

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

Learning effect of neuron-type composite conducting polymer network

相原 和也・井堀 春生・藤井 雅治

Kazuya Aibara, Haruo Ihori and Masaharu Fujii

Neuron-like conducting polymers have been prepared electrochemically. They consist of two parts; disc(cell) and dendrite part. Those conducting polymer can be connected each other and thus the network of neuron-like conducting polymer is fabricated. If the conductivity of the path in the network can be controlled by the signal through the path and the connected part has non-linear character, the network works as neural network or neuron device.

In this paper, the method that the signal changes the conductivity is considered. Two-step writing method has been investigated; writing and fixing. The uni-polar alternating signal is used as writing signal which is applied to the conducting polymer path/film under liquid-doped state. Dropping of poor solvent of ethanol is used as fixing process. As a single conducting polymer film (poly(3-alkylthiophene) was unstable on writing operation, a composite conducting polymer(poly(3-alkylthiophene) was used. The conductivity was still high under/in ethanol.

Simple networks of H-type and Y-type conducting polymer have been investigated as simple memory device. Both network worked as memory, i.e. The conductivity at the path through which the writing/supervisor signal flowed is higher than the path with no signal. The results suggest that the neuron-like conducting polymer with multi-layer works as memory or neuron device.

key words : Neuron-type conducting polymer, Memory Writing Rewriting

1. 緒言

導電性高分子の重合法として電気化学的方法を用いた場合、電極表面だけでなく電極表面から離れて、重合領域が広がる場合がある。電極をセル底面に接触させた場合、導電性高分子は底面上を枝分かれ成長する。この時の合成パターンはフラクタルであることが知られて、しかも重合中に重合条件を変化させてやれば、ニューロン状のパターンが得られることや、複数の電極を用いれば、そのネットワークが得られる。著者らは、導電性高分子の多機能性を用いれば、形状だけでなく、機能的にもニューロンの様な性能を持つデバイスが開発可能ではないかと考えて、ネットワークのパス部に重みを付

松山市文京町3番愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻

Department of Materials Science and Biotechnology, Ehime University, Matsuyama, Japan.

平成19年8月31日受付,平成19年12月10日受理

ける方法を調べてきた。

導電性高分子の場合、パスの重みはドーブに依存するので、入力信号に応じてドーパント量を制御することが出来れば、新たなニューロンデバイスが開発可能となる。以前、入力信号の一部をパス部に分配することで重みを制御する方法を提案したが、ネットワークが巨大になると、信号分配の配線が煩雑になってきた。この煩雑さを避けるために化学的方法を試みた。方法としては、導電性高分子のゲル性を利用して、液相ドーブ中に教師信号を流し、その後貧溶媒に浸せば膨潤収縮の際に教師信号の有無によって脱ドーブに違いが生じる可能性があることを利用したものである。単体の導電性高分子では、結果のばらつきが大きいので、複合化することで安定することが分かってきた。

本論文では学習効果の方法と実際の導電性高分子ニューロンデバイス開発へ向けての方法について考察している。

2. ニューロン型導電性高分子ネットワーク

Fig. 1 にポリピロールとポリ(3-ヘキシルチオフェン)の複合ニューロン型導電性高分子を示す。導電性高分子の成長パターンは重合条件に依存するので、はじめに核に対応させ、ディスク状のものを作り、次に条件を変えて樹枝状突起部を合成した。これは接合可能で Fig. 2 にニューロン型導電性高分子のネットワークを示す。Fig. 2(a)は3つの核から、(b)は5つの核からなるニューロン型導電性高分子のネットワークを示す。接続パスが軸策に対応する。重合する際に用いる陽極の数によって核の数を決定することが出来る。これを利用して入力層、中間層、出力層からなる、階層型のニューラルネットワークを形成することが可能である。ニューロン間での信号のやり取りにシナプスが関与するが、これを実現させるためには、パス部が通過パルスに対して非線形特性と学習効果を持てばよいことになる。非線形特性は異種の導電性高分子を用いた複合化をすることにより達成可能であり、後者は通過パルスに応じてパス部での重み、即ち、導電率を変化させることができればこれらの機能が実現できると考えられる。ニューロン型導電性高分子を用いたニューロンデバイスの開発を考えた場合、ニューロン型導電性高分子ネットワークに対して基礎的な実験をするよりも、複合導電性高分子フィルムを用いた簡易ネットワークの場合の方が、制御が容易なのでこちらの方法で実験を行った。また、学習効果の書き込み回数と取り消しについても調べた。

