

令和元年9月7日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220908

研究課題名（和文）セルロースナノペーパーを用いた不揮発性メモリの創製

研究課題名（英文）Nonvolatile resistive memory using cellulose nanopaper

研究代表者

能木 雅也（Nogi, Masaya）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80379031

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 138,400,000円

研究成果の概要（和文）：電気抵抗変化現象を利用したペーパーメモリの開発を行うため、セルロースナノファイバーからなるセルロースナノペーパーを中心に研究を行った。ナノペーパーにおける、原料・プロセス・内部構造メカニズムという多角的な視点から学術的知見を深めた。それらの知見により、セルロースナノペーパーの性能を向上させ、2種類の不揮発性ペーパーメモリを開発した。また、不揮発性メモリ現象のメカニズム解明から得た知見を利用し、無機ナノワイヤ材料と複合化した透明導電膜や分子センサといったフレキシブルペーパーデバイスの開発も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で行った研究成果によって、ナノペーパーならびペーパーデバイスにおける「原料・プロセス・内部構造メカニズム」という多角的な視点から学術的知見が深まった。それらは、材料研究分野における最高峰の学術雑誌に掲載され、国内外の学会でも数多くの招待講演を行うなど、学術的意義は高く評価されている。また、ペーパーデバイスの可能性を示唆したとして、フレキシブルデバイス展示会においてビジネスモデル部門賞を受賞した。さらに、国内外の各種メディアで数多く紹介されており、本研究プロジェクトを通じて、セルロースナノファイバーを利用したペーパーデバイスというコンセプトが広まりつつある。

研究成果の概要（英文）：In this project, we focused on the cellulose nanopaper, consisting of cellulose nanofibers, to develop the paper memory that works by changing the electrical resistance. We deeply improved the scientific knowledge about the cellulose nanopaper from the multiple viewpoints of their starting materials, their process, and their internal hierarchy structures. Based on the achievements, we proposed two kinds of nonvolatile resistive memory using the developed cellulose nanopaper. Moreover, inspired from our scientific knowledge about the changing the electrical resistance, we also proposed other flexible paper devices, including transparent conductive electrodes and sensors using cellulose nanofibers and inorganic nanowires.

研究分野：木質材料

キーワード：セルロースナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

現在、あらゆる研究分野において、低消費エネルギー・クリーン低炭素社会の実現に向けた技術革新が求められている。2009年、申請者はセルロースナノファイバーを用いて紙を再発明した(図1a Adv Mater 2009, APL 2013)。2000年前に中国で発明されて以来、紙は白色・不透明であったが、申請者の発明により、ガラスに匹敵する低熱膨張性を有しながら、紙本来の軽量性と折り畳み性を保った「透明な紙：ナノペーパー」が誕生した。これらの特徴は、次世代フレキシブル用基板として非常に優れており、研究代表者の能木らは、セルロースナノペーパーを基板とした折り畳める電子デバイス：ペーパーデバイスを世界に先駆け提案してきた(図1b-f Nanoscale 2012, Adv. Funct. Mater. 2014 など)。

「ペーパーデバイス」とは、ナノペーパーへ電子部材を印刷実装した電子機器である。ナノペーパーの原料は樹木であり、印刷実装技術は低消費エネルギープロセスであるため、ペーパーデバイスは、低消費エネルギー・クリーン低炭素社会の実現に大きく貢献する技術である。

情報電子デバイスは、電力供給(発電・導線)・情報の入出力(ディスプレイ)・情報の送受信(アンテナ)・情報の記憶・演算(メモリ)という4つの部品から構成される。これまで研究代表者は、発電する太陽電池(図1b)、導電性配線(図1e, f)情報入出力するディスプレイ部品(透明導電膜・ペーパートランジスタ、図1c)情報送受信するアンテナ(図1d)という3つの部品を開発した。すなわち、ペーパーデバイスの実現に必要な部品はあと一つ、メモリだけである(図2)。

