

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560029

研究課題名（和文） 光化学修飾法による硫黄官能基化ダイヤモンド粉末の作製及び生体分子固定に関する研究

研究課題名（英文） Photochemical modification of diamond powders with elemental sulfur and their surface-attachment of biomolecules

研究代表者

中村 挙子（NAKAMURA TAKAKO）

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：70357656

研究成果の概要（和文）：光化学修飾法を利用することにより、基材であるダイヤモンドの特性を保持しつつ、ダイヤモンド粉末表面へリンカー鎖を介さない直接硫黄官能基修飾法を開発した。さらに、金・硫黄原子の自己組織化を利用したダイヤモンド粉末表面上への金ナノ粒子固定および金薄膜上へのダイヤモンド粉末のパターニング形成を可能にした。また、金ナノ粒子固定ダイヤモンド粉末による DNA 生体分子固定に成功し、特異的な遺伝子配列の検出について知見を得た。

研究成果の概要（英文）：A useful method of modifying the surface of diamond powder with sulfur-containing functionalities was developed by the photolysis of elemental sulfur. The sulfur-modified diamond powder attached to gold surfaces through sulfur-containing linkages. In brief, the exposure of the modified diamond powder to a gold colloid resulted in gold nanoparticles being attached to the diamond powder. The treatment of the modified diamond powder with thin gold film on a Si substrate resulted in the alignment of surface-attached diamond powder through sulfur linkages formed by self-assembly. The gold-modified diamond powder made an attachment to DNA molecule to apply for the detection of DNA sequence.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：炭素材料化学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：ダイヤモンド粉末、表面化学修飾、硫黄官能基、自己組織化、生体分子固定、光反応、パターニング

## 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは高硬度性、低摩擦低摩耗特性、電気的特性、生体親和性を有するなど、種々の高機能特性を有することから注目を集めている材料である。ダイヤモンドに関する研

究としては、これまで薄膜作製技術の向上に重点が置かれてきたが、その後材料の高機能特性を利用するために、ダイヤモンド表面特性の理解および更なる機能特性付与に関する研究が国内外で活発となっている。また、

ダイヤモンド粉末については研磨材として広く利用されているが、その半面用途が限定されているとも言える。当該材料は化学的に安定であるという良好な性質を示すが、逆にその性質から通常の方法では材料改質が困難であるという問題点を有している。そこで、ダイヤモンド材料表面に何らかの方法で化学修飾を施すことにより、本来その材料が有する機能特性を活かしつつ、さらなる高機能特性を付与する可能性が考えられ、国内外で活発に研究が進行し始めたところであった。しかしながら、従来報告されているダイヤモンド表面への化学修飾については、過酷な条件下において反応を起こさせるなど手法としては扱いにくいものが多かった。

近年、ダイヤモンド表面にリンカーとなる有機分子を化学修飾し、さらに DNA 分子等を接合させることによって高性能バイオセンサーを作製する方法が開発されてきた。しかしながら、リンカーとして長鎖アルキル基を用いる方法では、生体分子とダイヤモンド表面に距離が生じるため、ダイヤモンド材料本来の特性が減少することが予想され、ダイヤモンド基材の性能を 100% 発現させるためにはリンカーを介することなく、直接ダイヤモンド表面に生体分子を固定させることが重要である。

当該代表者は光化学的な手法を用いることにより、基質のラジカル反応がナノカーボン材料の表面化学修飾に対して非常に効果的な方法であることを明らかにしてきた。すなわち、ダイヤモンド粉末・薄膜及びダイヤモンドライクカーボン膜など各種ナノカーボン材料の表面上にラジカル反応を経てフッ素系官能基の化学修飾を行い、表面修飾炭素系材料が本来の機能特性を有したまま、表面改質によって新規特性が付与されることを既に報告している。本方法では、温和で簡便な有機化学的手法を用いて化学修飾を施すことにより、種々の新規な官能基化ダイヤモンドを作製することが可能である。

## 2. 研究の目的

光化学修飾法を利用することにより、ダイヤモンド粉末表面へリンカー鎖を介さずに直接硫黄官能基を修飾し、基材であるダイヤモンドの特性を保持しつつ、新規特性を付与することを目的とする。具体的には、単体硫黄が市販品として入手容易であること、および 8 員環構造を有し紫外光照射下において容易に解裂反応を起こすことを利用し、単体硫黄存在下においてダイヤモンド粉末に光照射を行い、ラジカル反応による水素引き抜き反応を経たダイヤモンド粉末表面への簡便な硫黄官能基導入法について検討する。また、チオールなど硫黄官能基を有する材料は金

