

# Feature Article

## 特集論文

### バブリング方式による大容量液体材料気化装置の開発 —気泡粒径と液体温度分布の制御による高精度化—

家城 孝之

太陽電池の急速な市場拡大と生産量の増加に伴い、より安定した大容量の材料供給が求められている。太陽電池の製造には、常温で液体状態の物質が多く用いられガス化して製造プロセスへ導入される。本気化装置は、バブリング方式を用い、バブリング時の気泡粒径を1 mmに制御かつ液体の加熱構造を最適化することにより、100 Lの液体を加熱・気化することを可能にしている。本気化装置について実験結果をまじえ解説を行い、液体気化の技術を紹介する。

#### はじめに

近年、世界中が太陽光発電に注目し、太陽電池パネルを用いて太陽光を電気に変換するシステムが世界中に拡大している。その太陽電池パネルを構成する太陽電池の種類は、シリコン系と化合物系があり、シリコン系は、結晶型と薄膜型に分類される。化合物系は、無機物系と有機物系に分類され、特に今回の技術を応用し製造される薄膜型太陽電池の構造は、ガラス基板、透明電極膜、薄膜発電層、裏面電極から構成されている。透明電極とは、光(可視)の透過性がありかつ電気を通す性質を持つ物質を電極としたもので、太陽電池の透明電極膜で現在の主流は、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ の酸化膜があげられる。

これらの酸化膜はCVD法によって成膜を行うがその原料は、常温において液体状態の材料をガス化して用いられ、液体をガス化する手法は現在、一般的には液体材料中にガスを流し、ブクブクさせて液体を気化するバブリング方式である。構造が単純で、コスト面で安価なシステムが構築できるという利点がある。しかし、気化量の精度面において理論値との誤差が大きくなる欠点を持っている。その要因として、キャリアガスの流量精度、液体材料の実温度精度、温度計や圧力計の計測器がもつ精度などにより理論値との誤差が起こるためである。また、気化量の増大に伴い液体の温度制御は難しくなり、実際の気化量は理論上の気化量に対して誤差が大きくなる。近年において、太陽電池自体のコスト低減および性能向上

のため、気化量の高精度化が要求されている。コスト面を考慮し、性能上重要なキャリアガスの流量制御には、自社製の高精度質量流量制御器(以下MFC)を用いた。液体の温度制御には、理想的な温度制御ができるバブリング容器および加熱ヒータの制御方法を開発し、安定した気化ガスを供給する気化装置を実用化した。

#### バブリング方式による気化器

バブリング方式による気化原理は、液体内にガスを流し液体を気化させる方式である。この方式は、従来一般的に用いられ製品化されている。この方式において液体を通過したガス中の材料濃度と気化量は、以下の式(1)(2)の関係が成り立つ。

$$(\text{材料濃度}) = (\text{液体の飽和蒸気圧}) / (\text{全圧}) \dots \dots \dots (1)$$

$$(\text{気化量}) = (\text{液体通過後の全流量}) \times (\text{材料濃度}) \dots \dots (2)$$

式(1)(2)の関係よりバブリング後の気化量に最も影響を与える要因は ①気化熱による液体温度の変動 ②キャリアガス流量の誤差 ③圧力の変動 である。通常、最も気化精度に影響がある要因は、液体の温度変動による気化量の不安定性である。今回、大容量でのバブリング方式において液体温度の変動を $\pm 1$ ℃以内とするバブリングシステムの開発を行った。

