

2つの光学特性を持つガラス蛍光体の開発

小山 紗季^{†1} 藤川 真樹^{†1} 澁 真悟^{†2}

概要: マルチモーダル人工物メトリクスは、人工物に複数の特徴情報を付加することにより、真正性（本物であること）の確度と偽造困難性を高める技術であり、基本的なコンセプトはマルチモーダルバイオメトリクスと同じである。たとえば、人工物に光学的な特徴情報と電気的な特徴情報を付加する方法がこれまでに提案されており、画像とシート抵抗が特徴情報として使用される。著者らは、人工物に2つの光学的な特徴情報（発光強度と色相）を持たせるために、新しいタイプのガラス蛍光体を開発している。ガラスを主成分とし、光励起により発光する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。本論文では、当該蛍光体の開発（作製方法と基礎的な実験結果）について報告する。ガラス蛍光体は狙い通りに発光し、アプローチの妥当性を示した。

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, 認証

Development of the Glass Phosphor with Two Optical Features

Saki Koyama^{†1} Masaki Fujikawa^{†1} Shingo Fuchi^{†2}

Abstract: The aim of the multi-modal artifact metrics is enhancing the degree of accuracy of authenticity and the difficulty of counterfeiting by adding multiple number of characteristic information into the artifact. This technology's basic concept is the same as the multi-modal biometrics identification technology and a method of adding optical and electrical feature information into the artifact has proposed so far. In this method, multiple number of images and sheet resistances are extracted from the artifact and used as characteristic information. Currently, in order to give two optical characteristic information (an emission intensity and a hue) into the artifact, authors has been developing a new type of glass phosphor that emits two peaks wavelength of visible lights. This approach is novelty as the glass phosphors with visible up-conversion emission feature by optical excitation have never been developed so far. In this paper, we report about the development of this glass phosphor, especially the producing method and the results of the fundamental experiments. Developed glass phosphor emitted as intended and showed the validity of our approach.

Keywords: Anti-counterfeiting technology, Glass phosphor, Identification

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陶磁器は知名度と人気が高く、高級な服飾品（時計、鞆など）と同様に高値で売買される傾向がある。偽造者は、このような傾向に目をつけて真正品を模したコピー品を製造し、インターネット上のショッピングサイトやオークションサイトを販路としてコピー品を販売している[1]。

コピー品の製造と流通は、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。また、誤ってコピー品を購入した消費者に対して精神的・金銭的なダメージを与える。このため、高級な服飾品のコピー品と同様に、看過できない問題である。

著者らは、陶磁器の真正性を機械的に検証できるとともに、偽造困難性を高めるための研究を行っている。文献[2]では、光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、この粉末を釉薬また

は絵の具に添加するアイデアを提案した。当該アイデアは以下の特徴をもつ：粉末は陶磁器の意匠を損なわず、毒性を示さない。光学的な特徴情報は赤外線光源と赤外線カメラを使って陶磁器から非接触で抽出でき、その偽造は困難である。

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人工物の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[3]では、合成樹脂製のカードに電気的な特徴情報（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。

今回の著者らの研究は、マルチモーダル人工物メトリクスを陶磁器に適用することをゴールとしているが、その第1ステップとして新しいガラス蛍光体を開発する。当該蛍光体の使用により、陶磁器は「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、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。第2章では、著者らのアイデア（新しいガラス蛍光体の開発とマルチモーダル人工物メトリクスの陶磁器への適用）を述べる。

^{†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

ンダムに分散して人工物中で安定するが、この分散度合いが特徴情報となる。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（図中で示されている 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、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、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（たとえば、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）は変化するため、いつも同じ特徴情報が抽出されるとは限らない。このような状況でも、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、「着目する特徴情報の数を増やす」というアプローチがある[2]。当該アプローチは、2 つのカテゴリーに分類できる。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。たとえば、文献[2]ではガラス蛍光体が持つ光学特性に注目する。そして、陶磁器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を利用し、2 つの分布を特徴情報として利用するアイデアを提案している。

