

高純度多結晶シリコン製造施設 爆発火災事故調査報告

2014年8月29日

三菱マテリアル株式会社

電子材料事業カンパニー

報告内容

- はじめに
- 三菱マテリアル(株)四日市工場の概要
- 四日市工場のプロセスと発災設備
- 事故の発生状況
- 爆発の原因調査
- 事故要因分析
- 再発防止対策
- おわりに

はじめに

爆発火災事故の発生

日時： 2014年1月9日(木)14時5分頃

場所： 三菱マテリアル(株)四日市工場 高純度多結晶シリコン製造施設

作業： 水冷熱交換器の開放洗浄作業中

事故： 爆発火災事故発生

被害： 死者5名、負傷者13名の人的被害発生

事故調査委員会

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

鈴木泰之 三重大学大学院工学研究科教授

持田邦夫 学習院大学理学部教授 理学部長

飯田 修 三菱マテリアル(株)常務取締役 生産技術関係担当

斉木 渉 三菱マテリアル(株)中央研究所 電子材料研究部長

事故後の主な経過

- 1月9日 爆発火災事故発生、一部製造施設の使用停止命令
- 1月10日 自主的判断により操業停止
- 1月17日 事故調査委員会を設置
- 1月22日 第1回事故調査委員会
- 2月12日 第2回事故調査委員会
- 3月8日 第3回事故調査委員会
- 3月28日 第4回事故調査委員会 中間報告審議
- 4月3日 事故調中間報告公表・記者会見
- 4月19日 第5回事故調査委員会
- 5月14日 第6回事故調査委員会
- 6月6日 第7回事故調査委員会 最終報告審議
- 6月12日 事故調最終報告公表・記者会見
- 6月25日 一部製造施設の停止命令解除
- 6月30日 操業再開

三菱マテリアル(株)四日市工場の概要

設立: 昭和42年6月1日

生産品目: 半導体用多結晶シリコン

液ガス製品(四塩化硅素、トリクロロシラン他)

敷地面積: 148,100m²

(1P:41,100m²、2P:90,000m²、鈴鹿分室:17,000m²)

生産能力: 2,800トン/年(多結晶シリコン)

(1P:1,800トン/年、2P:1,000トン/年)

三菱マテリアル(株)四日市工場の製品

多結晶シリコン

半導体用

ソーラー用

純度 イレブン・ナイン

99.999999999%

液ガス製品

四塩化珪素

⇒ ヒュームドシリカ

光ファイバー、合成石英、

窒化珪素他

トリクロロシラン、ジクロロシラン

⇒ エピウエハー原料

カット・ロッド



チャンク



ポンベ、小型コンテナ



ISOコンテナ

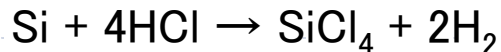
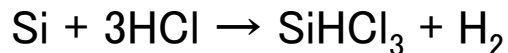


四日市工場 第1プラント概略配置図

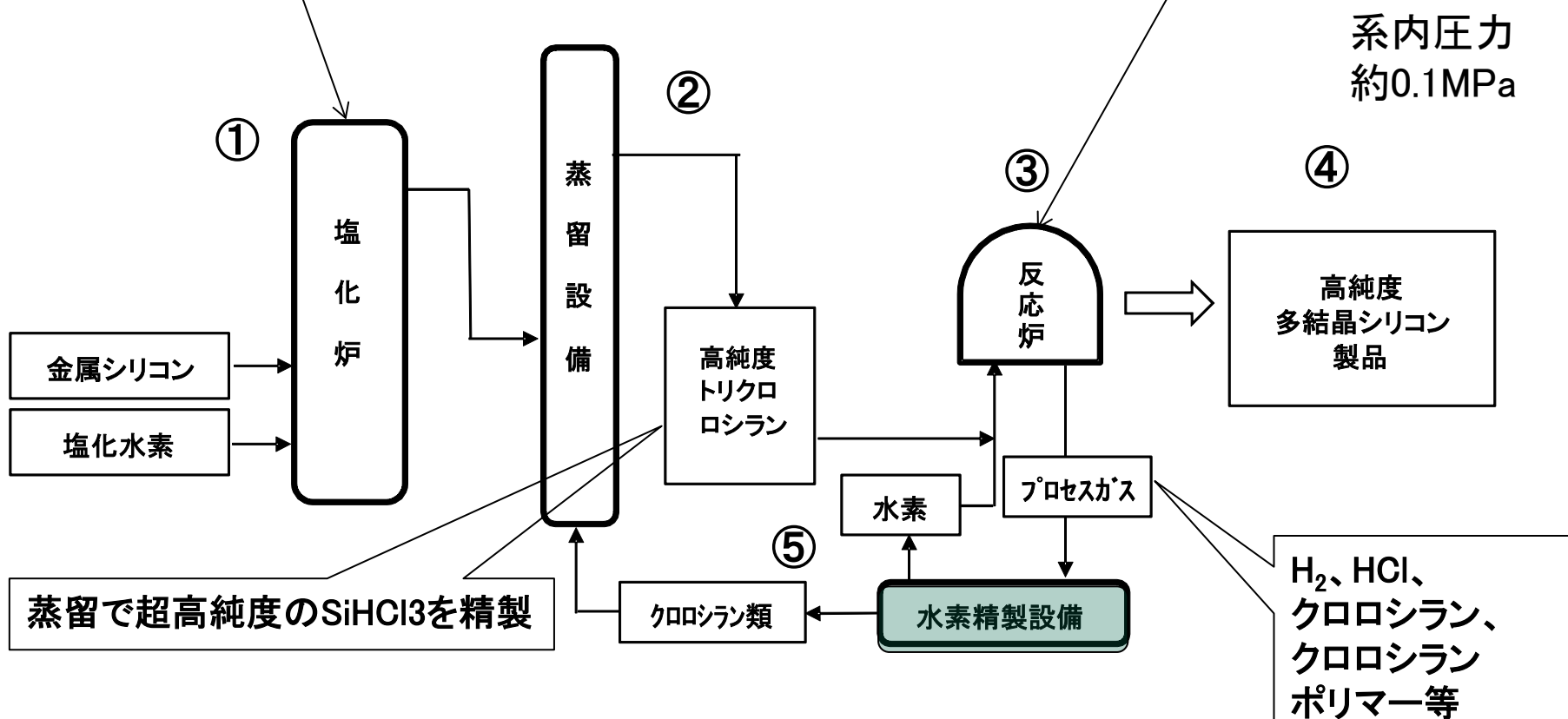
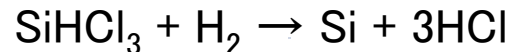
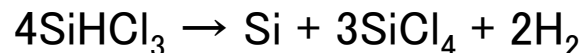


四日市工場の製造プロセス

塩化反応(反応温度 約300°C)



シリコン析出反応 (表面温度 約1,000°C)



