



文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和3年度技術スタッフ表彰 若手技術奨励賞 走査型電子顕微鏡を中心とした技術支援

受賞者 名古屋大学 分子・物質合成プラットフォーム 林 育生氏に聞く

最先端の研究設備とその利用・解析のノウハウを提供することにより、異分野融合を図り、イノベーションの創出に寄与することを目指した文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（NPJ）は、数々の利用成果を生み出してきた。その成果の多くは、装置を所有する研究室や機関が機器利用をユーザーに開放するだけでなく、技術スタッフが利用・解析を支援したことによってもたらされた。このため、NPJは平成26年度（2014年度）より技術スタッフ表彰を行なっている。毎年数件の表彰が、国際ナノテクノロジー総合展・技術会議の折に行われている。令和3年度の表彰は2022年1月26日に行われ、名古屋大学分子・物質合成プラットフォームの林 育生（はやし いくお）氏の「走査型電子顕微鏡を中心とした技術支援」と題した活動に対して若手技術奨励賞が贈られた[1]。今回Web取材により、どのような支援が行われ、どのような苦労があったかなどについて、受賞者の林氏に伺った。



表彰式での林 育生氏



1. 名古屋大学の分子・物質合成プラットフォームの施設概要と支援の状況 [2]

まず、林氏が支援活動している名古屋大学の分子・物質合成プラットフォーム(PF)について伺った。同PFでは、グリーンイノベーションおよびライファイノベーションを目指した新規分子・物質の合成支援を行っている。主な支援領域は以下の4つである；

- ①自己組織化ナノ超構造の構造解析・組成解析
- ②高分子ナノ薄膜の構造解析・内部構造評価
- ③キラリティー分光測定、キラル分離、有機・高分子化合物構造解析
- ④ナノバイオ材料評価、ナノバイオ分子の細胞実験・前臨床研究、ナノバイオ分子・物質設計

特に新規分子物質の次世代燃料電池等への応用・実用化を加速するための支援、および次世代医療デバイスとしての応用・実用化を加速するための前臨床研究をも支援することにより、産業界における実用化・産業化を推進している。

図1に共用設備の一部を示した。NMR (Nuclear

Magnetic Resonance) 装置、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope), 多光子共焦点レーザー顕微鏡, レーザーラマン分光光度計, 質量分析装置 (MALDI-TOF-MS: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight - Mass Spectrometry), X線粉末回折装置, 原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy), 電子円二色性キラリティー分光測定装置, 超解像顕微鏡, 蛍光 in vivo イメージングシステム, 熱測定装置 (DSC: Differential Scanning Calorimetry, TGA: Thermo Gravimetric Analysis), 粒径・ゼータ電位測定システム等, 登録装置は45台ある。共用設備の詳細については、本PFの機器一覧を参照されたい[3]。

共用設備の多くは、研究室の設備を貸してもらい使用しているので、大学キャンパスに分散している。

図2に、本PF利用状況の年次推移を課題件数で示した。左側は利用者の所属機関別に色分けして示したもので、水色の大学（他大学および名古屋大学の工学部以外からの利用を含む）が半数以上で多い。企業向け支援にも注力しており、大企業だけでなく赤色で示した中小企業も同程度にある。3.3節で紹介する有限会社 野々山籐屋の支援例は、中小企業の利用例である。



図1 名古屋大学 分子・物質合成プラットフォームの共用設備例 [3]

