

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18848

研究課題名（和文）有機高分子材料のスマート電気物性設計法の考案

研究課題名（英文）Rational Design of Electrical Properties of Polymers

研究代表者

熊田 亜紀子（Kumada, Akiko）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：20313009

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では第一原理計算を基本とした多階層計算方法を開発し、これを高分子絶縁材料に適用し、高分子材料中の電荷移動の特徴を明らかにすることができた。計算結果はポリマーの場合、多様な指針に基づき、電荷移動特性を制御できることを示唆した。さらに、多階層計算によって実験的に得られるマクロな電流波形をもとめる方法を開発した。また、電荷移動度を実験的に得るための絶縁材料用のTOF測定装置を構築した。その結果、計算と実験双方において分散性のある電流波形が得られ、さらにはその電荷移動度は良好に一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本計算結果によってポリマーの電荷移動特性とポリマーのモルフォロジーの関係などポリマー物理とくにポリマーの多階層性あるいは、分子鎖内および分子鎖間のミクロな電荷移動とマクロな電荷輸送特性の関係を明らかにした点において学術的に意義深い。また、実験と計算結果が比較可能なことを示すことができ、これらは、高分子材料における電荷移動特性の制御や予測に使える強力な解析方法となる。

研究成果の概要（英文）：In order to simulate carrier transfer in polymers with flexible backbones, we have proposed a simplified multi-scale modeling approach combining molecular dynamics simulations, firstprinciples calculations and kinetic Monte Carlo simulations. Hole transfer in amorphous polyethylene (PE) is studied as a model system. The modeling approach proposed in this study is considered capable of predicting carrier mobilities in polymers with flexible backbones with reasonable computational load.

In addition, time-of-flight measurement was conducted. The experimental data agreed well with the computational results.

研究分野：電気電子工学

キーワード：第一原理計算 分子動力学計算 電荷移動度 ポリマー tim-of-flight マルチスケール計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

脱炭素化社会の実現に向け、再生可能エネルギーの導入が積極的に進められており、100GW級の直流送電手段が必要となる。しかしながら、長い間使用されてきた交流システム技術と比較し、直流送電技術は学術的にも産業技術としても未確立な点が多い。例えば、絶縁材料の直流絶縁破壊、劣化現象については、その機構は不明な点が多い。これは、絶縁材料の破壊あるいは劣化を支配する材料中の電荷輸送現象や材料への電荷の注入現象は本質的に量子論的であるにも関わらず、これまでは現象論的あるいは経験的な式を用いて実験結果を説明することにどまっており、分子・原子レベルからの理解が進んでこなかったことによる。特に、その優れた絶縁破壊電界や可撓性や成形性などからポリマー絶縁材料が広く用いられるのだが、ポリマー絶縁材料はその構造の複雑さや純度の制御の難しさも相まって物性論的な理解が進んでいない。

2. 研究の目的

申請者らの研究グループは今世紀に入ってから主に海外の大学や企業を中心に始まった量子化学計算の絶縁材料への適用の試みを発展させ、量子化学計算を柱とする多階層モデリング法を開発し、低分子液体材料・有機結晶絶縁材料における電荷移動度を計算してきた。そこで、本研究では申請者がこれまで構築してきた多階層モデリング法を高分子絶縁材料系に拡張することで、高分子材料中の電荷輸送を第一原理計算を基本とした、その場しのぎのパラメータや現象論的な表式を用いずにシミュレートする方法を提案することを目的とする。これに加え、実験による電荷移動特性の評価方法を開発することで、理論モデルと協調してポリマー絶縁材料中の電荷輸送特性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

3-1. 多階層計算による高分子中の電荷移動度の算出方法

第一原理計算を基本とした多階層計算では、図1に示すように、第一原理計算によって原子間に働く力場を決定し、同力場を用いた古典分子動力学計算によってポリマーの構造を決定し、同構造から適切な領域を切り出して、第一原理計算を行うことで微視的な電荷輸送に関する物理量(例えば、移動積分、電子-フォノンカップリングなど)を求めることで局所的電荷移動レートを求め、同レートとポリマー構造を元にモンテカルロ計算を行うことでキャリアのトラジェクトリをシミュレートした。

なお、上述した計算に先立ち、ポリマーの適切な長さがいくらであるかを考える必要がある。本研究では幾何的な剛直性の特徴長さに加え、電子構造的な特徴長さを分子鎖の波動関数の分布を元に決定することで評価した。

