

■解説■

テラヘルツパルス光を用いた 高機能塗装膜モニタリング法の開発

＝自動車ボディ塗装膜のインプロセス計測を目指して＝

大阪大学 安井 武史・荒木 勉

はじめに

テラヘルツ領域(周波数=0.1~10THz; 波長=30~3000 μ m)は、ちょうど光波と電波の境界に位置し、これまで光源と検出器の制限から、ほとんど研究が行われていない未開拓研究領域であった。しかし、最近の安定な超短パルスレーザーの出現と超高速デバイス技術の発達により、テラヘルツ領域の超短パルス光(THzパルス光)の発生および検出が可能になった¹⁾。THzパルス光は、光波と電波の境界に位置することから、その両者の性質を有するユニークな電磁波である。具体的には、

- ① 自由空間伝搬
- ② 良好な物質透過特性
- ③ 低エネルギー・低侵襲
- ④ コヒーレントなサブピコ秒パルス光
- ⑤ 広帯域スペクトル
- ⑥ 散乱の影響が小さい
- ⑦ イメージング測定や分光測定が可能

といった特徴を有する。また、この波長領域における物質との相互作用として、分子の回転遷移、生体高分子の共鳴吸収、原子の禁制遷移、コヒーレント・フォノン等がある。このようなユニークな特徴により、物性評価²⁾、生

体計測^{3,4)}、非破壊検査^{4,5)}などの分野における新しい計測手段として注目されている。

一方、自動車ボディをはじめとした様々な工業製品においては、素地(下地)の防錆・防錆・防水・色彩効果の目的から、表面塗装が施されている。塗装膜の厚さムラ(不均一性)や品質不良(気泡・異物混入、乾燥不十分)はこれらの効果を低下させることから、塗装膜評価は塗装製品の重要な品質管理項目の1つである。しかし従来の接触式膜厚計測法(超音波法、渦電流法他)では、インプロセス計測による厳密な膜厚制御が困難であった。我々は、このような従来型塗膜測定法の問題点を解決する手段としてTHzパルス光に注目し、その時間領域とスペクトル領域の複合計測による高機能塗装膜モニタリングに関する研究を行っている^{16~19)}。本研究では、THzパルスエコー法を用いた膜厚測定により、従来の接触式膜厚計の制限(金属素地上の単層ドライ膜の点測定のみ可能)を解消し、様々な膜厚測定ニーズ(非接触リモート、ウェット膜、多層膜、プラスチック素地、膜厚ムラ等)に対応すると同時に、テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS法)による塗装膜の品質評価(乾燥状態、気泡・異物混入等)も可能な、高機能塗装膜モニタリング法について報告する。

1. 測定原理

例えば自動車ボディの塗装は図1(a)に示すような多層膜構造となっている。塗装膜の成分は各々異なることからその光学的特性である群屈折率も異なり、その結果、各塗装膜の境界には群屈折率不連続界面が存在する。このようなサンプルに対して、THzパルス光を入射すると、各界面からエコーパルスが時間的に分離されて戻ってくる(図1(b))。例えば1番表層の塗装膜(A)の場合、塗膜前後の界面(1)と(2)からのエコーパルス光の時間遅れをフェムト秒時間分解測定により求め、それと塗装膜の群屈折率から膜厚を決定することができる(THzパルスエコー法)。一方、このようにして測定された波形はTHzパルス光電場の時間波形であるので、これをフーリエ変換することにより、フーリエ・スペクトル(振幅と位相の周波数スペクトル)を得ることができる(THz-TDS法)。図1(c)は界面(1)と(2)からのエコーパルスの振幅スペクトルを示しており、このスペクトルの違いは、反射率以外に、塗装膜の吸収による減衰の影響が大きいと考えられる。特に、ウェット膜中に存在するシンナーのような揮発性有機溶媒はテラヘルツ吸収が大きいことから、これの時間的変化を用いて溶媒量測定、すなわち乾燥状態モニタリングが可能となる。

