

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5372149号  
(P5372149)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C 2 3 C</b> 16/509 (2006.01)	C 2 3 C 16/509
<b>H 0 5 H</b> 1/24 (2006.01)	H 0 5 H 1/24
<b>H 0 5 H</b> 1/46 (2006.01)	H 0 5 H 1/46 R

請求項の数 19 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-517932 (P2011-517932)	(73) 特許権者	510191919
(86) (22) 出願日	平成21年7月16日 (2009.7.16)		エージーシー グラス ユーロップ
(65) 公表番号	特表2011-528066 (P2011-528066A)		ベルギー, ベー1170 ブリュッセル
(43) 公表日	平成23年11月10日 (2011.11.10)		(ワテルマエルーボワトスフォル),
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/059155		ショセ ド ラ イユルブ 166
(87) 国際公開番号	W02010/007133	(74) 代理人	100103816
(87) 国際公開日	平成22年1月21日 (2010.1.21)		弁理士 風早 信昭
審査請求日	平成23年5月2日 (2011.5.2)	(74) 代理人	100120927
(31) 優先権主張番号	08160507.3		弁理士 浅野 典子
(32) 優先日	平成20年7月16日 (2008.7.16)	(72) 発明者	ティクソン, エリック
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ベルギー, ベー4367 クリスネ,
			45, リュ ルイ アパール

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 支持体の上に膜を蒸着するための方法及び設備

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機支持体上に膜を蒸着するための方法において、それが以下の操作を含むことを特徴とする方法：

- 支持体を反応室(6, 106, 206)内に導入するか、又は支持体を反応室(6, 106, 206)内で走行させる、但し、反応室では少なくとも二つの電極(10, 110, 210)が支持体の各側上に配置され、少なくとも一つの誘電バリヤー(14, 114)がこれらの少なくとも二つの電極(10, 110, 210)の間に配置される；
- HF変圧器を含み、その二次側の端子に少なくとも二つの電極が接続される、少なくとも200kWの振幅及び周波数安定電力供給源を使用する；
- 安定高周波電圧を前記変圧器の二次回路に発生する、但し、前記電圧は、少なくとも二つの電極(10, 110, 210)の間にフィラメント状プラズマ(12, 112, 212)を発生するようなものである；
- 少なくとも二つの電極を含む回路の固有インダクタと並列に配置された調整可能なインダクタ(L)を使用して、前記変圧器の二次側に発生される電圧と電流の間の位相シフトを減少する；
- 混合物(8, 108, 208)を反応室(6, 106, 206)内に導入する、但し、前記混合物の組成は、プラズマと接触すると、それが分解し、支持体上に膜として蒸着されることが出来る種を生成するようなものである；
- 安定電力供給源によって送出される電圧及び/又は周波数、及び少なくとも二つの電極

を含む回路と並列に配置された調整可能なインダクタ ( L ) のインダクタンスを、有効電力 / 無効電力の比を高めるように方法の開始時又は方法の間に適合する；

- 発電機回路によって送出される電圧及び / 又は周波数、及びインダクタ ( L ) のインダクタンスを、放電を維持するための電圧より大きい電圧を持つ時間、結果として電極間に電流が流れる時間を延ばす高調波の生成を促進するように適合する；及び

- 支持体 ( 2 ) を、前記支持体の少なくとも一つの側上に所望の厚さの膜を得るのに十分な時間の間、室内に保持する。

【請求項 2】

三次及び五次の高調波が本質的に促進されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも一つの電極 ( 1 0 , 1 1 0 , 2 1 0 ) の位置及び / 又は構成が最適な反応特性を得るように変化される操作をさらに含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

室 ( 6 , 1 0 6 , 2 0 6 ) 内の雰囲気が予め決められた圧力にもたらされる操作をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

室 ( 6 , 1 0 6 ) が開放されており、支持体のための入口領域及び出口領域を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

室 ( 2 0 6 ) がその端の両方で閉じられていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

支持体 ( 2 ) が絶縁性であり、それ自体が誘電バリアーを形成することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

支持体 ( 2 ) が導電性であり、それ自体が電極を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

設備の電力が少なくとも 5 0 0 k W を有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 0】

無機支持体 ( 2 ) 上に膜を蒸着するための設備であって、室 ( 6 , 1 0 6 , 2 0 6 ) ；室内に支持体を導入するための輸送手段 ( 4 ) 及び支持手段；H F 変圧器を含み、その二次側の端子に少なくとも二つの電極 ( 1 0 , 1 1 0 , 2 1 0 ) が接続され、前記電極が支持体 ( 2 ) の各側上に配置される、少なくとも 2 0 0 k W の安定高電圧高周波電力供給源；少なくとも二つの電極 ( 1 0 , 1 1 0 , 2 1 0 ) の間に配置された少なくとも一つの誘電バリアー ( 1 4 , 1 1 4 ) ；有効電力 / 無効電力の比を高めることができる H F 変圧器の上流に配置された電力供給調整 / 制御手段；反応性物質を室 ( 6 , 1 0 6 , 2 0 6 ) 内に導入するための手段 ( 8 , 1 0 8 , 2 0 8 ) ；及び残留物質を抽出するための手段を含む設備において、調整可能なインダクタ ( L ) が、少なくとも二つの電極を含む回路と並列に変圧器の二次回路に配置され、この調整可能なインダクタ ( L ) の特性が、電極 ( 1 0 , 1 1 0 , 2 1 0 ) 間に発生される電圧と高電圧源によって送出される全電流との間の位相シフトを調節することができるようなものであり、変圧器の一次側に配置された電力供給調整手段、及びインダクタ ( L ) を制御するための手段が、電極間に電流が流れる時間を延ばす高調波を生成することができることを特徴とする蒸着設備。

