

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

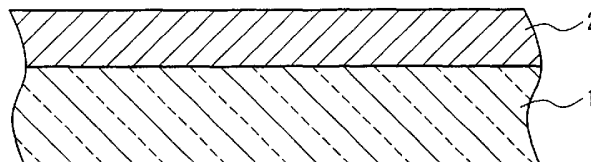
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/064343 A1

- (51) 国際特許分類: **C03C 17/22**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00963
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 31 日 (31.01.2003)
- (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2002-23304 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 28 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大谷 強 (OTANI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 28 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 平田 昌宏 (HIRATA, Masahiro) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 28 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8 番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FORMING TRANSPARENT THIN FILM, TRANSPARENT THIN FILM FORMED BY THE METHOD AND TRANSPARENT SUBSTRATE WITH TRANSPARENT THIN FILM

(54) 発明の名称: 透明薄膜の形成方法、この方法により形成した透明薄膜および透明薄膜付き透明基体



(57) Abstract: A method for forming a transparent thin film by the chemical vapor phase growth method using a gaseous raw material, which comprises forming a transparent thin film comprising at least one element selected from carbon (C) and oxygen (O), nitrogen (N), hydrogen (H), and silicon (Si) at a film forming speed of 8 nm/s or more. The method allows the formation of a transparent thin film which is less prone to exfoliation from a substrate due to the relaxation of the tensile stress therein and exhibits high transmissivity in the region of visible lights on a glass ribbon in a float bath.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、原料ガスを用いた化学的気相成長法による透明薄膜の形成方法であって、成膜速度が 8 nm/s 以上で、炭素(C)および酸素(O)から選ばれる少なくとも一方、窒素(N)、水素(H)、ならびにシリコン(Si)を含む透明薄膜を形成する方法を提供する。この方法によれば、薄膜中の張力が緩和されて基体から剥離し難く、かつ、可視光域の透過率が高い透明薄膜を、フロートバス内でガラスリボン上に形成することが可能となる。

明 細 書

透明薄膜の形成方法、この方法により形成した透明薄膜
および透明薄膜付き透明基体技術分野

- 5 この発明は、炭素などが取り込まれた窒化シリコン(SiN)を基本骨格とする可視光透過率の高い薄膜の形成方法に関する。さらには、この方法で製造された透明薄膜を備える透明基体であって、たとえば建築物、車両またはディスプレイなどの用途に適した透明薄膜付き透明基体に関する。

10 背景技術

- 化学的気相成長法（以下、「CVD法」という）を用いてガラス基板上に薄膜を形成する技術はよく知られている。形成される薄膜も多様であり、そのひとつとして窒化シリコン(SiN)膜が挙げられる。窒化シリコン薄膜は、半導体分野で絶縁膜として広く利用されている。また、窒化シリコン薄膜は、その構造の緻密さゆえに、ナトリウムや銀などの各種イオンの拡散障壁たとえば耐酸マスクとしても利用されている。窒化シリコン薄膜を備えたガラス基板は、可視光域における透過率が高いので、建物、車両またはディスプレイ用の基板としての利用に適している。

- 窒化シリコン薄膜の形成方法として、モノシラン(SiH_4)とアンモニア(NH_3)とを常圧CVD法で成膜する方法が知られている。しかし、従来の成膜方法においては、原料ガス中のモノシラン濃度が、たとえば0.1 mol%以下と比較的低いものであった。窒化シリコン薄膜は、膜中の張力が大きく、時としてガラス基板からの剥離が問題となっていた。この問題を解決する手段として、薄膜に酸素を取り込ませて酸窒化シリコ

ン(SiON)膜とし、その張力を低下させる技術が知られている。たとえば、特開平10-309777号公報には、CVD法によりガラス基板表面に窒化シリコンおよび酸窒化シリコンを主成分とする薄膜を形成する技術が記載されている。

5 また、特開2001-100811号公報には、窒化シリコン薄膜のパッシベーション機能などに着目して、完全な窒化シリコン薄膜すなわち不純物を含まない窒化シリコン薄膜を形成するために、プラズマCVD法において、原料ガスであるモノシランとアンモニアの流量比(SiH_4/NH_3)を約0.086と低く設定する方法が記載されている。

10 ところが、従来のCVD法による窒化シリコンおよび酸窒化シリコンの成膜速度は、成膜装置にもよるが、おおむね数 nm/s 程度と小さいものであった。とくに、フロートガラスの製造工程において、フロートバス内で熔融スズに浮くガラスリボン表面にCVD法で上記の薄膜を形成する場合（以下、この形成方法を「オンラインCVD法」と称する）、従
15 来の成膜速度では、薄膜がその特性を十分に発揮できる程度まで厚く成長することは困難であった。オンラインCVD法において、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンを主成分とする薄膜を形成する場合、その特性を十分に発揮できる膜厚に成長させるためには、ガラスリボンの移動速度にもよるが、おおむね8 nm/s 以上の成膜速度が必要と考えられる。

