

面状黒体材料の開発と応用及び精密評価に関する調査研究

清水雄平*

(2019年1月31日受理)

A survey on development, application, and precision evaluation of planar blackbody materials

SHIMIZU Yuhei

Abstract

A blackbody is an ideal object with emissivity of 1 (reflectivity of 0, absorptivity of 1). Radiation from blackbody cavities approximates blackbody radiation, and, conventionally, it has been used for calibration of radiation thermometers. In recent years, blackbody materials with high emissivity (low reflectance, high absorptivity), which can be formed on a large surface area, have been developed. The blackbody materials are expected to contribute to standard planar blackbodies for calibration of thermal imaging equipment, elimination of stray light in optical systems, and improvement of sensitivity of infrared detectors, etc. In this technical report, development, application, and precision evaluation of the blackbody materials are surveyed. In addition, the future direction of their material development is indicated.

1. はじめに

黒体 (blackbody) は、熱放射の熱力学的考察のために Kirchhoff が 1860 年に導入した概念である¹⁾。黒体は波長や方向に関係なく入射する放射をすべて吸収し、全く反射のない完全な吸収体である。また、物体の放射率は同一温度において光吸収率に等しく (Kirchhoff の法則)、完全な吸収体である黒体は、完全な熱放射体でもある。すなわち、黒体は反射率が 0、光吸収率が 1、放射率が 1 の理想的な物体である。Kirchhoff が考察した当時より黒体からの放射 (黒体放射) は、温度にのみ依存する絶対的な放射であると考えられ、黒体放射の分光放射輝度の解析が多くの科学者によって行われた。また、黒体放射の解析は学術面だけでなく、実用面での要求もあった。1880 年頃からガス灯が電灯に代わりはじめ、その性能評価のために標準光放射源が必要とされていた²⁾。そのような状況の中、1895 年に Wien と

Lummer により、内壁面積に対して小さな開口をもつ温度の均一な空洞により、ほぼ理想的な黒体放射を技術的に実現できることが示された²⁾。空洞構造をもつ黒体装置は、黒体放射をほぼ再現し、黒体放射の基礎研究に役立てられた。1900 年には Planck が厳密な黒体放射則 (Planck の法則) を見出し、黒体放射の分光放射輝度が完全に記述できるようになった^{1), 3)}。

黒体放射の温度依存性が正確に式で表されているので、物体からの放射を測定して温度に換算する放射温度計は、黒体放射を基準として、黒体放射の技術的实现装置 (空洞黒体装置) を用いて校正することができる。現状の空洞黒体装置の典型的な放射率は、0.999~0.9999 のオーダーとなっている²⁾。空洞黒体は、非常に高い放射率・光吸収率、非常に低い反射率を有するものの、その用途は放射温度計の校正のほかにはほとんど見当たらない。空洞黒体の特性を発揮するには、空洞や装置構造の制約があるため、他の用途への展開は難しいと想像される。その一方で、空洞ではなく材料そのものの工夫で放射率が 0.99~0.999 程度となるものが、ここ数十年で

* 物理計測標準研究部門応用放射計測研究グループ

登場するようになった。このような材料はナノ光学特性に由来するものが多く、また、面状に形成できるため、大面積での応用が期待される。本調査研究では、放射率が0.99以上（反射率が1%以下、光吸収率が99%以上）であるこのような材料を、便宜上“黒体材料”と呼ぶこととする。

黒体材料には様々な用途が考えられる。そのひとつとして、標準平面黒体が挙げられる。赤外線イメージングセンサの低価格化により、広い面積の温度分布を一挙に測定する熱画像（サーモグラフィ）装置が広まりを見ている。従来の空洞黒体でも熱画像装置の一部の画素を校正することは可能であるが、すべての画素の校正には、視野全体をカバーする大面積の面黒体が必要である。従来の空洞黒体でこれを実現するには、開口径を拡大せねばならず、それに伴い非常に大きな空洞が必要となる。さらに、その巨大空洞の壁面全体を均一な温度にする必要があり、装置が大掛かりなものとなる⁴⁾。一方で、黒体材料を面上に形成した平面黒体炉であれば、大面積化が容易であるし、温度均一化も黒体材料面に対してのみ行えばよい。

また、黒体材料はカメラ、望遠鏡、分光装置といった、各種光学系の迷光除去・乱反射防止用途にも貢献が期待される。カメラのようなイメージング光学系では、迷光がフレアやゴーストの原因となり、画像の質を低下させる。黒体材料はそれ自体が低反射率であり、形成面形状の自由度が高いため、光学系の構造に合わせて使用しやすいと思われる。

さらに、黒体材料の高い光吸収率は、赤外線検出器の感度特性向上にも貢献できるであろう。焦電検出器やサーモパイルといった熱型赤外線検出器では、受光部で吸収した赤外線を熱として検出する。したがって、受光部での赤外線の吸収特性は感度特性に非常に大きな影響を与える。広い波長範囲に渡って赤外線を吸収する黒体材料を受光部に用いれば、検出感度の向上や感度の波長依存性の低減が期待できる⁵⁾。

その他にも、黒体材料は放射冷却体としての応用も考えられる。放射冷却は地上（常温）から宇宙（絶対温度3 K）に向けて放射伝熱することで、気温以下の温度にまで無給電で冷却する技術である。夜間の放射冷却は以前より実証されてきたが、近年、日中の太陽光照射下においても、冷却できる技術が注目を浴びている⁶⁾⁻⁹⁾。この場合、晴天時の太陽光は主に可視～近赤外域の波長において約 1 kW m^{-2} もの放射照度を有するため、放射冷却体に用いる材料は、紫外～可視域の光を吸収せず、且つ常温の物体から波長 $10 \mu\text{m}$ 付近の熱赤外線を効率よ

く放射する特性が求められる。このように放射冷却体に応用する場合は、使用する温度や環境に応じて、材料の吸収波長をコントロールすることが重要となる。

これら数多くの潜在的用途にも関わらず、黒体材料は現時点で、衛星搭載機器や、研究レベルの利用にとどまっている。これは、光吸収率が十分に高い（約99.9%）黒体材料の多くが多孔質状であり、機械的耐久性に乏しいために一般環境での使用に耐えないことが理由の一つである。このため、十分な耐久性を有し、かつ高い光吸収率（ $>> 99\%$ ）を併せ持つ黒体材料が求められている。

そこで、本調査研究ではまず、従来型の空洞黒体について概観し、続いて、これまでに研究・開発されてきた黒体材料として、垂直配向カーボンナノチューブ（vertically aligned carbon nanotube: VACNT、または vertically aligned nanotube array: VANTA と呼ばれる）、ブラックシリコン、金黒（gold black）、ニッケル-リン（NiP）ブラックなどを取り上げ、各々の低反射率実現の原理とともに、応用動向を併せて調査した。また、黒体材料の基本特性である分光反射率や放射率を精密に評価するための各種計測法についても、到達している不確かさを含め調査した。さらに、黒体材料にまつわる実用上の課題（耐久性等）を挙げながら、黒体材料開発の今後の取組みの方向付けについて述べる。

2. 空洞黒体の物理

空洞黒体装置は100年以上の歴史があるが、現在においても最も1に近い放射率（0に近い反射率、1に近い光吸収率）を実現している装置であり、高放射率となる基本的な原理は現在の空洞黒体装置でも変わっていない。空洞黒体の低反射率の原理は、光を直進する光線として扱う、幾何光学（光線光学）に基づいて説明するこ

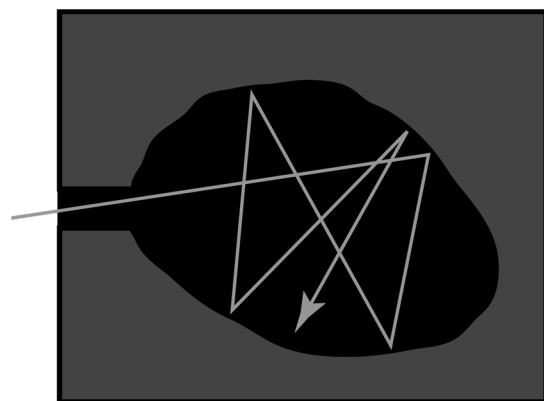


図1 空洞黒体への光の侵入と反射。

とができる。幾何光学的扱いは、光学系が波長に対して十分大きい場合に適用できる。

不透明で均一な温度の空洞の中で生じる熱放射は黒体放射となっている。しかし、実際には放射を観測しなければならないため、空洞内外を通じる孔をあける必要がある。この孔を通じて、外から空洞内に入った光子は、空洞内壁で反射を繰り返す(図1)。孔のサイズが小さいと、その光子が空洞内から外へ出る確率が低くなる。結果として、小さな孔のあいた空洞の開口部のみかけの反射率は、非常に低くなる(光吸収率は非常に高くなる)。そのため、孔から出てくる光子は、空洞内壁から放射されたもののみとみなせる。空洞内壁がある温度で均一であれば、孔からの放射はその温度の黒体放射に極めて近いものとなる。

空洞黒体を実現する装置は、空洞黒体炉と呼ばれるもので、多くの場合、片側開口の円筒空洞部分と空洞温度を制御する電気炉で構成されている。黒体放射の再現のためには、空洞壁表面の温度均一性と開口部のみかけの反射率を低く(光吸収率を高く)することが重要である。空洞黒体炉は、放射温度計を校正するために使われることから、空洞の開口径は、放射温度計の視野サイズをカバーできる大きさが必要である。その制約のなかで反射率を低減するため、空洞長さを長くする、内壁を低反射率素材にする、空洞の内部形状を工夫するといった対応がとられている³⁾。空洞に使われる材料には、温度均一性を高めるために熱伝導率の高い金属などが用いられ、放射率を高めるために空洞内壁は黒色塗装など高放射率となる(低反射率となる)加工が施される。

熱画像装置は、通常の放射温度計に比べて視野が広い。空洞黒体炉のような装置で熱画像装置の視野サイズに対応しようとすると、空洞の長さほどの程度必要にな

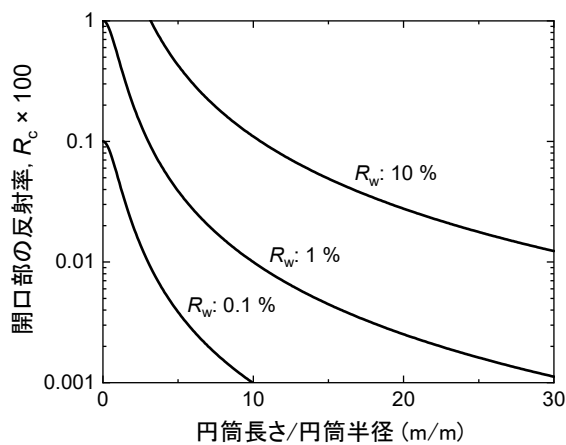


図2 円筒空洞の長さ/半径比に対する開口部の反射率。

るだろうか。空洞モデルとして、完全拡散の内壁をもつ片側の閉じた円筒(軸方向長さ l 、半径 r)を仮定して試算する。このモデルの円筒開口部の反射率 R_c は、 l/r が大きいとき、以下の式で表される¹⁰⁾。

$$R_c = \frac{R_w}{1-R_w} \frac{1}{1+(l/r)^2} \quad (1)$$

ここで、 R_w は内壁の反射率である。式(1)について、 R_w を0.1%、1%、10%としたときの長さ/半径比(l/r)に対する R_c を図2に示した。一般に反射は拡散反射成分と鏡面反射成分があり、特に鏡面反射成分を多重反射させるために、実際の空洞黒体炉では底面を円錐状にするなどしている²⁾。式(1)で仮定したモデルは簡単ではあるものの、長さ/半径比と反射率の傾向はおおむね実態に一致する。式(1)を l について解くと、式(2)となり、空洞の大きさをイメージすることができる。

$$l = \left[\frac{R_w}{(1-R_w)R_c} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} r \quad (2)$$