①塩化 ②蒸留 ③反応 ④加工・仕上 ⑤水素精製

クロロシラン及びクロロシランポリマー

■ いずれも水と反応して、塩化水素、水素(除STC)を発生

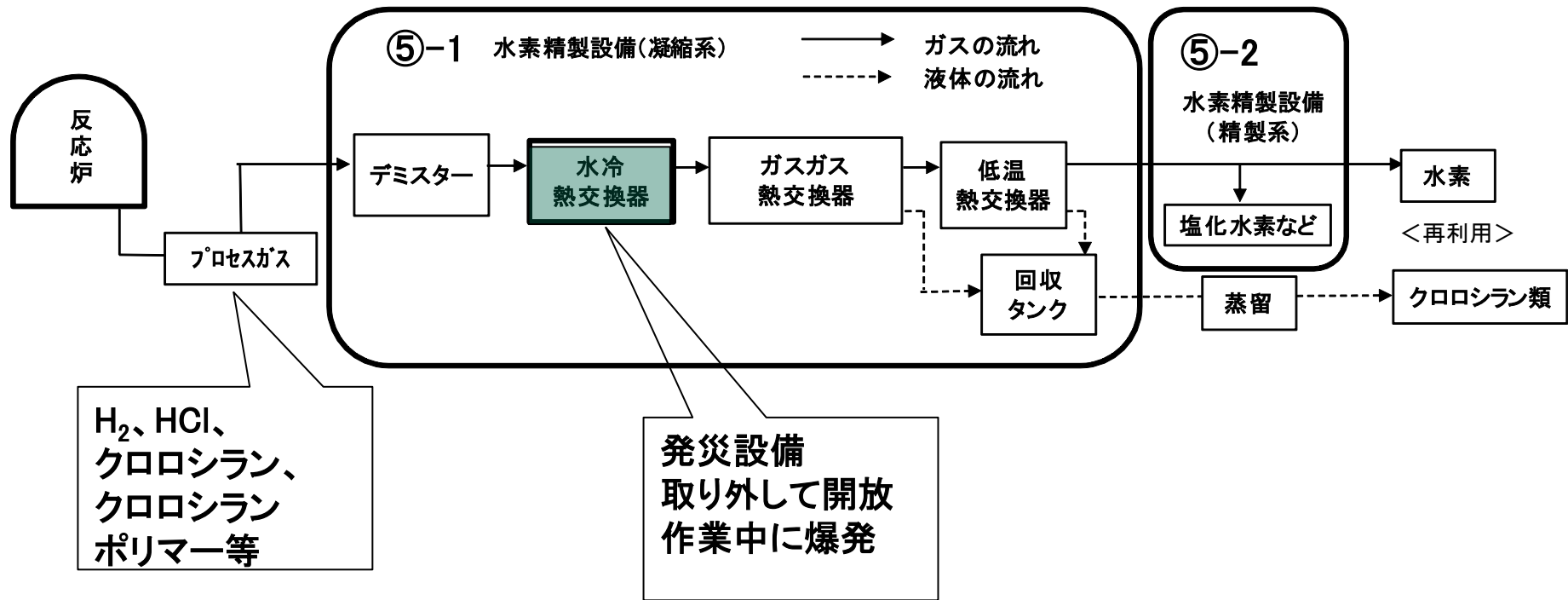
分子式	物質名	略称	沸点	性状
SiH ₂ Cl ₂	ジクロロシラン	DCS	8°C	可燃性
SiHCl ₃	トリクロロシラン	TCS	31°C	可燃性、消防法危険物第3類
SiCl ₄	四塩化珪素	STC	57°C	不燃性

■ 反応炉内で生成するSiCl₂を經由し多くの反応が進行する

- SiHCl₃ → SiCl₂ + HCl
 - SiCl₂ + H₂ → Si + 2HCl
 - SiHCl₃ + HCl → SiCl₄ + H₂
 - SiCl₂ + H₂ → SiH₂Cl₂
 - SiCl₂ + HCl → SiHCl₃
 - SiCl₂ + SiH₂Cl₂ → Si₂H₂Cl₄
 - SiCl₂ + SiHCl₃ → Si₂HCl₅
 - SiCl₂ + SiCl₄ → Si₂Cl₆
 - SiCl₂ + Si₂Cl₆ → Si₃Cl₈
- (さらに高分子のポリマーも生成)

クロロシランポリマー 一般式 Si_xH_yCl_z
 Si原子が2個以上の分子
 (沸点はモノマーより高い)

水素精製工程と発災設備



⑤-1 水素精製設備(凝縮系) クロロシラン類を熱交で段階的に冷却し、凝縮

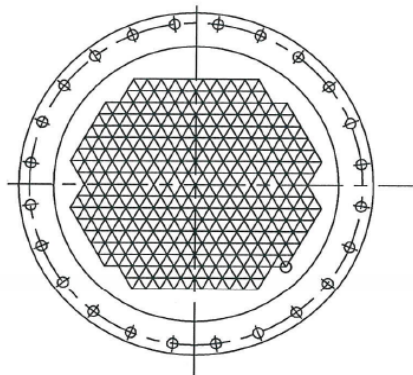
⑤-2 水素精製設備(精製系) プロセスガスからHCl等を分離・回収し水素を精製

発災設備水冷熱交換器の概要

第6水素精製設備 水冷熱交換器 (機器番号 BH-HE-611)の概要

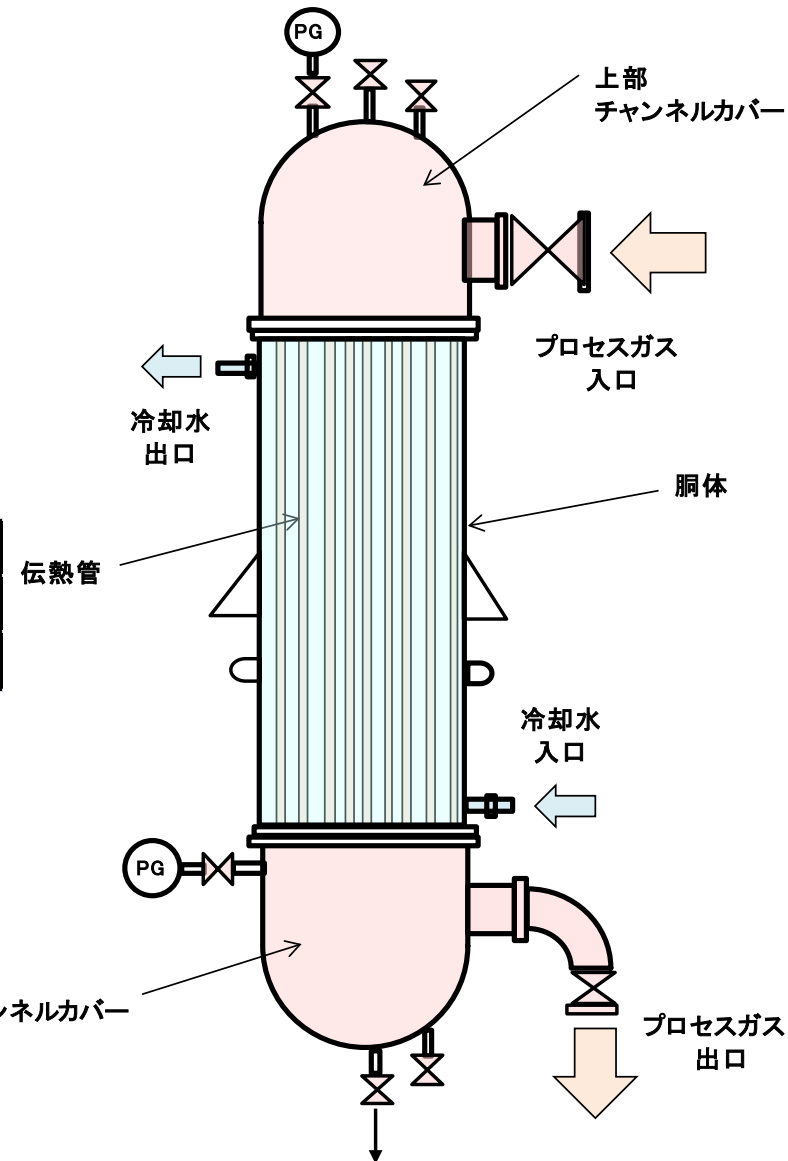
名称/機器番号	形式	伝熱面積	重量
6B水冷熱交	円筒縦型	101m ²	(空)4800kg
BH-HE-611	多管式	(内径基準)	(運転)6300kg

