

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高純度DNA 光・電子素子の応用開発」

研究開発成果等報告書

平成22年3月

委託者：北海道経済産業局

委託先：特定非営利活動法人ホトニクスワールドコンソーシアム

目次

I 研究開発の概要	1
1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
2. 研究体制	3
3. 当該研究開発の窓口	5
II 研究成果報告	6
1. ハイブリッド化によるDNA 光・電子素子の安定化技術開発 有限会社 緒方材料科学研究所	6
2. 封止したDNA 光・電子デバイスの分析と機能評価 株式会社 生野製作所	15
3. DNA 光・電子デバイスの性能向上 千歳科学技術大学	30
III 全体の総括	34

研究開発の概要

インターネットあるいは地上デジタル放送などの光情報通信技術の急速な進展が進んでおり、このために現在よりは更に迅速で大量の情報処理を行うための高効率の発光素子及び光を伝播するための導波路が必要である。特に発光素子はテレビ、パソコン、携帯電話のバックライトさらには照明用として用いられていて高性能発光素子に対する要求は世界的に大きい。現在使用されている光ファイバー、発光素子などの光デバイスはシリコンなどの無機材料が使われているが、微細加工を大量に行うのにはコスト低減および素子の柔軟性に欠けている問題がある。これに対して有機材料を光デバイス材料として用いられれば加工性能がはるかに優れていて、柔軟性に優れていて大量生産に適している。このために有機発光素子（有機 EL）がすでに開発されて、SONY 社は有機 EL を用いた 14 インチテレビの市販を 2008 年から開始した。さらに省エネルギー化の流れが加速している中で太陽電池の開発が世界的に進められているが、シリコン系太陽電池では変換効率が 15% 程度であり、20～30% の高い変換効率の可能性がある有機色素太陽電池の開発が急速に進められている。

有機色素を用いるこれらの光デバイスは優れた性能を有するものの、例えば有機 EL では寿命が 1 万時間を越えておらず、有機太陽電池も変換効率が 30% に達していても寿命が 1 年程度であり、有機光デバイスの高性能安定化、耐久性の向上が急務とされている。これに対して DNA - 光学色素複合体を光材料として用いると著しく光機能が増幅されることをこれまでに見出してきた。本研究は、DNA 光学薄膜を使った発光素子及びレーザの研究においてこれまで得られた成果を基に、将来の光 IP ネットワークに必要な集積光信号処理デバイスに向けて、DNA と様々な光学色素の組み合わせを詳細に検討することによって光増幅機能を有するアクティブ素子（薄膜 DFB レーザ・導波路形光増幅器）を実現し、さらに分岐導波路・方向性結合器などのパッシブ素子との集積化を図り、情報通信技術のための安定性かつ耐久性に富んだ光論理素子を開発することを目的とする。

生体の遺伝情報を担っている DNA は対イオンとしてナトリウムイオンであり、水溶性であるが、カチオン性脂質とイオン交換することによって水に不溶でエタノール、N - メチルピロリドンなどの有機極性溶媒に可溶となる。この場合、DNA の二重らせん構造は保持されているので、波長変換、光スイッチなどの光機能を有する芳香環化合物を DNA の二重らせんの中に挿入（インターカレーションという）することが可能となり、さらに大きな特徴として光学色素の光機能、あるいは電子機能が大きく増幅されることがあり、他の高分子材料には無い高性能化が可能である。しかし、DNA 複合体は吸湿性が大きいために高性能の光・電子機能の増幅が環境変化によって大きく変動することが DNA 光・電子素子への応用の場合の解決すべき大きな課題となっている。本研究開発では、DNA 発光素子、光メモリ、電界効果トランジスタなどの光・電子素子の耐久性、安全性および光性能の大幅な向上を図り、デバイスの耐久性が 5 年以上とすることを目標とする。

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

DNA 光・電子素子の大きな特徴として光・電子機能が大きく増幅されることがあるが、DNA 複合体は吸湿性が大きいために素子としての光・電子機能の増幅が環境変化によって大きく変動することが DNA 光・電子素子への応用の場合の解決すべき大きな課題となっている。本研究開発では、DNA 発光素子、光メモリなどの光・電子素子の耐久性、安定性および光機能の大幅な向上を図ることを特徴とする。

1-1. ハイブリッド化による DNA 光・電子素子の安定化技術開発

(有限会社 緒方材料科学研究所)

DNA - 脂質複合体はフィルム、ファイバーなどへの成形性が良く、光学色素をこの複合体に導入すると大きな光増幅が起こるが、高い湿度になると吸水することによって光機能が大幅に低下する。そこで DNA - 脂質 - 光学色素の複合体を水分が入らないように封入する技術の開発が必要となる。この技術の開発のために水分の吸収が著しく少ない疎水性材料とブレンドさせることによって DNA デバイスの安定化を図る。このためにまずガラスの中への封入を行うゾル - ゲル法を利用する。すなわち、ゾル材料(水ガラス)中に DNA - 脂質 - 光学色素の混入比率が 20wt%以上となる高い相溶性を有する脂質をキラル脂質の構造を変えることによって実現して、DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とする。さらにポリマーブレンド法による DNA 光・電子デバイスの安定性・耐久性の向上技術の開発を行う。このために当社が開発した合成高分子と DNA - 脂質を均一にブレンドして透明な薄膜を得る技術を応用し、光機能を有する合成高分子、たとえばポリ(メチルメクリレート)、フッ素化ポリ(メチルメタクリレート)およびこれらの共重合体もしくはポリカーボネートとのブレンド技術を開発し、DNA 光・電子素子の安定化を図る。DNA - 脂質 - 光学色素複合体が 20wt%以上相溶するための封止ポリマーの搜索と相溶化剤の搜索によって DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とする。

1-2. 封止した DNA 光・電子デバイスの分析と機能 (株式会社 生野製作所)

DNA 光・電子デバイスの解析と回路製作技術を微細加工技術に生かして確立する。このために DNA 光・電子素子の解析と機能評価の解析を行う。すなわち、1-1で開発された DNA 光・電子素子のゾル - ゲル材料およびポリマーブレンド法による封止された DNA 光・電子素子中のナノレベルでの相溶状態と相分離状態を電子顕微鏡および位相差熱量分析装置(DSC)によって解析してナノレベルでの DNA 素子の構造を調べる。相溶性あるいは分散性を向上する相溶化剤の最適添加量が 1%以下となる薄膜化の方法について検討する。相溶性あるいは分散性が向上した場合には水分の浸入が完全に阻止されるために、封止した DNA 光・電子素子の安定性・耐久性が 5 年以上となることが予測されるので、封止した DNA 光・電子デバイスの機能評価を行う。

1 - 3 .DNA 光・電子素子の性能向上 （千歳科学技術大学）

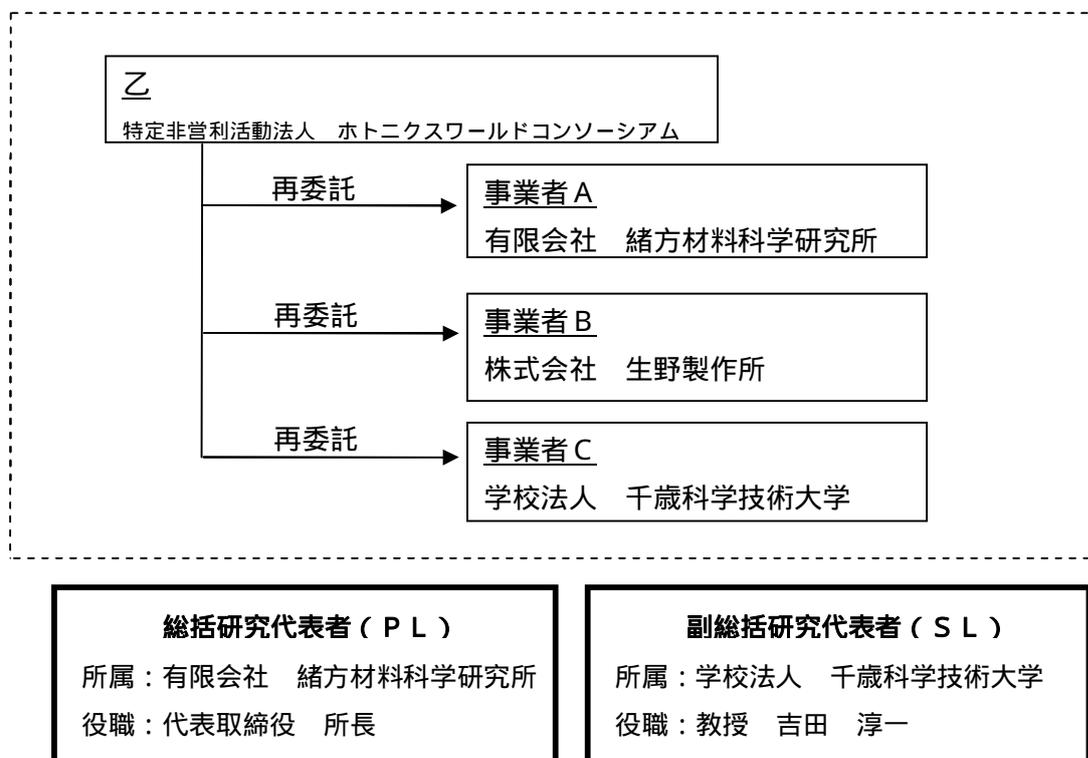
1 - 1 の DNA デバイスの安定性向上および 1 - 2 の DNA デバイスの構造解析の開発結果を参考にしながら DNA 薄膜レーザとして単一波長レーザ発振と電気 - 光変換効率が 20%以上となる DNA - 色素複合体の基本構造および実装可能なレーザ発振性能の明確化および製作プロセス上問題である耐水性材料の向上をはかり、DNA 多層構造の基本的考え方を明らかにする。素子間の導波路結合及び伝播に伴う損失・偏波特性・スロストークなどを明確にし、集積化に伴う課題の解決に当たる。また共振器内蔵型非線形光導波路構造の形成による光論理動作の検討も並行して実験し、DNA 機能性光導波路としての特徴が発揮される構造等の探求を行う。これらの問題の解決に向けて具体的に以下の課題を検討する。

- (1) DNA およびグラッド材料(高分子膜等)の加工プロセスを考慮したレーザ活性層及び導波路層構造及び材料の決定、及びレーザ内部の損失及び損失要因の解明。
- (2) レーザ発振の基本特性の把握を行い励起パワーとレーザ光の特性の関係性の解明。信号光波長における共振器内蔵光導波路の透過・吸収特性を評価し、損失要因を明らかにする。また新たに耐久性の高い材料でコーティングした状態の光導波路の基礎データを取得し、実装可能であるかを解明する。

2 . 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

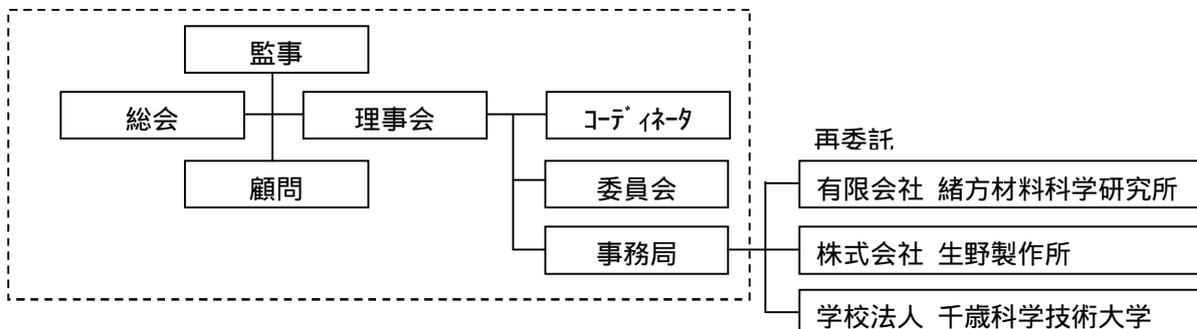
1) 研究組織(全体)



