

# カーボンナノチューブ構造体による「黒体的」光吸収材料

水野 耕平<sup>\*,†</sup>, 石井順太郎<sup>\*</sup>, 岸田 英夫<sup>\*\*</sup>, 畠 賢 治<sup>\*</sup>

## A Black Body Absorber Developed Using Structured Carbon Nanotubes

Kohei MIZUNO,<sup>\*,†</sup> Juntaro ISHII,<sup>\*</sup> Hideo KISHIDA<sup>\*\*</sup> and Kenji HATA<sup>\*</sup>

We have developed an excellent black coating fabricated with vertically-aligned structure of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), which absorbs light almost perfectly across a very wide spectral range from UV to Far-IR. High and uniform light absorptivity of 0.98–0.99 is revealed by spectral emissivity and reflectance measurements in an extensive spectral range from 0.2  $\mu\text{m}$  to 200  $\mu\text{m}$ . This optical feature is quite similar to the black body, a theoretical material that absorbs all incident light.

**Key words:** carbon nanotube, black coating, emissivity, reflectance, black body

物体表面への黒色膜の形成（黒化処理）は、反射防止あるいは光吸収や熱放射の改善のための基本的な技術である。では理想的な黒色膜とはどのようなものだろうか。その答えのひとつは黒体であると考えられる。黒体はあらゆる波長にわたる光・電磁波を反射によって損失することなく完全に吸収することができる観念的な物体である。同時に、キルヒホッフの法則に示されるように物体の光吸収率と放射率は等価であるので、黒体は最大効率でエネルギーを熱的に放射することもできる。もし黒体の性質をもった黒色膜が存在するなら、電子機器や光学機器のノイズ遮蔽や迷光防止、また入射した光を損失なく熱に変換できることから太陽熱利用や赤外線検出器（焦電センサー）の効率向上、その他赤外エミッターのような発熱体、放熱板など、期待できる用途は広い。

われわれは近年、単層カーボンナノチューブ（single-wall carbon nanotube; SWCNT）の高効率な合成法（スーパーグロース法）を開発した<sup>1)</sup>。以来、SWCNTの大量合成に向けた取り組みを進めている。一方で、この合成法により形成されたSWCNT配向膜が、非常に広い波長範囲にわたって高い光吸収率を示す「黒体的な」機能をもつ材料であることを確認した<sup>2)</sup>。本報告では、SWCNT配向膜の光吸収特性の評価に向けた取り組みについて解説する。

### 1. SWCNT 配向膜の形成とその構造

SWCNT 配向膜は、スーパーグロース法により酸化膜付きシリコン基板上に形成された。これは一種の CVD 法であり、マグネトロンスパッターにより成膜した Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を触媒として、電気炉内でエチレングスと微量の水分を流通し熱分解することにより、SWCNT 配向膜を基板上に直接合成した。膜厚は調節可能であるが、典型的には 100  $\mu\text{m}$  前後、バルク密度は約 0.03 g/cm<sup>3</sup> である。図 1 に SWCNT 配向膜の SEM 像を示す。SWCNT は基板に垂直な方向に配向し、各 SWCNT の間隔は数十 nm 以下であることが観察される（図 1b）。バルク密度からの計算によると、SWCNT 1 本が専有する面積は約 14×14 nm<sup>2</sup> である<sup>3)</sup>。一見すると非常に高密度で SWCNT が分布している印象を受けるが、SWCNT の直径が平均 3 nm であるため、SWCNT 配向膜の空隙率は 96% と非常に嵩高い構造となっている。

### 2. 光吸収特性の測定

光吸収特性の評価のために、垂直分光放射率および分光反射率の測定を行った。垂直分光放射率は、マイケルソン干渉計と MCT 検出器を備え、温度 77 K および 373 K に制御された黒体炉で校正された FT-IR 分析装置を用い、室温付近（373 K）の温度で測定された<sup>4)</sup>。アルミナ試料を用

