

修士論文

3D プリンター印刷マスクを使用したパターン CNT フォレスト作製

Fabrication of patterned CNT forests using 3D printer masks

報告者

学籍番号：1255048

氏名： 西森 秀人

指導教員

古田 寛 教授

令和5年3月1日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻エネルギー工学コース

目次

第1章	序論	1
1.1	カーボンナノチューブ(CNT)	1
1.2	従来画像処理手法	2
1.2.1	CNT フォレスト密度評価	2
1.2.2	GTFiber2 を用いた構造評価	2
1.2.3	フーリエ変換 CNT フォレスト配向性評価	3
1.2.4	SEM 画像の奥行き評価	4
1.3	背景	5
1.4	目的	6
第2章	原理及び実験装置	6
2.1	3DCAD	6
2.2	CHITUBOX	6
2.3	3D プリンター	6
2.4	真空乾燥機	7
2.5	GTFiber2	7
2.6	Python 環境	7
2.7	マグネトロンスパッタリング法	7
2.8	化学気相堆積(CVD)法	9
2.9	走査型電子顕微鏡(SEM)と SEM 画像	10
2.10	金スパッタ	13
第3章	CNT フォレスト高さ方向分割による構造評価	14
3.1	目的	14
3.2	方法	14
3.3	結果	15
3.4	考察	17
3.5	まとめ	17
第4章	3D プリンター印刷サンプルを用いた SEM 画像焦点深度評価	18
4.1	目的	18
4.2	方法	18
4.3	結果	21
4.4	考察	22
4.5	まとめ	22
第5章	3D プリンター印刷マスクを用いたパターン CNT フォレストの作製	23
5.1	目的	23
5.2	方法	23
5.3	結果	26

5.4	考察.....	27
5.5	まとめ.....	28
第6章	結論.....	29
	謝辞.....	32
	付録.....	34
付録1	CNT フォレスト断面 SEM 画像の結像条件の測定.....	34
1.1	背景・目的.....	34
1.2	実験方法.....	34
1.3	実験結果および考察.....	36
1.4	まとめ.....	36
付録2	コントラスト調整による CNT フォレスト解析精度向上.....	37
1.1	背景・目的.....	37
1.2	実験方法.....	37
1.3	実験結果および考察.....	39
1.4	まとめ.....	40

第1章 序論

1.1 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)は 1991 年に飯島澄男博士によって報告された[1]。CNT の電気・光学・機械特性を生かしたアプリケーションに向け、高品質・均一長さの CNT が得られる高密度・高配向成長 CNT フォレストが注目されている。

単層ナノチューブ(Single-Wall carbon Nanotube : SWNT)は図 1.1(a)に示すように、中心部分が空洞でグラフェン面を丸めて得られる円筒状をしており、円筒状では炭素の 6 員環が管の軸方向に螺旋状に配置している。グラフェンは図 1.1(b)に示すように炭素の六員環がまるで蜂の巣のように敷き詰められた「蜂の巣格子」で特徴づけられる。0 点と L 点が重なるよう円筒を作った時に、L の水平方向からの傾き η をカイラル角と呼び、L が水平方向を向いた場合($\eta = 0$)、水平方向から 30 度傾けた場合($\eta = \pi/6$)には、六員環がナノチューブの円周方向に一直列に並び、ナノチューブは螺旋構造をもち、前者($\eta = 0$)のナノチューブの場合には L 方向に炭素がジグザグ状に並ぶためジグザグ型、後者($\eta = \pi/6$)のナノチューブの場合には肘掛け椅子のように並ぶため肘掛け椅子(アームチェア)型と呼ばれている。これに対して一般の螺旋構造をもつナノチューブはカイラルナノチューブと呼ばれている。[2] グラフェンはバンド構造の K 点で π バンドと π^* バンドが接するためにバンドギャップがなく、ゼロギャップ半導体と呼ばれる。グラフェンを丸めた SWNT では、巻かれた円筒の巻かれ方位と周期長さの周期境界条件によりバンドギャップが変化するため、カイラリティの違いによって電子構造が異なる。[1]多層のカーボンナノチューブは多層であることから複雑で未解明なことが多いが、金属と考えられることが多い。[3]

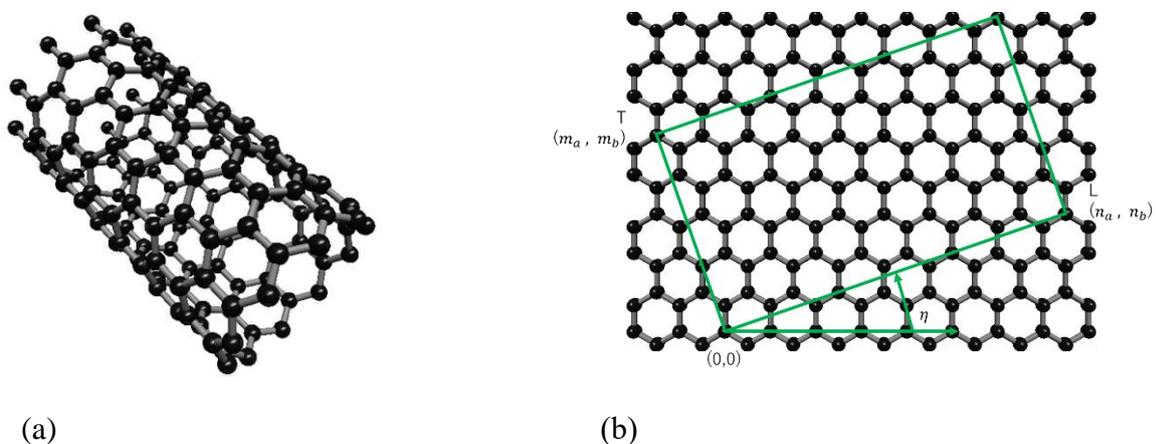


図 1.1(a)単層カーボンナノチューブの模式図[2]

(b)グラフェンの結晶格子[2]

1.2 従来画像処理手法

1.2.1 CNT フォレスト密度評価

CNT フォレスト構造の密度評価は、CNT フォレスト断面 SEM 画像観察により行なわれてきた。従来の方法では、断面 SEM 画像を用いた目視による CNT 本数密度評価を行っていたが、高密度な CNT フォレストでは、CNT 同士がバンドルを形成するため本数密度を正確にカウントすることは難しい。そこで、本研究室では CNT 本数に依存しない Filling factor による算出方法を用いている。図 2.1 に Filling factor による算出方法を示す。Filling factor とは、CNT フォレスト断面方向の SEM 画像における CNT 占有率を評価したものである。以下に、Filling factor の算出式を示す。[4] 高密度な CNT フォレストほど、Filling factor は 1 に近づく。

$$\text{Filling factor} = \frac{\sum(\text{diameter of CNT})}{\text{SEM field}} \dots \dots (1.1)$$

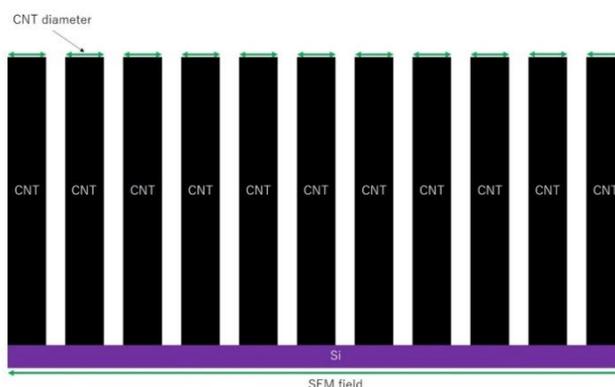


図 1.2 Filling factor による算出方法[4]

1.2.2 GTFiber2 を用いた構造評価

GTFiber2 は 2017 年に材料サイエンティストの Nils Persson が作成した微細構造画像の自動定量分析のためのオープンソースプログラムである。GTFiber2 では縦横比が 1:1 の解析画像に拡散フィルタとトップハットフィルタ(照度除去)を行い画像の階調強度の平滑化・強調が行われている。二値化処理を行い画像内の背景が黒(0)、ファイバーが白(1)になっている。スケルトン化で二値化処理画像のファイバー中心を横幅 1 ピクセルで表しファイバーの間引きが行われている。セグメントベクトル化で二値化画像とスケルトン化画像の論理積をとり、両方の画像で同じ色の領域を背景として、背景以外の箇所をファイバーとしてカウントしている。最後にファイバーベクトル化でファイバーの向きを算出が行われている。配向性 S の定義式を以下に示す。GTFiber2 では S 値が配向性を表しており S_{2D}^{image} とは領域内ベクトル集団

の相対的な配向パラメータである。 S_{full} は画像内すべての配向パラメータである。 λ_c は配向パラメータの減衰速度である。 d は S_{2D}^{image} 評価領域のボックスサイズである。[6]GTFiber2を用いてCNTフォレストの構造解析も行われている。GTFiber2では画像の横幅を入力すると自動で繊維構造の評価を行うことができ、CNTフォレスト構造の配向性、密度、直径、長さ进行评估することができる。[5]

$$S_{2D}^{image}(d) = S_{full} + (1 - S_{full})e^{-\frac{d}{2\lambda_c}} \dots \dots (1.2)$$

1.2.3 フーリエ変換 CNT フォレスト配向性評価

CNTの画像解析では、これまで画像フーリエ変換の2次元空間周波数の比較による配向性評価が行われてきた。高配向CNTフォレストSEM画像の配向性評価を図1.3、低配向CNTフォレストSEM画像の配向性評価を図1.4に示す。本研究室の石本らは断面SEM画像の高速フーリエ変換を行い、パワースペクトルを求め、パワースペクトルの半値強度を楕円近似している。[6]パワースペクトルの長軸はCNT軸方向の強度を示し、短軸はCNT直径方向の強度を示すため、近似した楕円の長軸と短軸の比は配向性を表す。CNTフォレストの配向性が良くなるほど、長軸短軸比は値が大きくなる。[6]



図 1.3 高配向 CNT の SEM 画像、パワースペクトル、半値強度の楕円近似[6]



図 1.4 低配向 CNT の SEM 画像、パワースペクトル、半値強度の楕円近似[6]

1.2.4 SEM 画像の奥行き評価

SEM 画像の焦点深度(被写界深度)評価では、SEM の照射電流を測定する事で行なわれてきた。SEM の電子電流を一定にし、図 1.5 に示すようにフォーカス時とデフォーカス時の 2 条件の電流を測定する事により開き角 α 、SEM 像の持つ焦点深度 D を測定する事ができる。デフォーカス時のプローブサイズを d_f 、フォーカス時のプローブサイズを d_i 、正焦点から上下方向にずらしたときの WD を Z_f 、正焦点のときの WD を Z_i 、対物レンズの開き角画像モニター上で肉眼が識別できる最小距離 $H_r(0.2mm)$ 、倍率を M とすると開き角 α 及び焦点深度 D は以下の式で表される。[6]

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{d_f - d_i}{2(Z_f - Z_i)} \right) \dots \dots (1.3)$$

$$D = \frac{H_r}{\alpha M} \dots \dots (1.4)$$

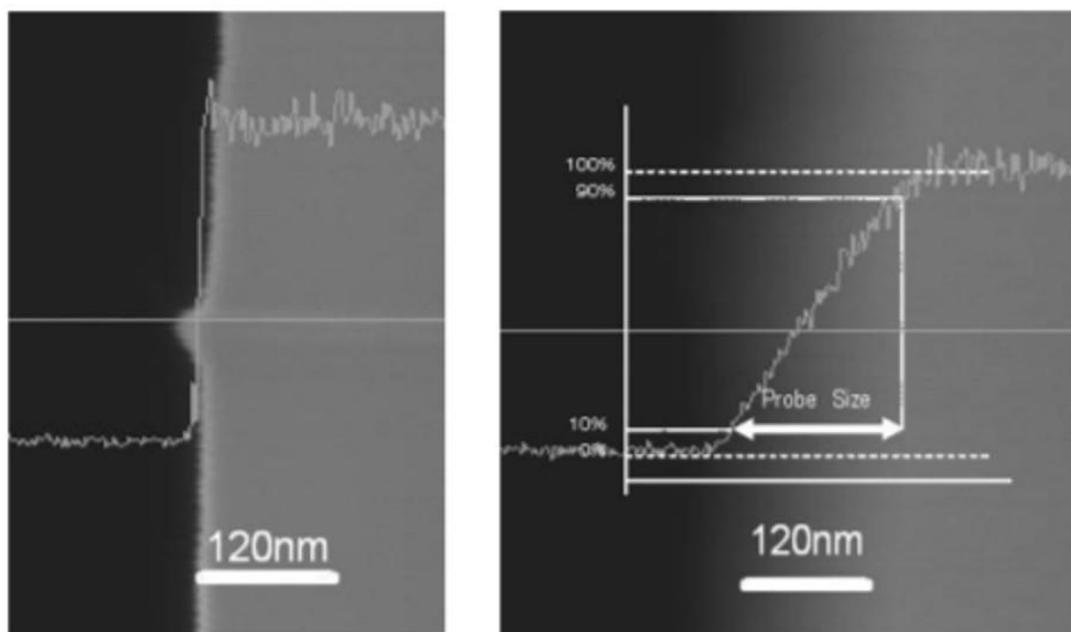


図 1.5 フォーカス画像とデフォーカス画像の比較[6]
(左：フォーカス画像、右：デフォーカス画像)

1.3 背景

本研究室ではこれまで、カーボンナノチューブ(以下 CNT)フォレストの成長機構解明をめざして、触媒微粒子の形状解析[7]や、CNT フォレストの成長形態[8]ラマン分光や結晶構造との比較などの研究を行ってきた。触媒微粒子の形状解析では AFM 画像の MATLAB を用いた触媒微粒子の解析により、従来指摘されていなかった高密微粒子の大粒径化/低密度微粒子の小粒径化を明らかになった。[7]CNT フォレストの成長形態の自己相似性解析では、触媒の厚さがオストワルド熟成などの CNT 成長プロセスに影響を与え、触媒の粒度分布や配置に影響を与えることが明らかになった。ラマン分光や結晶構造解析との比較により CNT フォレストの複雑性と自己組織化特性が明らかになり、自己相似性解析と空隙性解析で自己組織化 CNT フォレスト構造の自己相似性と特性のスケーリングが証明され、触媒アニールの段階が異なることが明らかになった。[8]CNT フォレストの FFT 画像周波数領域と配向性評価[9]では、SEM 画像の python を用いた 2 次元フーリエ変換(以下 FFT)画像の Band Pass Filter (BPF)抽出による、配向性一周期依存性評価から、従来の FFT 画像配向性評価では難しかった、密度分散(粗密)構造の異なる CNT フォレストの配向性の違いを評価することができた。しかし、CNT フォレスト断面 SEM 画像のもつ焦点深度(奥行き)を考慮した詳細な CNT フォレスト構造評価はできなかった。[9]垂直配向 CNT フォレストの横方向導電率評価[10]では、CNT フォレスト膜厚を薄くしたことで水平配向の比率が増加し、CNT 同士の電氣的コンタクトが増え導電率上昇したことが明らかになっている。報告では CNT フォレスト二層導通モデル(水平配向 CNT+垂直配向 CNT)が提案されていたが、このモデルのそれぞれの膜厚の定量化が未実施である。CNT フォレストの詳細な画像解析からモデルの検証・定量化を行う必要がある。走査型電子顕微鏡(SEM)の基本原則と結像条件の測定[6]では、フォーカス時とデフォーカス時の 2 条件の照射電流を測定し、焦点深度(被写界深度)を算出していた。SEM では検出電子をもとに画像を出力していることから、照射電流と SEM 画像の持つ輝度は対応しており、画像処理でも同様に焦点深度の算出ができる可能性がある。

