

学位論文題名

Nano Fabrication of Functional Thin Film Based on DNA- amphiphile Polyion Complex Monolayer

(DNA-両親媒性化合物複合単分子膜にもとづく
機能性薄膜のナノスケール加工)

学位論文内容の要旨

現在、集積回路を作製するための微細加工技術として、シリコンウェハーなどの大きな試料をフォトリソグラフィによって削っていくトップダウン法が主流である。この方法は加工サイズとコストの両面で将来的には限界に近づくことが予測されており、新たな加工技術の開発が望まれている。これに対して近年、自己集積や自己配列などの分子の性質や物理的な現象を利用して自己集合的・自己組織的に極微細構造を作製する技術としてボトムアップ法が注目を集めている。この手法は分子レベルの微細加工を可能にすることや低コストなどを特徴とした次世代の加工技術として期待されている。

我々は、これまでラングミュアー-プロジェクト(LB)法により DNA 分子を伸長、配向して基板に固定化できることを明らかにしてきた。二重らせん DNA は相補的塩基対が規則正しくスタックした構造を内部に有した、直径 2nm、長さは分子量により数 μm に及ぶ高分子であり、自己組織化、分子認識によるデバイス作製材料として注目を集めている。本研究では、まず DNA 分子の伸長固定化に重要なパラメータである表面圧、下水相の流動、pH について検討を行い、薄膜中で伸長した DNA 分子が一定方向に配向し、分子認識場としての鋳型などに適用できる異方性をもった機能性単分子膜を得た。この膜を薄膜導電材料としての可能性を検討するため導電性の検討を行った。併せて、膜中に核酸と相互作用すると考えられる増感色素(両親媒性アクリジンオレンジ)を添加して光導電性の検討も行った。また、膜中の DNA 分子を金属化することにより周囲の環境に影響を受けにくい導電性ワイヤー作製についての研究を行った。

蛍光標識剤 YOYO-1 を含む Lambda DNA の TE 緩衝溶液上にカチオン性両親媒性化合物を展開して複合体単分子膜を様々な表面圧力で基板上に移しとり蛍光観察した結果、展開した膜の表面圧によって DNA 分子の伸長に大きな影響が現れることが判明した。また、両親媒性化合物が界面に存在しない場合、つまり気水界面で静電吸着しない場合は DNA が凝集体のまま基板上に固定化される事が判明した。基板上に水の流れを妨げる障害物がある場合では、その障害物に沿った形で DNA 分子が伸長して固定化された。これらのことから、DNA 分子の伸長には膜の流動性と分子を伸長させる水の流れが重要であることが明らかになった。

DNA 分子が二次元に密に配列した複合単分子膜を作製して導電性の検討を行い、Fig.1 に示

す結果が得られた。暗状態のそれぞれの複合体単分子膜の電流-電圧曲線より用いる高分子によって暗伝導性 (Fig. 1(a)) が大きく変化し、光導電性 (Fig. 1(b)) についても核酸の種類による影響があることがわかった。アクリジンオレンジを含まない単分子膜では光導電性は観察されなかったことより、アクリジンオレンジが光導電性に寄与していると考えられる。また、核酸塩基の種類によって光導電性は大きく変化した。

複合体単分子膜中に存在する DNA 一分子を金属化するためには、選択的に金属の析出を促すための触媒が必要である。そのため、DNA の核酸塩基に特異的に反応すると考えられる白金族化合物 (シスプラチン 1、酢酸パラジウム等) を触媒に用いる検討を行った結果、シスプラチンが DNA 分子の伸長を阻害せず、選択的に金属析出させることに有効であることが判明した。シスプラチンと DNA を混合した下水相上で複合体単分子膜を作製した後、下水相に還元剤(dimethylamineborane)を添加して DNA に結合したシスプラチンを還元した。単分子膜を所定の表面圧にてガラス基板を垂直に引き上げて、銀メッキ液に基板を浸漬して銀を析出させた。SEM で観察したところ基板上には幅 50~100nm、長さ数 μm に及ぶ細線構造体が形成していることがわかった (Fig.2)。この細線構造は一方向に配向しており、伸長固定化された DNA に銀が析出したものと考えられる。AFM にて銀細線構造を測定した結果、微粒子の集合体であることがわかった。シスプラチンを使わずに銀メッキだけを行った場合、銀の析出は不均一であり、またその密度は粗であった。

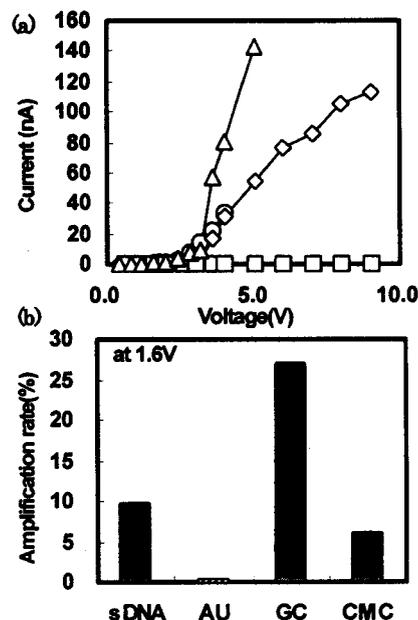


Fig.1 (a)I-V plots of dark-current and (b) current amplification rate(%) under photo-irradiation
 ○:DNA △:poly(G)poly(C)
 □:poly(A)poly(U) ◇:CMC

