

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 17/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803029.2

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1321084C

[22] 申请日 2003.1.31 [21] 申请号 03803029.2

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 31 [33] JP [31] 23304/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/000963 2003.1.31

[87] 国际公布 WO2003/064343 日 2003.8.7

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.30

[73] 专利权人 日本板硝子株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 大谷强 平田昌宏

[56] 参考文献

US6245397B1 2001.6.19

JP8 - 335581A 1996.12.17

CN1311764A 2001.9.5

JP2001 - 176871A 2001.6.29

CN1201023A 1998.12.9

US2001/0019158A1 2001.9.6

US6238738B1 2001.5.29

审查员 曲 燕

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

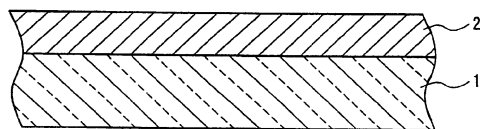
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称

透明薄膜的形成方法,根据该方法形成的透明
薄膜及具有透明薄膜的透明基体

[57] 摘要

本发明提供一种使用原料气体根据化学气相沉积法形成透明薄膜的方法,其特征在于:成膜速度为 8nm/s 以上,该透明薄膜含有选自碳(C)和氧(O)中的至少一种、氮(N)、氢(H)及硅(Si)。根据该方法,可在浮槽内的玻璃带上形成薄膜中的张力被缓和而不易从基体剥离,并且在可见光区的透过率高的透明薄膜。



1. 一种透明薄膜的形成方法，是使用原料气体根据化学气相沉积法形成透明薄膜的方法，其特征在于：所述原料气体含有氢化硅及氨气，在所述原料气体中所述氢化硅的浓度为 0.2mol% 以上 2.4mol% 以下，所述氨气相对于所述氢化硅的摩尔比为 40~400，成膜速度为 8nm/s 以上且 15nm/s 以下，该透明薄膜以氮化硅为基本骨架，并含有选自碳和氧中的至少一种 1~10 原子%、氮 30~60 原子%、氢 4~20 原子%及硅 35~45 原子%。

2. 如权利要求 1 记载的透明薄膜的形成方法，其特征在于：所述原料气体中含有单硅烷。

3. 如权利要求 1 记载的透明薄膜的形成方法，其特征在于：把所述原料气体吹到浮槽内的玻璃带表面。

4. 如权利要求 3 记载的透明薄膜的形成方法，其特征在于：所述玻璃带表面温度为 700~830℃。

5. 如权利要求 3 记载的透明薄膜的形成方法，其特征在于：所述玻璃带具有 4 mm 以下的厚度，或者成型为 4 mm 以下厚度。

6. 一种透明薄膜，由权利要求 1 记载的方法形成。

7. 如权利要求 6 记载的透明薄膜，其特征在于：厚度在 40 nm 以上，并且可见光透过率在 83%以上。

8. 一种具有透明薄膜的透明基体，其特征在于：含有透明基体和在上述透明基体表面形成的透明薄膜，所述透明薄膜为权利要求 6 记载的透明薄膜。

9. 如权利要求 8 记载的具有透明薄膜的透明基体，其特征在于：所述透明基体为玻璃板。

10. 如权利要求 9 记载的具有透明薄膜的透明基体，其特征在于：进一步含有形成于所述透明薄膜表面的功能性薄膜。

透明薄膜的形成方法，根据该方法形成的透明薄膜及具有透明薄膜的透明基体

技术领域

本发明涉及以含有碳等的氮化硅(SiN)为基本骨架的可见光透过率高的薄膜的形成方法。进一步涉及具备由该方法制造的透明薄膜的透明基体，如适用于建筑物、车辆及显示器等用途的具有透明薄膜的透明基体。

背景技术

使用化学气相沉积法(下面叫做“CVD”法)在玻璃基板上形成薄膜的技术已广为人知。所形成薄膜也多样，其中之一可例举氮化硅(SiN)膜。氮化硅薄膜在半导体领域广泛用作绝缘膜。还有，氮化硅薄膜因结构致密，所以还用作钠或银等各种离子的扩散阻挡层，如耐酸掩膜。具备氮化硅薄膜的玻璃基板因在可见光区域的透过率高，所以适合用作建筑物、车辆及显示器用基板。

