ジュメット線の酸化度の光電的判定

—望ましい分光感度に対する主成分分析による考察—

正会員 富永 守* 正会員 秋山 順悦* 専門会員 森 礼於*

A Photoelectric Method for Discriminating the Degree of Oxidation of Dumet wire

—Consideration of the Reasonable Spectral Sensitivity by the Principal Component Analysis—

Mamoru Tominaga (Member) Jun'etsu Akiyama (Member)
and Leo Mori (Fellow Member)

(Research and Development Center, Toshiba Corporation)

ABSTRACT

Dumet wire is used for the sealing part of the lead-in wire for lamps and electronic devices. Though the thickness of cuprous oxide layer on the wire surface has an important effect on the sealability of glass to the wire, it has been so far discriminated mainly by the visual inspection of color. In this paper a photoelectric method for that discrimination is descibed.

By the Principal Component Analysis based on the spectral reflectances of Dumet wires oxidized in different degrees, three characteristic spectral regions, 1 : 400~505 nm 2 : 505~630 nm, and 3 : 630~700 nm, were determined.

The normalized spectral reflectances of the wire in the regions 1 and 3 correlate directly with the degree of oxidation, while inversely in the region 2.

Practically, the relative degree of oxidation can be determined by the ratio of the spectral reflectances in the region 2 to those in 3. A practical measurement method using two photoelectric detectors combined with different kinds of sharp-cut-off filters is introduced.

1. ま え が き

ジュメット線は電球や電子管のガラス封着部に使用される。その表面の Cu_2O 層(図 1 参照)の膜厚は、ガラスの封着性と密接な関係を持つ。したがって、それが使われる部品に適した膜厚のジュメット線を提供するには、製造工程においてそれを区分管理することが必要である。酸化度によって異なるが、最も厚いものでも $1\mu\text{m}$ 程度であり、これを製造品ごとに検査することは困難である。従来は特定の照明光下でその反射色(酸化度に応じて赤味の黄から暗い赤まで変化する)を目視判定することによって区分していた。しかし酸化度による反射色の色相、彩度および明度の変化は微妙で必ずしも規則的でないため、その区分作業には多大な労力と時間を要し、しかもその判別精度の向上が期待できなかった。また製造途中においては、所定の酸化度に保たれているか否かを常に監視していなければならない、作業者の疲労も大きかった。

本研究は、ジュメット線表面の酸化度の判定を光電的に行なう

図 1 ジュメット線の構造

方法について考察するものである。ジュメット線表面の分光反射率はその酸化度に対応して、特徴的に変化する波長域を主成分分析によって求め、その波長域の反射光成分を用いる方法の有効性について検討する。

2. 判定方法の検討

2.1 CIE 測定値による方法とその問題点

ジュメット線サンプルの反射色は、たとえば CIE 測色値を用いて数値的に表現することができる。分光測色方法によってもよいし、三刺激値直読方法によってもよい。しかし後者の方法では

* 朝東芝 総合研究所
本論文の一部は、昭和59年6月照明学会光放射の応用・関連計測研究会において発表した(AR-84-10)。

一般に、色分解受光器の分光感度を等色関数に一致させるための色フィルタの透過率が10%程度と低いので、測定の実現性が乏しい。しかも等色関数に厳密に一致させること自体が困難である。このため精度の高い測定が要求される場合には、前者の方法によらざるを得ない。

酸化処理時間を変えて作製した酸化度の異なる10種類のジュメット線サンプル、およびそれらとの比較用に真空蒸着によって作製した純銅面サンプル（石英ガラス基板；膜厚 3000 Å）の分光反射率（JIS Z 8722 の条件 $d; 0-D$ ）¹⁾ を測定した。測定はプリズム・グレーティング形複式分光器（島津製作所製）によった。ジュメット線については、酸化度が均一である部分を選んでつや消し黒色塗装したアルミ板に複数本を相互に密着するように巻きつけたものを測定サンプルとし、それらの線間の相互反射を含めた平均的な分光反射率を測定した。その結果を図 2 に示す。図では純銅面サンプルを $i=0$ とし、ジュメット線サンプルは酸化度の低いものから順に $i=1, 2, \dots, 10$ の番号を付けている。

