

フッ素系事業の展開

1. 六フッ化硫黄の企業化

フッ素化学に着目

フッ素系製品の立ちあがりには、六フッ化硫黄(SF₆)の本格的生産が開始された昭和46年(1971)3月で、鉄系製品にやや遅れをとったし、その後の事業展開にも手間どったが、研究にかかったのは38年と早かった。38年は当社60年の歴史を画す水島石油化学コンビナートへの進出が決定をみた年であるが、それは、研究体制にも変革を迫る契機となった。

戦後、電解ソーダメーカーとして当社が一貫して追いつけてきたのは有機合成化学、とりわけ塩素化技術で、数々の戦勲を打ち立ててきたわけであるが、水島への進出はある意味でそれに一区切りをつけ、次代を担う製品の研究・開発を要求するものであったといえる。

そういう機運のなかで新しい研究領域に取りあげられたのがフッ素化学であり、中心になったのがそれまでシクロヘキシルアミンの研究に従事していた表である。39年に本格的な研究を開始すると、40年には新卒の技術者を投入し、体制を固めていった。

では、なぜフッ素に着目したのであろうか。当時、わが国におけるフッ素化学は黎明期にあったが、そのなかでは住友系企業で冷凍機メーカーとして知られるダイキン工業が36年ごろに早くも電解によるフッ素の製造を始めていた。冷媒に使うフロンに関連で始めたものとされている。他方、37年から38年にかけて電力中央研究所でSF₆の管路気中送電という実験が始められた。これは、鉄管の中に高圧のSF₆を充填すれば電気を通して放電しない、という東京工業大学の電気専攻の学者が発表した理論(昭和12年)を取りあげたもので、世界で初めての試みだったが、これによってSF₆が使えるということが明らかになったのだった。

もっとも、SF₆が遮断機の絶縁ガスとして使えることはすでに知られていた。いまでこそ遮断機や変圧器にポピュラーに使われているが、当時はまったく新しい材料で、従来の油入遮断機に代わるものとして米ウエスチングハウス社が用途特許を取っていた。



六フッ化硫黄を使用した変電所

さて、この管路気中送電によって高電圧の送電が可能になることと、機器のコンパクト化がはかれることから、東京のような地価の高いところでは変電所をつくる際に大変なメリットが生まれることになる。25万Vから50万V、さらには将来、100万Vへと高圧送電が実現すると、遮断機も絶縁材にSF₆を使用しなければならなくなり、SF₆が脚光を浴びる日がくるであろう、という想定が生まれたのである。

フッ素の研究が発足したのは、このようにSF₆が直接の引き金となったわけであるが、その下地はそれ以前から存在していた。表が学生だった昭和20年代後半、これからは塩素に代わってフッ素時代が来ると、化学雑誌などでフッ素がクローズアップされた一時期があった。31年に当社に入社するとさっそく高瀬常務からも示唆されて、実際には手をつけなかったが、文献にだけは目を通していた。ダイキンの電解の情報も得ていた。

苦闘を続けたフッ酸電解技術の開発

当時、フッ素を手がけるについては異論を唱える者も少なくなかったが、研究部門のトップの高瀬が乗り気で、人も増やし、昭和40年(1965)春には新人を含め多数配属された。ところが、弁当箱大からだんだん槽を大きくして実験を重ねても肝心のフッ酸電解が、どうしてもうまく動かない。当時、東海村の原子力研究所でも、核燃料にフッ素が絶対に必要なため、電解技術の研究をしていた。たまたま表の先輩がその担当だったところから教えを請いに東海村へ飛んだこともある。が、教えられたとおりにやってもフッ素は出てこない。

とにかく、電解技術に目処をつけない以上、話にならないわけであるが、手っ取り早く技術導入をはかろうにも当時、フッ素は核に関係するところから戦略物資として扱われていて、原子力研究所でもそれは難しい状況にあった。

そこで文献をしらみつぶしに当たると、マンハッタン計画のときにフッ酸電解を担当したジョージ・ハミルトン・ケディ (G.H.Cady) 氏がシアトルにあるワシントン大学の化学の教授をしていることがわかり、同教授の元へ、表が留学することに



