

整理番号	2023 - J - 062	報告者氏名	山口 明啓
------	----------------	-------	-------

研究課題名

## プラズモニク情報セキュリティタグの創製と応用

<代表研究者> 機関名：東洋大学 職名：教授 氏名：山口 明啓

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

知的財産侵害物品が流通すると権利者が損失を被るのは当然であるが、一般消費者にも影響を及ぼす。国際商業会議所と国際商標協会のデータによると模倣品・海賊版の総額が2022年には1兆9000億ドル～2兆8100億ドルまで増加する見込みであるという。財務省ファイナンス2020年5月号では、模倣品・海賊版などが間接的に及ぼす影響も含め、2022年時点で直接的な悪影響と間接的な悪影響の総額を合わせて3兆4400億ドル～4兆6800億ドルに達する見込みと見積もっている。世界124か国において、直接的に年間200兆円もの被害をもたらしている。企業の信頼を損ねる偽造品の横行によって、その国からの販売を撤退する企業などもあり、問題になっている。特に隣国では、偽造品がCOVID-19の影響もあり電子商取引の拡大でさらに拡大している。その余波は、日本国内でも問題になっており、個人間電子商取引などでは、偽造品にすり替えられるという被害も多発している。

これらの被害や問題に対する対策は、生産者や販売者が負担するという構図になっており、取引の形体や仕組みとしても、正しいものを生産し、流通し、販売している側を守り、消費者も安心して購入できる社会システムを構築することが求められている。

偽造品対策としての従来の偽造防止技術には、2次元バーコード、ホログラムやRFIDなどの技術がある。これらの技術は、商品にタグ付けされているが、目につく場所にあるために取り外してしまうことも容易である。ホログラムや複写防止印刷などで偽造防止を行っている商品においても、1) 認証システム自体が模倣される、2) 模倣が困難な認証システムは複雑で時間とコストを要する、という課題があり、リバース・エンジニアリングされず低コスト高セキュリティで新しい原理に基づく技術が強く求められている。

申請者らは、貴金属ナノ粒子に指紋となる信号を発する分子を内包した自己集積構造体を創出することに成功した。この自己集積構造体は、その構造体のサイズやナノ構造体を調整することで、発色が異なる他、内包する分子によって発現するラマン信号が異なる。この構造体は、不定形をしており、肉眼では全く見えないサイズである。本研究では、この自己集積構造体が有するプラズモニク情報をタグ化するために、ナノ凝集体構造を作成するためのマイクロシステムやインクジェット印刷を行なった。ナノ凝集体構造を自動的に作製するために、表面弾性波を用いたマイクロ化学システムを作製し、汚染なくナノ粒子に剪断をかける機構を構築した。また、ナノ凝集体を混合したインクを用いて印刷を行うことに成功し、その印刷特性の評価を行うことにも成功した。以上の結果から、プラズモニク情報タグへの発展が期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

1. 福岡隆夫, 山口明啓, 安永峻也, ”錠剤コーティングプロセスの SERS タグを用いたモニタリング”, 材料シンポジウム (日本材料学会), 2024 年 10 月 8 日, 京都テルサ
2. 山口明啓, 安永峻也, 名村今日子, 鈴木基史, 福岡隆夫, ”ナノ粒子含有インクの印刷特性評価”, 材料シンポジウム (日本材料学会), 2024 年 10 月 8 日, 京都テルサ

【ポスター発表】

なし

【誌上発表】

1. A. Yamaguchi, M. Takahashi, S. Saegusa, Y. Utsumi, T. Saiki, ”Removable and replaceable micro-mixing system with surface acoustic wave actuators,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 030902 (2024). *Rapid Communication*, 63, 030902 (2024).
2. 高橋正俊, 三枝峻也, 才木常正, 天野壮, 内海裕一, 山口明啓, ”表面弾性波を駆動源としたマイクロホットスターラーによる高粘性液体の攪拌,” *電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌) IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines* **144** (5) 106 – 110 (2024).
3. A. Yamaguchi, T. Yasunaga, K. Namura, M. Suzuki and T. Fukuoka, ”Print evaluation of inks with stealth nanobeacons”, *RSC Advances* in printing.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

