

学 位 論 文 題 名

Electric conduction of DNA derivatives measured
by advanced electric probing system

(新規プローバーシステムによる DNA 誘導体の電気伝導特性の研究)

学位論文内容の要旨

近年、有機分子 1 分子あるいは複数分子からなる電子デバイス(トランジスタやワイヤー等)の実現を目指した研究、いわゆる分子エレクトロニクスが注目を集めている。分子エレクトロニクスを目指すデバイス(分子デバイス)の大きさは、分子サイズであり、現在のシリコン半導体デバイスと比較すると、桁違いに小さい。従って、シリコン半導体デバイスよりもさらなる微細化、集積化が可能である。それ故、分子デバイスがシリコン半導体デバイスに替わりうるデバイスとして非常に期待されている。

1993 年に Murphy らは、デオキシリボ核酸(DNA)の中を電子が高速で移動するという研究結果を発表した。この結果は驚くべきもので、DNA が分子エレクトロニクスの有望な材料の一つと考えられるきっかけとなった。DNA は 4 つの塩基(アデニン、チミン、グアニン、シトシン)からなる直径 2nm の 2 重螺旋構造をもつ非常に細長い有機分子であり、かつ、特異的な水素結合形成能をもつ。これらの特徴を利用すれば、既存の半導体デバイスをはるかに上回る微細化、集積化が可能である。ところが、DNA の電気特性に関しては、未だに DNA は伝導体か絶縁体なのかの議論が続いている。この理由は DNA のサイズが非常に小さいために、電気特性の測定自体が困難であり、その結果、様々な方法を用いて測定が行われているからである。従って、DNA を用いた分子デバイスを実現する上で DNA の電気伝導特性を明らかにすることは、重要な研究課題となっている。

DNA の電気特性を調べるためには、ナノメートルの領域でも、信頼性高く測定できる方法を開発することが必要である。我々は、この測定を行うためには、半導体評価装置であるプローバーのように直接 DNA に電極となるプローブを複数本当てて測定する方法が有効であると考えている。何故なら、この方法は電極作製が不要で、DNA にダメージを与えることなく測定でき、加えて DNA の任意の部分の測定ができるからである。我々は、走査型プローブ顕微鏡(SPM)を応用してナノメートル領域で測定できるいくつかのプローバーシステム(マルチプローブ SPM)を開発してきた。それらの 1 種である Triple-probe AFM を用いて DNA の電気伝導を測定したところ、DNA は半導体であり、このままでは電流が流れないことがわかった。さらに、ホールを注入すれば電流が流れることもわかった。従って、DNA を分子デバイスとして利用するためには、ホールを注入によって DNA の電気伝導度を向上させ、かつ、制御する必要がある。

DNA にホール注入するために、電子受容性分子を DNA 鎖のグアニンに特異的に結合させた誘導体を合成することが有効であると考えている。何故なら、DNA の 4 塩基中グアニンが最も低い酸化電位をもつため、電子受容性分子からグアニンへ効率的にホール注入(いわゆる化学ドーピング)されることが期待できるからである。さらに、DNA は有機分子であり、化学修飾は比較的簡単である。この方法は、電子受容性分子が必ずグアニンに結合するた

め、DNA 鎖中のグアニン濃度を変えることによって精密にドーピング量を変えられる特徴を持つ。すなわち、DNA 誘導体の電気伝導度を精密に制御できる可能性がある。また DNA 同士が電子受容性分子を介して架橋するため、誘導体はネットワーク構造をとる。それ故、1 本の DNA より長距離で電気を流すことも期待できる。

本研究の目的は、DNA の分子デバイス実現を目指して、上記 DNA 誘導体を合成し、その電気伝導特性を明らかにすることである。特に、ホール注入による誘導体の伝導度の向上、電気伝導度の制御、の 2 つの効果を明らかにする。加えて、誘導体中の電気伝導機構も詳細に調べ、明らかにしていく。さらに、誘導体を測定するために、現状のマルチプローブ SPM をさらに発展させ、誘導体の電気測定をナノメートルの領域で再現良く安定的に行うことができる AFM を基本としたプローバースステムの開発も行う。

本研究で合成した DNA 誘導体の構造は DNA 鎖のグアニン塩基に特異的に結合するリンカー分子(cis-platin)を介して電子受容性分子(DIDS および congo red)が結合している。この誘導体を測定するために開発した新たなプローバースステムは、AFM のプローブに対向して 10nm の精度で制御できるもう 1 本のプローブを備えている。このプローブを高性能のピエゾアクチュエーターで制御することによって 2 本のプローブを自由に動作させ、誘導体に接続し電極として用いることができる。加えて、それぞれのプローブ先端にカーボンナノチューブを取り付けることによって、プローブ同士をナノメートルの領域まで近づけることができ、その領域での電流電圧特性の測定を可能にした。

この装置を用いて DNA 誘導体の微小領域での詳細な電流電圧特性の測定を行った。AFM 像から表面は約 2~4 nm の高さで凸凹していることがわかった。この凹凸は、誘導体の架橋構造に起因すると考える。誘導体上の一点に固定した第二プローブからの距離を 20~300 nm まで変えた点に、AFM プローブを固定し、これらのプローブの間での電流電圧特性を測定した。距離が、150 nm 以下では電流が流れるが、200nm 以上では電流が検出できなかった。加えて、ホール注入されていないλ-DNA では 6 nm 以上で電流が検出されなかった。従って、グアニンへのホール注入が DNA の電気伝導度を向上させたことがわかった。

