

## 可視光を 99.98 % 以上吸収する至高の暗黒シート

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

雨宮 邦招\*, 清水 雄平

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構

越川 博, 八巻 徹也

We have developed a “supreme black” sheet whose absorptance is more than 99.98 % in the visible wavelengths. Our technology is an extension of a technique in which a master mold having microscopic conical cavities is formed by ion beam irradiation and chemical etching, and the surface texture is transferred as light trapping structures onto a black substrate. Cashew oil black resin exhibits ultra-low intra-matrix diffuse reflection, while the surface specular reflection (glare) is also suppressed along with the light trapping structure, resulting in a deep black that makes the laser pointer light invisible. The hemispherical reflectance in the visible wavelengths is 0.02 % or less, achieving the record-low reflectance as a durable material that can be touched.

**Keywords:** blackbodies, perfect absorbers, microstructures, surface modification, ion beam fabrication

## 1 はじめに

黒色材料は、光学機器内の迷光や乱反射の防止、光センサーの吸収体、太陽熱エネルギー利用、熱放射体などの幅広い目的で用いられている。精密な分光分析など、用途によっては 100 % に近い光吸収率も必要とされている。特に、産総研では光の計量標準において、光吸収体で全ての光を吸収・検知することで明るさの単位の基本となる放射束（光パワー、単位：W）の基準

を決めており、反射ロスが誤差要因に直結するため、とにかく黒い材料を必要としている。従来の黒色材料のうち、垂直配向カーボンナノチューブ（VACNT）<sup>1,2)</sup> は、平板型でありながら可視域から赤外域において吸収率 99.9 % 以上を誇り、世界一黒い人工物とされてきた。VACNT は CNT が互いに十分な距離を保って配向成長することで充填率は 5 % 程度となっており、ほとんどが空気で占められるため、実効屈折率が 1 に近く、表面でのフレネル反射が限りなくゼロとなる仕組みである。一方で、VACNT は接触などにより低反射率性能が損なわれたり、基板から剥離したりしやすく、取扱が困難という課題があった。他の黒色材料技術には、たとえばガの目の表面のごく微小な凹凸を模したモスアイ構造<sup>3,4)</sup> などのナノ光学技術も知られているが、広帯域に 0.1 % 未満の反射率は得られていなかった。

筆者らは、光吸収率の高い材料の研究開発を行い、材料の表面に微細な凹凸構造を作製して、その鋭さや、サイズを調整すると、光の反射率を極限まで低減できることを見いだした<sup>5,6)</sup>。サイクロトロン加速器のイオンビームを用いた微細加工法を通じて、丈夫な黒色素材上に微細な凹凸構造を作ることによって、あらゆる光を吸収しつつ、耐久性もあわせ持つ、新しい光吸収材料の研究開発に取り組んだ。その結果、紫外線–可視光–赤外線全域で世界最高レベルの光吸収率（99.9 % 以上）を達成できた<sup>7,8)</sup>。本稿ではその内容について解説する。

## 2 光閉じ込め構造の設計

筆者らが開発した微細な表面凹凸構造（光閉じ込め構造）による反射低減の原理を Fig. 1 に示す。光閉じ込め構造に入射した光は、壁面で何度も反射・吸収を繰り返すうちに弱まり、最終的に正味の反射率がゼロに近づいていく。いわゆる空洞黒体と同じ原理で

Supreme-black sheet that absorbs more than 99.98 % of light  
Kuniaki AMEMIYA\* and Yuhei SHIMIZU (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), Hiroshi KOSHIKAWA and Tetsuya YAMAKI (National Institutes for Quantum Science and Technology (QST)),  
〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1  
E-mail: k.amemiya@aist.go.jp

