

ホスファゼン化合物の 用途開発, 新展開及び将来展望

The Use, Advanced Development
and Future Aspect of Phosphazene Compounds

梶原 鳴雪

Meisetsu KAJIWARA

1 はじめに

承知の通りホスファゼンは古くて新しい化合物で、現在でも世界中で関心が持たれている、大変不思議な化合物と言える。今日までにホスファゼンに関する単行本或いは総説が多くの人によって書かれている。環状ホスファゼンは1834年にLiebgとWohler¹⁾またRose²⁾によって、五塩化リン PCl_5 とアンモニアガス NH_3 との反応で合成されたが、その反応による生成物はPhospham (NPNH)_nであった。LiebgとWohlerらはPhosphamから、それと異なるごく少量のHexachlorocyclotriposphazene (NPCl_2)₃を分離した。この化合物は白色結晶性固体で水蒸気蒸留が可能であることを報告している。その後Glerhard³⁾とLaurent⁴⁾はその化合物を精密分析し、 NPCl_2 の組成式をまたGladstoneとHolmes⁵⁾及びWichelhaous⁶⁾は蒸気圧測定を行い、分子式(NPCl_2)₃を提案した。

(NPCl_2)₃は図1に示したように六員環構造を有していることを

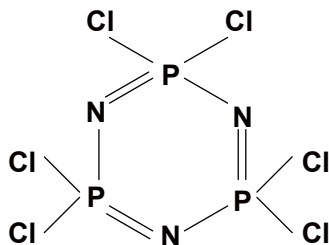


図1 ヘキサクロロシクロトリホスファゼン

Stokes⁷⁾が最初に提案している。1943年に(NPCl_2)₃の構造をBrockwayとBright⁸⁾が電子回折またWilsonとCarroll⁹⁾が1958年にX-線回折で調べ、その結果から図2に示した構造であることが確認された。また環内のNPNとPNP角度は若干異なっている

が、ほぼPとN原子は同一平面上に位置している。しかしCl原子は同一面上に位置していない。

1958年以後(NPCl_2)₃は赤外線吸収スペクトル、ラマンスペクトル、紫外線吸収スペクトル、核磁気共鳴及びその他の方法で測定されている。以下にホスファゼン化合物の用途開発の進展及び実用化と将来展望を記述する。

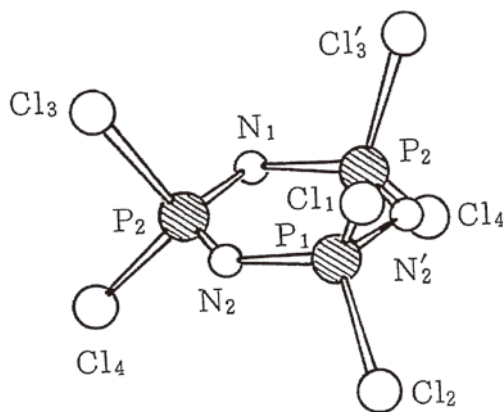
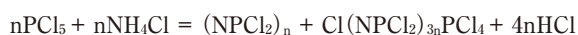


図2 ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの構造

2.環状ホスファゼン

2.1 Hexachlorocyclotriposphazene (NPCl_2)₃の合成とその精製方法

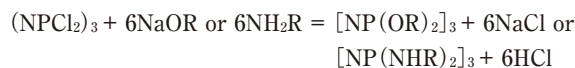
(NPCl_2)₃は日本で工業的に生産されている。過去に生産経験のある企業(A)或いは現在生産している企業(B)はつぎの通りである。即ち、(A)日本化学工業、日本精化、新田加工(日本曹達)(B)大塚化学、伏見製薬所。その生産方法はScheme 1に示したように、五塩化リン PCl_5 と塩化アンモニウム NH_4Cl をクロロベンゼン或いはトリクロロエタン溶媒中で反応させている。



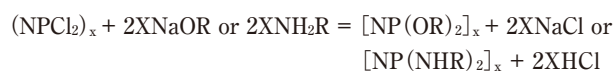
Scheme 1

これ以外の方法で工業的に生産された例はない。反応終了は発生する塩化水素量から知る事が出来る。反応終了後、反応溶液を吸引ろ過により未反応 NH_4Cl を除去した後、口液を加温減圧下で溶媒を留去する。次に石油エーテルで残分を抽出し石油エーテル可溶部と不溶部に分離する。石油エーテルを留去すると粗生成物 $(\text{NPCl}_2)_n$ が得られる。高純度の $(\text{NPCl}_2)_3$ は粗生成物 $(\text{NPCl}_2)_n$ を真空蒸留法、昇華法或いは再結晶法等により精製できるが、最も良い方法は真空蒸留法である。 $(\text{NPCl}_2)_3$ 以外のハロゲン及び擬ハロゲン化環状ホスファゼン $(\text{NPX}_2)_3$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{SCN}, \text{CN}, \text{OCN}$)の合成方法も報告されている。しかし、ヨウ素を含む環状ホスファゼンの合成報告はない。また $(\text{NPF}_2)_3$ は後で紹介する商品名XenoCF II Bond及びホスライト(その後、このホスライトの技術は日本化学工業(株)に移転され、商品名 HISHI COLIN として事業化されている。)の出発物質である。このタイプの化合物は $(\text{NPCl}_2)_3$ と同じ方法で合成、分離及び精製は出来ない。通常 $(\text{NPCl}_2)_3$ のCl原子をF原子で置換する方法で得ている。しかしながら、高純度 $(\text{NPCl}_2)_3$ が得られてもそれ自身で材料として使用することは出来ない。その理由は $(\text{NPCl}_2)_3$ は酸塩化物であり加水分解し易い性質がある。そこで工業材料として使用する数多くの試みが行われて来ている。その方法は大きく分ければ二通りの方法がある。その一つはScheme 2に示したように $(\text{NPCl}_2)_3$ の活性塩素を求核試薬であるアルコール、アミン或いはフェノール類で置換し安定化させる。他の方法はScheme 3に示したように $(\text{NPCl}_2)_3$ を開環重合後、生成した直鎖状

Polydichlorophosphazene $(\text{NPCl}_2)_x$ を得た後、その重合体の活性塩素を求核試薬で同様に置換させる。



Scheme 2



Scheme 3

これらの方法で得られた誘導体は数多く報告されている。

2.2 機能性環状オルガノホスファゼン

2.2.1 難燃剤

現在工業的に生産販売されている環状オルガノホスファゼン化合物は大塚化学(株)の商品名SPR-100 $[\text{NP}(\text{OPr-n})_2]_3$ 、SA-100 $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ 、SP-100 $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$ 及びホスファロール NF-68とNF-100、また伏見製薬所(株)の商品名“Rabitteシリーズ”FP-100、FP-110及びFP-366で、ホスファロールは潤滑油或いは作動油でそれ以外はプラスチックや繊維の難燃剤である。

