

テラヘルツ時間領域分光法を用いた 有機材料の品質管理に関する基礎研究

三宅由子*, 森澤 諭*, 新島聖治**, 庄山昌志***

Basic Study on Quality Control Method of Polymers and Elastomers by Terahertz Time Domain Spectroscopy

Yuko MIYAKE, Satoshi MORISAWA, Seiji NIIJIMA and Masashi SHOYAMA

In this study, absorption coefficient and refractive index of various polymers and elastomers were determined by terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS). It was found that these results were affected by material polarization and presence of carbon black. Furthermore, thickness measurement of multilayer films by THz-TDS was investigated. In the films, from 0.1 to 0.3 mm, the thickness simulated by THz-TDS was mostly in agreement with that measured by micrometer. On the other hand, in the films thinner than 0.1 mm, the difference between simulated and measured values was greater. Further studies are needed in order to the application of THz-TDS to thickness measurement of thin films.

Key words: Terahertz Time Domain Spectroscopy, Polymers, Elastomers, Absorption Coefficient, Refractive Index, Thickness Measurement

1. はじめに

テラヘルツ波 (THz 波) は光と電波の中間に位置する電磁波である。遠赤外線とミリ波の一部が含まれ、その周波数範囲は 0.1~10 THz あるいは 0.3~10 THz と定義されることが多い¹⁻⁴⁾。かつては光源や検出器が未発達であったために THz 波が利用されることはほとんどなかったが、近年装置の開発が進み、さまざまな手法が確立された。その一つがテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) である。装置が高価で、試料の状態 (例えば、粉末試料の粒子径など) が測定に影響する⁵⁾などの欠点もあるが、透過性の高い試料では非破壊検査が可能となること、X線と比べて人

体への安全性が高いことなどの利点から、さまざまな分野での活用が進められている。

THz-TDS では、THz パルス波を試料に入射させ、透過または反射した後の THz パルス波を計測し、その波形をフーリエ変換することにより、周波数ごとの振幅と位相を得ることができる⁶⁾。この方法を活用することで、試料の吸収係数や屈折率の周波数依存性を調べたり、反射パルス波の遅延時間から厚みを測定したりすることが可能となる。例えば、試料の劣化状態や水分含有量により吸収係数や屈折率が変化することを利用して、高分子量ポリエチレンの劣化診断⁷⁾や合成油中の水分含有量評価⁸⁾を行った報告や、異物の有無で反射パルス波の形状が異なることからチョコレート中の異物検出を試みた報告⁹⁾などがある。また、食品製造工程の品質管理に THz-TDS を活用した

* ものづくり研究課

** 窯業研究室伊賀分室

*** 窯業研究室

事例をまとめた総説⁹⁾がある。このように特定の分野での特定の用途に THz 波を活用した報告は多数認められるが、さまざまな材料の THz 分光特性について総括的に論じた報告は多くはない。

そこで本研究では、有機材料を対象として THz 分光特性に関する基礎データを収集するとともに、有機材料の厚み測定への活用について検討し、品質管理への応用の可能性を試みたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

市販の樹脂・ゴム製のフィルム及びシートを試料とした。樹脂はポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリスチレン (PS)、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂 (ABS)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド (PA)、ポリオキシメチレン (POM)、及びポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の 12 種類 37 検体を、ゴムは天然ゴム (NR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、エチレンプロピレンゴム (EPM) 及びシリコーンゴム (Q) の 5 種類 9 検体を測定に供した。

多層フィルムの厚み測定では、「PP フィルム 2 枚と PET フィルム 1 枚を重ねて作成した模擬多層フィルム」と「PET, PA 及び PE からなる市販の包装フィルム」の 2 種類を試料とした。

