



Title	電荷注入現象の解明を目的とした金属/ポリマー界面モデリング
Author(s)	片瀬, 大祐
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2025, 15, p. 55-58
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/102554">https://doi.org/10.18910/102554</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 電荷注入現象の解明を目的とした金属/ポリマー界面モデリング

片瀬 大祐

東京大学 大学院工学系研究科電気系工学専攻

## 1. はじめに

有機高分子絶縁材料は、従来の無機絶縁材料と比較して安価かつ軽量であり、成型が容易であることから、さまざまな電気機器に広く用いられている。例えば、電子デバイスや電気自動車、配電系統の直交変換装置に使用されるインバータやコンバータといったパワーモジュールでは、封止材や基板の絶縁材料としてシリコンゲルやエポキシ樹脂が使用されている。また、広く普及している CV ケーブルでは、絶縁層として架橋ポリエチレン (XLPE) が用いられている。再生可能エネルギーの大量導入や電力機器の小型化・高効率化のため、絶縁ポリマーにはさらに高い信頼性、耐圧性能、長寿命が求められている。しかし、高分子絶縁材料はその高次構造が複雑であり制御も困難であることや、絶縁体中の電子の挙動を記述する理論的基盤が未整備であることから、その物性や劣化機構に関する研究は発展途上である。

絶縁ポリマーを用いた機器では、金属電極とポリマーの界面で熱電子放出や電界放出により金属からポリマー内部へ電荷が注入され、材料の劣化や絶縁破壊を引き起こすことが知られている。図 1 に示すようなパワーモジュールでは構造的に高電界となるチップ終端部においてアルミワイヤから空間電荷が注入されることで局所的に電界が集中し、デバイス全体の性能低下を招く要因となる。このような問題の解決には、金属/ポリマー界面における電荷注入の制御手法の開発が必要である。そのために、注入電流に指数関数的に影響する支配的パラメタである界面の電荷注入障壁の決定機構解明が求められている。図 2 に示すように金属/絶縁ポリマー界面における電荷注入障壁は、金属のフェルミ準位 ( $E_F$ ) とポリマーの価電子帯上端 (VBM)、伝導帯下端 (CBM)

とのエネルギー差として定義される。金属/半導体界面ではフェルミ準位の一致により半導体側で電荷が偏り、バンドベンディングが生じることが知られている。一方、絶縁材料はバンドギャップが大きいので、フェルミ準位を厳密に定義することが難しい。また、分子サイズが大きく、モルフォロジーや双極子の配向などの構造的要因が複雑に絡むため、高分子材料の解析には高い計算負荷と時間が必要となる。また、実験的な裏付けも依然として乏しいのが現状である。

そこで私たちの研究室では、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた、金属/絶縁ポリマー界面の電荷注入障壁の測定手法を新しく開発した[1]、[2]。これまでに金と 7 種類のポリマーとの各界面について XPS による測定と第一原理計算の両方から界面の正孔注入障壁を求めている[3]。第一原理計算による解析では界面における真空準位シフト、ポリマーのイオン化エネルギー、ポリマー中

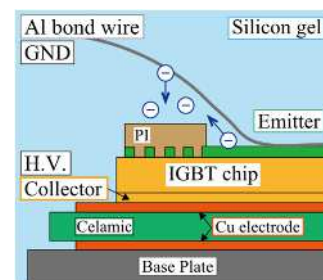


図 1 : IGBT チップ終端部の電荷注入現象

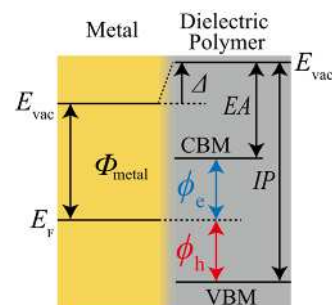


図 2: 金属/絶縁ポリマー界面の電子準位接続

の極性基や接合状態の差異による影響について定量的な議論が可能である。そのため、本研究の目的である金属/絶縁ポリマー界面の電子準位接続解明のために、実験による測定と第一原理計算による解析を相補的に利用することが不可欠である。

