

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710118

研究課題名(和文) ナノサイズ試料の1粒マニピュレーション技術の開発

研究課題名(英文) Development of techniques for the manipulation of a nano-meter scale single crystal

研究代表者

安田 伸広 (YASUDA NOBUHIRO)

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門・研究員

研究者番号：10393315

研究成果の概要(和文)：

本研究の目的は、Focused Ion Beam(FIB)を利用して、ナノ粉末試料からナノサイズ結晶1粒子の選択と測定ピンへの取り付けを可能にする「ナノサイズ結晶マニピュレーション技術」を確立し、ナノサイズ結晶1粒の単結晶X線回折測定を容易にすることであった。

本研究では、250nmφのBaTiO₃ナノサイズ結晶をFIBを利用してハンドリングを行い、SPring-8の高輝度放射光X線を使った回折測定にも成功した。また、データ解析により測定したナノサイズ結晶が2つのドメイン構造からなることを示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：

The purpose of this study is the development of “the manipulation technique for a nano-meter scale single crystal”. This technique enables us to select a grain of nano-meter scale single crystal from powdery sample and to attach it on the sample holder.

The handling of a 250 nm BaTiO₃ crystal and diffraction measurement using synchrotron X-ray beam of SPring-8 succeeded. The data analysis indicates two domains are contained in the measured 250 nm BaTiO₃ crystal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：単結晶X線構造解析、微小結晶、放射光、ナノ試料マニピュレーション

1. 研究開始当初の背景

機能性物質探索・開発を行うためには、分子構造・結晶構造を知ることが必要不可欠である。このような分子構造・結晶構造を決定

する最も信頼された方法は単結晶X線構造解析法であり、現在では低分子はもちろんタンパク質のような巨大分子でもその構造を明らかにし、構造を基にした機能との関係を

議論することができる。

しかしながら、興味深い機能を持っているにも関わらず、その構造決定がなされず放置されている物質も少なくない。この主な原因は、単結晶 X 線構造解析に適したサイズの結晶が得られないことである。このような微小結晶の構造解析は第三世代放射光 X 線を利用した革新技術の一つとして、建設当初から重要性が指摘されていた。

研究代表者は、18~19 年度科学研究費補助金の研究においてナノサイズ結晶の構造解析を可能にする「極微小単結晶 X 線構造解析法」の開発を行い、第三世代放射光施設である SPring-8 において、500 nm ϕ の BaTiO₃ 単結晶の構造解析に成功した(図 1)。その後も装置改良を行い、現在では 100nm ϕ の BaTiO₃ 単結晶からの構造解析が可能になっている。

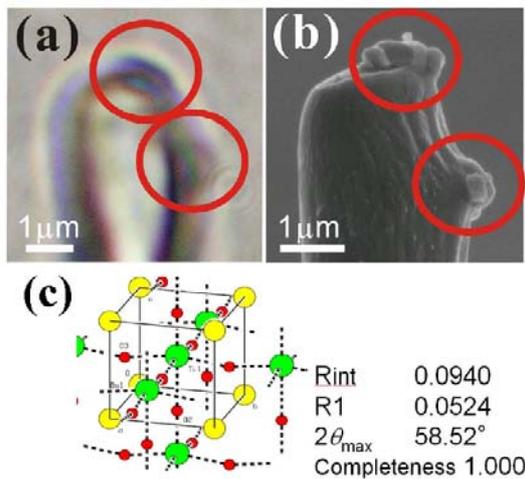


図1 18~19 年度科学研究費補助金研究で測定した 500nm ϕ BaTiO₃ 単結晶。(a)光学顕微鏡像、(b)SEM 像、(c)解析した結晶構造と結晶学的パラメータ

この開発研究を行う過程で浮上した課題として、測定試料のハンドリングがあった。図 1 を見ると測定用ピンの先端に数粒の結晶が接着していることが分かる。試料と測定用ピンの接着は光学顕微鏡とマニピュレータを利用しており、このときの研究では複数の試料からの回折 X 線イメージから、その中の 1 つの結晶の回折 X 線強度を抽出して結晶構造解析を行っている。しかし、試料が複数あるために測定した試料と構造を 1 : 1 で結びつけることは困難であり、やはり試料 1 粒だけを試料ピンに接着して測定することが必要である。しかし、測定試料はミクロン~ナノメートルサイズであり、光学顕微鏡では観察が非常に困難である。さらにその試料が 1 粒であることの確認や試料ピンへの接着という作業も加わると手作業ではもはや不可能である。

そこで「極微小単結晶 X 線構造解析法」のための試料準備をより容易にするための方法として Focused Ion Beam(FIB)を利用した「ナノサイズ結晶マニピュレーション技術」を開発しようと考えた。

