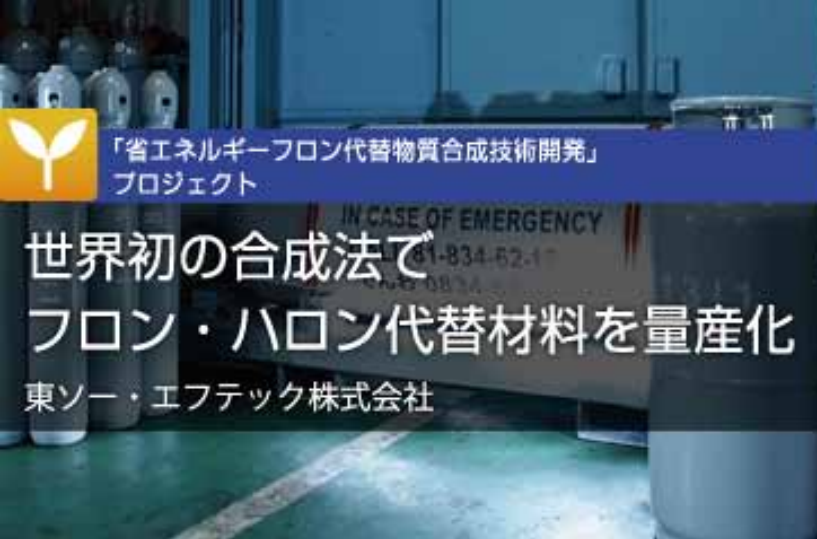




地球温暖化係数 (GWP) 0.4

合成された歴史はあっても、量産化までは至らなかった。過去の材料開発の歴史を見れば、そのような物質は数多くあります。その理由は、コストが高かったため、用途が見いだせなかったためなどさまざまです。「ヨウ化トリフルオロメタン」(CF₃I) という物質もその一つ。過去に合成されたものの、長い間、日の目を見ることがありませんでした。しかし、地球環境に負担をかける物質の規制が進む中、この物質に着目する企業が現れました。そして、消火剤ハロンのトップメーカーだった東ソー・エフテック株式会社では、NEDO プロジェクトの支援を受けて、CF₃I の気相合成技術を世界で初めて開発し、ついに量産化も実現したのです。東ソー・エフテックでは、代替フロン、ハロン用途で年間 10t 程度の市場獲得からはじめて、使用量や用途拡大に合わせて、生産能力も増強させていく計画です。CF₃I の実力と、その力を発揮させた東ソー・エフテックの技術開発を見ていきます。

フロンやハロンに代わる製品が求められる時代に

1980 年代後半、オゾン層を破壊するフロンなどの物質の使用に制限がかかり、1995 年末までに、規制の対象となるいくつかの物質が全廃となりました。さらに 1990 年代後半からは、フロンの代替物質や地球温暖化をもたらすとされるその他の温室効果ガスも、使用制限や抑制が求められています。

半導体製造に必要なエッチング剤や冷媒に使われてきたフロン。消火剤として使われてきたハロン。これらは、オゾン層破壊防止や地球温暖化防止に向けた規制対象物質です。これらの代わりになる、環境に負担のかからない代替製品が求められてきました。

代替材料「CF₃I」の量産化技術開発に成功

東ソー・エフテックは、1975 年、ハロン 1301（CF₃Br）というハロン類を製造する企業として設立されました。以降、フッ素元素（F）の含まれる、フッ素系有機化合物の製造と販売。ハロン消火剤の分野では、トップメーカーとしての地位を築いてきました。

しかし、1987 年に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され、以降、オゾン層を破壊する物質の使用が段階的に制限されていくのに伴い、先進国での 2020 年までの使用全廃に先がけて、同社は 1993 年にハロン製品の生産を停止しています。こうした経緯から、同社では、主要製品を担ってきた基幹的な材料を、地球環境への負担が少ない別の物質に代えていく必要性を強く意識してきました。

材料の効率的な合成法開発を目指した基礎研究、そして商業化を目指した NEDO プロジェクトを通じて、東ソー・エフテックは「ヨウ化トリフルオロメタン」（CF₃I）を大量に合成する世界初の方法を開発しました。CF₃I は、半導体エッチングや消火剤のほか、様々な用途への可能性をもった材料です。研究開発を通じて、CF₃I の優れた物性も明らかになってきており、各分野での実用化・利用拡大への期待が膨らんでいます。



東ソー・エフテックが製造しているヨウ化トリフルオロメタン（CF₃I）。ボンベ（左）、耐圧容器内では無色透明の液体状態（右）

1950 年代に CF₃I の合成法がはじめて報告されました。しかし、当時は何に使うか、用途を考えたものでなく、物質を合成することそのものが目標でした。その後、有機合成用の原料として合成されたこともありましたが、常温・常圧では気体のため扱いづらいこともあり、製品材料として本格的に使われることはありませんでした。

