

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560315

研究課題名(和文) 複合導電性高分子ネットワーク素子のメモリ効果と書き込み方法に関する研究

研究課題名(英文) Memory effect of network device of composite conducting polymer and its writing method

研究代表者

藤井 雅治 (FUJII MASAHARU)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00127911

研究成果の概要： 導電性高分子がニューロン状に成長するのだが、これをネットワーク化し素子としての機能を調べた。素子の機能としてニューラルネットワーク機能の実現を可能とするための基本的な機能とその動作を調べた。即ち、ネットワークパス部の重み付け（信号による書き込み操作に対応）、非線形特性（ヘテロ接合を利用）、そしてこれらの組み合わせによる論理回路の動作について調べ、良好な結果が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：導電性高分子、ネットワーク、メモリ、ニューラルネットワーク

## 1. 研究開始当初の背景

導電性高分子の応用として各種素子が研究開発されてきているが、導電性高分子を用いたネットワーク回路に関する研究も盛んに行われるようになってきている。特にポリピロールは J. H. Kaufman らがパターンがフラクタル性を有することを見出して以来、よく調べられてきた。また、ナノファイバーの作成やナノのネットワーク、あるいはその応用としてのセンサーやメモリなども盛んに研究されるようになってきた。さらにバイオエレクトロニクス分野では、導電性高分子を酵素のセンサーとして機能させたり、実際のニューロンとの接続を行うことなどが試みられてい

る。

このような応用は機能/特性面に限定されたものである。これら機能/特性面を結びつけてネットワークとして素子化すること、あるいはニューラルネットワーク素子として実現させることなどについては言及されることはあるものの具体的な検討はまだ十分にはなされていない。ネットワークパターンの制御方法などについてもまだ十分に考慮されていない。

研究代表者らは、重合条件を制御することでニューロン状のネットワーク作成が可能であり、導電性高分子の多機能性を利用することにより、ネットワーク上を流れる信号に応

じてネットワークのチャンネル部に書き込みが可能であることを実験的に示し、導電性高分子を用いた新しいネットワーク素子の可能性を調べていた。

## 2. 研究の目的

有機材料系でナノファイバーやナノのネットワークが合成されてきている。その応用として従来の電子デバイスでシリコンが実現しているものの代替製品が考えられている。しかし、有機の材料自体が持つ特性に注目した素子はほとんど考えられていない。

導電性高分子のニューロン状の成長はその形態から興味深いものであるが、導電性高分子の多機能性を利用すれば、ニューラルネットワークを意識したネットワーク素子の開発、あるいはネットワークへの機能付加といったことが可能となる。ニューロン状の導電性高分子同士は接続可能であることや、複合化した導電性高分子では通電電荷量に応じて導電率を変化させることができることなどが見いだされている。

本研究ではどのような種類の導電性高分子を組み合わせるか、あるいはどの溶媒を用いてドーパントの制御を行うか、そのときの素子の機械的強度はどうかなどについて考察する。さらに複合導電性高分子ネットワーク素子の実現化を試みる。特にメモリとしての書き込み方法やその回数を中心に調べてみる。これらの応用として実際に論理回路を作成し、その効果を調べる。

## 3. 研究の方法

(1) ニューロン型導電性高分子ネットワークはサイトを定める針電極(陽極)とリング電極(陰極)を用いて重合した。形態は重合条件に依存するので、重合中に条件を変え、核部とデンドライト部を作成し、接続するサイト間に電圧を印加して軸索部を作成した。軸索部(パス部)の導電率を通過する電荷量で制御することによりシナプスの機能が実現できる。

作成されたニューロン型導電性高分子ネットワークは重合条件が異なるため導電率が様々でないため、これを基盤として異なる2層の導電性高分子を重合した。即ち、三層の複合ニューロン型導電性高分子はポリピロール/ポリピロール/ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(PPy/PPy/PAT6)からなる。

(2) 化学的書き込み方法は図1に示すように2つの過程からなる。複合導電性高分子をヨウ素を含むクロロホルム中に浸し、液相ドーピングしながら書き込み信号(単極性交流: 5VDC+5Vp-p(20kHz))で書き込む。これを書き込み操作という。つぎにエタノールに浸して、確定操作を行う。これにより書き込みがなされる(導電率が保たれる)。書き込み操作をしない場合、導電性高分子の導電率は低下する。こ

