

## 電子材料，ならびに還元剤として用いる 金属水素化物の製造方法の改良

岩 尾 徹 也\*\*・丸 山 和 博\*

### Some Revisions of Industrial Metal (B and Al) Hydrides Preparations

Tetsuya Iwao and Kazuhiro Maruyama

Some improved preparation methods of metal hydrides were developed in Nippon Aluminum Alkyls, Ltd. as follows.

(1) Monosilane and disilane gas in highly pure state were produced by applying  $\text{Et}_2\text{AlH}/\text{Et}_2\text{AlCl}$  mixture as reducing reagent in Mitsui Chemicals, Inc.

(2) Sodiumdihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminate was produced under more mild reaction conditions than those reported by applying Aluminum powder containing very small amount of Titanium as raw material and by keeping proper feeding speed of 2-methoxyethanol.

In addition, filtration time was shortened amazingly without any decrease of reaction velocity by using Aluminum powder of diameter  $100\sim 300\mu$ . These were licensed to Morton International(USA).

(3) Simple one step production method of sodiumborohydride was built up by using THF as solvent and  $\text{NaAlH}_4$  and  $(n\text{-BuO})_3\text{B}$  as raw materials. Moreover, the productivity per batch was increased by adopting  $(-(n\text{-BuO})\text{B}-\text{O}-)_3$  which has greater amounts of B contents than that of  $(n\text{-BuO})_3\text{B}$  in a molecule.

(4) Dimethylamineborane was prepared in higher yield by using THF mixed with 7~40% water as a solvent and by stirring together with glass beads.

(5) In the production of dimethylaluminumhydride we tried to hydrogenate  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  with inexpensive  $\text{NaH}$  instead of expensive  $\text{LiAlH}_4$  and succeeded to obtain in a higher yield by keeping  $\text{NaH}/(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  molar ratio about 1 and by stirring together with glass beads.

#### 1 緒言

金属水素化物は，以前は高価であることから実生産では還元剤としての使用が敬遠されるくらいであったが，今や構造が複雑で高価になった農薬，医薬等の精密有機合成反応，不斉合成反応に広汎に使用され，また電子材料の分野で半導体ガス，MOCVD（有機金属化合物を用いたC V

---

\* 応用理化学科    \*\* ハイテクリサーチセンター

D) 材料としてこれまた多量に使用されるようになった。水素吸蔵合金として燃料電池等に使用される研究も進行中であり、今や次世代の先端分野をになう重要な物質に成長しつつある。

金属水素化物の製造方法を分類すると、

- i. 金属と  $H_2$  ガスを高圧下反応させて製造する方法。
- ii. 金属原子交換反応を用いて製造する方法。
- iii. 配位子置換反応を用いて製造する方法。
- iv. 強い還元剤を用いて別の化合物を還元して新しい還元剤を製造する方法。

が代表的な例として挙げられる。

次章において、それらの製造方法について筆者らが改良した代表的例を挙げて説明する。

筆者らは、三井化学(株)の関連会社である日本アルキルアルミ(株)において、多種類の金属水素化物を製造した。金属水素化物に関係する報告は多数あるが、どちらかといえば製造方法より使用方法に主眼をおいたものが多かった。そこで、それに対してユーザーの用途を想定しつつも常に製造方法の面から金属水素化物を考えていた筆者らが、どのように製造方法を改良してきたかを報告する。

## 2 各種の金属水素化物の製造方法

### 2. 1 金属と水素を高圧下で反応させる製造方法

この方法は実験室では難しい方法ではあるが、工業的には反応工程が単純な方法である。

#### 2. 1. 1 水素化アルミニウムナトリウム ( $NaAlH_4$ , 略称: SAH)

一般的には、下式のような高温、高圧で反応を行ない製造する<sup>1)</sup>。



溶剤; トルエン,  $\sim 150^\circ C$ ,  $\sim 14.7 MPa$

さらに溶剤をテトラヒドロフラン (THF) に変更し, Ti 含有 Al 金属粉を使用することにより, より低温, 低圧で反応させることも公知である<sup>2)</sup>。

