

令和元年度 「秀でた利用成果」

1. 微細構造解析プラットフォーム：名古屋大学（最優秀賞）
「ガス環境下における自動車触媒ナノ粒子のオペランド TEM 観察」
ユーザー氏名：田中展望¹，菅沼拓也¹，樋口哲夫²，武藤俊介³
(¹ トヨタ自動車株式会社，² 日本電子株式会社，³ 名古屋大学)
実施機関担当者：武藤俊介，樋口公孝，荒井重勇（名古屋大学）
2. 微細加工プラットフォーム：東北大学
「小型マイクロステージの開発」
ユーザー氏名：藤村康浩
(リコーインダストリアルソリューションズ株式会社)
実施機関担当者：森山雅昭，菊田利行，邊見政浩，庄子征希，田中秀治（東北大学）
3. 微細加工プラットフォーム：東京大学
「超親水機能・光触媒機能を兼ね備えた反射防止誘電体多層膜」
ユーザー氏名：多田一成，清水直紀，水町靖（コニカミノルタ株式会社）
実施機関担当者：澤村智紀，藤原誠，水島彩子，Eric Lebrasseur，太田悦子（東京大学）
4. 分子・物質合成プラットフォーム：名古屋工業大学
「 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜のスピン構造変化」
ユーザー氏名：東正樹¹，重松圭¹，北條元²
(¹ 東京工業大学，² 九州大学)
実施機関担当者：壬生攻（名古屋工業大学）



名古屋大学



微細構造解析プラットフォーム

ガス環境下における自動車触媒ナノ粒子の オペランドTEM観察

Operando TEM observation of automotive catalyst nanoparticles
under reaction gas environment

- ユーザー氏名: 田中 展望/ Hiromochi Tanaka, 菅沼 拓也/ Takuya Suganuma (トヨタ自動車株式会社/ Toyota Motor Corp.)
樋口 哲夫/ Tetsuo Higuchi (日本電子株式会社/ JEOL Ltd.), 武藤 俊介/ Shunsuke Muto (名古屋大学/ Nagoya Univ.)
- 実施機関担当者: 武藤 俊介/ Shunsuke Muto, 樋口 公孝/ Kimitaka Higuchi, 荒井 重勇/ Shigeo Arai (名古屋大学/ Nagoya Univ.)

Key words

HVEM, Environmental cell, Catalyst, Operando observation

概要 / Overview

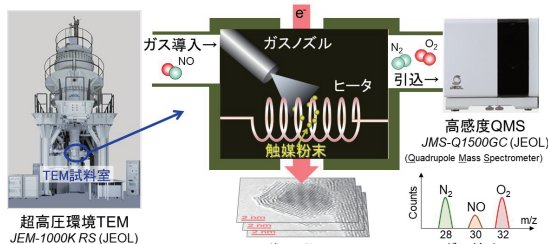
名古屋大学は、反応科学超高压電子顕微鏡(RS-HVEM)内でガス環境その場実験におけるガス組成変化を直接ガスクロマトグラフ質量分析器(GC-QMS)で捉える技術を日本電子と共同開発した。本課題ではトヨタ自動車にて合成された自動車排ガス浄化触媒を用い、反応条件下の触媒構造変化をその場観察した結果、ガス浄化を直接検出しつつその時の触媒表面の振る舞いを原子レベルで捉えることに成功した。

High-Voltage Electron Microscope Laboratory of Nagoya University and JEOL together have implemented a combination of a high sensitivity gas chromatograph-quadrupole mass spectrometer (GC-QMS) with a Reaction Science High-Voltage Transmission Electron Microscope (RS-HVTEM) for live detections of consumption and emission of reaction gases associated with chemical reactions. The present program successfully realized concurrent detection of atomic-resolution structural changes and reaction gas emissions associated with the catalytic reaction of automotive exhaustive gas purification under an operating condition.

超高压電子顕微鏡のガス環境システム

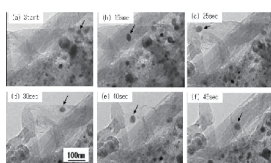
Gas environmental cell system of the high-voltage TEM

- 触媒と反応したガスはGC-QMSに真空ポンプで引き込まれ、電子顕微鏡観察と同時にガス分析が出来る。
The gas species are guided to GC-QMS, which allows concurrent TEM observation and gas analysis.

