

特集「ケイ素にまつわるエトセトラ」を企画して

日清エンジニアリング(株) 江間 秋彦
岐阜大学、東北大学 高井 千加

ケイ素は、地殻中に酸素に次いで重量比で二番目に多く存在する元素とされており、その酸化物である二酸化ケイ素 (SiO_2) はシリカ (Silica) とも呼ばれ、ガラスなどの原材料として古くから利用されてきた。砂場の砂や乾燥剤のシリカゲル、珪藻土など、我々人類にも非常に身近な素材であるといえる。一方、高純度のケイ素 (Si, Silicon) は半導体の原材料として利用されており、電子工学上重要な元素としてアメリカの先端的 IT 企業の一大拠点である「シリコンバレー」の語源にもなっている。本特集では、ケイ素に関連する新しい素材や光学特性に優れたシリカ粒子、そしてプラントオパール、ガラス造形まで、ケイ素があらゆるプロセスで原子レベルから目に見える粒となり、私たちの生活を支え、あるいは楽しませてくれる7つのストーリーをお届けする。

「ゼオライト合成の基礎」と題して、**東京大学の脇原徹氏**に執筆いただいた。

沸石という名称でも知られるゼオライトは、2 nm よりも小さな孔を多く持った結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、天然ゼオライトとして多様な岩石に含まれる。シリコンを主としアルミニウムなど異なる原子 (ヘテロ原子) と酸素原子を介し、小さな孔を含む美しい骨格を人工的に合成することができるようになった。その数、天然物を加えると、およそ250種類にも及ぶ。有機構造規定剤 (OSDA) を加えると、ゼオライト骨格のどこにアルミニウムを繋げるか、そんな原子レベルの小ささで構造制御が可能となるようだ。どこにどんな元素があるか、それは、ゼオライトの主たる特徴である触媒活性を大きく左右する。一方で、高価な OSDA を使わなくても、規則性のある多孔質構造が得られることも分かってきた。また、自動車の排出ガス浄化用吸着剤のように、高温・水蒸気下など過酷な条件でも機能を発揮できるように、耐久性向上を目的とした取り組みもされている。原子オーダーで制御することで生み出されるゼオライトの魅力が詰まったゼオライトサイエンスと、今後も必ず社会に必要とされる基幹材料であり続けるであろうゼオライトの将来ビジョンを紹介いただいた。

「砂や灰などを原料とした有機ケイ素原料の高効率合成法」と題して**国研産業技術総合研究所触媒化学融合研究センターの深谷訓久氏**に執筆いただいた。

無機ケイ素材料の原料として幅広く使われているテトラアルコキシシラン。機能性セラミックス、合成石英などの光学材料、電子デバイス用の保護膜などを作る際に欠かせない基幹材料である。理想的にはシリカとアルコールの反応から水を伴い生成するはずだが、水の存在によって逆反応が優勢となる。そこで反応系中の水の吸着除去を目的として小さな孔を持つモレキュラーシーブ (ゼオライト) を加えることで、正反応を促進し、目的物質であるテトラアルコキシシランを得ることに成功した。この技術のアドバンテージは、原料は必ずしも純度の高いシリカである必要がないということ。砂、もみ殻・稲わら燃焼灰、合成石英製造時に産出される副生成物であっても、純度の高いテトラアルコキシシランが得られる。また、建築資材、自動車部品、塗料などとして幅広く利用されているポリウレタンの原料であるポリオール類とイソシアネート類の合成は、毒性・腐食性のあるホスゲンを用いなければならないことが課題としてあった。そこで、ホスゲンの代替として二酸化炭素を用い、テトラアルコキシシランと触媒下反応させ、ポリオール類、イソシアネート類どちらの原料も合成できる手法を提案した。つまり、砂からテトラアルコキシシランを作り、ポリウレタン原料を作るといった、実質的に無尽蔵ともいえる資源から有用化学品を製造する画期的な技術である。より低コストで省エネルギーな製造方法の確立を

