

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高速フレーム・サスペンション溶射法による高強度・
高耐候性拡散反射面を持つ積分球の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 株式会社豊橋キャンパスイノベーション

目次

第1章	研究開発の概要	
1-1	研究開発の背景・研究開発の目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	6
1-4	当該研究開発の連絡窓口	7
第2章	本論	8
①	均一な皮膜形成に資する溶射技術の開発	8
①-1	光学的特性評価環境の整備	8
①-2	溶射装置の開発および最適パラメータの確立	10
①-3	溶射材料の調整方法の開発	19
①-4	in-situ（その場）測定技術の開発	25
①-5	標準拡散反射面としての適用	27
②	均一な皮膜形成に資する溶射技術の応用	28
②-1	基材の表面形状の制約を受けない制御技術の開発	28
②-2	均一な皮膜をもつ積分球の作成および評価	28
第3章	全体総括	31
3-1	研究開発成果	31
3-2	研究開発後の課題・事業化展開	31

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

2009年末に閣議決定された新成長戦略（基本方針）において「LEDや有機ELなどの次世代照明の100%化の実現」が明確に述べられ、政策レベルでの動きも活発になっている。

一方、LED照明の一層の普及および省エネへの一層の貢献のためには、高い品質を確保し、その光学的性能を正しく表明することが絶対条件であり、発光点（面）から全空間に放射される光（全光束など）を正確に測定することが求められている。こうしたLED照明等の測定の多くの場面において、「積分球」が基幹ツールとして広く用いられている。

現在使われている積分球は、高反射率の拡散材料として、硫酸バリウムにPVA（ポリビニルアルコール）バインダーを加えた混合物を内面塗装したものが代表的であるが、表1に示す課題を抱えている。このように積分球は、光計測における基幹ツールでありながら、物理的にも化学的にも、非常に不安定な装置である事が広く認識されており、多くのユーザーがその改善技術に大きな期待を寄せている。現在の積分球の持つ脆弱な物理的・化学的特性は、LED照明の更なる普及に向けた技術開発において大きなボトルネックとなり、積分球に対する抜本的な技術開発が必要となっている。

表1：塗装方式の積分球の課題

項目	課題
分光反射率	バインダーによる分光反射率の低下がある
堅牢性	拡散反射面は非常に脆弱。僅かな接触・振動でも破損の恐れあり
耐候性	バインダー由来の、反射率の劣化、着色などの問題あり
メンテナンス	堅牢性・耐候性の点から、定期的なメンテナンス必要
洗浄	拡散反射面は溶媒により軟化するため洗浄不可 汚損時には剥離・再塗装を施す以外に方法がない
維持コスト	メンテナンスのためには剥離・再塗装のプロセスが必要となり、コストがかさむ

1-1-2 研究目的及び目標

(1) 研究目的

本研究開発の目的は、高速フレーム溶射装置を用いたサスペンション溶射法（以下、「高速フレーム・サスペンション溶射」、という）による、硫酸バリウムを用いた高強度・高耐候性な拡散反射面を持つ積分球の作製技術を確立し、堅牢性や耐光性が大きな問題となっていた従来型（塗装技術）の積分球の問題点を解決するとともに、長寿命化・維持管理の軽減を目指し、均一で緻密かつ高密着力を有する溶射皮膜を形成する技術を開発することである。開発の概要を図1に示す。更に拡散反射面を持つ積分球を実現するためには、積分球作製のための制御技術を付与した溶射装置の開発が必要である。この研究開発では、①溶射装置の開発及び溶射プロセス条件の確立、②溶射材料の調整方法の開発、③in-situ（その場）測定技術および同期技術の開発、④均一な皮膜形成を曲面等に適用できる自動制御プロセスの開発、といった技術課題を、拡散反射面や積分球の性能の実証と併せて達成することを目的とする。

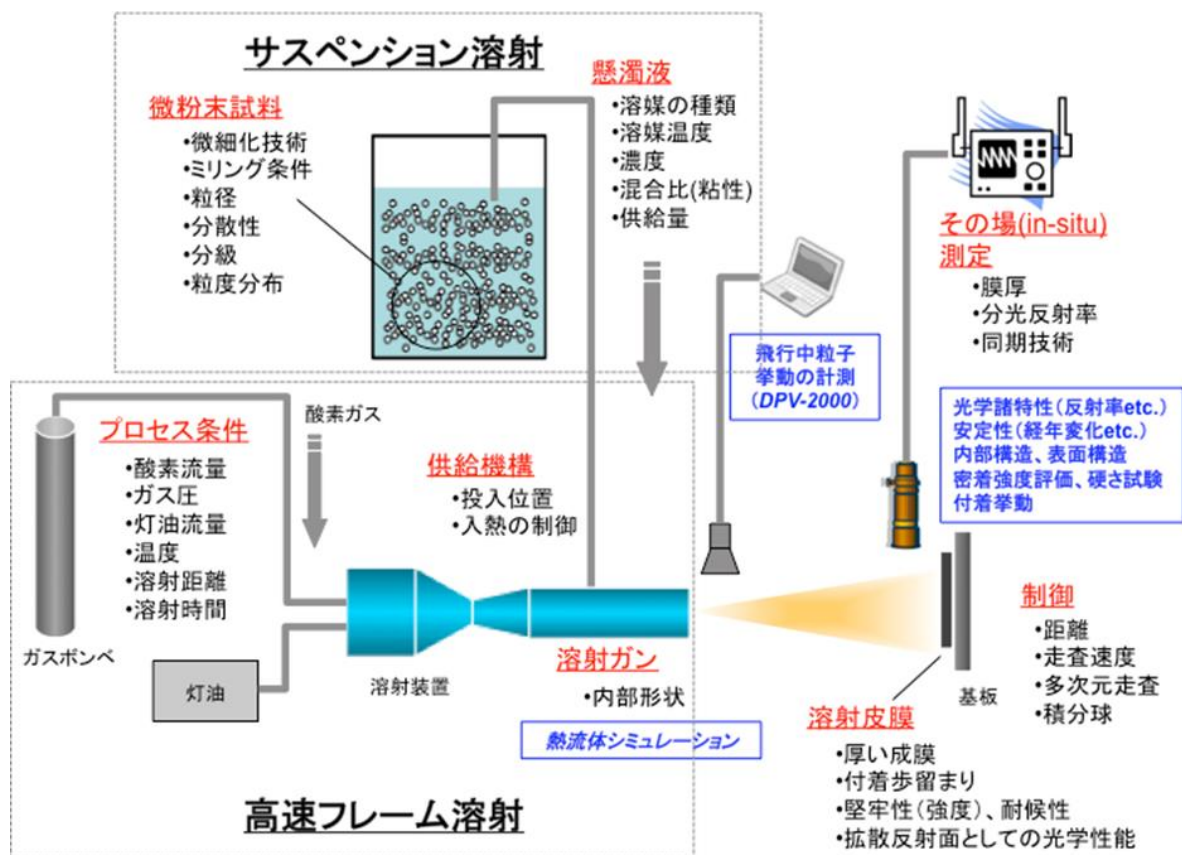


図1 研究開発の概要

(2)目標

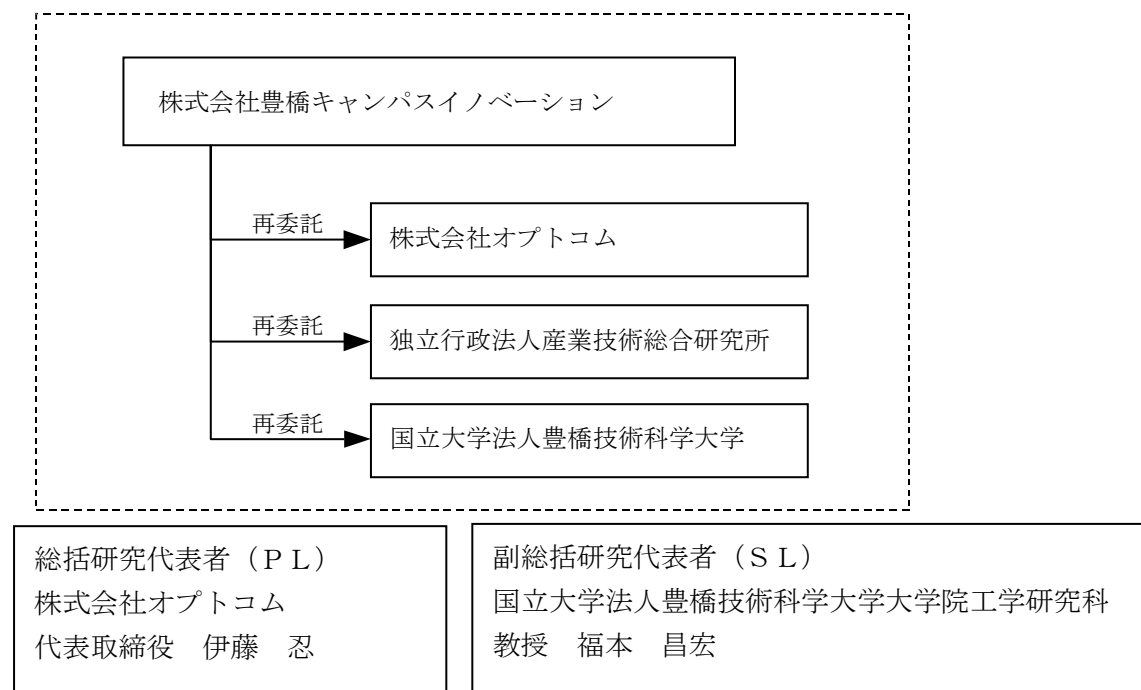
本研究開発事業の目標は、表2の仕様を満たす硫酸バリウム溶射皮膜（拡散反射面）の実現である。

表2 硫酸バリウム溶射皮膜の要求仕様

特性項目	仕様
分光反射率	波長範囲：250 nm から 1800 nm において、分光反射率：90 %以上
拡散反射特性	硫酸バリウム粉体圧着面（均等拡散近似体）と同等の反射配光
均一性	同一反射面内の不均一性（分光反射率のばらつき）：可視域で0.5 %以下
再現性	作製ロットごとの分光反射率の再現性：可視域で1 %以内
経時変化（耐候性）	紫外線照射に対する十分な耐性 1年あたり分光反射率の経時変化：可視域で1 %以内
機械強度	ピッカース硬さ：400 HV 以上（0.5 N）
密着強度	JIS H8402「溶射皮膜の引張密着強さ試験方法」準拠の皮膜密着強度：20 MPa 以上
膜厚	溶射皮膜の最大厚：1 mm

1-2 研究体制（研究組織及び管理体制）

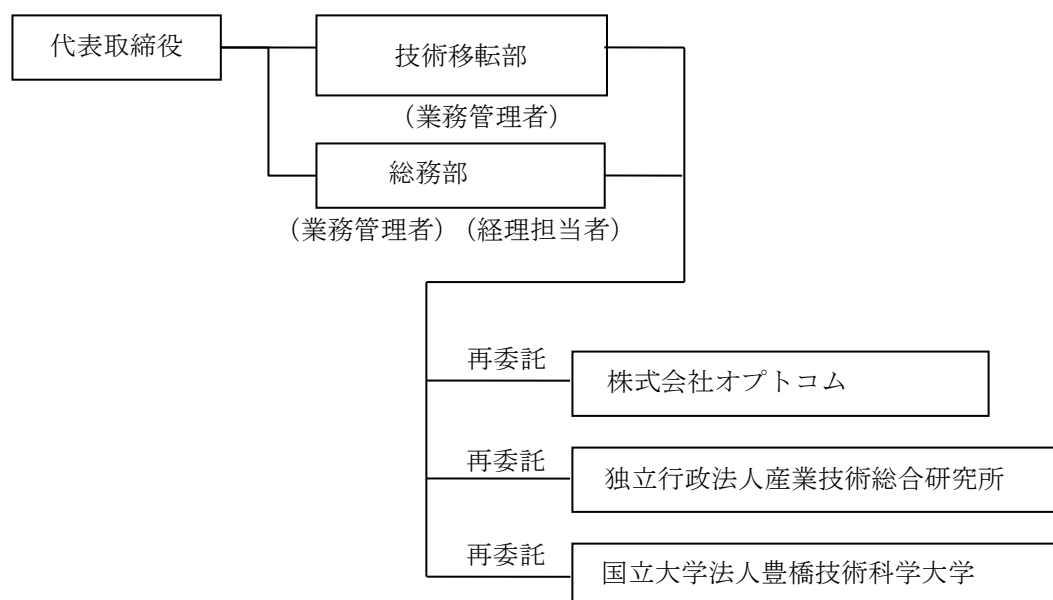
(1) 研究組織（全体）



(2) 管理体制

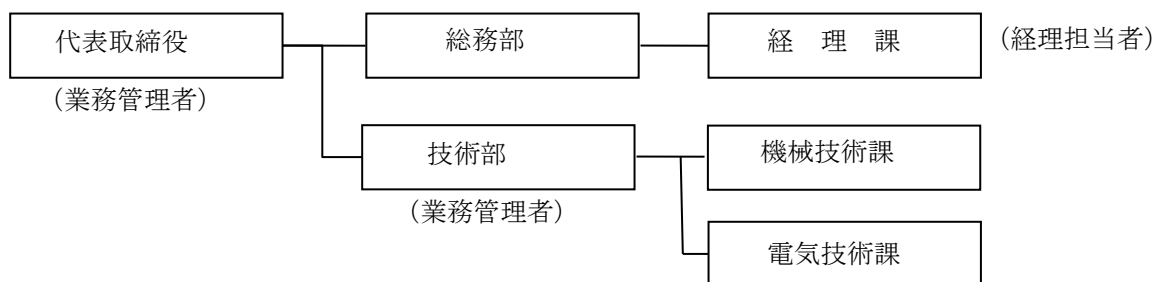
① 事業管理機関

[株式会社豊橋キャンパスイノベーション]