氮化硅薄膜的形成方法已知有用常压 CVD 法使单硅烷(SiH_4)和氨气(NH_3)成膜的方法。但是，以往成膜方法中，原料气体中的单硅烷浓度较低，如在 0.1 mol% 以下。氮化硅薄膜在膜中的张力大，偶尔引起从玻璃基板剥离的问题。作为能够解决该方法的问题，已知有一种在薄膜中引入氧制成氧氮化硅(SiON)膜，以降低其张力的技术。如在特开平 10-309777 号公报中记载了用 CVD 法在玻璃基板表面形成以氮化硅和氧氮化硅为主要成分的薄膜的技术。

还有，特开 2001-100811 号公报中记载，着眼于氮化硅薄膜的钝化功能等，为了形成纯氮化硅薄膜，即不含杂质的氮化硅薄膜，在等离子体 CVD 法中，把原料气体单硅烷与氨气的流量比(SiH_4/NH_3)设定在约 0.086 的低值的方法。

但是，以往 CVD 法中的氮化硅及氧氮化硅的成膜速度虽然与成膜装置也有关，但只不过是几 nm/s 程度，较小。尤其在浮法玻璃的制造工艺中，

在浮槽内浮在熔融锡上的玻璃带 (glass ribbon) 表面上用 CVD 法形成上述薄膜时 (下面, 把该形成方法叫做“在线 CVD 法”), 按照以往的成膜速度, 薄膜难以生长成能够充分发挥其特性程度的厚度。在线 CVD 法中, 在形成主要成分为氮化硅及氧氮化硅的薄膜时, 为了生长至能够充分发挥其特性的膜厚, 虽然与玻璃带的移动速度也有关, 但需要大致 8nm/s 以上的成膜速度。

发明内容

本发明就是着眼于以上问题进行。其目的在于提供, 以能够适用于在线 CVD 法的快速成膜速度形成薄膜中的张力被缓和而不易从基体剥离, 并且在可见光区的透过率高的透明薄膜的方法。进一步提供, 具备由该方法制造的透明薄膜的透明基体, 适用于建筑物、车辆或显示器等用途的具有透明薄膜的透明基体。

为实现上述目的, 本发明提供一种使用原料气体根据化学气相沉积法形成透明薄膜的方法, 是使用原料气体根据化学气相沉积法形成透明薄膜的方法, 其特征在于: 所述原料气体含有氢化硅及氨气, 在所述原料气体中所述氢化硅的浓度为 0.2mol% 以上 2.4mol% 以下, 所述氨气相对于所述氢化硅的摩尔比为 40~400, 成膜速度为 8nm/s 以上且 15nm/s 以下, 该透明薄膜以氮化硅为基本骨架, 并含有选自碳和氧中的至少一种 1~10 原子%、氮 30~60 原子%、氢 4~20 原子% 及硅 35~45 原子%。

附图说明

图 1 为本发明的具有透明薄膜的透明基体的一个实施形式的断面图。

图 2 为用于在线 CVD 法的装置的概略示意图。

图 3 为层积了透明薄膜和功能性薄膜的透明基体的一个实施形式的断面图。

具体实施方式

本发明的形成方法中, 原料气体优选含有 0.2 mol% 以上含硅化合物。

原料气体优选含有含硅化合物及氨气。原料气体中氨气对含硅化合物的摩尔比例如优选为 40~400。

原料气体中, 含硅化合物优选含有单硅烷 (SiH_4)。

原料气体可向预先切断的玻璃板吹气, 但优选向浮槽内的玻璃带表面

吹气。玻璃带 (glass ribbon) 表面温度优选 $700\sim 830^{\circ}\text{C}$ 。玻璃带可以具有 4 mm 以下的厚度, 或者也可以具有向 4 mm 以下厚度成型程度的快速线速。

