# 薄膜形成技術に関する技術動向調査

平成13年5月31日 技術調査課

## 第1部 序論

## 1. 薄膜形成技術の歴史的背景と定義

薄膜=固体薄膜である。

薄膜形成技術とは、固体薄膜化することによって得られる高次機能を実現するための手段である。

薄膜形成技術を飛躍的に発展させるきっかけになったのは半導体産業の誕生である。特に、「集積回路(IC)」を製造するためのプロセス技術として、薄膜形成技術の位置付けは飛躍的に高まった。

1852 年に Bunsen と Grove によって化学反応やグロー放電によって初めて作製されて以来、近代工業科学の中の薄膜形成技術は、薄い膜を形成するというだけでなく、電気的機能、光学的機能、機械的機能などさまざまな高次機能を発現するための手段という意味を包含してきた。

このような高次機能を発現させる手段としての薄膜形成技術を飛躍的に発展させるきっかけになったのは、1947年のトランジスタに始まる半導体産業の誕生である。特に、今日「集積回路(IC)」として知られている二次元構造が擬似平面状に重層化された半導体回路素子を作製するためのプロセス技術として、薄膜形成技術の位置付けは飛躍的に高まった。さらに、1970年に半導体レーザの室温連続発振に成功して以来、エピタキシャル結晶成長技術という新しい薄膜形成技術によって化合物半導体という新たな材料科学分野を切り拓くに至った。現在では、特に気相成長法として総称される先端薄膜形成技術により、電子を原子レベルで制御することによって、量子効果と呼ばれる高次効果を発現させることも可能になっている。

しかし、薄膜形成技術は半導体産業だけとかかわってきたわけではない。錆びやすい鉄を保護するための手段として生まれためっき法の起源は紀元前 2000 年頃まで遡ることができる。めっき法による保護膜形成技術は、後にヨーロッパで勃興した鉄鋼業で大々的に工業化された。やがて、スパッタリング法などさまざまな手法による薄膜形成技術により、超硬薄膜や高耐熱薄膜の保護膜作製を可能にし、宇宙・航空産業の発展を促した。また、熱制御膜や光触媒薄膜の形成技術は、環境・エネルギー産業分野の展開を支えている。

このように、薄膜形成技術は、現代社会のさまざまな産業分野で必要とされる高次機能を 実現するための基幹技術として定着し、そして発展を続けている。本技術動向調査において も、高次機能を発現する手段としての薄膜形成技術という認識にたって、発現される機能や その機能を必要とする用途とのかかわりで薄膜形成技術の技術動向を分析することに留意し た。

## 2. 本報告書の内容について

本技術動向分析では、機能・用途別に見た薄膜形成技術の技術動向を分析する。 あわせて、機能・用途を横断俯瞰的に見た薄膜形成技術の応用や転用の形態につい ても分析を行う。

本特許技術動向分析においては、発現される機能やその機能を必要とする用途とのかかわりで薄膜形成技術を捉えるために、薄膜形成技術における機能・用途を薄膜要素との関連で分類し薄膜形成技術を俯瞰した。

第1表に、薄膜形成技術に関する「機能・用途」から見た分類を示す。

第1表 薄膜形成技術に関する 機能・用途」から見た分類

機能		各用途における				
	用途の総称	用途の下位概念 (個別製品名など)	薄膜要素			
電気 電子的機能	集積回路	Cu配線 ビア	導電膜(配線)			
		ゲート電極膜	導電膜 (電極 )			
			絶縁膜 (低誘電率 )			
		絶縁膜 (高誘電率 )				
		FeRAM	絶縁膜 (強誘電体 )			
		パッシベーション	絶縁膜 (保護)			
		LST配線	導電膜(配線)			
	実装パッケージ	Cu配線 ビア	導電膜(配線)			
		フリップ・チップ実装電極	導電膜 (電極 )			
		層間絶縁膜	絶縁膜 (低誘電率 )			
		デカップリングコンデンサ	絶縁膜 (高誘電率 )			
	超電導素子	ジョセフソン素子	導電膜(配線)			