DNA 鎖中のグアニン・シトシン塩基対の濃度を変えて合成した DNA 誘導体のキャスト膜の電気伝導特性を測定すると、グアニン・シトシン濃度が上昇するにつれ伝導率も上がっている。この結果はグアニン濃度を变化させることによって誘導体の電気伝導を制御できることを示している。さらに、我々の誘導体の合成指針が正しいことを示しており、電子受容性分子がグアニンに結合し、ホールがグアニン塩基に移動していることを示唆している。

さらに誘導体の電流電圧特性を詳細に解析した。電流電圧特性は電圧が増加すると電流は非線形で増加している。電圧が 0V 付近のギャップは距離の増加に従って大きくなっている。この振る舞いは、誘導体中では電荷がホッピングによって移動している可能性を示している。そこでホッピングモデルで解析を行った。電流電圧曲線をホッピング伝導を表す式でフィッティングしたところ、非常に良く再現できていることがわかった。従って誘導体中、ホールはホッピングによって伝導していることが明らかになった。そのときのホッピング距離は約 7 nm で、このホッピング距離も化学ドーピングによって増加することがわかった。この誘導体の伝導機構は、ネットワーク構造を形成している DNA 鎖上をホールがホッピングすることによって伝導していると結論づけた。

以上の結果、新規プロービングシステムの微小領域の測定によって、電子受容性分子をグアニンに特異的に結合させた DNA 誘導体では、ホッピング伝導によってホールが伝導し、さらに、この電気伝導度を DNA 鎖中のグアニン濃度を变化させることによって制御できることを明らかにした。DNA を用いた分子デバイスの実現には、この誘導体が有効であることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 端 和 重

副 査 教 授 新 田 勝 利

副 査 教 授 中 田 允 夫

副 査 助 教 授 芳 賀 永

学 位 論 文 題 名

Electric conduction of DNA derivatives measured by advanced electric probing system

(新規プローバーシステムによる DNA 誘導体の電気伝導特性の研究)

近年、有機分子の 1 分子あるいは複数分子からなる電子デバイスの実現を目指した分子エレクトロニクスが発展が注目を集めているが、その基本のひとつに分子電気伝導鎖の研究がある。DNA(デオキシリボ核酸)は、長い塩基鎖であるが、その配列を人工的に制御することができるために、分子伝導鎖としての応用が注目されている。しかし、DNA の電気伝導性に関する研究領域は、まだ未開拓で今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は、このような現況にある DNA の分子電気伝導鎖への展開のために、DNA 誘導体を合成し、その電気伝導特性を新たなプローブ顕微鏡システムを用いて明らかにすることで DNA の伝導機構を解明しようとしたものである。特に、ホール注入による誘導体の伝導度の向上、電気伝導の制御機構に注目した。誘導体の伝導性を測定するために、現状のマルチプローブ走査型プローブ顕微鏡(SPM)をさらに発展させ、ナノメートルの領域で電気測定を再現良く安定的に行うことができる SPM を基本としたプローバーシステムの開発を行った。

合成した DNA 誘導体の構造は、DNA 鎖のグアニン塩基に特異的に結合するリンカー分子を介して電子受容性分子が結合したものである。新しく開発したプローバーシステムは、SPM のプローブに対向して 10nm の精度で制御できるもう 1 本のプローブを備えている。このプローブを高性能のピエゾアクチュエーターで制御することによって 2 本のプローブを自由に作動させ、誘導体の任意の位置に直接接続し電極として用いることができる。加えて、それぞれのプローブ先端にカーボンナノチューブを取り付けることによって、プローブ同士をナノメートルの領域まで近づけることができ、その領域での電流電圧特性の測定を可能にした。この装置を用いて DNA 誘導体の微小領域での詳細な電流電圧特性の測定を行った。誘導体上の一点に固定した点から第二プローブまでの距離を 20~300 nm まで変えた点までの間の電流電圧特性を測定すると、距離が 150 nm 以下では電流が流れるが、200nm 以上では検出できなかった。さらに、ホール注入されていない DNA では伝導性はなかった。従って、グアニンへのホール注入が DNA の電気伝導度を向上させたことがわかった。

DNA 鎖中のグアニン・シトシン塩基対の濃度を変えて合成した DNA 誘導体のキャスト膜の電気伝導特性を測定すると、グアニン・シトシン濃度が上昇するにつれ伝導率も上昇した。この結果は、我々の DNA の電気伝導機構であるグアニン塩基におけるホールが移動する

ことによって伝導性が生まれるというモデルが正しいことを示唆している。さらに誘導体の電流電圧特性は電圧が増加すると電流は非線形で増加している。電圧が 0V 付近のギャップは距離の増加に従って大きくなっており、誘導体中では電荷がホッピングによって移動していることを示している。これらの電流電圧曲線は、ホッピング伝導モデルによって非常に良く再現できていることがわかった。従って誘導体中、ホールはホッピングによって伝導していることが明らかになった。ホッピング距離は約 7 nm で、化学ドーピングによって増加することがわかった。この誘導体の伝導機構は、ネットワーク構造を形成している DNA 鎖上をホールがホッピングすることによって伝導していると結論づけた。

以上の結果、新規プロービングシステムの微小領域の測定によって、電子受容性分子をグアニンに特異的に結合させた DNA 誘導体では、ホールがホッピング伝導をし、さらに、この電気伝導度は DNA 鎖中のグアニン濃度を変化させることによって制御できることを明らかにした。このことは、DNA を用いた分子デバイスの実現には、この誘導体が有効であることも示した。

これを要するに、著者は、アクセプター分子を導入した DNA 誘導体を合成して、この誘導体が高い伝導性を示すという新知見を得ることにより、DNA の電気伝導機構を明らかにしたものである。また、この目的のために開発したプローバーシステムは、微小領域での詳細な電流電圧特性の測定を可能とするものであり、分子エレクトロニクスにおける DNA を用いた分子デバイスへの展開に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。