

[18004]

高エネルギーイオントラックエッチング法に基づく完全黒体材料の開発 Fabrication of Perfect Blackbody Materials Using Etched High-Energy-Ion Tracks

雨宮邦招^{#A)}, 越川博^{B)}, 井邊真俊^{A)}, 八巻徹也^{B)}, 薮洋司^{A)}

Kuniaki Amemiya^{#A)}, Hiroshi Koshikawa^{B)}, Masatoshi Imbe^{A)}, Tetsuya Yamaki^{B)}, Hiroshi Shitomi^{A)}

^{A)} National Metrology Institute of Japan, AIST

^{B)} Department of Advanced Functional Materials Research, QuBS, QST

Abstract

We have been developing novel broadband ultralow reflectance optical absorbers having microtextured surface using etched ion tracks. Poly allyl diglycol carbonate (CR-39) plastic plates were irradiated by swift heavy ions from AVF cyclotron of TIARA, followed by being etched in NaOH solution to produce etch pits filled on all over the surface; after that they were replicated into elastomeric blackbody sheets. The fabricated optical absorbers exhibited very low reflectance of $\leq 0.5\%$ in wavelength ranging from UV, VIS to near-IR and mid-IR. In particular, their reflectance at the mid-IR was as low as $\leq 0.1\%$, while maintaining their high resilience against direct contact, repeated bending and scratching.

Keyword: blackbodies, perfect absorbers, microstructures, surface modification, infrared, flexible

1. はじめに

黒色材料は、太陽熱エネルギー利用、迷光・乱反射防止、光センサーの吸収体、熱放射体など、幅広い目的で用いられており、用途によっては 100 %に近い光吸収率も必要とされている。従来の黒色材料のうち、配向カーボンナノチューブ(VACNT)^[1,2]やブラックシリコン^[3]、ニッケル-リン(NiP)ブラック^[4,5]などは、平板型でありながら可視域から近赤外域において吸収率 99.5 %以上を誇る。VACNTはCNTが低面密度に配向することで表面での実効屈折率変化を小さくし、表面反射を抑えつつ、CNT自身の光吸収性も生かして 0.1 %未満の極低反射率となっている。ブラックシリコンやNiPブラックでは、表面にミクロなピット/スパイク構造が形成されており、そこで入射光が多重反射する間に吸収が促進され、正味の反射率が抑えられる。一方で、VACNTは基板から剥離しやすく、またブラックシリコンやNiPブラックも表面構造が損なわれると低反射率でなくなる。すなわち、極低反射材料はいずれも機械的に脆く、取扱が困難という課題があった。

筆者らはこれまでに、光吸収率の高い材料の研究開発を行い、材料の表面に微細な凹凸構造を作製して、その鋭さや、サイズ、組成の条件を調整すると、光吸収率を極限まで大きくできることを見いだしていた^[5,6]。そこで、サイクロトロン加速器のイオンビームを用いた微細加工法に強みを持つ量研とともに、丈夫な素材上に微細な凹凸構造を作ること、あらゆる光を吸収して、高い耐久性も併せ持つ、新しい光吸収材料の研究開発に取り組んだ。イオントラックエッチング法を応用すれば、基板表面に鋭いエッチピット構造を自在に形成できるので、対象とする光の波長域に合わせてピット構造のアスペクト比やサイズを最適化できる^[6]。今回、これを原盤として黒色シリコンゴムに転写作製した「暗黒シート」は、紫外線～可視光～赤外線の全域で 99.5 %以上の光を

吸収し、特に熱赤外線に対しては 99.9 %以上という世界最高レベルの光吸収率を達成できた^[7]。本稿ではその内容について報告する。

2. 実験方法と結果

素材表面に形成した微細な円錐状空洞構造に光が閉じ込められる原理を図 1 に示す。微細な空洞に光が入射すると、壁面で何度も反射を繰り返して、最終的に正味の反射率がゼロ近くまで低減するので光吸収率は 100 %に近くなる。この原理は、いわゆる空洞黒体と同じである。微細空洞構造により、100 %近い光吸収率を達成するには、空洞壁面の傾斜を急峻にしつつ、その表面はナノメートルレベルで滑らかにし、円錐状空洞構造のエッジは十分に鋭くする必要がある。また、紫外線～可視光～赤外線の全てを吸収させるには、空洞の深さは最大波長以上の数十マイクロメートル程度にする必要もある。

