38％である。 実験装置の基本仕様の水準，トリクロルシラン濃度40％では，電力原単位は十分30 KWH/kg Si を達成することが推定できる。

b．シリコン収率

コストおよび生産効率に影響する重要な特性である。 制御因子でこの特性と顕著に有意な水準で相関が認められるのは電力である。 この相関はデータの移動平均個数を増すにしたがい更に顕著である。 この関係は，反応温度が入力電力に依存し，収率は反応温度に依存するということから説明できる。 収率を改善する目的で年度後半はヒータ温度の設定を 1175 ℃から 1200 ℃に上昇させており，これに伴い入力電力の増加と共に収率は15％台から17％台に改善された。 この定量関係が実績データで確認されたわけである。

理論的なモデルでは，原料ガスのトリクロルシラン濃度およびガス吹込速度はいづれも収率とは負相関の関係であるが，実績データではその単相関係数はいづれも有意な水準ではない。これは，前述のごとく，流動条件の制約上，濃度とガス吹込量は強い負相関があり，独立変数ではないためと考えられる。 したがって，そのいづれかを固定した場合，偏相関係数は，負

相関の傾向を示し，更にデータの移動平均個数を増すとその関係は明確化し，有意な水準に達している。　しかし，現実には流動条件の維持のため，濃度とガス量は独立ではないので，表面的にはシリコン収率にあまり影響しないと考えてもよい。　これは一面非常に好都合なことである。　それは，電力原単位あるいは生産速度を改善するために，原料ガスのトリクロルシラン濃度を高めても，その範囲が実績データを大きく逸脱しない限り，収率はあまり低下しないですむと考えられるからである。

c．ヒータ負荷電力

これは反応温度を変化させるための制御因子であるが，原料ガスの吹込条件によって影響を受ける。　単純にはガスの持ち去る顕熱の影響が考えられるが，流動層高あるいは流動状態によっても影響されると考えられる。　即ち，流動層はヒータからの受熱体であると共に，層高が高すぎる場合には外部への熱の放射体にもなる。　実績データの単相関係数は，原料ガスのトリクロルシラン濃度，吹込ガス量共それぞれ入力電力と顕著な相関が認められる。　濃度とガス量は前述のように密接な関係があるから当然であると言えるが，よく見ると，濃度の方がより顕著に影響を与えている。　これは更に，それぞれの影響を除外した偏相関係数をみると非常に明確であり，濃度が支配的である。　これは，ガスの顕熱だけのモデルでは説明し切れず，むしろガス組成による流動層性状の変化が主因であることを示唆している。　トリクロルシラン濃度が低く，水素主体による程スラッギング状態が強まって流動層高が高くなり，外部放散熱が増大するが，トリクロルシラン濃度が大きいとスラッギング状態が弱まり，流動層高の変動が安定化するので外部への放散熱量が減少する。　このような関係がトリクロルシラン濃度と入力電力の間に高度に有意な負相関を生じさせているものと考えられる。

d．回収シラン液中のトリクロルシラン濃度

回収シラン液中のトリクロルシラン濃度は運転の結果であり，運転の直接的な制御因子ではない。　理論的平衡計算によれば，回収液中のトリクロルシラン濃度は原料ガス中のトリクロルシラン濃度で殆んど決定され，負の相関関係にある。　温度の影響は殆んど受けない。

しかし，現実の運転では，理論収率との対比から平衡到達率は70％程度に止まるので，このような水準における回収液のトリクロルシラン濃度の挙動に対する諸因子の影響は興味ある問題である。

実績データによれば，第3.2.4－2表の回収液中のトリクロルシラン濃度に関る単相関係数は，いづれも低値ながら統計的には1％以下の危険率で高度に有意な水準である。

しかしながら，　年度の短期間のデータで認められたような，収率との極めて顕著な関係は今回の多数データからは得られず，対応するシリコン収率を推定するには誤差が大きすぎ，直接的指標としては採用し難い結果となった。

原料ガス中のトリクロルシラン濃度との関係は負相関を示し，理論と合致する。

吹込ガス量との関係は正相関であるが，ガス量がトリクロルシラン濃度と負相関の関係にあると共に，ガス量が多くなると反応器の滞留時間が減少し，いわば素通り現象により回収液中のトリクロルシラン濃度が増えるものと考えられる。

e．電力原単位と収率の両立について

実績データのとおり，電力原単位は目標値にほぼ近い水準にあるが，シリコン収率は未だ満足すべき水準に達していない。

前記検討のごとく，シリコン収率に大きな影響を与えているのは電力であり，電力を増加すればシリコン収率は改善される可能性がある。 しかしその反面，電力を増加すると電力原単位は悪化する傾向にある。 これを補償するのに，シリコン収率にはあまり影響を与えず，電力原単位の改善に効果のある原料ガスのトリクロルシラン濃度を高めればよいと考えられる。

両特性の水準を満足させる濃度および電力の水準は，それぞれの特性に対して濃度および電力の重回帰式を求め，二元連立方程式の解として推定される。

それぞれの特性についての重回帰式は下記のごとくである。

重　回　帰　式	重相関係数	データ数
UNEP ＝ 48,621 － 0.788（03％）＋ 0.196（kw）	0.3157	270
YSI ＝ 4,770 ＋ 0.113（03％）＋ 0.196（kw）	0.4540	270

UNEP＝30（KWH/kg Si）　YSI＝20（％）として両式を満足する（03％）と（kw）を求める。

$$(03\%) = \frac{\begin{matrix} 15,203 & 0.123 \\ -18,621 & 0.196 \end{matrix}}{\begin{matrix} 0.113 & 0.123 \\ -0.788 & 0.196 \end{matrix}} = 44.3 \qquad (kw) = \frac{\begin{matrix} 0.113 & 15,230 \\ -0.788 & -18,621 \end{matrix}}{\begin{matrix} 0.113 & 0.123 \\ -0.788 & 0.196 \end{matrix}} = 83.1$$

上記計算結果から，原料ガスのトリクロルシラン濃度は44％，入力電力は83kw迄高めれば，シリコン収率20％，電力原単位30 KWH/kg Si の両水準が達成されることが予想される。

現実の問題としてこれら水準を考察すれば，先づガス濃度44％は特に問題はないと考えられる。 しかし，入力電力83kwは若干問題が予想される。 この入力電力を維持するには反応器外周の温度設定を 1300 ℃附近迄上昇させることになり，石英製反応器外管の経時劣化が促進されることにつながる。

収率の向上のために入力電力の増加が必要であるということは，現状の運転における流動床温度がまだ不十分ということである。 しかし，反応器構造材に温度制約があるので，外周温

度を過酷に上昇させることなく，他の方法を検討しなくてはならない。

反応器内の熱収支に関して，別の検討結果によれば，水冷底板の熱損失は約12kw程度迄改善されているが，反応器内の熱収支上ではまだ30%以上であり，これが流動床温度の上昇を阻害している最大の原因である。　したがって，収率改善のためには，水冷底板の熱損失改善が必要であり，これは同時に電力原単位の改善にも直接寄与するものである。

(2)　流動粒子量とPDR値に関する検討

流動層において，浮遊している粒子に起因する流動層上下間の差圧△Pは，塔内に存在する粒子の全重量とほぼつり合うものとされている。　したがって，△Pの測定値から逆に塔内の流動粒子量を推定することができる筈である。

差圧△P（mmAq），　粒子量W（kg），　管の断面積S（m^2）とすれば，△P＝W/S

管の内径D（m）とすると　$S=\pi D^2/4$　　したがって　$W=\frac{\pi D^2}{4}\cdot\triangle P$ ……(1)

未使用で内径が実測されている反応管を用いた　#31のスタート時の粒子量と△Pの関係を実験データにより調べると，(1)式はよく満足されている。

＊反応管内径実測値　上部（212, 213）　下部（212, 214）　　平均212.75mm

＊水素ガス流量　33m^3/Hr

＊PDR指示値と塔内粒子量の関係

流動粒子量（kg）	3	6	9	12	15
PDR下限値（mmAq）	160	270	340	430	500

WとPの回帰式を求めると，　$W=0.0355\ (P-86.4)$ ……(2)　　n＝5，　r＝0.997**

S　　△P

(2)式より管断面積は0.0355m^2，$S=\frac{\pi D^2}{4}$　であるからこれよりDを求めると，

D＝0.2126m＝212.6mm　で前記内管の内径実測値　212.75mmと極めてよく一致する。

△P＝P－86.4は，PDR指示値Pが粒子によらぬ配管経路に起因する差圧86.4mmAqを含んでいることを示している。　このように，PDR（L）値と粒子量Wがほぼ正確に対応するようなので，これの応用を試みた。

a．反応器内径の推定（数値化）

反応器は常に新品を使用するわけではない。　クリーニングの結果によって再スタート時の内径は変化する。　又シリコンの残留析着厚さも一様でなく，管中央部は実測困難である。

しかし，管理上内径も数値化しておく必要がある。 これは，スタート時のWとPの実測値を用いた回帰式からSを求め，更にDを算出することにより数値化することができる。

第3.2.4－5表 WとPDR値（実測データ）

W (Kg)	3	6	9	12	15	18	21	24	27
#37－1	160	260	400	500	570	640	760	840	980
#37－2	160	250	390	520	580	670	810	900	1,050

上記データより求めた回帰式は，

#37－1 W＝0.0304（P－74.6） r＝0.997** 内径D＝196.9mm^2

#37－2 W＝0.0275（P－47.6） r＝0.997** D＝187.3mm^2

内径は回帰式の勾配から求めた計算値であるが，このように一応数値化は可能である。 また，オーバークリーニングをさけることで，内径が細くなってきている状況が一応反映されているように思われる。

W＝0の時のPDR値（△Pの下駄の大きさ）はその都度変っているようであるが，これが何に起因するのか不明である。 配管長さ，管の太さなど変更していないので，バルブあるいは配管途中の残留顆粒などにより通気抵抗が変動するのかも知れない。 定数とみなしてよいものかどうか，見きわめは必要である。

b．流動粒子量（W）の推定

#37－1 停止時のPDR（L）値は1,050mmAq，器内粒子は27.68kgであった。

前記のごとく，#37－1 のWについての回帰式は，W＝0.0304（P－74.6）であるから，回帰式によるWの推定値は，W＝0.0304（1,050－74.6）＝29.65kg

実際の器内粒子量は27.68kgであったので，誤差は1.97kg（＋7.1％）である。

誤差は反応により内径が若干細くなったためP値が大きくなったものとして，管径を逆算すると，27.68＝S（1,050－74.6） S＝0.02838m^2 D＝190.1mm^2

#37－1 の反応時間は48時間であるので，時間当りの析着厚さは，0.0698mm/Hr

従来析着速度は約0.1mm/Hr程度とみなされているからオーダーとしてよく合致する。

以上により，通気抵抗の変動の有無についての問題は残るが，スタート時の流動データにより管の内径および経路の通気抵抗を求め，以後反応時間の経過にともない管径が細くなることを計算に入れれば，Wはより正確に把握できそうである。

時間当りの析着厚さは反応状態により変動すると考えられるが，一応前記実績にもとづき，

0.07 mm/Hr と固定すれば，＃37-1 の回帰式は，経過時間をHとすると，

$$S = \frac{\pi}{4}(0.1968 - 1.4 \times 10^{-4} H)^2$$

$$W = S(P - 74.6) = \frac{\pi}{4}(0.1968 - 1.4 \times 10^{-4} H)^2 (P - 74.6) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

スタート時の内径，通気抵抗はその都度変るから一般式ではないので，推定式はその都度作る必要がある。　＃37-2 について同様に推定式を求めれば，下記のようになる。

$$W = \frac{\pi}{4}(0.1873 - 1.4 \times 10^{-4} H)^2 (P - 47.6) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

e．収率の推定

PDR値のチャートをみると，顆粒の抜出しから抜出しの間に，PDR（L）値が若干増加していることが認められる。　これは粒子の成長によりWが増加し，これに伴いPが増加するものと考えられる。

現在標準としてトリクロルシランのフィード量は 43 L/Hr に設定しており，若干のポンプ変動はあるが，ほぼ一定である。　これより，抜出頻度1時間に1回の場合，収率値に対応する△W（Wの増加量）は次のごとく算出される。

収　率（%）	12	13	14	15	16	17	18	19	20
△W（kg/Hr）	1.44	1.57	1.69	1.81	1.93	2.05	2.17	2.29	2.41

即ち，$\triangle W = 0.1204\, Ysi$（kg/Hr）　　$\therefore\ Ysi = 8.31\, \triangle W \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$

△Wはその時の推定式により推定するが，＃37-2 の場合であれば，

$$\triangle W = \frac{\pi}{4}(0.1873 - 1.4 \times 10^{-4} H)^2 \triangle P \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

(5)，(6)式をまとめれば，

$$Ysi = 6.53\,(0.1873 - 1.4 \times 10^{-4} H)^2 \cdot \triangle P \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (7)$$

（＃37-2 の場合）

以上のように，チャート上でPDR(L)値の傾斜から1時間当りのPDR(L)値の増加量△Pをよみとり，(7)式によって対応するシリコン収率を推定することができる。

但し，現状のチャートでは，PDR値のよみとり誤差が大きいので，目安とはなるが実用的ではない。　PDR値は瞬間的に変動しているので，信号をサンプリングしてコンピュータ処理するなど，別途に方法を考えれば，実用化可能と思われる。

3.3 種製造装置

3.3.1 運転経過の総括

10t／Y級反応実験装置の運転研究と併行して，SOG－Si 顆粒を砕料とする種製造装置（57年度取得）の運転研究を行った。

又，装置内風篩設備の風篩器は，風篩管径を25mmφから34mmφに変更し，①スケールアップ効果の検討 ②流動反応層内粒子の粒度分布調整用細粒の調達 ③次工程（リボンおよびキャスト工程）へ供給するSOG－Si 顆粒（製品）の粒度篩別用としても使用するための運転研究を行った。

これらの運転研究による知見に基づき，今年度後半に種製造装置の改良を行った。

(1) 破砕実験結果の概要

破砕設備は高純度シリコン棒をロールとする，ダブルロールクラッシャーを使用し，一方のロールを窒素ガスによりシリンダーを介して，無段連続圧着方式で破砕実験を行った。

① 破砕総量 875Kg 破砕延時間 92Hr

② ロールの摩耗度：約85φ×100Lのロールを用いたが，ロールの摩耗量は約1g／Kg砕料程度であり，ロールの円筒研削頻度は砕料約200Kgについて1回程度であった。

③ ロールの強度は，シリコンの結晶性により差があり，＜111＞型は摩耗が大きく，又破砕中に欠損しやすい傾向が認められた。

④ ロールの両端は摩耗が少ないため，両端がツバ状になり，これが欠損する事例が認められた。

⑤ 実用破砕機はロールの交換が容易な構造にする必要がある。

(2) 風篩実験結果の概要

① 風篩処理総量 6,740Kg 風篩延時間 284Hr

節分した製品 3,550Kg 細　粒 3,180Kg

② 風篩管径25mmφから34mmφにスケールアップしたことによるマイナス面は全くなく，風篩処理能力も25mmφと同様に2.2～2.7Kg／cm²Hr（20～25Kg／Hrの能力を有する。

③ 上記処理能力下で，0.84mm 上，下粒の分級効率（Newton）は，0.6～0.7（完全分級＝1）で25mmφ風篩管と同等であることが判明した。

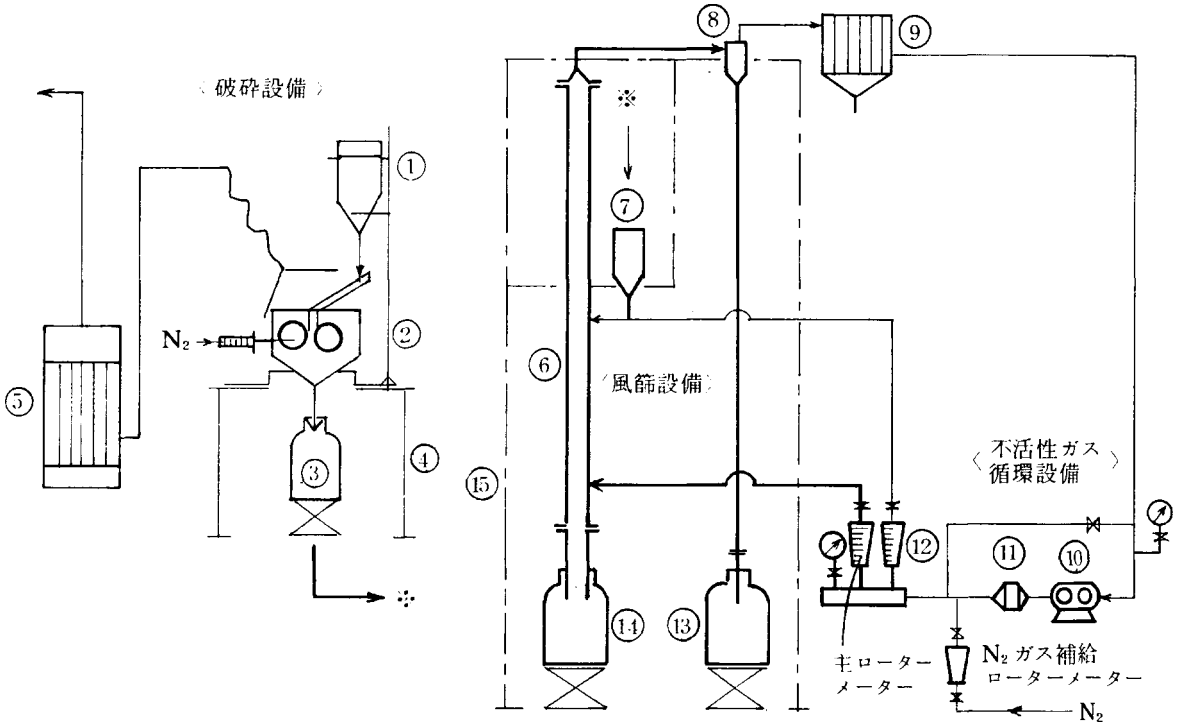
(3) 種製造装置の改良

上記種製造実験研究から得られた知見をもとに，将来の生産プラントを考慮して，①反応工程との連結 ②装置の密閉化と大気開放中でのハンドリングをなくした汚染防止対策 ③省力自動化を計った種製造装置の改良を，58年11月から検討し，59年2月工事を完了し，検

収した。

3. 3. 2　種製造装置および実験方法の概要

本年度前半に種製造実験研究を行った装置の概要を，第3.3.2－1図に示した。



①	砕料タンク	⑥	風篩管	⑪	ラインフィルター
②	ロールクラッシャー	⑦	風篩原料タンク	⑫	ローターメーター
③	破砕品受器	⑧	サイクロン	⑬	細粒受器
④	破砕機架台	⑨	バブフィルター	⑭	粗粒受器
⑤	集塵機	⑩	ロータリーブロアー	⑮	風篩架構

第3.3.2－1図　種製造実験装置フローシート

(1) 装置の運転と実験方法

a　反応器下部より抜き出された顆粒（抜出品）は，1.6㎜以上粒をカットして⑦風篩原料タンクに入れる。

b　不活性ガス循環設備により清浄な窒素ガスを，⑥風篩管内に所定量流しておく。

c　⑦風篩原料タンク下のバルブを調節して，所定量の風篩原料を風篩管内に送り込む。

d　風篩原料は風篩管内の窒素ガス流速（※終端速度：Ut）により，直ちに粗粒（0.84～1.6㎜，M品）と細粒（0.84㎜下S品）に節分され，それぞれ⑬細粒受器および⑭粗粒受器に捕集される。

e　細粒の一部は砕料として①砕料タンクに搬入され，残りは流動反応層内粒子の粒度分布調整用細粒として反応器に供給する。

f　②ロールクラッシャーのロールは窒素ガスでガスシリンダーを介して，所定圧力で圧着し，ロールクラッシャーを運転しておく。

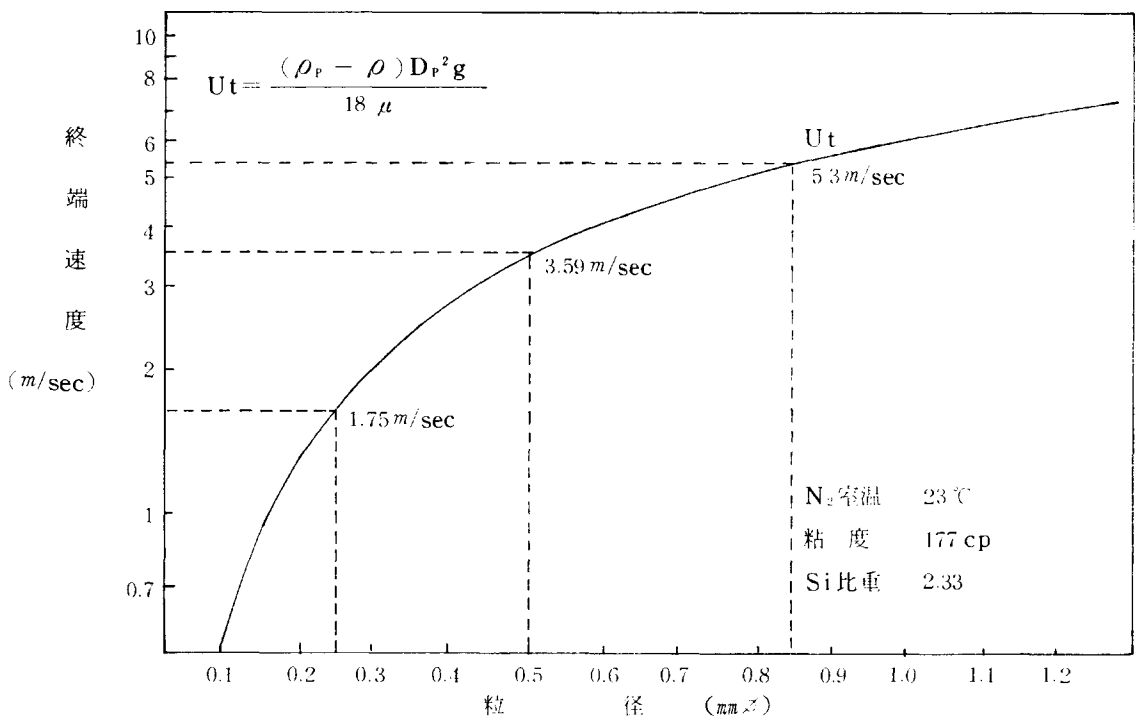
g　①砕料タンク下部にセットした石英製ダンパーにより，ロールクラッシャーへの砕料供給量を調節して砕料を破砕し，破砕品は③破砕品受器に捕集される。

h　破砕品は種として反応工程に搬入した。

i　風篩により節分された粗粒（M品）は，製品として２５Kg／缶に缶詰され，次工程(リボンおよびキャスティング工程）に送られる。

※　終端速度　Ut（m／sec）：ある径をもつ管内で流動状態にある粒子が，管内ののガス線速を増加してゆき，あるガス線速以上でガスに同伴されて管外に飛び出してしまう。　この時のガス線速がその粒子特有の終端速度であり，物質の種類および粒子径により，それぞれ固有の終端速度をもっている。

