（サンシャイン計画）

昭和62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 63 年 3 月

241
N68
NEDO 図書・資料室
010014361-9

言越化学工業株式会社

『クロルシランの水素還元工程の技術開発』

信越化学工業株式会社

昭和63年3月　111頁

技術開発目的

太陽電池用シリコン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の技術を開発する。

目　　次

1．ま　え　が　き …… 1

2．委託業務成果概要 …… 2

2.1　研　究　項　目 …… 2

2.2　研　究　目　標 …… 2

2.3　研究計画の内容 …… 2

2.4　従　来　の　経　過 …… 2

2.5　研究成果概要 …… 3

2.6　今　後　の　課　題 …… 8

2.7　工業所有権、技術指導、論文発表、口頭発表等の研究成果 …… 8

3．運　転　研　究 …… 9

3.1　要　　旨 …… 9

3.2　10ｔ／Ｙ級実験装置 …… 9

3.2.1　運転実績の総括 …… 9

3.2.2　運　転　経　過 …… 11

3.2.3　物　質　収　支 …… 28

3.2.4　品質評価結果 …… 30

3.3　種製造装置 …… 32

3.3.1　運転状況の総括 …… 32

3.3.2　部品類の耐用性 …… 32

4．要　素　研　究 …… 34

4.1　要　　旨 …… 34

4.2　大型反応素管の製作技術 …… 35

4.2.1　素管強度 …… 35

4.2.2　寸　法　精　度 …… 44

4.3　ＳｉＣ－ＣＶＤ処理技術の開発 …… 46

4.3.1　ＣＶＤ膜の機能設計と実験装置の概要 …… 46

4.3.2　今年度の技術課題と具体的アプローチ …… 51

4.3.3　膜特性の改善検討 …… 51

4.3.4　反応管のＣＶＤ処理状況と検証結果 …… 61

2000. 3. 13

4.3.5　ＣＶＤ装置の改良と保守管理 …… 65
4.3.6　ＣＶＤ膜評価方法の検討 …… 68
4.4　大型反応器構造の開発 …… 71
4.4.1　本年度の技術的課題と具体的アプローチの概要 …… 71
4.4.2　10ｔ／Ｙ級における検証 …… 72
4.4.3　基礎検討 …… 81
4.4.4　100ｔ／Ｙ級反応器の基本設計 …… 86
4.5　顆粒抜出制御弁の開発 …… 90
4.5.1　概　　要 …… 90
4.5.2　設　計　製　作 …… 90
4.6　自動制御技術の開発 …… 94
4.6.1　今年度の課題と具体的アプローチの概要 …… 94
4.6.2　反応装置関係 …… 94
4.6.3　周辺装置関係 …… 99
5．今 後 の 課 題 …… 102
6．付　　録（英文成果概要） …… 103

1．まえがき

本報告書はサンシャイン計画に基づく新エネルギー総合開発機構の委託研究、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の一環であるクロルシランの水素還元工程の技術開発について、６２年度の実施状況ならびにその成果をまとめたものである。

委託業務の主目的は、生産性が高く、かつ電力消費率の小さい流動床反応装置を開発し、太陽電池用の原料多結晶シリコンの低コスト、大量生産を可能にしようとするものである。　委託業務は５５年度より継続しており、装置開発の目的で５７年度にＳＯＧ－Ｓｉ年産１０トン級の実験装置を製作した。　以来この実験装置による運転研究を継続し、実用化を目指した装置改良とその検証、ならびに運転管理技術の開発を行ってきた。　この結果、原料にトリクロルシランを用いた流動床反応器の運転成績、製品品質などについて当初の目標を達成するとともに、その運転管理技術の要点を把握することができた。　また、これらの成果を実用技術として具体化するために必要な反応装置ユニットの大型化、ならびに実用規模の大型プラント設計等の要素研究を６０年度から継続した。

本年度は反応装置ユニットの大型化の要素研究を主体に委託業務を実施した。　具体的には実用的耐用強度を有する大型反応管の製造技術開発に関して①反応素管（２３０，５００㎜φ）の材質強度の向上②反応管材へ耐食性を付与するためのＳｉＣ－ＣＶＤ技術の開発、ならびに装置の大型化に必要なシングル反応管構造の開発である。　これら、要素技術の検証を行うため、ＳＯＧ－Ｓｉ１０トン／年級実験装置の運転研究を行い、これに並行して流動反応器の連続安定操業技術、品質の維持向上、構成機器部品類の耐久性向上などを検討した。　特に、反応管の耐用強度はその実証目標を３０００時間に設定して実施した。

以上に述べた計画に基づき実施した今年度の研究は、本文各章に記述したごとく計画した目標を達成した。　その結果、商用化に必要な要素技術は確立できたものと考えられる。

研究責任者　　金　子　　喜與司

2．委託業務成果概要

2．1　研究項目

大項目　太陽光発電システム実用化技術開発

中項目　低コストシリコン実験精製検証

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還元工程技術を開発する。

2．3　研究計画の内容

要素研究として、反応素管（２３０，５００mmφ）の材質強度の向上、反応管材へ耐食性を付与するためのＳｉＣ－ＣＶＤ技術の開発及び装置の大型化に必要なシングル反応管構造の開発などを行う。

これらの検証を行うため、ＳＯＧ－Ｓｉ年産１０トン級実験装置の運転研究を行いこれに並行して流動反応器の連続安定操業技術、品質の維持向上、構成機器部品類の耐久性向上などを検討する。

2．4　従来の経過

昭和５５年度

ＳＯＧシリコン年産0.5トン級小規模実験装置を試作し、流動床反応器の基本構造を検討した。　この結果、反応器の電力原単位３０KWH/KgSi以下の見通しを得た。　しかしSi析着による反応管の破損、ガス吹き込みノズルの閉塞等の障害が発生した。

昭和５６年度

反応管破損にたいしては析着Si除去方法（クリーニング）の確立、ノズルの閉塞にたいしては水冷底板を開発した。　また、反応管破損による爆発事故防止のため、反応管を二重管（石英外管＋ＳｉＣ内管）とした。

昭和５７年度

ＳＯＧ 10 トン級実験装置を開発し、試運転を行った。　この結果、反応器の電力原単位３０KWH/KgSi以下の見通しを得た。　しかし、顆粒品質はＮＥＤＯ規格を満足しなかった。　また、クリーニングにより反応管強度が低下するという問題が発生した。

昭和５８年度

10トン級実験装置の運転研究を行った。　クリーニングガスによる反応管の劣化は管内面をSiC-CVD処理することにより改善されたが、反応管の破損、顆粒の抜き出し不良等の障害が頻発した。　しかし、顆粒の品質はＮＥＤＯ規格を満足した。

昭和５９年度

反応管の破損防止対策として反応器加熱炉体構造及び水冷底板等の改良を行った。　その結果、電力 21.3 KWH/KgSi、TCS 18.9 Kg/KgSi，Si収率 21.5%　等反応に関する目標を達成した。　また、水冷底板からのCu汚染も防止された。

昭和６０年度

実用化のための要素研究として高強度反応素管（230mmφ）の開発を行った。　同時に管内面へのSiC-CVD処理技術の開発に着手した。　また、装置ユニットの大型化に対応した反応器構造（石英外管を除去したシングル管構造）の検討に着手した。

昭和６１年度

大型化に必須な大口径反応素管（500mmφ）の開発に着手した。　同時に大型SiC-CVD装置を開発した。　また、CVD処理した新反応管（230mmφ）の検証を10トン級実験装置で開始した。　更に、大型化対応のシングル管構造の検討を継続して行った。

２．５　研究成果概要

実用化要素研究を継続し、以下の成果を得た。

(1) 新反応管の開発（反応素管およびSiC-CVD技術の開発）

① 反応素管

今年度前期に素管強度（230mmφ）が低下するという予期せざる事態が発生した。　脆化の原因究明のため、電子顕微鏡により材質内欠陥の有無を調べ、微小クラックが反応焼結工程以前で既に発生していたことが判明した。　適正な仮焼条件に変更することにより強度維持が確実化した。

他方、装置の大型化に必須な大口径反応素管（500mmφ）の試作が継続され、今年度３本を受け入れた。　これらはＣＶＤ処理実験に使用したが、寸法精度、微小欠陥等も改善され製造技術は確立したと判断できた。

② ＳｉＣ－ＣＶＤ処理技術

反応管に耐食性を付与するためのSiC-CVD技術の検討を継続して行った。 まず、230㎜φ黒鉛管を用いて得られたCVD処理条件をもとに230㎜φ反応素管へのCVD処理を行うとともに大口径反応素管への処理も行った。 この結果、第１表の膜特性が明らかになりＣＶＤ処理技術は実用レベルに達した。

a.方式の決定

全面加熱パルスガス式、全面加熱ガス交互流式、移動加熱ガス一方向式の三方式を検討した結果、膜質、装置メンテナンスの問題から移動加熱ガス一方向式が優れていた。

b. 膜特性

処理した素管のＣＶＤ膜を評価した結果は、第１表のようであった。

第１表 膜特性評価結果

評価項目	評価方法（条件）	評価結果（230㎜φ／500㎜φ）
耐食性	HCl 1,150℃ 12hr	変化無し。 ／ 変化無し。
欠陥の有無	目視およびＳＥＭ写真	欠陥無し。 ／ 欠陥無し。
膜厚均一性	顕微鏡による測定(μm)	$\bar{x}$142.1 σ10.3 ／ $\bar{x}$120.7 σ19.5
硬度	マイクロビッカース	$\bar{x}$2920 σ168.7 ／ $\bar{x}$3067 σ287.5
密着性	ラテラルクラック径(μm)	$\bar{x}$16.1 σ0.32 ／ $\bar{x}$15.5 σ0.84

注１ 硬度および密着性は明石マイクロビッカース硬度計を使用、荷重は300gr

注２ 測定点は管軸方向等間隔に１０点。

③ 連続運転

新反応管（230㎜φ）の実用性を確認するため10トン級実験装置を使用し連続運転（目標 3,000時間）を９月10日から実施した。 その結果、第２表に見るように、263時間のクリーニング時間を含め合計3,040時間の使用に耐えた。 尚、反応の継続は更に可能であったが目標時間に到達したので反応を停止した。 また、Ｓｉ収率電力原単位等の運転成績も目標を満足した。

第２表　連続運転実績概要

実験番号	運転期間 月／日	反応時間 hr	顆粒成長 kg	Ｓｉ収率 %	電力原単位 kwh/kg-Si
♯771	9/10- 9/28	418+21	1,004	20.5	24.5
♯772	10/ 1-10/21	468+77	1,107	20.5	24.5
♯773	10/28	11	6	6.3	89.7
♯774	11/ 2-11/27	603	1,458	20.9	23.8
♯775	11/28-12/ 7	216+70	511	20.6	23.2
♯776	12/11-12/28	400	958	20.9	25.2
♯777	12/29- 1/13	352+95	802	20.3	25.2
♯778	1/18- 1/31	313	683	19.7	24.8
合　計	9/10- 1/31	3,040	6,529	20.5	24.4

注１　反応時間の＋はクリーニング時間

注２　合計欄のＳｉ収率および電力原単位は平均値

注３　♯773のSi収率、電力原単位が悪い理由は、定常運転に達する前に停止したためである。

(2) 大型反応器構造（シングル管）の開発

①　10トン級実験装置による検証

従来使用していた二重管構造の反応器では耐熱性の点から石英外管は使用できず大型化にはこれに替わる方式の開発が必要であった。　構造は石英を使用しないSiC-Si管のみのシングル管構造とし、反応管と金属製部材との接続はフランジ式を検討した。　その実用性を検証するため、３本のフランジ付き新反応管を使い、昇降温気密試験を10トン級実験装置を使用して行った（実験結果は第３表の♯781,791,80　参照）。　この結果、気密保持、熱膨張の吸収、拡大部の重量支持、耐久性等問題なく、大型化に十分対応できることが実証された。　尚、構造開発の要点は以下のごとくである。

ａ．反応器の気密確保

最も重要な反応管と金属製部材との接続（気密保持）は、特殊なフランジ構造を採用することにより解決した。

ｂ．熱膨張対策

金属製部材の一部をベローズ構造にして解決した。

c．拡大部の支持機構

自重の大部分を特殊バネで支持し、反応管に過大な荷重がかからないようにした。また、横揺れを防止し、上下のスライドが自由な構造にした。　更に、反応管破損時の落下防止のためストッパーを設けた。

② 基礎検討

大型反応器の設計基準の検討として反応器下部の温度分布のシミュレーションを行った。　この結果、断熱方法の改良で温度勾配が緩和できることが分かった。

③ 100トン級反応器の基本設計

前年度行った基本設計を、今年度の10トン級実験装置での検証およびシミュレーションによる検討結果等の知見を加えて再検討した。　この結果、基本設計の修正は不要であることが分かった。

(3) プロセス制御技術の開発

装置の運転管理の容易化、省力化を強化するために、自動制御装置の開発を10トン級実験装置で検証しつつ行った。　具体的には、ガス、液、スラリー状のクロルシラン類を正確かつ長期安定に検量するためのセンサーの選定、シリコン顆粒用制御弁の開発、流動粒子量の検量方法の開発である。　また、これらを用いて反応装置の自動制御（スタートアップ、反応運転、シャットダウン）技術の開発も行った。

回収シラン循環系に前年度取り付けた液面計、流量計および今年度検討したスラリー密度計などの各種センサーは順調に作動し、実用可能なことを確認した。　また、顆粒抜き出し用に開発した顆粒制御弁の作動性は良好であった。　更に、流動床の差圧信号による流動量の検知方式も問題なく作動し、いずれも実用性が検証できた。

(4) １０トン級実験装置の運転実績

① 運転実績

運転実績は第３表のとおりである。

第3表　10トン級実験装置の運転実績

実験番号	実験期間 月／日	反応管	運転時間 Hr	顆粒成長 kg	Si収率 %	電力原単位 KWH/KgSi
#702	4/ 1	SP- 7C	0	0	(種 24kg 装入後破損)	
#711	5/11	SP- 9C	0	0	(種 24kg 装入後破損)	
#721	6/ 8	SP-11C	5	6	12.4	53.8
#73	6/24	SP-13	0	0	(種 30kg 装入後破損)	
#74	7/17	SP-14	0	0	(種 27.5kg 装入後破損)	
#75	7/24-7/26	SP-15	41	0	(破損。流動 35kg)	
#76	8/ 8-8/10	SP-16	30	0	(破損。流動 35kg)	
#77	8/24-8/26	SP-17	39	0	(回収。流動 35kg)	
#771-77	9/10-1/31	SP-17C	2,777+263	6,529	20.5	24.4
#781	2/15-2/21	SPF-1C	144.5+76	330	21.2	23.8
#791	2/27-3/15	SPF-3C	388.5+74	907	23.7	22.4
#80	3/20-3/24	SPF-2C	88	0		
合　計			3,926	7,772	20.8	24:2

注1　#73-77は素管強度確認のため、水素による高温流動試験。

注2　#771-778は連続運転で、運転時間の＋はクリーニング時間。

注3　#781,791,80はシングル管構造の検証実験。　反応管SPFはフランジ付の記号。運転時間の＋は昇降温、気密試験時間を示す。

注4　反応管SP-10,SP-12はCVD処理実験でヒビ割れ発生。　10トン級装置での運転には使用していない。

② 製品品質

連続運転で得られた製品の品質評価結果は、第4表に示したように純度8Nの水準(5×10^{14}atoms/cm^3)に達した。　尚、顆粒品質は使用する原料トリクロルシランの純度によって左右されるが、ほぼ太陽電池用の目標純度に到達した。

第４表　品質評価結果　　（ＣＺ引上後）

サンプル	Ｂ ＊	Ｐ ＊	Ａｌ ＊	Ａｓ ＊	固化率 ％
#771-M21	8.5	1.6	0.17	<0.016	75
#772-M21	3.8	0.68	0.069	<0.0069	65
#774-M21	6.1	2.0	0.43	<0.025	84
#776-M21	9.3	1.0	0.017	<0.017	68

注１　単位の＊は　$\times 10^{14}$atoms/cm^3

２．６　今後の課題

これまでの研究により、実用化の一段階として、ユニット能力１００トン級反応装置の設計、製作および運転が可能な技術が蓄積できた。　また、クロルシランを原料として高温流動法という苛酷な条件で反応を行う本方式は、純度面で半導体級品質（11N）を満足することは難しいが、太陽電池級品質目標（8N）は満足した。　以上の結果より大型化に必要な総ての技術的課題は達成されたものと思われる。　即ち、現10トン級実験装置での要素研究は無事終了した。

２．７　工業所有権、技術指導、論文発表、口頭発表等の研究成果

特　許　等	な　し
技術指導等	な　し
論文発表	な　し
口頭発表	な　し

3．運転研究

3．1　要　　旨

今年度は大型化に必要な要素技術を完成することが主目的であり、１０ｔ／Ｙ級実験装置の運転は開発した反応管の耐用寿命の検証、大型化に必要なシングル管構造反応器の検証、自動制御システムの開発に関連した反応装置の自動制御システムの検証のための運転を行った。このため、運転管理技術の向上、運転成績の向上など、運転研究本来の目的に沿った運転実験は実施しなかった。　従って、本章では、付随的に得られた運転実績のまとめ、運転経過ならびに装置トラブルなどの状況について記述した。

3．2　１０ｔ／Ｙ級実験装置

3．2．1　運転実績の総括

本年度の反応運転実績を第３．２．１－１表に示した。　実験番号毎にまとめたもので、番号の上位２桁が通し番号、下１桁が枝番号で途中停止毎に付けた。　Ｃはクリーニングの記号で、クリーニングの実績概要は第３．２．１－２表に示した。　次工程への顆粒出荷、原料ＴＣＳの受入等の実績は第３．２．１－３表に示した。

第３．２．１－１表　６２年度運転実績総括表

実験番号	時間 Hr	供給TCS Kg	顆粒＊生産 Kg	電力 Kwh	副生STC Kg	回収TCS Kg	Si収率 %	原単位 TCS Kg/Kg	原単位 電力 Kwh/Kg	生産速度 Kg/Hr
#702										
#711										
#721	5.0	219	5.6	301	0	54	12.37	29.46	53.75	1.12
#73										
#74										
#75										
#76										
#77										
#771 C	418.0	23717	1003.5	24550	17175	5398	20.48	18.25	24.46	2.40
#772 C	464.0	26112	1106.7	26639	18535	5670	20.51	18.47	24.07	2.39
#773	11.0	491	6.4	574	285	92	6.31	62.33	89.69	0.61
#774	603.0	33758	1457.7	34694	23760	6958	20.90	18.39	23.80	2.42
#775 C	216.0	12020	511.3	11865	7988	2350	20.59	18.91	23.21	2.37
#776	400.0	22205	957.8	23507	15353	3900	20.87	19.11	24.54	2.39
#777 C	352.0	19145	802.1	20198	12855	3330	20.27	19.72	25.18	2.28
#778	313.0	16792	683.3	16968	11205	3104	19.69	20.03	24.83	2.18
#781	144.5	7543	330.1	7857	4950	1313	21.18	18.87	23.80	2.28
#791	388.5	18474	907.4	20273	12353	4184	23.77	15.75	22.34	2.34
#80										
計	3315	180476	7771.9	187426	124457	36354	20.84	18.54	24.12	2.34

＊　反応器の生産量

第３．２．１－２表　６２年度クリーニング実績総括表

実験番号	期間	時間 Hr	ＳＴＣ kg	ＨＣｌ kg	H2 m^3/H	電力 kwh	温度 ℃
#771-C	9/28-9/30	21	83	17.7	1.1	678	1200
#772-C	10/21-10/27	77	113	103.2	0.6	2285	1200
#775-C	12/7-12/10	70	108	30.5	0.6	2056	1200
#777-C	1/14-1/18	95	151	45.2	0.6	2759	1200

第３．２．１－３表　６２年度受払実績表

月	顆粒＊ 生産	顆粒出荷 ＯＴＣ	その他	計	ＴＣＳ受入 ＯＴＣ	購入	計	ＳＴＣ 返送
4	0	0	0	0	0	6503	6503	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0
小計	0	0	0	0	0	6503	6503	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0
9	964	0	0	0	2470	18968	21438	0
小計	964	0	0	0	2470	18968	21438	0
前期計	964	0	0	0	2470	25471	27941	0
10	1040	0	0	0	0	21813	21813	0
11	1640.4	4480.3	0	4480.3	0	30620	30620	0
12	1441.2	0	23.9	23.9	0	23709	23709	0
小計	4121.6	4480.3	23.9	4504.2	0	76142	76142	0
1	1354.7	0	25	25	0	23709	23709	0
2	400.8	0	30	30	0	5013	5013	0
3	813.9	10864.2	0	10864.2	0	7655	7655	0
小計	2569.4	10864.2	55	10919.2	0	36377	36377	0
後期計	6691	15344.5	78.9	15423.4	0	112519	112519	0
合計	7655	15344.5	78.9	15423.4	2470	137990	140460	0

＊缶詰製品量

３．２．２　運転経過

(1) 運転経過の概要

本年度の１０ｔ／Ｙ級実験装置の運転は#７０２から#８０まで、反応延３３１５時間実施した。　実験番号毎にまとめた結果は第３．２．１－１表の通りであるが、これを時系列的に月別にまとめると第３．２．２－１表のようになる。

第３．２．２－１表　６２年度月別運転状況

月	反応時間 Hr	顆粒生産＊ kg	反応器供給 TCS(kg)	反応器供給 電力(kwh)	実験番号
4	0	0			#702
5	0	0			#711
6	5	5.6	219	301	#721,#73
7	0	0			#74,#75
8	0	0			#76,#77
9	418	1003.5	23717	24550	#771
10	475	1113.1	26603	27213	#772,#773
11	667	1603.2	37285	38246	#774,#775
12	616	1468.5	34178	35607	#775,#776,#777
1	601	1340.5	32457	33379	#777,#778
2	184.5	413.4	9310	10037	#781,#791
3	348.5	824.1	16707	18093	#791
計	3315	7771.9	180476	187426	

この内、９月から１月まで（#７７１～#７７８）が反応管の耐用検証（目標３０００時間）であり、クリーニング２６３時間を含め３０４０時間を達成し、打切った。　２、３月の#７８１、#７９１、#８０はシングル管構造反応器による運転である。　装置の運転目的は#７０から#７７までは新開発した反応管の耐用寿命を検証することであり、#７８、#７９、#８０はシングル管構造反応器の検証である。　新開発した反応素管は昨年度その強度が確認されたので、１本についてＳｉＣ－ＣＶＤ処理して反応管として完成し、その検証を行い良好な結果を得ていた。　しかし、クリーニング後の第２回目の反応開始時に破損した。　継続して２本をＳｉＣ－ＣＶＤ処理して試験したが、いずれも反応開始直後に破損した。　この原因が、素管自体にあるのか、ＣＶＤ処理によるものかを究明するため、ＳｉＣ－ＣＶＤ処理をしない素管の強度を確認することを目的として、水素ガスのみによる高温流動試験を行った。
その結果、#７３、#７４は種仕込中に破損し、素管強度が低下したものと結論した。　この脆化の原因を究明するため、破損反応管を電子顕微鏡により、材質内欠陥の有無を調べ、微小クラックが反応焼結工程以前に、発生していたことを突止めた。　よって、仮焼工程を改善した。　#７５以後はこの改善処置を行った後のものである。　#７５、#７６の反応器を観察した結果、水冷底板保護用のインサートの固定が不良であり、これが動いて反応管を打撃し、

破損したものと判明した。　よって、インサートをボルトで確実に固定するよう改善した結果＃７７では水素ガスのみによる高温流動試験で良好な結果が得られた。　これをＳｉＣ－ＣＶＤ処理して耐用寿命の検証を行った。　＃７７１から＃７７８まで、途中クリーニング４回延２６３時間と反応延２７７７時間の合計３０４０時間の実績が得られ、目標の３０００時間を達成した。

２月始めからフランジ付反応管を使用するシングル管構造反応器への改造工事と組立を行った。　シングル管構造反応器による運転を２月１５日以後実施し、反応運転２回と昇降温試験１回の計３回の運転を行ない、技術上問題のないことを確認した。

以上で、技術開発に伴う検証運転を終了し、装置の保全処置として、液抜、ガス置換および密閉処置を行った。

(2)　運転経過の詳細

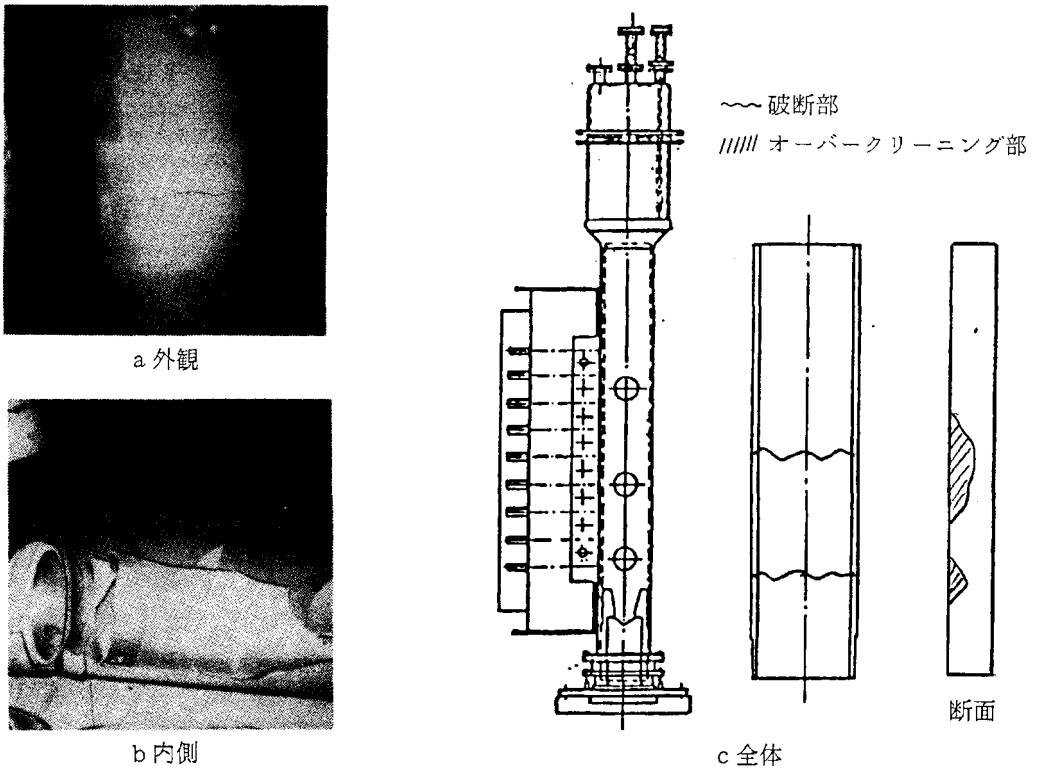
実験番号毎にまとめた日毎のデータは、後掲の第３．２．２－４表(1)～(4)の通りである。また、初期破損はスタート時に発生し易いのでスタート条件は標準化しほぼ一定にした。　この状況を第３．２．２－２表にまとめた。　以下に、実験番号毎の状況を記述するので参照されたい。

第３．２．２－２表　スタート条件実績表

実験番号	温度	流動床形成条件						反応スタート条件		
	℃	水素 m3/Hr	初充填 種粒	流動 S粒	合計	平均粒径	投入速度	水素流量	TCS流量	所用時間
♯702	1180	28	12	12	24	0.71	3	28		
♯711	1180	28	12	12	24	0.71	3	28		
♯721	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯73	1180	28	12	18	30	0.73	3	28		
♯74	1180	28	0	27.5	27.5	0.77	3	28		
♯75	1180	28	12	23	35	0.74	3	28		
♯76	1180	28	13	22	35	0.73	3	28		
♯77	1180	28	12	23	35	0.74	3	28		
♯771	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯772	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯773	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯774	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯775	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯776	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯777	1180	28	12	12	24	0.71	3	28-14	27-58	4
♯778	1180	28	12	9	21	0.69	3	28-14	27-58	5
♯781	1180	21	12	11	23	0.70	2.5	21-16	27-49	7
♯791	1150	27	12	9	21	0.69	1.5	27-18	27-49	7

a．＃７０２　４／１　０時間　ＳＰ－７Ｃ

＃７０は新開発した反応素管にＣＶＤ処理した反応管の第１回目の検証運転であり、昨年度、反応４００時間とクリーニング１２時間を行なっていた。　４／１に第２回目の反応を開始するため、初充填種粒を２４Ｋｇ装入直後に反応管が破損し、停止した。　破損はＰＤＲ（流動床差圧）の急降下で検知された。　石英外管はクラックが発生していたが、降温時に発生したものであり、水素の漏洩はなかった。　反応管の状況を第３．２．２－１図に示す。図に示した如く、インサート上端部から反応部のＳｉＣ－ＣＶＤ膜が磨耗し消滅していた。このため基材管の強度が低下し、熱応力が集中するインサート上端近傍で破損したものと推定された。

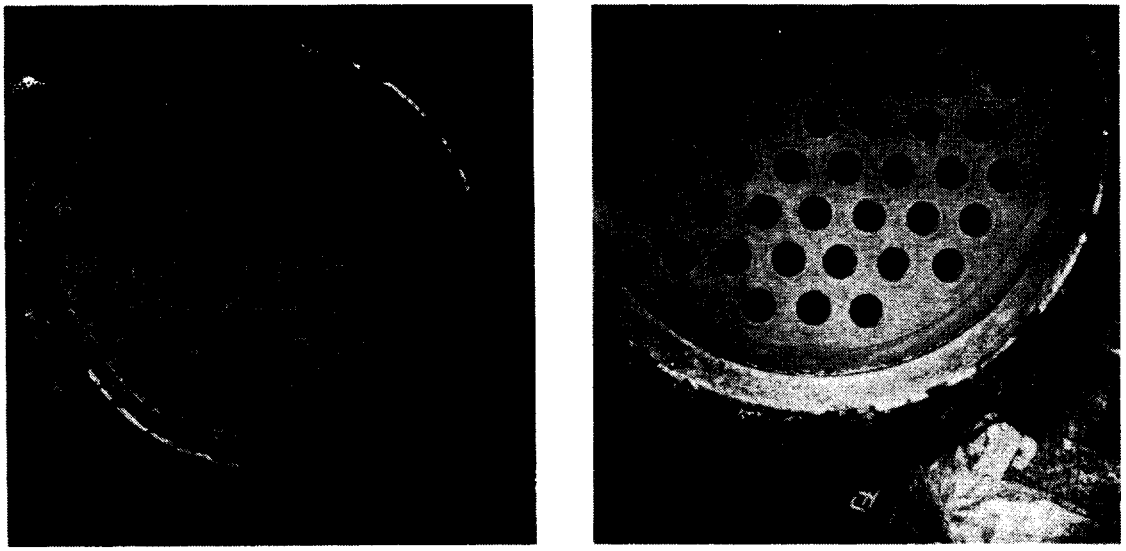


a 外観　　b 内側　　c 全体

第３．２．２－１図　＃７０２　反応管状況

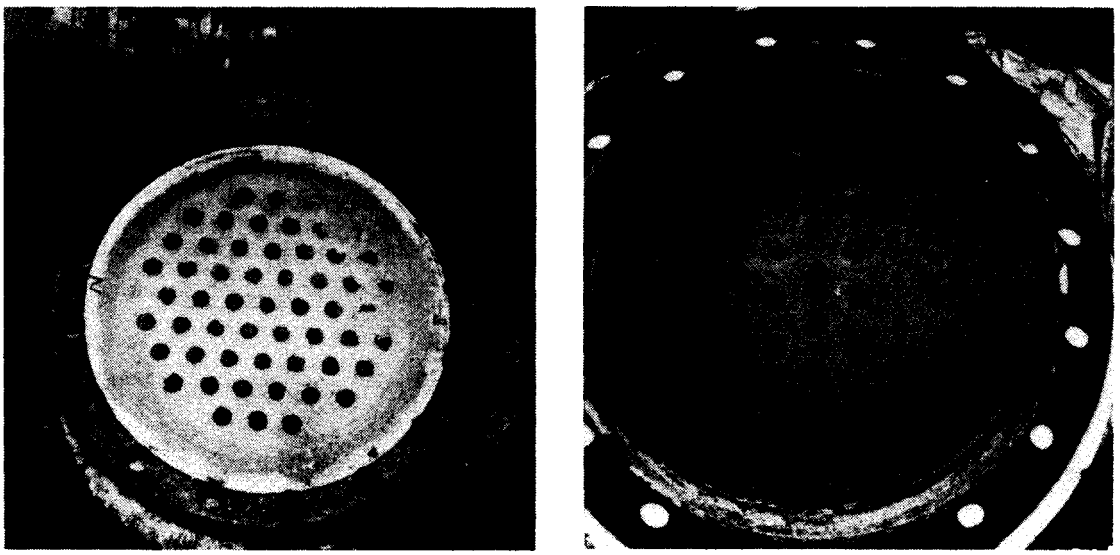
b．装置機器の点検整備（４／３～４／２６）

第１種圧力容器（ＴＣＳ蒸発器、単蒸発器２基、蒸留塔３基計６基）の官庁検査受検準備と第２種圧力容器の自主検査および熱交換器の整備のため、装置機器の点検整備を行なった。第１種圧力容器は４／２０に官庁検査に合格した。　第２種圧力容器にも問題はなかった。熱交換器は水コンデンサーと中温ブラインコンデンサーにシリコン微紛が沈着し、一部閉塞していたので、これを除去した。　蒸留塔の水コンデンサーの管板部腐食は前年点検時と大差がなかったので、掃除して継続使用することとした。　各コンデンサーの状況を第３．２．２－２～５図に示す。



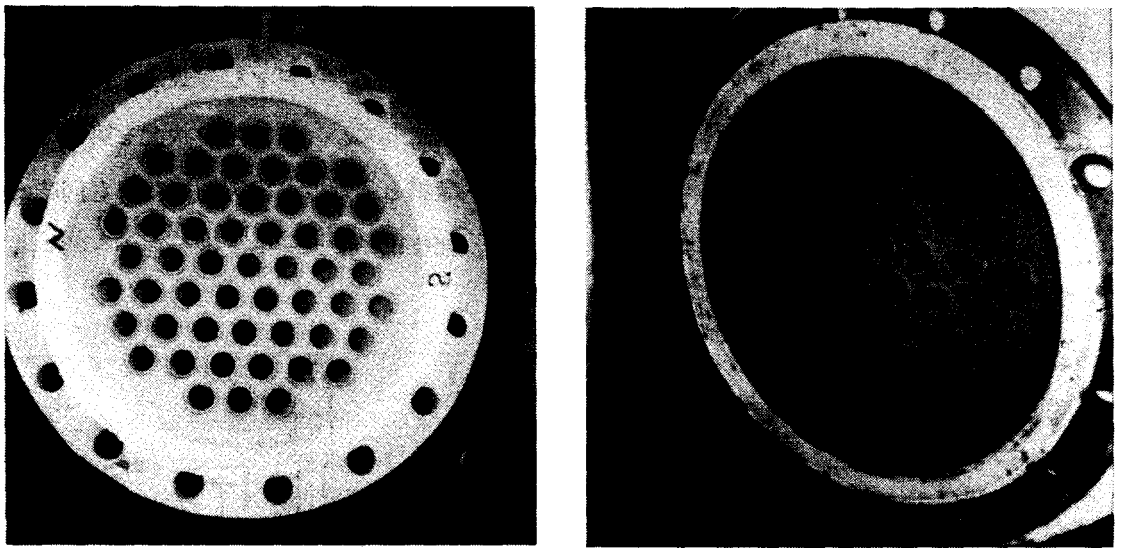
a．上部　　b．下部

第3．2．2－2図　水クーラー



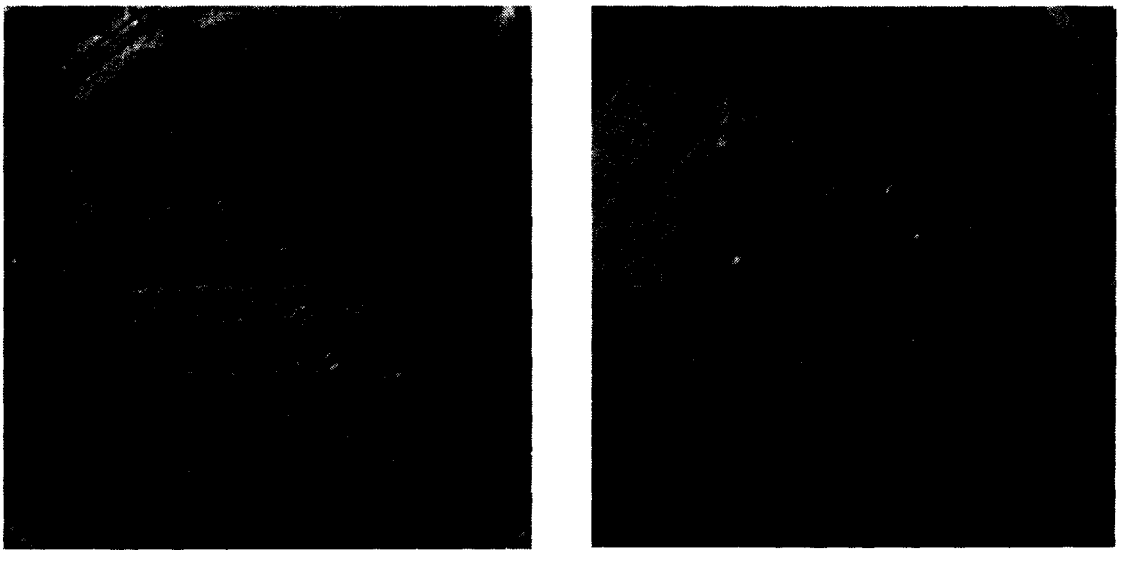
a．上部　　b．下部

第3．2．2－3図　中温ブラインコンデンサー



a．上部　　b．下部

第3．2．2－4図　低温ブラインコンデンサー

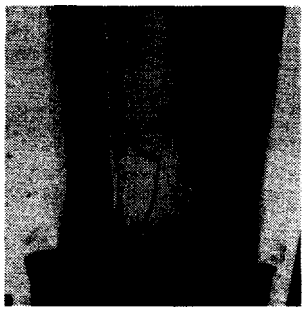


a．第1塔　　b．第2塔

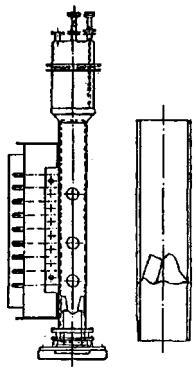
第3．2．2－5図　蒸留塔水コンデンサー

c．＃７１１　５／１１　０時間　ＳＰ－９Ｃ

ＳｉＣ－ＣＶＤ処理反応管の２本目の検証である。　初充填シリコン粒の装入条件は前回同様に行ったが２４Ｋｇ装入後反応管が破損したため、中止した。　解体時の状況を第３．２．２－６図に示す。　図に示した如く、従来の輪切り状破損と異なり、縦方向の割れも同時に発生していた。　石英外管は破損せず回収した。　破損部位はインサート上端から上へ約４０cmの範囲であった。



a



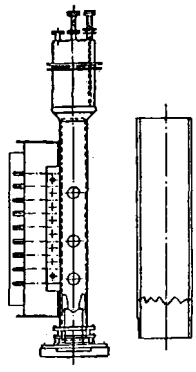
b

第３．２．２－６図　＃７１１反応管

d．＃７２１　６／８／５時間　ＳＰ－１１Ｃ

ＳｉＣ－ＣＶＤ処理反応管の３本目の検証である。　初充填シリコン粒の装入条件は前回同様に行い、反応開始した。　途中、ＰＤＲの振巾が急に大きくなる現象が認められた。　これは、ＴＣＳと水素の混合位置が変わっていたため、原料ガスの供給が不安定になっていたことが原因と判明した。　混合位置を元に戻し順調に反応していたが、種シリコンを３Ｋｇ追加投入したところ、ＰＤＲが急降下し、反応管の破損が確認されたため中止した。　破損状況を第３．２．２－７図に示す。　破損部位はインサート上端から下へ約１０cm下がった所であり、従来の破損部位と異なっていた。　石英外管は一部シリコン析着が発生しクラックが生じていた。

a

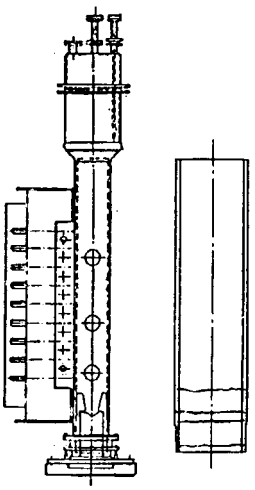


b

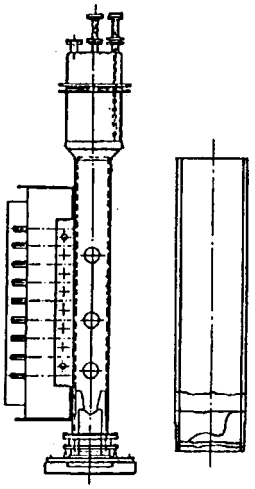
第３．２．２－７図　＃７２１反応管

e．#７３　６／２４　０時間　ＳＰ－１３

ＳＰ－９Ｃ（#７１），ＳＰ－１１Ｃ（#７２）の破損原因が、素管自体にあるか、ＣＶＤ処理したためによるものかを調べることを目的とした。　よって、ＣＶＤ処理しない反応素管を使用し、ＴＣＳを供給せずに、水素ガスのみによる流動を行い、異常の有無を調べた。　温度１１８０℃、水素２８m^3／Ｈの条件下で、シリコン粒を装入したところ、３０Ｋｇ装入後、破損した。　反応管の状況を第３．２．２－８図に示す。　破損はインサート上端近傍から下端の範囲で４ヶ所輪切り状に発生していた。　破損部が下部に集中していることや状況が従来と異なることから素管自体の強度が低下している疑いが濃厚となった。　一方、石英外管は破損せず回収した。



