

[16005]

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 (II)

-広帯域化・ロバスト化両立の確立に向けた研究-

FABRICATION OF ULTRALOW REFLECTANCE OPTICAL ABSORBERS USING ETCHED ION TRACKS: TOWARD ACHIEVEMENT OF BOTH BROADBAND SPECTRAL UNIFORMITY AND MECHANICAL ROBUSTNESS

雨宮邦招^{#A)}, 越川博^{B)}, 八巻徹也^{B)}, 薮洋司^{A)}, 座間達也^{A)}

Kuniaki Amemiya ^{#A)}, Hiroshi Koshikawa ^{B)}, Tetsuya Yamaki ^{B)}, Hiroshi Shitomi ^{A)}, Tatsuya Zama ^{A)}

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

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

Abstract

We have been developing novel broadband ultralow reflectance optical absorbers having microstructured surface using etched ion tracks. Poly allyl diglycol carbonate (CR-39) 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; after that they were coated by black layer. The fabricated optical absorbers 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

低反射黒色材料は太陽熱エネルギー吸収、熱型光センサーの光吸収体、迷光防止用黒色材、高放射率黒体など、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]やブラックシリコン^[3]、ニッケル-リン(NiP)ブラック^[4,5]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 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微細なピット/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ため、いずれも機械的に脆く、取扱が困難という課題があった。

筆者らは、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ていた^[5]。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率となる。しかし、NiP ブラック自体を狙った通りの構造に最適化するのには困難であった^[6]。

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、機械的にロバストな基板上に、光吸収体として最適な微細ピット構造を狙い通り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。イオントラックエッチング法^[7]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^[8]。

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^[9]を用いて、光吸収体の表面微細ピット構造モデル(図 1)を構築のうえ、光波伝搬のシミュレーションを行い、分光反射率を理論的に評価した。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(黒色材料)をアモルファスカーボン(DLC)とした場合、厚さ 1 μm 以上で厚いほどよいとする試算が得られた。

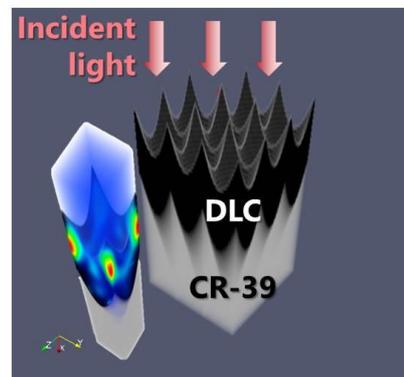


Figure 1. The simulation model of the ultralow reflectance optical absorber having microstructured surface.

[16005]

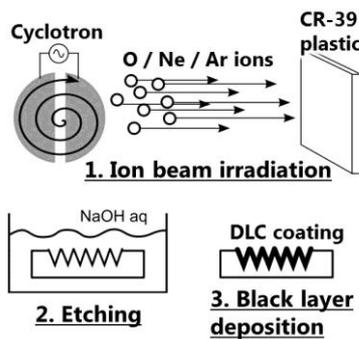


Figure 2. Schematic procedures of fabrication of novel broadband ultralow reflectance optical absorber.

2.2 表面微細ピット構造の試作 (図 2)

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、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 2 に作製法を示す。今回は Ar イオンビームを $10^6 / \text{cm}^2$ 照射した。照射後の CR-39 基板は NaOH 水溶液中で数時間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 $10 \mu\text{m}$ 程度であった。さらにその表面に、DLC 黒化層をコーティングした。光吸収体反射率の黒色層厚依存性を調べるため、DLC 厚は $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ のものを作製した。

2.3 光吸収体試作品の評価

作製した光吸収体の分光反射率値は、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 (図 3)。

また、作製した光吸収体の耐久性を調べるため、半年間程度保存後、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

作製した光吸収体の写真を図 4 に示す。平坦な DLC コート面と比べて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、低反射かつマット調の見た目となっているのがわかる。ピット構造アスペクト比の実測値は ~ 15 であった。

図 5 に、分光反射率の測定結果を示す。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る。DLC コーティングが厚くなると、波長約 $600 \text{ nm} - 1500 \text{ nm}$ においては反射率



Figure 3. (upper) Spectrophotometer with integrating sphere for the spectral hemispherical reflectance measurements. (lower) Spectralon 99% reflectance standard.