外形寸法	材質			
	胴	チャンネルカバー	伝熱管	管板
φ912×L5996mm (ノズル含まず)	SUS304	SUS304	SUS316L TB-S	SUS316L



管板

伝熱管(外径): φ 34mm
(内径): φ 28.2mm
(長さ): 4,000mm
(本数): 293本



事故の概要

- 発災事業所および発災設備

 - 三重県四日市市三田町5番地

 - 三菱マテリアル(株)四日市工場 第1プラント

 - 高純度多結晶シリコン製造施設 第6水素精製設備

 - 水冷熱交換器(機器番号 BH-HE-611)

- 発災時刻： 2014年1月9日(木) 14時5分頃

- 消防覚知： 同日14時7分(119番通報)

- 鎮火時刻： 同日14時21分

- 気象状況： 晴天、気温8°C、湿度60%、北北西の風4m/秒

- 被害状況

 - (1)人的被害 死者5名、重症1名、中等症2名、軽症10名

 - (2)物的被害 熱交換器本体変形、周辺建屋窓ガラス破損等

- 環境への影響： 排水系影響なし、大気系影響軽微

事故の発生状況(1) 水冷熱交換器の開放洗浄準備作業

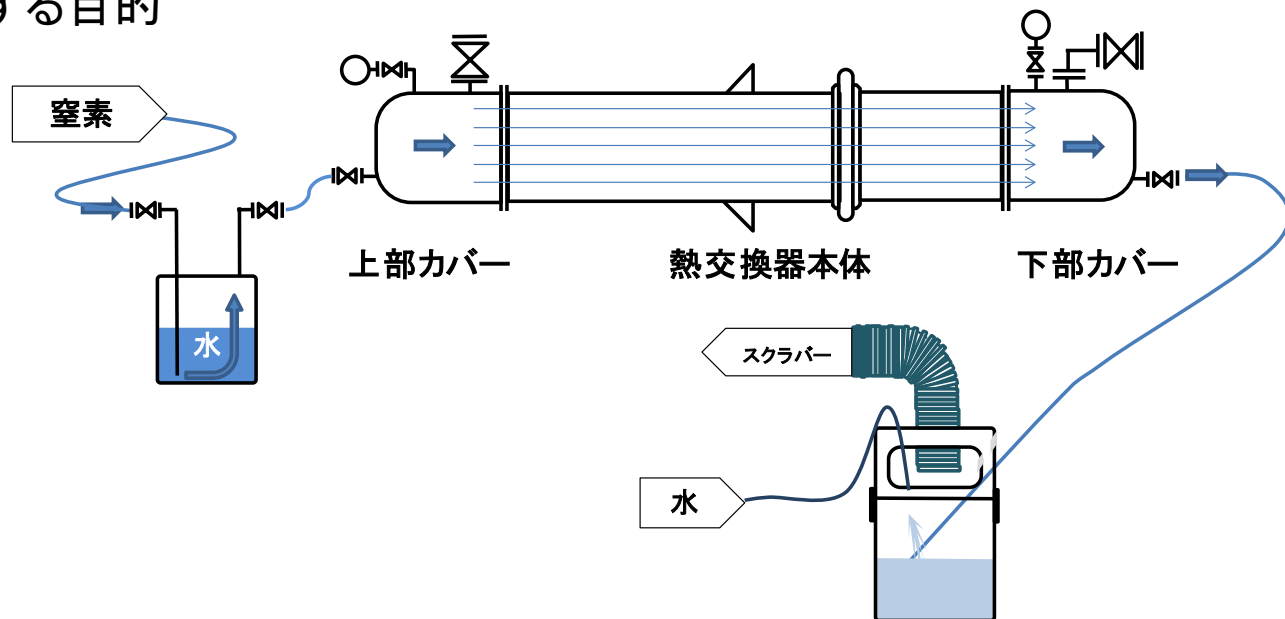
- 2013年11月27日 製造ラインから切り離し、搬出。
- 2013年11月28日、11月29日、12月2日にドライ窒素ブロー
- 2013年12月3日～27日の20日間、加湿窒素ブロー
- 2014年1月6日～8日の3日間、ドライ窒素ブロー

加湿窒素ブロー:

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・洗浄時の塩化水素・
水素の発生を抑制する目的

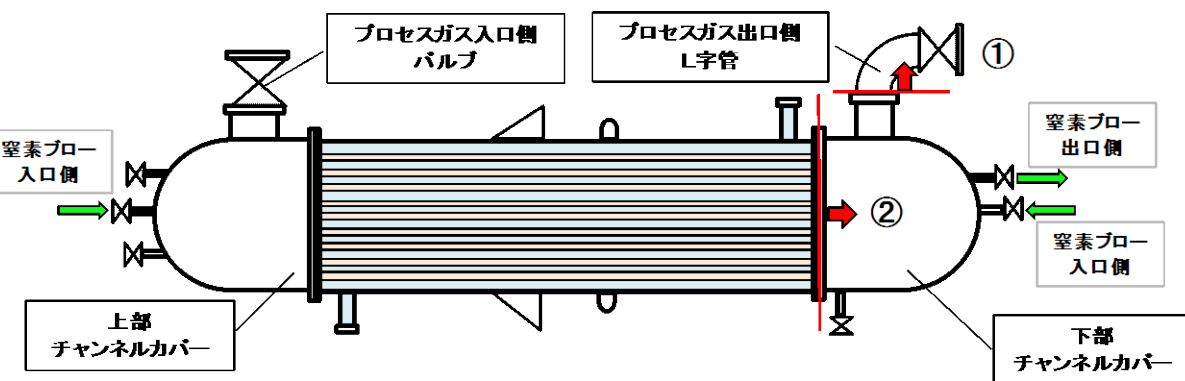
低温での加水分解

加水分解後の乾燥

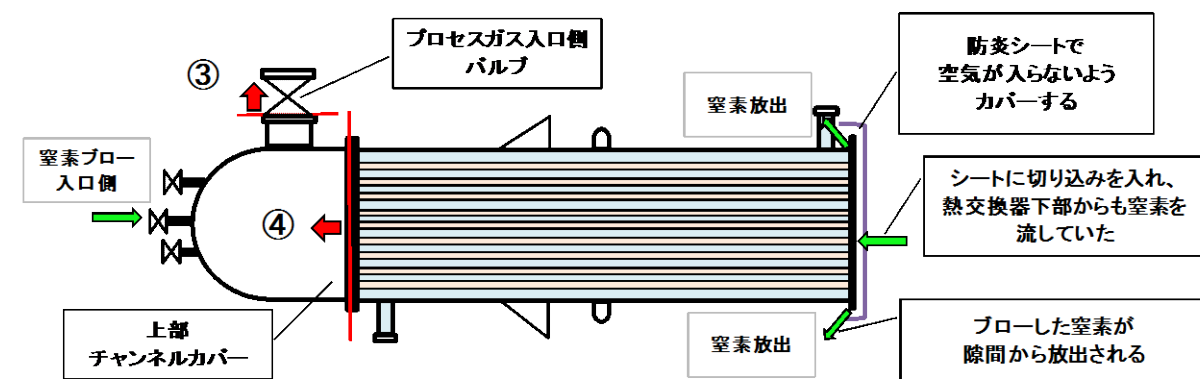


事故の発生状況(2) 水冷熱交換器の開放洗浄作業

- 開放作業準備(2014年1月9日 7時30分頃～11時00分頃)
- 下部チャンネルカバー開放洗浄作業(11時00分頃～12時40分頃)
- 上部チャンネルカバー開放作業(13時40分頃～)



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)



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)

14時5分頃 ④の作業中に爆発発生

事故の発生状況(3) 爆発火災事故の発生と対応

- 14時05分頃 爆発火災発生
 - 14時07分 119番通報(爆発および負傷者の連絡)
 - 14時19分 地元自治会への連絡
 - 14時21分 公設消防到着、鎮火確認
 - 14時31分 四日市労働基準監督署へ連絡
 - 14時34分 四日市南警察署へ連絡
 - 15時05分 共同防災昭四隊、昭和四日市石油、日本アエロジルに連絡
 - 15時20分 四日市市保健所に連絡
 - 20時56分 地元自治会へ連絡(第2報)
-
- 事故発生直後に防災本部を設置、防災本部長である工場長が指揮。
 - 三菱マテリアル(株)本社に対して直ちに第一報を入れ、直ちに社長を長とする事故対策本部設置。

事故の発生状況(4) 爆発火災事故の現象と被害

	現象	人的被害	物的被害
(1)	爆発時の水冷熱交換器上部チャンネルカバーの飛翔	①上部チャンネルカバー飛翔方向作業員への衝突による被災(4名死亡)	④水冷熱交換器上部チャンネルカバーを吊っていたワイヤ切断 ⑤仮設投光機Aへの衝突による損傷・変形、分解飛散 ⑥周辺の蒸留塔(第2粗蒸留塔)北側配管ラック鉄骨への衝突による変形 ⑦周辺の蒸留塔(第2粗蒸留塔)へ衝突による配管類の変形 ⑧⑥による、上部チャンネルカバー自体の変形 ⑨仮設高圧ジェット水槽への衝突による破損、飛散 ⑩仮設高圧ジェット水ポンプへの衝突による破損、飛散
(2)	爆発時の爆風	②水冷熱交換器の開放作業周辺の作業員が爆風により飛ばされ被災(1名死亡、8名打撲・捻挫)	⑪水冷熱交換器洗い場に隣接する設備(活性炭吸着設備)の樹脂製配管類破損 ⑫水冷熱交換器洗い場に隣接する設備(活性炭吸着設備)のスレート壁破損 ⑬水冷熱交換器洗い場に隣接する設備(活性炭吸着設備)のスレート壁鉄骨変形 ⑭水冷熱交換器上部チャンネルカバーを吊っていたクレーン後部ガラス破損 ⑮周辺製造建屋(塩化第一棟)東側のガラス、スレート破損 ⑯周辺の工程(塩化工程)の水処理槽の樹脂溶接部の破損 ⑰仮設防災シート骨組みの移動
(3)	爆発時の火球/火炎、蒸気	③水冷熱交換器開放部周辺にいた作業員の被災(複数名 火傷、薬傷)	—
(4)	水冷熱交換器内容物の飛散	—	⑱水冷熱交換器洗い場の囲い用シートの燃焼 ⑲周辺の芝生の一部延焼
(5)	その他(要因不特定)	—	⑳水冷熱交換器本体外部の変形

爆発の原因調査 爆発原因物質の推定

熱交換器内部に存在した可能性のある物質

①反応炉からのプロセスガスに含まれる物質

●クロロシラン類(DCS、TCS、STC)、水素、塩化水素

クロロシランポリマー類

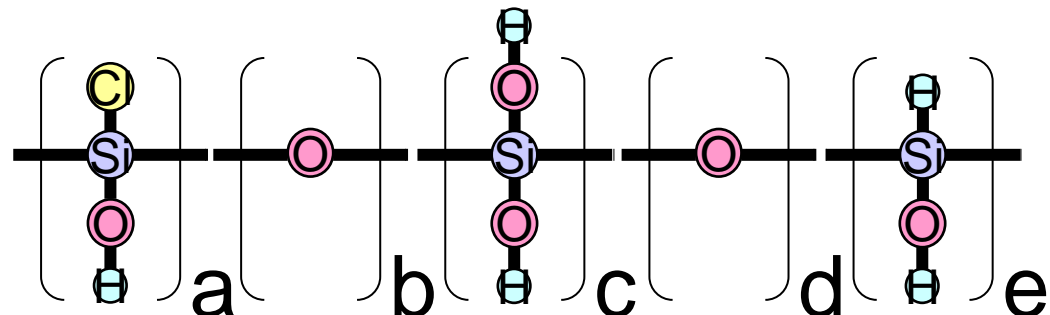
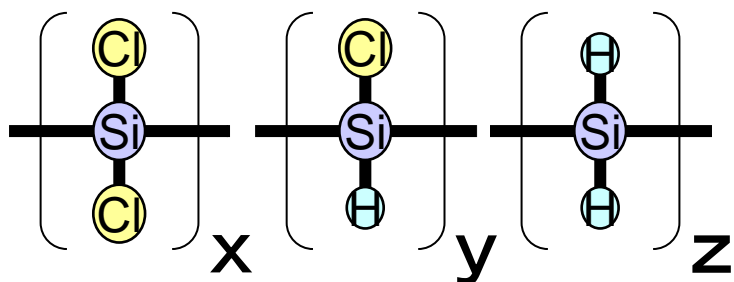
②加湿窒素ブロー処理により生成する物質