## 2. 第一原理計算による絶縁ポリマー/金属界面の電荷注入障壁計算手法

金属/ポリマー界面の正孔注入障壁 $\phi_h$ を計算するため、本研究ではポリマーのイオン化エネルギー $IP$ 、金属の仕事関数 $\Phi_{\text{metal}}$ 、界面における真空準位シフト $\Delta$ をそれぞれ計算した。それぞれの計算結果から式(1)に示すように正孔注入障壁を評価した。

$$\phi_h = IP - \Delta - \Phi_{\text{metal}} \quad (1)$$

各種ポリマーのイオン化エネルギー $IP$ は $\Delta\text{SCF}$ 法[4]によって求めた。計算対象とするポリマーに対応するオリゴマーを対象として電氣的に中性な状態と、電子を1つ失い正に帯電した状態の最適構造における総エネルギーをそれぞれ計算し、両者の差分をイオン化エネルギーとして求めた。オリゴマーの構造最適化、および総エネルギーの計算は Gaussian16W を使用し、B3LYP/6-31g(d)レベルで行った。金属の仕事関数と真空準位シフトは Quantum Espresso に実装された DFT により計算した。汎関数として vdw-DF[4]を採用し、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。まず金属の単位格子について構造最適化計算を行い、格子定数を求めた。格子定数は波動関数と電荷密度のカットオフはそれぞれ 50 Ry、400 Ry とし、k-point メッシュは  $9 \times 9 \times 9$  として計算した。計算された格子定数に基づき  $a$ ,  $b$ ,  $c$  軸方向にそれぞれ 4 層の金属原子からなる金属層を作成し、 $c$  軸方向に 20 Å の真空層を確保してスラブモデルの初期構造を作成した。スラブモデルの面方位は(100)面とした。金属の仕事関数の面方位ごとの差異は  $c$  軸で一番下の 1 層を固定し、それ以外の原子の構造最適化により金属スラブモデルを構成した。波動関数と電荷密度のカットオフは 50

Ry、400 Ry、k-point メッシュは  $5 \times 5 \times 1$  とした。最適構造のスラブモデルに関して静電ポテンシャル分布を計算し、真空層の準位とフェルミ準位の差を仕事関数として求めた。全ての構造最適化計算において、最大の力が 0.026 eV/Å 以下になることを収束条件とした。また金属層と真空層の間に各ポリマーのオリゴマーを挿入して金属/ポリマー界面モデルの初期構造を構成した。金属とポリマーの接合状態の影響を検討するため、図 3 に示すように金属とポリマーの物理的な接触のみを考慮した物理吸着モデルと、ダングリングボンドを仮定して化学的な結合を考慮した化学吸着モデルの 2 種類を作成した。本研究では図 2 中矢印で示した向きを真空準位シフトの正の向きとした。

## 3. 計算結果

Ag、Au、Pt の格子定数はそれぞれ 4.24 Å、4.25 Å、4.04 Å と計算された。それぞれの値は文献値[5]の 4.08 Å、4.07 Å、3.91 Å という値と 5%以内の誤差で一致した。各々の計算結果から、各金属のスラブモデル初期構造を構築し、構造最適化、仕事関数計算を行った結果を表 1 に示す。各金属の仕事関数は、それぞれ 4.4 eV、5.2 eV、5.7 eV