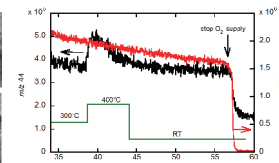


ガス環境実験時の排出ガス検出システムの全体図

- 酸素ガス(O₂)中のパラジウム(Pd)微粒子によるカーボンナノチューブ(CNT)の燃焼過程を観察。O₂ガス圧約15Pa、試料温度約400℃。
TEM image snapshots of moving Pd nanoparticles dispersed on CNTs and heated to 400℃ in O₂ atmosphere.



TEM像 (矢印の粒子はPd)



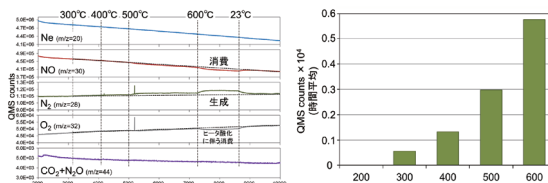
試料温度変化に伴う検出ガスの挙動
縦軸: GC-QMSカウント数、横軸: 時間
黒線: CO₂、赤線: O₂、緑線: 温度

Rh微粒子触媒によるNOガス浄化

Reduction of NO gas by ZrO₂-supported Rh nanoparticles

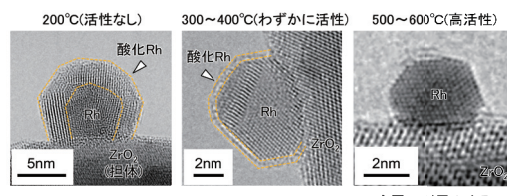
- ジルコニア(ZrO₂)粉末にロジウム(Rh)微粒子を担持した触媒を、Ne 99vol.%, NO 1vol.%の混合ガス(ガス圧約30Pa)中に保持し、加熱しつつTEM観察とガス分析を実施した。試料温度300℃以上からNOが減少し始め、NO還元浄化によって生成されるN₂のQMSカウント数が上昇した。NO浄化活性とRh表面構造の関係が初めて明らかになった。

The ZrO₂-supported Rh nanoparticles were exposed to a 30Pa mixture gas of 99vol.% Ne & 1vol.% NO. The QMS counts of NO and N₂ started respectively decreasing and increasing above 300°C. The present system thereby revealed relationship between catalytic activities and structural changes of Rh.



各ガス種のGC-QMSカウント数の経時変化

各試料温度におけるN₂生成量のGC-QMSカウント数



各温度でのRh微粒子のTEM像

Contact

武藤俊介、山本剛久、荒井重勇、樋口公孝 (名古屋大学 微細構造解析PF)
E-mail: nanoplat@nagoya-microscopy.jp Tel: 052-789-3632

参考文献: S. Muto et al. *Microscopy* **68** (2) (2019), 武藤俊介ら *日本電子news* Vol.51-1 (2019), S. Muto et al. *JEOL News* Vol. 54-1 (2019)

NanotechJapan
Nanotechnology Platform



東北大学



微細加工プラットフォーム

小型マイクロステージの開発

Development of 2-axis Resonant Microstage

- ユーザー氏名: 藤村 康浩/ FUJIMURA Yasuhiro
(リコーインダストリアルソリューションズ株式会社 RICOH Industrial Solutions Inc.)
- 実施機関担当者: 森山 雅昭, 菊田 利行, 邊見 政浩, 庄子 征希, 田中 秀治
MORIYAMA Masaaki, KIKUTA Toshiyuki, HEMMI Masahiro, SHOJI Masaaki, and TANAKA Shuji
(東北大学 Tohoku University)