第３．２．２－８　#７３１反応管



第３．２．２－９　#７４１反応管

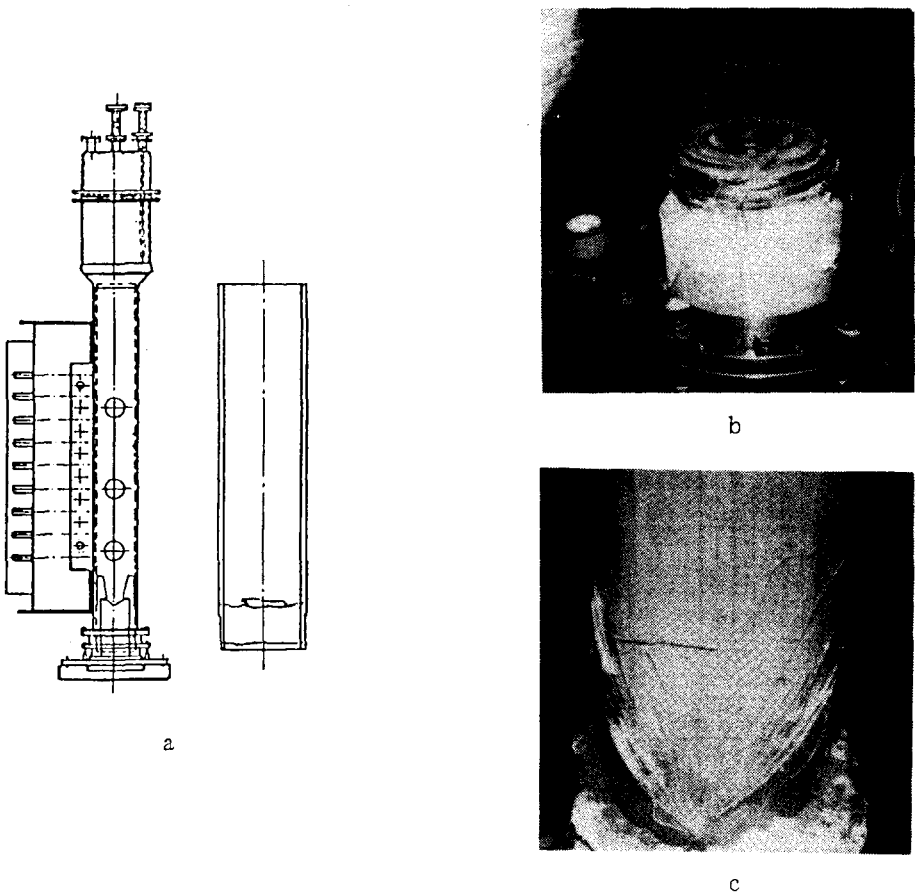
f．#７４　７／１７　０時間　ＳＰ－１４

素管強度の確認を再度実施した。　前回同様の条件で初充塡粒を装入したところ、２７．５Ｋｇ装入後、破損した。　破損状況を第３．２．２－９図に示す。　図に示したように、破損状況は前回の#７３とよく似ており、素管が脆弱化したものと結論した。　また、ＳＰ－１３とＳＰ－１４の破片を電子顕微鏡で観察したところ、粒界クラックが認められたことから、脆弱化した原因は反応焼結工程以前にあることも判明した。　よって、仮焼工程を検討し、改善した。　石英外管は破損せず回収した。

g．#７５　７／２４～７／２６　（４１時間）　ＳＰ－１５

仮焼工程を改善して製作した反応素管の強度確認を行なった。　初装入シリコン粒は前回同様の条件で３５Ｋｇ装入し、流動を開始した。　順調に流動を継続していたが、４１時間経過時に破損した。　破損状況を第３．２．２－１０図に示す。　解体した反応器を観察したとこ

ろ、インサート側面の磨耗と固定用ニカロン（ＳｉＣ繊維）の一部脱落が認められた。　状況を第３．２．２－１１図に示す。　よって、今回の破損原因は素管自体の強度低下ではなく、インサートの固定が不良であったため、流動中にインサートが動き出し、反応管を打撃したためではないかと推測された。　石英外管は破損した。



a　　b　　c

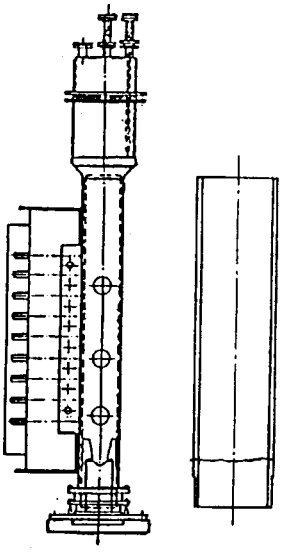
第３．２．２－１０図　＃７５１反応管

a インサート　　b ニカロン

第３．２．２－１１図　インサート及びニカロンの状況

h．＃７６　８／８～８／１０　（３０時間）　ＳＰ－１６

仮焼工程を改善して製作した反応素管の強度確認を再度行なった。　初装入シリコン粒は前回同様の条件で３５Ｋｇ装入し、流動を開始した。　順調に流動を継続していたが、３０時間経過時に破損した。　破損状況を第３．２．２－１２図に示す。　今回はインサートの固定用ニカロンを増すとともに、ＳＵＳの針金で底板に固定する変更を行なったが、効果はなく、ニカロンの脱落飛散が認められた。　石英外管は破損せず回収した。



第３．２．２－１２図　＃７６１反応管

i．＃７７　８／２４～８／２９（３９時間）　ＳＰ－１７

仮焼工程を改善して製作した反応素管の３回目の強度確認を行なった。　インサートはボルトで底板に取り付け、固定を確実にするよう、固定方法を改善した。　初装入シリコン粒は前回同様の条件で３５Ｋｇ装入し、流動を開始した。　順調に流動を継続したので、素管強度は良好と判断し、３９時間で試験を終了した。　反応器を解体し、反応管を回収し、洗浄乾燥後、ＳｉＣ－ＣＶＤ処理を行なった。　インサートは底板に固定されたままであり、改善効果があった。　石英外管は解体時に下端のＯリング固定部を破損した。

j．＃７７１　９／１０～９／２８　４１８時間　ＳＰ－１７Ｃ

素管の脆弱化とインサートの固定問題が解決したので、新開発反応管の耐用寿命の検証実験を再開した。　初充填粒は破砕粒１２ＫｇとＳ品（小粒径品）１２Ｋｇの計２４Ｋｇを３Ｋｇ／Ｈｒの速度で装入したのち、ＴＣＳを供給し、反応を開始した。　運転は順調に継続した。クリーニングのため４１８時間で運転を停止した。　クリーニングはインサート付近を目標に２１時間行なった。

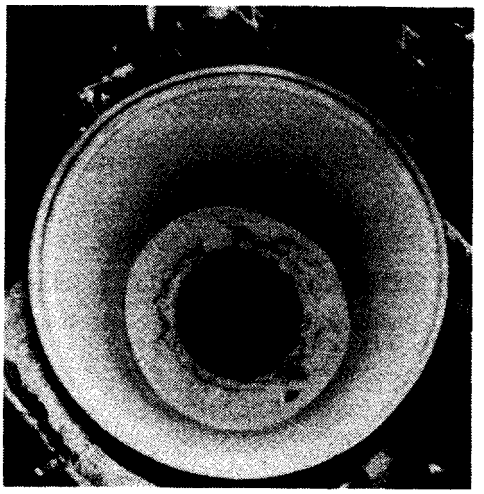
k．＃７７２　１０／１～１０／２１　４６４時間　ＳＰ－１７Ｃ

反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。　反応開始条件は前回と同様に行い、順調に運転を開始した。　反応は順調に継続したが、クリーニングと工場の停電予定のため４１８時間で予定停止した。　クリーニングはインサート付近のシリコン析着除去を目的に実施したため、途中停止して状況観察を行ないながら５回計７７時間行なった。　停電中はディーゼル発電機

を設置して、ヒーターに給電し、反応器温度を保持した。　累計運転時間は８８２時間、クリーニング９８時間の計９８０時間となった。

l．＃７７３　１０／２８　１１時間　ＳＰ－１７Ｃ

反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。反応開始条件は前回と同様に行ない、順調に運転を開始したが、１１時間経過した午後８時に停電し、運転停止した。　翌朝から反応器上部の石英キャップを解体し反応管を点検した結果、反応管に破損はなく健在であった。　状況を第３．２．２－１３図に示す。　反応管はクリーニングされており、しかも反応開始直後に停電が発生した。　従って、反応管内面へのシリコン析着が極く僅かしかなかったことが幸いしたものである。　反応管上部組立に手間取ったのと大型ＣＶＤ実験装置の修理に火気を使用したため、復旧は１１／１になった。　累計運転時間は反応８９３時間、クリーニング９８時間の計９９１時間となった。



第３．２．２－１３図　＃７７３点検状況

m．＃７７４　１１／２～１１／２７　６０３時間　ＳＰ－１７Ｃ

反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。　反応開始条件は前回と同様に行ない、順調に運転を開始した。　経過２１５時間頃から抜出所要時間が長くなったため、供給トリクロルシランを減らし、顆粒抜出管水素流に塩化水素０．５m^3／Ｈを混入して運転を継続したところ、５時間で正常に戻った。　その後、順調に運転を継続していたが、反応器室内に水素ガスの洩れが検知されたので、点検のため反応を停止した。　点検の結果、洩れ場所は判明しなかったが、洩れ量は１３ℓ／Ｈの少量であった。　反応器室シール窒素ガス流量を１０m^3／Ｈから１５m^3／Ｈに増量して運転することにした。　累計運転時間は反応１４９６時間、クリーニング９８時間の計１５９４時間となった。

n．＃７７５　１１／２８～１２／７　２１６時間　ＳＰ－１７Ｃ

反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。　前回と同様にスタートし、順調に運転を継続した。　反応器室内の水素ガスの漏洩は徐々に増えたので、シール窒素流量を２０m^3／Ｈに増して運転を継続したが、水素ガス濃度が１％に達したため、停止した。　クリーニングを７０時

間行なった後、反応器を点検した。　その結果、石英キャップとガス排出フレキシブルチューブの接続フランジが緩み、ガス洩れしていた。　ヒーター温度は保持したまま、パッキン交換とフランジの締直しを行なった。　窒素ガスおよび水素ガスを使って気密試験を行ない、気密性が良好であることを確認した。　累計運転時間は反応１７１２時間、クリーニング１６８時間の計１８８０時間となった。

ｏ．＃７７６　１２／１１～１２／２８　４００時間　ＳＰ－１７Ｃ

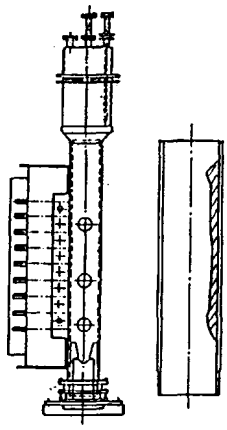
反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。　前回と同様にスタートし、順調に運転を継続したが、経過２１７時間頃から抜出所用時間が長くなったため、顆粒抜出管水素流に塩化水素０．５m^3／Ｈを混入して運転を継続したところ、５時間で正常に戻った。　１２／２８に停電が予定されていたため、反応運転を停止した。　累計運転時間は反応２１１２時間、クリーニング１６８時間の計２２８０時間となった。　停電中はディーゼル発電機を設置して、ヒーターに給電し、反応器温度を保持した。

ｐ．＃７７７　１２／２９～１／１３　３５２時間　ＳＰ－１７Ｃ

反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。　前回と同様にスタートし、順調に運転を継続したが、経過２３０時間頃から抜出所用時間が長くなったため、顆粒抜出管水素流に塩化水素０．５m^3／Ｈを混入して運転を継続し、５時間で正常に戻った。　再度、抜出所用時間が長くなったので、クリーニングを行なうため３５２時間で反応停止した。　クリーニングは反応管内部を観察しながら９５時間実施した。　累計運転時間は反応２４６４時間、クリーニング２６３時間の計２７２７時間となった。

ｑ．＃７７８　１／１８～１／３１　３１３時間　ＳＰ－１７Ｃ

反応管の耐用寿命の検証実験を継続した。
スタート、運転途中とも問題なく順調であった。
目標の３０００時間を達成したため、継続運転可能な状態であったが、反応運転を終了した。　反応管、石英外管とも降温時に破損した。　反応管の状況を第３．２．２－１４，１５図に示した。
累計運転時間は反応２７７７時間、クリーニング２６３時間の計３０４０時間となった。



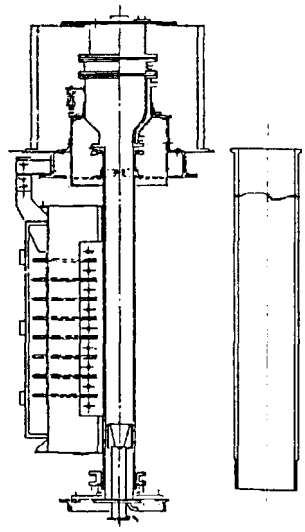
第３．２．２－１４図　＃７７８　Ｓｉ析着状況

a　　b

第３．２．２－１５図　＃７７８反応管

ｒ．＃７８１　２／１５～２／２１　１４４．５時間　ＳＰＦ－１Ｃ

シングル管構造反応器検証の第１回目である。新たに開発した顆粒抜出制御弁の検証も実施した。２月始めからシングル管構造への改造組立と顆粒抜出制御弁の取付を行った後、気密性を確認した。初充塡シリコン粒を２３Ｋｇに減らし、装入速度を２．５Ｋｇ／Ｈに変更した他は前回同様の条件で開始したが、反応開始直後から、反応器出口圧力が上昇して、警報が頻発したため水素供給量を２１m^3/Ｈに減らしてスタートした。　運転は順調であったが、ＰＤＲが急低下したため緊急停止した。　このとき、反応器室への水素ガスの漏洩は認められなかった。



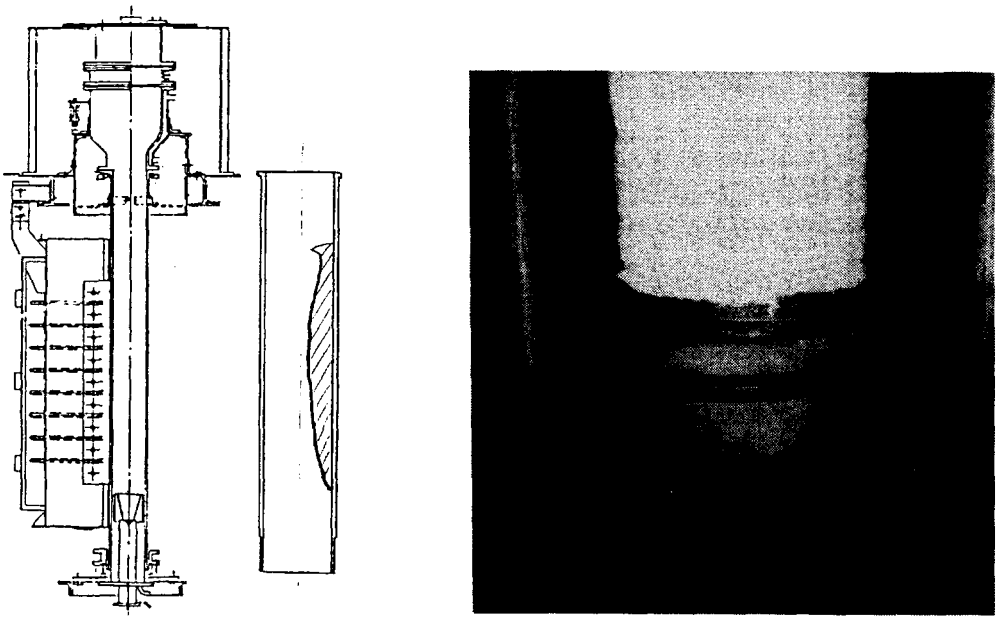
第３．２．２－１６図　＃７８１　反応管

反応器を解体して調査した結果、反応管と水冷底板の間隙に流動粒子が落下したためＰＤＲが急低下したものと判明した。　反応管はヒーター上部断熱層とフランジの間で破損していたが、破面が新しいことからみて、降温時の熱収縮が不均一であったことが原因と推定された。　また、反応管にシリコン析着が殆ど認められなかった。　これは、石英外管がなくなり熱伝達が良くなったためと推定された。　反応器の状況を第３．２．２－１６図に示す。

ｓ．＃７９１　２／２８～３／１５　３８８．５時間　ＳＰＦ－３Ｃ

シングル管構造反応器検証の第２回目である。　反応管と水冷底板の間隙に流動粒子が落下することを防止するため、インサート部ニカロンの締付を強くするとともに、水冷底板に巻付

ける耐熱ファイバーを増量して隙間をなくす処置をして、反応器を組立た。　初充填シリコン粒を２１Ｋｇに減らし、装入速度を１．５Ｋｇ／Ｈ、水素流量を２７㎥／Ｈに変更し反応開始した。　ヒーター温度は１０５０℃に下げ、トリクロルシランの供給速度は当初４８Ｋｇ／Ｈで運転し途中から通常量の５６Ｋｇ／Ｈに増して運転した。　反応は順調で問題なく、成績も良好に推移した。　シングル管構造反応器の有用性が確認されたので、手持ちトリクロルシランがなくなった時点で反応運転を終了した。　反応管は降温時に破損した。　反応器の状況を第３．２．２－１７図に示す。



ｂ．Ｓｉ析着状況　　ｂ．インサート取付状況

第３．２．２－１７図　＃７９１　反応器

ｔ．＃８０　３／２０～３／２４　ＳＰＦ－２Ｃ

シングル管構造反応器検証の第１回目の＃７８１において、降温時に反応管が破損したので、破損しない降温速度を調べることを目的として、昇降温実験を行った。　試験条件と結果は第３．２．２－３表の通であり、反応管は破損しなかった。　よって、シングル管構造反応器も組立調整が適正であれば、シリコン析着を除去してから降温しても破損しないと結論した。

第３．２．２－３表　＃８０　試験条件

実験番号	昇温速度 ℃／Ｈｒ	保持時間 Ｈｒ	降温速度 ℃／Ｈｒ	所用時間 Ｈｒ	気密試験結果 昇温後	気密試験結果 降温後	備　考
＃８０１	５０	１	１８０	５	良好	良好	
＃８０２	８０	１	３００	１３	良好	良好	
＃８０３	１００	１	４５０	１２	良好	良好	自然放冷

第３．２．２－４表　実験データ(1)

*** #721 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2 m3/H	----F03---- Kg	Kg/h	%	R03 Kg	NET Kg	BP04 Kg	--GRSi-- Kg	Kg/h	LS03 Kg	--ELEC.POWER-- Kwh	Kw	Kwh/Si	YSi %
6/8	5	14.0	219	43.8	34.1	54	165	0	5.6	1.12	138	301	60.2	53.8	12.4
SUM	5	14.0	219	43.8	34.1	54	122	0	5.6	1.12	138	301	60.2	53.8	12.4

*** #771 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2 m3/H	----F03---- Kg	Kg/h	%	R03 Kg	NET Kg	BP04 Kg	--GRSi-- Kg	Kg/h	LS03 Kg	--ELEC.POWER-- Kwh	Kw	Kwh/Si	YSi %
9/10	10	14.0	503	50.3	37.3	108	395	255	9.8	0.98	144	595	59.5	60.7	9.4
9/11	24	14.0	1351	56.3	39.9	314	1037	1005	57.0	2.38	-39	1378	57.4	24.2	20.4
9/12	24	14.0	1353	56.4	40.0	325	1028	960	56.3	2.35	-10	1368	57.0	24.3	20.1
9/13	24	14.0	1367	57.0	40.2	305	1062	1110	57.6	2.40	-101	1412	58.8	24.5	20.4
9/14	24	14.0	1377	57.4	40.4	310	1067	975	57.2	2.38	13	1438	59.9	25.1	20.1
9/15	24	14.0	1371	57.1	40.3	306	1065	1035	55.5	2.31	-29	1455	60.6	26.2	19.6
9/16	24	14.0	1400	58.3	40.8	341	1059	1005	61.6	2.57	-40	1470	61.3	23.9	21.3
9/17	24	14.0	1373	57.2	40.3	344	1030	975	57.6	2.40	-26	1480	61.7	25.7	20.3
9/18	24	14.0	1364	56.8	40.2	324	1040	945	59.7	2.49	-2	1465	61.0	24.5	21.2
9/19	24	14.0	1376	57.3	40.4	271	1105	900	57.8	2.41	108	1440	60.0	24.9	20.3
9/20	24	14.0	1364	56.8	40.2	316	1048	1050	59.5	2.48	-77	1420	59.2	23.9	21.1
9/21	24	14.0	1371	57.1	40.3	346	1025	975	58.6	2.44	-35	1391	58.0	23.7	20.7
9/22	24	14.0	1370	57.1	40.3	328	1042	1035	57.4	2.39	-60	1369	57.0	23.9	20.3
9/23	24	14.0	1365	56.9	40.2	276	1090	990	56.5	2.35	27	1403	58.5	24.8	20.0
9/24	24	14.0	1360	56.7	40.1	290	1070	945	58.5	2.44	34	1381	57.5	23.6	20.8
9/25	24	14.0	1362	56.8	40.1	301	1061	990	61.5	2.56	-26	1360	56.7	22.1	21.9
9/26	24	14.0	1363	56.8	40.1	328	1035	1050	56.7	2.36	-76	1367	57.0	24.1	20.1
9/27	24	14.0	1327	55.3	39.5	267	1060	975	61.6	2.57	-15	1358	56.6	22.0	22.5
SUM	418	14.0	23717	56.7	40.1	5399	13519	17175	1003.5	2.40	-89	24550	58.7	24.5	20.5

*** #772 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2 m3/H	----F03---- Kg	Kg/h	%	R03 Kg	NET Kg	BP04 Kg	--GRSi-- Kg	Kg/h	LS03 Kg	--ELEC.POWER-- Kwh	Kw	Kwh/Si	YSi %
10/1	8	14.0	424	53.0	38.5	117	308	165	5.5	0.69	149	460	57.5	83.6	6.3
10/2	24	14.0	1369	57.0	40.2	355	1014	998	55.9	2.33	-51	1325	55.2	23.7	19.8
10/3	24	14.0	1353	56.4	40.0	299	1054	953	57.4	2.39	17	1328	55.3	23.1	20.5
10/4	24	14.0	1358	56.6	40.1	288	1071	990	58.7	2.45	-3	1367	57.0	23.3	20.9
10/5	24	14.0	1357	56.5	40.0	306	1051	1005	58.6	2.44	-34	1353	56.4	23.1	20.9
10/6	24	14.0	1352	56.3	39.9	302	1050	960	55.8	2.33	15	1385	57.7	24.8	20.0
10/7	24	14.0	1351	56.3	39.9	296	1055	990	58.7	2.45	-18	1369	57.0	23.3	21.0
10/8	24	14.0	1355	56.5	40.0	275	1080	945	59.1	2.46	40	1355	56.5	22.9	21.1
10/9	24	14.0	1350	56.3	39.9	329	1021	1035	58.3	2.43	-86	1354	56.4	23.2	20.9
10/10	24	14.0	1387	57.8	40.6	334	1053	730	55.5	2.31	203	1346	56.1	24.3	19.4
10/11	24	14.0	1356	56.5	40.0	289	1067	990	59.4	2.48	-9	1372	57.2	23.1	21.2
10/12	24	14.0	1352	56.3	39.9	280	1073	990	53.9	2.25	23	1422	59.3	26.4	19.3
10/13	24	14.0	1351	56.3	39.9	278	1073	915	58.8	2.45	59	1378	57.4	23.4	21.1
10/14	24	14.0	1347	56.1	39.9	254	1093	960	57.3	2.39	50	1375	57.3	24.0	20.6
10/15	24	14.0	1348	56.2	39.9	298	1050	960	58.5	2.44	2	1375	57.3	23.5	21.0
10/16	24	14.0	1351	56.3	39.9	302	1049	975	57.8	2.41	-7	1372	57.2	23.7	20.7
10/17	24	14.0	1344	56.0	39.8	290	1054	975	55.6	2.32	8	1393	58.0	25.1	20.0
10/18	24	14.0	1349	56.2	39.9	238	1111	945	57.3	2.39	80	1435	59.8	25.0	20.6
10/19	24	14.0	1344	56.0	39.8	266	1078	1080	54.0	2.25	-44	1435	59.8	26.6	19.4
10/20	24	14.0	1314	54.8	39.3	275	1039	975	59.6	2.48	-27	1440	60.0	24.2	21.9
SUM	464	14.0	26112	56.3	39.9	5670	15086	18535	1106.7	2.39	223	26639	57.4	24.1	20.5

第３．２．２－４表　実験データ(2)

*** #773 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2 m3/H	F03 Kg	F03 Kg/h	F03 %	R03 Kg	NET Kg	BP04 Kg	GRSi Kg	GRSi Kg/h	LS03 Kg	ELEC.POWER Kwh	ELEC.POWER Kw	Kwh/Si	YSi %
10/28	11	14.0	491	46.8	35.6	92	399	285	8.1	0.77	133	574	54.7	70.9	8.0
SUM	11	14.0	491	46.8	35.6	92	294	285	6.4	0.61	364	574	54.7	89.7	6.3

*** #774 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2 m3/H	F03 Kg	F03 Kg/h	F03 %	R03 Kg	NET Kg	BP04 Kg	GRSi Kg	GRSi Kg/h	LS03 Kg	ELEC.POWER Kwh	ELEC.POWER Kw	Kwh/Si	YSi %
11/2	16	14.0	833	52.1	38.1	201	633	495	26.4	1.65	110	930	58.1	35.2	15.3
11/3	24	14.0	1346	56.1	39.8	271	1075	930	57.1	2.38	58	1390	57.9	24.3	20.5
11/4	24	14.0	1351	56.3	39.9	283	1068	960	57.7	2.40	23	1435	59.8	24.9	20.7
11/5	24	14.0	1348	56.2	39.9	273	1075	960	57.0	2.38	34	1485	61.9	26.1	20.5
11/6	24	14.0	1347	56.1	39.9	279	1068	915	60.5	2.52	46	1441	60.0	23.8	21.7
11/7	24	14.0	1349	56.2	39.9	264	1086	975	58.2	2.43	27	1425	59.4	24.5	20.9
11/8	24	14.0	1346	56.1	39.8	278	1068	915	59.6	2.48	50	1415	59.0	23.7	21.4
11/9	24	14.0	1355	56.5	40.0	287	1069	915	58.3	2.43	57	1406	58.6	24.1	20.8
11/10	24	14.0	1354	56.4	40.0	272	1082	1005	59.1	2.46	-5	1371	57.1	23.2	21.1
11/11	24	14.0	1353	56.4	40.0	295	1058	990	58.8	2.45	-16	1360	56.7	23.1	21.0
11/12	24	13.8	1459	60.8	42.1	298	1161	1020	63.1	2.63	43	1404	58.5	22.3	20.9
11/13	24	13.8	1113	46.4	35.7	240	873	750	45.3	1.89	56	1110	46.3	24.5	19.7
11/14	24	14.0	1350	56.3	39.9	279	1071	975	57.0	2.38	18	1428	59.5	25.1	20.4
11/15	24	14.0	1356	56.5	40.0	279	1077	960	59.5	2.48	24	1420	59.2	23.9	21.2
11/16	24	14.0	1357	56.5	40.0	288	1069	1050	58.8	2.45	-52	1404	58.5	23.9	21.0
11/17	24	14.0	1353	56.4	40.0	258	1095	930	58.5	2.44	70	1363	56.8	23.3	20.9
11/18	24	14.0	1351	56.3	39.9	289	1062	1020	58.2	2.43	-32	1360	56.7	23.4	20.8
11/19	24	14.0	1356	56.5	40.0	278	1078	825	60.2	2.51	129	1365	56.9	22.7	21.5
11/20	24	14.0	1357	56.5	40.0	306	1051	1035	57.4	2.39	-51	1407	58.6	24.5	20.5
11/21	24	14.0	1350	56.3	39.9	285	1066	945	60.6	2.53	19	1415	59.0	23.3	21.7
11/22	24	14.0	1352	56.3	39.9	244	1108	975	55.9	2.33	60	1392	58.0	24.9	20.0
11/23	24	14.0	1353	56.4	40.0	290	1063	945	60.2	2.51	19	1364	56.8	22.7	21.5
11/24	24	14.0	1353	56.4	40.0	271	1083	930	59.4	2.48	54	1333	55.5	22.4	21.2
11/25	24	14.0	1354	56.4	40.0	285	1069	915	58.0	2.42	59	1321	55.0	22.8	20.7
11/26	24	14.0	1351	56.3	39.9	265	1086	1005	58.2	2.43	4	1325	55.2	22.8	20.8
11/27	11	14.0	611	54.6	39.2	102	509	420	34.7	3.10	7	625	55.8	18.0	27.5
SUM	603	14.0	33758	56.0	39.8	6958	19779	23760	1457.7	2.42	1172	34694	57.5	23.8	20.9

*** #775 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2 m3/H	F03 Kg	F03 Kg/h	F03 %	R03 Kg	NET Kg	BP04 Kg	GRSi Kg	GRSi Kg/h	LS03 Kg	ELEC.POWER Kwh	ELEC.POWER Kw	Kwh/Si	YSi %
11/28	16	14.0	831	51.9	38.0	159	672	420	28.3	1.77	200	908	56.8	32.1	16.5
11/29	24	14.0	1350	56.3	39.9	334	1016	945	59.0	2.46	-23	1339	55.8	22.7	21.1
11/30	24	14.0	1346	56.1	39.8	247	1099	915	58.0	2.42	89	1305	54.4	22.5	20.9
12/1	24	14.0	1338	55.8	39.7	267	1071	990	58.0	2.42	1	1298	54.1	22.4	21.0
12/2	24	14.0	1341	55.9	39.8	242	1099	870	57.9	2.41	126	1296	54.0	22.4	20.9
12/3	24	14.0	1341	55.9	39.8	259	1082	893	53.5	2.23	112	1301	54.2	24.3	19.3
12/4	24	14.0	1348	56.2	39.9	266	1082	930	57.8	2.41	61	1408	58.7	24.4	20.8
12/5	24	14.0	1349	56.2	39.9	239	1110	855	56.4	2.35	156	1300	54.2	23.0	20.2
12/6	24	14.0	1348	56.2	39.9	263	1085	885	58.8	2.45	95	1290	53.8	21.9	21.1
12/7	8	14.0	428	53.5	38.7	73	355	285	23.6	2.95	13	420	52.5	17.8	26.7
SUM	216	14.0	12020	55.6	39.7	2350	7137	7988	511.3	2.37	2002	11865	54.9	23.2	20.6

第３．２．２－４表　実験データ(3)

*** #776 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2	----F03----			R03	NET	BP04	--GRSi--		LS03	--ELEC.POWER--			YSi
		m3/H	Kg	Kg/h	%	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg/h	Kg	Kwh	Kw	Kwh/Si	%
12/11	16	14.0	830	51.9	38.0	140	690	525	27.5	1.72	138	914	57.1	33.2	16.0
12/12	24	14.0	1344	56.0	39.8	244	1100	975	56.7	2.36	49	1361	56.7	24.0	20.4
12/13	24	14.0	1338	55.8	39.7	178	1161	885	60.2	2.51	164	1408	58.7	23.4	21.8
12/14	24	14.0	1336	55.7	39.7	240	1096	975	55.2	2.30	52	1429	59.5	25.9	20.0
12/15	24	14.0	1336	55.7	39.7	256	1080	915	59.5	2.48	63	1424	59.3	23.9	21.6
12/16	24	14.0	1338	55.8	39.7	262	1076	900	59.5	2.48	71	1454	60.6	24.4	21.5
12/17	24	14.0	1334	55.6	39.6	230	1104	915	54.8	2.28	109	1430	59.6	26.1	19.9
12/18	24	14.0	1332	55.5	39.6	241	1091	915	57.1	2.38	85	1423	59.3	24.9	20.7
12/19	24	14.0	1339	55.8	39.7	218	1121	930	58.6	2.44	96	1442	60.1	24.6	21.2
12/20	24	14.0	1346	56.1	39.8	244	1102	900	59.6	2.48	97	1405	58.5	23.6	21.4
12/21	24	14.0	1344	56.0	39.8	216	1128	885	58.0	2.42	142	1385	57.7	23.9	20.9
12/22	24	14.0	1334	55.6	39.6	232	1102	945	58.4	2.43	66	1375	57.3	23.5	21.2
12/23	24	12.0	1332	55.5	43.3	224	1109	930	58.3	2.43	85	1397	58.2	24.0	21.2
12/24	24	14.0	1330	55.4	39.6	228	1102	930	59.1	2.46	75	1400	58.3	23.7	21.5
12/25	24	14.0	1339	55.8	39.7	236	1103	960	57.8	2.41	58	1420	59.2	24.6	20.9
12/26	24	14.0	1343	56.0	39.8	245	1098	915	55.3	2.30	101	1434	59.8	25.9	19.9
12/27	24	14.0	1310	54.6	39.2	266	1044	953	59.9	2.50	-5	1406	58.6	23.5	22.1
SUM	400	13.9		55.5	39.8		13509		957.8	2.39		23507	58.8	24.5	20.9
			22205			3900		15353			3435				

*** #777 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2	----F03----			R03	NET	BP04	--GRSi--		LS03	--ELEC.POWER--			YSi
		m3/H	Kg	Kg/h	%	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg/h	Kg	Kwh	Kw	Kwh/Si	%
12/29	16	14.0	821	51.3	37.7	159	662	420	30.1	1.88	182	971	60.7	32.3	17.7
12/30	24	14.0	1331	55.5	39.6	222	1109	945	56.3	2.35	83	1414	58.9	25.1	20.5
12/31	24	14.0	1328	55.3	39.5	229	1099	915	58.3	2.43	88	1402	58.4	24.0	21.2
1/1	24	14.0	1327	55.3	39.5	246	1081	870	57.8	2.41	108	1399	58.3	24.2	21.1
1/2	24	14.0	1339	55.8	39.7	260	1079	900	56.1	2.34	90	1422	59.3	25.3	20.3
1/3	24	14.0	1339	55.8	39.7	236	1103	915	57.7	2.40	94	1426	59.4	24.7	20.9
1/4	24	14.0	1339	55.8	39.7	257	1082	870	57.7	2.40	109	1377	57.4	23.9	20.9
1/5	24	14.0	1337	55.7	39.7	239	1099	900	56.0	2.33	110	1404	58.5	25.1	20.3
1/6	24	14.0	1337	55.7	39.7	215	1122	915	57.8	2.41	113	1406	58.6	24.3	20.9
1/7	24	14.0	1328	55.3	39.5	232	1096	900	54.6	2.28	115	1370	57.1	25.1	19.9
1/8	24	14.0	1333	55.5	39.6	226	1107	915	58.8	2.45	93	1380	57.5	23.5	21.3
1/9	24	14.0	1333	55.5	39.6	218	1115	915	59.8	2.49	96	1380	57.5	23.1	21.7
1/10	24	14.0	1331	55.5	39.6	226	1105	975	53.6	2.23	68	1344	56.0	25.1	19.5
1/11	24	14.0	1329	55.4	39.5	209	1120	915	56.1	2.34	119	1318	54.9	23.5	20.4
1/12	24	16.0	993	41.4	29.9	156	837	585	38.8	1.62	183	1185	49.4	30.5	18.9
SUM	352	14.1		54.4	38.9		11671		802.1	2.28		20198	57.4	25.2	20.3
			19145			3330		12855			5122				

第３．２．２－４表　実験データ(4)

*** #778 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2	----F03----			R03	NET	BP04	--GRSi--		LS03	--ELEC.POWER--			YSi
		m3/H	Kg	Kg/h	%	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg/h	Kg	Kwh	Kw	Kwh/Si	%
1/18	9	18.5	327	36.3	24.5	39	288	185	7.2	0.80	145	528	58.7	73.3	10.7
1/19	24	18.5	1140	47.5	29.8	267	873	705	42.7	1.78	105	1380	57.5	32.3	18.1
1/20	24	16.0	1171	48.8	33.5	221	950	735	47.7	1.99	133	1371	57.1	28.7	19.7
1/21	24	15.5	1335	55.6	37.2	244	1091	900	53.2	2.22	116	1203	50.1	22.6	19.3
1/22	24	15.5	1337	55.7	37.3	258	1079	900	56.3	2.35	89	1345	56.0	23.9	20.4
1/23	24	15.3	1337	55.7	37.5	225	1112	945	53.4	2.23	100	1325	55.2	24.8	19.3
1/24	24	14.5	1329	55.4	38.7	257	1073	900	55.9	2.33	85	1315	54.8	23.5	20.4
1/25	24	14.5	1328	55.3	38.7	243	1085	915	54.0	2.25	94	1298	54.1	24.0	19.7
1/26	24	14.5	1325	55.2	38.6	216	1109	945	54.4	2.27	93	1290	53.8	23.7	19.9
1/27	24	14.5	1329	55.4	38.7	232	1097	870	54.1	2.25	142	1280	53.3	23.7	19.7
1/28	24	14.5	1323	55.1	38.6	232	1091	915	51.8	2.16	111	1283	53.5	24.8	18.9
1/29	24	14.5	1323	55.1	38.6	245	1078	915	54.9	2.29	83	1259	52.5	22.9	20.1
1/30	24	14.5	1330	55.4	38.7	243	1087	810	54.3	2.26	178	1256	52.3	23.1	19.8
1/31	16	14.5	858	53.6	37.9	182	676	615	43.4	2.71	-24	835	52.2	19.2	24.5
SUM	313	15.3		53.6	36.8		10102		683.3	2.18		16968	54.2	24.8	19.7
			16792			3104		11205			1450				

*** #781 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2	----F03----			R03	NET	BP04	--GRSi--		LS03	--ELEC.POWER--			YSi
		m3/H	Kg	Kg/h	%	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg/h	Kg	Kwh	Kw	Kwh/Si	%
2/15	12	16.0	427	35.6	26.9	72	355	180	10.1	0.84	163	668	55.7	66.1	11.4
2/16	24	15.5	1173	48.9	34.3	203	970	780	47.5	1.98	119	1337	55.7	28.1	19.6
2/17	24	15.3	1314	54.8	37.1	230	1084	840	59.0	2.46	129	1354	56.4	22.9	21.7
2/18	24	15.0	1313	54.7	37.6	223	1090	885	56.4	2.35	111	1313	54.7	23.3	20.8
2/19	24	15.0	1314	54.8	37.6	241	1073	945	59.3	2.47	33	1270	52.9	21.4	21.8
2/20	24	15.0	1319	55.0	37.7	224	1095	870	56.7	2.36	128	1256	52.3	22.2	20.8
2/21	13	15.0	683	54.6	37.6	121	562	450	41.1	3.29	5	659	52.7	16.0	29.1
SUM	145	15.2		52.2	36.2		4598		330.1	2.28		7857	54.4	23.8	21.2
			7543			1313		4950			2137				

*** #791 Day Data print out File: NIPPO ***

DATE	Hr	H2	----F03----			R03	NET	BP04	--GRSi--		LS03	--ELEC.POWER--			YSi
		m3/H	Kg	Kg/h	%	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg/h	Kg	Kwh	Kw	Kwh/Si	%
2/28	16	18.0	637	39.8	26.8	95	542	308	28.1	1.76	161	879	54.9	31.3	21.3
2/29	24	18.0	1090	45.4	29.4	217	873	698	53.3	2.22	59	1301	54.2	24.4	23.7
3/1	24	18.0	1094	45.6	29.5	190	904	698	51.3	2.14	100	1283	53.5	25.0	22.7
3/2	24	18.0	1098	45.8	29.6	224	874	810	50.3	2.10	-15	1276	53.2	25.4	22.2
3/3	24	18.0	1097	45.7	29.6	217	880	690	52.0	2.17	79	1294	53.9	24.9	22.9
3/4	24	18.0	1107	46.1	29.8	147	960	585	55.3	2.30	226	1242	51.8	22.5	24.2
3/5	24	18.0	1100	45.8	29.6	215	885	765	51.2	2.13	27	1271	53.0	24.8	22.5
3/6	24	18.0	1116	46.5	29.9	209	907	690	53.4	2.23	99	1270	52.9	23.8	23.2
3/7	24	18.0	1144	47.7	30.4	328	817	728	57.2	2.38	-40	1235	51.5	21.6	24.2
3/8	24	18.0	1122	46.8	30.0	350	772	600	59.0	2.46	8	1218	50.8	20.6	25.4
3/9	24	18.0	1130	47.1	30.2	402	728	608	58.9	2.45	-41	1222	50.9	20.7	25.2
3/10	24	18.0	1134	47.3	30.3	193	941	765	53.7	2.24	72	1230	51.3	22.9	22.9
3/11	24	17.7	1155	48.1	31.0	248	908	735	54.3	2.26	59	1220	50.8	22.5	22.8
3/12	24	17.9	1224	51.0	33.2	224	1000	885	57.0	2.38	19	1235	51.5	21.7	22.5
3/13	24	17.9	1222	50.9	33.1	197	1026	825	56.8	2.37	93	1225	51.0	21.6	22.5
3/14	24	16.0	1320	55.0	36.2	440	880	1200	61.6	2.57	-375	1234	51.4	20.0	22.6
3/15	13	16.0	684	54.7	36.1	290	394	765	54.0	4.32	-477	638	51.0	11.8	38.2
SUM	389	17.7		47.6	30.8		10546		907.4	2.34		20273	52.2	22.3	23.8
			18474			4184		12353			2191				

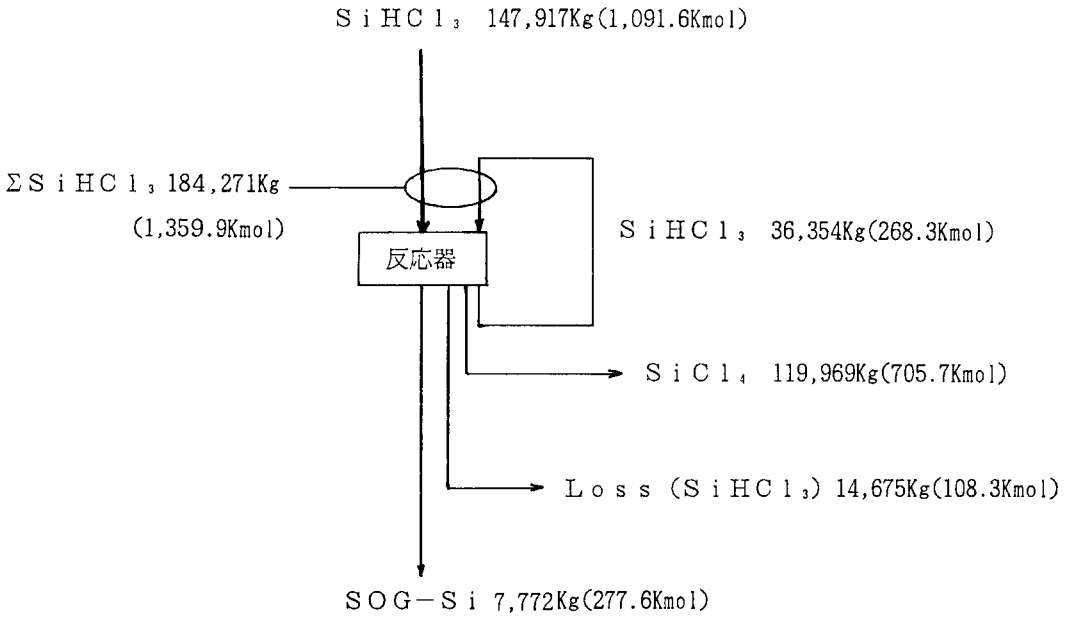
３．２．３物質収支

本年度１年間の物質収支をＳｉ、Ｃｌ、Ｈに関してまとめた結果を第３．２．３－１～３図に示した。　トリクロルシランの原単位は１９．０３Kg/Kg-Si，四塩化珪素の副生は１５．４４Kg/Kg-Siといずれも、略予定通りであった。　塩化水素の副生量は０．５９７KgHCl/Kg-Si と大巾に増加し、水素の副生量は１．２３Nm^3/Kg-Siに減少した。　これは年間成績が良好で１パスのＳｉ収率が２０．８４％に向上したため、トリクロルシランの還元反応（反応式Ａ）の比率が増加し、熱分解反応（反応式Ｂ）の比率が低下したためである。