2) 管理体制

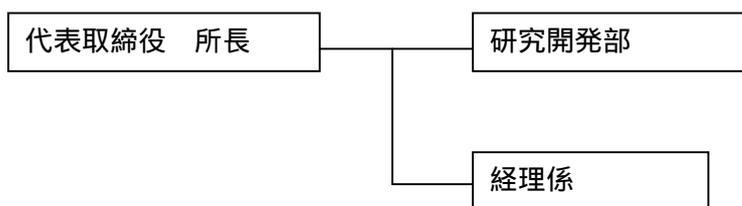
事業管理者

[特定非営利活動法人 ホトニクスワールドコンソーシアム]

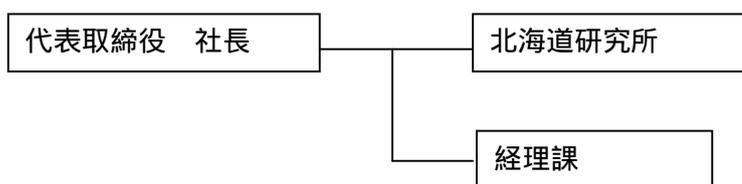


(再委託先)

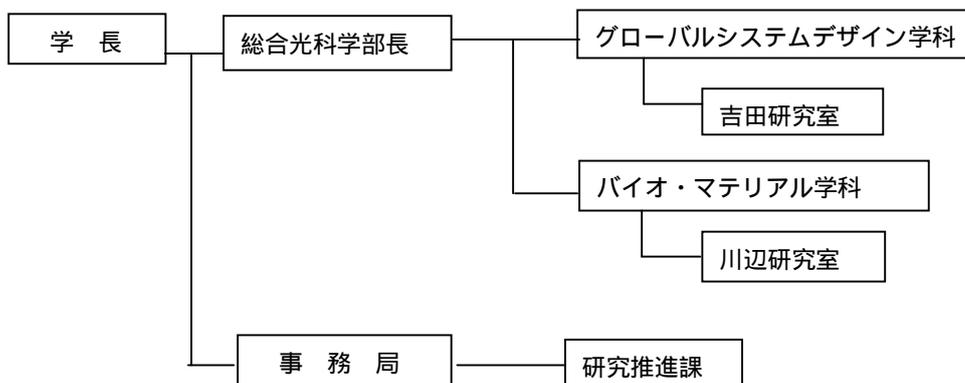
有限会社 緒方材料科学研究所



株式会社 生野製作所



学校法人 千歳科学技術大学



(3) 研究者氏名

有限会社 緒方材料科学研究所

代表取締役・所長 緒方 直哉

研究員 田邊 扶由子

株式会社 生野製作所

取締役経営企画室室長 鏡 好晴

研究員 山岡 寛司

研究員 石原 公紀

研究員 庄子 敦

研究員 松本 亮大

学校法人 千歳科学技術大学

加-バルシステムデザイン学科・教授 吉田 淳一

バイオ・マテリアル学科・教授 川辺 豊

(4) 協力者

大日本印刷株式会社 バイオマテリアル研究所

所長 高橋 洋一

株式会社 ニフコ 常務取締役イノベーションセンター長

小俣 順昭

3. 当該研究開発の窓口

事業管理者

特定非営利活動法人 ホトニクスワールドコンソーシアム

事務局次長 磯崎 徹

Tel : 0123-42-0523 Fax : 0123-42-0554

E-mail : toru.isoizaki@city.chitose.hokkaido.jp

研究成果報告

1. ハイブリッド化による DNA 光・電子素子の安定化技術開発

有限会社 緒方材料科学研究所

1 - 1 研究の概要

DNA - 脂質複合体はフィルム、ファイバーなどへの成形性が良く、光学色素をこの複合体に導入すると大きな光増幅が起こるが、高い湿度になると吸水することによって光機能が大幅に低下する。そこで DNA - 脂質 - 光学色素の複合体を水分が入らないように封入する技術の開発が必要となる。この技術の開発のために水分の吸収が著しく少ない疎水性材料とブレンドさせることによって DNA デバイスの安定化を図る。このためにまずガラスの中への封入を行うゾル - ゲル法を利用する。すなわち、ゾル材料(水ガラス)中に DNA - 脂質 - 光学色素の混入比率が 20wt%以上となる高い相溶性を有する脂質をキラル脂質の構造を変えることによって実現して、DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とする。さらにポリマーブレンド法による DNA 光・電子デバイスの安定性・耐久性の向上技術の開発を行う。このために当社が開発した合成高分子と DNA - 脂質を均一にブレンドして透明な薄膜を得る技術を応用し、光機能を有する合成高分子、たとえばポリ(メチルメクリレート)、フッ素化ポリ(メチルメタクリレート)およびこれらの共重合体もしくはポリカーボネートとのブレンド技術を開発し、DNA 光・電子素子の安定化を図る。

1 - 2 研究の目的

ゾル材料中に DNA - 脂質 - 光学色素の混入比率が 20wt%以上となる高い相溶性を有する脂質をキラル脂質の構造を変えることによって実現して、DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とする。

DNA - 脂質 - 光学色素複合体が 20wt%以上相溶するための封止ポリマーの探索と相溶化剤の探索によって DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とする。

1 - 3 研究手法

(1) ポリマーブレンド法

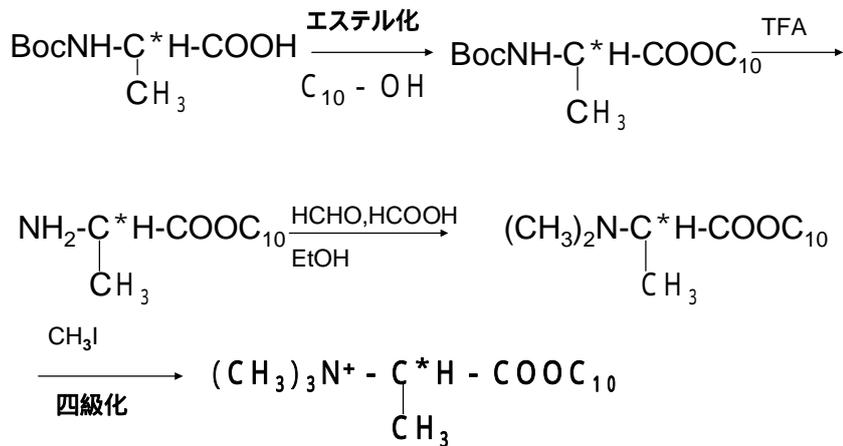
DNA - 脂質複合体はフィルム、ファイバーなどへの成形性が良く、光学色素をこの複合体に導入すると大きな光増幅が起こるが、高い湿度になると吸水することによって光機能が大幅に低下する。そこで DNA - 脂質 - 光学色素の複合体を水分が入らないように封入する技術の開発が必要となる。この技術の開発のために水分の吸収が著しく少ない疎水性材料とブレンドさせることによって DNA デバイスの安定化を図る。このためにまずガラスの中への封入を行うゾル - ゲル法を利用する。すなわち、ゾル材料(水ガラス)中に DNA - 脂質 - 光学色素の混入比率が 20wt%以上となる高い相溶性を有する脂質をキラル脂質の構造を変えることによって実現して、DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とする。さらにポリマーブレンド法による DNA 光・電子デバイスの安定性・耐久性の向上技術の開発を行う。このために当社が開発した合成高分子と DNA - 脂質を均一にブレンドして透明な薄膜を得る技術を応用し、光機能を有する合成高分子、たとえばポリ(メチルメ

クリレート)、フッ素化ポリ(メチルメタクリレート)およびこれらの共重合体もしくはポリカーボネートとのブレンド技術を開発し、DNA 光・電子素子の安定化を図る。DNA - 脂質 - 光学色素複合体が 20wt%以上相溶するための封止ポリマーの搜索と相溶化剤の搜索によって DNA デバイスの安定性・耐久性が 5 年以上となることを目標とした。

(2) キラル脂質と DNA との複合体合成

光学活性物質とは偏光を照射したときに偏光方向を右か、あるいは左に回転する物質で化学的あるいは物理的性質はまったく同一な物質である。アミノ酸を始め天然物に非常に多い。化学構造が左右対称の構造になると光学活性が発現する。この現象をキラルと呼ぶ。DNA 自体は右巻きと左巻きが存在して、さらに DNA 分子の主鎖中にキラル構造を有する糖を含んでいるので、DNA にはキラル構造がある。そこで DNA と複合体を作る脂質にキラル構造があれば、単なるイオン結合だけではなく強い相互作用が発現することが期待される。特にキラル構造を有する場合には液晶構造となることが知られているので、DNA - キラル脂質複合体には液晶性があり、吸湿性が大きく低下することが予測される。そこでキラル構造を有する脂質の合成をアミノ酸であるアラニンを出発物質として以下の経路で合成を行った。このキラル脂質と DNA との複合体の合成は通常の水溶液混合法で行った。

L-アラニン(L-AI-C10)からの脂質合成



L-AI-C10脂質

1 - 4 研究成果

(1) ポリマーブレンド法

DNA - CTMA 複合体と各種の疎水性ポリマーとの溶液法によるポリマーブレンド法を研究した。DNA - CTMA の比率はブレンドポリマーに対して 20wt%とした。各種ポリマーとのブレンド結果は表 1 に纏めて示した。ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)がもっとも均一なブレンド結果を示して、透明で均一なフィルムが作成できた。

表 1 DNA - CTMA と各種ポリマーとのブレンド結果

ポリマー	エタノール	クロロフォルム	ジクロロエタン	6F イソプロパノール	フィルム
DNA-CTMA		×	×		透明
Polycarbonate SP	×			×	半透明
Nylon CM8000	×				白濁
PMMA	×				透明
Parmax 2000	×	×		×	白濁

○:可溶 ×:不溶

Parmax2000: poly(p-phenylene) attached with phenoxy benzophenone

DNA - CTMA 複合体を各種の比率で PMMA とブレンドして透明なフィルムが得られたが、このフィルムの湿度 100%および 60%での吸水率を図 1 に示した。

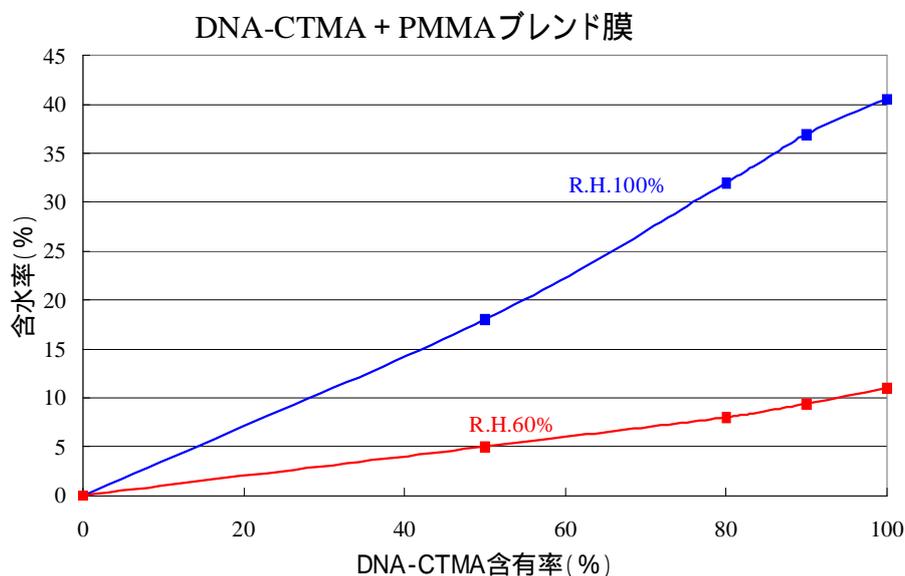


図 1 DNA - CTMA - PMMAブレンド膜の吸水性

DNA - CTMA 20wt%を含む PMMA フィルムの吸水性は湿度 100%でも 10%程度に低下して、その中に含まれた蛍光色素 DAMSDPB の蛍光量子収率は相対湿度が 1 - 100%の間で図 2 に示したように殆ど変化しなかった。

