粘着剤-シリコンウェハ間の剥離現象 の分子動力学解析

岩方 裕一

目次

博士論文	
目次	
図目次	
第1章 序論	
1.1 研究背景	
1.1.1 粘着剤と接着剤	
1.1.2 粘着剤の分類と接着メカニズム	
1.1.3 粘着テープの剥離現象	
1.1.4 粘着テープの製造プロセス	
1.1.5 本研究における粘着テープの適用分野	
1.2 粘着剥離現象の解明における現状と課題	
1.3 本論文の目的と構成	
第2章 本研究で用いる計算手法	
2.1 古典分子動力学法(Classical Molecular Dynamics)	
2.1.1 古典分子動力学の計算原理 [95-97]	
2.1.2 有機分子(高分子)ポテンシャルエネルギーの特徴 [97]	
2.1.3 主な有機・高分子系ポテンシャル	
2.2 密度汎関数法のコーン・シャム方程式 [104-106]	
第3章 粘着剤-SiO2間ポテンシャルの作成	
3.1 緒言	
3.2 原子間ポテンシャルの作成	
3.2.1 解析モデルの構築	
3.2.2 DFT 計算条件	
3.2.3 パラメータフィッティング	
第4章 圧着時間とSiO2表面粗さの剥離への影響	
4.1 緒言	
4.2 粘着剤モデルの作成	
4.3 剥離モデルの構築	

4.4 剥離シミュレーションの結果と考察	51
4.4.1 剥離応力と分子鎖の本数・界面接着力との相関	51
4.4.2 圧着時間の影響	52
4.4.3 剥離エネルギー・剥離応力最大値と被着体表面粗さとの関係	57
4.5 結言	64
第5章 粘着剤分子量が剥離に与える影響	65
5.1 緒言	65
5.2 剥離モデルの構築	66
5.2.1 粘着剤分子のモデリング	66
5.2.2 アモルファス SiO2のモデリング	67
5.2.3 粘着剤支持基板のモデリング	67
5.2.4 全体モデル作成	68
5.3 剥離シミュレーション	68
5.3.1 剥離エネルギーと剥離応力最大値の考察(分子量違い)	
5.3.2 剥離エネルギーと剥離応力最大値の考察(初期構造違い)	86
5.4 結言	105
第6章 結論と今後の展望	109
結論	109
今後の展望	111
参考文献	112
研究業績	121
謝辞	122

図目次

. 9
. 9
11
13
13
14
15
16
16
18
18
23
30
34
34
41
45
45
47
48
48
48
49
50
51
52
52
53

Figure 4-11 Number of bonded pairs under 1MPa	54
Figure 4-12 Number of bonded pairs under 1MPa (increased magnification)	54
Figure 4-13 Number of bonded pairs under 1MPa (300K400K300K, 60ps)	55
Figure 4-14 Histogram of each bond energy for RMS0,5,10Å	55
Figure 4-15 Number dependence for bonded pairs of peel stress maximum in RMS 0Å	58
Figure 4-16 Number dependence for bond pairs of peel stress maximum in RMS 2Å	58
Figure 4-17 Number dependence for bond pairs of peel stress maximum in RMS 5Å	59
Figure 4-18 Number dependence for bond pairs of peel stress maximum in RMS 10Å	59
Figure 4-19 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS 0Å	60
Figure 4-20 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS 2Å	60
Figure 4-21 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS 5Å	61
Figure 4-22 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS10Å	61
Figure 4-23 Compare to RMS 10-1 and RMS 10-2 of peel stress curve	63
Figure 4-24 Snap shots of RMS10-1 and RMS10-2 peel simulations at displacement 70Å	63
Figure 5-1 Peeling model	66
Figure 5-2 Peel stress maximum values and peel energies chart.	69
Figure 5-3 M141k-RMS0 Peel stress displacement curve	70
Figure 5-4 M141k-RMS5 Peel stress displacement curve	70
Figure 5-5 M141k-RMS10 Peel stress displacement curve	70
Figure 5-6 Mw227k-RMS0 Peel Stress displacement curve	71
Figure 5-7 Mw227k-RMS5 Peel Stress displacement curve	71
Figure 5-8 Mw227k-RMS10 Peel stress displacement.	71
Figure 5-9 Mw313k-RMS0 peel stress displacement curve	72
Figure 5-10 Mw313k-RMS5 peel stress displacement curve	72
Figure 5-11 Mw313k-RMS10 peel stress displacement curve	72
Figure 5-12 Snap Shot of Peel Simulation for Adhesives Mw141k, RMS10-2	74
Figure 5-13 Bonded pairs-displacement transition	74
Figure 5-14 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw141k, RMS10-2(first half)	75
Figure 5-15 Bonded pairs-displacement transition of latter peeling for Mw141k, RMS10-2 (f	ull
displacement)	75
Figure 5-16 Network Diagram of Mw141k	76
Figure 5-17 Snap Shot of Peel Simulation for Adhesives Mw227k, RMS10-2	79
Figure 5-18 Snap Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for	
Mw227k, RMS10-2(first half)	79
Figure 5-19 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw227k, RMS10-2(first half)	80

Figure 5-20 Bonded pairs displacement transition of latter peeling for Mw227k, RMS10-2 (al	1
displacement)	. 80
Figure 5-21 Network Diagram of Mw227k	. 81
Figure 5-22 Snap Shot of Peel Simulation for Adhesives Mw313k, RMS10-2	. 82
Figure 5-23 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw313k,	
RMS10-2(first half)	. 83
Figure 5-24 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw313k, RMS10-2(first half)	. 83
Figure 5-25 Bonded pairs displacement transition of latter peeling for Mw313k, RMS10-2 (al	1
displacement)	. 84
Figure 5-26 Network diagram of Mw313k (The area surrounded by the blue line is the area	far
from the constrained partial chains)	. 85
Figure 5-27 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw141k-II	,
RMS10-2	. 87
Figure 5-28 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw141k-II, RMS10-2(first half)	. 88
Figure 5-29 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw141k-	-II,
RMS10-2	. 88
Figure 5-30 Network diagram of Mw141k-II	. 89
Figure 5-31 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw141k-II	Ι
RMS10-2	. 90
Figure 5-32 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw141k-III, RMS10-2(first half)	. 91
Figure 5-33 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling	. 91
Figure 5-34 Network diagram of Mw141k-II	. 92
Figure 5-35 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw227k-II	
RMS10-2	. 93
Figure 5-36 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw227k-II, RMS10-2(first half)	. 94
Figure 5-37 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling	. 94
Figure 5-38 Network diagram of Mw227k-III	. 95
Figure 5-39 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw227k-II	Ι
RMS10-2	. 96
Figure 5-400 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for	
Mw227k-III, RMS10-2	. 97
Figure 5-41 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling	. 97
Figure 5-42 Network diagram of Mw272k-III	. 98

Figure 5-43 Bonded pairs-displacement transition	
Figure 5-44 Bonded pairs-displacement transition	100
Figure 5-45 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling	100
Figure 5-46 Network diagram of Mw313k-II	101
Figure 5-47 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw312	3k-III,
RMS10-2(first half)	102
Figure 5-48 Bonded pairs-displacement transition	103
Figure 5-49 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw	v313k-III,
RMS10-2 (all displacement)	103
Figure 5-50 Network diagram of Mw313k-III	104
Figure 5-51 Stress maximum values of each models	106
Figure 5-52 Peel energies of each models	107
Figure 5-53 Stress maximum value vs number of partial chains	108
Figure 5-54 Total number of bonded pairs vs peel energy. (RMS10Å)	108
Figure 6-1 Controllable structure of adhesive force	111

表目次

Table 1 Atom notation for GAFF.	42
Table 2 DFT model type	43
Table 3 Nonbonding potential parameters between SiO ₂ and atoms of acrylic adhesive	45
Table 4 Nonbonding force of adhesives' atoms and amorphous SiO ₂	46
Table 5 Press time dependence of peek stress and peel energy in RMS10Å	53
Table 6 RMS dependence of binding energy	56
Table 7 Surface area of amorphous SiO2	56
Table 8 Roughness dependence of stress maximum value and peel energy	62
Table 9 Molecular weight of adhesive models	67
Table 10 Peel stress maximum values and peel energies in peel simulations	69
Table 11 Properties of added adhesive models	86
Table 12 Stress maximum values and Peel energy and correlational parameters in RMS10 1	06

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 粘着剤と接着剤

日用品の表示ラベルなどで用いられる,手で剥がして様々な対象物に貼付されるいわゆ る"シール"は,工業製品としては "粘着テープ"や感圧性接着剤(Pressure-Sensitive Adhesive)と呼称される接着剤の一種である.また,ほとんどの粘着テープは複層構造であ り,粘着性を有する機能部位を「粘着剤」と表記することが多い.「粘着」という現象の 定義としては,日本工業規格 JIS Z 0109:2015「粘着テープ・粘着シート用語」で以下の ように定義している[1].「粘着 (pressure-sensitive adhesion):高粘度液体に一般的に見られ る現象で,態の変化を起こさず短時間僅かな圧力を加えるだけで接着する現象」,またこ のほかに関連用語として「接着(adhesion):同種又は異種のものが一体化すること又はその 状態」,「被着体(adherend):粘着テープが接着されるもの」がよく使用される用語であ る.粘着テープは様々な産業分野で利用されており,紙・包装・製本,土木,建築・建 材,自動車,鉄道,半導体,スポーツ用品,製靴,衛生材料・生体接着,DIY,文具・ホ ビーなど多岐にわたっている (Figure 1-1) [2].

典型的な粘着剤はガラス転移温度 Tg が低く,室温前後では軟質状態で,近年"ソフトマ ター"という用語で表される典型的な材料である.前述の通り,粘着テープは必要な機能 実現のため,実際の製品では様々な積層構造をもつ.最も基本的な構成は Figure 2 に示す ような,表層に表示機能と,粘着剤を支持する基板として機能する「表面基材」,粘着テ ープの中核機能を担う「粘着剤」と使用前に接着してしまうことを防ぐための「剥離紙・ 剥離フィルム」の3 層構造からなる.

8



Figure 1-1 Products of adhesive tapes

下記に典型的な粘着テープの構造を図示する(Figure 1-2).



Figure 1-2 Standard structure of adhesive tape

一般的な粘着剤は、主に C-C 結合で繋がれた分子量が数万から百万程度の長い鎖状の分子(高分子)が主たる成分となり、そこに様々な機能性を担う化合物が付加されて形成されている.そして、この高分子の分子量が大きくなると素材の粘度は上昇するが、実際に被着体に貼付した後でも応力が加わった場合や長時間高温に放置した場合は液体としての特徴が現れるため、持続的に形状を保持する接着剤としての機能を果たすことができない.そこで高分子に架橋剤と呼ばれる高分子同士をつなげる化合物を添加し、一般的な接着剤と同様に網目構造を作ることで粘着剤の強度は実用レベルにまで達している.そのほか、弾性率が105~107 Pa 程度と接着剤と比べて低いことから、貼付対象物に軽く押し付けるだけで接着する機能を持っていることなどが挙げられる.両者の違いとして顕著な点はこの点であり、接着後に剥がそうとする際に必要な力(応力)やエネルギーは接着剤の方が大きく、結合部位に大きな力が加わった際の耐久性は一般的に接着剤の方が優れている.接着剤は一般的に使用前の形態は液状で、その化学組成はエポキシ樹脂など主剤と呼

ばれる分子量数百~数千程度の分子と,架橋剤(cross linker)と呼ばれる分子量数百程度の分 子から構成されている.使用時には両者を滴下・混合し,何らかのトリガー(熱・水・電 磁波など)で硬化させて必要な接合強度を得る.想定される接着強度に達する時間は数秒 ~数十時間以上と幅があるが,固体状態になると弾性率が10⁸~10⁹ Pa 程度になる.接着 剤が硬化した後は接着剤と被着体界面間の結合力(表面自由エネルギーの差)によって接 合が維持されるが,接着剤内部の微小な亀裂や,水などの物質などによる接着剤構造の劣 化に伴い,剥離が発生しうる.一方で,完全に固着するまでに長時間を要する接着剤と比 べて,粘着剤は施工時に直ちに接着するため取り扱いが比較的容易であることや,極端な 粗面を除き,紙・樹脂・金属・布などほとんどの貼付対象物に対してある程度結合状態を 保つことが可能である.また,粘着剤という素材は高分子材料であり,弾性率が比較的低 いことから,非常に細くて長い絡まり合った糸毬で例えられることがある.このような材 料の挙動を正確に追跡・予測することは非常に困難であるが,高分子材料の未知の分野が まだ残っている可能性も高いと考えられる.

1.1.2 粘着剤の分類と接着メカニズム

1.1.1 で述べた通り,粘着テープは多くの分野で使用されており,テープの層構成や,各 層における構造・材料組成は多岐に渡っている.ここでは粘着テープの中核的機能部材で ある粘着剤の材料組成に関する種類と特徴を説明する.粘着剤の組成は,①アクリル酸エ ステル共重合体を中心組成とするアクリル系粘着剤,②天然ゴム,SBS(スチレンーブタ ジエンブロック共重合体)やブロック SIS(スチレンーイソプレンブロック共重合体)な どのゴム系粘着剤,③シリコーンゴム(PDMS:ポリジメチルシロキサン)を主たる材料 としたシリコーン系の3種類に大きく分けられ,それぞれ特徴を有する[3].いずれも分子 量が数十万以上の高分子が主成分で,種別・用途により高分子鎖をネットワーク化し,靭 性を付与するための架橋構造の導入や,被着体に対する接着の強さを制御するための添加 剤(タッキファイヤー)を混合させているものは多い.それぞれの粘着剤の特徴は以下の 通りである.

最初に本論文でモデルとして用いるアクリル系粘着剤の特徴を述べる. このタイプの粘 着剤の特性は,粘着性を向上させる添加物を入れることなく,材料それ自体が粘着性を持 っている. これはエステル化した構造の末端部に反応性もしくは極性の高い官能基(ヒド ロキシ基(OH)や窒素(N))を付加し,その比率を変化させることで,被着体に対する接着 強さの制御が容易なためである. アクリル系粘着剤で一般的に使用されるモノマーにはア クリル酸 (Acryl acid), n-ブチルアクリレート (n-Butyl acrylate),オクチルアクリレート (Octyl acrylate),メチルアクリレート(Methyl acrylate),メチルメタクリレート(Methyl methacrylate), 2エチルヘキシルアクリレート(2-Ethylhexyl acrylate) などのモノマーが用 いられ,必要な製品性能を満たすためにこれらのモノマーの配合比率を変えて重合するこ とで,高分子化される. この高分子は粘着剤のベースポリマーもしくは主剤と呼ばれてお



り. Figure 1-3 にアクリル系粘着剤で使用される化合物を示す.

Figure 1-3 Typical acrylic acid ester

2 つ目のゴム系粘着剤は天然ゴムを使用したもので、価格が他の粘着剤より低いこと や、被着体の種別に関わらず接着強さが安定しているという特長があるが、分子内にある 不飽和結合が経時で結合が変化するため耐久性に劣るという点もある.最後のシリコーン 系粘着剤は、適用温度範囲が広く(-40℃~100℃)、耐薬品・耐候性が高いという特徴を 持つが、価格が比較的高いため、高信頼性が必要とされる用途での使用が多い.

なお冒頭でも述べた通り,製品として使用される粘着テープは,架橋剤という添加剤を 加え,高分子のネットワーク構造を作ることで接着剤として機能する.架橋剤として用い られるものとしては,エポキシ系,イソシアネート系,金属キレート系など,それぞれ特 色を持ったものが用途に合わせて用いられている[3,4].さらに,被着体との密着性を向上 させる粘着付与剤(タッキファイヤー),と呼ばれる添加物も実際の製品では多く使用さ れているが,本論文では参考文献を提示するにとどめる[5].

次に粘着剤が被着体に接着するメカニズムについて説明する.一般的な接着剤の使用前 は液状であることから,被着体の凹凸に対して濡れ広がり覆いつくすことで界面での密着 がある程度担保される.一方,粘着剤は貼付時の粘着剤の弾性率が10⁵~10⁷ Pa 程度あ り,被着体に置いただけでは十分な接着状態にはならないため,粘着剤を貼付する際には ある程度圧力を加える必要がある.JIS 規格の貼付方法は「質量 2kg のローラーを10± 0.5mm/s の速度で合計2往復行い,圧着中に加重を増加してはならない」と定められてい る[1].

上記貼付方法を施した際に粘着剤が被着体と接着し、強度を持つメカニズムとして以下

の3つの効果があるとされている[3].

投錨効果(アンカー効果):平坦に見える貼付対象物(被着体)も、ミクロな世界では 必ず凹凸がある.その凹凸に粘着剤が入り込み、貼付対象物と接触することで結合強度を 増加させる.

静電効果: 粘着剤と被着体間の電気的な偏り(分子内の双極子モーメントや水素結合 など)の働きによって結合強度を増加させる.

化学結合:粘着剤と被着体間で原子が化学的に共有結合すること結合強度の増加させる.

相互拡散:一般に粘着剤,被着体双方が高分子材料である場合に起こる現象で,粘着剤 と被着体の分子同士が相互に拡散し,分子同士が絡まることで結合強度を増加させる効果 である.

1.1.3 粘着テープの剥離現象

被着体に貼付された粘着剤は様々な貼付状態で環境に晒されることになる.当然工業製品としてはどのような状態・環境であっても剥がれないことが理想であるが,実際には様々な理由により剥離してしまうことが起きる.そこで,実際に使用される環境を可能な限り再現するように貼付された粘着剤を引き剥がす試験を行い,耐久性を定量化することが必要である.このため,種々の剥離現象を再現できるように,規格化されたものも含めて複数の剥離試験が存在する.再びJISの粘着試験の規格や関連する試験手法を説明する.

・ピール試験(90°,180°,任意角度)

最もよく用いられている剥離試験方法としてピール試験がある. Figure 1-4 にピール試 験機(90°)の基本構造を示す.この試験では、被着体に貼付された粘着剤の片方の端部を チャックなどで保持し、万能試験機(引張試験機)を用いて一定速度で剥離させる試験で ある.その際、引き剥がす角度により、剥離に要する力や剥離の挙動が変わる.よく用い られるのが 180°剥離試験と 90°剥離試験である.また、市販の測定機器では任意の角度 に設定して剥離試験が可能なものもある.この試験で注意する点として、表面基材の曲げ 弾性率も測定結果に含まれることである.

・プローブタック試験

この試験は主に粘着剤のタック(指で触れた際のべたつき感)を定量評価する試験で, 粘着剤表面に球や平板などのプローブを一定時間押し当て,その後垂直方向に引き剥がす 試験方法である.ここでいうタックとは"粘着剤表面にわずかな時間接しただけでプロー ブと接着状になる状態"を指している.<u>Figure 1-5</u>にプローブタック試験機の基本構造を 示す.



Figure 1-4 Peeling test instrument



Figure 1-5 Probe tack tester

・クリープ試験機

対象サンプルに一定加重を加え続ける試験をクリープ(コンプライアンス)試験という. Figure 1-6 に実際のクリープ試験機の写真を示す. 粘着剤(粘着テープ)が試験対象の場合, Figure 1-6 のように金属に粘着テープを貼付し,残りの粘着テープをたらし,チャックで固定し,所定の重量の分銅を下部にぶら下げて試験を実施する. 評価項目は貼付状態が保たれていれば,粘着剤の降下量を,剥がれ落ちた場合は試験開始から落下するまでの時間を記録し,製品性能を定量化している.



Figure 1-6 Creep compliance tester

・ループタック試験

Figure 1-7 にループタック試験の概略図を示す.粘着テープを輪っかの状態にした上で 粘着剤面を表側(赤色面)にして,上部をチャック等で固定する①.その後したに設置し た被着体へ近づけて一定距離まで降下させ②,その後所定の時間経過後に引き上げた際の 力を計測する③.



Figure 1-7 Loop tack test

・各試験における粘着剤のマクロベルでの挙動について(糸引き現象)

粘着剤が引き伸ばされることで生じる糸引きは粘弾性体の動的現象であり、剥離・タッ ク・クリープなど、様々な状況で観測される現象である.粘着剤の糸引き構造の形成には フィンガリング不安定性という物理現象が関わっており、高粘性流体である粘着剤に低粘 性流体である空気が粘着剤の変形もしくは、元から微小気泡が含まれている場合に空気が 押し込まれる場合に、2つの流体の境界面が平坦な状態にあると、不安定状態になり、境 界面が波上になるように変形(変位)する現象である[6]. Figure 1-8 では、粘着テープが 平板からはがされており、粘着剤が大きく引き伸ばされていることが分かる.

また, Figure 1-9 では透明平板の背面から剥離先端の様子を示す. 各図の黄色いは粘着 テープが剥がされる向きを示している. (a)では糸引き構造が, (b)ではトンネル構造が形成 してしている. (b)の模式図にある白矢印より空気が進入する.



Figure 1-8 Adhesive tape peeling test



Figure 1-9 Threading structures in peeling adhesive tapes

※山崎義弘. テープをはがして、考える-「粘着の物理」に向けて-. 日本物理学会誌, Vol.71, No.5, pp318-322, 2016.

1.1.4 粘着テープの製造プロセス

粘着テープの製造プロセスは Figure 1-10 のような大型機械での製造が主流となってい る.ここでは一般的な粘着テープ製造プロセスについて簡単に述べる.最初に基材となる PET,ポリプロピレンなどのプラスティックフィルムや紙を繰り出し,粘着剤(1000Pa·s 前後の粘度を持つ液体)を様々な塗工方式で基材に塗布する.その後,乾燥工程を経て剥 離紙ないしは剥離フィルムと貼り合わせて巻き取って製品となる.この製造工程におい て,粘着剤の攪拌・分散,給液,塗工,搬送,乾燥,貼合,巻取という各工程において, 製品ごとに適切な条件で加工する必要があり,わずかな条件違いでも製品の特性が変わっ てしまうことが頻繁に生じる.これは粘着剤が複数の化合物の混合物であり,製品も複数 素材からなる複合体であるためである.

