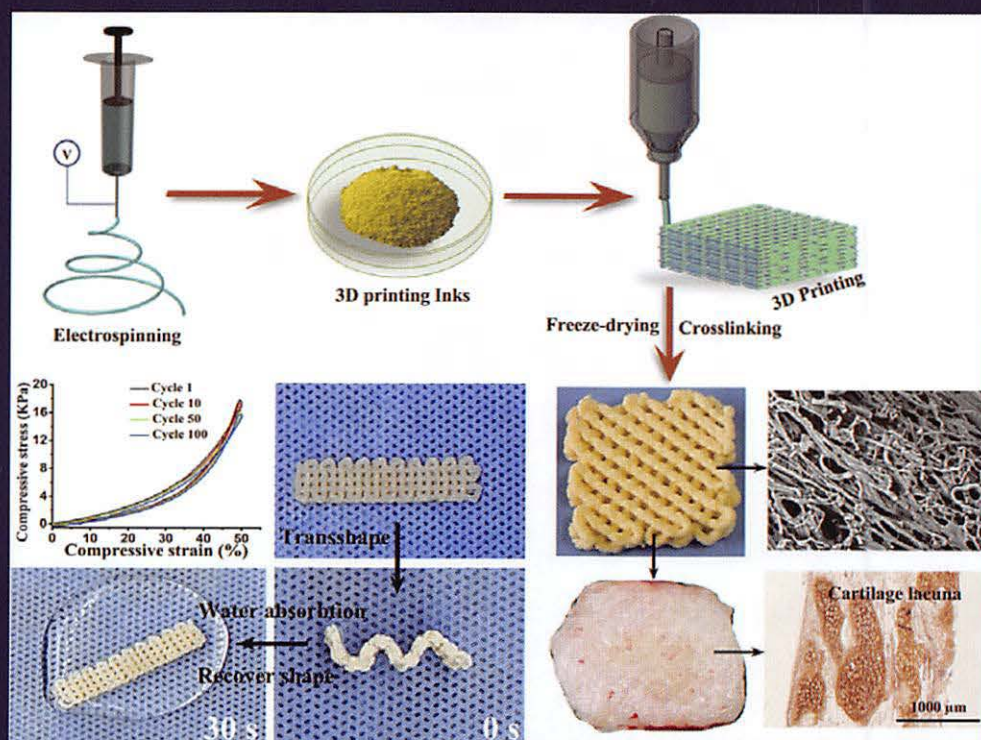


Nanofiber

第12卷
1・2合冊号



巻頭言
研究最前線

Volume 12 (1,2)
2021. 7. 31

ISSN 2185-3215

特定非営利活動法人 ナノファイバー学会

薄膜新材料の「自律的」探索

Autonomous exploration of thin-film materials

The field of materials exploration is expanding to more complex structures and elemental compositions. Materials informatics enable us to list candidates of important materials efficiently from the expanded chemical space. We have developed an autonomous thin-film materials exploration system by utilizing robotics and machine learning. By repeating the automatic closed-loop cycle of thin-film synthesis, resistance measurement, and Bayesian optimization, we could minimize or maximize the electrical resistance. Such autonomous synthesis will drive the convergence of materials informatics and experiments to explore a new avenue for materials exploration.

¹ 東京工業大学物質理工学院

² 科学技術振興機構さきがけ

¹Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology

²JST-PRESTO

小林 成¹、清水 亮太^{1,2}、一杉 太郎¹

Shigeru Kobayashi¹, Ryota Shimizu^{1,2} and Taro Hitosugi¹

1. はじめに

物質開発は新たな局面を迎えている。社会に必要とされる物質の性能水準は高度化し、機能は多様化している。単純な元素組成や構造の物質だけでは社会からの高度な要請を満たすことが難しくなっている中、有用な物質をいち早く発見する必要がある。例えば、次世代電池と期待される全固体 Li 電池の固体電解質では、最高の Li イオン伝導度を示す物質は $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ であり [1]、5 つの元素について、非整数の緻密な組成制御に

