

セラミックス製品を対象とする人工物メトリクスのための機能性材料の開発

藤川真樹^{†1} 原万里子^{†1} 小山紗季^{†1} 瀧真悟^{†2}

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（本物であること）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）を持たせるために、新しいタイプの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、ひとつのサンプルにおいて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。この蛍光体を粉末状に加工し、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。著者らが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。また、この特徴は母体ガラスの組成が異なっても変わらない。

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られる。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。

著者らは、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。この方法はまた、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。

著者らはまた、マルチモーダルバイオメトリクス[4]にヒントを得て、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）を提案している。文献[5]において著者らは、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となる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、試みにガラス蛍光体粉末をセラミックス製品の表面に溶着させた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、基本的にはバイオメトリクスと同じである。個々の人工物はユニークな特徴情報を持つ。人工物の真正性は、人工物から特徴情報を抽出し、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。しかし、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

^{†1} 工学院大学
Kogakuin University

^{†2} 青山学院大学
Aoyama Gakuin University

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、蛍光）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。

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

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」と名付けられている[5]。当該アプローチは2つのカテゴリに分類できる。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、これらの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]のなか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」を特徴情報として利用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クスに位置づけることができ、真正性の確度と偽造困難性が高まる

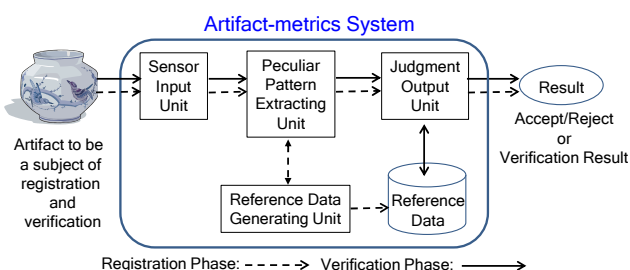


図 1 人工物メトリック・システムの概要

Figure 1 An overview of artifact metric system.

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セキュアなデータベースに格納する。真正性を検証するときには、対象となる人工物から特徴情報を抽出してデータベース上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状況（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

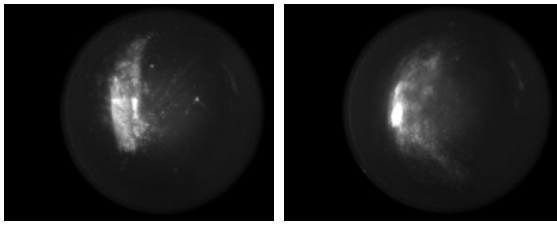


図 2 発光強度分布画像
Figure 2 Emission intensity distribution images.

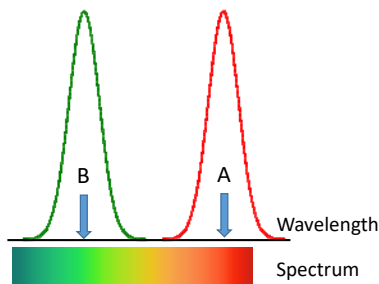


図 3 2つの発光ピーク波長 (イメージ)
Figure 3 Two emission peaks of wavelength (image).

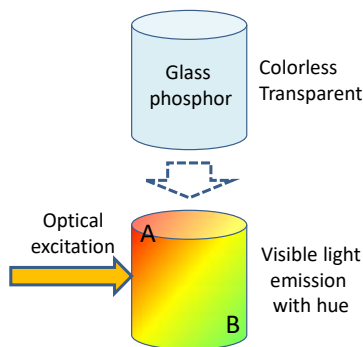


図 4 ガラス蛍光体の発光 (イメージ)
Figure 4 Visible light emission with optical excitation (image).

