

[15010]

イオントラックエッチピット構造を利用した極低反射率光吸収体の開発

FABRICATION OF BROADBAND ULTRALOW REFLECTANCE OPTICAL ABSORBERS USING ETCHED ION TRACKS

雨宮邦招^{#A)}, 越川博^{B)}, 八巻徹也^{B)}, 前川康成^{B)}, 薮洋司^{A)}, 沼田孝之^{A)}, 木下健一^{A)}, 田辺稔^{A)}, 福田大治^{A)}
Kuniaki Amemiya^{#A)}, Hiroshi Koshikawa^{B)}, Tetsuya Yamaki^{B)}, Yasunari Maekawa^{B)},
Hiroshi Shitomi^{A)}, Takayuki Numata^{A)}, Kenichi Kinoshita^{A)}, Minoru Tanabe^{A)}, Daiji Fukuda^{A)},
^{A)} National Metrology Institute of Japan, AIST
^{B)} Advanced Functional Materials Research Division, QuBS, JAEA

Abstract

We demonstrated the fabrication of novel broadband ultralow reflectance optical absorbers having microstructured surface using etched ion tracks. CR-39 plastic plate was irradiated by energetic ion beam 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 coated by black layer. The first prototype showed low reflectance of $< 3\%$ in wavelength ranging from visible to near infrared. Optimization of the aspect ratio of the surface microstructure and the thickness of the optical absorption layer improved the low reflectance.

Keyword: ion tracks, CR-39, optical absorber, low reflectance, microstructured

1. はじめに

低反射黑色材料は太陽熱エネルギー吸収、熱型光検出器用の光吸収体、高放射率黒体、迷光防止用黒色材など、幅広い目的で用いられている。このうち、配向カーボンナノチューブ(VACNT)^[1,2]やニッケル-リン(NiP)ブラック^[3,4]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 99.9%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 自身の光吸収性を生かしている。NiP ブラックでは表面に微細なピット構造が形成されており、そこで入射光が多重反射して吸収が促進され、正味の反射率が抑えられる。しかし、いずれも機械的に脆い：VACNT は基板から剥離しやすく、また NiP ブラックも表面構造が損なわれると高反射となるため、取扱が困難という課題があった。

筆者らは近年、NiP ブラックの極低反射率が表面微細ピット構造の急峻さ(アスペクト比)及び表面光吸収層(NiO_x)の厚みに強く依存することを理論計算により明らかにした^[4]。アスペクト比が鋭いほど、また光吸収層が厚いほど低反射となる。しかし、NiP ブラックを狙った通りの構造に最適化するのには限界があった^[5]。

そこで本研究では、NiP ブラックの理論計算で得られた知見に基づき、設計通りの微細ピット構造を機械的にロバストな基板上に形成するボトムアップアプローチで、新規な極低反射光吸収体を開発することを目的としている。イオンビーム照射によるトラックエッチング法^[6]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と考えられる。

2. 実験方法

2.1 光吸収体構造の設計

時間領域差分法(FDTD 法)ソフトウェア MEEP^[7]を用いて、光吸収体表面構造モデルを構築のうえ、微細構造内での光波伝搬のシミュレーションを行い、その分光反射率を評価した。その結果、幅広い波長にわたって 0.1%級の極低反射率を達成するには、ピット構造のアスペクト比 >3 、ピット開口径は入射光波長と同等以上、光吸収層(黑色材料)はアモルファスカarbon (DLC)とし、厚さ 5 μm 程度がよいとする試算が得られた。

2.2 表面微細ピット構造の試作

表面微細ピット構造の形成にあたっては、CR-39樹脂(厚さ 0.8 mm)を基板に用い、日本原子力研究開発機構(現・量子科学技術研究開発機構)イオン照射研究施設 TIARA の AVF サイクロトロンからの重イオンビームを照射した。図 1 に作製法を示す。初期の試料では、¹⁴O⁷⁺イオンビーム 335 MeV を $10^5 - 10^6 / \text{cm}^2$ 照射した。照射後の CR-39 基板は 6.5 N NaOH 水溶液中で 12 - 36 hr 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。ピット開口径は平均 10 - 30 μm となり、可視光はもちろん、中赤外域の波長の光でも十分に多重反射できる構造である。さらにその表面に、DLC 黒化層を厚さ 5 μm 程度コーティングした。

また、光吸収体反射率の黒色層厚依存性を調べるため、1 μm 厚さ~の黒色コーティングを施した光吸収体も作製した。さらにピットアスペクト比依存性を調べる目的で、²⁰Ne⁷⁺イオンビーム 260 MeV、もしくは ⁴⁰Ar¹⁴⁺イオンビーム 520 MeV を $10^5 - 10^6 / \text{cm}^2$ 照射した CR-39 基板も用意し、同様の処理を行った。

[15010]

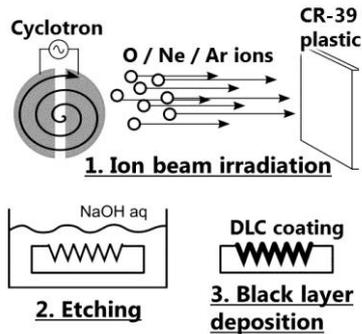


Figure 1. Schematic procedures of fabrication of novel broadband ultralow reflectance optical absorber.

