

課題番号	LR007
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	プラズモニック結晶ナノアンテナ構造による革新的ナノバイオ計測
研究機関・ 部局・職名	九州大学・先導物質化学研究所・教授
氏名	玉田 薫

1. 当該年度の研究目的

<p>本申請は、金属ナノ微粒子の多次元（1次元、2次元、3次元）結晶および複雑系における局在プラズモンの協同現象（collective resonance）に関する申請者の独創的研究を、癌マーカー高感度検出やリアルタイム1分子計測に応用シライフ・イノベーションを推進しようというものである。平成24年度は平成23年度の成果を踏まえ、また当初の研究計画に基づいて以下の内容について検討を行った。</p> <p><u>1. SPMナノマニピレーションによる複雑系微粒子構造形成と局所光学特性評価</u> 平成23年度の金・銀微粒子混合膜におけるFDTD計算で、異種微粒子の影響が3粒子隣の粒子にまで及ぶことが判明したが、これらの知見をもとに局所的に強い電場を励起できる微粒子複雑系構造をFDTD計算により考案し、実際にSPMナノマニピレーションにより構造作製する。</p> <p><u>2. 局在プラズモン蛍光増強シートの開発</u> スパッタ等により金属微粒子と蛍光色素との距離を確保し、エネルギー移動による失活を抑えて蛍光の局所励起を可能にする増強シートの完成を目指す。特に複雑系構造を利用したナノ局所での局在プラズモン励起（①で検討した構造）について、光学特性の評価を進める。</p> <p><u>3. バイオ応用に関する検討の開始</u> アビジン-ビオチン等を用いたバイオセンシング実験を進めるとともに、蛍光ビーズによる1分子イメージング試験を開始する。</p>
--

2. 研究の実施状況

<p><u>1. SPMナノマニピレーションによる複雑系微粒子構造形成と局所光学特性評価</u> 原子間力顕微鏡(AFM)を用いた微粒子シートのナノパターニングについて検討し、AFMプローブによるスクラッチ法と局所陽極酸化法の両方の技術確立に成功した。陽極酸化法では、酸化部分が形状として盛り上がる一方、ケルビンプローブ顕微鏡観察によりパタン部分の表面電位が低くなることを確認した(図1)。本成果について学会発表をする一方、現在論文投稿準備中である。平成25年度はパタン表面の局所光学特性評価を進める。ドメインサイズに応じた共鳴波長シフトと局所的な蛍光増強を得ることが目的である。</p>
--

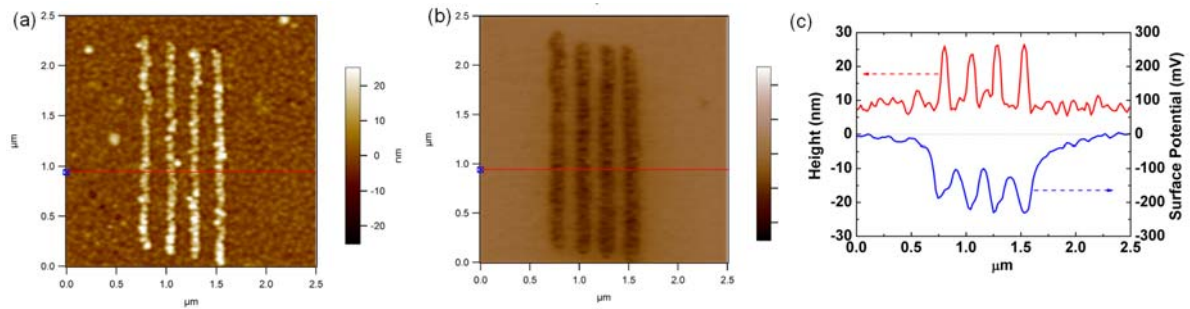


図1 陽極酸化パタン表面の(a)高さ画像と(b)表面電位画像。(c)はそれぞれの断面プロファイルを示したもので、ライン形状は高さ20nm幅150nmである

2. 局在プラズモン蛍光増強シートの開発

銀微粒子シート（粒径5nm）と蛍光色素との距離を SiO₂ スパッタ層で調整することで、局在表面プラズモン共鳴による電場増強と FRET による消光の関係を実験的に評価した。その結果、励起波長によらず SiO₂ 膜厚 20 nm で最大の増強度が得られること、微粒子シートによる蛍光増強は微粒子シート表面から 50nm 以下の領域に限られることがわかった。金微粒子シート（粒径 10nm）についても同様の実験を行い、金微粒子シートでは SiO₂ 膜厚 50 nm で蛍光が最大となることを確認した。本成果について学会発表をする一方、現在論文投稿準備中である。現在スペーサー層をより屈折率の大きな材料（TiO₂ や ZnO など）に変えることで、より大きな増強を得るための検討を継続中。

