

令和 3 年 9 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14294

研究課題名(和文) 高分子超薄膜を用いた人工シナプス素子の創出と動作機構解明

研究課題名(英文) Fabrication of Artificial Synaptic Devices Based on Polymer Ultra-Thin Films

研究代表者

山本 俊介 (Shunsuke, Yamamoto)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70707257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では神経・脳の情報伝達を模倣した「人工シナプス素子」の創出を目指して、(a)抵抗変化スイッチ型および(b)電気化学トランジスタ型の二種類の素子構成を検討した。その結果、(a)では酸化還元活性な高分子を用いた交互吸着膜の利用によって、神経模倣動作が実現されることが分かった。また、(b)では導電性高分子にイオン伝導性高分子を混合した活性層を用いて神経模倣動作の指標である「情報保持時間」を測定しました。その結果、イオン伝導性高分子の添加に伴って素子の情報保持時間は短くなり、無添加の素子に比べて最大で約5倍の変化があることを明らかにし、神経模倣素子の応答速度を自在に制御できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これらの成果は神経模倣素子の設計方針の構築に寄与するだけでなく、今なお不明な点が多い動作原理の解明にも役立つ成果である。本研究の成果は、脳の動作を模倣した新型コンピュータの応用研究につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：This study focused on two types of devices (a) resistive switch type and (b) electrochemical transistor type to create an "artificial synaptic device" that mimics the transmission of information in the nerve and brain. As a result, we found that the neuromorphic behavior of (a) can be realized by using layer-by-layer film using redox-active polymer. In (b), we estimated the "information retention time", which is an index of neuromorphic behavior, using an active layer of conductive polymer mixed with an ion-conductive polymer. As a result, we found that the information retention time of the device became shorter on the addition of the ion-conductive polymer, indicating that the response speed of the neuromorphic device can be freely controlled.

研究分野：高分子物性化学

キーワード：高分子超薄膜 交互吸着法 電気化学トランジスタ 混合伝導体

1. 研究開始当初の背景

神経・脳の情報伝達を模倣した、人工知能など計算・機械学習技術は近年飛躍的に進歩している。これはソフトウェア的な技術進歩に因るところが大きい、計算コストが大きい点が問題である。一方でハードウェア的な解決、例えば「人工シナプス素子」が実現すれば、低消費エネルギーでの演算が期待できる。このような人工シナプス素子は、短期可塑性(忘却)・長期増強特性(記憶)などの神経動作を再現する、多値論理的な「シナプス可塑性」を有する。既にいくつかの人工シナプス素子に関する報告例があるが、その多くは材料の電子伝導(半導体物理的)物性にイオン移動・酸化還元などの電気化学的技術を相乗的に用いている。例えばこの時点までに導電性高分子 PEDOT:PSS をチャンネルに用いた塗布型電気化学トランジスタ(OECT)素子において、ゲート電極への印加パルス数・強度に応じたチャンネルへの漸進的なイオン注入とその保持に由来する多値論理化・長期増強性の発現とフレキシブルな人工シナプス素子作製を実現した(*Nat. Mater.*, 16, 414 (2017))。また、 Ag_2S を用いて半導体プロセスで作製した抵抗変化スイッチ(原子スイッチ)構造素子でのシナプス可塑性の実証を行い、抵抗変化層内での酸化還元反応に伴って導電性フィラメントが漸進的に形成/消滅する長期増強性発現機構が提案されていた(*Nat. Mater.*, 10, 591 (2011))。このように、人工シナプス素子への長期増強特性賦与にあたっては、二端子型素子では膜内の双安定的な酸化還元反応を用いるため素子構造が簡単にできるものの、材料選択に制限がかかる(現状では無機物の利用が主流)状況だった。また、三端子型素子ではゲート(G)ーソース(S)/ドレイン(D)極間の電気二重層キャパシタへの充電機構を用いるため、動作機構自体は比較的単純であるが素子中でのイオン拡散挙動と神経模倣動作の関係は知られていなかった。一方、こうした背景をふまえ、(1)二端子型の抵抗変化スイッチおよび(2)三端子型 OECT ベースの人工シナプス素子の簡便な創出を目指して、高分子系材料を用いた開拓が可能であると考え、研究を行った。

