

## ホスフィン・ビジネス

### Phosphine Business

ホスフィン化合物は、有機合成・高分子合成などの触媒として古くから研究され、選択性・特異性などの有効性が認められてきた。近年、実験室での研究レベルから工業化へと実用化が進み、新規なホスフィン誘導体の需要が拡大してきている。ホスフィンガスを軸とするホスフィン・ビジネスを展開している企業は、世界でも当社を含めて3社しかない。独自技術を基幹とする日本化学工業の最近の研究動向・ビジネス戦略などについて紹介する。

#### 1. 概要

当社は、1890年(明治26年)創業の無機薬品のトップメーカーとして、化学工業の発展への基礎を築いてきた。近年は、電子産業・半導体・ファインセラミックス関係の各種新素材分野への進出に注力している。有機製品の製造は、1950年(昭和25年)に福島第二工場(福島県田村郡三春町)で、有機リン系農薬の開発・生産を開始した時期に遡る。現在では、有機リン系農薬以外にホスフィン誘導体・リン酸エステル・ホスホン酸など有機燐製品へと発展させ、さらに1993年(平成5年)から国内外の医薬品会社から医薬中間体の受託製造を開始するに至っている。

1981年(昭和56年)、次亜燐酸ソーダ工場の稼働に併せて、工程より多量に副生するホスフィンガスを有効利用する研究を開始した。副生ホスフィンガスを燃焼させて水に吸収させることにより、75%燐酸を製造する方法が一般的に取られてきたが、より付加価値の高い液化ホスフィンを製造するプロセスを確立した。さらに、純度98%の液化ホスフィンを多段精製することにより、純度を99.9999%にまで高め、シリコン半導体のn型ドーピングガスとして、1985年(昭和60年)より国産で初めて高純度ホスフィンガスの商業生産・販売を開始し、国内外から高い信頼性を得ている。

また、ホスフィンガスに各種オレフィンを付加して得られるアルキルホスフィン誘導体の製造を企業化し、ヒシコーリン®(Hishicolin®)の商品名で販売を行っている。ホスフィン化合物は、すべてP-Cで結合した化合物で、通常の燐酸エステル類のP-O-Cに比べて、耐熱性・耐加水分解性・耐薬品性が優れている特徴がある。

コモディティー商品は、すでに中国・東南アジアなど振興工業国で安価に製造され、世界市場に供給されるようになった。ファインケミカル市場も、独自性がないと生き残ることは出来ないとの認識の上で、ホスフィンガスを核とするホスフィン誘導体の開発に今後も最大限注力していく考えである。

従来は国内市場への販売が中心であったが、1996年(平成8年)にJCI USA Inc.をニューヨークに開設し、海外顧客からの情報収集・製品販売を行っている。さらに、2000年にローディアと提携関係を結び、海外でのホスフィン誘導体の販路を拡大し、新規ユーザー・新規需要の開拓を行っている。

#### 2. 半導体用途

ホスフィンガスは、許容濃度0.3ppmと非常に毒性が高く、爆発濃度範囲1.6~98.0vol%と爆発的に燃焼し易く、また漏洩時に自然発火する危険性の高いガスである。当社は、黄燐と苛性ソーダを反応させて、次亜燐酸ソーダを製造する工程から多量に発生する粗ホスフィンガスを出発原料として、ホスフィンガスおよびホスフィン誘導体の生産を企業化した。粗ガスは、約40vol%のホスフィンと約60vol%の水素ガスから成り、水・炭化水素・空気成分・ポリホスフィンなどの不純物を若干含む。ガス中の液状・固体状の不純物を除去後、圧縮・冷却することにより、98vol%の液化ホスフィンを工業的に生産している。

液化ホスフィンを吸着・分解・蒸留など数段の精製装置で処理することにより、純度99.9999%の高純度ホスフィンガスを工業的に製造している(図1)。高純度ホスフィンガスの用途は、n型シリコン用ドーピングガスと化合物半導体用途に大別できるが、近年は後者が急成長しており、半導体産業にとっては不可欠な材料となっている。化合物半導体は、DVD等の光ディスク向けレーザーダイオード、光ファイバー通信向けレーザーダイオード、受光ダイオード・高輝度発光ダイオード、携帯電話向け電子デバイス等に使用されている。