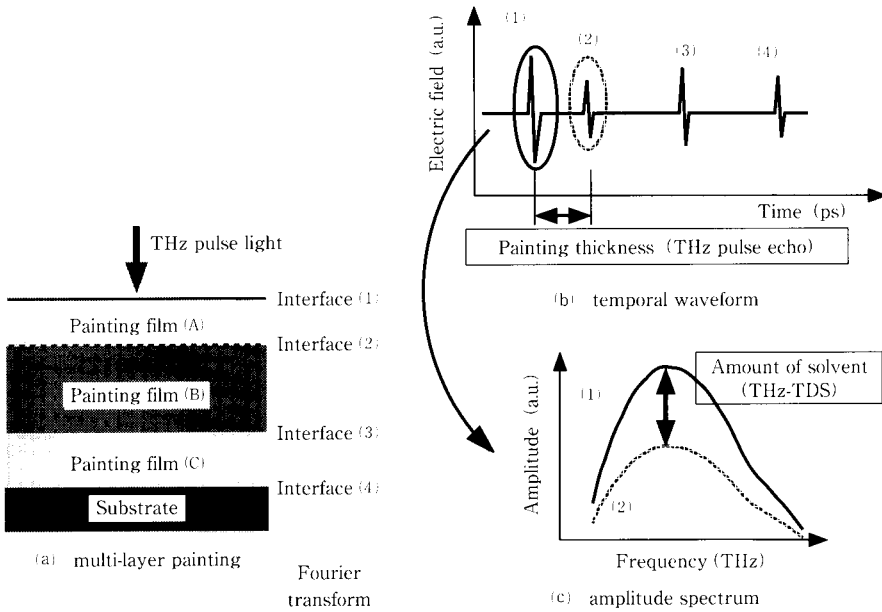


図1 測定原理

2. 実験装置

図2に、実験装置図を示す。THzパルス光の発生および検出にはフェムト秒チタン・サファイアレーザー (AVESTA

TiF-Kit-100、パルス幅=60fs、パワー=200mW、繰り返し周波数=87MHz、中心波長=810nm)を用いる。レーザー光はビーム・スプリッター (BS) によって、発生用ポンプ光と検出用プローブ光に分岐する。ポンプ光はレンズに

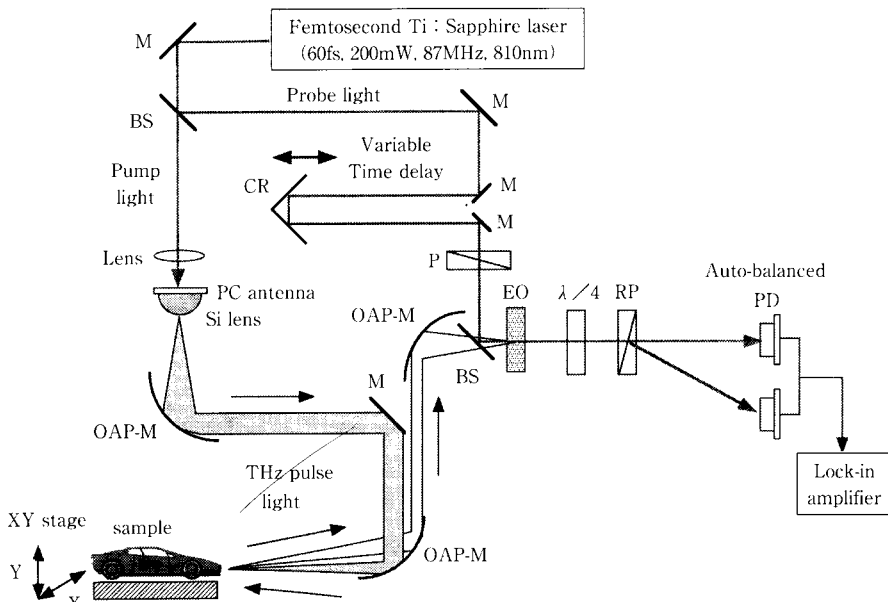


図2 実験装置 (M:ミラー、BS:ビームスプリッター、CR:コーナリフレクター、P:偏光子、PC antenna:光伝導アンテナ、OAP-M:軸外し放物面鏡、EO:電気光学結晶、 $\lambda/4$:1/4波長板、RP:ローションプリズム、PD:フォトダイオード)