2. 研究の目的

こうした背景の元、(1) 抵抗変化スイッチにおいては長期増強性を担う機構として双安定的な酸化還元反応に着目した。酸化還元分子による情報記憶はエレクトロクロミック素子など電気化学素子において多用される手法であり、これらの素子では高効率かつ迅速な酸化還元反応が要求される。一方、本研究で検討すべき長期増強性に対しては、印加パルス数・強度に応じた段階的・漸進的な酸化還元反応が要求される。このような漸進的な酸化還元反応の実現には速度論的な反応抑制が一つの解決策であり、活性分子を電極から電気的に遠ざけて精密配置した、NAND フラッシュメモリにおける浮遊ゲートと類似の構造とすることで上記が実現できると考えた。すなわち、抵抗変化層において酸化還元活性材料と、適度なイオン透過性を有する材料をナノスケールで構造化する。このことで活性種へのイオン拡散に要する時間が制御され、印加パルスへの逐次的な応答性の賦与を目指した。このような構造体を作製するために、本研究では交互吸着(LbL; layer-by-layer)法を用いた。LbL 法では高分子電解質(イオン解離基を有するためイオン輸送性を持つ)を nm スケールで 任意の積層順序により 大面積・均一に積層することが出来るため、本研究には至適である。この際、酸化還元活性なフェロセン(Fc)を化学的に微量導入した高分子電解質を用いることで、膜中の任意の位置に任意の濃度で酸化還元活性部位を導入した。以上の方策により目的とする素子構造を完成させ、短期可塑性と長期増強性を併せ持つ素子とすることを目指した。また、(2) OECT 素子は電解液を介したゲート電圧印加によってイオン注入のみを選択的に制御することができ、詳細な動作機構の議論にも活用できる。本研究では OECT 素子を神経模倣素子としての駆動実現と応答速度制御を試みた。特に OECT 型の神経模倣素子にとってこれまで明確ではなかった、素子中でのイオン拡散挙動と神経模倣動作の関係の解明を目指して、共役高分子 - 高分子電解質ブレンド系を用いた素子作製と神経模倣動作の検証を行った。

3. 研究の方法

(1) 抵抗変化スイッチ

本研究で明らかにするべき課題は 素子構造の検証、シナプス動作の実証、シナプス動作機構の提案である。素子構造の検証では、上記の通り設計した素子が、きちんと設計通りの構造を取っているかを確認した。中でも LbL 積層膜内における酸化還元活性部位の空間分布(特に膜厚方向)がこの素子の鍵であることから、X 線反射率測定などを用いることで深さ方向の組成プロファイルを取得し、構造を実証した。シナプス動作の実証では、通常の抵抗変化スイッチ評価と同様に電流-電圧特性測定から set/reset 電圧、on/off 比の見積もりを行った。こうして、構造・動作が明確になった素子に対して 動作機構の提案を行うために、イオン伝導にかかる部分はインピーダンス測定によるイオン移動度の見積もりを行い、想定した動作機構が実現されているかを検証した。

(2) 電気化学トランジスタ

OECT では素子中でのイオン拡散挙動に着目するため、代表的な活性層材料である共役高分子 PEDOT:PSS にイオン輸送を担う高分子電解質 PSS-Na を添加した素子を作製し、素子特性を検

討した。作製した素子について静特性に加え過渡特性を詳細に評価することで OECT 素子としての評価を行ったうえで、神経模倣動作の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 抵抗変化スイッチ