1.1.5 本研究における粘着テープの適用分野

粘着剤と粘着剤に支持基板を接合させた粘着テープは多岐にわたる分野で利用されてい るが、本研究では半導体製造行程、例としてSiウェハを薄膜化する研削工程や、ウェハ を個片化(切断)する際の粘着テープの接着・剥離現象を研究対象とする(Figure 1-11). このような半導体製造工程では、粘着剤と接する被着体の最表面は様々であるが、本研究 ではSi結晶から切り出した未処理のウェハの最表面に存在すると考えられる[7-9]、アモ ルファスSiO2を用いることとした.このSiウェハと粘着剤を接合させ、その後に剥がす という接着・剥離現象について、主に分子動力学法で、高分子である粘着剤の個々の原子 がどのように運動し、アモルファスSiO2から剥離していく過程で発生する力(応力)や剥 離に要するエネルギーの関係を明らかにすることを本論文の主目的とする.



Figure 1-10 Manufacturing process of adhesive tapes.



Figure 1-11 Semiconductor manufacturing process using adhesive tapes.

1.1.6 粘着テープの剥離メカニズムに関する先行研究

アクリル系粘着テープは1950年代に医療用テープとして開発されたが[4],初期の製品 では様々な被着体に貼付された場合に,剥がそうとすると被着体に粘着剤が残存する現象 や,支持基板から粘着剤が剥離してしまうという問題が発生した.これらの問題の原因 は,主として粘着剤の凝集力が不十分なためである.凝集力とは日本工業規格 JIS Z 0109:2015では「粘着テープの粘着剤層が内部破壊に耐える力」[1]と定義されており, 粘着剤バルクの分子間の結合力の強さを示す指標で,クリープコンプライアンス試験

(Figure 1-6:長時間一定加重を粘着剤に印加し、粘着剤の変位量を測定する試験)などで 定量化される粘着剤バルクに関する指標である.粘着剤の凝集力を上げるためには、粘着 剤の高分子中にTgの高い(=室温で弾性率が高い)材料を加えることで、高分子自体の 弾性率を高くする手法や、高分子鎖同士を架橋剤で結合することでネットワーク化させて 粘着剤分子の流動を抑えるという2つの手法が主流である.ただし、これら2つの手法で 凝集力をあげすぎると、逆に粘着剤と被着体の接着強度が低下してしまう.そのため、製 品開発の際には被着体の表面構造と結合しやすい構造を粘着剤中に付加もしくは添加する ことを行い、必要な特性を満たすような設計をおこなう.このような改良を積み重ねるこ とで、現在アクリル系粘着剤(粘着テープ)は広範な分野に適用されてきている[2].

粘着テープ製品の品質および安定性の向上を達成するためには,高分子重合の条件,各 種架橋剤や添加剤の適切な選択と組成比率,粘着剤の分子量および分子量分布のバラツ キ,絡み合い構造,架橋反応時のランダム性に起因する架橋構造の偏析構造の,製造工程 およびその工程条件変更による製品性能の変化,そして使用環境下における温度・湿度・ 紫外線などの影響による劣化防止などの各種工程での管理や環境中の耐久限界を定めて, 安定した製品性能を発現し,可能な限り最適配合・工程条件を明らかにするためのメカニ ズム解明が必要であると考えられる.以下に様々な方面から,過去におこなわれてきた研 究結果を分野ごとに説明する.ただし本論文では,粘着剤の組成設計・手法など製品開発 に関する部分には深く立ち入らず,代表的な粘着剤・粘着テープの実験・分析に関する研 究を紹介した後に,アクリル系粘着剤を中心とした計算(分子動力学,構造解析

(FEM), DFT)による粘着剤の剥離メカニズムに関する研究を中心に説明する. 分析手法の進歩

今から 30 年ほど前の分析手法の主流は電子顕微鏡による形態観察,核磁気共鳴(NMR) による構成元素の存在比率や原子の運動性の解析,そして粘着剤そのものに対するクロマ トグラフィーや赤外分光計などによる成分分析と,材料力学特性(粘着剤ではレオメータ による粘弾性測定や引張試験など)と製品性能試験(1.1.3 項の各種試験による性能測定) がおこなわれていたが,被着体に残存している微量成分の成分・元素解析や微小領域のメ カニクス解析などを簡易に観測・測定する手法はほとんどなかった.しかしながら,ここ 10 年ほどの測定機器の進歩で,原子間力顕微鏡(AFM)をはじめとする走査型プローブ 顕微鏡や,TEM,顕微鏡にラマン分光装置を取り付けた顕微ラマン測定,表面に付着して いる微量元素の検出手法(ESCA, XPS)などミクロレベルでの表面・界面分析の手法が数 多く実用化されている.特に原子間力顕微鏡は測定対象物の表面上で,真空ではない1気 圧の雰囲気下で弾性率や粘弾性特性が測定可能になり,測定で得られたデータとシミュレ ーション結果を直接比較検討が可能な領域に来ていると考えられる.

実験·観察的研究

粘着剤(粘着テープ)の組成や比率を変更して特性変化の要因やメカニズムを明らかに して,用途に最適な品質を有する製品を開発するという手法は,現在でも製品開発の主流 である.以下にここ十年程度の粘着剤組成と粘着剤の様々な特性を相関づけることに関す る研究を挙げる.

中村,浦濱らのグループはモデルサンプルによる特性評価,実験や粘着剥離の観察など 粘着テープに関する多数の研究を報告している.まず,プローブタック試験において,Tg が高く易動性が低い高分子aと,aよりもTgが低く易動性が高い高分子bをトリブロック 共重合体(a-b-a)と混合したものをサンプルAとした.次にトリブロック共重合体(a-ba)と ジブロック共重合体(a-b)を混合したサンプルBとし,サンプルA(a-b-a)にbと同じ組成で 分子量が小さい分子を混合させたものをサンプルCとしている.これら3種のサンプルに 対して,プローブと粘着剤の接触時間,および温度を変えたプローブタック試験,応力ひ ずみ試験(引張試験),動的粘弾性試験などを実施し,粘着剤の凝集力と,界面の密着状 態を比較したところ,接着強さに対する界面の密着性の寄与が,サンプルCで最も高いこ とを明らかにし,タックの温度依存性の傾向から接着強さにおよぼす界面の密着性と凝集 力の相対的な割合を推定できる可能性を示唆した[10].これは1.1.6 で述べた,製品設計時 に凝集力と界面での接着強さをコントロールする指標として利用が可能である.

関連研究として、粘着剤の基材厚みの影響について研究をおこない、厚みよりも基材の 弾性率が大きく影響することと、粘着剤の厚みに関しては 10-200µm の間では 30µm 程度 までタックが大きく上昇し、そこからは緩やかに上昇することを明らかにした[11].

また、¹H パルス核磁気共鳴分析(Pulsed-filed gradient NMR: PFG-NMR)という試料分子中の水素原子の各スピンを配向させ、このスピン-スピン緩和時間を測定することで、分子鎖の易動性を評価する測定手法を用いて、架橋された粘着剤の架橋密度を見積もることを可能にし、界面での粘着剤の密着性や凝集力を変化させる成分を明らかにした[12].

最後に論文[10]で述べたものと同じ3つのサンプルA,B,Cを用いて,原子間力顕微鏡 (AFM)や¹Hパルス核磁気共鳴分析など複数の手法で分析した結果,¹Hパルス核磁気共鳴 分析とAFMのフォースカーブを分析し,分子易動度がAよりもCの方が高いことを示し た.また,原子間力顕微鏡(AFM)を使用したJohnson-Kendall-Roberts(JKR)2点法に よって計算されたヤング率と接着エネルギー曲線は、それぞれ凝集力と界面接着力を定性 的に反映しており、マクロレベルにおけるプローブタック試験やヤング率と接着エネルギ ーは、接着メカニズムを調査するための有用なパラメータであることが明らかにしてい る.AFMのフォースカーブで粘着性能を表す代表的な凝集力と界面接着力を定量的に評 価が可能になると考えられる. [13].

Kowalski らは、粘着剤の性能に及ぼす基板表面自由エネルギー(SFE)と基板粗さの影響 を調査した.タックに対する基板 SFE の影響を調べるために、同じ表面粗さの被着体を使 用した:ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネート(PC)、ポリメチ ルメタクリレート(PMMA)、ステンレス鋼、ガラス).タックの決定には、ループタックテ ストという試験法で評価した.実施された実験は、基板の SFE がアクリル PSA の粘着特 性を支配する重要な要因であることを示した.一般に、基材と接着剤の SFE 値の差が大き いほど、タック値が大きくなり、タックと SFE の依存性は、被着体の粗さレベル、PSA の 架橋度と PSA の厚さに強く影響されることを明らかにした[14]

Khalina らは、2EHA/AA/MMA という典型的なアクリル系粘着剤の組成を持つ乳化重合 タイプの粘着剤に対し、0~4 wt.%のナノシリカを含有させ、その特性を分析した.シリ カ粒子の含有量は ICP および TGA 分析によって測定し、粒子サイズと形状は、DLS(動 的光散乱測定)、SEM、および TEM 分析とレオロジー測定をおこなっている.ナノシリカ は親水性のため、乳濁液に存在していることも明らかになった.また、ICP 分析と TGA 分析の結果を比較することにより、シリカナノ粒子はポリマー粒子全体に組み込まれてい ることを確認した.さらにレオロジー測定により、ナノシリカの量を増えると、弾性およ び損失弾性率、さらに粘度が増加することを示した.タック、剥離、せん断強度などの接 着特性をさらに調査したところ、4 wt.%のナノシリカを含むナノコンポジットフィルムで は、剥がれにくさが最大 300%まで大幅に向上することを示した.タイヤ・接着剤・成形 プラスチックなどに微粒子(フィラー)を混合することで、機械的特性を向上させる取り 組みは数多い.この研究は粘着剤に適用した事例である[15].

杉崎らは架橋したポリジメチルシロキサン(PDMS)の剥離挙動について,温度・剥離速 度・剥離角度・被着体の弾性率などをパラメータにして剥離状態の不安定性発現に関する 研究をおこない,剥離が不安定状態になる条件を明らかにし,不安定時の振動周期や特徴 長さは,被着体の厚さと弾性率に依存し,せん断力と圧縮力による被着体の大きな変形と テープの座屈に起因していることを明らかにした[16,17].

高橋らはプローブタック試験を用いて粘着剤のキャビテーション・フィブリル化の研究 をおこなっており、粘着剤とプローブ表面との間の界面に空洞が生成されたときに接着応 力が常に最大に達することや、円筒形プローブタックでは粘着剤の厚みが薄くなると、プ ローブ接触の不均一性から測定の再現性が低下することから、球形のプローブを用いて実 験を行った、結果、粘着剤が薄い方がひずみ速度が大きくなり、応力が増すことを示し、さ らにプローブタック試験で粘着剤のフィブリル化プロセスを広範囲に調査している. ミリ メートルスケールのガラス球をプローブとして、数十 um~100um 程度の厚みの粘着剤に 対するプローブタック試験と、AFM のカンチレバーによる接着 – 剥離挙動を比較検討し た. 結果、いずれの試験でも粘着剤がプローブ(カンチレバー) に残留したが、ガラスプ ローブでは粘着剤全体が引き延ばされて剥離したが、AFM ではカンチレバーの局所的な せん断応力が発生し剥離することを示した[18,19].

物理モデルによる粘着剤の剥離挙動に関する研究

1.1.1 項で述べた通り,粘着剤は高分子がゆるやかな架橋構造で繋がれた半固体状の物質 である.このような材料をマクロレベルで取り扱う際には材料工学・固体力学・流体力 学・レオロジーなどから個々の現象を解析して,粘着剤の剥離挙動を含む様々な現象を物 理モデルで表すことが古くからおこなわれている.また,1.1.3 の後半で述べたように粘着 剤を被着体から剥離する際に,粘着剤(高粘性流体)と被着体の間に微小な空気(低粘性 流体)混在し,剥離時に粘着剤と空気が変形することで不安定状態になり複雑な挙動を示 すことが知られている.

キャビテーション・フィブリル発生のメカニズム関するレビュー的な研究として, Barney らは,キャビティとは負の静水圧応力を受ける液体または固体内のボイドまたは気 泡の突然の不安定な膨張する現象であり,生物学,化学,材料,および力学など幅広い分 野で用途があることや,キャビテーション現象の新たな分野の紹介,ソフトマターのキャ ビテーションの力学とダイナミクスの概要提示,共通課題の明確化,未解明の課題などを 紹介している[20].

この現象を粘着剤の剥離という観点で解析するために,先行研究では大きく分けて2つ の具体的アプローチがある.一つはプローブタック試験のように被着体と粘着剤の界面が 垂直に剥離される現象と,もう一つはピール試験における剥離挙動の物理モデルの2つの 研究がある. Creton らのグループと山口らのグループはプローブタックを中心に,また山 崎はピール試験に関する研究をおこなっている.

山口らの構築した物理モデルでは、プローブと粘着剤が接合した際に微小な空気の気泡 が存在しており、その後プローブが変位することで、その微小気泡が成長するという仮定 を設けている.この仮定をもとにプローブの変位が進むと、粘着剤の厚みと同程度までに 微小気泡が成長し、その時点で剥離するという結果が得られ、実験結果と定性的によく一 致することを示した [21-25].

山崎らはピール試験で生じるフィンガリング不安定性のモデル式を考案し、ピール試験 における剥離角度や、剥離速度を変化させることで、不安定性のモードが切り替わり、粘 着剤の剥離後のパターンが実験と同様なパターンが生じることを示している[26-30].

両モデルとも定性的に実験結果をよく再現しており、マクロレベルにおける剥離メカニ ズムを説明するモデルとして有用であると考えられる.

また,高橋らはピール試験による界面強度評価手法として,粘着剤の応力ひずみ曲線に 基づく非線形粘弾性と基材の塑性変形を考慮し,ピール試験の基材形状を表す微分方程式 の解を有限要素法で求め,界面強度を算出した.結果,従来の線形弾性体として扱った場 合と比較して,剥離先端付近での塑性変形に伴う急激な変形を捉え,界面強度算出に用い る基材の曲率について剥離先端よりも内側で最大値を取ることを示した.基材が厚く剥離 速度が小さい場合には粘弾性と塑性変形の影響は小さく,線形弾性体に基づいた界面強度 の算出方法と同等の値になり、薄い基材で剥離速度が大きい場合には、粘着剤の粘弾性の 効果により脆性的な剥離に遷移することがピール試験の動画より確認され、界面強度の低 下を適切に反映すること、などの結果を示している[31].

構造解析(有限要素法など)による研究

有限要素法などの連続体力学をベースとした解析手法では粘着剤の剥離現象は弾性率の 低い材料による破壊現象であることから,取り扱いが難しい分野であったが,近年 Cohesive Zone Model(CZM)によって粘着剤の剥離現象を解析する手法が一般的になってき ている[32-41]. Figure 12 に CZM のエネルギー図を示す.また,CZM でキャビテーション の発生やピール試験における slip-stick 現象を発生させる手法も開発されている[42-45]. 方で Varchanis らは,粘着剤に空気が入った際の影響を考慮した構成方程式を構築し,初 期状態に微小気泡を置いたモデルで有限要素モデルを作成することで,キャビテーション やフィブリルを再現可能にした研究を報告している[46-48].



Figure 1-12 Cohesive zone model

<u>分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)による研究(粗視化モデル)</u>

水素・炭素・酸素など実在の原子を直接取り扱う全原子分子動力学法(MD)で使用さ れている種々のポテンシャルパラメータは,現在ではほとんどすべてが量子計算で得られ た計算結果を利用していることから,様々な特性をある一定の範囲内で精度よく再現でき るようになっている.しかしながら,実在の粘着剤は1本の高分子の分子量が数10万 で,それらが絡み合った状態にあるため,そのまま取り扱うことは計算規模・時間ともに 現実的ではない.このため,工業用の粘着テープ等を模擬したモデルで,MDによる粘着 剤の剥離などの挙動解析を行う際には,粗視化モデルを用いて高分子の持つ定性的な特徴 を明らかにする研究が従来多くおこなわれていた.

Solar らは粗視化モデルで架橋密度を変化させて剥離シミュレーションを実施しその特 徴を調査した結果,架橋密度が低い(全架橋点に対して 0.13%)場合に架橋密度を上げる と機械的特性に大きな影響を及ぼすことや,架橋密度が増加するにつれて,凝集破壊から 接着破壊へ移行することを示した.これは高分子架橋構造が粘着剤的な柔軟な状態からフ ィルムとしての特性に近づくことを示し,さらに架橋密度を上げると(5.81%),接着性が ほとんどなくなることや,架橋密度で接着性能を最適化が可能なことを示した[49].ま た,Jin らも粗視化モデルを用いて架橋点の位置を様々(ランダム,両端,中央,片端) に変え,架橋構造を持つ粘着剤の架橋密度を変えて剥離シミュレーションを行い,架橋が 多すぎると接着性能に悪影響を及ぼし,ポリマー鎖を伸ばすことができる範囲が狭くなる ことを示し,架橋間の距離を長くすることで粘着剤の靭性を向上させることを示した [50].

López らは、粘着剤を想定した架橋密度の低い粗視化分子動力学計算を行い、架橋密度 が低い場合はより粘着特性が現れ、架橋密度の上昇により破壊的な剥離になる結果を得た [51]. 同様な研究として、Taige らは、粗視化モデルを用いて固体表面に結合された高密度 架橋のポリマーネットワークにおける破壊挙動に対する架橋剤の機能と界面との結合密度 の影響を調べた.界面結合密度と粘着性の破壊と接着性の破壊を再現されることを示した [52-53].

Aramoon らは、エポキシ樹脂とビスフェノール A 系統の架橋モデルを粗視化モデルで構築した. 量子計算や架橋構造の反応シミュレーションも粗視化モデルで再現し、実験値とよく一致する結果を得た[54].

柳生は、粗視化モデルを用いて、充填架橋ゴムの伸び挙動に及ぼすフィラーとフィラー -ゴム結合の凝集が与える影響として、充填剤の凝集状態を変えて伸長シミュレーション を行った.結果、フィラーの凝集が小さなひずみ値で大きな応力を引き起こし、大きなボ ンドストレスをもたらすことを確認した.さらに、フィラーとゴムの結合数の増加は、大 ひずみ領域の伸び応力にも影響を与え、さらに、フィラーとゴムの結合数が異なるモデル における伸び挙動のシミュレーション結果から、フィラー間のポリマー鎖の結合が伸長す ると、大ひずみ領域の応力が増加するという結果を得た[55-56].本件もフィラーによる機 械的特性の強化を指示する研究である.

Hau らは、モノマー1つを2つのビーズで表す粗視化モデルによるポリスチレンの熱機 械的挙動の予測に関する研究.分子鎖の剛性・密度の温度依存性について実験結果とよく 一致させることで、メソスケールでの利用を可能とした[57]

最後に萩田らは、粗視化モデルによる球状ナノ粒子(NP)で満たされたポリマーーナノコ ンポジット構造の破壊に関する研究として、NPとポリマーが引力相互作用とすると、凝 集破壊(バルク内部での破壊)を生じ、反発相互作用の場合は界面破壊が起きるという結 果を得ている[58].

全原子分子モデル

前述の通り,実在の有機分子系の分野における分子動力学法による研究は,規模の問題 から生体高分子など比較的低分子化合物ごとの機能性の研究などが主流であったが,数少 ないアクリル系粘着剤を全原子分子モデルで構築し計算した研究として,Anastassiouら は,アクリル系粘着剤で一般的に使われるブチルアクリレートとアクリル酸ランダム共重 合体モデルを,α-Quartz,α-酸化第二鉄(α-Fe₂O₃),および金属α-フェライト(α-Fe)など の平坦な被着体に接合させた際の,粘着剤を構成する原子の場所ごとの比率を評価し,貼 付対象物へ接着状態の分析をおこなっている.また,c=oやoh-ho結合などの極性を持つ 官能基の量を変更させた際の結合エネルギーも算出している[59].

また Qin らは、全原子分子モデルによるグラフェンとポリアクリル酸の間の界面強度を 調査し、グラフェンの表面粗さが異なる場合の剥離応力の変化を計算した.結果、グラフ ェンの粗さが1オングストローム増加すると、せん断強度が約8倍程度高くなることを示 した. また、グラフェンの粗さは界面の引張強度にあまり影響しないことも明らかにし ている[60].

島津は対象となるモデルが本論文と同じで、アクリル系粘着剤による全原子分子動力学 法による剥離シミュレーションをおこなっている.剥離時の挙動について、ボイドの発生 と剥離応力の最大値の関係について論じている[61].

その他アクリル系粘着剤に近い素材における接着に関連する研究として,Hanson ら は、ソーダライムガラスの耐衝撃性を強化するために、コポリエステルフィルム(ポリエ ステルに機能性を付与するために異なる化学組成を持つ分子を結合させたもの)を接着さ せた系で MD シミュレーションを行い、その特性を評価しフィルム組成の最適化手法を見 出した[62].また、Min らは、フレキシブルディスプレイの製造プロセス改善のため、MD シミュレーションを用いてポリイミドとシリカガラス間の接着挙動を調査した.反応力場 ポテンシャルを用いてステアリング MD を用いて引っ張り計算を行い、共有結合とクーロ ンエネルギーの寄与が大きいことが分かった.また、破壊モードはポリイミドの種類に関 係なく、接着剤の破壊が主要であることを示している[63].

また,Leeらは周期的な表面粗さを持つアモルファス SiO₂とポリイミド膜(温度 300K であり,ポリイミドはフィルム状態)を接合し,表面粗さおよび周期の大きさを変えた場合に表面粗さおよび周期が大きいほど接着エネルギーが大きくなることを明らかにした [64].

一方でエポキシ樹脂と硬化剤(架橋剤)の組み合わせは分子量数百から数千程度で,系 全体の原子数 10 万程度でも実在の構造を再現できることから,ここ 10 年ほどで研究が増 えている.

硬化後のエポキシ樹脂は水分を吸収することで, 脆性的破壊が生じやすい. Yaphary らは, エポキシーシリカ界面に塩化ナトリウム水溶液が侵入した状況における MD シミュレ

ーションを実施し,界面の結合劣化に塩分が非常に大きな影響を与えていることを明らか にした[65].

