

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C23C 16/00

C23C 16/24

C23C 16/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 08874 A

CN 86 1 08874 A

[43] 公开日 1987年9月9日

[21] 申请号 86 1 08874

[22] 申请日 86. 12. 25

[30] 优先权

[32] 85. 12. 25 [33] JP [31] 295303/1985

[71] 申请人 佳能株式会社

地 址 日本东京

[72] 发明人 齐藤惠志 广冈政昭 半那纯一
清水勇

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建 全 菁

[54] 发明名称 沉积膜形成方法

[57] 摘要

沉积膜形成方法，其中通过各自独立地反应区通入形成沉积膜的气态原料和对所述原料有氧化作用的气态卤素氧化剂以便按化学反应形成沉积膜。该方法包括，在活化区预先活化可形成能带宽控制剂的气态物质（B）以形成活化体；然后将所述的活化体通入反应区以便在处于成膜区的基体上形成可控制能带宽的沉积膜。

权 利 要 求 书

1. 沉积膜形成方法，其中通过各自独立地向反应区通入形成沉积膜的气态原料和对所述原料有氧化作用的气态卤素氧化剂以便按化学反应形成沉积膜，该方法包括，在活化区预先活化可形成能带宽控制剂的气态物质（B）以形成活化体；然后将所述的活化体通入反应区以便在处于成膜区的基体上形成可控制能带宽的沉积膜。

2. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中成膜伴随着发光现象。

3. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中所述气态原料为链状硅烷化合物。

4. 根据权利要求3所述的沉积膜形成方法，其中所述的链状硅烷化合物直链硅烷化合物。

5. 根据权利要求4所述的沉积膜形成方法，其中所述的直链硅烷化合物由通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n 为1 ~ 8的整数) 所表示。

6. 根据权利要求3所述的沉积膜形成方法，其中所述的链状硅烷化合物为有支链的硅烷化合物。

7. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中所述的气态原料为具有硅状硅结构的硅烷化合物。

8. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中气态卤素氧化剂含有卤素气体。

9. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中所述气态卤素氧化剂含有氟气。

10. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中所述气态卤素氧化剂含有氯气。

11. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法，其中所述气态卤素氧化剂含有作为组分的氟原子。

12. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中所述气态卤素氧化剂含有初生态卤素。

13. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中所述的基体安置在所述气态原料和所述气态卤素氧化剂进入所述反应区的方向的相对的位置上。

14. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中所述的气态原料和所述的氢盐卤素氧化剂是通过多管结构输送管进入反应区的。

15. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中所述气态物质(B)含有扩大能带宽的元素。

16. 根据权利要求15所述的沉积膜形成方法,其中所述扩大能带宽的元素有碳、氮或氧原子。

17. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中所述气态物质(B)含有缩小能带宽的元素。

18. 根据权利要求15所述的沉积膜形成方法,其中所述缩小能带宽的元素是锗或锡原子。

19. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中所述能带宽控制剂在用 H_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe和Rn中的至少一种气体稀释时引入活化室。

20. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中在所述活化区通过放电、光作用或热能作用来作为活化方法。

21. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中将可形成价电子控制剂的气态物质(D)引入反应区。

22. 根据权利要求1所述的沉积膜形成方法,其中可形成价电子控制剂的所述气态物质(D)在预先活化后引入。

23. 根据权利要求21所述的沉积膜形成方法,其中价电子控制剂是一种n型或p型半导体杂质。

24. 根据权利要求21所述的沉积膜形成方法，其中价电子控制剂是元素周期表中Ⅲ A族的元素。

25. 根据权利要求21所述的沉积膜形成方法，其中价电子控制剂是元素周期表中V A族的元素。

沉 积 膜 形 成 方 法

本发明有关一种功能性薄膜的形成方法，具体地讲，涉及对半导体，电光摄像光敏器件，诸如光学成像输入装置的入射光感光器件之类的电子元件等有用的半导体沉积膜的形成方法。

迄今为止，对于功能性薄膜，特别是无定形或多晶形半导体薄膜，根据物理特性及用途等要求，已采用了各自适用的成膜方法。

例如，已尝试采用真空蒸气沉积法，等离子体化学蒸气沉积法，热化学蒸气沉积法，反应溅射法，离子镀层法，光化学蒸气沉积法等成膜方法来形成硅型沉积膜如无定形或多晶形即非单晶硅薄膜。对于孤对电子，必要时可用氢原子 (H) 或卤原子 (X) 等平衡剂加以平衡。(本说明书中，对上述非单晶硅简称为“NON-Si(H, X)”，特指无定形硅时简称“A-Si(H, X)”，特指多晶形硅时简称“poly-Si(H, X)”)，(所谓的微晶硅当然包括在A-Si(H, X)之内)。一般地讲，等离子体化学蒸气沉积法使用最广泛且已工业化。

但是，与常规的化学蒸气沉积法比较起来，按现有技术中归纳起来的等离子体化学蒸气沉积法形成硅沉积膜的反应过程当复杂且其反应机制中还有不少模糊之处。而且，沉积膜形成时要考虑大量参数(如基体温度，引入气体流速和流速比，形成压力，高频电源，电极结构，反应器结构，抽真空速度，等离子体发生系统等)。由于要考虑这样多的参数，所以等离子体有时不稳定，因而对所形成沉积膜经常产生明显有害的影响。此外，每一装置必须选用其特征性参数，因此目前难于概括出其生产条件。

