

## マルチモーダル人工物メトリクスのための機能性材料の開発 (色相と発光強度の違いをもたらすアップコンバージョンガラス蛍光体)

藤川真樹<sup>†1</sup> 原万里子<sup>†1</sup> 瀧真悟<sup>†2</sup>

**概要:** 人工物に複数の特徴情報を持たせることにより真正性の確度と偽造困難性を高めるマルチモーダル人工物メトリクスは、マルチモーダルバイオメトリクスからヒントを得て創出された偽造防止技術のひとつである。本研究では、セラミックス製品に2つの光学的な特徴情報（色相と発光強度）を持たせるための機能性材料（ガラス蛍光体）を開発する。当該蛍光体は赤外線励起により可視光を発光し、蛍光体上の観測点ごとに異なる色相と発光強度を示すが、このようなアップコンバージョン蛍光体はこれまでになく新規性がある。粉末にした蛍光体をセラミックス製品の表面に少量溶着させることで、従来の方法よりも真正性の確度と偽造困難性を高めることができる。著者が2種類の酸化希土類の配合率を探索した結果、上記の発光特徴を持つガラス蛍光体が作製できることを確認した。この特徴は母体ガラスの組成が異なっても変わらない。蛍光体粉末は2種類の焼成（glaze firing と decoration firing）によりセラミックス製品に溶着可能であり、製品表面上の観測点ごとに異なる色相と発光強度を示した。

**キーワード:** マルチモーダル人工物メトリクス, ガラス蛍光体, 色相と発光強度

## Development of functional materials for multi-modal artifact metrics (Up-conversion glass phosphor with hue and emission intensity)

Masaki Fujikawa<sup>†1</sup> Mariko Hara<sup>†1</sup> Shingo Fuchi<sup>†2</sup>

**Abstract:** Multi-modal artifact metrics was created based on the concept of multi-modal biometrics and can improve the artifact's certainty of authenticity and difficulty of counterfeiting. In order to give two optical feature information (hue and emission intensity) into the ceramic products, we develop a functional material (glass phosphor). This is a novel approach, since up-conversion phosphors with different color hue and emission intensity at each observation point on the material by optical excitation have never been reported. By welding a small amount of phosphor powder onto the surface of the ceramics, the certainty of authenticity and difficulty of counterfeiting would be enhanced than previous method we proposed. We found appropriate blending ratio of two types of rare earth oxides for making glass phosphor with above-mentioned emission characteristics. These characteristics could be seen in other glass phosphor created by different base material glass with same blending ratio. The phosphor powder was welded on the surface of the product by two types of firing (graze and decoration firing) and different hue and emission intensity were seen at each observation point on the product.

**Keywords:** multi-modal artifact metrics, glass phosphor, hue and emission intensity

### 1. はじめに

#### 1.1 背景と目的

有名な窯元やブランドによって製造されるセラミックス製品は知名度と人気が高く、高級な服飾品と同様に高値で売買される。偽造者はこのことに目をつけて真正品を模したコピー品を製造し、鑑定スキルの低い者をターゲットとしてこれらを販売する[1]。コピー品の流通は「窯元やブランドが保有する知的財産権を侵害し、彼らが得られるべき適正な利益を減らす」、「誤ってコピー品を購入した者に対して精神的・金銭的なダメージを与える」といった問題を引き起こすため見過ごしてはならない。

著者は鑑定スキルの低い者が誤ってコピー品を購入することがないようにするために、製品の真正性を高い精

度で機械的に検証できる方法を研究している。この方法は真正品のクローンの製造を困難にする機能を有するため、人工物メトリクス[2]としての要件を備える。文献[3]において著者らは、赤外線励起により近赤外線帯域に1つの発光ピーク波長を示す透明なガラス蛍光体に注目し、この粉末を製品の表面に少量溶着させるアイデアを提案した。これは以下に示す特徴をもつ：(1) 粉末は製品の意匠を損なわず毒性が極めて低い、(2) 真正性の検証に使用する特徴情報（発光強度）は撮影という方法で製品から非接触で抽出できる。(3) 真正品から抽出した特徴情報を使ってクローンを製造することは困難である。

マルチモーダルバイオメトリクス[4]にヒントを得た著者らは、複数の特徴情報を人工物に付加することにより真正性の確度と偽造困難性を高めるための技術（マルチモーダル人工物メトリクス）を提案した。文献[5]では有価カードの偽造防止対策として合成樹脂製のカードに2つの特徴情報（電気的な特徴情報：シート抵抗）と光学的な特徴情

<sup>†1</sup> 工学院大学  
Kogakuin University

<sup>†2</sup> 青山学院大学  
Aoyama Gakuin University

報：蛍光体の発光)) を付加する方法を提案した。

著者らは現在、マルチモーダル人工物メトリクスをセラミックス製品に適用し、複数の光学的な特徴情報を製品に付与するというアプローチを試みているが、本論文では当該アプローチに必要な新しいガラス蛍光体の開発について述べる。当該蛍光体を製品の表面に少量溶着させることで製品は「色相」と「発光強度」という2つの光学的な特徴情報を持つため、文献[3]と比べて真正性の確度と偽造困難性の向上が期待できる(詳細は2章で述べる)。