<sup>\*</sup>(独)産業技術総合研究所（〒305-8563 つくば市梅園 1-1-1 中央第三）

<sup>\*\*</sup>名古屋大学工学研究科（〒464-8603 名古屋市千種区不老町）

<sup>†</sup>E-mail: k-mizuno@aist.go.jp

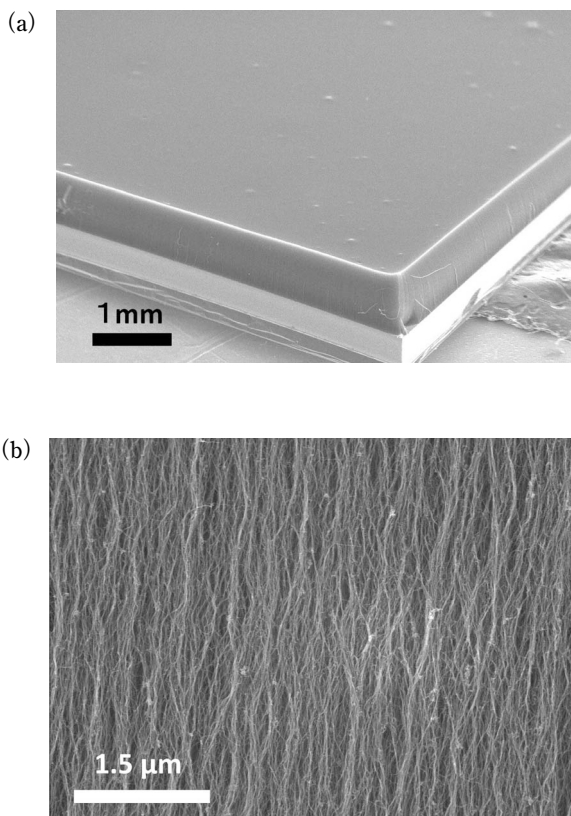


図1 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 配向膜のSEM二次電子像, (a) 斜めから俯瞰した黒色膜表面 (下部はシリコン基板), (b) 側面から観察したSWCNTの垂直配向構造.

いた試験より, 相対合成標準不確かさは1%以下である. 代表的な結果と従来の黒色膜の測定結果を合わせて図2に示す. SWCNT配向膜は5~12  $\mu\text{m}$ の波長域で0.98~0.99の放射率を示した. キルヒホッフの法則より吸収と放射は等価であるので, この結果は光吸収率が0.98~0.99であることを意味する. この値は, 従来の黒色膜と比較して0.03~0.06高い. またスペクトルはピークや傾斜に乏しく平坦であり, 波長依存性が非常に小さいことがわかる.

分光反射率は, (i) 紫外~近赤外 (0.2~2  $\mu\text{m}$ ), (ii) 近赤外~中赤外 (2~20  $\mu\text{m}$ ), (iii) 中赤外~遠赤外 (25~200  $\mu\text{m}$ ) の3つの波長範囲に分けて測定された. (i), (ii) については積分球を用いて, ほぼ垂直な入射光に対する半球反射率を測定した. リファレンスとして, それぞれ標準白色拡散板および金ミラーを使用した. (iii) はDLATGS検出器を用いてFT-IRにより正反射の測定を行い, アルミミラーの測定値をリファレンスとして値付けした. また(iii)では入射光が透過する可能性についても検討を行い, その結果, 透過率は最大でも0.0045であり, 測定の不確かさよりも小さく無視できるレベルであることが確認されている. 結果を図3に示す. SWCNT配向膜は, (i) と(ii)の領域では0.01~0.02の半球反射率を示した. この結

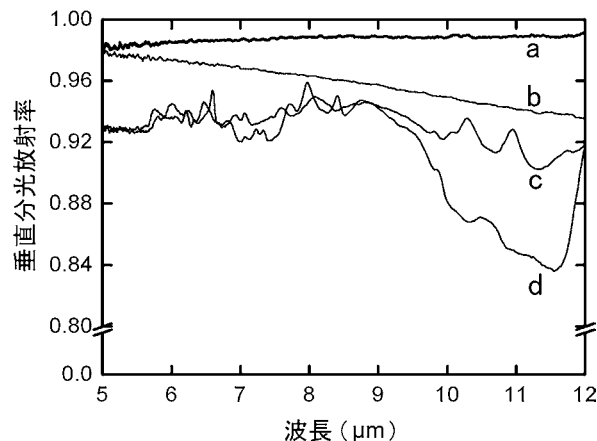


図2 (a) 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 配向膜の垂直分光放射率. その他, (b) 従来の代表的な黒色膜製品のスペクトルとしてNi-P系膜, (c) 黒色塗料, (d) 化成処理による黒色膜 (著者の許可を得て文献6) のデータを使用).

