九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

分子動力学シミュレーションを用いたナノ粒子の低温焼結特性に関する数値解析

松原，典恵

https://doi.org/10.15017/1785394

出版情報：九州大学，2016，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

分子動力学シミュレーションを用いた
ナノ粒子の低温焼結特性に関する
数値解析

松原　典恵

平成２８年７月

目次

第１章　序論..... 1

1.1　緒言　1
1.2　金属ナノ粒子の位置づけ　4
1.3　古典力学に基づいたシミュレーション　6
1.4　分子動力学（MD）法　6
1.5　原子間ポテンシャル　9
1.6　Langevin 方程式と温度制御　12
1.7　本研究の位置づけ　13
1.8　本研究の構成　15
本章の参考文献　16

第２章　温度勾配下における固液界面位置を用いた融点の算出..... 19

2.1　緒言　19
2.2　計算方法　23
2.3　MD セルの可視化方法　25
2.4　固液転移温度の見積もり　25
2.5　結言　32
本章の参考文献　33

第３章　ナノ粒子の融点の粒径依存性..... 35

3.1　緒言　35
3.2　計算方法　36
3.3　ナノ粒子の加熱時の挙動　38
3.4　ナノ粒子の融点の数値計算　41
3.5　ナノ粒子の融点の粒径依存性　53
3.6　結言　55

本章の参考文献 57

第４章　粒子を構成する原子の半径方向位置
に対する自己拡散係数の解析..... **59**

4.1　緒言 59
4.2　計算方法 60
4.3　自己拡散係数の加熱温度依存性 62
4.4　ナノ粒子の低温焼結特性の支配因子 66
4.5　結言 67
本章の参考文献 68

第５章　粒子の焼結現象..... **69**

5.1　緒言 69
5.2　計算方法 70
5.3　2 個のナノ粒子の焼結現象の解析 70
5.4　ナノ粒子焼結メカニズムの考察 80
5.5　結言 83
本章の参考文献 85

第６章　結論..... **87**

謝辞

第１章　序論

1.1　緒言

半導体材料であるシリコン（Si）を用いたデバイスは、電子機器製品を制御するコンデンサ、ダイオード、トランジスタ等の電子部品に使用され、その中で、最近、CO_2 問題を契機として、電力制御を目的としたパワーデバイス（素子）が注目されている[(1)]。パワーデバイスとは電力制御を行う機能を持つ半導体デバイスの総称であり、交流／直流変換を行うインバータ、直流／直流あるいは交流／交流の電圧変換、周波数変換を行うコンバータが有名である。従来、これらデバイスの材料として Si が使用されているが、現在、次世代パワーデバイスとして炭化ケイ素（SiC）および窒化ガリウム（GaN）のワイドバンドギャップ半導体の使用が期待されている。表 1.1 に示すように、工業的に最も多く生産されている結晶多形の一つである六方晶の 4H-SiC、および GaN は、Si に比べてバンドギャップが大きく、絶縁破壊電界強度、電子移動度に優れた材料である。バンドギャップが大きいと価電子帯の電子が伝導体に熱励起しにくくなるため、より高温まで半導体として動作することができ省エネルギー化につながる。一方、同じワイドバンドギャップ半導体でも、SiC と GaN はそれぞれの特徴を活かし、絶縁破壊電界強度が大きな GaN はスイッチングなどの高周波用途、熱伝導率が高い SiC はモータ駆動などの高耐圧・大電力用途に使われ、研究課題も異なる。

表 1.1　　半導体材料の代表的物性値

		Si	4H-SiC	GaN
バンドギャップ	(eV)	1.12	3.26	3.39
電子移動度	(cm^2/Vs)	1350-1400	720-1000	900
絶縁破壊電界強度	(kV/cm)	300	2500-3000	3300
熱伝導率	(W/cmK)	1.5	4.5-4.9	2-3

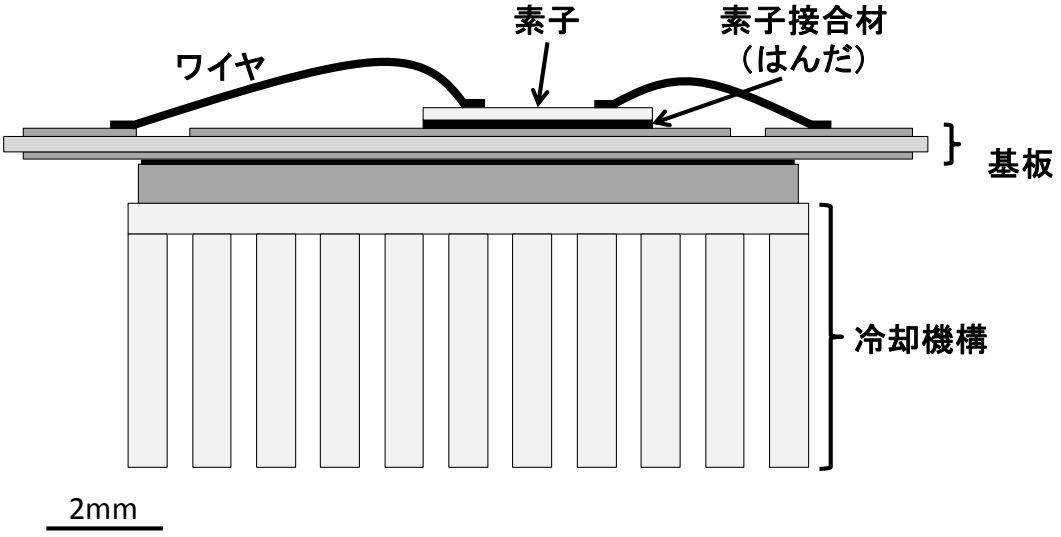

図 1.1　　ワイヤボンディング型パワーモジュールの断面構造の一例

図 1.1 は、自動車に搭載されている一般的なワイヤボンディング型パワーモジュールの断面構造を示す。発熱源である素子で発生する熱を外に逃がし、モジュールの構成部材の熱ダメージを軽減するため、冷却機構が備えられている。現状、半導体デバイスには Si が多く用いられている。一方、SiC 等のワイドバンドギャップ半導体をデバイスに用いた場合、その物性値上 473　K 以上の高温動作も可能であるため、この冷却機構を省略できる。その結果、約 1/10 倍のモジュールの小型化、約 4 倍の省エネルギー化を達成でき、性能が飛躍的に向上する。

しかし、この高温動作領域になると、素子だけでなく、モジュールを構成する、素子を基板に接合する接合材等の他の部材においても耐熱性を確保しなければならないという新たな課題が生じる。例えば、素子用の接合としては、鉛とすずを主成分とする合金（Sn-Pb 合金状態図：図 1.2 ）を用いたはんだ接合が行われている。はんだ成分である Sn-37 mass%Pb は融点が 457 K と低いことから、共晶はんだとして一般的によく知られている接合材料であり、はんだ接合の機構は次の通りである。まず、はんだが液相線以上の温度に加熱されることで融解し液体となる。次に、その液体が素子接合面に濡れ広がり、冷却することで凝固する。最後に、はんだの凝固時に、被接合面で

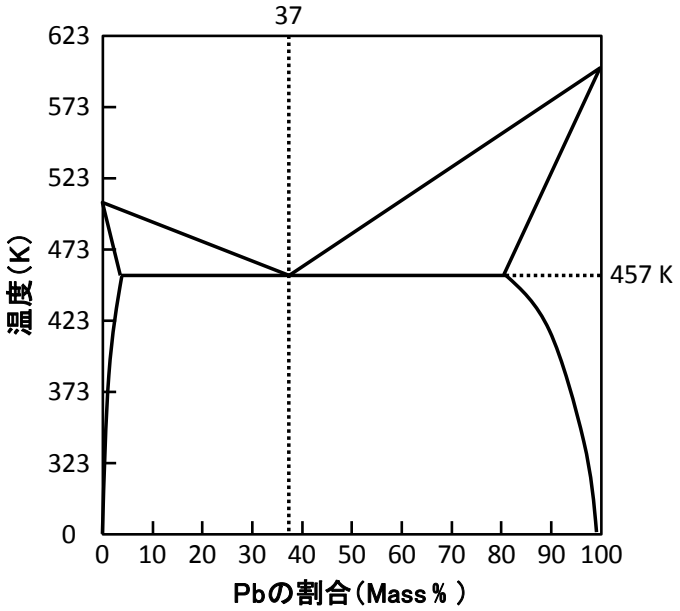

図 1.2　　Sn-Pb 合金状態図

ある金属とはんだとの間で金属間化合物が形成され、はんだ接合が形成される。このように、はんだは融解・凝固現象を用いて接合が形成されるため、その耐熱性ははんだの融点に依存する。

共晶はんだにおいて、高耐熱性が要求される用途では、Sn、Pb、Au、Bi、Zn の添加による融点の高温化が検討されている[(2),(3),(4),(5)]。素子接合用途として接合性を確保するためには、素子の動作温度 +50 K 以上の耐熱性が必要であると言われている。473 K 以上の SiC 高温動作素子に用いる場合、その接合材には 523 K 以上の耐熱性が必要とされ、SiC はこの目標を達成できるが、この領域の耐熱性を有するはんだ技術は確立されていない[(6)]。さらに、高耐熱性と同時に低温接合性が求められている。素子接合時の加熱により素子自体が損傷を受けるため、素子接合温度を 573 K 以下にする必要がある。このように、素子接合材には、523 K 以上の高耐熱性と 573 K 以下の低温接合性が要求されている。従来のはんだのように、融解・凝固過程を接合原理とする接合技術では、573 K 以下で接合を行い、接合後は 523 K 以上の耐熱性を有する特性を両立することは難しい。そこで、従来の素子接合材に替わる新たな接合技術として、金属ナノ粒子を融点より低い 473 K 以下の温度で加熱し素子を接合する、新たな接合技術が研究され始めた。しかし、高温耐

熱性が不十分なため、実用化には至っていない。そこで、本研究では、ナノ粒子の低温焼結性の支配因子を明らかにし、高温動作素子接合技術の開発につなげる基礎知見を得ることを目的とした。

1.2　金属ナノ粒子の位置づけ

粒子を大きさで分類する場合、粒径 1 μm 以上のものをマイクロ粒子、粒径 0.1 μm 未満のものをナノ粒子、と称する。それぞれの粒子加熱時の特徴は次の通りである。

マイクロ粒子は、その融点以下の温度で原子の自己拡散が生じ、マイクロ粒子が互いに凝着、凝集して結合体になることが知られており、これを焼結と称している。粒子の焼結の中でも固相焼結とは、融点以下の温度において粒子全体が融解することなく、原子の拡散により粒子間に結合が生じ接合する現象を指す。焼結現象は、焼結理論として学問的に体系化され、粉末冶金、窯業等の産業で古くから応用されている。焼結温度は融点直下の高温であり、

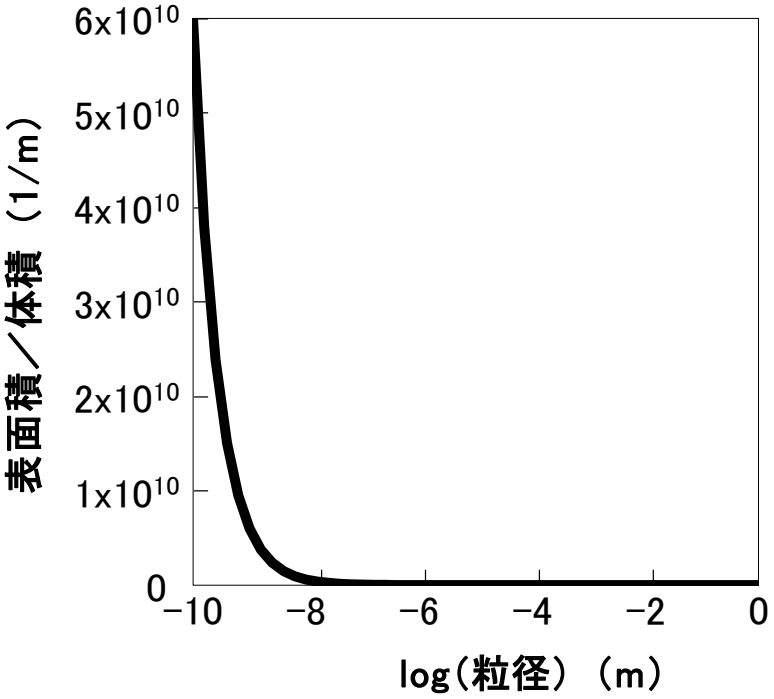

図 1.3　　1 粒子当たりの表面積／体積と粒径の関係

材料によりその温度は異なるが、おおよそ 1273 K 以上の温度が必要である。粒径 0.1 μm 未満のナノ粒子について、融点よりも大幅に低い温度で粒子が融解する融点降下現象[7] が良く知られている。融点降下現象は、粒径がナノサイズになると、粒子 1 個を構成する全原子数に対する表面原子数の割合が増大し、表面エネルギーの影響を無視できなくなり、表面が極めて活性状態になるために生じると説明されている[8]。粒子 1 個の全原子数に対する表面原子数の割合を計算した結果を図 1.3 に示す。図に示す通り、粒径 10^{-9} m 以下の領域で表面原子数の割合が顕著に増加する。このように、粒子の融点降下とは、融点以下の温度において粒子全体が融解する現象のことである。さらに、粒子の融点降下現象を用いた接合とは、融点以下の温度において粒子全体が融解し液滴になり、液体が表面張力により一体化した後に冷却により凝固する現象を指す。この融点降下現象を利用して、キャパシタ[9]、ソーラーシステム[10]、金属ナノインク[11]、金属配線[12] および金属回路[13],[14] への用途開発が近年進んでいるが、ナノ粒子はその表面活性の高さから、粒子の凝集が激しくハンドリングが非常に難しいという問題点が顕在化している。それに対し、粒子の凝集を防ぐために粒子表面に有機物からなる修飾材を付加する技術が開発されているが、図 1.3 に示した通り、表面積の割合が増加すると粒子表面の修飾材の量も急激に増加する。したがって、先に述べた素子損傷を回避するための要件となる 573 K 以下の低温加熱では粒子表面の修飾材が十分に熱分解されないため、粒子間の焼結が阻害される。以上述べた理由により、本研究のターゲット領域である半導体デバイスの接合分野において粒径 10^{-9} m 以下のナノ粒子の活用例は少ない。

一方、ナノ粒子のなかでも、図 1.3 に示したように、粒径数十 nm の粒子は、粒径数 nm の粒子ほど比表面積が大きくないため凝集力が小さく、取り扱いが容易である。さらに、粒径数十 nm の粒子であれば、マイクロ粒子では焼結が進行しない温度領域、具体的には 573 K 以下といった低温においても焼結が進行する特徴も有する。そのため、本研究が対象としている素子接合分野での活用が期待されている[15],[16]。

著者は、平均粒径 90 nm の Ni ナノ粒子を用いた接合材で金属電極を有する Si 素子の基板への接合に成功した[17],[18]。その中で、573 K の加熱後の断面 TEM（Transmission Electron Microscope）観察の結果、Ni ナノ粒子が融解、凝固している現象は観察されず、粒子間にネッキングが生じていることを確認した。この結果は、Ni の融点 T_m（*Melting Temperature* =1728 K）よりも大

幅に低く、マイクロ粒子では焼結が起こらない加熱温度域である T =573 K（T/T_m =0.33）において、Ni ナノ粒子は融解することなく結合することを示す。しかし、そのメカニズム解析には至っていない。

1.3　古典力学に基づいた計算機シミュレーション

ナノ粒子を用いた接合メカニズム解析には、原子の挙動を知る必要があるため、計算機シミュレーションを用いた解析手段が有効である。計算機シミュレーションでは、世界トップクラスの大規模、高性能なスーパーコンピュータ京を代表とするスーパーコンピュータを用いることで、実際の観察で必要となるコストと時間が大幅に節約できるだけでなく、ピコ秒毎の原子の動きを解析することができる。

計算機シミュレーションの中でも古典力学に基づいたシミュレーションは、原子の微視的な運動を追跡して物理現象を理論的に解明する手法である。その解析手法は二つに大別され、分子動力学（MD; Molecular Dynamics）法とモンテカルロ法である。前者は、それぞれの原子に対して運動方程式を数値的に逐次解くことにより、粒子の位置と速度の時間発展を追っていく方法である。後者は、乱数を利用した計算を繰り返すことにより近似解を求めるシミュレーション技法の総称である。MD 法、モンテカルロ法ともに、速度論における系のマクロ評価に関して同等の結果が得られることが既に実証されている。以下、確率論的に平衡分布をつくるモンテカルロ法ではなく、運動方程式を数値積分して粒子の挙動を追跡する本研究に用いた MD 法について記述する。

1.4　分子動力学（MD）法

MD 法は、系を構成する各原子について運動方程式を逐次数値解析することにより、原子の位置と速度を求める手法[(19),(20),(21),(22)] で、古典力学に基づいた手法である。本研究では、運動方程式に *Newton* 運動方程式、あるいは、原子のブラウン運動を記述する確率的な運動方程式である *Langevin* 運動方程式用いた（1.6 項で後述）。*Newton* 運動方程式は以下のように記述できる。

$$m_i \dot{v}_i(t) = F_i(x(t)) \qquad (1-1)$$

ここで、m_i は質量、$\dot{v}_i(t)$ は原子 i の速度ベクトル、$x(t)$ は原子の位置、$F_i(x(t))$ は原子間相互作用を表している。

MD 法は、前述したように原子一個について古典的なニュートン運動方程式を適用し、それを逐次数値的に解くことによって、原子の運動を追跡する手法である。計算過程で得られる原子の位置および速度からマクロな物性値を計算することができる。計算を行う上で、系の環境条件を設定する必要がある。その設定された巨視的な制約としての環境条件に対して現れる微視的状態の集合をアンサンブルと言う。例えば、粒子数(N)、体積(V)、全エネルギー(E)を一定にした場合に得られる原子群の位置と運動量の分布状態の集合を *NVE* アンサンブルと言う。他にも、全エネルギーの代わりに温度(T)を一定にした *NVT* アンサンブル、圧力(P)を一定にした NVP アンサンブルがある。本研究では、原子数、体積が一定の条件下のもと、ある加熱温度における原子の拡散に関する解析を行うことが目的であるため *NVT* アンサンブルを採用した。

MD シミュレーションの計算方法は次の通りである。まず、原子の初期位置と初期速度を与える。原子の初期位置は結晶構造位置に配置する。次に、後述する原子間ポテンシャルを用いて各々の原子に働く力を計算する。原子間ポテンシャルとして種々のポテンシャル式が提唱されているが、それぞれ一長一短があるため、求めたい特性にあったポテンシャルを選定することが重要である。次に、差分法を用いて原子位置を更新する。差分法とは、連続的な原子の動きを細かい時刻Δt に刻んで数値解析する手法である。このΔt は計算精度に影響を与える。Δt が過剰に小さすぎると、積分誤差により精度を欠いた計算結果となる。一方、Δt が大きいと計算精度が低くなり発散する。一般的に、原子振動の 1/1000 程度のΔt が設定される。次に、ポテンシャルエネルギー、運動エネルギーの総和となる全エネルギーを算出し、温度等の物性値の制御を行う。その後、原子に働く力を計算し、原子の位置を更新し、さらに系の温度を算出して制御し、これら一連のループを繰り返す。計算途中の原子位置を出力すれば、原子位置の可視化解析が行える。

差分法では、適当な方法で運動方程式を近似する必要がある。微分法演算子による記述を有限差分演算子による記述に変更しなければならないが、この時に生じる誤差の程度は近似手法に依存する。本研究では *Velocity Verlet* アルゴリズムによる近似法[23] を用いた。この方法を用いると、Δt 後の原

子の位置は次のように表わされる。

$$x(t_n+\Delta t)=x(t_n)+\dot{x}(t_n)\Delta t+F(t_n)\frac{\Delta t^2}{2m}+O[(\Delta t)^3] \qquad (1-2)$$

ここで、$x(t_n)$ は位置、$\dot{x}(t_n)$ は速度、$F(t_n)$ は原子間相互作用、m は質量、$O[(\Delta t)^3]$ は局所誤差を表す。

また、1.6 項で後述する *Langevin* 方程式のΔt について、*W. F. Gunsteren* らが提案した[24] 3 次のオーダーで正確な運動方程式の近似法を用いた。この方法によると、Δt 秒後の原子の位置は次のように表わされる。

$$\begin{aligned}x(t_n+\Delta t)=&\,x(t_n)[1+e^{-\gamma\Delta t}]-x(t_n-\Delta t)e^{-\gamma\Delta t}\\&+m^{-1}F(t_n)(\Delta t)^2(\gamma\Delta t)^{-1}[1-e^{-\gamma\Delta t}]\\&+m^{-1}\dot{F}(t_n)(\Delta t)^3(\gamma\Delta t)^{-2}\left[\frac{1}{2}\gamma\Delta t[1-e^{-\gamma\Delta t}]-[1-e^{-\gamma\Delta t}]\right]\\&+X_n(\Delta t)+e^{-\gamma\Delta t}X_n(-\Delta t)+O[(\Delta t)^3] \qquad (1-3)\end{aligned}$$

ここで、$x(t_n)$ は位置、γ は摩擦係数、m は質量、$F(t_n)$ は力、$X_n(\Delta t)$ ランダム変数、$O[(\Delta t)^3]$ は局所誤差を示す。ランダム変数$X_n(\Delta t)$ はランダム力$R(t)$ の積分で次のように表わされる。

$$X_n(\Delta t)\equiv(m\gamma)^{-1}\int_{t_n}^{t_n+\Delta t}\left[1-e^{[-\gamma(t_n+\Delta t-t)]}\right]R(t)dt \qquad (1-4)$$

本研究で用いている MD シミュレーションでは、原子に働く力を量子力学により求める第一原理計算よりも大規模な計算、すなわち、数十万個の原子を取り扱うことが可能である。しかし、実際の金属（バルク）に比べれば少ない原子数であるため、バルクの性質を計算するには十分と言えない。そこで、表面の影響を無視できる場合は周期的境界条件を用いる。周期的境界条件とは、設定した計算セルと同じものが周囲にも同じように周期的に並んでいると人為的に設定する境界条件である。周期的境界条件を設定した系外に原子が飛び出した場合、向かい側の面から入ってくるように設定するため、擬似的にバルクの状態を作り出すことが可能となる。

1.5　原子間ポテンシャル

MD シミュレーションは、古典力学に基づき、各々の原子について *Newton* 方程式を逐次数値解析することで原子の運動を追跡する手法である。原子間力の正確さが計算の信頼性に大きな影響を与える。原子間相互作用力は原子間ポテンシャルを原子の位置で 1 回微分することにより求めることができる。原子間力は、系に含まれる原子すべてについて、原子位置と原子番号が与えられれば、原理的には一義的に決定される。このように、原子番号のみで決定されるポテンシャルを第一原理ポテンシャル[(25)] と言う。第一原理ポテンシャルを用いた第一原理計算は数多く報告されている[(26)] が、計算では電子波動関数を計算する必要があるため、計算時間が莫大となり、取り扱える原子数に限りがある。そこで、計算時間の短縮化、また、取り扱う原子数の増大を目指し、第一原理計算あるいは実験的に求められた物性値に原子間ポテンシャルをフィッティングした経験的ポテンシャルが提案されている[(27),(28),(29),(30)]。

その中で、2 体間ポテンシャルが最も単純である。2 体間ポテンシャルでは、系内の２つの原子（A、B）について、全エネルギー（E_{tot}）が A、B の原子間距離r_{AB} の関数を用いて次のように表わされる。

$$E_{tot} = -\frac{1}{2}\sum_{A、B(\neq A)} \Phi(r_{AB}) \qquad (1-5)$$

ここで、Φ はポテンシャルを記述する関数である。提案されている 2 体間ポテンシャルの中でもメジャーなポテンシャルである、*Hard sphere*、*Lennard-Jones*、*Morse* ポテンシャルについて説明する。

第一に、*Hard sphere*（剛体球）ポテンシャルでは、原子Ａ－Ｂ間の距離r において、$r > r_0$ の領域では相互作用はなく、$r \leq r_0$ では無限大の反発力が生じると定義されており、次のように表現される。

$$\Phi(r) = \{\infty \ldots (r \leqq r_0)、\quad 0 \ldots (r > r_0)\} \qquad (1-6)$$

ここで、r_0 は位置である。*Hard sphere* ポテンシャルは最も単純な剛体球

を現す 2 体間ポテンシャルであるため計算が容易であるが、このポテンシャルでは分子を再現することができない。

次に、*Lennard-Jones* ポテンシャルは原子 $A-B$ 間の距離 r の関数として、次のように表わされる。

$$\Phi(r) = \left(\frac{\lambda}{r}\right)^n - \left(\frac{\lambda}{r}\right)^m \qquad (1-7)$$

ここで、$\Phi(r)$ はポテンシャルエネルギー、λ は定数であり、右辺の第 1 項は斥力項、第 2 項は引力項である。*Hard sphere* ポテンシャルと異なり、*Lennard-Jones* ポテンシャルでは引力項が加味される。そのため、*Van Der Waals* 力により結合している不活性ガス分子について表現することができ、一般的に $n = 12$、$m = 16$ が使用される。原子間距離が小さい場合、大きな斥力が働くため原子間距離は大きくなる。原子間距離が大きくなると、引力と斥力がつり合い、原子に働く力が 0 となる距離 $r_0 = 2^{\frac{1}{6}}\lambda$ が存在する。この時、2 原子間に働くポテンシャルエネルギーは最小値となる。さらに原子間距離が大きくなると、引力が斥力より優位になるため、2 原子間に引きつけあう力が働く。各原子に働く力 $f(r)$ は、ポテンシャル $\Phi(r)$ の空間微分で求められる。

$$f(r) = -\frac{d\Phi(r)}{dr} = 4\varepsilon\left\{\frac{12}{\lambda}\left(\frac{\lambda}{r}\right)^{13} - \frac{6}{\lambda}\left(\frac{\lambda}{r}\right)^{7}\right\} \qquad (1-8)$$

ここで、ε は定数である。但し、*Lennard-Jones* ポテンシャルでは引力項が加味されただけであるため、バルクを表現することはできない。

最後に、*Morse* ポテンシャルは次のように表わされる。

$$\Phi(r) = De^{\{-2A(r-r_0)\}} - 2De^{\{-A(r-r_0)\}} \qquad (1-9)$$

ここで、$\Phi(r)$ はポテンシャルエネルギー、D、A、r_0 はそれぞれバルク材料について実験的に求められた凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率にフィッティングすることにより決定される定数であるため、バルクも再現することができる。しかし、安定構造が最密充填構造となるため fcc 構造を表すこ

