

新しいガラス蛍光体の開発と評価

藤川 真樹^{1,a)} 坂野 正宗¹ 七井 靖² 瀧 真悟^{3,*}

受付日 2019年12月10日, 採録日 2020年6月1日

概要: マルチモーダル人工物メトリクスは「真正性の確度」と「偽造品製造の困難性」を高める技術である。人工物にユニークな特徴情報を持たせたり当該情報を抽出しやすくしたりするために、製造過程において人工物に機能性材料を添加する方法がある。著者らは当該方法をベースとした、セラミックス製品向けの新しい材料（ガラス蛍光体）を開発した。当該蛍光体は透明であり、単一波長励起によって3つの発光帯をもたらすため、製品の意匠を損ないにくく、写真撮影により1つの観測点から複数の光学的な特徴情報が得られる。位相限定相関法を用いた画像の類似度比較（「基準画像 A」と「Aとは別の観測点（368カ所）の画像」との比較）を行ったところ、（Aのほかに）高い相関比を示す画像は見つからなかった。これは、観測点ごとに発光が異なる可能性があることを意味する。

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, アップ・ダウンコンバージョン

Development of New Glass Phosphor for Ceramics

MASAKI FUJIKAWA^{1,a)} MASAMUNE SAKANO¹ YASUSHI NANAI² SHINGO FUCHI^{3,*}

Received: December 10, 2019, Accepted: June 1, 2020

Abstract: Multimodal artifact metrics is a technique to improve the artifacts' "degrees of authenticity" and "difficulty of making fakes." A method of adding functional material to the artifacts in manufacturing process is common in the technique to give unique feature information to the artifacts and extract the information from them easily. For this method, we developed a new material (glass phosphor) for ceramics. It has transparency and emits light with three luminescent band by single wavelength excitation, it means the products' patterns and colors could not be affected and multiple optical feature information could be obtained from one observation point by photo taking. We evaluated the similarity of images taken from sample ceramic plate ("image A as reference image" vs. "other images" from 368 points) with phase-only correlation method. We could not find any images with high correlation rate (aside from image A). This means the emission could be different at each observation point.

Keywords: multimodal artifact metrics, glass phosphor, up and down conversion phenomenon

1. はじめに

1.1 背景と目的

真正品のコピー品が市場で流通 [1] している今日にあっ

ては、保護対象の人工物に対して「偽造品製造の困難性」と「真正性の確度」を高める技術を施すべきである。これを実現する技術の1つとしてマルチモーダル人工物メトリクス [2] がある。文献 [2] では、人工物に複数のユニークな特徴情報を持たせたり当該情報を抽出しやすくしたりするために、製造過程において人工物に機能性材料を添加する。当該材料の粒子は人工物中で自然偶発的に分散または集結して定着するが、真正品の製造者であっても、定着した粒子の分散・集結の度合いが同一の偽造品を製造するこ

¹ 工学院大学
Kogakuin University, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan
² 防衛大学校
National Defence Academy, Yokosuka, Kanagawa 239-0081, Japan
³ 青山学院大学
Aoyama Gakuin University, Sagami-hara, Kanagawa 252-5258, Japan
a) clavecine@yahoo.co.jp

* 瀧 真悟氏は 2019 年 4 月に逝去されたが、本研究への貢献度が高いことから著者として掲載する。

とは困難である。当該度合いが反映された特徴情報の抽出には、材料が持つ物理的特性に合った複数のセンシングデバイスが用いられる。真正性の検証には複数の特徴情報を使用するため、シングルモジュールよりも真正性の確度が高められる。一方、偽造者は偽造すべき特徴情報の数が増えるため偽造品製造の困難性が増す。

本論文では、マルチモジュール人工物メトリクスをセラミックス製品（有価陶磁器）に適用することを目指し、製品に添加可能な機能性材料（新ガラス蛍光体）の開発と評価について述べる（詳細は2章以降で述べるが、蛍光体を製品に添加することで1つの観測点から2つの特徴情報（可視光画像と近赤外線画像）が得られる）。本章ではこの後、本論文を読み進めるうえで必要となる基本的な事項を述べる。2~4章では蛍光体の開発と評価を述べる。5章で考察を加え、6章で本論文を総括する。

1.2 セラミックス製品の製造工程

セラミックス製品の製造工程は、(1) 陶石・粘土の精製、(2) 陶土の生成、(3) 成形、(4) 素焼き、(5) 施釉（液体釉薬の塗布と乾燥）、(6) 高温焼成（1,230~1,300度）、(7) 絵付け、(8) 低温焼成（800~900度）、からなる。高温焼成は釉薬をガラス化して陶土面を覆うことが目的であり、これによって絵付けに最適な平滑面が形成されるほか、「液体を保つ」という器としての機能を製品に与える。低温焼成は、ガラス質である絵の具を上記の平滑面に溶着させることが目的である。

1.3 ガラス蛍光体

ガラス蛍光体とは、特定の波長の光（励起光）が照射されるとガラス内部のイオンが励起され（光励起）、励起光の波長とは異なる波長の光を放つ性質を持つガラスである [3], [4], [5], [6], [7], [8]。励起光の波長よりも短波長側の光を放つ現象をアップコンバージョン、長波長側の光を放つ現象をダウンコンバージョンと呼ぶ。蛍光体は、「母体ガラス」と「少量の希土類酸化物」を熔融することで得られる。入手しやすい希土類酸化物が使用され、母体ガラスとの重量比が数%のため低コストで作製できる。また、安定した酸化物のため耐酸・耐アルカリ性に優れ、人体（皮膚）や環境に影響を与えるリスクが低い。

著者らは、既発表の論文 [9]（セラミックス製品に対する人工物メトリクスの適用。近赤外線画像を特徴情報とするシングルモジュール）で示した手法（少量の蛍光体粉末を製品の表面に添加したあと高温焼成により製品に溶着させる方法）を踏襲し、新蛍光体についても同じ方法で製品に溶着させる。

1.4 指標

新蛍光体の指標を以下に示す。

- (1) 蛍光体をセラミックス製品に溶着させたときに、製品が持つ意匠（陶土と釉薬の色合い）を損なわない。
- (2) 蛍光体が持つ機能（光励起により光を放つこと）は、高温焼成を経ても失われない。
- (3) 蛍光体の作製に使用される試薬は毒物・劇物でなく、開発された蛍光体は人体（皮膚）および環境に影響を与えるリスクが低い。