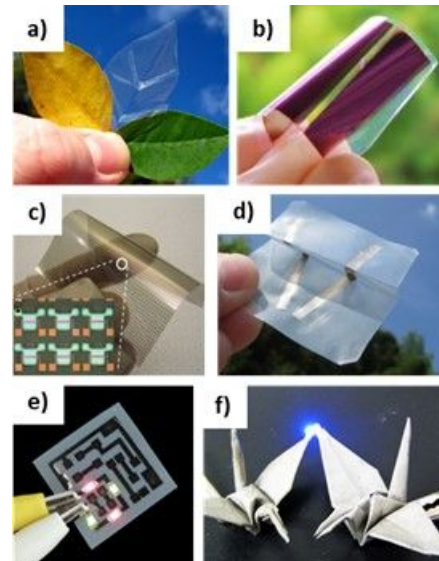


図1. 代表者らが開発したペーパーデバイス a)透明な紙：ナノペーパー、b)紙の太陽電池、c)ペーパートランジスタ、d)ペーパーアンテナ、e)ペーパー回路、f)折り畳める導電性ペーパー

折り紙エレクトロニクスの提案



図2. これまでの研究成果と本研究課題

2. 研究の目的

本研究課題では、ペーパーデバイスの実現を目指し、メモリを代表とする抵抗変化型ペーパーデバイスの開発に取り組む。そこで、「セルロースナノペーパー材料開発ならびに解析」と「電気抵抗変化現象メカニズム解明に向けたセルロースナノペーパー・無機複合材料の研究」を行い、それらの知見を統合した「電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの研究」を実施した。

これらの研究内容によって開発される電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスは、原料からプロセスまで低環境負荷技術を取りそろえ、さらに、消費電力も少ないといった特徴をもつため、低消費エネルギー・クリーン低炭素社会の実現を加速する革新的技術となりうる。

3. 研究の方法

本研究課題では、以下3つの研究内容を提案・実施している。

@セルロースナノペーパー材料開発ならびに解析

@電気抵抗変化現象メカニズム解明に向けたセルロースナノペーパー・無機複合材料の研究

④電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの研究

組織・分担・方法

本研究課題は、大阪大学・産業科学研究所 能木雅也（研究代表者）ならびに古賀大尚（研究分担者）ならびに九州大学・先端物質化学研究所 柳田剛（研究分担者）の3名で研究を遂行する。研究代表者の能木は、これまでセルロースナノファイバー材料ならびにペーパーデバイスの研究分野を牽引してきた。研究分担者の古賀は、セルロース・無機複合材料に関する研究において世界最先端の成果を上げている。そして、研究分担者の柳田は、電気抵抗変化現象を利用したメモリデバイスにおいて長年の謎であった電界極性依存性原理を世界で初めて解明するなど、メモリデバイス分野の第一人者である。

以下に、各研究内容に関する方法ならびに役割分担、進捗状況、貢献を記す。

1. セルロースナノペーパー材料開発ならびに解析

研究代表者の能木が主担当、研究分担者の古賀が副担当である。電気抵抗変化現象を発現するセルロースナノペーパーの開発に向け、ナノペーパー支持基板ならびにナノペーパー絶縁層への展開を想定し、セルロースナノペーパーを対象とした研究を行なった。

2. セルロースナノペーパー・無機複合材料の研究

研究分担者の古賀が主担当、研究代表者の能木と研究分担者の柳田が副担当である。電気抵抗変化現象メカニズム解明に向け、ナノペーパー絶縁層ならびに上下電極との界面現象を想定し、セルロースナノペーパーと無機材料を複合したものを対象として研究を行なった。

3. 電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの研究

研究分担者の柳田が主担当、研究代表者の能木と研究分担者の古賀が副担当である。上記研究内容から得られた知見を統合し、電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの研究を行なった。

4. 研究成果

「セルロースナノファイバー」とは木材など植物資源から取り出した幅 3~15nm の繊維状物質であり、「ナノペーパー」とはセルロースナノファイバー懸濁液を乾燥して得られるフィルム材料である。提案した3つの研究内容に応じて、以下に研究成果を記載する。

④セルロースナノペーパー材料開発ならびに解析

（研究成果一覧 発表論文 2, 3, 5, 6, 8, 9, 13 など）

電気抵抗変化型ペーパーデバイスに適したセルロースナノファイバーならびにナノペーパーの開発を行うために、針葉樹・広葉樹などの樹種による違いや精製方法、各種変成処理の検討を行なった。その結果、樹種による有為な差異は認められなかった。ナノペーパーの顕微鏡観察とヘイズ値を指標として内部構造解析を行なった。その結果、ナノペーパーの内部に未解織のマイクロサイズパルプ繊維が存在すると、ナノペーパーは全光線透過率を保持したまま、散乱光が増加することが明らかとなった（図3）。