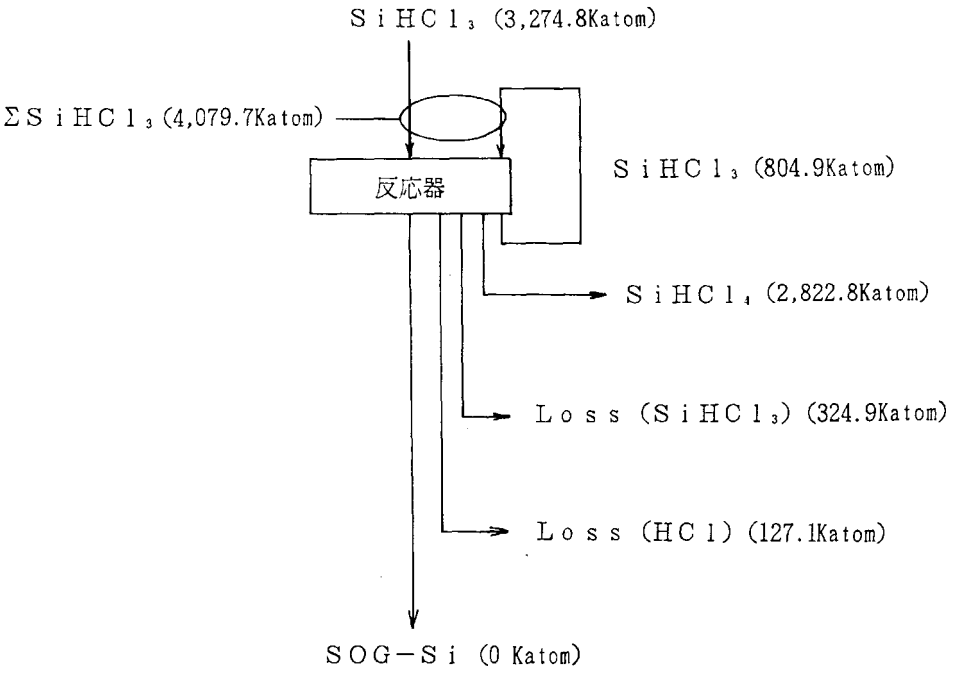
反応式Ａ　　$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl$

反応式Ｂ　　$4SiHCl_3 \rightarrow Si + 3SiCl_4 + 2H_2$

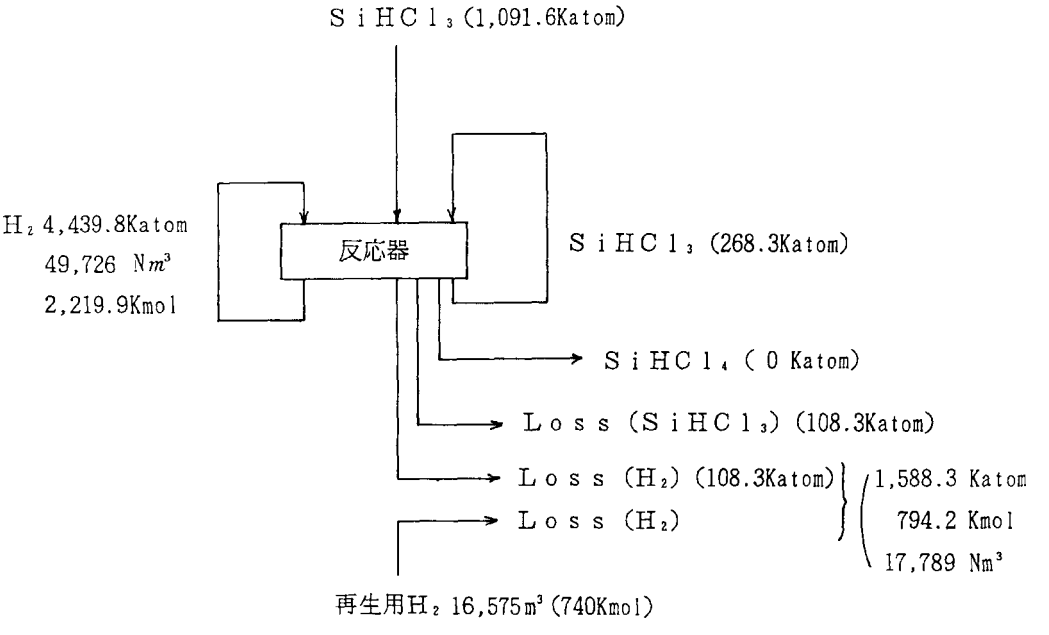
ロスのトリクロルシランは１４．８トンと昨年と同程度であった。　ロスのＳｉＨＣｌ$_3$、ＨＣｌ，H_2は水素精製塔の再生ガスとして放出されているので、商用設備ではこれらの回収、再利用が必要である。



第３．２．３－１図　Ｓｉ物質収支



第3．2．3－2図　Cl物質収支



第3．2．3－3図　H物質収支

３．２．４　品質評価結果

(1) 顆粒のＩＣＰ分析

ＳＯＧ－Ｓｉ顆粒中の金属含有量をＩＣＰ発光分光分析法で測定した結果を第３．２．４－１表に示した。 数値は実験番号毎に平均したものである。 分析結果は従来と大差なかった。

Ｆｅ，Ｃｒ，Ｎｉは弁やフレキのＳＵＳ材と顆粒が接触して汚染されるものと推測され、Ｆｅで１００ｐｐｍ程度である。 Ｃｕ，Ａｌは水冷底板や水冷分離器が汚染源と考えられるが、殆ど検出されないことは、内面のアルミナコート膜が強固で有効であることの証拠である。分析値が安定しており、品質は安定したと言える。

第３．２．４－１表　ＳＯＧ－Ｓｉ顆粒のＩＣＰ発光分光分析結果

実験番号	金属不純物含有率（ｐｐｂ）					
	Ｆｅ	Ａｌ	Ｃｕ	Ｃｒ	Ｎｉ	Ｍｇ
#771	122	ND	ND	ND	ND	4
#772	150	ND	ND	ND	ND	5
#774	87	ND	ND	ND	ND	5
#775	67	ND	ND	ND	ND	7
#776	150	ND	ND	ND	ND	4
#777	30	ND	10	ND	10	13
#778	20	ND	ND	ND	ND	8
#77 平均	89	ND	1	ND	1	7
#781	135	ND	ND	ND	ND	7
#791	250	ND	ND	8	30	8

ND；検出せず

(2) ＣＺ引上による依頼評価

反応管にＳＰ－１７Ｃを使って、連続運転による耐用寿命検証をおこなった際の品質を確認するため依頼評価した。 結果を第３．２．４－２表に示した。 全て品質目標のｐ型１０Ωcm以上であった。 ライフタイムは、測定法が異なるため、ＮＥＤＯ標準法（ＬＥＯ技研製Ｗａｆｅｒ　τによる測定）による結果も記載したが、いずれの測定結果とも目標の１０μｓを大巾に上回る良好な結果が得られた。 カーボン含有率は１～８ｐｐｍであった。

第３．２．４－２表　依頼評価結果（ＣＺ引上後）

試　料	固化率	比抵抗	C	ライフタイム（μｓ）	
		（Ωcm）	（ｐｐｍ）	ＪＩＳ法	ＮＥＤＯ法
♯771-M21	0.10	23.3	2.02	382	22
	0.35	21.6	3.27		
	0.64	19.6	4.90		
	0.75	18.8	6.78	116	14
♯772-M21	0.07	50.6	1.67	214	15
	0.35	45.1	2.73		
	0.65	40.3	4.92	368	19
♯774-M21*					13
♯776-M21*					20

＊　多結晶化したためデータなし

(3)　ＰＬ分析

♯７７顆粒の比抵抗に影響している不純物を調べるため、ＰＬ分析を行った結果を第３．２．４－３表に示した。　試料は不純物の濃縮されている、テイル部から採取した。　比抵抗値は４探針法の結果と略一致していた。　総じて、半導体用に比べ、１～２桁不純物含有量が多いが、昨年度の結果と同程度であり、品質は８Ｎ級（$<5\times10^{14}$）と言える。

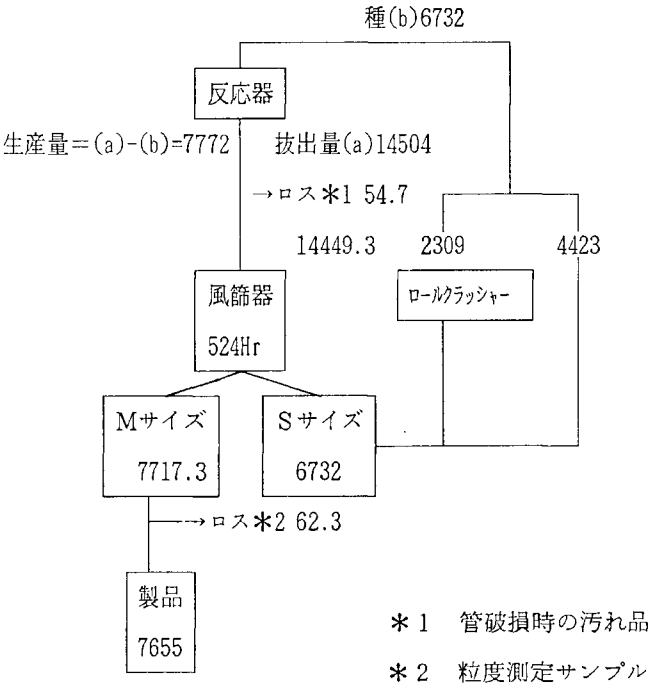
第３．２．４－３表　ＰＬ分析結果

試　料	B atoms/cm³	P atoms/cm³	Al atoms/cm³	As atoms/cm³	ρ（ＰＬ） Ωcm	ρ(4点法) Ωcm
♯771-M21	8.5×10^{14}	1.6×10^{14}	1.7×10^{13}	$<1.6\times10^{12}$	19	18.8
♯772-M21	3.8×10^{14}	6.8×10^{13}	6.9×10^{12}	$<6.9\times10^{11}$	41	40.3
♯774-M21	6.1×10^{14}	2.0×10^{14}	4.3×10^{13}	$<2.5\times10^{12}$	29	
♯776-M21	9.3×10^{14}	1.0×10^{14}	1.7×10^{12}	$<1.7\times10^{12}$	16	

３．３　種製造装置

３．３．１　運転状況の総括

本年度も１０ｔ／Ｙ級実験装置に付随して稼働したが、特に問題なく、機能面での改良はなかった。　機器の管理は４月に全装置の点検整備を行い、事前に、トラブルを防止した。従って、サイクロンや顆粒移送用石英管等の石英製部品の破損トラブルは一度もなく、順調であった。　種製造装置関係の技術は確立した。　年間の稼働実績を総括すると、第３．３．１－１図、第３．３．１－１表に示した如くであった。　装置の概要は第３．３．１－２図に示した。



第３．３．１－１図　年間顆粒処理量（Ｋｇ）

第３．３．１－１表　処理実績

	処理量 kg	延時間 Hr	能力 kg/Hr
風篩器	14449.3	524	27.6
ロールクラッシャー	2309	248.5	9.3

３．３．２　部品類の耐用性

(1)　顆粒の移送管

運転中のトラブルを防止するため、４月に石英部品の損耗度を調べた。　移送管は曲がり管部や継手の部分の損耗度が大きいので、年１回の交換は必要である。

(2)　サイクロン

６０年度後半より細粒の捕集効率に問題ない範囲で若干大型化した結果、磨耗度は減少し、本年度は交換せずに継続使用した。　耐用実績は第３．３．２－１，２表のごとくであった。

(3) ロールクラッシャー

ロールクラッシャーは特にトラブルなく順調に稼働した。　ロールは６０年度後半より円筒断面が四角形状になっても圧着が不能になるまで使用し、耐用寿命を延す試験を継続した。結果を第３．３．２－３表に示したが平均的な寿命は７７０Ｋｇであり、約２７０Ｋｇ耐用寿命が延びた。

第３．３．３－１表　６２年度サイクロン実績

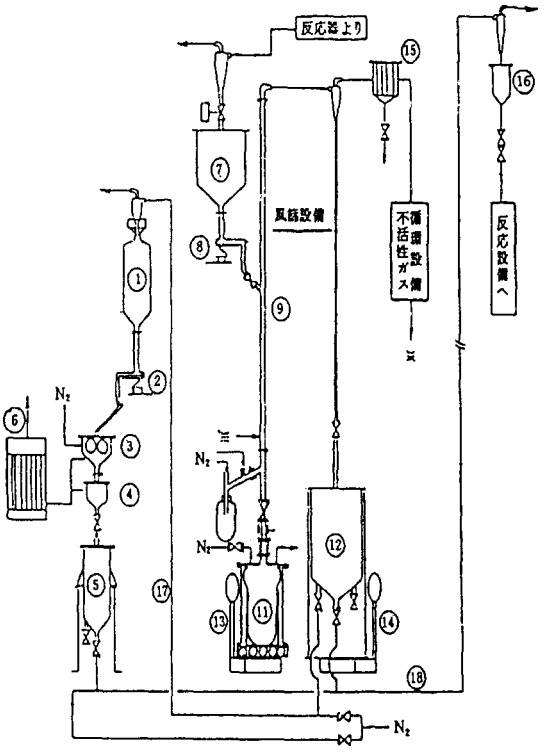
サイクロン	使用時間 Hr	捕集量 Kg	負荷 Kg/Hr
A（S　品）	524	6732	12.8
B（抜出品）	117.5	14449	123.0
C（種受器）	125	6732	53.9
D（砕料受器）	52	2309	44.4

第３．３．２－２表　サイクロン耐用実績

サイクロン	使用時間 Hr	捕集量 Kg	負荷 Kg/Hr
A（S　品）	>1152	>16538	14.4
B（抜出品）	>255.5	>30119	117.9
C（種受器）	>282	>14266	50.6
D（砕料受器）	>116	>4461	38.5

第３．３．２－３表　ロールクラッシャー実績

ロール	耐用時間 Hr	処理量 Kg	負荷 Kg/Hr
A（６１年度）	45.8	423.9	9.3
（６２年度）	24.7	229.6	9.2
小　計	70.5	653.5	9.3
B	99.9	984.4	9.3
C	123.9	1095.3	9.3
６２年度計	248.5	2309.3	9.3



① 砕料タンク	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
④ 傾斜篩	⑩	⑯ 種受タンク
⑤ 破砕品受タンク	⑪ M品受器	⑰ 砕料輸送管
⑥ 集塵機	⑫ S品タンク	⑱ 種，S品輸送管

第３．３．１－２図　種製造装置概要

4．要素研究

4．1　要　　旨

今年度の課題はまえがきで述べたごとく、流動床反応装置によるクロルシランの水素還元工程を実用技術として具体化するために、反応装置ユニットの大型化に関する要素研究を推進することである。　具体的には実用的耐用強度を有する大型反応管の製造技術開発に関して①反応素管（２３０，５００㎜φ）の材質強度の向上②反応管材へ耐食性を付与するためのＳｉＣ－ＣＶＤ技術の開発、ならびに装置の大型化に必要なシングル反応管構造の開発である。

反応素管の材質強度に関して、今年度前期に素管強度が低下するという予期せざる事態が発生した。　この脆化の原因を究明した結果、適正な製造条件に変更することにより強度維持が確実化した。　また、装置の大型化に必須な大口径反応素管（５００㎜φ）を３本受け入れた。これらはＣＶＤ処理実験に使用したが、寸法精度、微小欠陥等も改善され製造技術は確立したと判断できた。　耐食性を付与するためのＳｉＣ－ＣＶＤ技術の開発では、２３０㎜φ黒鉛管を用いて処理条件を検討した。　この結果、処理方式は移動加熱ガス一方向式が優れていることが判明し、膜特性も満足できるレベルになった。　検討の結果得られた処理条件をもとに２３０㎜φ反応素管へＣＶＤ処理を行うとともに５００㎜φ反応素管への処理も行った。　運転研究の項で述べたように２３０㎜φ反応管の耐用寿命３０００時間以上が確認され、素管強度、ＣＶＤ処理技術とも実用性能が確認された。

大型化に必要な反応装置構造の開発研究は、大型化に不適な石英外管をなくしたシングル反応管構造の開発検証をおこなった。　熱膨張に対応可能な荷重支持と部品支持固定機構を開発し、シングル管構造反応器の実用性を確認できた。　また、反応器下部の温度シュミレーションを行い、温度勾配を緩和出来ることが分かった。　これらの結果を基に１００ｔ／Ｙ級反応器の基本設計を見直した。

運転研究に並行して行ったプロセス管理技術の開発ではスラリー濃度監視用密度計を開発した。　また、顆粒抜出制御用には満足できる弁がなかったが、自動制御に適したダンパー弁を開発し、有用性を検証した。　さらに、このダンパー弁に対応した顆粒抜出制御技術を開発した。

４．２　大型反応素管の製作技術

４．２．１　素管強度

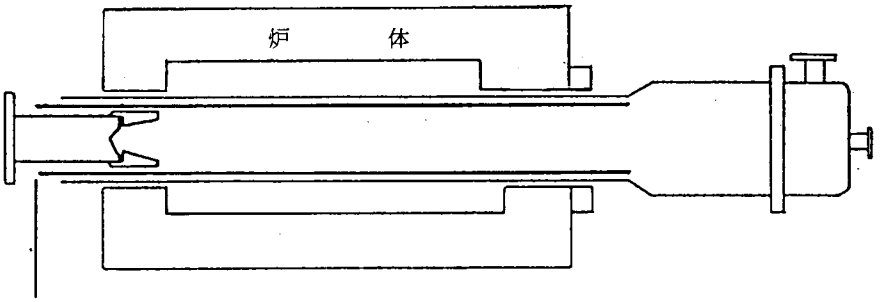
(1) 概　要

新たに開発した反応素管は６０～６１年度に、１０ｔ／Ｙ級実験装置を使用して、素管自体の強度検証を実施した結果、良好な強度を有していることが確認されていた。　よって、素管内面にＳｉＣ－ＣＶＤコート処理して反応管に完成したものについて、耐用検証を昨年度末に開始し、本年度も継続した。　しかし、運転経過の項で述べた如く、破損が頻発した。　素管のままで高温加熱流動試験を行ったところ、流動粒子投入中に破損し、素管強度が脆弱化していたことが判明した。　この原因を究明するため曲げ強度、Ｓｉ含有率、破断面の電子顕微鏡観察を行い、仮焼工程で欠陥が発生していることが判明した。　よって、仮焼工程を改善した結果、耐用強度が向上した。　#７７（ＳＰ－１７Ｃ）では耐用寿命３０４０時間（目標３０００時間）を達成し、反応管の製作技術が確立出来た。　以下に、調査検討状況を述べる。なお、新開発反応管全てについての使用実績を第４．２．１－１表に、破損部位を第４．２．１－１図に示した。　この内、ＳＰ－１～６，８は昨年度以前の結果である。

第４．２．１－１表　新開発反応管の使用実績

管番号	耐用時間 (Hr)	期間	実験番号	顆粒生産 (Kg)
SP- 1	120.4	61/4-61/5	#631,#632	265.2
SP- 2	>736.5	61/2-61/3	#611,#612,#613	1766.1
SP- 3	64.8	61/5	#641,#642	140.3
SP- 4	>580.5	61/3-61/4	#621,#622	1312.6
SP- 5	>572	61/6-61/7	#661,#662	1413.2
SP- 6	>408	61/10-61/11	#691	969.6
SP- 7C	400	62/3-62/4	#701,#702	937.8
SP- 8	>400	61/7-61/8	#671,#672,#673	915.7
SP- 9C	0	62/5	#71	0
SP-10	0		CVD 中破損	0
SP-11C	5	62/6	#72	5.6
SP-12	0		CVD 中破損	0
SP-13	0	62/6	#73 加熱流動中破損	0
SP-14	0	62/7	#74 加熱流動中破損	0
SP-15	0	62/7	#75 加熱流動中破損	0
SP-16	0	62/8	#76 加熱流動中破損	0
SP-17C	>3040	62/8-63/3	#771,#772,#773,#774	
			#775,#776,#777,#778	6528.8

第４．２．１－１図　新開発反応管の破損部位



	50 100 150 200	記　事
SP−1		熱衝撃
2		良　好
3		熱衝撃
4		良　好
5		良　好
6		良　好、回　収
7C		摩耗劣化
8		良　好
9C		脆弱化
10		ＣＶＤ時破損
11C		脆弱化
12		ＣＶＤ時破損
13		脆弱化
14		脆弱化
15		インサート打撃
16		インサート打撃
17C		良　好
SPF−1C		不均一熱収縮
2C		
3C		良　好

(2)　曲げ強度とシリコン含有率

第４．２．１－１図に示した通り、ＳＰ－９Ｃ，１１Ｃ，１３，１４の破損部位は下部断熱層とヒータの境界付近すなわちインサートの上端近傍である。　この部分は温度勾配による最大熱応力が発生するので、破損は熱応力によるものと推定された。　管軸方向に温度勾配がある場合の最大熱応力は次式で表される。

$$\sigma_z = \frac{\pm \sqrt[4]{3} \cdot \alpha \cdot E \cdot \triangle t \cdot \sqrt{r \cdot h}}{4\,(1-\nu^2)^{3/4} \cdot \ell}$$

α　：熱膨張係数
E　：ヤング率
ν　：ポアソン比
$\triangle t/\ell$　：温度勾配
r　：円管の平均半径
h　：管の肉厚

１０ｔ／Ｙ級について計算した結果は７．７kg／mm²であるので、管の強度がこれ以上であれば破壊は起こらないと言える。　そこで破損した反応管から試料を採取し、３点曲げ強度を測定した結果を第４．２．１－２表に示した。　測定はＪＩＳ　Ｒ　１６０１に準拠して行い、反応管の上中下部で各６件測定し、その平均値を示した。　一方、管材中のフリーシリコン含有率をアルキメデス法で測定した結果も併せて示した。　これは管材中のフリーシリコン含有率が増加すると強度が低下する関係があり、２０％以上になると目標の４０kg／mm²以上の曲げ強度が得られないためである。　なお、測定試料は反応管製作時のダミー試験片を使用した。

第４．２．１－２表　反応管強度

管　名　称		SP-5	SP-9	SP-12	SP-13	SP-14	SP-15	SP-16	SP-17
Si含有量(wt%)		6.0	8.2	9.4	9.4	9.8	8.2	7.5	7.5
曲げ強度	上MAX-MIN	61 - 46		57 - 48		58 - 51		59 - 47	
(Kg/mm²)	AVE(σ)	53.5(5.8)		53.5(3.4)		55.3(2.4)		53.5(4.9)	
	中MAX-MIN	61 - 45		59 - 50		59 - 41		59 - 46	
	AVE(σ)	54.2(4.9)		55.5(2.7)		53.3(6.0)		56.2(4.2)	
	下MAX-MIN	60 - 50		59 - 49		57 - 53		59 - 47	
	AVE(σ)	57.2(1.8)		53.0(3.6)		54.2(1.5)		55.0(3.7)	
	AVE	55.0		54.0		54.3		54.9	
耐用時間(Hr)		620	0	0	0	0	0	0	3040

ＳＰ－５は昨年度検証し、強度が良好であった反応管であり、ＳＰ－９～１４が脆弱化したもの、ＳＰ－１５，１６が仮焼工程を改善した後のものである。　ＳＰ－１２，１３，１４のシリコン含有率は若干多めであるが、１０％以下であり強度に影響する程ではない。　曲げ強度は全反応管について差異は認められなかった。　よって、破損原因は反応管全体的な物理的強度の低下ではないことが判明した。

(3)　電子顕微鏡による観察結果

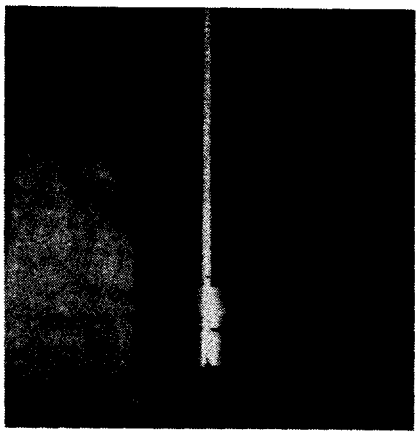
曲げ強度に差異が認められなかったので、ＳＰ－１３～１６について破断面を電子顕微鏡で観察し、破断形態を調べた。　観察した部位は最上部の破面すなわちインサート付近の破面である。　これはこの部分に最大熱応力が発生するので、破損の起点と考えられるからである。以下に、観察した状況を説明するが、結果をまとめ、第４．２．１－３表に示した。　ＳＰ－１３とＳＰ－１４は製作工程中に発生した内部欠陥が破損原因であり、ＳＰ－１５とＳＰ－１６はインサートが移動して打撃したことが破損原因であった。

第４．２．１－３表　電子顕微鏡による観察結果

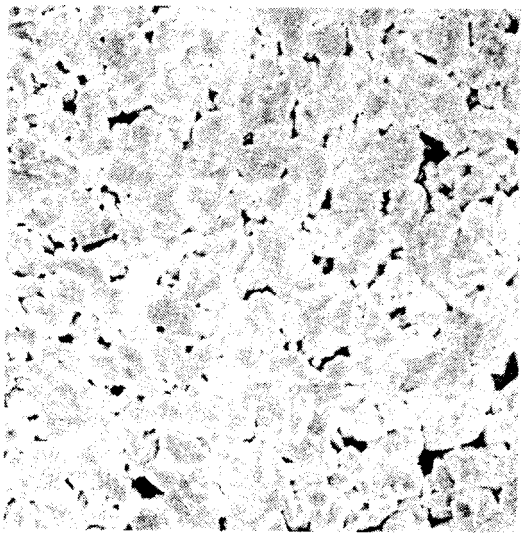
管　名　称	電子顕微鏡による観察結果
SP-13	４ヶ中２ヶに多数の欠陥がみられた。 破断面は平坦で粒内破壊
SP-14	４ヶ中１ヶにポア、１ヶに激しいクラックあり。 破断面は平坦で粒内破壊
SP-15	８ヶ中欠陥０ 破断面はギザギザで粒界破壊
SP-16	８ヶ中欠陥０ 破断面はギザギザで粒界破壊

ａ．ＳＰ－１３の電子顕微鏡による観察

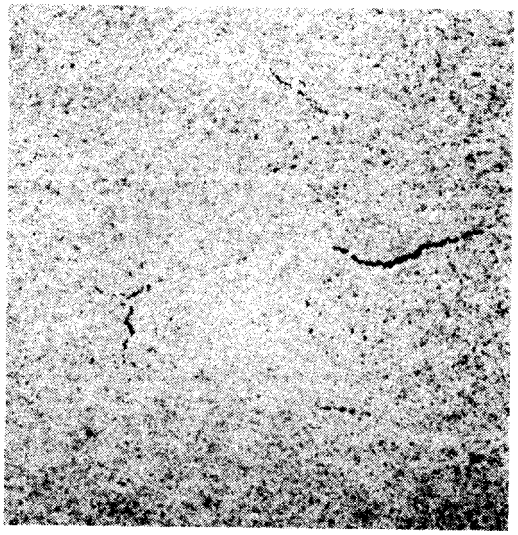
ＳＰ－１３の破損箇所を第４．２．１－２図に示した。　この最上部破断面を４箇所サンプリングし、電子顕微鏡により観察したが、結晶の状況が見えにくかったので、Ｓｉを除去後再度観察した。　結果を第４．２．１－３図に示した。観察した破断面はいずれも平坦であり、この破壊は完全な粒内破壊であった（第４．２．１－３図イ参照）。　このような破面は内部応力による破壊の特徴であるので、破壊原因は機械的衝撃ではなく、熱応力により一気に破断したものと結論した。　第４．２．１－３図ロ、ハ、ニは破断面に存在したクラックの電子顕微鏡写真であるが、高倍率にすると粒子１個１個が完全な形で存在していることが確認された。よって、この粒界クラックは反応焼結以前の製造工程中に発生したものであると言える。　また、この欠陥は４件中２件の試料に認められた。　このようなクラックには、通常遊離Ｓｉが多量に入り込んでいる。　ＳｉＣとＳｉは物理的性質が異なるため、応力を受けた場合、ここに歪が蓄積されやがては破断に至る可能性がある。　以上の結果から、ＳＰ－１３の破断原因は反応焼結以前の製造工程で発生した欠陥が熱応力を受け、耐えきれずに破断に至ったと結論した。



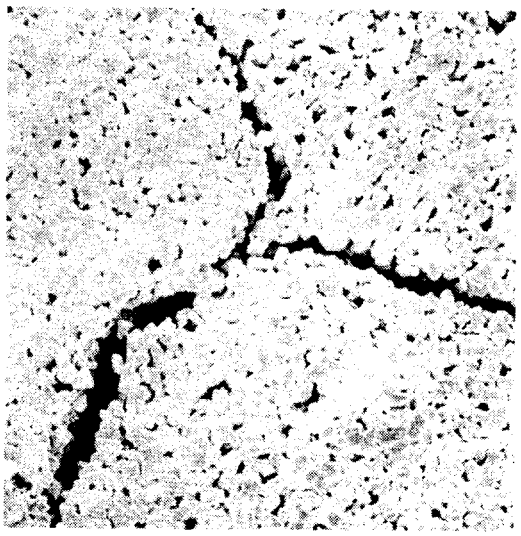
第４．２．１－２図　ＳＰ－１３破断ヶ所



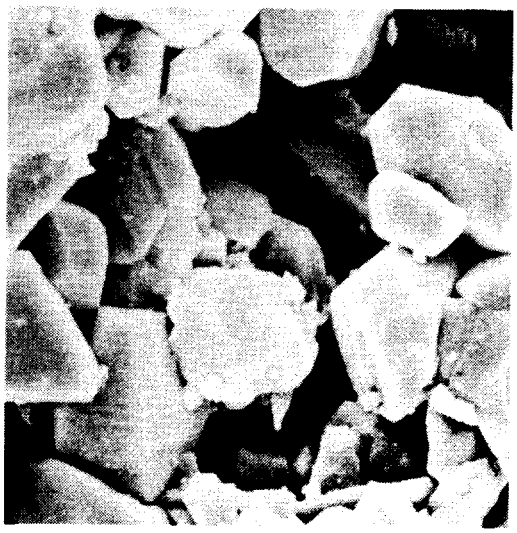
（イ）破断面　　×３００



（ロ）粒界クラック　　×５０



（ハ）粒界クラック　　×２００

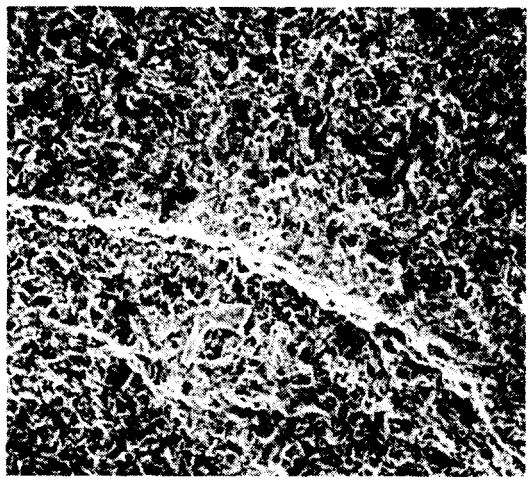


（ニ）粒界クラック　　×２０００

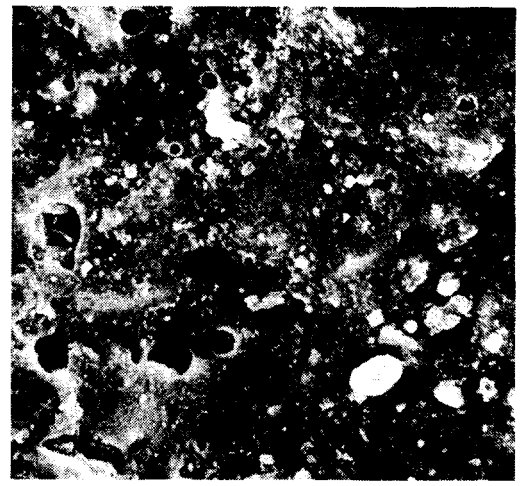
第４．２．１－３図　ＳＰ－１３のＳＥＭ観察写真

b．ＳＰ－１４の電子顕微鏡による観察

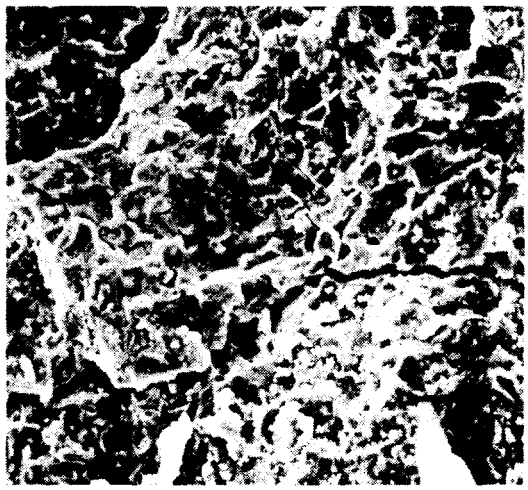
破断面をそのまま観察した結果を第４．２．１－４図に示した。　破面はＳＰ－１３と同様平坦で、粒内破壊であった（第４．２．１－４図イ参照)。　１試料にはポアがみとめられ（第４．２．１－４図ロ参照)、このポアの周囲は結晶成長が不充分であった。　これは反応焼結工程以前に大きな空隙が存在したために発生したものと推定された。　別の試料には一部粒内クラックを伴う粒界クラックが認められた。　これは破断後、残存歪を解消するために発生したものと推定されるが、原因となった欠陥は観察出来なかった。　しかし、クラックが大きいことから相当大きな欠陥が存在していたものと推測された。　以上の結果、ＳＰ－１４の破損原因はＳＰ－１３と同様、反応焼結以前の製造工程で発生した欠陥が反応熱を受け、耐えきれずに破断に至ったと結論した。



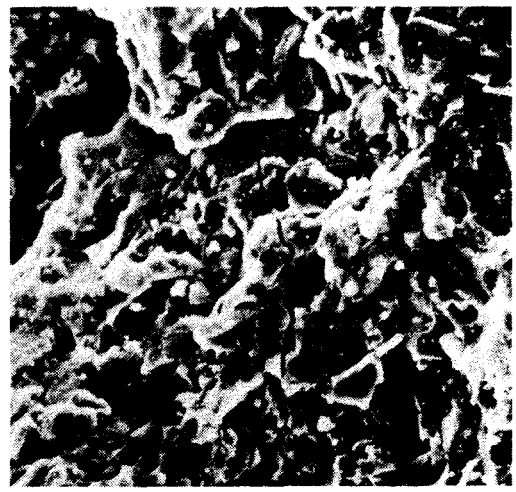
（イ）破断面　　×２００



（ロ）ポア　　×１０００



（ハ）クラック　　×１０００



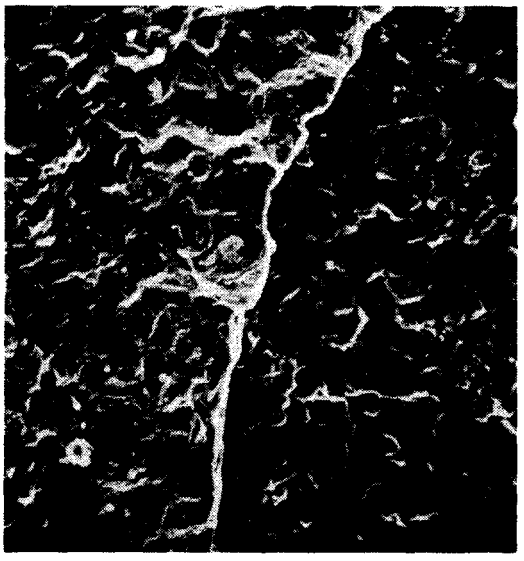
（ニ）クラック　　×５００

第４．２．１－４図　ＳＰ－１４　破断面のＳＥＭ観察写真

c．ＳＰ－１５の電子顕微鏡による観察

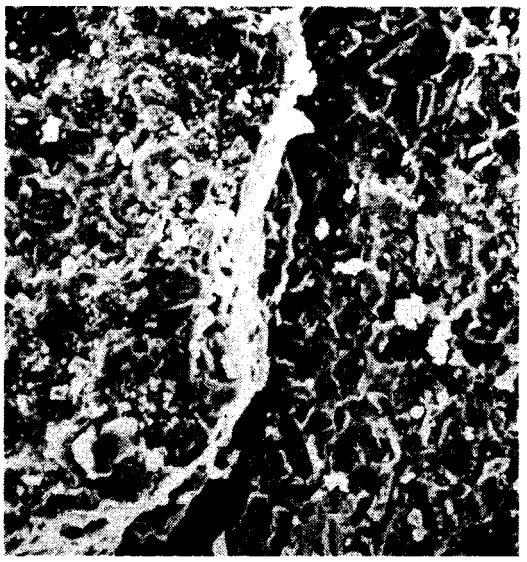
ＳＰ－１５はＳＰ－１３とＳＰ－１４の観察結果に基づき製造工程、特に仮焼工程を改良して製作した反応管である。　ＳＰ－１５の破断面をそのまま観察した結果を第４．２．１－５図に示した。　図のイ～ニに示した通り、破断面はＳＰ－１３やＳＰ－１４のように平坦ではなく、ギザギザ状であった。　このような破断面は機械的衝撃による破壊の特徴である。　反応経過の項で述べた通り、インサートが移動し、反応管を打撃して破損したものと推定された。８件サンプリングして観察したが、ポアやクラックは全く観察されなかった。

（イ）破断面　　×５００



（ロ）破断面　　×５００

（ハ）破断面　　×２００

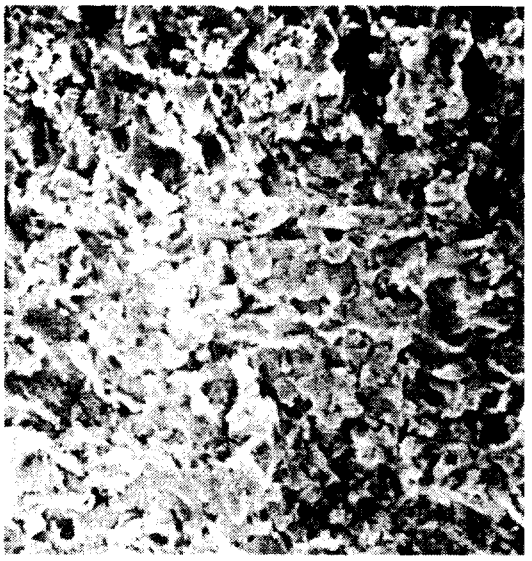


（ニ）破断面　　×５００

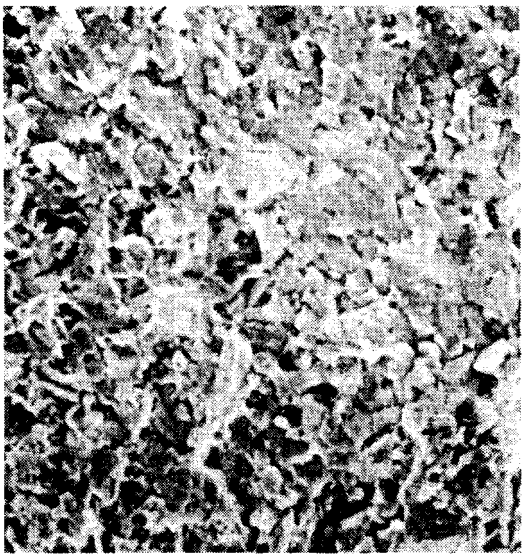
第４．２．１－５図　ＳＰ－１５　破断面のＳＥＭ観察写真

ｄ．ＳＰ－１６の電子顕微鏡による観察

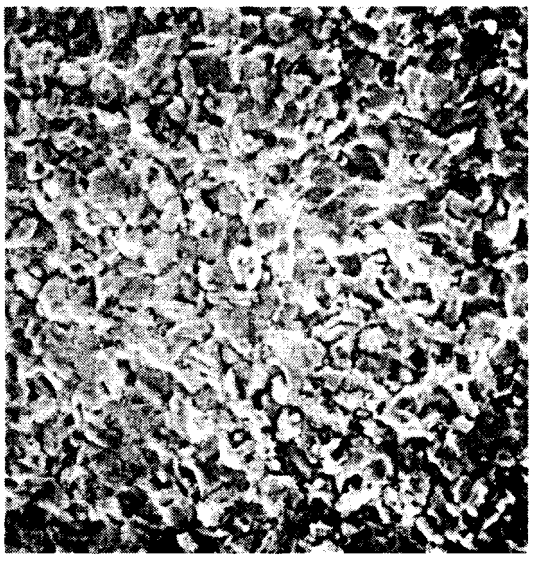
ＳＰ－１６はＳＰ－１５とおなじ条件で製作した反応管である。　破断面をそのまま観察した結果、第４．２．１－６図に示した通り、破断面はＳＰ－１５と同じく、ギザギザ状であった。　また、観察した８件ともポアやクラックの欠陥は認められなかった。　よって、機械的衝撃による破損と推定した。　反応管の破損状況と使用したインサートの外観を第４．２．１－７図に示した。　反応管には機械的打撃を受けたと推定されるギザギザな面が認められ、インサートには磨耗と欠けが認められた。　よって、インサートによる打撃がＳＰ－１６の破損原因と結論した。



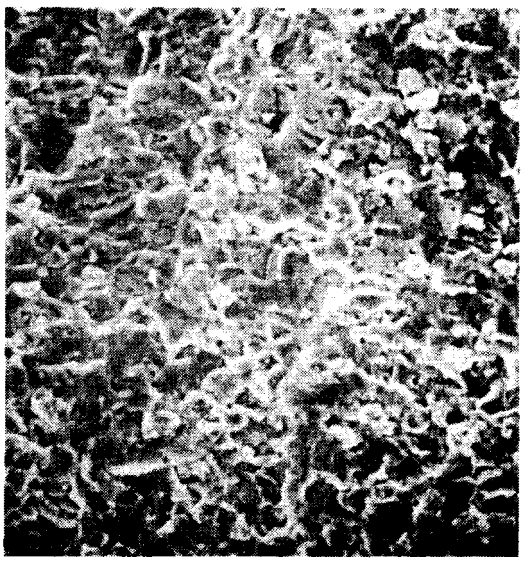
（イ）破断面　　×５００



（ロ）破断面　　×５００

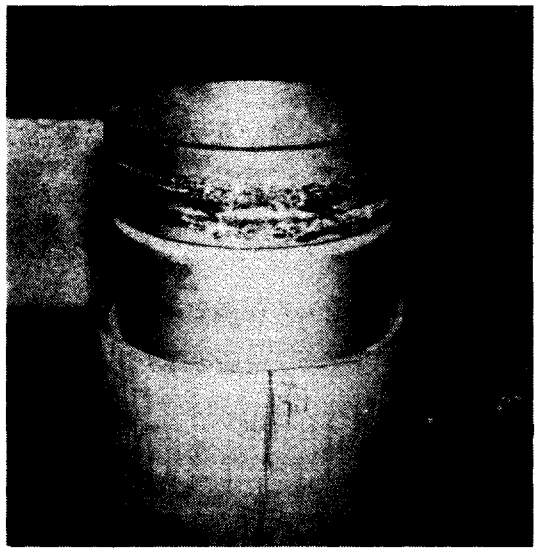


（ハ）破断面　　×５００



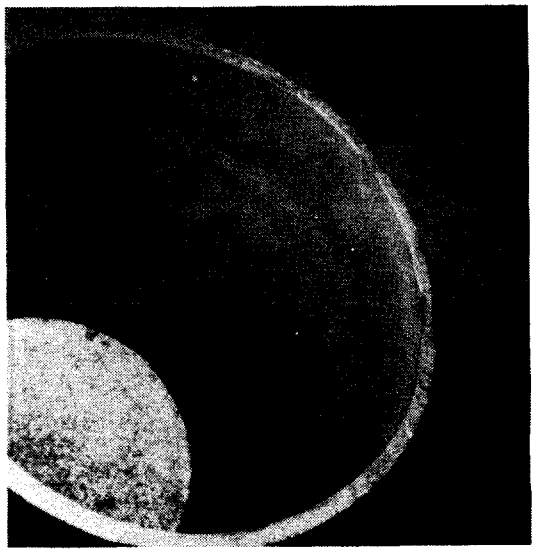
（ニ）破断面　　×５００

第４．２．１－６図　ＳＰ－１６　破断面のＳＥＭ観察写真

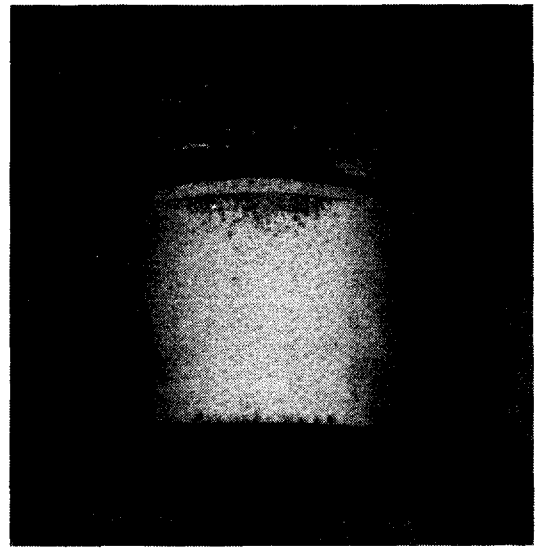


（イ）破断状態

（ロ）破断面と水冷底板の位置



（ハ）破断面



（ニ）インサートノズル

第４．２．１－７図　ＳＰ－１６　破断面およびインサートノズル

４．２．２　寸法精度

ａ．２３０φ反応管

反応管は大型加工品で重量も相当あるため製造時に変形し易い。　通常セラミックス製品は加工が難しいため、仮焼焼結工程での収縮膨張を見込んで成型するのが通例となっているが、かなりのバラツキが生ずる可能性がある。　反応管は反応装置の重要構成部品であり、厳しい寸法精度が必要となる。　これまでに製作した反応管の寸法を調査した結果を第４．２．２－４表に示した。　素管外径は２２９．９㎜σ１．１㎜であるが誤差１．６㎜あるため、実際は２２７～２３３㎜程度の変動がある。　内径も同様であり、２１５．４㎜σ０．４㎜であるが、実際は２１４～２１７㎜程度であった。　下部研削部は外径平均２２７．０㎜σ０．４㎜で高精度であり、加工面の仕上も良好で、シールに問題はない水準であった。　以上のことから、２３０φ反応管の寸法精度は良好な水準で安定していると結論した。

