

复杂衬底下的涂层厚度定量检测方法研究

朱 强^{1,2}, 周维虎^{1,2}, 陈晓梅^{1*}, 李冠楠¹, 石俊凯¹

(1. 中国科学院微电子研究所, 北京 100094;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 纸币是国家发行并强制使用的货币符号, 2019 年中国人民银行发行的 2019 年版第五套人民币纸币, 两面采用了抗脏污保护涂层, 使纸币的整洁度明显改善。作为“国家名片”, 在纸币生产过程中, 对每一道工序都有严格的质量控制, 涂层是通过涂布机将涂布液转移、固化至纸币两面, 由此称为涂布工艺。为了更加合理地控制涂布质量, 生产中需要检测纸币涂层的厚度。针对该需求, 文中建立了纸币图纹作为复杂衬底的涂层厚度光学漫反射模型, 采用傅里叶近红外光谱仪和激光共聚焦显微系统对已涂布和未涂布的纸币进行识别并定量检测。文中首先根据涂层物质在近红外光谱可被有效识别的特点, 对涂层的近红外吸收光谱数据提出了基于多元散射校正 (MSC) 与二阶导数组合的分析方法, 确定 $4\,346.764\text{ cm}^{-1}$ 为特征波数。再根据反射率、粗糙度对涂层厚度的模型解耦, 最后通过激光共聚焦显微系统检测了已涂布纸币的涂层变化, 并将其与模型的厚度解耦结果关联, 得出测量涂层厚度最小为 $3.807\text{ }\mu\text{m}$, 最大为 $12.738\text{ }\mu\text{m}$ 。最终结果表明该检测方法对纸币生产中涂层质量控制具有重要的实践指导意义。

关键词: 涂层厚度; 近红外吸收光谱; 多元散射校正; 二阶导数光谱; 激光共聚焦

中图分类号: O433;O434;TS801.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220156

Research on quantitative detection method of coating thickness on complex substrates

Zhu Qiang^{1,2}, Zhou Weihu^{1,2}, Chen Xiaomei^{1*}, Li Guannan¹, Shi Junkai¹

(1. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Banknote which is issued by the government and forced to use. In 2019, the People's Bank of China issues the fifth set of RMB. The anti-fouling protection coating is used on both sides, which significantly improves the cleanliness of paper currency. In order to control the coating quality more reasonably, it is necessary to detect the coating thickness in the production. The coating thickness of this paper was to investigate, this paper establishes the optical diffuse reflection model of coating thickness with banknote pattern as a complex substrate surface, identifies and quantitatively detects the coated and uncoated banknote by using Fourier near-infrared

收稿日期:2022-03-09; 修订日期:2022-05-13

基金项目:国家重点研发计划 (2019 YFB2005603)

作者简介:朱强,男,博士生,主要从事光电精密测量技术与仪器方面的研究。

导师简介:周维虎,男,研究员,博士生导师,博士,主要从事光电检测、光电系统总体设计与集成测试、光电精密测量技术与仪器等方面的研究。

通讯作者:陈晓梅,女,研究员,博士,主要从事光电微纳测量技术和测量仪器方面的研究。

spectrometer and confocal laser scanning microscopy system. In this paper, one analytical method based on the combination of multivariate scattering correction (MSC) and second-order derivative combination analysis is proposed for the near infrared (NIR) absorption spectrum data of the coating, that could be effectively identified in the NIR spectrum, and $4\ 346.764\ \text{cm}^{-1}$ is determined as the characteristic wave number. Then, the coating thickness model is decoupled basing on the reflectance and roughness. Finally, the coating thickness changes of coated banknotes are detected by a confocal laser scanning microscopy system, and they are correlated with the decoupling result of the model to obtain the actual coating thickness. The final results show that the minimum is $3.807\ \mu\text{m}$, the maximum is $12.738\ \mu\text{m}$. The detection method has an important practical significance for coating quality control in banknote production.

Key words: coating thickness; NIR absorbance spectroscopy; multivariate scattering correction; second-order derivative spectrum; confocal laser scanning microscopy

0 引 言

涂布加工技术作为完善物化特性和以涂层为特征的新产品开发的重要手段,已广泛应用于轻工造纸、塑料薄膜深加工等重要工业领域^[1]。结合具体的产品需求,涂布工艺就是将涂层材料以涂布液形式涂覆于基材表面。

中国人民银行于 2019 年发行的 2019 版第五套人民币 50 元、20 元、10 元、1 元纸币,其两面采用抗脏污保护涂层,整洁度明显提高^[2]。涂层不仅可以保护纸币图纹,还能增强表面光亮,更能作为重要文件的安全特征载体^[3]。但是,由于涂布液粘度太小、涂层太薄、涂布不均匀、纸张吸收性太强等原因会引起光泽不好、亮度不够、发花、气泡等问题。因此,生产者需要检测涂层厚度,从而控制产品质量,确保出厂产品合格。

涂布液国外生产厂商申请的专利^[4]介绍了涂布到纸币的典型经验量较佳大约是每平方米从 $1.8\sim 2.5\ \text{g}$ 的干重之数量级,根据简单的涂层长方体模型,将重量换算成 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的平均厚度为最佳,该方法简便但精度较低。而国内生产厂商^[5]仅对涂布前后印品的耐脏污性能做等级划分从而确定涂布效果,并未提及涂层厚度的测量方法。文中提出的纸币涂层的厚度检测方法,其精度可达 $1\ \text{nm}$ 。

