ニッケル-リン光吸収体の真空特性と光学特性評価*

都丸 隆行^{*1}・斉藤 芳男^{*1}・久保 富夫^{*1}・佐藤 吉博^{*1}・徳成 正雄^{*2}・高橋竜太郎^{*3}
 鈴木 敏一^{*1}・東 保男^{*1}・新富 孝和^{*1}・山本 明^{*1}・内藤 悦伸^{*4}

Evaluation of Vacuum and Optical Properties of Nickel-Phosphorus Optical Absorber

Takayuki TOMARU^{*1}, Yoshio SAITO^{*1}, Tomio KUBO^{*1}, Yoshihiro SATO^{*1},
 Masao TOKUNARI^{*2}, Ryutaro TAKAHASHI^{*3}, Toshikazu SUZUKI^{*1}, Yasuo HIGASHI^{*1},
 Takakazu SHINTOMI^{*1}, Akira YAMAMOTO^{*1} and Yoshinobu NAITO^{*4}

^{*1}High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

^{*2}Institute for Cosmic Ray Research (ICRR), University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8582, Japan

^{*3}National Astronomical Observatory of Japan (NAOJ), 2-21-1 Osawa, Mitaka, 181-8588, Japan

^{*4}Anritsu Corporation, 1800 onna, Atsugi, Kanagawa, 243-8555, Japan

(Received October 28, 2004, Accepted March 5, 2005)

Outgassing rates and optical absorption coefficients of five kinds of black colored coatings, i.e. Ultra-Black NiP (UB-NiP), Phosblack II, Raydent, diamond-like-carbon formed on electrochemical buffed SS surface (ECB+DLC) and Alumite, have been examined to be used as an optical absorber in the high vacuum system of interferometric gravitational wave detectors. The outgassing rate and optical absorption coefficient of UB-NiP were $q = 2.2 \times 10^{-5} t^{-1.2} [\text{Pa m}^3/\text{sec/m}^2]$ ($0.2 \leq t [\text{hour}] \leq 100$) and 99.89% for 1064 nm in wavelength, respectively. These are considered as high performances. ECB+DLC had the optical absorption coefficient of 65% and its outgassing rate was two orders of magnitude lower than that of UB-NiP. It is concluded that UB-NiP is suitable for coating on small optical devices such that high efficiency of optical absorption was required. On the contrary, ECB+DLC coating is useful when it is applied to devices having a large area.

1. はじめに

光学実験などでしばしば必要とされる黒体・光吸収体の真空特性および光学特性に関する研究は、これまであまりなされてこなかった。特に我々が開発を進める干渉計型重力波検出器では、散乱光や迷光が主レーザー光と干渉し、検出器感度を低下させることが懸念されている。検出器で要求される真空度は 10^{-7} Paの高真空であり、この条件下で効率よく散乱光・迷光を吸収する材料が必要となる。この光吸収体として、アンリツ㈱で開発中のUltra-Black NiP (UB-NiP)に着目した。UB-NiPは、銅基板にニッケル-リンの無電解メッキを施し、硝酸等でエッチングしたものであり、488 nm～1550 nmの広い波長域にわたり高い光吸収率を期待できる¹⁾。我々はUB-NiPを中心に、Phosblack II (ニッケル-リン無電解メッキ, 旭プレシジョン)²⁾、Raydent (酸化クロム, レイデント)³⁾、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)⁴⁾、アルマイトなどの黒色被膜について、ガス放出速度と重力波検出器で使用する波長1064 nmでの光吸収率を計測し、高真空中で使用可能な光吸収体について調べた。

2. 測定方法

Fig. 1に測定の流れを示す。まず製作直後の試料のガス放出速度を測定した。ガス放出速度 q は

$$q = \frac{C \times P_{\text{samp}}}{S} [\text{m}^3 \text{ Pa/m}^2/\text{s}] \quad (1)$$

で定義される。ここで、 C は排気系のコンダクタンス、 P_{samp} は計測装置自身の放出ガス圧を差し引いた正味の試料の放出ガス圧、 S は試料の全表面積である。ガス放出速度測定では、オリフィス法(Fig. 2)およびコンダクタンス変調法⁵⁾を用いた装置を試料のガス放出速度の大きさに応じて使い分けた。オリフィス法を用いた装置では、Spinning Rotor Gauge および B-A Gauge を使用し、コンダクタンス変調法を用いた装置では Extractor Gauge のみを使用した。また、どちらの装置でも質量分析器を用いて一定間隔で放出ガスの成分分析を行った。測定時間は100時間程度とした。