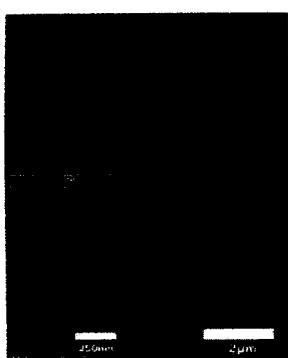


Fig. 2. SEM image of DNA-amphiphile polyion complex monolayer after silver plating

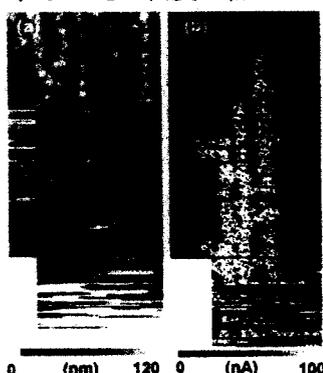
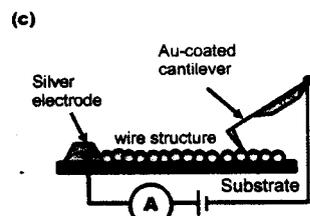


Fig. 3. Conductive AFM measurement of silver nanowires (a) topographic (b) current mapping (c) diagram of conductive AFM



メッキ処理後、基板上に銀ペーストで微小電極を後付して銀細線構造の導電性を測定した。電極部分と細線構造の接点を実行を行うために、電極近傍にメッキ液を滴下して 2 回目の銀メッキを行った。2 回目のメッキ処理により細線構造の高さは 60nm、幅 100nm に増加した。金でコートされたカンチレバーを用いた導電性 AFM 測定により、電流分布像と形状像を同時に得た。微小領域導電性測定 (Fig.3) では形状像と電流分布像から細線構造体上に沿って 7 μm に渡って電流が流れることが観察された。

これらのことから、DNA 複合体膜単分子を用いたナノスケールの導電性材料作製についての応用できる可能性が示された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 下 村 政 嗣
副 査 教 授 村 越 敬
副 査 教 授 居 城 邦 治

学 位 論 文 題 名

Nano Fabrication of Functional Thin Film Based on DNA- amphiphile Polyion Complex Monolayer

(DNA – 両親媒性化合物複合単分子膜にもとづく
機能性薄膜のナノスケール加工)

現在、集積回路を作製するための微細加工技術として、Si ウェハなどの大きな試料をフォトリソグラフィによって削っていくトップダウン法が主流である。この方法は加工サイズとコストの両面で将来的には限界に近づくことが予測されており、新たな加工技術の開発が望まれている。これに対して近年、自己集積や自己配列などの分子の性質や物理的な現象を利用して自己集積的・自己組織的に極微細構造を作製する技術としてボトムアップ法が注目を集めている。この手法は分子レベルの微細加工を可能にすることや低コストなどを特徴とした次世代の加工技術として期待されている。

本論文は DNA-両親媒性化合物複合単分子膜を用いることによる DNA の伸長固定化法の開発、またその薄膜の電気的性質の検討および伸長した DNA 一分子を鋳型とした金属細線構造の作製について報告している。DNA 水溶液上にカチオン性両親媒性化合物を展開して形成した複合膜をラングミュアープロジェクト法によってガラス基板上へ移し取ることで、伸長した DNA 分子が基板の引き上げ方向に配向した異方性超薄膜が得られることを明らかにした。単分子膜が存在しない場合は膜中の高分子に異方性は確認されず、単分子膜が寄与する表面張力により分子が伸長するものと結論した。同様の方法を用いて光機能性化合物を添加した DNA 複合超薄膜の導電性について測定を行い、核酸の種類により暗・光導電性に相違があることを見だし、DNA の導電性を明らかにした。また、この複合体単分子膜中の DNA 分子に特異的に反応する金属化合物を予め結合させ、触媒とすることで単一 DNA 分子上のほぼ全体に銀を選択的に析出させ、幅 50nm~100nm の銀の細線構造を作製できることを見出した。さらに、この銀細線を鋳型とすることで、電子材料として注目されている酸化亜鉛の細線構造を作製できることを報告している。

これらの結果は DNA-両親媒性化合物複合体単分子膜を材料として DNA 自身が電子材料として有用であるだけでなく、その微細構造を鋳型とすることによりナノメータースケールで無機電子材料を作製できる可能性を他に先駆けて見出したものとして、ナノサイエンスに対して

貢献するところ大いなるものがある。

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のあるものと認める。