

[19006]

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)}, 清水雄平^{A)}, 越川博^{B)}, 井邊真俊^{A)}, 八巻徹也^{B)}, 薮洋司^{A)}

Kuniaki Amemiya ^{#A)}, Yuhei Shimizu^{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 large-area perfect blackbody sheets having microtextured surface based on etched ion tracks. Poly (allyl diglycol carbonate) 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. Then that they were replicated into elastomeric blackbody sheets. The fabricated blackbody sheets exhibited very low reflectance of ≤ 0.5 % in the wavelengths ranging from UV to mid-IR. In particular, their reflectance at the mid-IR was as low as ≤ 0.1 %, while maintaining their high resilience and uniformity.

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が小さくなり、フレネル反射を抑えられるため、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。しかし、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、従来の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。

そこで筆者らは、あらゆる光を吸収して、なおかつ高い耐久性も併せ持つ新しい光吸収材料、「暗黒シート」の研究開発に取り組んだ。その結果、量研・高崎研 TIARA サイクロトロンの高エネルギーイオンビームを用いた微細加工法によって、丈夫な素材の表面に微細な凹凸構造を作製し、その鋭さや、サイズ、組成の条件次第で、光吸収率を極限まで高められることを見出してきた^[5,6]。本手法（イオントラックエッチング法）では、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]。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^[7,8]。2019 年度は、特に実用化や量産化を見据え、大面積な暗黒シートの作成について取り組んだので報告する。

2. 実験方法と結果

2.1 光閉じ込め構造の設計

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。ただし、通常の空洞黒体の構造は円筒状で、大面積の平面を作るのには向かない。そのため、空洞黒体の原理が成立するぎりぎり小さい穴を、平面上に敷き詰めるというアプローチを採用した。一方、このような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

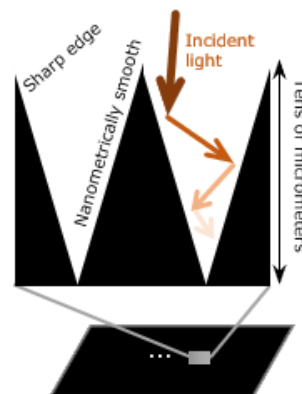


Figure 1. Mechanism of perfect optical absorption with microtextured surface.

[19006]

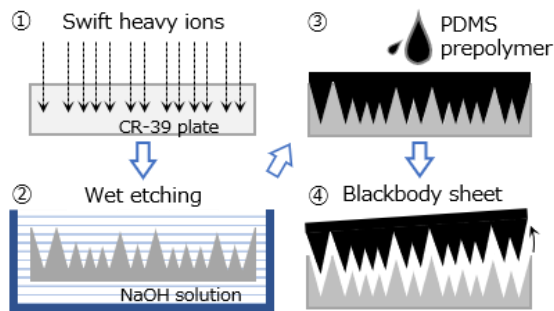


Figure 2. Fabrication process of a perfect blackbody sheet from microtextured elastomer.

滑らかにし、かつ、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。

2.2 光閉じ込め構造の作製（イオンビーム加工）

この難加工構造は、サイクロトロン加速器からのイオンビームを用いて作製した。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る。手順はまず、CR-39 樹脂基板（100 mm×100 mm 程度、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(200 MeV)を $10^6/\text{cm}^2$ 程度照射した。照射後の CR-39 基板は 100 mm×80 mm 程度に切り出し、70 °C の 6.4 N NaOH 水溶液中で数時間エッチングし、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。ピット開口径は平均 10 μm 程度となる。

こうしてマイクロ空洞加工した CR-39 樹脂素材自体は、元々が無色透明であり、そのままでは黒色素材とはならないため、別の黒色材料に微細空洞構造を転写する方法を適用する（図 2）。マイクロ空洞構造を作製した CR-39 樹脂基板を原盤とし、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、紫外線～可視光～赤外線の全域で低反射率な、大面積「暗黒シート」を作成した（図 3）。その分光反射率値は、紫外～可視域においては分光光度計（PerkinElmer LAMBDA 900）、赤外域においては 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半球分光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、

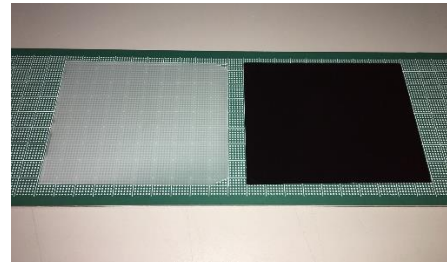


Figure 3. (left) Microtexture mold via swift heavy ion manufacturing, and (right) its replica (perfect blackbody sheet) from PDMS with carbon black.

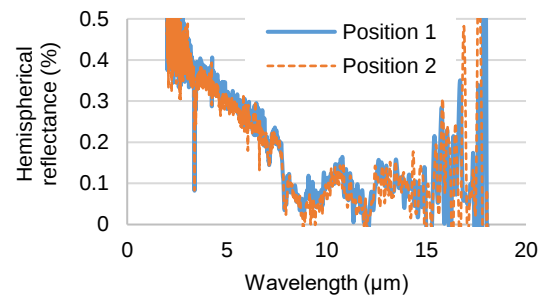


Figure 4. Spectral reflectance of the blackbody sheet.

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、100 mm×80 mm という大面積で作成しても、紫外線～可視光～赤外線のあらゆる光を 99.5 % 以上も吸収することを確認できた。特に熱赤外線の波長域（6 μm -15 μm ）では、99.9 % 以上の光吸収率（世界最高水準）も再現できた。さらに、その極低反射率の面内均一性評価を進めており、シート上の離れた 2 点について FTIR により半球分光反射率を評価したところ、有意な差は見られず（図 4）、高い均一性が示唆された。この暗黒シートはシリコンゴム（PDMS）でできており、200 °C の耐熱性があることも確認した。また、接触耐久性にも優れている。このように実用的で完全に近い黒体シート材料は世界で初めてである。

3. まとめ

2019 年度は、暗黒シートの実用化や量産化を見据え、大面積なサンプルの作成を試みた。その結果、100 mm×80 mm というサイズでも、極低反射率であり、均一性の高い暗黒シートの作製に成功した。開発した暗黒シートは、原盤から繰り返し複製できるため、量産性もよいので、複数枚をつなぎ合わせて

[19006]

より大きな面積とすることも可能と考えられる。

本成果は、プレス発表^[9]以降、大きな反響が得られ、読売新聞、日本経済新聞、朝日新聞をはじめとして、新聞 23 紙に記事が掲載されたほか、テレビ報道（2 件）、ラジオ出演（1 件）、雑誌掲載（5 件）、招待講演（2 件）などにつながった。

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。

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ー世界初！高い光吸収率と耐久性を併せ持つ黒色素材ー」, 2019.4.24
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190424/pr20190424.html