另一方面，对于在其使用中表现出足够满意的光电特性的硅型沉积膜，目前采用的最好方法是等离子体化学蒸气沉积法。

但是，为了使面积的扩大，薄膜厚度及质量的均匀性达到充分满意的程度，根据硅型沉积膜的实际应用，必须尝试具有重现性的大批量生产，因此在用等离子体化学蒸气沉积法形成硅型沉积膜时，大批量生产装置需要巨额设备投资且其控制项目也变得十分繁杂，这些控制项目中有很多容许控制误差很窄，因而对装置控制要求十分严格。这都是将来有待改进的问题。

而且，在用等离子体化学蒸气沉积法时，由于在成膜基体所在的成膜区直接用高频或微波产生等离子体，所以同时产生的电子或许多离子可能在成膜过程中损害薄膜，从而使薄膜质量下降或质量不均。

作为对上述情况的改进，已提出间接等离子体化学蒸气沉积法。

间接等离子体化学蒸气沉积法巧妙地采用形成沉积膜的有效物质，即在与成膜区隔开的上游位置用微波等产生形成沉积膜的有效物质的活化体并将其送往成膜区。

但是，即使采用这样的等离子体化学蒸气沉积法，也要有活化体的输送过程，因此对成膜有效的活化体必须有较长的寿命，这同时又使可选用的气体种类受到限制，所以不可能得到各种沉积膜。还有，产生等离子体需要大量能源且产生对成膜有效的化学活化体及其用量实际上均不可能进行简单的控制，所以仍然有各种问题有待解决。

与等离子体化学蒸气沉积法比较起来，光化学蒸气沉积法更优越，因为其过程中不会产生损害成膜过程中薄膜质量的离子活化体或电子。但是，该方法还存在许多问题，如可选用的光源种类不多，光源波长容易向紫外区移动，工业化时需要大规模光源及其能源，成膜过程中光源进入成膜区的小窗口上也会沉积上薄膜，致使成膜过程中光通量降低，甚至会切断光从光源进入成膜区的通路。

如上所述，硅型沉积膜成膜过程中仍有许多问题有待解决，迫切需要开发一种因采用低成本装置而可节能且能大批量生产，同时又能保证具有

实用中有效的特性以及均匀性的沉积膜形成方法。特别是在形成半导体膜并同时添加能带宽控制剂时，对上述各点的要求就更为迫切。

本发明的目的之一是提供已克服上述沉积膜形成方法中的缺点同时还不使用现有形成方法的新型沉积膜形成方法。

本发明的另一目的是提供能节约能源，同时又可获得掺有能带宽控制剂的半导体沉积膜且大面积范围内薄膜特性均匀，质量容易控制的沉积膜形成方法。

本发明的再一目的是提供很容易生产出生产能力强，大规模生产率高，质量好以及电，光，半导体特性等物理性能良好的薄膜的沉积膜形成方法。

本发明沉积膜形成方法是将形成沉积膜的气态原料和对该原料具有氧化活化作用的气态卤素氧化剂各自独立地送入反应区以按化学反应形成沉积膜，其中包括在活化区预先活化可形成能带宽控制剂的气态物质（B）并将该活化体送入反应区以在与反应区空间相通的成膜区的基体上形成掺有能带宽控制剂的沉积膜。

图1 为本发明实施例中所用成膜装置的示意图。

图2 和图3 为本发明实施例中所用活化装置的示意图。

图4,图5 和图6 分别为本发明实施例中所用电照相术感光元件，太阳能电池以及薄膜晶体管的示意图。

按照本发明沉积膜形成方法，可将控制手段和大批量生产工艺简化，从而使面积的扩大，膜厚和膜质量均匀性达到充分满意的程度，同时又节约能源且对于大批量生产设备不需要巨额的设备投资，而且大批量生产时的控制项目清楚，从而可容许很宽的容许控制误差并使装置的调试工序简化。

含有作为本发明沉积膜形成方法中所用的能带宽控制剂成分的气态物质（B）可预先经放电，光作用，热能作用等方式进行活化并能或者不能与气态卤素氧化剂进行化学反应。可根据所需沉积膜的种类、特性、用途

等，按需要适当地选择气态物质（B）。

当形成沉积膜的原料和卤素氧化剂在常态下为液体或固体时，那么以气态引入反应区时用 Ar, He, N₂, H₂ 等载气鼓泡并在必要时加热。

另一方面，当气态物质（B）在常态下为液体或固体时，那么也可在使物质（B）成为气态时用 Ar, He, H₂ 等载气鼓泡并在必要时加热。

将气态物质（B）预先送入活化区并经放电，光作用，热能作用等方式进行活化，然后输送活化的气态物质（B）（本说明书中又称为“活化体”）和/或气态物质（B）经活化处理而产生的活化体（BA）。

操作中，活化的气态物质（B）和/或气态物质（B）经活化处理而产生的活化体（BA）以及反应区中的气态卤素氧化剂的分压和混合比可由控制载气流速以及形成沉积膜的气态原料和气态卤素氧化剂的蒸气压来加以确定。

作为本发明所用形成沉积膜的原料，举例来说，如果想得到硅型半导体沉积膜，可采用直链和有支链的硅烷化合物，环状的硅烷化合物等作为有效的原料。

更具体地讲，直链硅烷化合物的具体例子可包括 Si_nH_{2n+2} (n= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)，有支链的硅烷化合物的具体例子包括

