

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04173

研究課題名（和文）高分子/固体界面原子間ポテンシャルの開発とトライボケミカル反応膜への応用

研究課題名（英文）Development of interatomic potential for polymer/solid interface and its application to the tribochemical reacted film

研究代表者

泉 聡志 (Izumi, Satoshi)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：30322069

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：高分子と固体及びその界面を再現する原子間ポテンシャルの開発を行った。第一原理計算のエネルギー・力・電荷を再現するための関数形の提案、高精度、ロバストな合わせこみを実現するための教師データの収集手法の提案を行った。ZnDTPトライボフィルムの主構造であるリン酸亜鉛と酸化鉄間のトライボケミカル反応を再現可能なO-Fe-P-Zn系の電荷移動型ポテンシャルの開発と、粘着剤-シリコンウェル間のはく離現象のための界面ポテンシャルの開発を行った。前者では、界面で生成されるFe/Zn混合層の摩耗への影響を調べた。後者では、分子量、基板の表面粗の剥離応力・エネルギーへの影響を調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した原子間ポテンシャル開発手法は、高分子と固体の両方及びその界面に使えるため、汎用性が極めて高い。今後様々な応用が期待される。また、本研究で開発した原子間ポテンシャル開発手法は、ポテンシャル開発ソフトウェアとして、東京大学を通して、様々な企業への技術移管を行っており（2023年現在で3社）、様々な成果を挙げているおり、社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：We have developed the interatomic potential to reproduce both polymer and solid as well as its interface. We proposed a function form for reproducing the energy, force and charge of the DFT calculations. We also proposed a method for collecting the teacher data to realize the accurate and robust fitting. Based on the proposed method, we develop a charge-transfer interatomic potential for O-Fe-P-Zn system to reproduce the tribochemical reaction at the interface between zinc phosphate and iron oxide and investigated the effect of Fe/Zn mixed layer formed at the interface to the wear of iron oxide. We also developed an interatomic potential to reproduce the delamination between adhesive and silicon wafer and investigated the effect of molecular weight and the roughness of substrate to the delamination energy and stress.

研究分野：材料力学

キーワード：分子動力学 トライボロジー 粘着剤

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

摩擦/潤滑/摩耗における潤滑油と固体の界面、粘着剤と固体の界面などの高分子と固体の界面現象は、機械工学分野の未解決問題の一つであり、機械製品のさらなる高信頼性のために取り組むべき課題である[1]。これらの現象は、原子レベルの反応を伴う界面のナノレベルの化学・力学的特性(潤滑や強度など)・表面粗さなどのマイクロな界面の構造の力学的特性への影響、マクロな応力場/構造の力学的特性への影響がマルチスケールで複雑に組み合わさった問題であることがわかっている。よって、本問題の解決のためには、ナノレベルの分子動力学を用いたアプローチが必須であり、様々な試みがなされてきた。分子動力学は、今や欠かすことが出来ないCAE ツールの一つとなりつつあるが、残念ながら高分子/固体界面の精密な原子間ポテンシャルが存在しないことが界面への定量的な適用を妨げている。これは、歴史的に、固体系と高分子系の分子動力学がほぼ独立して発展し、原子間ポテンシャルの考え方が大きく違うことに原因がある。

高分子ポテンシャルは、固体の表現はできないため、仮想的なモデルが使われる。また、固体と高分子の相互作用は簡便なレナードジョーンズポテンシャルで表現されていることと、分子間結合が切れないことにより、トライボケミカル反応のような化学反応が伴う複雑な界面の現象が扱えない。固体系のポテンシャルは、分子の表現には向いておらず、加えて、極性分子の場合、電荷分布を解く必要があり、分子量が多い分子のモデリングは計算量が膨大になり現実的ではない。よって、高分子と固体の双方の特性をカバーする原子間ポテンシャルの開発が必須とされてきた。ユニバーサルポテンシャルとされている ReaxFF[2]は、提案されているあらゆる関数と補正項を足し合わせたポテンシャルであり、パラメーターの数が数百にも及び、膨大なパラメーターを合わせこみで準備することも大変であるが、そもそも、様々な関数の足し合わせでは、固体と高分子が混合した際に生じる物理化学現象を本質的に表現できない。よって、界面に対しては新しいポテンシャルの枠組みを提案する必要があると考えた。