2.2.2 ハードコート剤

共栄社化学(株)は図3に示した構造を有する商品名“PPZ”を販売している。PPZは加熱、EB或いはUV照射によって硬化し、透明性、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性の硬化体が得られるので、プラスチックや木材のハードコート剤に利用されている。

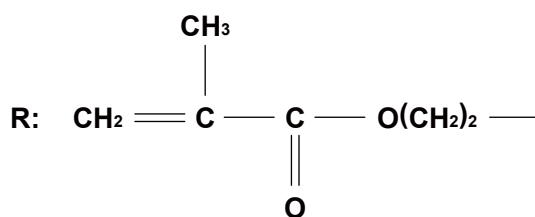
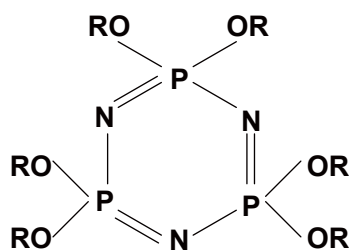


図3 PPZの構造

2.2.3 ハードデスク(HD)用潤滑剤

図4に商品名“MORESCO-A”HDの駆動装置向け潤滑剤を示した。このHD潤滑剤は磁気ヘッドとディスクとの間に摩擦摩耗を防止するためディスクの面上に1-2nmの非常に薄い膜で塗布されている。近年HDの高記録密度化、高速回転の摺動条件下では、従来の表面潤滑剤は対応出来ない問題が発生している。これを解決したのが“MORESOCO PHOSFAOLA20H-200”である。この潤滑剤の特徴はnm単位の薄膜形成が可能であり、高速回転による飛散やヘッドの移行がないし、蒸発もしない。また高温下でも難分解性であり、また高純度で分子量分布が狭く均一性である。これらの特徴からHD用潤滑剤の他に光磁気ディスク、磁気テープ或いはその他記録媒体への応用が期待されている。

2.2.4 歯科用除放性レジンセメント

デンリブライ三金(株)は図5に示した化合物“商品名Xeno CF Bond”及びこの商品を改良した“Xeno CF II Bond”F素徐放性重合型コンポジットを市販している。F素徐放性セメント或いはコンポジットは従来のF素徐放性レジンやコンポジットよりも、F素徐放性が長時間であることが特徴で、日本国内よりもむしろヨーロッパの市場が多いと言われている。

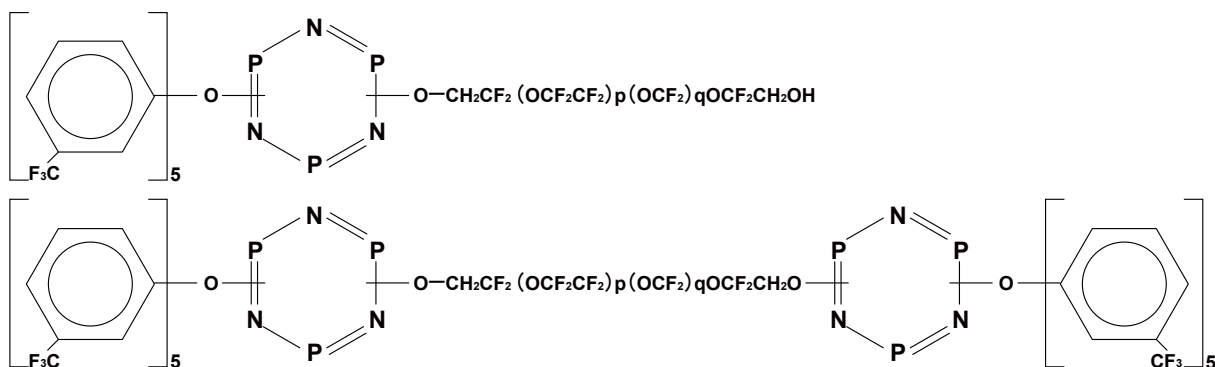


図4 MORESCO PHOSFAOLA 20H-200の構造

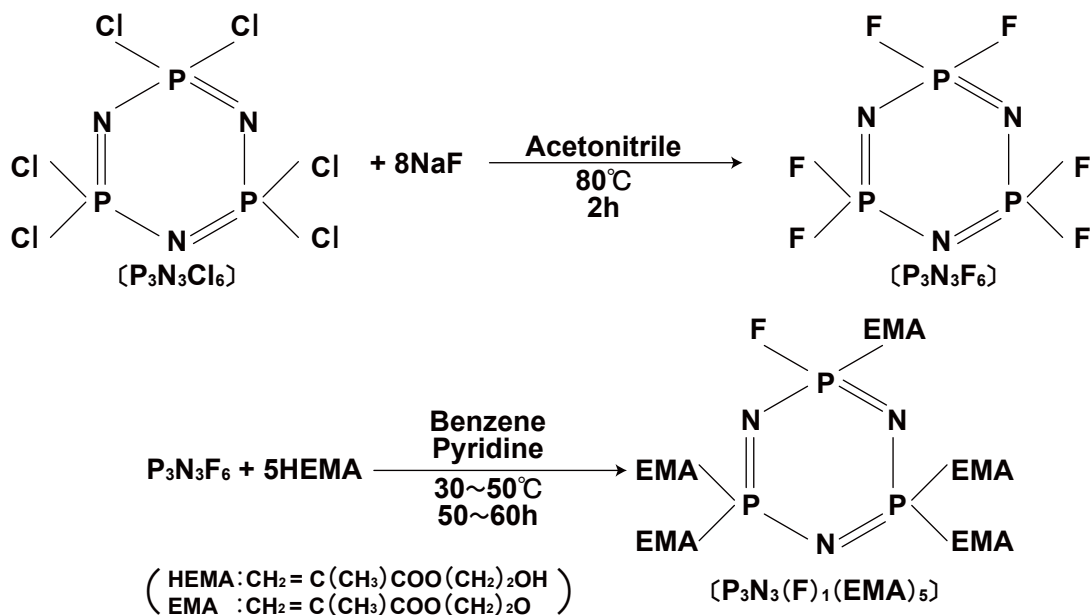


図5 Xeno CF II Bondの構造

2.2.5 Li二次電池用添加剤

2.2.1の項で述べたようにホスファゼン化合物は古くから、プラスチックや繊維の添加型難燃剤として使用する数多くの特許等が報告されている。

これらの事を参考にホスファゼン化合物をLi二次電池電解液の不燃或いは難燃化剤に応用可能と考えられた。しかしながらどのような構造を有する化合物が効果あるのか全く不明であった。何故電解液を不燃或いは難燃化しなければならないのかの理由は言うまでもなく、電解液に使用されている化合物は引火性の高い石油製品であり、近年Li二次電池の事故が多くなっている。事故の原因は電解液の引火性にあるので、それらを不燃或

