

金属ジチオレン側鎖を有する混合伝導性高分子液晶の創出と神経模倣素子の開発

立教大学 理学部 化学科*

石崎 裕也

1. はじめに

近年の人工知能(AI)をベースとした生成系 AI や機械学習の急速な利用拡大に伴い、莫大な情報処理量や消費電力の問題が顕在化しており、従来のフォン・ノイマン型に変わる新しい情報処理システムの構築が求められている。このような背景から、特に近年、人間の脳のようなエネルギー効率に優れた情報処理を模倣した神経模倣型(ニューロモルフィック)コンピューティングに関する研究が注目を集めている。ニューロモルフィックコンピューティングに関する分野では、従来の二端子スイッチやトランジスタの代わりに、シナプスの主要な機能(神経回路の接続や切り替え、可塑性など)の実現が期待される「メモrista」が研究の中心となっている。Williams らによっではじめて報告された相変化型のメモrista¹⁾を皮切りに、これまでに磁性材料や強誘電体材料、有機半導体材料などを利用した様々なメモrista素子が開発されてきた²⁾。しかしながら、これまでに報告されてきたほとんどのニューロモルフィック材料は無機固体デバイスが中心となっており、情報伝達のためのキャリアが電子(ホール)に限られることやクロスバーレイ回路など集積回路を形成する必要があるといった課題があった。また、このような固体デバイスでは、生体内で見られるような「動的」で複数の(イオン)キャリアを利用した溶液ベースのシナプス機能を再現することは困難であった。複数のイオンキャリアを用い、外部刺激により動的にイオンダイナミクスを制御することができれば、生体内に見られるような多彩で効率的な情報処理能力を示す次世代情報デバイスの創出が期待される。

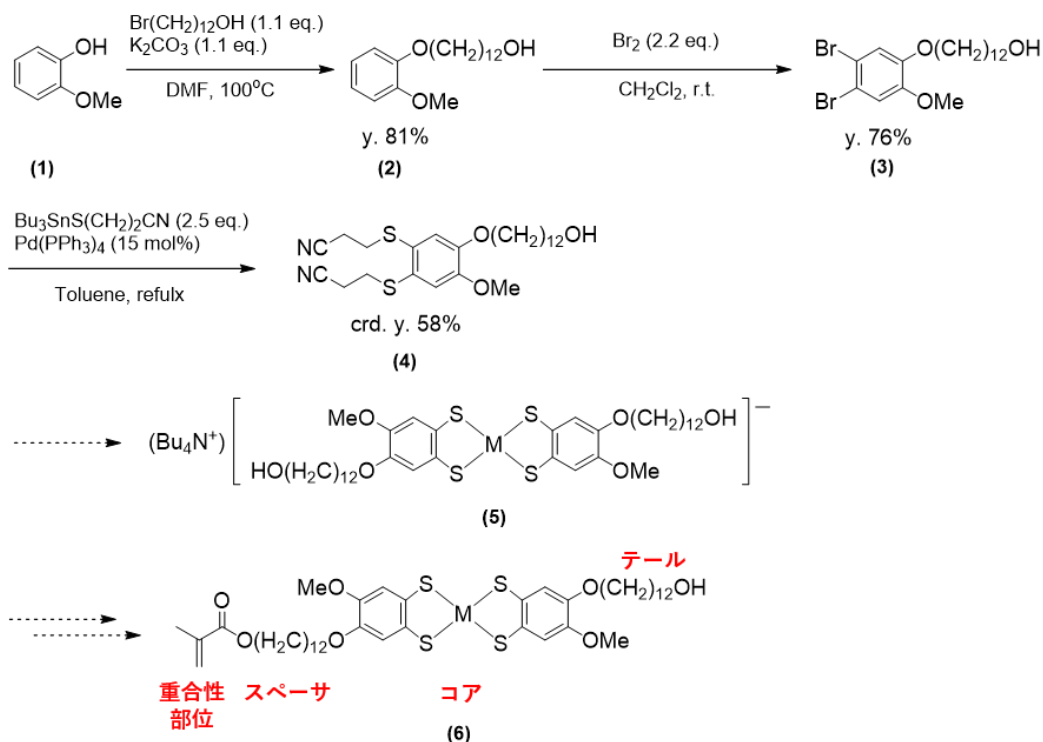
本研究では、中心金属によって多彩な電子物性を発現可能な金属ジチオレン部位を有するイオン・電子混合伝導性液晶高分子を提案し、従来の無機材料ベースのデバイスとは異なり、液晶性高分子材料に特有の長距離秩序をもった「明確なナノ構造」と外部環境に応じて動的に物性変調が可能な「応答性」、さらに混合伝導性材料の「イオン・電子輸送特性」を両立可能な神経模倣素子の開発を目的とした。