近红外谱区主要是有机物含氢基团的伸缩振动的各级倍频及其伸缩振动与弯曲振动的合频吸收频率^[6]。因此,通过近红外光谱可对有机物质有效识别。基于近红外光谱,无论样品是红松子^[7]、血红蛋白^[8]、大豆^[9]、茶叶^[10]都可以进行检测。目前,近红外

光谱作为一种厚度的表征方法,不仅是控制二氧化钒 (VO_2) 薄膜优异光学性能的关键因素^[11],更广泛应用于药片包衣^[12-15]或硅钢^[16]涂层的测定和分析,主要是先对光谱数据进行各种方式的校正或采用离散粒子群算法筛选出最佳波长组成新的光谱数据,然后建立包衣或硅钢涂层厚度的偏最小二乘 (PLS) 定量分析模型。激光共聚焦显微系统是观察微观物质的形貌、成分定量分析的重要仪器,已应用于片剂薄膜包衣过程的激光共聚焦成像^[17],研究石墨烯纳米复合涂层的耐腐蚀和抗生物污染性能^[18]。上述近红外光谱和激光共聚焦技术在涂层检测的应用研究,是非接触式、无损的光学检测方法,涂层的衬底都是较单一且平滑的表面,但是对表面具有复杂密集图纹的衬底上的涂层厚度的研究尚未见报道。

文中采用近红外光谱和激光共聚焦技术综合分析纸币的涂层厚度,首先建立纸币图纹作为复杂衬底的涂层光学检测模型,其次,随机抽取若干张 2019 版第五套人民币 20 元、10 元、1 元纸币作为样本,通过傅里叶近红外光谱仪检测随涂层有无的变化,再次依据有无涂层变化的分析结果将近红外吸收光谱数据代入厚度模型解耦,最后通过激光共聚焦显微系统检测同一样本,并将实际涂层厚度与模型解耦结果关联。该研究为以后检测复杂衬底下的涂层厚度提供了参考,对涂布工艺的质量控制具有实际意义。

1 涂层厚度光学模型

将纸币表面的涂层视为单层薄膜,将薄膜细分为若干份,每一份可看作是均匀、透明的薄膜。以其中一份涂层为例,介质 1 为空气,介质 2 为涂层,介质

3 为图纹。光作为入射波首先在介质 1 与介质 2 间发生反射、折射,其次在介质 2 和介质 3 间发生反射、透射。设空气的折射率为 n_0 ,涂层的折射率为 n_1 ,图纹的粗糙度为 R_G ,涂层厚度为 d_1 。由于采集涂层光谱数据的傅里叶近红外光谱仪 Antaris II 的光路是垂直入射的,因此,光垂直入射时在不同介质间发生反射、透射如图 1 所示。

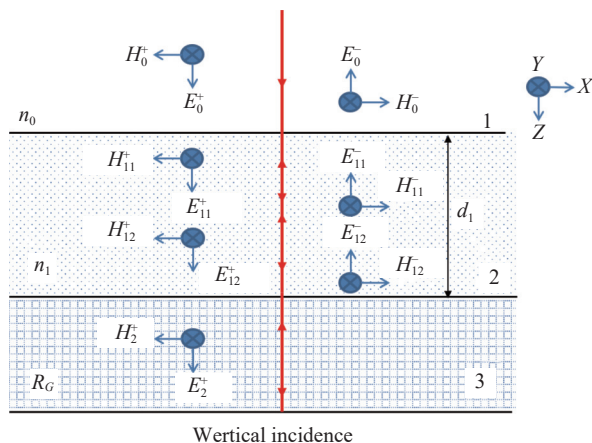


图 1 光垂直入射时的反射模型

Fig.1 Reflection model under vertical incident of light

沿 +Z 轴方向传播的波用角标“+”,沿 -Z 方向传播的波用角标“-”, E_0^+ 表示空气与涂层界面上侧入射涂层中入射电场的振幅, E_0^- 表示空气与涂层界面上侧入射涂层中反射和多次透反射电场的总振幅; E_{11}^+ 表示空气与涂层界面下侧膜层中透射电场及多次反射电场的总振幅, E_{11}^- 表示空气与涂层界面下侧膜层中涂层与图纹界面多次反射电场的总振幅; E_{12}^+ 表示涂层与图纹界面上侧膜层中空气与涂层界面透射和多次反射电场的总振幅, E_{12}^- 表示涂层与图纹界面上侧膜层中多次反射电场的总振幅; E_2^+ 表示涂层与图纹界面下侧图纹的多次透射电场总振幅,与之相对应的磁场振幅 H_0^+ 、 H_0^- 等也有相同的意义。

应用电场和磁场切向分量在界面两侧连续的边界条件,选取界面的单位法向矢量沿 +Z 方向,可写出:

$$\begin{cases} E_0 = E_0^+ + E_0^- = E_{11}^+ + E_{11}^- \\ H_0 = H_0^+ + H_0^- = H_{11}^+ - H_{11}^- = \xi_1 E_{11}^+ - \xi_1 E_{11}^- \end{cases} \quad (1)$$

式中: ξ_1 为涂层光学有效导纳,对于空气与涂层界面和涂层与图纹界面有相同的 X、Y 坐标的点,光波在两

界面间传播, +Z 向传播空间相位因子改变 $e^{-j\delta_1}$, -Z 向传播空间相位因子改变 $e^{j\delta_1}$, 而:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1 \quad (2)$$

