

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/069487 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079322
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-239864 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東 誠二(HIGASHI, Seiji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN FILM

(54) 発明の名称: 薄膜形成方法

(57) Abstract: To improve the film formation rate when an alumina thin film is formed on a glass substrate using an atmospheric pressure CVD method. A method for forming an alumina thin film on a glass substrate using an atmospheric pressure CVD method, which is characterized in that an alumina thin film is formed on a glass substrate that is held at a temperature from 500°C to 800°C (inclusive) by supplying, onto the glass substrate, a starting material gas that contains aluminum chloride and an alcohol having 4 or less carbon atoms.

(57) 要約: 常圧 CVD 法を用いて、ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する際の成膜レートの改善。常圧 CVD 法を用いてガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する方法であって、塩化アルミニウムおよび炭素数 4 以下のアルコール類を含む原料ガスを 500°C 以上 800°C 以下の温度に保持したガラス基板上に供給して該ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成することを特徴とする薄膜の形成方法。



WO 2014/069487 A1

明 細 書

発明の名称：薄膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜形成方法に関する。具体的には、常圧CVD法を用いて、ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する方法に関する。

背景技術

[0002] アルミナ薄膜は優れた化学的、機械的な耐久性を持ち、また優れた電気絶縁性を持つことから、耐久性向上のための表面コートや導電膜間の絶縁コートとして広く用いられている。

また、薄膜系太陽電池を製造する際、該薄膜系太陽電池の透明基体をなすガラス基板と透明導電膜をなす酸化スズ膜との間に形成される中間屈折率層としても用いられている。

[0003] アルミナ薄膜を形成する方法として、スパッタリング法、スプレー法、CVD法などがある。スパッタリング法は高真空を必要とするため設備コスト面で不利であり、スプレー法を用いた場合、緻密な膜形成を行いにくい、数nmオーダーでの膜厚コントロールが難しいなどの欠点がある。一方、CVD法は真空から大気圧まで幅広い圧力条件下で成膜が可能である上、形成された膜は緻密であり、膜厚コントロールが容易にできるなど工業的成膜に向けた手法である。

[0004] CVD法でアルミナ薄膜を形成する場合、従来、塩化アルミニウム、二酸化炭素、水素の混合ガスを加熱した基板に吹き付けることにより行われている（非特許文献1参照）。

この方法は、二酸化炭素と水素の反応（ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ）により発生する水と、塩化アルミニウムとを反応させてアルミを生成させるものである。しかし、上記の水生成反応には、一般的に800～1000℃程度の高温が必要であり、ガラス基板の多くは軟化点を超えてさらに高温まで加熱することが必要となり良好なアルミナ薄膜を得られない課題がある。

[0005] 600℃以下の基体に、水蒸気と塩化アルミニウムを直接供給して、CVD法により、アルミナ薄膜を形成する方法が、非特許文献2に提案されている。しかしながら、特許文献1に開示されているように水蒸気と塩化アルミニウムは非常に反応性が高く、反応性の高さを利用してアルミナ微粉を作製するための原料として水蒸気と塩化アルミニウムを使用している。従って非特許文献2の方法では、基体に原料ガスが到達する前に、水蒸気と塩化アルミニウムとの反応が起こり、アルミナ微粉を形成して成膜レートが大幅に低下する、形成されるアルミナ薄膜にアルミナ微粉が混入して緻密な膜が得られない、アルミナ微粉によりCVD装置の排気ノズルが閉塞するなど、生産上深刻な問題を引き起こす。なお、上記の現象は、特に大気圧など圧力の高い環境でCVD法を実施した場合に、顕著である。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「CVDハンドブック」、化学工学会編、1991、朝倉書房、p636-642

非特許文献2：J. Electrochem. Soc. 2005, Volume 152, Issue 5, Pages C288-C293.

