

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26246005

研究課題名(和文) 複雑系3次元ナノメタマテリアルの創成

研究課題名(英文) Complex 3D nanometamaterials composed of self-assembled metal nanoparticles

研究代表者

玉田 薫 (Tamada, Kaoru)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：80357483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、金属ナノ粒子の多次元自己組織化とそこで発現する光学現象の理論的及び実験的解明、ならびにこの現象を用いた新規ナノ光デバイスの考案を目的として行った。科学的成果としては、金属ナノ粒子多次元自己組織化膜を金属基板上に積層した際に発現する呈色が「電磁誘導透明化(EIT)」であることを明らかにしたこと、応用としては、目視型高感度センサーの開発や細胞接着ナノ界面の超解像度イメージングに成功したことが注目に値する。これら我々独自の研究を通じて、プラズモニック・ナノメタマテリアルの基盤分野を世界に向けて発信することができた。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at multidimensional self-assembly of metallic nanoparticles, and theoretical and experimental elucidation of novel optical phenomena developed in this study, and development of novel nano-optical devices using these phenomena. The main scientific achievement is to reveal the origin of color change observed on multidimensional self-assembled metal nanoparticle sheets on a metal substrate, as "electromagnetically induced transparency (EIT)". The main achievements in application are development of colorimetric sensors by use of EIT and super resolution imaging of cell attached nano interface. These our original studies disseminate the fundamental field of plasmonic and nanometamaterials to the world.

研究分野：表面物理化学、ナノサイエンス

キーワード：表面プラズモン共鳴 金属ナノ微粒子 自己組織化 メタマテリアル ナノバイオ 超解像度イメージング カラーメトリセンサー

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本申請は内閣府最先端・次世代研究開発支援プログラム「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」において得られた研究成果に基づき発案したものである。

平成24年、我々は淡黄色の銀ナノ微粒子二次元結晶シートを金基板上に積層すると、積層数に応じてオレンジ～赤～ピンク～紫～青の鮮やかな呈色変化が生じることを発見した。この現象は透明ガラス上では起こらず、金属基板上でのみ発現する。当時はこの現象の物理的背景は理解しておらず、むしろ金属ナノ材料を使った新しいカラーコーティング法として、応用を優先した研究を展開していた(図1) (①-③)。

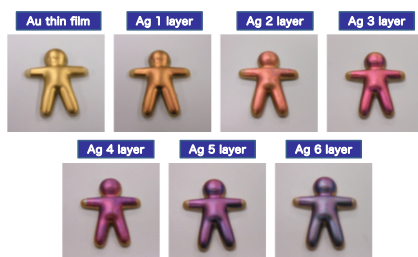


図1 微粒子シート積層による“プラズモニックフルカラー”

ところが、平成26年にシートの積層数をさらに増やした実験を行ったところ、約10層で可視域の局在プラズモン吸収が完全に消え、積層数をさらに増すと再び強い可視吸収が現れることを確認した。さらに層数に応じて可視域のみではなく紫外域に強い吸収バンドが現れることを確認した。これらの現象は、近年世界で注目を集めている“プラズモニック・メタマテリアル”、すなわちナノスケールの金属3次元構造に基づく新しい光学現象の発現として、国際的に注目を集めた。

### 2. 研究の目的

本研究は、これらナノ材料の複雑系自己組織化とその光学的新奇現象の理論的解明、ならびにこの現象を用いた新規ナノ光デバイスの考案を目的とする。特に、我々独自の成果をプラズモニック・メタマテリアル基盤研究としてまとめ上げ、具体的な応用例を世界に先駆けて提案する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 紫外域吸収バンドの起源解明

さまざまな粒子間距離の微粒子シートを金属基板上に積層し、可視吸収帯と紫外吸収帯の関係を実験的に調べ、さらに微粒子シート積層モデルを用いた大規模FDTD計算を実施し、吸収帯発現の光学的根拠についてシミュレーションにより明らかにする。

#### (2) 層構造内への欠陥やヘテロ構造の導入

誘電率の異なる銀および金微粒子の局在プラズモン間には電磁氣的な結合が生じないこと

が期待される。すなわち銀微粒子結晶シート積層構造中に金微粒子を適量混合したシステムでは、金微粒子は点欠陥(あるいは線・面欠陥)に相当する性質を示すことが期待される。この性質を検証する。

