

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655093

研究課題名(和文)階層化された不安定性を有する高分子確率的素子を用いた生体模倣デバイス

研究課題名(英文)Bioinspired stochastic polymer device with hierarchical instabilities

研究代表者

浅川 直紀 (Asakawa, Naoki)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：80270924

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)：本研究は、室温付近に融点をもつ高分子物質の物性ゆらぎを積極的に用いた確率的遅延素子の創製を目的とした。さらに、確率的遅延素子から構成される素子ネットワークが創発する集団協調動作を調べ、生体型センサおよび生体型情報処理プロセッサの実現のための基礎を材料科学の立場から追及した。低融点高分子物質として、これまで用途が限定的であった低融点バイオベースポリマーに着目し、エレクトロニクス用途開拓を図った。具体的には、確率的遅延素子の創製、素子ネットワークを用いた自発的内部状態の発生と、外部からの環境センサ信号入力による状態遷移や状態制御を試みた。

研究成果の概要(英文)：A bioinspired signal/information processing device was designed and a stochastic delay-derivative element (SDDE) using an immiscible polymer binary mixture was fabricated. A functional aspect of bio-inspired signal/information processing using both analogue electric circuits and numerical simulations were shown. Nano-thin films of polymeric binary mixtures were explored to realize the SDDE. It was found that the SDDE could be a candidate for one of basic elements for the realization of bioinspired signal/information processing devices with ultra low energy consumption.

研究分野：高分子物性、構造

キーワード：階層性 不安定性 高分子混合系 ポリ乳酸 ポリ(カプロラクトン) 生物模倣 創発 信号処理

## 1. 研究開始当初の背景

ヒトの中枢神経系が行う高度な認知や情報処理には、基本素子であるニューロンの性質のみならず、ニューロンの集団としての性質、すなわち群知能といった創発現象(集団協調動作)が重要な役割を担っていると考えられている。このような創発現象では、素子ネットワークにおける信号の遅延フィードバック機構がそのダイナミクスに大きな影響を及ぼすことが非線形物理や神経生理学の分野において理論的に明らかにされている(例えば、Phys.Rev.Lett., 79, 2911(1997); Phys.Rev.Lett., 88, 034102(2002))。生物の中枢神経系では、この遅延フィードバックが認知や意思決定といった高度な情報処理や、突発的な環境変化への適応的な動作や柔軟性と深い関係があると考えられている。実際に、遅延フィードバック機構により、システムの新たな内部状態を自律的に発生・消滅させることが可能になり、その複数の内部状態間を、環境ノイズを助けを借りて遷移することが可能となることが理論的に示されている。このような生体のもつ適応性や柔軟性といった特性を有する工業製品や人工機械といったものは現在のところ存在せず、10~20年後に産業応用されることが期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究は、室温付近に融点をもつ高分子物質の物性ゆらぎを積極的に用いた確率的遅延素子の創製を目的とした。さらに、確率的遅延素子から構成される素子ネットワークが創発する集団協調動作を調べ、生体型センサおよび生体型情報処理プロセッサの実現のための基礎を材料科学の立場から追及した。低融点高分子物質として、これまで用途が限定的であった低融点バイオベースポリマーに着目し、エレクトロニクス用途開拓を図った。具体的には、確率的遅延素子の創製、素子ネットワークを用いた自発的内部状態の発生と、外部からの環境センサ信号入力による状態遷移や状態制御を試みた。本研究は、生物がもつ環境への適応動作や柔軟性を模した生体型センサおよび信号情報処理デバイスの創製のための基礎を構築することを目指したものである。

## 3. 研究の方法

本研究では、低融点高分子物質を用いた電気容量の時間ゆらぎをもつキャパシタを構成要素とする確率的遅延素子の作製を行った。さらに、この確率的遅延素子と閾値素子との複合化素子から構成される遅延フィードバックデバイスが創発する集団協調動作を調べた。より具体的には、外部からの環境センサ信号を遅延フィードバックデバイスに入力することにより、デバイスの(i)内部状態、(ii)過去

のセンサ信号の履歴、(iii)現在の環境センサ信号、といった三つの電気信号を基に、新たな状態の発生・消滅、あるいは状態間遷移がデバイス系に誘起されるかどうかを検証し、生体型センサおよび信号情報処理デバイスの基礎を構築することを目的とした。

