

パソコン計算干渉色による金属表面の膜厚決定法

PC Calculated Interference Color can Determine Film Thickness on Metal Surface

竹田誠一
Seiichi Takeda

日本金属工業(株) 技術開発部 部長付

1 緒言

図1 (37ページ) はしゃぼん膜による干渉色である。金属表面にもさまざまな干渉色が観察される。たとえば、ばね特性を良くするための低温焼きなまし(ブルーイング)により青や黄に着色されるが、これは金属表面の薄い酸化膜による光の干渉の結果である。また、ステンレス鋼などの孔食あるいはもらいさびなどにより、腐食生成物が薄く付着して干渉膜となることもある。さらには、化学着色されたステンレス鋼あるいはチタンのように、干渉膜が装飾用として積極的に利用されることもある。技術者にとって干渉膜の厚みを知りたい場面は多いと考えられたので、筆者は既に解説¹⁾をしているが、分光光度計による分光反射率を測定する必要があった。

薄膜厚さの測定には、光学的方法としてエリプソメトリー¹⁾があり、オージェ分析装置、ESCA分析装置などで膜をスパッタリングにより削り込む方法などがある。また、最近では分析機器の進歩が著しく、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により直接断面をあるいは破面を観察することによっても薄膜厚さの測定が可能となっている。しかし、高価な設備と手間を必要とせず、どこでも手軽に測定可能な方法として干渉色を見ただけで膜厚が測定できないかと考えていた。

最近のパソコンの発展は色に関する複雑な計算を可能にしておき、干渉色の計算が容易になってきている。干渉色の計算をパソコンで実施し、干渉色から膜厚(光学膜厚:実厚と屈折率の積)を求めることも容易にできるようになったので、干渉色の実例を含め解説を試みた。カラーディスプレイ、カラー印刷などでは彩度の高い色の完全な再現は不可能であるので、ここで示す色は完全なものではない。また、膜が厚くなるにつれ周期的に同系統の色が現れるので、常に膜厚が求まるわけではない。しかし、非破壊的に簡単に膜厚を知る方法として十分役に立つものと考えられる。

2 干渉膜による着色の原理

干渉膜による色は膜の光学的厚さ(実厚と屈折率の積)によりほぼ決まる。ただし、金属表面の干渉膜の色に影響を与える因子は多く、透明体でかつ、膜の表裏で入射光の50%ずつ光を反射する理想的な干渉条件(図2左)で計算した色と現実の色は若干異なる。下地が金属の場合には干渉膜内の反射の繰り返しが(図2右)無視できないため、多重反射の影響を加味する必要がある。

まず知っておくべきことは、光の反射の際の位相のずれの問題から干渉色には2つのタイプがあることである。光の反射は物質の表面、物質と物質の界面で起こるが、屈折率の低い物質から高い物質に当たって反射される時に半波長だけ位相のずれが生じ、逆に屈折率の高い物質から低い物質に当たって反射される時に位相のずれは生じない。すなわち、空気の屈折率(約1.0)を n_1 、干渉膜を構成する物質の屈折率を n_2 、下地金属の屈折率を n_3 とすると、常に $n_1 < n_2$ となるが、 n_2 と n_3 との大小関係は物質により、異なる。この2種の型に対

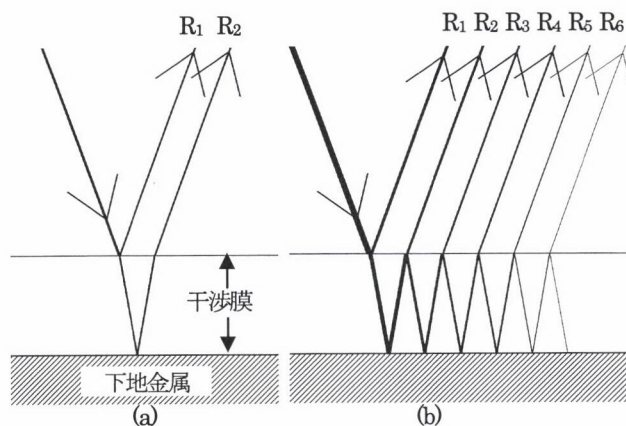


図2 理想的な薄膜による干渉の概念と薄膜内多重反射を考慮した干渉の概念
(反射光 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ が干渉し合う)

し確立した名称がないので、 $n_2 < n_3$ の干渉膜を「タイプⅠ」と、 $n_2 > n_3$ の干渉膜を「タイプⅡ」と呼ぶことにする¹⁾。

ここで n_3 は金属の屈折率であるが、薄い金箔、蒸着金属などが透けて見えるように、光を通さないように思える金属も数〜数十原子層は光を通し、屈折率も測定されている。

今回、タイプⅠとタイプⅡについてのみ計算を行ったが、この他に n_2 と n_3 との大小関係が波長域によっても異なるタイプも存在する可能性がある。しかし、そのようなケースは稀と思われるので、今回はそこまでの計算は行わなかった。以下では n_2 と n_3 との大小関係は可視光の全波長領域で変わらないとして、また、干渉膜は無色の透明体として話を進める。図3に2種のタイプの理想的な干渉膜による干渉の様子を、光学的膜厚（膜厚と屈折率の積）が波長の1/4の場合について示す（37ページ）。

3 干渉膜による着色の計算方法

3.1 概要

分光強度が平坦な白色光を光源とする干渉色の計算にはMicrosoft社のエクセルおよびエクセル上で動くVisual BASICを利用した。計算は次の①〜⑤の段階に分けて行った。

- ①後述する図7のような膜厚が決まった時の分光反射率を求める。膜厚 d と光の波長 λ が決まった時の反射率 $S(\lambda)$ は図2に示される反射光 R_1 から R_n までを合成することにより計算できるので、 d を固定し、 λ を380から780nmまで1nm毎に $S(\lambda)$ を求める。
- ②色を感じる赤緑青3種の視神経の感度は波長毎に $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ として求められているので、これらの値を $S(\lambda)$ に掛け合わせ、380から780nmまで積算すると視神経の感度 X 、 Y 、 Z が求まる。
- ③以上の計算を1nmの干渉膜の厚さから膜厚を1nmずつ増やし、適切な膜厚まで計算する。
- ④視神経の感度 X 、 Y 、 Z を R 、 G 、 B （色表示のための各原色）に変換する。
- ⑤各 R 、 G 、 B の色をエクセルシート上に書き出す。

3.2 各膜厚の X 、 Y 、 Z の計算方法

3.2.1 可視光の各波長の肉眼の感度を積算

膜厚が決まった時には反射光の干渉後の強度は波長により異なるので、可視光の波長（380〜780nm）の範囲で波長1nm間隔ごとに反射率 $S(\lambda)$ を求める。これに図4（37ページ）に示すような等色関数 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 、JIS Z 8782 表1、青緑赤の3種の視神経の感度と波長との関係²⁾を掛け合わせ、波長毎の眼の刺激値 $(S(\lambda) \bar{x}(\lambda))$ を求める。

380〜780までの各色に対応する視神経の刺激値 X 、 Y 、 Z を次式により積算する³⁾。

$$X = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$Y = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$Z = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots (3)$$