こうした超精密な空洞構造は、通常の微細加工技術(リソグラフィや超精密機械加工など)では作製できない。今回は、サイクロトロン加速器からのイオンビームを用いて、この難しい構造を作製した。これは、樹脂材料基板にイオンビームを照射して、高分子切断の痕跡を生じさせ、続く化学エッチングでその痕跡を円錐孔に拡大形成する技術(イオントラックエッチング法)である。エッチング処理後でも極めて表面粗さの小さい加工面が得られる、均質で非晶質性の樹脂(CR-39 樹脂)を基板に用いることで、設計通りの精巧な微細空洞構造を実現できた。手順はまず、CR-39 樹脂基板(厚さ 0.8 mm)に、量研高崎量子応用研究所イオン照射研究施設 TIARAの AVF サイクロトロンからの Ne イオンビーム(260 MeV)を $10^6/\text{cm}^2$ 程度照射した。照射後の CR-39 基板は 70 °C の 6.4 N NaOH 水溶液中で数時間エッチングすることで、表面に円錐状エッチピットが敷き詰められ、平坦部のない状態にした。ピット開口径は平

[18004]

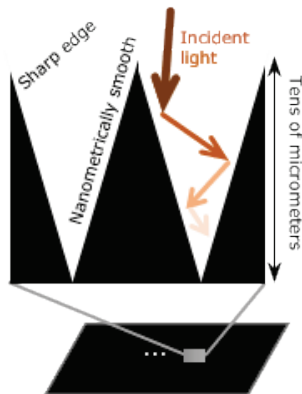


Figure 1. Mechanism of perfect optical absorption with microtextured surface.

均 10 μm 程度であった。こうしてマイクロ空洞加工した CR-39 樹脂素材はしかし、元々が無色透明なため、そのままでは黒色素材とはならない。また、別の素材に同じ加工を直接高精度に施すのは難しい。

そこで、別の黒色材料に拡張して可視域でも黒いシートを作成するために、微細空洞構造を転写する方法を開発した(図 2)。今回、微細空洞構造を作製した CR-39 樹脂基板を原盤として利用し、カーボンブラックを混練したシリコンゴムの表面に微細構造を転写することで、可視域でも黒い「暗黒シート」を作成した(図 3)。その分光反射率値は、分光光度計(PerkinElmer LAMBDA 900)、及び FTIR(JASCO FT/IR-6300typeA)により計測した。鏡面反射成分だけでなく拡散反射成分も含む全反射率を評価するため、積分球を備えた測定ポートに試料を設置した。反射率の値は、標準反射板(Spectralon: 反射率約 99% UV-VIS-NIR 用、Infragold: 反射率約 90% MIR 用)との比較を通じて算出した。その結果、紫外線～可視光～赤外線のある光を 99.5% 以上も吸収することが確認できた(図 4)。特に熱赤外線の波長域では、世界最高水準となる 99.9% 以上の光吸収率が得

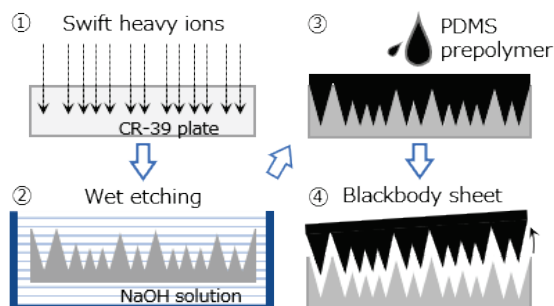
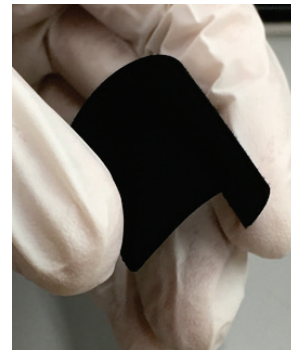


Figure 2. Fabrication process of a perfect blackbody sheet from microtextured elastomer.

a)



b)

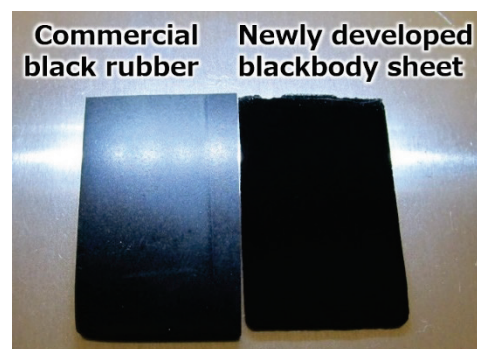


Figure 3. Newly developed perfect blackbody sheet from microtextured elastomer. a) bendable. b) comparison with commercial black rubber.