$\pm 1$ ℃以内の温度分布を実現するためバブリング時のキャリアガスの気泡粒径は、気化の安定性を向上させる気泡径を考えた。図1は気泡発生部直後を示し気泡粒径

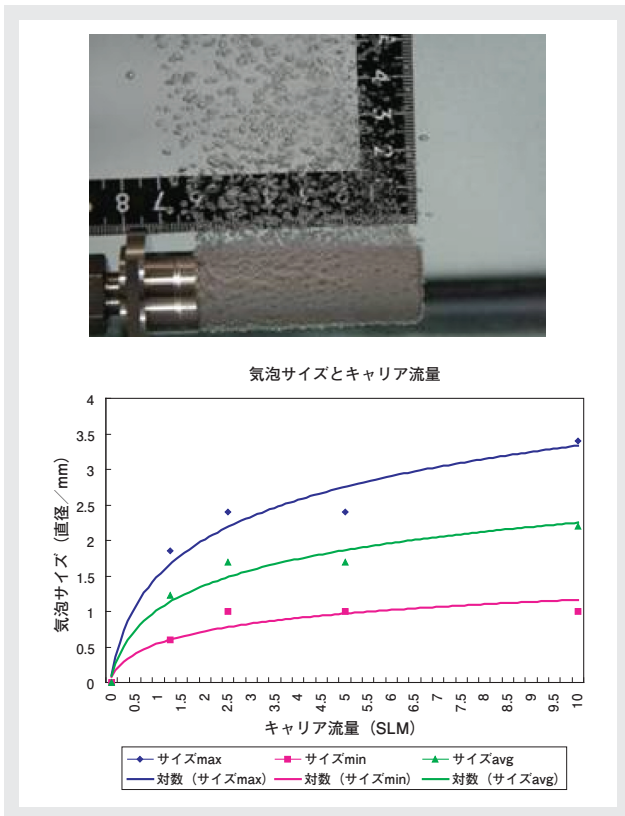


図1 気泡発生部と気泡サイズ

はキャリアガス流量および気泡の位置によりバラツキが生じる。また気泡発生後、気泡同士の結合により液中を通過している間にその径は大きくなる。グラフのようにキャリアガス流量と気泡粒径の相関データを得ることより気化量にあわせた気泡発生部の選定をした。

キャリアガスが、気泡状態となり液体内を通過する際にキャリアガス流量により液体の温度が低下する。そのためキャリアガスは、バブリング容器の手前で予熱を行いバブリング容器へ流す必要がある。

キャリアガスを加熱する予熱器に必要な機能は、①予熱後のガス温度が流量に依存しない。②高純度なクリーンガスを流すことができる。③コンパクト設計であること。自社製のガス予熱器は、それらを満足したものであり、図2にキャリアガス流量と予熱後のガス温度の測定結果を示す。N<sub>2</sub>のキャリアガス流量を10 mL/min～50 L/minの範囲において100℃では±5℃、200℃では±10℃の温度制御性能をもつ加熱器を用いた。この気化器は、ステンレスチューブとヒータをアルミニウムにより一緒に鋳込んだ一体型の構造となっており、高純度ガスを流す流路も確保できている。

バブリング容器の全容積は、長時間の連続気化とキャリアガスの大流量化に対応できることを目的として100 Lとした。容積が大きくなることにより、内部の液体温度を制

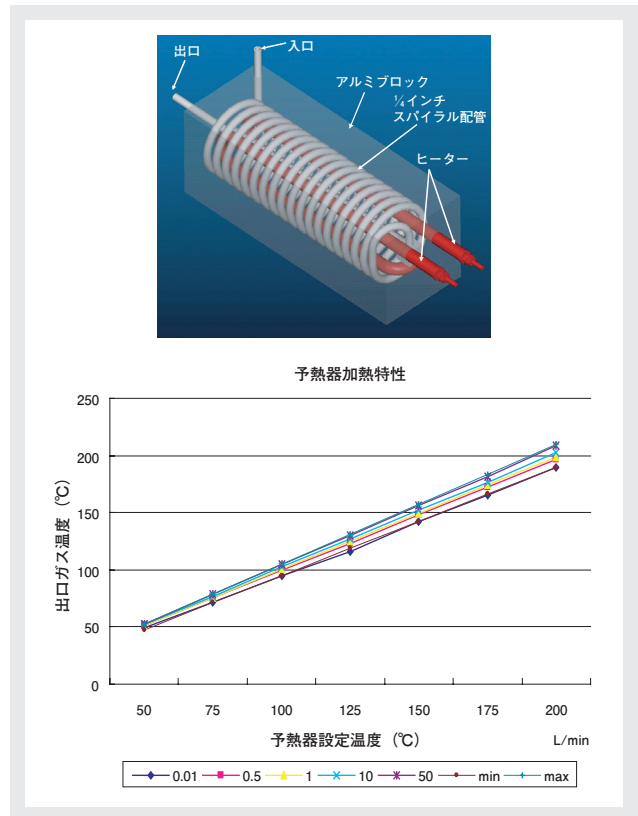


図2 予熱器構造と予熱性能

御するには、外周部からの加熱では中央部へ熱量を十分に与えることができない。また、気化時に奪われる潜熱により液体温度は低下する。バブリング容器の加熱構造を図3に示し、容器の中央部へ加熱用ヒータを間接的な構造で設置をした。間接的な構造にしたのは、ヒータ断線