1.5 前提条件

議論の範囲を明確にするために前提条件を設ける。

- (1) 本論文では、新蛍光体が指標に沿っており、マルチモジュール人工物メトリクスをセラミックス製品に適用するための機能性材料の1つになりうる可能性があることを議論する。
- (2) 観測点ごとに可視光および近赤外線の発光がユニークである可能性が高いことを、位相限定相関法を用いたシンプルな実験により示すが、将来開発する実装システム（真正性の検証アルゴリズム部）に同法を採用することを結論づけるものではない。
- (3) 蛍光体が添加されるセラミックス製品は、市場に出荷される前のものとする。

2. 新ガラス蛍光体

2.1 既発表の蛍光体との違い

文献 [9] では、励起光（980nm）を受光すると近赤外線（ピーク波長・約 1,000nm）を発光するガラス蛍光体（ダウンコンバージョン）を使用した（図 1 左参照）。少量の蛍光体粉末を高温焼成により溶着させた製品について、励起光が照射されている部分を近赤外線カメラで撮影すると、蛍光体粒子の分散と集結度合いが反映された近赤外線画像（モノクロ）が特徴情報として得られる。粒子の集結度合いが高い（=希土類イオンの数が多い）ほど発光強度は高くなり、輝度の高い白色として表現される。

新蛍光体は2種類の希土類イオンを用い、励起光（980nm）を受光すると可視光（緑色、赤色）と近赤外線（ピーク波長・約 1,500nm）を発光する（図 1 右参照）。単一波長励起により3つの発光帯をもたらす、アップコンバージョンとダウンコンバージョンが同時に発生する。蛍光体粉末を文献 [9] と同じ方法で溶着させた製品について、励起光が

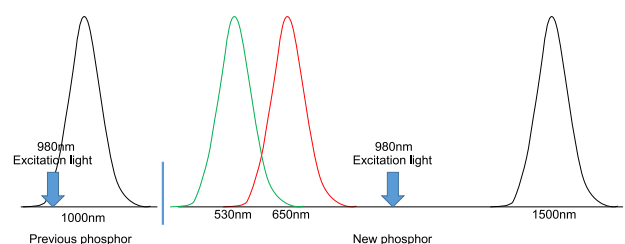


図 1 ガラス蛍光体の発光スペクトル（イメージ）

Fig. 1 Images of luminescent spectra.

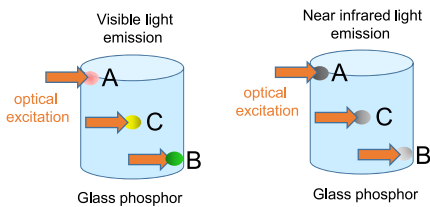


図 2 可視光帯域と近赤外線帯域の発光イメージ

Fig. 2 Light emission images of visible and near-infrared light regions.

照射されている部分を可視光カメラと近赤外線カメラで撮影すると、粒子の分散と集結度合いおよび1粒子中の2種類の希土類イオンの「数の比率」と「イオン間距離」が反映された可視光画像（カラー）と近赤外線画像（モノクロ）が特徴情報として得られる。

2.2 希土類イオンと発光の関係

粉末にする前の新蛍光体について、可視光帯域と近赤外線帯域での発光をイメージしたものを図2に示す（理解を容易にするためのイメージであり、実際に観測される発光とは異なることに留意されたい）。蛍光体は母体ガラスと希土類酸化物を溶融することで得られるが、発光をもたらす希土類イオンの母体ガラス中での局所的な「数の比率」と「イオン間距離」は炉内で自然偶発的に不均一になる。このため、励起光を照射する場所によって発光の様子は異なる。

可視光帯域では、発光色と発光強度が異なる（図2左参照）。点Aでは発光強度の低い赤色が、点Bでは発光強度の高い緑色が観測されるものとする。点Cで発光強度が中程度の黄色が観測される場合、そこでは発光強度が同程度の赤色と緑色の2色が発光している。一方、近赤外線帯域では発光強度が異なる（図2右参照）。赤色を観測した点Aでは発光強度の低い近赤外線が、緑色を観測した点Bでは発光強度の高い近赤外線が観測されるものとする。同図の場合、点Cにおいて発光強度が中程度の近赤外線が観測されている。

新蛍光体を開発するために、希土類酸化物として Yb_2O_3 と Er_2O_3 を用いる。 Yb^{3+} イオンは励起光（980 nm）を吸収しつつこれを Er^{3+} イオンに励起エネルギーとして伝達する（共鳴エネルギー伝達^{*1, *2}。一方 Er^{3+} イオンは励起光（980 nm）の吸収および希土類イオン間のエネルギー伝達により、アップコンバージョンによる可視発光（赤色および緑色）とダウンコンバージョンによる約 1,500 nm をピークとした近赤外発光をそれぞれもたらす^{*3}。

観測点ごとの発光の違いは、 Yb^{3+} イオンや Er^{3+} イオン

*1 Yb^{3+} イオンの 4f 軌道内電子遷移 ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) による。

*2 希土類イオン間の相互作用により、発光や吸光をともなわずに励起エネルギーが伝達される。新蛍光体では Yb^{3+} - Yb^{3+} 間、 Yb^{3+} - Er^{3+} 間、および Er^{3+} - Er^{3+} 間で励起エネルギーの伝達が起こりうる。

の「数の比率」と「イオン間の距離」が観測点ごとに異なるためである。これは、発光に寄与する共鳴エネルギー伝達の起こる確率が希土類イオンの「数の比率」と「イオン間距離」で変化するためである。なお、新蛍光体を粉末にする際には上記の要素が均一になることを防ぐために mill mixing 時間を短くして粒径を大きめにする。これにより、希土類イオンの「数の比率」と「イオン間距離」が不均一な粒子を作製できる。さらに、製品への溶着時には粒子どうしの集結度合いも不均一になるため、励起光の照射位置によって特徴情報となる発光の様子が変化する。

2.3 新規性

一般的に、可視光または近赤外線帯域で発光する蛍光体は、1つの鋭い発光ピーク波長を示すこと（単色の発光）を目指して開発される。一方、希土類イオンの「数の比率」や「イオン間の距離」に不均一を持たせて複数の発光ピーク波長を示す蛍光体を開発することは、著者らの知る限りでは報告されておらず新規性があると考えられる。

紫外線を励起光とし、新蛍光体と同様の振舞いを示す蛍光体を開発することは可能だが著者らは採用しない。これは、紫外線は絵の具の顔料を退化させるため [10]、製品が持つ意匠に影響を与える可能性があるためである。