高純度ホスフィンガスを熱分解して高純度黄燐を得て、さらに熱転化させることにより純度99.9999%の高

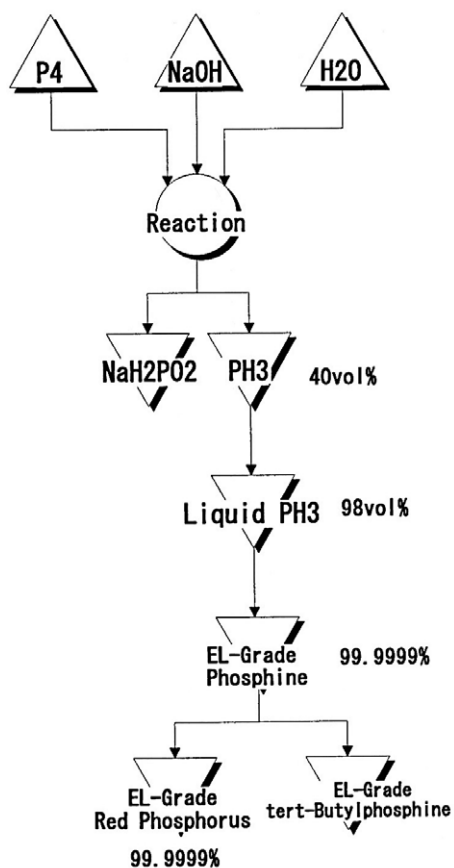


図1 半導体グレード

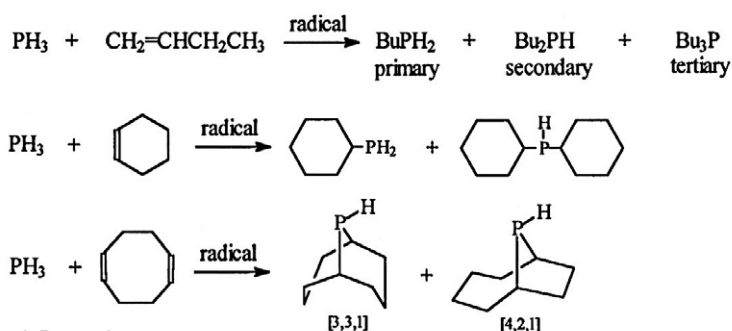
純度赤燐<sup>1)</sup>を製造している。黄燐を硝酸などで精製・蒸留後、赤燐に転化することで高純度赤燐を合成する湿式製法が一般的に用いられるが、当社の乾式製造方法は、金属不純物や水分などの混入が非常に少ない製造方法といえる。しかも、廃棄物として水素ガスが発生するだけであり、環境への負荷が少ない製造法である。高純度赤燐は、化合物半導体に用いられる GaP・InP などの単結晶ウェファーのリン原料として多量に使用されている。

また、高純度ホスフィンガスに酸触媒の存在下でイソブチレンを反応させて、tert-butylphosphine<sup>2)</sup>も製造している。前述のように、ホスフィンガスは毒性が高く、高压ガスに該当するため、危害予防・排ガス処理・安全対策などの附帯設備に多額の投資が必要である。しかし、常温で液体(沸点 54 )である tert-butylphosphine は、人体に対する毒性も一桁低いうえ、容器から漏洩しても瞬時に拡散せず、安全性の高い MOCVD 原料として注目されている。さらに、ホスフィンガスよりも分解温度が低いいため、熱による分解効率が高いので、膜成長時の材料使用量を節約できるメリットがある。

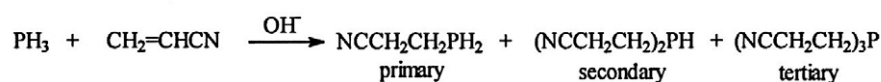
### 3. アルキルホスフィン

ホスフィンにアルキル基を導入する方法には、ラジカル触媒による Free Radical Addition, 塩基触媒による Michael Reaction, 酸触媒による Acid-Catalyzed Addition( Carbocation Mechanism )に大別できる( 図 2 )。