また、セルロースナノファイバー懸濁液の乾燥プロセスを経時観察することで、セルロースナノペーパーの内部構造と透明性の関係に関して基礎的知見を得た。この知見を活用し、セルロースナノファイバー懸濁液の初期濃度や乾燥過程における雰囲気湿度が乾燥プロセスに与える影響ならびに乾燥メカニズムを明らかにした（図4）。特に、懸濁液の初期濃度によってセルロースナノペーパーの内部構造を制御できるセルロースナノファイバーが見つかったことは重要な成果である。また、乾燥中のナノファイバー懸濁液のナノファイバー配列挙動を可視化することで、ナノファイバー懸濁液は表面からレイヤー構造を形成

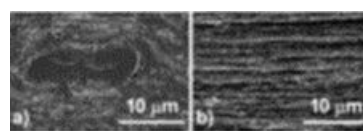


図3. ナノペーパー横断面観察より、光散乱メカニズムを解明

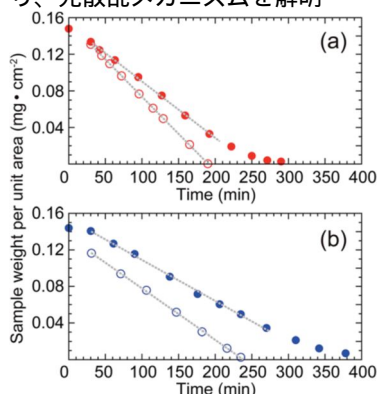


図4. 雰囲気湿度がナノペーパー特性に与える影響を解明

することが明らかとなった。これらのセルロースナノペーパーの内部構造制御に関する知見を活用し、光学特性評価も行った。このように、出発材料・精製方法・乾燥条件を詳細に制御しながら、セルロースナノペーパーの各種物性を明らかにしつつ、電気抵抗変化型ペーパーデバイスに適した透明性や絶縁性の高い緻密なセルロースナノペーパーを開発した。

電気抵抗変化型メモリデバイスなど多くの電子デバイスは、高温・低圧雰囲気や多種多様な試薬を用いたプロセスを経て、各種部品を基板へ実装していく。そこで、これらの過酷な実装技術に耐えうる高耐久性ナノペーパーの開発を目指し、各種ナノペーパーの化学組成ならびに加熱中の黄変化を評価した結果、ナノペーパーのカルボキシル基導入量がそのキーパラメータであることが明らかになった。その知見をもとに、高透明かつ高耐熱性ナノペーパーの開発に成功し、デバイス実装に適用可能な透明ナノペーパーの種類が大幅に増えた(図5)。また、ナノペーパーの透湿性評価ならびに改善にむけて、ナノペーパーの吸湿性評価方法を確立した。さらに、ナノペーパーの透明性を保持したまま、吸湿性を改善する化学処理方法の開発にも成功した。

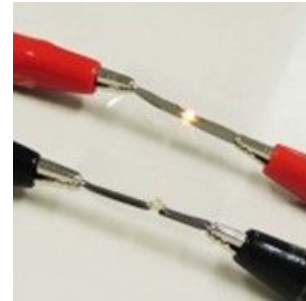


図 5. 高透明性と高耐熱性を兼ね備えたナノペーパーの開発

④セルロースナノペーパー・無機複合材料の研究(研究成果一覧 発表論文 7, 11, 12, 14 など)

ナノペーパーを基板だけでなく絶縁層にも応用展開するため、電気抵抗変化現象を評価しながらナノペーパー絶縁層の開発を行なった。まず、セルロースナノファイバー1本の絶縁性を世界で初めて測定し、100T 以上という値を発表した。ナノペーパーはセルロースナノファイバーだけからなるフィルム材料であるため、ナノペーパーは極めて

