

## 研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report,2020)

### 【抄録】

- ◆ Formation of Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces on Plastics by a Facile Method Using a Silica Opal
- ◆ 触媒のいらぬグラフェン作成～炭酸ガス、紙と鉛筆～
- ◆ Constriction of a lattice constant in an epitaxial magnesium oxide film deposited on a silicon substrate
- ◆ Fracture Toughness of CF-Plug Joints of Ti and Epoxy Matrix CFRP
- ◆ A New Process of Thermoplastic Polypropylene Reinforced by Interlayered Activated Carbon Fiber Treated by Electron Beam Irradiation under Nitrogen Gas Atmosphere with Oxygen Prior to Assembly and Hot-Press
- ◆ Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles
- ◆ Wear-resistive and electrically conductive nitrogen-containing DLC film consisting of ultra-thin multilayers prepared by using filtered arc deposition
- ◆ 巻線応力が環状試料の直流磁気特性に及ぼす影響
- ◆ ガラス熱インプリント用Ni-W ナノ金型
- ◆ Preparation of a Reference Material for the Determination of Hexavalent Chromium in Tap Water
- ◆ MOCVD growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film on modified Si surface by silver and enhancement of luminescence
- ◆ Preparation of CaMgSi and Ca<sub>7</sub>Mg<sub>7.25</sub>Si<sub>14</sub> single phase films and their thermoelectric properties
- ◆ Epitaxial growth of Mg<sub>2</sub>Si films on (111) Si substrates covered with epitaxial SiC layers
- ◆ Kinetics of Interfacial Microstructural Variation across Insulator-Thermoelectric Semiconductor interface and its Effects on Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide Thin Films
- ◆ Analysis of Adsorption and Decomposition of Odour and Tar Components in Tobacco Smoke on Non-woven Fabric-supported Photocatalysts
- ◆ Facile Functionalization of Cotton fabrics with Hierarchical Flower-like Ag<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> layer for Enhanced Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation
- ◆ Water Purification in Dark Conditions Using Photocatalytic Light-Leakage Type Plastic Optical Fiber
- ◆ Elucidation of the Electron Energy Structure of TiO<sub>2</sub>(B) and Anatase Photocatalysts by Analysis of Electron Trap Density



◆Formation of Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces on Plastics by a Facile Method Using a Silica Opal

機械・材料技術部ナノ材料グループ 小野洋介

掲載誌：Chemistry Letters, Vol.48, pp.541-543 (2019)

低コストかつ簡単な方法で親水・疎水表面を形成することに成功した。直径 250-290 nm の酸化ケイ素粒子を合成し最密充填して人工オパールを作製した。190°Cに加熱したプラスチックに人工オパールを接触させ、放冷後に部分的に人工オパールを剥がした。その結果、人工オパールの最密充填構造がプラスチック表面に転写され、直径 200-230 nm の半球状の孔（穴）が規則的に配列する構造が形成されることが分かった。また、孔の形成により、プラスチック表面に疎水性が付与されることが分かった。人工オパールを担持させることにより親水表面を、剥がすことにより疎水表面を形成することができ、柔らかく曲げられる親水/疎水材料を得ることができた。

◆触媒のいらぬグラフェン作成～炭酸ガス、紙と鉛筆～

電子技術部電子材料グループ 金子 智

掲載誌：ニューダイヤモンド第 35 巻,3 号 pp 25-27 (2019)

グラフェン作成には金属触媒が必要である。そのため素子化のためには金属触媒から剥がして、絶縁基板に張り合わせる工程が必須である。本報告では、触媒を不要とするグラフェンの作成方法として、炭酸ガス中での成膜とレーザー照射による新手法を紹介している。

◆Constriction of a lattice constant in an epitaxial magnesium oxide film deposited on a silicon substrate

電子技術部電子材料グループ 金子 智

安井 学

黒内正仁

東北大学流体研究所 徳増 崇

中丸佳美

国分智恵美

根田香代子

イスタンブール大学 CAN Musa

サバンチ大学 SHAWUTI Shalima

ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ安原重雄

遠藤民生

相模原表面技術研究所 須藤理枝子

東京工業大学 松田晃史

吉本 護

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics Vol. 58 pp SAAD06-1-4 (2019)