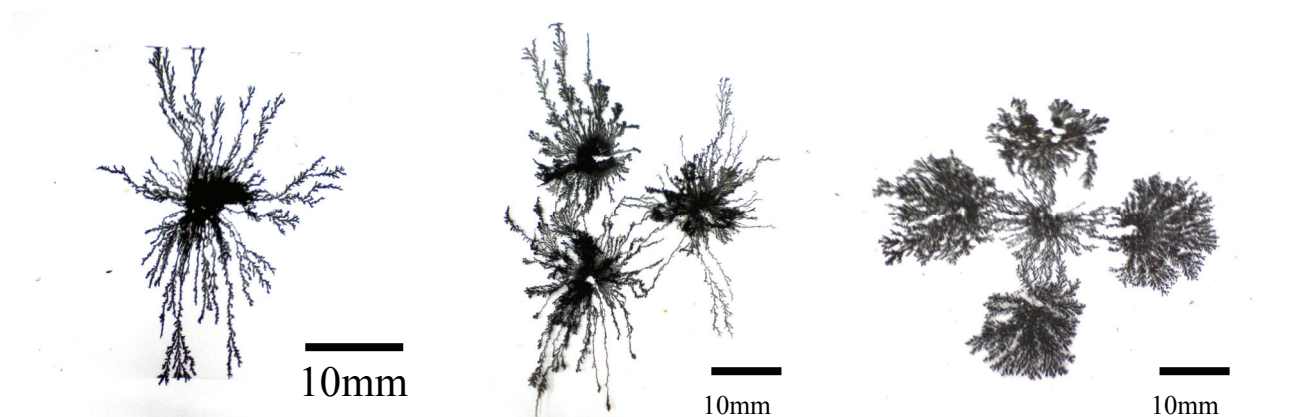


Fig.1 neuron-type
conducting polymer

(a) Network of 3 neuron-type
conducting polymer

(b) Network of 4 neuron-type
conducting polymer

Fig.2 Conducting of neuron-type conducting polymer

3. 学習効果

導電性高分子のドーピングは酸化還元反応なので、ドーパントを電気化学的に容易に出し入れすることが出来る。また、導電性高分子はゲルの特性も持ち、膨潤収縮の際、同じにドーパントも出入するので、良溶媒、貧溶媒を用いてドーパント制御が可能である。本研究では後者を用いた後、これまでの研究で液相ドーピング中の複合導電性高分子フィルムに単極性交流信号を加えることで、脱ドーピング処理を行っても導電率が保たれるという結果が得られた。これは、次の様なメカニズムによると考えている。

Fig. 3 に導電性高分子鎖にドーパントがドーピングされている状態を示す。ドーパントは導電性高分子鎖近傍の任意の位置にドーピングされることになる。これに単極性交流信号が流れることにより、ドーパントは移動し、より安定な場所へ移ると考えられる。その結果、ドーパントは貧溶媒に対して安定となり、導電性高分子鎖内に留まる割合が高くなると考えられる。これが学習効果に利用でき、単極性交流信号を学習信号として利用できることになる。ただしこの方法では書き込み(単極性交流信号)と確定(貧溶媒)操作の2段階必要となる。液中での作業が必要となるが、大面積で一斉に処理できるという利点がある。