よって、ボウタイ型光伝導アンテナ (PCアンテナ) に集光される。微小アンテナ・ギャップ間には、あらかじめバイアス電圧をかけておく。フェムト秒パルス光が入射した瞬間に発生した光励起キャリアが、バイアス電圧で加速されることによってPCアンテナ間を微小電流が瞬時に流れ、双極子放射が起こる。その結果、THzパルス光が超半球型シリコンレンズ (Siレンズ) 側に放射される。THzパルス光は軸外し放物面鏡 (OAP-M) によって平行光線にされ、平面ミラーで反射された後、別の軸外し放物面鏡によってサンプルに集光される。サンプルから反射されたTHzパルス光は軸外し放物面鏡によって再び平行光線にされた後、3番目の軸外し放物面鏡によって電気光学結晶 (EO結晶) に集光される。プローブパルス光は時間遅延を経て偏光子 (P) で直線偏光にされた後、ビームスプリッターによってTHzパルス光と空間的に重ね合わされてEO結晶に入射される。ここで、THzパルス光はEO結晶の印加電界として機能する。すなわち、THzパルス光とプローブ光がEO結晶内で時間的に重なった時のみ、THzパルス光による電気光学効果 (複屈折) をプローブ光が受け、直線偏光のプローブ光が楕円偏光化される。複屈折量はTHzパルス光の電場強度に比例する。その複屈折量を1/4波長板 ($\lambda/4$)、ローション・プリズム (RP)、バランス検出型フォトダイオード (PD) を用いてロックイン検出する。プローブ光はTHzパルス光に比べてパルス幅が短いので、プローブ光の時間遅延を連続的に変化させながら複屈折変化量をサンプリング測定することにより、THzパルス光の電場時間波形を再現する。また、イメージング測定では、サンプルを2次元的に走査する。

一方、THz-TDS法では、測定したTHzパルス光の電場時間波形をフーリエ変換することにより、フーリエ・スペクトルを得ることができる。したがって、サンプルがある場合とない場合のフー

リエ・スペクトルより算出したサンプルの複素屈折率（吸収と屈折率）から、サンプルの成分分析が可能である。

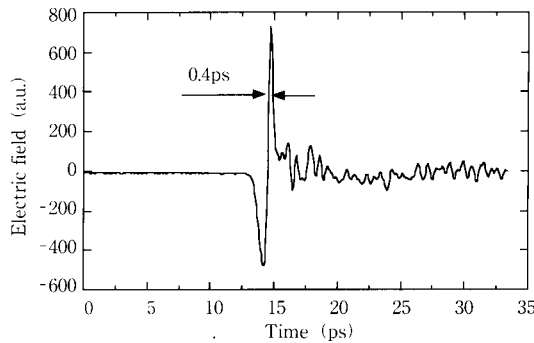
3. 基本特性

(1) 時間特性およびスペクトル特性

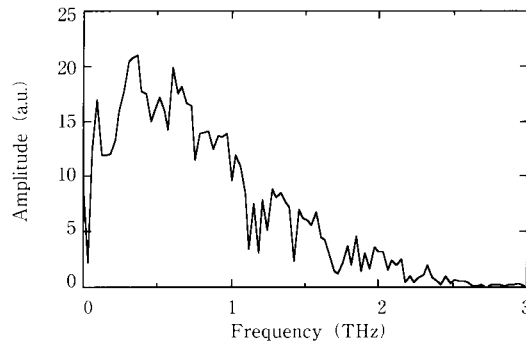
本システムによって得られたTHzパルス光の電場時間波形を図3(a)に示す。このようにテラヘルツ領域の超短パルス光はもはや搬送波成分の包絡波が超短パルス光を形成するのではなく、完全なモノサイクル・パルスとなり、パルス幅は0.4psである。この時間波形をフーリエ変換することにより、図3(b)に示すような振幅スペクトルを得た。周波数スパンは3THzに達しており、測定SN比は最大1000であった。

(2) 分光特性

THz-TDSシステムの分光特性を評価するため、サンプルセルに封入した水蒸気の吸収スペクトルを測定した(図4)。水蒸気は、低周波（低波数）領域において純回転スペクトルを示すことが知られている。数値を示した吸収線は水蒸気の純回転スペクトルである。図中の数字は実測値で、括弧内は文献値¹⁰⁾を示している。スペクトル中の各測定値は、文献値と±2%の誤差で一致しており、THz-TDS法によって水蒸気の純回転スペクトルが精度良く測定できていることが分かる。