本論文では、以下に示す流れで論述を進める。本章ではこのあと人工物メトリクスとマルチモーダル人工物メトリクスの概要を述べる。著者らのアイデアを2章で述べたあと、ガラス蛍光体を作製する実験とその結果を3章で述べる。4章では、開発した蛍光体の粉末をセラミックス製品の表面に溶着させる実験と発光を観測する実験について述べる。5章で考察を述べ、6章で本論文を総括する。

### 1.2 人工物メトリクスの概要

人工物メトリクスのコンセプトはバイオメトリクスに由来する。個々の人工物はユニークな特徴情報を持つため、真正性は人工物から抽出された特徴情報と登録済みの特徴情報との類似度に注目することで導き出される。一方、偽造困難性は「特徴情報のクローンを作製することが困難である」という技術的な裏付けによって導き出される。特徴情報は製品の製造過程において自然偶発的に形成されるものであり、真正品の製造者であっても狙った通りに形成できない。このため、特徴情報が形成されるメカニズムを公開しても偽造困難性が低下することはない。

微視的に見ると、個々の人工物は特徴情報を持つ。顕微鏡を用いて観測できる微小な凹凸や色相の違いがこれにあたる。ただ、顕微鏡によって撮影できる範囲は微小であるため「登録時に観測した領域」と「検証時に観測する領域」を特定するのに時間がかかる[3]。このため、人工物メトリクスではユニークかつ抽出しやすい特徴情報を人工物中に形成する方法が用いられる。具体的には、製品の製造過程

表 1 物理的特性と抽出される特徴情報

Table 1 Physical characteristics and extracted information.	
物理的特性	抽出される特徴情報
光学特性	粒子がもつ光学特性(反射, 透過, 屈折, 発光)とその分散度合いが特徴情報に反映される。当該情報は、光の強度をセンシングできるデバイスによって抽出される。
磁気特性	粒子がもつ磁気特性(引力と斥力)とその分散度合いが特徴情報に反映される。当該情報は、磁気の変化をセンシングできるデバイスによって抽出される。
電気特性	粒子がもつ電気特性(電荷)とその分散度合いが特徴情報に反映される。当該情報は、電荷量をセンシングできるデバイスによって抽出される。
振動特性	粒子がもつ振動特性(音波)とその分散度合いが特徴情報に反映される。当該情報は、音波をセンシングできるデバイスによって抽出される。

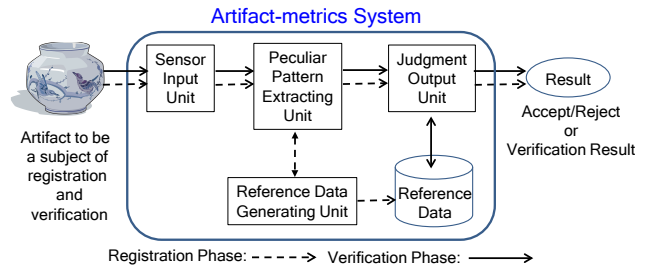


図 1 人工物メトリック・システムの概要  
Figure 1 An overview of artifact metric system.

において物理的特性を持つ材料を添加する。添加された材料の粒子は自然偶発的かつランダムに分散して人工物中で安定するが、当該粒子の大きさと分散度合いが特徴情報に反映される。特徴情報を抽出するときには、当該材料が持つ物理的特性を抽出できるセンシングデバイスが使用される。表1に、材料がもつ物理的特性と抽出される特徴情報の例を示す。図1に、人工物メトリクスを実装したシステム(人工物メトリック・システム)の概要を示す(実線と破線で示されている2つのフェーズは、バイオメトリック・システムとほぼ同じである)。当該システムでは、人工物の出荷前に特徴情報を抽出してReference Dataに格納する。真正性を検証するときには、対象の人工物から特徴情報を抽出してReference Data内の特徴情報と比較する。

### 1.3 マルチモーダル人工物メトリクスの概要

特徴情報を抽出するときの環境(温度, 湿度, 人工物とセンシングデバイスとの3次元的な距離など)は変化するため、同じ特徴情報が安定的に抽出されるとは限らない。当該状況であっても、真正品の場合にはデータベースに登録されている特徴情報と、検証時に抽出された特徴情報との間に強い相関があることを見出せなければ、真正性の検証を安定的に行うことはできない。

両者の間に強い相関を見出す方法として「特徴情報の数を増やす」というアプローチがある[3]。複数の特徴情報を使用することから「マルチモーダル人工物メトリクス」と呼ばれる[5]。当該アプローチは2つに分類できる。1つは材料がもつ1つの物理的特性に注目し、人工物から2つ以上の特徴情報を抽出する方法(アプローチ1)である。文献[3]ではガラス蛍光体が持つ光学特性に注目し、セラミックス製品に溶着した当該粒子の大きさと分散度合いが「発光スペクトル分布」と「発光強度分布」の違いとして現れることから、これらの特徴情報とする方法を文献中(考察が述べられている章)で追加提案している。

もう1つは、物理的特性が異なる材料を2つ以上人工物に添加することで2つ以上の特徴情報を抽出する方法(アプローチ2)である。文献[5]では、電気特性を持つ「導電性ポリマー塗料」と光学特性を持つ「赤外線アップコンバージョン蛍光体粉末」を用いて合成樹脂製カード(有価カ

表 2 アプローチの比較

Table 2 Comparison between two approaches.