CNT フォレストを用いたフィッシュネット型メタマテリアル作製[11]では、CVD プロセス前に集束イオン(FIB)プロセスを用いて、Ga イオンを照射しフィッシュネット形状に触媒基板のエッチングを行う事でパターンニング結果が得られることが明らかになった。しかし FIB は特性上、大面積化が困難や微量のガリウムイオンを試料に照射する特性を持っていることが原因となり触媒状態が変化していると考えられるなどの課題もある。3D プリンター印刷マスクを使用して CNT フォレストを作製することで、大面積化を実現した CNT フォレストのパターンニングをできる可能性がある。また、この手法を応用し CNT フォレストの奥行きを定量化したパターン CNT フォレストの作製を行い、CNT フォレスト断面 SEM 画像の画像処理を行うことで、フォーカスのあっている CNT を抽出し奥行きを考慮した詳細な CNT フォレスト構造評価ができる可能性がある。

1.4 目的

本研究では3Dプリンター印刷マスクを使用して大面積化を実現したパターンCNTフォレストの合成を行うことを研究の目的とする。

第2章 原理及び実験装置

2.1 3DCAD

本研究では3DCADソフトとして、Fusion 360を使用した。オートデスク社が開発しているクラウドベースの3D CAD、CAM、CAEソフトウェアであり、3Dモデル、プリント基板、2D・3D図面の設計が可能である。ソフトウェアのサブスクリプションライセンスは有償だが、学生・教員・教育機関は無償で利用可能である。また、非商用の個人用途であれば機能限定版ライセンスが無料で使用できる。[12]

2.2 CHITUBOX

本研究ではスライサーソフトとしてCHITUBOXを使用した。無償で使える高機能3Dプリント準備ツールであり、3DCADで作製した3Dモデルのスライスを行いプリント可能なデータに変換することができる。

2.3 3Dプリンター

本研究では3DプリンターとしてPhrozen sonic mini 8kを使用した。3Dプリンター装置の外観を図2.1に示す。光造形であり、レジンをエネルギーの強い光で硬化させている。解像度はXY平面では0.022 mmであり、Z軸方面で0.01 mmである。



図 2.1 3D プリンター(Phrozen sonic mini 8k)の外観

2.4 真空乾燥機

本研究では 3D プリンターで印刷したサンプルの乾燥に真空乾燥機を使用した。作製直後のサンプル、特にサンプル内部がまだ完全に乾燥しておらず、表面のレジンをきれいにするだけでは不十分である。そこで、作製サンプルを真空乾燥機にいれロータリーポンプで真空引きすることでサンプルを乾燥させた。

2.5 GTFiber2

GTFiber2 は MATLAB のアドオンである構造解析ソフト[5]であり、画像内の微細構造の自動定量分析を行うことのできるプログラムである。繊維長、繊維幅、配向分布、密度を自動的に抽出することができる。GTFiber2 では解析の際に横幅[nm]の入力があり横幅を一辺とする正方形領域の構造解析が可能である。解析画像の縦横比が 1:1 でないと正確な構造解析が行えないので、解析画像は正方形が望ましい。

2.6 Python 環境

本研究では開発環境として Python3.7、動作ツールとして Jupyter Notebook を使用した。Jupyter Notebook はブラウザ上で Python やその他のプログラミング言語のプログラムを実行したり、実行した結果を保存したり共有したりすることができるツールである。

2.7 マグネトロンスパッタリング法

本実験で使用した RF マグネトロンスパッタ装置の外観を図 2.2、スパッタリング方法模式図を図 2.3 に示す。マグネトロンスパッタリング法とは成膜方法の一種で、試料に運動エネルギーを与えて試料(ターゲット)を表面から弾き飛ばして基板に堆積させるものである。マグネトロンスパッタリング法では高い膜堆積速度で成膜することができる。一般的に用いられているスパッタガスはアルゴンで本研究室でもアルゴンガスを使用している。電離しイオン化されたスパッタガス原子はカソード側に引き寄せられ、数十～数百 eV の運動エネルギーでターゲットに衝突する。[13]カソード側には永久磁石がありターゲット付近には磁界が発生している。発生した磁界で試料にスパッタガス原子が衝突した際に発生した二次電子を捕縛し、スパッタガスの電離に利用することで、成膜速度の向上と基盤の温度上昇を抑えている。スパッタガス原子が衝突するとイオン化されたスパッタガス原子の運動エネルギーが試料原子に与えられ、試料原子が弾き出される。弾き出された原子は基板に堆積していく。

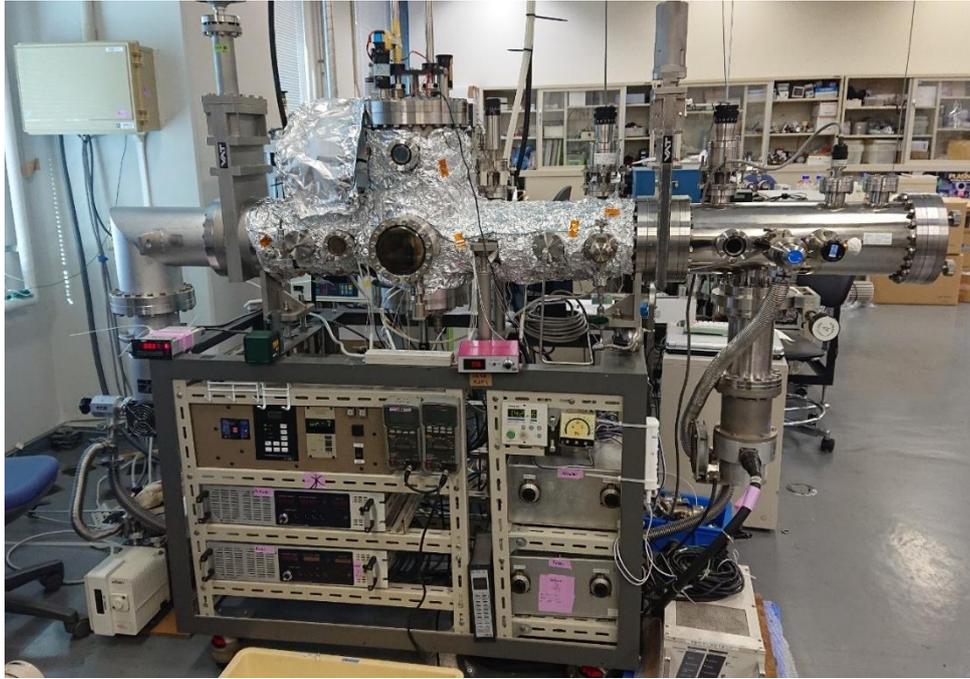


図 2.2 RF マグネトロンスパッタ装置の外観

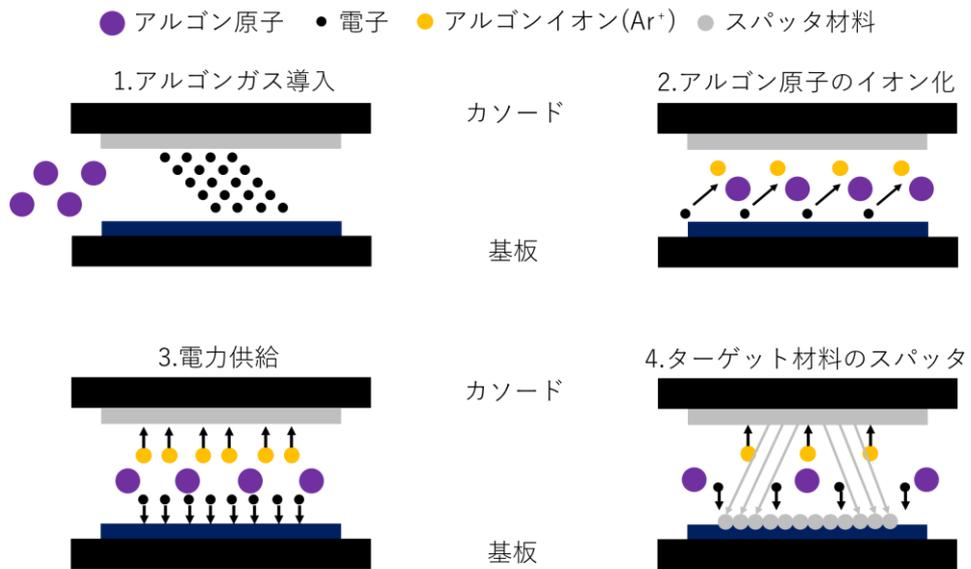


図 2.3 スパッタリング方法模式図[7]

表 2.1 RF マグネトロンスパッタ装置の実験条件

放電ガス	Ar
ガス流量	25sccm
ベース真空度	$5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$
予備放電	10min(AlOx),5min(Fe)
スパッタ圧力	0.8Pa
放電電力	50W(AlOx),25W(Fe)
堆積膜厚	30nm(AlOx),1nm(Fe)

2.8 化学気相堆積(CVD)法

本実験で使用した熱 CVD 装置の外観を図 2.4 に示す。化学気相堆積(以下 CVD)法とは成膜方法の一種であり、真空中に反応ガスを送り込み反応ガスにエネルギーを供給し、化学反応を促進させ薄膜や微粒子などを形成する手法である。一般的な CVD 条件では、基板上に原料となる種(微粒子)が堆積している場合が多い。[14] 本研究室では供給エネルギーとして熱エネルギー、反応ガスにアセチレン(C_2H_2)、原料種に Fe/AlO 膜を使用している。基板を加熱することにより CNT フォレストの原料となる触媒微粒子のアニール(熱)処理が行われる。アニール処理により基板上でオストワルト熟成による触媒微粒子同士の再沈着が起こることで、触媒微粒子の肥大化・均一化が行われる。アニール処理後に反応ガスであるアセチレンが高温の触媒微粒子に触れることで、アセチレンから炭素が分離し触媒微粒子を核にして CNT が成長する。



図 2.4 熱 CVD 装置の外観

表 2.2 熱 CVD 装置の実験条件

炭素源	C ₂ H ₂
ガス流量	7.8sccm
ベース真空度	5.0×10 ⁻⁴ Pa
合成温度	730°C

2.9 走査型電子顕微鏡(SEM)と SEM 画像

本研究では走査型電子顕微鏡(以下 SEM)SU8020 を使用した。装置の外観を図 2.6、構造図を図 2.7 に示す。SEM は電子源から発生した電子線を試料に照射して、そこから発生した信号を結像して画像を取得するものである。このとき、試料からは二次電子(SE)、後方散乱電子(BSE)、X 線、蛍光、吸収電子などが放出される。電子線照射による試料から発生する信号を図 2.8 に示す。二次電子は電子源から発生した入射電子(一次電子)が試料に衝突した際に、試料内部の電子が放出されたものである。後方散乱電子は入射電子が試料内部で相互作用が起きたあとに、後方散乱して真空中に放出される電子である。二次電子のエネルギーは入射電子のエネルギーによらず数十 eV 以下と低く、浅い領域の情報をもつ。そのため、二次電子は表面情報をもたらす。後方散乱電子のエネルギーは入射電子のエネルギーに比例し、高加速電圧ほど深い領域の情報をもつ。そのため、後方散乱電子は試料組成情報をもたらす。[15]CNT フォレスト断面 SEM 画像を図 2.9 に示す。本研究では横×縦が 1280×960(pixel)の jpg ファイルの SEM 画像を使用した。GTFiber2 を用いて構造解析を行うには画像の横幅の情報が必要なので、画像の横幅[nm]は SEM 画像右下スケールバーの目盛り幅のピクセル数をもとに算出した。以下に SEM 画像の横幅[nm]の算出方法を示す。

$$\text{SEM 画像の横幅}(\mu\text{m}) = \frac{\text{SEM 画像の横幅(ピクセル)}}{\text{スケールバーの横幅(ピクセル)}} \times \text{スケールバーの横幅}(\mu\text{m}) \dots (2.1)$$

SEM 画像は 8 ビットのグレースケール画像であり明るい箇所は CNT 同士が集合してバンドルを形成しており太い CNT を表している。暗い箇所は細い CNT を表している。研究で使用した SEM 画像は二次電子像であり、CNT フォレスト断面の表面情報をもつ。



図 2.6 FE-SEM(SU8020)の外観

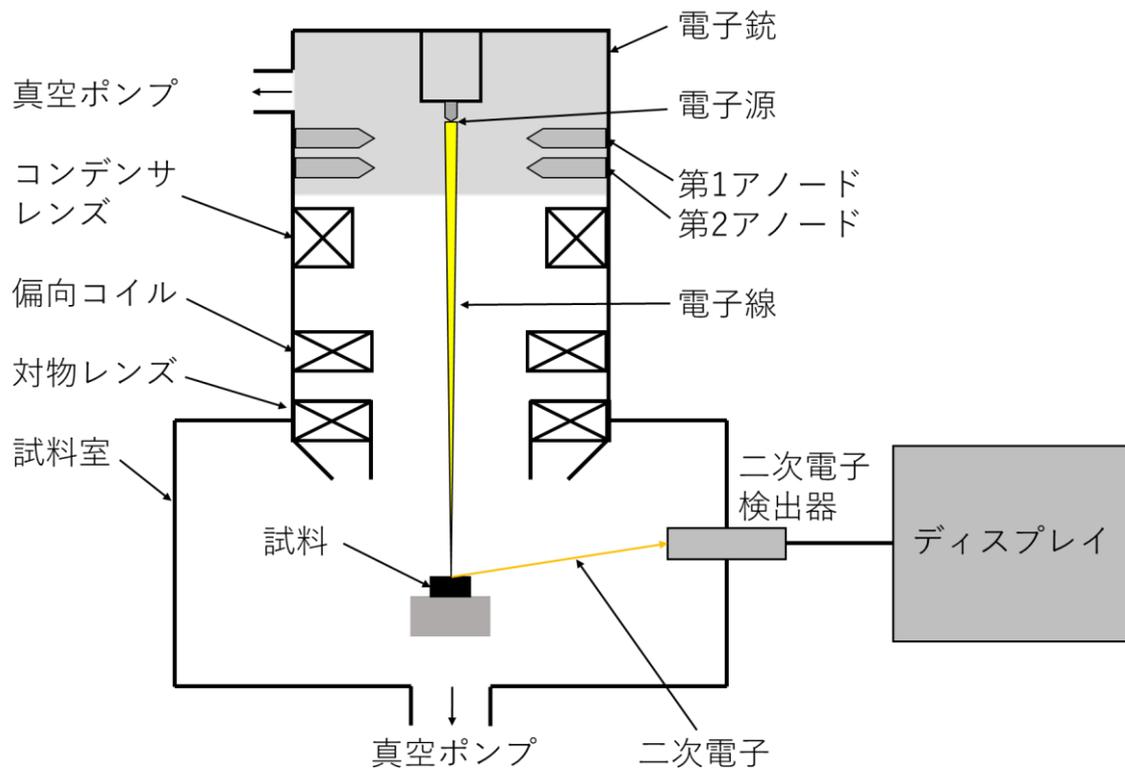


図 2.7 SEM の構造図[15]

