テラヘルツ光によるエラストマー中の 配合剤分散非破壊評価法の開発

Development of Nondestructive Evaluation Method of Additives Dispersion Inside Elastomers by Terahertz Radiation

平 川 靖 之*

(Received on January 25, 2017)

1. は じ め に

テラヘルツ (Terahertz, THz) という言葉は、最近少しずつ新聞やテレビでも聞かれるようになってきたものの、まだ一般的に使われる状況になっているとはいえない。THzとは、電磁波の周波数の単位を表している。THz帯もしくはTHz領域は、電波より周波数が高く、可視光・赤外線より周波数が低い電磁波領域のことを指す。この領域の電磁波は、電波のように金属以外の物質をよく透過し、光のようにレンズや鏡により取り回すことができる。つまり、電波と光の両方の特性を併せ持っているといえる。THz領域の電磁波（以下、THz光と呼ぶ）の発生・検出は、この20年間のフェムト秒レーザー技術の発展にともない急速に発達し、現在あらゆる分野におけるテラヘルツ関連の研究が活発に進められている^{1,2)}。

我々、久留米高専の研究グループでは、THz光を使った分光法の一つであるTHz時間領域分光法によるエラストマーの非破壊迅速分析・評価への応用研究をすすめている。本稿では、THz光の基本、時間領域分光法をまず簡単に解説し、本法をエラストマー評価に応用して得られている成果を配合剤分散評価を中心に説明する。

2. 原 理

2.1 THz光

THz光は前述したように電磁波の一種で、Figure 1に示す電波（マイクロ波）と光（赤外線）の境界に当たる周波数帯の電磁波のことである。厳密な周波数領域は定義されていないようであるが、0.1～10 THz（波長30～3000 μm）の領域のことを示すことが多い。この領域の電磁波は、光と電波の両方の特性を併せ持っており、X線のように

な物質の透過性を持つと同時に、光のようにレンズ等の光学素子によりコントロールできる。X線と比較すると、1光子当たりのエネルギーが4桁以上小さいため、原理的に測定対象物を破壊する可能性が格段に低い点も特徴である。また、水分子のような極性分子に対しては強く吸収され、金属には反射される性質がある。この周波数帯は分光学的には、分子の回転運動（気体）、分子の回転緩和や移動運動（液体）、フォノンや分子間振動（固体）がエネルギー的に該当し、アミノ酸などの有機物結晶では指紋スペクトルを示すものもある。分子構造によりスペクトルが変化するため、光学異性体などの異性体の検出も報告されている^{2,3)}。指紋スペクトルについては、理化学研究所と情報通信研究機構が共同でインターネットにデータを公開しており、誰でも利用できるようになっている (<http://www.riken.jp/THzdatabase/>)。

THz光の応用は、古くは天文学の観測手法を始めとして、最近では、空港等におけるセキュリティチェックでの利用があげられる。現在商品化されている装置は、THz領域として見ると周波数が若干低いものの、ミリ波全身スキャナとして海外では導入済みの空港もある。国内では運用評価試験を終え、順次主要空港から導入すると国土交通省が発表している⁴⁾。その他、爆発物等危険物や禁止薬物の検出が報告されている⁵⁾。他、薬品の結晶多形の分析⁶⁾、塗膜評価への応用⁷⁾も提案されている。以上の分析的な応用に加え、高速通信への応用（搬送波としてTHz光を利用する）研究も進められている^{2,8)}。

Figure 1 Electromagnetic region of THz band.

*久留米工業高等専門学校 電気電子工学科・教授
(〒830-8555 福岡県久留米市小森野1-1-1)

Figure 2 THz generation (left) and THz detection (right) by photoconductive switch.