例えば、 R_w を1%としたとき、 R_c が0.01%を実現しようとするとき、開口半径 r が0.5 cmのときは長さ l は約5 cmであるが、 r を20 cmとすると l は約200 cm必要となり、内壁の面積は約1600倍となる。現実にはこの内壁全体の温度を均一にする必要があるため、空洞黒体をそのまま拡大して大面積に対応させることは現実的ではないだろう。

3. 黒体材料の開発動向

マクロな視点で見ると、物体に入射した光は、反射、吸収、透過に分かれる。したがって、反射率(reflectivity) R 、光吸収率(absorptivity) A 、透過率(transmittivity) T を使って、

$$A + R + T = 1 \quad (3)$$

と書ける。黒体材料は、不透明($T=0$)で、理想的には $R=0$ 且つ $A=1$ となる材料である。材料内に入った光が距離 x 進むとき、ランベルトの法則より $\exp(-\alpha x)$ に従って減衰するとすれば、吸収係数 α (absorption coefficient)が高いほど黒体材料として望ましいと思われるかもしれない。しかし、ここには反射が考慮されていない。異なる屈折率をもつ媒質が接触する境界面では、フレネル(Fresnel)反射が生じる。境界面に垂直に光が入射する場合、フレネル反射率 R_F は、各媒質の複素屈折率を各々 N_I 、 N_{II} とすると、

$$R_F = \left| \frac{N_I - N_{II}}{N_I + N_{II}} \right|^2 \quad (4)$$

で与えられる。したがって、通常想定される空気 ($N_{\text{air}} \approx 1$) や真空 ($N_{\text{vac}}=1$) 中において、フレネル反射を抑えるには、材料は1に近い屈折率である必要がある。ところが、 α が高いほど、屈折率は1から離れることになり、強いフレネル反射を引き起こすようになる。それは材料の複素屈折率から説明できる。複素屈折率 N は、実部と虚部に分けて、

$$N = n + ik \quad (5)$$

と書ける。実部 n は屈折率 (refractive index)、虚部 k は消衰係数 (extinction coefficient) であり、 k は吸収を表す光学定数である。吸収係数 α は k に比例し、光の波長を λ とすると、

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (6)$$

の関係がある。すなわち、 α の高い材料は k が高く、式 (4) より空気中や真空中ではフレネル反射率が高くなる。吸収係数とフレネル反射の間にトレードオフのような関係がある中、黒体材料の優れた光学性能はどのようにして実現されているのだろうか。その鍵は材料のナノマイクロ構造にある。

本章では、代表的な黒体材料として、垂直配向カーボンナノチューブ (VACNT)、ブラックシリコン、金黒、ニッケル-リン (NiP) ブラックなどを挙げ、低反射率 (高吸収率) の特徴的な原理を概説する。

3.1 垂直配向カーボンナノチューブ (VACNT)

カーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) は炭

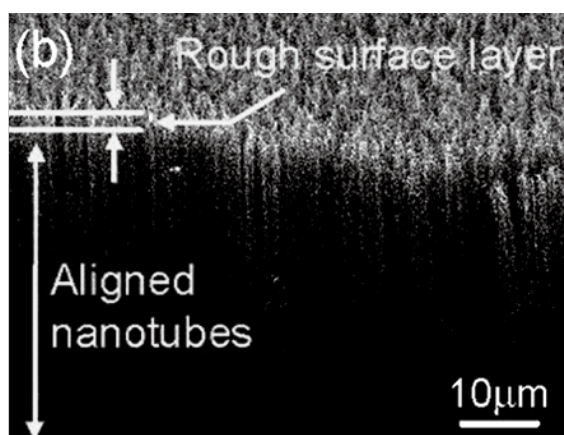


図3 VACNTの側面SEM画像。(図3は許諾を得て文献¹⁷⁾から転載した。)

© 2008 American Chemical Society.
<https://doi.org/10.1021/nl072369t>

素6員環が結合したグラフェン層が直径数 nm~100 nm 程度の管状構造となったもので、グラフェン層が一層の単層カーボンナノチューブ (single-wall CNT: SWCNT) や、SWCNTが入れ子構造となった多層カーボンナノチューブ (multi-wall CNT: MWCNT) がある。VACNTは、SWCNTあるいはMWCNTが基板に対して垂直に配向した集合体のことをいう。図3はVACNTの走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像である。RadushkevichとLukyanovichが1952年にカーボンフィラメントを発見し¹¹⁾、これがCNT発見の最初の報告といわれている¹²⁾。CNTの研究が大きく進展したのは、1991年のIijimaの報告¹³⁾からであり、特にVACNTは、ここ10数年のうちに目覚ましい進展があった。2004年、Hataらは、高い配向性のSWCNTを高効率に合成できる水アシスト成長法 (スーパーグロース技術) を開発した¹⁴⁾。2006年にはLehmanらが焦電検出器上へVACNTを成長させた^{15), 16)}。Yangらはシリコン基板上に作製したVACNTで、可視域の反射率0.045%を達成したことを2008年に報告している¹⁷⁾。2010年のLehmanの報告では、シリコン基板上のVACNTが近-中赤外領域でも0.1%~0.2%の反射率を達成している¹⁸⁾。最近、VACNTをプラズマ処理することで、可視-近赤外領域で0.004%~0.01%となったことが報告された¹⁹⁾。VACNTは、工業的に製造された黒体材料の中では、世界トップクラスの極低反射率材料である。

VACNTの作製法は、鉄触媒、シリコン基板を用いた化学気相蒸着 (chemical vapor deposition: CVD) が一般的である¹²⁾。CVDでは、基板上に原料となる反応性気体を流し、高温でCNTが作製される。作製時には500℃以上の温度が必要とされ、それが使用可能な基板を制限する要因となっている²⁰⁾。プラズマCVD (plasma-enhanced CVD: PECVD) はプラズマによってガス種を反応性の高い成分に分解し、通常のCVDよりも低い温度で作製できる²⁰⁾。そのため、CVDの中でも、PECVDがVACNT作製法としては最も一般的となっている¹²⁾。

VACNTは非常に低い反射率を実現しているが、VACNTと同じく炭素6員環で構成されるグラファイトは、反射率が十数%ほどもある。グラファイトの高い反射率は、前述のフレネル反射による。例えば、熱分解グラファイトの複素屈折率は実部 $n=2.649$ 、虚部 $k=1.395$ (567 nm, 25℃) であり²¹⁾、式 (4) から真空中でのフレネル反射率は約30%である。一方でVACNTでは、実質的な屈折率が周囲媒質に近くなっており、フレネル反射が抑制されていると考えられている¹²⁾。光の波長と比較して十分な大きさの表面構造をもつバルク状のグラ

ファイトとは異なり、VACNTは1本1本がナノサイズの直径で隙間の多い構造であり、VACNT管軸方向から見れば、波長より小さい構造となっている。この場合、光のふるまいは幾何光学的に扱うことができず、物理光学（波動光学）的な理論に基づいて説明される。VACNTの光学特性は、有効媒質理論によって説明されている²²⁾。

有効媒質理論は、異なる誘電率をもつ二成分からなる不均一媒質を、二成分の電場の平均によって、ある有効誘電率をもつ均質な媒質として記述しようとするものである。複素屈折率 ($n + ik$) と複素誘電率 ($\epsilon' + i\epsilon''$) は、

$$N = n + ik = \sqrt{\epsilon' + i\epsilon''} \quad (7)$$

で関連づけられる。有効媒質理論において、ある媒質が支配的な場合に適用されるのが Maxwell-Garnett 近似である²³⁾。公表されている VACNT の SEM 画像は、図 3 のように高密度の束状に観察されることが多い。しかし、これは CNT のサイズに対する SEM の分解能の低さによるもので、実際には、極低反射率の VACNT の空間充填率は 2%~3% 程度と非常に小さい¹⁷⁾。そのため、VACNT には Maxwell-Garnett 近似を適用できる¹²⁾。この近似が適用できる結果、VACNT は周囲媒質と CNT の二成分が均質化された材料とみなすことができる。そのうちに占める CNT の寄与は非常に小さいため、VACNT の実質的な屈折率は周囲媒質に近くなる。グラファイトと VACNT の屈折率のイメージを図 4 に示した。

VACNT の反射率は様々な条件によって変化することが知られており、これも Maxwell-Garnett 近似で説明されている。VACNT の有効誘電率 ϵ_{eff} は、ナノチューブを筒状のグラフェンとしてモデル化し、炭素 6 員環の平面方向（面内方向）の誘電率 ϵ_{in} とそれに垂直な方向（面外方向）の誘電率 ϵ_{out} とで記述されている¹²⁾。また、VACNT は異方性が高いため、有効誘電率はナノチューブの成長方向に対し垂直な方向（基板に対し平行方向）成分 $\epsilon_{\text{eff}}^{\perp}$ と平行な方向（基板に対し垂直方向）成分 $\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel}$ に区別される。VACNT の成長方向に対して垂直な方向には、グラフェンの面内・面外方向の両成分が影響し、VACNT の成長方向には、グラフェンの面内方向成分のみが影響する。真空中における VACNT の各々の有効誘電率は、

$$\epsilon_{\text{eff}}^{\perp} = \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{out}}\epsilon_{\text{in}}(1+f)} + 1 - f}{\sqrt{\epsilon_{\text{out}}\epsilon_{\text{in}}(1-f)} + 1 + f} \quad (8)$$

$$\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel} = f\epsilon_{\text{in}} + 1 - f \quad (9)$$

と表される^{12), 24)}。ここで、 $f(=0\sim 1)$ は VACNT の空間

充填率を表す。これらの式は CNT が完全に基板に対して垂直に配向している場合である。VACNT の垂直配向率 x を導入すると、有効誘電率は次のように表される。

$$\epsilon_{\text{eff,VACNT}}^{\perp} = x\epsilon_{\text{eff}}^{\perp} + (1-x)\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel} \quad (10)$$

$$\epsilon_{\text{eff,VACNT}}^{\parallel} = x\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel} + (1-x)\epsilon_{\text{eff}}^{\perp} \quad (11)$$

x は 0~1 の値をとり、1 のときは、基板に対して完全に垂直方向であり、0 のときは完全に平行方向である。以上に示したように、VACNT の有効誘電率は充填率や垂直配向率に影響され、フレネル反射率に反映される。Lehman は f , x , 及び入射波長を変化させた場合、フレネル反射率がどのように変化するか計算している¹²⁾。それによると、 f は小さいほど反射率が低減し（計算範囲では最小の $f=0.005$ が最も低反射率）、波長が短い ($0.1\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$) ほどその影響が顕著になる。また、 x は 1 に近づくほど反射率が低減し（計算範囲では最大の $x=0.99$ が最も低