とはできるが、bcc 構造を表すことは難しい。

以上、2 体間ポテンシャルとして、*Hard sphere*、*Lennard-Jones*、*Morse* ポテンシャルについて述べたが、次に、原子が 3 個以上になった場合を考える。原子A、B、Cがあるとき、系の全ポテンシャルエネルギーは、すべての原子間距離$A-B$、$A-C$、$B-C$のエネルギーの総和 E_{tot} で表わされる。

$$E_{tot} = \Phi(r^{AB}) + \Phi(r^{AC}) + \Phi(r^{BC}) \qquad (1-10)$$

各々の原子には、それぞれのポテンシャルエネルギーに応じて原子間力が作用する。原子が N 個の場合、全ポテンシャルエネルギーは次のように表わされる。

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1(\neq\alpha)}^{N}\Phi(r^{\alpha\beta}) = \sum_{\alpha<\beta}\Phi(r^{\alpha\beta}) \qquad (1-11)$$

$\Sigma_{\alpha<\beta}$ は $\alpha<\beta$ となる全ての α、β の組み合わせを意味する。$A-B$、$B-A$ をダブルカウントしないように係数 1/2 をかけている。原子 α に働く原子間力の i 成分 f_i^{α} は、ポテンシャルエネルギーの空間勾配で与えられるため、次のように表わされる。

$$\mathrm{f_i^{\alpha}} = -\frac{\partial \mathrm{E_{tot}}}{\partial \mathrm{x_i^{\alpha}}} = -\sum_{\beta=1(\neq\alpha)}^{\mathrm{N}}\frac{\partial\Phi(\mathrm{r^{\alpha\beta}})}{\partial \mathrm{r^{\alpha\beta}}}\frac{\partial \mathrm{r^{\alpha\beta}}}{\partial \mathrm{x_i^{\alpha}}} = \sum_{\beta=1(\neq\alpha)}^{\mathrm{N}}\frac{\partial\Phi(\mathrm{r^{\alpha\beta}})}{\partial \mathrm{r^{\alpha\beta}}}\frac{\mathrm{r_i^{\alpha\beta}}}{\mathrm{r^{\alpha\beta}}} \qquad (1-12)$$

$$(\mathrm{r^{\alpha\beta}})_{\mathrm{i}} = \mathrm{x_i^{\beta}} - \mathrm{x_i^{\alpha}} \qquad (1-13)$$

この式は *Hellmann-Feynman* 則とよばれている。例えば、A原子に働く力を求めるには、式（1－10）を式（1－12）に代入すればよい。

$$\mathrm{f_i^A} = -\frac{\partial \mathrm{E_{tot}}}{\partial \mathrm{x_i^A}} = \frac{\partial\Phi(\mathrm{r^{AB}})}{\partial \mathrm{r^{AB}}}\frac{(\mathrm{r^{AB}})_{\mathrm{i}}}{\mathrm{r^{AB}}} + \frac{\partial\Phi(\mathrm{r^{AC}})}{\partial \mathrm{r^{AC}}}\frac{(\mathrm{r^{AC}})_{\mathrm{i}}}{\mathrm{r^{AC}}} \qquad (1-14)$$

さらに、多数の原子を含む場合、全ての原子の組み合わせに対して式（1－11）のポテンシャルエネルギーを計算する。

Lennard-Jones ポテンシャルは、原子間距離が大きくなってもポテンシャルの値が有限であるため、一般的に、ある程度離れた原子からの力は受けな

いようにカットオフする。カットオフ距離はポテンシャルパラメータとして適切な値を設定し、カットオフの方法は計算結果に影響が出ないよう設定する必要がある。単純にカットオフすると、カットオフ距離 r_c においてエネルギーの不連続が生じるため、エネルギー値がカットオフ距離で0 になるように関数をシフトする必要がある。

$$\Phi_s = \left\{\Phi(r) - \Phi(r_c) \quad \cdots (r \leq r_c), \qquad 0 \quad \cdots (r > r_c)\right\} \tag{1-15}$$

(1-15) 式をシフトポテンシャル Φ_s と言う。しかし、単にシフトするだけでは、エネルギー値が連続であっても、原子に働く力、すなわち、エネルギーの微分値が連続ではなくなる。そのため、エネルギーの微分値もカットオフ距離で0 になるようシフトする必要がある。

$$\Phi_{sf} = \left\{\Phi(r) - \Phi(r_c) - \frac{d\Phi(r_c)}{dr}(r - r_c) \quad \cdots (r \leq r_c), \qquad 0 \quad \cdots (r > r_c)\right\} \tag{1-16}$$

これをシフトフォースポテンシャル Φ_{sf} と言う。あるいは、ポテンシャル関数にカットオフ関数 Φ_{cut} をかける手法として以下の式が提案されている。

$$\begin{aligned}
&\Phi_{cut} = f_{cut}(r)\Phi \\
&f_{cut}(r) = 1 \quad \ldots (r \leq R_1), \\
&f_{cut}(r) = \frac{1}{2}\left[1 + cos\left\{\frac{\pi(r - R_1)}{R_2 - R_1}\right\}\right] \quad \cdots (R_1 < r \leq R_2), \\
&f_{cut}(r) = 0 \quad \cdots (r > R_2)
\end{aligned} \tag{1-17}$$

ここで、R_1、R_2 は切り捨てが始まる距離と終わる距離を表わす。

1.6 Langevin 方程式と温度制御

外部加熱を行う場合、1.5 項で説明した原子間ポテンシャルとは別に、温度制御を行う必要がある。MD シミュレーションの温度制御は、原子群の速

度の大きさを制御することにより行われる。*Langevin* 方程式では、系を熱浴に浸すことにより系の温度を制御する。N 個の原子から成る系の *Langevin* 方程式は以下のように表わされる。

$$m_i\dot{v}_i(t) = m_i\gamma_i v_i(t) + F_i(x(t)) + R_i(t) \qquad (1-18)$$

ここで、$\dot{v}_i(t)$ は原子 i の速度ベクトル、m_i は質量、γ_i は摩擦係数、$x(t)$ は原子の位置、右辺第 1 項は摩擦力、第 2 項は原子間相互作用 $F_i(x(t))$、第 3 項 $R_i(t)$ はランダム力を表わしている。ランダム力はガウス分布に従い、異なる 2 つの時刻 $t \neq t'$ でランダム力、速度または相互作用力はマルコフ過程に従うとする。すなわち次の関係を仮定する。

$$< R_i(0)R_j(t) >= 2m_i\gamma_i kT_{ref}\delta_{ij}\delta(t) \qquad (1-19)$$

$$W(R_i) = [2\pi < R_i^2 >]^{-\frac{1}{2}} e^{\left\{-\frac{R_i^2}{2<R_i^2>}\right\}} \qquad (1-20)$$

$$R_i = 0 \qquad (1-21)$$

$$< v_i(0)R_j >= 0 \quad \cdots t \geq 0 \qquad (1-22)$$

$$< F_i(0)R_j >= 0 \quad \cdots t \geq 0 \qquad (1-23)$$

ここで、＜ ...＞は平衡状態における平均値を表わす。また、δ_{ij} は二変数関数であるクロネッカーのデルタ、k はボルツマン定数、T_{ref} は設定温度、$W(R_i)$ はランダム力の確率分布である。このように、本研究では *Langevin* 方程式を用いて温度制御を行った。

1.7　本研究の位置づけ

パワーデバイスの低 CO_2 化に対処するため、Si に代わり素子として耐熱性が高い SiC の適用が検討されている。一方、その素子接合に関しては、高耐熱化が達成されておらず、従来のはんだ接合では高耐熱化に限界がある。それに対し、金属ナノ粒子は、低温接合性と高耐熱性を両立しうる材料であるため実用化に合わせた研究も進んでいるが、その焼結メカニズム等の基礎研究についての報告は少ない。今後、ナノ粒子の実用化を加速するためには、焼結メカニズムの基礎的解明が急務となっている。本研究では、MD シミュ

レーションを用いて、図.1.4 に示す研究領域をターゲットとした金属ナノ粒子の低温焼結挙動の解明を目的とした。

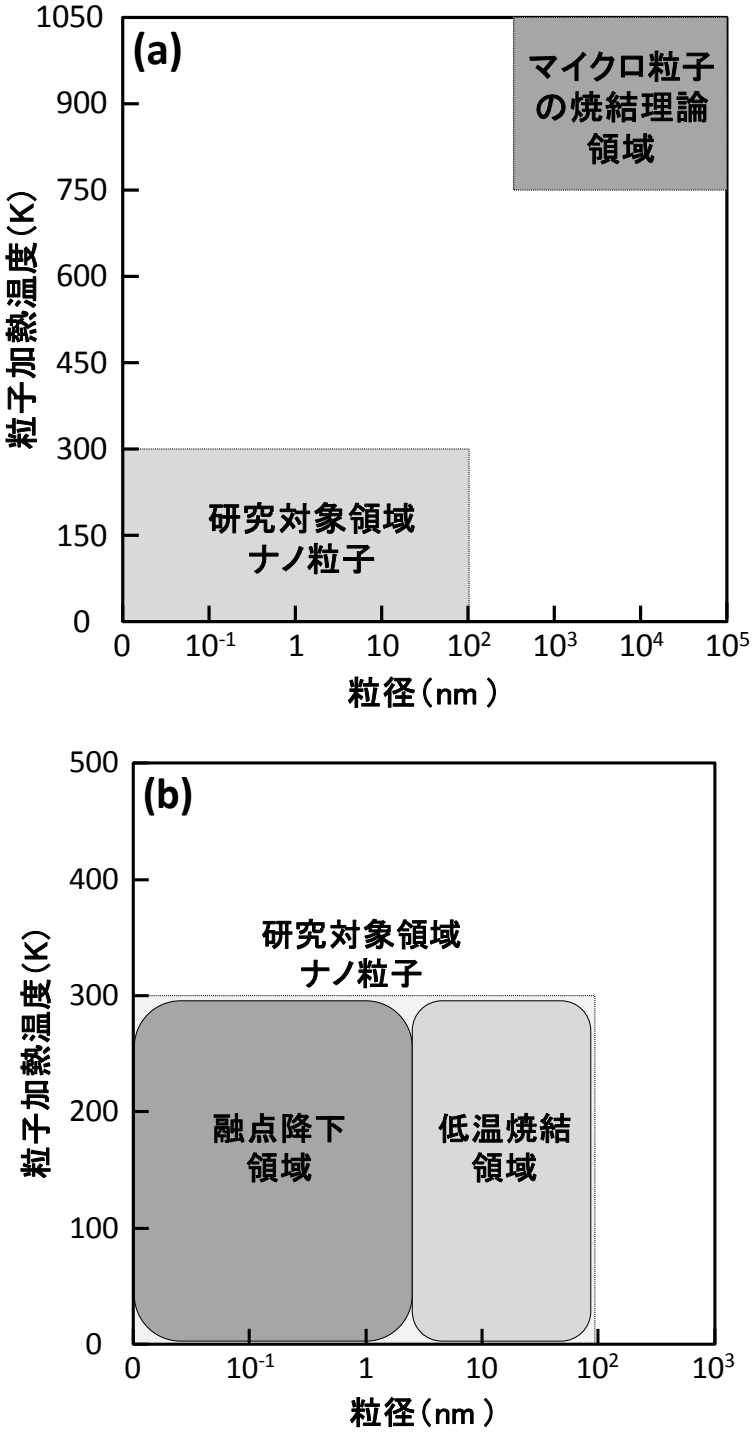

図 1.4　　粒子加熱温度および粒径と本研究の対象領域

(a) 全体図，(b) 粒径 10^3nm 以下の領域の拡大図

1.8　本研究の構成

第 1 章では、本研究の背景と目的を論じた。

第 2 章では、金属ナノ粒子の焼結挙動を解明するに先立ち、粒子と同質材料であるバルク Fe の融点を求める必要がある。そこで、温度勾配を有する MD セル内に発生する固液界面位置から固液相転移温度を見積もる独自の計算手法により、バルクの融点を求めることを本章の目的とした。

第 3 章では、第 2 章で求めたバルクの融点に基づき、ナノ粒子の粒径とその融点との関係を、MD 計算を用いて明らかにすることを目的とした。

第 4 章では、第 3 章で求めたナノ粒子径で決定される融点以下の温度で粒子 1 個を加熱した時の原子の挙動を、低温焼結性支配因子に影響を与えると推論したので、粒子の半径方向位置に対する原子の自己拡散係数とその温度依存性ついて解析することを目的とした。

第 5 章では、焼結現象を再現するために 2 個の粒子の加熱を行い、従来の固相焼結理論で解釈できるかを検討し、第 4 章で得られた原子の自己拡散係数の半径方向位置からの距離依存性の結果、および、固相焼結理論との比較の結果から、低温焼結性の支配因子を明らかにすることを目的とした。

第 6 章において本研究を総括し、主たる結論を述べた。

本章の参考文献

(1) William E. Newell, "Power Electronics---Emerging from Limbo ", IEEE Transactions on Industry, Vol.IA-10, Iss.1(1974), pp.7-11.

(2) Jong Hoon Kim, Sang Won Jeong and Hyuck Mo Lee, "Thermodynamics-Aided Alloy Design and Evaluation of Pb-free Solders for High-Temperature Applications", Materials Transactions, Vol.43, No.8(2002), pp.1873-1878.

(3) M. Rettenmayr, P. Lambracht,B. Kempf and M. Graff, "High Melting Pb-Free Solder Alloys for Die-Attach Applications", Advanced Engineering Materials, Vol.7, Iss.10(2005), pp.965-969.

(4) Seongjun Kim, Keun-Soo Kim, Sun-Sik Kim, Katsuaki Suganuma, Goro Izuta, "Improving the Reliability of Si Die Attachment with Zn-Sn-Based High-Temperature Pb-Free Solder Using a TiN Diffusion Barrier", Journal of Electronic Materials, Vol.38, No.12(2009), pp.2668-2675.

(5) K. Suganuma and S. Kim, "Ultra Heat-Shock Resistant Die Attachment for Silicon Carbide With Pure Zinc", IEEE Electron Device Letters, Vol.31, Iss.12(2010), pp.1467-1469.

(6) F. Kato、 F. Lang、 S. Rejeki、 H. Nakagawa、 H. Yamaguchi、 H. Sato, "Precise Chip Joint Method with Sub-micron Au Particle for High-density SiC Power Module Operating at High Temperature", IMAPs HiTEN(2013), pp.254-259.

(7) Ph. Buffat and J-P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles", Phys. Rev. A, Vol.13, Iss.6(1976), pp.2287-2298.

(8) 宇田雅広, "超微粒子の特性とその応用 ", 電気評論, Vol.67, No.9(1982), pp.770-775.

(9) L. Habeom, Journal of materials chemistry A, Vol.3, Iss.16(2015), pp.8339-8345.

(10) Alibakhsh Kasaeian, AminToghiEshghi and MohammadSameti, " Renewable & Sustainable Energy Reviews", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.43(2015), pp.584-598.

(11) Heng Pan, Seung H Ko and Costas P Grigoropoulos, "Thermal sintering of solution-deposited nanoparticle silver ink films characterized by spectroscopic ellipsometry", Applied Physics Letters, Vol.93, Iss.23(2008), pp.234104,1-3.

(12) Dongyue Zhang, Guisheng Zou,Lei Liu, Yingchuan Zhang, Chen Yu, Hailin Bai and Norman Zhou,"Synthesis with Glucose Reduction Method and Low

Temperature Sintering of Ag-Cu Alloy Nanoparticle Pastes for Electronic Packaging", Materials Transactions, Vol.56, No.8(2015), pp.1252-1256.
(13) Tao Wang, Xu Chen, Guo-Quan Lu and Guang-Yin Lei, "Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection", Journal of Electronic Materials, Vol.36, Iss.10(2007), pp.1333–1340.
(14) Seok-min Kim, Jinsu Kim, Jiseok Lim, Minseok Choi, Shinill Kang, Sukwon Lee and Hyuk Kim, "Nanoimprinting of conductive tracks using metal nanopowders ", Applied Physics Letters, Vol.91, Iss.14(2007), pp.143117,1-3.
(15) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K.F. Kobayashi, "Metal–metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles", Acta Materialia, Vol.53, Iss.8(2005), pp.2385-2393.
(16) Xiao Cao, Tao Wang, Khai DT Ngo and G-Q Lu, "Characterization of lead-free solder and sintered nano-silver die-attach layers using thermal impedance", IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Vol.1, Iss.4(2011), pp.495-501.
(17) 松原 典恵, 石川 信二, 宇野 智裕, 清水 隆之, “Ni ナノ粒子を用いた高温実装用ダイアタッチ技術の検討”, 第 21 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム Mate2015 論文集, Vol.21(2015), pp.117-1122.
(18) 松原 典恵, 石川 信二, 宇野 智裕, 清水 隆之, "高温実装用 Ni ナノ粒子ダイアタッチ材の接合プロセスと信頼性の検討", スマートプロセス学会誌, Vol.4, No.4(2015), pp.190-195.
(19) J. M. Haile, “*Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*", Wiley Professional Paperback Edition(1997).
(20) M.P. Allen, D.J. Tildesley, "*Computer Simulation of Liquids*", Oxford Science Publications(1989).
(21) Dieter Heermann, "*Computer Simulation Methods in Theoretical Physics Second Edition*", Springer-Verlag(1990).
(22) G. Ciccotti, "*Molecular-Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*", Elsevier Science Ltd.(1987).
(23) William C Swope, Hans C Andersen, Peter H Berens and Kent R Wilson, "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters", The Journal of Chemical Physics, Vol.76, Iss.1(1982), pp.637-649.
(24) W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen, "Algorithms for brownian dynamics", Molecular Physics, Vol.45, Iss.3(1982), pp.637-647.
(25) K.W. Jacobsen, J.K. Norskov and M.J. Puska, "Interatomic interactions in

the effective-medium theory", Physical Review B, Vol.35, Iss.14(1987), pp.7423-7442.

(26) I. Stich, R.Car and M. Parrinello, "Structural, bonding, dynamical, and electronic properties of liquid silicon: An ab initio molecular-dynamics study", Physical Review B, Vol.44, Iss.9(1991), pp.4262-4274.

(27) L.A. Girifalco and V.G. Weizer, "Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals", Physical Review, Vol.114, Iss.3(1959), pp.687-690.

(28) J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties", Physical Review B, Vol.38, Iss.14(1988), pp.9902-9905.

(29) J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems", Physical Review B, Vol.39, Iss.8(1989), pp.5566-5568(R).

(30) Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon", Physical Review B, Vol.31, Iss.8(1985), pp.5262-5271.

第２章　温度勾配下における固液界面位置を用いた融点の算出

2.1　緒言

本研究の目的は、ナノ粒子の低温焼結性の支配因子を明らかにすることである。焼結は融点より低い温度で加熱することが条件であり、融点が重要なパラメータのひとつとなるが、MD シミュレーションを用いた場合、融点を正確に求めることは難しい。そこで本章では、粒子の融点を解析する前段階として、温度勾配のある MD セル内に発生する固液界面位置から融点を算出する独自の計算手法でバルクの融点を求めた結果を述べる。

金属ナノ粒子は、素子接合材料としての活用が期待され、貴金属である Au[(1)]、Ag[(2)]、Cu[(3)] ナノ粒子の研究がさかんに行われている。それに対し、Fe は熱伝導率が低く、放熱性に劣るため、Fe ナノ粒子を素子接合材料に用いる研究は多くなされていないが、供給の規模、経済性、工学的信頼性の面に優れる利点を有するため、産業利用の価値が高い。一方、著者の研究によると、素子接合材料として用いられる金属ナノ粒子は、融点降下による融解、凝固ではなく焼結により粒子間に結合が生じ、接合していることが推測された[(4),(5)]。従って、ナノ粒子の焼結挙動を調べることが重要な課題となる。ここで、本研究における融解、焼結の定義を示す。粒子の融解とは、粒子全体が融けた状態のことを指す。この時、粒子を構成する原子を可視化すると、どの方向から観察しても格子像が確認できない状態となる。一方、粒子の焼結は、融点以下の温度において粒子全体が融解することなく、原子の拡散により粒子間に結合が生じ接合する現象を指す。

Fe ナノ粒子の焼結挙動については、*N.H. Nguyen* 等が MD シミュレーションを用いて解析[(6)] しているが、対象としている Fe 粒子の粒径が数 nm であり、加熱により粒子が融解しているため、焼結現象の解析としては不十分である。一方、取り扱う原子数が巨大である粒径 10 nm 以上で、かつ、熱伝導率が低いために素子接合材料としてはまり着目されていない Fe ナノ粒子を対象に、焼結現象に着目した MD シミュレーションの解析報告は少ない。

第 1 章で述べたように、MD シミュレーションでは原子間ポテンシャルの選択が非常に重要となる。ここでは、Fe に関連したポテンシャルを説明す

る。例えば、*Lennard-Jones* ポテンシャルは 2 体間ポテンシャルとして単純なポテンシャル系であるが、実際の材料を表現するには不十分である。同じく 2 体間ポテンシャルである *Morse* ポテンシャルは金属などに応用されるポテンシャルであり、*Johnson* ポテンシャルは bcc 構造であるα- Fe を表現するためにつくられたポテンシャルである。式(2-1)～(2-4) にα- Fe のr における *Johnson* ポテンシャル $\Phi(r)$ を示す。

$$\Phi(r) = \varphi_1(r) \qquad \cdots (1.9\ \mathring{A} < r < 2.4\ \mathring{A}) \tag{2－1}$$

$$\Phi(r) = \varphi_2(r) \qquad \cdots \left(2.4\ \mathring{A} < r < 3.0\ \mathring{A}\right) \tag{2－2}$$

$$\Phi(r) = \varphi_3(r) \qquad \cdots (3.0\ \mathring{A} < r < 3.44\ \mathring{A}) \tag{2－3}$$

$$\varphi_i(r) = a_i(r - b_i)^3 + c_i r + d_i \tag{2－4}$$

ここで、a_i、b_i、c_i、d_i はポテンシャルパラメータである。式（2-1）～(2-4) から明らかなように、ポテンシャルの相互作用範囲をとらえると、fcc 構造の第一近接原子と bcc 構造の第一および第二近接原子を含み、一方、fcc 構造の第二近接原子を含まない距離に設置されている。このことから、*Johnson* ポテンシャルの場合、fcc 構造よりも bcc 構造が安定となるようにポテンシャルが設定されていることが明らかである。したがって、Fe を表現する 2 体間の原子ポテンシャルは存在するが、これらの 2 体間ポテンシャルでは、式（2-1）～(2-4) に示すポテンシャルの性質上、弾性定数、欠陥あるいは表面エネルギーが正しく表現できない問題点が存在する。本研究における、粒子に着目した解析を行う際には、表面の影響を無視できないため、2 体間ポテンシャルの選択は適切でないと結論される。

一方、2 体間ポテンシャルの問題点を改善するため、以下に述べる 3 体間ポテンシャルが提唱されている。Si をはじめとする共有結合性材料のポテンシャルには *Stillinger-Weber ; SW* および *Tersoff* ポテンシャル、イオン結合性材料には *Beest-Kramer-Santen ; BKS* が提案されている。金属結合性材料には *Embedded Atom Method ; EAM*、*Finnis-Sinclair ; FS*、および *Generalized EAM : および*、*GEAM* ポテンシャルが一般に用いられている。

本研究が対象とする金属結合性材料に適用されている *EAM* ポテンシャル[(7)(8)] はその名が示す通り、埋め込み関数 $F(\bar{\rho}^{\alpha})$ で表わされる形状であり、環境に依存する引力成分と斥力成分を含む。EAM ポテンシャルのポテンシャルエネルギー E 、埋め込み関数 $F(\bar{\rho}^{\alpha})$ を式(2-5) および式(2-6) に示す。

$$E = \sum_{\alpha<\beta} V\left(\gamma^{\alpha\beta}\right) - \sum_{\alpha} F\left(\bar{\rho}^{\alpha}\right) \quad (2-5)$$

$$\bar{\rho}^{\alpha} = \sum_{\beta\neq\alpha} \rho\left(\gamma^{\alpha\beta}\right) \quad (2-6)$$

式(2-5) の右辺の第 1 項は 2 体間の斥力、第 2 項は引力である。$\bar{\rho}^{\alpha}$ は背景電子密度と呼ばれ、部分電子密度 ρ の和となる。背景電子密度は原子 A の周りに存在する電子の量を意味し、配位数と密接な関係がある。この *EAM* ポテンシャルのパラメータに関し、それぞれの元素について多くの報告がなされている。

また、*EAM* に分類されるポテンシャル系の一つである *FS* ポテンシャル[9] は、bcc 金属や fcc 金属を対象に求められたポテンシャルであり、埋め込み関数F が背景電子密度$\bar{\rho}^{\alpha}$ の平方根である。この点が *EAM* ポテンシャルと異なる。

$$E = \sum_{\alpha<\beta} V\left(\gamma^{\alpha\beta}\right) - \sum_{\alpha} F\left(\bar{\rho}^{\alpha}\right) \quad (2-7)$$

$$F(\bar{\rho}^{\alpha}) = A\sqrt{\bar{\rho}^{\alpha}} \quad (2-8)$$

$$\bar{\rho}^{\alpha} = \sum_{\beta\neq\alpha} \rho\left(\gamma^{\alpha\beta}\right) \quad (2-9)$$

式(2-7) は *FS* ポテンシャルエネルギー E を表し、右辺の第 1 項は 2 体間の斥力を、第 2 項は引力成分である。式(2-8) は埋め込み関数 $F(\bar{\rho}^{\alpha})$ を、式(2-9) は背景電子密度 $\bar{\rho}^{\alpha}$ を表す。配位数が多い場合、1 結合当たりの結合力が減少する効果が取り入れられている。

また、*GEAM* ポテンシャル[10] は、ポテンシャルの改良により *EAM* ポテンシャルおよび *FS* ポテンシャルでは取り扱うことが難しい合金を取り扱うことができるが、合金（異種原子間）のポテンシャルパラメータを準備する必要がある。*GEAM* ポテンシャルは次の式(2-10)～(2-13) により表わされる。

$$E = \sum_{\alpha<\beta} V\left(\gamma^{\alpha\beta}\right) - \sum_{\alpha} F\left(\bar{\rho}^{\alpha}\right) \quad (2-10)$$

$$V(r) = f_c^A(r) A e^{\left\{-\alpha\left(\frac{r}{r^e}-1\right)\right\}} - f_c^B(r) B e^{\left\{-\beta\left(\frac{r}{r^e}-1\right)\right\}} \quad (2-11)$$

$$f_c^A(r) = \frac{1}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \quad (2-12)$$

$$f_c^B(r) = \frac{1}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \qquad (2-13)$$