本发明从另一侧面提供由本发明方法形成的一种透明薄膜, 该透明薄膜的氢的原子含有率为 $4\sim 20$ 原子%、优选 $5\sim 20$ 原子%。该透明薄膜即使厚度在 40 nm 以上, 可见光透过率也能够在 83% 以上。

本发明从另一侧面还提供一种含有透明基体和在该透明基体表面形成透明薄膜、且该透明薄膜为本发明的上述透明薄膜的具有透明薄膜的透明基体。透明基体优选为玻璃板。还有, 该具有透明薄膜的透明基体也可以进一步含有形成于透明薄膜表面的功能性薄膜。

下面, 参照附图进一步详细说明本发明的优选实施例。

图 1 表示由含有碳和/或氧、氮、氢及硅, 且以这些各元素为主要成分的透明薄膜 2 覆盖的透明基体, 如玻璃基板 1。薄膜 2 可以由溅射法、离子镀膜或真空蒸镀膜等所谓物理蒸镀膜形成, 但本发明中使用 CVD 法。物理蒸镀法的优点在于膜厚均匀, 但从薄膜形成后的耐久性等方面考虑, 优选由 CVD 法成膜。CVD 法中尤其优选常压热 CVD。根据情况也可以使用利用设置于透明基体附近的催化剂与原料气体的接触分解反应的催化剂 CVD 法。由 CVD 法的成膜可以通过把气体状原料吹向切断成给定大小并加热过的透明基体上来进行。例如, 可以在把玻璃板放在网眼传送带上并使之通过加热炉的期间供给原料气体, 使原料在加热至给定温度的玻璃基板表面反应。

该透明薄膜的原料气体优选至少含有含硅化合物和氨气。这里, 含硅化合物不仅包括以 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示的氢化硅, 还包括有机硅化合物。例如, 除了单硅烷 (SiH_4)、二硅烷 (Si_2H_6) 等氢化硅外, 还可以使用四氯化硅 (SiCl_4)、二氯化硅 (SiH_2Cl_2)、三氯化硅 (SiHCl_3)、四氟化硅 (SiF_4) 等用卤元素取代一部分氢的氢化硅, 四甲基硅烷 ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) 等含烷基硅烷等。其中尤其优选单硅烷。单硅烷容易与氨气反应, 因此, 成膜时副产物少, 并且能够在宽范围调节透明薄膜中的碳、氧及氢的含有率。

氨气是一直用于 CVD 法的氮原料, 容易得到且廉价。氨气以外的氮原料以往使用氮气、胺类及胍类有机物等, 但氮气反应性弱, 并且有机物难以获得工业生产规模的原料, 并且, 用于工业生产时其毒性也成问题。还

有，如果把氨气用做原料气体，则能够防止碳混入到透明薄膜中，因此，还能提高成膜速度。

透明薄膜的成膜速度如果以工业生产为前提，则越快越好。例如，在特开平 10-309777 号公报的实施例中记载了，以硅烷和乙胺为原料，以 $60 \text{ nm/min} = 1 \text{ nm/s}$ 的成膜速度形成氮化硅薄膜。对于此，在本发明中通过使用含有氢化硅和氨气的原料气体，使成膜速度在 8 nm/s 以上。另一方面，在实际生产中，成膜速度越快，透明薄膜的均匀性越容易受影响，如存在膜厚在不同地方有几倍差，或者产生针孔等缺点。因此，成膜速度必须要有界限，在要求快速成膜速度的在线 CVD 法中，只要达到 15 nm/s ，则对于需要快速在线速度的 1 mm 的玻璃带也能够形成充分厚度的透明薄膜。因此，成膜速度目标优选为 $8 \sim 15 \text{ nm/s}$ 。