第４．２．２－４表　２３０φ反応管寸法

管	全体							研削部				上端	
	外径	誤差	内径	誤差	肉厚	長さ	重量	外径	内径	誤差	肉厚	外径	誤差
No	mm	mm	mm	mm	mm	mm	kg	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	229.4	1.4	215.5	1.1	7.0	2105	32.6	227.3	214.6	0.2	6.4	229.5	1.3
2	229.2	1.8	215.7	1.0	6.7	2114	32.9	227.6	214.8	0.8	6.4	226.6	0.2
3	229.6	1.0	215.1	1.1	7.3	2104	33.3	227.2	214.5	1.0	6.3	229.3	0.7
4	230.8	0.6	214.9	1.4	7.9	2108	34.6	227.2	215.5	1.1	5.9	230.5	0.5
5	228.7	1.3	215.4	0.7	6.7	2104	29.2	227.2	214.9	0.4	6.2	228.2	0.8
6	228.6	2.1	214.9	1.4	6.8	2116	32.8	226.7	215.3	0.8	5.7	230.8	0
7	229.6	1.1	215.4	0.7	7.1	2110	32.0	226.7	214.6	0.5	6.0	230.8	0.3
8	230.2	1.4	215.0	1.5	7.6	2113	33.6	227.5	214.4	1.3	6.6	230.3	0.8
9	230.5	1.4	215.2	0.5	7.6	2101	34.2	227.6	214.2	0.2	6.7	226.7	0.1
10	230.9	1.8	216.4	1.3	7.7	2107	31.4	226.4	214.0	0.6	6.2	229.5	0.5
11	231.9	2.9				2112	30.8	226.7	216.6	0.1	5.1	232.0	3.0
12	229.1	1.0				2118	38.4	226.7	211.2	0.2	7.8	230.0	0
13	231.8	3.8	214.9	1.3	8.9	2099	35.4	226.7	211.2	0.2	7.8	230.0	0
14	229.8	2.0	215.9	1.9	7.0	2106	34.9	227.3	214.8	0.2	6.1	229.8	0.4
15	228.1	3.0	215.4	1.9	6.4	2110	30.6	226.6	215.9	0.6	5.4	229.5	0.3
16	229.6	0.2	215.5	1.3	7.1	2111	33.9	226.9	215.4	0.0	5.8	229.2	0.6
17	231.2	0.9	214.8	0.8	8.2	2112	35.6	227.3	214.8	0.0	6.3	231.4	0.6
AVE	229.9	1.6	215.4	1.2	7.3	2109	33.3	227.0	214.5	0.5	6.3	229.7	0.6
σ	1.1	0.9	0.4	0.4	0.6	5.1	2.1	0.4	1.4	0.4	0.7	1.4	0.7

ｂ．２３０φフランジ付反応管

フランジ部の内外径、巾、厚さが気密保持および上部部品の荷重支持のため重要である。　製作したフランジ付反応管の寸法を第４．２．２－４表に示した。　フランジ部は外径が２５０．２㎜σ０．２㎜と巾（半径方向肉厚）が１９．４㎜σ０．４㎜精度良い仕上りであった。　肉厚（軸方向長）も略指定通りの１６および１８㎜であった。　他の直胴部や下部も２３０φ直管と同程度であり、寸法精度は良好であった。

第４．２．２－５表　２３０φフランジ付反応管寸法

管	全体						下部研削部		フランジ部				
	外径	誤差	内径	誤差	肉厚	長さ	外径	誤差	外径	誤差	肉厚	巾	誤差
No	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	226.7	0.9	215.3	0.8	7.1	2298	224.5	0.5	250.0	0	16.4	18.9	1.1
2	227.3	0.5	212.1	0.5	7.5	2303	224.8	0.1	250.5	0.1	16.0	19.8	0.8
3	228.8	1.2	213.5	1.2	8.0	2293	227.0	0.8	250.0	0	18.0	19.6	0.6
AVE	227.6	0.9	213.6	0.8	7.5	2298	225.4	0.5	250.2	0	16.8	19.4	0.7
σ	0.9	0.3	1.3	0.3	0.4	4.1	1.1	0.3	0.2	0	0.9	0.4	0.3

ｃ．５００φ大型反応管

５００φ反応管は大口径で重量も大きいため、製作時に変形を起こし易い。　製作した反応管の寸法は第４．２．２－６表に示した通りである。　当初は寸法誤差も大きかったが次第に安定してきた。　製作技術は略確立出来たといえる。　なお、商用化時には外径は機械加工して仕上げるので素管としての寸法精度は問題のない水準である。

第４．２．２－６表　５００φ反応管寸法

管	外径	誤差	内径	誤差	肉厚	長さ
No	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	509.0	2.5	490.5	4.0	8.9	2506
2	505.0	1.5	492.5	2.5	6.3	2487
3	507.5	2.0	488.5	0.5	8.6	2490
4	508.0	1.3	486.5	0.5	7.7	2491
AVE	506.8	1.6	489.2	1.2	7.5	2489
σ	1.3	0.3	2.5	0.9	0.9	0.8

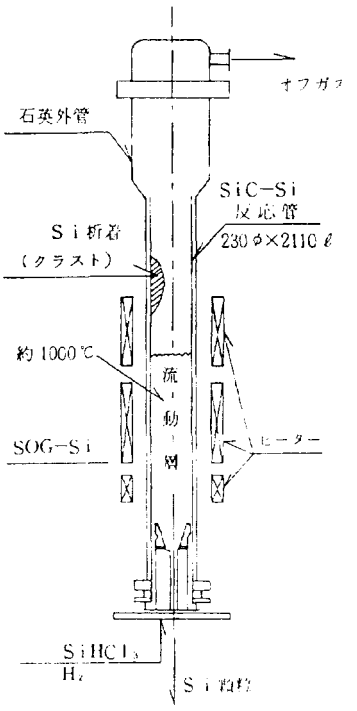
４．３　ＳｉＣ－ＣＶＤ処理技術の開発

本研究はＳＯＧ－Ｓｉ商用プラントに必要な大型（約５００φ）反応管の開発の一環であり、ＨＣℓクリーニングによる反応管の脆化を防止する為のＳｉＣ－ＣＶＤ処理技術の開発を目的とするものである。　本年度は、６１年度に設置した大型ＣＶＤ装置を使用し、ＣＶＤ条件の検討を進め、最終目標である５００φ反応管の処理技術を確立した。

４．３．１　ＣＶＤ膜の機能設計と実験装置の概要

(1)　ＳｉＣ－ＣＶＤ膜の必要性と機能設計

ＳＯＧ－ＳｉはＳｉＨＣℓ$_3$を原料とし第４．３．１－１図の如き高温流動層反応装置で連続的に製造される。反応運転中は反応管上方断熱部内壁面にＳｉＣℓ$_2$の不均化反応によるＳｉが析着し、時間と伴に成長し反応管を閉塞させる。　この閉塞を防止する為、定期的（約５００時間毎）に析着したＳｉをＨＣℓクリーニングにより反応除去することが必要となる。　然るに、Ｓｉ含浸のＳｉＣ反応管はそのままでは、クリーニング時に第４．３．１－２図の如く含浸しているＳｉまでが反応除去され、強度低下、気密性低下を来たし、継続使用が困難となる。　上記反応管内面にＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）でＳｉＣをコートする事により、反応管はクリーニング耐性が向上し、継続使用が可能となる。

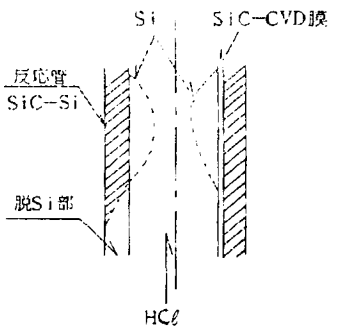


第４．３．１－１図
ＳＯＧ－Ｓｉ反応装置

上記目的及び、使用条件を加味すればＳｉＣ－ＣＶＤ膜に必要な主たる機能は、クリーニング耐性がある事及び、反応運転時の耐性（摩耗、剥離がない事、管強度を低下させない事）がある事である。　これらをまとめると第４．３．１－１表の如くなる。

(2)　開発した実験装置の概要

委託研究で開発したＳｉＣ－ＣＶＤ関連の実験装置はＣＶＤ予備実験装置（６０年度）、ＣＶＤ前処理装置（６１年度）及び、大型ＣＶＤ装置（６１年度）である。以下にその概要を示す。



第４．３．１－２図
ＨＣℓクリーニング

第４．３．１－１表　ＳｉＣ－ＣＶＤ膜に要求される特性

特　　性	要　求　さ　れ　る　性　質	関　連　機　能
１．皮膜材料そのものの特性	1)　化学的安定性（高温ＨＣℓガス） 2)　耐熱性（高融点、熱伝導性） 3)　耐摩耗性(コロージョン、アブラッション)	クリーニング耐性 反応時の耐性 反応時の耐性
２．皮膜構造に関する特性	1)　膜厚の均一性 2)　皮膜欠陥がない事（クラック、ピンホール、剝離等） 3)　微粒多結晶 4)　膜組成の均一性	 クリーニング耐性（気密性） クリーニング耐性（気密性）
３．皮膜－基材界面に関する特性	1)　ブリスタリング、剝離等がないこと 2)　界面に副反応生成物、ガス等を取り込んでいないこと 3)　基材との密着性が優れていること	反応時耐性（密着性） 反応時耐性（密着性）
４．基材に関する特性	1)　耐熱性 2)　前処理（平滑性、酸化物膜の除去等） 3)　ＣＶＤにより基材の強度が低下しないこと	 反応時耐性（熱応力）

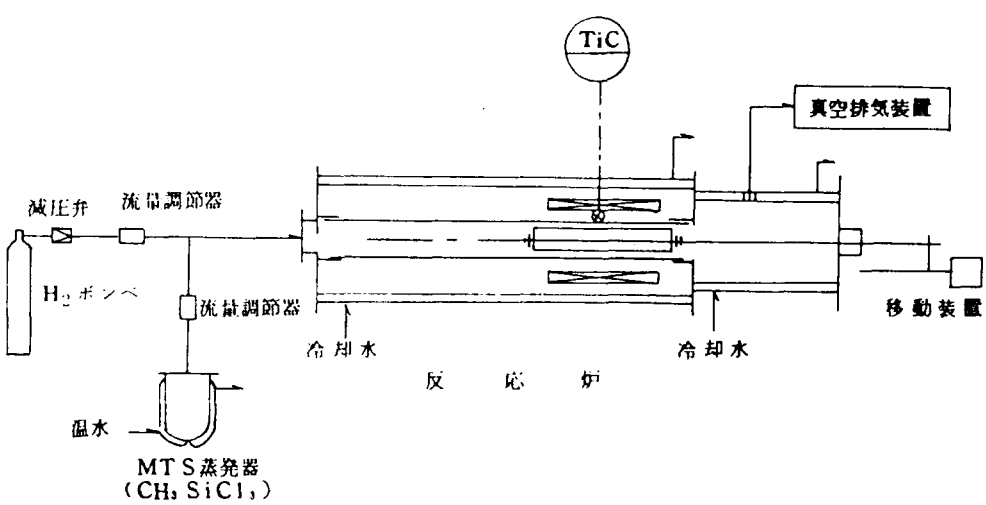
ａ．ＣＶＤ予備実験装置

イ．装置概要

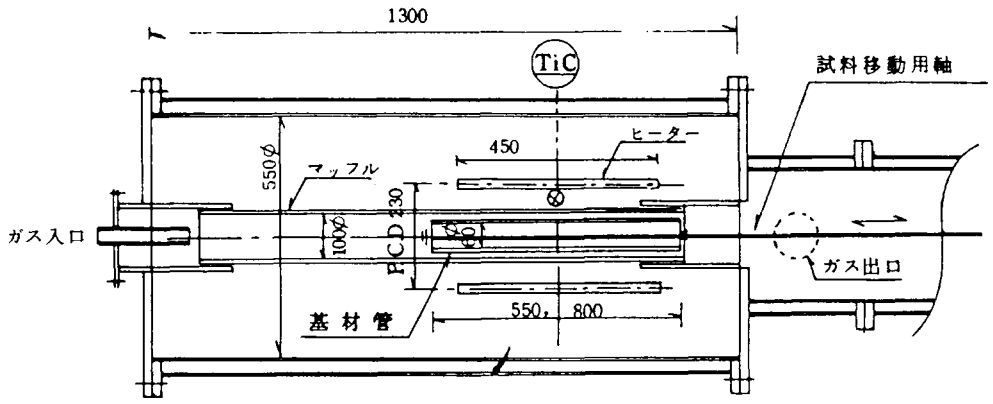
標記装置はＳｉＣ－ＣＶＤの諸特性を把握しながら、大型装置の設計データを取得し、更に大型装置での実験のフオローアップをする目的の装置である。　その仕様、フロー及び構造を第４．３．１－２表、第４．３．１－３、４図に示す。

第４．３．１－２表　ＣＶＤ実験装置の仕様

項　目	仕　　様	項　　目	仕　　様
加熱能力	抵抗加熱式　Max 1500 ℃	圧力調整範囲	10～100 torr
反応室諸元	100 ϕ×1000ℓ×黒鉛	試料送り速度	0.05～10mm／M　(可変)
試料管諸元	70ϕ×60ϕ×550ℓ、800ℓ	排気能力	600m^3／Hr
原料ガス	CH_3SiCl_3(MTS)，H_2		



第４．３．１－３図　ＣＶＤ実験装置フロー



第４．３．１－４図　ＣＶＤ反応炉断面図（固定式、移動式）

ロ．実験方法

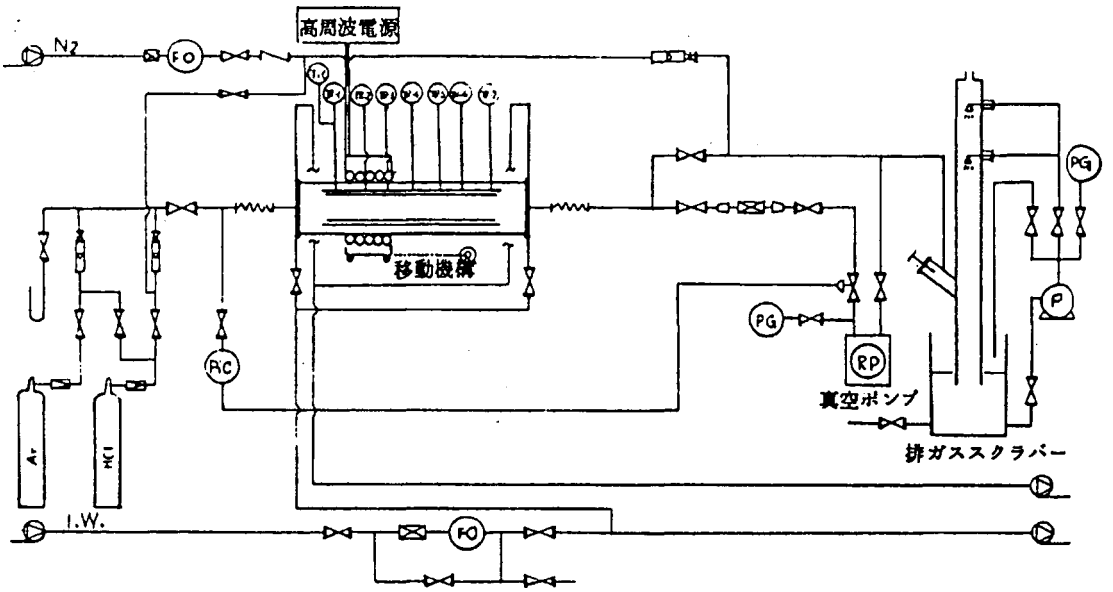
所定温度（マッフル加熱中心部）、所定圧力に保持されたマッフル内の所定位置（場合により移動）に装着された基材管の内側に所定流量のH_2、ＭＴＳ及びＡｒガスを連続的に所定時間供給し、管内面にＳｉＣを析着させる。　反応オフガスは真空排気装置により吸引排気する。得られたＳｉＣ－ＣＶＤ処理管について、膜厚、組織、組成、密度、硬度、耐蝕性等を測定評価する。

ｂ．前処理装置

反応素管内表面をＳｉＣ－ＣＶＤ処理する際、基材表面より不純物が拡散してＣＶＤ膜に取り込まれ、ＣＶＤ膜の耐蝕性を低下させる。　標記装置は上記拡散を抑制する為に反応素管内表面をＨＣℓ純化処理する（ＣＶＤ前処理）装置である。　前処理技術は前年度で確立しており、標記装置は、２３０φ反応管（１０ｔ／Ｙ級）をＣＶＤする時にのみ使用した。　前処理装置の仕様及びフローを第４．３．１－３表、第４．３．１－５図に示す。

第４．３．１－３表　ＣＶＤ前処理実験装置の仕様

装置名	構成装置名	機器仕様
イ．反応装置	・加熱装置	・型式　高周波誘導加熱方式　・出力　75kw×3kHz ・均熱部　400ℓ，・昇温速度　30℃/min以上 ・移動機構　ワークコイル移動速度２～８ ㎜/min
	・反応炉	・型式　横型円筒形 ・炉材　石英ガラスシェル（480ϕ^{OD}×450ϕ^{ID}×4000ℓ） ・発熱体　黒鉛質円筒管（290ϕ^{OD}×260ϕ^{ID}×1200ℓ×2本） ・断熱材　カーボンファイバー（厚さ40㎜） ・排気　真空ポンプ（1600ℓ/min×2.2kw）
ロ．ガス供給装置	・ガス定量供給装置	・HClガス流量計　50～500Nl/H ・Arガス流量計　0.1～1N㎥/H
ハ．排ガス処理装置	・排ガススクラバー	・型式　縦型気液向流方式　・タンク容量　500ℓ ・循環方式 ・中和処理　使用後NaOH水溶液で中和後排出



第４．３．１－５図　ＣＶＤ前処理実験装置のフローシート

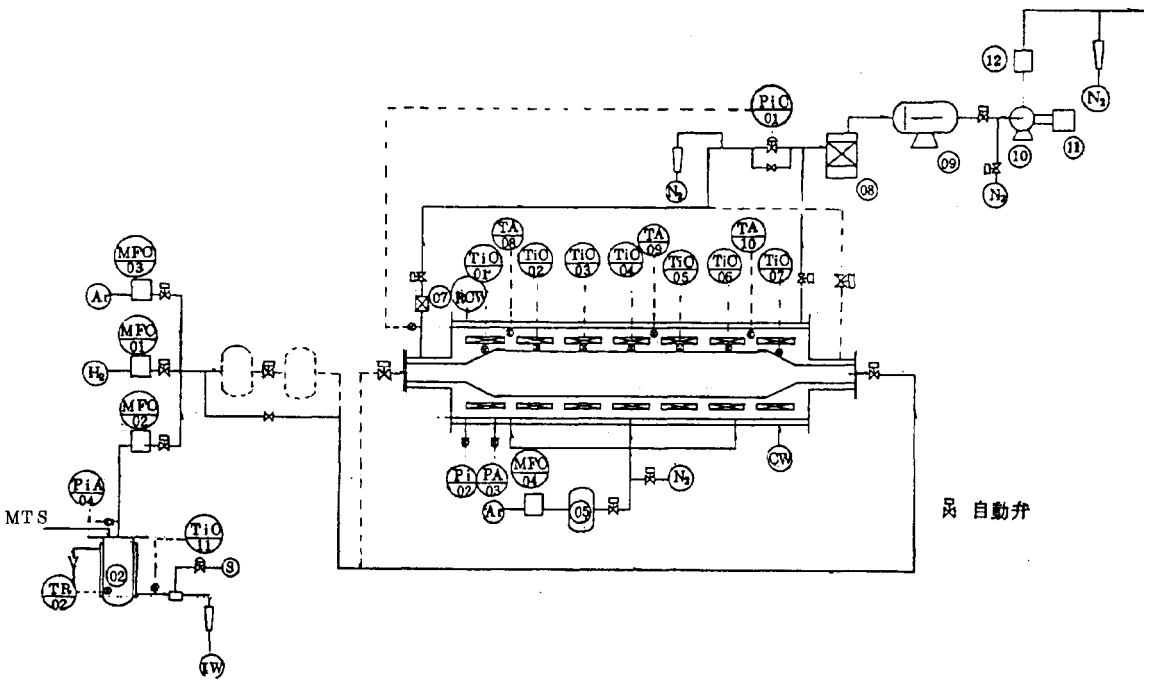
ｃ．大型ＣＶＤ装置

イ．装置概要

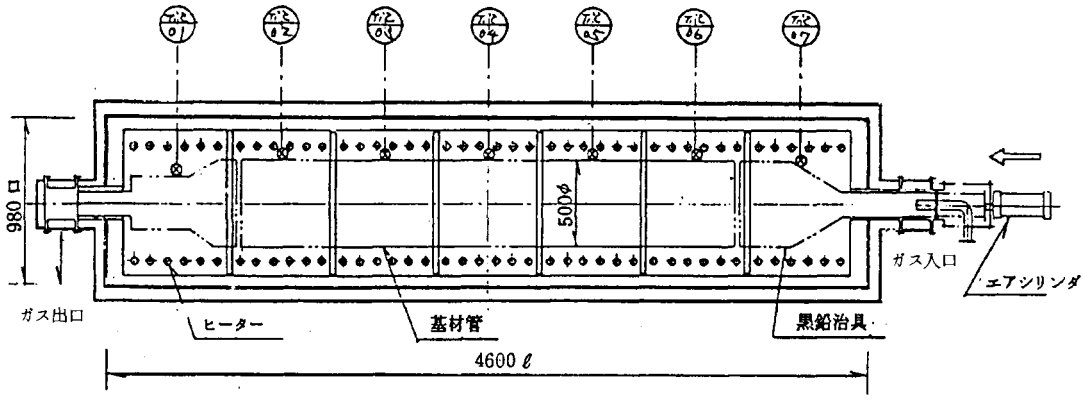
標記装置はＳＯＧ－Ｓｉ大型反応管（５００φ）の内面をＳｉＣ－ＣＶＤ処理する技術を検討し、確立することを目的とした装置であり、前年度第３四半期に設置した。　本年度は２３０φ管（１０ｔ／Ｙ級）で、大型装置のＣＶＤ特性を把握しながら最適条件を検討し、その結果を基に５００φ管のＣＶＤ処理条件を検討しその技術を確立した。　大型ＣＶＤ装置の仕様、フロー及び構造を第４．３．１－４表、第４．３．１－６、７図に示す。

第４．３．１－４表　大型ＣＶＤ装置仕様

装　　置	項　　目	仕　　様
原料ガス供給装置	H_2　供給量	0 ～ 100　L/M
	ＭＴＳ供給量	0 ～ 5　　L/M
	Ａｒ　供給量	0 ～ 50　L/M 、0 ～ 100 L/M
反　応　装　置	炉　型　式	横型前面開放式、水冷ジャケット式
	加 熱 方 式	７ゾーン分割型独立加熱方式、黒鉛抵抗加熱式
	炉 内 寸 法	800×840×4400 ℓ
	処理管サイズ	Ｍａｘ．500φ×3000 ℓ
	加 熱 能 力	常用　1300℃、　Ｍａｘ．1500℃
	真　空　度	5×10^{-2} torr （無試料、常温）
真空排気装置	圧力調整範囲	10～100 ｔorr　(at N_2 100L/M)
	排 気 能 力	2500 m^3／Hr



第４．３．１－６図　大型ＣＶＤ装置フローシート



第４．３．１－７図　大型ＣＶＤ炉断面図(正面)

ロ．実験方法

基材管表面の各位置を真空下で所定温度（上流側を低く、下流側を高くし所定温度勾配となる様に設定）に昇温した後、系内を所定圧力に保ちながら所定流量の原料ガス（H_2、ＭＴＳ、Ａｒ）を所定時間供給し、基材管内面にＳｉＣを析着させる。　移動加熱の場合は、ガスの供給開始と同時に所定温度勾配（上流側を低く、下流側を高くする）を保持しながら、各部の温度を同一速度で目標温度まで昇温し所定時間保持する。　得られたＳｉＣ－ＣＶＤ処理管について、その特性（膜厚、耐蝕性、硬度、密着性等）を測定評価する。

４．３．２　今年度の技術課題と具体的アプローチ

本年度の技術課題は、大型反応管（５００φ）の内面のＳｉＣ－ＣＶＤ処理技術の開発である。　これを進める為、次の順序で検討を行う。

１．大型装置の改良と１０ｔ／Ｙ級反応管のＣＶＤ処理技術の確立

大型ＣＶＤ装置により、２３０φ管（１０ｔ／Ｙ級）ＣＶＤ処理実験を行い、装置の不具合部を改善しつつ、ＣＶＤ特性を把握し、膜厚均一化の条件を確立する。　更に、予備実験装置を併用しながら、膜特性向上の検討を進め、その成果を１０ｔ／Ｙ級反応装置で検証する。

２．５００φ管処理条件の検討

定常加熱における５００φ管のＣＶＤデータを取得し、２３０φＣＶＤデータとの対比でスケール効果を解析し、相似条件を検討し、２３０φ管と同等の処理条件で５００φ管を処理し評価する。

４．３．３　膜特性の改善検討

(1)　膜原の均一化

ａ．方式の決定

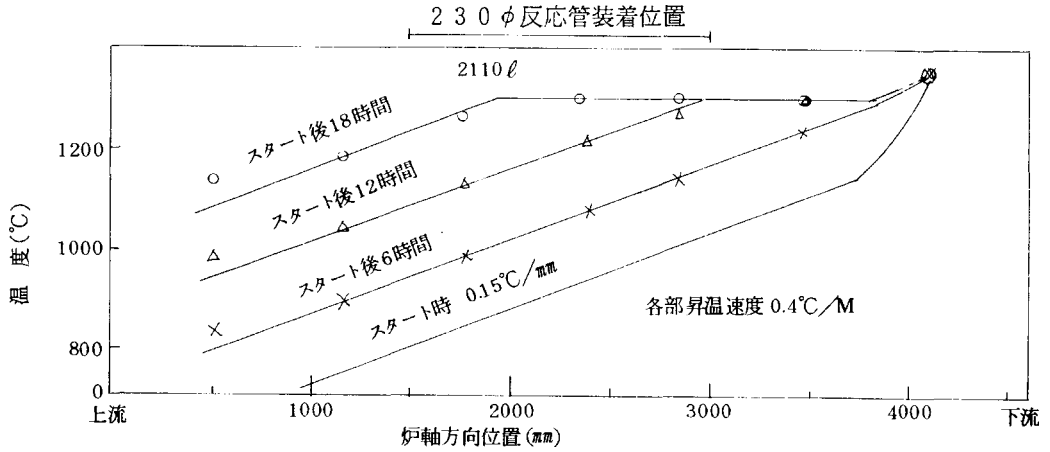
管内面へのＣＶＤに対しては、その特性を良好にする為に析着膜の組成、組織及び厚みの均一性が要求される。　然し流通型の炉では、上流と下流ではガスの組成が著しく異なり、上記の均一性が実現できない。　均一性実現の為、前年度パルスＣＶＤ及び移動加熱式ＣＶＤの２方式について検討した。　その比較表を第４．３．３－１表に示す。　前年度のデータを検討した結果パルスＣＶＤについては、原理的には好ましいとも考えられるが、排ガス副生物の多量発生に伴う処理時の安全性、バルブ等の装置の耐久性及び排ガス装置の保守管理の面で解決の見込がないと結論し原理的にも充分対応できる移動加熱方式を選択した。

第４．３．３－１表　膜厚均一化方式の比較

方　式	原　　理	特　　徴
移動加熱式	処理管内に原料ガスを流しながら、加熱域を下流側より上流側にゆっくり移動させ管内面に均一な厚さの膜を析着させる。	膜の平滑性が良好となる。厚み方向の膜の均質性が難しい。
パルス式	処理管を均一に加熱し、減圧、原料ガスの瞬時充填、及び析出の各過程を繰り返し行なう事により、管内面に、均一な膜を析着させる	各過程を繰り返し行なう為のバルブの耐久性に不安、軸方向、厚み方向の均質性が良好となる。

b．膜厚制御方法

移動加熱方式は下流側より順時析着する方法であり、膜厚の均一化には軸方向の温度勾配を一定に保ちながら各部が同一パターンの温度履歴を受ける様制御する必要がある。　大型装置で２３０φ管を処理する場合、各制御部の初期温度と昇温速度を所定の値に設定制御することにより、第４．３．３－１図の如く最大０．１５℃／㎜の温度勾配を保ちながら移動加熱が実現できた。



第４．３．３－１図　大型ＣＶＤ装置移動加熱温度分布（２３０φ管）

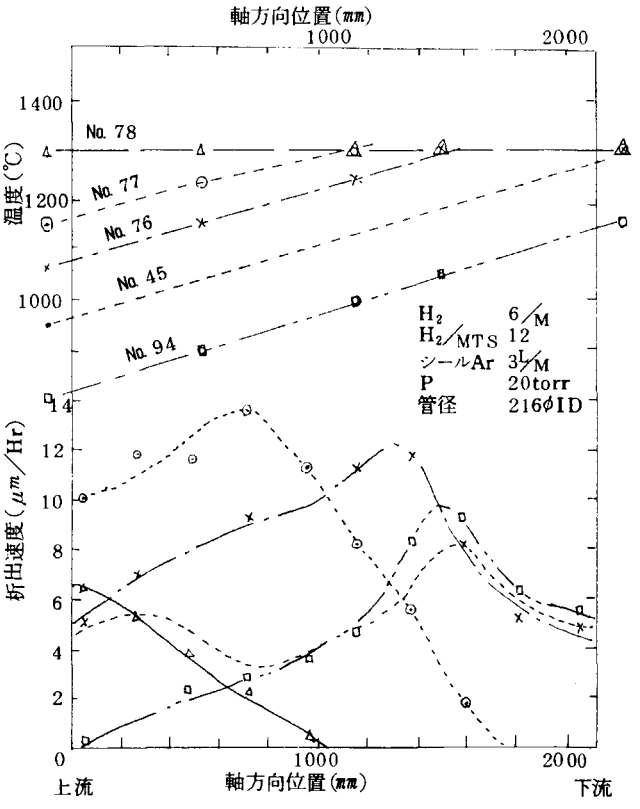
上記移動加熱の条件でその任意時刻における析着速度分布例は、第４．３．３－２図の如くであり、この析出速分布を基にＣＶＤ条件を決定する必要がある。

移動加熱方式ＣＶＤでは、膜厚は原料ガス供給量と加熱移動速度（昇温速度）で決定されその原理図を第４．３．３－３図に示す。　膜厚は移動速度に反比例し、定常時における析出速度分布の積分値（原料ガス供給量に対し正相関）に比例し、次式で表現できる。

$$t = \int_0^{\ell} J\,d\ell / u \qquad 4．3．3－1$$

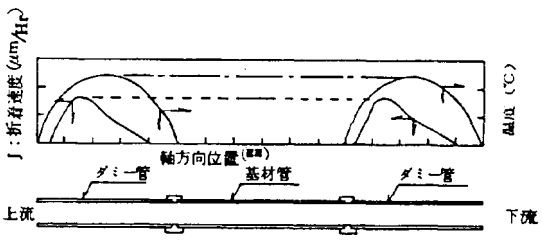
ここに、ｔは膜厚cm、ℓは軸方向位置cm、Ｊは析出速度cm／Hr、ｕは加熱移動速度cm／Hrである。

ガス供給量と加熱移動速度（昇温速度）を変化させた時の膜厚分布を第４．３．３



第４．３．３－２図　定常加熱時析出速度

－４図に示す。　膜厚は加熱移動速度に反比例し、原料ガス供給量にほぼ比例しておりこの関係を利用し膜厚を任意に制御できる事が可能となる。

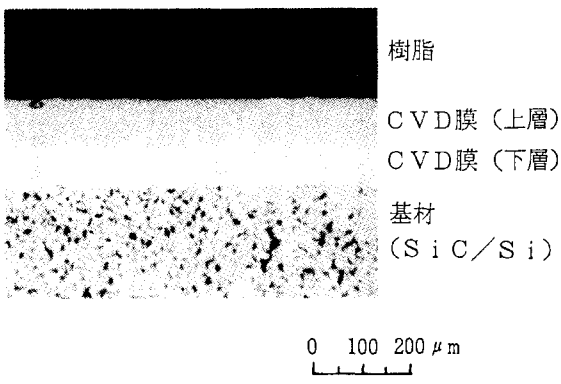


第４．３．３－３図　移動加熱方式（温度分布の移動）

⑵　耐蝕性

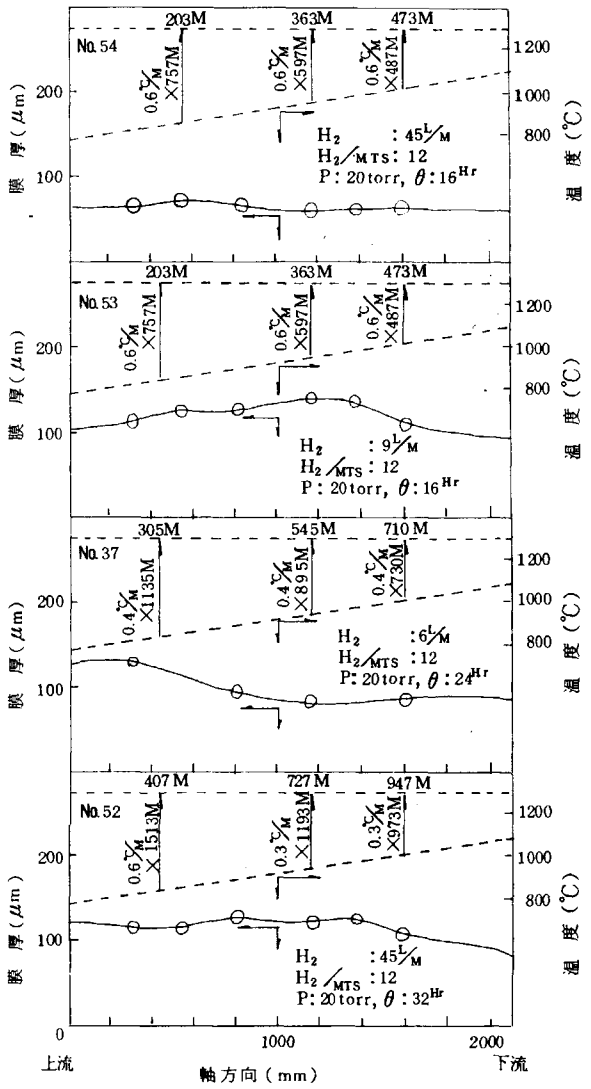
ａ．二重構造膜対策

前年度の実験において、移動加熱方式でＣＶＤした処、第４．３．３－５図の如き明らかな二重構造が認められ、この下層部は耐蝕性が劣る事が判明した。　この原因と対策について検討した。

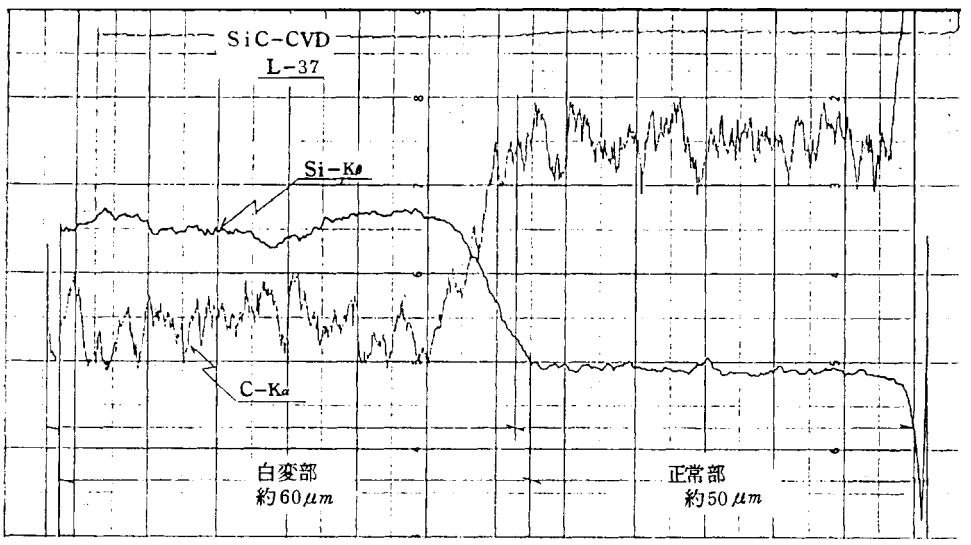


第４．３．３－５図　ＣＶＤ膜二重構造写真

ＣＶＤ二重構造膜を厚み方向にＥＰＭＡでライン分析した処、第４．３．３－６図の如くであり、下層部はＳｉ過剰の組成である事が判りその範囲は光学顕微鏡写真のものと一致した。　更に、炭素燃焼容量法で分析した結果、下層組織はＳｉ：Ｃ≒２７：７５であった。　移動加熱式ＣＶＤでは、定常加熱式ＣＶＤでの上流側の膜が下層側に下流側の膜が上層側に析着す



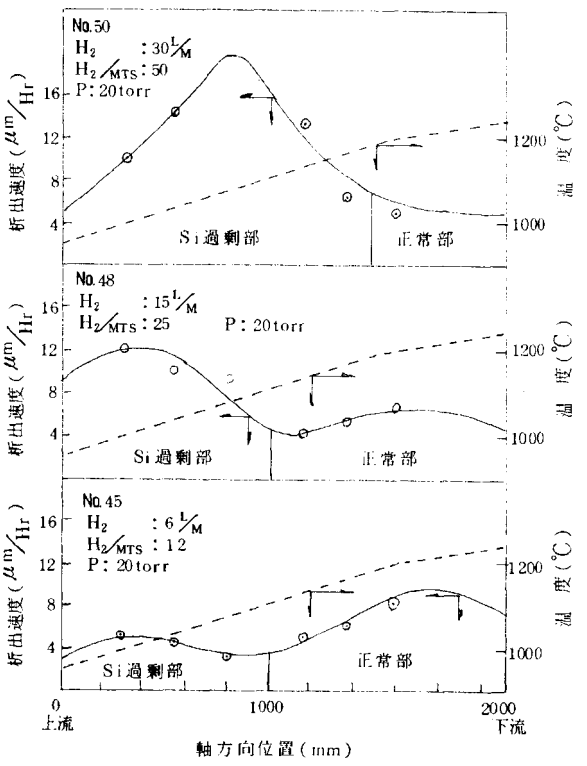
第４．３．３－４図　移動加熱ＣＶＤ膜厚分布



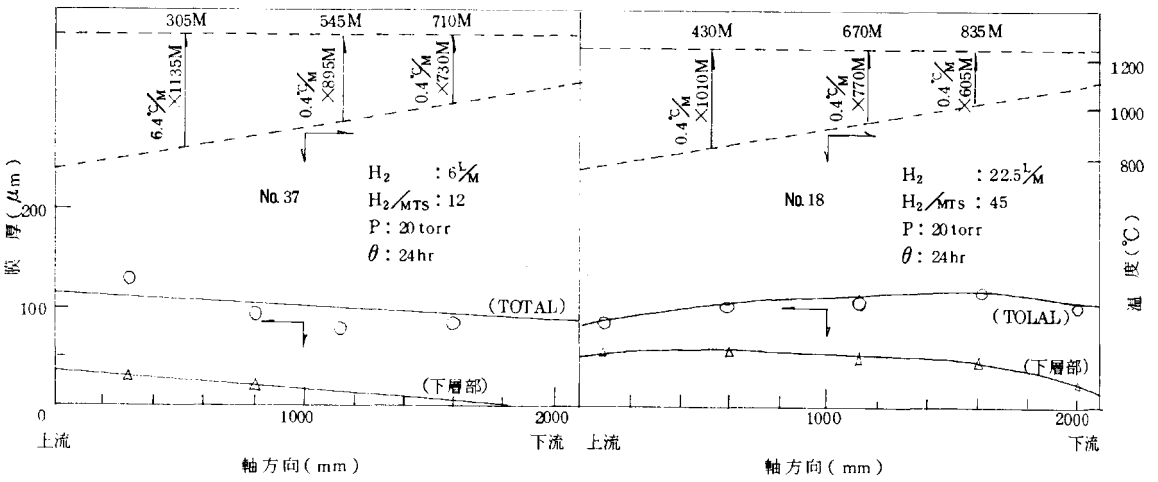
第４．３．３－６図　ＣＶＤ膜組成分析（ＥＰＭＡ）

る故、先ず定常加熱式ＣＶＤの上流側の特性を確認した。　圧力一定の条件で温度分布及びH_2／ＭＴＳの因子による析出速度分布及び膜組成分布は第４．３．３－７図の如くであり、温度が低い程、H_2／ＭＴＳが大きい程Ｓｉ過剰となり易く熱力学的予測と一致した。　移動加熱式ＣＶＤで下層部にＳｉ過剰層が析着する原因は、析着初期の条件が低温の為と判明した。　然し、組成が厚み方向に対し連続的に変化せず、ある境界で急に変化する原因は不明である。

移動加熱式ＣＶＤの場合、下流側より順時析着させる為、析着開始温度を上げることは無理であり、温度条件によるＳｉ過剰層の析出防止は困難である。　H_2／ＭＴＳ条件によるＳｉ抑制が最良と考えられ、H_2／ＭＴＳを減少させる条件で第４．３．３－８図の如く、下層部の膜は１０％位に低減できた。　この程度は実用上差支えないレベルである。