【請求項 1 1】

室 ( 6 , 1 0 6 ) がその端の両方で開放されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載の蒸着設備。

【請求項 1 2】

10

20

30

40

50

室(206)がその端の両方で閉じられていることを特徴とする請求項10に記載の蒸着設備。

【請求項13】

室(6,106)がフロートガラス製造ライン内に含まれ、支持体支持手段が熔融スズの浴(4)を含むことを特徴とする請求項10又は11に記載の蒸着設備。

【請求項14】

熔融スズの浴(4)が電極(10)の一つを構成することを特徴とする請求項13に記載の蒸着設備。

【請求項15】

請求項10または11に記載の蒸着設備において、それがアニール炉を含む製造ライン内に含まれ、室が前記アニール炉に配置され、支持体支持手段が少なくとも一つのローラを含むことを特徴とする蒸着設備。

10

【請求項16】

請求項10または11に記載の蒸着設備において、それが調質ライン内に含まれることを特徴とする蒸着設備。

【請求項17】

請求項10,11及び13のいずれかに記載の蒸着設備において、それが低圧で作用する蒸着ライン内に含まれることを特徴とする蒸着設備。

【請求項18】

プラズマは、膜が支持体の各側上に同時に蒸着されるような方法で支持体の各側上にある二つの別個の領域で発生されることを特徴とする請求項10~12,15~17のいずれかに記載の蒸着設備。

20

【請求項19】

請求項10~18のいずれかに記載の蒸着設備において、インダクタが以下のものを含むことを特徴とする蒸着設備：

- マンドレル(24)のまわりに巻かれる、互いに絶縁された導電性要素(30)の束からなるコイル(22)；
- このマンドレル(24)内に配置されかつこのマンドレル(24)から絶縁された磁気プランジャー芯(26)；
- プランジャー芯(26)に接続された位置決め装置(28)；
- プランジャー芯(26)を位置決め装置に接続する絶縁接続手段；及び
- マンドレル(24)に対して磁気プランジャー芯(26)の位置を調整するように位置決め装置に作用することができる制御システム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機支持体の上に膜を蒸着し、前記支持体の特性を変更するための方法に関する。特に、本発明は、ガラスプレート上に膜を同時に蒸着することを目的とする。

【0002】

また、本発明は、問題の方法を特に連続的に適用するための設備に関する。

40

【背景技術】

【0003】

様々な支持体の上に薄膜被覆を蒸着するために様々な方法が使用される。それらは特に、エネルギーが所望の化合物を生成するため及び/又はそれらを支持体に結合するために生成される方法によって異なる。

【0004】

薄膜被覆の蒸着は、電子工学、耐腐食性及び摩擦被覆、例えば耐火膜(チタン又はアルミニウム窒化物、炭化物及び酸化物)、光学特性(反射防止、太陽光保護、フィルターなど)を有する被覆、他の特別な表面特性(抗微生物、自己クリーニング、親水性、疎水性など)を与える被覆、及び様々な用途(光電池、LED、OLED、有機光電池など)の

50

ための導電性酸化スズ膜のような種々の用途に使用される。

【0005】

問題の支持体は様々なタイプ、例えばガラス、鋼、セラミック、有機ポリマー、熱可塑性プラスチックなどからなるものであることができる。

【0006】

特にガラス分野において適用可能な薄膜蒸着技術は次の四つに主に分類されることができる：ゾルゲル；磁気スパッタリング；熱分解噴霧；及びCVD（化学蒸着）。

【0007】

CVDは、熱い支持体上に前もって蒸発された化学的反応体又はプリカーサを送ることにあり、その反応体及びプリカーサは、熱い支持体と接触すると熱分解によって分解する。

10

【0008】

この方法はフロートガラスの製造時にオンラインで広く適用される。

【0009】

従って、薄膜（数十又は数百nmのオーダーの厚さ）、特に酸化物が得られる。得られた膜は緻密で高純度である。一般に、それらは化学的にかつ機械的に極めて安定している。蒸着速度は高い。

【0010】

しかしながら、蒸着されることができる材料の範囲は限定される。なぜならば揮発されることができるかガラス製造者に利用可能な温度範囲（500～750）内で熱分解するプリカーサを見つけることは難しいからである。

20

【0011】

支持体温度を回避し、それゆえCVDで使用されうるプリカーサの範囲、従って蒸着されうる材料の範囲を広げる一つの可能な方法は、通常のCVD（任意選択的に低温）をプラズマ装置と組み合わせることである。

【0012】

PECVD（プラズマ化学気相成長法）はいかなるプラズマを使用して適用してもよく、コールドプラズマ（平衡でない）又は熱プラズマ（平衡）を使用してよい。

【0013】

コールドプラズマが一般に好ましい。プラズマの活性種（電子、イオン、準安定など）は一般的には数eVのエネルギーを持ち、従って化学プリカーサの解離又は活性化を起こしうる。

30

【0014】

非平衡プラズマを維持するために、減圧で作用することが必要であることが多い。それゆえ、最も知られたPECVD技術は低圧プラズマを使用する。

【0015】

しかしながら、工業的な目的のためにこの方法を適用するために、コストを最小にすることが必要である。それゆえ、低圧プラズマ技術を大気圧に近い圧力範囲内で操作するプラズマ技術に移すことに工業的製造者の一部の関心が大きくなっている。