などの金属と選択的に反応し、自己組織化を起こすことがよく知られていることから、導入された硫黄官能基を利用して金ナノ粒子を担持し、さらに DNA などの生体分子固定による高機能化により、特異的な遺伝子配列の検出や分離に応用できると期待される。また、硫黄官能基化ダイヤモンド粉末を用い、金基板上へのダイヤモンド粉末パターン形成についても検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) 直接硫黄官能基化ダイヤモンド粉末の作製および金ナノ粒子固定

単体硫黄を二硫化炭素に溶解させ、水素終端ダイヤモンド粉末（粒径 100-500 nm）を入れて調製した後、残留酸素の影響を除去するためにアルゴン雰囲気下で攪拌しつつ、室温下で低圧水銀灯を 7 時間照射した。ダイヤモンド粉末を二硫化炭素およびヘキサンでの洗浄処理した後、XPS、FTIR、Raman による表面分析を行った。さらに、作製した硫黄官能基化ダイヤモンド粉末を別途調整した粒径約 2 nm の金ナノ粒子含有水溶液に室温下において終夜侵漬させた。ダイヤモンド粉末を蒸留水にて洗浄処理後、XPS を用いて表面分析を行った。

### (2) 硫黄官能基化ダイヤモンド粉末のパターン化固定

上記で作製した硫黄官能基化ダイヤモンド粉末（粒径 500 nm）のヘキサン分散液を調整した後、金薄膜蒸着シリコン基板を作用させた。また、金薄膜蒸着基板としてマスクを利用したパターン化基板（金スポット径 100  $\mu\text{m}$ ）を作用させ、SEM、XPS、Raman、EDS 分析により膜分析を行った。

### (3) 硫黄官能基化ダイヤモンド粉末の生体分子固定

上記で作製した金ナノ粒子担持ダイヤモンド粉末表面上にチオール化一本鎖 DNA を作用させた。さらに生体分子修飾ダイヤモンド粉末へ蛍光標識されたターゲット DNA を作用させ、固定化反応後に蛍光顕微鏡観察を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 直接硫黄官能基化ダイヤモンド粉末の作製および金ナノ粒子固定

硫黄官能基化処理前後のダイヤモンド粉末について XPS、FTIR、Raman を用いて表面分析を行った。反応処理後試料の XPS 測定においては、未処理ダイヤモンド粉末と比較して、新たに C-S に由来する C1s (285.8, 286.2 eV) および S2p (165.6 eV) のピークが観測

された(図1)。また、反応処理前後のダイヤモンド粉末の FTIR 測定を行ったところ、図2に示したように処理後の試料においては処理前に観測された C-H 伸縮振動のピークが減少し、1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  に C=S に相当するピークが新たに観測された。さらに、反応処理前後の Raman スペクトルの比較において大きな変化がみられないことから、本表面化学修飾はダイヤモンド粉末の表面層のみで起こっていることが示唆される。以上の結果から、ダイヤモンド粉末表面において、スキーム1に示した反応が起こり、チオール基およびチオカルボニル基が導入されたと考えられる。

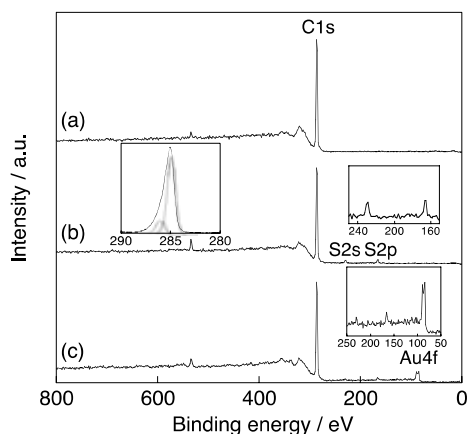


図1 硫黄官能基化 (a)反応処理前 (b)反応処理後 (c)金ナノ粒子処理後のダイヤモンド粉末の XPS スペクトル

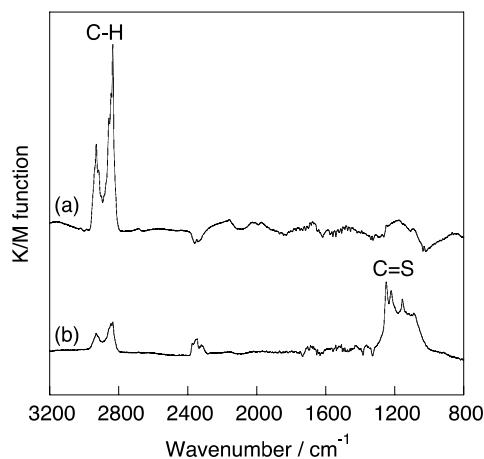
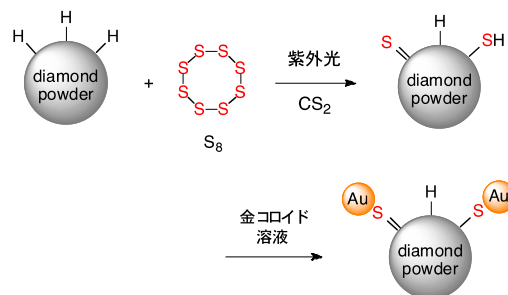