2.3 光吸収体試作品の評価

作製した光吸収体試作品の分光反射率値は、分光光度計 (PerkinElmer LAMBDA 900) により計測した。可視域以下は光電子増倍管で、近赤外域以上は InGaAs フォトダイオードで反射光量を測定している。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、99 %標準反射板 (Spectralon) との比較を通じて算出した。

また、作製した光吸収体の耐久性を調べるため、半年間保存後、表面エアブロー後、及び表面にスコッチテープ貼付・引剥し後の分光反射率値もそれぞれ測定し、耐久性試験前の値と比較した。

3. 実験結果

作製した光吸収体試作品の写真を図 2 に示す。表面の微細ピット構造により入射光が多重反射し、吸収が促進され、DLC 平坦面と比べて低反射かつ、マット調の見た目となっているのがわかる。

図 3 に、初期の試作品の分光反射率測定結果を示す。 $^{14}\text{O}^{7+}$ イオンビーム 335 MeV を照射し微細構造を作製したサンプルで、可視から近赤外に渡って <3% という低反射率が得られた。DLC 平坦面の表面反射率 (約 16 %) と比して大幅な低減が図れたことにな

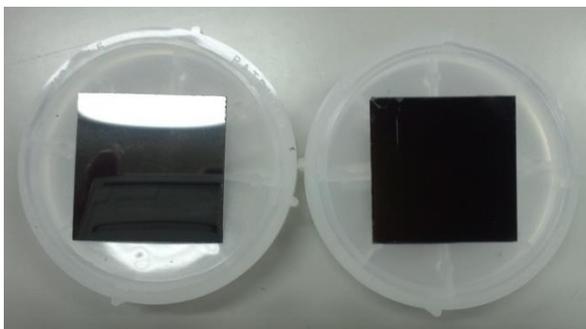


Figure 2. The prototype of the newly developed optical absorber with microstructured surface (right); Left sample is DLC-coated flat plate.

る。本試作品のピット構造アスペクト比の実測値は ~ 3 であった。これに基づいて理論計算すると 0.2 – 0.3 %の反射率が得られる試算となり、反射率の実測値とは有意な差があった。これは DLC 層が 5 μm 超と厚く、微細ピット構造のエッジの鋭さが損なわれた結果、丸みを帯びたエッジが入射光にとって、

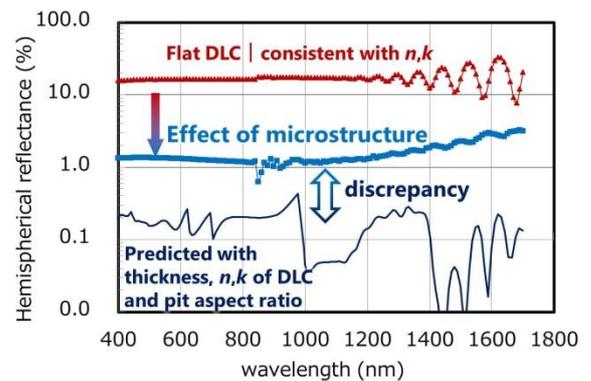


Figure 3. The spectral hemispherical reflectance of the newly developed optical absorber with microstructured surface (light blue plots); Red plots are for DLC-coated flat plate. Dark blue line: simulated values.

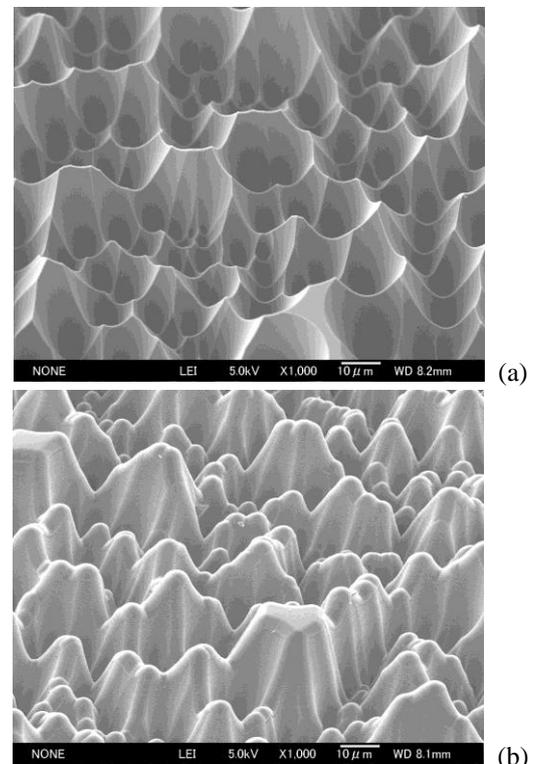


Figure 4. The SEM image of the microstructured surface (etch pits) on CR-39 plate (a), and the 5 μm -thick DLC-coated etch pits (b).