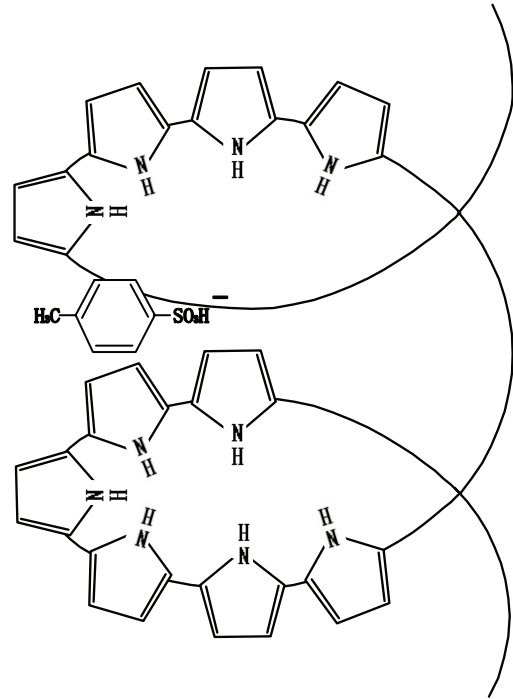


Fig.3 Helicoidal structure proposed for the doped conducting polymer

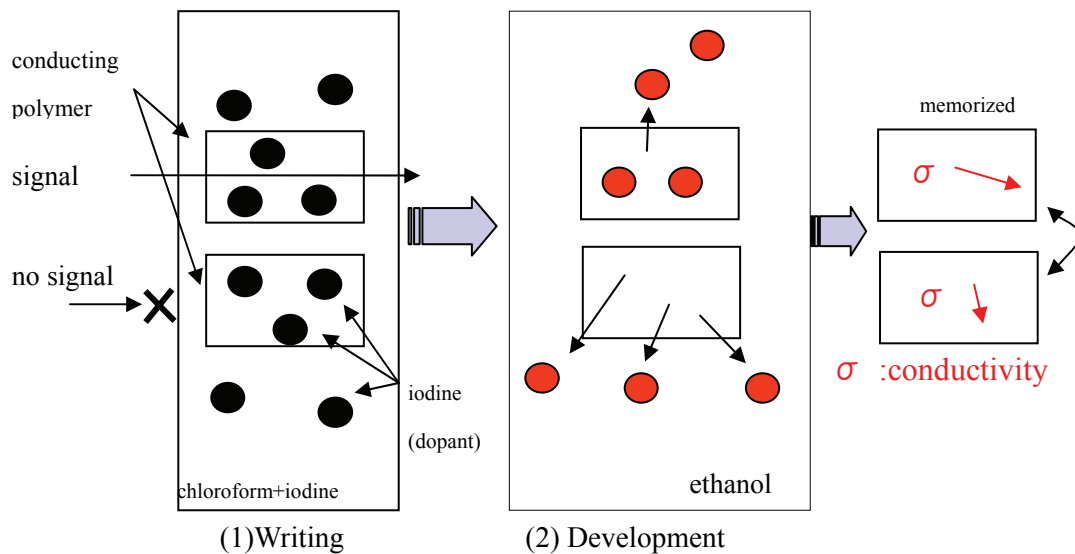


Fig.4 Writing/memory process

4. 導電性高分子の複合化

ニューロン型導電性高分子の場合、通常の導電性高分子に比べ導電率が悪く、学習効果を付加させる複合導電性高分子には適さない。そこで、ニューロン型導電性高分子を基盤として、その上に新たな二層複合膜を作成することにした。Fig. 5 ニューロン型導電性高分子単体とその上に二層を重ねたもののSEM像を示す。ニューロン型導電性高分子の表面の凹凸のため、一般の電解重合法のものに比べると滑らかでないため、一様な二層膜が保つことが難しい。そのため二層の膜厚を厚くしている必要がある。

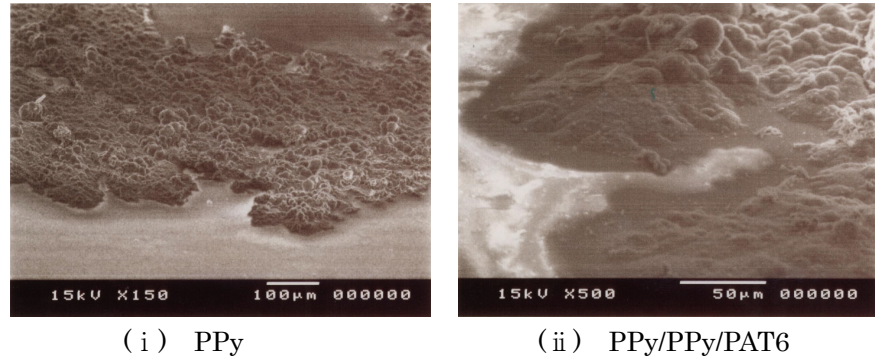


Fig. 5 単層導電性高分子(左)と複合導電性高分子(右)のSEM像

5. 複合導電性高分子の書き込みについて

複合ニューロン型導電性高分子のパス部の学習効果について実験を行った。ニューロン型導電性高分子は針-リング電極系を用いて重合した。容器に直径5cmのシャーレを使用し、底面にPETフィルムを置いた。陽極としてPt針電極(直径0.5mm)、対向電極としてNiリング電極(厚さ0.5mm)を使用した。重合液はモノマーとしてピロール、電解質として μ -トルエンスルホン酸ナトリウム、溶媒としてアセトニトリルを用いた。重合電圧は15Vとした。次にこのニューロン型導電性高分子の上にポリピロール、ポリヘキシルチオフェンをコーティングし、三層の複合ニューロン型導電性高分子ネットワーク