しばらく日の目を見なかった CF₃I ですが、それまで安全と考えられていた、フロンやハロンなどの物質が、地球環境に悪影響を与えると問題視されていく中、注目を集めるようになりました。

また、消火剤などとしての機能性も明らかになってきました。一方、その合成や量産化は高い壁があり、東ソー・エフテックでは長年の研究開発の末、NEDO の支援を受けて独自の合成法を編み出し、実証プラントでの実験を経て、CF₃I の世界で初めての量産化に成功しました。

代替性だけでなく、機能性も高く、用途も豊富な CF₃I

CF₃I には、どのような用途があるのでしょうか。まず、フロンの代替材料として、半導体の表面加工に使うエッチングガスに使われます。さらに、単純にフロンの代わりとなるだけでなく、同じエッチング材料の四フッ化炭素 (CF₄) やヘキサフルオロブタジエン (C₄F₆) などに比べて、レジスト (半導体保護膜) をきれいに保護することができることが、各種の研究などでわかってきました (図 1)。

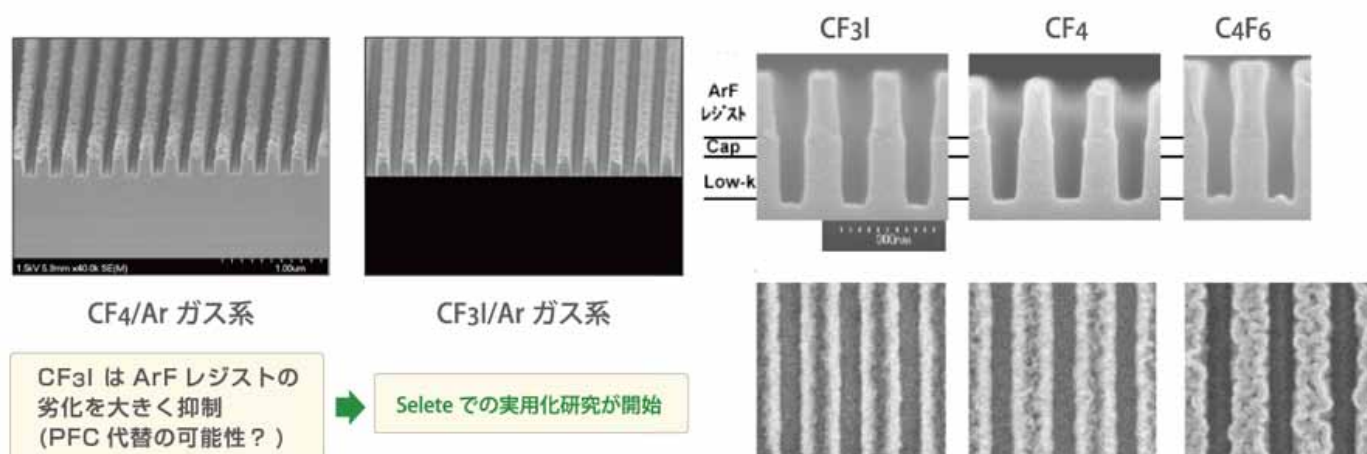


図 1 エッチングガスとして、CF₄ や C₄F₆ と CF₃I の半導体レジスト劣化状態の比較

※ Selete: 株式会社半導体先端テクノロジーズ (Selete) は、国内主要半導体メーカー 10 社が 1996 年に共同設立した半導体技術共同開発会社。2011 年 6 月解散。

一方、CF₃I 由来のヨウ素が半導体製造装置や半導体に悪影響を与えないかが心配されました。東ソー・エフテックが取り組んだ NEDO プロジェクト「省エネルギーフロン代替物質合成技術開発」では、再委託先の半導体製造装置メーカーのアルバック、実装置を取り扱う東北大学が、いずれも CF₃I を使っても装置や半導体にダメージがないことを確かめました。

同じく、フロン代替材料として、CF₃I は、ガス噴射で埃を吹き飛ばすブローアとしての用途があり、すでに製品化もされています。LPG を噴射剤に使用しているため、多くのブローアが可燃性なのに対して、CF₃I は不燃性です。安全なブローアとして性能を発揮、活用されています。また、ヨウ素が重い元素であることから、埃をしっかりと吹き飛ばす効果があることもわかってきました。



市販中の CF₃I を
噴射剤としたブローア

ほかにも、フロン代替材料として、携帯端末やコンピュータ部材などに使われるマグネシウム合金用のカバーガス、電力分野での絶縁体や遮断機としての活用も期待されます。

一方、ハロンの代替材料として、とりわけ注目が高い用途は消火剤です。従来のハロン消火剤では、燃焼に必要な酸素を断って火を消す「窒息消火法」が使われてきました。CF₃I でも同じく窒息消火法により火を消します。消火のために必要なガス濃度は、従来のハロン消火剤の臭化三フッ化炭素（CF₃Br）とほぼ同じ 3.0%。この低い濃度においても消火が可能となります。