米国留学へ旅立つ表主任研究員

なった。当時のケディ教室はフッ素化学のメッカともいえ、ここで表はその洗礼を受けることができたが、4月半ばに日本を立って、6カ月間、熔融塩電解などを学んだものの、肝心の電極のことはわからなかった。当時、フッ酸を電解していたのは西側諸国では米アライドケミカル(現アライドシグナル社)、英ICI、伊モンテカチーニ、独カリヘミの4社で、米国滞在中になんとかアライドケミカル社にアプローチできないかと申し込んだが、回答は得られなかった。また、教授を通じてアライドケミカル社にカーボンを入れているアジソングラファイト社(現UCC社)を訪ねたりもしたが、担当者の話は要領を得なかった。

だが、ヨーロッパを経由しての帰国の途中、教授の教え子を訪ねることによって、大きな成果が得られることになった。

こうして、貴重な情報を持ち帰ることができたのであり、現在使われている電極も、このとき得られた情報をもとになっている。石炭コークスから特殊な方法でつくった、非常に目の粗いカーボンが電解によろしいということがわかり、表が帰国すると直ちに日本カーボンに依頼して試作してもらった。

この間、むろん残された渋川工場のフッ素のスタッフも京都大学に内地留学した技術者も含めて懸命に取り組んでいたが、どうしても突破できなかった難関が、このカーボン一つで目処をつけることができたのである。昭和41年12月のことである。

日本弗素化学工業の設立

何を置いてもポイントは電極にあったわけであるが、うまくいったといっても、それは実験槽でひとまずフッ酸電解に目処をつけたという段階にすぎない。これ以降、槽を大きくし電流量を多くして電解技術が確立するまでには試行錯誤が続いた。研究所でトライした電解槽は50Aが最高だったが、開発部に移ってからは100Aで日本カーボンとフッ化炭素(CFn)の共同研究を続けた。工場へ移ったのが昭和43年(1968)9月で350A槽になり、これが大型槽の基本の電解槽となった。

が、早急に操業を開始するには電解槽の大型化を急ぐ必要があり、電流を350Aから一挙に1,500Aに上げた槽へ発展させた。ところが、1日運転すると電極がぼろぼろになってしまう。そこで、従来とは発想を変えた、より大型の電解槽を工夫してトライしてみたが、やはり2日から3日しかもたなかった。組立に1週間をも費やし、2日の運転でダメになる。

いずれにしても技術のポイントは電極にあったわけであるが、炭素極は焼き物であるため、どうしてもロットによって組成が違ってくる。日本カーボンと密接なコンタクトを取りながらさらに共同開発を進め、実用槽として一応の完成の域に漕ぎ着けたのが昭和45年半ばであった。

フッ酸電解の技術開発に取り組んでから6年を経過していたが、ようやく安定した操業への見通しがついたことを受けて同年9月、SF₆の企業化が正式に決定をみ、その事業母体として完全子会社の日本弗素化学工業(資本金5,000万円)が設立されたのだった。

別会社といっても、研究開発スタッフを中心にこれまで同事業に携わってきたスタッフが出向の形で別会社に移っただけであるが、こうした形態を採ったのは、



六フッ化硫黄製造設備の修祓式

一つにはSF₆の見通しがまだ明瞭でなく、本体と切り離して事業としての危険分散をはかったことにある。今一つには、技術的にみて食塩電解、塩素化、化成品の合成など、これまでの基礎となった技術とは異なるため、独立してそれに特化できる体制を取ることが必要

と判断されたことである。

そのねらいは正解であった。日本弗素化学に派遣されたスタッフが、中央研究所から離れた組織で、じっくりと落ち着いた研究開発に取り組むことができ、応用研究から開発研究へと進み、電解技術を大きく前進させることができたのである。



日本弗素化学創立当初のメンバー

六フッ化硫黄の販売

明けて昭和46年(1971)1月、渋川工場ではSF₆設備の修祓式を迎え、3月から本格的な生産が始まった。研究に取りかかってから6年余、試行錯誤を重ねた結果、フッ酸電解によるSF₆の製造が渋川工場で始まったのである。先にもふれたように、試験設備による小規模の生産ではダイキンが先行していたし、ほぼ当社と同時期に旭硝子もアライドケミカル社の技術導入によりスタートさせていたが、フッ酸