偽造品や模倣品の被害が世界中で拡大している。この状況に対応するために、セキュリティが高い新しい真贋判定方法が要望されている。本研究では、貴金属ナノ集合体を用いたプラズモニック構造を創出し、インク化することでインクジェット印刷を行う。貴金属ナノ集合体に内包する分子種類を変えると、可視光では認識することはできないが、インクの色に対応するラマンスペクトルが変わる。異なる色のインクを印刷することができれば、マルチカラーな表面増強ラマン散乱スペクトルを任意に印刷して担持す

ることができる。印刷とマルチカラーインクの組み合わせを用いることで、真贋判定だけでなく、情報を担持した情報タグとして活用が期待できる。貴金属ナノ集合体は、自己集合化プロセスによって作製するため、不定形状をしており、内包する分子を変えることで発する信号が変化するため、目に見えないリバーエンジニアリング不可能な構造体とすることも可能である。

本研究では、主に2つの研究を実施した。1つは、上述した貴金属ナノ集合体を創製するためのマイクロ化学システムについて表面弾性波を用いて創製した。もう一つは、プラズモニックナノ構造体を含むインクを作製し、インクジェット印刷を実施した。印刷特性を評価し、インクジェット印刷によるナノタグの基盤技術の創成を行った。以下、2つの内容について概要を記載する。

### 【マイクロ化学システム】

表面弾性波 (SAW) を利用したマイクロミキサーは、液体や混相流を非常に高い混合効率で混合できることから、大きな注目を集めている。表面弾性波 (SAW) を利用したマイクロミキサーは、液体や混相流を非常に高い混合効率で混合できることから、大きな注目を集めている。しかし、従来の SAW デバイスでは、マイクロ流路は圧電基板上に直接しか形成できないため、コンタミネーションの問題が生じていた。従来の SAW デバイスでは、圧電基板上に直接マイクロ流路を形成するしかないため、コンタミネーションの問題が生じていた。本研究では、図 2 のように、マイクロ流路と圧電基板の間に音波を伝搬させる溶液を配置することで、マイクロ流路と圧電基板の間のコンタミネーション問題を解決した。このシステムによって、取り外し・交換可能でコンタミネーションがないマイクロミキサーの提供が可能となった。金ナノ粒子を凝集させて、プラズモニック情報担体として提供する自動システムへの基盤技術が確立できた。(論文発表[1,2])

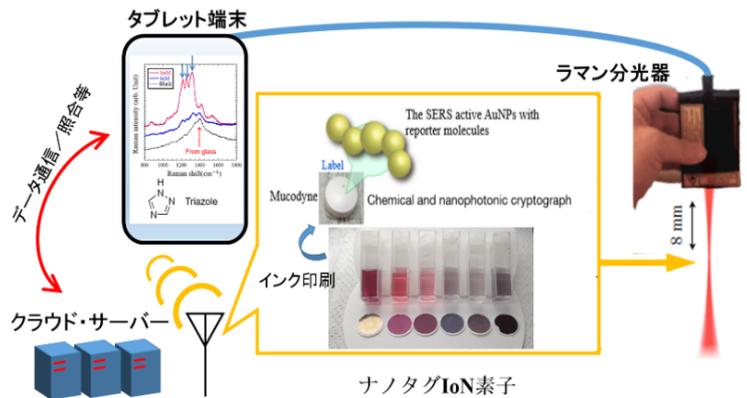


図 1 ナノタグをインクのように印刷や担持することでフィジカル空間での目に煮えないタグを形成し、携帯用端末での検出とクラウドでのデータ照合と判定を行うナノタグ IoT クラウド真偽判定システム概要。