いは難燃化することで、Li二次電池を安全また安心して使用できるようにする必要がある。梶原¹⁰⁾は世界で最初にホスファゼン化合物をLi二次電池電解液に添加する研究を開始した。その後Parakashら¹¹⁾及びXuら¹²⁾は $[NP(OMe)_2]_3$ を、 $1MLiPF_6$ を溶解したEC/MC(1:1)電解液に添加し、その電解液の諸性質を調べている。また最近ホスファゼン化合物である商品名“ホスライト”がLi二次電池電解液の性能を低下させずに不燃或いは難燃化することが出来ることが報告¹³⁾されている。またそれらの化合物を工業的に生産開始したことも報道¹³⁾されていることは承知の通りである。林ら¹⁴⁾の報告によると、その“ホスライト”は図6に示した構造の化合物である。

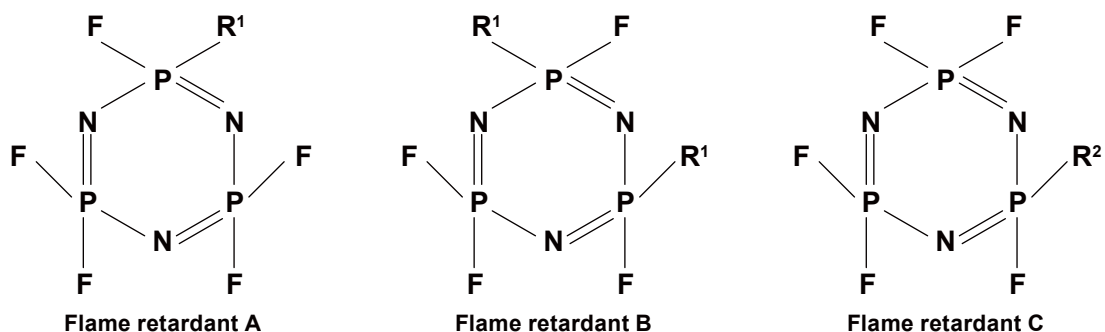


図6 ホスライトA, B及びCの構造

即ち、ホスライト A、B及びCを電解液に添加した電解液の導電率、電気化学的特性また安全性の面から難燃効果などをテストしている。それらの結果によると、導電率はホスライトを添加すると減少すると報告している。その理由はホスライトを添加すると電解液の粘度が上昇する。その影響で容量も低下している。しかしながら750mAではほとんど容量変化は生じない。一方難燃性はホスライトを添加すると、UL-94 V-0をクリアする。10Vで過充電と200℃まで加熱しても、電解液は熱発生が認められない。またホスライトを添加した電解液を燃焼させると自己消火性を示す。こ

のことからホスライトをLi二次電池電解液に添加すれば、Li二次電池の安全性が改善されることが確認されている。またNTTのニュースリリース 2009年3月4日によれば、新神戸電機(株)と共同で、情報通信データーセンター用大容量リチウムイオン電池IT装置バックアップの開発に成功したと報道されている。このLi二次電池は課題であった難燃化と長寿命化を実現した世界最初の200Ah級セルで、鉛電池に比べ体積及び重量が60%減少となり、省スペース化に大きく貢献する。難燃化、長寿命化及び省スペース化にはホスライトの使用で可能になる。

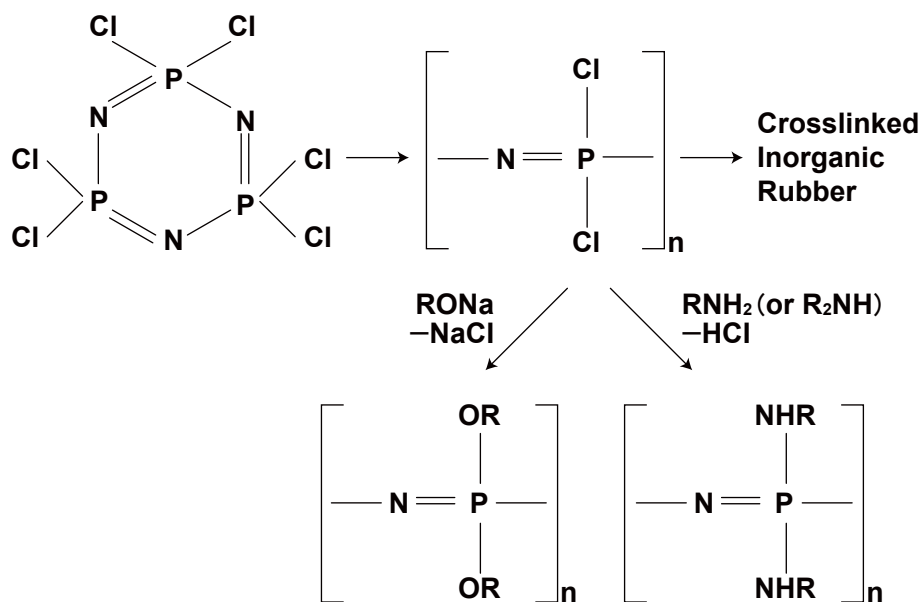


図7 ポリオルガノホスファゼンの合成と構造

3 ポリオルガノホスファゼンの用途開発の動向

3.1 ポリジクロロホスファゼン(NPCL₂)_xの合成

3.1.1 ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(NPCL₂)₃の重合

ポリオルガノホスファゼンは(NPCL₂)₃の活性塩素をアルコール、アミン或いはフェノール類のような求核試薬で置換した(NPR₂)₃或いは(NPR¹R²)₃タイプの化合物を開環重合することによって、合成するのが理想的である。しかしながら理想的方法で(NPR₂)_x或いは(NPR¹R²)_xを得ることは出来ない。

種々のタイプのポリオルガノホスファゼンの合成が可能になったのは、1964年にAllcockら¹⁵⁾が(NPCL₂)₃の加熱によるバルク開環重合させた後、THF等の有機溶媒に可溶性直鎖状重合体(NPCL₂)_xの生成の発見により、図7に示したように色々なタイプのポリオルガノホスファゼンを得られるようになった。(NPCL₂)₃の重合方法はバルク、溶液及び放射線重合等が知られている。

また重合機構も検討されている。図8に示したように、ラジカル(a)、イオン(b)及びツィターイオン(c)重合説が提案されているが、それらの中でイオン重合説が支持されている。承知のようにイオン重合にはカチオン重合とアニオン重合とがあるが、図8からも分かるようにカチオン重合であり、開環重合後のポリマーの成長機