3-2. 実験的多階層的電荷移動度測定

ポリマーの多階層性に依じて電荷移動度も多階層性を有するのだが、電荷移動度は何桁にも渡って変化するため、注目する時間スケールに応じて異なる測定法を用いる必要がある。本研究ではポリマーの真性の(不純物や欠陥などに起因しない速い)移動度($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)に着目し、time-of-flight (TOF)法による測定を行った。構築したTOF測定系は図2の通りである。半導体材料の場合は可視光でキャリアを生成することができるが、絶縁材料の場合はバンドギャップが大きいもので9 eV程度と極めて大きいため、電子線照射によってキャリアを生成する、パルス電子線励起による測定系を設計した。

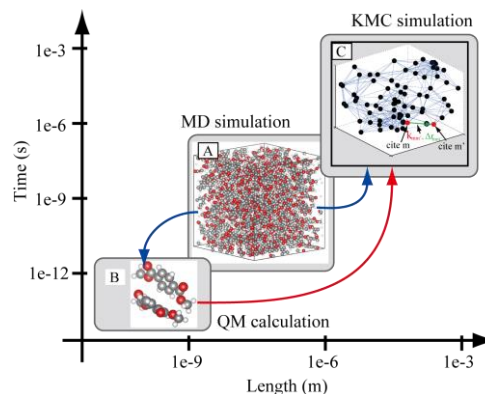


図1. ポリマー中電荷輸送に関する多階層シミュレーションの簡易版(理解を助けるため低分子材料の場合を示す。)

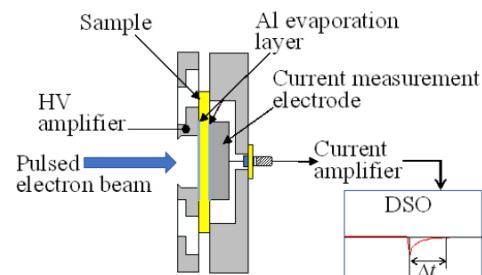


図2. TOF法に基づく、高分子絶縁材料における電荷移動度測定装置

4. 研究成果

4-1. 多階層計算による高分子絶縁材料中の電荷移動度評価

ポリエチレンの電荷局在状態に関する特徴長さを求めた結果、図3に示すように、その長さはポリエチレンの Kuhn 長さと同程度になった。なお、ポリエチレンの Kuhn 長さは 13 Å 程度で主鎖における炭素原子数でいえば 12 程度である。Kuhn 長とはポリマーの剛直性の指標で幾何的な構造の特徴長さをあらわす。従って、この幾何的な特徴長さが計算モデリングによって得られた電子的な特徴長さに一致したことは極めて興味深い結果である。さらに、Kuhn 長さはナノスケールよりは長い、デバイスや機器スケールからすれば小さいという、ポリマーの多階層性をあらわす象徴的な量で、ポリマー物理の観点からも興味深い。