Si H₃ Si H (Si H₃) Si H₂ Si H₃ 等。

当然，这些硅型化合物可单独使用或以其两种或多种混合物的形式使用。

作为用于本发明中形成硅型或锗型沉积膜且能够形成扩大能带宽的元素物质（B），可采用含碳化合物，含氧化合物或含氮化合物。

更具体地讲，含碳化合物的具体例子可包括式 C_nH_{2n+1} (n 为自然数) 所示化合物如 C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₇H₁₅ 等；式 C_nH_{2n} (n 为自然数) 所示化合物如 C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ 等；以及 C₂H₂, C₆H₆ 等。含氧化合物的具体例子可包括诸如 O₂, CO₂, NO, NO₂, N₂O, O₃, CO, H₂O,

CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等化合物, 以及其它化合物。含氮化合物可以是诸如 N_2 , NH_3 , N_2H_4 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, N_2H_4 , NH_4N_3 等。

作为用于本发明中形成硅型沉积膜且能够缩小能带宽的元素的物质 (B), 可有效地采用例如链状锗化合物, 锡化合物。

更具体地讲, 链状锗化合物的具体离子可包括 $\text{Ge}_m\text{H}_{m+2}$ ($m=1, 2, 3, 4, 5$)等。锡化合物的具体例子可包括卤代锡如 SnH_4 等。

本发明所用卤素氧化剂在引入反应区时成为气态, 同时具有仅通过化学接触就可有效地氧化引入反应区以形成沉积膜的气态原料的特性, 其中有效的卤素氧化剂包括卤素气体如 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 等以及新生态的氟, 氯, 溴等。

这些卤素氧化剂以气态与活化的气态物质 (B) 或由所说气态物质 (B) 产生的活化体 (BA), 以及如上所述具有所希望的给定流速和进料压力的形成沉积膜的原料气一起引入反应区并相互混合, 这样卤素氧化剂与活化的气态物质 (B), 所说的气态物质 (B) 的活化体相碰撞, 并使上述原料处于化学接触状态, 从而氧化所说的活化的气态物质 (B) 和/或活化体 (BA), 这样使上述原料产生大量包括处于激发状态的多种初级粒子。所产生的激发态初级粒子和其它初级粒子中, 至少有一种是作为形成沉积膜的组成元素的供料源。

所产生的这些初级粒子可按需要进行分解或反应以转变成处于激发态的其它初级粒子或处于另一激发态的初级粒子或其原来的形式, 当然也可释放出能量而与置于成膜区的基体表面相接触, 从而制得具有三维网状结构的沉积膜。

至于受激能级, 优选的应当让上述激发态初级粒子经历能级跃迁过程而达到低能级, 或者另一方面, 上述初级粒子在转变成另一化学物质的过程中应当处于伴随发光的能级。通过形成包括激发态初级粒子的活化初级粒子并伴随能级跃迁过程的发光现象, 使本发明的沉积膜形成方法效率更

高且节能更多，形成的沉积膜在整个膜面上具有更好的均匀物理特性。

将上述气态物质（B）的气体引入活化区时可从多个独立供气源引入。

本发明中可按需要适当选取成膜参数如原料，活化的气态物质（B）或由气态物质（B）产生的活化体（BA），以及卤素氧化剂的种类及其组合，混合比，混合压力，流速，成膜区内压，气流形式，成膜温度（基体温度和环境温度），这可使沉积膜形成方法平稳地进行，从而形成高质量且其物理特性符合要求的薄膜。这些成膜参数是有机地相互关联的，这些参数不是单独确定的，而是在相互关联的情况下分别确定的。依照上述成膜参数中相关联的成膜参数关系中的确定方法，可适当地确定引入反应区的形成沉积膜的气态原料和气态卤素氧化剂的比例。用引入时的流速比表示的优选值为1/20至100/1，更优选为1/10-50/1。

在活化区活化之后引入反应区的活化的气态物质（B）的比例可根据上述气态原料的种类和所制沉积膜的所需半导体特性而适当地加以确定。以上述气态原料为基础的优选值为1/100至500/1，更优选为1/100至100/1，最优选为1/90至100/1。

引入反应区时的混合压力最好比较高以便增大上述气态原料、气态物质（B）和/或活化物质（BA）和上述气态卤素氧化剂之间的化学接触可能性。按需要确定最佳值时最好考虑到反应率要求。虽然混合压力可以如上述确定，但是引入期间的每个压力优选为 1×10^{-7} atm 到10atm, 1×10^{-6} atm到3atm则更好。

成膜区内的压力，即放置基体的，且其基体在此进行成膜的区域的压力可以按要求适当确定，以使在反应区产生的激发态初级粒子（E）和有时由上述初级粒子（E）形成的作为二次产物的初级粒子（F）对成膜非常有利。

当成膜空区连续开向反应区时，成膜区的内压是与形成沉积膜的气态原料上述物质（B）和气态卤素氧化剂的反应区的流速和引入压力相关联

而进行控制的，例如可以通过使用差动抽空装置或使用大规模的抽空装置来控制。

再有，当反应区和成膜区之间的连接部分的传导性小时，用成膜区的压力可以通过在成膜区中提供适当的抽空装置以及控制上述装置的抽空量来控制。

另一方面，当反应区和成膜区制成一个整体，以及反应位置和成膜位置是空间位置不同时，可能采用如上所述的差动抽空装置或提供具有足够抽空能力的大规模抽空装置。

如上所述，确定成膜区的压力可根据气态原料、上述活化的气态物质（B）和活化体（BA），以及引入反应区的气态卤素氧化剂的引入压力来决定。它一般为0.001 毛~100 毛，0.01~30毛更好，0.05~10毛最佳。