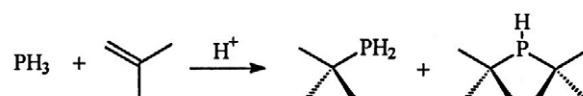
#### Free Radical Addition



#### Michael Reaction



#### Acid-Catalyzed Addition



#### Alkylation

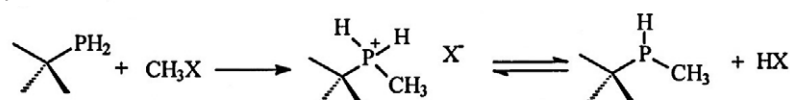


図2 アルキルホスフィンの合成<sup>3)</sup>

しかし、工業的には主にラジカル触媒を用いて、ホスフィンガスとオレフィンを反応させることによりアルキルホスフィンを合製造している。オレフィンのモル比などの反応条件により、1級、2級、3級ホスフィンの生成比率をある程度コントロールすることもできる。また、蒸留により単離した1級、2級ホスフィンにハロゲン化アルキルを反応させる Alkylation Reaction により、アルキル基の異なる非対称アルキルホスフィンを得ることが比

較的容易である。

また、官能基のあるオレフィンを付加させることにより、水酸基・アミノ基などを有するホスフィン化合物を合成できることが Grignard 反応と異なる特徴といえる。さらに、1級ホスフィンを酸化することによりホスホン酸を、2級ホスフィンを酸化することによりホスフィン酸を製造することができ、金属表面処理薬剤、金属抽出剤、樹脂添加剤、反応触媒などに有用である(図3)。

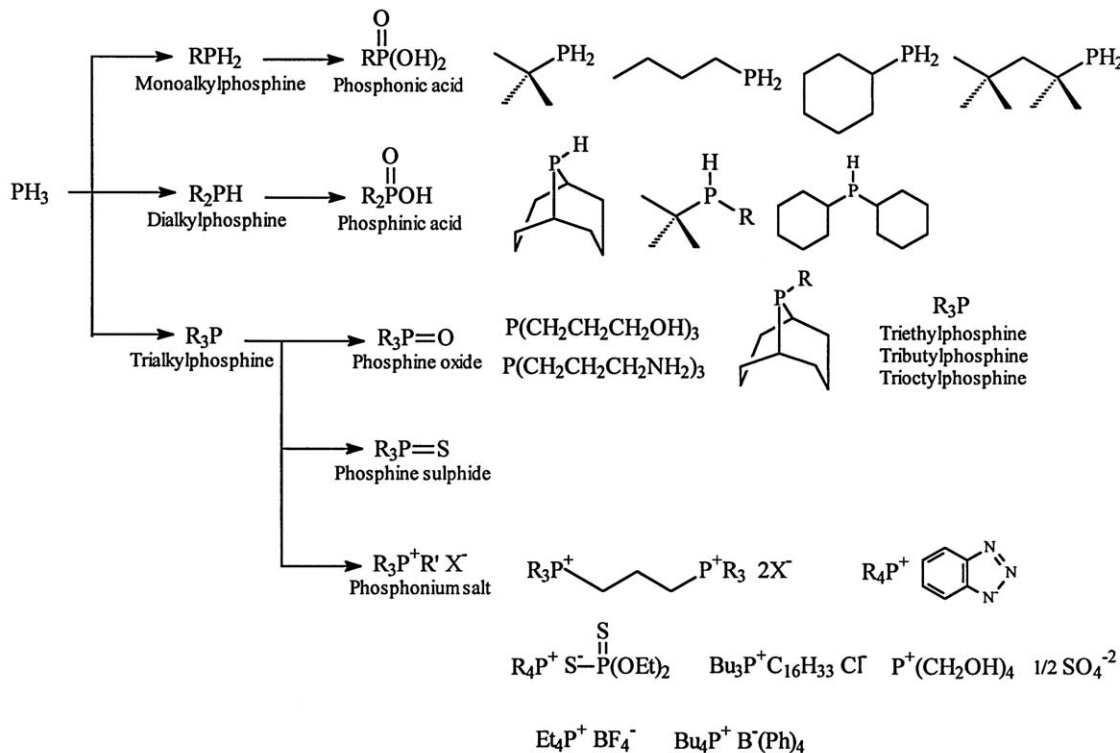


図3 アルキルホスフィン誘導体

3級ホスフィン、ホスホニウム塩原料として自家消費される以外に、遷移金属触媒のリガンドや各種触媒に使用されている。アルキルホスフィン-遷移金属錯体は、例えばヒドロホルミル化反応、水素化反応、シクロカルボニル化反応、開環重合反応、閉環重合反応、クロスカップリング反応など多岐にわたり、石油化学、高分子化学、医薬中間体・農薬などファインケミカル製品製造に大きく貢献してきている。