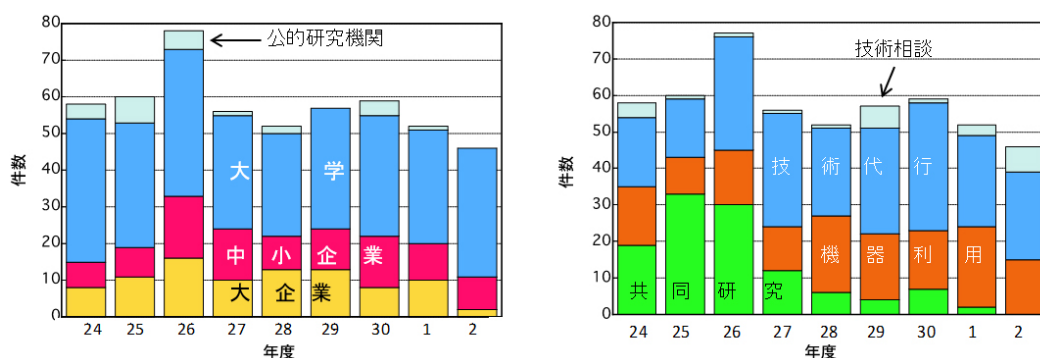


図2 支援状況の推移；(左) 利用機関別, (右) 利用形態別

図2右側は、利用形態ごとに色分けした課題件数の年次推移である。機器に不慣れな利用者、遠方利用者が多いので、水色で示した技術代行が多い。橙色で示した機器利用は、利用者が主体的に設備を操作して利用する形態で、PF事業の浸透とともに増加傾向にある。なお、令和2年度の件数が減少しているのは、新型コロナウイルス感染症の流行による影響である。

ナノテクノロジープラットフォーム事業 (NPJ) は令和3年度で終了し、令和4年度からは次期 ARIM (Advanced Research Infrastructure for Materials) 事業に引き継いで支援を継続していく予定である。

PFには17名の教員、技術支援者1名、技術補佐員3名、機器コンシェルジェ1名、事務補佐員1名の総勢23名が所属していて、45台の最先端設備を活用した研究支援活動を行っている。

2. 表彰の対象になった支援で用いた装置

林氏は、PFの技術職員として、走査型電子顕微鏡、固

体NMR、元素分析装置を担当し、平成25年度からの9年間で82件の技術代行支援、21件の機器利用に際しての技術指導を行ってきた。第3章で今回受賞した研究支援内容を紹介する前に、ここでは受賞の対象になった支援で用いた3つの装置について説明しておく。

2.1 電界放出型走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) は、電子線を試料表面に照射し、試料から放出される二次電子や反射電子を検出、検出された電子をもとに画像を得る装置である。図3に、PFで使用しているJEOL社製のFE-SEM (Field Emission SEM) の装置概観を示す (機種: JSM-7500F)。

本装置の特徴は、0.1 ~ 30kVの広い加速電圧での観察ができ、特に低加速電圧では電子線による試料のチャージアップが少なくなるので、ナノ粒子の表面観察が容易になる利点がある。

本装置にはオプションとして、EDX (Energy dispersive

X-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線分析) や反射電子検出器が装着されており, 試料の組成分析が可能となっている. ナノテクプラットフォームの利用では, 利用者の要望に応じて, 利用講習会や立ち合い分析, 技術代行を行っている.

2.2 固体 NMR

固体 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) は, 静磁場の中で原子核が特定の周波数の電磁波を吸収・放出する核磁気共鳴現象を利用して, 有機化合物・高分子化合物などの分析を行う装置である. 図 4 に, Bruker 社製の固体 NMR 装置の外観を示す (機種: AS300). NMR の磁場の強さは, プロトンの共鳴周波数で表され, 本装置は 300MHz である.

固体 NMR では, 有機化合物の化学構造の決定 (H, C, N などの結合状態, 隣接原子との関係などが分かる) や無機化合物の結合状態や構成元素の配位数などを知ることができる. この装置では, 直径 7mm のローターを用い MAS (Magic Angle Spinning, マジック角回転) 測定を行っている. 主な測定核種は ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P で, 特に ^{29}Si の測定が多く, シリカ系材料の架橋状態の評価で大変活躍している.

林氏が固体 NMR 装置を用いた支援例の一つとして, NanotechJapan Bulletin で「生体鉱化作用を模倣したリン酸カルシウムと異種素材のナノ複合体の創製」がある [4].

2.3 有機微量元素分析装置

この装置では, CHN, CHNS, O の 3 種類のモードで, 元素分析を行うことができる. 図 5 に, Perkin Elmer 社製の全自動元素分析装置の外観を示す (機種: 2400 II).

