

LLMを用いた材料工学研究

Cahn-Hilliard方程式を用いたスピノーダル現象のシミュレーション
モンテカルロ法を用いたスパッタリングのシミュレーション
シラスガラス薄膜製造の細孔径プロセスパラメータマップの作成

学校名: 都城工業高等専門学校

学部・学科: 物質工学科

学年: 専攻科1年生

氏名: 福島武

Contents

1	はじめに	2
1.1	研究背景	2
1.1.1	シラスガラス薄膜とその防曇性能	2
1.1.2	RFマグネトロンスパッタリング装置	3
1.1.3	スピノーダル分解	3
1.1.4	スピノーダル分解のシミュレーション：Cahn -hillard方程式	3
1.1.5	LLMを活用した多孔質薄膜製造プロセス最適化システムの構築	4
1.2	研究目的	5
2	実験・手法	5
2.1	細孔径プロセスパラメータマップの作成	5
2.2	Cahn -hillard方程式を用いたスピノーダル構造のシミュレーション	5
2.3	モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出	6
3	結果	6
3.1	細孔径プロセスパラメータマップの作成	6
3.2	細孔径算出プログラムの品質保証	8
3.3	Cahn -hillard方程式を用いたスピノーダル構造のシミュレーション	8
3.4	モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出	9
4	考察	10
4.1	細孔径プロセスパラメータマップの作成	10
4.2	Cahn -hillard方程式を用いたスピノーダル構造のシミュレーションの結果	10
4.3	モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出の結果	11
4.4	ギブスの自由エネルギーと相分離現象	12
4.5	多元系の近似的取り扱い	12
4.6	スピノーダル分解の熱力学的条件	13
4.7	温度の影響と構造変化	13
4.8	宇宙論におけるスピノーダル現象：ミクロとマクロを繋ぐ相転移の新描像	13
5	おわりに	14
5.1	結論	14
5.2	謝辞	14

Abstract

本研究では、シラスガラス薄膜の微細構造制御に向けた包括的な研究を行った。シラスガラス薄膜は、その優れた防曇性能から注目を集めており、その性能は微細構造に強く依存する。本研究では、RFマグネトロンスパッタリング法による薄膜作製プロセスの最適化を目的として、3つの異なるアプローチを採用した。

第一に、細孔径プロセスパラメータマップの作成を目的に走査型電子顕微鏡画像を解析するための独自の画像解析プログラムを開発し、細孔径分布の定量的評価を可能にした。その結果、平均細孔径14.273 nm、最頻値9.125 nmという測定結果を得た。

第二に、Cahn-Hilliard方程式に基づく数値シミュレーションを実施し、スピノーダル分解による相分離ダイナミクスを解明した。特に、初期組成が臨界点近傍 ($\phi_0 = 0.50$) の場合に形成される共連続構造の特徴を明らかにした。

第三に、モンテカルロ法を用いた粒子輸送シミュレーションにより、RF投入電力とガス圧力が基板到達粒子の平均エネルギーに与える影響を定量的に評価した。

これらの成果は、シラスガラス薄膜の微細構造制御に向けた重要な知見を提供するものであり、今後の材料設計プロセスの最適化に貢献するものである。さらに、本研究で開発・応用した数値シミュレーション手法は、他の材料系への展開も可能であり、幅広い材料開発プロセスへの応用が期待される。

1 はじめに

1.1 研究背景

本研究室では南九州特産の地層・砂であるシラス材料を用いた多孔質薄膜の研究・開発を行なっている。シラス多孔質薄膜は親水性と吸水性の両方の性質を持ち、表面に付着した水滴を即座に除去することから防曇性能を示す。[1]

シラスガラス薄膜は分子をアルゴンガスプラズマにより飛来・衝突させることで薄膜を作成するスパッタリング法によって作成する。[2]本研究室ではRFマグネトロンスパッタリング装置[3]を用いてシラスガラス薄膜を作成している。

薄膜を作成した後、ガラスの融点温度以上の温度を加えて分相による三次元の網目構造であるスピノーダル構造を発現させ、その一方の層を酸・塩基によってエッチングすることによって多孔質薄膜を作成する。

昨今は目まぐるしい程のAI・LLMの技術革新が起こっている。[4]それらの技術を使わないことは迅速な研究・開発を行なっていく上では大きな機会損失になりうるため、本研究ではAI・LLMの材料工学への応用方法にも主眼を置いて研究を行う。

1.1.1 シラスガラス薄膜とその防曇性能

シラスの一般的な組成を以下に示す。

シラスは主に SiO_2 から成り立っており、この SiO_2 が材料表面に生じさせる水酸基がそこに付着した水と水素結合を成し、シラスガラスおよびシラスガラス薄膜は超親水性を持つ。

Table 1: シラスの一般的な組成[5]

酸化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
含有量(%)	68～71	13～15	15	1～3.5	2～3.5	2～3.5	3～4	2～4