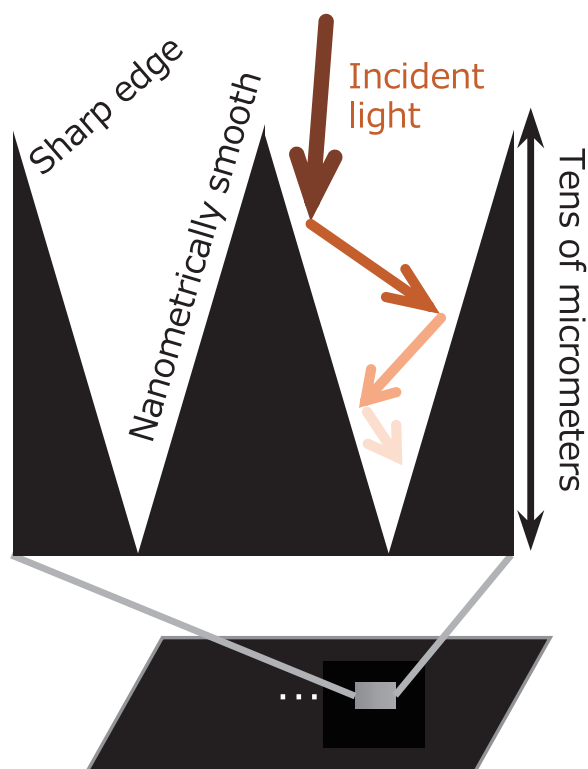


Figure 1. Mechanism of near-perfect optical absorption with microtextured surface. Created by modifying the image in Ref. 12): Copyright National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).

ある。この原理がぎりぎり成り立つサイズまで空洞を小さくして黒色素材表面に敷き詰めることで、シート状の黒体材料にできる。最適な光閉じ込め構造の形状設計のために、材料中の光伝搬を波動光学的に計算できる FDTD (Finite Difference Time Domain: 有限差分時間領域) 法コード MEEP<sup>9)</sup> を用いて反射率のシミュレーションを行った。基板上に敷き詰められた各円錐状ピットの深さが  $5\ \mu\text{m}$ – $25\ \mu\text{m}$ 、ピットアスペクト比 ( $h/r$ ,  $h$ : 深さ,  $r$ : 半径) が 0–5 の表面形状をモデル化した。MEEP による詳細なシミュレーションでは、モデル材料の誘電関数のローレンツパラメータを必要とするが、ここでは簡単のため、誘電体光学材料の典型的な値として、屈折率  $n \sim 1.5$  (一定) の条件で計算した。Figure 2 は、光閉じ込め構造の半球反射率の計算結果であり、それぞれ円錐状ピットのアスペクト比依存性と深さ依存性を示している。この結果から、半球反射率が 0.1 % を大きく下回ることを目指す場合、円錐孔のアスペクト比は少なくとも 3 以上 (より好まし

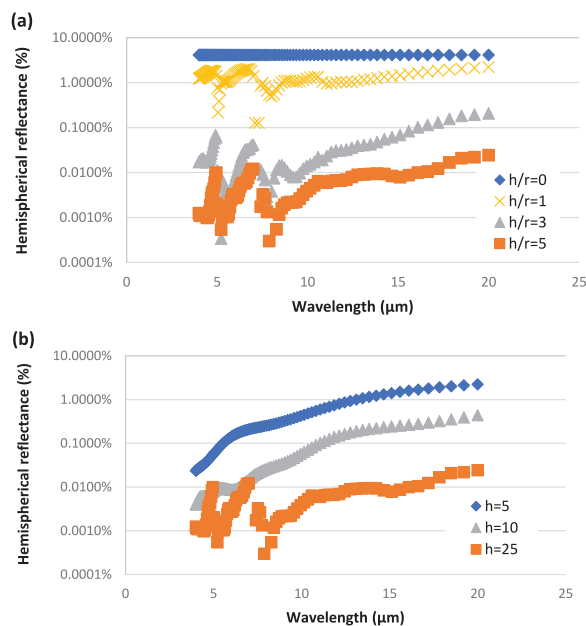


Figure 2. Calculated hemispherical reflectance of the micro-cavity array model: a) cavity aspect ratio dependence at fixed  $r = 5\ (\mu\text{m})$ . b) depth ( $\mu\text{m}$ ) dependence at fixed  $h/r = 5$ . Copyright National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).