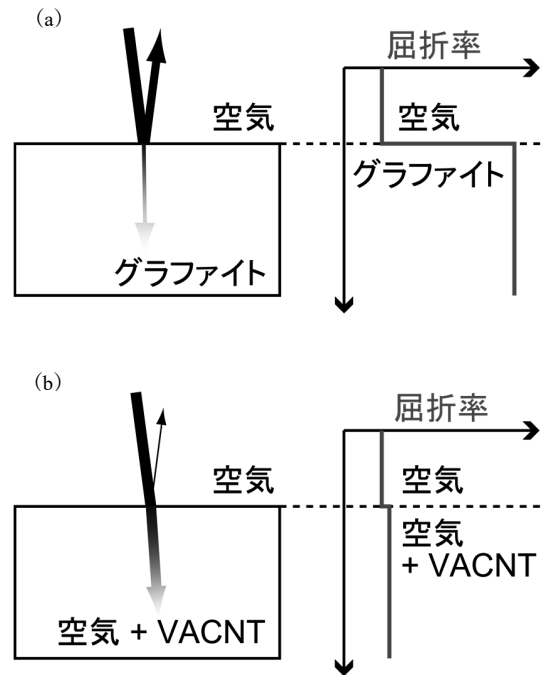


図 4 (a) グラファイトと (b) VACNT の深さ方向の屈折率変化のイメージ図。グラファイトでは、周囲媒質（図中では空気）との境界面で屈折率が大きく変化し、強いフレネル反射が生じる。一方で、ナノ構造で空間充填率の小さい VACNT では、Maxwell-Garnett 近似により屈折率が周囲媒質（空気）の屈折率に近いものとみなせる。そのためフレネル反射成分が少なく、ほとんどの光が VACNT 領域に入り、吸収される。

反射率), 波長 10 μm や 100 μm では $x > 0.9$ 以上で x の増加に伴う急峻な反射率の低下などが示された。また, VACNT の長さを変化させた場合においても, シミュレーションが行われている²⁵⁾。長さの変化は, フレネル反射にはほとんど影響せず, VACNT 層内に入った光の吸収量に影響を及ぼす。短すぎる場合, VACNT 層で光が吸収しきれず, 基板からの反射により反射率が上昇する。光が長波長であるほど, 吸収させるためには長い VACNT が必要となる。赤外線でも低反射率を達成している VACNT はおよそ数十 μm 以上の長さを有している¹²⁾。

基本的に VACNT における反射の原因はフレネル反射にあり, それをさらに低減する取組みが行われている。プラズマ処理により近年達成された極低反射率は, プラズマが VACNT 上面の CNT 密度を小さくするように働き, VACNT 上面付近の屈折率変化がさらに小さくなったためと説明されている¹⁹⁾。

3.2 ブラックシリコン

反射率を低減することで, シリコンに吸収される光を増加させることは, シリコン太陽電池の効率改善やシリコン光センサの感度向上へのアプローチのひとつである^{26), 27)}。ブラックシリコンはシリコンウエハー表面を加工し, ナノマイクロオーダーの針状にしたものである(図5)。この微小な針は表面に無数に存在し, 針の尖端

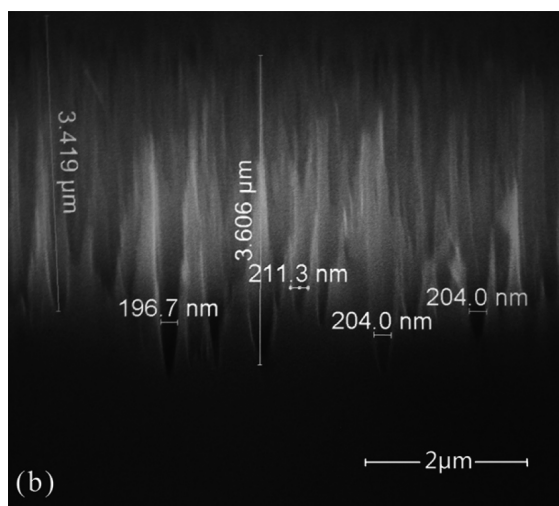


図5 ブラックシリコンの側面 SEM 画像。(図5は許諾 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) を得て文献²⁹⁾から転載した。)

© 2018 S. Ma, S. Liu, Q. Xu, J. Xu, R. Lu, Y. Liu, and Z. Zhong. <https://doi.org/10.1063/1.5018642>

径サイズは波長よりも小さい。針のある空間は多くの周囲媒質を含む。このような構造から, ブラックシリコンも VACNT と同様の原理でフレネル反射を抑制し, 低反射率を実現している^{28), 29)}。ただし, ブラックシリコンはシリコン固有の光学特性上, 近赤外より長い波長で低反射率は難しい。純粋なシリコンでは約 1.1 eV (波長約 1100 nm) のバンドギャップを有し, フレネル反射を低減しても, それ以上の波長では光を吸収できず透過してしまうためである。そのため, 長い波長でも低反射率, 高吸収率にする場合は, ドーピングによって吸収波長帯を拡張することがある³⁰⁾。

ブラックシリコンは, エッチングにより作製されており, エッチング方法や条件によって形状や特性が変化する³¹⁾。広い波長範囲にわたって低反射率のブラックシリコンは, 反応性イオンエッチングのひとつである, 高密度電子サイクロトロン共鳴プラズマエッチングによって作製されている。この方法では, 針の尖端部の直径が約 3 nm~5 nm, 針の底部の直径が約 200 nm, 長さが約 1 μm ~16 μm のものが得られている²⁸⁾。針の長さが長いほど反射率が低くなる傾向があり, 長いサンプル (> 5 μm) では, 波長 0.5 μm ~2.5 μm の範囲で < 0.8 % の反射率と報告されている²⁸⁾。また, 長さ 16 μm のサンプルでは波長 2.5 μm ~約 10 μm の範囲で < 0.6 % (鏡面反射率) であった²⁸⁾。

3.3 金黒

金 (Au) は $5d \rightarrow 6s$ の遷移により青色領域の光を吸収し, プラズマ周波数より小さい光を反射することで, 光沢のある黄金色に見える。金を球状ナノ粒子にすると, 光の振動電界によりナノ粒子の自由電子が振動させられる(図6)。電子雲が原子核に対して変位すると, 電子と原子核間のクーロン引力から復元力が生じ, 電子雲に振動が生じる。このナノ粒子中で生じる電子の集団振動(プラズモン振動)は, 特定の共鳴エネルギー(共鳴波長)によって動く振動子のようにふるまう。その共鳴波長の光は吸収(プラズモン吸収)される。金のナノ粒子は, 青色の光を吸収するだけでなく, プラズモン吸収により緑色の光も吸収するようになり, 赤色に見えるようになる。これは旧来赤色のステンドグラスに使用されている。一方, 金黒には, 様々な形態があるが³²⁾⁻³⁴⁾, 基本的な形態は大きさ・形状の混在したナノサイズの金粒子の集合体であり, ポーラスな構造を成している(図7)。プラズモン吸収は, 粒子のサイズ, 形状, 密度, 粒子間の距離に依存する^{32), 35)}。そのため, 様々な波長のプラズモン吸収が重なり, 広い波長範囲で吸収が生じ低反

射率となる。金黒の消光断面積は大きいため³⁶⁾、薄層化が可能である。プラズモン吸収の原理による黒体材料には、金黒以外にも白金黒（白金ナノ粒子）などがある^{37), 38)}。

典型的な金黒の作製方法は物理蒸着法であり、例えば金のワイヤを原料として、真空蒸着で基板に堆積され作られる^{33), 39), 40)}。基板側はVACNTの作製のような高温を必要としないため、基板材料の選択の自由度は比較的高い。Leidenfrost状態の金懸濁液滴を介する作製法も研究されている⁴¹⁾。

反射率は可視域から中赤外域の波長において、およそ<1%との報告がある^{32), 34), 39)}。

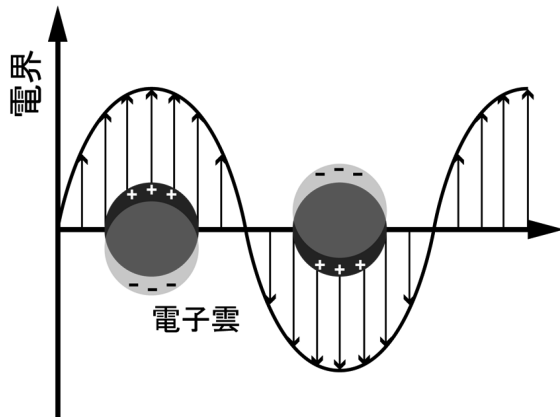


図6 プラズモン振動のイメージ図

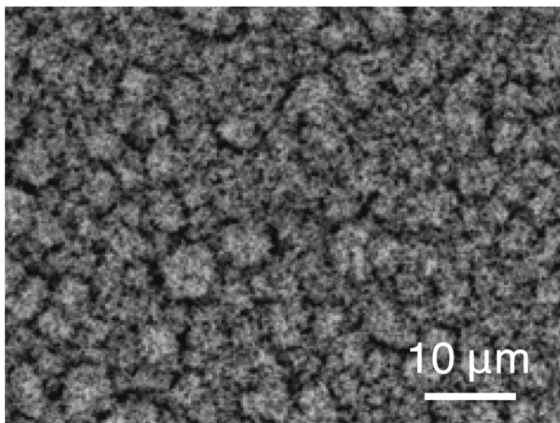


図7 金黒のSEM画像。(図7は許諾(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)を得て文献¹²⁾から転載した。)

© 2018 J. Lehman, C. Yung, N. Tomlin, D. Conklin, and M. Stephens. <https://doi.org/10.1063/1.5009190>

3.4. ニッケルーリン (NiP) ブラック

絶対放射計に用いられているような、光を熱に変換して光のパワーを測定するカロリメータの受光部には、光吸収率100%（反射率0%）が求められる。従来カロリメータの受光部には、黒色塗料で塗装された吸収体を用いられていた。黒色塗料の反射率は約3%であり、実効反射率を低下させるために吸収体は円筒で囲われた構造であったが、円筒内で吸収されたパワー等価性の不確かさなどが課題となっていた⁴²⁾。面形状で低反射率のNiPブラックは、円筒不要の改良型カロリメータに採用され、より高精度な光パワー校正を実現した。NiPブラックはVACNT、ブラックシリコン、金黒とは異なり、ナノメートルサイズの構造ではなく、マイクロメートルサイズの構造が重要な意味をもっている。NiPブラックの表面は直径数μmの微小ピットが無数に形成されている（図8）。この表面に光が入射すると、光はピット内壁上で繰り返し反射され、閉じ込められる（図9）⁴³⁾。つまり、NiPブラックの低反射の原理は、空洞黒体と同じ

