

# 三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設における 爆発火災事故調査委員会中間報告

2014年4月3日

事故調査委員会

## 1. はじめに

2014年1月9日(木)、三菱マテリアル株式会社四日市工場(三重県四日市市)において、高純度多結晶シリコン製造工程第6水素精製設備の水冷熱交換器の洗浄作業中に爆発火災事故が発生したことを受けて、同年1月17日、事故原因の究明と再発防止対策の検討のため事故調査委員会が設置された。

当委員会は、これまで4回の委員会を開催し、爆発火災事故の発生状況等の調査を行ってきたところ、今般、本事故の発生に至る直接原因が解明され、また再発防止対策に関する提言を策定したことから、当委員会としては類似災害防止につながる等の社会的な必要性に鑑みて、これらの内容を中間報告としてとりまとめ、公表するものである。

## 2. 事故の概要

2014年1月9日14時5分頃、三菱マテリアル株式会社四日市工場において、高純度多結晶シリコン製造工程第6水素精製設備から取り外した水冷熱交換器の内部洗浄作業のため、当該熱交換器の上部チャンネルカバーを開放したところ爆発火災が発生し、死傷者を伴う事故に至った。

## 3. 発生場所及び発災設備

### (1) 発生場所

三重県四日市市三田町5番地

三菱マテリアル株式会社四日市工場第一プラント高純度多結晶シリコン製造工程の塩化工程にある洗浄作業場(以下、「洗い場」と呼ぶ)

### (2) 発災設備

高純度多結晶シリコン製造工程の第6水素精製設備水冷熱交換器(機器番号 BH-HE-611)

## 4. 発生日時

2014年1月9日(木)14時5分頃

## 5. 被害状況

### (1) 人的被害

- ・死者 5名(同社従業員3名、協力会社従業員2名)
- ・重症 1名(同社従業員1名)
- ・中等症 2名(同社従業員2名)
- ・軽症 10名(同社従業員7名、協力会社従業員3名) 合計 18名

## (2) 物的被害

- ・水冷熱交換器本体： 外筒下部側の変形(爆発時の移動)
- ・水冷熱交換器上部チャンネルカバー： 変形(爆発時の飛翔による衝突)
- ・投光機： 損壊(上部チャンネルカバー飛翔時の衝突)
- ・洗い場周辺の配管ラック柱： 変形(上部チャンネルカバー飛翔時の衝突)
- ・洗い場周辺の蒸留設備配管類、配管保温カバー： 変形(投光機の衝突)
- ・洗い場周辺の建屋、窓ガラス、スレート壁： 破損(爆風)
- ・水冷熱交換器開放作業中のクレーンの窓ガラス： 破損(爆風)
- ・洗い場囲い用樹脂製シート： 燃焼

## 6. 事故の調査体制

- ・2014年1月17日に、事故原因の究明及び再発防止策の策定を目的として、学識経験者及び三菱マテリアル株式会社の専門家をメンバーとする事故調査委員会が設置された。

委員長	田村 昌三	東京大学名誉教授
委員	赤塚 広隆	高圧ガス保安協会高圧ガス部審議役
委員	鈴木 泰之	三重大学大学院工学研究科教授
委員	持田 邦夫	学習院大学理学部教授 理学部長
委員	飯田 修	三菱マテリアル(株) 常務取締役 生産技術関係担当
委員	斎木 渉	三菱マテリアル(株) 中央研究所 電子材料研究部長

- ・現在までの委員会開催状況：開催場所 三菱マテリアル(株)四日市工場  
2014年1月22日(第1回)、2月12日(第2回)、3月8日(第3回)、3月28日(第4回)