ことが期待される。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を使用される。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。

2.2 解決策

実用化の障壁になるような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クスを実現する方法として、著者ら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。

前者は、図 3 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]。観測点によってピークの高さが異なる場合、図 4 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。当該蛍光体は同じ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可能性が高い。また、安定した酸化物であるため毒性 (環境負荷) が極めて低い。

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 と 4 にイメージを示す)。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、ここでは赤色と緑色の 2 つの光が出ている。観測点によって違いが出る理由は、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。

著者らは文献[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 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な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

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。

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。

当該アプローチは取らない。

3. 実験

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に示す2つの発光ピーク（赤色と緑色の発光）を示す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 (Er_2O_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 (Yb_2O_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）で数十分溶融したあと、炉から取り出して冷却することによって得られる。

ガラス蛍光体において、観測点ごとに異なる発光スペクトル（色相）と発光強度が見られる理由は、炉内で溶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10gとし、そのなかで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。つぎに、当該候補に赤外線照射した際に、観測点ごとに色相と発光強度の違いが目視によって確認できた場合、候補に含まれる酸化希土類の重さをもとにしてその比率を微調整する。具体的なプロセスを以下に示す。ここでは母体ガラスに $10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2[\text{c}]$ を使用している。

- (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溶融し、炉から取り出して冷却する。
- (3) 作製した候補 α 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 β の存在を調べるために X と Y を加減する。
- (4) (1)に戻る。

実験では、図6に示すシステムを使用して発光の様子を撮影する。可視光カメラは市販の一眼レフカメラ（SONY

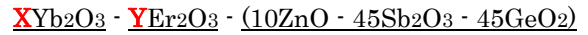


図5 ガラス蛍光体の化学式

Figure 5 Chemical formula of targeted glass phosphor

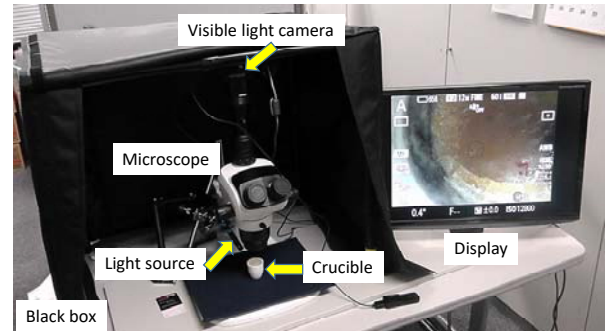


図6 可視光観察システム

Figure 6 Visible light emission observation system.

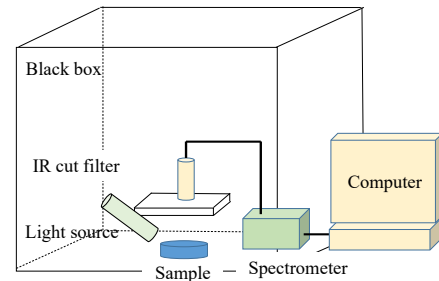


図7 発光スペクトル観測システム

Figure 7 Light emission spectrum observation system.

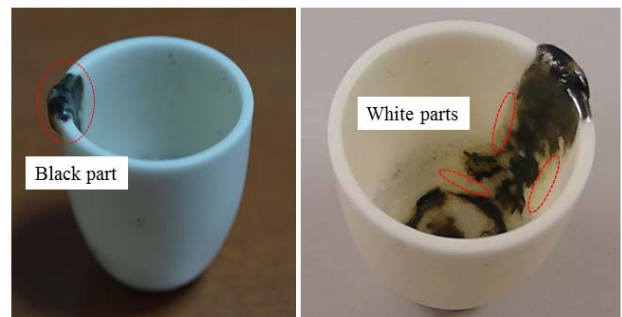


図8 実験1で作製したガラス蛍光体

Figure 8 A glass phosphor made in the experiment 1.