六フッ化硫黄製造設備

電解の工業的規模による生産は、当社が独自技術で業界に先鞭をつけたものだった。

さて、生産に先立って、その1年ほど前からSF₆の販売活動——仕入れ商品によるマーケティングを開始していたが、当時、国内市場ではアライドケミカル社が三菱電機に相当量のSF₆を納入していた。三菱電機はウエスチングハウス社の特許技術で遮断機をつくり、ほぼ独占的な地位を築いていた。しかし、その特許がそろそろ切れるというので、日立製作所、東芝、富士電機、

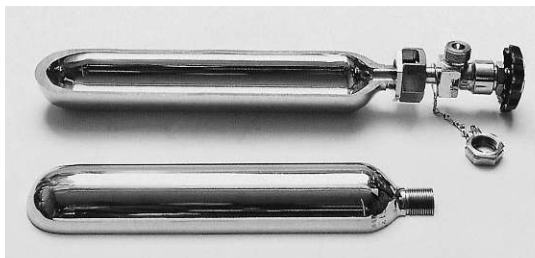
高岳製作所など各社が研究をしていた。そこに見合うようにマーケティング活動を開始したわけであるが、当時、三菱電機に入っていたアライドケミカル社の製品のほかにも、ICI社の製品が入っており、ガスディーラーの巴商会在輸入販売していた。

そのICI製品を全面的に当社製品に切り替えようというのが、市場開発部長瀧井宏一の戦略であり、ICI製品の輸入代理店だった日商岩井に話をつけ、ICI製SF₆を全量当社責任の輸入に切り替え、当社の事業化後には当社製品へ切り替える約束を取り付けたのだった。こうして、まず古河グループの富士電機に納入し、次いで巴商会在納入していた東芝に食い込み、さらに自社技術で遮断機を開発していた日立製作所にもアプローチしていった。

たまたま、日本弗素化学の設立とウエスチングハウス社の特許が切れるのがほぼ同時期であるというタイミングのよさもあったが、このようにして素早く営業的な手を打ったために、三菱電機以外の国内市場を押さえ、アライドケミカル社から技術導入をはかった旭硝子以外の第三メーカーの参入を今日まで阻むことができたのである。

昭和45年度に6トンのテスト販売からスタートしたSF₆は、46年度には十数倍へと躍進し、以降、順調に拡大してきた。需要が電力の設備投資に左右されるため、前年を下まわる年もあったが、総じて事業化当初の予想を越える大型製品に成長したのは、変電所を建設する土地が確保しにくいという、わが国都市環境の特殊要因のなせるところでもあった。端的な例が池袋のサンシャインビルである。その地下は大変電所になっているが、その中にはSF₆を使用した変電設備が設置されている。

SF₆の市場開発が始まったころは、ちょうど50万V送電が議論され始めていたが、50万V送電が実施されるとなると、50万Vを受け取る変電所が必要になり、SF₆が



六フッ化タングステン用クリーンボンベ

使用されることにより、従来規模のほぼ4分の1にまで占有面積を縮められるようになっていったのである。

そうした時期に先駆けて市場を押さえる戦略を果敢に実施したこ

とが、企業化から28年を数えてなおフッ素系の中核商品としてのポジションを失っていない、ライフサイクルの長さのゆえん^{ゆえん}である。

また、六フッ化タングステン(WF₆)のように昭和40年代初め、フッ素事業の創始とともに研究者が京都大学に留学し、タングステンのCVD(化学気相メッキ)の研究に取り組んできた領域もあるが、製品の大半は50年代後半から平成にかけて開発され上市されたものである。

2. 半導体用特殊材料ガスの成長

新たなフッ化物の模索

六フッ化硫黄(SF₆)は電力業界の需要に応じて成長軌道に乗り、フッ素系ファインの基礎もできたが、これに続く製品がなかなか上市できなかった。

当時、フッ化物で世界をリードしていた3M社に対抗する製品を対象に、コバルトフッ素化による人工血液の材料など、いろいろな製品にトライしたが日の目をみなかった。そんな模索が続くなかで結実したのが5-フルオロウラシル(5FU)である。これは三井製薬工業が制ガン剤の事業拡大の一環として米国から買った特許技術に共同研究の形で参画したところに発している。

その技術はウラシルをフッ素化してつくるもので、フッ素を製造している当社に三井製薬からもちかけられ、昭和52年(1977)に研究に着手し、53年に製造開始、三井製薬への販売を開始した。ウラシルは遺伝子を構成する物質の一つで、三井製薬はこれをベースにした制ガン剤を開発し、一時は同社の中心的な薬剤に成長する。当社からの納入価格も当初はキロ8万円という高額で、これが当社における



