

White Paper

Grundlagen der photothermischen Schichtdickenmessung

Die photothermische Schichtdickenmessung ist eine bewährte Technologie zur berührungslosen Bestimmung der Dicke von Beschichtungen auf metallischen und nichtmetallischen Substraten. In diesem Artikel stellen wir die zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien vor und informieren über die notwendigen Voraussetzungen für den erfolgreichen Einsatz dieser flexiblen, zerstörungsfreien und präzisen Messmethode.

Einführung

In nahezu allen industriellen Bereichen werden Bauteile aus unterschiedlichsten Gründen beschichtet. Zur Sicherung von Qualität und Wirtschaftlichkeit eines Beschichtungsprozesses ist es unverzichtbar, die Dicke der aufgetragenen Schicht zuverlässig messen zu können. Daher existieren diverse Technologien zur Schichtdickenmessung, von denen jedoch viele spezielle Anforderungen an die zu vermessenden Bauteile stellen. Messverfahren, die auf Wirbelstrom oder Induktion basieren, erfordern ein metallisches oder sogar ferromagnetisches Substrat. Genau wie Messverfahren auf Basis von Ultraschall sind sie außerdem kontaktierend und eignen sich daher nicht zur Vermessung noch nasser Lacke oder nicht eingebrannter Pulverlacke. Die photothermische Schichtdickenmessung hingegen ist eine optische Messtechnik, die berührungslos arbeitet und für nahezu alle Materialkombinationen aus Beschichtung und Substrat qualifiziert ist. Die Grundlage dafür bildet der photothermische Effekt.

Photothermischer Effekt

Bereits seit 1880 ist bekannt, dass Materialien optische Strahlung absorbieren und dabei in Wärme umwandeln können. Wie ausgeprägt dieser sog. photothermische Effekt ist, hängt von den spezifischen Materialeigenschaften ab. Vereinfacht gesagt muss das zu vermessende Bauteil mit optischer Strahlung beleuchtet werden, die von der Beschichtung möglichst gut absorbiert wird. Bei nichtmetallischen Beschichtungen eignet sich Licht aus dem nahinfraroten Teil des optischen Spektrums

($\lambda > 850 \text{ nm}$), bei metallischen oder transparenten Beschichtungen ist hingegen oftmals der Einsatz von ultraviolettem Licht ($\lambda < 400 \text{ nm}$) sinnvoll. Das Licht trifft auf die Beschichtung des Bauteils, die einen Teil davon absorbiert und in Wärme umwandelt – der eigentliche photothermische Effekt. Dadurch ergibt sich eine Temperaturänderung an der Oberseite der Beschichtung, wodurch diese gemäß des Planckschen Strahlungsgesetzes Schwarzkörperstrahlung emittiert. Das Maximum dieser Wärmestrahlung liegt im mittleren bis langwelligen Infrarotbereich und kann unter Verwendung entsprechender Sensoren detektiert werden. Die durch das Anregungslicht erzeugte Wärme verbleibt jedoch nicht an der Oberfläche, sondern diffundiert durch die Beschichtung in Richtung des Substrats. Physikalisch wird diese Diffusion durch die Wärmeleitungsgleichung beschrieben, die in Gl. (1) für den eindimensionalen Fall gegeben ist.

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

Der Wärmeeintrag findet dabei am Ort $x = 0$ zur Zeit $t = 0$ statt, das Bauteil nimmt in diesem Beispiel den Halbraum $x > 0$ ein. Die einzige in Gl. (1) vorkommende Materialeigenschaft ist die thermische Diffusivität $\alpha = k/\rho \cdot c$, eine zusammengesetzte Größe aus Wärmeleitfähigkeit k , Dichte ρ und spezifischer Wärmekapazität c . Da sich die thermischen Eigenschaften von Substrat und Beschichtung üblicherweise unterscheiden, entscheidet bei bekannten Materialeigenschaften die Dicke h der Beschichtung darüber, wann die Wärme das Substrat erreicht. Durch die Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs der Schwarzkörperstrahlung ab dem Zeitpunkt der Anre-