●クロロシランポリマー類の加水分解生成物、水素、塩化水素

作業状況、拡散・蒸発速度から、存在した可能性は低い

⇒ 熱交換器内部に存在していた物質は、

クロロシランポリマー類 と クロロシランポリマー類の加水分解生成物

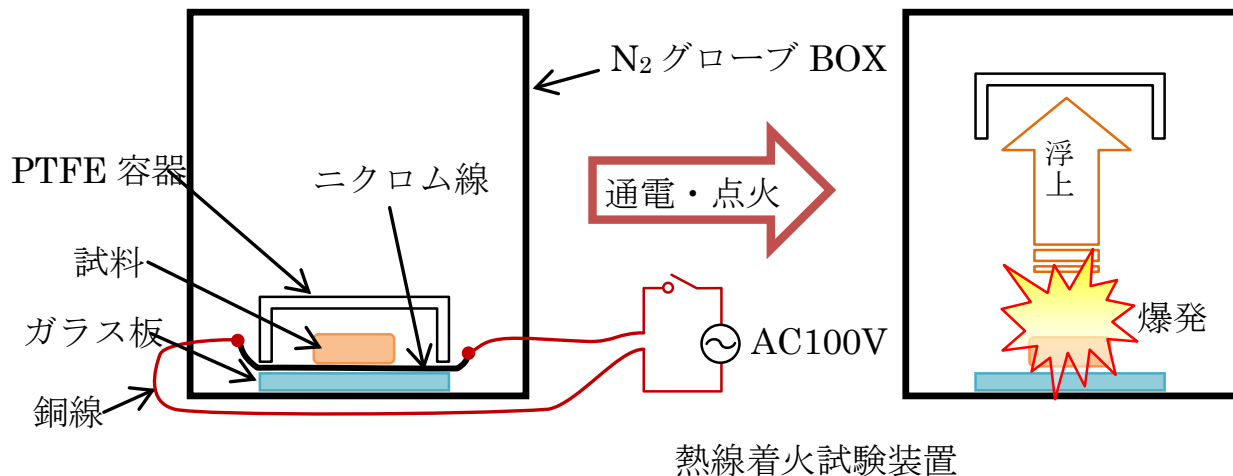


● 複数のSi-Si結合があり、Si-Clが多い(微量のSi-O-Si結合を含む)

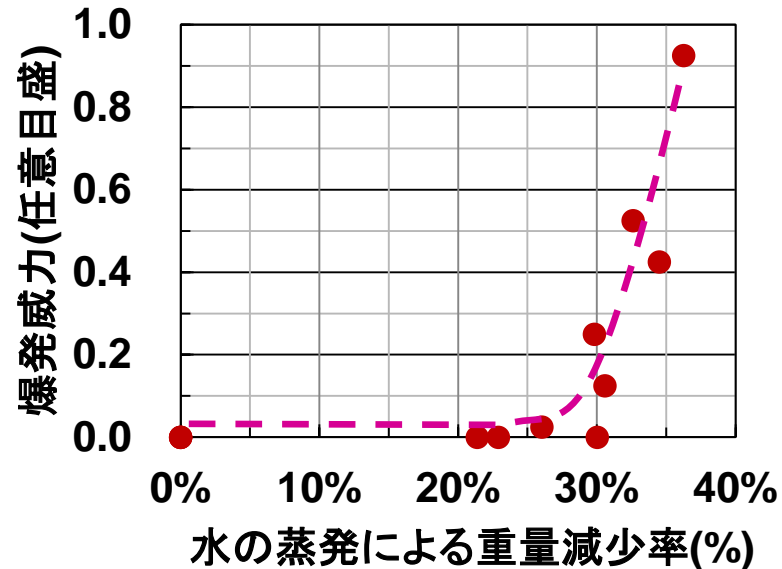
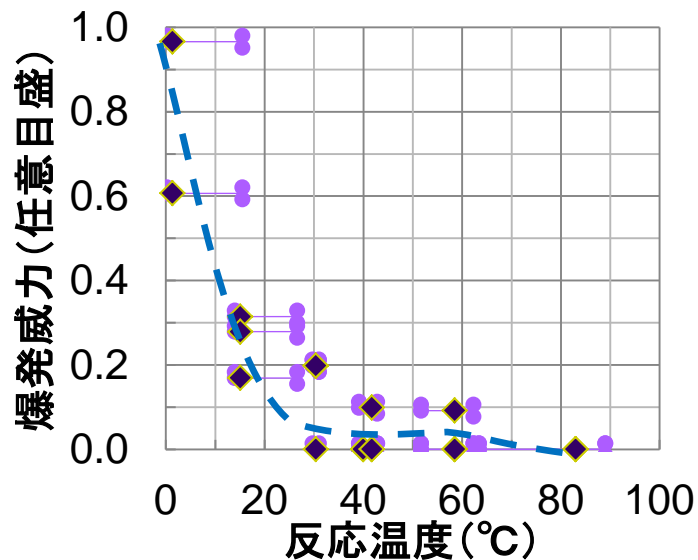
● 複数のSi-Si結合、Si-O-Si結合があり、加水分解前のクロロシランポリマー類よりも高分子

x、y、z、a、b、c、d、eは0および正の整数

爆発の原因調査 爆発原因物質の推定



クロシランポリマー類の加水分解生成物は窒素気流中でも爆発することが判明



①加水分解温度が高いと爆発威力低下

②加水分解生成物の乾燥が進むと爆発威力増加

爆発の原因調査 爆発原因物質の推定

クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の発火・爆発危険性

		①クロロシラン ポリマー類	②クロロシランポリマー 類の加水分解生成物	①と② の比較
熱感度		高い	高い	①<②
打撃感度		低い(7級)	高い(2級)	①<<②
摩擦感度		低い(7級)	低い(6級)	①÷②
静電気火花感度		無し	無し	①=②
爆発威力(TNTに対する比率)		小さい(1.3~4.9%)	大きい(13~28%)	①<<②
第2類 可燃性固体	小ガス炎着火	易着火性	不着火	
	セタ密閉式引火点	測定不能120℃で発火	40℃まで引火せず	
第3類 自然発火性・禁水性物質	自然発火性	発火しない	危険性無	
	水との反応性	危険性無	危険性無	
第5類 自己反応性物質	圧力容器	破裂せず/ランク3	ランク2	
	熱分析	判定線未満/危険性無	危険性無	