くは 4 以上), 円錐孔の深さは対象とする波長よりも十分に大きいことが望ましいと確認された。ただし、光閉じ込め構造は単に深く急こう配な円錐孔構造というだけではなく、隣接ピット同士のエッジは十分に鋭くし、ピットの壁面はナノレベルで滑らかにしないと光閉じ込め効果が十分に機能しない。従来の微細加工技術では、このような構造を丈夫な素材上に形成することが難しい。

### 3 光閉じ込め構造原盤の加工

我々はこのような難加工を、サイクロトロン加速器からのイオンビームを用いた加工で解決した。イオントラックエッチング法と呼ばれる本技術では、樹脂基板に高エネルギーイオンビームを照射して、イオン飛跡に沿った高分子切断を生じさせ、選択的にエッチングすることでイオン飛跡を円錐孔に拡大形成する。CR-39 樹脂を基板に用いることで、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実現できる。実験手順は、まず CR-39 樹脂基板 ( $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$  程度, 厚さ

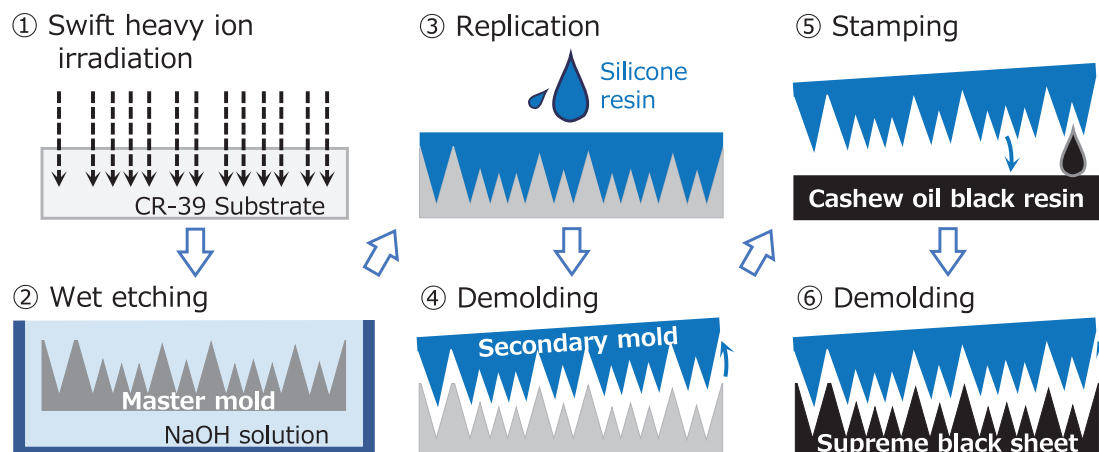


Figure 3. Fabrication process of a supreme-black sheet from microtextured cashew oil black resin.  
Created by modifying the image in Ref. 8) (licensed under CC BY 4.0).

0.8 mm) に、QST 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) を室温、真空中にて  $10^6/\text{cm}^2$  程度照射した。次いで、70 °C の 6.4 N NaOH 水溶液中で数-十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、平坦部が残らないようにした。ここで、CR-39 樹脂基板は元々が無色透明なため、光閉じ込め構造の加工をただけでは黒色素材とはならない。