Fc 含有の PEI-Fc (図 1) は、活性エステル (*N*-succinimidyl ferrocenecarboxylate) によるアミド化反応により合成した。石英基板上に PEI-Fc (Fc 含有量 8 mol%)/PSS LbL 膜を積層し、3 サイクルごとに UV-Vis スペクトル測定することにより膜成長を評価した。227 nm に PSS 由来の吸収ピークが現れ、この吸光度はサイクル数に比例して増加したことから、LbL 膜が線形的な膜成長挙動を示すと考えられる。PEI を用いて作製した LbL 膜と比較しても吸光度変化の挙動はほぼ変わらず Fc の導入は膜成長挙動に大きな影響を与えないと考えられる。次に ITO 基板上に PEI-Fc / polystyrenesulfonate (PSS) LbL 膜を作製し、その上に PEDOT:PSS をスピコート

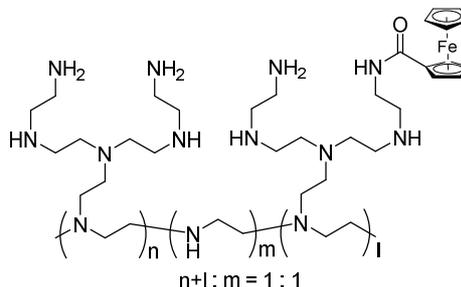


図 1 本研究で用いたフェロセン修飾高分子 PEI-Fc の化学構造

することで抵抗変化スイッチを作製した。抵抗変化スイッチの測定はすべて ITO をグラウンドとして行った。Fc 導入率 8 mol% において、低湿度時には、負に掃引時にヒステリシスが観測され、正に掃引時には電流が流れなかった。一方、高湿度時にはヒステリシスとともに Fc の酸化還元由来すると考えられるピークが現れた。この抵抗変化挙動はイオン拡散に起因し、酸化還元反応には水が媒介する必要があると考えられる。Fc 導入率 15 mol% では、ヒステリシスと Fc の酸化還元によると考えられる抵抗変化が観測された。掃引時の電流値が大きいことから、イオン伝導に加えて Fc を介した電子伝導も起こっていることが示唆される。Fc 導入率 20 mol% では、抵抗変化が見られず、常に低抵抗であった。このことと電気化学測定の結果から、PEI-Fc の局所の分子運動によって隣接 Fc 基間の距離が動的に変化し、電子伝導が起こっていると考えられる。またこの試料において、PEDOT:PSS 層の抵抗は湿度に依存せず一定であったが、LbL 膜の抵抗は湿度増加に伴い増加した。また、8 mol% では LbL 内の伝導モードが一つだけであるが、16 mol% 以上では伝導モードが二つに増加し、21 mol% ではサイクル数を増加させることにより高湿度時にも伝導モードが二つ存在することが確認された。このことは加湿に伴って膜内部の不均一性が上昇することを示しており、分子鎖拡散の効果が示唆された。このように Fc 含有量の異なる PEI-Fc の合成に成功し、Fc-NHS の仕込み比を変えることで 0 から 21 mol% の間で Fc 含有量を制御できることがわかった。さらに合成した PEI-Fc を用いても LbL 膜を作製可能であり線形的な膜成長をすることがわかった。電流-電圧測定の結果から、Fc 含有量が膜内の伝導性に影響を及ぼすことがわかった。Fc 含有量 8 mol% ではイオン伝導が支配的で、イオン拡散によるヒステリシスが観測され、Fc の酸化還元反応は湿度に依存することがわかった。Fc 含有量を大きくしていくと、隣接する Fc を介した電子伝導が起こり始め、Fc 含有量 21 mol% では分子鎖運動とカップルした電子伝導が支配的になることがわかった。Fc 含有量によりイオン・電子伝導の割合調整が可能であることから、シナプス模倣素子実現への可能性が示された。

