

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月30日(30.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/051579 A1

- (51) 国際特許分類:
G01B 15/02 (2006.01) **G01B 11/06** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068845
- (22) 国際出願日: 2016年6月24日(24.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-188381 2015年9月25日(25.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社SCREENホールディングス (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1-1 Kyoto (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高瀬 恵宏 (TAKASE Yasuhiro); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1-1 株式会社SCREENホールディングス内 Kyoto (JP). 中西 英俊 (NAKANISHI Hidetoshi); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1-1 株式会社S

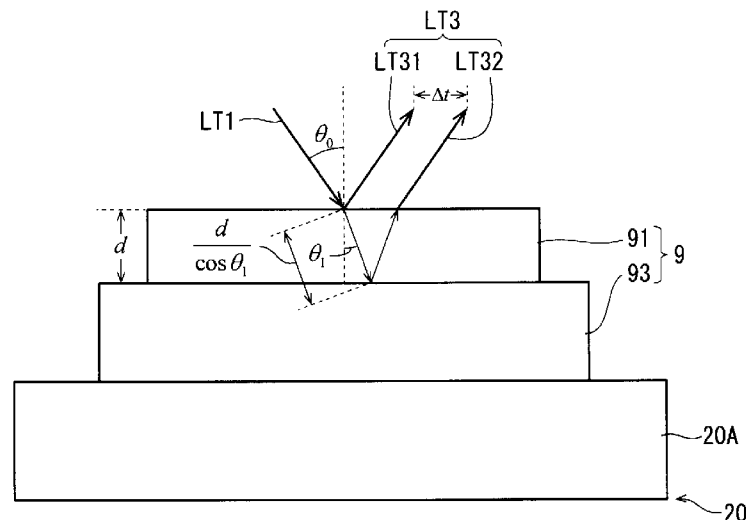
CREENホールディングス内 Kyoto (JP). 木瀬一夫 (KINOSE Kazuo); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1-1 株式会社SCREENホールディングス内 Kyoto (JP). 河野 元宏 (KONO Motohiro); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1-1 株式会社SCREENホールディングス内 Kyoto (JP). 川山 巖 (KAWAYAMA Iwao); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 斗内 政吉 (TONOUCHI Masayoshi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 吉竹 英俊, 外 (YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目4番70号住友生命OBPプラザビル10階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: FILM THICKNESS MEASURING DEVICE AND FILM THICKNESS MEASURING METHOD

(54) 発明の名称: 膜厚測定装置及び膜厚測定方法



(57) Abstract: Provided is a technique for performing a film thickness inspection on a film including an active material formed on a current collector in a non-contact manner during a process of manufacturing a lithium-ion battery. This film thickness measuring device 1 is provided with: a terahertz wave emission unit 10 that emits a terahertz wave LT1 to a sample 9; and a reflected wave detection unit 30A provided with a photoconductive switch 34A that detects reflected waves LT3 of the terahertz wave LT1 reflected at the sample 9. The film thickness measuring device 1 is provided with: a time difference acquisition module 509 that acquires a time difference Δt required to reach the photoconductive switch 34A between, of the reflected waves LT3 detected by the reflected wave detection unit 30A, a surface reflected wave LT31 reflected at the surface of an active material film 91 in the sample 9 and an interface reflected wave LT32 reflected at the interface between the active material film 91 and the current collector 93 in the sample 9; and a film thickness calculation unit 511 that calculates the film thickness d of the active material film 91 on the basis of the time difference Δt and the refractive index n_s of the active material film 91.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/051579 A1



LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

リチウムイオン電池の製造工程において、集電体に形成された活物質材料を含む膜の膜厚検査を非接触で行う技術を提供する。膜厚測定装置 1 は、テラヘルツ波 L T 1 を試料 9 に照射するテラヘルツ波照射部 10 と、試料 9 で反射したテラヘルツ波 L T 1 の反射波 L T 3 を検出する光伝導スイッチ 34 A を備えた反射波検出部 30 A を備える。膜厚測定装置 1 は、反射波検出部 30 A によって検出された反射波 L T 3 のうち、試料 9 における活物質膜 91 の表面で反射した表面反射波 L T 31 と、試料 9 における活物質膜 91 と集電体 93 との界面で反射した界面反射波 L T 32 との、光伝導スイッチ 34 A に到達する時間差 Δt を取得する時間差取得モジュール 509 と、時間差 Δt および活物質膜 91 の屈折率 n_s に基づいて、活物質膜 91 の膜厚 d を算出する膜厚算出部 511 とを備える。

明 細 書

発明の名称：膜厚測定装置及び膜厚測定方法

技術分野

[0001] この発明は、集電体に形成された活物質材料の膜の膜厚を測定する技術に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池（L i B）は、正極と、負極と、正極および負極間で電気的な短絡を防止するためにこれらを分離するように配されたセパレータとで構成されている。正極は、アルミニウム箔などの集電体上にコバルト酸リチウムなどの金属活物質、導電性黒鉛（カーボンブラックなど）およびバインダ樹脂を塗布することによって、構成されている。また、負極は、アルミニウム箔などの集電体上に活物質である黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛など）およびバインダ樹脂を塗布することによって、構成されている。さらに、セパレータは、ポリオレフィン系の絶縁フィルムなどで構成されている。正極、負極およびセパレータは、多孔質であり、有機電解質がしみ込んだ状態で存在している。有機電解質としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム（L i P F₆）などのリチウム塩を含んだ炭酸エチレンまたは炭酸ジエチルなどの有機溶媒が使用される。

[0003] 正極および負極は、電位を与えられると、活物質内へのリチウムイオンの放出および取込みが起こり、放出および取込み時の電位が異なる活物質を正極と負極に用いることで、電池が構成されている。以下は、放出電時の正極および負極における反応の例である。

[0004] 正極： $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$

負極： $x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + 6\text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$

[0005] 特許文献1には、バインダ樹脂の膜厚均一性に偏りがあると、活物質層の剥離などの問題が発生することが記載されている。また、特許文献2には、キャパシタの高容量化に対応するために、電極層を厚膜化する際、電極形成

用スラリーのレベリング性、すなわち、膜厚の均一化を図ることが重要である点が記載されている。

- [0006] また、特許文献3、特許文献4では、正極および負極の双方について、活物質については、目付量として単位面積当たりの重量で調整されるが、塗布工程後の膜厚検査などは行われていない。そして、最終製作物であるLiBにおける充放電のサイクル試験などによって、不良品が検出されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2004-71472号公報
特許文献2：国際公開第2011/024789号パンフレット
特許文献3：特開2014-116317号公報
特許文献4：特開2014-96386号公報
特許文献5：特表2006-526774号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献3または特許文献4に記載されているように、活物質の目付量の調整のみ行って、膜厚検査を行わずに最終製作物で不良品検査を行った場合、不良品が発生したときの経済的損失が大きいという問題があった。
- [0009] また、正極材および負極材の塗布液において、活物質の目付量が一定であることから、活物質の量は膜厚から算出することが可能である。従って、膜厚を測定すれば、活物質量を特定できるが、前述のとおり、塗布および乾燥直後の膜厚検査は行われていない。
- [0010] また、非破壊検査の手法として、例えば特許文献5には、25GHzから100GHzの範囲の周波数を持つ電磁波を用いることが記載されている。しかしながら、特許文献5の技術は、スペクトル特性から、試料の成分濃度を解析するものであって、膜厚を検査することはできない。特に、リチウム

イオン電池の正極および負極のように、カーボンを含み可視光が透過しない薄膜を測定することはできない。

[0011] そこで、本発明は、リチウムイオン電池の製造工程において、集電体に形成された活物質材料を含む膜の膜厚検査を非接触で行う技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の課題を解決するため、第1の態様は、集電体に形成された活物質膜の膜厚を測定する膜厚測定装置であって、0.01THzから10THzに含まれる周波数帯のテラヘルツ波を試料に照射するテラヘルツ波照射部と、前記試料で反射した前記テラヘルツ波の反射波を検出する検出器を備えた反射波検出部と、前記反射波検出部によって検出された前記反射波のうち、前記試料における前記活物質膜の表面で反射した表面反射波と、前記試料における前記活物質膜と前記集電体との界面で反射した界面反射波との、前記検出器に到達する時間差を取得する時間差取得部と、前記時間差および前記活物質膜の屈折率に基づいて、前記活物質膜の膜厚を算出する膜厚算出部とを備える。

[0013] また、第2の態様は、第1の態様に係る膜厚測定装置であって、前記時間差取得部は、前記反射波の時間波形におけるピーク時間に基づいて、前記時間差を取得する。

[0014] また、第3の態様は、第2の態様に係る膜厚測定装置であって、前記時間差取得部は、前記試料で得た前記反射波の時間波形から表面反射サンプルで得た前記反射波の時間波形を差し引くことによって、前記界面反射波のピーク時間を特定し、前記表面反射サンプルは、テラヘルツ波が照射された際に、前記界面反射波を全吸収する厚みの前記活物質膜を、前記集電体の表面に形成したものである。

[0015] また、第4の態様は、第3の態様に係る膜厚測定装置であって、前記時間差取得部は、前記試料で得た前記反射波の時間波形、及び、前記表面反射サンプルで得た前記反射波の時間波形について、各反射波のピーク時間を合わ

せてから、差し引きする。

[0016] また、第5の態様は、第1から第4の態様のいずれか1つに係る膜厚測定装置であって、前記試料において、前記テラヘルツ波が照射される位置を、前記試料の表面に平行な2軸方向に変位させる照射位置変位部と、前記膜厚算出部が算出した、試料上の複数地点の膜厚分布を示す膜厚分布画像を生成する画像生成部とをさらに備える。

[0017] また、第6の態様は、第1から第5の態様のいずれか1つに係る膜厚測定装置であって、前記テラヘルツ波照射部は、前記0.01THzから1THzの周波数帯のテラヘルツ波を前記試料に照射する。

[0018] また、第7の態様は、第1から第6の態様のいずれか1つに係る膜厚測定装置であって、前記反射波のローパスフィルタ処理するフィルタ処理部、をさらに備える。

[0019] また、第8の態様は、第7の態様に係る膜厚測定装置であって、前記ローパスフィルタ処理が1THz以下のテラヘルツ波を透過させる処理である。

[0020] また、第9の態様は、集電体に形成された活物質膜の膜厚を測定する膜厚測定方法であって、(a) 0.01THzから10THzに含まれる周波数帯のテラヘルツ波を試料に照射し、前記試料で反射した前記テラヘルツ波の反射波を検出器で検出する検出工程と、(b) 前記検出器で検出された前記反射波のうち、前記試料における前記活物質膜の表面で反射した表面反射波と、前記試料における前記活物質膜と前記集電体との界面で反射した界面反射波との、前記検出器に到達する時間差を取得する時間差取得工程と、(c) 前記時間差および前記活物質膜の屈折率に基づいて、前記活物質膜の膜厚を算出する膜厚算出工程とを含む。

発明の効果

[0021] 第1の態様に係る膜厚測定装置によると、テラヘルツ波の反射波を利用して膜厚測定するため、集電体に活物質膜が形成された時点で、非接触で膜厚測定ができる。これによって、活物質量の過不足などの不良を早期に発見することが可能となり、不良品発生による経済的損失を低減できる。

- [0022] 第2の態様に係る膜厚測定装置によると、表面反射波および界面反射波の時間差を、特定が比較的容易なピーク時間に基づいて取得することによって、膜厚を容易に取得することが可能となる。
- [0023] また、第3の態様に係る膜厚測定装置によると、試料で得た反射波から、表面反射サンプルで得た反射波を差し引くことによって、表面反射波の成分を除去でき、これによって、界面反射波を良好に抽出することができる。
- [0024] また、第4の態様に係る膜厚測定装置によると、時間合わせをしてから差し引きすることによって、試料で得た反射波の時間波形から、表面反射の成分を良好に除去できる。
- [0025] また、第5の態様に係る膜厚測定装置によると、膜厚分布画像を生成することで、膜厚分布を容易に把握することができる。
- [0026] 第6の態様に係る膜厚測定装置によると、照射するテラヘルツ波の周波数帯を活物質膜の透過性が高い $0.01\text{ THz} \sim 1\text{ THz}$ に設定することで、反射波から不要な周波数成分を除くことができる。これによって、活物質膜の膜厚の測定精度を高めることができる。
- [0027] 第7の態様に係る膜厚測定装置によると、反射波の成分を低周波帯に限定することで、時間差取得部によって得られる時間差と、膜厚との相関がより高くなる。これによって、活物質膜の膜厚をより高精度に得ることができる。
- [0028] 第8の態様に係る膜厚測定装置によると、反射波の成分を 1 THz 以下にすることで、時間差取得部によって得られる時間差と、膜厚との相関がより高くなる。これによって、活物質膜の膜厚をより高精度に得ることができる。
- [0029] 第9の態様に係る膜厚測定方法によると、テラヘルツ波の反射波を利用して膜厚測定するため、集電体に活物質膜が形成された時点で、非接触で膜厚測定ができる。これによって、且つ物質量の過不足などの不良を早期に発見することが可能となり、不良品発生による経済的損失を低減できる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]第1実施形態に係る膜厚測定装置を示す概略構成図である。

[図2]透過波を測定するための試料ステージを分解して示す概略斜視図である。

[図3]透過波を測定するための試料ステージを示す概略斜視図である。

[図4]反射波を測定するための試料ステージを示す概略側面図である。

[図5]試料の他の支持態様を示す図である。

[図6]第1実施形態に係る制御部の構成を示すブロック図である。

[図7]第1実施形態に係る屈折率取得処理を示す流れ図である。

[図8]屈折率取得のために復元された透過波の時間波形を示す図である。

[図9]第1実施形態に係る膜厚測定処理を示す流れ図である。

[図10]リチウムイオン電池の正極（膜厚 $88\mu\text{m}$ ）を試料として、測定された反射波の時間波形を示す図である。

[図11]リチウムイオン電池の負極を試料としたときの、反射波の時間波形を示す図である。

[図12]膜厚測定対象の時間波形から表面反射の時間波形を差し引いた後の時間波形を示す図である。

[図13]実際の膜厚とピーク時間差との検量線を示す図である。

[図14]図12に示す時間波形について、ローパスフィルタで処理した時間波形を示す図である。

[図15]ローパスフィルタ処理したときの、実際の膜厚と時間差との検量線を示す図である。

[図16]画像生成モジュールが生成した膜厚分布画像の一例を示す図である。

[図17]リチウムイオン電池の負極活物質（黒鉛）の膜を透過した透過波の周波数スペクトルを示す図である。

[図18]第2実施形態に係る膜厚測定装置1Aが組み込まれた活物質膜形成システム100を示す概略側面図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。

なお、この実施形態に記載されている構成要素はあくまでも例示であり、本発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。また、図面においては、理解容易のため、必要に応じて各部の寸法や数が誇張または簡略化して図示されている場合がある。

