

実用化研究報告

液相プラズマを用いた先進DNAエレクトロニクスデバイスの創製

東北大学 大学院工学研究科 電子工学専攻

教授 金子俊郎

1. はじめに

生命体を持つ俊敏でフレキシブルな神経系，多種多様な感覚器，複雑な記憶と演算処理を行う脳組織は，いずれもがコンパクトかつ省エネルギーで情報処理を行っている．このようなシステムは，現在の半導体デバイス技術では不可能であるが，「バイオエレクトロニクス」は，この生命体の持つ優れた特性をエレクトロニクス技術に活用しようというものであり，ナノテクノロジー，バイオテクノロジー，エレクトロニクスを融合した学際領域の研究である．さらに，現在，物理的機構（電子，イオン，電場，熱，放射）及び化学的反応（酸化，窒化，還元）の制御性に富む反応性プラズマを利用したナノスケールのプロセスを，バイオ起源物質・材料・デバイス創製の観点でバイオエレクトロニクスに応用しようとする「プラズマナノバイオエレクトロニクス」が，重要かつ魅力的な研究課題として認知されるに至っている．このプラズマナノバイオエレクトロニクスは，製薬，バイオ材料コーティング，ドラッグ・遺伝子デリバリー，イメージング，バイオチップ，バイオセンシング，バイオコンピューティング等の次世代ナノバイオエレクトロニクスシステムの構築を目指した新しい生命関連科学技術研究として展開されている．

プラズマナノバイオエレクトロニクスの研究は，大きく二つに分類できると考えている．一つは，プラズマイオン操作等により新規ナノバイオ複合物質を創製することであり，もう一つは，そのナノバイオ複合物質を組み上げてナノ電子デバイスを作製することである．

この生体分子を用いた複合物質創製や電子デバイス作製には，生体分子が安定に存在できる液相が不可欠であり，液体中もしくは液体と接触して生成されたプラズマが有用であると考えられ，これらの先進的液相プラズマの生成と応用も重要な研究課題である．

このような背景の下，筆者らは，DNA やタンパク質に代表されるナノスケールの生体分子材料とカーボンナノチューブに代表されるナノカーボン物質で構成される新規ナノ複合物質が，自己組織化，分子認識，高効率形成等の特徴を有しており，上述したナノバイオ分野への応用が期待されていることから，これらの形成にプラズマ理工学的手法を活用し，DNA とカーボンナノチューブの電気的特性を活用した新たなナノバイオエレクトロニクスデバイスを作製し，実用化することを目的に研究開発を行った．

2. プラズマイオン操作によるナノバイオ複合物質創製

まず，プラズマイオン操作によるバイオエレクトロニクスデバイス応用の新機能的ナノ複合物質創製として，DNA のカーボンナノチューブ(CNT)への挿入技術と内包された DNA の CNT からの放出技術の開発について述べる．

筆者らはこれまで，CNT 内部へ様々な原子・分子を注入する手法として，これらをプラズ

マ化（イオン化）し，プラズマ中に形成した電場による静電的な力を用いて内包させる“プラズマイオン照射法”を独自に開発してきた[1]．このように CNT 内部空間へ異種原子・分子を内包させるためにはイオン化が必須であるが，DNA に代表される生体高分子は一般的に熱に弱く，プラズマが生成される減圧下の気相中ではイオン化することが困難である．しかしながら，それらは大気圧下の溶液中においては容易にイオンとして存在し，中でも DNA は水溶液中において分子内に存在するリン酸基のため多価負イオンとして存在することが分かっている．このようなイオンを含む溶液は一般に電解質溶液と呼ばれ，電解質溶液中のイオンは，気体プラズマと同様に電場を印加することでその挙動を制御することが可能であるため，筆者らはこれらを「電解質プラズマ」と定義し[2]，図 1 に示すような“プラズマイオン照射法”を適用して DNA を内包した CNT の創製を実現した[3]．