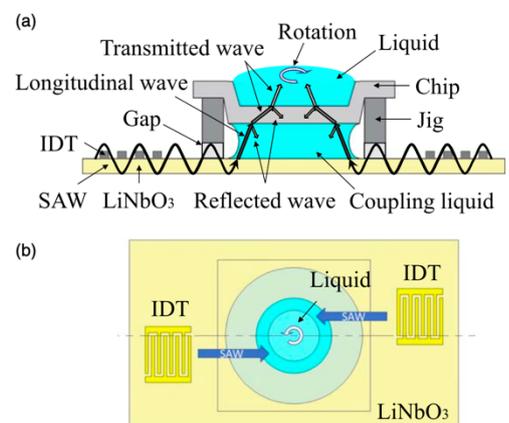


図 2 SAW を用いた取り外し可能なマイクロミキサー模式図。

### 【プラズモニック情報担体のインクジェット印刷】

本研究では、通常のインクジェット印刷用インクにステルスナノビーコンを混合したインクを作製し、印刷を試み、実現した印刷特性を評価する。本技術の研究開発が順調に進めば、図1に示すように、製造・流通の最上流でラベル化された商品情報を、デジタルデータとタグ内の商品データとを1対1で結合させることにより、その後の流通経路において、真正品の中に偽造品が混入することを防止することが可能となる。また、このナノタグ認証システムは、デジタル商品パスポートを提供することもできる。ナノタグの進展を可能にするため、本研究では、インクを付けてインクジェット・プリンターで印刷するステルス・ナノビーコンの特性について報告する。

ステルスナノビーコンは、4,4'-ビピリジン (4bpy) と、塩化金酸水溶液のクエン酸還元によって調製された金ナノ粒子を混合することによって調製した。ホモジナイザー処理を施したナノビーコンと処理を行わないナノビーコンの印刷特性を比較するため、以下の溶液を調整した。

- 1) ステルスナノビーコン溶液：超純水=1：1
- 2) ステルスナノビーコン均質化溶液：超純水=1：1

また、市販のインクジェットプリンター（キヤノン株式会社製）のイエローインクとマゼンタインクをステルスナノビーコン均質化溶液と1：1の割合で混合してインクを調製した。まとめると、本研究では、以下の4つのインクを準備した。

- インク A：均質化なしのNB：超純水=1：1、インク B：均質化ありのNB：超純水=1：1  
 インク C：均質化ありのNB：イエロー=1：1、インク D：均質化ありのNB：マゼンタ=1：1

上記のインクを用いて、インクジェット印刷を写真用紙にインクジェット印刷を実施した。ここでは、簡単にインクジェット装置から1点あたりに吐出する吐出数に関する特性を評価した結果を報告する。図3は、4,4'-ビピリジン (4bpy) を含むナノビーコンから生成されたインク A を使用して印刷された領域の典型的な表面増強ラマン散乱 (SERS) スペクトルである。1600 $\text{cm}^{-1}$  のラマンシフトは、4bpy のベンゼン環の伸縮に由来する。ショット数 100 回の印刷条件で印刷を行なった時の1600 $\text{cm}^{-1}$  と 2000 $\text{cm}^{-1}$  におけるラマン強度の空間マッピングをそれぞれ図3(b)と図3(c)に示す。観察領域は200 $\mu\text{m}$ ×200 $\mu\text{m}$ で、10 $\mu\text{m}$ のステップサイズを用いてマッピングを行った。図3からわかるように、SERS に由来するピークが空間全体に渡って検出されており、印刷できていることがわかる。詳細は紙面の都合上、割愛し、印刷領域における SERS ピークの空間的な広がり方をショット数を変えて、評価した結果を図4に示す。