原料气体中的含硅化合物的浓度优选在 $0.2 \text{ mol\%}$ 以上。该浓度小于 $0.2 \text{ mol\%}$ 时，即使透明基体的表面温度在 800°C 以上，成膜速度也小于 8 nm/s ，成膜时将花费过多的时间。尤其在线 CVD 法时，成膜速度若小于 8 nm/s ，则虽然受成膜装置和操作条件的影响，但会发生能够利用的玻璃带的厚度限定在大致超过 4 mm 的范围的问题。另一方面，如果含硅化合物的浓度过高，则难以把与氨气的摩尔比控制在上述范围内，所以，CVD 法时的含硅化合物的浓度上限适合在 $2.4 \text{ mol\%}$ 。还有，如果含硅化合物的浓度过高，则在气相中进行热解反应而成为粉末状，透明薄膜上会产生针孔等缺陷，以及成膜速度下降，不仅如此，还存在含硅化合物在原料气体中爆炸的危险。因此，实用上，含硅化合物的浓度在 $1.4 \text{ mol\%}$ 以下。

原料气体中氨气对含硅化合物的摩尔比（氨气的摩尔数/含硅化合物的摩尔数）优选为 $40 \sim 400$ 。如果该比值小于 40 ，则 Si-Si 键增多，形成在可见光区具有吸收带的透明度低的薄膜。另一方面，如果该比值大于 400 ，则不仅难以提高原料气体中的含硅化合物浓度，而且导致氨气抑制含硅化合物的分解，从而成膜速度下降。还有，该氨气对含硅化合物的摩尔比与特开 2001-100811 号公报中记载的以往方法相比，氨气比率要高几倍。

引入透明薄膜中的氧是由添加到原料气体中的一氧化二氮、一氧化碳及二氧化碳等氧化原料供给。还有，即使不在原料气体中添加这些氧化原料，在成膜后通过接触大气，自然氧化，有时在透明薄膜的表面附近引入

氧。还有，引入到透明薄膜的碳虽然有时是上述有机硅化合物的残渣，但有时是来自为了抑制如单硅烷等反应性高的含硅化合物的反应性而添加到原料气体中的乙炔、乙烯或乙烷等低级烃。引入到透明薄膜的氢是硅烷等含氢的含硅化合物或氨气的残渣。推断为：通过把这些元素引入到氮化硅的基本骨架中，在各处切断氮-硅键，其结果透明薄膜的张力得以缓和，透明薄膜难以从透明基体剥离。

除了上述含硅化合物、氨气、氧化原料及低级烃外，原料气体中还可以添加氮气、氦气或氢等。

形成了透明薄膜的透明基体只要是具备 CVD 法成膜过程中的耐腐蚀性及耐热性，并且可用于上述建筑物用窗户等用途，则不限定其种类。可列举玻璃板、耐热塑料等。

使用玻璃板作为透明基体时，可对切割成适当尺寸的玻璃板形成透明薄膜，也可以根据后述的在线 CVD 法在形成玻璃板的同时形成透明薄膜。在工业生产中，后者在线 CVD 法的优点更多。在线 CVD 法中，在浮槽内对具有软化点以上热的玻璃带表面成膜，因此，玻璃带的热将促进原料气体的热解反应。其结果，不必为了热解反应而加热，降低总能量成本。进一步，提高成膜速度和成膜反应效率，抑制产生针孔等缺陷。并且，具有软化点以上热的玻璃带的表面尺寸自由度大，所以，根据在线 CVD 法，可减少氮化硅系薄膜特有的膜中张力，形成附着力及机械强度高的透明薄膜。

另外，在 CVD 法中，通过在形成透明薄膜之前向玻璃基板或玻璃带的表面吹氨气，进一步提高成膜速度。这是因为，与玻璃基板或玻璃带接触的氨气分解并在那里吸附住，当供给含硅化合物时迅速进行热分解反应。进一步，还可以在玻璃基板或玻璃带的表面附近配置催化剂，以促进氨气的分解。

在线 CVD 法中，使用如图 2 所示装置。该装置中，从熔炉（浮窑）11 流出到浮槽 12 内，在锡浴 15 上以带状移动的玻璃带 10 表面，隔着给定距离，在浮槽内配置给定数目的涂布机 16（图示形式中为 3 个涂布机 16a、16b、16c）。由这些涂布机供给原料气体，在玻璃带 10 上连续形成薄膜。还有，如果利用多个涂布机，则可以在玻璃带 10 上层积薄膜。玻璃带的