Key words

Laser projector, Speckle dissolution device, Moonie actuator, PZT

概要 / Overview

レーザー光を光源として用いたプロジェクタにおいて、光干渉が原因で発生する光強度分布（スペックル）を解消する素子が求められており、その一つとして、レーザーの光路に挿入した拡散板をXYの2軸で高速に往復運動させる方法が提案されている。本研究において、この拡散板を駆動するための2軸共振型MEMSマイクロステージを開発した。PZT圧電アクチュエータを用いることで低消費電力とし、さらに、1個のアクチュエータでXYの2軸を独立に励振する機構とすることで、省スペース化を図ることが出来る。

We have developed a 2-axis in-plane resonator driven by a single piezoelectric actuator for speckle dissolution device used in a laser-type projector. The large displacement was obtained using a PZT (lead zirconate titanate) unimorph actuator that combined a Moonie type displacement amplifier with a 2-axis resonant structure. Both axes have different resonant frequencies (387.76 Hz and 332.34 Hz), so they can be controlled independently with a single resonator. The maximum displacement of up to 50 μm was obtained in both the x and y directions. The proposed driving method can reduce the device size to about half of the previously reported device with 2 actuators.

2軸独立共振アクチュエータの開発

Development of 2-axis resonance unimorph PZT actuator

● PZT圧電アクチュエータと拡散板の設計

1個のアクチュエータでXY2軸をそれぞれ駆動するには、アクチュエータの設計とその解析が重要である。低消費電力と大きな変位を得るために、アクチュエータにはチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の薄膜を用いた。X軸とY軸の共振周波数を意図的にずらして、それぞれに対応する周波数をアクチュエータに与えることで、1個のアクチュエータでX軸Y軸それぞれを独立に駆動させる方法を考案し、拡散板の振幅が50 μm となるよう有限要素法(FEM)解析を行い、最適なアクチュエータを設計した。

● PZT圧電アクチュエータの作製

1. デバイス層 / 埋め込み酸化膜層 / ハンドル層 がそれぞれ10 / 1 / 350 μm のSOIウエハを熱酸化(1 μm)
2. 下部電極(白金) / PZT / 上部電極(白金)を0.1 / 2 / 0.1 μm 成膜
3. 反応性イオンエッチング(RIE)により、上下電極、PZT層、デバイス層シリコンをパターンニング
4. ハンドル層のSiをDeepRIEし、ムーニー構造、共振ばね、および拡散板実装部を形成

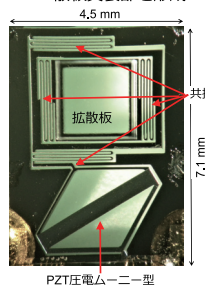


図1 ダミーガラスを実装した2軸共振型MEMSマイクロステージ

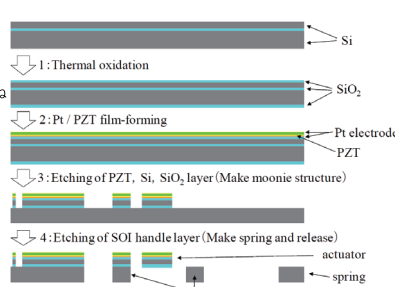


図2 マイクロステージの作製工程

2軸共振マイクロステージの動作特性

Operating characteristics of dissolution plate

● X軸, Y軸の共振周波数と振幅

1個のアクチュエータによる2軸共振マイクロステージを開発した。PZT圧電アクチュエータに5 V_{pp}の正弦波を印加したところ、X軸の共振周波数は387.76 Hz、Y軸の共振周波数は332.34 Hz、最大振幅はそれぞれの軸で50 μm 程度であり、ほぼ設計通りとなった。また、X軸に2.5 V、Y軸に7.5 Vのオフセット電圧を加えたそれぞれの共振周波数の正弦波（合成波）をPZT圧電アクチュエータに印加したところ、下図に示すとおりX、Y軸両方向に同時に駆動出来ることを確認した。

本開発によるアクチュエータのサイズは4.5×7.1 mmと従来のおよそ50%のサイズであり、レーザ光源プロジェクター用のスペックル解消素子の低消費電力化と小型化に大きく貢献できる。