ここで、A、B、α、β、κ、λ はポテンシャルパラメータを、r_e は安定構造における平衡結合長を、そして、f_c^A、f_c^B はカットオフ関数を示す。埋め込み関数 $F(\bar{\rho}^\alpha)$ は、一階および二階微分の連続として式(2-14)～(2-16) で表わされる。

$$F(\bar{\rho}^\alpha) = \sum_{i=0}^{3} F_{ni}\left(\frac{\bar{\rho}^\alpha}{\rho_n}-1\right)^i \quad \cdots \bar{\rho}^\alpha < \rho_n、 \quad \rho_n = 0.85\rho_e \qquad (2-14)$$

$$F(\bar{\rho}^\alpha) = \sum_{i=0}^{3} F_i\left(\frac{\bar{\rho}^\alpha}{\rho_e}-1\right)^i \quad \cdots \rho_n \le \bar{\rho}^\alpha < \rho_0、 \quad \rho_o = 1.15\rho_e \qquad (2-15)$$

$$F(\bar{\rho}^\alpha) = F_e\left\{1 - ln\left(\frac{\bar{\rho}^\alpha}{\rho_e}\right)\right\}\cdot\left(\frac{\bar{\rho}^\alpha}{\rho_e}\right)^\eta \quad \cdots \rho_0 \le \bar{\rho}^\alpha \qquad (2-16)$$

ここで、$F_{ni}(i = 0-3)$、$F_i(i = 0-3)$、ρ_e、η、F_e はポテンシャルパラメータである。また、背景電子密度関数 $\bar{\rho}^\alpha$、部分電子密度 $\rho^\beta(r)$ は式(2-17) および式(2-18) で表される。

$$\bar{\rho}^\alpha = \sum_{\beta\neq\alpha} \rho^\beta(r^{\alpha\beta}) \qquad (2-17)$$

$$\rho^\beta(r) = f_c^B(r) f_e e^{\left\{-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right\}} \qquad (2-18)$$

ここで、f_e はポテンシャルパラメータである。部分電子密度は β のみに依存するため、異種原子間のパラメータを準備する必要はない。

本研究では、金属結合性材料の 3 体間ポテンシャルの中でも、bcc 金属の材料特性をよく再現すると報告[9] されている *FS* ポテンシャルを用いて MD 計算を行った。

FS ポテンシャルに限らず、MD シミュレーションを用いる場合、計算機能力の限界のため、現実に比べたらごくわずかな原子数でしか計算を行うことができずに自由度が制限され、さらに、計算時間上、昇温速度は 10^{12} K/s の桁数で計算を行わざるをえないことから、融点が実測値よりも高く見積もられる傾向がある[11]。そのため、粒子の融点を求める前に、バルクの融点

を求めることが重要となる。本章では、*FS* ポテンシャルを用いた MD シミュレーションにより、固液界面を有するセルを作成し、固液相転移温度、すなわち、融点を算出した結果を議論した。

2.2　計算方法

温度勾配をつけた計算セルを用いて、固液相転移温度を調べた。Fe の融点は 1809 K であり、それ以下の温度ではδ-Fe (bcc 構造)、γ-Fe (fcc 構造)、α-Fe (bcc 構造) の状態をとる[12]。まず、融点 T_m 直下の δ-*Fe* として、bcc 構造に Fe 原子を配置したユニットセルを用意した（図 2.1）。このユニットセルを X、Y、Z 方向に必要な数だけ増設し、サイズをかえた縦長の MD セルとした。それぞれの MD セルサイズ、原子数を表 2.1 に示す。

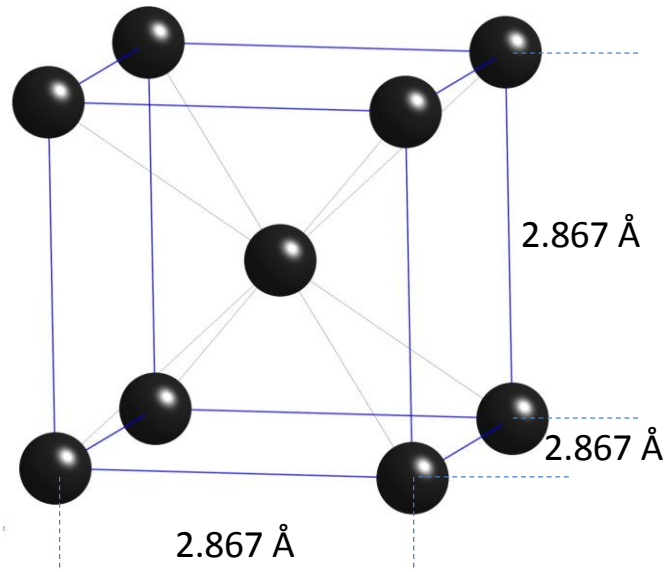

図 2.1　　δ-Fe （bcc 構造）のユニットセル

表 2.1　　計算で用いた MD セルサイズおよび原子数

条件	MD セルサイズ (X x Y x Z Å^3)	原子数 (個)
A	57.33 x 57.33 x 229.32	64000
B	43.00 x 43.00 x 143.00	22500
C	25.80 x 25.80 x 141.90	8424

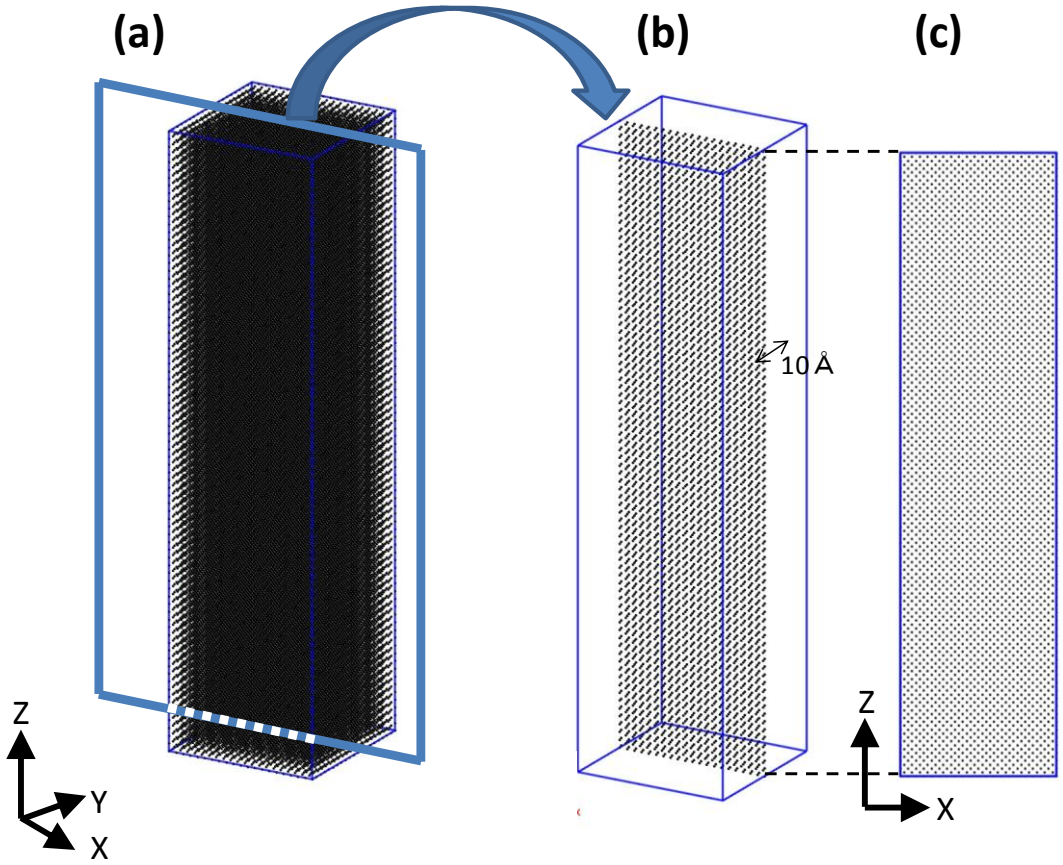

図 2.2　　MD セルの可視化方法

（a）全原子表示，(b)原子の抽出，(c)X-Z 断面像

静的構造緩和を行った後、 X と Y 方向に周期的境界条件を適用し、Z 方向に 1 K/Å の温度勾配を与え、ポテンシャルエネルギーが十分に安定するまで加熱を行った。運動方程式には *Newton* 方程式を用い、差分法では *Velocity Verlet* アルゴリズムにより時刻刻みを 2.0 fs として計算した。MD セルの上端の温度は、バルクの融点（1811 K）よりも高い 2700 K とし、MD セル内の温度を 1 K/Åで下げてセル内に固液界面が存在するように調整した。

2.3 MD セルの可視化方法

MD セルおよびそれに含まれる Fe 原子の挙動を解析するため、CrystalMaker®（CrystalMaker Software Limited）を用いて MD セルの可視化を行った。可視化では、原子の動きを認識しやすくするため、MD セルの Y 方向の中心位置における X-Z 面を基準として（図 2.2(a)）、中心から±5 Å の幅に含まれる原子のみを抽出した（図 2.2(b)）。すなわち、Y 方向 10 Å の幅をもつ X-Z 断面像で表わしている（図 2.2(c)）。

また、図 2.6 のみ、原子の位置をグラフに点でプロットする方法で表現した。この時、MD セルの Y 方向の中心位置における X-Z 面を基準として、中心位置から±2.5 Å の幅に含まれる原子のみをプロットした。

2.4 固液転移温度の見積もり

表 2.1 に示す条件 A における固液界面の時間変化を、図 2.3 および図 2.4 に示す。自由表面から融解が始まり、MD セル内に図中矢印で示す位置に固液界面が存在した（図 2.3(b)）。固液界面は時間が経つにつれて徐々に固体方向へ移動し（図 2.4(c)）、さらに加熱を続けると固液界面位置は移動しなくなった（図 2.4(d)、図 2.4(e)）。固液界面において、液相から固相へ変化が起こると、相変化に伴い潜熱が放出され温度が上昇する。温度の上昇に伴い融解が進むが、界面近傍の固体が融解すると熱を吸収するため今度は温度が低下する。これらの現象の繰り返しの結果として、境界面での凝固する原子数と融解する原子数が等しくなり、MD セル内で固液界面は安定した位置に落ち着いた。本計算におけるポテンシャルエネルギーの変化の結果を図 2.5 に示す。ポテンシャルエネルギーが上昇している不安定な

状態では固液界面が移動していたが、ポテンシャルエネルギーが一定となった安定な状態では固液界面位置の移動が停止した。このように、図 2.5 のポテンシャルエネルギーから図 2.3 および図 2.4 の固液界面位置が推定できた。同様に、表 2.1 に示す条件 B および条件 C におけるシミュレーション結果を図 2.6 および図 2.7 に示す。

温度勾配を持つ MD セル内に固液界面が存在すると、図 2.3 および図 2.4 に示すように温度勾配と温度勾配に対する固液界面の位置から固液相転移温度を見積もることができる。固液相転移温度は固相と液相の境界温度、すなわち融点を示す。本計算結果より、固液転移温度を算出すると、表 2.1 に示す条件 A では 2635 K、条件 B では 2638 K、条件 C では 2635 K となり、MD セルサイズが異なっても近い値となった。この固液転移温度は固体と液体の境目の温度であり、バルクの融点 T_m と推定される。

Fe の T_m を解析した MD シミュレーションの報告によると、T_m は 2400～2600 K である [13]。MD 計算で選択したポテンシャルあるいはパラメータが異なるため単純な比較は出来ないが、本計算の T_m は 2635～2638 K であり、これらの結果とよく一致した。一方、Fe の融点は 1809 K である。計算結果と実測値とに大きなずれが生じる結果となった。この原因は、*FS* ポテンシャルを用いた MD シミュレーションを実施する上での特徴であると言われている。MD シミュレーションで融点が高く見積もられる傾向にあるのは、計算機能力の限界のため、現実に比べたらごくわずかな原子数でしか計算を行うことができないため自由度が制限されること、また、昇温速度は 10^{12} K/s のような桁数で計算を行わざるをえないこと、が影響している。さらに、計算で取り扱える原子数と昇温速度がトレードオフになることも関係している。本研究では、加熱温度の絶対値を議論することが目的ではなく、バルク融点以下の温度で粒子を加熱することが重要である。そこで、第 3 章、第 4 章、第 5 章では、T_m =2635 K として、融点と加熱温度との比（T/T_m）、あるいは、ナノ粒子の融点以下に対する加熱温度の比（$T/T_{m,pa}$）を用いることとした。

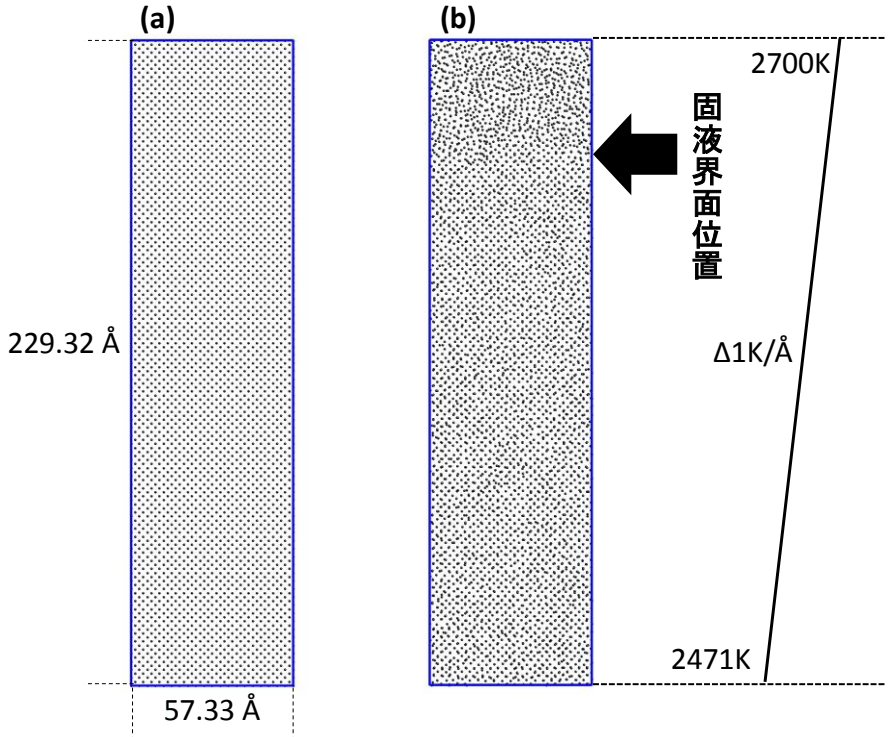

図 2.3　　表 2.1 に示す条件 A における(a) 0.0 ns，(b) 1.0 ns 後の MD セルおよび Z 方向の温度勾配条件の可視化像（矢印：固液界面）

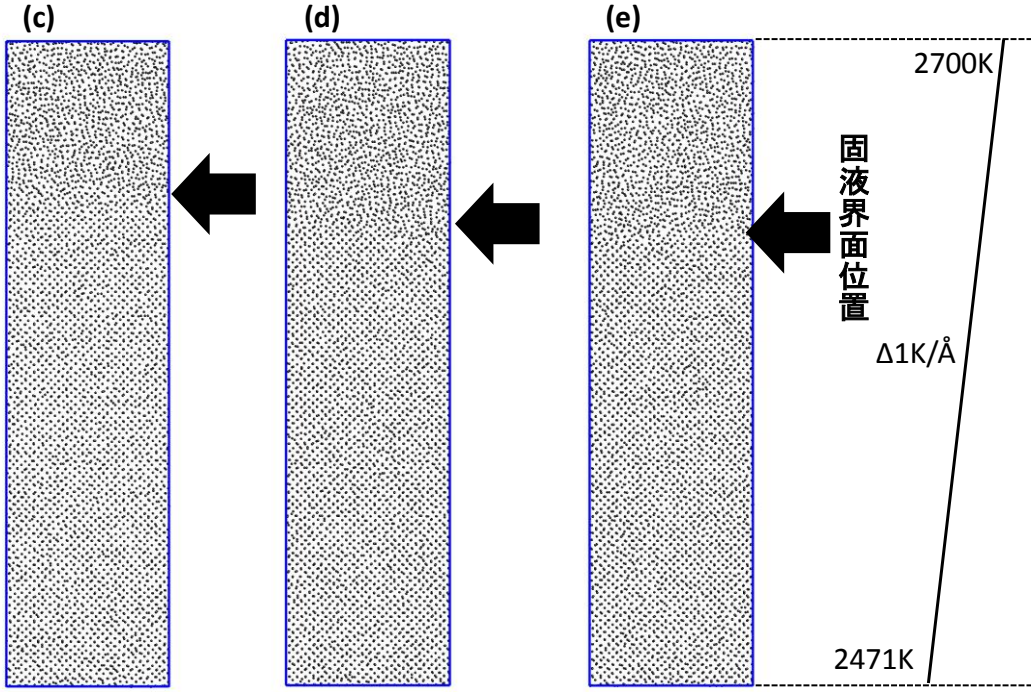

図 2.4　表 2.1 に示す条件 A における(c) 2.0 ns，(d) 3.0 ns，(e) 4.0 ns 後の MD セルおよび Z 方向の温度勾配条件の可視化像（矢印：固液界面）

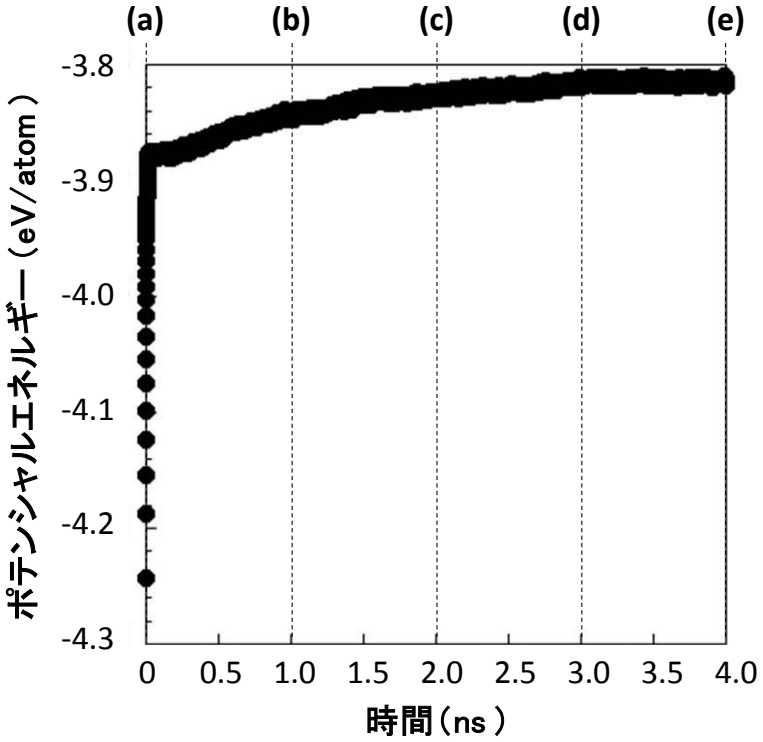

図 2.5　　表 2.1 に示す条件 A の時間に対するポテンシャルエネルギー変化
(a)，(b)および(c)は図 2.3 および図 2.4 に対応

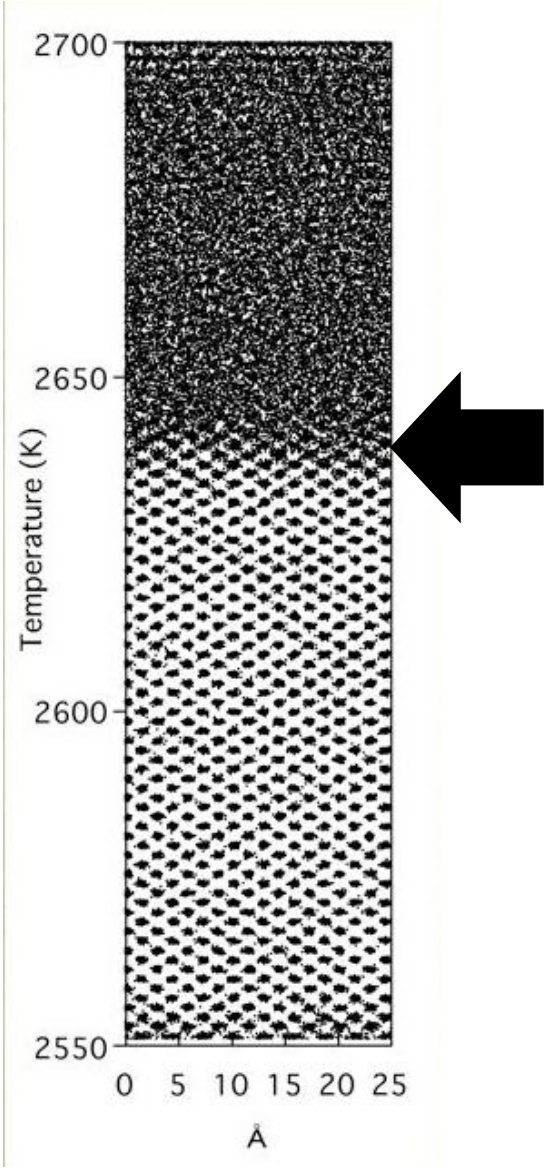

図 2.6　　表 2.1 に示す条件 B における MD セルおよび固液界面位置の可視化像（矢印：固液界面）

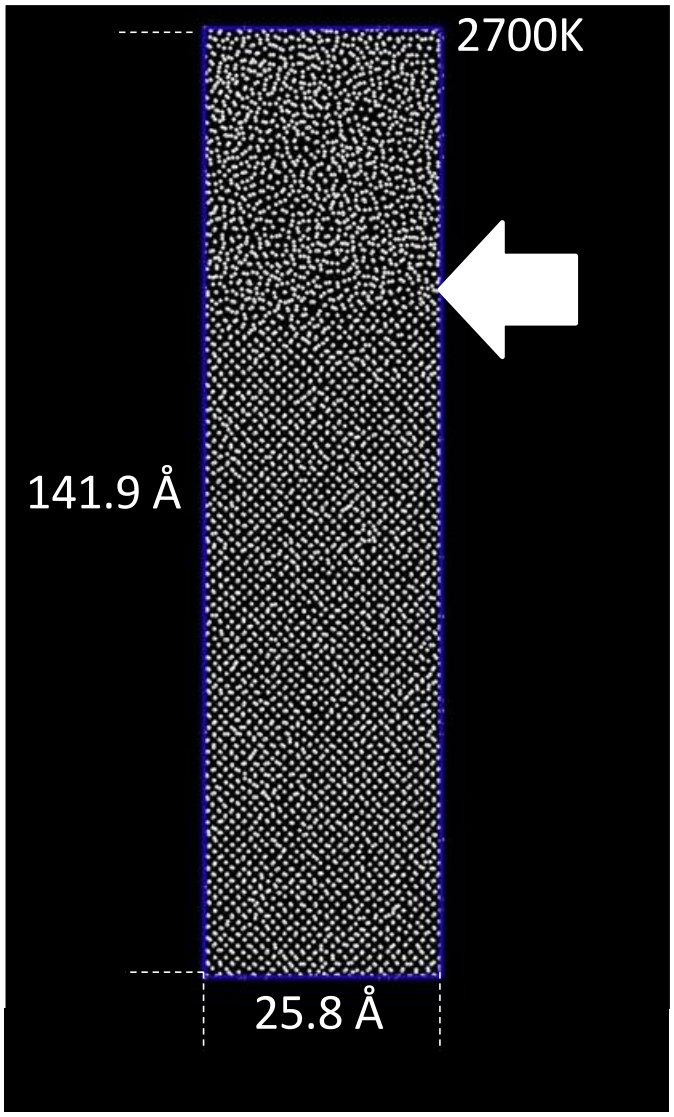

図 2.7　　表 2.1 に示す条件 C における MD セルおよび固液界面位置可視化像
（矢印：固液界面）

2.5　結言

FS ポテンシャルを用いた MD シミュレーションにより、Fe の結晶について、Z 方向に温度勾配を有する温度条件で MD セルを加熱することで、セル内に固液界面が生じた。設定した温度勾配と固液界面の Z 方向位置より、固液相転移温度、すなわち、融点 T_m を算出し、以下の結果を得た。

1. *FS* ポテンシャルを用いた MD シミュレーションにおいて、Fe 結晶に温度勾配を与えながら加熱を行うことで、自由表面から融解が進行する現象を捉えた。
2. *FS* ポテンシャルを用いた本計算において、Fe の融点 T_m は 2635～2638 K であった。

本章の参考文献

(1) Amlan Dutta, "Kinetics of Neck Formation during Nanoparticle Sintering: Approach of Dimensionality Reduction", Reviews on Advanced Materials Science, Vol.39, No.1(2014), pp.25-33.

(2) Pengxiang Song and Dongsheng Wen, "Molecular dynamics simulation of the sintering of metallic nanoparticles", Journal of Nanoparticle Research, Vol.12, Iss.3(2010), pp.823–829.

(3) Hai Dong, Kyoung-Sik Moon, C.P. Wong, "Molecular dynamics study on the coalescence of Cu nanoparticles and their deposition on the Cu substrate", Journal of Electronic Materials, Vol.33, Iss.11(2004), pp.1326–1330.

(4) 松原 典恵, 石川 信二, 宇野 智裕, 清水 隆之, “Ni ナノ粒子を用いた高温実装用ダイアタッチ技術の検討”, 第 21 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム Mate2015 論文集, Vol.21 (2015), pp.117-1122.

(5) 松原 典恵, 石川 信二, 宇野 智裕, 清水 隆之, "高温実装用 Ni ナノ粒子ダイアタッチ材の接合プロセスと信頼性の検討", スマートプロセス学会誌, Vol.4, No.4 (2015), pp.190-195.

(6) Ngoc Ha Nguyen, Richter Henning and John Z. Wen, "Molecular dynamics simulation of iron nanoparticle sintering during flame synthesis", Journal of Nanoparticle Research, Vol.13, Iss.2(2011), pp.803-815.

(7) Murray S.Daw and M.I. Baskes, "Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals", Physical Review Letters, Vol.50, Iss.17(1983), pp.1285-1288.

(8) Murray S. Daw and M.I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", Physical Review B, Vol.29, Iss.12(1984), pp.6443-6453.