この装置は主に有機化合物の同定のための測定に使用するが, 無機材料の残留炭素の測定なども可能である. ナノテクプラットフォームの利用では, 普段測定しないようなサンプルの測定が多く, 正確な測定を行うことが求められている.



3. 若手技術奨励賞を受賞した研究支援例

3.1 支援例(1):乾燥時のセメント水和物の変質 [5]

本例の利用者は名古屋大学環境学研究科 丸山 一平 教授で, 利用形態は技術代行である. セメントと水が反応することで, コンクリートは強度が出て構造材料として利用されている. コンクリートのさまざまな利点のもと, この水とセメントが反応するという現象にすべてが支配されている. 丸山研究室では, コンクリートの経年劣化が材料組織としてどのような変化に依るものかを研究し

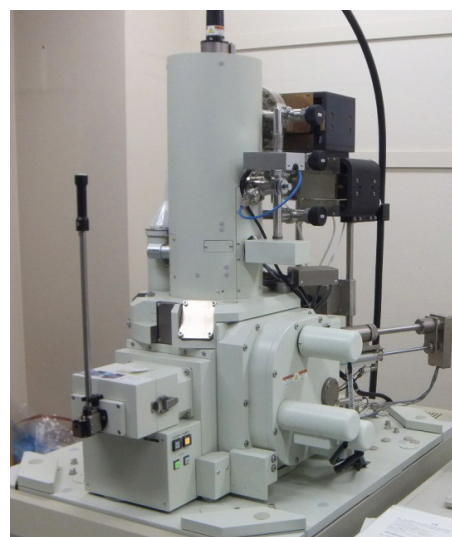


図 3 電界放出型走査型電子顕微鏡



図 4 固体 NMR 装置



図 5 有機微量元素分析装置

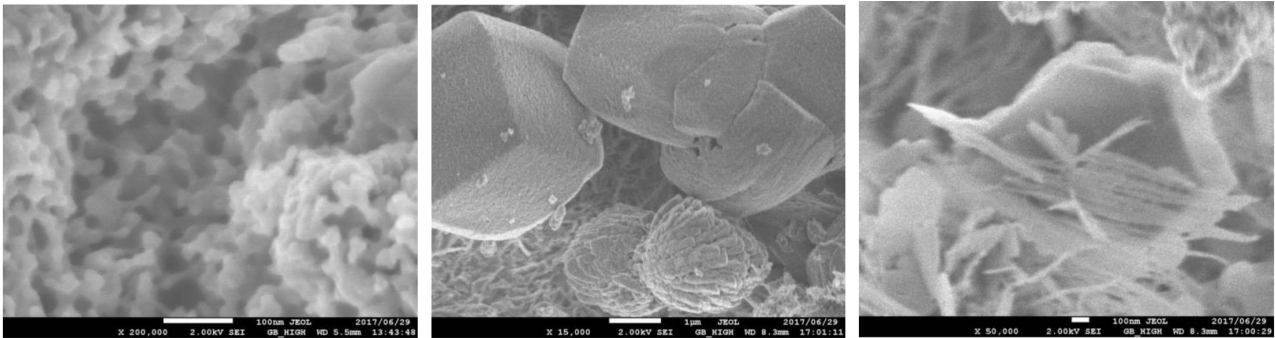


図6 セメント破断面のSEM観察；
 (左) パテライト (白尺 100nm), (中) カルサイト・パテライト (白尺 1μm), (右) 針状アルゴナイト (白尺 100nm)

ている。

本研究では構造物内部のコンクリートについて、走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。湿度を 14%, 49%, 80% と条件を変えてコンクリートの経年劣化を把握し、劣化の予測に繋げるため、接合剤であるセメントペーストの材料レベルでの特徴を正確に捉えることを目標とした。結晶が成長して、亀裂が発生するとのことであり、セメントの破断面を SEM 観察することで、結晶構造の異なる炭酸カルシウム結晶が析出する箇所の特徴を、EDX も併用して組成分析して確認した。