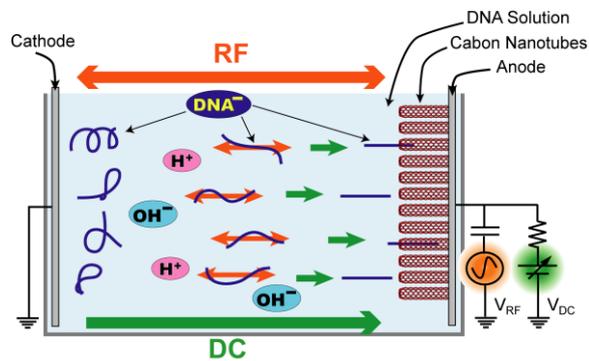


図 1. 電解質プラズマ実験装置概略図．

図 1 に電解質プラズマ実験装置図を示す．DNA 水溶液中に $5\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ のアルミニウム製アノード電極，及びカソード電極を挿入し，直流電圧 V_{DC} 及び高周波電圧 V_{RF} を独立に印加する．アノード電極上には，直径 $1\text{-}2\text{ nm}$ の単層カーボンナノチューブ(SWNT)及び直径 $3\text{-}5\text{ nm}$ の二層カーボンナノチューブ(DWNT)を塗布してある．

DNA は溶液中で負イオンとして存在するため，直流電場を印加することでアノードへの DNA 負イオン照射を行うことができる．また，高周波電場を印加すると，溶液中で糸玉状を呈している DNA が分子内分極と高周波電場との相互作用で伸長することがわかっているため[4]，伸長した DNA を CNT に照射することで DNA の内包効率が向上することが期待できる．本実験では，シトシン(C)，グアニン(G)，アデニン(A)で構成される 1 重螺旋 DNA を用いており，1 本の DNA 内に存在する塩基数（鎖長）を添字 x で C_x のように表す．

図 2 に透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察した DNA 負イオン照射後の (a) SWNT 像及び (b) DWNT 像を示す．ここでは，30 塩基で構成されている長さ 10 nm 程度の A_{30} および C_{30} を用いている．図 2(a)では SWNT 内部に 1 次元構造物質が内包されていることが分かる．上下の図は同じ写真であり，下図では内包物質を黒線で示している．この物質の長さは用いた DNA である A_{30} ($\sim 10\text{ nm}$) とほぼ同一であるため，SWNT 内部に DNA を内包することに成功したと言える [3]．

一方，SWNT よりも直径の太い DWNT に DNA (C_{30}) 負イオンを照射した場合には[図 2(b)]，非常に多数の DNA が密集して内包されているのが分かる．また DWNT の場合には，直流電場のみでも十分に DNA が内包されており，内直径が太い場合には高周波電場による DNA の

伸長作用なしでも内包されることが明らかとなった[5].

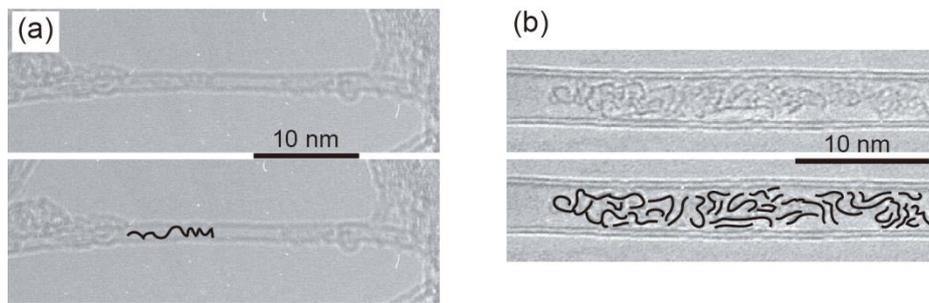


図2. DNAを内包した (a) 単層カーボンナノチューブと (b) 二層カーボンナノチューブ.

これらの DNA 内包 CNT は遺伝子デリバリーシステムへの応用も可能であり, その場合には CNT 内部から DNA を放出する必要がある. この CNT 内部からの DNA の放出に関しては, いくつかの方法が提案されているが, 筆者らは電界により放出する手法を提案している. その原理実証を行う目的で, 図 3(a)に示すように C_{30} を内包した DWNT を塗布した電極を水中に挿入し, 挿入時とは逆方向の電場を印加後, 電極を挿入した水の紫外・可視光吸収特性を測定した. その結果, 図 3(b)に示すように, 電場印加時間の増加とともに, 水中に存在する C_{30} の吸収ピーク (275 nm) が次第に増加することが観測され, DWNT に内包されていた DNA が水中に放出されたことを示している [6].