14 186 Ale	11,144,11   1   1   1   1   1   1   1   1   1	/r   , , /+			
光機能	半導体レーザ	低しきい値レーザ			
		量子井戸レーザ			
		量子ドットレーザ	٦	化合物半導体積層膜	
		面発光レーザ			
		Quantum Cascade Laser			
	薄膜光素子	光分岐 結合素子	7		
		光分波·合波素子			
		光スイッチ	7	光導波膜	
		PLC (Planar Light Circuit)	ل		
		分光フィルタ、無反射コート		光学薄膜	
		ミラー、端面反射膜			
	発光 表示素子	液晶、LED		低温ポリSi,カラーSTN	
		有機 <sub>EL</sub> ,無機E L		半導体膜 (TFT構造 )	
		PDP		蛍光膜	
		FED		発光膜	
		CFC (capsulated color filter)		DLC , CNT	
	光電変換素子	太陽電池		アモルファス薄膜	
		イメージセンサ		光電変換膜	
		赤外線センサ、固体撮像、CCD		積層感光体	
		電子写真	_	ヘテロ接合 (PN構造)	
	光メモリ素子	再生専用光ディスク		光記録膜 (光記録媒体 )	
		光磁気ディスク、相変化光ディスク	۲	保護膜、反射膜、誘電体膜	
		追記型光ディスク、多重光メモリ	لہ		
磁気的機能	磁気メモリ素子	磁気ディスク、磁気テープ		磁性膜、保護膜、潤滑膜下地膜、硬化膜	
		磁気ヘッド		磁気抵抗(MR)膜、導線膜、	
				交換膜 ハードバイアス膜	
				分離膜 ソフト膜 絶縁膜	
熱的機能	放熱冷却膜、耐熱膜、	ヒートシンク、ヒートスプレッダ		高熱伝導率膜	
	断熱膜	熱反射材料		導電性薄膜、多層膜	
		耐熱膜		低熱伝導率膜	
	発熱素子	サーマルヘッド		抵抗膜	
	熱電変換素子	ペルチェ素子		酸化膜 スクッテルタイト膜	
機械的機能	摺動部材	ピストン		耐磨耗膜、潤滑膜	
	機械工具	保護膜 切削工具	}	超硬質皮膜	
	 圧電変換素子	アクチュエータ		強誘電体膜	
化学的機能	光触媒	衛生陶器、衛生タイル 脱臭機		陶器表面の防汚 抗菌薄膜 脱臭フィルター	
		光触媒付き蛍光灯 抗菌肌着		蛍光管表面の防汚・抗菌薄  膜  脱臭・抗菌繊維	
	ガスバリアフィルム	  食品用包装材  医療用、電気電子機器用包装材		包材表面のガスバリア層同上	

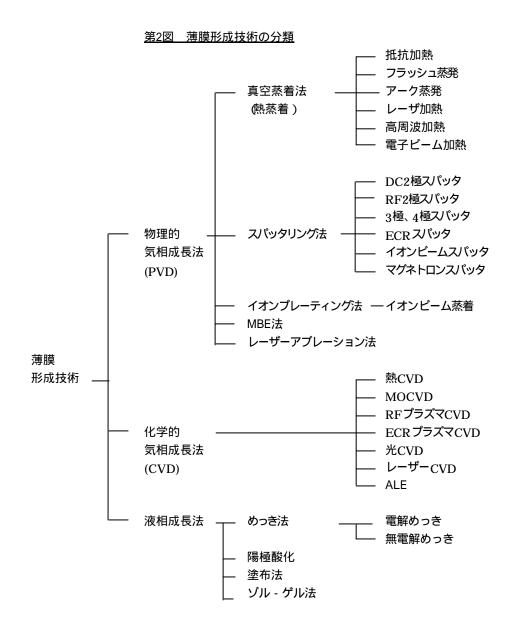
# 第2 部 薄膜形成技術全般から見た分析結果

## 1. 薄膜形成技術の概要

薄膜形成技術は、物理的気相成長法(PVD) 化学的気相成長法(CVD) 液相成長法に大別できる。

これまでは気相成長法が半導体分野を中心に発展してきたが、近年、「ゾル・ゲル法」をはじめとする液相法も見直されるようになってきた。

薄膜形成技術は、気相法と液相法の2つに大別できる。気相法は、薄膜原料を蒸発によって気化したのち基材上に堆積させるPVD法と、薄膜原料となるガスの分解・化学反応・解離などの基板表面付近での化学反応を通じて基材上に堆積させるCVD法に分けられる。PVD法、CVD法、液相法から見た薄膜形成技術の分類を第2図に示す。



## (1)物理的気相成長法 (PVD)

PVD は、薄膜化する原料を熱やプラズマなどのエネルギーで一旦蒸発・気化し、基板上に薄膜化することを基本としている。PVD には、一般に以下のような特徴がある。

低温で密着性の良い膜が得られる。

多種の基板や被膜を選択できる。

合金、化合物や複雑化合物の被膜生成が可能。

PVD の代表的な手法として、「真空蒸着法」「スパッタリング法」「イオンプレーティング」「MBE法(分子線エピタキシー法)」「レーザーアブレーション法」等があげられる。