FIB はイオンビームを利用することにより、試料のエッチング、蒸着による構造作成、SEM による試料観察を同時に行うことができる。この特徴を利用することにより、試料 1 粒の観察、選択が出来るようになる。また、試料ピンとしてアモルファスカーボンピラーを FIB の持つエッチングや構造作成技術によりその場で作成することにより、試料の大きさに合わせた試料ピンの作成が可能になる。試料ピンとナノ結晶の接着にも蒸着技術を利用でき、確実に結晶 1 粒を測定ピンに取り付けることが出来るようになる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノサイズ結晶 1 粒からの構造解析を可能にする極微小単結晶 X 線構造解析法をより使いやすいものにするため、測定用ピンへの試料 1 粒の取り付けを可能にする「ナノサイズ結晶マニピュレーション技術」を開発することであった。そのため、研究の前半では FIB を利用したハンドリング技術の開発を行い、後半では作成した試料を評価するために SPring-8 の高輝度放射光を利用して X 線回折測定を行った(図 2)。

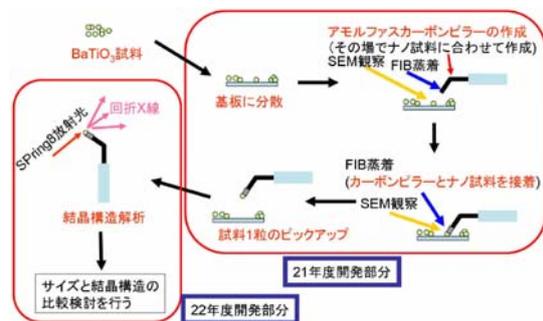


図2 本研究で行ったナノサイズ結晶マニピュレーション技術の開発項目

3. 研究の方法

(1)ナノサイズ結晶マニピュレーション技術の開発

光学顕微鏡下でのナノサイズ結晶の取り扱いにはもはや不可能であるため、Focused Ion Beam(FIB)を利用した結晶のマニピュレーション技術を開発する。

方法としては、FIB により作成した微細なアモルファスカーボン針の先端に結晶を FIB を利用して接着する(図 3)。

FIB の微細加工技術を利用し、試料 1 粒を観察、選択、エッチングによる形状形成が出来る。また、試料ピンとしてアモルファスカ

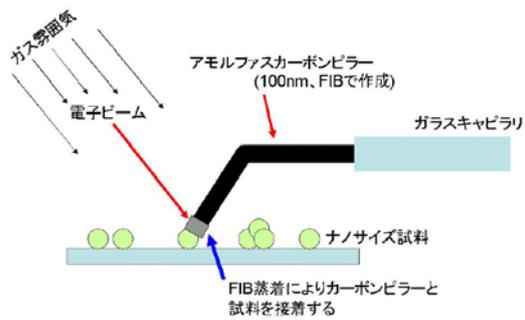


図3 FIBによる結晶接着方法

ーボンピラーをその場で作成することにより、試料の大きさに合わせた試料用ピンを作成する。試料用ピンとナノ結晶の接着にも蒸着技術を利用でき、確実に結晶1粒を測定ピンに取り付けることができる。

また、基板の上に粉末サンプルをばら撒き、前もって結晶性や分光測定などの手法による試料のスクリーニングを行っておくことで、測定に適した試料を見つけることができる。この基板はそのままFIB装置に入れることが可能であり、見つけた試料をそのままFIBによって選び出せるようにする。

(2) BaTiO₃ 試料のサイズと相転移メカニズムの解明

「ナノサイズ結晶マニピュレーション技術」の有用性を示すために測定する BaTiO₃ は良く知られた誘電体材料である。この物質はサイズによる相転移を起こし、それとともなって誘電率が消失し、誘電体材料として利用できなくなる。相転移を起こす試料のサイズは 100nm 前後であり、相転移が起こる原因の解明が研究されている。このサイズによる相転移メカニズムを解明するために、さまざまな大きさの BaTiO₃ ナノ試料の単結晶構造解析からそのサイズと結晶構造の関係を系統的に研究し、サイズによる相転移メカニズムを解明する。

そのための手法として SPring-8 での高輝度放射光 X 線を利用した X 線回折測定を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究の実施による主な成果

① FIB を利用したマニピュレーション技術の確立

本研究の主目的は FIB を利用したマニピュレーション技術を開発することにあつた。それを実現するため、シリコン基板の上に分散させたナノメータサイズの BaTiO₃ 粒子のマニピュレーションを行った。

BaTiO₃ 粒子を FIB 装置中で観察しながら、粒子に対応した太さのアモルファスカarbonの針を試料ピン先端に作成した。さらに、作成した針の先端に試料を取り付けること

に成功し、FIB を利用してナノサイズ試料をハンドリングできることを示した。試料サイズは 250 nm φ 程度であった。図 4 に FIB 上で作成したアモルファスカarbon製の試料針と先端についた BaTiO₃ の写真を示す。

さらに、この 250nm φ BaTiO₃ に対してアンジュレータビームラインである SPring-8 BL40XU ビームラインを使用し、回折 X 線測定を行った。図 5 に測定した回折イメージを示す。図 5(b) は今回 FIB で取り付けた 250nm φ 試料、図 5(c) は図 1 に示した 500nm φ 試料からの回折 X 線イメージである。明ら