しかし, 上記の公知の反応には欠点 (D1.1) があった。

D1.1 反応後, 未反応の残渣を濾別する時間が5時間以上もかかる。

そこで, 筆者らはこの欠点を解消するために改良 (R1.1) を行った。

R1.1 Al 粒子径を  $< 100 \mu$  から, より大きい  $100 \sim 300 \mu$  に変更した<sup>3)</sup>。

その結果, 反応速度を全く低下させずに, 濾過時間を  $1/15$  ( $5 \text{ 時間} \rightarrow 20 \text{ 分}$ ) に短縮することに成功した。一般に固体の反応では, 反応速度はその固体の比表面積に比例すると考えられていたので, この現象すなわち反応速度が減少しないことは驚くべきことであった。

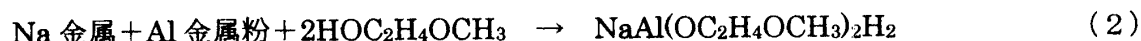
筆者らは, その原因としてこの反応は触媒である  $TiH_4$  の Al 原子への水素添加速度が律速であり, Al 粒子の比表面積に関係しない可能性があると考えている。

さて, この反応で得られた SAH の THF 溶液は, 還元剤としての用途の他に主に後述するソジウムボロハイドライドの原料として使用された。

## 2. 1. 2 水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム

( $\text{NaAl}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{H}_2$ , 略称 ; S DMA, 商品名 ; Vitride)

合成ルートは，特許にかなり多数記載されているが，工業的には製造設備がもつとも単純化でき，かつ作業がもつとも簡単な下式（2）の反応が使用されていた<sup>4)</sup>。



溶剤 ; トルエン， $\sim 150^\circ\text{C}$ ， $\geq 14.7\text{MPa}$

しかし，この製造方法には欠点（D1.2<sub>1</sub>）があった。

D1.2<sub>1</sub> 高温，高压の反応槽が必要である。

そこで，筆者らはこの欠点を解消するために，改良（R1.2<sub>1</sub>, R1.2<sub>2</sub>）を行った。

R1.2<sub>1</sub> 触媒として 0.01~2wt% の Ti を含有させた Al 金属粉を使用する。

R1.2<sub>2</sub> 2-メトキシエタノール( $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ )の装入時間を適正な長さにする。

その結果，反応温度，圧力を低下（ $\sim 120^\circ\text{C}$ ， $\sim 8.8\text{MPa}$ ）させ，濾過時間も若干短縮することに成功し企業化することができた<sup>5)6)</sup>。しかしこの技術にも未だ欠点（D1.2<sub>2</sub>）が残っていた。

D1.2<sub>2</sub> 反応後，未反応の残渣を濾別する時間が非常に長い。

そこで，筆者らはこの欠点を解消するために改良（R1.2<sub>3</sub>）を行った。

R1.2<sub>3</sub> 錯体， $\text{NaAl}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$  の存在下で，0.01~2wt% の Ti を含有させた Al 粒子径を  $< 100\mu$  からより大きい  $100\sim 300\mu$  に変更した。

その結果既述した S A H の場合と同様に反応速度を全く低下させずに，濾過速度を 1/30（10 時間→20 分）に短縮することに成功した<sup>5)6)</sup>。

企業化した S DMA は，抗生物質やビタミンや精密化学薬品を製造する多数の会社に長期にわたって連続供給した。また米国モートン社に技術輸出をすることができた。

また S DMA の合成反応はかなりの発熱反応なので，暴走反応を初めから起こすことの無い吸熱反応も開発した。下式（3）に示す<sup>7)</sup>。



## 2. 2 金属原子交換反応を用いて製造する方法

安価な金属水素化物を基にして，これに金属原子の交換反応を行って直接合成が困難であるか，または高価な金属水素化物を製造する方法である。以下に例を示す。

水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ , 略称 ; S B H)

S B H は一般には下式（4）で合成されることは公知である<sup>8)</sup>。

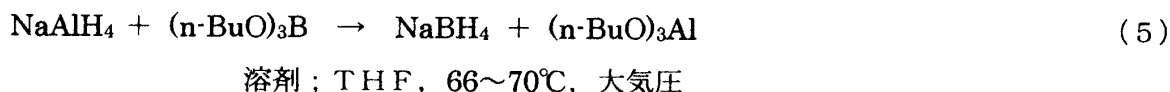


溶剤 ; 流動パラフィン， $200\sim 300^\circ\text{C}$

しかし，この方法には高温，高压が必要であること，反応終了後固体の生成物から S B H を抽

出する大規模な精製装置が必要であるという欠点があった。

それらの欠点を解消した下式(5)の方法を、筆者を含むグループが開発した<sup>9)</sup>。



この反応ではSBHがTHFに難溶であるから、反応後、高純度のSBHの結晶が析出してくる。それを濾別することにより容易に高純度のSBHを得ることができた。

しかし、(5)式には欠点(D2)が残っていた。

D2 トリ・n-ブチルボレート ((n-BuO)<sub>3</sub>B) 中の B 含有量が小さく (4.7wt%), そのために 1 バッチ当りの SBH の生産量が少ない。