## (2)化学的気相成長法(CVD)

CVD は、ガスとして供給される薄膜の構成材料に対して、熱、光、ブラズマなどのエネルギーを加えて原料ガス分子の分解・反応・中間生成物を形成し、基板表面での吸着、反応、離脱を経て薄膜を堆積させる方法である。

CVD では、多くの場合反応・堆積後のガスの除外が必要である。また、原料ガスの流れ、分解・反応の制御が膜厚分布や膜質に影響を与える。

CVD の代表的な手法を原料ガスの吸着・反応・離脱などの基板表面付近での化学反応の違いによって分類すると、「熱 CVD」「MOCVD (有機金属化学気相成長法)」「RF プラズマ CVD」「ECR プラズマ CVD」「光 CVD」「レーザーCVD」「ALE (原子層エピタキシー法)」があげられる。

### (3) 液相成長法

液相成長法には、「めっき法」「陽極酸化」「塗布法」及び「ゾル・ゲル法」がある。

めっき法は、電解溶液中の金属イオンを、被めっき物である陰極の表面に還元・析出させる方法である。被めっき物が絶縁体の場合は、金属間のイオン化傾向の差や還元剤を利用した無電解めっきが使われる。無電解めっきは、プリント回路板、コネクタ、ソケット類、パッケージング、などのエレクトロニクス用部品における導電化処理技術として、不可欠の技術要素となっている。

塗布法は、目的とする基板上に溶液状の被膜を形成する方法で、スピンコーティング法、 スプレー法、スクリーン印刷法などが代表的な手法である。

これまでは、気相薄膜形成プロセスが著しく発展してきたが、近年、金属アルコキシドを 出発原料として加水分解により固体薄膜を作り出す「ゾル・ゲル法」が注目されるようになってから、機能性固体薄膜の形成技術として液相法も見直されるようになってきた。

## 2. 薄膜形成技術の変遷

半導体分野での応用をきっかけとして、1950年代以降、真空蒸着法、スパッタリング法などの気相成長技術が発展してきた。

1970 年代に入って CVD 法の技術開発が進み、特に MOCVD 法は、化合物半導体エピキタシー成長技術として MBE 法とともに基幹技術となった。

1980 年代に入ると、めっき法に始まる液相法の技術開発が進んだ。近年では、ゾルーゲル法が注目され、光学反射膜として製品化された後、金属酸化物薄膜や強誘電体薄膜、超硬質薄膜形成時の中間層などの形成技術として発展してきている。

1950 年代: 抵抗加熱に始まる真空蒸着の研究が進んだ。

**1960 年代**: 数多くの薄膜形成技術の研究開発が一気に加速された。その代表であるスパッタリング法は、P.Sigmund らによる理論的研究も含めて活発に研究された。また、1960 年に初のレーザー光が得られてから、レーザー光の高いエネルギーにより高融点物質や多数成分からなる固体原料を瞬間的に気化し、組成変化の少ない薄膜を形成するレーザーアブレーション技術の研究が進められた。

1970 年代: 前述した真空蒸着法が、反応性蒸着法、アーク法、高周波加熱法などの各種真空蒸着法へと展開していった。同様に、スパッタリング法でも、マグネトロンスパッタ法、ECR法、対向ターゲット法、反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法など多様なスパッタリン法として展開し、半導体分野にとどまらず最も広く利用される薄膜形成技術となった。また、レーザーアブレーション法では、短パルスレーザーの発振が可能となり、生成物とガス雰囲気の関係などが研究されるようになった。

新たな技術として、1968年に J.R.Arthur らにより行われた GaAs,GaP,GaAsP の薄膜結晶成長以降、MBE 法の研究開発が進んだ。また、原料ガスの化学反応により基体上に薄膜を堆積させる CVD 法の研究開発もこのころから活発になった。特に、有機金属ガスを原料とする MOCVD 法は、MBE 法と並んで化合物半導体薄膜のエピタキシャル結晶成長法として技術改善が進んだ。

**1980 年代:** CVD 法の研究が進み、光 CVD や ALE 法などの新しい技術が生まれた。また、プリント基板のスルーホール用めっき浴として電着性に優れた硫酸めっき浴が開発され、気相法研究開発が脚光を浴びる中、電解 Cu めっき法をはじめとする各種めっき法の研究開発が注目されるようになった。

1990 年代~現在: 1980 年代に入って復権した液相法の研究開発がいっそう進み、薄膜形成技術は急速にその裾野を広げつつある。例えば、金属アルコキシドを原料として用いるゾル-ゲル法は液相法における新規な技術革新として注目され、光学反射膜形成技術としてSchott 社により製品化された後、殆ど全ての金属酸化物組成での薄膜形成が報告されている。この手法で形成される規則的なミクロ構造は、例えば熱電変換素子の層状構造、量子井戸構造の形成や、超硬質保護膜形成の際の中間層形成等に応用されつつあり、独特な規則構造付与が可能な点において気相法とは違った形で進展する可能性が高い。