第3.3.2－2図にSi 粒子の各粒子径における終端速度（Ut m／sec）を示した。

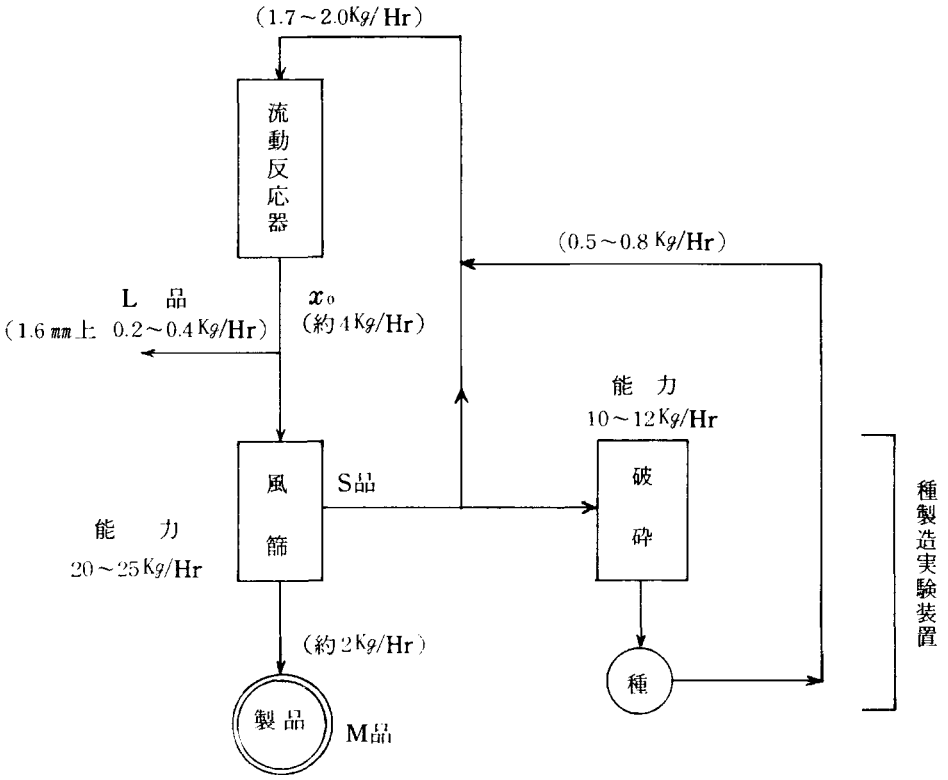


第3.3.2－2図　N_2ガスによるSi粒子の終端速度（Ut）

(2)　反応装置と種製造装置の関連

５８年度の種製造装置の運転研究は，１０ｔ／Ｙ級反応装置の運転研究と併行して，①反応に必要な種製造と，反応器抜出品を風篩処理することによって②流動粒子の粒度分布調整用細粒の調達，③次工程（リボンおよびキャスト工程）への製品篩分けも兼ねて行った。

図3.3.2－3図に種製造関連物流，第3.3.2－1表に各工程における顆粒の平均的粒度分布を示した。



第 3.3.2－3図　種製造関連の物流

第 3.3.2.－1表　各工程における顆粒の粒度分布

（概略累積%）

粒径	反応器抜出品 x_0	風篩品 M品	風篩品 S品	種
1.6 mm 下	93 ～ 98	100		
1.0 mm 下	65 ～ 75	45以下	95 ～ 99	98 ～ 100
0.84 mm 下	38 ～ 48	15以下	75 ～ 98	80 ～ 98
0.71 mm 下	14 ～ 34	2以下	30 ～ 55	50 ～ 70
0.50 mm 下	3 ～ 9	0	7 ～ 15	20 ～ 35
0.25 mm 下	0	0	0	5 以下

3. 3. 3　運転成績と考察

(1)　破砕運転

前年度に引き続きロールクラッシャーのロールは，シリコン単結晶棒（結晶性〔 100 〕型，〔 111 〕型と，多結晶棒を加工製作したものを使用し，破砕条件として

ロール回転数	300 rpm
ロール圧着圧	2～6 kg/cm²G
砕料供給率	8～10 kg/Hr

で，破砕延時間92時間，875 kgの砕料を破砕し，①破砕性　②ロールの摩耗度　③ロールの円筒研削頻度　④メンテナンス上の問題点につき知見を得た。

なお，本年度は破砕品の風篩による篩分けは行わず，全量を種として反応工程で使用した。

a．破砕率

破砕品の粒度分布が常に一定であることが望ましいが，実際の破砕においてはロールの摩耗およびロール面の凹凸の変化等により，一定圧力でロールを圧着していても，次第に破砕性が悪くなる。

本実験では破砕運転の管理方法として下記に示すような方式で破砕率を算出し，破砕状態の把握および破砕条件を変更（ロール圧着圧）して種の製造実験を行った。

第 3. 3. 3 － 1 表　砕料および破砕品の粒度分布（一例）

（累積％）

粒度	～0.25 mm	～0.5	～0.71	～0.84	～1.0	～1.6
砕　　料	0	9.7	41.7	76.3	97.1	100
破　砕　品	2.0	23.1	66.7	91.5	99.2	

第3.3.3－1表に一例として，表のような粒度分布をもった砕料を破砕した結果と，得られた破砕品の粒度分布を示した。

破砕品の 0.5 mm 下又は 0.71 mm 下累積％：A

砕料の 0.5 mm 下又は 0.71 mm 下累積％：B

$$破砕率 = \frac{A - B}{A} \times 100$$

$$0.5\,mm 下破砕率 = \frac{23.1 - 9.7}{23.1} \times 100 = 58.0\%$$

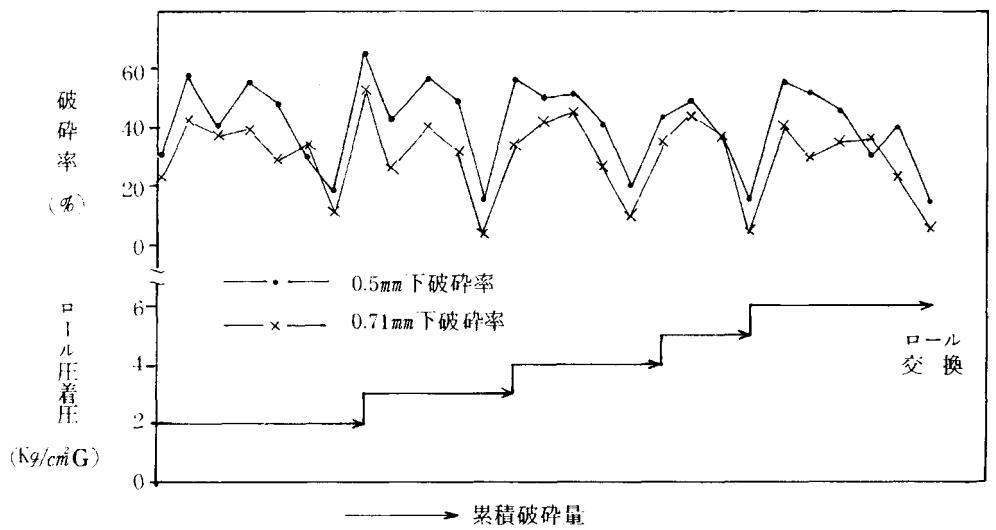
$$0.71\,mm 下破砕率 = \frac{66.7 - 41.7}{66.7} \times 100 = 37.5\%$$

砕料および破砕品の粒度分布から上記方式により破砕率を算出し，特に 0.5 mm 下粒の破砕率が20％以下になると，ロール圧着圧を上昇させ，破砕率で40％以上確保を目標として運転管理を行った。

反応実験と併行して行った破砕実験結果を第3.3.3－2表に，第3.3.3－1図に破砕率とロール圧着圧の管理パターンの一例を示した。

第3.3.2－2表　破砕実験結果

Exp No.	使用したロールの結晶性	反応実験No.	累積砕料	破砕時間	砕料供給率	破砕率		破砕ロス
						0.5 mm下	0.71 mm下	
1	〈100〉型	26. 27. 28. 29. 30	Kg 204.3	Hr 19.5	Kg/H 10.5	平均% 45.5	平均% 36.2	平均% 0.25
2	多結晶	30. 31 32－1 32－2.3	196.5	24.2	8.1	44.2	36.1	0.60
3	〈111〉型	33－3 33－4 34	143.5	15.3	9.4	50.7	29.6	0.91
4	〈100〉型	35. 36－1.2 37-1.2.3 38-1.2	330.2	32.7	10.1	53.9	29.1	0.79
年度合計および平均			874.5	91.7	9.5	48.6	32.8	0.63



第3.3.3－1図　破砕率とロール圧着圧の例

第3.3.3－2表に示したように，

イ　0.5mm 下粒の破砕率（平均値）は目標の40％以上確保することが出来た。なお0.25mm 下粒（過破砕による微粉）は5％以下に押えた。

ロ　砕料供給率は石英製ダンパーにより手動で，8～10Kg／Hr に調節した。

ハ　破砕ロスは破砕量に対する年間平均値で約0.6％であり，各実験No.間のバラツキは，ハンドリングおよびロール軸とクラッシャーカバーの間隙から，砕料の飛散によるものと考えられる。

b　Siロールの摩耗度とロールの円筒研削頻度

破砕前後のSiロールの重量減少量から，破砕量に対する摩耗度を算出した。第3.3.3－3表に摩耗度の測定結果を示した。

第3.3.3－3表　シリコンロールの摩耗度

測定件数	測定値＼結晶性	〔100〕型	〔111〕型	多結晶品	備考
1	累積破砕量（Kg）	194.33	122.17	224.31	57年度実績
	摩耗量（g）	151.3	159.9	239.7	砕料粒径
	摩耗度（g/砕料Kg）	0.78	1.31	1.07	0.5～0.84mm
2	累積破砕量（Kg）	204.3	143.5	196.5	58年度実績
	摩耗量（g）	169.5	306.3	284.0	砕料粒径
	摩耗度（g/砕料Kg）	0.83	2.13	1.44	0.25～1.2mm
3	累積破砕量（Kg）	330.2			同上
	摩耗量（g）	407.5	—	—	
	摩耗度（g/砕料Kg）	1.23			
平均	摩耗度（g/砕料Kg）	0.95	1.72	1.26	
備考		円筒研削 3回 ロール径 ⌀91→⌀77.8	圧着側ロール クラック，欠損が大きい	円筒研削 2回 ロール径 ⌀91.8→⌀82.5	

各結晶型 Si ロールは57年度に製作加工したものであり，摩耗度の測定件数が少ないために結論づけることは出来ないが，57年度同様〔111〕型 Si ロールの摩耗性が大きく，又破砕中にロールの欠損が他のロールに比し多い傾向があった。　従って円筒研削頻度も約1回／砕料150 kg と他のロールより高い。

この原因については結晶性に起因するものか，Si ロッド引上時の条件によるものか不明であり，この原因を解明するには今後新規に各結晶型 Si ロッドをなん本か購入し，ロールに加工して破砕実験により検討しなければ判明しないと思う。

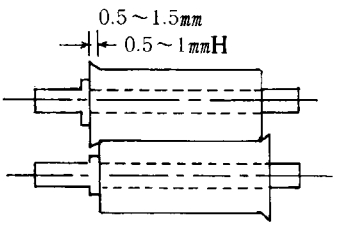
c．ロール欠損とメンテナス上の問題点

イ．砕料はロール全巾に供給されるような構造になっているが，ロール両端では，飛散やころがり等により，中心部に比し破砕量が少ない傾向がある。

ロ．ロール組立時のロール巾の平行精度，および破砕中にロールシャフトの僅かな横振れ等に起因する，ロール両端の摩耗のアンバランス

イおよびロに起因すると考えられる摩耗のアンバランスはロール両端が第3.3.3－2図に示したようなツバ状になり，これが欠損する事例があった。

このような事例は不定形で偏平状の Si ロール破片が破砕品中に混入し，種の品質に問題なくとも後工程でトラブルを起こす原因になりかねない。　（配管閉塞，粗大粒成生等）



第3.3.3－2図　ロール両端
（累積破砕量 100～150Kg時の状態）

このような状態が更に進行し，破砕のたびにロール欠損が生ずるようになると，ロールクラッシャーを解体してロールの円筒研削をしなければならない。

ロールの脱着操作は①クラッシャ自体小型であり，②破砕品の汚染防止のため石英板内張りの特殊カバーを採用している。 ③連続無段圧着機構上，圧着ロールの保持および回転機構が複雑である等から，細心の注意と熟練を要する。

このようなメンテナンス上の問題点を解決し，ロールの片ベソ防止と容易にロール脱着が可能なメンテナンスを検討し，改良されたロールクラッシャーの試作が必要である。

(2) 風篩運転

第3.3.2－1図に示した種製造実験装置の風篩設備（石英製円筒型風篩管 34mm⌀× 2000L）と，清浄な不活性ガス循環設備により，風篩延時間284時間，反応器抜出品6,740 kg処理し，3,180 kgの細粒（0.84 mm下粒，S品）と3,550 kgの製品（0.84mm上粒，M品）に篩分し，S品は一部砕料と流動反応粒子度調整用に調達し，M品は次工程（キャストおよびソボン工程）に出荷した。

a．風篩運転結果の総括

風篩運転も反応実験と併行して行い，第3.3.2－2図に示した 0.84 mm 顆粒における終端速度（5.3 m/sec）近傍での①風篩処理能力，②風篩原料供給率と風篩効率の検討，③反応器抜出品の風篩処理によるS品とM品を篩分した結果の総括を第3.3.3－4表に示した。

イ．風篩効率およびNewtonの分級効率

風篩運転の管理方法として57年度に採用した風篩効率と，新たにNewton の分級効率の二つの効率を検討しながら運転管理を行い，風篩状態を把握した。

第3.3.3－5表に風篩結果の一例を示した。

28.63 kgの風篩原料を風篩して，それぞれの粒度分布を有するS品13.52 kg，M品15.07 kgを得た。

第3.3.3－5表　風篩結果の例

（累積粒度分布(%)）

粒径mm	～0.25	～0.50	～0.71	～0.84	～1.0
S品 13.52 Kg	0	9.6	48.0	83.6	98.0
M品 15.07 Kg	0	0	1.8	12.6	43.0

S品の重量：B kg　0.84 mm下累積粒度分布/100 ：b

M品の重量：C kg　0.84 mm下累積粒度分布/100 ：c

風篩原料0.84 mm下累積粒度分布：a（計算値）

とすると，風篩効率η，およびNewton分級効率$\eta_{(N)}$は次式により表わされる。

$$\eta = \frac{(B\times b)}{(B\times b)+(C\times c)} = 0.856$$

$$a = \frac{(B\times b)+(C\times c)}{B+C} = 0.462 \qquad \eta_{(N)} = \frac{(b-a)(a-c)}{a(1-a)(b-c)} = 0.712$$

（化学工学便覧）

第3.3.3－4表　風篩実験結果の総括

風篩実験No.	反応実験No.	条件				風篩原料 Kg	結果						
		N_2 ガス ℓ／min	風篩時間Hr	供給率 Kg／Hr	処理量 Kg／Hr cm²		S品（0.84mm下）	M品（0.84mm上）	S品比率	a（計算 0.84mm下）	風篩ロス	η 見掛の風篩効率	η(N) ニュートン分級効率
1	26	265	42.4	20.3	2.24	862.73	473.78Kg	386.12Kg	54.9%	56.3%	0.33%	0.836	0.630
2	27	〃	18.27	18.0	1.98	328.02	215.19	112.62	65.6	65.4	0.34	0.850	0.650
3	28—3	〃	11.95	20.0	2.20	239.71	147.45	92.31	61.5	62.3	0.09	0.841	0.606
4	28—5	〃	11.22	19.7	2.17	220.49	124.09	96.22	56.3	59.8	0.08	0.830	0.618
5	29—1	〃	14.32	20.2	2.22	289.36	162.36	126.81	56.1	57.0	0.07	0.840	0.651
6	29—2	〃	7.30	20.3	2.23	148.17	61.32	86.76	41.4	44.5	0.06	0.772	0.641
7	29—3	〃	9.32	20.2	2.22	188.17	62.15	125.66	33.1	33.2	0.33	0.798	0.700
8	30	〃	13.17	20.45	2.25	269.30	80.85	188.29	30.0	32.1	0.07	0.734	0.662
9	31	〃	28.07	22.5	2.48	631.51	294.85	335.42	46.8	45.6	0.20	0.851	0.679
10	32—1	〃	10.90	25.1	2.76	273.63	150.59	123.04	55.0	49.3	0.21	0.879	0.651
11	32—$\frac{2}{3}$	〃	11.60	30.5	3.36	353.54	202.65	150.34	56.1	48.9	0.16	0.908	0.601
12	33—3	〃	9.57	36.1	3.98	343.81	185.80	157.30	52.2	41.2	0.21	0.907	0.593
13	33—4	〃	7.23	46.0	5.07	311.92	151.10	160.26	50.7	35.3	0.18	0.900	0.568
14	34	〃	15.90	30.5	3.36	484.44	241.94	241.73	51.1	40.0	0.16	0.890	0.645
15	35	〃	1.45	26.6	2.93	38.57	21.13	17.37	47.2	43.5	0.18	0.863	0.627
16	36—1	〃	8.88	20.8	2.29	184.92	74.10	110.60	40.1	41.0	0.12	0.859	0.725
17	36—2	〃	17.42	30.6	3.37	532.54	343.49	188.42	64.6	50.5	0.13	0.934	0.579
18	37—1	〃	6.87	30.3	3.34	208.42	126.69	81.57	60.8	47.3	0.08	0.938	0.541
19	37—2	〃	6.82	30.6	3.37	208.83	123.27	85.26	59.0	43.7	0.14	0.919	0.583
20	37—3	245	20.50	20.2	2.20	413.23	198.15	214.30	48.0	45.4	0.13	0.842	0.662
21	38—1	255	10.30	20.2	2.20	208.87	110.58	97.91	53.2	48.8	0.18	0.874	0.667

風篩効率（η）は篩分されたS品およびM品の，着目粒子（0.84㎜下粒）の粒度分布だけで算出する，いわゆる見掛の分級効率であるが，Newtonの分級効率（η_N）は，風篩原料中の着目粒子に対して，S品およびM品中の着目粒子の分級割合を算出する，より高精度の分級効率である。

第3.3.3－4表に示した如く，本種製造実験装置の風篩設備は，風篩原料供給率20～25 Kg／Hrの範囲では，見掛の風篩効率で0.75～0.85，Newtonの分級効率では0.6～0.7の篩分け効率を有することが判明した。

見掛の風篩効率は篩分されたS品およびM品の重量と，それぞれの粒度分布測定から，直ちに簡単な計算で風篩状態を把握できることから，より現場的運転管理方法の一つであると考え，風篩実験毎に計算して，風篩状態を把握し，運転管理をおこなった。

ロ　風篩ロス

本実験による風篩ロスは，風篩原料に対し約0.16％（平均値）であり，そのうち風篩されたS品を分離するサイクロンで，分離されずにバグフィルターに捕集されたものが約0.09％であった。

第3.3.3－6表にS品分離サイクロンの捕集効率測定結果を示した。

第3.3.3－6表　S品分離サイクロン捕集効率

測定回数	風篩原料処理量（Kg）	バグフイルター捕集量（Kg）	サイクロンロス％	サイクロン捕集効率％
1	907.5	0.805	0.089	99.91
2	813.0	0.720	0.086	99.91
3	1,641.3	1.280	0.078	99.92
4	1,389.7	1.195	0.086	99.91

b　風篩原料供給率と分級効率

第3.3.3－4表の結果を，更に原料供給率の相異による三つのグループに分類し，それぞれの分級効率，およびS品風篩比率とa値（計算による風篩原料0.84㎜下　粒度分布）の差の絶対値を比較し，その結果を第3.3.3－7表に示した。

第3.3.3－7表　風篩原料供給率と分級効率　（平均値）

風篩原料供給率	風篩能力	風篩効率 η	Newtonの分級効率 η_N	S品風篩比率－a値
Kg/Hr	Kg/㎠Hr			％
20～25	2.2～2.8	0.834	0.648	0.2
30～36	3.3～4.0	0.916	0.590	10.1
46	5.1	0.900	0.568	15.4

第3.3.3－6表から

イ　風篩原料供給率を増加してゆくと，Newtonの分級効率は次第に低下することが明白であり，本風篩設備の風篩能力としては，風篩管径単位断面当り2.2～2.8Kg/cm²Hr（20～25Kg/Hr）と考えられる。

ロ　見掛の風篩効率（η）が次第に上昇する理由は，風篩原料供給率を増加するにつれて，風篩管内粒子密度が増大し，管内で一部スラッギング現象を生じたり，又管内の空筒断面積が見掛上減少することにより，風篩中の顆粒の極く近傍の線速が上昇することにより，0.84mm 上粒もガスに同伴されて風篩されてしまい，S品の風篩比率が上昇したことによるものである。

ハ　このことは風篩後のS品比率と，風篩原料中の0.84mm 下粒粒度分布a値の差にも明確に表われており，2.2～2.8Kg/cm²Hrの風篩能力範囲で0.2%程度の差が，3.3～4.0Kg/cm²Hrで10.1%と差が大きくなっており，これは原料供給率を増加するにつれて，風篩基準粒（0.84mm 粒）より大きい顆粒が，風篩されてしまいS品中に混入してしまった結果である。

c　風篩管径スケールアップの影響

本年度の風篩運転は，風篩管径を25mmφから34mmφにスケールアップし，反応器抜出顆粒の処理増大を計るとともに，スケールアップの影響を検討した。風篩管径34mmφにした理由は，現有の不活性ガス循環設備の制限と，市販されている石英管径から決定した。

第3.3.3－8表に風篩管径25mmφおよび34mmφにおける風篩原料供給率と0.84mm 粒の分級効率の比較結果を示したが，管径25mmφおよび34mmφとも風篩原料供給率を増加してゆくと分級効率は次第に低下する傾向が明確に表われており，この傾向は管径25mmφも34mmφも同一と考えられ，管径のスケールアップによる有位差はなく，風篩能力は2.0～2.8Kg/cm²Hr と考えられる。

第3.3.3－8表　風篩管径と分級効率比較

風篩管径mmφ	風篩原料供給率	風篩能力	風篩効率 η	Newtonの分級効率 ηN	S品風篩比率 －a値
	Kg/Hr	Kg/cm²Hr			%
25	9～12	1.8～2.5	0.830	0.657	2.7
	15～16	3.0～3.2	0.887	0.601	5.5
	17.8	3.63	0.906	0.594	9.0
34	20～25	2.2～2.8	0.834	0.648	0.2
	30～36	3.3～4.0	0.916	0.590	10.1
	46	5.1	0.900	0.568	15.4

d　メンテナンス上の問題点

第3.3.2－1図に示した風篩設備は，風篩原料の取り扱い，原料供給量の調整，風篩されたS品およびM品の取り出し等，全て大気開放中の作業であり，ハンドリングの省力自動化，密閉化による品質汚染防止，反応工程と連結した顆粒輸送等を検討する必要がある。

3. 3. 4　種製造実験装置の改良

(1)　装置改良の目的と装置概要

第3.3.2－1図に示した種製造実験装置は，まったく新しい構想に基づき製作された種製造実験装置であるが，これまでの運転研究により種製造および約500Kg／日の反応器抜出し顆粒の風篩処理可能が判明した。しかし前記した破砕および風篩運転で述べたメンテナンス上の問題点を有しているので，次の段階として将来の実用化種製造装置を念頭におき，①反応装置との連結　②密閉化による汚染防止　③ハンドリングの省力化，を計った改良型種製造装置の検討を58年11月から行い，59年2月改良工事完了，装置の検収をした。