図 2 純銅面サンプル(0)、およびジュメット線サンプル(1~10)の分光反射率
純銅面サンプルについては30%をベースとして、またジュメット線サンプルについては0%をベースとして表示している。

また照明光を標準の光Aとしたときの、これらのサンプルの色度座標 x, y を図 3(a)に、サンプル番号と色度座標 y との関係を図 3(b)にそれぞれ示す。図 3(b)では色度座標 y は酸化度

図 3 純銅面サンプル(0)およびジュメット線サンプル(1~10)の測色値
(a) サンプルの色度座標 x, y
(b) サンプル番号と色度座標 y との関係

の順に並ぶ。ただしサンプルの色度は近接していて、前述の色分解受光器の分光感度特性を考慮すると、色度座標 y の変化に規則性は認められるが、刺激値直読方法では識別するのに十分な精度は得られない。また分光測色方法は測定の高速度化の点で有利ではない。

2.2 2波長域の反射光成分の比による方法とその有効性

2.2.1 分光反射率についての相関係数

前述の純銅面サンプル、およびジュメット線サンプルの分光反射率についての相関係数を考える。サンプル i, j の分光反射率 $\rho_{\lambda i}, \rho_{\lambda j}$ についての相関係数 r_{ij} は、

$$r_{ij} = \frac{\sum \rho'_{\lambda i} \rho'_{\lambda j}}{N-1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。ここで $\rho'_{\lambda i}, \rho'_{\lambda j}$ は次式によって規準化した分光反射率（図 4 参照）である。

図 4 純銅面サンプル(0)、およびジュメット線サンプル(1~10)の規準化した分光反射率

$$\rho'_{\lambda i} = \frac{\rho_{\lambda i} - \bar{\rho}_i}{\sigma_i}, \quad \rho'_{\lambda j} = \frac{\rho_{\lambda j} - \bar{\rho}_j}{\sigma_j} \quad \dots\dots\dots (2)$$

また N は波長点の数、 $\bar{\rho}_i, \bar{\rho}_j$ および σ_i, σ_j はそれぞれ積算波長域における分光反射率の平均値および標準偏差である。波長域 400~700 nm、波長間隔 5 nm の分光反射率についての計算結果を表 1 に示す。

表 1 分光反射率についての相関係数

$i \backslash j$	サ ン プ ル 番 号										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1	.976	.973	.954	.942	.914	.914	.930	.890	.884	.876
1		1	1.000	.995	.990	.976	.976	.970	.962	.957	.952
2			1	.997	.993	.980	.979	.974	.965	.961	.956
3				1	.999	.993	.992	.988	.982	.979	.975
4					1	.996	.996	.993	.988	.985	.982
5						1	1.000	.999	.997	.995	.994
6							1	1.000	.998	.997	.995
7								1	.999	.999	.998
8									1	1.000	.999
9										1	1.000
10											1

サンプル i に対するサンプル j の相関係数は $|i-j|$ が大きくなるに従って順に小さくなっており、分光反射率が酸化度に対して系統的に変化していることを示唆している。このことは図4からも読み取れる。酸化度が異なっても、規準化した分光反射率の変化があまりない二つの波長点が存在する。またこれらの波長点の間の波長領域では、酸化度が高くなるにつれて反射率が減少し、その他の波長領域では逆の傾向がある。

2.2.2 主成分分析による酸化度と特定波長域の反射光成分との対応づけ

以上述べたように、酸化度に対する分光反射率の変化の方向が互いに逆の関係にある波長領域が存在するので、たとえば、これらの波長領域の反射光成分を取り出してその比を求めれば、酸化度と対応づけることができる。このような、いわゆる2波長光比測定方法は、簡便かつ有効な方法として従来から用いられてきた^{2)~4)}。特定の波長領域の反射光成分だけを取り出すには、その波長領域だけに有意な感度をもつように、干渉フィルタあるいは吸収フィルタを受光素子に組み合わせればよい。一般的には感光帯域を狭くしたほうが検出応答度が高くなる。しかしその一方では、測定精度の点から感光帯域を広くして明るい受光器を構成したいわけで、結局は検出応答度と測定精度との兼ね合いで、総合的な分光感度を決めることが必要である。そこでまず酸化度に対する分光反射率変化の情報を有効に取り出すためには、どのような分光感度が望ましいのかを主成分分析法⁵⁾によって検討する。