られた。この「暗黒シート」はシリコンゴムの柔軟性を保っており、曲げても触っても、粘着テープを貼りつけて剥がしても、表面の微細空洞構造(図 5)が損なわれないため、性能が劣化せず、高い光吸収率を維持できる。このように、耐久性と、極めて高い光吸収率を併せ持つ黒色素材は世界初である。

3. まとめ

今回開発した暗黒シートは、原盤から繰り返し作製できるため、量産性もよい。また、他の素材への拡張性の高さも示すことができた。美しい黒が映える新素材として、例えば高級感ある黒の演出や、黒が沈む高鮮明映像への貢献のほか、サーモグラフィーでの熱赤外線乱反射の防止など、一般環境での幅広い応用が期待される。

本成果は、英国王立化学会の論文誌 J. Mater. Chem. C に掲載され^[7]、Outside back cover にも採択された。本件技術について、国際特許も出願済みである^[8]。また、成果のプレス発表も行い^[9]、読売新聞、日本経済新聞、朝日新聞をはじめとして、新聞 12 紙に記事が掲載されたほか、テレビ東京の WBS トレたまコーナーにも取上げられた。

今後は、可視光に対しても 99.9% 以上の光吸収率を目指す。また、広く一般用途に使用できるよう、実用化のための研究開発を進める。

[18004]

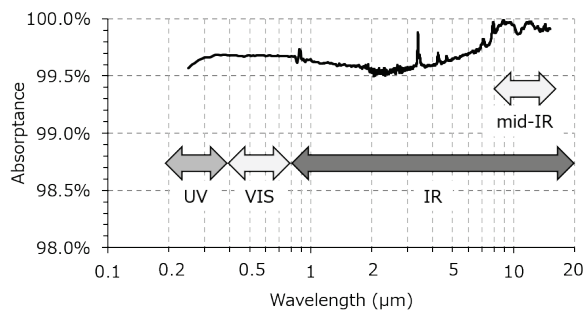


Figure 4. Spectral absorptance of the perfect blackbody sheet.

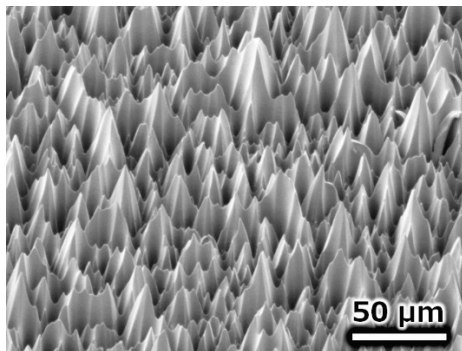


Figure 5. SEM image of the surface of the perfect blackbody sheet.

参考文献

- [1] Z.P. Yang et al., Nano Lett. 8 (2008) 446.
- [2] K. Mizuno et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106 (2009) 6044.
- [3] Y.F. Huang et al., Nat. Nanotechnology 2 (2007) 770.
- [4] S. Kodama et al., IEEE Trans. Instrum. Meas. 39 (1990) 230.
- [5] K. Amemiya et al., Appl. Opt. 51 (2012) 6917.
- [6] K. Amemiya et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 356–357 (2015) 154.
- [7] K. Amemiya et al., J. Mater. Chem. C 7 (2019) 5418.
- [8] 国際公開番号 WO/2019/087439 光吸収体の製造方法 (2019.5.9)
- [9] プレス発表, 産総研・量研共同, 「全ての光を吸収する究極の暗黒シート ―世界初! 高い光吸収率と耐久性を併せ持つ黒色素材―」, 2019.4.24
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190424/pr20190424.html