改良された装置の概要は，高純度シリコン製ロールを用いたダブルロールクラッシャー，および不活性ガス循環装置と，直筒型風篩器を組合せた方式を踏襲し，既存の装置品部を極力活用した種製造装置であり，改良項目は次の如くである。

a　No.2ロールクラッシャーの試作（改良型）

イ　運転時，ダブルロールの一方を約10㎜擺動させ，ロールの片べりを防止し，長期連続破砕が期待できる構造にした。

ロ　極めて容易にロール交換が出来る構造にした。

b　密閉化による汚染防止と省力化

イ　風篩原料受入，破料の輸送と受入，および種の輸送と受入は，全て不活性ガスによる輸送方式にし，人手による大気中でのハンドリングをなくした。

ロ　これに伴い顆粒の流れ制御用バルブの開発，および顆粒の定量供給装置の設置

ハ　顆粒が接触する装置内面は，石英，テフロン等を多用し，顆粒の品質低下防止を計った。

(2)　改良した種製造実験装置

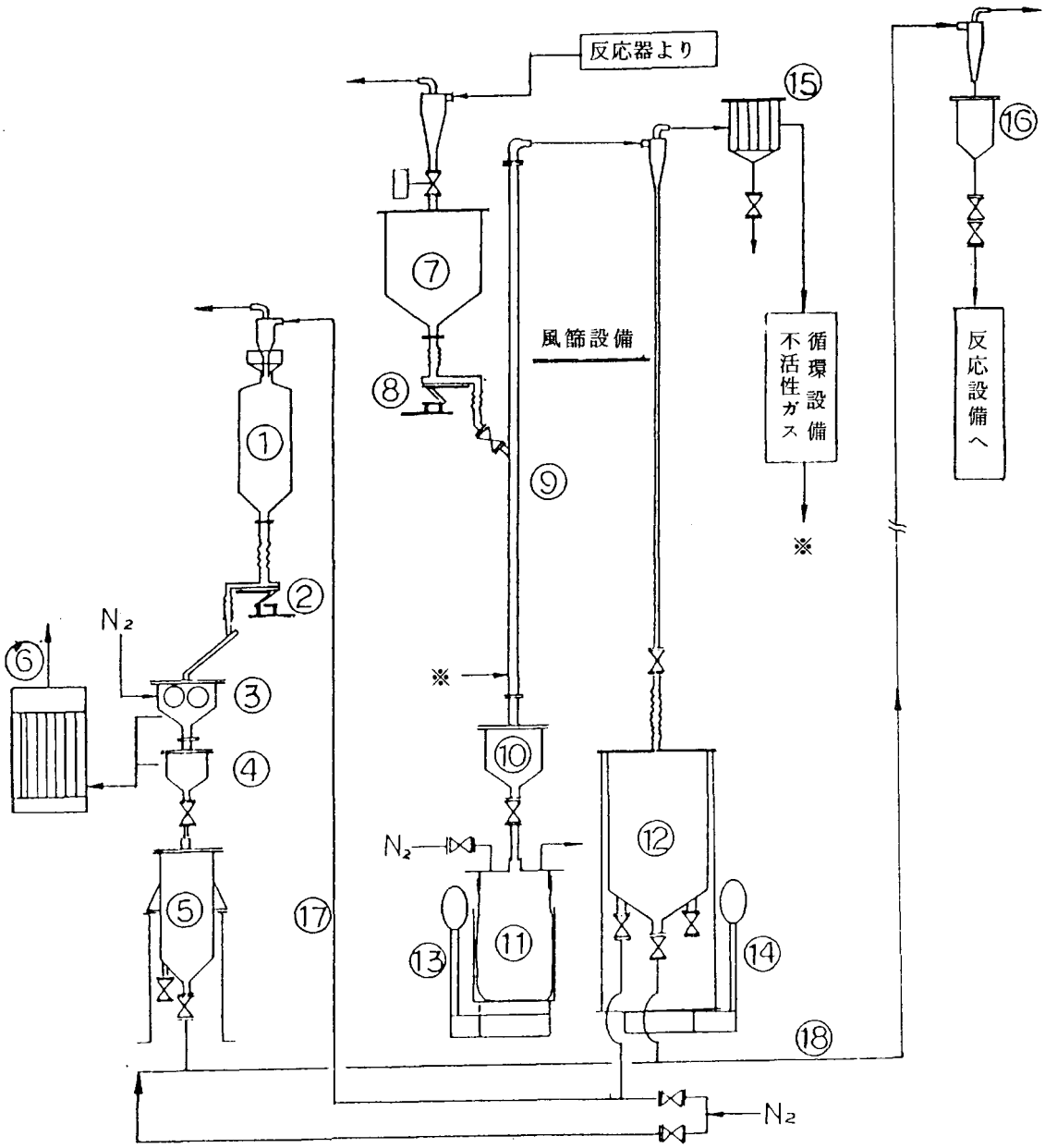
第3.3.4－1図に改良型種製造実験装置フローシートを示したが，装置の概要は，

a　清浄な窒素ガスにより，反応工程よりガス輸送された反応器抜出し顆粒は，石英製サイクロンにより分離され，⑦風篩原料タンクに風篩原料として捕集される。

b　不活性ガス循環設備により所定量の窒素ガスを⑨風篩管に通ガスしておき，風篩原料は⑧定量フィーダーにより風篩管に供給され，直ちに風篩されて粗粒（M品）と細粒（S品）に分離する。

c　M品は⑪M品受器（出荷容器）に捕集され，⑬自動台秤により計量される。⑩M品一次受タンクの設置は，風篩運転中でも所定重量になったM品受器を交換できるようにするための顆粒ストックタンクである。

d　S品は風篩管上部よりサイクロンを介して⑫S品タンクに捕集される。



① 砕料タンク　（転用）	⑦ 風篩原料タンク	⑬ 50Kg自動台秤
② 砕料定量フィーダー	⑧ 風篩原料定量フィーダー	⑭ 100Kg自動台秤
③ No.2ロールクラッシャー	⑨ 34mmφ風篩管	⑮ バグフィルター　（転用）
④ 傾斜篩	⑩ M品一次受タンク	⑯ 種受タンク
⑤ 破砕品受タンク　（転用）	⑪ M品受器	⑰ 砕料輸送管
⑥ 集塵機　（転用）	⑫ S品タンク	⑱ 種，S品輸送管

第3.3.4－1図　改良型種製造実験装置

e　砕料はS品タンク下部より⑰砕料輸送管と清浄な窒素ガスにより，①砕料タンクに輸送される。　輸送された砕量は⑭自動台秤で計量される。

f　砕料は②定量フィーダーにより③No.2ロールクラッシャーに供給される。

g　破砕品は④傾斜篩を通過して⑤破砕品受タンクに捕集される。

h　破砕品（種）およびS品（流動粒子粒度分布調整用）は⑱輸送管（石英）と清浄な窒素ガスにより反応器上部に設置した⑯種受タンクに輸送される。なお種とS品は同時輸送も可能である。

i　各タンクは外被がステンレス製，内筒を石英製の二重構造である。　又サイクロンは全て石英製。

(3)　基本仕様決定のための検討および実験

a　No.2ロールクラッシャーの検討

５７年度に試作したNo.1ロールクラッシャーによる，破砕運転結果から判明したメンテナンス上の問題点は，前述（3.3.3－c）したが，長期連続破砕運転を行うためにはロールの片べりを防止し，ロール両端が第3.3.3－2図のようにならないような機構にする必要がある。

ダブルロールの両端が破砕中，常に完全な平行性保持が難かしく，又ロール全巾に供給された砕料が，ロールの両端附近では顆粒同志およびロール面に衝突して飛び散ったり，ロールに噛み込まれずにロールの両側に流れてしまうことが考えられる。　であるならば破砕中のロールの平行性保持に拘泥せず，ロール両端の片べり現象を，極めて初期の段階で修正する方法としてロールの擺動方式を採用し，ロール両端においても十分砕料を噛み込ませ，両端の摩耗を促進させることを考えた。

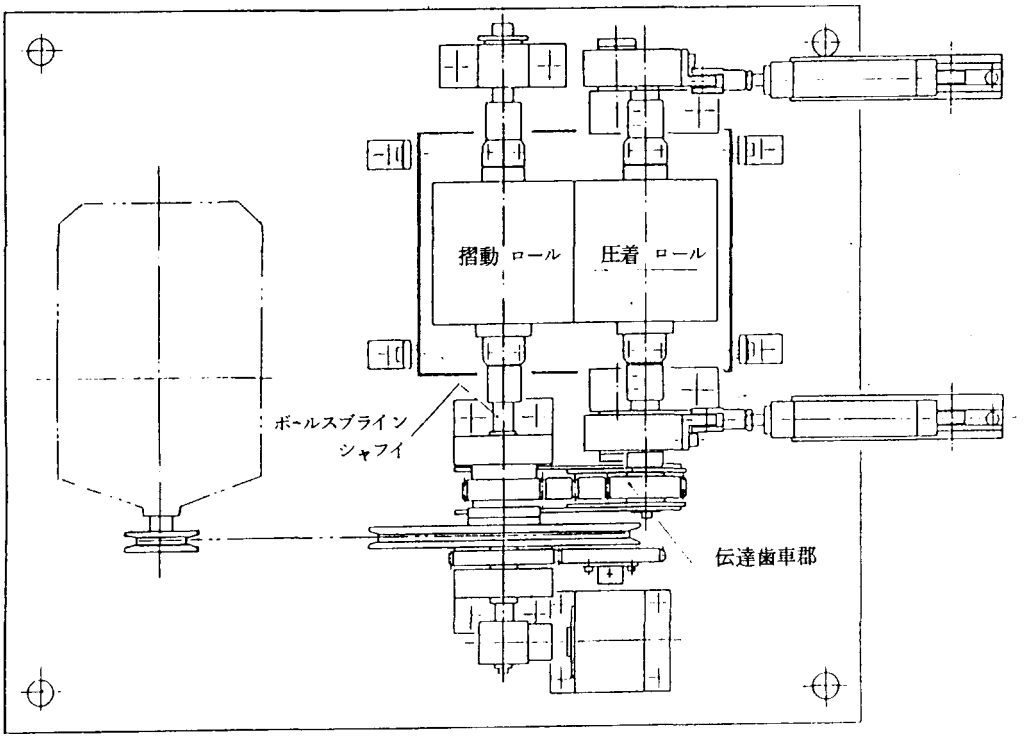
しかしダブルロールの一方はエアーシリンダーを介して，任意に圧着力を無段で連続的に伝達するだけのロールであり，このロール自体は回転力を有しない。（圧着ロール）

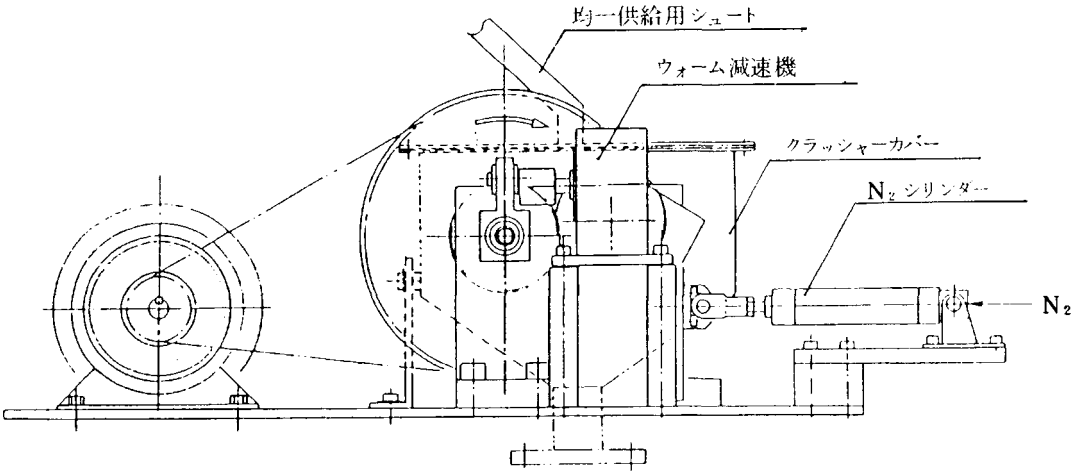
他方のロールは固定式回転ロールであり，このロールを介して圧着ロールが回転する機構になっておる。　種々検討した結果，釣具のスピニングリールからヒントを得て，この固定式回転ロールを左右に擺動させることを考えた。　擺動巾は機構上余り多く出来ずロール巾の１０％，約１０mmとした。

この擺動方式を採用することによりロール両端の片べり防止対策の他に，摩耗によるロール面の面荒れに起因する破砕性低下防止も期待される。　第3.3.4－2図にNo.2ロールクラッシャーの概略図を示した。

b　顆粒定量フィーダーの検討

一般的な定量フィーダーとしてはロータリーフィーダー，ベルトフィーダー，スクリューフィーダー，エプロンフィーダー，バイブレーティングフィーダー等があるが，Si顆粒の品質を



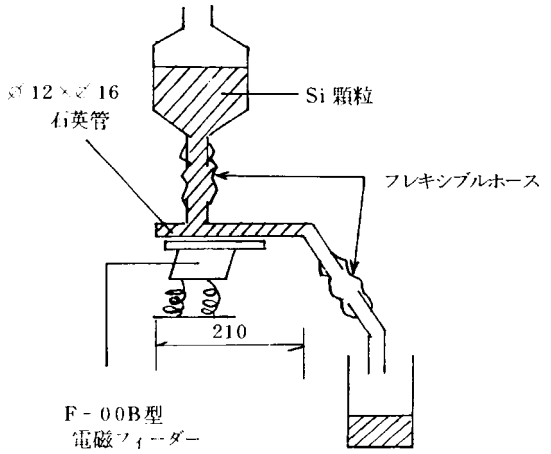


第 3.3.4 − 2 図　No.2 ロールクラッシャー概略図

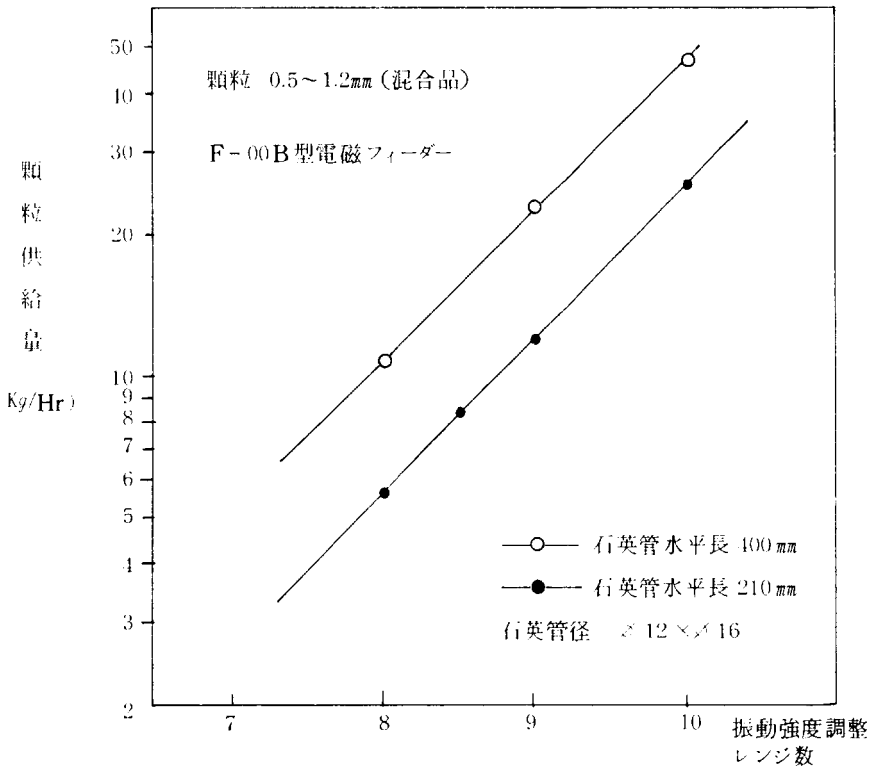
汚染することなく，実験装置の一部として組み込むため小型で，ある範囲内で任意に供給量が選択出来る，顆粒定量フィーダーの検討をおこなった結果，バイブレーティング形式のフィーダーが，上記目的に適うものと考え，探索の結果神鋼電気（株）電磁フィーダー（F－００B型）を見つけた。

このフィーダーをメーカーより借用し，砕料および風篩原料フィーダーとしての能力および適正を検討するために予備実験を，第3.3.4－3図に示した実験図により行った。

品質汚染防止上専用トレイは使用せず，φ１２×φ１６の石英管を図の如く加工し，石英管径と顆粒の安息角および電磁振動強度の調整により供給量の検討を行った結果を，第3.3.4－4図に示した。



第3.3.4－3図　顆粒供給量実験図



第3.3.4－4図　電磁フィーダーによる顆粒供給量

上記実験結果から，F－００B型電磁フィーダーは，石英管径，管長，および振動強度調整レンジの，組合せと調整により，種製造装置の定量フィーダーとして採用出来ることが判明した。　なお砕料供給量は５～１０Kg／Hr，風篩原料供給量２０～３０Kg／Hr を供給範囲とした。

c　顆粒の輸送検討

SOG－Si 製造実験過程において，反応器抜出し顆粒の風篩工程への運搬，砕料の砕料タンクへの運搬と投入，種および風篩されたS品の抜出しと，反応工程（反応器上部，3階）への運搬等，大気中で人手による抜き出しおよび運搬作業であった。

先に述べた品質汚染防止，省力化，および装置間の連結を計るために，顆粒の輸送方式につき検討した。　一般的に粉体の輸送にはスクリューコンベヤー，ベルトコンベヤー，フローコンベヤー，バケットエレベーター，空気コンベヤー等により行われるが，空気コンベヤー以外は装置を構成する材質から品質汚染防止の点で問題があり，大気遮断の密閉化も難かしい。

空気コンベヤーは圧送式（低圧 2 Kg／cm²，高圧 2～7 Kg／cm²）と真空式（－400mm Hg）があるが，これも品質汚染防止上，輸送管の材質選択と耐圧性を十分考慮しなければならない。

本検討では輸送管に石英管を使用し，清浄な窒素ガスにより，低圧（0.8 Kg／cm²以下）下で顆粒輸送を考え，これの可否および能力を検討するため，第 3.3.4－5図に示した実験装置により顆粒輸送実験を行った結果，輸送管内線速約１０m／sec，6 m³／Hr の窒素ガスで７０～９０Kg／Hr の輸送能力があり，輸送距離約２０m，0.5 Kg／cm²G程度の圧力で輸送出来ることが判明した。

この知見を種製造装置に採用し，反応装置との連結を行った改良型種製造実験装置が，先に示した第3.3.4－1図である。

顆粒輸送条件

イ　顆粒サイズ　　0.5～0.84mm

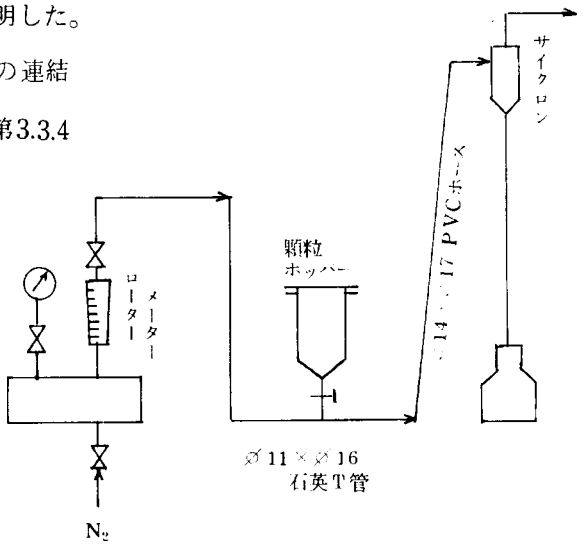
　　1.6～5.0mm

ロ　輸送距離　　水平　3 m×2 mH

　　水平１３m×7 mH

ハ　輸送管内線速　　10.8 m／sec（max）

ニ　輸送前圧力　　0.3Kg／cm²G（N_2 常温）



第 3.3.4－5図　顆粒輸送実験図

普通に用いられている輸送用空気速度は，第 3.3.4－1表のような数値と言われているが，本実験では顆粒の汚染防止から輸送管の材質を石英にするため，低圧輸送が必須条件であり，顆粒の終端速度からも１０m／sec を保持すれば，ガス輸送は可能と考えて実験を行った。

第 3.3.4－1表　輸送用空気速度（m/sec）

鋸屑	粉炭	毛	小麦	玉蜀	塩	砂
15	20	25	30	30	30	35～40

（白井隆．「流動層」　P. 187　科学技術社）

顆粒輸送実験結果を，第3.3.4－2表に示した。

第3.3.4－2表　顆粒輸送実験結果

項目 / 輸送距離 / 顆粒径		N_2ガス量 ℓ/min	輸送管内線速 m/sec	輸送量 Kg	輸送時間 sec	輸送能力 Kg/Hr	混合比 Kg－solid / Kg－N_2	輸送中の圧力 Kg/cm²G	輸送状態
0.5～0.84mm	mmH 3×2	40	4.33	1.235	※3 ① 48 ② 47	92.6	25.7	※1 －	※2 △
		60	6.5	1.235	50 50	89	16.4	0.35	○
		100	10.8	1.235	53 52	87	9.6	0.4	○
	mmH 13×7	60	6.5	1.240	45 45	99	18.3	－	△
		100	10.8	1.240	48 47	93	10.3	0.5	○
1.6～5.0 mm	mmH 3×2	70	7.6	1.245	62	72.5	11.5	－	△
		100	10.8	1.245	59 60	75	8.3	0.4	○
	mmH 13×7	80	8.7	1.280	100	60	8.3	－	△
		100	10.8	1.280	59 60	77	8.5	0.5	○

※1　顆粒フィード前の圧力　0.3 Kg／cm²G

※2　○：良好な顆粒輸状態

△：ガス線速不足のため，一部脈流輸送状態

※3　輸送時間は同一資料を2回測定した。

1.6～5.0mm粒の平均粒径は約3mmであるが，このような粗粒でも線速10m／secで輸送出来る理由としては，1.6～1.9mm粒の終端速度が，8.8～10m／secであるので，これら顆粒の移動の際に生ずる粒子間の衝突等による顆粒の移動加速現象，水平部では顆粒のころがり現象，輸送中の顆粒による輸送管断面積減少（見掛）で顆粒近傍のガス線速上昇等が考えられ，この理由で平均粒径約3mmの粗粒でもガス輸送が出来たものと思われる。

混合比は通常1～10くらいが適当とされ，通常の空気コンベアの操業では2～5附近になることが多い。　混合比が1以下では空気の運動に空気を発生させる装置の動力の大部分が消費されるために不経済で，少なくとも1以上にすることが望ましく，あまり混合比が大きすぎると流れの摩擦が極めて大きくなる。　（第3.3.4－1表の同一文献より）　本実験結果も良

好な顆粒輸送状態時では，上記の適当な混合比内にあることが判明した。

d　顆粒制御用バルブの検討と試作

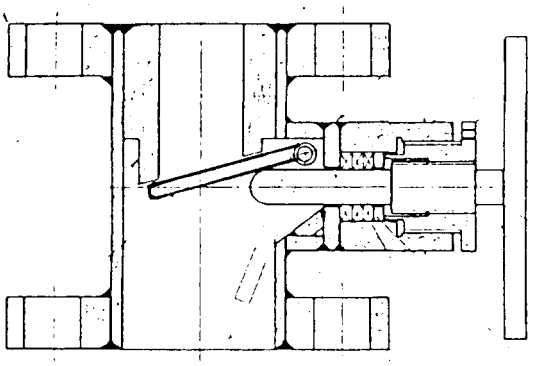
１０ｔ／Ｙ級反応装置で製造される顆粒は，広い粒径巾（0.25～8㎜）をもっており，市販されている通常のバルブでは，顆粒の噛み込みによる開閉不良を起こし，弁および弁座の損傷でガスシールは，まったく不可能である。

今後，装置の密閉化と自動化を計り，より省力化した装置にし，低コストで高品質の顆粒を製造するためには，装置の一部を構成する顆粒用バルブの開発が不可欠であり，種々検討した結果，自社試作のゲート弁，ダンパー弁，ミツミ技研工業製のチョーク弁（特注品）の３種類を試作検討した。

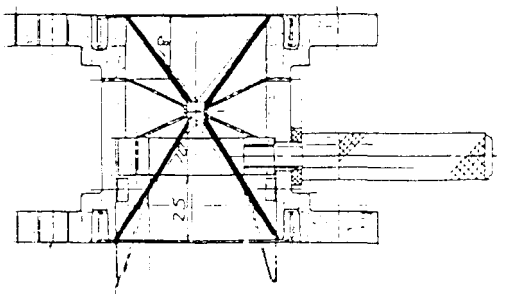
これらの弁はいづれもガスシール性はないが，弁開閉の操作が容易で顆粒の流れを止め次に通常のボール弁等でガスシールをする考え方である。テストの結果ゲート弁は顆粒の噛み込みがあり，顆粒用弁としては不向きであったが，ダンパー弁は実用性があり，弁開度の調節により顆粒の流量調節も可能であることが判明した。