2. 2 測定方法

2. 2. 1 吸収係数及び屈折率測定

透過測定により、各試料の THz 波領域における吸収係数及び屈折率を測定した。測定にはテラヘルツ光サンプリング解析システム (アドバンテクト製, TAS7400TS) を使用した。周波数分解能は 7.6GHz、積算回数は 1024 回とした。大気中の水分の影響を軽減するため、乾燥空気を連続供給した試料室内で測定を実施した。試料室を開放した際は、4 分以上経過後に測定を実施した。

2. 2. 2 厚み測定

反射測定により、試料の厚み測定を行った。周波数分解能及び積算回数は、透過測定と同じ条件とした。THz-TDS による厚み測定のイメージ図

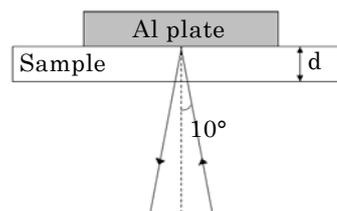


図 1 厚み測定のイメージ図

を図 1 に示す。反射パルス波の強度向上のため、バックグラウンド測定用のアルミ板を試料の上に載せて測定を行った¹⁾。厚みの計算には以下の計算式を用いた。

$$d = \frac{\Delta t \times c}{2 \times n} \times \cos 10^\circ$$

d : 厚み (mm)

Δt : 反射パルス波の遅延時間 (psec)

c : 光速 (0.3 mm/psec)

n : 屈折率

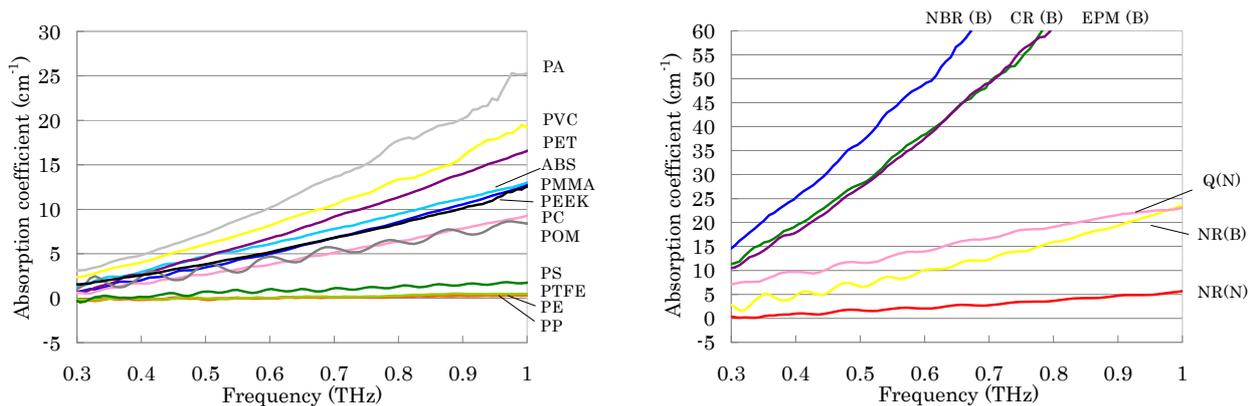
10° : THz 波の入射角度

THz-TDS による厚み測定の精度を確認するため、従来法による厚み測定を行った。単層の試料の厚みは、マイクロメーター (ミツトヨ, クイックマイクロ MDQ-30) を用いて測定した。多層フィルムについては、カミソリで切断した試料断面をビデオマイクロスコープ (KEYENCE, VH-6300) で観察し、各層の厚みを測定した。