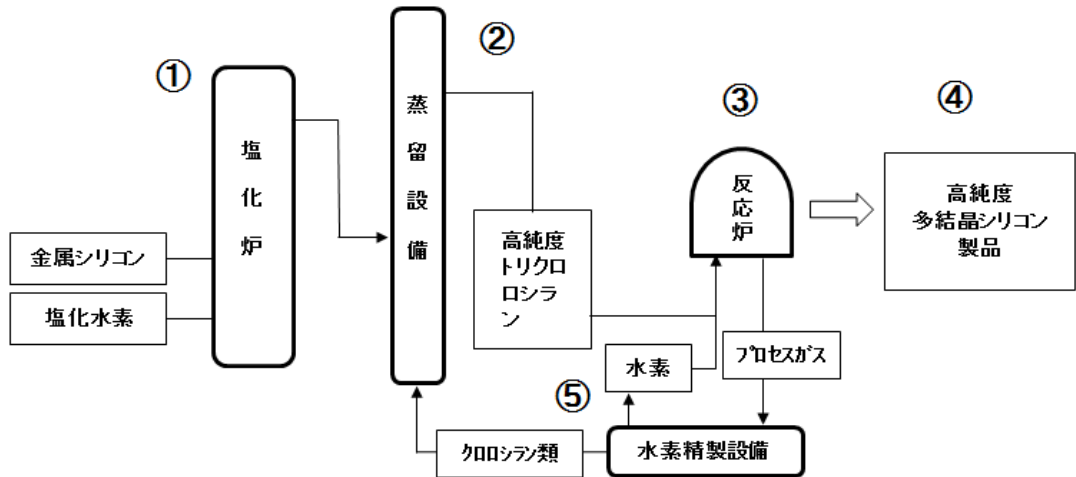
## 7. 高純度多結晶シリコン製造工程の概要

高純度多結晶シリコンは、半導体ウェハの素材として使用されている。シリコン以外の不純物が少なく、超高純度 11N(99.999999999%)であることが最大の特徴である。

高純度多結晶シリコン製造工程は以下の工程からなる。

- ① 塩化工程： 金属シリコンと塩化水素を塩化炉で反応させ、トリクロロシラン( $\text{SiHCl}_3$ )を主成分とするクロロシラン類を生成する工程。
- ② 蒸留工程： 蒸留設備により、塩化工程で生成されたトリクロロシランを主成分とするクロロシラン類及び水素精製工程で回収されたクロロシラン類から、トリクロロシラン以外のクロロシラン類及び不純物を分離し、高純度のトリクロロシランを反応工程に送る工程。
- ③ 反応工程： 高純度のトリクロロシランと水素を反応炉に導入し、高温下で多結晶シリコンを析出する工程。
- ④ 加工・仕上工程： 反応炉から取り出した多結晶シリコンを客先仕様に合わせた製品に加工する工程。

- ⑤ 水素精製工程：反応炉から排出されるプロセスガスには、未反応のトリクロロシランや水素、副生成物であるクロロシラン類などが含まれる。これら水素及びクロロシラン類を分離、回収の上、水素を精製して再び反応工程に供給し、また、クロロシラン類を蒸留工程に供給するための工程。



(図-1) 高純度多結晶シリコン製造工程 概略図

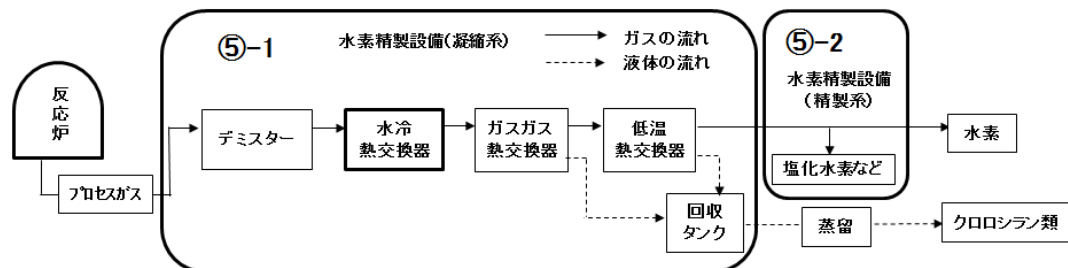
## 8. 水素精製工程の概要

水素精製工程は、第7項で述べたとおり、反応炉から排出されるプロセスガスを処理する工程で、凝縮系と精製系の2段階のプロセスに分けられる。

- ⑤ -1 凝縮系：反応炉から排出されるプロセスガスに含まれるクロロシラン類(トリクロロシラン、四塩化ケイ素など)を複数の熱交換器を使用して段階的に冷却し、凝縮(液化)する。この凝縮液は、タンクに回収された後、さらに蒸留工程で精製され、再利用される。