式中: λ 为真空中的光波长; n_1 为涂层折射率; d_1 为涂层相对厚度值; θ_1 为入射角。则有:

$$\begin{cases} E_0 = E_{12}^+ e^{j\delta_1} + E_{12}^- e^{-j\delta_1} \\ H_0 = \xi_1 E_{12}^+ e^{j\delta_1} - \xi_1 E_{12}^- e^{-j\delta_1} \end{cases} \quad (3)$$

写成矩阵形式,则:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\delta_1} & e^{-j\delta_1} \\ \xi_1 e^{j\delta_1} & -\xi_1 e^{-j\delta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{12}^+ \\ E_{12}^- \end{bmatrix} \quad (4)$$

在图纹中仅有 +Z 向传播的波,涂层与图纹界面应用电场和磁场切向连续的边界条件,有:

$$\begin{cases} E_2^+ = E_{12}^+ + E_{12}^- \\ H_2^+ = H_{12}^+ - H_{12}^- = \xi_1 E_{12}^+ - \xi_1 E_{12}^- \end{cases} \quad (5)$$

解出 E_{12}^+ 和 E_{12}^- , 因此:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\delta_1} & e^{-j\delta_1} \\ \xi_1 e^{j\delta_1} & -\xi_1 e^{-j\delta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{12}^+ \\ E_{12}^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{j}{\xi_1} \sin \delta_1 \\ j \xi_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_2^+ \\ H_2^+ \end{bmatrix} \quad (6)$$

因为 E 和 H 的切向向量在界面两侧是连续的,而且在图纹介质中仅有正向传播的波,所以公式 (6) 就把空气与涂层界面上侧 E 和 H 的切向分量的总振幅 E_0 、 H_0 涂层与图纹下侧介质中 E 和 H 的切向分量的总振幅 E_2^+ 、 H_2^+ 联系起来。

根据,

$$\begin{cases} H_0 = Y E_0 \\ H_2^+ = \xi_G E_2^+ \end{cases} \quad (7)$$

式中: Y 为模型的光学有效导纳; ξ_G 为光学有效导纳。但由于复杂的图纹是油墨经印刷转印至纸张形成,所以将 ξ_G 近似由粗糙度 R_G 代替,则有:

$$E_0 \begin{bmatrix} 1 \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{j}{\xi_1} \sin \delta_1 \\ j \xi_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ R_G \end{bmatrix} E_2^+ \quad (8)$$

令

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{j}{\xi_1} \sin \delta_1 \\ j \xi_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ R_G \end{bmatrix} \quad (9)$$

而矩阵

$$\begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{j}{\xi_1} \sin \delta_1 \\ j \xi_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix}$$

称为涂层的特征矩阵,它反映了涂层特性的全部物理参数,由此可将列向量 $\begin{bmatrix} B & C \end{bmatrix}^T$ 称为涂层的组合特征向量。

$$\text{由于 } Y = \frac{C}{B} = \frac{R_G \cos \delta_1 + j \xi_1 \sin \delta_1}{\cos \delta_1 + j \left(\frac{R_G}{\xi_1} \right) \sin \delta_1} \quad (10)$$

从而得到涂层的反射系数为:

$$\tilde{r} = \frac{\xi_0 - Y}{\xi_0 + Y} = \frac{\xi_0 B - C}{\xi_0 B + C} = \frac{(\xi_0 - R_G) \cos \delta_1 + j \left(\frac{\xi_0 R_G}{\xi_1} - \xi_1 \right) \sin \delta_1}{(\xi_0 + R_G) \cos \delta_1 + j \left(\frac{\xi_0 R_G}{\xi_1} + \xi_1 \right) \sin \delta_1} \quad (11)$$

ξ_0 为空气的光学有效导纳,则反射率为:

$$R = \tilde{r}(\tilde{r})^* = \left(\frac{\xi_0 B - C}{\xi_0 B + C} \right) \left(\frac{\xi_0 B - C}{\xi_0 B + C} \right)^* \quad (12)$$

由于是垂直入射,将 θ_0 为 0° , θ_1 为 0° , 空气折射率 n_0 为 1, 涂层折射率 n_1 为 1.49, 代入公式 (12) 得:

$$R = \frac{\left[\left[1 - (R_G)^2 \right] + \left[0.6711(R_G)^2 + R_G - 3.2201 \right] x \right]^2 + 8.8804(1 + R_G)^2 x - 8.8804(1 + R_G)^2 x^2}{\left[(1 + R_G)^2 - (1 + R_G)^2 x + (0.6711 R_G + 1.49)^2 x \right]^2} \quad (13)$$

$$\arcsin \sqrt{x} = \delta_1 \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \quad (14)$$

因此,通过将反射率 R 及同区域的粗糙度 R_G 代入公式 (13) 求得 x , 再将 \sqrt{x} 、 λ 代入公式 (14) 求解出涂层相对厚度值 d_1 。其中,傅里叶近红外光谱仪测得区域的表征是吸收率 A , 则:

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (15)$$

$$R = 1 - A - T \quad (16)$$

式中: R 为反射率; A 为吸收率; T 为透光率; 而激光共聚焦显微系统测得同区域的表征是粗糙度。

2 材料与实验方法

2.1 样品

已涂布和未涂布的 2019 版第五套人民币 20 元、10 元、1 元纸币各 100 张,共 600 张均借调自某印制公司。

2.2 测试仪器

实验中采用傅里叶近红外光谱仪来检测样品获得吸收率数据。所用设备 FTIR 光谱仪购自 Thermo-Fisher 公司,型号为 AntarisII。该仪器是新一代专业傅里叶变换近红外光谱系统,具备实验室研究级近红外仪器所要求的最高性能。AntarisII 高效的积分球设计使得灵敏度增加、校准更稳健和样品重复性更高。其系统内光谱重现性为 10 次采集光谱标准偏差小于 0.006 cm^{-1} , 波数准确度为 $\pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ($0.005 \text{ nm}@$