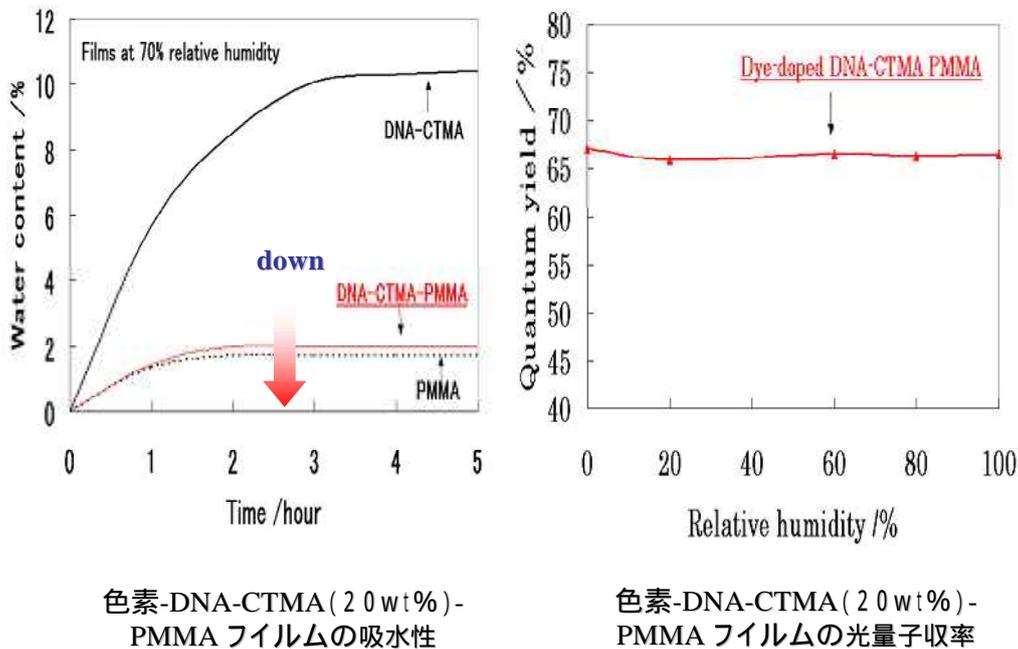
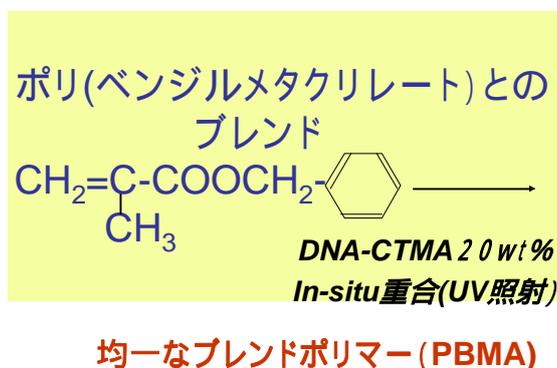


図 2 DNA - CTMA 20 wt% を含む PMMA フィルムの吸湿性と蛍光量子収率の変化

PMMA よりもさらに疎水性が大きいポリ(ベンジルメタクリレート)の中に DNA - CTMA をブレンドする目的でエタノール:クロロフォルム = 1 / 4 の溶媒を用いて溶媒キャスト法によるポリマーブレンドを行ったが、フィルムは白濁してやや相分離が起こる傾向があった。そこでモノマーであるベンジルメタクリレートの中に DNA - CTMA - 色素を溶解して、紫外線開始剤であるイルガキュア 1 wt% を入れて紫外線照射によって、いわゆる「その場重合」を行った結果、透明で均一なポリマーが得られた。



このポリマーをクロロフォルム中に 20wt% で溶解して溶媒キャスト法によってフィルムを作成した所、相分離することなく透明なフィルムが得られた。このフィルムの各種相対湿度における吸水性

および蛍光量子収率を測定した結果を図3および4にそれぞれ示した。

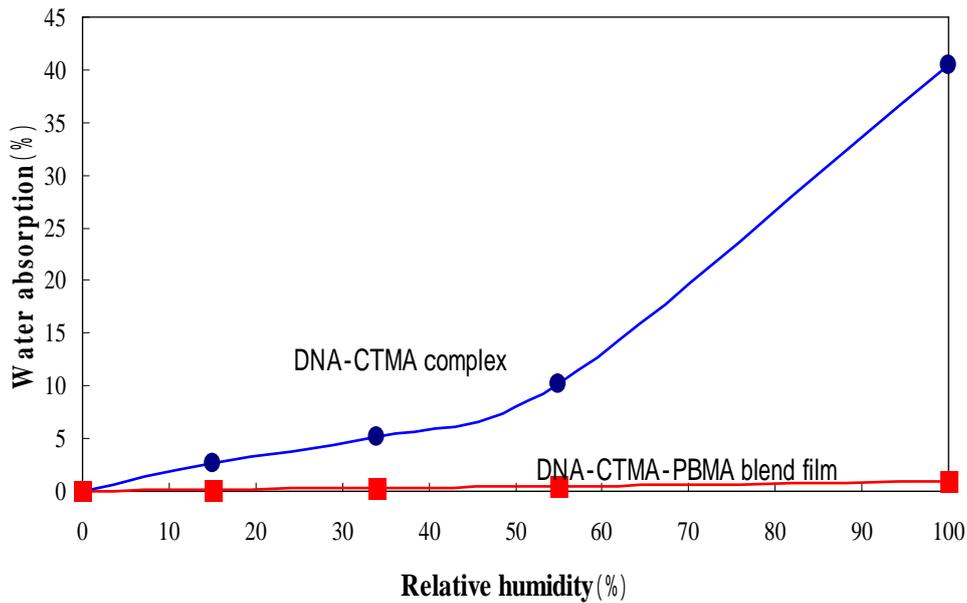


図3 DNA - CTMA - PBMAの吸水性

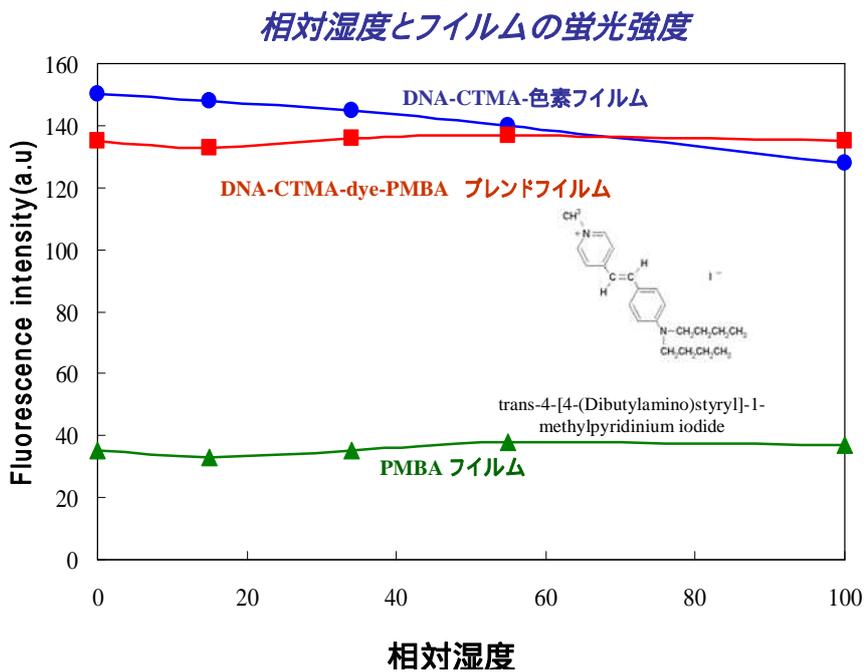
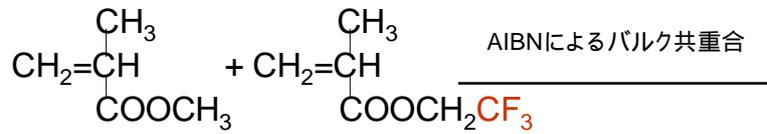


図4 蛍光強度の相対湿度による変化

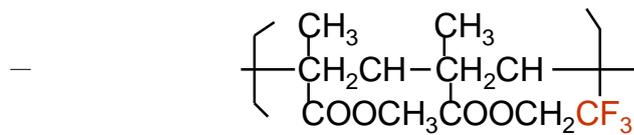
図3および4に示したように予想どおり吸水性はPMMAと比べると相対湿度100%でも1%以下となり、蛍光強度も相対湿度100%においても全く変化しなかった。

次にさらにPMBAよりも吸水性が低いと思われるフッ素含有モノマー3FMAを用いてMMAとの共重合を行った。その共重合スキームを以下に示した。

3FMAとMMAの共重合体の合成



モル比: 1/3、1/1、3/1



3FMA と MMA の 1/1 のモル比の共重合体の組成を NMR の測定で解析した結果を図 5 に示した。NMR の結果から予想どおりに 3FMA と MMA の 1/1 の共重合体を得られたことを確認した。

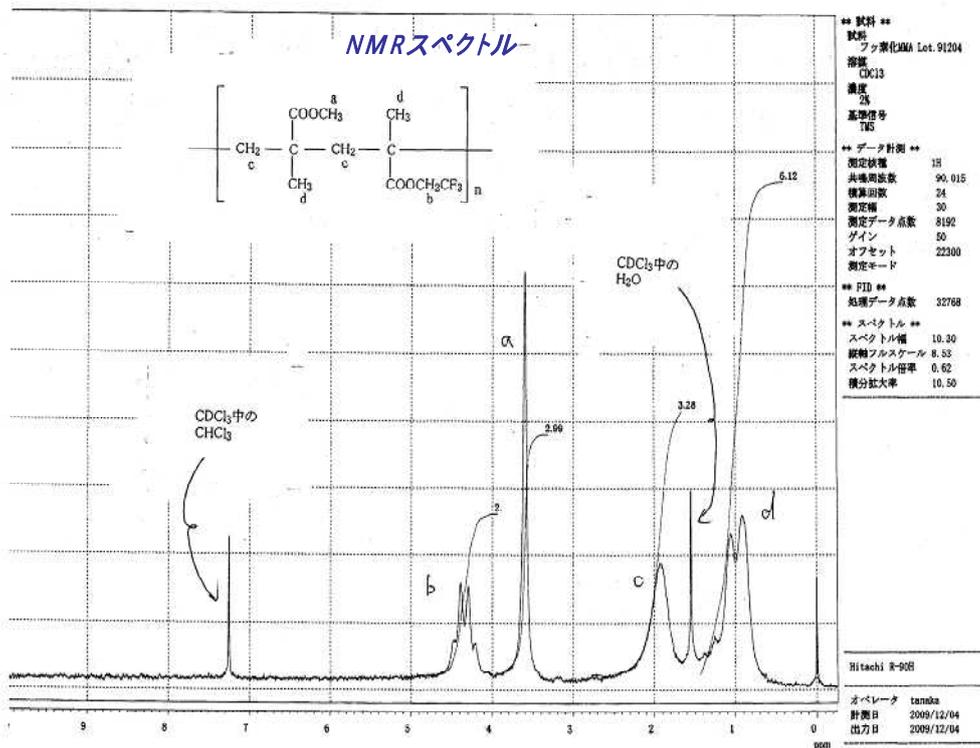


図 5 3FMA/MMA 共重合体の NMR スペクトル

(2) キラル脂質と DNA との複合体

光学活性なキラル脂質は液晶性を有するので、吸水性が通常の脂質よりもはるかに低いことが予測される。そこでキラル脂質の合成をアミノ酸である L-アラニン (L-AIC10) を出発原料として合成を行った。DNA と L-AIC10 との複合体は通常の脂質との複合体と同じくそれぞれを水に溶解した水溶液を混合することによって複合体が沈殿したので、良く水洗の後に乾燥した。

DNA と L-AIC10 複合体の合成は通常の CTMA の場合と同じように行い、得られた複合体をエタノール/クロロホルム = 1/4 の混合溶媒に溶解して溶媒キャスト法によってフィルムを作成した。このフィルムの引っ張り強さを測定した結果は図 6 に示したように極めて特異的な強さと伸びとを示した。