(a) 時間波形



(b) 振幅スペクトル

図3 THzパルス光電場

(3) イメージング特性

本システムでは、時間分解イメージングおよび時間領域分光イメージングの2つのモードでのイメージング測定が可能である。前者がサンプルの深さ方向の分布情報を得るトモグラフィー計測に適しているのに対し、時間領域分光イメージングでは各周波数成分毎のイメージングを得ることができるので分光学的手法に基づいた成分分析に有効である。これらのイメージング特性を評価するため、サンプル集光位置でのTHzパルス光のスポット径をナイフエッジ法によって測定した。

① 時間分解イメージング

まず最初にTHzパルス光の電場時間波形を測定し、その最大値に遅延時間を固定する。次に、ビームを横切る方向にナイフを0.1mm

刻みで移動させた時の電場強度の変化を測定した(図5(a))。測定値に対して、ガウシアン・フィッティングを行った結果、スポット径は1.7mmであった。

② 時間領域分光イメージング

ここでは、ナイフを0.1mm刻みで移動させる毎に、THzパルス光の電場時間波形を測定する。次に各ナイフ位置

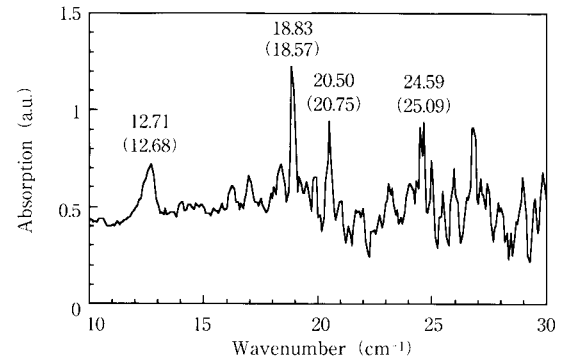
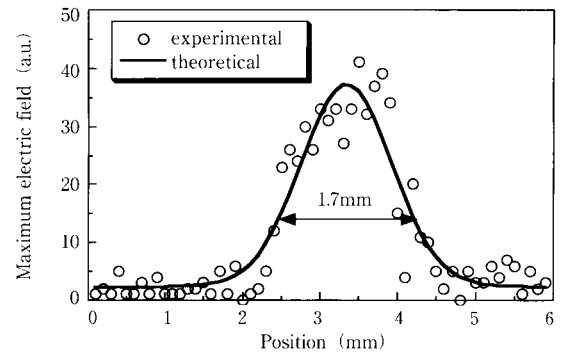
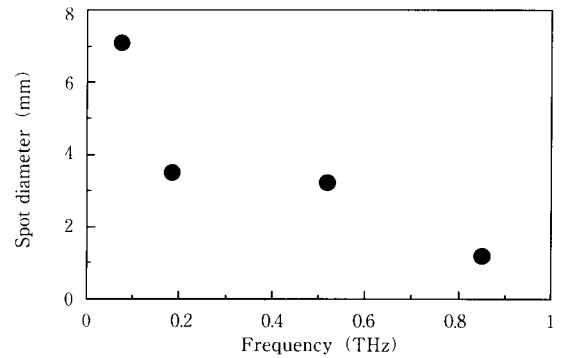