20 発明の開示

 この発明は、以上のような問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、薄膜中の張力が緩和されて基体から剥離し難く、かつ、可視光域の透過率が高い透明薄膜を、オンラインCVD法にも適用できる速い成膜速度で形成する方法を提供することにある。さらに、
25 この方法により得られた透明薄膜を備える透明基体であって、建築物、車両またはディスプレイなどの用途に適した透明薄膜付き透明基体を提

供することにある。

上記の目的を達成するために、本発明は、原料ガスを用いた化学的气相成長法による透明薄膜の形成方法であって、成膜速度が8 nm/s 以上で、炭素(C)および酸素(O)から選ばれる少なくとも一方、窒素(N)、水素(H)、

- 5 ならびにシリコン(Si)を含む透明薄膜を形成する方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、この発明の透明薄膜付き透明基体の一実施形態の断面図である。

図2は、オンラインCVD法で使用する装置の略図である。

- 10 図3は、透明薄膜と機能性薄膜とを積層した透明基体の一実施形態の断面図である。

発明の実施の形態

本発明の形成方法では、原料ガスが、シリコン含有化合物を0.2 mol%以上含むことが好ましい。

- 15 原料ガスは、シリコン含有化合物およびアンモニアを含むことが好ましい。原料ガスにおけるシリコン含有化合物に対するアンモニアのモル比は、例えば40～400とするとよい。

原料ガスは、シリコン含有化合物として、モノシラン(SiH_4)を含むことが好ましい。

- 20 原料ガスは、予め切断したガラス板に吹き付けてもよいが、フロートバス内のガラスリボン表面に吹き付けることが好ましい。ガラスリボンの表面温度は、例えば700～830℃が好適である。ガラスリボンは、4mm以下の厚さを有する、または4mm以下の厚さへと成形される程度の速いラインスピードを有していてもよい。

- 25 本発明は、その別の側面から、本発明による方法で形成された透明薄膜であって、水素の原子含有率が4～20原子%、好ましくは5～20

原子%、である透明薄膜を提供する。この透明薄膜は、厚さ40nm以上でありながらも、可視光透過率を83%以上とすることもできる。

本発明は、また別の側面から、透明基体と、この透明基体の表面に形成された透明薄膜とを含み、この透明薄膜が、本発明の上記透明薄膜で
5 ある透明薄膜付き透明基体を提供する。透明基体はガラス板であることが好ましい。また、この透明薄膜付き透明基体は、透明薄膜の表面に形成した機能性薄膜をさらに含んでもよい。

以下、この発明の好ましい実施の形態について図面を参照してさらに説明する。

10 図1は、炭素および／または酸素、窒素、水素、およびシリコンを含み、これら各元素を主成分とする透明薄膜2で被覆された透明基体、たとえばガラス基板1を示すものである。薄膜2は、スパッタリング法、イオンプレーティング法または真空蒸着法などのいわゆる物理蒸着法を用いても形成できるが、この発明ではCVD法を用いる。物理蒸着法は、
15 膜厚の均一性に優れているが、薄膜形成後の耐久性などを考慮すると、CVD法により成膜することが好ましい。CVD法の中でも、とくに常圧熱CVDが適している。場合によっては、透明基体の近傍に設置された触媒体と原料ガスの接触分解反応を利用した触媒CVD法を利用してもよい。CVD法による成膜は、所定の大きさに切断し加熱した透明基
20 体にガス状の原料を吹き付けることにより行うことができる。たとえば、ガラス板をメッシュベルトに載せて加熱炉を通過させる間に原料ガスを供給し、所定温度にまで加熱したガラス基板の表面で原料を反応させればよい。

この透明薄膜の原料ガスには、少なくとも、シリコン含有化合物およびアンモニアが含まれていることが好ましい。ここで、シリコン含有化合物には、 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ で表される水素化シリコンのみならず、有機シリコ
25

ン化合物も含まれる。たとえば、モノシラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6) などの水素化シリコンの他、四塩化シリコン(SiCl_4)、ジクロルシラン(SiH_2Cl_2)、三塩化シラン(SiHCl_3)、四フッ化シリコン(SiF_4)などハロゲン元素で水素の一部を置換した水素化シリコン、テトラメチルシラン
5 ((CH_3) $_4\text{Si}$)などのアルキル基含有シランなどを使用できる。中でもとくに、モノシランを使用することが好ましい。モノシランはアンモニアと反応し易いことから、成膜時に副生成物が少なく、また透明薄膜中の炭素、酸素および水素の含有率を広範囲に調節することができる。

アンモニアは、CVD法において従来から使用されてきた窒素原料で
10 あり、容易に入手でき安価でもある。アンモニア以外の窒素原料として、従来は窒素、アミン類およびヒドラジンタイプの有機物質などを使用してきたが、窒素は反応性に乏しく、有機物質は工業的生産規模の原料調達が困難であり、また工業的に使用する場合にはその毒性が問題となる。またアンモニアを原料ガスに使用すれば、透明薄膜中に炭素が混入する
15 ことを防止できるので、成膜速度を向上させることも可能となる。