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開WO01/047812

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上述した従来技術における問題点を鑑み、常圧CVD法を用いて、ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する際の成膜レートの改善が課題となる。

課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者らは上記問題を解決するため、様々な原料系を探索したところ、塩化アルミニウムと所定の低級アルコール類とを原料として用いることに

より、常圧CVD法により成膜を実施した場合でも、高い成膜レートで、かつ、粉発生がほとんど無い成膜プロセスが実現できることを見いだした。

[0010] 本発明は、上記した知見に基づいてなされたものであり、常圧CVD法を用いてガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する方法であって、塩化アルミニウムおよび炭素数4以下のアルコール類を含む原料ガスを500℃以上800℃以下の温度に保持したガラス基板上に供給して該ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成することを特徴とする薄膜の形成方法を提供する。

[0011] 本発明において、前記原料ガスはさらに不活性ガスを含むことが好ましい。

また、本発明において、ガラス基板上に供給する前記原料ガスは、前記塩化アルミニウムと前記アルコール類とが予め混合されてなる原料ガスであってもよく、前記塩化アルミニウムを含有するガスと前記アルコール類を含有するガスとが前記ガラス基板の直上で混合されてなる混合ガスであってもよい。以下、前記塩化アルミニウムと前記アルコール類とが予め混合されてなる原料ガスを「プレミックス原料ガス」といい、前記塩化アルミニウム含有ガスと前記アルコール類含有ガスとがガラス基板の直上で混合されてなる混合ガスを「ポストミックス原料ガス」という。

[0012] プレミックス原料ガスを使用する本発明においては、プレミックス原料ガス中の塩化アルミニウムに対するアルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）は1以上6以下であることが好ましく、1.5以上4.5以下であることがより好ましい。

また、プレミックス原料ガス中の塩化アルミニウム濃度は0.02～6モル％であることが好ましい。

さらに、原料ガス中の水分濃度は2モル％以下であることが好ましい。

[0013] ポストミックス原料ガスを使用する本発明においては、ポストミックス原料ガスは、塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスとが、塩化アルミニウムに対するアルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）が4以上となる割合で混合されてなる混合ガスであることが好ましく、

4以上50以下となる割合で混合されてなる混合ガスであることがより好ましい。

また、ポストミックス原料ガスは、塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスとが、塩化アルミニウム濃度が0.02～6モル%となる割合で混合されてなるポストミックス原料ガスであることが好ましい。

さらに、ポストミックス原料ガスの水分濃度が2モル%以下であることが好ましい。

[0014] 本発明において、原料ガスが供給される前記ガラス基板の温度は500℃以上650℃以下であることが好ましい。

また、本発明において、前記原料ガスに含有されるアルコール類は、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよびブタノールからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

さらに、前記ガラス基板上に形成されるアルミナ薄膜の厚さは10～100nmであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、常圧CVD法を用いて、ガラス基板上に、高い成膜レートでアルミナ薄膜を形成することができ、アルミナ微粉の発生がほとんど無いため、緻密なアルミナ薄膜を形成できる。

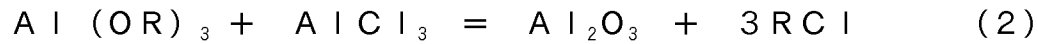
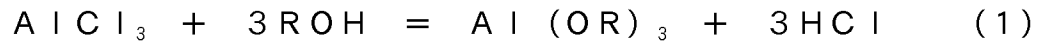
発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の薄膜の形成方法について説明する。

[0017] 本発明のアルミナ薄膜の形成方法においては、常圧CVD法を用いて、塩化アルミニウムおよび炭素数4以下のアルコール類を含む原料ガスを500℃以上800℃以下の温度に保持したガラス基板上に供給して該ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する。

上述したように、非特許文献1に記載の方法では、CVD法により、アルミナ薄膜を形成する際、二酸化炭素と水素との反応により発生する水と、塩化アルミニウムとを反応させてアルミナを生成させる。しかし、上記の水生成反応には、一般的に800～1000℃程度の高温が必要であった。

これに対して、本発明のアルミナ薄膜の形成方法では、下記式で示される塩化アルミニウムとアルコール類（ ROH で表す）との化学反応によってアルミナを形成させる。



上記の（１）の反応は、 200°C 以上で進行する。

一方、上記（２）の反応は、 300°C 付近から徐々に進行し、 500°C 以上で原料分解効率がほぼ 100% になるため原料使用効率が向上する。そのため、常圧ＣＶＤ法の実施時には、ガラス基板を 500°C 以上 800°C 以下の温度に保持すればよい。水蒸気と塩化アルミニウムを直接供給して反応させる非特許文献２に記載の方法では、反応速度が非常に速く、気相中にアルミナの微粉が発生するが、本発明では、上記（２）の反応が基板上で進行するため、アルミナ微粉はほとんど発生しない。

