

マルチモーダル人工物メトリクスのための新顔料の開発

滝沢凜[†] 藤川真樹[†] 七井靖[‡]工学院大学[†] 防衛大学校[‡]

1. はじめに

ハイブランドや有名な作家の陶磁器は高値で取引されるため、これらを模した偽造品が流通している。真正品か否かを判定できるとともに偽造品の製造を困難にするために、マルチモーダル人工物メトリクスが提案されている[1]。これは、人工物に機能性材料を添加することでユニークかつ複製が困難な特徴情報を複数持たせる方法であり、真正性の確度と偽造困難性を高めることができる。文献[2]では当該材料としてガラス蛍光体を採用し、その粉末を少量、陶磁器の表面（釉薬層）に溶着させることにより、2種類の画像（可視光画像と近赤外線画像）を特徴情報として抽出できる。

図1に示すように、陶磁器は生地（陶土）と釉薬によって形成される。ガラス蛍光体はガラス質のため、同じガラス質である釉薬と焼成時に一体化しやすく、外観からはガラス蛍光体の存在を視認しにくくなる。一方で、生地はガラス質ではないため、生地にガラス蛍光体を添加して焼成した場合、素焼き生地の表面に粒状のガラス蛍光体が現れ、視認しやすくなる（素焼き生地の外観が不自然になる）。そこで著者は、生地（または素焼き生地）に機能性材料を添加しても、素焼き生地の外観を不自然にすることがなく、かつ複数の特徴情報（可視光画像と近赤外線画像）を陶磁器から抽出できる方法を提案する。

2. 提案方法

著者は文献[2]からヒントを得て、生地や釉薬と混ぜられる顔料に対して2種類の希土類酸化物（ Er_2O_3 , Yb_2O_3 ）を添加したものを焼成する。これにより、顔料は光励起により可視光と近赤外線を発光するものと考えられる。顔料は生地や釉薬の染色に使用されるが、その色合いに影響を与えず、かつ発光強度が最も高くなる希土類酸化物の割合を実験により探索する。今回の実験では、顔料に白色顔料（ ZrSiO_4 ）を使用する。

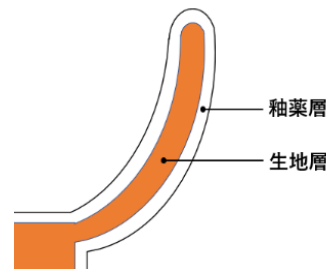


図1 陶磁器（碗）の断面（生地層と釉薬層）

表1 サンプルに含まれる試薬の量 (mol%)

	Yb_2O_3	SiO_2		Yb_2O_3	SiO_2
s_1	0.0	0	s_1'	0.0	2.0
s_2	1.0	0	s_2'	1.0	4.0
s_3	5.0	0	s_3'	5.0	12.0
s_4	10.0	0	s_4'	10.0	22.0
s_5	15.0	0	s_5'	15.0	32.0
s_6	20.0	0	s_6'	20.0	42.0
s_7	25.0	0	s_7'	25.0	52.0

これは、生地を白色にしたり他の色の顔料と混ぜることでパステル調の色を生地に持たせたりするために使用されるためである。なお、 Er_2O_3 はピンク色を呈するため、目的とする顔料の色は、白色顔料と比較したときに肉眼で区別できない程度であることが望ましい。

3. 実験

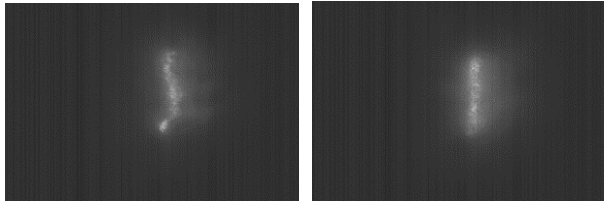
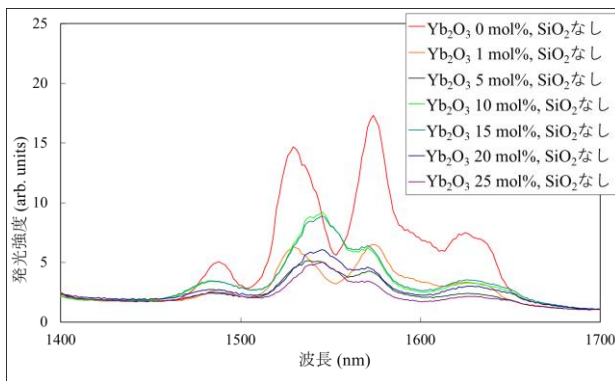
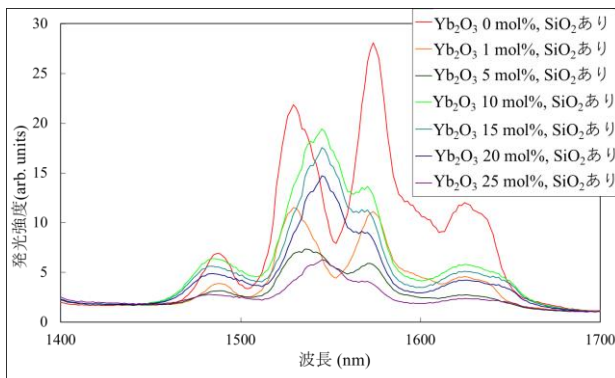
3.1 顔料の作製