透明薄膜の成膜速度は、工業的生産を前提とするならば、速いほど好ましい。たとえば、特開平10-309777号公報の実施例には、シランとエチルアミンとを原料として窒化シリコンの薄膜を成膜速度60
nm/min=1 nm/sで形成した旨の記載がある。これに対し、この発明で
20 は、例えば水素化シリコンとアンモニアとを含有する原料ガスを使用することにより、成膜速度を8 nm/s以上にすることができる。一方で実生産においては、成膜速度が速くなるほど透明薄膜の均一性が損なわれ易く、たとえば膜厚が場所によって数倍も異なったり、ピンホールなどの欠点が生じたりする。そのため、成膜速度には自ずと限界があり、速い
25 成膜速度を要求されるオンラインCVD法においても、15 nm/sもあれば、概ね、ラインスピードを速くする必要がある1 mmのガラスリボン

にも十分な厚さの透明薄膜を形成できる。したがって、成膜速度は 8 ～ 15 nm/s を目標とすることが好ましい。

原料ガス中におけるシリコン含有化合物の濃度は、0.2 mol% 以上が好ましい。この濃度が 0.2 mol% 未満の場合は、透明基体の表面温度が 800℃ 以上であっても成膜速度が 8 nm/s 未満となり、成膜に時間が掛かりすぎる。とくにオンライン CVD 法においては、成膜速度が 8 nm/s 未満の場合、成膜装置や操業条件により左右されるが、利用できるガラスリボンの厚さがおおむね 4 mm を超える範囲に限定されるなどの問題も生じる。一方でシリコン含有化合物の濃度が高くなりすぎると、アンモニアとのモル比を上記範囲内に収めることが困難になるので、CVD 法におけるシリコン含有化合物の濃度の上限は 2.4 mol% が適当である。また、シリコン含有化合物の濃度が高すぎると、気相中において熱分解反応が進行して粉末状となり、透明薄膜にピンホールなどの欠点が発生したり、成膜速度が低下したりするだけでなく、原料ガス中でシリコン含有化合物が爆発する危険性がある。そのため、シリコン含有化合物の濃度は 1.4 mol% 以下が実用的である。

原料ガス中におけるシリコン含有化合物に対するアンモニアのモル比（アンモニアのモル数／シリコン含有化合物のモル数）は、40～400 が好ましい。この比が 40 より小さい場合は、Si-Si 結合が多くなり、可視光域に吸収帯をもつ透明度の低い薄膜が形成される。一方、この比が 400 より大きくなると、原料ガス中のシリコン含有化合物濃度を高めることが困難になるばかりでなく、アンモニアがシリコン含有化合物の分解を抑制するようになって成膜速度が低下する。ちなみに、このシリコン含有化合物に対するアンモニアのモル比は、特開 2001-100811 号公報に記載されたような従来の方法と比較すると、アンモニアの比率が数倍高いことになる。

透明薄膜に取り込まれる酸素は、原料ガス中に添加される一酸化二窒素、一酸化炭素および二酸化炭素などの酸化原料から供給される。なお、原料ガス中にこれら酸化原料を添加しない場合でも、成膜後に大気との接触による自然酸化により、透明薄膜の表面近傍に酸素が取り込まれる

5 こともある。また、透明薄膜に取り込まれる炭素は、上記有機シリコン化合物の残渣の場合もあれば、モノシランのように反応性が高いシリコン含有化合物の反応性を抑制するために原料ガス中に添加されるアセチレン、エチレンまたはエタンなどの低級炭化水素から供給される場合もある。透明薄膜に取り込まれる水素は、シランなどの水素を含むシリコ

10 ン含有化合物、またはアンモニアの残渣である。これらの元素が窒化シリコンの基本骨格中に取り込まれることにより、窒素－シリコン結合が所々で切断され、その結果透明薄膜の張力が緩和されて、透明薄膜が透明基体から剥離し難くなるものと推定される。

原料ガス中には、上記のシリコン含有化合物、アンモニア、酸化原料

15 および低級炭化水素の他に、窒素、ヘリウムまたは水素などを添加してもよい。

透明薄膜が形成される透明基体は、CVD法による成膜に耐えられる耐蝕性および耐熱性を備え、かつ、上述の建築物用窓などの用途に利用できるものであれば、その種類をとくに限定されるものではない。たと

20 えば、ガラス板を始め、耐熱プラスチックなどが例示される。

透明基体としてガラス板を使用する場合、適当な寸法に裁断したガラス板に対して透明薄膜を形成してもよいし、後述するオンラインCVD法によりガラス板の成形と同時に透明薄膜を形成してもよい。工業的生産においては、後者のオンラインCVD法の方が利点がより多い。オン