第４．３．３－７図　ＣＶＤ析出組成分布



第４．３．３－８図　移動加熱膜厚分布

ｂ．純度向上

ＳｉＣ－ＣＶＤ膜の耐蝕性は、膜の純度と深く関係しており、特にＦｅ、Ｃｒ、Ｎｉ等の遷移金属が含まれると耐蝕性が低下すると言われている。　これら不純物の汚染源としては、基材管、原料ガス（H_2、ＭＴＳ、Ａｒ）及び装置（反応装置、原料ガス配管）が考えられる。基材管からのＣＶＤ膜への汚染に関しては、前年度検討し、前処理装置により改善が為された。本年度は、他の汚染源について検討し膜純度の向上を計った。

イ．検討方法

原料ガス（ＭＴＳ）からの汚染については、ＭＴＳのＩＣＰ（高周波プラズマ発光分光装置）による定量分析で検討し、装置からの汚染については、ＳＥＧ－Ｓｉウェハー（基材からの影響が無視できる）を反応炉中で各種条件で熱処理し、ウェハーの汚染程度により検討する。上記分析結果によりＣＶＤ膜への汚染経路とメカニズムを推定する。

ロ．汚染経路とメカニズム

原料ガスのうち、H_2、Ａｒについては１０ｔ／Ｙ級ＳＯＧ－Ｓｉと同一原料系であり、ＳＯＧ－Ｓｉの純度実績（Ｆｅ：＜５００ｐｐｂ）から考えＣＶＤ膜への汚染は無視できる。　ＭＴＳ中の不純物量は第４．３．３－２表の如くであったが、定量された不純物は蒸発残渣中のものであり、反応装置へは蒸発して供給される事から考え、ＭＴＳからの汚染も無視できる。

一方、Ｓｉウェーハーの熱処理結果では、炉の状態及び通気の有無により第４．３．３－３表の如く著しく異なり、炉のエージングが不充分の状態でガスを通気条件で処理した場合が、ウェーハーへの汚染量が最も多く、その汚染元素はＦｅ、Ｎｉ、Ｃｒが主であることが判った。Ｆｅ、Ｎｉ、ＣｒはＳＵＳ３０４（１８Ｎｉ　８Ｃｒオーステナイト鋼）の主要構成元素であることから、主たる汚染源は、原料ガス配管、反応炉外殻（ＳＵＳ３０４製）と推定され、その

メカニズムは反応副生ＨＣℓガスの炉内での結露により配管及び炉内金属表面部が腐蝕され塩化物（錆）となり、高温減圧条件（ＣＶＤ、熱処理条件）で揮発しＳｉウェーハーを汚染したものと考えられる。　また、この汚染に対しては、炉内を充分清浄し、昇温エージングする事で大巾に低減する事が判った。　そして、炉内を充分清浄し昇温エージング処理した大型ＣＶＤ装置により第４．３．３－４表の如くＦｅ含有量が１ｐｐｍ以下（従来１０～６０ｐｐｍ）の高純度の膜が得られることが確認できた。　以上より、反応管ＣＶＤ処理においては、事前に炉内を充分清浄することが必要であることが判った。

第４．３．３－２表　ＭＴＳ中の不純物量

	不純物元素量（ＩＣＰ分析による）　単位ppb										
	Ｆｅ	Ｚｎ	Ｎｉ	Ｃｒ	Ｍｇ	Ｃｕ	Ｔｉ	Ａℓ	Ｃａ	Ｎａ	Ｋ
サンプル１	341	5.7	7.6	15.6	12.6	5.0	2.0	11.9	17.0	16.0	5.4
サンプル２	204	2.2	1.6	3.7	2.1	2.2	0.7	4.4	3.2	12.0	1.8
$\bar{x}$	273	4.0	4.6	9.7	7.4	3.6	1.4	8.2	10.1	14.0	3.6

第４．３．３－３表　熱処理によるＳｉウェーハー汚染量

Ｓｉウェーハー熱処理条件						Ｓｉウェーハー不純物量　（ｐｐｍ）						
使用装置	事前処理	ガス量Ｌ/Ｍ	温度℃	圧力torr	時間Ｈｒ	Ｆｅ	Ｎｉ	Ｃｒ	Ｍｇ	Ｃｕ	Ｃａ	Ａℓ
ブランク						<0.2	<0.3	<0.2	0.2	<0.3	0.1	<1.7
予備実験装置	なし	Ａｒ密封	1200	大気圧	16	72.3	18.7	109.6	0.02	0.2	0.5	<1.7
〃	〃	Ｈ2　2Ｌ/Ｍ	〃	20torr	〃	784.4	51.3	136.4	0.05	0.2	0.3	<1.7
〃	〃	Ａｒ　2Ｌ/Ｍ	〃	〃	〃	392.1	42.2	6.8	0.03	0.2	0.5	<1.7
〃	空焼処理	Ｈ2　2Ｌ/Ｍ	〃	〃	〃	14.9	9.0	3.0	0.03	<0.2	0.2	<1.7
大型ＣＶＤ装置	〃	Ｈ2　5Ｌ/Ｍ	1300	〃	〃	6.8	<0.3	<0.1	0.03	<0.2	4.3	2.5
〃	〃	Ｈ2　密封	〃	5torr	12	0.2	<0.3	<0.1	0.03	<0.2	2.7	1.9

第４．３．３－４表　ＳｉＣ－ＣＶＤ膜純度

使用装置	事前処理	Ｎｏ	不純物元素量（ＩＣＰ分析による）　単位ｐｐｍ						
			Ｆｅ	Ｎｉ	Ｃｒ	Ｍｇ	Ｃｕ	Ｃａ	Ａℓ
予備実験装置	なし	82	52.5	34.8	<0.12	<0.23	0.05	2.4	<2.3
		85	37.7	2.5	<0.15	<0.31	0.15	14.2	<3.1
		98	11.0	0.5	3.1	0.4	0.09	0.6	0.6
大型ＣＶＤ装置	空焼処理	58	0.4	<0.16	0.04	0.05	<0.04	0.2	<0.2
		60	0.3	<0.14	0.05	0.05	<0.03	0.3	<0.2

c．耐蝕性評価

ＳｉＣ－ＣＶＤ膜の耐性評価は、１０ｔ／Ｙ級に実装し行なった結果、反応時間２７７７時間以上、クリーニング時間２６３時間以上の耐性がある事が確認できた。　耐用検証した反応管と同一条件（第４．３．３－８表）でＣＶＤ処理した反応管を切出し高温ＨＣℓ耐性テストを行なった処、第４．３．３－５表の如くなった。

(3)　ＣＶＤ膜の強度

１０ｔ／Ｙ級装置で耐用検証した反応管と同一条件（第４．３．３－８表）でＣＶＤ処理した反応管から一部を切出しＣＶＤ膜の強度について下記項目の評価を行なった。

a．硬度

ＣＶＤ膜の硬度は、反応運転時（Ｓｉ流動）の耐摩耗性の評価の目安の一つとして考えられる。　ＣＶＤ処理した反応管より切出したピースをマイクロビッカース硬度計によりその硬度を測定した処、第４．３．３－５表の如く約３０００であり、Ｓｉより硬く、従来の反応管と同等であることが判った。

b．密着性

上記ピースを使用し、ＣＶＤ膜の密着性の相対評価を圧子圧入破壊法（詳細４．３．６(3)）により行なった。　その結果、第４．３．３－５表の如く従来反応管より新反応管は密着性が良好であることが判明した。

第４．３．３－５表　ＣＶＤ膜強度評価結果

評価項目	評価条件	＊評価結果										従来管
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
耐蝕性	HCℓ 0.4cm/S×1150℃×12Hr	変化なし	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
硬度	ビッカス硬度　荷重300ｇ	2900	2700	2900	←	3200	3100	←	2900	2800	2700	3100
密着性	圧子圧入破壊法	16μｍ	←	16.5	16	←	16.5	16	15.5	16	16.5	27μｍ

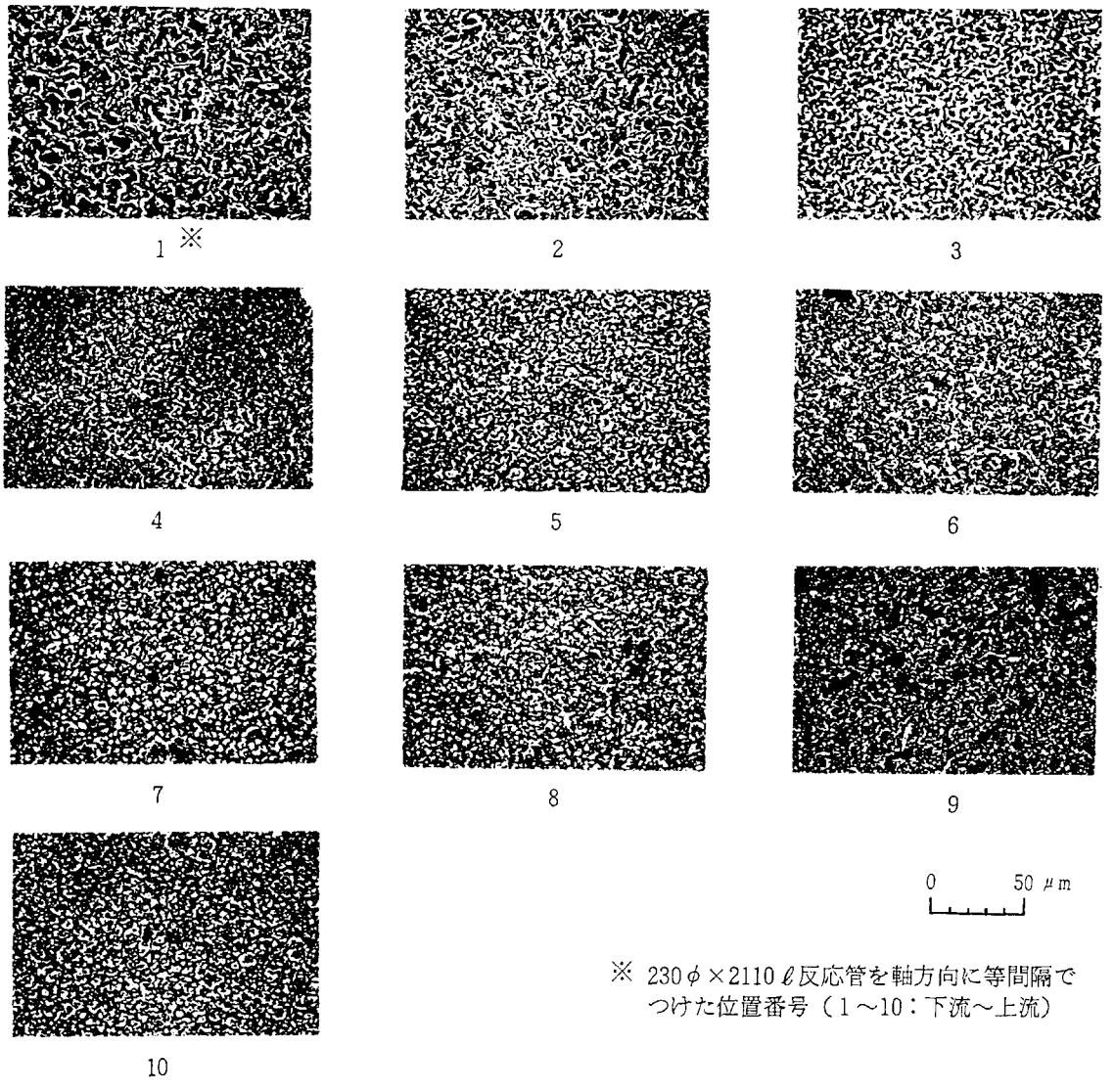
注１　230 φ×2110ℓ反応管を軸方向に等間隔に切り出したサンプル番号（１～10：下流～上流）

注２　多結晶Ｓｉの硬度実測値　950　(at 300g 重)

注３　圧子圧入破壊法：ラテラルクラック径の比較（クラック径が大きい程密着性不良）

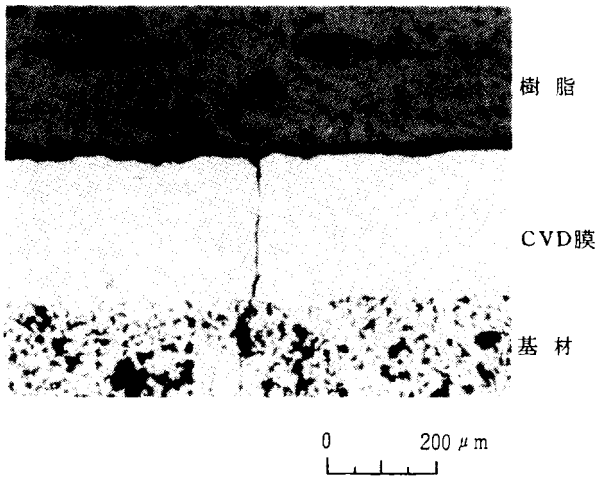
c．微少欠陥

反応管の耐蝕性、ガス不透過性を確保する為には、ＣＶＤ膜にクラック、ピンホール等がない事が必要である。　上記ＣＶＤ処理反応管の内面全域を目視観察した処、クラック、ピンホール等の欠陥はなかった。　更に、軸方向に等間隔に１０個切出したサンプルをＳＥＭで観察した処、第４．３．３－９図の如くクラック、ピンホール等はなく緻密であった。



第４．３．３－９図　ＣＶＤ膜電子顕微鏡写真（表面）

当初、ＣＶＤ膜厚測定の為、試料断面を観察した処、第４．３．３－10図の如く膜にクラックが認められる例が多くあった。　発生原因を検討した結果、クラックは試料の切断、研磨時に生じたものと判明した。　更に、基材の種類、ＣＶＤ膜厚、組成等でクラックの発生し易さの傾向を検討したが、実験した条件ではＣＶＤ後のクラックは認められなかった。　従って、上記因子によるクラックの発生傾向は確認できなかった。

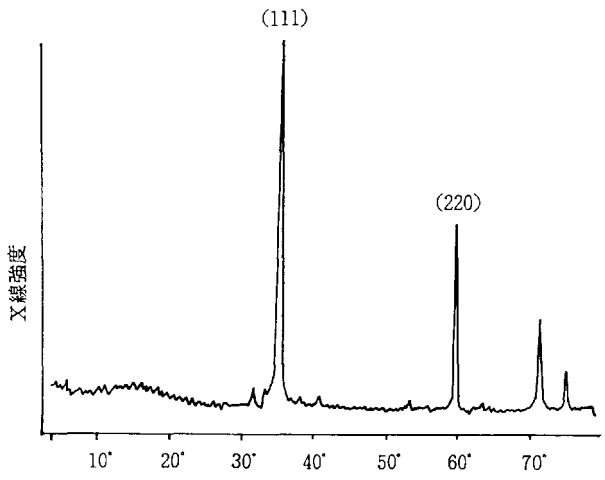


第４．３．３－１０図　ＣＶＤ膜断面写真（クラック）

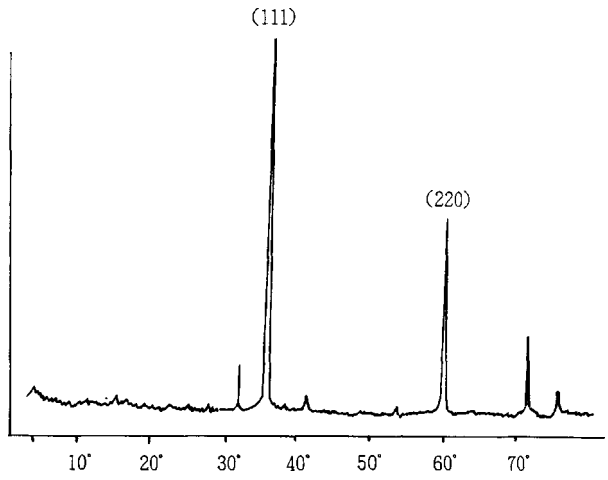
以上の評価結果より、ＣＶＤ処理による反応管の強度低下はないと判断でき、反応管強度は素管強度で決定されると考えられる。

(5)　Ｘ線回折測定

ＣＶＤ処理反応管を切出し表面のＣＶＤ膜をＸ線回折測定を行なった処、第４．３．３－11図の如く結果となり、結晶はβ－ＳｉＣと確認され、第４．３．３－12図の如く従来管と類似である事が判った。　尚、装置は東芝製ＡＤＧ－３０２型である。



第４．３．３－11図　反応管ＣＶＤ膜Ｘ線回折



第４．３．３－12図　従来管ＣＶＤ膜Ｘ線回折

(6)　まとめ

３０４０時間以上の耐用が検証できた反応管と同一条件（第４．３．３－８表）でＳｉＣ－ＣＶＤ処理した反応管のＣＶＤ膜特性を評価した結果、第４．３．３－９表の如くなり、従来管と同程度と確認できた。

第４．３．３－８表　２３０φ反応管ＣＶＤ処理条件

項　　目	条　　件	項　　目	条　件
処理管（ＳＰ－18Ｃ）	230 φ×216 φ×2110ℓ	加熱条件　最終温度	1300℃
ＣＶＤ方式	移動加熱方式	温度勾配	0.15℃／㎜
ガス供給量　H_2	6L/M	昇温速度	0.4 ℃
ＭＴＳ	0.5 L/M	移動速度	2.6 ㎜／M
シールＡｒ	3L/M	処理時間	24 Hr
系内圧力	20 torr		

(4) 素管強度への影響

本年度初頭に、ＣＶＤ処理反応管の１０ｔ／Ｙ級での耐用検証を開始した処、反応スタート直後に反応管が破断する（ＳＰ－９Ｃ、１１Ｃ）事態が相次いだ。　ＣＶＤ処理により、反応管の強度が低下した可能性がある為、その確認を行なった。

ａ．曲げ強度

２３０φ反応素管とＣＶＤ処理反応管の曲げ強度を比較する為、各々の管から試験片を切出しＪＩＳＲ１６０１の方法で三点曲げ強度を測定した。　結果を第４．３．３－６表に示す。表面粗さを０．８Ｓ以下（ＪＩＳ０６０１）に仕上げた素管の試験片は曲げ強度が約５０kg／mm²であったが、表面仕上しない試験片は２０～２５kg／mm²であった。　またＣＶＤ処理管の試験片（表面仕上せず）２０～２５kg／mm²であった。　このことより、曲げ強度は表面粗さに大きく影響されることが明らかであり、使用状態での反応素管の曲げ強度は２０～２５kg／mm²であり、またＣＶＤ処理による曲げ強度の変化は膜の亀裂等の異常欠陥がない限り無視できることが判った。

第４．３．３－６表　反応管曲げ強度

種　　類	研　磨	ＣＶＤ膜厚	サンプル数	曲げ強度　(kg／mm²)		
				$\bar{x}$	σ	備　　考
反応素管	0.8S	－	12	51.6	6.1	
〃	無	－	12	22.3	3.0	
ＣＶＤ処理反応管	〃	150μm	10	21.8	5.9	
〃	〃	70μm	12	22.6	3.2	

ｂ．熱衝撃耐性

ＣＶＤ処理反応管と反応素管の強度を比較する為、各々よりサンプルを切出し熱衝撃耐性試験（詳細４．３．６(3)）により評価を行なった。　その結果、第４．３．３－７表の如くＣＶＤ処理による強度低下はなくむしろ、強度が若干向上する傾向が確認できた。

第４．３．３－７表　反応管熱衝撃耐性

サ　ン　プ　ル			熱衝撃温度　△Ｔ（℃）				
種　　類	材料密度	ＣＶＤ膜厚	350	400	450	500	550
反応素管	3.01	－	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	クラック
	3.15	－	〃	〃	クラック	－	－
ＣＶＤ処理管	3.01	120 μm	〃	〃	変化なし	変化なし	クラック
	3.14	〃	〃	〃	〃	〃	クラック

第４．３．３－９表　２３０φ反応管ＣＶＤ膜特性

評価項目	評価方法（条件）	単位	評価結果	
			＊1 230φ反応管（SP-18C）	＊2 従来反応管
膜厚	断面の光学顕微鏡観察	μm	$\bar{X}$ 142 、σ 10.3	110 μm
結晶性	X線回折測定	−	β−ＳｉＣ	β−ＳｉＣ
耐蝕性	ＨＣℓ×1150℃×12Ｈｒ暴露	−	変化なし	変化なし
硬度	マイクロビッカース硬度（at 300g 重）	−	$\bar{X}$ 2920 、σ 168.7	3100
密着性	圧子圧入破壊法（ラテラルクラック径 at 300g重）	μm	$\bar{X}$ 16.1 、σ 0.32	21
曲げ強度	三点曲げ強度（ＪＩＳＲ1601に準ずる）	kg／㎟	$\bar{X}$ 22.3 、σ 4.3	−
欠陥の有無	目視及びＳＥＭ写真観察	−	ピンホール、クラック等なし	ピンホール、クラック等なし

＊１　軸方向に等間隔に１０個切出したサンプルを評価

＊２　任意位置のサンプル１個の評価

４．３．４　反応管のＣＶＤ処理状況と検証結果

(1)　１０ｔ級（２３０φ）反応管について

ａ．前処理装置の運転状況

ＣＶＤ前処理装置は、反応素管内表面の純化処理に使用され、その概要は４．３．１（２）ｂに示す。　ＣＶＤ前処理技術は前年度に確立している為、標記装置は１０ｔ／Ｙ級反応管（２３０φ）をＣＶＤする時にのみ使用した。　使用状況を第４．３．４－１表に示す。　装置のトラブルはなく順調に運転できた。

第４．３．４－１表　前処理装置運転状況

管Ｎｏ	処理年度	前処理条件			
		ＨＣℓ供給量	処理温度	移動速度	各部処理時間
ＳＰ－　７	６１年度	２３０ℓ/Ｍ	１１００℃	８．５㎜/Ｍ	４７Ｍ
ＳＰ－　９	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰ－１０	６２年度	〃	〃	〃	〃
ＳＰ－１１	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰ－１２	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰ－１７	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰ－１８	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰＦ－　１	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰＦ－　２	〃	〃	〃	〃	〃
ＳＰＦ－　３	６２年度	〃	〃	〃	〃

注１．ＳＰ：２３０φ×２１１０ℓ管，ＳＰＦ：２３０φ×２３００ℓ片端フランジ付管

ｂ．１０ｔ級（２３０φ）反応管ＣＶＤ処理状況と検証結果

ＣＶＤ膜質改善の検討を進めながら、その成果を確認する為、２３０φ反応管をＣＶＤ処理

し１０ｔ／Ｙ級ＳＯＧ－Ｓｉパイロットに実装し、耐用検証を行なった。　反応管ＣＶＤ処理条件と耐用検証結果を第４．３．４－２表に示す。

ＳＰ－７Ｃの破損した管を詳細点検した処、破断部にオーバークリーニングが認められ、オーバークリーニングによる脆化が破断原因と推定される。　このオーバークリーニングの原因は素管内面の欠陥（ブリスタリング）がＣＶＤ膜の密着性を阻害し、流動反応時ＣＶＤ膜が摩耗損消した為と推定される。　ＳＰ－１０以降の反応管については、素管内面の欠陥を除去した後ＣＶＤ処理した。　ＳＰ－１０、１２はＣＶＤ処理時、加熱昇温中に第４．３．４－１、２図の如きクラックが確認された為、ＣＶＤは中止した。　このクラックは、管内面の欠陥の除去作業時に発生したものか、炉内装着時に発生したものか或は、加熱昇温中に発生したものかは不明である。　原因は不明であるが、以降の管については上記作業は慎重に行うと伴に、昇温時間は、２時間から６時間に延ばした。　ＳＰ－９Ｃ、１１Ｃはいずれもスタート直後に破断したが、原因は反応素管強度に帰因するか、ＣＶＤ処理による脆化に帰因するか不明である。

ＳＰ－１７Ｃは３０４０時間以上の耐用が確認され、反応管としての実用性が検証できた。ＳＰ－１８ＣはＳＰ－１７と同一ＣＶＤ条件で処理した反応管であり、ＣＶＤ膜特性を評価する為に使用した。　ＳＰＦはシングル構造反応装置検証用の片端フランジ付の反応管である。ＳＰＦ－１Ｃは耐用検証途中、ＰＤＲ降下による緊急停止の為、反応を停止した。　ＳＰＦ－３Ｃは順調に運転でき、シングル構造反応装置用として問題ないことが確認できた。

以上、２３０φ反応管のＣＶＤ処理技術は、実用レベルに達したと判断される。

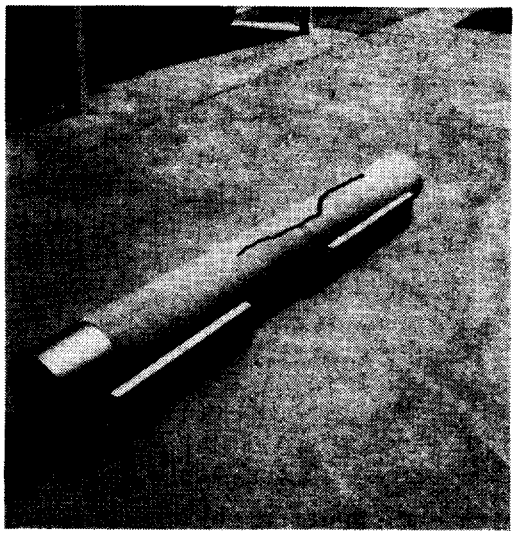
第４．３．４－２表　ＣＶＤ処理反応管検証結果

管 NO	ＣＶＤ処理日	ＣＶＤ処理条件									検証結果				
		方式	ガス供給量（L/M）			加熱条件			圧力 torr	時間 Hr	検証期間	耐用時間（Hr）			判定
			H2	MTS	シール Ar	最終温度	温度勾配	昇温速度				反応	クリーニング	計	
SP-7C	62. 3. 5	間欠移動	25	0.5	5	1200℃	0.15℃/mm		20	29	62.3.13-4.1	400	12	412	×
SP-9C	3.26	移動加熱	注(17)	0.5	3	1250	〃	0.4℃/M	〃	24	62.5.11	0	0	0	×
SP-10	5.12	〃							〃	〃					
SP-11C	5.22	〃	注(23)	0.5	3	1250	0.15℃/mm	0.4℃/M	〃	〃	62.6.8	5	0	5	×
SP-12	5.27	〃							〃	〃					
SP-17C	9. 5	〃	6	0.5	3	1300	0.15℃/mm	0.4℃/M	〃	〃	62 63 9.10 - 1.31	2777	263	3040	○
SP-18C	62.12.15	〃	6	0.5	3	〃	〃	〃	〃	24					(○)
SPF-1C	63. 1.25	〃	6	0.5	3	〃	〃	〃	〃	26	63.2.15-2.21	144.5	0	144.5	?
SPF-2C	63. 3. 1	〃	6	0.5	3	〃	〃	〃	〃	〃					
SPF-3C	63. 2.15	〃	6	0.5	3	1300℃	0.15℃/mm	0.4℃/M	20	26	63.2.28-3.15	388.5<	0	388.5<	○

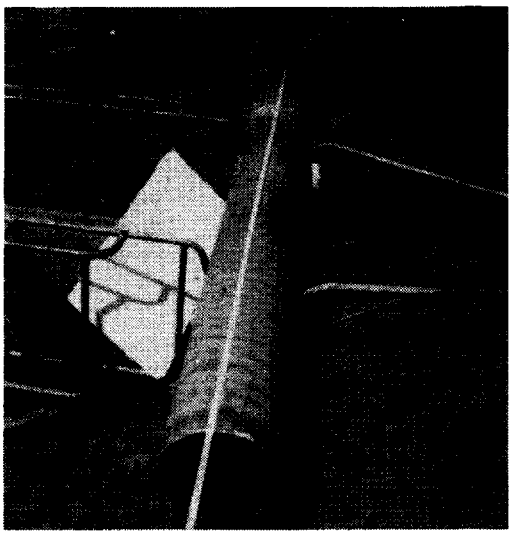
注１　ＳＰ：　230φ×2110ℓ管　、　　ＳＰＦ：　230φ×2300ℓ×片端フランジ付管

注２　ＳＰ－９Ｃ、１１ＣのＣＶＤ条件は流量計不調によりH_2が予定より過剰に供給された。

注３　従来管の反応耐用最高時間は１１７５時間である。



第４．３．４－１図　ＳＰ－１０反応管

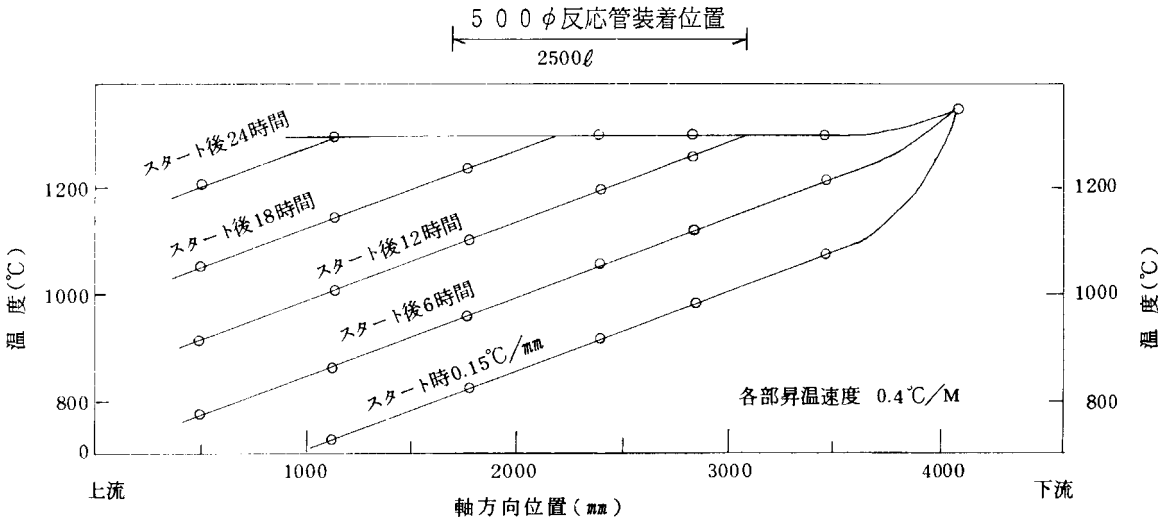


第４．３．４－２図　ＳＰ－１２反応管

(2)　５００φ反応管のＣＶＤ処理

ａ．ＣＶＤ処理条件の検討

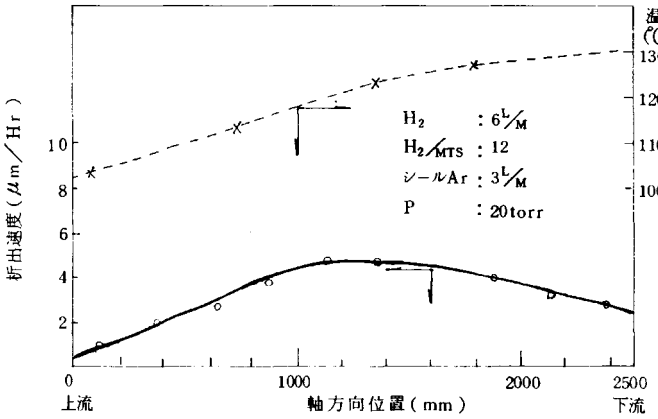
５００φ反応管のＣＶＤ条件は、２３０φ反応管のＣＶＤ条件を基本とし、加えて、５００φ管装着時の移動加熱パターン及び、定常時の析出速度分布を考慮し決定する必要がある。５００φ管装着時の移動加熱パターンは第４．３．４－３図の如くであり、２３０φ管と同一パターン（第４．３．３－１図参照）が可能であった。



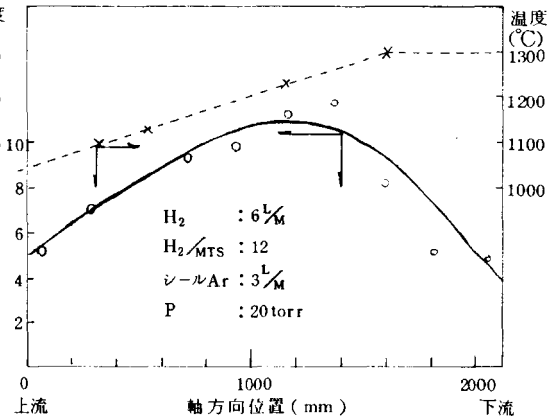
第４．３．４－３図　５００φ管移動加熱時温度分布

また、５００φ管装着時における定常加熱でのＣＶＤ析出速度分布は、第４．３．４－４図の如くであり、ガス供給量を同一とした場合の２３０φ管の析出速度分布と比較し、可成り小さく管径にほぼ反比例している。　５００φ管のＣＶＤ処理条件は、原料ガス供給量及び温度勾配を２３０φ管と同一とし、加熱移動速度（ＣＶＤ処理時間）を調整することで、膜厚を制御する方法を前提に検討した。　移動加熱法ＣＶＤによる膜厚制御法の原理は４．３．３－１

式に示した。　この式により、検討し、第４．３．４－３表の如く条件でＣＶＤ処理した。



第４．３．４－４図　500φ管ＣＶＤ析出速度分布



第４．３．４－５図　230φ管ＣＶＤ析出速度分布

第４．３．４－３表　５００φ反応管ＣＶＤ処理条件

項　　目	条　　件	項　　目	条　　件
処理管（ＳＬＰ－３Ｃ）	500 φ×2500ℓ	加熱条件　最終温度	1300℃
ＣＶＤ方式	移動加熱方式	温度勾配	0.15℃/mm
ガス供給量　H_2	6L/M	昇温速度	0.3℃/M
ＭＴＳ	0.5L/M	移動速度	2.0mm/M
シールＡｒ	3L/M	処理時間	32Hr
系内圧力	20torr		

ｂ．評価結果

上記条件でＣＶＤ処理した５００φ反応管のＣＶＤ膜を評価した結果、第４．３．４－４表の如くとなり、耐用検証で実用性が確認されたと同一条件でＣＶＤ処理した２３０φ反応管のＣＶＤ膜の特性とほぼ同水準であることが確認できた。　５００φ管のＣＶＤ処理技術は、実用レベルに達したと判断される。　尚、５００φ管は本年度の受入は３本でありその使用状況を第４．３．４－５表に示す。

第４．３．４－４表　５００φ管ＣＶＤ膜特性

評価項目	評　価　方　法　（条件）	単　位	評　価　結　果	
			500φ×2500ℓ反応管	230φ×2100ℓ反応管
膜　　厚	断面の光学顕微鏡観察	μm	$\bar{x}$ 121 、σ 19.5	$\bar{x}$ 142 、σ 10.3
結　晶　性	Ｘ線回折測定	－	β－ＳｉＣ	β－ＳｉＣ
耐　蝕　性	ＨＣℓ×1150℃×12Ｈｒ暴露	－	変化なし	変化なし
硬　　度	マイクロビッカース硬度（at 300g 重）	－	$\bar{x}$ 3067 、σ 287.5	$\bar{x}$ 2920 、σ 168.7
密　着　性	圧子圧入破壊法（ラテラルクラック径 at 300g重）	μm	$\bar{x}$ 15.5 、σ 0.84	$\bar{x}$ 16.1 、σ 0.32
欠陥の有無	目視及びＳＥＭ写真観察	－	ピンホール、クラック等なし	ピンホール、クラック等なし

注１　軸方向に等間隔に１０個切出したサンプルを評価

500φ反応管：ＳＬＰ－３Ｃ，230φ反応管：ＳＰ－18Ｃ

第４．３．４－５表　５００φ反応管使用状況

管　Ｎｏ	ＣＶＤ処理日	Ｃ　Ｖ　Ｄ　処　理　目　的	備　　考
ＳＬＰ－２Ｃ	63. 3. 7	定常加熱でスケール効果確認	データ取得に使用
ＳＬＰ－３Ｃ	63. 3.14	ＣＶＤ膜評価	評価に使用
ＳＬＰ－４Ｃ	63. 3.18	ＳＬＰ－３Ｃの再現確認	

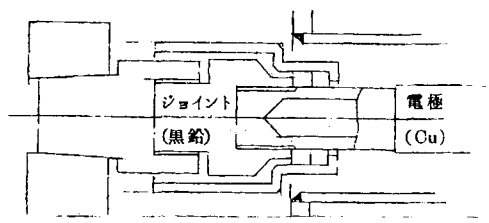
４．３．５　ＣＶＤ装置の改良と保守管理

大型ＣＶＤ装置は６２年１月に設置され、以降実験を進めながら、装置面の改良を行ない、併せて、保守管理技術についての検討を行なった。

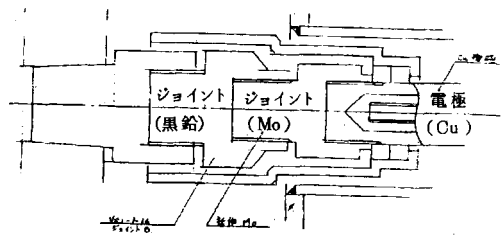
(1)　反応装置

ａ．ヒーター接続部の構造

設置当初、水冷電極（銅）とヒータ（黒鉛）との接続部は第４．３．５－１図の如くであった為、ジョイント（黒鉛）に、水冷電極との熱膨張率の差による熱応力が生じ、ジョイントが頻繁に破断し、加熱不能となる事態が多く発生した。　熱応力を緩和する為、第４．３．５－２図の如く電極と黒鉛ジョイントとの間にモリブテン製部材を入れる構造に改善した。　改善後は、上記トラブルは皆無となった。　尚、各材料の熱膨張率を第４．３．５－１表に示す。



第４．３．５－１図
電極ジョイント構造図（改善前）



第４．３．５－２図
電極ジョイント構造図（改善後）

ｂ．断熱材の寿命

断熱材は黒鉛フェルト製であるが、高温、減圧、反応ガス雰囲気で徐々に劣化し性能が低下する為、状況に応じ交換が必要となる。　本年度終盤に特に劣化の著しい部分を交換した。

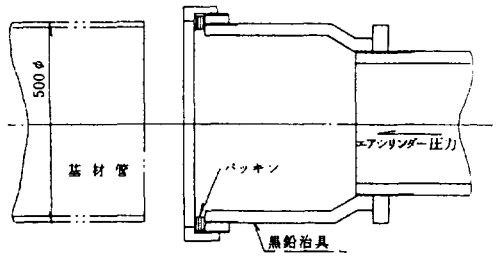
ｃ．塩化水素結露対策

原料ＭＴＳは反応時、塩化水素を副生する為、反応終了後、脱気を充分行なわないと、反応装置開放時、空気中の水分により結露し塩酸となり、金属製のガス導入部及び反応炉外殻部を腐蝕させ揮発し易い金属塩化物（錆）を形成し、ＣＶＤ膜への汚染の原因となる。　特に、断熱

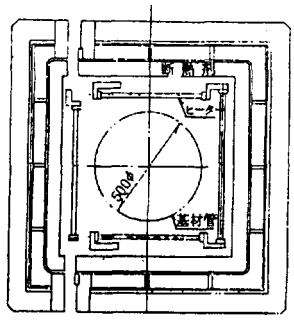
第４．３．５－１表　各種材料の熱膨張率

材　料　名	熱　膨　張　率
Ｃｕ	１６．５×１０$^{-6}$
電気黒鉛	２．４～３×１０$^{-6}$
モリブデン	５．７×１０$^{-6}$

材は多孔質の黒鉛フェルト製であり、反応ガスが吸着され易い為、充分の脱気が必要である。断熱材への反応ガスの吸着を極力抑える為、反応管と黒鉛治具との間のシールを第４．３．５－３図の如き構造とし、更に、第４．３．５－４図において、管内部よりヒーター部の方が圧力が高くなる様、ヒーター部にＡｒガスを導入した。　この結果、ＣＶＤ処理後の脱気は８時間程度で済む様になり、開放時は、塩化水素臭はなくなった。



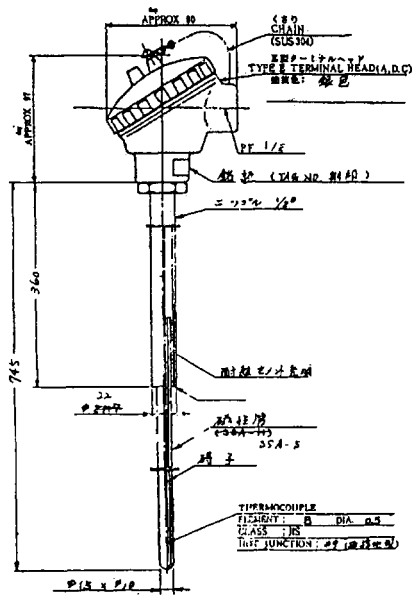
第４．３．５－３図　基材管シール構造



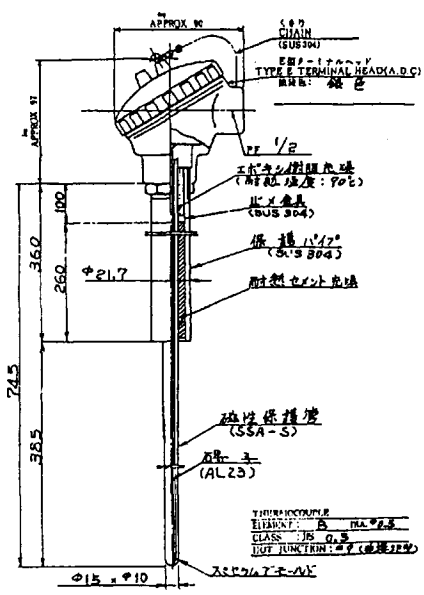
第４．３．５－４図　大型ＣＶＤ炉断面図（側面）

ｄ．温度計

処理管表面の測温は、ＪＩＳＢ熱伝対（＋Ｐｔ－３０％Ｒｈ、－Ｐｔ－６％Ｒｈ）を使用し、更に雰囲気（高温H_2雰囲気ではＰｔ－Ｒｈ系は腐蝕される）を配慮し、ガスシール用に第４．３．５－５図の構造の保護管を使用した。　然し、シール材（耐熱セメント）の気密性が徐々に失われた為、保護管内にガスが浸入し、熱電対が度々断線し修理の必要があった。　保護管の気密性を向上すべく構造案として第４．３．５－６図の如きものが考えられる。　この構造であればシール材はエポキシ樹脂となる為、劣化は殆どないと考えられる。



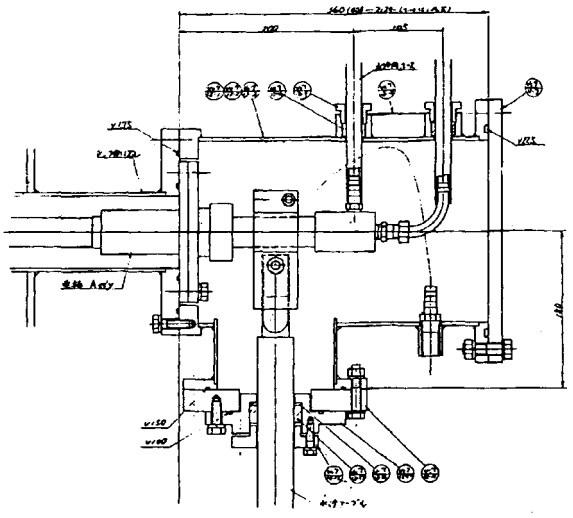
第４．３．５－５図　温度計構造図（現状）



第４．３．５－６図　温度計構造図（改善案）

e．水冷電極

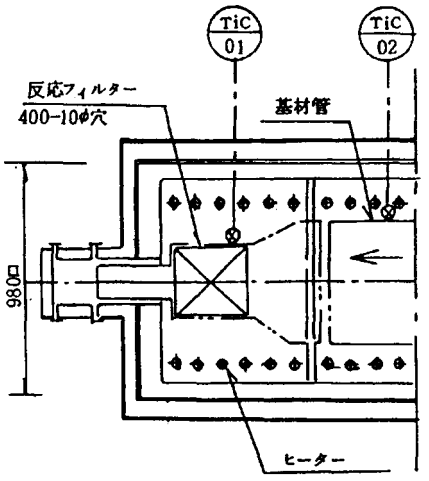
水冷ケーブルと水冷電極の接続部は防爆化の為、第４．３．５－７図の如き内圧シール構造となっている。　６２年１０月２８日場内変電所故障の為、数時間停電となり冷却水が一時停止した。　１０ｔ／Ｙ級装置の緊急処置を優先した為、ＣＶＤ炉への冷却水の供給が遅れ、冷却水用ホース中の水温が上昇し、ホースが破れ電極シール箱中に水が洩れ、同箱内のサーマルスイッチ及び圧力スイッチが故障した。　ＣＶＤ炉では冷却水の確保は最優先であり、停電の場合は、直ちに（５分以内程度）冷却水を確保すべき処置を取る必要があることが再確認された。