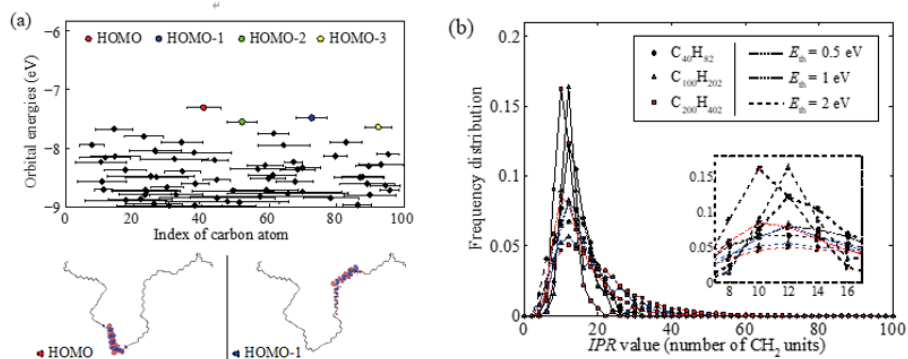


図 3. 電荷局在領域の特徴長さ (a) ある一分子鎖における電荷局在領域の位置とその長さ、(b)電荷局在長さの分布

また、高分子は無機結晶材料や低分子の有機材料と異なり、分子鎖内で多数の電荷局在状態をもつ。そこで、高分子らしさに着目した解析として、分子鎖内および、分子鎖間における電荷の移動のしやすさを定量的に評価した。これはストレートフォワードな解析だが、第一原理的に解析している例はあまり無い。ポリエチレンの場合は図 4 のように分子鎖内における正孔移動に関する移動積分が分子鎖間の正孔移動のそれとくらべて 10 倍程度大きい。すなわち、分子鎖内の電荷移動は分子鎖間のそれと比べて 100 倍程度起きやすい。これは主に、ポリエチレンの価電子帯 maximum 近傍の軌道が分子鎖の主鎖を構成する炭素原子由来の軌道で、分子鎖外側方向への広がりが小さいため、分子鎖内と比べると分子鎖間の電荷局在状態間の波動関数の重なりが小さいことによる。結果は示さないが、ポリエチレンテレフタラートの場合は、分子鎖内の電荷共役部分の波動関数の広がりが大きいことから分子鎖間の移動積分がポリエチレンと比べて大きい。分子鎖内に関しては共役部分と共役部分の間が飽和した炭素の結合からなり、同部分はエネルギーギャップが共役部分と比べて大きいことから、同部分は共役部分の電子状態を孤立させ、電荷局在状態間の移動積分は小さい。これらの効果によってポリエチレンテレフタラートの場合は分子鎖間の電荷移動が分子鎖内におけるそれと比べて起こりづらいことがわかった。これは半導体材料に用いられる高分子材料とも異なる結果である。

本研究では、TOF 実験によって電流波形が得られることから、多階層計算によって、マクロな電流波形を求める方法を開発した。概要を図 5 に示すとおりで、単純な電磁気学的な考察から、空間電荷の希薄極限における電流波形を電荷のトラジェクトリから求めることに成功した。計算によって得られた電流波形を図 6 に示す。図 6 に示されるように、多階層計算によって乱れた系における電荷移動の特徴である分散性の強い電流波形が得られた。さらに、両対数グラフ(図 6(b))では折れ曲がりを経た 2 つの直線状の領域があらわれた、これは Scher-Montroll モデルによって予測される電流波形と酷似している。電荷の乱れた系におけるポーロン移動に関して、異なる物理的な仮定に基づき導かれる Scher-Montroll 型の電流波形が得られたことは特筆に値する。なお、計算された電荷移動度は 10^{-6} cm^2/Vs 程度であった。ところで、これまでに、高分子材料の結晶領域における電荷移動度を計算しており、電荷移動度は 10^{-2} cm^2/Vs 程度になることがわかっている(これは実験値と同程度である)。本研究結果とこれをあわせることで、高分子材料中の電荷移動度が結晶領域と非晶領域で数桁異なる理由を定量的に明らかにすることができた。(具体的には、非晶領域では電荷の局在領域の長さが結晶領域とくらべて小さいことから電子とフォノンのカ