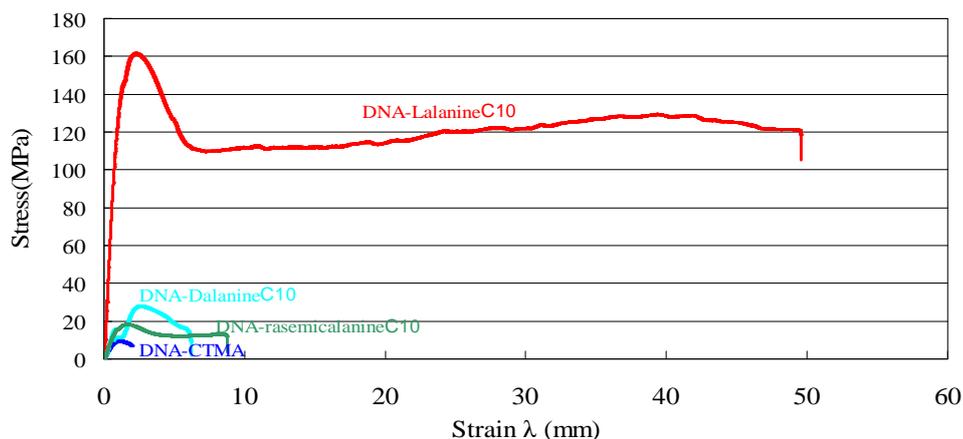


図 6 DNA - L アラニン C10 フィルムの強伸度曲線

この特異的な強伸度挙動は L-アラニン C10 のキラルな性質に基づく液晶性にあると考えられるので、フィルムの偏光顕微鏡写真を撮影した結果を図 7 に示した。

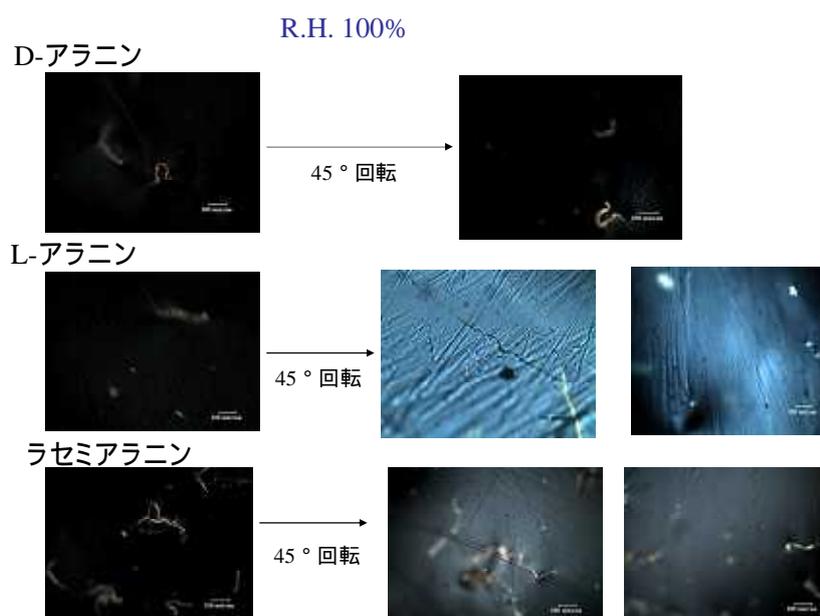


図 7 フィルムの偏光顕微鏡写真

L - アラニン C10 と DNA 複合体は液晶性を有するために、液晶性による湿度の進入が抑えられたものと考えられる。そこで L - アラニン C10 と DNA 複合体フィルムの X 線回折測定を行った結果を図 8 に示した。図 8 から明らかなように湿度 100% においても結晶構造を有することが明らかで、このために吸水性が低下したものと思われる。

各種の脂質と DNA との複合体の吸湿性を調べた結果は図 8 に示したように DNA - L - アラニン C10 複合体は通常の脂質複合体に比べると著しく吸水性は低下することが明らかとなった。

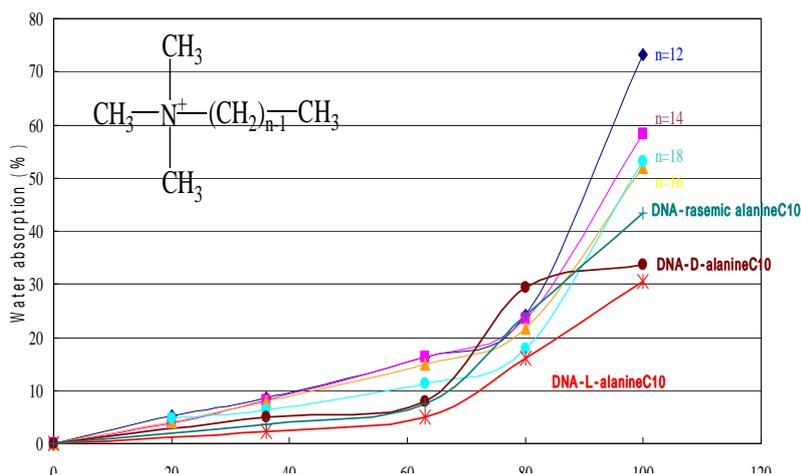


図 8 各種脂質と DNA 複合体の吸水性の比較

L - アラニン C10 と DNA 複合体フィルムの液晶性を確認する目的でフィルム表面の構造を原子力間顕微鏡 (AFM もしくは SPM) で測定した結果は図 9 に示した。図 9 では L - アラニン C10 と DNA 複合体は明確に表面構造が異なり、自己組織化された構造を有することが明らかとなった。

L - アラニン C10/DNA 複合体は低吸湿性となることが明らかにされたが、湿度 100% では約 50% の吸水性を有するので、疎水性ポリマーとのブレンドは必要と考えられる。

キラル脂質である L - アラニン C10 と DNA 複合体の吸湿性は通常の脂質との複合体と比べると大幅に吸水性は低下したが、完全に吸水性を 0 にすることはできなかった。これは DNA 分子の二重らせん構造にキラル脂質である L - アラニン C10 が結合してらせん構造の隙間から水が浸入するためと考えられ、その改善のための検討課題は残る。

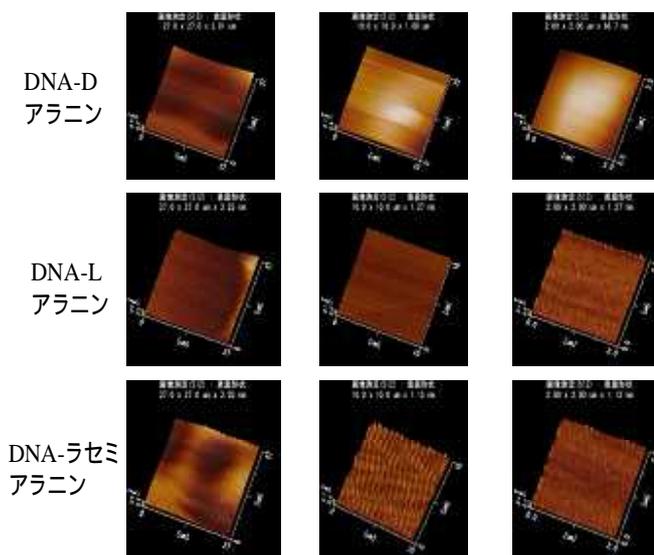


図 9 キラル脂質と DNA 複合体フィルムの表面構造

DNA - CTMA - 色素複合体の吸湿性を低下させる目的で疎水性合成高分子とのポリマーブレンドを行った結果、すでに光通信技術で使用されているポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)が任意の比率でブレンドできることを見出した。その結果、ブレンドしたDNA - CTMA - 色素複合体の吸水性は大幅に低下することが出来た。特にフッ素を含有するPMMA/MMA共重合体を用いると100%湿度においても吸水性は殆ど0となり、蛍光量子収率も安定して変化が起こらなかった。このことによってDNA光・電子素子の安定化の技術は確立された。

キラル脂質であるL-アラニンC10とDNA複合体の吸湿性は通常の脂質との複合体と比べると大幅に吸水性は低下したが、完全に吸水性を0にすることはできなかった。これはDNA分子の二重らせん構造にキラル脂質であるL-アラニンC10が結合してもらせん構造の隙間から水が浸入するためと考えられ、その改善のための検討課題は残る。

ブレンドに用いるPMMAおよびその誘導体は極めて安定であり、すでに光通信では寿命が20年以上であることが確かめられているので、DNA光・電子素子の安定性・耐久性が5年以上の目標は達成された。

2. 封止した DNA 光・電子デバイスの分析と機能評価

株式会社 生野製作所

2-1 研究の概要

DNA 光・電子デバイスの解析と回路製作技術を微細加工技術に生かして確立する。このために DNA 光・電子素子の解析と機能評価の解析を行う。すなわち、開発された DNA 光・電子素子のゾル-ゲル材料およびポリマーブレンド法による封止された DNA 光・電子素子中のナノレベルでの相溶状態と相分離状態を電子顕微鏡および位相差熱量分析装置(DSC)によって解析してナノレベルでの DNA 素子の構造を調べる。相溶性あるいは分散性を向上する相溶化剤の最適添加量が 1%以下となる薄膜化の方法について検討する。相溶性あるいは分散性が向上した場合には水分の浸入が完全に阻止されるために、封止した DNA 光・電子素子の安定性・耐久性が 5 年以上となることが予測されるので、封止した DNA 光・電子デバイスの機能評価を行う。

2-2 研究目的

DNA 光・電子素子の解析と機能評価の解析を行う。DNA 光・電子素子とゾル-ゲル材料およびポリマーブレンド法による封止素子中のナノレベルでの相溶状態と相分離状態を電子顕微鏡によって解析してナノレベルでの相溶あるいは分散性を有する相溶化剤の最適添加量が 1%以下となる条件を設定する。この状態で封止した DNA 光・電子素子の安定性・耐久性が 5 年以上となる機能評価を行う。

2-3 研究手法

量子効率の増幅によって新しい光学材料への可能性を秘めている DNA であるが、問題点もある。DNA は構造上、リン酸基を含んでおり、それが原因で水分を吸着しやすくなり、水の吸脱着によって二重らせん構造が変化し、それにより光物性が劣化する(図 1)。

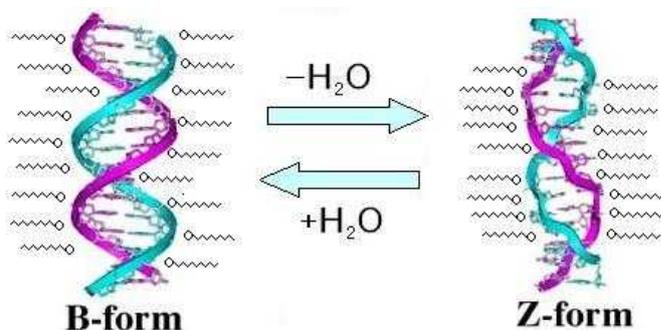


図 1 DNA-CTMA への水分子吸脱着のイメージ図

そこで、本研究では撥水性の高いフッ素系化合物への分散を試みた。これらの互いの構造を理解し、水を吸着せずに光学特性を維持する新材料を作製するというのが本研究の目的である。

2 - 3 - 1 実験方法

DNA 複合体の合成

図 2 に DNA 複合体の合成手順を示す。DNA 原料 6.5 g、CTMA 6.5g をそれぞれ 1L の水に溶解し、この CTMA 水溶液を室温攪拌下で、DNA 水溶液をゆっくりと滴下し白色の沈殿を得た。そのまま数分間攪拌後、その溶液を 1 日冷却保存し、泡(反応しきれなかった CTMA)が出なくなるまで沈殿物を水洗いした後、40 °C で 48 時間真空乾燥して白色粉末の DNA-CTMA を得た。DNA-CTMA の収率は、約 90% と高い収率であった。

