

[2023202005]

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)}, 八巻徹也^{B)}
Kuniaki Amemiya^{#A)}, Yuhei Shimizu^{A)}, Hiroshi Koshikawa^{B)}, 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 99.9% of UV/Vis/near-IR/mid-IR light by forming micro-textures on the surface of black resin to confine incident light. This technology relies on the method of forming a master mold of the minute conical microcavity (light confinement structure) by ion beam irradiation and chemical etching and then transferring the surface texture onto various materials. 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. Our supreme black sheet would prevent stray light reflection, offering an unprecedentedly high contrast in visual experiences. We also built a flat-plate reference blackbody radiator by mounting the supreme black sheet on a temperature controller. As a result, we achieved high-precision temperature calibration of infrared thermographs for fever screening at an unprecedentedly small uncertainty (~ 0.1 °C).

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、幅広く応用されており、用途によっては 100 %に近い光吸収率も必要とされている。長らく世界一黒い材料として知られてきた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は接触により基板から剥離したり、配向が崩れて低反射率でなくなったりするため、取扱が困難であった。

筆者らは、あらゆる光を吸収して、なおかつ接触への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きた。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た場合に、その鋭さや、サイズ、組成の条件次第で、反射率を極限まで抑えられる可能性を見出した[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ー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]。

本課題では 2021～2023 年度にかけて、暗黒シートの平面黒体装置への実装、及び、可視域における反射率 0.1 %未満(光吸収率 99.9 %以上)の実現を目指し、研究開発を行った。

暗黒シートは平面状でありながら「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ので、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正確な温度基準になることを実証した[8-10]。

一方、可視域でも反射率が 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。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。従来の暗黒シートは、可視域での反射率が 0.3 %から 0.5 %程度にとどまっていたが、黒色基材を適切に選定することで、可視光反射率が 0.02 %以下となる「至高の暗黒シート」の開発にも成功した[11]。

ここではこれら 3 年間の取組みについてまとめて報告する。

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・吸収を繰り返して、最終的に正味の反射率がゼロ近くまで低減する(すなわち、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。通常空洞黒体は、奥行き長い円筒構造からなり、開口部を大面積にするほど、大きな体積になってしまう。「暗黒シート」では逆に、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。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、円錐状空洞構造同士のエッジは十分に鋭い必要がある。

[2023202005]

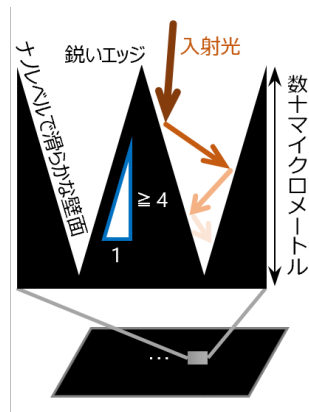


Figure 1. Mechanism of perfect optical absorption with microtextured surface. ©AIST

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。こうした条件の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である（イオントラックエッチング法という）。照射用の基板に CR-39 樹脂を用いると、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、精巧な微細空洞構造を設計通りに実現できる。手順はまず、CR-39 樹脂基板（最大 120 mm×120 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 以上)を 10^6 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し

て、表面を円錐状エッチピットで敷き詰め、平坦部が残らないようにした。

CR-39 樹脂素材自体は無色の素材であり、表面をマイクロ空洞加工しただけ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、シリコンゴム液を滴下して硬化させ、離型することで、その表面に微細構造を転写した。次に、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ことで、暗黒シートを製造する方法を開発した（図 2）。

2.3 暗黒シートの平面黒体装置への実装

開発した暗黒シートを用いて、平面黒体装置の温度基準面用の黒体プレートを開発した。黒体プレートは、表面に光閉じ込め構造をもつ樹脂層をアルミニウム基板上に形成したものである。黒体プレートを実装する場合、基板（裏面）側で温度が制御される。表面の輝度温度決定の不確かさを小さくするには、表裏面の温度差が小さい方が良いため、樹脂層は薄く（厚み約 150 μm）形成した。代表的な 2 種の暗黒プレートの構造を図 3 に示す。試料 I（1 層構造）：アルミニウム基板上に光閉じ込め構造の紫外線硬化樹脂層を形成した。試料 II（2 層構造）：アルミニウム基板上にカーボン塗料層及び光閉じ込め構造の紫外線硬化樹脂層を形成した。フーリエ変換赤外分光法（FTIR）により試料の半球反射率を測定し、放射率を評価した。また、樹脂部の表裏面の温度差を一次元熱伝達モデルで計算し、黒体プレートの温度制御性を評価した。