(9) M.W. Finnis and J.E. Sinclair, "A simple empirical N-body potential for transition metals", Philosophical Magazine A, Vol.50, Iss.1(1984), pp.45-55.

(10) X.W. Zhou, R.A. Johnson and H.N.G. Wadley, "Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers", Physical Review B, Vol.69, Iss.11(2004), pp.144113,1-10.

(11) 澁田 靖, 鈴木 俊夫, "金属ナノ粒子融解凝固過程の分子動力学", 第 47 回日本伝熱シンポジウム, Vol.47(2010), pp.D324.

(12) 鉄鋼便覧（第５版）, 日本鉄鋼協会(2014).

(13) Yasushi Shibuta, Shinya Takamoto and Toshio Suzuki, "A Molecular Dynamics Study of the Energy and Structure of the Symmetric Tilt Boundary of Iron", ISIJ International, Vol.48, No.11(2008), pp.1582-1591.

第３章　ナノ粒子の融点の粒径依存性

3.1　緒言

第 2 章では温度勾配のある MD セル内に発生する固液界面位置から融点を算出する独自の計算手法を用いて、融点が 2635 K であることを見積もった。本章ではこの融点を基準に、それより低くなると言われているナノ粒子の融点を求めるとともに、ナノ粒子の粒径と融点の関係を明らかにした。

粒子はバルクと異なる特性を有し[(1),(2),(3)]、特に粒子の融点がバルクに比べて低くなることは、粒子の融点降下現象としてよく知られている。融点降下現象は、バルク中の原子に比べて表面原子が不安定であるためバルクの融点より低い温度で表面が解け出す現象であると説明され[(4),(5)]、また、系が小さくなって表面の割合が大きくなることを踏まえて熱力学的にも説明されている[(6),(7),(8),(9)]。*J. Lee* らはグラファイト基板に形成された Au ナノ粒子を 1100 K まで加熱し、5nm の Au ナノ粒子が融解した現象について TEM を用いて直接観察している[(10)]。*V. Levitas* らはアルミニウム（Al）粒子の粒径と粒子の融点との関係を熱重量、示差熱分析により明らかにしている[(11)]。TEM を用いた直接観察は、Pb[(12)]、Sn[(13)] 等のナノ粒子でも同様になされている。

ナノ粒子の融点降下現象に関する MD シミュレーションを用いた解析も、多くなされている。*H. Dong* らは EAM ポテンシャルを用いて Ag ナノ粒子の Au 基板への接合過程を解析し、400 K の低温でも粒子が融解する挙動を明らかにしている [(14)]。

本論文では安価で、かつ、供給の規模、経済性、工学的信頼性の面が優れているため産業上使用しやすい材料である Fe を素材としたナノ粒子に着目している。*FS* ポテンシャルを用いた MD シミュレーションを用いて Fe ナノ粒子を解析した報告はある[(15)] が、その粒径は 1.5～5.0 nm と小さくナノ粒子の領域を脱せず、20 nm レベルの大きさの粒子の加熱挙動を調べた報告は少ない。本章では、加熱時のナノ粒子の挙動から、粒子の融点$T_{m,pa}$ に及ぼす粒径の影響を明らかにすることを目的とした。

3.2　計算方法

本章で用いる Fe 粒子の MD セルを、図 3.1 に示す手順で準備した。まず、Fe 原子を完全な bcc 構造（図 3.1(a)）に配置した MD セル（図 3.1(b)）とし、次に、MD セルの中心から半径 *r* に含まれる原子を切り出した（図 3.1(c)）。MD セルのサイズを、切り出す半径 *r* の 2 倍とカットオフ距離の 2 倍を足し合わせた値より大きな値となるように設定した。この値より小さな値を設定すると、周期的境界条件の影響により一つの粒子として認識されず、粒径 *2r* を持つ粒子 1 個における加熱時の挙動を明らかにすることができない。本計算で用いた粒径 *2r* 、MD セルに含まれる Fe 原子の個数それぞれを表 3.1 に示す。

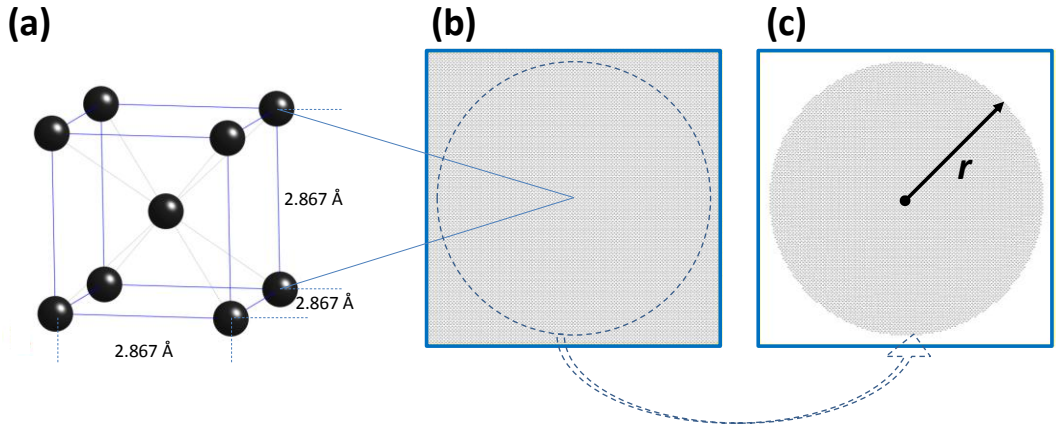

図 3.1　　MD 法を用いた Fe 粒子作成の手順　(a) δ-Fe（bcc 構造）のユニットセル，(b) δ-Fe，(c) 半径 r の Fe 粒子を含む MD セルの可視化像

表 3.1　　MD セルに含まれる Fe 粒子の粒径と粒子を構成する原子の個数

粒径 2r (nm)	原子数（個）
24	614203
18	259123
12	76849
6	9577
2.4	609
1.2	65

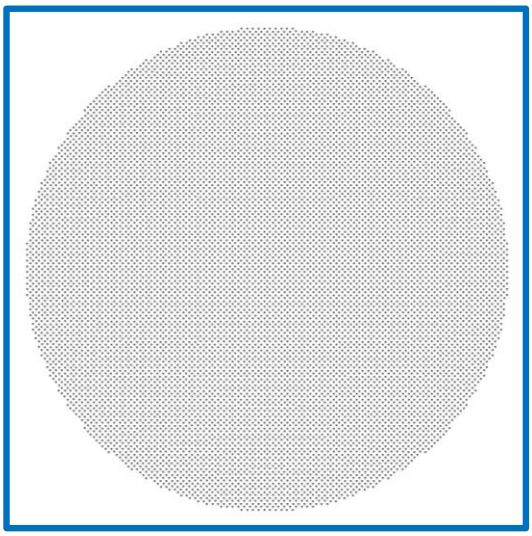

図 3.2　　静的構造緩和を行った粒径 24nm の Fe 粒子の可視化像

その後、0 K における切り出し面の不安定性を解消することを目的とした静的構造緩和の後に（図 3.2）、X 軸、Y 軸、Z 軸それぞれに周期的境界条件を適用し、種々の温度で加熱を行った。運動方程式には *Langevin* 方程式を用い、第一章で述べた差分法においては *Velocity Verlet* アルゴリズムにより時刻刻みを 2.0 fs として計算を行った。

加熱は、第 2 章で求めたバルクの融点 T_m =2635 K を基準として、2600 K、2580 K、2560 K、と 20 K ずつ粒子が融解しなくなるまで加熱温度を下げ続

け同様の計算を繰り返した。加熱後、ポテンシャルエネルギーの大きさと、MD セルの可視化により粒子の融解の有無を、粒子の可視化による原子の存在位置により判定した。未融解の状態では原子は bcc 構造の位置に存在するため格子像が確認できるが、粒子が融解すると bcc 構造の位置から原子がずれるため格子像が見えなくなる。本研究では、粒子の融解を粒子全体が融けた状態であると定義しているため、可視化像による目視判断により、粒子の融解判定を行い、粒子の融点 $T_{m、pa}$ を見積もった。例えば、2600 K では粒子が融解し、2580 K で粒子の融解が生じなかった場合、粒子の融点$T_{m,pa}$ は 2590±10 K であると決定した。なお、T =2360 K および 2380 K の場合、両者とも T/T_m= 0.90 となるため、以下では T/T_m= 0.90(T =2360 K)、T/T_m= 0.90(T =2380 K)と表す。

3.3 ナノ粒子の加熱時の挙動

表 3.1 に示すすべての粒子について、T_m =2635 K 以下の加熱温度それぞ

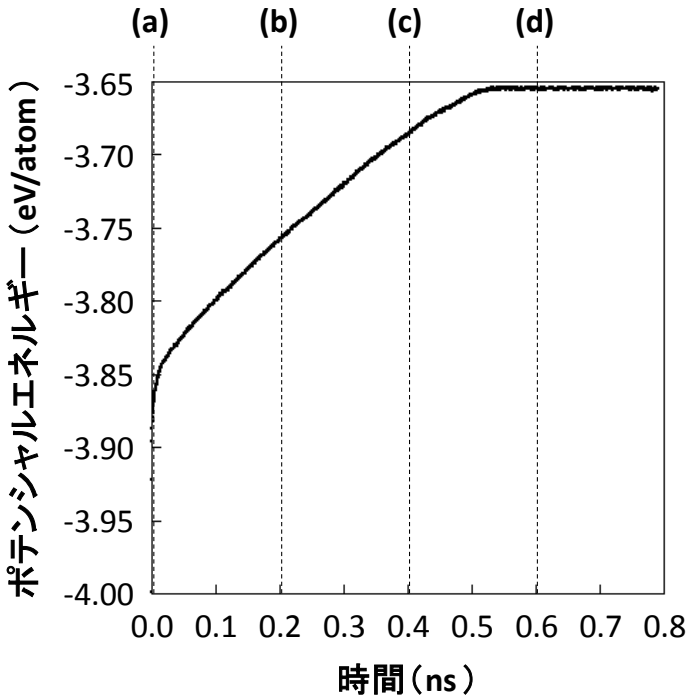

図 3.3　加熱温度 T/T_m=0.91 における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

れでシミュレーションを行った。粒径 $2r$ =24 nm の Fe 粒子について、T/T_m =0.91 の温度で加熱した場合の、ポテンシャルエネルギーの時間変化を図 3.3 に示す。ポテンシャルエネルギーは加熱時間が増加するにつれて大きくなり、0.5 ns 以降で一定値となった。図 3.4 には、図 3.3 に対応する加熱時刻(a)0.0 ns、(b)0.2 ns、(c)0.4 ns および(d)0.6 ns における MD セルの可視化像を示す。図 3.4(a) に示すように、加熱前の時刻(a)0.0 ns では bcc 完全結晶（固相）であるのに対し、ポテンシャルエネルギーが上昇した領域である図 3.4(b) の時刻 0.2 ns および図 3.4(c) の時刻 0.4 ns の可視化像では、粒子に固相と液相が混在していた。ポテンシャルエネルギーが安定した時刻図 3.4(d) 0.6 ns では粒子は完全に液相になり融解した。この結果から、粒径 $2r$ =24 nm の粒子は、バルクの融点より低い T/T_m =0.91 において融解することが明らかとなった。また、MD セルの可視化像により得られた時刻変化におけるスナップショットにより、融解は粒子表面を起点に内部に向かって均等に進行する様子が認められた。この現象は *J. C. Heyraud* ら[16] や *F. Reiss* ら[17] の報告と一致する。

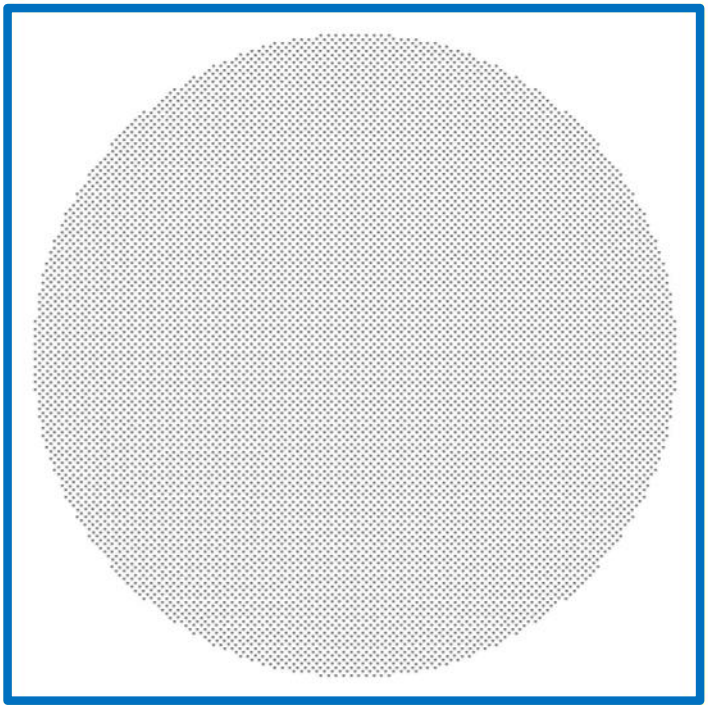

図 3.4(a)　　粒径 24 nm の Fe 粒子の加熱前の可視化像

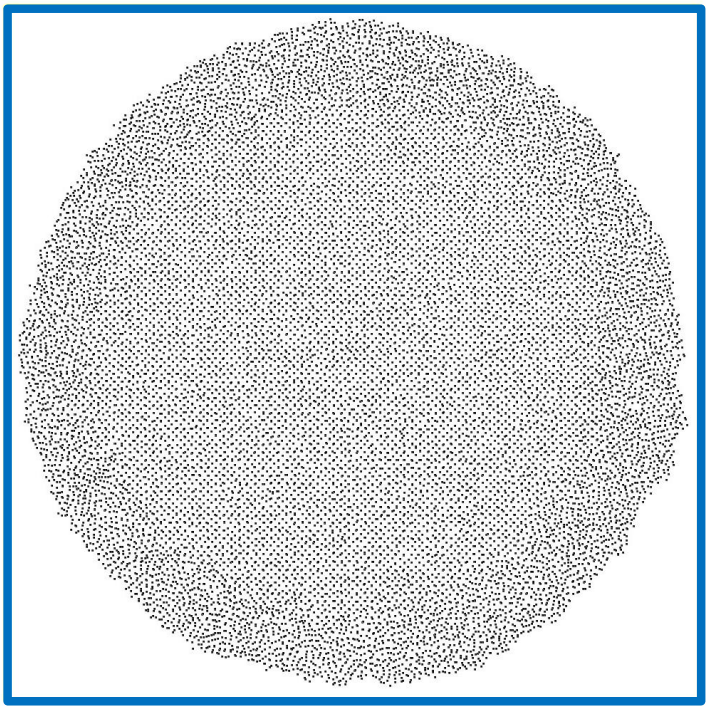

図 3.4(b)　加熱温度 T/T_m=0.91 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.2ns 後の可視化像

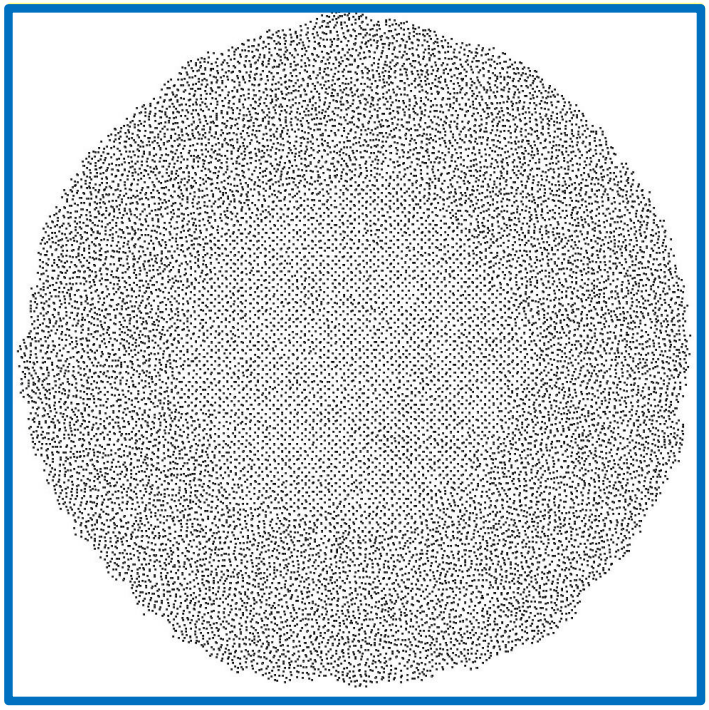

図 3.4(c)　加熱温度 T/T_m=0.91 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.4ns 後の可視化像

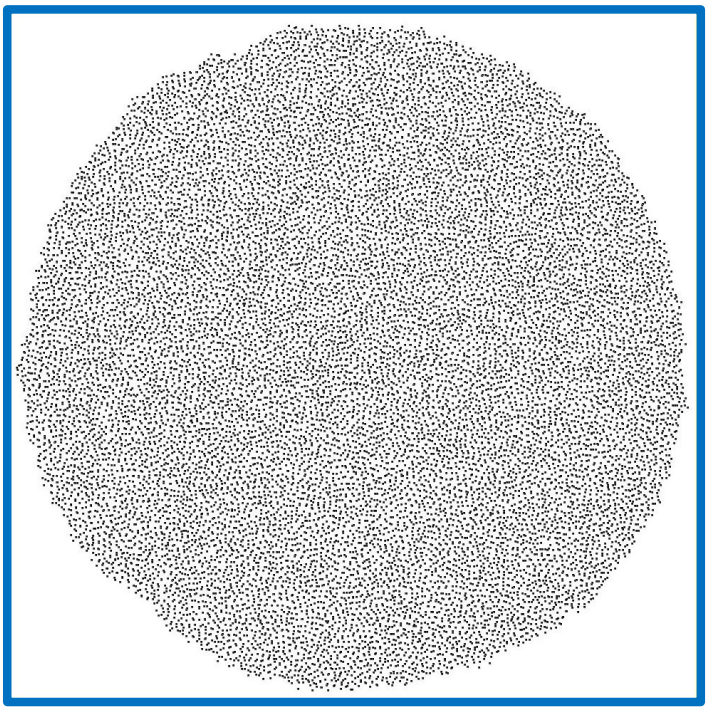

図 3.4(d)　　加熱温度 T/T_m=0.91 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.6ns 後の可視化像

3.4　ナノ粒子の融点の数値計算

3.3 項では、粒径 $2r$ =24 nm、T/T_m =0.91 の加熱時の挙動を調べ、バルクの融点以下の温度であっても粒子が融解することを明らかにした。次に、表 3.2 に示す種々の温度においても同様の解析を行い、粒子の融解有無を調べた。粒径 $2r$ =24 nm の粒子について、T/T_m =1.02、0.99、0.95、0.91、0.90(T =2380 K)、0.90(T =2360K)、0.89、0.88 および 0.87 のそれぞれの加熱温度において加熱した時のポテンシャルエネルギー変化を図 3.5、3.7、3.9、3.11、3.13、3.15、3.17、3.19 および 3.21 に、ポテンシャルエネルギーが安定した状態における MD セルの可視化像を図 3.6、3.8、3.10、3.12、3.14、3.16、3.18 および 3.20 に示す。ポテンシャルエネルギーは温度に依存する値であるが、固相、液相といった相にも依存する値である。それぞれの加熱温度においてポテンシャルエネルギーが安定した値（E_{sta}）に着目すると、例えば 24 nm の粒子において、図 3.9、3.11 および 3.13 を比較して明らかなように、

T/T_m≧0.91 では E_{sta}≧-3.8 eV/atom、T/T_m≦0.90 では E_{sta}＜ -3.8 eV/atom と加熱温度によりポテンシャルエネルギーが大きく変化した。このことから、液相になる温度と固相のままでいる温度の境界が 0.90（2360 K）＜T/T_m＜0.90（2380 K）であると見積もることができる。さらに、加熱温度 T/T_m =0.90(2380 K) の場合、図 3.13 に示すポテンシャルエネルギーは僅かに増加の傾向にあった。0.6 ns（図 3.14(a)）および 1.0 ns 後（図 3.14(b)）においては粒子の融解は観察されなかったが、計算を 2 ns まで進めたところ、ポテンシャルエネルギーは増加し続け、図 3.14(c) に示す通り粒子が融解する様子が観察された。これらの結果より、加熱温度 T/T_m =0.90(2380 K)では粒子は融解すると判断した。一方、加熱温度 T/T_m =0.90(2360 K)以下の温度において、図 3.15～図 3.22 に示す通り、粒子は融解しなかった。これらの結果より、粒径 $2r$ =24 nm の粒子の融点 $T_{m、pa}$ = 2370±10 K であると結論される。

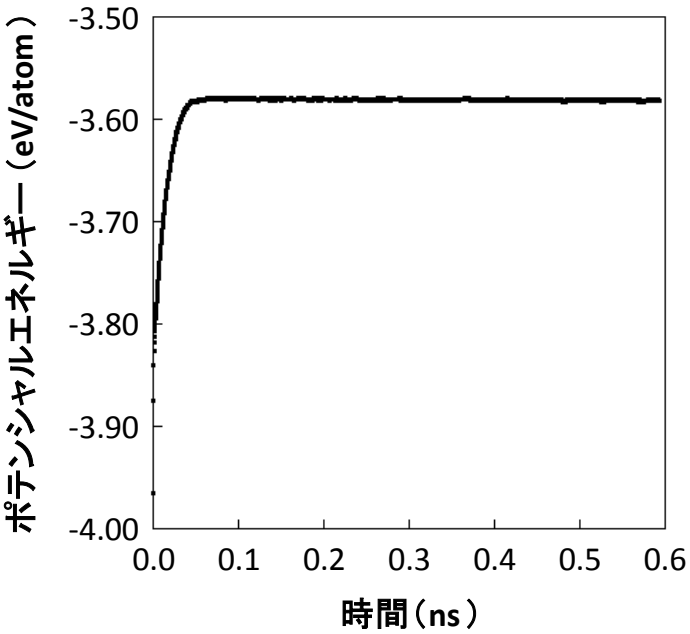

図 3.5　　加熱温度 T/T_m=1.02 における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

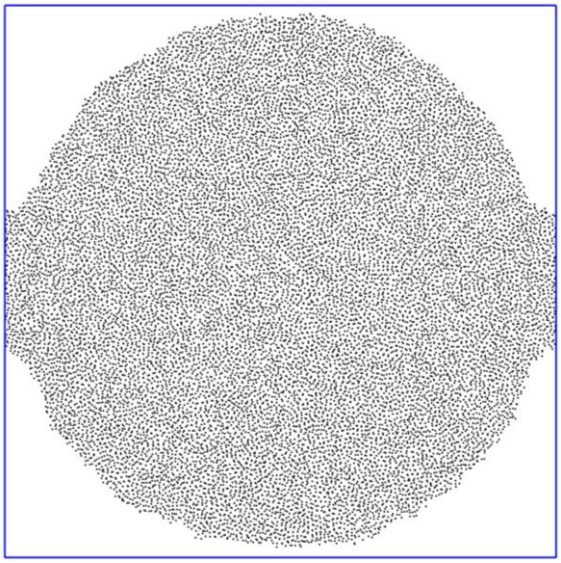

図 3.6　　加熱温度 T/T_m=1.02 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.2ns 後の可視化像

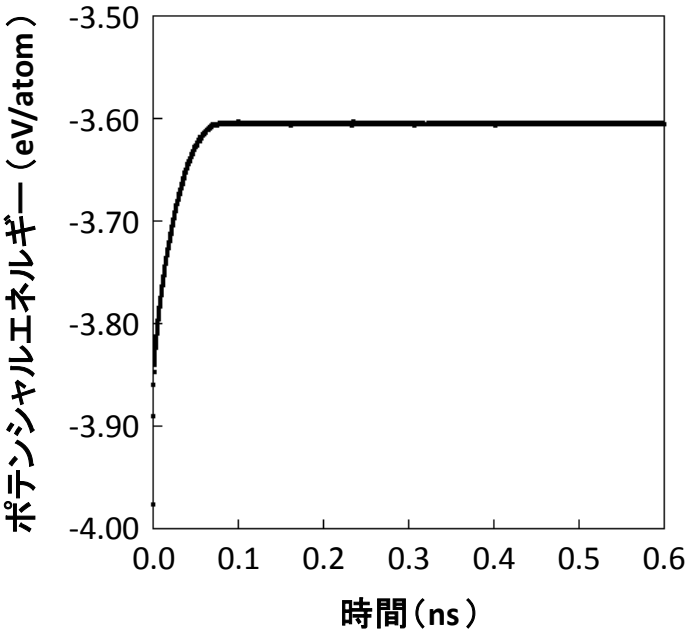

図 3.7　　加熱温度 T/T_m=0.99 における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

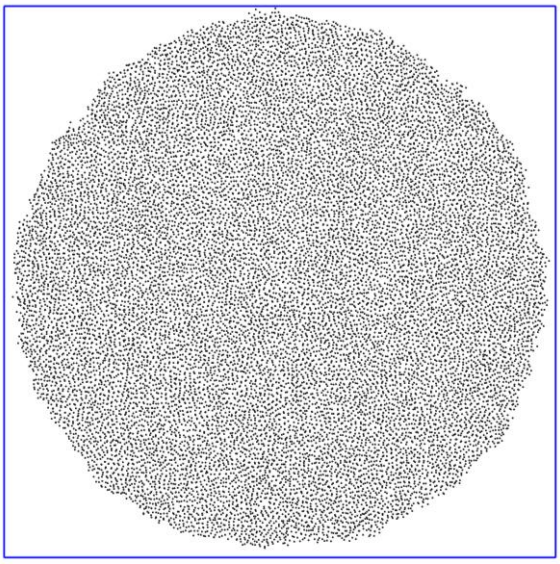

図 3.8　　加熱温度 T/T_m=0.99 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.4ns 後の可視化像