瀬本らは、熱可塑性樹脂のポリ(pフェニレンスルフィド)(PPS)と熱硬化性樹脂のエ ポキシ樹脂との接着機構を分子動力学計算により理論的に解析し、PPS エポキシ樹脂界面 での結合としてはファンデルワー ルス力が支配的であるが、PPS を酸化することで静電 力が強まり、結合が強固になることを示した[66].また Stoffels、Tam らはエポキシ樹脂の 実験と分子動力学シミュレーション(吸水率と引張強度)をおこない、エポキシガラス複 合材料の界面接着に対する吸水率の影響を比較し、計算と実験で結果に相対的な一致が認 められ、破壊形態にも相関があることを明らかにしている[67,68].Bahlakeh は、新規希土 類元素で装飾されたエポキシと銅界面の接着状態を MD シミュレーションと実験(FE-SEM, AFM, XPS, FT-IR)によって調べ、同表面の接着強度が大幅に上昇し、湿潤状態でも 接着が低下しないという結果を示した[69].

また、この他の全原子分子モデルを用いた研究として、藤本らはポリカーボネート(PC) とポリメチルメタクリレート(PMMA)で、分子種の違いによる破壊形態の違いを明らかに した. PC はコンフォメーション変化が容易であり、引っ張り方向へ配向しやすいことか ら、引っ張りに対して体積一定に近い変形を示し、結果として延性破壊を示した. 一方 で、PMMA のコンフォメーション変化は起きにくく、断面積一定の変形を示した. それに より、脆性破壊を示した. この時、化学結合の切断はほとんど伴わないという結果を示し ている[70].

Huらは、通常の負荷の範囲において Cu 基板の粗さが変化する Si 原子間力顕微鏡チッ プの乾式滑りをモデル化して分子動力学法で解析をおこなった. 表面摩耗は、定常状態 のスライド中に変位した基板原子の数として定量化され、チップの粗さと負荷の関数とし て特徴付けられた. さらにチップと基板間の相互作用エネルギーと幾何学的粗さ係数を使 用して、接着剤とアブレシブ摩耗の寄与を調査し、粗さがナノスケールの摩耗にどのよう に影響するかを予測し、接着剤と摩耗のモードを分離することで、粗さ、荷重、摩耗の関 係を示すことで、特定の荷重において摩耗を最小限に抑える最適な先端粗さを見積もるこ とを可能にした[71].

Cao らは接着剤にナノ粒子を添加することで,接着剤の強度が上昇することについて, 接着剤の架橋構造を変化させた MD シミュレーションを実施した.結果として,ナノ粒子 の強化がない2つの純粋なゲル間の接着作業よりも最大10倍大きくなる可能性があるこ とを示した[72].

次に,有機分子・高分子系の分子動力学計算では,長らく化学変化を伴う計算は一般的 ではなかったが,ReaxFF ポテンシャルが発表されてから[73-75],化学変化を取り扱う研 究も増えてきている.

萩田らは,疑似反応 MD シミュレーションを用いて架橋フェノール樹脂のネットワーク 構造を構築し特性評価をおこない,分子量分布・密度・散乱関数に関して実験結果とよく 一致することを示し,続く研究で架橋フェノール樹脂の引っ張り弾性を計算し,ひずみが 0.05 までであれば、特定の場所に応力集中することなくほぼ均一に応力が加わることを示した[76,77].

山本らは, MD シミュレーションを用いて, 銅表面に挟まれた狭いギャップを使用した 界面での水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと 1,4-シクロヘキサンビス (メチ ルアミン)で構成されるエポキシ樹脂の化学反応計算をおこない, 界面での分子拡散係数 や密度, 分子配向, および濃度の深さプロファイルについて解析した[78].

また,高分子材料で重要なガラス転移温度(Tg)について,MDシミュレーションを用いて種々の高分子のTgを算出することは過去からおこなわれてきたが,高分子の緩和手順を適切に行う必要があり,最近の研究では実験結果と比較して同等レベルの結果が得られている[79-81].

また, MD を用いた研究の最新動向として,ドラッグデリバリーシステム(TDDS)において,アクリル系粘着剤と同等の成分が皮膚中へ拡散する速度などを計算し,貼付剤の性能を向上させる手段として利用されている[82-84].

さらにもう一つの最近の動向として,機械学習とMDを組み合わせる研究がある. Riniker は,様々な化合物の物理化学的性質や相溶性を予測するための機械学習の手順は確 立されているが,分子動力学計算から得られるデータを利用した機械学習モデルについ て,ポテンシャルエネルギー成分,回転半径,溶媒にアクセス可能な表面積などの特性の 分布から構築された MDFP と呼ばれるフィンガープリントを提案し,5種類の溶媒中の溶 媒和自由エネルギーなどを算出し,FEP,COSMO-RS 法などの物性推算手法と比較して同等 かそれ以上の結果を得ている[85].

Deringer らは、液体・アモルファス炭素の原子シミュレーション手法として、機械学習 ベースの GAP(Gaussian approximation potential)というモデルを開発し、主に数十 meV /原子 の範囲にあるエネルギーを予測可能とした. sp3 軌道やリング構造など特徴的な構造特性 が忠実に再現されており、表面エネルギーは GAP によって十分な説明がなされた. この GAP モデルは、DFT よりも桁違いに計算速度は速いが、最先端の経験的ポテンシャルよ りは遅い、という両者の領域中間にあるため、GAP モデルは、アモルファス材料とその表 面を含む、正確な大規模原子シミュレーションのための有望なツールであると考えられる [86].

鈴木らは、カーネルリッジ回帰と原子の局所環境を表す原子フィンガープリントを使用 して、広範囲の温度で原子間力を直接予測する、結晶シリコンシステムに関する機械学習 モデル作成した.このモデルでは、300と1650Kの間の温度領域において、力予測誤差は 対応する力の範囲に対して約2%以下であった[87].

最後に高密度ポリエチレン(HDPE)の弾性率のバラツキについて、AFMのナノメカニ カルマッピングモードで測定すると、平均は1GPaだが、測定位置によって最大4GPaま で大きくなることが知られていた.そこで細谷、森田、中嶋らは、AFMのカンチレバー に相当するSi原子と線状ポリエチレン(PE)モデルを構築し、分子動力学(MD)法を用 いて接触運動をおこない,HDPEの表面構造,接触状態,および機械的特性の関係を分析 した.その結果,MDを用いてAFMと同じオーダーの弾性率が得られ,力-変形曲線が各 測定位置でPE構造に関連する重要な特徴を示すことが確認した.この特徴は,AFMの結 果とも一致していることが確認された.これは,接触位置に関連する分子挙動の違いが, 実際の試料のナノメカニカル特性に影響を与えることを示している[88].

量子計算(密度汎関数法: Density Functional Theory)による研究

アクリル系粘着剤で使用される成分に対して,量子計算(主に DFT 計算)が必要とされる場面は,高分子重合の効率化や,機能性材料の効率的な化学反応経路の探索,接着剤と被着体の界面での詳細な化学反応・結合力の界面などで用いられている.

吉澤らは、アルミニウム/エポキシ樹脂系接着剤界面の相互作用を量子化学計算により解 析し、両者の接着がおもに水素 結合に由来することを明らかにした.本研究では、水素 結合に基づく簡単なモデルから得られた接着力が実験で得られる接着強度と大きく矛盾し ないことを示している.また、継続研究として、瀬本らは、酸化アルミニウム表面とエポ キシ樹脂の接着メカニズムを解明するため DFT を用いて検討した.エポキシ樹脂のヒド ロキシル基が酸化アルミニウムの表面と相互作用して水素結合を形成し、これが接着の主 な力として機能することが明らかにした[89,90].

樋口らは、大気条件下におけるシリカ表面とエポキシ樹脂管の接着のメカニズムをDFT 計算によって調査した.エポキシ樹脂のフラグメントと、吸着された水分子の存在下でα -クリストバライトのヒドロキシル化(001)表面のモデルで、水分子がエネルギー及び 力を大幅に低下させることを示した.これにより水分子の構造変化や、親水性シリカから のエポキシ樹脂の剥離時に水素結合が影響を与えている可能性が高いと結論付けた.

また, Balaidi らは, 粘着剤で用いられる 2HEA 分子の安定したコンフォメーションを DFT 計算で探索し,また実在量で赤外分光測定から得られる実験的なスペクトルと計算ス ペクトルがよく一致することを確認した.これにより,赤外分光のスペクトルで安定状態 の確認が可能になると考えらえる.また,継続研究として,アクリル酸ブチルを DFT 計 算アクリル酸ブチル分子の柔軟性を調べ,実験の電子線回折分光のデータとよく一致して おり, s-cis 型が最も安定したことが確認した[91].

Ostrowski らは、アルコールによるアクリル酸のエステル化の化学反応について DFT で 計算を行い、実験結果と良い一致を得た.この工業的に非常に重要な反応で、コーティン グ、接着剤、シーラントや、紙、繊維に使用されるポリマーを製造するための水性ポリア クリルエマルジョンを得るためのモノマーであるアクリレートにつながることを示した [92].

1.2 粘着剥離現象の解明における現状と課題

1.1.6 項で過去の粘着剤剥離現象のメカニズム解明の研究について述べてきた. これまで の研究では、粘着剤の接着強度というものは、粘着剤それ自体(バルク)の凝集力(弾性 率、高分子の絡み合い、架橋構造を総合した粘着剤分子内の結合力の指標)と、貼付対象 である被着体と粘着剤の密着力(粘着剤構成原子と被着体構成原子とに働く力、もしくは 表面自由エネルギーの差)の2つの項目を定量的指標とし、貼付対象物に対する用途ごと に必要な粘着テープの接着力や耐久性などの特性に適合させるという開発手法がとられて いる. 実際、近年では実験や FEM などの構造解析手法を用いることで、所望の粘着剤に 必要な弾性率、界面の結合力、剥離するひずみ・ひずみエネルギーなどを実験的に求める ことが可能になってきており、必要な性能を持つ製品を精度よく設計できる環境が整って きていると考えられる.

また,一般的な硬化型の接着剤の場合は,必要な接着強度が得られているかどうかは接 着剤の組成と貼付対象物間の原子同士の結合強度が決まり,必要性能が得られるかどうか が決まる.このため,現在一般的な接着剤は,コンタミネーションによる耐久性低下や破 壊の起点になる微小な亀裂を極力減らすことを目標に組成,製法,架橋構造,反応制御の 研究が中心であると考えられる.

一方で、粘着剤の貼付対象に対する結合力の実態や剥離という現象は、接着剤と比べて はるかに流動的で、常に動き続けている動的な問題であり、長時間もしくは高温下で大き く内部の位置が変化することから剥離挙動の変化が起こりうる.しかしながら、学術論文 として粘着剤の全原子分子による分子動力学シミュレーションの研究は多くはなく、原 子・分子レベルでの剥離の進行や架橋構造を持つことで粘着剤の剥離挙動の詳細な挙動に ついては知見が少ないのが現状である.このような状況にある理由として、粘着剤の剥離 挙動では 1.1.3 項でも述べたフィンガリング不安定性という未解明のマクロレベルの不安 定現象が発現することや[6]、粘着剤は分子量数十万の高分子であることから、実材料の緩 和時間が秒以上のスケールになる.したがって分子鎖の長さが長くなるほど、緩和時間

(分子鎖が自然な状態となるのに必要な時間)に達するまで計算することは粗視化モデル でも現実的ではないことが示されている[93].

以上の課題は粘着剤の特性予測が非常に困難である要因として一般的に知られているが [94],その他の課題として、粘着剤が相互に架橋し、複雑に絡み合う構造をとる (Figure 1-13). さらに実在の貼付対象物(被着体)は必ず表面粗さを有しているが、粘着剤の挙動 を分子シミュレーションで取り扱う事例が少ない.上記2つの理由により、粘着剤の組成 を決めるだけで実際の剥離現象の特性を予測することが困難である. 以下に粘着剤のイメージ構造図を Figure 1-13 に示す.まず,複数の分子鎖と架橋剤から なるような構造を持つ粘着剤は,基材(Substrate)に拘束される部位と被着体(Adherend)に拘 束(結合)される部位が発生する.そして剥離時には基材に拘束された部位から変位し, 分子鎖の結合に従って剥離が進行していくことになる.マクロレベルでは,ほとんどの場 合で連続体の破壊現象として解釈することが可能であるが,分子動力学法における全原子 シミュレーションでは一本一本の粘着剤の分子鎖が観測可能であり,マクロレベルのよう な均一ではなく,不均一・不連続的な状態で剥離挙動が進行し,かつそれが観測可能であ る.

本研究ではこのように不均一で動的な剥離挙動における個々の分子鎖の挙動を追跡し, 解析することで,従来の連続体の剥離モデルとは異なる,動的な挙動による不均一性の高 い剥離のメカニズムを明らかにできるものと考えている.



Figure 1-13 Structure image of pressure-sensitive adhesives

1.3 本論文の目的と構成

以上,分子動力学法を用いた全原子分子モデルにおける粘着剤の剥離挙動は,分子量や 緩和時間の問題から現実で起こっている現象を再現していない部分も多々あるが,貼付対 象の構成する原子と粘着剤が構成する原子同士が何らかの引力相互作用で結合している状 態(共有結合以外の水素結合や van der Walls 力などの引力相互作用など)から,微視的な 剥離現象を詳細に観察・解析することで得られる情報があると考えられる.

そこで、まず粘着剤分子とアモルファス SiO₂の界面での結合状態を、密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT)による計算で界面近辺の原子間に働く力を精度よく求め、 その結果を MD のポテンシャルパラメータとを作成する.

次にこの MD パラメータを利用して, C-C 結合による鎖状の構造を持つ粘着剤分子をモ デル化し,実在の粘着剤ではほぼ必須である架橋構造も取り込む. さらにシミュレーショ ンによる研究では平坦な表面が一般的だった被着体に対して凹凸を設けることで,より実 用性に近づけた粘着剤と表面粗さを持つアモルファス SiO₂を接合させ,剥離シミュレーシ ョンをおこない,結合状態にある原子が剥離する際の挙動について原子論的な剥離のメカ ニズムを観察・解析することで,剥離に必要なエネルギー,剥離応力の最大値などがどの ようなメカニズムで発現するかを明らかにし,併せて架橋構造がどのような影響を与える かについて解析することを本研究の目的とする. このことで,実在の材料設計に対して新 たな知見を得たいと考えている.

本研究目的を達成することで,連続体モデルとは異なる,個々の分子鎖の挙動(メカニ ズム)と連続体モデルとを融合させた材料の剥離(破壊)モデルが構築可能となり,実製 品の特性予測という工業的に有意な結果を得るだけでなく,量子計算から構造解析までに 渡る,ソフトマター物理全般に対する新たな動的な解析モデルを提案したいと考えてい る.

以上の目的に沿って、本論文では本章を含む全6章で構成されている。本章第1章は序 文として、粘着剤(粘着テープ)の特性・用途・基本構造の説明と接着剤との相違点を述 べたのち、粘着剤の分類、剥離現象の既往の研究の概要を説明する。

第2章では、本研究で用いる計算手法として、古典分子動力学法と密度汎関数法に関す る概要を説明する.

第3章ではDFT計算からシリコンウェハの最表面であるアモルファスSiO₂と,粘着剤 を構成する原子との間に働く van der Waals力を計算し,DFT計算の結果を再現できる非結 合相互作用パラメータを決める.

第4章では、第2章で作成した van der Waals 力を再現したポテンシャルパラメータを使用して、粘着剤と表面粗さを持つアモルファス SiO₂ とを接合させて、剥離シミュレーションを行う.また、併せて粘着剤と SiO₂を接合する際の圧着時間依存性を確認する.

第5章では、同じく第2章で作成したポテンシャルパラメータを使用して、新たに粘着 剤の分子量と架橋構造を変更させたモデルを構築し、剥離シミュレーションを行い、剥離 応力の最大値や剥離エネルギーと粘着剤の分子量・架橋構造との関係を述べ、そのメカニ ズムについて論じる.

最後に第6章で全体のまとめと今後の展望について述べる.

第2章 本研究で用いる計算手法

2.1 古典分子動力学法(Classical Molecular Dynamics)

2.1.1 古典分子動力学の計算原理 [95-97]

古典的分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)は何らかの物体で構成される粒子(原 子・分子など)1つ1つに対し,Newtonの運動方程式を解いて,対象粒子の時間変位を追 跡する手法である.一般的に多体系の場合,運動方程式を解析的に解くことはできないこ と,また,すべての対象粒子の時間変位を計算するため,コンピュータによる数値計算を 行うことを前提としている.

互いに力を及ぼし合って運動しているN個の粒子からなる系の運動方程式は,

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \qquad (i = 1, 2, \cdots, N) \tag{1}$$

で表される. ここで $\mathbf{r}_i=(x_i, y_i, z_i)$ と m_i はそれぞれ粒子 i の位置ベクトルと質量で, $F_i(t)$ は 粒子 i が他の粒子から受ける力をあらわす.

式(a)を時間積分すれば任意の時刻での各粒子の速度や位置を得ることが可能だが、上述の通り解析的に解けることはほとんどできないので、数値解法(差分近似法)を用いる.具体的には位置 ri(t)を時刻 t の近傍でテイラー展開する.

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \left(\frac{d\mathbf{r}_{i}(t)}{dt}\right)\Delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^{2}\mathbf{r}_{i}(t)}{dt^{2}}\right)\Delta t^{2} + \cdots$$
(2)

式(b)で Δt^3 以降を無視し, 速度 dr_i(t)/dt を v_i(t)と表し, 式(a)から d²r_i(t)/dt² = F_i(t)/m_i として代入すると,

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \mathbf{v}_{i}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m_{i}}\Delta t^{2} \qquad (3)$$

となる.時間刻み Δt は、系全体で最も速い運動の周期より十分短くとる必要があり、水素原子の挙動を正確に表すためには $\Delta t \approx 0.1$ fs 程度が必要となる.一方で高分子を含む有機分子における主たる運動を表す際には Δt は 0.5~1.0fs 程度の時間刻みで計算を行うことが多い.式(c)の力 $\mathbf{F}_i(t)$ は、

$$\mathbf{F}_{i} = -\nabla_{i} \mathbb{V}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, \mathbf{r}_{3}, \cdots, \mathbf{r}_{N}) = \left(-\frac{\partial V}{\partial x_{i}}, -\frac{\partial V}{\partial y_{i}}, -\frac{\partial V}{\partial z_{i}}\right) = (F_{x}, F_{y}, F_{z})$$
(4)

から計算できる. V(r₁, r₂, ···, r_N)はポテンシャルエネルギーを表している.

分子動力学法で実験と比較することが可能な物理量を計算する場合,必要とする物理量 をAとすると,この物理量Aは系中の全構成粒子の位置と速度の関数 A(**r**₁(**t**),**r**₂(**t**),…,**r**_N(**t**), v₁(**t**),v₂(**t**),…,v_N(**t**))で表される.

$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{t^2 - t^1} \int_{t^1}^{t^2} A(t) dt \tag{5}$$

分子動力学法における計算手順

分子動力学シミュレーションは 2.1.1 で述べた動力学計算を中心に次のような手順で初 期状態の設定や計算,結果を得ている.

- 1. 各原子の初期状態(座標・速度)を作成し配置する.
- 2. 境界条件(バルク計算の場合 x,y,z 方向の周期境界条件など)を設定する.
- 3. 使用している原子間ポテンシャル(力場)に対応して原子間に働く力を計算する.
- 4. 温度・圧力など系のアンサンブル条件に応じた計算をおこなう.
- 5. 2.1.1 で述べた離散化された運動方程式を使い,初期座標・速度を基にΔt後の位置 と速度を算出する.
- 6. 3から5の手順を設定したタイムステップまで計算する.

2.1.2 有機分子(高分子)ポテンシャルエネルギーの特徴 [97]

高分子ポテンシャルの起源は分子力学(Molecular Mechanics)にある. これは真空中に孤 立して存在する様々な分子に対するメカニクス(最安定構造など)を考察するために考え られた. その後,最安定構造だけでなく,複数の分子が時間発展と共に位置を変化し,ど のような挙動を示すかという解析方法に発展していった. これが 2.2.1 で述べた分子動力 学法である. 有機分子および高分子のポテンシャルは以下のような特徴を有する.

- 1. 共有結合は切断しない(破壊などの現象を取り扱う際には,研究対象ごとに独自に 設定することが多い)
- 2. 同一原子でも結合状態によって別粒子として扱う
- 3. ほとんどの有機・高分子向けの分子内ポテンシャルは,結合ポテンシャル(2体), 角度ポテンシャル(3体),二面角ポテンシャル(4体),面外角ポテンシャル(4体) で構成され.異なる分子間で働く相互作用は2体ポテンシャル(多くの場合 Lennard-Jones 型)で表現する.

以下に分子内結合の一般的な形式を説明する.

・結合ポテンシャル(Bond potential),角度ポテンシャル(Angle potential) 結合ポテンシャルは2つの原子間の共有結合によるもので,一般的に原子間距離の二乗 に比例する調和振動子で表される.角度ポテンシャルは3つの原子が2つの共有結合で 繋がれている間の角度に比例した調和振動子である.



Figure 2-1 Bond and angle potential

二面角ポテンシャル(Torsion potential), 面外角ポテンシャル(Improper torsion potential)



Figure 2-2 (a) Torsion potential and (b) Improper torsion potential

2.1.3 主な有機・高分子系ポテンシャル

(1) AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) [98,99]
・カリフォルニア大学 Cornell, Weiner らが開発
・核酸,タンパク質が主たる対象で、特定の分子群ごとに物性値を再現するように 力場パラメータを調整しており、多数のパラメータセットを持つ
・パラメータの導出課程がオープン

・GAFF (general AMBER force field) 一般的な分子に AMBER 力場を拡張した パラメータセットが提供されている.