25 ラインCVD法では、フロートバス内において軟化点以上の熱を有するガラスリボンの表面に成膜するので、原料ガスの熱分解反応がガラスリ

ボンの熱で促進されることになる。その結果、熱分解反応のための加熱が不要となり、トータルエネルギーコストが削減される。さらに、成膜速度および成膜反応効率が向上し、ピンホールなどの欠点の生成が抑制される。ならびに、軟化点以上の熱を有するガラスリボンは大きな表面寸法自由度を有するので、オンラインCVD法によれば、窒化シリコン系薄膜特有の膜中張力が低減され、付着力および機械的強度の高い透明薄膜が形成される。

なお、CVD法においては、透明薄膜を形成する直前にガラス基板もしくはガラスリボンの表面にアンモニアを吹き付けることにより、成膜速度を一層向上させることができる。これは、ガラス基板もしくはガラスリボンと接触したアンモニアが分解してそこに吸着されることにより、シリコン含有化合物が供給された時点で急速に熱分解反応が進行するためであると考えられる。さらに、アンモニアの分解を促進するために、ガラス基板もしくはガラスリボンの表面近傍に触媒を配置してもよい。

15 オンラインCVD法では、図2に示す装置を用いる。この装置では、熔融炉（フロート窯）11からフロートバス12内に流れ出し、スズ浴15上を帯状に移動するガラスリボン10の表面から所定距離を隔て、所定個数のコータ16（図示した形態では3つのコータ16a, 16b, 16c）がフロートバス内に配置されている。これらのコータからは、

20 原料ガスが供給され、ガラスリボン10上に連続的に薄膜が形成されていく。また、複数のコータを利用すれば、ガラスリボン10上に、薄膜を積層することができる。ガラスリボンの温度は、コータ16の直前で所定温度となるように、フロートバス内に配置されたヒータおよびクーラ（図示省略）により調整される。各薄膜が形成されたガラスリボン1

25 0は、ローラ17により引き上げられて徐冷炉13へと送り込まれる。なお、徐冷炉13で徐冷されたガラス板は、図示を省略するフロート法

汎用の切断装置により、所定の大きさのガラス板へと切断される。

フロートバス内の上流部で成膜することにより、熔融状態のスズに接触していない方の面（ガラスリボン上面；トップ面）へのスズの熱拡散（スズ蒸気の拡散）を最小限に抑えることができる。ガラスリボン上面
5 におけるスズの拡散量が多い場合、透明薄膜が薄ければ、パッシベーション機能が不足し易い。たとえば、透明薄膜の上に銀を主成分とするペーストを塗布し焼成して電極にする場合、透明薄膜を銀またはスズが通過すると、銀とスズが反応して着色し、ディスプレイ用途での使用において問題となることが多い。すなわち、フロートバス内の上流部で透明
10 薄膜を形成することにより、透明薄膜を厚くすることなく、銀またはスズの透過の問題を解決することができる。

オンラインCVD法では、一般にガラスリボンの表面温度が500～850℃の範囲において成膜できる。この透明薄膜は、成膜直前のガラスリボンの表面温度が700～830℃の範囲で形成されることが好ましい。この温度範囲であれば、成膜速度が速いことに加えて、ガラスリ
15 ボンの表面寸法自由度により、窒化シリコン膜特有の薄膜中の張力が低減されて、付着力が向上した機械的強度の高い透明薄膜が形成されるからである。

この透明薄膜は、窒化シリコンを基本骨格とするため、硬質で透明度
20 が高く可視光域の吸収が少ない。透明薄膜におけるシリコンと窒素との原子含有率は、シリコン：35～45原子%、窒素：30～60原子%であることが好ましい。シリコンの原子含有率が35原子%未満の場合は、透明薄膜の緻密性が劣化し、各種イオンの拡散障壁能力が低下する。一方、45原子%を越えると、可視光域の吸収が大きくなり、薄膜の透
25 明性が低下する。また、透明薄膜におけるシリコンの原子含有率に対する窒素の原子含有率の比は、窒化シリコンの化学量論組成比の1．3に

近いほど好ましい。また、透明薄膜におけるシリコンの原子含有率に対する窒素の原子含有率の比が、0.9より小さくなると、可視光域の吸収が大きくなり、薄膜の透明性が低下する。よって、この透明薄膜のシリコンの原子含有率に対する窒素の原子含有率の比は、0.9～1.3
5 の範囲で調整することが適当である。

透明薄膜は、炭素または酸素の少なくとも一方を1～10原子%含有することが好ましい。炭素は、その含有率により、透明薄膜の可視光域の吸収率を変化させる。一方酸素は、透明薄膜の張力を緩和させてストレスを低減させ、透明基板に対する付着力を向上させると共に機械的強度も向上させる。これらの機能が有効に発揮されるためには、炭素または酸素の原子含有率を1～10原子%の範囲に収めることが好ましい。
10 なお、炭素と酸素は、いずれか一方が選択的に、または両方が含有されていてもよい。さらに、この透明薄膜は、水素を必須の構成元素とする。水素の含有率が高くなると、透明薄膜の緻密性が劣化し、各種イオンの
15 拡散障壁能力が低下するため、その含有率は4～20原子%であることが好ましい。