図4 テラヘルツ領域における水蒸気の吸収スペクトル



(a) 時間分解イメージング



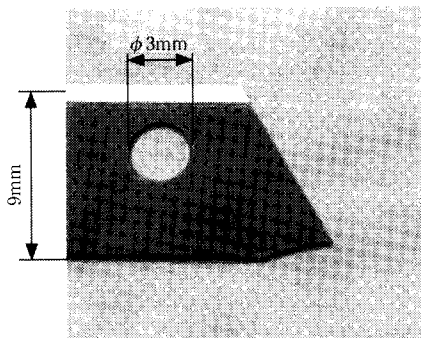
(b) 時間領域分光イメージングにおけるビームスポット径

図5 イメージング特性

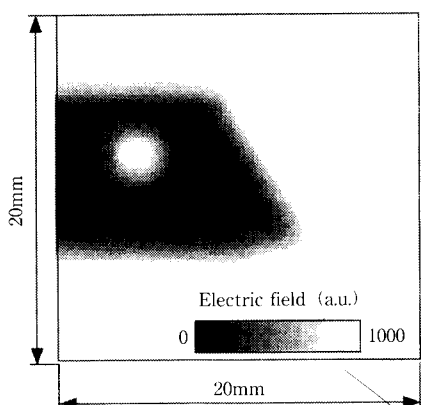
における電場時間波形をフーリエ変換して得られた振幅スペクトルから、各周波数成分毎のスポット径を求めた。図5(b)に示すように、周波数の増加に伴いスポット径が減少していった。一般に、広帯域なTHzパルス光を集光すると、その焦点付近では回折の効果により各周波数成分毎に異なるスポット径を有する。すなわち、高周波(短波長)成分が光軸中心に集中する一方で、低周波(長波長)成分は集光具合が緩やかになる。このことは図5(b)の結果と一致している。このように、THz-TDSイメージングにおいては、周波数毎に異なる空間分解能を有することになる。

③ カッターナイフのイメージング

時間分解イメージングの応用例として、カッターナイフ刃の根元部分の時間分解イメージング測定を透過配置で行った。図6(a)に示すように、カッタ



(a) ナイフエッジの光学イメージ



(b) テラヘルツ時間分解イメージ

図6 THzイメージング

ーナイフ刃の幅は9mmで、直径3mmの穴があいている。まず最初にサンプルなしでTHzパルス光の電場時間波形を測定し、その最大値に遅延時間を固定する。サンプルは自動ステージによって20mm×20mmの測定範囲を0.25mm刻みで2次元的に走査し、測定を行った。その結果、得られた時間分解イメージが図6(b)である。ナイフ刃は金属製であるためTHzパルス光は透過できず、結果としてその部分が影となって表れていることが分かる。また、空間分解能が不十分なためイメージが少しぼやけているが、ナイフエッジおよび穴の部分が確認できる。

4. 塗装膜測定への応用

(1) 塗装膜厚と時間遅延の関係

図7は塗装膜厚と時間遅延の関係を表している。横軸は市販の接触式膜厚計(渦電流式、精度=±3%)で測定した膜厚で、縦軸は時間遅延用ステージの移動量と時間遅延量である。サンプルは、塗膜1が黒アクリル塗料で塗膜2が白エナメル塗料である。その結果、良好な線形関係が得られていることが分かる。例えば塗膜1の場合、近似直線のばらつきから精度は4μmであることが分かる。また、近似直線の傾きは群屈折率に対応しており、塗膜1

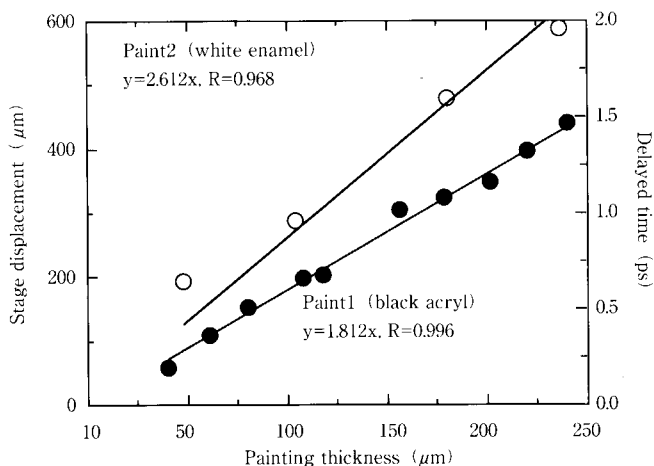


図7 塗装膜厚と時間遅延の関係

で1.812、塗膜2で2.612であった。

(2) 多層膜の膜厚

上記のような群屈折率の異なる塗装膜を重ね塗りすると、その境界でパルスエコーが発生することになる。そこで、塗膜1と塗膜2を金属素地(アルミ板)に重ね塗りした多層膜サンプル(群屈折率差=0.8)の膜厚測定を行った。図8はエコーパルスのインパルス応答を示しており、インパルス応答信号の正負は境界前後の塗膜の群屈折率の大小関係に対応する。まず最初に、空気-塗膜2界面のエコーパルスが正方向に現れ、次に塗膜2-塗膜1界面のエコーパルスが微弱ながらも負方向に現れている。そして、塗膜1-素地界面のエコーパルスが現れ、さらにしばらくしてから塗膜1-素地界面の2回反射エコーが観測されている。このように各界面からのエコーパルスが時間的に分離されて測定でき、図7の群屈折率から求めた各塗膜の膜厚は予め接触式膜厚計(多層膜サンプル図参照)で測定した値と良く一致している。