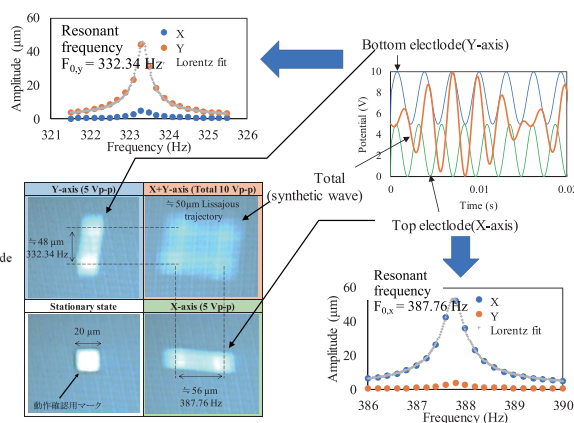


図3 2軸共振マイクロステージの動作特性

Contact

氏名: 藤村 康浩
所属: リコーインダストリアルソリューションズ株式会社
E-mail: yasuhiko_fujimura@jp.ricoh.com

氏名: 森山 雅昭
所属: 東北大学
E-mail: mmoriyama@mems.mech.tohoku.ac.jp





東京大学



微細加工プラットフォーム

超親水機能・光触媒機能を 兼ね備えた反射防止誘電体多層膜

Antireflection coating with both super-hydrophilicity and photocatalysis effect

- ユーザー氏名：多田 一成，清水 直紀，水町 靖（コニカミノルタ株式会社）
Kazunari Tada, Naoki Shimizu, Yasushi Mizumachi (KONICA MINOLTA, INC.)
- 実施機関担当者：澤村 智紀，藤原 誠，水島 彩子，Eric Lebrasseur，太田 悦子（東京大学）
Tomoki Sawamura, Makoto Fujiwara, Ayako Mizushima, Eric Lebrasseur, Etsuko Ohta (The Univ. of Tokyo)

Key words

hydrophilicity photocatalysis nanostructure etching camera lens

概要 / Overview

近年増加している車載やセンサーカメラなどでの水滴の映り込みを 방지、常にクリアな視界を提供する為、超親水機能と光触媒によるクリーニング機能を兼ね備えた反射防止膜を開発した。再表面にある超親水性 NaSiO_2 層と、その下に配置された光触媒機能を持つ TiO_2 層を、エッチングによる微細加工を用いて貫通穴を掘ることで縦に3次元的に接続した。このナノサイズの穴を通り光触媒が表面層に発現する為、2つの異なる材料の膜の望ましい特徴を、表面に同時に発現できる3次元光学薄膜を得ることができた。

Anti-reflection coating to simultaneously realize super-hydrophilicity and photocatalysis is successfully developed in order to provide a clear view for recently increasing sensing camera lenses. Super-hydrophilic NaSiO_2 layer on the surface and underlying photocatalytic TiO_2 layer are connected via nano-structured tunnels fabricated by dry etching technique to obtain two different favorable functions combined together at the surface of a lens.

製造プロセス及び結果

Fabrication process and result

● 製造プロセス

社内にて光学レンズ上に下地となる反射防止多層膜を成膜した後、アナターゼ型 TiO_2 と NaSiO_2 の連続成膜を行った。次に自己組織的ナノネットワーク構造を持ったAgマスクを蒸着した。最後に微細加工プラットフォームの設備CE-300Iを用いて、 CHF_3 反応性エッチングを行い SiO_2 膜を89nm程掘り込むことで下層の TiO_2 層を部分的に剥き出しにすることに成功した（Fig. 1）。

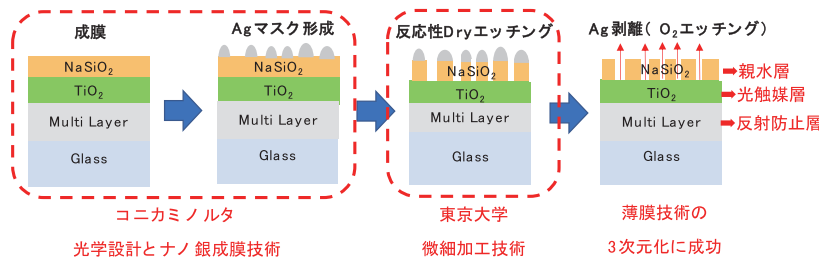


Fig.1 Process flow

● 結果

作製後のレンズ表面SEM画像をFig. 2に示す。幅50-200nmの微細な溝がネットワーク上に形成されていることが確認できる。光触媒は、UV光照射によりメチレンブルーのインクが消失することで確認した（Fig. 3）。また親水性は、水滴の接触角が 10° であることで確認した。最後にこのレンズを用いた画質改善（水滴による視界不良の解決）をFig.4に示す。以上から、光触媒効果を持ちながら超親水性を示す反射防止コートを実現することができた。