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]$$
(6)

(2) DREIDING [100]

- ・原則として力場パラメータは規則に従って機械的に決定する
- ・計算結果の精度は高くないが、拡張・調整が容易

$$E_{total} = \frac{1}{2} k_e (R - R_0)^2 + \frac{1}{2} K_{IJK} (\theta_{IJK} - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} V_{JK} \{1 - \cos[n_{JK}(\phi - \phi_0)]\} + AR^{-12} - BR^{-6}$$
(7)

(3) OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) [101,102]

- ・イェール大学 William.L.Jorgensen が開発
- ・AMBER 力場を基に二面角と非結合ポテンシャルに改良を加えた
- ・原子種が細かく分割されている
- ・OPLS-AA(all atom), UA(united atom)の2種類が存在
- ・L-OPLS という長鎖炭化水素への適用を目的に改良した力場もある

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_{\theta} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{i,torsion} \left\{ \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i + f_{1i})] + \frac{V_2^i}{2} [1 + \cos(2\phi_i + f_{1i})] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i + f_{1i})] \right\} + \sum_{i < j} \left[q_i q_j \frac{e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] f_{ij}$$
(8)

(4) COMPASS (Condesed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) [103]

- ・Molecular Simulations Inc.において H. Sun によって開発
- ・凝縮相における様々な分子についてパラメータ化
- ・Material Studio (DASSAULT SYSTEMS)で利用されているポテンシャル

$$E_{total} = \sum_{b} [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \sum_{\theta} [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] \\ \sum_{\theta} [k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi)] + \sum_{\phi} k_2(\chi-\chi_0)^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{\theta,\phi'} (\theta-\theta_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] + \sum_{\theta,\theta'} k(\theta'-\theta'_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{\theta,\theta'} k(\theta'-\theta'_0)(\theta-\theta_0)\cos\phi + \sum_{i,j} \left\{ \frac{q_iq_j}{r_{ij}} + \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$
(9)

(5) DFF (Direct Force Field)

Aeon 社が開発した力場 (TEAM Family: 有機低分子, 合成高分子, イオン液体, ゼオラ イト用のポテンシャルパラメータ) と他社のポテンシャルパラメータも含めた力場パラメ ータの使い分け, 新規開発・拡張手法とポテンシャル群の管理を含めたツール・システム の総称である.
(6) ReaxFF [74-75]

- ・ペンシルベニア州立大学 van Duin 教授によって開発
- ・反応力場ポテンシャル
- ・系のエネルギー E_{system}

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{Specific}}$$
(10)

Ebond 共有結合, Eangle 3 体項, Etors 4 体項, EvdWaals van der Waals 項,
ECoulomb クーロン項, Eover ボンドオーダー項
ESpecific loan-pair, 水素結合, conjugation など特殊な効果を表すための
エネルギー項からなる.

2.2 密度汎関数法のコーン・シャム方程式 [104-106]

本研究では第3章において、密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)による手 法を利用し、粘着剤を構成する原子とアモルファス SiO₂の間に働く力を計算し、分子動力 学で用いるポテンシャルパラメータを決定している.以下に密度汎関数理論の概要につい て述べる.

密度汎関数法はシュレディンガーの波動方程式を基にしている.時間に依存しない(定 常状態)のシュレディンガー方程式とそのハミルトニアン(原子単位系)は HΨ = EΨ

$$\mathbf{H} = -\sum_{A}^{N_{atom}} \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta(A) - \sum_{i}^{N_{elec}} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(i) - \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{atom}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^{N_{atom}} \sum_{B>A}^{N_{atom}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$
(11)

と表される.ここでrは電子の座標を,Rは原子核の座標を表す.上式に対して Born-Oppenheimer 近似(断熱近似)を用いて原子核の運動に対して十分質量が小さい電子は瞬時に定常状態になるという仮定をおこなうと,ハミルトニアンは以下のように電子と原子核の運動が分離可能となる.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi^{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) X^{nuc}(\mathbf{R})$$
(12)

したがって原子単位系における電子系のハミルトニアンは

$$\mathbf{H} = -\sum_{i}^{N_{elec}} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(i) - \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{atom}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - R_A|} + \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
(13)

となる.原子に対する電子の波動関数はスピン座標の交換に対して反対称とすることで パウリの排他律を満たす.このような反対称の式は行列式で表され、スレーター行列と呼 ばれる.このスレーター行列をハミルトニアンに作用することで、以下のハートリー・フ ォック方程式(空間・スピン軌道における HF 方程式)が導き出される.

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{A} \frac{Z_{A}}{|r - R_{A}|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' - \mu_{F}^{\sigma}\right] \varphi_{i}^{\sigma} = \varepsilon_{i}^{\sigma} \varphi_{i}^{\sigma}(r)$$
(14)

ここで左辺[]の第4項のµgは交換エネルギーと呼ばれ,古典論では生じない項である.これはパウリの排他原理により同じ向きのスピンを持った電子は離れる,という原理から生じるエネルギー差の項である.

しかしながら,一般的なハートリー・フォック方程式は,電子相関効果を含んでいない ため,結合エネルギーや化学反応などを精密に取り扱うことができない.一方で,密度汎 関数理論は2つのホーエンベルグ・コーンの定理をもとに電子相関を取り入れた精度の高 い計算が可能であり,さらに上記電子相関効果を取り入れていないHF方程式と同程度の 計算コストが得られる表式を得ることができた.

第1定理:(原子核などの)外場ポテンシャルは系の電子密度で決定される

第2定理:あらゆる電子密度について、常にエネルギー変分原理が成立する

上記定理をもとに,Kohn-Sham 法と呼ばれる相互作用のない系の電子の運動エネルギーと,従来の古典エネルギー以外を,交換相関エネルギーという項にまとめて式を構築して

いる. 系の全エネルギーは

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]$$

$$= T_{s}[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$
(15)

T[ρ]:電子の交換相関エネルギーを含む運動エネルギー

T_s[ρ]: 電子間の相互作用のない系の運動エネルギー(Slater 行列で表示)

Vne[ρ]: 核子-電子間のクーロン相互作用(古典)

- Vee[ρ]: 電子の交換相関エネルギーを含む電子-電子エネルギー
- J[ρ]:電子-電子間クーロン相互作用(古典)

したがって、コーン・シャム方程式は以下の表式となる

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{A} \frac{Z_{A}}{|r - R_{A}|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' - \mu_{XC}\right] \varphi_{i} = \varepsilon_{i} \varphi_{i} (r)$$
(16)

当初この交換相関ポテンシャルは局所密度近似(LDA)による一様近似や一般化勾配近似 (GGA)など電荷密度の勾配を補正項として加えた関数が使用されていたが,現在では様々 な交換相関ポテンシャルが開発されている.特に(孤立)分子系では,密度勾配近似にハ ートリー・フォック交換項という起源が異なる関数の線形結合形式の関数(B3LYP など) が使用されており,組み合わせによっては,非常に高い精度で実験値と計算値のエネルギ 一準位が一致することが知られている.

第3章 粘着剤-SiO2間ポテンシャルの作成

3.1 緒言

本論文で研究対象としているアクリル系粘着剤は、粘着性を向上させる添加物を入れる ことなく材料それ自体がある程度粘着性を持っている.また、1.1章で述べたように設計 の自由度が高く、様々な特性を持った材料の設計が可能となる. Figure 1-2 で示した様々 なアクリル酸エステル材料はそれぞれ異なる Tgを持っており、材料の組み合わせで Tgの 制御が比較的容易である.またベンゼンのような環構造を付加させることで密度が調整可 能になることや、エステル化した構造の末端部に反応性もしくは極性の高い官能基(ヒド ロキシ基(OH)や窒素 (N) など)を付加することで様々な機能性を持たせることができ る.そして今まで述べてきた特性制御はその比率を変化させることで、さらに自由度の高 い設計が可能となる.

本研究では被着体をアモルファス SiO₂としているが、本来の半導体製造工程で利用さ れる粘着テープは半導体製品と直接接触するため、アクリル系粘着剤では組成を変更する ことで様々な被着体に対応できるという利点がある.しかしながら粘着剤などの高分子系 の分子ポテンシャルは C, H, O と生体分子で使用される原子を中心としたポテンシャル場 は整備されているが、無機・金属系の原子とのポテンシャルのバリエーションが少ない. もちろん有機・無機系間のポテンシャルが豊富なセットもあるが、従来用いてきた高分子 系ポテンシャルを活用しつつ、今回対象とするアモルファス SiO₂ と粘着剤の相互作用につ いて密度汎関数計算(DFT)を用いてポテンシャルを作成することとした.

3.2 原子間ポテンシャルの作成

3.2.1 解析モデルの構築

序論で述べた通り、本章では粘着剤を構成する原子(C,H,O)と、被着体であるシリコン ウェハの最表面となるアモルファス SiO2 を構成する原子(Si,O)からなるモデルを構築し、 密度汎関数(DFT)計算をおこなった.以下に、実際に DFT 計算をおこなったモデルの構 成・サイズを Fig.3-1(a), (b), (c)以下に示す.

被着体を構成する分子には αSiO₂結晶における[001] 面, [100] 面の 2 種類を用いた. [001] 面の最表面の酸素には水素を付加して、ダングリングボンドを解消している. これ は Figure 3-1(a)に相当しており、この時の粘着剤分子はメチルアクリレート(MA)である. そのほか、アクリル酸(AA)やエチルアクリレート(EA)を中心に DFT 計算をおこなった. モデルの原子数とサイズは、288 原子、19.95×17.28×60.0[Å]である. また、その他にも アモルファス SiO₂(288 原子, 19.95×17.28×60.0[Å])と約 400 原子の粘着剤分子を接合さ せた状態の DFT 計算もおこなっている(Figure 3-1(c)). 有機分子の力場は GAFF(general Amber force field)[97,98]を使用して作成した. Table.1 にこのモデルで使用している原子種 の種類を示す. 分子モデルの作成には J-OCTA6.1 を使用した[108].



(a) O with H on top of αSiO_2 –MA



(b) Si on top of αSiO_2 – MA



(c) AA₁₀-amorphous-SiO₂

Figure 3-1 Calculation models for DFT

Atom type	Atomistic orbital, Bond state
c3	sp3 carbon
С	sp2 carbon in C=O, C=
os	sp3 oxygen in ether and ester
0	sp2 oxygen in C=O, COO-
oh	sp3 oxygen in alcohols
hc	H attached to aliphatic carbon with no electron-withdrawing substituents
h1	H attached to aliphatic carbon with one electron-withdrawing substituents
ho	H in alcohols and acids
Si	Si in SiO ₂
0	O in SiO ₂
Н	H added to O in SiO ₂

Table 1 Atom notation for GAFF.

3.2.2 DFT 計算条件

DFT 計算には局在基底関数を使用していることから,比較的大規模な系(数百原子)の計算が可能で,有機分子で重要な役割を果たす van der Waals 力も計算可能な SIESTA を使用している[111]. DFT 計算では交換関数を KBM (vdW タイプ),基底関数のタイプは DZP とし,Energy shift (基底関数のカットオフ距離に相当)は 20meV,Mesh cutoff (実空間におけるグリッド幅)は 300Ry と設定した.粘着剤を構成する分子の α SiO₂結晶に対する配置は,x,y 方向はそれぞれ結晶格子単位ごとにエネルギーが高い点と低い点を 5~6 点抽出し,その点上に粘着剤分子の重心を配置した.Table 2 に DFT 計算に用いたモデルの一覧を示す.なお,z 方向については,被着体と粘着剤の結合エネルギーが十分 0 に近くなる距離まで DFT の計算を別途おこなっている.x,y axis の数値が 5 で z axis の数値が 20 のモデルは 5×20 で 100 個のモデルを作成して計算している.また,粘着剤分子の回転角度を変えた際の計算は,結晶構造中で最もエネルギーが低いポイントに対して x 軸周りに 10°ごとに回転させている.z 軸方向に対しては回転の際に SiO₂表面に粘着剤分子が衝突しない高さに対して+1Åの高さで計算を行っている.

Type of αSiO2	Adhesive molecule	x, y axis	z axis	Number of samples	Remarks
O with H on top of	MA	5	20	100	
aSiO2		6	6	36	
	AA	5	20	100	
		6	6	36	
	EA	5	5	25	
		1	10	10	Minimize energy point
	MA-rotation	-	-	36	Minimize energy point, per 10 degrees
	AA-rotation	-	-	36	Minimize energy point, per 10 degrees
Si on top of aSiO2	MA	5	20	100	
		6	6	36	
	AA	5	20	100	
		6	6	36	
	EA	5	5	25	
		1	10	10	Minimize energy point
Total				686	

Table 2 DFT model type

3.2.3 パラメータフィッティング

今回フィッティングする非結合の Lennard-Jones 型 van der Walls 力の関数は,結晶性の 無機原子と近距離におけるポテンシャルのフィッティング精度の良い,反発項9乗,引力 項6乗の Lennard-Jones 型を用いてフィッティングしている.

$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 \right]$$
(17)

パラメータフィッティングをおこなう際には、600 余りの SiO₂ と有機分子の位置関係が 異なる系の計算結果を準備し、MD の LJ ポテンシャルのパラメータ(原子間距離を表す σ とエネルギーを表す ϵ)を再現するように最適化した.最適化の手法としては、初期には 大域最適化手法である Simulated Anneal 法を適用し、その後、局所最適化手法である Elder-Mead 法を用いた.

DFT の計算結果とポテンシャルパラメータをフィッティングした後の結果の一例を示 す. Figure 3-2 は αSiO₂の[001] 面上にメチルアクリレート分子を配置して位置を変えなが ら,結合エネルギーをプロットした結果である. ●の点が DFT で得られた SiO₂と有機分 子のエネルギーを表しており,×の点が,●の結果を再現するように最適化された van der Walls ポテンシャルパラメータを用いて MD 計算した結果を示している.そして, Table 3 に上記手法で求めた SiO₂を構成する原子(終端に付加した H を含む)と粘着剤を構成す る原子との非結合ポテンシャルパラメータを示す.

今回得られたポテンシャルパラメータの有効性の評価として, SiO₂(288 原子)と粘着剤 分子を BA 4 分子と AA1 分子を結合した分子を 4 分子(約 400 原子)作成し, SiO₂ 結晶やア モルファス SiO₂ と接合させた系 21 モデルを作成した.これらのモデルを DFT と MD で計 算し,結合エネルギーを比較した結果を Figure 3-3 に示す.両者は最大 20%以内の範囲で 一致している.

SiO₂と粘着剤に働く力について、実際にアモルファスSiO₂と粘着剤の分子を接合した際に界面で働く力について、SiO₂の原子と粘着剤の原子の距離が4Å以内にある原子対を すべて数え上げ、個々の原子対の力と、その総和を計算した.Table4に表面粗さ

(RMS) 5Åのアモルファス SiO₂ と粘着剤分子を接合させた際に結果を示す.この Table 4 には①原子対の名前と、②(4Å 以内の距離にある)原子対の数、③1 個当たりの原子対に働く力とその総和、④そして原子対の平均距離を示している.1 個当たりの原子対に働く力 が大きい順に並べてあるが、今回作成した非結合パラメータ Table 3 と比較すると、Table 4 の結果は非結合のエネルギー項 ϵ が大きい O-c, O-so, O-o の原子対が上位にきており、ア モルファス SiO₂ と粘着剤を接合させた結果として概ね妥当と考えられる.



Figure 3-2 DFT vs fitted potential for methyl acrylate



Figure 3-3 Comparison to DFT vs MD energy

Atom pair	σ[Å]	ε [eV]	Atom pair	σ[Å]	ε [eV]	Atom pair	σ[Å]	ε [eV]
Si-c3	3.79	1.98	O-c3	3.29	0.90	HO-c3	3.17	0.03
Si-c	3.51	1.48	O-c	3.21	2.50	HO-c	3.10	0.05
Si-so	3.35	0.67	O-so	2.94	2.50	HO-so	2.80	0.37
Si-ho	2.98	0.26	O-ho	2.50	0.38	HO-h1	2.47	0.24
Si-h1	2.54	0.25	O-h1	2.83	0.33	HO-oh	2.78	0.12
Si-oh	3.51	0.92	O-oh	3.03	0.90	HO-hc	2.47	0.27
Si-hc	2.54	0.37	O-hc	2.83	0.50	НО-о	2.78	0.28
Si-o	3.51	0.35	O-o	3.03	2.12			

Table 3 Nonbonding potential parameters between SiO₂ and atoms of acrylic adhesive.

Table 4 Nonbonding force of adhesives' atoms and amorphous SiO ₂ .									
Atom-pair name	Number of atom pairs	Force per atom pairs [eV/Å]	Sums of force [eV/Å]	Average distance [Å]					
O-c	384	9.27E-3	3.56E+0	3.68					
O-os	322	8.62E-3	2.80E+0	3.49					
O-0	624	5.05E-3	3.15E+0	3.33					
Si-c	146	4.79E-3	6.99E-1	3.79					
O-c3	1939	3.23E-3	6.27E+0	3.67					
O-oh	37	2.55E-3	9.44E-2	3.38					
Si-os	159	1.54E-3	2.45E-1	3.62					
Si-hc	1734	1.05E-3	1.82E+0	3.38					
Si-c3	547	9.85E-4	5.39E-1	3.84					
O-ho	33	9.53E-4	3.15E-2	3.35					
Si-h1	317	7.30E-4	2.31E-1	3.38					
Si-ho	19	6.75E-4	1.28E-2	3.61					
O-hc	3370	6.12E-4	2.06E+0	3.23					
Si-oh	23	4.45E-4	1.02E-2	3.60					
O-h1	626	9.43E-5	5.90E-2	3.22					

第4章 圧着時間とSiO2表面粗さの剥離への

影響

4.1 緒言

第3章で粘着剤分子とαSiO₂とアモルファスSiO₂間におけるMDポテンシャルを作成したことを受けて、本章では粘着剤分子とアモルファスSiO₂に接合させたモデルに第3章で求めたポテンシャルパラメータを使用して、剥離シミュレーションを実施する.

通常粘着テープの規格試験では、被着体に貼付させる際の条件が具体的に決められている.これは使用時に液体で被着体に対する濡れ広がりが十分担保できる接着剤と異なり、 粘着剤は貼付条件によって、剥離強さが大きく変動するためである.そこで、本章では粘 着剤を貼付した際の貼付時間の変更や、被着体であるアモルファス SiO2の表面を平坦では ない、表面粗さを設けた状態で接合させ、剥離シミュレーションを行う.

4.2 粘着剤モデルの作成

n-ブチルアクリレート(BA) 51 分子とアクリル酸 (AA) 9 分子をランダムに結合させた分 子(BA₅₁AA₉)を作成し,架橋構造を構築するために Figure 4-1 のエポキシ樹脂(1,4-Butanediol Diglycidyl Ether)を混合させ,エポキシ樹脂のエポキシ基とアクリル酸のヒドロ キシ基が一定距離に近づくと結合させることで架橋構造を構築した(48,820 原子).結果 として分子量約 10 万 5 千の比較的大きな分子が 1 分子と,未架橋(分子量約 7 千)の分 子が 12 個,分子量 1 万程度の分子が 4 分子形成された.架橋後の緩和計算として,Klähn らの研究[81]を参考に緩和計算をおこない,Tg 値は実験値とほぼ同程度のTg =-40℃を得 た.計算に用いた粘着剤モデルはこのモデル 1 つである.



Figure 4-1 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether

Figure 4-1 の架橋剤が持つエポキシ基と,粘着剤中に存在するヒドロキシ基(-OH)を示 す.また, Figure 4-2 には反応前と反応後の構造を示す[109].



Figure 4-2 Chemical reaction of epoxy and hydroxyl group



Figure 4-3 Strain velocity dependence of PSA strain-stress curve



Figure 4-4 Young modulus of adhesives.

粘着剤単体の伸長特性

作成した架橋構造を持つ粘着剤分子単体で、1 軸伸長の速度を 20,10,6,2,1 m/s と変え て、シミュレーションを実施したところ、明確なひずみ速度依存性が観測された(Figure 20). また、Figure 4-3 の結果よりヤング率を計算したところ 1.74GPa を示した(Figure 4-4). これはガラス状態の分子を伸長していると際のヤング率であると考えられる.以降の 剥離シミュレーションではすべて 20[m/s]の速度で剥離している.

4.3 剥離モデルの構築

被着体に相当するアモルファス SiO₂は表面粗さ(RMS)が0,2,5,10Åの4種類に対して,RMSの値は同じであるが形状の異なる表面3種類を作成し,12種類のアモルファスSiO₂のモデルを用意し,両者を接合させて剥離シミュレーションを実施した.以下に剥離モデルの手順を示す(Figure 4-5)

(1) αSiO₂(288 原子)をx方向に5個, y方向に5個, z方向に6個並べるx,yの長さは
 90.58Å×90.58Åである.任意の表面粗さ(0,2,5,10Å)を持つ仮想原子モデルを作成し、
 上記(1)で作成した αSiO₂ と z 軸方向に対面させる

(2)のモデルを室温から 4000K でアニールし、メルトクエンチ法によりアモルファス化 させた. その後,仮想原子とアモルファス化した Si,O 原子を接合させた.

(3)のモデルから仮想原子を取り除き、圧力1MPaをかけて粘着剤分子と接合させる



Figure 4-5 1,2,3,4 Procedure of peeling model creation.

本研究の剥離シミュレーションでは粘着分子の上部 40%の領域を拘束し,この部分を一定速度で上昇させた. Figure 4-6 に剥離シミュレーション時の応力-変位曲線と対応するスナップショットを示す.粘着剤上部の拘束部の上昇に伴い粘着分子が伸長し,剥離の進展に伴い1本の分子鎖が明確に観測できるようになり,最後に完全に剥離する.このモデルでは,変位35Å近辺で剥離応力がピークとなっている.



Figure 4-6 Compare to stress curve and peeling progress.

Figure 4-7 に表面粗さ 5Å のアモルファス SiO₂ を被着体としたときの剥離速度依存性の グラフを示す. 粘着剤単体の伸長挙動である Figure 4-3 と比較すると, Figure 4-7 ではほぼ 同一の剥離応力曲線で速度依存性がみられない. これは, 粘着剤部分のおよそ半分が拘束 領域であり, 運動可能な分子の領域が少なく, すぐにアモルファス SiO₂ と接合している部 分に力が達し, 粘着剤の分子鎖が引きのばされるためと考えられる.



Figure 4-7 Peel stress-stain curve for strain rate dependence

4.4 剥離シミュレーションの結果と考察

4.4.1 剥離応力と分子鎖の本数・界面接着力との相関

実施した剥離シミュレーションでは、剥離の進展状況を表した Figure 4-6 にある通り、 界面の粘着剤の剥離が進むにつれて分子1本1本の観察が可能である.シミュレーション の各スナップショットにおける、剥離応力と分子鎖の関係を調べたところ、剥離応力が最 大値を越え、粘着剤の鎖がアモルファス SiO₂から離れるにつれて、粘着剤の分子鎖の本数 と、剥離応力との間では直線近似が成り立つことが確認できた.

Figure 4-8 の剥離応力-変位図は RMS 5Å, 圧着時間 5ps の場合の剥離シミュレーション結果である. Figure 4-8 が剥離応力の最大値に達してから, 図中のオレンジの点においてスナップショットを確認し,何本の分子鎖が繋がっているかを確認した.剥離応力と粘着剤の分子鎖の本数をプロットしたものを Figure 4-9 に示す.グラフ点上の数字は,剥離シミュレーション時の変位量を表しており,変位が増えるにつれ,高分子の本数および剥離応力が減少していくことが確認できる.