2.4 特徴情報のユニーク性と偽造品製造の困難性

表題のことを「粒子の集結度合い」と「粒子界面における光の性質」を用いて解説する。理解を容易にするために、(1) 蛍光体粒子は球、(2) 粒子中の希土類イオンの「数の比率」と「イオン間距離」は同じ、(3) 1つの粒子が放つ可視光と近赤外線の強度は同じ、と仮定する。

一方、偽造者による偽造品製造方法は次のとおりとする：「偽造者は、真正品に励起光を照射しながら可視光と近赤外線の発光の様子を撮影し、画像を参照しながら蛍光体の粒子を（高温焼成させずに常温環境下で）偽造品の表面に付着させる」。

光励起した蛍光体粒子は同じ強さの赤・緑・近赤外線を発光するが、蛍光体の屈折率は空気の屈折率より大きいいため、その光のパスには以下の3つがある（図3左参照）。

- (1) 粒子界面で屈折せずに粒子から出るパス
- (2) 粒子界面で屈折したあとに粒子から出るパス
- (3) 粒子界面で反射し続け、粒子から出ないパス

粒子は高温焼成中に自然偶発的に集結して大きな粒子を形成するが、その実効的な厚さと表面の形状（屈折度合い）も自然偶発的に決まる。これらはカメラのイメージセンサに到達する光のパスに影響を与えることから、カメラによって撮影される可視光・近赤外線画像は観測点ごとに

*3 Er^{3+} イオンの 4f 軌道内電子遷移による。緑色発光は $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、赤色発光は $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、近赤外発光は $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移に起因する。

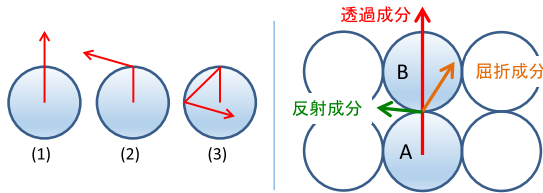


図 3 粒子界面における光のパスと透過・屈折・反射

Fig. 3 Light pass at the particle interface: (1) transmission, (2) inflection, and (3) reflection.

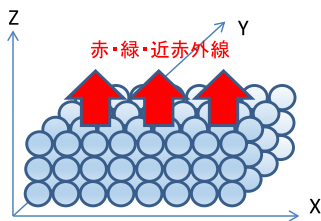


図 4 粒子の積層により作製された偽造品のイメージ

Fig. 4 Image of a counterfeit product prepared by stacking particles.

異なる (これが、特徴情報がユニークとなる理由である).

ここで、撮影された画像と完全に一致するように光のパスを考慮しながら、粒子 1 つ 1 つを選別・操作して偽造品を製造する試みが困難であることを示す*4. 図 4 に示すように、偽造者は粒子を積み重ねることで Z 軸方向にのみ可視光と近赤外線を発光させ、光の強弱を制御したいと考えているものとする. この場合、図 3 左に示した (1) の粒子を使い、Z 軸方向に積み重ね (大きな粒子に見立てる)、その個数を調整することで光の強弱を制御できるように思われる. 確かに、Z 軸の下位に位置する粒子から出た光は上位に位置する粒子を透過して Z 軸方向に進むが、図 3 右に示すようにその量は一部にとどまり、残りの光は上位に位置する粒子の表面で反射または屈折するため、Z 軸以外にも光が放射される. このため、偽造者は目的を達成できない. 実際には、粒子の表面にはランダムな凹凸があるため球ではなく、粒子中を光が透過する割合や粒子界面における反射や屈折の度合いは粒子ごとにすべて異なるため、偽造者が偽造品を作ることは困難であるといえる.

高温焼成中に粒子を操作することも考えられるが、流体の制御は固体の制御よりも困難である. なぜならば、図 4 のように Z 軸方向に粒子を積み重ねても、熱と重力によって粒子の形状は変化するため、粒子を規則正しく積み重ねることができないからである.

3. 開発

製品の意匠に影響を与えないようにするためには、蛍光体は透明で着色が少ないことが望ましい. 着色は希土類酸

*4 蛍光体粉末は光の散乱によって白色を呈する. このため、当該方法で蛍光体粒子を付着させたとしても、真正品の表面色が白色でない場合には、偽造品は真正品とは異なる外観を持つ.

表 1 酸化物の組合せ

Table 1 Combination of candidate oxides.

No.	使用酸化物	No.	使用酸化物
1	GeO ₂	4	GeO ₂ -Sb ₂ O ₃
2	TeO ₂	5	GeO ₂ -MoO ₃
3	Sb ₂ O ₃	6	GeO ₂ -Li ₂ O

化物によってもたらされる*5ことから、無色透明な母体ガラスを作製したあと、希土類酸化物の配合比率を調整して蛍光体を作製するというアプローチをとる.

3.1 母体ガラスの作製

母体ガラスは、(一部の例外を除いて) ガラス形成酸化物と修飾酸化物を熔融することで得られる. これらを選定するにあたり、以下の要件を設けた.

- (1) 明らかな着色がない (両酸化物は粉体として提供されるため光の散乱により白色を呈する. このため、粉体が白色のものを選定する).
- (2) 融点が 1,400 度以下である (高温焼成中に熔融し、セラミックス製品に溶着する必要がある).
- (3) 毒物・劇物 [11] でない (取扱いが容易である).

上記の要件を満たす候補として、(a) GeO₂, (b) TeO₂, (c) Sb₂O₃*6, (d) MoO₃, (e) Li₂O を選定した*7. 次に、表 1 に示す組み合わせにより熔融させた. なお、Li₂O に関しては融点と取扱いの容易さの観点から、原料には炭酸塩である Li₂CO₃ を用いた (Li₂CO₃ は熔融中に炭酸ガスを放出し Li₂O となる). No.1~6 が (a)~(e) による総当たりの組合せになっていない理由を以下に示す.

- No.1 はガラス形成酸化物だが、単体で母体ガラスが形成できる.
- No.2 と No.3 はガラス形成能力が高い修飾酸化物のため、単独で母体ガラスが形成できることを検証する狙いがある.
- No.4 の場合、Sb₂O₃ を修飾酸化物にとらえ、GeO₂ と熔融することで母体ガラスが形成できることを検証する狙いがある.
- No.5 と No.6 の場合、MoO₃ と Li₂O は修飾酸化物であり単体では母体ガラスが作製できないことが分かっている. このため、GeO₂ と熔融することで母体ガラスが形成できることを検証する狙いがある.

*5 文献 [9] の蛍光体は Nd₂O₃ の青色が反映された. 本論文で使用する Yb₂O₃ は銀白色、Er₂O₃ はピンク色を呈する. これらは粉体でも同様の色を呈する.