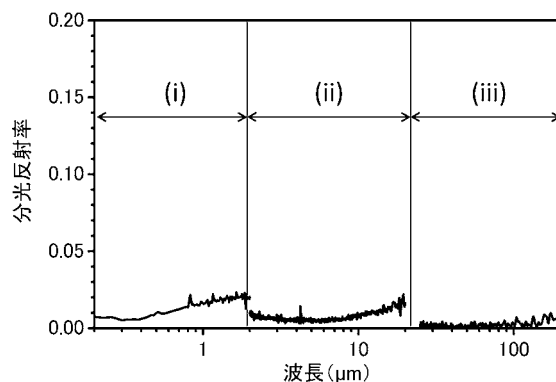


図3 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 配向膜の分光反射率. 紫外から遠赤外 (0.2~200  $\mu\text{m}$ ) を3つの領域 (i) - (iii) に分けて測定.

果は, われわれの用いた測定系では0.98~0.99の光吸収率に等しい. どちらの領域でも長波長側に向かうにつれ反射率が漸増する傾向がみられる. しかし先述の光放射率測定の結果は, むしろ長波長側で放射率が増加する, つまり反射率は逆に減少することを示唆している. 今回の試験では光放射率測定の不確かさは比較的小さく, 一方で反射率測定は試料の反射率が非常に低いため, 装置の検出限界に近い領域での測定で信頼性がやや低いことを考えると, この反射率の漸増傾向は試料ではなく測定系の個性に由来する現象であると推察される. 以上のように反射率測定は不確かさが比較的大きく, 反射率の数値の信頼性を議論することは困難となっている. しかし (i) と (ii) でほぼ同じであること, 加えて信頼性の高い垂直分光放射率の測定結果とも合致していることから, 0.01~0.02という値は説得力をもつ. もうひとつの重要な結果は, 垂直分光放射率と同様に, スペクトルが平坦で波長依存性が小さいことであ

る。厳密に言えば、スペクトルは完全に平坦なわけではなく、いくつか小さなピークも観察される。しかしそれらの強度は小さく、バックグラウンドの揺らぎと区別ができないため、実用上平坦とみなすことができる。(iii)の領域では測定量が正反射率であるので、他の領域における測定のように単純に吸収率に換算して比較することはできない。しかしスペクトルの平坦性と(ii)の領域からの連続性を考慮すると、吸収率はやはり領域(i)(ii)と同じレベルで推移していると推測するのが妥当といえる。

以上より、SWCNT配向膜の光吸収率は $0.2\sim 200\ \mu\text{m}$ の波長範囲で一様に $0.98\sim 0.99$ であることが強く示唆される。この値は従来の黒色膜よりも高く、しかも紫外から遠赤外の波長域までも含む、非常に広い範囲で持続する。この波長域は、常温から $2000^{\circ}\text{C}$ までの温度において、プランク曲線のほぼすべてをカバーすることができる。つまりこのSWCNT配向体は、実用上、従来になく黒体に近い特性を有する物質であり、きわめて高効率な光の吸収・放射体であると結論される。カーボンナノチューブで構成されるために化学的な耐蝕性や真空中での耐熱性にも優れ、有望な黒色膜であるといえる。現在はSWCNT配向膜の反射

率の光学的異方性、角度依存性について調査中である<sup>5)</sup>。

## 文 献

- 1) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes," *Science*, **306** (2004) 1362-1364.
- 2) K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata: "A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes," *Proc. Natl. Acad. Soc. USA*, **106** (2009) 6044-6047.
- 3) D. N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura and S. Iijima: "84% catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach," *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 8035-8038.
- 4) J. Ishii and A. Ono: "A uncertainty estimation for emissivity measurements near room temperature with a Fourier transform spectrometer," *Meas. Sci. Technol.*, **12** (2001) 2103-2112.
- 5) K. Mizuno, E. Kawate, J. Ishii, D. N. Futaba and K. Hata: "Anisotropic optical properties of vertically aligned single-walled carbon nanotubes," *The 34th International Conference on IRMMW-THz*, W2D02.0428 (2009).
- 6) J. Ishii and A. Ono: "A Fourier-transform spectrometer for accurate thermometric applications at low temperatures," *AIP Conference Proceeding 684 Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **7** (2003) pp. 705-710.

(2010年8月11日受理)