温度用配置于浮槽内的加热器和冷却器（略图示）调节为达到涂布机 16 跟前时成为给定温度。形成了各薄膜的玻璃带 10 由辊子 17 提升并送入缓冷炉 13。由缓冷炉 13 缓慢冷却的玻璃板通过省略图示的浮法常用切断装置，切断成给定大小的玻璃板。

通过在浮槽内的上游部成膜，把不接触熔融状态锡的面（玻璃带上面；顶面）锡的散热（锡蒸气的扩散）抑制在最小限度。玻璃带上面的锡的扩散量多时，如果透明薄膜薄，则容易导致钝化功能不足。例如，在透明薄膜之上涂布主要成分为银的糊并烧成制成电极时，如果银或锡通过透明薄膜，则银和锡发生反应而着色，用于显示器用途时就成了问题。即，通过在浮槽内的上游部形成透明薄膜，可使透明薄膜不变厚，解决银或锡的透过问题。

在线 CVD 法中，通常是玻璃带表面温度在 $500\sim 850^{\circ}\text{C}$ 的范围可以成膜。该透明薄膜优选在成膜之前的玻璃带表面温度在 $700\sim 830^{\circ}\text{C}$ 范围时形成。如果在该温度范围，不仅成膜速度快，而且根据玻璃带的表面尺寸自由度，氮化硅膜特有的薄膜中的张力下降，可形成附着力提高的机械强度高的透明薄膜。

该透明薄膜以氮化硅为基本骨架，所以，质地硬，且透明度高，在可见光区的吸收少。透明薄膜中的硅与氮的原子含有率优选为，硅：35~45 原子%、氮：30~60 原子%。当硅的原子含有率小于 35 原子%时，透明薄膜的致密性劣化，各种离子的扩散阻挡能力下降。另一方面，如果超过 45 原子%，则可见光区的吸收增大，薄膜的透明性下降。还有，透明薄膜中氮原子含有率对硅原子含有率的比为，越接近氮化硅的化学计量组成比 1.3 越好。还有，如果透明薄膜中的氮原子含有率对硅原子含有率的比小于 0.9，则可见光区的吸收增大，薄膜的透明性下降。从而，该透明薄膜的氮原子含有率对硅原子含有率的比优选调节在 0.9~1.3 范围。

透明薄膜优选含有 1~10 原子%的选自碳或氧的至少一种。碳根据其含有率来变化透明薄膜在可见光区的吸收率。另一方面，氧会缓和透明薄膜的张力，减少压力，提高对透明基板的附着力，同时还提高机械强度。为有效发挥这些功能，优选把碳或氧的原子含有率控制在 1~10 原子%范围。另外，可以含有碳和氧中的任意一种，也可以同时含有两种。进一步，

该透明薄膜以氢作为必须构成元素。如果氢的含有率变高，则透明薄膜的致密性劣化，并且降低各种离子的扩散阻挡能力，所以，其含量优选在 4～20 原子%。

透明薄膜的厚度从确保钝化功能方面来看适合在 20 nm 以上，而从确保高可见光透过率方面来看适合在 300 nm 以下。还有，透明薄膜的折射率为，与后述的透明导电膜或透明基体的折射率之差越大，其反射率越高，所以，优选与通常由氧化锡构成的透明导电膜和玻璃基板的折射率相近的 1.8～2.1。

还有，透明薄膜为透过率越高越好，该透明薄膜即使厚度为 40 nm，也可确保 83%可见光透过率。

图 3 表示主要成分为氧化锡 (SnO_2)、二氧化硅 (SiO_2)、硅氧化锡 (SnSiO)、氧碳化硅 (SiOC)、碳化硅 (SiC) 或二氧化钛 (TiO_2) 的薄膜 3 层积在透明薄膜 2 上的玻璃基板的一例。薄膜 3 为功能性薄膜，主要成分为氧化锡的薄膜具有透明导电膜的功能、主要成分为二氧化硅和硅氧化锡的薄膜具有钝化膜或绝缘膜的功能、主要成分为氮化硅的薄膜具有钝化膜或绝缘膜以及进一步具有茶色系的着色膜的功能，二氧化钛则作为热线反射膜或具有光催化功能的膜起作用。通过组合这些功能性薄膜 3 和薄膜 2，在不影响透明薄膜各种功能的条件下适当调节反射率、导电性或钝化功能等，提高其耐久性。