【0016】

様々なプラズマタイプがプラズマ技術において知られている：  
「グロー放電プラズマ」又は均一プラズマは、極めて均一な薄膜被覆の蒸着を可能にし、相対的に低いエネルギーレベルを要求する。しかしながら、それは長く、安定させるために制限された周波数領域内に制限されなければならない。それはまた、薄膜種の種類をより制限する。プラズマのエネルギーレベルを上げることは電気アークの発生を起こしうる。電極間に誘電プレートを配置することはグロー放電と電気アークの間の中間状態を得ることを可能にする。その状態は「フィラメント状態」と呼ばれる。フィラメントは本質的に不安定であるが、高エネルギーレベルを担持し、処理の時間の減少、従って支持体のスピードの加速を可能にする。他方、それらのランダムな製造のため、材料の逆説的に均一な蒸着速度が得られ、微小放電の極めて高い数値（一般的には $10^6 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ ）が所

40

50

定の領域の1サイクル時に生成される。

【0017】

通常のCVD処理方法の潜在的な可能性を大気圧プラズマ法の潜在的な可能性と合体させる努力がなされている。我々の選択は誘電バリヤー放電(DBD)を使用することであった。これは、他のプラズマ法に対して、低圧及び大気圧の両方で操作し、大きい領域に対して連続的な処理を可能にする利点を有する。それは1メガワットまでのオーダーの有効電力を生成することを意味する。

【0018】

かかる方法は、プラスチックを被覆するために例えばWO2005/113856においてずっと低い電力範囲について記載されている。WO2004/013376は光触媒TiO<sub>2</sub>膜の蒸着のための専用のプラズマCVD法を記載する。この方法は、蒸着された被覆のグロー放電プラズマ後処理を要求する。

【0019】

引用された両ケースにおいて、方法はあまり良くないエネルギー効率を持つ主要な欠点を有する。発生した電力のほとんどは純粋な損失として散逸される。問題は大部分において放電回路の容量インピーダンスに起因する。その容量インピーダンスは電極間の距離(結果として電極とそれらの間に配置された支持体との間の距離)が大きいほど高い。

【0020】

JP2006/316299は、様々な組成の膜で両側被覆するための設備を記載する。

【0021】

WO2007/089146は感熱性の表面(三酢酸セルロース)のグロー放電モードでの処理のための装置を記載する。伴なわれる電力レベルは相対的に低い(300~800W)。この装置は特定の電力供給タイプ(パルスパワー発生器)を使用する。インピーダンスは、誘導コイルを並列及び直列に使用するだけのために、負荷を安定化させるのではなく、プラズマ放電で発生したプリカーサの分裂の程度を高めるために使用される。

【0022】

JP2007/273915は、二次側にRLC回路を与えられた低電力(500W)真空プラズマ処理法を記載する。著者は、回路の共振に接近するのを補償するとき処理の効率が良好になることを報告する。

【0023】

EP511044は、ガラス容積の一方の側だけの上に蒸着するための設備を記載する。

【発明の概要】

【0024】

本発明の第一目的は、DBD法を使用して無機支持体上に膜を蒸着するための高電力設備のエネルギー効率を改良することである。

【0025】

別の目的は、エネルギー効率を不当に劣化させずに蒸着の効率を改良することである。

【0026】

本発明の別の目的は、この改良が様々なタイプの製造によって課される条件、特に様々な厚さの支持体、異なる膜のタイプなどにかかわらず、その効率を維持することを確実にすることである。

【0027】

本発明の一つの主題は、無機支持体の上に膜を蒸着するための方法において、それが以下の操作を含むことを特徴とする方法である：

- 支持体を反応室内に導入するか、又は支持体を反応室内で走行させる、但し、反応室は少なくとも二つの電極が配置され、少なくとも一つの誘電バリヤーがこれらの少なくとも二つの電極の間に配置される；

- HF変圧器を含み、その二次側の端子に少なくとも二つの電極が接続される振幅及び周

10

20

30

40

50

波数安定電力供給源を使用する；

- 安定高周波電圧をこの変圧器の二次回路に発生する、但し、前記電圧は、少なくとも二つの電極の間にフィラメント状プラズマを発生するようなものである；
- 少なくとも二つの電極を含む回路の固有インダクタと並列に配置された調整可能なインダクタ(L)を使用して、変圧器の二次側に発生される電圧と電流の間の位相シフトを減少する；
- 混合物を反応室内に導入する、但し、前記混合物の組成は、プラズマと接触すると、それが分解し、支持体の対応する側上に膜として蒸着されることが出来る種を生成するようなものである；
- 安定電力供給源によって送出される電圧及び/又は周波数、及び/又は少なくとも二つの電極を含む回路と並列に配置された調整可能なインダクタ(L)のインダクタンスを、有効電力/無効電力の比を高めるように方法の開始時又は方法の間に適合する；
- 発電機回路によって送出される電圧及び/又は周波数、及び/又はインダクタ(L)のインダクタンスを、放電を維持するための電圧より高い電圧を持つ時間、結果として電極間に電流が流れる時間を延ばす高調波の生成を促進するように適合する；及び
- 支持体を、前記支持体の少なくとも一方の側上に所望の厚さの膜を得るのに十分な時間の間、室内に保持する。

10

【0028】

本発明の方法は「工程(steps)」よりむしろ「操作(operations)」に関して規定され、即ち、操作の連続は操作が上で示された順序で必ずしも実施される必要がないことに注意されるべきである。

20

【0029】

本発明の方法の第一利点は、フィラメント状プラズマによって供給されるエネルギーが微細に調整されることができ、それによって多くの種類の組成を有する膜が蒸着されることを可能にすることである。

【0030】

この実施形態の利点は、高調波の意図的な発生にかかわらず、回路内へのインダクタの導入が設備の力率を改良し、従ってその効率をかなり高めることである。この実施形態の別の利点は、蒸着された膜の特性をなお改良しながら、高い蒸着速度を得るために十分な活性エネルギーを発生できることである。