另外，活化区的压力是与反应区中的压力紧密相关的，并且它应该高于反应区的内压。

在本发明中，用来形成价电子控制剂的气态物质（D）也可以加到成形膜上。

可让上述物质（D）在引入上述成膜区时与上述用来形成沉积膜的气态原料，上述卤素氧化剂或用来形成能带宽控制剂和/或活化物质（BA）的气态物质（B）相混合，或者独立地引入上述成膜区，同时考虑到物质（D）的反应率。

另外，上述物质（D）在引入上述成膜区域可以在一个与活化物质（B）的活化室分开的活化室中活化。

对于本发明中所要使用的物质（D），在硅型半导体膜和锗型半导体膜的情况下，可以利用含有p型价电子控制剂和n型价电子控制剂的化合物，其中p型价电子控制剂起着所谓p型杂质的作用，即元素周期表中ⅢA族元素，例如B、Al、Ga、In、Tl等等，而n型价电子控制剂起着所谓n型杂质的作用，即元素周期表V A族中的元素，例如，N、P、

As、Sb、Bi 等等。

作为有效物质的具体例子可能包括 NH_3 、 HN_3 、 N_2H_4 、 H_2N_2 、 NH_4N_3 、 PH_3 、 P_2H_4 、 AsH_3 、 SbH_3 、 BiH_3 、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_2H_7 、 B_3H_8 、 B_4H_{10} 、 B_6H_{12} 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 等等。

在某些情况下，当这些价电子控制剂以大量加入时，它们可能起到能带控制剂的作用。

为了将上述物质 (D) 的气体引入反应区，可以将其从许多独立的供气源引入。

在本发明中按要求适当选择成膜参数如原料物质 (B) 的活化物质和 / 或活化体 (BA)，物质 (D)，以及卤素氧化剂的种类及其组合，混合化，混合压力，流速，成膜区内压，气流形式、成膜温度 (基底温度和环境温度) 就可使沉积膜形成方法平稳地进行以形成具有所要求物理特性的高质量膜，这些成膜参数是有机地相互关联的，它们不是单独确定的，而是在相互关联的情况下分别确定的。

根据上述气态原料的种类和所要求的要制备的沉积膜的半导体性能，可以按要求适当地确定气体物质 (D) 的引入比例。以上述气态原料为基础，一般为 $1/1000000 \sim 1/10$ ， $1/100000 \sim 1/20$ 更好， $1/100000 \sim 1/50$ 最佳。

为了提高上述气态原料、物质 (B) 和物质 (B) 的活化体 (BA)、气态物质 (D) 和上述气态卤素氧化剂之间的化学接触可能性，引入反应区时的混合压力最好比较高。最好考虑到反应率按要求适当地确定最佳值。虽然混合压力可以按上述确定，但是引入期间的每个压力优选为 $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ atm}$ ， $1 \times 10^{-1} \sim 3 \text{ atm}$ 更好。

成膜区中的压力，即放有基体并且基体表面在其中行成膜的区内的压力，可以按要求适当地确定，以便使在反应区产生的在所说状态下的初粒子 (E) 和有时由上述初级粒子 (E) 形成的作为二次产物的初级粒子

(F) 对成膜非常有利。

当成膜区连续开向反应区时，成膜区的内压是与用来形成沉积膜的气态原料、物质 (B) 的活化体，上述物质 (D) 和气态卤素氧化剂的反应区的引入压力和流速相关联而进行控制的，例如可以通过使用差动抽空装置或使用大规模的抽空装置来控制。

再有，当反应区和成膜区之间的连接部分的电传导性小时，成膜区的压力可以通过在成膜区中提供适当的抽空装置以及控制上述装置的抽空量来控制。

另一方面，当反应区和成膜区制成一个整体，以及反应位置和成膜位置只是空间位置不同时，可能采用如上所述的差动抽空装置或提供具有足够抽空能力的大规模抽空装置。

如上所述，成膜区中的压力可以根据气体原料，物质 (B) 的活化体，和/或上述物质 (D) 活化体 (BA) 和引入反应区的气态卤素氧化剂的压力来决定。它优选为 0.001 ~ 100 千，0.01 ~ 30 千更好，0.05 ~ 10 千最佳。

另外，当已使物质 (D) 在一个专门用于活化物质 (D) 的活化室中活化时，上述活化室中的内压是与反应区的内压紧密相关的，并要求其不低于反应区内压。

关于气体的流速，必须设计一个考虑气体引入口基体和气体抽空口的几何结构的气流形式，以便使用于形成沉积膜的原料，物质 (B) 和活化体 (BA) 以及卤素氧化剂能在它们引入反应区期间有效地混合并能有效地产生上述初级粒子 (E)，而且成膜可无故障地顺利进行。几何形状的优选实施例示于图1中。

对于成膜过程中的基体温度 (T_s)，根据所使用的气态物质和所形成沉积膜的种类和要求达到的特性，可按要求各自适当地确定。在制备无定形膜的情况下，其温度一般是从室温到 450 °C，50 ~ 400 °C 更好。特别是

在形成具有较好半导体特性和光电导特性等的硅型结晶沉积膜的情况下，应使基体温度 (T_s) 在 $70 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。另一方面，在制备多晶膜的情况下，基体温度一般为 $200 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $300 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 更好。

对于成膜区中的环境温度 (T_{at})，则可以根据基体温度按要求适当地确定，以使所产生的上述初级粒子 (E) 和上述初级 (F) 不会变成不利于成膜的化学物质。并且还可以有效地产生上述初级粒子 (E)。

本发明中所用的基体可以是导电的，或者是绝缘的，这要根据所形成的沉积膜的用途来选择。关于电导性基体，可以提及象 Ni Cr、不锈钢、Al、Cr、Mo、Au、Ir、In、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd 等金属或其合金。