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。たとえば、文献[3]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、有価カードの内部に薄膜を形成する方法を提案している。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を利用し、これら 2 つを特徴情報として利用するアイデアを提案している。

両者の違いを表 2 に示す。前者は、後者よりも抽出でき

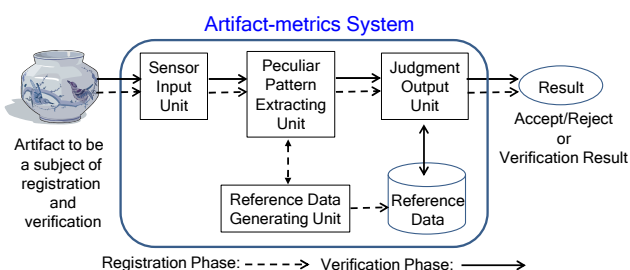


図 1 人工物メトリック・システムの概要

Figure 1 An overview of artifact metric system.

第 3 章では、著者らが行った基礎的な実験（ガラス蛍光体の作製）とその結果を紹介する。第 4 章で考察を述べ、第 5 章で本論文を総括する。

1.2 人工物メトリクスの概要

人工物メトリクスでは、個々の人工物が持つユニークな情報（特徴情報）を用いて真正性を機械的に検証する。このため、コンセプトはバイオメトリクスと同じである。一方、偽造困難性は「真正品が持つ特徴情報を複製することが困難である」という技術的な裏付けにより成立する。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、製造者であっても狙った通りに形成できない。このため、特徴情報の形成方法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、「登録時に撮影した領域」と「検証時に撮影する領域」を特定するのに時間がかかることが予想される[2]。

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

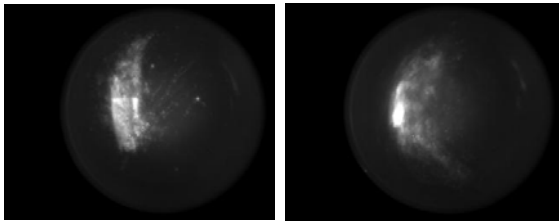


図 2 赤外線スペクトル画像
Figure 2 Infrared spectral images.

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 従来のガラス蛍光体と人工物メトリクスへの適用

文献[2]では、特定の波長（808nm）の赤外線照射（光励起）すると別の波長（1,000nm）の赤外線を発光するガラス蛍光体に着目し、この粉末を釉薬または絵の具に混ぜる方法を提案している。発光の波長が励起光の波長とは逆方向（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。

蛍光体の粒子は、炉の中で一定以上の温度になると釉薬または絵の具の成分とともに溶ける。その後、一定以下の温度になるとガラス化して陶磁器に溶着する。ガラス蛍光体は薄い青色を呈するが透明であるため、微量であれば溶着したガラス蛍光体を視認することは困難であり、陶磁器がもつ色や意匠を損なうことはない。

溶着した蛍光体粒子の大きさと分散度合いはランダムに決定され、陶磁器の表面に励起光を照射した際に、これらが赤外線の発光強度の違いとなって現れる。図2に、赤外線の発光の様子を捉えた画像（赤外線スペクトル画像）を示す。赤外線の発光が白色の点として表現されている。図2を特徴情報として使用することで、画像のマッチングにより真正性の検証を機械的に行うことができる。

2.2 課題

1.3 節で述べたように、文献[2]では、陶磁器に溶着したガラス蛍光体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を利用し、2つの分布を特徴情報として利用するアイデアが紹介されている。これにより、マルチモーダル人工物メトリクスを陶磁器に適用できるため、前節で述べた方法（人工物メトリクス）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。しかし、ガラス蛍光体は赤外線を発光するため、2つの分布を抽出するためには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）が必要である。

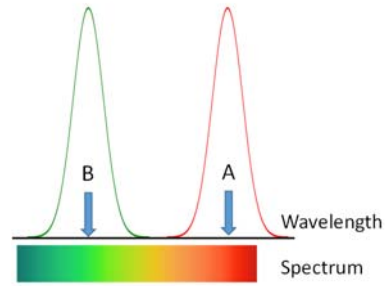


図 3 2つの発光ピーク波長（イメージ）
Figure 3 Two emission peaks of wavelength (image).