α 7s) である。発光スペクトルと発光強度は、図7に示すシステムを使用して計測する。

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、過去の実験よりガラス蛍光体の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、前節で述べ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8に、観測点ごとの色相と発光強度の違いが最も顕著

c 酸化亜鉛 (ZnO)、三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、二酸化ゲルマニウム (GeO_2) の化合物である。

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。他の蛍光体溶解物よりも粘性が高かったことから、溶解物を坩堝から取り出すことができなかった。このため、坩堝側面に黒色を呈する蛍光体が、坩堝底面に白色を呈する蛍光体が溶着しているのがわかる。

黒色部分と白色部分の発光の様子をそれぞれ図 9 と 10 に示す。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。図 11 は図 9 に示す観測点(1)の、図 12 は観測点(2)の発光スペクトルを示す(縦軸は発光強度, 横軸は波長 (nm))。図 12 は図 11 の発光強度よりも強いことを示しており、いずれも図 9 の画像と一致している。図 13 は図 10 に示す観測点(A)の、図 14 は観測点(B)の発

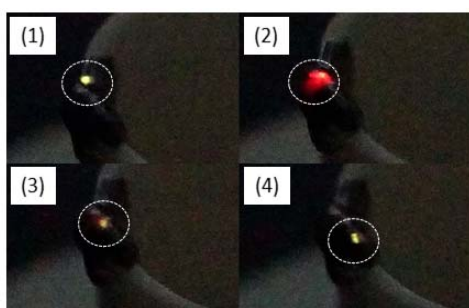


図 9 可視光の発光 (黒色部分)
Figure 9 Visible light emission (Black part).

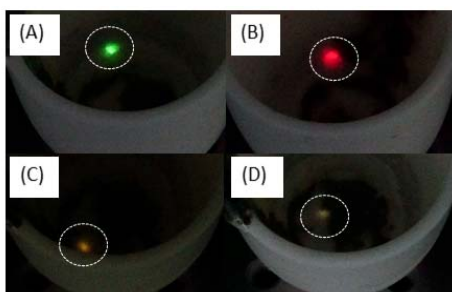


図 10 可視光の発光 (白色部分)
Figure 10 Visible light emission (White part).

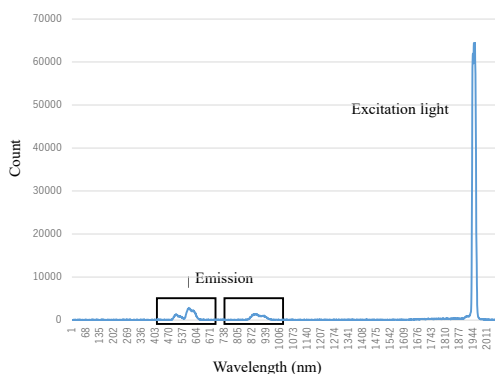


図 11 観測点(1)の発光スペクトル
Figure 11 Light emission spectrum at point (1).

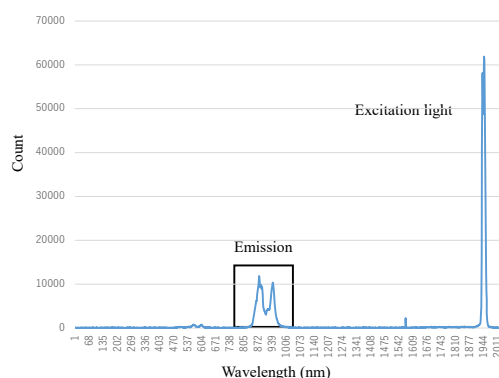


図 12 観測点(2)の発光スペクトル
Figure 12 Light emission spectrum at point (2).

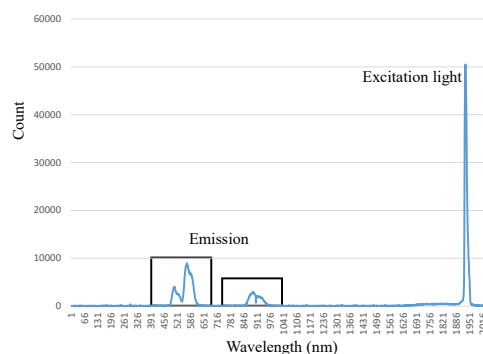


図 13 観測点(A)における発光スペクトル
Figure 13 Light emission spectrum at point (A).