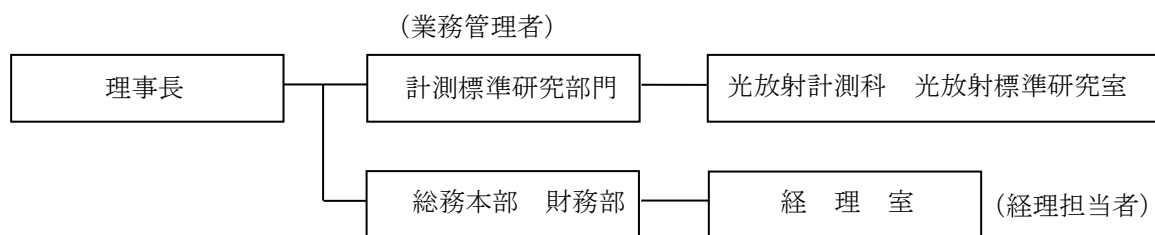


② 再委託先

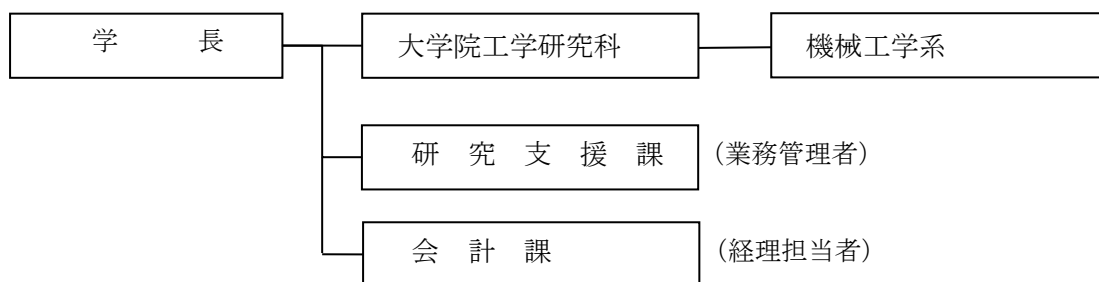
[株式会社オプトコム]



[独立行政法人産業技術総合研究所]



[国立大学法人豊橋技術科学大学]



③管理員及び研究員

【事業管理機関】株式会社豊橋キャンパスイノベーション

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
大石 和彦	総務部 総務部長	③
白川 衛	技術移転部 科学技術コーディネータ	③
鈴木 桂子	総務部	③

【再委託先】

(研究員)

株式会社オプトコム

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
伊藤 忍	代表取締役	①-3、①-4、①-5、②-1
高橋 秀典 ^{*2}	取締役	①-4、②-2
岩崎 一雄	技術部 部長	①-2、①-3、①-4、①-5 ②-1、②-2

伊藤 健児 ^{*3}	技術部 機械技術課 課長	①-2、①-3、①-4、①-5 ②-2
宮 慶良	技術部 機械技術課 課長	①-5、②-1、②-2
松村 泰岳	技術部 電気技術課	①-2、①-3、①-5
杉浦 友彦 ^{*1}	技術部 電気技術課	①-2、①-3、①-4、①-5 ②-2
岡田 暁彦 ^{*2}	技術部 電気技術課	①-5、②-2
小野 貴史 ^{*2}	技術部 電気技術課	①-4、②-1、②-2
徐 道源 ^{*3}	技術部 電気技術課	①-2、①-3、①-4、①-5 ②-1、②-2
永田 智也 ^{*3}	営業部 技術営業課	①-2、①-3、①-5 ②-1、②-2

*1：平成 25 年度担当

*2：平成 25 年度、26 年度担当

*3：平成 26 年度担当

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
薮 洋司	計測標準研究部門 光放射計測科 光放射標準研究室 主任研究員	①-1、①-2、①-4、①-5、 ②-2

国立大学法豊橋技術科学大学

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
福本 昌宏	大学院工学研究科 教授	①-2
山田 基宏	大学院工学研究科 機械工学系 助教	①-2、①-3、①-5、②-1

アドバイザー

氏名	所属・役職
中村 庸 ^{*1}	稲畑産業株式会社情報電子第一本部第二営業部 第三営業課 課長
一宮 正人 ^{*1}	稲畑産業株式会社情報電子第一本部第二営業部 第三営業課
高橋 誠治	一般財団法人 ファインセラミックセンター (JFCC) マテリアル・プロセッシンググループ グループリーダー
桑木野 浩一 ^{*2}	株式会社アクセレートデバイス 取締役技術部長
奥 保成 ^{*3}	株式会社アクセレートデバイス 技術グループ
鈴木 一隆 ^{*3}	オオスズ技研株式会社 代表取締役

*1：平成 24 年度担当

*2：平成 24 年度、25 年度担当

*3：平成 25 年度、26 年度担当

1-3 成果概要

① 均一な皮膜形成に資する溶射技術の開発

①-1 光学的特性評価環境の整備

溶射皮膜による拡散反射面の試作に先立ち、国家標準にトレース可能な信頼性の高い分光反射率測定や、耐光性などの諸特性評価が可能な測定環境一式を整備した。

①-2 溶射装置の開発及び最適パラメータの確立

硫酸バリウムと精製水で作製した懸濁液を使用し、高速フレーム・サスペンション溶射装置のプロセス条件や均一な皮膜を得られる溶射条件を、積分球内面が有すべき光学特性や機械特性、信頼性の評価等に基づき確定した。

①-3 溶射材料の調整方法の開発

分散性に難のある硫酸バリウムから安定分散する懸濁液を作製する調整条件を開発した。

①-4 in-situ（その場）測定技術の開発

高速フレーム・サスペンション溶射装置による硫酸バリウム溶射皮膜の作製過程において、溶射皮膜の成膜状態を（溶射皮膜の基本特性である）膜厚および分光反射率のその場（in-situ）測定によって評価するシステムを開発した。

①-5 標準拡散反射面としての適用

試作した溶射皮膜（拡散反射面）に対して、分光反射率などの各種パラメータについて従来の標準拡散反射面との比較検証により、その優劣を定量的に検証し、標準拡散反射面として適用可能な範囲を特定した。

② 均一な皮膜形成に資する溶射技術の応用

②-1 基材の表面形状の制約を受けない制御技術の開発

溶射ガン又は基材のトラバース方向、速度とともに、オーバーラップ幅、成膜角度等の各種条件を検討することにより、均一な成膜が可能となるロボットへのプログラムを開発した。

②-2 均一な皮膜をもつ積分球の作成および評価

測定対象としてLEDパッケージからLED電球程度までを想定し、内径0.5mの積分球を試作した。軽量で加工の容易なアルミを材料として、半球側にポート穴やバッフル等を集中させることで溶射作業の効率化を図った。また、積分球内の空間応答度分布を測定するための縦型積分球評価装置（ビームスキャナ）と専用ソフトウェアを開発した。

③ プロジェクトの管理・運営

アドバイザーを交えた「研究開発推進委員会」を計8回実施し、研究開発における問題点や課題などを協議して、進捗状況や開発状況を管理した。また平成26年度には研究体内の情報、状況共有化に強化するために、研究進捗状況のフォローアップを1回/月以上行ない、研究計画の円滑なスケジュール管理を行った。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

統括研究代表者（P L）；

株式会社オプトコム 代表取締役 伊藤 忍

TEL：0538-21-8600

FAX：0538-21-8602

副統括研究代表者（S L）；

国立大学法人 豊橋技術科学大学大学院工学研究科 教授 福本 昌宏

TEL：0532-44-6692

FAX：0532-44-6690

事業管理機関

株式会社豊橋キャンパスイノベーション 大石 和彦、白川 衛

TEL：0532-44-6975

FAX：0532-44-6980

第2章 本論

① 均一な皮膜形成に資する溶射技術の開発

①-1 光学的特性評価環境の整備

積分球は光計測に用いられるデバイスであり、その内面に用いられる拡散反射面が有するべき光学特性には、多くの要求事項がある。本研究開発で実現する溶射皮膜は、従来の拡散反射面が持ち得なかった十分な機械強度および耐候性を大幅に改善するだけでなく、従来の拡散反射面と同程度またはそれ以上の、拡散反射面としての光学特性上の要求事項を満たす事が必要不可欠である。

溶射皮膜を作製するためのパラメータの最適化に向けて、(1)分光反射率、(2)反射配光、(3)紫外放射耐性、(4)蛍光特性の各々の光学特性について、溶射皮膜の特性データとして評価するための装置開発・整備を行い、溶射皮膜の系統的な特性評価を可能とした。以下、各評価装置の概要を示す。

(1) 分光反射率測定装置

分光反射率は、積分球の基礎特性と最も密接な関連を持つ光学特性であり、分光反射率を統一された基準に基づき、系統的に評価・検討する手法を持つことは必要不可欠である。

本研究開発事業では、波長 250 nm から 2500 nm までの波長領域（紫外、可視、近赤外域）について、内径 150 mm の積分球を付設した分光光度計をベースに、拡散反射率を測定する際の誤差要因の特定、測定パラメータの最適化、国家標準にトレーサブルな標準白色板に基づく校正の実施などの技術を付加することによって、高精度分光反射率測定装置を構築した。

これにより、極めて信頼性の高い光学特性評価データを蓄積する体制を整備した。併せて、溶射皮膜面内の反射率分布を測定する機構を付与することで、反射率均一性の定量評価も可能とした。装置の概要を図2に示す。

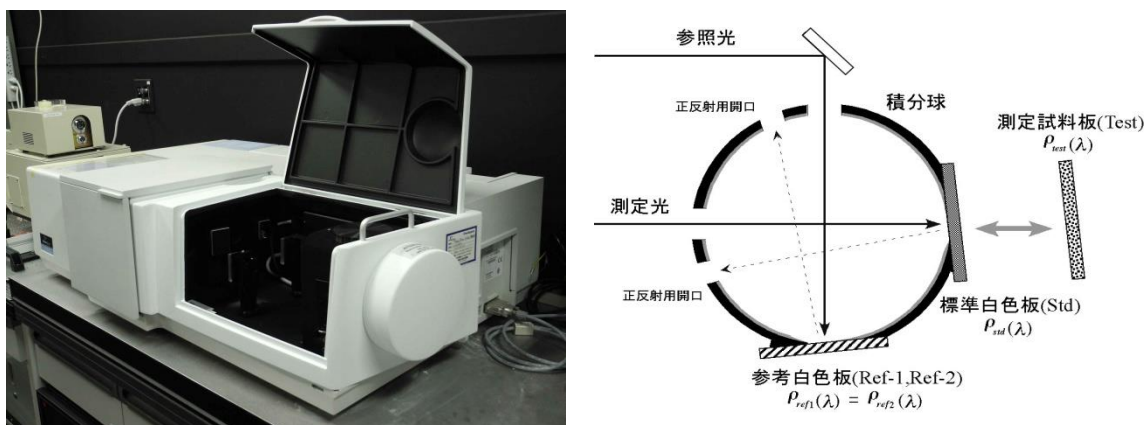


図2 高精度分光反射率測定装置の外観（左）および測定原理（右）

(2) 反射配光測定装置

溶射皮膜の拡散性を評価するための装置であり、ある特定の角度からの入射光に対して、受光器を空間的に一定角度ステップで挿引することにより、溶射皮膜からの反射光の空間分布を測定し、理想的な拡散反射（余弦配光）からの外れを評価することができる。本研究開発では、波長 360 nm から 830 nm までの波長領域（可視域）について、溶射皮膜の反射配光測定を可能とした。装置の概要を図3に示す。

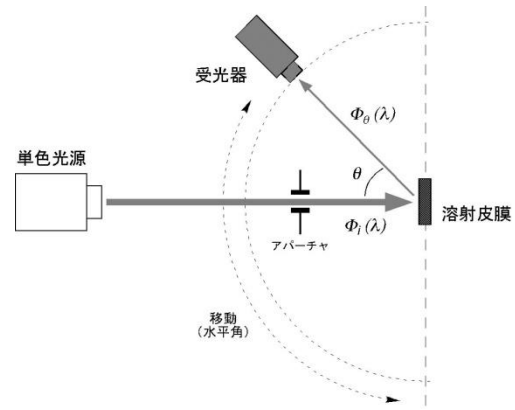


図3 反射配光測定装置の外観（左）および測定原理（右）

(3) UV 照射装置

溶射皮膜の安定性の指標として、高強度 UV (紫外放射) の照射による反射特性等の劣化挙動、および中・長期的な溶射皮膜の安定性について評価を行うことを目的としている。本研究開発では、汎用の表面改質プロセス用の露光装置を改造することにより、200 nm から 450 nm の波長域から、帯域フィルタ等によって任意の波長域を出射可能で、かつ 100 mm×100 mm の範囲で強度分布が±2.5%以内の照射均一性を有する、照射装置を開発した。装置の概要を図4に示す。

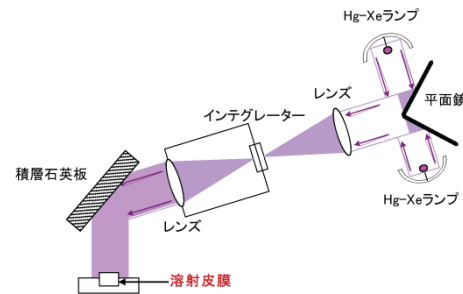
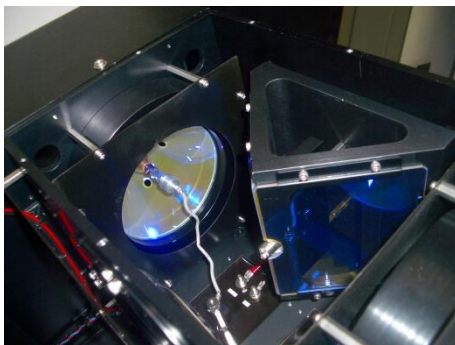


図4 UV 照射装置の外観（左）および装置構成（右）

(4) 蛍光特性評価装置

積分球を用いた測定では、積分球内面からの蛍光が大きな誤差要因となる。特に対象波長が短波長域になるに従って、不純物や含有物質などに起因する蛍光の影響が大きくなる。この装置では、測定対象波長域（又は照射される可能性のある放射の波長に対して）溶射皮膜の蛍光特性（励起波長による依存性、蛍光強度の比較、若しくは、非蛍光性または蛍光量が無視できる程度に小さいことの確認）を行うことを目的としている。装置の概要を図5に示す。

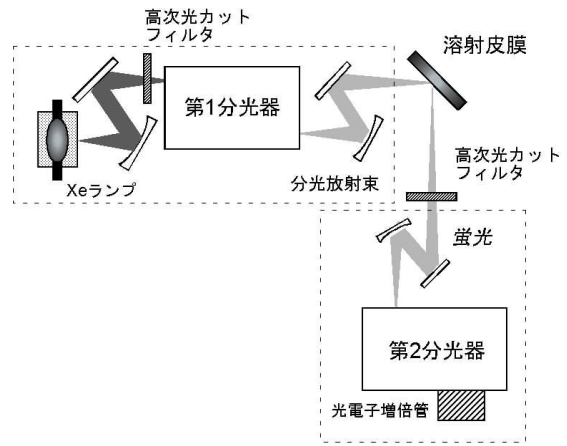


図5 蛍光特性評価装置の外観（左）および装置構成（右）

①-2 溶射装置の開発及び最適パラメータの確立

高速フレーム・サスペンション溶射による硫酸バリウム溶射皮膜作製のため、成膜条件の検討を行った。溶射被膜に対する総合的な特性評価を行うと共に、特に分光特性に着目した評価および特性改善に向けた課題の洗い出しを行った。主な関与因子として成膜条件は大きく、原材料側と装置側に大別できる。