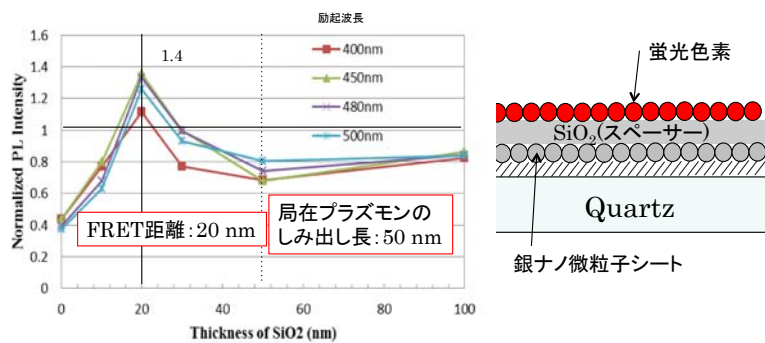


図2 銀微粒子シートによる蛍光増強における SiO₂ 膜厚と蛍光増強度の関係。銀微粒子シートからの距離 20nm で蛍光は最大となり、伝搬型プラズモンに比べてプラズモンのしき出し長は極めて短い

3. バイオ応用に関する検討の開始

バイオ用蛍光ビーズ（粒径 1μm）による 1 分子イメージング試験により、金属微粒子シートが実際に蛍光イメージングにおいて有効であることを実験的に確認した。エバネッセント光を用いる全反射顕微鏡観察では、蛍光の強度が通常の顕微鏡観察に比べて極めて弱くなる。これを補うために伝搬型プラズモンを用いると、空間分解能が 1/10 に低下するといった問題があった。これに対して、金属微粒子シートを用いたイメージングでは蛍光強度を 4 倍上げつつも高い空間分解能が維持できるという結果が得られた。最終年の平成 25 年度は実際の生体試料（蛋白質あるいは細胞等）を用いたイメージングを試みる。アビジン-ビオチン反応によるバイオセンシングモデル実験については、分子の表面固定化について再度検討中。