*6 毒物及び劇物指定令 (昭和 40 年政令第 2 号) 第二条第 7 号では劇物としてアンチモン化合物があげられているが、例外物質として酸化アンチモン (III) (Sb₂O₃) があげられている. このため当該物質は毒物・劇物には該当しないと判断した.

*7 陶磁器の主成分である SiO₂ は安価かつ高いガラス形成能力を有するが、修飾酸化物を添加しない状態では融点が 1,400 度を越えることから候補として除外した.

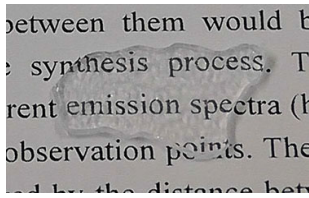


図 5 母体ガラス (75GeO₂-25Li₂O [mol%, 設計値])

Fig. 5 Photograph of 75GeO₂-25Li₂O host glass material.

溶融は以下の要領で行う。はじめに、原料粉末をアルミナ坩堝に投入し、1,230 度に加熱した電気炉内で 20 分加熱する。次に、坩堝を電気炉内から取り出し、融液をステンレス型に流し込んだあと、ステンレス板でプレスすることで急冷する。

実験の結果、No.6 について両酸化物の配合比率を調整したものの (75GeO₂-25Li₂O [mol%, 設計値]) が、着色が最も少なく透明度が最も高かった (図 5 参照)。このことから、75GeO₂-25Li₂O を母体ガラスとして選定した。ところで、Li₂CO₃ には吸湿性がある [12] ため時間経過とともに空気中の水分を吸収し、母体ガラス全体が白濁する懸念があった。このため、当該ガラスを 18 カ月間空気に触れさせて経過観察したところ外観は変化しなかった。これは、ガラス母体中に取り込まれることで吸湿性を示さなくなったものと考えられる。一方で、蛍光体には長期的な安定性が求められることから、今後も経過観察を行う予定である。

3.2 ガラス蛍光体の作製

母体ガラスの組成が決定したため、既発表の研究成果 [13] をもとに母体ガラスとおなじ作製手順 (溶融法, 1,230 度で 20 分間原料を溶融) でガラス蛍光体を作製した。

Yb₂O₃ と Er₂O₃ の配合比率を変化させた 20 個の蛍光体を作製した (蛍光体の重量は文献 [14] と同じ 5g にした)。最良な蛍光体を選定する基準は、(1) 透明度が高く着色度合いが低いこと、(2) 3つの光の発光強度が高くバランスがとれていること、である。発光強度は以下の要領で求める。

- (a) 蛍光体に励起光を照射し、発光が最も強い部分を目視 (レーザー保護メガネを着用) で探索する。
- (b) 当該部分の発光強度を分光検出器で測定し、3つの光について単位時間あたりの積分強度を計算する。

図 6, 図 7, 図 8 に、各光の積分強度をバブルチャートで表現したものを示す (縦軸 Er₂O₃, 横軸 Yb₂O₃, 図 6 は赤色帯 (640~690 nm) を、図 7 は緑色帯 (538~568 nm) を、図 8 は近赤外線帯 (1,435~1,689 nm) を示す)。円が大きいほど発光強度が高いことを示す。図 6~図 8 と蛍光体の外観を見比べると、Er₂O₃ の量が増えるほど各光の発光強度が増すが、当該量が 0.13 を超えるとピンク色が濃くなり透明度が失われることが分かった (図 9 右参照)。著者らは、上記の基準に照らして 3.0Yb₂O₃-0.13Er₂O₃-75GeO₂-25Li₂O の比率を持つ蛍光体を最良な材料として選定した

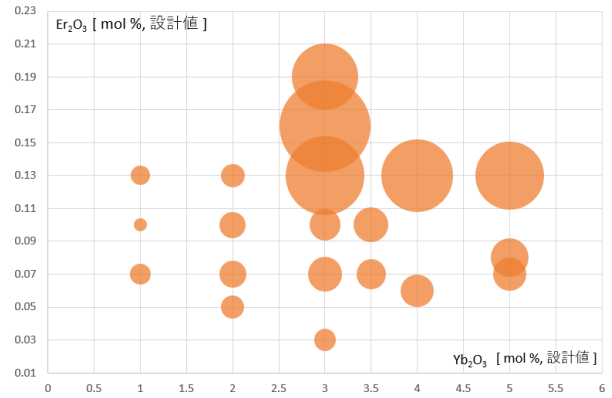


図 6 発光の積分強度 (赤色)

Fig. 6 Integral intensity of red light emission.

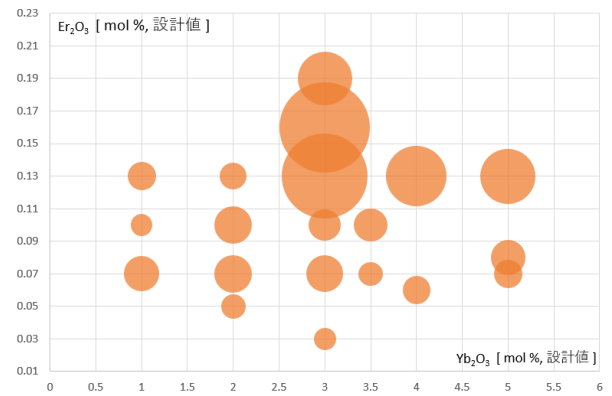


図 7 発光の積分強度 (緑色)

Fig. 7 Integral intensity of green light emission.

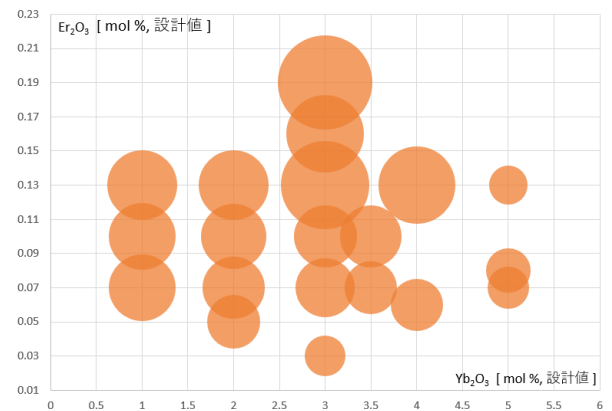


図 8 発光の積分強度 (近赤外線)

Fig. 8 Integral intensity of near infrared light emission.