\* 今回事故が発生した水冷熱交換器はこの凝縮系の装置であり、洗浄整備のため工程から完全に切り離された状態であった。水冷熱交換器のラインは複数あり、その取り外し時には、他のラインに切り替えており、操業は継続していた。

- ⑤ -2 精製系：凝縮系で処理されたプロセスガスから、塩化水素などを分離・回収し、水素は高純度に精製され、反応工程で再利用される。



(図-2) 水素精製工程凝縮系を主体とした概略図

### ⑤-1 補足説明

デミスター： 反応炉プロセスガスに含まれるシリコン粉を捕集する。

熱交換器： 反応炉プロセスガスを段階的に冷却する。

ガス温度は水冷>ガスガス>低温の各熱交換器の順である

ガスガス熱交換器は高温のプロセスガスを後段から戻る低温のプロセスガスで熱交換するもの。

回収タンク： クロロシラン類を液体で回収し、蒸留工程に送るためのタンク。

## 9. 水冷熱交換器の構造

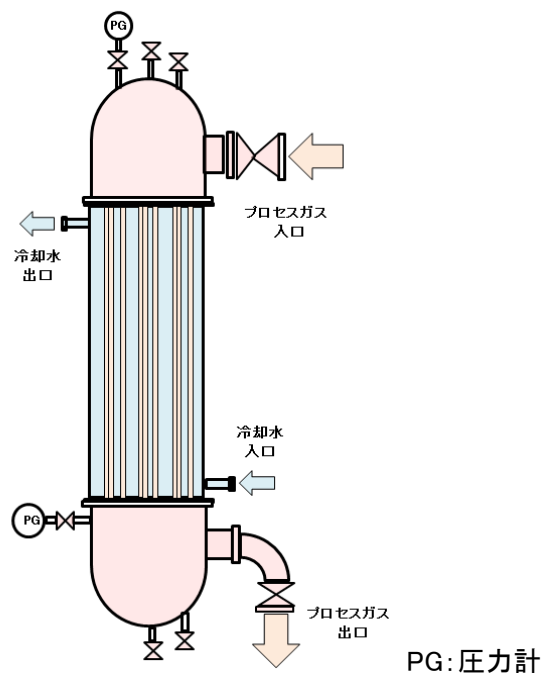
事故が発生した水冷熱交換器は、多管式熱交換器と呼ばれる設備で、円筒直管の胴体の内部に多数の伝熱管（金属製細管）を配置した構造である。反応炉から排出されたプロセスガスは伝熱管内を通過し、冷媒となる冷却水は伝熱管の外側をプロセスガスの流れに逆行する方向に流される。これらの伝熱管を介して、反応炉から排出されたプロセスガスが冷却される。

### 第 6 水素精製設備 水冷熱交換器(機器番号 BH-HE-611)

- ・材質: 主要部分はステンレス鋼(SUS304 及び SUS316L)
- ・本体寸法: 全長約 6,000mm × 直径 900mm φ
- ・伝熱管: 外径 34mm φ、内径 28.2 mm φ、長さ 4,000mm、293 本

水冷熱交換器は、操業時には高純度多結晶シリコン製造・水素精製工程ラインに組み込まれ、反応炉から排出されたプロセスガスを冷却する設備である。稼働中に伝熱管内壁にクロロシランポリマー一類が付着し、流路が縮小することにより機能低下を招くことがある。そのため、予備となる熱交換器を配置しており、流路縮小による流量低下を監視し、機能が低下した場合、予備熱交換器に切り替え、製造ラインから取り外し、洗浄を行うこととしていた。

ここで、クロロシランポリマー類とは、シリコン原子 2 個以上が結合しているクロロシランポリマー及びそれらの混合物を称している。多結晶シリコンの原料であるトリクロロシラン( $\text{SiHCl}_3$ )は、高温条件下で 2 価のシリレン( $\text{SiCl}_2$  あるいは  $\text{SiHCl}$ )を生成し、この化学種が自身または原料と重合してクロロシランポリマー類が生成される。



(図-3) 水冷熱交換器の構造の概略図

## 10. 水冷熱交換器の開放洗浄前に実施された準備作業

当該水冷熱交換器は整備を行うため、2013年11月26日に使用を停止した。その後、冷却水が抜かれ、プロセスガスを除去するためのドライ窒素置換作業を実施した後、11月27日に製造ラインから切り離され、搬出された。

