



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96111416.9

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1122878C

[22] 申请日 1996.8.23 [21] 申请号 96111416.9

[30] 优先权

[32] 1995. 8. 23 [33] JP [31] 214799/1995

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 新纳博明

审查员 方慧聪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

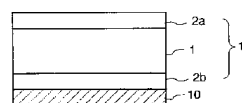
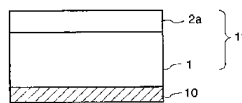
代理人 王以平

权利要求书 3 页 说明书 40 页 附图 8 页

[54] 发明名称 光接收元件

[57] 摘要

一种光接收元件，包括一基衬和一光电导层，此光电导层由一主要由硅原子构成并含有氢原子和卤素原子至少一种的非单晶（例如非结晶的）材料形成，其中该光电导层具有互相在光带隙（ $E_g$ ）和特征能量（ $E_u$ ）方向的特定范围内有不同值的第一层区域和第二层区域，此特征能量（ $E_u$ ）由下式表示的函数的线性关系部分或指数曲线尾求得： $\ln\alpha = (1/E_u) \cdot h\gamma + \alpha_1$  式中光子能量  $h\gamma$  被设定为一独立变量，光吸收频谱的吸收系数  $\alpha$  被作为相关变量。



1.一种光接收元件，包括一基衬和一光电导层，此光电导层由一主要由硅原子构成的和至少含有一种氢原子和卤素原子的非单晶材料形成，所述光电导层包括重叠地形成的一第一层区域和一第二层区域，所述第一层区域具有由 1.70eV 至 1.82eV 的光带隙  $E_g$  和由 50meV 至 65meV 的特征能量  $E_u$ ，其中  $E_u$  是由一以式 (I) 表示的函数的线性关系部分或指数曲线尾得到的：

$$\ln \alpha = (1/E_u) h \gamma + \alpha_1 \quad (I)$$

式中，光子能量  $h \gamma$  被设定为独立变量，而光吸收频谱的吸收系数  $\alpha$  则作为相关变量；其中  $\alpha_1 = \ln \alpha_0$ ， $\alpha_0$  为相对于光电导层的吸收系数的特定常数，

所述第二层区域具有由 1.78eV 至 1.85eV 的  $E_g$  和由 50meV 至 60meV 的  $E_u$ ，其中第一层区域的  $E_g$  小于第二层区域的  $E_g$ ，且第一层区域的  $E_u$  大于第二层区域的  $E_u$ 。

2.按照权利要求 1 的光接收元件，其特征是所述至少一种氢原子和卤素原子的含有量是，在第一层区域中氢原子和/或卤素原子含量  $Ch$  为 10 原子百分数至 30 原子百分数，而在第二层区域中为 20 原子百分数至 40 原子百分数，只要第一层区域中的  $Ch$  小于第二层区域中的  $Ch$ 。

3.按照权利要求 1 的光接收元件，其特征是整个光电导层的厚度与一第二层区域的厚度之比为 1: 0.003 至 1: 0.15。

4.按照权利要求 1 的光接收元件，其特征是所述光电导层各具有第一层区域和第二层区域，第二层区域被重叠地形成在第一层区域上。

5.按照权利要求 1 的光接收元件，其特征是所述光电导层各具有第一层区域和第二层区域，第一层区域被重叠地形成在第二层区域上。

6.按照权利要求 1 的光接收元件，其特征是所述光电导层具有

一第一层区域和二个第二层区域，第一层区域被重叠地形成在第二层区域之一上，另一第二层区域被重叠地形成在第一层区域上。

7.按照权利要求1的光接收元件，其特征是所述光电导层包含有至少一种属于周期表类族 IIIB 的能赋予 p 型传导的原子和属于周期表类族 VB 的能赋予 n 型传导的原子。

8.按照权利要求1的光接收元件，其特征是所述光电导层包含至少一种选自由碳、氧和氮原子组成的组中的原子。

9.按照权利要求1的光接收元件，其特征是一主要由硅原子构成的并含有至少一种选自由碳、氧和氮原子组成的组中的原子的表层被重叠地形成在所述光电导层上。

10.按照权利要求9的光接收元件，其特征是所述表层具有  $0.01\ \mu\text{m}$  至  $3\ \mu\text{m}$  的厚度。

11.按照权利要求1的光接收元件，其特征是所述光电导层被设置在一电荷注入阻挡层上，所述电荷注入阻挡层由一主要由硅原子构成的、并含有至少一种选自由碳、氧和氮原子组成的组中的原子和至少一种属于周期表的类族 IIIB 的能赋予 p 型传导的原子以及属于周期表的类族 VB 的能赋予 n 型传导的原子的非单晶材料所形成。

12.按照权利要求11的光接收元件，其特征是所述电荷注入阻挡层具有  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $5\ \mu\text{m}$  的厚度。

13.按照权利要求1的光接收元件，其特征是所述光电导层具有  $20\ \mu\text{m}$  至  $50\ \mu\text{m}$  的厚度。

14.按照权利要求9的光接收元件，其特征是所述光电导层被设置在一电荷注入阻挡层上，所述电荷注入阻挡层由主要由硅原子构成的、并含有至少一种选自由碳、氧和氮原子组成的组的原子和至少属于周期表的类族 IIIB 的能赋予 p 型传导的原子以及属于周期表的类族 VB 的能赋予 n 型传导的原子的非单晶材料形成。

15.按照权利要求11的光接收元件，其特征是所述电荷注入阻挡层具有  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $5\ \mu\text{m}$  的厚度。

16.按照权利要求 9 的光接收元件,其特征是所述非单晶材料是非结晶的。

17.按照权利要求 11 的光接收元件,其特征是所述非单晶材料为非结晶的。

18.按照权利要求 14 的光接收元件,其特征是所述非单晶材料为非结晶的。

19.按照权利要求 1 的光接收元件,其特征是在所述光电导层上设置有一表层。

20.按照权利要求 1 的光接收元件,其特征是在所述光电导层与所述基衬之间设置一电荷注入阻挡层。

21.按照权利要求 20 的光接收元件,其特征是所述电荷注入阻挡层具有属于周期表的类族 IIIB 或类族 VB 的原子。

22.按照权利要求 1 的光接收元件,其特征是在所述光电导层与所述基衬之间设置有一电荷注入阻挡层,在所述光电导层上设置有一表层。

23.按照权利要求 22 的光接收元件,其特征是所述电荷注入阻挡层具有属于周期表的类族 IIIB 或类族 VB 的原子。

24.按照权利要求 1 的光接收元件,其特征是所述非单晶材料是非结晶的。

## 光接收元件

本发明涉及接收光（这里所指的是广义上的光，包括具有可见光波长和非可见光波长的电磁波）以实现光电变换的光接收元件，更具体地说涉及静电复制设备中优先采用的光接收元件。

在图象信息领域，构成光接收元件的光接收层的光电导材料需要具有例如下列的特性：它的是高灵敏的，具有高的 SN 比〔光电流（ $I_p$ ）/无照电流（ $I_d$ ）〕，具有适应于欲发射电磁波的光谱特性的吸收光谱，具有对光的高响应，具有所希望的无照电阻和在实际应用中对人体无害。特别是，在设置于一用作办公室中办公设备的静电复制设备中的光接收元件的情况下，它们应用的无害性非常重要。

在这方面具有良好特性光电导材料包括有氢化非晶硅。例如 US 专利 No.4,265,991 阐明它在静电复制光接收元件中的应用。

在这样的光接收元件的制造中，通常是形成包含非晶硅的光电导层，采用诸如真空淀积、溅射、电离渗镀、热促进 CVD、光促进 CVD 和等离子体促进 CVD 等薄膜形成处理，在当基衬在 50℃ 至 400℃ 加热时就在导体基衬上形成这些薄层。特别优越的是以等离子体促进 CVD 来制造它的，并已经受到实际采用。这种等离子体促进 CVD 是一个以高频或微波辉光放电分解原料气体以在导体基衬上形成非晶硅淀积膜。

美国专利 No.5, 382, 487 揭示了一种静电复制光接收元件，具有由含有在一导电基衬上形成的卤素原子的非晶硅组成的光电导层。这一公开报导了在非晶硅中加入 1 - 40 原子百分数的卤素原子就能实现高热阻，以及对静电复制光接收元件的光电导层有利的电气和光特性。

日本专利申请公开 No57 - 115556 揭示一种技术，其中在一由主要为硅原子组成的非晶体材料所形成的光电导层上形成有含有硅原子和碳原子的非光电导非晶体材料的表面势垒层，以便能改善电气的、光的及光电导特性，例如无照电阻、感光灵敏度和对光的响应，以及运行环境

特性，例如抗湿性和随时间的稳定性。

日本专利申请公开 No.60 - 67951 揭示一种技术，涉及到一种叠加以含有非晶硅、碳、氧和氟的光发射绝缘复盖层的光敏元件。

美国专利 No.4, 788, 120 揭示一种技术，其中采用含有硅原子、碳原子和 41 - 70 原子百分数的氢原子作为共组成的非晶材料来形成表面层。

日本专利申请公开 No.57 - 158650 揭示了，可在一光电导层中采用含有 10 - 40 原子百分数的氢并具有在红外吸收光谱中  $2100\text{cm}^{-1}$  和  $2000\text{cm}^{-1}$  的吸收峰值（此峰值处于收发系数的 0.2 到 1.7 之比处）的氢化非晶硅来得到一高灵敏度和高电阻的静电复制光敏元件。

日本专利申请公开 No.62 - 83470 揭示一种技术，其中将光吸收频谱的指数曲线尾的特征能量在静电复制光敏元件的光电导层中控制得不大于  $0.09\text{eV}$ ，以此来得到高质量的图象而免除掉后图象显影(after-image development)。

日本专利申请公开 No.58 - 21257 揭示一种技术，其中在光电导层的形成过程中改变基衬的温度和改变光电导层中的禁带宽，以此来得到具有高电阻和很宽光敏区的光敏元件。

日本专利申请公开 No.58 - 121042 揭示一种技术，其中在光电导层的层厚度方向上改变禁带宽度状态密度并将表层的禁带宽度状态密度控制在  $10^{17}$  至  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ，以此来防止表面电位因潮湿降低。