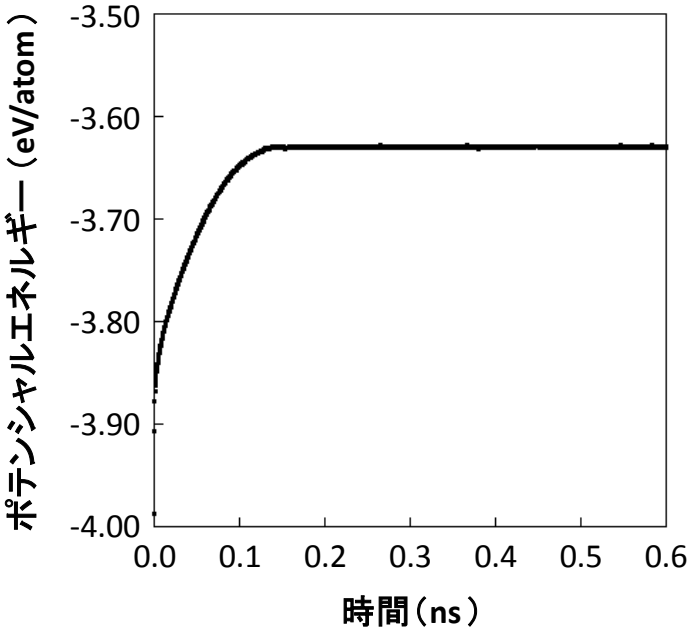

図 3.9　　加熱温度 T/T_m=0.95 における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

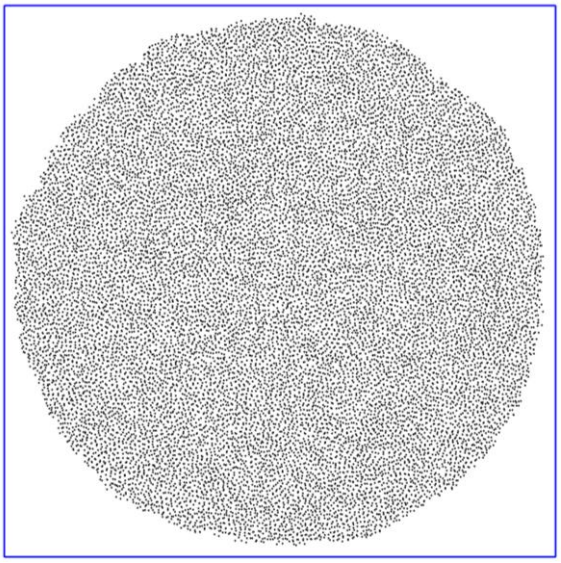

図 3.10　　加熱温度 T/T_m=0.95 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.4ns 後の可視化像

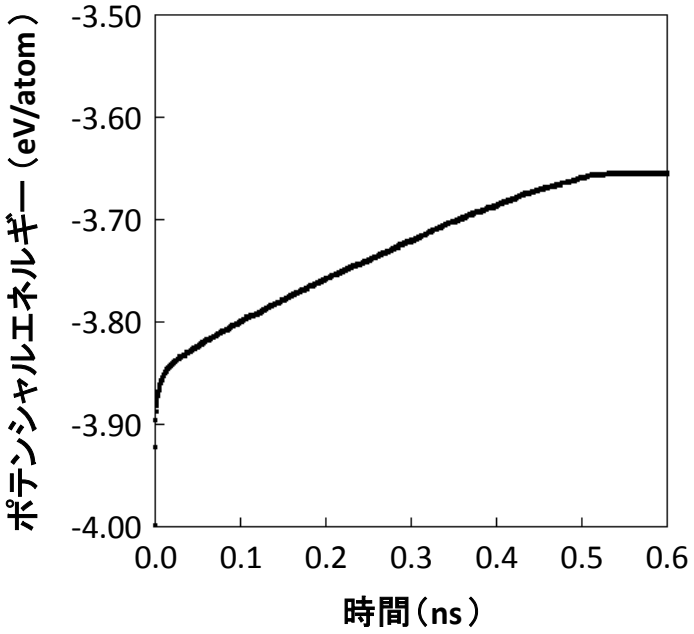

図 3.11　　加熱温度 T/T_m=0.91 における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

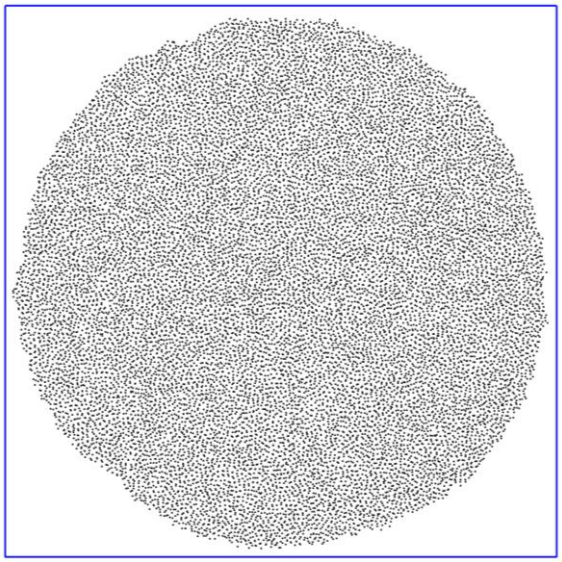

図 3.12　　加熱温度 T/T_m=0.91 における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.6ns 後の可視化像

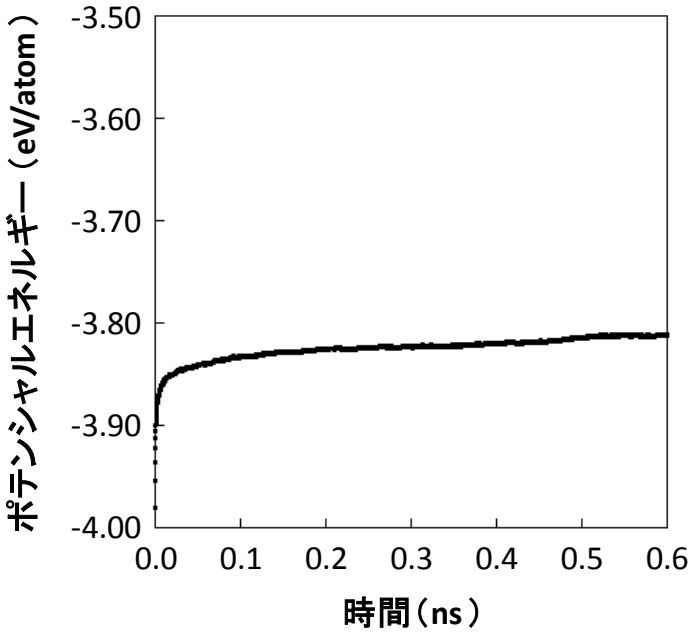

図 3.13　　加熱温度 T/T_m=0.90（T=2380K）における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

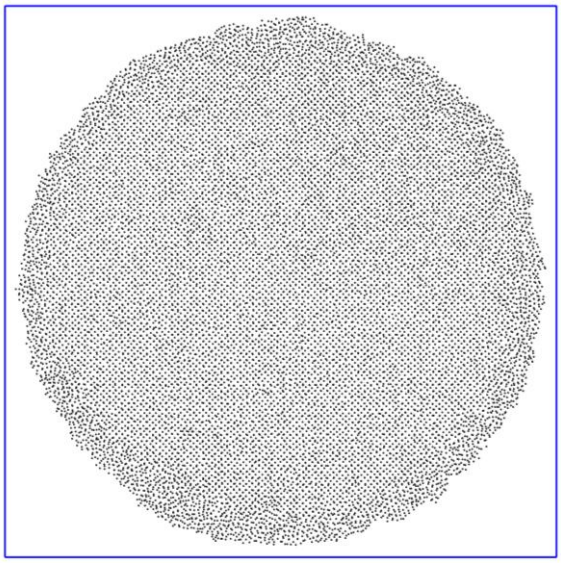

図 3.14(a)　　加熱温度 T/T_m=0.90（T=2380K）における粒径 24nm の Fe 粒子の 0.6ns 後の可視化像

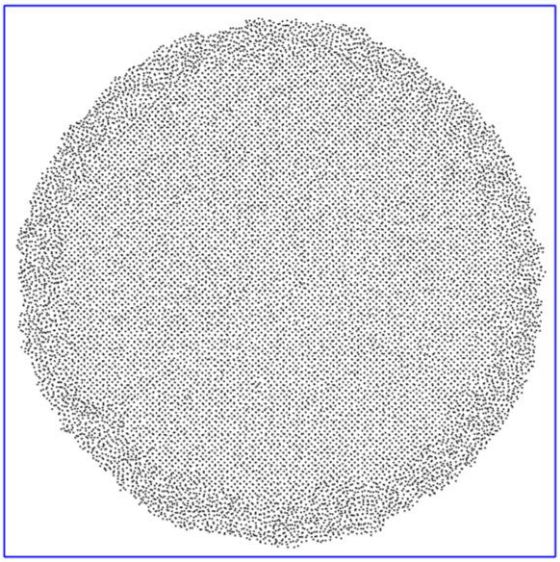

図 3.14(b)　　加熱温度 T/T_m=0.90（T=2380K）における粒径 24nm の Fe 粒子の 1.0ns 後の可視化像

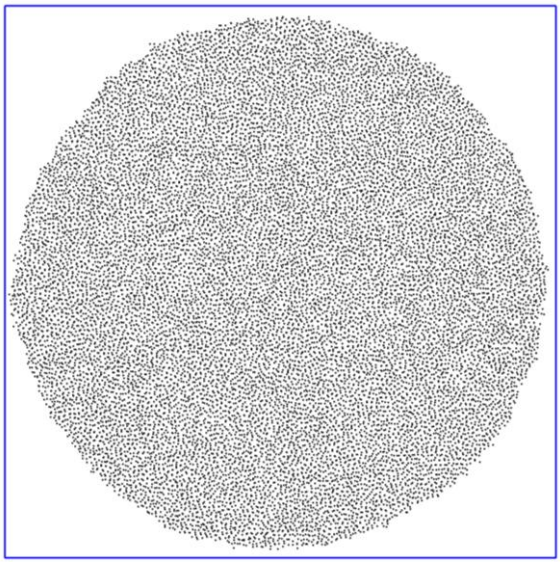

図 3.14(c)　　加熱温度 T/T_m=0.90（T=2380K）における粒径 24 nm の Fe 粒子の 2.0ns 後の可視化像

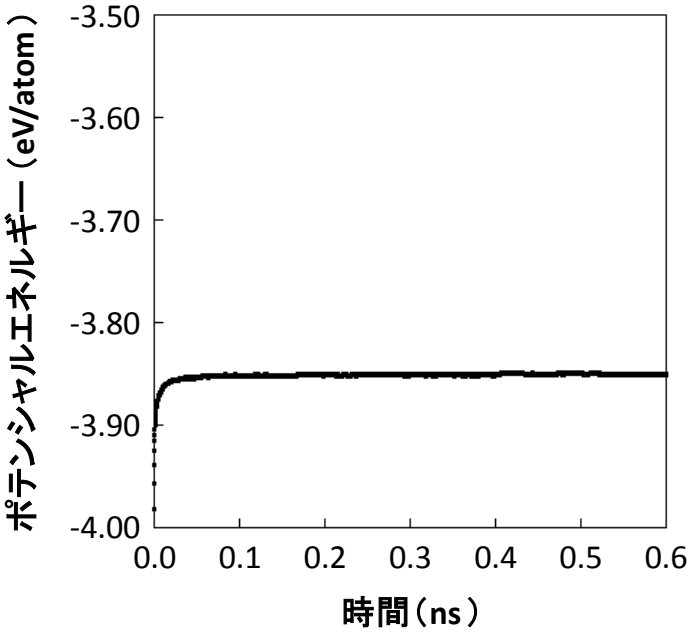

図 3.15　　加熱温度 T/T_m=0.90（T=2360K）における粒径 24 nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

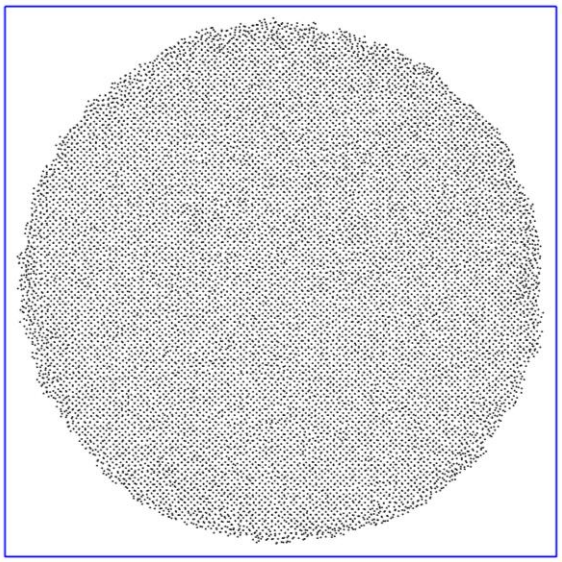

図 3.16　　加熱温度 T/T_m=0.90（T=2380K）における粒径 24 nm の Fe 粒子の 0.6ns 後の可視化像

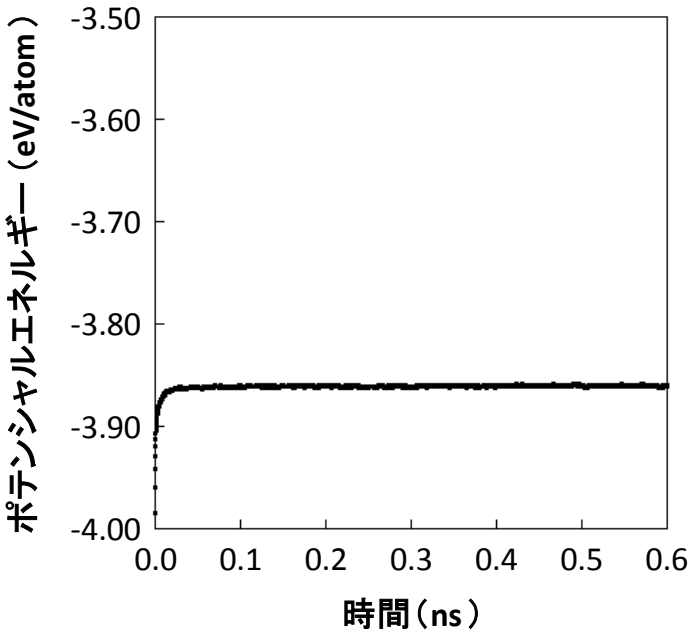

図 3.17　　加熱温度 T/T_m=0.89 における粒径 24nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

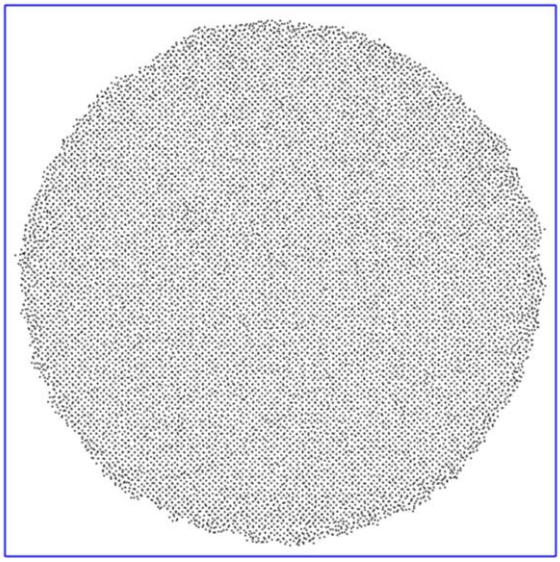

図 3.18　　加熱温度 T/T_m=0.89 における粒径 24nm の Fe 粒子 0.6ns 後の可視化像

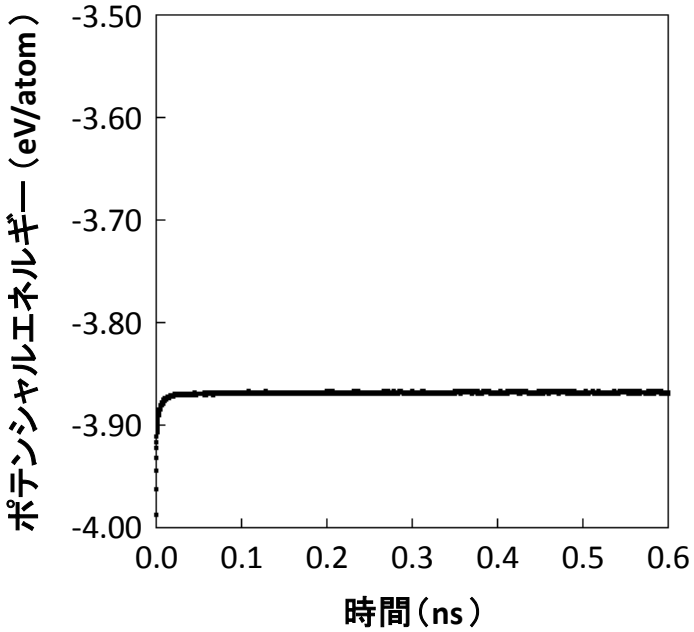

図 3.19　　加熱温度 T/T_m=0.88 における粒径 24 nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

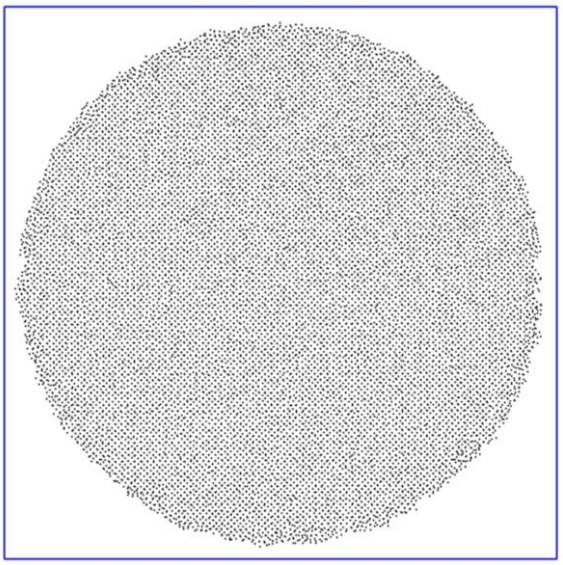

図 3.20　　加熱温度 T/T_m=0.88 における粒径 24 nm の Fe 粒子の 0.6ns 後の可視化像

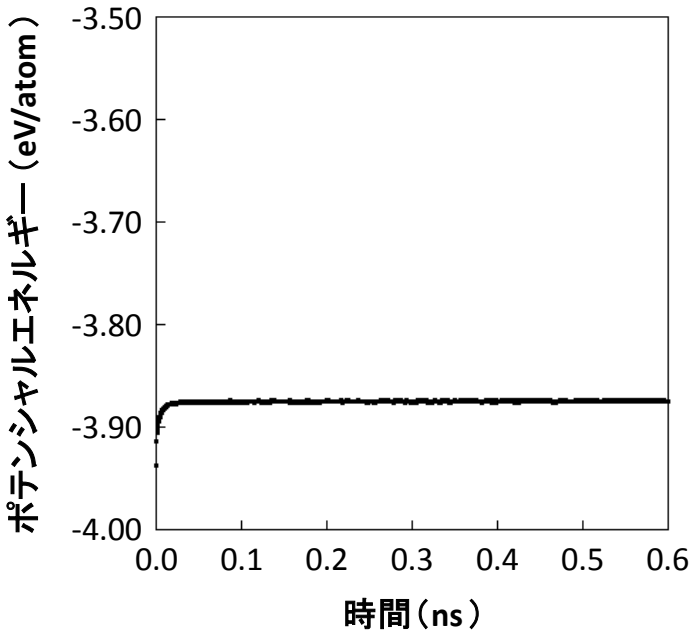

図 3.21　　加熱温度 T/T_m=0.87 における粒径 24 nm の Fe 粒子のポテンシャルエネルギー変化

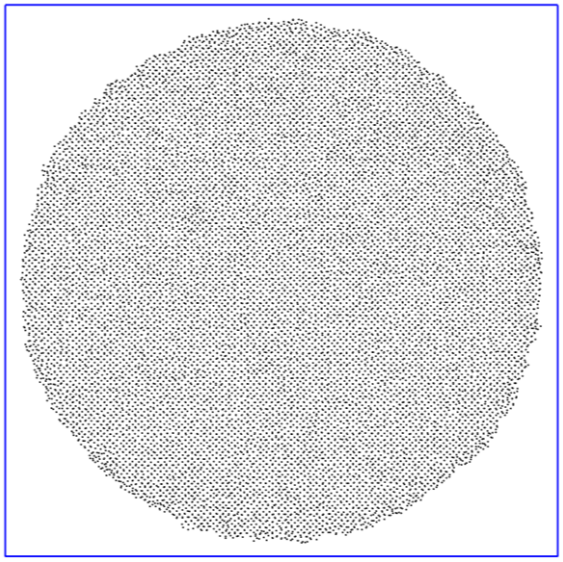

図 3.22　　加熱温度 T/T_m=0.87 における粒径 24 nm の Fe 粒子の 0.6ns 後の可視化像

3.5　ナノ粒子の融点の粒径依存性

次に、粒子の融点$T_{m,pa}$ の粒径依存性を調べるため、粒径 $2r$ =180、120、60、24 および 12 nm の粒子についても 4.4 項と同様の計算を行い、粒子のそれぞれの粒径の融点$T_{m,pa}$ についてMDシミュレーションを用いて求めた。粒径 $2r$、あるいは、粒子を構成する原子数に対して、粒子の融点$T_{m,pa}$ を融点 T_m で規格化した値でプロットした結果を図 3.23 に示す。いずれの粒径においても、粒子の融点$T_{m,pa}$ は融点 T_m =2635 K よりも低い温度となった。また、粒径が小さくなるに従い粒子の融点$T_{m,pa}$ は低下した。特に、粒径 5 nm 以下（原子数 10^3 個以下） の領域で粒子の融点$T_{m,pa}$ が急激に低下した。これらの結果は、従来の実験結果と一致した[(3)、(6)]。

以上より、粒子であることでその融点がバルクのそれより低くなることが明らかとなり、特に粒径が 5 nm 以下小さくなると、融点降下が著しかった。なお、図 3.24 に融点降下現象が生じる領域を表記した。

一方、素子接合材料へナノ粒子を適用する場合、使用されている粒子の粒径は数十 nm、接合温度は 573 K 以下であると報告されている。これを踏まえ接合材で用いられる加熱温度および粒径の範囲を図 3.24 に加えて示した。融点降下現象が生じる領域と接合材が使用している領域とがかけ離れていると言える。接合材の分野においては、融点降下現象により接合温度が低下すると説明されているが、図 3.24 に示す通り適合する領域が異なるため、融点降下現象だけで説明することが難しい。粒径数十 nm の粒子の低温接合性は、融点降下現象以外の駆動源があることを示唆していることも推定できる。第 4 章では、この駆動源を明らかにするため、粒子を構成する原子の自己拡散係数に着目した解析を行った。

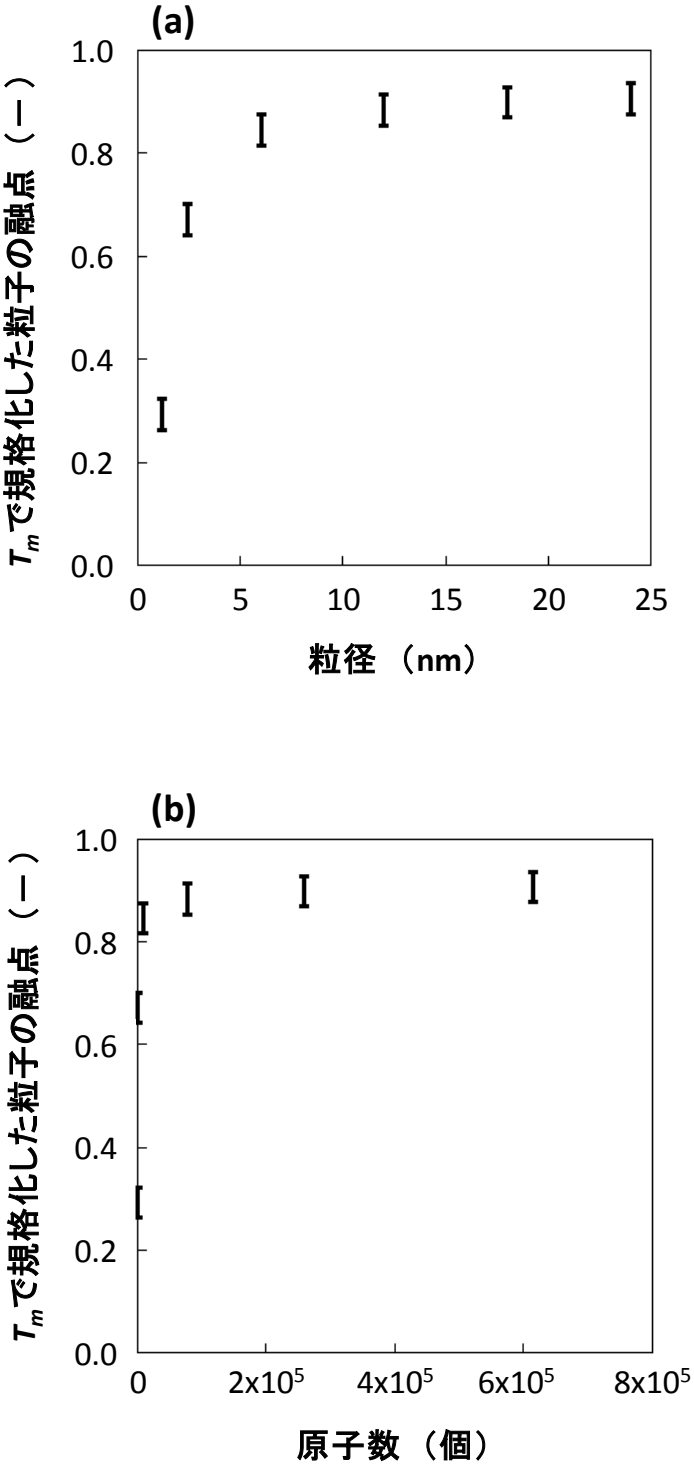

図 3.23　　T_m で規格化した粒子の融点と(a)粒径，(b)原子数との関係

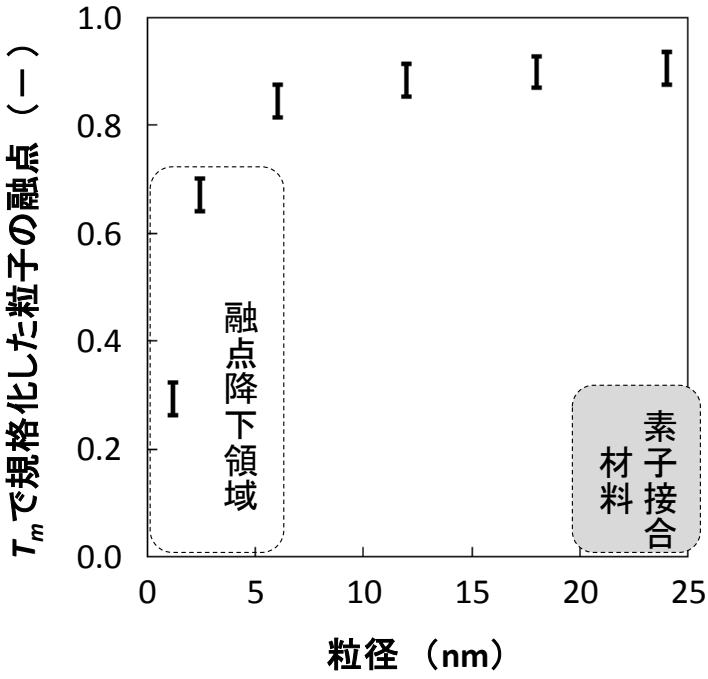

図 3.24　　T_m で規格化した粒子の融点および粒径との関係，
融点降下現象および素子接合材料が適する領域

3.6　結言

粒径 1.2 nm（原子数 65 個）から粒径 24 nm（原子数 614203 個）の Fe ナノ粒子について、第 2 章で求めた Fe の融点 T_m =2635 K を基準に決定した温度で加熱を行い、加熱時の粒子の挙動を解析した。また、ポテンシャルエネルギーの変化、および、MD セルの可視化により、粒子の融解の有無を決定した。さらに、加熱温度を 20 K の間隔で動かし、粒子の融点$T_{m,pa}$ を決定した。得られた主な結果を以下に示す。

1. 粒子の融点$T_{m,pa}$ は、バルクの融点 T_m より低かった。
2. 粒子の融解は粒子表面を起点に、内部に向かって均等に進行した。なお、融解の途中には、固相と液相が共存する段階が生じていた。
3. 粒子の融点$T_{m,pa}$ は、粒子の粒径に依存した。粒子の粒径が小さくなるに従い$T_{m,pa}$ は低下した。また、この結果は従来の実験で明らかに

されている粒子の融点降下現象とよく一致した。

以上の結果から、金属ナノ粒子～金属マイクロ粒子を用いた素子接合材料分野において、実際に行われている接合温度および使用している金属ナノ粒子の粒径を考慮すると、粒子の低温結合性はナノ粒子の融点降下現象だけでは説明することが難しいと結論された。

本章の参考文献

(1) Mieko Takagi, "Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films", Journal of the Physical Society of Japanm, Vol.9, No.3(1954), pp.359-363.

