



<第 12 回>

X 線回折用ポリイミドキャピラリの開発

ケイネックス株式会社 北井 憲博, 岸 宗孝
奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 上久保 裕生,
同大学 物質創成科学教育研究センター 分子・物質合成プラットフォーム 片尾 昇平, 戸所 義博
ナノテクノロジープラットフォームセンター 産学官連携推進マネージャー 関西・四国担当 科学技術振興機構
(JST) 吉川 昭男



(左から) ケイネックス (株) 北井 憲博, 奈良先端科学技術大学院大学 上久保 裕生, 片尾 昇平, 戸所 義博, JST 吉川 昭男



1. はじめに

ナノテクノロジープラットフォーム事業(以下, NPJ)は, 企業, 大学, 研究機関等の幅広い研究者・技術者に対して, 最先端の設備の利用機会と高度な技術支援を提供することにより研究開発や実用化を進めて頂く, 文部科学省の委託事業である。NPJ は, 平成 24 年度から 10 年間の期間でスタートし, 本年度(平成 28 年度)で 5 年目になる。利用件数も初年度の 2080 件から年々右肩上がりが増え続け, 4 年目の平成 27 年度は 2921 件の利用件数となっていた。利用者を所属別で見ると大学等の利用が全体の 65% 程度と多いが, 企業の利用も約 30% を占めている。

設備の提供に関しては, ナノスケールでの最先端の研究開発に関わる全国 26 の大学・研究機関がネットワークを組み, オールジャパンの体制で様々な技術分野の研究者・技術者の利用を待っている。すなわち, ナノスケール, マイクロスケールでの加工, 合成, 解析, 分析などを行いたい時には, 技術分野を問わず, 所属を問わず, 誰でも利用することができる。

NPJ の利用を促進するために, NPJ のセンター機関のひとつである科学技術振興機構(以下, JST)の産学官連携推進マネージャーは, 全国を 5 地域に分けた地域拠点に配置され, その拠点を中心に地域内の研究者・技術者に幅広く PR すると共に利用者に対するサポートを行っている。具体的には, JST の公募事業説明会や公的機関等の

イベントの中で NPJ を紹介し, 各地域の実施機関, 代表機関およびセンター機関と連携して NPJ の PR と利用促進に努めている。また, 各地の実施機関でも随時, 見学会や技術セミナーなどを開催しているので, これらのイベントなどと連携して, NPJ の普及と利用の拡大に努めている。



2. 企業利用者と NPJ との出会い

今回ご紹介する事例で NPJ を利用して研究開発を推進しているのは, ケイネックス株式会社 [1] 京都南研究所の北井 憲博所長である。同株式会社は, 岸 宗孝社長が 2013 年 3 月に, ケミカル部門, 装置部門, プロセス部門各部門のプロが, 試験段階から生産スケールまでコストと品質維持, 供給に対し, 自社合成, 設計によりトータルサポートしワンストップ体制を実現することを目的として立ち上げた, いわゆる“ベンチャー企業”である。会社設立時から, 北井氏を含む 3 人の突出した専門技術力をもつ技術者が中心となって活動している。ケイネックス株式会社は, 様々な大学, 研究機関と協力して, 研究, 試作開発を進めており, 大量の生産が必要な場合は, 協力会社に製造を委託するシステムを採っている。会社の業務内容は, ケミカル, 装置開発, プロセスの 3 つの部門を事業の柱とし, 3 部門の特色を相互に組み合わせた新しい技術や製品を生み出している。ケミカル部門は, ガ

リウム化合物を中心とした合成技術や蒸留をベースとした精製技術など、装置開発部門は、例えば、マイクロ波を用いた化学合成装置、薬剤取り扱い装置の設計開発から製作など、プロセス部門は、Si、ガラスウェハの受託加工全般や今回ご紹介するポリイミドフィルムの開発や微細加工などを行っている。