图 3 中，玻璃基板表面的薄膜 2 上形成了功能性薄膜 3，但对于该层积顺序和层积数目不做特别限定，可根据用途和所需功能适当变更。例如，在图 3 的构成中，化学稳定性及物理强度高的透明薄膜 2 上覆盖着功能性薄膜 3，所以，可获得耐久性进一步高的功能性玻璃基板。

透明薄膜可以是在其膜厚的深度方向实质上均匀的组成，也可以具有组成梯度。尤其功能性薄膜可以改变与功能性薄膜接触的透明薄膜界面附近的组成。根据此，可提高如透明薄膜与功能性薄膜的密合性。

具备该透明薄膜的玻璃基板可充分满足用于建筑物或车辆时的所需特性，尤其不发生银的着色，所以，还能用于显示器，以及要求特别严格的等离子体显示板用基板。

本发明中“主要成分”按照惯例，是指构成成分的重量含有率在 50 重

量%以上的成分。

实施例

下面，根据实施例说明本发明，但本发明并不限于以下实施例。

实施例 1

把用浮法制造的厚度 1.1 mm 的低碱玻璃预先切断成边长 10 cm 的正方形，清洗并干燥。在该玻璃板上根据常压 CVD 法形成主要成分为氮化硅的透明薄膜。成膜是在玻璃板以 1.5 m/min 的速度被送入约 830℃ 的炉内的条件下进行。从设置在炉内的涂布机供给氨气对单硅烷的摩尔比为 200、单硅烷浓度 0.5 mol%、及载气为氮气的原料气体，在玻璃基板表面形成厚度 40 nm 的主要成分为氮化硅的透明薄膜。此时成膜速度为 10 nm/s。

从 X 射线激发光电子分光分析及卢瑟福反向散射分析可以确认，该透明薄膜的组成结构为硅 40 原子%、氮 43 原子%、氧 2 原子%及氢 15 原子%。使用分光光度计测定该透明薄膜的可见光透过率的结果为 88.7%，用偏振光椭圆率测量仪测定 550 nm 的折射率的结果为 1.90。该特性水平为，不仅对建筑和汽车等用途，对要求高透明性的显示器用、即使是用作要求特别严格的等离子体显示板用基板，在其实际使用上也不成问题。还有，透明薄膜的表面电阻为 $10^{10} \Omega/\square$ （方框）以上，确认绝缘性高。

进一步，为了确认该透明薄膜的钝化功能，在透明薄膜上涂布银糊，在 500℃ 实施 1 小时烧成处理。其结果，看不到银的着色（黄色变化）。该低碱玻璃是根据浮法制造而成的，因此，可通过该银是否着色来判断锡是否透过了透明薄膜。即，可以说该透明薄膜充分具备了显示器用途所要求的钝化功能。

下述表 1 及表 2 中总结了上述成膜条件及透明薄膜的特性。

实施例 2

使用图 2 所示装置，根据在线 CVD 法，在玻璃带表面形成以氮化硅为基本骨架的薄膜。浮槽内流入 1500℃～1600℃ 的由普通碱石灰玻璃组成的熔融玻璃坯料。当玻璃带温度达到 830℃ 时，从位于最上游侧的第一个涂

布机（图 3 中的 16a）供给氨气对单硅烷的摩尔比为 100、单硅烷浓度 0.4 mol%、及作为载气含有氮的原料气体，在厚度 2.8 mm 的玻璃带表面形成厚度 45 nm 的透明薄膜。此时成膜速度为 9 nm/s。用缓冷炉缓慢冷却该玻璃带，进一步用配置于输送下游侧的切断机切断成给定尺寸，制作玻璃基板。