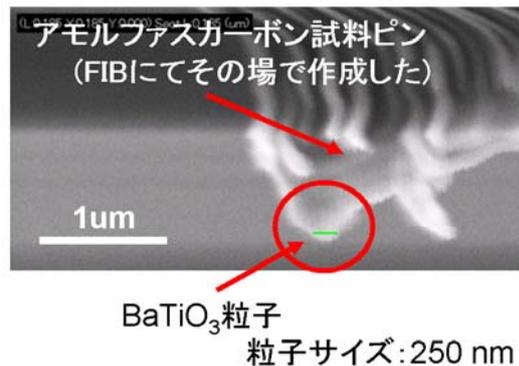


図4 FIB を利用して作成したアモルファスカarbon針と先端に取り付けた 250nm φ BaTiO₃ 試料

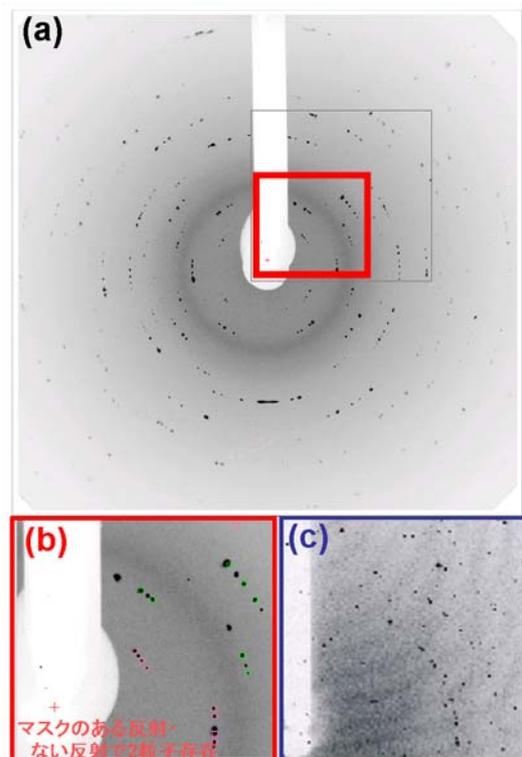


図5 (a)今回 FIB で取り付けた 250nm φ BaTiO₃ 試料からの X 線回折像、(b)拡大図、(c)図 1 に示した 500nm φ 試料からの X 線回折像

かに回折斑点の数が減少しており、X線が照射されている結晶の数が減少していることが分かる。

②BaTiO₃試料のドメイン構造の解析

①にて測定した回折イメージを解析することにより、このBaTiO₃粒子には2つの結晶ドメインがあることが示唆された。しかしながら、2つのドメインについてそれぞれ格子定数を決定することを試みたが、予想されるTetragonalの格子では軸長の異なるc軸を有意な差として決定することができなかった。そのため、格子はCubicに近い格子定数となっているのではないかと推定される。

(2)研究の今後の展開

①粉末結晶1粒からの容易な構造解析

今回開発した「ナノサイズ結晶マニピュレーション技術」により粉末試料中からナノサイズ結晶1粒を取り出すことが可能になり、極微小単結晶X線回折測定のための試料作成をより簡便にすることに成功した。このことは粉末試料1粒からの構造解析をより身近にすることができ、これまで結晶サイズの理由で解明されていなかった機能性物質の構造解明が進むと考えられる。

②ナノサイズ試料の評価技術の確立

今回BaTiO₃の回折測定を行うことにより、そのドメイン構造について示唆される情報が得られた。構造の詳細はさらに解析を進める必要があるが、このようにX線回折により結晶方位の情報が得られるようになることは、構造変化による機能発現のメカニズムを明らかにするための強力な手法となると期待される。

③本手法のSPring-8での共同利用

将来的に、この技術を共同利用実験施設であるSPring-8において日常的に利用できるようにすることも視野に入れて本研究は行っている。FIBを利用することにより微小な試料のハンドリングが可能であることが示されたので、共同利用技術として展開できるように研究を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Toriumi, S. Kimura, M. Takata, Submicrometer Single Crystal Diffractometry for Highly Accurate Structure Determination, AIP Conference Proceedings, 査読有、1234 巻、2010、

147-150

- ② 安田伸広、福山祥光、金廷恩、木村滋、村山美乃、X線ピンポイント構造計測による粉末試料1粒からの単結晶構造解析、日本結晶学会誌、査読無、51巻、2009、201-204

[学会発表] (計3件)

- ① 安田伸広、放射光結晶化学研究における時分割測定と極微小結晶構造解析の将来展望、平成22年度日本結晶学会年会、2010年12月5日、大阪大学コンベンションセンター
- ② 安田伸広、極微小単結晶を利用した精密構造解析、第23回日本放射光学会年会放射光化学合同シンポジウム、2010年1月8日、イーグレひめじ(兵庫県)
- ③ Nobuhiro Yasuda、Nanometer-scale single crystal diffractometry for highly accurate structure determination, The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation(SRI09)、2009年9月30日、Melbourne Convention and Exhibition Centre(オーストラリア)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 伸広 (YASUDA NOBUHIRO)
(財)高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・研究員
研究者番号：10393315