

[20006]

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)}
Kuniaki Amemiya^{#A)}, Yuhei Shimizu^{A)}, Hiroshi Koshikawa^{B)},
Masatoshi Imbe^{A)}, Tetsuya Yamaki^{B)}
^{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 they were replicated into blackbody sheets. We evaluated the characteristics of the blackbody sheets towards the application to flat-plate black bodies (reference infrared radiators). As a result, we confirmed a blackbody sheet with extremely low reflectance of $<0.2\%$ at thermal infrared wavelengths and high uniformity even with a size of $100\text{ mm} \times 80\text{ mm}$.

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。従来まで世界一黒い材料として知られる、配向カーボンナノチューブ(VACNT)^[1,2]は、可視域から赤外域にわたり吸収率 99.9 %以上を誇る。しかし、VACNT は基板から剥離しやすく、また表面構造が損なわれると低反射率でなくなるため、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でいる。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^[3,4]。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^[4,5]。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^[5,6]。

この暗黒シートは平面状の黒体とみなせるため、プランクの黒体放射の法則に基づき、シートの温度だけで放射スペクトルが決まる、基準赤外線放射体となりえる。新型コロナウイルス感染症のパンデミックに伴い、非接触型の体温計やサーモグラフィが普及してきたが、暗黒シートを実装した平面黒体装置は、これら非接触体温計用の極めて正確な温度基準になると考えられる。そこで、2020 年度は、暗黒シートの平面黒体応用を見据え、大面積化したシー

トの特性評価進めたので報告する。

2. 実験方法と結果

2.1 光閉じ込め構造の幾何形状依存性

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、空洞壁面の傾斜勾配を急峻 (>3) にしつつ、その表面はナノメートルレベルで滑らかにし、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、特に熱赤

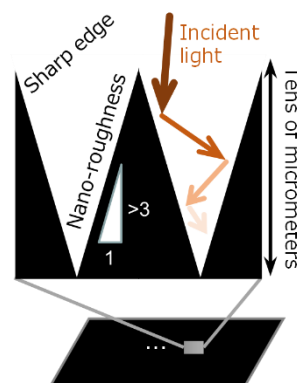


Figure 1. Mechanism of perfect optical absorption with microtextured surface on the blackbody sheet.

[20006]

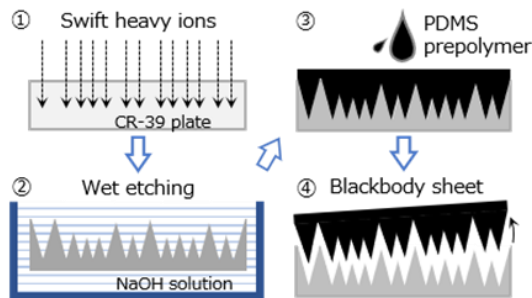


Figure 2. Fabrication process of a perfect blackbody sheet from microtextured elastomer.

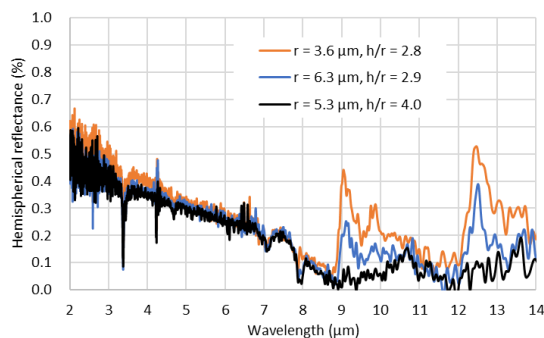


Figure 3. Micro-cavity geometry dependence of the spectral reflectance of the blackbody sheet.

外線（波長 $8\ \mu\text{m}$ から $14\ \mu\text{m}$ ）の全てを吸収させ、黒体とするには、空洞構造の深さは数十マイクロメートル程度と十分に深くする必要もある。

このような構造の加工は大変難しいが、サイクロトロン加速器からのイオンビームを用いれば作製可能である（図 2）。これはイオントラックエッチング法と呼ばれ、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である。均質で非晶質性の樹脂（CR-39 樹脂）を基板に用いることで、エッチング処理後も極めて表面粗さの小さい加工面が得られ、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（ $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ 程度、厚さ $0.8\ \text{mm}$ ）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 O、または Ne イオンビーム（ $200\ \text{MeV}$ から $350\ \text{MeV}$ ）を $10^6/\text{cm}^2$ 程度照射した。照射後の CR-39 基板は、 $70\ ^\circ\text{C}$ の $6.4\ \text{N}$ NaOH 水溶液中で十分な時間エッチングし、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。ピット開口半径は平均 $5\ \mu\text{m}$ 程度となる。

こうしてマイクロ空洞加工した 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ーン

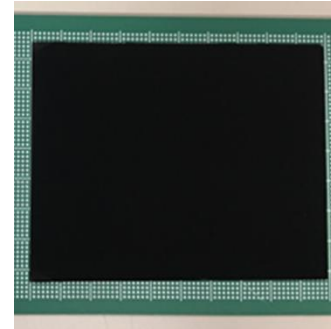


Figure 4. Fabricated perfect blackbody sheet from PDMS with carbon black filler.