熱画像装置で測定される波長 7 μm から 14 μm における反射率（ $=1 - \text{放射率}$ ）が低いほど、光学的に優れた黒体プレートといえる。試料 I（1 層構造）の場合、樹脂の光吸収係数が低い波長（10 μm 超）では樹脂層内で光を吸収しきれず、Al 基板からの反射により反射率は 0.01 程度以上であった（図 4）。一方、試料 II（2 層構造）では、カーボン塗料層が光吸収をアシストすることで、広い波長域で <0.002 の反

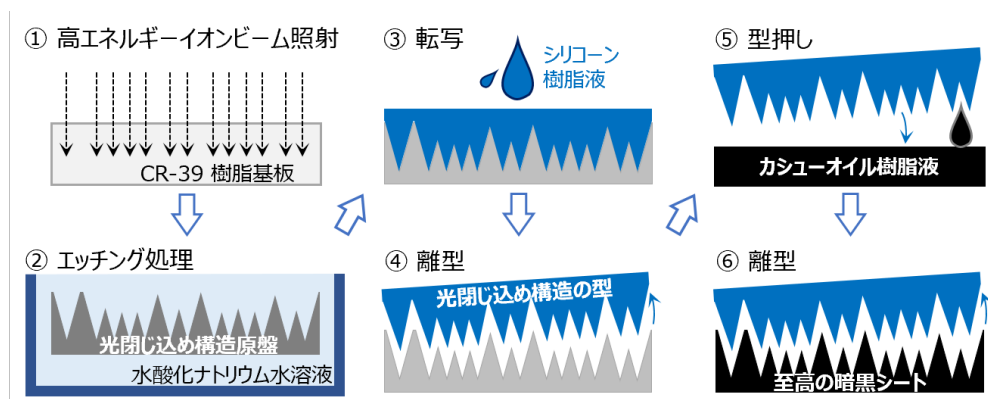


Figure 2. Fabrication process of a supreme-black sheet from microtextured CNSL black resin.

Created by modifying the image in Ref. [11] (licensed under CC BY 4.0).

[2023202005]

射率（放射率 >0.998 ）を達成した。カーボン塗料層を含めた樹脂層厚みを $250\ \mu\text{m}$ としたとき、周囲温度 $22.0\ ^\circ\text{C}$ 、裏面温度 $37.0\ ^\circ\text{C}$ のときの表裏温度差は、約 $0.15\ ^\circ\text{C}$ と計算された。高い放射率と、小さい表裏温度差を実現したことで、輝度温度の不確かさ $0.1\ ^\circ\text{C}$ 以下の高精度平面黒体装置を開発できた（図 5）。

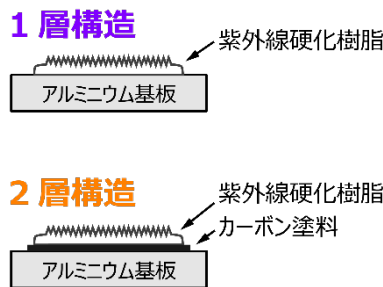


Figure 3. Developed blackbody plates. ©AIST

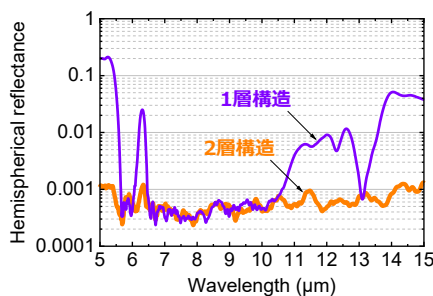


Figure 4. Spectral reflectance of the developed blackbody plates. ©AIST

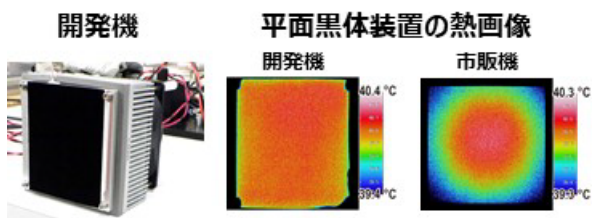


Figure 5. Prototype of the flat-plate blackbody infrared radiator. ©AIST

2.4 可視域における反射率 0.1 %未満の実現

従来の暗黒シートでは、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、特に可視光域において光の散乱が生じやすくなるため、散乱光が光閉じ込め構造から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った。その結果、漆塗りの代用にも用いられるカシューオイル樹脂にたどり着いた。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により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 6）。分光光度計（PerkinElmer LAMBDA 1050）を用いて、紫外～可視域～近赤外における分光反射率を計測した。積分球を備えた測定ポートに試料を設置し、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した。反射率の値は、標準反射板（Spectralon: 反射率約 99 %）との比較を通じて算出した。その結果、可視光の反射率は 0.02 % 以下（光吸収率 99.98 % 以上、図 7）であり、従来の暗黒シートと比較して一桁以上低いことを確認した。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、接触耐性を有する素材では世界一の黒さを達成した。