	アプローチ 1	アプローチ 2
メリット	人工物の成形性や強度に影響を与える可能性が低い	抽出できる特徴情報の数を増やすことができる
デメリット	抽出できる特徴情報の数に制限がある	人工物の成形性や強度に影響を与える可能性が高い

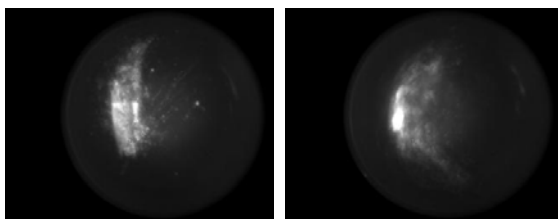


図 2 発光強度分布画像

Figure 2 Emission intensity distribution images.

ード)の内部に薄膜を形成する方法が提案されている。薄膜中の蛍光体粒子の大きさと分散度合いが「蛍光体の発光」と「シート抵抗」の違いとして現れることから、これらを特徴情報としている。

両者の違いを表 2 に示す。前者は後者よりも抽出できる特徴情報の数に限りがあるが、人工物の総量に対する材料の量を抑えることができる。後者は前者よりも抽出できる特徴情報の数を増やすことができるが、人工物の総量に対する材料の量も増えるため、人工物の成形性や強度に影響が出る可能性がある。

## 2. 研究の方針

### 2.1 追加提案手法の概要と課題

本節では、文献[3]で追加提案されたセラミックス製品向けのマルチモーダル人工物メトリックスの概要と課題を述べる。文献[3]の目的は、製品の表面に溶着したガラス蛍光体粒子によってもたらされる「発光強度分布(図 2 参照)」を特徴情報とする人工物メトリックス(シングルモーダル)を提案することだが、真正性の検証をより安定的に行うために「発光強度分布」と「発光スペクトル分布」を特徴情報とすることを追加提案している。複数の特徴情報を使用することからマルチモーダル人工物メトリックスである。

当該文献では赤外線(808nm)を照射すると 1,000nm をピーク波長とする赤外線を発光するガラス蛍光体が使用される。発光波長が励起光波長よりも長波長側にシフトするためダウンコンバージョン蛍光体と呼ばれる。追加提案された手法の課題は、装置構成が複雑かつ高価な光学システム(近赤外線ハイパースペクトルカメラ[6])を必要とすることである。確かに赤外線帯域において 2 つの分布を抽出することができるが、人工物メトリック・システムの装置構成と製造コストに大きな影響を与えるため実用化の障壁になりやすい。

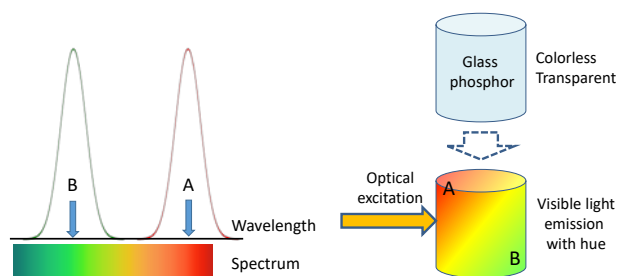


図 3 発光ピーク波長と蛍光体の発光(イメージ)

Figure 3 Two emission peaks of wavelength and visible light emission from glass phosphor (image).

### 2.2 解決策

実用化の障壁になる要因を取り除きつつセラミックス製品向けのマルチモーダル人工物メトリックスを実現する方法として、著者は蛍光体の発光を可視光帯域に置くことを提案する。具体的には、光励起によって可視光を発光する蛍光体を新規に開発することと発光の様子を可視光カメラで観測することである。

具体的には、図 3 左に示すように可視光帯域に 2 つのピーク波長を示す透明なガラス蛍光体を開発することで実現できる[a]。蛍光体上の観測点ごとにピークの高さが異なる場合、同図右に示すように光の合成によって異なる発光色が観測できる。ガラス蛍光体を選択した理由は文献[3]に由来する。具体的には、ガラス質である釉薬や絵の具との親和性が高く添加が少量であればセラミックス製品がもつ色や意匠を損なわないことと、安定した酸化物であるため毒性(環境負荷)が極めて低いことである。

可視光カメラは近赤外線ハイパースペクトルカメラよりも装置構成がシンプルかつ安価なため、実用化の障壁を取り除くことができる。また、可視光帯域において「波長とそれに対応する色」と「光の強弱」、つまり発光スペクトル分布と発光強度分布を捉えることができる。

### 2.3 新規に開発するガラス蛍光体の特徴

文献[3]の蛍光体とは異なり、新規に開発する蛍光体は励起光を照射する場所によって発光色とその強さが異なる。図 3 に示すように、観測点 A では赤色が、観測点 B では緑色が観測される。黄色が観測される場合、そこでは赤色と緑色の 2 つの光が出ている。このような違いが出る理由は、蛍光体に含まれる複数の希土類イオンの数の比率やイオン間距離が観測点ごとに異なるためである。

著者は文献[3]と同様に上記蛍光体を粉末にし、これをセラミックス製品の表面に溶着させるというアプローチをとる。イオンの数やイオン間距離に不均一さを残した状態で粉末が製品に溶着した場合、撮影という方法によって「発光スペクトル分布(色相)」と「発光強度分布」という 2

a 色や意匠を損なってもよい場合には、たとえば赤と青の絵の具を用いてマーブル状の模様をセラミックス製品の表面に描けばよい。これにより、青色と赤色のスペクトル分布とそれぞれの色の強度分布が得られる。本論文では製品がもつ色や意匠を損なわないことを目標とするため、上記の手法は用いない。