THz 光発生・検出法については、本稿の主題から逸れるので、簡単な説明にとどめたい。主なものとして、半導体もしくは非線形光学結晶（有機，無機）にレーザー光を入射することで発生させる手法と、自由電子レーザー，量子カスケードレーザーがあげられる²⁾。本稿で説明する実験で利用した発生法は、Figure 2に示す光伝導（Photoconductive, PC）スイッチもしくは4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) 結晶に、パルス幅がフェムト秒の超短パルスレーザー光を入射することで発生させる手法である。DAST 結晶を利用した方が、広帯域、高出力な THz 光発生に適している。一方、THz 光の検出については、発生に利用するのと同じ PC スイッチ，電気光学効果サンプリング，ボロメーター，焦電素子などが代表的なものとしてあげられるが²⁾，本研究では構成が単純で使い勝手の良い PC スイッチを利用した。THz 光が PC スイッチに入射したときに，励起レーザー光を照射すると THz 光強度に応じてキャリア電流が発生する。これを信号として検出するものである。

2.2 THz 時間領域分光法

以上のような新しい THz 光源を利用した分光法としては，THz 時間領域分光法（THz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS）⁹⁻¹¹⁾ を代表的なものとしてあげることができる。本手法の特徴は，THz 光の実時間波形を計測することで，クラマース・クロニツヒの関係式（実数部と虚数部を結びつける理論式）を使うことなく，複素屈折率を始めとする様々な物性値を求めることができる点にある。すなわち，実時間波形をそのまま単純にフーリエ変換することで振幅スペクトルと位相スペクトルを算出でき，それらを基に透過率，吸収率，反射率，複素屈折率を始めとする複素物性値を求めることができる。典型的な装置構成を Figure 3 に示す。基本波光源であるフェムト秒レーザー光を二つに分離し，一方を THz 光発生用に，他方を THz 光検出用とする。本構成図では DAST 結晶を THz 光源としている。発生した THz 光をレンズとミラーで試料に集光し，透過してきた THz 光を検出用の PC スイッチに導き，タイミングを合わせて最初に分離していた THz 光検出用のフェムト秒レーザー光を入射し，THz 信号としてキャリア電流を検出する。この際，ノイズを抑えるために前置増幅器やロックイン増幅器が利用される。本研究で

Figure 3 Configuration of THz-TDS system.

は，主に透過計測を行い，吸光度として物性を評価した。その際の解析に使うフーリエ変換は以下の式で与えられる。

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt = |E(\omega)| e^{i\phi(\omega)}$$

ここで， E は電界， ϕ は位相， ω は角周波数， t は時間を示す。実際の計算では，高速フーリエ変換（FFT）が使われることが多いが，近年は PC の処理速度が上がったため，離散フーリエ変換（DFT）で処理されることもある。試料がある場合とない場合の電界をそれぞれ $E_{sample}(\omega)$ ， $E_{ref}(\omega)$ とすると，透過率 $T(\omega)$ と位相差 $\Delta\phi(\omega)$ は以下のように表すことができる。

$$T(\omega) = \left| \frac{E_{sample}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \right|^2$$

$$\Delta\phi(\omega) = \phi_{sample}(\omega) - \phi_{ref}(\omega)$$

これらを使うと，複素透過率 $\tilde{t}(\omega)$ は

$$\tilde{t}(\omega) = \sqrt{T(\omega)} e^{-i\Delta\phi(\omega)}$$

と与えられる。複素屈折率を $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i\chi(\omega)$ と置くと，複素透過率 $\tilde{t}(\omega)$ は試料の厚みを d ，光速を c として

$$\tilde{t}(\omega) = \frac{2}{\tilde{n} + 1} \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n} + 1} e^{-i\frac{(\tilde{n}-1)d\omega}{c}}$$

と理論的に求まるため，これら二つの複素透過率 $\tilde{t}(\omega)$ の式の比較から複素屈折率を算出できることになる²⁾。なお，本稿で多用する吸光度 $A(\omega)$ は，

$$A(\omega) = -\log_{10} T(\omega)$$

として求まるが，試料の厚みに依存するため，単位厚み（1 cm）当たりに換算して表示することとした。

3. THz-TDS による評価実験

我々の研究グループでは，THz-TDS を用いたエラストマー非破壊評価を試みており，特に配合剤分散評価に力を入れている。実験では，THz-TDS システムとして，自作のシステムと市販製品システムの両方を用いている。自作システムは，基本波光源のフェムト秒レーザーとして，フ

フェムト秒ファイバーレーザー (IMRA, Femtolite C-20, 780 nm, 100 fs, 20 mW) を用いた, 透過計測専用のシステムで, THz光源はPCスイッチである. 外観をFigure 4 (a) に示す. 一方, 市販のシステム (大塚電子, TR-100KS, Figure 4 (b)) は, 高出力フェムト秒ファイバーレーザー (IMRA, Femtolite HX-150, 1620 nm, 100 fs, 200 mW) を基本波レーザーとするシステムで, 構成はFigure 3の通りのDAST結晶を利用したものとなっている. また, 透過計測, 反射計測の両方に対応している.