#### (3) 微粒子シートのバイオセンシング応用

プラズモンフルカラーを用いた化学およびバイオセンシング応用について検討する。具体的には、抗原抗体反応についてカラメトリセンサーを試作する。合わせて光触媒反応のような化学反応のカラーモニターについても検討する。

#### (4) 微粒子シートのバイオイメーjing応用

微粒子シートを高空間分解能バイオイメーjingシートを高空間分解能バイオイメーjingシートを分子ダイナミクスの評価へと応用する。そのために市販の全反射(TIRF)顕微鏡を改良し、PおよびS偏光を顕微鏡内に導入できるようにするとともに、微粒子シートによる蛍光イメーjing特性について詳細に調べる。そして実際に細胞のライブイメーjingを試みる。特にTIRF顕微鏡を用いない落射顕微鏡下での測定に注力する。

#### (5) ナノ共振器構造の中への量子ドットの埋め込みとレーザ発振試験

銀微粒子シートと同様に積層構造にした量子ドット多層積層膜の発光現象について検討するとともに、プラズモン増強蛍光発光について検討する。測定には平成27年度購入予定の絶対PL量子収率測定装置、蛍光寿命測定装置等を用いる。本研究はシンガポール国立大学との共同研究で実施する。

#### (6) スプレーによる微粒子積層構造の作製とプラズモン特性の評価

平面以外の基板上に微粒子シートを積層する場合(特にバイオ用マイクロ流路などへの埋め込みの場合)、これまで行ってきたLB法では対応が難しく、スプレー法など局所加工に適した手法を試みる必要が出てきた。H28年度購入の小型スプレー装置で、微粒子を自己組織化させる手法について検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 紫外域吸収バンドの起源解明

実験及び電磁気計算を通じて、我々の発見した金属基板上でのフルカラー現象が「電磁誘導透明化(Electromagnetically induced transparency (EIT))」によるものであることが明らかになった。これにより本来微粒子シートの局在プラズモン共鳴吸収のあった波長域(図2では450nm)が完全透明化し、短波長側(紫外)と長波長側に大きくピーク分離する。これは微粒子シートの双極子が、金属の非対称界面において自身の鏡像と相互作用し四重極子を励起することに起因する。またこれらの実験結果は、有限差分時間領域(Finite-difference

time-domain method; FDTD)法を使わずとも、転送行列(Transfer matrix; TM)法による計算で再現できることが明らかになった(⑤)。

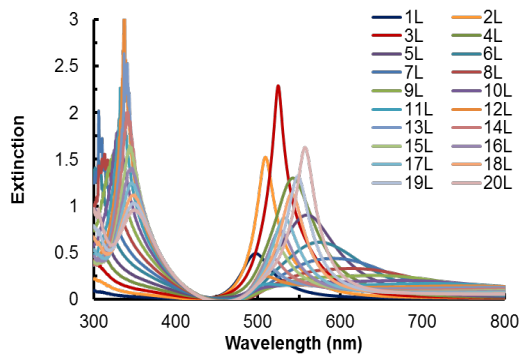


図2 金属基板上で観察された電磁誘起透明化現象

(2) 層構造内への欠陥やヘテロ構造の導入  
銀および金微粒子混合膜では、微粒子粒径によって特徴的な島状ドメインが形成され、ドメイン形状由来の興味深いスペクトルシフト(色変化)が得られることを実験及びFDTD計算によって明らかにした(図3:⑥)。さらに全国共同利用・共同研究拠点事業(大阪府立大学)との共同研究によって、モンテカルロシミュレーションにより構築したランダムな島状ドメイン構造における散乱増強効果についても計算により明らかにした(⑦)。