1250 nm), 信噪比高达 15000:1, 扫描速度为 0.5 s, 波数范围是 $(12800 \sim 3800) \text{ cm}^{-1}$ 。检测中设置扫描分辨率为 8 cm^{-1} , 扫描次数为 128 次。

实验中采用激光共聚焦显微系统来检测样品获得实际涂层厚度和粗糙度。所用设备购自基恩士公司,型号 VK-X3000,最高扫描倍率 28800 倍,最大扫描区域 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,最高扫描分辨率 0.01 nm,16 bit (65536 灰度级) 处理,高度显示分辨率 0.1 nm。在涂层厚度和粗糙度检测中,分别选择“膜厚测量”和“基本测量”模式,设置参数都为测量尺寸 1024×768 ,物镜 50 X,间距 $0.1 \mu\text{m}$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 特征光谱区域

首先采用傅里叶近红外光谱仪对样品进行了检测,得到 20 元、10 元、1 元已涂布与未涂布纸币多个具有代表性的近红外吸收谱,横坐标是波数,纵坐标是吸收率,如图 2(a)~(c) 所示。由于面额相同,但衬底图文不同;或衬底图文相同,但已涂布与未涂布存在差别,结果导致每一条谱线的吸收率不同。从图 2 可知,尤其在红色虚线标记区域 $4380 \sim 4280 \text{ cm}^{-1}$, 三种样本的已涂布和未涂布光谱数据交织在一起。为了将已涂布和未涂布的光谱区分,从而确定特征光谱区域,将图 2 数据做一阶导处理,横坐标是波数,纵坐标是吸收率,如图 3(a)~(c) 所示。由图 3 可知,三种样本都在 $4351 \sim 4289 \text{ cm}^{-1}$ 内,已涂布和未涂布的一阶导