## 低融点高分子を用いた確率的遅延素子の作製

【平成24年度】

平成24年度は、確率的遅延素子に必要なキャパシタ素子のための低融点高分子の探索と低融点高分子を用いた確率的遅延素子の試作を行った。低融点高分子としては、耐熱性が乏しいことにより用途が限定的であった、潜在的バイオベースポリマーであるポリ(ブチレンセバケート)[融点:約65]や化学合成生分解性高分子であるポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)[融点:約60]といった脂肪族ポリエステルを中心にガラス基板上にスピコート法あるいは溶媒キャスト法によりサンドイッチ型キャパシタを作製した。温度可変交流インピーダンス測定や低電圧条件下での電気容量の時間変動を調べ、キャパシタのノイズ周波数特性を調べた。

電極には抵抗加熱式蒸着装置による金属薄膜を用い、プラズマ処理や化学的処理によりガラス基板のぬれ性を制御しながら行った。並行して、既存の抵抗器を用いるか、または、ポリアルキルチオフェンといった有機高分子半導体を用いた抵抗素子との積層化を行い、確率的遅延素子の作製を行った。さらに、電気パルスへの応答特性を調べ、高分子の種類や温度による遅延時間特性の違いや確率性の有無を調べた。融点付近での高分子の流動化に伴うキャパシタ構造が崩壊する場合には、PBSeやPCLと比較して高融点のポリ乳酸(PLA)やポリブチレンサクシネート(PBS)といった高分子とのブレンドや多層膜化を検討し、キャパシタ構造が崩壊しないように、PLAやPBSにリブ(支柱)としての役割を担わせ、キャパシタ構造を維持しつつ電気容量が大きな時間ゆらぎをもつ条件を探索した。

【平成25年度】

## 階層化された不安定性を有する確率的遅延素子の構築

前年度は、低融点高分子または、低融点高分子を含む高分子ブレンドを用いたキャパシタと、抵抗素子から構成される微分回路素子を作製することとした。この微分回路素子は、ボトムアップ的に発生する容量ゆらぎを利用することにより、時間的に変動する遅延時間をもつ確率的遅延素子としての役割を果たす。この確率的遅延素子は、時々刻々と遅延時間が変化するという機能のみならず、微分回路であるため、時間と共に電圧0Vへと漸近する

機能をもっている。平成25年度は、この確率的遅延素子(確率的微分回路素子)の電圧0Vへ誘導する力と、それに拮抗する力、すなわち、0Vでない電圧に留まろうとする力、例えば強誘電性キャパシタのもつヒステリシス効果の保持力とを競合させることによって不安定性を発生させることとした。この不安定性は、単一の確率的遅延素子が発生する物性の不安定性とは異なり、遅延素子と強誘電性キャパシタの二つの素子間で発生するよりマクロな不安定性であるため、その不安定性は質的に異なると考えられる。平成25年度は、このような階層の異なる二つの不安定性が素子ネットワークに及ぼす影響を調べ、階層性を有する生体模倣型のセンサや信号情報処理デバイスの複雑処理系としての可能性を追求した。

【平成26年度】

### 低融点高分子材料を用いた確率的遅延フィードバック機構の構築と環境センサ信号の導入による自律的状態発生および遷移機構の構築

複数の既存の電界効果トランジスタを閾値素子として用意し、その素子間に、前年度に本研究によって作製される確率的遅延素子を挿入し、フィードバック回路の構築を試みた。各閾値素子へは外部からノイズ信号を入力することにより、確率的にパルス状信号を出力するように設定した。各閾値素子の出力段に本研究により開発される遅延素子が挿入されるため、信号伝達は遅延し、フィードバック回路は平衡状態を形成することができず、確率的カオスや同期発振状態といった集団運動状態へ推移すると予想される。このような動的な状態は各素子の性質の単なる総和では表現できず、集団協調ダイナミクスとしてとらえることができる。このような自律的な状態発生が、高分子物質がもつ固有の性質から発生可能であるかどうかを実験的に検証し、生体型の情報処理デバイスの創製のための基礎の構築を試みた。