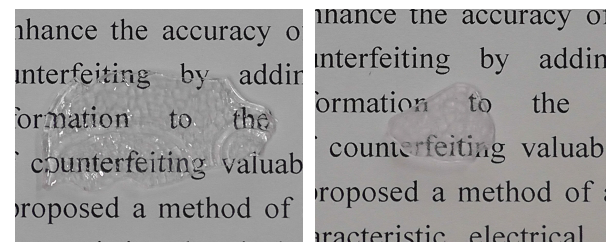


図 9 選定した蛍光体 (左) と失透した蛍光体 (右)

Fig. 9 Selected phosphor (left) and devitrified phosphor.

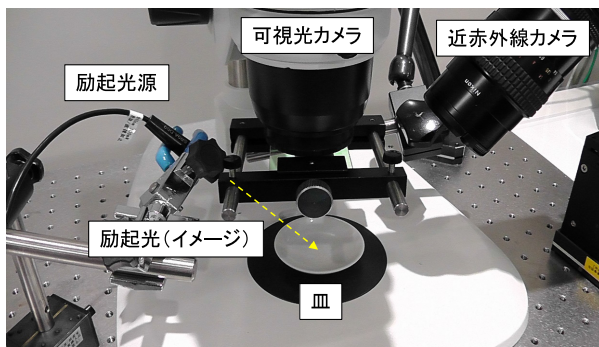


図 10 発光観察に用いた光学系

Fig. 10 Optical system for luminescent observation.

(外観を図 9 左に示す。淡いピンク色を呈するが透明であることが分かる)。

4. 評価

新蛍光体は、高温焼成を経ても発光機能を失わず、製品の意匠を損なわないことが求められる。また、当該材料を用いてマルチモーダル人工物メトリクスを実現するためには、観測点ごとに可視光と近赤外線の光り方が違う可能性が高いことを示す必要がある。本章では、実験結果をもとにこれら进行评估する。

4.1 発光機能

文献 [9] で示した方法を踏襲し、前章で選定した蛍光体粉末を以下の要領でセラミックス製品に溶着させた。(1) 乳鉢と乳棒を使って蛍光体を粉末にする (mill mixing の時間は文献 [9] よりも短い 5 分とした)。(2) 当該粉末 0.05 g を施釉した白色皿の表面に振りかけたあと、指を使って釉薬粉末とブレンドしつつ表面を平らにする。(3) 皿を電気炉に入れ、8 時間かけて室温から 1,230 度まで昇温後、24 時間かけて徐冷する。

図 10 に発光観測に用いた光学系を示す。外乱光を遮断するために光学系は暗箱内に収めた。

励起光は皿表面で直径約 1 mm の焦点を結ぶ。同じ観測点の発光を同時にとらえるために、可視光カメラと近赤外線カメラの配置を図 10 のようにした。図 11 に、ある観測点 A と、そこから 0.5 mm 離れた点 B から得られた可視光画像 (ISO 40000) と近赤外線画像を示す*8。可視光画像からは色と発光強度の違いが、近赤外線画像からは発光強度の違いが確認できる。これは、高温焼成を経ても発光機能を失っていないことを示す。また、観測点が異なると発光も異なることが分かる。

4.2 発光のユニーク性

カメラによって撮影される可視光・近赤外線画像は観測

*8 原画像をトリミングした後の画像。原画像のサイズは可視光画像が 4,240 × 2,832 画素、近赤外線画像が 640 × 512 画素である。

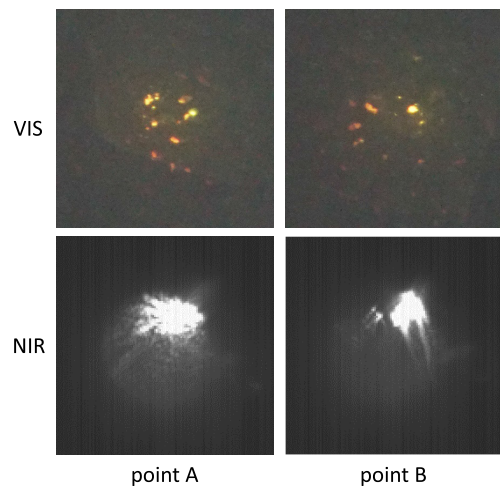


図 11 可視光画像 (上) と近赤外線画像 (下)

Fig. 11 Visible (upper) and near-infrared light images.

点ごとに異なることを 2.4 節で述べたが、このことをシンプルな実験により検証する。実験は、(1) 観測点ごとの画像撮影、(2) 基準画像の設定、(3) 位相限定相関法を用いた基準画像との相関比の算出、から構成される。以下にそれぞれの要領を示す。

- (1) XY ステージに皿 A を置き、励起光が直径約 1 mm の焦点を結ぶこと、各カメラの焦点が合っていることを確認する。次に、皿 A の中心から x 軸に ±2 mm, y 軸に ±10 mm の観測範囲を設定し、x 軸 y 軸ともに 0.5 mm 刻みの仮想的なグリッドを皿 A の表面に設ける。そして、グリッド間隔分ずつ皿 A を手動で移動させ、各カメラで発光の様子を撮影する。これにより可視光・近赤外線画像ともに 369 枚の原画像が得られる。
- (2) 撮影された両原画像から基準画像を選定する。選定の指標は、(1) 特徴情報になりうる画素の数になるべく多い原画像を選ぶ、(2) 光のサチュレーション領域がなるべく少ない原画像を選ぶ、とする。次に、指標を満たす画像候補の中から、最良と考えられる 1 枚を基準画像とする。
- (3) 皿は xy 方向に移動するが回転しないため、基準画像との相関比の計算には位相限定相関法 [15] を用いる*9。各原画像について、基準画像と残りの 368 枚を単純比較し、相関比を計算する (当該計算には市販ソフトウェアを使用する。画像群の読み込みと相関比の導出が自動で行えないため、当該部分は手動で行う)。

図 12 に基準画像 (特徴情報を際立たせるために原画像をトリミングしたもの) を示す。両者は同じ観測点から得られたものではない (ちなみに、可視光画像を抽出した観測点からは、弱い発光を示す近赤外線画像が抽出された。近赤外線画像の場合、その逆の現象が見られた)。これは同じ観測点であっても可視光と近赤外線の発光箇所と発光

*9 同法は高精度画像マッチング手法であり、バイオメトリクス認証や工業用画像認識などの分野で有効性が実証されている。

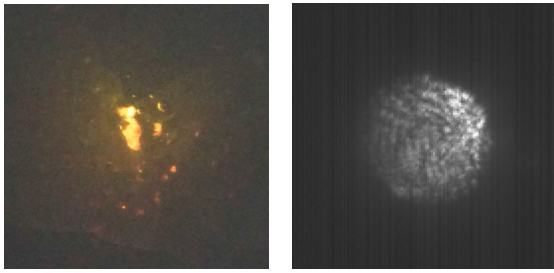


図 12 基準画像 (可視光 (左) と近赤外線)

Fig. 12 Reference images (VIS (left) and NIR image).