上式の内、等色関数 $(\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda))$ はJISの表にあるので、これを用いれば良い。

3.2.2 各波長の反射率の計算

膜厚と波長が与えられた時に反射率 $S(\lambda)$ を求めるためには、次の波の合成の計算式を使用すると良い。

同じ方向に進む周期、波長の等しい2つの波は次の式で表わされる。

$$y_1 = a_1 \sin \{2\pi (t/T - x/\lambda) + \epsilon_1\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$y_2 = a_2 \sin \{2\pi (t/T - x/\lambda) + \epsilon_2\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

但し、 a_1 、 a_2 は各波の振幅、 ϵ_1 、 ϵ_2 は各波の初位相である。

合成変位を y とすれば

$$y = y_1 + y_2 = a \sin \{2\pi (t/T - x/\lambda) + \epsilon\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{但し、} a = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2 \cos(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\epsilon = \tan^{-1} \left(\frac{a_1 \sin \epsilon_1 + a_2 \sin \epsilon_2}{a_1 \cos \epsilon_1 + a_2 \cos \epsilon_2} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

図2の反射光 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 …の振幅(a)と位相(ϵ)を知れば、 R_1 と R_2 の合成波を(7)、(8)式により求められ、次いでこの合成波に R_3 を合成することを繰返せば多重に干渉した反射光が求まる。最後に合成した反射光の振幅 a を二乗した値が求める反射光の強度である。

3.2.3 各反射光の振幅反射率

完全透明物体に垂直入射した光は透過光と反射光に分かれるが、光学の教科書によると透明体の屈折率に応じ、1の振幅強度の入射光は次のような比率で反射光と透過光に分割される(図5)。

反射光の振幅強度比は

$$r_s = (n_2 - n_1) / (n_2 + n_1) \quad \dots\dots\dots (9)$$

透過光の振幅強度比は

$$t_s = 2n_1 / (n_2 + n_1) \dots\dots\dots (10)$$

となる。

すなわち、空気と干渉膜との界面では干渉膜の屈折率 n_2 が決まれば振幅透過率と振幅反射率が求まる。当然、振幅透過率と振幅反射率の和は1である。逆方向の光も透過と反射の分割率は同じである。

反射率とは、一般に光の強度の比率でみた反射率（エネルギー反射率）を指し、これは振幅反射率の2乗である。また、透過率は一般にエネルギー透過率であり、振幅透過率の2乗である。

例えば、窓ガラスの屈折率を1.5とすると空気との界面での振幅反射率は

$$r_s = (n_2 - n_1) / (n_2 + n_1) = (1.5 - 1) / (1.5 + 1) = 0.2$$

(エネルギー反射率は $0.2^2 = 0.04$)

振幅透過率は

$$t_s = 2n_1 / (n_2 + n_1) = 2 \times 1 / (1.5 + 1) = 0.8$$

(エネルギー透過率は $0.8^2 = 0.64$)

エネルギー反射率と透過率の合計は $0.04 + 0.64 = 0.68$ となる。

次に金属表面の反射率について考えてみる。金属表面での（エネルギー）反射率は金属の種類により異なり、アルミ、銀では100%に近い。一方、遷移金属である鉄では56%程度とされるので、金属表面の振幅反射率（ r_M ）は $\sqrt{0.56} \times 100 = \text{約}75\%$ となる。

以上から例えば干渉膜の屈折率が1.5、金属表面の振幅反射率が75%の場合の図2の反射光 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ …の振幅強度（ $r_1, r_2, \dots, r_N$ ）を求めると図6のようになる。反射を繰返すたびに1つ前の反射光よりも $r_s \times r_M$ 倍だけ弱くなるので、計算精度からはコンピュータによる繰返し計算は5～10回程度で十分である。

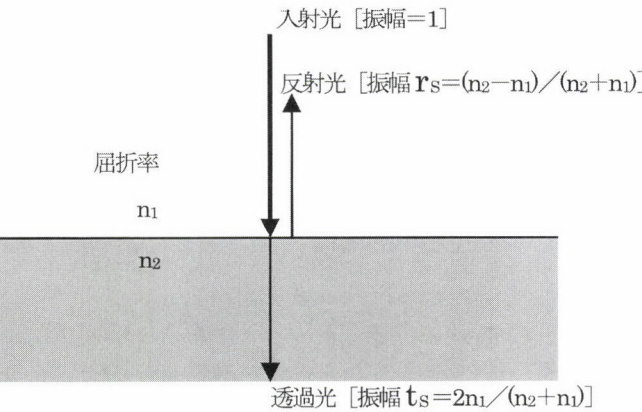


図5 透明体に入射した光の振り分けと屈折率の関係

計算には各反射光の位相 ϵ の値も必要であるが、これは反射面における位相反転（位相が π ラジアンずれる）と干渉膜の厚さを透過することによる位相のずれの両者を加算することにより求まる。

3.2.4 理想干渉膜の分光反射率の計算

理想的な干渉膜、すなわち干渉膜の表面と下地との界面の反射が50%ずつ起こる干渉膜の幾つかの厚みについて分光反射率の計算をエクセル付属のVisual BASICにより行ってみた。例えば、タイプⅠの光学的膜厚555nmとタイプⅡの光学的膜厚416nmについて計算すると図7のようにエクセ

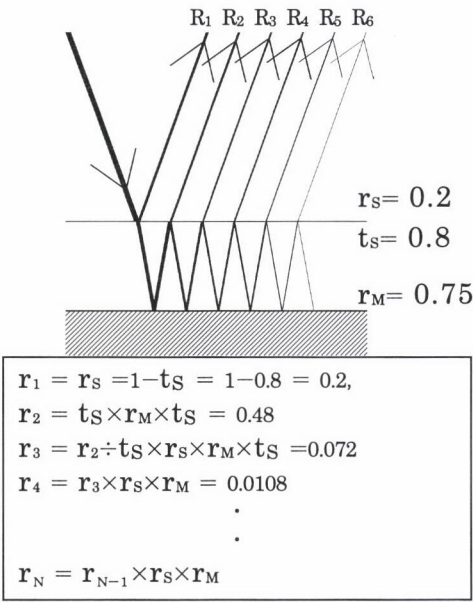


図6 多重反射による各反射光の振幅強度（入射光を1とする）

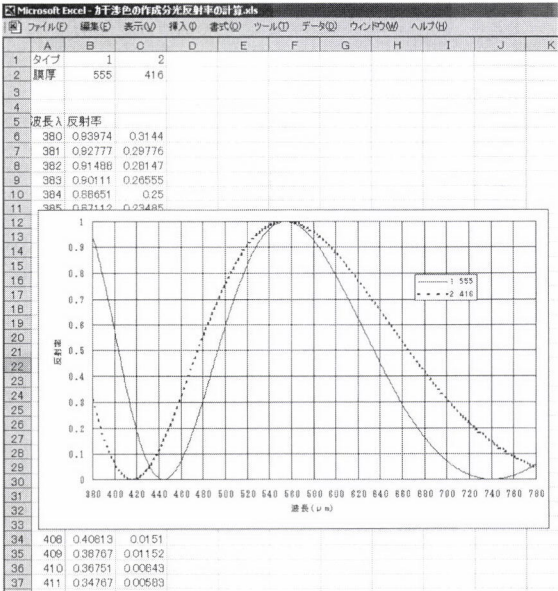


図7 干渉膜の分光反射率を求めるエクセルシート

ルのワークシートに波長と反射率の関係の図を得た。B6、C6以下の数値が波長毎の反射率（分光反射率）であり、このグラフも描かれている。膜厚は異なるが、ピーク位置の波長は両者共555 nmである。また、両者は明度と彩度が異なるが、同色調の色である。