消火剤としての CF₃I は、すでにオランダで石油タンクの消火剤として設置されています。また、容量の制約から消火器を置けない飛行機では、ハロン消火剤がいまも使われていますが、航空会社や外国の空軍などは今後 CF₃I を使うことを検討しています（表 1）。

CF ₃ I を用いる消火剤用途の歴史	
1970 年ごろ	消火剤としての可能性が発表
1990 年代	SAVAL 社（蘭）がフローティングタンク用消火システムを開発
1995 年	TFT 製造技術開発 本格開始
1998～2000 年ごろ	米国にて活発に実用化検討
2011 年	航空機用消火剤として CF ₃ I が候補に

表 1 代替ハロン用途としての CF₃I の開発史



CF₃I が消火剤に使われているタンク（画像提供・東ソー・エフテック株式会社）

合成法開発から工業化へ、ところが

東ソー・エフテックは、1980 年代からフッ素化学メーカーとして CF₃I の合成をしていました。ただし、当初の合成量はごくわずかでした。ハロン消火剤の代替品として、CF₃I の製造技術開発に本格的に着手したのは 1994 年のことでした。

「環境によい製品を作らなければならない。どうにか CF₃I を製品化させたいと、私をふくむ社員たちは常々思っていました」こう話すのは、東ソー・エフテック研究所副所長の長崎順隆さん。CF₃I の量産技術を実現させた開発者です。

長崎さんらは、最初に CF₃I の合成法の研究から取り掛かることにしました。従来の合成法では、例えば、トリフルオロ酢酸ナトリウム (CF₃CO₂Na) という化合物にヨウ素 (I₂) を反応させることで CF₃I を合成する方法が行われてきました。しかし、この方法では反応後にヨウ化ナトリウム (NaI) が副生するため、高価なヨウ素を使い切れない非効率性がありました。

それに対して、長崎さんらは、酸素 (O₂) 存在下にトリフルオロメタン (CHF₃) にヨウ素 (I₂) を触媒を使って反応させ、CF₃I を合成する新たな方法を開発しました。これにより、ヨウ素を余らせることなく使い切ることができるようになりました (図 2)。

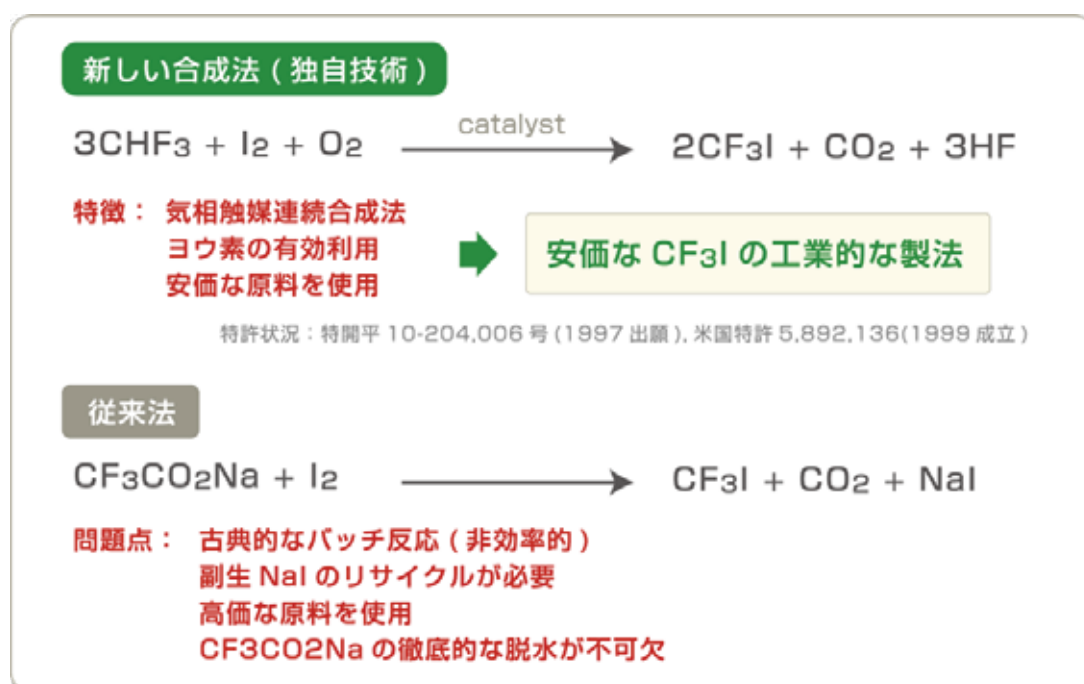


図 2 従来法と、東ソー・エフテックが開発した方法での CF₃I の合成法の反応式比較



CF₃I の原材料となる、CHF₃、ヨウ素、酸素 (東ソー・エフテックの実証プラント)