日本专利申请公开 No.59 - 143379 和 No.61 - 201481 揭示一种技术，其中叠合地形成具有不同氢含量的氢化非晶硅层来得到具有高无照电阻和高灵敏度的光敏元件。

而日本专利申请公开 No.60 - 95551 揭示一技术，其中针对非晶硅光敏元件的图象质量的完善，在将光敏元件表面邻近的温度保持在 30 至  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下进行充电、曝光、显影和传送的图象形成步骤，藉此防止因表面吸收水份而使光敏元件表面发生表面电阻降低以及防止与之同时发生的图象模糊。

这些技术已实现了在光电导性能，例如无照电阻、感光灵敏度和对光的响应，以及静电复制光接收元件的运行环境性能方面的改善，而且

也同时带来了图象质量的改进。

带有由非晶硅材料（以硅原子作为基质）构成的光电导层的静电复制光接收元件在光电导特性、运行环境特性和连续运转性能（耐久性）方面的表现得到明显改善。但是在考虑到总体性能时仍存在着进一步改善的余地。特别是，已经在寻求防止因环境温度变化而产生的静电复制性能（如充电性能）的变化（即改善运行环境特性），使得较少发生曝光记忆（光记忆）例如空白记忆和重影，以及改善图象浓度的均匀性（即防止所谓的粗糙图象）。

在静电复制设备中，为防止因由非晶硅光敏元件引起的模糊图象，经常采用一鼓形加热器来保持光敏元件的表面温度为 40℃ 左右，如日本专利申请公开 No.60 - 95551 所揭示的。但一般的光敏元件中，因预曝光载流子或热激励载流子的形成所引起充电性能对温度的依赖性大到使光敏元件可能不可避免地被应用在它们具有低于光敏元件最初所具备的充电性能的状态中。例如，在将光敏元件加热到约 40℃ 的状态下，与在室温情况下应用相比较，充电性能可能下降几乎 100V。

在不使用静电复制设备期间（例如夜间），在某些情况下鼓形加热器仍保持加电以便防止在当因充电部件的电晕放电形成的臭氧产物造成的模糊图象被吸收到光敏元件的表面上。不过现今普遍的作法是在不被应用时（例如夜间）尽可能不对设备供电，以便节约电能。当连续进行复印而不给鼓形加热器通电时，光敏元件的周围温度逐渐升高向使得充电性能随温度升高降低，在某些情况下引起复印期间图象浓度改变的问题。

当同一原件被连续重复复印时，被复印图象的浓度差（被称之为“空白记忆”）也可能因空白曝光（为节省上色剂进行的曝光，而在连续室复印期间在馈纸间隙对光敏元件加以照射）的影响而发生，或者可能在随后的复印中的图象上形成因前面的复印步骤中的图象式曝光引起的后图象（被称之为“重影”）。

这样，作为对静电复制设备中曝光部件、显影部件、传送部件为提高图象质量进行改善的结果，静电复制设备的分辨率得到提高，而这可能使得图象上任何细微的浓度不均匀（即所谓的粗糙图象）变得很突出。

鉴于此，本发明的目的就是提出一光接收元件，能保证由改善充电性能和同时降低温度依赖性，并由控制曝光记忆如空白记忆及重影和改善图象浓度的均匀性（免除粗糙图象）得到良好的图象质量。

本发明提出的光接收元件包括一个基衬和以一种主要由硅原子组成并含有至少一种氢原子和卤素原子的非单晶材料形成的光电导层；其中，光电导层具有一第一层区域其中光带隙（ $E_g$ ）为 1.70eV 至 1.82eV 和由式（I）所表示的函数的线性关系部分（指数曲线尾）得到的特征能量（ $E_u$ ）：

$$\ln \alpha = (1/E_u) \cdot h \gamma + \alpha_1 \quad (I)$$

式中光子能量（ $h \gamma$ ）被设定为一独立变量，而光吸收频谱的吸收系数（ $\alpha$ ）作为一相关变量，其中  $\alpha_1 = \ln \alpha_0$ ， $\alpha_0$  为相对于光电导层的吸收系数的特定常数，此  $E_u$  为由 50meV 至 65meV，而在一第二层区域中  $E_g$  为由 1.78eV 至 1.85eV 和  $E_u$  为由 50meV 至 60meV，其中第一层区域的  $E_g$  小于第二层区域的  $E_g$ ，和第一层区域的  $E_u$  大于第二层区域的  $E_u$ ；并且第一及第二层区域是重叠地形成的。

在上述的光接收元件中，本发明还提出一种光接收元件，其中氢原子和/或卤素原子成分（Ch）在第一层区域中为由 10 原子百分数到 30 原子百分数，而在第二层区域中为由 20 原子百分数到 40 原子百分数，只要第一层区域中的 Ch 小于第二层区域的 Ch。

在上述的光接收元件中，本发明还提出一种光接收元件，其中整个光电导层的厚度与一第二层区域的厚度之比为由 1: 0.003 至 1: 0.15。

在上述的光接收元件中，本发明还提出一光接收元件，其中光电导层各具有一第一层区域和一第二层区域，而此第二层区域被叠加地形成在第一层区域上。

在上述光接收元件中，本发明还提出一光接收元件，光电导层各具有一一层区域和一第二层区域，而该第一层区域被叠加地形成在第二层区域上。

在上述光接收元件中，本发明还提出一光接收元件，其中光电导层各具有一第一层区域和二第二层区域，而此第一导被叠加地形成在第二层区域之一上和另一第二层区域则被叠加地形成在第一层区域上。

在上述光接收元件中，本发明还提出一种光接收元件，其中光电导

层包含至少一种属于周期表的类族 13 (类族 3B, 以后称作“类族 IIIb”) 的原子, 能赋予 p 型传导, 和属于周期表的类族 15 (类族 5B, 以后称作“类族 Vb”) 的原子, 能赋予 n 型传导。

在上述光接收元件中, 本发明还提出一种光接收元件, 其中光电导层含有至少一种选自碳、氧和氮构成的类族的原子。

在上述光接收元件中, 本发明还提出一种光接收元件, 其中在光电导层上叠加地形成有一主要由硅原子组成的并含有至少一种由碳、氧和氮构成的类族中选择的原子的表层。

在上述光接收元件中, 本发明还提出一种光接收元件, 其中该表层形成的厚度为由  $0.01 \mu\text{m}$  至  $3 \mu\text{m}$ 。

在上述光接收元件中, 本发明还提出一种光接收元件, 其中作成一电荷注入阻挡层, 其中作成一电荷注入阻挡层, 此阻挡层由主要由硅原子构成的并包含有至少一种选自碳、氧和氮组成的类族的原子和至少一种属于周期表的类族 IIIb 的、能赋予 p 型传导的原子和属于周期表的类族 Vb 的、能赋予 n 型传导的原子的非单晶材料形成, 而该光电导层被叠加地形成在此电荷注入阻挡层上。

在上述光接收元件中, 本发明还提出一种光接收元件, 其中该电荷注入阻挡层形成的厚度为由  $0.1 \mu\text{m}$  至  $5 \mu\text{m}$ 。

在上述光接收元件中, 本发明还提供一光接收元件, 其中光电导层的形成厚度为由  $20 \mu\text{m}$  至  $50 \mu\text{m}$ 。

图 1 为一表明本发明中的光电导层的次能带隙光吸收频谱示例的图形;

图 2A 至 2C 为表明按照本发明的光接收元件中的光电导层的层结构示例的横截面图;

图 3 表明按照本发明的具有表层的光接收元件的另一例的横截面图;

图 4 为表明按照本发明的具有一电荷注入阻挡层和一表层的光接收元件中的层结构示例的横截面图;

图 5 示意说明采用 RF 频段作为电源频率 (RF - PCVD) 作高频等离子体促进的化学汽相淀积形成薄膜时所使用的生产设备的构造;

图 6 示意说明采用 VHF 频段作为电源频率 ( VHF - PCVD ) 作高频等离子体促进的化学汽相淀积形成薄膜时所采用生产设备的淀积系统的构造;

图 7 为表明关于本发明的光接收元件的光电导层的第二层区域的  $E_u$  与第二层区域中不同的  $E_g$  值时的光接收元件充电性能之间的关系图形;

图 8 为表明关于本发明的光接收元件的光电导层的第二层区域的  $E_u$  与第二层区域中不同  $E_g$  值时的光接收元件温度特性间的关系的图形;

图 9 为一表明关于本发明的光接收元件的光电导层的第二层区域的  $E_u$  与第二层区域中不同  $E_g$  值时的光接收元件曝光记忆 ( 光记忆 ) 间的关系的图形。

下面详细说明本发明。

在这一说明中, 表征非单晶硅的“主要由硅原子构成的非晶材料”经常被称作为“非晶硅材料”, 向“主要由硅原子构成并含有至少一种氢原子和卤素原子的非晶材料”经常被叫做“ $a\text{-Si:X}$ ”。名词“含有氢原子的非晶硅”也常称之为“氢化非晶硅”, 而“含有卤素原子的非晶硅”称作“卤化非晶硅”, 这些均包括在表达式“ $a\text{-Si:X}$ ”中。

本发明的光接收元件包括一主要以硅原子构成并含有至少一种氢原子和卤素原子的非晶 ( 非单晶 ) 材料形成的光电导层。此光电导层具有各自有特定光带隙 (  $E_g$  ) 和特征能量 (  $E_u$  ) 的第一层区域和一第二层区域。

光电导层必须含有氢原子或卤素原子。它可能既含有氢原子又含有卤素原子。这使得能补偿硅原子的悬空键并改善层的质量, 特别是改善光电导性和电荷保持性能。

在光接收元件中, 氢原子和/或卤素原子成份 (  $Ch$  ) 在第一层区域中最好可能在由 10 原子% ( 百分数 ) 至 30 原子% ( 百分数 ) 的范围内, 而在第二层区域中最好为由 20 原子% 至 40 原子%, 只要第一层区域中的  $Ch$  小于第二层区域的  $Ch$ 。更好的是, 在第一层区域中  $Ch$  可在不小于 15 原子% 至小于 25 原子% 的范围内, 而在第二层区域中可在不小于