図2 硫黄官能基化 (a)反応処理前 (b)反応処理後のダイヤモンド粉末の IR スペクトル

上記により作製した硫黄官能基化ダイヤモンド粉末を別途調整した粒径約 2 nm の金ナノ粒子含有水溶液に侵漬させたところ、図1cに示したように XPS 測定により新たに金由来のピークが確認され、硫黄官能基化ダイヤ

モンド粉末においては、金ナノ粒子が自己組織化により担持されることが明らかとなった。



スキーム 1

### (2) 硫黄官能基化ダイヤモンド粉末のパターン化固定

上記で作製した硫黄官能基化ダイヤモンド粉末のヘキサン分散液へ金薄膜蒸着シリコン基板およびマスクを利用した金パターン化シリコン基板を作用させ、SEM、XPS、Raman、EDS 分析を行った。SEM 観察および Raman 測定により、硫黄官能基化ダイヤモンド粉末が金薄膜基板上に均一に堆積することを明らかにした(図3a, c)。比較実験としてシリコン基板を硫黄官能基化ダイヤモンド粉末分散液に作用させた場合には、図3bに示したようにダイヤモンド粉末の堆積は観察されなかった。また、XPS S2p スペクトル測定結果においては、ダイヤモンド粉末表面の硫黄官能基に相当するピークとともに、金・硫黄結合に相当する低エネルギー側のピークも観測されたことから、ダイヤモンド粉末は硫黄官能基・金間の自己組織化反応により、金基板上へ堆積されたことが明らかとなった(図3d)。

また、パターン化金薄膜蒸着基板においては、EDS 分析によるシリコン、金、硫黄および炭素各元素のマッピングを観察したところ、金スポット上へ選択的にダイヤモンド粉末を堆積させることに成功した(図4)。以上の結果より、従来数段階の手法が必要など手間がかかると言う問題点があったパターン形成の簡便な手法を開発することに成功した。

### (3) 硫黄官能基化ダイヤモンド粉末の生体分子固定

上記で作製した金ナノ粒子担持ダイヤモンド粉末表面上にチオール化一本鎖 DNA (S1: HS-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-T15-GC TTA TCG AGC TTT CG) を作用させた。さらに生体分子修飾ダイヤモンド粉末へ蛍光標識されたターゲット DNA (Cy1: 5'-Cy5 CG AAA GCT CGA TAA GC-3') を作用させ、固定化反応後に蛍光顕微鏡観察を行っ

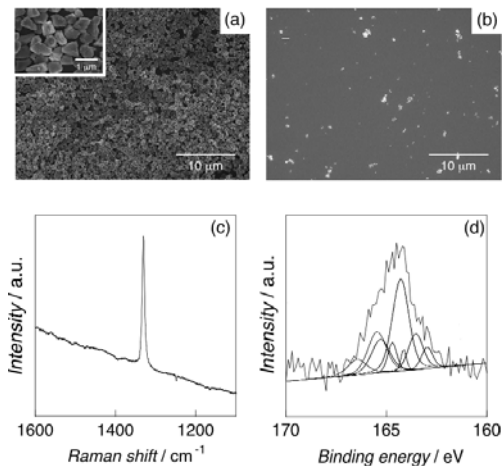


図3 硫黄官能基化ダイヤモンド粉末作用後の(a)金基板および(b)シリコン基板のSEM写真 (c)ラマンスペクトル (d)XPS 2Sp スペクトル

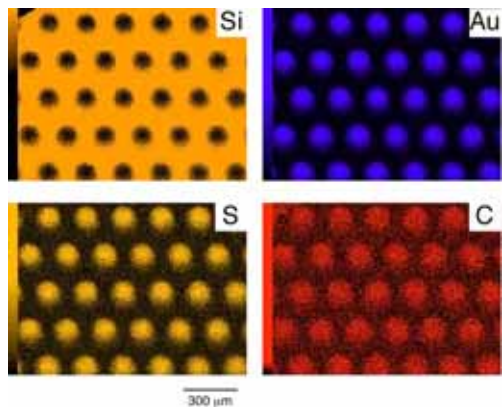
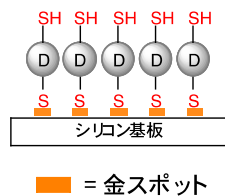