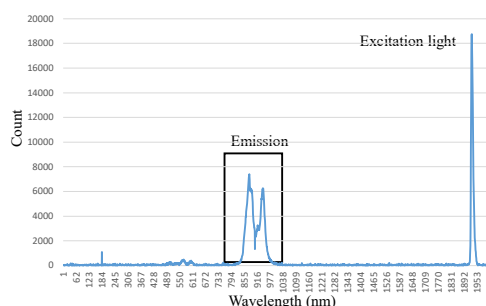


図 14 観測点(B)の発光スペクトル
Figure 14 Light emission spectrum at point (B).

光スペクトルを示す。図 14 は図 13 の発光強度よりも強いことを示しており、いずれも図 10 の画像と一致している。以上のことから、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といえる。

3.3 実験 2 (10Bi₂O₃-45Sb₂O₃-45GeO₂ の使用)

実験 2 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たとしても、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る。もう 1 つは、ガラス蛍光体をもつ色が変



図 15 実験 2 で作製したガラス蛍光体

Figure 15 A glass phosphor made in the experiment 1.

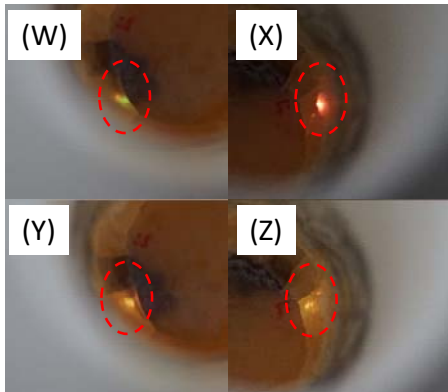


図 16 観測点ごとの発光の違い

Figure 16 Difference of the light emission.

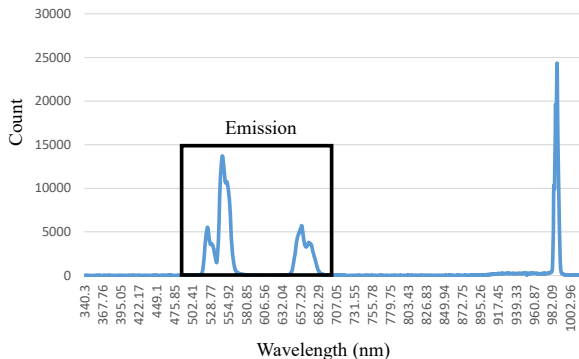


図 17 観測点(W)の発光スペクトル

Figure 17 Light emission spectrum at point (W).

えられることを確認するためである。蛍光体を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、実験 1 で使用された母体ガラス ($10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$) に含まれる ZnO を Bi_2O_3 (酸化ビスマス) に変えたもの ($10\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$) を使用する。 Bi_2O_3 を含む蛍光体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 15 に、作製したガラス蛍光体を示す。実験 1 と同じく酸化イッテルビウム 5.0 mol %, 酸化エルビウム 0.08

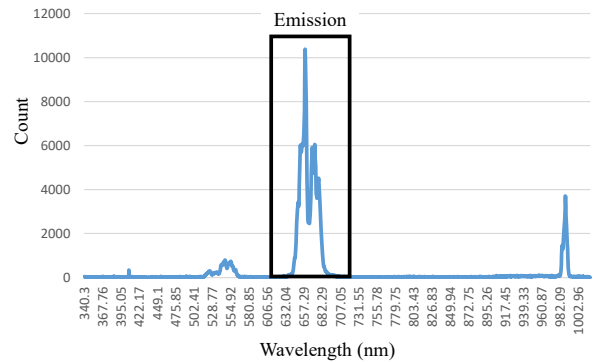


図 18 観測点(X)の発光スペクトル

Figure 18 Light emission spectrum at point (X).

mol % を含むが、予想通り薄い黄色を呈した。観測点ごとの発光の様子を図 16 に示す。発光スペクトル (色相) と発光強度が異なることがわかる。

図 17 は図 16 に示す観測点(W)の、図 18 は観測点(X)の発光スペクトルを示す。図 18 は図 17 の発光強度よりも強いことを示しており、いずれも図 16 の画像と一致している。以上のことから、酸化希土類の比率には不変性があること、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。