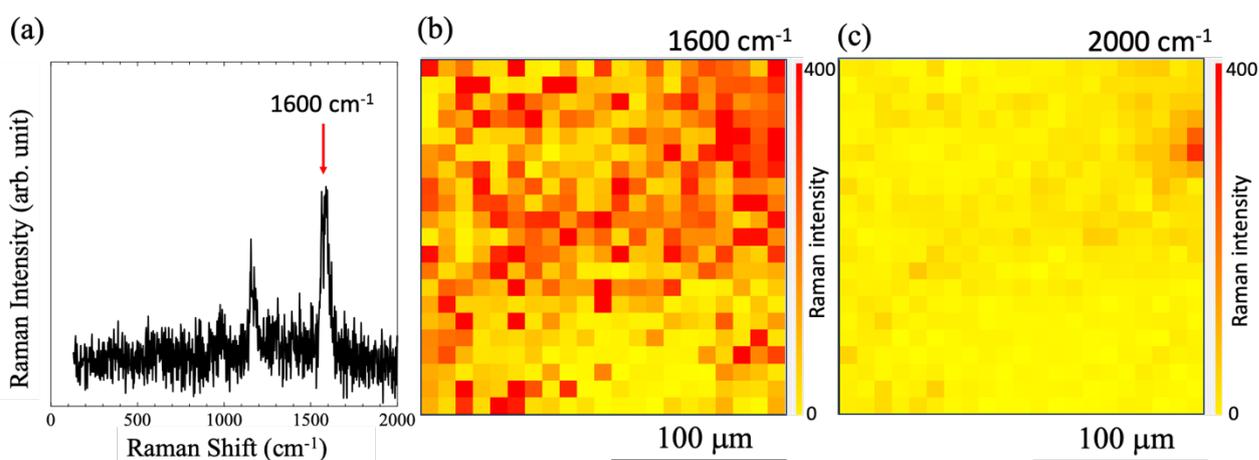


図3 (a) 4,4'-ビピリジン (4bpy) を含むナノビーコンの SERS スペクトル、印刷した領域の (b) 1600  $\text{cm}^{-1}$ , (c) 2000  $\text{cm}^{-1}$  でのラマンマッピング。