図4 パターン化金基板上に堆積した硫黄官能基化ダイヤモンド粉末のマッピング

た。ダイヤモンド粉末表面のみでターゲットDNAとの二重鎖形成が起こることにより、修飾ダイヤモンド粉末から蛍光発光が観察された(図5a, b)。本結果により、生体分子修飾ダイヤモンド粉末がプローブDNAとして機能することを明らかにした。また、プローブDNA S1 固定ダイヤモンド粉末にミスマッチDNA (Cy2 : 5'-Cy5 CG ATT GCT CCT TAA GC-3')を作用させたところ、ターゲットDNAとの二重鎖形成が起こらないため、修飾ダイヤモンド粉末からは蛍光発光が観察されなかった(図5c, d)。以上の結果より、官能基化ダイヤモンド粉末が特異的な遺伝子配列検出への応用が可能であることが明らかとなった。

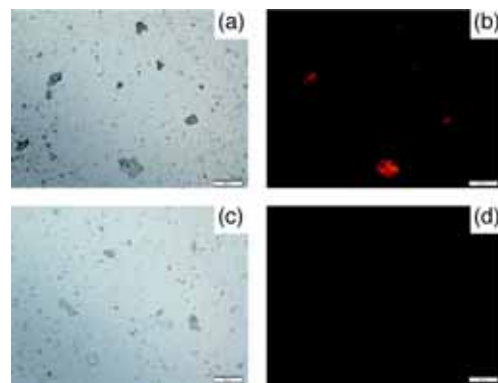


図5 プローブDNA S1 固定ダイヤモンド粉末におけるターゲットDNA Cy1 作用実験の(a)光学(b)蛍光顕微鏡写真およびミスマッチDNA Cy2 作用実験の(a)光学(b)蛍光顕微鏡写真

#### (4) 展望

ダイヤモンドに関する研究については、その成膜法や電気的特性が詳細に研究されているが、ダイヤモンドを有機化学的に表面修飾する研究は未だ開発途上の分野であり、化学修飾法の開発自体が特色のある研究となっている。化学修飾ダイヤモンド材料については国内外機関においてここ数年活発に研究されており、2010年6月にはE-MRS 2010 Spring MeetingにおいてSymposium D “Surface modifications of diamond and related materials”として開催された。ダイヤモンド系材料の表面科学および表面修飾に関するテーマが現在非常に注目を集めており、現在および将来的に有望な研究分野であることが証明されている。当該研究代表者はシンポジウムオーガナイザーの一人としてシンポジウム全体の運営に寄与し、今後我が国が当該研究を牽引して行く上においても非常に意義深い。

また、本研究の成果により、従来法で用いられている長鎖アルキル基リンカーを介することなく、直接ダイヤモンド表面に硫黄官能基を修飾し、生体分子を直接ダイヤモンド粉末表面に固定することが可能となり、さらにパターン化形成およびDNA生体分子固定による特異的な遺伝子配列検出への応用の知見も得ている。今後、本研究内容を応用物理および生体材料方面へと大きく展開させることが期待されている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

T. Nakamura, T. Ohana, Y. Hagiwara, T. Tsubota, Photochemical modification of

diamond powder with sulfur functionalities and its behavior on gold surfaces, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 査読有, vol. 16, 2010, 012002.

T. Nakamura, T. Ohana, Y. Hagiwara, T. Tsubota, Photochemical modification of diamond powders with elemental sulfur and their surface-attachment behavior on gold surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, vol. 11, 2009, pp. 730-734.

[学会発表](計5件)

T. Nakamura, T. Ohana et al., Photochemical modification of diamond powder with sulfur functionalities and its surface-attachment behavior on gold surfaces, E-MRS 2010 Spring Meeting, 2010年6月8日, ストラスブール(フランス)

中村 拳子, 大花 継頼 他, 硫黄官能基化ダイヤモンド粉末の金表面上における挙動, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月29日, 近畿大学 本部キャンパス(大阪府)

中村 拳子, 表面官能基を利用したカーボン系材料の光化学修飾, 表面技術協会材料機能ドライプロセス部会 第81回例会, 2009年11月24日, 産業技術総合研究所 秋葉原事業所(東京都)

中村 拳子, 大花 継頼 他, 単体硫黄を利用したダイヤモンド粉末の光化学修飾および金表面上における挙動, 第22回ダイヤモンドシンポジウム, 2009年10月22日, 早稲田大学 大久保キャンパス(東京都)

中村 拳子, 大花 継頼 他, ダイヤモンド粉末の硫黄官能基による光化学修飾および金表面上における挙動, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月28日, 日本大学 船橋キャンパス(千葉県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 拳子 (NAKAMURA TAKAKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：70357656

### (2) 連携研究者

大花 継頼 (OHANA TSUGUYORI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：10356660