3.3 各膜厚のX, Y, Zを求めるプログラム

3.2.1で述べたように各波長に対する眼の感度（JIS Z 8782 表1）と図7のデータとを掛け合わせ（1），（2），（3）式により積算すれば、刺激値X, Y, Zが求まる。文献2）の等色関数は400×3個のデータを持つので、これをOCR（Optical Character Reader）により読み取って数値とし、エクセルシートに貼り付けた。読み取りデータにより図4（37ページ）を描き、データに間違いがないことを確認した。

エクセル付属のVisual BASICではシートからデータを読み込み、計算結果をシートに書き込むことになる。図8はVisual BASICによる各膜厚のX, Y, Z計算後、さらにR, G, Bの値まで求めた画面の1例である。セルA2は干渉膜の屈折率、セルB2は下地金属の反射率である。

セルC2の9は計算上の反射回数であり、D2以下L2まで、図6の計算式に従って各反射波の振幅強度（ r_1 、 r_2 、 $\cdots r_N$ ）を計算している。Visual BASICはこれらを読み取り波の合成計算を9－1＝8回実施する。

入力データとしての等色関数 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ はB6

～D406にある。計算結果としての各膜厚に応じた色X, Y, Z（視神経の感度）は膜厚とともにE6～M1505に出力される。IおよびM列はXの値の内、短波長側（380～505 nm、図4の赤の曲線の左の山）の積算値を参考として計算しているものである。

N～Yの列はX, Y, Zをディスプレイに表示するためにR, G, Bに変換している部分であり、これについては次に説明する。

3.4 X, Y, ZからR, G, Bへの変換

以上で眼の刺激値X, Y, Zが求まったが、画面への出力はR, G, B値により行われるので変換が必要である。Windowsでは256×256×256＝16777216色の色を表示できる。各3原色（赤、緑、青＝R, G, B）の明るさは0から255まであり、0は光らせない場合で、255は最大に明るい場合である。R＝255、G＝255、B＝255の時は白色となる。

R, G, Bさえ求まれば、Visual BASICで所定の色を線を描くことができる。視神経の刺激値であるX, Y, Zは、極めて粗く見れば光の3原色のR, G, Bと対応するが別物である。X, Y, Zを表示するためにはR, G, Bに変換することが必要である。しかし、X, Y, ZをR, G, Bに完璧に変換することは不可能である。その理由は色度図に3原色R, G, BおよびR, G, Bにより表示できる領域を描き込むと図9（37ページ）のようになり、R, G, Bにより表示できる3

Microsoft Excel - Book1																									
ファイル 編集 表示 挿入 書式 ツール データ ウンドゥ ヘルプ																									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
1	屈折率	反射率	反射回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Min	Max	Min	Max	2.77	1		Min	Max		Min	Max
2	1.5	1	9	0.2	0.64	0.128	0.026	0.005	0.001	2E-04	4E-05	8E-06		15.9	1242	270	1241	1.75	4.59	0.057	15.85	255.1		18.24	254.7
3																		1.13	0.06	5.594					
4			等色関数																						
5	波長λ	x-λ	y-λ	z-λ	膜厚	X	Y	Z		X	Y	Z		X-2	Y-2	Z-2	X-2	Y-2	Z-2	R	G	B	R	G	B
6	380	0.0014	3.9E-05	0.00645	1	53.78	53.78	53.78	8.989	7.847	7.847	7.851	1.312	1242	1242	1242	270	270	270	219.7	219.7	219.7	47.73	47.73	47.75
7	381	0.0015	4.3E-05	0.00708	2	53.77	53.77	53.77	8.988	7.868	7.868	7.893	1.318	1242	1242	1241	270	270	270	219.7	219.7	219.7	47.79	47.82	47.87
8	382	0.0016	4.7E-05	0.00775	3	53.77	53.77	53.76	8.987	7.904	7.905	7.937	1.327	1241	1241	1241	271	271	272	219.7	219.7	219.7	47.88	47.96	48.07
9	383	0.0018	5.2E-05	0.0085	4	53.76	53.76	53.75	8.985	7.953	7.955	8.013	1.34	1241	1241	1241	272	272	273	219.7	219.7	219.6	48.02	48.16	48.36
10	384	0.002	5.7E-05	0.00941	5	53.75	53.75	53.74	8.983	8.017	8.02	8.111	1.357	1241	1241	1241	273	273	275	219.7	219.6	219.6	48.2	48.41	48.72
11	385	0.0022	6.4E-05	0.01055	6	53.74	53.74	53.72	8.98	8.086	8.089	8.231	1.378	1241	1241	1240	275	275	278	219.6	219.6	219.5	48.41	48.73	48.17
12	386	0.0025	7.2E-05	0.01197	7	53.73	53.73	53.7	8.977	8.188	8.193	8.373	1.402	1241	1241	1240	277	277	281	219.6	219.5	219.4	48.67	49.1	49.71
13	387	0.0029	8.2E-05	0.01366	8	53.71	53.71	53.68	8.973	8.295	8.301	8.538	1.43	1240	1240	1240	279	279	284	219.5	219.5	219.4	48.97	49.52	50.33
14	388	0.0033	9.4E-05	0.01559	9	53.7	53.7	53.65	8.968	8.417	8.425	8.725	1.463	1240	1240	1239	282	282	288	219.5	219.4	219.3	49.3	50.01	51.03
15	389	0.0038	0.00011	0.01773	10	53.68	53.68	53.62	8.963	8.554	8.563	8.935	1.499	1240	1239	1238	285	285	293	219.4	219.3	219.2	49.68	50.55	51.82
16	390	0.0042	0.00012	0.02005	11	53.66	53.66	53.59	8.958	8.705	8.716	9.168	1.539	1239	1239	1238	288	288	298	219.4	219.2	219	50.1	51.16	52.69
17	391	0.0048	0.00013	0.02251	12	53.63	53.63	53.56	8.952	8.872	8.885	9.425	1.583	1239	1239	1237	291	292	303	219.3	219.1	218.9	50.56	51.82	53.66
18	392	0.0053	0.00015	0.0252	13	53.61	53.61	53.52	8.945	9.054	9.069	9.705	1.631	1238	1238	1236	295	296	309	219.3	219	218.8	51.06	52.55	54.71
19	393	0.006	0.00017	0.02828	14	53.58	53.58	53.48	8.938	9.25	9.268	10.01	1.683	1237	1237	1235	299	300	315	219.2	218.9	218.6	51.6	53.33	55.86
20	394	0.0067	0.00019	0.0319	15	53.55	53.55	53.43	8.93	9.463	9.483	10.34	1.74	1237	1237	1234	304	304	322	219.1	218.8	218.4	52.18	54.18	57.09
1488					1483	40.59	37.12	34.89	5.673	33.6	37.08	38.15	6.701	962	889	842	815	888	932	192	149.9	149	122.8	164.6	164.9
1489					1484	40.63	37.1	34.99	5.705	33.46	37.04	38.13	6.696	963	889	844	812	888	932	192.2	149.8	149.4	121.7	164.7	164.9
1490					1485	40.58	37.06	35.02	5.712	33.55	37.13	38.18	6.697	962	888	845	814	889	933	191.9	149.6	149.5	122.1	165	165.1
1491					1486	40.67	37.08	35.04	5.718	33.36	37.08	38.92	6.642	964	888	845	810	888	927	192.6	149.6	149.5	121.1	165	164.1
1492					1487	40.59	36.93	34.92	5.706	33.34	37.1	38.9	6.636	963	885	843	809	889	927	192.6	149.9	149.1	120.9	165.1	164
1493					1488	40.74	37.05	35.19	5.76	33.43	37.17	38.94	6.636	966	888	848	811	890	928	193	149.3	150.1	121.3	165.4	164.2
1494					1489	40.75	37.04	35.22	5.77	33.3	37.14	38.89	6.623	966	887	849	808	889	927	193.1	149.3	150.2	120.3	165.4	164
1495					1490	40.76	36.93	35.24	5.777	33.33	37.26	38.62	6.566	966	886	849	809	892	921	193.5	148.7	150.3	120.7	165.9	162.9
1496					1491	40.8	37.01	35.36	5.81	33.22	37.17	38.7	6.572	967	887	852	807	890	922	193.4	149.1	150.8	119.9	165.7	163.2
1497					1492	40.82	37	35.39	5.82	33.2	37.18	38.64	6.559	967	887	853	806	890	921	193.5	149	150.9	119.7	165.7	163
1498					1493	40.81	36.89	35.41	5.826	33.13	37.26	38.37	6.502	967	884	853	805	892	916	193.8	148.4	151	119.4	166.2	162
1499					1494	40.86	36.97	35.55	5.863	33.12	37.19	38.35	6.498	968	886	856	804	891	915	193.7	148.8	151.5	119.5	165.9	161.9
1500					1495	40.85	36.86	35.58	5.873	33.22	37.34	38.39	6.494	968	884	857	807	894	916	194	148.3	151.6	119.9	166.5	162.1
1501					1496	40.86	36.85	35.62	5.884	33.1	37.3	38.34	6.481	968	884	857	804	893	915	194	148.2	151.8	119	166.5	161.9
1502					1497	40.93	36.96	35.51	5.872	33.04	37.23	38.05	6.423	970	886	855	803	891	909	194.4	148.6	151.4	119.2	166.1	160.8
1503					1498	40.89	36.83	35.78	5.927	33.05	37.33	38.13	6.429	969	883	861	803	894	911	194.1	148.1	152.4	118.8	166.7	161.1
1504					1499	40.92	36.92	35.83	5.939	33.04	37.34	38.08	6.415	969	885	862	803	894	910	193.9	148.6	152.5	118.8	166.7	160.9
1505					1500	40.97	36.93	35.74	5.934	32.98	37.27	37.79	6.357	971	885	860	801	892	903	194.5	148.4	152.2	119	166.3	159.8

