

中性子水分計による焼結原料水分の測定

Use of Neutrons in the Measurement of Moisture Content in Raw Mixture for Sinter

辻畑 敬治* 都留 隆** 沢田 保弘**
Keiji Tsujihata Takashi Tsuru Yasuhiro Sawada

鷲見 哲雄*** 佐藤 隆史****
Tetsuo Sumi Takashi Satô

内 容 梗 概

製鉄工業における焼結原料の水分の管理は焼結過程においてきわめて重要であるが、従来この種の用途に向く連続水分測定法がなかったため水分の自動制御は行なわれていなかった。そこで筆者らは中性子の減速を利用する水分測定法が土壌中の水分測定などに利用されていることに着目し、焼結原料の水分測定にもこの水分計が利用できるものと考え、昭和34年7月から八幡製鉄株式会社と日立製作所共同で基礎実験を開始した。当初、原料の組成の影響、特にFeの含有率が変化したときの影響、粒度の変化の影響などが懸念されたが、基礎実験の結果、見掛比重が一定でFeまたはFeOの組成比率の変化が5%以下であれば、8~10%の水分に対して±0.5%程度の精度が得られる見通しがついたので、その製品化を行ない、昭和36年6月、洞岡焼結工場に設置した。その結果、実設備においても±0.5%の精度で連続測定できることを確認した。

1. 緒 言

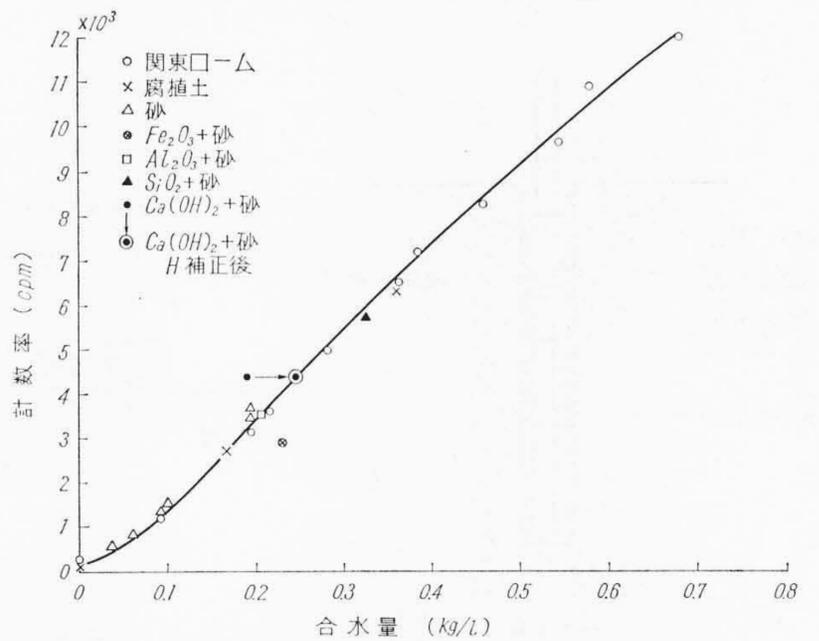
焼結原料中の水分含有量が焼結過程において非常に重要であることは、すでに十数年前からいわれていたが、実際の焼結プロセスにおいて水分管理を行なうにはその検出端に多くの難問題があった。従来、水分測定には一般に赤外線乾燥法、電熱乾燥法などが広く用いられているが、これらは水分検出までに長時間を要するので、現場では焼結原料の水分測定にはカーバイト法による迅速水分測定法(特に八幡製鉄株式会社で採用され効果をあげてきた)を主として用い、含水量の絶対値よりも相対的な含水量に重点を置き、どうにか操業に支障をきたさない程度の検出あるいは調整は行なってきた。

しかし、現今のように焼結機が大形化し、その操業速度が増大すると、従来のバッチ式による水分測定では不十分となり、どうしても連続式水分測定方式が必須のものとなってきた。このような実状から、筆者らはその開発が急務であることに着目し、昭和34年7月より中性子の減速を利用する水分計の基礎実験を開始した。当初懸念されたFe含有率が変化したときの影響、粒度変化の影響なども実用的には問題にならない程度であることが判明したので、中性子水分計の設計および製作を行ない、昭和36年6月洞岡焼結工場に設置した。ここではその開発の過程と現場設置後の運転結果を報告する。

2. 中性子水分計の原理と基礎実験

Raなどから放出されるα線をBeに照射するとMeV程度のエネルギーをもった高速中性子が放出される。高速中性子は物質を通過するとき、その物質を構成する原子核と弾性衝突をくり返しながらエネルギーを失い、やがて物質原子の熱運動と同じ程度になる。この減速の様子は構成原子の種類により異なる。第1表は減速に関連する数値を示したもので、表中の減速能は元素の中性子を減速する能力に関連する量で、水素だけは他の元素に比べて2けた近く大きい値を持っている。中性子水分計は水素のこの特異性を利用したものである。

高速中性子源としては通常Ra-Beが使用され、熱中性子の検出



第1図 中性子水分計の校正曲線の一例

第1表 中性子減速能

元 素	H	He	C	O	Al	Si	Ca	Fe
散乱断面積 σ_s (単位バースン)	38	0.8	4.8	4.2	1.4	1.7	9.0	11
エネルギー変化対数 平均値 ξ	1	0.43	0.16	0.12	0.072	0.070	0.049	0.035
減速能 $\sigma_s \times \xi$	38	0.34	0.77	0.50	0.10	0.12	0.44	0.38