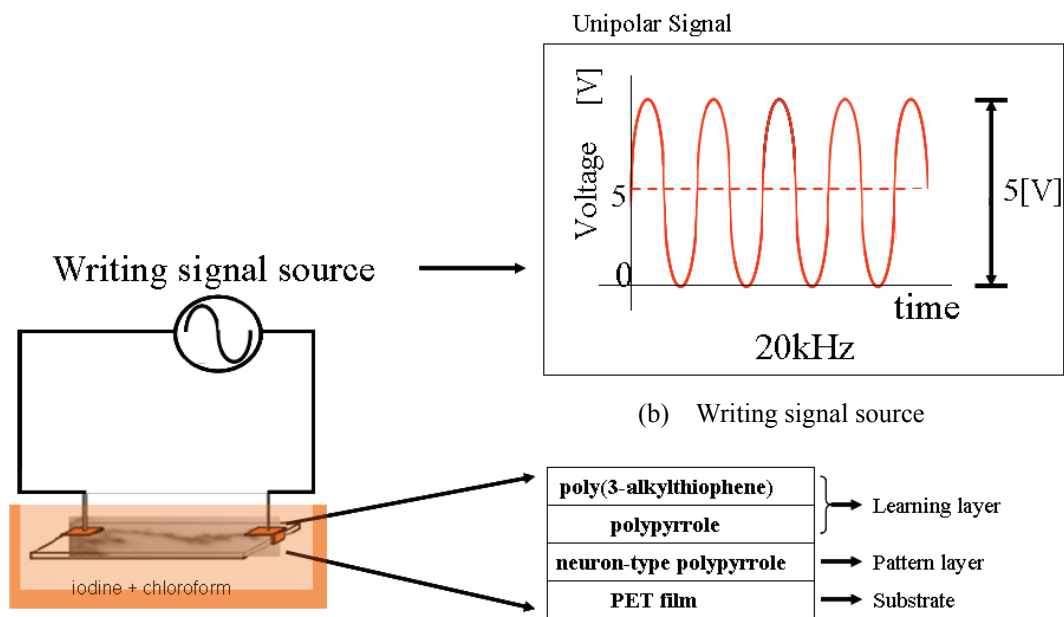


Fig.6 Writing process

を作成した。実際にはポリピロール/ポリピロール/ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (PPy/PPy/PAT6)の3層を用いたコーティングはポリピロール、ポリヘキシルチオフェンともに通電電荷量1.5Cで行なった。この複合ニューロン型導電性高分子ネットワークの枝部を2つ切り出し、ヨウ素をクロロホルムに溶かした液に浸して液相ドーピングを行った。液相ドーピングした状態で1つのニューロン型導電性高分子枝には前処理として Fig. 6(b) で示す信号を流して書き込みを行い、もう一方は、信号を流さなかった。その後、乾燥させて両方に直流電流を流し、エタノールを滴下して電流の変化を調べた。

6. 実験結果および考察

6.1 ニューロン型導電性高分子の学習効果

ニューロン型三層導電性高分子(基盤のPETを入れると四層)を用いて、液相ドーピングによる学習効果/メモリ効果を調べた。Fig. 8 にエタノール滴下時の電流変化を示す。書き込み信号の有無より、明らかな違いが生じることが分かる。また、導電性高分子一層(PPy)のみによる結果を Fig. 9 に示す。書き込みが充分されていないことが分かる。これから多層導電性高分子を用いれば、信号による書き込み、あるいはバスの重み付けが可能なが分かる。

