走査電子顕微鏡による 炭素繊維の断面積測定

吉田 明*・菱山 幸宥*

(昭和62年9月10日受理)

Measurement of Cross-sectional Area of Carbon Fiber by Scanning Electron Microscopy

Akira Yoshida and Yoshihiro Hishiyama

Musashi Institute of Technology
1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan

For accurate determination of electrical resistivity and Young's modulus, precise measurements of length and cross-sectional area are required. Scanning electron microscope (SEM) is often used to measure cross-sectional area of carbon fibers with diameters of about 10 μm or less. In such a case, the cross-sectional area is determined by nominal magnification of the secondary electron images for the apparatus used. In the present paper, accuracy of the nominal magnification of currently used apparatuses, fixed working distance (WD) type SEM and variable WD type SEM, has been examined, where WD is the distance from the objective lens to the specimen. Errors in nominal magnification for fixed WD type SEM have been estimated to be $\pm 10\%$, while for variable WD type to be $\pm 3\%$. A method to suppress such an error as small as possible has been proposed. The method is comprised of taking photographs of secondary electron images for a cross section of a carbon fiber and a standard specimen (replica of optical diffraction grating or linear-scale), simultaneously. The method is equivalent to that to take the photographs of the carbon fiber and the standard specimen with the same conditions on SEM. The determination of the cross-sectional area has been done using the image analysis method by a personal computer.

KEYWORDS: Carbon fiber, SEM, Cross-sectional area

1. はじめに

炭素繊維の形状や断面状態は走査電子顕微鏡(SEM)によって観察することができる¹⁾²⁾。また、炭素繊維1本の電気特性を測定することも容易であるし、同じく機械的特性も測定されている。炭素繊維の電気抵抗率やヤング率を正確に得るためには、長さや断面積の測定が重要であるが、断面積の精度良い測定ができ難いのが現状である。SEMを用いて長さや断面積を測定しようとすると、SEMは光学顕微鏡と異なり一定の焦点距離を持

たないために正確に倍率を定めることが難しく、長さや断面積が正しく測定されたか否かの疑問が常につきまとう³⁾。そこで、まずSEMの公称倍率の精度について検討し、さらに、同一視野内に試料と長さの基準となるものを入れて観察することによって、精度良い測定が可能となったので、基準試料調整法や炭素繊維の断面積測定法について報告する。

2. 公称倍率の精度の検討

SEMの倍率MはFig.1に示すように試料上の電子線の走査幅aとブラウン管上の映像幅bの比($M=b/a$)

* 武蔵工業大学：〒158 世田谷区玉堤1-28-1

によって与えられる^{3)~8)}。しかし、Fig.2 に示すように対物レンズから試料までの距離(WD)がずれた状態

Fig. 1 Schematic diagram of scanning electron microscope (SEM). The distance from the objective lens to the sample surface is called the working distance (WD). With constant WD, magnification is shown as the ratio ($M=b/a$) of the width (b) scanned on the display tube to the width (a) scanned on the specimen.

Fig. 2 Schematic diagram of the relation between magnification and WD in a SEM. Magnification varies with change of WD. ($WD \rightarrow WD'$, $M=b/a \rightarrow M'=b/a'$)

で観察すると、倍率は $M=b/a'$ となり、異なった倍率となる^{3)~4)}。公称倍率あるいはスケールの表示方法には、大別すると、ある定められたWDだけしか倍率の保証をしないWD固定方式と、試料が移動可能なWDの1mmごとに倍率の保証をしているWD可変方式の2方式がある。WD固定方式の場合大きな誤差を生じる可能性がある。旧式なSEMや簡易型SEMはWD固定方式がほとんどであるが、新型のSEMはWD可変方式が多く採用されている。そこで、WD固定方式と可変方式のSEMの公称倍率の精度を検討するため、長さの基準となる試料として光学用のグレーティング(600本/mm)、誤差 $\pm 0.5/600$ 本($\pm 0.08\%$)のレプリカを使用し、それを観察した。レプリカの作成方法はアセチルセルロースのフィルムを酢酸メチルで溶かし、グレーティング上に張り付けて型をとりレプリカとした。また、レプリカにAu-Pd蒸着を行って長さの基準試料とした。Fig. 3にグレーティングを観察した例を示す。装置は旧型の

Fig. 3 An example of photograph of secondary electron image for the replica of diffraction grating.

