

修士論文

題目

CNT フォレストハニカム構造上の

TiO₂ 薄膜の光吸収特性

Light absorption properties of TiO₂ Thin Film on CNT Forest

Honeycomb Structure

報告者

学籍番号:1215047

氏名: 林 祥生

指導教員

古田 寛 准教授

平成 31 年 2 月 12 日

高知工科大学 大学院工学研究科
基盤工学専攻 電子・光システム工学コース

目次

第1章 序論

1.1 背景

酸化チタン(TiO_2)は 1972 年にホンダ・フジシマ効果[1]が発見されて以降、光触媒として注目を集め様々な製品に応用されてきた。光触媒とは”自身は反応の前後で変化しないが、光を吸収することで反応を促進するもの”[2]である。光触媒である TiO_2 は紫外線領域の光を吸収した時、強い酸化還元作用と超親水作用を示す。材料を TiO_2 でコーティングをすると酸化還元反応により、汚れの原因となる物質を分解し、超親水作用により汚れの原因となる物質を雨水などで流し自らきれいに保つセルフクリーニング機能を持たせることができる。このため、 TiO_2 は街灯や車のサイドミラー、建材などに応用されており、用途拡大や新機能発見を目指し、 TiO_2 光触媒のバインダ添加による導電性付与や表面積増大の研究も行われている。

1.2 酸化チタン(TiO_2)

1.2.1 光触媒としての TiO_2

酸化チタン(TiO_2)は光照射により強い酸化還元作用を示し、光触媒として注目を集め、この性質は TiO_2 の半導体としての性質に由来している。半導体は半導体の電氣的性質は電気を通す導体と電気を通さない絶縁体の中間の性質を持つ物質で、電子材料ハンドブックには”電子で満たされた許容帯(価電子帯)と、その上にあって電子がほぼ空の許容帯(伝導帯)を持ち、両バンドの間にある禁制帯のエネルギーが 0.1eV ~数 eV 程度の物質”[3]と定義されている。通常常温では、半導体の電子は伝導帯に少なく、不純物のないイントリンシック半導体は抵抗が高い。しかし、熱や光によって外部から禁制帯(バンドギャップ)エネルギーよりも大きいエネルギーが与えられると、電子は価電子帯から伝導帯に励起し導電性を持つ。 TiO_2 のバンドギャップは、結晶構造にもよるが約 3.0eV である。この TiO_2 のバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光は 400nm よりも短波長の紫外線であり、 TiO_2 は紫外線を照射された時光触媒として作用する。光触媒の性質を示す物質には TiO_2 の他に酸化亜鉛(ZnO)やセレン化カドニウム(CdSe)などがある。しかし ZnO は水中で光照射されると溶解する上に塩酸や硝酸のような酸に容易に溶けるために光触媒として利用が難しい。また、カドニウム(Cd)やセレン(Se)人体に有害であることも知られている。一方、人体への無害性や化学的な安定性から、 TiO_2 は光触媒として実用化がなされてきた。

1.2.2 光触媒の原理

酸化還元電位とは酸化還元反応において電子がやりとりされる際に生じる電位のこと、電子の受け取りやすさ(酸化力)、電子の放出しやすさ(還元力)の指標である。図 1.2.1 に水が還元される電位と酸素が還元される電位、 TiO_2 の伝導帯と価電子帯の電位を示す。電位が負の方向に大きいほど還元力が大きく、半導体の伝導帯の電位が H^+ が還元される電位より負の方向に大きいと水素の生成が可能である。一方、電位が正の方向に大きいほど酸化力が大きく、半導体の価電子帯の電位が OH^- が酸化される電位より正の方向に大きいと酸素の生成が可能である。 H^+ の還元電位が 0eV であるのに対して TiO_2 の伝導帯の電位は -0.2eV 、 OH^- が酸化される電位に対して酸化物である TiO_2 の価電子帯の電位は約 3eV である[4]。このため光を照射すると TiO_2 は光触媒として作用し、水の分解が可能である。



図 1.2.1 酸化チタンのエネルギー帯

1.2.3 TiO_2 の結晶構造

原子が規則性を持って配列した固体は結晶と呼ばれる。 TiO_2 は結晶構造により光触媒としての性能が異なり、用途に合わせて結晶構造が制御されている。代表的な結晶構造はルチル型とアナターゼ型である(図 1)。この結晶構造は TiO_2 の性質に影響をあたえ、例えばバンドギャップは、ルチル型は 3.0eV 、アナターゼ型は 3.2eV と異なる。また、熱的にはルチル型の方が安定でありアナターゼ型を 900°C 以上で加熱すると、ルチル型に変化する。さらに、結晶構造は TiO_2 の光触媒としての性質に大きな影響を与えることが報告されておりアナターゼ型はルチル型の 10 倍ほど光触媒として性能が優れていることが報告されている[5]。 TiO_2 は顔料などに用いられるが、この場合は光触媒としての性質を抑えるためにルチル型を用いられる。

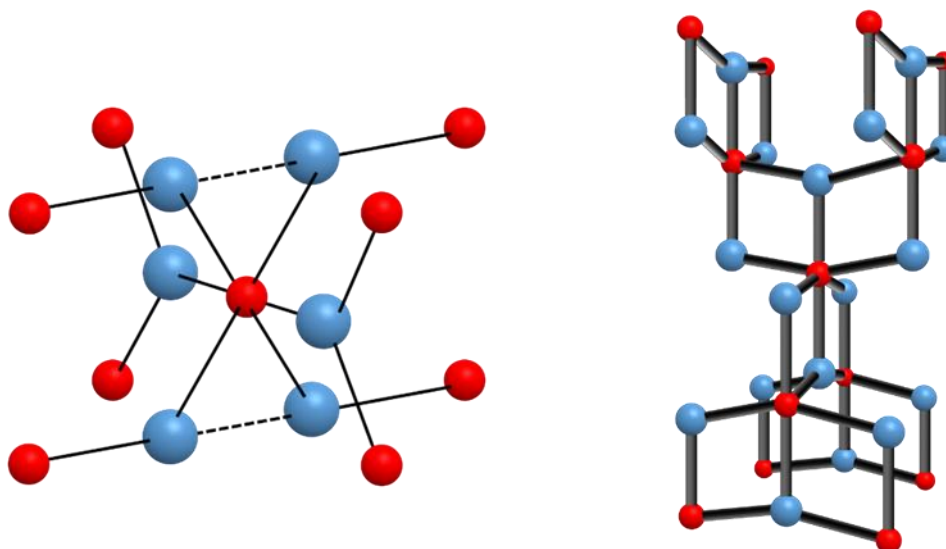


図 1.2.2 酸化チタンの結晶構造 (左)ルチル型 (右)アナターゼ型
赤 : Ti 原子、青 : O 原子

1.2.4 バインダ

TiO_2 を光触媒として実用するためには二つの課題がある。一つ目は、 TiO_2 は通常、白色粉末であり光触媒として用いるには TiO_2 を固定する物質(バインダ)が必要となる。バインダに求められる性質は TiO_2 の光触媒作用に影響されない化学的な安定性と TiO_2 を有効活用的に活用できる巨大な比表面積である。二つ目の課題は、 TiO_2 が光触媒として作用するのは太陽光に 5%程度しか含まれない紫外線を吸収した時のみであり太陽光を有効に活用できないことである。この二つの課題を解決する可能性のあるカーボンナノチューブが注目されている[6]。

1.3 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブ(CarbonNanotube : CNT)は炭素の同素体で、1991 年に飯島澄男博士によって報告された[7]。図 1.2.3(左)はグラフェンの分子構造モデルである。グラフェンとは炭素原子が共有結合によって強く結合し六員環のネットワークを形成した原子 1 つ分の厚みしかない結晶である。CNT は図 1.2.3(右)のようにグラフェンシートを直径がナノスケールの円筒状に丸まった構造をしている。単一層のグラフェンシートで構成された CNT を単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWCNT)と呼び、巻き方によって性質が変

化することが確認されている。図 1.2.4(左)のような SWCNT の構造をなアームチェア型と呼び金属的な性質を示す、一方、図 1.2.4(右)のような CNT の構造をジグザグ型と呼び、半導体的な性質を持つことが知られている。一方、複数層のグラフェンシートで複数層で構成された CNT を多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube : MWCNT) と呼ぶ。MWCNT は SWCNT とは異なり、巻き方によらず半導体的な性質を示すことが知られている。

また、CNT の集合体は構造により性質が異なり様々な応用が期待されている。例えば図 1.2.5 の様に基板に CNT が垂直且つ高密度に成長したものは CNT フォレストと呼ばれる。この CNT フォレストは 200nm(紫外線)から 200 μ m(赤外線)の広い波長域の光を 98 から 99%で吸収し最も黒体に近い材料として注目されている[8]。

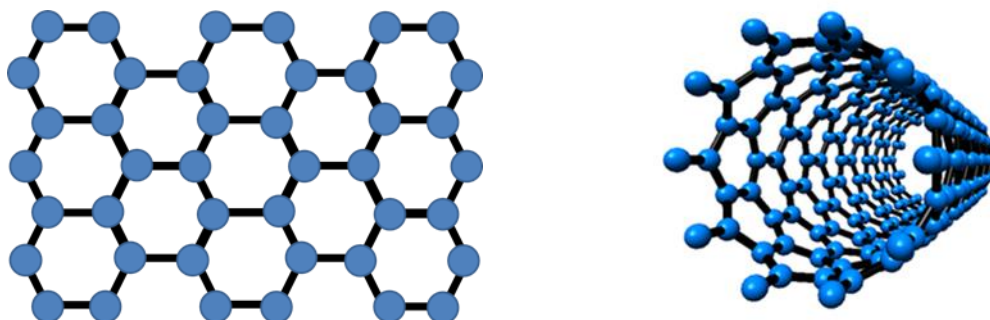


図 1.2.3 (左)グラフェンシート (右)カーボンナノチューブ(CNT)

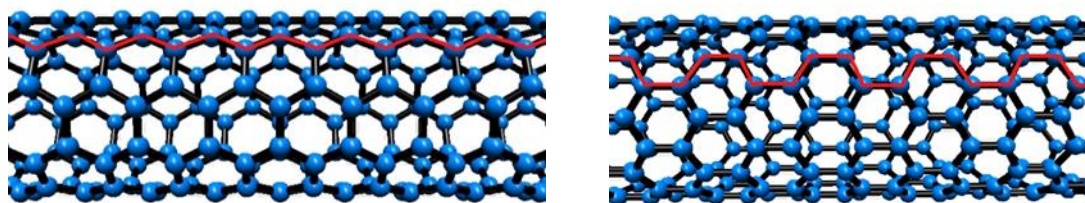


図 1.2.4 (左)ジグザグ型 SWCNT (右)アームチェア型 SWCNT

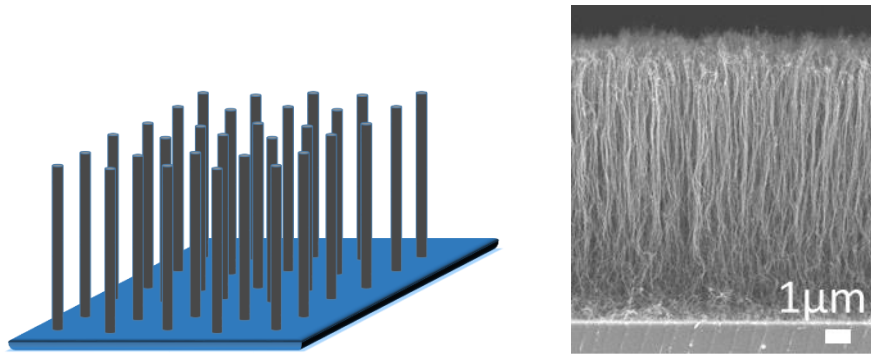


図 1.2.5 CNT フォレスト (左)イメージ図 (右)SEM 画像

1.4 TiO₂-CNT 複合材料

TiO₂ が光触媒として作用するには通常紫外線領域の光を吸収する必要がある。しかし、太陽光に含まれる紫外線は 5%以下である。TiO₂ の性能を向上させるためには、紫外線よりも長波長の光においても光触媒として作用する必要がある。TiO₂ は CNT に担持されることにより可視光領域の光を照射されたときでも光触媒として作用することが報告されている[9]。

1.5 CNT フォレストハニカム構造

軽量で強い機械的強度、バイオ、触媒応用に、ナノ構造とハニカム構造形成が注目され、研究が活発化している[10]。ハニカム構造の形成には、多孔性のポリマーフィルム[11,12,13]の選択エッチングにより、ハニカム構造上に加工する手法が報告され、様々な加工形態やサイズ作製がされてきている。基板に触媒となる金属を堆積させ熱 CVD 法を行うと、図 1.2.5 の様に基板に対して垂直かつ高密度に密集した CNT が成長する。これを CNT フォレストと呼び、1.3 章で述べたように広い波長域において高い吸光度をもち、最も黒体として近い物質として注目を集めている。この CNT フォレストに水蒸気処理や、エタノール滴下を行うと CNT が毛細管現象により凝集して基板に対して水平な底と基板に対して垂直な壁によって構成される、図 1.2.6 のようなハニカム構造が形成できることが報告され注目を集めている[14,15]。

CNT フォレストハニカム構造は CNT の特徴である高い電気伝導率を持つ他に安価な方法で作製可能できる、表面積が大きい、各セルの平均面積が 30μm² の時、反射率が向上することが報告されている[15]。電極の反射率は色素増感太陽電池において重要なパラメータの一つでの、電極に反射率の高いミラーを作製することで色素増感太陽電池の変換効率を向上した報告がされている[16]。CNT

フォレストハニカム構造の特徴を活かして CNT フォレストハニカム構造を電極に用いた、量子ドット色素増感太陽電池が開発された[17,18]。CNT フォレストハニカム構造を利用した量子ドット色素増感太陽電池は CNT フォレスト構造を電極に用いた量子ドット色素増感太陽電池より変換効率が高いことが報告されている[17]。この報告より CNT フォレストハニカム構造はフォトアノード電極として有効であると考えられる。