30

【0031】

好ましい実施形態によれば、三次及び五次の高調波が本質的に促進される。

【0032】

この実施形態の一つの利点は、同じ消費電力に対して、方法の効率が大きく改善されることである。

【0033】

有利な実施形態によれば、方法は以下の操作をさらに含む：電極の位置及び/又は構成は、最適な反応特性を得るように変化される。特に、これらの基準は電気回路の特性を変化するように使用され、それゆえそれらは電流の構成に影響を持つ。

【0034】

40

有利な実施形態によれば、方法は、室内の雰囲気は予め決められた圧力にもたらされる操作をさらに含む。

【0035】

好ましい実施形態によれば、室は開放されており、支持体のための入口領域及び出口領域を含み、それによって本発明の方法を連続表面処理操作に一体化させることができる。

【0036】

有利には、支持体は絶縁しており、それ自体が少なくとも二つの電極の間に配置された誘電バリアーを形成する。さらに、もし支持体が代わりに導電性であるなら、これはそれ自体電極の一つを構成してもよい。

【0037】

50

混合物は好ましくは噴霧液、ガス又は反応性粉末の形で反応室内に導入される。

【0038】

設備の電力は好ましくは少なくとも100kW、より好ましくは少なくとも200kWである。好ましくは、設備の電力は少なくとも500kWである。実際には、設備の電力は1MW以上までの電力を達成することができる。

【0039】

本発明の別の主題は、無機支持体上に膜を蒸着するための設備であって、室；室内に支持体を導入するための輸送手段及び支持手段；HF変圧器を含み、その二次側の端子に少なくとも二つの電極が接続され、前記電極が支持体の各側上に配置される安定高電圧高周波電力供給源；少なくとも二つの電極の間の少なくとも一つの誘電バリアー；有効電力/無効電力の比を高めることができるHF変圧器の上流に配置された電力供給調整/制御手段；反応性物質を室内に導入するための手段；及び残留物質を抽出するための手段を含む設備において、調整可能なインダクタが、少なくとも二つの電極を含む回路と並列に変圧器の二次回路に配置され、この調整可能なインダクタの特性が、電極間に発生される電圧と高電圧源によって送出される全電流との間の位相シフトを調節することができるようなものであり、変圧器の一次側に配置された電力供給調整手段、及び/又はインダクタを制御するための手段が、電極間に電流が流れる時間を延ばす高調波を生成することができることを特徴とする蒸着設備である。

10

【0040】

有利な実施形態によれば、室はその端の両方で開放されており、それによって蒸着工程を連続製造設備内に組み込むことを可能にする。本発明では、室は有利にはフロートガラス製造ライン内に含めることができ、支持体の支持手段は熔融スズの浴を含む。

20

【0041】

有利な実施形態によれば、熔融スズの浴は電極の一つを構成する。

【0042】

有利な実施形態によれば、設備は、アニール炉を含む製造ライン内に組み込まれ、室はこのアニール炉に配置され、支持体の支持手段は少なくとも一つのローラを含む。

【0043】

有利には、プラズマは、膜が支持体の各側上に同時に蒸着されるような方法で支持体の各側上に一つずつある二つの別個の領域で発生されることができる。

30

【0044】

有利な実施形態によれば、設備はインダクタを含む。このインダクタは、マンドレルのまわりに巻かれる、互いに絶縁された導電性要素の束からなるコイル；このマンドレル内に配置されかつこのマンドレルから絶縁され、インサートによって複数の区域に分割された磁気ブランジャー芯；ブランジャー芯に接続された位置決め装置；ブランジャー芯を位置決め装置に接続する絶縁接続手段；及びマンドレルに対する磁気ブランジャー芯の位置を調整するように位置決め装置に作用することができる制御システムを含む。

【図面の簡単な説明】

【0045】

本発明の他の利点及び特徴は、図を参照して本発明の特別な実施形態の以下の詳細な記述から明らかになるだろう。

40

【0046】

【図1】図1は、ガラス支持体上に膜を蒸着するための設備の概略側面図である。

【0047】

【図2】図2は、プラズマ形成前の図1の設備のための等価な回路図である。

【0048】

【図3】図3は、プラズマ生成後の図1の設備のための等価な回路図である。

【0049】

【図4】図4は、本発明による設備のための等価な回路図である。

【0050】

50

【図5】図5は、従来の電圧／電流のオシログラムである。

【0051】

【図6】図6は、設備に特有の電圧／電流のオシログラムである。

【0052】

【図7】図7は、本発明の設備のための電力供給システムのより詳細な等価な回路図である。

【0053】

【図8】図8は、本発明によるガラス支持体上への膜蒸着のための両端で開放している設備の一つの実施形態の概略側面図である。

【0054】

【図9】図9は、絶縁支持体の場合の設備の一実施形態の概略側面図であり、それは、蒸着室で一般に行われる条件下で、支持体自身が誘電バリアーを形成し、それによって追加の誘電バリアーを使用しない可能性を与える。

【0055】

【図10】図10は、本発明による設備のための誘導コイルの概略側面図である。

【0056】

【図11】図11は、図10に示された誘導コイルに使用される巻線のストランドの横断面図である。

【0057】

図面は必ずしも縮尺通りではない。

【0058】

一般に、同様の要素は図において同様の参照番号によって示される。

【発明を実施するための形態】

【0059】

図1は、本発明による設備の概略図であり、それはここでは「フロートガラス」法によってガラスの連続製造に適用される。特に、処理室は熔融スズの浴の上に配置される。上に表面層を蒸着することを意図される支持体はここでは液体スズの浴4の上を移動するガラス2の連続キャストシートである。移動の方向は図においてシートの平面に対応する。その走行移動中、ガラスシート2は、端の両方（入口及び出口）が開放された「室」6に入る。良く知られたCVD技術を使用して、反応性混合物8が室6内に導入される。反応体を導入する方法（図1においては向流）は例示によって与えられることに注意されるべきである。他のいかなる形態の導入方法（支持体に垂直など）も除外しない。