以下に, これまで得られている結果を説明するが, 配合剤に関する計測の殆どは自作システムで, それ以外については市販システムによる実験結果である.

3.1 ポリマーの評価

THz-TDSによるエラストマーの評価を行うにあたり, まずベースのポリマーについてTHz領域における透過特性を評価した. 代表的な天然ゴム (NR), ブタジエンゴム (BR), スチレンゴム (SBR), ニトリルゴム (NBR), エチレンプロピレンゴム (EPDM) を試料に選んだ. そのうちのNBR, SBR, NRの結果をFigure 5¹²⁾ に示す. それぞれ試料台に設置できる寸法に切り出し計測を行ったが, 厚みを統一できなかったため, 単位厚み (1 cm) 当たりの吸光度として評価した. いずれのポリマーも複数回計測を行ったが, NRについては, 天然由来のために安定した吸光度スペクトルを得ることが難しかった. 最初の原理で触れたように, THz光は極性分子に吸収される特性を有するが, ポリマーにおいてもその特性が反映されることが本実験で確認された. すなわち, 極性ゴムとして知られるNBRの吸光度スペクトルは, 他のポリマーよりも吸光度

が大きく評価されていることが見て取れる. 本傾向は安定して観察された. なお, ポリマー単体では, 結晶性構造を有しているわけではないため, 特徴的な鋭い吸収ピークは観察されなかった.

3.2 配合剤の評価

ベースのポリマーに引き続き, 配合剤について同様にTHz吸光度スペクトル計測を行った. 代表的なフィラーであるカーボンブラック (CB, 東海カーボンSEAST 3), 加硫促進剤の酸化亜鉛, ステアリン酸, 加硫剤の硫黄 (S), 加硫促進剤のCBS, MBTS, TMTDを試料として取り上げた. なお, 加硫促進剤は本研究グループで多用しているものを選定した. Figure 6¹²⁾ にそれぞれの配合剤の吸光度スペクトルをSBRポリマー単体の吸光度スペクトルとともに示す. CBは一見THz吸収が非常に大きいように見えるが, 実際には, その金属的な性質によりTHz光を反射する結果, THz光を透過できず, 見かけ上THz吸収が大きく評価されていることが分かっている. また, 加硫系薬剤を含まないA練りの段階で配合される (a) の加硫促進剤には, 顕著なスペクトル構造が見られない. 一方, B練り行程で配合される (b) の加硫剤, 加硫促進剤では, 鋭いスペクトルが観察されることが分かる.

以上の配合剤のTHz吸光度スペクトルから, CBはその大きな見かけの吸収のため, THz光により検出が容易であることが期待できる.

Figure 4 THz-TDS systems used in the study, (a) homemade system, and (b) commercial system.

Figure 5 THz absorbance spectra for various crude polymers, NR, SBR, and NBR.

Figure 6 THz absorbance spectra for various additives, (a) CB, zinc oxide (ZnO) and stearic acid (SA), and (b) vulcanizing agent and vulcanization accelerators.

3.3 配合剤分散評価への応用

THz領域において、CBの検出が容易であることが、その吸光度スペクトルから予想されたため、その分散評価の準備として、THz吸光度スペクトルのCB配合量依存性を計測した。試料には、NBR加硫ゴムを用いた。結果をFigure 7に示すが、CB配合量が5、20、40 phrと増大するにつれ、吸光度もそれに応じて増大していることが分かる。加えて、Figure 6に示された他の配合剤の吸光度の影響がないかを簡易的にTHz吸光度スペクトル上で確認したのがFigure 8である。図中の実線が実験で得られた吸光度スペクトルで、破線がFigure 6に示された各種配合剤をその配合量に応じて加算した結果得られたスペクトルである。配合比率は、NBR 100 phr, CB 40 phr, ZnO 5 phr, ステアリン酸, 硫黄, CBS, MBTS, TMTDはそれぞれ1 phrとした。加硫時の高温・高压により各種配合剤が室温時のままであるとは限らないが、その配合量はNBRポリマーとCBに比べると微々たるものであり、この計算上でも全く影響がないことが確認できる。更に実験においても、(データは示していないが) CBのみを配合しないNBR加硫ゴムのTHzスペクトルは、NBRポリマーのみのスペクトルとほぼ一致することを確認した。以上の結果から、吸光度がCB配合量に比例していない問題点が本実験データではあるものの、エラストマー中のCB分散を相対的にTHz光で評価できる可能性が示された。