本稿で取り上げるのは、X線回折用ポリイミドキャピラリの開発であり、京都府南部のインキュベーション施設である、けいはんなプラザにある研究開発拠点で開発が行われていた。北井氏が開発を開始した際に重視した技術評価項目は、X線照射時のバックグラウンドが十分に低いかどうかということであった。この評価をするために、一般利用が可能な公設試験研究所などの公的機関や大学・高専等の保有設備で一般利用ができるX線回折装置を調べていた。丁度その頃、けいはんなプラザにおいて、入居企業向けにNPJ説明会が開催され、同じけいはんな地域の奈良先端科学技術大学院大学（以下、NAIST）の戸所 義博連携マネージャーが、NAIST NPJの説明を行った[2]。10名以上の聴講者として同社の岸社長も参加し、岸氏、北井氏ともに戸所氏と旧知であったことから、北井氏がNAIST NPJの利用を考えることになった。

NPJの利用は、良心的な利用価格ではあるが有料である。しかしながら応募して研究課題が採択されれば、少なくとも1から2回程度は実質的に自己負担なしに利用できる試行的利用事業（以下、FS）[3]の制度がある。JSTの連携推進マネージャーは毎年の年度始めにNAISTの戸所氏を訪問して試行的利用の説明を行っていた。そのこともあって、戸所氏は北井氏にJSTへの連絡とFSへの応募を勧め、平成27年度のFSに「X線回折用ポリイミドキャピラリの開発」というテーマで応募し、採択後にNPJを利用することとなった。

なお、一般的に企業の方がNPJを知る機会、NPJのホームページ、JSTの公募事業説明会、東京のビッグサイトなどで行われるイベントでの説明や展示、共同研究先の大学の先生や大学のコーディネーター、公設試やインキュベーション施設のコーディネーターの方からの紹介などがある。



3. 低バックグラウンドのX線回折用ポリイミドキャピラリ開発動機

X線とは、可視光より波長の短い、波長0.001nm～10nmの範囲の電磁波である。この原子の間隔と同程度の波長（0.05nm～0.3nm）を持つX線を、原子が規則正しく配列している物質に入射させると、各原子の配列の仕方に依存して、X線が散乱される。この散乱されたX線は、干渉し合い、特定の方向で強めあう回折現象を生じる。

このX線が、結晶格子で回折を示す現象を利用して、

物質の結晶構造を調べる装置がX線回折装置である。調べた回折情報を用いると、例えば、被測定物が粉末試料では、構成成分の同定や定量、結晶サイズや結晶化度を、単結晶試料では、結晶構造を、加工材料試料では、残留応力や内在する歪みなどを知ることができる。また、蒸着薄膜の試料では、密度や結晶性、結晶軸の方向や周期などを、小角散乱測定の手法を用いれば、ナノスケールの粒子の大きさや形状・粒径分布などを知ることができる。また、対象試料もナノテクノロジー分野の材料だけでなく、無機・有機物質の粉末、高分子材料、タンパク質、金属部品、有機・無機薄膜半導体、エピタキシャル膜、コロイド粒子などが測定できる[4]。

キャピラリは、X線を用いた解析装置（例えば、単結晶X線解析装置、粉末X線解析装置、X線小角散乱測定装置、放射光X線散乱/回折装置）において、液体や粉体などの保持しにくい試料を装置にセットするために用いる治具である。試料にX線を照射するとこのキャピラリにも照射されるため、それによる散乱がバックグラウンドとなる。このバックグラウンドをできるだけ低く抑えることがキャピラリに要求される最重要の課題であった。一般に用いられるガラス製キャピラリは、バックグラウンドが大きいこと、加工および破損が問題であった。ガラス製に代わるカプトンなどの樹脂製キャピラリが存在するが、バックグラウンドに特定のピークが発生する問題があった。このような問題を解決するために、高精度X線解析用として、従来品に比べ、バックグラウンドの低いX線解析用キャピラリの開発が望まれていた。