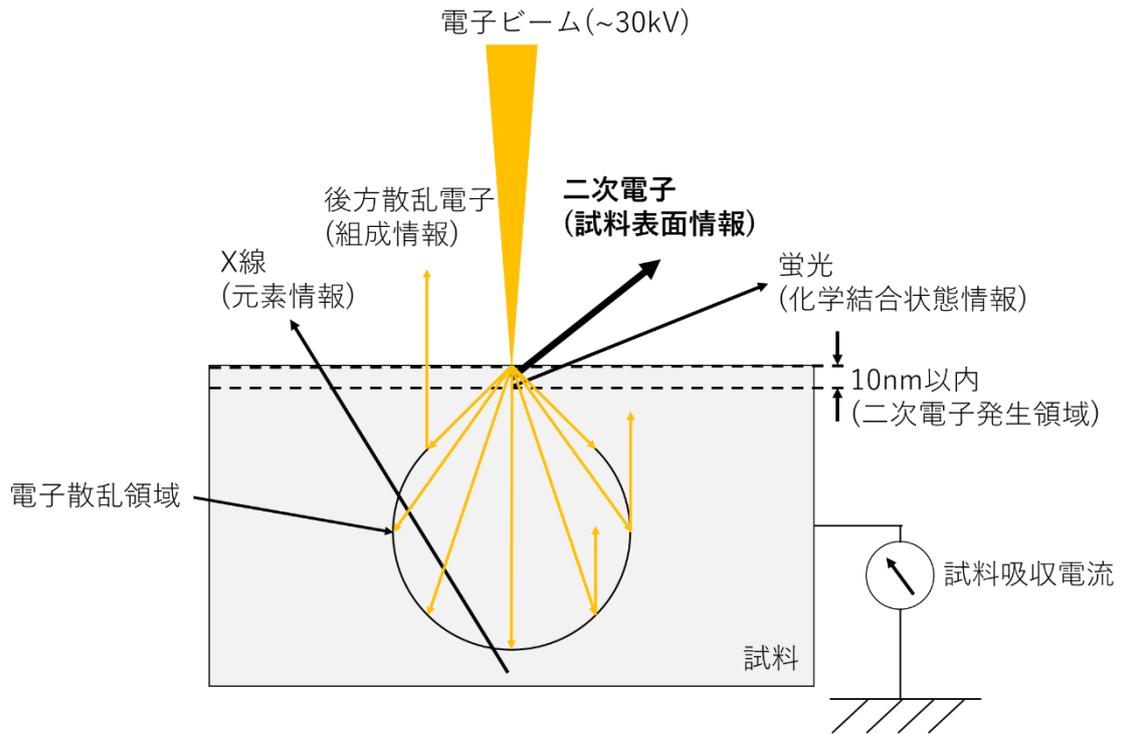


図 2.8 電子線照射による試料から発生する信号[15]

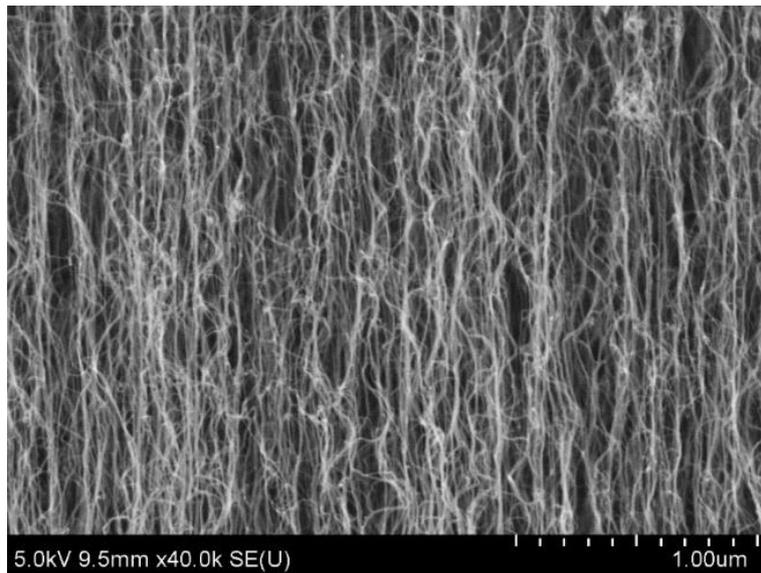


図 2.9 CNT フォレスト断面 SEM 画像[8]

2.10 金スパッタ

本研究では、3D プリンターで作製した試料のコーティングのため簡易スパッタ装置(SANYU ELECTRON SC-701-HMC QUICKCOATER)を使用した。3D プリンターで作製したサンプルの硬化レジンは直接 SEM で見るができないからである。使用した簡易スパッタ装置の外観を図 2.10.に示す。実験条件を表 2.3 に示す。



図 2.10 簡易スパッタ装置 (SANYU ELECTRON SC-701-HMC QUICKCOATER)

表 2.3 金スパッタの実験条件

放電ガス	Ar
ベース真空度	5Pa
雰囲気圧力	10Pa
放電電流	10mA
放電電圧	500V
スパッタ時間	5min

第3章 CNT フォレスト高さ方向分割による構造評価

3.1 目的

CNT フォレスト断面 SEM 画像の画像処理を行い、CNT フォレスト二層導通モデル(水平配向 CNT+垂直配向 CNT)のそれぞれの膜厚を明らかにすること。

3.2 方法

CNT フォレスト断面 SEM 画像 [16]を、図 3.1 のように高さ方向に 1 μm ごとに正方形で分割し、CNT フォレスト高さ と CNT フォレスト配向性の関係を調査した。CNT フォレスト高さは基板からの距離(位置)を表したものである。また、図 3.2 に示すような CNT 合成時間の異なる CNT フォレスト断面 SEM 画像に対しても同様の処理を行い、CNT 合成時間による配向性の関係を調査した。配向性は基板に対し、CNT が同じ方向を向いている割合を数値化したものである。全 CNT が基板に対して垂直に成長している場合、配向性は 1 となる。CNT の方向に違いが出てくると、配向性は低下する。CNT フォレスト断面 SEM 画像の構造評価には MATLAB のアドオンである GTFiber2 を使用した。実験に使用した SEM 画像は垂直配向 CNT フォレストの横方向導電率評価[10]の報告内の画像を使用した。

実験で使用した SEM 画像のパラメータを表 3.1 に示す。Image Width(nm)は画像の横幅を表している。Gaussian Smoothing(nm)はガウスぼかしを表している。画像のノイズ除去を行っており値が大きいほど画像のぼかしが大きくなる。Orientation Smoothing(nm)は配向平滑化を表しており、値が大きいほど曲率の平滑化具合が大きくなる。Diffusion Time(s)拡散フィルタをかける時間である。Top Hat Size(nm)は照度の高い場所からの有効範囲を表している。If global, Value(0-1)は閾値を表している。Noise Max Area(sq.nm)はノイズ除去最大面積を表している。Fringe Removal(nm)は繊維除去長さを表しており、値が大きいほど離散的な繊維の除去数が大きくなる。Step Length(nm)はステップ長さを表している。Max.Curvature($1/\mu\text{m}$)は最大曲率を表しており、値が大きいほど有効な曲率の範囲が大きくなる。Stitch Gap Length(nm)は離れた繊維を一本とみなす最大長さを表している。Min.Fiber Length(nm)は繊維とカウントする最小長さを表している。

今回は分割した画像を扱うので、元画像より画質が低下することでノイズの影響が大きくなっていった。Gaussian Smoothing(nm)の値を大きくし、ぼかしを大きくすることで微小なノイズ影響を低減させた。Orientation Smoothing(nm)の値を大きくし、CNT がノイズと同時に検出され曲がらないように横方向のノイズ平滑化を行った。初期値より Stitch Gap Length(nm)の値を大きくすることで、本来 1 本の CNT を複数 CNT と検出しないようにした。

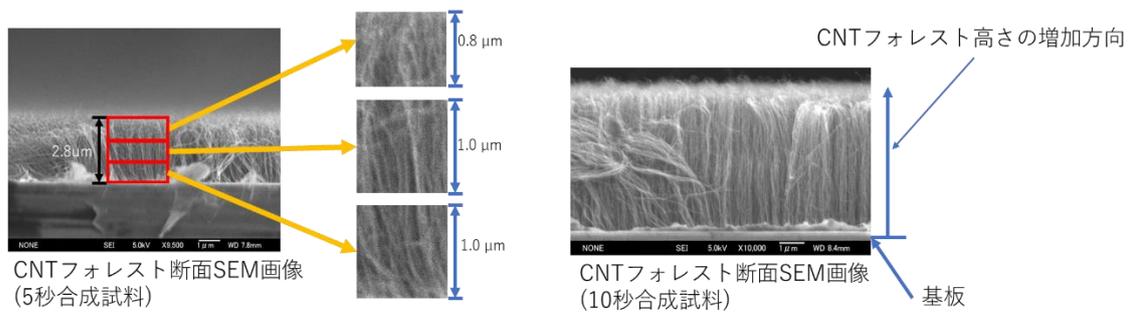


図 3.1 CNT フォレスト断面 SEM 画像の高さ方向分割と CNT フォレスト分割画像 [16]

表 3.1 実験で使用した GTFiber2 の各パラメータ

Image Width(nm)	1000
Gaussian Smoothing(nm)	5
Orientation Smoothing(nm)	30
Diffusion Time(s)	5
Top Hat Size(nm)	8
If global, Value(0-1)	0.45
Noize Max Area(sq. nm)	300
Fringe Removal(nm)	12
Step Length(nm)	30
Max. Curvature(1/um)	7
Stitch Gap Length(nm)	39
Min. Fiber Length(nm)	100

3.3 結果

図 3.2～図 3.3 は 5 秒合成試料と、10 秒合成試料を比較した CNT フォレスト高さ と配向性・CNT 本数密度の関係である。配向性は合成時間 5 秒, 10 秒ともに CNT フォレスト高さ最大値(5 秒合成試料 : 0.78 → 0.66、10 秒合成試料 : 0.86 → 0.67)の位置では大きく低下した。[15] CNT 本数密度は 5 秒合成試料では CNT フォレスト高さ 2.8 μm の地点で 617 本 / μm^3 、10 秒合成試料では CNT フォレスト高さ 5.0 μm の地点で 658 本 / μm^3 となっており、ともに CNT フォレスト高さ最大値で CNT 本数密度は最大であった。CNT フォレスト高さ最大値(5 秒合成試料 : 2.0 μm ~2.8 μm 、10 秒合成試料 : 4.0 μm ~5.0 μm)で、CNT フォレストの構造が異なることが分かった。

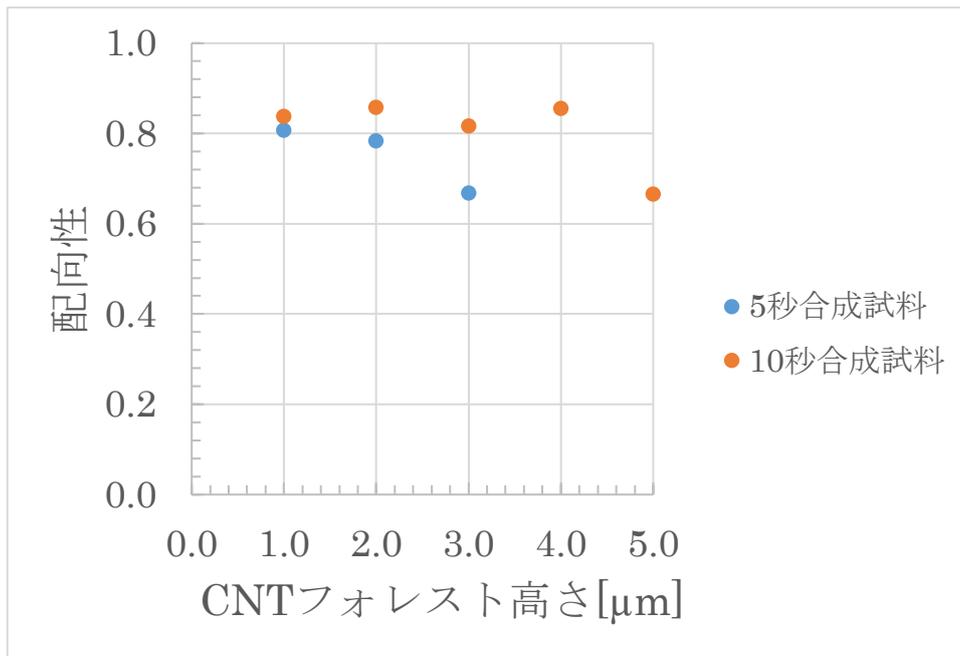


図 3.2 合成時間 5 秒試料、合成時間 10 秒試料の CNT フォレスト高さと配向性の関係[16]