2. 金属ジチオレン側鎖を有する混合伝導性高分子液晶の合成

本項目では、金属ジチオレン側鎖を有する混合伝導性高分子液晶を合成するために、重合性部位(メタクリレートまたはアクリレート)と長鎖アルキルスペーサ、メソゲンコア部位(金属ジチオレン錯体)、アルキルテールを有するモノマーの合成を検討した(Scheme 1)。ここでは、本研究助成の共同研究者(茨城大学・横森創 助教)がモノマー合成を担い、高分子合成、分子集積、および物性評価を申請者が担った。はじめに、2-メトキシフェノール(1)を出発原料として、塩基存在下、DMF 溶媒中 100°C で 12-ブロモ-1-ドデカノールと反応させ、生成物(2)を収率 81%で得た。その後、ジクロロメタン中で(2)の臭素化を行い、生成物(3)を収率 76%で得た。さらに、パラジウム触媒(Pd(PPh₃)₄)を用いた Stille クロスカップリング反

*2026.4より信州大学工学部工学科に所属

応により、化合物 (3) と有機スズチオレート ($\text{Bu}_3\text{SnS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$) から (4) の合成を試みた。その結果、粗生成物を収率 58% で得た。しかしながら、シリカゲルカラムを用いた精製では目的化合物の分離が困難であり、現在は GPC/HPLC を活用して少量ずつ精製を検討している。したがって、研究期間内にモノマー合成に必要な量を用意する目途が立たなかったため、精製手法や分子設計の変更を通して、引き続き研究を行っている。



Scheme 1. 金属ジチオレン側鎖を有する液晶性モノマーの合成スキーム。

3. 混合伝導性液晶高分子を用いた神経模倣型デバイスへの展開

本項目では、電子・イオン混合伝導性高分子を用いた神経模倣型デバイスのコンセプト実証を目的として、神経模倣型デバイスの一つである材料系物理リザーバー素子への展開を検討した。本項目では、項目 2 の合成の目途が立たなかったため、バックアッププランとして、近年報告された自己ドープ型ポリチオフェン (S-PEDOT, Figure 1a)³⁾ に着目し検討を行った。材料系物理リザーバー素子においては、これまでに、金属ナノ粒子や有機半導体材料など、主にエレクトロニクスベースの様々な材料系においてマテリアルリザーバー素子が報告されており、脳内の神経ネットワーク構造を模倣したネットワーク状の情報伝達経路や①非線形特性、②短期記憶特性 (メモリ特性)、③高次元性 (非線形の多様性) といった特性がマテリアルリザーバー素子において重要であることが示唆されてきた。一方、プロトンなどのイオン種は生体内で様々な情報担体として重要な役割を担っているにも関わらず、電子に比べて移動度が桁違いに小さいため、情報担体として人工的に利用されることはほとんどなく、イオン・電子混合伝導性材料であっても主要な伝導キャリアは電子が担っているのが現状である。そのため、電子とイオンの両方を協奏的に活用する神経模倣型デバイスの例は極めて限られている。そこで本項目では、S-PEDOT を用いることで、本質的に電子とイオンを活用する材料系物理リザーバー素子への展開を検討した。

はじめに、イオンと電子の電気伝導度を協奏的に利用するために、これらの電気伝導度の制御を検討した。通常、イオン伝導度は電子伝導度と比較して 5 桁以上低いため、多価アミン (TREN) を用いた化学的な脱ドーピングにより、S-PEDOT の電子伝導度の制御を検討した。その結果、TREN を用いた化学的な脱ドーピングによって S-PEDOT の電気伝導性が約 5 桁低下することが明らかになった ($\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)。この値は、Nafion などの高いプロトン伝導度を有する材料と同程度のオーダーまで電子伝導度が低下していることを示しており、イオン (プロトン) と電子 (ホール) が協奏した神経模倣型デバイスへ展開するにあたり、理想的であることが明らかとなった。