より高い特性が達成されている。また、鉄鋼材料として 5 つ以上の元素を含む化合物が使われている [2]。物質開拓の沃野は、より多くの元素を組み合わせ、より複雑な構造をもつ物質に広がっている。

このような探索範囲の急速な拡大に対して、マテリアルズインフォマティクスの活用による効率的な物質探索が期待されている。しかし、マテリアルインフォマティクス技術の多くは計算機上の物質モデリングに適用され、有望な物性が期待される物質の組成や構造を



小林 成

東京工業大学物質理工学院博士後期課程在学中

専門：無機薄膜合成、エネルギー材料化学

E-Mail : kobayashi.s.az@m.titech.ac.jp



清水 亮太

東京工業大学物質理工学院准教授、科学技術振興機構さきがけ研究員(兼任)

東京大学大学院理学系研究科博士課程修了

専門：無機薄膜物性、表面科学

E-Mail : shimizu.r.af@m.titech.ac.jp



一杉 太郎

東京工業大学物質理工学院教授
〒152-8552 東京都目黒区大岡山
2-12-1 E4-9 東京工業大学物質理工学院一杉・清水研究室

東京大学大学院工学系研究科博士課程修了

専門：表面・界面化学、固体物理化学

E-Mail : hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp

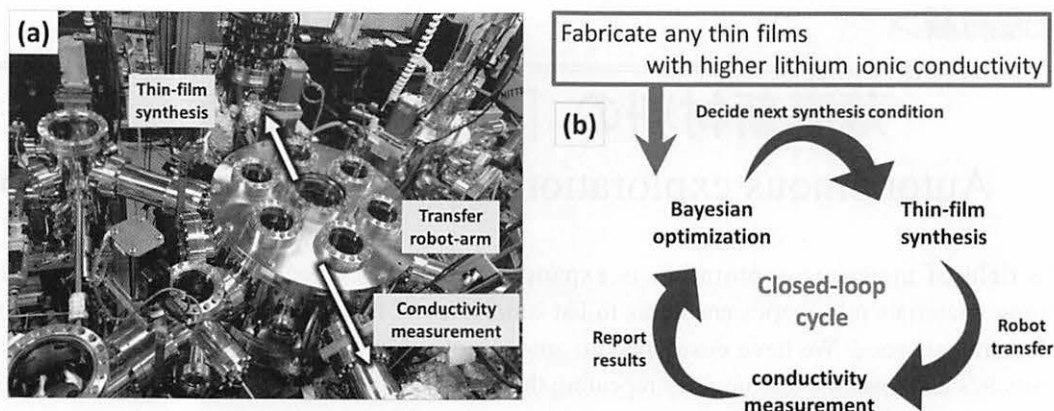


Fig.1. Photograph of AI-robot system (a) and schematics of closed-loop process (b). Thin-film synthesis conditions are automatically optimized by combining robot-synthesis, robot-measurement and Bayesian optimization into the closed-loop cycle.

提案するに留まる。現実には、人間が物質合成してその物性値を計測し、さらに物性値が目標値を満たすように合成条件を調整するプロセスを繰り返す必要がある。新物質創製に向けた材料探索のボトルネックは、提案された物質の実験スクリーニングにある。すなわち、合成→物性評価→合成条件推定→合成のサイクルを速く回し、最適化に要する時間をいかに短縮するかにかかっている。このような合成プロセスの最適化に対して、機械学習やロボット技術を用いることが重要になっている。

ここでのキーワードは“自律”である。これまで実験操作の遠隔化・自動化が議論されてきた。社会全体としてデジタル化の大きな流れがある上、コロナ禍となり、遠隔化・自動化が加速している。そして今、人間が関与することなく自律的に研究を進めることに大きな注目が集まっている。機械学習技術が次の実験を“自ら”計画し、ロボットが“自ら”実験を行い、その結果をもとに機械学習技術が次の一手の判断を下すサイクルが、自律的な研究である。このような実験環境のデジタル化は、単なる実験室の変革ではなく、研究者の働き方自体の改革につながるだろう [3,4]。本稿はその技術的な側面に焦点をあて、最新の取り組みを紹介する。