【0060】

凝固したガラスシート2はまだ比較的高い温度にあるので、それは所望の組成の膜の蒸着を促進する追加の熱エネルギーを混合物8に与える。設備の位置に依存して、ガラスシートの温度は600～750であるだろう。反応のために利用可能なエネルギーをさらに増加するために、二つの電極が室6に配置される。これらの電極の一つは液体スズの浴4（アースされている）以外に何もなく、他の電極10はガラスシート2の走行方向に垂直な軸に沿って延びる。図1に描かれた電極の形状は例示によって与えられる。他のいかなる幾何学的形状も除外されない。

【0061】

高周波高電圧がこれらの電極4, 10の間に適用されるので、（平行線によって概略的に示される）プラズマ12が発生され、それから室内に導入される反応体8は高いエネルギーを引き寄せ、多くの種類の化合物がガラスシートの上に蒸着されることを可能にする。電圧は好ましくはピーク間で1kV～200kVであり、より好ましくはピーク間で5kV～100kVであり、さらにより好ましくはピーク間で10kV～40kVである。周波数は好ましくは10kHz～1000kHzであり、より好ましくは20kHz～400kHz、さらにより好ましくは50kHz～200kHzである。

【0062】

二つの電極間に電気アークを直接形成する危険の可能性を低下するために、誘電バリア

10

20

30

40

50

－ 1 4 を二つの電極 4 及び 1 0 の位置間で室に配置してもよい。室 6 は開放タイプであるので、蒸着工程によって発生した熱分解残留物及びダストを除去する強力な抽出手段を使用することも必要である。溶融スズの浴において上述したことは必要な改良を加えてアニール炉に適用し、溶融スズの浴は例えばローラと地面の間に配置された金属電極で置換されることは言うまでもない。この状況において、支持体の温度は 2 0 ~ 6 0 0 で変化させることができる。

#### 【 0 0 6 3 】

このタイプの方法において一般に起こる問題は、実験段階から工業生産まで拡大することを望むときにいつでも、プラズマを発生するために消費されるエネルギーに対して得られる低い効率である。結果として、この効率は、方法をエネルギー的に有利にするだけでなく、蒸着された膜の特性を改良しながら高い蒸着速度を得るために十分な活性エネルギーを発生することができるように改良されなければならない。それゆえ、エネルギーに關与する全てのファクターの徹底的な研究が企てられ、それによって問題の設備を図 2 及び 3 に示すような二つの等価な回路図に極めて概略的に限定できるようになった。

10

#### 【 0 0 6 4 】

図 2 は、点弧前の設備のための極めて簡略化した等価な回路図であり、高い電圧が電極 4 , 1 0 間に適用される。室 6 において放電を設置することは、並列及び直列で容量、即ち  $C_p$  (寄生抵抗  $R_p$  と並列に寄生容量)、 $C_d$  (誘電体の容量)、 $C_v$  (ガラスの容量) 及び  $C_g$  (ガスの容量) を加えることに本質的に相当する。

#### 【 0 0 6 5 】

図 3 は、プラズマが発生されるときと同じ回路図を示す。このときに、 $C_g$  は抵抗  $R_g$  によって分路を作られ、それはプラズマの抵抗を表す。

20

#### 【 0 0 6 6 】

放電がない場合 (即ち、電極間で適用される電圧が点弧電圧以下である限り)、 $R_g$  の値は極めて高く、電源によって送出される全電流は実際には純粋に容量性であり、反応部は上部電極及び/又は下部電極の絶縁体の誘電損失に及び支持体に本質的に依存する。放電時、プラズマを通して流れる「有用な」電流  $I_g$  は常に、その容量性成分と比較して低いままである。それゆえ、電圧源の使用は限定され、送出される電力は極めて高い無効電流を生成する際に消失され、一方、放電に「ワット化された」(同相)電力を送出する有効成分 ( $P_w = R_g I_g^2$ ) だけが有用である。

30

#### 【 0 0 6 7 】

まずワット化された電力の不足を補償するために、設備と並列に「エネルギーリザーバ」として作用する誘導コイル  $L$  を配置することが考えられ、容量性負荷によって吸収されるエネルギーと反対の位相で電流を発生することができる。これは、關与するエネルギーのほとんど完全な回収を可能にする。それゆえ、図 4 に示された等価な回路図が得られる。

#### 【 0 0 6 8 】

しかしながら、このタイプの補償は例えば電流分布線と並列に誘導コイルを配置することによって得られた補償と似ていないし、ポリマーシートを被覆するために使用されるような比較的低い電力のプラズマ (グロー放電プラズマ) を発生するための設備とも似ていないことが指摘されるべきである。これは、ここで関係するものが配電網の場合のように固定された容量性成分ではなく、周波数 (ここではキロヘルツ周波数)、支持体の厚さ、及び室内に導入される反応体 (それはガス及びプラズマなどの電気及び誘電特性の変動を誘発する) に従って著しく変動可能な負荷であるためである。結果として、高電圧で高電力設備 (数百 kW のオーダ) で発生した負荷条件に耐えることがもちろんできるだけでなく、各タイプの製造時に課された条件に従って相対的に細かく調整される可能性を持つことができる、極めて特別なタイプの誘導コイルを使用することが必要である。これは、生じた負荷が特に様々な方法パラメータ、例えば反応体の性質、ガラスの厚さ、ガス間隙などによって変化するためである。ガス間隙は好ましくは 0 . 5 mm ~ 1 0 0 mm、より好ましくは 1 mm ~ 2 0 mm、さらにより好ましくは 3 mm ~ 6 mm である。