[0032] <1. 第1実施形態>

<膜厚測定装置の構成>

図1は、第1実施形態に係る膜厚測定装置1を示す概略構成図である。図1に示すように、膜厚測定装置1は、テラヘルツ波照射部10、試料ステージ20、透過波検出部30、反射波検出部30A、遅延部40、40A、および、制御部50を備えている。透過波検出部30および遅延部40は、活物質材料を含む膜（以下、「活物質膜」という。）の屈折率を取得するために設けられた屈折率取得システムを構成している。また、反射波検出部30Aおよび遅延部40Aは、活物質膜の膜厚を測定するために設けられた膜厚測定システムを構成している。

[0033] <テラヘルツ波照射部10>

テラヘルツ波照射部10は、試料ステージ20に支持された試料9に対して、テラヘルツ波LT1を照射するように構成されている。

[0034] テラヘルツ波照射部10は、フェムト秒パルスレーザ11を備えている。

[0035] フェムト秒パルスレーザ11は、例えば、360nm（ナノメートル）以上1.5μm（マイクロメートル）以下の可視光領域を含む波長のレーザパルス光（パルス光LP10）を発振する。一例として、フェムト秒パルスレーザ11は、中心波長が800nm付近であり、周期が数kHz～数百MHz、パルス幅が10～150フェムト秒程度の直線偏光のパルス光LP10を発振するように構成される。もちろん、フェムト秒パルスレーザ11は、その他の波長領域（例えば、青色波長（450～495nm）、緑色波長（495～570nm）などの可視光波長）のパルス光LP10を発振するように構成されていてもよい。

[0036] フェムト秒パルスレーザ11から発振されたパルス光LP10は、ビーム

スプリッタ B 1 によって 2 つに分波され、一方はポンプ光 L P 1（第 1 パルス光）、他方がプローブ光 L P 2（第 2 パルス光）となる。ポンプ光 L P 1 は、高周波信号発振器 3 0 0 によって制御されるチョッパー 1 2 および平面ミラー 1 3 などを介して、エミッタ側の光伝導スイッチ 1 4 に入射する。光伝導スイッチ 1 4 には、アンプ 1 5 によってバイアス電圧が印加されており、パルス状のポンプ光 L P 1 が入射することに応じて、パルス状のテラヘルツ波 L T 1 を発生させる。光伝導スイッチ 1 4 は、テラヘルツ波を発生させるテラヘルツ波発生器の一例である。

[0037] 光伝導スイッチ 1 4 において発生するテラヘルツ波は、好ましくは 0. 0 1 T H z ~ 1 0 T H z に含まれる周波数帯のものであり、より好ましくは 0. 0 1 T H z ~ 1 T H z の範囲内の周波数帯のものである。なお、光伝導スイッチ 1 4 において発生するテラヘルツ波の周波数は、当該光伝導スイッチ 1 4 の形状によって概ね決定される。例えば、ダイポール型であれば 0. 1 T H z から 4 T H z の範囲のテラヘルツ波を良好に発生させることができ、ボータイ型であれば 0. 0 3 T H z から 2 T H z の範囲のテラヘルツ波を良好に発生させることができる。

[0038] 光伝導スイッチ 1 4 にて発生したテラヘルツ波 L T 1 は、超半球シリコンレンズ 1 6 を介して拡散される。そして、テラヘルツ波 L T 1 は、放物面鏡 1 7 によって平行光とされ、さらに放物面鏡 1 8 で集光される。そして焦点位置に配置された試料 9 に、当該テラヘルツ波 L T 1 が照射される。

[0039] なお、テラヘルツ波照射部 1 0 は、試料 9 にテラヘルツ波 L T 1 を照射することが可能であればどのように構成されていてもよい。例えば、フェムト秒パルスレーザ 1 1 から発振されたポンプ光 L P 1 が、光ファイバーケーブルによって、光伝導スイッチ 1 4 に入射するようにしてもよい。また、放物面鏡 1 8 を省略するとともに、光伝導スイッチ 1 4 および放物面鏡 1 7 の距離を短くして、当該放物面鏡 1 7 で反射したテラヘルツ波 L T 1 が集光する焦点位置に、試料 9 が配置されるようにしてもよい。また、放物面鏡 1 7, 1 8 のうち、一方または双方を、テラヘルツレンズに置き換えてもよい。

[0040] <透過波検出部 30>

透過波検出部 30 は、試料 9 を透過したテラヘルツ波 L T 1 である透過波 L T 2 の電界強度を検出する。透過波検出部 30 は、後述するように、活物質材料で構成される活物質膜の屈折率を取得するために行われるものである。屈折率を取得する場合、試料 9 として、テラヘルツ波の透過性が高い材料（例えば、PET）で構成された透過基材と、当該透過基材の表面に活物質膜が形成されたものとされる。透過基材に薄膜を形成する場合、例えば、活物質材料のスラリーを板状の透過基材の一主面（最も広い面）に均一に塗布し、これを乾燥させたものが好適である。

[0041] ここで、透過波 L T 2 を測定するための試料ステージ 20 の構成について説明する。図 2 は、透過波 L T 2 を測定するための試料ステージ 20 を分解して示す概略斜視図である。また、図 3 は、透過波 L T 2 を測定するための試料ステージ 20 を示す概略斜視図である。

[0042] 透過波 L T 2 を測定する場合、試料ステージ 20 は、試料 9 を、テラヘルツ波 L T 1 の進行方向と垂直かつ放物面鏡 18 および後述する放物面鏡 31 の焦点位置で把持する。より詳細には、試料ステージ 20 は、試料 9 の形状に応じて支持する支持手段を備える。一例として、試料 9 である透過基材を保持する場合、試料ステージ 20 は、図 2 および図 3 に示すように、試料抑え枠 21、22 で構成される。試料抑え枠 21、22 によって試料 9 の周縁部を把持した状態で、試料抑え枠 21、22 同士がネジなどで連結される。そして連結された、試料抑え枠 21、22 は、試料ステージ 20 の台座 23 に、起立姿勢で、ネジなどで固定される。

[0043] 図 1 に示すように、試料 9 を透過した透過波 L T 2 は、試料 9 から焦点距離の位置に配置された放物面鏡 31 によって平行光となる。そして、平行光となった透過波 L T 2 は、放物面鏡 32 で集光される。そして、超半球シリコンレンズ 33 を介して、光伝導スイッチ 34 に入射する。光伝導スイッチ 34 は、放物面鏡 32 の焦点距離の位置に配置される。

[0044] また、フェムト秒パルスレーザ 11 から発振され、ビームスプリッタ B 1

により2つに分波されたビーム光のうちの他方のプローブ光LP2（第2パルス光）は、平面ミラー35および遅延部40を介して、光伝導スイッチ34に入射する。光伝導スイッチ34は、プローブ光LP2を受光した際に、当該光伝導スイッチ34に入射している透過波LT2の電界強度に応じた電流が流れる。この際の電圧変化が、ロックインアンプ36で増幅されるとともに、高周波信号発振器300に従った周波数で、所定のインターフェースを介して制御部50に取り込まれる。光伝導スイッチ34は、透過波LT2の電界強度を検出する透過波検出器の一例である。

[0045] なお、放物面鏡31、32のうち、どちらか一方または双方を、テラヘルツレンズに置き換えてもよい。また、放物面鏡32を省略し、試料9および放物面鏡31間の距離を、放物面鏡31の焦点距離よりも短くしてもよい。そして、放物面鏡31の焦点位置に光伝導スイッチ34を配置することによって、透過波LT2が当該光伝導スイッチ34に入射させてもよい。

[0046] <遅延部40>

遅延部40は、ポンプ光LP1がテラヘルツ波発振器である光伝導スイッチ14に入射する時間に対して、プローブ光LP2が透過波検出器である光伝導スイッチ34に入射する時間を相対的に遅延させる。

[0047] より詳細には、遅延部40は、平面ミラー41、42、遅延ステージ43および遅延ステージ移動機構44を備えている。プローブ光LP2は、平面ミラー35で反射した後、平面ミラー41によって、遅延ステージ43に向かう方向に反射される。遅延ステージ43は、入射したプローブ光LP2を、その入射方向とは反対の方向に折り返させる折返しミラーを備えている。遅延ステージ43で折り返されたプローブ光LP2は、平面ミラー42で反射した後、光伝導スイッチ34に入射する。

[0048] 遅延ステージ43は、遅延ステージ移動機構44によって、プローブ光LP2が入射する方向と平行に移動する。遅延ステージ移動機構44の構成例としては、リニアモータまたはスライダ側のナット部材が螺合するネジ軸をサーボモータの駆動によって回転駆動させる電動スライダ機構などで遅延ス

ステージ４３を軸方向に移動させるとともに、遅延ステージ４３の移動量をリニアゲージなどで測長するように構成することが考えられる。

[0049] 遅延ステージ４３をプローブ光ＬＰ２と平行に直線移動させることによって、フェムト秒パルスレーザ１１から光伝導スイッチ３４に至るまでのプローブ光ＬＰ２の光路長を変更できる。これによって、光伝導スイッチ３４に入射するプローブ光ＬＰ２のタイミングを変更できる。すなわち、光伝導スイッチ３４が、透過波ＬＴ２の電界強度を検出するタイミング（位相）を変更できる。

[0050] なお、ポンプ光ＬＰ１（第１パルス光）の光路上に、遅延部４０を設けてもよい。すなわち、ポンプ光ＬＰ１の光路長を変更することによって、ポンプ光ＬＰ１が光伝導スイッチ３４に到達するタイミングを遅延させることができる。これによって、パルス状のテラヘルツ波ＬＴ１が発生するタイミングを変更できるため、光伝導スイッチ３４が透過波ＬＴ２の電界強度を検出するタイミング（位相）を変更できる。

[0051] ＜反射波検出部３０Ａ＞

反射波検出部３０Ａは、試料９で反射したテラヘルツ波ＬＴ１である反射波ＬＴ３の電界強度を検出するように構成されている。反射波ＬＴ３の検出は、後述するように、アルミニウム箔などの集電体に形成された活物質膜の膜厚を計測するために行われるものである。このため、反射波ＬＴ３を計測するための試料９は、膜厚測定を行う活物質膜が形成された集電体とされる。

[0052] 図４は、反射波ＬＴ３を測定するための試料ステージ２０を示す概略側面図である。反射波ＬＴ３を測定する場合、試料ステージ２０は、図４に示すように、試料９（活物質膜９１が形成された集電体９３）を支持する支持台２０Ａが使用される。図１に示すように、支持台２０Ａには、試料ステージ移動機構２４が接続される。試料ステージ移動機構２４は、支持台２０Ａを、試料９の主面に平行な平面内において、１軸方向、または、互いに直交する２軸方向に移動させる。これによって、試料９において、テラヘルツ波Ｌ

T 1 が照射される位置を、試料 9 の表面に平行な 2 軸方向に変位させることができる。すなわち、試料ステージ移動機構 2 4 は、照射位置変更部の一例である。なお、支持台 2 0 A と共に試料 9 を移動させるのではなく、テラヘルツ波照射部 1 0 及び反射波検出部 3 0 A を試料 9 の表面に平行な 2 軸方向に移動させる移動機構を設けることによって、テラヘルツ波 L T 1 の照射位置を変更するようにしてもよい。

[0053] 試料ステージ移動機構 2 4 の構成例としては、リニアモータまたはスライダ側のナット部材が螺合するネジ軸をサーボモータの駆動によって回転駆動させる電動スライダ機構などで支持台 2 0 A を軸方向に移動させるように構成することが考えられる。また、支持台 2 0 A の移動量をリニアゲージなどで測長するようにしてもよい。

[0054] なお、図 4 に示す例では、支持台 2 0 A の表面にて、テラヘルツ波 L T 1 が照射される活物質膜 9 1 とは反対側の集電体 9 3 側を支持しているが、支持態様はこれに限定されない。図 5 は、試料 9 の他の支持態様を示す図である。図 5 に示す例は、支持台 2 0 B の表面にて、テラヘルツ波 L T 1 が照射される活物質膜 9 1 側を支持するものである。この場合、テラヘルツ波 L T 1 が、支持台 2 0 B を透過させて、試料 9 に照射される。このため、支持台 2 0 B は、テラヘルツ波 L T 1 の透過性が高い材料（例えば、石英、樹脂（ポリエチレンテレフタレート（PET））、ゴム）で構成されていることが好ましい。なお、支持台 2 0 B に、テラヘルツ波を通過させるための貫通孔が形成されていてもよい。

[0055] 反射波検出部 3 0 A においては、放物面鏡 1 8 から試料 9 に至るまでのテラヘルツ波 L T 1 の光路上に、ワイヤグリッド 8 1, 8 2 が設けられている。ワイヤグリッド 8 1, 8 2 は、偏光角度を変えて配置されている。一例として、ワイヤグリッド 8 1 は、テラヘルツ波 L T 1 の入射角度に対して 9 0 度を成すように配置され、ワイヤグリッド 8 2 は、図 1 4 に示すように、ワイヤグリッド 8 1 に対して 4 5 度の角度を成すように配置される。このように、ワイヤグリッド 8 1 とワイヤグリッド 8 2 の偏光角度は、それらの角度

差が45度となるように設定することによって、反射波LT3の電界強度の減衰を最小限に抑えることができる。

[0056] ワイヤグリッド81, 82を透過したテラヘルツ波LT1は、試料ステージ20に入射され、試料9でその一部が反射する。反射したテラヘルツ波である反射波LT3は、ワイヤグリッド82で反射され、放物面鏡83に入射する。放物面鏡83で反射した反射波LT3は、放物面鏡84によって集光され、光伝導スイッチ34A（検出器）に入射する。

[0057] 光伝導スイッチ34Aは、遅延部40Aを介して入射したプローブ光LP3を受光した際に、当該光伝導スイッチ34Aに入射している反射波LT3の電界強度に応じた電流が流れる。プローブ光LP3は、プローブ光LP2がビームスプリッタB2によって分波されることによって発生させたビーム光である。光伝導スイッチ34Aで電流が流れることによって発生した電圧変化が、ロックインアンプ36Aで増幅され、制御部50に取り込まれる。

[0058] <遅延部40A>

遅延部40Aは、平面鏡41A, 42A、遅延ステージ43Aおよび遅延ステージ移動機構44Aを備えており、遅延部40と略同様の構成を備えている。遅延ステージ43Aは、遅延ステージ移動機構44Aによって、プローブ光LP3が入射する方向と平行に移動する。遅延ステージ43をプローブ光LP3と平行に直線移動させることによって、フェムト秒パルスレーザ11から光伝導スイッチ34Aに至るまでのプローブ光LP3の光路長を変更する。これによって、光伝導スイッチ34Aに入射するプローブ光LP3のタイミングが変更される。すなわち、遅延部40Aは、光伝導スイッチ34Aが反射波LT3の電界強度を検出するタイミング（位相）を変更する。