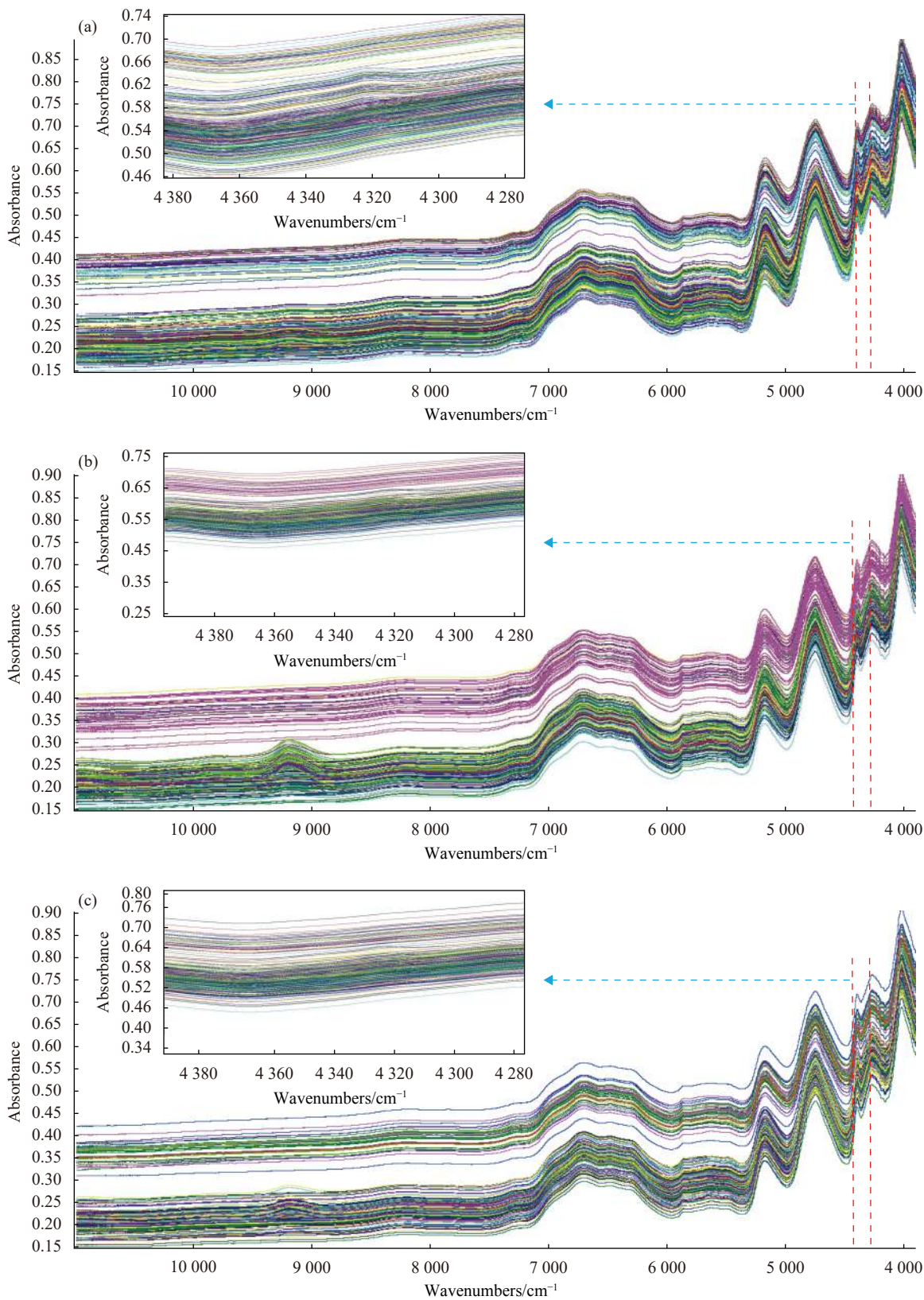


图 2 (a) 20 元已涂布与未涂布的近红外谱图表征; (b) 10 元已涂布与未涂布的近红外谱图表征; (c) 1 元已涂布与未涂布的近红外谱图表征
Fig.2 (a) NIR characteristic absorption spectrum of 20-yuan coated and uncoated detected by Near-IR spectroscopy; (b) NIR characteristic absorption spectrum of 10-yuan coated and uncoated detected by Near-IR spectroscopy; (c) NIR characteristic absorption spectrum of 1-yuan coated and uncoated detected by Near-IR spectroscopy

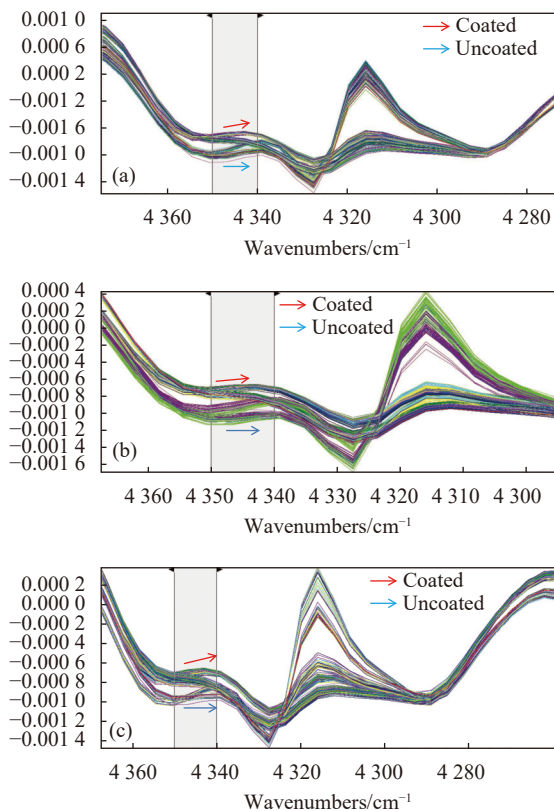


图 3 (a) 20 元已涂布与未涂布的一阶导近红外谱图; (b) 10 元已涂布与未涂布的一阶导近红外谱图; (c) 1 元已涂布与未涂布的一阶导近红外谱图

Fig.3 (a) First-order derivative NIR characteristic absorption spectrum of 20-yuan coated and uncoated; (b) First-order derivative NIR characteristic absorption spectrum of 10-yuan coated and uncoated; (c) First-order derivative NIR characteristic absorption spectrum of 1-yuan coated and uncoated

数据分别呈现上扬和平缓趋势, 由此确定了样本不同但涂层特征光谱相同的区域。

3.2 特征波数

在明确特征光谱区域后, 接着确定本区域内的特征波数, 从而将对应的吸收率数据经换算代入模型计算。为此, 文中提出了基于多元散射校正 (MSC) 与二阶导组合的分析方法。MSC 是近红外光谱数据预处理的常用算法之一, 可以有效消除图纹作为复杂衬底引起的漫反射。首先, 计算所有光谱数据的平均光谱作为理想光谱如下:

$$\overline{Data} = \frac{\sum_{i=1}^n Data_{ij}}{n} \quad (17)$$

式中: i 为样本编号; j 为每一个样本内的波数序号; $Data$ 为每个样本的光谱数据。

然后将每个样本的光谱与平均光谱做一元线性回归, 运用最小二乘法求出每个样本的基线平移量和偏移量如下:

$$Data_i = k_i \overline{Data} + b_i \quad (18)$$

式中: k_i 、 b_i 分别为样本的基线平移量和偏移量。

最后校正每个样本的光谱如下:

$$Data_{i(MSC)} = \frac{(Data_i - b_i)}{k_i} \quad (19)$$

结合 3.1 节中发现的已涂布和未涂布一阶导数据在趋势上的差别, 进而提出二阶导。

将 3.1 节中未经处理的具有代表性的近红外吸收谱数据导入 Matlab, 经多元散射校正 (MSC) 与二阶导处理后。以 1 元某区域为例, 相同区域的多个样本在不同波数下, 已涂布和未涂布经处理的吸收率。如图 4 显示, 从数据趋势上看, 在 4346.764 cm^{-1} 处, 已涂布与未涂布的差别最明显。因此, 将 4346.764 cm^{-1} 定为特征波数, 而 4346.764 cm^{-1} 与涂层中主要成分 C-H 基团的合频是 4347 cm^{-1} [19] 基本重合, 从而进一步说明确定特征波数方法的可靠性与数据的准确性。

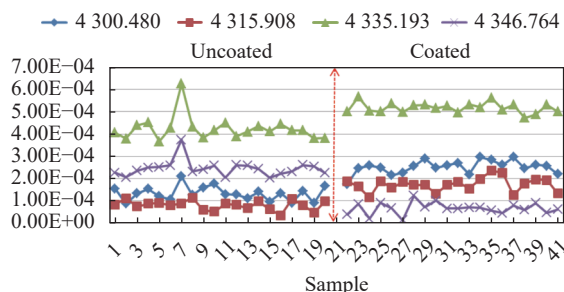


图 4 不同波数下, 经 MSC 和二阶导处理的 1 元已涂布与未涂布的吸收率

Fig.4 In Different wavenumbers, MSC and Second-order derivative NIR characteristic absorbance of 1-yuan Coated and Uncoated