構は図9に示した。更に(NPCL₂)₃の重合の動力学も多くの人によって検討されているし、また重合はイオン重合であるので、重合を促進させる触媒も種々検討されている。しかしながら、ラジカル重合触媒でも効果があることが報告されている。梶原ら¹⁶⁾はゴムの架橋剤に使用されている31種類の有機硫黄化合物を触媒量添加し、(NPCL₂)₃をo-ジクロロベンゼンに溶解し190℃で24時間加熱したのち、直鎖状重合体(NPCL₂)_xを分離直ちにTHF溶媒中でアニリンと反応させ、[NP(NHR)₂]_xの収量及び分子量等を調べている。その結果によると、Tetrapropyl thiuramu disulphideは架橋ポリマーの生成が少なくまた高分子量のポリマーが得られることを見出している。このような硫黄化合物が(NPCL₂)₃の重合触媒として効果がある原因をDTA、TG、UV及びESRで調べている。その結果によると4種類のラジカルが検出されている。

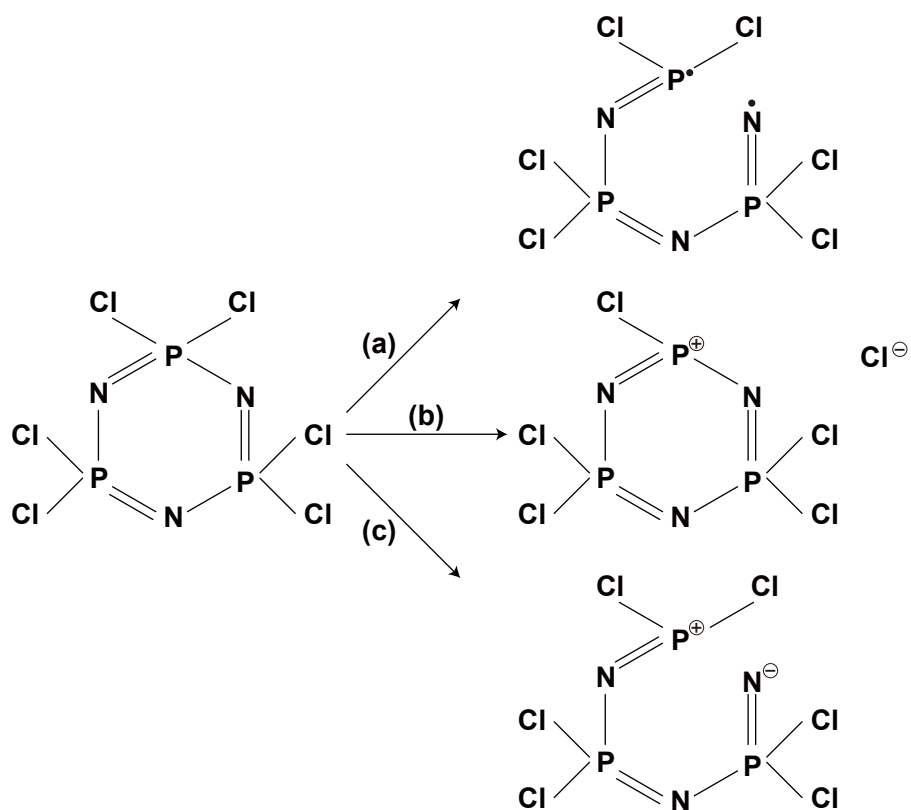
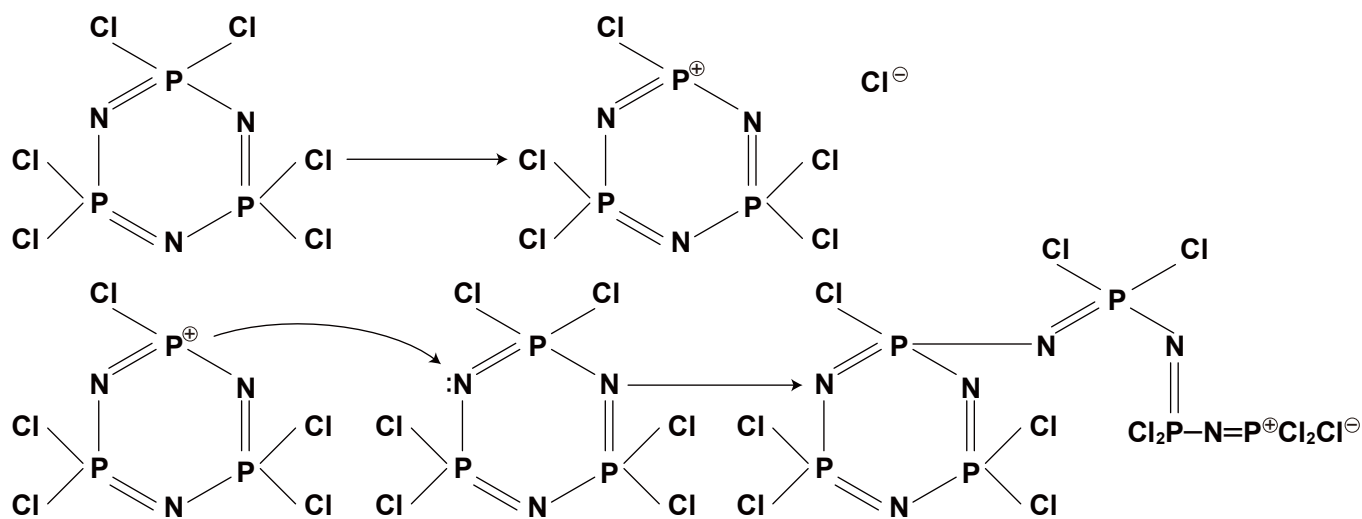
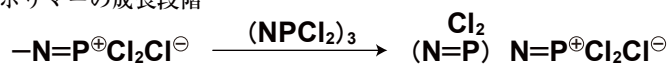


図8 ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの重合機構

重合開始



つぎにポリマーの成長段階



架橋化

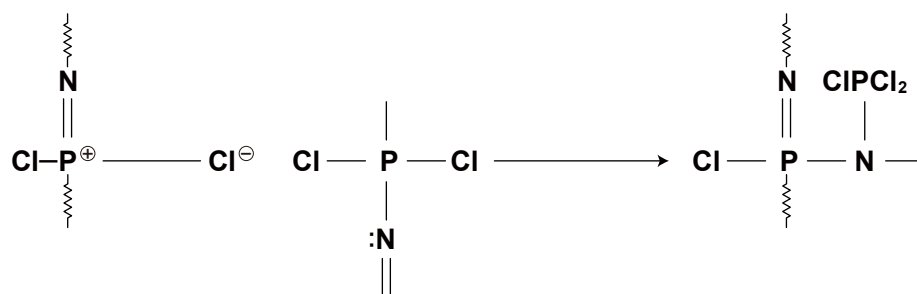


図9 ポリジクロロホスファゼンの重合開始と成長機構

また硫黄化合物が存在しなければほとんど重合は進行していないことから、 $(\text{NPCl}_2)_3$ は図10に示したようなラジカルによって重合が促進されていると推定されている。またMacCallumら¹⁷⁾も硫黄や硫黄化合物を $(\text{NPCl}_2)_3$ の重合触媒に使用し検討している。その結果によれば、硫黄或いは硫黄化合物はやはり $(\text{NPCl}_2)_3$ をラ