[0059] <制御部50>

図6は、第1実施形態に係る制御部50の構成を示すブロック図である。制御部50は、図示を省略するが、CPU、ROM、RAMなどを備えた一般的なコンピュータとして構成されている。

[0060] 制御部50のCPUは、不図示のプログラムに従って動作することによ

て、試料ステージ制御モジュール501、遅延ステージ制御モジュール503、透過波強度取得モジュール505、屈折率取得モジュール507として機能する。また、CPUは、遅延ステージ制御モジュール503A、反射波強度取得モジュール505A、時間差取得モジュール509、膜厚算出モジュール511および画像生成モジュール513として機能する。なお、これらの機能のうち一部または全部が、専用の回路などでハードウェア的に実現されてもよい。

[0061] 試料ステージ制御モジュール501は、試料ステージ移動機構24を制御するように構成されている。また、遅延ステージ制御モジュール503は、遅延ステージ移動機構44を制御するように構成されている。

[0062] 透過波強度取得モジュール505は、光伝導スイッチ34で発生した電圧値を、ロックインアンプ36を介して読み取ることによって、透過波LT2の電界強度を取得する。透過波強度取得モジュール505は、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）を行うことによって、透過波TL2の時間波形を復元する。すなわち、遅延ステージ制御モジュール503が遅延部40の遅延ステージ43を移動させることによって、透過波強度取得モジュール505が透過波LT2の電界強度を異なるタイミング（位相）で取得する。これによって、透過波LT2の時間波形が復元される。

[0063] 屈折率取得モジュール507は、透過波強度取得モジュール505によって取得された、透過波LT2の電界強度に基づく時間波形から、試料の屈折率を取得する。この屈折率取得の詳細については、後述する。屈折率取得モジュール507によって取得された膜の屈折率は、屈折率情報C1として、記憶部60（ハードディスク、光学ディスクまたは光磁気ディスクなどの不揮発性のストレージの他、RAMなどの一時的に情報を記憶するものを含む。）に保存される。屈折率情報C1は、後述する膜厚算出モジュール511によって読取り可能とされている。

[0064] 遅延ステージ制御モジュール503Aは、遅延ステージ移動機構44Aを制御するように構成されている。

- [0065] 反射波強度取得モジュール505Aは、光伝導スイッチ34Aで発生した電圧値を、ロックインアンプ36Aを介して読み取ることによって、反射波LT3の電界強度を取得する。また、反射波強度取得モジュール505Aは、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）を行うことによって、反射波LT3の時間波形を復元する。すなわち、遅延ステージ制御モジュール503Aが遅延部40Aの遅延ステージ43Aを移動させることによって、反射波強度取得モジュール505Aが反射波LT3の電界強度を異なるタイミング（位相）で取得する。これによって、反射波LT3の時間波形が復元される。
- [0066] 時間差取得モジュール509は、試料（ここでは、活物質膜が形成された集電体）について、反射波強度取得モジュール505Aが復元した反射波LT3から、試料9における活物質膜の表面で反射した表面反射波と、試料における活物質膜と集電体との界面で反射した界面反射波との、検出器（光伝導スイッチ34A）に到達する時間差を取得する。この時間差取得の詳細については、後述する。
- [0067] 膜厚算出モジュール511は、時間差取得モジュール509によって取得された時間差と、集電体に形成された活物質膜の屈折率と、テラヘルツ波LT1の入射角度とに基づいて、活物質膜の膜厚を算出する。活物質膜の屈折率は、屈折率情報C1として記憶部60に保存されたものである。
- [0068] 画像生成モジュール513は、試料9の表面上の複数地点で膜厚計測を行って得られた膜厚分布を示す画像（膜厚分布画像）を生成し、表示部61に表示するように構成されている。画像生成モジュール513は、試料9の各地点における膜厚の違いを、色調や模様（網点柄など）で表現した二次元画像を生成するように構成されていてもよいし、あるいは、立体的に表現した三次元画像を生成するように構成されていてもよい。
- [0069] 制御部50には、表示部61および操作入力部62が接続されている。表示部61は、液晶ディスプレイなどで構成されており、各種測定結果（例えば、画像生成モジュール513が生成した画像の他、透過波LT2の時間波

形、反射波 $L T 3$ の時間波形などを含む。)を表示する。操作入力部 62 は、例えば、キーボードおよびマウスによって構成される入力デバイスであり、オペレータからの各種の操作(コマンドや各種データを入力する操作)を受け付ける。具体的には、膜厚測定装置 1 の動作モード(相関情報取得モードまたは触媒担持量測定モードを含む。)を選択する操作、または、試料 9 における測定箇所(または測定範囲)を指定する操作などを受け付ける。なお、操作入力部 62 は、各種スイッチ、タッチパネルなどにより構成されてもよい。

[0070] <屈折率取得処理>

図 7 は、第 1 実施形態に係る屈折率取得処理を示す流れ図である。集電体に形成された活物質膜の膜厚を算出する際には、活物質膜の屈折率が必要となるため、屈折率取得処理が実行される。なお、活物質膜の屈折率が既知である場合には、この屈折率取得処理は、省略することが可能である。また、屈折率を取得するための構成(透過波検出部 30 、遅延部 40 など)についても、膜厚測定装置 1 から省略してもよい。

[0071] まず、試料 9 や試料ステージ 20 などが何も配されていない空間を通過したテラヘルツ波 $L T 1$ のピーク時間が計測される(ステップ $S 11$)。詳細には、透過波検出部 30 で空間を通過したテラヘルツ波 $L T 1$ を検出する $T H z - T D S$ が実行され、その時間波形が復元される。そして、復元された時間波形において、ピーク時間 T_R 、すなわち、電界強度が最大(ピーク)となる時間が特定される。

[0072] 続いて、透過基材のみを透過した透過波 $L T 2$ のピーク時間が計測される(ステップ $S 12$)。詳細には、透過基材のみで構成される試料 9 が試料ステージ 20 に配され、テラヘルツ波 $L T 1$ が照射される。そして、透過基材のみを透過した透過波 $L T 2$ を検出する $T H z - T D S$ が実行され、その時間波形が復元される。そして、復元された時間波形において、ピーク時間 T_B が特定される。

[0073] 続いて、表面に活物質膜が形成された透過基材(活物質膜付透過基材)を

透過した透過波LT2のピーク時間が計測される（ステップS13）。具体的には、活物質膜付透過基材で構成される試料9が試料ステージ20に固定され、当該試料9にテラヘルツ波LT1が照射される。ここで、活物質膜付透過基材を構成する透過基材は、ステップS12で計測した透過基材と同一のもの、もしくは、当該透過基材と同一の材質および厚さを有するものとされる。そして、活物質膜付透過基材を透過した透過波LT2を検出するTHz-TDSが実行され、その時間波形が復元される。そして復元された時間波形において、ピーク時間 T_{SB} が特定される。図8に、復元された各時間波形WR, WB, WSBを示す。時間波形WRは、空間を通過したテラヘルツ波LT1の時間波形である。時間波形WBは、透過基材を透過した透過波の時間波形である。時間波形WSBは、活物質膜付透過基材を透過した透過波の時間波形である。

[0074] 続いて、ステップS11～ステップS13で取得された各ピーク時間に基づいて、活物質膜の屈折率が算出される（ステップS14）。以下、屈折率を算出する原理について説明する。

[0075] まず、活物質膜の屈折率を n_s 、真空中の光速度を c 、活物質膜中の光速度を v_s とおく。すると、屈折率 n_s は、次の式（1）で表される。

[0076] [数1]

$$n_s = \frac{c}{v_s} \quad \cdots(1)$$

[0077] 次に、透過基材のみを透過した透過波のピーク時間 T_B から、空間を通過したテラヘルツ波LT1のピーク時間 T_R を差し引くことで、透過基材の透過時間に相当するピーク時間差 Δt_B を求めることができる。ここで、透過基材の厚さ L_B 、透過基材中のテラヘルツ波の速度 v_B とおくと、このピーク時間差 Δt_B は次の式（2）で表される。

[0078] [数2]

$$\Delta t_B = T_B - T_R = \frac{L_B}{v_B} - \frac{L_B}{c} \quad \cdots(2)$$

[0079] 上記式（２）に基づき、速度 v_B は、次の式（３）で表される。

[0080] [数3]

$$v_B = \frac{L_B \times c}{\Delta t_B \times c + L_B} \quad \cdots(3)$$

[0081] さらに、上記（３）に基づき、透過基材の屈折率 n_B は、次の式（４）で表される。

[0082] [数4]

$$n_B = \frac{c}{v_B} = \frac{\Delta t_B \times c}{L_B} + 1 \quad \cdots(4)$$

[0083] 続いて、テラヘルツ波が活物質膜付透過基材を透過する時間 Δt_{SB} から、テラヘルツ波が透過基材を透過する時間 Δt_B を差し引くことで、活物質膜の透過時間に相当するピーク時間差 Δt_S を取得することができる。これを次の式（５）で表す。

[0084] [数5]

$$\Delta t_S = \Delta t_{SB} - \Delta t_B \quad \cdots(5)$$

[0085] また、ピーク時間差 Δt_S は、膜厚 L_S の活物質膜を、テラヘルツ波が速度 v_S で進んだ時間と、空気中の速度 c で進んだ時間の差でもある。すなわち、ピーク時間差 Δt_S は、次の式（６）で表される。

[0086] [数6]

$$\Delta t_S = \frac{L_S}{v_S} - \frac{L_S}{c} \quad \cdots(6)$$

[0087] すると、式（５）および式（６）に基づいて、次の式（７）が得られる。

[0088] [数7]

$$\Delta t_S = \frac{L_S}{v_S} - \frac{L_S}{c} = \Delta t_{SB} - \Delta t_B \quad \cdots(7)$$

[0089] 式（７）より、活物質膜中を通過するテラヘルツ波の速度 v_S は、次の式（

8) で表される。

[0090] [数8]

$$v_s = \frac{L_s}{\Delta t_{SB} - \Delta t_B + \frac{L_s}{c}} = \frac{L_s}{T_{SB} + T_B - 2 \times T_R + \frac{L_s}{c}} \quad \cdots (8)$$

[0091] なお、時間 Δt_{SB} は、膜付透過基材を透過したテラヘルツ波のピーク時間 T_{SB} から、空間を通過したテラヘルツ波のピーク時間 T_R を差し引くことで求めることができる。また、時間 Δt_B は、透過基材を透過したテラヘルツ波のピーク時間 T_B から、空間を通過したテラヘルツ波のピーク時間 T_R を差し引くことで求めることができる（式（2）参照）。

[0092] 式（8）から、活物質膜の屈折率 n_s は、次の式（9）で表される。

[0093] [数9]

$$n_s = \frac{c}{v_s} = \frac{c \left(T_{SB} + T_B - 2 \times T_R + \frac{L_s}{c} \right)}{L_s} \quad \cdots (9)$$

[0094] ここで、活物質膜付透過基材における、活物質膜の膜厚 L_s は、公知の膜厚計を用いて測定可能である。したがって、この膜厚 L_s と、ステップ S 1 1 ～ステップ S 1 3 で得られた各テラヘルツ波のピーク時間 T_R 、 T_B 、 T_{SB} とをそれぞれ式（9）に代入することによって、活物質膜の屈折率 n_s を取得できる。

[0095] 以上が、屈折率取得処理の流れの説明である。次に、膜厚測定について説明する。

[0096] 図 9 は、第 1 実施形態に係る膜厚測定処理を示す流れ図である。

[0097] まず、測定対象である試料 9 が、試料ステージ 2 0 に設置される（ステップ S 2 1）。ここでの試料 9 は、図 4 に示すように、リチウムイオン電池を構成する集電体（例えば、アルミニウム箔又は銅箔）の表面に、活物質膜が形成されたものである。

[0098] 続いて、試料 9 に向けて、テラヘルツ波 $L T 1$ が照射され、試料 9 で反射

された反射波LT3を検出するTHz-TDSが行われる。そして、反射波強度取得モジュール505Aが、反射波LT3の時間波形を復元する（ステップS22）。

[0099] 続いて、膜厚算出モジュール511が、ステップS22で復元された反射波LT3に基づいて、活物質膜表面で反射したテラヘルツ波と、活物質膜と集電体の界面で反射したテラヘルツ波が、検出器である光伝導スイッチ34Aに到達する時間差 Δt を特定する（ステップS23）。そして、この時間差 Δt に基づいて、膜厚の算出が行われる（ステップS24）。このステップS23、S24の詳細について、図4などを参照しつつ説明する。

[0100] 図4に示すように、試料9に照射されたテラヘルツ波LT1は、試料9で反射するが、この反射した反射波LT3には、試料9の活物質膜91の表面で反射した表面反射波LT31と、活物質膜91中をさらに進んで活物質膜91と集電体93の界面で反射した界面反射波LT32とが含まれる。

[0101] 界面反射波LT32は、活物質膜91を通過する分、表面反射波LT31に比べて、検出器（光伝導スイッチ34A）に到達する時間が遅延する。ここでは、遅延時間（時間差）を Δt とおく。そして、空気中の絶対屈折率を1、光の速度を c 、活物質膜91中を進むテラヘルツ波の速度を v 、入射角を θ_0 、屈折角を θ_1 とおく。また、図6に示す屈折率取得処理などで取得された活物質膜91の屈折率を n とおく。すると、スネルの法則により次の式（10）が成立する。

[0102] [数10]

$$\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_1} = \frac{c}{v} = n \quad \cdots (10)$$

[0103] 式（10）により、活物質膜91の膜厚 d は、次の式（11）で求めることができる。

[0104]

[数11]

$$d = v \times \frac{\Delta t}{2} \times \cos \theta_1 = \frac{c}{n} \times \frac{\Delta t}{2} \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_0}{n} \right)^2} \quad \cdots (11)$$

[0105] 以上の原理に基づき、膜厚算出モジュール511は、時間差 Δt 、屈折率 n およびテラヘルツ波LT1の入射角 θ_0 を式(11)にそれぞれ代入することによって、膜厚 d を算出する。

[0106] 図10は、リチウムイオン電池の正極（膜厚 $88 \mu\text{m}$ ）を試料として、測定された反射波LT3の時間波形W1を示す図である。図10において、横軸は時間軸を示しており、縦軸は電界強度を示している。本例では、テラヘルツ波LT1を発生させる光伝導スイッチ14をボータイ型とし、反射波LT3を検出する光伝導スイッチ34Aをダイポール型としている。

[0107] 図10に示す時間波形W1では、ピーク時間T1に、最初のピーク点P1が表れ、その後のピーク時間T2に次のピーク点P2が表れている。このうち、ピーク点P1が、表面反射波LT31のピークに相当しており、ピーク点P2が界面反射波LT32のピークに対応する。すなわち、表面反射波LT31および界面反射波LT32の、光伝導スイッチ34Aへの到達時間差は、ピーク点P1、P2間の時間差 Δt （ $=T2 - T1 = 1.5 \text{ ps}$ ）であることが分かる。また、屈折率取得処理によって得られた活物質膜の屈折率は、2.5であった。これらの値を式(11)にあてはめると、活物質膜の膜厚 d が $89.75 \mu\text{m}$ となることから、反射波LT3を計測することによって、実際の膜厚（ $88 \mu\text{m}$ ）に近い値を得ることができる。