4. 陶器皿への溶着と発光の観測

本章では試みに、実験 2 で作製したガラス蛍光体の粉末をセラミックス製品のひとつである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を行う。

4.1 陶器皿への溶着

通常、素焼きされたセラミックス製品には液体の釉薬が塗布される。釉薬が乾燥したことを確認したあと炉内で焼成することで釉薬はガラス化し、表面が滑らかになる。著者らは、蛍光体粉末をセラミックス製品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想定しているが、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 (図 19 参照: 蛍光成分を含まないため、光励起しても発光しない)。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皿に塗布する。釉薬が乾燥したことが確認したあと、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、表面を指でならす。

実験 2 で作製したガラス蛍光体は、ハンマーと石ノミで

粗目に砕き、破片を乳鉢と乳棒で粉末にする。図 20 に、破片がもつ発光色をもとにして分類した粉末を示す。左から緑、黄、赤の発光が見られる。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、緑と赤に発光する蛍光体粉末を付着させた皿 2 枚とそうでない皿 2 枚を用意した。これらの皿を陶芸用の炉 (DMT-01) で焼成する。炉の温度は常温から 8 時間かけて 1,230 度まで上昇させ、当該温度を 10 分間キープした後、24 時間かけて常温まで下げる。図 21 に蛍光体粉末を溶着させた皿とそうでない皿を示す。蛍光体は薄い黄色を呈しているが、肉眼では外観上の大きな違いは見られない。



図 19 釉薬の粉末
Figure 19 Glaze powder.



図 20 ガラス蛍光体粉末とその発光
Figure 20 Glass phosphor powder and light emission.



図 21 蛍光体溶着なし (左) 蛍光体溶着あり (右)
Figure 21 A plate without powder (left) and with it (right).

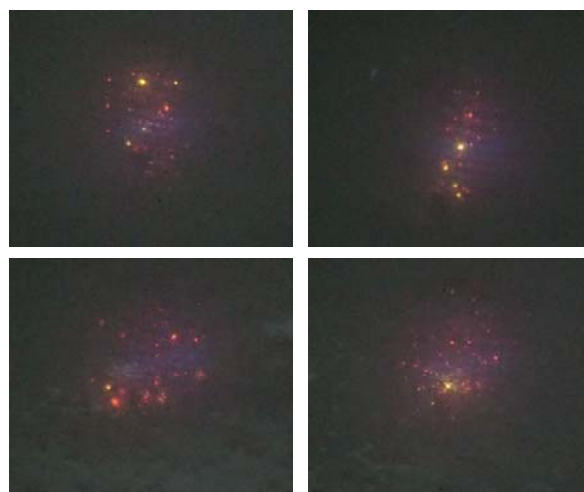


図 22 観測点ごとの発光の違い (2.0 倍, ISO 40000)
Figure 22 Difference of the light emission at each observation point (2.5 magnification, ISO 40000) .

4.2 発光の観測

蛍光体を溶着させた皿 (図 21 参照) について、図 6 に示すシステムを用いて 4 つの観測点における発光の様子を撮影した (図 22 参照)。ガラス蛍光体を溶着させた皿の場合、観測点ごとに色相と発光強度の違いが確認できたが、蛍光体を溶着させなかった皿からは発光は観測されなかった。このことから、作製したガラス蛍光体を釉薬と混ぜて高温に暴露させてもその機能が失われることがないことが証明された。

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[7]。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が低いといえる。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

図 15 で示したように、現時点におけるガラス蛍光体は薄い黄色を呈している。このため、陶磁器に蛍光体を厚く溶着させた場合には、意匠に影響を与える可能性が高くなると思われる。一方、図 21 から明らかなように、溶着させ

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[8]。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> [9]。
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。

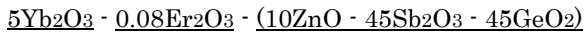


図 23 ガラス蛍光体の化学式

Figure 23 Chemical formula of targeted glass phosphor

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 ₂ O ₃	0.844126167	25g	7,300 円
Er ₂ O ₃	0.013109831	25g	9,900 円
Bi ₂ O ₃	1.894782348	25g	4,900 円
Sb ₂ O ₃	5.334107531	25g	51,800 円
GeO ₂	1.913874123	25g	53,300 円
	10.0		