(3) 膜厚ムラ

膜厚の分布状態すなわち膜厚ムラは、塗装膜の品質評価を行う上で重要なパラメーターである。ここでは、膜厚ムラの1次元イメージングを行った。サンプルは図9(a)に示すように、アルミ板状に塗膜1の塗装をステップ状に施したもので、測定スポットは矢印方向に5mm刻みでスキャンしていった。各段の膜厚はあらかじめ接触型膜厚計で測定されており、1段目は240~250μm、2段目は50~100μmで分布している。図9(b)は、各スポット位置におけるエコーパル

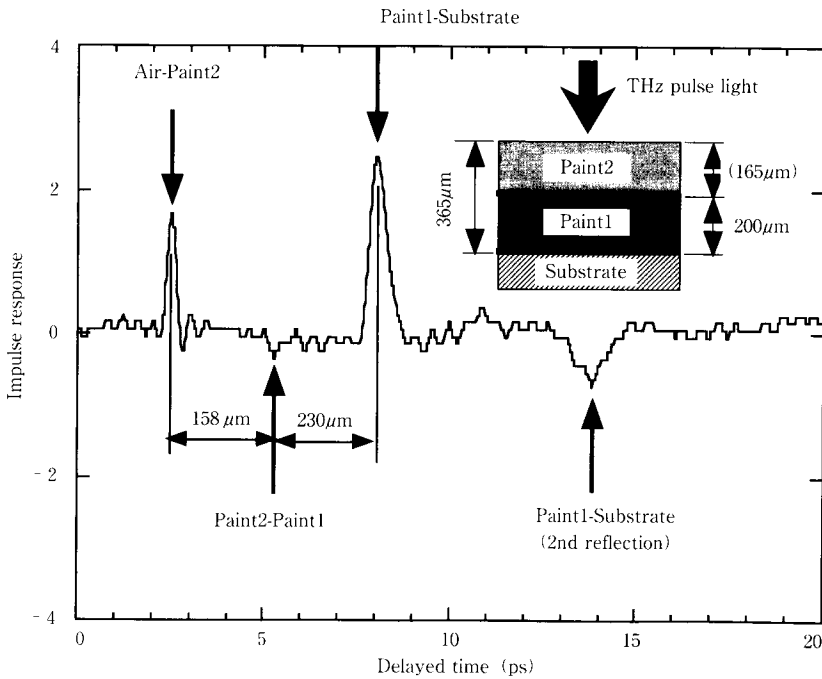
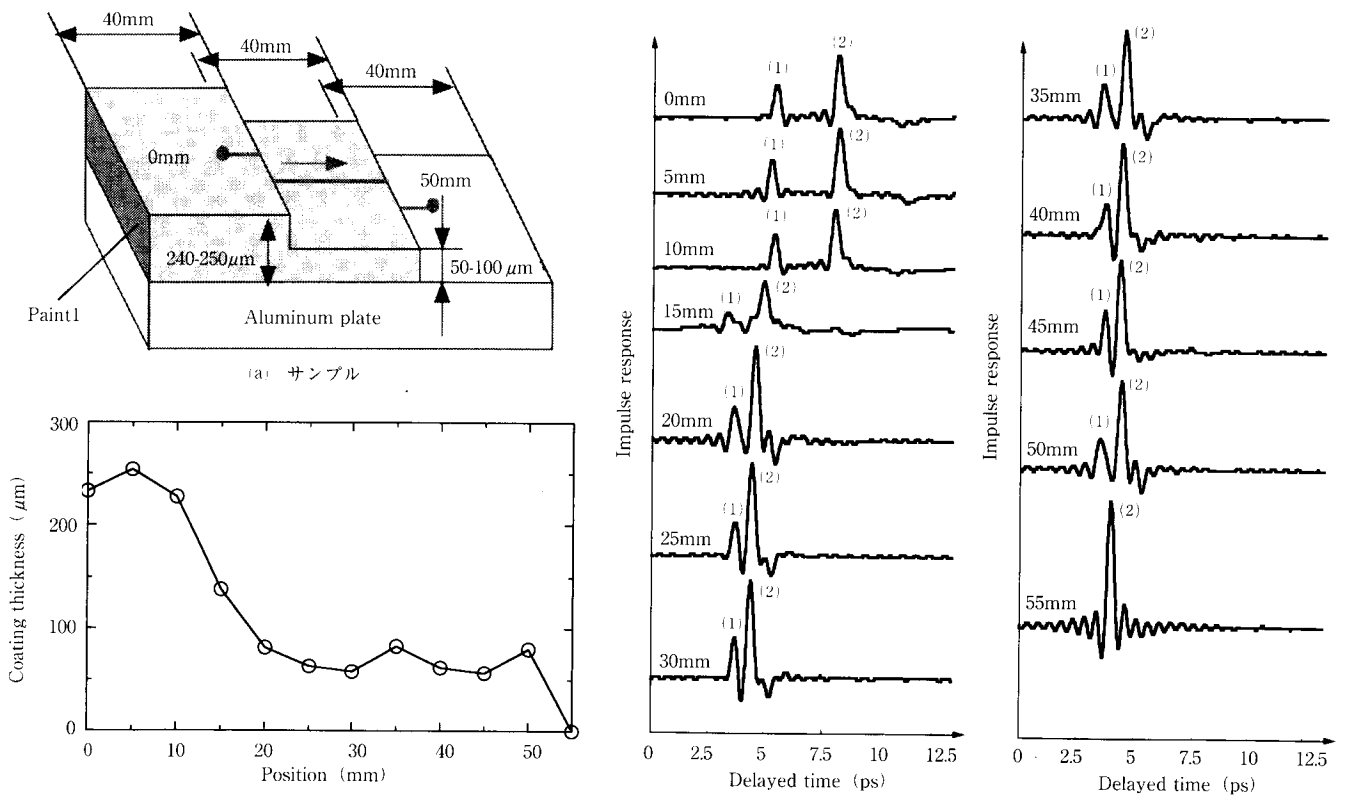