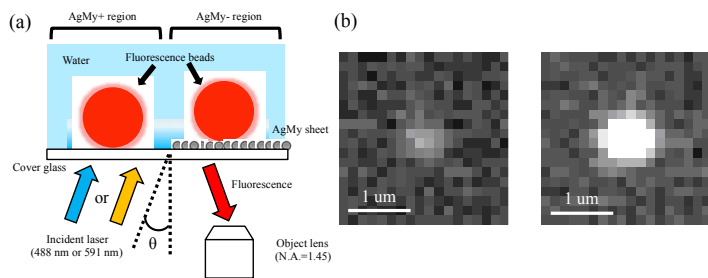


図3 全反射顕微鏡による蛍光ビーズによる 1 分子イメージングテスト。銀微粒子シートにより約 4 倍の増強と高い空間分解能が確認できた。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 9 件	1) Temperature-modulated adsorption of poly(N-isopropylacrylamide)- grafted ferritin on solid substrate, Yoshikazu Kumashiro, Yasuhiro Ikezoe, Tomohiro Hayashi, Youichi Okabayashi, <u>Kaoru Tamada</u> , Masayuki Yamato, Teruo Okano, Masahiko Hara, <i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i> , 95, 57 (2012). eISSN: 0927-7765 http://www.journals.elsevier.com/colloids-and-surfaces-b-biointerfaces/ 2) Photoinduced conductance switching in a dye-doped gold nanoparticle transistor, Makoto Yamamoto, Toshifumi Teruo, Reiko Ueda, Keisuke Imazu, <u>Kaoru Tamada</u> , Takeshi Sakano, Kenji Matsuda, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, <i>Applied Physics Letters</i> 101, 023103 (2012). Print: ISSN 0003-6951 □ eISSN 1077-3118 http://apl.aip.org/ 3) Tuning colors of silver nanoparticle sheets by multilayered crystalline structures on metal substrates, Koichi Okamoto, Brian Lin, Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Koji Toma, Mana Toma, <u>Kaoru Tamada</u> , <i>Plasmonics</i> , DOI 10.1007/s11468-012-9437-2 (2012). Print: ISSN 1557-1955 eISSN:1557-1963 http://link.springer.com/journal/11468 4) Spectroscopic Properties of Multilayered Gold Nanoparticles 2D Sheets, A. Yoshida, K. Imazu, X. Li, K. Okamoto, <u>K. Tamada</u> , <i>Langmuir</i> , 28, 17153 (2012). Print: ISSN 0743-7463 eISSN 1520-5827 http://pubs.acs.org/journal/langd5 5) Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence, X. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, <u>K. Tamada</u> , <i>Optical Express</i> , 21, 3145 (2012). eISSN: 1094-4087 http://www.opticsinfobase.org/oe/home.cfm (掲載済みー査読有り) 計 5 件 6) 表面プラズモン共鳴法によるバイオ計測の現状 玉田薫「表面科学」 Vol.33, No.4, pp.223-228 (2012). ISSN 0388-5321 7) 銀微粒子によるプラズモニクナノシートの作製と応用 玉田薫, 岡本晃一「光アライアンス」特集：光デバイスの未踏領域, Vol.23, 6, 7-10 (2012). ISSN 0917-026X http://www.nikko-pb.co.jp/user_data/oa_top.php?category_id=13 8) 金属微粒子を使ったフルカラーコーティング 玉田薫「コンバーテック」特集：薄膜形成技術と表面の機能化, Vol.3, 480, 84 (2013). ISSN 0911-2316 http://www.converttech.jp/aboutconverttech.html 9) ナノ材料による新しい機能発現 玉田薫, 岡本晃一, 大岩さゆり「レーザー研究」特集号 近接場相互作用が拓く新しい産業応用 Vol.41, 3, 184-190 (2013). ISSN 0387-0200 http://www.lsj.or.jp/laser/11_1.html (掲載済みー査読無し) 計 4 件 (未掲載) 計 0 件
---------------	---

<p>会議発表 計 25 件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Full color nanocoating with plasmonic nanomaterials on plastic films, <u>Kaoru Tamada</u>, Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Xinheng Li, Koichi Okamoto, MRS 2012 Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012.4.9-13 (主催: Materials Research Society) (口頭発表, 一般) 2) Collective plasmon mode excited on multi-dimensionally assembled metallic nanoparticles, <u>Kaoru Tamada</u>, Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Xinheng Li, Koichi Okamoto, MRS 2012 Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012.4.9-13 (主催: Materials Research Society) (ポスター発表, 一般) 3) Introductory: Printed devices for bio and medical application, <u>Kaoru Tamada</u>, International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2012), 東京大学, 2012.9.6-8 (主催: ICFPE組織委員会*) (口頭発表, 依頼) *本人主催のセッション 4) クレッチマン配置による金表面に積層した銀ナノシートのSPR特性, 田中大輔, Wang Pangpang, 馬場暁, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 2012年秋季応用物理学会学術講演会, 松山, 愛媛, 2012.9.11-14 (主催: 応用物理学会) (口頭発表, 一般) 5) 金属微粒子によるフルカラーナノコーティング, <u>玉田薫</u>, 表面技術協会第126回講演大会, 室蘭工大, 2012.9.27 (主催: 表面技術協会) (口頭発表, 依頼) 6) 表面プラズモン共鳴による蛍光増強に関する研究, 篠原修平, Wang Pangpang, 田中大輔, Jaehoon Lim, Kookheon, Char, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 第32回表面科学学術講演会 (主催: 日本表面科学会) (口頭発表, 一般), 2012.11.20-22 7) 金属ナノ微粒子の多次元自己組織化と光機能, <u>玉田薫</u>, 東京農工大学・電気通信大学第9回合同シンポジウム「ナノ未来材料とコヒーレント光科学」, 2012.12.15 (主催: 東京農工大学・電気通信大学) (口頭発表, 招待) 8) Opening Remark, <u>Kaoru Tamada</u>, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) *本人主催の国際会議 (組織委員長) 9) Nanointerface Photonics tuned by Metal Nanograin and Nanoparticles, Koichi Okamoto, Xiaoying Xu, Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, <u>Kaoru Tamada</u>, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (口頭発表, 一般) 10) Nanopatterning on Silver Nanoparticle Monolayer Using AFM Local Oxidation Nanolithography, Pangpang Wang, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (口頭発表, 一般) 11) Optical Property of Multilayered Metal Particulate Two-dimensional Crystalline Films, Ryo Degawa, Xinheng Li, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (ポスター発表, 一般) 12) Fluorescence Enhancement Produced by Ag Nanoparticle 2D Sheets, Shuhei Shinohara, Pangpang Wang, Daisuke Tanaka, Jaehoon Lim, Kookheon Char, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (ポスター発表, 一般) 13) Improved Angular Sensitivity of SPR Sensors by use of Self-assembled Ag Nanoparticle Top Coating, Daisuke Tanaka, Pangpang Wang, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (ポスター発表, 一般) 14) Local Surface Plasmon Field-Enhanced Fluorescence on Au Nanoparticle Sheet, Sayuri Ooiwa, Pangpang Wang, Jaehoon Lim, Kookheon Char, Koichi Okamoto, <u>Kaoru Tamada</u>, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (ポスター発表,
------------------------	--