透明薄膜の厚さは、パッシベーション機能を確保するため20nm以上が、一方で高い可視光透過率を確保するため300nm以下が好適である。また、透明薄膜の屈折率は、後述する透明導電膜または透明基体の屈折率との差が大きくなるほど反射率が高くなるため、一般的な酸化スズからなる透明導電膜およびガラス基板の屈折率に比較的近い1.8
20 ～2.1が好ましい。

また、透明薄膜は透過率が高いほど好ましく、この透明薄膜であれば、厚さ40nmであっても可視光透過率83%を確保できる。

25 図3は、酸化スズ(SnO_2)、二酸化シリコン(SiO_2)、ケイ酸化スズ(SnSiO)、酸炭化シリコン(SiOC)、炭化シリコン(SiC)または二酸化チタン(TiO_2)

を主成分とする薄膜 3 が透明薄膜 2 上に積層されたガラス基板の一例を示したものである。薄膜 3 は機能性薄膜であり、酸化スズを主成分とする薄膜は透明導電膜として、二酸化シリコンおよびケイ酸化スズを主成分とする薄膜はパッシベーション膜や絶縁性膜として、炭化シリコンを
5 主成分とする薄膜はパッシベーション膜や絶縁性膜さらに茶色系の着色膜として、二酸化チタンは熱線反射膜や光触媒機能を有する膜として機能することができる。これらの機能性薄膜 3 と薄膜 2 を組み合わせることにより、透明薄膜の諸機能を損なうことなく、反射率、導電性または
10 とができる。

図 3 では、ガラス基板表面に薄膜 2 が、その上に機能性薄膜 3 が形成されているが、この積層の順番および積層数はとくに限定されるものではなく、用途および必要とする機能に応じて適宜変更することができる。たとえば、図 3 の構成であれば、化学的安定性および物理強度の高い透
15 明薄膜 2 を機能性薄膜 3 が覆うため、さらに耐久性の高い機能性ガラス基板が得られる。

透明薄膜は、その膜厚の深さ方向で実質的に均一な組成であっても、組成勾配を有していてもよい。とくに、機能性薄膜は、機能性薄膜と接する透明薄膜の界面近くの組成を変化させることができる。これにより、
20 たとえば透明薄膜と機能性薄膜との密着性を高めることができる。

この透明薄膜を備えるガラス基板は、建築物用または車両用における要求特性を十分満足するものであり、とりわけ銀の着色が発生しないことから、ディスプレイ用、特に要求の厳しいプラズマディスプレイパネル用基板としても利用できる。

25 なお、この発明において「主成分」とは、慣用に従い、構成成分の重量含有率で 50 重量%以上であることをいう。

実施例

以下、この発明を実施例により説明するが、以下の実施例に限定するものではない。

(実施例 1)

- 5 予め一辺が10 cmの正方形となるように切断した厚さ1.1 mmのフロート法で製造した低アルカリガラスを洗浄し乾燥させた。このガラス板上に常圧CVD法により、窒化シリコンを主成分とする透明薄膜を形成した。成膜は、約830℃の炉内をガラス板が1.5 m/minの速度で搬送される条件下で行った。炉内に設置したコータから、モノシラン
10 に対するアンモニアのモル比が200で、モノシラン濃度0.5 mol%およびキャリアガスとしての窒素からなる原料ガスを供給し、ガラス基板表面に厚さ40 nmの窒化シリコンを主成分とする透明薄膜を形成した。このときの成膜速度は、10 nm/sであった。

- 15 X線励起光電子分光分析およびラザフォード後方散乱分析から、この透明薄膜の組成構成は、シリコンが40原子%、窒素が43原子%、酸素が2原子%および水素が15原子%であることが確認された。この透明薄膜の可視光透過率を分光光度計を用いて測定したところ88.7%で、550 nmの屈折率をエリプソメーターを用いて測定したところ1.90であった。この特性は、建物や自動車などの用途のみならず、高い
20 透明性が要求されるディスプレイ用、特に要求の厳しいプラズマディスプレイパネル用基板として、その実使用に問題ないレベルである。また、透明薄膜の表面抵抗値は $10^{10} \Omega/\square$ (スクエア) 以上であり、絶縁性の高いことが判った。

- 25 さらに、この透明薄膜のパッシベーション機能を確認するため、透明薄膜上に銀ペーストを塗布し、500℃で1時間の焼成処理を施した。その結果、銀に着色(黄色変化)は見られなかった。この低アルカリガ

ラスは、フロート法で製造されたものであるから、この銀の着色の有無により、透明薄膜をスズが透過したか否かを判別できる。すなわち、この透明薄膜は、ディスプレイ用途に求められるパッシベーション機能を十分に備えると言える。