れを枝分かれした(Y型)導電性高分子とサイト数が3の導電性高分子ネットワークに対して書き込みを行った。

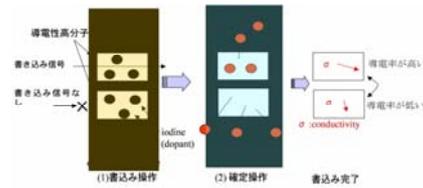


図1 化学的書き込み方法

(3) サイト数が5のネットワークを用いて書き込み回数の試験を行った。流れるパス部を変えることに応じて導電率がどう変化するかを調べた。

(4) より複雑なネットワークでの書き込みを調べるためニューロン型導電性高分子のかわりに複合導電性高分子フィルムを用いて調べた。用いた短冊状フィルム回路を図2に示す。入力層・中間層・出力層からなり、異なる端子に書き込み信号を流した。この方法は、書き込み終了後各パス部の導電率の変化をネットワークを解体することなく調べられる点にある。

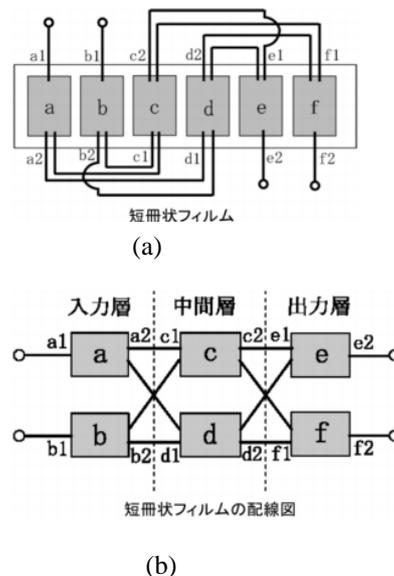


図2 短冊状導電性高分子ネットワーク  
(a) 実験回路, (b) 等価なネットワーク

(5) 論理回路として AND 回路と OR 回路が実現できるか調べた。非線形特性が必要なのでポリピロールとポリ(3-ヘキシルチオフェン)のヘテロ接合を導入した。また、このとき書き込み方法として化学的ではなく電気的な方法を試みた。回路を図3に示す。書き込みパルスは電圧5Vでパルス幅2秒、周期10秒の信号を用いた。1回の試行で50パルスを書き込んだ。

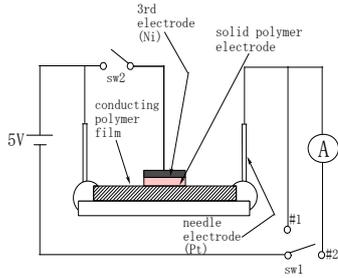


図3 電気的書込み方

#### 4. 研究成果

(1) 図4サイト数が2, 3, 5, 7, 8のニューロン型導電性高分子ネットワークを示す。これらは同一のセル内で作成したもので、パス部の形状と本数は接続中の重合条件に依存している。サイト数が5以上のものでそれが顕著になっている。



図4 ニューロン型導電性高分子ネットワーク

(2) デンドライト部を Y 型に切り取り、書込みを行った。図5(b)は確定操作を行ったときの測定回路である。書込み操作はこの回路で、直流電源を書込み信号源としてデンドライト1のパス（パス1）に書込みを行った。エタノールに浸したとき（確定操作）の電圧変化が図5(a)である。このパス1での抵抗の変化が少なく、書込みが行われたことがわかる。

化学的書込みは初期値での導電率が高く、書込みによってそれが比較的高く保持され、書込みが行われなかったパスでは導電率が低くなる方法で、結果的に書込まれたパスの導電率がそうでないパスより高くなるという方法である。