先ず検証用として、プラズマ溶射によって作製した一連の溶射皮膜サンプルに対する、分光特性の系統的な評価を行った。一連のサンプルに対する分光反射率の測定結果を図6示す。

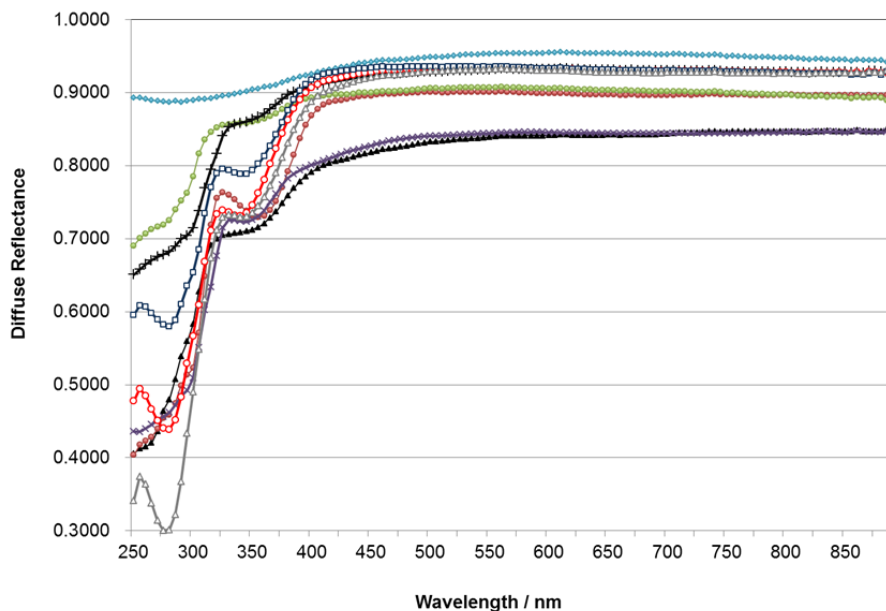


図6 硫酸バリウム溶射皮膜の分光反射率

図6で示す分光反射率は、高精度分光反射率測定装置を用いて、250 nmから900 nmまでの波長域に対して測定したものである。評価した溶射皮膜サンプルは、全て50 mm×50 mmのアルミ基板上に成膜したものであり、溶射パラメータ、試料（材料の銘柄等）、溶射時期などが異なる条件で成膜したものを各々比較したものである。

溶射パラメータの違いにより膜厚が幾分異なるため、全体的な反射率レベルが異なるが、何れのサンプルについても、450 nm から長波長域については、波長平坦性の高い良好な反射特性が得られた。一方、450 nm よりも短波長側、特に紫外域においては、サンプル間の特性のバラツキが大きく、また、320 nm から 350 nm 近傍および 280 nm 近傍に特徴的な吸収構造が生じていることが分かる。

全体的な特徴としては、溶射皮膜の分光反射率は、波長平坦性が比較的高い領域においては、原料となる硫酸バリウム材料の分光反射率と類似した結果となっている。しかし、短波長可視域および紫外域においては、反射率の低下傾向の一部は、原材料での結果と溶射皮膜での結果とに相関が見られるが、前述の紫外域における特徴的な吸収構造については、原料となる硫酸バリウム材料の分光特性からは説明ができず、溶射プロセスを介在することによって発現した特性と言える。

次に紫外域における特徴的な吸収構造について原因の検証のため、硫酸バリウム粉末の溶射環境を想定した高温下での光学特性について評価を行った。高温条件（1100℃、1200℃、1300℃、1350℃、1400℃、1500℃）の下でアニール処理を行った硫酸バリウム試薬（Sigma 03-0550-5、図7）を用いて、約 1.5 MPa のプレス条件にてφ50 mm の圧着面（図8）をそれぞれ成形し、分光反射率測定を行った。

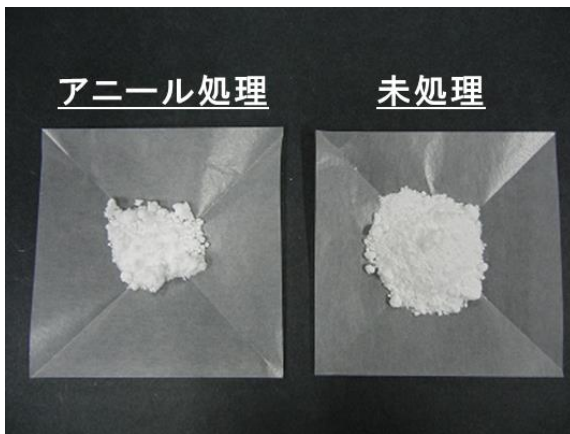


図7 アニール処理した硫酸バリウム粉末



図8 硫酸バリウム圧着面

図9に紫外域から近赤外域（250 nm から 2500 nm）におけるアニール未処理およびアニール処理した硫酸バリウム圧着面の分光反射率の測定結果を示す。大別すると、未処理の粉末から作成した圧着面とアニール処理した粉末から作成した圧着面とで反射特性に差が見られ、アニール処理による反射特性の変化が示唆される。しかし、アニール処理によって水の寄与が相当量減少するとの推測に反して、近赤外域の吸収構造の変化は少ないという結果が得られた。

紫外域および可視域の結果を拡大したものを図10に示す。図10での比較から、高温処理を行うことにより、紫外域（300 nm から 400 nm 近傍）に吸収構造が現れることが分かった。また、この吸収構造の寄与はアニール温度と正の相関があることが分かった。この吸収構造は、図6で示したプラズマ溶射での溶射皮膜等で問題となっていた吸収構造に傾向が類似している。これまでの調査により、硫酸バリウムの高温下での物性は分解反応の寄与もあり、非常に複雑であることが分かっている。一方で、ある程度の温度条件を与えることが、融解反応またはこれに準ずる状態を得るためには必要である。以上の知見から、硫酸バリウムを対象とした溶射プロセスにおいては、適切な溶射温度の設定およびその厳密な管理が、溶射皮膜の特性を制御する上で重要であることが分かった。

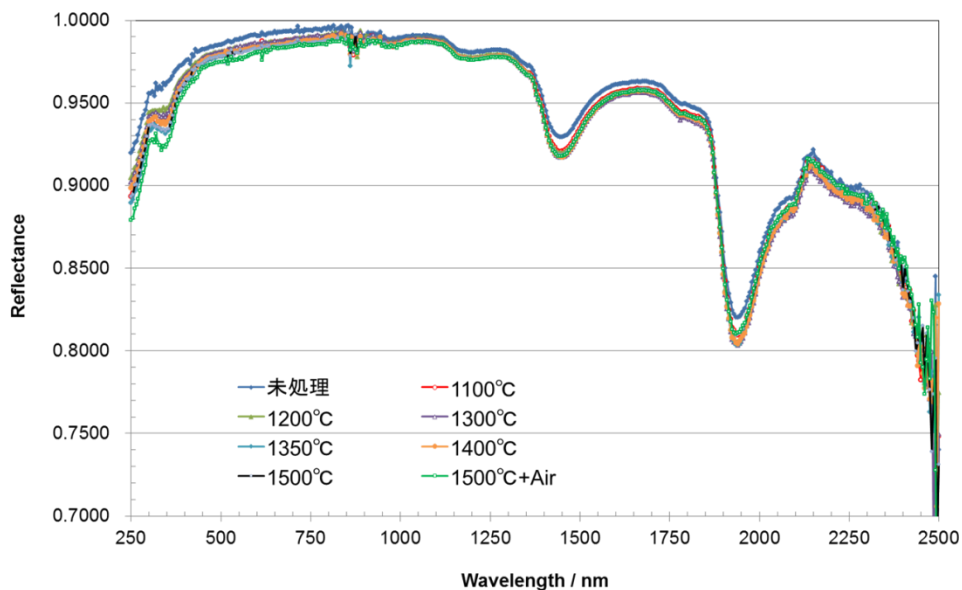


図9 アニール処理した硫酸バリウム圧着面の分光反射率（紫外・可視・近赤外）

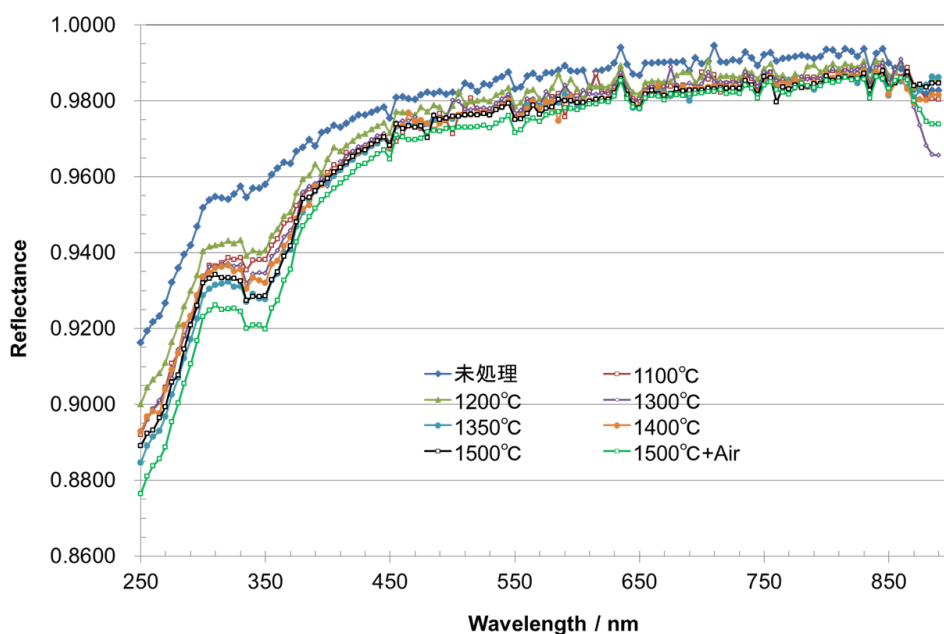


図10 アニール処理した硫酸バリウム圧着面の分光反射率（紫外域と可視域の拡大図）

実際の溶射において、原材料への入熱は熱源の温度および成膜後の基材温度に依存する。そこで、高速フレーム・サスペンション溶射装置における燃焼炎温度を制御する因子である酸素ガス供給量および基材温度に影響するトラバース速度に着目し、酸素ガス供給量及びトラバース速度が皮膜組織及び皮膜の分光反射特性に与える影響を調査した。原料粉末には硫酸バリウム試薬 (Sigma03-0550-5) を精製水にて固形分濃度 30 wt.% に調整した懸濁液を用い、酸素ガス供給量と、トラバース速度を変化させて成膜実験を行った。

各トラバース速度で得られた皮膜の断面組織観察結果を図11に、皮膜表面写真を図12にそれぞれ示す。図11より、トラバース速度が低い方が厚膜を形成できていることがわかる。これは同じパス回数で成膜を行ったことから、トラバース速度が低い方が単位時間での堆積量

が多かったことに起因する。一方で図 1 2 の表面写真から、僅かではあるが、トラバース速度が低い条件で作製した皮膜には着色が見られた。これは基材堆積後の皮膜が燃焼炎により過剰な入熱を受けたためだと考えられる。これらの皮膜の分光反射特性を評価した結果を図 1 3 に示す。図よりトラバース速度の低い皮膜では厚膜となったことから、可視域から近赤外域での分光反射率が高いが、紫外域では低いことがわかる。これは過剰な入熱による皮膜特性の劣化によるものだと考えられる。この結果から、皮膜の分光反射特性には基材堆積後の入熱が影響しており、トラバース速度を高く設定するなど基材温度の管理が重要であることが示された。

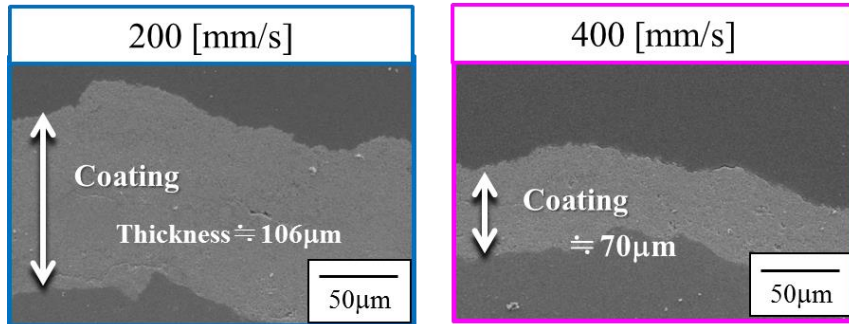


図 1 1 各トラバース速度で作製した皮膜断面組織観察結果

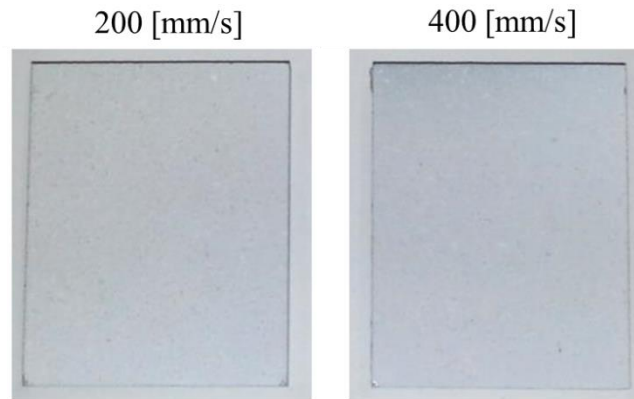


図 1 2 各トラバース速度で作製した皮膜の表面観察結果

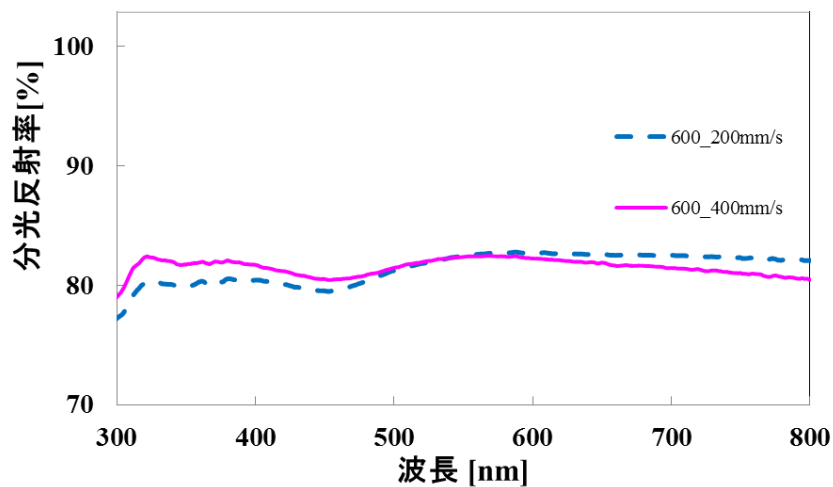


図 1 3 各トラバース速度で作製した皮膜の分光反射率評価結果

高速フレーム・サスペンション溶射法によって試作した硫酸バリウム溶射皮膜について、分光反射率、拡散性（反射配光）、UV 耐性、蛍光特性の諸特性を総合的に評価した。以下、各々の特性についての評価結果の概要を示す。