#### 4 光閉じ込め構造の転写

そこで、光閉じ込め構造を作製した CR-39 樹脂基板は原盤として用い、シリコンゴムの表面に光閉じ込め構造を転写した。シリコンゴムはカーボンブラック顔料を混練して黒色化したものを用いた。その結果、得られた「暗黒シート」は紫外-可視-赤外の全域にわたって光吸収率 99.5 % 以上を実現し、特に熱赤外線 (波長の長い赤外線) 領域では世界最高レベルの吸収率 99.9 % 以上を達成した<sup>7)</sup>。しかし、光閉じ込め構造のシミュレーション結果によれば、表面反射率は可視光でも 0.1 % を十分に下まわるはずであり、実験結果と整合しない。原因を調べたところ、従来の暗黒シートで用いていたカーボンブラック粒子は可視光の波長と同程度以上の凝集体を作り、光の Mie 散乱が生じるため、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進めた。漆塗りの代用にも用いられるカシューオイル樹脂は、成分のポリフェノール類が鉄と錯体を作ると、顔料を加えな

くてもポリマー自体が黒くなる。このため、カシューオイル黒色樹脂は基材内部からの散乱反射が極めて少ないことがわかった。これとあわせて、様々な黒色素材に光閉じ込め構造を転写できるように製造方法も改良した (Fig. 3)。

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「至高の暗黒シート」を作製した (Fig. 4)。試料は紫外-可視域-近赤外において、分光光度計 (PerkinElmer LAMBDA 1050) により分光反射率を計測した。半球反射率 (鏡面反射成分と拡散反射成分の合計) 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、標準反射板 (Spectralon: 反射率約 99 % UV-VIS-NIR 用) との比較を通じて反射率を算出した。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, Fig. 5) と確認された。このように、鏡面反射も散乱反射も抑えられた「至高の暗黒シート」の深い黒は、レーザーポインターの光も消えてしまうほどである。触れる素材としては世界一の黒さを達成した<sup>8)</sup>。

#### 5 暗黒シートの応用

今回開発した暗黒シートは、シリコンモールドを介して複製できるため、量産性もよい。また、触っても性能が損なわれにくく、取り扱いが容易である。人間の目は、実は黒さに敏感であり、反射率 0.2 % 以上の黒と 0.1 % 以下の黒を比べると肉眼で十分に判別できる。「至高の暗黒シート」は背景の映り込みも防止

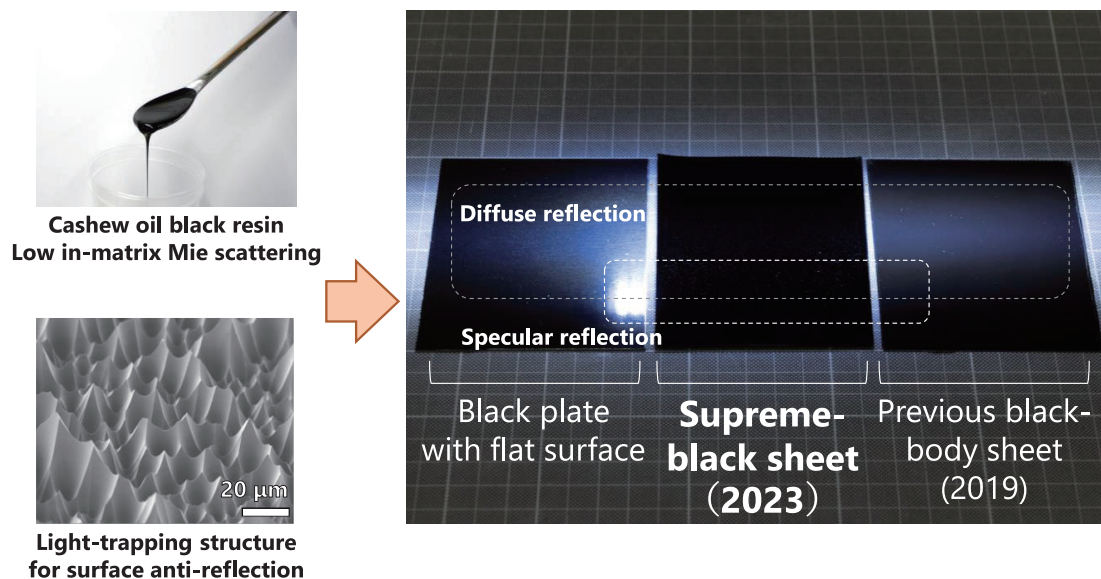


Figure 4. Supreme-black sheet developed in this study. Created by modifying the image in Ref. 12): Copyright National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).