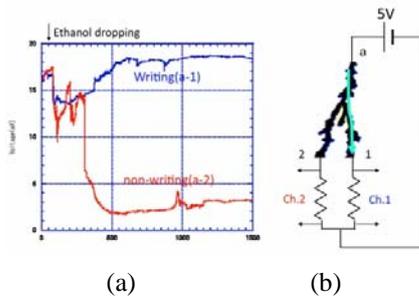


図5 Y型ネットワークへの書込み

(3) サイト数5の導電性高分子ネットワークを図6に示すように入力2・中間1・出力2となるように考え、書込みを行った。試行1(サイトaからサイトe)、試行2(aからd)、試行3(bからd)、試行4(bからe)と再書込みを試みた。書込み信号が流れたパスでの導電率の維持が可能であることが分かる。なお、再書込みをする場合は、エタノールの濃度調整が必要なが示唆された。

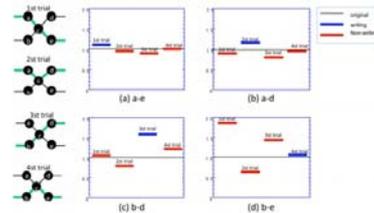


図6 サイト数5のニューロン型導電性高分子ネットワークでの書込みと回数依存

(4) 短冊状フィルムネットワークで3回の書込みを行った。書込みパス部では今までの実験と同様に導電率は高く保持されていることが分かる。各部の導電率の変化について表1に示す。はじめに a1 から e2、次に b1 から e2、最後に a1 から e2へと信号を流している。信号の入力部と出力部で導電率が高いということだけでなく、書込みの履歴が少し残っていることなども読み取ることができる。実際のニューロン型導電性高分子ネットワークでは、各部分を切離さない限り各部の導電率は測定できないので、シミュレーションと実際の素子の比較をするための1つの方法としてこの短冊状のネットワークは有用であることがわかる。

表1 短冊状導電性高分子ネットワークの書込みとその回数依存

a)1st						
	a	b	c	d	e	f
ドープ後 (S/cm)	151.5	29.8	66.6	25.6	57.5	57.5
エタノールに浸した後 (S/cm)	87.7	7.6	22.2	18.9	28.2	68.8
保持率 (%)	57.9	25.5	33.3	73.9	49.2	87.9
b)2nd						
	a	b	c	d	e	f
ドープ後 (S/cm)	22.2	5.4	8.5	5.7	6.0	9.8
エタノールに浸した後 (S/cm)	26.9	3.3	28.7	12.8	23.1	13.1
保持率 (%)	120.9	60.8	336.2	223.1	388.9	140
c)3rd						
	a	b	c	d	e	f
ドープ後 (S/cm)	36.2	7.9	18.7	11.9	16.7	29.2
エタノールに浸した後 (S/cm)	79.4	2.9	34.0	8.8	18.7	26.5
保持率 (%)	219.8	36.2	181.6	73.4	112.4	90.5

(5) 電気的書込みによる結果を図7に示す。第3電極へ印加する信号の極性により導電率が上昇あるいは下降することが確認できた。次に、ヘテロ接合を導入して得られた非線形

特性を図8に示す。論理回路では、この非線形の立上がり部分をしきい値として用いた。なお、図には参考のために導電性高分子単体の場合の電流電圧（オーミック特性）も示してある。図9にAND回路とOR回路の入力と出力結果を示す。入力が電圧、出力が電流となっている。しきい値等については実際のネットワーク素子を考えた時間問題となるが、基本的な機能は動作していることが確認できた。

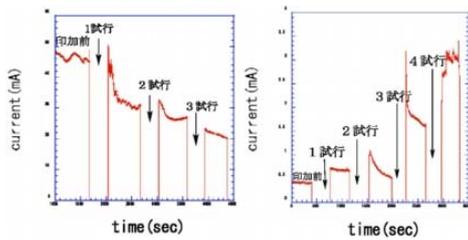


図7 電氣的書込み方法  
書込みパルスの極性による電流値変化

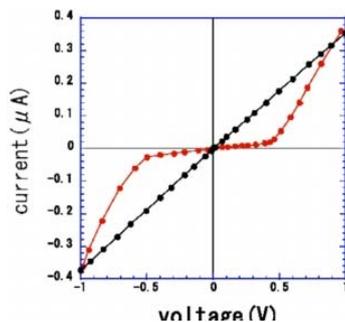


図8 ヘテロ接合による非線形特性  
非線形特性とオーミック特性

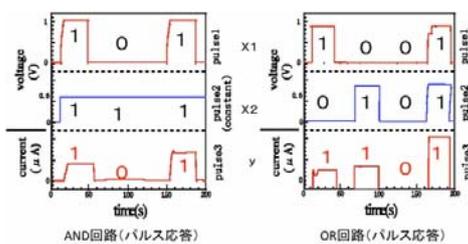


図9 AND回路とOR回路の出力

本研究では有機材料の特性に依存した導電率の制御やニューラルネットワークを意識したネットワーク素子の研究、あるいはネットワークへの機能付加といった試みはバイオ関係にも示唆を与えるものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