チョーク弁も実用性はあるが，ゴム製の弁を細いワイヤーで綾る機構になっており，このゴム製の弁の摩耗が不安である。今后装置に一部組み込んで，長期実用テストをする必要がある。

第3.3.4－6図にダンパー弁，第3.3.4－7図にチョーク弁の概略図を示した。



第3.3.4－6図　ダンパー弁



第3.3.4－7図　チョーク弁

(4)　基本仕様

５８年度前半の種製造実験結果と，前項に述べた基本仕様決定のための検討および実験によって得られた知見に基づき，改良した種製造実験装置の基本仕様は次のように決定した。

a　転用機器　　イ　風篩架構　一部増強

ロ　砕料タンク（石英１０ℓ），破砕品タンク（石英１０ℓ）　一部改良

ハ　シリコンロール　3組　（約90⌀×100L）　シャフト一一部改良

ニ　風篩管一式　３４㎜⌀×２０００Ｌ（直筒部）

ホ　不活性ガス循環設備一式

ヘ　集塵設備一式

b　No.2ロールクラッシャー

イ　ロール圧着力　0～10Kg無段連続調整方式　（実績値）

ロ　ロール回転数　330~400rpm　（実績値）

ハ　ロールスライド巾　左右に10mm，スライド回数はロール回転数の約1／10とし，必要に応じて変更可能な構造にしておく。

ニ　ロールの脱着　破砕機カバーの上ぶたを外し，ロールシャフト用カップリングを外すだけで，ロールが脱着出来る構造。

ホ　本体カバー　外壁SUS 304　2t　内壁全面石英張り，顆粒均一供給用シュート付　上ぶたスライドおよび脱着可能構造

c　顆粒定量フィーダー

神鋼電気（株）電磁フィーダー，F－00B型，トラフ無し，電磁振動調整器付各2組（砕料用，風篩原料用）　非防爆のためN_2シール機構とする。

石英製フィードノズル取付のため一部改造

d　傾斜篩

150φ×100H角錐型　SUS 304　2t，2t石英内張り　70×100mm点検口付

140×160mm×2mm目　傾斜樹脂網

ロールクラッシャーの改良により，ロール欠損がない場合は撤去する。

e　各タンクおよび受器（M器受器を除く。）

共通仕様：外壁SUS 304　2t，内筒石英　2t　コーンタイプ

上ぶた　テフロンシート（1t）張り，パッキン，シリコンゴムシート2t

各タンクの仕様を第3.3.4－3表に示した。

第3.3.4－3表　各タンクの仕様

名　種	寸　法	顆粒充填量(max)	設計基準
砕料タンク	φ190×400H	14 Kg	転用，実績　4～10Kg仕込
破砕品タンク	φ190×400H	14	転用，実績　4～10Kg仕込
風篩原料タンク	320×300H	35	反応器抜出品27～32Kg／8Hrを1回の風篩原料とする
M品一次受タンク	204×150H	8	25Kg／Hで風篩中，M品受器の切替え時間最高10分間の捕集量
S品タンク	φ320×500H	55	最高ストック量48Kg（16Kg／8Hr×3）
種受タンク	φ254×350H	30	最高仕込量25～27Kg（反応器仕込量）

f　M品（製品受器）

次工程（リボンおよびキャスト工程）に出荷する２５Kg用ペール缶を受器とし，450mm×800mm×0.1tポリエチレン袋を内装袋として，M品一次受タンクの下部に設置したセット治具に，ポリエチレン袋をセットする。ポリエチレン袋の脱着時には，袋内を清浄なN_2ガスで置換出来る構造とする。

g　顆粒制御用バルブ

イ　チョークバルブ１B　M品一次受タンク下にセットする。

ロ　ダンパー弁　　１B　S品タンク下に抜出弁としてセットする。

各弁の下にガスシール用弁として，シリコーン熱収縮チューブとスクリューコックを使用する。

ハ　風篩原料受入れサイクロンと風篩原料タンクのガスシールは，プラグ弁（遠隔操作）を使用する。

ＳＵＳ３０４　１B　シート面　高密度ポリエチレン,作動圧4Kg/cm²G

上記３種類のバルブにつき，耐用テストを兼ねて試用する。

h　機器と配管の接続方式

種製造装置全体で顆粒が金属（ＳＵＳ３０４）に接する箇所は，ダンパー弁および空気作動の２箇所であり，①各タンク下部の顆粒抜出し管は，将来バルブ取付けが可能であるようにＳＵＳフランジタイプにしたが，内部はテフロン管を使用，②石英管ー石英管，石英管ーテフロン管又はＳＵＳパイプ（内部テフロン管）の接続は，シリコーン熱収縮チューブで行ない，顆粒が金属と摩擦して汚染することを極力防止した。

i　顆粒輸送設備と配管

イ　砕料輸送　S品タンク下より砕料受入れサイクロンまで８m

ロ　種およびS品輸送　S品タンク下より反応器上部種受入れサイクロンまで30m

ハ　輸送管　石英管φ16×φ12（予備実験結果と市販肉厚石英管サイズより決定）

ニ　輸送管保護　塩ビ管ＶＰ２０を使用

(5)　試運転結果と検収

種製造実験装置は３日間の試運転終了后，５９年２月２０日装置の検収を完了した。

試運転結果

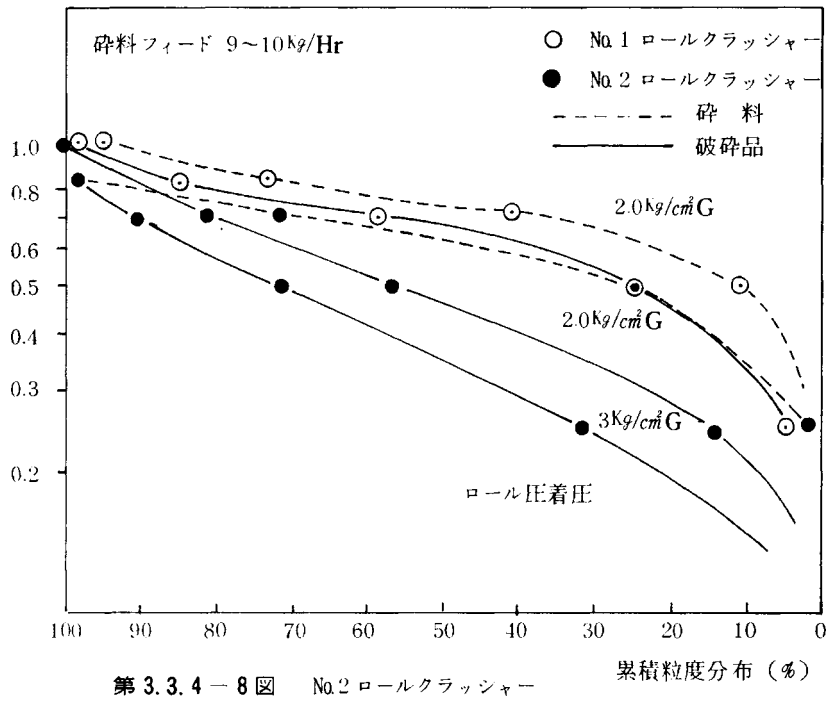
a　No.2ロールクラッシャー

実測ロール回転数　　365rpm

ロールスライド巾　　10mm　　スライド回数　　27回/min

砕料破砕性　　第3.3.4－8図に破砕品の粒度分布を，No.1ロールクラッシャ

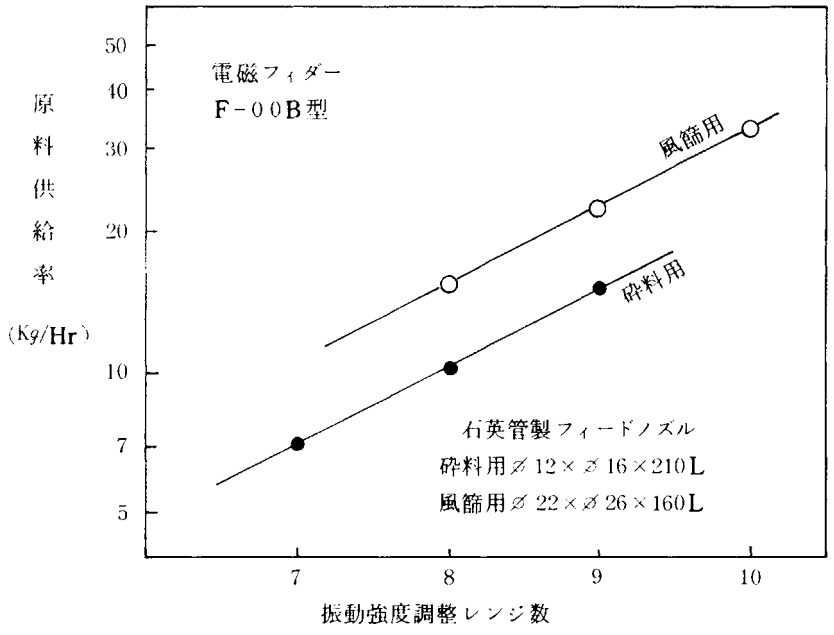
ーとの比較図を示した。 円管研削后のロールのため破砕性が良好すぎる結果を得たが，粒度分布曲線が従来のロールクラッシャーによるものとよく類似していることから，改良后のロールクラッシャーの破砕性は，特に問題がないと判断した。



第 3.3.4－8図 No.2 ロールクラッシャー破砕結果

b 電磁フィーダーの原料供給量

F－00B型電磁フィーダーを各設備内に設置し，原料供給量を測定した結果を第3.3.4－9図に示したが，砕料用および風篩用とも振動強度調整レンジ数範囲内で実用供給量を調節出来ることが確認出来た。



第 3.3.4－9図 電磁フィーダーによる原料供給量

c　風篩設備

風篩設備は本質的に５８年度前半の設備と大きく変った点がなく，2.4Kg/cm²Hr（22Kg/Hr）の風篩原料処理で，見掛の風篩効率0832，Newtonの分級効率で0625の試運転結果を得た。

d　顆粒輸送設備

反応器抜出し顆粒の受入，種とS品の反応器上部種受入タンクへの輸送も，特に問題なく，新規に採用したダンパー弁およびチョーク弁も，初期の目的である第一段階で顆粒の流れを止めて，次の段階で他の弁でガスタイトにする方式で，顆粒の流れを制御出来ることが判明した。

今后の検討

メンテナンス上の問題点を改良した，No.2 ロールクラッシャーは，今后の破砕運転の実績を積み重ねて，改良事項の評価をしたい。目標値として円筒研削頻度は600Kg以上で1回を考えている。

又反応運転と併行して，反応器抜出し顆粒の風篩処理を行いながら，顆粒輸送能力の確認，反応工程も含めた密閉化による品質汚染防止効果，新規に採用した顆粒制御用バルブの長期使用による機能劣化の有無と耐用性等を検討し，反応装置の長期安定運転のために不可欠な，種および粒度調整用細粒の調達と，更により省力自動化した将来の実用装置のための検討を行いたい。

4. 要素研究

4.1 要　旨

本年度の要素研究は，実用化，大型化に対応するための反応装置の改良に関する事項および品質管理方法の開発に関する事項に大別される。

反応装置の改良に関する事項は下記の4点である。

(1) 水冷底板および反応装置下部構造の改良

顆粒の抜出不良の解消と安全強化を併せ水冷底板の構造を改良した。 また，これに続く下部構造を顆粒が汚染されることなく，密閉窒素雰囲気中で直接種製造装置へ移送されるように改良した。

(2) 反応装置組立構造の検討

大型化のためには，石英製の外管は機械的に脆弱であること，経時劣化で不透明化した場合脆化と共に流動層への熱伝達が阻害される等で好ましくない。 したがって，石英外管を使用しない反応器構造について検討した。

(3) 反応管材質の検討

現用SiC-Si 管の欠点であるオーバークリーニング現象を防止するため，内壁に緻密なSiC層をCVDコートした管をメーカーの協力により試作し，試験を行った。 オーバークリーニングは解消されたが，管が脆弱化したようで，更に検討を要する。

(4) 流動層測温技術の検討

流動層温度は反応収率に大きな影響を及ぼすので，これを正確に把握し，管理することは極めて重要である。 測定装置の調査検討を行い，放射温度計を選定して反応装置に取付けた。

品質管理技術の開発に関しては，本年度は主として評価技術について検討し，作業の標準化をはかった。

電気性特性の評価では，CZインゴットの固化率に対応する多数点の比抵抗値を計算処理して顆粒の比抵抗値を推定する方法を開発した。 しかし，インゴットの結晶が乱れると評価測定値が影響されることが判明した。

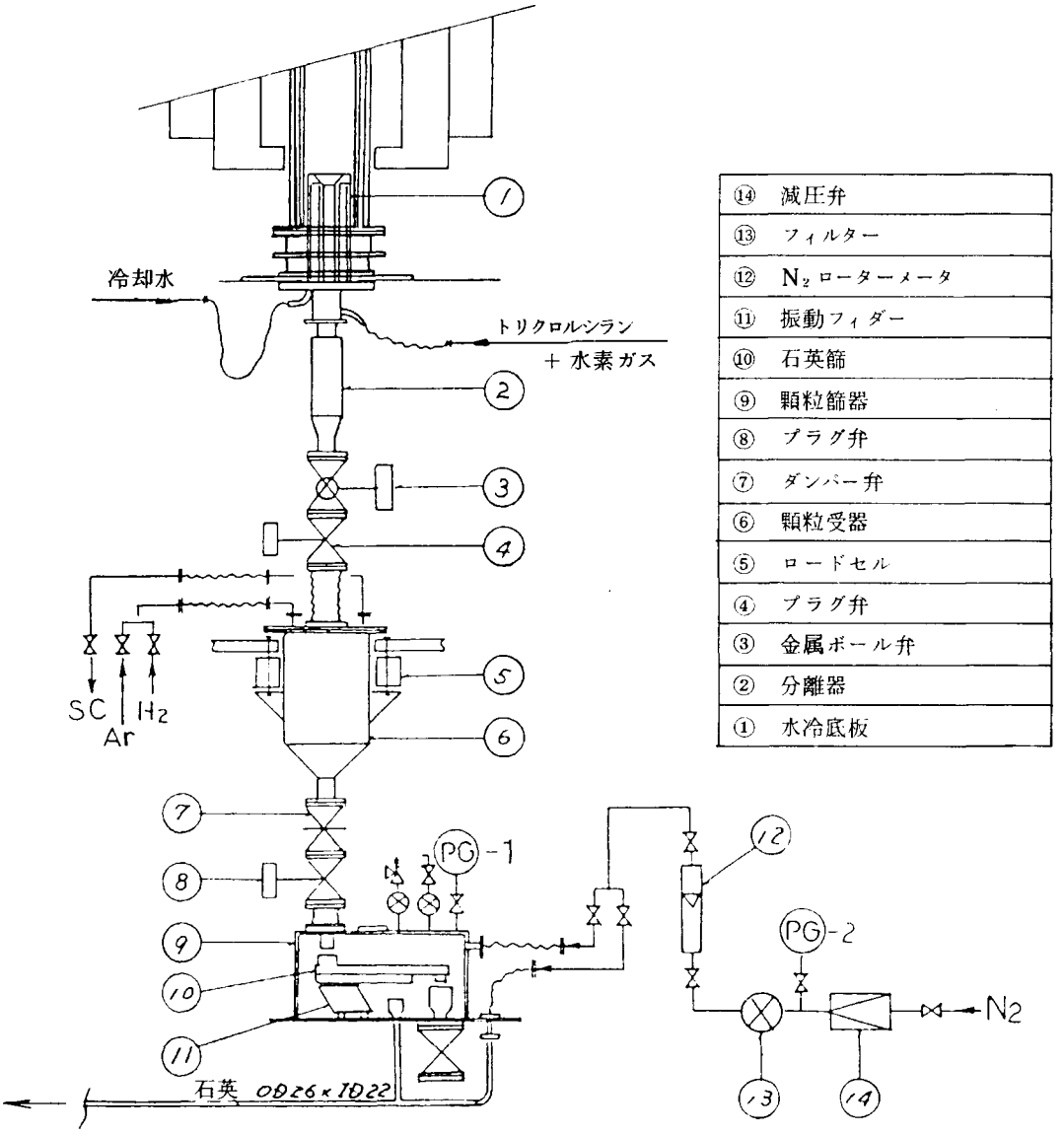
微量成分分析では，ICP発光分光分析装置の分析精度の向上，作業の標準化を検討した。この結果，分析試料調整時の環境汚染により，ブランク値が変動することが判明し，対策を検討中である。 なお，次工程で発生した問題の究明の必要から，X線マイクロアナライザ，二次イオン質量分析計，放射化分析，螢光X線分析計等による微量成分分析技術について若干の知見が集積された。

4. 2　反応装置の改良

4. 2. 1　水冷底板および反応装置下部構造の改良

(1)　装置の概要

本装置は流動床反応器の底板以下の下部を構成する装置である。　その改良型の構成フローは，第 4. 2. 1 － 1 図に示すごとく，a 水冷底板，b 顆粒の抜出操作弁および顆粒受器，c 異形粗大顆粒の分離および顆粒の輸送装置の大部分に大別される。



第 4. 2. 1 － 1 図　　水冷底板下部改良フローシート

a．水冷底板

水冷底板は流動床反応器の底部に装着されるものであり，トリクロルシラン，水素ガスの吹込孔を有し，反応器内顆粒の流動を助長している。　又，反応器内の顆粒を一定量に保持するために成長した顆粒を，断続的に抜出す抜出孔を有するものである。

水冷底板の頂部は，約 1000 ℃の流動顆粒と直接々触している。　したがって，トリクロルシランの吹込孔，顆粒の抜出孔等の析着により，閉塞されることを防止するため，主要部は熱伝導性の良い無酸素銅を使用した水冷式の構造である。

b．顆粒の抜出操作弁および顆粒受器

顆粒の抜出操作弁は高温顆粒に接触している。　又，粒の流れを断続するため，市販製特殊構造のメタルタッチ弁を採用し，更に粒の流量調節が可能なダンパー弁を設置した。

顆粒受器は反応器よりの抜出顆粒を計量し，一時貯蔵する容器である。　容器の外被はステンレス製とし，内槽は金属元素の汚染防止するため透明石英の構造である。

c．異形粗大粒の分離および顆粒の輸送装置

反応器壁に析着後脱離した鱗片状顆粒および異状成長した粗大顆粒を分離しなければ，輸送管の破損，又は風篩設備で閉塞現象のトラブルを発生し，円滑な実験ができなくなる。　これを防止するために粗大顆粒を密閉系で分離し気流輸送する。

(2)　装置の開発

a．水冷底板の改良

イ．顆粒抜出孔の改良

反応実験中，顆粒の抜出不良により反応実験を中断するトラブルが多発した。　この原因は，反応器壁に析着したシリコンが，反応器クリーニング中に脱離した鱗片状顆粒および異状に成長した粗大顆粒が，底板中央部の顆粒抜出孔を閉塞する，或はブリッヂ現象を起こし顆粒の抜出を阻害しているためである。　この顆粒の抜出不良は反応実験の継続が不能となるばかりでなく，装置の一部を分解し高温顆粒を抜取るため安全上好ましいものではない，更に大気による汚染は免れない。　このトラブルを解消するため，底板中央部の顆粒抜出孔を８mmから30 mmに改良した。　改良後の実験回数は少なかったが，抜出不良のトラブルは発生しなかった。副時的な効果として，粗大顆粒の反応器への繰返し噴き戻しが少なくなるため，異状粗大顆粒の発生が減少されると想定される。

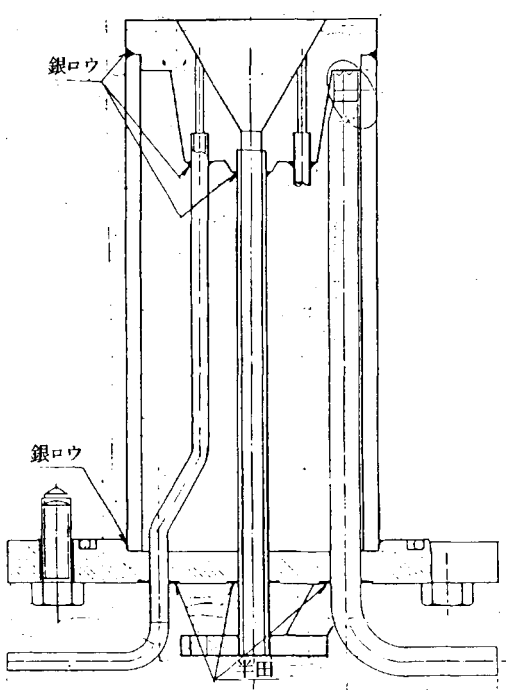
ロ．水冷底板の強化改良

水冷底板の頂部は約 1000 ℃の流動顆粒と直接接触している。　水素ガス中のトリクロルシランのシリコン還元反応では，700℃～800℃でシリコンが析出する。　この析出シリコンが底板表面に析着し，各ガスの吹込孔および顆粒抜出孔を閉塞する。　この析着防止のため，底板を熱伝導性の良い無酸素銅を使用し，冷却水で冷却し，底板の表面温度を下げている。

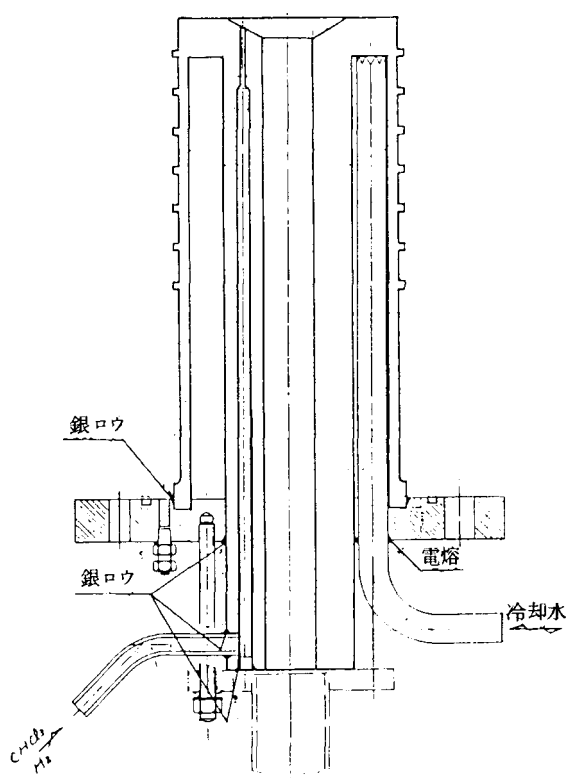
第 4.2.1－2図に示すごとく，従来の水冷底板の上部および各孔の接続は融点 780℃の銀ロウ溶接である。　冷却水が反応器に滲出した場合，不測の事故が起こり兼ねない。

更に，大型化していく場合を考慮した時，銀ロウの溶接では歪等の発生が大きいため，加工が容易でない。　これ等のことを踏えて，より強化し大型化に対応していくため，加工が容易な水冷底板の開発にあたった。

調査，検討の結果，第 4.2.1－3図に示すごとく，銅塊材より刳り貫き加工した継ぎ目なしの構造に改良した。　更に，従来型の水冷底板は，第 4.2.1－2図に示すごとく，ガス吹込管，顆粒抜出管，および冷却水出入管と鉄製フランジの接続は，融点 350℃前後の低融点の半田接続であったため，半田が溶融するトラブルも発生した。　これを防止するために，高融点の銀ロウ溶接および電気溶接に改良し，より安全に強化した水冷底板を開発した。