強度が必ずしも同じになるとは限らないことを示すものであり、ガラス蛍光体粉末中の希土類イオンの「数の比率」と「イオン間距離」および蛍光体粒子の集結度合いの不均一性によるものである。

基準画像どうしを比較すると相関比は 1.0000 となり、この値に近いほど基準画像との類似度が高いことを意味する。実験の結果、可視光画像では最大値は 0.0148 にとどまり、平均は 0.0069、標準偏差は 0.0007 であった。一方、近赤外線画像では最大値は 0.1114 となり、平均は 0.0806、標準偏差は 0.0120 であった。これらのことは、基準画像と同じ光り方を示す画像がなかったこと (=発光がユニークであったこと) を示す。

実験はシンプルであり観測範囲も限定的であるが、実験結果は、観測点ごとの発光がユニークである可能性を示している。今後は、1つの皿について観測範囲を広げたり別の皿について観測を行ったりすることで、上記のことを検証する予定である。

4.3 意匠への影響 (蛍光体の視認困難性)

4.1 節では、透明釉薬 (高温焼成すると無色透明なガラス層を形成する釉薬) と白色皿を用いた。これは、文献 [5] を踏襲し、蛍光体が持つ淡いピンク色を可能な限り視認しやすくするためである。著者らは、蛍光体の溶着による意匠への影響を探るために、皿に溶着させた蛍光体が視認できるか否かを 50 人の被験者に問う実験を行った。具体的な内容を以下に示す (実験者は (1)~(4) を 10 回繰り返す)。

- (0) 蛍光体 0.05 g を溶着させた皿とそうでない皿の 2 種類を 5 枚ずつ、計 10 枚作製する。
- (1) 実験者は、被験者の視線が届かないところで 10 枚の皿の中から 2 枚の皿を無作為に選ぶ。
- (2) 実験者は 2 枚の皿と粉碎前の蛍光体を被験者の前に置く。次に、皿の組合せが以下のどのパターンなのかを回答させる。(a) 両方とも蛍光体が溶着している、(b) いずれか片方に蛍光体が溶着している、(c) 両方とも蛍光体は溶着していない。
- (3) 被験者はいずれか 1 つを回答する。回答前に皿を手にとって観察できるが、裏面を見ることはできない

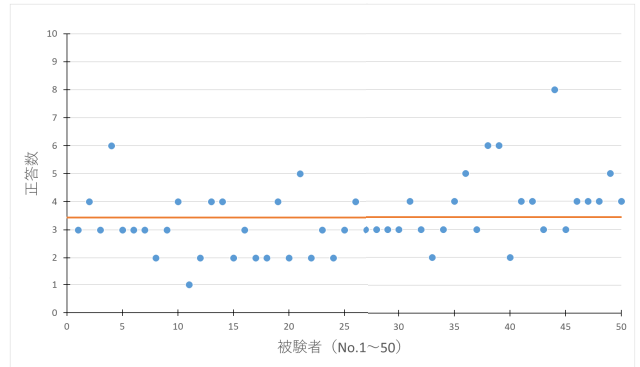


図 13 被験者ごとの正答数

Fig. 13 Number of correct answers of each subject.

(蛍光体が溶着している皿にだけ目印をつけているため)。

- (4) 実験者は裏面を確認し、回答と一致すれば 1 点を加算する。被験者には回答の正誤を通知しない。これは、皿の表面には微量のスズや細かな傷があるため、これを目印にして被験者が正誤を推測できるためである。

図 13 に被験者ごとの正答数を示す (縦軸: 正答数, 横軸: 被験者, 橙線: 平均正答数)。平均正答数は 3.44 であり「あて推量」で得られる正答数 (3/10) に近い値となった。人間は、多肢選択形式のテストにおいて知識をまったく持たない場合、あて推量により回答することがある [16]。上記 2 つの値に近いことは、溶着した蛍光体の視認が困難であったことを示す。

5. 考察

5.1 指標の充足

新蛍光体は、1 章で設定した 3 つの指標を充足することを述べる。指標 (1) は、4.3 節で述べた実験結果により充足しているといえる。新蛍光体は淡いピンク色を呈するが、被験者は当該色を手がかりにしつつも、平均正答率は「あて推量」に近い値となった。一方で、高温焼成中に新蛍光体が陶土や透明釉薬と化学反応して別の色の着色物質を発生させたならば、被験者は、新蛍光体を溶着させた皿とそうでない皿が提示されたときに違いを感じるはずである。しかし、平均正答率が「あて推量」に近い値になったことは (着色物質が発生しなかったか、当該物質が発生していたとしてもその度合いがわずかであったため) 被験者が違いを感じなかったことを示すものである。

指標 (2) は、4 章で述べた実験結果により充足しているといえる。もし、高温焼成により発光機能が失われたならば、図 11 や 12 に示す画像は得られなかったからである。

指標 (3) は、試薬メーカーが公開する安全データシートと酸化ガラスの性質を総合すると充足しているといえる。安全データシートには GHS (The Globally Harmonized

表 2 試薬の使用量と販売価格

Table 2 Amount of used reagents and the selling price.

試薬名	使用量(g)	重量/瓶	販売価格/瓶
Yb ₂ O ₃	0.618	25g	58,500 円
Er ₂ O ₃	0.026	25g	45,000 円
GeO ₂	3.976	25g	16,200 円
Li ₂ CO ₃	0.936	25g	1,190 円
総量	5.556		

System of Classification and Labelling of Chemicals [17]) と呼ばれる基準に従い、試薬の危険性や有害性が記述される。GeO₂, Li₂CO₃, Yb₂O₃, Er₂O₃ はいずれも毒物・劇物に指定されていないことから、試薬としての指標を充足している。一方、希土類酸化物 (Yb₂O₃, Er₂O₃) と母体ガラス (75GeO₂-25Li₂O) の化合物である新蛍光体は、不燃性・不溶性のある安定した酸化物ガラスであるため、人体 (皮膚) および環境に影響を与えるリスクは低い。たとえば、クリスタルガラスには酸化鉛成分を含むものがある [18] が、化学的に安定した酸化物ガラスであり食器やアクセサリに使用されていることから、酸化物ガラスの安全性の高さがうかがえる。