2.3 解決策

可視光カメラは、可視光帯域において、波長とそれに対応する色を捉えることができる。つまり、可視光を反射したり発光したりするものを撮影しているときには、発光スペクトル分布を捉えることができる。また、可視光カメラは可視光の強弱を捉えることができる。つまり、可視光を反射したり発光したりするものを撮影しているときには、発光強度分布を捉えることができる。

可視光カメラは、シンプルな光学システムであり安価に入手できる。著者らは、陶磁器にマルチモーダル人工物メトリクスを適用するための1つの方法として、可視光カメラを光学システムとして用いることを着想した。これに伴い、光励起によって可視光帯域に2つのピーク波長を示す新しいガラス蛍光体を開発することを着想した（図3参照）。当該蛍光体は、文献[2]の蛍光体と同様に、陶磁器に溶着する量が微量であればその存在を視認することが困難であり、陶磁器がもつ色や意匠を損なわないという可能性がある[a]。また、同じガラス質である釉薬や絵の具との親和性が高いことも、選択の理由である。

2.4 新しいガラス蛍光体の開発

新しい蛍光体は、文献[2]の蛍光体とは異なり、励起光を照射する場所によって異なる発光を示す。たとえば、図3において、観測位置Aでは赤色が観測され、観測位置Bでは緑色が観測される。また、黄色が観測される場合、当該位置では赤色と緑色の2つの光が出ている。このように、観測点によって発光の違いが生じる理由は、蛍光体に含まれる複数の酸化希土類のイオンの数の比率が観測点ごとに異なるためである。

本研究では、文献[2]と同様に、作製したガラス蛍光体を粉末にし、これを釉薬や絵の具に混ぜるアプローチをとる。イオンの数が不均一を残した状態で、当該蛍光体の粉末が陶磁器に溶着した場合、観測位置から「発光スペクトル

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陶磁器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。本論文では陶磁器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。

分布（色相）」と「発光強度分布」という2つの特徴情報を抽出できる。

一般的に、可視光帯域にピーク波長を示し、赤外線を光源とするアップコンバージョン蛍光体（発光の波長が励起光の波長よりも短波長側にシフトする蛍光体）は、1つの鋭いピーク波長を示すこと（単色を発光すること）を目標として開発される[b]。本研究のように、酸化希土類イオンの比率を変えることで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といえる。

なお、紫外線を光源とする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が考えられるが、紫外線の照射により陶磁器が持つ図柄の色に影響が出る可能性があるため、本研究では赤外線を光源とするアップコンバージョン蛍光体を開発する。

3. 実験

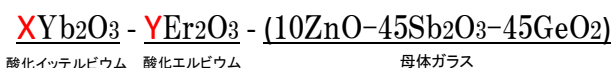
3.1 適切な組成の推定（酸化希土類）

ガラス蛍光体が持つ色と透明度、励起光を照射した際の発光の色は、配合する酸化希土類の種類とその割合、母体ガラスの組成により決まる。今回開発するガラス蛍光体は、1種類の酸化希土類（ネオジウム（Nd））を含んだ文献[2]のガラス蛍光体とは異なり、2種類の酸化希土類（酸化イッテルビウム（Yb₂O₃）、酸化エルビウム（Er₂O₃））を含む。これらの組成は焼成時に、ガラス蛍光体中にイッテルビウムイオンとエルビウムイオンの数が自然偶発的に不均一になる場所を発生させる可能性があり、これによって、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と期待できる。発光スペクトル（色相）を変えるのは、イッテルビウムイオンの数とエルビウムイオンの数の比率である。一方、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、母体ガラスの組成（酸化亜鉛（ZnO）、三酸化アンチモン（Sb₂O₃）、二酸化ゲルマニウム（GeO₂））と酸化希土類の組成を少しずつ変えた試薬を秤量し、坩堝に入れて焼成する。次に、作製されたサンプルを光励起し、蛍光を観察する。このプロセスを繰り返すことで適当な組成を推定する。