40

50

## 【 0 0 6 9 】

確固とした具体的な方法で本発明の方法を使用する可能性を示す様々な試行は、この方法の有利な予期せぬ結果を輝かせるようにもたらした。

## 【 0 0 7 0 】

図5は、別の現象がD B Dプラズマ膜蒸着設備の凡庸な効率に対して部分的に関係することを示す。H F高電圧が各半周期で適用されるとき、適用される電圧が点弧電圧 $V_1$ 以上である期間 $t_1$ にわたってのみ放電が維持されることが出来る。この時間間隔は上記のパラメータに密接に関係する。もちろん、この現象は各半周期で繰り返される。それゆえ、方法の効率は半周期の長さに対する $t_1$ の比率によって制限される。

## 【 0 0 7 1 】

フーリエの法則によれば、もし電力源が非線形双極子を供給するなら、生じた電流は線形とはならず、複雑な形となり、それは幾つかの曲線の重ね合わせ、即ち「基本」周波数及び高調波の合計を有するものに分解されうる。

## 【 0 0 7 2 】

本ケースでは、回路に誘導コイルを挿入することにより、図6に示すように、プラズマを通る電流の流れに相当する曲線のゆがみを生じることが見いだされた。この曲線はフーリエ級数の原理を使用して基本周波数と高調波の級数に分解されることができ、その最も有意なものはそれらの振幅のために第三及び第五の奇数高調波である。図6でわかるように、電流に相当する曲線は、図5に示された曲線で観察される時間間隔 $t_1$ よりずっと長い時間間隔 $t_2$ にわたって一種の「平坦 ( p l a t e a u )」を有する。この時間間隔の長さは回路の特性、特にV H V変圧器の二次側に配置されたインダクタLのインダクタンス及び周波数を変化することによって最適化されることが出来る。結果として、本発明の設備では、好適な特性の調整可能な誘導コイルを挿入することによって、全ての他のものを等しいとした場合に、有効電力の増加だけでなく、長い放電時間、結果としてずっと良好なエネルギー効率を得ることが出来る。

## 【 0 0 7 3 】

図7は、図4に描かれたものより完全な等価な回路図を示し、設備自体の従来技術と比較した場合の特徴をさらに良好に示す。この回路図を参照すると、安定しかつ最適に補償された電圧/電流曲線 ( c o s ) を持つことを可能にする全ての調整 ( フィルタリング、補償など ) が供給変圧器602の一次側601で本質的に実施されることがわかる。結果として、この変圧器602の二次回路604の図6に示された位相シフトを達成するために必要な唯一の調整手段は、プラズマ発生器と並列に配置されかつ極めて高い電圧で作用するように特別に設計された可変誘導コイル606である。

## 【 0 0 7 4 】

それゆえ、電力供給は次の方法で制御される：インバータ608 ( それはD C供給電流をA C電流に変換する )、並列発振回路、及び操作周波数を調整しかつ正確な有効電力を与えるための可変誘導コイルL V 1からなる非周期的発電機が使用される。極めて高い電力変圧器の一次回路には、電力制御装置610及びその関連安全回路 ( P / S ) 612が配置されている。

## 【 0 0 7 5 】

図7に示された回路図のおかげで、その後、L V 2、C r及びC pによって形成された負荷が安定なプラズマを半周期についてかなりの長い時間維持することができる三次及び五次高調波を促進するように非線形のままであるような方法で誘導コイルL V 2のインダクタンスを調整することは極めて簡単である ( 図5及び6参照 )。

## 【 0 0 7 6 】

それゆえ、変圧器の一次側601及び二次側604でそれぞれ実施される操作は明らかな矛盾で作用する。その目的は、まず ( 一次側で ) 設備のc o s を増加すること ( それによってその見掛けの効率を増加すること ) であり、さらに、二次側で、この最適値が高調波を発生するように低下され、それは逆説的にプラズマ蒸着の効率を増加する。

## 【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

もし二次回路内に挿入される極めて高い電力誘導コイルが極めて高い電圧まで上げられることが加えられるなら、かくして設計された設備は当業者には逆説的な一連の特徴を含む。

【 0 0 7 8 】

有効電力は好ましくは少なくとも 10 %、より好ましくは少なくとも 25 %、さらにより好ましくは少なくとも 50 % 増加される。放電時間は好ましくは少なくとも 15 %、より好ましくは少なくとも 30 %、さらにより好ましくは少なくとも 60 % 増加される。誘導コイルの「最適な」インダクタンスを決定するために、(変圧器を含む)電力供給回路の固有インダクタンスを考慮することが必要であり、前記固有インダクタンスは必ずしも無視できないことが注意されるべきである。電力供給回路がそれ自身の共振周波数を持つので、L のインダクタンスはある条件下では大きく減少されてもよい。

10

【 0 0 7 9 】

当業者は、変圧器 602 の巻き数を減らし、従ってその全体のサイズもかなり減らすことによって VHV を得るように一次回路において容量電圧 3 倍器 ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ) を使用することもできることは言うまでもない。

【 0 0 8 0 】

記載した方法の利点のうち、以下のものが述べられうる：

- 蒸着効率の向上のため、使用される化学反応体の量を減らすことができる。結果として、製造コスト及び環境に対する衝撃の低下を別として、設備の汚れが少ないことが観察され、それによって追加のコストの節約が行なえる；
- 蒸着速度が高くなり、結果として処理時間が少なくなる。結果として、高いスピードで移動する支持体が連続的に処理されることができ。逆に、処理室の幅は減少され、従って無視できない空間の節約が行なえる。最後に、単一の通過ですっと厚い膜を得る可能性があり、それは特にこれらの膜の特性の見地から有利であることが証明されうる；
- プリカーサの良好な分解がプラズマ内で起こる反応時に観察される。結果として、膜中の有機残留物の存在が避けられる。さらに、蒸着された膜はより緻密で、良好に結晶化され、従って蒸着された膜の光学的及び機械的特性の両方が改良される；
- 膜の形で支持体上に蒸着される様々な種を増加することもでき、再び環境的な衝撃が少ない。