②の危険物判定試験は熱交洗浄残渣、その他の試験は下部L字管内サンプルを加水分解処理

爆発の原因調査 爆発原因物質の推定

(1) 推定される発火源

- 開放作業時に発生したフランジ面での打撃

(2) 発火・爆発に関与した物質

- クロロシランポリマー類の加水分解生成物
- 爆発時に生成した高温の水素と爆発熱で分解したクロロシランポリマー類は可燃性物質としてその後の燃焼に関与

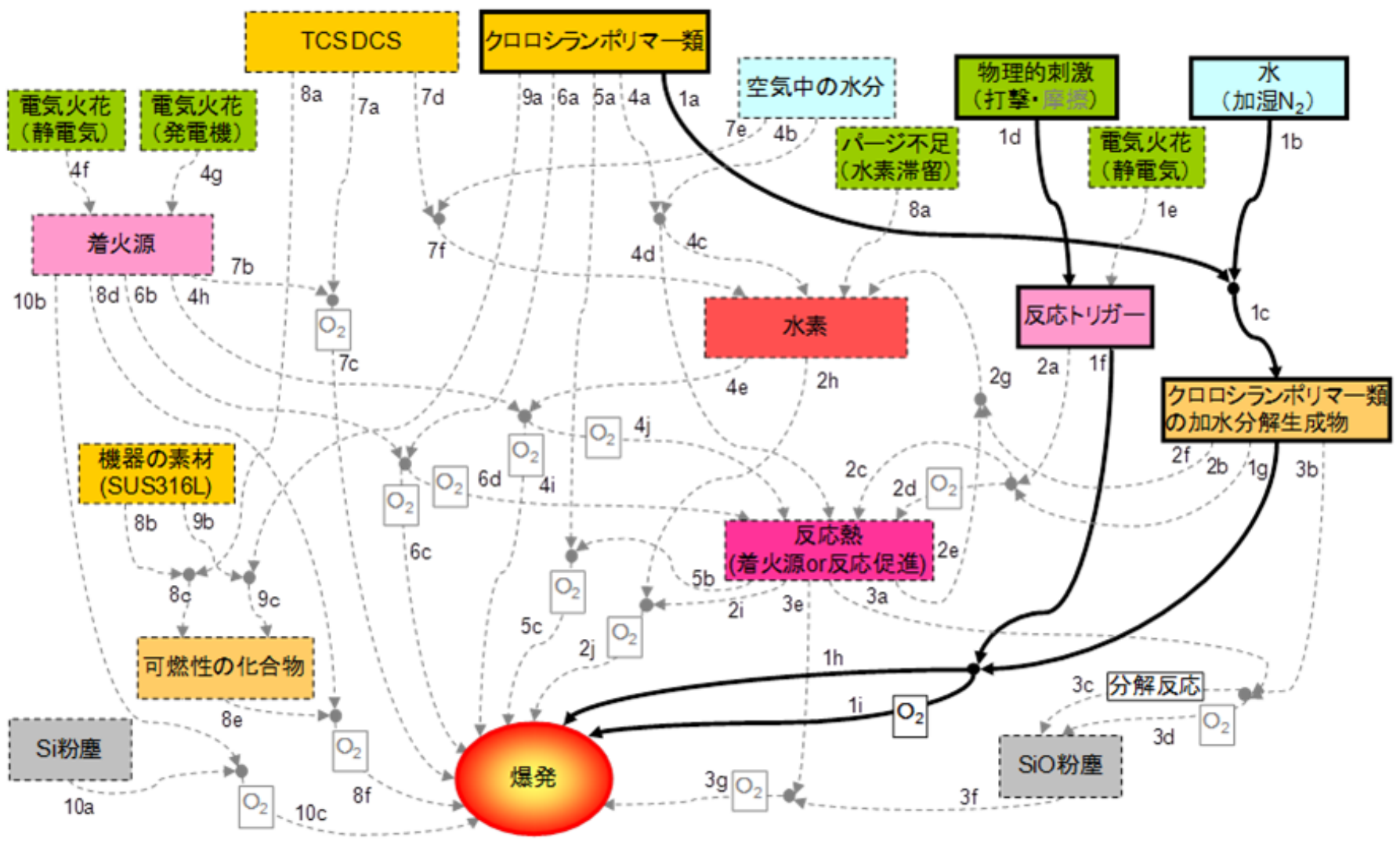
(3) 爆発の推定シナリオ

- フランジ面で発生した打撃でクロロシランポリマー類の加水分解生成物が発火・爆発 → チャンネルカバーが飛翔
- 爆風により、周辺設備の窓ガラスが破損し、伝熱管内に残留していたクロロシランポリマー類が爆発と反対側の管板面から飛散。
- 大気中に噴出した可燃性物質が燃焼してファイアボールを形成

(4) 下部チャンネルカバーで爆発が起きなかった理由

- 加湿窒素ブロー処理の下流側だった下部チャンネルカバー一部分に水分が到達せず、クロロシランポリマー類が加水分解されていなかった
- 爆発性物質がなかったため下部チャンネルカバー開放時に爆発せず