2. 研究の目的

摩擦/潤滑/摩耗/接着/粘着における高分子と固体の界面現象を、分子動力学により表現する高分子/固体ハイブリッド界面ポテンシャルの開発を行う。潤滑に関しては、申請者が提案したイオン結合と共有結合を同時に表現可能な電荷移動型ボンドオーダーポテンシャルをベースにポテンシャルを開発し、ZnDTPのトライボケミカル反応膜の形成過程と、摩擦/潤滑現象の解明に応用する。粘着剤に関して粘着剤とシリコン基板間の原子間ポテンシャルを開発し、粘着剤のシリコン基板からの剥離現象のメカニズム解明に応用する。

3. 研究の方法

(1) 粘着剤-シリコンウェハ間の剥離現象の分子動力学解析

シリコンウェハ(表層のアモルファス SiO₂)と粘着剤構成原子間に働く van der Waals 力(Lennard-Jones 型)を密度汎関数計算(Density of Functional Theory)で算出し、アモルファス SiO₂と粘着剤原子間の σ (原子間距離)と ϵ (エネルギー係数)の合わせ込みを行い、分子動力学(Molecular Dynamics)で使用する力場パラメータを作成した。作成した MD の力場パラメータを用いて、粘着剤とシリコンウェハを接合し、剥離シミュレーションを行った。

(2) ZnDTP トライボフィルム形成のための原子間ポテンシャルの高精度化

本研究では以下のようなクーロン項・引力項・反発項からなる電荷移動型の高本一熊谷ポテンシャル[3]を用いた。電荷は Q_{eq} 法により各ステップで系のエネルギーを最小化するように割り振られる。共有結合とイオン結合をバランス良く記述することのできる関数形となっている。

$$U = U_{\text{coul}} + U_{\text{rep}} + U_{\text{cov}}$$

高本一熊谷ポテンシャルの関数形には非常に多くのパラメータが存在する。そこで、対象の MD 計算において重要な構造を中心に様々な結晶・分子について、座標を入力値、第一原理計算(特に DFT 計算)によって得られた凝集エネルギー・力・電荷を出力値として、その重み付き二乗誤差が最小になるようにパラメータを探索する。この際に用いる構造(教師データ)は Fig. 1 に示すような適用する MD 計算において重要な構造である target structure、多様な配位数・結合角を持つ人工的な構造である standard structure、メルトクエンチ法により作成したアモルファス構造である annealed structure に大別できる。これら 3 種類の教師データを用いることでロバスト性の高い原子間ポテンシャルが作成できると考えられる。

(3) ZnDTP トライボフィルムの耐摩耗メカニズムの解明

トライボフィルムのバルク中は長鎖リン酸を多く含むアルファスマタリン酸亜鉛(Zn(PO₃)₂)を主成分とする。そこで、長鎖リン酸鎖をランダムに配置したのち圧縮することによって Fig. 2 に示すようなトライボフィルムを作成した。得られたモデルのネットワーク構造を評価するために、PO₄ 四面体同士をつなぐ酸素原子である BO(架橋酸素)とそれ以外の酸素原子である NBO(非架橋酸素)の比(BO/NBO と、BO との結合数が i であるようなリン原子の数(Q_i))を

それぞれ算出した . 得られたモデルは配位数・結合角や Table 1 に示したネットワーク構造などについて実験値と非常に近い値であった .

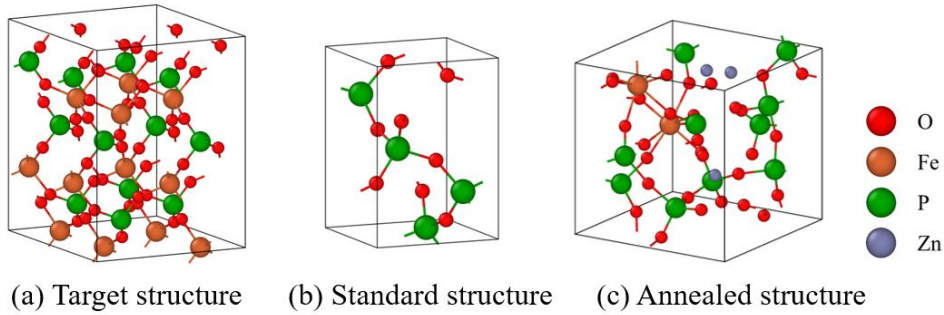


Fig. 1 Snapshot of structures used for potential fitting

Table 1 Comparison of Network structure between our interatomic potential and experiment