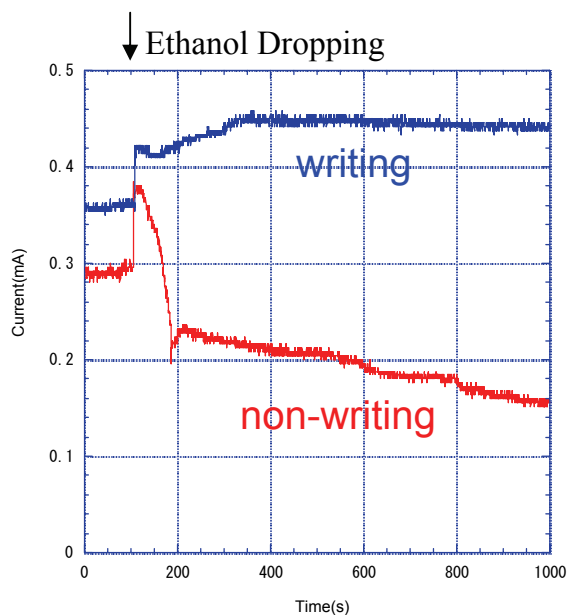


Fig. 8 複合ニューロン型
導電性高分子の測定結果

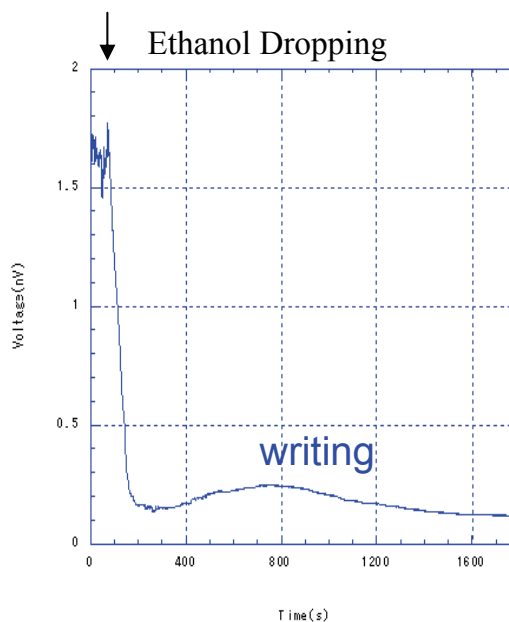


Fig. 9 単層ニューロン型
導電性高分子の測定結果

6.2 交流信号入力による学習効果の付加

電流を測定する際に印加する電圧を交流電圧に換えて実験を行った。電解重合法を用いて二層複合導電性高分子フィルムを作成し、それを2つに切り出し導電率を測定した。このときの入力信号は、交流10(V_{p-p}) [周波数10(Hz)]の場合と、交流10(V_{p-p}) [周波数10(Hz)]+直流5(V)の場合を試みた。また、周波数依存性も確かめた。結果をFig. 10に示す。入力を交流10(V_{p-p}) [周波数10(Hz)]とした場合の波形をFig. 10(a), (b)に示す。この場合は前処理の有無による差はほとんど見られない。これは、信号によって極性反転するため、ドーパントに対して有効に働かないためと考えられる。次に、入力を交流10(V_{p-p}) [周波数20(Hz)]とした場合の波形をFig. 10(c), (d)に示す。この場合も前処理を施したフィルムの方が振幅の最終値が大きく、学習効果の付加が可能であることがわかる。なお、周波数による明確な違いはなかった。