# 第3 部 薄膜形成技術を全体俯瞰した分析結果

本技術動向分析では、機能・用途別の技術動向調査分析の結果を横断的に俯瞰し、かつ薄膜形成技術全体を俯瞰することを目的として、以下の5つの視点から整理した。

- (1)薄膜形成技術の利用形態の全体俯瞰
- (2)新薄膜形成技術の動向
- (3)プロセス制御からみた薄膜形成技術の動向
- (4)総合的にみた日米欧三極の比較
- (5)機能別情報の相互比較に基づく考察及び提言

以下に、その概要をまとめる。

## 1. 薄膜形成技術の利用形態の全体俯瞰

スパッタリング法が、多くの機能・用途で最も幅広く活用されている。

薄膜形成技術を通じて新たな構造体 / 組織体を形成することによって新たな機能を 創出している。

薄膜形成プロセスの転換が生じている例は少ないが、気相法の代替プロセスとして、低温化を可能にするゾルーゲル法の検討が進んでいることが注目される。

## (1) 薄膜の形成方法から見た動向

ごく一部の用途を除いてスパッタリング法が幅広く活用されていることがわかった。利用 形態の各項目について見ると

膜厚 :数 nm~1000 μ m

材料種:誘電体、強誘電体、金属

元素組成:単一元素~多成分元素; 酸化物、合金、複合材料

と、極めて多様な薄膜形成にかかわっている。膜厚に関してみただけでも、「薄膜」の下限から上限までをカバーしているとさえ言える。

スパッタリング法については、しばしば「どんな基板(基材)にでも、どんな材料でもつけられる技術」と言われるが、技術が開発されてわずか 35 年ほどの間に広範な応用を可能にしたスパッタリング法の多様性が、本技術動向分析から明らかになった。

こうした多様性を特徴としたスパッタリング法は、目的とする機能の発現に応じて、今後 とも改良が加えられて展開していくものと考えられる。

#### (2) 各用途における機能発現から見た動向

さまざまな薄膜が発現している多様な機能の実態、そして、そのような機能発現を可能にするために必要な構造体 / 組織体を形成する技術としての薄膜形成技術の実情が明らかになった。例えば、いくつかの材料を複合組織的に薄膜化することによって、先端材料 / 先進材料として総称される新素材が創製されていることがわかる。

## (3) プロセス転換状況からみた動向

事例としてはまだ少ないが、ゾル・ゲル法の実用化が進んでいることに注目する。分子エレクトロニクス材料として注目されている各種有機機能性材料とのハイブリッド化が容易で、かつ低温プロセスで薄膜形成可能であることから、今後とも実用化に向けた技術開発が進んでいくと考えられる。ゾル・ゲル法の場合、コーティング液の特性が薄膜特性に大きく影響するため、熱分解性を容易にするための試みや、低温で結晶化しやすいように結晶構造を考慮した前駆体の検討が行われている。

気相法から液相法であるゾル・ゲル法への転換が行われている分野として、製造コストの低減を目的とするもの、膜構造に特徴を持たせることを目的とするものがある。前者の例ではテレビのブラウン管表面の反射防止膜が有名である。蒸着法からゾルーゲル法に転換することによって、1/10の成膜コストの低減を実現した。また、FeRAMに応用されている強誘電体薄膜の形成では、スパッタリング法、CVD法とゾル・ゲル法で比較検討されている。ゾル・ゲル法で作製した膜が先行したスパッタリング法とほぼ同等の特性が得られてきたため、ゾル・ゲル法が採用されるようになった。1Gのメモリ規模になると、段差被覆性の要求より、MOCVD法にシフトしていく可能性が高い。また、後者の例として、有機化合物と無機化合物の混合膜である超撥水膜や比表面積が非常に大きい光触媒膜では、気相法よりはゾル・ゲル法から取り組みがなされている。

半導体プロセスでは汚染を嫌うため、液相プロセスから気相プロセスにシフトしていった 経緯がある。しかし、最近の250nmデザインルールの配線形成ではスパッタリング法か らめっき法にシフトしてきた。スパッタリング法では250nm以下のマイクロビアにCu を充填することが不可能であることによる。このことは極限的な状態ではそれぞれの薄膜形 成技術の特徴を再見直しすることにより新規な薄膜形成技術となりうることを示唆している。 また、インクジェット技術により薄膜トランジスターを作製する試みがなされている。この 薄膜形成技術が完成するには高精細かつ高制御性のインクジェット印刷技術と最適化された 高機能性インク材料の開発が不可欠である。