3. 結果と考察

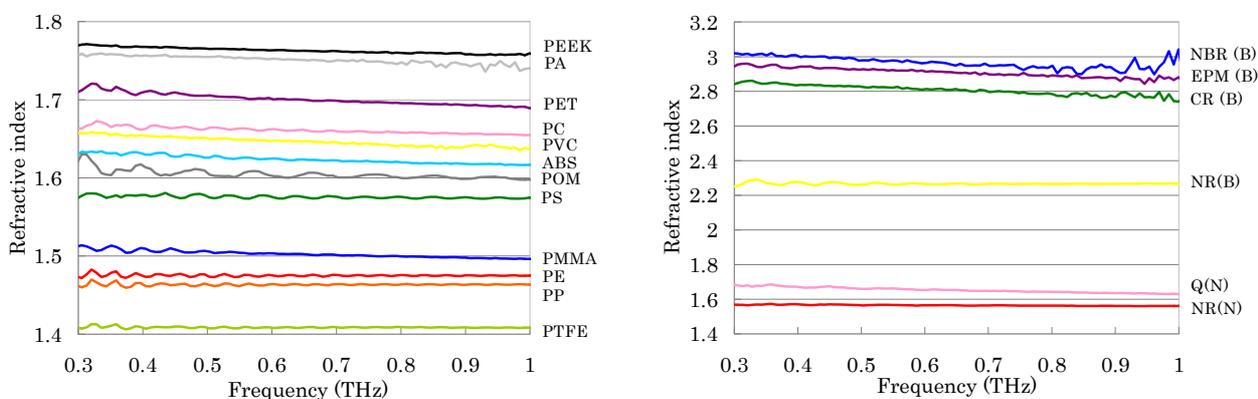
3. 1 主な有機材料の THz 波領域における吸収係数及び屈折率

主な有機材料の THz 波領域における吸収係数を図 2 に示した。今回測定した 17 種類 46 検体の試料には特徴的な吸収ピークを有する試料はなかった。極性が高い樹脂 (PA, PET, PC など) では周波数の増加にともない吸収係数が増加したが、非極性樹脂 (PE, PP, PTFE など) では周波数依存性は認められなかった。Naftaly らは、高密度 PE, PS, PC 及び PMMA の THz 波領域における吸収係数を明らかにしている¹⁰⁾が、今回得られた結果と同様の傾向であった。ゴムについては、カーボンブラックを含有する試料 (B) で周波数の増加にともなう吸収係数の増加が顕著であった。



a) 樹脂 b) ゴム

図 2 主な有機材料の THz 波領域における吸収係数
B: カーボンブラックの添加あり, N: カーボンブラックの添加なし



a) 樹脂 b) ゴム

図 3 主な有機材料の THz 波領域における屈折率
B: カーボンブラックの添加あり, N: カーボンブラックの添加なし

主な有機材料の THz 波領域における屈折率を図 3 に示した。樹脂、ゴムともに周波数依存性は認められなかった。Wietzke らの報告では、屈折率の値は高い順に PA > PVC > POM > PC > PMMA > PS > PE > PP > PTFE であった¹¹⁾。順序は一部異なるが、極性の高い樹脂で屈折率が高く、非極性樹脂で屈折率が低い傾向が認められた点は一致していた。ゴムのうち、カーボンブラックを含有しない試料 (N) は図 3 a) に示した樹脂の屈折率と同程度であったが、カーボンブラックを含有する試料 (B) では屈折率が高かった。カーボンブラックを含有する 4 種類の試料では、NR と比べて NBR, EPM, CR の屈折率が顕著に高かった。今回の検討では各試料のカーボンブラック含有量は調べていないが、含有量の違いが屈折率に影響した可能性が考えられる。