図6は、コンクリート破断面をSEM観察した例である。3つのSEM像の左側は20万倍の高倍率で観察したもので(下部の白いバーは100nm)、炭酸カルシウム(CaCO₃)のパテライトと呼ぶ六方晶の結晶構造の状態が観察された。中央のSEM像は1万5千倍の低倍率で(下部の白いバーは1μm)、カルサイト(三方晶)の大きな結晶が成長している。右のSEM像は5万倍で(下部の白いバーは100nm)、針状のアルゴナイト(斜方晶)が観察された。結晶構造をこのようにきれいに観察した例はなかったとのことで、研究室には感謝された。

ケイ酸塩(シリケート)の状態は、固体NMRも併用してSiの結合状態を確定した。当初は粉碎試料を用いて観察したが、セメントの内部状況を正確に把握するため、セメントを樹脂に包埋し、機械研磨やイオンミリングを組み合わせて評価レベルを向上させた。

3.2 支援例(2): 広視野X線分光観測による宇宙大規模プラズマの研究 [6][7][8]

本例の利用者は名古屋大学理学研究科の三石 郁之 講師で、利用形態は技術代行である。宇宙空間で使用する飛行体搭載X線望遠鏡は過酷な熱環境下での熱歪みに起因する劣化を抑えるため、熱制御システムが必須となる。衛星搭載に向けたX線反射用受動型熱制御フィルターに用いられる、ポリイミド上にスパッタ法で成膜したアルミ薄膜の膜質評価の技術的支援を行った。アルミニウム薄膜により望遠鏡外部からくる強烈な太陽光を内部に入れず、かつ望遠鏡内部からの赤外線を外に出さないようにすることで、望遠鏡にとっての静穏かつ快適な熱環境を作り出す。アルミニウム薄膜の厚さは、観測対象であるX線を透過させるために50nm厚という極めて薄い膜にする。アルミニウム極薄膜を支える構造として、耐熱性と機械強度に優れる厚さ1μm程のポリイミドフィルムを下に敷く。

アルミニウムのスパッタ成膜条件を変えて作製したフィルムに対して、アルミニウム薄膜中のピンホール発生頻度をSEM観察により評価した。0.1mm×0.1mmのSEM画像を2~3時間かけて100枚撮像し、1サンプルにつき1mm×1mmの広範囲視野で評価を行った。図7は、アルミニウム薄膜のSEM観察例である。図7左は0.1mm×0.1mmのSEM像で(下部の白いバー

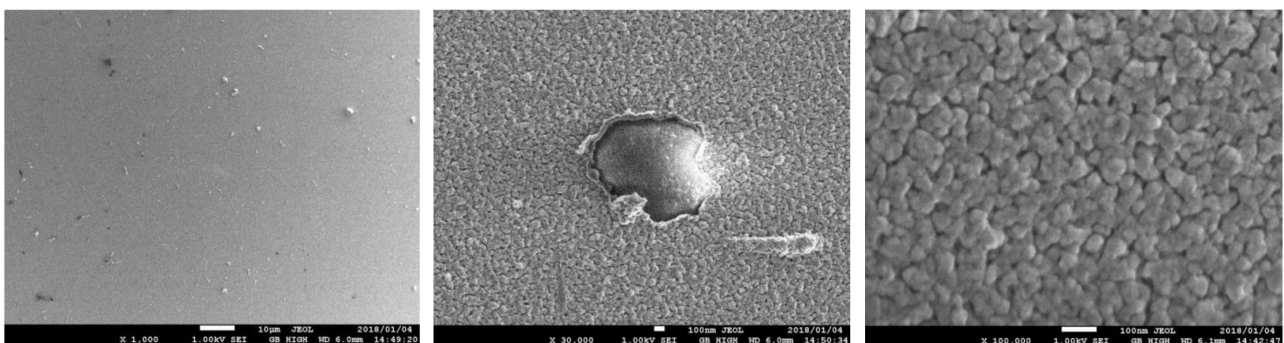


図7 アルミ薄膜のSEM観察像；
 (左) アルミニウム膜のピンホール (白尺 10μm), (中) ピンホールの拡大像 (白尺 100nm), (右) アルミニウム膜の拡大像 (白尺 100nm)