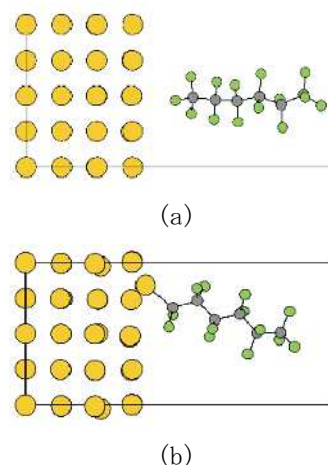


図 3 金属/PTFE 界面モデル模式図  
(a)物理吸着モデル (b)化学吸着モデル

表 1 仕事関数計算結果

	Ag(100)	Au(100)	Pt(100)
計算値	4.4	5.2	5.7
文献値 <sup>[6]</sup>	4.36	5.22	5.75

表 2  $\Delta$ SCF 法による絶縁ポリマーのイオン化エネルギー計算結果

	PE	PP	PTFE	PI	PS	PET	PPS
計算値	8.9 eV	8.5 eV	10.4 eV	6.7 eV	7.1 eV	8.1 eV	6.3 eV
文献値	8.5 eV <sup>[7]</sup>	8.75 eV <sup>[8]</sup>	10.6 eV <sup>[9]</sup>	6.2 eV <sup>[10]</sup>	6.95 eV <sup>[11]</sup>	7.35 eV <sup>[8]</sup>	6.0 eV <sup>[12]</sup>

と算出された。これらは文献値[6]の 4.35 eV、5.22 eV、5.75 eV と 0.1 eV 以内の誤差で一致している。ポリマーのイオン化エネルギーについては、 $\Delta$ SCF 法によって算出した各ポリマーの値と、対応する文献値[7-12]を表 2 に示す。それぞれの計算値は文献値と良く一致しており、本計算手法の信頼性が確認された。

各金属/ポリマー界面において、物理吸着および化学吸着を仮定したそれぞれのモデルに対して真空準位シフトの計算を行った結果を図 4 に示す。接合状態の違いにかかわらず、界面の真空準位シフトは Pt との界面で最も小さく、次いで Au、Ag の順に大きくなる傾向が見られた。ただし、金属種の変更に対するシフトの変化量は、ポリマーごとに異なっていた。

また、化学吸着モデルは物理吸着モデルに比べ、金属種の違いによる真空準位シフトの変動幅が大きくなる傾向が見られた。特に金属/PTFE 界面モデルにおいては、物理吸着モデルの真空準位シフトが Ag/PTFE で -0.1 eV、Au/PTFE で -0.2 eV、Pt/PTFE で -0.1 eV であるのに対し、化学吸着モデルでの真空準位シフトは、Ag/PTFE で 1.6 eV、Au/PTFE で 1.2 eV、Pt/PTFE で 0.9 eV と、いずれも物理吸着モデルより 1 eV 以上大きな値が計算された。

#### 4. 考察

図 5 に第一原理計算による正孔注入障壁計算結果と XPS による正孔注入障壁の測定結果を示す。第一原理計算によって求めた正孔注入障壁の計算値と XPS による実測値の誤差を評価するため、平均平方根二乗誤差(RMSE: Root Mean Square Error)を計算した。物理吸着モデルを用いた計算値と実測値の RMSE は 0.76 eV であり、化学吸着モデルを用いた計算値と実測値の RMSE は 0.97 eV であった。このことから、測定試料の金属/ポ