JSM-U₃と新型のJCXA-840の2台のSEMを使用した。グレーティング観察は次に示すようにWDをそれぞれ変化させて行った。JSM-U₃の場合は倍率の保証されているとするWD(13, 32mm)と、 ± 2 mmずらしたWD(11, 15, 30, 34mm)の試料位置において公称倍率を4000, 8000倍として観察した。また、JCXA-840の場合はWD表示8, 15, 39のそれぞれで、焦点合わせが可能な最大と最小の実際のWD(8.03, 9.06, 14.95, 16.02, 37.20, 41.54mm)のそれぞれの試料位置において公称倍率を4000, 8000倍として観察した。写真はネガ付きポラロイドを使用し、写真上の倍率は2000,

4000 倍で、その長さの測定はノギス（総合誤差 ± 0.08 mm）を使用した。

その結果を Fig.4 および Fig.5 と Table 1 および Ta

ble 2 に示す。また、Fig.6 にそれぞれの装置の WD に対する公称倍率の誤差を示す。

Fig. 4 Photographs of the secondary electron images for a diffraction grating with change of WD by the fixed WD type SEM (JSM-U₃).

(a); Observed magnification of 4000 $\times$
(b); Observed magnification of 8000 $\times$
WD=11.0, 13.0, 15.0, 30.0, 32.0, 34.0 mm

Fig. 5 Photographs of the secondary electron images for the replica of diffraction grating with change of WD by the variable WD type SEM (JCXA-840).

(a); Observed magnification of 4000 $\times$
(b); Observed magnification of 8000 $\times$
WD=8.03, 0.06, 14.95, 16.02, 37.20, 41.54 mm

Fig. 6 Variation (errors) of magnification for the SEMs plotted as a function of WD.

* 種々の要因によって生じる誤差のすべてを含めた総合的な誤差。(JIS Z 8103 計測用語 No.2611 参照)

Table 1 Distance (D) measured between first and seventh white lines on each photograph of Fig. 4, as a function of working distance. In the table magnification indicates magnification on the photograph, magnification in parentheses nominal magnification on the display, WD nominal working distance of the microscope and WD* real working distance.

Magnification	WD (mm)	13			32		
	WD* (mm)	11.0	13.0	15.0	30.0	32.0	34.0
×2000 (×4000)	D (mm)	20.45	19.35	17.85	20.20	19.90	19.20
×4000 (×8000)	D (mm)	41.70	39.25	36.05	42.90	41.85	40.20

Table 2 Distance (D) measured between first and seventh white lines on each photograph of Fig. 5, as a function of working distance. Symbols are the same as in Table 1.

Magnification	WD (mm)	8		15		39	
	WD* (mm)	8.03	9.06	14.95	16.02	37.20	41.54
×2000 (×4000)	D (mm)	19.97	19.39	20.50	19.87	21.12	30.98
×4000 (×8000)	D (mm)	39.70	39.22	40.48	42.34	42.34	41.75

3. 長さと面積の測定

炭素繊維の長さを精度良く測定するために、上記レプリカと同様に金属性直尺（1級、誤差±0.065%，以下、直尺という。）のレプリカを作成し、電気測定の終わった炭素繊維のごく近傍に置き、SEM で同時に観察して、長さの測定を行った。その一例をFig.7 に示す。

Fig. 7 Measurement for length of carbon fiber.

炭素繊維の断面積の測定には長さの基準としてグレーティングのレプリカを使用した。Fig.8 の模式図に示すように、観察用のレプリカは薄い金属板に両面テープで張り付け、グレーティングの刻みである方向と直角方向に鋭いナイフで切断したものを用いた。レプリカの切断した部分を炭素繊維の断面とほぼ同じ高さになるように、SEM の試料台上に実体顕微鏡下で装着した。装着した試料を出来るだけ振動を与えないように走査電子顕微鏡内に挿入して観察した。その一例をFig.9に示す。

Fig. 8 Schematic illustration for relative position of carbon fiber and the replica of diffraction grating at simultaneous observation.

このようにして観察した炭素繊維の断面写真をパーソナルコンピュータの画像処理装置で処理し、炭素繊維の断面積を求めた。求め方はグレーティング6本分(10 μ m)を一辺とする炭素繊維の断面を含む正方形(100 μ m²)を100%とし、炭素繊維の断面が占める面積率を求め断面積を換算した。Fig.10 に面積率を求めた一例を示す。

また、実際には上記したような試料調整は時間とテクニックを要し実用的ではないので、WD の微調整つまみがある SEM では、次の要領で行うことができる。試料調整は同一試料台の上に試料とグレーティングのレプリカを装着し、炭素繊維の断面とレプリカがだいたい同じ高さになるように調整する(大ざっぱでよい)。観察は、

まず炭素繊維の観察をおこない、写真を撮る。つぎに、対物レンズ(焦点)を固定したまま観察視野をレプリカ上に試料微動で移動し、さらにWD 微調整つまみで試料の高さを調整し焦点を合わせ写真を撮る。このようにして観察した2枚の写真は全く同一のWD となり同一の倍率となる。以上のような試料調整は時間とテクニックがほとんど要しないため実用的であると言えよう。

本報では、2種類の PAN 系炭素繊維(高弾性率品)の電気抵抗を4端子法によって測定した。抵抗測定後、電圧端子間の距離と断面積を上述の方法で測定し、抵抗率および電気伝導率を求めた。その結果を Table 3 に示す。

Fig. 9 Simultaneous observation of diffraction grating and carbon fiber by SEM.