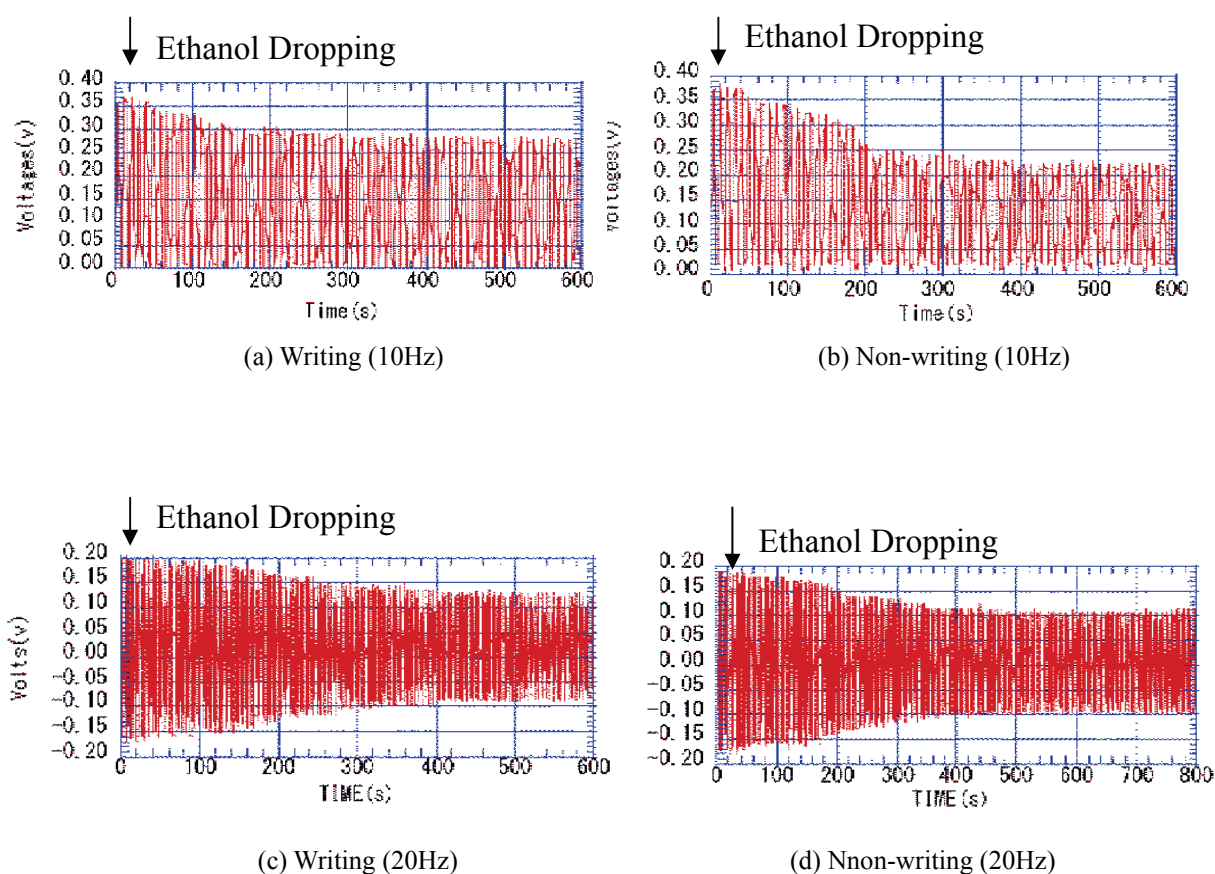


Fig.10 複合ニューロン型導電性高分子の測定結果 (交流)

6.3 H型導電性高分子フィルムの学習効果と導電率分布

通電電荷量に応じた重み付けが可能か、あるいは信号の流れたパス部とそうでないパス部で有無の差が生じるかどうかを調べた。ニューロン型導電性高分子では形状に差が生じやすいので、複合導電性高分子フィルムで簡易ネットワーク(Y型とH型)を作り、調べた。ネットワークパターンをFig. 11(Y型)、Fig. 12(H型)に示す。H型の4端子全てに5VDCのバイアスを5分間印加して初期化し、次にH型の対角線上に書き込み信号を5分間流した。この時、残りの1つの端子はリング電極に対してバイアス5VDCを加えた。その後、交流信号を印加した端子間に直流電圧5Vを印加させてフィルムに流れる電流値を測定した。測定の途中で電流値が安定したところで5%のエタノールを滴下し、その後の電流値の変化を比較し学習効果が得られたかを確認した。また測定後、フィルムを分割し、各部分の導電率を測定した。Y型のネットワークでも同様の実験を行なった。結果をFig. 11, 12に示す。Y型、H型ともに信号が流れた場所の導電率は高いことが分かる。なお、H型の場合、導電率が低い場所があるが、これは信号がその部分大体を流れたのではなく、一部を流れたためと考えられる。

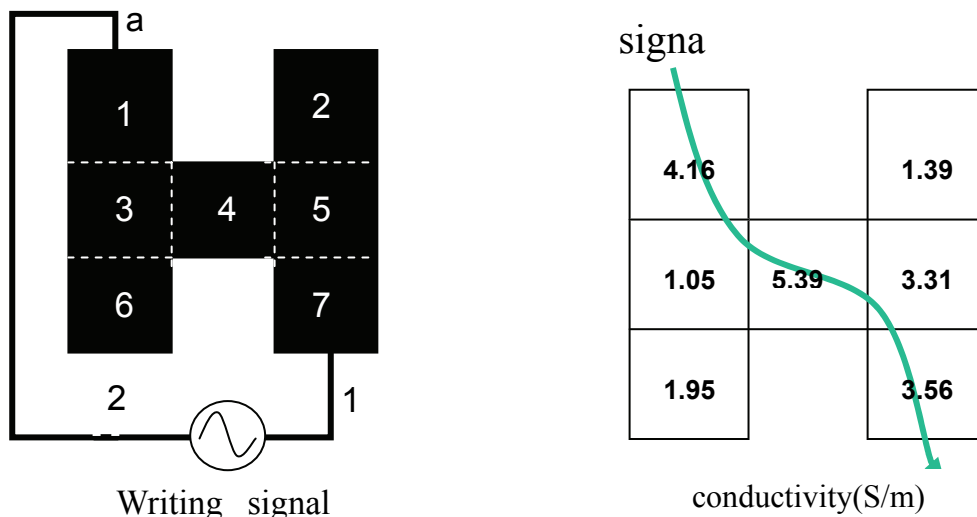


Fig.11 Memory of simple path (H net)