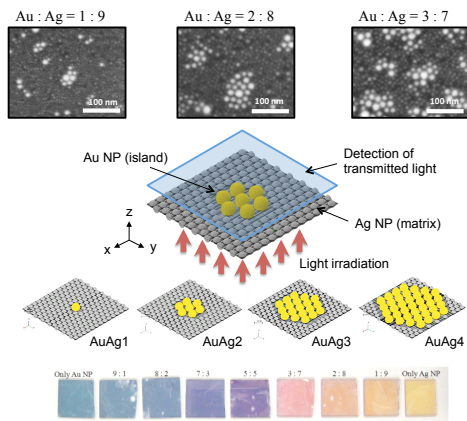


図3 金及び銀微粒子混合膜でみられた層分離構造とそのFDTD計算モデル

(3) 微粒子シートのバイオセンシング応用

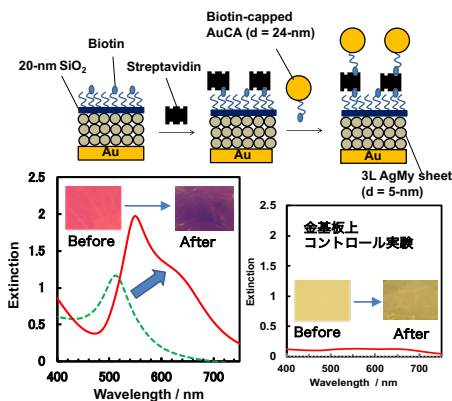


図4 抗原抗体反応の目視カラー検出

上述のEITによるプラズモンフルカラーを用いて、アジピン・ビオチン相互作用(サンドイッチアッセイ)の目視検出(図4:⑧)、及び多段階色変化による非接触光触媒反応の長時間モニター(図5:⑨)を実施した(東京大学との共同研究)。これによりEITプラズモンフルカラーが目視センサーとして非常に有望であることを実験的に確認した。

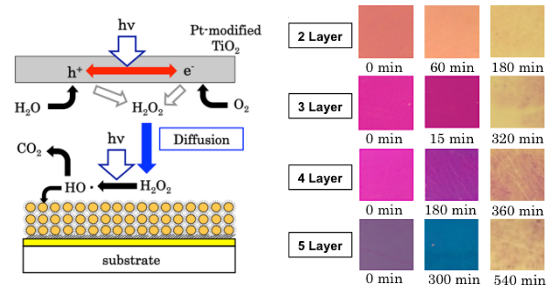


図5 非接触光触媒反応の多段階カラー検出

(4) 微粒子シートのバイオイメージング応用  
アクチンフィラメントをFITC, TRITC等で蛍光ラベルしたRBL-2H3ラット細胞株の細胞接着界面の超解像度イメージングを、ガラス及び金微粒子シート上で実施した。その結果、金微粒子シート上では、全反射(TIRF)顕微鏡下よりもさらに高いSN比で細胞接着斑の観察が可能であることがわかった(図6:⑩)。さらに界面観察は垂直入射光によっても十分に可能であること、深さ方向だけではなく面内の分解能も大幅に向上することを実験で確認した。これは金属微粒子シートがナノ界面からの蛍光を選択・増強検出することによる。これらの成果は日本経済新聞にて報道された(⑫)。

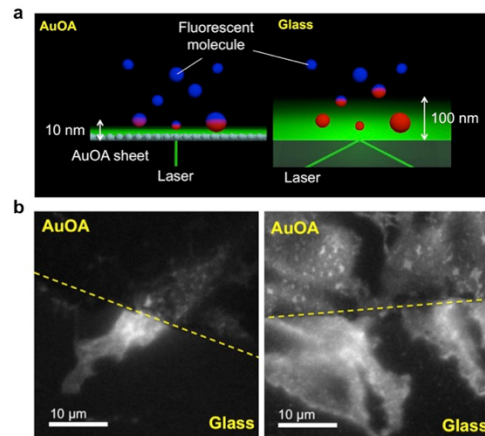


図6 ガラス及び金微粒子シート上でのRBL-2H3細胞接着界面観察の結果

銀微粒子シートを観察基板とした実験においても同様の超解像度イメージを得ることに成功した。特にライブセルイメージング用に paxillin に Venus 色素を発現させた NIH-3T3 細胞では、超解像度カメラの画素サイズ(65 nm/pixel)相当の非常に高い