Figure 4-8 Relationship of peel stress and number of molecular chains.



Figure 4-9 Correlation of the number of PSA chains, peeling stress and peeling displacement.

4.4.2 圧着時間の影響

本研究では被着体であるアモルファス SiO₂の表面粗さ(平均二乗粗さ:RMS 0, 2, 5, 10Å)を変えたモデルを作成し、それぞれの表面粗さにおいて、粘着剤に1MPaの圧力を 加えて、粘着剤の分子をアモルファス SiO₂に接合させている.その際、粘着剤の原子がア モルファス SiO₂の原子と4Å以内に近づいた原子の対を結合原子対と呼ぶこととする.そ して結合原子対が 50以上になった時点を開始点とし、圧着する時間を変更(0.1~50ps) して剥離モデルを作成した.RMS 10Åのアモルファス SiO₂に対して、圧着時間を 0.1, 5, 50psと変えた際の剥離曲線を Figure 4-10 に、Table 5 に圧着時間と、結合原子対の数に対 する剥離応力の最大値と、剥離エネルギー(=剥離応力曲線が囲む面積)を示す.剥離力 の最大値、剥離エネルギー(剥離曲線が囲む面積)は圧着時間が長くなるにつれ、大きく なることが分かる.この傾向は RMS 0, 2, 5Å の場合にも同様の傾向にあることが分かって いる.これは、圧着時間の増加とともに結合状態にある原子対の数が増えることで、剥離 応力の最大値も剥離エネルギーも増しているためと考えられる.

Press Time	Number of	Maximum stress	Peel energy
[ps]	bonded pair	[MPa]	[eV]
0.1	145	233.8	687
0.5	802	374.6	936
5.0	2467	491.4	1414

Table 5 Press time dependence of peek stress and peel energy in RMS10Å



Figure 4-10 Press time dependence of RMS 10Å

次に、圧着時間が延びることでアモルファス SiO₂ と粘着剤原子の結合原子対の数が増加していく経過に関して分析した結果を述べる.なお、粘着剤に 1MPa の圧力を加える際には Parrinello-Rahman-Nose-Hoover の NPT 温度圧力制御で、圧力制御は z 軸方向のみとなっている.

300K で結合状態がある程度安定した際(30ps後)のアモルファス SiO2 と 4Å 以内にあ る粘着剤原子のエネルギー状態を計算したところ,表面粗さの平均二乗粗さが 10Å の場合 (RMS10Å),アモルファス SiO₂と接合している粘着剤原子はおよそ 3,600 原子前後で安定 しており,その際の van-der-Waals 力による結合エネルギーの平均は-65.4[eV]であった (figure 4-13 の 500~600ps の平均値).一方でクーロンエネルギーによる結合エネルギーは-1.8[eV]程度の値で,ほぼ van-der-Waals 力による結合であると考えられる. 次に,結合原子対の数が圧縮と共に増加していく経過について,アモルファス SiO₂の 表面粗さ 0,5,10Å それぞれに対して,結合原子対の増加していく状況を Figure 4-11, 4-12 で示す.



Figure 4-11 Number of bonded pairs under 1MPa



Figure 4-12 Number of bonded pairs under 1MPa (increased magnification)

Figure 4-11 を拡大した Figure 4-12 ではアモルファス SiO₂ と粘着剤の結合が増えていく 様子を示す.表面粗さが小さいほど,結合数が上昇する経過時間は長くなる傾向にある. また,3 種類のアモルファス SiO₂ とも結合数が安定する時間はすべて 2.5[ps]程度である. また,RMS0,.5Åのアモルファス SiO₂ は 1%程 RMS5Åの方が結合数は多い結果となった. 表面積(Table 7)は RMS5Åの方が 10%程度大きいが、実際には粘着剤原子が稠密に配列 していないため、両者にわずかな差しかなかったと推測される。

一方で、表面粗さの異なるアモルファス SiO₂の結合時エネルギーについて、300K から 400K に温度を上昇させた後、その後 300K に戻した際のエネルギー値を Figure 4-13 に示 す. 温度上昇 → 降下後のエネルギーの平均値はそれぞれ RMS0Å で-51.5[eV], RMS5Å で -58.0[eV], RMS10Å で-65.4[eV]であった. これは実際に粘着剤原子と 4Å 以内にあるアモル ファス SiO₂の総数は RMS5Å の方が多く、RMS0Å よりもアモルファス SiO₂の原子に囲ま れる数が増えていることで、結合エネルギーが大きくなっていると考えられる.





この推測を裏付けるために、各表面粗さにおける個々の結合している原子のペアのエネ ルギー分布をヒストグラムで Figure 4-14 に示す.



Figure 4-14 Histogram of each bond energy for RMS0,5,10Å

RMS	Total energy [eV]	van der Waals energy [eV]	Coulomb energy [eV]
RMS 0Å	-51.47	-62.77	11.3
RMS 5Å	-58.02	-57.22	-0.8
RMS 10Å	-67.4	-65.6	-1.8

Table 6 RMS dependence of binding energy

Figure 4-14 から RMS5,10 Åの結合エネルギーの分布は同様の傾向にあるが, RMS0 の場合は, エネルギーが正の分布の数が大きくなっていることが分かる. これは前頁の考察の通り, 表面粗さがある面と粘着剤が, 3 次元的に原子同士で結合状態にあることで, よりエネルギーが低くなっていることが裏付けられたと考えられる.

また Table 6 に,各表面粗さにおけるの結合エネルギーを van der Waals エネルギーとク ーロンエネルギーに分けた結果を示す. RMS0Åの場合,クーロンえねぎーはプラスとな っている.これは引力と斥力があるクーロン力では平坦な表面では安定な組み合わせにな るような原子が存在していないためである.

また、アモルファス SiO₂の原子と粘着剤原子が結合している組み合わせをカウントしたところ、それぞれの組成比と実際に結合状態にある組み合わせ数の比率がほぼ同程度(0.5 倍~2 倍未満)であることから、特定の原子対に偏った結合はしていないと考えられる.

RMS	Surface area [Å ²]
RMS 0Å	11,813
RMS 2Å	13,080
RMS 5Å	13,150
RMS 10Å	16,060

Table 7 Surface area of amorphous SiO₂

4.4.3 剥離エネルギー・剥離応力最大値と被着体表面粗さとの関係

4.4.2 で示した圧着時間依存性を拡張し,結合原子対の数と表面粗さの異なるアモルファス SiO₂に対して,剥離応力の最大値と,剥離エネルギーの相関性について議論する.ただし,4.4.2 では圧着時間をパラメータとして評価したが,ここでは初期状態の結合原子対の数をパラメータとして評価することとした.これはマクロスケールでは被着体と粘着剤が実際に接触している面積に変換することが容易で,比較検討がしやすいと考えたためである.各表面粗さにおける,近接原子対の数と,剥離応力の最大値・剥離エネルギーの関係をFigure 4-14~4-17 (剥離応力の最大値), Figure 4-18~4-21 (剥離エネルギー)で示す.

横軸を結合原子対の数にして、剥離応力の最大値と剥離エネルギー値をプロットした. 表面粗さが RMS 0Å の場合は結合原子対の数が増えるとともに急激に上昇し、すぐに一定 値をとるが、表面粗さが大きくなるに従い、上昇が緩やかになり一定値に達する原子対数 の数が増える傾向にあることが分かる.

剥離応力の最大値は RMS 0, 2, 5Å で 400MPa 程度の値を得た. また, RMS 10Å の場合 は,まだ一定値に達していないと考えれる. なお, RMS 0Å の表面積は 11,813[Å²], RMS 2Å の表面積の平均が 13,080[Å²], RMS 5Å は 13,150[Å²], RMS 10Å は 16,060[Å²]と,他と 比較して表面積が大きく,アモルファス SiO₂と粘着剤分子が十分な密着状態にはなく,剥 離エネルギーが一定になる領域に達していないと考えられる.

剥離エネルギーについては, RMS 0, 2Å では平均で 1,000eV 前後で, RMS 5, 10Å では 1,000~1,500eV と幅がある. なお, RMS10Å では RMS10-1 の系で剥離応力の最大値及び 剥離エネルギーが大きい値を得た. これは, RMS10-1 の表面積が RMS10-2 の表面積に対 して 1.2 倍ほど大きいという影響があると考えられる.



Figure 4-15 Number dependence for bonded pairs of peel stress maximum in RMS 0Å



Figure 4-16 Number dependence for bond pairs of peel stress maximum in RMS 2Å



Figure 4-17 Number dependence for bond pairs of peel stress maximum in RMS 5Å



Figure 4-18 Number dependence for bond pairs of peel stress maximum in RMS 10Å



Figure 4-19 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS 0Å



Figure 4-20 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS 2Å



Figure 4-21 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS 5Å



Figure 4-22 Number dependence for bond pairs of peel energy in RMS10Å

RMS	Peel Stress [MPa]	Peel Energy [eV]
RMS 0Å	387	890
RMS 2Å	404	889
RMS 5Å	410	977
RMS 10Å	522	1398

Table 8 Roughness dependence of stress maximum value and peel energy

Table 8 に粘着剤分子とアモルファス SiO₂ 界面での結合原子対の数が 2,000 以上ある場合 の剥離応力の最大値および剥離エネルギーの平均値を示す. RMS0, 2Å はほとんど差がな い結果となったが, RMS5, 10Å における結果では表面粗さが大きくなるに従い, 剥離応力 の最大値と剥離エネルギーが増加する傾向にある. 特に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, RMS10Åのアモルファス SiO2の場合, 剝離応力の最大値や剝離エネルギーが大きく異なる要因に関して考察する. 剥離応力のグラフ(Figure 4-23)とスナップショット

(Figure 4-23)を比較検討することで、要因の一つが明らかになった. Figure 4-23 の変位 70Å以降は、RMS10-1 と RMS10-2 の挙動が異なっている.一方、Figure 4-24 も変位 70Å 時点でのスナップショットであるが、粘着剤とアモルファス SiO₂の結合状態が異なってお り、表面粗さ 10Å の RMS10-1 では枝分かれした粘着剤の分子が 2 か所の部分でアモルフ ァス SiO₂ と結合しており、変位 100Å でも完全に剥離していない.一方で、RMS10-2 は 80Å 付近で剥離していることが観察された.これは剥離エネルギーに差がでる要因の一つ であると考えられる.

また, Figure 4-23 における変位 20~40 Å付近の相違については,粘着剤の分子鎖が複雑 に絡み合っているため詳細な解析はできていない.

以上をまとめると、①初期状態で結合原子対が多ければ剥離応力の最大値・剥離エネルギーは大きくなる.②界面に存在する結合原子対が4,000程度ある場合、表面粗さの大きい方が、表面積が増えるため剥離エネルギーが大きくなる傾向にあるが、粘着剤の配置による影響もあると考えられる.第5章ではこの粘着剤の配置と架橋構造の違いによる、剥離応力の最大値と剥離エネルギーの値について議論する.



Figure 4-23 Compare to RMS 10-1 and RMS 10-2 of peel stress curve



Figure 4-24 Snap shots of RMS10-1 and RMS10-2 peel simulations at displacement 70Å

4.5 結言

本章では、Si ウェハの表面(アモルファス SiO₂)と粘着剤の間のエネルギー・力を密度 半関数計算(DFT)から算出した後、その結果を再現するように MD のポテンシャルパラメ ータを決定し、同一の粘着剤モデルに対して、アモルファス SiO₂が接合させるモデルを構 築し、接合時の圧着時間依存性や、表面粗さの異なるアモルファス SiO₂と接合した際の剥 離シミュレーションをおこない、その結果を解析した.

4.4.1 項では剥離シミュレーションにおいて,剥離応力が最大となって以降,粘着剤がア モルファス SiO₂から剥離していく過程で剥離応力と分子鎖の本数の関係を調べた.結果, 分子鎖の本数とその際の剥離応力が比例関係を示すことが分かった.

4.4.2 項では被着体であるアモルファス SiO₂の表面粗さと,圧着時間の違いによって剥 離挙動がどのように異なるかについて解析した.圧着時間の経過とともにアモルファス SiO₂と粘着剤原子が結合状態(4 Å以内)になる原子対の数が増加し結合エネルギーが低 下する過程を観察した.

NPT アンサンブルにおいて粘着剤とアモルファス SiO₂間が結合していく過程につい て,結合原子対の変化について解析した結果,NPT アンサンブルでは 2.5ps 程度で安定状 態に達することが分かった.また,表面の RMS 値が大きいモデルの方が結合原子対の数 が多く,結合エネルギーは低くなることが分かった.しかしながら RMS0 と RMS5Åの原 子対の数は僅かな違いしかなかった.このような結果となった理由は,表面積については RMS5Å の方が 10%程度大きいが、実際には粘着剤原子が稠密に配列していないため、両 者にわずかな差しかなかったと推測される。

一方結合エネルギーについては、表面粗さによって明確な結合エネルギーに差が出た. 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エネルギーを低下させる効 果が大きいためと考えられ、特にクーロンエネルギーよりも van der Waals 力の影響が高く なることが分かった.

4.4.3 項では表面粗さの異なるアモルファス SiO₂の表面粗さに対して,結合原子対の数 と,剥離応力の最大値・剥離エネルギーの関係について剥離シミュレーション結果から解 析した.まず,結合原子対の数が 1,000 個付近までで剥離応力の最大値・剥離エネルギー が急激に上昇して,表面粗さで大きな差がないことが分かった.一方結合原子対が 1,000 個を超えると,RMS0,2,5Åではほぼ一定値に近づいたが,RMS10Åではまだ,剥離応力や 剥離エネルギーは上昇傾向にある.これは,表面粗さの影響で結合が三次元的になり,結 合数で予測されるものより、さらに強度が上がっていると考えられる.

結果として,表面粗さの大きいモデルの方が剥離応力の最大値および剥離エネルギーの 値が大きくなることが明らかになった.

第5章 粘着剤分子量が剥離に与える影響

5.1 緒言

第3章,第4章では、半導体製造行程で用いられる粘着テープと被貼付物であるSi基 板上に形成されるアモルファスSiO₂を対象に、密度汎関数計算(Density Functional Theory, 以後DFT)を用いてアモルファスSiO₂のSi,O原子と粘着剤の分子(C,H,O)間に働く力と系 のエネルギーを計算し、DFTで得られた結果を再現するように分子動力学計算(MD)で必 要な非結合相互作用パラメータを求めた.その後、粘着剤とアモルファスSiO₂の接着時の 接触時間やアモルファスSiO₂の表面粗さを変えて剥離シミュレーションをおこなった.そ の際、アモルファスSiO₂と粘着剤の原子が4Å以内にある原子対を結合原子対(Bonded pairs)と定義し、分子量と架橋構造が同一の粘着剤を用いて、貼付対象物の圧着時間やア モルファスSiO₂の表面粗さの大きさに正の相関性があることを、この原子対の数を使用し て明らかにした.

粘着剤を主題に分子動力学を用いた研究として,工業用の粘着テープ等を模擬するため には高分子を取り扱う関係上,粗視化モデルを用いることが多いが[49-58],近年ドラッグ デリバリー用途など粘着剤の機能性向上・特性評価として全原子による MD の研究[82,83] が増えてきている.また,硬化型エポキシ樹脂など一般的な接着剤は非常に稠密な架橋構 造をとることで硬化後に高い弾性率を実現しており,計算サイズも比較的小さいことか ら,全原子 MD 計算を用いた研究が多数ある[65-69].

一方で粘着剤は相対的に架橋密度が低く,低弾性率,自発的な粘着性や高ひずみ伸長な どの特徴を有している.そこで本研究では,粘着剤のこのような特性について,微視的な 観点から粘着剤分子の分子量および架橋構造を変えたモデルを構築し,表面粗さを持つア モルファス SiO₂ と接合させた全原子 MD の剥離計算を実施し,剥離に要するエネルギー や剥離応力の発現メカニズムを明らかにすることを目的とする.その際,剥離過程におけ る粘着剤分子の視覚化や,架橋構造のネットワーク構造を用いて解析する.

5.2 剥離モデルの構築

本章では、一般的な粘着テープと同じ層構造(粘着剤を支持する支持基材,粘着剤本体,貼付対象であるアモルファス SiO₂,の3層構造)を持つモデルを構築した(Figure 5-1).モデル作成には第4章と同様にJ-OCTA6.1[108]を使用した.なお,粘着剤分子間の分子力場は general AMBER force field (GAFF)を使用し、粘着剤分子とアモルファス SiO₂間の力場は第3章で DFT 計算から算出したパラメータを用いている.



Figure 5-1 Peeling model

5.2.1 粘着剤分子のモデリング

粘着剤の組成は一般的に用いられるブチルアクリレート(n-Butyl Acrylate 以後 BA)とア クリル酸 (Acryl Acid 以後 AA)の2種類の分子を用いた. BAを51分子, AAを9分子用 意し, ランダムに結合させ BA₅₁AA₉分子 (分子量7,187)を40分子作成し,架橋構造にす るためにエポキシ樹脂(1,4-Butanediol Diglycidyl Ether)を100分子混合させ,エポキシ樹脂 のエポキシ基とアクリル酸のヒドロキシ基が一定距離に近づくと結合させることで架橋構 造を構築した.粘着剤のモデルは疑似架橋反応シミュレーションの計算時間 (steps)を長 くすることで分子量を大きくし,分子量が異なる3種類を作成した.それぞれのモデルの 特徴を Table 9 に示す. Model Name は最大の分子量を持つ分子を表しており Mw141k は最 大の分子量(Molecular weight)が 141k(およそ141 000)のモデルを示す.作成した粘着剤モデ ルの緩和計算は,Klähn [81]らの研究を参考に緩和計算をおこない,Tgの値は実験値とほ ぼ同程度の-40℃を得ている.

作成した粘着剤モデルの特徴として, Mw141k, Mw226k, Mw313k のいずれも一つだ け分子量の大きい分子が形成され, それ以外は 2~3 個の分子が架橋したものと未架橋の 分子からなる.また, Mw313k は元の 40 分子の粘着剤分子が 1 つの分子になるまで架橋 計算をおこなった.また,架橋が可能な点はアクリル酸のヒドロキシ基の数で計360点あり,最大で180の架橋構造が構築可能である.Table 9の Cross-linked Density は元の粘着剤 分子が他の分子と架橋することで繋がった数を上記180で割った値で示している.

Model Name	Molecular of maximum molecular weight	Cross- linked of 2,3 Molecules	Uncross- linked molecules	Cross- linked Density [%]
Mw141k	140,600×1	15,100×3 23,300×1	7,187×12	10.0
Mw227k	226,600×1	15,100×1 23,300×1	7,187×6	15.6
Mw313k	312,800×1	—	—	21.7

Table 9 Molecular weight of adhesive models.

5.2.2 アモルファス SiO₂のモデリング

実在のシリコンウェハの最表面には酸化膜が形成されている. これを模擬することを目 的に3種類の二乗平均表面粗さ(RMS 0, 5, 10Å)を持つアモルファス SiO₂を以下の手順で作 成した. なお,それぞれの表面粗さについて,RMSの値は同じだが,形状が異なるモデ ルを3種類作成しており,計9種類のアモルファス SiO₂モデルを作成している. 作成手順 は第4章の Figure 4-5 と同じ手法を用いており,まず,x,y軸方向に周期境界条件を持つ 表面粗さ(0,5, 10Å)の仮想原子モデルを作成した. この仮想原子はすべて拘束されて静止 しており,Si,O原子と引力相互作用をするように設定している. 次に仮想原子とαクリ ストバライトをz軸方向に対面させ,室温から4,000Kでアニールし,メルトクエンチ法 によりアモルファス化させた. その後,仮想原子とアモルファス化した Si,O原子を接合 させ,仮想原子と粘着剤分子を入れ替え,最後に粘着剤とアモルファス SiO₂を接合させ た.

5.2.3 粘着剤支持基板のモデリング

第4章では、今回用いた支持基板(substrate)を使用せず、直接粘着剤の上部を拘束し速度 を与えて剥離させた.この第4章の手法では、粘着剤分子のおよそ半分が拘束されてしま い、運動可能な分子の領域が少なく、すぐにアモルファス SiO₂と接合している部分に力が 達し、粘着剤の分子鎖がアモルファス SiO₂から引き剥がされる過程が大半を占めていた. 本章では、粘着剤同士が相互作用する過程も観察できるようにするために、実在の粘着テ ープの構造と同様の支持基板を設けた.この支持基板は特定の原子を想定しない FCC 型 の結晶構造を持ち、粘着剤の分子との間に Lennard-Jones 型の相互作用

$$U\left(\mathbf{r}_{ij}\right) = \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^9 \right\}$$
(18)

を使用しており, σ =3.0[Å], ϵ は粘着剤原子とアモルファス SiO₂間に働く力より十分 大きい値として ϵ =0.3[eV]に設定した.

5.2.4 全体モデル作成

アモルファス SiO₂,粘着剤,支持基板の順番で z 軸方向に垂直に配置し,圧力 1 MPa,時間 5 ns を掛けて圧着させたモデルを作成した.Fig.1 は作成した剥離モデルのうち, RMS10Åのアモルファス SiO₂,粘着剤と支持基板で構成されている.3 種類の粘着剤モデ ルと3 種類の表面粗さが異なるアモルファス SiO₂を接合させたモデルに対し,支持基板を 拘束し,一定速度(20m/s)で変位させ,アモルファス SiO₂から粘着剤が剥離する際の応力 変化を追跡した.