5-フルオロウラシルと制ガン剤

るファインケミカルの先駆けをなす製品ともなった(平成8年に生産中止)。

5FUに続いて54年に上市した製品が五フッ化ヨウ素(IF₅)という主として撥水・撥油剤の製造用に使われるフッ素化剤であり、ドイツのヘキスト社の依頼に応えたものである。ヘキスト社の当初の話は、自らの手でIF₅を製造するべくフッ素の電解槽を売ってほしいというものだっ

たが、電解槽の輸出は禁輸戦略物資の絡みで不可能なので、代わって当社が生産を受けることになったのがスタートである。IF₅はその用途もユーザーも限られた製品で、当初は輸出用であったのが、今はほとんどが国内向けになったが、今日にも続いている息の長い製品である。

独自のプロセスでシェアを拡大した四フッ化炭素

他方、これらフッ化物の開発と併行して、半導体用特殊材料ガスの研究が進められていた。

このころ、ICの集積度は16キロビットの時代になっていたが、近い将来64キロビットへ移行するという環境にあった。半導体製造のメインプロセスであるエッチング工程についても、16キロビットのレベルでは湿式で行われていたが、64キロビットとなるとドライプロセスでないと難しいというので、すでに米国ではそのためのガスが販売されていた。

そのガスに最初に注目したのが製鉄化学(現住友精化)である。米国から輸入して、その成分が四フッ化炭素(CF₄)であることを突きとめ、国産できないか、当社をはじめダイキン、昭和電工、旭硝子など各フロンメーカーに声をかけてきた。半導体メーカーも将来の機軸となる材料だけに熱心で、富士通から当社に直接アプローチがあった。高千穂商事や日本酸素などガス業者も積極的に動き始めた。

こうして、期せずしてフロンメーカーによる開発競争が一気に始まったわけであるが、そのなかで当社技術陣は直接フッ素化によるきわめてコンパクトな設備で、しかも純度の高い製品がつかれるプロセスを生み出すことに成功し、昭和56年(1981)6月から月産4トンのプラントで生産を開始したのだった。

開発競争という点では、ダイキン、昭和電工に何か月かのリードを許したが、他社の一般的なプロセスに対して、まったく発想が異なる独自のプロセスによるメリットがユーザーに認められた。

ただ、市場が未成熟であったことから、最初はほとんど実績を積むことができなかった。というのも、半導体工業はあらゆる技術の集積によって成り立っており、化学だけでなく、電氣的技術、精密機械の技術などが高度に織り込まれているため秘密保持にきわめて厳しく、複数のユーザーに売り込むことが当初は不可能に近かったからである。当社は古河系というので富士通の採用がまず決まり、

今日に至るも富士通の大部分は当社製品で占められているが、当初、住友系のNECあるいは三井系の東芝にはほとんど入れなかった。

このため、月産4トン規模の生産設備をスタートさせたものの、出発年度の56年度の販売量は14.4トンだった。しかし、徐々に販売量が伸び、3年目にほぼフル生産になった。数量が大きく伸びるのは平成を迎えるころからで、半導体の生産拡大に支えられるとともに、シェアを広げてきたからである。

ガスディーラーを代理店に起用

シェアを拡大できたのは、なんといってもプロセスの決定的な差がもたらしたものである。他社のそれはいずれも塩化物を原料とする方法で、製品のなかに塩素が含まれるため、当社品がOEM受注を含めてだんだんとユーザーに浸透していった。

それに加えて、 CF_4 が市場占有率を拡大できた理由に、販売政策において日本酸素、高千穂商事らのガスディーラーを全面的に活用したことが指摘される。というより、半導体ガスは CF_4 しかなかったから、ガスディーラーのルートを利用するほかなかったというのが実情である。ガスディーラーは酸素、水素、窒素をはじめ多岐多彩なガスを扱っており、ガスの分析技術も豊富にもっている。しかも大手ユーザーの工場のなかに彼らの事業所をもっている。当社にとって、膨大な資金を要するそのような設備なりサービスネットを新たに整えることは不可能に近いから、勢いガスディーラーに販売委託の形で売ってもらわざるを得なかったわけである。

コンパクトで設備投資が極力押さえられるプロセスを開発できたことに加え、



出荷を待つ半導体用特殊材料ガス

こうした既存ガスディーラーとのタイアップでそのネットが利用できる体制を取ったことで、ようやく企業化に踏み切ることができた。

ただ、市場占有率を拡大したといっても、 CF_4 ガスは真空中に薄く希釈してエッチング

に使用されるため、自ずから消費量には限界がある。最近のデータで国内市場は年間400トン前後となっているが、それ以上にCF₄が果たした役割は大きい。この製品によって半導体業界との関わりが生まれ、関わりをもつことによって情報がどんどん入り、研究が加速されて六フッ化タングステン(WF₆)や後述の三フッ化窒素(NF₃)、六フッ化エタン(C₂F₆)などの開発に結びつき、半導体業界にしっかりと食い込むことができたからである。

もし、CF₄なかりせば、フッ素系事業はSF₆だけで終わり、今日、鉄系を抜いてファイン製品部門の主力となったフッ素系事業はありえなかったといっても過言ではない。

多彩なフッ素系半導体用ガスのラインナップ

もともと、出発となったCF₄がそうであったように、米国で使用されているガスの情報もたらされて日本で製造されるようになったのが半導体用ガスの流れであり、たとえばNF₃はエアプロダクツ社が、C₂F₆はデュポン社が最初に製造を始めた製品である。

フッ素系では、これまでにほとんどの品揃えが完了しており、主な製品を年次順に記すと次のとおりになる。

六フッ化硫黄(SF ₆)	昭和46年1月
四フッ化炭素(CF ₄)	56年6月
三フッ化メタン(CHF ₃)	58年10月
八フッ化プロパン(C ₃ F ₈)	59年4月
六フッ化タングステン(WF ₆)	61年5月
三フッ化窒素(NF ₃)	62年3月
四フッ化ケイ素(SiF ₄)	平成元年1月
六フッ化エタン(C ₂ F ₆)	元年11月
三フッ化塩素(CIF ₃)	9年4月

ただし、当社が製造しているフッ素系ガスは半導体用ガスの一部であり、どの系統のガスをどのように使うかは、基本的に個々の半導体メーカーのノウハウに帰する。

フッ素系ガスでみれば、CF₄がベースのガスとしてエッチングにもっぱら使用さ

れるのに対し、 NF_3 や C_2F_6 は主としてクリーニング用に使われているが、一般的にはエッチングの場合一つとっても、半導体に使い分けられている膜の組成によって選択されるガスが決まる。その意味でも当社の多彩なフッ素系ガスのラインナップが販売戦略上、非常に有利な展開を可能にしたのだった。

CF_4 を別格筆頭にして、フッ素系ガスの主力製品は C_2F_6 、 NF_3 そして WF_6 である。 C_2F_6 では当時国産唯一のメーカーとして大半のシェアを握り、 NF_3 は三井東圧化学、セントラル硝子、エアプロダクツ社と当社がほぼ等分にシェアを分け合い、 WF_6 は当社とセントラル硝子でほぼ市場を握っている。

これだけ大きなシェアを築いた背景には、それぞれに技術的なブレイクスルーがあったからだ。 NF_3 、 C_2F_6 では他社とはまったく異なるアイデアでフッ素化する独自の手法を生み出した。また、 WF_6 は三十数年かけて育てたものだが、これも精製とか容器の材質や構造について工夫を凝らした結果、飛躍的に品質が向上し、売上げ増進に結びついている。

周知のように、半導体業界の勢力図はグローバルなものになっており、当社のフッ素系ガスの輸出比率も高くほぼ35%に達している。販売シェアも国内というより海外の比率が高くなっており、フッ素系が鉄系を抜いてファイン製品の柱に躍進したのも、これら半導体用ガスの成長に負うところが大きい。

3. フッ素系排ガス処理装置の開発、新規フッ化物の展望

「カンデンエフトール」の開発

ところで、半導体産業の急成長にともなって、これら使用されるガスの量も当然急増したが、そこに浮上したのが環境問題である。発端となったのが、昭和58年(1983)に起きた半導体工場最初の深刻な火災で、その直後に沖電気工業から当社に排ガス処理装置ができないかという相談があった。