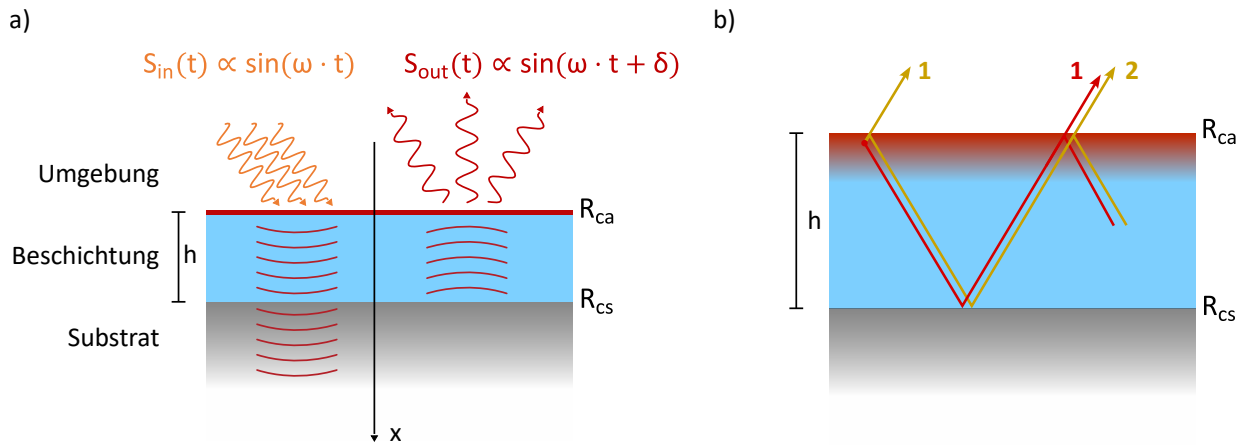


Abbildung 1: a) Überblick zum photothermischen Effekt und zur Anregung thermischer Wellen durch eine periodische Lichtquelle. Betrachtet wird ein Substrat mit einer Beschichtung der Schichtdicke h. Das Reflexionsvermögen der thermischen Wellen an den Materialübergängen wird mit R_{ca} und R_{cs} beschrieben. b) Entstehung thermischer Interferenz in einer Probe durch die Überlagerung verschiedener Wellenzüge. Die Temperatur an der Oberfläche der Beschichtung ergibt sich letztlich aus einer Überlagerung der jeweiligen Teilreflexionen der ursprünglichen thermischen Welle.

gung lassen sich somit Informationen über den Schichtaufbau des Bauteils gewinnen, was die Grundlage der photothermischen Schichtdickenmessung ist.

Thermische Wellen

Bei einmaliger Anregung diffundiert die Wärme durch das Bauteil und die Beschichtung kühlt kurze Zeit nach dem Ende der Anregung wieder auf Umgebungstemperatur ab. Obgleich bereits die Verwendung eines einzelnen Anregungspulses eine Bestimmung der Schichtdicke erlaubt, lässt sich die Präzision durch eine periodische, idealerweise sinusförmige Anregung deutlich erhöhen. Physikalisch bewirkt die periodische Anregung einen periodischen Wärmeeintrag in die Beschichtung, wodurch eine sog. thermische Welle entsteht. Thermische Wellen sind Lösungen von Gl. (1), wenn als Randbedingung ein sinusförmiger Wärmestrom mit Frequenz $\omega = 2\pi \cdot f$ vorgegeben wird. In Abb. 1 (a) ist diese Situation skizziert. Der Temperaturverlauf innerhalb des Bauteils ist dann durch Gl. (2) beschrieben.

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{4e^2\omega}} \cdot \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \cdot \sin\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2)$$

Hierin ist $e = \sqrt{\rho c k}$ die thermische Effusivität, die erneut auf dieselben Materialeigenschaften wie α zurückgeführt werden kann. Gl. (2) zeigt Ähnlichkeit zu einer exponentiell gedämpften ebenen Welle aus der klassischen Optik. Der Dämpfungskoeffizient μ , der sowohl im Dämpfungsterm als auch im oszillierenden Teil von Gl.