爆発の原因調査 爆発の推定シナリオ



爆発の原因調査 爆発原因物質の生成と安全な取扱い

①事故発災時

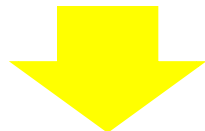
クロロシランポリマー類が低温で加水分解され、その後、乾燥された



高い発火・爆発感度と大きな爆発威力を持つ加水分解生成物が生成

②クロロシランポリマー類の安全な取扱い

高温の加水分解と生成物の湿潤状態維持



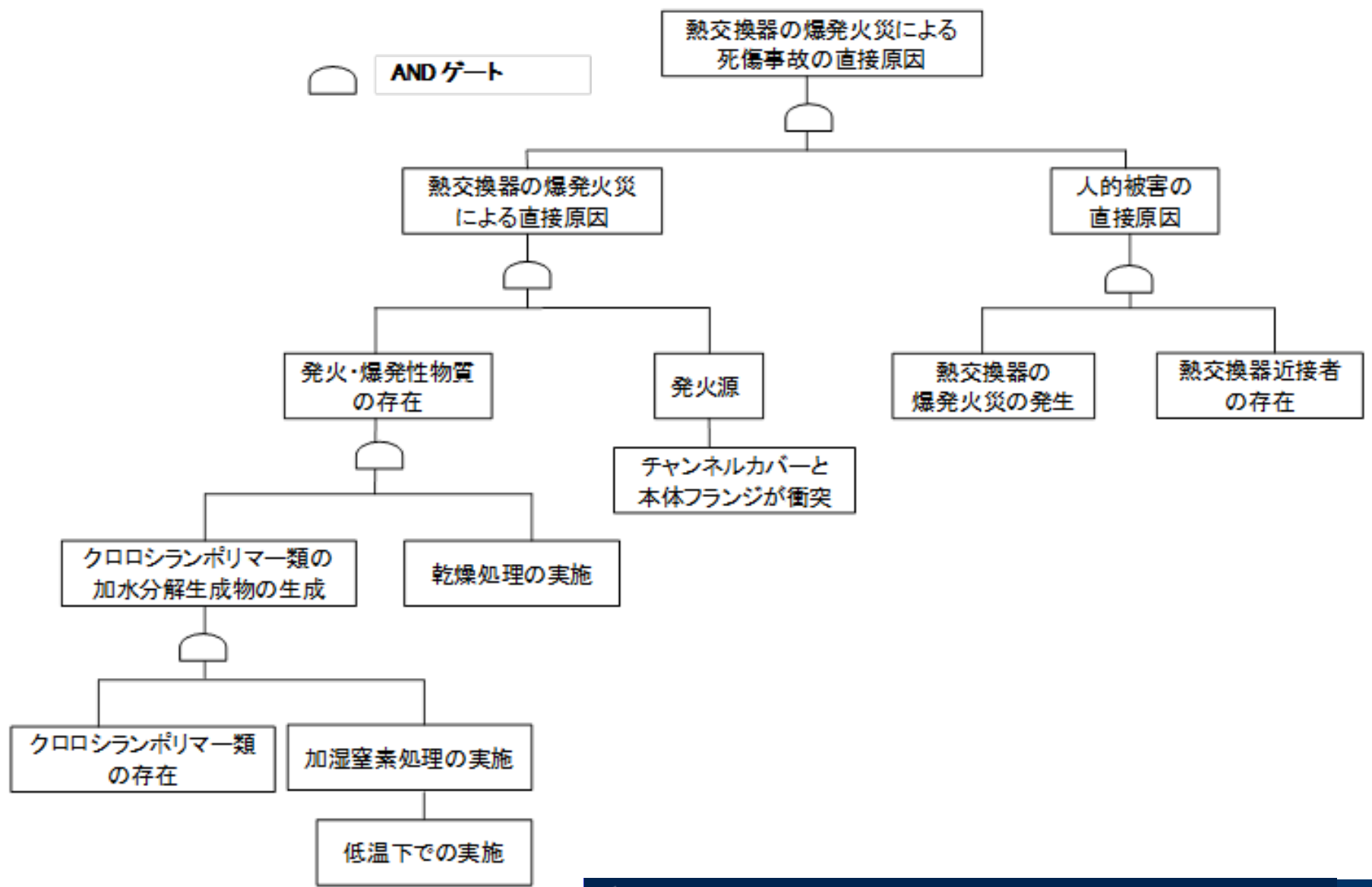
爆発感度、爆発威力の大幅な低下

加水分解のみでは発火・爆発の危険性はゼロにはならない

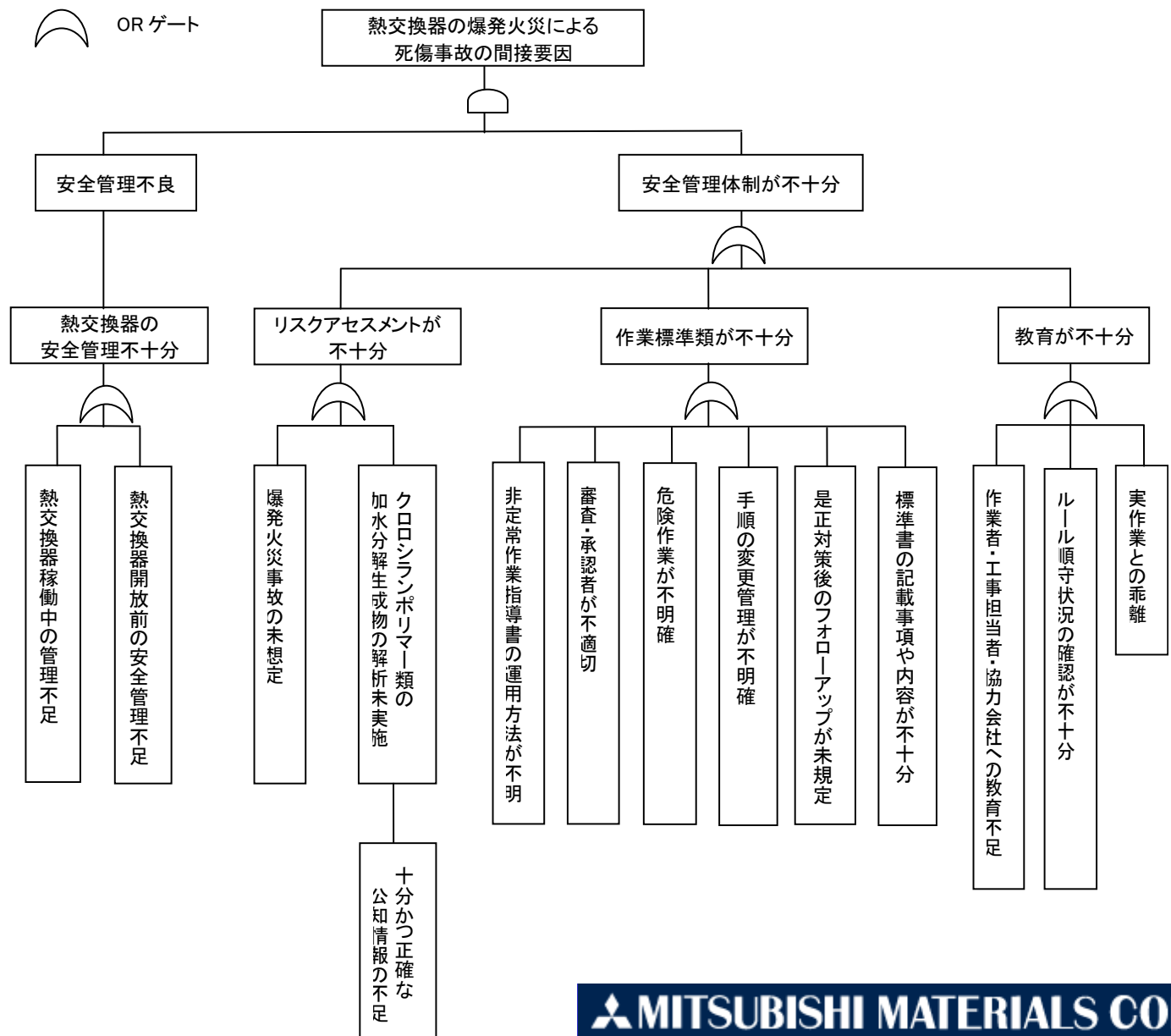
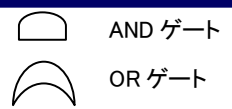


最終的にはアルカリ加水分解で爆発感度、爆発威力は消失

事故要因分析 熱交換器発火爆発と人的被害の直接原因



事故要因分析 間接要因



再発防止対策 熱交換器整備作業での再発防止対策

•熱交換器の開放・洗浄方法の検討

- ①クロロシランポリマー類の堆積量測定とシミュレーション、
- ②熱交換器据置きと配管類接続、③初期注水から熱交換器内の満水、
- ④満水後の加水分解処理、⑤加水分解反応の終点確認、
- ⑥配管類取り外しと熱交換器水抜き、⑦チャンネルカバーの開放
- ⑧チャンネルカバー内の洗浄、⑨伝熱管内の洗浄、⑩排水・残渣処理