XY面内での解像度を得るに至った(図7:  
⑪)。

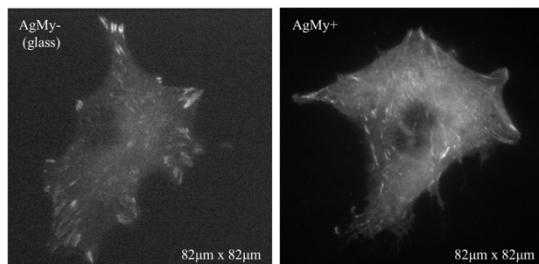


図7 ガラス及び銀微粒子シート上での  
NIH-3T3細胞接着界面観察の結果  
(左:ガラス上、右:銀微粒子シート上)

さらにPおよびS偏光入射によるシート上でのLSPR励起状態について比較したところ、S偏光の方がギャップ位置における電場は強いもののシート表面ではP偏向による電場の方がむしろ強いという結果を得た。この結果をきっかけに球以外の形状のナノ粒子の自己組織化による電場増強度をFDTD計算し、イメージングシートとしての最適構造について考察した。現在論文投稿準備中。

#### (5) ナノ共振器構造の中への量子ドットの埋め込みとレーザ発振試験

量子ドット多層積層膜の発光現象について検討した結果、金属基板上に積層した場合のみ、ある特定の層数において蛍光強度が極大を取ることが明らかになった。これは金属微粒子積層膜において見られたと同様のミラーの効果も含む光閉じ込めの作用によるものと考えられる(ただし量子ドット多層積層膜ではEITは生じない)。現在論文投稿準備中。

#### (6) スプレーによる微粒子積層構造の作製とプラズモン特性の評価

スプレー法においても、粒子溶液濃度、塗布量、塗布速度等の条件によって、自己組織化構造形成(フルカラーの呈色変化)が得られることを実験的に確認し、特許申請した(⑬)。

その他微粒子シートに関わる様々な共同研究を国内外において実施した(参照:研究協力者(国際共同研究))。

#### <引用文献>

- ①「九大、プラズモン相互作用で金属微粒子によるフルカラーコーティングを実現」毎日新聞マイナビニュース 2012.4.20.
- ②特許: PCT/JP2012/073530 (2012-09-13).
- ③論文: Plasmonics, 8, 581 (2013), Langmuir, 28, 17153 (2012).
- ④国際会議招待講演: ICMAT2013, Singapore, 2013.7.4. IUPAC2013, 上海, 2013.10.19. 他
- ⑤Okamoto, K. et al, Sci. Rep. 36165 (2016).
- ⑥Tanaka, D. et al, Nanoscale 7, 15310-15320 (2015).

- ⑦Tamura, M. et al, Appl. Phys. Lett. 112, 033106 (2018).
- ⑧Shinohara, S. et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 18606-18612 (2015).
- ⑨Degawa, R. et al, Langmuir, 32, 8154 (2016).
- ⑩Masuda, S. et al, Sci. Rep.
- ⑪Usukura, E. et al, PLOS ONE
- ⑫「世界最薄!局在プラズモンシートで細胞接着界面の可視化が可能に」日本経済新聞 2017.6.16.
- ⑬特許願 2016-008326 (2016.1.19)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計21件)

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

- ①Tamura, M.; Okamoto, K.; Tamada, K.; Iida, T. Appl. Phys. Lett. 112, 033106 (2018). 査読有  
10.1063/1.5005830
- ②Usukura, E.; Yanase, Y.; Ishijima, A.; Kuboki, T.; Kidoaki, S.; Okamoto, K.; Tamada, K., LSPR-mediated high axial resolution fluorescence imaging on a silver nanoparticle sheet, PLOS ONE, 12, e0189708 (2017). 査読有  
10.1371/journal.pone.0189708
- ③Masuda, S.; Yanase, Y.; Usukura, E.; Ryuzaki, S.; Okamoto, K.; Tamada, K., High-resolution imaging of a cell-attached nanointerface using a gold-nanoparticle two-dimensional sheet, Sci. Rep. 7, 3720 (2017). 査読有  
10.1038/s41598-017-04000-4
- ④Matsubara, M.; Stevenson, W.; Yabuki, J.; Zeng, X.; Dong, H.; Kojima, K.; Chichibu, S.F.; Tamada, K.; Muramatsu, A.; Ungar, G.; Kanie, K., A Low-Symmetry Cubic Mesophase of Dendronized CdS Nanoparticles and Their Structure-Dependent Photoluminescence, Chem, 2, 860-876 (2017). 査読有  
10.1016/j.chempr.2017.05.001
- ⑤Juang, Z.Y.; Tseng, C.C.; Shi, Y.; Hsieh, W.P.; Ryuzaki, S.; Saito, N.; Hsiung, C.E.; Chang, W.H.; Hernandez, Y.; Tamada, K.; Li, L.J., Graphene-Au nanoparticle based vertical heterostructures: A novel route towards high-ZT Thermoelectric devices, Nano Energy 38, 385-391 (2017). 査読有  
10.1016/j.nanoen.2017.06.004

⑥Saito, N.; Wang, P.; Okamoto, K.; Ryuzaki, S.; Tamada, K., Large patternable metal nanoparticle sheets by photo/e-beam lithography, *Nanotechnology*, 28, 435705 (2017). 査読有  
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aa8930>

⑦Okamoto, K.; Tanaka, D.; Degawa, R.; Li, X.; Wang, P.; Ryuzaki, S.; Tamada, K., Electromagnetically induced transparency of a plasmonic metamaterial light absorber based on multilayered metallic nanoparticle sheets, *Sci. Rep.* 6, 36165 (2016). 査読有  
10.1038/srep36165

⑧Degawa, R.; Wang, P.; Tanaka, D.; Park, S.; Sakai, N.; Tatsuma, T.; Okamoto, K.; Tamada, K., Colorimetric Detection of an Airborne Remote Photocatalytic Reaction Using a Stratified Ag Nanoparticle Sheet, *Langmuir*, 32, 8154 (2016). 査読有  
10.1021/acs.langmuir.6b01521

⑨Wang, P.; Tanaka, D.; Ryuzaki, S.; Araki, S.; Okamoto, K.; Tamada, K., Silver nanoparticles with tunable work functions, *Appl. Phys. Lett.* 107, 151601 (2015). 査読有  
10.1063/1.4933253

⑩Tanaka, D.; Imazu, K.; Sung, J.; Park, C.; Okamoto, K.; Tamada, K., Characteristics of localized surface plasmons excited on mixed monolayers composed of self-assembled Ag and Au nanoparticles, *Nanoscale* 7, 15310-15320 (2015). 査読有  
10.1039/c5nr03601a

⑪Shinohara, S.; Tanaka, D.; Okamoto, K.; Tamada, K., Colorimetric plasmon sensors with multilayered metallic nanoparticle sheets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 18606-18612 (2015). 査読有  
10.1039/c5cp02564h

⑫Wurandari, P.; Nagahiro, T.; Fukuda, N.; Kimura, Y.; Niwano, M.; Tamada, K., Characterization of citrates on gold and silver nanoparticles, *J. Colloid Inter. Sci.*, 438, 244-248 (2015). 査読有  
10.1016/j.jcis.2014.09.078

⑬Wang, P.; Okamoto, K.; Tamada, K., Tuning the work functions of two-dimensional silver nanoparticle sheets using local oxidation

nanolithography, *Adv. Mater. Inter.*, 1400268 (2014). 査読有  
10.1002/admi.201400268

⑭玉田薫, プラズモニックナノシートの特性と keikouzoukyou, *化学と工業*, 10, 861-863 (2014). 査読なし

[学会発表] (計78件)

①K. Tamada, LSPR-mediated high axial and temporal resolution fluorescence imaging on metal nanoparticle sheet, 11<sup>th</sup> International Symposium on Modern Optics and its Applications (ISMOA 2017), Bogor, Indonesia, 2017.8.7. (招待講演)

②K. Tamada, Electromagnetically induced transparency of a plasmonic metamaterial light absorber based on multilayered metallic nanoparticle sheets, ICFPAM2016, Daejeon, Korea, 2016.11.3. (招待講演)

③玉田薫, 金属ナノ微粒子の自己組織化とデバイス応用, 2016年応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016.9.13. (招待講演)

④玉田薫, 金属微粒子の多次元組織化とプラズモン特性, 物理化学インターカレッジセミナー, 福岡, 2016.1.9. (招待講演)

⑤玉田薫, 金属微粒子の多次元組織化とバイオ応用, 第23回プラスチック成形加工学会秋季大会, 福岡, 2015.11.2. (招待講演)