なお、ガラス基板を 800°C 以下の温度で保持するのは、ガラス基板の軟化点を大きく超えない温度域で、常圧ＣＶＤ法を実施するためである。したがって、常圧ＣＶＤ法のガラス基板の保持温度の上限は、使用するガラス基板により異なる。例えば、ソーダライムガラス基板を使用する場合、ガラス基板を 650°C 以下の温度で保持することが好ましい。

[0018] 本発明においてアルミナとは酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を意味し、常圧ＣＶＤ法で生成する酸化アルミニウムは通常アモルファスアルミナである。

本発明において塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）のガスとしては、塩化アルミニウムを気化させたもの、金属アルミニウムまたは酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物と塩素や塩化水素等の反応性塩素化合物とを反応させて発生させた塩化アルミニウムガス、などが使用される。

本発明において使用される炭素数４以下のアルコール類としては、アルコール性水酸基を１個以上有する炭素数４以下の有機化合物を意味し、ガスとして使用することより比較的低沸点の化合物が好ましい。炭素数４以下のアルコール類としては、 ROH （ R は炭素数４以下のアルキル基）で表される

炭素数4以下のアルカノールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、ブタノールなどが挙げられる。このうち、メタノール、エタノールおよびIPAは、アルミナ微粉の発生が特に少なく、かつ、安価であることから特に好ましい。原料ガス中の炭素数4以下のアルコール類としてはその2種以上を使用してもよい。以下、特に言及しない限り、炭素数4以下のアルコール類を単にアルコール類という。

本発明において不活性ガスとは、アルミナの生成反応を阻害するおそれがなく、アルミナの生成反応における温度等の条件下で分解や変質等のおそれのないガスをいう。不活性ガスは2種以上の成分からなってもよい。不活性ガスとなる物質の沸点はアルコール類よりも低沸点であることが好ましく、室温以下の沸点を有する物質が好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムやアルゴンなどの希ガス類、空気などが挙げられる。不活性ガスとしては特に窒素ガスが好ましい。また、後述のように、不活性ガスとしては水分の少ない不活性ガスを使用することが好ましい。

[0019] 本発明において、塩化アルミニウム含有ガスは、塩化アルミニウムガスを不活性ガスで希釈したガスであることが好ましい。具体的には、例えば、容器中の塩化アルミニウムを加熱し、不活性ガスをその容器に導入して不活性ガスで希釈した塩化アルミニウムガスを取り出すことによって、塩化アルミニウム含有ガスが得られる。塩化アルミニウム含有ガスは、配管内等の移送手段内で塩化アルミニウムの凝縮が生じない温度に維持されていることが好ましい。

アルコール類含有ガスはアルコール類単独のガスであってもよいが、アルコール類含有ガスもまたアルコール類を不活性ガスで希釈したガスであることが好ましい。具体的には、例えば、容器中のアルコール類に不活性ガスをバブリングし、不活性ガスで希釈したアルコール類ガスを取り出すことによって、アルコール類含有ガスが得られる。アルコール類含有ガスもまた、配管内等の移送手段内で液化しない温度に維持されていることが好ましい。

[0020] 本発明におけるプレミックス原料ガスは、上記塩化アルミニウム含有ガス

と上記アルコール類含有ガスを混合して得られる混合ガスであることが好ましい。この混合ガスはさらに不活性ガスで希釈してもよい。プレミックス原料ガスは、ガラス基板上に供給される以前に塩化アルミニウムとアルコール類が反応することは好ましくないので、配管内等の移送手段内で前記のように両者の反応が始まる300℃よりも低い温度、かつ塩化アルミニウム等の凝縮が生じない温度に維持されていることが好ましい。

[0021] 本発明における原料ガスとして前記プレミックス原料ガスを使用する場合、プレミックス原料ガス中における塩化アルミニウムに対するアルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）は特に制限はされず、アルミナ微粉の発生は抑制される。しかし、上記モル比が1よりも小さい場合には、成膜レートが遅くなるため、実用的な速度で成膜することが困難となりやすい。一方、上記モル比が6よりも大きい場合にも、成膜レートが遅くなるため、実用的な速度で成膜することが困難となりやすい。これは、反応に寄与しないアルコール類の量が増加して前記式（1）で表される反応を抑制することによると考えられる。

したがって、プレミックス原料ガス中における塩化アルミニウムに対するアルコール類のモル比は1以上6以下であることが好ましく、特に1.5以上4.5以下であることが好ましい。