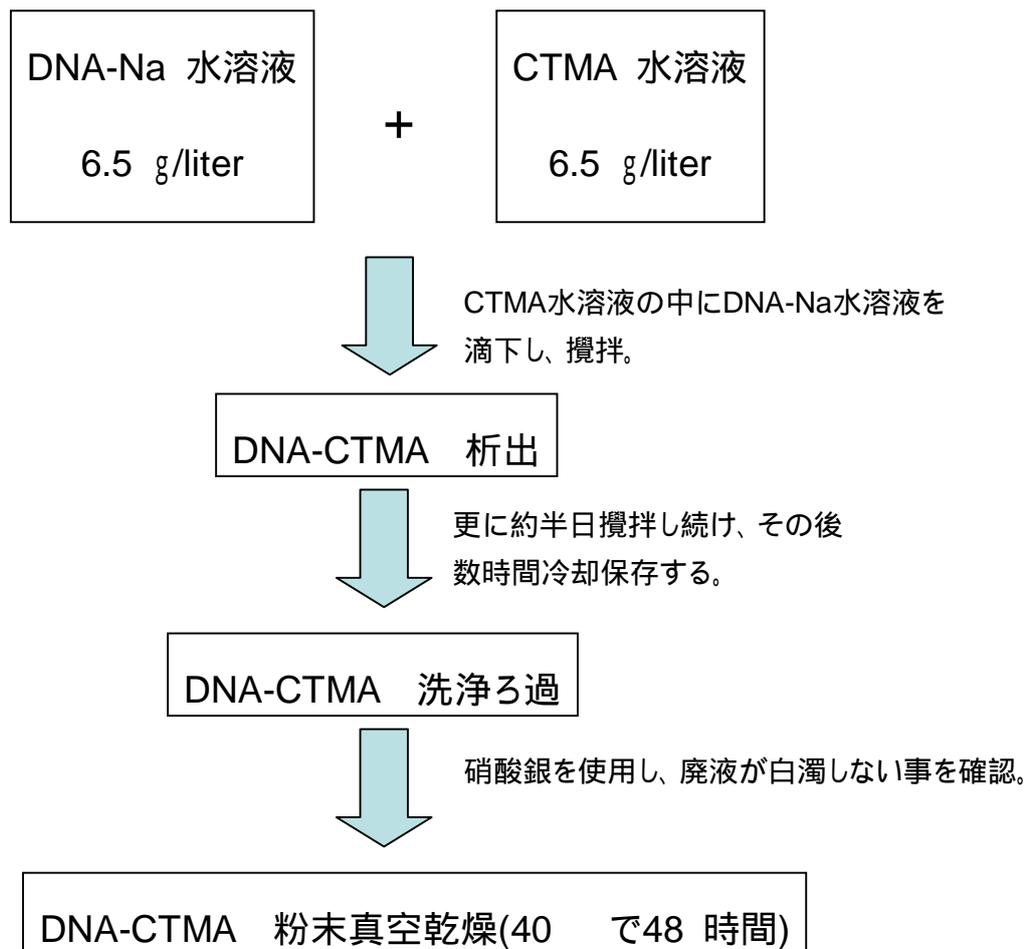


図 2 DNA-CTMA の合成手順

フッ素化ポリマーと DNA 脂質複合体ブレンド膜の作製

3FMA/MMA と DNA-DDDA (二本鎖脂質 n=12) のポリマーブレンド

3FMA/MMA ポリマーは硬すぎてカッターでも切れないのでロットごとクロロホルム単独溶媒に溶解し、その溶液をテフロンシャーレに流し込み乾燥させることで 3FMA/MMA ポリマーの膜を得た後、3FMA/MMA=10/0 ホモポリマーと 3FMA/MMA=1/1 のコポリマーをそれぞれ DNA-DDDA に相溶させブレンド膜を作製した。実験条件は以下になる。

・ 3FMA/MMA=10/0 ポリマーを 0.4g と DNA-DDDA 0.1g を混ぜたものをクロロホルム単独溶媒 10ml に溶解させ、テフロンシャーレ上で乾燥させると、透明度の高いブレンド膜を得た (20wt%)。

・ 3FMA/MMA=1/1 ポリマーを 0.4g と DNA-DDDA0.1g を混ぜたものをクロロホルム単独溶媒 10ml に溶解させ、テフロンシャーレ上で乾燥させると、透明度の高いブレンド膜を得た (20wt%) 。
3FMA/MMA=3/7、1/9 も DNA-DDDA と 20wt% でブレンド膜を作製したが、相分離した。



図3 レーザ顕微鏡観察 (上図 1000倍 : 3FMA/MMA 3/7 下図 1000倍 : 3FMA/MMA 1/1)

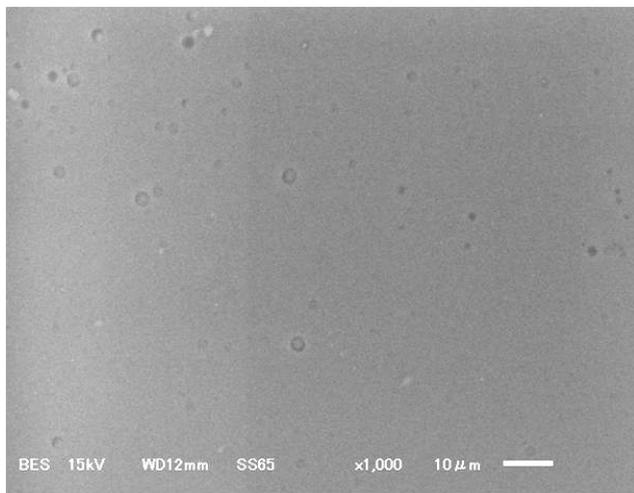
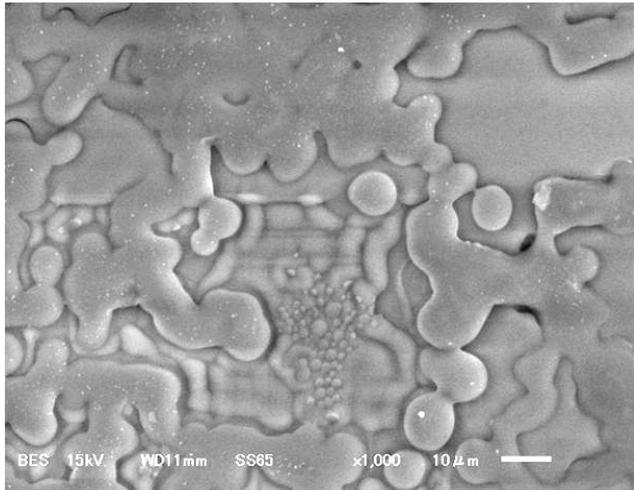


図4 走査型電子顕微鏡観察（上図 1000倍：3 FM/MMA
3/7 下図 1000倍：3 FM/MMA 1/1 ）

2 - 3 - 2 キャスト膜の作製

図5 キャスト膜の作製手順を示す。濃度を調整した発光化合物と DNA-CTMA(0.6 g)とフッ素系高分子あるいは PMMA(0.6g)をクロロホルム：エタノール(4：1)の混合溶媒 10m l にそれぞれ溶解し、溶液を24時間安定させた。それをテフロンシャーレにキャストし、ガラスシャーレの中で40に設定された恒湿乾燥機で24時間放置して、溶媒を蒸発させ膜を形成させた。キャスト膜の膜厚測定にはデジタルマイクロメーターを使用した。この条件下で作製した膜厚は、200～300μmであった。

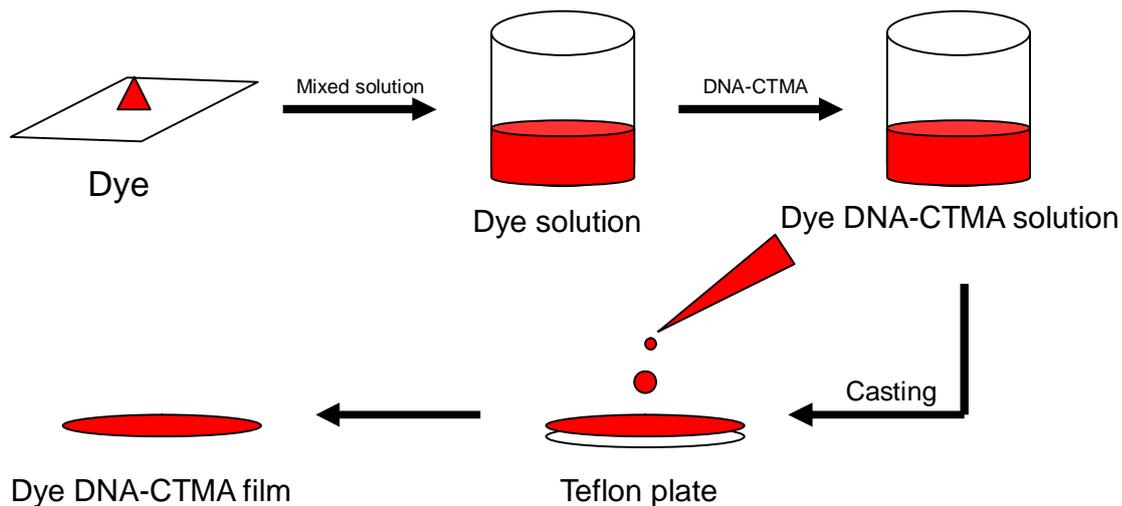
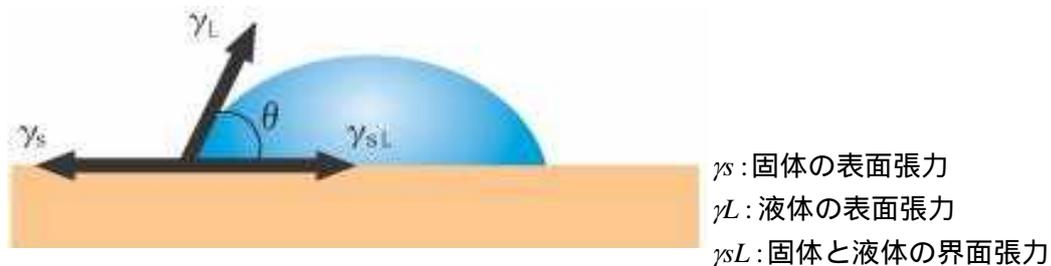


図5 キャスト膜の作製手順

2 - 3 - 3 接触角の測定実験法

ここでは、作製した DNA 薄膜および撥水性高分子薄膜の水分吸着能力を調べるために検討した水の接触角測定の手順について説明する。液体を固体表面に滴下すると、液体は自らの持つ表面張力で丸くなり、以下のような式が成り立つ。



$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos \theta + \gamma_{sL}$$

この式は Young の式で、この液滴の接線と固体表面とのなす角度 θ を「接触角」という。

「接触角」は「ぬれ」を表す指標としてはとても直感的でわかりやすく、あらゆる産業分野において、表面評価手法として採用されている。

その他の特長を挙げると

1. 表面のわずかなコンタミ、汚染、それが単分子膜レベルであっても、値が大きく変わることが多い。
2. 複雑な理論が分からなくとも測定ができる。

3. 基本的には、難しい操作を必要としない。(近年は、パソコンによる処理が主流のため、さらに容易になった。)

などがある。

接触角測定法は外的要因による影響に敏感である。例えば温度、湿度、固体の表面粗さ、静電気など、様々なファクターが影響するため、なるべく測定環境を一定にすることが必要である。本研究では、DNA 薄膜と撥水性高分子に DNA を分散させた薄膜の湿度変化による親水性を調べるため、両方の薄膜を真空乾燥機にて乾燥させ、硫酸水溶液を放置した恒湿状態のデシケータの中(図6)に一定時間放置し、各湿度条件下での膜表面にピペットで1 μ の水滴を滴下し、接触角をデジタルマイクロスコープ(図7)を用いて、モニター上で水滴の横軸、縦軸を計測した。