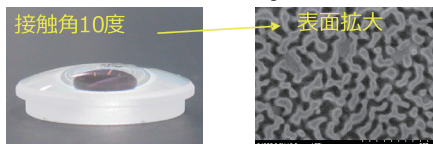


Fig. 2 SEM photograph of lens surface



Fig. 3 Marker ink disappeared after UV radiation

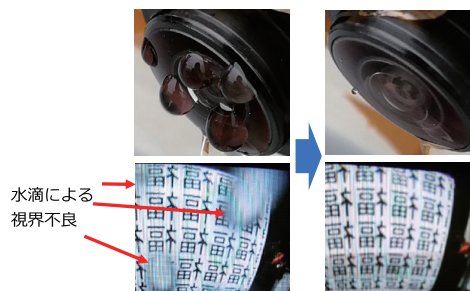


Fig. 4 Improvement of Image through hydrophilic lens

Contact

氏名：多田 一成
所属：先端生産技術開発部
E-mail: kazunari.tada@konicaminolta.com

氏名：水町 靖
所属：光学コンポーネント事業部
E-mail: yasushi.mizumachi@konicaminolta.com





名古屋工業大学



分子・物質合成プラットフォーム

BiFe_{1-x}Co_xO₃ 薄膜のスピンの構造変化Spin structure change in BiFe_{1-x}Co_xO₃ thin films

- ユーザー氏名：東 正樹¹、重松 圭¹、北條 元² / Masaki AZUMA¹, Kei SHIGEMATSU¹ and Hajime HOJO²
 (¹東京工業大学, ²九州大学 / ¹Tokyo Institute of Technology, ²Kyushu University)
- 実施機関担当者：壬生 攻 / Ko MIBU (名古屋工業大学 Nagoya Institute of Technology)

Key words

Multiferroics, Magnetic Memory, Magnetization Reversal

概要 / Overview

BiFeO₃は、巨大な自発分極を持つ強誘電体である事に加えて、Fe³⁺に由来する磁性の共存が期待されることから注目を集めている。この物質は自発磁化を持たない反強磁性体であるが、鉄イオンを一部コバルトイオンで置換したBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃は、室温で弱い強磁性を示す、マルチフェロイック物質である。メスバウアー分光測定の結果、電気分極とスピンの両方に直交する方向に自発磁化を生じており、外部電場の印加で面外方向の磁化が反転する事が示唆された。圧電応答顕微鏡と磁気力応答顕微鏡を用いた測定で、実際に電場印加による磁化反転が観測された。

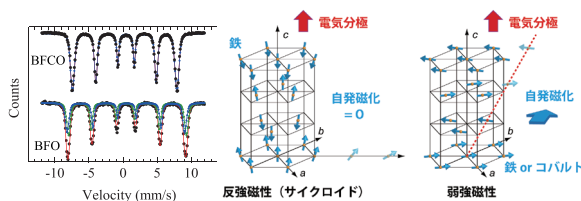
Mössbauer spectroscopy revealed the presence of a spontaneous magnetization perpendicular to the electric polarization of BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ thin film. The magnetization reversal of the out-of-plane component of magnetization by electric field was observed by piezo-force and magnetic-force microscope measurements.