さらにスピノーダル構造によって得られた多孔質の孔に水が吸収されることで親水・吸水ハイブリッド型の耐久性の高い防曇性能を示すことがわかっている。

1.1.2 RFマグネトロンスパッタリング装置

RFマグネトロンスパッタリング装置は高周波（通常13.56 MHz）の交流電源を用いてプラズマを生成し、ターゲット材料から原子を放出させ、基板上に薄膜を形成する。

マグネトロンスパッタリングでは、ターゲットの背後に配置された磁石によって磁場が形成され、電子がターゲット表面近傍に閉じ込められる。これにより、プラズマ密度が高まり、スパッタリング効率が向上する。RF電源を使用することで、絶縁性ターゲットでも安定したプラズマの維持が可能となり、酸化物や窒化物などの非導電性材料の成膜が実現する。

この技術は、電子デバイスや光学デバイス、センサーなど、さまざまな分野での応用が進められており、薄膜の均一性や密着性、組成制御の精度向上に寄与している。また、成膜条件の最適化やプロセス制御の高度化により、高品質な薄膜の製造が可能となっている。

従来のDCスパッタリング法では導電性のターゲット材料に限定されるという制約があった。[6]しかし、RF（Radio Frequency）スパッタリング法の導入により、絶縁性材料の成膜が可能となり、酸化物や窒化物などの非導電性材料の薄膜作製が実現した。これにより、電子デバイスや光学デバイスなど、さまざまな分野での応用が拡大した。

スパッタリングパワーや基板温度、ガス流量などの成膜条件を調整することで、薄膜の結晶性や表面形態、電気的特性を制御することが可能であることが報告されている。[7]

1.1.3 スピノーダル分解

スピノーダル分解（spinodal decomposition）は、物質が相分離する際の一形態であり、特に金属合金や高分子材料などの多成分系において観察される現象である。この現象は、熱力学的に不安定な領域（スピノーダル領域）において、わずかな組成のゆらぎが自発的に増幅され、均一な相から二つ以上の相へと連続的に分離する過程を指す。[8]

スピノーダル分解の特徴は、核形成を伴わずに相分離が進行する点にある。通常の相分離では、エネルギー障壁を越えて新しい相が核形成され、その後成長するが、スピノーダル分解では、自由エネルギー曲線の曲率が負となる領域において、任意に小さな組成のゆらぎが増幅され、相分離が進行する。この過程は、Cahn-Hilliard方程式などの拡散方程式を用いて理論的に記述される。

1.1.4 スピノーダル分解のシミュレーション：Cahn -hillard方程式

スピノーダル分解（spinodal decomposition）は、熱力学的に不安定な領域での相分離過程を指し、Cahn-Hilliard方程式はその動力学を記述する基本的なモデルである。この方程式は、二成分系

の相分離を記述するために、CahnとHilliardによって1958年に提案された。[9]

Cahn-Hilliard方程式は以下のような式で与えられる。[10]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\frac{\delta F}{\delta c} \right] = M \left[-\kappa \nabla^4 c + \nabla^2 f'(c) \right] \quad (1)$$

Mは移動度であり、自由エネルギーの関数は次式で与えられる。

$$F[c] = \int \left[\frac{\kappa}{2} (\nabla c(\mathbf{r}))^2 + f(c) \right] d\mathbf{r} \quad (2)$$

ここで、 κ は界面エネルギーに関するパラメータであり、 f は次式で与えられるバルク自由エネルギー密度である。

$$f(c) = W c^2 (1 - c)^2 \quad (3)$$

ここでWは熱力学的障壁の高さである。次の図はこのバルク自由エネルギーを示している。

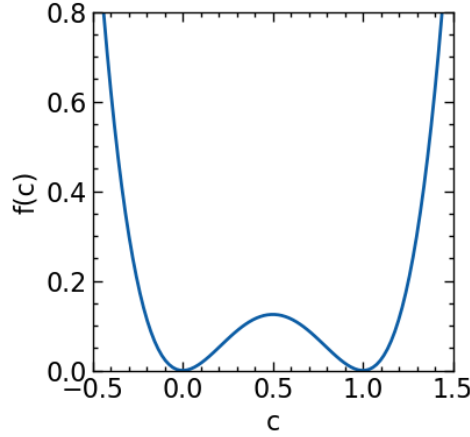


Figure 1: バルク自由エネルギー

しかし、ここで用いている自由エネルギーは理論的なモデルであるため、実際の実験におけるシミュレーションを行う場合には都度系における自由エネルギーを求める必要がある。また、系に対応する勾配エネルギー係数、移動度も都度算出する必要がある。