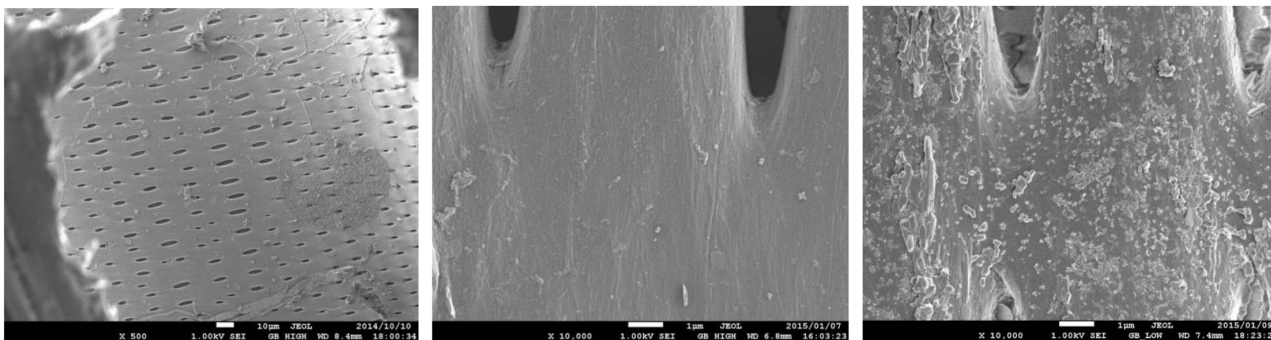


図8 ラタン（籐）断面 SEM 観察像；
 (左) ラタンの空孔（白尺 10 μ m），(中) タバコ煙の吸着実験前（白尺 1 μ m），(右) タバコ煙の吸着実験後（白尺 1 μ m）

は 10 μ m），左上方に黒い点が見える。これがピンホールで，その拡大像が図7中央である（下部の白いバーは 100nm）。ピンホールの直径は 1 μ m 強あり，ポリイミドの下地が露出している。ピンホールがない部分は，図7右のように観察された（下部の白いバーは 100nm で，図7中央より倍率が高い）。

発生しているピンホールの状態を細かく観察し，成膜条件をふった試料の比較評価を繰り返してピンホールが少なくなる成膜条件の採用に繋がった。当初は 1mm × 1mm の範囲にピンホールが 100 ~ 200 あったが，最終的にはピンホールは殆ど無しになった。

ピンホールがない良質のアルミニウム薄膜を使用した X 線偏光観測衛星は，2021 年 12 月 9 日に米国の航空宇宙局（NASA）のケネディ宇宙センタから打ち上げられ，現在順調に稼働している。ブラックホールや中性子星などの極限天体からの X 線を観測することにより，新しい宇宙の姿が明らかになると期待されている。このテーマでは，引き続き新たな宇宙空間で使用できる材料開発の支援を SEM で行っている。

3.3 支援例 (3)：ラタン（籐）の微細構造とその吸着機能に関する観察 [9]

本例の利用者は，有限会社 野々山籐屋の野々山 正紀氏で，利用形態は技術代行である。籐（トウ，rattan）は東南アジアの熱帯雨林に生育するヤシ科の植物で，椅子などの家具の素材として用いられている。愛知県愛知郡にある野々山籐屋の事業は籐敷物，オリジナル籐製品の企画・製作・販売で，最近では籐の端材からスティック状の消臭剤を商品化している [10]。乗用車内などに置いておくことで，煙草臭などが消せるというものである。名古屋大学のナノテクノロジープラットフォーム事業では，近隣の中小企業向けにセミナーを開催して宣伝活動を定期的実施しており，そうした機会がきっかけとなって本支援例がスタートした。