(2) 電気化学トランジスタ

PEDOT:PSS / PSS-Na 混合 OECT の出力特性を図 2a に示す。このように PSS-Na を混合した場合でも neat PEDOT:PSS と同様にデプレッション型の OECT 動作が確認できた。また伝達特性測定からトランスコンダクタンス $g_m (= \partial I_D / \partial V_G)$ を求め、最大値 $g_{m,max}$ を混合分率に対してプロットすると図 2b のようになった。この傾向は導電性コンポジット等で知られている経験的なパーコレーション挙動 (赤実線) に従った。このことは本実験の濃度範囲において PEDOT が形成する電子伝導パスが確保されていることを意味している。次に、Paired-pulse-depression (PPD) 法による神経模倣動作試験を行った。この測定ではパルス間隔 Δt を有する 2 本のパルス電圧をゲート電極に印加したときに得られる、ドレイン電流応答におけるスパイク振幅 A_1, A_2 を観測する (図 2a)。図 2b に種々のブレンド比率における PPD 応答 ($= 1 - (A_2/A_1)$) を

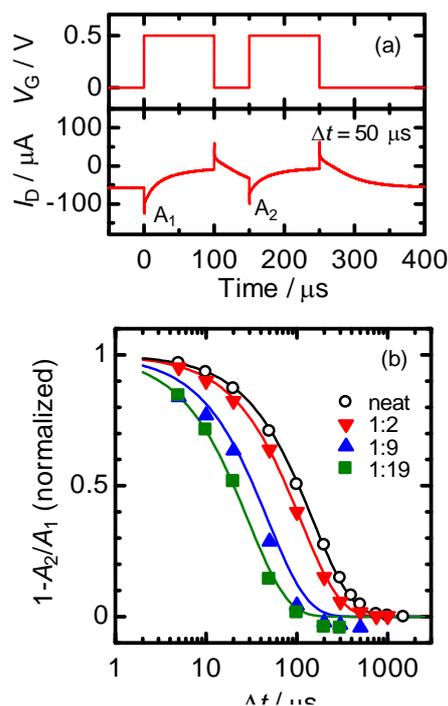


図 2. (a) PPD 試験での測定例。上段のように 2 本の電圧パルスを時間間隔 Δt でゲートに入力しドレイン電流の過渡応答を得る。(b) PPD 試験で得られたスパイク振幅比。デバイス組成は neat PEDOT:PSS (black), 1:2 blend (red), 1:9 blend (blue), 1:19 blend (green) である。