図 1 4 に、ある溶射条件で作製した硫酸バリウム溶射皮膜（HVOF-SP-1 から HVOF-SP-3）および原材料（堺化学、B-35T）の硫酸バリウム圧着面の分光反射率を示す。この溶射皮膜では、分光反射率は可視域（360 nm から 830 nm）の平均で 70 % から 80 % 程度となっており、透過の影響を排除した十分な厚みを有すると類推される圧着面での分光反射率の値との比較から、膜厚の不足が示唆される。一方、分光反射率の平坦性（波長依存性）については、従来型の拡散反射面やプラズマ溶射による溶射皮膜と比べて遜色なく、近赤外域では平坦性が格段に向上していることが確認された。更に短波長可視域および紫外域に着目すると、図 1 5 に示すように、若干の反射率の低下が依然として見られるが、従来の溶射皮膜と比べると低下の度合いは小さく、また、300 nm 近傍での特異な吸収構造が見られなくなるなど、当該波長域での大幅な特性の向上が達成された。

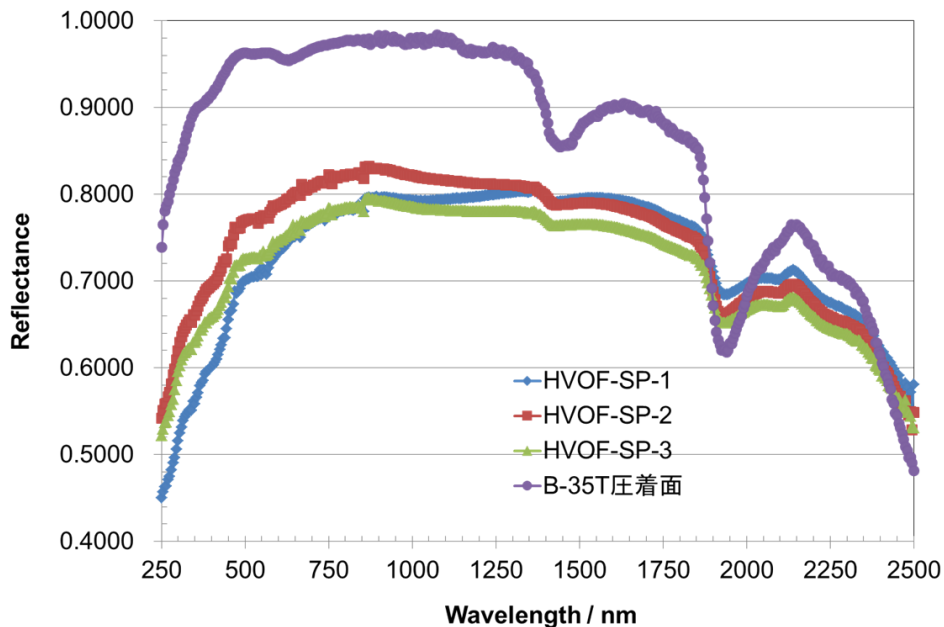


図 1 4 ある溶射条件で作成した硫酸バリウム溶射皮膜の分光反射率

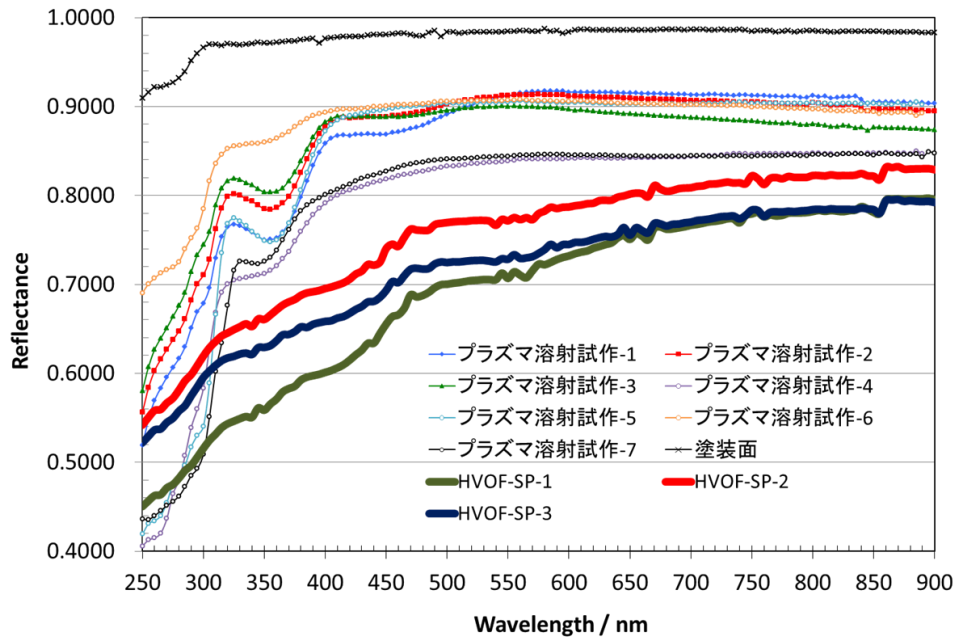


図 1 5 過去に作成した試料との紫外域の吸収構造の比較

更に別の溶射条件で作製した硫酸バリウム溶射皮膜（溶射条件改良-1 から溶射条件改良-3）の分光反射率を図 1 6 に示す。この溶射条件では、紫外域の更なる特性向上に成功しており、溶射パラメータの適切な制御によって、分光反射特性をある程度コントロール可能性あることが分かった。しかし一方で、この溶射皮膜においても、膜厚不足によって反射率レベルが全体としては低くなっており、膜厚の問題を解決するためのプロセスの改善が残された課題である。

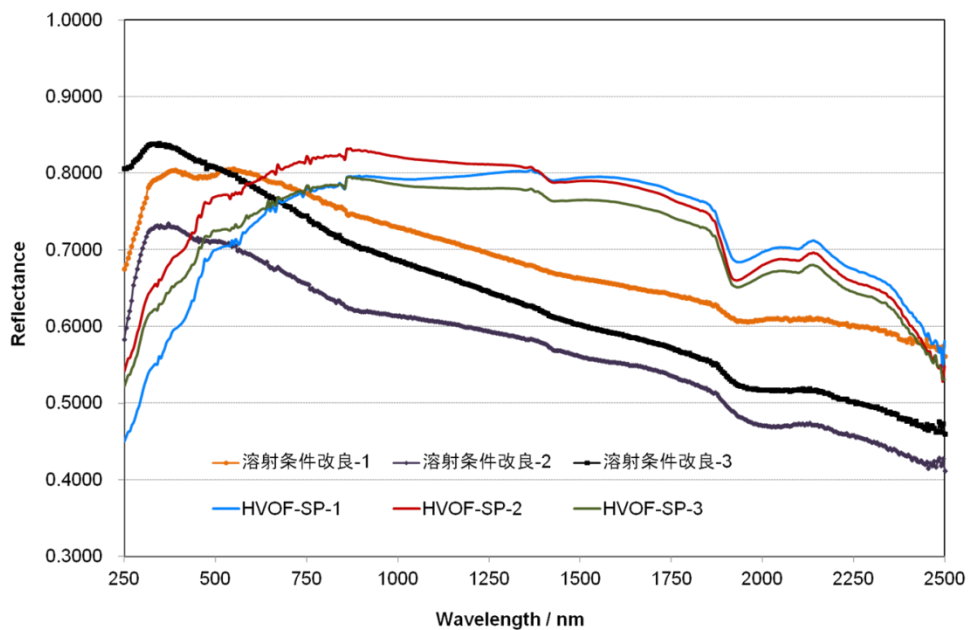


図 1 6 改良した溶射条件で作成した硫酸バリウム溶射皮膜の分光反射率

硫酸バリウム塗装面（従来型）および硫酸バリウム溶射皮膜（いずれも 50 mm 角のサイズ）に、偏光紫外線照射装置を用いて、それぞれ 365 nm 放射換算で 10 J/cm^2 か 30 J/cm^2 の紫外放射（UV）を与えた場合の分光反射率を測定することにより、UV 耐性の評価を行った。硫酸バリウム塗装面では、図 1 7 に示すように、高照射量の UV を与えた場合には、バインダー（ポリビニルアルコール等）の劣化（光重合化など）に起因すると思われる、特に紫外および短波長可視域での大きな反射率の低下（マクロな現象としては黄変などの着色）が引き起こされていたが、硫酸バリウム溶射皮膜では、図 1 8 に示すように、同じ UV 照射量を与えた場合でも、反射率低下の割合は、最大で 1/50 程度であり、この結果から、バインダーを用いないで成形した拡散反射面である溶射皮膜は、極めて高い UV 耐性を示すことが分かった。

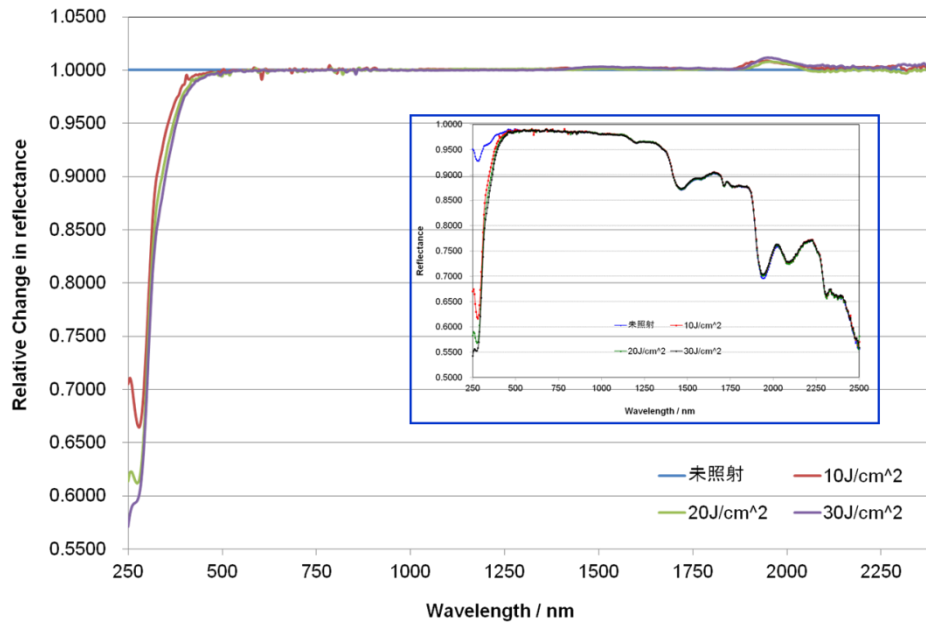


図 1 7 硫酸バリウム塗装面（従来型）の UV 照射による分光反射率の変化率

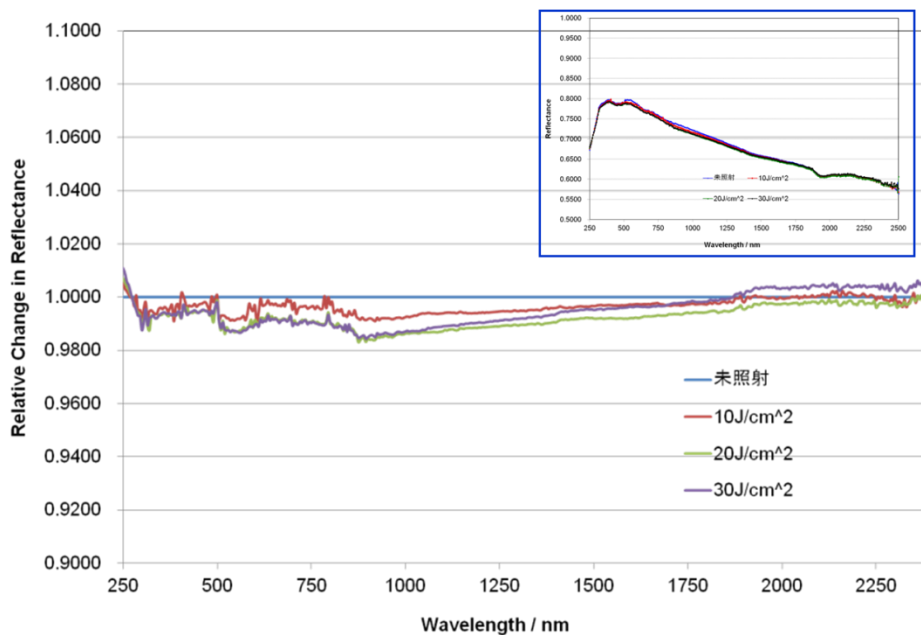


図 1 8 硫酸バリウム溶射皮膜の UV 照射による分光反射率の変化率

図19は、硫酸バリウム溶射皮膜を含む代表的な拡散反射面の蛍光スペクトルの反射配光データである。拡散性（反射配光）は、ある入射角度からの放射に対する、反射放射束の角度分布（配光）がどの程度、均等拡散（余弦配光）に近似しているかによって評価することができる。図19の結果より、硫酸バリウム溶射皮膜は従来型の塗装面と比較して余弦配光に近い反射配光分布であり、他の拡散反射面と比べても遜色ない拡散性を有していることが確認された。