•熱交換器の開放・洗浄施設の検討

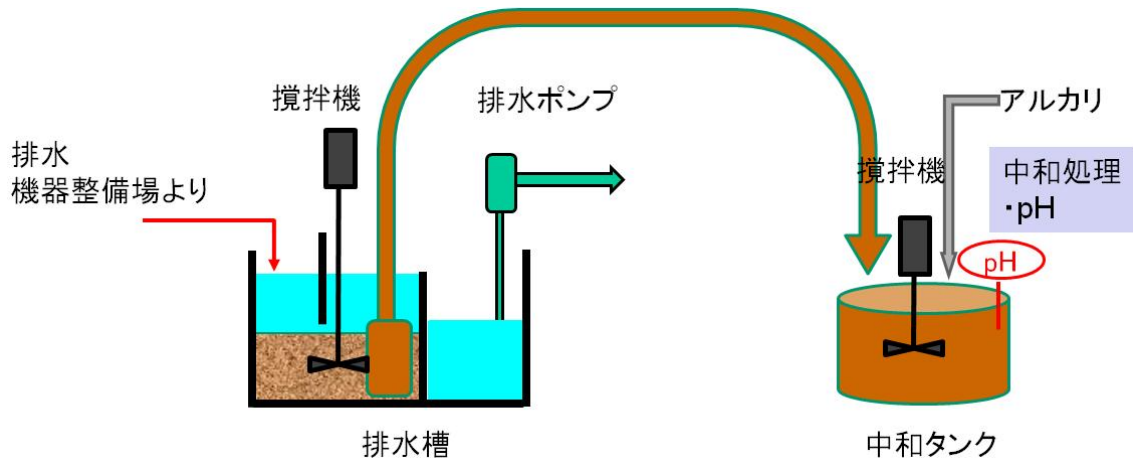
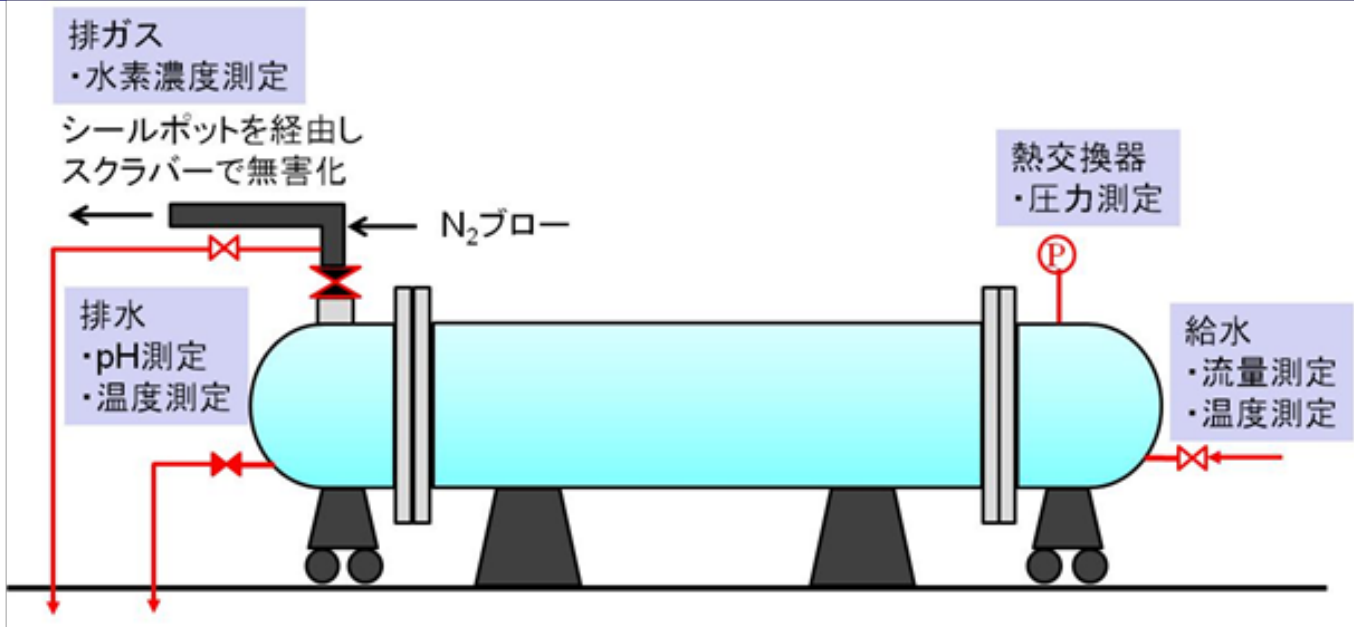
(1) 機器整備上の設計方針

- ①加水分解処理で発生するHClガスとH₂を環境面にも配慮し安全に排出する
- ②クロロシランポリマー類および加水分解生成物を完全に安全化する
- ③万が一の爆発に備えた防護壁設置と危険の予想される操作の遠隔化

(2) 機器整備上の基本仕様

- ①機器整備場の大きさ、②排ガス処理、③加水分解時温度のコントロール、
- ④加水分解処理の監視方法、⑤防護壁、⑥チャンネルカバー開放時の遠隔操作
- ⑦熱交換器本体とチャンネルカバーの洗浄

再発防止対策 熱交換器整備作業での再発防止対策



排水および残渣処理工程の主要機器および監視測定項目

再発防止対策 安全管理の強化(間接要因)

- ハザード抽出とリスクアセスメントによるリスクの低減化

- (1)FTAによるハザード要因のチェックリスト作成と対応
- (2)物質、設備、作業のリスクアセスメントの実施
- (3)類似危険物質の取扱いに関わる残存リスクの低減

- 安全衛生マニュアル体系、作業標準類の改善

- (1)作業標準類の必須記載事項
- (2)危険の大きさ(影響度)による作業標準類のレベル分け、
リスクアセスメント手順の見直し
- (3)作業標準類の総点検
- (4)安全管理者の職務
- (5)ヒヤリハットのフォローアップ
- (6)是正措置のフォローアップ体制

- 再教育

- PDCAによる継続的安全管理の強化

再発防止対策 背景要因の検討と安全文化の醸成

•背景要因への対策

- (1)体系的な教育の仕組みやカリキュラムの整備
(危険に対する感性、教育効果の評価を含む)
- (2)プロセス技術専門部署の設置、本社と工場との連携、
外部機関等との連携による安全基盤の強化
- (3)工場内組織の見直しによる安全管理組織の強化
- (4)継続的改善を行う体制の確立

•背景要因対策の実施体制

四工安全文化再構築プロジェクト

- 本社 安全衛生部が主導。
- PDCAサイクル、外部機関による評価を取り入れ、さらなる改善へ

•本社と一体化した対策の実施

おわりに

1. 本事故を重く受けとめ、「安全誓いの日」設置

- 亡くなられた方の慰霊
- 事故を風化させず、二度と事故を起こさないという決意を再認識する
- 改めて基本理念「安全と健康の確保はすべてに優先する」の意味を社員全員で深く考え、全社で安全強化の実現に努める
- 安全の確保は自ら考え、勝ち取るもの。ルール遵守、危険への気づきにより安全な企業へ変わることが重要
- 組織、個人の知識、知恵が必要、人材育成への全社的取組が必要

2. 本事故の教訓を風化させず、再発防止対策の実効性の担保

- 全社、四日市工場自身の検証、第三者による検証が必要
- 安全文化：こうした取り組みを通じて時間をかけて醸成
- 再発防止対策：短期的対応、中長期的課題への立案と実施

3. クロロシラン化合物の物性・反応性・安全性に関する知見

- この分野の科学技術の進展、産業安全の確保のため、情報共有化と社会貢献を進める