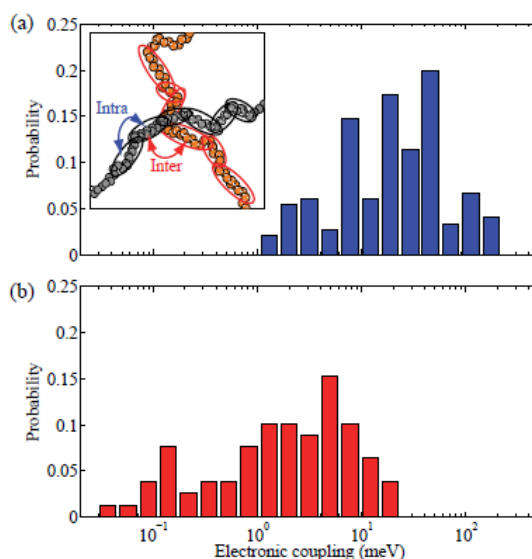


図 4. ポリエチレン中の電子局在状態に関する (a) 分子鎖内と (b) 分子鎖間の移動積分

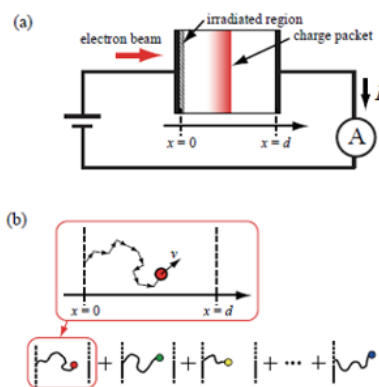


図 5. 電荷のトラジェクトリから TOF 電流波形を求める方法

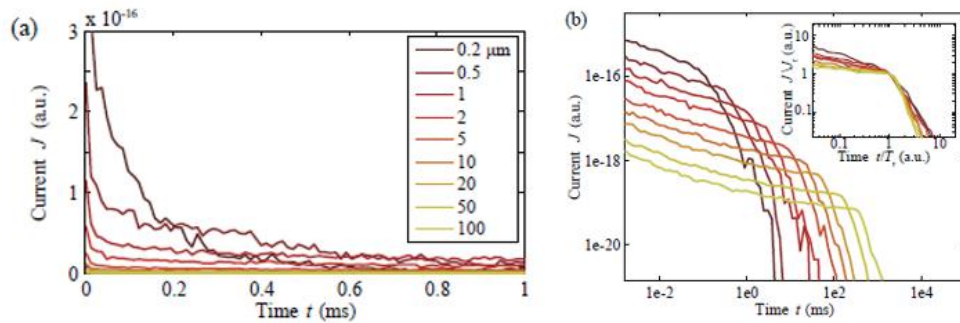


図 6. 多階層計算によって得られたポリエチレン中正孔移動に関する電流波形 (a) リニア、(b) 両対数

アップリングが大きくなることと、エネルギー的な乱れが大きくなることの2つの効果が支配的であり、双方の効果によって、非晶領域では結晶領域と比べて電荷移動度が小さくなる。なお、少なくともポリエチレンに関してはこれら2つの効果が同程度で、これはエネルギー乱れのみが考慮されている従来の理解とは異なる。))

図 7 に TOF 実験によって得られた電流波形を示す。計算によって得られた結果と整合性のある分散性の強い電流波形が観測された。さらに得られた電荷移動度は $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、多階層計算によって得られた値と極めて近い値であることがわかる。