[0108] 図11は、リチウムイオン電池の負極を試料としたときの、反射波LT3の時間波形を示す図である。図11では、活物質膜の膜厚が $48 \mu\text{m}$ 、 $49 \mu\text{m}$ 、 $53 \mu\text{m}$ 、 $56 \mu\text{m}$ 、 $63 \mu\text{m}$ および $71 \mu\text{m}$ である各試料で計測された時間波形を示している。

[0109] 図11に示すように、リチウムイオン電池の負極を試料とした場合、各時間波形において、表面反射波LT31のピークに相当する最初のピーク点は

容易に特定できる。しかしながら、界面反射波 $L T 3 2$ のピークに相当する次のピーク点は、矢印で示す付近にあると考えられるが、上側凸の波形の中に若干埋没しており、正確に特定することが困難となっている。これは、集電体に形成された活物質（負極活物質、例えば黒鉛）の活物質膜の透過率が低く、吸光度が高いために、活物質膜と集電体の界面で反射する界面反射波 $L T 3 2$ が、活物質膜表面で反射する表面反射波 $L T 3 1$ に埋没しているためと考えられる。そこで、反射波 $L T 3$ の時間波形から、表面反射波 $L T 3 1$ の成分を除くことで、界面反射波 $L T 3 2$ の成分を抽出する。

[0110] 具体的には、まず、集電体上に十分な厚さを有する活物質膜が形成されたサンプル（表面反射サンプル）にテラヘルツ波 $L T 1$ を照射して、その反射波 $L T 3$ を復元する。ここで、十分な厚さとは、活物質膜 $9 1$ と集電体 $9 3$ の界面で反射する界面反射波 $L T 3 2$ が略全吸収されてしまう程度の活物質膜 $9 1$ の厚みをいう。この表面反射サンプルで復元された反射波 $L T 3$ は、ほぼ、表面反射サンプルの活物質膜 $9 1$ の表面で反射した表面反射波 $L T 3 1$ であり、活物質膜 $9 1$ と集電体 $9 3$ の界面で反射した界面反射波 $L T 3 2$ はほとんど含まない。以下、表面反射サンプルを用いて復元された時間波形を、「表面反射の時間波形」と称する。

[0111] 続いて、この表面反射の時間波形を、膜厚測定対象の時間波形から差し引く。これによって、膜厚測定対象の時間波形から、界面反射波 $L T 3 2$ のピークに相当するピーク点を抽出することができる。なお、図10に示す時間波形 $W 2$ は、表面反射の時間波形である。

[0112] ここで、膜厚測定対象における活物質膜 $9 1$ の表面の高さ位置と、表面反射サンプルの活物質膜表面の高さ位置とを、完全に一致させて、それぞれからの反射波 $L T 3$ を計測することは困難である。このため、膜厚測定対象の表面反射波 $L T 3 1$ と、表面反射サンプルからの表面反射波 $L T 3 1$ とは、時間的なズレが生じやすい。そこで、膜厚測定対象の時間波形から、活物質膜表面で反射した表面反射波 $L T 3 1$ の成分を高精度に除くため、膜測定対象の時間波形と、表面反射の時間波形との時間（位相）を合わせしてから、

差し引くことが望ましい。具体的には、膜厚測定対象の時間波形の最初のピークの時間と、表面反射の時間波形の最初のピークの時間とが一致するように位置を合わせればよい。ただし、上記時間合わせは、必須の処理ではなく、省略することも可能である。

[0113] また、図5に示す支持態様を採用した場合、膜厚測定対象における活物質膜91の表面の高さ位置と、表面反射サンプルの活物質膜表面の高さ位置とを一致させることができる。このため、双方の活物質膜91の表面で反射した表面反射波LT31の時間的なズレが起きにくい。このため、上記時間合わせを省略することができる。

[0114] 図12は、膜厚測定対象の時間波形から表面反射の時間波形を差し引いた後の時間波形を示す図である。図12に示す各膜厚の時間波形は、矢印で示す付近にピークを含んでおり、これらのピークは、界面反射波LT32のピークに対応する。したがって、図11で特定される最初のピークが表れる時間T1と、図12で特定されるピークの時間T2とのピーク時間差 Δt を求めることができる。そして、このピーク時間差 Δt を上述の式(11)に代入することによって、各試料の膜厚を算出することができる。

[0115] 図13は、実際の膜厚とピーク時間差 Δt との検量線L1を示す図である。図13において、横軸は膜厚を示しており、縦軸はピーク時間差 Δt を示す。本例では、相関係数が0.73であることから、ピーク時間差 Δt は、実際の膜厚と比較的高い相関を有していることが分かる。

[0116] 図14は、図12に示す時間波形について、ローパスフィルタで処理した時の時間波形を示す図である。ここでは、ローパスフィルタの閾値を、1.0THz以下としている。また、図15は、ローパスフィルタ処理したときの、実際の膜厚と時間差 Δt との検量線L2を示す図である。ローパスフィルタ処理した場合の相関係数は、0.95であり、ローパスフィルタ処理しない場合の相関係数(=0.73)に比べて、「1」により近い値となっている。すなわち、1.0THz以下の周波数で復元される時間波形に基づいて、表面反射波LT31、界面反射波LT32の時間差 Δt を特定すること

によって、膜厚をより正確に算出することが可能となる。

[0117] なお、ローパスフィルタ処理は、例えば、反射波 $L T 3$ の光路上にローパスフィルタを設けることによって実現してもよいし、あるいは、フーリエ変換などの演算処理によって実現してもよい。

[0118] また、試料 9 に照射されるテラヘルツ波 $L T 1$ が $0.01 \sim 1 THz$ の周波数帯になるようにしてもよい。例えば、テラヘルツ波 $L T 1$ の光路上にローパスフィルタを配するようにしてもよいし、あるいは、テラヘルツ波照射部 10 で発生させるテラヘルツ波 $L T 1$ を上記周波数帯に収まるようにしてもよい。

[0119] 図 9 に戻って、ステップ $S 24$ の膜厚算出が完了すると、制御部 50 は、測定位置の変更が不要かどうか判定する。すなわち、予め、複数の地点で膜厚測定を行うように設定されていた場合、ステップ $S 24$ において、他に測定を行う地点の存否が判断される。なお、一つの地点のみで膜厚測定を行うように設定されている場合には、ステップ $S 24$ は省略される。

[0120] ステップ $S 24$ において、膜厚測定を行うべき地点があると判定された場合、測定位置が変更される（ステップ $S 25$ ）。具体的には、テラヘルツ波 $L T 1$ が膜厚測定を行う位置に照射されるように、試料ステージ移動機構 24 が試料ステージ 20 の支持台 $20A$ を移動させる。

[0121] ステップ $S 24$ において、膜厚測定を行うべき地点がないと判定された場合、画像生成モジュール 513 によって、膜厚分布を示す画像（膜厚分布画像）を生成し、表示部 61 に表示する（ステップ $S 27$ ）。

[0122] 図 16 は、画像生成モジュール 513 が生成した膜厚分布画像 120 の一例を示す図である。図 16 に示す膜厚分布画像 120 は、膜厚分布を三次元グラフで表した画像であって、 X 軸および Y 軸は、試料 9 の表面に平行な 2 軸方向を示しており、 Z 軸は、膜厚を示している。このように、膜厚分布画像 120 によれば、測定地点間での膜厚の変化を容易に視認することができる。

[0123] 以上のように、膜厚測定装置 1 によると、集電体 93 に活物質材料の活物

質膜 91 が形成された時点で、膜厚を測定することができる。これによって、活物質量の過不足などの不良を早期に発見することが可能となり、経済的損失が大きくなることを抑制できる。

[0124] 図 17 は、リチウムイオン電池の負極活物質（黒鉛）の膜を透過した透過波の周波数スペクトルを示す図である。なお、周波数スペクトルは、時間波形をフーリエ変換することによって得られる。図 17 では、光伝導スイッチ 14, 34 の種類の組合せを変えて透過波の検出を行ったものである。なお、「b」はポータ型、「d」はダイポール型を示す。図 17 から明らかなように、リチウムイオン電池の負極活物質は、1 THz 以下の透過強度が高いといえる。このため、照射するテラヘルツ波を 1 THz 以下のものとすることで、反射波 LT3 から余分な周波数成分を除くことができ、膜厚を高精度に求めることができる。

[0125] <2. 第2実施形態>

図 18 は、第2実施形態に係る膜厚測定装置 1A が組み込まれた活物質膜形成システム 100 を示す概略側面図である。活物質膜形成システム 100 は、ロール to ロール方式で搬送されるシート状の集電体 93 の片面に、活物質膜 91 を形成するシステムである。この活物質膜形成システム 100 は、集電体 93 の搬送経路途中に、活物質膜の膜厚測定をする膜厚測定装置 1A を備えている。

[0126] 活物質膜形成システム 100 では、巻き出しローラ 701 から巻き出された集電体 93 が、搬送ローラ 702, 703 を経由して塗工部 71 まで搬送される。

[0127] 塗工部 71 は、スリットダイ 711、塗工液供給部 713 および支持ローラ 715 を備えている。スリットダイ 711 は、集電体 93 の幅方向に延びるスリット状の吐出口を備える。塗工液供給部 713 は、配管を介してスリットダイ 711 に活物質材料を含む塗工液（スラリー）を供給する。支持ローラ 715 は、スリットダイ 711 の吐出口に対向する位置に配置され、集電体 93 の裏面を支持する。

- [0128] 塗工部 7 1 で塗工液が塗布された集電体 9 3 は、乾燥部 7 2 に搬送される。乾燥部 7 2 は、塗工部 7 1 のスリットダイ 7 1 1 によって集電体 9 3 の片面に形成された塗工液の塗膜の乾燥処理を行う。乾燥部 7 2 は、一例として、集電体 9 3 に向けて熱風を供給することによって当該集電体 9 3 を加熱し、塗工液の水分または溶媒を蒸発させる。
- [0129] 乾燥部 7 2 で乾燥された集電体 9 3 は、搬送ローラ 7 0 4, 7 0 5 を経由して巻き取りローラ 7 0 6 によって巻き取られる。
- [0130] 膜厚測定装置 1 A は、搬送ローラ 7 0 4, 7 0 5 の間の位置に配置されており、乾燥状態の集電体 9 3 (測定対象物) に形成された活物質膜 9 1 の膜厚を測定するように構成されている。なお、膜厚測定装置 1 A の配置位置はこれに限定されるものではない。例えば、乾燥部 7 2 と搬送ローラ 7 0 4 の間の位置、または、搬送ローラ 7 0 5 と巻き取りローラ 7 0 6 の間の位置に配置されてもよい。膜厚測定装置 1 A は、集電体 9 3 のうち、乾燥処理によって片面に形成された活物質膜 9 1 にテラヘルツ波 L T 1 を照射して、反射した反射波 L T 3 を検出する。
- [0131] なお、膜厚測定装置 1 は、測定対象物である試料がロール to ロールで搬送されるシート部材であり、搬送ローラ 7 0 4, 7 0 5 によって支持されている点で、試料ステージ 2 0 を備える膜厚測定装置 1 とは相違する。膜厚測定装置 1 A のその他の構成については、膜厚測定装置 1 と略同様に、テラヘルツ波照射部 1 0、反射波検出部 3 0 A、遅延部 4 0 A および制御部 5 0 で構成される。
- [0132] なお、活物質膜形成システム 1 0 0 を変形して、活物質膜 9 1 を集電体 9 3 の両面に形成するように構成してもよい。この場合、活物質膜形成システムが、一方側の活物質膜 9 1 の膜厚を測定する膜厚測定装置 1 A と、他方側の活物質膜 9 1 の膜厚を測定する膜厚測定装置 1 A を備えていてもよい。
- [0133] 本実施形態に係る膜厚測定装置 1 A によると、反射波 L T 3 を測定することによって、集電体 9 3 の表面に形成された活物質膜 9 1 の膜厚を特定できる。すなわち、集電体 9 3 に活物質膜 9 1 を形成した時点で、膜厚をモニタ

リングすることが可能である。このため、活物質材料の過不足などの不良を早期に発見することが可能となり、経済的損失を低減できる。

[0134] また、膜厚測定装置 1 A によると、非接触・非破壊で活物質膜の膜厚を検査できる。このため、試料を破壊または破損することなく膜厚測定ができるため、サンプリングによる無駄の発生を低減できる。

[0135] この発明は詳細に説明されたが、上記の説明は、すべての局面において、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。また、上記各実施形態および各変形例で説明した各構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせたり、省略したりすることができる。

符号の説明

- [0136] 1, 1 A 膜厚測定装置
- 1 0 テラヘルツ波照射部
 - 2 0 試料ステージ
 - 2 0 A 支持台
 - 3 0 透過波検出部
 - 3 0 A 反射波検出部
 - 3 4 光伝導スイッチ（透過波検出器）
 - 3 4 A 光伝導スイッチ（反射波検出器）
 - 4 0, 4 0 A 遅延部
 - 5 0 制御部
 - 5 0 1 試料ステージ制御モジュール
 - 5 0 5 透過波強度取得モジュール
 - 5 0 5 A 反射波強度取得モジュール
 - 5 0 7 屈折率取得モジュール
 - 5 0 9 時間差取得モジュール
 - 5 1 1 膜厚算出モジュール
 - 5 1 3 画像生成モジュール

6 0 記憶部
9 試料
9 1 活物質膜
9 3 集電体
1 0 0 活物質膜形成システム
C 1 屈折率情報
I m 1 膜厚分布画像
L P 1 ポンプ光
L T 1 テラヘルツ波
L T 2 透過波
L T 3 反射波
L T 3 1 表面反射波
L T 3 2 界面反射波
T 1 , T 2 ピーク時間
 Δt ピーク時間差
d 膜厚
 n_s 活物質膜の屈折率

