267 有機高分子基材上の金属蒸着膜に関する原子論的解析

Atomistic Analyses of Metal Layers Deposited on Organic Polymer Substrate

○正 松中 大介 (阪大工) 正 藤並 明德 (阪大工) 正 尾方 成信 (阪大工) 正 渋谷 陽二 (阪大工)

Daisuke MATSUNAKA, Akinori FUJINAMI, Shigenobu OGATA, Yoji SHIBUTANI
Department of Mechanical Engineering and Systems, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka

Key Words: Polyimide, hetero-interface, multi-dimension interpolation, b-spline

1. 緒言

有機高分子基材は、軽量で薄く、柔軟性が高いなどの利点がある。近年、有機フィルム上に厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の回路素子としての機能を持つ薄膜を形成したシートデバイスが開発され、電子機器を大幅に薄型・高機能化する新規デバイスとして注目されている[1]。シートデバイスの構造安定性を議論するためには、薄膜と有機高分子基材との界面密着強度について原子レベルから評価することが不可欠である。薄膜を構成する金属材料についてはペアポテンシャルや原子挿入法 (EAM) ポテンシャル[2]などを用いて良い結果が与えられ、有機高分子材料に対しては経験的な分子力場ポテンシャル関数[3,4]を用いたシミュレーションが行われている。しかしながら、異種物質間の界面を首尾よく記述できる経験的ポテンシャルの開発は、未だ十分になされていない。一方、第一原理計算に代表される非経験的手法は界面を一つの理論的枠組みで取り扱うことができるが、計算コストが膨大であることが欠点である。また、半経験的分子軌道法[5]は、非経験的手法に比べて計算コストが改善されるものの、結晶成長過程のシミュレーションや界面ひずみを考慮した解析を行うためには、計算時間がまだ長く、モデルサイズも十分でない。

本研究では、有機高分子基材と金属薄膜との界面を解析するための手法として、非経験的もしくは半経験的な計算結果を3次B-スプラインによって補間して、ポテンシャル関数を効率的に構築する手法を提案する。

2. 有機高分子と金属の界面結合状態

有機高分子基材と金属薄膜の界面近傍での結合状態を調べるために、ポリイミド分子鎖とAl(111)表面との界面について密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を行う。ポリイミド分子鎖として poly-(*p*-phenylene pyromellitimide)を用いる。これは Fig.1(a)に示すようなPDA部分とPMDA部分からなる1繰り返し周期構造を持つ。一般にfcc金属の(111)表面ではホローサイトが吸着サイトになるが[6]、ポリイミド分子鎖が $\{\bar{1}10\}$ 方向にあるときPMDA部分のカルボニル基はAl(111)面 $\{\bar{1}10\}$ 方向と整合性がよい。しかし、DFTによるポリイミド分子鎖緩和構造の周期は $12.45(\text{\AA})$ でありAl(111)表面との

ミスフィットが大きい。ここでは、Al(111)表面の $\{\bar{5}32\}$ 方向にポリイミド分子鎖が接着した場合を考え、3層のAlスラブとポリイミド分子鎖の1繰り返し周期からなるスーパーセルを用いて計算した。計算には第一原理計算コードVASP[7]を用い、交換相関エネルギーにはGeneralized-Gradient-Approximation (GGA)を適用した。構造緩和計算によって得られた結果をFig.1(b)に示す。ここでは見え易さのためにポリイミドを上にして書いている。PMDA部分がわずかにたわみ、表面第1層が緩和することで、カルボニル基の酸素とAl原子の間に結合が生じている。また、それぞれ孤立したポリイミド分子鎖とAlスラブを基準として、界面密着エネルギーは 5.54 [eV] であった。

Fig. 1 (a) one repeating unit of polyimide (PI) (b) equilibrium structure of PI-Al interface obtained by DFT calculation

3. 補間によるポテンシャル関数の構築

3.1 B-スプライン多次元補間関数

ポリイミド分子鎖の変形挙動は、そのPDA部分とPMDA部分の間の伸縮、ねじれや曲げによって生じ、PDA部分とPMDA部分のそれぞれはほとんど変形しない[8]。そのため剛体分子とみなすことができる。剛体分子間および剛体分子-金属原子間のポテンシャル関数を、非経験的計算手法から得られた結果を補間することで構築する。原子分子系のシミュレーションにおいてはポテンシャル関数の1次微分が重要であり、導関数の連続性が保障された補間法としてはスプライン補間などがある。しかし、剛体分子間ポテンシャルのような多次元関数に対しては、