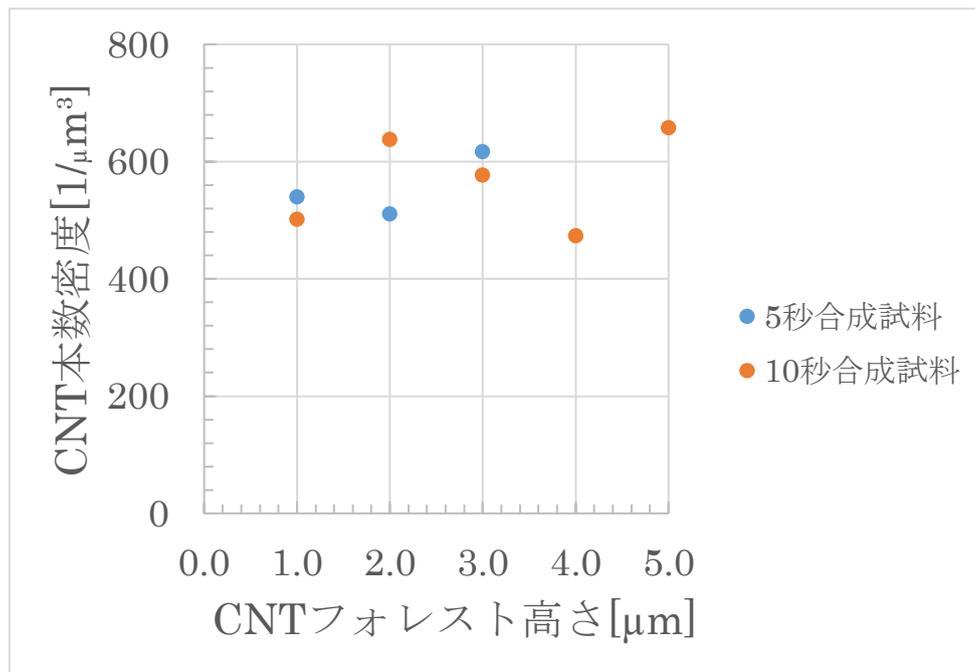


図 3.3 合成時間 5 秒試料、合成時間 10 秒試料の CNT フォレスト高さと CNT 本数密度の関係

3.4 考察

CNT フォレスト高さと同軸性・CNT 本数密度の係について考察する。

触媒と基板の密着性が高い場合には、CNT の成長中にも触媒と基板は分離せず、CNT が基板上の触媒から離れない根元成長と呼ばれる成長モードになる。一方、触媒と基板の密着性が低い場合には、触媒微粒子が基板から離れても CNT は成長を続け、CNT 先端に成長核である触媒が存在するチップグロースとよばれる成長モードとなることが知られている。[17]同軸性は CNT フォレストの最大値で大きく低下(5 秒合成試料 : 0.78 → 0.66、10 秒合成試料 : 0.86 → 0.67)、CNT 本数密度は増加(5 秒合成試料 : 511 本 / μm^3 → 617 本 / μm^3 、10 秒合成試料 : 474 本 / μm^3 → 658 本 / μm^3) していることから、成長形態は CNT 先端に成長核が存在しているチップグロース成長モードであると考えた。CNT フォレスト高さの高い箇所では横方向で CNT 同士の接触が多く起こっており、その範囲は 5 秒合成試料では CNT フォレスト高さ 2.0~2.8 μm の範囲の CNT フォレスト、10 秒合成試料では CNT フォレスト高さ 4.0~5.0 μm の範囲の CNT フォレストが横方向で主に接触していると考えた。この範囲が、先行研究[16]で提示された水平同軸 CNT であると考えた。

3.5 まとめ

電気伝導のある CNT フォレストの画像処理と構造評価を行った。CNT フォレスト高さ最大値(5 秒合成試料 : 2.0 μm ~2.8 μm 、10 秒合成試料 : 4.0 μm ~5.0 μm)で同軸性は大きく低下し、CNT 本数密度は大きく増加した。CNT フォレスト高さが低い~中程度の領域(5 秒合成試料 : 0 μm ~2.0 μm 、10 秒合成試料 : 0 μm ~4.0 μm)では、CNT フォレスト構造が同じであることが分かった。電気伝導の見られる合成時間 5 秒、合成時間 10 秒の CNT フォレスト高さ方向の画像処理を行うことで、先行研究で提示された二層導通モデルの水平同軸 CNT 領域と垂直同軸 CNT 領域を定量的に評価することができた。

第4章 3D プリンター印刷サンプルを用いた SEM 画像焦点深度評価

4.1 目的

3D プリンター印刷多溝型サンプルの SEM 観察及び SEM 画像の画像処理を行い、SEM 画像のもつ焦点深度範囲を明らかにすること。

4.2 方法

3D プリンターを用いて図 4.1 に示すような焦点深度測定用の 3D プリンター印刷多溝型サンプルを作製した。多溝型サンプルは横：10 mm，縦：5 mm，溝の奥行き 10 μm ~500 μm で作製した。本実験で使用した 3D プリンターでは Z 軸方向の方が XY 平面方向よりも解像度がよく、図 4.2 に示すように、目視では確認しづらいが Z 軸方向で印刷を行うことで溝部分の勾配を軽減した。多溝型サンプルの洗浄を行い、レジソウウォーターを用いてサンプルに付着しているレジンを十分除去した後に、真空乾燥機で 1 日程度乾燥させた。乾燥が終了したら、多溝型サンプル表面の金コーティングを行った。表面の金属コーティングを行わないと、SEM を使用してサンプルの観測が出来ないからである。金コーティングした多溝型サンプルを SEM で観測した。観測方法としては、手前部分(奥行き 0 μm)と奥部分(10 μm ~ 500 μm)が同時に映る箇所で、図 4.3 のように手前部分にフォーカスを当てた SEM 画像 1 と、奥方向にフォーカスを当てた場合の SEM 画像 2 を撮影した。SEM 画像 1,2 を撮影するときは、コントラストを変化させず一定にして観測を行った。Python を用いて、図 4.4、図 4.5 に示すように撮影した SEM 画像 1,2 の輝度情報を取得する画像処理を行った。画像の横幅は撮影した SEM 画像の横幅であり、本実験では輝度情報を取得した範囲である。取得した輝度情報をもとに 10 μm 間隔で手前部分と奥方向の輝度情報の標準偏差比をとり、SEM 画像 1,2 の輝度変化から SEM 画像の持つ焦点深度範囲の導出を行った。標準偏差比は手前照準を基準とし、式は以下の通りである。全体のフォーカスが合っている(SEM 画像の持つ奥行き \geq 溝の奥行き)ときは、SEM 画像 1,2 の輝度変化がほとんどないので標準偏差比は 1 に近い値となる。全体のフォーカスが合っていない(SEM 画像の持つ奥行き $<$ 溝の奥行き)ときは、SEM 画像 1,2 の輝度変化が大きくなるので標準偏差比は 1 から遠い値となる。

$$\text{標準偏差比} = \frac{\text{奥方向輝度分布の標準偏差}}{\text{手前部分輝度分布の標準偏差}} \cdot \cdot \cdot (4.1)$$

Python による画像処理手順について説明する。使用ライブラリをインポートし、解析する画像を読み込む。グレースケール画像を構成している全ピクセルの輝度分布 (0~255) の表示を行った。

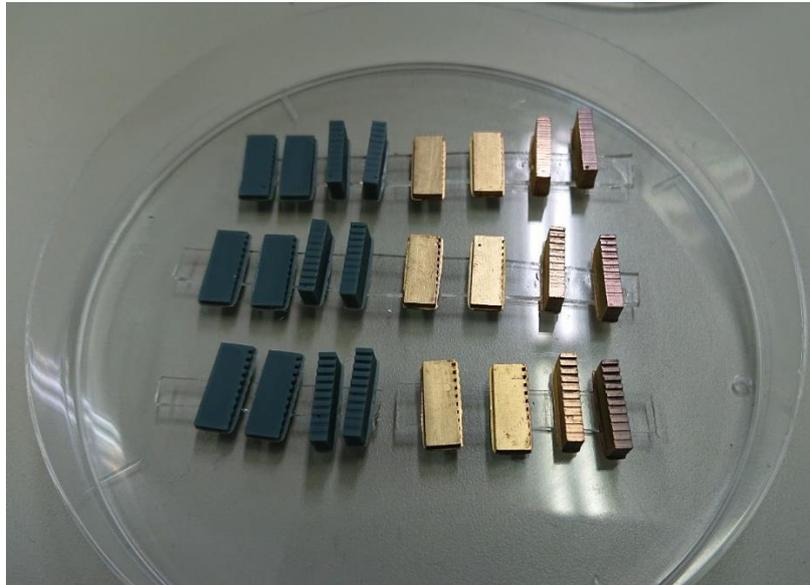


図 4.1 多溝型サンプル
(左：金コーティング未処理、右：金コーティング処理)

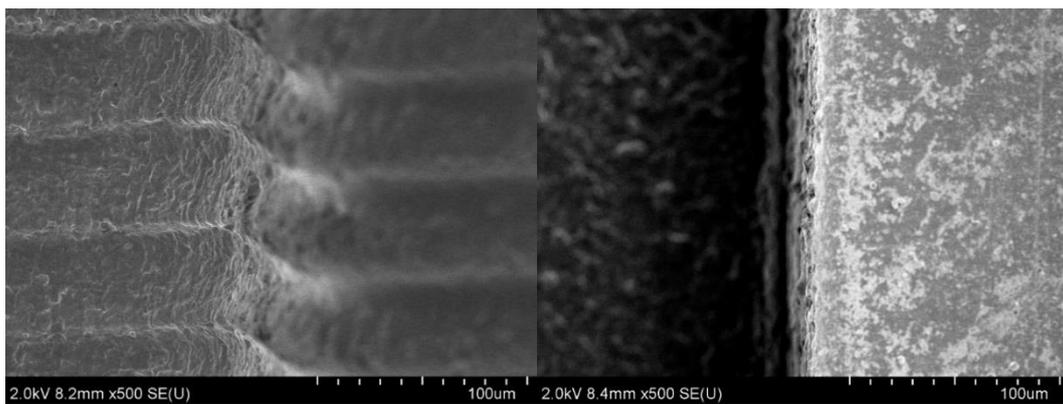


図 4.2 印刷方向異なる多溝パターン SEM 画像
(左：XY 平面印刷、右：Z 軸方向印刷)

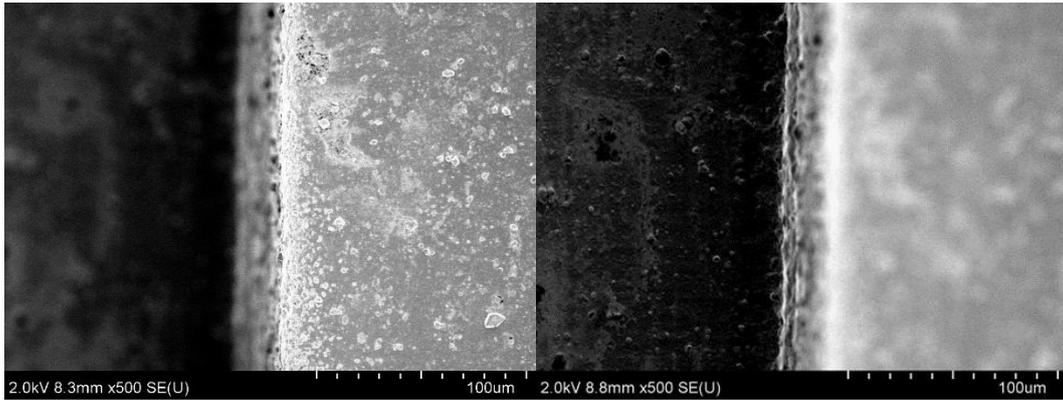


図 4.3 フォーカス箇所の異なる SEM 画像
(左：手前部分フォーカス、右：奥部分フォーカス)

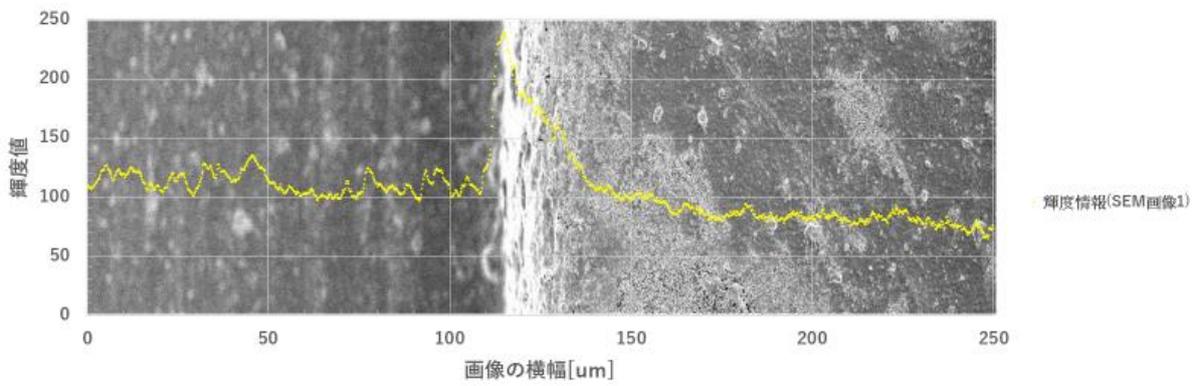


図 4.5 SEM 画像 1 の SEM 画像と輝度情報

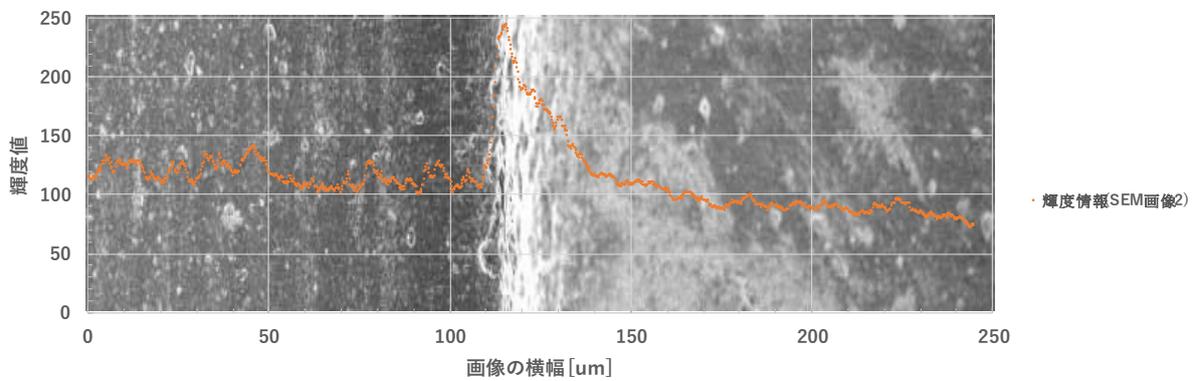


図 4.6 SEM 画像 2 の SEM 画像と輝度情報

4.3 結果

奥行き 10 μm ~ 500 μm の SEM 画像 1.2 の輝度変化評価を図 4.7 に示す。奥行き 10 μm , 50 μm , 80 μm では標準偏差比は 1 に近い値であった。奥行き 80 μm 以下では、フォーカスが合っていることで画像特徴を捉えられていたことにより、SEM 画像 1.2 の輝度変化が少なく像の情報が失われていなかった。溝の奥行きが大きくなるにつれ標準偏差比は全体的に 1 から遠い値を示した。また、溝の奥行きが大きくなると、フォーカスを合わせていない部分(SEM 画像 1 では奥部分、SEM 画像 2 では手前部分)の輝度情報の変化が小さくなっていった。フォーカスが合わずぼやけている画像では、輝度情報が平滑化されていることが分かった。