3. 2 単層試料の厚み測定

単層試料の反射パルス波の例として、厚み 1 mm の PP シートの反射パルス波を図 4 に示す。最も大きいピークが試料とアルミ板の界面での反

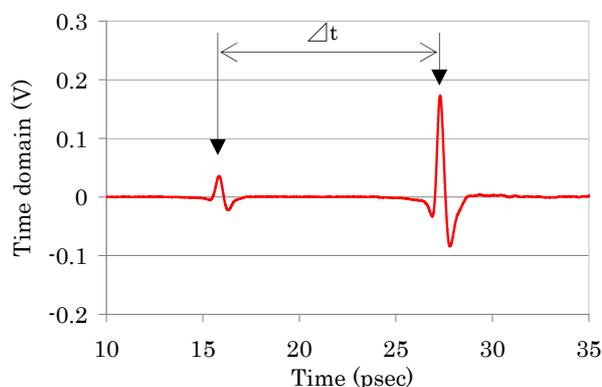


図 4 PP シート (厚み 1 mm) の反射パルス波

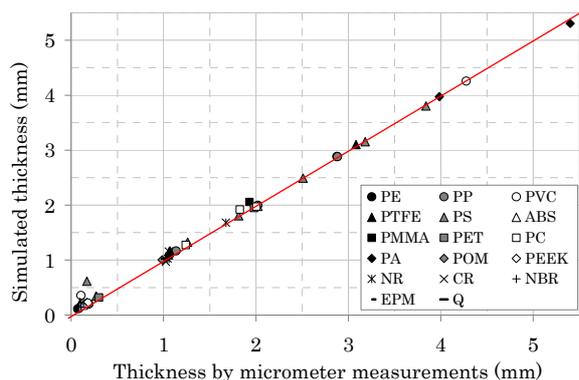


図 5 テラヘルツ時間領域分光法で測定した厚みとマイクロメーターで測定した厚みとの比較

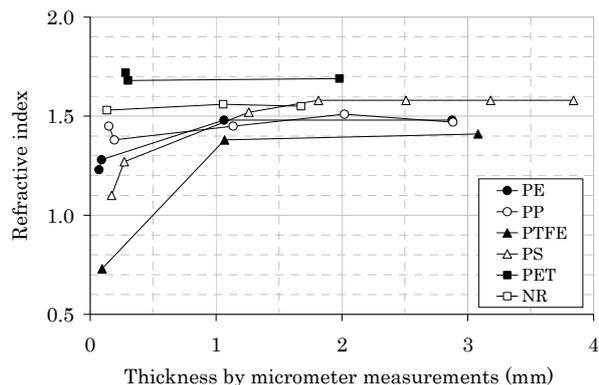


図 6 試料の厚みと透過測定で得られた屈折率との関係

射に由来するピーク，その左側のピークが試料表面での反射に由来するピークと推定された．反射パルス波の遅延時間 (Δt) を 2.2.2 項に示した計算式に代入し，各試料の厚みを計算した．厚みの計算に用いる屈折率は，各試料を透過測定して得られた値とした．図 5 に THz-TDS により測定した厚みとマイクロメーターで測定した厚みを比較したグラフを示す．二つの方法で測定した厚みは概ね一致したが，厚みが 0.3 mm を下回る範囲では THz-TDS により測定した厚みの値がマイクロメーターで測定した厚みを大きく上回るものが一部認められた．2.2.2 項に記載した計算式において，光速 (c) と THz 波の入射角度は一定であることから，値に大きいずれが生じた原因は，「透過測定で得られた屈折率」と考えられた．今回測定に供した試料のうち，同一素材で厚みの異なる試料について，試料の厚みと屈折率の関係を図 6 に示した．PP, PET 及び NR は試料の厚みが変化しても屈折率はほぼ一定であったのに対して，PE, PTFE 及び PS は厚みが 0.3 mm 以下で屈折率が低下する傾向が認められた．今回測定に使用した THz 波の波長が 0.3~1.0 mm であることから，THz 波の波長より薄い試料については屈折率が正常に測定できなかった可能性が考えられた．厚み 0.3 mm 以上の試料で得られた屈折率を使用して厚みを再計算したところ，値のずれは軽減した．