用与实施例 1 相同的手段检测该透明薄膜的特性。其结果，该透明薄膜的组成结构为硅 44 原子%、氮 41 原子%、氧 2 原子%及氢 13 原子%。其可见光透过率为 85.1%，折射率为 1.97，表面电阻值为 $10^{10} \Omega/\square$ （方框）以上。并且看不到银着色。

下述表 1 及表 2 中总结了上述成膜条件及透明薄膜的特性。

比较例 1

在实施例 2 中除了使用氨气对单硅烷的摩尔比为 450、单硅烷浓度为 0.15 mol%的原料气体以外，其余相同来形成薄膜。此时成膜速度为 3 nm/s，薄膜的厚度为 15 nm。用与实施例 1 相同的手段检测该透明薄膜的特性。其结果，该透明薄膜的组成结构为硅 36 原子%、氮 40 原子%、氧 2 原子%及氢 22 原子%。其可见光透过率为 89.5%，折射率为 1.85，表面电阻为 $10^{10} \Omega/\square$ （方框）以上。还有，虽然透明性高，但能看见银着色。因此，可以确认该薄膜钝化功能低，无法用于要求高透明性的显示器用途。

下述表 1 及表 2 中总结了上述成膜条件及透明薄膜的特性。

比较例 2

除了在实施例 2 中代替氨气使用乙胺、且乙胺对单硅烷的摩尔比为 25、单硅烷浓度 0.5 mol%的原料气体，成膜速度为 1 nm/s，其厚度为 4 nm 以外，其余相同来形成薄膜。用与实施例 1 相同的手段检测该薄膜的特性。其结果，该薄膜的组成结构为硅 33 原子%、氮 31 原子%、氧 16 原子%及碳 21 原子%。虽然没有测定该薄膜的可见光透过率与折射率，但经目测可以知道具备与实施例 1 的透明薄膜相同程度的透明性。还有，虽然其表面电阻为 $10^{10} \Omega/\square$ （方框）以上，但能看见银着色。因此，可以确认该薄膜钝化功能低。

下述表 1 及表 2 中总结了上述成膜条件及透明薄膜的特性。

表 1

	成膜条件				薄膜组成 (原子%)				
	NH ₃ /SiH ₄ (摩尔比)	硅烷浓度 (mol%)	玻璃温 度 (°C)	成膜速度 (nm/s)	Si	N	O	H	C
实施例 1	200	0.5	830	10	40	43	2	15	0
实施例 2	100	0.4	830	9	44	41	2	13	0
比较例 1	450	0.15	830	3	36	40	2	22	0
比较例 2	25 ^{*1)}	0.5	830	1	33	31	16	0	21

*1) 代替氨气使用乙胺

表 2

	薄膜的特性				
	膜厚 (nm)	透过率 (%)	折射率	表面电阻值 (Ω/ □)	由于热处理产 生的着色
实施例 1	40	88.7	1.9	$\geq 10^{10}$	无
实施例 2	45	85.1	1.97	$\geq 10^{10}$	无
比较例 1	15	89.5	1.85	$\geq 10^{10}$	黄色
比较例 2	4	未测定	未测定	$\geq 10^{10}$	黄色

通过对比上述实施例及比较例,可以确认能够通过改变 CVD 法的原料气体中的硅烷和氨气的浓度来调节透明薄膜的组成结构。而且可知,由本发明成膜条件形成的透明薄膜具备高可见光透过性、高绝缘性及高钝化功能。

具体来说,通过比较实施例 1、2 及比较例 1,可以确认原料气体中氨气对单硅烷的摩尔比越高,所形成薄膜中的硅含有率越低。进一步,随着硅含有率增加,薄膜的可见光透过率下降,折射率上升。

本发明通过如上所述构成,起到如下效果。根据本发明透明薄膜的形

成方法，可以实现能够用于在线 CVD 法的快速成膜速度。还有，原料气体中通过适当保持含硅化合物浓度，以及适当调节含硅化合物与氨气的含有比率，能够可靠地形成在保持快速成膜速度的同时，透明度高，并且难以从透明基体剥离的透明薄膜。