至于绝缘基体，通常使用合成树脂膜或板，包括聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、醋酸纤维素、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺等，玻璃、陶瓷、纸等。最好对这些绝缘基体的至少一个侧面进行赋予导电性的处理，且希望是在侧面上提供其他层来进行上述的导电性处理。

例如，玻璃的导电性处理可以通过在其上提供 Ni Cr、Al、Cr、Mo、Au、Ir、In、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$) 或类似物的薄膜来进行。另一方面，诸如聚酯膜之类的合成树脂膜可以在其表面上通过真空蒸气沉积、电子束沉积或溅射诸如 Ni Cr、Al、Ag、Pb、Zn、Ni、Au、Cr、Mo、Ir、In、Nb、Ta、V、Ti、Pt 等金属，或者通过用上述金属层压处理来进行导电处理，由此赋予表面以导电性。可以使基体做成任何形状，如圆筒状，带状、板状或其它形状，这可按要求来确定。

考虑到基体与膜之间的粘附性和反应性，基体最好应从上述物质中选取。另外，如果两者的热膨胀差比较大，膜内可能产生很大的应力，这往往不能获得高质量的膜，因此，最好使用两者间热膨胀差较少的基体。

另外，基体的表面状态直接关系到膜的结构 (方向性) 或针孔结构的

产生，因此要求处理基体的表面，以便获得具有所要求性质的膜结构和膜组织。

图1 示出了实施本发明的沉积膜形成方法的优选装置的例子。

图1 中所示的沉积膜形成装置可以概括地分为主体装置、抽空系统、供气系统和活化室四部分。

在主体装置中，提供了反应区和成膜区。

101 ~ 108、126 和127 分别为用于成膜的充满气体的储气瓶，101a ~ 108a、126a和127a分别为供气管路，101b ~ 108b、126b和127b分别为控制来自各储气瓶的气体的流速的流量控制器，101c ~ 108c、126c和127c分别为气压计，101d ~ 108d、126d、127d、101e ~ 108e、126e和127e分别为阀门，以及101f ~ 108f、126f和127f分别为表示相应储气瓶中压力的压力表。

128 为活化室，129 和130 为电极，131 为高频能源，132 为活化体进入管路，而133 为活化体的引入管。

120 为一真空室，其上部装有气体引入管路，管路下游具有形成反应区的结构，还具有形成成膜区的结构，在该成膜区内装有基体座112，以便放置与上述管路的气体排出口相对的基体118。气体引入管路具有四路同轴结构；其中从内侧算起包括用来引入来自储气瓶101 和102 的气体的第一气体引入管109。用来引入来自储气瓶103 ~ 105 的气体的第二气体引入管110、用来引入来自储气瓶106 ~ 108 的气体的第三气体引入管111 和用来引入在活化室128 中活化的活化体引入管133。

对于每个气体引入管向反应区排放气体的方式，应这样设计每个排气位置，即管路越向内，排放位置离基体表面越远。换句话说，按排气体引入管的安置方式是使外侧的管能包住其内侧的管。

将来自各自储气瓶的气体通过供气管路123 ~ 125 分别进入各自的引入管中。将活化体 (BA) 通过活化体供气管路132 进入活化体引入管

133 中。

用抽真空装置（未示出）通过主真空阀119 将各自的氩体引入管、各自的供气体管路和真空室120 抽空。

通过垂直移动基体座112 使基体118 固定在离各自气体引入管的距离适当的位置处。

在本发明的情况下，基体和气体引入管排出口之间的距离可以适当地根据所形成的沉积膜的种类和所要求的特性、气体流速、真空室的内压等来确定。最好是从几毫米到20厘米，5 毫米到15厘米左右更好。

113 为加热基体用的加热器，这样在成膜期间可将基体加热到适当的温度，在成膜前预热基体或进而于成膜后使膜退火。

从电源115 通过导线114 为基体加热器113 提供能量。

116 为用于测量基体温度（ T_s ）的热电偶，并且它与温度显示装置117 电连接。

参考下列实施对本发明进行更详细的叙述。

实施例1

用图1 所示的成膜装置，根据本发明的成沉积形成方法制备如图4 所示的电照相术光敏元件。

上述用于电光摄像的光敏元件（图4）是由铝基体400、注入式充电阻滞层（第一层 P^+ 型，A-Si:H层，5 μm ）401、光敏层（第二层，未掺杂 A-Si:H层，18 μm ）402 和表面保护层（第三层，A-Si-CH层，0.5 μm ）403 所组成。

下面参考图1 详细描述用于电照相术的照相术件的制备工序，该光敏元件是在本实施例的表1 的条件下制备的。

将铝基体118 置于真空室120，然后用基体加热器113 加热到280 $^{\circ}\text{C}$ 。在铝基体温度稳定在280 $^{\circ}\text{C}$ 后，从硅烷储气瓶101 来的硅烷气体和从氟贮气瓶103 来的用氮气稀释到10% 的氮和氟的气体混合物通过进料管123 和

124 且分别以10sccm和100sccm 的流量引入真空室120 以及将来自储气瓶106 的用氮气稀释到1000ppm 的乙硼烷和氮的气体混合物通过进料管111 的0.85sccm的流量引入真空室120 。而且，从一氧化氮储气瓶 126 来的一氧化氮以0.8sccm 的流量引入活化室128 ，并在活化室用以高频电源131 来的50瓦电力活化一氧化氮，接着，将已活化体通过进料管133 引入真空室120 。