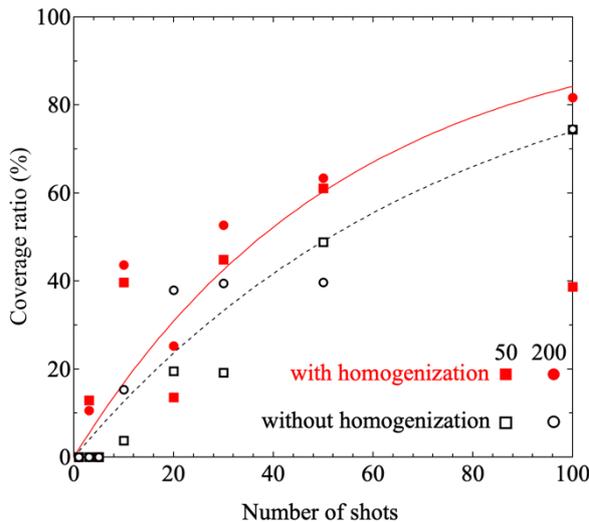


図4 ホモジナイザー処理の有無による印刷領域に含まれるSERS信号観察面積比率。

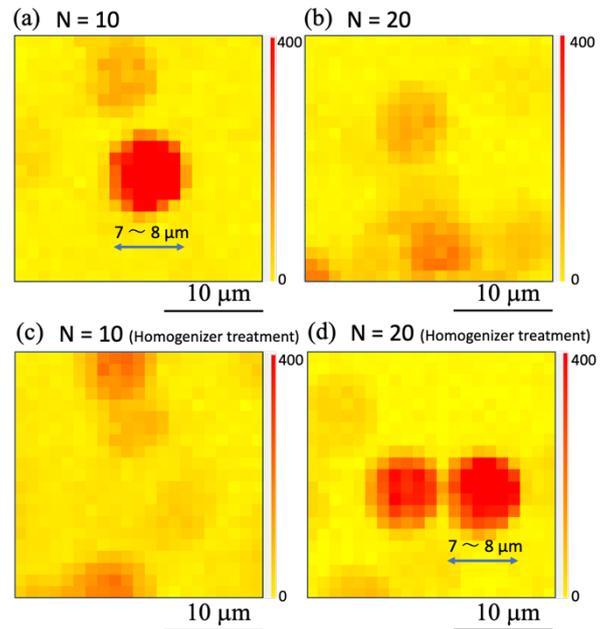


図5 ホモジナイザー処理の有無による印刷領域に1600  $\text{cm}^{-1}$ におけるラマンマッピング結果. Nはショット数。

図4の結果から明らかなように、ホモジナイザー処理（均質化）を行うことで、SERSピークの空間的な分布が拡大し、印刷特性が向上することがわかった。ここでは、指数分布（連続型確率分布の一つで、機械が故障したから次に故障するまでの期間や災害が起こってから次に起こるまでの期間のように、次に何かが起こるまでの期間が従う分布）を仮定して、モデル計算を行い、図4の実験結果を説明することに成功した。ホモジナイザーによるナノ凝集体の破壊が気になったが、図5のように発出される信号とその空間的な形状はホモジナイザー処理の有無によらないこともわかった。これは、分子がナノ粒子サイズ（50 nm から 100 nm 程度）に比較して小さく、ナノ凝集体はナノ粒子空隙に分子を1つ程度挟み込んでいる構造であるため、ラマン発光としては、ほとんど点光源のように振る舞うためであると考えられる。さらに、ナノ凝集体がホモジナイザー処理程度では破壊されないということも、この結果に寄与していると考えられる。

最後に、インク C 及びインク D を用いて印刷し、その SERS 信号を携帯型ラマン分光器で読み取

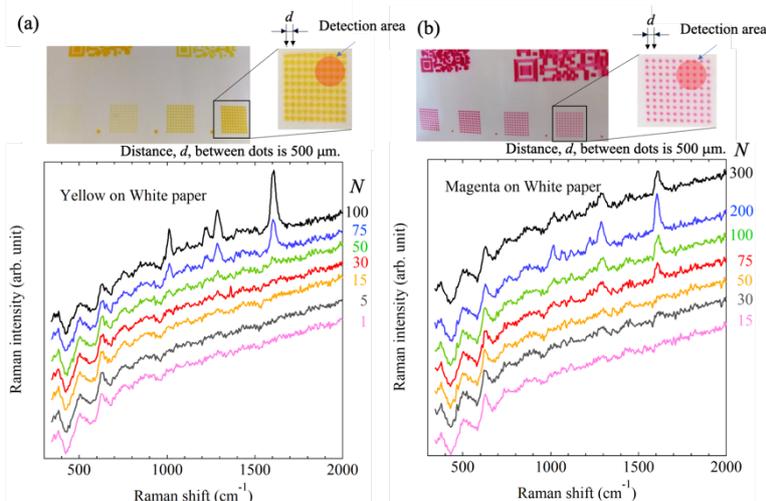


図6 (a) イエロー、(b) マゼンダイnkに混合したナノビーコンを印刷し、携帯型ラマン分光器で測定した結果。ショット数が多いと信号強度も大きく簡単に検出可能となっている。

った結果を図6に示す。レーザーのスポットサイズが数 mm 角であり、印刷したドットが複数個入るようなセットアップであるが、簡便に真贋判定を行うことができ、通常のインクの色味とほとんど見分けがつかないので、多色インクによる高セキュリティ印刷として活用できることを示した。（発表論文[3]として発表）

貴財団の研究助成のおかげで、研究を実施することができ、研究成果を上げることができました。ここに、貴財団のご支援に深く感謝申し上げます。