	This work	Exp.
<hr/>		
BO/NBO		
	0.454	0.45±0.05
		[4]
<hr/>		
Q _i [mol%]		
Q ₀	0.4	0.0 [5]
Q ₁	12.2	10.3 [5]
Q ₂	82.2	88.8 [5]
Q ₃	5.0	0.9 [5]
Q ₄	0.2	0.0 [5]
<hr/>		

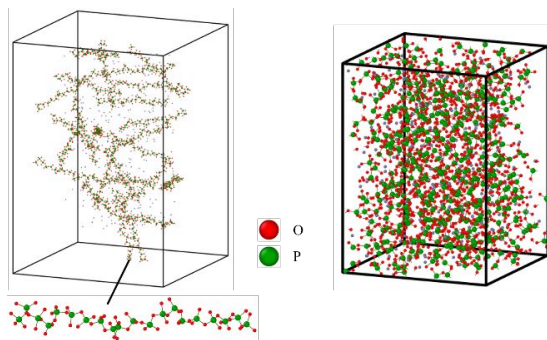


Fig. 2 Calculation model of ZnDTP tribofilm

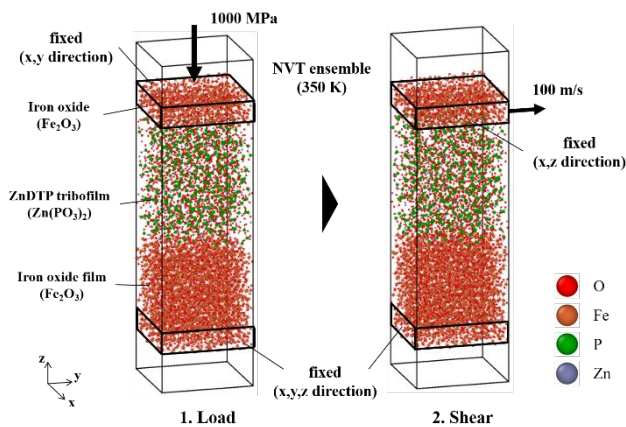


Fig. 3 Calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film

トライボフィルムと自然酸化膜の界面における摩擦現象を再現するために、作成したトライボフィルムの上下を自然酸化膜で挟み、Fig. 3 に示すようなモデルを作成して摺動を行った。なお、自然酸化膜は結晶の酸化鉄 ($c\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を、メルトクエンチ法を用いてアモルファス構造にすることで作成した。

4. 研究成果

(1) 粘着剤-シリコンウェハ間の剥離現象の分子動力学解析

粘着剤とシリコンウェハを接合した界面モデルに対して、様々な計算条件（圧着時間、表面粗さ）下で剥離シミュレーション (Fig. 4) を行った。1 つ目は粘着剤の圧着時間が増えることでアモルファス SiO_2 と結合状態にある原子の数が増えていく経過について説明した。結合状態にある原子対の数では表面粗さの依存性が明確に示されなかったが、アモルファス SiO_2 と粘着剤間の結合エネルギーで評価したところ、表面粗さに対して明確な差が現れた。これはアモ

ルファス SiO₂ が 3 次元的に配置されることで結合を強くさせる効果が大きいと考えられる。特にクーロンエネルギーよりも van der Waals 力の影響が高くなることについて述べた。また、結合原子対の数をパラメータにして最大応力の値と剥離エネルギーを算出したところ、表面粗さが増大すると剥離応力の最大値および剥離エネルギーは増加することが示された。最も表面粗さの大きい RMS10Å で計算したモデルでは剥離応力や剥離エネルギーが RMS0,2,5Å のモデルと比べて大きく上昇することから、表面粗さの影響で結合が三次元的になり、さらに強度が上がっていると考えられる。

