

博士（工 学） 押 田 京 一

学 位 論 文 題 名

画像処理を用いた顕微鏡像の定量化と構造解析の高精度化  
～炭素材料への適用～

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

炭素原子は化学結合の状態の違いにより多様な無機化合物を形成し、他の原子と結び付くことにより膨大な数の有機化合物を造り出している。このように多様な形態を成す炭素を主体として、これまで多くの材料が開発され、工業技術を支えてきた。その基盤には炭素材料の組織および構造解析技術の研究・開発と、これによる材料科学の進歩があった。

炭素材料の構造解析の手法としては、X線回折、各種分光分析、磁気抵抗効果および顕微鏡観察などの手法が広く用いられている。X線回折、分光分析および磁気抵抗効果などの手法は定量的ではあるが、被測定試料全体の平均的な特徴を与えるため、局所的な原子レベルの変化による結晶の歪みなど、細部の情報を分離して得ることが困難である。これに対して光学顕微鏡や電子顕微鏡は、試料の様子を視覚的に観察できるところに特徴があり、倍率に応じて試料全体を巨視的に、あるいは局部の状態を微視的に直接観察できる。しかし、一般的に顕微鏡による解析は、目視による解析が中心であるため数値化が難しく定量的評価が困難である。したがって、X線回折などの統計的手法と顕微鏡観察は相補的に用いられ効果をあげてきた。顕微鏡像には多くの情報が含まれていると考えられるが、炭素材料の解析において顕微鏡観察は必ずしも有効に使われておらず、定量的な観察手法および解析法が望まれている。

本研究はコンピュータ技術の発達により実用的となった画像処理を用いて、像の明瞭化、特徴の抽出および定量化などを行うことにより、これまでの顕微鏡観察の欠点を補う新たな手法の確立を目指した。顕微鏡の種類および倍率の異なる条件における炭素材料の解析に、この手法を適用し、以下に示す新たな知見を得ることができた。拡大率では、透過電子顕微鏡(TEM)、走査電子顕微鏡(SEM)および光学顕微鏡を用いた高倍率から低倍率の拡大像に対して、試料の組織については、結晶構造のように整ったものから非常に乱れたアモルファスな組織に対して、画像処理による解析を試みた。

高温処理により黒鉛に近い結晶構造となった気相成長炭素纖維(VGCF)について、高分解能透過電子顕微鏡(TEM)と画像処理および原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、結晶構造の解析を行った。VGCFの炭素六角網平面(網平面)に平行な方向から観察したTEM像に、二次元高速フーリエ変換(FFT)を施した。これにより得られたパワースペクトル像に現れる分離された各結晶面に対応するスポットより、(002)面と(100)面の関係を求め、網平面の積層構造の欠陥について解析した。また、VGCF表面の網平面に垂直な方向からAFMによる観察を行い、表面とその下の網平面の積層状態を検討した。網平面に対するこの二つの方向の電子顕微鏡観察から、高温処理されたVGCFは、積層した網平面が(002)面の方向へのずれ構造および回転構造の構造欠陥を含んでいることがわかり、この構造モデルを提案した。

フッ素のインターラーションによる、フッ素と反応させたVGCFの六角網平面構造の乱れについて解析を行った。フッ素との共有結合を生成したため網平面に生じた乱れを、TEMで観察し、それを画像処理することにより明瞭化した。二次元FFTを施し、パワースペクトルを求めて網平面の層間距離を測定すると共に、網平面の乱れの状態を解析した。また、FFT処理されたデータから特定周波数を抽出し、二次元逆高速フーリエ変換(IFT)を施し画像を再構成することにより、フッ素がインターラーションされた領域とされていない領域を分離抽出し視覚化して、その状態を解析した。これにより、フッ素は局所的に集中してインターラーションが進むことがわかった。

非常に乱れた構造のため定量化が難しい活性炭素繊維(ACF)の微細孔について、TEMと画像処理を用いて解析を行った。同一のピッチ系炭素繊維から、異なる温度において水蒸気賦活された、比表面積の異なる3種類の等方性ピッチ系ACFのTEM像を二次元FFT処理し、パワースペクトルを求めて周波数解析することで、ACFの細孔径分布を求めた。また、IFT処理して各周波数成分に対応する実画像を再構成し、それぞれの周波数成分の関係を検討した結果、ACFの細孔がフラクタルであると推定した。さらに、TEM像を2値化し、細孔断面の輪郭線にフラクタルを適用して、その形状の解析を行った。これらの解析結果より三次元的な細孔構造を検討し、高比表面積を有するACFの細孔のモデルを提案した。

メソフェーズピッチ系炭素繊維の横断面組織について、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)と画像処理を用いて解析を行った。繊維横断面に現れるリボン状フィブリルの断面について、その褶曲の曲率半径の分布を求め、フィブリルの微細な組織を検討した。また、フィブリル断面の褶曲の度合を、フラクタル次元を求めるこにより定量化した。フラクタル次元と繊維の引っ張り強度との相関について検討し、破壊過程における亀裂の伝播は、フィブリルの褶曲部分で抑制されるという従来の強度発現メカニズムに関する知見を、数値的に示した。