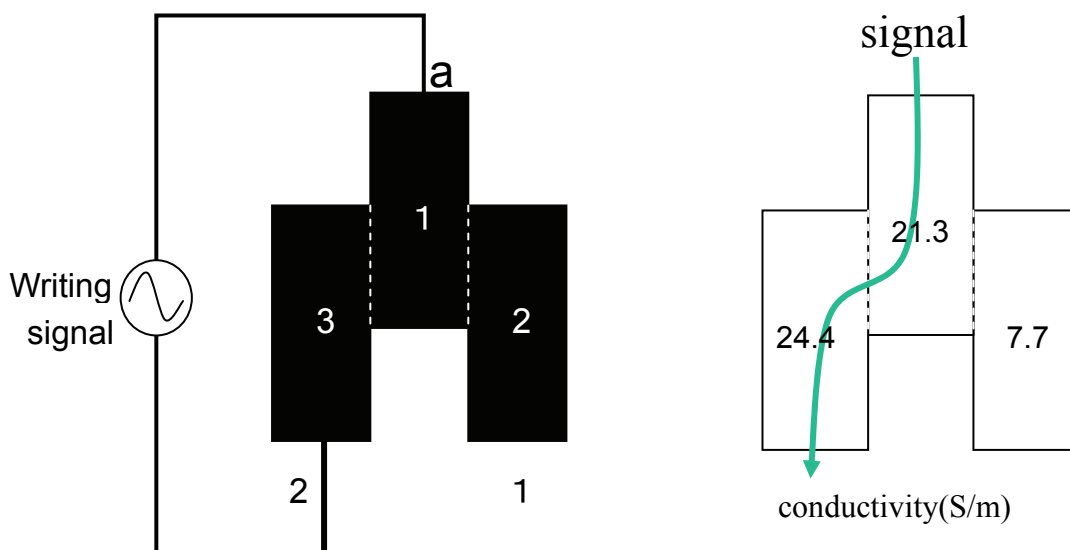


Fig.12 Memory of simple path (Y net)

6.4 複合導電性高分子フィルムの再学習

ニューラルネットワークデバイスを考えた場合、書き直しが生じる。また、今回の方法はポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルの特性を持つため貧溶媒に対して膨潤収縮するため劣化しやすい。そこで再学習の可能性について調べた。Fig. 13 に複合導電性高分子フィルムの再学習の手順を示す。ポリピロロールとポリ(3-ヘキシルチオフェン)からなる複合導電性高分子フィルムを2分割し、それぞれFilm1、Film2 とし、共にクロロホルムに0.3Mのヨウ素を溶かした液に5分間浸してドープした。その際Film1には5V、10kHz(5Vp-p)の単極性交流信号を流した。測定後、Film1をさらにFilm1.1とFilm1.2に、またFilm2もFilm2.1とFilm2.2に分割した。そして、Film1.1とFilm2.1は液相ドープ中に単極性交流信号を流した。その後、同様の操作でそれぞれの電流値を測定した。結果をFig. 14に示す。

