



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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	松 本 昭
学位の種類	まつ もと あきら
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
論文審査委員	
(主査)	教 授 新良 宏一郎
(副査)	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 洋 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つ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。