第４．３．５－７図　水冷電極内圧シール構造図

f．フィルター

発火性副生物の抑制対策として、炉下流側に取付けた第４．３．５－８図の如き黒鉛製フィルターは、ガス通気孔部が析着するＳｉＣにより徐々に狭められ通気抵抗が大きくなる為、定期的な交換（差圧５torrを目安）が必要となる。　黒鉛治具は析着するＳｉＣにより黒鉛治具に接着される為、黒鉛治具一式の交換が必要となる。



第４．３．５－８図　反応フィルター

(2)　周辺装置

a．ガス流量計

原料ガス（H_2、ＭＴＳ、Ａｒ）の流量計は、精度が良好で、温度圧力補正が不要で然も、流量制御範囲の広い（Ｆ．Ｓ．～Ｆ．Ｓ．／５０）サマールマスフローコントローラーを使用した。　試運転直後は作動は良好であったが、途中より指示不良が生じた模様で（４月初旬頃と推定される）あり、ローターメーターで確認した処、零点が大巾に摩れていることが判明した。

原因をメーカーで調査した処、サーマルセンサー部に、配管中のごみ等が詰まり伝熱特性が変化し、指示不良を来たしたことが判明した。　対策として、チェック用にローターメーター

を取付け、更に、目詰まり防止用にフィルターを設け管理した。　以降トラブルは防止できた。

ｂ．真空排気装置

炉下流側の黒鉛フィルター（第４．３．５－８図）で消費し切れない発火性のＣＶＤ反応副生物は炉直後の排ガス配管表面及びフィルターに蓄積される為、定期的に（約１０回毎）除去作業が必要である。　除去は、フランジ接続部より配管を解体し、安全な場所に移し加水分解処理する方法で比較的安全に実行できることが判った。

真空ポンプは、反応オフガス（副生シラン、副生ＨＣℓ）や空気等を吸引する為、潤滑用オイルが徐々に劣化し排気能力が低下する。　また、吸引したシランが空気中の水分と反応してゲル化し、オイル循環系のフィルターを詰まらせる。　この為、定期的にオイルの交換及び、フィルターの交換が必要である。　また、塩化水素は水分を含むと塩酸となり金属を腐蝕させる為、極力真空ポンプのオイル中に水分を溶解させないことが必要であり、ポンプ出口側からの吸湿を防ぐ為、真空ポンプガスバラスト弁より常時N_2を送気することが好ましいことが判った。

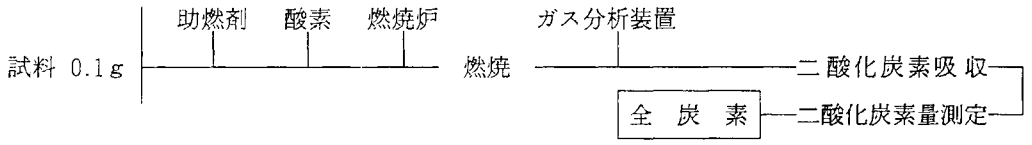
４．３．６　ＣＶＤ膜評価方法の検討

(1)　ＣＶＤ膜の組成分析

ＳｉＣ－ＣＶＤ膜は遊離のＳｉ或はＣが存在すると、耐蝕性、硬度等の特性が低下する。ＳｉＣのみ析出させる条件を検討する為、ＣＶＤ膜の組成分析法の確立が必要である。　然しＣＶＤは基材との密着性が高く、膜のみ剝がし取る事は難しい為、分析には工夫が必要である。

ａ．燃焼容量法

ＳＥＧ－Ｓｉウェハー小片（３０□程度）上にＣＶＤ膜を析着させ、得られたサンプルを燃焼容量法（ＪＩＳＲ６１２４）によりその全炭素を定量する。　基材とＣＶＤ膜との重量比よりＣＶＤ膜の全炭素量を計算する。　分析法フローチャートを第４．３．６－１図に示す。



第４．３．６－１図　燃焼容量法による全炭素の定量

ｂ．ＥＰＭＡ（Eiectron probe Ｘ－ray microanalysis ）

ＥＰＭＡは膜の厚み方向の組成変化を確認する為に使用した。　ＥＰＭＡの原理は、電子線を試料表面に照射した時に発生するＸ線の波長と強度が、元素の種類と量に関係することを利

用したものである。　膜の厚み方向の組成変化を調べるには、線分析法が用いられる。　その方法は、電子線を固定し試料を移動しながら分析する方法で、発生する特定X線の強度変化により元素の濃度変化を知ることができる。　尚、使用したＥＰＭＡは日本電子（株）製ＪＣＸＡ－７３３型である。

(2)　微量不純物の定量分析

ＳｉＣ－ＣＶＤ膜の純度向上の検討の為、ＣＶＤ膜中の不純物の定量分析をＩＣＰ（高周波発光分光分析装置）により行なった。　その分析方法は以下による。　ＳＥＧ－Ｓｉウェーハー小片（約５０□）上にＣＶＤによりＳｉＣ膜を析着させ、得られたサンプルを粉砕し、高圧酸分解装置のテフロンボンブに入れ濃弗酸１０ｍℓを加え１６０℃で約１６時間抽出し５Ｂ濾紙濾過液を乾固後１Ｎ硝酸２０ｍℓに溶解しＩＣＰ発光分光でサンプル中の不純物を定量分析する。

上記分析方法が妥当か否か判定する為、同時に作成したサンプルを、現在最も信頼があるとされている放射化分析で測定し、ＩＣＰ法での測定値と比較した。　結果は第４．３．６－１表の如くであり、ほぼ同レベルの分析値であり、ＩＣＰ法による分析法がＣＶＤ膜中の不純物の分析に使用できることが確認された。

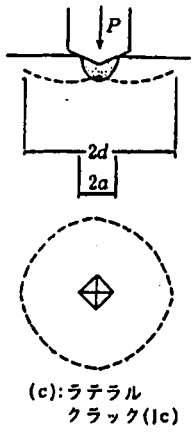
第４．３．６－１表　ＣＶＤ膜不純物分析法比較

分析法	定量分析値（ppm）			備　　考
	Ｆｅ	Ｃａ	Ｎｉ	
ＩＣＰ分析	11.0	0.6	0.5	セイコー電子製　ＳＰＳ1100型（５７年度設置）
放射化分析	14.3	＜２	＜0.04	日本分析センターに依頼

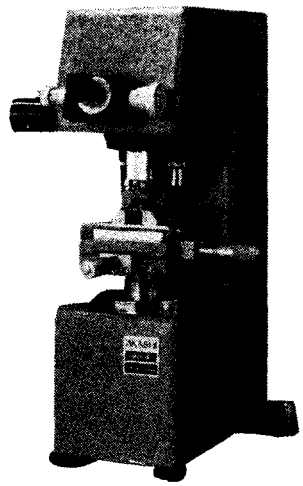
(3)　機械的強度

ａ．膜の密着性

ＳｉＣ－Ｓｉ基材上のＳｉＣ－ＣＶＤ膜の密着性の定性的評価を圧子圧入破壊法により行なった。　この方法は、ビッカース硬度計のビッカース圧子をＣＶＤ膜に圧入し除荷したときに圧痕の下に生じるラテラルクラック（第４．３．６－２図）を界面に発生させ、その径を測定し評価するものである。　同一条件では、密着性が良好なもの程、ラテラルクラック径は小さくなる。　尚、測定に当たっては、６１年度設置の明石製作所製のマイクロビッカース硬度計ＭＶＫ－Ⅱ（第４．３．６－３図）を使用した。



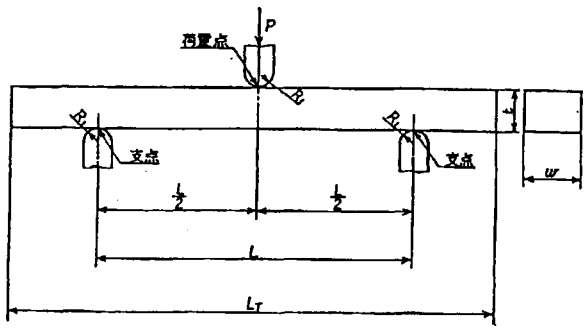
第４．３．６－２図　ラテラルクラック



第４．３．６－３図　マイクロビッカース硬度計

ｂ、管材曲げ強度

素管強度及びＣＶＤ処理による管材強度の変化を確認する為、材料の曲げ強度評価を行なった。　その方法は“ＪＩＳＲ１６０１三点曲げ強さ”（試験片を一定距離の二支点上に置き、支点間の中央一点に荷重を加えて折れた時の最大曲げ応力を測定する、第４．３．６－４図参照）に準じて行なった。　サンプルは反応管の一部を切りだし作成し評価した。また、使用状態での曲げ強度を確認する為、表面研摩仕上（ＪＩＳＯ６１）しないサンプルも評価した。



第４．３．６－４図　三点曲げ強度試験

ｃ、熱衝撃耐性

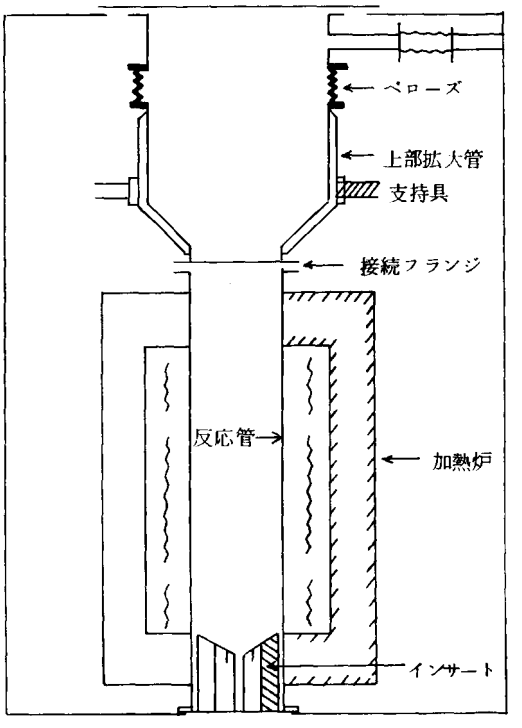
ＣＶＤ処理による反応管の曲げ強度の変化を確認する為、材料の熱衝撃耐性を評価した。その方法は、サンプルを５９年度設置の熱応力試験機中に入れ、所定温度に３０分間保持した後、直ちに取り出し、室温の水中に投下し破壊するか否か観察するものである。　如何なる温度の時サンプルにクラックが入るか、ＣＶＤ処理サンプルと未処理サンプルで比較し、強度変化があるか否かを判定した。

４．４　大型反応器構造の開発

４．４．１　本年度の技術的課題と具体的アプローチの概要

本委託研究の主目的は、生産性が高く、かつ電力消費率が小さい流動床反応装置を開発し、太陽電池用多結晶シリコンの低コスト、大量生産を可能にしようとするものである。　これは、ユニット当たりの生産能力が出来る限り大きい反応器を開発することである。　すなわち、大型化することにより、生産能力当たりの設備費低減、放熱損失の減少、所要労力の低減を行い、低コスト化と大量生産が可能となる。　しかし、反応管製作技術上の制約があるため、現状技術では管径５００ミリが最大寸法であり、生産能力は年産１００ｔ級となる。　この場合、ヒータ温度は１３００～１３５０℃となり、石英は軟化するため使用出来ない。　また、上部拡大部径も１ｍ以上となり、石英では、製作出来ない。　よって、大型反応器は石英を使用しないシングル管構造にしなければならない。　シングル管構造反応器は垂直に立てた反応管の上に、金属製拡大管を接続して、一体化する。　この上に、熱膨張吸収用のベロー管を付けた構造であり、その概要図を第４．４．１－１図に示す。　現状１０ｔ／Ｙ級反応器との差異は、①加熱反応部に石英外管がない、②上部拡大部が金属製、③反応管と上部拡大部の境界が接合構造の３点である。　開発上の技術的課題は、①反応管と拡大管との接合部の気密性保持、②反応管の熱膨張を円滑に吸収する、③反応管に異常な荷重がかかって破損するのを防止することの３点である。　これら課題は①ガスケットシールのフランジ式の採用②支持摺動部に高潤滑性材料を使用し、摩擦力を低減する③特殊耐熱コイルバネを製作し上部荷重を支持する等の対策により解決した。

開発に当たって、１００ｔ／Ｙ級の反応器を製作しても運転検証することは出来ない。　よって、Ｉ００ｔ／Ｙ級反応器に必要な要素技術を開発し、１０ｔ／Ｙ級反応器をシングル管構造に改造して運転検証する。　この結果を基に１００ｔ／Ｙ級反応器の設計を見直し、技術的に完成させる。昨年度は１００ｔ／Ｙ級の基本設計と、これを１０ｔ／Ｙ級で実証するために必要な主要部品を設計製作した。　本年度は、１０ｔ／Ｙ級反応器をシングル管構造に改造し、実際に反応運転を行なって検証し、こ



第４．４．１－１図　シングル管構造反応器概念図

の結果に基づいて、１００ｔ／Ｙ級反応器の設計を見直し、完成させることが目標である。以下に述べる通り目標を達成し、１００ｔ／Ｙ級反応器を設計出来た。

４．４．２　１０ｔ／Ｙ級における検証

(1)　１０ｔ／Ｙ級シングル管構造反応器部品の設計製作

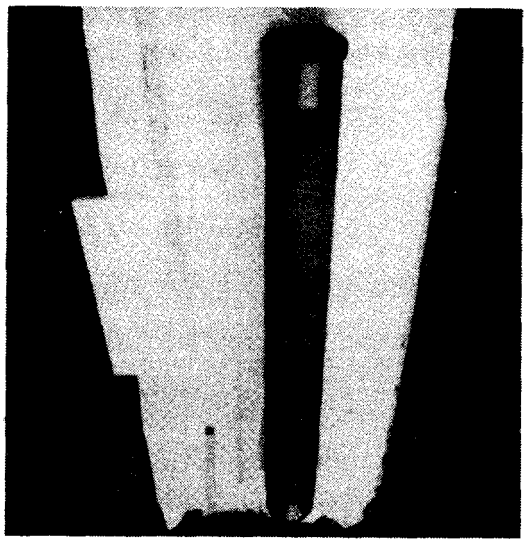
改造した１０ｔ／Ｙ級シングル管構造反応器を第４．４．２－１図に示した。

ａ．フランジ付反応管

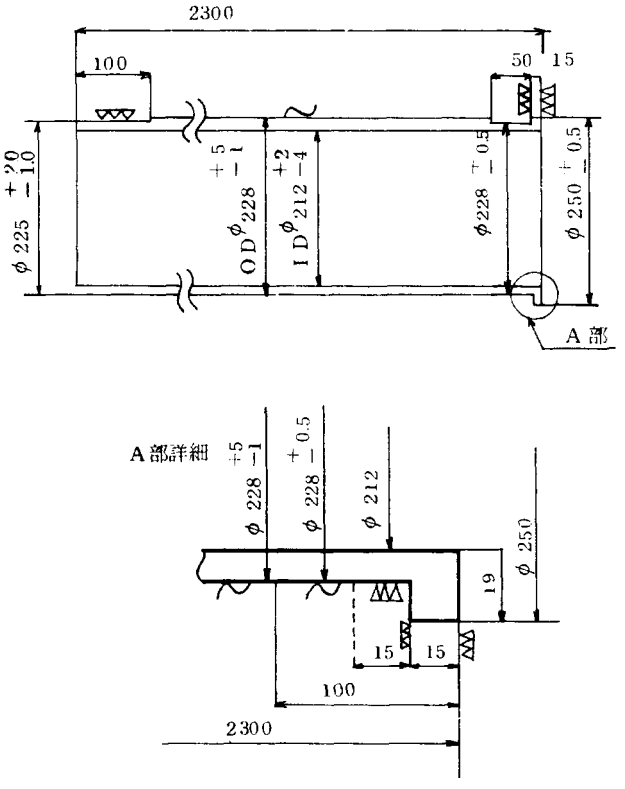
製作した反応管を第４．４．２－２図に示した。　設計上配慮が必要なのはフランジ部の形状である。　製作技術上、急激な肉厚変化があると応力集中の恐れがあることと、締付時のモーメントを小さくするため、フランジ巾は狭い方が望ましいが、上部荷重を支える点からは広めが望ましい。　ガスケット巾を考慮し、巾は１９㎜とした。　フランジ部の厚さは締付力の分散や強度を考慮し、１５㎜とした。　シール面は石英反応管での実績から６．３ｓ（△△△）の研削仕上とした。　フランジ下１００㎜巾の外径仕上はカバーフランジの取付作業を容易にするためである。　管の長さは現状１０ｔ／Ｙ級実験装置の改造を最小限にすることと、フランジ部がより高温になる２３００㎜とした。

ｂ．ガスケット

ガスケットは石英反応管で実績のある日本バルカー社製#６５９６を選定した。

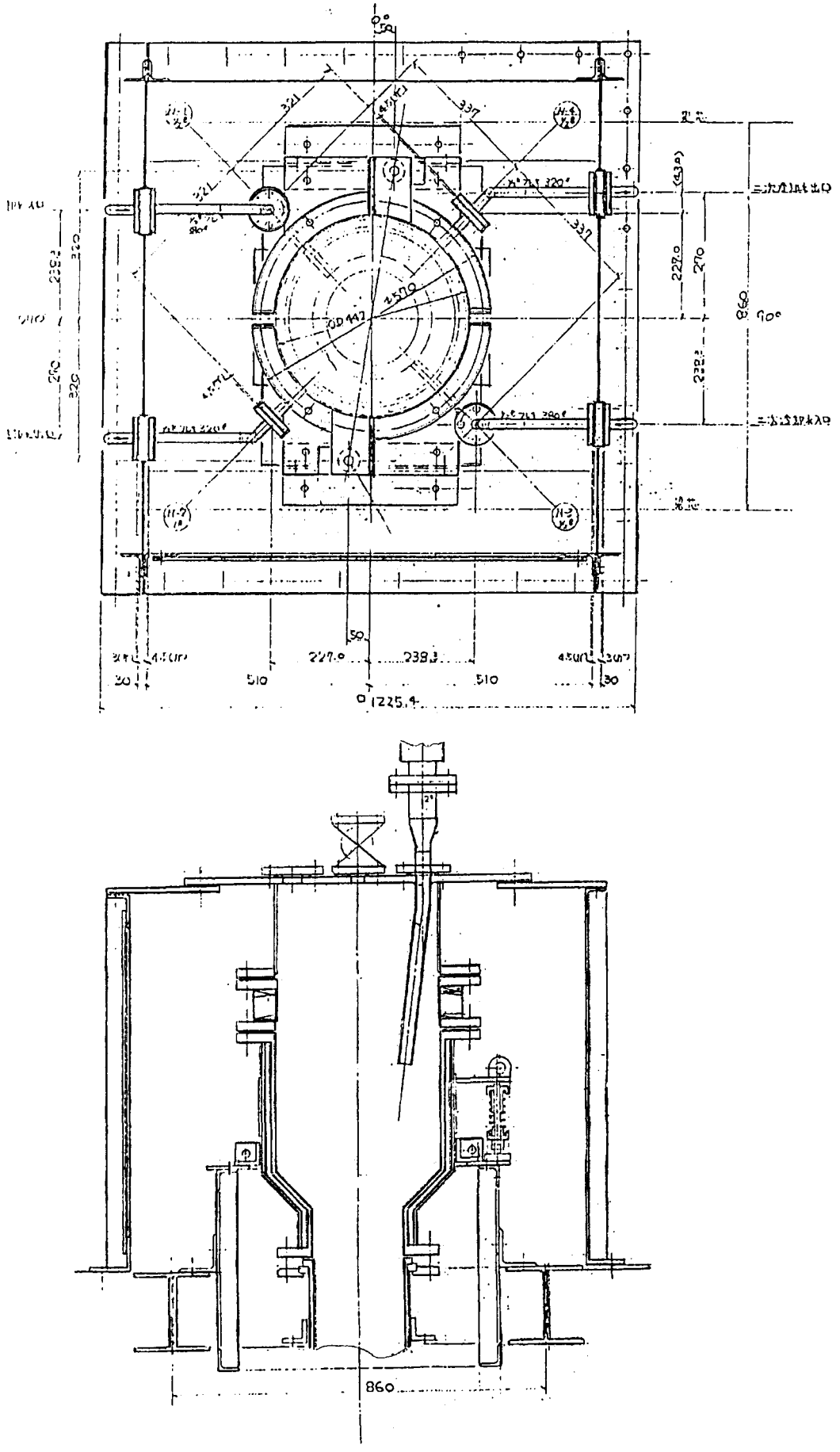


ｂ．外　観



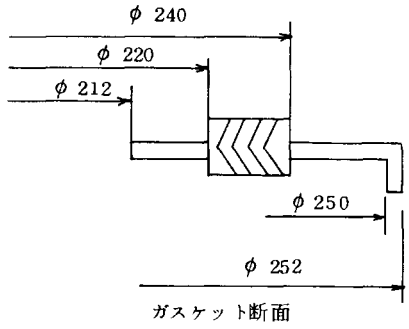
ａ．図　面

第４．４．２－２図　２３０φフランジ付反応管



第４．４．２－１図　１０ｔ／Ｙ級シングル管構造反応器

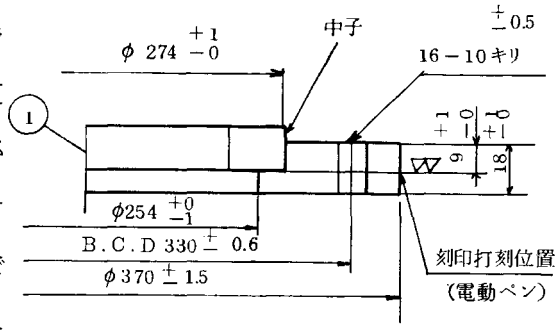
但、シール部フープ材は銅とし、上部拡大管のシール面を傷つけないよう配慮した。　当初、シール面は５㎜巾を考えていたが荷重の分散とモーメントを低減するため１０㎜巾とした。形状を第４．４．２－３図に示した。



第４．４．２－３図　ガスケット

ｃ．カバーフランジ

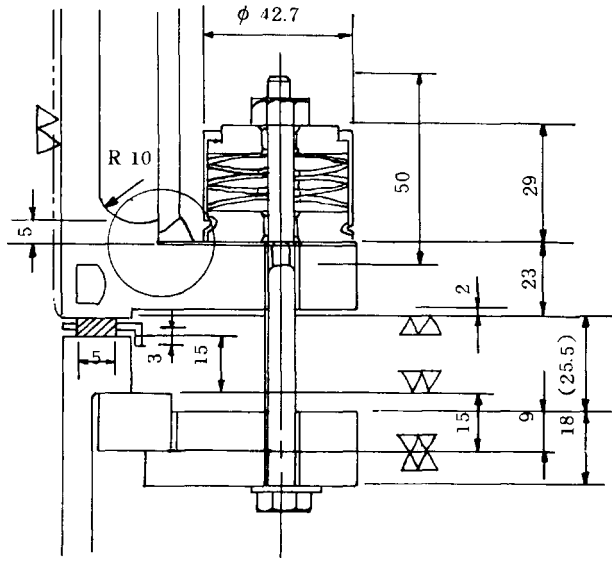
材質は熱膨張率がＳｉＣ－Ｓｉに近くかつ耐熱性の良いＭｏ製とした。　形状は第４．４．２－４図に示した。　中子と外カバーフランジに分割したのは一体型にすると反応管直胴部の寸法公差が大きいためフランジ内径が大きくなるのを避けたことと作業性を良くするためである。　Ｍｏは５００℃以上の高温ではＯ₂、Ｃℓに対する反応性が高く、耐食性に問題がある。　このため、フランジ部はＳＵＳ薄板で囲い、ここを直接Ｎ₂シールする構造とした。　中子が反応管フランジと接する面には、グラファイトフォイルを貼り付け、均等に接するよう配慮した。



第４．４．２－４図　Ｍｏフランジ

ｄ．フランジ締付部品

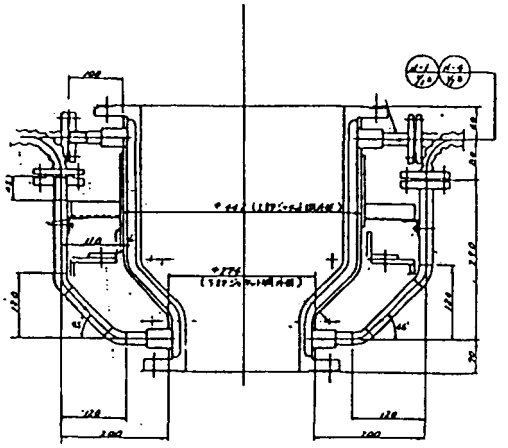
カバーフランジと上部拡大管フランジの間をボルトで締付、気密性を得る。　このボルトナットはＭｏ製とした。　締付時に反応管に過大な力がかかるのを防ぐため、耐熱性の良いインコネル７５０製の皿バネを取付けて、締付力の均一化と過大荷重の発生を防止する構造とした。　締付部の構造を第４．４．２－５図に示した。　皿バネは上部拡大管側に取付け、炉体および反応管からの直接受熱を防ぐ構造とした。



第４．４．２－５図　フランジ締付部

e．銅製上部拡大管

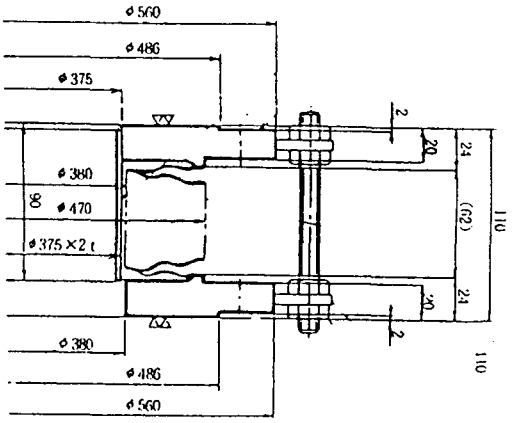
反応管の上に接続し、反応ガスとこれに同伴するＳｉ粒を分離する部分である。　反応ガスはH_2、$SiHCl_3$、$SiCl_4$からなり約１０００℃で腐食性が強いので、水冷構造にして耐食性を保持させる。　応力腐食等を防ぐため銅製とした。　絶対に水洩れを起こさないため、本体は削り出し材とし継ぎ目をなくした。ジャケット部に関しても、溶接部を極力低温側にする等の配慮をした。　内面は水冷底板で実績のあるアルミナ溶射加工を施し、耐食性の向上と顆粒への品質汚染を防ぐこととした。　製作図を第４．４．２－６図に示した。



第４．４．２－６図　上部拡大管本体（図　面）

f．伸縮ベロー

シングル管構造反応器では昇温反応時の反応器の熱膨張を吸収しなければならない。　反応管フランジに直接接続可能な伸縮管材料がないのでガス温の下がる上部拡大管上に伸縮管を配置する構造とした。　熱膨張量は約１３㎜であるが、反応管長や組立誤差を含め許容伸縮量を２０㎜とした。　このように大きな変位を実現出来るのは溶接ベローだけなので、これを選定した。　微Ｓｉ粉がベローの隙間に入り込むのを防ぐため内筒付とした。　材質はＳＵＳ３０４である。　構造図を第４．４．２－７図に示した。　上下フランジ部は反応管フランジと同様にガスケットに#６５９６を使用し、緩み防止にインコネル製皿バネを使用し、気密を保持する構造とした。

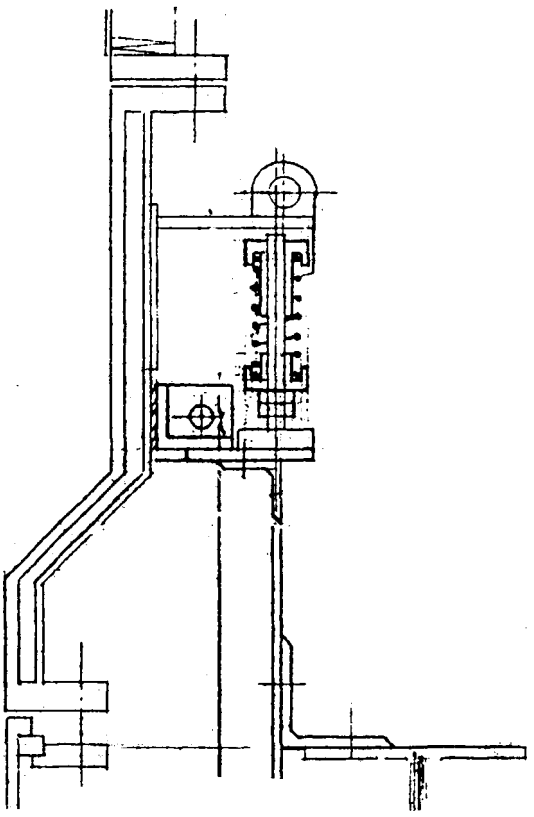


第４．４．２－７図　伸縮ベロー

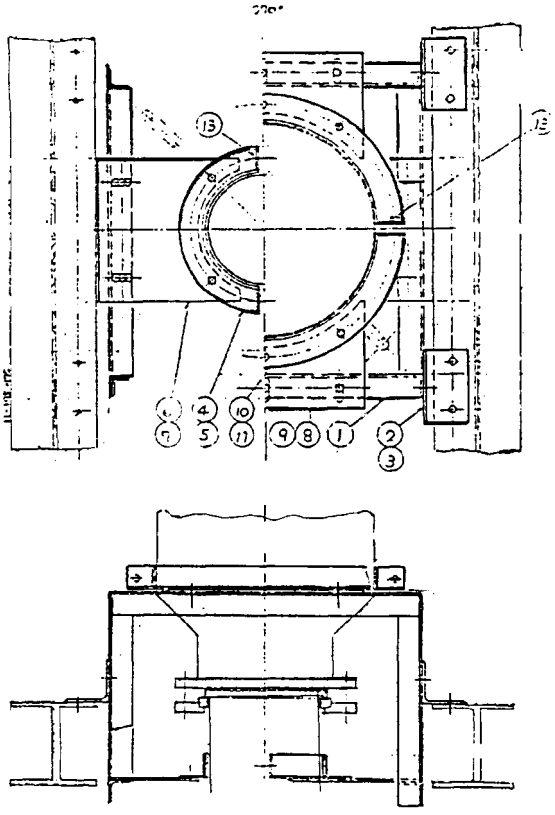
g．荷重支持と振れ止めについて

反応管の熱膨張に応じて上部拡大管が上下する構造であるので反応管と上部拡大管の支持固定方法が重要な問題である。　反応管下部はＯリングで支持固定されている。　上側は熱膨張によって管が伸縮しても横振れしないよう固定しなければならない。　そこで、上側直胴部を

鋼製バンドで支持し、接触面には反応管側にグラファイトフォイルを貼り、バンド側に耐熱ウールを挟む構造とした。　この結果、締付力を相当強くしても集中荷重が防げると同時にグラファイトの潤滑性により伸縮時の摩擦力を低減出来る。　上部拡大管も同様の問題がある。鋼製バンドで支持するのは同じであるが、本体側にはテフロンを貼り、バンド側はアスベストリボンを貼り付ける構造とした。　これは本体が水冷されていることと金属製なのでより温度条件が緩和されるため、安価で取扱い易い材料を採用出来たためである。　上部拡大管を含め反応管にかかる荷重は約２００kgになる。　反応管断面にかかる静荷重は最大６kg／cm²程度であり、材料強度からは問題ない。　しかし、支持具の伸び等により、横振れが生ずる場合は不測の事態も予想される。　これを防ぐため反応管にかかる上部部品の荷重を低減することとした。　具体的には上部拡大管を耐熱コイルバネを介してボルトで支持しておき、組立終了時にナットを調節してバネを締付け、荷重の大部分をバネに負担させる。　この結果、熱膨張しても約４０％程度の重量をバネで支持することになる。　支持固定具を第４．４．２－８図に示した。　なお、反応管が破損した場合に上部拡大管の落下を防止するためベロー管の補助ボルトを利用しストッパーを設けた。



b．荷重支持部

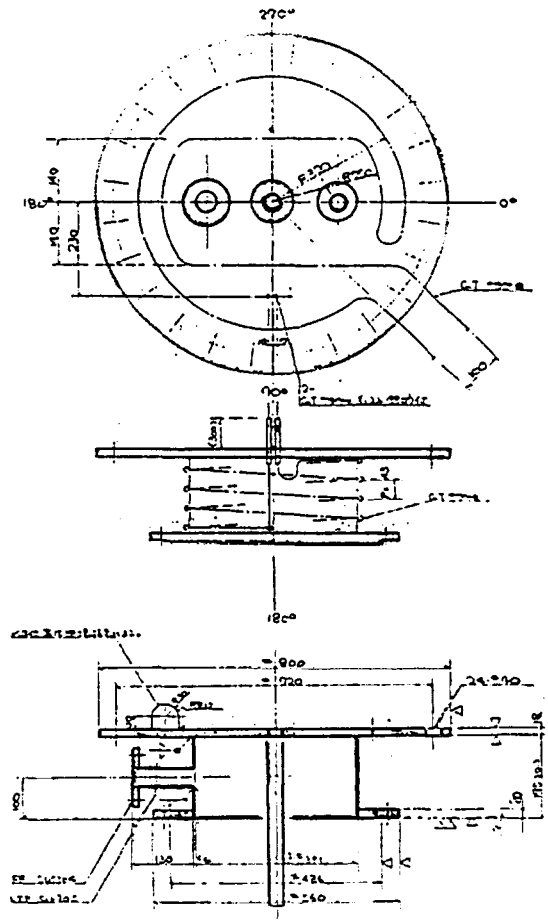


a．図　面

第４．４．２－８図　支持具

h．上部天板および接続管

支持固定部となる反応器室上部ボックスとベロー管の間は短管を配置する。　図面を第４．４．２－９図に示した。　上端部（天板）は反応器室の気密を保つためフランジを付けた。組立時の誤差を吸収するため、ボルト穴の余裕は大きく取り、ボルトは上部ボックスに溶接し、ワッシャーを付けて締付け、固定する。　天板には種投入、反応器内観察、排ガスの各口を設けた。　排ガスノズルは横取付けの方が天板温度を下げられるが、作業性や緊急遮断弁取付の都合上、頂部取付に変更した。



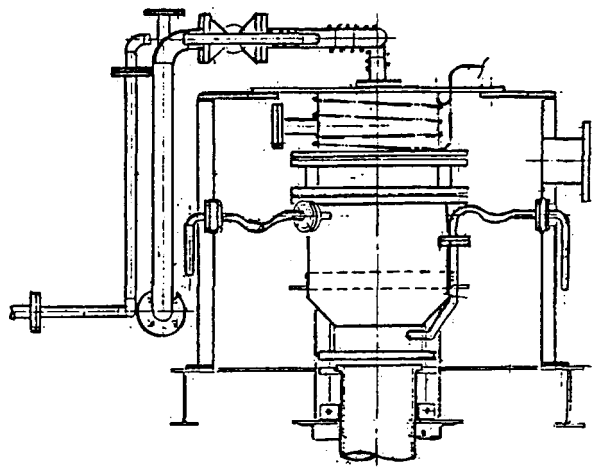
第４．４．２－９図　上部接続管

i．上部ボックス

反応器室の一部で、上部拡大管やベロー管を設置する部分である。　基本形状は従来通りであるが、腐食していたのと冷却水ノズル取付のため新たに製作した。

j．冷却水配管

上部拡大管は水冷ジャケット付であるので、冷却水配管が必要である。　上部拡大管の上下動を吸収するためフレキシブルホースとした。ノズル配置は不均等な荷重発生防止のため対称にしてある。　配管の様子を第４．４．２－10図に示した。　水洩れは絶対に起こしてはならないので、パッキンにＣｕフープ#６５９６を、緩み防止に皿バネを使用した。



第４．４．２－10図　配管概要

k．安全対策（計装）

従来の２重管構造反応器であれば反応管が破損しても石英外管があるため気密が保持される確率が高い。　しかし、シングル管構造反応器では反応管が破損した場合H_2やＳｉＨＣｌ$_3$がた

だちに反応器室に噴出する。　反応器室はN_2シールしているので着火爆発の恐れはないが、危険な状況である。　よって、可燃性ガスの漏出量を少なくするため、反応器排ガスの出口に緊急遮断弁を設置した。　また、反応器室の可燃性ガス検知警報計の警報信号により運転が自動停止するよう緊急遮断回路を変更した。

(2) 組　立

最初の組立は2月3日に開始した。　始めに、組立の基準となる芯出と上部ボックスの組立、気密試験を行った。　上部ボックスは薄鋼板のため溶接時の熱歪が大きく、気密性を得るのに若干手間取った。　2月8日から、反応管の組立に入り、2月11日に完了した。　組立作業の手順と要点は第4．4．2－1表の通りである。

第4．4．2－1表　シングル管構造反応管組立手順

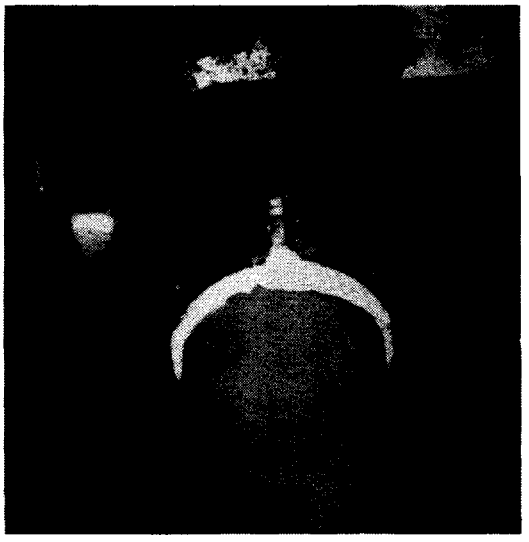
作　　業	注　　意
①反応管の取付	フランジの水平および芯出、締付力調整
②上部拡大管の取付	吊下げ時のショック防止、均等締付
③上部拡大管の仮固定	本体を動かさずに均等締付
④ベロー管取付	芯合せ、均等締付
⑤気密試験	N_2
⑥反応管フランジカバー取付	
⑦上部ボックス上板取付	芯合せ
⑧天板短管取付	芯合せ、位置調整
⑨ベロー管と短管接続	均等締付
⑩冷却水フレキシブルホース取付	フレキシブルホースの姿調整、均等締付
⑪上部拡大管の荷重支持用バネ取付調整	締付長確認
⑫気密試験	N_2
⑬上部配管類取付	汚染防止
⑭水冷底板取付	耐熱ウールの充填量
⑮水冷分離器取付	汚染防止
⑯顆粒受器取付	芯合せ、汚染防止
⑰加熱炉組立	
⑱気密試験	N_2
⑲昇温	
⑳高温気密試験	N_2、H_2

作業上注意が必要であった点は反応管フランジ面の芯出および固定と、上部拡大管を水平に保持しながら吊下ろし、フランジ面の芯合せを行ったことである。　組立途中に数回気密試験を行う理由は、区切り毎に確認した方が作業を確実に進められるからである。

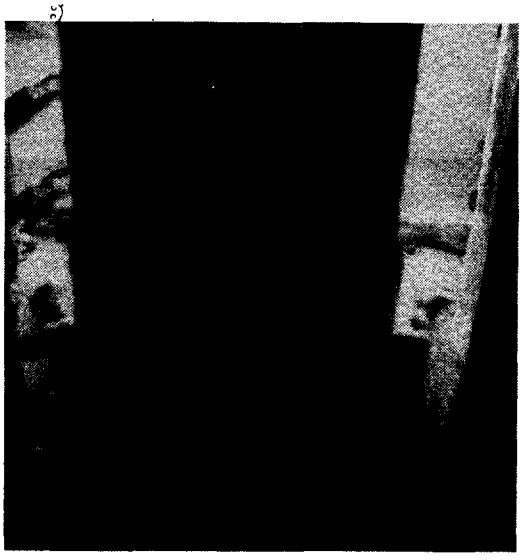
反応器の組立は合計3回行ったが、作業スペースが狭いため困難な姿勢で行わなければならなかったこと以外に問題はなかった。　反応管と上部拡大管の締付は締付バンド径を事前に確認し、過締付防止用スペーサーを製作しこれを取付けて締付けた。　組立時の様子を第4．4．2－11図に示した。

a．上　　部

b．ベローおよび拡大管



c．反応管フランジ部

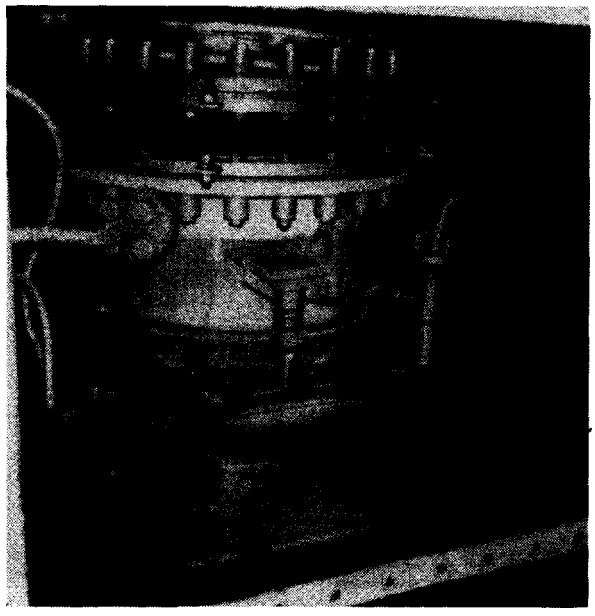


d．反応管下部

第4．4．2－11図　シングル管反応器組立

(3) 検証運転結果

運転検証は反応運転2回（#781，#791）と昇降温試験（#80）の3回実施した。運転経過の項で述べた如く、実証反応運転は144．5時間（#781）と388．5時間（#791）であった。 #781では緊急停止した際反応管が破損した。 この原因は降温時の熱収縮が不均一であったためと推定された。 各実験とも昇温後に行ったN_2およびH_2による気密試験結果は良好であった。 反応運転中ガスや冷却水の漏洩等の問題は発生せず、運転終了後においてもそのような痕跡は認められなかった。 実験終了時の反応器の外観を第4．4．2－12図に示した。 運転終了後観察した結果、反応管支持部のグラファイトフォイルや耐熱ウールは緩みもなく、形状も健在であった。 上部拡大管支持部のテフロンとアスベストリボンも同様であった。 荷重支持部の耐熱バネや固定ボルトを含め、使用した部品類に変形損傷や作動不良は認められず、正常であった。 上部拡大管から上の装置内壁には微Si粉が沈着していたがベロー内部にはほとんどなく、問題なかった。 #80では昇温降温の速度を早めて反応管の耐性を試験したが、破損はなかった。 以上の結果、シングル管構造反応器で3回の試験をした結果、構造材質に問題はなく、その実用性を確認出来た。