①相原和也, 井堀春生, 藤井雅治, ニューロン型複合導電性高分子ネットワークの学習効果, 工学ジャーナル, 査読無, 第7巻 2008, pp50-58

[学会発表] (計 13 件)

①藤井雅治, 三島修, 井堀春生, 導電性高分子フィルムに於ける異常電流上昇, 平成21年度電気学会全国大会, 2009年3月19日, 北海道大学

②矢野達哉, 藤井雅治, 井堀春生, 複合導電性高分子を用いたニューロン型ネットワーク素子開発の基礎研究, 平成20年度電気関係学会四国支部連合大会, 2008年9月27日, 徳島大学

③藤井雅治, 松本幸子, 井堀春生, ニューロン型導電性高分子ネットワークへの書き込み, 平成20年度電気関係学会四国支部連合大会, 2008年9月27日, 徳島大学

④三島修, 兵士知紘, 藤井雅治, 井堀春生, ポリチオフェンフィルムを用いた導電率の急上昇に関する研究, 平成20年度電気関係学会四国支部連合大会, 2008年9月27日, 徳島大学

⑤西尾真則, 藤井雅治, 井堀春生, エレクトロスピニングを用いた導電性高分子ナノファイバーの作製, 平成20年度電気関係学会四国支部連合大会, 2008年9月27日, 徳島大学

⑥Masaharu Fujii, Shinn-ichi Mukai, Haruo Ihori, Writing (Weighting and Development) for network device of composite conducting polymer, 2008 International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals, Book of Abstracts, pp.230-231, 2008年7月7日, Recife, Brazil

⑦Sachiko Matsumoto, Kazuya Aihara, Haruo Ihori, Masaharu Fujii, TInitiation of Fabrication of Neuron-type Conducting Polymer and its Application, 2008 International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals, Book of Abstracts, pp.223, 2008年7月7日, Recife, Brazil

⑧藤井雅治, 向井慎一, 矢野達哉, 松本幸子, 井堀春生, 複合導電性高分子を用いたネット

ワーク素子への書込みについて,平成 20 年電気学会全国大会,2008 年 3 月 19 日,福岡工業大学

⑨三島 修,中尾一也,藤井雅治,井堀春生,エレクトロスピンニング法による導電性高分子(PPV, PAN)を用いたナノファイバーの作製,平成 19 年度電気関係学会四国支部連合大会,2007 年 9 月 25 日,徳島大学

⑩向井慎一,藤井雅治,井堀春生,ネットワーク型複合導電性高分子(ポリピロール/ポリチオフェン)のメモリ素子への書き込み方法について,平成 19 年度電気関係学会四国支部連合大会,2007 年 9 月 25 日,徳島大学

⑪西尾真則,藤井雅治,井堀春生,塩化鉄(III)を用いたポリチオフェン単層フィルムへのドーピング,平成 19 年度電気関係学会四国支部連合大会,2007 年 9 月 25 日,徳島大学

⑫服部一輝,藤井雅治,井堀春生,ポリピロール表面形態の制御,平成 19 年度電気関係学会四国支部連合大会,2007 年 9 月 25 日,徳島大学

⑬向井慎一,矢野達哉,藤井雅治,井堀春生, Ppy/Pth 複合膜を用いたメモリー書き込みについて,電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 OME2007-28, pp27-31, 2007 年 9 月 20 日,情報通信機構

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 雅治 (FUJII MASAHARU)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 00127911

### (2) 研究分担者

2007 年  
井堀 春生 (IHORI HARUO)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 70249861

### (3) 連携研究者

2008 年  
井堀 春生 (IHORI HARUO)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 70249861