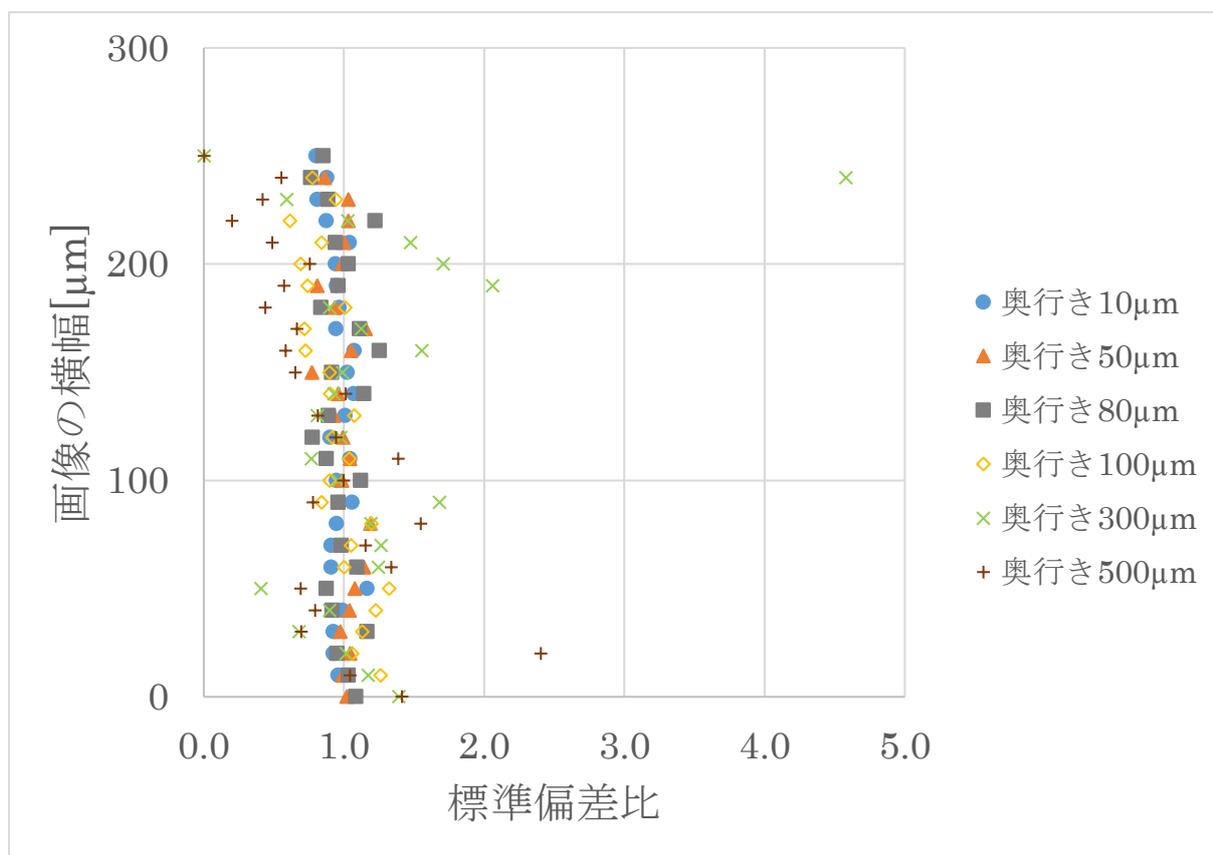


図 4.7 SEM 画像 1.2 の輝度変化評価

4.4 考察

奥行きによる標準偏差比の違いについて考察する

奥行きが SEM 画像の持つ焦点深度範囲以下のときは、SEM 画像 1 と SEM 画像 2 ともにほとんど同じ画像を見比べていると考えてよく、SEM 画像 1,2 全体の輝度情報のばらつきが小さいので、標準偏差比は 1 に近い値になると考えた。奥行きが SEM 画像の持つ焦点深度範囲より大きくなると、SEM 画像 1 と SEM 画像 2 の互いにフォーカスを当てていない箇所の輝度情報がぼやけにより平滑化されることで、SEM 画像 1,2 全体の輝度情報のばらつきが大きくなるので、標準偏差比は 1 から遠い値になると考えた。このことから、本研究の実験条件(SEM 画像倍率: 500 倍)による SEM 画像のもつ奥行きは 80 μ m であると考えた。下記に示すのは焦点深度 D の計算式[6]である。 H_r はヒトの肉眼の分解能(0.1mm~0.2mm)、 a は開き角、 M は SEM 画像倍率である。焦点深度の計算式から SEM 画像倍率と焦点深度には反比例の関係[6]があり、一般的な CNT フォレスト SEM 観測時の倍率($\times 10.0k$ 以上)では、SEM 画像のもつ奥行きは 4 μ m 以下程度であると考えた。

$$D = \frac{H_r}{aM} \cdot \cdot \cdot (4.2)$$

4.5 まとめ

3D プリンターで作製した多溝型サンプル画像処理と焦点深度の推測を行った。奥行き 10 μ m, 50 μ m, 80 μ m では標準偏差比は 1 に近い値であった。奥行き 80 μ m 以下では、フォーカスが合っていることで SEM 画像 1,2 の輝度変化が少なく像の情報が失われていなかった。SEM 画像の焦点深度範囲より溝の奥行きが大きくなると、SEM 画像 1,2 の輝度変化が大きくなりフォーカスが合わずぼやけることで像の情報が失われていた。SEM 画像 1,2 の輝度変化評価により、SEM 画像のもつ焦点深度範囲 (SEM 画像倍率 500 倍では 80 μ m)を明らかにすることができた。

第5章 3Dプリンター印刷マスクを用いたパターンCNTフォレストの作製

5.1 目的

3Dプリンター印刷マスクを使用して触媒のマスキングを行い、大面積化を実現したパターンCNTフォレストの合成を行うこと。

5.2 方法

3Dプリンターを用いて図5.1に示すような触媒マスク用の3Dプリンター印刷マスクを作製した。3Dプリンター印刷マスクの洗浄を行い、レジンウォーターを用いてサンプルに付着しているレジンを十分除去した後に、真空乾燥機で1日程度乾燥させた。マグネトロンスパッタ装置を用いて、熱酸化シリコン基板にアルミナ30nm、鉄1nm堆積させた。図5.2に示すように鉄+アルミナスパッタ基板の上に3Dプリンター印刷マスク(パターン深さ:0 μm ~250 μm)をクリップで固定し、スパッタ装置を用いて触媒堆積基板上に触媒マスクを施した。パターン深さは触媒マスクの奥行き方向の長さのことである。図5.3に示すように、クリップを使った固定にすることでカプトンテープを使った固定で課題となっていた、たわみによるターゲット粒子の回り込みを軽減した。スパッタ装置のカソード部分には磁石があり、クリップをそのまま入れるとカソードに接触してしまうので、カプトンテープを用いてクリップと台座と固定した。触媒マスクが終了したら、3Dプリンター印刷マスクを触媒堆積基板から外し、熱CVD装置を用いて、CNT合成を行った。合成条件は以下の通りである。また、金、アルミナ膜厚30nm、アルミナ15nmの3条件の触媒マスクでパターンCNTフォレストを作製し、触媒マスク部分を観測しパターン精度の評価およびパターン精度の平均値、最大値、最小値を算出した。パターン精度は図5.4に示すように3Dプリンター印刷マスク幅のCNTフォレストを基準とし、触媒マスクの占める割合であると定義した。パターン精度が大きいほど正確にパターンニングされているとした。

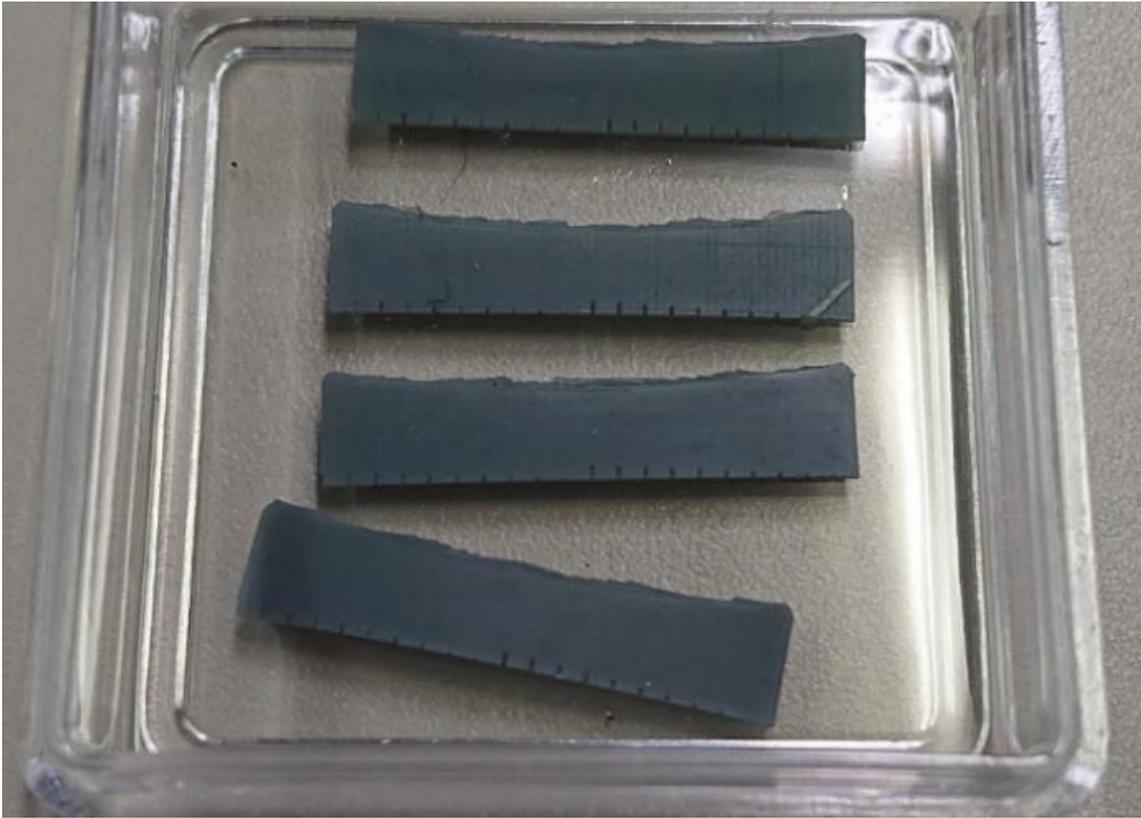


図 5.1 作製した 3D プリンター印刷マスク

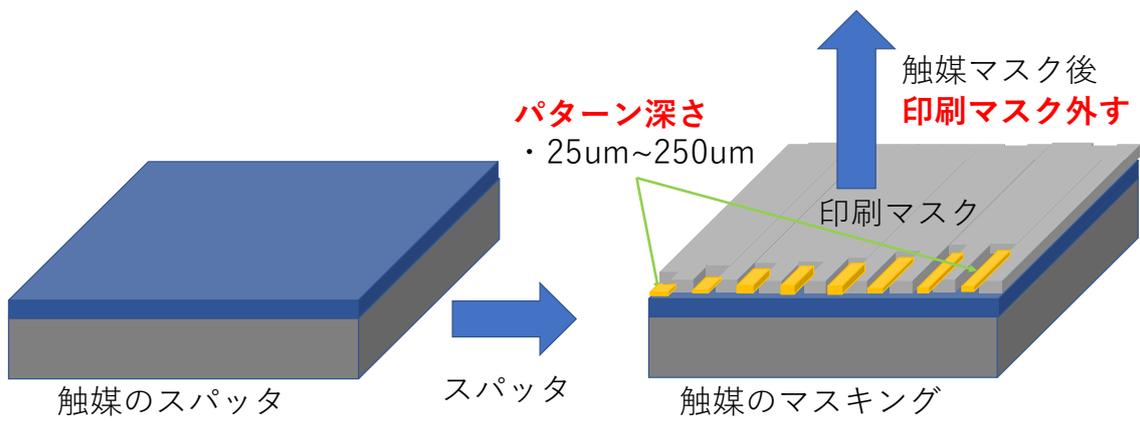


図 5.2 触媒マスク作製方法

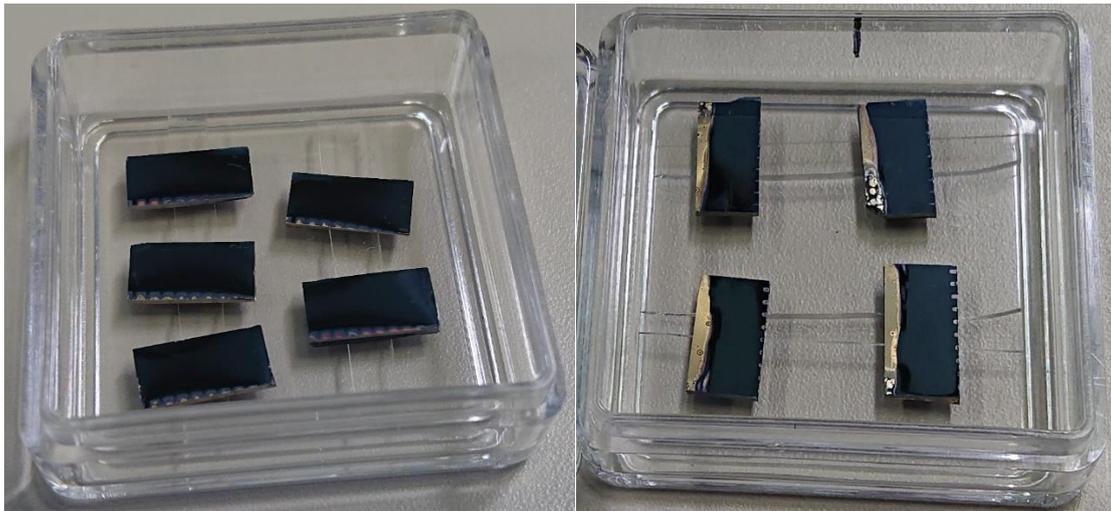


図 5.3 3D プリンター印刷マスク固定方法の異なる
パターン CNT フォレスト基板
(左：カプトンテープ固定、右：クリップ固定)



図 5.4 パターン CNT フォレストのパターン部分拡大画像と
断面模式図

表 5.1 CNT フォレスト合成条件

炭素源	C ₂ H ₂
ガス流量	7.8sccm
ベース真空度	5.0×10 ⁻⁴ Pa
合成温度	730°C
アニール時間	3.5min
合成時間	10min
合成圧力	62Pa

5.3 結果

図 5.5 は各触媒マスク条件のパターン CNT フォレスト基板である。すべての触媒マスク条件でパターン CNT フォレストの成長を確認できた。SEM で観察すると触媒マスクがアルミナの場合は CNT フォレスト高さが $10.9\mu\text{m}$ であったが、触媒マスクが金の場合は CNT フォレスト高さが $4.7\mu\text{m}$ であり CNT フォレストが半分以下の高さしか成長していなかった。触媒マスクに金を使用すると CNT フォレストが成長しづらいことが分かった。パターン部分を SEM で観測すると、図 5.6 パターン内側方向に CNT フォレストの勾配ができていた。スパッタで触媒マスクできていない領域があることが分かった。図 5.7 は各触媒マスク条件とパターン精度の関係である。アルミナ 30nm 、アルミナ 15nm のパターン深さ $250\mu\text{m}$ では、実験の課程で印刷マスクのパターン部分が破損しておりパターン精度の測定ができなかった。各触媒マスク条件のパターン精度の平均値、最大値、最小値を算出すると、アルミナ 30nm はパターン精度平均値：88.4%、パターン深さ $200\mu\text{m}$ でパターン精度最大値：97.6%、パターン深さ $50\mu\text{m}$ でパターン精度最小値：79.9%であった。アルミナ 15nm はパターン精度平均値：66.5%、パターン深さ $150\mu\text{m}$ でパターン精度最大値：84.3%、パターン深さ $225\mu\text{m}$ でパターン精度最小値：52.0%であった。金はパターン精度平均値：66.1%、パターン深さ $200\mu\text{m}$ でパターン精度最大値：69.3%、パターン深さ $150\mu\text{m}$ でパターン精度最小値：58.5%であった。