の低減が見られるが、それ以外の波長域においてはむしろ反射率に増加傾向が見られた。これはコーティング厚が増すことで、表面の微細構造がなまっていき、入射光が微細構造内に十分には導光なくなるためと考えられる (波長約 $600 \text{ nm} - 1500 \text{ nm}$ では、DLC 層の吸光性がさほど高くないこととの兼ねいで、傾向が一時的に逆転しているものと思料される)。このことから黒化層は、近赤外波長域でも十分に吸光性の高い材料を薄くコーティングするのがよいと考えられる。

図 6 に、耐久性試験の結果を示す。分光反射率は、作製約半年後も同じ値を保っていたほか、エアブローによるブロー、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。

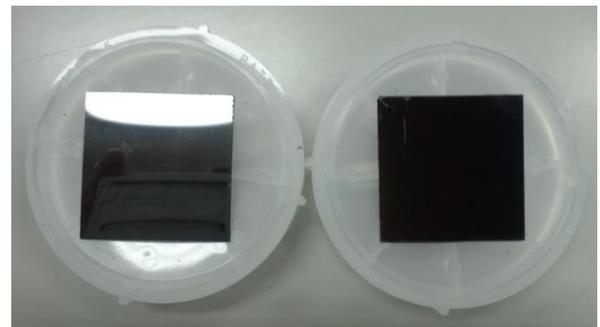


Figure 4. The picture of the newly developed optical absorber with microstructured surface (right); Left sample is DLC-coated flat plate.

[16005]

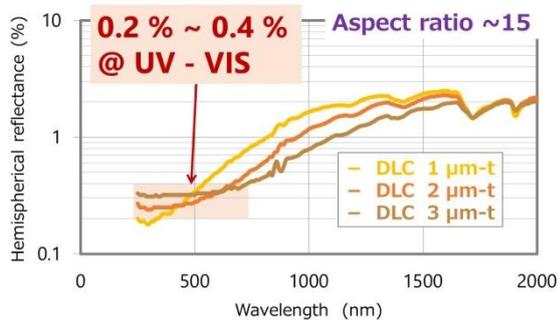


Figure 5. Black-layer-thickness dependence of the spectral hemispherical reflectance of the sample.

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料において、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。現状では、近赤外波長以上で反射率が比較的大きくなってしまっているため、今後はより低反射率な光吸収体となるよう、最適化を進める予定である。

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、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。

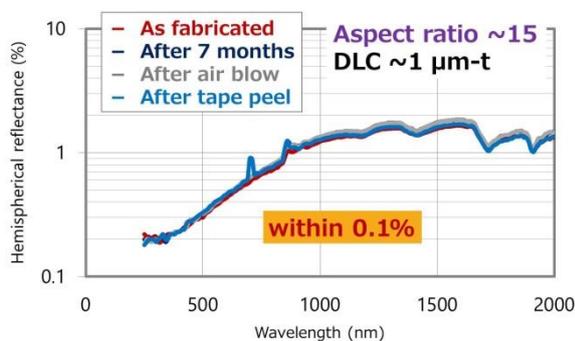


Figure 6. The results for durability test of the newly developed optical absorber.

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] R. N. Duncan, "The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties," Plating Surf. Finish. 83 (1996) 65–69.
- [7] S. Kodaira et al., Radiat. Meas. 46 (2011) 1782.
- [8] K. Amemiya et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 356–357 (2015) 154.
- [9] 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.