5.2 蛍光体の量と金銭的成本

表 2 に、新蛍光体 5g の作製に使用された各試薬の量と試薬 1 瓶あたりの重量・販売価格を示す*10。これより、5g あたりの試薬の金額は約 4,113 円となる。皿に溶着させた新蛍光体の量は 0.05g であるため、1 皿あたりの蛍光体の価格は約 41 円となる。4 つの試薬は、いずれも入手しやすいのが特徴である。本論文で紹介した、セラミックス製品に対するマルチモーダル人工物メトリクスが実用化となり、製品に添加する機能性材料として新蛍光体が採用された場合にはその量産が見込まれることから、1 製品あたりの金額は上記よりも安くなると考えられる。

5.3 基準画像の選定

発光のユニーク性を確認するために、4.2 節では 2 つの原画像群からそれぞれ基準画像を選定した。当該画像は 2 つの指標 ((1) 特徴情報になりうる画素の数になるべく多い原画像を選ぶ, (2) 光のサチュレーション領域になるべく少ない原画像を選ぶ) に該当する複数の候補画像の中から目視により選び出した。前者は、バイオメトリクス認証において特徴情報 (指紋の場合には隆線のパターン, 網膜の場合には毛細血管のパターン) が大幅に欠損する画像は登録画像として選定されない [19] ことが理由である。後者は、光のサチュレーション領域からは発光色や発光強度の違いが得られないことが理由である。

*10 炭酸リチウムは、熔融中に酸化リチウムと二酸化炭素に分離し、後者は大気中に放出される。このため、蛍光体を 5g にするには試薬の総量は 5g よりも多くなる。

今回は目視により基準画像を選定したが、基準画像が他の候補画像と比べて最良であることを客観的に示すことができる仕組みを検討・導入する必要がある。今後は、具体的なアイデアを創出し検証を行う予定である。

5.4 実用化に向けた取り組み

4 章において、新蛍光体が (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機能性材料になる可能性を示した。今後は、実用化のための課題に取り組む予定である。最重要課題は判定性能の評価 (出荷前と出荷後の製品について基準点から抽出した特徴情報を比較し、真正品か否かを判定すること) である。

真正性の検証手順は、マルチモーダルバイオメトリクス認証システム (たとえば 1 本の指から指紋+静脈画像を抽出して本人を認証) における手順と同様である。著者らが想定する検証システムには、出荷前に、製品の 1 つの基準点から抽出した特徴情報 (可視光と近赤外線画像のペア) を登録する。有価製品の裏面 (高台部分) には通常、窯元のブランド名とともにシリアル番号が焼き付けられるため、「シリアル番号, 基準点の位置情報, 特徴情報」を紐づけて登録する。真正性を検証する際には、製品のシリアル番号をもとに基準点の位置を特定し、そこから特徴情報を抽出する。そして、適切なアルゴリズムを用いて特徴情報の相関比を算出し、閾値以上の場合に真正品であると判定する (1 対 1 照合)。

撮影という光学的手法により特徴情報を抽出するため、撮影条件 (励起光の強度, 基準点とカメラとの位置など) は変化する。一方で、適切なアルゴリズムを使用すれば撮影条件が変化してもロバストに真正性を検証できる。この点において、位相限定相関法と回転不変位相限定相関法は優れた画像マッチング手法であり、バイオメトリクス認証などの分野で有効性が実証されていることから、高い精度で真正性を検証できるものと考えられる。

5.5 画像以外の特徴情報

本論文ではマルチモーダル人工物メトリクスのための特徴情報として 2 種類の画像を提案したが、可視光・近赤外線カメラとは別のセンシングデバイスを加えることでより多くの特徴情報を抽出できる可能性がある。当該デバイスの例として分光検出器がある。当該器はプローブによってとらえた光を波長ごとに分解し、その強度を可視化・数値化するものである。励起光を照射する場所ごとに 2 種類の画像は異なったが、図 6 から図 8 において、希土類原料の配合比率、すなわち希土類イオンの「数の比率」と「イオン間距離」の変化に対する各光の積分強度の変化の傾向が異なることから、図 14 に示すように波長ごとの強度も異なることが予想される。

たとえば点 X における緑・赤・近赤外線の最大値が Gx,

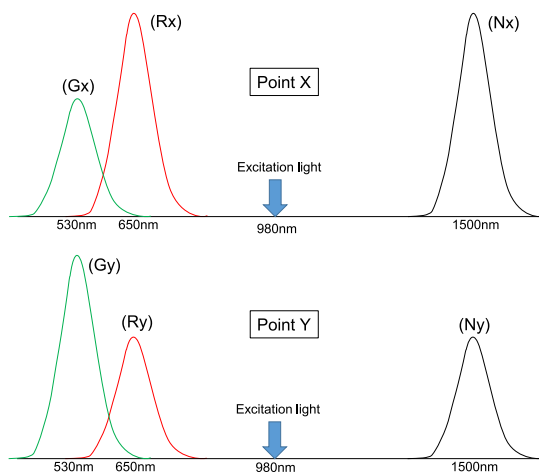


図 14 発光強度の違い (上: 観測点 X, 下: 観測点 Y)

Fig. 14 Difference in luminescence intensity at each observation point (upper: point X, lower: point Y).

Rx, Nx であり, 観測される光の総量が L_x の場合, 当該点での特徴情報は以下のように定義できる.

発光強度: G_x, R_x, N_x
 発光強度比 1: $L_x : G_x, L_x : R_x, L_x : N_x$
 発光強度比 2: $G_x : R_x, G_x : N_x, N_x : G_x$

励起光の強度が蛍光体の発光強度よりも大幅に高いため, 上記の特徴情報を精度よく抽出するためには励起光の波長 (980 nm) のみを大幅にカットする仕組みが必要であるが, 特徴情報を増やすことは真正性の確度と偽造困難性の向上につながることから, 著者らは当該方法の実現可能性について引き続き検討を行う.

6. まとめ

マルチモーダル人工物メトリクスは「真正性の確度」と「偽造品製造の困難性」を高める技術である. 人工物にユニークな特徴情報を持たせたり当該情報を抽出しやすしたりするために, 製造過程において人工物に機能性材料を添加する方法がある. 著者らは当該方法をベースとし, 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ために, 新しい材料 (新ガラス蛍光体) を開発した.