目指し、スケールアップの検討など、実用化に向けて必要な技術課題の解決に取り組んでいるとのことである。

「シリコン量子ドットの合成とLEDへの利用」と題して、**広島大学の齋藤健一氏**に執筆いただいた。

2023年、量子ドット研究者にノーベル化学賞が授与された。粒子径によりフルカラー発光、高効率発光、極採色、溶液プロセスによる低温・大気圧でのデバイス製造が可能で、2022年頃より量子ドットTVが家電量販店で販売されるなど注目を浴びている。夢の光材料とも呼ばれる量子ドットだが、高効率発光可能なレアメタルや鉛・カドミウム系の重金属に替わる技術が必要である。そこで重金属フリーで環境に優しい、高効率かつ広範な波長での発光が実現、溶液プロセスによるデバイス製造（低コスト、低環境負荷）が見込める溶液分散型シリコン量子ドットに関心が高まった。筆者らはシリコン系量子ドットの表面構造と内部構造が光学的特性に与える影響を数値化する手法に取り組んだ。シリコン量子ドット表面に異なる化学修飾を施すと、発光効率が3倍も高くなる。詳細な検討により、Cl基が微量存在し、表面の未結合手（ダングリングボンド）の割合が高い表面構造であるほど、そして結晶性の均一性が高い内部構造であるほど、外部量子効率の顕著な増加が見られた。筆者らはさらに、もみ殻の20%がシリカで構成されることに着目し、もみ殻から粒子径3nm多孔質シリコンを得、適切な表面修飾を施し生物由来の材料を原料とした世界初のLEDとして報告している。一般的なLEDより発光面積が40倍ほどと大きく、また200~300nmと薄いためフレキシブルなデバイスへの応用も可能とのことである。

「高純度・単分散シリカ粒子の機能化—電子材料用途を指向した粒子開発の展開について—」と題して**宇部エクシモ株の木曾俊明氏**に執筆いただいた。

同社のハイプレシカ[®]はシリコンアルコキッドを原料としたゾルーゲル法によって作製され、高純度・真球形状・狭い粒子径分布を有し、液晶ディスプレイのギャップコントロール用スペーサーとしての用途が見出されている。さまざまなラインアップがあり、オルガノポリシロキサンからなる粒子は樹脂粒子相当の柔軟性を持つとともに樹脂粒子よりも耐熱性が高く、圧縮-除荷時の回復性能が優れるという特徴を持つ。製造過程でスペーサー粒子が動かないよう、粒子表面に熱可塑性樹脂を薄く被覆し、製造時の加熱溶解時に基板に固着層を形成できる固着粒子は、固着処理時の温度や粒子径も選択可能である。粒子の光散乱・透過性により樹脂本来の光学特性を損なう恐れがある場合は黒色粒子を使うとよい。半導体パッケージの封止材にフィラーとして吸水性シリカが添加され、長期にわたり樹脂の水分透過を防ぐことで半導体の長寿命化に一役買っている。シリカ粒子表面のシラノール基を増やし比表面積を増加させることで吸水率を高めた吸水性粒子は新たな機能展開を期待している。基板材料の低誘電率化を目指した中空シリカ粒子の開発も進めている。空隙率を任意に制御でき、樹脂への混練時に破壊されないシェル構造の設計が可能となっている。また100nm以下のナノ粒子の要望も多い。同社では50~100nmの粒子分散液として提供できるとのことである。

「人工オパール構造色のアートへの展開」と題して、**地独神奈川県立産業技術総合研究所機械・材料技術部の小野洋介氏**に執筆いただいた。

粒子径が数百nmの球状粒子を規則的に配列させると、その粒子径に応じた色が発現する構造色がよく知られている。筆者らは、豊富な元素からなる安定な無機酸化物であるシリカ製人工オパールを陶芸に利用した。従来コバルト、カドミウムなど希少・有害重金属を使っていた陶芸用顔料の代替となることを期待し、陶芸専門家と美工連携を始めた。Stöber法で合成したシリカ粒子分散液は、色の濃い下地に塗ると構造色を視認しやすい。爪で引っ掻くと顔料が剥がれるという課題があったが、粒子合成時に意図的に粒子表面に未反応部分を残し、塗布後焼成時に粒子同士の接合を促し、強度向上に利用した。黒に近い濃色の陶器表面に上絵付をするように人工オパール分散液を塗り焼成すると、光の当たり方によって水色や緑色に変化するユニークな発色を見せた。シリカ粒子で構成されているので太陽光で色あせる