[0022] プレミックス原料ガス中の塩化アルミニウム濃度は0.02～6モル%であることが好ましい。塩化アルミニウム濃度が0.02モル%より低いと成膜レートが実用性の無いレベルまで低下しやすい。一方、塩化アルミニウム濃度が6モル%より高いとアルミナ微粉が発生しやすくなる。プレミックス原料ガス中の塩化アルミニウム濃度は、0.02～2モル%であることがより好ましく、0.02～1モル%であることがさらに好ましい。

さらに、プレミックス原料ガス中の水分量が高くなると、塩化アルミニウムと水との反応によりアルミナ微粉が発生しやすくなる。このため、プレミックス原料ガス中の水分量は、2モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましく、実質的にゼロであることが最も好ましい。

。このため、水分含量の少ないアルコール類を使用する等の原料に含まれる水分を少なくするとともに、使用する不活性ガスも水分含量の少ない不活性ガスを使用することが好ましい。

[0023] 製造されたプレミックス原料ガスは、配管等の移送手段によりガラス基板の近傍に移送され、ノズル等の供給手段から加熱されたガラス基板上に供給される。また、プレミックス原料ガスの形成は、常圧CVD装置の近傍や常圧CVD装置内で行ってもよい。さらに、塩化アルミニウム含有ガスと上記アルコール類含有ガスとを、混合手段を有する噴出ノズル内で混合し、生成した混合ガスを直ちにその噴出ノズルから噴出させてもよい。

ノズル等の供給手段はガラス基板上に複数設けてもよい。たとえば、相対的に移動するガラス基板の面積が広い場合は、その移動方向に対して直角方向に複数のノズルを並べて、プレミックス原料ガスを供給することができる。

[0024] 本発明におけるポストミックス原料ガスは前記塩化アルミニウム含有ガスと前記アルコール類含有ガスとを使用し、ガラス基板直上で両ガスを混合することにより生成する混合ガスであることが好ましい。両ガスの混合は配管等の移送手段の外で行われることが好ましい。例えば、塩化アルミニウム含有ガスを噴出させるノズルとアルコール類含有ガスを噴出させるノズルとをそれらノズルから噴出されたガスが衝突混合等で混合されるように近接して設置して、移送させた2つのガスをそれらの移送手段の外で混合させることができる。このような2つのガスの混合をガラス基板の近傍の解放空間で行い、混合により生成した原料ガスが直ちに加熱されたガラス基板上に供給されるように構成することにより、ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成することができる。

プレミックス原料ガスを使用する場合と同様、ノズル等の供給手段はガラス基板上に複数設けてもよい。たとえば、相対的に移動するガラス基板の面積が広い場合は、その移動方向に対して直角方向に上記2つのノズル組み合わせを複数並べて、ポストミックス原料ガスを供給することができる。

[0025] 本発明における原料ガスとしてポストミックス原料ガスを使用する場合、ポストミックス原料ガス中における塩化アルミニウムに対するアルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）は特に制限はされず、アルミナ微粉の発生は抑制される。しかし、ポストミックス原料ガスは、前記プレミックス原料ガスと比較して、塩化アルミニウムとアルコール類の混合時間が短く、また多くの場合混合域が開放系であるため、塩化アルミニウムやアルコール類が反応域（加熱されたガラス基板上）に供給されずに逸脱しやすい。このため、相対的にアルコール類の割合を多くすることが好ましく、上記モル比は4以上となるように塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスを混合することが好ましい。上記モル比が4よりも小さい場合には、成膜レートが遅くなるため、実用的な速度で成膜することが困難となりやすい。

一方、ポストミックス原料ガスを使用する場合、前記プレミックス原料ガスを使用する場合と比較して、過剰のアルコール類に起因する問題の発生は少ない。上記のようにアルコール類は反応域外に逸脱しやすいことより、過剰のアルコール類に起因する反応抑制のおそれは少ないからである。しかし、大過剰のアルコール類は成膜レートの向上やアルミナ微粉発生の抑制にはもはや寄与せず、大過剰のアルコール類の使用により生産コストが増加する。また、常圧CVD法を実施する雰囲気中に存在するアルコール類の増加により、形成されるアルミナ薄膜中にカーボンなどの不純物が発生しやすくなる。したがって、上記モル比の上限は50であることが好ましい。したがって、ポストミックス原料ガスを使用する場合、塩化アルミニウムに対するアルコール類のモル比が4以上50以下となるように塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスを混合することがより好ましく、8～30となるように混合することがさらに好ましい。