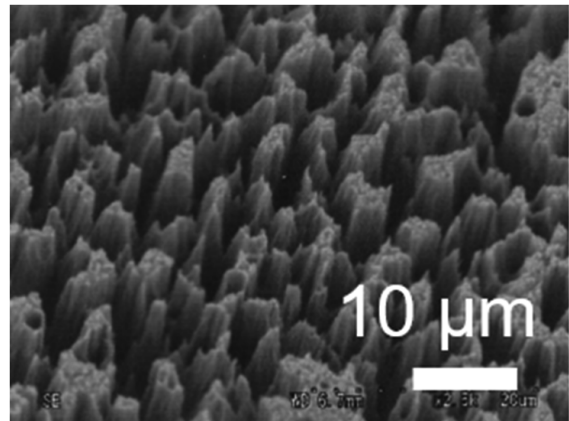


図8 NiPブラックのSEM画像。

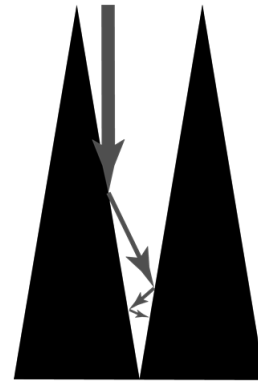


図9 NiPブラックの構造における光の多重反射イメージ。

多重反射構造による光閉じ込めの原理である。NiP ブラックは面上に微小な空洞黒体が敷き詰められた構造によって大面積の低反射率を実現している。

NiP ブラックは、無電解 NiP 合金めっきを硝酸によって酸化処理することで作られる^{44), 45)}。NiP めっき面自体は通常、耐薬品性を付与する目的で施されるが、リンがある一定の含有率の場合には微結晶となり、粒界から硝酸に侵され、NiP ブラックを生じると考えられている⁴⁶⁾。

反射率は、波長 0.4 μm ~2 μm では < 0.3 % であるが、近赤外以上では波長が長くなるに従って上昇し、10 μm 付近で < 10 % である⁴⁵⁾。これは、波長が長くなるほど、数 μm のピットサイズに対して空洞黒体の光閉じ込め効果が低減されていくことが原因である⁴³⁾。

3.5 その他の材料

3.1~3.4 に挙げた材料以外にも、市販の平面黒色材料がある⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾。そのうちのいくつかについては、ドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt: PTB) が測定した赤外域の放射率データが公開されている⁴⁹⁾。Acktar, Martin Black は放射率が 0.99 より高い (放射率が 1 % 未満) 波長域もあるが、多くの市販材料の放射率は 1 % より高い⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾。しかし、塗料やテープ型など、製品へ使用しやすい工夫がなされている。市販の黒体材料について低反射の原理の詳細は明らかにされていないが、基本的には 3.1~3.4 のいずれかの原理によると考えられる。

4. 面状黒体材料の用途

黒体材料には、面状に形成できることを活かした大面積の応用、また、薄さを活かした小型製品への使用も期待される。研究されている面状黒体材料の用途やその周辺情報を紹介する。

4.1 放射温度計測

放射温度計測は代表的な非接触温度計測手法であり、対象物からの熱放射を測定し温度換算することで、対象物の温度を計測する。放射温度計は、産業においては、500 $^{\circ}\text{C}$ ~2000 $^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲の測定で普及しており、特に製鉄等の高温プロセスにおける測温に使用されて久しい⁵⁰⁾。常温程度の低い温度域での放射温度計測は、近年では熱画像装置の登場もあり広まってきている。熱画像装置は、例えば空港での検疫における発熱者スクリーニングや^{51), 52)}、癌の診断⁵³⁾、衛星からの観測 (リモートセ

ンシング)⁵⁴⁾等で利用されており、農業における応用も研究されている⁵⁵⁾。以下に、放射温度計測の原理を概説する。

2章で述べたように、黒体放射は放射温度計測の基準となっており、空洞黒体炉が放射温度計の校正に使用されている。それには式 (12) に示す、Planck が導いた厳密な黒体の放射則 (Planck の法則) が重要な役割を果たしている。黒体の分光放射輝度 $L_{b,\lambda}(\lambda, T)$ は、

$$L_{b,\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc_0}{k\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (12)$$

と記述される。ここで、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 c_0 は真空中の光速、 λ は波長、 T は温度である。分光放射輝度 $L_{b,\lambda}(\lambda, T)$ は波長と温度のみで決まるため、これを利用して温度計測ができる。 $L_{b,\lambda}(\lambda, T)$ を各温度について示したのが図 10 である。

放射温度計の校正に関して、ここで放射温度計のトレーサビリティ体系について触れておく。詳細は文献^{3), 56)}を参照されたい。トレーサビリティとは、不確かさがすべて表記された切れ目のない校正の連鎖によって上位の計量標準に繋がっていることである。

日本では、国内のトレーサビリティを確保するため、計量法に基づく計量法トレーサビリティ制度である JCSS (Japan Calibration Service System) が導入されている。従来の放射温度計の JCSS の運用は、設定されたすべての温度域において、1990 年国際温度目盛 (International Temperature Scale of 1990: ITS-90)⁵⁷⁾ に基づいていたが、国際単位系 (Système International d'Unités: SI) の定義改定を機に、2019 年より 960 $^{\circ}\text{C}$ ~2800 $^{\circ}\text{C}$ の温度域は熱力学温度に基づくことに変更となった。-30 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ 及び 400 $^{\circ}\text{C}$ ~960 $^{\circ}\text{C}$ では、引き続き ITS-90 に基づいている。JCSS トレーサビリティに

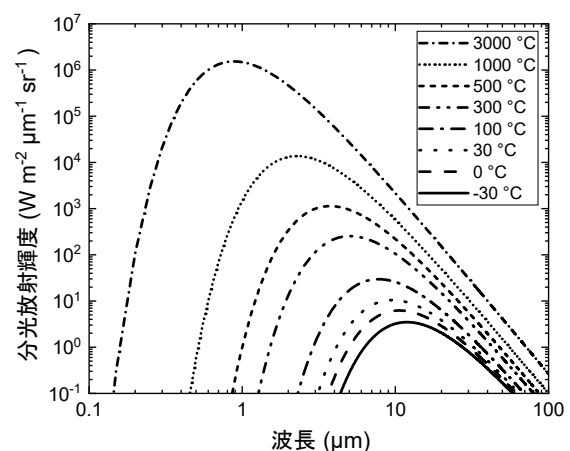


図 10 黒体放射の分光放射輝度。

おける上位標準は、産業技術総合研究所計量標準総合センターが所有する特定標準器の温度定点群実現装置である。2019年の変更の際、この構成要素に、熱力学温度の定まっている金属-炭素共晶点に加わった。-30℃～160℃では、接触式の特定標準器をもとに校正された白金抵抗温度計と標準黒体炉装置により、JCSSの登録事業者が所有する特定二次標準器（赤外放射温度計）が校正される。400℃～2800℃では、特定標準器により、日本電気計器検定所が所有する特定副標準器（温度定点実現装置と単色放射温度計）が校正される。特定二次標準器である温度定点実現装置と単色放射温度計は、特定副標準器により校正される。

空洞黒体炉には、式(12)の放射を再現する、波長に依らず1に極めて近い放射率が求められる。原理的に、空洞に対して十分に小さな孔からの放射であれば、空洞の材料によらず黒体放射を実現できる。しかし、現実には開口はある程度の大きさが必要であり、装置として実現するために空洞の大きさ（長さ）も制約がある。そのために、空洞内壁材料は、材料自体が高い放射率（低い反射率）で、且つ内壁温度の均一性を高めるために高熱伝導率であることが望ましい。空洞底面にCNTをコートしたグラファイト板を使用した空洞黒体炉では、グラファイトのみの場合よりも放射率が1に近く、放射率の波長依存性も小さかった⁵⁸⁾。材料自体の放射率特性が望ましいものであれば、空洞長さをより短くし、炉を小型化することが可能となる。実際に、空洞底部にCNTを使用した小型の黒体炉が市販されている。

熱画像装置の校正の場合、画素の一部を校正するだけであれば、従来の空洞黒体で対応することができるが、全画素の校正には熱画像装置の視野以上の大きさの面積の標準黒体面が必要となる。一般ユーザー向けに、金属平板に黒色塗料で塗装した黒体面をもつ平面黒体装置が販売されているが、黒体面の放射率はあまり高くない(0.95程度)ため、放射率補正が必要であるし、背景放射の反射の影響等にも注意する必要がある⁵⁹⁾。平面黒体装置で、温度校正の不確かさを十分小さくするには、黒体面の放射率が1に極めて近いこと、放射率の波長均一性が高いこと、黒体面内の温度均一性が高いことが要求される。特に、熱画像装置では常温域(10 μm帯)で使用されることが多いため、この温度域・波長帯での特性が重要といえる。光学的、熱的特性の観点ではVACNTが有力な黒体面材料と思われるが、現状の市販品に使用されている材料の大半は金属板と黒色塗料となっている。VACNTは、垂直配向性が低下すると反射率が上昇(放射率が低下)する¹²⁾。また、耐接触性に課題がある

という報告もある^{60),61)}。ナノポーラス構造であるブラックシリコンや金黒も機械的強度の観点で優れているとは言いがたろう。NiPブラックは、マイクロ構造であり機械的強度は他のナノ構造材料よりは優位性がある可能性があるが、10 μm帯の反射率は数%である。黒体材料を平面黒体装置に活用するには、これらの課題の解決が必要である。

4.2 絶対放射計、赤外線計測（熱型赤外線検出器）

絶対放射計の受光部のセンサ上や⁴²⁾、赤外線検出器の熱型センサ（焦電センサやボロメータ）上に黒体材料をコートすると、黒体材料の光吸収によって熱に変換される放射の割合が高められるため、絶対放射計や赤外線検出器の感度を高め、検出波長依存性も低減できる。黒体材料に要求される特性は、広い波長範囲での高い光吸収率（低い反射率）である。断続入射型の焦電検出器やボロメータを高速応答させる場合は、それに加えて低い熱容量であることも必要である⁶²⁾。

材料の高光吸収率や低熱容量の観点から、金黒やVACNTをコートした焦電センサが調査されている。金黒をコートした場合は、可視-近赤外領域で検出波長依存性が低く、高い応答度を示したが、VACNTよりも光照射に対し損傷を受けやすいという課題が指摘されている⁶³⁾。VACNTの場合、VACNT成長時の還元雰囲気での高温環境が焦電材料の誘電特性に影響を与え、応答特性を悪化させる¹⁸⁾。そこで、VACNTと比較して低温で形成できるスプレーコーティングも試みられている。スプレーコーティングCNTはVACNTよりも光吸収率が低い、低温形成の利点のために、検出器の応答度は、VACNTの場合より高かった。一方で、波長が長くなるにつれ応答度が低下するという、波長依存性の存在が課題となっている^{64),65)}。しかし、この波長依存性はプラズマエッチング処理により最近改善されてきている。プラズマエッチングがCNT表面にマイクロサイズの多孔質構造を作り、長波長光の吸収率が改善されることによると考えられている^{63),66)}。

4.3 光学系への応用

迷光は光学部品の表面欠陥や光学系の汚れなどによって散乱された不必要な光である。この光が検出器に入ってしまうことで、カメラ、望遠鏡、顕微鏡、リモートセンシングなど、イメージング光学系でのコントラスト低下⁶⁷⁾、分光分析装置での背景信号上昇といった問題を引き起こす。人工衛星からの地表温度測定においては、迷光除去不良のために本来より数℃高い表示になった例も

ある⁶⁸⁾。このような光学系の内壁やバツフルに黒体材料を用いれば、効果的に迷光を除去できると考えられる。黒体材料の反射率が全方向にわたり非常に低ければ、光学系の構造をシンプルにできる可能性もあるだろう。黒体材料に要求される特性は、測定波長域において反射率が低い（光吸収率が高い）ことである。ただし、Kirchhoffの法則から、吸収率が高いことは放射率が高いことでもあるため、赤外域の測定や高温中での測定では、黒体材料からの放射に注意し、冷却するなどの工夫が必要となる。