通过由此引入真空室的气体间的化学反应，使第一层在铝基体118 上沉积达5 μm 厚。

在第一层沉积到5 μm 以后，停止加入乙硼烷和一氧化氮，并且分别以40和400sccm 的流量引入硅烷气和用氮气稀释的氟气，以便通过引入气体间的化学反应使第二层达到18 μm 。然后，硅烷气的流量改变到1sccm，而且用氢气稀释的氟气的流量改变到10sccm，进一步从甲烷储气瓶127 来的甲烷气以100sccm 引入活化室128 ，其中甲烷气在50瓦的高频电源下活化，随后把活化体引入真空室120 。

通过由此引入的气体间的化学反应，使第三层沉积达0.5 μm 。

用一台 - 步幅的层厚测量装置(TENCOR公司生产)测定每个试样的膜厚度。

当测量用于电照相术的光敏元件的电照相的特性时发现，与先有技术比较，充电能力提高了30% ，感光性提高了10% 。

实施例2

在图1 所示的沉积膜形成装置中，把活化室换成图2 所示的利用受激光的光能的活化装置。

图2 所示的活化装置是由活化室201 、受激物激光器202 、受激光器辐射窗205 、与图1 中供气管134 相连接的进气管203 、还有与图1 中进气管132 相连接的进气管204 所组成的。

通过采用具有上述利用光能的活化装置的沉积膜形成装置，按照本发

明的沉积膜形成方法制备出图5所示的太阳能电池。

上文的太阳能电池是由具有在其上蒸气沉积着透明电极的7059玻璃（Corning公司生产）500、p型无定型硅层（第一层，厚200 Å）501未掺杂的无定型硅层（第二层，厚7000 Å）502、n型无定型硅层（第三层，厚200 Å）503以及铝电极504所组成的。

在形成沉积膜的过程中，把图1中甲烷储气瓶换成乙烯储气瓶而且把一氧化氮储气瓶换成用氮气稀释到100ppm的乙硼烷储气瓶，以形成沉积膜。

将乙烯与乙硼烷相互混合并引入利用光能的活化室以便在室中活化，然后引入真空室120。此外按照实施例1中同样工序，在表2所示的条件下形成沉积膜。

以实施例1中同样方式测定每个试样的膜厚。

与先有技术的太阳能电池相比，由此得到的太阳能电池的转化效率提高了10%。

实施例3

在图1所示的沉积膜形成装置中，把活化室128换成具有图3所示的电炉的活化装置。

图2所示的活化装置是由活化室301、电炉302、与图1中进气管134相连接的进气管303和与图1中进气管132相连接的进气管304组成。

通过采用具有上述利用热能的活化室的沉积膜形成装置，在表3所示的条件下制备出用于电照相术的光敏元件。

在所述的用于电照相术的光敏元件中，第一层到第三层的膜厚与实施例1相同，且用实施例1中的同样方法测量膜厚。

按下述方法制备本实施例的光敏元件。首先，将铝基体温度稳定在250 °C后，通过引入真空室120的表3中的各自原料气间的化学反应形成第一层。

在电炉(700 °C)中只活化表3气体中的锗气并将它引入真空室120，

而其它气体直接引入真空室120，从而使气体之间进行化学反应，这样形成了第二层。

通过引入真空室120的表3中的各自原料气间的化学反应形成第三层。

与先有技术进行比较后发现，按上述方法制备的用于电照相术的成像元件感光性提高了10%。

实施例4

通过使用图1所示的成膜装置，则按照本发明的沉积膜形成方法制备出图6所示的薄膜晶体管（以下称作“TFT”）。

上述TFT是由7059玻璃（Corning公司生产）634、无定型硅层（第一层，厚7000 Å）633、用磷掺杂到高浓度的无定型硅层（第二层，厚500 Å）632、二氧化硅层（第三层，厚1000 Å）631和铝电极629所组成的。

按实施例1中同样方式测定每个试样的膜厚。

在本实施例中，在磷掺杂到较高浓度的无定型硅层的沉积时，在示于图1的活化室128中于价电子控制剂 PH_3 通过RF辉光放电活化之后，由 PH_3 形成的活化体通过进气管133引入沉积室120，以沉积一层用磷掺杂到较高浓度的无定型硅层。至于其它条件，TFT所需的半导体层和绝缘层的制备是在表1所示的条件下进行的。

与先有技术的相比较，本实施例的TFT显示出on-off比提高了10%。

从上述详细描述和各个实施例可以看出，按照本发明沉积膜形成方法，通过对薄膜质量的简单控制，便可获得具有大面积上物理特性均匀的沉积膜同时达到了节能。还有，可以容易地获得生产能力强，大批量生产率高的薄膜，其质量高且物理特性，例如电学，光学和半导体等特性优良。

实施例5

为在表1—4中描述的相应层的成膜条件相同的条件下测量光能带宽（ $E_{g\text{opt}}$ ），在玻璃板7059（Corning公司生产）上成膜，以制备出

供测量 $E_{g \text{ opt}}$ 的试样。

用分光光度计 (H I T A C H I - S E I S A K U S H O No.300) 对每个试样进行分光光度测定。通过从用常用的 T A U C 绘制方法所得结果中计算出 $E_{g \text{ opt}}$ 。