- 5 上記成膜条件および透明薄膜の特性について、下記（表 1）および（表 2）にまとめて示す。

（実施例 2）

- 図 2 に示した装置を用いて、オンライン CVD 法により、ガラスリボン表面に窒化シリコンを基本骨格とする薄膜を形成した。フロートバス
10 内には、1500～1600℃の通常のソーダライムシリカガラス組成からなる熔融ガラス生地を流し込んだ。ガラスリボンの温度が830℃のときに、最上流側に位置する第 1 のコータ（図 3 中 16 a）から、モノシランに対するアンモニアのモル比が100で、モノシラン濃度が0.4 mol%、およびキャリアガスとしての窒素を含む原料ガスを供給し、
15 厚さ2.8 mmのガラスリボン表面に厚さ45 nmの透明薄膜を形成した。このときの成膜速度は9 nm/s であった。このガラスリボンを徐冷炉で徐冷し、さらに搬送下流側に配置した切断機で所定寸法に切断してガラス基板を作製した。

- この透明薄膜について、実施例 1 と同様の手段で、その特性を調査し
20 た。その結果、透明薄膜の組成構成は、シリコンが44原子%、窒素が41原子%、酸素が2原子%および水素が13原子%であり、その可視光透過率が85.1%、屈折率が1.97、表面抵抗値が $10^{10} \Omega / \square$ （スクエア）以上であった。また、銀の着色は見られなかった。

- 上記成膜条件および透明薄膜の特性について、下記（表 1）および（表
25 2）にまとめて示す。

（比較例 1）

実施例 2 において、モノシランに対するアンモニアのモル比が 4 5 0
で、モノシラン濃度が 0. 1 5 mol% の原料ガスを使用した以外は同様
にして、薄膜を形成した。このときの成膜速度は 3 nm/s で、薄膜の厚さ
は 1 5 nm であった。この薄膜について、実施例 1 と同様の手段で、そ
5 の特性を調査した。その結果、薄膜の組成構成はシリコンが 3 6 原子%、
窒素が 4 0 原子%、酸素が 2 原子% および水素が 2 2 原子% であり、そ
の可視光透過率が 8 9. 5 %、屈折率が 1. 8 5、表面抵抗値が $1 0^{10} \Omega / \square$ (スクエア) 以上であった。また、透明性は高かったが、銀の着
色が見られた。したがって、この薄膜はパッシベーション機能が低く、
10 高い透明性が要求されるディスプレイ用途には利用できないものである
と言える。

上記成膜条件および薄膜の特性について、下記 (表 1) および (表 2)
にまとめて示す。

(比較例 2)

15 実施例 2 において、アンモニアの代わりにエチルアミンを使用し、モ
ノシランに対するエチルアミンのモル比が 2 5 で、モノシラン濃度が 0.
5 mol% である原料ガスを用いて、成膜速度を 1 nm/s に、その厚さ 4 n
m に代えた以外は同様にして薄膜を形成した。この薄膜について、実施
例 1 と同様の手段で、その特性を調査した。その結果、薄膜の組成構成
20 はシリコンが 3 3 原子%、窒素が 3 1 原子%、酸素が 1 6 原子% および
炭素が 2 1 原子% であった。この薄膜の可視光透過率と屈折率とは測定
しなかったが、目視で観察した限り、その外観は、実施例 1 の透明薄膜
と同程度の透明性を備えていた。また、その表面抵抗値は $1 0^{10} \Omega / \square$
(スクエア) 以上であったが、銀の着色が見られた。したがって、この
25 薄膜はパッシベーション機能が低いことが判る。

上記成膜条件および薄膜の特性について、下記 (表 1) および (表 2)

にまとめて示す。

(表 1)

	成膜条件				薄膜組成(原子%)				
	NH ₃ /SiH ₄ (モル比)	シラン 濃度 (mol%)	ガラス 温度 (℃)	成膜 速度 (nm/s)	Si	N	O	H	C
実施例 1	200	0.5	830	10	40	43	2	15	0
実施例 2	100	0.4	830	9	44	41	2	13	0
比較例 1	450	0.15	830	3	36	40	2	22	0
比較例 2	25 ^{* 1)}	0.5	830	1	33	31	16	0	21

* 1) アンモニアに代えてエチルアミンを使用

(表 2)

	薄膜の特性				
	膜厚 (nm)	透過率 (%)	屈折率	表面抵抗値 (Ω/□)	熱処理に よる着色
実施例 1	40	88.7	1.9	≥10 ¹⁰	なし
実施例 2	45	85.1	1.97	≥10 ¹⁰	なし
比較例 1	15	89.5	1.85	≥10 ¹⁰	黄色
比較例 2	4	未測定	未測定	≥10 ¹⁰	黄色

上記実施例および比較例を対比することにより、CVD法における原料ガスのシランおよびアンモニアの濃度を変化させることにより、透明薄膜の組成構成を調整できることが判る。そして、この発明の成膜条件