2. AIとロボットを活用した全自動薄膜合成条件探索システム

以上の背景のもと、我々は「機械学習」と「ロボット」技術を融合し、「無機薄膜材料の全自動・自律的合成」を実現した。先行している有機化学やバイオ分野を含めても全自動・自律化は世界中で10例も達成されておら

ず [5,6]、無機固体材料においては世界で初めての成果である。

装置の外観と概念図を図1に示す。全自動搬送と薄膜合成（スパッタリング製膜）、物性計測を行う「ロボット部」、そして、機械学習手法の一つであるベイズ最適化を用いて次の合成条件を決定する「機械学習部」から構成される。「機械学習部」による合成条件検討と、「ロボット部」による試料合成・物性計測のサイクルを繰り返すことにより、全自動で薄膜合成条件の最適化を行う。たとえばLiイオン伝導性固体電解質の合成では、「機械学習部」により指示された合成条件において、「ロボット部」が固体電解質薄膜を作製し、そのLiイオン伝導度を評価する。そして、[合成条件, Liイオン伝導度]のデータセットをもとに「機械学習部」が次の合成条件を決定する。これを繰り返すことにより、イオン伝導度の高い物質合成が自律的に達成される。

3. 薄膜合成プロセスへの適用例

ここでは、本システムの適用例として2つのトピックを紹介する。最初に、既知材料の効率的な合成条件探索の例としてNbドーパTiO₂薄膜の電気抵抗最小化を、続いて、新規材料探索の例としてLiイオン伝導体や電池用電極材料探索について述べる。最後に、物質開拓の自動化への期待と課題について議論したい。

- NbドーパTiO₂薄膜の電気抵抗最小化

NbドーパTiO₂薄膜 [7] はガラス基板上にスパッタ製膜した。スパッタ製膜とは、高電圧印加により高エネルギー化したArやO₂ガスをターゲットに衝突させ、飛散した原料物質

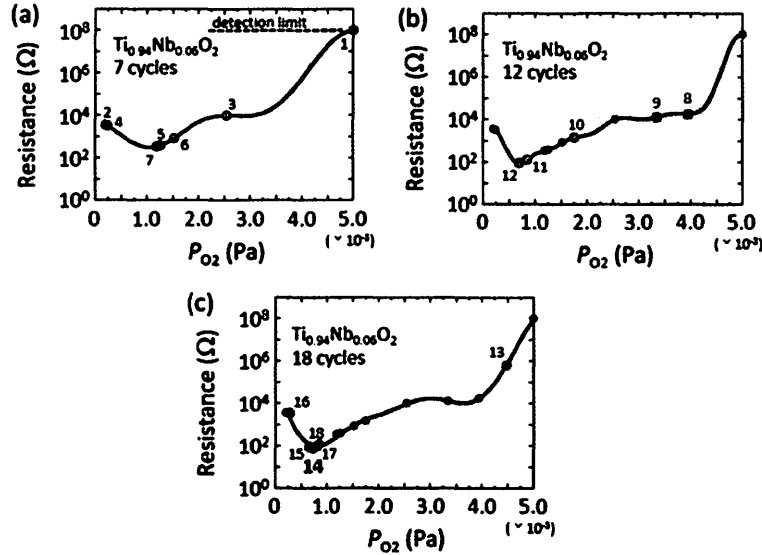


Fig.2. Illustration of the closed-loop cycles for Nb-doped TiO_2 thin films. The dots in each figure show the conditions and resistances of fabricated thin films, besides the number shows the experimental run number. The curve shows the predicted curve, and the plane region indicates the Bayesian confidence intervals. After seven autonomous cycles (a), rough shape of objective function is revealed. More detailed shape of the function is understood, including local minimum, after twelve cycles (b). The global resistance minimum is obtained at the fourteenth cycle(c). [8]

