



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 高純度リンおよびその化合物の製造に関する研究                                                                                                                                                                                                                                               |
| Author(s)    | 中根, 正典                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 1971, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/30315">https://hdl.handle.net/11094/30315</a>                                                                                                                                                                                  |
| 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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >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

|         |                                          |               |                |                |
|---------|------------------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| 氏名・(本籍) | なか<br><b>中</b>                           | ね<br><b>根</b> | まさ<br><b>正</b> | のり<br><b>典</b> |
| 学位の種類   | 工                                        | 学             | 博              | 士              |
| 学位記番号   | 第                                        | 2307          | 号              |                |
| 学位授与の日付 | 昭和46年3月25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  | <b>高純度リンおよびその化合物の製造に関する研究</b>            |               |                |                |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 塩川 二郎                         |               |                |                |
|         | (副査)<br>教授 新良宏一郎 教授 田村英雄 教授 小森三郎 教授 吉川彰一 |               |                |                |
|         | 教授 三川 礼 教授 田中敏夫 教授 戸倉仁一郎                 |               |                |                |

## 論文内容の要旨

本論文は、Ⅲ—Ⅴ族化合物半導体材料として使用できる高純度リンおよびその化合物の製造方法、および製造各工程における精製効果の確認と製品の純度の決定のための微量不純物の分析法について詳細に研究した結果をのべたものであり、以下にのべる6章よりなっている。

第1章は緒言で、高純度リンおよびその化合物が要求される理由と本研究の目的をのべ、実際に研究を進めるための方針について考察を加え、もっとも妥当と考えられる方針を決定した。

第2章は、第3章以下の研究で不純物の除去効果を確認するためと製品の品位を決定するための分析法について検討した結果をまとめたもので、リン中の微量炭素の定量法、予備濃縮—発光分光分析法および酸素の定量法は、ここで初めて確立されたものである。

第3章では、元素リンの精製についての研究結果をのべた。検討した精製法は酸およびアルカリ処理、各種吸着剤およびイオン交換樹脂処理、気体状リンの熱処理、合金減圧蒸留および水蒸気蒸留の五つの方法であり、対象とした不純物はヒ素、イオウ、セレン、炭素質不純物など14種である。

この結果、リン中でもっとも除去困難であるヒ素、イオウ、セレンの除去に合金減圧蒸留法を、炭素質不純物の除去には活性炭を用いる溶融リンの低温処理法を新しく開発した。そして、本章で得られた基礎資料をもとにして、簡単でしかも効果的な一貫した高純度リンの製造工程を提案した。

第4章では、化合物半導体材料として、またドーピング剤としての需要が増加した塩化リン(Ⅲ)およびオキシ塩化リンの蒸留による精製法についての検討結果をまとめた。不純物のうち、もっとも除去困難であるイオウ化合物の除去について詳細に検討し、塩化リン(Ⅲ)の場合には蒸留時にイオウ化合物と付加化合物をつくるもの、例えば塩化アルミニウムの添加が、また選択的に還元するもの、例えば鉄、銅などの添加がきわめて効果的であることを見出した。オキシ塩化リンの場合もイオウ化合物の除去が困難であったが、蒸留時に銅を添加することによりその除去効果があがり、しかもヒ素の除去にも効果があることを見出した。

第5章は、以上で得られた基礎的知見をもとにして行なった中規模実験の結果について述べたものである。精製工程の各段階における各種不純物の挙動を追求し、基礎実験の結果から予想される通りの除去率を示すこと、すなわち処理量の増加による除去効果の低下のおこらないことを確認、また得られたリンおよびその化合物はほぼ6-ナインの純度であり、半導体材料として使用できることを認め、提案した高純度リンおよびその化合物の製造方法が工業的規模への拡大適用の可能性のあることを立証した。

第6章は結論で、各章で得られた結果を総括するとともに、本研究の成果について述べた。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体材料として、最近とくに注目されはじめた高純度リンおよびその化合物の製造法を確立し、あわせて精製効果の確認と製品の純度を決定するための微量不純物の分析法について研究したものである。

まず高純度リンおよびその化合物の製造法を確立するに際して、品質の保証と工程の管理に必要な各種微量不純物の分析法を確立している。つぎに元素リンの各種精製法における共存不純物の挙動を明らかにし、とくに普通に考えられる方法では除去することが困難な微量ヒ素、イオウを除去するための合金減圧蒸留法と、炭素不純物を除去する目的で活性炭を用いる溶融リンの低温処理法を開発している。そして同時に、合金減圧蒸留法、活性炭を用いる溶融リンの低温処理法および水蒸気蒸留法を組合せることにより、高純度リンを製造するための一貫した製造工程を提案している。また塩化リン(Ⅲ)およびオキシ塩化リンについては、もっとも除去の困難なイオウ化合物を除去するため、蒸留時における添加剤の効果を明らかにし、その除去法を完成している。以上の基礎資料をもとにして中規模実験を行ない、提案した製造法が工業的規模への拡大適用の可能性のあることを実証している。

以上のように、本論文は半導体用高純度リンおよびその化合物の製造法を開発し、これらの工業的生産の可能性を実証したもので、その工学的貢献は大きい。

よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。