次に、分子量と架橋構造を変えた粘着剤モデルを用いて剥離シミュレーションを行った (Fig.4)。その際、粘着剤の架橋構造を 40 本ある部分鎖を一つの箱で表し、つながっている部分鎖同士を線でつなぎ、粘着剤を変位させる基板に拘束されている部分鎖に対しては枠の色を変えて表示し、アモルファス SiO₂ と結合状態にある場合にはその結合原子対の数を表記する独自のネットワーク図を作成した。このネットワーク図を利用することで、粘着剤の構造と剥離時の挙動が追跡可能であることを新たに示した。さらにこのネットワーク図と、アモルファス SiO₂ と結合した部分鎖が剥離の進展とともに結合原子対の数が増減するグラフを作成し、剥離プロセスの詳細解析を可能にした。剥離エネルギーについては、粘着剤の分子量が大きくなると増えることが分かった。これは剥離に寄与する粘着剤原子の数が増え、粘着剤が完全に剥離するまでに必要なエネルギーも増えるためと考えられる。一方で剥離応力の最大値については、40 本ある部分鎖の初期座標が同じで、架橋後の分子量のみが異なる 3 つのモデルで比較したところ、剥離応力の最大値は分子量に依存しなかった。粘着剤の分子鎖の配置や架橋構造について上記ネットワーク図と結合原子対の増減グラフを用いて分析したところ、剥離応力が最大となる付近で、シリコンウェハと結合している部分鎖の本数が多いほど剥離応力の最大値が大きくなることが明らかになった。そこで 40 本ある部分鎖の初期座標が異なる粘着剤モデルを追加で構築し、(初期構造 3 種類) × (分子量 3 種類) = (9 種類のモデル) で剥離シミュレーションをおこない、剥離応力の最大値を平均値で比較したところ、分子量が大きいモデルの方が、平均の剥離応力の最大値が大きくなることを述べた。同一の分子量間におけるバラツキを確認したところ、分子量の大きいモデルの方が架橋構造・配置に対する場合の数が増えることから、剥離応力の最大値のバラツキが大きいことを述べた。

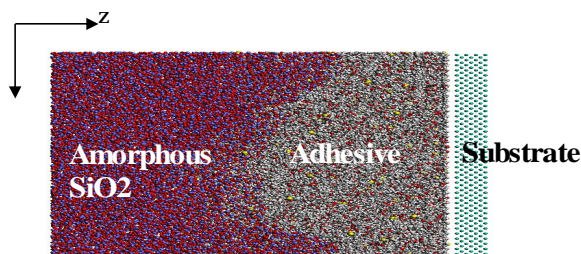


Fig. 4 Adhesive peeling model

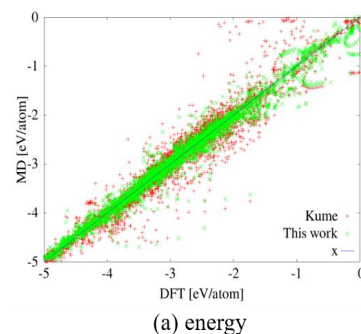
(2) ZnDTP トライボフィルム形成のための原子間ポテンシャルの高精度化

target structure として DFT 計算で構造最適化した (PO₃)_n やそれを NPT アンサンブルで振動させた構造、O-P-P 結合角を変化させた (PO₃)₅O などの構造を追加した。また、滑り摩擦下で Fe/Zn 混合リン酸塩が生成されることが実験で確認されているため、これらの構造も追加した。また、パラメータの探索幅や重みなどの検討も行った。

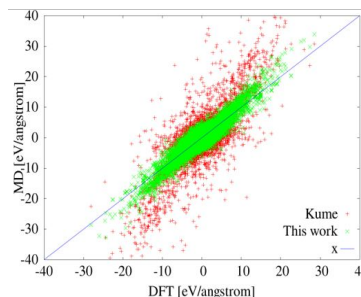
得られた原子間ポテンシャルによる MD 計算と DFT 計算による凝集エネルギー・力・電荷の相関図をそれぞれ Fig.5 に示す。本ポテンシャルはこれらの物性値について DFT 計算の結果を良く再現できている。