メスバウアー分光による弱強磁性の解明

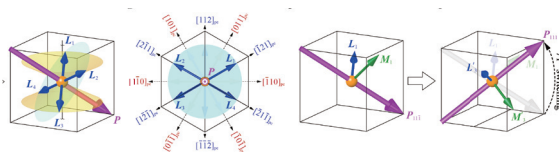
Clarification of weak ferromagnetism by Mössbauer spectroscopy

● メスバウアー分光によるBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃のスピンの構造

BiFeO₃では、磁気モーメントを打ち消し合うようなサイクロイドと呼ばれる変調構造のため、自発磁化が存在しない。メスバウアー分光測定の結果、BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃では、反強磁性（隣り合うスピンの向きが反対）に揃ったスピンの、電気分極と直交していることがわかった。この場合、ジャロシンスキー・守谷相互作用のため、スピンの傾斜し、電気分極とスピンの両方に直交する方向に自発磁化を生じる。



メスバウアー分光測定で明らかになった、BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃薄膜の電気分極と自発磁化の関係。電気分極の反転に伴い、面外方向の磁化も反転すると期待される。



電場印加による磁化の反転

Magnetization reversal by electric field

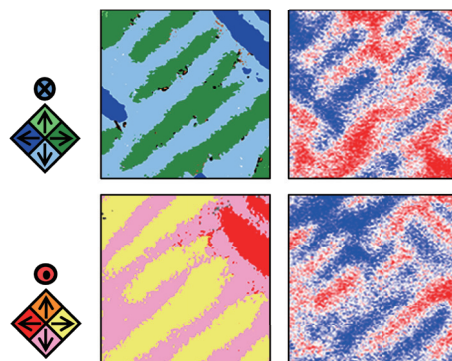
● プローブ顕微鏡による室温での電場印加磁化反転

BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃薄膜の圧電応答顕微鏡像（左）と磁気力応答顕微鏡像（右）。それぞれ、強誘電ドメイン構造と磁気ドメイン構造に対応する。上は電場印加前、下は印加後である。右上下を比較すると、メスバウアー分光による予測の通り、電気分極の反転により、磁化の面外成分が反転していることがわかる。

強誘電性ドメイン 磁気ドメイン

電場印加前

電場印加後



HDDなどの磁気メモリは、コイルに電流を流して発生した磁場で情報を書き込む。このため、社会の情報量の増大に伴う消費電力の増大が懸念されている。今回の技術では電流を用いず、電場のみで磁気情報を書き込むことができ、超低消費電力の磁気メモリに繋がると期待される。読み出し方法の確立に向けた研究を推進している。

Contact

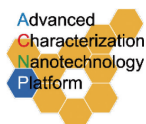
氏名：東 正樹
 所属：東京工業大学フロンティア材料研究所
 E-mail: mazuma@msl.titech.ac.jp

氏名：壬生 攻
 所属：名古屋工業大学
 E-mail: k_mibu@nitech.ac.jp

Nanotech Japan
 Nanotechnology Platform

使えるナノテク

装置とエキスパートの全国ネットワーク
～1000台以上の最新機器とノウハウを提供～



微細構造解析プラットフォーム

主要研究設備

マルチビーム超高圧電子顕微鏡、収差補正分析電子顕微鏡、単原子分析電子顕微鏡、陽電子プローマイクロアナライザー装置、軽元素対応型超高分解能走査透過型電子顕微鏡、反応科学走査透過型電子顕微鏡、極低温高分解能透過電子顕微鏡、超高圧電子顕微鏡、SPRING-8放射光源ビームライン、電子分光型高圧電子顕微鏡