ヒドロホルミル化反応は、オレフィンに一酸化炭素・水素混合ガスと反応させて、アルデヒド、さらに還元された脂肪族アルコールを合成方法として、合成洗剤用途の高級

アルコールに実用化されている。Shell Oil から、1966年に[HCα(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)]<sup>6)</sup>や[HIR(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)]<sup>7)</sup>を用いて、炭素鎖C7~C14のオレフィンから高級アルコールを合成するヒドロホルミル化反応が報告された(図4)。さらに、副生する分枝鎖のアルコールの生成比率を抑えるために、遷移金属やリガンドの組み合わせ替えた各種触媒が検討され、9-eicosyl-9-phosphabicyclononane<sup>6)</sup>のような環状含リン化合物や1,2-bis(9-phosphabicyclononyl)ethane<sup>7)</sup>のようなビスホスフィンをリガンドとするコバルト触媒などが開発されている。

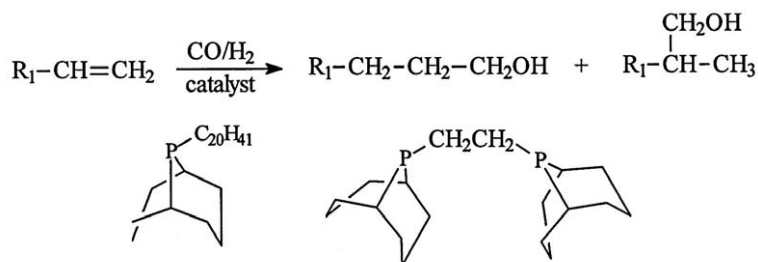


図4 ヒドロホルミル化反応

古くから  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  で表される Wilkinson 触媒<sup>8)</sup>が、オレフィンの水素化触媒として知られており、水素化反応が速く、オレフィン末端の二重結合だけを水素化するなど位置特異的な水素化が可能である。さらに、ロジウム・白金などよりも安価な  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PBu}_3]^+$ <sup>9)</sup> のようなコバルト錯体は工業的に有利である。また、無水マレイン酸から 2 段階の水素化反応により、 $\gamma$ -ブチロラクトンを製造する方法が三菱化学から報告されている<sup>10)</sup>。アルキルホスフィンを用いたルテニウム錯体で、アルキルホスフィンの中でも trioctylphosphine のような直鎖のアルキルホスフィンが最も活性が高く、生成物単離

性、耐熱性に優れている。また、 $[\text{Rh}(\text{diene})(\text{PR}_3)_2]^+$  のようなカチオン型も水素化に用いられるが、光学活性なリガンドを配位させた触媒が、不斉水素化反応触媒として脚光を浴びている。当社は、長年培われた P-C 化合物合成技術を生かし、不斉触媒リガンド (BisP\*)<sup>11)</sup> の工業的製造技術の確立を目指してきた。BisP\* は、1998 年に千葉大学理学部の今本教授により開発された不斉触媒リガンドで、高い不斉能が認められており、特に不斉還元反応で光学活性なアミノ酸を合成するのに適している (図 5)。