1999 年には、この新たな合成法により、CF₃I の量産化技術開発を目指す社内プロジェクトも発足しました。長崎さんは、「研究用に使ってきた反応器を大型化することで量産までできないかと考えて、一段階、大きな反応器をつくりました」と話します。「ところが、運転を試みると、これがまったく動かなかったのです」

管を回して反応を促す独創的手法を考案

研究段階では新手法で CF₃I を合成できたのに、製造装置を大型化したとたんに製造装置が動かなくなりました。長崎さんは、「はじめ使おうとしていた反応器は、ベンチスケールと同じ固定床式でしたが、それでは大型化は無理だったのです」と話します。

固定床式の反応器とは、反応を促す触媒を固定状態で働かせるもの。しかし、大型化した固定床式反応器では、連続的な反応ができませんでした。一方、ガスによって触媒を巻き上げる流動床式の反応器も考えましたが、技術的に、それでは触媒が影響を受け過ぎて使用できない、と判断しました。反応がうまく起きません。長崎さんは、「触媒をどうにか安定的に反応させたい。そこで、もうこれしかない」と考案したのが、現在のロータリーキルン型の反応器でした」と語ります（図3）。

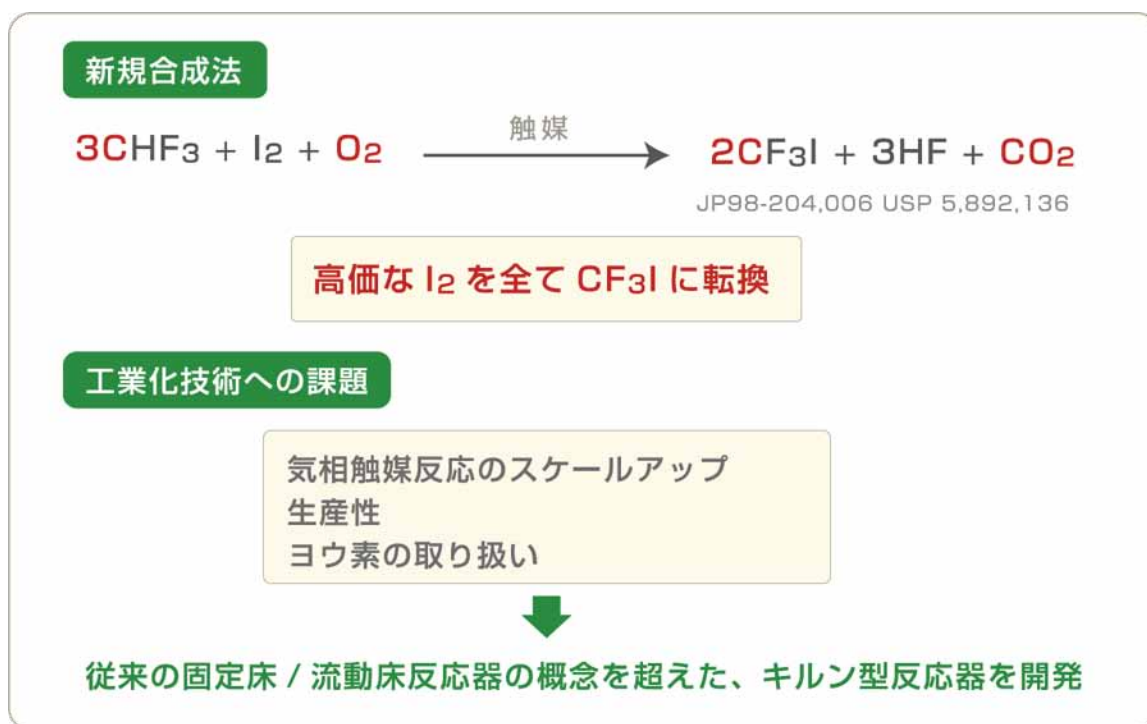


図3 CF₃I 合成量産化の課題と解決手段

長崎さんの言う「ロータリーキルン」とは、管を回転させて物質処理を連続的に行える装置のこと。セメントの製造や、ゴミ処理などに大型のロータリーキルンがよく使われています。長崎さんは、「ロータリーキルン型の反応器にすれば、固定床式と流動床式の間隔的な反応を得られると考えたのです」と説明します。

管を回転させる中で、触媒を効率よく活用して、CF₃I を合成する。この発想は独創的なものでした。「しかし、CF₃I は気体です。気体をつくるためにロータリーキルンを利用するなど前代未聞。反応器メーカーに製造を依頼しましたが、片っ端から断られました」（長崎さん）。