籐は茎内に大きな丸い孔や小さな細長い孔など様々な空孔が存在し，湿度の調整や臭いの吸着などの機能が自然に備わっている。煙草の煙が吸着されていく挙動を，

SEM 観察で科学的に解明しようとした。ガラス容器を工夫することで一定の空気を送り込みながら安定した煙霧囲気を作り出し，経時的に煙吸着試料を作製して吸着量の定量と籐内部に吸着した煙の様子を撮像した。

図8は，ラタン（籐）断面 SEM 像で，左は断面に楕円状の空孔が並んでいる様子が観察される（白尺 10 μ m）。中央は楕円空孔付近の拡大像（白尺 1 μ m で，左側を 10 倍拡大）でタバコ煙の吸着前，右は同倍率で同じ場所での吸着後である。タバコの煙の微粒子が，空孔周辺にびっしり吸着していることが観察された。

得られた SEM 写真は，煙吸着効果を可視化したものとして，商品説明に利用され販売促進に貢献した。本商品はその後，村おこし特産品コンテストにおいて中小企業庁長官賞（2019 年 11 月）や，バイヤーズセレクションで審査員特別賞（2016 年 12 月）を受賞することになった。

4. おわりに

若手技術奨励賞を受賞された名古屋大学 分子・物質合成プラットフォームの林 育生氏に，走査顕微鏡や固体 NMR 装置などを使用した支援例を伺った。いずれも蓄積された経験に基づく繊細さと，長時間にわたって根気強い観察を行った支援であり，改めて PF 技術スタッフの貢献を実感した取材となった。

ナノテクノロジープラットフォーム事業は今年度で終了となるが，令和 4 年度からは次期 ARIM (Advanced Research Infrastructure for Materials) 事業に引き継がれ，支援活動は継続される予定である。林 育生氏の今後益々の活躍を期待したい。

参考文献

- [1] ナノテクノロジープラットフォーム技術スタッフ表彰 令和 3 年度 若手技術奨励賞 林育生 (分子・物質合成 PF: 名古屋大学) : <https://www.nanonet.go.jp/ntj/award/>

- [2] 名古屋大学 分子・物質合成プラットフォーム：http://nano-platform.apchem.nagoya-u.ac.jp/
- [3] 名古屋大学 分子・物質合成プラットフォーム，機器一覧：http://nano-platform.apchem.nagoya-u.ac.jp/equipment.html#01
- [4] ”生体鉱化作用を模倣したリン酸カルシウムと異種素材のナノ複合体の創製”，NanotechJapan Bulletin Vol. 12, No. 6, 2019, 企画特集「ナノテクノロジー Pick Up」〈第 27 回〉，https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag_pdf/PickUp_pdf/nanotechPickUp-27.pdf
- [5] 名古屋大学コンクリート工学研究室 HP，“コンクリート中の岩石セメントペーストの反応に関する研究”(2021.9.26)；https://hp.nuac.nagoya-u.ac.jp/bmeste/research/hamaokaproject/
- [6] 名古屋大学大学院理学研究科 素粒子宇宙物理学専攻 宇宙物理研究室 HP；http://www.u.phys.nagoya-u.ac.jp/uxgj.html
- [7] 名古屋大学 研究教育成果情報 プレスリリース，“X線偏光観測衛星 IXPE で紐解くダイナミックな宇宙～ミッションを支える観測装置，今衛星に組み込まれ，打ち上げの時を待つ～”（2021.4.23）；https://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20210423_sci.pdf
- [8] 名古屋大学 研究教育成果情報 プレスリリース，“ブラックホールを観測する新しい手段の開拓－X線偏光観測衛星 IXPE の打ち上げ－”，(2021.12.08)；https://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20211208_sci.pdf
- [9] 分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果 平成 26 年度 トピックス，“ラタン（籐）の微細構造とその吸着機能に関する観察”，https://www.nanonet.go.jp/case/content/case/NP/S/NU/S-NU-2014-003/H26-S-NU-03.pdf
- [10] 野々山籐屋ホームページ，籐の消臭剤・ムッシュラタン；http://www.nonoyama-touya.com/zaka/monsieur_rattan.html
- 図はすべて林氏から提供された。

(尾島 正啓)