そこで、引き続き、寸法120 mm × 120 mmの加硫ゴム中の任意の4点におけるCB吸光度に大きな差異があることを確認した^{13, 14)}。その後、引張試験機(A&D, RTG-1310)で破断したゴム試料の破断面付近をTHz分光によりCB分散状況を確認することを試みた¹⁵⁾。試料は、ポリマーの吸光度の影響を抑えられるSBR加硫ゴム(温度150℃, 圧力10 MPaにて加硫)とし、JISダンベル状3号型で切り出した厚み約2 mmの引張試験用試料が、引張試験により断裂した状態のものである。実験では、断裂箇所周辺の20 mm程度の部位を厚み約1 mmに加工した後にTHz

Figure 7 THz absorbance spectra of NBR vulcanized rubbers with various CB compounding amounts, 0, 5, 20 and 40 phr.

光でスキャンし、THz吸光度スペクトルを求めた。分散イメージング構築には、各計測点のTHz吸光度スペクトルを周波数に関して積分して得られる値を吸収の代表値として処理した。実験結果の一例をFigure 9に示す。これは、CB 1 phr配合の試料の結果を示したもので、イメージングに使用したTHz吸光度スペクトルの周波数域は0.6 ~ 2 THzある。図中では、THz吸光度の大きな部分は黒に近い色で示されているが、THz吸光度が大きいほどTHz光が試料を通り抜けてこないで、CBが多く分布することを意味する。興味深いことに、断裂部周辺はTHz吸光度が小さいことを示す白に近い色を示しており、CBの分布が少なくなっていることを示唆している。フィラーであるCBは補強効果があると言われているが、本結果はそれを人間の目に見える形で示したことになる。しかしながら、本結果に疑問点もある。それは、CBの分布が少ない箇所が引張られることで断裂したのか、それとも引張られたことによりCBの分布が変化してCBが少なくなり、その結果断裂したのかが分からない点である。この点は、我々自身も非常に興味のあるところであるため、試料を引っ張っている状態でTHz計測が行えるように装置を改良して、現在実験を進めている。また、Figure 7のように、CB配合量に対してTHz吸光度が比例関係にないように見える点については、以下のことが明らかとなっている。即ち、CBが高配合時には比例関係から外れものの、

Figure 8 Comparison of the experimental THz spectrum of the NBR sample contained 40 phr CB and calculated THz absorbance spectrum of NBR sample based on additives' absorbance data shown in Figure 6 and their compounding ratio.

Figure 9 THz imaging of CB distribution around rupture section of tensile-tested sample. The CB compounded amount was 1 phr.

Figure 9の試料のような低配合量では、THz吸光度とCB分布はほぼ比例関係にあると考えて良いことが分かっている¹⁶⁾。

3.4 その他の特性評価の可能性

本稿は、配合剤の分散評価に焦点を合わせ、特に興味もたれているCB分散について、THz光による評価の可能性について説明を行ってきた。ここでは、CB分散評価以外の加硫反応の可視化、及びA練り評価の可能性について、これまでに得られている実験結果を紹介する。

(1) 加硫反応可視化の可能性

加硫反応では、架橋点においてポリマーが結合し、エラストマー内に網目構造が広がっていくと考えられている。この様子がTHz光により可視化できないか試みた。実験結果の一例をFigure 10¹⁷⁾に示す。CBの強い（見かけ上の）THz吸収の影響を取り除くため、CBを配合しないBRコンパウンドを用いて加硫を行った。まず加硫試験機により、本試料の最適加硫時間T90は事前に21分30秒であることを確認した。そして、T90を基に決定した複数の加硫反応時間における試料は、加硫用モールドから所定の時間に取り出しすぐに氷水に浸し、反応を停止させることで用意した。Figure 10のTHz吸光度イメージは、Figure 9と同様に黒い色ほどTHz吸光度が大きいことを示しているが、これはCBの影響によるものではない。T90の直前にTHz吸光度が下がり（白っぽくなり）、その後また吸光度が増大する（黒くなる）ことが分かる。また、T90後はTHz吸光度の分布も均一化していくように見える。これ

Figure 10 Temporal change of THz absorbance image with progress of vulcanization reaction. The sample contained no CB.