図8 多層塗装膜におけるパルスエコーのインパルス応答

スのインパルス応答を表している。例えば、スポット位置0~10mmはサンプル左端1段目の塗膜を測定しており、塗膜表面と素地表面からのエコーパルスが2.5ピコ秒程度に分離されている。スキャンを続けてスポットが2段目の塗膜になると（スポット位置20~50mm）、エコーパルスの時間間隔が狭まり、さらにスキャンを続けていくと最終的に素地むき出しの部分に達してエコーパルスが1つになる（スポット位置55mm）。スポット位置15mmでは、スポットがちょうど段差部分にかかっているため、時間波形がくずれていると思われる。エコーパルスの時間間隔と群屈折率から各点の膜厚を求めたのが、図9(c)である。スキャンが粗すぎてエッジ部分が鈍っているが、各ステップでの膜厚は接触式膜厚計の値と一致しており、1次元膜厚ムラが精度良く測れていることが分かる。



(c) 1次元イメージング

(b) 各測定位置におけるエコーパルスのインパルス応答

図9 ステップ状塗装膜の膜厚分布

(4) 乾燥状態モニタリング

乾燥状態によって塗膜の分光学的特性が変化すれば、それを用いることによって乾燥状態のモニタリングが可能である。図10(a)に、ドライ膜およびウェット膜の吸収スペクトルを示す。ドライ膜とウェット膜の吸収スペクトルの違いは、揮発性有機溶媒であるペイント・シンナーの有無によるものである。すなわち、ウェット膜の吸収スペクトルは、溶媒の揮発によって乾燥が進むと、ドライ膜の方向にシフトしていくと考えられる。そこで、比較的变化量の大きな周波数1.1THzにおける吸収量の時間的変化を測定したのが、図10(b)である。乾燥が進むにつれて吸収が減少していき、22分後にはほぼ変化がプラトーになっていることから、この時点で乾燥がほぼ終了したと考えら

れる。このように、テラヘルツ吸光度の時間的変化から、乾燥状態のモニタリングが可能である。

おわりに

THzパルス光の時間特性とスペクトル特性を用いた新しい塗装膜測定法を提案した。

開発システムの基本特性は、パルス幅0.4ps、周波数スペクトル帯域0~3THz、測定SN比が1000であった。分光特性は、水蒸気の純回転スペクトルの測定から評価され、その正当性が示された。イメージング特性(スポット径)に関しては、時間分解イメージングモードが1.7mmであるのに対し、時間領域分光イメージングモードでは周波数に依存する結果が得られた。