以上のことから、最もパターン精度が高い条件は、触媒マスクとしてアルミナ 30nm 堆積させたときであった。金よりアルミナの方が触媒パターンニングに適しており、触媒マスクにはある程度の膜厚(アルミナでは 30nm 以上)が必要であることが分かった。アルミナ 15nm ではパターン深さ $150\mu\text{m}$ がパターン精度最大値であり、そこからパターン深さが増加・減少するとパターン精度が低下した。アルミナ 15nm では触媒堆積基板の中央しか触媒マスクされていないことが分かった

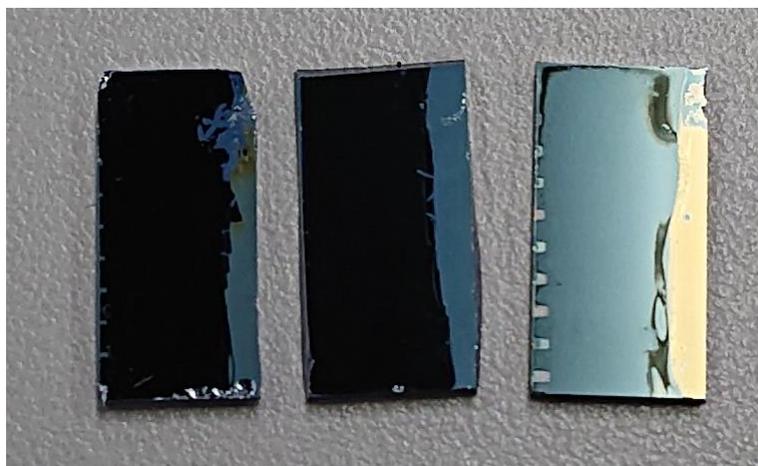


図 5.5 各触媒マスク条件のパターン CNT フォレスト基板
(左：アルミナ 30nm 、中央：アルミナ 15nm マスク、右：金)

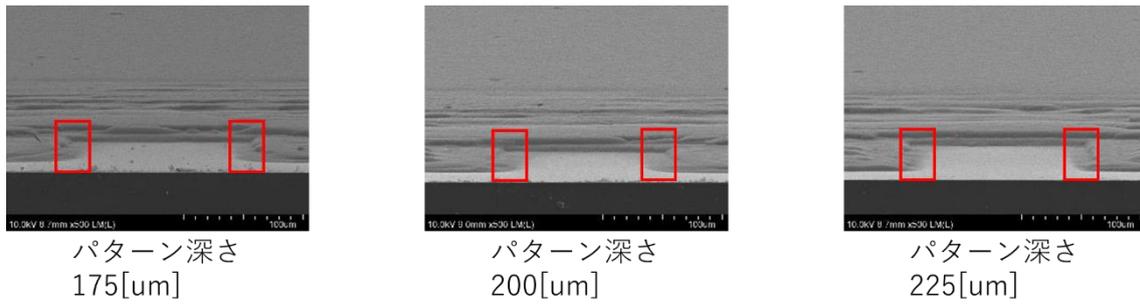


図 5.6 パターン CNT フォレストのパターン部分の SEM 画像

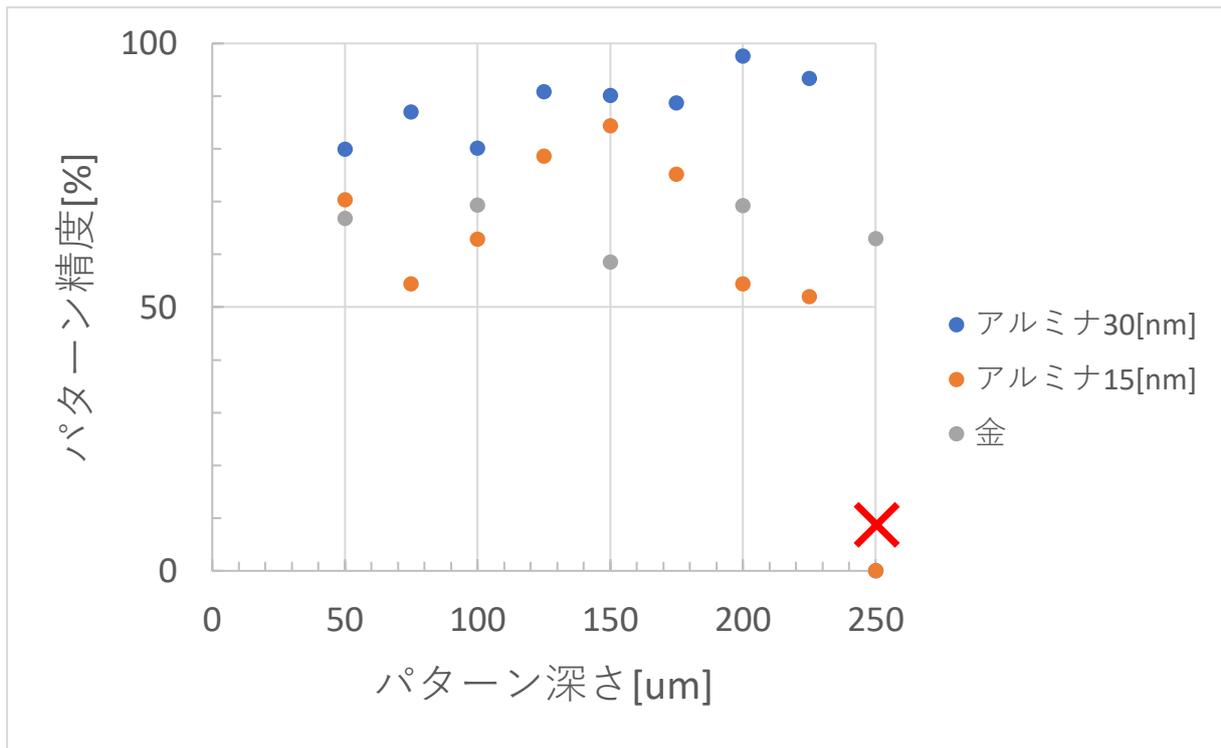


図 5.7 各マスク条件とパターン精度評価

5.4 考察

マスクの種類・膜厚によるパターン CNT フォレストの違いについて考察する

パターン CNT フォレスト基板を比較すると、触媒マスクに金を使用したときはアルミナを使用したときと比べ、全体的に CNT フォレストの成長が見られなかった。

図 5.8 に示すように、アルミナ(融点：約 2000°C)[18]より融点の低い金(融点：約 1000°C)[19]は、CNT 合成中の高温真空下で融点が減少し、融解することで触媒領域に付着していると考えた。金の触媒領域への付着により、本来 CNT が成長する領域に金の膜が形成されることで CNT の成長が抑制されていると考えた。最もパターン精度が高い条件は、マスクとしてアルミナを 30 nm 堆積させたときであった。30 nm 堆積時と比較し、アルミナを 15 nm 堆積させたときではマスクスパッタの時間が短く、触媒領域を十分にマスキングできずマスクとマスクの間から CNT が成長するなどしてパターン精度が低下したと考えた。アルミナ 15nm ではパターン深さ 150 μ m がパターン精度最大値であり、そこからパターン深さが増加・減少するとパターン精度が低下した。アルミナ 15nm のときは、3D プリンター印刷マスクが凹状に湾曲しており触媒マスク作製時に中央部分は触媒堆積基板と密着しているが、基板端部は密着しておらず、ターゲットの回り込みが発生しパターン精度が低下したと考えた。

以上のことから、パターン CNT フォレスト作製には CVD プロセスに対応した(熱 CVD なら融点が高く熱的に安定なアルミナ)ターゲット選びと、シャドーイング効果を考慮した触媒マスク膜厚(ターゲット堆積時間)が重要であると考えた。

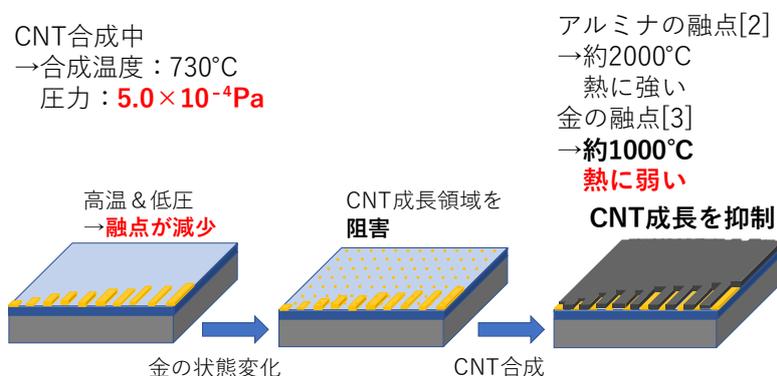


図 5.8 触媒マスク条件の違いによる CNT フォレスト成長の違い

5.5 まとめ

3D プリンター印刷マスクを使用したパターン CNT フォレストの合成と、パターン精度の評価を行った。すべての触媒マスク条件でパターン CNT フォレストの成長を確認できたが、触媒マスクに金を使用したときはCNT フォレストの成長が悪かった。パターン内側方向 CNT フォレストの勾配ができており、スパッタで触媒マスクできていない領域があることが分かった。最もパターン精度が高い触媒マスク条件は、アルミナ 30 nm 堆積させたときであった。アルミナの方が CNT フォレストのパターンニングに適しており、触媒マスクには 30 nm 以上の膜厚が必要であることが分かった。3D プリンター印刷マスクを用いて、0.5 cm×1.0 cm のパターン CNT フォレストを作製することができた。

第6章 結論

本研究の目的は「3D プリンター印刷マスクを使用してパターン CNT フォレストの合成」であった。3D プリンターで印刷したマスクサンプルを用いて、アルミナ 30 nm+鉄 1 nm 触媒堆積基板の上に触媒マスクを堆積させることで、パターン CNT フォレストの成長を確認でき、最もパターン精度が高い条件は、触媒マスクとしてアルミナ 30 nm 堆積させたときであった。3D プリンター印刷マスクを用いて、0.5 cm×1.0 cm のパターン CNT フォレストを作製することができた。

3D プリンターで作製した多溝型サンプル画像処理と焦点深度の推測を行った。奥行き 80 μ m 以下では、フォーカスが合っていることで SEM 画像 1.2 の輝度変化が少なく像の情報が失われていなかった。SEM 画像の焦点深度範囲より溝の奥行きが大きくなると、SEM 画像 1.2 の輝度変化が大きくなりフォーカスが合わずぼやけることで像の情報が失われていた。SEM 画像 1,2 の輝度変化評価により、SEM 画像のもつ焦点深度範囲 (SEM 画像倍率 500 倍では 80 μ m)を明らかにすることができた。

電気伝導のある CNT フォレストの画像処理と構造評価を行った。CNT フォレスト高さ最大値(5 秒合成試料 : 2.0 μ m~2.8 μ m、10 秒合成試料 : 4.0 μ m~5.0 μ m)で配向性は大きく低下し、CNT 本数密度は大きく増加した。CNT フォレスト高さが低い~中程度の領域(5 秒合成試料 : 0 μ m~2.0 μ m、10 秒合成試料 : 0 μ m~4.0 μ m)では、CNT フォレスト構造が同じであることが分かった。電気伝導の見られる合成時間 5 秒 , 合成時間 10 秒の CNT フォレスト高さ方向の画像処理を行うことで、先行研究で提示された二層導通モデルの水平配向 CNT 領域と垂直配向 CNT 領域を定量的に評価することができた。

参考文献

- [1] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- [2] 安藤恒也, 中西毅, “グラフェンとナノチューブ, カーボンナノチューブと量子効果”, 山口昭男(編), (社)岩波書店, 東京, (2007) pp.1-4.
- [3] カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編, コロナ社(2011)
- [4] 石本光輝, “コンフォーカルラマン分光法を用いた垂直配向 CNT フォレストの構造評価”, 修士論文(2016), 高知工科大学
- [5] N. E. Persson, J. Rafshoon, K. Naghshpour, T. Fast, P.-H. Chu, M. McBride, B. Risteen, M. Grover, and E. Reichmanis, “High-Throughput Image Analysis of Fibrillar Materials: A Case Study on Polymer Nanofiber Packing, Alignment, and Defects in Organic Field Effect Transistors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**(41) (2017) 36090-36102.
- [6] 中村 光弘, 東京大学工学部・工学系研究科・技術部・マテリアル工学専攻, 走査型電子顕微鏡(SEM)の基本原則と結像条件の測定 ,(2011)
- [7] F. Nagamine, T. Onishi, S. Hayashi, A. Pander, A. Hatta, and H. Furuta, “Image analysis of catalyst formation process for the high-density growth of CNT forest”, 第28回日本MR S年次大会 (2018.12.19 北九州国際会議場、北九州市)
- [8] A. Pander, T. Onishi, A. Hatta, and H. Furuta, “Study of self-organized structure in carbon nanotube forest by fractal dimension and lacunarity analysis”, *Materials Characterization*, **160** (2020) 110086.
- [9] 西森秀人, “断面 SEM 画像解析によるカーボンナノチューブフォレスト構造解析 / Structure Analysis on Carbon Nanotube Forest using Cross-sectional SEM Images”, (2021)
- [10] 沢田侑斗, 垂直配向 CNT forest film の横方向導電率評価 / Lateral conductivity of vertically-aligned CNT forest films. J2021 年第 68 回応用物理春季学術講演会, 2021.03.16-19, ONLINE
- [11] 宮地弘樹, “フィッシュネット形状に加工した霜柱状 CNT フォレストメタマテリアルの光学特性解析”, 修士論文(2018), 高知工科大学
- [12] Autodesk Inc., Fusion360 – CAD/CAM/CAE/PCB を統合したソフトウェア, fusion 360, 2023
<https://www.autodesk.co.jp/products/fusion-360/overview>
(参照 2023.3.1)
- [13] 深谷康太, “RF マグネトロンスパッタリング法による超電導体成膜における成膜構造の解明”,(2009)
- [14] 宮崎誠一, “CVD 成膜の物理”, *応用物理* **69**(6), (2000) p689-694.
- [15] 渡邊俊哉, “走査電子顕微鏡の原理と応用(観察、分析)”, *精密工学会誌*, **77**(11) (2011) pp1021-1026