#### 4. 研究成果

アナログ電子回路および数値シミュレーションより、遅延微分素子自身が発生する内部ノイズを用いた確率的遅延微分素子(SDDE)を設計した。高融点材料(ポリ(L-乳酸)[PLLA])と低融点材料(ポリ(ε-カプロラク톤)[PCL])とからなる非相溶高分子混合系薄膜を用いたデバイス素子を作製し、加熱による低融点材料の融解に伴うキャパシタの静電容量の時空間ゆらぎを調べた。これらを特定の比率で混合し、スピンコート法を用いてガラス基板上に薄膜形成を行った後、熱処理を施したキャパシタ型素子を作製し、素子が持つ内部ノイズ特性を調べた。

ノイズ測定の結果より、混合比PLLA:PCL=95:5(w/w)にて作製した素子(LC5)の方が、99:1(w/w)にて作製した素子(LC1)よりも大きなノイズパワースペクトル密度(PSD)を示した。LC5のうち、130℃にて6時間等温結晶化した素子(130LC5)は90℃にて結晶化した素子(90LC5)よりも大きなPSDを示した。この結果は、GIWAXD測定から90LC5はPCL結晶を有していることが分かり、そのため、素子の硬さに起因していると思われる。

また、130LC5は5-10Vにおいて大きなPSDを示した。GIWAXD測定より、130LC5素子はPCL結晶を持たないため、PCLが液滴となり、PCL液滴の存在により大きな伝導ゆらぎを示した可能性が考えられる。以上の結果より、時間ゆらぎの発生にとって液滴の至適サイズの存在が示唆される。

一方、90LC1のうち、15℃/minにて室温まで冷却した90LC1gのノイズ測定より、1-3Vより大きな電圧印加によってPSDが急激に増大した。これは、90LC1gのPCL液滴が電場に対するノイズ発生閾値系となっている可能性がある。ここで、90LC1gよりも小さな液滴を有する素子(例えば90LC1r)や、逆に大きな液滴を有する素子(例えば90LC5)においてもPSD値が小さかった。したがって、90LC1gは時間ゆらぎの発生にとって至適なサイズの液滴となっていることが考えられる。さらに、90LC1gは測定温度上昇に伴い、PSDの減少が観測された。これは、PCL液滴のサイズが増加したためであると考えられる。本研究において、SDDEは素子作製プロセスのうち、PLLA:PCLの混合比、冷却速度に依存した時間ゆらぎを示すことがわかった。

以上の結果から、PLLA:PCLの非相溶高分子混合系ナノ薄膜を用いたSDDEは、ノイズ駆動型の生体模倣信号処理デバイスの遅延微分素子部分の素子として有用であることが分かった。

設計したアナログ電子回路を用いた遅延フィードバック回路の遅延微分素子のキャパシタ部分に本研究で開発されたSDDEを挿入し、回路の挙動を調べたところ、市販のオペアンプ回路で設定可能な閾値電圧条件では、試料由来の内部ノイズのみでは、駆動することができなかった。しかし、ファンクションジェネレータからの外部ノイズを援用することによりランダムな時空間パターンを発生させることに成功した。この結果より、オペアンプの代わりに物質材料を用いた閾値系を構築することにより、内部ノイズによる駆動を目指すべく、高分子強誘電体を用いたヒステリシスを有する閾値系の構築を試みた。

高分子強誘電体としてポリ(フッ化ビニリデン)[PVDF]ナノ薄膜を作製し、Sawyer-Tower回路によるP-E測定と、内部ノイズによる確率共鳴実験を試みた。その結果から、ヒステリシス付きの閾値素子としての挙動は観測されたものの、確率的遅延微分素子との複合素子の構築には至らなかった。こ

の複合基本素子の創製は今後の課題である。

一方、確率的遅延微分素子の改良も試みた。上述のように、本研究では非相溶高分子混合系である PLLA:PCL 系を主に扱ったが、相溶混合系である、poly(butylene succinate)[PBS] と poly(butylene sebacate)[PBSe]との混合系を用いた多層膜において、誘電率の大きな時間ゆらぎを観測することができた。

#### 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 4 件)

Ryota Maruyama, Naoki Asakawa, "Spatio-temporal fluctuation in immiscible polymeric binary mixtures: toward realization of signal/information processing device with hierarchical instabilities"

*J.Phys.D:Appl.Phys.*, 査読有, **47**, 2014, 365402-1—365402-10.