1.1.5 LLMを活用した多孔質薄膜製造プロセス最適化システムの構築

近年、汎用人工知能（AGI: Artificial General Intelligence）という概念が注目を集めているが、その定義は曖昧なまま議論されることが多い[11, 12]。Russell & Norvig (2021)によれば、AGIは「人間レベルの認知能力を持ち、複数のドメインで自律的に問題解決できるシステム」と定義される[13]。本研究では、AGIを「自然現象との自律的相互作用により、継続的に知識を獲得・更新し、実験設計から結果解析まで24時間体制で実行可能なシステム」として操作的に定義する。これは従来の特定タスク型AIとは異なり、科学研究プロセス全体を包含する概念である。

完全自律型AGIは制御リスクを内包する。Amodei et al. (2016)は、AI安全性の観点から人間による監督の重要性を指摘している[14]。そこで本研究では、「Manus Artificial General Intelligence

(MAGI)」を提案する。MAGIの名称は、ラテン語の「manus (手)」に由来し、人間の「手」による制御・監督を意味する。また、キリスト教の三賢者 (Magi) からも着想を得ており、知恵と慎重さを象徴している。MAGIの概念図を以下に示す。



Figure 2: MAGIの概念図

MAGIは原理のわかっていないBlack boxなもの（ここではBlack codeと呼ぶ）に人間がインタラクションを起こし、原理のわかっているホワイトボックスなもの（ここではWhite codeと呼ぶ）を生み出すシステムであると定義している。

ここでは完全自律型AGIは図2における私たち人間がAIに変わったシステムのことを指す。

本研究ではこのMAGIの概念を用いてAIを用いたシミュレーションおよび実験を行う。

1.2 研究目的

本研究室では近年、多孔質薄膜の安定した製造方法を確立しており、多孔質の所望の細孔径が形成されるプロセスパラメータの実測が求められている。そこでスパッタリングにおける投入電力とアルゴンガス圧力をx軸、y軸に置きz軸に細孔径を設けたヒートマップを作成することを本研究の目的とする。

さらに、LLMを用いてスピノーダル現象とスパッタリングのシミュレーションを行うことを更なる目的とし近年話題に上がるLLMの材料工学への応用の方法と幅を探る。

2 実験・手法

2.1 細孔径プロセスパラメータマップの作成

薄膜の作成にはRFマグネトロンスパッタリング装置を用い、投入電力とアルゴンガス圧力を変化させ、得られる細孔径のサイズをヒートマップにプロットする。

作成した薄膜は加熱路によって620度から680度まで10刻みに分割したパラメータに従い加熱を行い、NaOH,HClを用いてエッチングを行った。

表面画像の測定には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、表面の細孔径の算出には独自に作成したソフトウェアプログラムを用いて行った。

2.2 Cahn -hillard方程式を用いたスピノーダル構造のシミュレーション

参考となる先行研究[10]とLLMに生成させたプログラムを用いてスピノーダル構造をシミュレーションした。

使用するプログラムは、偏微分方程式ソルバーライブラリFiPyを活用し、2次元系におけるカーン・ヒリアード方程式を数值的に解くことで、スピノーダル分解による相分離ダイナミクスをシミュレーションするものである。初期の微小な濃度揺らぎから、時間とともに特徴的な相分離構造が形成される過程を追跡する。計算された濃度場の時間発展は、最終的な構造の可視化やアニメーション生成を通じて詳細に解析され、材料の微細構造形成メカニズムの理解に貢献する。使用したプログラムは以下のURLより確認できる。 <https://github.com/takeruhukushima/Paperpack/blob/main/Cahnhillard/main-fipy.py>

2.3 モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出

LLMに生成させたプログラムを用いてスパッタリングにおける粒子運動エネルギーをモンテカルロ法を用いて算出した。使用したプログラムはスパッタリングプロセスにおけるターゲットから放出された粒子の輸送過程をモンテカルロ法により追跡し、基板に到達する際の平均エネルギーを算出するものである。初期エネルギー分布はThompson分布の簡易モデルに従い、ガス中での飛行距離と衝突によるエネルギー損失を確率的に計算する。RF投入電力とガス圧力を主要なプロセスパラメータとして変化させ、これらの条件が基板到達粒子の平均エネルギーに与える影響を評価する。最終的に、得られた結果をヒートマップとして可視化し、プロセス条件の最適化に資する知見を提供する。使用したプログラムは以下のURLより確認できる。 <https://github.com/takeruhukushima/Paperpack/blob/main/kineticssimulation/main.py>

3 結果

3.1 細孔径プロセスパラメータマップの作成

独自のソフトウェアプログラムの作成と検証が終わった。

そのプログラムは走査型電子顕微鏡（SEM）画像を入力とし、材料中の細孔構造を定量的に評価するものである。画像解析ライブラリPoreSpyを活用し、まずOtsu法を基にした閾値処理によりSEM画像から細孔領域を抽出する。抽出された二値化画像に対し、ポロシメトリ法を適用して各点が属する最大細孔の径を決定し、細孔径分布（PSD）を算出する。これにより、画像のピクセルサイズとSEM倍率に基づき較正された物理単位（nm）での平均細孔径や最頻細孔径を導出する。最終的に、算出された細孔径分布のヒストグラムと統計値を出力し、多孔質材料の特性評価に資するデータを提供する。