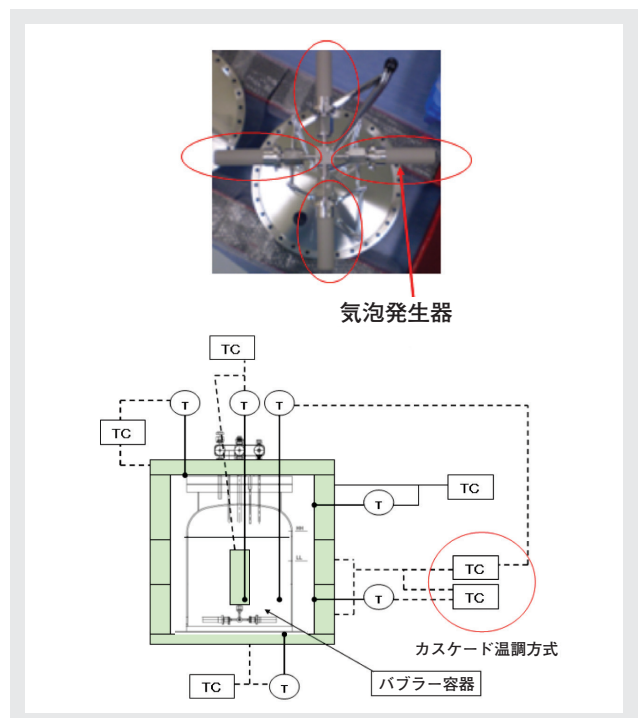


図3 バブリング槽の構造

# Feature Article 特集論文 バブリング方式による大容量液体材料気化装置の開発

時などヒータを交換する際に、バブリング容器を大気に暴露せずヒータを交換するためであり、また液体加熱用などの特別なヒータを使用せず、汎用的なヒータで設計することにより、システムへのコストをおさえることを目的とした。容器の胴部ヒータは、液温を計測する温度センサによりフィードバック制御を行い、空焚き防止および常温から温度を上げる際のヒータの過昇温防止をするため、ヒータ自体の温度制御も同時に行う温度制御の仕組みを採用した。この方式をカスケード方式による温度制御という。バブリング容器の高さ方向が長い場合、その上下方向の位置で上層部は液体の温度が高く、下層部は上層部に比べ液体の温度が低くなる温度分布が生じる。バブリング容器内の液体の温度分布を均一にするに

は通常攪拌機を用いるが、攪拌器による強制循環を行うと、気泡が結合する欠点があるためバブリング時における気泡の移動を利用した。気泡発生部の設置は、バブリング容器の内壁から任意の位置に設置できる取り付け構造とした。

## バブリング方式気化実験

気化実験は図4に示す構成で気化性能評価を行い評価条件は、以下の通りである。

液体材料…………… イソプロピルアルコール(以下IPA)  
 キャリアガス……………  $N_2$   
 液体の制御温度…………… 75℃  
 予熱器温度…………… 75℃  
 キャリアガス流量…………… 10 L/min  
 気化後の二次側圧力…………… 大気圧

の条件で実験を行い、このときのバブリング容器内の液体温度を約40箇所モニタし、各モニタ部の温度が、75℃ $\pm$ 1℃以内で安定することを評価した。気化後のキャリアガス濃度を確認することにより気化性能評価を行うが、その評価方法としては、マスフローメータ(以下MFM)による流量計測で評価した。MFMの計測流量が一定であれば、気化ガスの濃度は一定であることを評価した。

図5に実験結果を示す。バブリングを開始した直後に液体の温度が上昇している。これはキャリアガスを流がさない状態では、液体の温度が設定した温度よりも約5℃高い温度で安定し、バブリング時の気泡により攪拌され液体の温度が上昇するためである。4分後、制御温度の75℃に対して $\pm$ 1℃以内の範囲に、各計測部の液体温度は収束し安定した状態となる。同様に、MFMでモニタした計測流量においても液体の温度と同じ挙動を示し、気

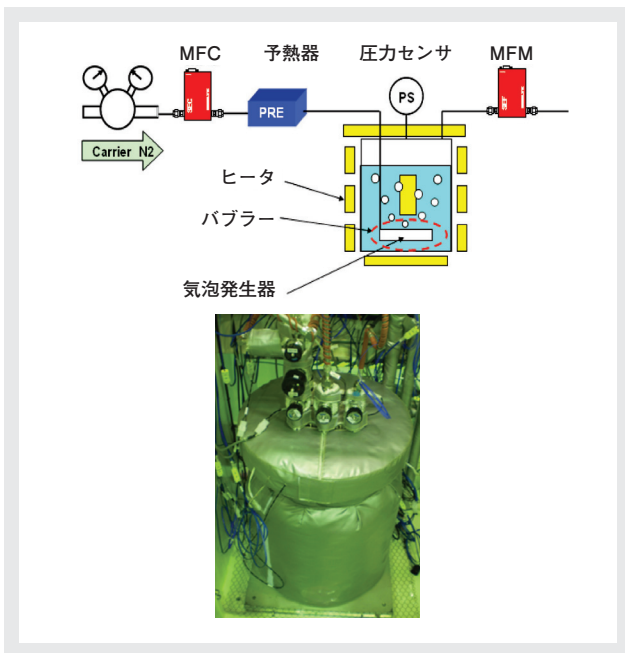


図4 バブリング方式(フロー図・バブラー外観)