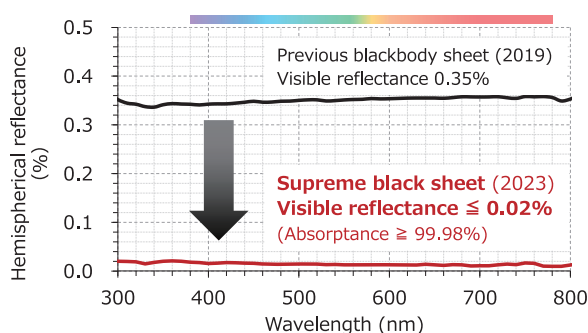


Figure 5. Spectral reflectance of the developed supreme-black sheet. Created by modifying the image in Ref. 8) (licensed under CC BY 4.0).

して圧倒的に沈む黒さを表現でき、視覚表現に従来にない高いコントラストを提供可能である。

また、開発した暗黒シートは平面状の黒体であり、プランクの法則により黒体放射スペクトルがシートの温度だけで決まるため、基準赤外線放射体として用いられれば温度と赤外線放射量の関係を精確に関係づけられる。新規感染症の流行に伴い、非接触の体温計やサーモグラフィが普及した。暗黒シートを黒体面とした平面黒体炉は、これら非接触体温計を高精度に校正できる。温度調節ステージに黒鉛シートを挟んで暗黒シー

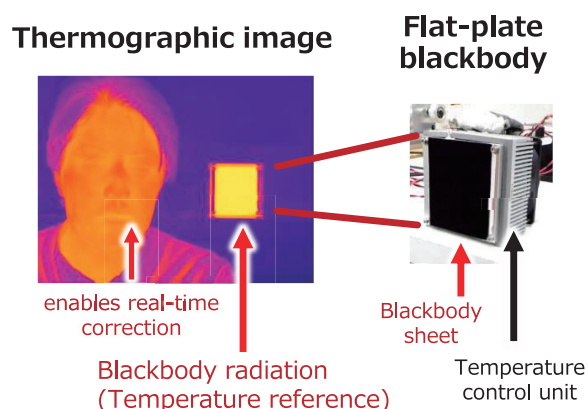


Figure 6. Conceptual image of the flat-plate blackbody infrared radiation source. Copyright National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).

ト黒体プレート<sup>10)</sup>を実装すると (Fig. 6), 面内温度分布を均一に保持できる。このほか、放射率、温度安定性、上位標準による校正の不確かさを評価した結果、輝度温度の不確かさは  $0.1^{\circ}\text{C}$  にできた<sup>11)</sup>。市販品の平面黒体炉は放射率 (= 赤外線吸収率) が不十分なために、不確かさが  $0.5^{\circ}\text{C}$  程度あるので、暗黒シートを実装した平面黒体炉では精度を大幅に向上できた。これにより、サーモグラフィによる精確な表面温度計測が