取り外した水冷熱交換器は、工場内の所定の場所(洗い場に持っていく前段階の仮置き場)に据え置き、以下の開放洗浄前の準備作業が実施された。

### (1) ドライ窒素ブロー処理

2013年11月28日、29日及び12月2日、それぞれ9時頃から17時頃までの8時間、熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素(流量 $11.4\text{Nm}^3/\text{hr}$ 、圧力 $0.018\text{MPa}$ 、平均温度 $7.4^\circ\text{C}$ )を流した。目的は熱交換器内部に残留するクロロシラン類、塩化水素、水素の排出であった。

熱交換器から排出されるガス(クロロシラン類、塩化水素、水素)は、水槽に張った水中を通過し、ガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化し大気に放出した。

### (2) 加湿窒素ブロー処理

2013年12月3日～27日までの休日を除く20日間、9時頃から17時頃までの8時間、熱交換器のプロセスガス側に加湿窒素を流した。加湿窒素とは、水を張った密閉タンク中にドライ窒素を通過させ、 $0.8\text{ vol}\%$ 程度の水分を含ませた窒素であり、クロロシランポリマー類の加水分解のために使用される。加水分解により発生する塩化水素及び水素をドライ窒素で熱交換器内部から追い出した。これらのガスは、ドライ窒素ブローの際と同様に、ガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化し大気に放出した。

本処理の目的は、熱交換器内部に残留するクロロシランポリマー類の表面を加水分解し、チャンネルカバー開放及び洗浄時に塩化水素及び水素の発生を抑制することにある。

### (3) ドライ窒素ブロー処理

2014年1月6日～8日、9時頃から17時頃までの8時間、熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素を流した。目的は、開放洗浄作業前に熱交換器内部に残留する塩化水素及び水素の排出を行うためであった。

## 11. 事故の発生状況

当該水冷熱交換器は前項の事前処置を行った後、2014年1月9日に洗い場に運ばれた。その後、水冷熱交換器の開放洗浄作業が、以下の順序で実施された。

### (1) 開放作業準備(7:30頃～11:00頃)

(1)-1 水冷熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素を充填し、バルブを閉止状態とした。

(1)-2 水冷熱交換器を洗い場へ移動し、据え置いた。

水素が抜けるようにプロセスガス出入口を上部に向けて据え置いた。

(1)-3 開放作業準備として、水冷熱交換器の上部及び下部チャンネルカバーの両方向からドライ窒素ブロー用のホースをつなぎ、ドライ窒素ブロー(流量 $11.4\text{Nm}^3/\text{hr}$ 、圧力 $0.018\text{MPa}$ 、平均温度 $7.4^\circ\text{C}$ )を実施した。

排出ガスは下部チャンネルカバーの下側から抜いてガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化し大気に放出した。

(2) 下部チャンネルカバー開放洗浄作業(11:00頃～12:30頃)

ドライ窒素ブローを行った状態で開放洗浄作業を実施した。

(2)-1 下部チャンネルカバーのガス出口 L 字管を取り外した。……(図-4 ①)

(2)-2 下部チャンネルカバー開放、取り外し並びに常圧水及び高圧水を用いた洗浄作業を実施した。……(図-4 ②)

(開放部をシートで覆い、シートに切り込みを入れて熱交換器下部からもドライ窒素ブローを実施)

(3) 上部チャンネルカバー開放作業(13:40頃～)