25 原子% 至不大于 35 原子% 的范围内。

在此，名词“氢原子和/或卤素原子成份 (Ch)”在当形成光电导层时仅加入氢原子的情况下是指“氢原子成份”，或者在仅加入卤素原子的情况下指“卤素原子成份”，或在加入氢原子和卤素原子两者的情况下指“氢原子成份和卤素原子成份的总和”。单位“原子%”是一与氢原子和/或卤素原子和硅原子的总成份之比。

本发明中的光电导层必须在第一层区间中具有一由 1.70eV 至 1.82eV 的光带隙 (Eg) 和在第二层区域中由 1.78eV 至 1.85 的光带隙，只要第一层区域的 Eg 小于第二层区域的 Eg。更好的是，光电导层可在第一层区域内具有不小于 1.75eV 至小于 1.80eV 的 Eg 和在第二层区域中不小于 1.80eV 至不大于 1.83eV 的 Eg。

在本发明中的光电导层还必须具有一由以式 (I) 表示的函数的线性关系部分 (指数曲线尾) 得到的特征能量 (Eu)：

$$\ln \alpha = (1/Eu) \cdot h \nu + \alpha_1 \quad (I)$$

式中，光子能量 (hν) 被设定为一独立变量，而光吸收频谱的吸收系数 (α) 则为一相关变量。此特征能量 Eu 在第一层区域中为由 50meV 至 65meV 和在第二层区域中为由 50meV 至 60meV，只要第一层区域的 Eu 大于第二层区域的 Eu；最好在第一层区域中为大于 55meV 至不大于 65meV 和在第二层区域中不小于 50meV 至不大于 55meV。

图 1 表明本发明中光电导层的子带隙光吸收频谱的一例。光子能量 (hν) 被画作横座标，光吸收频谱的吸收系数 (α) 的对数 (ln α) 被画作纵座标。这一频谱可粗略地分成为二部分。其中一个为 B 部分，这里的吸收系数 (α) 相对光子能量 (hν) 作指数变化，即 ln α 相对 hν 作线性变化 (此部分称作“指数曲线尾”或“Urback 尾”)，另一个为部分 A，这里 ln α 表现为较轻微的随 hν 变化。

ln α 作线性变化的 B 部分对应于因由价带侧的尾能级至导带的光变迁引起的光吸收，而吸收系数 (α) 对光子能量 (hν) 的依从关系则由下式 (II) 表示：

$$\alpha = \alpha_0 \exp (h \nu) / Eu \quad (II)$$

式中 α<sub>0</sub> 为光电导层的特定常数。取式 (II) 两边的对数就得到上

述式 ( I ) .

$$\ln \alpha = ( 1/Eu ) \cdot h \gamma + \alpha_1 \quad ( I )$$

式中  $\alpha_1$  为  $\ln \alpha_0$  .

在式 ( I ) 中, 特征能量 ( Eu ) 的倒数 ( 1/Eu ) 指明图 1 中 B 部分的斜度. Eu 对应于在价带侧上尾能级的指数能量分布的特征能量, 因此较小的 Eu 表明在价带侧上的较小的尾能级.

子带隙光吸收频谱通常用深能级光谱法、等温超容量光谱法、光热极化光谱法、光声频谱法、或恒定光电流法加以测量. 特别是恒定光电流法 ( 后称为 “ CPM ” ) 很有用.

在本发明中, 光电导层的厚度在考虑到静电复制性能、经济效益等方面加以恰当地确定. 其厚度可优先以取 20  $\mu$  m 至 50  $\mu$  m 之间, 更较好的在 23  $\mu$  m 至 45  $\mu$  m 之间, 由最好则在 25  $\mu$  m 至 40  $\mu$  m 之间. 如果厚度小于 20  $\mu$  m, 静电复制性能 ( 例如充电性能和灵敏度 ) 可能在实用中就不足. 如果其大于 50  $\mu$  m, 则形成光电导层就可能需要较长时间, 从而增加生产成本.

光电导层的第二层区域可以优先地取这样的厚度, 即使得整个光电导层的厚度 ( 第一层区域的厚度加上第二层区域的厚度 ) 与第二层区域的厚度之比为 1 : 0.003 至 1 : 0.15. 如果此第 2 层区域的厚度的比小于 0.003, 电荷注入阻挡性能就可能成为不恰当的. 特别在当第二层区域被置于表层侧时, 预曝光和图象式曝光的长波长成分就可能不能很好被吸收, 从而使得某些情况中充电性能的温度依赖性和曝光记忆就不能有效地降低. 如果另一方面它大于 0.15, 为了得到第二层区域满意的薄膜质量, 就必须在稍低于现有环境下第一层区域的淀积速度来加以形成, 因而就要以较长时间来形成光电导层, 从而使生产成本增加.

图 2A - 2C 说明本发明中光电导层的层结构示例 ( 横断面 ). 图 2A 中的光电导层 11 具有一第一层区域和第二层区域, 而层的组构为一第二层区域 2a 被叠加地形成在一第一层区域 1 上. 图 2B 中的光电导层 11 具有一第一层区域和一第二层区域, 而其层组构为第一层区域 1 被叠加地形成在一第二层区域 2b 上. 图 2c 中的光电导层 11 具有一第一层区域和二第二层区域, 其层组构为第一层区域 1 叠加地形成在一第二层

区域 2b 上, 第二层区域 2a 则叠加地形成在第一层区域 1 上。标号 10 指一基衬。

应用上述层的组构能减低充电性能的温度依赖性和曝光记忆从而能达到本发明的目的。应用图 2B 中所示的层的组构使得除上述效果外还能对粗糙图象方面取得改善(对实体图象检验浓度分布作为图象特性)。图 2C 中所示光电导层既具有图 2A 中的层组构又具有图 2B 中的层组构, 因此同样地除上述效果外也可在粗糙图象上面取得改善。

本发明中的光电导层由薄膜真空淀积来形成。具体说, 它可借助各种薄膜淀积过程来形成, 作为举例的如辉光放电包括 AC 放电 CVD, 例如低频 CVD、高频 CVD 或微波 CVD, 和 DC 放电; 以及溅射、真空金属敷镀、离子渗镀、光 CVD 和热 CVD。当采用这些薄膜淀积处理时, 按照制造条件、对设备中资本投资的负担程度、生产规模和对制造的光接收元件所要求的特性和性能来选择合适的一种。辉光放电, 特别是采用 RF 频段或 VHF 频段电源频率的高频辉光放电由于其对控制加工条件相对说较容易而得到优先考虑。

当由辉光放电形成光电导层时, 基本上是将一能供给硅原子 (Si) 的原料气体(起始气体), 和一能供给氢原子的原料气体和/或一能供给卤素原子的原料气体以所要求的气体状态导入进一可被抽成真空的反应器中, 并可使得在该反应器中发生辉光放电以便在一给定位置上预先设置的基衬上形成光电导层。

能供给 Si 的原料可包含气态的或可气化的硅烷, 例如像  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$  和  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  等的氢化硅, 均可有效地采用。考虑对层的形成上处理的容易性和供给硅的效率, 最好采用  $\text{SiH}_4$  和  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 。

为将氢原子加入光电导层, 在上述原料气体中混和以规定量的  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2$  和 He 的混合气体或含有氢原子的硅化合物气体。这使得较易于控制光电导层中加入氢原子的比例。

能供给卤素原子的材料最好包含气态的或可气化的卤素化合物, 例如卤素气体、卤化物, 含有卤素的卤素化合物和以一卤素代替的硅烷衍生物。材料也可包含气态的或可气化的含有卤素的氢化硅化合物, 这也可能是有效的。卤间化合物可特别地包含有氟气体 ( $\text{F}_2$ ),  $\text{BrF}$ ,

ClF, ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>3</sub> 和 IF<sub>7</sub>. 含有卤素原子的硅化合物, 即所谓的以卤素原子替代的硅烷衍生物, 可包含氟化硅, 如 SiF<sub>4</sub> 和 Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>.

上述原料气体可单独采用, 或以二或多种的混合物形式应用。

为控制光电导层中加入的氢原子和/或卤素原子的数量, 例如说可控制基衬的温度、被引入反应器的被用于供给氢原子和/或卤素原子的材料量、放电功率等。为加入上述原子的起始材料在被应用时可以 H<sub>2</sub> 或 He 或 H<sub>2</sub> 和 He 的混合气体(稀释气体)任意稀释。

本发明中的光电导层最好能被加入在要求时能控制其电导性的原子。

能控制电导性的原子必须被包含在整个光电导层中而且还作均匀的浓度分布, 但在层厚方向中某部分可有不均匀密度分布。但即使在当某部分有不均匀浓度分布时, 为使得加入它们的效果均匀地起作用, 上述原子必须到处包含着, 而且在与基衬表面平行的平面方向上作均匀浓度分布。

能控制电导性的原子可包含的用于半导体领域的所谓的杂质, 而且可能利用能赋予 p 型传导的属于周期表的类族 13 (类族 3B) 的原子(后称为“类族 IIIb 原子”), 或能赋予 n 型传导的属于周期表的类族 15 (类族 5B) 的原子(后称“类族 Vb 原子”)。其中至少一种原子被利用。就是说, 可以单独应用一种原子, 或者以混合物形式应用二种或更多种原子。

类族 IIIb 原子可特定地包含硼 (B), 铝 (Al), 镓 (Ga), 铟 (In) 和铊 (Tl)。其中 B、Al, 和 Ga 为优选的。类族 Vb 原子可包含磷 (P), 砷 (As), 锑 (Sb) 和铋 (Bi)。其中 P 和 As 优先。

能控制其电导性的原子在光电导层的含量可优先地定为  $1 \times 10^{-2}$  原子 ppm 至  $1 \times 10^2$  原子 ppm, 较可取的为由  $5 \times 10^{-2}$  原子 ppm 至 50 原子 ppm, 和更好的是由  $1 \times 10^{-1}$  原子 ppm 至  $1 \times 10$  原子 ppm。也希望使得成分在第二层区域大于第一层区域中。