## 2. 新薄膜形成技術の動向

低次元構造における物理・化学的効果を通じてより高次の機能を発現する傾向が 高まっている。

最新の薄膜形成技術は、薄膜内微細構造(組織)の形成メカニズムと従来薄膜形成技術とを組み合わせた材料創生技術としてとらえられる。

最新薄膜形成技術の事例を以下に紹介する。

## (1)非整合ヘテロエピタキシー

基板材料と薄膜結晶の格子定数が大きく異なる場合、歪超格子を積層したバッファ層を成長させたのち薄膜形成する。サファイア基板上にGaN結晶を成長させる(格子不整合率16%)技術として実用化されつつある。

## (2)金属人工格子(人工多層膜)

A,B の異種材料が各々数~数十原子層単位で単体薄膜を形成することにより、結果的にA,B の相互作用を通じて本来のA,B 結晶にはない異方性や安定した非平衡状態を作りこみ、A.B いずれでもない新材料薄膜を形成する。

## (3)自己組織化薄膜形成

結晶成長時の核形成~成長過程において、基板への供給原子/分子濃度(数)を極端に少なくすることにより、数個の原子ないしはクラスタとして基板間に結合エネルギーが発生する。この結果、島形成、薄膜+島形成、薄膜形成、のいずれかの成長モードにより自己組織的に結晶成長する。

### (4)原子マニピュレーション法

STM (Scanning Tunneling Microscopy)の原理を利用して、探針(プローブ)と試料物質表面原子との相互作用により原子を直接移動して原子オーダでの組織を形成する。

#### (5)無機層状物質を用いた有機薄膜形成

グラファイト、金属カルコゲン化物、金属酸化物、金属オキシハロゲン化物、金属リン酸塩、粘土、複水酸化物などの無機層状物質の層間に有機物を侵入・反応(インターカレーション)させて有機薄膜を得る。

## 3. プロセス制御からみた薄膜形成技術の動向1

RHEED<sup>i</sup>, QMS<sup>ii</sup>, 水晶振動子など、MBE<sup>iii</sup>法や MOCVD<sup>iv</sup>法で半導体超薄膜を成長させる際の In-situ 観察手段としてよく知られている方法は、産業上重要な課題である大量処理、連続処理という見地では問題があり、必ずしも活用されていない。エリプソ法<sup>v</sup>、FT-IR PAS<sup>vi</sup>、光吸収スペクトル測定などは、コンピュータによる高速データ処理、高速フーリエ変換処理などの普及によって使いやすい In-situ 手段になりつつあり、今後の発展も期待できる。

薄膜形成技術においては、薄膜成長に直接かかわる技術・手法や装置とともに、形成された薄膜の構造や特性を評価する技術(キャラクタリゼーション)もまた重要な補完技術として捉えられる。特に、薄膜形成過程でリアルタイムのキャラクタリゼーションを行うことによって、高次機能を発現する構造体を形成しようとする手法は、薄膜形成技術そのものに組み込まれた技術要素といえる。

本技術動向分析では、実時間で様々な特性のキャラクタリゼーションを行いながらフィードバックして薄膜成長過程を制御するという意味での In-situ 観察が、産業応用的な見地から見れば、所望の機能を安定に発現するために薄膜の組成・構造を制御する補助的な手段と考え、機能・用途別の薄膜形成技術で用いられ、あるいは技術開発が進められている In-situ 技術を整理した。

その結果、薄膜形成技術において評価機能も踏まえた制御技術としての In-situ 観察の重要性が指摘されているものの、実際の産業分野では必ずしも活用されていないという実情が明らかになった。特に、産業上重要な課題である大量処理、連続処理を前提として見ると、MBE 法や MOCVD 法で検討されている RHEED、QMS、水晶振動子<sup>vii</sup>などの In-situ 観察手段の利用は決して便利ではないとも言われている。電気・電子機能用途、光機能用途を中心として量子効果素子の実用化を進めるためには、生産性まで考慮した In-situ 測定技術が開発される必要がある。

一方、エリプソ法は、楕円偏光解析による複雑な計算処理が必要であるのにもかかわらず、パーソナルコンピュータの高性能化に支えられてリアルタイム測定器として普及してきた。また、FT-IR PAS 法も、検知した音響スペクトルをフーリエ変換することにより、薄膜材料固有の光吸収スペクトルを実時間で導出することができ、In-situ 観察制御手段として今後の展開が期待される。気相中での吸収分光法も、すでに分光分析手法として FT-IR が普及しているため検出感度の低さを補うことが可能になってきているので、In-situ 観察手段としての展開が期待できる。