機能性酸化物である酸化マグネシウム(MgO)の作成にスパッター法パルスレーザー蒸着法を用いた。基板にシリコンを用いた場合、単結晶 MgO はシリコン基板に対して 45 度回転して成長することが知られている。しかし、成長した MgO の構造を主に X 線回折で観察すると、45 度の回転をしない、cubic on cubic 成長していることが分かった。本研究ではシミュレーションによりシリコン基板上の MgO の安定性について報告している。

◆Fracture Toughness of CF-Plug Joints of Ti and Epoxy Matrix CFRP

電子技術部電子材料グループ 西 義武

金子 智

東海大学 内田ヘルムート貴大

東京都市大学 FAUDREE C. Michael

掲載誌：Key Engineering Materials Vol. 821 pp 131-134 (2019)

高品質な炭素繊維は、金属とエポキシポリマーの間では大きな摩擦力を示す。良好な接合のため、熔融金属を毛細管現象により繊維に含浸させる手法を提案した。金属とエポキシに接着剤を用いた場合や自己融着と比べ、本手法では破壊靱性が大きく向上することが分かった。

◆A New Process of Thermoplastic Polypropylene Reinforced by Interlayered Activated Carbon Fiber Treated by Electron Beam Irradiation under Nitrogen Gas Atmosphere with Oxygen Prior to Assembly and Hot-Press

東海大学 北川翔大

木村英樹

内田ヘルムート貴大

利根川昭

電子技術部電子材料グループ 西 義武

金子 智

東京都市大学 FAUDREE Michael

エコール・サントラル・リヨン SALVIA Michael

掲載誌：Materials Transactions Vol. 60 pp 587-592 (2019)

炭素繊維強化ポリマーは軽量化のために電気自動車や太陽電池車など多様な場所で使われている。本報告では、炭素繊維に電子線を照射して活性化を行うことで、炭素繊維強化ポリマーの許容曲げ応力において約 2 倍の強化が可能になった。

◆Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles

マドラス大学 MANIKANDAN B.  
JOHN Rita  
さがみはら表面技術研究所 遠藤 民生  
電子技術部電子材料グループ 金子 智  
Central Electrochemical Research Institute  
MURALI K.R.

掲載誌：Journal of Materials Science:Materials in Electronics Vol. 29 pp 9474-9485 (2018)

レアメタルである酸化チタン(TiO)の代替材料として安価な酸化亜鉛が注目されている。本報告では、酢酸亜鉛(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)を原料としてゾルゲル法により酸化亜鉛のナノ粒子を作製した。その評価として、X線回折(XRD)、ラマン測定、フーリエ赤外分光などを用いている。XRDによる評価では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の大きさを 22nm と見積もった。

◆Wear-resistive and electrically conductive nitrogen-containing DLC film consisting of ultra-thin multilayers prepared by using filtered arc deposition

豊橋技術科学大学 針谷 亨  
為國公貴  
飯島佑史  
出貝 敏  
谷本 壮  
須田善行  
滝川浩史  
鷹合滋樹  
安井治之  
金子 智  
岡山県工業技術センター 國次真輔  
岐阜工業高等専門学校 羽瀨仁恵  
伊藤光学工業 神谷雅男  
オンワード技研 瀧 真  
オーエスジーコーティングサービス 権田英修

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics Vol. 58 pp SEED05-1-5 (2019)

窒素を含有するダイヤモンドライクカーボン(DLC)の多層膜をフィルターアーク法により炭化タングステン基板(WC)上に作製した。X線反射率測定(XRR)により、膜厚は約500nm、多層膜の各層が10nmであることを見積もり、更に密度が通常のDLCよりも低いことが分かった。また、摩耗性については多層膜が単層膜よりも高いことを確認している。

◆巻線応力が環状試料の直流磁気特性に及ぼす影響

電子技術部電子デバイスグループ 馬場康壽

掲載誌：日本磁気学会論文特集号-Transaction of the Magnetics Society of Japan Special Issues-Vol.3 No.1 pp：24-27(2019)