由此, 对多个相同面额但区域不同的近红外吸收谱数据在特征波数 4346.764 cm^{-1} 处做多元散射校正 (MSC) 与二阶导处理, 发现已涂布与未涂布在此处的差别都十分明显, 如图 5(a)~(c) 所示, 说明特征波数的选取及数据处理方法适用于 20 元、10 元、1 元已涂布与未涂布纸币。

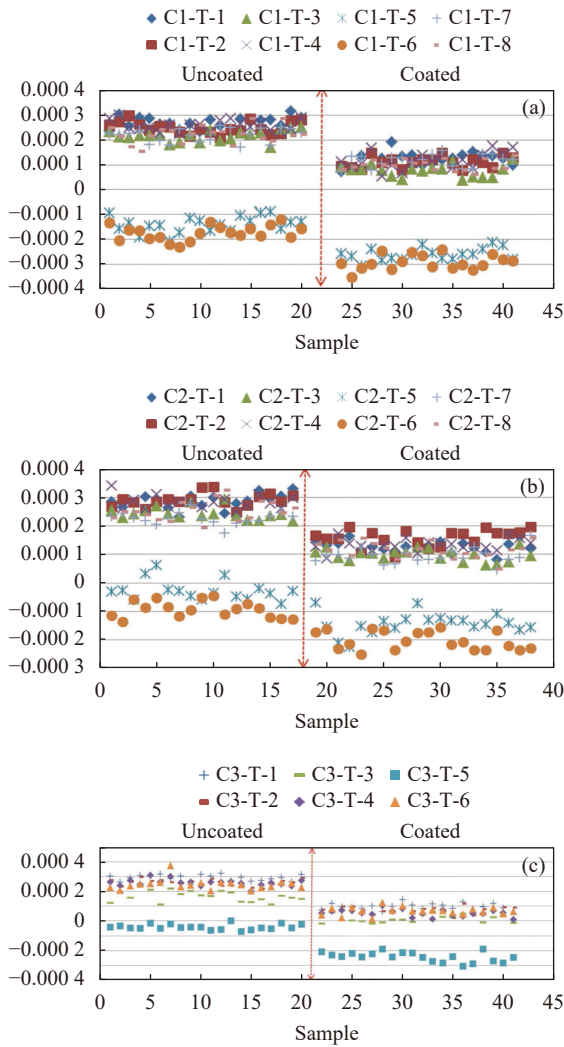


图 5 (a) 经 MSC 和二阶导处理的 20 元已涂布与未涂布的吸收率;
 (b) 经 MSC 和二阶导处理的 10 元已涂布与未涂布的吸收率;
 (c) 经 MSC 和二阶导处理的 1 元已涂布与未涂布的吸收率

Fig.5 (a) MSC and Second-order derivative NIR characteristic absorbance of 20-yuan coated and uncoated; (b) MSC and Second-order derivative NIR characteristic absorbance of 10-yuan coated and uncoated; (c) MSC and Second-order derivative NIR characteristic absorbance of 1-yuan coated and uncoated

表 1 已涂布样本粗糙度测量结果

Tab.1 Expression of the coated roughness

Type	1-yuan		10-yuan		20-yuan			
Region	Description	Sa/ μm	Region	Description	Sa/ μm	Region	Description	Sa/ μm
		3.108	Plain-Region 1		3.439	Plain-Region 1		2.472
		3.704	Plain-Region 2		3.809	Plain-Region 2		5.353
		2.851	Plain-Region 3		3.306	Plain-Region 3		7.192
		2.036	Plain-Region 4		8.309	Plain-Region 4		5.227
Complex-Region 5	Coated	14.160	Complex-Region 5	Coated	13.460	Complex-Region 5	Coated	15.938
			Complex Region 6		13.624	Complex -Region 6		14.232
			Plain-Region 7		6.690	Plain-Region 7		5.777
		4.236	Plain-Region 8		5.039	Plain-Region 8		9.440

3.3 图纹粗糙度及模型解耦

粗糙度是模型求解厚度的重要输入参数之一, 使用激光显微系统在其“基本测量”模式下, 根据 3.2 节中的分析结果, 测量 3.1 节中已涂布样本的相同区域。依照国际标准 ISO 25178^[20], 选取 S_a 作为图纹粗糙度的表征, S_a 如下:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy \quad (20)$$

式中: S_a 为粗糙度; A 为区域面积; x 、 y 分别为区域的横、纵坐标。测量结果如表 1 所示, 纵向比较, 同一面额样本的粗糙度与图纹存在直接关系, 图纹越复杂, 粗糙度测量值越大。横向比较, 不同面额但同一工艺制造的样本区域整体趋势一致。

将粗糙度及 3.2 节中特征波数 4346.764 cm^{-1} 对应的反射率导入公式 (13), 再将结果 \sqrt{x} 和特征波数 λ 4346.764 cm^{-1} 对应的 $=2300 \text{ nm}$ 代入公式 (14) 求解出涂层相对厚度值 d_1 , 最终结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 虽然不同面额图纹区域各异, 但图纹复杂区域的平均涂层相对厚度值均比简单区域小, 相差约 132.954、135.035、132.318, 符合生产实际情况。