示す。その結果、パルス間隔が短い時には A_1 と A_2 が異なる戻る挙動が見られた。これは 1 本目のパルスによって誘起されたチャンネル層内におけるイオン濃度分布の変調が、2 本目パルスの到達までの時間では解消されていないことを意味する。この挙動は指数関数を用いて説明され、その減衰時定数は PSS-Na の添加に伴って $150 \mu\text{s}$ (neat) から $29 \mu\text{s}$ (1:19 blend) へ短縮された。これとは別に単一パルス印加後におけるドレインおよびゲート電流の過渡応答解析を行ったところ、ゲート電流応答の時定数は PSS-Na の添加によって単調減少するが、ドレイン電流の応答時定数は PSS-Na の割合が少ない場合には短縮するものの、ブレンド比が 1:9 を超えるとむしろ時定数が長くなることを見出した。このことは PPD で見られた挙動はゲート電流の過渡応答と関連することを意味しており、今回見られた神経模倣動作はチャンネル層内におけるイオン拡散挙動によって決定づけられていることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke	4. 巻 51
2. 論文標題 Development of Interfacial Nanoassembly Techniques in Functional Nanomaterials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 731 ~ 738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0190-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Nishina Nanae, Matsui Jun, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 34
2. 論文標題 High-Density and Monolayer-Level Integration of -Conjugated Units: Amphiphilic Carbazole Homopolymer Langmuir?Blodgett Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10491 ~ 10497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishizaki Yuya, Yamamoto Shunsuke, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 34
2. 論文標題 Synthesis and Porous SiO ₂ Nanofilm Formation of the Silsesquioxane-Containing Amphiphilic Block Copolymer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8007 ~ 8014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Kitanaka Takahisa, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 29
2. 論文標題 Resistive switching of organic?inorganic hybrid devices of conductive polymer and permeable ultra-thin SiO ₂ films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 26LT02 ~ 26LT02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/aabdc6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizaki Yuya, Yamamoto Shunsuke, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 37
2. 論文標題 pH-Responsive Ultrathin Nanoporous SiO ₂ Films for Selective Ion Permeation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5627 ~ 5634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c00486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohara Hiroaki, Yamamoto Shunsuke, Kuzuhara Daiki, Koganezawa Tomoyuki, Oikawa Hidetoshi, Mitsuishi Masaya	4. 巻 12
2. 論文標題 Layer-by-Layer Growth Control of Metal/Organic Framework Thin Films Assembled on Polymer Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 50784 ~ 50792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c13016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Ono Asami, Matsui Jun, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 36
2. 論文標題 Titania Nanofilms from Titanium Complex-Containing Polymer Langmuir/Blodgett Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10371 ~ 10378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c01446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizaki Yuya, Yamamoto Shunsuke, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 3
2. 論文標題 Controlled Ion Permeability of Ultrathin Nanoporous SiO ₂ Films from Silsesquioxane-Containing Polymer Nanosheets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 7454 ~ 7461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Malliaras George G.	4. 巻 2
2. 論文標題 Controlling the Neuromorphic Behavior of Organic Electrochemical Transistors by Blending Mixed and Ion Conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2224 ~ 2228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Han Sanggil, Yamamoto Shunsuke, Polyravas Anastasios G., Malliaras George G.	4. 巻 32
2. 論文標題 Microfabricated Ion Selective Transistors with Fast and Super Nernstian Response	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2004790 ~ 2004790
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202004790	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Mangoma Tanyaradzwa N., Yamamoto Shunsuke, Malliaras George G., Daly Ronan	4. 巻 2020
2. 論文標題 Hybrid 3D/Inkjet Printed Organic Neuromorphic Transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Technologies	6. 最初と最後の頁 2000798 ~ 2000798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admt.202000798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 高分子薄膜を用いた神経模倣素子の作製
3. 学会等名 有機固体若手の会 2019冬の学校 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Monolayer-Level Assembly of Amphiphilic Molecules with π -Conjugated Units
3. 学会等名 15th European Conference on Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Development of Hybrid Polymer Nanosheets
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 暁斗, 山本 俊介, 三ツ石 方也
2. 発表標題 フェロセン修飾高分子電解質超薄膜を用いた抵抗変化スイッチの電流-電圧特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 俊介
2. 発表標題 高分子テンプレートを用いた多孔性SiO ₂ ナノ薄膜の作製と抵抗変化スイッチ素子への応用
3. 学会等名 第6回アライアンス若手研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi
2. 発表標題 Interfacial Nanoassemblies of π -Conjugated Units
3. 学会等名 18th International Symposium on Advanced Organic Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 暁斗, 山本 俊介, 三ツ石 方也
2. 発表標題 フェロセン修飾ポリエチレンイミン交互積層膜を用いた抵抗変化スイッチの作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi
2. 発表標題 Interfacial Nanoassemblies of Functional Nanomaterials
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto, Tomohiro Ikemoto, Rie Matsui, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa, Tomoyuki Koganezawa, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi
2. 発表標題 Fabrication of Polymer Nanosheets with Bithiophene Units
3. 学会等名 17th International Conference on Organized Molecular Films (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 暁斗, 山本 俊介, 宮下 徳治, 三ツ石 方也
2. 発表標題 フェロセン修飾ポリエチレンイミンの合成と交互積層膜の作製
3. 学会等名 第67回高分子年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 俊介, George Malliaras
2. 発表標題 混合伝導性高分子ブレンドを用いた神経模倣素子の構築
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Neuromorphic Devices Based on Polymer Thin-Films
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 俊介
2. 発表標題 高分子薄膜ナノ構造制御と高分子系神経模倣素子の開発
3. 学会等名 2020 年度高分子・ハイブリッド材料研究センター (PHYM) 若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	University of Cambridge			