

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分
平成29年3月24日現在

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
Nonvolatile resistive memory using cellulose nanopaper



課題番号：26220908

能木 雅也 (NOGI MASAYA)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究の概要

これまで本研究課題では、セルロースナノペーパーの内部構造を明らかにし、耐熱性向上のキーパラメータも明らかにした。さらに無機材料との複合化によって、フレキシブルな高誘電率ナノペーパーを開発した。これらの知見を統合し、電気抵抗変化現象を利用した2種類のペーパーメモリデバイスの開発に成功している。

研究分野：材料工学

キーワード：機能性高分子材料、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。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。

「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、導電性配線、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）、情報送受信するアンテナという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。

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」を実施している。

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、セルロースナノペーパー材料開発ならびに解析とセルロースナノペーパー・複合材料の研究を行い、それらの知見を統合しメモリなど電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの試作を行なう。

4. これまでの成果

セルロースナノペーパー材料開発ならびに解析において、セルロースナノペーパーの内部構造制御（原著論文1）と高耐久性（原著論文4）を実現した。そして、セルロースナノペーパー・複合材料の研究において、フレキシブルな高誘電率材料の開発（原著論文5）とセルロースナノファイバーと金属ナノワイヤの密着メカニズムを明らかにした（原著論文3）。そして、それらの知見を統合し、2種類の電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの開発に成功している（原著論文2, 6）。以下に、各成果を簡単に紹介する。

@セルロースナノペーパー材料開発

ペーパーデバイスは、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デバイス部品を基板へ実装していく。なかでも、ナノペーパーの高耐熱性と高透明の両立は必須技術であることが明らかとなった。そこで、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を明らかにした。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た（原著論文4）。

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・広葉樹など樹種による違いや精製方法、各種変性処理の検討を行ない、セルロースナノペーパーにおける光散乱メカニズムを解明した（原著論文1）。

@ナノペーパー・無機複合材料の研究

銀ナノワイヤとの複合化を行い、フレキシブルな高誘電率材料の開発に成功した（原著論文5）。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。

折り畳み可能な電気抵抗変化型ペーパーデバイス開発に向けて、金属電極と密着性の高い絶縁層の開発を行なった。ナノペーパーへ金属ナノワイヤ電極を作製し、親水性的な親和性とナノワイヤ・ナノファイバーの絡み合いが高い密着性を発現することを明らかにした（原著論文3）。

@電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイス

電気抵抗変化現象を利用したメモリデバイスは、絶縁層が金属電極に挟まれた構造をしており、電極に電圧を印加すると絶縁層破壊によって電気抵抗が大きく変化する。電気抵抗変化現象を利用したペーパーメモリにおいて、セルロースナノペーパーを絶縁層へ適用することを検討していた。しかし初期の実験結果では、ナノペーパー絶縁層に電圧を印加しても電気抵抗変化を確認できなかった。そこで、セルロースナノファイバー単体の電気抵抗率を測定し（原著論文2）、絶縁破壊を誘発させるために金属ナノ粒子を担持させたセルロースナノペーパー絶縁層を開発し、ペーパーメモリデバイスを開発した（原著論文6）。

さらにもう一つ、新たなペーパーメモリデバイスの開発を行なった。セルロースナノペーパーの内部構造を制御することによって、電極以外全ての部位でセルロースだけを使用した電気抵抗変化型メモリデバイスの開発に成功した（原著論文2）。この知見は、メモリデバイス研究分野においてフレキシブ

ル性のみならず生分解性という新たなコンセプトを世界で初めて提案したものである。

5. 今後の計画

これまでの研究活動において、セルロースナノペーパー材料開発、ナノペーパー・無機複合材料の開発、ならびにそれら知見を統合して電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの開発を行ない、当初の目標を超える研究の進展が得られた。したがって、今後の研究計画においても上記3本柱の研究内容において、一段と研究を推進させる予定である。特に、電気抵抗変化現象を利用したペーパーデバイスの開発においては、セルロースナノペーパーを用いた電気抵抗変化型センサーデバイスの開発という新たな目標を追加する。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む） 原著論文（6報）

1. M.-C. Hsieh *et al.*, *Scientific Reports* 7 (2017) 41590.
 2. U. Celano *et al.*, *NPG Asia Materials* 8 (2016) e310.
 3. M. Nogi *et al.*, *Scientific Reports* 5(2015)17254.
 4. H. Yagyu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 22012–22017.
 5. T. Inui *et al.*, *Advanced Materials* 27 (2015) 1112-1116.
 6. K. Nagashima *et al.*, *Scientific Reports* 4 (2014) 5532
- 主な招待講演（51件うち4件表記）
7. IPST 2016 Masaya Nogi Indonesia, 2016年11月7日
 8. 251st ACS National Meeting & Exposition, San Diego, California Masaya Nogi U.S.A, March, 13, 2016
 9. 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit Masaya Nogi U.S.A, Nov. 29-Dec. 4, 2015
 10. 2015 TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials Masaya Nogi U.S.A, June 24, 2014

主なマスメディアでの研究紹介 （36件うち3件表記）

11. 日経新聞 2017年3月13日
 12. NHK クローズアップ現代 2016年1月12日
 13. 読売新聞 2014年9月22日
- 主な受賞
14. プリントブルエレクトロニクス 2016 ビジネスモデル部門賞
 15. 朝日 21 関西スクエア賞
- その他、総説・解説 19報、著書 20件、国際学会 31件、国内学会 11件
ホームページ等

<http://www.nogimasaya.com/nogi@eco.sanken.osaka-u.ac.jp>