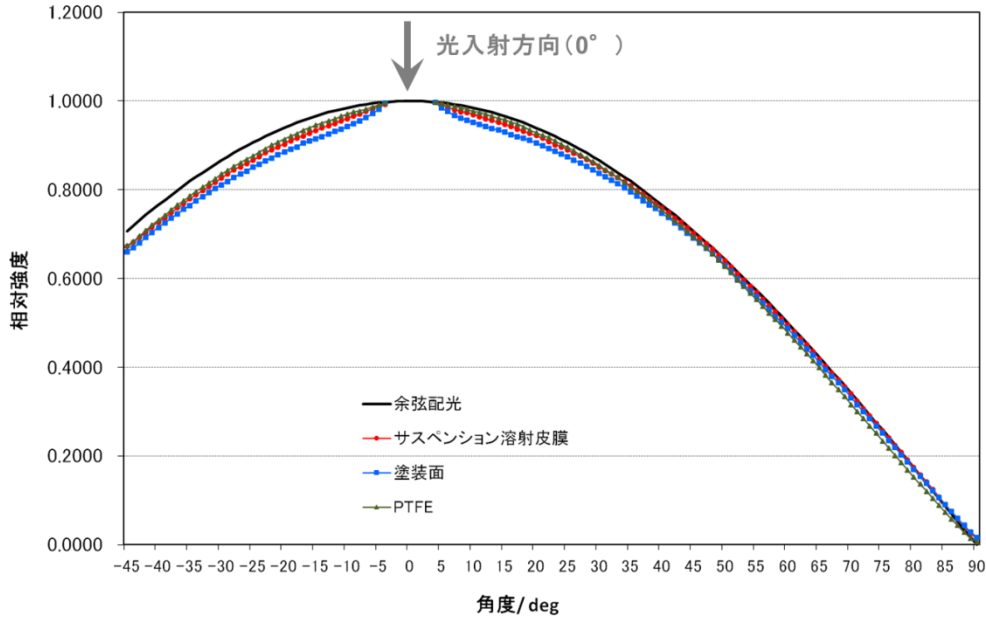


図19 拡散性（反射配光）の比較

図20は、硫酸バリウム溶射皮膜を含む代表的な拡散反射面の蛍光スペクトルの測定結果（励起波長 330 nm の場合）である。一部の標準拡散反射面では、紫外域および短波長可視域の放射によって微弱蛍光が発生することが知られており、これが校正等の現場で誤差要因として問題となっているが、今回の評価において、300 nm 程度までの励起波長帯において、硫酸バリウム溶射皮膜は非蛍光性であることが確認された。

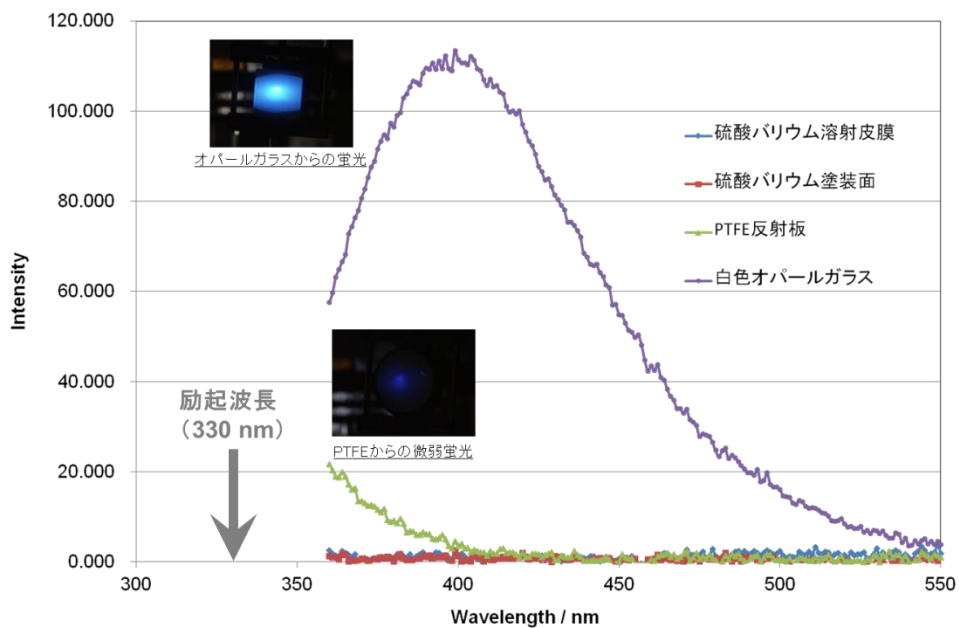


図20 蛍光特性の比較

溶射装置への懸濁液投入位置については、当初は図 2 1 に示す装置構成にて、市販のチューブポンプを用いて懸濁液の供給を行ってきた。この方法では、懸濁液を安定供給することは可能であるが、若干の脈動が避けられないことと、ガン内部へ供給する際の圧力を制御できないため、原材料が燃焼炎の中心軸上に供給されず、付着効率が低いという問題があった。

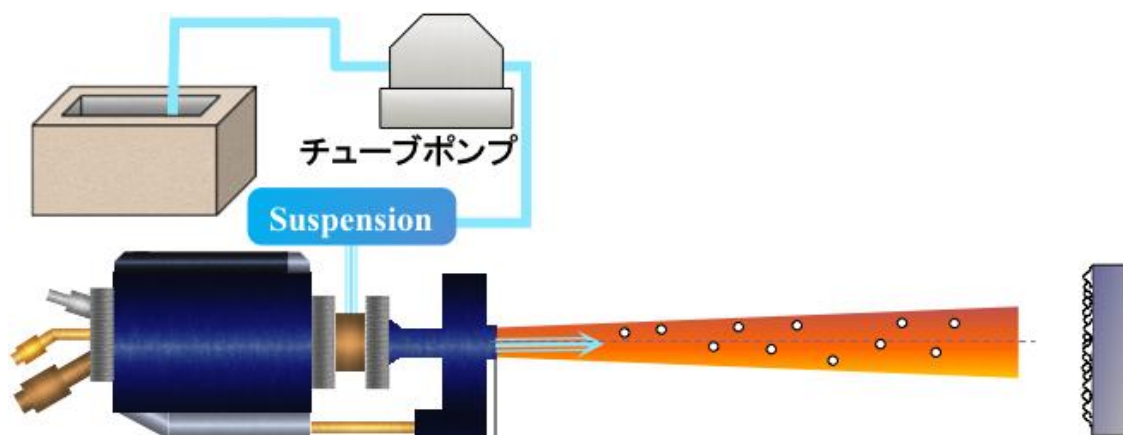


図 2 1 チューブポンプ供給方式による高速フレイム・サスペンション溶射装置模式図

そのため、図 2 2 に示す圧力式の供給方式を検討した。その結果、チューブポンプを用いた場合と比較して、より安定した原料供給及び皮膜作製が可能となったことから、原料供給機構としては圧力式が適切であると結論した。

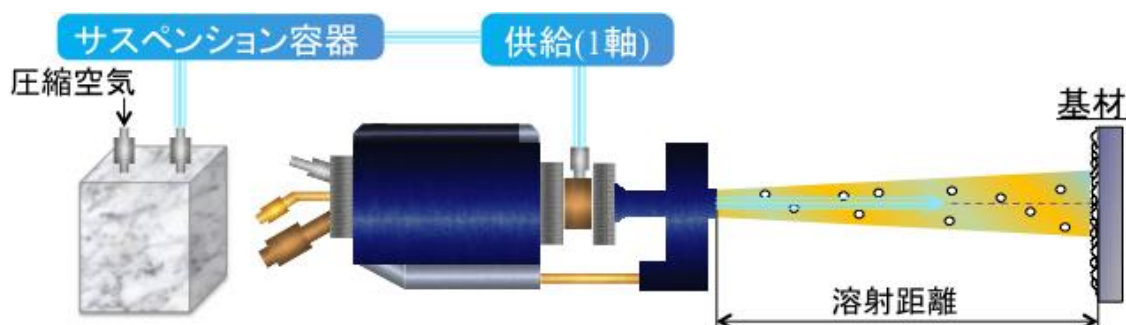


図 2 2 圧力式原料供給方式による高速フレイム・サスペンション溶射装置模式図

さらに、研究開発を担当する 3 機関における分光反射率測定の実験性を確保し、各機関で測定・評価したデータを、相互に比較検証することを可能とするため、国家標準にトレーサブルな標準白色板を用いた校正キットを開発して各機関で共有すると共に、校正・管理方法を統一する体制を作った。

作成した校正キットは、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粉末を圧着成形して得られた拡散反射板（ $\phi 40$ mm、厚さ約 7 mm）であり、各所で 3 枚ずつ保有し、通常の測定では、装置校正用に 2 枚を使用し、各々の校正基準による測定結果の平均値を採用する。この時、測定の度に 2 枚の校正基準の違いによる測定結果の実験性を検証することで、校正基準の妥当性も検証できる。さらに、この検証で疑義が生じた場合、残りの 1 枚の拡散反射板を用いて再校正を行うことで、持続的な運用が可能となる。

①-3 溶射材料の調整方法の開発

高速フレーム・サスペンション溶射による溶射皮膜の作成にあたり、当該溶射装置に供給する懸濁液の特性が重要なポイントの一つである。本研究開発事業でターゲットとしている硫酸バリウム硫酸バリウムは、溶解度積が小さく沈降性の高い物質であることが一般に知られており、安定分散する硫酸バリウム懸濁液の調整方法の開発が必要不可欠である。高速フレーム・サスペンション溶射に適した硫酸バリウム懸濁液を実現するため調整方法の開発を行った。

(1) 硫酸バリウム粒径の最適化

先ず、市販の硫酸バリウム試薬に対して、分散性の評価を行った。評価試料の調整は、精製水 50 ml に対して、評価対象とした市販の硫酸バリウム試薬を各々、重量パーセント濃度 20 % の条件で添加し、スターラ (600 rpm) で約 24 時間の攪拌を行った。攪拌処理後の様子は図 2 3 に示すとおりであり、市販の硫酸バリウム試薬では、大半の場合において、攪拌後に比較的速やかに沈降してしまい、安定分散する懸濁液を得ることができなかった。

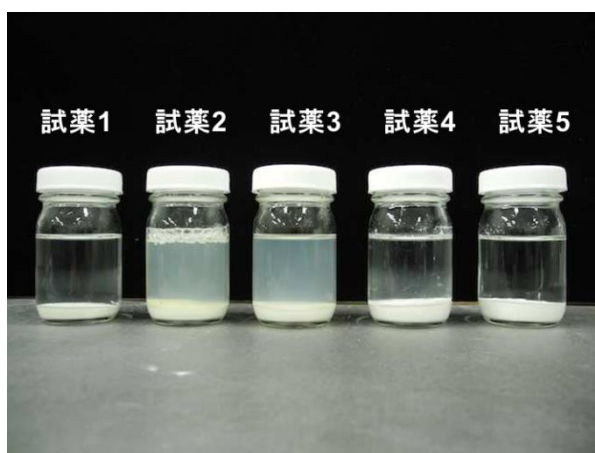


図 2 3 市販の硫酸バリウム試薬での分散性の評価

次に、工業用材料として市販されている硫酸バリウム材料のうち、粉末としての仕様が市販の試薬と異なるものとして、①平均粒径が 1 桁以上小さなもの、②表面処理を施したものの、の各々について、同様の条件により分散性の評価を行った。

今回評価した工業用材料については、図 2 4 に示すように、先に示した市販の試薬に比べて、沈降速度が遅く良好な分散性を示すことが分かった。特に平均粒径の小さな仕様の材料については、1 か月以上の間、新たに攪拌を行うことなく、非常に安定に分散状態を維持することが明らかとなった。

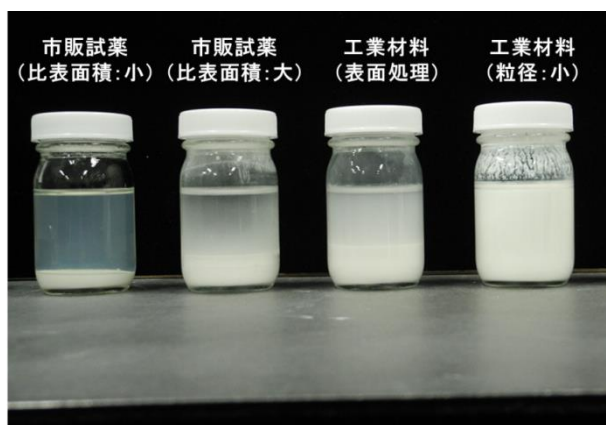


図 2 4 工業用硫酸バリウム材料での分散性の評価

次に市販の 9 種類の硫酸バリウム粉末について、その粒径や形状を調査した。各粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果を図 2 5 に示す。

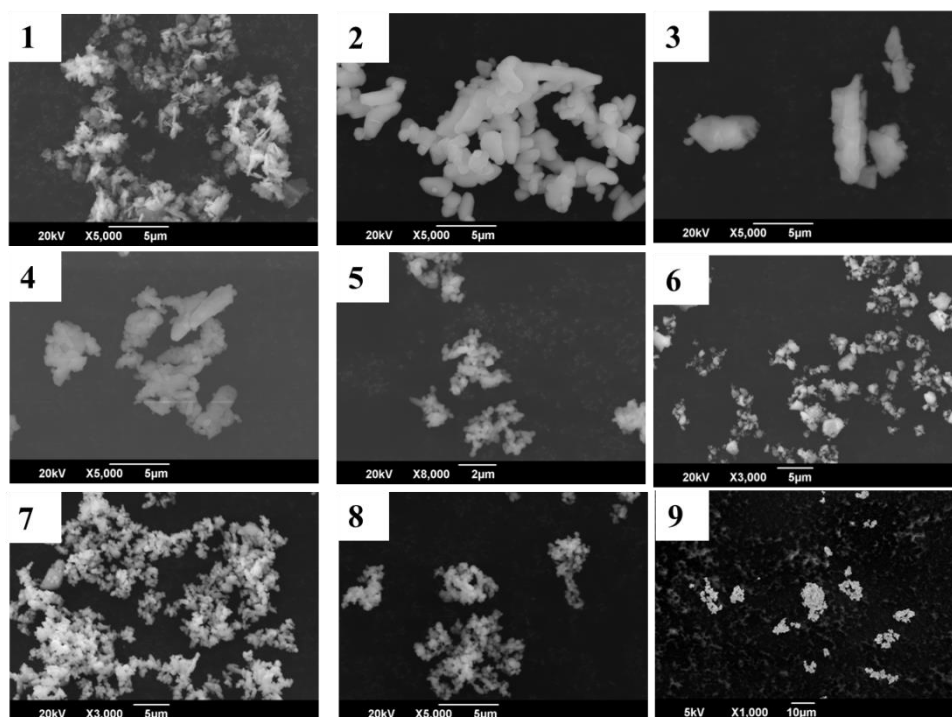


図 2 5 各種硫酸バリウム粉末観察結果

表 3 サンプル一覧

1	Merck DIN 5033	2	Eastman Kodak 6091	3	MP Biomedicals 95066
4	Alfa Aesar A11768	5	Wako 022-00425	6	Sigma B8675
7	Kanto 04051-00	8	Sigma 03-0550-5	9	Mrck Art 1748