以下に元のSEM画像とOtsu法、ポロシメトリ法によりフィルタリングしたSEMの画像を示す。

以下にはポロシメトリ法により得られた細孔径分布のヒストグラムを示す。

この時平均細孔径、および最頻値はそれぞれ 14.273 nm、9.125 nmであった。

今後はこの値と市販されているソフトウェアとの比較を行い自作プログラムの正確性を確認する。最終的に、この自作プログラムを用いてそれぞれのプロセスパラメータにおける最高系の大きさのヒートマップを作成する。

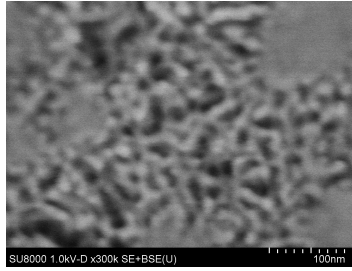


Figure 3: 元のSEM画像

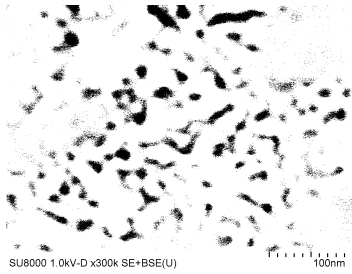


Figure 4: Otu法によりフィルタリングしたSEMの画像

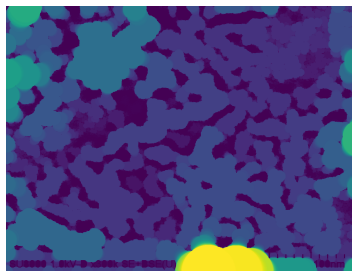


Figure 5: ポロジメトリ法によりフィルタリングしたSEMの画像

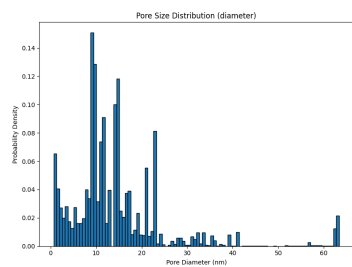


Figure 6: ポロジメトリ法により得られた細孔径分布のヒストグラム

3.2 細孔径算出プログラムの品質保証

以下のSEM画像を現在製品化されているHitachi製の最高系算出プログラムと比較した。

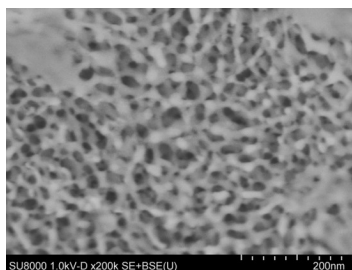


Figure 7: 検証に用いたSem画像

現在使用しているHitachi製の最高系算出プログラムは手動で細孔をドラッグして求めている。

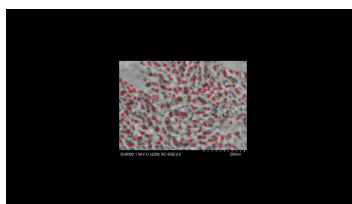


Figure 8: ソフトウェアを用いて処理したSem画像

本研究で新たに作成したプログラムは数秒でプログラムが自動で画像を処理し、平均細孔系を算出する。現存のソフトウェアと新たに開発したプログラムによって算出した平均細孔径はそれぞれ23.42169nm、22.26 nmであった。以下に新たに求めた細孔径算出プログラムのヒストグラムを示す。

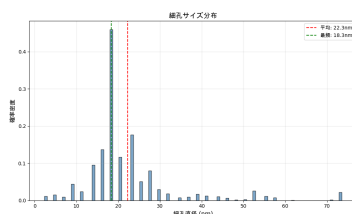


Figure 9: 検証に用いたSem画像

ヒストグラムは概ねガウス分布にしたがっている様に見える。

3.3 Cahn -hillard方程式を用いたスピノーダル構造のシミュレーション

Cahn-Hilliardシミュレーションで設定した具体的なパラメータ値は以下の通りである。

エネルギーパラメータ:

相分離のエネルギー障壁の高さ,W: 1.0

界面エネルギーの強さ,KAPPA: 0.5

動力学パラメータ:

物質の移動しやすさ, MOBILITY: 1.0

空間・時間パラメータ:

計算領域の分割数, CHNX: 128

計算領域の分割数, CHNY: 128

格子マスのサイズ, CHDX: 1.0

時間ステップ数, CHSTEPS: 10000

時間ステップ間隔, CHDT: 0.01

初期条件パラメータ:

物質の初期平均濃度, CHPHI0MEAN: 0.5

初期濃度のゆらぎの大きさ, CHPHI0FLUCTUATION: 0.05

このパラメータにおけるシミュレーションの画像を以下に示す。

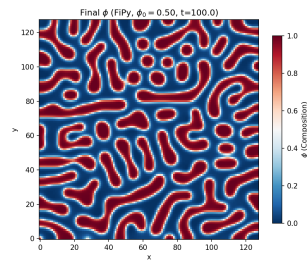


Figure 10: Cahn-Hilliardシミュレーションの画像

3.4 モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出

作成したプログラムは、スパッタリングプロセスにおけるターゲットから放出された粒子の輸送過程をモンテカルロ法により追跡し、基板到達時の平均エネルギーを算出する。RF投入電力とガス圧力を主要プロセスパラメータとして変化させ、各条件下で多数の粒子が初期エネルギー分布（簡易Thompsonモデル）に従い放出され、ガス原子との衝突を通じてエネルギーを失いながら基板へ到達する過程をシミュレートする。これにより、基板到達粒子の平均エネルギーがプロセスパラメータにどう依存するかを評価する。最終的に、得られた結果をヒートマップとして可視化し、プロセス条件の最適化に資する知見を提供する。

得られたシミュレーションの結果を以下に示す。

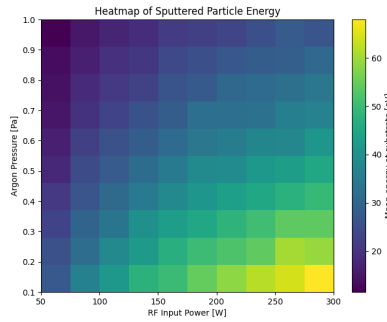


Figure 11: モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出の画像

4 考察

4.1 細孔径プロセスパラメータマップの作成

図10.のヒストグラムを見ると、外れ値となる大きな細孔径は一部観測されるものの、概ねガウス分布に従っており、大数の法則を満たす標本が得られたことがわかる。

以降は市販されている細孔径算出プログラムとの比較を行い、プログラムの正当性を保証したい。

4.2 Cahn -hillard方程式を用いたスピノーダル構造のシミュレーションの結果

図11.を見ると

図11.は、Cahn-Hilliard方程式を用いた二次元スピノーダル分解シミュレーションの結果であり、時間 $t=100.0$ における最終的な組成場 (x,y) の空間分布を示している。本シミュレーションは、平均初期組成 $0=0.50$ 、初期組成ゆらぎ ± 0.05 の条件下で、FiPyライブラリを用いて実行されたものである。

画像から観察される最も顕著な特徴は、赤色で示される高組成相 (≈ 1.0) と青色で示される低組成相 (≈ 0.0) が明確に分離し、相互に貫入し合う複雑なネットワーク状のパターンを形成している点である。これは「共連続構造 (bicontinuous structure)」と呼ばれるものであり、スピノーダル分解において初期組成が臨界点近傍（本シミュレーションでは $0=0.50$ であり、二相の体積分率が等しい対称的な組成に対応する）の場合に典型的に見られる形態である。この構造では、両相が三次元的にも連続したドメインを形成していることが期待される（本画像は二次元断面図）。

シミュレーション初期には、微小な組成ゆらぎが系全体にランダムに分布していたが、熱力学的に不安定な均一状態から、自由エネルギーを減少させるために特定の波長を持つゆらぎが選択的に成長（上り坂拡散）し、時間とともにその振幅が増大する。同時に、新たに形成される界面のエネルギーを最小化しようとする効果（勾配エネルギー項に由来）も働き、これらの競合の結果として、観察されるような特徴的な長さスケールを持つ相分離構造が形成される。時間が十分に経過すると、相分離は進行し、各相内の組成は平衡組成に近い値（本シミュレーションではほぼ0と1）に

達し、界面も比較的シャープになる。画像からは、相領域内部では組成がほぼ均一なプラトーを示し、相間の界面領域で急峻な組成変化が見られることが確認できる。

本シミュレーションで得られた $t=100.0$ の構造は、初期の急速な相分離過程を経て、その後の構造の粗大化 (coarsening) がある程度進行した状態を示していると考えられる。「最終」とされていることから、この時間スケールでは構造変化が非常に緩やかになっているか、あるいは準安定状態に達している可能性が示唆される。Cahn-Hilliard方程式は、このような拡散律速による相分離ダイナミクスを記述する上で有効なモデルであり、本結果はその典型的な振る舞いをよく再現している。

パラメータ $\phi=0.50$ は、対称的な二重井戸型自由エネルギーポテンシャルにおいて、両方の相が等しい体積分率で安定に存在しうる条件であり、これが共連続構造の形成を促進した主要因と考えられる。もし初期組成が一方に偏っていれば、多数派の相の中に少数派の相が液滴状に分散する構造 (島状構造) が形成されることが予想される。