そこで、筆者らはこの欠点を解消するために改良(R2)を行った。

R2 (n-BuO)<sub>3</sub>B の代わりに、それより B 含有率が 2.3 倍大きいトリ・n-ブトキシボロキシシ ((n-BuO)B(O-))<sub>3</sub> (B 含有率 ; 10.8wt%) を使用する<sup>10)</sup>。

他の原料も装入する関係からその効果は希釈されるけれども、1 バッチ当りの SBH 生産量を大体 1.1~1.3 倍増加することができた。

さらに、筆者らは(5)式の反応の各種の改良方法を開発した<sup>11)</sup>。

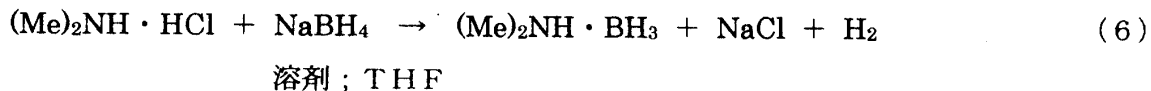
## 2. 3 配位子置換反応を用いて製造する方法

ここでは、筆者らがユーザーの依頼により開発を行ったジメチルアミンボランの製造方法の研究を例に挙げて説明する。

ジメチルアミンボラン ((Me)<sub>2</sub>NH · BH<sub>3</sub>, 略称 ; DMAB)

DMAB は温和な還元剤として精密有機合成反応に使用されるが、一方電子材料分野でも無電解メッキ材料としても多量に使用されている。

一般に公知の合成反応は下式(6)で示される<sup>12)</sup>。



しかし、筆者らが追試すると、この反応には欠点(D3<sub>1</sub>)があった。

D3<sub>1</sub> 反応が完全には進行せず、収率が低い。

そこで、筆者らはこの欠点を解消するために改良(R3<sub>1</sub>)を行なった。

R3<sub>1</sub> ガラス玉を混合して攪拌力を強化する<sup>13)</sup>。

このDMAB合成反応では、THFにはジメチルアミン塩酸塩 ((Me)<sub>2</sub>NH · HCl) が不溶でありまたSBHは難溶である。反応の進行と共にTHFに可溶なDMABが生成するが、同時にTHFに不溶なNaClがジメチルアミン塩酸塩の粒子の表面を覆って反応の進行を遅くしてしまうと推定された。この表面のNaCl層を破壊するためにR3<sub>1</sub>の攪拌方法を行なったのであるが、結果は大いに収率が上がり推論が裏付けられた。

しかし，R3<sub>1</sub>の方法にも欠点（D3<sub>2</sub>, D3<sub>3</sub>）があった。

D3<sub>2</sub> 収率は向上したが，未反応のジメチルアミン塩酸塩がある程度残る．そして予期せぬことに，単独ではTHFに不溶のジメチルアミン塩酸塩がDMA Bの溶解したTHFには溶解してきて，DMA Bからジメチルアミン塩酸塩を分離除去できない。

D3<sub>3</sub> 収率の再現性にいまだばらつきが残っている。

そこで，筆者らはこれらの欠点を解消するために改良（R3<sub>2</sub>）を行なった。

R3<sub>2</sub> THFに水をジメチルアミン塩酸塩に対して7～40wt% 加えたものを反応溶剤として使用する<sup>13)</sup>。

効果は劇的で，反応が十分に進行しDMA B中の残存するジメチルアミン塩酸塩は殆ど無くなってしまい，また収率の再現性も良く高い収率で安定した。

水の効果は，水がNaCl層に吸着されてNaClが溶解して脆弱になり，攪拌により剥離しやすくなって反応が容易に進行するようになったためであると推定しているが，それだけでは説明不十分なところがある．SBHは水で分解しやすくなる性質があり，実際THFへの水添加量が1～6wt%では収率は低下し，DMA B中にジメチルアミン塩酸塩も大量に残存する．ところが7～40wt%の範囲だけ劇的な効果を示す．この現象についてはいまだ良い説明が無い．参考までに水が40wt%以上ではSBHが加水分解するためであろうか収率が低下する。

さて，THFに水を添加して溶剤に使用する合成方法で欠点が殆ど解消したのであるが，なお欠点（D3<sub>4</sub>）が残っていた。

D3<sub>4</sub> 半導体材料に使用する場合にはCl分がごく微量存在しても好ましくないが，合成したDMA Bにはまだ少しだがジメチルアミン塩酸塩が残存している。

そこで，筆者らはこの欠点を解消するために改良（R3<sub>3</sub>）を行なった。

R3<sub>3</sub> 反応終了後，残渣を濾別した溶液にはもはや水は存在しないが，これに0.1wt%以上の水を新たに混合して後SBHを加えて反応を完結させる<sup>13)</sup>。

この改良により，もはやジメチルアミン塩酸塩は存在しなくなった。

最後に，DMA Bを製品として出荷するために必要な造粒方法も開発した<sup>13)</sup>。

## 2. 4 還元反応を用いて新しい金属水素化物を製造する方法

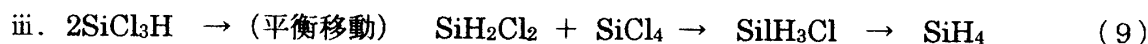
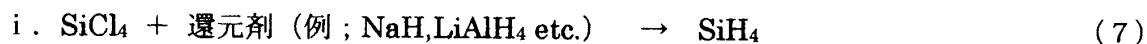
この方法は，安価な還元剤や強力な還元剤を使用して還元反応を行ない，より付加価値の高い金属水素化物を製造する方法である．ここでは筆者らが研究し実用化したモノシラン，ジシランの場合とジメチルアルミニウムハイドライドの場合を例に挙げる。

### 2. 4. 1 モノシラン(SiH<sub>4</sub>)，ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

モノシラン (gas)，ジシラン(gas)は，電子材料用の重要な電子材料である．シリコンのエピタキシャル結晶層を形成してトランジスターやICの製造に，またアモルファスシリコン層を形成して複写機感光体ドラムや太陽電池の製造に用いられる。

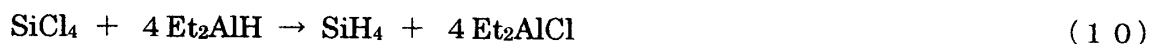
モノシランを得る還元反応もジシランを得る還元反応も良く似ているので、以後モノシランの場合で説明する。

モノシランの製造方法については、多数報告されている<sup>1)</sup>。代表的な例を次に示す。



触媒；イオン交換樹脂

トリエチルアルミニウム ( $\text{Et}_3\text{Al}$ , TEAL) 製造の中間生成物としてジエチルアルミニウムハイドライド ( $\text{Et}_2\text{AlH}$ , ADEH) と TEAL の混合物を大量かつ安価に入手できるので、これを還元剤に使用してモノシランを製造する研究を開始した。反応式を下式 (10) に示す。



しかしこの反応には欠点 (D4.1) があった。

D4.1 ADEH と TEAL の混合物は還元力が弱いので収率は 10% ほどしかなく、また ADEH と TEAL は共沸現象を起こすので、ADEH を蒸留分離することも非常に困難であった。

そこで、筆者らはこの欠点を解消するために改良 (R4.1) を行なった。

R4.1 ADEH と TEAL 混合液中の TEAL を DEAC に変えるに必要なエチルアルミニウムジクロライド ( $\text{EtAlCl}_2$ , EADC) (注,  $\text{AlCl}_3$  でも良い。) を添加して ADEH と DEAC 混合液に変えて後、還元反応に使用する<sup>14)15)</sup>。

効果は劇的で収率は 80% 以上に達し、 $\text{LiAlH}_4$  等還元力の強い還元剤を使用した場合の収率と全く同等になった。

この収率向上の原因については、極性の小さい TEAL を極性の大きい DEAC に変えることで、ADEH の反応性を高めた、あるいは ADEH は TEAL と環状化合物を形成して反応性が弱くなっているかもしれないので、TEAL を DEAC に変えて環状化合物の形成を阻止した等いろいろの推定をしたが、正確な理由は定かでない。

さて本方法には副生する DEAC がプロピレンの重合用助触媒であるという大きな特徴があった。なお、合成反応後の精製方法<sup>15)</sup>と純度評価方法<sup>16)</sup>についても充分な検討を行った。

この方法は三井化学 (株) で企業化された。現在はモノシランの需要が増えたので別の方法に転換されている。

## 2. 4. 2 ジメチルアルミニウムハイドライド ( $(\text{Me})_2\text{AlH}$ , 略称; DMAH)

DMAH は最近脚光を浴びている電子材料である。

ジメチルアルミニウムクロライド ( $(\text{Me})_2\text{AlCl}$ ) を、還元剤  $\text{LiAlH}_4$  で還元して DMAH を合成する方法は知られている<sup>17)</sup>。しかし追試するとこの方法には欠点 (D4.2<sub>1</sub>, D4.2<sub>2</sub>) があった。

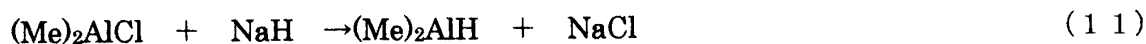
D4.2<sub>1</sub>  $\text{LiAlH}_4$  が高価な上に収率が非常に低い。

D4.2<sub>2</sub> DMAH を電子材料として使用する場合には芳香族炭化水素が混入してはいけないが、

さりとて脂肪族炭化水素中で反応させると反応物が固まって攪拌が困難になってしまう。

そこで，筆者らはこれらの欠点を解消するために，改良（R4.2<sub>1</sub>，R4.2<sub>2</sub>，R4.2<sub>3</sub>，R4.2<sub>4</sub>）を行なった<sup>18)</sup>。

R4.2<sub>1</sub> 高価な  $\text{LiAlH}_4$  に代えて安価なソジウムハイドライド ( $\text{NaH}$ ) を使用する。



R4.2<sub>2</sub> 溶剤には，脂肪族炭化水素として  $n$ -ヘキサンを使用する。

R4.2<sub>3</sub> ガラス玉を混合して攪拌力を強化する。

R4.2<sub>4</sub>  $(\text{Me})_2\text{AlCl}$  1 モルに対して， $\text{NaH}$  を 0.9～1.1 モル用いて還元反応を行ない，ついで  $\text{NaCl}$  を濾別した後，再度  $\text{NaH}$  を添加して残存する  $\text{Cl}$  成分を還元除去する。

このようにして，芳香族炭化水素の混在しない DMAH を高収率で得ることができた。

この反応では，固体の  $\text{NaH}$  表面に析出する副生固体の  $\text{NaCl}$  を反応中絶えず除去するために，ガラス玉を混合した攪拌が必要ながことが判明したが，さらに還元剤  $\text{NaH}$  を  $(\text{Me})_2\text{AlCl}$  1 モルに対して 1.1 モルを越えて添加して反応系内に  $\text{NaH}$  を過剰に存在させてはいけなことも判明した。一般の常識に従えば反応を完結させるためには  $\text{NaH}$  を過剰に添加するが，その過剰分が反応生成物と非常に粘調な錯体を形成して攪拌を阻害することが確認されたからである。

### 3 結論

(1) モノシラン，ジシランは，TEAL 製造時に得られる ADEH と TEAL 混合物を ADEH と DEAC の混合物に変えて使用することにより大幅に純度と収率を向上させることができ，三井化学（株）で企業化された。

(2) SDMA は，0.01～2wt% の  $\text{Ti}$  を含有させた  $\text{Al}$  粉を使用し，かつ 2-メトキシエタノールを特定の速度で装入することにより，合成反応条件を温和化できて企業化され，また米国モートン社へ技術輸出することができた。

また，従来品より大きな直径 100～300  $\mu$  の範囲の  $\text{Al}$  粉を使用すると，反応速度を低下させることなく濾過時間を 1/30 に短縮できた。同様の効果は SAH 合成時にも確認された。

(3) SBH は，溶剤に THF を使用し，SAH と  $(n\text{-BuO})_3\text{B}$  から 1 段反応で合成する方法が確立でき企業化された。さらに  $(n\text{-BuO})_3\text{B}$  の代わりに B 含有率の高い  $(\text{-}(n\text{-BuO})\text{B}\cdot\text{O}\cdot)_3$  を使用することで，SBH のバッチ当りの生産量を向上できた。

(4) DMAB は，溶剤として 7～40% の水を含んだ THF を用いかつガラス玉を混合した攪拌を行なうことにより，高収率で合成することができた。

(5) DMAH は， $(\text{Me})_2\text{AlCl}$  を安価な  $\text{NaH}$  で還元することを試み， $(\text{Me})_2\text{AlCl}$  1 モルに対して  $\text{NaH}$  を 0.9～1.1 モル用いてガラス玉を混合した攪拌を行なうことにより，高収率で合成することができた。

### 参考文献

- 1) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Third Edition, 16, 555.
- 2) 平井礼治, 古賀誠二郎, 崎本英隆 (三井化学 (株)), 日特公 平 2-40603 (1990 年), 水素化アルカリ金属錯化合物の製造方法.
- 3) 岩尾徹也, 山村清 (三井化学 (株)), 特許第 2954226 号 (1999 年), 水素化アルカリ金属錯化合物の新しい製造方法.
- 4) カゼンスキー 他 (チェコアカデミー), *Inorganic Synthesis*, Vol. X VIII, 149.
- 5) 岩尾徹也, 大坂修一, 榊孝雄, 西田忠雄, 山村清, 古賀誠二郎, 平井礼治, 中川晴雄 (三井化学 (株)), 米国特許第 5112991 号, (1992 年), Process for the preparation of an Organo-substituted Sodium Aluminum Hydride.
- 6) 岩尾徹也, 大坂修一, 榊孝雄, 西田忠雄, 山村清, 古賀誠二郎, 中川晴雄, 平井礼治 (三井化学 (株)), 特許第 2767716 号 (1998 年), 有機置換ナトリウム・アルミニウム水素化物の製造方法.
- 7) 岩尾徹也, 西田忠雄, 山村清, 古賀誠二郎 (日本アルキルアルミ (株)), 日特開 2001-106693 (2001 年), 有機置換アルカリ金属・アルミニウム水素化物の製造方法.
- 8) "新実験化学講座", 丸善 (1977), 8, 1020, & 15, II, 1020.
- 9) 平井礼治, 岩尾徹也, 山村清, 西田忠雄 (三井化学 (株)), 特許第 2818180 号 (1998 年), ナトリウムボロハイドライドの製造方法.
- 10) 岩尾徹也, 大坂修一, 榊孝雄, 山村清, 朝生正比古 (日本アルキルアルミ (株)), 日特開 平 3-275502 (1991 年), ナトリウムボロハイドライドの製造方法.
- 11) 岩尾徹也, 山村清 (三井化学 (株)), 特許第 2809666 号 (1998 年), ナトリウムボロハイドライドの製造法, 他日本特許 1 件, 特許公開公報 2 件.
- 12) *Inorganic Synthesis*, Vol. IX, 10.
- 13) 岩尾徹也, 大坂修一, 榊孝雄 (日本アルキルアルミ (株)), 日特開 平 3-271294 (1991 年), ジメチルアミンボランの製造方法, 他日本特許公開公報 4 件.
- 14) 岩尾徹也, 平井礼治, 芦田芳徳 (三井化学 (株)), 米国特許第 4542005 号 (1985 年), Process for Preparing Siliconhydrides, 他米国特許 1 件.
- 15) 岩尾徹也, 平井礼治, 芦田芳徳, 佐伯治夫, 田中将夫 (三井化学 (株)), 特許第 1616141 号 (1991 年), 水素化ケイ素の新しい製造方法, 他日本特許 7 件.
- 16) 岩尾徹也, 芝賢司 (三井化学 (株) (株)), 特許第 1998672 号 (1995 年), 比抵抗の測定方法.
- 17) 近畿化学工業会有機金属部会編, "有機金属ハンドブック", 朝倉書店 (1968) p165.
- 18) 岩尾徹也, 山村清, 古賀誠二郎 (日本アルキルアルミ (株)), 日特開 2000-256367 (2000 年), ジヒドロカルビルアミニウムハイドライドの新製造方法.

(平成13年11月14日受理)