为了在结构上结合能控制电导性的原子, 可在形成层时将用于加入能控制电导性的起始原料, 以气体状态连同用于形成光电导层的其它气

体一齐（如上所述）馈入反应器。

这些可被用作加入能控制电导性的原子的起始材料应选自于那些在常温和常压下为气态的或者那些至少在层形成条件下易于被气化的材料。这种用于加入类族 IIIb 原子的起始材料可包括一作为加入硼原子的材料的氢化硼如  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ,  $B_6H_{10}$ ,  $B_6H_{12}$  和  $B_6H_{14}$ , 以及卤化硼, 例如  $BF_3$ ,  $BCl_3$  和  $BBr_3$ 。此外, 材料还可包括  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $Ga(CH_3)_3$ ,  $InCl_3$  和  $TlCl_3$ 。为加入类族 Vb 原子的起始材料可包括作为加入磷原子的材料的氢化磷如  $PH_3$  和  $P_2H_4$ , 以及卤化磷如  $PH_4I$ ,  $PF_3$ ,  $PF_5$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $PBr_3$ ,  $PBr_5$  和  $PI_3$ 。此外, 能被有效地利用的材料还包括  $AsH_3$ ,  $AsF_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $AsBr_3$ ,  $AsF_5$ ,  $SbH_3$ ,  $SbF_3$ ,  $SbF_5$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $BiH_3$ ,  $BiCl_3$  和  $BiBr_3$ 。

这些用于加入能控制电导性的原子的起始材料可在被应用时以  $H_2$  或 He, 或  $H_2$  和 He 的混合气体（稀释气体）随意进行稀释。

在本发明中, 在光电导层中加入至少一种硼原子、氧原子和氮原子也是有效的。这些原子在含量上优选地是由  $1 \times 10^{-5}$  原子% 至 10 原子%, 较好的是由  $1 \times 10^{-4}$  原子% 至 8 原子%, 和更优越的是由 1 原子%  $\times 10^{-3}$  至 5 原子%, 总的以光电导层中的硅原子、碳原子、氧原子和氮原子的总数为基础。

这些碳原子、氧原子和氮原子必须被包含在整个光电导层中也必须作浓度均匀分布, 但在层厚方向中某部分可以有非均匀的浓度分布。不过, 即使在某些部分具有不均匀浓度分布时, 为使它们的加入均匀地起有效作用, 上述原子必须到处含有, 并不在与基衬平行的平面方向上以均匀的浓度分布。

作为有效材料的能供给碳原子的材料可包括气态的或可气化的碳氢化合物, 如  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  和  $C_4H_{10}$ 。考虑到在形成层时处理的容易性和馈 C 效率, 材料最好包含  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$ 。这些能供给碳原子的原料气体可在它们以气体例如  $H_2$ , He, Ar 或 Ne 稀释后随意地利用。

能供给氮或氧的材料可包含气态或可气化的化合物, 例如  $NH_3$ , NO,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CO_2$  和  $N_2$ 。这些馈氮或氧的原料气体

可在它们以气体例如  $H_2$ 、 $He$ 、 $Ar$  或  $Ne$  稀释后随意应用。

为了实现本发明的目的，形成具有所要求的薄膜特性的光电导层，必须恰当地按要求设定能供给  $Si$  的原料气体（后称“馈  $Si$  气体”）与稀释气体的混合比例，反应器内部的气压，放电功率和基衬温度。

被随意用作稀释气体的  $H_2$  或  $He$ ，或  $H_2$  与  $He$  的混合气体的流动速度可适当地按照光电导层组构的设计在一理想范围内选择，并且此稀释气体可以馈  $Si$  气体为基础，通常在由 3 至 20 倍的范围内被加以混合，较好的由 4 至 15 倍，更好的由 5 至 10 倍。

反应器内部的气压也可按照层组构的设计在一理想范围内适当地选择。此压强可在通常的范围内由  $1 \times 10^{-4}$ Torr 至 10Torr ( $1.333 \times 10^{-2}$ Pa 至  $1.333 \times 10^3$ Pa)，较好地由  $5 \times 10^{-4}$ Torr 至 5Torr ( $6.665 \times 10^{-2}$ Pa 至  $6.665 \times 10^2$ Pa)，而更好地由  $1 \times 10^{-3}$ Torr 至 1Torr ( $1.333 \times 10^{-1}$ Pa 至  $1.333 \times 10^2$ Pa)。

放电功率也可按照层组构的设计在一理想范围内适当选择，为此放电功率与馈  $Si$  气体的流动速度之比 ( $W/SCCM$ ) 可被优先地设置在由 3 至 8 的范围内，更好些为由 4 至 6。另外，在第二层区域的形成中放电功率与馈  $Si$  气体的流速之比最好可设置得大于在第一层区域的形成中的比例，并在所谓的流通极限区域中形成。

基衬的温度可通常被设置在由  $200^\circ C$  至  $350^\circ C$ ，较理想的为由  $230^\circ C$  至  $330^\circ C$ ，而更好的为由  $250^\circ C$  至  $300^\circ C$ 。

上述馈  $Si$  气体和稀释气体的混合比、反应器内部压力、放电功率和基衬温度的优选条件范围不能孤立地分开确定。理想条件适宜于根据相互的和系统的关系来确定以便能形成带有所要求性能的光接收元件。

本发明中所采用的基衬可以是一导体基衬或一由其表面至少在形成光电导层的一侧经过导电处理的电气绝缘材料构成的基衬，两者均可采用。导体基衬可包括那些由金属制成的，如  $Al, Cr, Mo, Au, In, Nb, Te, V, Ti, Pt, Pd$  或  $Fe$  或者它们的任何合金，例如不锈钢。用作基衬经受导电处理的电气绝缘材料可包括合成树脂薄膜或片，例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、乙酸纤维素、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯或酰胺，或玻璃或陶瓷。

本发明中所用的基衬可具有带平滑平面或不平整表面的圆柱或片状无端头带子的形状。基衬的厚度可适当地按要求确定。在作为一静电复制光接收元件要求具有灵活性的情况中，此基衬只要其能作为一基衬良好运行就可以将其作得尽可能地薄。但在通常情况下，考虑到其加工和处理、机械强度等等，基衬可能具有厚度  $10 \mu\text{m}$  或较大。

在当采用干涉光（例如激光）记录图象时，本发明中采用的基衬的表面可被作成不平整的，藉此可能有效地消除任何因可视图象中出现的所谓干涉条纹而引起的劣质图象。在基衬的表面上作成的不平整度可采用公知的方法来产生，如日本专利申请公开 No. 60 - 168156、No.60 - 178457 和 No.60 - 225854 中所揭示的。

作为使得表面不平整的另一种方法，是在基衬表面上作出许多呈球形轨迹的凹凸面。在这样形成的不平整性中，基衬的表面具有的不平整度较之光接收元件所需分辨率要细微。这样形成的不平整性可采用日本专利申请公开 No.61 - 231561 中所揭示的已知方法来产生。

本发明的光接收元件的光电导层上最好叠加地形成一表层，它由一主要由硅原子构成的并含有碳原子、氧原子和氮原子中的至少一种的非晶材料形成。

这些碳原子、氧原子和氮原子必须被包含在整个光电导层中，而且作均匀浓度分布，但在层厚度方向某些部分可以有非均匀浓度分布。但即使有某部分的不均匀浓度分布，为了使它们加入的效果均匀地实现，上述原子必须所有各处都包含，并在与基衬表面平行的平面方向上作均匀浓度分布。

图 3 说明具有此表层的光接收元件的层组构示例（横截面图）。一光电导层 11 被叠加在基衬 10 的表面上，一表层 12 被叠加地形成在该光电导层上。在如图 3 所示例子中，光电导层 11 具有一第一层区域 1 和一叠加地形成成第一层区域上的第二层区域 2a（类似于图 2A）。换句话说，它可以具有如图 2B 或图 2C 中所示那样的层组构。

当本发明中形成此表层时，其形成厚度可优先地为由  $0.01 \mu\text{m}$  至  $3 \mu\text{m}$ ，较好地为由  $0.05 \mu\text{m}$  至  $2 \mu\text{m}$ ，而更好的是由  $0.1 \mu\text{m}$  至  $1 \mu\text{m}$ 。如果层厚度小于  $0.01 \mu\text{m}$ ，此表层会因光接收元件应用期间的摩擦

等很快损耗。如果它大于  $3\ \mu\text{m}$ ，则会发生例如残留电位的增加等的静电复制性能降低。

如上述的表层具有一自由表面，被作成以便改善抗湿性、连续重复使用性能、电击穿强度、运行环境特性和操作性能。像光电导层那样，这一表层是利用非单晶材料形成的，特别是一种主要由硅原子构成的非晶材料，并由此在重叠层之间的界面上保证良好的化学和结构稳定性。

本发明的表层可以采用任何材料形成，只要它们是非单晶硅材料，特别是主要由硅原子构成的非晶材料（即非晶硅材料）。例如，最好采用一种含有氢原子和/或卤素原子（后称“ $\text{a-Si:X}$ ”的非晶硅材料。另外，更好的是采用一含有碳原子、氧原子和氮原子中至少一种的  $\text{a-Si:X}$ 。尤其是一含有碳原子的  $\text{a-Si:X}$  为最好。当应用含碳原子的  $\text{a-Si:X}$  作为主要组成形成此表层时，表层中的碳含量可优先地以硅原子的总数和碳原子数为基准的 30 原子% 至 90 原子% 的范围之内。

本发明中的表层要求包含氢原子或卤素原子。也可以含有氢原子和卤素原子两者。在加入氢原子时，宜于对氢原子进行控制以使得以组成原子的总数为基准其含量为由 30 原子% 至 70 原子%，优选地为由 35 原子% 至 65 原子%，更好的是由 40 原子% 至 60 原子%。在当加入卤素原子时，宜于对卤素原子进行控制以使得以组成原子的总数为基准其含量为由 0.01 原子% 至 15 原子%，优先地为由 0.1 原子% 至 10 原子%，更好的是由 0.6 原子% 至 4 原子%。

这样来控制它们的成分使得可能补偿硅原子的悬空键和改善层的质量，特别是改善光电导性能和电荷保持性能。

用于静电复制的光接收元件具有如下面所述的问题。例如，充电性能可能因来自自由表面的电荷注入而恶化；充电性能可能因在一运行环境中，例如在高湿度环境中，表面结构的变化而改变；以及在电晕放电或以光照射时电荷由光电导层注入电荷表层可能因表层内部的缺陷中俘获电荷而引起重复应用期间的余留成象（*after-image*）现象。这些是公知的由表层内部存在的任何缺陷或不完善性（主要为硅原子或碳原子的悬空键引起）所造成的。