これまでに北井氏は、感光性ポリイミド樹脂を用いた図1に示すループデバイスを開発していた。このループデバイスは、X線回折の測定時に用いる治具で、被測定物であるタンパク質の結晶などの、微小で、所定の体積を持った固体物質をループ形状の内側に搭載して用いるものである。

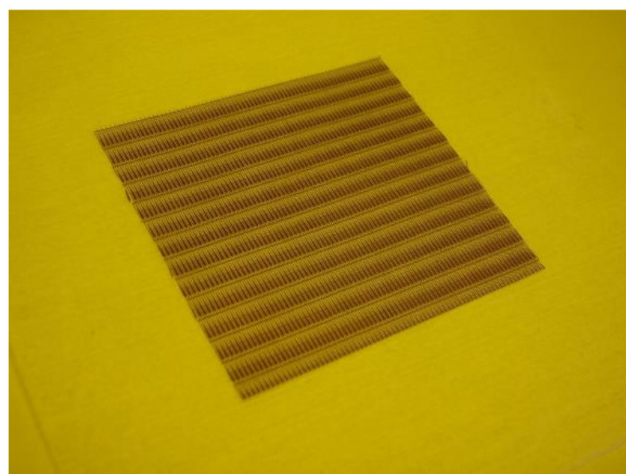


図1 微細加工されたポリイミドフィルムの製品例（ループデバイス）

そこで、ガラス製キャピラリーに比べて、加工が容易なキャピラリーを開発するために、より詳しくポリイミド樹脂のX線回折測定をしたいと考えていた。その時に、北井氏は、NAIST NPJを知り、FSを用いてNAIST NPJの利用を開始した。ここで幸運であったことは、NAIST NPJを利用することにより、X線小角散乱によるタンパク質解析を専門とする、上久保 裕生准教授、X線回折の専門家である片尾 昇平技術専門職員と出会ったことである [5]。

ポリイミドキャピラリーを開発する場合に、北井氏は、ポリイミド材料、加工技術、および製造技術の専門家ではあるが、X線回折に関しては一般的な技術知識を持っているだけで、専門家ではない。専門家でない人が、X線回折測定を行うことは、通常非常に難しい。NAISTの学内においても詳細な講習を受けてフィルムバッジをつけて測定することになる。また、そのデータを解釈する場合には、被測定物が自己の研究開発品で従来からよく測定しているものであれば問題がないが、余り測定した経験がないものであれば、データの解釈は難しい。まして、材料のX線回折のバックグラウンドレベルの議論になるとなおさら難しい。

しかしながら、NAIST NPJの協力研究の制度を利用すると、X線回折に詳しい教員がついて、解析結果などの相談に乗ってもらえる。そこで、北井氏は、NPJのFSの利用の際に、協力研究の制度を利用し、X線回折に詳しい、上久保氏の支援を受けた。実際の測定では、上久保氏とX線回折の専門家である片尾氏が技術代行で測定を行った。NAIST NPJは、高度な専門技術を持つ技術職員が支援する特長を有している。片尾氏は技術支援を行うだけでなく、X線回折による結晶構造解析において多数の原著論文を著す専門家であり、豊富なX線回折実験経験を持つことから低バックグラウンド材料の開発実験に最適な人材である。

ところで、タンパク質の結晶などで、微小で、所定の体積を持った固体物質のX線回折を測定する時には、上述したループデバイスが有用である。しかしながら、測定物質が固体であっても粉体、または、液体中の物質の

場合には、ループデバイスでは、測定試料をその全体を固定し保持することが難しい。従来は、測定物質が粉体や液体の場合には、ガラス製の液体測定用キャピラリーが使われていた。ガラス製キャピラリーは、ポリイミド製キャピラリーに比べバックグラウンドが高いこと、割れやすいので試料充填時の作業が難しく、温度可変での測定が難しいことから改良が求められていた。