観察結果より、粒径や形状が異なることがわかる。各粉末の粒径についてより詳細に調べるため、粒度分布の測定を行った。代表的な粒度分布測定結果を図 2 6 と図 2 7 に示す。この結果から、平均粒子径は $0.2 \mu\text{m}$ ~ $4.5 \mu\text{m}$ と幅広くあることが確認された。また、多くの粉末は粒度分布のピークが複数あり、微細な粒子が凝集して粗大な粒子サイズとなっていることが考えられる。測定は水中で超音波により分散させながら行っているが、凝集している粒子も多くあることが確認された。この結果から、本来の一次粒子が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の非常に微細な粒子においても、懸濁液中では凝集により $1 \mu\text{m}$ 以上の粒径となっていることが明らかになった。

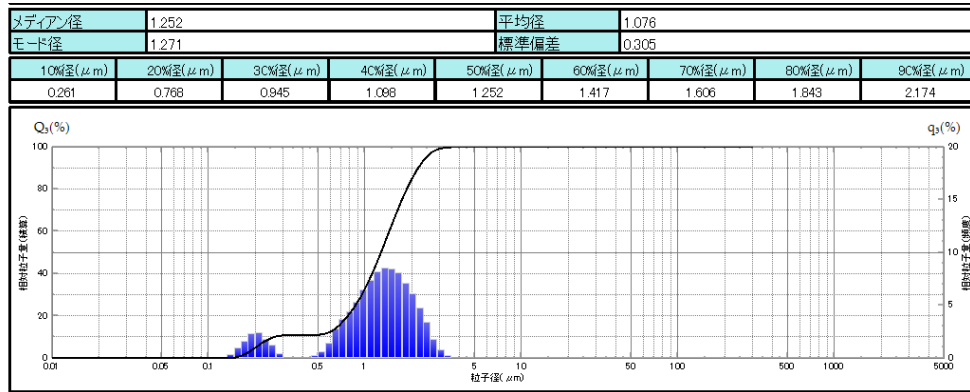


図 2 6 硫酸バリウム粉末(Merck DIN 5033)の粒度分布測定結果

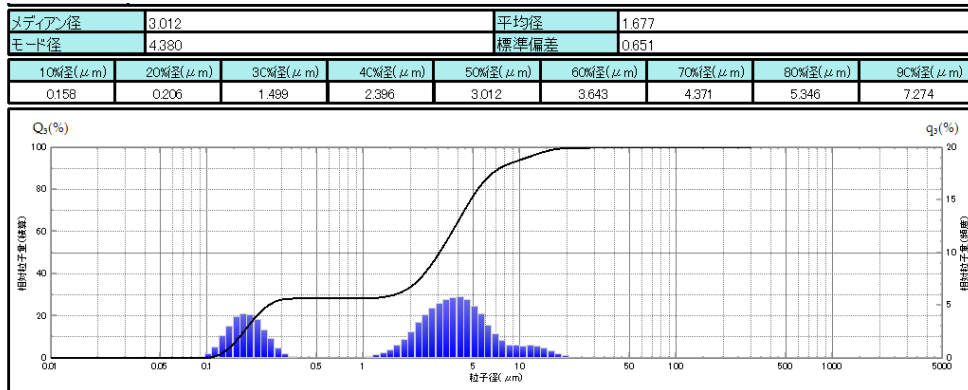


図 2 7 硫酸バリウム粉末(Eastman Kodak 6091)の粒度分布測定結果

(2) コンパクトジェットミルによる粒度分布制御法

更にコンパクトジェットミルを用いた粒径の微細化の効果について検証を行った。ここでは、比較的安価に調達可能なシグマアルドリッチ社製硫酸バリウム (Sigma 03-0550-5) を微細化粉末のターゲットとした。コンパクトジェットミルによる粉砕処理を行う前後での硫酸バリウムの粒度分布を図 2 8 および図 2 9 に示す。

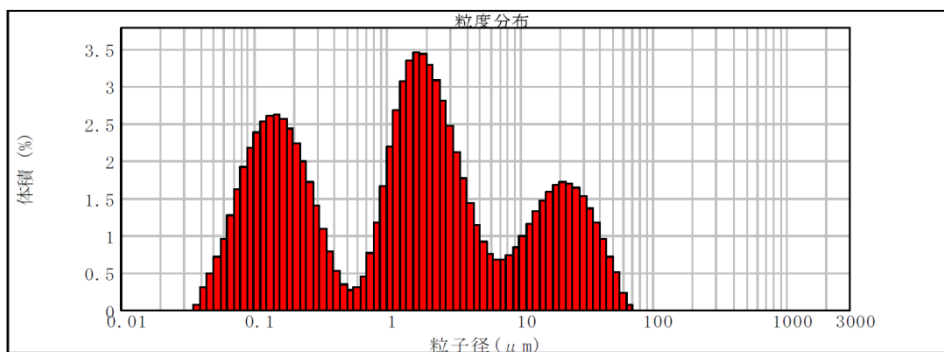


図 2 8 ジェットミル粉砕前の硫酸バリウムの粒度分布

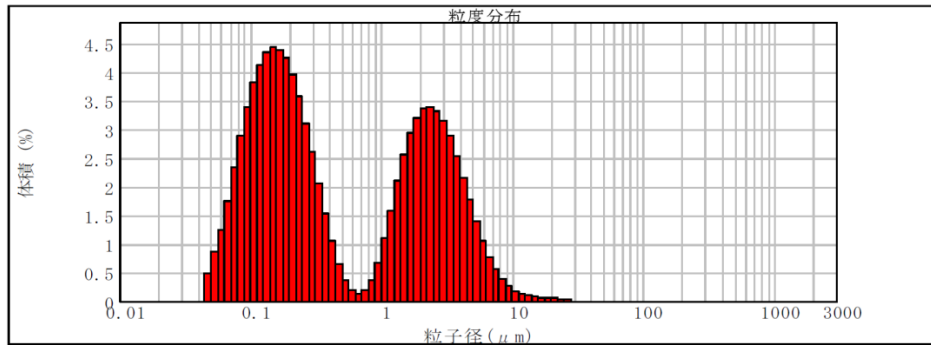


図 29 ジェットミル粉碎後の硫酸バリウムの粒度分布

この結果、コンパクトジェットミルでは 10 μm から 100 μm 程度の粒径を粉碎することは可能であるが、10 μm 以下については制御することが難しいことが分かった。

また、この硫酸バリウム原料粉では分散性があまり良くないことが分かっていたが、微細化した粉でも同様に分散性は向上せず、原料粉と変化がないことが確認された。この調整を行った他の硫酸バリウムでも分散性を確認したが、原料粉と変わらず分散性が向上せず、このままで粒度分布制御として使用不可であるため他の方策が必要になった。

更にコンパクトジェットミルにより破碎した粉末の SEM による観察結果を図 30 に示す。図より、微細な粉末がある一方で、粒子同士が大きく凝集している様子が観察された。

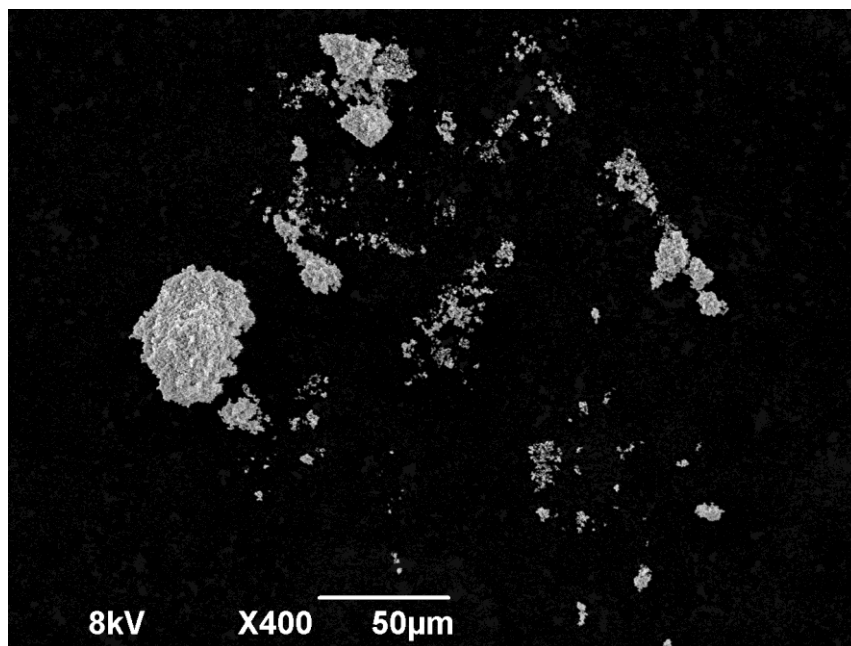


図 30 コンパクトジェットミル粉碎後の粉末観察結果

(3) せん断式湿式分散機による粒度分布制御法

図 2 9 に示したように、コンパクトジェットミル粉碎による粒度分布には 2 つの山が観測され、また SEM 観察の結果、微細な粉末がある一方で、粒子同士が大きく凝集している様子が確認されたことから、粉体の粒子径には影響を与えずに均一に混合、分散させる方法・装置を探索した。

探索の結果、せん断式湿式分散機が、粒子を粉碎せず凝集を解砕(ほぐす作用)を実現できることが分かったため、硫酸バリウム(Sigma、03-0550-5)を図 3 1 に示すせん断式湿式分散機(ディスペライザー卓上機)で分散、解砕を試みた。

分散後の粒度分布は図 3 2 に示すように 0.01 μm から 0.04 μm となり、一次粒子はかなり微粉末であることが分かった。

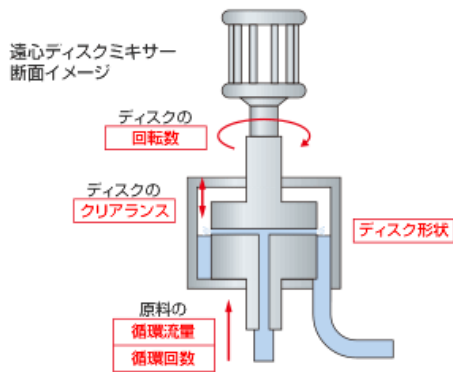


図 3 1 せん断式湿式分散機 (ディスペライザー卓上機)

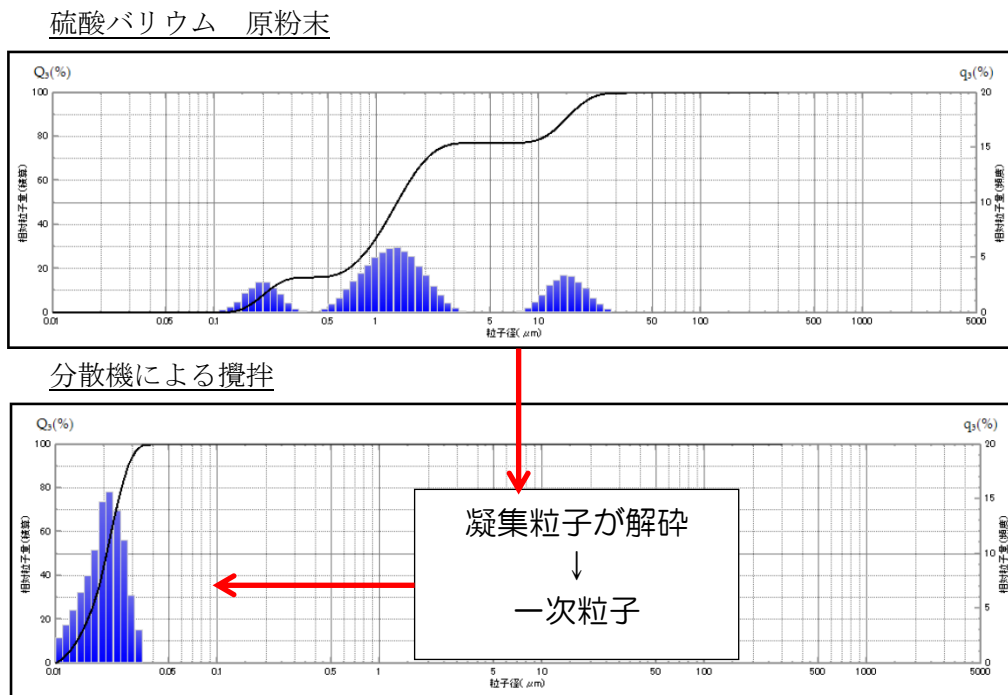


図 3 2 せん断式湿式分散後の粒度分布

ディスペライザーによる分散処理を行った硫酸バリウム粉体を使用した懸濁液においても、時間経過に伴う沈降は不可避であり、処理後6時間で懸濁液中での粒子凝集が起こる。図33に示すように、ディスペライザーによる分散処理後に放置することによって、懸濁液の粒度分布を測定すると複数のピークが検出され、凝集により大きな粒子サイズの凝集体が懸濁液中で形成されていることがわかる。しかしながら、ディスペライザーによる分散処理を行った懸濁液は、1分間の単純な攪拌を行うことで再度分散され、図34の粒度分布測定結果のように微細な一次粒子のみが検出されるようになる。そのため、量産化においてもディスペライザーによる分散処理を施した懸濁液を生産しておき、溶射時に攪拌を行うことで分散性の優れた懸濁液を供給することが可能であることが明らかになった。

また、ディスペライザーによる分散処理を施した硫酸バリウム試薬の懸濁液は、分散剤等の不純物を含まないため、溶射皮膜においても不純物由来の分光反射率の低下は見られない。このことから、積分球溶射用の原材料としては、ディスペライザーによる分散処理を施した硫酸バリウム試薬の懸濁液が適正であることが明らかになった。