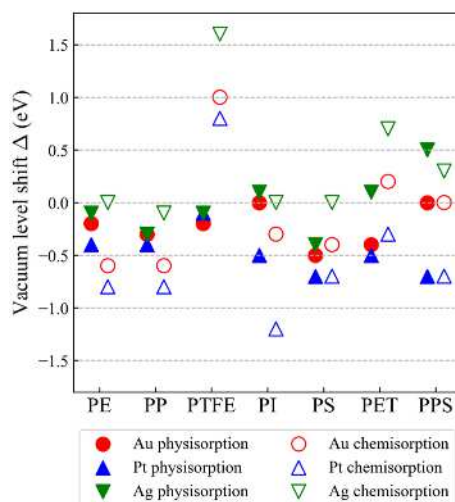


図 4 金属/ポリマー界面モデルを用いた界面における真空準位シフト計算結果

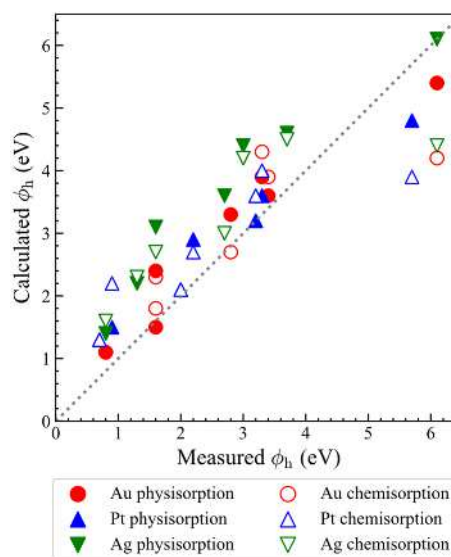


図 5 金属/ポリマー界面の正孔注入障壁 $\phi_h$ 測定結果と計算結果の比較

リマー界面は物理吸着モデルにより模擬した界面状態に近いと考えられる。また、本研究の化学吸着モデルは物理吸着モデルに比べ、金属種の違いによる真空準位シフトの変動幅が大きくなる傾向が見られた。計算対象としたポリマーの中でも、特に PTFE と各金属界面では接合状態の違いによって真空準位シフトの値が 1 eV 以上変化した。これは、PTFE の電子親和力が大きく、金属層と化学的に結合しているときに金属と PTFE の

間で電荷が移動するためと考えられる。今後、試料の界面状態が正孔注入障壁に与える影響について検討するために、第一原理計算によって正孔注入障壁を計算する金属/ポリマー種を拡張する予定である。

## 参考文献

- (1) R. Yoshinaga, H. Suzuki, R. Okano, M. Kobayashi, A. Kumada and M. Sato, "Determination of Band Alignment at Au/PTFE and Au/PP Interfaces by First-Principles Calculations and XPS," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 30(5), pp. 2010-2015, (Oct. 2023).
- (2) 片瀬 大祐, 鈴木 遥登, 好永 るり佳, 小林 正起, 熊田 亜紀子, 佐藤 正寛, "Au/ポリプロピレン界面, Au/ポリイミド界面のバンドアラインメントの解明," *電学論 A*, 143(5), pp. 201-202, (May. 2023).
- (3) D. Katase, H. Suzuki, M. Kobayashi, A. Kumada and M. Sato, "Probing the Band Alignment at the Au/Polymer interface, " *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol.30, No.6, pp.2923–2925 (2023)
- (4) M. Dion et al.: "Van der Waals Density Functional for General Geometries," *Phys. Rev. Lett.*, Vol.92, No.24 246401 (2004)
- (5) W. P. Davey: "Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals," *Phys. Rev.*, Vol.25, pp.753–761 (1925)
- (6) G. N. Derry, M. E. Kern, and E. H. Worth: "Recommended Values of Clean Metal Surface Work Functions," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.33, No.6 060801 (2015)
- (7) M. Fujihira, and H. Inokuchi: "Photoemission from Polyethylene," *Chem. Phys. Lett.*, Vol.17, No.4 pp.554–556 (1972)
- (8) N. R. Rajopadhye, and S. V. Bhoraskar: "Ionization Potential and Work Function Measurements of PP, PET and FEP Using Low-Energy Electron Beam," *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol.5, No.6 pp.603–605 (1986)
- (9) K. Seki et al.: "Electronic Structure of Poly(Tetrafluoroethylene) Studied by UPS, VUV Absorption, and Band Calculations," *Phys. Scr.* Vol.41, No.1 pp.167–71 (1991)
- (10) N. Sato, et al.: "Photoelectron Emission on Polyimide Films Irradiated by Proton," In *IEEE 2018 Condition Monitoring and Diagnosis (CMD)*, pp.1–4. (2018)
- (11) S. Asada, K. Seki, and H. Inokuchi: "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Poly(p-Phenylene Sulfide) (PPS)," *Chem. Phys. Lett.*, Vol.130, No.3 pp.155–159 (1986)
- (12) N. Ueno, W. Gädeke, E. E. Koch, R. Engelhardt, and R. Dudde: "Quasi-Molecular Angle Dependence of Photoemission from Thin Films of Polystyrene," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, Vol.36, No.2 pp.143–151 (1985)