北井氏は、ループデバイスを作製したポリイミド樹脂が低バックグラウンドであったことから、よりバックグラウンドの低いポリイミド樹脂を探索することを考えた。一方、上久保氏は自ら、X線解析、特に溶液の解析において、バックグラウンドが高いことにより高精度な解析ができないという問題に悩んでいたため、低バックグラウンドのポリイミド材料があれば、X線回折用の液体測定用キャピラリーとして非常に有用であるとの確信を持っていた。産と学の考えがNPJを通して一致して、NPJにより低バックグラウンド材料の開発に着手した。



4. NPJを利用した低バックグラウンドのX線回折用ポリイミドキャピラリーの研究開発

北井氏は、図2に示すような形状加工ができる自社のポリイミド膜の立体加工技術、すなわち、3次元構造を持ったポリイミドフィルムの加工技術、製造技術を駆使して、ポリイミドキャピラリーの研究開発を行い、粉体や液体中の物質であってもキャピラリー中に保持してX線測定ができるような形状に加工した。

こうして実現したのが、図3に示すポリイミドキャピラリーである。図3(a)、(b)は、開発されたポリイミドキャピラリーを示している。これまでに蓄積した加工技術、製造技術を用いて、ポリイミドキャピラリーは、中空のチューブ状に形成されている。標準品では、チューブの片側が封止されており、チューブ長は40mmである。チューブの厚みは20μm、チューブ径は、0.3mmから3.0mmま



図2 3次元構造を持ったポリイミドフィルムの加工例

でのものが製品ラインナップとして取り揃えられている。片側が封止されていることで、被測定物がチューブ内に保持される構造となっている。

X線回折測定時のキャピラリーに起因するバックグラウンドを低減するために、北井氏は、ポリイミド材料を選択すると共に、元のポリイミド前駆体へ添加剤を適量追加した。追加する添加剤の種類や量は、低バックグラウンドのポリイミドキャピラリーを実現するための重要な実験条件となった。加えて、ポリイミドキャピラリーを製造する工程で特殊な熱処理を行った。

これらの条件を変化させて様々なポリイミドキャピラリーを作製し、実際にX線回折装置の中で測定を行い、バックグラウンドレベルを評価して、バックグラウンドをほぼゼロに抑えたポリイミドキャピラリーを実現し、「SPIKA〈スピカ〉」という商品名で上市している。

バックグラウンド測定の実験に用いた主な装置は、図4に示すX線散乱測定装置（リガク製 Micro/max-

007HF）である。図5に示すような構成により、CuK α 線（ $\lambda=0.15418\text{nm}$ ）を線源とし、各種ポリイミド、ガラス製キャピラリーを透過後のX線小角散乱とX線広角散乱（SAXS, WAXS）を2次元X線検出器により測定した。カメラ長は120mm、露光時間は30分である。

実際の実験では多くの種類の試料、ガラス材料、各種の樹脂やポリイミド材料について実験を行った。そのなかで、ボロシリケート材料、比較的性能の良いポリイミド材料、新たに開発したSPIKA製材料によるX線回折/散乱像を比較して図6～図7に示す。図6は、各種キャピラリーのX線散乱強度（WAXS）分布である。図7は、各種キャピラリーのX線散乱強度（WAXS）バックグラウンドの2次元分布を示した。図6は、透過率の補正を行い、空気の影響を除去後、各円周について平均化したデータである。

ポリイミドはガラスに比べて優れた特性を示すものの、分子配向に由来する鋭いピークが観測される。それに対



(a)



(b)