図8 3刺激値X, Y, Zを求めるためのエクセルワークシート例

角形の範囲の外側(斜線部の領域)は表示不可能なためである。図9の3原色は理想に近いものであり、実際のディスプレイ(CRT、液晶)の3原色R、G、Bはさらに狭い領域になっている。表示可能領域外の色の取り扱いをどのようにするかで、X、Y、ZからR、G、Bへの変換方法が異なってくる。

X、Y、ZからR、G、Bへの変換式は幾つかあるが、JIS使用方シリーズ⁴⁾に載っているものがよく合うようなので、これを使用して変換した。この変換式は1957年に出版のLight Colour and Vision⁵⁾によるもので、次の通りである。

$$\begin{aligned} X &= 2.7689R + 1.7517G + 1.1302B \\ Y &= R + 4.5907G + 0.0601B \\ Z &= + 0.0565G + 5.5943B \end{aligned}$$

これらを連立方程式として解くと、次の式を得るので、これを使用してX、Y、ZをR、G、Bに変換した。

$$B = \{Z/f - (X - a \cdot Y)/(b - a \cdot d)\} / \{g/f - (c - a \cdot e)/(b - a \cdot d)\} \dots\dots\dots (11)$$

$$G = Z/f - g/f \cdot B \dots\dots\dots (12)$$

$$R = Y - (d \cdot G + e \cdot B) \dots\dots\dots (13)$$

ここで、a=2.7689、b=1.7517、c=1.1302、d=4.5907、e=0.0601、f=0.0565、g=5.5943である。

このような変換式を使用してR、G、Bを求めると、しばしば負の値が得られる。これは図9の表示不能領域の色を計算した時に得られる値であり、この処理法により得られる色が異なってくる。

R、G、Bの値が負になることを避ける方法の1つとして、白色光を加えることにより鮮やかさを低減させる方法がある。現実に干渉光を見る場合にも余分な光が入り込むことが多いので、そのようなケースと考えれば良い。今回は干渉膜の屈折率と金属表面の反射率を幾つか選び計算したので、どのケースにも同じ強さの白色光を加えたとして、比較した。また、式(11)～(13)の変換式はX、Y、ZをR、G、Bに変換した結果が0から255の範囲に入らなくなっているため、これらにより求めた反射光のR、G、Bは最大で255になるように係数を掛けて明るさを調整した。これらの操作はカラー写真撮影で露出を適正化することに似ている。適正露出でないと、明るい部分が真っ白になったり、暗い部分が黒くなりすぎたりする。

これらを図8により説明する。式(11)～(13)のa～gの値はセルR1～T3に示されており、計算結果としてのR、G、Bの値がセルT6～Y1505に入っている。前述のように式(11)～(13)によりX、Y、ZをR、G、Bに変換しても適正露出が得られないため、X、Y、Zに白色光を加えてR、G、Bが負の値になることを避けているが、この白色光によるX、

Y、Zのかさ上げ値が4.9であり、セルN3にある。また、R、G、Bの最大値を255にするための係数が21.2であり、セルP3にある。これら4.9と21.2の値はこのワークシートだけでなく、他の屈折率条件と下地の反射率条件のシートでもR、G、Bの値が0～255に入るように選んだ値である。このようにして補正したX、Y、Zの値がセルN6～S1505に入っている。補正したX、Y、Zにより計算した結果がセルT6～Y1505のR、G、Bの値である。

3.5 R、G、Bの色をエクセルシート上に書き出す

セルT6～Y1505にR、G、Bの値が得られたが、これを色で表示するのは容易である。同じワークシート上に色を作成することもできるが、シートが煩雑になるので、別のワークシートまたは、別ファイルのシートにR、G、Bの値をコピーして、このシートに色を作成した例を図10に示す。この例ではVisual BASICにより膜厚1nmごとに1ピクセルの幅の線を引いている。Visual BASICでは座標軸は図中矢印で示すようにX座標は通常と同じであるが、Y座標は下方向が正方向なので、注意が必要である。あとは画面をハードコピーしてビットマップとすれば完成である。