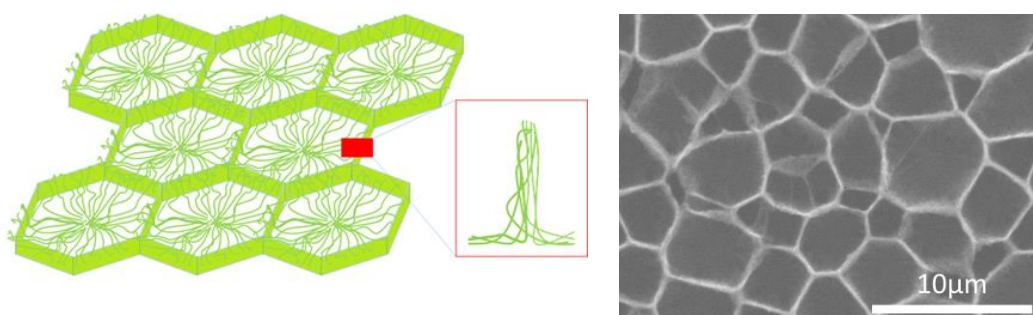


図 1.2.6 CNT フォレストハニカム構造 (左)模式図[14] (右)SEM 画像

1.6 目的

フォトアノード電極として優れた特性を持つ CNT フォレストハニカム構造を TiO_2 のバインダに応用することで以下 2 つの効果が期待できる。一つ目の効果は 1.4 項で述べたように、 TiO_2 を CNT に担持することにより性能が向上することが報告されており、CNT フォレストハニカム構造においても同様の効果が期待できる。2 つ目に、3 次元構造による巨大な表面積により酸化還元対象物との接触面積が向上する。以上 2 つの作用により TiO_2 の性能を向上できると考えられる。そこで本研究では CNT フォレストハニカム構造の TiO_2 のバインダ応用のために CNT ハニカム構造上にスパッタにより TiO_2 を担持しその光学特性を明らかにすることを目的とする。

1.7 構成

本論文の構成は第 1 章で研究の背景について、第 2 章で実験装置と実験方法について、第 3 章で CNT フォレストハニカム構造制御と光学特性について、第 4 章で TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造について述べる。

第2章 実験装置及び実験方法

本章では、実験に用いた装置と実験方法について述べる。

2.1 RF マグネトロンスパッタリング装置

スパッタリングとは薄膜形成手法の一つである。アルゴン(Ar)のような不活性なガスに電界をかけることで、電離、加速することによってイオンをターゲットに衝突させる。イオンがターゲットに衝突すると微粒子が飛び出す。この現象をスパッタリング現象という。この飛び出した粒子が基盤に滞積することで薄膜形成する。今回の研究で用いた RF マグネトロンスパッタ装置(図 2.1.1 装置外観、図 2.1.2 装置構成図)は、RF (Radio Frequency) 高周波のスパッタリングと、高密度プラズマが形成可能なマグネトロンスパッタリングの二つの特徴を持つ。



図 2.1.1 RF マグネトロンスパッタ装置外観

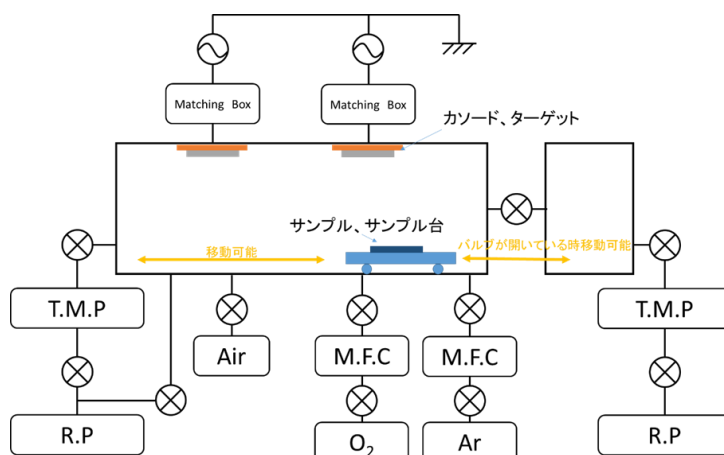


図 1.2.2 RF マグネトロンスパッタ装置構成図

RF スパッタリングとはプラズマ生成の電源に高周波(Radio Frequency : 13.56 MHz)の交流を用いるスパッタリング手法である。RF スパッタリングの特徴はターゲット材料が金属に限らず、絶縁誘電体の石英やアルミナなどの薄膜形成も可能であることである。一方、マグネトロンスパッタリングとは図 2.1.3 のようにターゲットの裏側に磁石を取り付けることにより、プラズマ密度を上げスパッタレートを向上させる手法である。図 2.1.3 のように中央に磁石を置き、その周りを輪状の磁石で取り囲むとターゲット表面にドーナツ状の磁気トンネルが生まれる。陽イオンがターゲットに衝突して生じた 2 次電子がターゲット表面の磁気トンネルに沿ってドーナツ状にドリフト運動する(図 2.1.4)。磁気トンネルに捕捉された電子が Ar のような不活性ガスと衝突し電離することで基板表面においてプラズマが高密度になり、スパッタレートが向上する。[19]

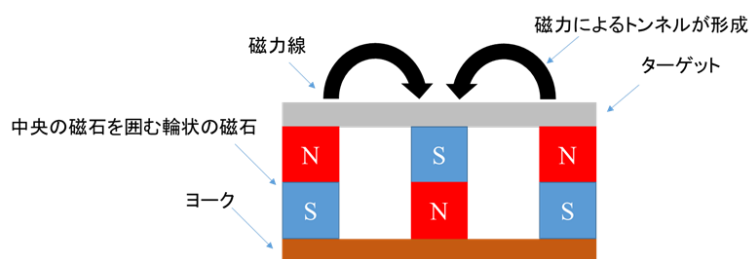


図 1.2.3 マグネトロンスパッタ装置のターゲット

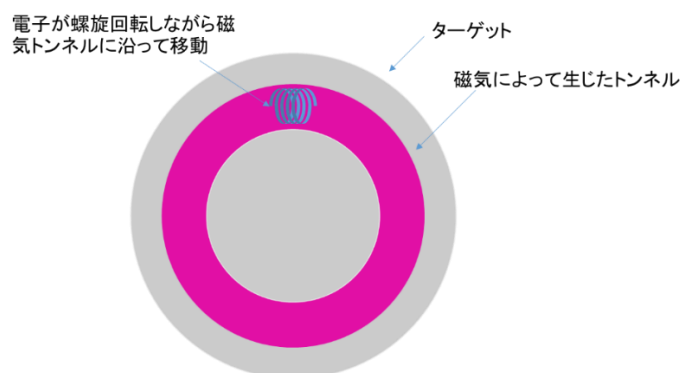


図 1.2.4 ターゲット表面の磁界と電子の動き

2.2 熱 CVD 装置

化学気相成長法(CVD : chemical vapor deposition)とは薄膜を合成する手法の一つで、原料となるガスが化学反応によって基板上に堆積し薄膜が形成する。熱 CVD 法とは、熱によって化学反応を起こす CVD 法なのである。本研究での CNT

フォレストの合成はこの熱 CVD 法によって行った。

図 2.3.1 に本研究で用いた熱 CVD 装置図を示す。この熱 CVD 装置は卒業生である関家氏によって、合成時間による CNT フォレストの高さ制御と合成時圧力の均一化による CNT フォレストの高さの均一化のために V1、V2 バルブの自動制御化がなされた[20]。

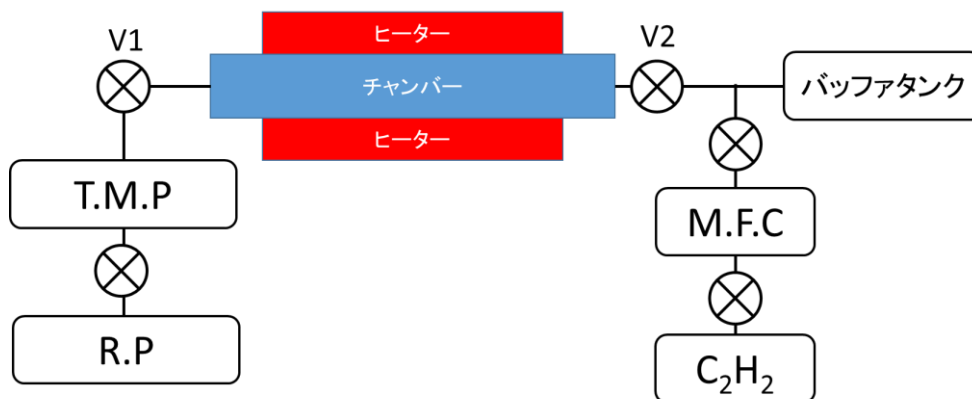


図 2.3.1 熱 CVD 装置構成図

2.3 熱 CVD 装置内の圧力変化

関家氏によってチャンバー内圧力変化は最適化されチャンバー内の圧力が 0.3 秒の短時間に上昇するよう、バルブの切替時のバッファタンク圧力が調整されていた[20]。関家氏の卒業後、バッファタンクの交換が行われ、条件が変更されたため再び、チャンバー、バッファタンクの圧力変化を測定し、そのバルブ切替時のバッファタンク圧力変化の最適化を行った。

2.3.1 熱 CVD 装置の最適化方法

熱 CVD 装置内の圧力変化の最適化のためには、2 つの真空計を用意し、チャンバー内部の圧力とバッファタンク内圧力を同時に測定する必要がある。従来、熱 CVD 装置にはチャンバー内を測定するクリスタルゲージと電離真空計、バッファタンク内の圧力を測定するバラトロンゲージの 3 つの真空計が設置され、装置内の圧力は計測されていた。

しかし、図 2.3.2 に示すようにクリスタルゲージはバラトロンゲージに比べて圧力変化に対する応答速度が遅く比較・計測が困難であった。そこで新たにバラトロンゲージを熱 CVD 装置に取り付け(図 2.3.3)、可変抵抗を調整することでバッファタンク切替回路の閾値を制御し、チャンバー内圧力とバッファタンク圧

力変化を測定した。圧力の測定にはバラトロンゲージ(mks, BARATRON)、表示器には(mks, PDR2000)を用いた。ロガー(midi, GL200A)を用いて表示器から電気信号を読み取り圧力の変化を記録した。

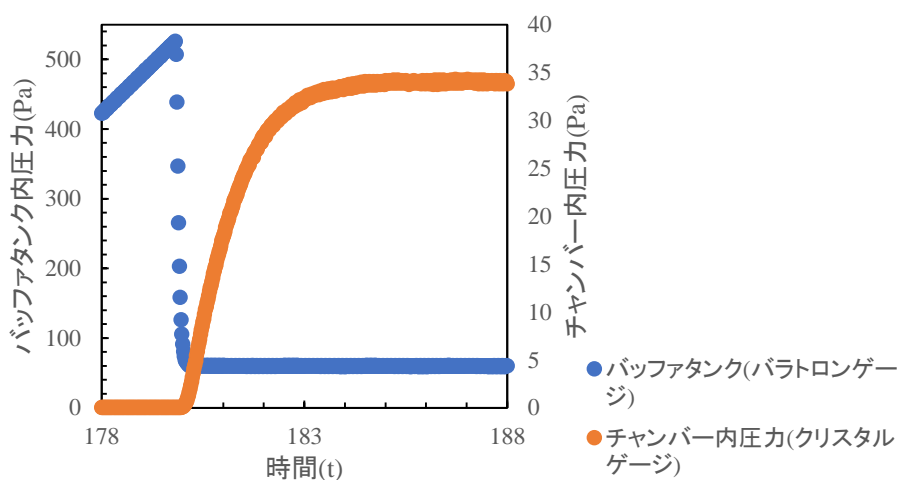


図 2.3.2 クリスタルゲージとバラトロンゲージによる熱 CVD 装置内圧力変化

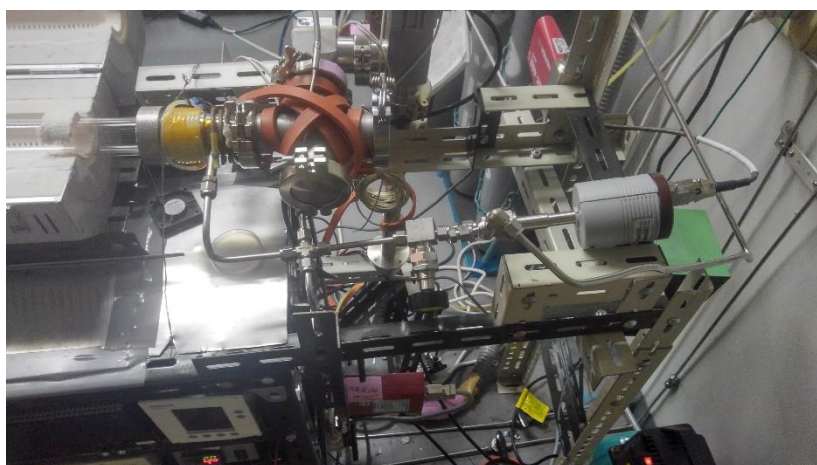


図 2.3.3 新たに設置したバラトロンゲージ

2.3.2 熱 CVD 装置の最適化の結果

図 2.3.4 は可変抵抗のダイヤル値 7.8 の時の熱 CVD 装置内の圧力変化を示している。バフアタック内の圧力は 500 Pa まで到達すると V1、V2 のバルブが切り替わり 0.24 秒で 60 Pa まで下がり圧力が安定する。一方、チャンバー内の圧力はバフアタックの圧力変化が始まって 0.04 秒遅れて圧力の変化が始まり、0.2 秒で 60 Pa に到達し安定した。