在表1 中第二层的同样条件下制备参考试样。表5 示出了结果。从表5 可以看出，已发现每个试样都具有按其目的进行调节的 $E_{g \text{ opt}}$ 。

表 1

层组成	原 料	流速 (sccm)	活化方法	活化能
第一层	Si H ₄	10	R F辉光	
	F ₂ / He = 1/10	100	放电活化—	50W
	B ₂ H ₆ / He = 1000ppm	2	氧化氮	
	N O	0.8		
第二层	Si H ₄	40		
	F ₂ / He = 1/10	400	-----	----
第三层	Si H ₄	1	R F辉光	
	F ₂ / He = 1/10	10	放电活化	50W
	CH ₄	100	甲烷	

表 2

层组成	原 料	流速 (sccm)	活化方法	活化能
第一层	Si H ₄	20	光能活化	
	F ₂ / He = 1/10	200	C ₂ H ₄ 和	---
	B ₂ H ₆ / He = 100 ppm	20	B ₂ H ₆ / He	
	CH ₄	10	的气体混合物	
第二层	Si H ₄			
	F ₂ / He = 1/10	---	-----	---
第三层	Si H ₄			
	F ₂ / He = 1/10 PH ₃ / He = 100 ppm	---	-----	---

表 3

层组成	原 料	流速 (sccm)	活化方法	活化能
第一层	Si H ₄	10		
	F ₂ / He = 1/10	100	-----	----
	B ₂ H ₆ / He = 1000ppm	2		
	NO	0.8		
第二层	Si H ₄	40	在电炉中	在
	Ge H ₄	1	活化 Ge H ₄	700 °C
	F ₂ / He = 1/10	400		加热
第三层	Si H ₄	1		
	F ₂ / He = 1/10	10	-----	----
	CH ₄	100		

表 4

层组成	原 料	流速 (sccm)	活化方法	活化能
第一层	Si H ₄	20		
	F ₂ / He = 1/10	200	-----	---
第二层	Si H ₄	20		
	F ₂ / He = 1/10	200	-----	---
	PH ₃ / He = 1000ppm	2		
第三层	Si H ₄	10	R F放电	
	F ₂ / He = 1/10	10	能活化一	10W
	NO	10	氧化氮	

表 5

试样编号	表中相应层	$E_{g \text{ opt}}$ (eV)
1	表1 中的第一层	1.85
2	表1 中的第三层	2.4
3	表2 中的第一层	2.0
4	表3 中的第二层	1.5
5	表4 中的第三层	2.0
参考试样	表1 中的第二层	1.7