4.4 熱赤外線制御

熱赤外線制御用途では、放射冷却材料や太陽熱利用の用途が考えられる。放射冷却は、放射伝熱を利用して冷却を行う、電力を使用しないパッシブな冷却方法であり⁶⁾、日光に晒される太陽電池の冷却への応用も検討されている⁶⁹⁾。太陽熱利用では、太陽光を熱に変換して発電するシステム（太陽熱発電）が知られており^{70),71)}、太陽光の受光部（ソーラーレシーバー）材料として黒体材料の活用が考えられる。これらの用途では、反射率の低さ、放射率の高さも重要であるが、それよりもむしろ、目的に合わせた波長特性のコントロールが、目的の達成に重要な条件となっている。

放射冷却材料としては、常温付近の温度を宇宙空間に向けて放射するため、常温付近の環境で、大気による光吸収のない（大気の窓）波長 $8\ \mu\text{m}\sim 13\ \mu\text{m}$ において、放射率が高い必要がある。さらに、太陽光照射のある日中で冷却するには、太陽光からの紫外～近赤外光は反射・透過することで、太陽光から材料に吸収されるエネルギーよりも材料から放射されるエネルギーが上回る必要がある。日中の放射冷却材料として、近年 SiO_2 層と HfO_2 層を交互に積層したフォトニックラジエーター⁶⁾、シリカフォトニック結晶⁷²⁾、ポリマーコーティングされた石英ガラスミラー⁷³⁾、 SiO_2 粒子を含んだシート状のガラス-ポリマー複合材料⁷⁴⁾が報告されている。

太陽熱利用の受光部には、太陽からの放射を効率よく熱に変換することが求められるため、放射冷却材料とは反対に、紫外～近赤外の光吸収率が高く、赤外域の放射率が低い（光吸収率が低い）特性が求められている。さらに、変換された熱は効率よく伝えられる必要があるため、高い熱伝導率も要求される。一般にCNTは高い光吸収率や高い熱伝導率を有しているが、吸収波長帯が広すぎる。適切なCNT厚みに設計したタンデム吸収体は、吸収波長選択性を有することが報告されている⁷⁵⁾。また、ニッケルナノピラミッド構造の材料においても、太

陽光を選択的に吸収することが報告された⁷⁶⁾。太陽熱発電システムに用いる場合、太陽光は集光されてレシーバー材料に照射される。レシーバーの方式によるが、出口温度で $600\ \text{C}$ を超える高温になるため⁷⁷⁾、耐熱性も必要となる。特に動作温度の高いレシーバーには、耐熱性や熱伝導性に優れたセラミックス材料（SiC系）が使用されている⁷⁸⁾。

5. 面状黒体材料の評価

黒体材料にはその用途により様々な評価が必要となるが、反射率や放射率は、いずれの黒体材料においても基本となる評価項目である。黒体材料のような、0に非常に近い反射率あるいは1に非常に近い放射率を正しく求める要求には、精密な測定を必要とする。本章では、それらの精密な測定方法について、各国の国家計量標準機関（National Metrology Institute: NMI）の例を挙げつつ、測定上の留意点について述べる。

5.1 反射率測定

反射率には様々な分類があり、それに応じた各種測定法がある⁷⁹⁾。黒体材料の評価においては、半球分光反射率と双方向反射率分布関数（bidirectional reflectance distribution function: BRDF）の測定が有用である。反射率は入射方向と出射方向の両方に依存する。半球分光反射率は、方向入射-半球分光反射率の測定、あるいは半球入射-方向分光反射率の測定により求められる反射率である。各場合のジオメトリーは解説文献⁸⁰⁾中の図3の通りであり、方向入射-半球分光反射率は一方からの入射光成分に対するすべての方向への反射光成分の比、半球入射-方向分光反射率はすべての方向からの一様な入射光成分に対する一方への反射光成分の比である。これらの反射率は、光の相反則より、互いに等しい。ただし、すべての方向からの一様な入射光（半球照明）を実現することは難しいので、一般の測定では方向入射-半球分光反射率を測定することが多い。半球分光反射率は、単にそれを評価するだけでなく、放射測温に使用する方向分光放射率を求める際に必要となる反射率であるので、黒体材料評価には重要な反射率といえるだろう。因みに物体の方向分光放射率 e_i は波長 λ 、方向（天頂角 θ 、方位角 φ ）、温度 T の関数として、

$$e_i(\lambda, \theta, \varphi, T) = \frac{L_i(\lambda, \theta, \varphi, T)}{L_{b,i}(\lambda, T)} \quad (13)$$

である。すなわち、黒体からの分光放射輝度 $L_{b,i}$ に対する物体からの方向分光放射輝度 L_i の比である。ある波

長 λ 、方向（天頂角 θ 、方位角 φ ）、温度 T における方向分光放射率 ϵ_λ は、その条件下の半球分光反射率 ρ_λ に式(14)の関係で対応する。

$$\epsilon_\lambda(\lambda, \theta, \varphi, T) = 1 - \rho_\lambda(\lambda, \theta, \varphi, T) \quad (14)$$

ただし、式(14)は不透明材料の場合に成り立つ。この関係を利用して、半球分光反射率 ρ_λ の測定により方向分光放射率 ϵ_λ が得られる。

BRDFはある方向からの入射光成分に対する、ある方向への反射成分を表すものであり、物体のすべての反射を表現する⁸⁰⁾。BRDFは反射率そのものの評価が重要な、迷光除去用途等では必要性が高いと思われる。

5.1.1 半球分光反射率測定

黒体材料においては、平面黒体をはじめとして常温域での使用の可能性が高い。そのため常温域の主な放射波長帯である赤外域の放射率（反射率）の評価が重要となる。常温における、赤外域の半球反射率の精密測定は、NMIでは米国標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology: NIST）と英国物理研究所（National Physical Laboratory: NPL）で、それぞれ実施されている。いずれもフーリエ変換赤外分光（Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR）システムの半球分光反射率測定であるが、特徴的な違いは試料への入射・反射部分にある。NISTでは積分球を用いた方法であり^{81), 82)}、NPLでは半球ミラーを用いた方法である^{83), 84)}。

積分球は、内部に球の空洞形状を有する装置であり、理想的には空洞は真球形状で、内壁は完全拡散体である。したがって、積分球の入射ポートから入った光は、積分球内で一様に拡散し、最終的に出射ポートから出ていき検出器に入る。そのため、測定試料の反射の方向特性が不明であってもすべての反射成分を測定できる利点がある。しかしながら、実際の積分球の内壁は完全拡散体ではなく、ポートプラグやバッフルも存在し、ポートの縁に当たった光が積分球に戻ることもある⁸⁵⁾。これらの要素が理想的な積分球条件から外れさせる原因となり、正確な測定の妨げとなる。そこで、NISTでは積分球システムを改良し、積分球を理想的な条件に近づける工夫（積分球と同じ曲面形状・積分球と同じコーティングのポートプラグ、ポート縁部分の肉厚を薄くしたナイフエッジポート、取り外し可能なバッフル）がなされている⁸¹⁾。NISTにおける典型的な反射率測定のジオメトリを図11に示す⁸⁶⁾。VACNTの反射率測定値の拡張不確かさ（包含係数 $k=2$ ）は、波長 $2.2\ \mu\text{m}\sim 14\ \mu\text{m}$ では $0.4\% \sim 1.9\%$ （相対）と報告されている¹⁸⁾。

およそ $20\ \mu\text{m}$ を超える長い波長になってくると、積分球の内壁は拡散反射性から次第に鏡面反射性となるため、積分球を使った測定は困難となる^{84), 87)}。NPLでは積分球を使用せず、波長 $50\ \mu\text{m}$ の測定に対応可能な半球ミラーを使用するシステムとなっている（図12）^{84), 88)}。光源と試料上の集光位置は、半球ミラーの曲率中心からわずかにずれたところに位置する。小さな穴が開いた半球ミラーは回転するようになっている。試料からの反射成分を測定する際は、光源からの光が半球ミラーに当たり、集光して試料に照射される。試料の照射箇所と半球ミラーの穴を結ぶ先に分光器と検出器があるジオメトリを保ちながら半球ミラーが約 180° 回転する。測定値の絶対成分の拡張不確かさ（ $k=2$ ）は $10\ \mu\text{m}$ より長波長では 0.004 、短波長では 0.0035 、相対成分では $(0.038 \times H)$ である（ H は方向入射-半球分光反射率）⁸⁴⁾。NPLのシステムによりいくつかの黒色コート材料が評価されている⁸³⁾。

方向入射-半球反射率を測定する場合、一般には積分

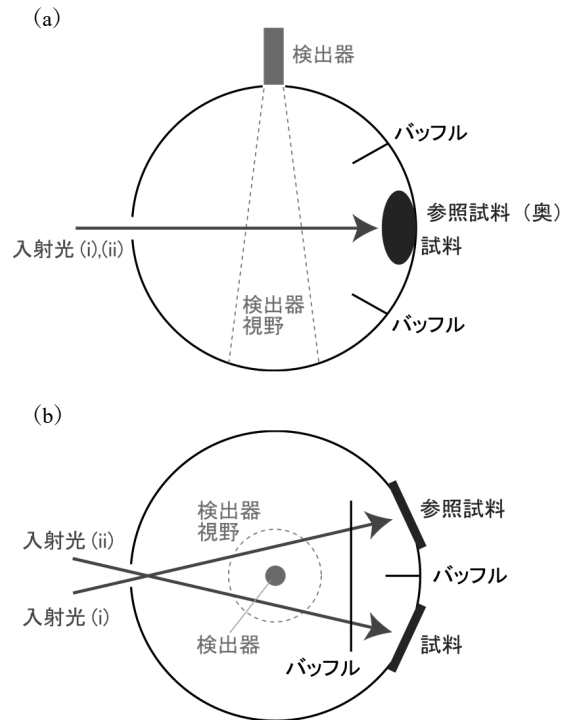


図11 (a) 横方向及び (b) 上方向からのNISTの積分球構造の概略図。参照試料ポートと試料ポートは左右対称の位置にある。参照試料・試料測定時の入射光は、それぞれ (i)、(ii) の方向から入射される。参照試料または試料に入射した光の反射光が直接互いの試料や検出器・検出器視野に入らないようにバッフルが設置されている。

球を使用した市販の測定システムを用いることが多いだろう。ここで黒体材料の半球反射率を測定する際の注意点について触れておく。迷光、散乱光、温度の不安定性、検出器の検出面積に対するオーバーフィリング、検出器の非線形性や検出感度の空間・波長の不均一性、測定系のドリフトなど、反射率測定における一般的な不確かさ要因に対しては、黒体材料の測定の際にも低減や補正が重要である¹²⁾。黒体材料の測定では、加えて、その低い反射率のために、ベースライン信号（ゼロレベル）の影響が無視できないほど大きくなることもあるので注意が必要である。これは、サンプルポートに対して入射ビームがオーバーフィルとなっていると顕著となる。対策としては、ベースラインデータ（サンプルを設置しない場合のデータ）を取り、通常のサンプル測定データから差し引くとよい。また、積分球のスルーットにも注意を要する。積分球を用いた反射率測定では、試料は積分球内壁の一部を構成することになり、試料の反射が積分球の積分効率に寄与する。一般にリファレンスとして用いられる標準試料が高反射率である一方、黒体材料は非常