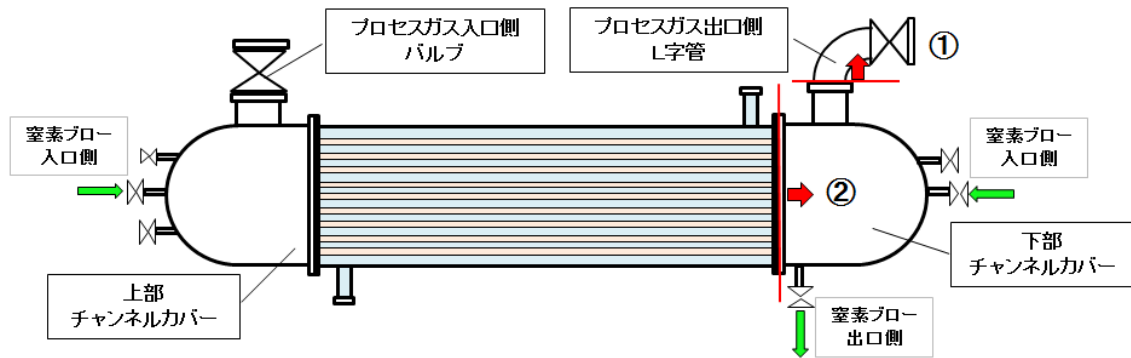
上部チャンネルカバーのガス入口バルブを取り外した。……(図-5 ③)

ドライ窒素ブローを行った状態で開放・取り外し作業を実施した。

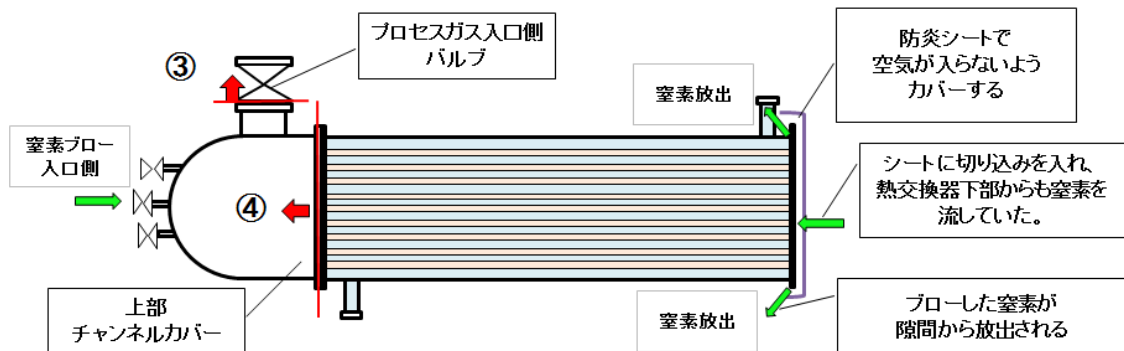
14:00頃、上部チャンネルカバーの開放作業を開始した。……(図-5 ④)

14:05頃、上部チャンネルカバーを開放して数秒後に水冷熱交換器内で爆発火災が発生し、第5項に記した通り死者5名、負傷者13名と物的損害を伴う事故に至った。

\* 上記(2)、(3)における、下部・上部チャンネルカバー開放作業は、チャンネルカバーをクレーンで吊った状態で実施された。



(図-4) 水冷熱交換器開放時の概略図(下部チャンネルカバー開放まで)



(図-5) 水冷熱交換器開放時の概略図(上部チャンネルカバー開放)

## 12. 爆発火災事故の直接原因の解析

爆発火災の発生状況や設備の損傷状態を調査し、また、熱交換器内部や熱交換器出入口バルブに残留する物質の調査を行い、爆発原因の推定及び考察を行った。

### (1) 爆発状況の解析による爆発威力の調査

下記の2つの現象より、爆発威力を推定した。

なお、外部の専門家に爆発威力の推定について考え方の妥当性についてご確認頂いた。

- ① 発災場所に隣接する建屋の窓ガラスの爆風による破損(TNT(トリニトロトルエン)当量 0.2～7kg)

爆発事故発生場所から 20～30m の距離にある工場内建物の窓ガラスが破損した。爆風圧は 3～10kPa と推定された。

- ② 上部チャンネルカバー(約 300kg)の飛翔と熱交換器の移動(TNT 当量 0.7～5kg)

上部チャンネルカバーを吊り下げていたクレーンのワイヤーが破断した。このワイヤー破断荷重(1本あたり)は 71kN、運動エネルギーは 91～611kJ と推定された。

チャンネルカバー内の圧力が運動に変換される効率は、外部機関によるシミュレーション解析による推定でエネルギー効率 1.9～3.4%と見積もられた。

### (2) 爆発原因物質の調査

#### (2)-1 調査方法

①～③の物質について A～C の分析・評価を行った。

- ① 水冷熱交換器、取り外したバルブ内部等に残留する物質(以下、「残留物質」と呼ぶ)
- ② ①の残留物質の加水分解生成物。
- ③ クロロシランポリマー類のモデル化合物としての六塩化ニケイ素( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )の加水分解生成物。