5.3 剥離シミュレーション

剥離シミュレーションは NVT Nose-Hoover 法で温度制御(300K)をおこない,拘束した基 板部分を一定速度で変位させる剥離シミュレーションを実施した.計算で得られた剥離応 力の最大値と,アモルファス SiO₂から粘着剤が完全に剥離するまでの剥離力-変位曲線が 囲む面積を剥離エネルギーと定義し,評価項目とした.Table 10 の表と Figure.5-2 で結果 を示す.次に Figure.5-3~11 に粘着剤モデルと表面粗さごとの剥離シミュレーションにお ける剥離応力と変位の関係を示す.Fig.5-3,4,5のグラフは粘着剤モデルが Mw141k(分子 量約 140,000) で,それぞれ RMS0Å,5Å,10Åのアモルファス SiO₂ と接合している.同 様に Fig.5-6,7,8 は粘着剤モデル Mw227k(分子量 227,000)と RMS 0,5,10Å との組み合わせ で,Fig.5-9,10,11 は粘着剤モデル Mw313k(分子量 313,000) と RMS 0,5,10Å の組み合わ せである.また,Figure 5-3~11 中の凡例は省略された記号で表記しており,粘着剤モデ ルとアモルファス SiO₂ の凹凸パターンを組み合わせている.先頭の M1,M2,M3 はそれぞ れ Mw141k, Mw227k, Mw313k を示し,R0,R5,R10 は表面粗さ RMS0,5,10Å を表してい る.

	Adhesive Models	RMS 0Å Average ±Deviation	RMS 5Å Average ±Deviation	RMS 10Å Average ±Deviation
Peel Stress	Mw141k	192.8 ± 19.4	162.4 ± 16.3	203.8 ± 34.5
Maximum	Mw227k	296.4 ± 30.0	317.9 ± 32.0	394.5 ± 23.6
Value [MPa]	Mw313k	192.8 ± 18.2	218.5 ± 15.7	277.9 ± 25.2
Deal Energy	Mw141k	1931 ± 89	$1\ 952\pm49$	2354 ± 395
reel Energy [eV]	Mw227k	$2\ 218\pm 202$	$2\ 540\pm423$	$3\ 804\pm295$
	Mw313k	$3\ 096 \pm 427$	3895 ± 404	$4\ 797\pm300$

Table	10 Pee	l stress	maximum	values	and	peel	energies	in	peel	simulat	ions.
				0		-		o	-		



Figure 5-2 Peel stress maximum values and peel energies chart.



Figure 5-3 M141k-RMS0 Peel stress displacement curve



Figure 5-4 M141k-RMS5 Peel stress displacement curve



Figure 5-5 M141k-RMS10 Peel stress displacement curve







Figure 5-7 Mw227k-RMS5 Peel Stress displacement curve



Figure 5-8 Mw227k-RMS10 Peel stress displacement.



Figure 5-9 Mw313k-RMS0 peel stress displacement curve



Figure 5-10 Mw313k-RMS5 peel stress displacement curve



Figure 5-11 Mw313k-RMS10 peel stress displacement curve
5.3.1 剥離エネルギーと剥離応力最大値の考察(分子量違い)

Figure 5-3 は分子量がおよそ 14 万 1 千の粘着剤モデル(Mw141k)を、表面粗さ 0 Å(RMS0) のアモルファス SiO₂ と接合させ剥離シミュレーションを行っている. Figure 5-4 は Mw141k と表面粗さ 5Å (RMS5)と接合し、Figure 5-5 は Mw141k と表面粗 10Å (RMS10) と接合している. Figure 5-6 は分子量 22 万 7 千(Mw227k)の粘着剤モデルと RMS0 の組み合 わせモデルで、Figure 5-7 は Mw227k と RMS5 のくみあわせ、Figure 5-8 は Mw227k と RMS10 を組み合わせている. 最後に Figure 5-9 は Mw313k と RMS0 の組み合わせ、Figure 5-10 は Mw313k と RMS5 で、Figure 5-11 が Mw313k と RMS10 の組み合わせで計算をおこ ない、剥離応力-変位図を表した.

同じ RMS を持つ表面粗さのパターンが異なる N=3 の計算を実施した結果,剥離応力と 変位の関係は 3 回とも類似の結果が得られている.次に剥離応力の最大値と,剥離エネル ギーの関係を Table 10 および Figure 5-2 に示す.剥離エネルギーについては粘着剤の最大 分子量とアモルファス SiO₂の表面粗さの値が大きくなるに従い,剥離エネルギーが大きく なっていることが分かった.これには 2 つの理由があると考えれられる.一点目は,粘着 剤モデル Mw141k, Mw227k は分子量の低い分子が含まれているため,粘着剤の剥離が終 了した際に,分子量の低い分子がアモルファス SiO₂上に吸着された状態で残存することか ら,剥離エネルギーに寄与しない原子が存在するためと考えられる.二点目の理由とし て,アモルファス SiO₂ と粘着剤を接合させる際の条件は同一であり,表面粗さが大きいほ どアモルファス SiO₂ の表面積が大きくなることから,アモルファス SiO₂ と粘着剤の原子 が近接する数が増えることが考えられる.以上の理由から,剥離エネルギーについては アモルファス SiO₂ の表面粗さと,粘着剤の分子量増大の双方について正の相関性があり, 妥当な結果と考えられる.

次に、剥離応力の最大値について粘着剤の分子量と表面粗さとの関係を考察する. Figure.5-2 からアモルファス SiO₂の表面粗さに関わらず、粘着剤モデル Mw227k が一番大きい値となっている.また、Mw141kの剥離応力の最大値は、表面粗さに関わらずほとんど値に違いがない.一方で、モデル Mw227k、Mw313k は表面粗さ増大に伴い剥離応力の最大値も上昇傾向にあることから、一部には剥離エネルギーと同等の理由による正の相関があると考えられる.

そこで表面粗さに依存せず,最大分子量が2番目に大きい粘着剤モデル Mw227kの剥離 応力の最大値が最も大きくなる要因を明らかにするために,剥離シミュレーション時に粘 着剤原子が剥離していく経過を詳細に追跡することとした.ここでは,アモルファス SiO₂ の表面粗さを RMS10-2 に固定し,粘着剤モデル3種(Mw141k, Mw227k, Mw313k)の剥離シ ミュレーションを比較検討する.以降,個々の剥離モデルに対して4つの図を示す.



Figure 5-12 Snap Shot of Peel Simulation for Adhesives Mw141k, RMS10-2



Figure 5-13 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw141k, RMS10-2 (first half)



Figure 5-14 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw141k, RMS10-2(first half)



Figure 5-15 Bonded pairs-displacement transition of latter peeling for Mw141k, RMS10-2 (full displacement)



Figure 5-16 Network Diagram of Mw141k

Red box is constrained chain by Substrate, and black box is free movable chain "BP" is the number of atoms in the partial chain within the cutoff radius of 4Å from a-SiO2 surface atoms Figure 5-12 のスナップショットは,粘着剤モデル Mw141k の剥離応力が最大値になった 変位 26.9nm におけるスナップショットである.なお,この図は剥離状態を見やすくする ために,一部の粘着剤の主鎖部分(C原子 120 個で構成)のみを表示している.

右側の黄色い部分は、粘着剤とLennard-Jones 型の相互作用で結合している支持基板 で、一定速度(20m/s)で図中右に変位している. 図中央で紐のように伸びているのが粘着剤 中の炭素原子同士がつながった鎖で、左端はアモルファス SiO₂である. また図中の数字 は、架橋前の粘着剤分子 40 個をナンバリングしたもので図中では "adh〇〇"と表記す る. 以降このナンバリングされたものを「粘着剤の部分鎖」もしくは単に「部分鎖」と表 記する. この図では粘着剤の部分鎖が直線状になっているところがある. そしてこれらの 部分鎖には大きく張力が加わっていると考えられる. このように何らかの物体が直線状に なった状態を定量化する指標として、液晶の配向状態を表す際によく利用される配向指数 (Order Parameter)がある. 配向指数は、剥離時に張力が加わる際、基準軸(粘着剤の部分鎖 と平行の方向)に対して炭素原子が結合している角度をθとして計算したもので、以下の 式で表される.

この式の値は基準軸方向と完全に一致していれば 1.0 になることから、本研究ではでは 個々の値が 0.7 以上のものを赤で表して、それ以外を緑で表記している.

$$P = \frac{1}{2} \left(\beta \cos^2 \theta - 1 \right)$$
(19)

<u>Mw141k-RMS10-2 の剥離過程</u>

Figure 5-13, 5-14, 5-15 は, Figure 5-5 の Mw141k, M1R10-2 の剥離応力変位図(黒線,右軸)と,粘着剤の部分鎖のアモルファス SiO₂との結合原子対の数を重ねてプロットした図(カラー線,左軸)で,剥離シミュレーションの各スナップショットから,アモルファス SiO₂と4Å以内にある結合原子対の数を部分鎖ごとに集計し,原子対数の推移を示している.ここで述べる結合原子対の数(Number of Bonded Pairs)は,剥離の進行とともにそれぞれの部分鎖の結合原子対の数が増減している.

最後の Figure.5-16 は,粘着剤の部分鎖同士のつながりをネットワーク図として示したもので, "adh○○"が部分鎖の名前を表していることはほかの図と同様で(),初期状態における部分鎖の原子が基板原子と 4Å 以内にある場合に支持基板に拘束されていると判定し,その部分鎖を赤枠で囲んでいる.そして部分鎖の下部にはアモルファス SiO₂ と 4Å 以内にある粘着剤原子の数を表記している.なお,粘着剤モデル Mw141k には分子量の小さい分子が Figure 5-16 の左側に別枠で囲って表示している(未架橋分子 12 個, 2~3 分子が架橋した 3 個).その中で,初期状態で支持基板に拘束されていない部分鎖は剥離シミュレーション後にアモルファス SiO₂上にそのまま残ってしまうため,剥離応力の最大値にはほとんど寄与していないと考えられる.

次に Figure.5-13, 14, 15 とネットワーク図の Figure 5-16 を用いて剥離の進行を説明する. まず, Figure 5-13 は剥離応力の最大値に達する前に完全に剥離してしまう部分鎖を示

している(adh4, 5, 8, 17). Figure 5-16のネットワーク図と併せて確認すると,分子量約 141,000の架橋粘着剤のうち,支持基板に拘束された赤枠で囲まれた部分鎖(adh3, 4, 6, 11, 15, 17,18)が変位を開始する.鎖1本は1190個の原子から構成されており,Mw141kモデ ルでは拘束されている部分鎖はいずれもアモルファスSiO₂との結合原子対の数が最大でも 30原子で,その他の拘束された部分鎖の結合原子対の数はほとんどが0である.したがっ て,これらの部分鎖は剥離応力には寄与しておらず,剥離応力が最大値に達する前に剥離 している.なお,以降部分鎖の「アモルファスSiO₂との結合原子対(Bonded Pairs)の数」 を"BP 数"と省略して表記する.

次に Figure 5-14 は剥離応力が最大値に達する付近における部分鎖の BP 数の変位を示し ている. Figure 5-16 のネットワーク図から,拘束された部分鎖と架橋剤を介して隣接して いる部分鎖 adh 7,16 で,この2 つの部分鎖は BP 数が 467,353 個と多く,剥離応力が最 大になる時点でちょうど完全に剥離していることがわかる.したがって,Mw141kのモデ ルでは剥離応力の最大値は部分鎖 adh7,adh16 の2 つの部分鎖の寄与が大半であると考えら れる.最後に,Figure 5-15 からはある程度 BP 数が大きい部分鎖として adh12,13,14 が残 っている.これらの部分鎖はグラフで変位 50nm 以降の剥離応力のピーク値に関係してい ることが分かる.

Mw227k-RMS10-2 の剥離過程

Mw227k と RMS10Å-2 の組み合わせについて同様の 4 つの図を示す. Figure 5-17 は剥離 応力が最大値となった変位 15.6nm におけるスナップショットであり, Figure 5-12 と比べ て複数の部分鎖で大きな張力が加わっていることが分かる. Figure 5-18 は剥離応力が最大 値に達する前までに剥離した部分鎖の BP 数の推移を表している. 続いて Figure.5-19 は剥 離応力が最大値となった付近で変位があった部分鎖と剥離応力の対比グラフであり, 剥離 応力の最大値付近ですべての部分鎖が BP 数を減らす方向に向かっており, 応力がここで 最大値となっていることが分かる. このモデルでは粘着剤の部分鎖が 5 本関わっており, Mw227k の剥離応力が大きくなっている原因と考えられる. 最後に Figure 5-20 は剥離応力 が最大値に達した後に剥離した部分鎖 adh13, 16, 17 を示している.

上記の結果を続いて、次に剥離の進展を Figure 5-21 のネットワーク図からも考察する. 支持基板に拘束された部分鎖は、単体の部分鎖(adh33, 35, 39)や BP が 0 のみから成り立つ 2 分子架橋分子(adh36, 37)を除き、adh3~5, 8~10, 12, 15, 18, 22~27, 29, 32, 33, 35~37 の 17 個がある. なお、これらの拘束された部分鎖のうち BP 数が 0 のものは剥離応力に対する 寄与はほとんどなく、adh5, 15, 18, 24 については剥離応力の最大値(15.6nm)に達する前に 剥離していることを確認している. 次に、支持基板に拘束された部分鎖と架橋剤を介して 繋がっている部分鎖で、BP 数が高いものを抽出すると、adh14, 9, 21, 28, 31 が挙げられる. なお、adh31 は 3 つの部分鎖が架橋している分子量の小さい粘着剤分子だが、adh32 が支 持基板に拘束されていることから、剥離応力に大きく影響を与えている. また、adh28 の BP 数は 58 と大きくないが、剥離応力が最大となる変位と同時に剥離していることから、 剥離応力の最大値に寄与していると考えられる.また,このシミュレーション全体を示す Figure 5-8 の M2R10-2 では最後に 2 つの剥離応力のピークがあるが, Figure.5-20 を見ると





adh17と adh16 が関係していることが分かる.









Figure 5-19 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw227k, RMS10-2(first half)



Figure 5-20 Bonded pairs displacement transition of latter peeling for Mw227k, RMS10-2 (all displacement)



Figure 5-21 Network Diagram of Mw227k

<u>Mw313k-RMS10-2</u>の剥離過程

Mw313k と RMS10Å-2 の組み合わせについて 5 つの図を示す. Figure 5-22 は剥離応力が 最大を示した変位 16.8nm におけるスナップショットである. Figure 5-23 は剥離応力が最 大値に達する前に剥離してしまった 11 本の部分鎖の BP 数の変化を示すグラフである. Figure 5-24 は剥離応力が最大値付近で部分鎖が BP 数を減少させているグラフで,部分鎖 adh7, 11, 36 の 3 本が存在する. このことから 3 本の部分鎖で剥離応力の最大値となって いると考えられる.

また,粘着剤モデル Mw227k と Mw313k は支持基板に拘束されている部分鎖の数は同じ 17 本で, Mw313k の部分鎖の総本数が 40 本に対して Mw227k の部分鎖は 29 本であること から,拘束されている部分鎖の比率は Mw313k の方が小さい.そこで,剥離応力の最大値 以降を Figure 5-25 で確認すると, Figure 5-26 のネットワーク図にある青色で囲まれた領域 の部分鎖(adh13, 14, 15, 16, 17, 28, 33, 38)がすべて Figure 5-26 にも表れている. これは剥離 応力が最大値を示したのち,この領域の部分鎖が次々と順次剥離していっている状態にな っていると考えられる.



Figure 5-22 Snap Shot of Peel Simulation for Adhesives Mw313k, RMS10-2



Figure 5-23 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw313k, RMS10-2(first half)



Figure 5-24 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw313k, RMS10-2(first half)



Figure 5-25 Bonded pairs displacement transition of latter peeling for Mw313k, RMS10-2 (all displacement)



Figure 5-26 Network diagram of Mw313k (The area surrounded by the blue line is the area far from the constrained partial chains)

5.3.2 剥離エネルギーと剥離応力最大値の考察(初期構造違い)

新規モデルの諸元

今までの結果は分子量が異なる粘着剤に対して剥離エネルギーと剥離応力の最大値について検討をおこなってきたが、同じ分子量ではモデルが一つしかなかったため、新たに分子量は同じだが初期構造がすべて異なる同一の分子量モデルを2つ追加し、剥離エネルギーや剥離応力の最大値の挙動の変化を解析した.以下、3.2 項と同様の剥離進行に関する分析を実施する.

Table 11 に新たに作成した 6 つのモデル(Mw141k-II, III, Mw227k--II, III, Mw313k-II, III)の諸元を記す.

Model Name	Molecular of maximum molecular weight	Molecular weight of partial chains	Number of partial chains	Cross- linked Density [%]
Mw141k-I (reference)	140,600×1	7,200	19	10.0
Mw141k-II	144,000×1	7 200	19	10.0
Mw141k-III	136,000×1	7 200	18	9.4
Mw227kI (reference)	226,600×1	7,200	29	15.6
Mw227k-II	227,000×1	7 200	30	16.7
Mw227k-III	223,000×1	7 200	29	15.6
Mw313k-I (reference)	313,000×1	7,200	40	21.7
Mw313k-II	308 000×1	7 200	40	21.7
Mw313k-III	307 000×1	7 200	40	21.7

 Table 11 Properties of added adhesive models

いずれのモデルも初期の座標配置と架橋構造はすべて異なっている.それぞれのモデル で分子量が異なるのは、構成する Mw141k と Mw227k のモデルでは部分鎖の数と、架橋剤 の結合数が異なるためである. Mw313k は部分鎖の数は同じ(40本)であるが、架橋剤の結 合数で異なる分子量となっている.

Mw141k-IIの剥離過程

Figure 5-27 は Mw141k-II 粘着剤モデルの剥離シミュレーションにおいて,剥離応力の最 大値に達する前に完全に剥離してしまう部分鎖を剥離応力-変位図と重ねて示している. 下図の通り比較的 BP 数が少ない adh8 の1本の部分鎖のみが最大値前に剥離している.



Figure 5-27 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw141k-II, RMS10-2

次に Figure 5-28 では剥離応力が最大値に達する付近における,部分鎖 6 本の BP 数の変 化を示す. Figure 5-30 と併せて確認すると,基板に拘束されている adh0,4,30,39 とそれ に隣接する free 状態の adh11,15 が剥離応力の最大値に寄与していると考えられる. な お,部分鎖 adh30 は分子量 14 万の分子とは別で部分鎖 5 本が架橋した分子に属してお り,拘束されていて,かつ BP 数も 100 以上あることから,剥離応力の最大値に寄与して いる.

最後に変位 5nm 以降における剥離状態を Figure 5-29 で示す.剥離応力最大値後,adh22 を除く部分鎖はすべて変位 10nm 前後で完全に剥離している. その後 12nm 付近からの剥 離応力の起源は,大半が ahd22 であると考えられる.



Figure 5-28 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw141k-II, RMS10-2(first half)



Figure 5-29 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw141k-II, RMS10-2



Figure 5-30 Network diagram of Mw141k-II

<u>Mw141k-IIIの</u>剥離過程

Mw141k-III 粘着剤モデルの剥離シミュレーションにおいて,剥離応力の最大値に達す る前に完全に剥離してしまう部分鎖を Figure 5-31 に剥離応力-変位図と重ねて示してい る.下図の通り比較的 BP 数が少ない部分鎖 adh15,18,23,314本の部分鎖が最大値前に剥離 している.



Figure 5-31 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw141k-III RMS10-2

剥離応力が最大値に達する付近における,部分鎖のBP数の変化と剥離応力の図を示 す.剥離応力が最大値を取る際には,ある部分鎖に属する粘着剤の原子がアモルファス SiO₂から脱離している状態であれば,その部分鎖には張力が働いていると考えられるの で,剥離シミュレーションにおける各ステップの部分鎖の増減を確認することで,剥離応 力に直接寄与している部分鎖と判断している.このMw141k-IIIのモデルではFigure 5-32 にある通り,5本の部分鎖でこのモデルにおける剥離応力の最大値を得ていることにな る.

Figure 5-33 は剥離応力最大値に達した後の剥離挙動に関する部分鎖を示している. この グループは基板と最も近接している部分鎖からは離れて基板と接触(4Å以内)している ため,剥離初期には BPs 数の増減があまりない部分鎖が多くなることが特徴で,剥離の終 板で剥離するグループである.



Figure 5-32 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw141k-III, RMS10-2(first half)



Figure 5-33 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw141k-III, RMS10-2



Figure 5-34 Network diagram of Mw141k-II

Mw227k-IIの剥離過程

Mw227k-II 粘着剤モデルの剥離シミュレーションにおいて,剥離応力の最大値に達する前に完全に剥離してしまう部分鎖を Figure 5-35 に示す.



Figure 5-35 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw227k-II RMS10-2

次に Figure 5-36 は剥離応力の最大値付近で剥離が進行している 5 本の部分鎖の推移を示 している. adh13 のように途中から BP 数が増加しているのは,他の部分鎖が剥離した際 の空いたところに粘着剤の部分鎖が接合したことを剥離シミュレーションのスナップショ ットからも確認している.



Figure 5-36 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw227k-II, RMS10-2(first half)



Figure 5-37 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw227k-II, RMS10-2



Figure 5-38 Network diagram of Mw227k-III

<u>Mw227k-IIIの</u>剥離過程

最初に剥離応力が最大になる前に完全に剥離してしまう部分鎖の推移を Figure 5-39 に示す.



Figure 5-39 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw227k-III RMS10-2

次に剥離応力が最大値付近における部分鎖の結合原子対の数の変動を Figure 5-40 に示 す.最大剥離応力に直接寄与する(=剥離応力最大値付近で BP 数が減っている)部分鎖が 5 本あった.

最後に剥離応力最大値以降における剥離挙動に関与する部分鎖の挙動を Figure 5-41 に示 す. Figure 5-40 と Figure 5-41 では,部分鎖の剥離がほぼ同時に進行しており, BP 数がほ とんど増減していない部分鎖と, BP 数が増加している部分鎖が占めている.



Figure 5-400 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw227k-III, RMS10-2



Figure 5-41 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw227k-III, RMS10-2



Figure 5-42 Network diagram of Mw272k-III

Mw313k-IIの剥離過程

Figure 5-43 は Mw313k-II粘着剤モデルの剥離シミュレーションにおいて,剥離応力の最 大値に達する前に完全に剥離してしまう部分鎖を剥離応力-変位図と重ねて示している. 下図の通り BP 数が比較的少ない 3 本の部分鎖が剥離している.

次に Figure 5-44 では剥離応力が最大値に達する付近における,部分鎖 9 本の BP 数の変 化を示す. Figure 5-30 と併せて参照すると,基板に拘束された部分鎖 3 本(adh0, 8, 9)と, 拘束された部分鎖と隣接している部分鎖 6 本(adh14, 22, 26, 32, 36, 38)の 9 本が剥離応力の 最大値に直接寄与していると考えられる.