る蛍光体の量が少量である場合にはその存在の有無は視認しにくい。このため、意匠に影響を与えるリスクは低いと考えてよい。ちなみに、ガラス蛍光体以外にも透明な材料は存在するが、陶磁器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とから、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

実験 2 では、ガラス蛍光体を 1 回作製するとき使用する試薬の総量を 10 g とし、図 23 に示す変数を用いてそれぞれの試薬の量を計算した。図 15 で示したガラス蛍光体の作製に使用された試薬の量、各試薬一瓶に含まれる試薬の重量と販売価格を表 4 に示す。これらから、試薬 10 g の価格は約 15,533.5 円となる[d]。

1 つの陶器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、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。なお、

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。

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、ガラス蛍光体は製品の意匠を損なうことはないと考えてよい（このことは、4 章で述べた実験から推測できる）。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、RFID のように意匠を損なう可能性が低いセキュリティ製品ということが出来る。

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 24 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 25 参照）。光の変調と復調を行う方法として TDMA 方式、FDMA 方式、CDMA 方式の 3 つの方式が提案されている。以降では、乱数による変復調（CDMA）の優位性を述べる。

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

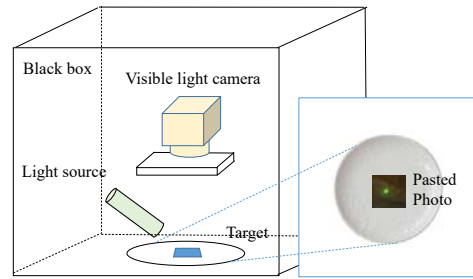


図 24 真正品の発光画像の貼り付け

Figure 24 Pasting a light emission image onto fake product.

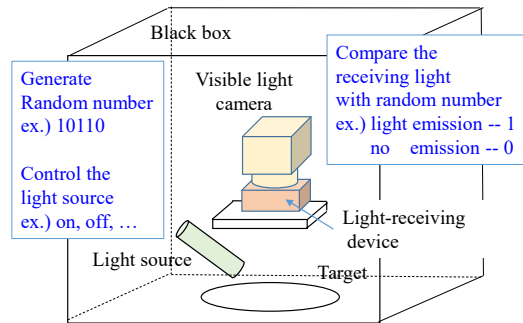


図 25 励起光の変調による偽造品の判別

Figure 25 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

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。実装に際しては、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

6.1 要約

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当該蛍光体の粉末をセラミックス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。2 つの特徴情報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。

ガラス蛍光体の作製実験では、適切な組成を推定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た 2 種類のガラス蛍光体を作製した。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。これにより、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ことが証明された。

ガラス蛍光体を溶着させた陶器皿とそうでない皿を作製したところ、両者の間に外観上の大きな違いは見られなかった。また、蛍光体を溶着した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、蛍光体の量が少量であれば製品の意匠に影響を与えないこと、蛍光体の機能は釉薬と高温の影響を受けないことが証明された。

6.2 今後の予定

ガラス蛍光体と溶着させた皿とそうでない皿との間に外観上の大きな違いが見られなかったことから、被験者数を増やすことで蛍光体の視認が困難であることを定量的に検証する。つぎに、現行の蛍光体には薄い黄色の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。

今回の実験では陶器皿を用いたが、磁器・陶器に対して使用される釉薬や絵の具は同じであること、両者の製造工程に違いがないことから、磁器についても陶器と同様の結果が得られると考えている。そこで、磁器についても同様の実験を行うことで、筆者らのアイデアとガラス蛍光体の有効性を確認したい。

謝辞 この研究は、科研費（課題番号 16H07178, 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。

参考文献

- [1] 柿右衛門窯, 贋作のご注意, <http://kakiemon.co.jp/>, (参照 2017-08-11).
- [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, パ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] 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).
- [8] 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 2013-11-13)
- [9] 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)