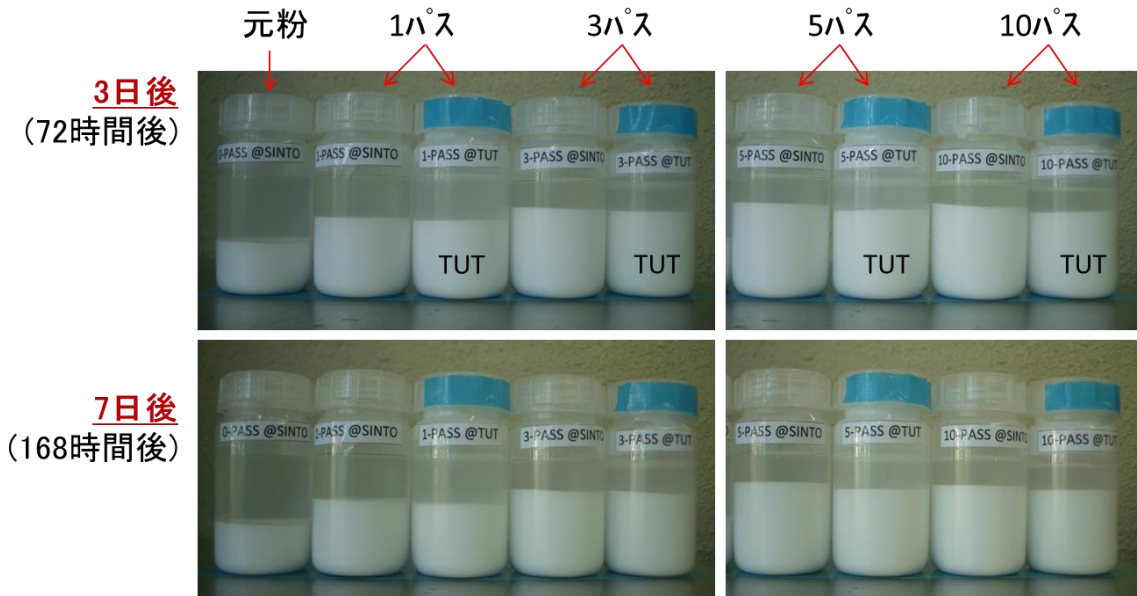


図33 ディスペライザーにより作製した懸濁液の分散性調査結果

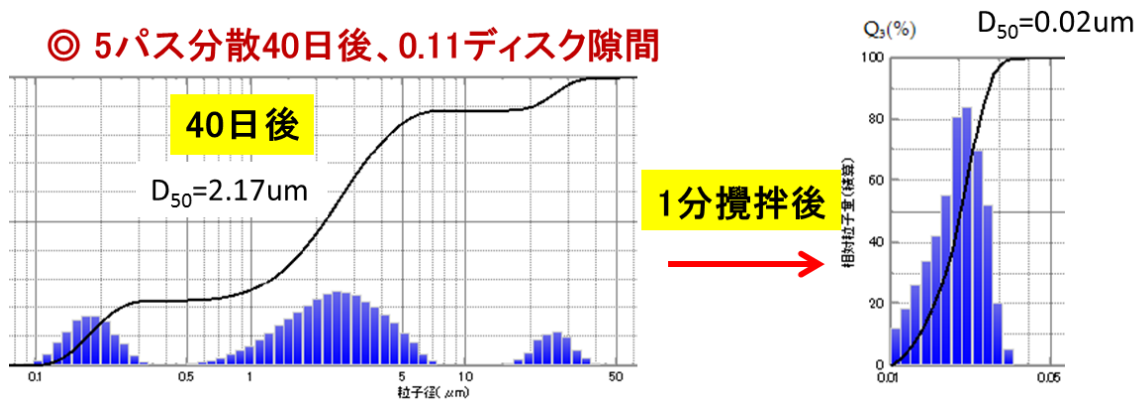


図34 ディスペライザー処理懸濁液の粒度分布測定結果

①-4 in-situ (その場) 測定技術の開発

高速フレーム・サスペンション溶射装置に基づく、硫酸バリウム溶射皮膜の作製において、図35に示すような溶射皮膜の成膜状態をモニターする機構を追加することは、溶射プロセス中に必要に応じてパラメータを調整し、所望の特性を有する溶射皮膜を作製するために必要不可欠である。この目的のため、溶射プロセスにおいて、溶射皮膜の基本特性である膜厚および分光反射率をその場 (in-situ) 測定によって評価するシステムの開発を行った。

膜厚および分光反射率のパラメータについての最適測定方式の検討を行った。何れの測定についても、溶射装置の近傍でかつ成膜プロセスの過程で測定を行うという前提から、非接触および高速測定であることに加え、粉塵や熱への十分な防護対策が施されている仕様であることが必要である。

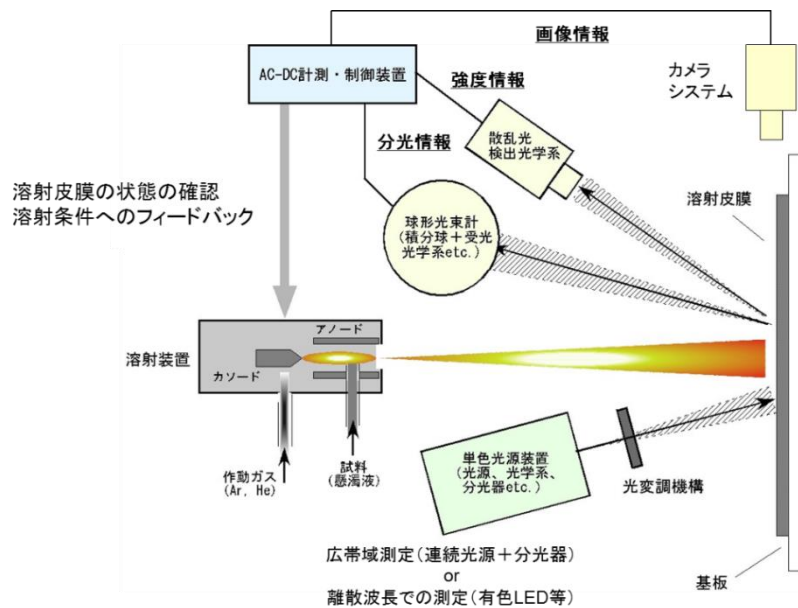


図35 in-situ 膜厚・分光反射率評価装置の全体構想

(1) 膜厚測定

膜厚測定の方式を図36に示す測定系とした。レーザ変位計測は、レーザ光を試料に照射しその正反射光の受光面上での微小変位から膜厚 (光軸と垂直な方向への変位) を算出するものである。レーザ変位計測は、拡散面に適用することで乱反射による変位計測の誤差が懸念されたが、サンプル検証の結果、当初目標としていた十分な精度 (10 μm 程度の分解能) での膜厚計測が可能であることが分かった。

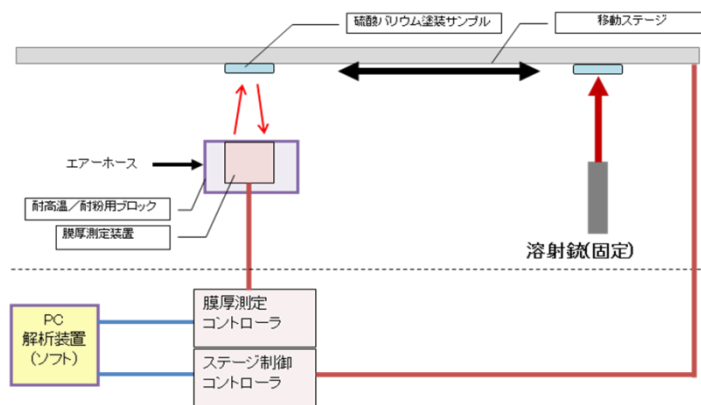


図36 膜厚測定系

(2) 分光反射率測定

分光反射率測定について、高速測定を実現するための検討を行った。in-situ 分光反射率評価の第一の目的は、成膜中の溶射皮膜が所望の分光反射特性が得られているか否かの判別であり、硫酸バリウム溶射皮膜の分光反射特性を加味した、主波長の選別による離散波長点での測定を併用する方式を考案した。図37に示すような、代表的な硫酸バリウム溶射皮膜の分光反射率の測定結果を解析し、これらのデータを代表する4波長(365 nm, 450 nm, 600 nm, 800 nm)を特定した。簡易的な評価としては、これら4波長点の分光反射率を求めることで、全体の分光反射特性の良否を推定可能である。以上の検討結果から、白色LEDおよび4波長を中心波長とする準単色LEDを光源として、0°入射 45°受光の測定幾何条件で、ファイバ光学系による分光放射計を用いて分光測定を行う測定系を採用した。

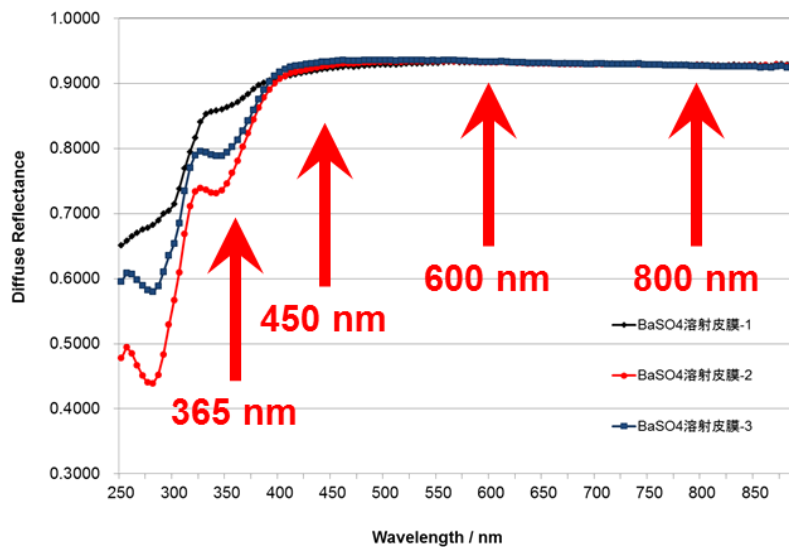


図37 in-situ 分光反射率の評価波長

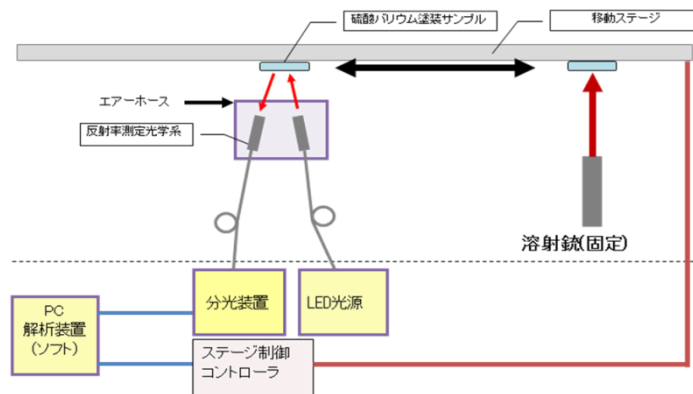


図38 反射率測定系

反射率光学系の粉塵対策は、レンズ系と保護管体を耐熱仕様で製作することが難しく、溶射室外にて分光反射率が測定可能な装置として運用を行った。作製した溶射サンプルの反射率の測定を溶射現場の隣ですぐに行えるようにしたことで溶射条件出しには問題なく利用可能である。今回、開発したシステムでは、溶射ターン毎に膜厚と分光反射率の測定を行い、予め設定した条件になるまで測定を自動的に繰り返すことができる機能を設け、溶射条件出しや管理まで行うことができるものとした。

①-5 標準拡散反射面としての適用

標準拡散反射面は、分光反射率測定を行う際の校正基準として用いられるものである。

硫酸バリウム溶射皮膜に対して標準拡散反射面としての適用の可能性のある主な項目は、分光反射率、反射配光、経時変化などが挙げられる。これら各種パラメータについて従来の標準拡散反射面との比較検証により、その優劣を定量的に検証し、標準器として適用できる範囲を見極めた。

高速フレーム・サスペンション溶射法により作製された硫酸バリウム溶射皮膜については、従来型の塗装による硫酸バリウム反射面に比べて、UV 耐性に優れ高い機械強度を有していることが分かり、また従来型の拡散面と同程度またはそれ以上の拡散性を有していることが分かっており、これらの特性は、標準拡散反射面として十分な性能である。

一方、分光反射率については、現時点では膜厚の不足等により、必ずしも十分な反射率レベルに達しておらず、また一部の波長域では吸収構造等の影響による分光反射率低下もわずかに認められるが、近赤外域（900 nm から 2500 nm）の波長域に注目すると、適用の高い可能性を見ることができる。

図 3 9 は、近赤外域における、従来型の標準拡散反射面と、本研究で作製した溶射皮膜との分光反射率を比較したものである。殆どの標準拡散反射面において、可視域では一定の値の高反射率を有しているが、紫外域や近赤外域ではその限りでなく、特に近赤外域は吸収構造の影響により、複雑な波長依存性の存在が課題となっている。図から、溶射皮膜では当該波長域において、波長平坦性が非常に高い拡散反射面が作製可能であることが分かった。波長平坦性は、反射測定における校正基準として用いられる標準拡散面に求められる最も重要な光学特性のひとつであり、波長域を限定することで、当該プロセスに基づく硫酸バリウム溶射皮膜が、標準拡散反射面として適用できる可能性を見出した。