第 4.2.1－2図　従来型水冷底板



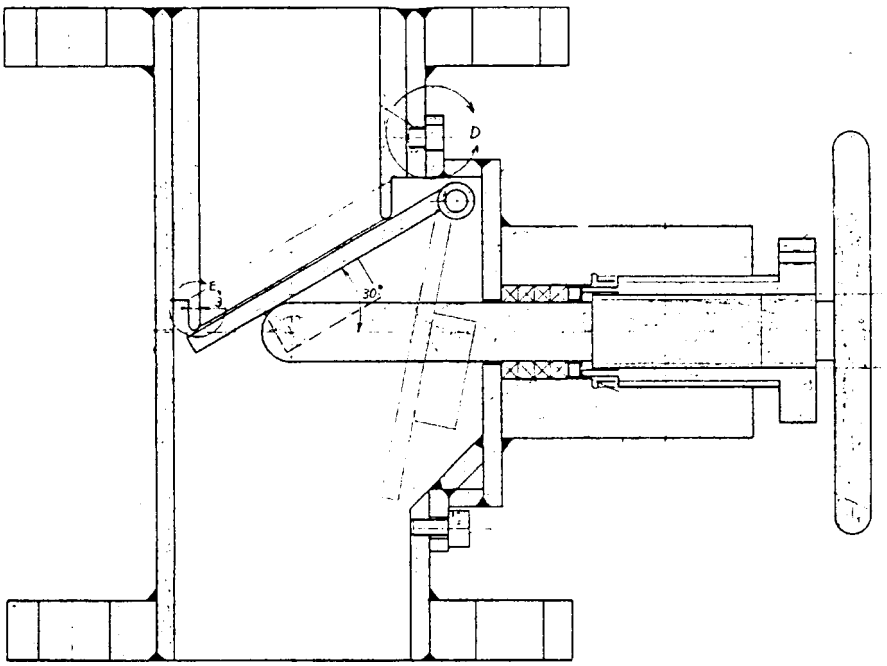
第 4.2.1－3図　改良型水冷底板

b．顆粒の抜出操作弁および顆粒受器の改良

イ．顆粒の抜出操作弁の改良

顆粒の抜出操作弁は，液，ガス用弁と異なり特殊構造が要求される。 高温顆粒と接触するので本装置にはメタルタッチ製の特殊弁を用い，取付位置の関係から遠隔操作式にして操作性を改善した。 しかし，市販のメタルタッチ製の弁は粒の流量調節ができないため，流量調節が可能な弁の開発に勉め，第4.2.1－5図に示す。 ダンパー式の弁を開発した。

粒の流量調節は手動式であるが，将来の大型化に対応し，遠隔操作式も検討中である。



第4.2.1－4図　ダンパー弁組立図

ロ．顆粒受器の改造

従来の顆粒受器は，サイトグラス方式の容積計重で，顆粒の見掛比重の差異，グラスの汚染等で，秤量が不正確であった。 したがって，数時間後の計量器による秤量まで，反応器内の挙動を把握する手だてがなく，アクションの取り遅くれが生ずる場合もあった。

今回，受器内顆粒を秤量できるように，ロードセルによる秤量器を付加した。

受器の外被はステンレス製で内槽は透明石英であるため，シリコンの落下衝激により，石英下部の破損を防止するために受器内部に衝激防止板を取付けた構造とした。

c．異形粗大顆粒の分離および顆粒の輸送装置の開発

イ．異形粗大顆粒分離機の開発

流動床反応器で反応器から顆粒を抜出す際の分級は現状では至難である。 抜出顆粒中には鱗片状顆粒および粗大顆粒が数％ある。 従来この粗大顆粒等は，手篩で除去していたため，大気による汚染は避け難い。 後述の気流輸送する場合は，この粗大顆粒が輸送石英配管の曲部を破損するトラブルが発生する。 又，風篩設備では閉塞等の現象を発生し円滑な運転ができない恐れが発生する。 したがって，この粗大顆粒の分離は密閉系での顆粒ハンドリングの必須条件である。

分離機の開発条件として，

○密閉系で分離し，大気により汚染されない。

○短時間で大量の処理能力がある。 （35kg/20分以上，現有プラントでの顆粒抜出量8時間分を20分以下で処理する。）

○粗大顆粒の分離と同時に，顆粒の気流輸送ができる。

○装置全体が堅牢である。

○装置を現有プラントに装着できる。

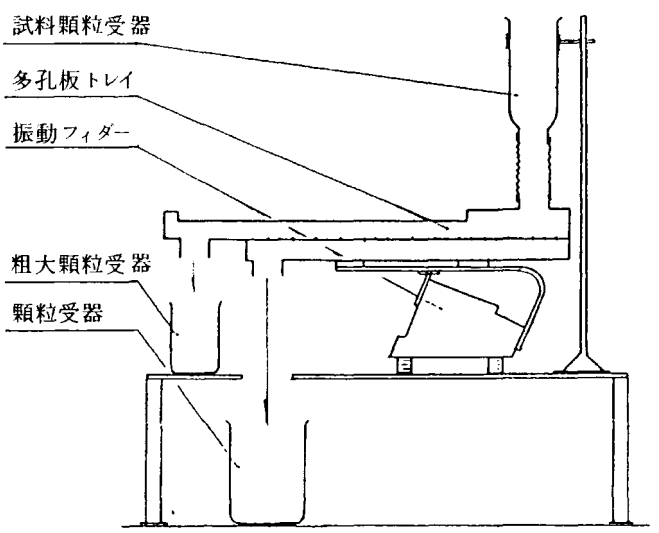
の条件を満たす装置を検討した。 先ず知見のある風篩による分離方法を検討したが，顆粒処理量が少ない。 装置全体が堅牢でない。 現有プラントに装着が出来難い等の未達条件があり不可能と判断した。 更に調査検討の結果，振動フィダーと多孔板トレイによる分離方式のアイディアーが，上記の開発条件を満足すると考えたので，先ず予備実験を実施した。

i 予備実験の概要と結果

予備実験用の分離機は，第4.2.1－6図の石英製の型式と略同一の予備実験用塩ビ製多孔板トレイを振動フィダーに取付，第4.2.1.－5図に示す予備実験装置で，10t/Y級実験装置の分離機および大型化の知見を得るべく実験をした。

尚，実験用試料顆粒は，第4.2.1－1表に示す顆粒であり，粗大顆粒の混入率は通常反応実験の抜出顆粒に比較して数10倍の試料とした。

予備実験は先ず，多孔板のトレイの孔径5φ，開孔率17.5％での結果は，



第4.2.1－5図　予備実験装置

第4.2.1－2表に示すごとく，処理能力200～270 kg/Hr で，粗大顆粒中の顆粒混入率は0.06～0.6%であった。　目詰りも最大10%弱である。　この場合でも実用上可能と思われるが，更に孔径6.5φ，開孔29.6%で実施した結果は，第4.2.1－3表に示ごとく，処理能力220～260 kg/Hr で，粗大顆粒中の顆粒混入は微量で無視することができる。　又，目詰りは無く初期の目的が達成できた。

第4.2.1－1表　試料顆粒組成

顆粒形状及びサイズ	顆粒量 g	%
鱗片顆粒　6～8 mm	14	0.14
粗大顆粒　4～8 mm	486	4.86
顆　粒　0.8～46 mm	4500	45
顆粒 0.8以下～0.5 mm	5000	50
計	10,000	100

尚，振動フィダーは市販の最底能力のものを使用した。　したがって，大型化に対応する場合，能力に見合う振動フィダーおよび多孔板トレイを設計すれば充分対応できる。

第4.2.1－2表　予備実験データー（孔径5φ，開孔率17.5%）

実験回数	試料顆粒 g (A)	分離粗大顆粒 g	粗大顆粒中の混入顆粒 g (B)	顆粒処理スピード kg/Hr	顆粒処理累計 g	篩孔詰り数
1	10,000	13.9	5.9 / 0.059 (C A×100)	260	10,000	—
2	10,000	14.2	6.6 / 0.066	274	20,000	2
3	10,000	14.2	10.1 / 0.106	268	30,000	7
4	10,000	14.2	7.5 / 0.075	262	40,000	5
5	10,000	14.2	6.1 / 0.061	250	50,000	5
6	10,000	14.2	26.5 / 0.265	195	60,000	12
7	9,960	14.2	58 / 0.582	194	69,960	9
8	9,960	14.2	30.6 / 0.307	205	79,920	10
9	9,960	14.1	21 / 0.211	235	89,880	11
10	9,950	14.1	40 / 0.402	259	99,830	10
$\overline{X}$	9,983	14.2	21.2 / 0.213	261	99,830	

第4.2.1－3表　予備実験データー（孔径6.5φ，開孔率29.6%）

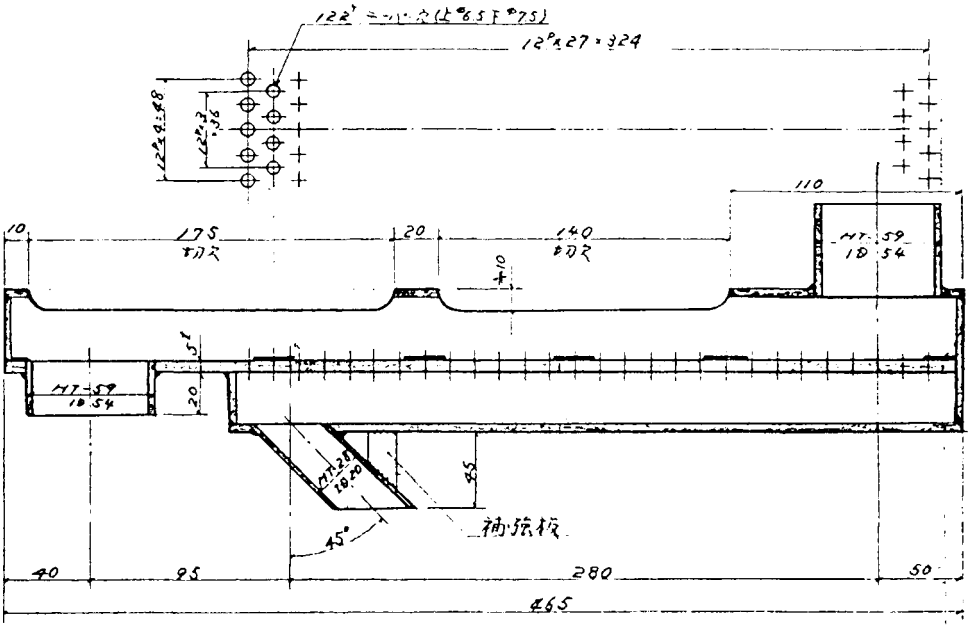
実験回数	試料顆粒 g (A)	分離粗大顆粒 g	粗大顆粒中の混入顆粒 g (B)	顆粒処理スピード kg/Hr	顆粒処理累計 g	篩孔詰り数
1	10,000	12.6	—	243	10,000	—
2	10,000	12.6	—	219	20,000	—
3	10,000	12.5	—	240	30,000	—
4	10,000	12.7	—	261	45,000	—
5	10,000	12.8	—	248	50,000	—
$\overline{X}$	10,000	12.6	—	242	50,000	—

ii　10 t/Y級装置用粗大顆粒分離機

分離器の設計条件

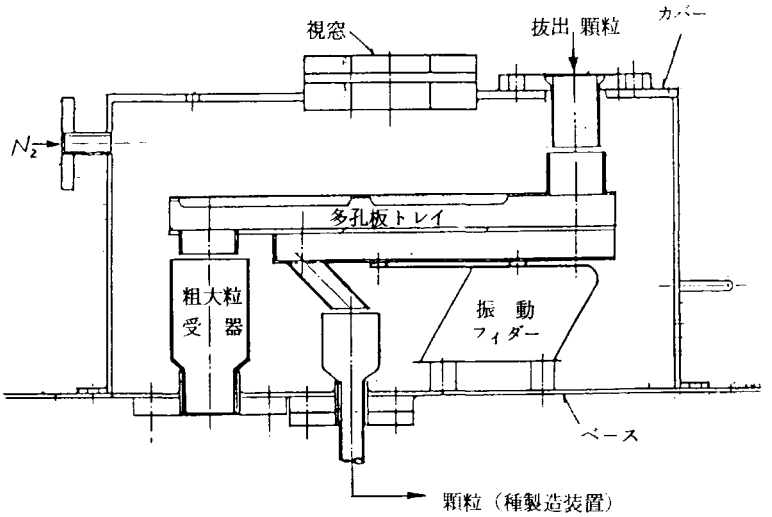
- 粗大顆粒分離　　7 ⌀以上顆粒100 %分離
- 顆粒処理能力　　100 kg/Hr 以上
- 密閉系で処理すること

予備実験の知見に基づき，現有プラントに装着する多孔板のトレイを，第4.2.1－6図に示すごとく製作した。　トレイの孔径6.5 ⌀，開孔率22.6 %とした。　尚，トレイ孔の目詰りを防止するために上側6.5 ⌀，下側7.5 ⌀のテーパー孔とした。　又，金属元素による汚染を極力避けるためトレイ自体を石英製の構造とした。　顆粒処理能力は予備実験の塩ビ製多孔板トレイと大差ないため100 kg/Hr 以上の能力が充分あると考えられる。



第4.2.1－6図　　石英製多孔板トレイ

顆粒の分離を密閉系で処理する場合，トレイ自体を密閉することが一般的であるが，小型の振動フィダーで，防爆型は市販されていない。　又，大型化を考え，トレイ自体を石英製にした場合，強度不足であるため 第4.2.1－7図に示すごとく，カバーの中に



第4.2.1－7図　　粗大顆粒分離機

組込み，安全を強化した分離機とした。

iii　顆粒の輸送

前述した，3.3.4－C　顆粒の輸送実験より得られた知見に基づき，反応器抜出顆粒の輸送を検討した。

輸送装置の設計条件

○粗大顆粒の分離と同時に輸送ができること。

○顆粒輸送能力　　：100 kg/Hr 以上

○輸送用窒素ガス量：20 m^3/Hr 以下（現有プラントで窒素ガス供給制限）

○輸送圧力　　：0.8 kg/cm^2G以下（分離機カバー，耐圧　1 kg/cm^2）

顆粒の輸送配管の径は，顆粒の輸送(S)と窒素ガス量(G)の混合比（S/G）により決定され，混合比は通常1～10くらいが適当とされ，通常の操業では2～5附近になることが多い。気流輸送の唯一の欠点は動力消費量が大きい，即ち窒素ガスの消費量が多いことである。　窒素ガスの消費量が最適となる管径を計算すると下記の通りである。

$$S = G = \pi/4\, D^2 u \qquad \text{（白井　隆著　流動層　化学技術社　P-189）}$$

$$= \pi/4D^2\,(10)\,(1.75)\,(3{,}600)$$

$$= \pi/4D^2\,(63{,}000)\ [\text{kg/Hr}]$$

いまS＝100 kg/Hr 以上であるから，120 kg/Hr とし，

$$D = \sqrt{\frac{120}{\pi/4 \times 63{,}000}} = 0.049\ [m]$$

(S/G)	1	2	3	4	5	8	10
Dmm	49	34.6	28.3	24.5	21.9	17.3	15.5

顆粒の輸送実験の知見では，混合比8～10くらいで輸送圧力は0.5 kg/cm^2Gである。　顆粒の汚染防止から輸送管の材質は石英にするため，低圧輸送が必須条件であるため，混合比を5として石英配管の内径22 mmに設定し，第4.2.1－1図に示すごとく，種製造装置まで全長約25 m，揚程約4 mの配管を製作した。　尚，石英配管には安全上鋼管の保護を施こした。

iv　装置完成後の実験結果

第4.2.1－1図に示すごとく，装置全体の組立終了後，粗大顆粒分離および輸送の予備実験の結果では，顆粒輸送用窒素ガス量10 m/sec（13.7 m^3/Hr）～11 m/sec（15 m^3/Hr）では輸送配管内に顆粒が滞留して脈流の現象が発生し，11.7 m/sec（16 m^3/Hr 輸送圧力0.2 kg/cm^2以下）で顆粒の滞留が発生せず，輸送能力150～220 kg/Hr で良好な輸送が出来た。　分離機の状態は粗大顆粒中の顆粒の混入は無視できる量であり，今後の実験で更に検討を続けていく方針である。

4. 2. 2　反応器組立構造の検討

現在の反応器構造はＳｉＣ－Ｓｉ製で内管を用い，その外周を更に石英製の外管で囲んだ構造である。　これは，ＳｉＣ－Ｓｉの内管がオーバークリーニングの欠点を有し，これに起因するクリーニング不足による破損が常に起り得るので，反応ガスを外部へ漏洩させないためである。　しかし，石英製外管は，物理的に脆弱であり，また加工上も大型化に限度がある。更に，本来内管材料が改善されれば，不用となるものである。　従って，内管材料が改善された場合を想定して，石英外管を使用しない構造を検討した。

(1)　概念設計

入手出来ると想定する反応管は，現用のＳｉＣ－Ｓｉ類似の物性を有する材料と仮定する。従って，形状は直管を考える。

反応器は，下部底板部，流動反応部，上部コーン部，上部接続部から成り，流動反応部の外にヒータが配置されている構造である。　（第3.2.1－2図参照）　従って，石英外管を使用しない場合，上部コーン部と上部接続部の材質と構造が検討課題である。　これらの部分が備えるべき条件は次の通りである。

① 高温の反応ガスと接触するので，これに侵されない　　（耐熱性，耐蝕性）

② 上部部品の荷重と熱膨張を反応管に伝えない

③ 反応管の熱膨張を吸収して，反応管自体に応力を生じない

④ 反応管と気密に接続出来る

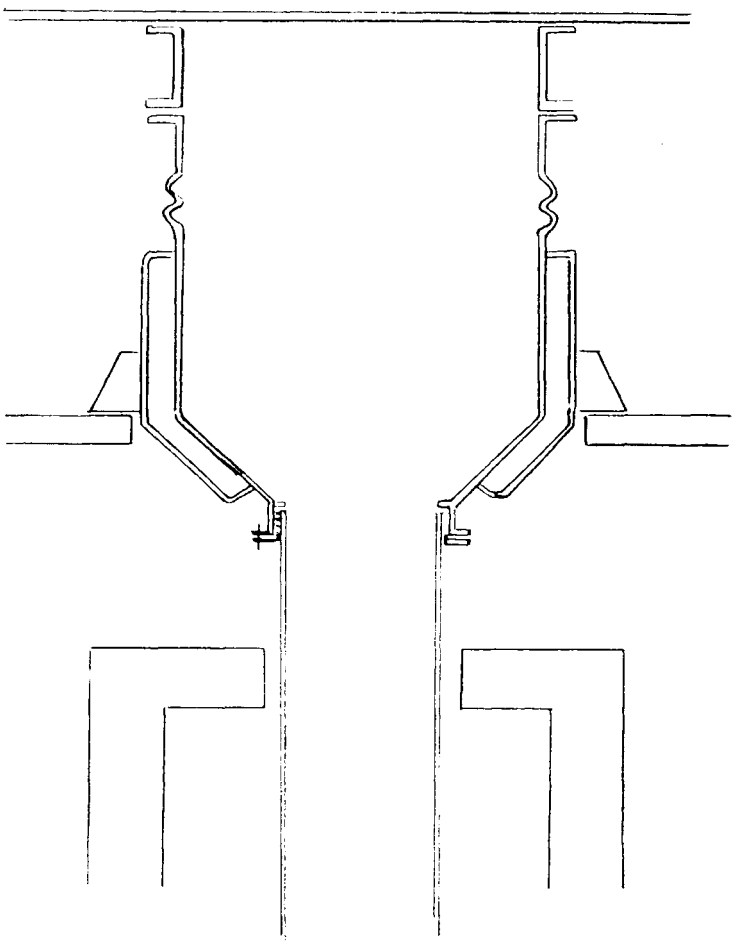
⑤ 組立作業が容易な，強靱な材質

セラミックは脆性材料であり，衝撃に弱いので，上部コーン部は金属材料を考える。　約1000℃の高温ガスと接触するので，高温強度と耐蝕性から見て，金属の場合は水冷構造とする。　材料自体の温度勾配による応力を防ぐ為に，熱伝導率の高い材質でなければならない。よって，構成材料は銅とする。　又，水冷構造の場合，ガス側と水側の伝熱係数の違いから，熱膨張が小さくて済むので，荷重支持点を，反応管に近ずけることにより，反応管との間の熱膨張は無視出来る。　上部接続部とコーンの熱膨張は，伸縮継手を設けることで解決可能である。

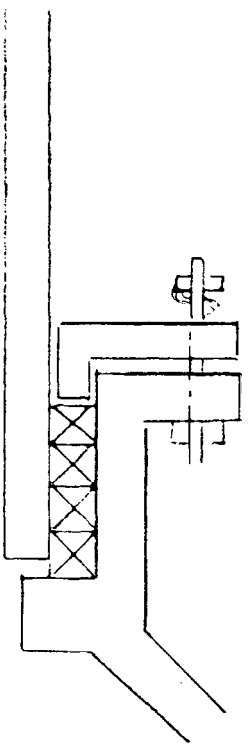
従って，反応管とコーンとの接続構造において，前記，③，④の条件が達成出来れば，良いことになる。　反応管の熱膨張による伸びを，金属コーン部で吸収することは困難なので，接続部分はグランド式のシール構造とする。　以上のことから，反応器の構造としては，第4.2.2－1図のようになる。

(2) シール材質の調査検討

シール材としては，①高温強度がある，②小さい圧着力で気密が得られる，③摺動性が良い④H_2，HCl，クロルシラン等に侵されない，等の性質が要求される。 現在までの調査結果では，カーボン系で可能性のある材料が見つかっている。 但し，実績がないので，メーカに協力を求め，予備試験を行う必要がある。 又，金属の熱膨張の方が，パッキン材よりも大きいので，これを補償するため，圧着はバネを介して行わねばならない。 さらに，グランド式でガスシールを行う場合，一般的に，完全な気密は得られず，一定量の漏洩を考慮しなければならない。 この洩れ量がどの程度になるかは，今後実験で求めて行くことになるが，洩れ量によっては，ランタンリングを介在させて，漏洩ガスの捕集も検討する必要がある。 いづれも，今後の検討課題である。 シール構造を第4.2.2－2図に示す。



第4.2.2－1図



第4.2.2－1図

4. 2. 3　反応管材質の検討

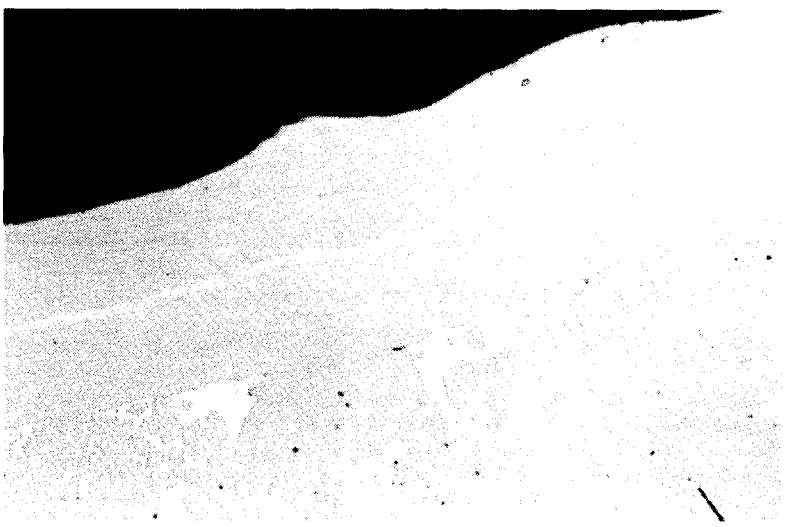
(1) ＳｉＣ－Ｓｉ－ＣＶＤ　ＳｉＣ

反応管材料は，1,000℃という高温で，水素，トリクロルシラン等のガスに耐え，かつ高純度の製品を汚染しないという過酷な制約があるため，金属材料はほとんど使用できない。

したがって，セラミクス等の無機材料が対象になるが，機械的，熱的衝撃に弱いという問題がある。　ＳｉＣ－Ｓｉ管は工業的に生産されていて入手可能な範囲内で，これらの諸条件を勘案の上選択されたものであるが，これら諸条件を全て満足するものではない。　熱膨張係数がＳｉと近似しているので，Ｓｉ析着による破損耐性は石英管と比較すれば若干改善されているが，セラミクス固有の脆性という欠点は持っており，更に析着Ｓｉの除去に使用する塩化水素に対する耐性がないという欠点がある。