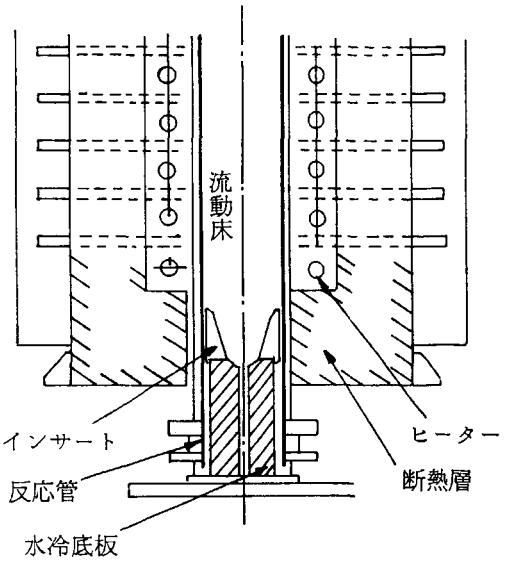


第4．4．2－12図 シングル管反応器（実験後）

４．４．３　基礎検討

(1) 概　要

１０ｔ／Ｙ級実験装置において反応管の破損は大部分下部インサート上端付近で発生している。　反応器下部を第４．４．３－１図に示す。　反応管の内側はインサートを境として上が１０５０℃の流動床、下が水冷底板（約３００℃）、外側はインサート上端を境として上がヒーター（１２００℃）、下が下部断熱層と外気（６０℃）となっている。　よって、反応管の縦方向に急な温度勾配が生じている。　この温度勾配に起因する熱応力は前述の式で表され、破損の主原因と推定されていた。　この温度勾配を緩やかにして発生する熱応力を低減することを検討した。　まず、１０ｔ／Ｙ級について検討し、次いで１００ｔ／Ｙ級大型反応器について検討した。その結果、温度勾配を緩和できる見通しが得られた。



第４．４．３－１図　反応器下部

(2) 現行１０ｔ／Ｙ級反応器の解析

ａ．計算方法

１０ｔ／Ｙ級反応器は計算を簡略にするため、シングル管構造として、検討した。　反応器下部を円柱座標系で考えてＺ軸を反応管の中心とした時、伝熱は角度に依存しないものと仮定した。　よって、縦断面内の２次元定常伝熱として検討した。　縦断面を第４．４．３－２図に示したように半径（ｒ）および高さ（ｈ）方向に分割した。　各部分の伝熱を各交点間に近似し、各点における伝熱方程式を立て、これらを連立方程式として解いた。　実装置の境界を分割点に選んだので等間隔ではない。　下部断熱層の反応管から７cm以上離れた遠距離部は、断熱層内の温度勾配が一定と仮定した。　流動床、冷却水、外気、ヒーターとの伝熱は境膜伝熱係数を一定と仮定した。　仮定した伝熱係数や熱伝導率は第４．４．３－１～３表の通りである。　得られた各点温度から反応管の温度勾配を評価した。

第４．３．３－１表　使用した熱伝導率

単位　kcal／mHr ℃

部　分	記　号	熱伝導率
反応管	②	３５
下部断熱層	④　⑤	０．５
インサート	⑥	１００
外巻付断熱材	⑧	１
耐熱ウール	⑨	１
銅製水冷底板	⑪	３００
鉄製受台	⑫	６０

１００ｔ／Ｙ級も同じ

第４．３．３－２表　使用した境膜伝熱係数

単位　kcal／㎡・Hr・℃

伝熱部分	１０ｔ／Ｙ	１００ｔ／Ｙ
ヒータ受熱	４００	４００
反応部受熱（空塔）	２２０	２４０
反応部受熱（反応）	５００	５００
外　気	１０．６	１０．６
冷却水	５００	５００

b．検討結果

計算により得られた１０ｔ／Ｙ級反応器の空塔および反応時における下部温度分布を第４．４．３－３図に示した。　反応管の最大温度勾配はいづれの場合もインサート上端近傍にあり、各９．１℃／㎜、６．５℃／㎜であった。　材料強度から計算された限界温度勾配２６℃／㎜に比べ１／３～１／４程度であり、強度上は問題ない水準といえる。　しかし、前述したような基材の脆弱化が起こった場合はあまり余裕のない水準である。

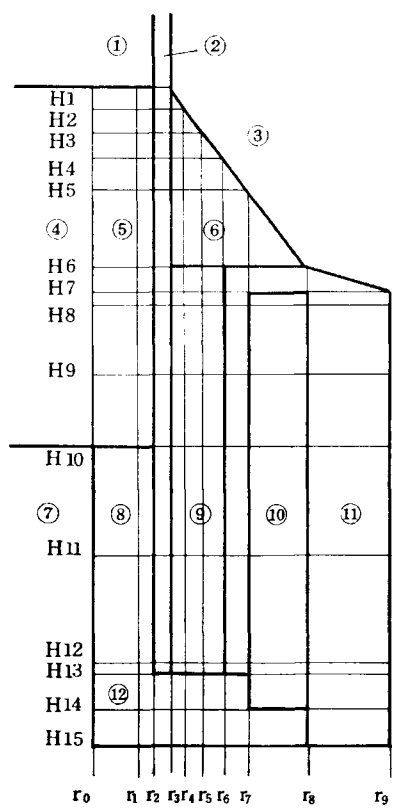
c．温度勾配緩和方法の検討

反応管の温度勾配を緩和する方法として、反応管の外側に下部断熱層上端から上に若干の巾に断熱材を巻きつけることを検討した。　計算した結果を第４．４．３－４図に示した。　反応管の最大温度勾配は空塔および反応時について、各６．６℃／㎜、４．０℃／㎜に低下した。発生位置はインサート上端近傍で変化はなかった。　反応管の温度勾配が全体に緩くなったと同時に温度降下部がヒートゾーンに広がったので、発生熱応力は相当低減するものと推定される。

第４．３．３－３表　仮定した各部温度

単位　℃

各　部	記　号	１０ｔ／Ｙ	１００ｔ／Ｙ
ヒータ	①	１２００	１３００
反応部（空塔）	③	１２００	１３００
反応部（反応）	③	１０５０	１０５０
外　気	⑦	６０	６０
冷却水	⑩	４０	４０



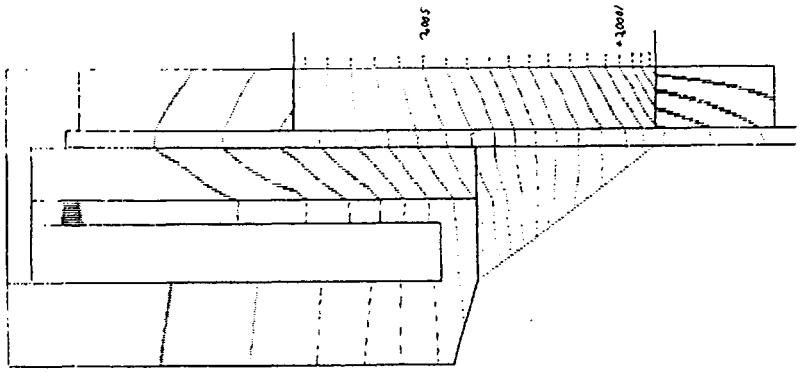
① ヒーター
② 反応管
③ 流動反応部
④ 下部断熱層（温度勾配一定部）
⑤ 下部断熱層（温度勾配変化部）
⑥ インサート
⑦ 外気
⑧ 巻付断熱材
⑨ 耐熱ウール
⑩ 冷却水
⑪ 水冷底板（銅部）
⑫ 鉄製受台部

r	mm
r_0	190
r_1	140
r_2	114
r_3	107
r_4	100
r_5	93
r_6	85
r_7	75
r_8	50
r_9	15

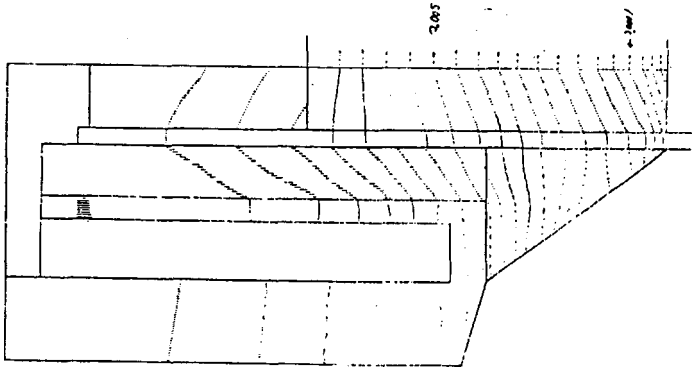
H	mm
H_0	−50
H_1	0
H_2	18.4
H_3	36.8
H_4	57.9
H_5	84.2
H_6	150
H_7	170
H_8	180
H_9	240

H	mm
H_{10}	300
H_{11}	390
H_{12}	480
H_{13}	490
H_{14}	520
H_{15}	550

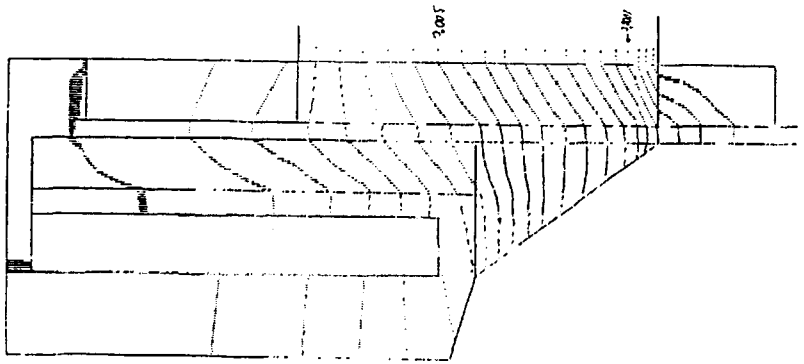
第４．４．３－２図　１０ｔ／Ｙ級分割状況



b．反応時

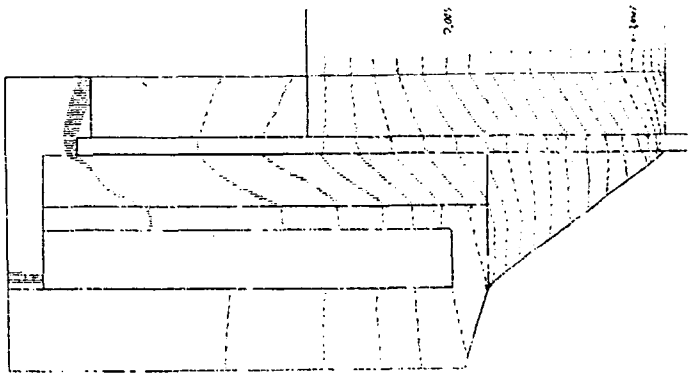


b．反応時



a．空　塔

第4．4．3－4図　改良１０ｔ／Ｙ級の温度分布



a．空　塔

第4．4．3－3図　現状１０ｔ／Ｙ級の温度分布

(2)　１００ｔ／Ｙ級反応器の解析

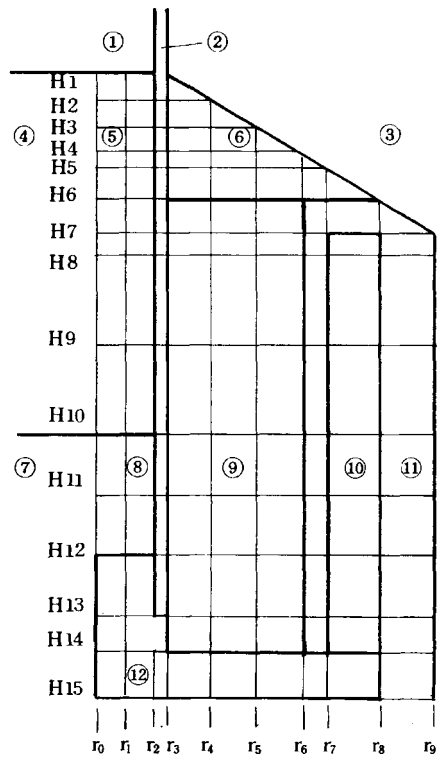
１０ｔ／Ｙ級と同様に１００ｔ／Ｙ級反応器（５００㎜φ）について検討した。　計算のための断面分割を第４．４．３－５図に示した。　現行法をスケールアップした場合と断熱材を巻いた場合の結果を第４．４．３－６，７図に示した。　反応管に断熱材を巻きつける方法は１０ｔ／Ｙ級同様に有効であった。　空塔および反応時における最大温度勾配は、前者で７．４℃／㎜、６．１℃／㎜後者で５．７℃／㎜、３．５℃／㎜であった。　反応管に断熱材を巻きつければ、材料強度から計算された限界温度勾配１７．５℃／㎜の１／３以下の温度勾配に維持可能なことが明らかとなった。　よって、５００㎜φ反応器（１００ｔ／Ｙ級）においても熱応力による反応管の破損は防止可能である。

① ヒーター
② 反応管
③ 流動反応部
④ 下部断熱層（温度勾配一定部）
⑤ 下部断熱層（温度勾配変化部）
⑥ インサート
⑦ 外気
⑧ 巻付断熱材
⑨ 耐熱ウール
⑩ 冷却水
⑪ 水冷底板（銅部）
⑫ 鉄製受台部

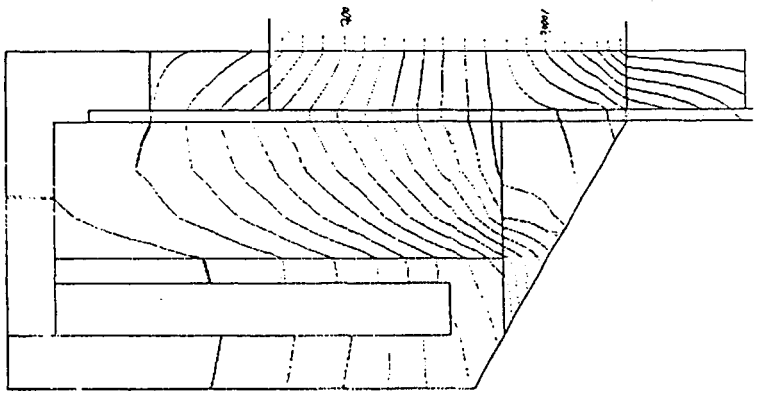
r	mm
r_0	350
r_1	300
r_2	250
r_3	240
r_4	200
r_5	160
r_6	125
r_7	105
r_8	60
r_9	15

H	mm
H_0	−50
H_1	0
H_2	23.1
H_3	46.2
H_4	66.4
H_5	77.9
H_6	104
H_7	130
H_8	150
H_9	225

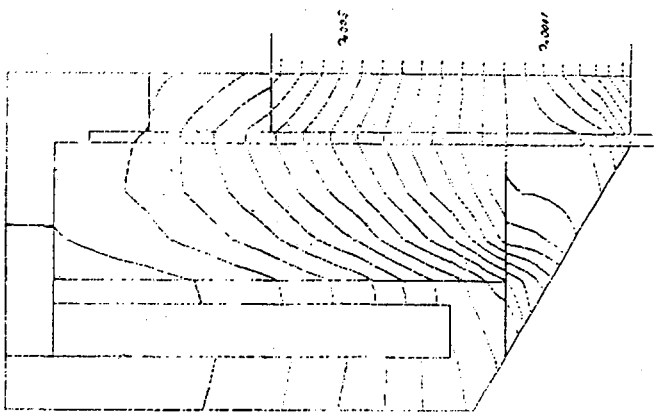
H	mm
H_{10}	300
H_{11}	350
H_{12}	400
H_{13}	450
H_{14}	480
H_{15}	520



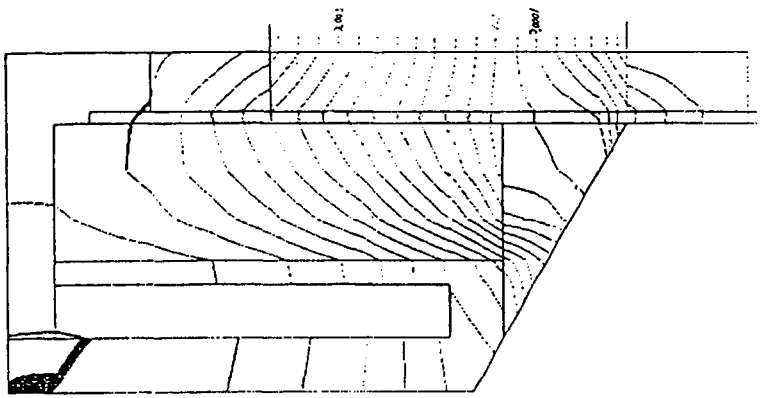
第４．４．３－５図　１００ｔ／Ｙ級分割状況



b．反応時

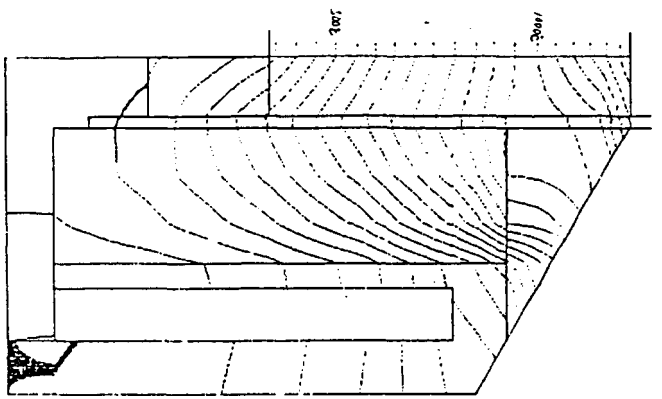


b．反応時



a．空　塔

第4．4．3－7図　１００ｔ／Ｙ級の温度分布（対策有）



a．空　塔

第4．4．3－6図　１００ｔ／Ｙ級の温度分布（対策なし）

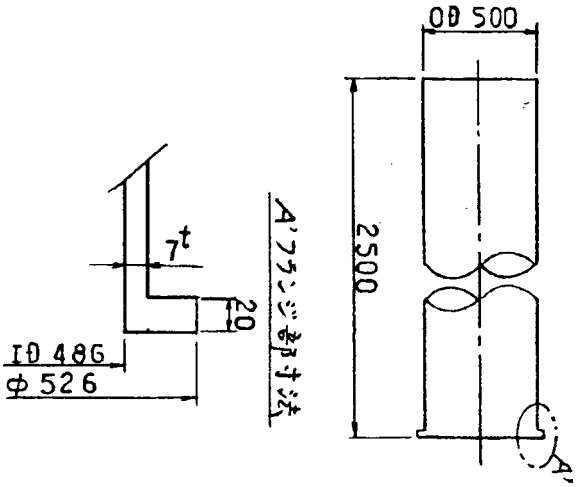
４．４．４　１００ｔ／Ｙ級反応器の基本設計

(1)　基本設計

１０ｔ／Ｙ級実験装置における検証結果をもとに１００ｔ／Ｙ級反応器部品の基本設計を見直した。

ａ．反応管

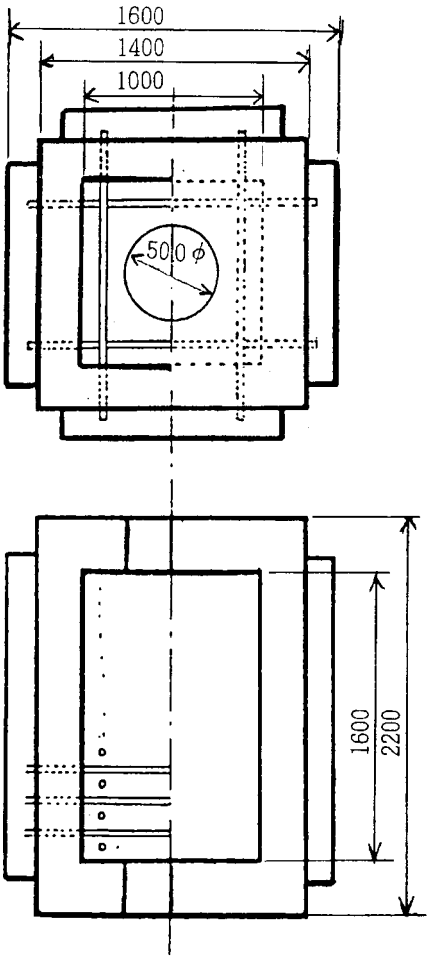
反応管はＳｉＣ－Ｓｉ製で、内面をＳｉＣ－ＣＶＤコートした管で、寸法は５００㎜φ×２５００㎜Ｌのフランジ付である。　長さは長い方が組立作業上望ましいが、１０ｔ／Ｙ級シングル管構造での検証結果から試作した２５００㎜でも十分であると結論した。厚さは約７㎜で強度上問題ない。　第４．４．４－１図に形状を示した。　上部拡大管との接続部は１０ｔ／Ｙ級で確認した締付構造である。　反応管の下端は以前にテスト装置で検討し、基本性能を確認したグランドパッキンシールとする。　上端フランジ部と異なり、温度条件が５００℃程度なので技術上の問題はない。



第４．４．４－１図　１００ｔ／Ｙ級反応管

ｂ．ヒーター

反応器組立作業を行うため縦二分割構造とする。　加熱は縦方向に４分割して制御する。寸法は外形２２００㎜Ｈ×１６００□、加熱部１６００㎜Ｈ×１０００㎜□とする。ヒーターはＳｉＣ棒状ヒータ３６本を井桁状に組み、加熱能力は約２７０ｋｗである。ヒーターの分割は下から４５，１３５，４５，４５ｋｗとする。　下ヒーターの能力を小さくするのは下部の温度勾配を緩くするためである。　上ヒーターは流動層の高さに対応して負荷が変動するのでこの変動を精度良く



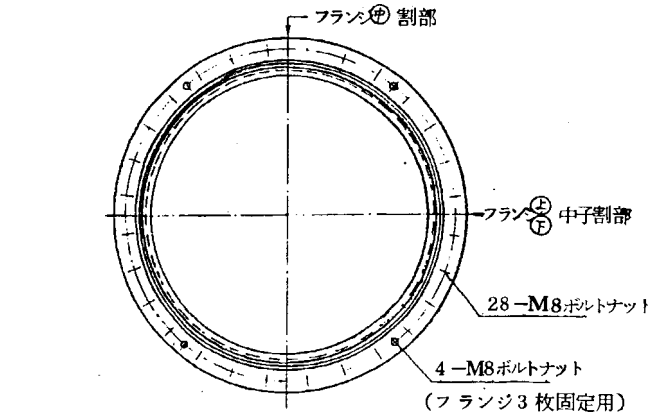
第４．４．４－２図　大型反応器ヒーター

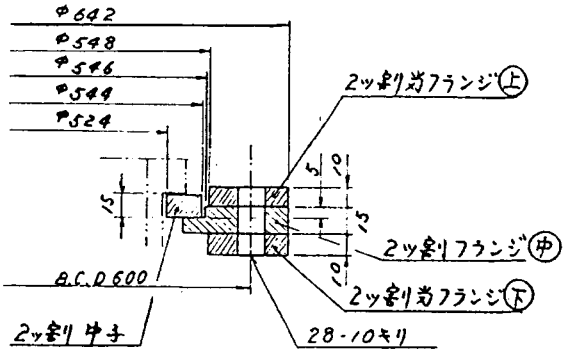
検知しようとする目的のためである。　概要図を第４．４．４－２図に示した。

ｃ．締付フランジ

材質はＭｏ製とするが、２０㎜厚さの材料は最大寸法が４００㎜Ｗ×１０００㎜Ｌなので２分割組立フランジとする。　２分割構造の機械加工や締付ボルトの取付上の技術的問題はない。

第４．４．４－３図に設計図を示した。フランジ締付用のボルトナットとバネは１０ｔ／Ｙ級と同様である。





第４．４．４－３図　Ｍｏフランジ

ｄ．上部拡大管

銅製上下フランジのジャケット付管である。　寸法は下部口径５００㎜φ、上部口径１０００㎜φ長さ７００㎜程度である。　冷却水の入出配管は各２個とし、対称に配置する。　ジャケットの胴部には鋼板を巻き付け、荷重支持用脚の取付と横振れ支持用バンドを取付る。　内面は顆粒の銅汚染および腐食防止のためアルミナコートを施す。　１０ｔ／Ｙ級の単純スケールアップであり、製作技術上の問題はない。

ｅ．ベロー管

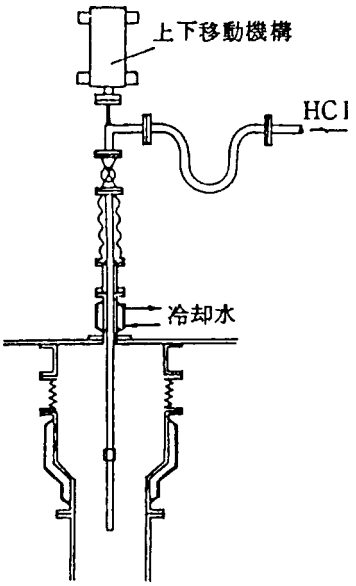
口径１０００㎜φの特注品であるが製作技術上の問題はない。　材質はＳＵＳ３１６程度でも良いと考えられるがインコネルを目標とする。

ｆ．反応器室および上部ボックス

反応器室の大きさは５ｍ四角程度で高さは４～５ｍとする。　壁は鋼板とＡＬＣまたはＡＬＣ単体とするが、気密性断熱性に優れた構造にしなければならない。　出入口扉の内側は断熱ブランケットを貼りつける。　１０ｔ／Ｙ級の反応器室上部は組立作業を容易にするためボックス構造としているが、１００ｔ／Ｙ級ではボックス材の寸法や重量が大きく、作業性が悪くなると考えられる。　従って、１００ｔ／Ｙ級では反応管や上部拡大管等の搬入取付作業を考慮して出入口の大きさや配置を決めなければならない。　天井はベロー管から上の荷重を支持可能な構造とする。　いづれも詳細設計の時に検討する問題であり、製作技術上は問題ない。

g．上部付属配管類

天板には種投入用、流動床測温用、器内監視用、ＨＣｌ投入用、排ガス用の各ノズルを付ける。　この内、始めの３個は１０ｔ／Ｙ級と同じである。　排ガス管は口径１５０Ａ程度となり、ＨＣｌ投入用は口径１００Ａ程度となる。　ＨＣｌ投入管は第４．４．４－４図に示した構造である。　先端部はセラミックまたはＳｉＣコートカーボン製である。



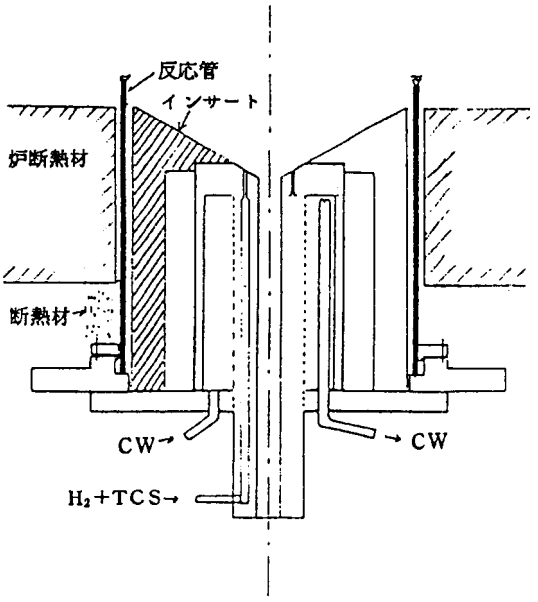
第４．４．４－４図　上部ＨＣｌ投入管取付構造

h．水冷底板

水冷底板は器内部が径２５０㎜長さ３５０㎜で下部が径１３０㎜長さ２５０㎜の銅製である。　一体品であるが基材を鋳造し、機械加工で仕上げるので製作技術上の問題はない。フランジは鋼製で径は６５０㎜程度となる。

i．インサート

インサートはＳｉＣコートのカーボン製である。　自立式円筒形であるが製作最大寸法に限界があるので４分割構造となる。　低温部を水冷底板にボルトで固定するので問題はない。　反応器下部の構造を第４．４．４－５図に示す。



第４．４．４－５図　大型反応器下部構造

j．水冷分離器

水冷分離器は冷却能力を高めるため第４．４．４－６図に示した構造とする。　形状は若干複雑になるが製作可能である。

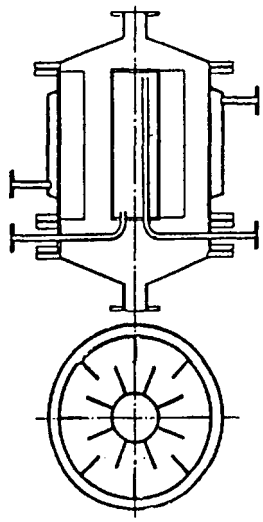
k．抜出弁

顆粒抜出制御弁は満足できる市販品がなかったので、本年度開発したダンパー弁を採用する。

ダンパー弁については後述する。　この弁はガスの遮断性能はないので、下にプラグ弁を設置する。
この方式は１０ｔ／Ｙ級と同様である。

１．顆粒の風篩と移送

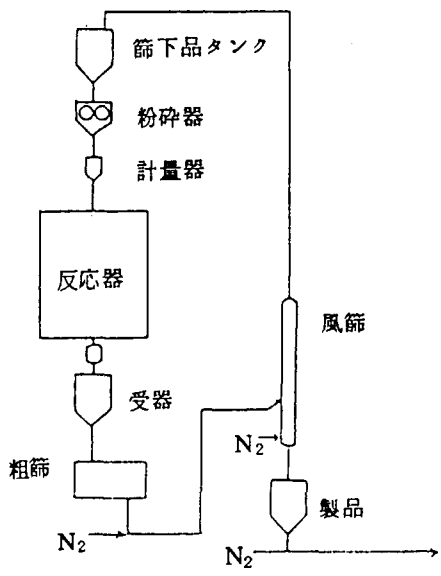
大型時のフローを第４．４．４－７図に示した。反応器抜出顆粒は１時間毎に自動運転で処理される。種の計量、投入と反応器からの製品抜出に関しては１０ｔ／Ｙ級で自動制御技術を開発し検証した。１００ｔ／Ｙ級では処理量が４０kg／Hr程度に増加するため、タンク容量が５０kg程度となる。これは１０ｔ／Ｙ級の製品受器と同程度であり、必要な石英管径は最大８０㎜φ程度なので装置製作上の問題はない。　風篩および粉砕の自動制御は実証はしなかったが、自動制御に必要な要素技術は顆粒の定量供給技術とN_2の圧力および流量制御技術だけである。　この内、顆粒の定量供給技術は種の計量および投入で検証済であり、他は従来技術である。
従って、顆粒の処理に関する装置および制御技術は全て検証された。



第４．４．４－６図　大型水冷分離器

(2)　まとめ

前述のとおり１００ｔ／Ｙ級にスケールアップした場合、反応器の基本構造は１０ｔ／Ｙ級シングル管構造と同じである。　また、装置部品を設計製作するために必要な要素技術は全て検証確認されており、１００ｔ／Ｙ級反応器の製作が可能になった。

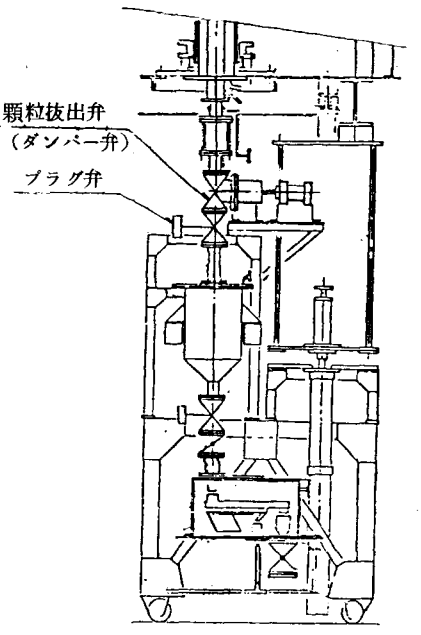


第４．４．４－７図　大型反応器顆粒フロー

4．5　顆粒抜出制御弁の開発

4．5．1　概　要

反応器内で成長した顆粒は下部水冷底板に接続した水冷分離器で冷却された後、受器に抜出される。　水冷分離器と受器の間に設置する弁には①顆粒の流量制御および閉止②ガスの遮断の二つの機能が必要である。　1個で両機能を満足する弁はなかったのでメタルタッチ弁とプラグ弁を続けて設置し、前者で顆粒の制御を、後者でガスの遮断を行っていた。　この内、ガスの遮断に関してはプラグ弁でほぼ満足な状況であった。　しかし、メタルタッチボール弁は抜出時間が数秒間と短く制御精度も悪いことと、摺動部に顆粒が噛み込み作動不良を起こす等の問題があった。よって、以下に記述した通り、新たに抜出制御弁を開発し、この問題を解決した。　設置位置を第4．5．1－1図に示した。



第4．5．1－1図
顆粒抜出弁取付位置図

4．5．2　設計製作

(1)　基本構造の検討

反応器抜出用顆粒制御弁に必要な機能をまとめ、第4．5．2－1表に示した。　また、現在入手可能な弁を調査検討した結果を第4．5．2－2表に示した。　表の通り、必要機能を満足するものはなかった。　これは本プロセスでは硬いＳｉ粒で粒径が1㎜前後と比較的大きく、しかも雰囲気が水素であるため気密性が必要であるためである。　よって、堅牢で気密性が得やすく、開口部を大口径に出来て、しかも流量制御出来る可能性があるダンパー弁構造とした。　ダンパー弁の構造を第4．5．2－1図に示した。

第4．5．2－1表　顆粒抜出弁の必要特性

項　目	性　　能
耐　熱　性	３００～５００℃以上
堅　牢　性	流動圧力、粒の噛み込み等で変形しない
気　密　性	外気との気密性が良い
粒の閉止	粒の閉止が完全
流量制御	３０～２００kg／H程度の調節が可能
自動操作性	自動制御可能
粒　通　路	２５㎜φ程度の開口径を有し、全開時に邪魔がない
作　　動	長期間円滑に作動する
汚染対策	金属汚染の防止加工が可能

(2) 各部設計

a．構　造

前述の通りダンパー式とし、缶体部と弁板部はフランジ接合として組立調整をやり易い構造とした。　弁棒はベアリング軸受け構造として、振れ防止とともに摺動性を良くした。

第４．５．２－２表　各種弁の検討結果

	耐熱性	堅牢性	気密性	粒の閉止	流量制御	自動操作	粒通路	作動	汚染対策
ボール弁	△	×	○	○	△	△	○	×	×
プラグ弁	×	△	△	○	△	△	○	×	△
メタルタッチ弁	○	△	×	○	△	△	○	×	×
バタフライ弁	△	○	△	○	○	○	×	○	△
ＯＳＫ弁	○	○	△	△	×	△	○	×	○
チョーク弁	×	×	×	○	△	△	△	×	△
ゲート弁	○	○	△	△	△	○	○	△	△
ロータリーバルブ	△	△	△	○	○	○	×	○	△

○：　良　　△：可　　×：不可

b．開口径

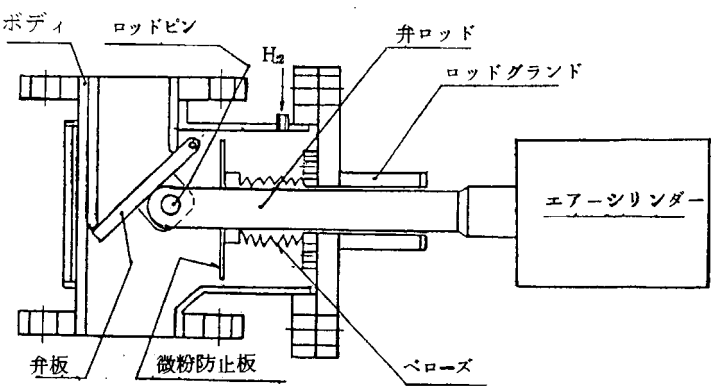
基本口径を５０㎜とし、制御性によって２５㎜径のスリーブ取付により小口径に変更出来るような構造とした。

c．弁閉止力

ＳＯＧ－Ｓｉ顆粒の圧壊試験を行った結果、

（圧壊力）＝288×（粒径㎜）－100

の関係が得られた。　通常製品の最大径１．５㎜程度の粒子が１個噛み込んでも、圧壊可能なよう３３０kg程度の閉止力とした。



第４．５．２－１図　顆粒抜出ダンパー弁基本構造図

d．シール

弁棒と缶体の間を溶接ベローで接続して、外部との気密を得る構造とした。　弁前後の気密性は構造上得られないので、従来通り下のプラグ弁でガス遮断することとした。　また、ベロー部に微Ｓｉ粉が沈着するのを防止するため水素シール可能なようガス供給用ノズルを設けた。

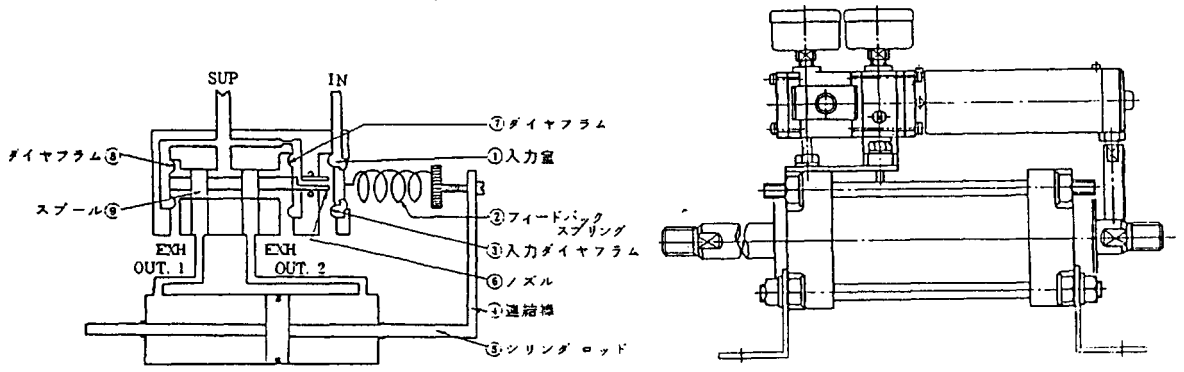
e．駆動部

弁の駆動はポジショナー付エアーシリンダーを採用した。　ポジショナーは使用時の弁開度を設定するために必要である。　シリンダー径は駆動用空気圧力が４．５kg／㎠であるので

１００mmφとした。　最大駆動力は３５０kgである。　エアーシリンダーの作動原理図と構造図を第４．５．２－２図に示した。

ｆ．操作方法

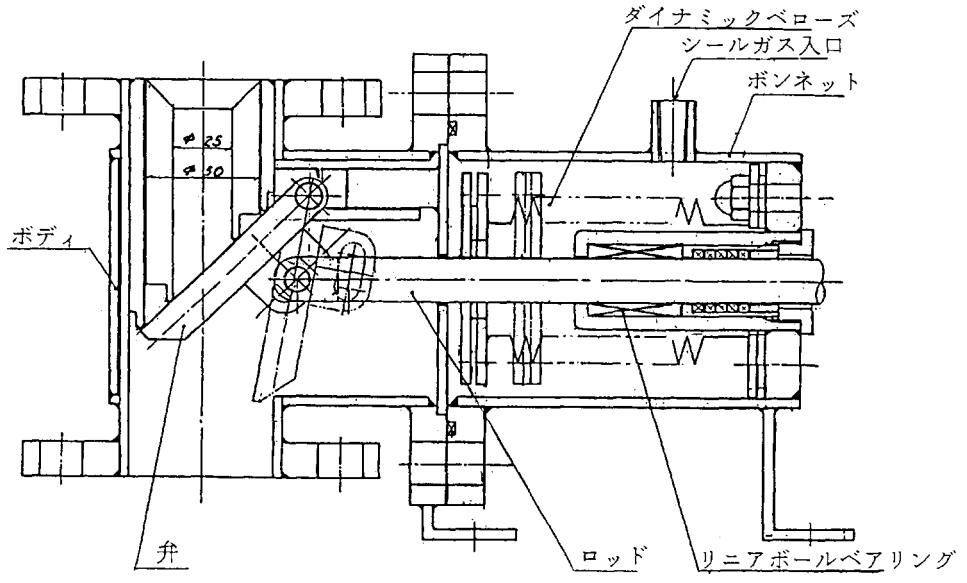
弁開度設定用の空気圧減圧弁を手動操作して開度を設定しておき、切替弁で駆動用空気の出入り口を変更して開閉する。



第４．５．２－２図　エアーシリンダー作動原理図及び構造図

(3)　製作図

製作したダンパー弁を第４．５．２－３図に示した。



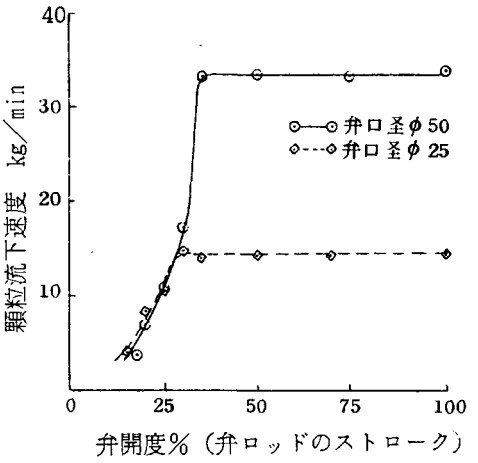
第４．５．２－３図　ダンパー弁製作図

(4)　検　証

ａ．コールドテスト

製作した弁の上にポリタンクを接続し、顆粒を充填しておき、抜出試験を行った。　結果を第４．５．２－４図に示した。　開口径が５０，２５とも開度３０％以上ではほぼ最高流速で

あった。　開度が２０％以下では閉塞や弁閉止時に顆粒が噛み込み閉止不良も発生した。　開としたままの流量制御には限界があることが確認されたので、開時間を約１秒と短く設定して開閉を繰返し目的量を抜出す試験を行った。　結果を第４．５．２－３表に示した。　この結果、約０．４kg／回程度の制御性が得られ、閉塞や閉止不良も発生しなかった。　この方法ならば大型異形粒があっても、問題はない。



第４．５．２－４図　顆粒抜出実験（室温）

ｂ．１０ｔ／Ｙ級実装検証

＃７８１の運転開始前に弁を１０ｔ／Ｙ級実験装置に組込み、＃７９１まで検証した。　抜出特性はコールドテストの結果と同様であった。　運転中、特に問題はなく良好に作動した。　操作は主に全開抜出で行い標準所用時間約１８秒と制御性も向上していた。　また、１秒開の繰返し抜出も試験して良好な結果を得た。　制御性については後の章で詳述する。

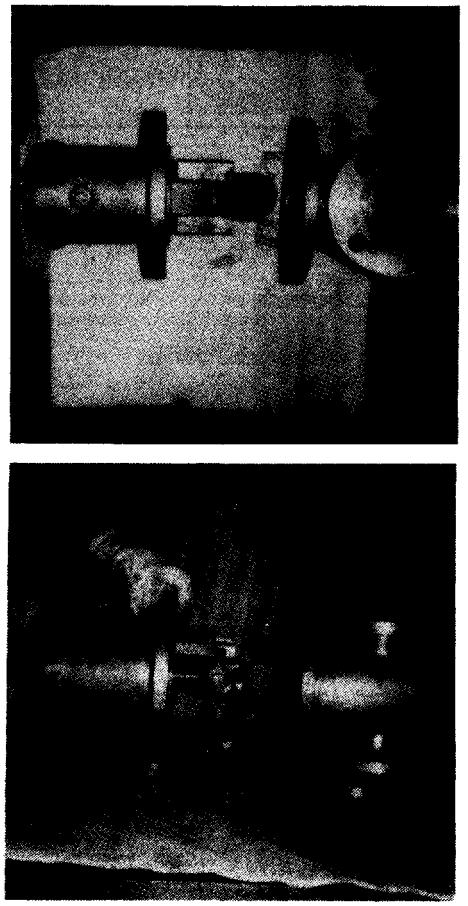
第４．５．２－３表　回分抜出量

（開時間１秒／回）

開口径　mmφ	抜出速度　g／回	
	平　均	σ
５０	１２７０	７８
２５	３８０	１１

ｃ．使用後の状況

１０ｔ／Ｙ級における検証終了後、弁を開放し状況を調べた。　状況を第４．５．２－５図に示した。　弁部に変形、磨耗等は認められなかった。短時間の検証ではあったが技術的に問題はなく、顆粒抜出制御弁の製作技術は完成出来た。