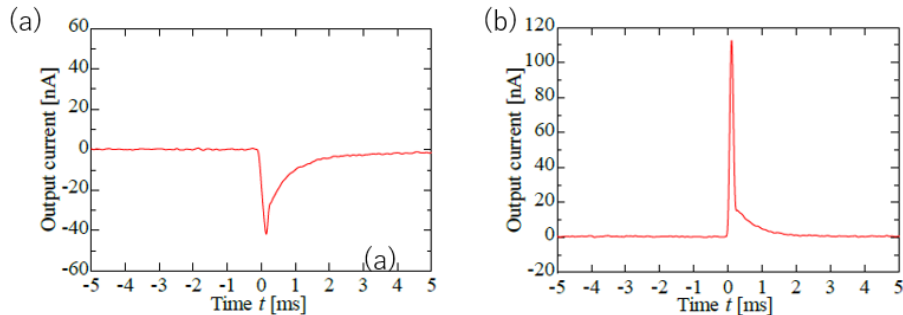


図 7. TOF パルス電子線照射による低密度ポリエチレンにおける出力電流波形 (a) + 100 kV/mm, (b) - 100 kV/mm

以上のように、本研究では第一原理計算を基本とした多階層計算方法を開発し、これを高分子絶縁材料に適用した結果、高分子材料における電荷移動の特徴を明らかにすることができた。本計算結果はポリマーの場合、他種材料と比べ、多種のマイクロな物理量を用い、多様な指針に基づき、電荷移動特性を制御できることを示唆する。さらに、多階層計算によって実験的に得られるマクロな電流波形をもとめる方法を開発した。また、電荷移動度を実験的に得るための絶縁材料用の TOF 測定装置を構築した。その結果、計算と実験双方において分散性のある電流波形が得られ、さらにはその電荷移動度は良好に一致した。本研究は、高分子材料における電荷移動特性の制御や予測に使える強力な解析方法を提供するものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masahiro Sato, Akiko Kumada and Kunihiko Hidaka	4. 巻 vol. 26, No. 4
2. 論文標題 First-principles determination of electronic charge transport properties in polymer dielectrics using a crystalline-based model system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation	6. 最初と最後の頁 pp.1204-1210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TDEI.2019.007956	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦	4. 巻 Vol. 139, No.8
2. 論文標題 第一原理計算を用いた高分子材料中の電流波形のシミュレーション	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気学会論文誌A（基礎・材料・共通部門誌）	6. 最初と最後の頁 pp.351-357
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.139.351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中村信, 三谷卓矢, 江尻開, 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦, 早瀬悠二, 高野翔, 山城啓輔, 高野哲美	4. 巻 Vol. 138, No. 4
2. 論文標題 パワーモジュール封止用絶縁ゲル中の繰り返しインパルス電圧下における部分放電現象	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気学会論文誌A（基礎・材料・共通部門誌）	6. 最初と最後の頁 171-172
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.138.171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中村隆央, 徳弘 誠, 熊田亜紀子, 日高邦彦, 加藤達朗, 山極時生	4. 巻 Vol. 138, No. 10
2. 論文標題 X線位相イメージングによる充填剤入りエポキシ樹脂中電気トリーの観察	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気学会論文誌A（基礎・材料・共通部門誌）	6. 最初と最後の頁 497-504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.138.497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka	4. 巻 Vol. 124
2. 論文標題 First principles study of hole transport properties in amorphous polyethylene: Effect of bromine doping	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 225104-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5058704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka	4. 巻 Vol. 21
2. 論文標題 Multiscale modeling of charge transfer in polymers with flexible backbones	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 1812-1819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp05558k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahiro, Kumada Akiko, Hidaka Kunihiko	4. 巻 140
2. 論文標題 First-principles Based Simulation of Electron and Hole Transfer in PET Oligmer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 425 ~ 431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejfms.140.425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimakawa Hajime, Sato Masahiro, Kumada Akiko, Hidaka Kunihiko, Yasuoka Takanori, Hoshina Yoshikazu, Shiiki Motoharu	4. 巻 140
2. 論文標題 Charge Transport Simulation in Epoxy used as DC-GIS Insulating Spacer Material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Power and Energy	6. 最初と最後の頁 762 ~ 768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejpes.140.762	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Masahiro Sato, Akiko Kumada, and Kunihiko Hidaka
2. 発表標題 First-principle based modeling of electron and hole transfer in Amorphous polyethylene terephthalate oligomer
3. 学会等名 CEIDP 2019 (2019 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin Nakamura, Takuya Mitani, Haruki Ejiri, Masahiro Sato, Akiko Kumada, Kunihiko Hidaka, Yuji Hayase, Sho Takano, Keisuke Yamashiro and Tetsumi Takano
2. 発表標題 Cavity Propagation under Repetitive Voltage Impulses in Silicone Gel for Encapsulation of Power Modules
3. 学会等名 ICD2018 (IEEE International Conference on Dielectrics 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Sato, Akiko Kumada, Kunihiko Hidaka
2. 発表標題 First-principles study of electron and hole transfer properties in various polymers
3. 学会等名 ICD2018 (IEEE International Conference on Dielectrics 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Steven A. Boggs, Akiko Kumada, Kenichi Nojima and Kazunari Karasawa
2. 発表標題 Characterization of Optimized SGT Characteristics
3. 学会等名 EIC 2018 (2018 Electrical Insulation Conference) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 M. Sato, A. Kumada and K. Hidaka
2 . 発表標題 From Polyethylene to Polystyrene: First Principles Prediction of carrier mobility
3 . 学会等名 CEIDP 2018 (2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. Nakamura, T. Yokoi, A. Kumada, K. Hidaka, H. Hirai, T. Imai, and T. Yoshimitsu
2 . 発表標題 Tree Propagation and Partial Discharge Phenomena of Nanocomposite Epoxy
3 . 学会等名 CEIDP 2018 (2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 S. Nakamura, M. Sato, A. Kumada, K. Kunihiro, Y. Hayase, S. Takano, K. Yamashiro, T. Takano
2 . 発表標題 Spectroscopy of PD in silicone gel for encapsulation of power modules
3 . 学会等名 ACED 2018 (19th Asian Conference on Electrical Discharge) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦
2 . 発表標題 第一原理計算に基づくPETオリゴマー中電子正孔輸送のシミュレーション
3 . 学会等名 第50回電気電子絶縁材料システムシンポジウム
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦
2. 発表標題 第一原理計算を用いたポリエチレン/MgO界面の電子状態の評価
3. 学会等名 誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧合同研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 正寛 (SATO MASAHIRO) (40805769)	東京大学・先端科学技術研究センター・助教 (12601)	
研究分担者	三宅 弘晃 (MIYAKE HIROAKI) (60421864)	東京都市大学・理工学部・教授 (32678)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------