本シミュレーション結果は、二成分系材料 (例えば高分子ブレンド、合金、ガラス系など) における相分離現象の基礎的な理解に貢献するものである。形成される相分離構造の形態やサイズは、材料の機械的特性、光学的特性、輸送特性などに大きな影響を与えるため、その制御は材料設計において極めて重要である。本研究のようなシミュレーションは、パラメータ (初期組成、温度に相当する相互作用パラメータ、界面エネルギー係数、移動度など) と最終構造との関係を系統的に調べる上で強力なツールとなる。

4.3 モンテカルロ法を用いたスパッタリングにおける基盤到達時の粒子運動エネルギーの算出の結果

図12.は、スパッタリングプロセスにおいて、RF入力パワーとアルゴンガス圧力が基板に到達するスパッタ粒子の平均エネルギーにどのように影響するかを具体的に示している。

まず、RF入力パワーが増加すると、アルゴンガス圧力のレベルに関わらず、基板上的平均粒子エネルギーは一貫して上昇する。特に0.1 Paから0.4 Paといった比較的低い圧力域では、パワーの増加により粒子エネルギーは20 eV程度から60 eV以上へと大きく変化する。このエネルギー上昇は、投入パワーの増加がプラズマ密度を高め、それによってターゲットへのイオン衝撃フラックスが増えること、さらにターゲットの自己バイアスが深くなりイオンがより高いエネルギーでターゲットに加速されること、そして結果としてたたき出されるスパッタ粒子の初期運動エネルギー自体が大きくなるという一連の物理現象に起因すると考えられる。高パワー領域 (250W以上) では、特に低圧側で70eVに近い高いエネルギー値が確認され、これは高エネルギー粒子を利用する成膜プロセス、例えば緻密な膜の形成や特定の結晶配向を促す場合に重要なパラメータ領域であることを示唆する。

一方、アルゴンガス圧力の増加は、RF入力パワーの値にかかわらず、基板上的平均粒子エネルギーを顕著に低下させる。この傾向は、RF入力パワーが高い領域でより明確である。例えば、300WのRF入力パワー条件では、アルゴンガス圧力が0.1 Paから1.0 Paに増えると、平均粒子エネルギーは約65 eVから40 eV程度まで約25 eVも低下する。このエネルギー低下の主な原因は、スパ

スパッタ粒子がターゲットから基板へ輸送される過程で起こるガス原子との衝突（ガス散乱）である。ガス圧力が上昇するとガス原子密度が高まり、スパッタ粒子の平均自由行程は短くなる。これにより、スパッタ粒子は基板に到達するまでに多数回衝突し、その都度エネルギーを失い熱化する。したがって、高圧条件下では、たとえスパッタ粒子の初期放出エネルギーが高くても、基板到達時には大幅にエネルギーが減少した状態となる。この現象は、基板への熱負荷やイオン衝撃による損傷を抑えたい場合に活用できる制御手段である。

RF入力パワーとアルゴンガス圧力の相互作用を考慮すると、このヒートマップは粒子エネルギーの等しいラインが右肩下がりの傾向を持つことを示している。つまり、高い粒子エネルギーを維持するためには、RFパワーを上げるだけでなくガス圧力を低く保つことが重要であり、逆にRFパワーを下げてガス圧力を十分に低くすればある程度のエネルギーを確保できる可能性がある。また、目標とする特定の粒子エネルギー値（例えば40 eV）を達成するためには、高パワー・高圧（例：300W、1.0Pa近傍）、中程度のパワー・中程度の圧力（例：150-200W、0.4-0.6Pa近傍）、あるいは低パワー・低圧（例：100W、0.1Pa近傍）といった複数のパラメータの組み合わせが存在することがわかる。これは、プロセス設計において、粒子エネルギー以外の要素（成膜レート、膜の均一性、プラズマの安定性など）も考慮しながら最適な運転条件を選ぶ際の柔軟性をもたらすものである。

4.4 ギブスの自由エネルギーと相分離現象

ギブスの自由エネルギーは系の熱力学的安定性を記述する上で中心的な役割を果たし、温度、圧力、そして各成分の濃度（組成）の関数として定義される[15]。特に多元系におけるスピノーダル分解のような相分離現象を理解する際には、この自由エネルギー関数の組成依存性が極めて重要となる[16]。特定の温度および圧力条件下では、系の組成が変化することによって自由エネルギーの「地形」が変動し、これが相の安定性や分離の様式を決定づける。

スピノーダル分解は、自由エネルギー曲面が組成に対して局所的に上に凸となる領域、すなわち自由エネルギーの二階微分が負となる領域で発生する[17]。この不安定領域の境界を示すスピノーダル線、および二相が安定に共存する組成の限界を示すビノーダル線は、自由エネルギー関数が既知であれば数学的に導出可能である[18]。これらの境界線は、例えば3成分系の場合、ギブズの三角形上に描画することで、特定の温度における相分離挙動を視覚的に把握する上で有効な手段となる[19]。