浅川直紀, 「物質・材料で脳をつくる」, 化学と教育, 査読有, **61**(8), 2013, 396-397.

Naoki Asakawa, Ken Motokura, Tatsuaki Yashima, To-ru Koyama, Toshinori O-nuki, Akimitsu Miyaji, and Toshihide Baba, "Proton Exchange Reaction between Hydroxyl Group in the Supercage and Those in the sodalitecage of Y Zeolite as Studied by Variable Temperature <sup>1</sup>H MAS NMR", *J.Phys.Chem.C*, **116**, 2012, 17734-17738.

Hajime Munakata, To-ru Koyama, Tatsuaki Yashima, Naoki Asakawa, Toshinori O-nuki, Ken Motokura, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, "Temperature Effect on <sup>1</sup>H Chemical Shift of Hydroxyl Groups in Zeolites and their Catalytic Activities as Solid Acids", *J.Phys.Chem.C*, **116**, 2012, 14551-14560.

[学会発表](計 12 件)

Ryota Maruyama, Naoki Asakawa, "Design of signal/information processing devices with hierarchical instabilities –stochastic delay-derivative elements using binary

mixtures containing bio-based polymers", 4<sup>th</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid, and Nanomaterials(Melia Sitges Hotel Congress Center, Sitges, Spain, 2015 年 3 月 9-13 日).

丸山亮太, 浅川直紀, "Fabrication of signal/information processing polymer devices with hierarchical instabilities", 第 24 回日本 MRS 年次大会(横浜開港記念館, 横浜, 2014 年 12 月 10-12 日).

Ryota Maruyama, Naoki Asakawa, "Fabrication of signal/information processing polymer devices with hierarchical instabilities", 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Micro-Device Engineering(Kiryu City Performing Arts Center, Kiryu, 2014 年 12 月 5 日).

丸山亮太, 浅川直紀, 「階層的な不安定性を用いた信号情報処理高分子デバイスの設計 ~高分子混合系ナノ薄膜による確率的遅延微分素子~」, 第 63 回高分子討論会(長崎大学, 長崎, 2014 年 9 月 24-26 日).

Ryota Maruyama, Naoki Asakawa, "Fabrication of signal/information processing polymer devices with hierarchical instabilities", 15<sup>th</sup> International Union of Material Research Society-International Conference in Asia(IUMRS-ICA)(Fukuoka University, Fukuoka, 2014 年 8 月 24-30 日).  
丸山亮太, 浅川直紀, 「階層的な不安定性を用いた信号情報処理デバイスの設計 ~低融点高分子混合系を用いた確率的遅延微分素子~」, 第 63 回高分子年次大会(名古屋国際会議場, 名古屋, 2014 年 5 月 28-30 日).

浅川直紀, 「生体型信号情報処理デバイスへの高分子の利用」, 第 62 回高分子討論会(依頼講演)(金沢大学, 2013 年 9 月 11-13 日).

浅川直紀, 「高分子のゆらぎを用いた生体模倣型信号・情報処理デバイス」, 第 8 回相模ケイ素材料フォーラム(共催: 第 55 回湘北地区懇話会講演会)(招待講演)(相模中央研究所, 2013 年 7 月 12 日).

浅川直紀, 「高分子のゆらぎを用いた生体型信号情報処理デバイス」, 長田アカデミックネットワーク(招待講演)(KKR ホテル名古屋, 2012 年 9 月 22 日).

浅川直紀, 丸山亮太, 「階層化された不安定性を有する高分子確率的素子集団の創発性をベースとした信号情報処理デバイスの設計」, 第 61 回高分子討論会(依頼

講演 )名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19-21 日).

丸山亮太, 浅川直紀, 「階層的な不安定性を用いた信号情報処理デバイスの設計」, 第 23 回日本 MRS 年次大会(横浜市開港記念館, 2013 年 12 月 9-13 日).

丸山亮太, 浅川直紀, 「階層的な不安定性を有する信号処理デバイス 低融点高分子による確率的遅延微分素子」, 第 61 回高分子年次大会(パシフィコ横浜, 2012 年 5 月 29-31 日).

〔図書〕(計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

該当なし

取得状況(計 0 件)

該当なし

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://emp.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浅川 直紀 (ASAKAWA, Naoki)  
群馬大学・大学院理工学府・准教授  
研究者番号: 80270924