光吸収率測定では、Fig. 3のように試料にNd:YAG レーザ(波長1064 nm)を照射し、正反射光および散乱光を積分球で集めて計測する光全反射率測定法を使用した。光吸収率 A は光全反射率 R を用いて $A = 1 - R$ で与えられる。この方法では、まず標準散乱板を用いて入射レーザーパワーを積分球で計測し、次に試料の全反射光パワーを同様に計測して両者の比をとることで、レーザーパワーの不確定性や積分球の形状等に起因する誤差を排除することができる。試料上でのビーム直径は約500 μm であり、1 mm 間隔で5×5ピクセルの光全反射率分布を計測した。

UB-NiP に対しては、予備試料を用いて250℃、24時間、真空(4×10^{-4} Pa)の条件下でベーキング試験を行い、光吸収率に大きな変化が無いことを確認した上で、計測用試料のベーキングを行った。Raydentでは150℃、24時間、真空中でベーキングを行い、他の試料ではベーキングを行わなかった。ただし、Phosblack IIでは製作過程において、皮膜の安定化のために大気中での熱処理が施されている。

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 高エネルギー加速器研究機構(〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1)

^{*2} 東京大学宇宙線研究所(〒277-8582 千葉県柏市柏の葉5-1-5)

^{*3} 国立天文台(〒181-8588 東京都三鷹市大沢2-21-1)

^{*4} アンリツ㈱(〒243-8555 神奈川県厚木市恩名1800)

Fig. 1 Flow chart of measurement.

Fig. 2 Measurement apparatus of outgassing rate using orifice method.

Fig. 3 Measurement apparatus of total optical reflectivity by using an integrating sphere.

試料のベーキング後、上記の方法で再びガス放出速度および光全反射率を計測した。

3. ガス放出速度測定結果

Fig. 4 に測定した黒色被膜のガス放出速度測定結果を記す。比較のため、いくつかの典型的な物質のガス放出速度も合わせて記してある⁶⁾。ここで、UB-NiP の表面には Fig. 5 のような10 μ m 程度の細かい凹凸構造があり、実表面積と試料の見かけの表面積が大きく異なる可能性があるが、UB-NiP のガス放出速度の計算では試料の見かけの表面積を用いた。したがって、サンプル間の実表面積のばらつきに起因したガス放出速度のばらつきも考えられるが、この測定結果は測定に用いた5枚（ベーキング前は10枚）の試料の平均値と考えることができる。UB-NiP の測定結果に着目してみる

Fig. 4 Measurement results of outgassing rates of several black colored coatings. Outgassing rates of typical materials were also carried in the graph as reference⁶⁾.

Fig. 5 Surface image of the UB-NiP expanded to 1000 times by a scanning electron microscope. Several jumps in the image came from that the sample had been moved during the measurement.

と、ベーキングにより約2桁のガス放出速度の改善が見られた。質量分析結果を検討してみると、ベーキング前では $m/e=2$ の成分が最も多く、 $m/e=18$ 成分 (H_2O) の約3倍

見られた。この $m/e=2$ 成分を H_2 と見なし、イオン化効率等を考慮すると、結果的に H_2 ガスは H_2O の約7倍存在すると考えられ、ベーキング前の UB-NiP の放出ガス成分はほとんど H_2 であると考えられる。したがって、Fig. 4 のベーキング前の UB-NiP の結果には H_2 に対する補正を施してある。一方ベーキング後の UB-NiP では、 $m/e=18$ が主成分で、 $m/e=2$ はこれより十分少なかった。また、どちらの場合でもガス放出速度は時間にはほぼ反比例して減少しており、このような傾向は表面にガスが吸着している物質に多く見られることから、UB-NiP の場合には硝酸でエッチングした際の残留物 (H_2) が表面に付着しており、ベーキングによりこれが放出されたと考えられる。ベーキング後の UB-NiP のガス放出速度は $q=2.2 \times 10^{-5} t^{-1.2} [\text{Pa m}^3/\text{sec}/\text{m}^2]$ ($0.2 \leq t[\text{hour}] \leq 100$) であり、SS41 と同程度とメッキとしては小さかった。