通过把本发明成膜方法用于在线 CVD 法，可在短时间内大面积形成没有针孔等缺陷的透明薄膜。还有，在线 CVD 法中，能够从玻璃带获得原料气体的热分解反应所需能量，因此，可以削减具备透明薄膜的玻璃基板的总能量成本。

具备本发明透明薄膜的玻璃基板能够充分满足建筑物用和车辆用所要求的特性，尤其因不产生银的着色，所以适合用作显示器用，要求特别严格的等离子体显示板用基板。

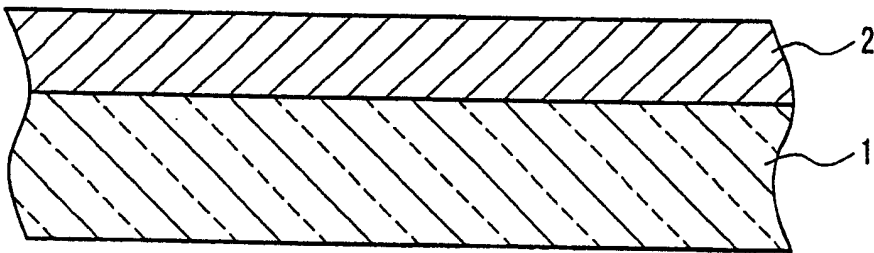


图 1

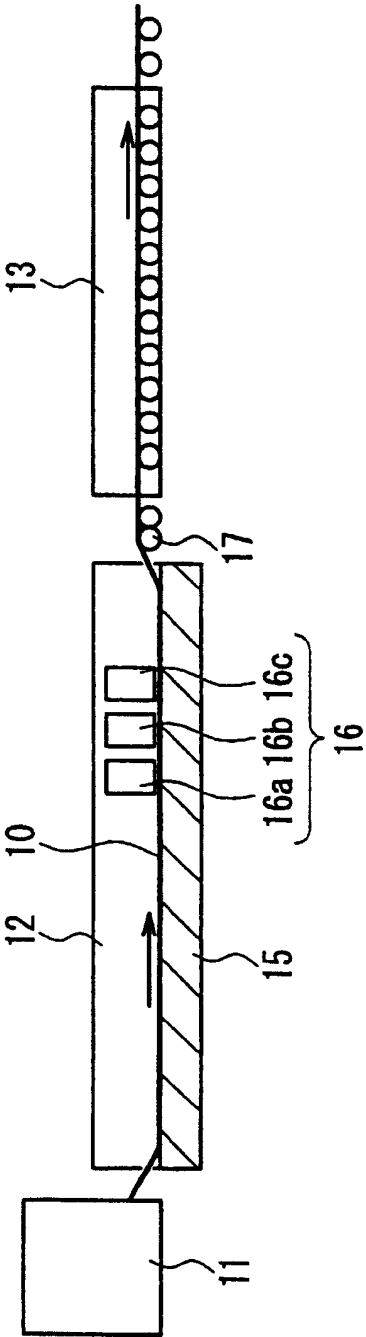


图 2

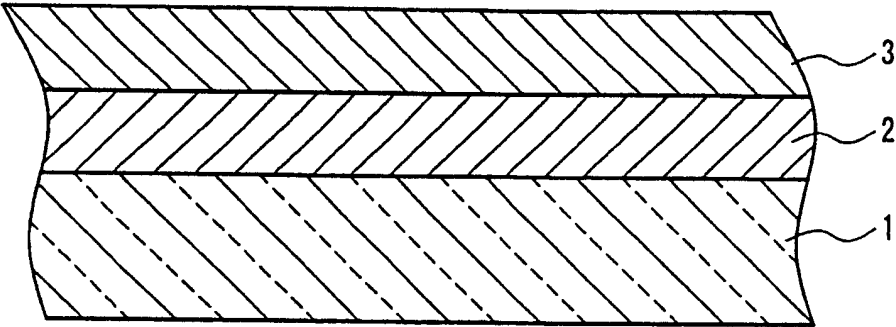


图 3