ジカル重合させていると報告している。有機高分子の合成の際は硫黄ラジカルの生成は重合の禁止剤になるのが常識のようであるが、無機環状化合物の重合は反対に重合を促進させる効果を有している。

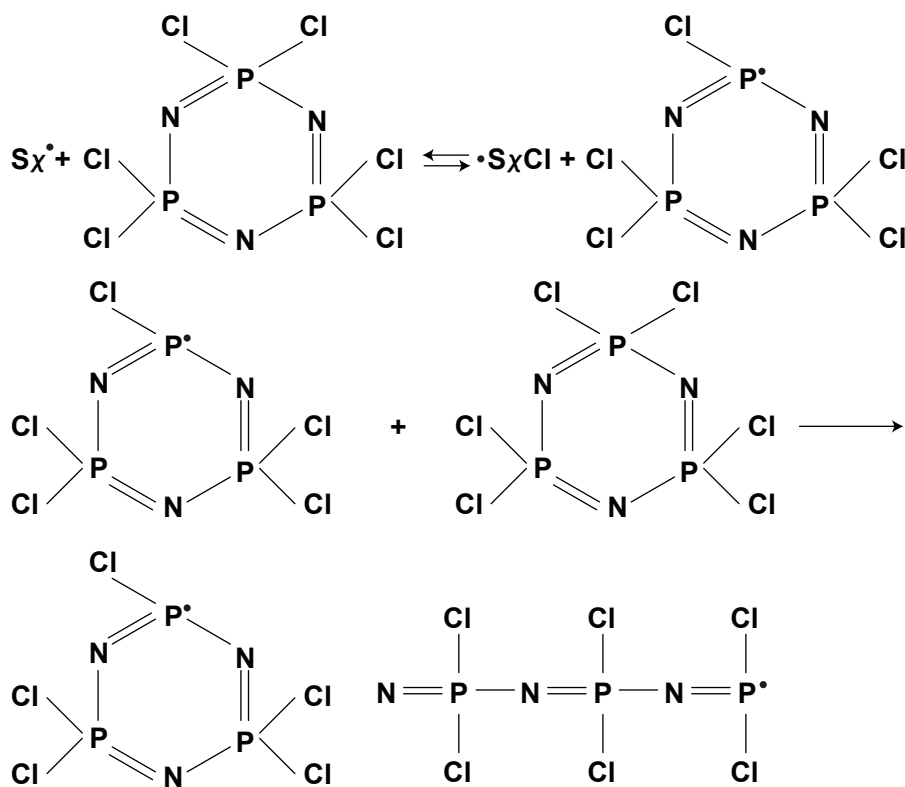
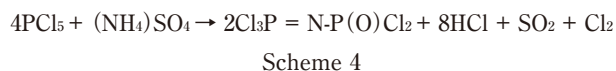


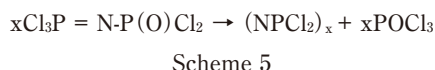
図10 硫黄触媒によるヘキサクロロトリホスファゼンの重合開始機構

3.1.2 P-トリクロロ-N-(ジクロロ)モノホスファゼン $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ の重合

Emslyら¹⁸⁾はScheme 4に示したように PCl_5 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ とをテトラクロロエタン溶媒中で反応させることによって、高収率で $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ が得られることを報告している。



またHalluin¹⁹⁾やJaegerら²⁰⁾はScheme 5に示したように、 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ を加熱すると、 POCl_3 を発生しポリジクロロホスファゼン $(\text{NPCl}_2)_x$ を生成することを報告している。



また梶原ら²¹⁾は酸素あるいは乾燥空気を流しながら、 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ /クロロベンゼンを加温すると低温で $(\text{NPCl}_2)_x$ を生成することが出来ることを見出している。また重合機構及び重合の動力学的検討もなされている。更にこのタイプの重合はフランスのAtochem社が過去に工業化したことがある。しかしながら

このプロジェクトは現在中止されている。

その他に $(\text{NPCl}_2)_x$ を得るための色々な前駆体が合成されている。例えば、 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_{n-1}\text{P}(\text{NPCl}_2)_{n-2}\text{NOPCl}_2$ 及び $\text{RR}'\text{ClPNPOCl}_2$ があるが、これらのモノマーは合成方法が複雑であるので工業的に適していない。

3.2 ポリオルガノホスファゼン合成と用途

3.2.1 実用化されたポリオルガノホスファゼン

実用化されたポリオルガノホスファゼンは商品名 PNF-200(その後、この技術はEthyl社に移行され、商品名をEypel-Fに変更) Eypel-F及びEypel-Aである。PNF-200はアメリカのFire Stone(現在Fire Stoneブリヂストン)が日本から輸入した $(\text{NPCl}_2)_3$ をバルク重合後、THF溶媒可溶の直鎖状重合体 $(\text{NPCl}_2)_x$ の活性塩素を図12に示したフッ化アルコールで置換したポリマーである。このPNF-200の特徴はガラス転移温度がシリコンエラストマーのそれより低く、現在アメリカではスペースシャトルに使用されているようである。PNF-200はコンパウンドであるので、日本ではマスターバッチであればそれを購入し自社で配合し商品化する意向であったが、Fire Stone社はその要求を認めず日本市場での実用化はなされなかった。

マーとシリコンメタクリレートポリマー60:40或いは70:30の割合のコポリマーは湿度100%下での酸素ガス透過率は 79×10^{-11} と $10 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ と報告されている。コンタクトレンズに必要な物性値は100%湿度下で高いDk値と透明性を有することが基本的に必要な性質で、Dk値は(1)或いは(2)式で求められている。即ち、

$$K=14.2p/il760 \quad (1)$$

$$Dk=kil'760/p' \quad (2)$$

ここで電流*i*(mA)、*l*は膜厚(mm)、*p*は圧力(mmHg)である。梶原らは²³⁾40種類以上のポリオルガノホスファゼンを合成し、Dkを測定した結果最も高いDk値は $[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHBu-n})]_x$ であった。DkとDry下での酸素ガス透過機構が同じであると報告されているので、 $[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHBu-n})]_x$ 及びその他2種類のポリマーの膜厚を変化し、Dry及びWet下での酸素ガス透過率を求めた後、膜厚の逆数1/*L*と酸素透過係数との関係をプロットした。その結果1/*L*とDk値は図13に示したように直線関係になった。