ことはなく錆びて変色することもない。粒子配列の周期構造が乱れない限りアンモナイトの殻の構造色のように半永久的に不変の色を保つ。一方、角度依存性に依らず、厚く塗ると宝石のような輝きを見せ、薄く塗るとぼんやりと浮かび上がる色に見えるなど、色素とは見え方が異なるようである。商品開発においてデザインがますます重視されるようになり、ユニークな色を発現する人工オパール活躍は、高付加価値化、低価格競争からの脱却に寄与すると期待される。

「イネがつくる宝石「プラントオパール」の機能と形成メカニズム」と題して、**秋田県立大学の尾崎紀昭氏**に執筆いただいた。

もみ殻をシリカ源として用いるさまざまな事例があるが、イネの中にシリカはどのような構造物を作っているだろうか。ケイ素を積極的に利用する生物は、輸送体を用いて周囲の環境からケイ酸の形で取り込み、特定の場所に運搬して重合し、最終的に非晶質シリカへと変換する。このシリコンバイオミネラルリゼーションを行う生物として、イネなどの陸上植物が知られている。植物のバイオミネラルはカルシウム型とケイ素型に分けられ、筆者は後者に注目している。イネ科植物はケイ酸を土壌から吸収しプラントオパールと呼ばれるバイオミネラルを形成するようだ。イネ葉身では、元の細胞壁の形が反映されたファン型、プレート型など多様な形状のプラントオパールが存在する。葉身成長に合わせて常に形成されるものは、環境ストレスに対するイネの防御機構であると考えられる。一方、表面に微小な突起を持つプレート型のプラントオパールは葉身内で可視光を拡散させ、葉緑体が密集する領域へ透過させる機能があることが分かったそうである。まさに太陽光拡散パネルとして、また光合成を促進させる天窓のようだ。さらに筆者らは常温でイネ葉身からファン型ケイ酸体を分離することに成功した。プラントオパール研究が進むことで、プラントオパールを含む稲わらやもみ殻など未利用バイオマスから非晶質シリカとリグニン・セルロースを分離し、各々を新たな生物資源として利用することでサーキュラーエコノミー、カーボンニュートラルに貢献できるのではないだろうか。

「ガラス造形における新たな技法開発とそのプロセス — 粉体型加熱成形法 — 」と題して、**STUDIO POSI、武蔵野美術大学の近岡令氏**に執筆いただいた。

ガラス造形の技術は熱源の変遷とともに発展し、中でもキルンワークは電気炉の技術開発とともに進化してきた比較的新しい技法である。筆者らは、技法の融合によって生まれる新たな造形プロセスが表現の変化を促し造形の広がりを生むと考え、キルンワークに分類されるキャスト技法・フュージング技法の融合に取り組んだ。キャスト技法には繊細な造形が困難という課題があり、フュージング技法は、型が不要で繊細な造形がしやすいが立体造形に限界がある。“繊細な造形表現を立体として成立させたい”というモチベーションのもと、ガラスを粉体に変換したガラスパウダーを熱で固める新しい方法を考案し繊細造形を試みた。高粘度の熔融ガラスは型の細部まで流れ込みにくく、また脱型時に繊細な箇所は破損しやすい。そこで型用粉体を使い、繊細で自由な造形が可能となる粉体型加熱成形法を提案した。型用粉体に求められる耐熱性、柔軟性、安全性、再利用性、ガラスとの離型性、コストを考慮し、8種類の粉体を選定した。それぞれ加熱時の膨張収縮により生じる隙間、型としての強度などが異なることで、ガラス造形に異なる効果をもたらされることから、造形物に適した型用粉体を用いることで表現を変えられる可能性を持つといえる。そのほかにも、ガラスパウダーの結着剤とその配合量、焼成プロセスの最適化により、繊細な立体造形を表現することができ、ガラス造形の新しい表現領域を拓くことができた。

以上、ケイ素に関連するさまざまな材料を取り上げた。共通していえることは、ケイ素という身近な元素を分子レベルの材料から造形作品までじっくり観察すると、思いもかけない機能や用途が見出されるという驚きである。本特集が読者の興味をそそり、新しいアイデアを生み出すきっかけとなれば幸いである。