図5 主成分分析結果

図6 主成分スコア z_{21} , z_{22} , z_{23}

表2 主成分分析結果

		主 成 分		
		I_{1i}	I_{2i}	I_{3i}
サ ン プ ル 番 号	0	0.2866	-0.6960	-0.6324
	1	0.3015	-0.2983	0.2947
	2	0.3022	-0.2685	0.3664
	3	0.3044	-0.1077	0.3026
	4	0.3047	-0.0317	0.2783
	5	0.3041	0.1395	0.1086
	6	0.3042	0.1443	0.0316
	7	0.3036	0.1980	-0.0483
	8	0.3024	0.2641	-0.1575
	9	0.3017	0.2920	-0.2796
	10	0.3009	0.3277	-0.3032
固 有 値 λ_k		10.7521	0.2344	0.0099
寄 与 率(%)		97.75	2.13	0.09
累 積 寄 与 率(%)		97.75	99.88	99.97

主成分分析は表1の相関行列をもとにした。これは式(2)によって規準化した分光反射率の分散・共分散行列を用いることに相当する。この結果を第1主成分から第3主成分について表2に示す。表中の I_{ki} ($k=1, 2, 3$, $i=0, 1, \dots, 10$) は、サンプル i の固有ベクトル成分で、そのサンプルの分光反射率が第 k 主成分にどのような重みで寄与しているかを表わす値である。これを第1主成分と第2主成分とを軸とする平面、および第2主成分と第3主成分とを軸とする平面にプロットした結果を、図5(a), (b)に示す。また波長 λ における第 k 主成分のスコア $z_{\lambda k}$ は

$$z_{\lambda k} = \sum_{i=0}^{10} I_{ki} \rho'_{\lambda i} \quad \dots\dots\dots (3)$$

で表わされる。ここに、

$$\sum_{i=0}^{10} I_{ki}^2 = 1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。波長 $\lambda=400, 405, \dots, 700$ nm における各主成分のスコア z_{21}, z_{22}, z_{23} を図6に示す。表2および図5, 図6には

第3主成分についても示したが、第1主成分と第2主成分について検討した結果、以下の解釈を得たので、これを無視した。

(1) 第1主成分 z_1 は、その係数がすべてのサンプルについて0.3近くの値でそろっており、スコア z_{21} はその波長特性に見られるように、銅特有の赤銅色を呈する分光反射率を表わしている。この主成分は、酸化度には依存しないサンプルに共通の性質に対応する。

(2) 第2主成分 z_2 の寄与率は2.13%で、第1主成分に比べて小さいが、明らかにその係数は酸化度の高いサンプルほど大きな値をとる。スコア z_{22} は酸化度に対応した分光反射率の変化成分を表わす。

このように解釈することによって、ジュメット線の酸化度に対する分光反射率の変化について

- (1) 波長505 nmおよび630 nmではその変化が最も小さい。
 - (2) 波長400~505 nmの領域（以下、波長領域1と呼ぶ）および波長630~700 nmの領域（波長領域3）と、波長505~630 nmの領域（波長領域2）とではその増減の方向が異なる。
 - (3) 同一波長領域においても、波長によってその増減の程度が異なる。波長領域1では波長400 nmで、2では580 nmで、また3では640 nmでそれぞれその変化が最も大きい。
- ことが明らかになった。

いま分光反射率が $\rho_{\lambda s}$ であるサンプルを考える。次式に示す規準化した分光反射率 $\rho'_{\lambda s}$ と第2主成分との相関係数 $r(z_2, \rho'_{\lambda s})$ はその主成分に対する因子負荷量を表わす。

$$r(z_2, \rho'_{\lambda s}) = \frac{\sum_i (z_{2i} - \bar{z}_2)(\rho'_{\lambda s} - \bar{\rho}'_{\lambda s})}{\sqrt{\sum_i (z_{2i} - \bar{z}_2)^2 \sum_i (\rho'_{\lambda s} - \bar{\rho}'_{\lambda s})^2}} = \frac{\sum_i (\sum_{t=0}^{10} I_{2t} \rho'_{\lambda t}) \rho'_{\lambda s}}{(N-1)\sqrt{\lambda_2}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