3.4 测量涂层厚度与解耦厚度关联

为了得到直观、真实、可参考的涂层厚度, 使用激光显微系统在其“膜厚测量”模式下, 测量 3.1 中已涂布和未涂布样本的相同区域。以 20 元的图纹复杂和简单区域为例, 如表 3 所示, 可直观看出已涂布样本的表面存在一层胶状物质, 而未涂布样本的纸张纤维清晰可见。因此, 也可以系统采集的微观图像作为判断涂布与否的方法, 这种方法更直观, 但耗时较长。

测量涂层厚度时, 选择“面膜厚测量”, 平均轮廓以有效面为准, 测量线条间隔设置 $0.556 \mu\text{m}$ 。由于纸




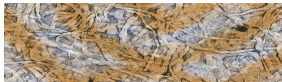
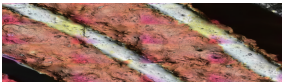
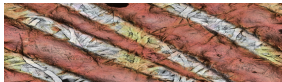
表 2 已涂布样本涂层相对厚度

Tab.2 Expression of the coated relative thickness

Type		1-yuan		10-yuan		20-yuan		
Region	Description	d_1	Region	Description	d_1	Region	Description	d_1
Plain-Region 1		252.574	Plain-Region 1		265.339	Plain-Region 1		241.245
Plain-Region 2		267.249	Plain-Region 2		273.653	Plain-Region 2		332.216
Plain-Region 3		248.799	Plain-Region 3		261.801	Plain-Region 3		171.205
Plain-Region 4		229.470	Plain-Region 4		218.388	Plain-Region 4		321.753
Complex-Region 5	Coated	116.244	Complex-Region 5	Coated	102.234	Complex-Region 5	Coated	124.223
Plain-Region 6			Complex-Region 6		112.302	Complex-Region 6		107.153
Plain-Region 7			Plain-Region 7		195.219	Plain-Region 7		223.175
Plain-Region 8		247.899	Plain-Region 8		239.415	Plain-Region 8		198.442

表 3 20 元具有代表性的复杂与简单区域激光+彩色微观表征

Tab.3 Complex and plain characteristic expression of 20-yuan Coated and Uncoated

Region	20-yuan coated	20-yuan uncoated
Plain-Region 1		
Plain-Region 4		
Complex-Region 5		

张的无法完全平整且有图纹十分复杂的区域,因此软件根据有效测量面计算出涂层厚度。在确定有效测量面时,以图像的完整性为主,若图像中存在不完整区域,使用轮廓工具圈定测量面,排除无效面。在计算涂层厚度时,有效面完整的以软件计算值作为测量涂层厚度,但对于无效面较多的区域,测量涂层厚度按公式 (21) 计算:

$$D_1 = D \frac{S_1}{S_2} \quad (21)$$

式中: D_1 为测量涂层厚度; D 为软件计算值; S_1 为圈定的测量面积即有效测量面积; S_2 为实际测量面积,将测量涂层厚度与表 2 中 d_1 关联,如表 4 所示。

从表 4 可以看出,测量涂层厚度与解耦厚度趋势基本一致,各样本的测量涂层最小厚度为 3.807、

表 4 已涂布样本测量涂层厚度

Tab.4 Expression of the measurement coated thickness by confocal laser scanning microscopy

Type	1-yuan	10-yuan	20-yuan
Region	$D_1/\mu\text{m}$	Region	$D_1/\mu\text{m}$
Plain-Region 1	6.660	Plain-Region 1	8.001
Plain-Region 2	5.847	Plain-Region 2	9.341
Plain-Region 3	8.783	Plain-Region 3	5.978
Plain-Region 4	10.417	Plain-Region 4	6.750
Complex-Region 5	3.807	Complex-Region 5	4.547
Plain-Region 6	7.006	Complex-Region 6	4.661
		Plain-Region 7	9.248
		Plain-Region 8	8.779

4.457、4.015 μm , 各样本的测量涂层最小厚度为最大 10.417、9.341、12.738 μm , 图纹复杂的区域涂层厚度较小, 图纹简单的区域涂层厚度较大, 符合生产实际情况。

3.5 测量不确定度分析

涂层厚度的测量误差包括系统误差和随机误差。对于系统误差, 可以通过将测量结果与标准样品经测量结果相比较的方法消除。而对于随机误差, 则不能消除。此节主要内容是分析各种随机误差对涂层厚度测量结果的影响。

(1) 特征波数定位的不确定度

根据 3.2 小节中, 光谱数据经多元散射校正 (MSC) 与二阶导组合的处理, 有涂层和无涂层数据差异最明显, 从而确定涂层的特征波数。通过这一特性, 可以获得波数对应的吸收率, 进而根据公式 (14) 求得涂层厚度的解耦值。由于受到近红外光谱仪分辨率的影响, 对涂层最有效信号特征的定位存在一定的不确定性, 设光谱仪分辨率为 $\Delta\lambda$, 对应的厚度不确定度是 Δd_1 , 由公式 (14) 可知:

$$\arcsin \sqrt{x} = \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda + \Delta\lambda} n_1 (d_1 + \Delta d_1) \quad (22)$$

可以推导出 $\Delta\lambda$ 与 Δd_1 的关系满足公式 (23):

$$\Delta d_1 = \frac{\arcsin \sqrt{x}(\lambda + \Delta\lambda)}{2\pi n_1} \quad (23)$$