- [16] 西森秀人, 沢田侑斗, 亀岡信義, 圓井大智, 本田紫門, 古田寛, 電気伝導 CNT フォレストの画像処理と構造評価, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2021.07.31, オンライン開催)
- [17] 古田寛, 圓井大智, 小路紘史, A. Pander, “プラズマを使った触媒生成による高密度カーボンナノチューブ(カーボンナノチューブフォレスト)生成とそのデバイス応用”, (2022)
- [18] 安全データシート, 昭和化学株式会社, 2021
- [19] 各種金属のおよび合金の溶融温度, ニッコー熔材工業株式会社, 2013

謝辞

本研究を進めるにあたって、研究テーマの方針等、様々なご指導をいただきました指導教員である古田寛先生に深く感謝いたします。論文ご指導頂いた八田章光先生、田上周路先生に感謝いたします。研究内容に的確なアドバイスをありがとうございました。特に八田先生には、画像処理の課題や論文の書き方・表現方法など丁寧にご指導いただきありがとうございます。研究室内の装置の使用法や研究活動について議論させていただいた Adam Pander 助教(現：NTT)に感謝申し上げます。マグネトロンスパッタ装置や熱 CVD 装置の使用法をご指導いただきありがとうございました。いただきました。講義でお世話になった岩下克先生、橘昌良先生、牧野久雄先生、山本真行先生、李朝暘先生、小林弘和先生、星野考総先生、密山幸男先生、綿森道夫先生、野田聡人先生に感謝いたします。

修士課程になっても大学生生活を共に過ごしてくれた、同研究室の沢田侑斗君、八田研究室の滝野由紀さん、橘研究室の青木聡太君、小池智也君、牧野研究室の秦睦人君に感謝申し上げます。研究に対するアドバイスだけでなく、日常生活でもお世話になりました。特に、沢田侑斗君には研究で分からないことや日常生活においても助言をしてくれたこと感謝申し上げます。後輩である亀岡信義君、圓井大智君、本田紫門君、神生龍一君、山本十夢君には学部課程のみならず修士課程においても、研究や議論を行い楽しく研究をおこなうことができました。山本君は 3D プリンターの使用法を丁寧に教えていただきありがとうございました。大変ありがとうございました。留学生のサイフルさんやスクマさんには、ほとんど英語が分からない私と積極的にコミュニケーションをとっていただき感謝申し上げます。少しではありますが、英語が上達したように感じることができました。スクマさんは私たち後輩のために手料理を振舞っていただき感謝申し上げます。あの料理の味は一生忘れません。

研究や就職活動など大学生活で悩むこともありましたが、大学生活を支えて下さった両親に感謝申し上げます。豊富な実験装置や良い研究環境の場を作り上げてきた高知工科大学電子系の皆様に感謝申し上げます。電子・光システムコースを支え、学会登壇や研究活動を補助していただいた電子系事務室中山愛様に感謝申し上げます。私の KUTLMS の不手際にも真摯に対応していただき感謝申し上げます。最後に、研究活動を支えていただい全ての方々に深く感謝申し上げます。

業績

(国内学術会議発表)

主著

1. 西森秀人, 沢田侑斗, 亀岡信義, 圓井大智, 本田紫門, 古田寛, 電気伝導 CNT フォレストの画像処理と構造評価, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2021.07.31, オンライン開催)
2. 西森秀人, 沢田侑斗, 亀岡信義, 八田章光, 古田寛, CNT フォレスト断面 SEM 画像の画像処理と結像条件の測定, 2022 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2022.07.30, 香川大学教育学部(幸町キャンパス))

共著

1. 亀岡信義, 圓井大智, 本田紫門, 沢田侑斗, 西森秀人, 古田寛, CNT forest の電気抵抗評価, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2021.07.31, オンライン開催)
2. 圓井大智, 本田紫門, 亀岡信義, 沢田侑斗, 西森秀人, 古田寛, マグネトロンスパッタによる触媒堆積初期形成制御のシャッター効果, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2021.07.31, オンライン開催)
3. 本田紫門, 亀岡信義, 圓井大智, 沢田侑斗, 西森秀人, 古田寛, カーボンナノチューブのランプ加熱測定, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2021.07.31, オンライン開催)
4. 沢田侑斗, 西森秀人, 亀岡信義, 古田寛, CVD 炉内環境分析による CNT 合成精度向上, 2022 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2022.07.30, 香川大学教育学部(幸町キャンパス))
5. 亀岡信義, 沢田侑斗, 西森秀人, Joaquin Rivero III, 古田寛, 初期成長 CNT forest film の横方向電気伝導特性, 2022 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2022.07.30, 香川大学教育学部(幸町キャンパス))
6. 神生龍一, 沢田侑斗, 西森秀人, Rebekah Arias, 古田寛, 機械学習を用いた CNT フォレスト断面 SEM 画像からの特徴抽出, 2022 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2022.07.30, 香川大学教育学部(幸町キャンパス))

付録

付録 1 CNT フォレスト断面 SEM 画像の結像条件の測定

1.1 背景・目的

従来報告[3]では、ピコアンメータで照射電流の電流変化を測定し、結像条件（焦点深度/開き角/電子線輝度）を算出していた。SEM では検出電子をもとに画像を出力していることから、電流と画像の輝度は対応していると考えられる。画像処理でも同様に結像条件の算出ができる可能性があると思われる。

垂直配向 CNT フォレストの画像処理を行い、CNT フォレスト断面 SEM 画像の輝度情報から CNT フォレスト構造の結像条件(開き角、電子線輝度、焦点深度)、CNT フォレスト奥行きを明らかにすることを目的とする。

1.2 実験方法

CNT フォレストを背景+基板+CNT が同時に映る箇所を観測した。観測方法としては、図 1 のように基板部分にフォーカスを当てた SEM 画像 1 と、SEM 画像 1 を撮影した状態から、WD(作動距離)を上方向に 0.1 mm 移動させた SEM 画像 2 を撮影した。Python を用いて、図 2 に示すように撮影した SEM 画像 1,2 の背景～CNT 領域の輝度情報を取得する画像処理を行った。正焦点時と WD 移動時の輝度分布から CNT フォレスト奥行きを計算した。SEM 画像の焦点深度は、図 3 のようになっていると考えた。試料内部に侵入した入射電子の領域＝焦点深度の半値が画像内の CNT フォレスト奥行きになると仮定した。また、加速電圧の異なる CNT フォレスト断面 SEM 画像に対しても同様の処理を行い、SEM 画像の解像度と焦点深度との関係を調査した。

Python による画像処理手順について説明する。使用ライブラリをインポートし、解析する画像を読み込む。グレースケール画像を構成している全ピクセルの輝度分布(0~255)の表示を行った。

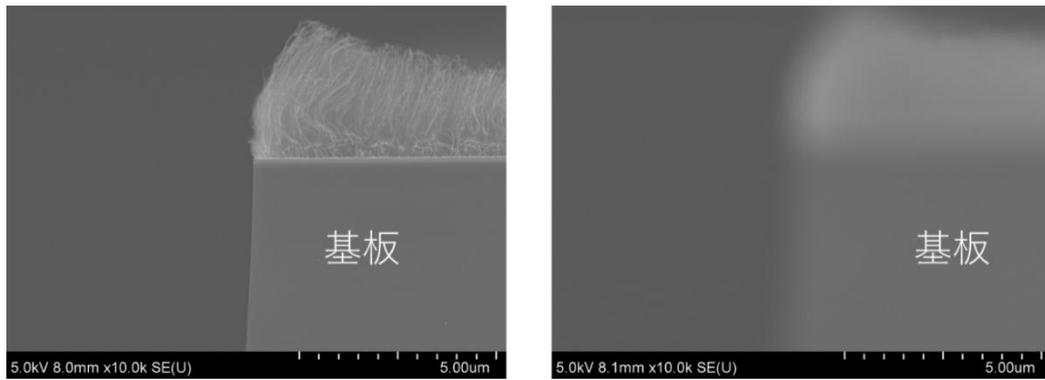


図1 正焦点時の SEM 画像と WD 変化時の SEM 画像の比較[1]

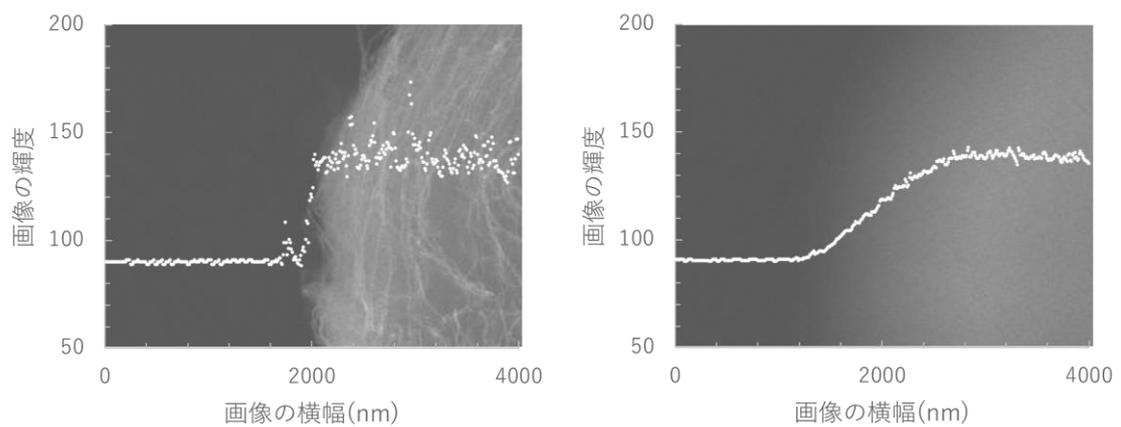


図2 正焦点時の SEM 画像と WD 変化時の輝度分布の比較[1]

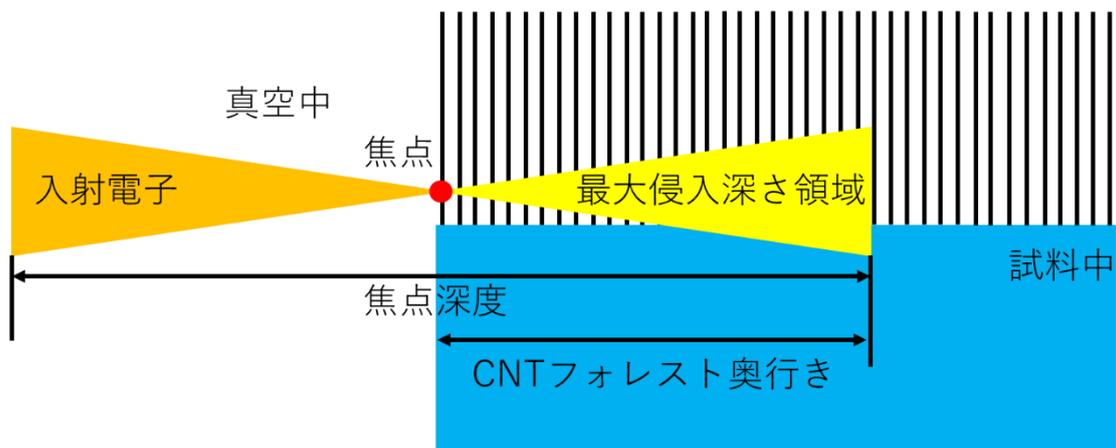


図3 正焦点時の SEM 画像と WD 変化時の SEM 画像の比較[1]

1.3 実験結果および考察

図4はコントラスト調整前と調整後のCNT本数密度の比較である。加速電圧や検出信号が変化してもCNTフォレスト奥行きはあまり変化しなかった。SEMの奥行きに関係するのは入射エネルギーを持ち試料に侵入した電子だけであり、試料表面から出てくる二次電子や、後方散乱を行い試料から出てくる反射電子はSEM画像の奥行きには影響しないと考えた。

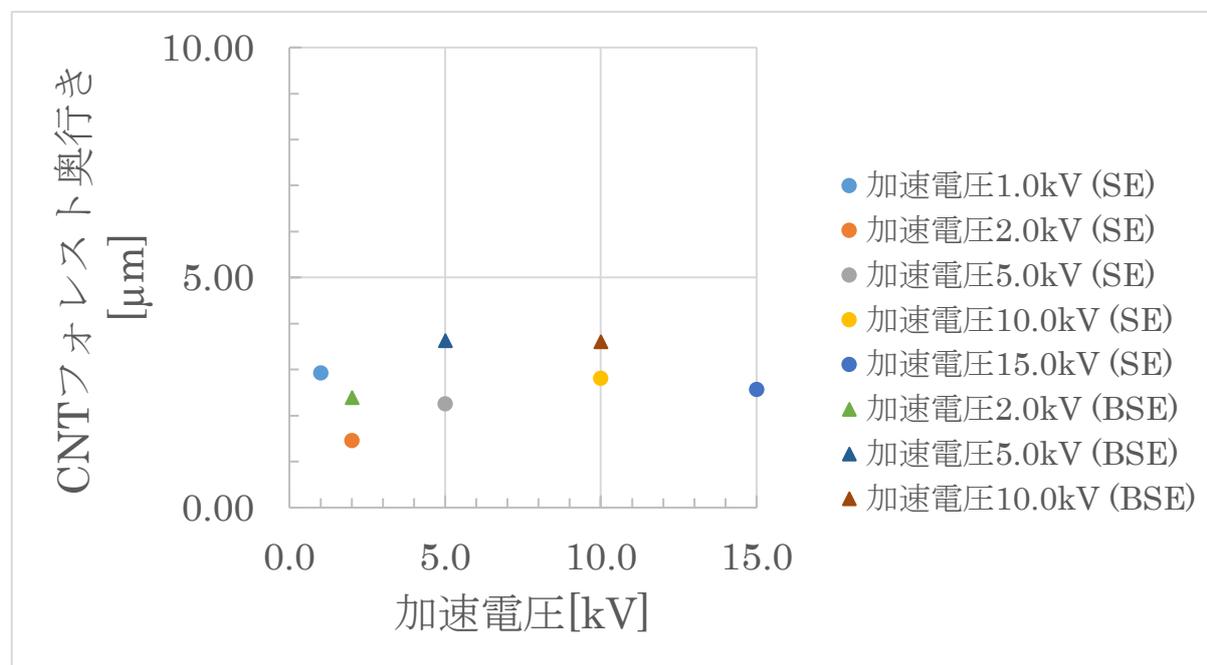


図4 加速電圧とCNTフォレスト奥行き評価[1]

1.4 まとめ

CNTフォレスト断面SEM画像の画像処理を行うことで、従来報告では電流から結像条件を算出していたことが、画像の輝度でも同様に算出できることを明らかにできた。CNTがピントが合っている範囲を定量化することでより詳細なCNTフォレスト密度評価を行うことができる可能性を得られた。

参考文献

- [1] 西森秀人, 沢田侑斗, 亀岡信義, 八田章光, 古田寛, CNTフォレスト断面SEM画像の画像処理と結像条件の測定, 2022年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2022.07.30, 香川大学教育学部(幸町キャンパス))