[15010]

ある種平坦部として働き[図 4(b)], 反射率低減が阻害されたものと考えられる。

本初期試作品の耐久性試験の結果を図 5 に示す。分光反射率は、作製半年後も同じ値を保っていたほか、エアスプレーによるブロー、スコッチテープの貼付・引剥がし試験後も、試験前の値と 0.1% 程度以内で一致していた。これは従来の極低反射黒色素材 (NiP ブラック、VACNT ブラック) にはない機械耐性である。以上の成果は文献^[8]にて公表した。

これら初期の試作品における結果を踏まえると、黒化層を薄くしてエッジの先鋭さを保存する必要があると考えられるが、黒化層の薄さゆえに光吸収率が抑制されるのを補償しなくてはならないため、微細ピット構造のアスペクト比の向上が必要となる。そのため、より重元素のイオンビーム ($^{20}\text{Ne}^{7+}$ 260 MeV, $^{40}\text{Ar}^{14+}$ 520 MeV) を照射したサンプルによる実験を進めた。その結果アスペクト比 5 以上の鋭いピット構造を得ることができた (図 6)。その後の黒化処理 (DLC コーティング厚 $1\mu\text{m}$ ~) により、分光反射率値も紫外-可視域で 1% を十分に下回る結果が得られた (図 7)。機械的耐性も同様に保持され

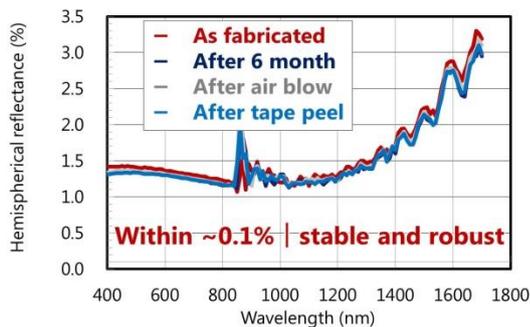


Figure 5. The results for durability test of the newly developed optical absorber.

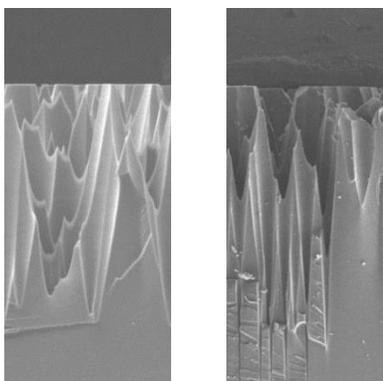


Figure 6. The cross section of the SEM images test for high-aspect ratio etch pits for the CR-39 plates irradiated by $^{20}\text{Ne}^{7+}$ 260 MeV (left), $^{40}\text{Ar}^{14+}$ 520 MeV (right), respectively.

る見込みも得られた。改良品はしかし、近赤外波長以上で反射率が増えてしまっている。さらなる低反射率化には基板の効果も考慮が必要と考えている。

4. まとめ

広い波長帯域で極低反射かつロバストな光吸収体の開発を目指し、イオントラックエッチピット構造を利用した新規光吸収体の開発を行った。DLC 黒化層をコートした試作品では、平坦面の表面反射率を大きく下回る低反射率が得られ、しかも高い耐久性を有していることがわかった。より低反射率な光吸収体となるよう、最適化を進めており、今後はこれら試料の詳細な特性評価を行う予定である。

謝辞

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の原子力機構施設利用総合共同研究制度、日本原子力研究開発機構 (現・量子科学技術研究開発機構) の施設供用制度の支援に対し、ここに感謝の意を表す。

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] S. Kodama et al., IEEE Trans. Instrum. Meas. 39 (1990) 230.
- [4] K. Amemiya et al., Appl. Opt. 51 (2012) 6917.
- [5] R. N. Duncan, "The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties," Plating Surf. Finish. 83 (1996) 65-69.
- [6] S. Kodaira et al., Radiat. Meas. 46 (2011) 1782.
- [7] A. F. Oskooi, et al., "MEEP: a flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method," Comput. Phys. Commun. 181 (2010) 687-702.
- [8] K. Amemiya et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 356-357 (2015) 154.

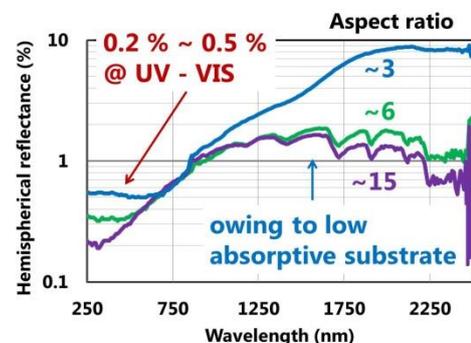


Figure 7. The spectral hemispherical reflectance of the sample having higher pit aspect ratio and thinner black layer.