微細加工プラットフォーム

主要研究設備

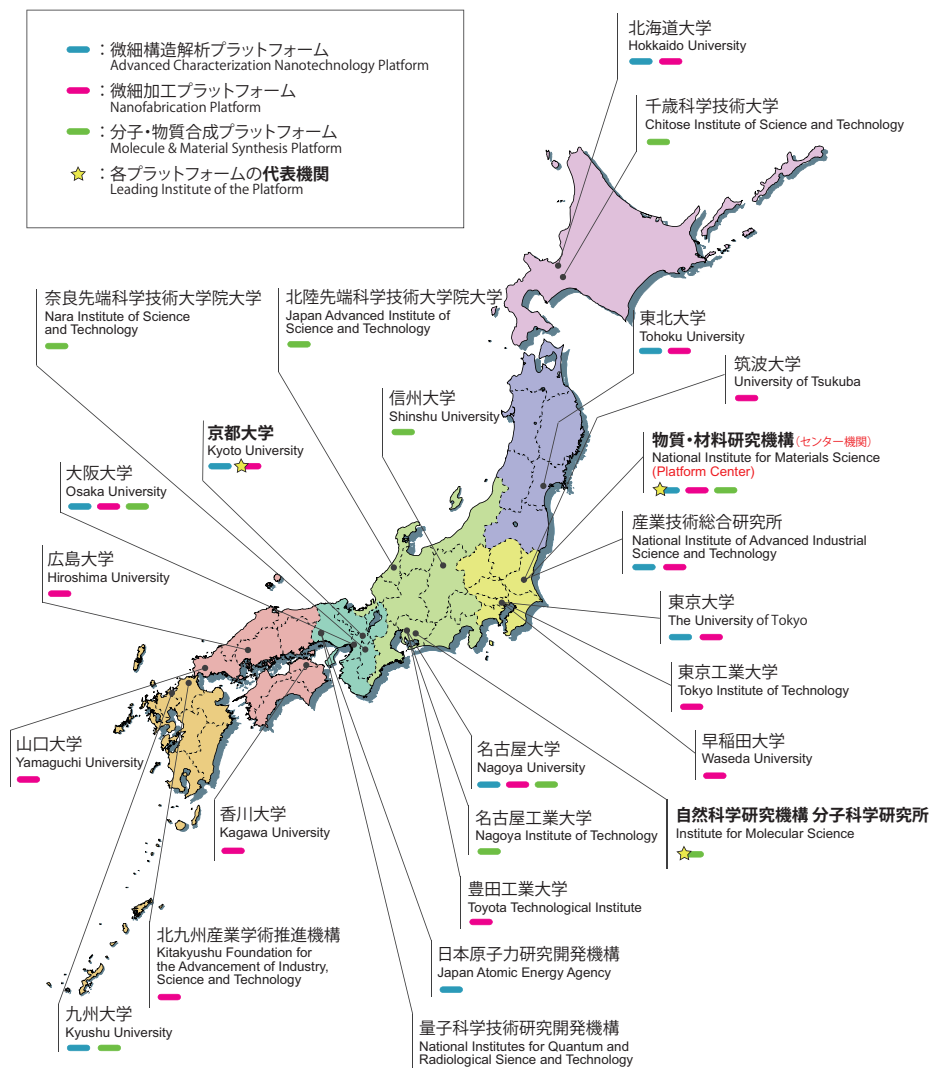
電子ビーム露光装置、ステッパー、スパッタ装置、RIE (Reactive Ion Etching) 装置、CVD装置、収束イオンビーム装置、レーザー加工装置、膜特性計測・分析装置、形状計測装置、表面計測装置(SEM等)



分子・物質合成プラットフォーム

主要研究設備

核磁気共鳴装置、光分析装置、質量分析・その他材料評価、バイオ用光学顕微鏡、バイオペット、真空成膜装置や薄膜/ナノ調製加工、化学材料合成・素子作成、バイオペット、透過型電子顕微鏡(TEM)、表面分析(走査電子顕微鏡(SEM)/EDX/EPMA、電子分光(XPS/UPS/AES))、X線回折装置、走査型トンネル顕微鏡(STM)/原子間力顕微鏡(AFM)



調べる、探す、見つかる!

全国の研究設備を一括検索!!

- ▶ キーワードから探す
- ▶ 研究分野から探す
- ▶ プラットフォームから探す
- ▶ 研究機関から探す
- ▶ エリア (地域) から探す
- ▶ 設備分類から探す

<https://www.nanonet.go.jp/yp/>

クイックアクセス

こんな研究・実験がしたいのだけど?

お問い合わせやご相談はこちらから

ユーザ総合窓口

<https://www.nanonet.go.jp/>

共用設備利用案内イエローページ

ナノテクノロジープラットフォームセンター (運営: 物質・材料研究機構)

E-mail: NTJ_info@nanonet.go.jp Phone: 029-859-2777