に低い反射率である。そのため、黒体材料の測定時はリファレンス測定時に比べて積分効率が低下し、積分球のスルーットが低下する。スルーットは試料ポート面積から推定される値より大きく低下することもあり、反射率を過小評価してしまう恐れがある⁸⁹⁾。積分球を大きくすればスルーットの低下は低減されるが、S/N比の悪化とトレードオフとなる。これを回避する方法は、リファレンスデータ測定時のスルーットを試料データ取得時と同等にすることである。例えば、低反射率の標準試料でリファレンスデータを取得することが有効であろう。低反射率の標準試料がない場合、ポートを2つ使用する測定方法が考えられる⁸⁹⁾。この方法では、まず、標準試料と別ポートに測定試料をセットした状態で入射光を標準試料に照射し、リファレンスデータを取得する。次に、標準試料と測定試料の配置はそのままに、入射光を測定試料に照射して反射率を測定する。市販の積分球システムを含め、低反射率材料の半球分光反射率の測定例・解説が文献^{12), 63), 89), 90)}に記載されているので参照されたい。

5.1.2 BRDF 測定

BRDF は光の波長 λ 、入射光の方向（天頂角 θ_i 、方位角 ϕ_i ）、反射光の方向（天頂角 θ_r 、方位角 ϕ_r ）の5つの変数をもつ関数で、ある方向からの入射光の分光放射照度 $E_{\lambda,i}/(\text{W m}^{-3})$ と、ある方向への反射光の分光放射輝度 $L_{\lambda,r}/(\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1})$ を用いて、式(15)のように記述される⁸⁸⁾。

$$f(\lambda, \theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{dL_{\lambda,r}(\lambda, \theta_r, \phi_r)}{dE_{\lambda,i}(\lambda, \theta_i, \phi_i)} \quad (15)$$

BRDF の測定システムは、光源の位置あるいは検出器の位置が固定されたものが多いが、5軸ゴニオメーターシステムなどにより、光源、試料、検出器の相対的な位置や角度を自在に変更できるようになっている^{88), 91), 92)}。そのため、サンプルに対して任意の入射角・検出角方向の反射率を測定できる。BRDF を黒体材料のような低反射率材料に適用する場合、入射光にはレーザーのような高い放射束の平行光線が必要となる。いくつかの市販黒色材料が市販の BRDF システムによって測定されている⁴⁷⁾。3軸自動散乱計を用いた VACNT の BRDF の偏光依存性測定も報告されている²⁴⁾。

5.2 放射率測定

放射率測定にも様々な手法があるが⁹³⁾、ここでは汎用性があり実用的な手法である⁸⁰⁾、分離黒体法について紹介する。分離黒体法では、参照黒体と測定試料の熱放射の分光放射輝度を測定して比をとることで方向分光放射

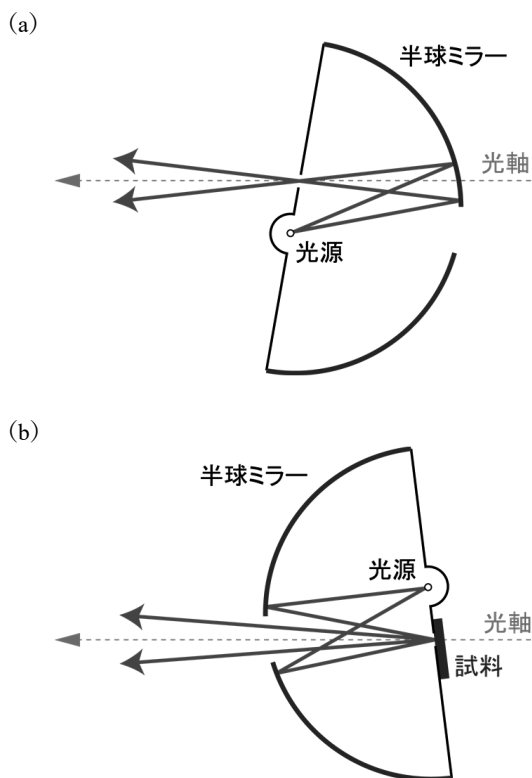


図 12 NPL における反射率測定の概略図。(a) 入射光量測定時の配置と (b) 試料の反射率測定時の配置。分光器の光軸方向に射出した光が検出器でとらえられる。

率を算出する。図 13 に本手法の概念図を示す。参照黒体には、一般に空洞黒体を用いた黒体炉が使用される。本手法で放射率を評価するための基本的な注意点は3つ挙げられる⁹⁴⁾。(1) 参照黒体の温度と試料表面の温度を同一の温度にすること。(2) 参照黒体の放射特性が黒体に非常に近いこと。(3) 周囲からの熱放射の試料による反射成分。(2)については、放射率が1に極めて近い黒体炉を使用することで対応できる。(3)は反射率の高い(放射率の低い)試料ほど影響が大きくなる。逆に言えば、黒体材料試料の評価では、その影響は小さいであろう。一方で、(1)を満たしているか確認するための測定が困難であり、課題となっている⁸⁰⁾。そこで各国NMIでは、これを解決するための手法が各種提案され、測定されている^{80),95)}。その中でも、厳密性と汎用性に優れているのは、イタリアの国家計量標準機関(Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica: INRiM)によって提案され、NISTが発展させた、放射温度測定により放射率測定箇所と同じ箇所の温度を測定する方法であり、相対拡張不確かさは1%である⁸⁰⁾。この方法は、厳密には分離黒体法だけでなく反射法と組み合わせたハイブリッド法である。反射法は、加熱状態における試料の半球分光放射率(方向分光放射率)算出に用いられる。反射測定時と同じ加熱状態における試料の表面と放射率既知の黒体炉からの熱放射測定により試料表面の温度が決定される。さらに同じ加熱状態を保ったまま試料及び黒体炉からの熱放射を分光測定することにより、その温度における試料の方向分光放射率が求められる。この方法を含め各種放射率測定については文献⁸⁰⁾に簡潔に解説されている。

黒体材料に対する反射率測定と放射率測定を比較すると、黒体材料は低反射率・高放射率であるため、放射率測定と放射率測定の相対不確かさが同じ場合、測定値の不確かさは反射率のほうが小さくなる。したがって、同等の相対不確かさの放射率・放射率測定の選択肢があり、半球分光放射率や、その結果から導かれる方向分光

放射率を、より小さい不確かさで求めたい場合は、放射率測定が相応しいと考えられる。また、BRDFの測定によれば精密に反射率の角度特性を評価できる。しかし、放射率測定は、基本的に室温での測定であり、黒体材料の場合は高温にすると自己放射が増えるので温度依存性の測定は難しい。温度依存性の評価が必要な場合は、分離黒体法による方向分光放射率測定が望ましいと考えられる。

6. 今後の取組みの方向付け

黒体材料は高い光学的性能を有するものの、その利用は現時点では限定的である。冒頭で触れたように、一因として耐久性の課題が挙げられる。本章では、いくつかの黒体材料の期待される用途への課題と対応策について考察する。

6.1 平面標準黒体への応用

平面標準黒体への応用に求められる特性は、1に近い高い放射率に加え、黒体面内の放射率と温度の高い均一性である。熱画像装置の医療応用に関して、ヒトにおける発熱検出のための適切なイメージングシステムの必須性能仕様に関するIEC規格(IEC80601-2-59:2017)では、発熱者スクリーニング用熱画像装置の校正器の放射率は0.998以上を要求している⁹⁶⁾。ところが、現実にはそのような高放射率性能の市販平面黒体装置を見つけることは困難な状況である⁹⁷⁾。常温域で使用される10 μm 帯における0.998以上の放射率は、黒体材料を平面標準黒体に用いるうえで達成すべき目標のひとつといえる。黒体面の温度均一性の要求に対応するために、黒体の平面方向の高い熱伝導率が求められる。また、校正器としての信頼性を確保するには、接触耐性などの機械的強度に優れる、一般の温湿度環境でも劣化しない、性能が長期的に安定していることなどが求められるだろう。

現状の黒体材料で常温付近(10 μm 帯)用平面標準黒体装置への適用性を考えると、ナノ構造を利用する黒体材料(VACNT, ブラックシリコン, 金黒)では機械的強度に課題がある。ナノ構造自体が低放射率実現に強く関与しているため、構造を変化させて機械的強度を向上させるのは難しい。その観点では、NiPブラックのような、機械的強度に優位性のあるマイクロサイズの多重反射構造を利用する材料の開発に利があると思われる。NiPブラックの欠点は赤外域の放射率上昇(放射率低下)であるが、これはNiPの空洞サイズに原因がある。多重反射構造で極低放射率を実現するには、光線光学的な

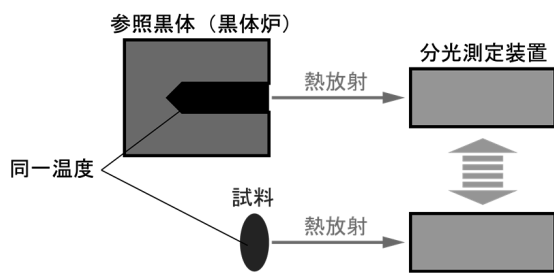


図 13 分離黒体法の概念図。

効果が期待できる波長以上のサイズの空洞径、そして鋭い底部をもった長い空洞が必要である。計算によって空洞構造の反射率はシミュレーションされている^{43), 98)}。それによると、円錐形ピット型空洞において、開口半径/波長比 > 1 、且つピット深さ/開口半径比 > 3 であれば、反射率 $< 0.1\%$ は達成可能と考えられている。したがって、波長 $10\ \mu\text{m}$ に対応するには開口半径 $> 10\ \mu\text{m}$ 、ピット深さ $> 30\ \mu\text{m}$ が必要となる。赤外吸収能を有する材料において、このようなマイクロピット構造を精密に作る事ができれば、実用性の高い平面黒体材料となるだろう。近年、イオンビーム加工により、紫外～赤外域で低反射率なマイクロ空洞構造体の作製が実証されており^{89), 99)}、堅牢性や生産性に優れた材料開発が進められている。

6.2 迷光除去用途

光学系の迷光除去で使用される場合の光学的特性については、幅広い角度範囲において低反射率（高光吸収率）であることが求められる。角度特性を精密に評価するには BRDF の測定が必要となる。それ以外の重要な条件として、黒体材料の機械的強度、接着性、長期耐久性が挙げられる。光学製品内部に黒体材料をコーティングした場合、機械的強度や接着力が不十分であれば組み立て時の破損や、使用時の黒体材料の脱落片により光学系の汚染が懸念される。また、精密な光学系であれば、後から内部に手を加えることは難しい。無人の宇宙用途の場合では、修理はほぼ不可能であろう。例えば、CNT では組み立て時の損傷が懸念されたため、重力波望遠鏡 KAGRA の光学パツフルの表面には、ニッケルリニタン グステン (NiPW) ブラックコーティングが採用されている¹⁰⁰⁾。一方で、地球観測衛星に搭載する標準黒体への応用を想定した、振動・衝撃などの試験に対しては、アルミニウム基板にコートされた VACNT は十分な耐久性が得られている¹⁰¹⁾。現状では、組み立て時や使用時に直接 VACNT 表面が触れられない環境にあれば、VACNT の使用可能性があると考えられるが、取扱いには十分な注意を要する。