を基板上に堆積させる方法である。ターゲットには $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ (豊島製作所) を用い、Ar ガスと $\text{Ar}(99\%)\text{-O}_2(1\%)$ 混合ガスの混合比を調整して酸素分圧を変化させ、電気抵抗が最小となるように薄膜内の酸素含有量の最適化を行った。なお、その他の合成条件(出力: RF 100 W, ガス全圧: 0.5 Pa, 蒸着時の基板温度: 室温, 蒸着後のアニール処理: 400°C, 15 min) はすべて固定した。過去の研究から合成条件(酸素分圧)に対する物性値(抵抗値)の変化がよく理解されており、自律的合成条件最適化の原理実証を試みた。

ベイズ最適化では、目的関数 $f(x)$ へのパラメータ x の影響が不明な際に、この未知関数(ブラックボックス関数とも呼ぶ) $f(x)$ を確率的に表現する。これにより、 $f(x)$ の最小値(もしくは最大値)が期待される x の値を推定することができる。例えば、薄膜合成条件である酸素分圧を x 、得られた薄膜の電気抵抗値を $f(x)$ とみなせば、 $f(x)$ が小さい薄膜を得るために次にどのような x の数値で薄膜合成すれば良いのか、ベイズ最適化を使って推定できる。

図 2 に最適化の過程で得られた薄膜電気抵抗の酸素分圧依存性を示す。人間が関与することなく、推定→合成→評価→推定というサイクルが自動的に回り、自律的に実験が行われた。最適化プロセスの (a, 7 cycle) から (c, 18

cycle) までサイクルを繰り返すと、電気抵抗が最小となる合成条件に探索条件が収束していくことがわかる [8]。これは、合成パラメータ選定と探索範囲設定を適切に行うと、人間が関与することなく自律的に合成条件を最適化することを実証している。

- Li イオン伝導固体電解質の合成

($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 混合系)

本研究では、Li イオン伝導固体電解質としてよく知られる Li_3PO_4 と $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) を混合することにより、高 Li イオン伝導度を有する化合物の探索を行った。

3つのスパッタ製膜条件 (Li_3PO_4 のスパッタ出力、LAGP のスパッタ出力、薄膜のポストデポジションアニール温度) を最適化した。イオン伝導度に対応する電気抵抗値は 2 端子の交流インピーダンス測定結果をフィッティングして算出した。ベイズ最適化プロセス過程における合成条件と得られた薄膜の抵抗値を表 1 に示す。

得られた薄膜の電気抵抗は、数桁のスケールで差があることがわかる。交流インピーダンス測定のナイキストプロットより、イオン伝導体(電子絶縁体)、混合伝導体(電子とイオンの伝導体)、そして電子伝導体が合成されることがわかった。例えば、図 3(a) のように半円弧状のイオン伝導に由来すると考えられ

Table 1. Experimental results of solid-electrolyte thin-film synthesis

Experimental run No.	Thin-film fabrication conditions			Resistance (Ω)
	RF1: Li_3PO_4 (W)	RF2: LAGP (W)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	
1	10	50	830	2.23×10^3
2	80	5	620	2.66×10^5
3	30	40	480	$>1.00 \times 10^{10}$
4	60	20	900	5.94×10^6
5	50	20	340	1.42×10^2