但在表层中加入氢原子和将表层中氢原子含量控制成 30 原子% 至

70 原子%使得表层内的缺陷大大降低,从而能在电性特性和高速连续应用性能上得到改善。如果氢原子在含量上小于30 原子%,在某些情况中就无法达到上述效果。但如果另一方面氢原子含量大于70 原子%,表层的硬度可能降低,从而该层在一些情况中则无法承受重复应用。氢原子含量在表层中可按照原料气体的流速和比例、基衬温度、放电功率、气压等在后述的加工制造时加以控制。

在表层中加入卤素原子和将表层中卤素原子控制成其含量为由0.01 原子%至15 原子%使得更有效地实现表层中硅原子与碳原子间的键的形成。而且,表层中的卤素原子还能有效地防止硅原子与碳原子间的键因电晕放电等造成的断裂。如果卤素原子在含量上低于0.01 原子%或大于15 原子%,在一些情况下就不能达到上述效果。当卤素原子在含量上大于15 原子%,由于过量的卤素原子妨碍表层中载流子的移动而可能使得残留电位和图象记忆变得十分明显。表层中卤素原子含量可象对氢原子含量的控制那样,按照原料气体的流通速度和比例、基衬温度、放电功率、气体压力等进行控制。

本发明中的表层可以与前述的形成光电导层同样的方式形成。例如,当依靠辉光放电形成由一含有碳原子的 $a\text{-Si:X}$ 组成的表层时,通常可将一能供给硅原子的原料气体、一能供给碳原子的原料气体和一能供给氢原子的原料气体和/或一能供给卤素原子的原料气体以所要求的气态引入进其内部能被作成真空的反应器,并使得在反应器中发生辉光放电,从而在光电导层上预先设置在一定位置上的基衬上形成表层。

这些能供给硅原子、碳原子、氧原子和氮原子的原料中与光电导层的情况中的是相同的。作为能供给氢原子的材料,可采用 $\text{H}_2$ 气体, $\text{H}_2$ 和 $\text{He}$ 的混合气体或一种含有氢原子的硅化合物气体。这些原料气体在应用中以所需量与其他气体混合。这使得较容易地控制表层中的氢原子的加入比例。作为能供给卤素原子的材料,可采用与光电导层中所用同样的材料。上述原料气体可各自单独应用,或者以二种或多种相混合的形式加以应用。

为了控制被加入表层的氢原子和/或卤素原子的量,可与光电导层情况下相同的方式进行控制。

本发明中的表层，象前述的光电导层那样，最好能被加入以能控制其导电性的原子。

此能控制导电性的原子必须被包含在整个表层中并作均匀浓度分布，但在层厚度方向某些部分可以有不均匀的浓度分布。不过即使在某些部分有不均匀浓度分布，为了使它们加入的效果均匀地起作用，上述原子必须到处都包含而且在与基衬表面平行的平面方向上作均匀的浓度分布。

能控制导电性的原子在表层中所含有的量优选的是由  $1 \times 10^{-3}$  原子 ppm 至  $1 \times 10^3$  原子 ppm，较好地是由  $1 \times 10^{-2}$  原子 ppm 至  $5 \times 10^2$  原子 ppm，而更好的是由  $1 \times 10^{-1}$  原子 ppm 至  $1 \times 10^2$  原子 ppm。

能控制导电性的原子的种类，其起始材料，如将原子加入表层的状态均可以与前述光电导层情况中的相同。

为实现本发明的目的形成具有所要求薄膜特性的表层，必须将馈 Si 气体与稀释气体的混合比例、反应器内部的气压、放电功率和基衬温度适当地按要求设置。关于反应器内部的气压和基衬温度，它们可以与光电导层情况中同样的方式加以设定。

本发明中的以上述方式形成的表层被精细地作成从而能按照希望被赋予所需的性能。更具体说，从结构观点上看，具有硅原子、碳原子、氧原子和氮原子中的至少一种、以及氢原子和/或卤素原子作为其组成的表层，取决其形成时的条件呈现由结晶到非晶的形式。由电气特性的观点看，它表现出由导体到半导体直至互绝缘的性质，以及由光电导到非光电导的性质。因而相应地，对其形成的条件进行严格的选择以便能形成具有所要求特性的表层。例如说，在当该表层主要是用于改善其击穿强度的目的时，此表层就被形成为具有在运行环境中显著的电气绝缘性能的非晶形式。当表层主要是为改善连续重复应有的性能和运行环境特性的目的是，它就被形成为将其上述电气绝缘特性的等级降低到一定程度和具有对照射该层的光的一定的灵敏度的非晶形式。

本发明的光接收元件可在光电导层与表层之间具有一带有较之表层含量为少的碳原子、氧原子和氮原子的阻挡层（一较低的表层）。这使得能在如充电等性能上更大的改善。

表层中在表层与光电导层间的界面的邻近区域，可以设置一个区域，其中碳原子、氧原子和氮原子的含量向着光电导层减少。这使得可能改善表层与光电导层间的附着力、平滑地向表面移动光载流子、和更多地降低固定因光电导层与表面间的界面处的反射光引起的干扰。

在本发明的光接收元件中，最好使一电荷注入阻挡层主要由硅原子构成和包含有碳原子、氧原子和氮原子中的至少一种以及能控制导电性的原子，并使光电导层叠加地形成在这一电荷注入阻挡层上。较具体说，在当于导电的基衬与光电导层间作成有起着防止由导电基衬侧注入电荷的功能的电荷注入阻挡层时，就使得能更有效地达到本发明的目的。在这种情况下，就对表层的存在与否没有限定。较可取的是，可在光电导层上叠加地形成表层。

图4说明(横截面图)具有电荷注入阻挡层和表层的光接收元件的层结构的示例。一电荷注入阻挡层13被叠加在一基衬10的表面上，一光电导层11被叠加地形成在电荷注入阻挡层13上，和一表层12被叠加地形成在该光电导层上。在图4所示例子中，光电导层11具有一第一层区域1和一叠加地形成在其上的第二区域2a(与图2A相同)。另一方面，可以具有如图2B或图2C中所示的层结构。

本发明中电荷注入阻挡层可优先地取其形成厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ ，较好的可由 $0.3\ \mu\text{m}$ 至 $4\ \mu\text{m}$ ，而更好可取由 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $3\ \mu\text{m}$ 。如果层厚度小于 $0.1\ \mu\text{m}$ ，电荷注入阻挡层的作用在某些情况中可能无法实现。另一方面如果它大于 $5\ \mu\text{m}$ ，就不可能达到借助使该厚度增大所期望的对静电复制性能的任何所要求的改善，还可能因为用于形成薄膜的时间延长导致生产成本增加。

本发明中电荷注入阻挡层在当光接收元件以某一极性充电时具有防止由基衬侧向光电导层注入电荷的作用，而在以相反极性充电时则显现为无这样的作用，这被称之为极性依赖性。

为了赋予这种功能，必须在电荷注入阻挡层中加入能控制其导电性的原子。在当也将这种能控制导电性的原子加入光电导层时，它们在电荷注入阻挡层中的含量必须被作得大于光电导层中的含量。

此能控制导电性的原子必须被包含在整个电荷注入阻挡层中并作均

匀的浓度分布，但在层厚方向可以在某部分有不均匀的浓度分布。此浓度分布不均匀的部分最好可以是较多分布在基衬侧。不过即使在某部分有不均匀的浓度分布时，为了使它们的加入效果均匀地起作用，上述原子必须到处都包含而且在平行于基衬表面的平面方向上作均匀的浓度分布。

能控制导电性的原子在表层中的含量优选为由 10 原子 ppm 至  $1 \times 10^4$  原子 ppm，较好的是由 50 原子 ppm 至  $5 \times 10^3$  原子 ppm，而更好为由  $1 \times 10^2$  原子 ppm 至  $3 \times 10^3$  原子 ppm。

能控制导电性的原子的种类、其起始材料、和原子加入电荷注入阻挡层的方式均可以与前述光电导层的情况中的相同。

在本发明中，在电荷注入阻挡层中加入碳原子、氧原子和氮原子中的至少一种也是有效的。这些原子在含量上总的以电荷注入阻挡层中的硅原子、碳原子、氧原子和氮原子的总和为基准优选地取由  $1 \times 10^{-3}$  原子% 至 30 原子%，较好地由  $5 \times 10^{-3}$  原子% 至 20 原子%，而更好地可取由  $1 \times 10^{-2}$  原子% 至 10 原子%。

这些碳原子、氧原子和氮原子必须被包含在整个电荷注入阻挡层中而且作均匀的浓度分布，但在层厚度方向某部分可以有不均匀的浓度分布。不过，即使在某部分有不均匀浓度分布时，为了使它们加入的效果均匀地起作用，上述原子必须到处都含有，而且在平行于基衬表面的平面方向上作均匀的浓度分布。

以这种方式加入碳原子、氧原子和氮原子中的至少一种使得能更好地改善与其它被作成与电荷注入阻挡层相接触的层的附着力。

本发明中电荷注入阻挡层可采用一主要由硅原子构成的非晶材料（非晶硅材料）随意地包含上述原子来形成。作为这一非晶硅材料，最好采用含有氢原子和/或卤素原子（a-Si:X）的非晶硅材料。此层中的氢原子和/或卤素原子具有与前述的光电导层和表层的情况中同样的效果。

电荷注入阻挡层中的氢原子和/或卤素原子的含量以硅原子和氢原子和/或卤素原子的总和为基准优选地可取 1 原子% 至 50 原子%，较好地可取 5 原子% 至 40 原子%，而更好地取 10 原子% 至 30 原子%。

能供给硅原子、碳原子、氧原子和氮原子的材料可以与光电导层情

况中的相同。作为能供给氢原子的材料可以采用  $H_2$  气体、 $H_2$  和 He 的混合气体或一种含有氢原子的硅化合物气体。这些原料气体在应用时按所需的量与其它气体混合。这使得更容易控制电荷注入阻挡层中加入氢原子的比例。作为能供给卤素原子的材料可采用与光电导层中所用相同的材料。上述材料可各自单独应用，也可以二种或更多种的混合形式加以应用。