文献 [5] で使用された蛍光体とは異なり, 新蛍光体は単一波長励起で 3 つの発光帯を示し, アップコンバージョンとダウンコンバージョンが同時に現れる. 外観は淡いピンク色を呈する透明なガラスのため, 同じガラス質である釉薬と相性がよく, 高温焼成により釉薬と溶け合せてセラミックス製品に溶着する. 文献 [5] と同様に, 溶着させる量が少量であれば溶着させた新蛍光体の存在を視認することは困難である. また, 高温焼成による陶土や釉薬との化学反応はなかったと見られ, 製品の意匠を損なうような着色もなかった.

高温焼成中に, 新蛍光体の粒子は自然偶発的に分散・集

結するが, その度合いが特徴情報に反映される. 著者らは, 可視光カメラと近赤外線カメラをセンシングデバイスとし, 励起光の照射によって, 製品に溶着させた新蛍光体が発光する様子をとらえた 2 種類の画像を特徴情報とした. 観測点ごとに発光が異なる可能性を調べるために, 位相限定相関法を用いた画像の類似度比較 (1 対 368) を行ったところ, 基準画像のほかに高い相関比を示す画像は見つからなかった. 今後は, 比較すべき観測点の数を増やすとともに目視によらない基準画像の選定方法を検討する予定である.

新蛍光体は, $GeO_2, Li_2O, Yb_2O_3, Er_2O_3$ から構成される. 各材料は毒物・劇物でなく, 容易に入手可能である. 新蛍光体は不燃性・不溶性のある安定した酸化物ガラスであるため, 人体 (皮膚) および環境に影響を与えるリスクは低い. Li_2O の原料である Li_2CO_3 には吸湿性があるため新蛍光体が白濁することが懸念されたが, ガラス母体中に取り込まれることで吸湿性を示さなくなったものと考えられる. 新蛍光体には安定性が求められるため, 引き続き経過観察する予定である.

謝辞 本研究の一部は, 科研費 (18K11302) および高橋産業経済研究財団の支援を受けた.

参考文献

- [1] 中島誠之助: 陶磁郎 BOOKS 中島誠之助のやきもの鑑定, 双葉社 (1996).
- [2] 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).
- [3] Reisfeld, R., Boehm, L., Eckstein, Y. and Lieblich, N.: Multiphonon relaxation of rare earth ions in borate, phosphate, germinate and tellurite glasses, *Journal of Luminescence*, Vol.10, pp.193–204 (1975).
- [4] Verwey, J.W.M. and Blasse, G.: Luminescence Efficiency of Ions with Broad-Band Excitation in Lithium Lanthanum Phosphate Glass, *Chemistry of Materials*, Vol.2, pp.458–463 (1990).
- [5] Tanabe, S., Ohyagi, T., Soga, N. and Hanada, T.: Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali-metal borate glasses, *Physical Review B*, Vol.46, pp.3305–3310 (1992).
- [6] Fuchi, S., Kobayashi, S., Oshima, K. and Takeda, Y.: Radiation Pattern Control by Sidewall Angle of Bi_2O_3 - B_2O_3 based Glass Phosphor Doped with Yb^{3+} and Nd^{3+} , *European Journal of Glass Science and Technology Part B*, Vol.54, pp.60–63 (2013).
- [7] Fuchi, S., Sakano, A., Mizutani, R. and Takeda, Y.: Optimization of Bi_2O_3 - B_2O_3 based Glass Phosphor Co-doped with Yb^{3+} and Nd^{3+} for Optical Coherence Tomography Light Source, *Applied Physics B*, Vol.105, pp.877–881 (2011).
- [8] Pisarski, W.A., Pisarska, J., Lisiecki, R. and Ryba-Romanowski, W.: Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped lead germanate glasses for up-conversion luminescence temperature sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol.252, pp.54–58 (2016).
- [9] 藤川真樹, 小田史彦, 森安研吾, 瀧 真悟, 竹田美和:

有価陶磁器製品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).

- [10] 大倉 研:顔料の耐久性, 色材協会誌, Vol.46, No.2, pp.113-120 (1973).
- [11] 毒物及び劇物取締法, 昭和 25 年法律第 303 号.
- [12] 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター:リチウムの話 (技術報告書) (2000).
- [13] 藤川真樹, 原万里子, 尾崎悠介, 坂野正宗, 七井 靖, 瀧真悟: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 (その 3), マルチメディア, 分散, 協調とモバイルシンポジウム, pp.1335-1341 (2019).
- [14] 藤川真樹, 原万里子, 瀧 真悟:マルチモーダル人工物メトリクスを実現する機能性材料の開発 (その 2), 暗号と情報セキュリティシンポジウム (SCIS 2019), 3D4-4 (2019).
- [15] 伊藤康一, 青木孝文, 中島 寛, 小林孝次:位相限定相関法とそのバイオメトリクス認証への応用, 映像情報メディア学会技術報告, pp.17-24 (2008).
- [16] 藤森 進:多肢選択テストにおける「あて推量」の発生に関する一研究, 岡山大学教育学部研究集録, Vol.87, pp.41-48 (1991).
- [17] 厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室:GHS 対応ラベルの読み方 (2012).
- [18] 日本硝子製品工業会:クリスタルガラス定義, 入手先 (<http://www.glassman.or.jp/info0928.html>) (参照 2019-12-05).
- [19] 日経 BP, BYTE LAB 濡れた指, 乾燥した指—指紋認証の実際, pp.60-67 (2005).



七井 靖

2009 年電気通信大学電気通信学部量子・物質工学科卒業. 2011 年同大学大学院電気通信学研究科博士前期課程修了. 2014 年同大学院情報理工学研究科博士後期課程修了. 博士 (工学). 日本学術振興会特別研究員, 日本大学文理学部助教, 青山学院大学理工学部助教を経て, 2020 年より防衛大学校電気情報学群助教.



瀧 真悟

1997 年名古屋大学工学部材料機能工学科卒業. 1999 年同大学大学院工学研究科博士前期課程修了. 2002 年同大学院工学研究科博士後期課程修了. 博士 (工学). 特許庁審査官, 名古屋大学大学院工学研究科助教を経て, 2019 年より青山学院大学理工学部教授 (同年逝去).



藤川 真樹 (正会員)

1996 年徳島大学工学部知能情報工学科卒業. 1998 年同大学大学院工学研究科博士前期課程修了. 2004 年中央大学大学院理工学研究科博士後期課程修了. 博士 (工学). 総合警備保障株式会社を経て, 2016 年より工学院大

学情報学部准教授.



坂野 正宗

2020 年工学院大学情報学部コンピュータ科学科卒業. 同年より株式会社 SHIFT 勤務.