6.3 その他の一般用途

黒体材料への要求事項は、用途によって様々考えられるが、現状の黒体材料では、光学特性以外の特性については明らかにされていないことも多い。ただし、黒体材料を広く活用していくには、光学特性以外の特性も評価していく必要があるだろう。用途により重視すべき要求事項は様々であるが、考えられる一般的な評価軸を以下

に挙げておく。

耐接触性、耐振動性、耐衝撃性、熱伝導性、熱安定性、化学的安定性（耐湿性）、周囲への汚染性（材料片発生の有無）、形成性（複雑形状への形成の容易さ）、製造品質の再現性、長期安定性、基板選択性（製造時の温度などの条件）、コスト。また、アウトガスの有無は宇宙用途や精密機器に使用する場合、重要な評価項目となる¹⁰¹⁾。

7. まとめ

本調査研究では、VACNTをはじめ、これまでに開発されている各種黒体材料について、その背景とともに、黒体材料が低反射率を示す原理や用途を概説した。また、反射率や放射率の評価方法について、その原理、不確かさと共に、黒体材料に適用する場合の注意を含めて触れた。さらに、現在の黒体材料の課題として、接触耐性を挙げ、今後の黒体材料開発の方向性について述べた。ひとつの方向としては、NiP ブラックのようなマイクロ構造黒体材料の開発が考えられる。NiP ブラックでは赤外域以上の波長での反射率上昇が課題であったが、それを解決する理想的な多重反射構造と材料作製方法が明らかになってきた。今後、光学特性の精密評価はもちろんであるが、それだけでなく、用途に応じた特性も両立する材料の検討と評価がますます求められるだろう。

謝辞

本調査研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧なご指導・ご助言をいただきました物理計測標準研究部門応用放射計測研究グループの雨宮邦招グループ長に厚く御礼申し上げます。また、本調査研究報告書の執筆や発表プレゼンテーションの方向性について貴重なご意見をいただきました物理計測標準研究部門の山田善郎首席研究員、物理計測標準研究部門の石井順太郎副部門長に心より感謝申し上げます。最後に、様々なご支援をいただきました物理計測標準研究部門応用放射計測研究グループの皆様へ深く感謝いたします。（所属等は原稿執筆時のもの）

参考文献

- 1) 物理学史研究刊行会編、熱輻射と量子、東海大学出版会、1970。
- 2) J. Hartmann, J. Hollandt, B. Khlevnoy, S. Morozova, S.

- Ogarev, and F. Sakuma, Chapter 6 Blackbody and other calibration sources, in: *Exp. Methods Phys. Sci.*, 2009: pp. 241–295.
- 3) 温度計測部会公益社団法人 計測自動制御学会編, 温度計測 – 基礎と応用 –, コロナ社, 2018.
 - 4) C.-W. Park, Y.S. Yoo, B.-H. Kim, S. Chun, and S.-N. Park, Construction and characterization of a large aperture blackbody for infrared radiometer calibration, *Int. J. Thermophys.* 32 (2011) 1622–1632.
 - 5) J.H. Lehman, K.E. Hurst, A.M. Radojevic, A.C. Dillon, and R.M. Osgood, Jr., Multiwall carbon nanotube absorber on a thin-film lithium niobate pyroelectric detector, *Opt. Lett.* 32 (2007) 772–774.
 - 6) A.P. Raman, M.A. Anoma, L. Zhu, E. Rephaeli, and S. Fan, Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight, *Nature* 515 (2014) 540–544.
 - 7) M.M. Hossain and M. Gu, Radiative cooling: principles, progress, and potentials, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500360.
 - 8) B. Bhatia, A. Leroy, Y. Shen, L. Zhao, M. Gianello, D. Li, T. Gu, J. Hu, M. Soljačić, and E.N. Wang, Passive directional sub-ambient daytime radiative cooling, *Nat. Commun.* 9 (2018) 5001.
 - 9) M. Santamouris and J. Feng, Recent progress in daytime radiative cooling: is it the air conditioner of the future?, *Buildings* 8 (2018) 168.
 - 10) G. Bauer and K. Bischoff, Evaluation of the emissivity of a cavity source by reflection measurements, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2639.
 - 11) L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich, The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst, *Russ. J. Phys. Chem.* 26 (1952) 88–95.
 - 12) J. Lehman, C. Yung, N. Tomlin, D. Conklin, and M. Stephens, Carbon nanotube-based black coatings, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 011103.
 - 13) S. Iijama, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
 - 14) S.I. Hata, K. Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science* 306 (2004) 1362–1364.
 - 15) J.H. Lehman, R. Deshpande, P. Rice, B. To, and A.C. Dillon, Carbon multi-walled nanotubes grown by HWCVD on a pyroelectric detector, *Infrared Phys. Technol.* 47 (2006) 246–250.
 - 16) E. Theocharous, R. Deshpande, A.C. Dillon, and J. Lehman, Evaluation of a pyroelectric detector with a carbon multiwalled nanotube black coating in the infrared, *Appl. Opt.* 45 (2006) 1093–1097.
 - 17) Z.P. Yang, L. Ci, J.A. Bur, S.Y. Lin, and P.M. Ajayan, Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array, *Nano Lett.* 8 (2008) 446–451.
 - 18) J. Lehman, A. Sanders, L. Hanssen, B. Wilthan, J. Zeng, and C. Jensen, Very black infrared detector from vertically aligned carbon nanotubes and electric-field poling of lithium tantalate, *Nano Lett.* 10 (2010) 3261–3266.
 - 19) C.S. Yung, N.A. Tomlin, K. Heuerman, M.W. Keller, M.G. White, M. Stephens, and J.H. Lehman, Plasma modification of vertically aligned carbon nanotubes: Superhydrophobic surfaces with ultra-low reflectance, *Carbon* 127 (2018) 195–201.
 - 20) S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, and B. Kleinsorge, Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 135–137.
 - 21) B.J. Stagg and T.T. Charalampopoulos, Refractive indices of pyrolytic graphite, amorphous carbon, and flame soot in the temperature range 25° to 600° C, *Combust. Flame* 94 (1993) 381–396.
 - 22) F.J. Garcia-Vidal, J.M. Pitarke, and J.B. Pendry, Effective medium theory of the optical properties of aligned carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4289–4292.
 - 23) J.C.M. Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 203 (1904) 385–420.
 - 24) X.J. Wang, J.D. Flicker, B.J. Lee, W.J. Ready, and Z.M. Zhang, Visible and near-infrared radiative properties of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* 20 (2009) 215704.
 - 25) H. Bao, X. Ruan, and T.S. Fisher, Optical properties of ordered vertical arrays of multi-walled carbon nanotubes from FDTD simulations, *Opt. Express* 18 (2010) 6347–6359.
 - 26) H. Savin, P. Repo, G. Von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, and R. Alcubilla, Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency,

- Nat. Nanotechnol. 10 (2015) 624–628.
- 27) J. Lv, T. Zhang, P. Zhang, Y. Zhao, and S. Li, Review application of nanostructured black silicon, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 110.
- 28) Y.F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.J. Jen, C.Y. Peng, T.A. Liu, Y.K. Hsu, C.L. Pan, H.C. Lo, C.H. Hsu, Y.H. Chang, C.S. Lee, K.H. Chen, and L.C. Chen, Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 770–774.
- 29) S. Ma, S. Liu, Q. Xu, J. Xu, R. Lu, Y. Liu, and Z. Zhong, A theoretical study on the optical properties of black silicon, *Aip Adv.* 8 (2018) 035010.
- 30) M. Steglich, D. Lehr, S. Ratzsch, T. Käsebier, F. Schrempel, E.-B. Kley, and A. Tünnermann, An ultra-black silicon absorber, *Laser Photon. Rev.* 8 (2014) L13–L17.
- 31) X. Liu, P.R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J.M. Cole, and D.J. Fray, Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3223–3263.
- 32) M.K. Hedayati, M. Javaherirahim, B. Mozooni, R. Abdelaziz, A. Tavassolizadeh, V.S.K. Chakravadhanula, V. Zaporojtchenko, T. Strunkus, F. Faupel, and M. Elbahri, Design of a perfect black absorber at visible frequencies using plasmonic metamaterials, *Adv. Mater.* 23 (2011) 5410–5414.
- 33) J. Lehman, E. Theocharous, G. Eppeldauer, and C. Pannell, Gold-black coatings for freestanding pyroelectric detectors, *Meas. Sci. Technol.* 14 (2003) 916–922.
- 34) L. Zhou, Y. Tan, D. Ji, B. Zhu, P. Zhang, J. Xu, and Q. Gan, Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501227.
- 35) W.A. Murray and W.L. Barnes, Plasmonic materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3771–3782.
- 36) V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Maragò, and M.A. Iati, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 203002.
- 37) S.E. Stanca, F. Hänschke, A. Ihring, G. Zieger, J. Dellith, E. Kessler, and H.-G. Meyer, Chemical and electrochemical synthesis of platinum black, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1074.
- 38) S.E. Stanca, F. Hänschke, G. Zieger, J. Dellith, A. Ihring, A. Undisz, and H.-G. Meyer, Optical assets of in situ electro-assembled platinum black nanolayers, *Sci. Rep.* 7 (2017) 14955.
- 39) D.J. Advena, V.T. Bly, and J.T. Cox, Deposition and characterization of far-infrared absorbing gold black films, *Appl. Opt.* 32 (1993) 1136–1144.
- 40) M. Hedayati, F. Faupel, and M. Elbahri, Review of plasmonic nanocomposite metamaterial absorber, *Materials* 7 (2014) 1221–1248.
- 41) R. Abdelaziz, D. Disci-Zayed, M.K. Hedayati, J.-H. Pöhls, A.U. Zillohu, B. Erkartal, V.S.K. Chakravadhanula, V. Duppel, L. Kienle, and M. Elbahri, Green chemistry and nanofabrication in a levitated Leidenfrost drop, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2400.
- 42) 宮脇雅裕, 井上武海, NiP 吸収体による光パワー測定用カロリメータの高精度化, 電気学会計測研究会 (2000) IM-00-22.
- 43) K. Amemiya, D. Fukuda, T. Numata, M. Tanabe, and Y. Ichino, Comprehensive characterization of broadband ultralow reflectance of a porous nickel-phosphorus black surface by numerical simulation, *Appl. Opt.* 51 (2012) 6917.
- 44) S. Kodama, M. Horiuchi, T. Kunii, and K. Kuroda, Ultra-black nickel-phosphorus alloy optical absorber, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 39 (1990) 230–232.
- 45) R.J.C. Brown, P.J. Brewer, and M.J.T. Milton, The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2749–2754.
- 46) R. Duncan, The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on the coating properties, *Plat. Surf. Finish.* 83 (1996) 65–69.
- 47) M.J. Persky, Review of black surfaces for space-borne infrared systems, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 2193–2217.
- 48) Y. Salomon, N. Sternberg, I. Gouzman, G. Lempert, E. Grossman, D. Katsir, R. Cotostiano, and T. Minton, Qualification of Acktar black coatings for space application, in: *Proceedings of the International Symposium on Materials in a Space Environment*, Aix-En-Provence, France, 2009.
- 49) A. Adibekyan, E. Kononogova, C. Monte, and J. Hollandt, High-accuracy emissivity data on the coatings Nextel 811–21, Herberts 1534, Aeroglaze Z306 and Ack-