第４．５．２－５図　ダンパー弁の状況

４．６　自動制御技術の開発

４．６．１　今年度の課題と具体的アプローチの概要

商用ベースの大型プラントでは、信頼性向上、安全性向上、省力化等の面から、プラントの自動制御が不可欠である。　然しながら、ＳＯＧ－Ｓｉ製造プロセスは反応が高温の流動層内で行われ、そこで取扱われる物質も、Ｓｉ顆粒、Ｓｉ微粉、Ｓｉ微粉のスラリー液、クロルシラン液、H_2ガス等と特殊なものが多い為、必要なセンサー、弁等のハード面が未開発であり、プロセス制御技術は確立していない。　従って、ここでの検討方針は、制御技術のハード面の開発を主に置く事とした。　本格的検討は６０年度より開始し、本年度に至っている。　本年度の技術課題と具体的アプローチの概要は第４．６．１－１表に示す。

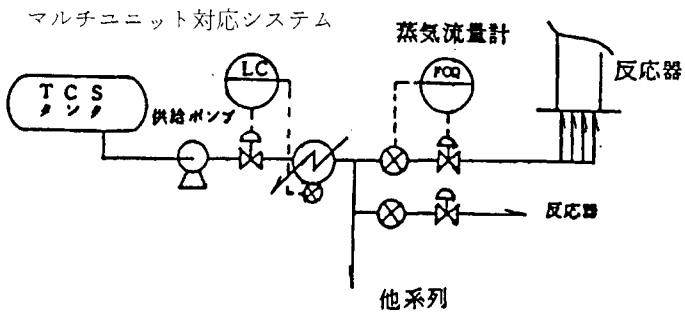
第４．６．１－１表　自動制御技術の技術課題

技　術　課　題	具体的アプローチの概要
１．反応装置自動制御システムの検証の継続	60年度に10ｔ／Ｙ級装置に実装した左記システムの検証を継続し、ハード、ソフト両面について問題ないか確認する。
２．Ｓｉ顆粒抜出し制御技術の確立	顆粒抜出し制御弁を開発し、10ｔ／Ｙ級装置に実装し、その機能を検証しながら、顆粒抜出し制御方法について検討する。
３．回収シラン液循環系の管理方法の確立	61年度に設置した回収シラン循環系用の液面計、流量計、及び次工程送液システムの検証を継続し、更にスラリー濃度計について検討する。
４．その他 （ＴＣＳ流量計の検討）	61年度に設置した左記流量計の検証を継続する。

４．６．２　反応装置関係

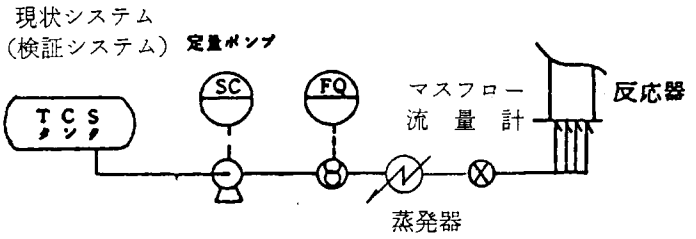
(1)　原料ガス供給装置

第４．６．２－１図の如きマルチユニットに対応したＴＣＳ供給システムの技術課題は、ＴＣＳ蒸気流量の検出方法である。　本年度は６１年度に設置（第４．６．２－２図に示す）したサーマルマスフローの検証を継続した。検証システムはキャリヤーガスがない為、ＴＣＳ供給開始直後（反応スタート直後）は蒸発器が安定せず蒸気は激しい脈流を示したが、定常状態では、安定した蒸発量を示し、マスフローの



第４．６．２－１図　ＴＣＳ供給システムフロー

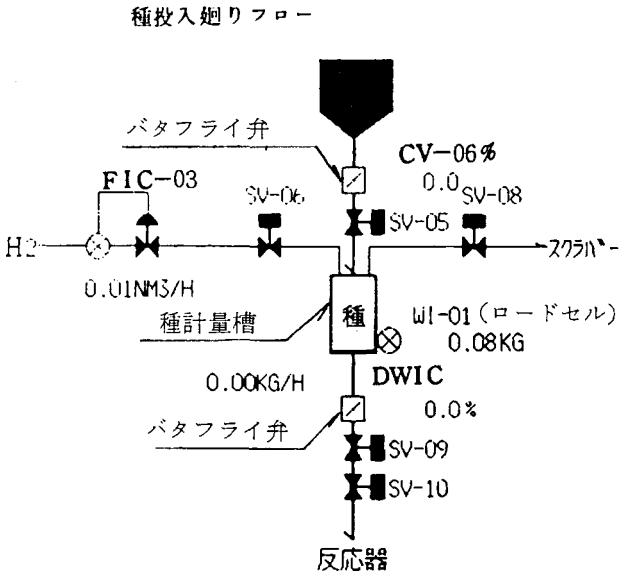
指示も安定し、供給用ポンプ（ダイヤフラム式容積式ポンプ）の特性に応じた動きを示し±５％以内で指示した。ＴＣＳ供給開始直後の問題については、実際のシステムでは、蒸発器に液面調節器を設置し、蒸気圧力を安定させることができるので、スタート直後の脈流は防止できると考えられる。　以上、当該システムに、サーマルマスフロー流量計が支障なく使用できることが確認できた。



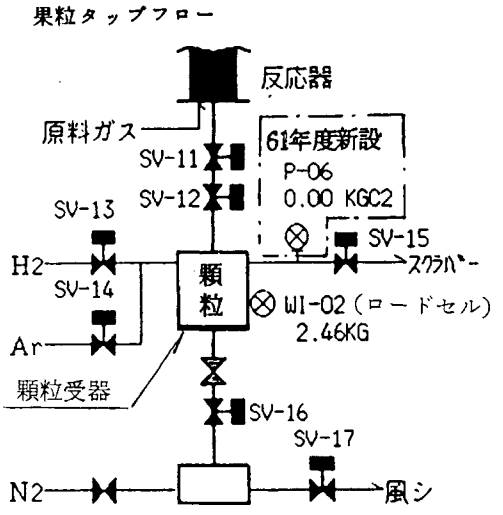
第４．６．２－２図　流量計検証フロー

(2)　種の供給システム

６０年度に１０ｔ／Ｙ級装置に実装した種の供給システム（第４．６．２－３図）の検証を継続した。　その結果、当該システムをトラブルなく作動させる為には、構成部品の一部を定期的に整備する必要があることが判った。　特に反応器に最も近い自動弁ＳＶ－10（プラグ弁）は高温の反応オフガスと接触する為、気密性が低下し１５００～２０００時間毎に分解整備する必要があることが判った。　また、その他の弁、配管等については、クリーニング時（約５００時間毎）に、Ｓｉ微粉による閉塞部をN_2ブロー等で整備する程度で良いことが判った。　以上、当該システムは上記メインテナンスを行うことで、Ｓｉ種の自動計量を支障なく実行できることが確認できた。



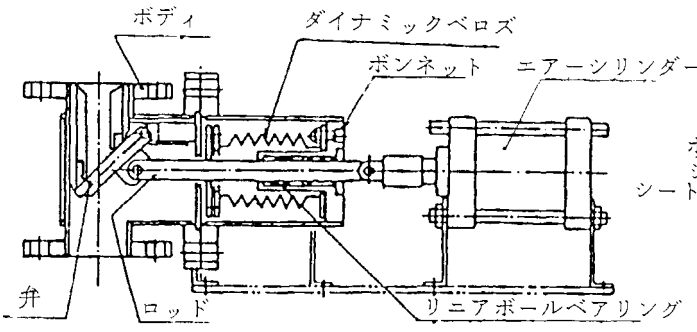
第４．６．２－３図　Ｓｉ種の供給システム



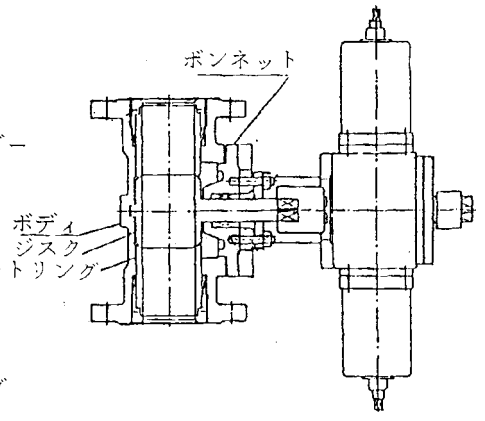
第４．６．２－４図　Ｓｉ顆粒の抜出しシステム

(3) 顆粒抜出しシステム

Ｓｉ顆粒の抜出しシステムは、第４．６．２－４図の如きシステムであり、６０年度に設置した。 前年度までの検証で顆粒抜出しの自動制御に対し、上記システムが基本的には問題ないことが確認されたが、顆粒抜出し弁（メタルタッチボール弁）に下記ａに示した如く問題があった為、顆粒抜出しの調節が良好でなくリアルタイムの計量も実行できなかった。 本年度は新に開発した第４．６．２－５図の如き構造の抜出し弁（ダンパー弁）を設置し、抜出しのリアルタイム制御法について検討した。



第４．６．２－５図 顆粒抜出弁の構造



第４．６．２－６図
従来弁（メタルタッチボール弁）構造図

ａ．従来弁（メタルタッチボール弁）

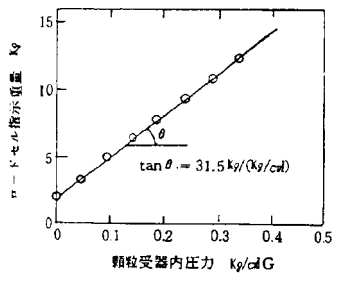
Ｓｉ顆粒は抜出し弁により一定周期（１時間毎）で間欠的に受器内に抜出され、その量は約４kg／回である。 従来の弁は第４．６．２－６図の構造のメタルタッチボール弁であり、顆粒抜出しの調節に対しては、以下の問題があった。

１．弁の構造上、抜出量はＯＮ－ＯＦＦ制御で行うが、目標の抜出し量の所要時間が数秒である為、制御精度が悪く、再現性も低い。

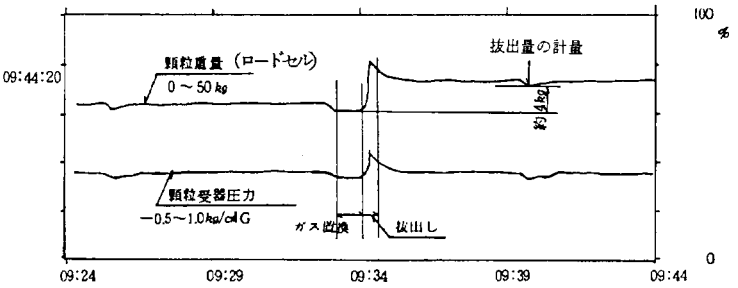
２．Ｓｉ粒が弁にかじる為、弁の開閉動作が不良となり、動作時間が変化してしまい、弁の開時間による抜出量の調節が困難となる。

３．前年度までの検証で、ロードセルによって顆粒受器の重量を測定する抜出し量の計量は受器内圧力の影響（第４．６．２－７図）を補正する必要があることが判ったが、従来の抜出し弁では抜出しが短時間（数秒）の為、圧力の変動が激しく（第４．６．２－８図）圧力補正処理が追随できなく抜出中の計量は不可能であった。

４．１．２．３の問題があった為、当該システムによる顆粒抜出量のリアルタイムの計量と制御が困難であった。



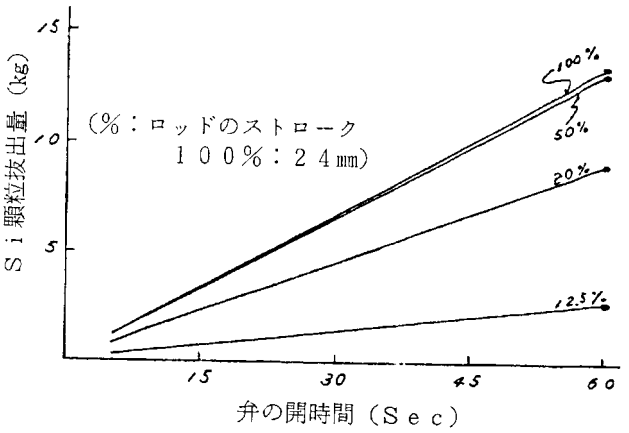
第４．６．２－６図
ロードセル重量に及ぼす受器内圧力



第４．６．２－７図
顆粒抜出し時の受器圧力及びロードセル指示変化

ｂ．新抜出し弁の特性と計量法の検討

新しく開発した抜出し弁は第４．６．２－５図の構造である。　この弁の顆粒抜出し特性は第４．６．２－８図の如くであり、100%弁開度でも抜出速度は従来弁より小さく、目標抜出量（約４kg／回）に対し抜出し時間は長く（約18秒）取れる。　また、摺動部にＳｉ粒が入り込まない構造の為、Ｓｉ粒によるかじりがなく弁の動作は滑らか（動作時間は１～２秒）で且つ安定している。　そして弁の開閉動作時間を含めた弁操作時間（弁が開いている時間）と抜出量の関係は第４．６．２－８図の如くであり再現性が高い。



第４．６．２－８　顆粒抜出弁の顆粒抜出特製

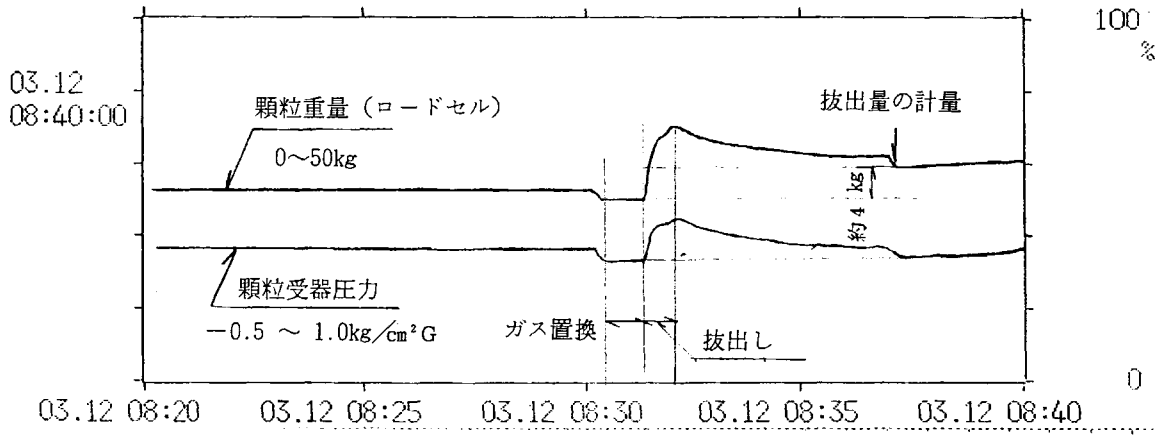
尚、この弁による顆粒抜出制御は、反応器内で粗大成長したＳｉ粒でも支障なく抜出せる様に100%の弁開度でＯＮ－ＯＦＦ制御する調節方法で検討した。

ｃ．圧力補正の追随性の検討

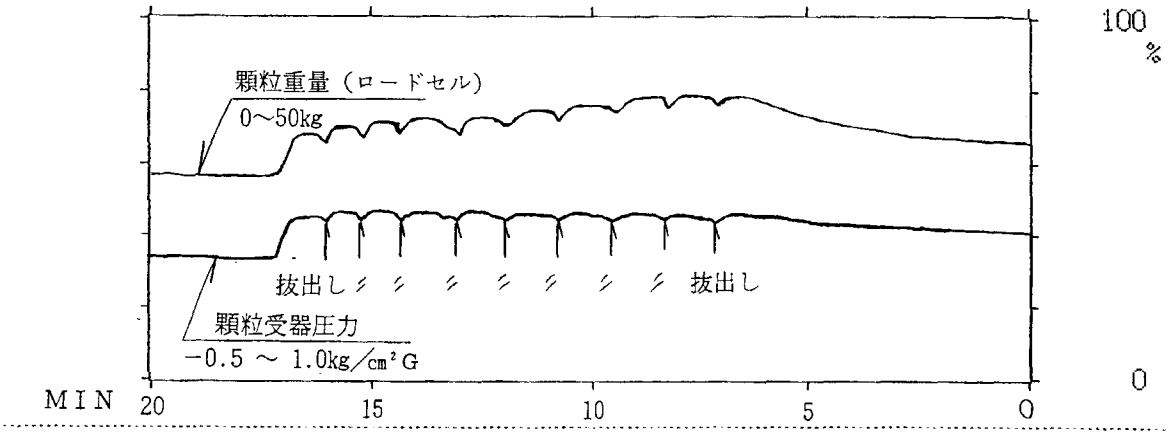
弁のＯＮ－ＯＦＦ制御で顆粒抜出し量を調節する場合、操作回数は一回とし開時間で調節する方法（従来弁での制御法）と開時間を短くし、操作回数で調節する方法とが考えられ、両者について検討した。　ＣＰＵ処理時間を考慮すると圧力補正を行う為の圧力安定時間は２秒以上必要であるが、前者の方法では新抜出し弁を使用しても顆粒抜出し時は、第４．６．２－９図の如く受器内の圧力の変動が激しく追随補正は困難と判断されたが、後者では一回操作毎に第４．６．２－10図の如き２秒以上受器内圧力を安定できる為、その期間で圧力補正が可能と判断される。　然し、後者の方法は回数制御の為、計量制御レベルは目標量に対し最大１回分

のずれが生ずるが、１０ｔ／Ｙ級では約０．５kg（目標約４kg）と１１％強であった。　この精度は流動粒子量の管理（目標約４０kg）に対し問題のない水準である。

以上の結果、本年度開発した新抜出し弁により顆粒の抜出し量制御を支障なく実行できる事が確認できた。



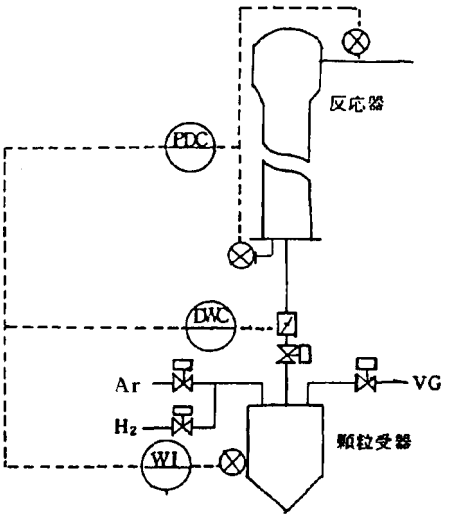
第４．６．２－９図　顆粒抜出し時の受器圧力及びロードセル指示変化（新開発弁）



第４．６．２－10図　顆粒抜出し時の受器圧力及びロードセル指示変化（新開発弁間欠抜出し）

⑷　流動量管理

６１年度において、流動粒子量が流動層上下間の差圧の移動平均値と直線関係にあることが実証され、６０年度導入の反応器自動制御システムにより流動粒子量がリアルタイムで把握できることが確認できた。本年度は上記システムの検証の継続を行った。　この結果、このシステムによる計量法は、再現性があり、トラブルもなく信頼性の高いものと確認できた。



第４．６．２－11図　流動量制御システムフロー

そして、種の投入及び顆粒抜出しの自動制御、更に流動粒子量のリアルタイムの計量が実現できることが示された為、物質収支の原理から流動粒子量の自動制御は第４．６．２－11図の如きシステムにより実行できると考えられる。

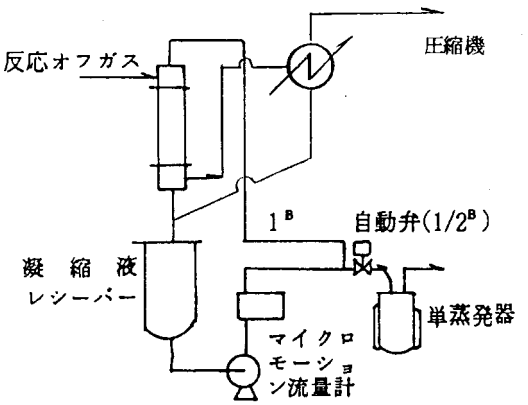
４．６．３　周辺装置関係

(1)　回収シラン循環系の管理

回収シラン（反応凝縮液）循環系は第４．６．３－１図の如きフローであり、その機能は、

１．回収シランの循環により反応オフガスを冷却し、Ｓｉ微粉を捕集する。（クエンチ）

２．循環スラリー状回収シランの一部（物質収支に見合う分）を次工程の単蒸発器に送液する。



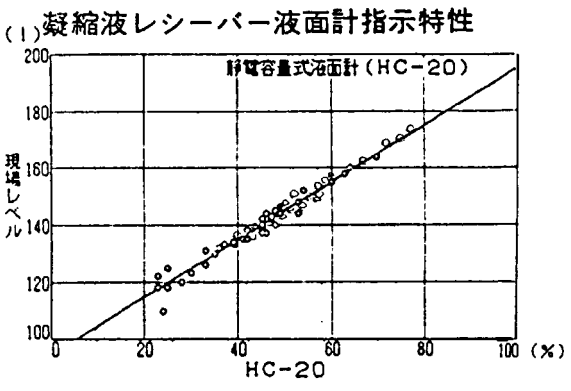
第４．６．３－１図　回収シラン循環系フロー

である。　然しながら、この回収液は、Ｓｉ微粉を約０．２wt%を含むＴＣＳとＳＴＣを主要成分とするスラリー液である為、適当なセンサーや弁類等の選定が難しく、上記機能を管理し自動運転化する技術は未確立であった。

本年度は、６１年度に設置した凝縮液液面計、スラリー流量計及び次工程送液システムの検証を継続すると共に、新にスラリー濃度管理用の密度計を設置し、その検証を行った。

ａ．凝縮液液面計

凝縮液液面計は回収シラン循環系のホールド液量の管理に必要な計器である。　標記液面計として、プローブとタンク間に形成されるコンデンサーの静電容量が液深に比例する性質を利用した静電容量式液面計（桜測器㈱製プローブ１２３０１）について検証を継続した。　スラリー送液システムが順調に機能し、レシーバー内にＳｉ微粉の沈積がなかった為、静電容量式液面計は指示不良とならずタンクレベルと検出値との直線関係は第４．６．３－２図の如く維持された。　この結果、静電容量式液面計は、凝縮液レシーバー用液面計として適切であることが確認できた。



第４．６．３－２図　静電容量とレベルの関係

b．次工程送液システム

スラリー状凝縮液の少量送液（約５０kg／Hr）については、送液用自動ボール弁の開閉の間隔をタイマーで制御することにより支障なく実行できることが前年度に検証できた。　本年度は上記検証を継続した。　その結果、約５０００時間の使用でも送液用ボール弁の耐久性は問題なく、また配管路の閉塞もなく、標記システムにより回収液を支障なく次工程に送液できることが確認できた。　前記液面計と標記送液システムが問題ないことが確認できた為、回収液の物質収支の管理（回収液ホールド量管理）は、液量検出に応じて送液弁の開閉タイマーを調整することにより自動運転化できると判断される。

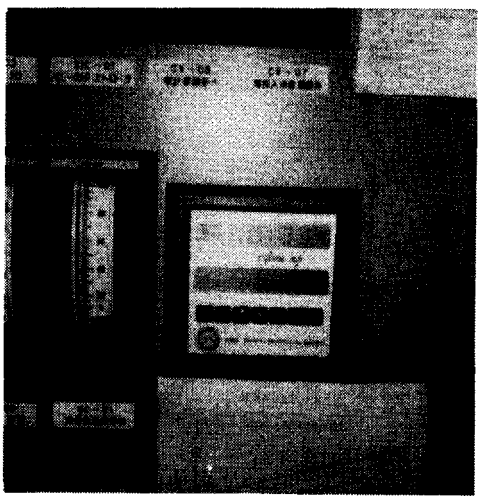
c．流量計

スラリー液流量計として、コリオリフオースを利用した可動部分のないオーバル機器工業製のマイクロモーション流量計Ｄ１００Ｓ－Ｓの検証を継続した。　延５０００時間以上使用したがトラブルはなく安定した流量を示し、スラリー用流量計としてマイクロモーション流量計が適切であることが実証できた。

d．スラリー濃度計

凝縮液循環系内にＳｉ微粉の蓄積がないかを監視することは、運転管理及び機器メインテナンス上重要である。　そして、Ｓｉ微粉の蓄積状態はスラリー濃度により判断できる。

この為、本年度は第４．６．３－３図の如き循環液密度計を設置し、スラリー濃度の検知方法について検討した。　その原理は、スラリー液密度とＳｉ微粉濃度が第４．６．３－１式の関係があることを利用したものである。



第４．６．３－３図　循環液密度計

$$\rho = \frac{1}{1/(1-w)/\rho_L + w/2.32} \qquad (4.6.3-1)$$

ここに、ρはスラリー密度kg／ℓ、ρ_Lはシラン液密度kg／ℓ、wはＳｉ微粉濃度wt比である。　定常状態では循環液組成が一定であり、シラン液密度も一定となり、第４．６．３－１式によりスラリー濃度が計算できる。

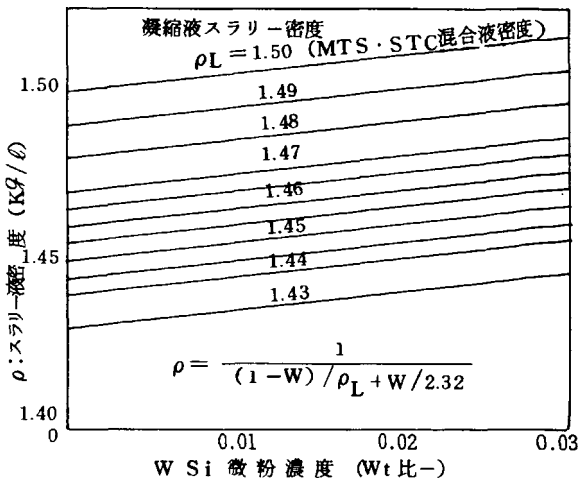
検証した結果、導入した密度計は１．４６（液温１０℃）付近を指示し、過去に分析した液組成から推定される密度とほぼ同じであり順調に作動した。　幸いに、回収液の次工程送液システムの機能が順調に作動した為、スラリー密度に影響する程Ｓｉ微粉の蓄積がなかった為、密度計によるスラリー濃度（定常時０．２wt%）は定量化できなかったが、送液システムの機

能が不充分となった場合、スラリー濃度が上昇し、密度に影響（第４．６．３－４図）を及ぼす為、確認が可能となる。

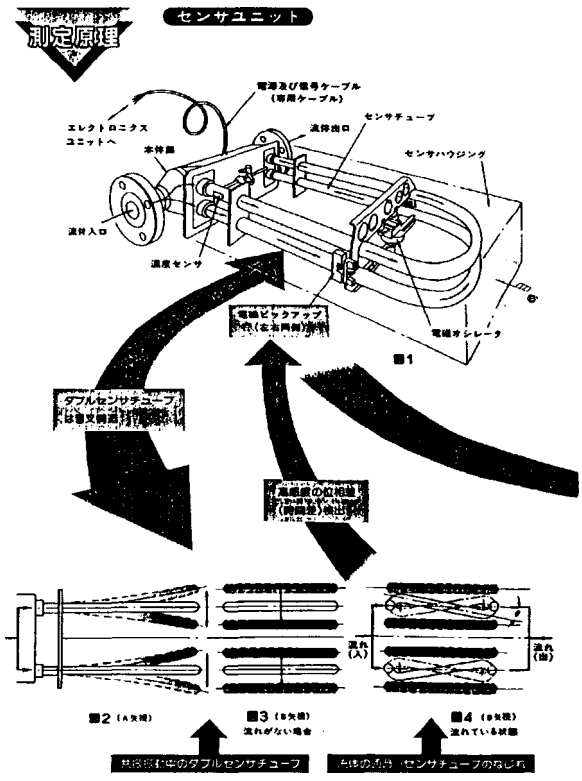
尚、本年度導入した密度計の原理は、マイクロモーション流量計の信号処理によるものであり、流量測定時、電磁コイルにより常に振動されているセンサーチューブの固有振動数が通過する流体の密度に関係することを利用したものである。　この信号処理用の密度演算器（第４．６．３－３図）により、凝縮液循環系の密度をリアルタイムで検知することが可能となった。　マイクロモーション流量計の測定原理は第４．６．３－５図に示す。

⑵　回収ＴＣＳ流量計

極少量のＳｉ微粉を含む回収ＴＣＳの計量法として、小流量用容積式流量計を用いた計量装置（６１年度設置）の検証を継続した。　その結果、流量計は頻繁に閉塞を起こし、容積式流量計は標記用途に不適であることが判った。　標記流量計としては、凝縮液（Ｓｉ微粉約０．２wt%含む）流量計用として問題ないことが検証できたマイクロモーション流量計が好ましいと考えられる。



第４．６．３－４図　スラリー密度と濃度の関係



第４．６．３－５図　マイクロモーション流量計の原理

5．今後の課題

前章までに報告した通り、本年度の研究において、ＳｉＣ－ＣＶＤ処理した、新開発反応管が、３０００時間以上の耐用強度を有することと、大型化に必要なシングル管構造反応器が実用上問題のないことを検証確認出来た。　この結果、前年度までに得られた成果を併せ、これまでの研究により、実用化の一段階として、ユニット能力１００トン級反応装置の設計、制作および運転が可能な技術が蓄積できた。　また、クロルシランを原料として高温流動法という苛酷な条件で反応を行う本方式は、純度面で半導体級品質（１１Ｎ）を満足することは難しいが、太陽電池級品質目標（８Ｎ）は満足した。　以上の結果より大型化に必要な総ての技術的課題は達成されたものと思われる。　即ち、現１０トン級実験装置での要素研究は無事終了した。

6．付　　録（英文成果概要）

Technology development of hydrogen reduction process of chlorosilanes

New Energy Development Organization (NEDO)

Objectives

Development of the process technology for hydrogen reduction of chlorosilanes as a part of the development of a low-cost manufacturing process of silicon for solar cell use.

Work Program

As element studies, strengthening of the material for reactor tubes (230, 500 mmϕ), development of the SiC-CVD technology for the sake of improvement of anticorrosion characteristics of the reactor tubes, and development of a single-pipe structure necessary for scale-up of the reactor will be studied.
For the purpose of verifying the success of these studies, data will be compiled through a test run of a 10 tons/year test plant, and concurrently the technology of stable and continuous operation of fluidized-bed reactor and improvements in quality of products and in durability of the frame parts will be studied.

Summary (1980 - 1987)

1. Up to FY 1986

The study was commenced in the fiscal 1980. The basic structure of the fluidized-bet reactor was studied with reference to the small-sized experimental plant capable of yielding 0.5 tons of SOG silicon per year, which was manufactured in 1980. Based on this study, it has become possible to predict that power consumption rate would be less than 30 Kwh/kgSi. The problem of the Si deposition on the inner walls of the reactor tube as a result of the reaction which eventually causes breakage of the reactor tube was solved through establishment of the cleaning method for removal of the deposited Si; also the problem of blockage of the gas injection nozzle due to the deposition of Si was also solved through introduction of a water-cooled bottom plate whereby Si is prevented from depositing (1981). In order to prevent explosion accidents attributable to breakage of the reactor tube, the reactor tube has been constructed in the form of a duplex tube (a quartz outer tube plus SiC inner tube).

In the fiscal 1982, a test plant capable of yielding 10 tons of SOG per year was developed, and was run on trial. As a

countermeasure for the problem of decrease in the reactor tube strength due to the cleaning, test was conducted in FY 1983 in which the inner walls of the reactor tube were applied with SiC-CVD treatment. However, the result was unsatisfactory, so that in FY 1984 the construction of the reactor heating furnace body as well as the water-cooled bottom plate was improved. The results achieved in FY 1984 include power consumption rate of 21.3 Kwh/kgSi, TCS rate of 18.9 kg/kgSi, Si yield of 21.5 %. Both the operation performance and the quality of product exceeded the targets.

In FY 1985, a high-strength reactor tube was developed, as a part of the element studies directed to industrialization of the process. At the same time, a developmental work was commenced for the technology of applying SiC-CVD treatment to the inner walls of the reactor tube. Also commenced was the study of large-sized reactor construction (in particular a single-pipe tube construction devoid of quartz outer tube) to cope with the trend of enlargement of the plant units and this was accompanied by the commencement of the development of large-diameter reactor tube (500 mmϕ). In FY 1986, a large-sized SiC-CVD treatment equipment was developed, and verification of the reactor tube which had been treated with CVD was conducted with a 10 tons/year experimental plant.

2. For FY 1987

Element studies for industrialization have been continued, and the following results were obtained.

(1) Development of new reactor tubes (development of reactor tubes and development of SiC-CVD)

① Reactor tubes

In the first half of this fiscal year, an unexpected incident took place, that is, lowering of the strength of the tubes (230 mmϕ). To find out the cause for the embrittlement, the material was inspected for flaws by means of an electron microscope,and it was discovered that infinitesimal cracks had already existed before the reaction sintering process. It was confirmed that the strength of the tubes is maintainable by optimizing the conditions for calcination (or preliminary roasting).

Meanwhile, the trial manufacture of reactor tubes of a large diameter (500 mmϕ) has been continued, which are necessary to cope with the enlargement tendency of

equipments. Three tubes are received in this fiscal year. These are used in CVD treatment tests,and improvements have been made in dimensional precision and freedom of infinitesimal flaws, so that it is judged that the manufacturing technology of large-diameter tubes has been established.

② SiC-CVD treatment technology

Study of SiC-CVD technology has been carried on with a view to giving the reactor tubes anticorrosion characteristic. The CVD treatment was applied to a large-diameter reactor tube as well as to a 230 mmϕ reactor tube under a CVD treatment condition which was obtained from the use of a 230 mmϕ graphite tube. The results pertaining to the film properties shown in Table 1 suggest that the CVD treatment technology has arrived at the level of industrialization.

a Decision on methods

As a result of studying the three methods, namely the full-surface heating pulsing gas flow method, the full-surface heating alternating gas flow method, and the movable heating one-direction gas flow method, it was found that the last method is the best from the viewpoint of the quality of the film and maintenance of the equipment.

b Film properties

Table 1 shows the results of the estimation of the CVD film applied to the reactor tube.

TABLE 1 Estimation of CVD film

Estimated item	Estimation method (condition)	Estimation result (230mmϕ/500mmϕ)
anticorrosion flaws	HCl 1,150°C 12hr visual inspection and SEM photography	no change/no change no flaws/no flaws
uniformity in thickness	microscopic measurement (μm)	$\bar{x}$ 142.1 σ10.3/ $\bar{x}$ 120.7 σ19.5
hardness	Micro Vickers	$\bar{x}$ 2920 σ168.7/ $\bar{x}$ 3067 σ287.5
adherence	lateral crack dia (μm)	$\bar{x}$ 16.1 σ 0.32/ $\bar{x}$ 15.5 σ0.84

Remarks 1. Hardness and adherence were measured by Akashi Micro vickers Hardness Tester, and the load was 300 gr.

2. Measurement was conducted at 10 points arranged in the direction of the tube axis at regular intervals.

③ Continuous operation

In order to confirm the practical usefulness of the new reactor tube (230 mmϕ), a 10 tons/year test plant was operated continuously (target 3,000 hours on end) from September 10. Including 263 hours of cleaning, the tube withstood 3,040 hours of operation, as shown in Table 2. Incidentally, it was yet possible to continue the reaction, the reaction was terminated for the reason of attainment of the target hours. Also, Si yield, power consumption per unit amount of Si, etc. cleared the target values.

Table 2 Records of Continuous Operations

Experiment No.	Term of experiment	Reaction time, hr	Growth of granule kg	Si yield %	Power consumption rate kWH/kg·Si
#771	Sep.10-Sep.28	418+21	1,004	20.5	24.5
#772	Oct.1-Oct.21	468+77	1,107	20.5	24.5
#773	Oct.28	11	6	6.3	89.7
#774	Nov.2-Nov.27	603	1,458	20.9	23.8
#775	Nov.28-Dec.7	216+70	511	20.6	23.2
#776	Dec.11-Dec.28	400	958	20.9	25.2
#777	Dec.29-Jan.13	352+95	802	20.3	25.2
#778	Jan.18-Jan.31	313	683	19.7	24.8
Total	Sep.10-Jan.31	3,040	6,529	20.5 average	24.4 average

Remarks
1. The figures following + in the column under Reaction time refers to the cleaning time.
2. Si yield and power consumption rate of #773 were bad because the operation was halted before it reached stable running.

(2) Development of large-sized reactor construction (single-pipe tube)

① Verification by means of the 10 tons/year experimental plant

A quartz outer tube is not heat-resistive enough to perform as the outer tube of the duplex tube of the conventional structure, and it was necessary to develop a new structure that can suit the application, if enlargement of the reactor is to be realized. Single-pipe tube structure using SiC-Si pipes, and therefore no quartz involved, were prepared, and flange-type connection was considered as the connection means between the reactor tube and the metal parts. In order to verify the industrialization of the new reactor structure,three of these new reactor tubes with flanges were tried in an airtightness test wherein the pipes were arranged in the 10 tons/year experimental plant and the temperature was controlled to rise and drop (refer to #781, 791, and 80 in Table 3 for the results). The result verified that the new single-pipe tube structure is good enough in terms of airtightness against thermal changes, absorption of thermal expansion, weight supportability at the enlarged portions, and durability, and therefore, it was proved that the new structure can cope with the enlargement of the reactor. Incidentally, the gists of the construction development are as follows:

a. Maintenance of airtightness of the reactor

A type of flange having a special construction was use at the most critical joints (i.e., the most difficult joints to maintain airtightness) Which join the reactor and the metal parts; whereby the problem of leakage was solved.

b. Measures to cope with thermal expansion

Some of the metal parts are formed of bellows to solve this problem.

c. Construction for support of the enlarged portions

It was designed such that the most of the dead weight is supported by special springs, to thereby save the reactor tube from being excessive load. Also, the new design is effective of preventing rocking and of giving freedom for vertical slides. Further, a stopper is provided which is effective of preventing the reactor tube from dropping to the ground when the reactor tube is exploded.

② Basic Studies

For the purpose of establishing the design standard for large-sized reactor tubes, a simulation of temperture distribution is taken of the bottom area of a reactor tube. The result suggested that it is possible to ease the temperature gradient by improving the thermal insulation.

③ Basic design of 100 tons/year reactor tubes

The basic design completed in the last fiscal year was re-examined with reference to the results of the verification and simulation of the 10 tons/year experimental plant conducted this fiscal year. It was judged that there is no need of modifying the basic design.

(3) Development of Process Control Technology

In order to further the easiness and economy of the operation controlling of the processes, efforts were made to develop an an automatic control device whose performance was examined time after time in the 10 tons/Year experimental plant. In particular, the developmental works concerned (i) method of selection of sensors appropriate for accurate and continuously stable quantitative analysis of gaseous, liquid, and slurry chlorosilane, (ii) development of a control valve for silicon granule, and (iii) development of quantitative analysis of fluid granule. Also, with the aid of these, a technology of automatically controlling the reactor system (more particularly, starting up, reaction operation,and shutting down of the system) was developed.

The level gage and the flowmeter installed in the recovery silane circulatory system in the last fiscal year as well as the slurry densitometer tested in this fiscal year and other various sensors have operated in good order, and it has been confirmed that all of them are useful in the

field. Also, the performance of the granule control valve developed for rundown of granule was confirmed satisfactory. In addition, the flow rate detection system utilizing the signal indicative of differential pressure on the fluidized bed worked in good order, and its usefulness in the field is verified.

(4) Operation Record of the 10 tons/year Experimental Plant

① operation results

Table 3 summarises the operation result.

TABLE 3 Operation Record of 10 ton/year Experimental Plant

Experiment No.	Term of experiment	Reactor tube	Reaction time hr	Growth of granule kg	Si yield %	Power consumption rate kWH/kg·Si
#702	Apr.1	SP-7C	0	0	(broken after change of 24 kg of seed)	
#711	May.11	SP-9C	0	0	(broken after charge of 24 kg of seed)	
#721	Jun.8	SP-11C	5	6	12.4	53.8
#73	Jun.24	SP-13	0	0	(broken after charge of 30 kg of seed)	
#74	Jul.17	SP-14	0	0	(broken after charge of 27.5 kg of seed)	
#75	Jul.24 -Jul.26	SP-15	41	0	(broken, fluid 35 kg)	
#76	Aug.8 -Aug.10	SP-16	30	0	(broken, fluid 35 kg)	
#77	Aug.24 -Aug.26	SP-17	39	0	(recovery, fluid 35 kg)	
#771 -778	Sep.10 -jan.31	SP-17	2,777 +263	6,529	20.5	24.4
#781	Feb.15 -Feb.21	SPF-1C	144.5 +76	330	21.2	23.8
#791	Feb.27 -Mar.15	SPF-3C	388.5 +74	907	23.7	22.4
#80	Mar.20 -Mar.24	SPF-2C	88	0		
Total (or average)			3,926	7,772	(20.8)	(24.2)

Remarks: 1. #73-77 are high-temperature fluidization tests by

means of hydrogen gas for confirmation of tube strength.

2. #771-778 are continuous operations, and so far as these tests are concerned the numbers following + are cleaning hours.
3. #781, 791, and 80 are tests for verification of the single-pipe tube structure. SPF designates that the reactor tube is with flanges. In these tests, the numbers following + are time in hours spent for raising and dropping the temperature as well as for airtightness test.
4. The reactor tubes SP-10 and SP-12 were cracked while undergoing the CVD treatment test. They were not used in the operation of the 10 tons/year plant.

② Product Quality

The product yielded from the continuous operation was examined and the purity was estimated to be as high as 8N level (5 X 10^{14} atoms/cm^3), as shown in Table 4. The granule quality is largely determined by the purity of the trichlorosilane used as an ingredient, and it is basically concluded that the purity of the product obtained is worthy for use in solar cells.

TABLE 4 Result of Quality Examination (after CZ pull-up)

Samples	B	P	Al	As	solidification ratio (%)
	(X10^{14} atoms/cm^3)				
#771-M21	8.5	1.6	0.17	<0.016	75
#772-M21	3.8	0.68	0.069	<0.0069	65
#774-M21	6.1	2.0	0.43	<0.0025	84
#776-M21	9.3	1.0	0.017	<0.017	68

6. Future Tasks

The works compiled so far suggest that our technology has come to be mature enough for us to begin designing, manufacturing, and putting into practice a reactor unit capable of producing 100 tons per year as the first steps towards industrialization of the technology. With the present method of the system wherein the reactions involving chlorosilane as raw material are conducted under a severe

condition called high-temperature fluidization method, it is difficult to attain the purity of 11N which is a requirement if the application is semiconductor; however, it was possible to attain the purity of 8N which is sufficient when the product is used in a solar cells. It is therefore reported that, considering the results obtained so far, all of the technical goals have been achieved. Thus, we hereby declare that the development researches involving the existing 10 tons/year experimental plant has been concluded successfully.

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