

[22009]

イオンビーム加工による光閉じ込め構造型完全暗黒シート材料の開発 Development of Light-Confined Structured Perfect Blackbody Sheet by Ion Beam Fabrication

雨宮邦招^{#A)}, 清水雄平^{A)}, 越川博^{B)}, 薮洋司^{A)}, 八巻徹也^{B)}
Kuniaki Amemiya^{#A)}, Yuhei Shimizu^{A)}, Hiroshi Koshikawa^{B)},
Hiroshi Shitomi^{A)}, Tetsuya Yamaki^{B)}

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

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

Abstract

We have developed a "supreme black" sheet that absorbs more than 99.98% of visible light by forming micro-textures on the surface of cashew oil black resin to confine incident light. This technology extends the method of forming a master mold of the fine conical microcavity (light confinement structure) by ion beam irradiation and chemical etching and transferring the surface texture to a wide range of materials. Cashew oil black resin exhibits ultralow in-matrix diffuse reflection, and along with the light confining structure, specular reflection (glare) on the surface is also suppressed, resulting in a deep black color that makes the light from a laser pointer disappear. Compared to conventional super-black sheet, the hemispheric reflectance of visible light is more than one order of magnitude lower at 0.02% or less, achieving the world's highest blackness as a durable material that can be touched. This supreme black sheet can achieve overwhelming blackness that sinks even in bright areas and prevents reflection of the background, providing an unprecedentedly high contrast in visual expression.

Keyword: blackbodies, perfect absorbers, microstructures, surface modification, ion beam fabrication

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[5-7]。

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精確な温度基準になることも実証してきた[8-10]。このように赤外域では随一の性能を誇る一方、黒体材料の需要の特に多い可視域では、暗黒シートの反射率が 0.3%から 0.5%程度にとどまっていた。人間の目は実は黒さに敏感であり、反射率が 0.2%以上の黒と、0.1%以下の黒を比べると肉眼で十分に識別できる。反射率が 0.1%を大きく下回る黒体材料があれば、光を極力制御したいさまざまな場面、例えば不快な照り返し(グレア)の防止や、映像の高鮮明化などにおいて、利用価値が高い。そこで、2022年度は、可視域でも反射率 0.1%未満(光吸収率 99.9%以上)の実現を目指して研究開発を行った。

2. 実験方法と結果

2.1 光閉じ込め構造の原理

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(光閉じ込め構造)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奥行きが長い円筒であり、大面積の平面を作るのには向かない。そのため、暗黒シートでは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ている。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滑らかにし、かつ、円錐状空洞構造のエッジは

[22009]

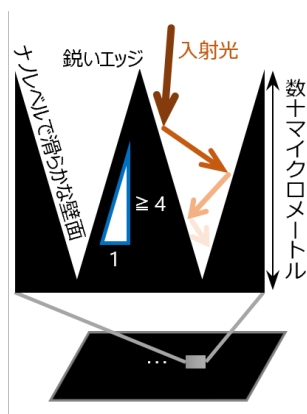


Figure 1. Mechanism of perfect optical absorption with microtextured surface.

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では作製が困難である。

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、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 /cm² 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。

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。そこで、マイクロ空洞構造を作製した CR-39 樹脂基板を原盤とし、まずシリコンゴムの表面に微細構造を転写した。このシリコンゴム転写体を二次モールドとし、様々な黒色基材の表面に光閉じ込め構造を型押しする方法を開発した（図 2）。従来の暗黒シートはカーボンブラック顔料を混練することで基材を黒色にしていたが、カーボンブラック粒子は可視光の波長と同じサイズかそれ以上の凝集体を作り、光の散乱が生じやすくなるため、光閉じ込め構造から散乱光が一部逃げてしまうことがわかった。そこで、カーボンブラック顔料を用いない低散乱な黒色基材の探索を行い、漆塗りの代用にも用いられるカシューオイル樹脂に着目した。カシューオイル樹脂を構成するポリフェノール類は、漆の成分と類似しており、鉄と錯体を作ることでポリマー自体が顔料を加えなくても黒くなる。このため、カシューオイル黒色樹脂膜は散乱反射（くすみ）の量が極めて少ないことがわかった。

こうして、カシューオイル黒色樹脂に光閉じ込め構造を形成した「暗黒シート」を作製した（図 3）。その分光反射率値は、紫外～可視域～近赤外において分光光度計（PerkinElmer LAMBDA 1050）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（Spectralon：反射率約 99 % UV-VIS-NIR 用）との比較を通じて算出した。その結果、従来の暗黒シートと比較して可視光の反射率が一桁以上低い 0.02% 以下（光吸収率 99.98% 以上、図 4）であることを確認した。鏡面反射（ぎらつき）も散乱反射（くすみ）も抑えられた「至高の暗黒シート」の深い黒はレーザーポインターの光が消えて見えるほどであり、触れる素材で世界一の黒さを達成した。

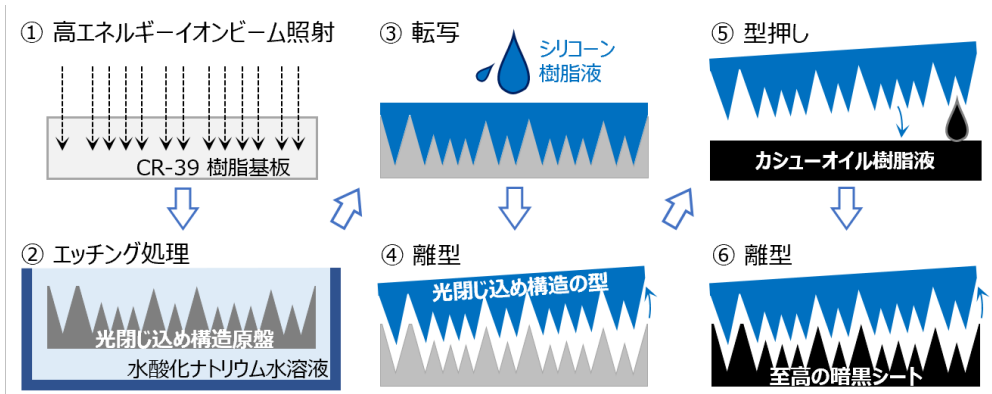


Figure 2. Fabrication process of a supreme-black sheet from microtextured CNSL black resin.

