

| Title | 四塩化ケイ素の亜鉛還元反応に関する研究 |
|--------------|--|
| Author(s) | 松本,昭 |
| Citation | 大阪大学, 1966, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29363 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、〈a href="https://www.library.osaka- u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

[9]-

氏名・(本籍) **松** 本 昭 seb

学位の種類 工 学 博 士 学位記番号 第 1010 号

学位授与の日付 昭 和 **41** 年 **8** 月 **30** 日

学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当

学位論文題目 四塩化ケイ素の亜鉛還元反応に関する研究

論文審查委員 (主查) 数 授 新良宏→郎

> (副查) 教授小森三郎教授松田住雄教授堤 繁 教授大河原六郎教授戸倉仁一郎教授大竹伝雄

> 教授 桜井 洸 教授 三川 礼 教授 守谷 一郎

教 授 吉川 彰一

論文内容の要旨

本論文は亜鉛による四塩化ケイ素の還元について基礎的研究を行なったもので、緒論、本論 6 章 および結論よりなっている。

緒論は研究の目的を明らかにし,本研究の特色を示している。

第1章では亜鉛還元反応の熱力学的検討を行なって、他のケイ素製造反応よりも反応が容易であり、反応条件もむつかしくない点を明らかにし、亜鉛による還元反応がもっとも適当なケイ素製造反応であると結論している。

第2章では還元反応と重複する恐れのあるケイ素と四塩化ケイ素の不均化反応を識別するために、 微小の圧力変動が測定できる圧力測定装置を用いて検討し、不均化反応は1100°C以上の高温で二塩 化物を生成する反応であることを確認し、その反応熱を算出している。

第3章では還元反応中の圧力変化を追跡して反応状態を観察した結果、約900°C以下では気液両相の亜鉛が反応し、約950°C以上に達すると、理想気体の法則の適用できる気相反応のみとなり、1000°C附近では還元反応はほとんど平衡に達すること、また不均化反応は1100°C以上ではじめて認められることから、還元反応と不均化反応とはこの1100°C以下ではほとんど無関係であることを明らかにしている。

第4章では約950°C以上の気相反応域で、亜鉛と四塩化ケイ素を化学量論比にまぜて反応させたときの圧力変化から判断すると、還元反応の反応速度は亜鉛のモル数と四塩化ケイ素のモル数の平方根との積に比例し、その活性化エネルギーは13.4 Kcal/mol であることを示している。

第5章では反応の各種条件を検討して、気相反応域での還元反応の機構を推定している。すなわち 反応温度、亜鉛と四塩化ケイ素の混合比および亜鉛の供給速度の影響、さらにケイ素の析出状態、副 反応によるケイ素のエッチングなどを観察した結果、反応機構として950°C以上における還元反応は 均一系の気相反応であり、単原子分子の亜鉛蒸気と四塩化ケイ素分子の直接衝突による反応であると 推定している。

第6章では発光分光分析によりケイ素中のホウ素およびその他の各種不純物元素を定量している。 二酸化ケイ素をマトリックスとして作製した各種元素の検量線を利用し、還元反応でえられたケイ素 結晶を電解透析法を用いて二酸化ケイ素にかえたものを分光分析した結果、99.99%以上の純度をも ち、ホウ素の含量は 0.1 ppm 以下のものがえられていることを示している。

結論においては上述の結果を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、従来ほとんど行なわれなかった四塩化ケイ素の亜鉛による還元反応の基礎的検討を、平 衡系における圧力の微小変化を追跡することにより詳細に行なっており、副反応としての不均化反応 を確認し、また還元反応の過程とその反応温度域を明らかにし両反応が無関係なることを示してい る。また還元反応の反応速度、反応機構について重要なる知見を得ている。一方高純度ケイ素の分析 法について試料処理にはじまる一貫した分析方法を確立している。

以上のように本論文は還元によるケイ素生成反応とケイ素の分析法について基礎的研究を行ない重要な成果を挙げており、学術上ならびに工業上寄与するところが大きい。

したがって本論文は博士論文として価値あるものと認める。