器としてはBF₃カウンタが使用されるが、水分測定に当たっては、あらかじめ水分と計数率の関係すなわち校正曲線が決定される。第1図は種々の試料について測定し

て決定した校正曲線の一例で、その結果Feを含むものは計数率が他の試料の場合より低い値を示している。これはFeの中性子吸収断面積が大きいためと考えられる。

焼結原料の場合もこのFeの影響を調べる必要があるので、第2表に示す組成の試料を直径570mm、高さ800mmの容器につめ、中央にプローブをそう入して実験を行なった。あらかじめ、加熱減量法で測定した結果、水分は5.77~6.26%の間でばらつき、平均5.99%という値が得られた。この試料に対しては中性子水分計の計数率からは0.084kg/lとなった。密度は2g/cm³であるから重量%

第2表 焼結原料の組成

	重量 (%)
Fe	57.0
FeO	14.25
H ₂ O	8~10

* 八幡製鉄株式会社本社 工博

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所

*** 日立製作所那珂工場 工博

**** 日立製作所那珂工場

に換算すれば4.2%となる。一方、第1図の関係よりFe分の補正は含有量10%当たり(密度2g/cm³のとき)計数率を7.52%増せばよいことがわかっているので、この補正を行なうと補正なしの測定値4.2%は6%となる。

このようにして何点か測定した結果、実用上、十分な精度で水分の測定ができることを確認した。

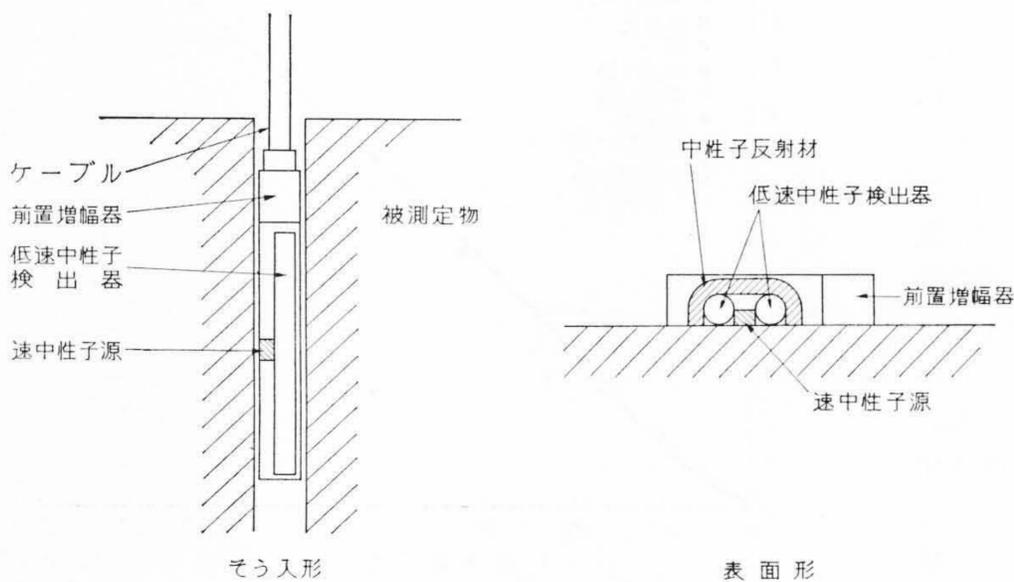
3. RMB形中性子水分計

中性子水分計の検出プローブには第2図に示すごとくそう入形と表面形の2種類があるが、後述の理由により表面形を採用することにした。以下、実際の装置の概略を述べる。

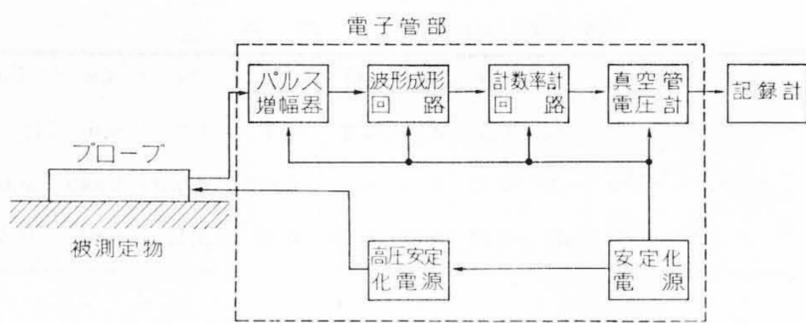
3.1 装置の概要

本装置は記録計により焼結原料の水分を連続記録することを目的としたもので、その構成を第3図に示す。

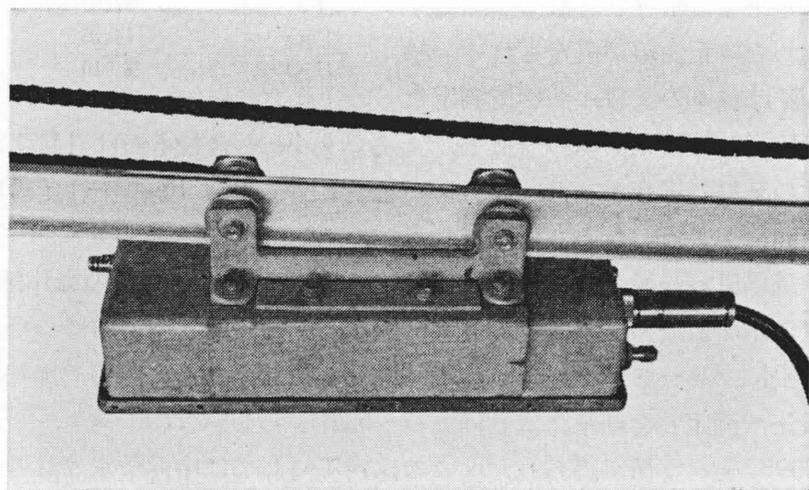
中性子源としてはベルギー製Ra-Be 5mcを使用し検出器には日立製EB 125形BF₃カウンタを2本並列に使用した。BF₃カウンタの出力パルスは、前置増幅器で10mV前後から1V近くまで増幅され、同軸ケーブルで計器室へ伝送される。このパルスはさらに増幅された後、波形成形回路で方形波となって計数率計回路へはいる。



第2図 検出プローブの方式



第3図 RMB形中性子水分計の構成



第4図 RMB形中性子水分計検出部

計数率計回路は単位時間当たりのパルス数すなわち、計数率に比例した直流電圧を発生させる回路で、計数率は第1図に示した関係で変化するので、計数率計回路の出力は水分とともに増加する。これを記録計で連続記録する。安定化電源はこれらの回路を安定に動作させるためのものである。また、高圧安定化電源はBF₃カウンタに印加するDC 1,500V前後の高圧電圧を得るためのものである。

以上の装置の工業利用という点で特に次の考慮を払った。

- (1) BF₃カウンタの出力レベルが小さいため、ノイズ、誘導などの影響を受けやすいので、約50mの距離を問題なく伝送するために遮へいその他に特別の考慮を払った。
- (2) 検出器設置場所が100°C近い温度になるので、検出プローブには水冷ジャケットを取り付けたが、冷却水により誤った計数をするのを防ぐため、冷却水とBF₃カウンタの間に熱中性子吸収断面積の大きいカドミウム板を入れ、冷却水で減速された熱中性子を吸収させるようにした⁽¹⁾。
- (3) 連続測定中に検出器の感度変化その他で指示がずれるのを校正するためにパラフィン箱を使用する校正方式を採用した。すなわち、パラフィン中のH原子の密度は一定であることから、パラフィン箱の上に検出プローブを置いたときの計数率が水分何%に相当するかをあらかじめ決めておくことにより、随時、検出プローブをパラフィン箱の上に移動させて校正を行なうことができるようにした。

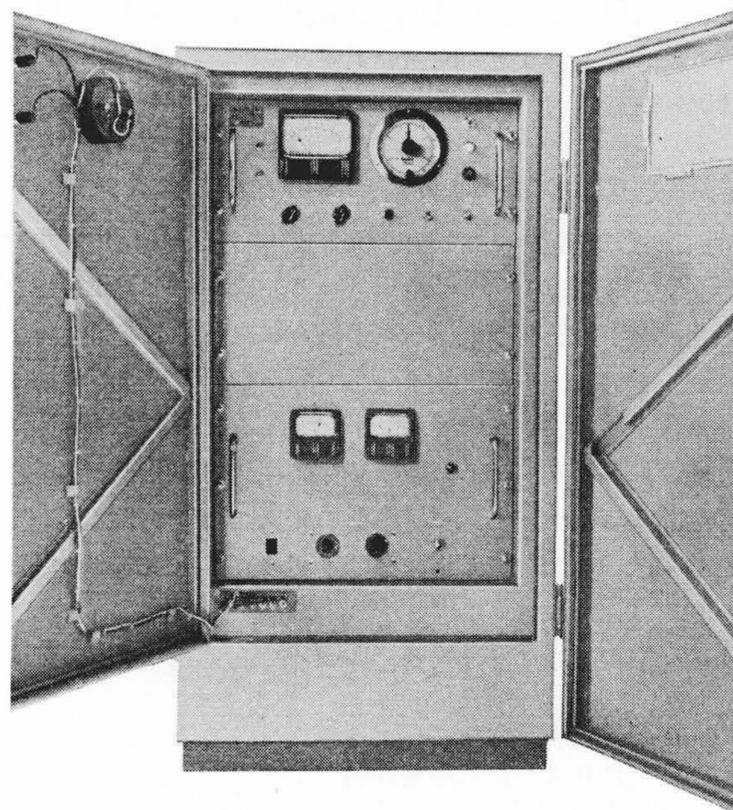
第4図はこの装置の検出部の外観で、また、第5図は電子管部本体である。

3.2 特 性

中性子水分計の測定精度は校正曲線を基にし、さらに統計誤差、感度変化などによる計数率計出力のドリフト、被測定物の厚さ変化の影響、被測定物と検出プローブの間げきの変化の影響、被測定物の密度変化の影響、材質変化の影響、校正曲線そのものの信頼性などを検討することにより求められる。以下、おのおのについて述べる。

(1) 統計誤差

表面形プローブではそう入形に比べて計数率が低いため放射能の統計的変動に基づく誤差が後述の種々の原因による誤差に比べて支配的である。したがって、設計上、時定数の選定



第5図 RMB形中性子水分計電子管部

が重要となる。統計誤差の値は次の(1)式で与えられる相対標準偏差から求められる。

$$\frac{\sigma_v}{V} = \frac{1}{\sqrt{2nT}} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 σ_v : 計数率計出力の標準偏差

V : 計数率計の出力

n : 計 数 率

T : 時 定 数

いま一例として水分6%で計数率1,200 cpmのとき、時定数を30 sに選ぶと

$$\frac{\sigma_v}{V} = \frac{1}{\sqrt{2 \times 1,200 \times 0.5}} \approx 0.03 \dots\dots\dots(2)$$

となり、統計誤差を標準偏差の3倍に選ぶと、水分6%に対して0.54%となる。

(2) 計数率計出力のドリフト

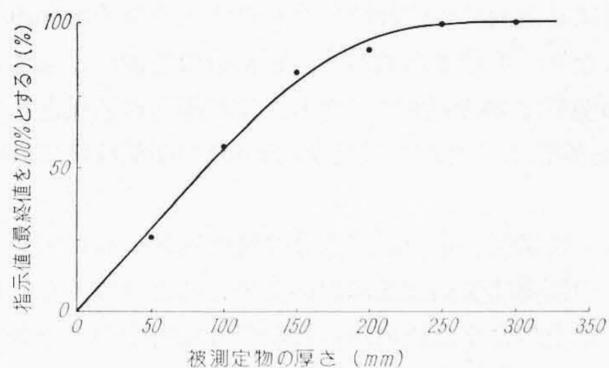
長時間連続運転中にはカウンタの感度変化、回路の特性変化などで計数率計回路の出力が変化するが、この値は出力に比例した形で現われることが多い。いま、出力変化が2%あったとすると、たとえば水分6%のときにはその影響は0.12%であって、比較的影響は少ない。なお、前述のパラフィン箱による校正法はこの計数率計回路のドリフトを補正するためのものである。