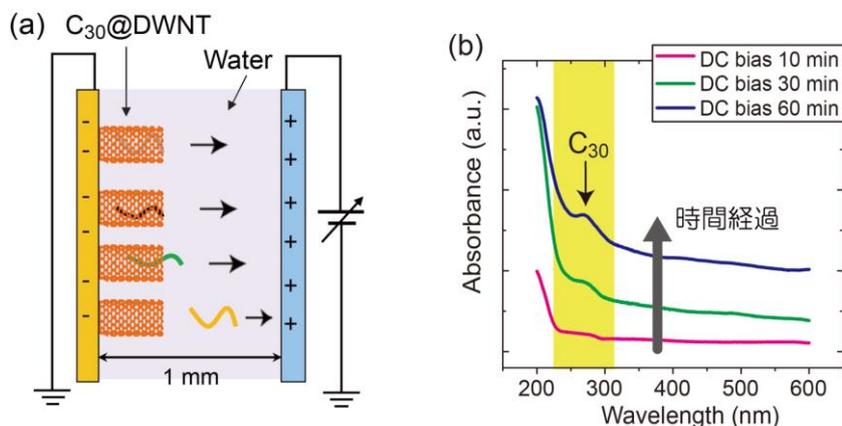


図3. (a) DNA放出実験装置. (b) DNA放出後の水溶液の紫外・可視光吸収スペクトル.

3. 液相プラズマプロセスによるバイオエレクトロニクスデバイス創成

これまで述べた液相プラズマプロセスにより生体分子である DNA を用いた複合物質の形成に成功している. この DNA とカーボンナノチューブとの複合物質は, その特異的な電気的・光学的特性によりナノバイオエレクトロニクスデバイスとしての応用が期待されている. この新規な電気的特性が期待できる DNA を内包した SWNT を, 図 4 に示すような電界効果トランジスタ (FET) のチャンネルとしてソース - ドレイン間に架橋し, ゲート電圧 V_G 及びソース - ドレイン電圧 V_{DS} を変化させ, ソース - ドレイン電流 I_{DS} を測定することで, その特性を調べた.

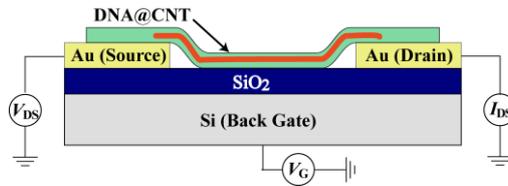


図 4. DNA 内包カーボンナノチューブを用いた電界効果型トランジスタ.

図 5 に DNA 内包 SWNT で作製した FET の電気特性を示す. DNA 照射前の Pristine SWNT [図 5(a)点線] は, V_G が負の値で I_{DS} が上昇する p 型半導体特性を示しており, 一方, シトシン(C₃₀)を内包した SWNT [図 5(a)青実線] は, その p 型の半導体特性が強まっている. これは, SWNT からシトシンへの電荷移動が生じ, SWNT が正孔リッチ状態になることで p 型半導体特性が強まったためと考えられる. これらの結果に対して, グアニン(G₃₀)を内包した SWNT は図 5(a)の赤実線で示すように全く反対の, V_G が正の値で I_{DS} が増加する n 型の電気特性を示すことが観測された. ここでは, シトシンの場合とは反対に, グアニンから SWNT へ電荷移動が生じ, SWNT が電子リッチ状態になり, n 型半導体特性に変化したと考えられる [7].

一方, 同様の DNA 負イオン照射条件において, 図 5(b)に示すように, V_G が正の値とともに負の値でも I_{DS} が増加する電気特性が得られ, さらにその場合に $V_G = -20$ V 近傍で新たなピークが観測されることが分かった. これは, DNA の伸長度や SWNT の配向度等に差異が生じることで DNA の内包効率が変化し, SWNT を n 型半導体特性に変化させるグアニンが部分的に SWNT に内包されることによって, 内包されていない p 型半導体特性領域との間で pn 接合が形成されるために生じることが明らかとなった. この現象は, アルカリ金属-ハロゲン原子内包 SWNT の pn 接合[8]で得られた結果とも一致している.