以上のようにして干渉反射光の色と光学的膜厚との関係を幾つかの条件について求めると図11のようになった(38ページ)。図11(a)～(f)はタイプI、(g)～(i)はタイプII

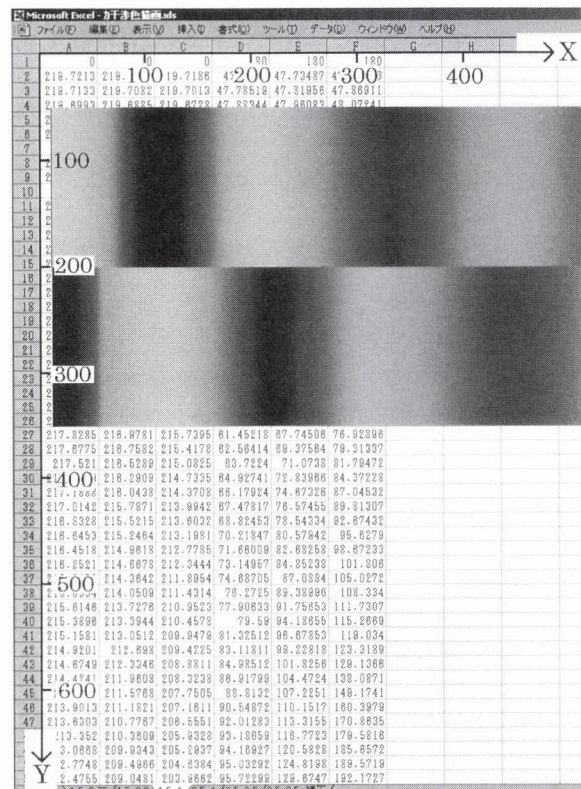


図10 干渉色元データとVisual BASICにより色を表示させた結果

の計算結果である。また、(a)～(d)と(g)～(j)は干渉膜の屈折率と下地金属の反射率を変えて計算した結果である。(e)および(k)は干渉条件としては理想的な条件であり、膜の表面と下地金属との表面の反射率がそれぞれ50%の場合である。係数を(a)～(d)などのケースに合わせた(露出をあわせた)ため、明るい部分の色が飛んで白くなっている。そこで、適正露出にして計算表示した結果が(f)および(l)である。適正露出で描画すれば、光学的膜厚と色との関係はほぼ同じであることがわかる。

また、光学的厚さ500nm以下の部分を拡大して図12に示す(38ページ)。この図では屈折率から実厚を求め横軸とした。これによるとタイプI、屈折率1.5の皮膜では45nmで薄黄色に見え、屈折率2.5では30nm以下でも薄黄色に見えることがわかる。2Bまたは2D仕上げの市販ステンレス鋼の不動態皮膜厚さ測定例の内、厚い場合には15～20nmであったことを経験しているが、もう少し皮膜が成長すれば干渉膜として見えることになる。実験的に酸液に浸漬した場合、水洗が遅れたりすると薄黄～褐色の表面になることを経験しており、不動態皮膜も厚くなると着色するものと考えている。また、高湿の条件では100～150℃程度でも数100時間以上の加熱により薄黄色の干渉色が見え始めるが、これも表面の不動態皮膜が酸化皮膜として成長したことを意味しているものと考えている。

なお図11のように、計算では1000nm(1μm)を超えても干渉色が見られるが、酸化皮膜などではこのような厚さになると干渉条件が揃わなくなり、干渉色は見られなくなってくる。

4 干渉膜の実例とタイプ判定

しゃぼん膜の干渉色はタイプIIになることは屈折率の関係から明白であり、図11(l)と図1のしゃぼん膜の色は露出条件の違いを考慮すると良く一致しており、中央部で光学的膜厚が1500nm程度になっていることが読み取れる。

金属上の干渉膜としては加熱によるテンパーカラーが良く知られているが、腐食生成物によるケースもしばしば見受けられる。腐食生成物の膜が広い範囲で干渉色として見える場合に、事情を知らないと加熱によるテンパーカラーと思い込んでしまうほどである。図13(37ページ)は、鉄粉が付着したステンレス鋼が熱湯に浸漬され、鉄粉の腐食生成物の膜が形成されてマクロ的には黒っぽい斑点として見えるようになったものであるが、拡大して見ると膜厚に応じて虹のように色に変化する干渉膜が観察される。

(a)では湯の対流により、流れ星のようになっている。中心にあった鉄粉は剥がれ落ちてこの部分は色が薄いとその周

囲が最も膜厚があり、周囲に行くほど膜厚が薄くなっている。図11と対比するとタイプIの干渉膜であることがわかる。ただし、計算とは一致しない部分があり、光学的膜厚200nm辺りの青は現れているが、次の500nm辺りの青は実物写真からは消えている。これは水酸化鉄が青色光を吸収しやすく、膜が厚くなるに従い青色光が反射されにくくなること、また、表面の凹凸と膜厚の不均一による混色、青色光が散乱されやすいなどの理由が重なって青色が現れなくなったものと考えられる。このことを考慮し、流れ星の尾の方から膜厚を見ていくと、光学的膜厚950nm付近の赤まで確認できるが、さらに厚くなると黒くなっている。

b)は輪の外の皮膜の薄い部分が暗い色となっているが、図11と対比するとタイプIIであることがわかる。黒い部分は光学的膜厚は50nm以下の部分である。ただし、可視光の波長(380nm～)に比べて薄すぎる膜では干渉が起らず、黒く見える部分で最も薄い部分の膜厚は不明である。他方、鉄粉の剥がれ落ちたすぐ横の黄色は光学的膜厚約450nmの色に近く、屈折率を2とすると実際の厚さはこの部分で230nm程度と考えられる。

5 干渉膜の光学的厚さの正確な測定方法

干渉膜のタイプ判定ができない場合、何周目の色か判定できない場合など、色だけでは光学的膜厚の推定が困難な場合が生じる。その場合に正確な光学的厚さを求めるには分光光度計の使用が必要である。例えば、緑に化学着色されたステンレス鋼の分光反射曲線を求めると図14¹⁾が得られた。これから光学的膜厚を正確に求めることができる。

5.1 グラフの重ね合わせによる方法

図15¹⁾は横軸が波長の対数の計算分光反射率曲線である。横軸を対数目盛とすることにより、全ての光学的膜厚について共通の図とすることができる。

図14と15の対数目盛を揃えた後に重ねあわせると図16が得られる。但し、測定データの右の谷の位置が若干計算値とずれている。これは屈折率が波長により若干異なり、光学的膜厚が波長により違ってくると考えられる。このように波長により屈折率が異なる現象のため完全に一致させることができないことを心得ておく必要がある。

図16の計算のdの位置に相当する実測データの波長を読むと、それが求める光学的膜厚であり、光学的膜厚は558nmと求まる。

5.2 分光反射曲線の山と谷の波長から求める方法

図14の分光反射曲線図には幾つかの山と谷があるので、これを利用する方法がある。まず、図14の山と谷の波長の値を読み取ると表1の右欄のように370～721nmとなる。これの対数を取り差分を求める。差分は短波長側ほど値が小さく長波長になると大きくなるが、求められた3つの差分の平均を求めると0.096578となった。

これと比較するために計算分光反射曲線（図15）の山谷の波長を求めると表2右欄のように0.2～4（×d nm）と値が求まる。表1と同様に対数を取り差分を求め、表1で求めたように前後合わせて3個の差分の平均値（表2斜体字）を求め、これを表1の差分の平均値と比較し、比率を求める。この値が1に最も近い値を示す3点平均値0.1003（表中の太字）の元になった山または谷の波長の組み合わせが実測の山または谷と一致する。すなわち、測定された分光反射曲線の山または谷の波長は図14の左から0.6667、0.8、1、1.3333（×d nm）であり、1に対応する山または谷（今回は山、左から3つ目）の波長が求める光学的膜厚であり、その値は図14から558nmと求まる。

6 おわりに

完全透明膜の干渉色を計算により求め、実際の干渉膜の色と比較することにより干渉膜の膜厚を求める簡単な膜厚測定方法を紹介した。実務への応用に対し、精度についても考慮

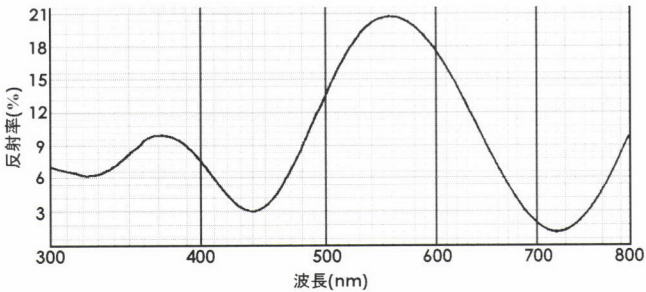


図14 実際の干渉膜の分光反射率測定例
サンプルは化学着色されたステンレス（インコカラー）の緑

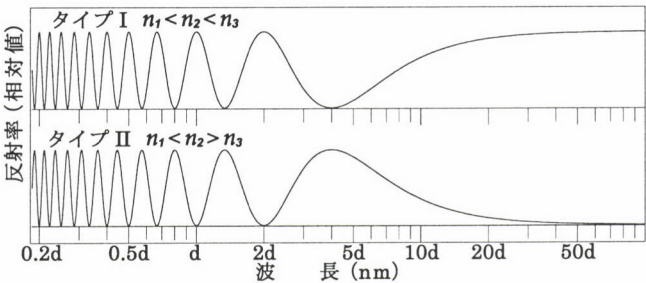


図15 光の波長を光学的膜厚（d）で表示した計算分光反射率曲線¹⁾

してみる。

絶対精度は次のような理由で良くない。①屈折率が判明していない物質では正確な値を求めることができない。②膜そのものの色の影響を受ける。③明るさが異なると、色合わせが難しい。④垂直入射光・反射光以外では、経路長さ、その他の誤差を生じる。⑤データがほとんどないため計算に取り込まなかったが、膜および金属内を透過する光の消費率の違いによる位相のずれ（これは物質と波長により異なる）の問題。

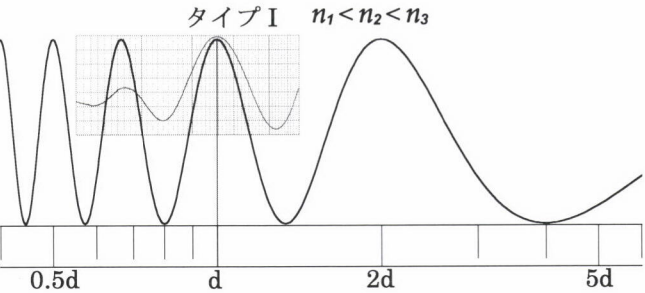


図16 分光反射率の測定結果と計算とを合致させた図

表1 実測分光反射曲線（図14）の山谷の波長と対数の差分

波長 (nm)	対数	差分	差分の平均
370	2.568202		
440	2.643453	0.075251	
558	2.746634	0.103182	0.096578
721	2.857935	0.111301	

表2 計算分光反射曲線（図15）の山谷の波長と対数の差分

山or谷の波長 (膜厚との比率)	対数	差分	3点平均	3点平均の計算 と実測の比率	ずれ
0.2 (=4/20)	-0.6990				
0.2105 (=4/19)	-0.6767	0.0223			
0.2222 (=4/18)	-0.6532	0.0235	0.0235	0.244	
0.2353 (=4/17)	-0.6284	0.0248	0.0249	0.258	
0.25 (=4/16)	-0.6021	0.0263	0.0264	0.273	
0.2667 (=4/15)	-0.5740	0.0280	0.0281	0.291	
0.2857 (=4/14)	-0.5441	0.0300	0.0301	0.311	
0.3077 (=4/13)	-0.5119	0.0322	0.0323	0.334	
0.3333 (=4/12)	-0.4771	0.0348	0.0349	0.361	
0.3636 (=4/11)	-0.4393	0.0378	0.0380	0.393	
0.4 (=4/10)	-0.3979	0.0414	0.0416	0.431	
0.4444 (=4/9)	-0.3522	0.0458	0.0461	0.477	
0.5 (=4/8)	-0.3010	0.0512	0.0516	0.535	
0.57149 (=4/7)	-0.2430	0.0580	0.0587	0.608	
0.6667 (=4/6)	-0.1761	0.0669	0.0680	0.705	
0.8 (=4/5)	-0.0969	0.0792	0.0810	0.839	0.161
1 (=4/4)	0.0000	0.0969	0.1003	1.039	0.039
1.3333 (=4/3)	0.1249	0.1249	0.1326	1.373	0.373
2 (=4/2)	0.3010	0.1761	0.2007	2.078	
4 (=4/1)	0.6021	0.3010			

題が残っている。

一方、相対精度は膜厚に依存する。2つの皮膜を隣り合わせて比較すれば、数nm程度の違いが認識できる膜厚がある一方で、例えばタイプⅠでは光学的膜厚250nm辺りでは50～100nmの違いでないと色の違いがほとんど認識できない。ただし、高性能機により分光反射率曲線を求めた場合には1nmの違いも判定可能である。

このように測定精度は期待できないが、どこでも手軽に利用できることから、おおよその膜厚を知ればよい場合、2者間の比較でどちらがどの程度厚いかを簡易的に知りたい場合、日常の膜厚管理など、この方法が効果的な場合も多いと思われる。

また、ここで紹介した結果は表面色についての理解を深めることにも繋がると考えられる。例えば、濃色膜が厚いとは限らないことである。含Tiステンレス鋼では加熱による酸化膜が一般の酸化膜に比べ黒味が強いことがある。これは最表面に生成した薄い TiO_2 の屈折率が大きく、その下のCrなどを主体とする屈折率の小さい酸化物との界面でタイプⅡの干渉を起こすためと考ええると良く理解できる。逆に、Siの高いステンレス鋼等で酸化物が白っぽく見えることがあり、

これは屈折率の低い SiO_2 皮膜により、タイプⅠの干渉を起こしているためと考えられる。

屈折率については、幾つかの物質について測定されており、物理定数表などの書籍あるいはインターネットなどで知ることができるが、知られていない物質も数多い。正確に光学的膜厚を測定し、同時にFE-SEMなどにより実厚を正確に測定すれば屈折率が計算で求まる。このように他の方法との組み合わせの応用も考えられる。今後の発展を期待する。

参考文献

- 1) 竹田誠一：熱処理，28 (1988)，382.
- 2) JIS Z 8782
- 3) JIS Z 8701
- 4) 川上元郎，小松原 仁：日本規格協会，JIS使い方シリーズ 新版 色の常識 第2版，(1999)，99.
- 5) Yves LeGrand：Light, Colour and Vision, London：Chapman and Hall, (1957)

(2005年10月17日受付)



図1 シャボン膜に見られた干渉色写真
外径80mmの針金枠に石鹼液膜を作ると、上になった部分の石鹼膜が薄くなり、膜厚に傾斜を生じ連続した干渉色が観察される。明瞭な色を得るために、背景を暗くして撮影した。

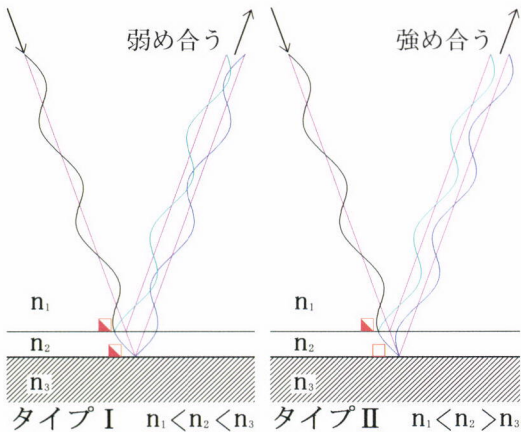


図3 2種の干渉膜における反射光の位相変化と干渉膜による反射光の干渉例（干渉膜の厚さが波長の1/4の例）
 n_1 は大気の屈折率、 n_1 から n_2 への入射光は屈折するが、図では省略した。
■：位相が反転する反射 □：位相が反転しない反射

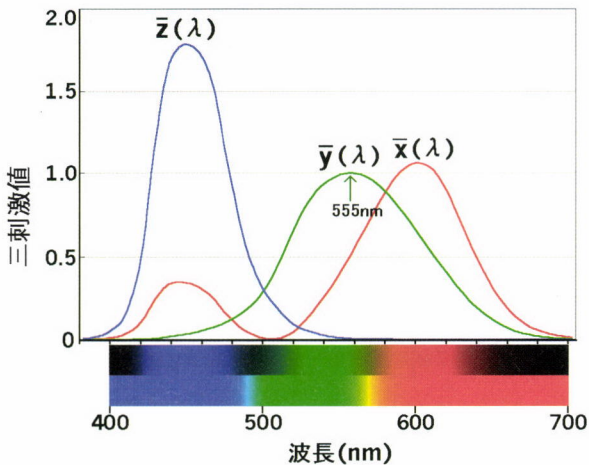


図4 X, Y, Z表色系における等色関数
（波長と3つの視神経の感度）
（横軸目盛の色は各波長の単色光を示す。
上段は等強度の単色光の色
下段は単色光を表示可能範囲で明るく表示）

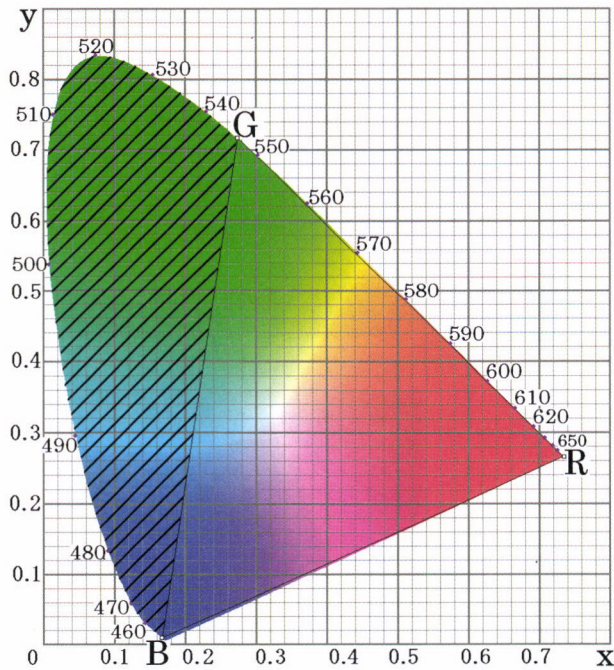


図9 光の3原色の表示領域（斜線部は表示不能）

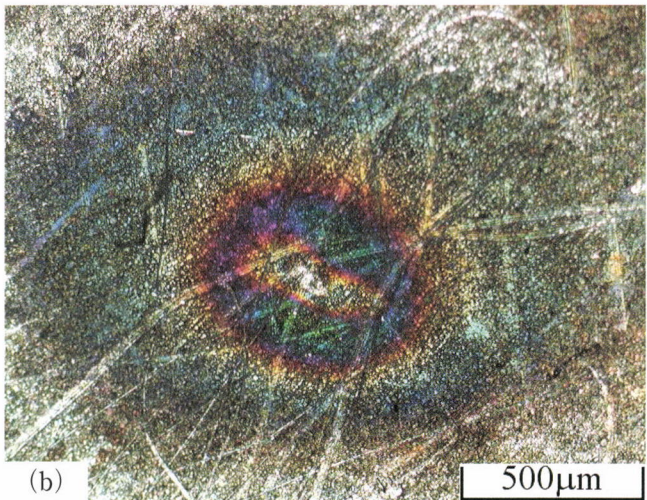
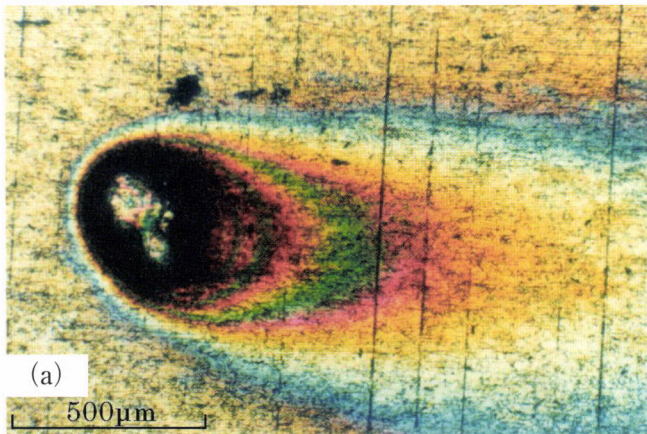