その直線の勾配はDry下でのDk値になると言われている。図13の直線の勾配を求めた結果を表1に示した。表1からも分かるように、DryとWet下でのDk値は1桁異なっている。このことはDryとWet下での酸素ガスの透過機構が違うことを示唆している。

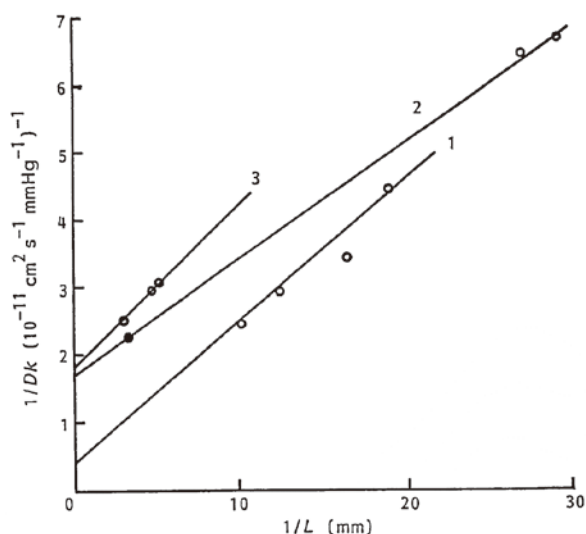


図13 1/Dkと1/Lとの関係

表1 空气中及び湿度100%下での酸素ガス透過係数Dk値

Oxygen gas permeabilities of poly(organophosphazene) membranes under air or wet conditions			
$(\text{NPRR}')_n$		Dk ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$)	
R	R'	Dry	Wet
OCH_2CF_3	OCH_2CF_3	2.0×10^{-9}	2.0×10^{-10}
NEt_2	NHBu^n	2.8×10^{-7}	52.6×10^{-8}
NEt_2	$\text{NHBu}^{n \text{ a}}$		83.3×10^{-8}

a Pressed membrane

また膜強度を向上させるのに、梶原ら²⁴⁾は側鎖に若干量架橋化可能な基を導入し、ガンマー線或いは加熱処理した。その結果によるとガンマー線を照射するよりも、Neopentylether或いはTrimethylol propantriglycidel etherで加熱架橋すると、Dk値を下げることなく膜強度が向上することに成功している。更にこのタイプの膜をコンタクトレンズ材料に応用するために、ウサギの目の中に3ヶ月入れた後、そのレンズを取り出し種々のテストを行った。その結果ウサギの目の中に入れる前後の機能性は全く変化がないことが分かっている。このレンズを製造販売するためには厚生労働省の認可を受けなければならない。それにはモニター試験が必要であり、またモニターは製造元の人でなければならない。しかしながら、性能が良く動物テストでも問題がなくても、新材料に対するアレルギーが高く、モニターテストの実施が困難であるために、実用化が不可能になっているのが現状である。

3.3.3 培養床

ポリオルガノホスファゼンを培養床に利用することはほとんど考えられていない。1990年代培養床として世界的に注目されていたのは商品名“Falcon”であった。そこでFalconを越える機能を有する培養床がポリオルガノホスファゼンからも得られるものと考えられたので、梶原ら²⁵⁾は種々のポリオルガノホスファゼンフィルムの上にChinese Hamster Ovary (V-79)細胞を置き、接着率(A)及びコロニー生成率(B)を調べた。その結果を表2に示した。また水中の酸素ガス透過率Dk値も合わせて示した。

表2 種々のポリオルガノホスファゼンフィルムへのV-79細胞の接着率(A)及びコロニー生成率(B)

Adhesive (A) and percent colony Formation (B) of Poly (Organophosphazenes)			
$(\text{NPRR}_1\text{R}_2)_n$		(A)	(B)
R ₁	R ₂	(%)	(%)
Dk ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$)			
OCH_2CF_3	OCH_2CF_3	11.7	
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{F-p}$	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{F-p}$		
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	58	50
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$	4.5	
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{Et-p}$	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{Et-p}$	62	50
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$	70	46
OC_6H_5	OC_6H_5	77	50
NHPr-n	NHPr-n	83	19
NHBu-n	NHBu-n	61	44.2
$\text{NHC}_5\text{H}_{11}$	$\text{NHC}_5\text{H}_{11}$	27.7	
NHPr-n	$\text{N}(\text{Et})_2$	55.2	
NHBu-n	$\text{N}(\text{Et})_2$	33	55.2
$\text{NHC}_5\text{H}_{11}$	$\text{N}(\text{Et})_2$	2	16.0
Falcon		88	65

表2からも分かるように、接着率(A)はFalconに匹敵するポリマーも発見されているし、また培養率(B)もFalconに若干劣るが、 $[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHBu-n})]_x$ ポリマーは良好である。そこで $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{NHBu-n})_n]_x$ タイプのポリマーの*n*値と接着率(A)及び培養率(B)を調べ、その結果を表3に示した。

表3 [NP(OC₆H₅)_{2-x}(NHBu-n)_x]_nポリマーのXとV75細胞の接着率(A)とコロニー生成率(B)との関係

Adhesive (A) and percent colony Formanon (B) of poly (Organophosphazenes) [NP(OC ₆ H ₅) _{2-x} (NHBu-n) _x] _n		
NP(OC ₆ H ₅) _{2-x} (NHBu-n) _x] _n	(A)	(B)
x	(%)	(%)
0	77	50
0.2	84	54
1.0	62	77
1.8	84	53
2.0	61	

表3からも分かるように、接着率と培養率との相関性は無いように思われるが、Falconに見られない現象が観測された。即ち、ある程度の大きさにコロニーが成長すると、V-79細胞はポリマーから離れる。このことから人間の再生皮膚、バンソウコウ或いは外科用縫い糸に使用可能であることが予想される。