(2) 其他因素导致的测量不确定度

由于纸张在印刷时受到滚筒压印导致变形以及在测量时定位导致的误差, 测量结果必然受到影响。因此, 将其他因素导致的厚度不确定度归结为 Δd_2 。

(3) 合成不确定度

根据本节的分析, 涂层厚度测量不确定度主要由特征波数定位和其他因素引起, 则涂层厚度测量的不确定度为:

$$\Delta d_{\text{总}} = \sqrt{(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2} \quad (24)$$

钞票各区域复杂情况不一, 以表 4 中 1 元简单区域为例, $\Delta d_{\text{总}} \approx \pm 0.246 \mu\text{m}$ 。

由于通过模型解耦得到涂层厚度相对值的结果精确到小数点后 3 位, 而且激光共聚焦显微系统测量得到的涂层厚度精度为 1 nm, 从而文中提出的涂层厚度测量方法的检测重复精度达到 nm 级。

按照朗伯-比尔定律, 对于后期不同区域的涂层厚度定量检测, 可根据待测样品在近红外光谱在特征波数 4346.764 cm^{-1} 处的反射率值和粗糙度导入模型, 结合解耦厚度结果, 就可以推出待测区域的实际涂层厚度。

4 结论

文中提出了一种针对复杂光学衬底的涂层厚度检测方法, 通过建立涂层厚度的理论光学模型, 采用傅里叶近红外光谱技术, 检测不同衬底的涂层样品, 运用多元散射校正 (MSC) 与二阶导组合的分析方法确定特征波数和实现已涂布或未涂布样品区分。通过将特征波数对应的反射率值和测量区域的粗糙度导入模型, 解耦出理论涂层厚度。使用激光共聚焦系统测量已涂布样品的实际涂层厚度。经过比较理论涂层厚度和实际涂层厚度, 发现两者趋势一致, 符合生产实际情况, 作为衬底的复杂图文直接影响涂层模型的解耦结果。总体而言, 文中研究结果不仅为复杂衬底下的涂层厚度检测提供了参考价值, 也为涂布工艺质量的指导和控制具有重要的实践意义。

参考文献:

- [1] Li Luhai, Lan Yujing, Peng Ming, et al. Coating technology and its standardization [J]. *Chinese Standardization*, 2021(S1): 58-62. (in Chinese)
- [2] The People's Bank of China, Currency Gold and Silver Bureau (Security Bureau) [EB/OL]. [2019-04-29] <http://www.pbc.gov.cn/huobijinyinju/147948/147954/147956/3817129/index.html>
- [3] Gokhan B, Sencer A, Muray S, et al. Reversible decryption of covert nanometer-thick patterns in modular metamaterials [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(18): 4507-4510.
- [4] SCIPA. Protective coating for safety documents[P]. China. CN104870582 A. 2015-08-26.
- [5] CBPM. A UV curable dumb light coating oil with high antifouling property[P]. China. CN107011768A. 2017-05-04.
- [6] Niu Zhiyou. The NIRS analysis of fish meal, concentrate supplement and MBM content inside[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005. (in Chinese)
- [7] Li Hongbo. Study on quality detection model of pinus koraiensis seeds based on near infrared spectroscopy[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021. (in Chinese)
- [8] Sun Daiqing, Xie Lirong, Zhou Yan, et al. Application of SG-

- MSC-MC-UVE-PLS algorithm in whole blood hemoglobin concentration detection based on near infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(9): 2754-2758. (in Chinese)
- [9] Wang Liusan, Huang Ziling, Wang Rujing. Identification of soybean seed coat crack based on near infrared spectroscopy and machine learning [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(6): 361-368. (in Chinese)
- [10] Li Chunlin. Sensory and chemical quality evaluation of Longjing Tea using chemometrics and near-infrared spectroscopy technique[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019. (in Chinese)
- [11] Jung D, Kim U, Hwang K. Optical properties of a thermochromic film fabricated with nanoporous monoclinic VO₂ particles [J]. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2020, 11(2): 73-79.
- [12] Xia Chunyan, Xu Fangfang, Zhang Xin, et al. Rapid determination of coating film thickness of tianshu tablets by near infrared spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2020, 26(1): 118-124.
- [13] Shikhar M, Noritaka O, Md. Nayeem H, et al. Terahertz time of flight spectroscopy as a coating thickness reference method for partial least squares near infrared spectroscopy models [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(5): 3658-3665.
- [14] P R. Wahl, A. Peter, M. Wolfgang, et al. How to measure coating thickness of tablets: Method comparison of optical coherence tomography, near-infrared spectroscopy and weight-, height- and diameter gain [J]. *Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2019, 142(2019): 344-352.
- [15] M. Andersson, M. Josefson, F. W. Langkidle, et al. Monitoring of a film coating process for tablets using near infrared reflectance spectrometry [J]. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1999, 20(1999): 27-37.
- [16] He Jianping, Jin Ping. Study on the application of DBPSO algorithm to thickness measurement of surface insulation coating of silicon steel by NIR spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Ananlysis*, 2011, 31(9): 2416-2419.
- [17] Ming Liangshan, Zhu Lin, Li Zhe, et al. Quality assessment of film coating tablet samples using confocal laser scanning microscopy imaging and near infrared spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2021, 38(11): 1281-1288. (in Chinese)
- [18] Balakrishnan A, Jena G, George R P, et al. Polydimethylsiloxane-graphene oxide nanocomposite coatings with improved anti-corrosion and anti-biofouling properties [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 28(6): 7404-7422.
- [19] Wu J G. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technology and Application[M]. Beijing: Scientific and Technical Documentation Press, 1994: 256-257. (in Chinese)
- [20] ISO 25178-2012, Surfaces characterization : Parameters and 3 D filters[S].