[22009]

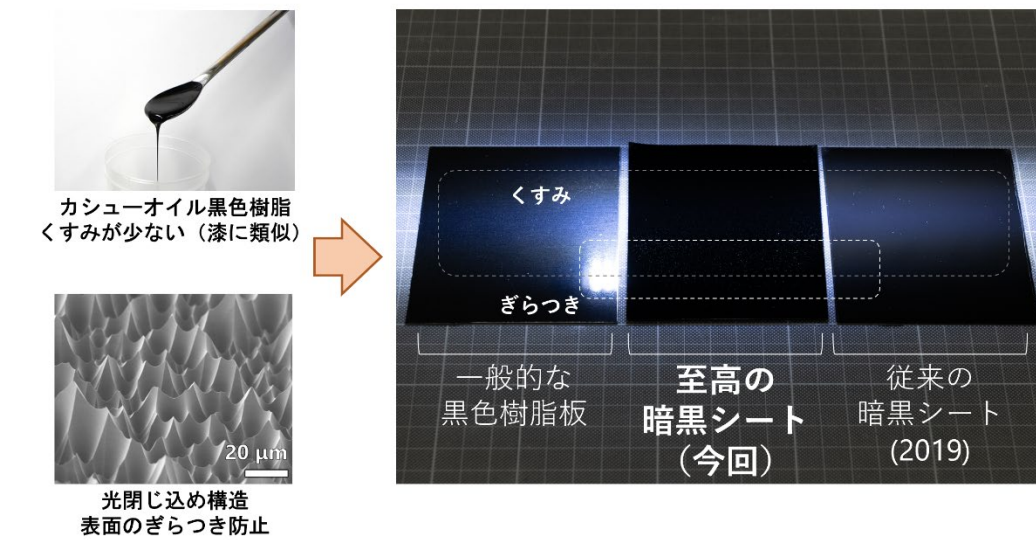


Figure 3. Supreme-black sheet developed in this study.

3. まとめ

今回開発した暗黒シートは、原盤からシリコンモールドを介して繰り返し作製できるため、量産性もよい。また、触っても性能が損なわれず取り扱いが容易で、ちりなどを簡単に除去できる。これほど黒く、有用な黒体材料は他に例がない。「至高の暗黒シート」は明るい場所でも沈む圧倒的な黒さを実現でき、背景の映り込みを防止できるため、視覚表現にこれまでにない高いコントラストを提供可能である。

本成果は、サイエンス誌の姉妹誌 Science Advances に掲載され[13]、同誌公式ツイッターでもピックアップされた。成果のプレス発表も行い[14]、日本経済新聞、朝日新聞、毎日新聞、読売新聞などをはじめとして、新聞 20 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 (4 件) などにつながった。また、本件関連技術については、計 3 件の国際特許が出願済みであり、基本特許は 6 カ国で登録済である[6,11,12 ほか]。

今後は、具体的な用途開発や実用化に向けた検討を進める。将来的には光の乱反射を極力抑えたいプロ用途だけでなく、身近な場面も含め、光制御・利用技術の格段の性能向上に貢献する。

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] 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] 特許第 6961255 号 光吸収体の製造方法 (2021.10.15)
- [7] 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
- [8] Y. Shimizu et al., Opt. Express 28 (2020) 22606.
- [9] Y. Shimizu et al., Opt. Lett. 46 (2021) 4871.
- [10] Y. Shimizu et al., Appl. Opt. 61 (2022) 517.
- [11] PCT/JP2021/030293 (WIPO) 光吸収体およびその製造方法 (2021.8.19)
- [12] PCT/JP2022/003824 (WIPO) 赤外線吸収体、その製造方法、黒体輻射装置および放射冷却装置 (2022.2.1)
- [13] K. Amemiya et al., Sci. Adv. 9 (2023) eade4853.
- [14] プレス発表, 産総研・量研共同, 「光を 99.98%以上吸収する至高の暗黒シート - 触れる素材で黒さ世界一、秘密は漆に似た成分と光閉じ込め構造 -」, 2023.1.18 https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2023/pr20230118/pr20230118.html

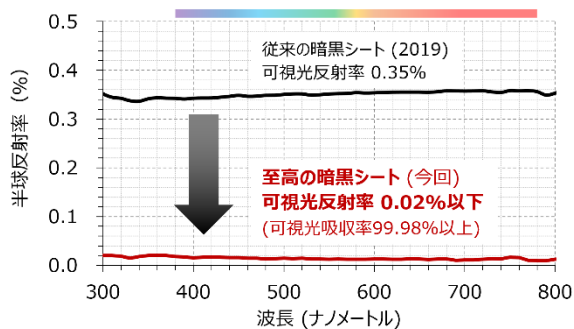


Figure 4. Spectral reflectance of the developed supreme-black sheet.