最後に Figure 5-45 では剥離応力が最大値に達した後の部分鎖の BP 数の変化を表しており,部分鎖 adh3,39 以外の部分鎖は変位 15nm 付近ですべて完全に剥離してしまっている. 一方で部分鎖 adh3,39 は剥離開始からほとんどで他の部分鎖が剥離する際にアモルファス SiO₂ の空いた場所を占拠することで BP 数を増加させており,最後に残った部分鎖として剥離している.







Figure 5-44 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw313k-II, RMS10-2(first half)



Figure 5-45 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw313k-II, RMS10-2 (all displacement)



Figure 5-46 Network diagram of Mw313k-II

Mw313k-IIIの剥離進展

粘着剤モデル Mw313k-IIIの剥離では, Figure 5-47 の BP 数と剥離応力の変位図を確認すると基板に拘束された剥離応力の最大値に達する前に部分鎖(adh2, 3, 16, 35, 39)の BP 数はすべて0となっていることから,剥離応力の最大値に直接影響を与えていないと考えられる.

次に Figure 5-48 は剥離応力が最大値付近の部分鎖 BP 数の変化を示したもので,部分鎖 は 6 本(adh5, 18, 19, 21, 36, 37)あり,いずれの部分鎖も BP 数を減らす方向に進んでいるこ とから,これらの部分鎖が主に剥離応力の最大値に寄与している考えられる.

次に Figure 5-49 は剥離応力が最大値に達した後の部分鎖の BP 数の推移を示している. ここで関与している部分鎖 7 本が,剥離応力の最大値以降の剥離応力に関与していると考 えられる.一方で,これら部分鎖 7 本はすべて剥離応力が最大値に達している際にも存在 しているが,剥離応力最大値付近の BP 数は 10 個以内でほぼ一定値にあるか,増加してい る部分鎖であることから,最大値後の応力寄与分と判断している.



Figure 5-47 Bonded pairs-displacement transition before stress maximum value for Mw313k-III, RMS10-2(first half)



Figure 5-48 Bonded pairs-displacement transition around peeling stress maximum value for Mw313k-III, RMS10-2(first half)



Figure 5-49 Bonded pairs displacement transition of latter partial chains peeling for Mw313k-III, RMS10-2 (all displacement)



Figure 5-50 Network diagram of Mw313k-III

5.4 結言

本章では分子量の異なる3種類の粘着剤モデル(Mw141k, Mw227k, Mw313) に対し,初 期構造の異なる3種類の粘着剤モデルを新たに構築し,計9種類のモデルに対する剥離シ ミュレーションをおこなった.その際,粘着剤の架橋構造を,40本ある部分鎖同士のつな がりを表すネットワーク図を作成し,剥離の進展にしたがってアモルファスSiO2と結合し た部分鎖が剥離・結合し、結合原子対の数が増減するグラフを作成し、剥離現象の解析を おこなった.

ネットワーク図は剥離シミュレーション時に一定速度で上昇する基板(Substrate)と接合 している粘着剤の部分鎖を赤い枠線で囲んでおり、ネットワーク図にある数字は部分鎖が アモルファス SiO₂ と結合している数を表記している.この図は粘着剤剥離の進行をトレー ス可能で、基板に拘束された部分鎖(赤枠)が最初に動き出し、その後、架橋剤で繋がれ た順番に従って剥離が進行していく、その際、部分鎖がアモルファス SiO₂ と接合している 場合は、粘着剤のアモルファス SiO₂からの剥離が進み、最終的に粘着剤が剥離することに なる.(基板に拘束されていない部分鎖はアモルファス SiO₂にそのままとどまる場合もあ る)

Table 11 に示した9モデルのシミュレーション結果をもとに、剥離応力の最大値と剥離 エネルギーと相関性が高いと考えられる数値を算出したものを Table 12 に示す.新たに算 出した数値として" Total number of bonded pairs"は、完全に剥離するまでにアモルファス SiO₂と結合状態にある粘着剤原子の総数を示している.また、 "Number of partial chains at stress maximum value"は剥離応力が最大値になった際に、結合数が減少している部分鎖 の本数を示したものである.

Table 12 にある 9 モデルのシミュレーションでは、剥離応力の最大値に達する前に剥離 してしまう部分鎖と、剥離応力の最大値付近の部分鎖、そして最後に拘束された部分鎖か ら遠い位置にある部分鎖が剥離する過程という 3 つのパートに分けて解析をおこなった. 結果、剥離応力の最大値付近において、アモルファス SiO₂ と粘着剤が結合している部分鎖 の本数と、剥離応力の最大値を Figure 5-51 に示す.いずれのモデルも部分鎖の本数が多い 方が剥離応力の最大値が大きくなる傾向があることが分かった.

また Figure 5-52 では,結合原子対の総数(Total number of bonded pairs)と剥離エネルギーの関係を示しており,結合原子対の総数が大きくなると剥離エネルギーも大きくなることが,第4章における結果と同様になることが明らかになった.

Model name	Total number of bonded pairs	Peel energy [eV]	Number of partial chains at stress maximum value	Stress maximum values[MPa]	Peeling length [nm]
Mw141k-I	3,081	2,789	2	236.9	60
Mw141k-II	2,174	1,999	6	390.8	30
Mw141k-III	3,054	3,055	5	471	28
Mw227k-I	4,058	4,058	5	402.6	60
Mw227k-II	4,502	4,597	5	449.2	40
Mw227k-III	3,503	2,654	5	446.4	20
Mw313k-I	4,722	4,722	3	253.5	72
Mw313k-II	3,765	3,765	8	652.2	30
Mw313k-III	3,851	3,851	6	582.2	28

Table 12 Stres	s maximum	values and	Peel energy	and correlationa	l parameters	in RMS10
----------------	-----------	------------	-------------	------------------	--------------	----------



Model name

Figure 5-51 Stress maximum values of each models



Figure 5-52 Peel energies of each models

Figure 5-51 は9つのモデルに対する剥離応力の最大値を示したものである.当初の Mw141k-I, Mw227k-I, Mw313k-Iでは Mw227k-Iのモデルのみが剥離応力の最大値だった が, Figure 5-51 では分子量ごとにバラツキを持っており, Mw227k のモデルで剥離応力が 最大になることはなかった.むしろ Mw141k, Mw227k, Mw313k という分子量ごとで剥離 応力の最大値に対して平均値を取ると,分子量が増加するに従い剥離応力最大の平均値が 大きくなる傾向となり,特に分子量が一番大きい Mw313k では初期構造の配置の場合の数 が大きく,バラツキが大きくなった要因と考えられる.

Figure 4-9 では粘着剤の剥離が進行している際の剥離応力と部分鎖の本数に比例関係が あることを示したが、本章では、剥離応力が最大値に達した際の部分鎖の本数と剥離応力 の最大値を Figure 5-53 にプロットした.





この結果から、剥離応力の最大値と最大値時点での部分鎖の数について、比例関係があると考えられる.次に Figure 5-54 では Table 12 の結果から、結合原子対の数と剥離エネルギーの関係をグラフで示している.





このグラフは Figure 4-21 とアモルファス SiO₂の表面粗さ縦軸・横軸が同じであり,粘 着剤とアモルファス SiO₂が結合している数が少ない場合の点を別途付けくわえており,対 数グラフでフィッティングすることでおおよそ線上に乗ることが確認できた.
第6章 結論と今後の展望

結論

本研究では微視的領域,特に界面近辺における貼付対象物と接触している粘着剤の剥離 現象について,粘着剤の原子が剥離する際に必要なエネルギーや剥離時の応力の大きさを 評価項目として現象を解析した.

第3章では、Siウェハの表面(アモルファスSiO2)と粘着剤の間で配置が異なるモデル を多数構築し、エネルギー・力を密度半関数計算(DFT)から算出した.続いてDFT計算の 結果を再現するようにMDのポテンシャルパラメータを決定することで、SiO2と粘着剤を 接合した種々のモデルに対してMD計算を可能とした.

第4章では、被着体であるアモルファス SiO₂の表面粗さと、圧着時間の違いによって 剥離挙動がどのように異なるかについて解析した. 圧着時間の経過とともにアモルファス SiO₂と粘着剤原子が結合状態(4Å以内)になる原子対の数が増加し結合エネルギーが低 下する過程を観察した結果、表面の RMS 値が大きいモデルの方が結合原子対の数が多 く、結合エネルギーは低くなることが分かった. 特に結合エネルギーについては、表面粗 さによってアモルファス SiO₂が3次元的に配置されることで結合エネルギーを低下させる 効果が大きく、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が分かっ た. 結果として、表面粗さの大きいモデルの方が剥離応力の最大値および剥離エネルギー の値が大きくなるということが明らかになり、表面粗さが大きい被着体に対して粘着剤が 最大限追従することができれば、界面における粘着剤の結合エネルギーは大きくことが分 かった.

第5章では分子量の異なる3種類の粘着剤モデルそれぞれに対して、初期構造が異なる 3種類の粘着剤モデル、計9種類のモデルを構築し、剥離シミュレーションをおこなっ た.その際、粘着剤の架橋構造を、40本ある部分鎖同士のつながりを表すネットワーク図 を作成した.ネットワーク図は剥離シミュレーション時に一定速度で上昇する基板 (Substrate)と接合している粘着剤の部分鎖を赤い枠線で囲んでおり、ネットワーク図にあ る数字は部分鎖がアモルファス SiO₂と結合している数を表記している.この図は粘着剤剥 離の進行をトレース可能で、基板に拘束された部分鎖(赤枠)が最初に動き出し、その 後、架橋剤で繋がれた順番に従って剥離が進行していく、その際、部分鎖がアモルファス SiO₂と接合している場合は、粘着剤のアモルファスSiO₂からの剥離が進んでいき、最終的にすべての粘着剤が剥離することになる.

今回おこなった9モデルのシミュレーションの剥離の進展を3つの段階に分けて解析を おこなった.最初の段階は,剥離応力が最大値に達する前に剥離してしまう部分鎖であ り,次に剥離応力の最大値付近の部分鎖,そして最後に拘束された部分鎖から遠い位置に ある部分鎖が剥離する過程という3つのパートに分けて解析をおこなった.結果,剥離応 力の最大値付近において,アモルファスSiO2と粘着剤が結合しており,かつ結合原子対の 数が減少している条件を満たす部分鎖の本数と,剥離応力の最大値を比較したところ,い ずれのモデルでも部分鎖の本数と剥離応力の最大値は比例関係になることが分かった.ま た剥離エネルギーについても結合原子対の数が増加すると剥離エネルギーが増加する傾向 にあることが分かった.また,Figure 5-51からわかる通り,剥離応力の最大値についても 初期状態が異なる3つのモデルの平均値では分子量が増加するとともに大きくなる傾向に あり,初期構造の配置による影響が大きいことが明らかとなった.

このように剥離応力の最大値は分子鎖の原子論的挙動である部分鎖の同時剥離本数と比 例しており,一般的な連続体モデルにおけるひずみ-応力関係とは異なり,剥離応力は粘 着剤の配置,架橋構造と分子鎖が被着体と結合状態にある原子対の数とが密接に関係して いることが本研究から明らかになった.剥離応力の最大値と部分鎖の本数の関係について は,今後粗視化モデルにおいても成り立つかどうかを検討したいと考えている.

また、粘着剤の剥離挙動では基板が変位することによって粘着剤が変形するが、主に以下の2つの動きが考えられる. ①粘着剤全体が引き伸ばされることで発現する応力(連続体モデルによる挙動)と ②界面で被着体(アモルファスSiO₂)と結合状態にある部分鎖が漸次剥離する動き(離散的挙動)である. 両者の挙動を複合的に解析することで、正しく粘着剤の剥離応力の最大値が予測可能となったことが本研究における成果の一つである. 加えて、解析を視覚的に理解する手法として、新たに架橋構造を可視化したネットワークダイアグラムを作成し、そこに基材に拘束された部分鎖とアモルファスSiO₂と結合状態にある粘着剤原子の数を表記することで、原子レベル(本モデルでは10nm³程度の領域)における剥離の進行をトレースすることが容易になった.

実応用への一例として考えられる事例を挙げると,リビング重合のように分子量をほぼ 設計通りに作製可能な手法を用いて分子鎖を構築し,粘着剤の末端に結合させる分子鎖

(部分鎖)の本数を制御することで、ネットワークダイアグラムの通りに、界面間の結合 力を自在にコントロールできると考えられる. (Figure 6-1).

本研究において構築し、剥離シミュレーションをおこなった剥離モデルは、粘着剤の架 橋密度がある一定の範囲(9.4~21.7%)に収まっており、提案したネットワークダイアグ ラムによる解析手法をもちいることで、剥離挙動を説明することが可能であった.しかし ながら、さらに架橋密度がさらに大きくなることで、剥離挙動が大きく変わるという研究 があり[51-53]、一般的な接着剤のように脆弱な構造への応力集中による破壊現象が発生す ると推測される.本研究の適用範囲の見極めについては今後の検討課題としたい.

今後の展望

今回,粘着剤の架橋構造や配置が粘着剤の特性と密接に関係があることが明らかになった.全原子分子モデルにおける力場パラメータを元に粗視化分子動力学モデルでも架橋構造を持つ剥離シミュレーションでの特性解析や,FEMとの連携手法を検討したいと考えている.

また、今回作成した粘着剤モデルを構築する際にはランダムな状態から始めたため、出 来上がったモデルは異なる構造を持っている.しかしながら架橋密度が十分大きい粘着剤 は稠密な網目状のネットワーク構造をとるため、ほぼ、ゴムのように一定の弾性率を持つ ことになる.この状態の粘着剤に Figure 6-1 のような長さのそろった樹脂を結合させるこ とで、粘着力等の制御が可能な製品を作成できる可能性があると考えている.



Figure 6-1 Controllable structure of adhesive force

参考文献

- [1] 日本工業規格 JIS Z 0109:2015 粘着テープ・粘着シート用語, 2015
- [2] 最新の接着・粘着技術 Q&A 編集委員会,最新の接着・粘着技術 Q&A, 2013
- [3] 遠山三夫. 感圧接着剤(粘着剤). 高分子刊行, 1991.
- [4] 中壽賀章. 粘着の歴史 5. アクリル粘着剤技術の歴史. 日本接着学会「接着の技術誌」, Vol.40 No.1, 2020.
- [5] 佐藤義昌. 粘着の歴史 3. タッキファイヤーの歴史. 日本接着学会「接着の技術誌」, Vol.40 No.1, 2020.
- [6] 山崎義弘. テープをはがして、考えるー「粘着の物理」に向けてー. 日本物理学会誌, Vol.71, No.5, pp318-322, 2016.
- [7] Takamoto. So, Tomohisa Kumagai, Takahiro Yamasaki, Takahisa Ohno, Chioko Kaneta, Asuka Hatano and Satoshi Izumi. Charge-Transfer Interatomic Potential for Investigation of the Thermal-Oxidation Growth Process of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 120.16, 2016.
- [8] Scheerschmidt, K., D. Conrad, A. Belov, and D. Timpel, Enhanced Semi-Empirical Potentials in Molecular Dynamics Simulations of Wafer Bonding. Materials Science in Semiconductor Processing, pp.129-135, 2000.
- [9] Shimizu, Jun, Hiroshi Eda, Libo Zhou, and Hidemitsu Okabe. Molecular Dynamics Simulation of Adhesion Effect on Material Removal and Tool Wear in Diamond Grinding of Silicon Wafer. Tribology Online, 3.5 pp248-53, 2008.
- [10] 中村吉伸, 今村圭吾, 伊東慶子, 茄子由香利, 大田和栄, 藤井秀司, 佐々木眞利子, 浦演 圭彬. プローブタック試験によるタックの接触時間依存性と温度依存性から評価したアク リル系ブロックコポリマーの接着特性. 日本接着学会誌, Vol.46, No.12, pp466-472, 2010.
- [11] 中村吉伸, 今村圭吾, 山村和広, 藤井秀司, 浦演圭彬, アクリル系ブロックコポリマーの タック特性におよぼす粘着剤層と基材厚さの影響. 日本接着学会誌, Vol.49, No.2, pp50-55, 2013.
- [12] 中村吉伸,野田昌代,高倉和希,藤井秀司,浦濱圭彬,粘着剤におけるパルス NMR を用 いた構造解析.日本接着学会誌, Vol.52, No.8, pp.236-243, 2016.

- [13] Okada, Shun, Yusuke Kashihara, Tomoyasu Hirai, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, Yoshiaki Urahama, Makiko Ito, Xiaobin Liang, and Ken Nakajima. Adhesion Properties of Polyacrylic Block Copolymer Pressure-Sensitive Adhesives and Analysis by Pulse NMR and AFM Force Curve. Journal of Applied Polymer Science Vol.136 No.29, pp.1–10, 2019.
- [14] Kowalski, Arkadiusz, and Zbigniew Czech. The Effects of Substrate Surface Properties on Tack Performance of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs). International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol.60, pp.9–15, 2015.
- [15] Khalina, Morteza, Mahmood Sanei, Hamid Salehi Mobarakeh, and Ali Reza Mahdavian. Preparation of Acrylic/Silica Nanocomposites Latexes with Potential Application in Pressure Sensitive Adhesive. International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol.58, pp.21–27, 2015.
- [16] Sugizaki, Yoshiki, Takaaki Shiina, Yoshimi Tanaka, and Atsushi Suzuki. Effects of Peel Angle on Peel Force of Adhesive Tape from Soft Adherend. Journal of Adhesion Science and Technology, Vol.30, No.24, pp.2637–54, 2016.
- [17] Sugizaki, Yoshiki, and Atsushi Suzuki. Unsteady Peeling Accompanied by Oscillations of Adhesive Tape from a Soft Adherend. Soft Matter, Vol.15, No.35, pp7080–88, 2019.
- [18] Takahashi, Kosuke, Yuichiro Yamagata, Kazuaki Inaba, Kikuo Kishimoto, Shiori Tomioka, and Toshio Sugizaki. Characterization of Tack Strength Based on Cavity-Growth Criterion. Langmuir, Vol.32, No.14, pp.3525–31, 2016.
- [19] Takahashi, Kosuke, Ryuto Oda, Kazuaki Inaba, and Kikuo Kishimoto. Scaling Effect on the Detachment of Pressure-Sensitive Adhesives through Fibrillation Characterized by a Probe-Tack Test. Soft Matter, Vol.16 No.28, pp.6493–6500, 2020.
- [20] Barney, Christopher W., Carey E. Dougan, Kelly R. McLeod, Amir Kazemi-Moridani, Yue Zheng, Ziyu Ye, Sacchita Tiwari, Ipek Sacligila, Robert A. Rigglemanf, Shengqiang Caid, Jae-Hwang Leec, Shelly R. Peytonb, Gregory N. Tewa, and Alfred J. Crosby. Cavitation in Soft Matter. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol.117, No.17, 2020.
- [21] Yamaguchi, T., H. Morita, and M. Doi. Modeling on Debonding Dynamics of Pressure-Sensitive Adhesives. European Physical Journal E Vol.20, No.1, pp.7–17, 2006.
- [22] Yamaguchi, T., and M. Doi. Debonding Dynamics of Pressure-Sensitive Adhesives: 3D Block Model. European Physical Journal E Vol.21, No.4, pp.331–39, 2006.
- [23] Yamaguchi, T., K. Koike, and M. Doi. In Situ Observation of Stereoscopic Shapes of Cavities in Soft Adhesives. Epl Vol.77, No.6, 2007.
- [24] Creton, Costantino, and Matteo Ciccotti. Fracture and Adhesion of Soft Materials: A Review. Reports on Progress in Physics Vol.79, No.4, 2016.
- [25] Yamaguchi, Tetsuo, Costantino Creton, and Masao Doi. Simple Model on Debonding of Soft Adhesives. Soft Matter Vol.14, No.30, pp.6206–13, 2018.

- [26] Yamazaki, Yoshihiro, and Akihiko Toda. Dynamical-Morphological Property of Adhesive Tape in Peeling. Journal of the Physical Society of Japan Vol.71, No.7, pp.1618–21, 2002.
- [27] Yamazaki, Yoshihiro, and Akihiko Toda. Pattern Formation and Spatiotemporal Behavior of Adhesive in Peeling. Physica D: Nonlinear Phenomena Vol.214 No.2, pp.120–31, 2006.
- [28] Yamazaki, Yoshihiro. 2011. "Collective Behavior of Bistable Units with Global and Asymmetric Local Interactions." Progress of Theoretical Physics Vol.125, No.4, pp.641–52, 2011.
- [29] Yamazaki, Yoshihiro, Ken Yamamoto, Daisuke Kadono, and Akihiko Toda. 2012. Spatiotemporal Patterns Formed by the Dynamics of Bistable Units with Global and Asymmetric Local Interactions. Journal of the Physical Society of Japan Vol.81, No.4, pp.19–21, 2012.
- [30] Yamazaki, Yoshihiro. Dynamical Transitions between Stick-Slip and Steady Motions of Bistable Units with Global and Asymmetric Local Interactions. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol.86, No.4, pp.4–7, 2017.
- [31] TAKAHASHI, Kosuke, Satoshi KUMAGAI, Yuichiro KATSUYAMA, Kazuaki INABA, Kikuo KISHIMOTO, Mikinori YAMADA, and Masaaki YANAKA. Influence of Viscoelastic Property of Adhesive Material on Evaluation of Peel Strength. *Transactions of the JSME (in Japanese)* Vol.82, No.833, 2016.
- [32] Villey, Richard, Pierre Philippe Cortet, Costantino Creton, and Matteo Ciccotti. In-Situ Measurement of the Large Strain Response of the Fibrillar Debonding Region during the Steady Peeling of Pressure Sensitive Adhesives. *International Journal of Fracture* Vol.204, No.2, pp.175– 90, 2017.
- [33] Budiman, Bentang Arief, Kosuke Takahashi, Kazuaki Inaba, and Kikuo Kishimoto. Evaluation of Interfacial Strength between Fiber and Matrix Based on Cohesive Zone Modeling. *Composites Part* A: Applied Science and Manufacturing Vol.90, pp.211–17, 2016.
- [34] Mubashar, A., I. A. Ashcroft, G. W. Critchlow, and A. D. Crocombe. Strength Prediction of Adhesive Joints after Cyclic Moisture Conditioning Using a Cohesive Zone Model. *Engineering Fracture Mechanics* Vol.78, No.16, pp.2746–60, 2011.
- [35] Hu, P., X. Han, L. F.M. Da Silva, and W. D. Li. Strength Prediction of Adhesively Bonded Joints under Cyclic Thermal Loading Using a Cohesive Zone Model. *International Journal of Adhesion* and Adhesives Vol.41, pp.6–15, 2013.
- [36] Mohammed, I. K.; Charalambides, M. N.; Kinloch, A. J. Modelling the Interfacial Peeling of Pressure-Sensitive Adhesives. J. Nonnewton. Fluid Mech Vol.222, pp.141–150, 2015.
- [37] Hayashida, Shota, Toru Sugaya, Satoshi Kuramoto, Chiaki Sato, Arata Mihara, and Takashi Onuma. Impact Strength of Joints Bonded with High-Strength Pressure-Sensitive Adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* Vol.56, pp.61–72, 2015.