そこで宮崎の沖電気まで担当者が飛び、さまざまな条件を聞いて、手づくりで試験機を何台かつくって送ったところ、これはいいというので沖電気が購入してくれた。これが、そもそもフッ素系排ガス処理装置「カンデンエフトール」開発の出発点であるが、社会的な関心を呼んだ大事故だっただけに先行き、処理装置には相当の需要が見込まれるものと判断し、61年9月、専任の研究員を置いて本

格的に取り組むことになったのである。

しかし、その後2～3年、実際に売れたのは沖電気にだけで、すでに昭和電工や宇部興産など競合メーカーの製品が出ていて苦戦を強いられ、事業として先行きが危ぶまれるようになった。その苦境を救ってくれたのが富士通で、同社は、半導体用ガス事業の支柱となった四フッ化炭素(CF₄)で当社技術を高く評価し最大の顧客であったが、ここでも当社製除害装置「カンデンエフトールA型」を全面的に採用してくれたのである。昭和63年のことである。



排ガス処理装置「カンデンエフトールA」

商品名となったエフトールは、社内募集し、「フッ素(F)を取る」から命名されたものである。なかでも「カンデンエフトールR型」については、製品開発の発想は今後最も成長性に富むと期待されている三フッ化窒素(NF₃)の開発過程から生まれたものである。まだ当初、NF₃の精製工程で種々のトライを続けていたころ、たまたま、急激な分解反応をしていることがわかった。これにヒントを得たのがR型開発の端緒となっている。

その後、カンデンエフトールは基本のA型に加え、反応の仕方が異なるR型のほか、C型、V型、D型、M型、RL型、T型などが生まれたが、富士通が全面的に採用してくれたため、カンデンエフトール全体の累計で2,000台余に達している。しかも、地球環境の保護に対する世界の目はますます厳しくなっているだけに、将来の需要には期して待つべきものがあり、さらなる改良、商品揃えを進める必要がある。

期待される有機フッ素化合物

今日、フッ素系製品の売上げの大部は、これまで述べてきた半導体用ガスによって賄われているが、これら以外にも新しい半導体用ガスとしてオクタフルオロシクロブタン(c-C₄F₈)、ジフルオロメタン(CH₂F₂)、モノフルオロメタン(CH₃F)などにも照準を合わせている。

さらに、今後事業の柱として育てていくべきは、フルオロプロモベンゼン類な

どの液晶材料ならびに農薬・医薬の中間体などへの応用が期待できる有機フッ素化合物の新しい分野である。これまではどちらかといえば、半導体の関連で事業を形成してきたが、技術的にも新しい世界、もっと付加価値の高い分野での比重を高めていかねばならない時がきている。そのシーズ自体はたくさん抱えているので、花開く時期は遠くない。

六フッ化リン酸リチウムの事業化

それに先立つ一つの現れとして特筆されるのが、無機フッ素化合物ではあるが、リチウムイオン二次電池の電解質に使われる六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)の事業化に乗り出したことである。リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンの電源として需要が急拡大しているが、さらには電気自動車向け二次電池に使用される可能性も秘めている。

平成9年(1997)8月に水島工場に商業プラントを建設、本格的に参入をはかり、後発にもかかわらず一気に3割のシェアを確保したが、新規参入を決定したのは、同市場の将来性もさることながら、技術的にCF₄のそれに匹敵するブレイクスルーに成功したことが大きい。

当社がLiPF₆の存在を知ったのは必ずしも早くなく、ソニーのリチウムイオン電池の開発担当者から、何かよい製法はないかという問いかけがあったのがきっかけである。3年ほどの研究期間を経て、平成7年から渋川工場に試験プラントを設置してテストを続けたが、フッ酸電解で生まれるフッ素ガスを原料にしてLiPF₆を合成するまったく新しい製法を開発したのである。

従来の五塩化リンから中間製品の五フッ化リンをつくる方法では、種々の副生物が入ってくるため精製を必要とするのに対し、当社法では直接五フッ化リンをつくるため、不純物のない高純度の五フッ化リンが得られる。これは画期的な製法であるといっても過言ではなく、プロセスの優位性がCF₄で先行していたメーカーを追い抜いたように、ドラスチックな展開がここでも大いに期待される。

また、LiPF₆の事業化で、フッ素化合物の新しい分野として電池に関連した事業への進出をはかる足がかりを得ることになった。