つの特徴情報を非接触で抽出できる。

一般的に、可視光帯域にピーク波長を示し、赤外線を励起光とするアップコンバージョン蛍光体（発光波長が励起光波長よりも短波長側にシフトする）は、1つの鋭いピーク波長を示すこと（単色の発光）を目標として開発される [b]。本研究のように、希土類イオンの比率やイオン間距離を変えることで2つのピーク波長を示すアップコンバージョン蛍光体を開発することは、著者らの知る限りにおいて報告されていないため新規性がある。なお、紫外線を励起光とし可視光帯域にピーク波長を示すダウンコンバージョン蛍光体を開発するというアプローチも考えられるが、紫外線は製品が持つ図柄の色に影響を与える可能性があるため当該アプローチは取らない。

### 3. ガラス蛍光体の開発

ガラス蛍光体は、酸化希土類と母体ガラスによって構成される。本章では、前節で述べた特徴をもつ蛍光体を作製するために必要となる酸化希土類の比率の探索方法を述べる。次に、母体ガラスが変わっても当該比率によって同じ特徴をもつ蛍光体を作製できることを示す。

#### 3.1 酸化希土類の比率の探索方法

本節では酸化希土類の比率の探索方法を説明する。図3で示した蛍光体を開発するために、赤色及び緑色の発光をもたらす酸化エルビウム ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) と近赤外光を吸収しつつこれを励起エネルギーとしてエルビウムイオンに伝達する働きをもつ酸化イットルビウム ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) を使用する。ガラス蛍光体は、母体ガラスと酸化希土類を坩堝に入れて炉内（約 1,230 度）で数十分熔融したあと炉から取り出して冷却することで得られる。

蛍光体上の観測点ごとに異なる発光スペクトル（色相）と発光強度が見られる理由は、炉内で熔融している間にイットルビウムイオンとエルビウムイオンの数やイオン間距離が自然偶発的に不均一になる場所が発生するためである。発光スペクトルを変えるのはイットルビウムイオンとエルビウムイオンの数の比率とイオン間距離であり、発光強度を変えるのはエルビウムイオンの数である。

実験では試薬の総量を 10 g とし、酸化エルビウムと酸化イットルビウムの重さを変えた蛍光体の候補を作製する。当該候補について観測点ごとに色相と発光強度の違いが目視で確認できた場合、酸化希土類の重さを微調整した別の候補を作製する。具体的なプロセスを次段に示す。ここでは母体ガラスに  $10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$  [c] を使用した。また、図4に示すシステムを用いて発光の様子を撮影する。カメラは市販の一眼レフ (SONY  $\alpha$  7s) を使用した。

b 単色を発光する蛍光体を開発する場合、発光色に色ムラが発生することを避ける。本研究のコンセプトは色ムラの発生を逆手に取り、これを積極的に利用するものである。

c 酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、三酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、二酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ ) の化合物である。

- (1) 試薬の総量を 10g、酸化イットルビウムおよび酸化エルビウムの mol % をそれぞれ X と Y と定め (図5参照)、これに対応する重さを算出する。
- (2) 秤量した酸化イットルビウム、酸化エルビウム、母体ガラスの原料を坩堝に入れて炉内で熔融し、炉から取り出して冷却する。
- (3) 作製した候補  $\alpha$  について、任意の観測点に対して赤外線励起をした際に色相と発光強度の違いが目視により観測された場合には、より顕著な発光を示す候補  $\beta$  の存在を調べるために X と Y を加減する。
- (4) (1)に戻る。

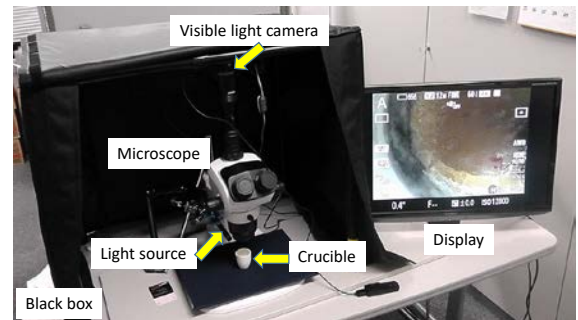


図4 可視光観察システム

Figure 4 Visible light emission observation system.

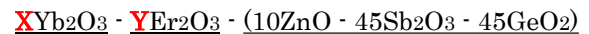


図5 ガラス蛍光体の化学式

Figure 5 Chemical formula of targeted glass phosphor

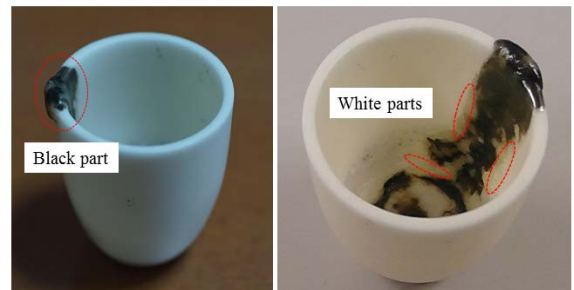


図6 実験1で作製したガラス蛍光体

Figure 6 A glass phosphor made in experiment 1.