- [38] Mohammed, I. K., M. N. Charalambides, and A. J. Kinloch. Modeling the Effect of Rate and Geometry on Peeling and Tack of Pressure-Sensitive Adhesives. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Vol.233, pp.85–94, 2016.
- [39] Mohammed, Idris K., Anthony J. Kinloch, and Maria N. Charalambides. Modelling the Peeling Behavior of Soft Adhesives. *Procedia Structural Integrity* Vol.2, pp.326–33, 2016.
- [40] Mukherjee, Bikramjit, Romesh C. Batra, and David A. Dillard. Edge Debonding in Peeling of a Thin Flexible Plate from an Elastomer Layer: A Cohesive Zone Model Analysis. *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME* Vol.84, No.2, pp.1–10, 2017.
- [41] Pettersson, Simon, Jonas Engqvist, Stephen Hall, Nils Toft, and Håkan Hallberg. Peel Testing of a Packaging Material Laminate Studied by In-Situ X-Ray Tomography and Cohesive Zone Modeling. *International Journal of Adhesion and Adhesives* Vol.95, May, 2019.
- [42] Sluis, Olaf van der, Tijmen Vermeij, Jan Neggers, Bart Vossen, Marc van Maris, Jan Vanfleteren, Marc Geers, and Johan Hoefnagels. From Fibrils to Toughness: Multi-Scale Mechanics of Fibrillating Interfaces in Stretchable Electronics. *Materials* Vol.11 No.2, pp.1–19, 2018.
- [43] Bosch, M. J. van den, P. J.G. Schreurs, and M. G.D. Geers. A Cohesive Zone Model with a Large Displacement Formulation Accounting for Interfacial Fibrilation. *European Journal of Mechanics*, *A/Solids* Vol.26 No.1, 1–19, 2007.
- [44] Zhang, Liang, and Jyhwen Wang. A Generalized Cohesive Zone Model of the Peel Test for Pressure-Sensitive Adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* Vol.29, No.3, pp.217–24, 2009.
- [45] Mukherjee, Bikramjit, David A. Dillard, Robert B. Moore, and Romesh C. Batra. Debonding of Confined Elastomeric Layer Using Cohesive Zone Model. *International Journal of Adhesion and Adhesives* Vol.66, pp.114–27, 2016.
- [46] Varchanis, S., A. Kordalis, Y. Dimakopoulos, and J. Tsamopoulos. Adhesion, Cavitation, and Fibrillation during the Debonding Process of Pressure Sensitive Adhesives. *Physical Review Fluids* Vol.6 No.1, pp.1–28, 2021.
- [47] Wiest, J. M. A Differential Constitutive Equation for Polymer Melts. *Rheologica Acta* Vol.28 No.1, pp.4–12, 1989.
- [48] Stephanou, Pavlos S., Chunggi Baig, and Vlasis G. Mavrantzas. A Generalized Differential Constitutive Equation for Polymer Melts Based on Principles of Nonequilibrium Thermodynamics. *Journal of Rheology* Vol.53 No.2, pp.309–37, 2009.
- [49] Solar, Max, Zhao Qin, and Markus J. Buehler. Molecular Mechanics and Performance of Crosslinked Amorphous Polymer Adhesives. *Journal of Materials Research* Vol.29, No.9, pp.1077– 85, 2014.

- [50] Jin, Kai, Diego López Barreiro, Francisco J. Martin-Martinez, Zhao Qin, Marc Hamm, Charles W. Paul, and Markus J. Buehler. Improving the Performance of Pressure Sensitive Adhesives by Tuning the Crosslinking Density and Locations. *Polymer* Vol.154, May, pp.164–71, 2018.
- [51] López Barreiro, Diego, Kai Jin, Francisco J. Martin-Martinez, Zhao Qin, Marc Hamm, Charles W. Paul, and Markus J. Buehler. Molecular Dynamics Study of the Mechanical Properties of Polydisperse Pressure-Sensitive Adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* Vol.92, April, pp.58–64, 2019.
- [52] Tsige, Mesfin, and Mark J. Stevens. Effect of Cross-Linker Functionality on the Adhesion of Highly Cross-Linked Polymer Networks: A Molecular Dynamics Study of Epoxies. *Macromolecules* Vol.37 No.2, pp.630–37, 2004.
- [53] Tsige, Mesfin, Christian D. Lorenz, and Mark J. Stevens. Role of Network Connectivity on the Mechanical Properties of Highly Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* Vol.37, No.22, pp.8466– 72, 2004.
- [54] Aramoon, Amin, Timothy D. Breitzman, Christopher Woodward, and Jaafar A. El-Awady. Coarse-Grained Molecular Dynamics Study of the Curing and Properties of Highly Cross-Linked Epoxy Polymers. *Journal of Physical Chemistry B* Vol.120 No.35, pp.9495–9505, 2016.
- [55] Yagyu, Hiromasa. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation of the Effects of Strain Rate on Tensile Stress of Cross-Linked Rubber. *Soft Materials* Vol.13 No.4, pp.263–70, 2015.
- [56] Yagyu, Hiromasa. 2017. Simulations of the Effects of Filler Aggregation and Filler-Rubber Bond on the Elongation Behavior of Filled Cross-Linked Rubber by Coarse-Grained Molecular Dynamics. *Soft Materials* Vol.15 No.4, pp.263–71, 2017.
- [57] Hsu, David D., Wenjie Xia, Steven G. Arturo, and Sinan Keten. Thermomechanically Consistent and Temperature Transferable Coarse-Graining of Atactic Polystyrene. *Macromolecules* Vol48, No.9, pp.3057–68, 2015.
- [58] Hagita, Katsumi, Hiroshi Morita, and Hiroshi Takano. Molecular Dynamics Simulation Study of a Fracture of Filler-Filled Polymer Nanocomposites. *Polymer* Vol.99, pp.368–75, 2016.
- [59] Anastassiou, Alexandros, and Vlasis G Mavrantzas. Molecular Structure and Work of Adhesion of Poly(n -Butyl Acrylate) and Poly(n -Butyl Acrylate- Co -Acrylic Acid) on α-Quartz, α-Ferric Oxide, and α-Ferrite from Detailed Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* Vol.48, No.22, pp.8262–84, 2015.
- [60] Qin, Zhao, Kai Jin, and Markus J. Buehler. 2016. Molecular Modeling and Mechanics of Acrylic Adhesives on a Graphene Substrate with Roughness. *BioNanoScience* Vol.6, pp.177–84, 2016.
- [61] 島津彰. 産業用高分子素材研究における分子シミュレーションの利用. アンサンブル Vol.16, No.3, 2014.

- [62] Hanson, Ben, John Hofmann, and Melissa A. Pasquinelli. Influence of Copolyester Composition on Adhesion to Soda-Lime Glass via Molecular Dynamics Simulations. ACS Applied Materials and Interfaces Vol.8, No.21, pp.13583–89, 2016.
- [63] Min, Kyoungmin, Yaeji Kim, Sushmit Goyal, Sung Hoon Lee, Matt McKenzie, Hyunhang Park, Elizabeth S. Savoy, et al. 2016. "Interfacial Adhesion Behavior of Polyimides on Silica Glass: A Molecular Dynamics Study." *Polymer* Vol.98, pp.1–10, 2016.
- [64] Lee, Sung Hoon, Ross J. Stewart, Hyunhang Park, Sushmit Goyal, Venkatesh Botu, Hyunbin Kim, Kyoungmin Min, Eunseog Cho, Aravind R. Rammohan, and John C. Mauro. Effect of Nanoscale Roughness on Adhesion between Glassy Silica and Polyimides: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry C* Vol.121, No.39, pp.24648–56, 2017.
- [65] Yaphary, Yohannes L., Zechuan Yu, Raymond H.W. Lam, David Hui, and Denvid Lau. Molecular Dynamics Simulations on Adhesion of Epoxy-Silica Interface in Salt Environment. *Composites Part B: Engineering* Vol.131, pp.165–72, 2017.
- [66] 瀬本 貴之,山内 毅吉澤 一成. 分子動力学計算による樹脂界面の接着機構の解析.日本 接着学会誌. Vol.51, No.3, pp.80-88, 2015.
- [67] Stoffels, Mark T., Mark P. Staiger, and Catherine M. Bishop. Reduced Interfacial Adhesion in Glass Fibre-Epoxy Composites Due to Water Absorption via Molecular Dynamics Simulations. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol.118, pp.99–105, 2019.
- [68] Tam, Lik ho, Li He, and Chao Wu. Molecular Dynamics Study on the Effect of Salt Environment on Interfacial Structure, Stress, and Adhesion of Carbon Fiber/Epoxy Interface. *Composite Interfaces* Vol.26, No.5, pp.431–47, 2019.
- [69] Bahlakeh, Ghasem, Bahram Ramezanzadeh, and Mohammad Ramezanzadeh. New Detailed Insights on the Role of a Novel Praseodymium Nanofilm on the Polymer/Steel Interfacial Adhesion Bonds in Dry and Wet Conditions: An Integrated Molecular Dynamics Simulation and Experimental Study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* Vol.85, pp.221–36, 2018.
- [70] Fujimoto, Kazushi, Zhiye Tang, Wataru Shinoda, and Susumu Okazaki. All-Atom Molecular Dynamics Study of Impact Fracture of Glassy Polymers. I: Molecular Mechanism of Brittleness of PMMA and Ductility of PC. *Polymer* Vol.178, March, 2019.
- [71] Zheng, Xuan, Hongtao Zhu, Buyung Kosasih, and A. Kiet Tieu. A Molecular Dynamics Simulation of Boundary Lubrication: The Effect of n-Alkanes Chain Length and Normal Load. *Wear* Vol.301 pp.62–69, 2013.
- [72] Cao, Zhen, and Andrey V. Dobrynin. 2016. Nanoparticles as Adhesives for Soft Polymeric Materials. *Macromolecules* Vol.49 No.9, pp.3586–92, 2016.
- [73] Duin, Adri C.T. Van, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A* No.105 Vol.41, pp.9396– 9409, 2001.

- [74] Liu, Lianchi, Yi Liu, Sergey V. Zybin, Huai Sun, and William A. Goddard. ReaxFF-Lg: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials. *Journal of Physical Chemistry A* Vol.115, No.40, pp.11016–22, 2011.
- [75] Senftle, Thomas P., Sungwook Hong, Md Mahbubul Islam, Sudhir B. Kylasa, Yuanxia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, et al. The ReaxFF Reactive Force-Field: Development, Applications and Future Directions. *Npj Computational Materials* Vol.2, 2016
- [76] Shudo, Yasuyuki, Atsushi Izumi, Katsumi Hagita, Toshio Nakao, and Mitsuhiro Shibayama. Large-Scale Molecular Dynamics Simulation of Crosslinked Phenolic Resins Using Pseudo-Reaction Model. *Polymer* Vol.103, pp.261–76, 2016.
- [77] Shudo, Yasuyuki, Atsushi Izumi, Katsumi Hagita, Toshio Nakao, and Mitsuhiro Shibayama. Structure-Mechanical Property Relationships in Crosslinked Phenolic Resin Investigated by Molecular Dynamics Simulation. *Polymer (United Kingdom)* Vol.116, pp.506–14, 2017.
- [78] Yamamoto, Satoru, Riichi Kuwahara, Mika Aoki, Atsuomi Shundo, and Keiji Tanaka. Molecular Events for an Epoxy–Amine System at a Copper Interface. ACS Applied Polymer Materials Vol.2, No.4, pp.1474–81, 2020.
- [79] Yang, Qing, Xin Chen, Zhouwen He, Fengtao Lan, and Hui Liu. The Glass Transition Temperature Measurements of Polyethylene: Determined by Using Molecular Dynamic Method. *RSC Advances* Vol.6, No.15, pp.12053–60, 2016.
- [80] Boudraa, Kamel, Tewfik Bouchaour, and Ulrich Maschke. Thermal Analysis of Interpenetrating Polymer Networks through Molecular Dynamics Simulations: A Comparison with Experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol.140 No.4, pp.1845–57, 2020.
- [81] Klähn, Marco, Ranganathan Krishnan, Jia Min Phang, Freda C.H. Lim, Alexander M. van Herk, and Satyasankar Jana. Effect of External and Internal Plasticization on the Glass Transition Temperature of (Meth)Acrylate Polymers Studied with Molecular Dynamics Simulations and Calorimetry. *Polymer* Vol.179 February, 121635, 2019.
- [82] Chen, Xuexue, Yaxin Wang, Zhipeng Cheng, Jie Wei, Yifeng Shi, and Jun Qian. Diffusion Behavior of Drug Molecules in Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive. ACS Omega Vol.5 No.16, pp.9408–19, 2020.
- [83] Wang, Yaxin, Jun Qian, Minghui Fang, Ruilin Guo, and Yifeng Shi. The Effects of Monomer on the Diffusion Behavior of Drug Molecules in Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive. *Materials Research Express* 8 (3). 2021.
- [84] Nizam, Nurul Farah Izati Ahmad, Nabihah Sallih, Dewi Puspitasari, Turnad Lenggo Ginta, and Mazli Mustapha. The Influence of Substrate Surface Energy on the Adhesion Compatibility of Epoxy Adhesive Using Molecular Simulation Tool. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences Vol.13 No.8, pp.2786–92, 2018.

- [85] Riniker, Sereina. Molecular Dynamics Fingerprints (MDFP): Machine Learning from MD Data to Predict Free-Energy Differences. *Journal of Chemical Information and Modeling* 57 (4): 726–41, 2017.
- [86] Deringer, Volker L., and Gábor Csányi. Machine Learning Based Interatomic Potential for Amorphous Carbon. *Physical Review B* Vol.95, No.9, pp.1–15, 2017.
- [87] Suzuki, Teppei, Ryo Tamura, and Tsuyoshi Miyazaki. Machine Learning for Atomic Forces in a Crystalline Solid: Transferability to Various Temperatures. *International Journal of Quantum Chemistry* Vol.117, No.1, pp.33–39, 2017.
- [88] Hosoya, Ryohei, Hiroshi Morita, and Ken Nakajima. Analysis of Nanomechanical Properties of Polyethylene Using Molecular Dynamics Simulation. *Macromolecules* Vol.53, No.15, pp.6163–72, 2020.
- [89] Semoto, Takayuki, Yuta Tsuji, and Kazunari Yoshizawa. Molecular Understanding of the Adhesive Force between a Metal Oxide Surface and an Epoxy Resin: Effects of Surface Water. Bulletin of the Chemical Society of Japan Vol.85, No.6, pp.672–78, 2012.
- [90] Higuchi, Chisa, Hiromasa Tanaka, and Kazunari Yoshizawa. "Molecular Understanding of the Adhesive Interactions between Silica Surface and Epoxy Resin: Effects of Interfacial Water." *Journal of Computational Chemistry* Vol.40 No.1, pp.164–71, 2019.
- [91] Belaidi, O., T. Bouchaour, and U. Maschke. The Molecular Conformation of Butyl Acrylate A Vibrational Spectroscopy and Computational Study. *Vibrational Spectroscopy* Vol.73, pp.56–66, 2014.
- [92] Ostrowski, Sławomir, Małgorzata E. Jamróz, and Jan Cz Dobrowolski. Formation of Heavy Adducts in Esterification of Acrylic Acid: A DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry* Vol.974, No.1–3, pp.100–108, 2011.
- [93] Likhtman, Alexei E., Sathish K. Sukumaran, and Jorge Ramirez. Linear Viscoelasticity from Molecular Dynamics Simulation of Entangled Polymers. *Macromolecules* Vol.40, No.18, pp.6748– 57, 2007.
- [94] 天本義史, 増渕雄一. 高分子の接着・粘着における分子シミュレーション. 日本接着学
- 会誌 Vol.53 No.1 pp. 19-23, 2017
- [95] 上田顯. 分子シミュレーション. 裳華房, 2003.
- [96] 泉聡志, 増田裕俊. 分子動力学シミュレーション. 森北出版株式会社, 2013.
- [97] 長岡正隆, すぐできる分子シミュレーションビギナーズマニュアル. 講談社サイエンティフィック, 2008.
- [98] Bayly, Christopher I., Kenneth M. Merz, David M. Ferguson, Wendy D. Cornell, Thomas Fox, James W. Caldwell, Peter A. Kollman, Piotr Cieplak, Ian R. Gould, and David C. Spellmeyer. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic

Molecules. Journal of the American Chemical Society Vol.117, No.19, pp.5179–97, 1995.

- [99] Salomon-Ferrer, Romelia, David A. Case, and Ross C. Walker. An Overview of the Amber Biomolecular Simulation Package. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* Vol.3, No.2, pp.198–210, 2013.
- [100] Mayo, Stephen L., Barry D. Olafson, and William A. Goddard. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *Journal of Physical Chemistry* Vol.94, No.26, pp.8897–8909. 1990.
- [101] Jorgensen, William L., David S. Maxwell, and Julian Tirado-Rives. 1996. "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids." *Journal of the American Chemical Society* 118 (45): 11225–36.
- [102] Sweere, Augustinus J.M., and Johannes G.E.M. Fraaije. 2017. "Accuracy Test of the OPLS-AA Force Field for Calculating Free Energies of Mixing and Comparison with PAC-MAC." *Journal of Chemical Theory and Computation* 13 (5): 1911–23.
- [103] Sun, H. 1998. "Compass: An Ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds." *Journal of Physical Chemistry B* 102 (38): 7338–64. https://doi.org/10.1021/jp980939v.
- [104] 長瀬茂,平尾公彦. 分子理論の展開. 岩波書店, 2002.
- [105] 常田貴夫. 密度汎関数法の基礎. 講談社, 2012.
- [106] 菅野暁, 里子允敏, 大西楢平. 密度汎関数法とその応用. 講談社, 1994.
- [107] 金谷健一. これなら分かる最適化数学. 共立出版, 2005.
- [108] J-OCTA, https://www.jsol-cae.com/product/material/jocta/
- [109] 加門隆, 斎藤勝義. 種々のエポキシ樹脂のアミンによる硬化反応. 高分子論文集, Vol.40, No.11, pp.745-752, 1983
- [110] 岩方裕一,泉聡志. 分子動力学シミュレーションによる Si ウェハと感圧接着剤の相互 作用と剥離挙動の研究. 日本接着学会誌. Vol.57, No.10, 2021.
- [111] SIESTA, https://departments.icmab.es/leem/siesta/

研究業績

研究論文

- 1. 岩方裕一,泉聡志. 分子動力学シミュレーションによる Si ウェハと感圧接着剤の相互 作用と剥離挙動の研究. 日本接着学会誌. Vol.57, No.10, 2021.
- 2. 岩方裕一,泉聡志 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.日本材料学会会誌「材料」. Vol. 71, No.2, 2022(予定)

国内会議(口頭)

岩方裕一,泉聡志.「分子動力学による Si ウェハと粘着剤の剥離挙動の研究」
第6回マルチスケール材料力学シンポジウム,O4,2020 年5月(オンライン)

国内会議 (ポスター)

 岩方裕一,泉聡志 「Si ウェハと粘着剤の相互作用と剥離挙動の研究」 第69回高分子討論会,PF0601,2020年9月(オンライン)

招待講演

「分子動力学による Si ウェハと粘着剤の剥離挙動の研究」 接着界面科学研究会 PartVII第6回例会(日本接着学会)

謝辞

本研究は、東京大学大学院工学系研究科社会人博士課程として在学中、東京大学大学院工 学系研究科機械工学専攻泉聡志教授の御指導のもとで行われました.泉聡志教授には、当初 受託研究員として研究室に通うようになり足掛け5年、研究室で行われている様々な研究分 野の勉強をさせていただきました.また、博士課程に進学してからは、大学における研究者 としての心構えや、研究論文のまとめ方など、企業の研究活動とは大きく異なる研究のスタ ンスについて学ばせていただきました.深く感謝し、心よりお礼申し上げます.また、波田 野明日可 講師からは、研究室全般の生活ルールなどで大変お世話になりました.深く感謝 いたします.榊間大輝助教には、博士課程における履修の進め方や、特に博士の最終年度で やるべきことなどについて多くの非常にありがたいアドバイスをいただきました.誠にあり がとうございます.また、研究室の秘書の方々には、研究活動をスムースに進められるよう よく声を掛けていただき、ありがとうございます.

本博士論文の審査をお引き受けいただいた,東京大学大学院の吉川暢宏教授,柳本潤教 授,梅野宜崇准教授,澁田靖准教授,皆様お忙しい中大変有益なご助言やもっと深く考察す べきといったお言葉を賜りました.ご指摘いただいたことにより,より完成度の高い論文と することができたと感じております.心より御礼申し上げます.

本研究はリンテック株式会社研究所において,粘着剤・粘着テープにおける粘着力などの 様々な特性を,粘着剤の化学組成から分子動力学や量子計算という手法を用いて予測すると いう動機で始めた研究でした.このような,ある意味漠然としたテーマに対して,博士課程 での研究をご許可いただいた峯浦本部長,妹尾副本部長には深く感謝いたします.また,直 接の上司である宮沢室長は常に大学での研究を優先させていただきました.誠にありがとう ございます.また,構造解析研究室杉崎室長には,お忙しいところ様々なアドバイスや,最 初の論文の内容のチェック等,お時間をさいていただき深く感謝いたします.同僚の松田主 幹研究員にはいつも気軽に大学での話を聞いていただきありがとうございました.また社会 人博士の先輩でもある同僚の森主幹研究員には博士課程最終年におけるスケジュール管理の 大事さを教えていただき,とても助かりました.誠にありがとうございます.

最後に大学での研究への理解と,研究活動に専念できるよう環境を整えてくれた家族に感 謝の意を深く捧げます.