3.3.4 ポリオルガノホスファゼンの導電性

固体プロトン導電性電解質は160℃以下の温度で作動し、それは主に燃料電池セルの開発が中心である。燃料電池への応用として固体電解質は高いプロトン導電性、機械的、可塑性また物理化学的に安定であり、また供給されているガスの低い透過性等の多くの事が要求されている。それらの要求を満たしているのが商品名“Nafion”であるけれど、このNafionは現在問題を生じている。それは湿気中で膨潤し寸法安定性が悪い。またセルからセルへの供給ガスの拡散等が問題視されている。一方乾燥下では、Nafionは脱水を起こし、また導電性の低下と膜の物理的構造の崩壊等の問題がある。従ってNafionの欠点を解消した水の無い条件でも、高いプロトン導電性のある新規プロトン導電膜が必要になって来ている。ここでは主にポリオルガノホスファゼンのプロトン及びLiベースポリマーの導電性に関し記述する。ベースポリマーは[NP(NHC₆H₅)₂]_nでこのポリマーをスルホン化し、[NP(NHC₆H₅)_{2-x}(NHC₆H₄SO₂H)_x]_n及びLi塩ポリマー[NP(NHC₆H₅)_{2-(x+y)}(NHC₆H₄SO₃H)_(x-y)(NHC₆H₄SO₃Li)_y]_nを梶原ら²⁶⁾は合成し、それぞれのポリマーの導電性を測定しその結果を表4に示した。

表4 x及びy値とポリマーの電気抵抗値との関係

Resistivity of [NP(NHC ₆ H ₅) _{2-(X+Y)} (NHC ₆ H ₄ SO ₃ H) _X (NHC ₆ H ₄ SO ₃ Li) _Y] _n			
	x	y	(Ω cm)
(i)	0	0	1.0×10^{15}
(ii)	0.2	0	2.0×10^{10}
(iii)	0.4	0	2.5×10^7
(iv)	0.8	0	2.7×10^4
(v)	0.1	0.2	3.4×10^7
(vi)	0	0.8	1.6×10^7

表4からも分かるように、(ii)-(iv)ポリマーはプロトン導電性また(v)ポリマーはプロトンとLiイオンである。またx値が大きくなるとポリマー中のH濃度が高くなるので、導電率が高くなるし、またx=y=0、つまりベースポリマーは絶縁体であることが分かる。また(vi) Liポリマーの濃度変化と導電率との関係を調べた。その結果によるとオームの法則に従って 4×10^{-4} – 18×10^{-9} mAの範囲である。更にエネルギーギャップ、△Eとlogσを求めた結果、プロトン導電性ポリマー(iv)の導電に関与する活性化エネルギーは約1.1eVであり、ベースポリマーのそれよりも低い。またPintauroら²⁷⁾は[NP(OC₆H₄CH₃-p)₂]_xをベースポリマーとして、このポリマーをスルホン化した[NP(OC₆H₃SO₃HCH₃-p)₂]_xポリマーを合成し、水中でのプロトン導電性及びメタノールの分離性を報告している。またこのタイプのポリマーはイオン交換性機能も有している。

3.3.5 層間絶縁膜

LSIに使用される層間絶縁膜に要求されている機能は低誘電率、高機械強度また耐熱性などである。層間絶縁膜として、ポリアリーレン系、ベンゾシクロブテン系やポリアミド系の有機ポリマー系が検討されている。これらは誘電率は低いけれど機械的強度が悪い。またSi含有系としてシルセスキシロキサン系、メチルシルセスキシロキサン系または窒化ボロン系が検討されている。ここではポリオルガノホスファゼン系について述べる。梶原ら²⁸⁾は種々のポリオルガノホスファゼンを合成し、それらのポリマーを適当な溶媒に溶かした後、自動塗布機で石英或いはシリコン基板上に塗布し、100℃の温度で溶媒を除去しフィルムを作成するか、また熱プレス法(250℃で、300kg/cm²/1min)でフィルムを作成し、それぞれの基板に作成したフィルムの電気的及び光学的性能の評価を行っている。即ち、誘電率及び誘電正接また屈折率と波長との関係をしらべている。また標準比較フィルムとしてkaptonを用いている。図14に主なポリオルガノホスファゼンの光透過性を示した。透過性は800-1,600nmの領域で透過率の減少はほとんど認められない。また図15にポリオルガノホスファゼンフィルムの屈折率と波長分散性を示した。

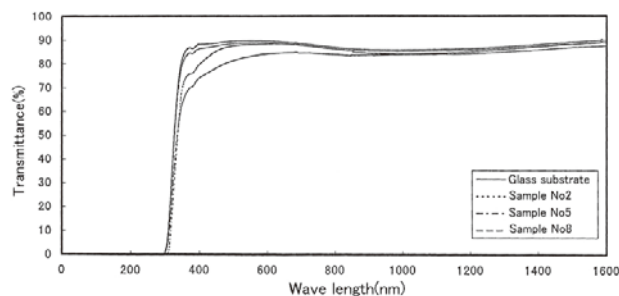


図14 ポリオルガノホスファゼンサンプルの光透過性

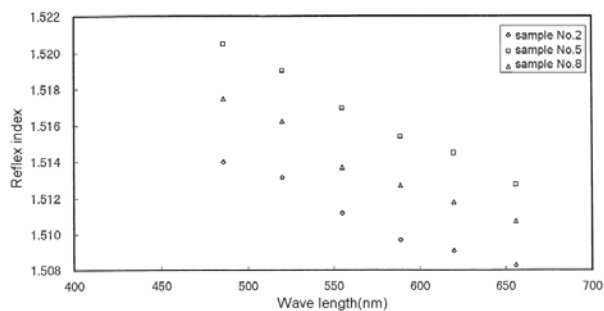


図15 ポリオルガノホスファゼンサンプルフィルムの屈折率とその波長分散性

屈折率は1.51前後でフッ素含有ポリマーは最も高い屈折率を示した。一方kaptonに比較し、比誘電率及び誘電正接が良好なポリマーも数種見出されている。この様にある種のポリオルガノホスファゼンは機能面から見ると、層間絶縁膜としても使用可能であると思われる。

3.3.6 その他

ホットレジストの分野では、エッチング剤にフロンガスを使用していた。承知のようにフロンガスは環境破壊をするので製造及び使用禁止になっている。フロンガスの代わりに環境破壊しないエッチング剤とし、有望視されているのは酸素プラズマ或いはオゾンである。しかしながら、これらのエッチング剤を使用すると既存の樹脂の分解が起こる。従って酸素あるいはオゾンにある程度耐性のある樹脂が必要である。そこで山下²⁹⁾は種々のポリオルガノホスファゼンを合成し、ホットレジスト樹脂としての機能性を評価している。また液晶性を示すポリオルガノホスファゼンはあまり知られていない。守屋³⁰⁾はある種のポリマーが液晶性を有することを見出している。また透明で高屈率を有するポリマーはポリホスファゼンで理論的に可能性がある。その理由はP=N結合は高電子密度を有しているからである。特にある種の芳香族を導入すると屈折率は1.561-1.686($\lambda=632$)の透明フィルムが得られる。また側鎖にクマリン誘導体を導入することによって、新しい感光性ポリマーをデザインすることが可能であるし、またこのタイプのポリマーは280℃の耐熱性がある。更に側鎖基にイミダゾール系を導入すれば、ガラス転移温度170℃の非線形材料として使用可能なポリマーを生成する。この様に側鎖基を変えることによって、多種多様の機能性ポリオルガノホスファゼンが“Tailor Made” できるので、更なる活発な研究開発が行われるものと思う。