本发明中电荷注入阻挡层由前述的薄膜真空淀积技术与形成光电导层同样方式形成。

为了形成实现本发明目的的具有所要求薄膜特性的电荷注入阻挡层，必须适当地按要求设定馈 Si 气体与稀释气体的混合比、反应器内部的气压、放电功率和基衬温度。对于放电功率，此放电功率与馈 Si 气体的流通速度之比适宜于设定在由 0.5 至 8 的范围内，较好地是由 0.8 至 7，更好为由 1 至 6。馈 Si 气体与稀释气体的混合比、反应器内部的气压和基衬温度可按与光电导层情况同样方式进行设置。

在按照本发明的光接收元件的光电导层中铝原子、硅原子和氢原子和/或卤素原子最好能在层厚度方向作不均匀分布（亦即，在基衬侧主要由铝原子构成并逐渐向着表面成为主要由硅原子构成）。这带来基衬与光电导层之间界面处附着情况的改善（特别是电荷注入阻挡层）以使难以发生细微的剥落和碎裂，以及成分的逐渐变化使得载流子能平稳地由光电导层向基衬流动，结果改善图象质量。

也可在基衬与光电导层之间设置一粘附层，或者在当设置有电荷注入阻挡层时在此电荷注入阻挡层与基衬之间加以此粘附层。这种粘附层进一步改善对基衬的附着作用。这种粘附层例如由  $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$  或一主要由硅原子构成的含有氢原子和/或卤素原子和碳原子、氧原子和氮原子中的至少一种的非晶材料形成。

在基衬与光电导层之间，或者在设置有电荷注入阻挡层时在电荷注入阻挡层与基衬之间，还可设置一光吸收层（例如 IR 吸收层）。这种光吸收层防止由基衬反射的光所引起的干涉条纹的产生。

下面将详细说明按照本发明形成静电复制光接收元件的设备和采用此设备形成上述各层的薄膜形成法。

图 5 图示说明利用以 RF 频段作为电源频率的高频等离子促进 CVD 制造光接收元件的设备示例（后称“RF - PCVD”），这是一种辉光放电。图 5 中所示的加工设备按如下构成。

这一加工设备主要由一淀积系统 5100、一原料气体馈给系统 5200 和一用于抽取反应器 5101 内部真空的抽空系统（图中未示出）组成。在淀积系统 5100 中的反应器 5101 中设置有一圆柱形基衬 5102、一基衬加热器 5103 和一原料气体馈给管 5104。一高频匹配箱 5105 也被连接到反应器。

此圆柱形基衬可采用任何措施加热，只要它具有真空型的加热部件。这样一种为加热基衬的加热器可专门包括有电阻加热器（例如一封装加热头绕线性加热器、平面加热器和陶瓷加热器）、热辐射管加热部件（例如卤素管和红外管），和以一采用液体、气体等作为热介质的热交换装置构成的加热元件。作为加热装置的表面材料，可采用象不锈钢、镍、铝和铜等的金属，陶瓷、防热聚合树脂等。另一种方法是，在反应器外加设一专用于加热的容器，基衬可在其中加热之后及被运送进反应器中。可以采用这样的方法。

原料气体馈给系统 5200 由气罐 5201 - 5206，与这些气罐对应设置的压力控制器 5251 - 5256，管道阀 5211 - 5216、5221 - 5226、和 5237 - 5236，及质量流控制器 5241 - 5246 组成。原料气体各自的气罐的管道均经由一辅助阀 5261 通过原料气体管 5106 被连接到反应器 5101 中的馈气管 5104。

利用图 5 中所示的加工设备由 RF - PCVD 形成薄膜可按（例如）如下方法进行。

首先将圆柱形基衬 5102 置入反应器 5101，并利用一抽空装置（图中未示出，例如一真空泵）将反应器 5101 内部抽取成真空。接着，利用用于加热基衬的加热器 5103 将圆柱形基衬 5102 的温度控制在预定的温度，例如由 200℃ 至 350℃。这一温度适宜取为 230℃ 至 330℃，更好地可取由 250℃ 至 310℃。

在用于形成薄膜的原料气体流进反应器 5101 之前，检查气罐阀 5211 - 5216 和反应器的泄漏阀 5107 以确认它们均是关闭的，同时还检

查流入阀 5221 - 5226，流出阀 5231 - 5236 及一轴助阀 5261 以保证它们均是打开的。

然后，打开一主放气阀 5108 以将反应器 5101 和一气管 5106 的内部抽成真空。在真空计 (G) 5109 的读数表明为约  $5 \times 10^{-6}$  Torr 的压力时，关闭辅助阀 5261 和流出阀 5231 - 5236。

此后，打开气罐阀 5211 - 5216 以便分别将各气体由气罐 5201 - 5206 引入进反应器 5101，并以操作压力控制器 5251 - 5256 来将各个气体控制成具有约  $2\text{kg/cm}^2$  的压力。接着缓慢地打开流入阀 5221 - 5226 以便分别将各气体引进质流控制器 5241 - 5246。

在这样为开始进行薄膜形成准备就绪之后，就按下列过程形成各个层。

在圆柱形基衬 5102 已达到一预定温度时，将一些必须的流出阀 5231 - 5236 和辅助阀 5261 缓慢地打开使合预定的气体由气罐 5201 - 5206 通过馈气管 5104 馈入反应器 5101。接着操作质流控制器 5241 - 5246 以便将各原料气体调整得以预定速度流通。在该过程中主放气阀 5108 被调节得（同时观察真空计 5109）使反应器 5101 内部的压力达到不大于 1Torr 的预定压力。

在此内部压力达到稳定时，将一带有频率例如为 13.56MHz 的 RF 电源（图中未示出）设置为所要求的电功率，并通过匹配箱 5105 将 RF 电源供给到反应器 5101 内部以使得发生辉光放电。被馈入反应器的原料气体被这样产生的放电能量所分解，从而在圆柱形基衬 5102 上形成主要由硅构成的薄膜。在形成所要求厚度（层厚）的薄膜后停止 RF 电源的供给，并关闭流出阀以停止气体流入反应器。这样就完成了薄膜的形成。

重复上述操作数次，藉此就能形成带有所要求的多层结构的静电复制光接收元件。

在形成相应的层时，除用于所需气体的流出阀外的流出阀均必须全部关闭。而且为了防止相应的气体残留在反应器 5101 和由流出阀 5231 - 5236 伸至反应器 5101 的管子中，关闭流出阀 5231 - 5236，打开辅助阀 5261 而后将主放气阀 5108 完全打开，以使得系统内部再一次被抽成高度真空；这是可任选操作的。

为了达到均匀地形成薄膜，在形成薄膜的同时借助一驱动机构（图中未示出）以一预定速度旋转该圆柱形基衬 5102 是有效果的。

不言而喻，上述过程可根据各层所形成的条件加以改变。

下面将介绍采用以 VHF 频段作为电源频率的高频等离子促进 CVD（后称“VHF - PCVD”）制造静电复制光接收元件的过程。

图 5 中所示的加工设备中的淀积系统 5100 被图 6 中所示的淀积系统 5200 替代，将其连接到原料气体馈供系统 5200。这样就建立了一用于 VHF - PCVD 中的加工设备。

这一加工设备主要由一淀积系统（见图 6），一原料气体馈给系统（图 5 中 5200）和一用作抽空反应器内部的抽空系统（图中未作出）组成。在图 6 中所示的淀积系统中，在一反应器 6101 中设置有圆柱形基衬 6102、基衬加热器 6103、原料气体馈给管（未示出）和一电极 6110。一匹配箱 6105 也被连接到此电极。反应器 6101 具有一排气管 6111 并通过它与一抽空系统（图中未示出）相连接。在反应器中，由圆柱形基衬 6102 围绕的空间形成一放电空间 6112。在反应器外面设置有用于转动此圆柱形基衬的基衬转动电机（M）6113。此圆柱形基衬被与 RF - PCVD 情况中相同的方法加热。

作为连接到淀积系统的原料气体馈给系统，可采用与图 5 中所示的原料气体馈给系统 5200 同样的系统。

利用这一加工设备由 VHF - PCVD 形成薄膜可按下述方法进行。

首先，将圆柱形基衬 6102 置于反应器 6101 中。在圆柱形基衬 6102 各自被基衬转动电机 6113 带动旋转时，反应器内部依靠一抽空装置（图中未示出），例如一扩散泵，通过排气管 6111 被抽成真空，将反应器内部压力控制得不大于例如  $1 \times 10^{-7}$  Torr。跟着，各圆柱形基衬的温度藉助基衬加热器 6103 由加热保持在预定的温度 200℃至 350℃。优选地温度设定在由 230℃至 330℃，更好为 250℃至 310℃。

接着，以与上述 RF - PCVD 情况下的相同状态进行阀门操作和排气，来将薄形成原料气体馈送进反应器 6101。

在这样开始形成薄膜准备就绪之后，按照以下过程为形成各个膜层。

在各圆柱形基衬 6102 到达预定温度时,缓慢打开一些必须的流出阀和辅助阀以便将所说的气体由气罐通过馈气管馈送进反应器 6101 以气体充满放电空间 6112。接着操作质流控制器以便将各原料气体调整得以预定速度流动。在该过程中,调节主放气阀(同时监视真空计)使放电空间 6112 内部的压力到达不大于 1Torr 的预定压力。

在内部压力成为稳定时,将具有例如 500MHz 的频率的 VHF 电源(未示出)设定为所需电功率,并通过一匹配箱 6105 将一 VHF 电源提供到放电空间 6112 使得发生辉光放电。从而在放电空间 6112 中被馈进的原料气体即被放电能量所激励而产生分离,以致在各导电基衬 6102 上形成所需的薄膜。在这一过程中,基衬依靠基衬转动电机 6113 以所要求转速旋转以便能均匀地形成膜层。在形成一具有所要求厚度的薄膜后停止供给 VHF 电源,并关闭流出阀以阻止气体流入反应器。从而完成了淀积膜的形成。