20

【 0 0 8 1 】

最後に、図 8 に示されるように、特性の賢明な選択によって、ガラス 2 の両側上にそれぞれの上に異なる種が蒸着される場合であっても同時に作用することもできる。なぜならば様々なトリック(物理的分離又は抽出装置を好適に配置する)を使用して二つのプラズマ領域(112, 212)においてガラス 2 の各側上に異なる反応性物質 108, 208 を導入する可能性があるからである。さらに、被覆される支持体 2 と誘電体(14, 114)で覆われた二つの電極(110, 210)の間の距離はまた、所望の蒸着基準に従って調整されてもよい。かかる設備のための等価な回路図はより複雑であること、そして本発明による設備の調整可能なインダクタ特性の存在によってのみその特性を制御することができることは言うまでもない。加えて、直列でコンデンサとして作用する二つの間隙の存在は先験的に放電電流を減らし、従って本発明の利益を減らす。

30

40

【 0 0 8 2 】

ガラスのプレカット容積のように不連続な支持体に関する開放した設備に、必要な変更を加えて連続ガラスキャスト設備のために上述したことを適用することは言うまでもない(設備は例えば強化ライン内に組み込むことができる)。図 8 の室は、別個のガラス容積上に不連続な膜を蒸着する方法のために設計された閉鎖室によって置換されることができる。この場合において、一つ又は二つの閉鎖装置は大気圧で作用することを可能にするか、又は大気圧から十分に離れた圧力(一般的には、 $10^{-1} \text{ Pa} \sim 110 \text{ kPa}$ )で作用することを可能にする(図 1 に示された設備の場合において、周囲圧力から離れて移動するために強力な抽出装置を使用することが必要である)。減圧で操作する方法の場合には、反応体(108, 208)は、操作者の健康をいかなる点でも危険にさらすこと

50

なしに、低い蒸気圧を有するもの及び／又は毒性の強いものを使用することができる。かかる設備は例えば磁気スパッタリングタイプの低圧で作用する膜蒸着ライン内に組み入れることができる。

【 0 0 8 3 】

支持体の両側でフィラメント状プラズマを発生することと関連した利点は多数ある。実際、両側を処理された支持体に対する技術的適用の数はずっと増加している。

【 0 0 8 4 】

図 9 は、図 7 に示された設備の変形例である。もし支持体が絶縁性であるなら、追加の誘電体 ( 1 4 , 1 1 4 ) をなしで済ますことができる。

【 0 0 8 5 】

図 1 0 は、本発明の設備のための補償誘導コイル 2 0 の一実施形態の簡略図である。この誘導コイル 2 0 は、マンドレル 2 4 のまわりに巻かれた巻線 2 2 から本質的に作られる。その端子を横切る電圧は 6 0 k V であってもよいので、巻線を支持するマンドレルのために使用される材料の選択は極めて重要である。有利には、AccuIon が使用された。制御システムによって制御された位置決め装置 2 8 に機械的に接続されかつ入念に絶縁されたプランジャー芯 2 6 はこのマンドレル 2 4 の内側に配置される。この誘導コイルが使用時に直面しなければならない特定の操作条件に照らすと、その実際の構成における一連の新機軸が採用される。従って、巻線 2 2 は一束の銅線 3 0 で作られ ( 図 1 1 参照 )、それは ( 表皮効果を考慮して ) H F 電流のための流れ断面を増加し、かつ加熱を減らすように絶縁されている。従って、5 0 個の相互に絶縁されたストランドからなる導電体の束を製造することによって全 H F 電流を 5 0 の数で割ることができる。巻きピッチは、巻き間のアーク放電の危険ができるだけ低いように固定される。それゆえ、単一層から作られる巻線が好ましいが、それは装置全体が大きいという結果を招く。磁気芯 2 6 の位置、それゆえ誘導コイル 2 0 のインダクタンスは、この操作が操作者に対する危険なしで実施されるように遠隔制御によって調整される。

【 0 0 8 6 】

本発明は上で示しかつ記載された例示的实施形態に制限されないことは当業者に明らかである。本発明は、新規な特徴の各々及びそれらの組み合わせを含む。参照符号の存在は限定と見なすことはできない。用語「含む、備える ( c o m p r i s e s ) 」又は用語「含む ( i n c l u d e s ) 」は、述べられたもの以外の他の要素の存在をいかなる点でも除外できない。要素を導入するための不定冠詞 ( 「 a 」 又は 「 a n 」 ) の使用は複数のこれらの要素の存在を除外しない。本発明は特定の实施形態に関して記載され、それは純粹に例示であり、限定であると見なしてはならない。