分母は、波長点の数 N と主成分の固有値 λ_2 だけを含み、サンプ

ルの分光反射率によらず一定の値をとるので、ここでは分子だけについて考え、これを R_{s0} とおくと

$$R_{s0} = [z_{400,2} \ z_{405,2} \ \cdots \ z_{700,2}] \begin{pmatrix} \rho'_{400,s} \\ \rho'_{405,s} \\ \vdots \\ \rho'_{700,s} \end{pmatrix}$$

$$= [l_{2,0} \ l_{2,1} \ \cdots \ l_{2,10}] \begin{pmatrix} \rho'_{400,0} & \rho'_{405,0} & \cdots & \rho'_{700,0} \\ \rho'_{400,1} & \rho'_{405,1} & \cdots & \rho'_{700,1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \rho'_{400,10} & \rho'_{405,10} & \cdots & \rho'_{700,10} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho'_{400,s} \\ \rho'_{405,s} \\ \vdots \\ \rho'_{700,s} \end{pmatrix}$$

$$= [l_{2,0} \ l_{2,1} \ \cdots \ l_{2,10}] \begin{pmatrix} \sum_{\lambda} \rho'_{\lambda,0} \rho'_{\lambda s} \\ \sum_{\lambda} \rho'_{\lambda,1} \rho'_{\lambda s} \\ \vdots \\ \sum_{\lambda} \rho'_{\lambda,10} \rho'_{\lambda s} \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots (6)$$

図7 サンプル番号と R_{s0} との関係

となる。式(6)で表わされる R_{s0} は、図7に示すように酸化度に対応して変化する(図7では目盛りを上下逆にしてある)。しかし問題は、 R_{s0} がサンプルの分光反射率と他の一連の分光反射率群があってはじめて計算で求められる値であって、分光反射率が未知のサンプルについては、この量そのものを光電的に取り出すことができないことである。そこで R_{s0} と規準化しないもとの分光反射率 $\rho_{\lambda s}$ との関係を考える。ところで、

$$\sum_{\lambda} \rho'_{\lambda s} \rho'_{\lambda s} = \sum_{\lambda} \rho'_{\lambda s} \frac{\rho_{\lambda s} - \bar{\rho}_s}{\sigma_s} = \frac{1}{\sigma_s} (\sum_{\lambda} \rho'_{\lambda s} \rho_{\lambda s} - \bar{\rho}_s \sum_{\lambda} \rho'_{\lambda s})$$

$$= \frac{1}{\sigma_s} \sum_{\lambda} \rho'_{\lambda s} \rho_{\lambda s} \cdots \cdots \cdots (7)$$

であるから、式(6)はもとの分光反射率 $\rho_{\lambda s}$ を用いると

$$R_{s0} = \frac{1}{\sigma_s} [z_{400,2} \ z_{405,2} \ \cdots \ z_{700,2}] \begin{pmatrix} \rho_{400,s} \\ \rho_{405,s} \\ \vdots \\ \rho_{700,s} \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots (8)$$

となる。式(8)で表わされる R_{s0} は、 $z_{\lambda 2}$ および $\rho_{\lambda s}$ を波長の連続関数 $z_2(\lambda)$ および $\rho_s(\lambda)$ と記述しなおして表わされる

$$R_s = \frac{1}{\sigma_s} \int_{400}^{700} z_2(\lambda) \rho_s(\lambda) d\lambda \cdots \cdots \cdots (9)$$

を近似する量である。 R_s は負の感度も含めて考えた相対分光感度が $z_2(\lambda)$ に一致するような仮想的な受光器で、相対分光分布が波長全域で1であるような光源で照明したときの反射光を受光したときの出力に対応するとみなすことができる。実際にはこのような受光器を実現することはできないので、前記波長領域1~3