セメントなどの固体を扱うのとは違い、気体を扱うときは管の密閉性が求められ、高い技術が必要となります。どの反応器メーカーも難色を示しましたが、半年後ようやく 1 社が手を上げてくれました。長崎さんたちは 1 か月をかけて試運転のため、入念な準備をしました。

いざ稼働、ところが、長崎さんは言います。「5 秒でガスが流れなくなり、10 秒で動かなくなりました。装置を解体して原因を探り、再び、稼働。しかし、運転は続いてくれません。触媒関連の扱い方が至らなかったのだと思います。キルンを甘く考えていました」

こうした反応器の大型化への壁に直面していた中で、東ソー・エフテックが応募したのが NEDO プロジェクトでした（図 4）。

(1) CF₃I の工業化プロセスの研究

工業的な合成法を確立し、パイロットプラントで実証する。

目標性能（ワンパスあたり）：

転化率＝20%、選択率≧53%、空時収率≧ 100g-CF₃I/L-cat・hr、
連続運転期間≧ 1 ヶ月

(2) 合成プロセスの評価研究

本提案の合成法が、既知の合成法と比べ、同等以下のエネルギーで CF₃I を合成可能であることを実証する。

（省エネ、環境負荷、経済性を含めプロセス全体で評価）

(3) 工業的用途研究

約 20%以上の省エネ効果を発現可能な代替フロン用途を調査、開発、評価する。

図 4 東ソー・エフテックが NEDO プロジェクトに掲げた研究開発目標

高熱と腐食に耐える反応器を実現

CF₃I をロータリーキルン型の反応器で合成するためには、管の密閉性を保つ以外にも、高い技術が求められました。

まず、気体である CF₃I を合成するには、常温では固体のヨウ素（I₂）を気体にしなければなりません。ヨウ素の沸点は 184.3℃。実際は、管のなかを 500℃の高温に保たなければなりません。

つぎに、この合成反応では、ヨウ素（I₂）やフッ素（F）という、管を腐食させやすい物質を扱います。とりわけ密閉性が重要となるこの反応器では、管の腐食防止対策も施さなければなりません。

これらの難条件を突破し、かつ CF₃I を効率的に合成するためには、反応器に用いる材料や、反応器の回転速度、管内の暖め方などの、あらゆる検討が必要でした。そこで、2002 年に開始された NEDO プロジェクトでは、初め、CF₃I が合成される反応関連の工程のみに焦点を当てることにしました。



度重なる試行錯誤の末、CF₃I の合成、
量産化を可能にしたロータリーキルン

腐心しながらこれらの調整を地道に進めたこと。そして、その日々の中で考えついた機構に関するアイデアを取り入れたこと。これらにより、10 秒しか動かなかったロータリーキルン式の反応器は、NEDO プロジェクト期間中のある日、1 週間連続で動くようになりました。

長崎さんは、反応器がうまく稼働しない日々を「地獄でした」と打ち明けます。「それでも、うまくいかない問題を解決したときはうれしかった」

その後、反応で使われなかったヨウ素を再び反応器に回収するなどの機構を開発し、実証プラントを開発しました。さらに改良を重ね、1 か月以上の連続運転を達成することや、従来の方法と同等以下のエネルギーでの CF₃I を合成することを実証することなどの目標を達成したのです（図 5）。

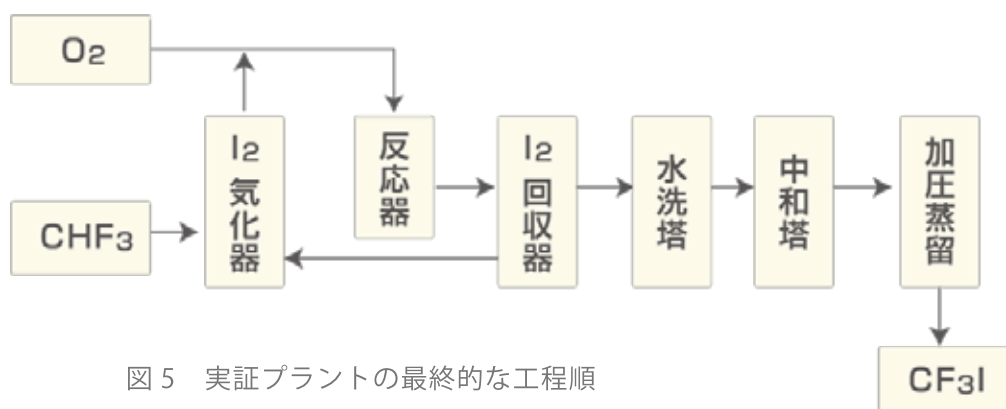


図 5 実証プラントの最終的な工程順



実証プラントの第 1 蒸留塔（右）と精製塔（左）



乾燥塔

「研究開発の持続と加速化を可能にしたのが NEDO プロです」

「反応器がうまく動いてくれないとき、社内プロジェクトをやめるかという議論までありました。そうしたなか、NEDO プロジェクトが立ち上がりました。それがなければ、加速的な研究開発はなかったことでしょう」と長崎さんは言います。