正磁歪現象を示す FeCoV 合金の環状試料において、試料を環状樹脂容器に入れてコイル巻をした場合と試料に直接コイル巻をした場合の直流磁化特性を測定した。両者を比較した結果、直接コイル巻をした場合は、試料を締め付ける巻線応力の影響で B-H 特性は磁化容易に変化する逆磁歪現象が現れた。B-H 曲線を測定する最大磁界強度を変化させた場合、保磁力、残留磁束密度及び角形比の磁気特性値の誤差率は、最大磁界強度が 20A/m から 100A/m の間の弱い磁界強度の時に非常に大きくなった。しかし、磁気分極が等しい時はヒステリシス損失に巻線応力の影響は見られなかった。

◆ガラス熱インプリント用 Ni-W ナノ金型

電子技術部電子材料グループ 安井 学  
黒内正仁  
金子 智  
近畿大学工学部 伊藤寛明  
名古屋大学工学研究科 荒井政大

掲載誌：電気学会論文誌 C(電子・情報・システム部門誌), Vol.139 pp.644-647 (2019)

機械的特性、耐熱性、耐食性に優れ、ガラス熱インプリントの金型材料に有望な Ni-W めっき膜に対してパルス電源を利用した。パルス電流の周波数を 0.5kHz から 5kHz に上げることにより、Ni-W 膜の亀裂を抑制できた。そして、Ni-W めっき膜の厚さを 15μm から 20μm に増加できた。ただし、Ni-W 膜の W 含有量は約 20at% で一定であり、Ni-W めっき膜中の W 含有率はパルス電流の周波数の影響は受けなかった。原版に樹脂鑄型を用いた場合では、めっき中に Ni-W 膜が剥がれてしまった。一方、原版を Ni 鑄型に変更した場合、Ni-W めっき膜の厚さを 78μm まで増やすことができた。しかしながら、Ni-W めっき膜上のモスアイ構造の頂点にピンホールが発生していた。ピンホールの発生原因として、Ni 鑄型上の凹部にメッキ時に発生した水素が残留したことが考えられる。Ni 鑄型上の凹部に水素が残留しない工夫が必要である。

## ◆ Preparation of a Reference Material for the Determination of Hexavalent Chromium in Tap Water

化学技術部 化学評価グループ 乾 哲朗  
城田はまな  
坂尾昇治

掲載誌 : Analytical Sciences, Vol.35, pp.1375-1379 (2019)

六価クロム (Cr(VI)) 分析用水道水標準物質を開発した。水道水標準物質は水道水に Cr(VI) 標準溶液を添加し、酸性化せずに弱アルカリ性 (pH 7.6) の状態で調製した。水道水標準物質は 10 本のフッ素樹脂 (PFA) ボトルに 200 mL ずつ充填し、5°C の冷蔵庫で保管した。水道水標準物質の Cr(VI) 濃度は 100 mm 石英セルを用いてジフェニルカルバジド吸光光度法で求めた。水道水標準物質の均質性は Cochran 検定で等分散を確認してから分散分析で評価した。ボトル間で Cr(VI) 濃度に有意差はなく、水道水標準物質は十分に均質であった。水道水標準物質の安定性は Cr(VI) 濃度を 6 か月間モニタリングして回帰分析で評価した。Cr(VI) 濃度と保管時間の回帰直線のこう配はゼロと有意に異ならず、水道水標準物質は 6 か月間安定であった。水道水標準物質の Cr(VI) 濃度 ( $50 - 51 \mu\text{g L}^{-1}$ ) と原子吸光分析法で求めた全 Cr 濃度 ( $50 - 51 \mu\text{g L}^{-1}$ ) は良く一致した。

◆ MOCVD growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film on modified Si surface by silver and enhancement of luminescence

化学技術部新エネルギーグループ 秋山賢輔  
野島咲子  
高橋 亮  
企画部経営戦略課 松本佳久  
東京工業大学物質理工学院  
舟窪 浩

掲載誌 : Journal of Crystal Growth, Vol.506, pp. 131-134 (2019)