[0026] 塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスとは、ポストミックス原料ガス中の塩化アルミニウム濃度は0.02～6モル%となるように混合することが好ましい。必要によりさらに不活性ガスを混合して塩化アルミニ

ウム濃度を上記の範囲に調整することもできる。塩化アルミニウム濃度が0.02モル%より低いと成膜レートが実用性の無いレベルまで低下しやすい。一方、塩化アルミニウム ($AlCl_3$) 濃度が6モル%より高いとアルミナ微粉が発生しやすくなる。塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスとは、ポストミックス原料ガス中の塩化アルミニウム濃度が0.02~2モル%となるように混合することがより好ましく、0.02~1モル%となるように混合することがさらに好ましい。

さらに、ポストミックス原料ガス中の水分量が高くなると、塩化アルミニウムと水との反応によりアルミナ微粉が発生しやすくなる。このため、ポストミックス原料ガス中の水分量が2モル%以下となるように、塩化アルミニウム含有ガスとアルコール類含有ガスと必要により不活性ガスとを混合することが好ましく、1モル%以下となるように混合することがより好ましく、全てのガスの水分量を実質的にゼロとして混合することが最も好ましい。このため、水分含量の少ないアルコール類を使用する等の原料に含まれる水分を少なくするとともに、使用する不活性ガスも水分含量の少ない不活性ガスを使用することが好ましい。

[0027] 本発明の方法により、アルミナ薄膜を形成するガラス基板は、特に限定されず、アルミナ薄膜を形成する目的に応じて各種ガラス基板を用いることができる。

上記ガラス基板としては、具体的には、例えば、ソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、その他の各種ガラスからなるガラス板を用いることができる。ガラス基板の厚さは特に限定されるものではないが、0.2~10mmであることが好ましい。

また、薄膜系太陽電池の透明基体をなすガラス基板と透明導電膜をなす酸化スズ膜との間に形成される中間屈折率層として、アルミナ薄膜を形成する場合は、ガラス基板の厚さは0.2~6.0mmであることが、強度および透過率の点から好ましい。

なお、ソーダライムシリケートガラス等のナトリウムを含有するガラスからなるガラス基板または低アルカリ含有ガラスからなるガラス基板の場合には、ガラスからのアルカリ成分の拡散を最小限にするために、ガラス基板上にシリカ (SiO_2) 膜、チタニア (TiO_2) 膜、酸化錫 (SnO_2) 膜などを、アルカリバリア層として、1～100 nm程度の膜厚で予め成膜しておくことが好ましい。また、成膜速度が遅い場合、ガラス基板上のアルカリ成分、特にナトリウム成分と反応原料が反応し、膜厚みが均一にならない可能性があることから、アルカリバリア層を予め成膜しておくことが好ましい。

[0028] 本発明の方法により形成するアルミナ薄膜の膜厚は10～100 nmであることが好ましく、さらにこの範囲内からアルミナ薄膜を形成する目的に応じて適宜選択することがより好ましい。例えば、耐久性向上のための表面コートとしてアルミナ薄膜を形成する場合、膜厚は10～50 nmであることが好ましい。導電膜間の絶縁コートとしてアルミナ薄膜を形成する場合、膜厚は20～100 nmであることが好ましい。ガラス基板と透明導電膜をなす酸化スズ膜との間に形成される中間屈折率層としてアルミナ薄膜を形成する場合、膜厚は50～100 nmであることが好ましい。

実施例

[0029] 以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0030] (例1～12)

[0031] (例1)

常圧CVD法により厚み30 nmのシリカ膜をコートしたガラス基板上に、常圧CVD装置(成膜幅150 mm)を用いてアルミナ薄膜を形成した。

塩化アルミニウム(AlCl_3)を入れたステンレス容器を150℃に加熱し、昇華によって気化した塩化アルミニウムガスを乾燥窒素ガスで希釈して塩化アルミニウム含有ガスとし、これを常圧CVD装置に搬送した。同様に、炭素数4以下のアルコール類として、エタノールを入れたステンレス容器を25℃で乾燥窒素ガスによりバブリングすることによりエタノール含有ガ