(a)

(b)

Figure 12 Evaluation of THz absorbance spectra of A-mixed samples. (a) A-mixed samples by 200 open-rolled mixing at room temperature, and (b) the same batch samples with additional 400 open-roll mixing at 80 °C.

は、加硫反応が試料のあちこちで起こり始め（THz吸光度の不均一）、徐々に反応が試料全体に広がっている様子を反映しており、結果としてTHz吸光度が均一化しているものと考えるのが妥当であろう。この様子がよく分かるように、試料内の計測箇所9点のTHz吸光度の大きさと、吸光度分布の標準偏差をグラフ化したのが、Figure 11である。この変化の傾向は再現性が見られることから、加硫反応に伴う何らかのエラストマー内部の変化を反映していると考えている。我々のグループでは、電流計測による加硫反応評価も試みており、加硫反応の進展に伴い電気抵抗（インピーダンス）が減少し、やがて一定に落ち着くことを見いだしている。電気抵抗（インピーダンス）の低下は、単純な電気回路では並列回路の増大で実現できるため、加硫反応に伴う網目構造の進展が、電気的には並列回路の構築に相当していると考えられることもできる。また、この網目構造は、光学的にTHz光と干渉する可能性もあり、これらの影響でFigure 10, 11の結果が得られている可能性もあるが、現時点では明確な原因は特定できていない。

(2) 練り評価の可能性

A練りの善し悪しを客観的に評価するのは一般的に困難であるが、THz-TDSで評価できる可能性のあることを示

Figure 11 Temporal change of THz absorbance intensity (solid line) and intensity dispersion (standard deviation σ , dotted line) with progress of vulcanization reaction.

したのが、Figure 12である。図 (a) は4インチのオーブンロール（室温）で200回A練りしたBRベースの試料のTHz吸光度スペクトルを任意の4点を計測したものである。全てのスペクトルに相関性が見られず、非常にバラツキの大きな状態にあることが一目瞭然である。一方、(b) は同じ試料を更に80℃で同じロール機で400回追加して練ったものである。任意の3点しか計測していないが、(a) のスペクトルのバラツキ状態とは比較にならないほど、均一になっていることが一目で分かる。試料はTHz-TDSシステムで計測が可能になるように、A練り直後のものから数グラムの小片を切り出し、それをプレス機で成形しただけである。このように、THz-TDSでは試料の前処理を行うことなく、通常の手法では評価の難しいA練りの練り上がり状態評価も可能であることを示唆している。

4. ま と め

THz-TDSを利用したエラストマー評価に関連して、配合剤分散評価及びそのほかの特性評価について、これまでに得られている実験結果とともに紹介した。また、開発途上の手法であるため、様々な改善すべき点が点在し、実証が不十分でもあるが、従来の手法では難しかった分散状況を簡易に非破壊評価が行うことができるのは、非常に魅力的な特徴であるといえる。また、加硫反応や練りの状態評価など、興味深い応用の可能性も示唆されており、これからの研究の進展が待ち望まれる。なお、ここで説明した実験結果は全て透過計測に基づくものであるが、反射計測に依れば、高CB配合の試料でも、表面付近の分散状況を正確に把握できる可能性のあることが実験的に確認されていることを最後に付け加えさせていただく。

謝辞

本研究を進めるに当たり多大なご支援を頂いた大阪大学 斗内政吉教授に心から深謝致します。また、THzシステム構築にご協力頂いたアイシン精機株式会社 廣住知也様、大竹秀幸博士に感謝致します。試料作製、THz計測の解釈や研究の指針についてご助言、ご協力頂いた久留米工業高等専門学校 森 哲夫名誉教授、権藤豊彦博士、神野拓也技術職員、ならびに研究をともに行った学生諸君に御礼申し上げます。本研究の一部は、JSPS科研費24560056および第23回財団法人 江野科学振興財団研究助成の支援を受け執り行われました。