(2) vorkommt, wird als thermische Wellenlänge bezeichnet.

$$\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (3)$$

Die thermische Wellenlänge definiert somit die Eindringtiefe der thermischen Welle in die Beschichtung. Sie lässt sich durch die Wahl der Anregungsfrequenz ω gezielt beeinflussen: Je geringer die Anregungsfrequenz, desto größer die Eindringtiefe. Damit wird die Anregungsfrequenz zu einem wichtigen Messparameter, der üblicherweise in Abhängigkeit der erwarteten Schichtdicken gewählt bzw. im Rahmen einer Kalibrierung optimiert wird.

Obgleich die Wärmeleitungsgleichung keine Wellengleichung ist, verhalten sich thermische Wellen in vielerlei Hinsicht wie elektromagnetische Wellen. Treffen sie auf einen Materialübergang, werden sie anteilig reflektiert und transmittiert. Basierend auf den Effusivitäten der involvierten Materialien, beispielsweise der Beschichtung e_c und des Substrats e_s , lässt sich ein thermooptischer Brechungsindex definieren:

$$n_{cs} = \frac{e_s}{e_c} \quad (4)$$

Ähnlich zur klassischen Optik können damit Verhältnisse für den reflektierten und transmittierten Anteil R und T der thermischen Welle an einer Grenzschicht angege-

ben werden.

$$R_{cs} = \frac{1 - n_{cs}}{1 + n_{cs}} \quad (5)$$

$$T_{cs} = \frac{2}{1 + n_{cs}} \quad (6)$$

Wenn sich die Effusivitäten von Beschichtung und Substrat nur geringfügig unterscheiden, ist der thermische Brechungsindex und damit das Reflexionsvermögen des Materialübergangs gering. Photothermische Schichtdi-

ckenmessungen sind dann nicht oder nur schwer möglich. In diesem seltenen Fall kann das Bauteil dann jedoch einfach in einem anderen Stadium des Beschichtungsprozesses vermessen werden. Ist beispielsweise der thermische Brechungsindex einer getrockneten oder eingebrannten Beschichtung auf einem Substrat zu gering, kann alternativ eine Messung an der noch nassen bzw. nicht eingebrannten Schicht erfolgen, die andere thermische Eigenschaften aufweist.

$$\tan(\delta) = \frac{R_{cs}(1 + R_{ca}) \exp(x) \sin(x)}{1 + R_{cs}(1 - R_{ca}) \exp(x) \cos(x) - R_{cs}^2 R_{ca} \exp(2x)} \quad \text{mit } x = -\frac{2h}{\mu} \quad (7)$$

Bei der photothermischen Schichtdickenmessung wird nun ausgenutzt, dass thermische Wellen in dünnen Schichten analog zu elektromagnetische Wellen Interferenzeffekte zeigen, wie in Abb. 1 (b) illustriert: Durch die periodische Anregung werden an der Oberfläche der Beschichtung thermische Wellen angeregt, die gemäß Gl. (1) durch die Beschichtung propagieren. Dabei kann zwischen zwei Wellenzügen unterschieden werden: Ein Wellenzug, der erst am Übergang zur Atmosphäre reflektiert wird und dann in Richtung des Substrats propagiert und ein Wellenzug, der sich direkt von der Erwärmungszone in Richtung des Substrats ausbreitet und erstmalig am Übergang zum Substrat reflektiert wird. Die Überlagerung beider Wellenzüge an der Oberfläche der Beschichtung resultiert dann in einem zur Anregung phasenverschobenen Temperaturverlauf an der Oberfläche der Beschichtung. Für diese Phasenverschiebung lässt sich ein geschlossener analytischer Ausdruck formulieren, siehe Gl. (7). In diesen Ausdruck für $\tan(\delta)$ fließen neben den Reflektivitäten R_{cs} (Übergang Beschichtung Substrat) und R_{ca} (Übergang Beschichtung Umgebung) auch die thermische Wellenlänge μ und die Dicke h der Beschichtung ein. In Abb. 2 (a) ist exemplarisch der berechnete Verlauf von $\tan(\delta)$ in Abhängigkeit von h für lackiertes Aluminium gezeigt.