(2) A.N. Goldstein, C.M. Echer and A.P. Alivisatos, "Melting in Semiconductor Nanocrystals", Science, Vol.256, Iss.5062(1992), pp.1425-1427.

(3) S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L.H. Allen, "Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements", Physical Review Letters, Vol.77, Iss.1(1996), pp.99-102.

(4) Joost W.M. Frenken, Peter M.J. Marée and J. Friso van der Veen, "Observation of surface-initiated melting", Physical Review B, Vol.34, Iss.11(1986), pp.7506-7516.

(5) B. Pluis, A.W.Denier van der Gon and J.F van der Veen, "Surface-induced melting and freezing I. Medium-energy ion scattering investigation of the melting of Pb{hkl} crystal faces", Surface Science, Vol.239, Iss.3(1990), pp.265-281.

(6) P.R. Couchman and W.A. Jesser, "Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals", Nature, Vol.269, No.5628(1977), pp.481-483.

(7) Mieko Takagi, "Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films", Journal of the Physical Society of Japan, Vol.9, Iss.3(1954), pp.359-363.

(8) S.J. Peppiatt and J.R. Sambles, "The Melting of Small Particles. I. Lead", Proceedings of the Royal Society A, Vol.345, Iss.1642(1975), pp.387-399.

(9) S.J. Peppiatt, "The Melting of Small Particles. II. Bismuth ", Proceedings of the Royal Society A, Vol.345, Iss.1642(1975), pp.401-412.

(10) Junggoo Lee, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka and Hirotaro Mori, "In situ atomic-scale observation of melting point suppression in nanometer-sized gold particles", Nanotechnology, Vol.20, No.47(2009), pp.475706,1-4.

(11) Valery I. Levitas, Michelle L. Pantoya, Garima Chauhan and Iris Rivero, "Effect of the Alumina Shell on the Melting Temperature Depression for Aluminum Nanoparticles", The journal of physical chemistry. C, Vol.113, Iss.32(2009), pp.14088–14096.

(12) JJ.C. Heyraud, J.J. Métois and J.M. Bermond, "Surface melting and equilibrium shape; the case of Pb on graphite", Journal of Crystal Growth,

Vol.98, Iss.3(1989), pp.355-362.
(13) L.E. Depero, E. Bontempi, L. Sangaletti and S. Pagliar, "Melting of nanostructured Sn probed by in-situ x-ray diffraction", The Journal of Chemical Physics, Vol.118, Iss.3(2003), pp.1400-1403.
(14) Hai Dong, Kyoung-Sik Moon and C.P. Wong, "Molecular dynamics study of nanosilver particles for low-temperature lead-free interconnect applications", Journal of Electronic Materials, Vol.34, Iss.1(2005), pp.40-45.
(15) 澁田 靖, 鈴木 俊夫, "金属ナノ粒子融解凝固過程の分子動力学", 第47回日本伝熱シンポジウム, Vol.47(2010), pp.D324.
(16) A. Pavlovska, D. Dobrev and E. Bauer, "Surface melting versus surface non-melting: an equilibrium shape study", Surface Science, Vol.286, Iss.1-2(1993), pp.176-181.
(17) Howard Reiss, Irwin B Wilson, "The effect of surface on melting point", Journal of Colloid Science, Vol.3, Iss.6(1948), pp.551-561.

第 4 章　粒子を構成する原子の半径方向位置に対する自己拡散係数の解析

4.1　緒言

第 3 章では、ナノ粒子の融点$T_{m,pa}$ がバルクの融点 T_m より低くなる融点降下現象を確認した。その結果を踏まえ、本章では焼結現象を再現する事前検討として、第 3 章で明らかにしたナノ粒子の融点よりも低い温度において 1 個の粒子の加熱を行った。この時、低温焼結性の支配因子として原子の自己拡散係数の影響に着目し、自己拡散係数に関する解析を行った。従来、このような研究はない。

拡散係数 D は拡散流速 J と濃度 $c(x)$ の勾配との関係を位置づける係数であり、一次元では次の関係が成り立つ。x は一次元の位置を示す。

$$J = -D\frac{\partial c(x)}{\partial x} \tag{4－1}$$

また、原子の拡散現象は熱活性化過程であるため、拡散係数 D は温度 T に依存する。

$$D = D_0\, exp\,(-\frac{\Delta E}{k_b T}) \tag{4－2}$$

ここで、D_0 は定数、k_b はボルツマン定数、ΔE は活性化エネルギーである。

焼結には原子の拡散が関与しているため、粒子の半径方向位置に対する原子の自己拡散係数の解析を行った。時刻 t_0 において三次元の位置 $r(t_0)$ に存在する原子が、時刻 t 秒後に位置 $r(t_0+t)$ に存在した場合、平均 2 乗変位（msd）は次の式で示される。

$$msd = \langle |r(t_0+t) - r(t_0)|^2 \rangle \equiv \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \tag{4－3}$$

時間t が大きい場合、以下で近似される。

$$msd \cong 6Dt \tag{4－4}$$

ここで、D は自己拡散係数である。式（4－4）より、自己拡散係数D は次のアインシュタインの式で求めることができる。

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \tag{4－5}$$

式（4－5）より、MD シミュレーションを用いることで、粒子を構成する原子一つひとつの自己拡散係数を求めることができる。

本章では、粒子の中心から距離 r の殻に含まれる原子群の平均自己拡散係数$D_{ave}(r)$ を求めた。また、自己拡散係数 D は温度 T に依存する値であるため、D の温度依存性を調べた。これらの結果から、ナノ粒子の低温焼結性を議論した。

4.2　計算方法

計算手順を図 4.1 に示す。bcc 構造に Fe 原子（図 4.1(a)）を配置した MD

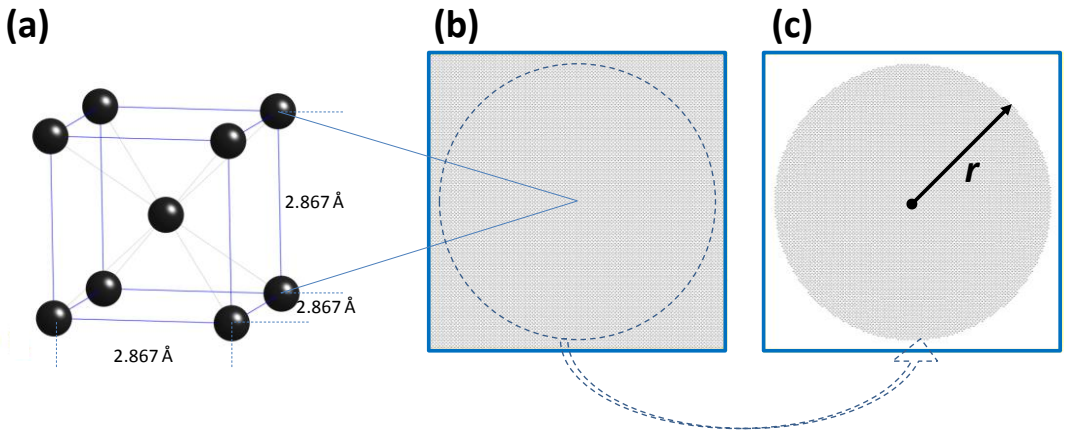

図 4.1　　MD 法を用いた Fe 粒子作成の手順　(a) δ-Fe（bcc 構造）のユニットセル，(b) δ-Fe，(c) 半径 r の Fe 粒子を含む MD セルの可視化像

セル（図 4.1(b)）を用意し、MD セルの中心から半径 r に含まれる原子を切り出し、別の MD セルの中心位置に配置した（図 4.1(c)）。MD セルのサイズは、切り出す半径 r の 2 倍とカットオフ距離の 2 倍の和よりも大きな値とした。カットオフ距離については 1.5 項で詳しく述べているが、ポテンシャルパラメータであり原子が他の原子から受ける力の範囲を定めている値である。本計算では、粒径 *2r =12 nm*、MD セルに含まれる Fe 原子の個数を 76849 個とし、3.2 項で述べた静的構造緩和を行った後、X 軸、Y 軸、Z 軸それぞれに周期的境界条件を適用し、種々の温度で加熱を行った。原子間力には *FS* ポテンシャル、運動方程式には *Langevin* 方程式を用い、差分法では *Velocity Verlet* アルゴリズムにより時刻刻みを 2.0 fs として計算を行った。

ここで、粒子を構成する i 番目の原子について、その原子の拡散係数 $D(i)$ を式（4－5）を用いて全ての原子について計算した。次に、粒子の殻に着目した。殻とは、図 4.2 に示すように、粒子の中心からの距離が $r_l \pm \Delta r_a$

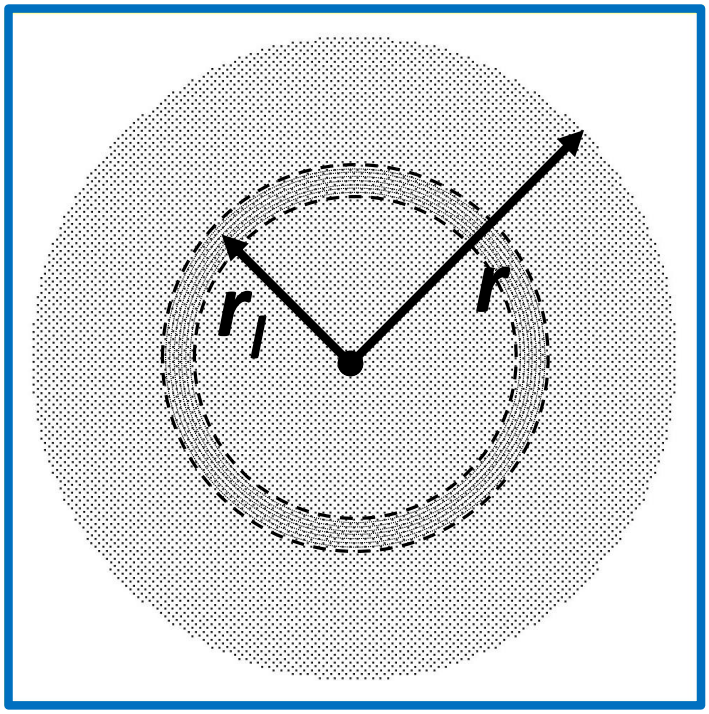

図 4.2　粒径 *2r* の粒子に関する中心からの距離 r_l の球殻とそれに含まれる原子の可視化像

に含まれる球殻のことを指す。ここで、$0 \leq r_l \leq r$ である。この球殻中に含まれる原子の個数を $n(r_l \pm \Delta r_a)$ としてカウントした。そして、次の式から、粒子の中心から距離 r_l の球殻中に含まれる原子の平均自己拡散係数 $D_{ave}(r_l)$ を算出した。

$$D_{ave}(r_l) = \frac{1}{n(r_1 \pm \Delta r_a)} \sum_{r_1 - \triangle r_a}^{r_1 + \triangle r_a} D(i) \qquad (4-6)$$

r_l について、粒子の中心（$r_l = 0$）から粒子の表面（$r_l = r$）まで大きさを変え、粒子全体について、粒子の中心から距離 r_l の球殻中に含まれる原子の平均自己拡散係数 $D_{ave}(r_l)$ を計算した。本章では、式（4－6）において $\triangle r_a = 1\ \mathring{A}$ と設定した。

ここで$D_{ave}(r_l)$ の平均化による計算上の注意点を述べる。粒子の中心からの距離r が大きくなるにつれて、$\mathrm{n}(r_1 \pm \Delta r_a)$ が大きくなるのは自明である。しかし、$D_{ave}(r_l)$の平均化作業において、特に、粒子の最表面ではr が大きくなっても$\mathrm{n}(r_1 \pm \Delta r_a)$ が大きくならない領域が存在した。これは、$\triangle r_a = 1\ \mathring{A}$ と小さく設定しているため、粒子表面において飛び出した粒子が球殻中に含まれなくなったことが要因と推定される。このような領域では平均化を行うに十分な原子数が得られないため、切り捨て処理を行った。自己拡散係数$\mathrm{D_i(r)}$ の算出にあたっては、計算時間を十分に長くする必要があるので、本研究では 2.0 ns とした。

4.3　自己拡散係数の加熱温度依存性

表 4.1 に示す各温度について、粒子の中心から距離r における平均自己拡散係数 $D_{ave}(r_l)$ を算出した。結果を図 4.3 に示す。図 4.3(a) は T/T_m =1.14 において、粒子の中心から距離 r_l の殻に含まれる原子群の平均自己拡散係数 $D_{ave}(r_l)$ の、粒子の中心からの距離（半径方向位置とも言う）に対する加熱温度依存性を示す。同じように、図 4.3(b) は T/T_m =0.91 および 0.95 における $D_{ave}(r_l)$ の加熱温度依存性を、図 4.3(c)は T/T_m =0.76, 0.80, 0.83,および 0.87 における平均自己拡散係数 $D_{ave}(r_l)$ を示し、その Y 軸拡大図を図 4.5(d) に示す。いずれの加熱温度においても、粒子の中心位置に比べ、中心

表 4.1　　粒径 12 nm の粒子の加熱温度と $T/T_{m、pa}$ の関係

加熱温度 (K)	$T/T_{m、pa}$
3000	1.29
2500	1.07
2400	1.03
2300	0.99
2200	0.94
2100	0.90
2000	0.86

から距離が離れるにつれて平均自己拡散係数$D_{ave}(r_l)$ が大きくなった。

ここで、粒子表層部を次のように定義する。$D_{ave}(r_l-1)$，$D_{ave}(r_l)$，$D_{ave}(r_l+1)$の 3 つのプロットから近似直線 $y=ax+b$ の傾き a を求め、a が最も 0 に近づく r_l を求めた。粒子表層部は、粒子の中心からの距離が r_l より大きい領域とし、それ以外の領域を粒子内部とした。

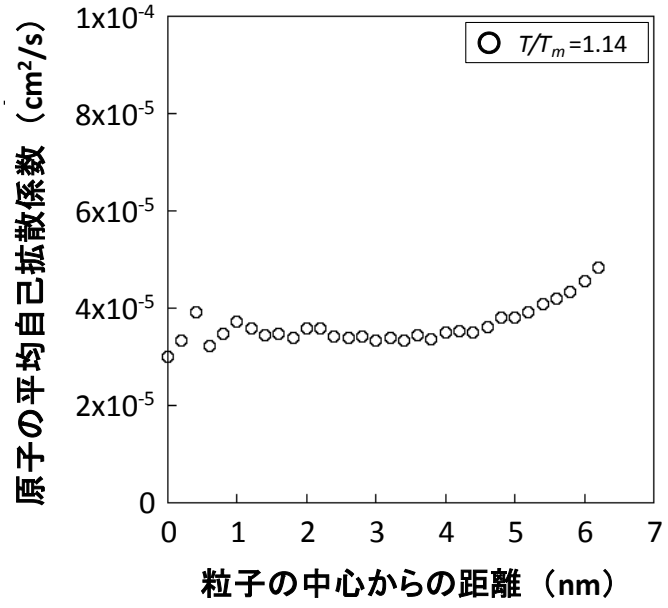

図 4.3(a)　　加熱温度 T/T_m=1.14 における粒子の
原子の平均自己拡散係数に対する粒子の中心からの距離依存性

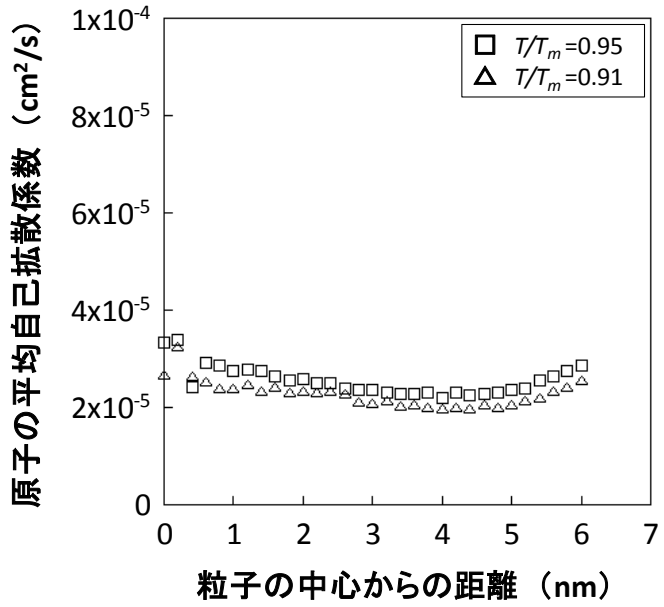

図 4.3(b)　　加熱温度 T/T_m=0.95 および 0.91 における粒子の
原子の平均自己拡散係数に対する粒子の中心からの距離依存性

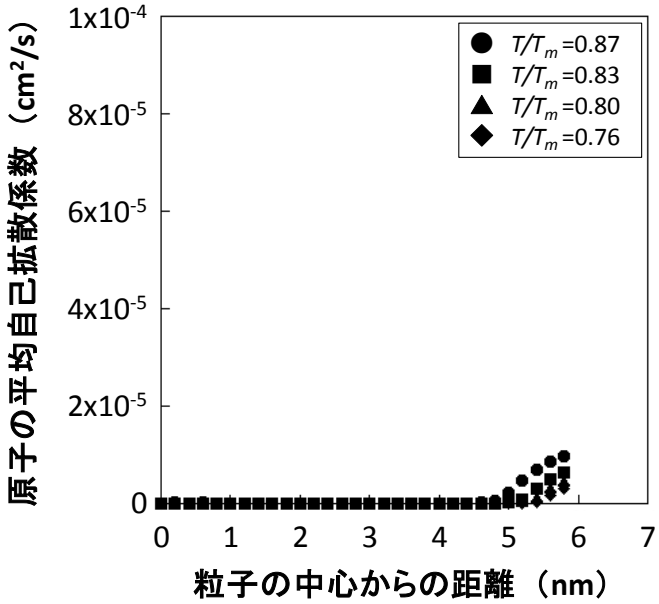

図 4.3(c)　　加熱温度 T/T_m=0.87，0.83，0.80 および 0.76 における粒子の原子の平均自己拡散係数に対する粒子の中心からの距離依存性

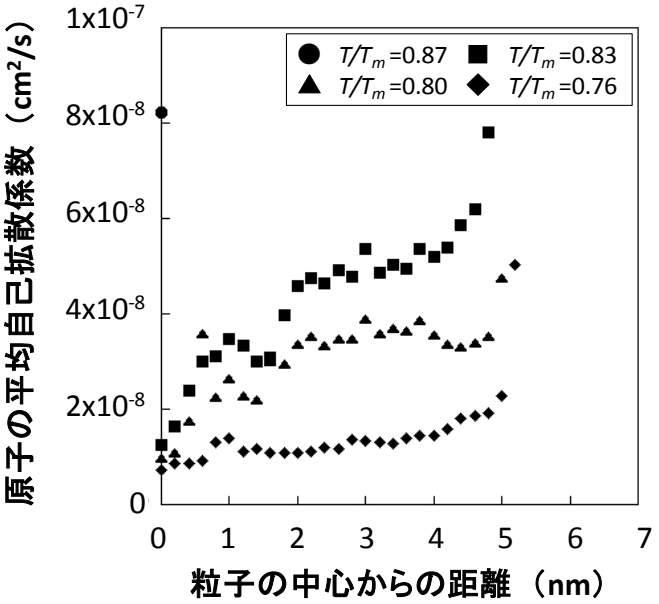

図 4.3(d)　　図 4.3(c)における Y 軸拡大図

原子の自己拡散係数について、T_m 以上、および、$T_{m,pa}$ 以上の温度で加熱した場合、図 4.3(a) および図 4.3(b) に示す通り平均自己拡散係数 $D_{ave}(r_l)$ は 10^{-5} cm^2/s オーダーとなった。一方、融点$T_{m,pa}$ 以下の温度で加熱した場合、粒子内部の平均自己拡散係数$D_{ave}(r_l)$ は総じて 10^{-9}～10^{-8} cm^2/s の値となった（図 4.3(d)）が、図 4.3(c) に示すようにいずれの場合でも粒子表層部のそれは粒子内部に比べて 2～3 桁大きな値となった。

Fe の自己拡散係数の実測値については、融点 T_m 以上で加熱した場合 10^{-5}～10^{-4} cm^2/s、融点 T_m 以下では 10^{-9}～10^{-6} cm^2/s となると報告されており[(1),(2),(3)]、本章での計算結果はよく一致した。これより、本計算方法を用いて粒子を構成する原子の自己拡散係数を十分議論できると言える。

4.4 ナノ粒子の低温焼結性の支配因子

粒子が融解しない融点$T_{m,pa}$ 以下の温度で加熱した場合に着目する。粒子内部の平均自己拡散係数$D_{ave}(r_l)$ はバルク値と同等のオーダーであるが、表層部の自己拡散係数はそれより 2～3 桁大きな値の液相と同等の値となっており、粒子内部に比べ粒子表層部の原子は拡散しやすいと結論される。また、粒子表層部の厚さを算出した結果を、表 4.2 に示す。加熱温度が低くなるに従い、表層部の厚さも小さくなった。以上より、ナノ粒子の低温焼結性の支配因子は、液相と同等の自己拡散係数を有する原子が存在する粒子表層部によるものと示唆される。二つの粒子の低温焼結、すなわち、融点 T_m よりも低い温度で粒子間に結合が生じる現象の解析については第 5 章で詳

表 4.2　　粒子表層部の厚さと加熱温度の関係

$T/T_{m,pa}$	表層部の厚さ(Å)
0.99	14.7
0.94	7.7
0.90	5.4
0.86	4.5

しく述べるが、T_m よりも低い温度でも粒子表層部の原子は十分に拡散しうる状態にあるため、粒子間に結合が生じると考えられる。さらに、表層部が厚いほど、つまり、加熱温度が高いほど拡散できる粒子の割合が増えるため、焼結が進行しやすいと結論付けられる。

4.5　結言

本章では、加熱された粒径 12 nm（原子数 76849 個）の粒子について、粒子を構成する原子それぞれの自己拡散係数に着目し、半径方向位置に対する平均自己拡散係数$D_{ave}(r_l)$ を求めた。また、$D_{ave}(r_l)$ の温度依存性を、特に、融点 T_m、粒子の融点$T_{m,pa}$ に基づき調べた。これらの結果から、ナノ粒子の低温焼結性の支配因子を議論した。得られた結果を以下に示す。

1. 粒子表面における$D_{ave}(r_l)$ は表面近傍で急激に大きくなった。
2. 融点 T_m 以上、あるいは、$T_{m,pa}$ 以上の温度で加熱した場合、アインシュタインの式から求めた平均自己拡散係数$D_{ave}(r)$ は 10^{-5} cm^2/s オーダーの値となり、従来の実験値とよく一致した。
3. 融点 $T_{m,pa}$ 以下の温度で加熱した場合、粒子内部は 10^{-9}～10^{-8} cm^2/s オーダーとなった。一方、粒子表層部は粒子内部に比べて 2～3 桁大きな値となった。
4. 粒子表層部の厚さは、加熱温度が高くなるにつれ大きくなった。

以上の結果から、ナノ粒子の低温焼結性の支配因子は、液相と同等の自己拡散係数を有する原子が存在する粒子表層部であると結論される。

本章の参考文献

(1) 小野 陽一, "溶融鉄および鉄合金中の拡散", 鉄と鋼, Vol.63, No.8(1977), pp.1350-1361.

(2) David Turnbull and Morrel H. Cohen, "Free−Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition", The Journal of Chemical Physics, Vol.34, Iss.1(1961), pp.120-125.

(3) 下地 光雄, "液体金属の拡散と粘性", 日本金属学会会報, Vol.13, No.4(1974), pp.255-265.