のそれぞれの領域だけに有意な感度をもつ3種の受光器 $Dn(n=1 \sim 3)$ を用いて取り出すことを考える。照明光の分光分布 $S(\lambda)$ を考慮して、それらの相対分光感度を

$$n=1 \text{ については, } s_1(\lambda) = \begin{cases} z_2(\lambda)/S(\lambda) & (400 \leq \lambda < 505) \\ 0 & (505 \leq \lambda) \end{cases}$$

$$n=2 \text{ については, } s_2(\lambda) = \begin{cases} -z_2(\lambda)/S(\lambda) & (505 \leq \lambda < 620) \\ 0 & (400 \leq \lambda < 505 \text{ および } 630 < \lambda \leq 700) \end{cases}$$

$$n=3 \text{ については, } s_3(\lambda) = \begin{cases} z_2(\lambda)/S(\lambda) & (630 \leq \lambda < 700) \\ 0 & (400 \leq \lambda < 630) \end{cases} \cdots \cdots \cdots (10)$$

とすれば、規準化した分光反射率 $\rho'_s(\lambda)$ をもとにして得られるそれらの出力 $V_{1,0}$, $V_{2,0}$, $V_{3,0}$ またはもとの分光反射率 $\rho_s(\lambda)$ から得られる出力 V_1 , V_2 , V_3 を用いて

$$R_s = V_{1,0} - V_{2,0} + V_{3,0}$$

$$= \frac{1}{\sigma_s} (V_1 - V_2 + V_3) \cdots \cdots \cdots (11)$$

と置き換えることができる。

式(11)で与えられる R_s を適用する場合にもやはり問題がある。それは、 R_s が分光反射率の標準偏差 σ_s に依存することである。 σ_s が酸化度によって不規則に、あるいは大きく変化するのであれば、分光反射率が未知のサンプルについて σ_s を求める手段を講じなければならない。しかし σ_s の変化は図8に示すようにあまり大きくないので、これを酸化度によらず一定であるとみなし、 R_s を出力 V_1 , V_2 および V_3 だけに依存する量として取り扱う。さらに出力 V_1 は V_3 と同じく酸化度が高くなると増加すること、また V_2 はその逆であることを考えて

$$R'_s = V_2/V_3 \cdots \cdots \cdots (12)$$

なる量を用いる。むろんこの量によれば、サンプル面における照

図8 サンプル番号と σ_s との関係

図9 (a) サンプル番号と R'_{s0} との関係
(b) サンプル番号と R'_s との関係

度レベル，受光器出力レベルの時間的変動を補償できる．図 9 (a)，(b)には，標準化した分光反射率 $\rho'_s(\lambda)$ から求められる

$$R'_{s0}=V_{2,0}/V_{3,0} \cdots \cdots (13)$$

および式(12)で表わされる R'_s の計算結果を示す．サンプル 1 と 2 の関係が逆転するものの，全体としては酸化度によく対応している．酸化度の判定にはどのような分光感度がのぞましいのかという問題に対して， $s_2(\lambda)$ および $s_3(\lambda)$ が一つの解であるといえる．

2.2.3 実測による判定方法の確認

前節で述べた二つの波長領域 2 および 3 の反射光成分の比を用いて，ジュメット線の酸化度を判定する方法の可否を実測によって調べる．

図 10 測定装置の光学系の概略

図 10 に測定に使用した装置の光学系の概略を示す．ハロゲン電球からの光は，遮断波長 700 nm のコールドフィルタおよび熱線吸収フィルタ HA-50（以上のフィルタは HOYA 製）を透過して照明用ライトガイドのサンプル側の端面（この面では照明および受光用ファイバがランダムに配置されている）から，上下・左右に約 30° の角度で広がりサンプル面を照明する．その反射光は再びその端面に入射し，受光用ライトガイドを通して受光素子側端面から射出する．色分解用フィルタを透過した後レンズによって受光面上に集光する．色分解用には出力 V_2 および V_3 を取り出すに必要な分光感度から大きくずれないで，できるだけ明るい受光器を実現したいこと，また干渉フィルタよりも耐熱・耐湿などの点で有利で取り扱いが容易であるという理由から，透過限界波長がそれぞれ 530 nm，640 nm である短波長側遮断形シャープカット色ガラスフィルタ O53，R64 のなかから，長波長側の透過率がほぼ等しいものを選んで用いた．受光素子は PIN 形シリコンフォトダイオード S-1723-01（浜松ホトニクス製）で，赤外カット用に熱線吸収フィルタ IRA-25 S（以上のフィルタは東芝硝子製）を組み合わせた．