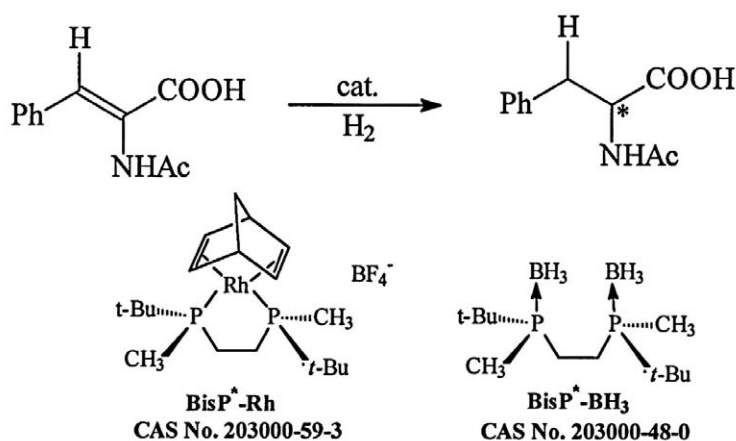


図 5 デヒドロアミノ酸の不斉水素化反応

トリアルキルホスフィンには、医薬品での用途も知られており、SmithKline では抗関節炎用途で triethylphosphine-Au 錯体<sup>12)</sup>、Bristol-Myers では抗腫瘍用途で epipodophylloxin 誘導体<sup>13)</sup> が検討された。リガンドとしては、アルキル鎖の短いトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィンなどのアルキルホスフィンが適している。

水酸基を有するホスフィン化合物 tris(3-hydroxypropyl) phosphine は、通常のアルキルホスフィンと異なり水に無限大に溶解し、強い還元性を示す。この性質を利用して、羊毛などのシステム結合を切断する機構により、防縮・抗ピリング・形態安定加工<sup>14)</sup> などに応用されている。

アルキルホスフィンを過酸化水素で酸化すると、定量的にアルキルホスフィンオキシドを、また同様に、硫黄を反応させるとホスフィン sulfid を合成できる。Trioctylphosphine oxide (TOPO) は、燐酸水溶液中からのウラン抽出剤<sup>15)</sup> として、リン酸トリブチルと同様に使用されている。その他の用途として、酢酸の抽出回収<sup>16)</sup>、p-ヒドロキシカルボン酸合成溶媒 (Kolbe-Schmitt Reaction)<sup>17)</sup>、その他有機合成触媒への用途も報告されている。

#### 4. ホスホニウム塩

一般的に、トリアルキルホスフィンにハロゲン化アルキルを反応させて合成する。アルキル基の種類を組み合わせることにより、多種多様のホスホニウムカチオンを形成できる。また、ハロゲン化ホスホニウム塩を水系溶媒中で副分解反応することにより、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{Ph})_3\text{P}^+$ 、 $\text{RSO}_3^-$ 、 $(\text{EtO})_2\text{PSS}^-$  などの異種アニオンに交換することも可能で、ユーザーの用途に合わせた化合物の分子設計が可能である。また、ハロゲン化ホスホニウム塩を電気透析することによりハロゲンイオン・金属イオンなどの不純物を 1 ppm 以下に低減したホスホニウムヒドロキサイド<sup>18)</sup> を合成できる。同様に、イオン交換樹脂に通すことによっても合成<sup>19)</sup> することができるが、イオン交換樹脂由来のアミン臭や未交換のハロゲンイオンが残存する場合が多く、使用される用途によって使い分けが必要がある。Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate (THPS) のように、直接ホスフィンガスを硫酸・ホルマリンと反応させて合成するホスホニウム塩もある。THPS の主な用途は、アンモニアクリアして使用する綿製品の難燃処理加工<sup>20)</sup>、水処理・製紙用途・油田掘削などに広く利用できる殺菌剤<sup>21)</sup> である。

ホスホニウム塩は、相間移動触媒・抗菌剤・帯電防止剤・樹脂改質剤・エポキシ硬化触媒・粉体塗料硬化触媒・樹脂合成触媒・電池電解質など広範な用途に応用されている。ホスホニウム塩は、アンモニウム塩と比較される場合が多いが、アンモニウム塩では達成できなかった用途、例えば耐熱性・耐薬品性の要求される過酷な反応に新規需要を開拓すると共に、反応収率向上・良好な反応選択性がトータルでコスト削減に繋がり、アンモニウム塩から切り替えられる例もみられる。