ECB (複合電解研磨) + DLC は SUS ECB より1桁ガス放出速度が小さく、ベーキング後の UB-NiP との比較では約2桁も小さかった。酸化クロム系の Raydent はベーキングを行ってもガス放出速度はあまり小さくならなかった。UB-NiP と同じニッケル-リン系の Phosblack II は、ベーキング後の UB-NiP より3倍ほどガス放出速度が大きかった。アルマイトのガス放出速度はポリエチレンやベーキング前の UB-NiP よりやや大きく、ガス放出速度の勾配も他の黒色被膜よりやや緩やかであるという特徴があった。

4. 光吸収率測定結果

Table 1 に計測した黒色皮膜の波長1064 nm での光吸収率一覧を示す。UB-NiP と Raydent はベーキング後の測定値を用いた。また、UB-NiP の値は3つの測定試料の平均値を記した。UB-NiP は他の黒色皮膜に比べて光吸収率が99.89%と桁違いに大きかった。UB-NiP は表面に細かな凹凸構造を持っているが (Fig. 5)、この凹凸が形成される前のエッチング開始直後の光吸収率はこれほど大きくないことが分かっている。また、同じニッケル-リン系の黒色皮膜で表面に凹凸構造を持たない Phosblack II も光吸収率が85%程度であることから、UB-NiP の非常に大きな光吸収率は表面の細かな凹凸構造に起因する部分が大きいと考えられる。ベーキングによる UB-NiP の光吸収率の変化は、3つの測定試料の平均値で0.05%低下した程度であり、ベーキング後も光吸収性能は十分維持されていることを確認した。また、同一試料内での光吸収率分布では、最大で0.19%のばらつきがあることがわかった。ECB + DLC は光吸収率の波長依存性、偏光依存性、入射角依存性があり、波長1064 nm, p 偏光, 入射角40°の条件下では光吸収率95%を示すことが知られているが⁴⁾、無偏光, 垂直入射の条件下では光吸収率65%とあまり大きくなかった。Raydent の光吸収率は83%程

Table 1 Measurement results of optical absorption coefficients of black colored coatings. The data of the UB-NiP is an averaged value for measured three samples

	UB-NiP (after baking)	Phosblack II	ECB + DLC	Raydent (after baking)	Alumite
Optical absorption coefficient	99.89%	85%	65%	83%	—

度であった。アルマイトについても同様の計測を行ったが、標準散乱板による全レーザーパワー測定値より大きな値が観測されるという異常な結果が得られた。このような異常が生じる原因としては、①積分球内で光が十分拡散されず、正反射光などの強い1次 (または低次) 反射光が光検出器に直接入射した、②使用した Si フォトダイオードは波長1 μm 以上で急激に感度低下を起こすため、何らかの原因で短波長光の放射が起こった等が考えられる。このような測定誤差の影響を調べるため、積分球内での正反射光成分の影響調査や正反射光の直接測定等を行ったが、現在のところ原因を特定できるような結果は得られておらず、アルマイトの測定値は Table 1 に記載しなかった。

5. ま と め

UB-NiP を中心に、Phosblack II, ECB + DLC, Raydent, アルマイトの5種類の黒色被膜のガス放出速度および波長1064 nm での光吸収率測定を行った。この結果、ガス放出速度では ECB + DLC が極めて小さく、光吸収率では UB-NiP が99.89%と非常に大きいことが分かった。特に UB-NiP のガス放出速度は SS41 と同程度の $q=2.2 \times 10^{-5} t^{-1.2} [\text{Pa m}^3/\text{sec}/\text{m}^2]$ ($0.2 \leq t[\text{hour}] \leq 100$) であり、光吸収性能・真空性能共に優れていることが分かった。以上のことから、重力波検出器への導入を考えた場合、真空ダクト内壁全面のコーティング等大きい面積を要する場合には ECB + DLC, バッフルやビームダンパー等小面積で効率よく散乱光・迷光を吸収させる場合には UB-NiP が向いていると結論づけられる。

〔文 献〕

- 1) 国井敏弘, 堀内政夫, 児玉俊一, 黒田憲治: アンリツテクニカル, **65** (1993) 55.
- 2) 新田昌弘, 足立洋史: 表面技術, **48** (1997) 417;
<http://www.akg.co.jp/puresijyon/index.html>
- 3) <http://www.raydent.co.jp/>
- 4) R. Takahashi, Y. Saito, Y. Sato, T. Kubo, T. Tomaru, M. Tokunari, T. Sumiya, T. Takasugi and Y. Naito: VACUUM, **73** (2004) 145.
- 5) 湊 道夫, 伊藤好男: 真空, **36** (1993) 175.
- 6) 久保富夫, 佐藤吉博, 斉藤芳男: 真空, **41** (1998) 217.