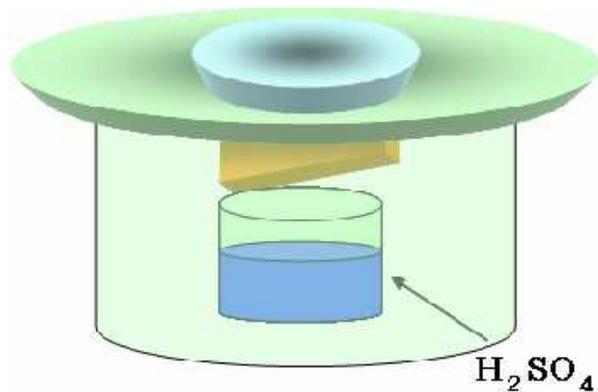


図6 恒湿状態の作製方法(硫酸濃度法)

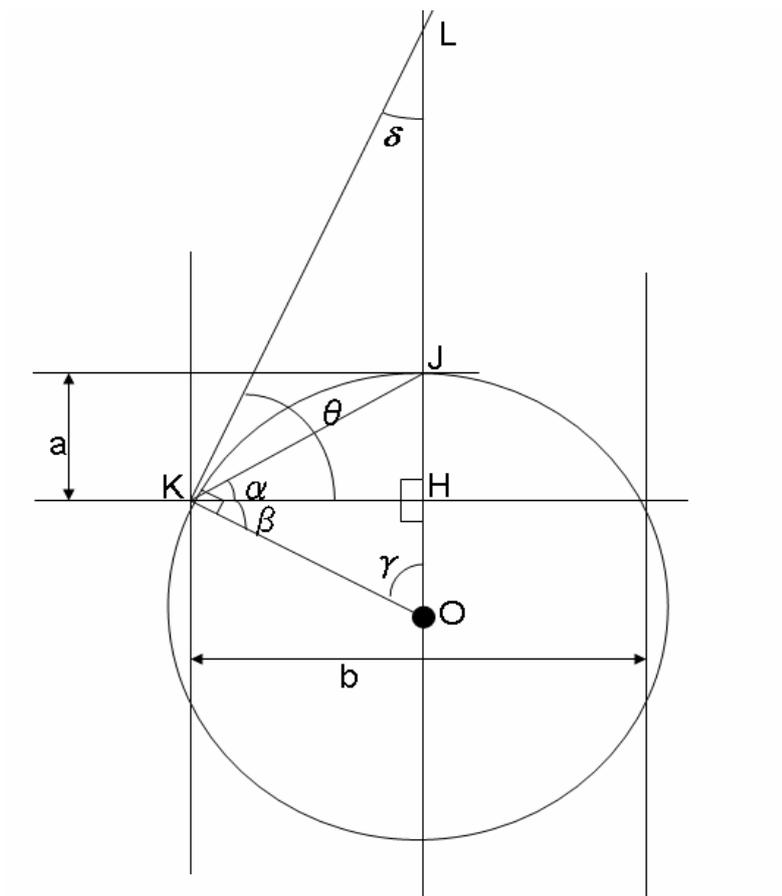


図7 デジタルマイクロスコープ

また、計測した水滴の幅と高さを次の公式に代入することで接触角を求めることができる。

$$\underline{= 2 \tan^{-1} \frac{2a}{b}}$$

この公式の原理については、以下のとおりである。



(1) $\triangle OLK$ と $\triangle K LH$ は直角三角形かつ、 $\angle \delta$ を共有している。

$$\therefore \triangle OLK \sim \triangle K LH$$

$$\therefore \gamma = \theta$$

(2) $\triangle OKH$ は直角三角形かつ、 γ は $\triangle OLK$ と共有している。

$$\therefore \triangle OKH \sim \triangle OLK \quad \text{内角の和は}\pi\text{であることから、}$$

$$\beta + \gamma + \frac{\pi}{2} = \pi \quad \dots$$

(3) $\overline{OK} = \overline{OJ}$ より、

$$2 \times (\alpha + \beta) + \gamma = \pi \quad \dots$$

(4) ここで、 γ を α で表す。

$$\beta + \gamma + \frac{\pi}{2} = \pi$$

$$\beta = \pi - \frac{\pi}{2} - \gamma$$

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \gamma$$

$$2 \times \left(\alpha + \frac{\pi}{2} - \gamma \right) + \gamma = \pi$$

$$2\alpha + \pi - 2\gamma + \gamma = \pi$$

$$2\alpha - \gamma = 0$$

$$\underline{\underline{2\alpha = \gamma}}$$

(5) $\gamma = 2\alpha$ より、

$$2\alpha = \gamma =$$

$$\tan \alpha = \frac{\overline{HJ}}{\overline{KH}} = \frac{a}{\frac{b}{2}} = \frac{2a}{b}$$

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{2a}{b}$$

$$= 2\alpha \text{より、} \quad \underline{\underline{= 2 \tan^{-1} \frac{2a}{b}}} \quad \text{となる。}$$

補足

(1) 二つの角が共通なので相似となる。

(2) 上記同様、 (180°) は内角の合計

(3) 三角形は二等辺三角形より、 a と b 角が同じ

$$\begin{aligned} c &= 2 \times a \\ &= 2 \times b \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

2 - 3 - 4 光強度の測定実験

まず DNA の湿度変化における光物性を調べるために、作製した DNA 複合体膜の各湿度条件下における蛍光強度を蛍光スペクトル測定装置を用いて測定し、さらに変化が見られたスペクトルでの量子効率を測定した。量子効率とは入射光子一つ当たりの出力電子数のことであり、量子効率を求める場合は、単位時間当りに EL に注入される電子数 (N_e) と EL 素子から外部へ放出される単位時間当りの光子数 (N_p) の比から、以下のような式で表される。

$$\text{量子効率} = N_p / N_e$$

そして、測定には外部量子効率測定装置を用いた(図 8)。量子効率測定装置は有機/無機 EL や LED などの発光デバイスを電流、電圧を励起し発光する光子数を計測することで測定サンプルの外部量子効率を測定する装置である。

ソフトウェアから、サンプルに注入する電流(または印加する電圧)の範囲を設定し、サンプルには、定電流電源から設定した最低値から最高値までの電流(電圧)があらかじめ設定されたステップ毎に注入されていく仕組みである。サンプルの発光測定には積分球を用いているため、発光デバイスの発光角度分布特性に依存することなく精度の高い発光効率測定が可能である。

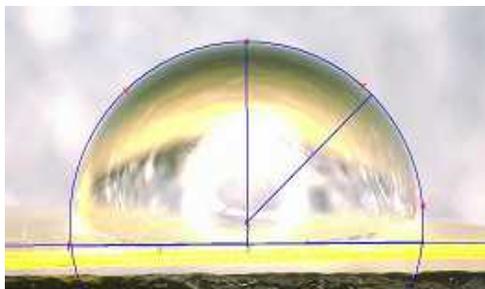


図 8 量子効率測定装置

2 - 3 - 5 表面接触角測定結果

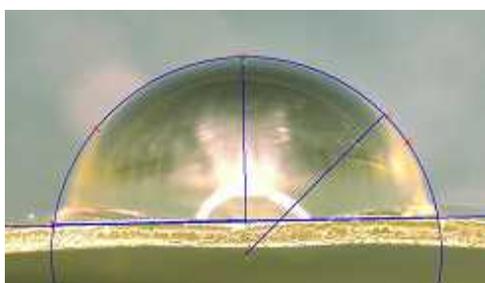
DNA-CTMA 膜の表面接触角測定結果

湿度 0%



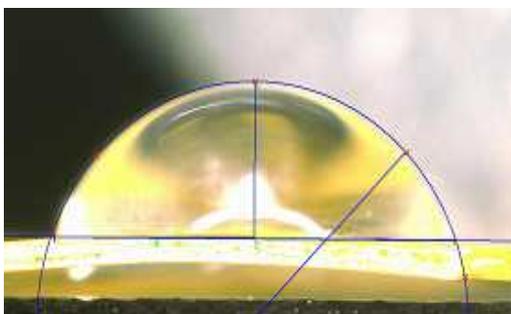
接触角: 96 °

湿度 40%



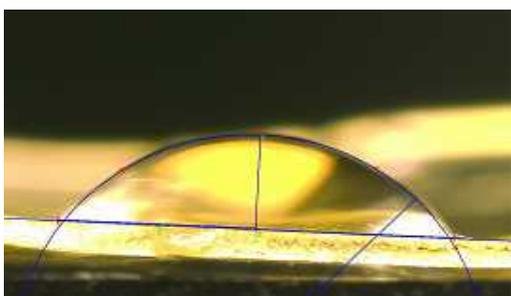
接触角: 80 °

湿度 80%



接触角: 68 °

10分間浸漬

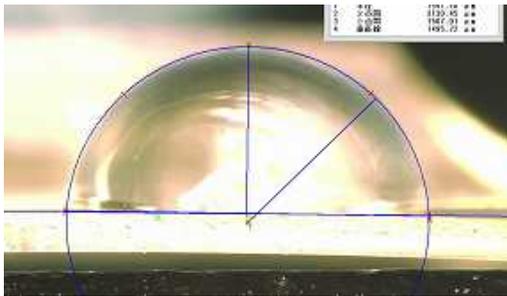


接触角: 55 °

DNA-CTMA 薄膜は湿度上昇に伴い、接触角が小さくなっていることがわかる。これは膜表面が親水性で水分子を吸着しやすい表面状態であるということである。

DNA-フッ素系高分子膜の表面接触角測定結果

湿度 0%



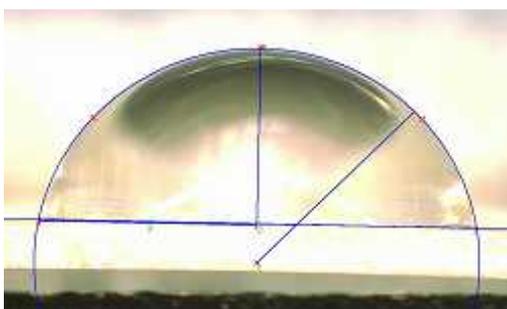
接触角: 83°

湿度 40%



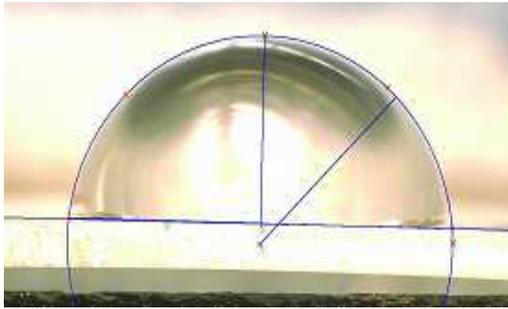
接触角: 81°

湿度 80%



接触角: 80°

10分間浸漬



接触角: 81°

撥水性高分子に DNA を分散し、作製した薄膜のほうでは、各湿度条件下でも接触角はほぼ80°という結果になった。この結果からわかるように、DNA を撥水性高分子に分散させることによって表面の親水性を制御し結果として水分子の吸着を減少させることを可能にした。

2 - 3 - 6 光学特性への影響

様々な DNA 膜について湿度変化による光特性(蛍光強度、量子効率)を測定した。図9に湿度0%と100%の状態での蛍光強度を示す。明らかに湿度が上昇すると蛍光強度が減少するのがわかる。