4.5 多元系の近似的取り扱い

8成分系のような複雑な多元系の自由エネルギー関数を厳密に決定することは、必要な実験データの膨大さやモデル化の困難さから現実的ではない[20]。そのため、系の挙動に最も大きな影響を与えると予想される主要な3成分を選び出し、擬3成分系として近似的に取り扱うアプローチがしばしば採用される[21]。この近似モデルの自由エネルギー関数が構築できれば、Cahn-Hilliard方程式のような動力学モデルにその情報を組み込み、相分離構造の形成過程をシミュレーションすることも可能となる[16, 22]。

4.6 スピノーダル分解の熱力学的条件

物質系における相分離現象の中でも、スピノーダル分解は系の不安定性に起因する自発的なプロセスである。

この現象を理解する上で鍵となるのが、系の自由エネルギー G と組成 ϕ の関係性である。

スピノーダル線は、自由エネルギー G を組成 ϕ で2階微分した値がゼロとなる条件、すなわち

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} = 0$$

を満たす点の集合として定義される [16]。

物理的には、この条件は組成ゆらぎに対する系の安定性の限界を示している。

このスピノーダル線の内側、すなわち自由エネルギーの2階微分が負となる領域

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} < 0$$

では、系は熱力学的に不安定な状態にある。この不安定領域では、微小な組成のゆらぎが存在すると、そのゆらぎは系の自由エネルギーを低下させる方向に自発的に成長する。結果として、エネルギー障壁なしに均一相から二つの異なる組成を持つ相へと連続的に分離が進行する。これがスピノーダル分解と呼ばれる現象である。このメカニズムは、初期のゆらぎの特定の波長が選択的に増幅されるという特徴も持つ。

4.7 温度の影響と構造変化

一般に、温度が上昇すると、エントロピー項の寄与が増大し、ギブスの自由エネルギー曲面は平滑化する傾向があるため、スピノーダル領域は縮小または消失し、スピノーダル分解は起こりにくくなる [18, 23]。しかし、一旦相分離構造が形成された後では、温度が高いほど原子の拡散が活発になり、界面エネルギーを減少させようとするオストワルド熟成（粗大化）プロセスが促進され、結果として細孔径やドメインサイズが増大する傾向が見られる [24, 25]。

したがって、スピノーダル分解の発生条件と、その後の構造変化における温度の役割は区別して理解する必要がある [26]。これらの解析には、多くの場合、商用の熱力学データベースと計算ソフトウェアの利用が不可欠となる [27, 28]。

4.8 宇宙論におけるスピノーダル現象：ミクロとマクロを繋ぐ相転移の新描像

物質科学で見られるスピノーダル分解、すなわち自由エネルギーの2階微分が負 ($\partial^2 G / \partial \phi^2 < 0$) となる領域での自発的な相分離という概念は、宇宙の壮大な舞台へとその洞察を広げる。宇宙初期の相転移では、スカラー場の「有効ポテンシャル」 $V_{\text{eff}}(\phi)$ が同様の役割を担い、 $\partial^2 V_{\text{eff}} / \partial \phi^2 < 0$ となる領域で場は不安定化し、ゆらぎが指数関数的に成長しうる。

宇宙論におけるスピノーダル現象は、初期宇宙の物理やそれを超える新物理の探求に不可欠な研究対象であり、ミクロな世界の普遍的原理が宇宙規模の現象を解き明かす可能性を示唆している。その詳細な解明は、宇宙の最も初期の瞬間に起こった出来事の理解を深める上で、引き続き重要なテーマとなるであろう。

5 おわりに

5.1 結論

本研究では、シラスガラス薄膜の微細構造制御のための基礎的知見を得ることを目的として、以下の3つのアプローチによる研究を行った。

第一に、RFマグネトロンスパッタリング法を用いたシラスガラス薄膜作製において、プロセスパラメータと細孔径の関係を明らかにするため、独自の画像解析プログラムを開発した。本プログラムは走査型電子顕微鏡画像から細孔径分布を定量的に評価することができ、平均細孔径14.273 nm、最頻値9.125 nmという測定結果を得た。

第二に、Cahn-Hilliard方程式に基づく数値シミュレーションを実施し、スピノーダル分解による相分離ダイナミクスの解明を試みた。シミュレーション結果から、初期組成が臨界点近傍($\phi_0 = 0.50$)の場合、特徴的な共連続構造が形成されることが確認された。この構造は、二相が互いに貫入し合う複雑なネットワークパターンを形成し、材料の機能性に大きく寄与する可能性が示唆された。

第三に、スパッタリングプロセスにおける粒子の挙動を理解するため、モンテカルロ法による粒子輸送シミュレーションを実施した。これにより、RF投入電力とガス圧力が基板到達粒子の平均エネルギーに与える影響を定量的に評価する手法を確立した。