(3) 被測定物の厚さ変化の影響

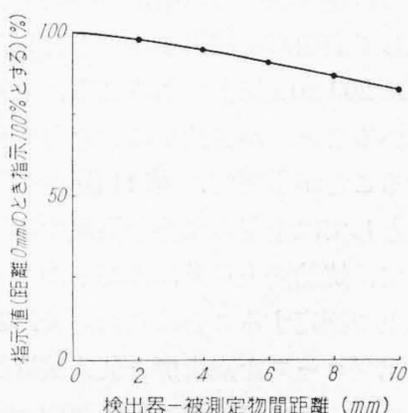
表面形プローブで測定する場合はパレット上の焼結原料の厚さの変化の影響が問題となる。第6図はこの関係を示したもので、厚さがうすいところでは計数率は比例的に変化するが、200 mm以上になると大体、一定の値に落ちつく、厚さ100 mm程度の場合でもその影響値が許容誤差以下になるように厚さをおさえれば測定は可能である。

(4) 被測定物と検出プローブの間げきの変化の影響

表面形プローブでは被測定物表面と検出器の間げきの変化も誤差の原因となる。第7図はその関係を測定したものである。たとえば、間げき5 mmのとき±2.5 mmの変化があると、計数率は約5%変化している。水分6%に対しては±0.3%の影響となる。



第6図 被測定物の厚さと指示値の関係



第7図 検出器被測定物間距離の変化の影響

(5) 被測定物の密度の変化の影響

中性子水分計で測定される水分は原理的に重量%ではなく、(kg/l)の単位で表わされる体積%であるから、被測定物の密度が変化するとその影響が現われる。体積%と重量%の間の関係は次の(3)式で表わされる。

$$v = \rho w \dots\dots\dots(3)$$

ここに v : 体 積 (%)

ρ : 密 度 (g/cm³)

w : 重 量 (%)

一例として密度が10%変化した場合を考えると計数率も10%変化し、水分6% (重量)の試料に対しては0.6%の影響値となる。実際の装置では計数率出力を比例的に増減できるようにして任意の密度に対して調整できるようにしている。

(6) そ の 他

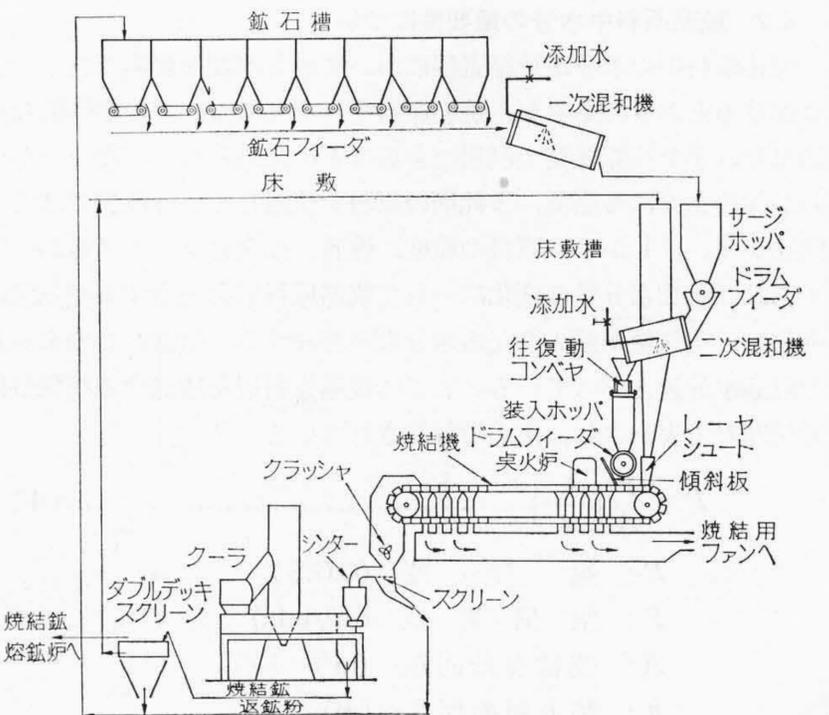
被測定物の材質の変化の影響は中性子水分計の精度の原理的な限界を決定するものであるが、基礎実験の結果では焼結原料については一応、実用上さしつかえない程度という結論がでている。

校正曲線を決定するときには加熱減量法その他の方法で求めているので、そのときの誤差が校正曲線に含まれていることになる。

4. 焼結設備での中性子水分計の利用

4.1 焼結設備の概略

焼結設備の概略を第8図に示す。焼結原料および燃料として硫酸滓、砂鉄、輸入粉鉱石、高炉原料で発生するふるい下粉、内地鉱石、石灰石、粉コークスを貯鉱ヤードから鉱石槽に受け入れ、それらを生産計画に基づいて指定される配合割合に定量切出装置から切り出す。ここから切り出される原料は、一次混和機で必要に応じて水分が添加され、十分に混合された後ベルトコンベヤで一応、中継槽に貯鉱される。中継槽の貯鉱レベルは鉱石フィーダの切出量を制御することによって常時一定に保たれている。中継槽からは可変速度のドラムフィーダで二次混和機へ切り出される。ここで、再度十分混合され、最適水分が添加される。そして150 mesh以下の微粒粉は1~3 mm粒子に造粒され、装入中継ホッパに均一に装入される。装入中継ホッパの原料レベルは中継槽下のドラムフィーダ速度を制御し、切出量の増減によって常時一定に制御されている。装入中継ホッパからの混合原料は装入用ドラムフィーダによって装入シュートを介して焼結機パレット上に装入される。装入ドラムフィーダの回



第8図 D. L式焼結設備の概略

転速度は可変速であるが、この速度は焼結状態の変化によって生じる装入量の変更時以外には変速されない。

焼結機パレット上に装入された混合原料は装入過程において十分な偏析を起こしており、粗粒粉は火格子面上に多く、燃料コークスおよび微粉原料は表面層に多く浮上している。この状態をそのまま焼結装入層に移行させることが点火歩留を最も向上させ、さらに焼結燃焼層の進行を促進する。したがって、ここでは常時カットオフプレート前面の原料層厚を最適に保つ装入層厚自動制御装置⁽²⁾が設備されている。床敷としては9~20 mm 粒の焼結鉱あるいは鉱石が使用され、火格子の保護、装入層の通気性向上、ダスト発生の防止に役だっている。

以上の工程で装入された混合原料は焼結機の進行につれて点火炉下を通過し、この間、約1分間で表面に点火される。混合原料中には平均約3%の粉コークスが混入しているから点火後は自然し、約25 mm/minの速度で燃焼は下層に向かって進行する。このようにして焼結帯は下層へ進行し、焼結機の末端において焼結を完了する。完了した焼結鉱は破碎機で150 mm以下に破碎され、高温ふるいによって8 mm以下はふるい分けられ返粉鉱として再び原料槽へ返送されて焼結原料として使用される。8 mm以上は冷却器へ送られ約800°C以上から表面温度が約150°C以下になるまで空冷される。空冷後の焼結鉱は再度8 mm以下、8~20 mm、20 mm以上の3種にふるい分けられ、8 mm以下は前記8 mm以下とともに返送され、8~20 mmは必要に応じて床敷として、その他は成品として20 mm以上の焼結鉱とともに高炉へ送られる。ここで通常8 mm以下は30~35%発生し、床敷としては6~8%が使用される。わが国における高炉での焼結鉱使用割合は平均して50~70%であり良品の焼結鉱を多量使用することが高炉の能率を向上させコークス比を低下させる要因の一つとなっている。通常、焼結鉱使用割合が1%増すごとにコークス使用量は1 kg 低下するとされている。

焼結工場のおもな作業工程は以上のようなものであるが、鉱石槽までの原料処理工程においても最近種々研究され、装入物の均一なブレンディングを目的としたオーアベッディング法などが発達してきている。八幡製鉄株式会社でも戸畑製造所の焼結工場を実施しその効果をあげている。

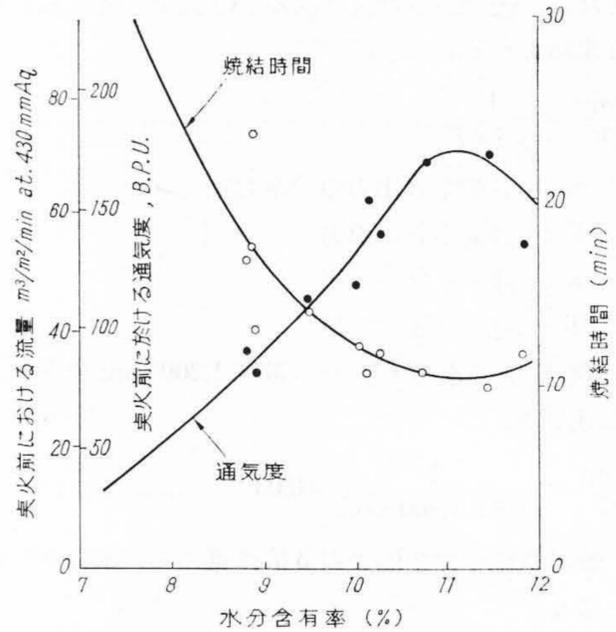
一方、計測方面での開発も急務となってきており、装入物の塩基度を早期に分析検出し、その検出値によって常に均一な塩基度の自溶性焼結鉱を生産するようなプロセスの研究も行なわれつつある。また、その一環として装入原料中水分の連続測定も重要な課題の一つであった。

4.2 焼結原料中水分の重要性について

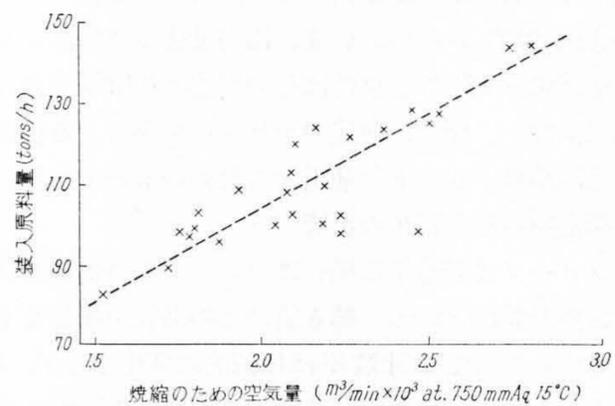
焼結原料中の水分が焼結過程において最も重要な要素であることは前述のとおりであるが、焼結原料それぞれについての標準的な最適水分はまた実際操業で利用できるほどに求められていない。かつわが国のように多品種、多銘柄の原料を使用している現状では特に問題が多い。しかし、原料の粒度、性質、配合粉コークス量が一定であれば添加水分量の変化につれて焼結原料層を透過する空気量は変化し、空気量が最大になる水分量が存在する。通常、この水分量を最適水分量といっている。ここで焼結原料層を透過する空気量は通気度 P で表わされ、次式で計算されている。

$$P = \frac{F}{A} \left(\frac{h}{s} \right)^n \dots\dots\dots (4)$$

- ここに P : 通 気 度 (C.G.S.)
- F : 空 気 流 量 (m^3/min)
- A : 焼 結 有 効 面 積 (m^2)
- h : 装 入 層 の 厚 さ (m)
- s : 吸 引 負 圧 (mAg)



第9図 水分含有率と通気度ならびに焼結時間の関係



第10図 焼結に必要な空気量と装入原料量の関係

n : n は通常実験的に求められるが平均して0.6である

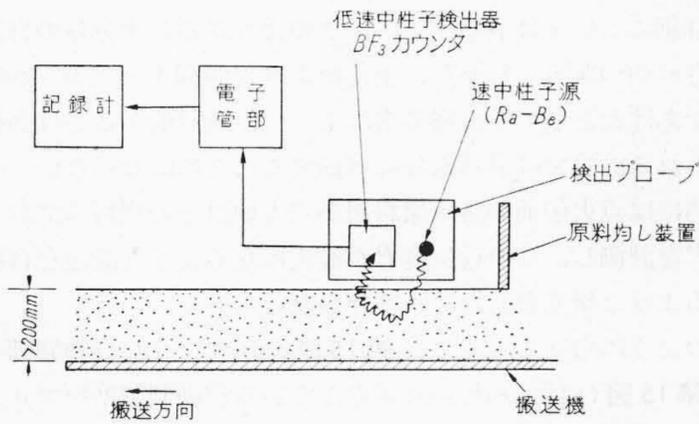
こうして求めた通気度と適正水分の関係は第9図に示される。第9図から、通気度 P が最大のときの含有水分率は約11%であり、このときの焼結時間が最小となっている。このことから、常時、添加水分量を制御し、最適水分に保つことは通気度 P を最大とし、最小焼結時間で操業することによって生産は向上する。また、通気度が最大のときは必然的に単位時間当たりの空気流量 (m^3/min) も増加することになり、生産量増加が装入原料量の増加によって裏付けられる。この関係は第10図に示され、実際操業の結果として装入原料量 (t/h) と焼結に必要な空気量 (m^3/min) の関係はほぼ直線的になっている。

このように焼結原料中の最適水分は焼結過程において重要なものであり、この制御は焼結操業において欠くことのできない要素とされている。以上のような理由から焼結装入原料中の水分含有量を連続的に検出し、操業と結びつけることが長年の懸案であった。

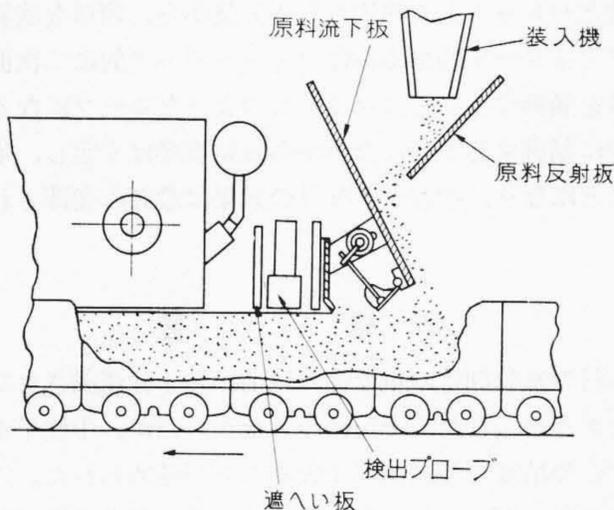
4.3 中性子水分計の実設備への設置状況

設置場所については種々検討した結果、焼結原料の持つ摩耗性、腐食性などを考慮して表面形を採用することとした。表面形では測定すべき原料層厚は200 mm以上であること、原料層表面は常時均一水平に保たれていること、かさ比重に大きな変化がないことなどの条件を満足させることが必要で、第11図のような方式となる。

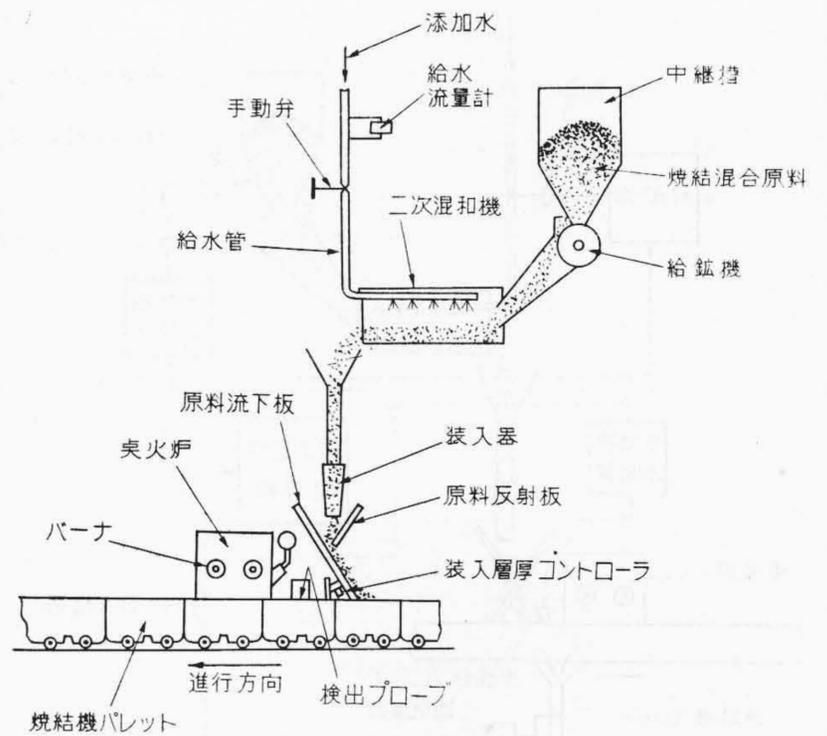
実際の設置場所としては上記の条件を満足する設備を新しく設置する場合は別として、焼結機上以外には場所がなく、そのため原料装入後のパレット上で測定することにした。第12図はその設置場所の配置図で、検出プローブを点火炉と装入装置間約800 mmの間に設置した。洞岡焼結工場の焼結機は長さ29.3 m、幅1.83 m、深さ360 mm (Side Wall)、公称生産能力1,000 t/dであり、昭和28年11



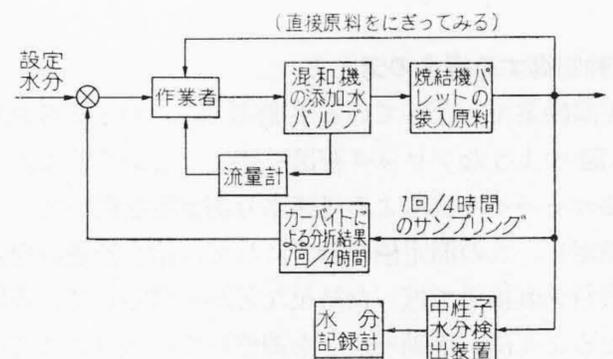
第11図 表面形を設備する場合の方式



第12図 装入装置と点火炉間に検出プローブを設置した側面配置図



第13図 水分添加システムの概略



第14図 手動制御の場合の簡単なブロック図

月に建設され操業を開始したものであるため設計も若干古く、そのため点火炉と装入装置間も狭く、点火炉からの放射熱を相当受ける悪環境であった。このため水分計の設計にも前述のように特別の考慮を払い、検出プローブに水冷方式を採用し、さらに第12図に示すような、放射熱遮へい用の水冷板をも併置した。

このような環境のもとで稼動にはいったが、冷却水の断水（停電などによる）などの事故で再三、検出部に故障を起こしたので、根本的な対策として検出プローブ冷却専用の水槽を焼結建家屋上に設置し、停電などの事故による断水があっても冷却に異常がないようにした。以後、冷却水断水による事故は皆無となり、基礎実験と同程度の精度で、現在、良好な稼動を続けている。

なお、そう入形を使用する場合についても中継槽あるいは搬送機などについて検討したが、摩耗の問題あるいは搬送速度の問題などで行き止まり、また将来操業を管理していく上にもフィードバックしたほうが有利であるのでそう入形の採用は見合わせた。しかし今後、制御成績の良い添加水量の自動制御装置を設置する場合には、添加前の中継槽に設備すると同時に添加後の搬送機にも装置し、前者ではフィードフォワード的に、後者ではフィードバック的に制御しなければならないであろう。

4.4 中性子水分計稼動までの経過

中性子水分計は八幡製鉄株式会社へ入荷してから据付工事にはいるまで、保健上の諸問題について種々、調査され、約2箇月遅れることとなった。そのため、据付工事は昭和36年6月20日から開始された。工事の工程は、6月20日から6月23日まで、架台取付、水冷工事、エアページ工事、アース配線工事、6月24日から6月29日まで、各部品の接続およびテスト、6月30日から7月7日まで、稼動後の諸種の問題点の摘発および補修として進めた。

工事完了後、計器指示のひん繁な急変などの問題があったが、それらは、アースを完全にし、リアンプにシールドケースを取り付

け、さらに、入力コンデンサの配置変更などにより改善された。以上のような工事経過をたどり、7月7日から稼動を開始し、実測水分との関係についてチェックした結果、計器の指示には放射能の統計的変動によるふらつきがあるが平均値としては実測値とよく対応した。

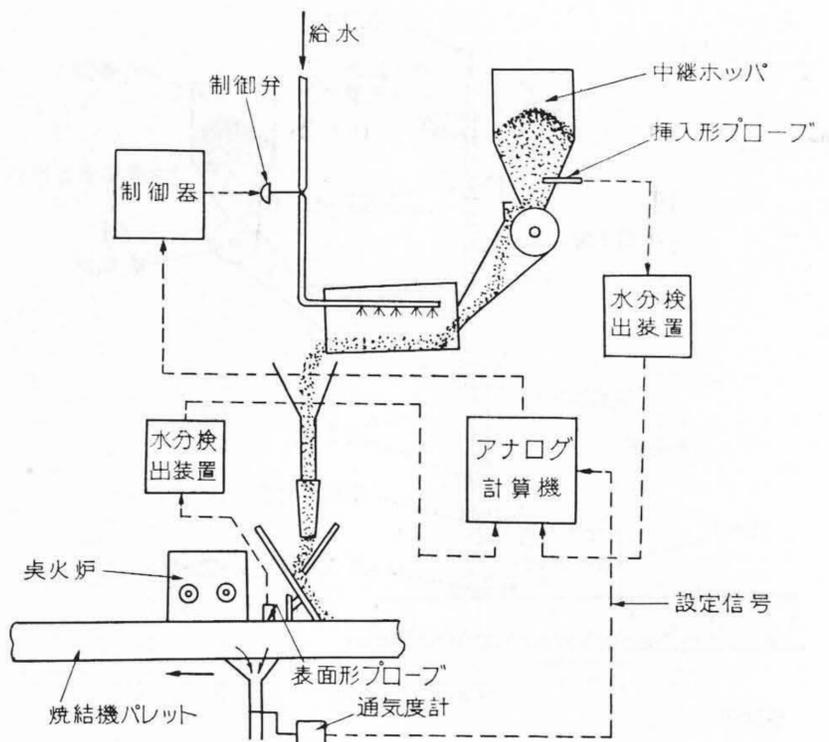
5. 今後の問題点

以上、述べたごとく、設置直後は多くの問題が発生したが、一応水分の連続測定が可能となって今後の焼結プロセス制御に期待がもてるようになった（他社においても中性子水分計には強い関心をもっており、すでに設置をみている工場もある）。