請求の範囲

- [請求項1] 集電体に形成された活物質膜の膜厚を測定する膜厚測定装置であって、
- 0.01 THz から 10 THz に含まれる周波数帯のテラヘルツ波を試料に照射するテラヘルツ波照射部と、
- 前記試料で反射した前記テラヘルツ波の反射波を検出する検出器を備えた反射波検出部と、
- 前記反射波検出部によって検出された前記反射波のうち、前記試料における前記活物質膜の表面で反射した表面反射波と、前記試料における前記活物質膜と前記集電体との界面で反射した界面反射波との、前記検出器に到達する時間差を取得する時間差取得部と、
- 前記時間差および前記活物質膜の屈折率に基づいて、前記活物質膜の膜厚を算出する膜厚算出部と、
- を備える、膜厚測定装置。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の膜厚測定装置であって、
- 前記時間差取得部は、前記反射波の時間波形におけるピーク時間に基づいて、前記時間差を取得する、膜厚測定装置。
- [請求項3] 請求項 2 に記載の膜厚測定装置であって、
- 前記時間差取得部は、前記試料で得た前記反射波の時間波形から表面反射サンプルで得た前記反射波の時間波形を差し引くことによって、前記界面反射波のピーク時間を特定し、
- 前記表面反射サンプルは、テラヘルツ波が照射された際に、前記界面反射波を全吸収する厚みの前記活物質膜を、前記集電体の表面に形成したものである、膜厚測定装置。
- [請求項4] 請求項 3 に記載の膜厚測定装置であって、
- 前記時間差取得部は、前記試料で得た前記反射波の時間波形、及び、前記表面反射サンプルで得た前記反射波の時間波形について、各反射波のピーク時間を合わせてから、差し引きする、膜厚測定装置。

[請求項5] 請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の膜厚測定装置であって、

前記試料において、前記テラヘルツ波が照射される位置を、前記試料の表面に平行な2軸方向に変位させる照射位置変位部と、

前記膜厚算出部が算出した、試料上の複数地点の膜厚分布を示す膜厚分布画像を生成する画像生成部と、

をさらに備える、膜厚測定装置。

[請求項6] 請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の膜厚測定装置であって、

前記テラヘルツ波照射部は、前記0.01THzから1THzの周波数帯のテラヘルツ波を前記試料に照射する、膜厚測定装置。

[請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の膜厚測定装置であって、

前記反射波のローパスフィルタ処理するフィルタ処理部、をさらに備える、膜厚測定装置。

[請求項8] 請求項7に記載の膜厚測定装置であって、

前記ローパスフィルタ処理が1THz以下のテラヘルツ波を透過させる処理である、膜厚測定装置。

[請求項9] 集電体に形成された活物質膜の膜厚を測定する膜厚測定方法であって、

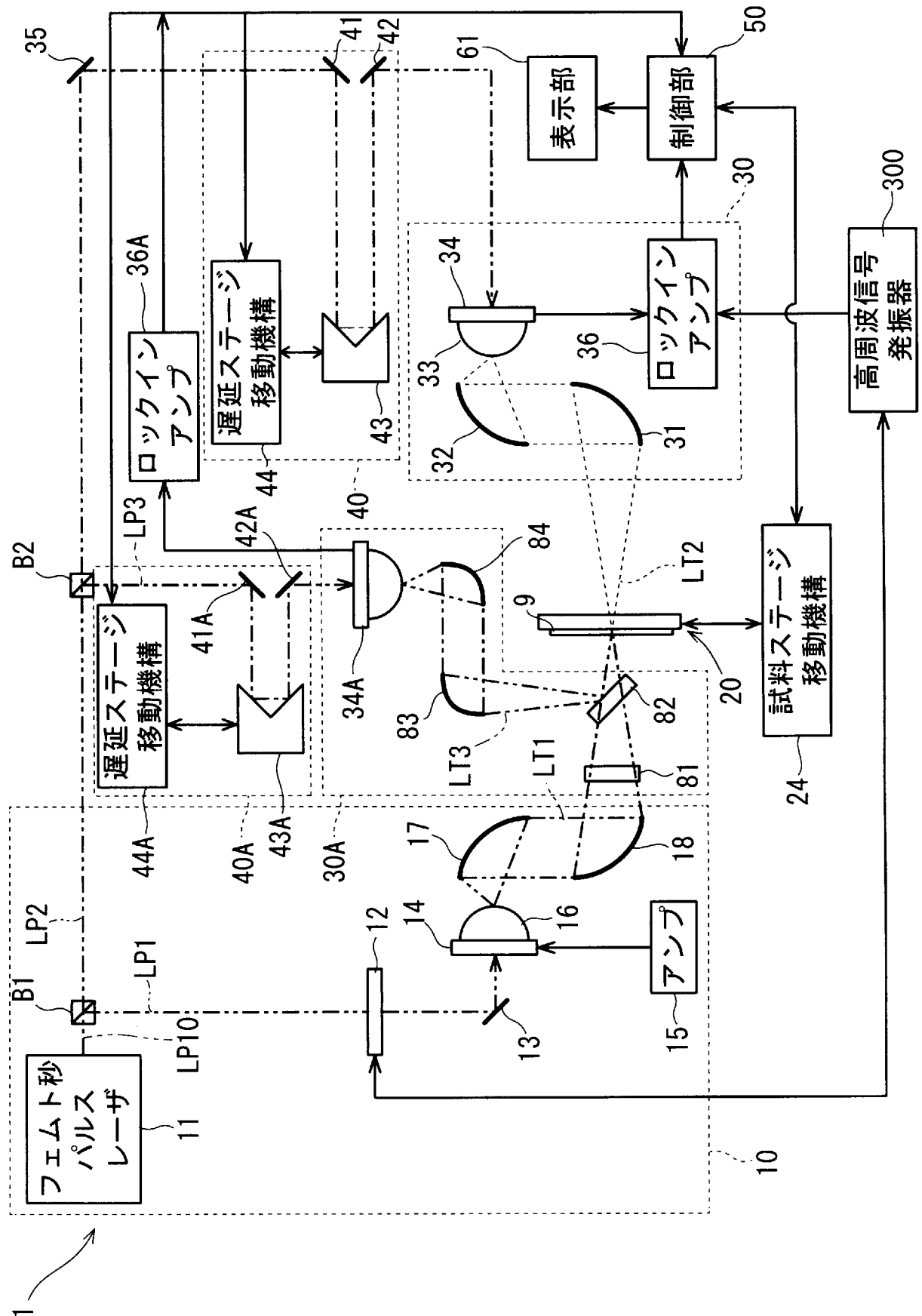
(a) 0.01THzから10THzに含まれる周波数帯のテラヘルツ波を試料に照射し、前記試料で反射した前記テラヘルツ波の反射波を検出器で検出する検出工程と、

(b) 前記検出器で検出された前記反射波のうち、前記試料における前記活物質膜の表面で反射した表面反射波と、前記試料における前記活物質膜と前記集電体との界面で反射した界面反射波との、前記検出器に到達する時間差を取得する時間差取得工程と、

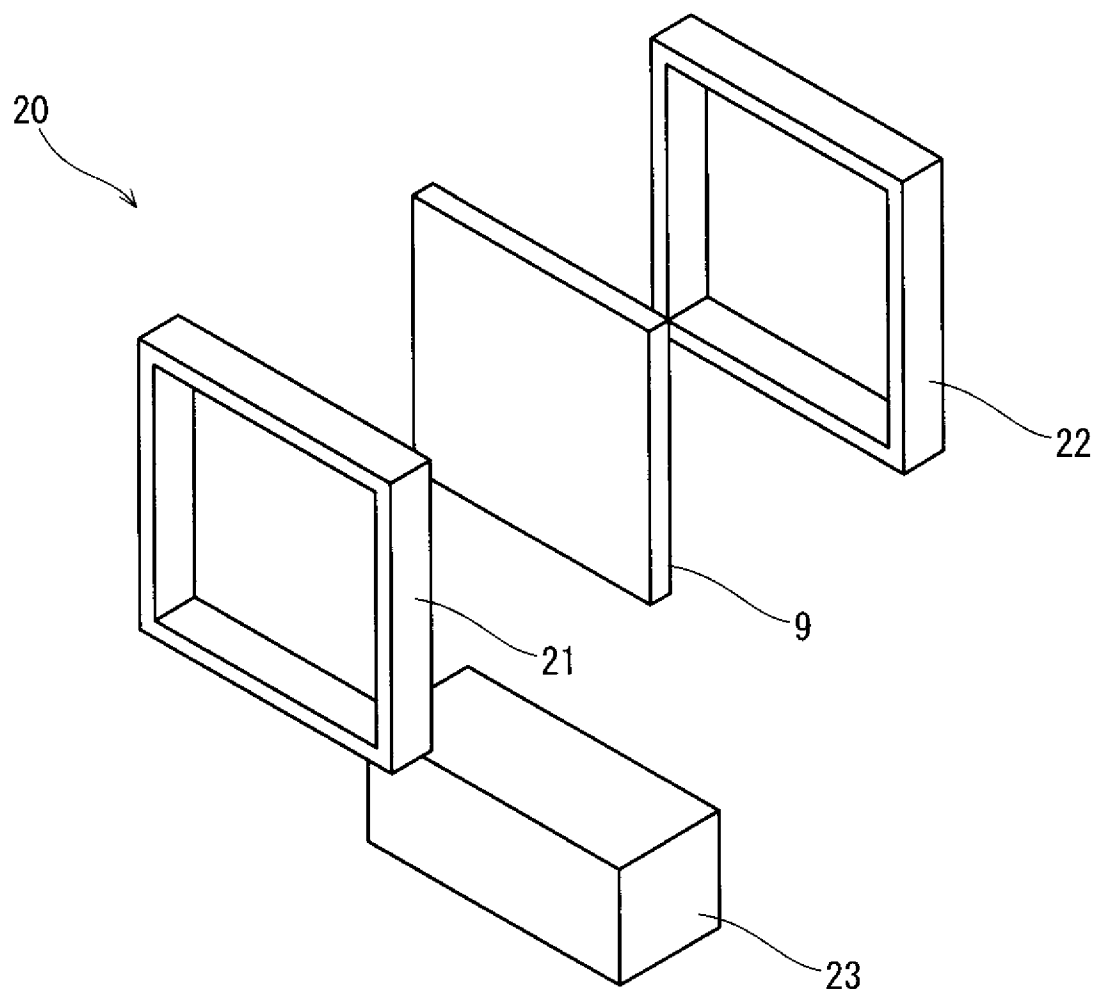
(c) 前記時間差および前記活物質膜の屈折率に基づいて、前記活物

質膜の膜厚を算出する膜厚算出工程と、
を含む、膜厚測定方法。

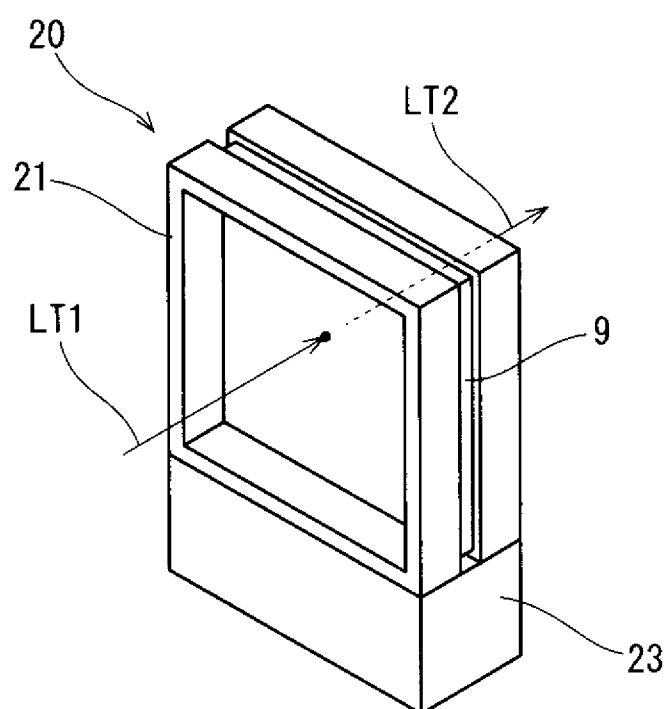
[図1]



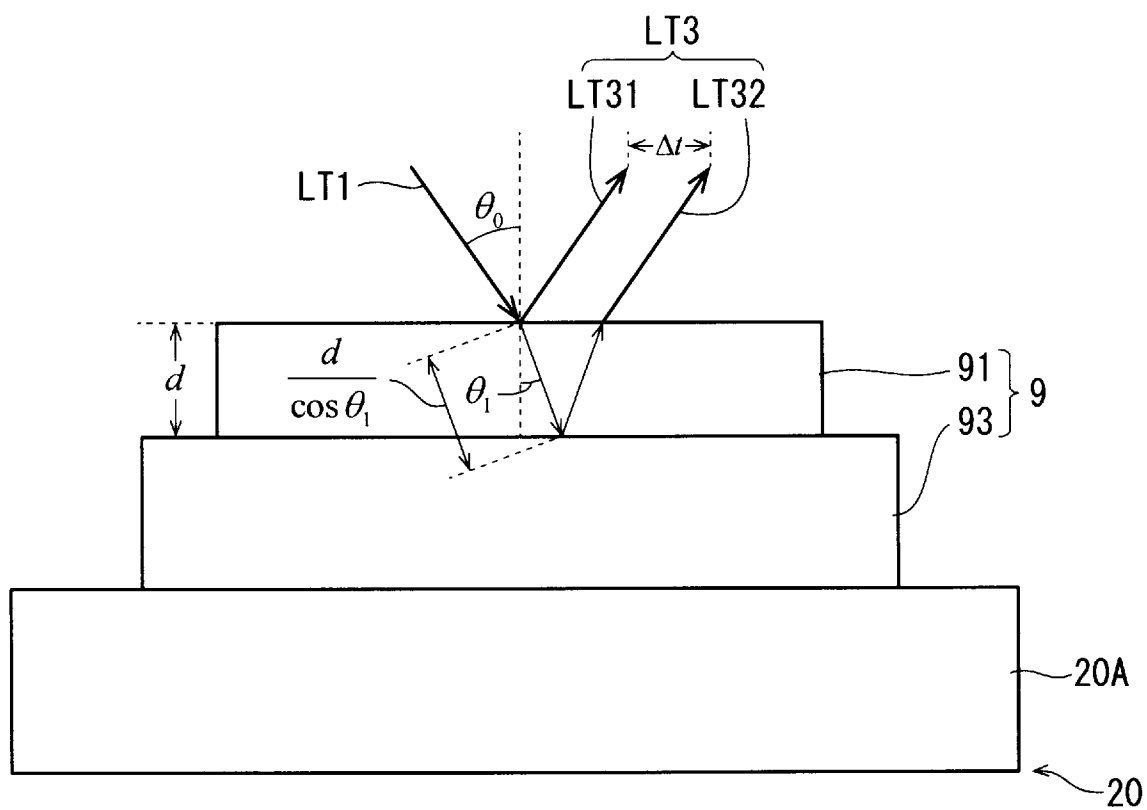
[図2]