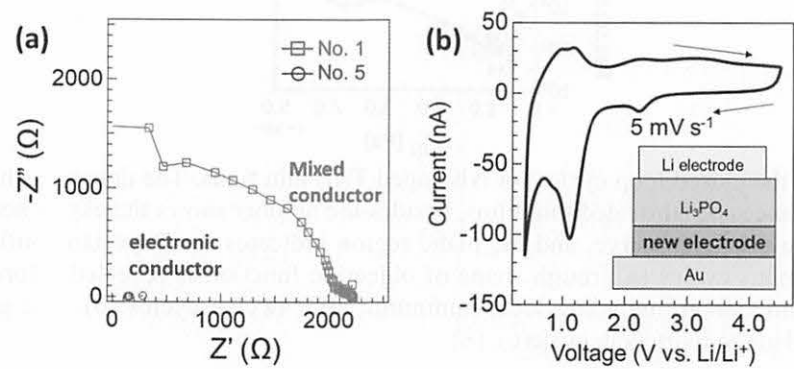


Fig.3. (a) Impedance spectra measured from thin films of run No. 1(square) and No. 5(circle). Semicircle and constant resistance points are observed in the mixed ionic-electronic conductor. Only the constant resistance points are observed in the electronic conductor. (b) Cyclic voltammetry of a fabricated thin-film battery with No.5 electrode. Voltage was swept from 0.7 to 4.2 V vs. Li/Li^+ . Inset shows the schematic illustration of a battery. Li metal was used as a negative electrode.

る抵抗成分が見られる試料（四角）や、明らかに電子伝導性が高い試料（丸）が得られた。

このうち No. 5 は電子伝導体であることから、電池の電極としての利用が期待される。実際に薄膜電池素子を作製して評価すると電池動作する（図 3(b)）。電圧の掃引に対して 1.2 V, 0.7 V 付近に電流ピークが観測され、電極に Li が脱挿入されていることが分かる。つまり、イオン伝導体同士を混合してイオン伝導体合成を目指していたが、電極材料（混合伝導体）の合成に成功した。

この予想外の物質発見はセレンディピティにつながるものである。セレンディピティに遭遇するには、しっかりと物性計測を行い、予想外の結果を見つけ出さねばならない。そのため、1つの物質を合成した後には、様々な物性測定を行う仕掛けが必要である。我々は、様々な物性計測ロボットを連結し、予想外の結果をいち早く発見するシステムを現在構築している。やみくもに実験するのではない。ここでは、材料合成科学や物質科学の知見（事前知識）を踏まえた合成条件範囲の設計や、得られた結果からどのような意味を

見出すのかなど、研究者の力量が問われる。様々な物性値を俯瞰的に見て、どのように科学の発展や豊かな社会の実現に結びつけるのか、我々の想像力と実行力も問われている。

4. さいごに

我が国では労働者人口の減少に直面し、高効率な材料開発が望まれている。また、匠が有する暗黙知を次の世代にどう受け継ぐかについても早急に解決しなければならない。ロボットや機械学習を活用したプロセス自動化システムに、これまで培ってきた研究者や匠の勘・コツ・経験を埋め込み、私たちはさらに創造性の高い仕事を行う。これこそが、本研究が切り拓く将来である。

謝 辞

本研究は、多くの方々のご協力の下で行われました。安藤康伸博士（産総研）、渡邊佑紀氏（東工大）に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Kato, et al., Nat. Energy, 1, 16030 (2016).

- 2) T. Ming-Hung, et al., Mater. Res. Lett., 2, 107-123 (2014).
- 3) 一杉太郎, 研究者とAI, ロボットが協調しつつ進める新しい研究開発の姿, 日本化学会情報化学部会誌 38, 2-7 (2020).
- 4) JST-CRDS報告書「リサーチトランスフォーメーション (RX) ポスト/with コロナ時代、これからの研究開発の姿へ向けて」, “<https://www.jst.go.jp/crds/pdf/2020/RR/CRDS-FY2020-RR-06.pdf>”
- 5) B. P. MacLeod, et al., Sci. Adv., 6, eaaz8867 (2020).
- 6) B. Burger, et al., Nature, 583, 237-243 (2020).
- 7) Y. Furubayashi, et al., Appl. Phys. Lett., 86, 252101 (2005).
- 8) R. Shimizu, et al., APL Mater., 8, 111110 (2020).