5 で形成された透明薄膜は、高い可視光透過性、高い絶縁性および高いパッシベーション機能を備えることが判る。

具体的には、実施例 1、2 および比較例 1 を比較することにより、原料ガス中のモノシランに対するアンモニアのモル比が高くなるほど、形成される薄膜におけるシリコン含有率が低下することが判る。さらに、

10 シリコン含有率が高くなるにつれて、薄膜の可視光透過率が低下し、屈

折率が上昇することが判る。

この発明は、以上のように構成されていることから、つぎの効果を奏する。この発明の透明薄膜の形成方法によれば、オンラインCVD法で利用できるほどの速い成膜速度を達成できる。また、原料ガス中において、シリコン含有化合物濃度を適切に維持し、さらにシリコン含有化合物とアンモニアとの含有比率を適切に調整することにより、速い成膜速度を保ちつつ、透明度が高く、かつ、透明基体から剥離し難い透明薄膜を確実に形成することができる。

この発明の成膜方法をオンラインCVD法で使用するにより、ピンホールなどの欠点のない透明薄膜を大面積に短時間で形成することができる。また、オンラインCVD法では、原料ガスの熱分解反応に必要なエネルギーをガラスリボンから得るので、透明薄膜を備えたガラス基板のトータルエネルギーコストを削減することができる。

この発明の透明薄膜を備えるガラス基板は、建築物用または車両用における要求特性を十分満足するものであり、とりわけ銀の着色が発生しないことから、ディスプレイ用、特に要求の厳しいプラズマディスプレイパネル用基板として適している。

請求の範囲

1. 原料ガスを用いた化学的気相成長法による透明薄膜の形成方法であ
って、成膜速度が 8 nm/s 以上で、炭素(C)および酸素(O)から選ばれる少
5 なくとも一方、窒素(N)、水素(H)、ならびにシリコン(Si)を含む透明薄
膜を形成する方法。
2. 前記原料ガスが、シリコン含有化合物を 0.2 mol% 以上含む請求
項 1 に記載の透明薄膜の形成方法。
- 10 3. 前記原料ガスが、シリコン含有化合物およびアンモニアを含む請求
項 1 に記載の透明薄膜の形成方法。
4. 前記原料ガスにおけるシリコン含有化合物に対するアンモニアのモ
15 ル比が 40 ~ 400 である請求項 3 に記載の透明薄膜の形成方法。
5. 前記原料ガスが、モノシラン(SiH_4)を含む請求項 1 に記載の透明薄
膜の形成方法。
- 20 6. 前記原料ガスを、フロートバス内のガラスリボン表面に吹き付ける
請求項 1 に記載の透明薄膜の形成方法。
7. 前記ガラスリボンの表面温度が 700 ~ 830 °C である請求項 6 に
記載の透明薄膜の形成方法。
- 25 8. 前記ガラスリボンが、4 mm 以下の厚さを有する、または 4 mm 以