そこでわれわれは初期の目的である添加水分の最適制御について今後開発しなければならないと考えている。

5.1 添加水分制御プロセスの概略

制御対象は焼結装入原料の含水量であるが、その工程は第13図に示すようなものであって、中継槽に送られた焼結混合原料は一応ここで滞留し、可変速度のドラムフィーダあるいはベルトフィーダで切り出され、二次混和機へ送られる。そして、ここで添加水が0~4 m³/hの範囲で添加される。水分が添加された混合原料はスイングスペースで焼結機上に装入される。そして検出プローブ直下を通過し、ここで水分が検出される。水分が添加されてから、検出プローブにいたるまでの時間は60秒程度である。この時間は焼結機パレットの移行速度によって異なるが処理原料量150~170 t/h（パレット速度1.7~2.0 m/min）程度ではほとんど無視できるほど小さい。このように工程を分析するとフィードバック制御系の場合のむだ時間は水分計の時定数が30秒であるから、約90秒程度になるものと考えられる。なお、通常、操業者が調整している水分率は8.5±0.5%程度のものである。



第15図 将来の添加水分最適制御系

5.2 自動制御する場合の考え方

現在、実際操業で行なっている手動制御について考察してみると、第14図のようなブロック線図に描くことができる。

作業者はカーバイト法による迅速水分測定器を用いて、4時間に1回程度測定し、この測定値を参考にして、給水流量計を読みながら、装入原料を直接手で握った結果などから判定して、設定された含水率になるように、手動バルブを調整している（ここで設定含水率が最適であるかどうかはわからない）。このような状態であるから、十分な調整は行なわれず、これらが焼結プロセスの変動要因の一つになっているともいわれている。

将来、自動制御装置を設備する場合、どのような方式を採用すべきかについて、現在のプロセスをシミュレートし、アナログコンピュータを用いて解析を行なってみた結果、シングルループのP.I.D制御で十分制御可能であることがわかった。解析の対象となった制御方式は、3位置制御、P.I.D制御および添加水量制御(P.I)とP.I.D制御のカスケード制御であるが3位置制御については、サンプリング制御した場合についての解析は行なわれていない。これ

らの詳細については省略するが、このように添加水分量の自動化は研究されつつある。しかし、上述のような制御ループがいかに制御成績をあげたとしても、操業者によって、統計的あるいは経験的に与えられる設定では最適水分に制御することにはならない。そこで最終的には点火炉前の装入原料層か点火炉直下の原料層における通気度Pを計測し、この通気度Pが最大になるような設定を自動的に与えるような研究をしなければならないだろう。

このように考えてみると、第15図に示すような自動制御系になる。第15図は将来われわれが考えている自動制御系をブロック線図に描いたものであって、点火炉前かあるいは点火炉直下の吸引流量から通気度Pを算出し、その通気度Pが常に最大となるような設定を簡単なアナログ計算機に与え、ここで計算機は中継槽で検出した水分量とパレット上で検出した水分量から、簡単な演算を行ないフィードフォワード的あるいはフィードバック的に二次混和機での添加水量を制御することになる。このようなループになると常時、最適水分に制御することになるから焼結操業は安定し、生産性も向上することになり、中性子水分計の効果は最高に発揮されるであろう。

6. 結 言

焼結原料の水分測定の重要性は以前から十分認識されながらも適当な方法がなかったため実用に至らなかったが、中性子水分計により±0.5%の精度で連続測定できることが確かめられた。これにより水分制御の道が開けたが、その実施は今後の研究課題である。製鉄関係では外国技術導入が多い点から今回のようにユーザーとメーカーが協力し合って国産技術を伸ばしていくことは将来とも必要であろう。

今回の水分計採用は八幡製鉄株式会社関係各位の絶大なご協力により完成したもので、特に設置、調整およびプロセス解析などについては計量管理課および技術研究所放射線研究班の関係者にご指導、ご協力をいただいた。厚くお礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- (1) 鷲見, 石松: 実用新案出願中
- (2) 日本特許 269376
米国特許 3062335



特 許 の 紹 介



特許第289080号 (特公昭36-11180)

田内省二・伴野正美

成長拡散接合を有する半導体単結晶の製造法

徒来成長拡散接合を有する半導体単結晶の形成にあたって、結晶引上途中で熔融半導体中に添加せられる多量のPおよびn型不純物は該半導体中にそれぞれの不純物を一定の混合比で含有する母合金を用いるか、あるいは生の状態(不純物100%)で添加するのが通例である。上記従来方法では不純物の添加装置に粘着して投入添加できなくなったり、また蒸気圧の高い元素(たとえば隣、ヒ素など)では投入前後に相当量蒸発し添加量の精密な制御が困難であったりした。

本発明はこれと異なり周期律表の第III族と第V族の元素で、かつ該半導体に対するそれぞれの元素の偏析係数の大きさ、ならびに結晶の成長速度によるその変化率の異なるものでさらにその半導体固

体中への拡散係数の大きさが適当に異なるような元素を適当に組み合わせ原子比で1:1になるような金属間化合物を製造し、これを熔融半導体中に添加する方法である。

この方法によればIII族金属とV族金属との金属間化合物は粘着性がないから添加に際し装置に付着する心配がなく、またこの種化合物は比較的安定で添加に際し一方の不純物のみが蒸発して添加量が不正確になるおそれもなく、また化合物の組成は各部において均一であるから該化合物の内部に局部的に偏析が起こる心配がないから添加量の精密な制御が可能であるなどの著しい特長を有するものである。

(志村)