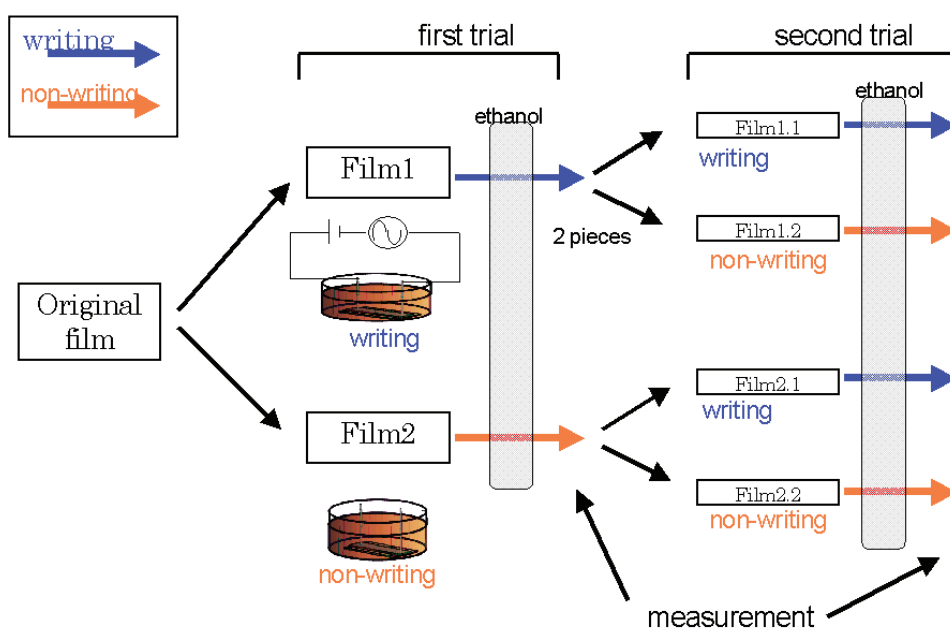


Fig.13 Repeated writing/non-writing

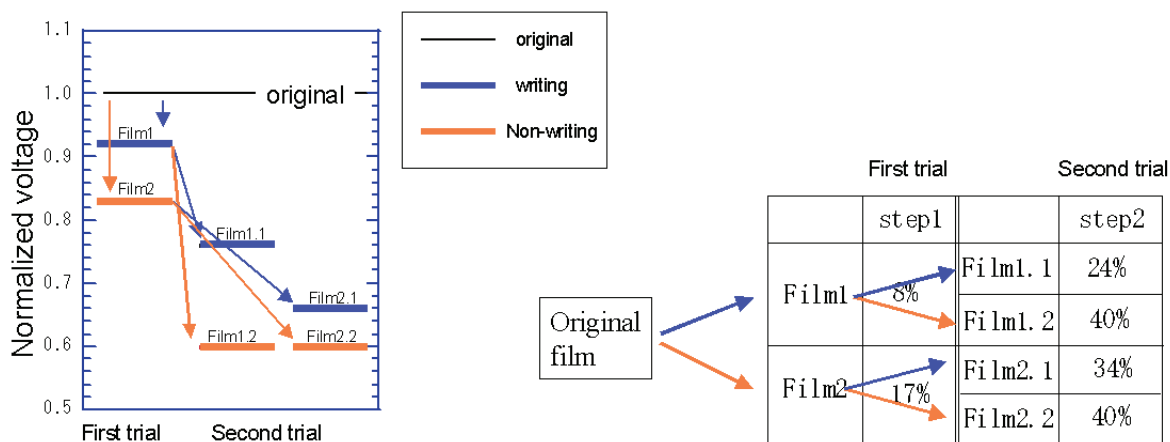


Fig.14 Writing/non-writing process

7. 結言

減少率をみると、1, 2 回とも信号が流れたフィルムの方が低く区別が可能であることが分かる。ただし、はじめに書き込みをしなかったフィルム側では、第 2 回目でも減少するため、はじめから書き込みのフィルムを比べて低くなるが、書き込みしなかったものとは、明らかな違いがあることが分かる。ニューロン型複合導電性高分子ネットワークに液相ドープ中に信号を用いて書き込むことが可能であることが分かった。また、書き換えも可能なことが分かった。ニューロンデバイスを考慮して書き込み後に交流信号を入力信号として用いても判別可能なことが分かった。ネットワークデバイスの基本的動作の確認として、簡易ネットワークを用いた。教師パルスを通させることにより、ネットワークに重み付けが可能なが示された。

今後ニューロン型導電性高分子上に複合導電性高分子をコーティングすることにより、形状をも考慮したニューロンデバイスの可能性を調べる必要がある。また、この時のパターン形状は重合時の環境条件(重合条件)にも依存することになるので、環境条件が初期条件となる。ニューロンデバイスを作成することも可能である。

引用文献

- [1]M.Fujii, H.Ihori, and K.Arii, "Control of linear pattern of conducting polymer prepared electrochemically," IEICE Trans. Electron., vol.E87-C, no.2, pp.174-178, Feb. 2004.
- [2]M.Fujii, S.Abe, T.Nagano, and H.Ihori, "Electrochemical preparation of conducting polymer with linear patterns and its composite one," Thin Solid Film, vol.499, pp.78-82, 2006
- [3]M.Fujii, and H.Ihori, "Successive Writing/Rewriting on Composite Conducting Polymer," IEICE Trans. Electron., vol.E89-C, no.12, pp.1732-1734, Dec. 2006