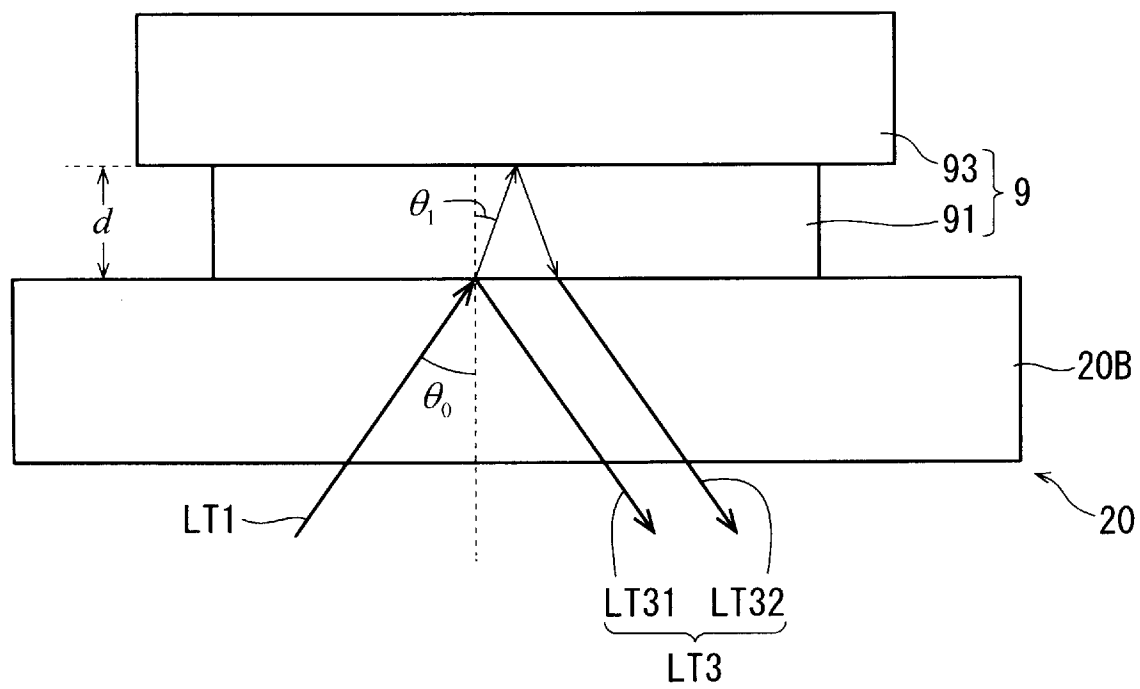
[図3]



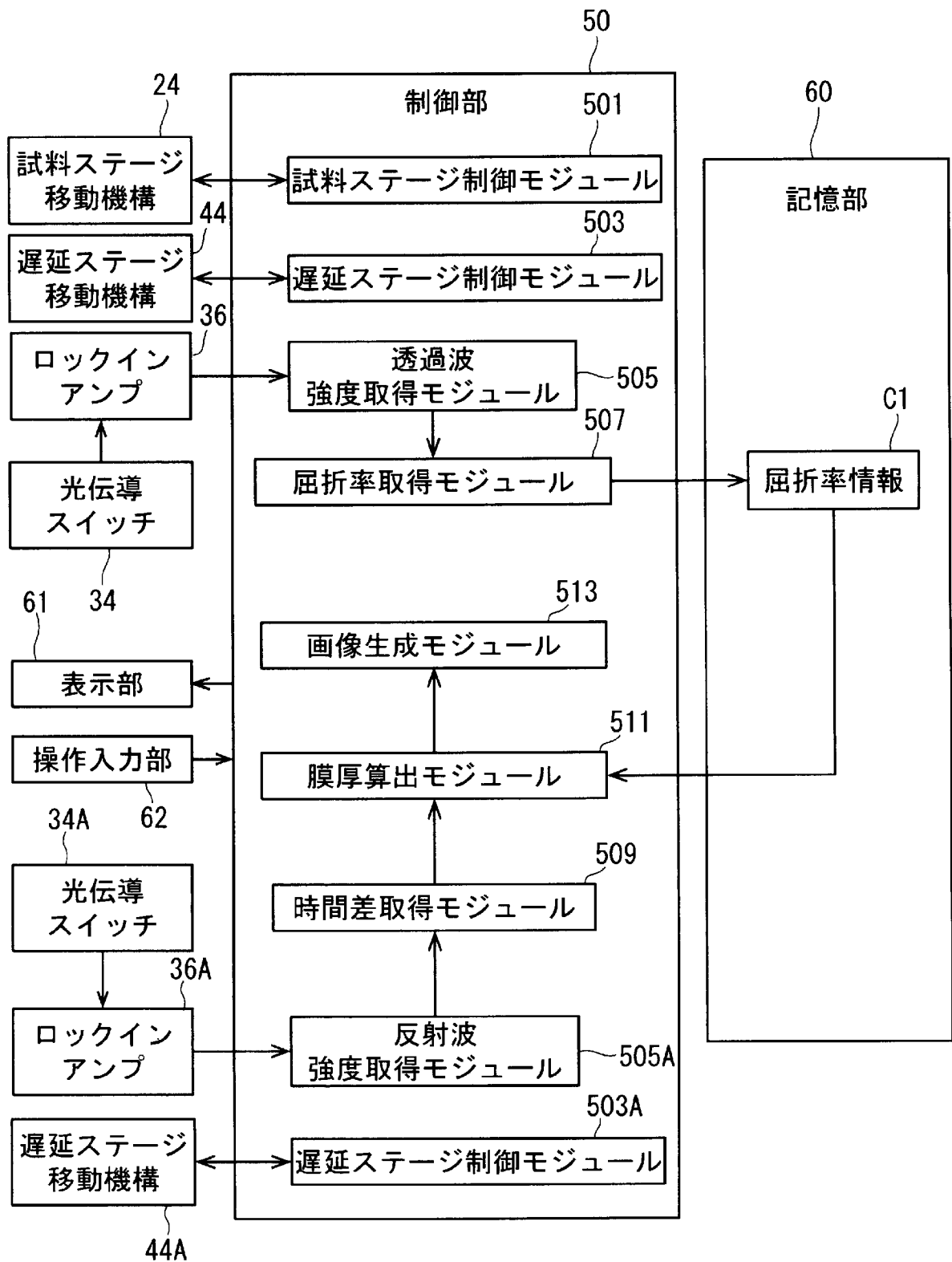
[図4]



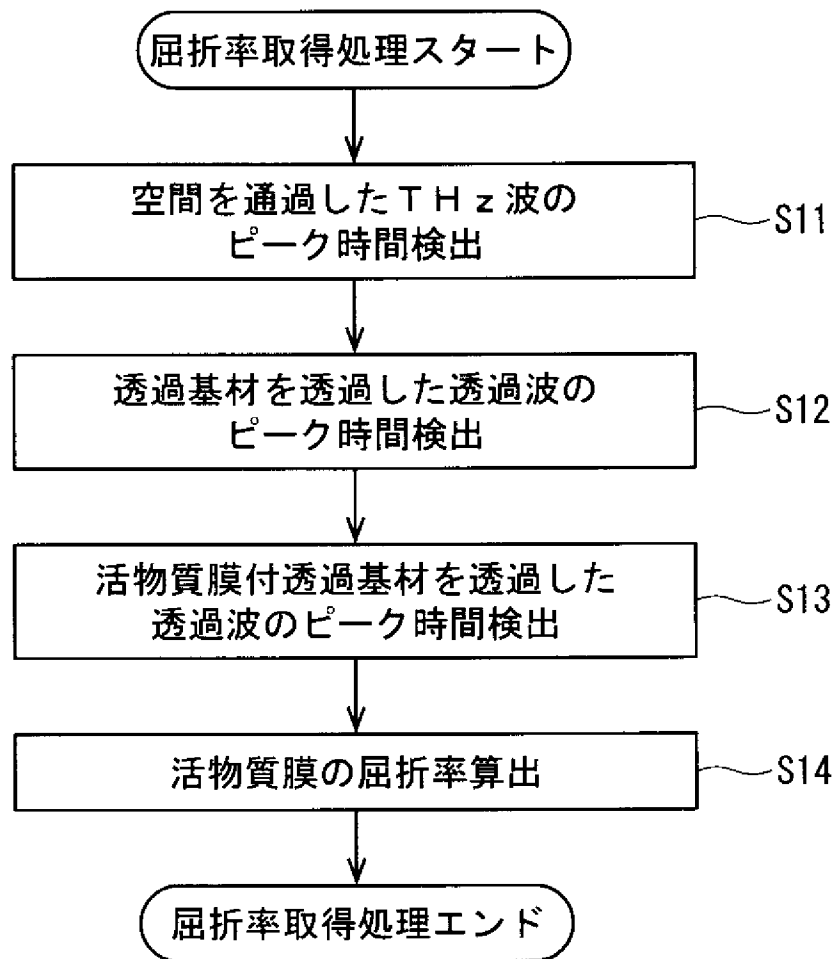
[図5]



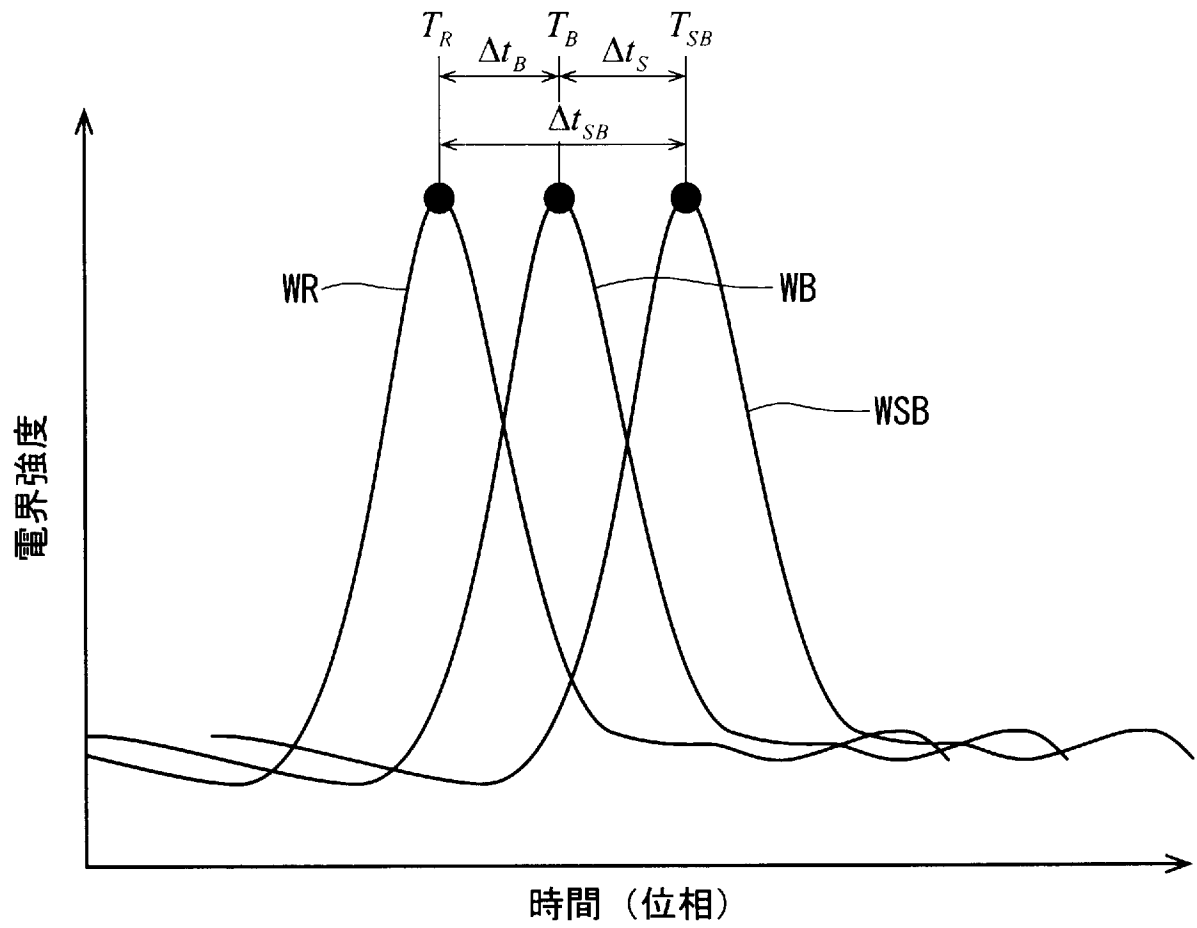
[図6]



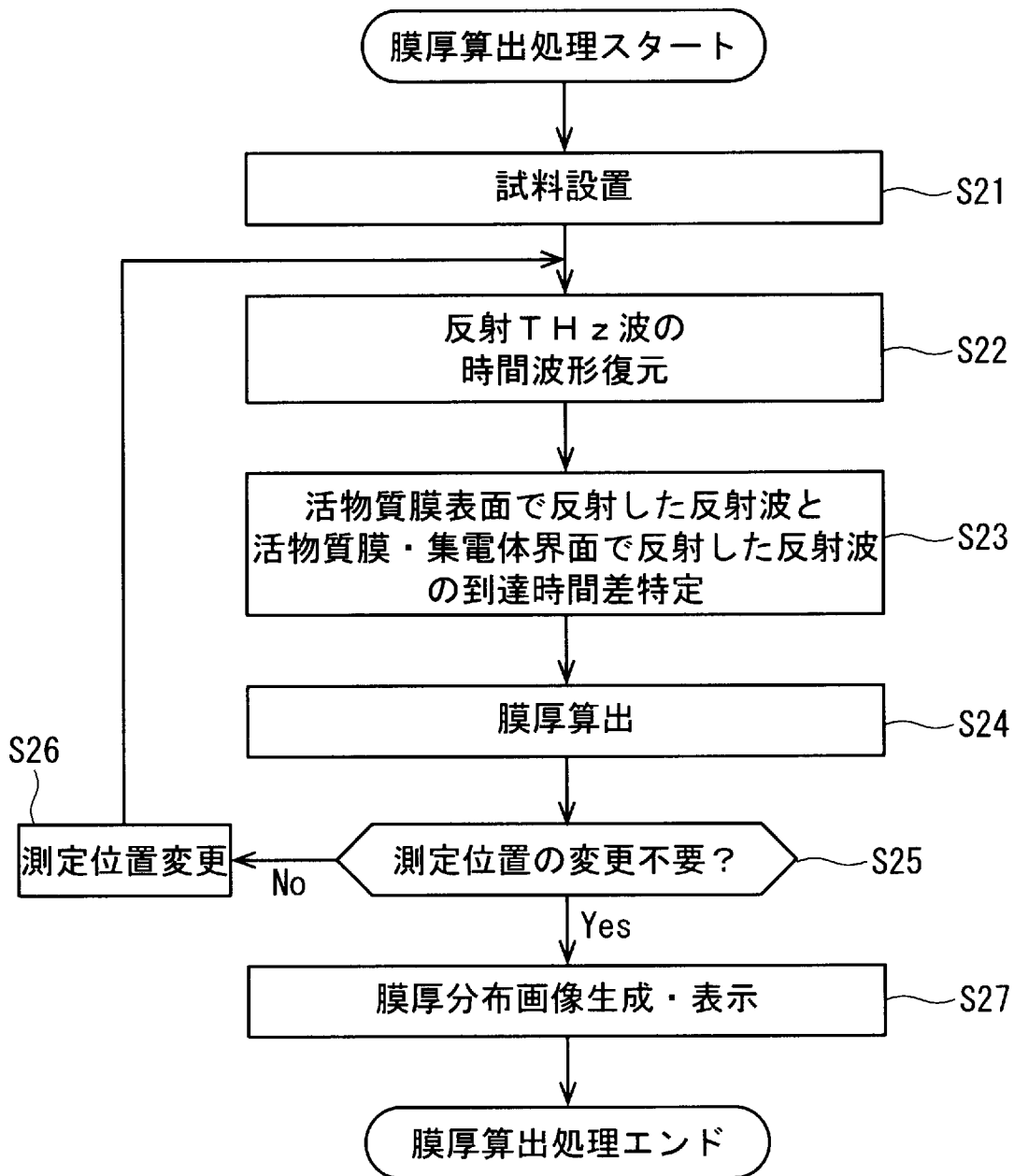
[図7]