Bei Kenntnis der Materialeigenschaften kann so aus einer gemessenen Phase δ eine Schichtdicke h berechnet werden. Noch einfacher ist es, im Rahmen einer Kalibrierung empirisch eine Kurve zur Umrechnung der gemessenen Phase in eine Schichtdicke zu ermitteln. So kann der in Abb. 2 (a) dargestellte Phasenverlauf im Bereich

von 50 μm bis 150 μm Schichtdicke gut durch ein Polynom niedriger Ordnung, ggf. sogar durch eine Gerade beschrieben werden. Bei einer Kalibrierung werden daher für eine feste Anregungsfrequenz die Phasen von idealerweise drei oder mehr Referenzproben mit bekannten Schichtdicken gemessen. An diese Datenpunkte aus Schichtdicke und Phase kann dann ein entsprechendes Polynom angepasst werden, das als Kalibrierkurve dient und die Umrechnung einer Phase in eine Schichtdicke innerhalb eines entsprechenden Intervalls ermöglicht.

Messbarkeit

Prinzipiell eignet sich die photothermische Schichtdickenmessung für alle beschichteten Materialien, sofern das Anregungslicht von der Beschichtung gut absorbiert wird. Die erste Hürde bei der Absorption ist die Reflexion des Anregungslichts an der Beschichtung, quantifiziert durch den optische Reflexionsgrad. Da reflektiertes Licht nicht zur Erwärmung der Beschichtung über den photothermischen Effekt zur Verfügung steht, impliziert ein hoher Reflexionsgrad automatisch ein geringes Messsignal. Dies gilt etwa für helle Materialien, die im relevanten Spektralbereich häufig einen Reflexionsgrad oberhalb von 0,9 aufweisen. Dunkle Materialien können hingegen Reflexionsgrade unterhalb von 0,1 aufweisen. Ist die Erwärmung aufgrund des hohen Reflexionsgrads für eine spezifische Messaufgabe zu gering, kann die Wellenlänge des Anregungslichts angepasst werden.

Tritt hingegen nur eine geringe Reflexion auf, kann der Großteil des Anregungslichts in die Beschichtung ein-

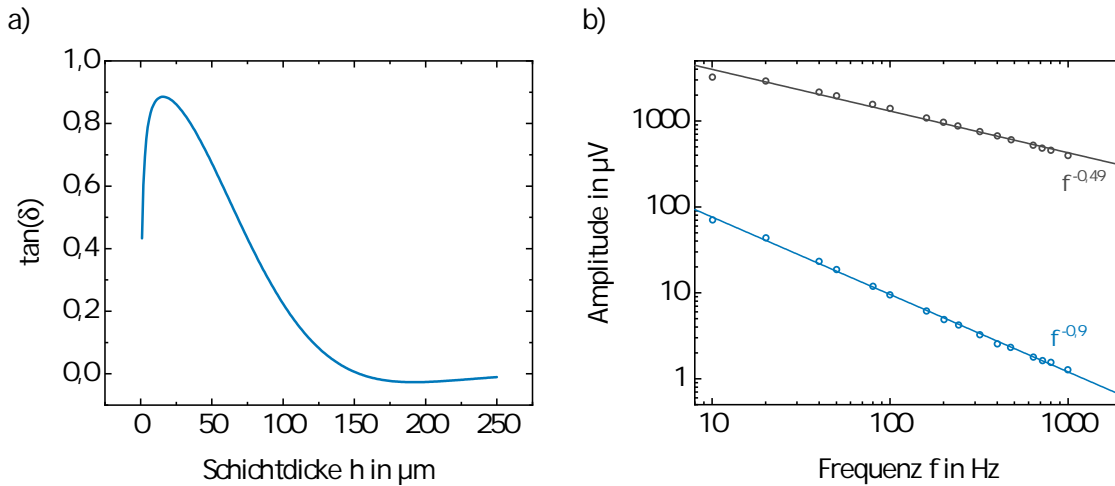


Abbildung 2: a) Abhängigkeit von $\tan(\delta)$ von der Schichtdicke h , hier exemplarisch gerechnet für lackiertes Aluminium und eine Anregungsfrequenz von $\omega = 2\pi \cdot 5 \text{ s}^{-1}$. b) Verlauf der Amplituden des registrierten Signals für eine Klarlackprobe mit schwacher optischer Absorption (blau) und eine massive Gummiprobe mit hoher optischer Absorption (schwarz). Die Amplitude ist proportional zur induzierten Temperaturänderung an der Oberfläche, die Verläufe reproduzieren sehr gut die entsprechenden Gleichungen (8) und (9).