高い絶縁性を有することが明らかとなった。この結果を端緒とし、メモリを代表とする抵抗変化型ペーパーデバイスやセルロースナノペーパー・無機複合材料の研究が加速的に進んだ。また、研究分担者とのセルロースナノペーパーの電気特性に関するディスカッションによって、高誘電率という新たな特性が見つかった。セルロースナノペーパーの内部構造を制御し、セルロースナノファイバー同士が緻密にパッキングした状態にすると、セルロースナノペーパーはエンブラや汎用ポリマーを超える高い誘電率を示すことが明らかとなった。さらに、銀ナノワイヤとの複合化など新たな技術開発を行い、フレキシブルな高誘電率材料の開発に成功した。この高誘電率ナノペーパーは、デバイスの小型化や薄膜化、さらにはリーク電流の大幅な削減による省エネデバイスなどを実現しうる画期的な材料である。

セルロースナノペーパーやセルロースナノファイバーは親水性材料である。そこで、セルロースナノペーパー・無機複合材料において、表面が親水的な無機材料：銀ナノワイヤに注目して研究を行った。セルロースナノペーパーへ銀ナノワイヤ電極を搭載すると、透明導電膜となる。幅 50-100nm の銀ナノワイヤと幅 3-15nm のセルロースナノファイバーは太さが似通っているため物理的に絡み合い、さらにセルロースナノファイバーと銀ナノワイヤの親水的な親和性を有する。したがって、このセルロースナノペーパー・銀ナノワイヤ透明導電膜は、繰り返し折り畳んでも透明性と導電性を保持し続けた(図6)。この特徴を活かし、折り畳み可能なペーパー太陽電池の評価・開発も行なった。

水熱合成条件を改良し、超極細酸化亜鉛ナノワイヤ(径 15-20 nm)の高速合成に成功した。紙抄き技術を活用して、セルロースナノペーパー表面に均質な酸化亜鉛ナノワイヤネットワークを複合化したペーパー半導体について、抵抗変化現象の解明を行なった。その結果、ナノセルロースとの絡み合いにより酸化亜鉛ナノワイヤネットワークの密着性が大幅に向上すること、そして、酸化亜鉛ナノワイヤの酸化還元現象により水素や二酸化窒素に反応して抵抗変化を示す分子センサデバイスとして機能することが明らかとなった。また、追加交付申請によって、

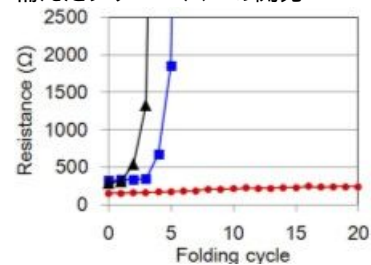


図 6. 折り畳み繰り返し試験による電気抵抗変化を測定

ガス化学種と酸化ナノワイヤ表面における相互作用をより顕著に観測することが可能となった。これらの基礎的知見は、水素や二酸化窒素に反応した電気抵抗変化現象のメカニズム確認ならびに分子センサデバイスへと展開した。

@電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの研究
(研究成果一覧 発表論文 1, 4, 5, 10, 15 など)

電気抵抗変化現象を利用したメモリデバイスの開発に向け、ナノペーパー基板へのメモリ搭載技術の開発を初年度に行なった。このデバイスは、電極に挟まれた絶縁層が基板のうえに搭載された構造をしている。研究開始当初、本技術の開発において幾つかの困難な課題が予想されていた。そこで重点的な研究打ち合わせを頻繁に行うことで、銀ナノ粒子を担持させたナノセルロースを開発し、その課題を解決した。その結果、メモリ搭載技術の開発に留まらず、ペーパーメモリの試作まで達成した(図7)。試作したペーパーメモリは、6桁のオンオフ抵抗比・小さなスイッチング電圧分布など非常に安定した不揮発性メモリ特性を示した。そして、直径1mm以下の細い棒へ巻き付けても、高いメモリ特性を保持した(図8)。

このペーパーメモリ開発を行っている間、他2件の研究テーマにおいてナノペーパーの電気的特性が明らかとなり、ナノペーパー内部構造の高度な制御技術や耐熱性向上技術の進捗があった。また、セルロースナノファイバー1本だけにおいても、電気抵抗変化現象を確認した。そこで、それら知見を融合し、新たなペーパーメモリの開発を行った。このペーパーメモリは電気抵抗変化現象を利用しているだけでなく、基板・メモリ部位をナノセルロースにより構築した不揮発性抵抗変化型ペーパーメモリである。このペーパーメモリはセルロース成分が99%以上占めるため、フレキシビリティだけでなく優れた生分解という新たな機能を獲得した(図9)。