受光素子前面に，それらのシャープカット色ガラスフィルタ O53，R64を交互に配置し，分光反射率の測定に使用したジュメット線サンプルのそれぞれについて出力 V_0, V_R を得，式(12)で表わされる R'_s に対応する量として，

$$R'_{sm}=V_{2m}/V_{3m}=(V_0-V_R)/V_R \cdots \cdots (14)$$

を求めた．測定に用いた受光器の分光感度 $s_0(\lambda)$ ， $s_R(\lambda)$ （コールドフィルタ，および色ガラスフィルタの透過率を含めた実効的な感度）を 図 11 に示す．

図では $s_0(\lambda)-s_R(\lambda)$ ， $s_R(\lambda)$ を実線で示している．破線は主成分分析によって求めた望ましい分光感度 $s_2(\lambda)$ ， $s_3(\lambda)$ を表わす．受光器の分光感度 $s_R(\lambda)$ は $s_3(\lambda)$ に比較的良好一致している

図 11 測定に用いた受光器の分光感度 $s_0(\lambda)-s_R(\lambda)$ ， $s_R(\lambda)$

が， $s_0(\lambda)-s_R(\lambda)$ は $s_2(\lambda)$ に比べて帯域が広い．測定によって得られた結果を 図 12 に示す．この図はジュメット線の酸化度の相対的な値が二つの波長領域 2 および 3 の反射光成分の比から求められることを裏付けている．

図 12 測定結果：サンプル番号と R'_{sm} との関係

3. 結 論

酸化度の異なるジュメット線の分光反射率群（波長域400～700 nm，波長間隔 5 nm）をもとにした主成分分析によって，酸化度に対して特徴的に反射率が変化する 波長領域 1：400～505 nm，2：505～630 nm および 3：630～700 nm を求めた．ジュメット線の分光反射率は，波長領域 1 および 3 では酸化度と正の相関関係にあり，波長領域 2 では逆の関係にあることがわかった．実用的には，波長領域 2 の反射光成分と波長領域 3 のそれとの比を用いて，任意のジュメット線の相対的な酸化度を判定することができるとを実測によって確認した．この方法は，

- (1) 色フィルタと受光素子を組み合わせただけの単純な測光方式で実現できる．
- (2) 受光器の分光感度を，たとえば CIE 等色関数のような特定の関数に厳密に一致させる必要はなく，色分解用フィルタとしてシャープカットフィルタを用いて，明るい受光器を構成できる．
- (3) 2 種類のデータの入力と割算だけの処理プロセスなので，高速処理・判定が期待できる．

などの特長がある。

参 考 文 献

- (1) JIS Z 8722-1982 物体色の測定方法
- (2) 森 礼於, 高岡 隆: 銀干渉フィルタを用いた2波長光比測定法, 応用物理 26 (昭32) 443
- (3) Mori, L. Sugiyama, H. and Kambe, N.: AN ABSOLUTE

METHOD OF COLOR TEMPERATURE MEASUREMENT, ACTA CHROMATICA 1 (1964) 93

- (4) 河村 秋孝: みかん選別装置, テレビ学技報 TEBS 93-7 (昭58) 33
- (5) 奥野 忠一, 久米 均, 芳賀 敏郎, 吉沢 正: 多変量解析法, 日科技連出版 (昭58)

(受付1984年10月12日)

× ×

× ×

× ×

3月号掲載予定目次

「東海支部」特集号

座 談 会	○照明施設づくりに携わって
技 術 総 説	○平均天空および平均天空による昼光照明設計
施 設 報 告	○名古屋港の新しいシンボル ポートビルの照明設備
	○中部国際ゴルフクラブのナイター照明
	○モービル石油株式会社春日井ソーラ・ステーションの
光発電設備
	○大同工業大学滝春校舎の照明
資 料	○コアラと照明
	○高齢・高速・情報社会における照明の役割
	○東海地区における電照栽培の実施状況
研究室紹介	○東海地区の研究室・実験室紹介
寄 書	○学成り難き日日一あかり回想
	○東海支部《照明人往来》

その他