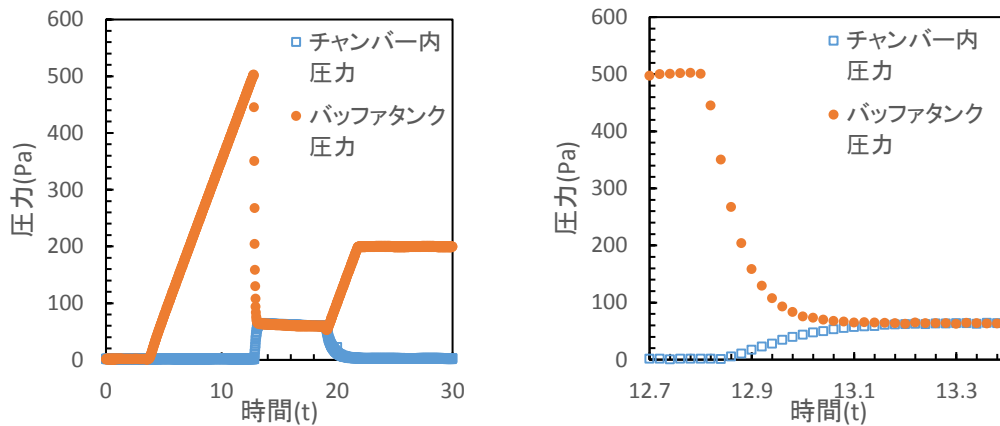


図 2.3.4 熱 CVD 装置内の圧力変化
(左)CNT 合成時の圧力変化 (右)バルブ切替時の圧力変化

2.4 実験方法

2.4.1 Al 基板への CNT フォレストハニカム構造の作製

1.5cm 四方のアルミニウム基板(ニラコ Al-013322, 純度 99%)を表面クリーニングを目的として H_2 65 sccm、 600°C 雰囲気化で 10 分間アニール処理を行った。その後 RF スパッタ装置で鉄触媒を計算膜厚 1nm 堆積した。これを 600°C 、 H_2 65 sccm 雰囲気下で 15 分間アニール処理をした後、 C_2H_2 10 sccm 54Pa 雰囲気下で熱 CVD 合成を行い、CNT フォレストを合成した。合成した CNT フォレストに大気環境下で $10\mu\text{l}$ のエタノールを滴下しハニカム構造を形成した。また、Al 基板をヒーターで加熱することによりハニカム構造の形状の制御を試みた。アルミニウム基板の表面ラフネスは段差計で測定し、CNT フォレストハニカム構造は走査電子顕微鏡(HITACHI, S-3000N 型走査電子顕微鏡)を用いて構造を観察した。また、反射率は紫外可視分光光度計(日立ハイテック U-3900)で計測した。

なおアルミニウム基板への CNT フォレスト作製は熱 CVD 装置の圧力変化の測定前に行われた。そのため、合成時の圧力は 54Pa である。

2.4.2 Si 基板への CNT フォレストハニカム構造の作製

1.0cm 四方の熱酸化シリコン基板上に RF マグネトロンスパッタ装置を用いて計算膜厚で AlOx を 30nm、Fe を 1nm 堆積し、その後 C_2H_2 10 sccm 600°C 54Pa 雰囲気下で熱 CVD により、CNT フォレストを合成した。合成した CNT フォレストに大気環境下で $10\mu\text{l}$ のエタノールを滴下しハニカム構造を作製した。作製

した CNT フォレストハニカム構造は走査電子顕微鏡(HITACHI, S-3000N 型走査電子顕微鏡、JEOL, JSM-7401F 電界放出形走査電子顕微鏡)を用いて構造を観察した。また、反射率は紫外可視分光光度計(日立ハイテク U-3900)で計測した。

2.4.3 TiO₂ の作製

アルミ基板、熱酸化シリコン基板、CNT フォレストハニカム構造それぞれに、Ti をターゲットとして用いて Ar 20 sccm、O₂ sccm、0.8Pa 雰囲気下でスパッタした。その時のスパッタパワーは 40W でスパッタレートは 0.021 nm/s であった。作製した TiO₂ の結晶構造を同定するためにラマン分光器でラマンスペクトルを測定した。また、紫外可視分光光度計(日立ハイテク U-3900)で反射率を測定した。

2.4.4 セル面積の測定方法

従来報告においては、CNT フォレストハニカム構造のセルの面積は画像処理ソフトである ImageJ を用いて、人間の手作業により SEM 画像からハニカム構造のセル範囲を選択することによってセル面積を計測していた。しかし、この手法では測定者によりバラつきが生じる可能性がある。そこで本研究では ImageJ のトリミング、Subtract Background、Gaussian blur、Invert LUT、Make Binary 機能を施すことにより画像の 2 値化処理を行い、Analyze Particles 機能によりセルの面積を計測した。この一連の手順は ImageJ のマクロを用いて自動化して行った。付録にマクロコードを掲載する。

第3章 CNT フォレストハニカム構造の制御

3.1 Al 基板上 CNT フォレストハニカム構造の形状

アルミニウム基板の表面ラフネス最大高低差は約 180nm であった。アルミニウム基板上においてもエタノール滴下により CNT フォレストハニカム構造が作製することができた。しかしその構造は従来のパーマロイ基板に作製した CNT フォレストハニカム構造や熱酸化シリコン基板に作製した CNT フォレストハニカム構造と比較して縦横比が大きい細長いハニカム構造であった。アルミニウム基板、パーマロイ基板に作製した CNT フォレストハニカム構造の図 3.2.1 に示す。図 3.2.2 にアルミニウム基板表面を光学顕微鏡で拡大した画像を示す。また、アルミニウム基板表面には特定の向きの線状のラフネスがあった。そしてその線状のラフネスの方向とアルミニウム基板上に作製した CNT フォレストハニカム構造の長辺の方向が一致していた。

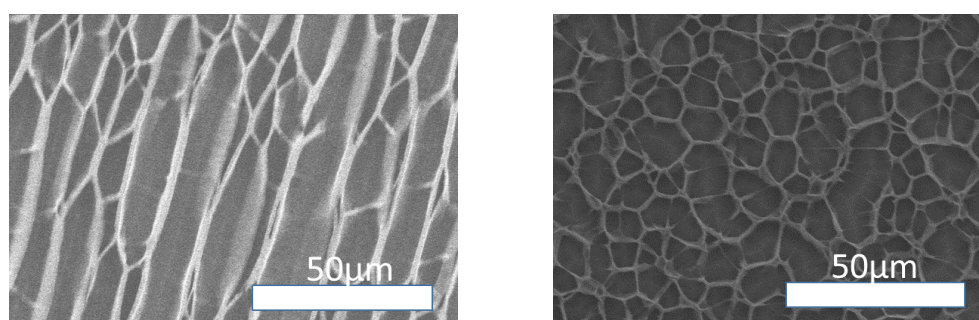


図 3.2.1 CNT フォレストハニカム構造 SEM 像
(左)Al 基板 (右)AlOx 被覆パーマロイ基板

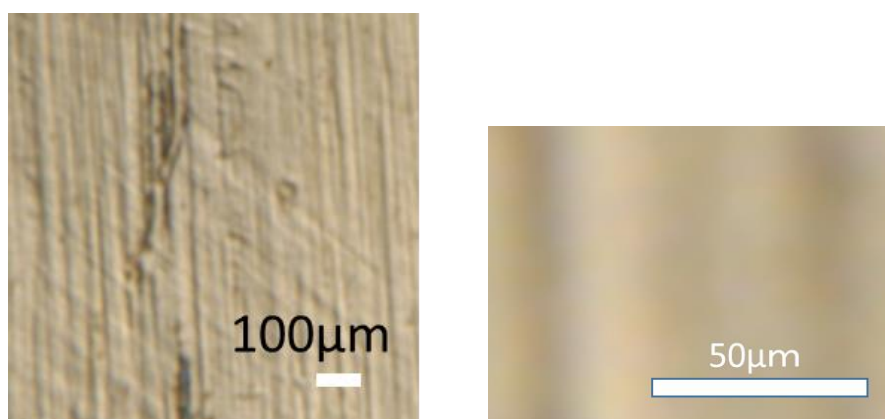


図 3.2.2 Al 基板表面拡大写真

3.2 CNT フォレストハニカム構造面積の基板温度依存性

CNT フォレストハニカム構造はエタノールの蒸発速度に依存しており、蒸発速度が速いほどセルの平均面積が小さくなることを報告した。[21]ヒーターで基板を加熱しながらエタノールを滴下して作製した Al 基板上 CNT フォレストハニカム構造と非加熱で作製した Al 基板のハニカム構造のセルの面積を比較した。加熱時の基板の温度は 77°C であった。

図 3.2.1 にエタノール滴下時に加熱した基板と加熱しなかった基板の CNT フォレストハニカム構造の SEM 画像及びヒストグラムをそれぞれ示す。基板を加熱しながらエタノールを滴下して作製したハニカム構造は、非加熱でエタノールを滴下して作製したハニカム構造に比べてセルの面積が小さいセルが多く形成された。

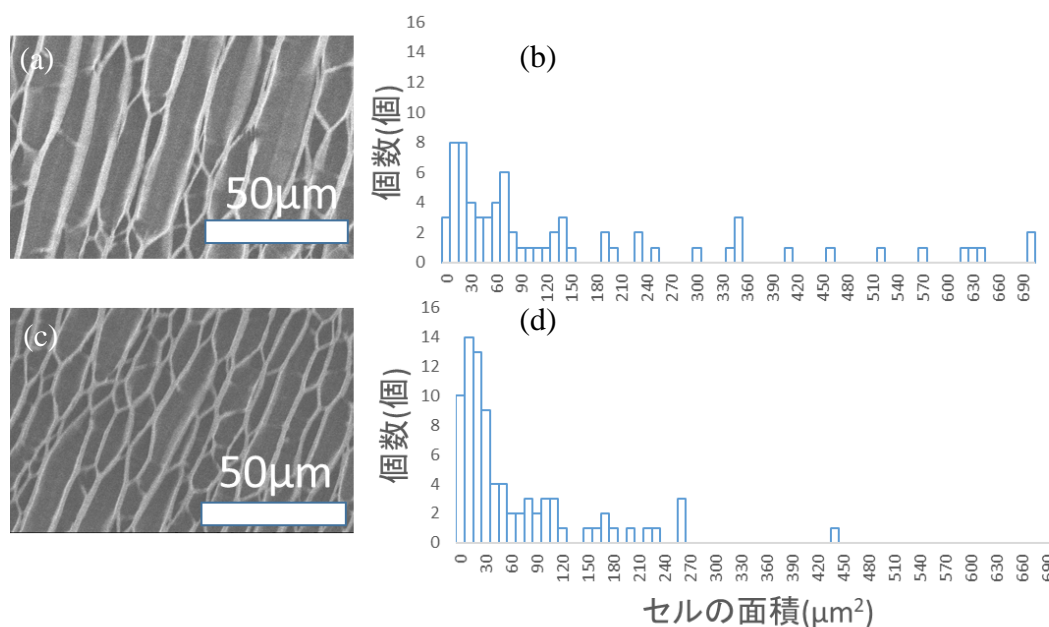


図 3.2.1 CNT フォレストハニカム構造の SEM 像及びヒストグラム

(a)SEM 像・非加熱 CNT (b)ヒストグラム・非加熱

(c)SEM 像・基板温度 77°C (d)ヒストグラム・基板温度 77°C

3.3 意図的に表面ラフネスを作製した Al 基板への CNT フォレスト合成

“ラフネス方向に対して 60°C 方向に研磨を加えることで綺麗な六角形になるのではないか” という提案を山本真行教授より頂いた。本項では研磨により意図

的に基板表面に方向の揃ったラフネスを作製した基板を使用し、CVD 合成を行った結果を報告する。

まず実験方法について説明する。紙やすり(三共理化学 超研磨フィルム 15000 番(0.3 ミクロン))と三角定規を用いて Al(ニラコ 純度 99+%)基板のラフネスの方向に対して 60 度方向に研磨した(図 3.4.1)。その後、Al 基板をエタノール洗浄し水素流量 64sccm 600°C 雰囲気下で 10 分間水素アニールをした。スパッタにより Al 基板上に Fe 触媒を 1nm 堆積させ、アセチレン流量 10 sccm 600°C 54Pa 雰囲気下で熱 CVD 法を行い Al 基板上に CNT の合成を行った。

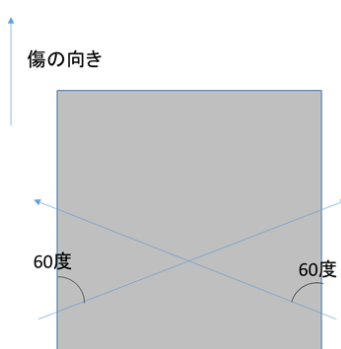


図 3.4.1 Al 基板へのラフネス形成

図 3.4.2 に熱 CVD を行い、CNT フォレストを合成した Al 基板の上面 SEM 画像を示す。紙やすりで Al 基板表面に意図的にラフネスをつけなかった場合、熱 CVD 法を行うと 3.4.2(右)のように CNT が高密度に成長した。それに対して、紙やすりで基板表面にラフネスをつけた場合、熱 CVD 法によって成長する CNT が極端に低くなり、現時点では残念ながら CNT フォレストハニカム構造の作製はできなかった。