10

20

30

【 図 1 】

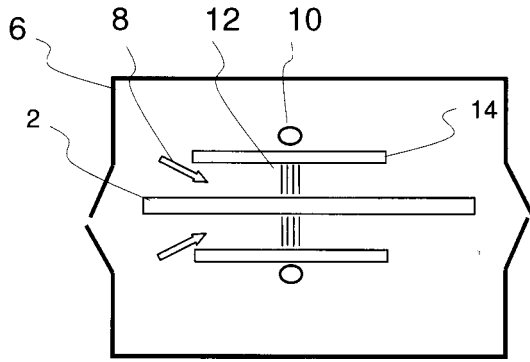


Fig. 1

【 図 2 】

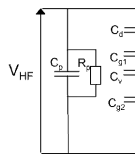


Fig. 2

【 図 3 】

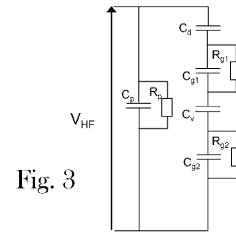


Fig. 3

【 図 4 】

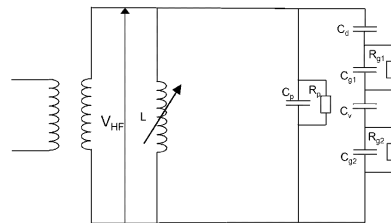


Fig. 4

【 図 5 】

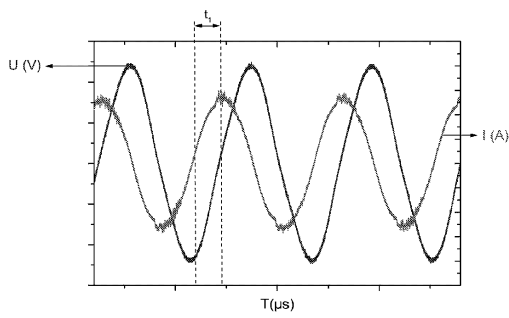


Fig. 5

【 図 6 】

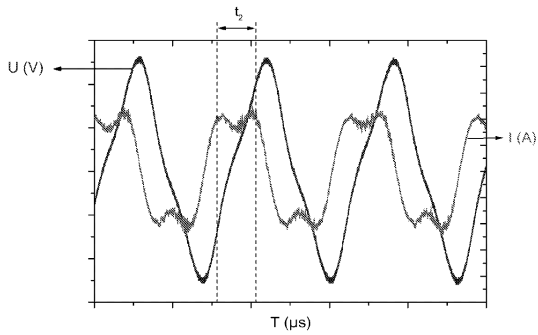


Fig. 6

【 図 7 】

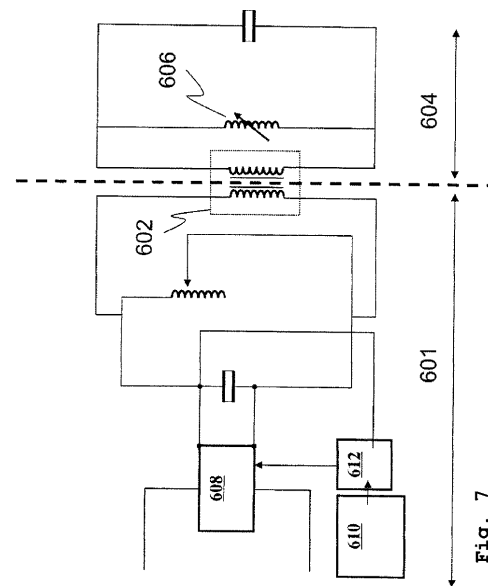


Fig. 7

【 図 8 】

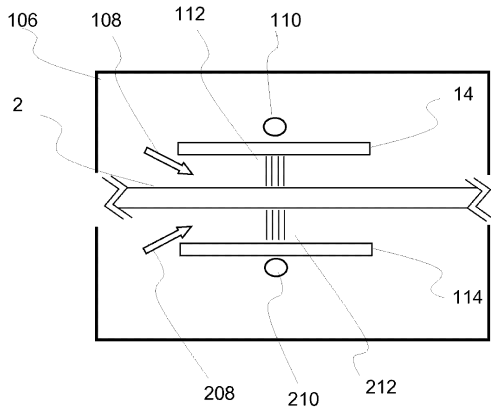


Fig 8

【 図 9 】

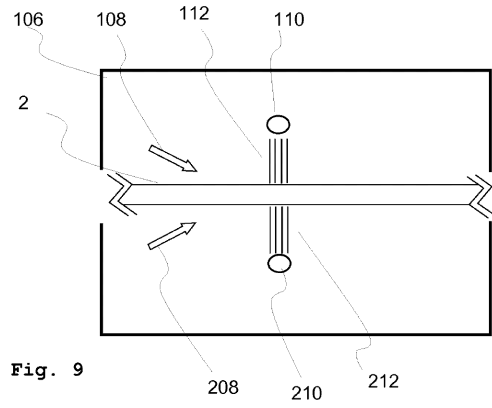


Fig. 9

【 図 10 】

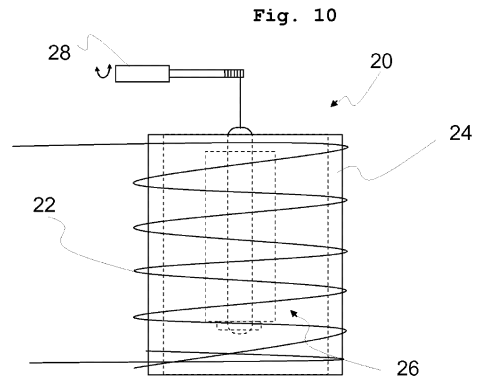


Fig. 10

【 図 11 】

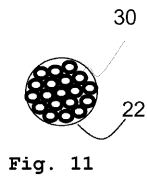


Fig. 11

---

フロントページの続き

(72)発明者 レクレルク, ヨセフ  
ベルギー, ベ - 1140 エヴェール, 64 - ベーテウー 14, リュ エドゥアール  
デコステル

(72)発明者 ミケル, エリック  
フランス, エフ - 57270 ウクカンゲ, 29, リュ アナトール フランス

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開平09 - 235193 (JP, A)  
特開2005 - 281718 (JP, A)  
特開2003 - 073836 (JP, A)  
特表2009 - 525381 (JP, A)  
特表2002 - 504749 (JP, A)  
特開2006 - 032303 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 16/509  
H05H 1/24  
H05H 1/46