#### 3.2 実験1 ( $10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$ の使用)

著者らは、過去の実験より発光強度が比較的高いことがわかっている  $10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$  を母体ガラスとして使用し、前節で示したプロセスに沿って2つの酸化希土類の最適な比率を導出する実験を行った。図6に観測点ごとの色相と発光強度の違いが最も顕著に表れたガラス蛍光体を示す。当該蛍光体は、酸化イットルビウム 5.0 mol %、酸化エルビウム 0.08 mol % を含む。粘性が高く熔融物を坩堝から取り出すことができなかつたため、坩堝側面に黒色の蛍光体が、坩堝底面に白色の蛍光体が溶着している。

黒色部分と白色部分の発光の様子をそれぞれ図7と8に

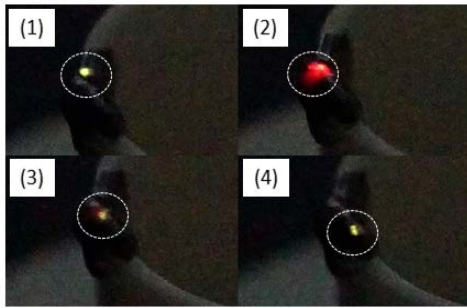


図 7 可視光の発光 (黒色部分)

Figure 7 Visible light emission (black part).

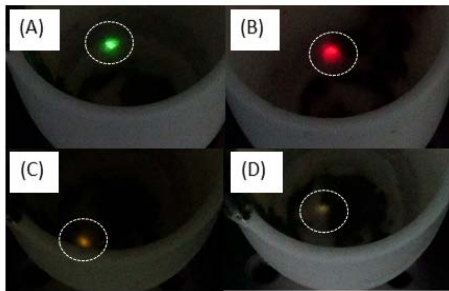


図 8 可視光の発光 (白色部分)

Figure 8 Visible light emission (white part).

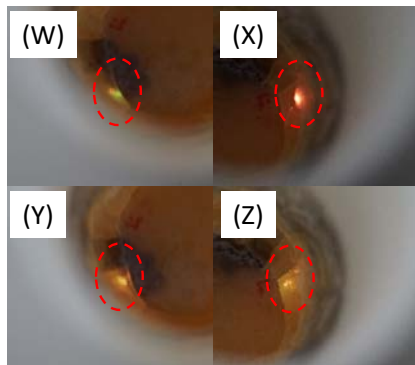


図 9 ガラス蛍光体と観測点ごとの発光の違い

Figure 9 Glass phosphor and difference of light emission.

示す。観測点ごとに発光スペクトル (色相) と発光強度が異なることがわかる。狙い通りに観測点ごとに異なる色相と発光強度をもつガラス蛍光体の試作に成功した。

### 3.3 実験 2 (10Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub> の使用)

ここでは、実験 1 で使用した母体ガラスを他のものに置き換えても、前節で導出された酸化希土類の比率を使って観測点ごとに異なる色相と発光強度を示す別のガラス蛍光体が作製できるか否かを調べる。この実験の狙いは 2 つあ

る。1 つは酸化希土類の比率の不変性を確認することであり、もう 1 つはガラス蛍光体もつ色が変わえられることを確認するためである。蛍光体もつ色と透明度は母体ガラスの組成によって決まるため、色が変わるならば蛍光体の透明度を高められる可能性があるからである。実験では、10ZnO-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub>に含まれる ZnO を Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変えたもの (10Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub>) を使用した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は黄色を呈することから、作製される蛍光体は黄色を呈する可能性がある。

図 9 に作製したガラス蛍光体を示す。実験 1 と同じ比率の酸化イットリウムと酸化エルビウムを含むが、予想通り薄い黄色を呈した。このことから蛍光体の透明度を高められる可能性があることがわかった。同図に観測点ごとの発光の様子を示す。発光スペクトル (色相) と発光強度が異なることから、酸化希土類の比率には不変性があることがわかった。

## 4. 陶器皿への溶着と発光の観測

本章では、glaze firing と decoration firing によってガラス蛍光体の粉末を陶器皿の表面に溶着させる実験と、当該皿について観測点ごとに異なる発光スペクトル (色相) と発光強度が観測できることを確かめる実験について述べる。

### 4.1 Glaze firing (2nd firing)

通常、素焼きされた陶器には液体の釉薬が塗布される。釉薬を乾燥させたあと陶器を炉内で焼成することで、釉薬はガラス化し陶器全体を覆う。素焼きのあとの焼成のため 2nd firing と呼ばれる。著者らは、蛍光体粉末を陶器の表面に溶着させる方法として当該粉末を混ぜた液体釉薬を素焼きの製品に塗布することを提案しているが、作製した蛍光体の量が少ないことから便宜上以下の方法により粉末を溶着させる。

- (1) 液体釉薬を乾燥させて粉末状にする。当該釉薬は焼成後に透明なガラスとなる。
- (2) 液体釉薬を素焼きの陶器皿に塗布する。釉薬を乾燥させたあと、少量の蛍光体粉末を皿の表面に付着させる。粉末の量は、水気をふき取った人差し指を粉末に押し当てたときに、指先に付着する程度の量 (約 0.05 g) である。
- (3) 蛍光体粉末を付着させた部分に、(1) で作製した釉薬の粉末をふりかけて表面を指でならす。

実験 2 で作製したガラス蛍光体は、乳鉢と乳棒で粉末にする。図 10 に発光の様子を示す。左から緑、黄、赤の発光が見られ、粉末に加工したあとも光励起によって発光することがわかる。

実験では、液体釉薬を素焼きの皿 4 枚に塗布して乾燥させたあと、蛍光体粉末を付着させた皿 2 枚とそうでない皿 2 枚を用意し、陶芸用炉 (DMT-01) で焼成した。炉の温度は常温から 8 時間かけて 1,230 度まで上昇させ、10 分間維



図 10 ガラス蛍光体粉末とその発光

Figure 10 Glass phosphor powder and light emission.