図3 粉末のX線回折測定用のポリイミドキャピラリー

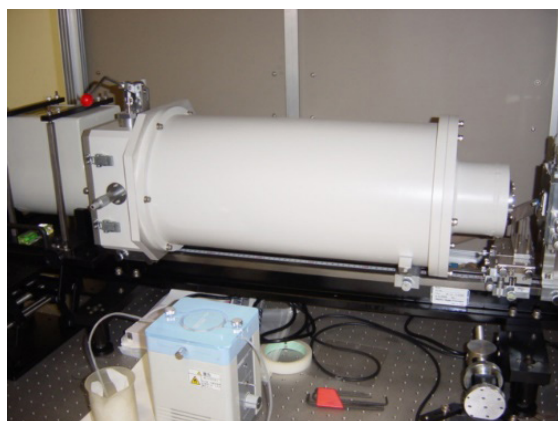


図4 X線散乱測定装置

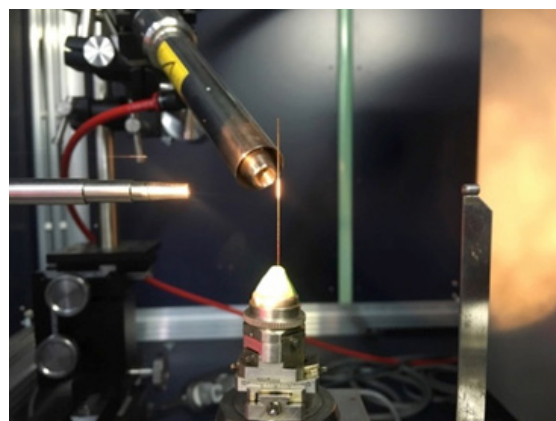


図5 X線散乱強度測定構成

各種キャピラリーのBKG比較データ

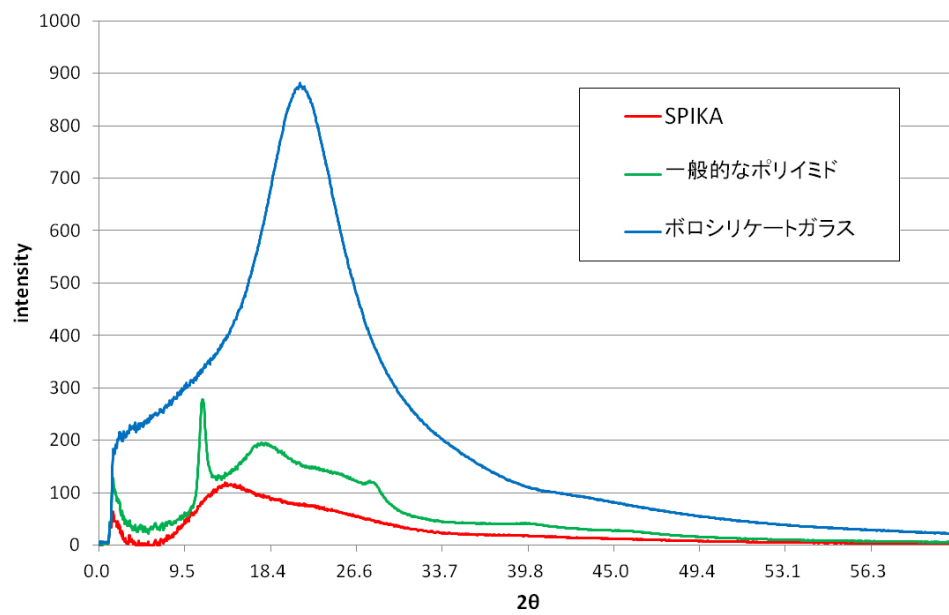


図6 各種キャピラリーのX線散乱強度(WAXS)分布

SPIKA

一般的なポリイミド

ボロシリケートガラス

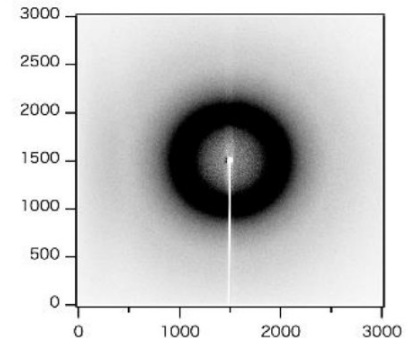
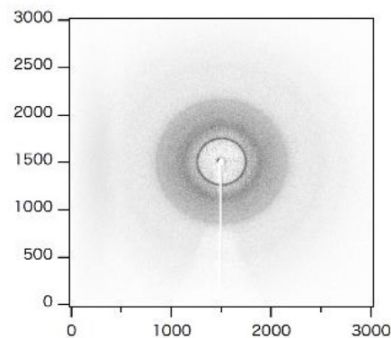
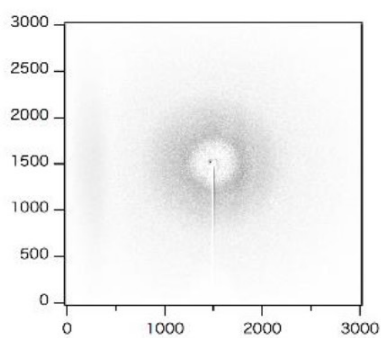


図7 各種キャピラリーのX線散乱強度(WAXS)バックグラウンド



図8 粉末X線構造解析装置



図9 単結晶X線解析装置

し、新たに開発した SPIKA 製キャピラリは、低バックグラウンドであることに加え、ポリイミドの分子配向に由来する回折ピークがほとんど観測されない。これにより、高精度 X 線解析に求められる、最適なキャピラリの開発に成功したと言える。

なお、新たに開発した SPIKA 製キャピラリについては、粉末 X 線構造解析装置 (図 8)、単結晶 X 線解析装置 (図 9) についても検証実験を行い、よい結果を得ている。

以上の結果は、高精度 X 線解析に求められる、最適なキャピラリの開発に成功したことを示している。副次的に、従来のガラス製に比べ熱や物理的衝撃による破損が低減されたことから、溶液測定やクライオ測定など新たな利用方法の可能性が見いだされた。現在は、キャピラリの強度と膜厚の最適化および新たな利用用途に応じた形状最適化を進めており、量産化に向けた生産設備を準備中である。



5. ナノテクプラットフォームの実施機関の支援