基板・電極・センサが全て透明なセンサデバイスの構築を目指し、超極細酸化亜鉛ナノワイヤネットワークの構築に取り組んだ。その結果、ナノワイヤ結晶成長とエッチングとの共存条件下において結晶成長界面サイズの均一化が生じ、ランダムなサイズ径を有する種結晶より平均径17.5nm、標準偏差1.25nmの極めて均一なサイズを有する超極細酸化亜鉛ナノワイヤネットワーク構造が構築可能であることが明らかとなった。そして、各種ガス分子の高感度検出ならびに、低環境負荷センサデバイスの開発を行った。その結果、金属電極の種類に関わらず高感度な電気抵抗変化現象が確認でき、その現象は繰り返し応答性に優れることも確認した。そして、電気抵抗変化現象を利用したこのペーパーデバイスは、優れた堅牢性とディスプレイ性も両立している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計33件のうち3件記載、その他は研究成果一覧参照)

“All-Nanocellulose Nonvolatile Resistive Memory” U. Celano, *K. Nagashima, H. Koga, M. Nogi, F. Zhuge, G. Meng, Y. He, J. D. Boeck, M. Jurczak, W. Vandervorst, *T. Yanagida NPG Asia Materials 8(2016)e310. 査読有 <https://doi.org/10.1038/am.2016.144>

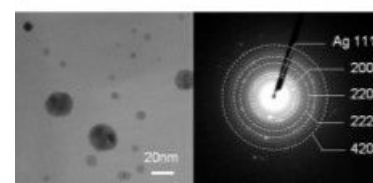
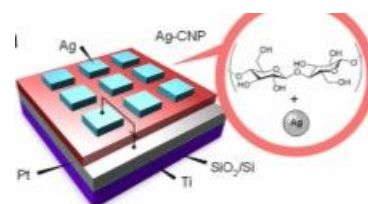


図7. 電気抵抗変化現象を利用したペーパーメモリデバイスの構造(上)と銀ナノ粒子を担持したセルロースナノファイバー(下)

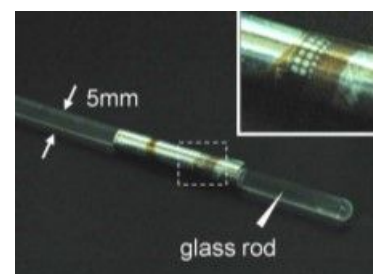


図8. フレキシブルなペーパーメモリデバイス

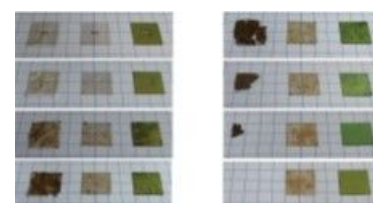


図9. ナノセルロースからなるペーパーメモリーデバイスの生分解性実験結果

“A Miniaturized Flexible Antenna Printed on a High Dielectric Constant Nanopaper Composite” T. Inui, H. Koga*, M. Nogi*, N. Komoda, K. Suganuma Advanced Materials 27(2015)1112-1116. 査読有
<https://doi.org/10.1002/adma.201404555>

“Cellulose Nanofiber Paper as an Ultra Flexible Nonvolatile Memory” K. Nagashima, H. Koga, U. Celano, F. Zhuge, M. Kanai, S. Rahong, G. Meng, Y. He, J. D. Boeck, M. Jurczak, W. Vandervorst, T. Kitaoka, M. Nogi, T. Yanagida* Scientific Reports 4(2014)5532 査読有 <https://doi.org/10.1038/srep05532>

〔学会発表〕(計 143 件 招待講演 84 件・国際学会 42 件含む)
研究成果一覧 参照

〔図書〕(計 18 件)
研究成果一覧 参照

〔その他〕
マスメディアでの研究紹介 53 件
展示会などアウトリーチ活動 21 件
受賞 7 件
研究成果一覧 参照

ホームページ
<http://www.nogimasaya.com/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：柳田 剛

ローマ字氏名：Takeshi Yanagida

所属研究機関名：九州大学

部局名：先導物質化学研究所

職名：教授

研究者番号(8桁)：50420419

研究分担者氏名：古賀 大尚

ローマ字氏名：Hirotaka Koga

所属研究機関名：大阪大学

部局名：産業科学研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁)：30634539

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。