	<p>一般)</p> <p>15) Fluorescence Enhancement by 2D Nanoparticle Sheet, Eiji Usukura, Koichi Okamoto, Kaoru Tamada, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19 (主催: M&BE7 組織委員会*) (ポスター発表, 一般)</p> <p>16) 銀ナノ微粒子二次元シートによる蛍光増強, 篠原修平, Wang Pangpang, Jaehoon Lim, Kookheon Char, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27-30 (主催: 応用物理学会) (口頭発表, 一般)</p> <p>17) ナノリソグラフィーによる銀微粒子シートの局所酸化, Wang Pangpang, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27-30 (主催: 応用物理学会) (口頭発表, 一般)</p> <p>18) 銀ナノ微粒子 2 次元シートの電場増強効果を利用した蛍光増強基板, 白倉英治, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27-30 (主催: 応用物理学会) (口頭発表, 一般)</p> <p>19) 金微粒子ナノシートの局在表面プラズモン共鳴による蛍光増強, 大岩さゆり, Wang Pangpang, Jaehoon Lim, Kookheon Char, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27-30 (主催: 応用物理学会) (口頭発表, 一般)</p> <p>20) 金属微粒子 2 次元結晶多層積層膜の光学特性, 出川亮, Xinheng Li, 岡本晃一, <u>玉田薫</u>, 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27-30 (主催: 応用物理学会) (ポスター発表, 一般)</p> <p>専門家向け 計 20 件</p> <p>21) Method for Producing a full color thin film by metal nanoparticles, <u>Kaoru Tamada</u>, The 3rd INNOBIZ GLOBAL FORUM 2012, Daejeon, Korea, 2012.5.23-24 (主催: 韓国 INNOBIZ association) (口頭発表, 依頼)</p> <p>22) 金属微粒子によるフルカラーナノコーティング, <u>玉田薫</u>, 関西 TLO 技術講演会, <u>玉田薫</u>, 2012.6.29, 京都 (主催: 関西 TLO) (口頭発表, 依頼)</p> <p>23) 金属微粒子によるフルカラーナノコーティング, <u>玉田薫</u>, 第 3 回有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会, 岩手, 2012.8.23 (主催: 応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会) (口頭発表, 依頼)</p> <p>24) 金属微粒子を使ったフルカラーコーティング, <u>玉田薫</u>, 九州大学新技術説明会, 東京, 2012.11.20 (主催: JST) (口頭発表, 依頼)</p> <p>25) プラズモニック結晶ナノアンテナ構造による革新的ナノバイオ計測, <u>玉田薫</u>, 九州大学高等研究院, 若手研究者交流セミナー, 福岡, 2012.11.21 (主催: 九州大学) (口頭発表, 依頼)</p> <p>一般向け 計 5 件</p>
<p>図書 計 4 件</p>	<p>1) Fabrication and application of plasmonic silver nanosheet, <u>K. Tamada</u> Reviews in Plasmonics (edit. Chris D. Geddes), Vol.2010, 139-157, Springer, 2012. ISBN 978-1-4614-0884-0</p> <p>2) Gemini-SAMs, <u>K. Tamada</u> Handbook of Biofunctional Surfaces (edit. W. Knoll), Pan Stanford publishing, Singapore, 2012.</p>