3.2 適切な組成の推定（母体ガラス）

本研究では当初、50ZnO-50H₃BO₃という酸化亜鉛を主成分とする母体ガラスを用いる予定だった（酸化希土類には、酸化イッテルビウムと酸化エルビウムを使用する）。この母体ガラスを用いて作製したガラス蛍光体は、透明度が非常に高く変色も確認されなかったが、酸化希土類との相性が悪く、発光強度が非常に低かった。発光強度の向上を試みても良い結果は得られなかったため、これまでの発光強

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ための試みを施す。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しようというものである。



酸化イッテルビウム 酸化エルビウム

母体ガラス

図4 作成するガラス蛍光体の化学式

Figure4 Chemical formula of targeted glass phosphor



図5 坩堝に溶着したガラス蛍光体（黒色部分）

Figure5 Welded glass phosphor and crucible (Black part).

度を向上させることが確認されている研究実績において10ZnO-45Sb₂O₃-45GeO₂を母体ガラスとして用いることにした。

3.3 サンプルの作製

ガラス蛍光体は、2種類の酸化希土類と母体ガラスを混ぜ合わせ、約1,230度の炉内で20分間焼成することにより作製する。なお、焼成には小型の炉を使用するため、サンプルの重量は5gになるように設定した。図4に作製するサンプルの化学式を示す。Yb₂O₃は酸化イッテルビウム、Er₂O₃は酸化エルビウム、10ZnO-45Sb₂O₃-45GeO₂は母体ガラスを示している。以下に、ガラス蛍光体作製の手順を示す。

- (1) 酸化イッテルビウムおよび酸化エルビウムの mol%値をそれぞれ X と Y と定め、これに対応するグラム数を算出する。この X と Y は図4の赤字に対応する。
- (2) (1) によって導出されたグラム数をもとに試薬を秤量する。次に、試薬が入った坩堝を炉の中で焼成する。
- (3) (2)で作製したサンプルにおいて、任意の観測点で色相とその発光強度違いが観測された場合、X と Y の近辺における発光の有無を観測するために、X と Y に近い値を設定する。
- (4) (1) に戻る。

上記の手順は、2つの発光ピーク波長を示すガラス蛍光体を効率よく作製するとともに、発光スペクトルや発光強度等に影響を与える要因を考察し易くすることを目的としている。

3.4 蛍光の観察

図5に、作製したガラス蛍光体の一例を示す。当該蛍光体は、酸化イッテルビウムを5.0mol%、酸化エルビウムを

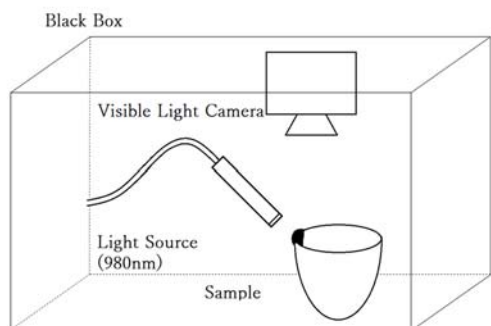


図 6 可視光観察システム

Figure 6 Visible light observation system.



図 7 可視光の発光

Figure 7 Visible light emission.