Ｓｉ析着による破損耐性は，使用条件の1,000℃～700℃程度の温度変化では，　析着厚さ約10㎜程度迄は十分耐えるようである。　したがって，析着厚さをこの程度におさえて管理できるように，クリーニング耐性を付加すればＳｉＣ－Ｓｉ　でも十分実用できると考えられる。クリーニング耐性を付加するには，ＳｉＣ－Ｓｉ管材と近似した熱膨張係数をもち，密着度がよく，緻密でクリーニング耐性のある物質で管材表面をコートすればよい。

このような条件を満足し，技術的にも付加可能な物質としてＳｉＣのＣＶＤ膜がみつかった。　この膜は，ＳｉとＣを含有する揮発性化合物を，高温で熱分解し，基材表面に形成されるもので，第4.2.3－1図に示すように，緻密で均質な膜である。　今回試験を行ったのは，従来のＳｉＣ－Ｓｉ管内面にコートしたもので，ＳｉＣ－ＳｉＣＶＤＳｉＣと略記する。　HCl 耐性は従来管が6時間で２５％減量してしまうのに対し，減量がなく充分期待出来るものであった。



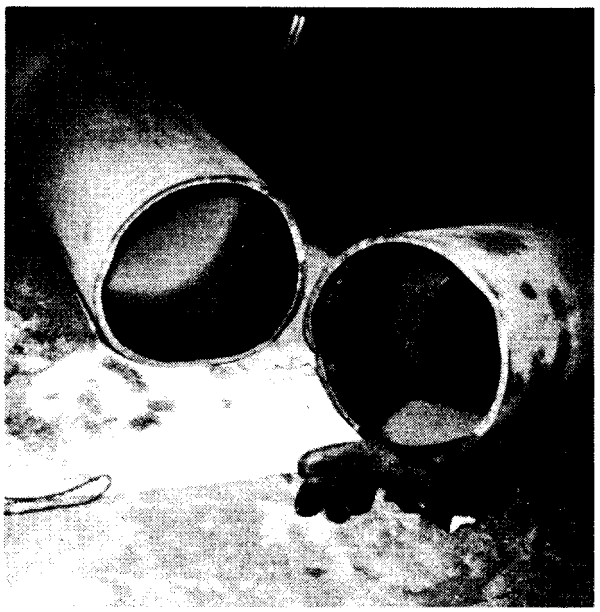
第4.2.3－1図　SiC-Si-CVD SiC 断面

膜厚は，流動粒子による摩耗を考慮し，150μmとした。

試験結果を第4.2.3－1表に示す。　1本目は，前述の通り（第3.2章）200時間反応，クリーニング32時間後，次の反応開始時に破断したが，クリーニング耐性は抜群であることは実証出来た。　1本目は2回目の，2，3本目は，第1回目の反応開始時に破断した。　破断の様子を第4.2.3－2図に示す。　この破断は，いずれも，ヒータ下端部で発生したが，従来のSiC－Si管ではなかったことである。　SiC－Si－CVDSiC管は，従来のSiC－Si管に比べ，脆弱化していることが明らかとなった。　検討結果，CVDSiC層と基材層の熱膨張率は，2～5％程度異るため，製造後，冷却時にマイクロクラックが発生し，これが，脆弱化を招き，反応開始時の温度変化を受けて成長し，破断に至るものと推定された。　対策としては，①基材とCVD層の熱膨張率を整合させるか，②CVD厚を薄くし，冷却時の発生応力を小さくして，マイクロクラックの発生を抑制することが考えられる。　本質的には，熱膨張率を整合させなければならないが，検討期間が必要なので，来年度の課題である。

第4.2.3－1表　SiC-Si-CVD SiC内管試験結果

No.	期　間	使用期間		破断時の状況
		反応時間	クリーニング	
1	1/27 ～ 2/11	200	32	クリーニング後破断
2	2/25	—	—	開始時破断
3	3/14	—	—	〃



第4.2.3－2図　SiC-Si-CVD SiC管の破断状況

一方，ヒータの構造に起印する縦方向の温度勾配による応力が，破断原因に寄与している可能性があったので，これについて検討した。　メーカでのSiC－Si管の温度勾配による応力評価試験結果では，約6℃／mmで破断に至ることが判明した。　現状の反応器の温度勾配は，この限界付近であった。　今後，下部ヒータ温度を下げるか，断熱層を厚くして，使用時の温度勾配を緩和する処置が，必要である。

SiC－Si－CVDSiC管の耐クリーニング性は確認出来たので，強度の向上と使用条件を至急検討し，実用化を進める予定である。

(2) 緻密質ＳｉＣ

この材料は，常圧焼結ＳｉＣと呼ばれる，100％ ＳｉＣの気密なものである。 熱膨張率は約45×10⁻⁶／℃とシリコンに近く，曲げ強度は45 Kg／mm²とＳｉＣ－Ｓｉの約３倍であり，反応内管に最適と期待された。 しかし，現時点では，開発途上の材料であるため，大型製品の製造技術を保有するメーカーはなかった。 従って，今後の技術開発が進んだ時点で．反応管としての適性を評価することとした。

(3) 多孔質ＳｉＣ－ＣＶＤＳｉＣ

ＳｉＣ－Ｓｉ－ＣＶＤＳｉＣの調査中，基材に，多孔質ＳｉＣを使用することを検討した。多孔質ＳｉＣを基材とする場合，流動粒子の衝撃，摩耗を考慮し，内外両面，又は外面へのコーティングが望ましいが，メーカ保有の製造装置では，外面コーティング能力がなかった。さらに，メーカの見解として，多孔質表面へコーティングした場合，充分な強度を有する気密な膜質が得られるが不明でもあった。 よって，多孔質ＳｉＣ－ＣＶＤＳｉＣは，今後の検討課題とした。 調査検討した，材料の物性を第4.2.3－２表に示した。

第4.2.3－2表　SiC系材料の物性

特性 ＼ 材質	緻密質ＳｉＣ	ＳｉＣ－Ｓｉ	多孔質ＳｉＣ	ＣＶＤＳｉＣ
製法	常圧焼結法	Ｓｉ注入法Ｓｉ	再結晶法	ＣＶＤ法
かさ密度 g／cm³	3.1	3.0	2.5	3.2
S_1 含有量 %	＜1	18	＜1	0
気孔率 %	＜3	＜1	21	＜0.5
圧縮強さ kgf／mm²	420	120	30	－
曲げ強さ kgf／mm²	45	15	6	10
ヤング率×10⁴ kgf／mm²	4.1	4.0	3.5	4.0
熱膨張係数 ×10⁻⁶／℃ (RT－800℃)	4.5	4.3～4.5	4.5	4.5
熱伝導率 cal／cm sec ℃ (1000℃)	0.1	0.1	0.03	0.05
電気抵抗率 Ω－cm(500℃)	10～30	0.5～5	0.1	0.8
耐熱衝撃性	よい	非常によい	非常によい	よい
最高使用温度 ℃	1700	1400	1700	1700
常用使用温度 ℃	1600	1350	1400	1600

4. 2. 4　流動床測温技術

本装置はプロセス管理技術上，必要となったものであるが，装置上反応器に付帯し，反応装置と密接な関係を持つので，本節で述べる。

高水準の反応成績を安定して得るためには，流動床の反応温度を管理しなければならない。$SiHCl_3$のH_2還元反応は，①外熱式流動床で温度が1000℃　②反応ガス中に活性　Si, H, HCl 等がある　　③超高純度であり，汚染を嫌う，等の制約がある。　従って測温装置は，機能上反応器外部から，非接触で内部流動床温度を測定出来るものでなければならない。

温度の測定管理方法として

① 外周温度から内部温度を推定する。

② 内部へ測温センサーを入れ，測定する。

③ 光学式の測温器で測定する。

㋑　二色式光温度計

㋺　放射温度計

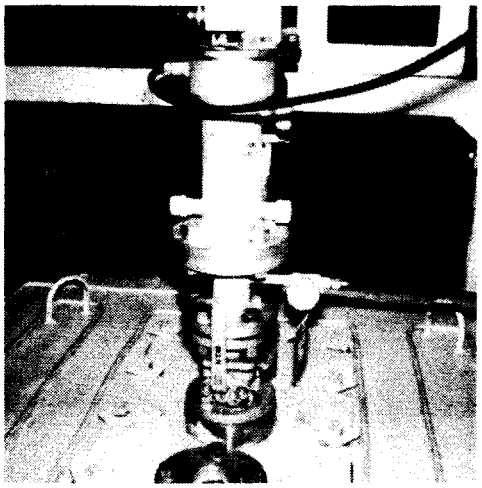
㋩　（光温度計）パイロスコープ

㋥　光ファイバーを利用し㋑，㋺と組合せる。

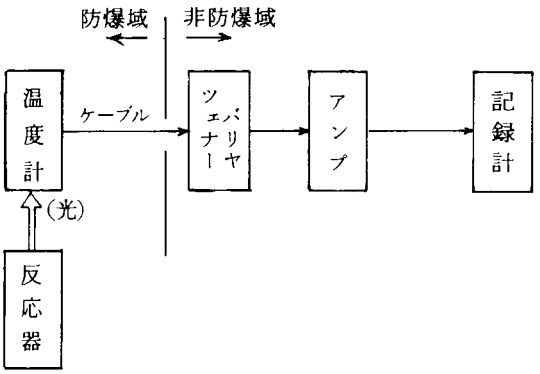
が挙げられる。　②は接触式であり，適当なセンサーもないので不適格であり，現状は①の考え方で，管理しているが，前述の運転実績にある通り，不満足な結果である。

光学式温度計のうち，㋩の光温度計は，手動焦点式であるので，装置としては不適当である。２色式温度計は，焦点部分の点（数10 ㎟）測定用であり，流動層全体の温度を知るには不適当である。　取付構造が簡単で，改造しやすい利点のある，光ファイバーと放射温度計の組合せは，光ファイバーを通して得られる光量が少く，精度が低下する欠点があった。　一方，放射温度計は視野全体の平均温度を高精度に測定出来，流動床の温度測定に最適であった。　価格も，光温度計に次いで安く，これを送定，購入した。　温度計は危険物取扱設備内に設置するので，防爆仕様である。　温度計の外観を第4.2.4－1図に，購入した装置のダイヤグラムを第4.2.4－2図に示す。

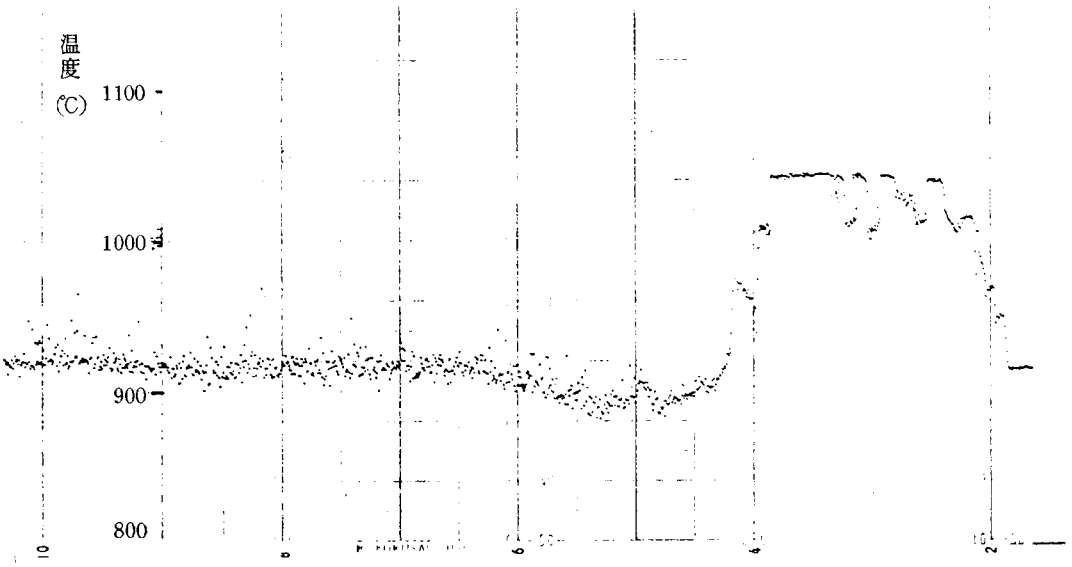
２月末の試運転の結果，第4.2.4－3図の通り，流動床温度が，適確に把握可能であることが確認出来た。　今後，データを蓄積することにより粒径，ガス量等の微妙な変化の影響を把握し，器内の状況を把握する上で，多大な情報が得られるものと期待される。　反応温度測定が可能となった結果，商用化に際して，反応運転の自動制御が可能になろう。



第 4.2.4 − 1 図　温度計の外観



第 4.2.4 − 2 図　流動床測温装置ダイヤグラム

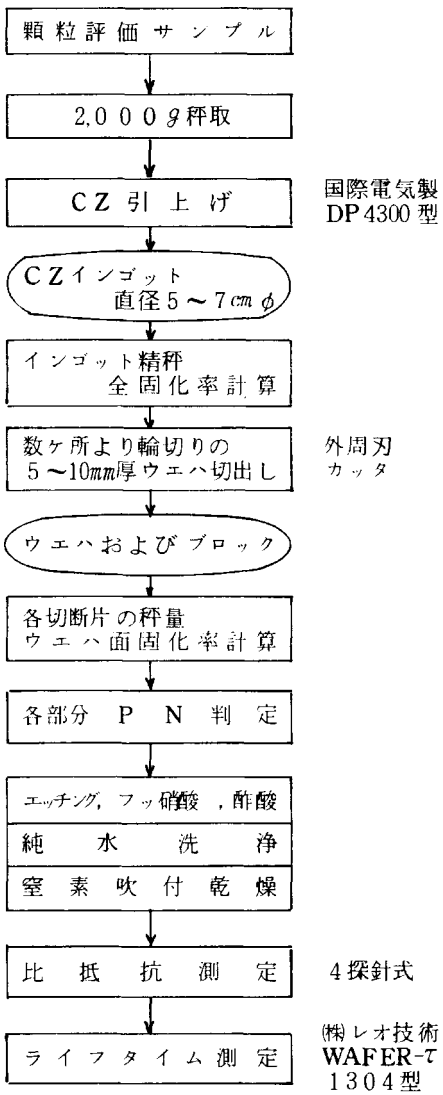


第 4.2.4 − 3 図　流動床温度データ

4. 3　品質管理技術の開発

4. 3. 1　電気的特性の評価

(1)　評価のフロー



第4.3.1－1図　評価フロー

評価作業のフロー概要は，第4.3.1－1図に示したごとくである。　品質を評価する製品が顆粒状のため，そのまゝの姿では導電型，比抵抗値，ライフタイムなどの品質特性が測定できない。したがって顆粒をCZ装置で加熱溶融，引上固化を行い，インゴット化したものを評価する。　直接的でないという問題があるが，製品形状に起因する特殊性である。

CZ引上機は，1チャージ4.3Kgの能力があり，6インチの石英ルツボを使うが，作業時間を短縮するため，1チャージ2Kgにしている。

インゴットから数個の測定用ウエハを切出すが，比抵抗値が固化率と関係があるので，ウエハ面の固化率を正確に把握する必要があり，切断した各片を正確に秤量する。　ウエハ厚さは測定上の必要条件から5～10mm厚としている。

導電型の判定をエッチングの前に行うが，これは正確な判定を行うための必要からである。

エッチングは約100μm を目標としている。

当然であるが，サンプルの汚染防止の配慮，特にインゴット化する迄は慎重な取扱いが必要である。　石英ルツボは希薄フッ酸および純水で洗浄したものを使用する。

(2)　CZ引上げ

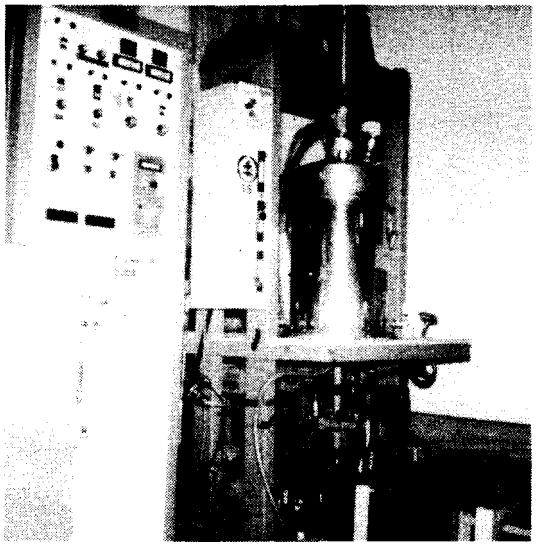
使用するCZ装置は国際電気製DP4300型である。　装置仕様の概要は第4.3.1－1表に示したごとくで，評価用インゴットを作るための溶解能力は十分あるが，CZ装置の草分け的オールドマシンであり，ヒータ温度が自動制御である他は全てマニュアル操作である。　したがって作業員の個人的技能（観察力，状態判断，アクション等）に依存する率が多く，これが評価用インゴットの性状に反映されるので，評価結果を変動させる大きな原因となる。　技能

の向上と共に，特に個人差を無くすべく作業の要点の標準化に努めたが，現状は未だ完全ではない。

装置定格仕様と併せて操作水準を第4.3.1－1表に示した。

第4.3.1－1表　装置定格と標準

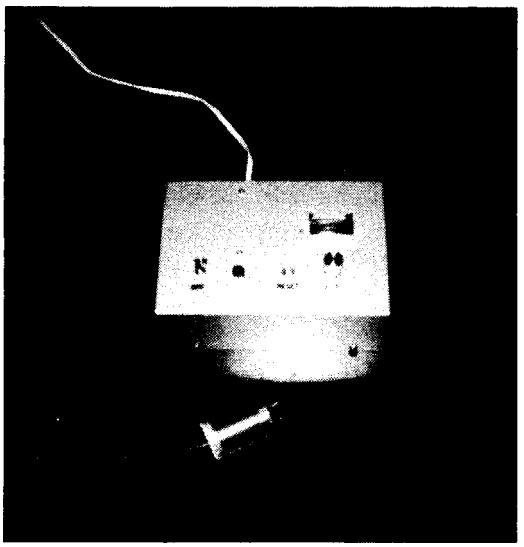
項　目	定　　格	標　準
入　　力	3φ, AC220V 54KVA	
出　　力	15～60Vmax, 750A	
雰囲気	不活性ガス	アルゴン
石英ルツボ	I.D430, 深さ430mm	同　左
溶解量	max 4,300g	2000g
引上ストローク	800mm	
引上速度	0.3～3.0mm/min	コーン 0.5 直胴 0.8 テイル 1.2
シード回転	3～30 r.p.m	20r.p.m
ルツボ回転	2～20 r.p.m	6r.p.m
ヒータ下降速度	0.04～0.4mm/min	0.18 mm/min



第4.3.1－2図　CZ装置

(3)　導電型の判定

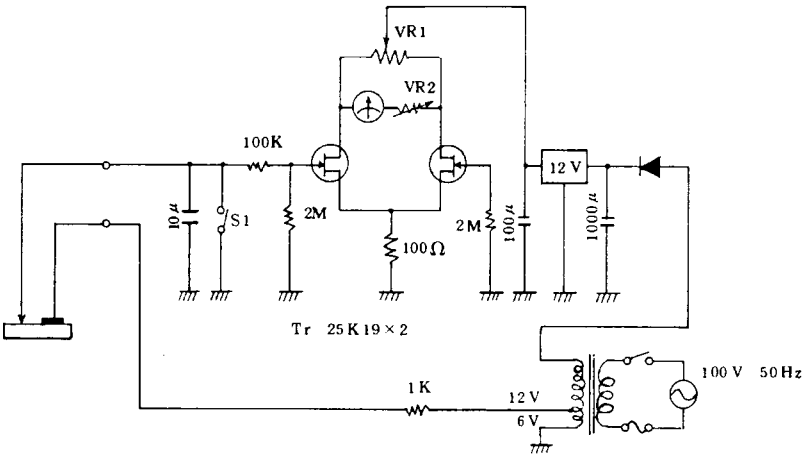
簡便な点接触整流法に準拠した自作の判定装置を使用している。　この方法はASTMのC法に該当し，p型のシリコンについて室温の比抵抗1～1,000 Ωcmの範囲で信頼できる結果を与える。



第4.3.1－3図　P/n判定装置

この方法では，点接触を通る電流の方向が試料の導電型を決定する。　整流性は点接触の側で生ずるので，電流の方向は点接触の位置における試料の電導型によって決定される。　試料がp型の場合は点触探針に対して試料側が正の時電流が流れる。　n型の場合はこの逆である。

回路は第4.3.1－4図のごとくで，FETトランジスタのブリッジを付加した簡単なものであるが，実用性は十分である。



第 4.3.1－4図　　p/n 判定機回路図

測定の手順は，

① S1を閉じ，C1の荷電を放電した状態でVR1によりメータ指針をセンタ0にする。

② 試料の清浄な表面に大面積接触が十分であるようにプローブを接触させながら軽い針圧（5 g 以下）で点接触をとる。

③ 指針の振れ方向によりp/nを判定する。

この方法は表面導電型を指示するので，適当な表面状態を作るのに特に注意を要する。 表面酸化物は絶縁体として作用し，指針が振れなくなる場合がある。 この場合はステンレスウール等で磨いて酸化膜を除去する。 又，エッチングにより表面が管理し難い変化を生ずることがあるので，エッチング面は好ましくない。

大面積の接触が十分でないと反対の指示をする場合がある。 又，点触探針の圧着が強すぎると大面積側が整流接触点となり，同様な誤判定をする場合がある。

(4) 比抵抗の測定

測定器は4探針式，ナカムラセイミツ商会のN－601型を用いている。 1～999 μm 厚さのウエハならびにバルク状試料の比抵抗値を10μΩcm ～ 10 KΩcmの範囲で測定できる。

4探針プローブは探針間隔1 mm，先端半径40μm のタングステンカーバイト針を使っている。（型式KS－4L－1000－TC－40－200）

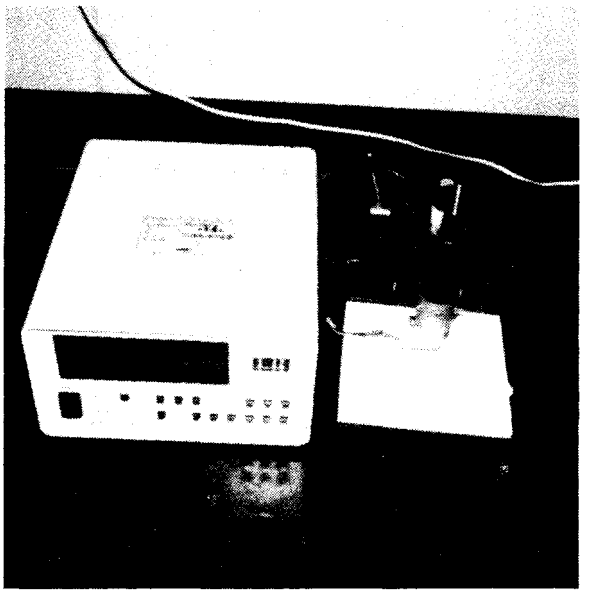
内蔵のコンピュータにより測定検出信号を演算し，ウエハの場合は厚さを入力しておけば厚さ補正した値をデジタル表示する。 また，ゼロ調整，レンジ切換，定電流極性切換，平均値表示などを自動的に行う機能を持っている。