図 11 蛍光体なし (左) 蛍光体あり (右)

Figure 11 A plate without powder (left) and with it (right).

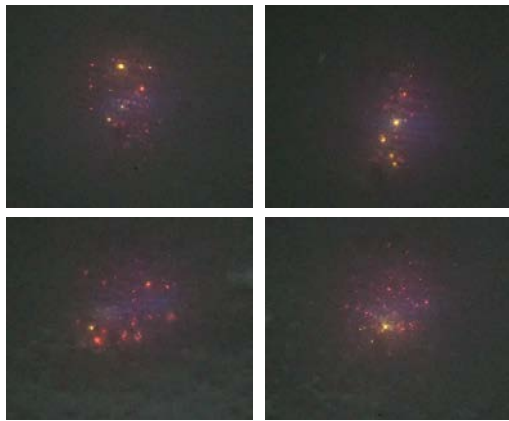


図 12 発光の違い (2.0倍, ISO 40000)

Figure 12 Difference of light emission (x2.5, ISO 40000).

持した後、24 時間かけて常温まで下げる。図 11 に蛍光体粉末を溶着させた皿とそうでない皿を示す。外観上の大きな違いは見られないが、蛍光体を溶着させた皿は若干黄色を呈している。図 12 に、蛍光体を溶着させた皿について 4 つの観測点における発光の様子を示す。観測点ごとに色相と発光強度の違いが確認できることから、釉薬と混合させても、ガラス蛍光体の融点と同じ高温に暴露させても、光学的な機能が失われることがないことがわかった。

#### 4.2 Decoration firing (3rd firing)

前節では、素焼きの製品をガラス化した釉薬でカバーするための焼成を利用して蛍光体粉末を製品に溶着させる方法を述べた。本節では、ガラス化した釉薬の表面に図柄を焼きつけるための焼成を利用して蛍光体粉末を製品に溶着させる方法を述べる。量産されるセラミックス製品に図柄を焼きつける場合、転写紙が使用される。図 13 に示すよう

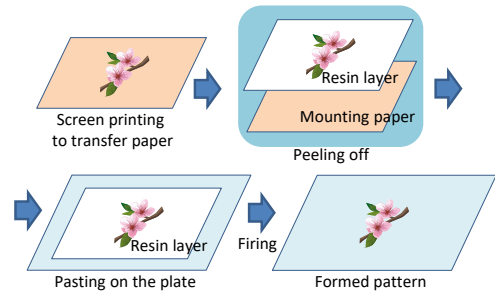


図 13 転写紙による図柄の焼き付け

Figure 13 Pattern baking using transfer paper.



図 14 蛍光体なし (左) 蛍光体あり (右)

Figure 14 A plate without powder (left) and with it (right).

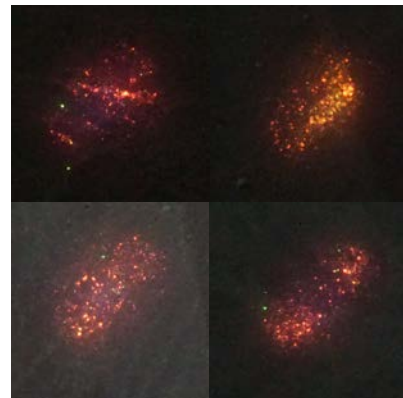


図 15 発光の違い (2.0倍, ISO 40000)

Figure 15 Difference of light emission (x2.5, ISO 40000).

に転写紙は台紙と樹脂層から構成されており、低温度で溶融するガラス成分を含んだインクを使って樹脂層の表面に図柄を描く。樹脂層は水に浸すことで台紙から剥がすことができ、当該層をガラス化した釉薬の表面に貼り付ける。700~800 度で焼成すると樹脂は焼失するが、インクはガラス化した釉薬に溶着するため図柄が残る。glaze firing のあとの焼成のため 3rd firing と呼ばれる。

実験では図柄が描かれていない転写紙と glaze firing 後の皿を使用し、ガラス化した釉薬と樹脂層との間に少量の蛍光体粉末を挟み込んだ。つぎに 8 時間かけて室温から 800 度に昇温させたあと 24 時間かけて徐冷した。図 14 に蛍光体粉末を挟み込んだ皿とそうでない皿を示す。外観上の大きな違いは見られないが、蛍光体を挟み込んだ皿は蛍光体の粒子が視認できる。これは、蛍光体の融点よりも低い温



表 3 材料の比較

Table 3 Material comparison.

材料	考察
透明磁性体	一般的に磁性体は高温（焼成）によって減磁する[7]。焼成後に着磁させればよいが、 <u>着磁という作業を製造工程に加える必要がある。</u>
透明導電体	実用化されており、低抵抗性において優れている ITO（酸化インジウムスズ）は、 <u>600 度以上の焼成で透明性を失う可能性がある</u> [8]。
希土類が添加された石英	融点が 1,550 度以上であるため、 <u>陶器や磁器を焼成する窯では取り扱えない。</u>
ガラス蛍光体	陶器や磁器を焼成する窯で取り扱うことができる融点を持ち、焼成によってその機能（透明性、赤外線の発光）が失われることがない。

表 4 各試薬の使用量，重量，価格

Table 4 Weight of each reagent.