銀(Ag)層の導入によりシリコン (Si) 基板の表面改質を行い、有機金属気相成長(MOCVD)法で  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜を合成した。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の結晶内部、及び Si とのヘテロ界面の非輻射再結合中心密度が低減され、フォトルミネッセンス (PL) 発光が増大化した。

この Ag 層導入による表面改質 Si 基板の結晶構造、及びその表面に成長する  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の成長機構と非輻射再結合中心密度低減との関連を明らかにした。

◆ Preparation of CaMgSi and Ca<sub>7</sub>Mg<sub>7.25</sub>Si<sub>14</sub> single phase films and their thermoelectric properties

東京工業大学 物質理工学院材料系  
上原睦雄  
片桐敦夫  
黒川満央  
小川将太  
清水荘雄  
松島正明  
木村好里  
舟窪 浩  
上智大学 理工学部 内田 寛  
化学技術部新エネルギーグループ 秋山賢輔

掲載誌 : MRS Advances, Vol.4, No.25-26, pp. 1503-1508 (2019)

環境低負荷で地球上に豊富に存在するカルシウム(Ca) 元素を導入した Ca-Mg-Si 系の材料に着目した。この系では母材料として p 型のゼーベック起電力を示す相の報告があるが、系統的な熱電特性に関しての実験報告例がほとんどないため、様々な組成比を持つ CaMgSi、及び Ca<sub>7</sub>Mg<sub>7.25</sub>Si<sub>14</sub> 基膜をスパッタリング法により系統的に作製しその電気的特性について評価した結果を報告する。

◆ Epitaxial growth of Mg<sub>2</sub>Si films on (111) Si substrates covered with epitaxial SiC layers

東京工業大学 物質理工学院材料系  
片桐敦夫  
小川将太  
清水荘雄  
松島正明  
舟窪 浩  
上智大学 理工学部 内田 寛  
化学技術部新エネルギーグループ 秋山賢輔

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.59, pp. SF1001-1-4 (2020)

Si(111)基板上に炭化シリコン (SiC) 層を導入することでスパッタ法にて Mg<sub>2</sub>Si 膜のエピタキシャル成長を実現した。

作製膜は X 線回折法による  $\theta$ -2 $\theta$  法、極点法、インプレーン法にて解析し、膜作製時の成長圧力を変えることで Mg と Si 組成を変化させたいずれの薄膜においても、(110)配向のエピタキシャル膜が形成されることが明らかとなった。これらのエピタキシャル薄膜は面内に回転した 3 回対称なドメインで構成されることが、明らかとなった。

◆ Kinetics of Interfacial Microstructural Variation across Insulator-Thermoelectric Semiconductor interface and its Effects on Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide Thin Films

東京工業大学物質理工学院材料

P.S.Sankara Rama Krishnan

小川将太

片桐敦夫

松島正明

舟窪 浩

Institute of Physics NAS of Ukraine

Anna N. Morozovska

Eugene A. Eliseev

上智大学理工学部 内田 寛

化学技術部新エネルギーグループ 秋山賢輔

掲載誌 : Materialia, Vol.7, pp. 100375- 100378 (2019)

熱電材料として期待される  $Mg_2Si$  をサファイア( $Al_2O_3$ )、及びマグネシア ( $MgO$ ) 単結晶上にエピタキシャル成長させた薄膜を透過電子顕微鏡 (TEM) および分析電子顕微鏡 (STEM-EDS) を用いてヘテロ接合界面の微細構造解析を行った。その結果、 $Al_2O_3$  (001) 面上の (110) 配向  $Mg_2Si$  エピタキシャル薄膜では接合界面に酸化薄膜 ( $MgO$ ) 層が観察されないものの、 $MgO$ (111)面上の(110) 配向  $Mg_2Si$  エピタキシャル薄膜では結晶成長中に形成したと思われる  $SiO_2$ 、および  $MgO$  層の形成が観察された。

◆ Analysis of Adsorption and Decomposition of Odour and Tar Components in Tobacco Smoke on Non-woven Fabric-supported Photocatalysts