3. 3 多層試料における各層の厚み測定

厚み 0.1~0.3 mm 程度の樹脂フィルムを 3 枚重ねて模擬多層フィルム (図 7) を作成し，各層の厚みが測定可能か検討した．図 8 に模擬多層フィ

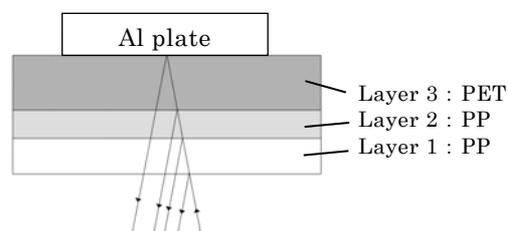


図 7 模擬多層フィルムの構造

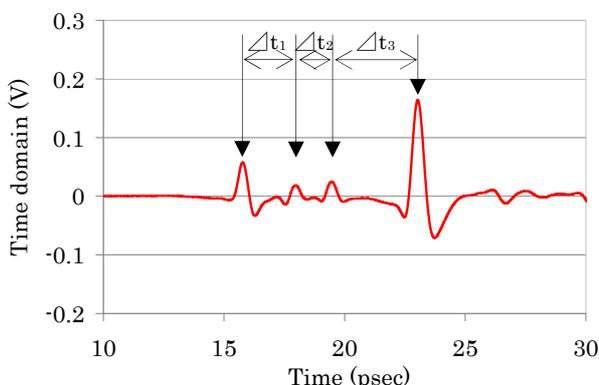


図 8 模擬多層フィルムの反射パルス波

表 1 模擬多層フィルムの厚み計算結果

	n	Δt (psec)	d(mm)	
			THz-TDS	Micrometer
Layer 1	1.38	2.222	0.238	0.192
Layer 2	1.45	1.458	0.149	0.148
Layer 3	1.68	3.611	0.318	0.300

ルムの反射パルス波を示す．最も大きいピークが 3 層とアルミ板の界面での反射に由来するピーク，その左側の 3 つのピークが左から順に，試料表面，1 層と 2 層の界面，2 層と 3 層の界面での反射に由来するピークと推定された．反射パルス

波の遅延時間 (Δt) を 2.2.2 項に示した計算式に代入し、厚みを計算した結果を表 1 に示す。屈折率は模擬多層フィルムを構成する各々のフィルムを透過測定して得られた値を使用した。1 層の値はマイクロメーター測定した厚みより 2 割程度大きい値となったが、2 層及び 3 層はほぼ同程度の値であった。各層の厚みが 0.1~0.3 mm 程度あれば、各層のおおよその厚みを推定できることがわかった。

続いて各層の厚みがより薄い市販の包装フィルム (図 9) を試料とし、各層の厚みが測定可能か検討した。市販の包装フィルムの反射パルス波を図 10 に示す。最も大きいピークが 3 層とアルミ板の界面での反射に由来するピーク、その左側の 3 つのピークが左から順に、試料表面、1 層と 2 層の界面、2 層と 3 層の界面での反射に由来するピークと推定された。各層の厚み計算結果を表 2 に示す。屈折率は 3.1 節に示した同一素材の屈折率を使用した。THz-TDS により測定した厚みは、ビデオマイクロスコープの画像から測定した厚み (従来法で測定した厚み) と比べて、1.5~2.3 倍の値を示した。各層の厚みの比率は、THz-TDS で 1 層 : 2 層 : 3 層 = 42 % : 30 % : 28 % であったのに対して、従来法で測定した厚みでは、52 % : 26 % : 22 % であった。各層の厚みが 0.1 mm 以下の試料では、THz-TDS で測定した厚みと従来法で測定した厚みのずれは大きかったが、各層の厚みの比率は概ね一致していた。厚み既知の試料について測定データを蓄積し、計算値を補正することができれば、実際の厚み測定での活用が可能になる。

4. まとめ

THz-TDS を用いて、有機材料の THz 分光特性に関する基礎データを収集した。THz 波領域における吸収係数は、極性の高い樹脂では周波数の増加とともに吸収係数も増加したのに対して、非極性樹脂では周波数依存性が認められなかった。カーボンブラックを含有するゴムは、含有していないゴムと比べて周波数の増加にともなう吸収係数の増加が顕著であった。屈折率については、樹脂・ゴムともに周波数依存性は認められなかった。非極性樹脂は屈折率が小さく、高極性の樹脂で高い傾向が認められた。カーボンブラックを含