北井氏は NAIST NPJ のスタッフのアドバイスを受けて、ポリイミドキャピラリ材料、加工条件、製造条件などを絞り込み、商品化を実現した。用途としては、X 線回折だけでなく、中性子線の回折や、SPRING-8 のビームラインなどの強い X 線照射時の回折などの測定にも適用できることを考えて、継続して NPJ の実施機関を利用している。また、技術分野では、医薬品等の開発で被測定物を本キャピラリに入れて解析することも多くなると考えられ、低バックグラウンドで微弱な信号を検出できることは強みである。

NAIST NPJ は、物質創成科学研究科の全教員参加による協力研究制度、高度な専門技術を持つ技術職員・技術支援員、連携・技術調査を専門とする連携マネージャー等を配置することにより、新材料創成とモノづくりに貢献することを特徴としている [6]。また、NAIST が位置するけいはんな地区はもちろん、隣接する京都、奈良、東大阪などには、ベンチャー・中小企業が多く、これらの企業が研究開発の過程で利用することも多く、利用全体に占める企業比率は、NPJ が開始された平成 24 年度からの 5 年間の平均は 40% を超えており、NPJ 全体での企業等の利用割合である 30% を上回っている。

JST の連携推進マネージャーは、潜在的な利用者に対して、イベントや説明会を通じて NPJ を紹介し、利用を促している。北井氏の場合は、マネージャー活動の中で FS を知り、応募に至った。同氏の応募後、連携推進マネージャーが直ちにけいはんなのインキュベーション施設にあるラボを訪問し、FS や NPJ の制度説明を行い、解決したい研究テーマを質問し、利用が円滑に進むようにお話をした。その後は、利用者の希望などに応じて、利用する実

施機関での会議の設定や利用希望設備の見学等をアレンジし、利用が決まった場合には、希望されれば実験にも立ち会っている。このようにして、NPJ の実施機関での利用が予定通り速やかに完結するように二人三脚で進めることで、タイムリーに成果を得られると考えている。