試料はライフタイム評価と共用するため，バルク値を求めるが，測定必要条件として試料の

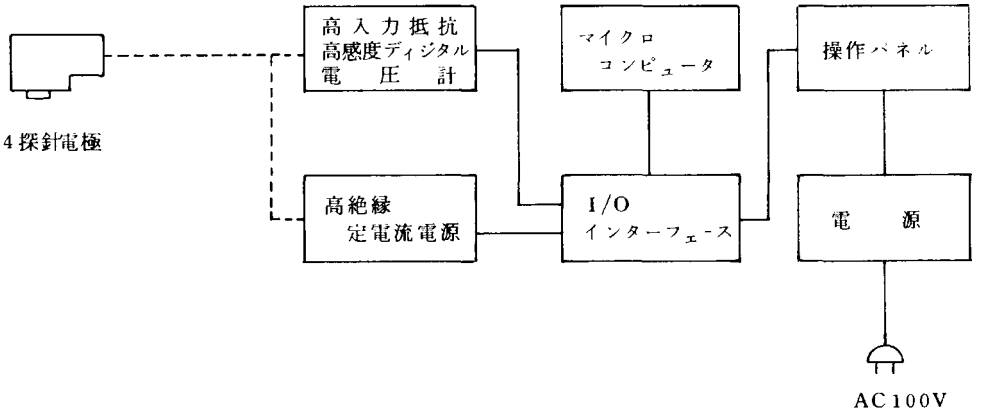
厚さおよび探針の接触点から試料エッジ迄の最短距離が探針間隔の4倍以上必要であり，試料厚さ5～10㎜はこれを満足する。　測定誤差は公称2％以内である。

第4.3.1－2表　N－601 仕様

項　目	仕　様
測定方式	直流4探針法(平均値)
測定速度	約 2 秒
制御演算部	
CPU	8085A
サイクルタイム	1.6 μs
ROM	4Kバイト
MAM	1Kバイト
外形寸法(㎜)	横230,奥270,高130
重　量	約5㎏



第4.3.1－5図　比抵抗測定器

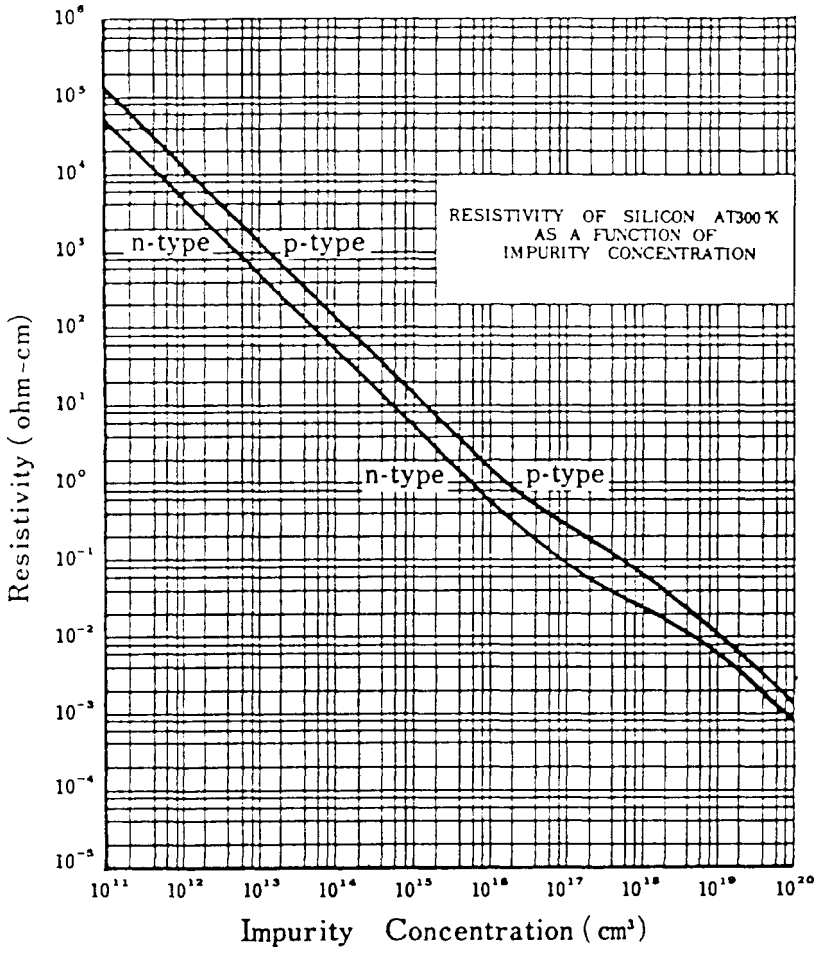


第4.3.1－6図　N－601 ブロック図

(5) 比抵抗値の決定方法

CZ引上げは晶析効果があり，インゴットのトップ（引上初期の固化部分）とテイル（引上終期の固化部分）では抵抗値にかなりの差異が生ずる。 即ち，固化率に対応して，かなりのバラツキを持った比抵抗測定値が得られるわけで，これらのデータから顆粒としての比抵抗値を求めるためには，データの計算処理が必要である。 以下にデータの計算処理方法の検討結果を報告する。

比抵抗値は含有する不純物（ドナーおよびアクセプタ）の濃度により変化し，その関係は第4.3.1－7図のようである。 ドナーとアクセプタ濃度は相殺し，過剰分がp－nの導電型と比抵抗値を決める。 即ち，測定値から得られる情報は，ドナー又はアクセプタの相殺後の過剰分についてである。



第4.3.1－7図

ドナーの濃度をN_D，（個／c.c Si），アクセプタの濃度をN_A（個／c.c Si）とすれば，比抵抗測定値に対応する不純物濃度Niは，$Ni = |N_D - N_A|$であり，実績ではほとんどn型

であるので，$N_D > N_A$，したがって　$N_i = N_D - N_A$ である。

又，ＣＺ引上げにおける固化率と不純物濃度の関係は，次式であらわされる。

$$N = N_o \cdot K(1-X)^{k-1} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

N_o；初期溶湯中の濃度＝顆粒中の濃度　（個／c.c Si）

X；固化率　　K；偏析係数

したがって，固化率Xにおけるインゴットの比抵抗に対応する不純物濃度N_xは，

$$N_x = N_{Do} \cdot K_D (1-X)^{k_D-1} - N_{Ao} \cdot K_A (1-X)^{k_A-1} \cdots (2)$$

N_{Do}；初期溶湯（顆粒と等価）中のドナー濃度

N_{Ao}；初期溶湯中のアクセプタ濃度

N_xは，固化率xにおける比抵抗測定値P_xから第4,3,1－7図の関係により求められる。

（2）式により求めたい未知数は，N_{Do}およびN_{Ao}であるから，原理的にはXとN_xについて2組のデータがあれば2元1次方程式の解として求められるが，X，N_x 共測定誤差を持つので，できるだけ多数の対のデータによりN_{Do}，N_{Ao}を算出する方がのぞましい。　即ち，（2）式の型の近似式を多数のX_i，N_{xi}の対のデータを用いて最小二乗法により決定すればよい。

測定値と近似式の偏差率を　$d_i = \dfrac{N_{xi} - N_x}{N_{xi}}$

$$d_i = 1 - \frac{1}{N_{xi}}\left\{ N_{Do} \cdot K_D (1-X_i)^{k_D-1} - N_{Ao} \cdot K_A (1-X_i)^{k_A-1} \right\} \cdots\cdots (3)$$

$S = \Sigma d_i^2$　が最小になるようにN_{Do}，N_{Ao}　を定めればよい。

その条件は，　$\dfrac{\partial S}{\partial N_{Do}} = 0$　　$\dfrac{\partial S}{\partial N_{Ao}} = 0$　　である。

$\dfrac{K_D (1-X_i)^{k_D-1}}{N_{xi}} = D$，　$\dfrac{K_A (1-X_i)^{k_A-1}}{N_{xi}} = A$　とすると（3）式は

$$d_i = 1 - (D \cdot N_{Do} - A N_{Ao}), \quad S = \Sigma d_i^2 = \Sigma (1 - D \cdot N_{Ao} + A \cdot N_{Ao})^2$$

$$\therefore \begin{cases} \dfrac{\partial S}{\partial N_{Do}} = 2\Sigma (1 - D \cdot N_{Do} + A \cdot N_{Ao})(-D) = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial S}{\partial N_{Ao}} = 2\Sigma (1 - D \cdot N_{Do} + A \cdot N_{Ao})(A) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} N_{DO}\ \Sigma O^2 - N_{AO}\ \Sigma A \cdot D = \Sigma D \\ N_{DO}\ \Sigma A \cdot D - N_{AO}\ \Sigma A^2 = \Sigma A \end{cases}$$

これは　N_{DO}，N_{AO}の２元１次の連立方程式である。

$$\left.\begin{array}{lll} a_1 = \Sigma D^2, & b_1 = -\Sigma A \cdot D, & c_1 = \Sigma D \\ a_2 = \Sigma A \cdot D & b_2 = -\Sigma A^2, & c_2 = \Sigma A \end{array}\right\} \cdots\cdots\cdots (4)$$

として，各々を測定値Xi, Niにより求めておけば

$$N_{DO} = \frac{\begin{matrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{matrix}}{\begin{matrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{matrix}} \qquad N_{AO} = \frac{\begin{matrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{matrix}}{\begin{matrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{matrix}} \qquad \cdots\cdots\cdots (5)$$

これらは，手計算では大変だが，パソコンを使えば，入力データXi，Niにより（４）の各要素を計算後，（５）のマトリクスを算出することは極めて容易である。

第4,3,1－４表にパソコンによる計算例，第4.3.1－３表に使用したプログラムを示した。

ドナーの主体はP，アクセプタの主体はBと考えられるので，偏析係数Kはこれら元素の値を用いた。　$K_D = K_P \doteqdot 0.4$，$K_A = K_B \doteqdot 0.9$　として計算した結果である。

サンプル　＃２８－１２は固化率Xiと比抵抗値Riの対応がよい例である。

サンプル　＃３７－１６はドナーとアクセプタが相殺して高比抵抗値となっている例である。測定点の導電型はP型であるが，計算により顆粒の値を求めた結果はn型である。

サンプル　＃３３－Lは，結晶が乱れて固化率と比抵抗値の対応がとれなくなった例である。このように計算にのらなくなると顆粒としての品質評価が不能になる。　したがって，顆粒の評価技術はＣＺインゴットの出来如何にかかっていると言っても過言ではない。　しかし，ＣＺ技術は前述のごとく，作業員の技能に依存するところが多く，これの改善には日時を要すると思われる。

計算プログラムは単純なので，解説は省略するが，不純物個数の単位Ｅ１３は１０の１３乗を表わし，比抵抗値から個数を求めるのに，Ｐ型の場合は　Ni=1400/Ri，n型の場合は，Ni=500/Ri（メモ１３/ c.cSi）の簡略近似式を用いた。

第4.3.1－3表　計算プログラム

```
10 '*** ﾋﾝｼﾂ ﾋｮｳｶ ﾉ ｹｲｻﾝ   FILE NAME  "1:CZ2"
20 INPUT "KP,KB";KD,KA:DIM X(10),R(10),N(10),T$(10)
30 INPUT "SAMPLE NAME";S$:LPRINT "** CZ SIMULATION **       1:CZ2"
40 LPRINT "SAMPLE NAME: ";S$;"     ( KP=";KD;" KB=";KA;")"
50 INPUT "DATA ﾉ ｶｽﾞ M=";M
60 PRINT "  ｺｶﾘﾂ Xi(%), ﾄﾞｳﾃﾞﾝｶﾞﾀ P/N, ﾋﾃｲｺｳ R(Ohm-cm), ﾉ ｼﾞｭﾝﾆ ﾆｭｳﾘｮｸ ｾﾖ。 "
70 LPRINT "ﾃﾞｰﾀ ﾉ ｶｽﾞ:";M;"   Ni ﾉ ﾀﾝｲ: E 13 /C.C Si"
80 A1=0:A2=0:B1=0:B2=0:C1=0:C2=0:S=0
90 FOR I=1 TO M
100 PRINT I;:INPUT "Xi(%),P/N,R";X(I),T$(I),R(I)
110 IF T$(I)="P" THEN N(I)=-1400/R(I):GOTO 130
120 IF T$(I)="N" THEN N(I)=500/R(I) ELSE GOTO 100
130 D=KD*(1-X(I)/100)^(KD-1)/N(I):A=KA*(1-X(I)/100)^(KA-1)/N(I)
140 A1=A1+D^2:B1=B1-D*A:C1=C1+D:A2=A2+A*D:B2=B2-A^2:C2=C2+A
150 NEXT I:Z=A1*B2-A2*B1
160 NP=(C1*B2-B1*C2)/Z:NB=(A1*C2-A2*C1)/Z
170 PRINT "NP=";NP,"NB=";NB:PRINT "NP-NB =";NP-NB:PRINT
180 LPRINT "NP=";NP,"NB=";NB:NT=NP+NB:P#=(1-NT*10^13/5D+22)*100
190 LPRINT "NP+NB =";NT;USING "   PURITY=###.########(%)";P#
200 NR=NP-NB:IF NR>0 THEN R=500/NR ELSE R=-1400/NR
210 IF NR>0 THEN A$="N" ELSE A$="P"
220 LPRINT "NP-NB =";NP-NB;"E 13 : ( ";A$;R;"ohm-cm )"
230 LPRINT :LPRINT "    Xi(%) P/N    Ri      NP       NB       NP-NB      Ni     Di(%
)   NP+NB"
240 FOR I=1 TO M
250 ND=NP*KD*(1-X(I)/100)^(KD-1):NA=NB*KA*(1-X(I)/100)^(KA-1)
260 DI=(N(I)-(ND-NA))/N(I)*100:S=S+DI^2
270 LPRINT USING "##  ##.#   & &####.# ####.## ####.## #####.## #####.## ###.##
#####.##";I,X(I),T$(I),R(I),ND,NA,ND-NA,N(I),DI,ND+NA
280 NEXT I:LPRINT "    s=SQR(S/M) ";SQR(S/M);"(%)"
290 CLS:PRINT "* Xi(%) ニ ﾀｲｵｳ ｽﾙ Ni ｦ ｹｲｻﾝ ｼﾏｽ。( 0 ｦ ｲﾚﾙﾄ ﾂｷﾞﾉ ｻﾝﾌﾟﾙ ニ ｳﾂﾘﾏｽ。)"
300 INPUT "Xi(%)";X:X1=X/100:IF X=0 THEN CLS:LPRINT :LPRINT :GOTO 30
310 IF X=100 THEN 300
320 ND=NP*KD*(1-X1)^(KD-1):NA=NB*KA*(1-X1)^(KA-1)
330 LPRINT USING "    ##.#          ###.## ###.## ###.##                  ###.##";X
,ND,NA,ND-NA,ND+NA:GOTO 300
```

第4.3.1－4表　計　算　結　果

** CZ SIMULATION **　　1:CZ2
SAMPLE NAME: #28-12　　(KP= .4　KB= .9)
ﾃﾞｰﾀ ﾉ ｶｽﾞ: 9　　Ni ﾉ ｻﾝｲ: E 13 /C.C Si
NP= 85.3468　NB= 12.4137
NP+NB = 97.7606　　PURITY= 99.99999804(%)
NP-NB = 72.9331 E 13 : (N 6.8556 ohm-cm)

	Xi(%)	P/N	Ri	NP	NB	NP-NB	Ni	Di(%)	NP+NB
1	6.5	N	21.0	35.54	11.25	24.30	23.81	-2.04	46.79
2	9.6	N	19.6	36.27	11.29	24.98	25.51	2.06	47.56
3	12.4	N	19.5	36.96	11.32	25.64	25.64	0.00	48.28
4	17.2	N	17.9	38.23	11.39	26.85	27.93	3.89	49.62
5	22.0	N	18.1	39.87	11.47	28.41	27.62	-2.84	51.34
6	31.9	N	15.8	42.99	11.61	31.38	31.65	0.84	54.60
7	36.5	N	15.5	44.83	11.69	33.14	32.26	-2.73	56.52
8	39.3	N	15.6	46.06	11.74	34.32	32.05	-7.07	57.81
9	42.0	N	12.7	47.34	11.80	35.54	39.37	9.73	59.13

s=SQR(S/M)　4.52724 (%)

** CZ SIMULATION **　　1:CZ2
SAMPLE NAME: #37-16　　(KP= .4　KB= .9)
ﾃﾞｰﾀ ﾉ ｶｽﾞ: 9　　Ni ﾉ ｻﾝｲ: E 13 /C.C Si
NP= 75.4746　NB= 41.5474
NP+NB = 117.022　　PURITY= 99.99999766(%)
NP-NB = 33.9272 E 13 : (N 14.7374 ohm-cm)

	Xi(%)	P/N	Ri	NP	NB	NP-NB	Ni	Di(%)	NP+NB
1	5.7	P	24.0	31.27	37.61	-6.34	-58.33	89.13	68.88
2	9.5	P	82.0	32.05	37.77	-5.71	-17.07	66.53	69.82
3	14.6	P	311.0	33.19	37.99	-4.80	-4.50	-6.61	71.18
4	17.4	P	243.0	33.86	38.11	-4.26	-5.76	26.14	71.97
5	17.9	P	64.6	33.98	38.14	-4.16	-21.67	80.83	72.12
6	19.8	P	62.9	34.26	38.19	-3.93	-22.26	82.34	72.45
7	22.3	P	382.0	35.12	38.35	-3.22	-3.66	12.04	73.47
8	26.3	P	979.0	36.26	38.55	-2.30	-1.43	-60.51	74.81
9	33.0	P	2260.0	38.39	38.92	-0.53	-0.62	14.32	77.31

s=SQR(S/M)　58.1393 (%)

** CZ SIMULATION **　　1:CZ2
SAMPLE NAME: #33-L　　(KP= .4　KB= .9)
ﾃﾞｰﾀ ﾉ ｶｽﾞ: 7　　Ni ﾉ ｻﾝｲ: E 13 /C.C Si
NP=-193.706　NB=-116.983
NP+NB =-310.689　　PURITY=100.00000621(%)
NP-NB =-76.7228 E 13 : (P 18.2475 ohm-cm)

	Xi(%)	P/N	Ri	NP	NB	NP-NB	Ni	Di(%)	NP+NB
1	3.8	N	19.9	-79.30	-105.69	26.39	25.13	-5.03	-185.00
2	8.8	N	15.9	-81.89	-106.26	24.37	31.45	22.49	-188.14
3	12.7	N	23.7	-84.06	-106.72	22.66	21.10	-7.43	-190.79
4	14.4	N	23.9	-85.06	-106.93	21.88	20.92	-4.57	-191.99
5	16.8	N	24.8	-86.03	-107.14	21.11	20.16	-4.70	-193.16
6	17.6	N	25.1	-87.03	-107.34	20.32	19.92	-1.99	-194.37
7	19.3	N	23.6	-88.12	-107.57	19.45	21.19	8.21	-195.69

s=SQR(S/M)　10.0051 (%)

** CZ SIMULATION **　　1:CZ2
SAMPLE NAME: #33-L　　(KP= .4　KB= .9)
ﾃﾞｰﾀ ﾉ ｶｽﾞ: 2　　Ni ﾉ ｻﾝｲ: E 13 /C.C Si
NP= 573.975　NB= 232.27
NP+NB = 806.245　　PURITY= 99.99998388(%)
NP-NB = 341.705 E 13 : (N 1.46325 ohm-cm)

	Xi(%)	P/N	Ri	NP	NB	NP-NB	Ni	Di(%)	NP+NB
1	3.8	N	19.9	234.99	209.85	25.13	25.13	-0.04	444.84
2	8.8	N	15.8	242.64	210.98	31.66	31.65	-0.04	453.61

s=SQR(S/M)　.039115 (%)

** CZ SIMULATION **　　1:CZ2
SAMPLE NAME: #33-L　　(KP= .4　KB= .9)
ﾃﾞｰﾀ ﾉ ｶｽﾞ: 5　　Ni ﾉ ｻﾝｲ: E 13 /C.C Si
NP=-28.3306　NB=-36.2787
NP+NB =-64.6093　　PURITY=100.00000129(%)
NP-NB = 7.94807 E 13 : (N 62.9083 ohm-cm)

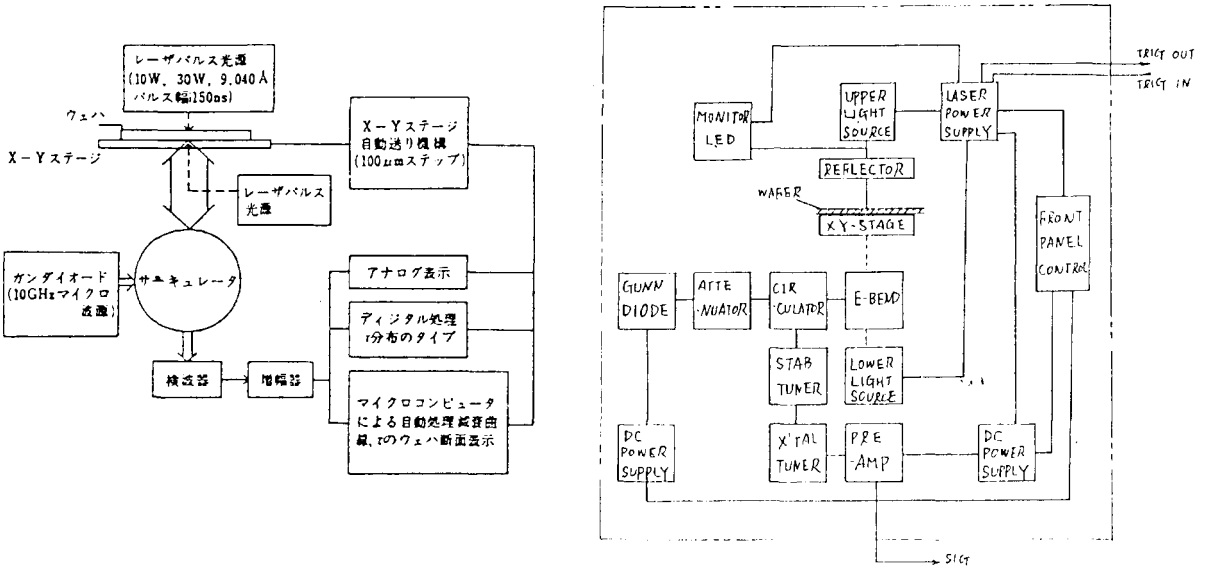
	Xi(%)	P/N	Ri	NP	NB	NP-NB	Ni	Di(%)	NP+NB
1	12.7	N	23.7	-12.29	-33.10	20.80	21.10	1.39	-45.39
2	14.4	N	23.9	-12.44	-33.16	20.72	20.92	0.95	-45.60
3	16.8	N	24.8	-12.58	-33.23	20.64	20.16	-2.39	-45.81
4	17.6	N	25.1	-12.73	-33.29	20.56	19.92	-3.22	-46.02
5	19.3	N	23.6	-12.89	-33.36	20.47	21.19	3.38	-46.25

s=SQR(S/M)　2.46274 (%)

(6) ライフタイムの測定

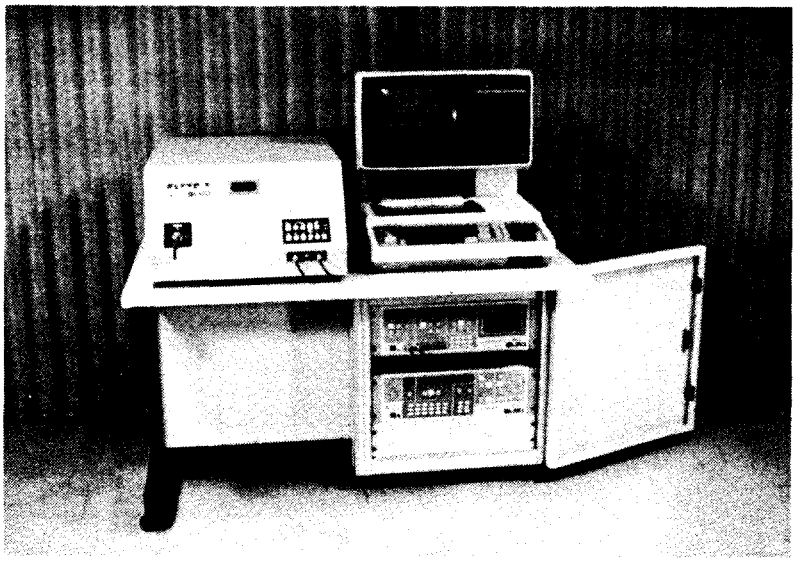
現用装置はNEDOプロジェクトの統一機種で,(株) レオ技研製"WAFER－τ", システム1304 (LTA130A, WA1, WA2, WA3) である。

装置原理は, マイクロ波を照射した半導体ウエハにレーザー収束光パルスを与え, レーザーパルスにより励起した少数キャリアの再結合時間をマイクロ波の吸収による変調信号として検出し, その時間的減衰波形からライフタイムを計測する。



(A) (B)

第4.3.1－8図 "WAFER－7" 構成図



第4.3.1－9図 ライフタイム測定装置

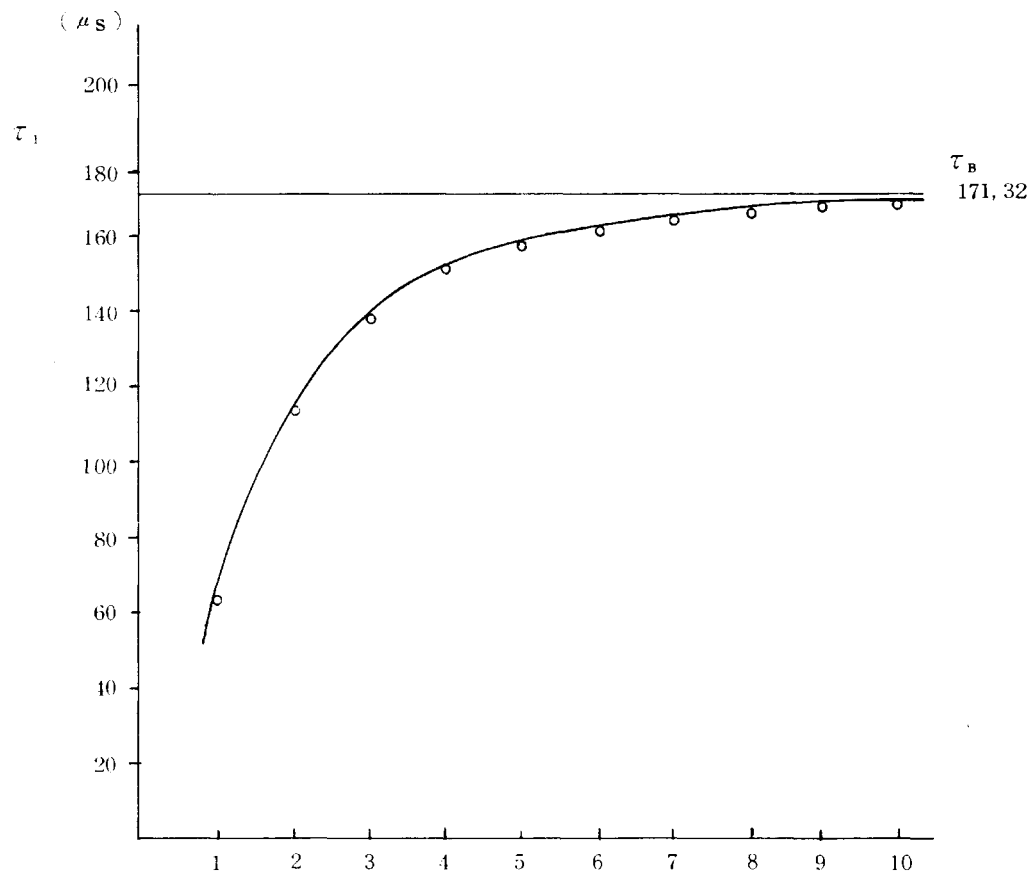
"WAFER－τ"は名称のごとく半導体用ウェハの検査装置であり，表面状態を含めて評価する実効ライフタイムを測定するのが本来の使用目的と思われる。　しかし，我々の場合は表面状態の評価は無用であり，試料バルクのライフタイム（τ_b)が最も求めたい特性である。τ_b そのものを直接求める方法でないようであるが，装置の計測条件によって得られる1次モードライフタイム（τ_1）からτ_bと表面での少数キャリア再結合速度（S）の分離評価は理論的に可能のようである。

τ_1は減衰曲線の後半の減衰率一定部分を利用して求めることができる。　則ち，曲線後半のLOG変換波形の直線部分は，時定数の小さい高次モードが無視できる迄減衰して減衰率が一定値に達したことを示すもので，この一定値と見なせる減衰率からτ_1を求めればよい。

我々の場合は表面再結合速度（S）も求める必要はないので，十分厚い試料を用いることにより，$\tau_1 \doteqdot \tau_b$ としてτ_1のみで評価を行っている。　理論上 $\tau_1 < \tau_b$ であり，

$$S = \left[D \left(1/\tau_1 - 1/\tau_b \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \tan\left\{ \frac{W}{2} \left[\frac{1}{D} \left(1/\tau_1 - 1/\tau_b \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

こゝで，S，τ_b を既知の定数として与え，ウェハ厚さWとτ_1の関係を数値計算すると，第4.3.1－10図のごとくなり，W≧10㎜程度で $\tau_1 \doteqdot \tau_b$ となるようである。　このことより，評価を若干からい水準で行うという意味を含めて試料厚さを5～10㎜としている。



第4.3.1－10図　試料厚さW　（㎜）

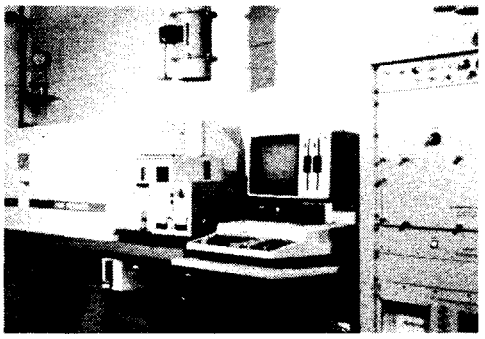
装置の測定条件設定は，τ_1 を求めるという目的から以下のごとく定めた。

- レーザ電流；２０A，初期設定通り。　波形歪みを極力防止するため，最低レベル使用。
- 入力信号レベル；５００mv，　初期設定通り。　低レベル信号を扱うが特に支障なし。
- サンプリング間隔；１μs。　波形テイルを広範囲に計測する。
- サンプル点数；１２８点，初期設定通り。
- DELEY；２０μs，　波形のテイルを計測するために必要。
- 平均化回数；５００回，低レベル信号を扱うのでS／N比を維持するため必要。

4. 3. 2　微量元素分析

(1)　I.C.P発光分光分析

顆粒の品質規格として微量不純物含有量は規定されていないが，顆粒品質の評価ならびに汚染源の追求等の必要から（株）第二精工舎（社名変更により現在はセイコー電子工業（株））製ＳＰＳ１１００型I.C.P発光分光分析装置を導入して使用している。



第4.3.2－1図
ＩＣＰ発光分光分析装置

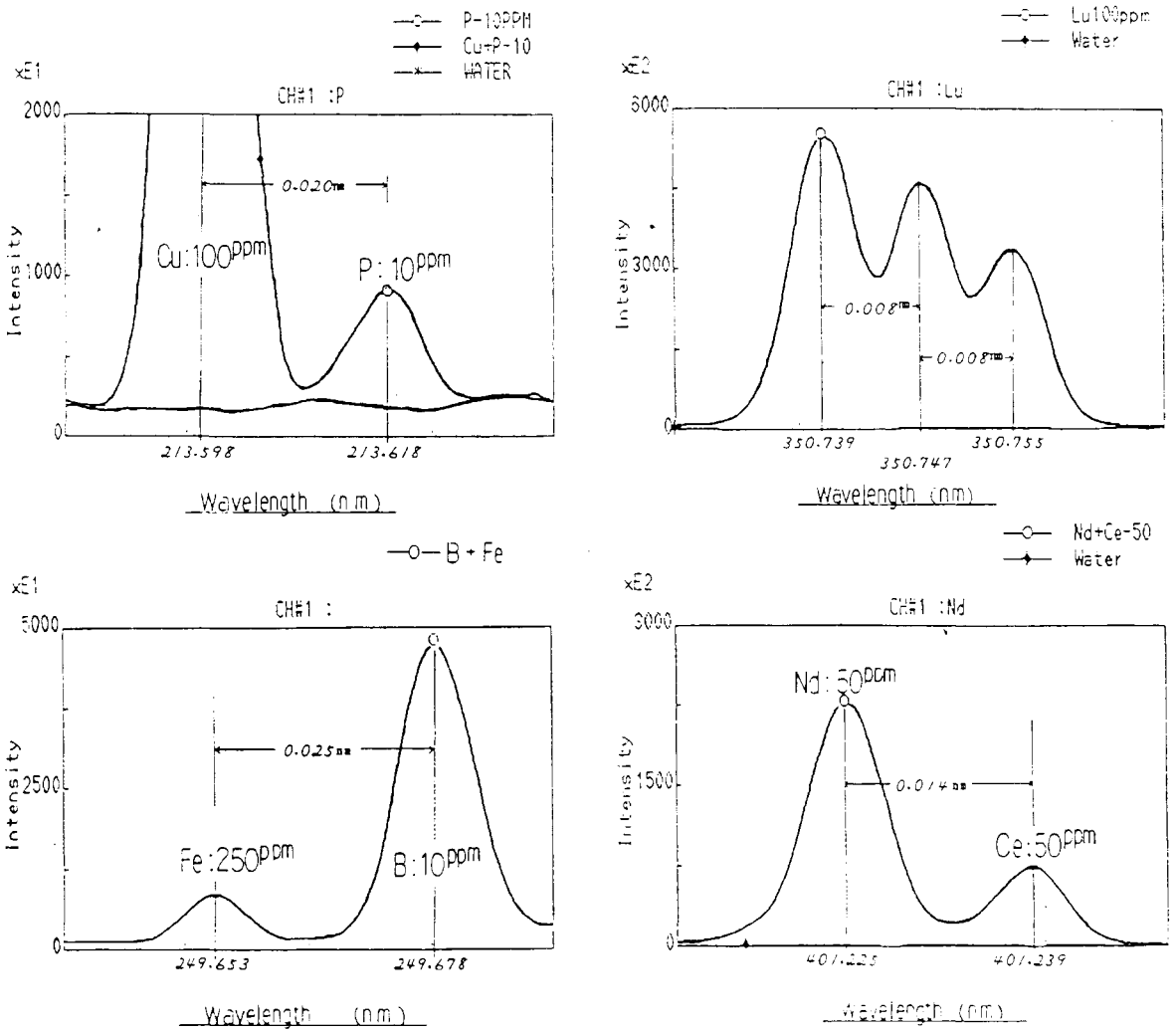
第4.3.2－1表　I.C.P発光分光分析装置仕様

項　目	仕　様
機器名称	SPS1100　セイコー電子工業株
高周波電源	
発振方式	水晶制御発振
周波数	27.12MHZ（安定度0.005％）
最大出力	2.5KW（安定度RSD 1％以下）
分光器	
マウンティング	ツェルニターナ
焦点距離	１００cm
回折格子	ホログラフィック平面格子3600本/mm）
波長範囲	１７５～５００nm
逆線分散	0.22nm/mm
波長駆動方式	ステッピングモータ 0.0001mm　ステップ
検出器	光電子倍増管
データ処理装置	
測定方式	デジタル積分方式
フォトマル電圧	アッテネータ２段 CPU切換
CPU	８ビット　マイクロプロセッサ
主記憶容量	１２８K　バイト
外部記憶容量	２M　バイト
CRTディスプレイ	640×400ドット　8色カラー表示
温調システム	主分光器温度制御

装置の概略仕様は第4.3.2－1表に示したごとくであるが，性能は優れたものである。　性能検査の結果によれば，分解能は第4.3.2－2図に示したように，各波長において仕様書記載どおりの結果を得た。　また感度も第4.3.2－3表に示したように，極めて高感度であることが実証された。　測定値も標準溶液を用いた比較実験で，第4.3.2－4表に示したごとく，従来のフレームレス原子吸光法の値とよく一致した。

第 4.3.2 − 2 表　分解能の検討に使用した各元素とその波長差

元素名	濃度（ppm）	波　長（nm）	波長差（nm）
Cu	100	213.598	0.020
P	10	213.618	
Fe	250	249.653	0.025
B	10	249.678	
Lu	100	350.739 350.749 350.755	0.008
Nd	50	401.225	0.014
Ce	50	401.239	



第 4.3.2 − 2 図　各波長領域における分解能（スペクトルプロファイル）

第4.3.2－3表　0.1 N-HCl 溶液及び水溶液における検出下限

元素名	波　長（nm）	検　出　下　限（ppb）		
		0.1 N－HCl 液	水溶液	仕様値（水溶液）
Sn	189.980	44	60	85
Zn	213.856	6	—	10
Pb	220.353	73	40	85
Cd	226.502	9	—	3
Co	228.616	10	—	2
Ni	228.812	38	30	9
Fe	238.204	4	5	6
Mn	257.610	2	1	2
Ge	265.118	31	—	–
Cr	267.716	7	5	6
Mg	279.553	0.2	0.1	0.3
V	292.402	3	3	–
Cu	324.754	4	3	4
Ti	334.941	2	1	4
Zr	343.823	3	2	–
Ca	393.366	0.1	0.1	–
Al	396.152	24	10	40

検出下限測定条件

アルゴン流量

試料吸入量　：0.8 mℓ／min

測光位置　：コイル上　15 mm

測定試料　：各元素共原子呼光用標準試薬を用いて1 ppm と 0ppm（ブランク）を個々に調製し測定試料とした。

積分時間及び回数：5sec × 20（ブランク），5sec × 5（1ppm溶液）

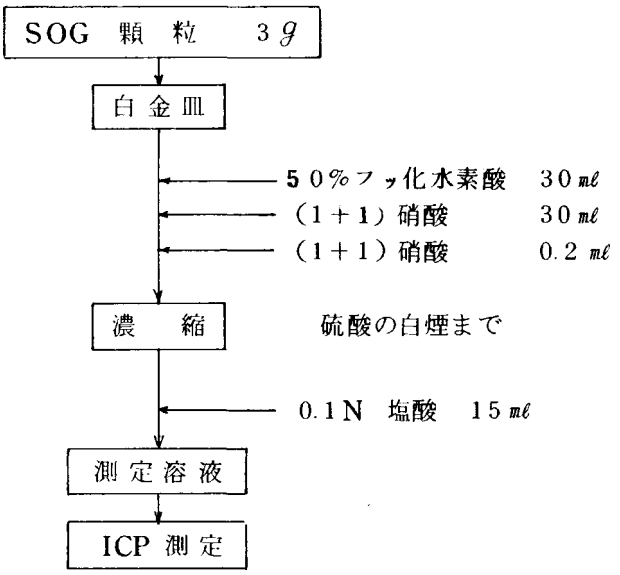
検出下限　：バックグラウンド信号の標準偏差の2倍の強度を示す濃度とした。

第4.3.2－4表　ICP発光分析とフレームレス原子吸光分析との比較

（単位 ppb）

元　素　名	ICP発光分析	フレームレス
Fe	137.	145.
Ni	2.3	3.3
Cr	2.3	3.6
Mg	0.3	0.3
Al	<0.1	0.3
Ti	<0.1	0.3
Sn	—	<0.1
Co	—	<0.1
Mn	0.3	0.5
Cu	0.2	0.2

比較分析試料：クロルシラン



第4.3.2－3図　SOG-Si顆粒中の微量不純物分析のフローシート

SPS 1100 測定条件

◎ プラズマ条件

プラズマガス	:	Ar 16ℓ/min
ネブライザーガス	:	Ar 0.6ℓ/min (圧力 40psi)
補助ガス	:	Ar 0.6ℓ/min
試料吸入量	:	0.8mℓ/min
高周波数	:	27.12KHz
RF出力	:	1.3KW

◎ 分光器及び検出条件

分光器温調温度	:	35℃
積分時間	:	5sec
積分回数	:	5回

◎ 測光位置 : コイル上 15mm

◎ 定量方法 : 0.1ppmの検量線から元素毎に波長を固定し試料の測定を行なう。(Elemental analysis)

計算方法

定量結果は，ppmの単位で算出されるのでこの結果に希釈倍率を掛て求める。

微量不純物(ppb)＝(測定結果)×(希釈倍率)／1000

ＩＣＰによる顆粒の評価フローとして第4.3.2－3図のごとく標準化した。 作業手順として技術的には問題ないが，年度後半に至って分析誤差が増大した疑いが生じた。 分析誤差を把握すべく，評価用試料を各２回分析し，対のデータの差（R）を集積して$\overline{R}/d_2$ から分析誤差σ_Mを求めたところ第4.3.2－5表に示した結果を得た。

第4.3.2－5表　ＩＣＰによる評価分析誤差

（ppb）

	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Al	Ca	V	Cr
分析値の平均	3,810	3,995	185	405	75	2,010	1,150	110	155
分析誤差（＊1）	2,819	621	143	417	98	2,766	293	160	48

（＊1）同一サンプルの２回分析値の差・Rを集積し，$\sigma_M=\overline{R}/d_2$ として求めた。

第4,3,2－3表にみるごとく，元素により検出下限が異なるが，我々の必要性から分析誤差は大きくても50ppb以下には抑えたい。 求められた分析誤差はこれを大きく上廻るものが多く，特にFe，Al等は異常に大きい。 誤差の原因として，試薬，純水，器具等に同伴する不純物水準の変動，あるいは作業環境からの汚染度の変動など上げられるが，Fe，Al等は明らかに環境汚染の変動によると考えられる。 試薬についてはリボン工程の協力を得て，多摩化学精製品を入手して試薬による影響，および酸分解を密閉容器内で行うことによる環境汚染軽減効果などの確認実験を行った。 少ない実験回数でその効果を判定するため，汚染水準をよく代表するブランク値を比較したが，第4.3.2－6表に示す結果を得た。 表に見るごとく，Mg，Cu 等は試薬による効果が大きい。 Feについては環境改善の効果が認められるが，全般にブランク値水準の高いものがあり，作業場全体のクリーン度を改善する必要があると判断される。 環境改善については現在検討中である。

第4.3.2－6表　試薬及び分解方法を変更した時の空試験の測定例

（単位 ppb）

元素名	波長（nm）	A　法		B　法			C　法
		1	2	1	2	3	4
Fe	238.204	790	750	830	720	390	88
Mn	257.610	20	30	50	30	10	5
Mg	279.553	1030	1110	180	150	40	133
V	292.402	40	70	10	10	10	5
Cu	324.754	510	570	10	10	10	5
Ti	334.941	130	80	20	20	10	27
Ca	393.366	—	—	620	230	170	256
Al	396.152	20	30	290	260	240	49

注）　数値は測定値をそれぞれの方法における試料換算した値である。

A法：試料1 g をConc HF，HNO_3 で酸分解し 0.1 N−HCl 10 mℓ に溶解する方法の空試験値
試薬は関東化学の電子工業用試薬EL−SSグレード品を使用

B法：試料の酸分解及び溶解等全てA法に準じた。ただし試薬については，多摩化学精製品（東芝推薦）を使用した。

C法：試料2.5 g を総テフロン製容器内でConc HF，HNO_3 で酸分解し 0.1 N－HCl 10 mℓ に溶解する方法の空試験値。試薬はA法と同じ関東化学のEL−SS品を使用

(2) 外部借用装置による分析

次工程で顆粒使用時に発生した問題究明の必要から，ＩＣＰ装置の使用が不適当な微量元素分析は外部装置を借用あるいは依頼して行った。 この結果得られた評価技術上の知見についてまとめて報告する。

a，X線マイクロアナライザ

日本電子製	J×A 733型	長岡技大	分析計測センタ
日本電子製	JC×A733型	日本電子	昭島工場
島津製作所製	EPM 810型	島津製作所	東京研究所

キャスト工程溶解残渣の定性分析，エッチング顆粒の表面分析（特にCの確認），リボン工程のリボン欠陥部の定性分析等に利用した。

通常の電子顕微鏡と同様に真空中で試料に電子線を照射し，試料より発生する二次電子を走査型電子顕微鏡と同様に観察できる。 また，発生したX線を分光器により分離し，定性，定量が可能であり，発生したX線のうち目的元素固有のX線のみを二次電子像と同様の像として観察できる。 電子線のビーム径は1 μm まで絞ることができ，表面観察で得られた像のうち局所部分について分析することができる。 対象元素は5 B～92Uで，検出限界は元素により異なるが0.1％～0.01％である。

キャスト工程溶解残渣の分析では，Fe，Ti，Ga，Ca，O 等が検出された。 着色物は酸化鉄と推定される。 また，0.1～0.2 μm 径の繊維状物質が観察されたが，SiO_2と推定される。

顆粒の表面分析は，エッチング後に金蒸着し，二次電子像と炭素Kα 像を測定した。 この結果，顆粒中にCが極微量偏在していることが認められた。

リボン二又欠陥は，2件の試料を分析した。 うち1件に不純物で包まれたような異常部分が観察され，炭素と塩素が分布する中にアルミニウムの局在が検出された。 他方の試料にはこのような現象は認められなかった。

b，イオンマイクロアナライザ

日立製作所製	IMA－2S型	長岡技大	分析計測センタ

顆粒の不純物分析を行った。 真空中でイオン銃（A_r^+ とO^-があり，A_r^+を使用した）によりイオンを試料面に照射して発生したイオンを質量分析計で分離し，各イオン種（元素）を測定する。 この装置の質量分析部は磁場型である。 元素によってはX線マイクロアナライザより高感度であり，Na，K，Caなどが検出された。 この分析法はイオンにより試料がエッチングされるので深さ方向のデータも得られる。 先の検出元素は深さ方向に減少し，表面汚染であることが確認された。 しかし，Cu 等の重金属は検出感度が悪く，検出できなかった。

また，HやCについては真空ポンプからの汚染があって実際には測定不能であった。

c，二次イオン質量分析計

ATOMKA社製　A－DIDA3000型　セイコー電子（株）小山工場

顆粒の不純物分析を行った。原理は前記のイオンマイクロアナライザと同様である。たゞし，この装置の質量分析部は四重極型であり，負イオンの測定も容易である。O^- を1次イオン源としてCl^- が検出された。全元素が対象であり，検出限界は元素により異なるが，%～ppbである。顆粒の測定では前処理が不要であり，粒をアルミホイルで固定し，試料台に取付けて測定した。

d，放射化分析装置

実用研究用原子炉　トリガⅡ型　武蔵工大　原子力研究所

顆粒の塩素定量分析を依頼した。分析試料に中性子，高速荷電粒子，高エネルギー γ 線などの放射線を照射すると，試料中に存在するある種の元素が原子核反応を起し，放射性元素になる。この放射性元素が放射する放射線を検出・解析することによって，特定元素を同定する。同所では，トリガⅡ型原子炉と，γ 線の検出・解析用GAMAシステム（Gamma-Spectra Analysis of Musashi Institute of Technology，Atomic Energy Reserch Laboratory）を併用して放射化分析を行っている。検出装置にはγ線エネルギーに対して分解能が極めて高いGe（Li）検出器を用いる他，井戸型NaI検出器との併用によりコンプトン除去法もできる。検出された放射線の分析はコンピュータにより，迅速に自動解析され，多くの放射化元素から多種のγ線を効率よく分離解析することができる。

Cl の検出限界は0.5 ppm，なお酸素は5％位，Cu 40 ppm，Ti 60 ppm，Fe 0.2 ppm，V 0.7 ppm，Au 8 ppt という。

5. 今後の課題

(1) 反応装置の改良，オーバークリーニングフリー反応管の開発ならびに破損防止技術の確立。

(2) 石英製反応外管代替材の開発ならびに反応装置構造，反応器熱損失低減化策の確立。

(3) 反応器における流動および反応を，安全かつ安全に維持，継続させるためのプロセス管理技術の確立。

(4) 製品の品質向上ならびに品質評価技術の確立。

(5) システムの合理化ならびに製造コストの低減化。

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ新エネルギー総合開発機構太陽技術開発室の許可を受けて下さい。

電　話　03－981－1 5 1 1