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、ちりなどは簡単に除去できる。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。また、熱赤外線領域での高い放射率を応用した平面黒体装置は、高精度な基準赤外線放射体となり、非接触体温計用の極めて正確な温度基準になることも実証した。

本課題の成果は、これまでにサイエンス誌の姉妹誌 Science Advances [11]などに掲載され、同誌公式 X（旧 Twitter）ではピックアップ論文としても紹介された。成果のプレス発表も行い[12]、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（4 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、後願特許は審査請求中である[6,13,14 ほか]。

今後は、平面黒体装置以外にも、可視域での用途開発や実用化に向けた検討を進める。例えば、光源

[2023202005]

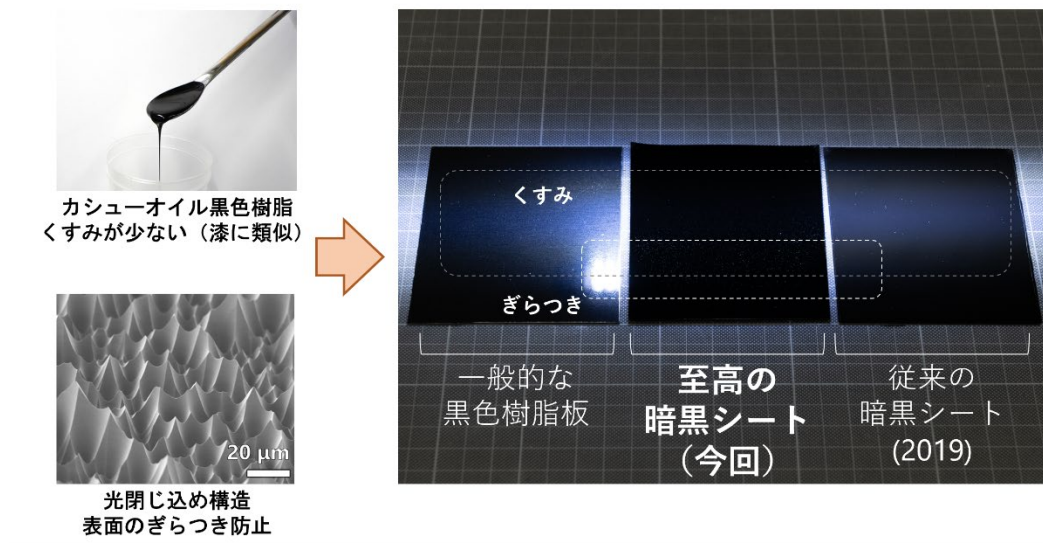


Figure 6. Supreme-black sheet developed in this study. ©AIST

の明るさの基準となる絶対光放射計の光吸収体部への実装、迷光除去用の光トラップとしての活用など、各種先端光技術への応用を進める。将来的には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していきたい。

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(JP20he0822011)、及び科研費(JP21H03753)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] 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] K. Amemiya et al., Sci. Adv. 9 (2023) eade4853.
- [12] 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
- [13] PCT/JP2021/030293 (WIPO) 光吸収体およびその製造方法 (2021.8.19)
- [14] 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)

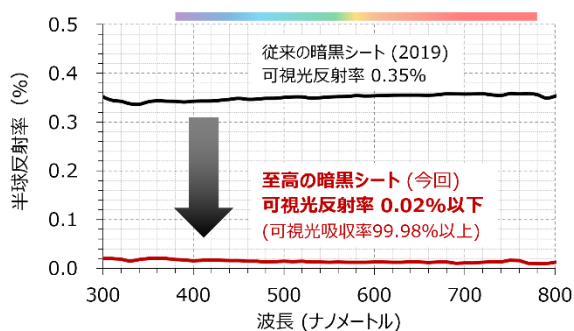


Figure 7. Spectral reflectance of the developed supreme-black sheet. Created by modifying the image in Ref. [11] (licensed under CC BY 4.0).