NEDO プロジェクトでは、工業化に向けた量産技術を開発するための研究のほか、環境性や経済性などの点からの合成法を評価する研究、そして工業用途を探索し実現化するための研究も同時並行で進めました。

長崎さんは、「用途を開拓する研究の一環として、電力機器の遮断試験や、ブロワーの安全性の試験などを研究機関に相談しました。これらを受け入れてくれたのも、NEDO のプロジェクトとして進めていたからこそだと思っています」と語ります（図 6）。

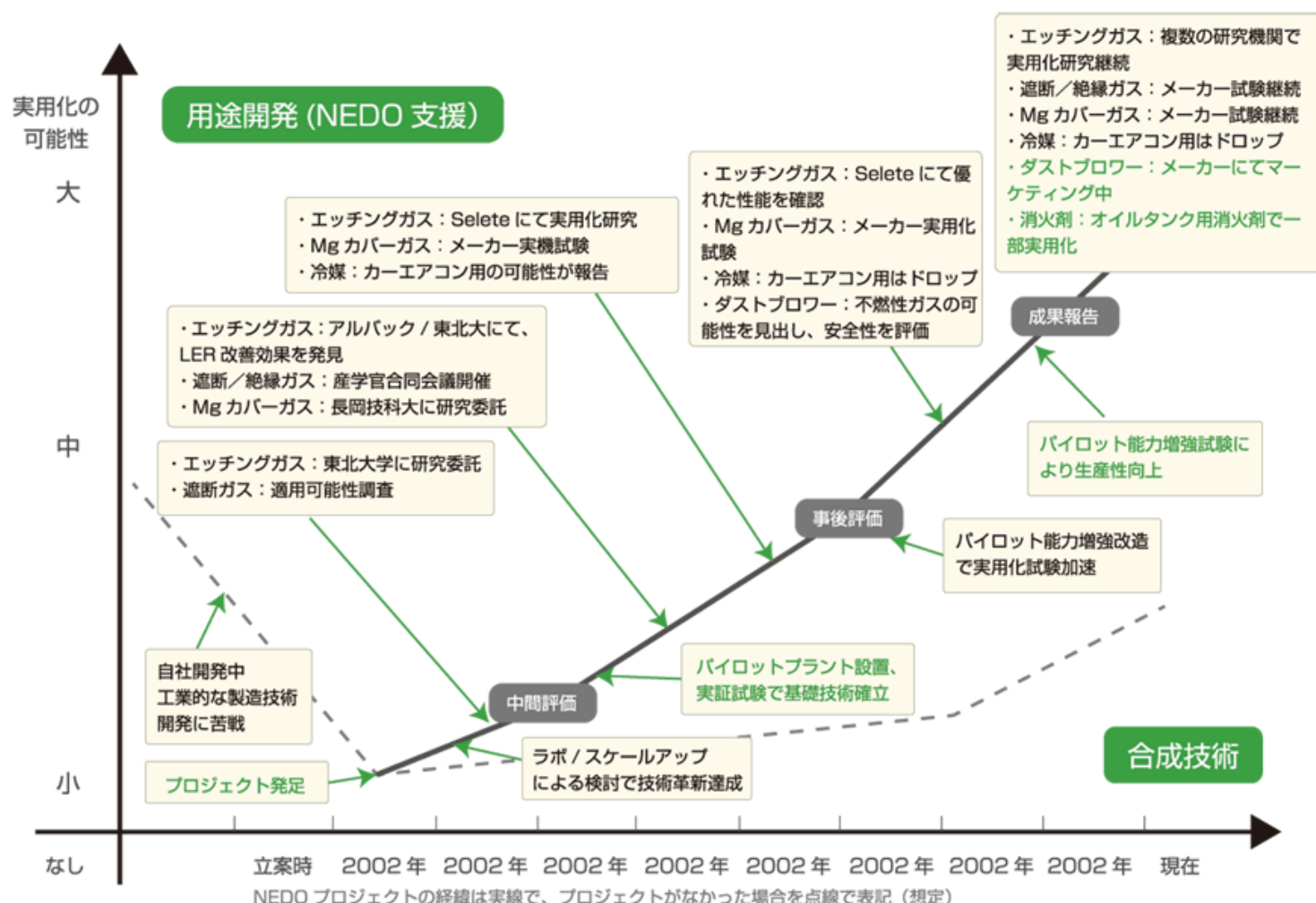


図 6 NEDO プロジェクトが CF₃I 量産化技術確立に果たした効果

CF₃I 工業化の時代

CF₃I の商業化は、すでに海外での消火剤や国内でのブロワーの形で始まっています。東ソー・エフテック開発営業部課長の加登幸治さんは、「全体の用途のなかで、消火剤としての利用が半分、合成原料としての利用が 4 割、ブロワーとしての利用が 1 割といった具合です」と説明します。