はじめに、 ZrSiO_4 に対する Er_2O_3 の割合を1 mol %に固定し、 Yb_2O_3 の割合を変化させたサンプル $s_1 \sim s_7$ を作製した（表1左側参照）。つぎに、 $s_1 \sim s_7$ の組成を変化させずに、 SiO_2 を混合した別のサンプル $s_1' \sim s_7'$ を併せて作製した（表1右側参照）。 SiO_2 を混合した理由は、希土類イオンが ZrSiO_4 に入り込む量を増やす効果が期待されるからである。

以下に、サンプルの作製手順を示す。

- (1) 各試薬を秤量後、攪拌する。
- (2) (1)をアルミナ坩堝に入れて焼成する。
- (3) (2)で得たサンプルを粉砕する。

(2)を実施する際、 $s_1 \sim s_7$ は1400℃まで上昇させ、 $s_1' \sim s_7'$ は1500℃まで上昇させた（温度上昇率は

図2 s_4 (左側) と s_4' の可視光画像図3 s_4 (左側) と s_4' の近赤外線画像図4 近赤外領域の発光スペクトル (SiO_2 無添加)図5 近赤外領域の発光スペクトル (SiO_2 混合)

いずれも同じ)。後者の温度が高いのは、 ZrSiO_4 と希土類酸化物の反応を強く促すためである。

3.2 撮影による発光観察

可視光画像の場合、 $s_1 \sim s_7$ と $s_1' \sim s_7'$ では、いずれも可視光の発光が観測された。試みに、 s_4 (Yb_2O_3 が 10 mol%, SiO_2 は無添加) と s_4' (Yb_2O_3 が 10 mol%, SiO_2 が 22 mol%) の発光の様子を図 2 に示す。両者に黄色やオレンジ色の発光が見られるのは、緑色と赤色による光の合

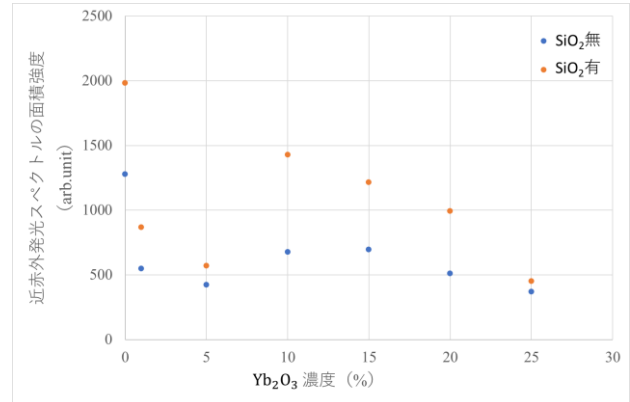


図6 近赤外線発光の積分強度

成が生じているためである。

近赤外線画像においても、 $s_1 \sim s_7$ と $s_1' \sim s_7'$ では、いずれも近赤外線の発光が観測された (図 3 参照)。

3.3 分光測定 (近赤外線)

SiO_2 の添加が近赤外線の発光にどの程度貢献したのかを調べるために、近赤外領域の発光スペクトルにより発光強度を観測した (図 4, 5 参照)。

両者を比較すると、 Yb_2O_3 が 10 mol% のときに 1540 nm 近辺に 1 つのピークをもつ発光が観測されるが、 SiO_2 が添加されている場合にはその度合いが強い。近赤外線発光の積分強度 (図 6) を参照しても同様のことが見て取れる。

このことから、近赤外線の場合には Er_2O_3 が 1 mol%, Yb_2O_3 が 10 mol%, SiO_2 が 22 mol% のときに 1 つのピークをもつ強い発光が現れることが分かった。今後は可視光についても分光測定する。

4. まとめ

著者は、光励起により可視光と近赤外線を発光する白色顔料の開発を試みた。実験の結果、近赤外線では Er_2O_3 が 1 mol%, Yb_2O_3 が 10 mol%, SiO_2 が 22 mol% のときに最も強い発光を示す。今後は可視光を分光測定したあとと生地への添加と焼成を行い、発光強度を測定する。

参考文献

- [1] 藤川真樹, 賽川康輝, 淵真悟, "マルチモーダル人工物メトリクスの研究 (合成樹脂への適用)", 産業応用工学論文誌, vol. 5, no. 2, pp. 52-62, 2017 年.
- [2] 藤川真樹, 坂野正宗, 七井靖, 淵真悟, "新しいガラス蛍光体の開発と評価", 情報処理学会論文誌, vol. 61, no. 9, pp. 1542-1551, 2020 年.