THzパルスエコー法に基づいた膜厚測定法では、4 μ mの膜厚精度が得られた。さらに、従来法では測定できなかった多層塗装膜(群屈折率差=0.8)の膜厚測定を行い、本手法の有用性が示された。また、THz-TDS法に基づいた吸収分光測定から、ウェット膜の乾燥状態モニタリングの可能性が示された。このような高性能リモート塗装膜モニタリング法は、厳密な膜厚制御が可能なインプロセス計測への応用が期待される。

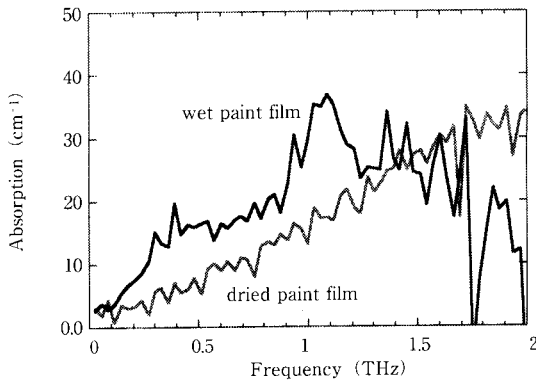
謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成14年度産業技術研究助成事業により行われた。また、塗装膜サンプルをご提供いただいたマツダ技術研究所・山根貴和氏、および

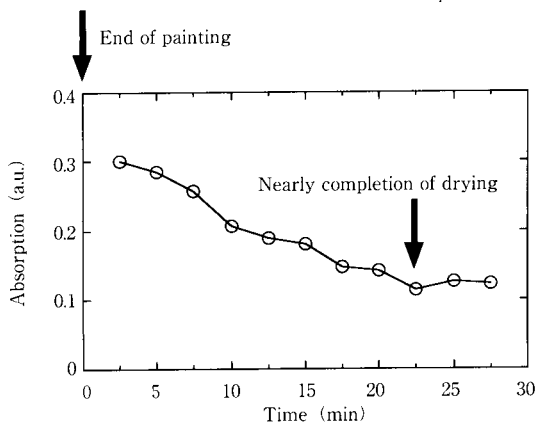
本研究に直接携わった大阪大学大学院基礎工学研究科・光成俊泰君に感謝いたします。

<参考文献>

- (1) D.H.Auston et al. Appl.Phys.Lett., Vol.45, pp.284-286 (1984).
- (2) D.M.Mittleman et al. Appl.Phys.Lett., Vol.71, pp.16-18 (1997).
- (3) R.M.Woodward et al. CLEO 2001 Technical Digest, Baltimore, USA, pp.329 (2001).
- (4) D.M.Mittleman et al. IEEE J.Sel.Top.in Quant.Electron., Vol.2, pp.679-692 (1996).
- (5) D.M.Mittleman et al. Opt.Lett., Vol.22, pp.904-906 (1994).
- (6) 光成・他:第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.1101 (2002).
- (7) T.Yasui et al. Abst.9th International workshop on Femtosecond Technolog. Tsukuba, Japan, pp.182 (2002).
- (8) 安井・他:Optics Japan 2002講演予稿集, pp.270-271 (2002).
- (9) 安井・他:第30回光波センシング技術研究会講演論文集, pp.15-20 (2002).
- (10) H.Yoshinaga et al. J.Opt.Soc.Am., Vol.48, pp.315-323 (1958).



(a) ウェット膜とドライ膜の吸収スペクトル



(b) テラヘルツ吸収(1.1THz)の時間的变化

図10 乾燥状態モニタリング

【筆者紹介】

安井 武史

大阪大学大学院 基礎工学研究科
助手
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
TEL : 06-6850-6217
FAX : 06-6850-6212
E-mail : t-yasui@me.es.osaka-u.ac.jp

荒木 勉

大阪大学大学院 基礎工学研究科
教授
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
TEL : 06-6850-6217
FAX : 06-6850-6212
E-mail : araki@me.es.osaka-u.ac.jp