将上述操作重复数次,藉此即可形成具有所要求的多层结构的静电复制光接收层。

在形成相应的层时,如 RF - PCVD 情况那样,除所需气体的流出阀之外的所有流出阀均必须关闭。而且为了防止相应的气体余留在反应器和由流出阀延伸到反应器的管道中,将流出阀关闭将辅助阀打开,然后将主放气阀完全打开以便再次将系统内部抽成为高度真空;这可以任选地操作。

不用说,上述过程可按照各层形成的条件加以改变。

VHF - PCVD 中放电空间中的压力优选地设置为由 1mTorr ( $1.333 \times 10^{-1} \text{Pa}$ )至 500mTorr ( $6.665 \times 10^1 \text{Pa}$ ),较好地为由 3mTorr ( $3.999 \times 10^{-1} \text{Pa}$ )至 300mTorr ( $3.999 \times 10^1 \text{Pa}$ ),而更好地是由 5mTorr ( $6.665 \times 10^{-1} \text{Pa}$ )至 100mTorr ( $1.333 \times 10^1 \text{Pa}$ )。

在采用 VHF - PCVD 的加工设备中,放电空间中所设的电极可以有任何大小和形状,只要它不会造成放电失调即可。针对实际应用而言,它最好具有直径由 1mm 至 10cm 的圆柱形状。这里,电极的长度也可随意设定,只要它的长度足以使电场均匀地作用于基衬上。此电极可无限制地由任何材料作成只要其表面是导电的就行。例如,通常采用诸如不

锈钢、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pb和Fe等金属，任一它们的合金，或者其表面以任何上述的作过导电处理的玻璃或陶瓷。

本发明人注意到光电导层中载流子的性能，并对带隙中氢化和/或卤化非晶硅的局部化状态的浓度分布与充电性能、其温度依赖性和曝光记忆（光记忆）之间的关系作了广泛的研究。作为结果，已经依靠在光电导层的厚度方向上控制带隙中局部化状态浓度分布，亦即控制氢原子和/或卤素原子含量（Ch），光带隙（ $E_g$ ）和特征能量（ $E_u$ ），以及还依靠叠加地形成两种具有这些不同的值的层区域来实现本发明的目的。

更具体说，将光电导层的光带隙作得较大并将载流子对局部化能级的俘获速度作得较小，藉此可大大改善充电性能并同时能降低其温度依赖性，而且还能基本上免除曝光记忆的发生。在采用一定的层组构时还能减轻粗劣图象的产生。

上述这些可加以更详细的说明如下：在氢化和/或卤化非晶硅的带隙中，普遍存在有在一起因Si-Si键的结构失调的尾（底）能级和在一起因Si等的悬空键的结构不完整的深能级。这些能级是公知的，起着俘获和重新结合电子和空穴的中的作用而使得装置的特性降低。

作为充电性能的温度依赖性的原因，亦即在当以鼓形加热器等加热光敏元件时发生的充电性能降低的原因，被认为是这样的：受热激活的载流子被在充电时形成的电场引导向表面移动同时重复它们的为带隙中带尾的局部化能级和深局部化能级的俘获和释放，并随后消除表面电荷。在此，在充电期间载流子到达表面很少影响充电性能，但深能级中俘获的载流子在充电后（在它们已穿过充电部件之后）到达表面将消除表面电荷而使得充电性能降低。充电之后被热激励的载流子也消除表面电荷使得充电性能降低。为了防止这一点，就需要阻止热激励载流子的产生还要改善载流子的活动性。

因而，将光带隙做得较大防止产生热激励载流子，而减小局部化能级中俘获载流子的速度改善载流子的活动性，以此就能防止充电性能降低。

至于曝光记忆（光记忆），它也是在由空白曝光或图像式曝光所生

成的光载流子被俘获在带隙中局部化能级中和这些载流子保留在光电导层中时所引起的。较具体说，在复印的某一过程中产生的光载流子中间，已经保留在光电导层中的载流子在接着的充电时或者以后被由表面电荷形成的电场所清除，而在曝露于光线的部分的电位成为低于其他部分，从而就在图象上产生浓度差。为防止这种情况，必须改善载流子的活动性以使得它们在一复印过程中能移动穿过光电导层并尽可能不让光载流子保留在这一层中。

这样，设置其中 Ch 被作得较大、Eg 被作得较大而且对 Eu 加以控制（降低）的层，藉此来阻止热激励载流子的产生而且还减小热激励载流子或局部化能级中俘获的光载流子的比例，从而就能极大地改善载流子的活动性。

下面将以举例更详细地叙述本发明。本发明也决不限于这些示例。

#### 例 1

采用图 5 中所示的加工设备由 RF - PCVD 制造按照本发明的静电复制光接收元件。在一经镜面磨削的直径 80mm 的铝柱体（基衬）上叠加地形成数个膜层，其顺序为一电荷注入阻挡层、一光电导层和一表层，它们是在表 1 中所示条件下形成的。在此，光电导层被形成为一第一层区域和一第二层区域，它们按此顺序由电荷注入阻挡层侧开始被叠加地形成。

光电导层的第一层区域具有氢含量（Ch）为 23 原子%，光带隙（Eg）1.77eV 和特征能量（Eu）60meV。第二层区域具有 Ch 为 32 原子%，Eg 为 1.83eV 和 Eu 为 53meV。这些结果为由后述方法所得到的作为“Ch、Eg 和 Eu 的测量”的值。

这样产生的光接收元件的性能按后述方式评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆方面均得到良好的值。在图象上也没有看到曝光记忆。既未发生斑点也未发生模糊图象，仅看到微小的粗劣图象，表明图象特性优良。特别是在充电性能、温度依赖性和曝光记忆方面，这一光接收元件表明较之具有仅形成有第一层区域的光电导层的光接收元件的性能更好。

表 1

气体品种/条件	电荷注入阻挡层	光电导层		
		第一层区域	第二层区域	表层
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	200	200	100	10
H <sub>2</sub> (SCCM)	300	1,000	800	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	2,000	2	1	0
基于 SiH <sub>4</sub>				
NO(SCCM)	5	0	0	0
CH <sub>4</sub> (SCCM)	0	0	0	500
基衬温度				
( °C )	290	290	280	280
压力				
( Torr )	0.5	0.5	0.5	0.5
RF 功率				
( W )	500	800	600	200
层厚				
( μ m )	3	28	2	0.5

在此例中，还以同样方式但在形成第二层区域中改变 SiH<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub> 的混合比、SiH<sub>4</sub> 气体与放电功率之比和基衬温度制造了第二层区域中具有不同的 Ch、Eg 和 Eu 的各种不同的光接收元件。第一层区域和第二层区域的厚度分别固定为 28 μ m 和 2 μ m。

这样产生的各不同光接收元件的性能经评估得到图 7、8 和 9 中分别所示的结果。这些图 7、8 和 9 表明关于本发明的光接收元件在光电导层的第二层区域中不同的 Eg 值时，第二层区域的 Eu 分别与光接收元件的充电性能、温度特性和曝光记忆之间的关系。充电性能、温度特性和记忆电位均以相对值表明，而以具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件的值作为 1。由这些结果可清楚看到，具有特别是带有 1.8eV 或以上的 Eg 和 55meV 或以下的 Eu 的第二层区域的光接收元件在充电性能、温度特性和曝光记忆所有方面均表现出性能的改善。

## 例 2

除第一层区域和第二层区域以相反次序叠加地形成外, 以与例 1 相同的方式(在如表 1 所示的条件下)产生了按照本发明的静电复制光接收元件。

以后述方式评估这样产生的光接收元件的性能。作为一结果, 在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均取得良好的值。对于图象也未看到曝光记忆。既无斑点也无糊图象发生, 仅稍微看到粗劣图象, 表现出良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和粗劣图象方面, 这一光接收元件表现出较具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件更好的性能。

在本示例中也以与例 1 中同样方式产生了在第二层区域中具有不同的 Ch、Eg 和 Eu 的各种光接收元件。在本示例中, 具有特别是带有 1.8eV 或以上的 Eg 和 55meV 或以下的 Eu 的第二层区域的光接收元件表明在充电性能和温度特性方面性能得到改善, 而使得大大减少粗劣图象。

### 例 3

以与例 1 中同样方式(在表 1 中所示的条件下)产生了一按照本发明的静电复制光接收元件, 所不同的是光电导层是由一第二层区域、一第一层区域和另一第二层区域按此顺序从电荷注入阻挡层侧开始叠加地形成所组成的。

这样产生的光接收元件的性以下述方式进行评估。作为结果, 在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点也无模糊图象发生, 仅稍微看到粗劣的图象, 表现出良好的图象特性。在本示例中, 特别是在充电性能、温度依赖性、曝光记忆和粗劣图象所有方面, 这一光接收元件均表现为较一具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

在本例中也以与例 1 中同样的方式产生了在第二层区域中具有不同的 Ch、Eg 和 Eu 的各种光接收元件。在本例中, 具有特别是 Eg 为 1.8eV 或以上和 Eu 为 55meV 或以下的第二层区域的光接收元件在充电性能、温度特性、曝光记忆和粗劣图象所有方面都表明性能得到改善。

### 例 4

以与例 1 中同样的方式但在表 2 中所示的条件下生成了按照本发明

的静电复制光接收元件。

光电导层的第一层区域具有氢含量 ( Ch ) 为 20 原子%，光带隙 ( Eg ) 1.77eV 和特征能量 ( Eu ) 60meV。第二层区域具有 Ch 为 31 原子%， Eg 为 1.83eV 和 Eu 为 52meV。这些结果是由后述方法作为 “ Ch、Eg 和 Eu 的测量 ” 所得到的值。

这样产生的光接收元件的性能以后述方式进行评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上都得到良好的值。在图象方面也没有看到任何曝光记忆。既无斑点也无模糊图象发生，而粗劣图象仅稍许看到，表明为良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和曝光记忆方面，这一光接收元件表明较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件具有更好的性能。

表 2

气体品种/条件	电荷注入阻挡层	光电导层		表层
		第一层区域	第二层区域	
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	150	150	100	10
H <sub>2</sub> (SCCM)	300	800	1,000	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm) 基于 SiH <sub>4</sub>	2,000	2	0.5	0
NO(SCCM)	5	0	0	0
CH <sub>4</sub> (SCCM)	0	0	0	500
基衬温度 ( °C )	260	260	260	260
压力 ( Torr )	0.4	0.5	0.5	0.3
RF 功率 ( W )	300	600	600	200
层厚 ( μ m )	3	25	2	0.5
例 5				