スとし、これを常圧CVD装置に加圧搬送した。なお、これら塩化アルミニウム含有ガス、エタノール含有ガスの水分量は、いずれも実質的にゼロであった。

塩化アルミニウム含有ガス、エタノール含有ガスは、常圧CVD装置内に設置されたポストミックス方式の原料ガス供給手段に搬送した。ポストミックス方式の原料ガス供給手段は、塩化アルミニウム含有ガス噴出ノズルとエタノール含有ガス噴出ノズルを備え、噴出された両ガスを噴出直後に衝突混合させる構造を有する。この原料ガス供給手段は常圧CVD装置内のガラス基板の直上に位置させ、混合ガスの流れがガラス基板面に衝突するようにした。また、ガラス基板を 0.5 m/min の速度で一方向に移動させて、ガラス面上に均一に幅 150 mm のアルミナ薄膜を形成できるようにした。

[0032] 上記構成の常圧CVD装置に前記塩化アルミニウム含有ガスとエタノール含有ガスを供給し、基板温度を 600°C に保持したガラス基板の直上で両ガスを混合させて、該ガラス基板上に供給して、アルミナ薄膜を形成した。塩化アルミニウム含有ガス中の AlCl_3 濃度 [モル%]、エタノール含有ガス中のアルコール類濃度 [モル%]、および、混合ガスにおける AlCl_3 に対するアルコール類のモル比（アルコール類/ AlCl_3 ）を下記表1に示した。

さらに、アルミナ薄膜の成膜レート ($\text{nm} \cdot \text{m/min}$) を下記手順で測定した。

シリカ膜でコートしたガラス基板上に、予め耐熱性のマスク剤を薄く塗布し、アルミナ薄膜の形成後、リフトオフによりアルミナ薄膜の一部を取り除き、取り除いた箇所とアルミナ薄膜のエッジ部分の段差を触診式段差計 (DEK TAK) により計測した。計測値にガラス搬送速度である 0.5 m/min を乗じることで成膜レートを計算した。

また、原料着膜効率 (%) を下記手順で評価した。

形成したアルミナ薄膜の膜厚、ガラス基板の搬送速度、およびガラス基板の幅より、ガラス基板に単位時間あたりに着膜した Al のモル数を算出し、

[表2]

	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
AlCl ₃ 濃度[mol %]	0.13	0.13	0.12	0.14	0.22	0.07	0.05
アルコール類	イタール	イタール	IPA	メタール	なし(H ₂ O)	IPA	IPA
アルコール濃度[mol %]	0.30	0.20	2.57	5.37	1.74	0.77	1.38
アルコール/AlCl ₃ のモル比	2.29	1.53	22.06	37.29	8.07	11.03	27.55
基板温度[°C]	526	531	587	588	575	535	537
成膜レート[nm ² /m/min]	10	5	17.5	20	40	18.5	16
原料着膜効率[%]	5%	2%	10%	10%	12%	19%	20%
アルミナ微粉発生	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	大量発生	ほとんど無し	ほとんど無し

[0035] 例1～3、例5～9、例13～14は、いずれもアルミナ微粉の発生はほとんどなかった。また、それらのうち、例1～3、例5～6、例10～11、例13～14は、いずれも成膜レートが15nm²・m/min以上と高く、原料着膜効率も10%以上と高かった。アルミナ微粉の発生はほとんどなかった。

基板温度が500°Cよりも低い例4は成膜レートおよび原料着膜効率が低かった。炭素数4以下のアルコール類の代わりに水蒸気(H₂O)を供給した例12では、アルミナ微粉が大量に発生した。

[0036] (例15～例19)

例15～例19では、実施例1と同様のポストミックス原料を使用する実施例1に記載の常圧CVD装置と同様の構成の、成膜幅が300mmの常圧CVD装置を使用した。また、塩化アルミニウムを入れたステンレス容器を加熱して直接気化する代わりに、300°Cに加熱したアルミニウムペレットを詰めたハステロイ容器に塩素ガスを吹き付けてAlCl₃を生成させる方法で乾燥窒素ガスで希釈された塩化アルミニウム含有ガスを製造した。なお、例19では、炭素数4以下のアルコール類を供給しなかった。

AlCl₃濃度、アルコール類濃度、AlCl₃に対するアルコール類のモル比(アルコール類/AlCl₃)、および、ガラス基板温度を下記表3に示した条件として、常圧CVD法によるアルミナ薄膜の形成を行った。薄膜の成膜レート、原料着膜効率およびアルミナ微粉の発生の有無の結果を表3に示す。