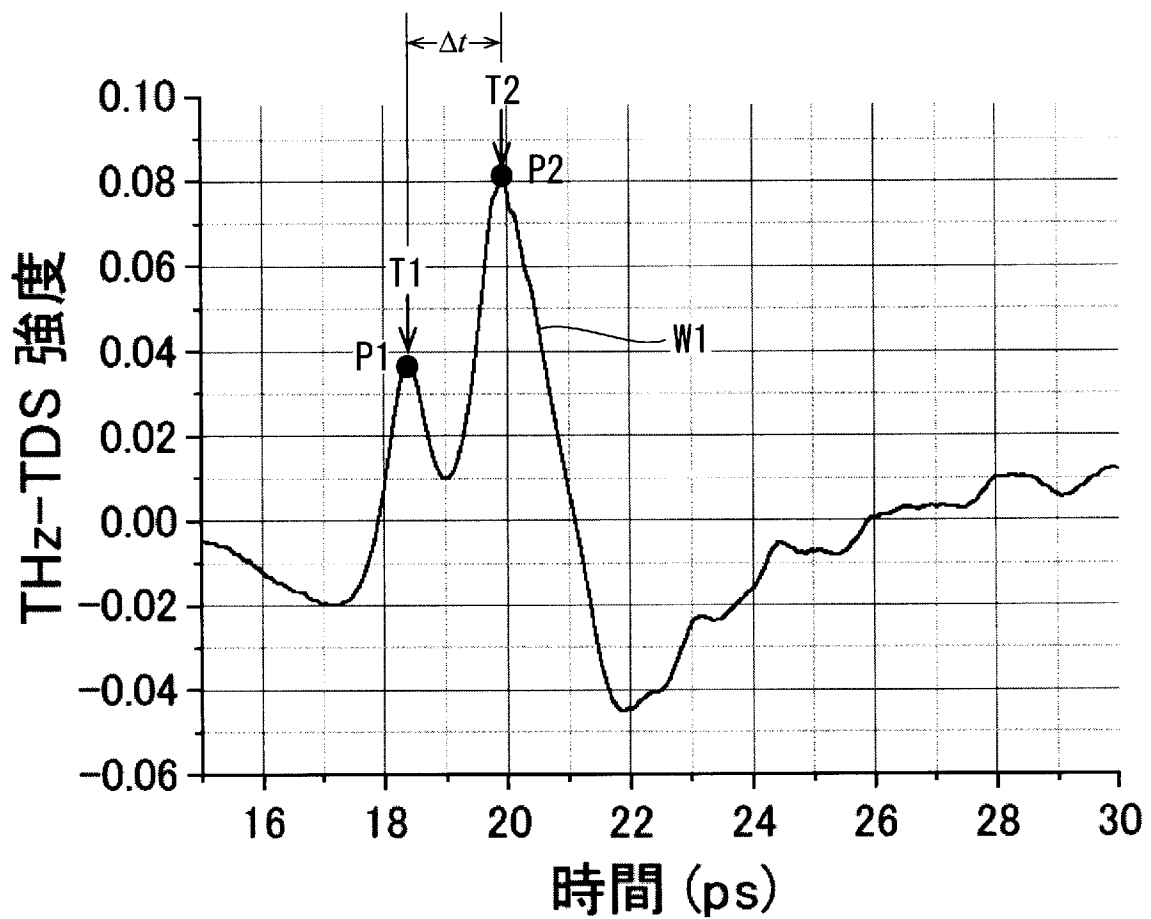
[図8]



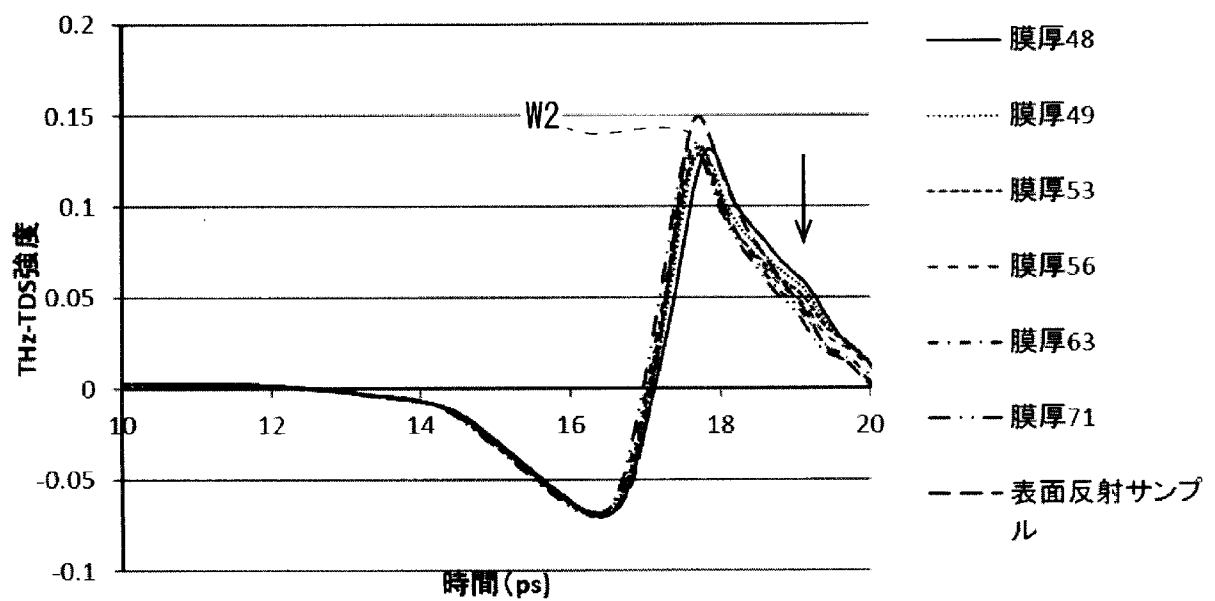
[図9]



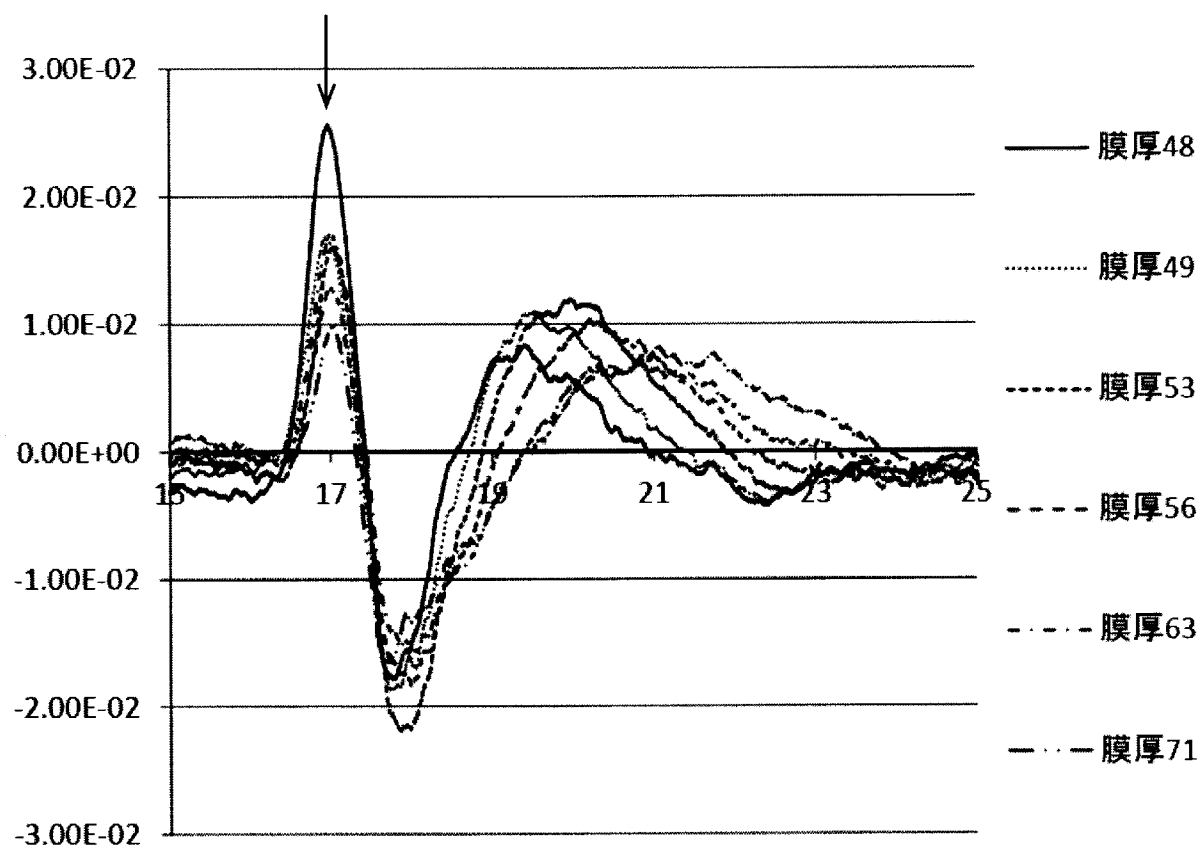
[図10]



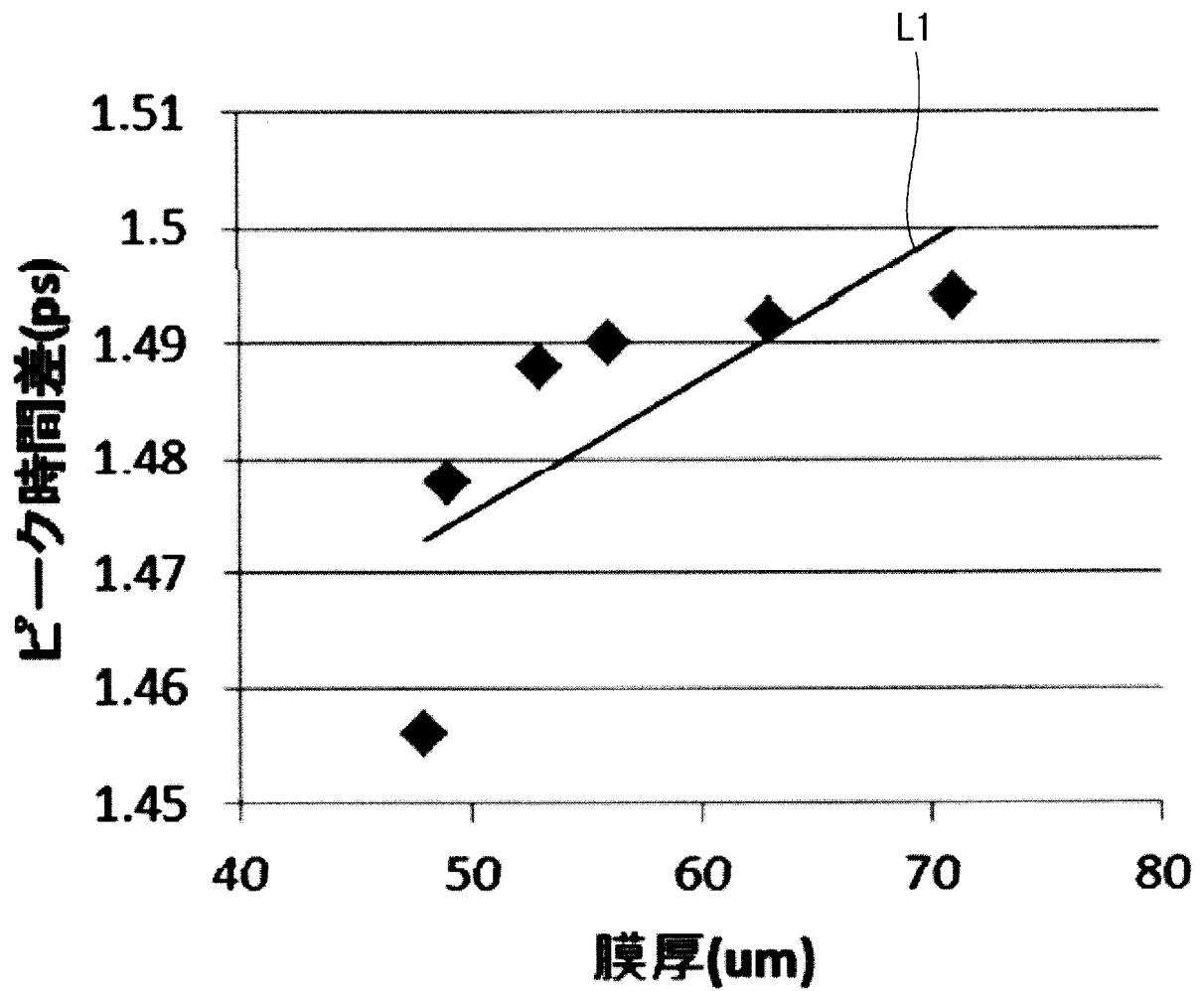
[図11]