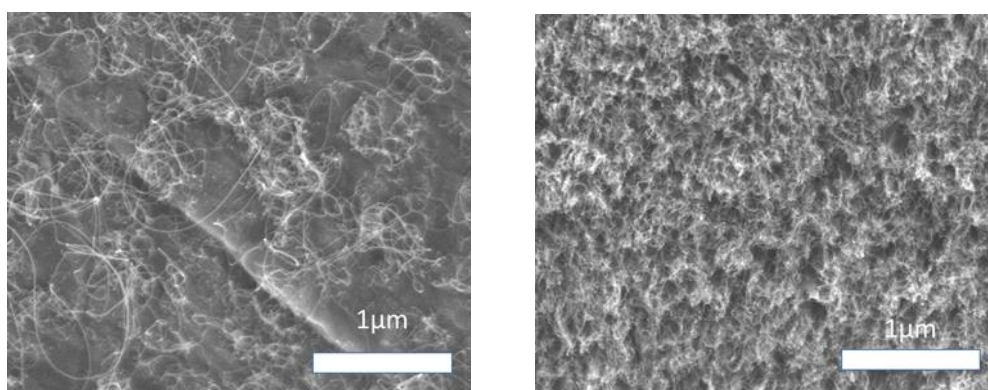


図 3.4.2 (左)紙やすりで表面に傷をつけた場合 (右)傷をつけなかった場合

3.4 セル面積の CNT フォレストの高さ依存性

CNT フォレストハニカム構造は $30\mu\text{m}^2$ 以下になると高い反射率を示すことが報告されている[15]。一方、色素増感太陽電池は電極にミラーにすることで、反射した光を再利用することにより変換効率を向上できることを報告している。このことから、QD 太陽電池の電極材料の応用に関してもセル面積が $30\mu\text{m}^2$ 以下が良いと考えられる。そのためにセルの平均面積を制御するためにセル面積の CNT フォレスト高さ依存性を報告した[12]。パーマロイ基板上に作製した CNT フォレストハニカム構造においては、CNT フォレストの高さが低いほど、セルの平均面積が小さくなる。この性質は熱酸化シリコン基板上においても同様であると考えられ、合成時間を制御し高さの異なる CNT フォレストを用意した。図 3.4.1 は熱酸化シリコン基板に作製した CNT フォレストの側面 SEM 画像である。合成時間と高さは左からそれぞれ 2.44 秒 9.1 μm 、4.00 秒 4.2 μm 、6.34 秒 8.4 μm である。関家氏によって合成時間と CNT フォレストの高さの相関関係が示されており、合成時間が長いほど CNT フォレストは高くなる[20]。しかし、本実験で作製したサンプルでは合成時間が最も短いサンプルがもっとも高くなった。作製した CNT フォレストにエタノールを滴下し作製したハニカム構造の SEM 画像と画像処理ソフト ImageJ の Analyze Particles 機能を使用後の画像を 3.4.2 に示す。従来方法では人間の手作業によりハニカム構造のセル範囲を定義して、セル面積を測定していた。しかし、人間の手作業によるセルの定義は測定者によって測定結果が変化する可能性があり、また時間がかかることから測定できるセルの数に限界があった。今回用いた 2 値化処理は測定者によって測定結果が異なる可能性がなくなるとともに、図 3.4.2(右)からわかるように 200 個以上のセルを測定することが可能となり、従来方法より正確な測定ができると考えられる。

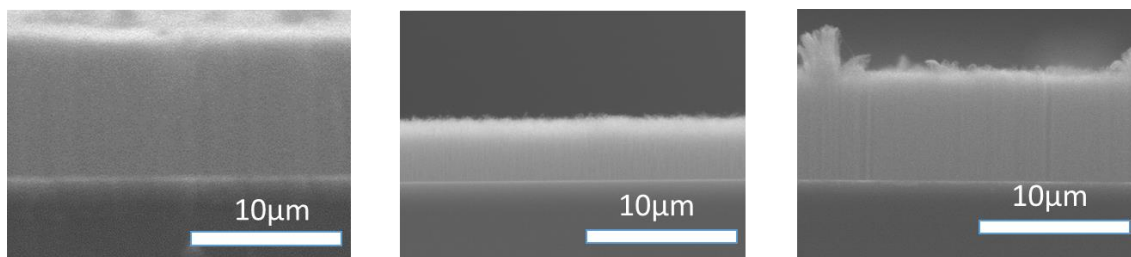


図 3.4.1 CNT フォレストの側面 SEM 画像

- | | | | |
|---------|--------|----|-------------------|
| (左)合成時間 | 2.44 秒 | 高さ | 9.1 μm |
| (中)合成時間 | 4.00 秒 | 高さ | 4.2 μm |
| (右)合成時間 | 6.34 秒 | 高さ | 8.4 μm |

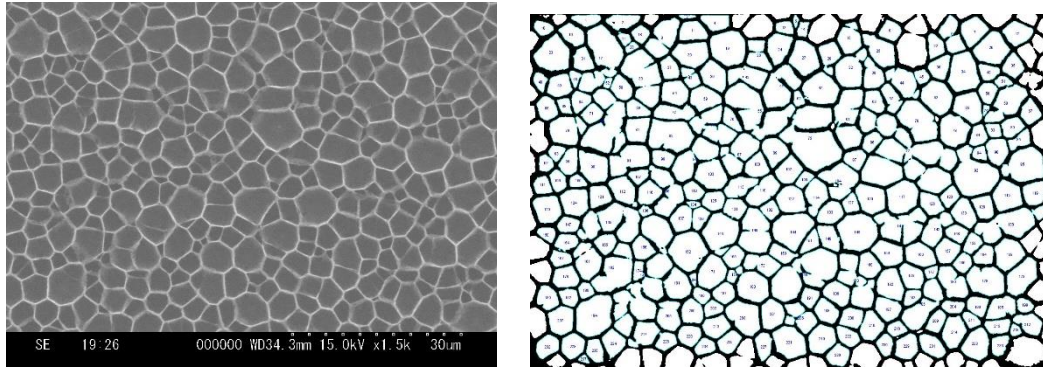


図 3.4.2 (左)CNT フォレストハニカム構造 SEM 画像
(右)ImageJ による測定処理後のハニカム構造 SEM 画像

図 3.4.3 は今回の実験で作製した CNT フォレストハニカム構造の SEM 画像である。高さで平均セル面積は左からそれぞれ $9.1\ \mu\text{m}$ $24.1\ \mu\text{m}^2$ 、 $4.2\ \mu\text{m}$ $12.9\ \mu\text{m}^2$ 、 $8.4\ \mu\text{m}$ $16.3\ \mu\text{m}^2$ である。図 3.4.4 に $10\ \mu\text{m}^2$ 刻みでハニカム構造のセルの個数を大きさごとにカウントしたヒストグラムである。図 3.4.5 は各大きさのセルが占める面積占有率である。

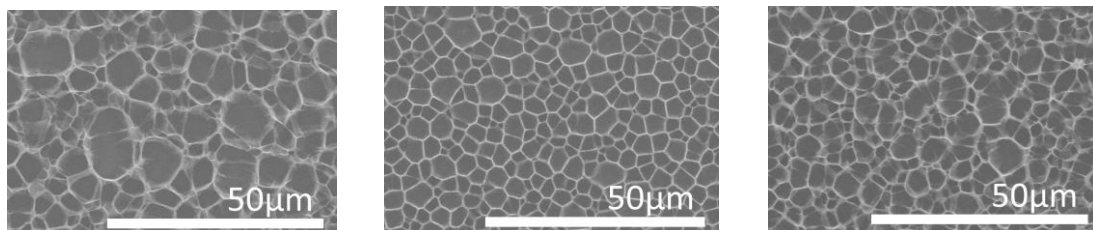


図 3.4.3 CNT フォレストハニカム構造の SEM 像
(左)高さ $9.1\ \mu\text{m}$ セルの平均面積 $24.1\ \mu\text{m}^2$
(中)高さ $4.2\ \mu\text{m}$ セルの平均面積 $12.9\ \mu\text{m}^2$
(右)高さ $8.4\ \mu\text{m}$ セルの平均面積 $16.3\ \mu\text{m}^2$

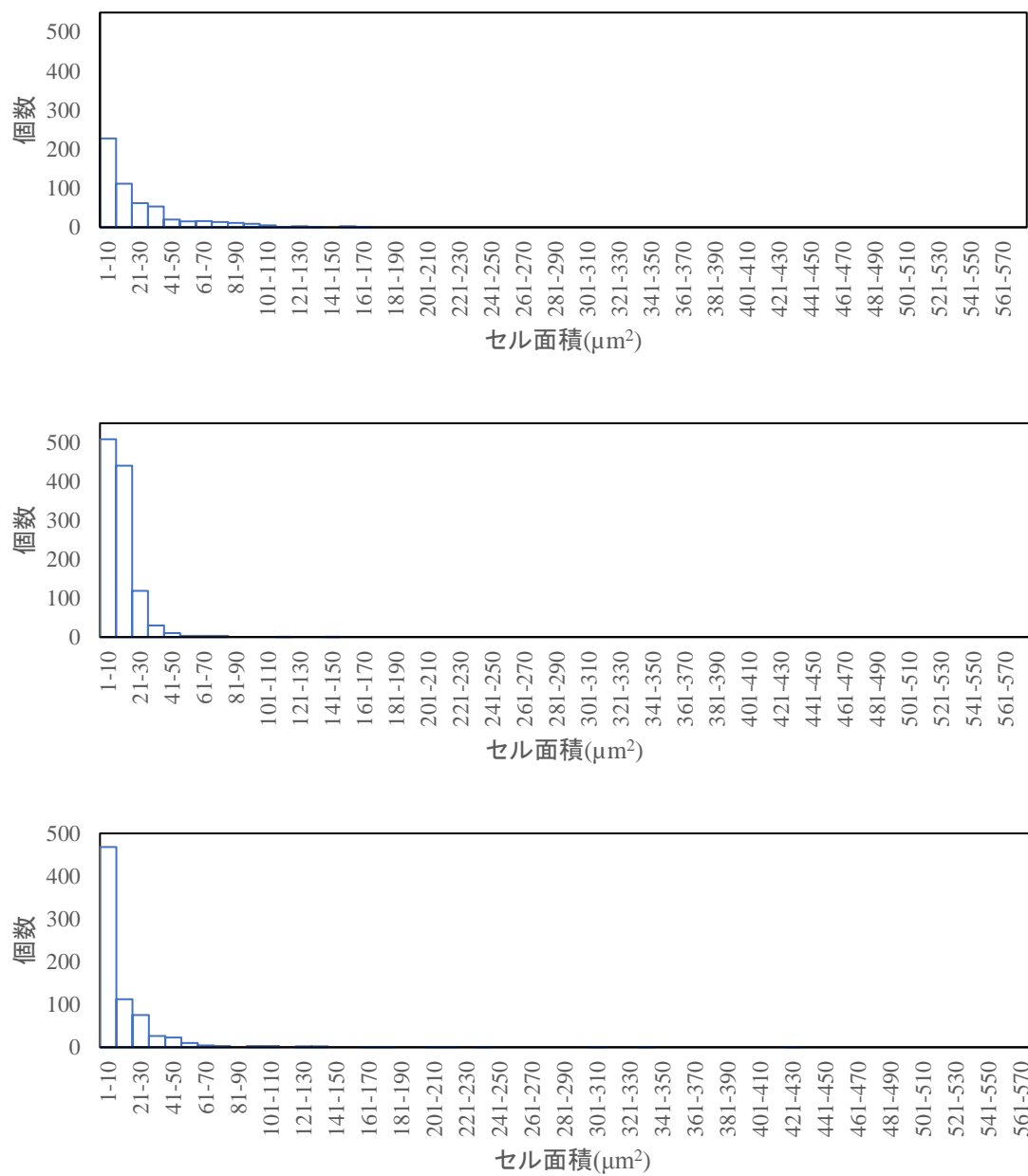


図 3.4.4 CNT フォレストハニカム構造のヒストグラム

(上)高さ 9.1 μm セルの平均面積 24.1 μm^2

(中)高さ 4.2 μm セルの平均面積 12.9 μm^2

(下)高さ 8.4 μm セルの平均面積 16.3 μm^2

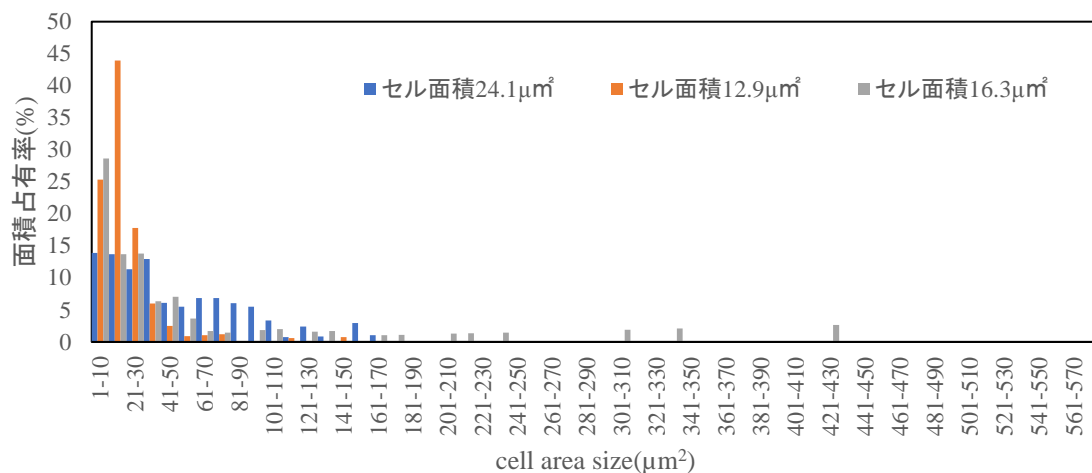


図 3.4.5 面積占有率

3.5 CNT フォレストハニカム構造の反射率

図 3.5.1 に Al 基板と Al 基板上 CNT フォレストハニカム構造の反射率を示す。Al の反射率は 900 nm から短波長になるにつれ反射率が上昇し、259 nm の時最大反射率を示した。259 nm より短波長領域では反射率が急激に減少していき、190 nm の時反射率 84%を示し 190 から 900 nm の波長域において最も低い反射率を示した。一方、CNT フォレストハニカム構造の反射率は 900 nm から短波長になるにつれて、反射率が 23 から 20%へと緩やかに単調に減少していくが 270 nm から急激に反射率が減少し 230 nm で反射率 13%を示した。