付録2 コントラスト調整による CNT フォレスト解析精度向上

1.1 背景・目的

膜厚 1 μm 以下の均一な CNT 極薄膜では CNT 本数密度が増加したことで、電氣的コンタクトが増え導電率上昇したことが明らかになっている。しかし、CNT 極薄膜ではコントラストが薄く詳細な CNT フォレスト構造評価が困難であった。コントラスト調整を行うことで、CNT フォレスト構造解析できる可能性がある。

1.2 実験方法

Python を用いて CNT フォレスト断面 SEM 画像のコントラスト調整を行い、コントラストの最適値を探した。最適値は、図 5 に示すように GTFiber2 を用いてコントラスト調整 CNT フォレスト断面 SEM 画像を解析し、CNT 本数密度が最大値となる点とした。アニーリング時間の異なる CNT フォレスト断面 SEM 画像にも同様の処理を行い、図 6 に示すようにコントラスト最適化前と最適化後の CNT 本数密度を比較し、カウント CNT の増減によって CNT フォレスト解析精度を評価した。また、コントラスト最適化 CNT フォレスト SEM 画像を用いて CNT フォレスト構造(配向性、CNT 本数密度、直径)の解析を行い、アニーリング時間と CNT フォレストの関係について評価した。配向性は基板に対し、CNT が同じ方向を向いている割合を数値化したものである。全 CNT が基板に対して垂直に成長している場合、配向性は 1 となる。CNT の方向に違いが出てくると、配向性は低下する。実験に使用した SEM 画像は垂直配向 CNT フォレストの横方向導電率評価[2]の報告内の画像を使用した。

Python による画像処理手順を説明する。使用ライブラリをインポートし、解析する画像を読み込む。最初に、`cv2.createCLAHE(clipLimit=0.01+i, tileGridSize=(8,8))`を用いて、適応ヒストグラム平坦化を行った。適応ヒストグラム平坦化は、図 7 のように局所的なコントラスト強調をする処理である。画像を小領域(8×8)に分割し、領域毎にヒストグラム平坦化を適用するものである。ノイズの強調を防ぐためコントラスト強調制限(Clip Limit)を適用し、通常のヒストグラム平坦化処理と比較して無差別なノイズの強調を軽減する。Clip Limit は 0.01 が初期値で、値が大きくなると画像のコントラストが大きくなる。[3]本研究では、Clip Limit の値を 0.01~10.01 まで 1.00 間隔で変化させ、コントラスト調整 CNT フォレスト画像を作成・保存した。

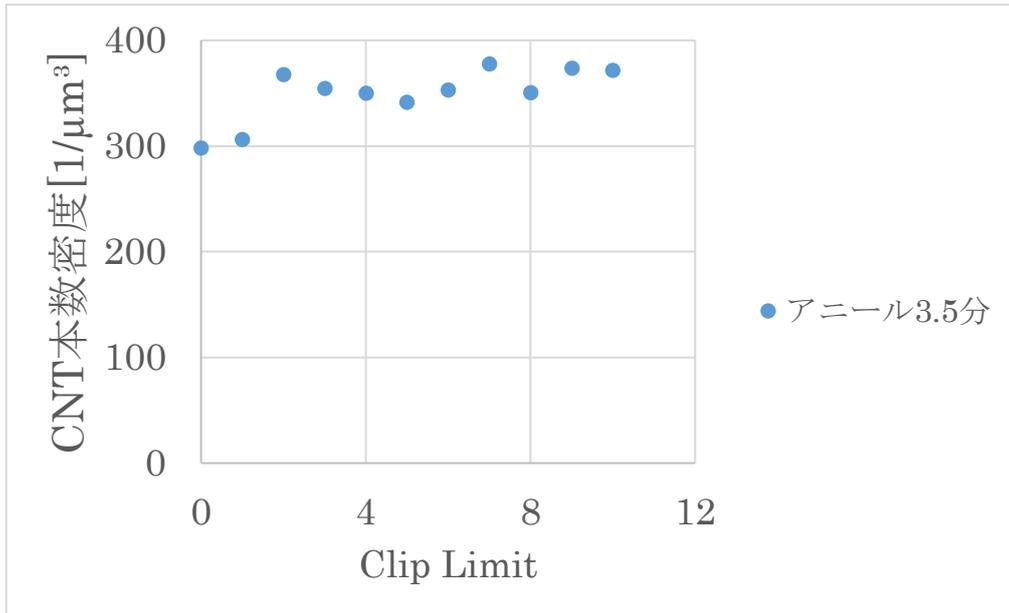


図5 アニール3.5分CNTフォレスト断面SEM画像のコントラストを変化させたときのCNT本数密度の関係[13]

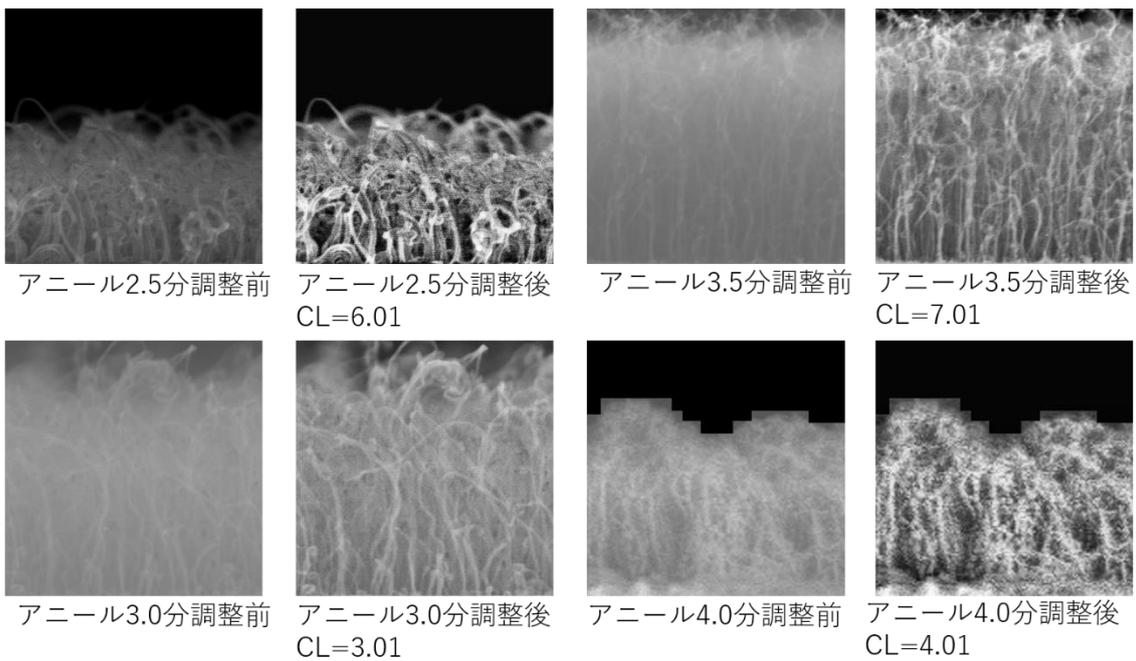


図6 アニール時間とコントラスト調整画像[13]

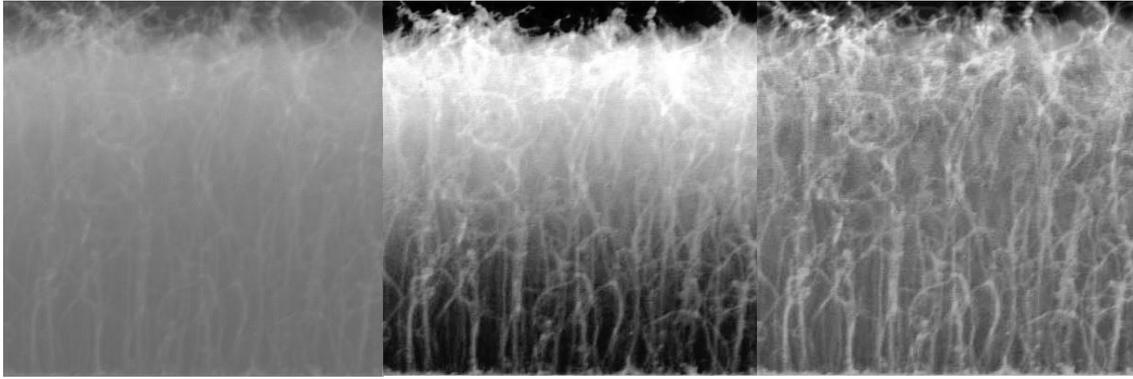


図7 元画像とヒストグラム平坦化処理画像の比較[13]

(左：元画像、中央：通常のヒストグラム平坦化、右：適応ヒストグラム平坦化)

1.3 実験結果および考察

図9はコントラスト調整前と調整後のCNT本数密度評価、図10はアニーリング時間とCNTフォレスト配向性評価である。コントラスト調整後では、コントラスト調整前よりもファイバー密度がすべてのアニーリング時間で増加した。コントラスト調整を行ったことにより、ファイバーの取りこぼしが少なくなったことが確認できた。[13]CNT本数密度の増加により、画像処理精度が向上したと考えた。アニーリング時間3.5分のCNTフォレストが最も配向性が高く($S=0.70$)、アニーリング時間2.5分、4.0分のCNTフォレストの配向性が低かった($S=0.30$)。

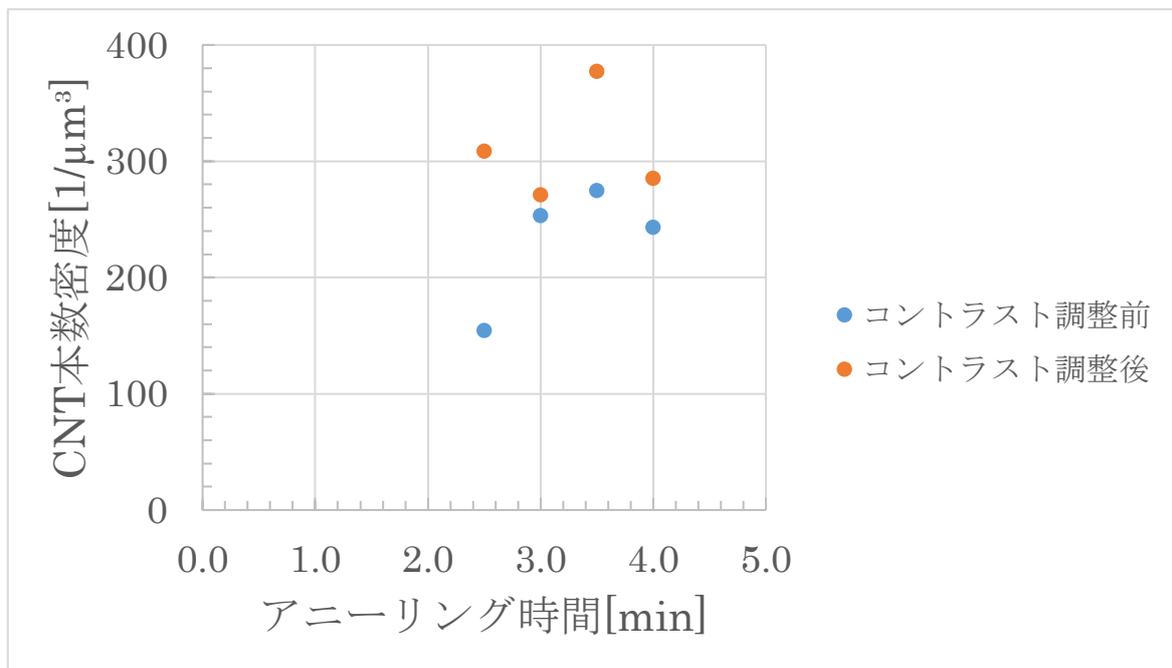


図9 アニーリング時間 CNT 本数密度評価[13]

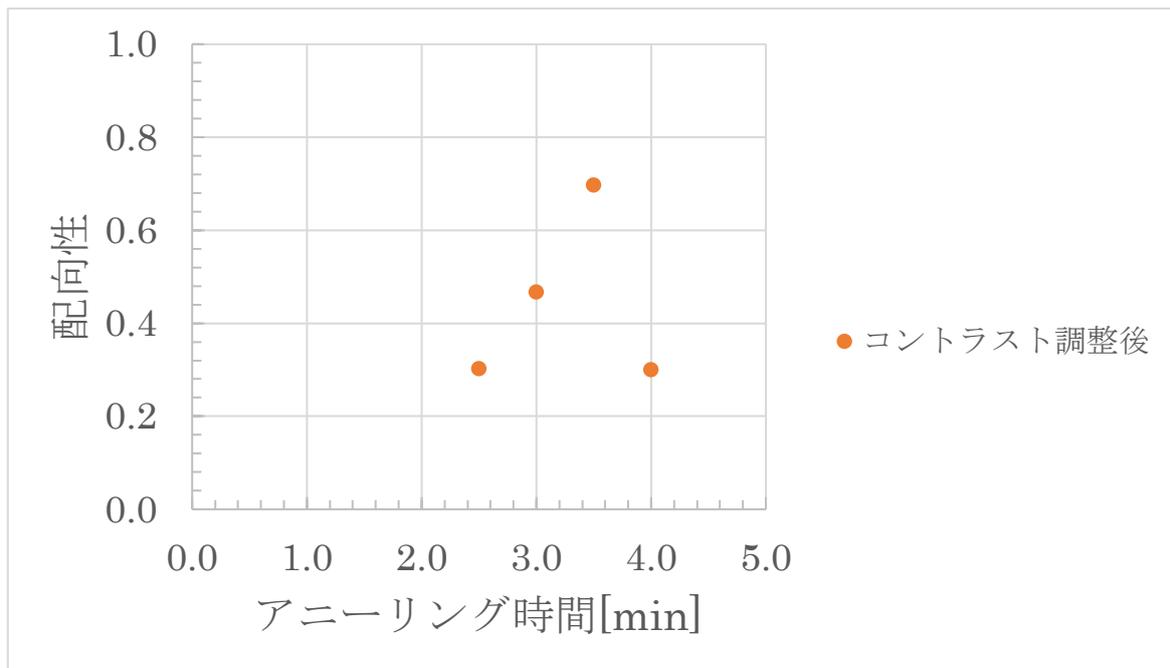


図 10 アニーリング時間と CNT フォレスト配向性評価[13]

1.4 まとめ

アニール時間の異なる短尺 CNT フォレストについて、コントラスト調整により短尺 CNT フォレストの詳細な構造解析を画像処理により明らかにすることができた。

参考文献

- [2] 西森秀人, 沢田侑斗, 亀岡信義, 圓井大智, 本田紫門, 古田寛, 電気伝導 CNT フォレストの画像処理と構造評価, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2021.07.31, オンライン開催)
- [3] Alexander Mordvintsev & Abid K., ヒストグラム平坦化 - OpenCV-Python Tutorials, OpenCV3-Python-Tutorials, 2016.10.26, http://whitewell.sakura.ne.jp/OpenCV/py_tutorials/py_imgproc/py_histograms/py_histogram_equalization/py_histogram_equalization.html
(参照 2023.3.1)