4.結び

前述のように機能性材料として利用するには、環状化合物(NPCl_2)₃及び直鎖状ポリマー(NPCl_2)_x中の活性塩素を目的の機能を生じさせるような基で置換することによって化合物が合成され、既に実用化されている材料もあることを記述した。更に用途を拡大させるためには、出発物質である(NPCl_2)₃のコストの低下である。(NPCl_2)₃のコストを下げるのには、(NPCl_2)₃の合成の際に生成する副生成物の利用方法の開発である。副生成物の利用方法が現在ないので、その分コストが高くなっているのが現状である。更に現在でも1843年にLiebigらが発見した合成法が165年経過しても使用されている事である。(NPCl_2)₃を選択的に合成できる方法を検討することによっても、コストを下げるできるので、今後は是非この問題を検討すべきと思う。これらのことが解決されれば、飛躍的にホスファゼンは機能材料として世界で採用される。既存の機能材料と異なり、使用済みホスファゼン材料はリン酸と窒素を含有する肥料に変換可能であるので、廃棄物問題は従来の樹脂のようなことはない。

本稿がホスファゼンに関心をもっている方々或いは初めてホスファゼンを耳にした方々に興味を持って頂ければ幸いである。またこのチャンスを与えて下さいました日本化学工業(株)諸氏に感謝します。

参考文献

- 1) J.Lieb and J.Wohlet, *Ann.Chem.*, **11**,139(1834)
- 2) H.Rose, *Ann.Chem.*, **11**,131(1834)
- 3) C.Gerhardt, *Ann.Chem.Phys.*, [33]**18**,188(1846):*C.R.Acad. Sci.*, **22**,858(1846)
- 4) A.Laurent, *C.R.Acad.Sci.*, **31**,356(1850)
- 5) J.H.Gladston and J.D.Holmes., *JCS.*, **17**,225(1864):*Ann. Chim.Phys.*, [4]**3**,465(1860):*Bull.Soc.Chim.Fr.*, [2]**3**,113(1865)
- 6) H.Wiche1lhans, *Chem.Ber.*, **3**,163(1870)
- 7) H.N.Stokes, *Amer.Chem.J.*, **17**,275(1895):*Chem.Ber.*, **28**,437(1895):*Amer.Chem.J.*, **18**,629(1896)
- 8) L.O.Brockway and W.M.Bright, *JACS.*, **65**,1552(1943)
- 9) A.Wilson and D.F.Carroll, *Chem.Ind.*, 155(1958):*JCS.*, 2548(1960)
- 10) 梶原鳴雪, 萩野隆夫, 宮崎忠明, 川越隆博, 日本国登録特許第3055358号(2000)
- 11) V.W.Lee, Rvenkatachalapathy and J.Prakas, *Electrochemical and Solid-State Letter.*, **3**(2), 63(2000)
- 12) K.Xu, S.S.Zang, J.L.Allen and T.R.Tow, *J.Electrochem. Soc.*, **149**,A1079(2002)
- 13) 化学工業日報2007年5月10日:毎日新聞2007年6月10日:日経プレスリリース 2007年5月9日
- 14) 林晃司, 寺田正幸, 辻川知伸, 市木寸雅弘, 信学技術, IEICE Technical Report, EE2007-15:EE2007-16(2007-07):T. Tsujikawa, K.Yabuta, T.Matsushita, T.Matsushima, K.Hayashi and M.Arakawa, *J.Power.Sources.*, **189**,429(2009)
- 15) H.R.Allock and R.J.Best, *Can.J.Chem.*, **49**,447(1964)
- 16) M.Kajiware and K.Shiomoto, *Polym.Comm.*, **25**,93(1984)
- 17) J.R.MacCallum and J.Tanner, *J.Polym.Sci.Letter.*, **7**,743(1969)
- 18) J.Emsley and P.Budy, *JCS.*, (A)768(1971)
- 19) G.D.Allum, R.De.Jaeger and Ph.Potin, *Bull.Soc.Chim. Belg.*, **98**,653(1989)
- 20) R.De.Jaeger, D.Lecachexu and Ph.Potin, *J.Appl.Polym. Sci.*, **39**,1793(1990)
- 21) M.Kajiware and T.Tsuchiya, *Jpn.Kokai.Tokkyo.Koho.* JP 11172004(1994)
- 22) M.Kajiware, *J.Mater.Sci.*, **23**,1360(1988):*J.Mater.Sci. Letter.*, **7**,102(1988):*Sep.Sci/Technol.*, **26**(6),841(1991):*Synthetic Polymeric Membranes.*, Waltwer de Gruyter and Co., Berlin;NewYork., 347(1987)
- 23) M.Kajiware, *Polymer*, **30**,1536(1989):*J.Mater.Sci.*, **29**,4339(1994):**29**,6659(1987):**31**,5457(1996):**31**,6659(1966)
- 24) M.Kajiware, T.Kusuda and S.Hakozaki, *Jpn.Kokai. Tokkyo.Koho.* JP 06 136272(1994):JP 06 145362(1994)
- 25) M.Kajiware, *Phosphorus Sulfur and Silicon.*, **76**,1423(1993):*App.Biochem.*, **33**,43(1992):*Jpn.Kokai.Tokkyo. Koho.Jpn* 63 84489(1998):JP Kokai.Tokkyo.Koho,JP 63 1943398(1988)
- 26) Y.Kurachi, K.Shiomoto and M.Kajiware, *J.Mater. Sci.*, **26**,1799(1990)
- 27) R.Wycik and P.N.Pintauro, *J.Member.Sci.*, **119**,155(1996):*J.Appl.Polym.Sci.*, **71**,387(1999)
- 28) 梶原未発表
- 29) M.Kajiware, *J.Inorg.Organomet.Polym.*, **2**(1), 129(1992):*Maicroelectronics-Sci and Tech.*, **31**,317(1990):*J. Electrochem.Soc.*, **137**(10), 3253(1978):*J.Mater.Sci.*, **26**,2797(1991)
- 30) K.Moriya and M.Kajiware, *Appl.Organomet.Chem.*, **12**,771(1998):*Kobunnshi Ronbunshi.*, **56**,390(1999)



著 者

氏名 梶原 鳴雪
Meisetsu KAJIWARA
所属 愛知大学院大学
歯学部 教授(客員)