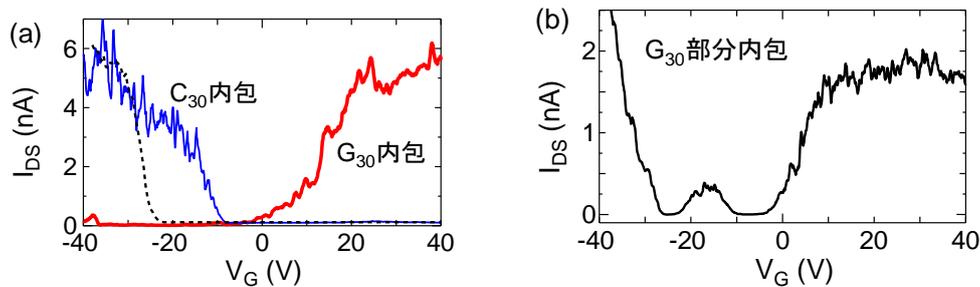


図 5. DNA 内包 SWNT 電界効果型トランジスタの電気特性. (a) 空の SWNT (点線), C₃₀ 内包 SWNT (青実線), G₃₀ 内包 SWNT (赤実線), (b) G₃₀ 部分内包 SWNT.

これらの DNA と SWNT との電荷移動は, DNA の塩基と SWNT のイオン化ポテンシャル (酸化還元電位) の違いによって生じたものと考えられる. すなわち, グアニンが 4 種の塩基の中で最も低い酸化電位を示し, シトシンは比較的高い酸化電位を示すこと [9], さらに, SWNT のイオン化ポテンシャルがグアニンとシトシンの中間に存在し, その結果, グアニンは SWNT に電子を供給し, シトシンは SWNT より電子を受け取ることで, それぞれ電子ドナー及びアクセプタとして機能し, SWNT の電気特性における n 型発現及び p 型強化に至ったものと考えられる [7]. このように塩基の種類によって CNT の電気特性を制御でき, 塩基の組み合わせによって pn 接合が形成できることを実証した.

これらの DNA 内包 CNT においては、DNA 及び CNT がそれぞれ光を吸収する特性を持っており、吸収した光によって分子内の電子が励起されることで、電気特性が変化すると考えられる[10]. DNA 内包 CNT の電気特性に対する光照射の効果を図 6 に示す. ここでは、内径が大きく DNA の内包率が比較的大きい DWNT を使用した結果について述べる. DNA が内包された DWNT に対して 400 nm の光を照射することによって、シトシンとグアニンのどちらの場合にも、その電圧-電流特性が光照射前（黒線）と比較して n 型特性を助長する方向（ V_G が負の方向）にシフトする（赤線）ことを世界で初めて観測した. これは、光照射により励起された DNA の電子が DWNT に移動することにより引き起こされるためであり、特にグアニンは光照射に敏感に反応し、励起されて移動する電子量が多いため、そのシフト量が大きくなったと考えられる. さらに、光照射を停止すると電気特性が光照射前の状態に戻り（青線）、可逆的な特性を示すことが明らかとなっており、この結果は、有機半導体としての DNA 内包 DWNT が光スイッチとして応用でき、ナノバイオ光デバイスとして有望な材料であることを示している.

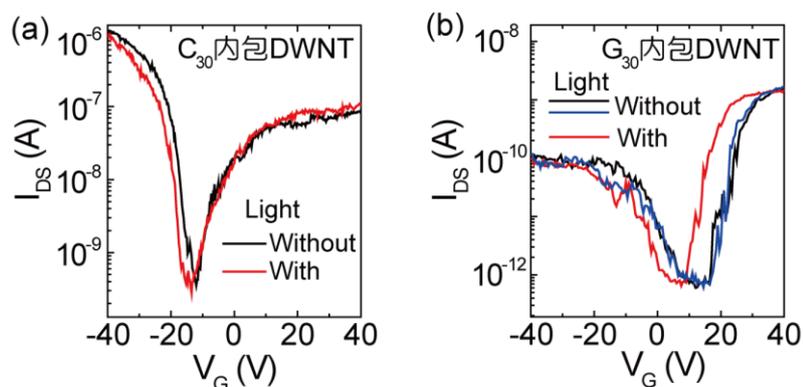


図 6. DNA 内包 DWNT 電界効果型トランジスタの電気特性に対する光照射の効果.
(a) C_{30} 内包 DWNT, (b) G_{30} 内包 DWNT.