6. おわりに

本開発は、NPJ の制度にもとづいた産学官連携 (ケイネックス、NAIST NPJ、JST) により製品化に成功した事例であり、本制度の有効性を実証している。

ところで、研究開発における NPJ の利用は、いろいろな場面が考えられるが、大きくは 2 つの場面がある。1 つは、アイデアを思いつき、それを実証しようとする基礎研究または研究初期の場面である。この場面では、論文や特許の骨格となる実証データ (素材・デバイスの試作・分析、観察結果、解析・分析結果など) が NPJ を利用することから得られる。もう 1 つは、研究開発の節目で開発してきたものが、当初のアイデアと同じか異なるのか、その構造、組成、素材、形状などを見極めて判断し、今後の開発の方向を見定める場面である。

そのそれぞれの場面で、とりわけ、研究環境を整えつつある若手研究者や女性研究者、ベンチャー企業の技術者や研究者にとっては、アイデアさえ思いつけば、良心的な価格でアイデアを形にできる NPJ の利用は重宝がられているようである。

今回説明した事例は後者の「今後の開発の方向の見定め」の場面に該当する。実施機関の研究者や研究スタッフが、高度な知識と蓄積したノウハウを駆使して、ナノスケールの世界での利用者への高精度の解析の要求に応えてくれた。実施機関の関係者の方には多大な労力がかかるが、全員が可能な限り積極的に取り組んで頂いており頭が下がる。

また、NPJ に相談をする、または、NPJ を利用することにより、実施機関の関係者の方とも親しくなり、新たに共同研究等が始まることも多い。連携推進マネージャーから JST をはじめ公的機関のファンディング制度を紹介することもできる。いずれの場合でも研究開発がさらに加速されることになる。研究者や技術者の方が、研究開発を推進していく中で課題が生じ、何か必要を感じた時には、ぜひ全国に配置された連携推進マネージャーまたは実施機関の相談窓口にお気軽にご相談頂き、一層の NPJ 利用の拡大を期待している。



参考文献

- [1] ケイネックス株式会社
<http://www.kei-nex.com>

- [2] 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学教育研究センター
<http://mswebs.naist.jp/nanopla/>
- [3] ナノテクノロジープラットフォーム 試行的利用ホームページ
<http://nanonet.mext.go.jp/shikou/h28/>
- [4] 例えば、一般社団法人 日本分析機器工業会 (JAIMA) のホームページから「分析の原理」: X線回折装置の原理と応用の項を参照

- [5] 例えば、上久保裕生「結晶構造解析と溶液散乱測定から見た光センサー蛋白質の局所構造と全体構造」, 日本結晶学会誌 55, pp.52-57 (2013)
- [6] 戸所義博, 河合壯「奈良先端科学技術大学院大学の取組み」 「工業材料」誌, 2014年10月号, pp.79-81

(吉川 昭男)

お問い合わせ

ナノテクノロジープラットフォーム事業では、産学官による先端共用設備の利用促進を図るため、全国の5地域（北海道・北東北、南東北・関東甲信越、東海・北陸、関西・四国、中国・九州）に産学官連携推進マネージャーを配置しています。設備利用や技術相談など、お近くの産学官連携推進マネージャーにお気軽にご相談ください。

 **お電話での問合せはこちら**
 **03-6272-4732 (共通)**

産学官連携推進マネージャー

北海道・北東北	南東北・関東甲信越	東海・北陸	関西・四国	中国・九州	分野融合連携推進 マネージャー
					
東 陽介 yousuke.higashi @jst.go.jp	菊地 博道 hkikuchi @jst.go.jp	松山 豊 yutaka.matsuyama @pb.jst.jp	吉川 昭男 akio.yoshikawa @jst.go.jp	西ヶ野 政宏 masahiro.saigano @jst.go.jp	吉原 邦夫 npj-koubo @ml.nims.go.jp