\_

 $<sup>^1</sup>$  本節で  $i\sim vii$  に示した用語については、16 頁に【用語の説明】として掲載した。

## 4. 総合的にみた日米欧三極の比較

特許出願推移から見ると、日本が欧米よりも総数においても増加傾向においても優位にある。特に、欧州は 1990 年代を通じてほぼ減少傾向にあり、新たな技術課題への取組みが立ち遅れている。

いずれの薄膜機能においても、日本の自国への出願件数は他極の自国内への出願に比べて著しく多い。

機能別に出願件数で特徴があり、電気・電子的、光、および磁気的機能においては日本からの出願が多いのに対して、熱的、機械的および化学的機能においては米国からの出願件数が多い。

市場・技術競争力では、日米が先行し欧州は大きく後退している。日米間では同等~日本優位であるが、磁気的機能では米国が優位に立っている。

### (1) 特許出願推移から見た比較

本技術動向分析では、第1表で示した、電気・電子、光、磁気、熱、機械、化学の各機能・各用途毎に主要研究開発テーマを明確にし、個々のテーマごとに特許出願件数から見た日米欧三極の競争力比較をWPI検索により行った<sup>2</sup>。この結果を各機能別に合計して年次推移として表した結果を第3図から第5図に示す。

化学的機能のみ例外的に日米欧ともに同等、もしくは日本よりも欧米の方が出願件数は多くなっているものの、ここ 10 年間では欧米に比べて日本の出願件数が多く、また多くの機能膜においては増加傾向にあることがわかる。反対に欧米では 1990 年代後半での出願件数は伸びず、米国では 1995 年以降漸減、欧州では 1996 年のみ突出しているものの 1990 年代に入って続落傾向にあることがわかる。特に光機能分野では、出願件数そのものも日本が欧米よりも顕著に大きい。

この集計より、特に薄膜形成技術から見た各機能・用途における新たな技術課題への取組 みは、欧州においては立ち遅れが目立っていることがうかがえる。

#### (2)対内外的特許出願状況から見た三極比較

三極間における対内外特許出願状況を、WPI 検索結果に基づいてまとめた結果を第6図に示す。

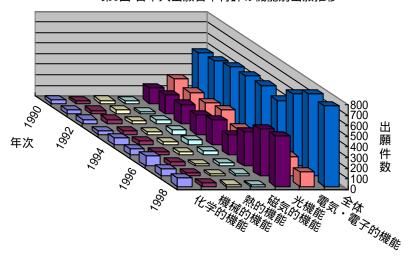
いずれの薄膜機能においても、日本の自国への出願件数は他極の自国内への出願に比べて著しく多いのに対し、米国ならびに欧州の他極への出願件数は均等であるのが特徴である。

日本の他極への出願傾向を見ると、熱的、機械的および化学的機能においては対欧米均等であるが、電気・電子的、光および磁気的機能においては7:3程度で対米国出願が多い。また電気・電子的、光、および磁気的機能においては日本からの出願件数が他極の同件数と比較し多いのに対し、熱的、機械的および化学的機能においては米国からの出願件数が他極の同件数と比較し多いことが明らかとなった。

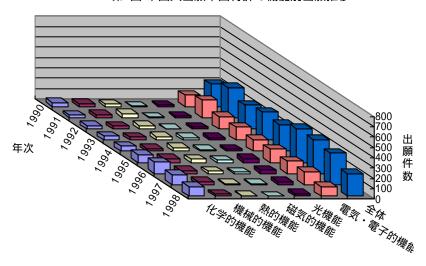
-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> WPI 検索に関しては、DIALOG INFORMATION SERVICE を通じて Derwentのデータベースファイルにアクセスし、2001 年 2 月 4 日から 2001 年 3 月 5 日の間に、各機能・各用途別に実施した。

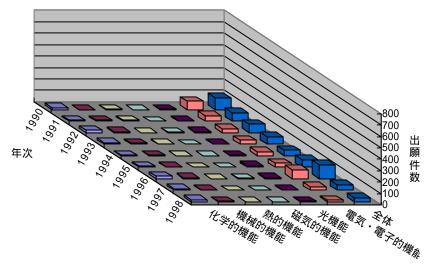
第3図 日本人出願日本特許の機能別出願推移



第4図 米国人出願米国特許の機能別出願推移



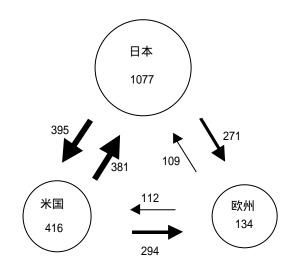
第5図 欧州人出願欧州特許の機能別出願推移

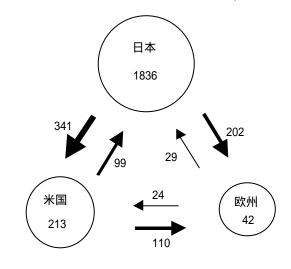


## 第6図 対内外別特許出願傾向から見た比較

電気・電子的機能(配線膜、絶縁膜、低誘電率絶縁膜)