相間移動触媒(Phase Transfer Catalyst)には、アンモニウム塩・ホスホニウム塩・クラウンエーテル・ポリエチレングリコールがあるが、クラウンエーテルは非常に高価なため特殊な用途に限定される。オニウム塩としては、アンモニウム塩が比較的安価で、入手が容易なため広く利用されてきた。しかし、近年はホスホニウム塩とアンモニウム塩の価格差が少なくなり、適用範囲が拡大しており、さらにホスホニウム塩の持つ耐熱性・耐薬品性・選択性などの特徴を生かした用途展開から、農薬・医薬中間体・含フッ素芳香族化合物などファインケミカルな分野で実用化されている。特に、強塩基の存在下、100℃、16時間加熱しても tributylhexadecylphosphonium bromide は、分解などの触媒活性の低下はみられなかったとの報告<sup>22)</sup>がある。また、tetrabutylphosphonium chloride は、類似形のアンモニウム塩に比べて何倍も触媒活性が高いとの報告<sup>23)</sup>もみられる。

カチオン型抗菌剤として、アンモニウム塩、ピリジウム塩、ホスホニウム塩が知られている。カチオン型抗菌剤の作用機序<sup>24)</sup>は、アルキル鎖が負電荷を帯びた細菌細胞膜に吸着し、細胞膜・破壊し、細胞質成分を体外に流出させることによる。長鎖アルキル基を有するホスホニウム塩は、クーリングタワーなどの閉鎖系での抗菌剤・防黴剤<sup>25)</sup>として開発されている。レジオネラ菌・MRSA に対して特に抗菌活性が高く、泡切れが良く、アミンのような不快臭がないとの特徴がある。さらに、スチルベンゼン系のポリカチオン型抗菌剤<sup>26)</sup>、共重合ポリエステル樹脂抗菌剤<sup>27)</sup>も検討されている。

PC, PET, PBT, ナイロンなどのエンブラ用混練帯電防止剤として、ホスホニウムスルホネート<sup>28)</sup>、ホスホニウムホスフェート<sup>29)</sup>、などが検討されている。カチオン型帯電防止剤としては、アンモニウム塩が一般的に使用されているが、通常 170℃程度から分解が始まるので、エンブラなどの高温軟化性樹脂には使用できない。ホスホニウム塩は、300℃を超える温度でも分解が起こらない優れた耐熱性・耐熱水性が認められている。しかも、樹脂との相溶性が優れているため透明な樹脂を得ることができる。

樹脂改質剤として、5-スルホイソフタル酸ホスホニウム塩<sup>30)</sup>は、ポリエステル樹脂と共重合させ、カチオン染料の可染性を向上させることができる。その他の樹脂改質用途として、難燃性・防炎性・ゴム組成物の加硫促進剤・増感剤など多種にわたる。

## 5. 品質管理体制

日本化学工業は、創業当初より製品品質の向上に力を入れ、数々の活動を行ってきた。1995年よりTQM活動の一環としてISO 9001に基づく品質システムの構築に努め、全工場でISO 9001取得を目指し、ホスフィン誘導体製造プラントのある福島第二工場では、1998年に品質システムISO 9001を取得した。その後、システムの維持向上に努めると共にその対象範囲を拡大し、さらには、営業部門でも仕入品についての品質システムを構築し、ISO 9002を取得した。その一方で、2001年には環境マネジメントシステムの構築にも注力し全工場でISO 14001を取得した。

品質管理は、品質管理マニュアルに沿って遂行され、品質マネジメントシステムの適合性の確保・有効性の継続的改善は、内部品質監査、TQM委員会及びマネジメントレビューなどを活用して実施されている。

研究開発本部では、工場の品質保証課では対処できない品質問題の解決にあたっている。NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P他)、GC-MS, LC-MS, FT-IR, ICP-MS, 炭素炉原子吸光分析装置、温度制御可能X線回析装置、波長分散型蛍光X線分析装置などを駆使して、有機物、金属不純物の同定および含有量をppmあるいはそれ以下のレベルで解析することができる。また、当社は電子材料無機製品の研究開発を行っているので、SEM(X線分析装置搭載走査型電子顕微鏡)、透過型電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡(原子間力顕微鏡)など電子顕微鏡も充実している。

## 6. 今後のビジネス展開

これらホスフィン誘導体は、半導体・石油化学・繊維・樹脂合成・ファインケミカル・医薬中間体・農薬・鉱工業など幅広い産業で用途が拡大している。今後さらに新規需要が強まることが予測され、当社の次期主力商品に育てるべく全力を挙げている。今後の需要増に対応するため、現在福島第二工場のホスフィンプラントを増設中である。ローディアとの提携は、単に既存製品の欧米での販売チャンネルの増強にとどまらず、今後新製品の開発においても提携関係を強化する方向で合意している。