A) 組成・分子構造評価方法: NMR, Py-GC/MS, XPS, FT-IR, 化学分析

B) 発火・爆発危険性評価方法: TG-DTA, 簡易燃焼性試験(小ガス、加熱発火)、落つい感度試験、摩擦感度試験、MkⅢ弾動臼砲試験

C) 消防法危険物該非判定試験: 小ガス炎着火試験、自然発火性試験、水との反応性試験、圧力容器試験、熱分析試験

#### (2)-2 調査結果

- ① 残留物質には、複数のシリコン原子を分子中に含むクロロシランポリマー類が存在していることが確認された。
- ② クロロシランポリマー類の加水分解生成物は単一組成の化合物ではなく、シリコン、水素、塩素、酸素の各元素からなる各種ポリマーの混合物と推定される。
- ③ クロロシランポリマー類は、爆発性ではあるが、爆発威力は比較的小さく、MkⅢ弾動臼砲試験によれば TNT 比 3.4%程度である。

- ④ クロロシランポリマー類は、加水分解時の反応温度が低いと爆発威力が大きい物質が生成され、一方反応温度が高いと爆発威力の小さい物質が生成されるという傾向がある。爆発威力は、加水分解時の反応温度によって、MkⅢ弾動臼砲試験によれば TNT 比 で 0～30%の幅があることが確認された。
- ⑤ 加水分解生成物は、乾燥状態で加熱、衝撃を加えると容易に発火・爆発する。逆に、湿潤状態では、爆発感度が低下し、爆発しなくなる。

\*クロロシランポリマー類の化学式は  $Si_xH_yCl_z$ 、加水分解生成物の化学式は  $Si_aH_bO_cCl_d$

### (2)-3 爆発に関与した物質の推定

熱交換器上部チャンネルカバー内部に堆積していたと推定されるクロロシランポリマー類の量 33kg と、加湿窒素ブロー処理で投入した水分量 11kg から、その加水分解生成物の組成と量を推定し、その爆発エネルギーを試算したところ、TNT 当量 3.0～6.5kg となり、(1)記載の爆発威力に相当する範囲にあることが確認された。

従って、爆発原因となった物質は、主としてクロロシランポリマー類の加水分解生成物と推定される。

また、熱交換器内に滞留、または開放作業中に発生する水素の推定量は、最大限多く見積もっても 370ml と少量であり、TNT 当量で 0.001kg となり、爆発にほとんど関与していないと考えられる。

なお、下部チャンネルカバー部分のクロロシランポリマー類には加水分解生成物が無く、加湿窒素ブロー処理時に投入された水分は下部チャンネルカバーに到達していなかったと考えられる。このため、下部チャンネルカバー開放時には上部カバー開放時に発生した様な爆発が起こらなかったと推定される。

### (3) 爆発火災発生過程

以下の経過により爆発火災が発生したものと推定される。

- ① 上部チャンネルカバーの開放
- ② クロロシランポリマー類加水分解生成物の下記いずれかの発火源による発火・爆発
  - :チャンネルカバー取り外し時の内部堆積物への衝撃
  - :クロロシランポリマー類の加水分解生成物の自然発火上記2つの可能性があるが、前者の可能性が高い
- ③ クロロシランポリマー類加水分解生成物の爆発影響
  - 爆発により上部チャンネルカバーが飛翔し、また、爆発時に噴出、飛散した可燃性のクロロシランポリマー類や加水分解生成物の分解生成物が大気中で爆発性混合気を形成して燃焼し、ファイアーボールを発生

### (4) 事故原因の推定

水冷熱交換器開放時の爆発火災事故に至る直接原因としては次のことが考えられる。

- ① クロロシランポリマー類の低温での加水分解により、爆発威力が大きい物質が生成された。
- ② クロロシランポリマー類の加水分解生成物が、乾燥状態で爆発感度が高まり、熱交換器チャ