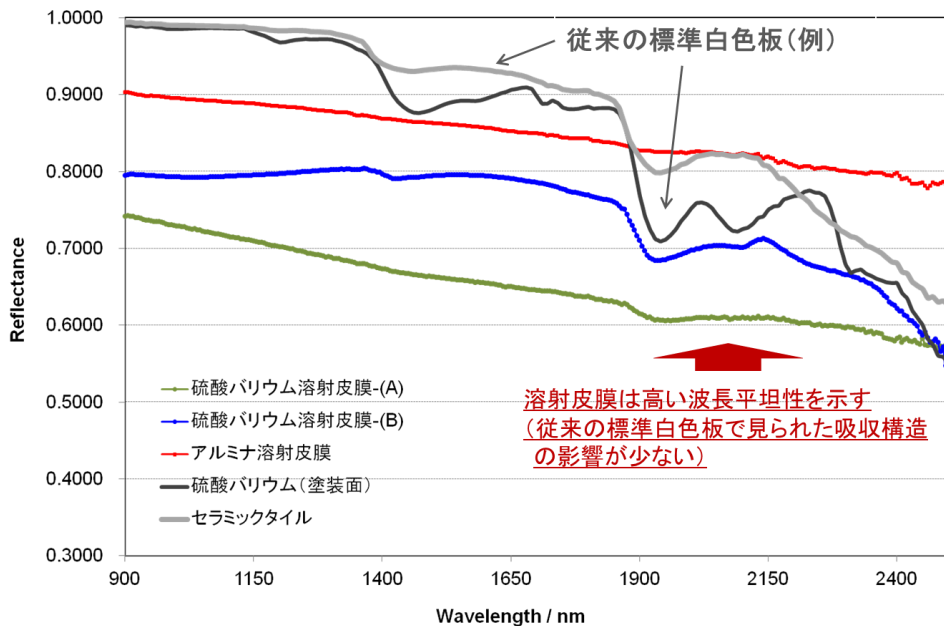


図 3 9 代表的な拡散反射板と高速フレーム・サスペンション溶射法により作製した溶射皮膜の分光反射率の比較（近赤外域）

② 均一な皮膜形成に資する溶射技術の応用

②-1 基材の表面形状の制約を受けない制御技術の開発

溶射成膜や評価の基礎実験はいずれも平板基材に対して実施してきたが、対象となる積分球への施工は球体の内壁面への溶射となる。そのため、これまでの X-Y 駆動式の 2 軸ロボットから、自由度の高い 6 軸多関節ロボットへの変更を行い、6 軸多関節ロボットにより溶射ガンを走査させて積分球内壁面への均一皮膜の形成を行った。6 軸多関節ロボットを用いた積分球成膜への装置セットアップを図 40 に示す。

積分球は半球ずつ施工を行うこととし、半球面に対し溶射ガンが垂直になり、かつ成膜距離が一定となるロボットプログラムを開発した。ただし、形状的に積分球と溶射ガンとの干渉が不可避であり、平板基材で行っていた垂直方向での成膜が不可能な箇所が存在し、その部分での付着効率および密着強度が低いという問題があった。本研究開発事業での実施機関における所有設備での施工にはこの制約が不可避であり、この問題の解決が残された課題となった。

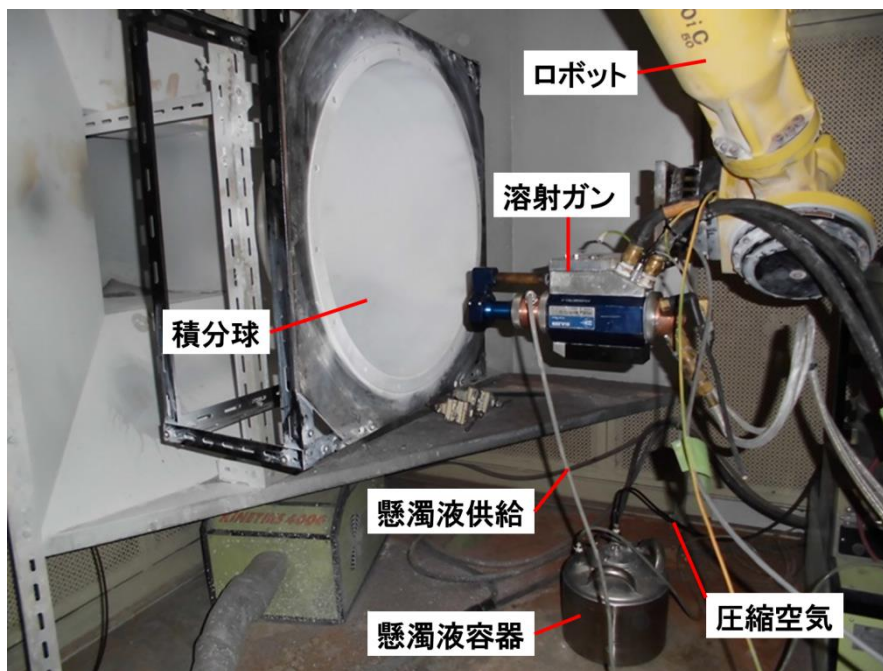


図 40 6 軸多関節ロボットを用いた溶射セットアップ

②-2 均一な溶射皮膜をもつ積分球の作製及び評価

(1) 積分球の作製

溶射に適した条件検討を行い、実際に溶射及び従来手法による塗装を行うための積分球の製作を行った。

- ・ 積分球サイズは、照明用途として直径 0.5 m の積分球を選定した。
- ・ 積分球構造は、測定用球体、固定フランジ及び架台などは分解可能な構造とし、特に球体部分は半球構造として別々に溶射させて後で合体させる構造とした。高速フレーム・サスペンション溶射装置の設置場所や溶射装置の可動制約条件から、測定用球体だけを必要な位置に設置移動できるように、フランジ、架台などを分解できる構造とした。
- ・ 積分球材料は、溶射する際に自由に移動できるような配慮が必要なため、軽量であることが重要と考えアルミ材を選定した。
- ・ 積分球ポートは、溶射作業を簡素化するため、片側の半球にはポート穴を開けず、必要な測定用ポートは一つの半球に集中させることとした。

下図はこれら条件を満たすように製作した積分球である。

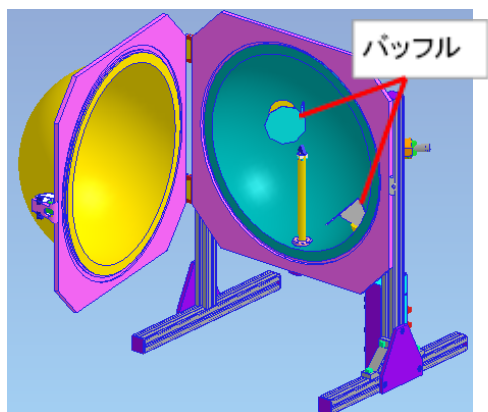


図 4 1 積分球の構造



図 4 2 製作した積分球

(2) 総合的な特性評価システムの構築

積分球に対する主な評価項としては、以下が挙げられる。

- ・積分球の空間応答度分布（均一性）
- ・積分球の平均分光反射率
- ・積分球の（平均）分光反射率の安定性（経時変化）

これらの項目のうち、平均分光反射率や安定性（経時変化）については、積分球の一部を取り出すか、または平板の溶射皮膜に基づく評価結果から推定可能であり、積分球という形状に仕上げた後に固有の特性評価となるのは、空間応答度の均一性である。

本研究開発事業では、この積分球の空間応答度分布を測定する評価装置として、ビームスキャナ方式による縦型積分球評価装置と専用制御プログラムの開発を行った。これにより、積分球内の空間応答度分布（均一性）を直接測定で定量的に求められるようになり、従来手法による積分球と溶射法による積分球との比較を可能とした。また、積分球の空間応答度分布に関する情報を得ることにより、測定対象となる光源の配光の違いに起因する積分球誤差を定量的に評価・補正することが可能となるため、当該技術は測光用積分球の付帯技術として極めて重要である。

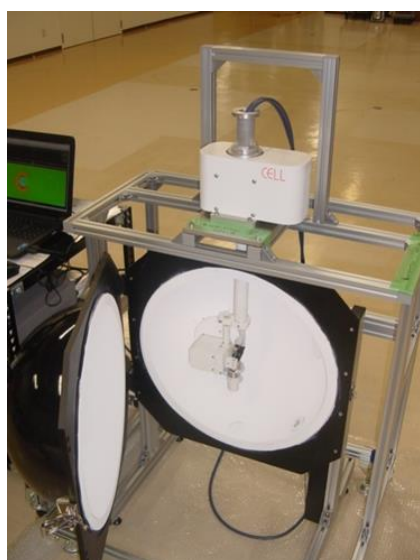


図 4 3 縦型積分球評価装置を積分球へ搭載した状態



図 4 4 縦型積分球評価装置の光源部および駆動軸

今回導入した縦型積分球評価装置は、電球色タイプのハイパワーLED（定格：350 mA）を光源として、コリメート光学系によりφ15 mm程度の平行光を発生する仕様となっており、内径0.5 mの積分球に最適化されている。光源として用いたハイパワーLEDは、分光分布の平坦性や配光特性などを考慮して選定したほか、ペルチェ素子を用いた温度制御系によって出力の高安定化を図っている。積分球の中心部（近傍）に設置された光源は、水平回転・鉛直回転の2軸回転が可能な構造となっており、外部制御によって一定角度ステップで積分球内を掃引する（図4.3および図4.4）。積分球の空間応答度分布は、積分球に分光放射計またはシリコンフォトダイオードなどの放射検出器を装着し、縦型積分球評価装置の光源が積分球内面の各（水平・鉛直）角度位置を照射した際の出力を読み取ることで、その読みのかから空間応答度の比を求めることができる。

本研究開発では、分光放射計による分光データおよび放射検出器からの電流出力をI-V変換した信号データの何れのケースにも対応可能な、積分球空間応答度評価用の制御プログラムを作成した。このプログラムによって取得した、0.5 m積分球の空間応答度分布の可視化データの一例を図4.5に示す。半球開閉部、ポートプラグの継ぎ目、温度計挿入部などに起因する反射率低下や、遮光板との相互反射の寄与による応答度の増大効果などが鮮明に捉えられており、積分球の特性評価という目的に対して十分な性能を持っていることが確認された。

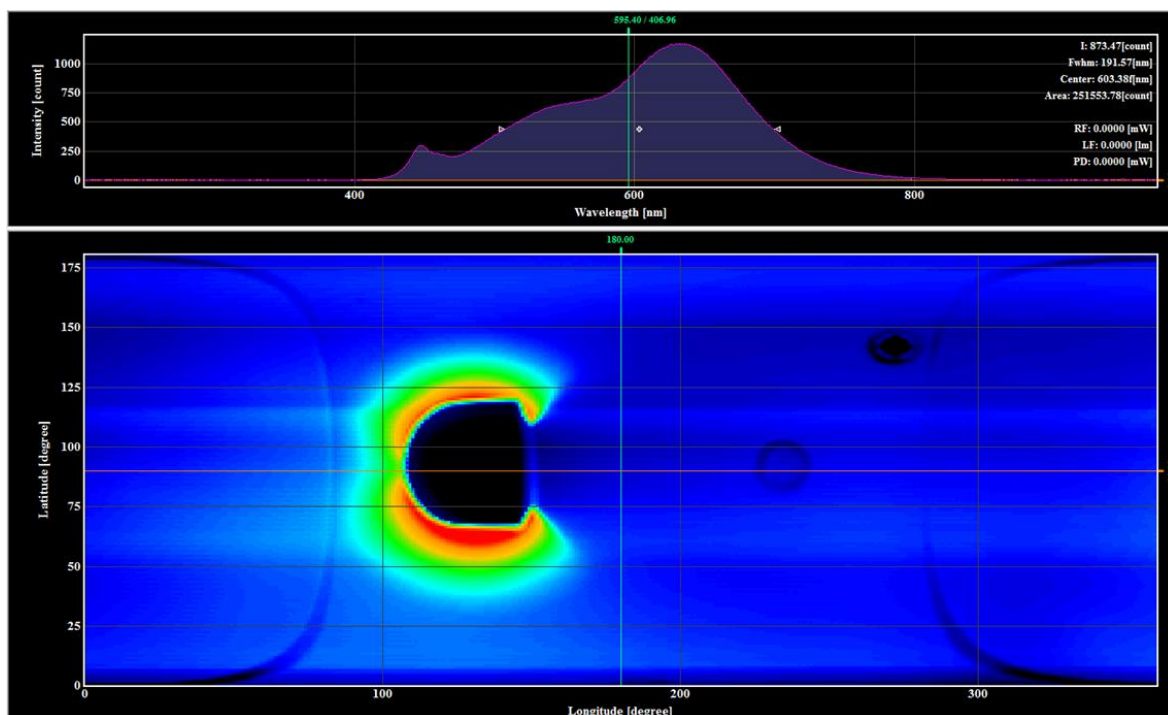


図4.5 縦型積分球評価装置を用いた、塗装型積分球に対する空間応答度分布のマッピング（例）

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

本研究開発事業では、「高速フレーム・サスペンション溶射」による緻密かつ高密着力を有する溶射皮膜を形成する技術を開発し、当該技術の積分球作製技術への適用を図ると共に、従来型積分球との比較検証により高強度・高耐候性で、かつ良好な光学特性を有する拡散反射面を持つ積分球の完成を目指した。

平板への溶射皮膜作製技術では、成膜条件および懸濁液供給機構の検討により、光学特性として反射率 80%程度の皮膜を製作する技術ができ、更に溶射条件の適正化を行うことにより、実用的な拡散反射面の実現が期待できることがわかった。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

(1) 研究開発の課題と今後の検証計画

溶射型積分球の事業化を進めていく中でいくつかの課題が明確となった。

- (i) 膜厚を厚く作製することが難しいため、反射率が向上しない。
- (ii) 積分球などの球面への溶射を高品質に行うことができていない。
- (iii) 量産に向け積分球サイズ、積分球構成部品など各種形状に対応した製膜技術の確立。

(i) 膜厚については、下地処理や溶媒、成膜材料の見直し等により検証を行っていく。

・皮膜積層化の検討

金属基材に直接サスペンション溶射皮膜を作製すると剥離及び入熱過剰の問題により厚膜化が困難なため、厚膜化が容易な別の溶射法により中間層を作製した後、表層に分光反射特性に優れるサスペンション溶射膜を形成する。

・サスペンション溶媒の検討

金属基材溶媒として精製水を用いてきたが厚膜を得ることが難しいため、エタノールなどを用いる事によって、より短時間での厚膜の形成を試みる。

・他の成膜材料の検討

アルミナと硫酸バリウム成膜の検討を中心に行ってきたが、他の化学的に安定な白色材料を探索し、それらを用いた成膜を検討する。

(ii) 球面への溶射と (iii) 成膜技術の確立については、ロボット制御技術を有する溶射専門メーカーを加え体制を強化することにより、積分球（半球面）への溶射の高品質化並びに量産化・効率化により製品への展開を図っていく。

(2) 事業化展開について

本研究開発事業で達成を目指す高品位積分球への強い市場要求があるために、補完研究を実施することで早期の事業化を図っていく。具体的には、本研究開発事業で確立できなかった技術を補完する企業にパートナーとして新規参入してもらい、総力を挙げた取り組みにより事業化を加速していく。当該技術を適用した積分球の主な市場としては、国内外の試験研究機関、新規の照明機器メーカー、LED メーカーなどが考えられるため、現状の代替え用（LED 光源対応化や小型化）やリペア技術を導入した積分球を推奨、販売促進していく。また、拡散反射面の反射特性に関わる国内標準をはじめ、積分球を含む光学特性評価装置全般に共通して必要とされる各種評価基準の構築・整備の必要性を提言していくことも視野に入れて、今後の展開を検討している。