研究開発における最新のトピックスとしては、リン系

添加型難燃剤，反応型難燃剤などの新製品の開発，P - C 結合を持つ機能性材料の開発に力を入れている。具体的には，ポリエステル・ウレタン樹脂用反応型難燃剤 PO-

4500，エポキシ樹脂用反応型難燃剤 CPHO-HQ<sup>31)</sup>などである。ノンハロゲン難燃剤として根強い引き合いがある。

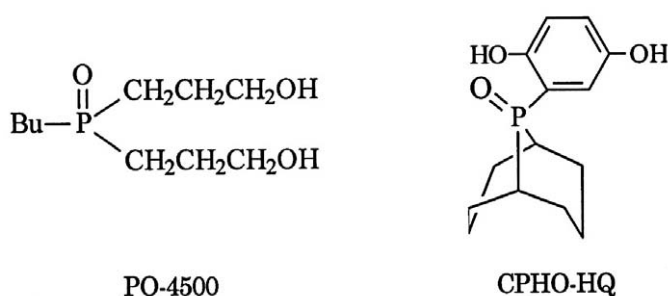


図6 反応型難燃剤

### 参考文献

- 1) 日本特許 1, 522, 175 (日本化学工業)
- 2) USP 5, 354, 918, USP 5, 892, 120, USP 6, 025, 525 (日本化学工業, 信越化学工業)
- 3) G. M. Kosolapoff *et al.*, "Organic Phosphorus Compounds", John Wiley & Sons Inc., New York (1972)
- 4) USP 3, 239, 569; Shell Oil (1966)
- 5) USP 3, 239, 571; Shell Oil (1966)
- 6) USP 3, 400, 163; Shell Oil (1968)
- 7) WO 9, 418, 149; Shell Int. Res. (1994)
- 8) USP 3, 939, 219; Johnson & Matthey (1976)
- 9) Ferrari, G. F. *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, 43(1), 213 (1972)
- 10) 原善則, 高橋和成, 有機合成化学協会誌, Vol. 58, No. 8 (2000)
- 11) T. Imamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1635 (1998)
- 12) USP 3, 947, 565, USP 4, 057, 630, USP 4, 093, 719 (SmithKline)
- 13) USP 4, 916, 217 (Bristol-Myers)
- 14) USP 5, 147, 409(日本化学工業, 小泉化学, 千代田商事)
- 15) Charles, A. H. *et al.*, *J. Anal. Chem.*, 30, No. 11, 1779 (1958)
- 16) Janvit, Gojob, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Press Des.*, 20, 433 (1981)
- 17) 特開平 04 - 149150 (三井東圧化学)
- 18) 日本特許 1, 874, 770 (日本化学工業)
- 19) 日本特許 1, 836, 024 (日本化学工業)
- 20) USP 3, 878, 245 (Ciba-Geigy A. G.)
- 21) USP 4, 673, 509 (Albright & Wilson Ltd.)
- 22) E. V. Dehmlow, *et al.*, *Tett. Lett.*, 2361 (1977)
- 23) A. W. Herriott, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2345 (1975)
- 24) Schaeufele, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 387 (1984)
- 25) 特開平 06 - 321716 (日本化学工業, ケイアイ化成工業)
- 26) A. Kanazawa *et al.*, *J. Antibact. Antifung. Agents*, Vol. 23, No. 2, 87 (1995)
- 27) 特開平 08 - 31185 (東洋紡績)
- 28) 日本特許 2, 865, 450 (ライオン)
- 29) 特開平 08 - 012812 (東邦化学工業)
- 30) 日本特許 3, 090, 519 (竹本油脂), 日本特許 2, 672, 415 (帝人)
- 31) 国際公開 WO 02/00667 (日本化学工業)

### [お問合せ先]

日本化学工業株式会社 化学品事業本部  
 有機化学品部  
 〒136-8515東京都江東区亀戸9-11-1  
 TEL: 03-3636-8047  
 FAX: 03-3636-8117  
 E-mail: comm. sales@nippon-chem.co.jp  
 Home Page: http://www.nippon-chem.co.jp