[表3]

	例15	例16	例17	例18	例19
AlCl ₃ 濃度[mol %]	0.15	0.30	0.32	0.60	0.05
アルコール類	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール	なし
アルコール濃度[mol %]	4.59	4.57	1.47	4.53	0.77
アルコール/AlCl ₃ のモル比	30.32	15.16	4.55	7.58	0
基板温度[°C]	560	560	560	560	560
成膜レート[nm ² ・m/min]	60	116	80	180	0
原料着膜効率[%]	20.1%	19.5%	13.4%	15.0%	0%
アルミナ微粉発生	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	無し

例15～18は、いずれも成膜レートが15nm²・m/min以上と高く、原料着膜効率も10%以上と高かった。アルミナ微粉の発生はほとんどなかった。炭素数4以下のアルコール類を供給しなかった例19では、アルミナ薄膜は形成されなかった。

[0037] (例20～例26)

例20～例26では、実施例1に記載したものと同様の成膜幅が300mmの常圧CVD装置を使用した。また、塩化アルミニウムを入れたステンレス容器を加熱して直接気化する代わりに、300℃に加熱したアルミニウムペレットを詰めたハステロイ容器に、塩素ガスを吹き付けてAlCl₃を生成させる方法で、塩化アルミニウム含有ガスを製造した。

塩化アルミニウム含有ガス、エタノール含有ガスは、常圧CVD装置内に設置された混合器で混合し、混合したガスをノズルから噴出させて基板上に供給した。

AlCl₃濃度、アルコール類濃度、AlCl₃に対するアルコール類のモル比（アルコール類／AlCl₃）、および、ガラス基板温度を下記表4に示した条件として、常圧CVD法によるアルミナ薄膜の形成を行った。薄膜の成膜レート、原料着膜効率およびアルミナ微粉の発生の有無の結果を表4に示す。

[表4]

	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
AlCl ₃ 濃度[mol %]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26
アルコール類	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール
アルコール濃度[mol %]	1.49	0.86	0.54	0.82	0.97	1.33	2.10
アルコール/AlCl ₃ のモル比	5.62	3.21	2.01	3.07	1.37	5.12	8.02
基板温度[°C]	560	560	560	560	560	560	560
成膜レート[nm・m/min]	45	75	78	75	58	65	30
原料着膜効率[%]	14.5%	24.2%	25.1%	24%	19%	21%	9.7%
アルミナ微粉発生	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し

例20～26は、いずれも成膜レートが15nm・m/min以上と高く、アルミナ微粉の発生はほとんどなかった。さらに、例20～25は、いずれも原料着膜効率が10%以上であった。

[0038] (例27～例30)

例27～例30では、実施例1に記載したものと同様の成膜幅が150mmの常圧CVD装置を使用した。塩化アルミニウム含有ガスは、AlCl₃を入れたステンレス容器を加熱して直接気化させ乾燥窒素ガスで希釈して供給した。また、塩化アルミニウム含有ガス、アルコール類含有ガスは、例20～26と同様に、常圧CVD装置内に設置された混合器で混合し、混合したガスをノズルから噴出させて基板上に供給した。

AlCl₃濃度、アルコール類濃度、AlCl₃に対するアルコール類のモル比（アルコール類／AlCl₃）、および、ガラス基板温度を下記表5に示した条件として、常圧CVD法によるアルミナ薄膜の形成を行った。薄膜の成膜レート、原料着膜効率およびアルミナ微粉の発生の有無の結果を表5に示す。なお、例27では、炭素数4以下のアルコール類として、エタノールの代わりに、IPAを使用し、例28～例30では、エタノールの代わりにメタノールをそれぞれ使用した。

[表5]

	例27	例28	例29	例30
AlCl ₃ 濃度[mol %]	0.11	0.07	0.08	0.07
アルコール類	IPA	メタノール	メタノール	メタノール
アルコール濃度[mol %]	0.48	0.26	0.34	0.26
アルコール/AlCl ₃ のモル比	4.40	3.70	4.30	3.70
基板温度[°C]	550	510	510	550
成膜レート[nm・m/min]	15	20	18.5	15
原料着膜効率[%]	10%	16%	14%	12%
アルミナ微粉発生	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し	ほとんど無し