0.08mol%の割合で作製したものである。全体的に黒色を呈しており、部分的に白く濁っている箇所が存在している。

図 6 に示す要領で、光励起によって可視光を発光する様子を可視光カメラで撮影した。使用した可視光カメラは、市販されている一眼レフカメラ (SONY α7s) である。その結果を図 7 に示す。図から、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ていることがわかる。従って、本論文の目的であるガラス蛍光体の作製に成功したといえる。

図 8 に、サンプル作製の手順 (3) を行ったときに設定した X と Y の値を示す。図の縦軸は酸化イットルビウム (X)、横軸は酸化エルビウム (Y) の mol% の値をそれぞれ示している。赤の点は色相とその発光強度が目視で確認できたサンプルを、緑の点は単色の光とその発光強度が目

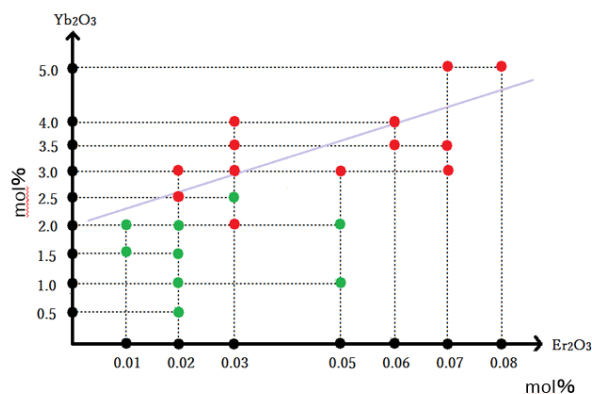


図 8 作製したガラス蛍光体の割合

Figure8 The percentage of glass phosphor.

視で確認できたサンプルを示している。図から、紫色の線上付近の値を使って作製したサンプルは、色相とその発光強度が目視で確認できる可能性が高いことがわかる。また、サンプルに占める酸化希土類の割合が多いほど発光強度が向上するが、サンプルが黒色を呈することがわかった。

3.5 発光スペクトルの観測

図 9 は、励起光を照射した際の発光を捉え、分光器を通じて結果をパソコンで表示する発光スペクトル計測システムを示す。当該システムを使用し、2 つの観測点について発光スペクトルを観測した結果を図 10 および図 11 に示す。図はそれぞれ、縦軸は発光強度、横軸は波長 (nm) を示している。また、下のグラデーションは発光色に対応している。つまり、図 10 は主に緑色の発光をしており、図 11 は赤色と緑色の発光 (赤色と緑色の中間色の発光) をしていることになる。これにより、肉眼だけでなく数値においても 2 つの発光ピーク波長を示すガラス蛍光体の作製に成功したことが確認できる。