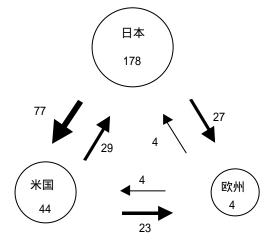
光機能(量子構造、GaN、光スイッチ、液晶、発光 素子、電子写真、超高密度光記録)

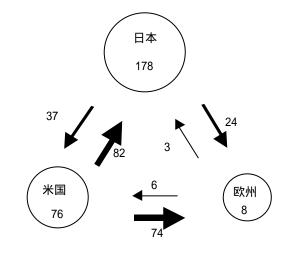




磁気的機能(巨大磁気抵抗効果、潤滑耐摩耗磁性膜)

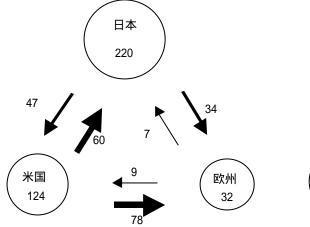
熱的機能(熱制御膜、サーマルヘッド、熱電変換素子)

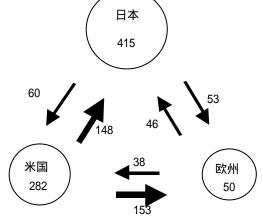




機械的機能 (DLC 薄膜、保護膜、圧電変換素子)

化学的機能(光触媒、ガスバリア)





### (3) 市場および技術競争力から見た比較

特許出願動向から見た日米欧三極比較とは別に、「市場競争力」「技術競争力」の 2 つの比較要素を総合した技術力比較を試みた。その結果を第 7 表に示す<sup>3</sup>。

これらの結果から、化学的機能および機械的機能では三極ほぼ同等ながら、その他の機能では日米に比べて欧州が顕著に弱いことがわかる。特に情報記録分野の中核的機能を担う磁気的機能では、ほとんど競争力を持っていない。

日米間では、磁気的機能を除くすべての機能分野でほぼ同等~日本優位であるが、磁気的機能では米国優位である。

第7表 日米欧三極総合比較表

機能用途		市場競争力		技術競争力		機能別平均				
		日本	米国	欧州	日本	米国	欧州	日本	米国	欧州
電子 電気	層間絶縁膜技術									
	ゲート絶縁膜技術									
	キャパシター膜技術									
	Cu配線技術									
光	半導体レーザ									
	薄膜光素子									
	発光・表示素子									
	光電変換素子									
	光メモリ									
磁気	磁気メモリ									
熱	放熱制御膜、耐 熱膜、断熱膜									
	発熱素子									
	熱電変換素子									
機械	摺動部材									
	機械工具									
	圧電変換素子									
化学	光触媒									
	カ゛スハ゛リアフィルム									

市場競争力: 当該用途で市場シェアが 50%以上のとき 、20%~50%のとき 、20%以下のとき 。

技術競争力: 当該用途における薄膜形成技術上の研究開発テーマを抽出する。

各テーマ別に、客観的な第三者評価に依拠しつつ、各極の産業政策や主要研究機関における研究動向を勘案して、、 の序列をつける。

を 3 点、 を 2 点、 を 1 点として全ての研究テーマに関する平均点を求める。その平均点が  $2.5 \sim 3$  点のとき 、  $1.8 \sim 2.4$  点のとき 、  $1 \sim 1.7$  点のとき として第 7 表の各機能に記入する。

機能別平均: 各機能における市場競争力と技術競争力の総平均をとる。このとき、第7表中で、 を3点、 を2点、 を1 点として計算し、総平均が2.5~3点のとき 、1.8~2.4点のとき 、1~1.7点のとき とする。

市場競争力、技術競争力の比較は以下のようにして実施した。

## 5. 機能別情報の相互比較に基づく考察

薄膜の信頼性を向上させるために、基材界面の反応性を高める手法、基材との 密着性を高めることが一層必要になる。

多元組成材料の薄膜の利用が進んでいる。また、組成として多成分薄膜というだけでなく、微粒子を薄膜で分離構造化するという構造制御にまで及んでいる。 大型化、あるいは大量処理化が今後の薄膜形成技術の大きな課題であり、液相 法などへの転換も積極的に模索して取組むべき課題である。