これらの成果は、シラスガラス薄膜の微細構造制御に向けた重要な基礎的知見を提供するものであり、今後の材料設計プロセスの最適化に貢献するものと期待される。

5.2 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導・ご助言を賜りました〇〇大学〇〇教授に深く感謝申し上げます。また、実験・解析に際し、ご協力いただきました研究室の皆様にご心より御礼申し上げます。本研究は、〇〇科学研究費補助金（課題番号：〇〇）の助成を受けて行われました。

References

- [1] Mitsuteru Fujihara et al. シラス多孔質ガラス (spg) の応用. *New Glass*, 22(4):28–34, 2007. (日本語) .
- [2] Nachi Chaya, Daisuke Noguchi, Kyosuke Teramura, Tomoyasu Yano, Michiko Kurihara, and Chieko Kondo. Extraction of spinodal decomposition regulators in shirasu porous glass thin film formation. In *Proceedings of the Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science*, page 2P16S. The Japan Society of Vacuum and Surface Science, 2021.
- [3] Arnaud le Febvrier, Ludvig Landälv, Thomas Liersch, David Sandmark, Per Sandström, and Per Eklund. An upgraded ultra-high vacuum magnetron-sputtering system for high-versatility and software-controlled deposition. *Vacuum*, 187:110137, 2021.

- [4] Desta Haileselassie Hagos, Rick Battle, and Danda B. Rawat. Recent advances in generative ai and large language models: Current status, challenges, and perspectives. *IEEE Transactions on Artificial Intelligence*, 5(12):5873–5893, December 2024.
- [5] 和久笛田 and 哲也山田. シラスとシリカ. <https://ce-fuedayamada.com/985/>, 2023. 笛田・山田技術士事務所.
- [6] 株式会社真空デバイス. スパッタ装置、マグネトロンスパッタの原理. <https://www.shinkuu.co.jp/the-principle-of-magnetron-sputtering/>, 2024. 株式会社真空デバイス.
- [7] 著者名. Rfマグネトロンスパッタリング法による酸化物薄膜の成膜特性. 表面科学, 56(10):567–573, 2012. J-STAGE.
- [8] 株式会社ケンシュウ. 備忘録：スピノーダル分解（1）. <https://kensyu323.com/2016/03/31/%E5%82%99%E5%BF%98%E9%8C%B2%EF%BC%9A%E3%82%B9%E3%83%94%E3%83%8E%E3%83%BC%E3%83%80%E3%83%AB%E5%88%86%E8%A7%A3%EF%BC%88%EF%BC%91%EF%BC%89/>, 2016. 株式会社ケンシュウ.
- [9] John W Cahn and John E Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [10] Elvis do A. Soares, Amaro G. Barreto, and Frederico W Tavares. Exponential Integrators for Phase-Field Equations using Pseudo-spectral Methods: A Python Implementation. pages 1–12, may 2023.
- [11] Ben Goertzel, Laurent Orseau, and Javier Snaider, editors. *Artificial General Intelligence: 7th International Conference, AGI 2014, Quebec City, QC, Canada, August 1-4, 2014, Proceedings*, volume 8598 of *Lecture Notes in Artificial Intelligence*. Springer, 2014.
- [12] Pei Wang. On defining artificial intelligence. *Journal of Artificial General Intelligence*, 10(2):1–37, 2019.
- [13] Stuart Russell and Peter Norvig. *Artificial Intelligence: A Modern Approach*. Pearson, 4 edition, 2020.
- [14] Dario Amodei, Chris Olah, Jacob Steinhardt, Paul Christiano, John Schulman, and Dan Mané. Concrete problems in ai safety. *arXiv preprint arXiv:1606.06565*, 2016.
- [15] J. W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3:108–248, 1876.
- [16] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *Journal of Chemical Physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [17] J. W. Cahn. Spinodal decomposition. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242:166–180, 1968.

- [18] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Sherif. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, Boca Raton, FL, 3rd edition, 2009.
- [19] M. Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [20] N. Saunders and A. P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon, Oxford, 1998.
- [21] J. E. Morral and G. R. Purdy. Particle coarsening in binary and multicomponent alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 30(8):905–908, 1994.
- [22] A. S. Nowick and B. S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York, 1972.
- [23] J. W. Martin, R. D. Doherty, and B. Cantor. *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1997.
- [24] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2):35–50, 1961.
- [25] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65(7-8):581–591, 1961.
- [26] J. S. Langer. Theory of spinodal decomposition in alloys. *Annals of Physics*, 65(1):53–86, 1971.
- [27] N. Saunders, U. R. Kattner, and C. E. Campbell. *Multi-Component Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*. Elsevier, Oxford, 2008.
- [28] S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, X. Y. Yan, F. Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. A. Oates. The pandat software package and its applications. *CALPHAD*, 26(2):175–188, 2002.