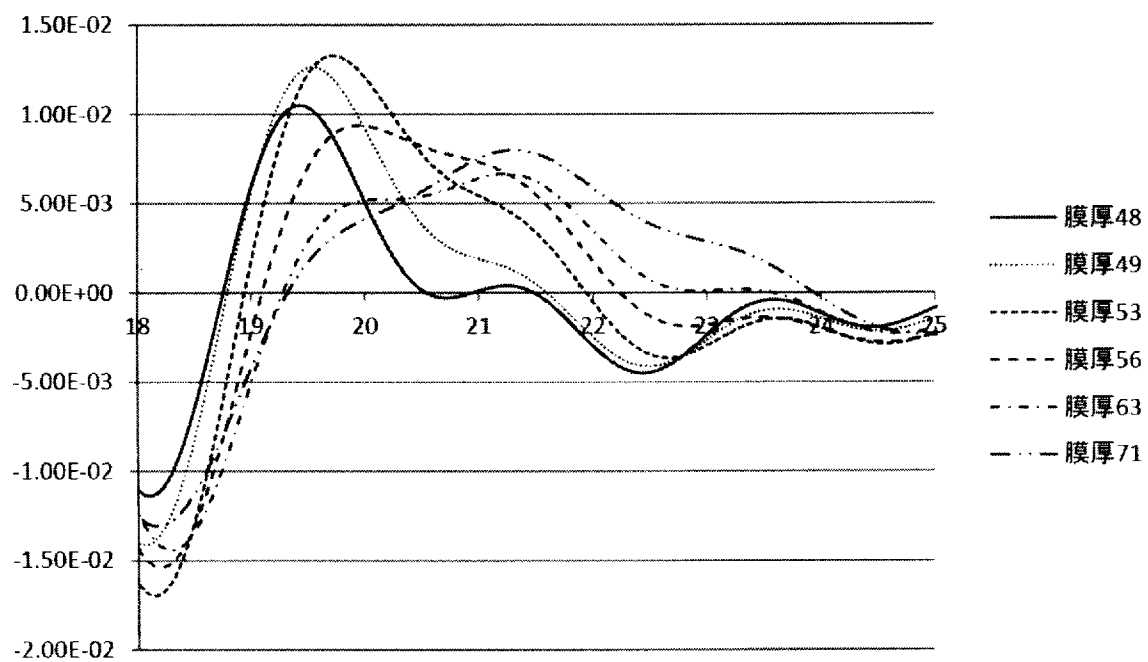
[図12]



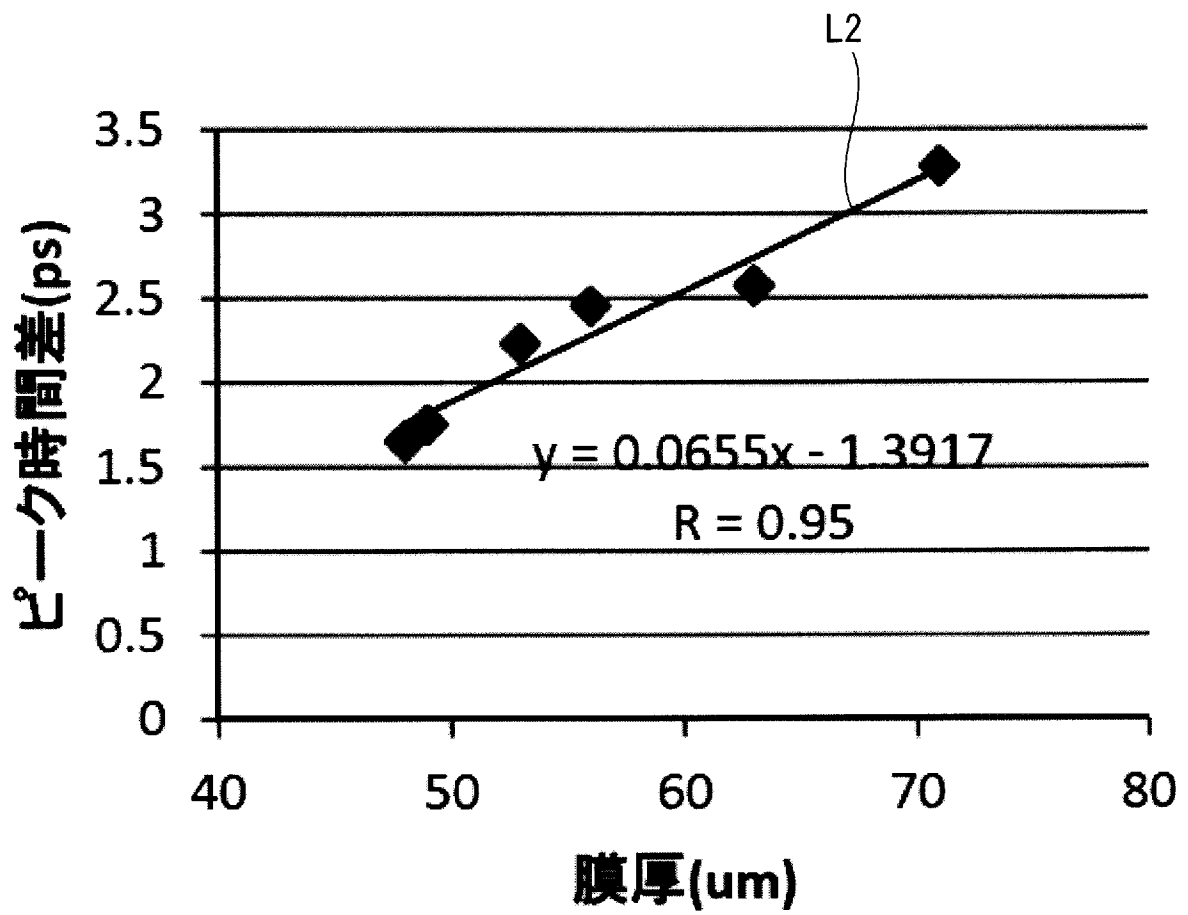
[図13]



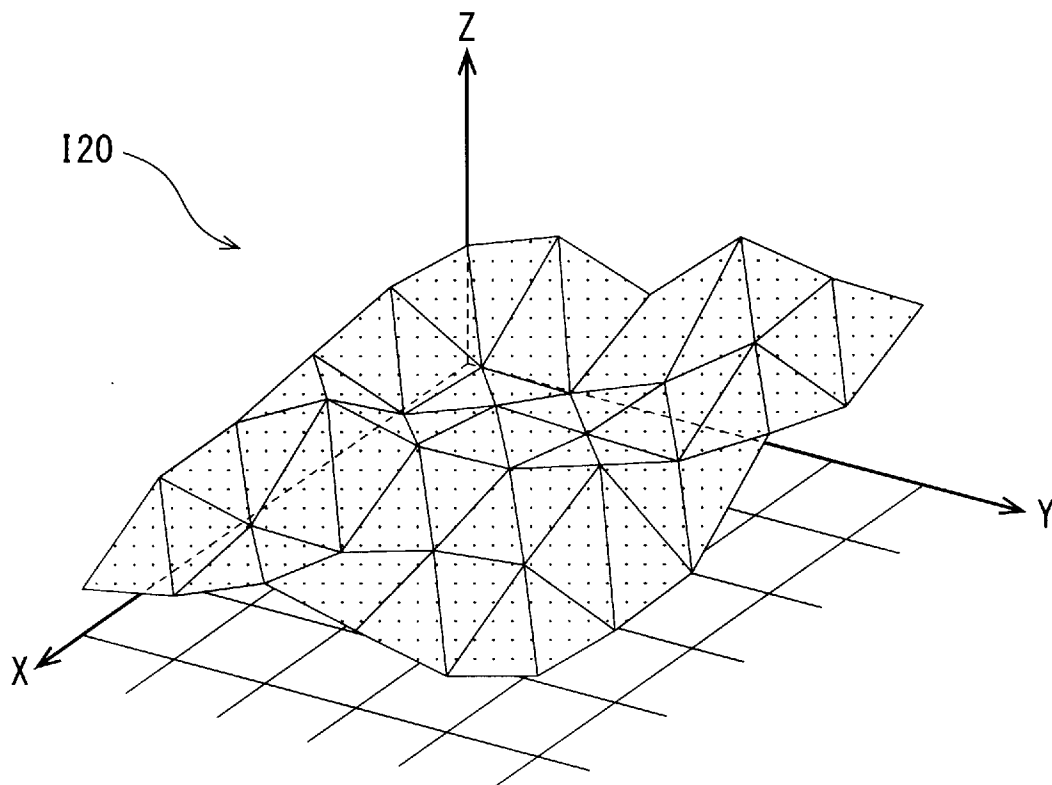
[図14]



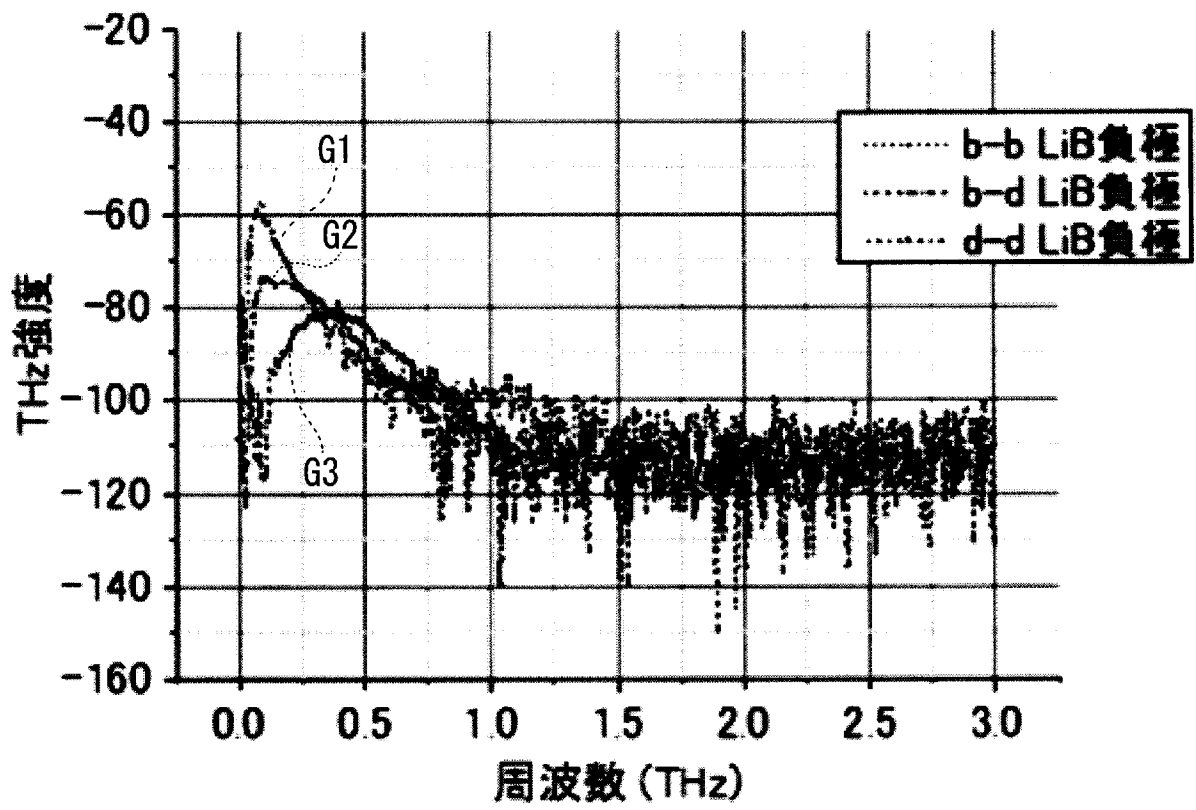
[図15]



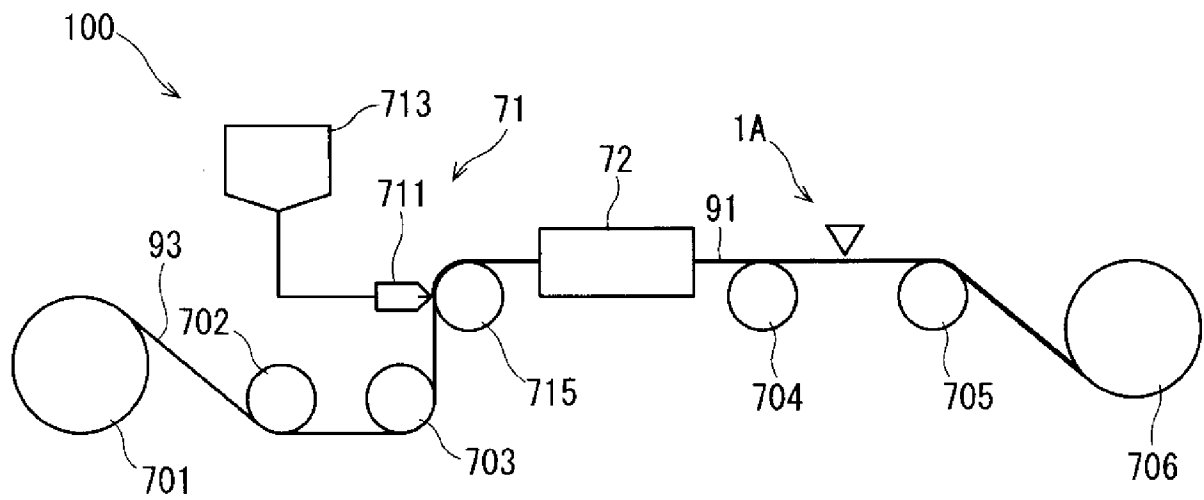
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01B15/02(2006.01)i, G01B11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01B15/00-15/08, G01B11/00-11/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2014-81285 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), paragraphs [0014] to [0072]; fig. 1 to 10 & EP 2722639 A1 paragraphs [0028] to [0084]; fig. 1 to 10 & CN 103776382 A	1-2, 5-9 3-4
Y A	Tadao NAGATSUMA, "Recent Progress in Imaging Technologies Using Terahertz Waves", The Journal of the Institute of Image Information and Television Engineers, 01 March 2013 (01. 03.2013), vol.67, no.3, pages 211 to 215	1-2, 5-9 3-4
A	JP 2012-237657 A (Advantest Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text; all drawings & US 2012/0286797 A1 & EP 2522985 A2	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 August 2016 (18.08.16)

Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-155843 A (Pioneer Corp.), 27 August 2015 (27.08.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	EP 2899498 A1 (ABB TECHNOLOGY AG), 29 July 2015 (29.07.2015), entire text; all drawings & US 2015/0211934 A1 & CN 104807496 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01B15/02(2006.01)i, G01B11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01B15/00-15/08, G01B11/00-11/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2014-81285 A（アイシン精機株式会社）2014.05.08, 段落[0014]-[0072], 図 1-10 & EP 2722639 A1, [0028]-[0084], FIG. 1-10 & CN 103776382 A	1-2, 5-9 3-4
Y A	永妻忠夫, テラヘルツ波を用いたイメージング技術の最近の進展, 映像情報メディア学会誌, 2013.03.01, Vol. 67, No. 3, pp. 211-215	1-2, 5-9 3-4
A	JP 2012-237657 A（株式会社アドバンテスト）2012.12.06, 全文, 全図 & US 2012/0286797 A1 & EP 2522985 A2	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.08.2016

国際調査報告の発送日

30.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岸 智史

2 S

3603

電話番号 03-3581-1101 内線 3216

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-155843 A (パイオニア株式会社) 2015. 08. 27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	EP 2899498 A1 (ABB TECHNOLOGY AG) 2015. 07. 29, 全文, 全図 & US 2015/0211934 A1 & CN 104807496 A	1-9