オゾン層の破壊や地球温暖化を抑制する材料としての有用性はもちろんのこと、難燃性やエッチングガスとしての性能などの機能面の特徴にも注目が集っています（図 7）。

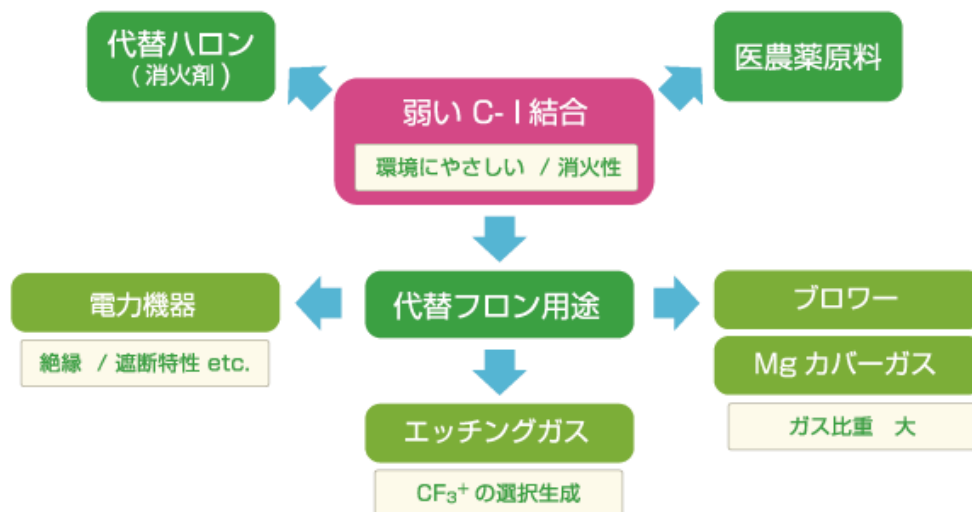


図 7 多種多様な用途や効果が期待できる CF₃I



実証プラントのコントロールルーム

「CF₃I だからこそ達成できるような技術により製品が立ち上がれば、これは優れた製品だという評判が起こって信頼性が高まるのだと思います。旧来のテクノロジーにも新たに CF₃I が浸透する可能性もあります。CF₃I が受け入れられるための探索をこれからもしていきたい」と加登さんは言います。

NEDO プロジェクトから世界初の反応技術が開発されたことにより、CF₃I は工業化の時代を迎えました。確立された用途と、未知なる用途を含め、CF₃I の未来が広がっています。（2013 年 2 月取材）

<関連プロジェクト>

省エネルギーフロン代替物質合成技術開発（2002 ～ 2006 年度）（エッチング用代替物質の合成技術開発）

http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ_00237.html

エネルギー使用合理化新規冷媒等開発（1994 ～ 2001 年度）

http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/hyouka_bunkakai_13h_27_1_index.html

電子デバイス製造プロセスで使用するエッチングガスの

代替ガス・システム及び代替プロセスの研究開発（1999 ～ 2003 年度）

http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu_bunkakai_16h_jigo_2_1_index.html

SF₆ 等に代替するガスを利用した電子デバイス製造クリーニングシステムの研究開発（1998 ～ 2002 年度）

http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/hyouka_bunkakai_15h_34_1_index.html



「省エネルギーフロン代替物質合成技術開発」プロジェクト

Q. このプロジェクトがはじまったのは？

ここがポイント：

フッ素を含有する化合物は、その優れた特性から、冷媒（冷蔵庫、エアコン等）、産業洗浄剤（電子部品等）、発泡剤、半導体・液晶製造（エッチング、CVD 等）、電力機器絶縁、消火剤など幅広く利用されてきました。しかし、地球上の生態系を守るオゾン層を破壊することが明らかになり、国連環境計画（UNEP）は 1987 年「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」を採択し、CFC が 5 種、消火剤ハロンが 3 種規制されることになりました。その後、特定フロン（CFC）等は 1995 年末までに全廃することとなりました。そこで、オゾン層を破壊しない代替フロンが開発されましたが、代替フロンなどのフッ素化合物のなかには、二酸化炭素の数百倍から数万倍もの温室効果がある物質もあり、1997 年 12 月に京都で行われた第 3 回気候変動枠組み条約締約国会合（COP3）において、地球温暖化抑制のため、温室効果ガスとして二酸化炭素のみならずメタン、亜酸化窒素、および代替フロン等 3 ガスも規制対象に含まれることとなりました。オゾン層破壊防止と地球温暖化防止の両立を目指し、本プロジェクトは始まりました。