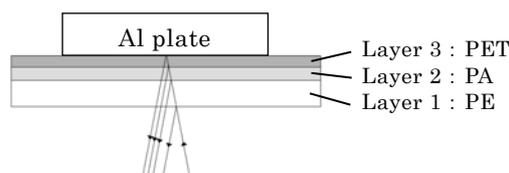


図 9 市販の包装フィルムの構造

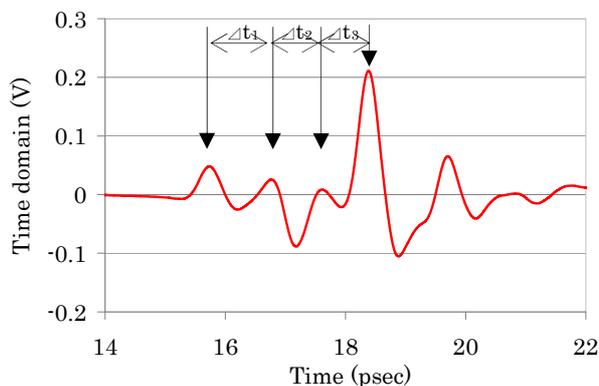


図 10 市販の包装フィルムの反射パルス波

表 2 市販の包装フィルムの厚み計算結果

	n	Δt (psec)	d(mm)	
			THz-TDS	Microscope
Layer 1	1.48	1.043	0.104	0.070
Layer 2	1.74	0.870	0.074	0.035
Layer 3	1.68	0.783	0.069	0.030

有するゴムは、含有していないゴムと比べて屈折率が高値となった。

有機材料の厚み測定への活用については、厚みが薄い試料の一部では、THz-TDS により測定した厚みが従来法により測定した厚みを大きく上回ったが、正しい屈折率を使用することでずれは軽減した。多層試料の各層の厚み測定においては、各層の厚みが 0.1~0.3 mm 程度の場合、概ね従来法で測定した厚みに近い値が得られたが、それより薄い試料ではずれが大きかった。

今後は測定データのさらなる蓄積を進め、厚み測定の精度を高めるとともに、試料の劣化状態や添加剤含有量など、より実用的な分野での活用についての検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 寺田勝英：“測定技術の解説「テラヘルツ分光法」”. PHARM TECH JAPAN, 31(1), p149-162 (2015)

- 2) 深澤亮一：“テラヘルツ時間領域分光法と分析化学”. *ぶんせき*, 2005年(6), p290-296 (2005)
- 3) 川瀬晃道ほか：“テラヘルツ波光源のイメージング応用可能性”. *日本放射線技術学会雑誌*, 58(4), p441-447 (2002)
- 4) 山田耕一：“テラヘルツ分光の最近の動向”. *分光研究*, 45(4), p175-182 (1996)
- 5) A. A. Gowen et al.: “Terahertz time domain spectroscopy and imaging: Emerging techniques for food process monitoring and quality control”. *Trends in Food Science & Technology*, 25, p40-46 (2012)
- 6) 深澤亮一：“分析・センシングのためのテラヘルツ波技術”. *日刊工業新聞社*. p48 (2013)
- 7) K. Yamamoto et al.: “Degradation diagnosis of ultrahigh-molecular weight polyethylene with terahertz-time-domain spectroscopy”. *Applied Physics Letters*, 85(22), p5194-5196 (2004)
- 8) S. Gorenflo et al.: “Dielectric properties of oil-water complex using terahertz transmission spectroscopy”. *Chemical Physics Letters*, 421, p494-498 (2006)
- 9) C. Jördens et al.: “Detection of foreign bodies in chocolate with pulsed terahertz spectroscopy”. *Optical Engineering*, 47(3), 037003 (2008)
- 10) M. Naftaly et al.: “Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization”. *Proceedings of the IEEE*, 95(8), p1658-1665 (2007)
- 11) S. Wietzke et al.: “Terahertz spectroscopy on polymers : A review of morphological studies”. *Journal of Molecular Structure*, 1006, p41-51 (2011)