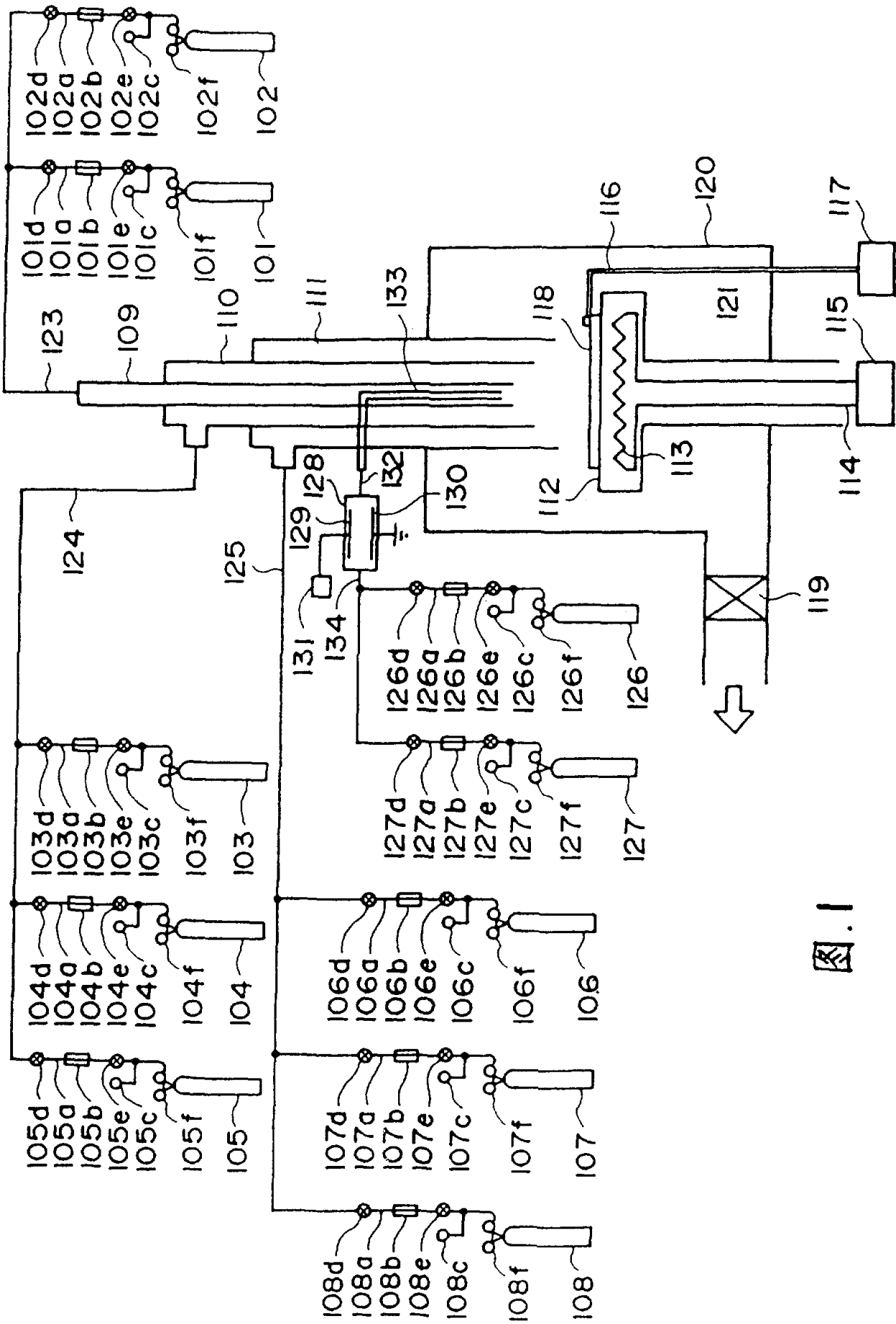


图. 1

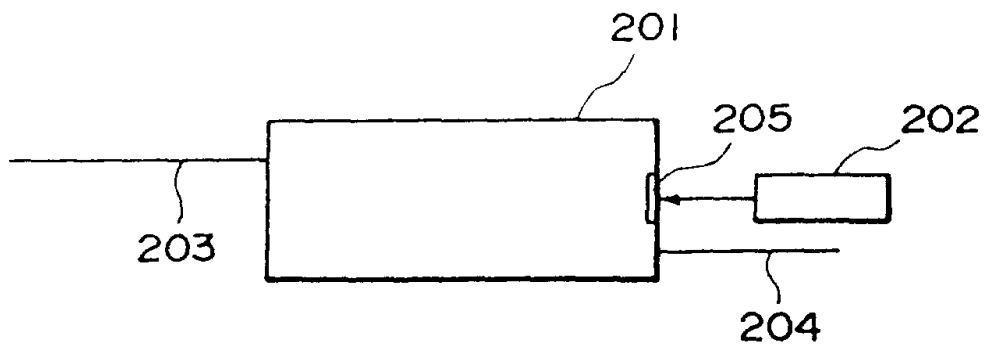


图.2

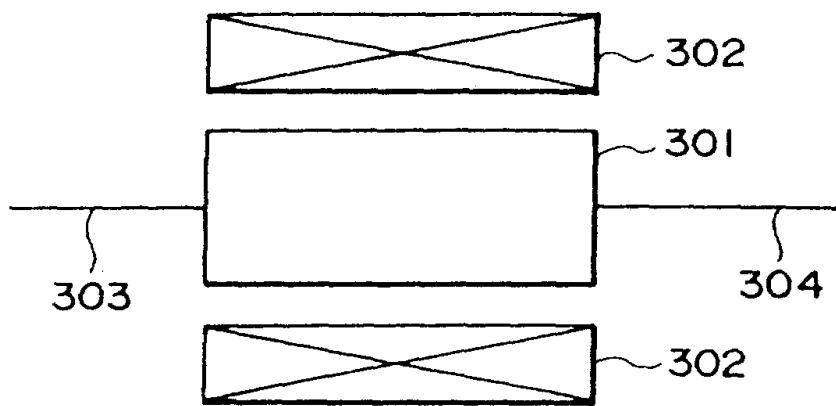


图.3

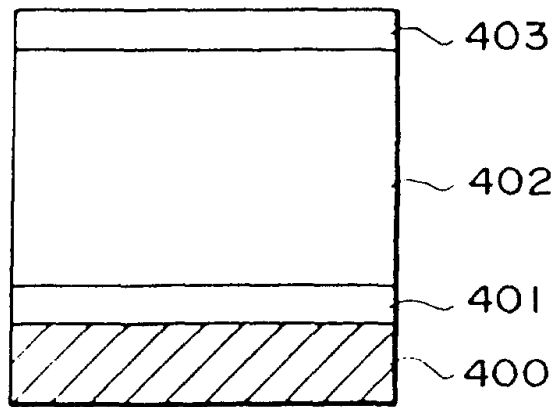


图. 4

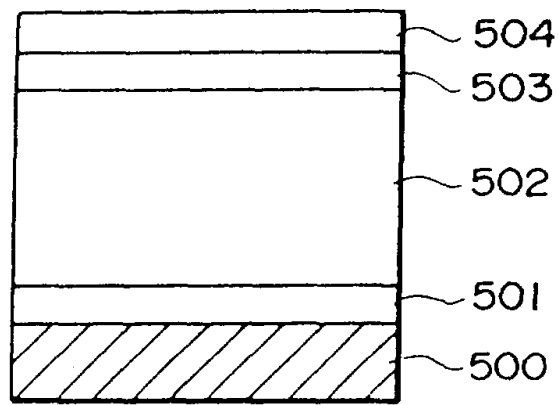


图. 5

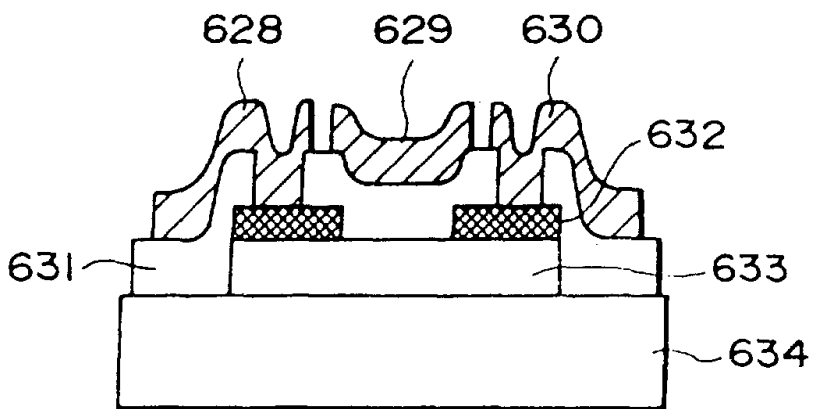


图. 6