イオン・電子混合伝導状態について、より詳細に検討するために、調温・調湿下における交流インピーダンス測定を行った (Figure 1b)。その結果、低湿度下 (相対湿度 (RH) $\leq 50\%$) においては、容量性の半円が一つだけ観測された。一方、加湿に伴い第二成分が現れた。そこで、適切な等価回路を用いてフィッティングを行い、各成分の電気伝導度を算出した (Figure 1c)。その結果、相対湿度の変化にほとんど依存しない成分 (青) と相対湿度の変化に強く依存する成分 (赤) の二種類の成分が観測された。さらに、相対湿度に依存しない成分については、電流-電圧 (I-V) 測定から得られた電気伝導度 (黒) と同程度であったことから、湿度に依存しない成分を電子伝導成分由来、湿度に強く依存する成分をプロトン伝導由来のものと結論付けた。このことから、RH が 60–80% 程度の非常に狭い範囲において S-PEDOT 薄膜は本質的なイオン・電子混合伝導状態となることが明らかとなった。

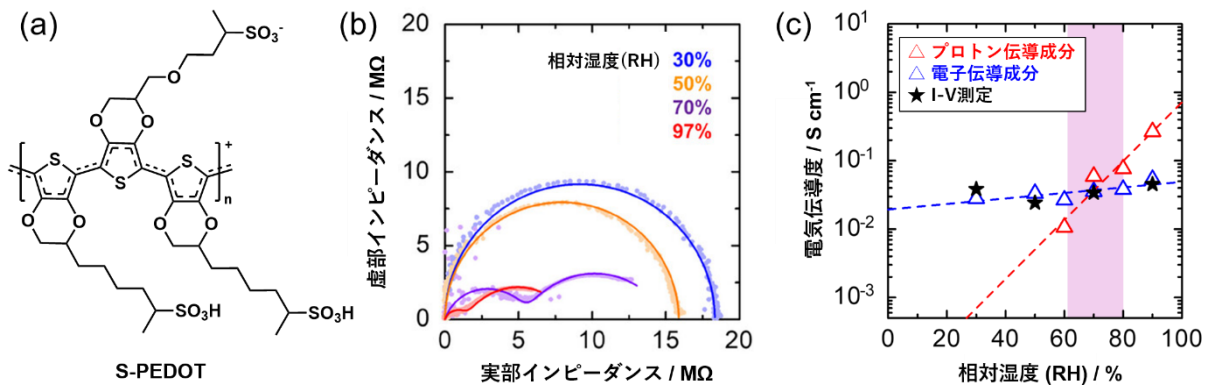


Figure 1. (a) S-PEDOT の化学構造. (b) 交流インピーダンス測定から得られるナイキストプロット. ここで各色は測定時の相対湿度を示し、プロットは実測データ、実線は適切な等価回路を用いたフィッティング結果である. (c) (b) のフィッティングで得られた相対湿度に対する電気伝導度.

つづいて、この S-PEDOT 薄膜について、材料系物理リザー特性の評価を行った。S-PEDOT 薄膜を多電極上に成膜し、任意の 1 電極を入力端子、残り 7 つの電極を出力端子として評価を行った (Figure 2a)。ここでは、物理リザー特性の評価に用いられる代表的なベンチマークタスクの一つである任意波形生成タスクを行った (Figure 2b)。ここでは、ピーク間電圧 10 V、周波数 10 Hz の正弦波を入力信号とし、7 出力電極から得られる応答を Ridge 回帰により学習した。また、余弦波、三角波、矩形波、のこぎり波、2 倍角の正弦波の計 5 種類の波形について評価を行った。その結果、いずれの波形に対しても高い精度を示し、特に波形生成が難しいとされるノコギリ波や 2 倍角の正弦波についても高い精度を示した (Figure 2b)。さらに、こ

これらのタスクを調温・調湿下で評価した結果、相対湿度の上昇にともない上昇し、相対湿度が60–80%程度の狭い範囲において最大のパフォーマンスを示すことが明らかとなった。この領域は、交流インピーダンス測定で明らかとなった混合伝導状態であり、電子（ホール）とイオン（プロトン）が系内で協奏的に働くことで物理リザーバー特性が向上することが示唆された⁴⁾。