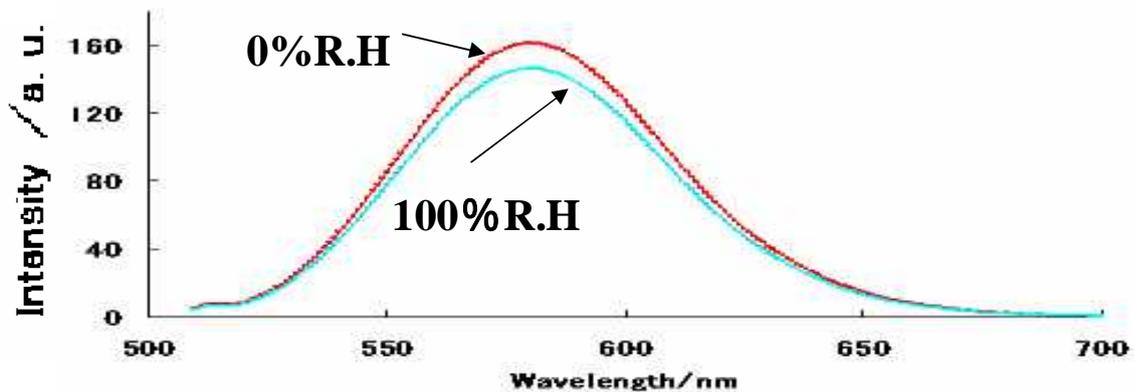


図9 DNA-CTMA 膜の蛍光スペクトル強度測定結果

図10に湿度変化に対する量子効率変化を示す。明らかに湿度が増大すると量子効率が減少することがわかる。

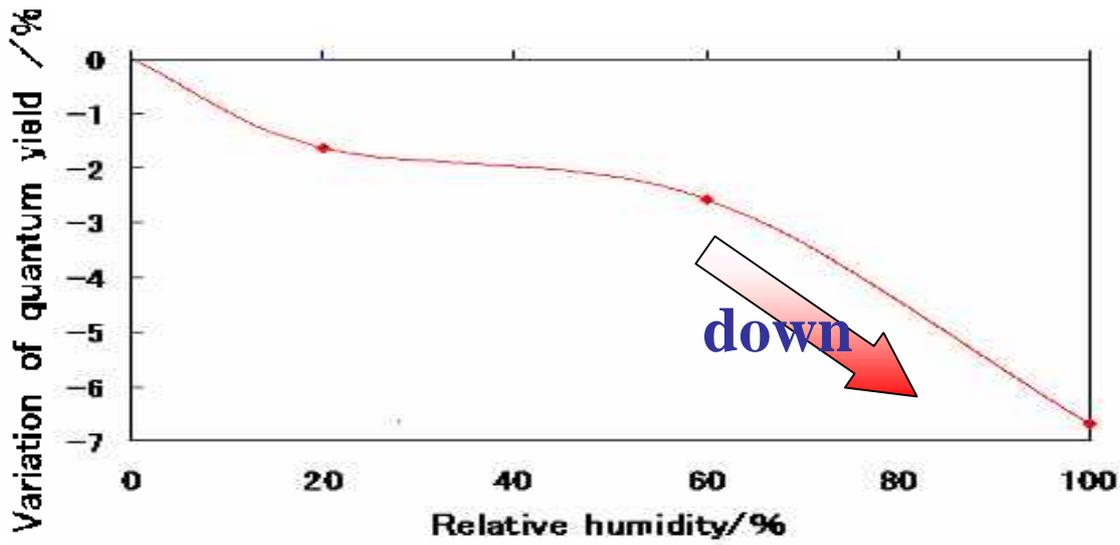


図10 DNA-CTMA 膜の量子効率変化

図11に撥水性高分子中にDNAを分散させ湿度変化に対する量子効率を測定した。湿度上昇しても量子効率に変化は見られなかった。これは撥水性高分子中に分散させることで水分子を吸着することを制御しているためである。

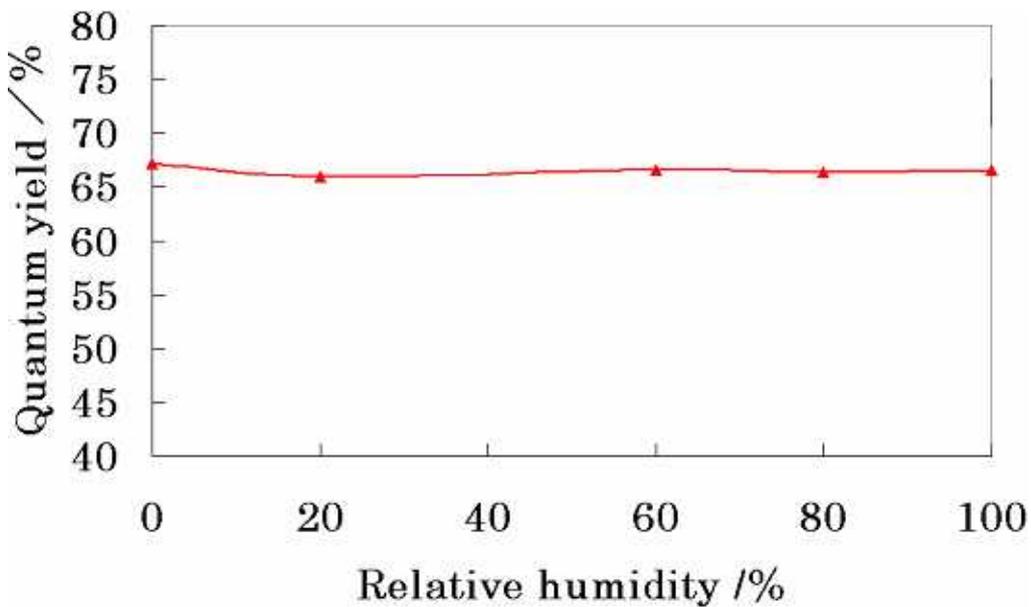
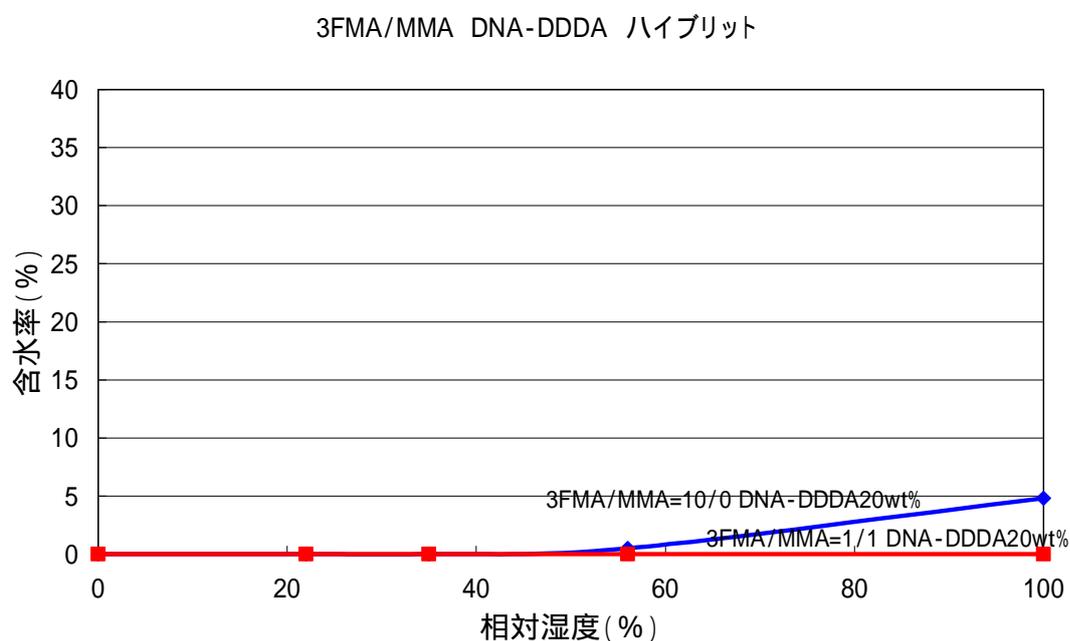


図11 撥水性高分子中にDNAを分散させた膜の量子効率測定結果

次に、3FMA/MMA=10/0 + DNA-DDDA と 3FMA/MMA=1/1 + DNA-DDDA のそれぞれのブレンド膜で吸湿特性を測定した。その結果を以下に示す。



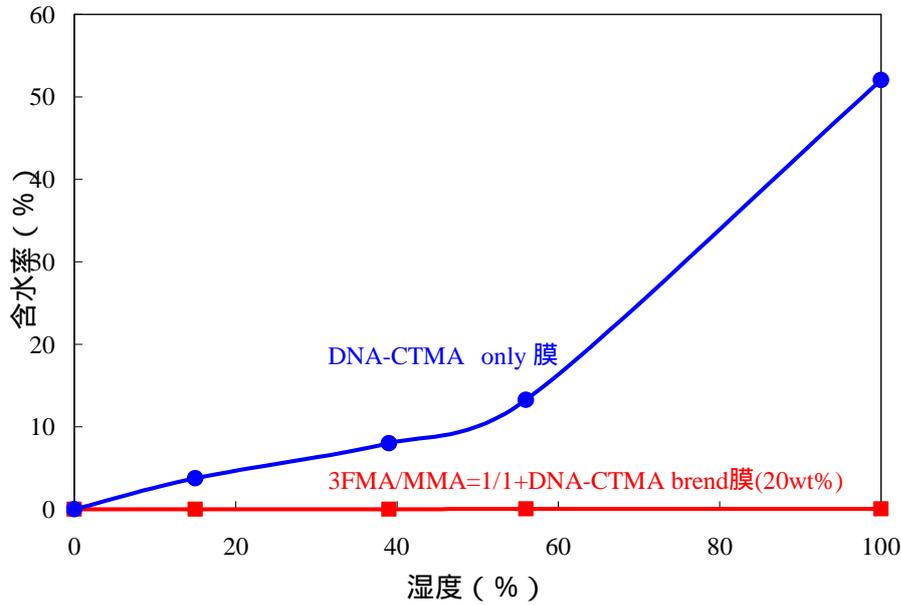
以上の結果から 3FMA/MMA=1/1+DNA-DDDA は相対湿度が 100%でも、含水率がほぼ 0%となっており、3FMA/MMA=10/0+DNA-DDDA は相対湿度が 100%では含水率が 5%程度あった。

1. 3FMA/MMA=1/1 コポリマーと DNA-CTMA (二本鎖脂質 n=12) のポリマーブレンド
 もっとも簡単な系として DNA-脂質複合体に DNA-CTMA を用い、含水率が 0%に近い 3FMA/MMA=1/1 コポリマーとのブレンド膜を作製した。

実験条件

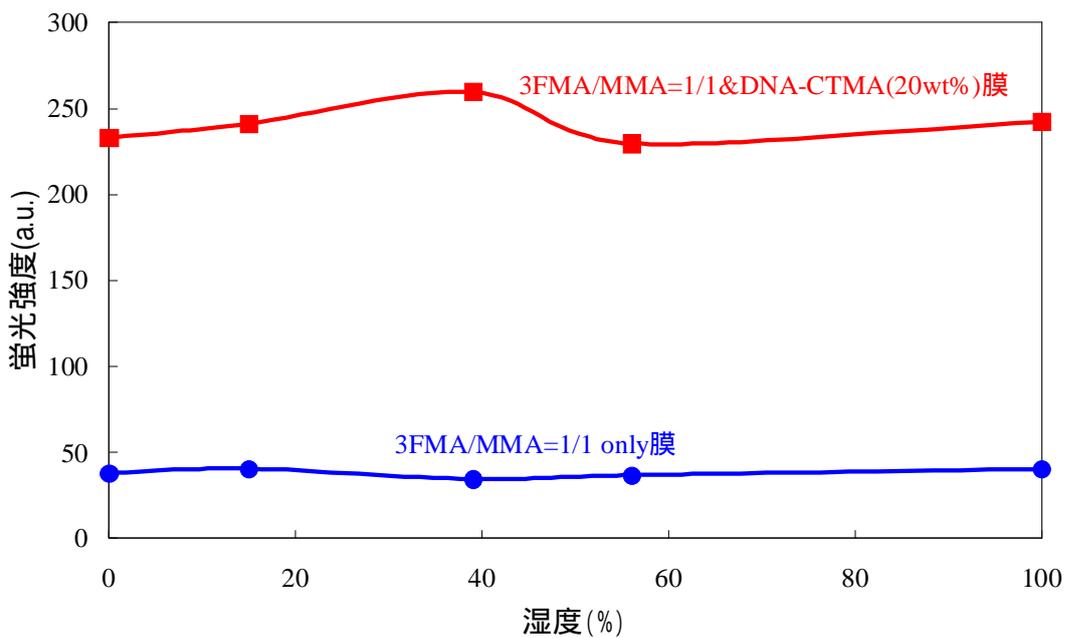
- ・3FMA/MMA=1/1 ポリマーを 0.4g と DNA-CTMA 0.1g を混ぜたものをエタノール：クロロホルム = 1 : 4 混合溶媒 10ml に溶解させ、テフロンシャーレ上で乾燥させると、透明度の高いブレンド膜を得た (20wt%)