さらに、この DNA 内包 DWNT で作製した電界効果型トランジスタ (FET) を 10 ケルビン (K) 程度の低温まで冷却し電気特性を測定したところ、図 7(a) に示すように V_G 対して I_{DS} が間欠的に流れており、クーロン振動と呼ばれる量子効果現象が発現していることが明らかとなった[11]. これは、DNA がカーボンナノチューブの内部で量子ドットとして機能したためと考えられる.

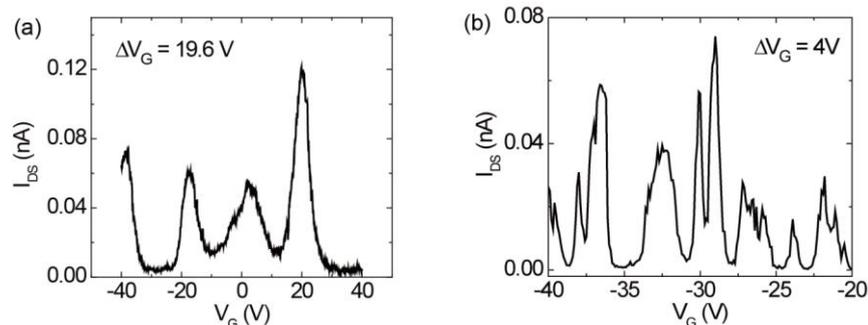


図 7. 低温 (10K) における (a) C_{30} 内包 DWNT および (b) C_{30} 外接 DWNT の電界効果型トランジスタの電気特性.

ここで、DNA(C₃₀)を DWNT 内部に内包した場合 (図 7(a)) と DNA を DWNT の周りに外接した場合 (図 7(b)) を比較してみると、V_Gのピーク間の電位差が、内包の場合が外接の場合よりも非常に大きいことが分かった。この V_Gの電位差は量子ドットとして機能する DNA の間隔に反比例するため、DNA を DWNT 内部に内包した方が、DNA 間の間隔を狭くすることができ、クーロン振動のピーク間隔を広げることが可能であることが分かった。この信号は、数個の電子で動作するため、極めて低消費電力の量子エレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている。

4. まとめ

本研究では、液相プラズマ中の DNA 負イオン照射による DNA とカーボンナノチューブとの複合物質の創製と DNA の放出技術開発を行うとともに、塩基配列を制御した DNA を CNT へ内包することで、CNT の電気的特性を制御でき、さらに DNA を量子ドットとして機能させることで、新たな量子効果エレクトロニクスデバイスを実現可能であることを示した。

DNA 等の生体分子は、自己組織化能力、自己修復能力を有していることと、プラズマの照射により活性化する等の特異な性質を持っているため、今後は自己修復によるエラーフリーのデバイスや回路を自己拡張するデバイス等の新概念のナノバイオエレクトロニクスに発展する可能性があり、多方面の角度から研究を進めている。

謝辞

本研究は、(財)インテリジェント・コスモス学術振興財団によるインテリジェント・コスモス奨励賞と実用化研究助成の助成を受けて行われた。また、本研究における共同研究者の畠山力三名誉教授、李永峰教授、岡田健助教、陳強博士に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] R. Hatakeyama, T. Kaneko, W. Oohara, Y. F. Li, T. Kato, K. Baba and J. Shishido, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 024009 (2008).
- [2] T. Kaneko, T. Okada and R. Hatakeyama, *Contrib. Plasma Phys.* **47**, 57 (2007).
- [3] T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama and K. Tohji, *Chem. Phys. Lett.* **417**, 288 (2006).
- [4] M. Washizu and T. B. Jones, *J. Electrostatics* **38**, 199 (1996).
- [5] Y. F. Li, T. Kaneko and R. Hatakeyama, *Small* **6**, 729 (2010).
- [6] Y. F. Li, S. Chen, T. Kaneko and R. Hatakeyama: *Chem. Commun.*, **47**, 2309 (2011).
- [7] T. Kaneko and R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Express* **2**, 127001 (2009).
- [8] T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara and K. Tohji, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 083109 (2009).
- [9] K. H. Yoo, D. H. Ha, J. O. Lee, J. W. Park, J. Kim, H. Y. Lee, T. Kawai and H. T. Choi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 198102 (2001).
- [10] Y. F. Li, T. Kaneko, Y. Hirotsu, and R. Hatakeyama, *Small*, **6**, 27 (2010).
- [11] Y. F. Li, T. Kaneko and R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 023104 (2010).