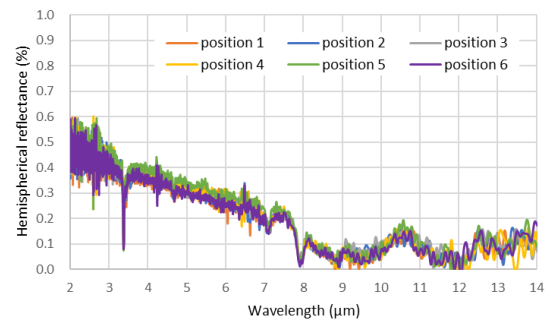


Figure 5. In-plane uniformity of the spectral reflectance of the blackbody sheet.

ゴムの表面に微細構造を転写することで、紫外線～可視光～赤外線全域で低反射率な、「暗黒シート」を作成した。その分光反射率値は、赤外域において、FTIR 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、標準反射板（反射率約 $90\ \%$ 、MIR 用）との比較を通じて算出した。図 3 は、暗黒シートの赤外半球分光反射率のマイクロ構造パラメータ依存性の実測値である。理論計算^[5]で予測された通り、ピット半径 r が大きいほど、またピットアスペクト比（深さ対半径の比 h/r ）が大きいほど、熱赤外線（波長 $8\ \mu\text{m}$ から $14\ \mu\text{m}$ ）での反射率が低減していることがわかる。この結果から、ピット半径 $5\ \mu\text{m}$ 以上、ピットアスペクト比は 4 以上あれば、平面黒体放射源に必要とされる極低反射率 $< 0.2\ \%$ （放射率 > 0.998 ）が得られるとわかった^[7]。

2.2 大面積暗黒シートの均一性

2.1 で確認した、最適なピット形状パラメータに基づき、 $100\ \text{mm} \times 80\ \text{mm}$ という大面積で暗黒シートを作成した（図 4）。このような大面積でも、熱赤外線（波長 $8\ \mu\text{m}$ から $14\ \mu\text{m}$ ）での反射率 $< 0.2\ \%$ を達成

[20006]

できた。さらに、その面内 6 カ所で赤外半球分光放射率を評価したところ、有意な差は見られず(図 5)、高い面内均一性を有していることが確認された。暗黒シートを平面黒体放射源に利用して、サーモグラフィのような熱画像装置を校正する場合、高い面内均一性が要求されるので、本性能は重要である。暗黒シートは接触耐久性にも優れているので、現場での利用も可能である。

平面黒体装置への暗黒シートの実装イメージを図 6 に示す。温度制御ユニットで暗黒シート表面を既知の温度に設定することにより、その温度だけで赤外線分光放射輝度が決まるので、サーモグラフィ等の非接触温度計をリアルタイムに補正可能になると考えられる。現在、このような平面黒体装置の試作を進めており、十分な温度精度が得られるかの検証を行っている。

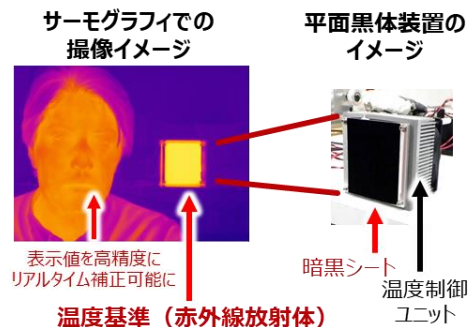


Figure 6. Conceptual image of the flat-plate blackbody infrared radiation source.

3. まとめ

2020 年度は、暗黒シートの平面黒体（基準赤外線放射体）への応用を見据え、大面積化したシートの特性評価進めた。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より大きな面積とすることも可能と考えられる。

暗黒シートの成果は、2019 年 4 月のプレス発表^[8]以降、大きな反響が得られており、2020 年度も引き続き、多くの問い合わせや、雑誌掲載（1 件）などにつながった。

今後は、暗黒シートの平面黒体装置への実装を進め、非接触発熱者検知用サーモグラフィ等の正確な温度基準とすべく、検討を進める。

謝辞

本研究の一部は、AMED 令和 2 年度ウイルス等感染症策技術開発事業、及び科研費 18K11940 の支援を受けた。

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] K. Amemiya et al., Appl. Opt. 51 (2012) 6917.
- [4] K. Amemiya et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 356–357 (2015) 154.
- [5] K. Amemiya et al., J. Mater. Chem. C 7 (2019) 5418
- [6] 国際公開番号 WO/2019/087439 光吸収体の製造方法 (2019.5.9)
- [7] Y. Shimizu et al., Opt. Express 28 (2020) 22606.
- [8] 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