次に、3FMA/MMA=1/1 + DNA-CTMA のブレンド膜で吸湿特性を測定した。その結果を以下に示す。



以上の結果から 3FMA/MMA=1/1+DNA-CTMA は相対湿度が 100%でも、含水率がほぼ 0%となっていることが分かる。

次に、3FMA/MMA=1/1 + DNA-CTMA のブレンド膜と 3FMA/MMA=1/1 単独膜の蛍光強度における水の効果を測定した。その結果を以下に示す。



以上の結果から、3FMA/MMA=1/1 + DNA-CTMA のブレンド膜は 3FMA/MMA=1/1 単独膜に比べて、どの湿度においても蛍光強度が約 5 倍大きいことが分かった。

2 - 5 結論

本開発研究では、撥水性高分子中にDNAを分散させることにより耐環境特性を向上させた(水分子の吸着による光特性の劣化)薄膜の作製に成功した。さらに得られた薄膜の表面親水性を評価するために接触角測定評価法を用い、表面状態の評価を行った。その結果、撥水性高分子中に分散させることにより水分子の吸着を制御できることがわかった。また膜の表面状態の観察に関してはレーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡にて行い分散性の評価を行った。その結果、部分的に分散性に問題のある点が見られたが現在検討中の相溶化剤の開発を行うことによりこの問題を解決する必要性があることがわかった。今後、膜作製における溶媒の選択、高分子の分子構造の再検討を経て、実用化レベルのDNA複合薄膜を作製できると考える。今後薄膜表面の分子状態をさらに詳細に検討するためにXPS測定による解析、ナノグラムオーダで水分子の吸着量を測定する水晶マイクロバランス法を導入し、開発実験を行う予定である。

3 . DNA 光・電子デバイスの性能向上

千歳科学技術大学

3 - 1 研究の概要

DNA デバイスの安定性向上と DNA デバイスの構造解析の開発結果を参考にしながら DNA 薄膜レーザーとして単一波長レーザー発振と電気 - 光変換効率が 20% 以上となる DNA - 色素複合体の基本構造および実装可能なレーザー発振性能の明確化および製作プロセス上問題である耐水性材料の向上をはかり、DNA 多層構造の基本的考え方を明らかにする。素子間の導波路結合及び伝播に伴う損失・偏波特性・スロストークなどを明確にし、集積化に伴う課題の解決に当たる。また共振器内蔵型非線形光導波路構造の形成による光論理動作の検討も並行して実験し、DNA 機能性光導波路としての特徴が発揮される構造等の探求を行う。これらの問題の解決に向けて具体的に以下の課題を検討する。

3 - 2 研究目的

これまでに課題として明らかとなった DNA 薄膜レーザーの基本材料、構造および実装可能なレーザー発振特性の明確化および作製プロセス上問題である耐水性材料の決定と多層構造の基本的考え方を明確にする。素子間の導波路結合及び伝播に伴う損失・偏波特性・スロストークなどを明確にし、集積化に伴う課題の解決に当たる。実施にあたっては、製作プロセスとデバイス性能の整合が最重要であると考えられることから、試作と評価を繰返し行うことによって、細部の問題点まで詰めることができるように、共同研究体組織との検討を進める体制とする。また、共振器内蔵型非線形光導波路構造の形成による光論理動作の検討も並行して実施し、DNA 機能性光導波回路としての特徴が発揮される構造等の探求を行う。

デバイス構造設計・評価：DNA およびクラッド材料（高分子膜等）の加工プロセスを考慮したレーザー活性層及び導波路層構造および材料の決定 およびレーザー内部の損失および損失要因の解明：レーザー発振の基本特性の把握を行い励起パワーとレーザー光の特性を明らかにする。信号光波長における共振器内蔵光導波路の透過・吸収特性を評価し、損失要因を明らかにする。また新たに耐水性の材料でコーティングした状態の光導波路の基礎データを取得し、実装可能であるかを明確にする。

3 - 3 研究手法

3 - 3 - 1 試料作製

長寿命化のキーポイントである材料保護の手法としてポリマーブレンドを採用した。特に問題となるのは雰囲気中の水分であることがほぼ検証されているため、疎水的特長を有するフッ素を部分的に置換した共重合体である 3FMA と DNA 複合体のブレンド試料の作製を行なった。

3FMA と DNA 複合体の重量比は 4:1 とし、DNA 複合体中にはヘミシアニン色素およびシアニン系の DiSC₂(3)を DNA40 に対し 1 の割合でドーブした。溶媒については数種について比較を行なったが、ヘキサフロロプロパノールが最適であることが確認された。また、比較のため従来の材料を用いた薄膜を作製した。

3 - 3 - 2 特性評価

ASE 特性を評価するためヘミシアニンおよびシアニン (DiSC) を 3FMA-DNA ブレンドにドーブ

した試料に対し、Q スイッチ YAG レーザの第二高調波 (532 nm, パルス幅 10ns、繰り返し 10 Hz) を円筒レンズを用いて 1 x 5 mm² の領域に照射し、得られた発光のそのスペクトルと発光強度を測定した。そのさい ND フィルターを用いてレーザー光強度を調節し、光ファイバーヘッド付きの分光光度計を用いた。得られたデータは励起光強度に対する発光ピーク強度とスペクトル半値幅で整理した。

3 - 3 - 3 寿命評価

ヘミシアニンを用いた試料について励起光の連続的照射下におけるスペクトルの変化を測定した。今回は時間の関係から、照射を続けながら定期的にスペクトルを測定しそのスペクトルの変化 (発光スペクトルの半値幅) を観測することにより評価を行なった。なお照射エネルギーは 1 mJ 程度である (比較的強い励起)。

3 - 3 - 4 導波路加工

DNA-CTMA 及び DNA - CTMA と PMMA の混合体を用いて、スピンコーティング時の回転数と試料濃度に対するコーティング後の膜厚を膜厚計 (Dektac3030 等) を用いて計測し、最適なスピンコーティング条件を決定する。また、加工性の向上を目的に、ホトレジスト塗布後の熱処理 (ベーキング) 温度を変えて最適な導波路加工性が得られる条件を検討した。さらに、導波路加工として重要なパターン露光・現像・剥離処理について、露光時間とエッチング時間を変えて導波路加工を行い最適条件を確定した。

3 - 4 研究成果

3 - 4 - 1 試料作製

3FMA を DNA-CTMA とブレンドすることにより 2 種の色素をドープした膜を作製することができた。ただし、相溶性に難があり均一な膜を作製するには至っていない。試料の改善は今後の課題である。

3 - 4 - 2 特性評価

両試料において ASE の特徴であるスペクトルの狭帯域化と発光強度の増大が観測された。 発振閾値は数 mJ/cm² と見積もられる。この値は従来の材料で作製した試料薄膜に対して若干高めであるが、これは膜質が良好でないため励起光および発生した光が強い散乱を受けることが主原因である。したがって試料作製法の改善によって向上するものと考えられる。

3 - 4 - 3 寿命評価

劣化が全くなければ半値幅は変化がないはずであるが、本検討の結果では照射後 30 分程度で半値幅の広がりがすでに観測され、3 時間後にはほぼ通常のスペクトル (ASE がない状態) に変化した。したがって、現状では寿命としては最大で 3 時間である。 ただし、通常より強い励起光を当てて劣化を加速させているので実際にはもう少し長くなる可能性はある。5 年という目標に比べると短いようであるが、そもそもポリマーのブレンドが不完全であることを考えるとこれをもってレーザーとしての

応用可能性が完全に否定されるわけではない。また、レーザの場合ディスプレイとは異なり必ずしも連続動作を想定してはいないため、現実的な(実際に想定される使用法に即した)評価法を検討する余地はあると考える。

3 - 4 - 3 導波路加工

(1) 50mM 及び 75mM の二種類の濃度の DNA-CTMA を使用し、スピンコート時の回転数を 1000, 1500, 2000rpm (10 秒間) の三種類として、Si ウェーハ上に塗布して膜厚を測定したところ、若干のばらつきはあるものの、75mM の DNA-CTMA 試料を使用して 1000rpm においてスピンコートすれば、7 ミクロン程度の膜厚の DNA 膜が得られることが分かった。この膜厚は、光導波路のコア層を形成するために必要十分な膜厚である。また、濃度が薄いときには、回転数の調整で膜厚が制御できること分かる。これは、今後必要となる、クラッド材料としても DNA を用いるときに有効となるデータである。

(2) 導波路パターンの露光について、標準露光時間で露光したパターンは現像時点で導波路パターンが見られなかったが、光時間を 30 秒、1 分、2 分、5 分と変えて露光したところ確認できた。この結果から露光時間を 30 秒以上にする必要があるということがわかった。

(3) 現像については、20 秒浸でパターンが現れ、10 分処理を行っても、20 秒浸けたときと差は無く、また後の工程にも影響は無いことがわかった。

(4) 現像後のエッチング工程では、標準工程では DNA-CTMA が全て溶解しまったことから、DNA-CTMA とホトレジストの密着性が悪いと考え、ホトレジストのベーク温度を 95、100、110、120 に変更して検討した。

95 と 100 の場合はエッチングにムラが生じ導波路ができないほか、表面を洗い流す際に膜がはがれて、パターンが太い文字部分だけがかろうじて残っている状態であった。

110 と 120 の場合は、DNA-CTMA のみの膜では現像でパターンは現れるが、その後エタノールでのエッチングでは変化が見られず導波路が項ができなかった。これはベークを高温で行ったために、ペグメアでのエッチングでパターンは現れるのだが、露光されていない部分のホトレジストが完全には除去されずに残ってしまう状態となり、エタノールでエッチングしても DNA が溶けなかったと考えられる。DNA-CTMA+PMMA の膜の場合は、現像でパターンは現れ、露光されてない部分のホトレジストが完全に除去されているが、その後エタノールエッチングでもあまり変化が見られない。さらにクロロホルムでエッチングすると露光部分のホトレジストが溶けても、まだ DNA-CTMA+PMMA のパターンが残っている。その後エタノールでエッチングしても DNA-CTMA+PMMA の層は全く溶けなかった。しかし、目視でパターンは観測できる状態になっている。このことから 110 以上でベークしたことにより DNA-CTMA+PMMA の性質に変化が起こったと考えられる。

(5) これらの結果から、導波路加工プロセスについては、膜形成及び露光・現像処理についてはほぼ確立することができたが、エッチングによる導波路形成に必要な DNA と基板の密着性に課題が残っていることが分かった。これは、スピンコート前の基板表面処理とスピンコート後の熱処理条件の確立が必要であることを示している。

全体の総括

DNA 複合体は吸湿性が大きいために高性能の光・電子機能の増幅が環境変化によって大きく変動することがDNA光・電子素子への応用の場合の解決すべき大きな課題となっている。本研究開発では、DNA発光素子、光メモリ、電界効果トランジスタなどの光・電子素子の耐久性、安全性および光性能の大幅な向上を図り、デバイスの耐久性が5年以上とすることを目標としてポリマーブレンド法による安定化技術を開発した。その結果、疎水性合成高分子である。ポリ(メチルメタクリレート)の誘導体を用いることによって吸水性を殆ど0とすることが可能となり、光学色素の湿度による性能低下を防止することが可能となり、DNA光・電子素子の実用化が可能となった。DNA光・電子素子を封入するポリ(メチルメタクリレート)樹脂はすでに光ファイバーとして実用化されていて、その性能は20年であることが確認されているので、DNA光・電子素子の5年以上の安定性、耐久性の目標は達成できたものといえる。

今後の研究開発の課題としてはDNA光・電子素子の生産技術の確立があり、このためには大企業(例えば大日本印刷株式会社)との共同開発が必要となる。DNA光・電子素子の生産技術が確立されれば大量生産のための工場建設、販売体制の確立など事業化へ向けた生産体制を5年以内に測ることが必要となる。以下の事業化イメージの通りに実現に向けた努力を傾けたい。