dringen und diese durch den photothermischen Effekt erwärmen. Voraussetzung dafür ist ein ausreichend großer optischer Absorptionskoeffizient. Dieser ist der Kehrwert der Eindringtiefe des Anregungslichts in das Material. Die Erwärmung der Probe und damit das für Messungen zur Verfügung stehende Signal ist umso größer, je größer der Absorptionskoeffizient ist. Typische Werte im relevanten Spektralbereich reichen von etwa 10^6 cm^{-1} bis 10^7 cm^{-1} für intransparente Materialien bis nahe 0 für transparente Materialien. Bei einer periodischen Anregung ist die Größenordnung des Absorptionskoeffizienten auch ausschlaggebend für die induzierte Temperaturänderung θ_0 an der Oberfläche. Für eine starke optische Absorption, entsprechend einem hohen Absorptionskoeffizienten, gilt:

$$\theta_0 \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \tag{8}$$

Im Fall schwacher optischer Absorption gilt dagegen:

$$\theta_0 \propto \frac{1}{\omega} \tag{9}$$

Im ersten Fall nimmt θ_0 also proportional mit der Wurzel der Anregungsfrequenz ab, im zweiten Fall dagegen proportional mit der Anregungsfrequenz selbst. Dieses Verhalten lässt sich sehr gut messen, wie Abb. 2 (b) zeigt. Hier sind die Signalamplituden im Frequenzgang exemplarisch für massiven, schwarzen Gummi (schwarze Kreise) und transparenten Klarlack (blaue Kreise) gezeigt. Die

aus Gl. (8) und (9) erwarteten Exponenten $-0,5$ für Gummi und -1 für Klarlack lassen sich gut bestätigen. Die Abweichung für Klarlack ist auf das darunterliegende, intransparente Substrat zurückzuführen. Damit hat die Wahl der Anregungsfrequenz nicht nur einen Einfluss auf die Eindringtiefe, wie weiter oben diskutiert, sondern auch auf die Signalamplitude.

Nach der erfolgten Erwärmung des Bauteils entscheidet letztlich noch der dimensionslose Emissionsgrad (Emissivität) darüber, in welchem Maße die durch den photothermischen Effekt in die Beschichtung eingetragene Wärme wieder in Form detektierbarer Wärmestrahlung abgestrahlt wird. Ein idealisierter schwarzer Strahler besitzt einen Emissionsgrad $\epsilon = 1$, ein grauer Strahler ist durch $\epsilon < 1$ charakterisiert und ein nicht-grauer Strahler besitzt einen wellenlängenabhängigen Emissionsgrad $\epsilon = \epsilon(\lambda) < 1$. Der Emissionsgrad beeinflusst direkt die Intensität der abgegebenen Strahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz. Die meisten Nichtmetalle, Lacke, Farben und Kunststoffe lassen sich im Infrarotbereich mit $\epsilon > 0,9$ den grauen Strahlern zuordnen. Die durch den photothermischen Effekt induzierte Erwärmung dieser Materialien lässt sich daher in der Regel sehr gut mit entsprechenden Detektoren vermessen.