等方性黒鉛材料断面の偏光顕微鏡像に画像処理を適用して、試料断面に現れた気孔の断面積の分布、気孔数および気孔率を求めた。また、気孔断面の輪郭線のフラクタル次元および円形度を測定し、気孔形状の定量的評価を行った。この結果、気孔数が増加すると気孔の平均断面積は小さくなること、断面積が大きい気孔は複雑な形状を示し、小さい気孔は円形度が高くなることがわかった。さらに、従来解析が難しかった気孔分布および形状と強度パラメータとの相関について検討し、気孔断面積が小さく気孔数が多いほど、弾性率および曲げ強度が増加することを明らかとした。また、試料がある程度の大きさの気孔を多数含んでいると、発生した亀裂の進行が気孔部分で抑制され、平面ひずみ破壊靭性値( $K_{IC}$ )および臨界亀裂開口変位( $COD_f$ )が増加すると考えられた。

画像処理手法の新しい応用として、生体信号の解析に画像処理を適用した。顕微鏡像を画像処理して数値化する解析とは逆方向に、生体信号から画像を構成して解析した。生体への適合性のよいPAN系炭素繊維を用いて生体用センサを開発し、小動物の体内に埋め込み、血液の離脱(脱血)に対する肝臓、心臓および腎臓の交感神経活動の電気信号を連続的に計測した。計測した信号をフーリエ変換して、そのパワースペクトルを時系列に並べて画像を構成し、カラー表示した。これにより、時間的変化が視覚化された交感神経活動信号の周波数解析から、脱血による各臓器の反応の変化は、互いに関連性があることが示唆された。

以上の研究より、自由度が高い画像処理は顕微鏡の種類や倍率、試料の組織の異なる条件に適応した処理が可能であり、画像処理を用いれば顕微鏡観察を定量化し、より効果的に行えることが明らかとなった。また、画像処理により定量化して解析した結果、炭素材料の構造・組織について新たな知見が得られた。ここで検討した手法は、他の炭素材料の解析にも適用可能であり、今後の顕微鏡観察に新たな方向を示すことができた。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 稲垣道夫  
副査 教授 千葉忠俊  
副査 教授 伊藤博徳  
副査 助教授 金野英隆

## 学位論文題名

# 画像処理を用いた顕微鏡像の定量化と構造解析の高精度化 ～炭素材料への適用～

光学顕微鏡および電子顕微鏡は試料の状態を視覚的にとらえることができるなどの特徴を持ち、科学・技術の分野で広く用いられている。しかし、他方ではその顕微鏡像を数値化することが出来ず、試料を定量的に評価することが難しい問題点がある。

本論文は、炭素材料の各種顕微鏡像にコンピュータを用いた画像処理技術を適用することによって、像の明瞭化、特徴の抽出、および定量化を可能にすることを目的として行われたものである。

高い配向性を持つ気相成長炭素繊維の透過電子顕微鏡の格子像に画像処理を適用し、パワースペクトルに現れた(100)面に対応するスポット群から、(100)面の傾き角を定量的に測定した。また、(100)および(002)面に対応する周波数成分を抽出した後、逆フーリエ変換によって実画像を再構成することによって、炭素六角網面の乱れた積層構造(乱層構造)に"ずれ"と"回転"の2種の乱れが存在することを示した。さらに、原子間力顕微鏡による原子配列の観察によって、積層の回転構造の存在を確認した。これらの結果から気相成長炭素繊維の構造モデルを提案した。また、フッ素がインターラーションすることによる黒鉛層の乱れを、透過電子顕微鏡像の低周波数成分の抽出、雑音の除去、平滑化、二値化および細線化などの画像解析によって明確にした。微視的にはフッ素がインターラーションされた領域とされていない領域が混在していることを明らかにし、フッ化黒鉛の構造モデルを提案した。さらに、非常に乱れた構造を持つ活性炭素繊維の透過電子顕微鏡像のパワースペクトルを周波数解析することによって細孔分布を求めるとともに、細孔断面輪郭線のフラクタル解析からその形状を特徴づけることが可能であることを示した。そして高い比表面積を持つ活性炭素繊維の細孔のモデルを提案した。

種々の断面組織をもつメソフェーズピッチ系炭素繊維について、それらの断面の電界放射型走査電子顕微鏡像について画像処理を施した。繊維断面に現れたフィブリル断面の褶曲の曲率半径分布を求め、繊維のミクロな構造的特性をフラクタル次元として定量化し得ることを示した。また、フィブリル褶曲のフラクタル次元の大きい繊維ほど引き張り強度が高いことを実験的に示した。高密度等方性黒鉛材料の断面の光学顕微鏡像に画像処理を

適用し、試料内部に存在する気孔の断面積分布、フラクタル次元、円形度などを定量的に求め、それらが破壊靭性値など機械物性と対応していることを示した。さらに本論文では、画像処理手法の新しい展開をはかる一端として、生体適合性の優れたPAN系炭素繊維を小型センサーとして用いて得られた肝臓、心臓および腎臓からの生体信号を画像表示することによって画像処理が可能であることを示した。これによって、炭素材料の構造・組織を表す各種顕微鏡像の定量化のみでなく、これを使って得られる信号情報の定量化にも画像処理技術が有効であることを示した。

これを要するに、著者は、炭素材料を一つの対象として選び、各種の炭素材料についての電子および光学顕微鏡像に画像処理を適用することによって、像が持つ情報を定量的かつ高精度に抽出できることを示したもので、炭素材料の顕微鏡像の定量化と構造解析精度の向上に大きく寄与している。そして、これら手法が材料一般の顕微鏡像の定量化および構造解析の高精度化に展開できることから、材料科学の発展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。