Fig. 2 Potential energy between PMDA and PDA along the PI molecular chain axis

スプライン補間では補間値を得るために必要なパラメータが膨大になる。一方、CAD/CAM システムにおいて曲線や曲面を描くために用いられる B-スプラインは、必要なパラメータ数が極めて少なく、一度データベースとして登録すれば補間値を求めるたびの再計算が不要であるため、多次元関数の補間に適している。

B-スプラインによる N 次元ポテンシャル関数を、次のように N 個の 3 次 B-スプラインの積で与える。

$$U(x_1, \dots, x_N)$$

$$= \sum_{i=0}^3 \dots \sum_{j=0}^3 b_i(x_1 - t_k) \dots b_j(x_N - t_l) p(k-i, \dots, l-j)$$

ここで、 t は変数空間をセグメントに分割するノットベクトルと呼ばれ、 $t_k < x_1 < t_{k+1}, \dots, t_l < x_N < t_{l+1}$ である。また p はコントロールポイントと呼ばれるパラメータである。 b はスプライン関数であり、それぞれ

$$b_0(x) = (\Delta - x)^3 / 6\Delta^2$$

$$b_1(x) = (3x^3 - 6\Delta x^2 + 4\Delta^3) / 6\Delta^2$$

$$b_2(x) = (-3x^3 + 3\Delta x^2 + 3\Delta^2 x + \Delta^3) / 6\Delta^2$$

$$b_3(x) = x^3 / 6\Delta^2$$

で与えられる。 Δ はノットベクトルの間隔である。このようにして、 N 次元変数空間を一辺が Δ のセグメントで区切り、任意のセグメント内の関数値及び導関数は周囲の $4N$ 個のコントロールポイントから即座に得ることができる。 n_d 個のデータを n_c 個のコントロールポイントを用いて補間することは、 $n_d \times n_c$ の行列の連立方程式の解を得ることに帰着する。本研究では特異値分解によって数値解を求める。

3.2 補間結果及び考察

ポリイミド分子鎖と Al との界面をシミュレーションするためには、それぞれ PMDA-PDA 間、PMDA-Al 原子間、PDA-Al 原子間、Al 原子間についてのポテンシャルを構築することが必要である。PMDA 部分と PDA 部分は、重心の

Fig. 3 Potential energy between PMDA and Al atom along the PI molecular chain axis

相対座標と剛体座標軸間のオイラー角によって関係付けられ、PMDA-PDA 間のポテンシャルは 6 次元となる。半経験的分子軌道計算パッケージ MOPAC2002[5] によって $3 \times 3 \times 5 \times 4 \times 5 \times 5 = 4500$ 個のサンプリングデータを計算し B-スプラインで補間した。Fig. 2 にポリイミド分子鎖軸に沿ったポテンシャル $U_{\text{PMDA-PDA}}(0, 0, z, 0, 0, 0)$ の補間結果を示す。コントロールポイントの数によって圧縮方向の補間に違いが見られるが、大部分をよく記述できている。また、PMDA-Al 原子間および PDA-Al 原子間については相対座標のみに依存した 3 次元ポテンシャルであり、 $11 \times 11 \times 11 = 1331$ 個のサンプリングデータから補間を行った。PMDA-Al 原子間ポテンシャルの結果を Fig. 3 に示す。4.32 Å での急激に増加したデータに起因して補間値に振動が見られる。コントロールポイントの数を増やすことでポテンシャルの曲線は滑らかになり、4 Å 以下の振動は改善されているが、5 Å 以上での振動は激しくなっている。これはセグメントが小さくなったことで補間に参照する領域が小さくなりサンプリングデータを十分に拾えなかったためと考えられる。複雑なポテンシャルに対して良い B-スプライン補間関数を得るためには、データを等間隔にサンプリングするのではなく、ポテンシャルが大きく変化する領域ではサンプリングデータを細かく考慮し、さらにコントロールポイントを増やして滑らかな曲線を記述する必要がある。

参考文献

- [1] 本田 進 他, 電子材料, 41 巻 9 号 24 頁 (2002)
- [2] M. S. Daw and M.I. Daskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984)
- [3] W. D. Cornell *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 5197 (1995)
- [4] S. L. Mayo *et al.*, J. Phys. Chem. **94**, 8897 (1990)
- [5] "MOPAC2002", Stewart JJP, 2001 Fujitsu Limited Tokyo Japan
- [6] Y. Yourdshahyan *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 075416 (2002)
- [7] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993); Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994)
- [8] A. Fujinami *et al.*, Polymer, **45-46**, 9023 (2004)