ンネルカバー開放時になんらかの発火源により爆発に至った。

- ③ こうしたクロロシランポリマー類加水分解生成物の発火・爆発危険性や、その生成過程及びクロロシランポリマー類の適正な加湿処理条件について、十分かつ正確な公知の科学的情報がなくともあり、適切な安全対策について十分検討することができなかった。

### 13. 再発防止対策に関する提言

#### 13-1. 熱交換器整備作業における発災に対する再発防止対策の検討

今回の事故はクロロシランポリマー類が低温下で加水分解され、それにより形成された生成物がその後乾燥状態に置かれたことにより、爆発性物質が生成されたとの事故原因に鑑み、クロロシランポリマー類が存在する工程について検証を行ったところ、同様の条件・状態となる工程は製造ラインに存在しないと考えられる。従って、事故の直接原因に対する再発防止対策の検討としては、熱交換器の開放方法及び開放洗浄タイミングの確立に焦点を当てた。

##### (1) 熱交換器開放方法の検討

###### ① 加水による前処理

- ・クロロシランポリマー類は、大気中の水分や洗浄水に触れることにより、多量の塩化水素及び水素が発生するため前処理が必要である。
- ・加水分解生成物は乾燥状態では危険を伴うため、湿潤状態に保つことが必要である。
- ・以上から、基本的な方法として、湿潤状態を確保（熱交換器内を満水）しながら加水分解を進め、同時に反応熱の制御並びに塩化水素及び水素の安全化処理を行う。
- ・このため、今後は以下の諸点につき具体化する。
  - － 温度、時間、給水量等の加水処理条件（発熱量と発生ガス量は確認済）
  - － 加水分解生成物への水浸透性確認（確認済）
  - － 排水 pH 値による加水分解の終点判断（分解反応モデル構築済）
  - － 発生ガスの安全化処理（既存技術の活用）
  - － 加水分解生成物の最終的な安全化処理（既存技術の活用）

###### ② 開放時作業の改善

- ・防護壁を備えた専用設備の検討を行う。
- ・開放作業の遠隔操作の検討を行う。

##### (2) 熱交換器の開放洗浄タイミングの検討

・熱交換器へのクロロシランポリマー類の堆積状態の把握（総括熱伝達係数等のデータ蓄積）により適切な開放洗浄のタイミングを基準化する。

#### 13-2. 工場の安全性を高めるためのリスク低減対策の検討

工場全体の安全性を高めるため、以下に記載するリスク低減対策を実施する。

##### (1) 安全管理の強化

###### ① 現状のリスクアセスメントの取組みを強化する。

労働災害リスクの高い作業、及び発生頻度は低いものの影響度の大きい作業について優先

的に対策を実施する(4月中に完了予定)。

- ② 安全衛生マニュアル体系の改善を行う(同上)。
- ③ 作業標準類の総点検を行う(同上)。
- ④ 安全な作業が維持されるよう、社員、協力会社社員へ再教育を実施する。
- ⑤ 今後とも、以上の取組みについて継続的に実施する。

## (2) 類似危険物質の取り扱いに関わる残存リスクの低減

過去の災害やヒヤリハット等の事例を解析し、今回の事故に関係した物質(クロロシランポリマー類、クロロシラン類、水素)を取り扱う工程を抽出し、ハザードマップを作成する。これらのリスク評価及びその低減策を継続的に実施していく。(抽出された183件は今回の調査結果を踏まえ4月中に実施予定。)

## (3) 事故原因分析手法による危険要因の網羅的把握と対策実施

- ① 事故原因の分析手法の一つとしてFTA手法(Fault Tree Analysis)を用い、今回の事故に繋がった可能性のある要因を網羅的に洗い出す(実施済)。
- ② FTA手法で挙げられた要因すべての項目についてチェックリストを作成し、対応案、対応部署、対応実施/方針、完了予定/期限を明確にする(実施済)。
- ③ 対策実施については、計画的に進めていく。

## 13-3. 背景要因の検討と安全文化の醸成

今後、事故に至った背景要因について検討を行っていくが、三菱マテリアル株式会社、ならびに三菱マテリアル株式会社四日市工場は、社会から信頼され、社会に貢献する安全な企業、工場として再生していくため、今回の事故の背景要因を分析し、安全文化の醸成に努めることを期待したい。

以上