4. 考察

4.1 ガラス蛍光体の透明化

3 章において作製したガラス蛍光体は、全体的に透明度が低く、2 種類の酸化希土類の割合が多いほど黒色を呈し

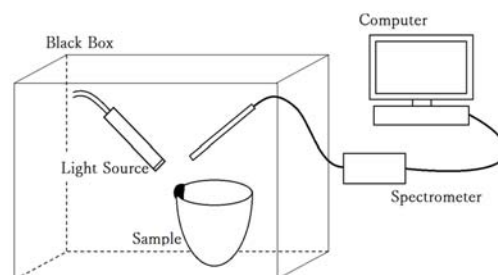


図 9 発光スペクトル観測システム

Figure9 Emission spectrum observation system

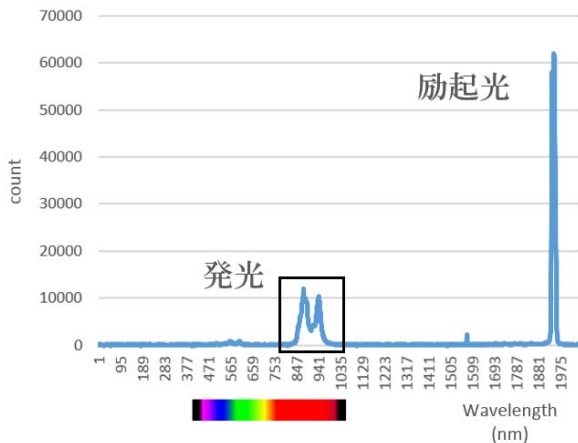


図 10 発光スペクトルの測定結果①

Figure10 Measurement result of emission spectrum①

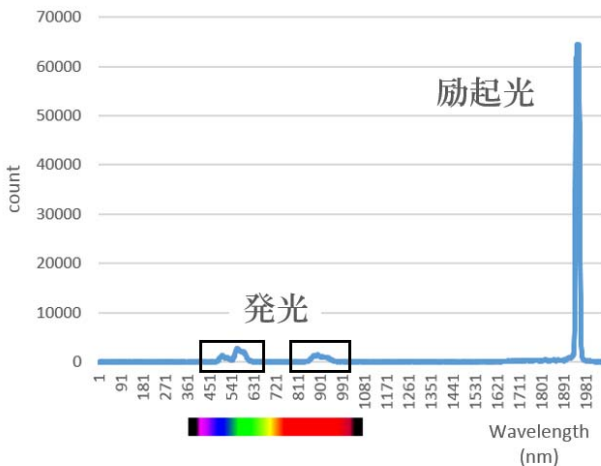


図 11 発光スペクトルの測定結果②

Figure11 Measurement result of emission spectrum②

やすい傾向にあった。本研究で用いるガラス蛍光体は、陶磁器が持つ色や作家の意匠を損なわないようにするために、透明であることが望ましい。そのため、この黒色の変色と濁りを取り除く必要がある。

一般的に、作製段階において、焼成温度が高いと還元が起りやすくなるため、ガラス蛍光体が黒色を呈しやすくなる。また、焼成時間が長いと結晶化が発生して不透明（失透）になり、脆化する。今後はこれらの特徴を踏まえ、焼成温度および焼成時間の見直しを行う。

4.2 発光強度の向上

ガラス蛍光体の発光強度をあげるために、2つの方法が考えられる。1つは、ガラス蛍光体の濁りを取り除くことである。発光強度が低下するのは、濁りの原因であるガラス蛍光体内に存在する微粒子が、光を吸収するためである。

この方法は、濁りを取り除くことで発光強度を向上させるだけでなく、濁りによって低下している発光強度を本来の発光強度まで引き上げることができるが、発光強度の向上には限界がある。

もう1つは、酸化イットルビウムと酸化エルビウムとの割合を共に増加させる方法である。作製実験から、酸化希土類の割合が多いほど発光強度が向上することが判明している。ただ、量の増加に比例してガラス蛍光体の粘り気が強くなる。図5において、坩堝の縁にガラス蛍光体が溶着しているのは、ガラス蛍光体の溶液を取り出す前に冷えて固まったためである。これに関しては、完成した際のガラス蛍光体の重量を調整することで対応する。

5. まとめ

5.1 要約

マルチモーダル人工物メトリクスを陶磁器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の開発を想起した。製造過程において、当該蛍光体の粉末を陶磁器に溶着させることにより、あらかじめ指定された観測位置から「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。

ガラス蛍光体の作製を実験では、適切な組成を推定するために、酸化エルビウムと酸化イットルビウムの配合比を変化させたガラス蛍光体を作製した。その結果、複数の色相と発光強度を持つガラス蛍光体の作製に成功したが、全体的に黒色を呈していた。また、発光強度を向上させる必要があることもわかった。

5.2 今後の予定

今回の実験で作製したガラス蛍光体は黒色を呈しているため、着色を取り除く実験を行う。また、発光強度を高めるために、組成、焼成温度、焼成時間の見直しを行う。これらの作業により理想のガラス蛍光体が完成し次第、実際に陶磁器への添加を試みる予定である。

謝辞 この研究は、科研費（課題番号 16H07178）および財団法人大川情報通信基金の支援を受けた。

参考文献

- [1] “贋作のご注意”. <http://kakiemon.co.jp/>, (参照 2017-08-11).
- [2] 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. 2014, vol. 55, no. 9, p. 1992-2007.
- [3] 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), 産業応用学会論文誌, 2017, vol. 5, no. 2, p. 52-62, DOI: 10.12792/jjiaae.5.2.52