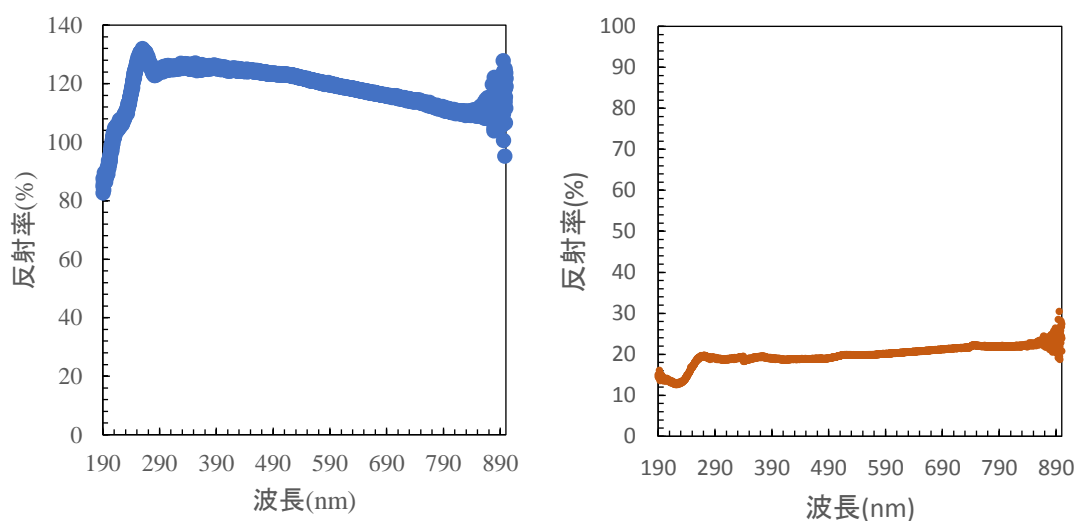


図 3.5.1 (左)Al 基板の反射率
(右)Al 基板上の CNT フォレストハニカム構造反射率

図 3.5.2 に熱酸化シリコン基板及び触媒を担持した熱酸化シリコンの反射率を示す。図 3.5.3 に熱酸化シリコン基板上的 CNT フォレストの反射率と CNT フォレストハニカム構造の反射率を示す。高さ $9.1\mu\text{m}$ の CNT フォレストは 900 nm から短波長になるほど反射率が緩やかに向上したが、その反射率の最大値は 3% 以下であった。高さ $4.2\mu\text{m}$ の CNT フォレストは波長が 900nm から短波長になるにつれ反射率が上昇し、可視光領域内で反射率が 1.9% まで上昇するが波長 310nm で 1.5% まで下がった。 310nm より短波長では短波長になるほど反射率が上昇した。一方、CNT フォレストハニカム構造は 900nm から可視光領域では短波長になるに従って反射率が向上するが、紫外領域においては 310nm から 370nm の波長域においては短波長になるほど反射率が低くなった。 250nm から 310nm の波長域においては短波長になるほど反射率が上昇したが、 250nm から短波長になると反射率が減少した。 Udorn 博士によって報告された CNT フォレストハニカム構造の反射率は、波長が 300nm より短波長の時、短波長になるほど反射率が急激に高くなり 190nm で反射率が最大になる特徴がある[15]。しかし、今回の実験で作製した CNT フォレストハニカム構造では、 300nm から 250 nm の波長域においては短波長になるほど反射率が上昇するが、 250nm よりも短波長になると反射率が減少し、従来報告されているシリコン上の CNT フォレストハニカム構造の反射率とは異なった。

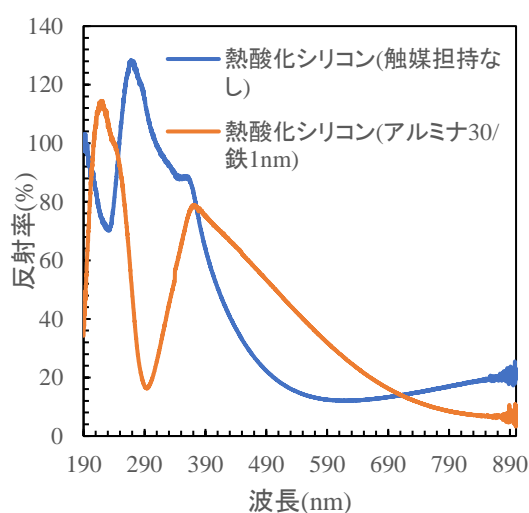


図 3.5.2 熱酸化シリコン基板反射率

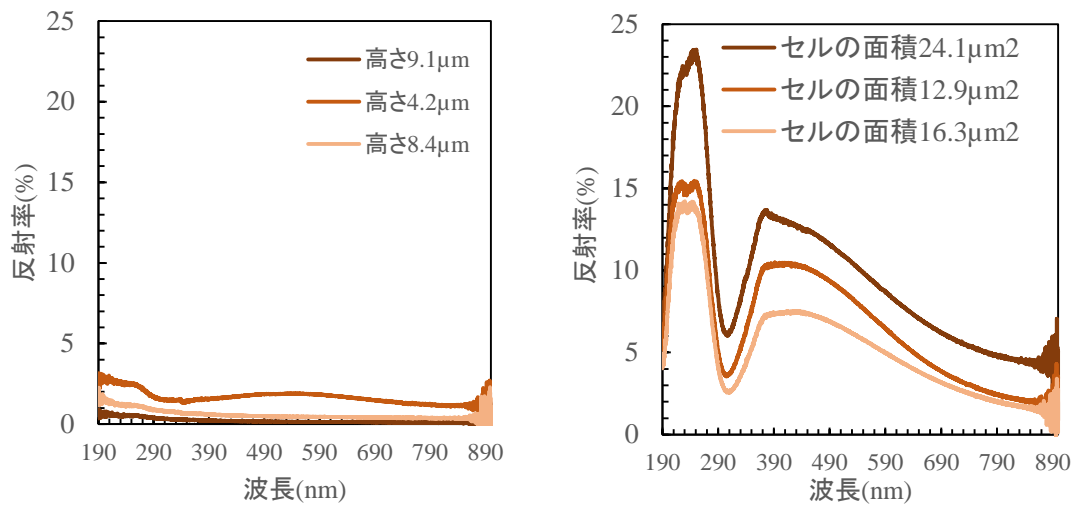


図 3.5.3 (左)Si 基板上 CNT フォレスト反射率
(右)Si 基板上の CNT フォレストハニカム構造反射率

3.6 考察

3.6.1 考察 1

アルミニウム基板上に作製した CNT フォレストハニカム構造は従来の CNT フォレストハニカム構造と比較して縦横比が大きい細長いハニカム構造である理由について考察する。アルミニウム基板表面には特定の向きの線状のラフネスがあった。そしてその線状のラフネスの方向とアルミニウム基板上に作製した CNT フォレストハニカム構造の長辺の方向が一致していた。このことから縦横比の大きいハニカム構造が形成する理由は以下のように考えられる。アルミニウム基板表面のラフネスの傾斜により CNT が斜めに成長し、上に凸の部位では低密度に、下に凸の部位では CNT が高密度に CNT が合成された(図 3.6.1)。その結果、CNT は線状ラフネスに平行な方向には CNT 密度が等しく、線状ラフネスに垂直方向には CNT の密度が位置によって異なる。エタノールの蒸発によって生じる圧力は CNT 間の距離が短いほど大きく、近くの CNT 同士が凝集したためにアルミニウム基板表面の線状ラフネスの方向とハニカム構造の長辺の方向が一致したと考えられる。

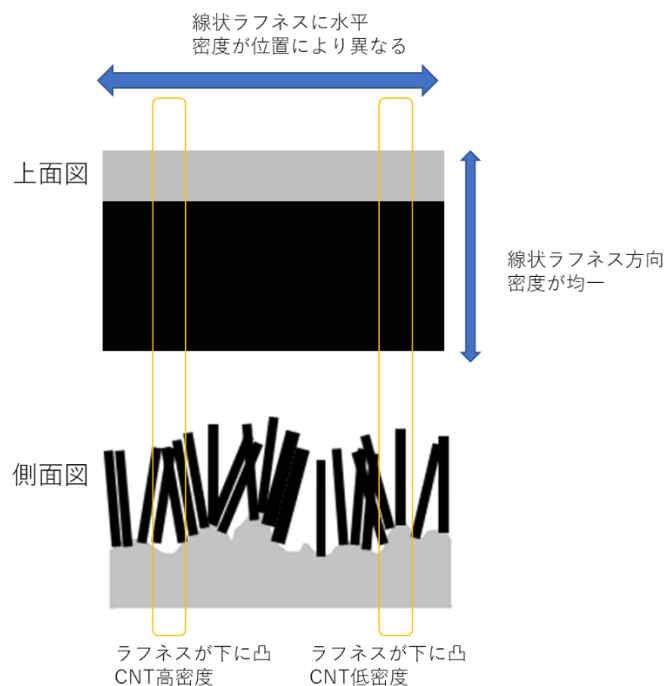


図 3.6.1 線状ラフネスの存在する Al 基板上に成長した CNT の成長形態の模式図

3.6.2 考察 2

今回作成した CNT フォレストハニカム構造の反射率が従来報告と異なった理由について考察する。今回作成した CNT フォレストハニカム構造では 220nm、250nm、370nm に反射率のピークが観測され、触媒担持後の熱酸化シリコン基板の反射率の特徴と類似している。今回作成した CNT フォレストハニカム構造はセルサイズの制御のために短い CNT フォレストを用いた。そのため作製された CNT フォレストハニカム構造の膜厚が薄くなり、基盤反射率の影響が大きくなったと考えられる。その結果、CNT フォレストハニカム構造の反射率が従来報告と異なる結果になったと考えられる。

第4章 CNT-TiO₂ 複合材料の光学特性

図 4.1.1 に Al 基板とスパッタ時間 480 秒(計算膜厚 10.08nm)で TiO₂ 薄膜を作製した Al 基板の反射率を示す。Al 基板は 190 nm から 900 nm までの波長域において高い反射率を示した。一方、TiO₂ を作製した Al 基板は 500 nm から 900nm の波長域において高い反射率を示した。しかし、波長が 500 nm より短波長になると急激に反射率が減少し 310 nm の時、反射率が 2.9%と最も低くなった。

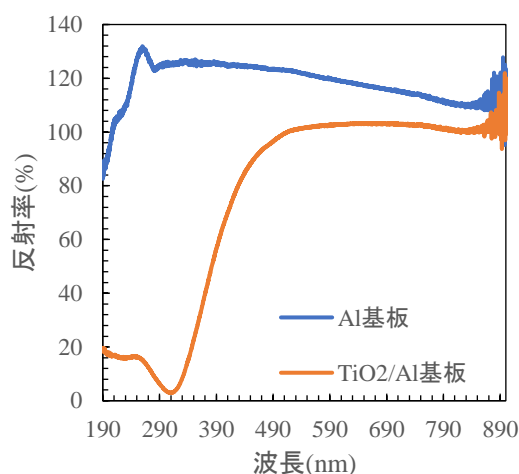


図 4.1.1 Al 基板と TiO₂ 薄膜反射率

図 4.1.2 に Al 基板上の CNT フォレストハニカム構造と 480 秒間のスパッタにより TiO₂ を担持した Al 基板上の CNT フォレストハニカム構造の反射率を示す。CNT フォレストハニカム構造を 250 nm から 900 nm までの波長域において 18% から 20%の反射率を示した。250 nm よりも短波長領域においては反射率が減少して 224 nm において反射率 13 %を示し最も低くなった。一方、TiO₂ を担持した CNT フォレストハニカム構造は、Al 基板上に TiO₂ を担持したサンプルと同様に 500 nm より波長が短くなると急激に反射率が低下し、234 nm において最も反射率が 9.3%を示した。

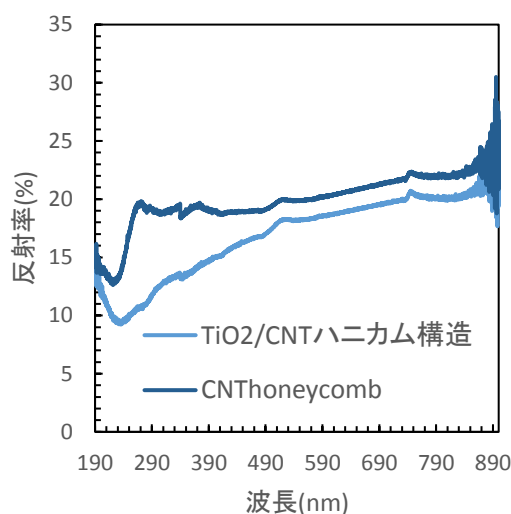


図 4.1.2 CNT フォレストハニカム構造と
TiO₂を担持した CNT フォレストハニカム構造の反射率

図 4.1.3 に TiO₂ を担持する前の基板反射率を 100% として、各サンプルの反射率を規格化した値を示す。可視波長領域においては TiO₂ の吸収は、Al 基板上と CNT フォレストハニカム構造上において差異はなかった。しかし、紫外線領域においては CNT フォレストハニカム構造上の TiO₂ の吸収は、Al 基板上の TiO₂ よりも少なかった。

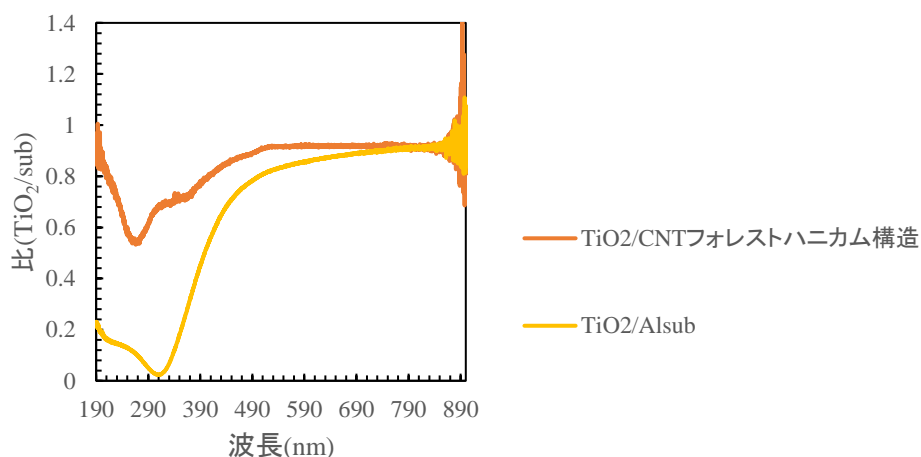


図 4.1.3 規格化した反射率

図 4.1.4 に TiO₂ を担持した Al 基板上 CNT フォレストハニカム構造の同一サンプルの反射率を複数回測定した結果を示す。1 回目、2 回目の測定では 190nm から 900nm の波長域において同一の反射率を示した。また、1 回目 2 回目の測定における 330nm より長波長領域の反射率が最大 20% に対して 3 回目の測定で

は 25%と微増した。しかし、3 回目の測定以後、同一サンプルでありながら 330nm より長波長領域において 40%超える高い反射率を示すようになった。この原因は Al 基板が柔らかく変形しやすいために、測定ごとに Al 基板が変形したことだと考えた。そこで Al 基板を意図的変形させてから反射率の測定を行った。その結果を図 4.1.5 に示す。歪ませてから測定を行うと測定ごとに異なった反射率を示すようになった。この結果から、基板の歪みが TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造の反射率測定に影響を及ぼしており、変形しやすい Al 基板は光学特性の測定には適さないと考えた。そこで TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造の光学特性を測定するために基板を熱酸化シリコンに変えて実験を行った。