第５章　粒子の焼結現象

5.1　緒言

第 4 章では、粒子の融点よりも低い温度であっても、粒子表層部における半径方向位置に対する平均自己拡散係数は、融点以上に加熱した場合のそれと同程度になることを新たに見出し、ナノ粒子の低温焼結性の支配因子解明について手掛かりを得た。そこで本章では、2 個のナノ粒子の焼結に関する MD シミュレーションを行い、実際の高温動作素子接合技術の開発指針を得るため、低温焼結性の支配因子を明らかにすることを目的とした。

MD シミュレーションを用いたナノ粒子の焼結現象の解析に関しては、Cu ナノ粒子、Ag ナノ粒子、Au ナノ粒子、Ni ナノ粒子、W ナノ粒子の研究があり、その中でも Cu ナノ粒子の焼結に関しては、結合時に双晶形成がなされるという報告[(1)]、Cu 基板上への接合に関する報告[(2)] も行われている。また、Ag ナノ粒子については、*H. A. Alarifi* らが EAM ポテンシャルを用いて 4～20 nm の Ag ナノ粒子の焼結挙動を解析しており、結合の形成、結合の成長、粒子間の収縮の過程を報告している[(3)]。Au ナノ粒子については、*M. Mao* らが 4～6 nm の Au ナノ粒子の焼結による結合部の形成と成長に関する解析をしている[(4)] 。さらに、Au ナノ粒子についての MD 解析が多く報告[(5)(6)] されており、*D. Amlan* らは Au ナノ粒子の焼結現象を等温焼結と線形加熱の両面からアプローチしている[(7)] 。また、Ni ナノ粒子については、*M. H. Musazadeh* らが 4 nm の Ni ナノ粒子について MEAM ポテンシャルを用いた配向性の解析を[(8)]、*P. Song* らは 1.8～3.5 nm の Ni ナノ粒子について活性化エネルギーに着目した解析を行い[(9)]、焼結挙動[(10)] を議論している。*A. Moitra* らは直径 20 nm の 2 個の W ナノ粒子の焼結を 30 ps までの短い時間において解析[(11)] している。しかし、これまでの研究では、SiC の素子接合としての活用が進んでいる金属ナノ粒子の焼結メカニズムの解明につながる、粒径 10 nm 以上の粒子について、かつ、融点以下の温度において、粒子の半径方向位置に対する原子の拡散係数に基づいた報告は少ない。

そこで本章では、ナノ粒子の低温焼結性により、二つの粒子が融点 T_m よりも低い温度において結合する挙動を、MD シミュレーションを用いて解析し、低温焼結メカニズムについて議論する。

5.2　計算方法

Fe 原子を完全な bcc 構造に配置した MD セルから、粒径 4 nm の Fe 粒子を二つ切り出した。MD セルの可視化像を図 5.1 に示す。別に 106×60×60 $Å^3$ の MD セルを用意し、粒子の中心位置間隔が 6 Å になるように MD セルの中央部へ粒子二つを配置した。静的構造緩和を行った後に、X 軸、Y 軸、Z 軸それぞれに周期的境界条件を適用し、 粒子の融点 $T_{m、pa}$ 以下の温度である T/T_m =0.778 で加熱を行った。運動方程式には *Langevin* 方程式を用い、*Velocity Verlet* アルゴリズムにより時刻刻みを 2.0 fs として計算を行った。また、粒径 20 nm、加熱温度 T/T_m =0.797、0.896 についても同様の計算を行った。

5.3　2 個のナノ粒子の焼結現象の解析

粒径 4 nm の Fe 粒子を T/T_m =0.778 において 0.84 ns 加熱した後の粒子の挙動を図 5.2(a) に示す。原子運動が確認されるものの大きな変化はなかった。図 5.2(b) は 0.88 ns 後の粒子である。画像に向かって右側の粒子の結晶構造が乱れているように見えるが、観察する視野を変えると結晶構造が確認でき

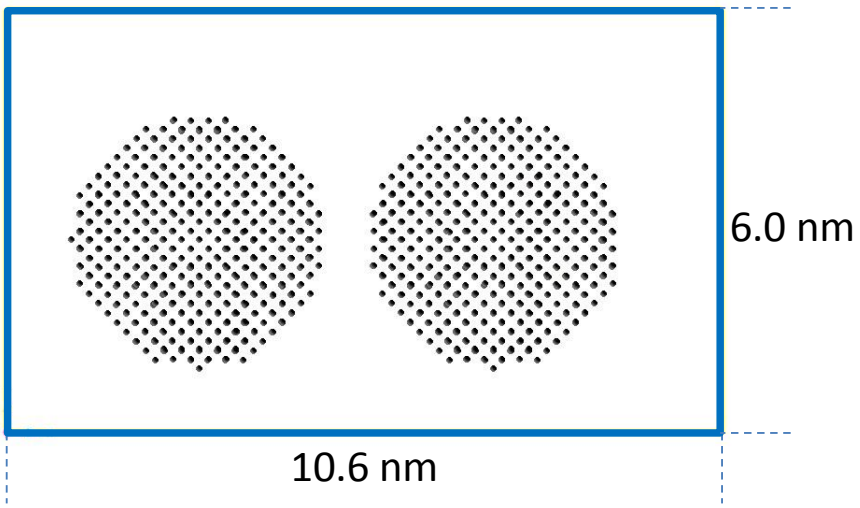

図 5.1　　2 個の粒径 4nm の粒子を含む MD セルの可視化像

たことから、粒子が回転することにより観察している面が変わったことに起因すると言える。図 5.2(c) は 0.96 ns 後である。この条件で、粒子間結合の初期を観察できた。粒子表面に存在する原子は粒子内部に比べてエネルギーが高い状態にあり、粒子表面から飛び出そうとする原子が存在する。しかし、飛び出した原子ひとつで存在するよりも、粒子集団に所属したほうが体積エネルギーの面で安定な状態であるため、そのまま飛び出していくことは難しい。一方、粒子間であれば、相手の粒子に取り込まれることで同様に安定な状態が得られるため、粒子間の結合が生じると推測される。

図 5.3(d) は 1.20 ns 後の可視化像であり、粒子間結合の形成が確認できた。さらに、粒子間結合部の構造に着目すると、粒子の構造を引き継いだ結晶構造を有していることが明らかになった。図 5.3(e) は 1.80 ns 後の像である。粒子間の結合が進行し、ネックが粒子の半分程度の大きさまで成長し、結合部に原子が供給されたため、粒子自体の大きさは若干小さくなっていた。また、この時刻以前では、向かって左側の粒子の結晶構造が良く観察できていたが、1.80 ns 後では右側の粒子の結晶構造が見えやすくなった。この結果は、粒子の回転を意味する。また、0.96 ns において粒子間の結合部分に結晶構造が確認され、1.20 ns 後も変わらず結晶構造が確認できた。粒子の表層部が融解している状況も鑑みると、粒子結合部ではエピタキシャル成長に近い成長が発生していると推測される。エピタキシャル成長であるがゆえに、面方位を揃えるために粒子が回転していると考えられる。図 5.3(f) は 2.40 ns 後の可視化像であり、粒子間の結合が進行していた。1.80 ns 以降、結合部は粒子の半分以上の大きさにまで成長しており、結合部において面方位が揃った状態であった。以上より、粒子径が 4 nm と小さい場合、融点以下の低温で粒子間に結合が生じる焼結現象を再現することができた。

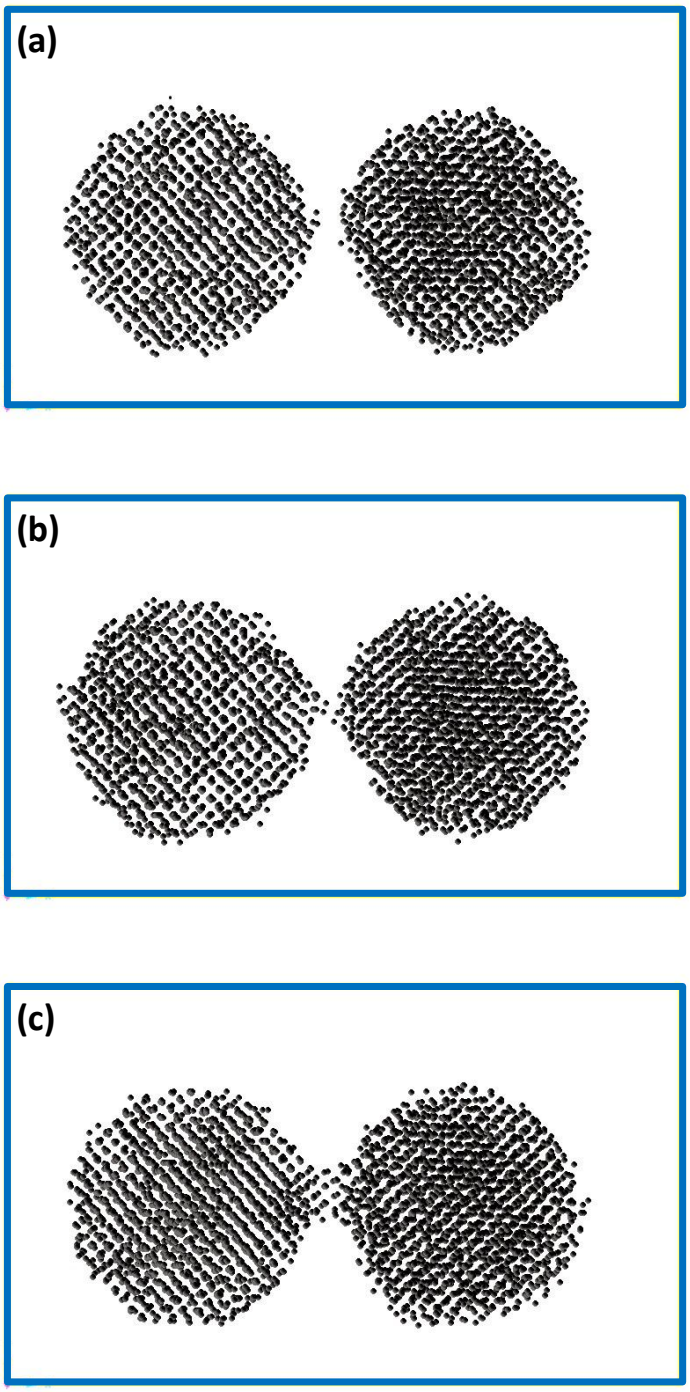

図 5.2　　加熱温度 T/T_m=0.778 における粒径 4nm の 2 個の Fe 粒子の
(a) 0.84ns，(b) 0.88ns および(c) 0.96ns 後の焼結過程の可視化像

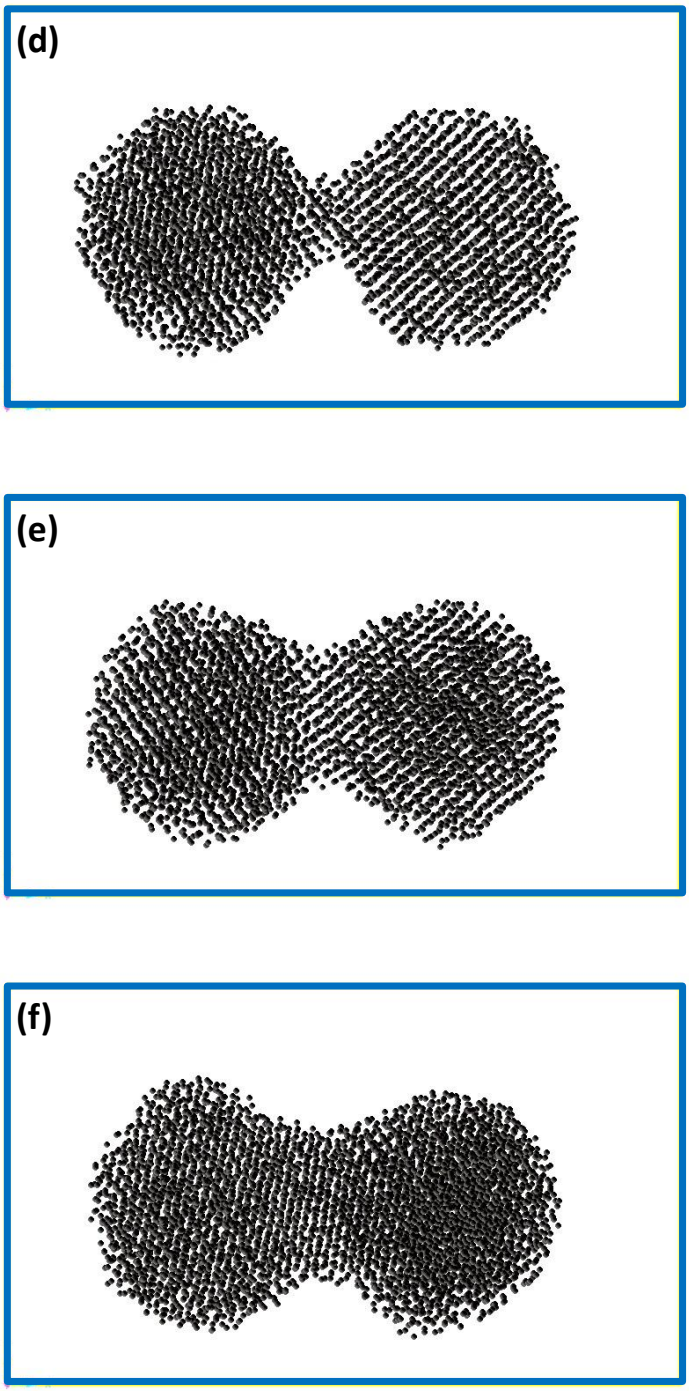

図 5.3　　加熱温度 T/T_m=0.78 における粒径 4nm の 2 個の Fe 粒子の
(d) 1.20ns，(e) 1.80ns および(f) 2.40ns 後の焼結過程の可視化像

一方、4 nm の粒子は、融点降下現象が生じ得る領域に粒径が入っているため、その現象が支配的な焼結現象になっていることが懸念された。本研究の目的は素子接合材料の焼結現象を解明することであり、より大きな粒子で焼結現象を解明する必要があった。そこで、粒径 24 nm の Fe 粒子について、T/T_m =0.797、0.896（T = 2380 K）それぞれについて加熱を行い、二つの粒子の結合挙動を解析した。

まず、加熱温度 T/T_m =0.797 について議論する。加熱時間とポテンシャルエネルギーの変化を図 5.4 に示し、図 5.5 に 0.12 ns 後の MD セルの断面図を表す。粒子間には幅 37 Å の結晶性の結合部が生じたが、本計算時間ではそれ以上の変化は見られなかった。

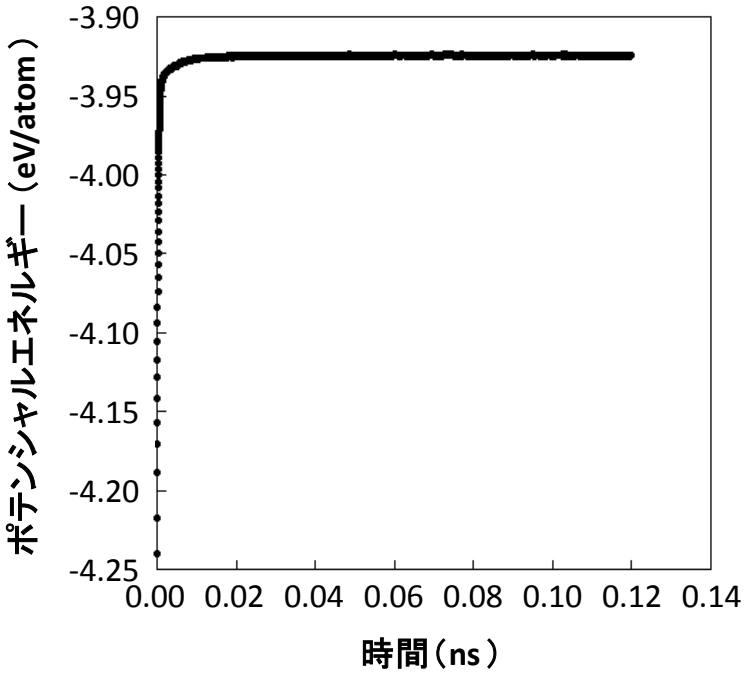

図 5.4　加熱温度 T/T_m=0.797 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の焼結時のポテンシャルエネルギー変化

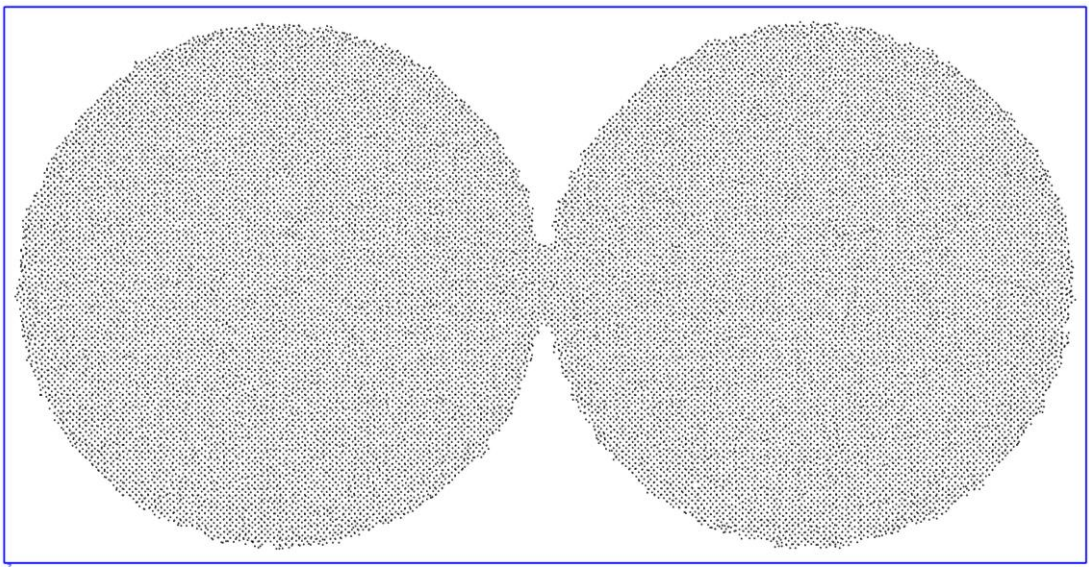

図 5.5　　加熱温度 T/T_m=0.797 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の 0.12ns 後の可視化像

一方、T/T_m =0.797 とは異なり、T/T_m =0.896 では図 5.6 に示すようにポテンシャルエネルギーが時間とともに変化し続けていたため、粒子の挙動をより細かく解析した。図 5.7 には加熱前のセルを、図 5.8 ～図 5.12 はそれぞれ 0.24、0.48、0.76、0.96 および 1.20 ns 後のスナップショットを示す。第 4 章においてナノ粒子一つを加熱した場合に観察された、液相である表層部と固相である粒子内部とが共存する挙動が本計算でも確認された。また、粒子間に生じた結合部については、結合初期から結晶構造を有していることが観察された。

ここで、T/T_m =0.896 について、粒子間に生じた粒子間結合（ネック）の直径 X（nm）、焼結時間に相当する経過時間 t（ns）、粒子の半径 R =12 (nm) を測定した結果を表 5.1 に示す。これらのパラメータは従来の固相理論との比較を行うために必要な値であり、詳細については 5.4 項で述べる。

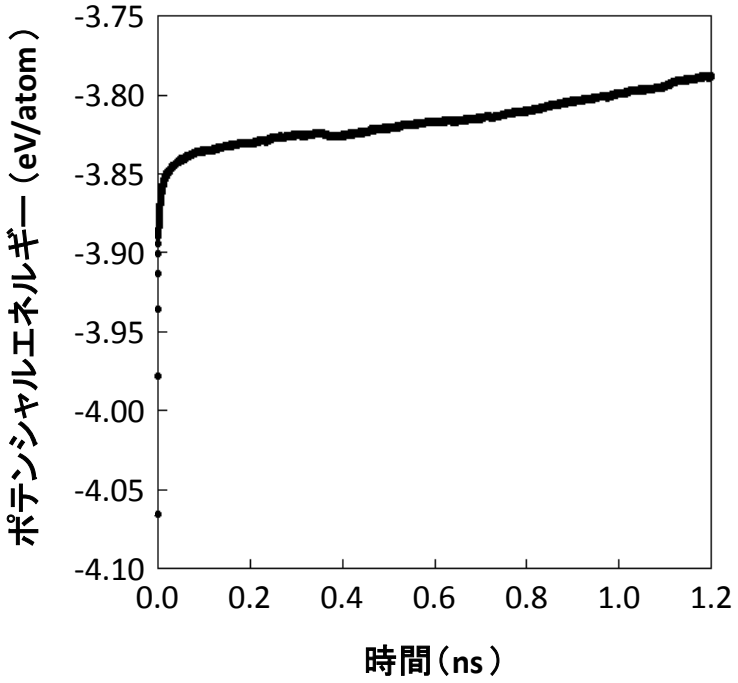

図 5.6　　加熱温度 T/T_m=0.896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の焼結時のポテンシャルエネルギー変化

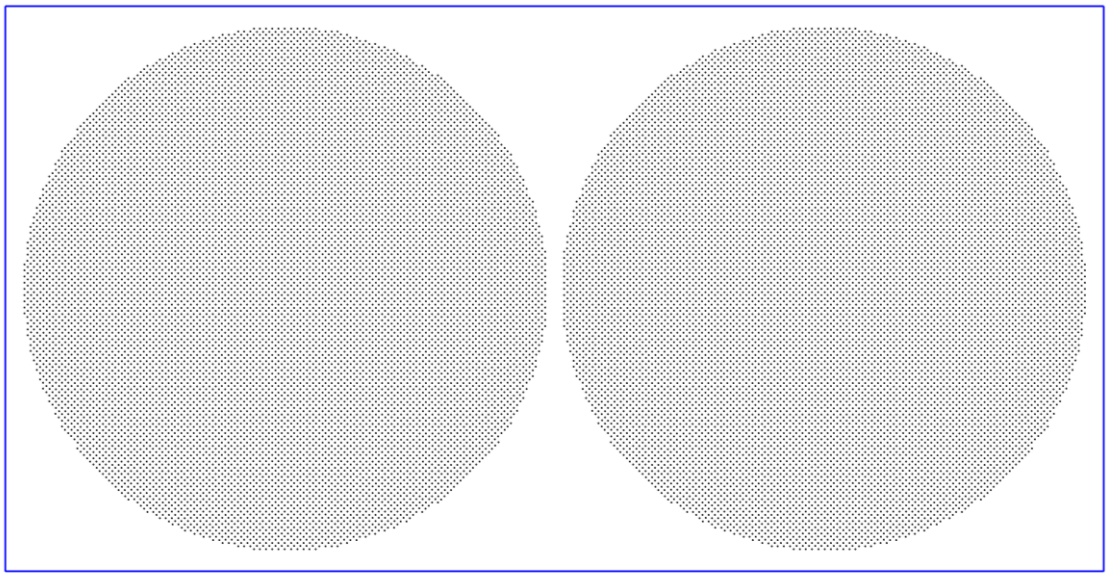

図 5.7　　加熱温度 T/T_m=0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の加熱前の可視化像

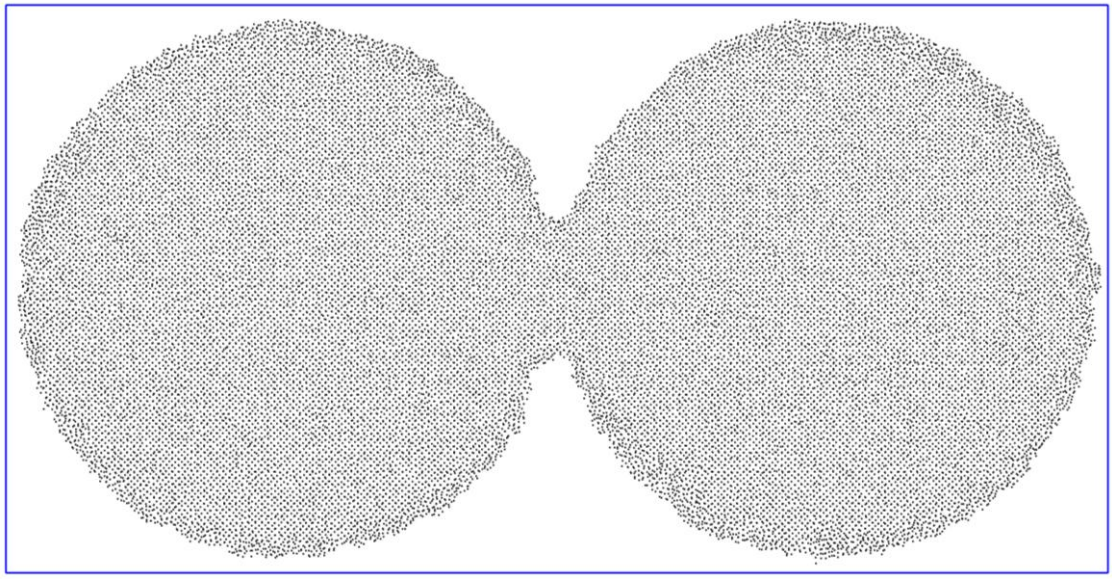

図 5.8　　加熱温度 T/T_m=0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の 0.24ns 後の可視化像

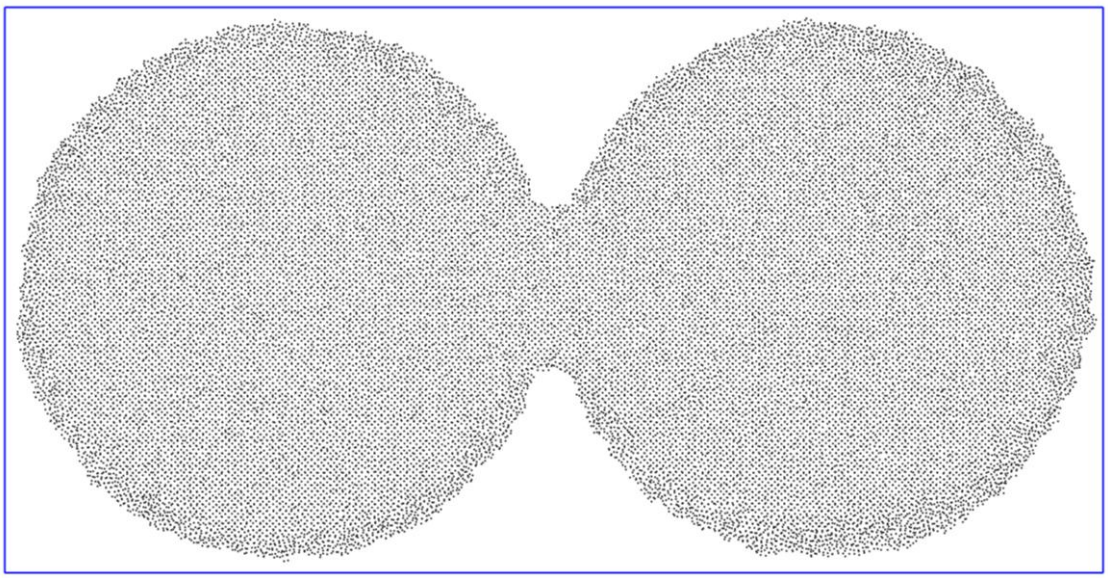

図 5.9　　加熱温度 T/T_m=0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の 0.48ns 後の可視化像

