

鉄酸化物薄膜作成中にリアルタイムでその性質を解析する技術を開発

電子デバイスなどの材料に用いる鉄酸化物薄膜の作製において、反応性スパッタ中に生じるプラズマ発光スペクトルの全波長データを機械学習で解析し、生成する薄膜の価数状態と成長速度をリアルタイムに推定する方法を開発しました。本技術は、成膜プロセスの高精度な制御につながると期待されます。

金属の酸化物や窒化物の薄膜は、電子デバイスやエネルギー材料として広く利用されています。その作製方法の一つである反応性スパッタ法は、ターゲット金属と酸素や窒素などのガスを反応させて薄膜を堆積する汎用的な手法ですが、ターゲット表面が金属状態と化合物状態の間を移行するため、膜の成長速度や組成が大きく変動し、同じ条件でも膜質が再現しにくいという課題があります。特に、成膜中に材料の化学状態や堆積速度をリアルタイムに把握する有効な方法は限られていました。

本研究グループは、反応性スパッタ中に発生するプラズマの数百本以上の発光スペクトルに対して、主成分分析という機械学習手法を適用し、形成中の薄膜の状態を解析しました。その結果、スペクトルの第一および第二主成分のみから、鉄酸化物薄膜の価数状態を正確に識別できること、また、膜の成長速度を高精度に予測できることを実証しました。本手法は、特定の波長のスペクトル光線や水晶振動子ではなく、全波長情報を活用する点が大きな特徴です。さらに、それぞれの酸化物相を特徴付ける主成分の組み合わせから、価数状態に対応する代表スペクトルを再構築でき、物質同定に有効であることが示されました。

本手法は、反応性スパッタ法のプロセス理解を深めると同時に、成膜のリアルタイム制御技術として応用できる可能性があります。将来的には、他の金属酸化物・窒化物材料や成膜プロセスの自動制御システムへの展開が期待され、電子材料やエネルギーデバイスの高性能化や製造効率向上に寄与すると考えられます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

柳原 英人 教授

研究の背景

金属の酸化物や窒化物の薄膜は、スマートフォンや自動車に使われる電子デバイス、太陽電池やセンサーなど、私たちの生活を支える幅広い技術に利用されています。これらの薄膜を作製する代表的な方法の一つが「反応性スパッタ法」^{注1}です。これは、ターゲット金属に対してアルゴンなどの不活性ガスと酸素などの反応性ガスを加えてプラズマ中で金属から原子を叩き出し、基板上に薄膜を成長させる方法で、産業界でも広く用いられています。

しかし、反応性スパッタでは、ターゲットの表面が金属状態と酸化物状態との間で切り替わりやすく、不安定な挙動を引き起こします。そのため、成膜条件を同じに設定しても、得られる薄膜の性質や成長速度が大きく変動し、再現性の確保が難しいという課題がありました。このように成膜の最中に「今できている薄膜がどのような化学状態にあるのか」「成長が速いのか遅いのか」を直接、リアルタイムに把握する手法が求められていました。

成膜中のプラズマからは、ターゲット金属元素やアルゴン、酸素などに由来する数百本以上の輝線（スペクトル線）が現れます。従来はその一部の発光線だけをモニターしていましたが、どの線を選べばよいかわ明確ではなく、成膜状態を十分に把握することができませんでした。そこで今回、鉄酸化物薄膜について、反応性スパッタ成膜中に発生するプラズマ発光スペクトルを詳しく解析しました。

研究内容と成果

本研究では、鉄酸化物薄膜の反応性スパッタ成膜において、200～1000 ナノメートルにわたって観測される全ての輝線データを対象とし、マテリアルズインフォマティクス^{注2}のツールとして用いられる主成分分析（principal component analysis, PCA）^{注3}という機械学習手法で整理しました。その結果、数百本の輝線に含まれる複雑な情報をわずか 2 つの主成分に集約でき、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ といった異なる酸化（価数^{注4}）状態の薄膜を正確に識別できました。さらに、この主成分から、成膜速度も高精度に予測できることが分かりました。

加えて、それぞれの酸化物相を特徴付ける主成分の組み合わせを用いることで、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の代表スペクトルを再構築することに成功しました。このスペクトルと、成膜中に観測される発光スペクトルとを比較することで、鉄酸化物薄膜の価数をリアルタイムに推定することができました。

この成果は、これまで困難だった成膜プロセスの「見える化」を実現するものであり、複雑な反応性スパッタのプロセスをリアルタイムで理解・制御する新しい道を開きます。原理的には、他の酸化物や窒化物薄膜の製造にも応用でき、高品質なデバイス製造技術への展開も可能です。

今後の展開

本研究により、成膜中のプラズマに現れる数百本以上の輝線の全ての情報を機械学習で統合的に扱い、薄膜の化学状態や成長速度をリアルタイムに推定できることが分かりました。今後は、この手法を鉄酸化物以外のさまざまな酸化物や窒化物の薄膜作製にも広げていく予定です。

また、リアルタイムに得られる解析結果を成膜装置にフィードバックすることで、プラズマの状態やガス流量を自動的に最適化し、狙った物質相や膜質を安定して作り出す「自律的な成膜プロセス制御」につながると考えられます。

このような技術は、次世代の半導体デバイス、透明導電膜、磁性材料などの製造プロセスの安定化と高効率化、さらには産業現場での歩留まり向上やコスト削減をもたらすと期待されます。