図13 ステンレス鋼表面に付着した鉄粉周囲の腐食生成物による干渉膜の写真。鉄粉は剥離している。

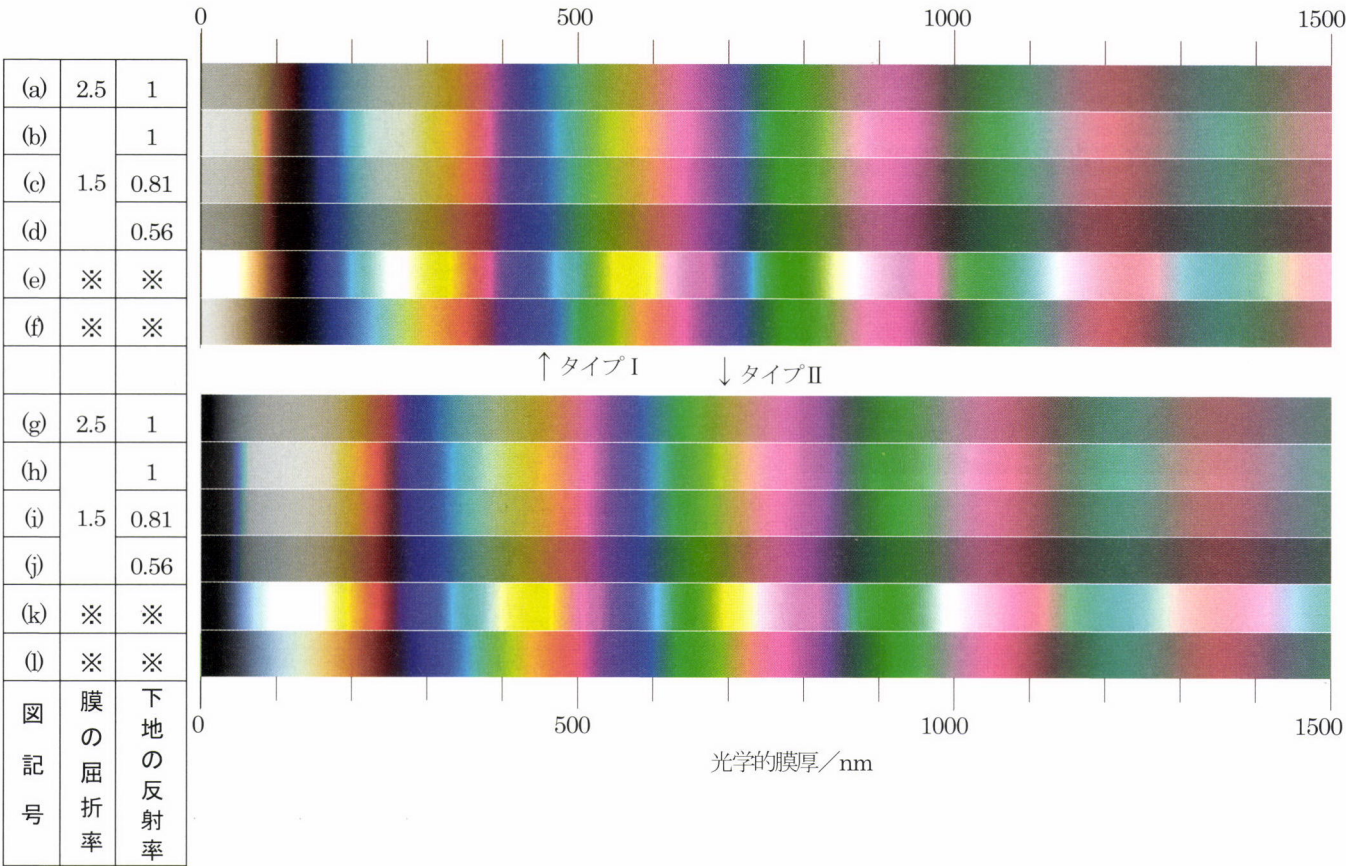


図11 金属表面上の干渉膜の光学的厚さ ($\mu\text{m} \times n$) と色との関係の計算結果
下地金属の反射率と膜の屈折率の幾つかについて計算した。各タイプの下2列 (*で表示) は理想的な干渉条件 (皮膜表面と下地表面の反射光が等しい、しゃぼん玉の反射干渉に近い) の計算結果。
(e), (k) は他と同じ条件で計算、(f), (l) は全ての色が表現できるよう全体を暗めに計算

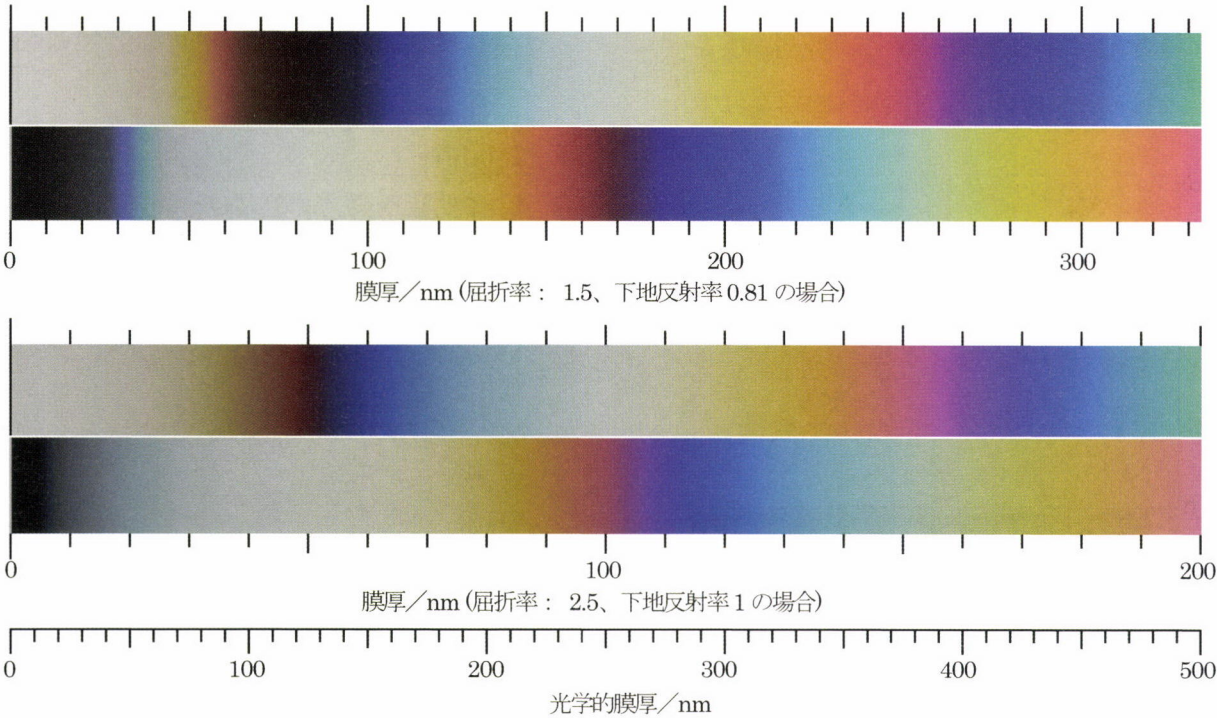


図12 干渉膜が薄い場合の拡大例