Q. プロジェクトのねらいは？

ここがポイント：

オゾン層破壊物質・温室効果ガスの中には、様々な用途に用いられている物質が含まれています。そのなかでも、半導体製造に欠かせないエッチング工程に使用する、SF₆、CF₄、HFC は温暖化係数が極めて高いことから、その代替物質の研究開発、実用化が急がれました。その代替物質の有望な候補として、ヨウ化トリフルオロメタン（CF₃I）が世界的に注目されました。本研究開発プロジェクトでは、CF₃I の新規で低コスト、省エネルギーな製造法を開発し、パイロットプラントによる連続生産を達成し、かつ目標性能以上の製造技術を世界に先駆けて確立することが目標でした。研究開発を行った東ソー・エフテックでは、革新的な製造プロセスを開発し、CF₃I 合成の量産化に世界で初めて成功、さらに、従来に比べて製造時のエネルギーとコストをともに半分以下に下げることに成功しました。

Q. NEDO の役割は？

ここがポイント：

NEDO では発足以来、一貫して環境問題に取り組んでいます。オゾン層破壊防止、温暖化対策として、代替フロン等 3 ガス（HFC、PFC、SF₆）の排出削減の技術開発もそのなかに含まれています。フロンの代替物質の開発とその合成および精製技術の開発支援しては、エッチング用代替物質だけでなく、「SF₆ 等に代替するガスを利用した電子デバイス製造クリーニングシステムの研究開発」（http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/jyoushi_2009/kanden/index.html）なども行っています。「省エネルギーフロン代替物質合成技術開発」は、2002～2006 年度までのプロジェクトとして、新規代替物質として有望と思われる物質の省エネルギー合成技術確立に向けて支援を行いました。

ヨウ化トリフルオロメタン（CF₃I）は、常温では無色の気体です。炭素元素（C）とヨウ素元素（I）のごく弱い結合エネルギー、また炭素元素（C）とフッ素元素（F）3個の強い結合エネルギーによって成り立っています。沸点は－22.5℃、凝固点は－110℃。不燃性や消火性能をもっている点や、ヨウ素元素が含まれるため重い物質であるという点が物質の性状になります（表）。

化学式	CF ₃ I
分子量	195.9
沸点	-22.5℃
蒸気圧	0.4269MPa(20℃)
性状	無色、ガス（常温常圧）
引火性	なし（不燃性）
GWP(温暖化係数)	0.4
半減期	1 日以下

表 CF₃I の物性

CF₃I は、C と I の結合エネルギー小さく、すぐに切れるため、大気中での半減期が 1 日以下と分解されやすい特長があります。そのため、オゾン層破壊や地球温暖化への影響が、規制対象物質に比べてはるかに少なく、代替物質やその他の用途での活用が期待されています。

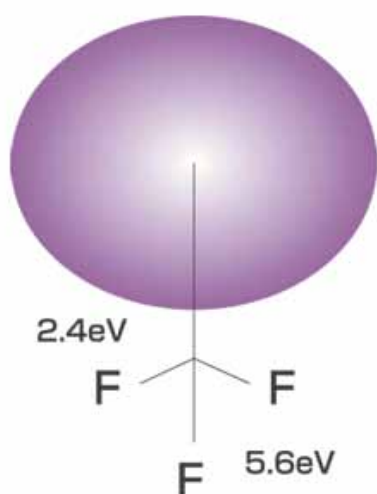


図 ヨウ化トリフルオロメタン（CF₃I）の構造。
C-I 結合は、C-F 結合よりも非常に切れやすい

開発者の 横顔



「技術も原料も日本発への思い」

東ソー・エフテック株式会社

「触媒づくりも、装置づくりも、無我夢中」

長崎順隆さんの専門は元々有機合成化学。他企業との合同による新世代冷媒開発プロジェクトに携わり、代替フロンの研究に従事した後、1995年から、東ソー・エフテックでCF₃Iの研究を担うことになりました。

「はじめは、毎日、触媒の実験を繰り返していました。四六時中会社に居たようなものでした。でも、触媒をつくっては性能を評価してもらい、性能が思ったよりも出たときはやはりうれしいものでした」

世界初の反応器により、CF₃Iの量産が実現、「CF₃Iはおもしろい特性をもっているので、この材料が広がっていけばと思います。製造装置は日本の技術。ヨウ素という原料も日本で採れるもの。日本発を大事にしていきたいですね」

「会社の未来を担う製品になってほしい」

加登さんは、東ソー・エフテックがCF₃Iを合成した初期の頃の研究開発にも携わっていました。その後、営業担当になりましたが、研究開発時代の経験を生かしたマーケティングをしています。

「研究開発を担当していたおかげで、オゾン層破壊について話し合われたモントリオール会議にも参加することができました。会議ではロビー活動的なこともしたりしました」と専門知識を持った営業に力を発揮しています。「東ソー・エフテックの主力製品はトリフルオロエタノールです。CF₃Iが、これに匹敵するような製品になってほしいと考えています」



長崎さん（左） 加登さん（右）