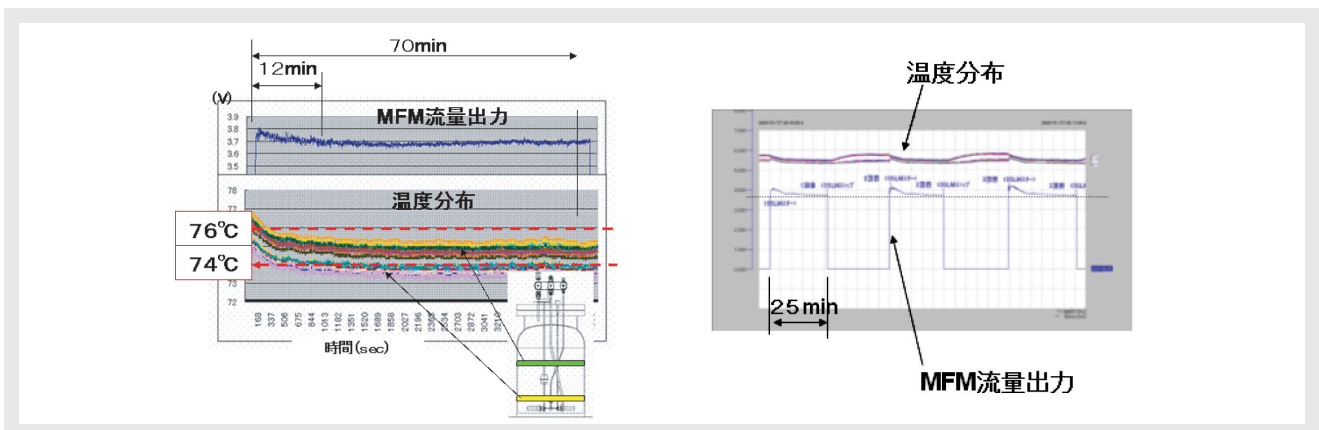


図5 液体温度評価結果



化直後は流量が多く流れ液体温度と同様に、温度が安定した状態でMFMの計測流量も安定を示している。このことより、MFMの計測流量をモニタすることで、濃度の状態を判断できる方法であることがわかる。実流量の計測は、MFMを予め既知のガス濃度で流量検量線を作成しておくことにより可能と考える。3回の繰り返し気化評価の結果、温度の安定性およびMFMの計測流量の再現を確認した。キャリアガスを止めると液体の温度は上昇する。これは気泡による液体の攪拌がとまることにより、定常状態と同じように上層部と下層部の温度差が生じ、暖かい液が上層部へ移動する温度上昇の現象となり、気化発生の初期においては、所定の気化量より一時的に気化量は増加する。評価試験では、IPAを用いて検証を行ったが、実際の太陽電池製造プロセスに用いられる液体はIPAとは異なり、温度制御器のPID値を最適化し、最適な加熱ヒータの容量を選定しシステム設計を行う必要がある。

## おわりに

本開発では、バブリング方式でバブリング容器内の液体を気泡による攪拌効果を利用し、最適な加熱構造により、液体の温度分布を均一にすることにより安定した気化ガスを供給するシステムを開発した。システムとして、気化量の精度を向上させるために性能上の重要な機器は、自社製のMFCやガスの加熱器で構成することにより開発を進めた。今回は太陽電池製造向けであったが、今後は太陽電池製造用のみでなく、他分野にて液体をバブリング方式で気化をさせガス供給するシステムへ応用できると考える。液体を気化しガス供給する方式は、バブリング方式以外にも、キャリアガスを用いない気化方式など気化技術を保有している。液体材料には、毒性、引火性、自然発火性の材料が近年多用されており、これらの液体の気化を安全に精度よくできる技術を開発している。液体の気化技術を研究・開発し、太陽電池のような地球環境への貢献をすることを目指しチャレンジをしていきたいと考える。

## 参考文献

- [1] 化学工学便覧  
編者 社団法人 化学工学協会  
発行所 丸善株式会社  
昭和52年4月10日 第13刷発行  
20. 反応装置 20・6不均一系反応装置とその設計
- [2] 例題でわかる伝熱工学  
著者 平田哲夫 田中 誠 石川正昭 羽田喜昭  
発行者 森北 馨  
発行所 森北出版株式会社  
2006年8月31日 第一版第2刷発行
- [3] 太陽光発電システム構成材料  
発行者 新谷 滋記  
発行所 株式会社 工業調査会  
2008年7月25日発行



家城 孝之

Takayuki Ieki

株式会社堀場エステック  
開発本部 開発設計2部  
マネージャ