実現でき、発熱者検知の信頼性向上に繋がると期待される。

## 6 おわりに

サイクロトロン加速器のイオンビームを用いた微細加工法を通じて、丈夫な黒色素材上に微細な凹凸（光閉じ込め構造）を作ることで、あらゆる光を吸収しつつ、耐久性もあわせ持つ、光吸収材料の研究開発に取り組んだ。その結果、紫外線-可視光-赤外線全域で世界最高レベルの光吸収率（99.9 % 以上）を達成できた。本成果は、*Science Advances* 誌に掲載され<sup>8)</sup>（同誌公式ツイッターでもピックアップ）、成果のプレス発表<sup>12)</sup>も行ったところ、日本経済新聞、朝日新聞、毎日新聞、読売新聞ほか新聞 20 紙に掲載され、3 件のテレビ報道、1 件のラジオ出演、4 件の雑誌掲載などにも至った。多くの問合せも頂戴しており、今後は、具体的な用途開発や実用化に向けた検討を進めたい。将来的には光の乱反射を極力抑えたいという専門向け用途だけでなく、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たい。

## 〈謝 辞〉

本研究の一部は、AMED の令和 2 年度ウイルス等感染症策技術開発事業（JP20he0822011）、日本学術振興会の科学研究費助成事業（JP21H03753）と、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻（専門職大学院）が推進する量子科学技術研究開発機構 施設利用共同研究制度による支援を受けた。また、本研究の一部は国立研究開発法人 産業技術総合研究所 物理計測標準研究部門の井邊 真俊 主任研究員、笹嶋 尚彦 主任研究員、神門 賢二 主任研究員、部 洋司 研究グループ長の協力の下、実施された。ここに感謝の意を表す。

## 〈参 考 文 献〉

- 1) Z.-P. Yang, L. Ci, J. A. Bur, S.-Y. Lin, P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, 8 (2008) 446.
- 2) N. A. Tomlin, A. E. Curtin, M. White, J. H. Lehman, *Carbon*, 74 (2014) 329.
- 3) Z. Diao, M. Kraus, R. Brunner, J.-H. Dirks, J. P. Spatz, *Nano Lett.*, 16 (2016) 6610.
- 4) G. Tan, J.-H. Lee, Y.-H. Lan, M.-K. Wei, L.-H. Peng, I.-C. Cheng, S.-T. Wu, *Optica*, 4 (2017) 678.
- 5) K. Amemiya, D. Fukuda, T. Numata, M. Tanabe, Y. Ichino, *Appl. Opt.*, 51 (2012) 6917.
- 6) K. Amemiya, H. Koshikawa, T. Yamaki, Y. Maekawa, H. Shitomi, T. Numata, K. Kinoshita, M. Tanabe, D. Fukuda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 356–357 (2015) 154.
- 7) K. Amemiya, H. Koshikawa, M. Imbe, T. Yamaki, H. Shitomi, *J. Mater. Chem. C*, 7 (2019) 5418.
- 8) K. Amemiya, Y. Shimizu, H. Koshikawa, H. Shitomi, T. Yamaki, *Sci. Adv.*, 9 (2023) eade4853.
- 9) A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, *Comput. Phys. Commun.*, 181 (2010) 687.
- 10) Y. Shimizu, H. Koshikawa, M. Imbe, T. Yamaki, K. Godo, N. Sasajima, K. Amemiya, *Opt. Lett.*, 46 (2021) 4871.
- 11) Y. Shimizu, M. Imbe, K. Godo, N. Sasajima, H. Koshikawa, T. Yamaki, K. Amemiya, *Appl. Opt.*, 61 (2022) 517.
- 12) 産 総 研・量 研 共 同 プ レ ス リ リ ー ス, [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2023/pr20230118/pr20230118.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2023/pr20230118/pr20230118.html).

## 〈著 者 略 歴〉

雨宮 邦招：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物理計測標準研究部門 応用光計測研究グループ 研究グループ長。2005 年産総研入所。2003 年東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 助手。

清水 雄平：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物理計測標準研究部門 応用光計測研究グループ 主任研究員。

越川 博：国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 量子技術基盤研究部門 高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部 水素エネルギー変換デバイスプロジェクト 主幹技術員。

八巻 徹也：国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 量子技術基盤研究部門 研究企画部長。（併任）高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部 水素エネルギー変換デバイスプロジェクト 上席研究員。