下の厚さへと成形される請求項 1 に記載の透明薄膜の形成方法。

9. 請求項 1 に記載の方法で形成された透明薄膜であって、水素の原子含有率が 4 ～ 20 原子%である透明薄膜。

5

10. 厚さ 40 nm 以上で、かつ、可視光透過率が 83 % 以上である請求項 9 に記載の透明薄膜。

11. 透明基体と、前記透明基体の表面に形成された透明薄膜とを含み、
10 前記透明薄膜が請求項 9 に記載の透明薄膜である透明薄膜付き透明基体。

12. 前記透明基体がガラス板である請求項 11 に記載の透明薄膜付き透明基体。

15 13. 前記透明薄膜の表面に形成した機能性薄膜をさらに含む請求項 11 に記載の透明薄膜付き透明基体。

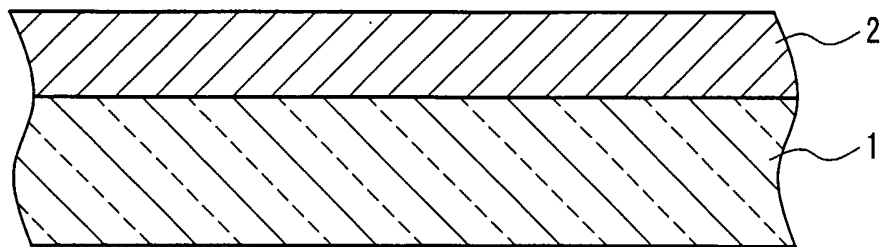


FIG. 1

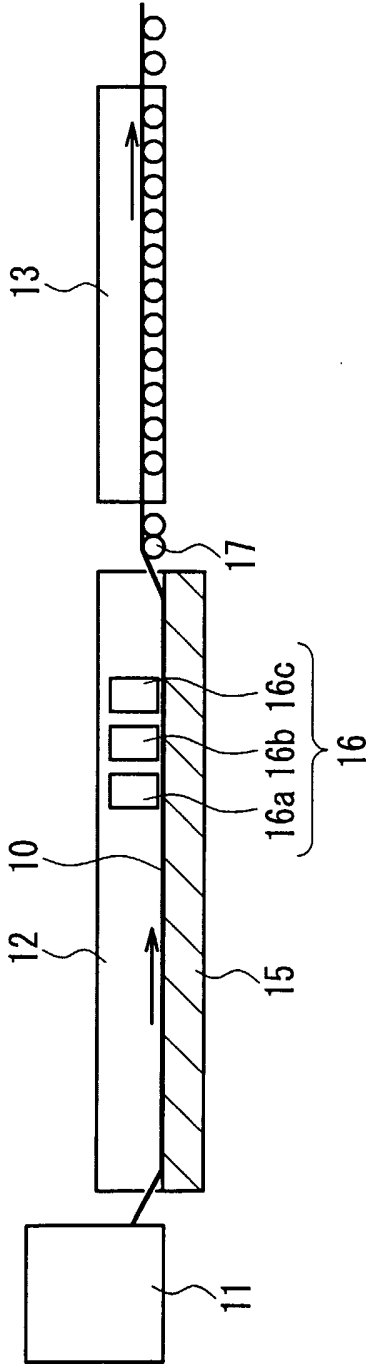


FIG. 2

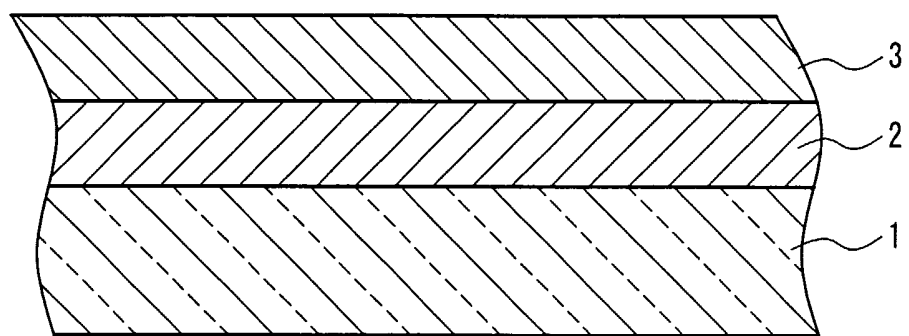


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C17/22

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)

Int.Cl⁷ C03C15/00-23/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 6114043 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE), 05 September, 2000 (05.09.00), Full text & JP 10-309777 A Full text & EP 857700 A1	1, 3, 5-8 2, 4, 9-13
Y	WO 00/07954 A1 (PILKINGTON PLC), 17 February, 2000 (17.02.00), Full text & GB 9816720 A	1, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2003 (18.04.03)

Date of mailing of the international search report
06 May, 2003 (06.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6248397 B1 (PILKINGTON PLC), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text & JP 2001-521872 A Full text & WO 99/23042 A1	1, 6, 8
Y	US 6238738 B1 (LIBBEY-OWENS-FORD CO.), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text & JP 2001-503005 A Full text & WO 98/06675 A1	1, 6-8
Y	US 2001/19158 A1 (Shimpei TSUJIKAWA), 06 September, 2001 (06.09.01), Full text & JP 2001-210724 A Full text	3, 5
Y	JP 2001-176871 A (Matsushita Electronics Corp.), 29 June, 2001 (29.06.01), Full text (Family: none)	3, 5
Y	JP 8-335581 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 17 December, 1996 (17.12.96), Full text (Family: none)	3, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C 17/22

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 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C 15/00-23/00

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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003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)

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 請求の範囲の番号
Y	US 6114043 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 2000.09.05, 全文 & JP 10-309777 A, 全文 & EP 857700 A1	1, 3, 5-8
A		2, 4, 9-13
Y	WO 00/07954 A1 (PILKINGTON PLC) 2000.02.17, 全文 & GB 9816720 A	1, 6, 7

☒ 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

18.04.03

国際調査報告の発送日

06.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
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)

深草 祐一



4 T

3234

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 請求の範囲の番号
Y	US 6 2 4 8 3 9 7 B1 (PILKINGTON PLC) 2 001. 06. 19, 全文 & JP 2001-521872 A, 全文 & WO 99/23042 A1	1, 6, 8
Y	US 6 2 3 8 7 3 8 B1 (LIBBEY-OWENS-FOR D CO.) 2001. 05. 29, 全文 & JP 2001- 503005 A, 全文 & WO 98/06675 A1	1, 6-8
Y	US 2001/19158 A1 (Shimpei TSUJI KAWA) 2001. 09. 06, 全文 & JP 2001- 210724 A, 全文	3, 5
Y	JP 2001-176871 A (松下電子工業株式会社) 20 01.06. 29, 全文 (ファミリーなし)	3, 5
Y	JP 8-335581 A (大阪瓦斯株式会社) 1996. 1 2. 17, 全文 (ファミリーなし)	3, 5