- tar Fractal Black, *Int. J. Thermophys.* 38 (2017) 89.
- 50) J. Hollandt, J. Hartmann, O. Struß, and R. Gärtner, Chapter 1 industrial applications of radiation thermometry, in: *Exp. Methods Phys. Sci.*, Elsevier, 2010: pp. 1-56.
- 51) P.-Y. Shu, L.-J. Chien, S.-F. Chang, C.-L. Su, Y.-C. Kuo, T.-L. Liao, M.-S. Ho, T.-H. Lin, and J.-H. Huang, Fever screening at airports and imported dengue, *Emerg. Infect. Dis.* 11 (2005) 460-462.
- 52) H. Nishiura and K. Kamiya, Fever screening during the influenza (H1N1-2009) pandemic at Narita International Airport, Japan, *Bmc Infect. Dis.* 11 (2011) 111.
- 53) B.B. Lahiri, S. Bagavathiappan, T. Jayakumar, and J. Philip, Medical applications of infrared thermography: a review, *Infrared Phys. Technol.* 55 (2012) 221-235.
- 54) P.J. Minnett and I.J. Barton, Chapter 6 remote sensing of the earth's surface temperature, in: *Exp. Methods Phys. Sci.*, Elsevier, 2010: pp. 333-391.
- 55) R. Ishimwe, K. Abutaleb, and F. Ahmed, Applications of thermal imaging in agriculture-a review, *Adv. Remote Sens.* 3 (2014) 128-140.
- 56) 山口祐, 黒体放射による熱力学温度測定に関する調査研究, 産総研計量標準報告 8 (2013) 423-440.
- 57) H. Preston-Thomas, The international temperature scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* 27 (1990) 107-107.
- 58) Y. Shimizu and J. Ishii, Blackbody thermal radiator with vertically aligned carbon nanotube coating, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 068004.
- 59) Y. Yamada and J. Ishii, Toward reliable industrial radiation thermometry, *Int. J. Thermophys.* 36 (2015) 1699-1712.
- 60) A.S. Westover, J. Choi, K. Cui, T. Ishikawa, T. Inoue, R. Xiang, S. Chiashi, T. Kato, S. Maruyama, and C.L. Pint, Load dependent frictional response of vertically aligned single-walled carbon nanotube films, *Scr. Mater.* 125 (2016) 63-67.
- 61) N. Bahlawane, C. Pachot, and U. Lafont, Carbon nanotube-based super black coatings for stray light mitigation, *J. Mater. Sci.* 3 (2017) 555609.
- 62) W.R. Blevin and J. Geist, Influence of black coatings on pyroelectric detectors, *Appl. Opt.* 13 (1974) 1171-1178.
- 63) M.T. Spidell, D.R. Conklin, C.S. Yung, E. Theocharous, and J.H. Lehman, Spectral, spatial, and survivability evaluation of a flash-dried plasma-etched nanotube spray coating, *Appl. Opt.* 58 (2019) 257-263.
- 64) J.H. Lehman, C. Engtrakul, T. Gennett, and A.C. Dillon, Single-wall carbon nanotube coating on a pyroelectric detector, *Appl. Opt.* 44 (2005) 483-488.
- 65) E. Theocharous and J. Lehman, The evaluation of a pyroelectric detector with and without a sprayed multi-walled carbon nanotube coating, *Infrared Phys. Technol.* 55 (2012) 161-165.
- 66) マーチネイサン ウイリアム, 低反射率コーティングならびに基板に塗布するための方法およびシステム, 特表 2018-534122 (P2018-534122A), 2018.
- 67) C. Buisset, A. Prasit, A. Leckngam, T. Lépine, S. Poshyajinda, B. Soonthornthum, P. Irawati, A. Richichi, U. Sawangwit, V. Dhillon, and L.K. Hardy, Progress on the prevention of stray light and diffraction effects on the Thai National Telescope, in: *Proc. SPIE 9626, Optical Systems Design 2015: Optical Design and Engineering VI*, 96262E.
- 68) M. Montanaro, A. Gerace, and S. Rohrbach, Toward an operational stray light correction for the Landsat 8 Thermal Infrared Sensor, *Appl. Opt.* 54 (2015) 3963-3978.
- 69) L. Zhu, A. Raman, K.X. Wang, M.A. Anoma, and S. Fan, Radiative cooling of solar cells, *Optica* 1 (2014) 32-38.
- 70) L. Li, J. Coventry, R. Bader, J. Pye, and W. Lipiński, Optics of solar central receiver systems: a review, *Opt. Express* 24 (2016) A985-A1007.
- 71) O. Behar, A. Khellaf, and K. Mohammedi, A review of studies on central receiver solar thermal power plants, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 23 (2013) 12-39.
- 72) L. Zhu, A.P. Raman, and S. Fan, Radiative cooling of solar absorbers using a visibly transparent photonic crystal thermal blackbody, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 12282-12287.
- 73) J. Kou, Z. Jurado, Z. Chen, S. Fan, and A.J. Minnich, Daytime radiative cooling using near-black infrared emitters, *ACS Photonics* 4 (2017) 626-630.
- 74) Y. Zhai, Y. Ma, S.N. David, D. Zhao, R. Lou, G. Tan, R. Yang, and X. Yin, Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling, *Science* 355 (2017) 1062-1066.
- 75) N. Selvakumar, S.B. Krupanidhi, and H.C. Barshilia, Carbon nanotube-based tandem absorber with tunable spectral selectivity: transition from near-perfect black-

- body absorber to solar selective Absorber, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2552-2557.
- 76) P. Li, B. Liu, Y. Ni, K.K. Liew, J. Sze, S. Chen, and S. Shen, Large-scale nanophotonic solar selective absorbers for high-efficiency solar thermal energy conversion, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4585-4591.
- 77) C.K. Ho and B.D. Iverson, Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 835-846.
- 78) F. Gomez-Garcia, J. González-Aguilar, G. Olalde, and M. Romero, Thermal and hydrodynamic behavior of ceramic volumetric absorbers for central receiver solar power plants: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 648-658.
- 79) A. Springsteen, Reflectance Spectroscopy: an overview of classification and techniques, in: *Appl. Spectrosc.*, Elsevier, 1998: pp. 193-224.
- 80) 井邊真俊, 赤外放射率の精密測定技術に関する調査研究, 産総研計量標準報告 9 (2000) 481-498.
- 81) L.M. Hanssen and S. Kaplan, Infrared diffuse reflectance instrumentation and standards at NIST, *Anal. Chim. Acta* 380 (1999) 289-302.
- 82) L. Hanssen, Integrating-sphere system and method for absolute measurement of transmittance, reflectance, and absorptance of specular samples, *Appl. Opt.* 40 (2001) 3196-3204.
- 83) M.R. Dury, T. Theocharous, N. Harrison, N. Fox, and M. Hilton, Common black coatings - reflectance and ageing characteristics in the 0.32-14.3 μm wavelength range, *Opt. Commun.* 270 (2007) 262-272.
- 84) C.J. Chunnillall and E. Theocharous, Infrared hemispherical reflectance measurements in the 2.5 μm to 50 μm wavelength region using a Fourier transform spectrometer, *Metrologia* 49 (2012) S73-S80.
- 85) J. Hwang, H. Cho, D.-J. Shin, and K.L. Jeong, Correction of port reflection effect for integrating sphere-based reflection measurements, *Metrologia* 50 (2013) 472-481.
- 86) L.M. Hanssen and K.A. Snail, Integrating Spheres for Mid- and Near-Infrared Reflection Spectroscopy, in: P.R. Griffiths (Ed.), *Handb. Vib. Spectrosc.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2001.
- 87) C.J. Chunnillall, J.H. Lehman, E. Theocharous, and A. Sanders, Infrared hemispherical reflectance of carbon nanotube mats and arrays in the 5-50 μm wavelength region, *Carbon* 50 (2012) 5348-5350.
- 88) S.N. Mekhontsev, A. V. Prokhorov, and L.M. Hanssen, Chapter 2 experimental characterization of blackbody radiation sources, in: *Exp. Methods Phys. Sci.*, Elsevier, 2010: pp. 57-136.
- 89) K. Amemiya, H. Koshikawa, M. Imbe, T. Yamaki, and H. Shitomi, Perfect blackbody sheets from nanoprecision microtextured elastomers for light and thermal radiation management, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 5418-5425.
- 90) T.A. Blake, T.J. Johnson, R.G. Tonkyn, B.M. Forland, T.L. Myers, C.S. Brauer, Y.-F. Su, B.E. Bernacki, L. Hanssen, and G. Gonzalez, Methods for quantitative infrared directional-hemispherical and diffuse reflectance measurements using an FTIR and a commercial integrating sphere, *Appl. Opt.* 57 (2018) 432-446.
- 91) C.C. Cooksey, M.E. Nadal, D.W. Allen, K.-O. Hauer, and A. Höpe, Bidirectional reflectance scale comparison between NIST and PTB, *Appl. Opt.* 54 (2015) 4006-4015.
- 92) Y.J. Shen, Q.Z. Zhu, and Z.M. Zhang, A scatterometer for measuring the bidirectional reflectance and transmittance of semiconductor wafers with rough surfaces, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 4885-4892.
- 93) 小野晃, 固体の高温放射率測定法, 第6回日本熱物性シンポジウム論文集 (1985) 245-248.
- 94) 小野晃, 固体の高温放射率測定とスペクトルデータ, 日本金属学会会報 1 (1987) 9-15.
- 95) L. Hanssen, B. Wilthan, C. Monte, J. Hollandt, J. Hameury, J.R. Filtz, F. Girard, M. Battuello, and J. Ishii, Report on the CCT supplementary comparison S1 of infrared spectral normal emittance/emissivity, *Metrologia* 53 (2016) 1-101.
- 96) IEC/ISO, IEC 80601-2-59:2017 Medical electrical equipment - Part 2-59: Particular requirements for the basic safety and essential performance of screening thermographs for human febrile temperature screening, 2017.
- 97) P. Ghassemi, T.J. Pfefer, J.P. Casamento, R. Simpson, and Q. Wang, Best practices for standardized performance testing of infrared thermographs intended for fever screening, *Plos One* 13 (2018) e0203302.
- 98) A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, and Y. Lozovik, Minimizing light reflection from dielectric textured surfaces, *J. Opt. Soc. Am. A* 28 (2011) 770-777.

- 99) K. Amemiya, H. Koshikawa, T. Yamaki, Y. Maekawa, H. Shitomi, T. Numata, K. Kinoshita, M. Tanabe, and D. Fukuda, Fabrication of hard-coated optical absorbers with microstructured surfaces using etched ion tracks: toward broadband ultra-low reflectance, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 356-357 (2015) 154-159.
- 100) T. Akutsu, Y. Saito, Y. Sakakibara, Y. Sato, Y. Niwa, N. Kimura, T. Suzuki, K. Yamamoto, C. Tokoku, S. Koike, D. Chen, S. Zeidler, K. Ikeyama, and Y. Ariyama, Vacuum and cryogenic compatible black surface for large optical baffles in advanced gravitational-wave telescopes, *Opt. Mater. Express* 6 (2016) 1613-1626.
- 101) E. Theocharous, C.J. Chunnillall, R. Mole, D. Gibbs, N. Fox, N. Shang, G. Howlett, B. Jensen, R. Taylor, J.R. Reveles, O.B. Harris, and N. Ahmed, The partial space qualification of a vertically aligned carbon nanotube coating on aluminium substrates for EO applications, *Opt. Express* 22 (2014) 7290-7307.