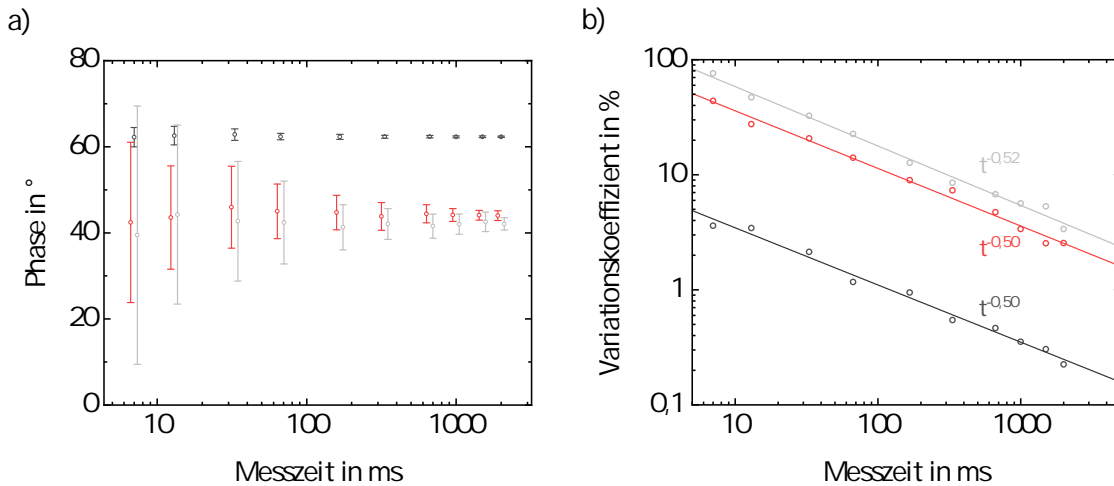


Abbildung 3: a) Abhängigkeit des Mittelwerts und der Standardabweichung der gemessenen Phase für 50 Einzelmessungen von der Messdauer der Einzelmessung für 10 µm roten und weißen Klarlack und schwarzen Mattlack auf Edelstahl. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messwerte bei der mit schwarzem Mattlack beschichteten Probe die geringste Standardabweichung zeigen. Unabhängig vom Lack wird die Standardabweichung geringer, je länger die Messzeit der Einzelmessung ist. b) Der Variationskoeffizient als Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert zeigt deutlich, dass die Standardabweichung einem $1/\sqrt{t}$ -Gesetz folgt.

Richtigkeit und Wiederholpräzision

Wie weiter oben beschrieben, wird die gemessene Phase durch eine Kalibrierung in eine Schichtdicke übersetzt. Damit hängt die Richtigkeit einer photothermisch ermittelten Schichtdicke maßgeblich von der Richtigkeit der unabhängig gemessenen Schichtdicken der Referenzproben ab, die für die Kalibrierung verwendet werden. Außerdem ist die im Rahmen einer Kalibrierung häufig vorgenommene Annäherung des Phasenverlaufs durch ein Polynom nur für ein endlich großes Intervall sinnvoll und möglich. Schichtdicken außerhalb dieses Intervalls werden mangels gültiger Kalibrierung dann ggf. nicht korrekt bestimmt. Zusammengefasst wird die Richtigkeit der gemessenen Schichtdicke aufgrund der Kalibrierung von der Güte der Referenzproben beeinflusst. Die Wiederholpräzision hingegen ist von der technischen Umsetzung der photothermischen Messung abhängig. Sie wird typischerweise durch die Standardabweichung von wiederholt unter denselben Bedingungen aufgezeichneten Einzelmesswerten derselben Probe quantifiziert. Bei einer periodischen Anregung kann das Phasensignal umso genauer bestimmt werden, je mehr Perioden pro Messwert detektiert werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber einer Einzelanregung, etwa mit Blitzlicht. Bei einer Messung mit einer Anregungsfrequenz von beispielsweise 150 Hz ste-

hen bei einer Messzeit von 1 s genau 150 Perioden zur Verfügung, aus denen die Phase ermittelt werden kann. Mit nur noch 100 ms Messzeit stehen nur noch 15 Perioden zur Verfügung. Die kürzeste Messzeit liegt folglich in der Größenordnung des Kehrwerts der Anregungsfrequenz. Da zur Messung sehr dicker Schichten aufgrund der Eindringtiefe der thermischen Wellen niedrige Anregungsfrequenzen benötigt werden, ist die minimal nötige Messzeit bei dicken Schichten größer als bei dünnen Schichten.