References

- 1) Tonouchi, M.: *Nature Photonics*, **1**, 97 (2007)
- 2) Tonouchi, M. Supervised: "Tera-Herutu Gijyutu", Tera-Herutu Tekunoroji-DoukouChousa iinkai Ed., Ohmu-Sya, Tokyo, chapter 1 (2006)
- 3) Kitakishi, K.: "Tera-Herutu Ha Shin Sangyo", Tonouchi, M. Ed., CMC Syuppan, Osaka, p.211 (2011)
- 4) http://www.mlit.go.jp/report/press/kouku09_hh_000078.html
- 5) Otani, C.: "Tera-Herutu Ha Shin Sangyo", Tonouchi, M. Ed., CMC Syuppan, Osaka, p.149 (2011)
- 6) Zeitler J. A.; Rades T.; Taday P. F.: In "Terahertz Spectroscopy", S. L. Dexheimer Ed., CRC Press, Boca Raton, p.299 (2008)
- 7) Takayanagi, J.; Ohtake, H.: *Shikizai Kyokaishi*, **85**, 459 (2012)
- 8) Nagatsuma, T.: "Tera-Herutu Ha Shin Sangyo", Tonouchi, M. Ed., CMC Syuppan, Osaka, p.238 (2011)
- 9) Hangyo, M.: "Tera-Herutu Ha no Kiso to Oyo", Nishizawa, J. Ed., Kogyochosakai, Tokyo, p.231 (2005)
- 10) Nishizawa, S.: In "Terahertz Optoelectronics", Sakai, K. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, p.203 (2005)
- 11) Baxter, J. B.; Schmittenmaer, C. A.: IN "Terahertz Spectroscopy", Dexheimer, S. L. Ed., CRC Press, Boca Raton, p.73 (2007)
- 12) Hirakawa, Y.; Ohno, Y.; Gondoh, T.; Mori, T.; Takeya, K.; Tonouchi, M.; Ohtake, H.; Hirosumi, T.: *J. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, **32**, 1457 (2011)
- 13) Hirakawa, Y.; Ohno, Y.; Gondoh, T.; Mori, T.; Takeya, K.; Tonouchi, M.; Ohtake, H.; Hirosumi, T.: Extended Abstracts of 2nd International Workshop on Terahertz Technology (Teratech 2009), 271 (2009)
- 14) Hirakawa, Y.; Ohno, Y.; Gondoh, T.; Mori, T.; Takeya, K.; Tonouchi, M.; Ohtake, H.; Hirosumi, T.: Proceedings of the 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2010), Mo-P.30 (2010)
- 15) Hirakawa, Y.; Ohno, Y.; Gondoh, T.; Mori, T.; Takeya, K.; Tonouchi, M.; Ohtake, H.; Hirosumi, T.: Extended Abstracts of International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano 2011), 219 (2011)
- 16) Hirakawa, Y.; Kamino, T.; Gondoh, T.; Hirano, S.; Noguchi, T.: Abstracts of Energy, Materials and Nanotechnology Meeting on Terahertz 2016, 77 (2016)
- 17) Hirakawa, Y.; Nobutsuka, A.; Gondoh, T.; Mori, T.: Extended Abstracts of The Second International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT2015), Pos2.33 (2015)

日本語表記参考文献

- 2) 斗内政吉監修：テラヘルツ技術，テラヘルツテクノロジー動向調査委員会編，オーム社，東京，1章 (2006)
- 3) 北岸恵子：テラヘルツ波新産業，斗内政吉監修，ジーシーエム出版，大阪，p.211 (2011)
- 4) http://www.mlit.go.jp/report/press/kouku09_hh_000078.html (国土交通省報道発表資料「先進的なボディスキャナー運用評価試験 結果概要」)
- 5) 大谷知行：テラヘルツ波新産業，斗内政吉監修，ジーシーエム出版，大阪，p.149 (2011)
- 7) 高柳 順，大竹秀幸：色材協会誌，**85**，459 (2012)
- 8) 永妻忠夫：テラヘルツ波新産業，斗内政吉監修，ジーシーエム出版，大阪，p.238 (2011)
- 9) 萩行正憲：テラヘルツ波の基礎と応用，西澤潤一編著，工業調査会，東京，p.231 (2005)