参考図

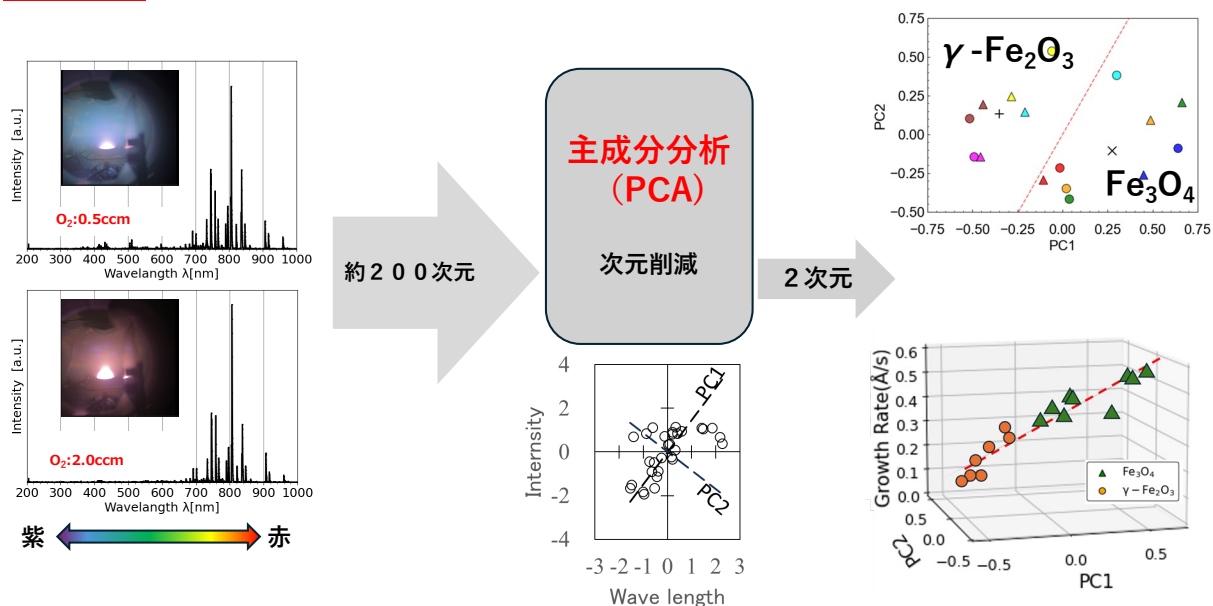


図 本研究の概要図

観測した発光スペクトルには、約 200 の波長成分 (=200 次元のデータ) が含まれている (図左)。本研究ではその「200 色分の情報」を主成分分析 (PCA) という方法で、たくさんの要素の中から「全体の違いを一番よく表す向き (PC1)」と「それに直交する次の向き (PC2)」を自動で見つけ (図中央下)、各試料を (PC1, PC2) の 2 つの数字 (=2 次元のデータ) に縮約して表した。この 2 つの値だけで、生成している薄膜が Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ かといった価数状態の違いを判別でき (図右上)、さらに成膜速度も高い精度で推定できる (図右下)。特定の数本の線だけではなく、数百本の輝線すべての相対的な強さの組み合わせをまとめて使うことで、成膜条件の微妙な違いまで捉えられることが特徴。

用語解説

注 1) 反応性スパッタ法 (reactive sputtering)

希薄なアルゴン雰囲気下で金属ターゲットをプラズマによって叩き出し (スパッタリング)、同時に酸素や窒素などの反応性ガスを導入することで、基板上に酸化物や窒化物などの化合物薄膜を形成する方法。電子デバイスや光学素子などに利用される金属酸化物・窒化物薄膜を作製する上で広く用いられるが、ターゲット表面が金属状態と化合物状態の間で切り替わるため、成膜速度や組成が急激に変化し、再現性の確保が難しい。

注 2) マテリアルズインフォマティクス

情報科学 (インフォマティクス) を駆使した材料研究の手法の総称。主に統計学的な計算手法を取り入れて測定データを解析し、材料の特性を調べる。

注 3) 主成分分析 (principal component analysis, PCA)

多数の変数を含む高次元データを、情報をできるだけ保ったまま少数の指標 (主成分) に縮約する統計的手法。データの分散が最も大きい方向を第一主成分とし、それに直交する第二主成分、第三主成分と順に求めることで、元のデータの特徴を低次元空間で表現できる。

注 4) 価数 (Valence)

原子が化合物を形成するときに持つ酸化の程度を表す数値であり、酸化状態とも呼ばれる。鉄の場合、代表的な価数は 2 価 (Fe^{2+}) と 3 価 (Fe^{3+}) である。これらの違いは物質の電子状態や磁性、電気伝導性などに大きな影響を与える。

研究資金

本研究は、科研費による研究プロジェクト（22H04966, 23K26535, 24H00408）の一環として実施されました。

掲載論文

【題 名】 Estimation of valence state and growth rate using principal component analysis of plasma emission in reactive sputtering deposition.

（反応性スパッタ成膜中のプラズマ発光主成分解析による価数状態と成長速度の推定）

【著者名】 南麟太郎¹, 喜多英治², 三俣千春^{2,3}, 柳原英人^{2,3}

1 筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 応用物理工学学位プログラム 電子・物理工学サブプログラム

2 筑波大学数理物質系物理工学域

3 筑波大学エネルギー物質科学研究センター（TREMS）

【掲載誌】 *Science and Technology of Advanced Materials: Methods (STAM-M)*

【掲載日】 2025 年 9 月 8 日

【DOI】 10.1080/27660400.2025.2544523

問合わせ先

【研究全般に関すること】

柳原 英人（やなぎはら ひでと）

筑波大学 数理物質系 教授

URL: <https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000000744>

【マテリアルズインフォマティクスに関すること】

三俣 千春（みつまた ちはる）

筑波大学 数理物質系 教授

URL: <https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000004967>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp