

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

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

## 【研究目的】

本研究は、金属ナノ微粒子の多次元（1次元、2次元、3次元）結晶および複雑系構造における局在プラズモンの協同的励起現象を応用して金属ナノ微粒子結晶シートを作製し、これを蛍光観察基板とすることで、蛍光強度を数倍～数10倍増強することを目的として実施した。これにより市販の蛍光色素の蛍光検出感度を、市販の蛍光顕微鏡下で、癌マーカーの検出やリアルタイム1分子計測に応用できるレベルにまで引き上げることを目指した。本提案は粒径の揃った銀ナノ微粒子の大量合成と巨大2次元結晶シート作製に関する申請者の近年の研究成果に基づくものである。本研究では、この局在プラズモンシートをプリズムレスの蛍光増強法として実用化することを目的に、実験と理論計算（FDTD法）の両方による検討を進めた。(1)基礎研究（プラズモニクス）達成目標としては①多次元（1次元、2次元、3次元）微粒子結晶の協同的プラズモン特性の完全解明②紫外域に共鳴波長を持つ新規ナノ微粒子の設計・合成の検討を、(2)応用研究（ライフ・イノベーション）達成目標としては、①可視光励起蛍光増強シートの開発、②紫外光励起蛍光増強シートの開発、③高感度プラズモン増強蛍光バイオセンサーの試作を目指した。

## 【総合評価】

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

## 【所見】

## ① 総合所見

本研究課題では世界で初めて可視域での周期構造由来の大面積波長チューニングを成功している。また、ナノ粒子を10数層重ねることにより紫外域での強い光吸収を得ることに成功しており、これらの技術を用いて全く新しいバイオセンシングデバイスの開発を目指している。このように、本研究課題で開発された技術に先進性・優位性が認められる。こうしたシーズを活かした新規バイオイメージング技術の開発

が期待できる。当初計画になかったフルカラーコーティング法の発見も特筆に値する。しかし、本研究課題の課題名に記載されている『バイオ計測』の達成に期待がもたれたが、その領域での成果は十分ではなかった。

## ② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

本研究課題の目的は、(1) 基礎研究 (プラズモニクス) 達成目標としては①多次元 (1次元、2次元、3次元) 微粒子結晶の協同的プラズモン特性の完全解明②紫外域に共鳴波長を持つ新規ナノ微粒子の設計・合成の検討を、(2) 応用研究 (ライフ・イノベーション) 達成目標としては、①可視光励起蛍光増強シートの開発、②紫外光励起蛍光増強シートの開発、③高感度プラズモン増強蛍光バイオセンサーの試作、の5種類に大別される。

### (1). 基礎研究 (プラズモニクス) 達成目標

①の多次元 (1次元、2次元、3次元) 微粒子結晶の協同的プラズモン特性評価 (計算および実験) については期間内に当初の目的を達成した。多成分混合系 (異種粒子積層構造、異種粒子面内規則構造) についても同様である。走査型顕微鏡 (SPM) によるナノマニピュレーションについては期間内に十分な成果を得た。

②の紫外光用微粒子材料開発については、中間報告で報告の通り、当初の計画のアルミニウム系材料の化学合成によるボトムアップ的アプローチは爆発等の危険を伴い実現困難ということで計画を変更した。代わって期間中予想外の成果として得た「金属微粒子によるフルカラーナノコーティング法」を発展させ、微粒子積層によるフォトニックバンド構造形成による紫外光閉じ込めを代わって実現した。新規材料開発は、アルミニウム系材料に代わり、安全に合成可能なパラジウム系微粒子について、大学拠点事業 (日本大学との共同研究) として、現在継続検討中である。

### (2). 応用研究 (ライフ・イノベーション) 達成目標

①の可視光励起蛍光増強シートの開発については、蛍光増強度、空間分解能ともに目標値を達成した。②の紫外光励起蛍光増強シートの開発については、前述の材料合成の問題があったが、代わって積層構造により目標を達成した。

③の高感度プラズモン増強蛍光バイオセンサーの試作については、理論値としては目標値をクリアしており、現在バイオ系共同研究者と実地試験実施中である。

以上のように達成されていない部分があり、所期の目的の一部が達成されたとと言える。

## ③ 研究の成果

・ これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が (ある ・ ない)

・ ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が (創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (■ある ・ □ない)

本研究課題では世界で初めて可視域での周期構造由来の大面积波長チューニングを成功している。また、ナノ粒子を 10 数層重ねることにより紫外域での強い光吸収を得ることに成功しており、これらの技術を用いて全く新しいバイオセンシングデバイスの開発を目指した。このように、本研究課題で開発された技術に先進性・優位性が認められる。こうしたシーズを活かした新規バイオイメージング技術の開発が期待できる。

蛍光増強シートは本研究のキーデバイスであるが、蛍光増強を得るためには銀や金微粒子シートと蛍光色素の間に絶縁(SiO<sub>2</sub> など)層を適切な厚みで配置する必要があることを見いだした。増強度が目標値に至る設計が可能であることを期待する。この成果は、バイオイメージングにブレークスルーをもたらすことが期待される。

当初計画にはなかった成果として、『金属微粒子によるフルカラーナノコーティング法』を確立し、米国に特許を出願したことは高く評価される。

また、金属基板上に銀ナノ粒子を 10 数層重ねることにより、350nm 近傍の紫外域と 550nm 近傍の可視域にのみ吸収を示す(フォトリックバンド) ことを見出したことも、当初計画にはなかった成果として挙げられる。

#### ④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
(■見込まれる ・ □見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
(■見込まれる ・ □見込まれない)

本研究は学術的には局在プラズモン協同現象の解明に、工学的には高感度プラズモン増強蛍光バイオセンサーの試作やナノ空間分解能を有する 1 分子計測用蛍光増強シートの開発につながる。従来のプリズムカップリングあるいは回折格子カップリングによる伝搬型プラズモン増強蛍光法に代わる高感度・高分解能蛍光イメージング基盤として発展しうる。また、プラズモンを利用したカラーコーティング技術は、ディスプレイ分野への寄与が見込める。本研究の成果は学術と工学の両面において進展に寄与すると考えられる。

本研究課題の狙いとする成果を得ることができれば、癌など腫瘍マーカーの高感度検出から疾患の早期発見、予防といった医療分野における貢献が期待できる。また、一分子レベルの生体ダイナミクス研究、大気や水質など環境検査が、簡易な光学系によって行うことができ、社会的、経済的な課題解決に大いに貢献できる。さらに、『金属微粒子によるフルカラーナノコーティング法』など、インテリア分野や美術品などへの展開も予想され、幅広い波及効果が期待される。

#### ⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが (■行われた ・ □行われなかった)

2名の博士研究員による研究推進に加えて、北大・東北大・東工大・阪大の研究所

も加えた5研究所アライアンス研究ネットワーク、ならびに、韓国・台湾・シンガポールとのアジア連携も含めた組織だった研究体制が構築されており、実際に研究成果の交流も進められた。このため、研究目的の達成に向けての研究計画、研究実施体制およびマネジメントのすべてにおいて十分適切に行われていると認められる。

助成金の使途は平成23～24年度にかけては大型の研究設備の導入が行われ、また、博士研究員に対する人件費および消耗品代と旅費に充てられており、使途は適正であると考えられた。

指摘事項については、実際プロジェクト開始（H23.3月）とともに、東北大学電気通信研究所（情報通信系）から九州大学先導化学研究所へ異動になり、バイオ連携がしやすい状況にはなったが、若干計画より遅れがでた。しかし、研究開始1年ほどでメカニズム解明がなされ、その後は指摘事項に従い、バイオ応用研究を積極的に進め、部局内連携に留まらず、5大学アライアンス（全国共同利用・共同拠点事業）を活用した連携体制でプロジェクトは遂行でき、対応は適切であったと判断された。

協同的プラズモン現象の解明とそのバイオ応用に向けた研究計画は適切である。また、一部の研究課題が遂行中に新規性を失ったものの、新規発見したフルカラーコーティング法の検討へと発展的に移行した点は高く評価できる。研究体制は、プロジェクト開始時から整備されており、他研究機関との有機的ネットワークが構築されている。

成果についてはレベルの高い国際誌にインパクトのある論文を発表している。会議発表も十分な数が発表されている。招待講演も多いので学会内で高評価されていることが伺える。特許に関しても積極的に申請されていることから有効に機能していると考えられる。