[0039] 例27～30は、いずれも成膜レートが15nm・m/min以上と高く、原料着膜効率も10%以上と高かった。アルミナ微粉の発生はほとんどなかった。

産業上の利用可能性

[0040] 本発明により形成されたアルミナ薄膜は、耐久性表面コート、導電膜間の絶縁コート、ガラス基板と透明導電膜をなす酸化スズ膜との間に形成される中間屈折率層などとして優れた特性を有することより、本発明により得られたアルミナ薄膜付きガラス基板は、薄膜系太陽電池の基板、表示装置の保護板、半導体装置用のガラス基板などとして、好適に使用される。

なお、2012年10月31日に出願された日本特許出願2012-239864号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 常圧CVD法を用いてガラス基板上にアルミナ薄膜を形成する方法であって、塩化アルミニウムおよび炭素数4以下のアルコール類を含む原料ガスを500℃以上800℃以下の温度に保持したガラス基板上に供給して該ガラス基板上にアルミナ薄膜を形成することを特徴とする薄膜の形成方法。
- [請求項2] 前記原料ガスがさらに不活性ガスを含む、請求項1に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項3] ガラス基板上に供給される前記原料ガスが、前記塩化アルミニウムと前記アルコール類とが予め混合されてなる原料ガスである、請求項1または2に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項4] 前記原料ガス中の前記塩化アルミニウムに対する前記アルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）が1以上6以下である、請求項3に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項5] 前記原料ガス中の前記塩化アルミニウムに対する前記アルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）が1.5以上4.5以下である、請求項3または4に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項6] 前記原料ガス中の塩化アルミニウム濃度が0.02～6モル％である、請求項3～5のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項7] 前記原料ガス中の水分濃度が、2モル％以下である、請求項3～6のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項8] ガラス基板上に供給され前記原料ガスが、前記塩化アルミニウムを含有するガスと前記アルコール類を含有するガスとが前記ガラス基板の直上で混合されてなる混合ガスである、請求項1または2に記載の薄膜の形成方法。
- [請求項9] 前記混合ガスが、前記塩化アルミニウム含有ガスと前記アルコール類含有ガスとが、前記塩化アルミニウムに対する前記アルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）が4以上となる割合で混

合されてなる混合ガスである、請求項 8 に記載の薄膜の形成方法。

[請求項10] 前記混合ガスが、前記塩化アルミニウム含有ガスと前記アルコール類含有ガスとが、前記塩化アルミニウムに対する前記アルコール類のモル比（アルコール類／塩化アルミニウム）が 4 以上 50 以下となる割合で混合されてなる混合ガスである、請求項 8 または 9 に記載の薄膜の形成方法。

[請求項11] 前記混合ガスが、前記塩化アルミニウム含有ガスと前記アルコール類含有ガスとが、塩化アルミニウム濃度が 0.02～6 モル％となる割合で混合されてなる混合ガスである、請求項 8～10 のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。

[請求項12] 前記混合ガスの水分濃度が 2 モル％以下である、請求項 8～11 のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。

[請求項13] 前記ガラス基板の温度が 500℃以上 650℃以下である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。

[請求項14] 前記原料ガスに含有されるアルコール類が、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよびブタノールからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。

[請求項15] 前記ガラス基板上に形成されるアルミナ薄膜の厚さが 10～100 nm である、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の薄膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/40(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C16/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-274279 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 05 December 1991 (05.12.1991), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2001-039738 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), paragraphs [0029], [0032] & US 6602606 B1 & EP 1054454 A2	1-15
A	JP 2004-360038 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 24 December 2004 (24.12.2004), paragraphs [0017], [0019] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2013 (18.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-123074 A (Kabushiki Kaisha Raimuzu), 16 May 1989 (16.05.1989), claims; page 2, lower left column, line 1 to lower right column, line 17 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-274279 A（太陽誘電株式会社）1991. 12. 05, 全文（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2001-039738 A（日本板硝子株式会社）2001. 02. 13, 段落【0029】、【0032】 & US 6602606 B1 & EP 1054454 A2	1-15
A	JP 2004-360038 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2004. 12. 24, 段落【0017】、【0019】（ファミリーなし）	1-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-123074 A (株式会社ライムズ) 1989.05.16, 特許請求の範囲、 第2頁左下欄第1行～右下欄第17行 (ファミリーなし)	1-15