Um den Zusammenhang zwischen Präzision und Messzeit bei periodischer Anregung zu verdeutlichen, zeigt Abb. 3 die Ergebnisse von Testmessungen, bei denen eine Lock-In-Verstärkung zur Bestimmung der Phase verwendet wird. Die Anregungsfrequenz beträgt 150 Hz, woraus sich eine minimale Messzeit von rund 7 ms ergibt. Untersucht werden exemplarisch lackierte Edelstahlbleche, die alle mit einer etwa 10 µm dicken Lack-schicht unterschiedlicher Farbe (schwarz matt, rot glänzend und weiß glänzend) beschichtet sind. Für verschiedene Messzeiten werden je 50 Messungen der Phase durchgeführt und daraus das arithmetische Mittel und die Standardabweichung berechnet.

Abb. 3 (a) zeigt den Mittelwert und die Standardabweichung (Fehlerbalken) in Abhängigkeit der Messzeit. Zunächst ist auffällig, dass sich der schwarze Lack insgesamt mit einer deutlich höheren Präzision, entspre-

chend einer geringeren Standardabweichung, messen lässt. Wie im Abschnitt zur Messbarkeit beschrieben, absorbiert der schwarze Mattlack das Anregungslicht sehr gut und erzeugt damit ein starkes Signal. Der rote und vor allem der weiße Glanzlack reflektieren hingegen einen Großteil des Anregungslichts, wodurch das resultierende Signal geringer ist und die Standardabweichung höher ausfällt. Trotzdem bleibt der Mittelwert auch für diese Lacke selbst bei sehr kurzen Messzeiten äußerst stabil. Dies zeigt, dass bei einer Kombination aus periodischer Anregung und Lock-In-Verstärkung bereits kurze Messzeiten genügen, um einen robusten Messwert für die Phase zu erhalten. In Abb. 3 (b) ist ergänzend gezeigt, wie der Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert (Variationskoeffizient) mit steigender Messzeit abnimmt. Er folgt dabei einem $t^{-1/2}$ -Gesetz, was sich in der gewählten doppelt-logarithmischen Achsenskalierung als Gerade mit Steigung $-1/2$ äußert. Eine hundertfach längere Messzeit verringert die Standardabweichung damit um einen Faktor 10.

Zusammenfassung

In diesem Artikel haben wir die Grundlagen der photothermischen Schichtdickenmessung beschrieben und durch einzelne Berechnungen und Messungen exemplarisch veranschaulicht. Wichtige Materialeigenschaften sind dabei die Effusivität (Wärmeeindringkoeffizient) und die Diffusivität (Temperaturleitkoeffizient), die ihrerseits beide auf die fundamentalen Materialkonstanten Dichte, Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität zurückgeführt werden können. Insbesondere der Effusivität kommt eine entscheidende Bedeutung zu: Nur wenn sich die Effusivität von Beschichtung und Substrat unterscheiden, ist eine Messung möglich. In der Praxis ist dies jedoch fast immer gegeben.

Zusätzlich muss die Beschichtung die Anregungsstrahlung möglichst reflexionsfrei absorbieren, was ggf. durch die Wahl der Anregungswellenlänge anwendungsspezifisch sichergestellt werden kann. Die photothermische Schichtdickenmessung eignet sich daher für eine breite Auswahl an Materialsystemen. Die Präzision der Messung kann dabei durch eine frei wählbare Messzeit individuell gesteigert werden, prinzipiell reichen in vielen Fällen jedoch Messzeiten im Bereich einer halben Sekunde, um einen robusten Messwert zu erhalten. Damit ist die photothermische Schichtdickenmessung unter Verwendung einer periodischen Anregung das ideale Ver-

fahren für nahezu jedes Substrat und jede Beschichtung.

Weiterführende Literatur

D. P. Almond and P. M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, 1st ed. (Chapman & Hall, London, 1996).

D. Rothermel und T. Schuster, Development of a Generalized Photothermal Measurement Model for the Layer Thickness Determination of Multi-Layered Coating Systems, *Appl. Sci.* **13**(7): 4185 (2023).