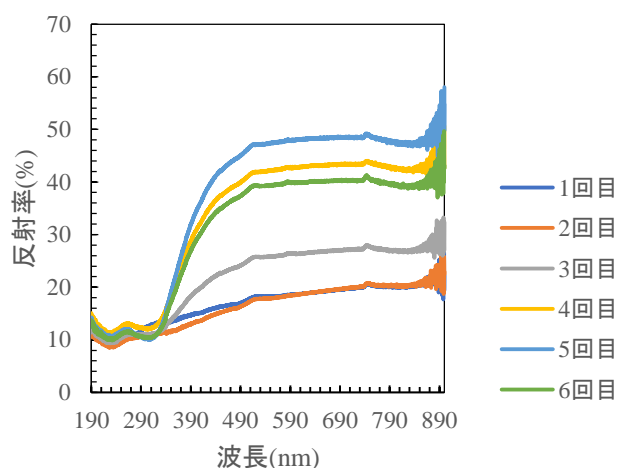


図 4.1.4 同一サンプルの反射率変化

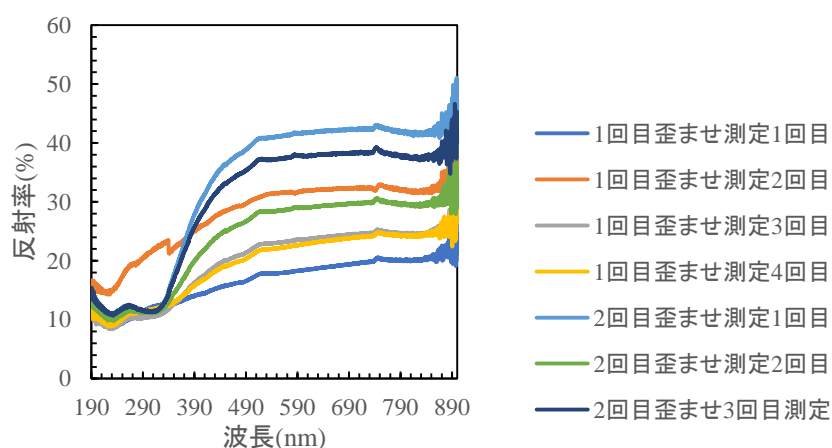


図 4.1.5 意図的に折り曲げたサンプルの反射率

4.2 スパッタによる TiO_2 -CNT フォレストハニカム構造の形状

図 4.2.1 はスパッタ法で TiO_2 を 90 分間堆積させた熱酸化シリコン基板の上面 SEM 画像である。熱酸化シリコン基板上の平面に TiO_2 が微粒子状に形成された。

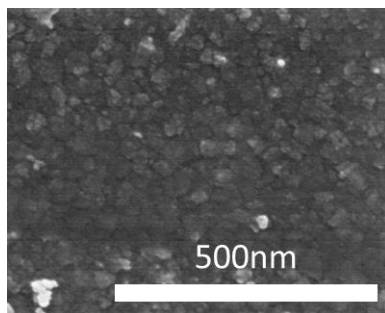


図 4.2.1 熱酸化シリコン基板図上の TiO_2

図 4.2.2 は CNT フォレストハニカム構造と同一条件で作製された CNT フォレストハニカム構造上に TiO_2 を 90 分間スパッタしたサンプルの SEM 画像である。CNT フォレストハニカム構造にスパッタ法で TiO_2 を堆積させると、比表面積が巨大なハニカム構造上の TiO_2 が形成された。

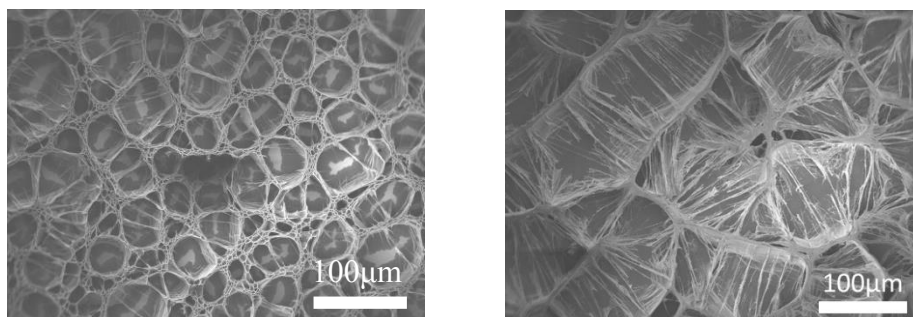
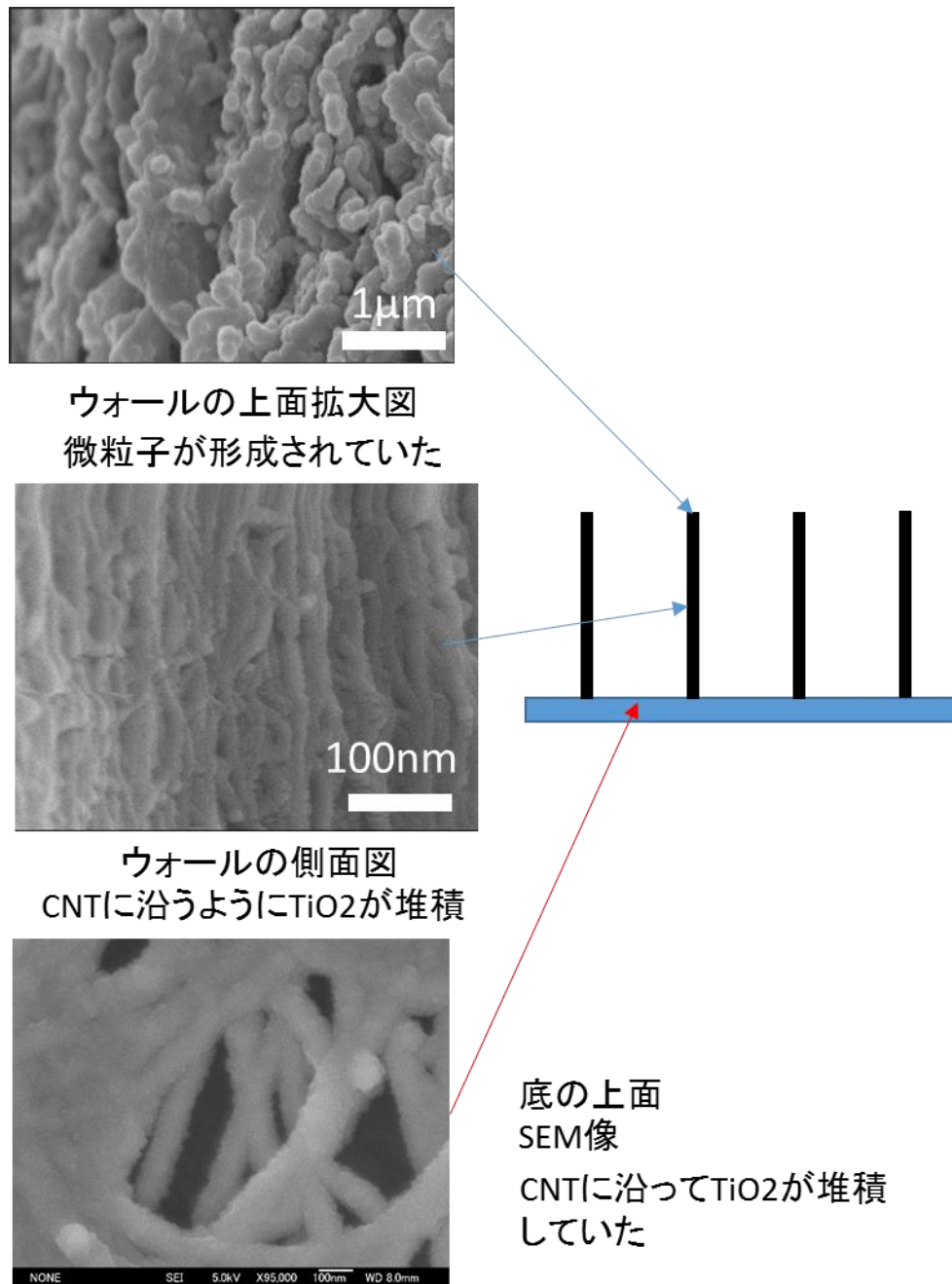


図 4.2.2 (左)CNT フォレストハニカム構造
(右) TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造

図 4.2.3 は TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造のウォール上面、ウォール側面、底面の各部位における SEM 画像である。ウォール上面においては、 TiO_2 が粒子状に形成されていた。一方、側面、底面においては TiO_2 が CNT 一本、一本が被膜され CNT の形状が現れた。



4.2.3 CNT フォレストハニカム構造の各部位の SEM 画像

(上)ウォール上面図 (中)ウォール側面 (下)底面

図 4.2.4 はウォールから飛び出した 1 本の CNT フォレストの SEM 画像である。CNT が TiO₂ に完全に被膜されており、直径は 100nm を超えていた。

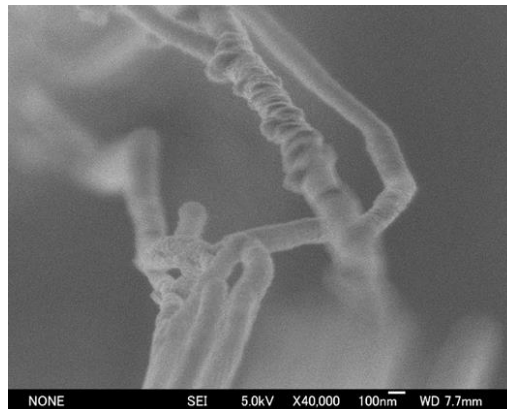


図 4.2.4 1本の TiO_2 -CNT

図 4.2.5 はハニカム構造の底面の断面図 SEM 画像である。CNT の底の上に TiO_2 が形成されており、その膜厚は 73nm であった。

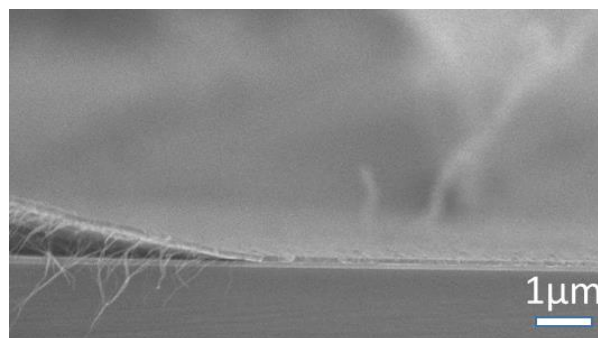


図 4.2.5 底面の断面 SEM 画像

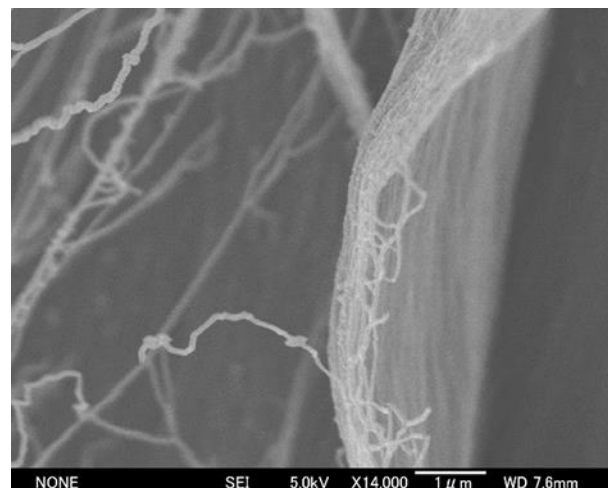


図 4.2.6 ウォールの断面図

図 4.2.6 はハニカム構造のウォールの断面図である。CNT が完全に被膜され厚さが 90nm である。

4.3 スパッタにより形成した TiO_2 の結晶構造

TiO_2 は結晶構造にはアナターゼ型とルチル型があり、光触媒としてはアナターゼ型 TiO_2 が優れた性質を示す。そのため本実験で作製した TiO_2 がアナターゼ型であることが望ましい。 TiO_2 の結晶構造を特定するためにラマンシフトを測定した。図 4.3.1 のラマンシフトを示す。今回のラマン散乱光の測定では 150cm^{-1} 以下はフィルタによって観測できないため、アナターゼ型 TiO_2 メインとなる 144cm^{-1} のピークは観測できなかった。また 300cm^{-1} のピークは熱酸化シリコンのピークである。 517cm^{-1} のピークは熱酸化シリコン基板のピークと重なったため観測できなかった。しかし、その他の 202cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 638cm^{-1} のピークは観測できた。一方、スパッタによって作製した TiO_2 のラマンスペクトルは熱酸化シリコンのピークのみが観測された。またルチル型のピークのピークが観測されず、このことから作製した TiO_2 は結晶化していないことが分かる。