⑥K. Tamada, Self-assembled metallic nanoparticles for bioimaging, KJF-ICOME2015, Jeju, Korea, 2015.9.6. (招待講演)

⑦K. Tamada, High Contrast and High Resolution Cell Imaging by use of Metallic Nanoparticle 2D sheet, ICMAT 2015 & IUMRS-ICA 2015, Singapore, 2015.07.01. (招待講演)

⑧玉田薫, 金属微粒子の多次元組織化とバイオ応用, ナノ学会, 仙台, 2015.5.11. (招待講演)

⑨玉田薫, 金属微粒子シートによるナノ界面の高分解能イメージング, ソフトダイナミクス研究会, 東京, 2015.4.2. (招待講演)

⑩玉田薫, 金属微粒子二次元シートとそのバイオ応用, 日本表面科学会関西支部特別講演会, 大阪, 2015.4.15. (招待講演)

⑪玉田薫, 金属微粒子二次元シートによるバイオインターフェイスの高分解能蛍光観察, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015. 3. 13. (招待講演)

⑫K. Tamada, Collective plasmon mode excited on multi-dimensionally assembled metallic nanoparticle, Taiwan Polymer Society, 2015. 1. 31. (招待講演)

⑬K. Tamada, Highly confined, enhanced surface fluorescence imaging with 2D silver nanoparticle sheets, 8th International Conference on Energy-Materials-Nanotechnology, Orland, FL, USA, 2014. 11. 23. (招待講演)

⑭玉田薫, 金属ナノ微粒子の多次元自己組織化とバイオ応用, 第7回プラズモニク化学シンポジウム, 東京, 2014. 11. 14. (招待講演)

⑮玉田薫, 出川亮, 田中大輔, 岡本晃一, 金属微粒子の多次元自己組織化と光学特性, 第65回コロイド及び界面化学討論会, 東京, 2014. 9. 3. (招待講演)

⑯K. Tamada, Dimensional Optical Property of Self-assembled Metallic Nanoparticles, The 15<sup>th</sup> IUMRS International Conference in Asia, Fukuoka, 2014. 8. 26. (招待講演)

[図書] (計1件)

Kaoru Tamada, et al., Springer Link, Compendium of Surface and Interface Analysis (Ed. The Surface Science Society of Japan), 2018.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 呈色膜、呈色膜被覆基材及び呈色膜の製造方法

発明者: 玉田薫、王胖胖、篠原修平、宮地計二、加藤幹大

権利者: 九州大学、旭サナック

種類: 特許

番号: 特許願2016-008326

出願年月日: 2016年1月19日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

新聞報道2017年6月16日

日本経済新聞

「世界最薄! 局在プラズモンシートで細胞接着界面の可視化が可能に」

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

玉田 薫 (TAMADA, Kaoru)  
九州大学・先導物質化学研究所・教授  
研究者番号: 80357483

### (2) 研究分担者

柳瀬 雄輝 (YANASE, Yuhki)  
広島大学・大学院医歯薬保健学研究院・助教  
研究者番号: 40452586

田中大輔 (TANAKA, Daisuke)  
大分工業高等専門学校・電気電子工学科・講師  
研究者番号: 20643729

### (3) 連携研究者

岡本 晃一 (OKAMOTO, Koichi)  
九州大学・先導物質化学研究所・准教授  
研究者番号: 50467453

龍崎 奏 (RYUZAKI, Sou)  
九州大学・先導物質化学研究所・助教  
研究者番号: 60625333

王 胖胖 (WANG, Pangpang)  
九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教  
研究者番号: 50592010

### (4) 研究協力者 (国際共同研究)

PARK, Cheomin  
延世大学 (韓国) ・教授

WULANDARI, Pristuti  
バンドン工科大学 (インドネシア) ・講師

LI, Lain-Jong  
KAUST (サウジアラビア) ・教授

CRAIG, S. J. Vincent  
オーストラリア国立大学・教授

CHAN Yin Thai  
シンガポール国立大学 (シンガポール) ・理学部化学科・准教授

YANG, Xu  
A\*STAR 物質材料工学研究所 (IMRE) (シンガポール) ・研究員