低次元量子構造制御が可能になることによる電子的機能と光機能との融合、さらには機能と計測との融合など多様な技術融合が進んで行くと考えられる。

今後の薄膜形成にかかわる技術開発の方向性をまとめた。

### (1) 薄膜材料の基材への担持と密着性付与

熱制御膜や(機械的)保護膜のように最終製品の使用環境が苛酷になる中で、密着性向上に対する要求はより高くなっている。基材界面の反応性を高める手法、あるいは基材界面の物理的構造などをより積極的に制御していくことにより、密着性を高めることが一層必要になるだろう。そのような視点からみて、ナノメータサイズの空孔を有する多孔質材料や層状物質などの応用、界面反応活性化などによる手法を開発していくことが今後の大きな方向であると考えられる。

#### (2) 多元組成(多成分)分離構造薄膜の形成

多くの機能・用途にわたって多元組成材料の薄膜が利用されている実態が浮き彫りにされた。単に化学量論的な多成分薄膜というだけでなく、磁性金属微粒子を誘電体薄膜で分離構造化するという構造制御にまで及んでいるのが注目すべき動向である。必然的に、多成分系で用いられる材料の組み合わせも金属、半導体から無機誘電体、有機化合物と多様になってくる。

#### (3) 生産性の向上

薄膜の大型化、あるいは大量処理化がジャイアントマイクロエレクトロニクスと総称される発光・表示素子用途に始まり、光電変換素子や熱電変換素子などエネルギー分野にも広がっている。気相成長法は、この均一・大面積薄膜形成という点が最も弱いといえる。光電変換素子や発光・表示素子などで進められている大面積処理化の技術開発を推進すると同時に、大面積処理が比較的容易な液相法などへの転換も積極的に模索すべきである。

#### (4) 機能の融合

光電変換、圧電変換のように機能融合の用途展開がすでに進んでいる。今後も、最新の薄膜形成技術によって低次元量子構造制御が可能になっていることから、電子機能(電子局在化効果)と光機能(励起状態の局在化効果)を融合した用途展開が考えられる。あるいは、薄膜内の電子的現象(超伝導効果など)を分析する計測手段そのものが、薄膜に求める高次効果を制御する要素として取りこまれることにより、電子機能と計測との融合という広義の機能融合へと発展して行くことも考えられる。

### 【用語の説明】

RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction(反射高速電子線回折)の略称。波動性を有する電子が、薄膜表面の原子によって回折されて得られる回折像により、薄膜材料の原子的構造、薄膜成長面の完全性、膜厚(原子層厚)を知ることができる。

QMS: Quadrapole Mass Spectrometer (四重極質量分析器)の略。電子衝突によりイオン化させたチャンバ内分子は直流電圧と高周波電圧を重畳して印可する4本の電極によって形成される電界中に引きこまれる。この時、高周波電圧の周波数を掃引することにより、質量の異なる分子を同定することができる。

MBE: Molecular Beam Epitaxy(分子線エピタキシー)の略称。超高真空チャンバと連結されたヌードセンセル内で薄膜材料となる元素の金属原料を加熱し、蒸発する薄膜材料分子をヌードセンセルと対向する基板表面原子の格子配列に沿って堆積させる方法。

MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (有機金属気相成長)の略。MBE 法が固体原料を用いるのに対して、トリメチルガリウムなどの有機金属ガスを用い、高真空チャンバ内に薄膜材料の原料ガスを導入した後、基板表面での気相化学反応を通じて所望の組成物を基板上に堆積させる。

エリプソ法:光学的に透明な薄膜の光学定数(屈折率、膜厚、消衰係数)を測定する方法。 測定光の入射面から傾いた(一般的には 45°)直線偏光が薄膜内を通過して入射~反射する 過程で、薄膜および基板の光学特性により偏光面が回転して形成される楕円偏光の楕円率を 解析して薄膜の光学特性を求める。

FT-IR PAS: Fourier-Transform Infra-Red Photo-Acoustic Spectroscopy (フーリエ変換赤外光音響分光)の略称。光によって励起された薄膜材料は、励起状態から基底状態に遷移する材料固有の緩和過程を通じて光または熱としてエネルギーを失う。このうち、熱として失われる分が格子振動を通じて発生する音響波を検知することにより材料の組成を同定する手法。

水晶振動子:水晶の圧電性を利用した測定手段。水晶振動子と直結した外部高周波回路が水晶振動子の固有周波数で共振することを利用して、水晶振動子上に堆積した薄膜の質量に応じて変化する共振周波数を検知することにより、薄膜の密度を用いて堆積した膜厚を算出する。

#### 【お問い合わせ先】

特許庁 総務部 技術調査課 技術動向班 〒100-8915

東京都千代田区霞が関 3-4-3

電話:03-3581-1101(内)2155

FAX: 03-3580-5741

E-mail: PA0930@jpo.go.jp