Tsuyoshi Ochiai

Daisuke Aoki

Hidenori Saito

Yasuhisa Akutsu

Morio Nagata

掲載誌 : Catalysis, Vol.10, No.3, pp.304(2020)

The release of substantial amounts of toxicologically significant, irritant, and malodorous compounds during the complete combustion of tobacco can generate an unpleasant environment, especially indoors. Herein, we developed non-woven fabric-supported UV- and visible-light-responsive photocatalysts capable of adsorbing and decomposing the odour and tar components of tobacco smoke under irradiation with UV or visible light. The processes of odour component adsorption and subsequent decomposition under irradiation were evaluated in terms of colour changes in the catalytic system and by gas chromatography-mass spectrometry. By considering three

different photocatalysts, namely  $TiO_2$ , Fe(III)-grafted  $TiO_2$ , and Cu(II)-grafted  $WO_3$ , we assessed the magnitude of odour and tar component adsorption on the fabric fibres, as well as the decomposition of these species after specific visible light or UV irradiation periods. Considering the expansion of our technology for practical applications, the best results among the three tested materials were obtained for non-woven fabric-supported Fe/ $TiO_2$ . We believe that our technology can be implemented in the design of interior decoration materials for creating a comfortable environment.

◆ Facile Functionalization of Cotton fabrics with Hierarchical Flower-like  $Ag_2Ti_3O_7$  layer for Enhanced Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation

Mouheb Sboui

Mohamed Faouzi Nsib

Tsuyoshi Ochiai

掲載誌 : Cellulose Chemistry and Technology, Vol.54, No.3-4, pp.395-403(2020)

This paper reports on a facile method for the immobilization of flower-like  $Ag_2Ti_3O_7$  architectures on cotton fabric by a mild alkali hydrothermal process at 130 °C, followed by ion exchange in an aqueous solution at room temperature. Evidence of the generation of silver titanate ( $Ag_2Ti_3O_7$ ) was obtained by Raman and XPS, and the morphology of the appended structure was analyzed by FE-SEM. The photocatalytic activity of the titanate material under sunlight stimulant was evaluated with the photodegradation of four models of organic molecules, including Rhodamine B (RhB), phenol (Ph), aniline (AN) and benzoic acid (BA). The  $Ag^+$  doped sodium titanate exhibited remarkable photocatalytic activity in the degradation of organic molecules under both sunlight and visible light irradiations.

◆ Water Purification in Dark Conditions Using Photocatalytic Light-Leakage Type Plastic Optical Fiber

Haruki Nagakawa

Takuya Sato

Goki Takahashi

Tsuyoshi Ochiai

Rei Furukawa

Morio Nagata

掲載誌 : Chemistry Letters, Vol.49, No.2, pp.199-202(2020)

In this study, we fabricated a device that can be used for water purification in dark areas by combining a light-leakage type

plastic optical fiber with a photocatalyst. The light-leakage type fiber was prepared by adding a scattering agent to the fiber core, and the titanium dioxide photocatalyst was composited by a two-layer coating method. Photocatalytic decomposition of methylene blue was performed by introducing light into the fiber without direct light irradiation.

◆ Elucidation of the Electron Energy Structure of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  and Anatase Photocatalysts by Analysis of Electron Trap Density

Haruki Nagakawa  
Tsuyoshi Ochiai  
He Ma  
Changhua Wang  
Xintong Zhang  
Yang Shen  
Mai Takashima  
Bunsho Ohtani  
Morio Nagata

掲載誌 : RSC Advances Vol.10, No.31, pp.18496-18501(2020)

A clear understanding of the electron energy structure of  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase is needed to study the related catalytic reactions and design new composite photocatalysts. In this study, the electron energy structures of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  and anatase were estimated by analyzing the energy-resolved distribution of electron traps measured by reversed double-beam photoacoustic spectroscopy. In the mixture of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  and anatase, interfacial charge-transfer excitation from anatase to electron traps of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  was suggested. By analyzing this for  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , the electron level with a relatively high density of states was found to be located  $\sim 0.07$  eV deeper than that for anatase. Furthermore, a similar electron energy structure was suggested for a composite photocatalyst having a mixed phase of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  and anatase.