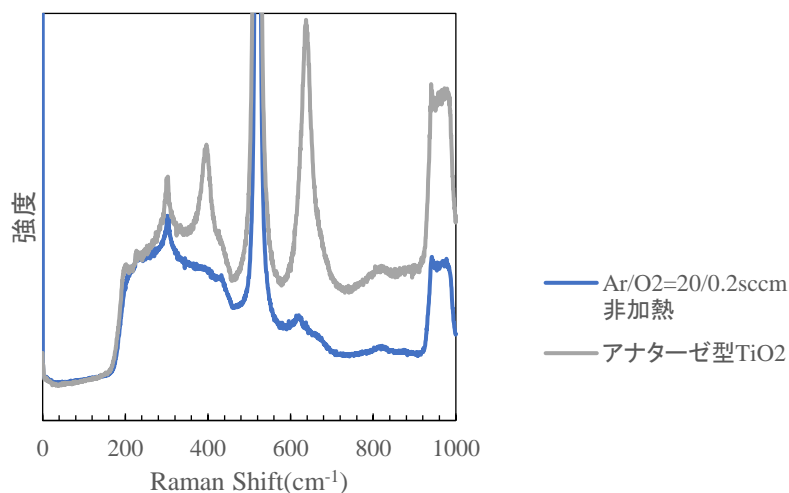


図 4.3.1 TiO_2 のラマンスペクトル

図 4.3.2 は熱酸化シリコン基板にスパッタ法によって $\text{Ar } 20 \text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2 0.2 \text{ sccm}$ 、 0.8 Pa 雰囲気下で 90 分間堆積させた試料の TiO_2 の X 線光電子分光スペクトルである。 $2p$ 軌道の Ti^{4+} のピークは 459eV 、 Ti^{3+} のピークは 457eV である。それに対して今回のピークは 456eV と 454eV にピークが観測された。これはチャージにより 459eV 、 457eV のピークがシフトしたと考えられる。このことから $\text{Ar } 20 \text{ sccm}$ $\text{O}_2 0.2 \text{ sccm}$ 0.8Pa の条件かでのスパッタでは Ti の酸化が十分ではないことが分かる。図 4.3.3 は $\text{Ar } 17 \text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2 1 \text{ sccm}$ 、 0.8 Pa 雰囲気下でスパッタした試料の TiO_2 の X 線光電子分光スペクトルである。本条件においては、 $459\text{eV}(\text{Ti}^{4+})$ のピークが観測された。

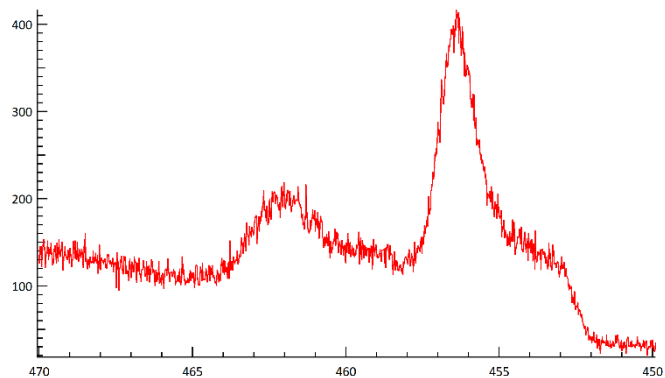


図 4.3.2 $\text{TiO}_2(\text{Ar}/\text{O}_2\ 20/0.2\ \text{sccm})$ の X 線光電子分光スペクトル

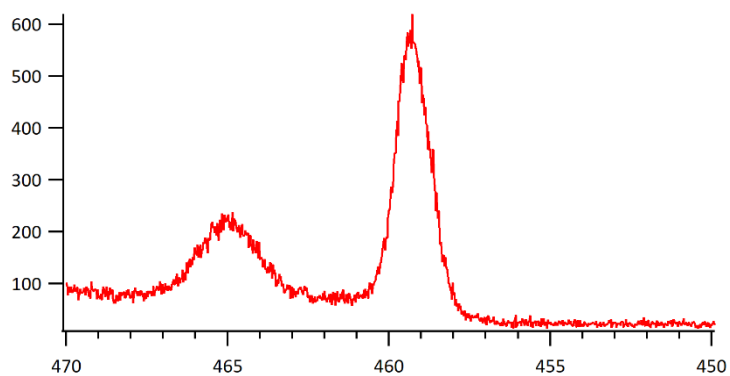


図 4.3.3 $\text{TiO}_2(\text{Ar}/\text{O}_2\ 17/01.0\ \text{sccm})$ の X 線光電子分光スペクトル

4.4 加熱処理を施した TiO_2 の結晶構造と反射率

作製した TiO_2 が結晶化されておらず、また酸化が十分でなかったので大気環境下においてヒーター設定温度 400°C 90 分の加熱によって結晶化を試みた。図 4.4.1 は加熱前と加熱後の TiO_2 をスパッタした熱酸化シリコン基板である。加熱処理前は黒色だった基板は加熱後黄緑色に変色した。

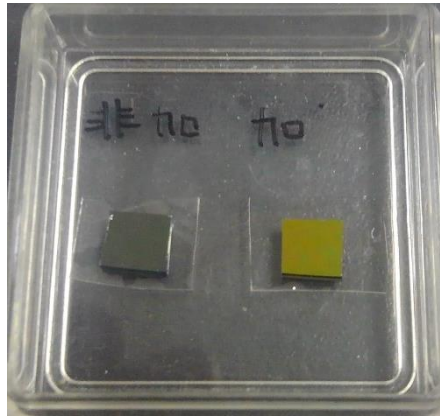


図 4.4.1 加熱前後の TiO_2 薄膜の色 (左)非加熱 (右)加熱

図 4.4.2 に加熱処理前後の TiO_2 のラマンスペクトルを示す。4.3 項で説明したように加熱しなかった試料はアナターゼ型、ルチル型のピークが観察されずアモルファスである。また、 300cm^{-1} 、 520cm^{-1} に熱酸化シリコンのピークが観測された。一方、同一条件で加熱した試料においては、 202cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 638cm^{-1} のピークは観察され、アナターゼ型 TiO_2 である可能性が高い試料と、ピークが全く観測されずアモルファスである試料があった。図 4.4.3 に熱酸化シリコンの反射率と、 TiO_2 を 90 分間スパッタした熱酸化シリコンおよび TiO_2 の反射率を熱酸化シリコンの反射率で規格化した値を示す。490nm 以下の波長域においては熱酸化シリコンの反射率より TiO_2 を担持した熱酸化シリコンの反射率が低くなり、 TiO_2 の反射が観測された。

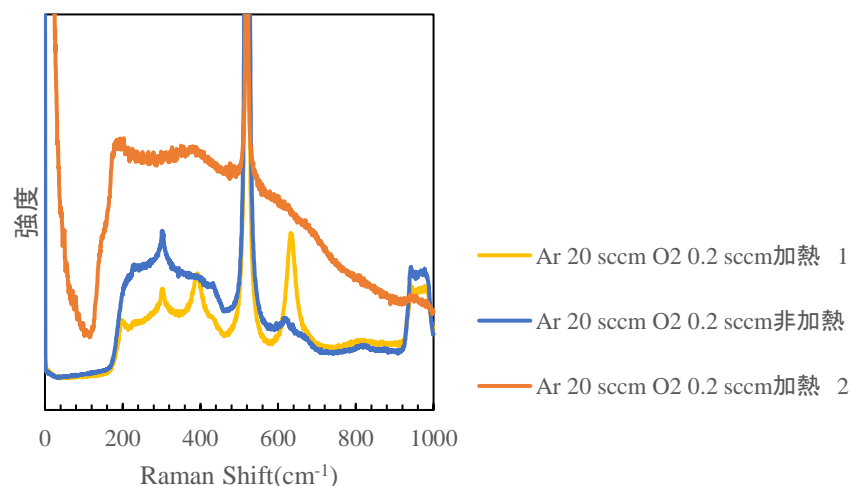


図 4.4.2 TiO_2 ラマンスペクトル

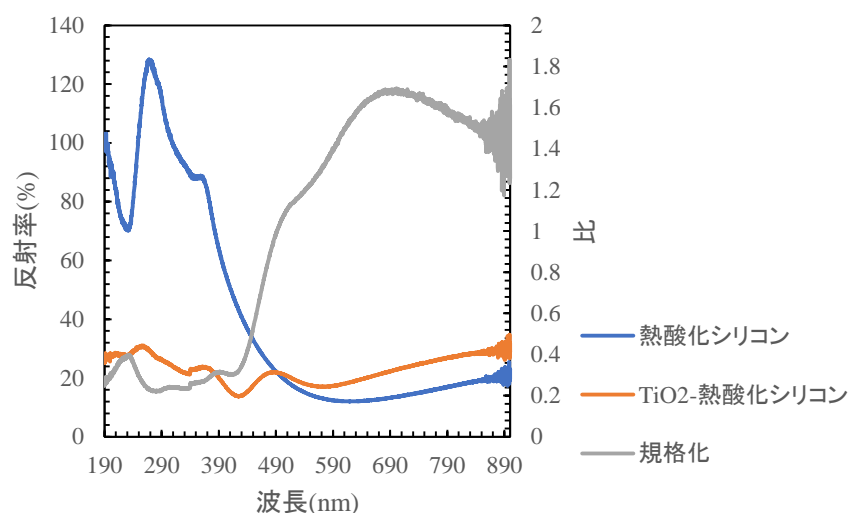


図 4.4.3 熱酸化シリコン反射率

4.5 CNT フォレストハニカム構造へ担持した TiO_2 の結晶構造

再現性に課題があるが加熱処理において結晶化の可能性を見出したので、CNT フォレスト上に TiO_2 をスパッタにより担持して加熱処理を施した。図 4.5.1 は TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造加熱処理前と加熱処理後の写真である。熱酸化シリコン基板同様に変色を観察され、加熱処理を施さなかった試料は黄色であり、加熱後は青色に変色した。図 4.5.2 は TiO_2 を担持した熱酸化シリコン基板と TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造のラマンスペクトルを示している。CNT フォレストハニカム構造上に担持した TiO_2 では 144cm^{-1} 、 202cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 638cm^{-1} のピークは観察された。



図 4.5.1 加熱前後の TiO_2 -CNT 複合材料の色 (左)非加熱 (右)加熱

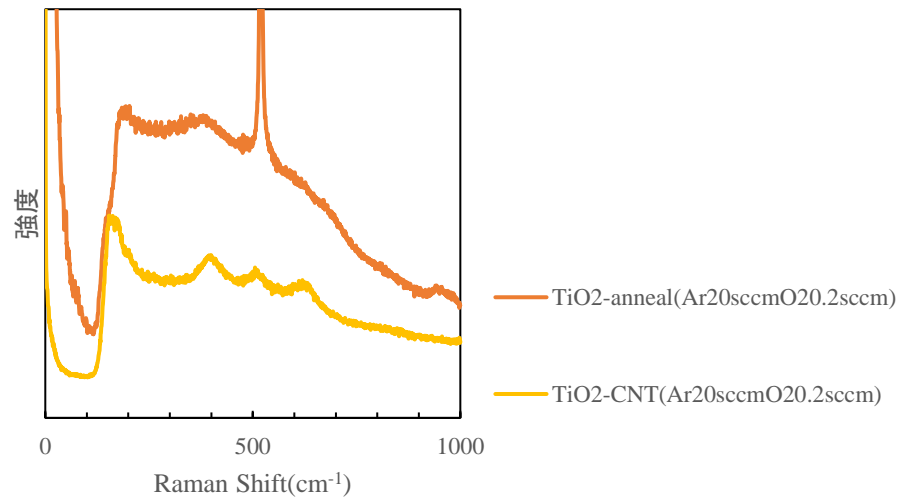


図 4.5.2 TiO_2 のラマンシフト

4.6 TiO_2 の吸収特性

図 4.6.1 は TiO_2 を担持した CNT ハニカム構造(スパッタ時間 90 分)の 190nm から 900nm の波長域における反射率である。加熱処理を施さなかった TiO_2 は 440nm から 900nm の波長域において短波長になるほど減少した。190nm から 440nm の波長域においては短波長になるほど反射率が増加した。加熱処理を施した TiO_2 の反射率は 630nm から 900nm の間では短波長になるほど減少した。500nm から 630nm の波長域においては短波長になるほど反射率が上昇した。400nm から 500nm の波長域においては短波長になるほど反射率は減少し、260nm から 400nm の波長域においては反射率が上昇した。260nm よりも短波長領域においては短波長であるほど反射率が低下した。図 4.6.2 は CNT フォレストハニカム構造の反射率を 100 として規格化した TiO_2 の反射率である。図 4.6.3 は熱酸化シリコン基板上の TiO_2 の反射率である。非加熱処理の TiO_2 は 370nm から 900nm の波長域においては短波長になるほど反射率が減少した。290nm から 370nm までの波長域においては短波長になるほど反射率が上昇した。290nm より短波長領域においては 210nm まで短波長になる反射率が低下し、190nm から 210nm までの波長域においては 1 短波長になるほど反射率が上昇した。535nm より長波長領域において規格化した反射率が 1 を超えていた。また、280nm から 310nm の波長域においても規格化した反射率が 1 を超えていた。

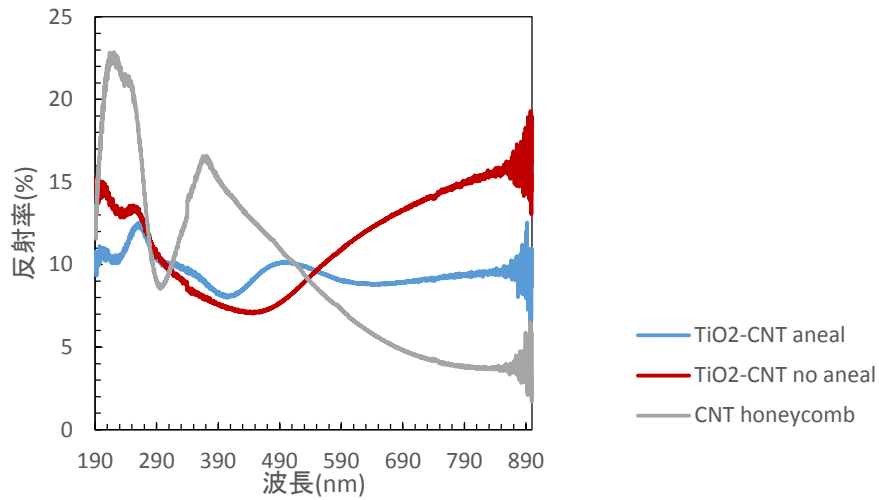


図 4.6.1 TiO_2 を担持した CNT ハニカム構造の反射率

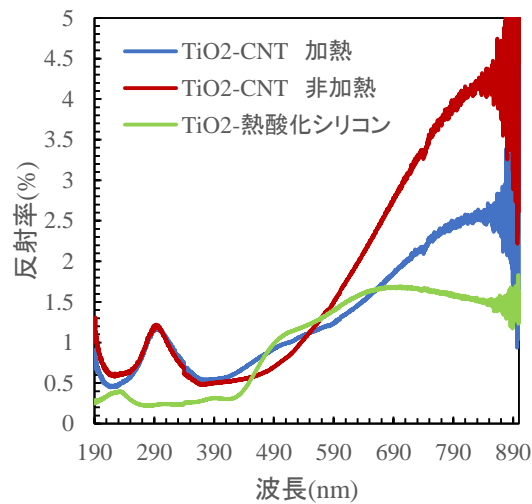


図 4.6.2 基板反射率を 100 として規格化

図 4.6.3(左)は TiO_2 を担持した CNT ハニカム構造(スパッタ時間 90 分)の 190nm から 900nm の波長域における反射率である。390nm よりも長波長領域においては短波長になるほど、反射率が上昇した。300nm から 390nm の波長域においては短波長になるほど、反射率は減少した。250nm から 300nm の波長域においては短波長になるほど反射率が上昇した。190nm から 250nm の波長域においては短波長になるほど反射率が減少した。図 4.6.3(右)は TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造の反射率を CNT フォレストハニカム構造の反射率で規格化した値である。