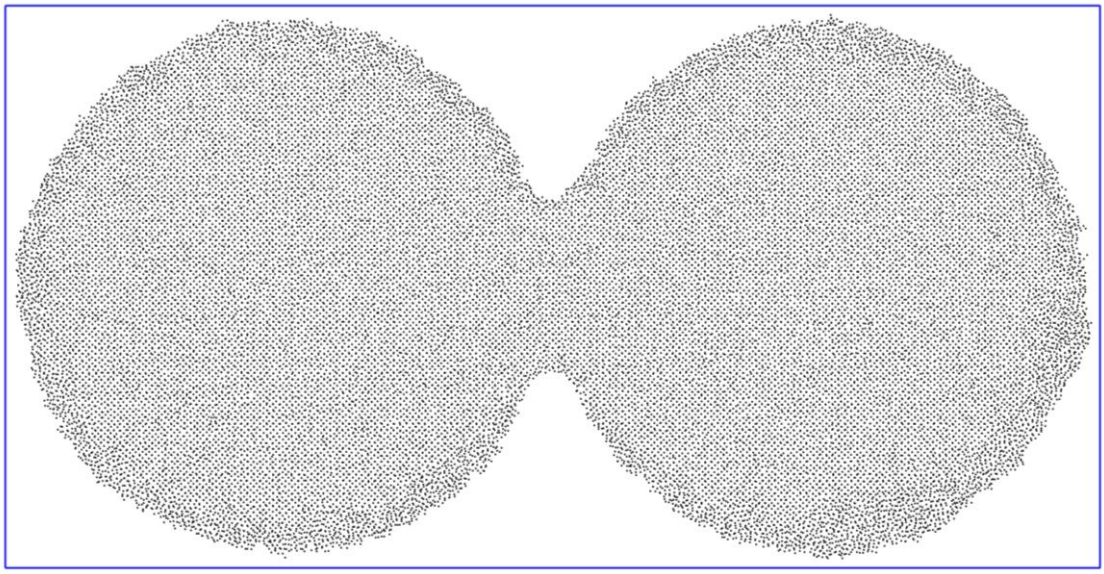

図 5.10　　加熱温度 T/T_m=0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の 0.76ns 後の可視化像

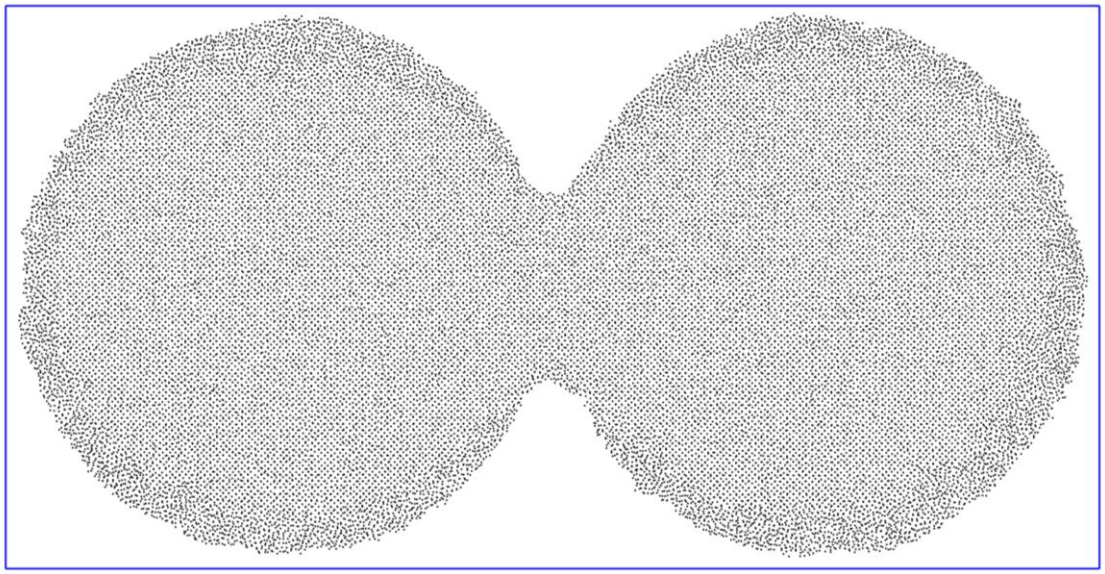

図 5.11　　加熱温度 T/T_m=0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の 0.96ns 後の可視化像

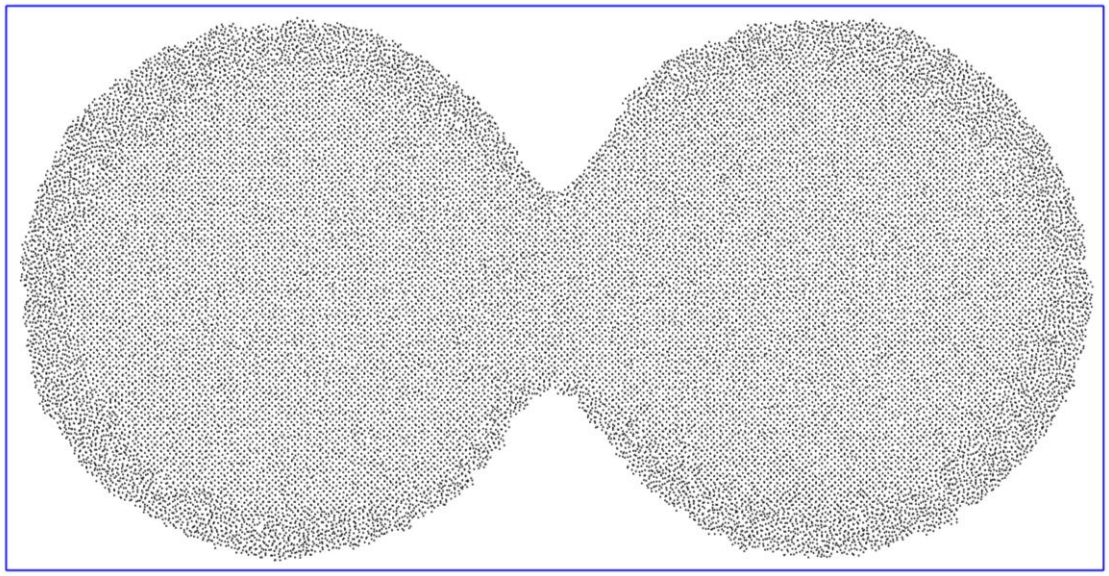

図 5.12　　加熱温度 T/T_m=0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子の 1.20ns 後の可視化像

表 5.1　加熱温度 T/T_m=0. 896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子のネックの直径および焼結時間との関係

ネックの直径 X (nm)	焼結時間 t (ns)
6.2	0.24
7.5	0.48
7.6	0.76
8.3	0.96
9.3	1.20

5.4　ナノ粒子焼結メカニズムの考察

5.3 項までの結果を踏まえ、本節ではナノ粒子の低温焼結性の支配因子を考察する。

従来、ナノ粒子が 523 K 以下といった低温で結合することが知られており、その特性を用いて素子接合材への適用が検討されている。その原理については、粒子のナノ化による影響を強く受けるナノ粒子の融点降下現象（下記①）、粉末の焼結機構[12]（下記②③）等、諸説挙げられているが、未だ不明な点が多い。

① ナノ粒子が融解して凝固

② 固相焼結

③ 液相焼結

①は一般的に、粒子がナノ化すると融点が急激に低下する性質に基づくものと考えられ、なかには焼結（Sintering）現象に分類されることもある。しかし、ナノ粒子の加熱・冷却後の組織を観察すると、加熱前の粒子の大きさと、加熱後の粒子の大きさがほぼ同じであり、粒子間にネッキングが成長していたことから、ナノ粒子の融解ではない。

一方、②③に述べた焼結とは一般的に、加熱温度が圧粉体の成分の融点以下の温度であった場合でも、粒子間の接触部で原子間結合が起こり、結合部（ネック）が形成する現象と定義されている。

この焼結現象のうち、液相焼結とは、成分が異なる 2 種類以上の粉末の混

合圧粉体の場合に、低融点成分が液相となるような温度で加熱することで、液相が毛細管現象により固相粒子間に浸透するとともに固相粒子の再配列が行われ、溶解・析出をともなう固相粒子の接触部の平坦化の後、固相焼結がおこる現象と定義されている。ナノ粒子の焼結の場合は、1 種類の成分だけでも焼結現象が確認されているため、液相焼結には分類されないと考えられる。

一方、固相焼結とは、全て固相状態で進行する焼結現象と定義されている。固相焼結を引き起こす駆動力は粉末の表面が持つ表面エネルギーであり、固相成分（原子）の移動によりネックは形成する。固相焼結機構では、原子が体積拡散、表面拡散、粘性流動、蒸発・凝縮が生じる。ここで、粒子間のネックの直径を x、焼結時間 t、粒子の半径を r とすると、それぞれの機構において式(5-1)～(5-4) が成り立つと言われている [12)]。

体積拡散　：$\left(\frac{x}{2r}\right)^5 \propto t$　（５－１）

表面拡散　：$\left(\frac{x}{2r}\right)^7 \propto t$　（５－２）

粘性流動　：$\left(\frac{x}{2r}\right)^2 \propto t$　（５－３）

蒸発・凝縮　：$\left(\frac{x}{2r}\right)^3 \propto t$　（５－４）

ここで、5.3 項で行った粒径 24 nm の 2 個の粒子を T/T_m =0.896 にて加熱した時の焼結シミュレーション（図 5.5 ～図 5.12 ）の結果が前述の固相焼結に分類されるかを考察した。表 5.1　にナノ粒子焼結時のネックの直径 x (nm)、焼結時間 t (ns) を示したが、$\left(\frac{x}{2r}\right)^n \propto t$ の場合、式(5-5)～(5-7) のように式を展開できる。

$$\left(\frac{x}{2r}\right)^n = at \qquad （５－５）$$

$$n \times \log\frac{x}{2r} = \log(at) \qquad （５－６）$$

$a = 1$ の時、$\log(t) = n \times \log(\frac{x}{2r})$　（５－７）

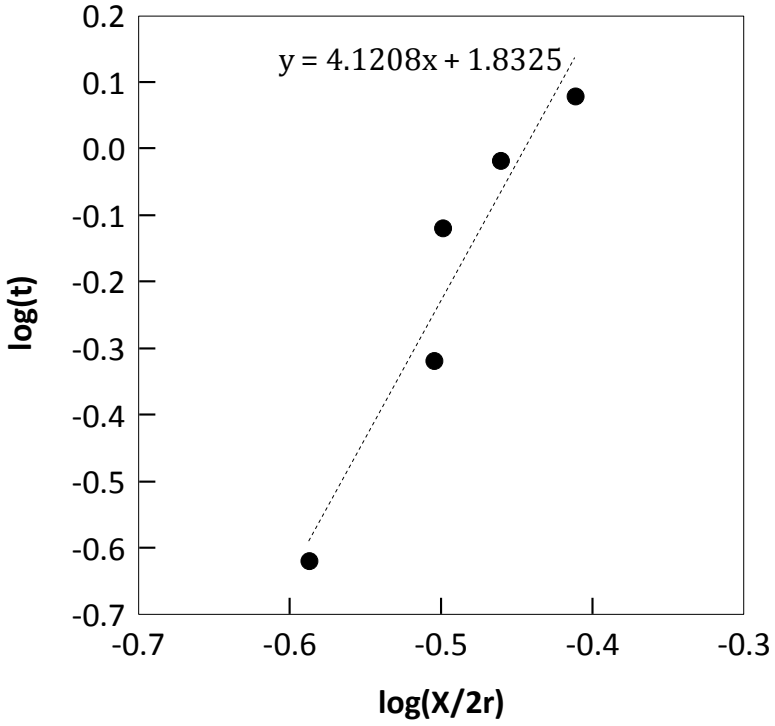

図 5.13　　加熱温度 T/T_m =0896 における粒径 24nm の 2 個の Fe 粒子のネックの直径 X(nm)と焼結時間 t(ns)との関係

ここで、n は整数、a は比例定数である。

式(5-7) から、$\log(\frac{X}{2r})$ に対する log(t) の近似直線の傾きが n に相当することが分かる。図 5.13 に、$\log(\frac{X}{2r})$ に対する log(t) のプロットと近似直線の式を示す。近似直線の傾きは 4.12 であった。固相焼結の固相（原子）成分の拡散機構である体積拡散、表面拡散、粘性流動、蒸発・凝縮はそれぞれ式(5-1)～(5-4) に示す通り、$\left(\frac{x}{2r}\right)$ の 5、7、2、3 乗が t に比例すると言われているが、本シミュレーションは$\left(\frac{x}{2r}\right)$ の 4 乗が t に比例する結果となり、単一の拡散機構では説明できないことを明らかにした。そこで、本結果と、第 4 章で得られた、融点以下の温度域で加熱したナノ粒子表層部の自己拡散係数が液相と同等である結論より、ナノ粒子の低温焼結メカニズムについて次に考察する。

K.S. Hwang ら[13] は、銅粒子の焼結についてネック成長速度について検討を行い、実験で求めたネック成長速度は、体積拡散と表面拡散を重みづけし

た計算結果と一致し、2 つの固相拡散が共存していると説明した。本シミュレーションにおいても同様に、ネック成長次数$\left(\frac{x}{2r}\right)$ の近い、式(5-4) で表される蒸発・凝縮による原子移動（3 乗）と、式(5-1) に示される体積拡散（5 乗）が併行して焼結が進行しているものと推測される。これを踏まえ、図 5.8～図 5.12 に示したタイムステップ毎の原子配置を確認する。

まず、図 5.9～図 5.12 より、焼結初期において、ナノ粒子表層部は融解状態にあることが分かる。第 4 章では融解部分の自己拡散係数は液相同等であることを確認した。このことより、粒子表面は気－液平衡状態にあるものとみなされ、粒子表面において蒸発・凝集による原子の粒子間移動は可能である。次に、焼結が進行した図 5.10～図 5.12 では、焼結ネックを挟んだ粒子内部の原子配列の不規則化が進行しており、体積拡散を示唆している。以上のことから、粒径数十 nm のナノ粒子の焼結は、粒子表層部が低温で融解し、粒子表面での気－液平衡を介した蒸発・凝縮による粒子間結合（ネック）が形成・成長し、並行して体積拡散が進行することによって焼結が進行するものと説明される。特に、液相と同様の自己拡散係数を有するナノ粒子表層部における粒子表面の蒸発・凝縮による初期ネック形成の機構が、従来の固相焼結機構との差異であり、ナノ粒子の低温焼結を特徴づけていると考えられる。

以上より、ナノ粒子の低温焼結メカニズムは、（１）粒子表層部の融解、（２）粒子表面の融解層における蒸発・凝集による粒子間接合形成およびネック成長、（３）体積拡散、の順で生じているとの結論が導かれ、とりわけ、（１）および（２）がナノ粒子の低温焼結を特徴づけていると結論された。

5.5　結言

本章では、第 5 章で明らかにしたナノ粒子の低温焼結性に関する知見に基づき、二つの粒子の焼結現象を MD シミュレーションにより再現することに成功した。また、粒子間の結合部における原子の挙動を解析した。得られた結果を従来の固相焼結理論と比較した。最後に、第 2 章から第 5 章で得られた結論から、ナノ粒子の低温焼結メカニズムを考察した。

1. 粒径 20 nm の Fe 粒子 2 個を T/T_m =0.896 の温度で加熱した結果、粒子の表層部が内部に比べて融解している現象が確認された。

2. 粒子の融点以上の温度で加熱した場合でも、粒子が融解せず、2 個の粒子が結合（ネック成長）する様子が観察された。
3. 粒径 20 nm の 2 個のナノ粒子について、T/T_m =0.896 における焼結シミュレーションより、ネック成長次数$\left(\frac{x}{2r}\right)$ と焼結時間 t との関係を調べたが、ネック成長次数の 4 乗が t に比例する結果となり、従来の単一の固相拡散機構では説明できなかった。
4. 本章で得られたネック成長速度の結果、および、第 4 章で得られた、融点以下の温度域で加熱したナノ粒子表層部の自己拡散係数が液相と同等である結果より、数十 nm のナノ粒子の焼結は、粒子表面が低温で融解し、粒子表面層の気－液平衡を介した蒸発・凝集による粒子間結合の形成・成長し（ネック成長字数の 3 乗に比例)、併行して体積拡散が進行する（ネック成長字数の 5 乗に比例）ことによって焼結が進行するものと説明される。

以上の結果から、ナノ粒子の焼結メカニズムは、(１) 粒子表層部の融解、(２) 粒子表面の融解層における蒸発・凝集による粒子間接合形成およびネック成長、(３) 体積拡散、の順で生じているとの結論が導かれ、とりわけ、(１) および (２) がナノ粒子の低温焼結を特徴づけていると結論された。

本章の参考文献

(1) Bingqing Cheng and Alfonso H.W. Ngan, "The crystal structures of sintered copper nanoparticles: A molecular dynamics studyOriginal", International Journal of Plasticity, Vol.47(2013), pp.65-79.

(2) Hai Dong, Kyoung-Sik Moon, C.P. Wong, "Molecular dynamics study on the coalescence of Cu nanoparticles and their deposition on the Cu substrate", Journal of Electronic Materials, Vol.33, Iss.11(2004), pp.1326-1330.

(3) H.A. Alarifi, M. Atis, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz and Y. Zhou, "Molecular Dynamics Simulation of Sintering and Surface Premelting of Silver Nanoparticles", Materials Transactions Vol.54, No.6(2013), p.884-889.

(4) Sheng-li Wu, Dauter Oliveira, Yu-ming Dai and Jian Xu, "Ore-blending optimization model for sintering process based on characteristics of iron ores", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, Vol.19, Iss.3(2012), pp.217–224.

(5) S Arcidiacono, NR Bieri, D Poulikakos and CP Grigoropoulos, "On the coalescence of gold nanoparticles", International Journal of Multiphase Flow, Vol.30, Iss.7-8(2004), pp.979–994.

(6) Heng Pan, Seung H Ko and Costas P Grigoropoulos, "The solid-state neck growth mechanisms in low energy laser sintering of gold nanoparticles: a molecular dynamics simulation study", Journal of Heat Transfer, Vol.130, Iss.9(2008), pp.092404,1-7.

(7) Amlan Dutta, "Kinetics of Neck Formation during Nanoparticle Sintering: Approach of Dimensionality Reduction", Reviewson Advanced Materials Science, Vol.39, No.1(2014), pp.25-33.

(8) Musazadeh M.H and Dehghani.K, "The Effect of Crystallographic Orientation on Sintering Behavior of Ni Nanoparticles: A Molecular Dynamic Study", Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, Vol.10, No.6(2013), pp.1497-1502.

(9) Pengxiang Song and Dongsheng Wen, "Surface melting and sintering of metallic nanoparticles", Journal of nanoscience and nanotechnology, Vol.10, No.12(2010), pp.8010-8017.

(10) Pengxiang Song and Dongsheng Wen,"Molecular dynamics simulation of the sintering of metallic nanoparticles", Journal of Nanoparticle Research, Vol.12, Iss.3(2010), pp.823–829.

(11) Amitava Moitra, Sungho Kim, Jeff Houze, Bohumir Jelinek, Seong-Gon Kim, Seong-Jin Park, Randall M German and Mark F Horstemeyer, "Melting tungsten nanoparticles: a molecular dynamics study", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.41, No.18(2008), pp.185406,1-7.

(12) 第６回新粉末冶金入門講座テキスト，粉体粉末冶金協会(1998) pp.21-35.

(13) K.S. Hwang, R.M. German, Analysis of initial stage sintering by computer simulation, in: G.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent, ed., “*Sintering and Heterogeneous Catalysis, Plenum Press*”, New York(1984), pp.35-47.

第 6 章　結論

環境を保護するため、低 CO_2 化はあらゆる分野において喫緊の解決が社会的要請である重要な課題となっている。パワーデバイスにおいては、この課題に対処するため、Si の代わりに高温まで動作可能な SiC 等のワイドギャップ半導体素子の適用が検討され、実用化の目途がたちつつある。しかし、素子のみならず、デバイス全体が高温に耐えうる必要があり、現在大きな問題となっているのは、従来のはんだより耐熱性が高く、かつ、接合における加熱の影響を回避するため、より低温で接合可能な素子接合材料の創出である。その候補材として金属ナノ粒子が着目されているが、まだ、焼結メカニズムの基礎知見が明らかにされておらず、実用化に多くの課題を残している。本論文では、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、金属ナノ粒子の低温焼結挙動を基礎的に解明することを目的とした。本論文は、以下の 5 章から構成されている。

第 1 章では、まず、上記 SiC パワーデバイスの社会的ニーズおよび技術背景を説明し、ついで、従来の素子接合材料の代わりとなる金属ナノ粒子接合材料研究に関する従来知見を述べた。さらに、古典力学に基づいた計算機シミュレーションの概論を述べた後、MD シミュレーションで用いる原子間ポテンシャルと温度制御方法を体系的に述べた。最後に、本研究の目的について論じた。

第 2 章では、MD シミュレーションを用いて金属ナノ粒子の焼結挙動を解明するに先立ち、まず、ナノ粒子と同質材料であるバルク Fe の融点を求めることを目的とした。MD シミュレーションを用いる場合、計算機能力の限界のため、融点を正確に求めることが難しく、実測値よりも高く見積もられる傾向にある。そこで、温度勾配を有する MD セル内に発生する固液界面位置から固液相転移温度を見積もる新たな手法を用いて計算を行った。その結果、温度勾配に沿って自由表面から融解が進行することを確認でき、また、ポテンシャルエネルギーが安定した後の固液界面位置から、バルク Fe の融点は 2635～2638 K であることを明らかにした。

第 3 章では、MD 計算を用いて、第 2 章で求めたバルクの融点以下で進行するナノ粒子の融解挙動を解明することを目的とした。粒径 1.2 nm（原子数 65 個）から粒径 24 nm（原子数 614203 個）の Fe ナノ粒子を加熱し、ナ

ノ粒子の粒径とその融点との関係を調べ、融点降下現象を確認した。また、粒子の融解が粒子表面を起点に、内部に向かって均等に進行する現象を新たに見出した。

第 4 章では、第 3 章で求めたナノ粒子の粒径で決定される融点降下現象を裏付けるため、融解層の自己拡散係数を MD シミュレーションにより数値解析することを目的とした。粒径 4 nm あるいは 24 nm の粒子 1 個について、粒子を構成する原子それぞれの自己拡散係数に着目して解析し、粒子の中心からの距離（半径方向位置）に対する原子の平均自己拡散係数を求めた。また、平均自己拡散係数の加熱温度依存性を調べた。その結果、いずれの加熱温度においても、粒子内部に比べ粒子表層部の平均自己拡散係数は急激に大きくなることが明らかとなった。また、融点以上の温度で加熱した場合、原子の平均自己拡散係数は液相の自己拡散係数に相当する 10^{-5} cm^2/s オーダーであり、一方、融点以下の温度で加熱した場合、粒子内部の原子の平均自己拡散係数は 10^{-9} ～10^{-8} cm^2/s オーダーで、粒子表層部は 10^{-4} cm^2/s のオーダーとなった。この結果から、ナノ粒子の低温焼結性は、内部に比べて 4 桁以上大きな液相同等の自己拡散係数を有する表層部の原子の拡散に支配されると結論された。

第 5 章では、粒子の焼結挙動を MD シミュレーションにより再現し、ナノ粒子の低温焼結メカニズムを解明することを目的とした。第 4 章では 1 原子を対象としたが、本章では粒径 20 nm の Fe 粒子 2 個について $T/T_m = 0.896$ において加熱を行った。その結果、第 4 章の 1 原子の MD シミュレーションと同様に、粒子内部と表層部において原子の自己拡散係数に差が生じ、粒子表層部のみ融解している現象、さらに、低温焼結性の支配因子である表層部を通じて粒子間に結合が生じることが確認できた。また、シミュレーションより得られた粒子間結合部の成長割合を用いて、ネック成長次数と焼結時間との関係を調べたが、ネック成長次数の 4 乗が焼結時間に比例する結果となり、従来の単一の固相拡散機構では説明できなかった。本章で得られたネック成長速度の結果、および、第 4 章で得られた、融点以下の温度域で加熱したナノ粒子表層部の自己拡散係数が液相と同等である結果より、数十 nm のナノ粒子の焼結メカニズムは、（１）粒子表層部の融解、（２）粒子表面の融解層における蒸発・凝集による粒子間接合形成およびネック成長、（３）体積拡散、の順で生じているとの結論が導かれ、とりわけ、（１）および（２）がナノ粒子の低温焼結を特徴づけていることを説明した。

第 6 章において本研究を総括し、主たる結論を述べた。

本研究の MD シミュレーションによる数値解析に基づき得られたナノ粒子の焼結メカニズムの基礎知見は、より低温で接合可能な高温動作 SiC 素子の接合材料の創出に繋がる。

謝辞

本論文は、研究に携わる機会を与えて下さり、終始変わらぬご指導とご鞭撻をいただきました、九州大学大学院工学研究院　古君　修　教授、九州大学大学院工学研究院　宗藤　伸治　准教授のご指導のもとに作成されました。ご多忙の中ご指導下さいました両名の先生方に深く感謝いたします。また、本論文の審査をご担当下さいました、九州大学大学院工学研究院　中島　邦彦　教授、尾崎　由紀子　教授には暖かいご指導と貴重なご意見を頂きました。慎んで感謝の意を表します。また、研究の機会を与えて下さいました、新日鐵住金株式会社　五十嵐　正晃　先端技術研究所所長、佐々木　勉　新材料・界面研究部部長、宇野　智裕　上席主幹研究員、上村　賢一　新材料・界面研究部前部長、香月　太　新材料・界面研究部前部長、田中　將元　様（現　新日鉄住金マテリアルズ株式会社）、石川　信二　様（現　新日鉄住金マテリアルズ株式会社）、新日鉄住金化学株式会社　安藤　秀樹　様、北村　直也　様、清水　隆之　様に深く感謝いたします。また、北海道大学　米澤　徹　教授、早稲田大学　巽　宏平　教授に感謝いたします。また、著者が本研究に携わる機会を与えて下さりご指導下さいました、九州大学大学院工学研究院　本岡　輝明　教授に深く感謝いたします。最後に、博士後期課程として研究に携わることができる環境を整えて下さいました関係者の皆さまに感謝の意を表します。