(3) ZnDTP トライボフィルムの耐摩耗メカニズムの解明

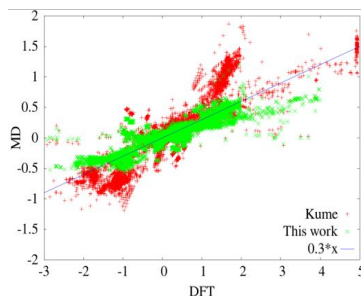
摺動中の様子を Fig. 6 に示す。界面近傍では Fe の傾斜構造及び Fe/Zn 混合リン酸塩が形成された。これは実験結果と一致するものであった。また、リン酸塩中では Fe は 3 個の陽イオンとなっており、Fe-O-P の配位数が 4 であることから、FePO₄ が生成されていることが分かった。これは、極圧下で発



(a) energy



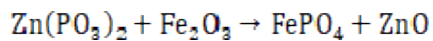
(b) force



(c) charge

Fig. 5 Correlation chart of properties between Ab initio calculation our interatomic potential. (Kume is previous version)

生ずる以下のようなトライボケミカル反応が起きていることを示唆している。



界面近くでは Fe の影響で Fe/Zn 混合層の弾性率が上昇しており、その他のトライボフィルムが犠牲的に滑すため、基板の摩耗を防止していると考えられる。

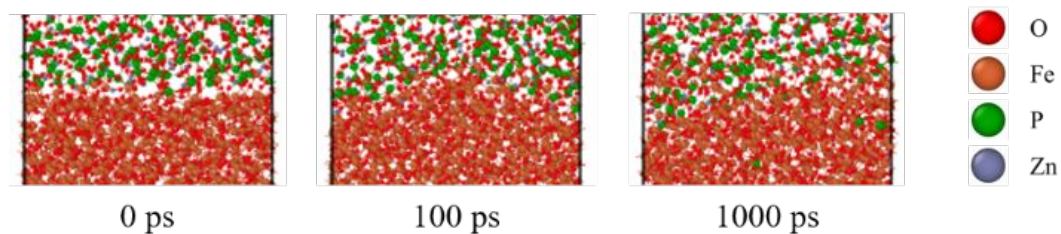


Fig. 6 Snapshot of interface model during shear

<引用文献>

- [1] 研究展望：佐々木直哉，摩擦・摩耗・潤滑における計算科学の役割，日本機械学会論文集 77, 1559(2011)
- [2] https://www.scm.com/doc/ReaxFF/Included_Forcefields.html
- [3] S. Takamoto, et al., J. Appl. Phys., 120, 165109, 2016.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 岩方 裕一, 泉 聡志	4. 巻 71-2
2. 論文標題 分子動力学法による粘着剤 - シリコンウェハ間のはく離現象への粘着剤の分子量が及ぼす影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 143-150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.71.143	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 岩方 裕一, 泉 聡志	4. 巻 採択済
2. 論文標題 分子動力学シミュレーションによるSi ウェハと感圧性接着剤間の相互作用と 剥離挙動の研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本粘着学会誌 (採択済)	6. 最初と最後の頁 なし
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 So Takamoto, Satoshi Izumi, Ju Li	4. 巻 207
2. 論文標題 TeaNet: Universal neural network interatomic potential inspired by iterative electronic relaxations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 111280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2022.111280	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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩方 裕一, 泉 聡志
2. 発表標題 分子動力学によるSi ウェハと粘着剤の剥離挙動の研究
3. 学会等名 第6回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林森, 久米一輝, 榎間大輝, 波田野明日可, 泉聡志, 河口健太郎, 宮内悠馬
2. 発表標題 ZnDTP 由来トライボフィルムのための 原子間ポテンシャル開発
3. 学会等名 マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久米一輝, 小林森, 榎間大輝, 河口健太郎, 波田野明日可, 宮内勇馬, 泉聡志
2. 発表標題 ZnDTPトライボフィルムの摩擦特性解明のためのO-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャルの開発
3. 学会等名 トライボロジー会議2022春東京
4. 発表年 2022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	波田野 明日可 (Hatano Asuka) (20707202)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師 (12601)	

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
---------	---------