Fig. 10 Measurement of cross-sectional area for carbon fiber by using personal computer.

Table 3 Length (L) and cross-sectional area (A) measured on the photographs and electrical resistance (R) for PAN based carbon fibers and electrical resistivity (ρ) and conductivity (σ) calculated using values of L, A and R.

	L (cm)	A (cm ²)	R (Ω)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
PAN11	0.476	56.54×10^{-8}	567.0	5.658×10^{-4}	1.77×10^3
PAN14	0.517	44.88×10^{-8}	476.3	4.922×10^{-4}	2.03×10^3

4. 考 察

4.1 公称倍率の精度

Fig.6 に示すように、グレーティング6本分を10 μ mとしたとき、旧型 SEM の JSM-U₃ では公称倍率に-10.75~+7.25 %の誤差があり、新型SEM のJCXA-840 では公称倍率で換算した場合-3.05~+5.85 %、マーカが正しいとして換算しても-3.81~+4.76 %の誤差があることがわかった。この結果は炭素繊維の断面観察のように常に一定の WD で観察することの難しい試料の場合、装置あるいは試料位置によって大きな誤差が生ずることを示す。また、それぞれの WD ごとに、前もっていくら正確に校正しても毎回同じ試料位置に設置するのは不可能であるから、正確な倍率を得ることは出来ない。たとえば、新型の JCXA-840 でさえ WD 表示 15 のとき、実際の WD が 0.1 mm ずれたとしても、約 0.3 %の公称倍率の誤差を生ずる。このようなことを考慮すると本報で提案した同時観察か対物レンズの条件を変えずに観察する方法でないと正確な倍率の二次電子像が得られないことがわかる。しかし、後者の方法是对物レンズの条件を変えないとはいっても、試料とグレーティングを別々に焦点合わせをするため、前者の同時観察と異なり観察時の誤差を生じる可能性がある。そこで、同一試料の炭素繊維断面を、後者の方法で、あえて異なる WD の条件下で10回観察した。観察した写真よりグレーティングを基準に炭素繊維の直径をノギスで測定し、変動率（標準偏差／平均）を求めると 0.098 %となった。また、そのうち1枚の写真を抜取り、同様にノギスで10回測定し変動率を求めると 0.109 %となった。この両者の変動率がほぼ同一であることは走査電顕観察時の誤差はほとんどないことを示している。

4.2 同時観察における誤差

この測定で重要なのは長さの基準となるレプリカの精度である。もとのグレーティングは市販の分光器に使用されているもので上述したように誤差が定められている。しかし、レプリカはプラスチックのため、レプリカを用いる場合、作製時の伸び縮みや蒸着時の熱による変形に由来する誤差が考えられる。本報ではグレーティングとレプリカを上記と同じ方法で SEM 観察したが、その差を測定することが出来なかったため、レプリカの精度は、もとのグレーティングの精度と同じであるとした。また、直尺のレプリカの精度はグレーティングの精度以上のものは必要ないと考え、これも、もとの直尺の精度と同じとした。

その他の誤差や歪を考えると、観察用ディスプレイと撮影用カメラの歪があるが、画面の中央部分を使用して

いれば、殆ど歪は考えなくてよい。また、SEM 写真による長さや面積の測定には通常の印画紙を使用するのは好ましくない。それは印画紙を乾燥するときにローラーの掛け方によって伸び縮みするためである。したがってポラロイドかネガを使用して測定しなければならない。

以上のことを考慮して総合誤差を考えると、上記の同時観察や同条件観察の場合は SEM 観察自体の誤差は考えなくてもよいので次のようになる。

長さ測定の誤差 = (グレーティングまたは直尺の誤差) + (ノギスの総合誤差)

$$= (\pm 0.08 \text{ or } \pm 0.065) + (\pm 0.05) \%$$

$$= \pm 0.13 \text{ or } \pm 0.115 \%$$

断面積測定の誤差 = (長さ測定の誤差) $\times 2 + (\pm \alpha) \%$

$$= \pm (0.13 \times 2 + \alpha) \%$$

$$= \pm (0.26 + \alpha) \%$$

となる。ここで α は画像処理装置の読み取り誤差とする。この α については方眼紙上の既知の面積を塗りつぶしたものを10回測定し求めた。その結果、変動率は 0.17 %であったが、本来の面積より平均 0.14 %小さく測定してしまうことがわかった。これは XY プロッタの調整不良に起因するものと思われるが、この誤差はデータを補正すればよい。したがって、 α は 0.17 %となる。その他、2本の炭素繊維の断面積を測定したときの変動率は、それぞれ 0.15 と 0.07 %となった。また、グレーティングや直尺の誤差、それにノギスの総合誤差は最大誤差で実際にはこれよりも小さくなる可能性がある。

5. ま と め

SEM の公称倍率の精度について、長さの標準試料を観察することによって、検討した。その結果、公称倍率には、旧型のもので-10.75~+7.25 %新型もので-3.05~+5.85 %の誤差が生ずることがわかった。従って、公称倍率から換算した長さや断面積には、大きな誤差が生ずることがわかった。また、その誤差を、より小さくする次の2方法を提案した。1つは、グレーティングや直尺のレプリカと試料を同時に測定する方法であり、もう1つは、対物レンズの条件を変えずに試料とレプリカを測定する方法である。それぞれの方法においては、ともに長さにして $\pm 0.13 \%$ 、面積にして $\pm 0.435 \%$ 以内の誤差で測定が可能であった。また、後者の方法が、試料の準備時間や容易さの点で、より実用的で、炭素繊維ばかりでなく、他試料の長さ測定や面積測定にも有効である。

文 献

- 1) 吉田明, 菱山幸有, 炭素 **1984** [No. 122] 122
- 2) 吉田明, 菱山幸有, 炭素 **1987** [No. 130] 110
- 3) 田中敬一, 永谷隆 編集, “図説走査電子顕微鏡”
朝倉出版 (1986)
- 4) 日本電子顕微鏡学会関東支部編, “走査電子顕微鏡”
共立出版 (1976)
- 5) C.W. OATLEY 原著, 紀本静雄訳, “走査電子顕
微鏡装置編”, コロナ社 (1976)
- 6) J.I. Goldstein, H. Yakowitz, D.E. Newbury,
E.Lifshin, J.W. Colby, J.R. Coleman,
“PRACTICAL SCANNING ELECTRON
MICROSCOPY”, Plenum Press, New York
(1975)
- 7) Oliver C.Wells, “Scanning Electron Micro-
scopy” McGraw-Hill Book Company (1974)
- 8) V.H. Heywood, “SCANNING ELECTRON
MICROSCOPY”, ACADEMIC PRESS INC.
(1971)

炭素材料の可能性を追求する

CPC研究会編

炭素素原料の有効利用V (1987)

第1編 エネルギー

- 1-1 CWMの分散安定化における
添加剤の効果
- 1-2 重質油および石炭の流動層熱
分解と副生炭素の利用

第2編 石炭化学(工業)

- 2-1 水素原子によって誘起される
分解反応
- 2-2 水素移動からみた液化用石炭の
炭質および溶媒の特性評価
- 2-3 石炭とピチュメンとの混合処理
- 2-4 タールおよび石炭液化油から
の化学原料
- 2-5 大量分取液体クロマトグラフ

の現状と課題

第3編 炭素材料

- 3-1 ポリアセン系有機半導体の物性
- 3-2 メソカーボンマイクロビーズ
の工業的製造法
- 3-3 オーディオ用炭素製品——純
炭素スピーカ振動板——

第4編 炭素繊維とその複合材料

- 4-1 特許からみた炭素繊維の最近
の動向
- 4-2 渦流法によるピッチ系炭素纖
維の製造
- 4-3 活性炭素繊維
——PAN系活性炭素繊維フ

ァインガードを中心に——

- 4-4 PAN系炭素繊維及びCFRP
の技術動向

——CPC研究会とは——

CPCとはCoal, Petroleum and Cを示す。最後のCはCo-Processing, Compatibility Carbonaceous mesophase, Coke, Carbonなどの頭文字のCであり、石炭、石油、瀝青、骸炭、炭素など、炭素質資源とその処理に伴う変化と生成物とを意味し、すべての黒物の処理・利用を考える研究会です。

問合せ
注文先

株式会社 リアライズ社

東京都文京区本郷3-32-5
本郷ハイッ501号 〒113

☎ 03(815)8511(代)
FAX 03(815)8529

発刊日 ■ 昭和62年 6月
造本・体裁 ■ B5版上製220頁
定 価 ■ 15,000円