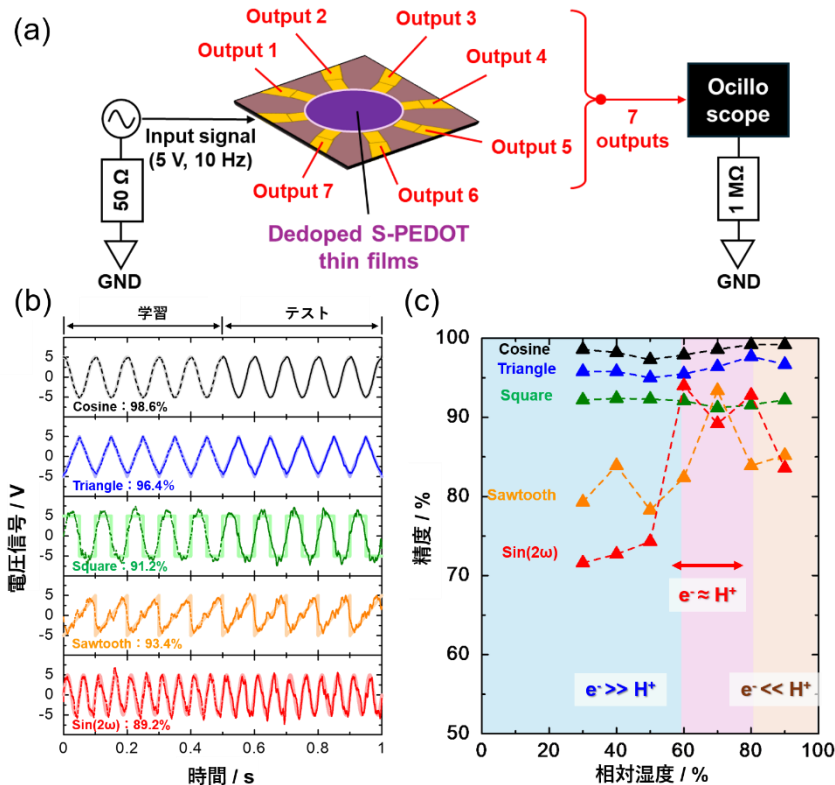


Figure 2. (a) 材料系物理リザーバー特性の評価セットアップ. (b) 任意波形生成タスクの実行結果. 破線が学習データ、実線がテスト結果を示している. (c) (b)から得られた各波形に対する精度を相対湿度に対してプロットした図.

4. まとめ

本研究では、①中心金属によって多彩な電子物性を発現可能な金属ジチオレン部位を有する電子・イオン混合伝導性液晶高分子を提案し、②従来の無機材料ベースのデバイスとは異なり、電子とイオンを協奏的に利用する新たな神経模倣素子の開発を目的として研究を行った。結果として、①の項目については、金属ジチオレン錯体の前駆体合成に成功し、ある一定の成果を上げた。しかしながら、当初予定していた研究助成期間内での精製および高分子系への展開が困難であったため、材料系の変更を行った。②の項目については、材料系の変更を行い、イオン・電子混合伝導性高分子である S-PEDOT を用いて神経模倣型デバイスの一つである材料系物理リザーバーへの展開を検討した。その結果、化学的な脱ドーピングというアプローチをとることで、系内でイオンと電子が協奏的に働く混合伝導状態を作り出すことに成功した。さらに、この混合伝導状態を利用することで、材料系物理リザーバーとしてのデバイス特性が向上することが明らかとなった⁴⁾。以上より、本研究助成で得られた成果は、複数キャリアを使用するというコンセプトが、次世代の神経模倣型デバイスに新しい設計指針を提供する可能性があることを示唆している。

謝辞

本研究は、公益財団法人天野工業技術研究所 2025 年研究助成を受けて実施されました。深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, pp. 80–83, 2008.
- 2) K. Sun, J. Chen, and X. Yan, “The Future of Memristors: Materials Engineering and Neural Networks,” *Advanced Functional Materials*, vol. 31, issue 8, pp. 2006773, 2020.
- 3) H. Yano, K. Kudo, K. Maruo, and H. Okuzaki, “Fully soluble self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 S cm^{-1} ,” *Science Advances*, vol. 5, issue. 4, pp. eaav9492, 2019.
- 4) Y. Ishizaki-Betchaku, M. Onishi, T. Misaka, M. Hara, H. Yano, H. Okuzaki, J. Matsui, T. Hasegawa, T. Matsumoto, H. Tanaka, and S. Nagano, “Utilizing Cooperative Proton–Electron Mixed Conduction Induced via Chemical Dedoping of Self-Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilms for In-Material Physical Reservoirs,” *Advanced Science* vol. 13, issue 12, pp. e20270, 2026.