224 分子動力学シミュレーションによる樹脂材料界面の密着性解析

Adhesion analysis of polymer interface by use of molecular dynamics simulation

○正 宮崎 真理子 (日立機械研)

正 鐘ヶ江 義晴 (日立機械研)

正 岩崎 富生 (日立機械研)

加藤木 茂樹 (日立化成)

Mariko MIYAZAKI, Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 832-2 Horiguchi, Hitachinaka, Ibaraki

Yoshiharu KANEGAE, Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 832-2 Horiguchi, Hitachinaka, Ibaraki

Tomio IWASAKI, Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 832-2 Horiguchi, Hitachinaka, Ibaraki

Shigeki KATOGLI, Hitachi Chemical Co., Ltd., 48 Wadai, Tsukuba, Ibaraki

Key Words : Molecular dynamics, Adhesion energy, Polymer, Interface

1. 緒 言

半導体デバイスや表示素子等のデバイスの製造工程においては、ICチップとフレキシブルプリント基板の接合、ICチップとガラス基板の接合等、デバイスと他のデバイスを接合することが行われる。また、これらのデバイス間の剥離強度を向上させるため、デバイスとデバイスの間にはしばしば樹脂材料を主体とした接着剤が使用される。

近年における電子機器の小型・高密度化に伴う材料の集積化が進むにつれ、界面における剥離の問題が大きくなっている。特に、回路基板を接着剤で接合させたとき、回路基板の積層構造の一部であるポリイミドと接着剤の間の剥離は重要な問題となっており、このような樹脂材料同士の界面の密着性を向上させることが重要な課題となっている。異種材料界面の剥離強度を測定する方法として、ピール試験による測定がある¹⁾。しかし、ピール試験による測定は定量的な評価が困難であるという問題がある²⁾。そこで、数値シミュレーションによる密着性解析により、剥離強度の強い樹脂材料を効率的に予測・選択することが有効な手段となる。

異種材料界面の密着特性を原子・分子レベルから詳細に解析する手法として分子動力学法がある³⁾。分子動力学法とは、原子間ポテンシャルから計算される各原子に働く力を用いて各原子ごとにニュートンの運動方程式を解き、各時刻における各原子の位置を計算する方法である。

本研究では、分子動力学法を用いた数値シミュレーションにより樹脂材料界面の密着性解析を行い、界面の原子レベル構造が剥離強度に及ぼす影響をミクロなスケールから考察した。

2. 樹脂／ポリイミド界面の密着性解析

以下では、分子動力学法を用いた数値シミュレーションにより、3つの接着剤の候補樹脂(ポリマー1, 2, 3)についてポリイミドとの間の密着性解析を行った。分子動力学計算には、アクセルリス社の市販ソフトであるMaterials StudioのDiscoverを用いた。また、ポテンシャル関数にはCOMPASSを用いた⁴⁾。

2.1 樹脂／ポリイミド界面の安定構造

分子動力学法による構造緩和計算により、樹脂／ポリイミド界面の安定構造を求めた。計算を行う際、NVT一定の条件下で600Kの高温から500K, 400Kと段階的に温度を下げながら各温度において緩和計算を行い、最終的に300Kの室温における安定構造を得た。また、緩和計算は全部で

30,000 ステップ(30ps)行い、エネルギー的に十分安定な構造を得た。

分子動力学法による構造緩和計算により得られた樹脂／ポリイミド界面の安定構造を図1に示す。界面に存在する樹脂とポリイミドの1分子ずつだけボール状の原子で表示し、界面の状態を見易くした。この図より、ポリマー1／ポリイミド界面では、ポリマー1とポリイミドが平坦に配列しており、ポリマー2／ポリイミド界面では、芳香環が立った状態で配列しているのが分かる。また、ポリマー3／ポリイミド界面では、ポリマー3が丸い塊上になって存在している。

2.2 剥離エネルギーの計算結果

2.1節で求めた安定構造を用いて、界面の剥離エネルギーを計算した。剥離エネルギーは、安定構造における全エネルギー(E_0)と、樹脂、ポリイミドを引き離したときのそれぞれのエネルギー(E_1 , E_2)との差($E_1 + E_2 - E_0$)で求めることができる。剥離エネルギーは界面を引き離すのに必要なエネルギーを表しており、この値が大きいほど剥離強度が強いことを示している。

剥離エネルギーの計算結果を図2に示す。グラフにはピール試験による測定結果も表示した。ピール強度については、ポリマー1の値を100で規格化し、対数表示してある。剥離エネルギーの値から、ポリマー1, 2, 3の順にポリイミドとの剥離強度が強いことが分かる。また、シミュレーションによる結果とピール試験を用いた測定結果が定性的に一致していることが分かる。界面で分子が平坦に配列しているポリマー1はポリイミド層と原子レベルで接触する面積が大きく、界面で樹脂とポリイミドの原子が数多く相互作用をするため剥離強度が強くなり、丸い塊状で存在しているポリマー3はポリイミドと相互作用する原子が少ないため剥離強度が弱くなると考えられる。

2.3 分子の平坦性と相互作用の評価

界面における分子の平坦性と相互作用の強さを詳細に調べるため、樹脂とポリイミドを主に構成している炭素原子に着目し、図3のように樹脂の界面1層とポリイミド層を構成している炭素原子同士が5Å以下の近距離に存在している原子対の数を計算した。5Å以下としたのは、2つの原子間距離が5Åより離れたときは原子間のポテンシャルエネルギーの絶対値が小さく、原子間に働く相互作用は無視できると考えられるからである。

剥離エネルギーの計算結果と、5Å以下に存在している

Fig.1 Steady structures of interface

Fig.2 Result of adhesion energy and peel strength

C-C原子対の数を比較したグラフを図4に示す。この図より、剥離エネルギーが大きい樹脂ほどC-C原子対の数が増えているのが分かる。剥離強度が強い樹脂は、界面において原子レベルで平坦な配列であるためC-C原子対の数が多い、相互作用が強くなっていると言える。

Fig.3 Simple sketch of C-C bond

Fig.4 Comparison between number of C-C bond and adhesion energy

3. 結 言

分子動力学シミュレーションを用いた数値シミュレーションにより樹脂材料同士の界面密着性解析を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) シミュレーションにより得られた剥離エネルギーの計算結果とピール試験による測定結果が定性的に一致した。
- (2) 界面が平坦に配列しているものほど、5 Å以下の近距離に存在しているC-C原子対の数が増え、樹脂とポリイミドの間の相互作用が強くなり、界面の剥離強度が強くなることが分かった。
- (3) 以上のような分子動力学法を用いた樹脂材料界面の密着性解析により、剥離強度の強い材料を効率的に予測・選択することができる。また、界面における原子レベル構造が剥離強度に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなり、これらの知見が将来における材料設計に大いに役立つことが期待される。

4. 参考文献

- 1) 中康弘 他, 材料, Vol.49, No.2, p.170 (2000)
- 2) 岩村栄治, 表面技術, Vol.58, No.5, p.260 (2007)
- 3) T. Iwasaki and H. Miura: Journal of Materials Research, Vol.16, No.6, p.1789 (2001)
- 4) URL : http://accelrys.co.jp/products/accelrys/ms/ms_polymer.html