試薬名	使用量(g)	重量/瓶	販売価格/瓶
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.844126167	25g	7,300 円
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.013109831	25g	9,900 円
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.894782348	25g	4,900 円
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.334107531	25g	51,800 円
GeO <sub>2</sub>	1.913874123	25g	53,300 円
	10.0		

度で焼成したため粒子が完全に溶融しなかったものと考えられる。図 15 に蛍光体を溶着させた皿を光励起した様子を示す。観測点ごとに異なる色相と発光強度をもつことが分かる。

## 5. 考察

### 5.1 ガラス蛍光体の安全性

ガラス蛍光体の作製には少量の酸化希土類が必要不可欠であるが、これらには明らかな毒性は見られない[9]。また、母体ガラスの材料（ホウ酸系，リン酸系の酸化ガラス）は不燃性・不溶性のある安定した酸化物であるため毒性は低いとされている。たとえば、クリスタルガラスと呼ばれる透明度の高い酸化ガラスには酸化鉛が添加されているが、当該ガラスは食器として利用されていることから安全性の高さがうかがえる。さらに、酸化希土類と酸化ガラスの化合物であるガラス蛍光体も不燃性・不溶性のある安定した酸化ガラスである。これらのことから、ガラス蛍光体の毒性は低いといえる。ただし、蛍光体の粉末を取り扱う際には、他の薬品と同様に吸い込んだり目に入ったりすることがないように留意する必要がある。

### 5.2 ガラス蛍光体の優位性

著者らは着色度合いが低く透明なガラス蛍光体の開発を目指している。ガラス蛍光体以外にも透明な材料は存在するが、セラミックス製品に溶着させるためには表 3 中の

下線で示した課題を解決する必要がある。このため、現時点においてはガラス蛍光体が優位である。

### 5.3 製品 1 個あたりのガラス蛍光体の価格

表 4 に、図 9 で示したガラス蛍光体の作製に使用された試薬名と量，および各試薬一瓶に含まれる試薬の重量と販売価格を示す。これより、ガラス蛍光体の作製にかかった試薬の価格は約 15,533.5 円となる[d]。1 皿に溶着させたガラス蛍光体の量は約 0.05 g であるため、1 皿あたりの蛍光体の価格は約 77.65 円となる。これは、溶着させたガラス蛍光体の面積と同じ大きさの RFID タグ 1 個の平均的な価格（80～120 円前後）よりも安価である。RFID タグは貼り付けによって製品の意匠を損なうことがあるが、ガラス蛍光体は少量であれば製品の意匠を損なう可能性は低い。以上のことから、ガラス蛍光体は RFID タグよりも安価であり、意匠を損なう可能性が低いセキュリティ製品といえることができる。

上記で示した金額は、10 g のガラス蛍光体を実験環境下で作製したときの料金である。当該蛍光体の作製には入手しやすい酸化希土類を使用しており、母体ガラスとの重量比が 9 %程度である。実運用では大量のガラス蛍光体の作製が見込まれるため、上記の金額よりも安くガラス蛍光体を生成できると考えてよい。

### 5.4 不正行為の検知

図 16 に示すように攻撃者が、真正品が光励起によって発光している様子を撮影した画像を偽造品に貼り付けて提示した場合、人間の眼では明らかに不正行為であると判断できても、機械は不正行為であると判断できず偽造品を真正品であると判断する可能性がある。本節では、このような攻撃への対策について述べる。

可視光の発光は、励起光が照射されているときのみ観測されるべきである。そこで、励起光を照射しているときのみ可視光の発光がみられることを確認する仕掛けを取り入れる。具体的には、乱数を用いた光の変調と復調を採用する（図 17 参照）。光の変調・復調方法として 3 つの方式が提案されている。TDMA 方式は、光源に取り付けられた複数のライトの点灯と消灯を短い時間間隔で制御する方式である。時間間隔が受光ユニットと同期しているため、受光ユニットはどのライトから出ている光なのかを認識できる。変調方式がシンプルであるため変復調回路の規模は小さくて済むが、外乱光の影響を受けやすい。

FDMA 方式は、光源に取り付けられた複数のライトそれぞれに割り当てられた異なる周波数を用いて各ライトの点灯と消灯を制御する方式である。受光ユニットは各ライトの変調周波数を知っているため、複数のライトが同時に点灯していても、受光ユニットはどのライトから出ている光なのかを認識できる。変調方式は複雑であり、変復調回路

d 厳密には、電気炉を稼働させたときの電気料金が含まれるべきであるが、ここでは考慮しないものとする。

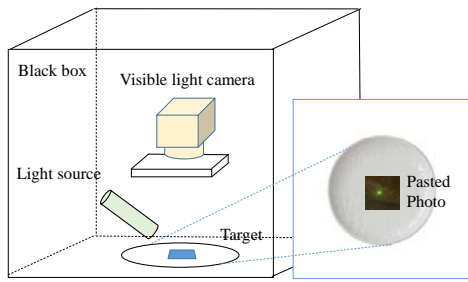


図 16 真正品の発光画像の貼り付け

Figure 16 Pasting a light emission image onto fake product.