様式19 別紙1

	<p>Print ISBN: 9789814316637/ eBook ISBN: 9789814364188 DOI: 10.4032/9789814364188</p> <p>3) 多元組織化と光機能 <u>玉田薫</u> 「プラズモンナノ材料開発の最前線と応用」(監修: 山田淳, シーエムシー) 2012. ISBN 978-4-7813-0693-3</p> <p>4) 表面プラズモンによる薄膜構造、組成評価: バイオ分野への応用 <u>玉田薫</u> 「薄膜の評価技術ハンドブック」(監修: 吉田貞史/金原粲, テクノシステム) 2013. ISBN 9784924728677</p>
産業財産権 出願・取得状 況 計1件	<p>(取得済) 計0件 (出願中) 計1件 (国内)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 発明の名称: 金属ナノ粒子を用いた呈色膜および呈色方法 ・ 代表発明者 <u>玉田薫</u> ・ 権利者 九州大学 ・ 出願番号: PCT/JP2012/073530 ・ 出願日: 2012/9/13 ・ 公開日: 2013/3/21 (公開番号: WO2013/039180)
Webページ (URL)	<p>http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/ 本プログラムの紹介 その他研究所の Web サイトトップページにて、研究成果掲載中 (金属微粒子によるフルカラーナノコーティング)</p>
国民との科 学・技術対話 の実施状況	<p>九州大学のWEBサイトの中に、特色ある研究の取り組みとして、本プログラムの内容を公開し、研究目的・研究内容の情報発信を行った。また若手への啓発活動、中小企業等への技術紹介を日本国内および韓国にて積極的に行った(詳細は「会議発表」の「一般向け」欄参照)。</p>
新聞・一般雑 誌等掲載 計0件	
その他	

4. その他特記事項

公益社団法人 日本表面科学会 第4回フェロー表彰
「分子およびナノ材料の二次元組織化に関する研究」(2013.2.8)

学生の国際会議ポスター賞受賞

Fluorescence Enhancement Produced by Ag Nanoparticle 2D Sheets, Shuhei Shinohara, Pangpang Wang, Daisuke Tanaka, Jaehoo Lim, Kookheon Char, Koichi Okamoto, Kaoru Tamada, M&BE7, 福岡国際会議場, 2013.3.17-19
(主催: M&BE7 組織委員会)

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計) (単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	108,000,000	79,800,000	16,450,000	11,750,000	0
間接経費	32,400,000	23,940,000	4,935,000	3,525,000	0
合計	140,400,000	103,740,000	21,385,000	15,275,000	0

2. 当該年度の収支状況 (単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	10,251,623	16,450,000	0	26,701,623	20,571,727	6,129,896	0
間接経費	6,500,000	4,935,000	0	11,435,000	4,235,000	7,200,000	0
合計	16,751,623	21,385,000	0	38,136,623	24,806,727	13,329,896	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	11,186,740	プリュスター角顕微鏡、Langmuir-Blodgett膜作製装置、全 反射照明蛍光顕微鏡用レーザー光源セット 等
旅費	917,942	研究成果発表旅費(アメリカ 2012MRS)等
謝金・人件費等	8,137,850	博士研究員人件費等
その他	329,195	学会参加費、分析費等
直接経費計	20,571,727	
間接経費計	4,235,000	
合計	24,806,727	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
プリュスター角顕微鏡	独国Accurion社 製	1	6,648,214	6,648,214	2013/1/30	先導物質化学研 究所
Langmuir-Blodgett 膜作製装置	独国Accurion社 製	1	2,276,786	2,276,786	2013/1/30	先導物質化学研 究所
全反射照明蛍光顕 微鏡用レーザー光源	640LX	1	819,220	819,220	2013/3/12	先導物質化学研 究所