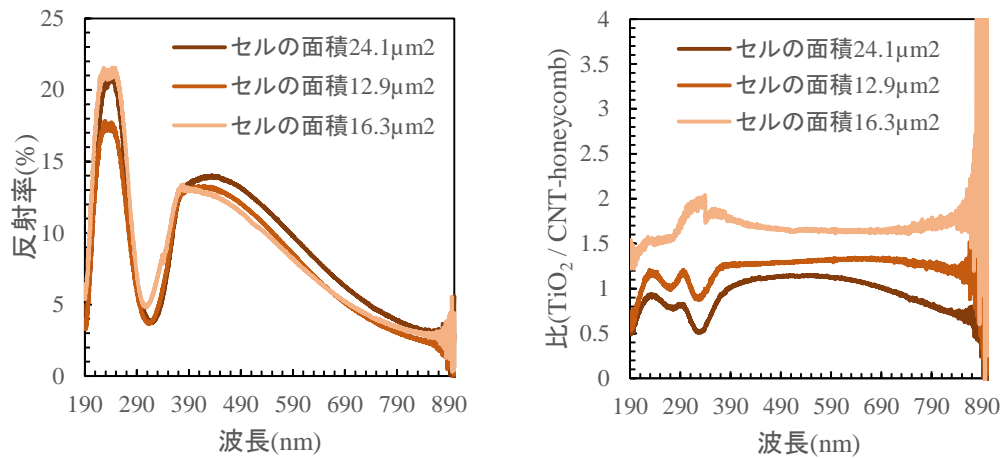


図 4.6.3 TiO_2 (加熱処理済)を 30 分間スパッタ CNT フォレストハニカム構造
(左)反射率 (右)反射率を規格化

4.7 考察

CNT フォレストハニカム構造に TiO_2 を担持した時、ハニカム構造の平均セル面積が小さい $12.9\mu\text{m}^2$ 、 $16.3\mu\text{m}^2$ の CNT フォレストハニカム構造の反射率が上昇したことについて考察する。基板に対して垂直且つ高密度に CNT が成長した CNT フォレストは、CNT の軸に平行方向に光が入射したとき 200nm から $200\mu\text{m}$ の波長域において $0.01\text{-}0.02\%$ 程度の極めて低い反射率を示す[8]。この反射率の低さは CNT の軸方向と平行方向の光に対しては影響を与えない性質と CNT フォレストの不均一な垂直配列により生じると考えられている(図 4.7.1)。つまり、光がフォレストとの界面において反射することなくフォレスト内部に侵入し、フォレスト内部で光の反射、透過、吸収が繰り返されることにより急激に減衰し吸収されるのである。一方、CNT フォレストハニカム構造のウォールまた基板に対して垂直に CNT が集合している。この構造の為に、CNT フォレストハニカム構造のウォール部分において CNT フォレストと同様に高い光吸収を持ち、CNT フォレストハニカム構造の光学特性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。この CNT フォレストハニカム構造のウォールが TiO_2 にコーティングされることにより、セル平均面積が最も小さく相対的にウォールの面積が大きいハニカム構造において、ウォールとの界面で光反射することにより反射率が上昇したと考えられる(図 4.7.2)。

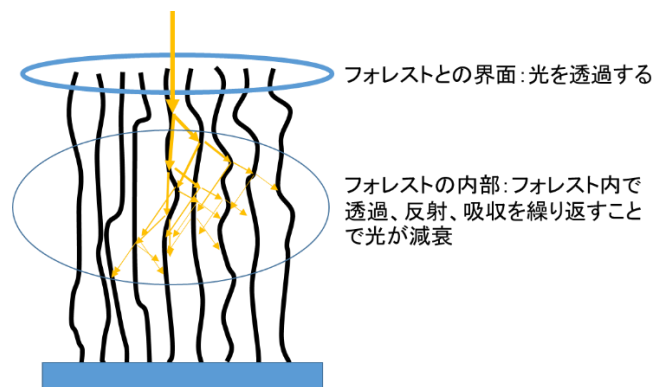


図 4.7.1 CNT フォレストの光吸収過程

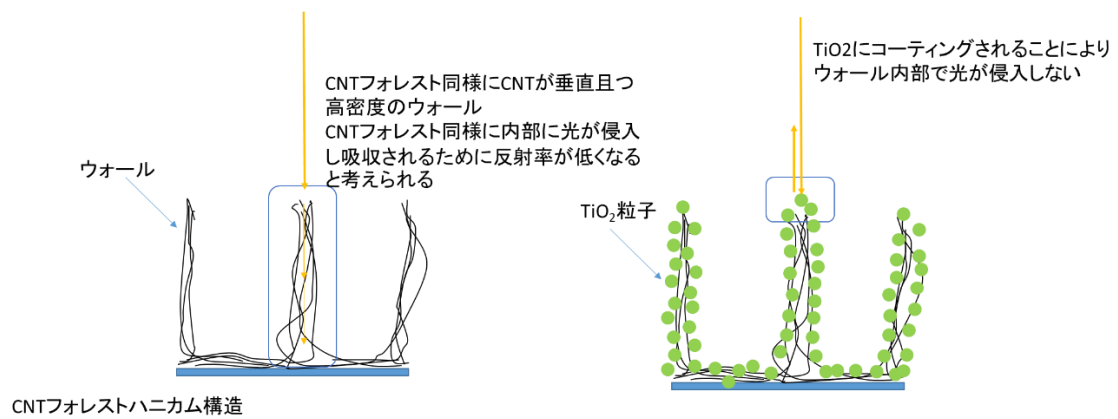


図 4.7.2 TiO₂ を担持した CNT フォレストの光反射過程

第5章 まとめ

本論文では表面積が巨大で高い電気伝導性を示す CNT フォレストハニカム構造の TiO_2 バインダ応用に向けて、CNT フォレストハニカム構造の制御と反射率測定、スパッタ法により TiO_2 を担持した CNT フォレストハニカム構造の反射特性を調査した。CNT フォレストハニカム構造制御においては、 $10\mu\text{m}$ よりも低い CNT フォレストを用いて CNT フォレストハニカム構造を作製した。その結果従来報告よりも微小なセル面積のハニカム構造が形成された。しかし、今回作製した CNT フォレストハニカム構造の反射率は従来報告と異なった。

また、スパッタ法により CNT フォレストハニカム構造の TiO_2 膜を作製したところ、表面積が巨大なハニカム構造状の TiO_2 が形成することに成功した。また、CNT フォレストハニカム構造上の TiO_2 は CNT フォレストハニカム構造のセル面積によって変化する可能性が示唆された。

参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [2] 藤嶋 昭, 橋本 和仁, 渡辺 俊也, “光触媒のしくみ”, (社)日本実業出版社, 東京, 2000.
- [3] 木村忠正, 八百貴文, 奥村次徳, 豊田太郎 (編), “電子材料ハンドブック “, (社)朝倉書店, 2006.
- [4] D. E. Scaife, “Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy”, *Solar Energy*, Vol. 25, Issue 1, pp 41-54, 1980.
- [5] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, and C. Wöll, “Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, pp. 138302-1--4, 2011.
- [6] Z. Peng, H. Tang, K. Yao, “Recyclable TiO₂/carbon nanotube sponge nanocomposites: Controllable synthesis, characterization and enhanced visible light photocatalytic property”, *Ceramics International*, vol. 41, Issue 1, pt. A, pp. 363-368, 2015.
- [7] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [8] K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D.N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, “A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes”, *PNAS*, vol. 106, no.15, pp. 6044-6047, 2009.
- [9] W.D Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, “Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol–gel method”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, Volume 235, Issues 1-2, pp. 194-199, 2005.
- [10] Q. Zhang, X. Yang, P. Li, G. Huang, S. Feng, C. Shen, B. Han, X. Zhang, F. Jin, F. Xu and T. J. Lu, “Bioinspired engineering of honeycomb structure – Using nature to inspire human innovation”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 74, pp. 332-400, 2015.
- [11] P. Escalé, L. Rubatat, L. Billon, M. Save, “Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures”, *European Polymer Journal*, vol. 48, Issue 6, pp. 1001-1025, 2012.
- [12] Q. Liu, Z. Tang, B. Ou, L. Liu, Z. Zhou, S. Shen, Y. Duan, “Design, preparation, and application of ordered porous polymer materials”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, Issue 3, pp. 213-225, 2014.
- [13] A. Muñoz-Bonilla, M. Fernandez-Garcia and J. Rodriguez-Hernandez, “Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath

figures approach”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39(3), Issue 3, pp. 510- 554, 2014.

[14] K. Cui, T. Chiba, S. Omiya, T. Thurakitseree, P. Zhao, S. Fujii, H. Kataura, E. Einarsson, S. Chiashi and S. Maruyama, “Self-assembled microhoneycomb network of single-walled carbon nanotubes for solar cells”, *J. Phys. Chem. Lett.*, pp 2571–2576, 2013.

[15] J. Udorn, A. Hatta, H. Furuta, “Carbon nanotube (CNT) honeycomb cell area-dependent optical reflectance”, *Nanomaterials*, 6(11), 202, 2016.

[16] J.-Y. Lee, S. Lee, J.-K. Park, Y. Jun, Y.-G. Lee, K.-M. Kim, J.-H. Yun, K.-Y. Cho, “Simple approach for enhancement of light harvesting efficiency of dye-sensitized solar cells by polymeric mirror”, *Opt. Express*. 2010 Nov 8;18 Suppl 4:A522-7. doi: 10.1364/OE.18.00A522.

[17] J. Udorn, S. Hou, C. Li, A. Hatta, H. Furuta, “CdSe/ZnS Quantum Dot (QD) Sensitized Solar Cell Utilizing a Multi-Walled Carbon Nanotube Photoanode on a Stainless Steel Substrate”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, pp.3814-3825, 2017.

[18] J. Chen, C. Li, D.W. Zhao, W. Lei, Y. Zhang, M. T. Cole, D. P. Chu, B.P. Wang, Y.P. Cui, X.W. Sun, W.I. Milne, “A quantum dot sensitized solar cell based on vertically aligned carbon nanotube templated ZnO array” *Electrochem. Commun.*, vol. 12, Issue 10, pp. 1432-1435, 2010.

[19] 小林 春洋, スパッタ薄膜の基礎と応用, 日刊工業新聞社, 東京, 1993.

[20] 関家 一樹, “垂直配向多層カーボンナノチューブフォレストの初期成長と光学特性”, 高知工科大学, 2013 年度 学士課程 卒業研究報告.

[21] 林 祥生, “CNT フォレストのハニカム構造制御”, 高知工科大学, 2017 年度 学士課程卒業研究.

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員である古田寛准教授より多大な助力を賜りました。また、副査の八田章光教授、李朝陽教授からも論文執筆にあたり多大なアドバイスをいただきました。研究室では Adam Pander 助教、同じ研究室で学位を取得された Udorn Junthorn 博士、Vladislav Gamaleev 博士、Md Abdullah Al Mamun 博士、本郷知紀氏、宮地弘樹氏から実験装置の使用法や研究に関して多大な指導、アドバイスをいただきました。特に宮地弘樹氏は卒業後も公私にわたり多くの助言をしてくださりました。池雅之教授をはじめ健康相談室の方々、就職支援課山本利水先生には研究以外の悩み事を聞いていただきそして多大な助言をいただきました。また同じ研究室同期の小川広太郎氏をはじめ、修士課程の同期の皆様のおかげで有意義な 2 年間を過ごすことができました。ハルビン短期

インターンラボの際には副査を引き受けてくださった李朝陽教授をはじめ国際交流センターの先生方、事務の皆様にも多大な助力をいただきました。また、電子系秘書室中山愛様、上のさとみ様には大学生活を補助していただきました。最後に、両親の多大な支援により修士課程の 2 年間を過ごすことができました。心より感謝いたします。

付録

以下に、CNT フォレストハニカム構造のセル面積測定に用いた画像処理ソフト ImageJ のマクロを記述する。

```
//スケールの設定は画像の倍率によって変更する必要がある
makeLine(686, 873, 1185, 873);
run("Set Scale...", "distance=499 known=50 pixel=1 unit=μm global");
//以下は画像によらず共通の動作
//セム画像のトリミング
makeRectangle(0, 0, 1280, 868);
run("Crop");
//2 値化処理
run("Subtract Background...", "rolling=10000 light sliding");
run("Gaussian Blur...", "sigma=1.5");
run("Invert LUT");
setOption("BlackBackground", true);
run("Make Binary");
run("Set Measurements...", "area mean standard modal min centroid center perimeter bounding fit shape
feret's integrated median skewness kurtosis area_fraction stack display scientific add redirect=None
decimal=3");
//白黒の反転・測定
run("Invert LUT");
run("Analyze Particles...", "size=1-Infinity show=Overlay display exclude clear summarize in_situ");
run("Labels...", "color=blue font=9 show");
//データの保存
saveAs("Jpeg", "./tmp-cellarea-result.jpg");
saveAs("Results", "./cellareaResults.txt");
// References:
//Rasband, W. S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA,
https://imagej.nih.gov/ij/, 1997–2018.
//Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis". Nature
Methods 9, 671–675, 2012.
//Abramoff, M. D., Magalhaes, P. J., Ram, S. J. "Image Processing with ImageJ". Biophotonics International,
volume 11, issue 7, pp. 36–42,
```