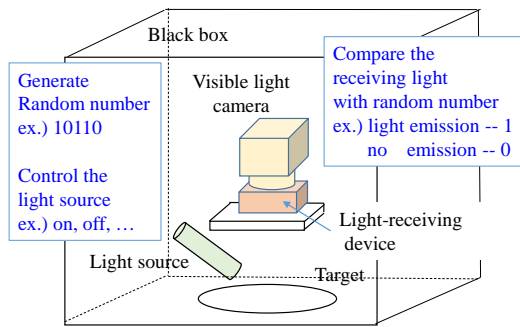


図 17 励起光の変調による偽造品の判別

Figure 17 Detecting fake product by using light modulation.

表 5 変復調方式の比較

Table 5 Comparison of the TDMA/FDMA/CDMA system.

	TDMA	FDMA	CDMA
変調方式	シンプル	複雑	シンプル
変復調回路	小規模	大規模	小規模
外乱光の影響度合い	大	小	極小

の規模が大きくなるが、外乱光の影響を受けにくい。

CDMA 方式は、光源に取り付けられた複数のライトそれぞれに割り当てた異なる乱数を用いて各ライトの点灯と消灯を制御する方式である。受光ユニットは各ライトの乱数を知っているため、複数のライトが同時に点灯していても受光ユニットはどのライトから出ている光なのかを認識できる。変調方式はシンプルであるため、変復調回路の規模が小さくて済み、外乱光の影響を受けにくい。

以上の特徴をまとめたものが表 5 である。CDMA 方式は他の方式と比較すると変調方式がシンプルで変復調回路も小規模であるため実装には好適である。実装では検証毎に異なる乱数を発生させ、そのタイミングに合わせて励起光を照射させる光源を用いる。受光器は乱数を知っているため励起光を照射していないタイミングで皿が発光をしている場合、画像を貼り付けた偽造品を提示していること（不正行為）がわかる。

## 6. まとめ

マルチモーダル人工物メトリクスをセラミックス製品に適用することを目的として、著者らは光励起によって可

視光帯域に 2 つの発光ピーク波長を示すガラス蛍光体を開発した。製品の製造過程において蛍光体粉末を製品に溶着させることにより、任意の観測位置から「色相」と「発光強度」という 2 つの特徴情報を抽出することができる。これらは画像として記録されるため、登録されている画像とのマッチングによって真正性を検証できる。上記のガラス蛍光体を開発するために、酸化イッテルビウムと酸化エルビウムの配合比を変化させながら候補となる蛍光体を試作した。その結果、観測点ごとに異なる色相と発光強度を持つガラス蛍光体の作製に成功した。また、母体ガラスが異なっても同様の特徴をもつガラス蛍光体が作製できるとがわかった。

2 種類の焼成方法（glaze firing と decoration firing）によってガラス蛍光体粉末を溶着させた陶器皿を光励起したところ、観測点ごとに色相と発光強度が異なることが確認できた。これにより、蛍光体が少量であっても特徴情報は抽出可能であり蛍光体の機能は高温の影響を受けないことがわかった。試作した蛍光体には着色が見られることから、これを可能なかぎり除去しつつ光学特性を維持できるガラス蛍光体の作製を試みる。具体的には、母体ガラスに含まれる修飾酸化物や焼成温度を変える方法がある。修飾酸化物の候補として酸化オスミウム、二酸化ゲルマニウム、酸化テルル、酸化アンチモン、酸化モリブデン、炭酸リチウムの 6 種類があり、焼成温度として 1,250°C, 1,000°C, 800°C の 3 段階がある。

**謝辞** この研究は、科研費（課題番号 18K11302）および公益財団法人大倉和親記念財団の支援を受けた。謹んで感謝の意を表する。

## 参考文献

- [1] 柿右衛門窯、贋作のご注意, <http://kakiemon.co.jp/>, (参照 2018-08-11).
- [2] 松本勉, 人工物メトリクス入門, 日本印刷学会誌, Vol. 49, No. 3, pp. 185/189 (2012)
- [3] 藤川真樹, 小田史彦, 森安健吾, 瀧真悟, 竹田美和, 有価陶磁器に対する人工物メトリクス適用のための研究, 情報処理学会論文誌, vol. 55, no. 9, pp. 1992/2007, (2014)
- [4] 瀬戸洋一, バイオメトリック技術の開発動向, 日本印刷学会誌, Vol. 49, No. 3, pp. 190/196, (2012)
- [5] 藤川真樹, 實川康輝, 瀧真悟, マルチモーダル人工物メトリクスの研究（合成樹脂製品への適用）, 産業応用工学会論文誌, vol. 5, No. 2, pp. 52/62, (2017)
- [6] 石川弘樹, 高橋俊明, 水野史章, 鈴木俊美, 山田英一郎, 尾崎幸洋, 石川大太郎, 近赤外組成イメージングシステム Compovision の開発, SEI テクニカルレビュー, 第 182 号, pp. 99/102, (2013)
- [7] マグテック株式会社, 磁石の温度特性, <http://www.magtec.co.jp/magnetnews/study10> (参照 2018-07-13)
- [8] 後藤謙次, 川島卓也, 田辺信夫, 透明導電ガラス, フジクラ技法, pp. 57/61 (2004)
- [9] 鈴木康雄, ポピュラーサイエンス 希土類の話, pp.144/146, 裳華房 (1998).