按例 1 中同样方式产生了按照本发明的静电复制光接收元件，所不

同的是，在表 3 中所示条件下进行，光电导层由一第二层区域和一第一层区域按此顺序从电荷注入阻挡层侧开始叠加地形成所组成的，而表层中硅原子和碳原子的浓度分布被作成在其厚度方向上作梯度变化。

表 3 中，用于表层的数值示为带有箭头(→)，它指明气流速度中的改变。这在后面的表中也被采用。表 3 中，数据指明， $\text{SiH}_4$  和  $\text{CH}_4$  的流速被改变（亦即  $\text{SiH}_4$  减小和  $\text{CH}_4$  增大）以形成其中 Si 原子的组成比和 C 原子的组成比逐渐改变的区域，而然后保持  $\text{SiH}_4$  和  $\text{CH}_4$  的流速恒定，来形成其中这些组成比为均匀的区域。

这样产生的光接收元件的性能被以后述方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点也无模糊图象发生，和仅稍微看到粗劣图象，表现出良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和粗劣图象方面，此光接收元件表明较具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收装置具有更好的性能。

表 3

气体品种/条件	光电导层			
	电荷注入阻挡层	第二层区域	第一层区域	表层
$\text{SiH}_4(\text{SCCM})$	150	100	200	200 → 20 → 20
$\text{H}_2(\text{SCCM})$	300	800	1,000	0
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{ppm})$ 基于 $\text{SiH}_4$	2,000	0.5	2	0
$\text{NO}(\text{SCCM})$	5	0	0	0
$\text{CH}_4(\text{SCCM})$	0	0	0	50 → 600 → 600
基衬温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	280	280	280	280
压力 ( Torr )	0.4	0.5	0.5	0.5
RF 功率 ( W )	300	600	600	150
层厚				

( $\mu\text{m}$ )                      3                      5                      25                      0.5

注：流速按箭头(→)所指顺序改变

### 例 6

以与例 1 同样方式产生按照本发明的静电复制光接收元件，所不同的是，在表 4 中所示的条件下进行，光电导层由一第二层区域和一第一层区域、按这种顺序从电荷注入阻挡层侧开始叠加地形成所构成，表层中硅原子和碳原子的浓度分布被作成在其厚度方向上作梯度变化，并在所有层中均加入氟原子、硼原子、碳原子、氧原子和氮原子。

这样产生的光接收元件的性能被以后述的方法进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上都得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点也无模糊图象发生，而仅稍许看到粗劣图象，表现出良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和粗劣图象方面，此光接收元件表明较具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

表 4

气体品种/条件	光电导层			
	电荷注入阻挡层	第二层区域	第一层区域	表层
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	150	50	150	200 → 10 → 10
SiF <sub>4</sub> (SCCM)	5	1	1	5
H <sub>2</sub> (SCCM)	500	400	600	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	1,500	1	2	1
基于 SiH <sub>4</sub>				
NO(SCCM)	10	0.1	0.1	0.5
CH <sub>4</sub> (SCCM)	5	0.2	0.2	50 → 600 → 700
基衬温度				
( $^{\circ}\text{C}$ )	270	260	260	50
压力				
( Torr )	0.3	0.4	0.4	0.4
RF 功率				
( W )	200	400	600	100

层厚  
( $\mu\text{m}$ )                      3                      2                      20                      0.5

注: 流速按箭头(→)所指顺序改变

### 例 7

以与例 1 同样方式产生按照本发明的静电复制光接收元件, 所不同的是, 在表 5 中所示的条件下进行, 表层中硅原子和碳原子的浓度分布被作成在其厚度方向上作梯度变化, 并在基衬与电荷注入阻挡层之间设置一 IR 吸收层。设置这一 IR 吸收层是为了防止因由基衬反射的光而发生干涉条纹。

这样产生的光接收元件的性能被以后述方法进行了评估。作为结果, 在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点亦无模糊图象发生, 未产生任何干涉条纹和仅稍许看到粗劣图象, 表现出良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和曝光记忆方面, 此光接收元件表明比具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

表 5

气体品种/条件	光电导层				
	IR 吸收层	电荷注入阻挡层	第一层区域	第二层区域	表层
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	150	150	150	75	150 → 15 → 10
GeH <sub>4</sub> (SCCM)	50	0	0	0	0
H <sub>2</sub> (SCCM)	200	200	800	800	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	3,000	2,000	0.5	0.1	0
基于 SiH <sub>4</sub>					
NO(SCCM)	15 → 10	10 → 0	0	0	0
CH <sub>4</sub> (SCCM)	0	0	0	0	0 → 500 → 600
基衬温度					
( $^{\circ}\text{C}$ )	260	260	260	260	260
压力					
( Torr )	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
RF 功率					

( W )	150	150	600	500	200
层厚					
( $\mu\text{m}$ )	1	3	25	5	0.7

注：流速按箭头 (  $\rightarrow$  ) 所指顺序改变。

### 例 8

以与例 1 同样方式产生了按照本发明的静电复制光接收元件，所不同的是，在表 6 中所示条件下进行，光电导层由一第二层区域、一第一层区域和另一第二层区域按此顺序自电荷注入阻挡层侧开始叠加地形成所组成，表层中的硅原子和碳原子的浓度分布被在其厚度方向作成梯度变化。

这样产生的光接收元件的性能被以后述的方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方向来看到任何曝光记忆。既无斑点亦无模糊图象发生，仅稍许看到粗劣图象，表现出良好的图象特性。特别是在此例中在所有充电性能、温度依赖性、曝光记忆和粗劣图象方面，此光接收元件表明较具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

表 6

气体品种/条件	光电导层				
	电荷注入阻挡层	第二层区域	第一层区域	第二层区域	表层
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	100	100	100	100	200 $\rightarrow$ 10
H <sub>2</sub> (SCCM)	300	800	400	800	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm) 基于 SiH <sub>4</sub>	1,500	0.5	1	0.5	0
NO(SCCM)	10	0	0	0	0
CH <sub>4</sub> (SCCM)	0	0	0	0	10 $\rightarrow$ 600
基衬温度					
( $^{\circ}\text{C}$ )	300	280	300	280	300
压力					
( Torr )	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4

RF 功率 ( W )	200	600	400	600	150
层厚 ( $\mu$ m )	3	2	25	2	0.5

注：流速按箭头 (  $\rightarrow$  ) 所指顺序改变。

### 例 9

以与例 1 相同方式产生按照本发明的静电复制光接收元件，不同之处在于，在表 7 中所示的条件下进行，薄膜是利用图 6 中所示设备由 VHF - PCVD 形成的，光电导层各自由一第二层区域和一第一层区域按此顺序自电荷注入阻挡层侧开始叠加地形成而构成的，各表层中硅原子和碳原子的浓度分布被作成在其厚度方向上作梯度变化。

第一层区域的 Ch、Eg 和 Eu 分别为 23 原子%、1.76eV 和 62meV。第二层区域的 Ch、Eg 和 Eu 分别为 35 原子%、1.85eV 和 55meV。

这样产生的光接收元件的性能被以后述方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点亦无模糊图象发生，而且仅稍许看到粗劣的图象，表现出良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和粗劣图象方面，此光接收元件表明较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件有更好的性能。

表 7

气体品种/条件	光电导层			
	电荷注入阻挡层	第二层区域	第一层区域	表层
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	300	300	500	200 $\rightarrow$ 10 $\rightarrow$ 10
SiF <sub>4</sub> (SCCM)	5	3	3	10
H <sub>2</sub> (SCCM)	400	2,500	3,000	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm) 基于 SiH <sub>4</sub>	1,500	1	3	0
NO(SCCM)	10	0	0	0
CH <sub>4</sub> (SCCM)	0	0	0	0 $\rightarrow$ 500 $\rightarrow$ 500

基衬温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	300	300	300
压力 ( Torr )	20	20	20	20
VH 功率 ( W )	500	2,000	1,500	300
层厚 ( $\mu\text{m}$ )	3	3	25	0.5

注：流速按箭头 (  $\rightarrow$  ) 所指顺序改变

#### 例 10

以与例 1 同样方式产生按照本发明的静电复制光接收元件，不同的是，在表 8 中所示条件下生成，薄膜是采用图中所示加工设备由 VHF - PCVD 形成的，并以氮原子代替碳原子加进表层。

这样生成的光接收元件被以后述方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点亦无模糊图象发生，而仅稍许看到粗劣图象，表现出良好的图象特性。特别在充电性能、温度依赖性和曝光记忆方面，此光接收元件表明比具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收层有更好的性能。

表 8

气体品种/条件	电荷注入阻挡层	光电导层		表层
		第一层区域	第二层区域	
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	300	300	100	20
H <sub>2</sub> (SCCM)	300	1,000	1,000	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm) 基于 SiH <sub>4</sub>	3,000	1	0.2	0
NO(SCCM)	5	0	0	0
NH <sub>3</sub> (SCCM)	0	0	0	200
基衬温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	250	250	250	250

压力				
( Torr )	20	15	15	20
VH 功率				
( W )	300	1,000	800	300
层厚				
( $\mu$ m )	3	25	2	0.3

## 例 11

以与例 1 相同方式产生按照本发明的静电复制光接收元件，所不同的是，在表 9 中所示条件下进行，薄膜是采用图 6 中所示加工设备由 VHF - PCVD 形成的，各光电导层均由一第二层区域和一第一层区域按此顺序从电荷注入阻挡层侧开始叠加地形成而构成，除碳原子外在表层中还加入氮原子和氧原子。

这样生成的光接收元件被以后述方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均得到良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点也模糊图象发生，仅稍许看到粗劣的图象，表出在良好的图象特性。特别在充电性能，温度依赖性和粗劣图象方面，本光接收元件表明较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件有更好的性能。

表 9

气体品种/条件	电荷注入阻挡层	光电导层		表层
		第二层区域	第一层区域	
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	150	80	150	20
H <sub>2</sub> (SCCM)	400	800	800	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	1,500	1	2	0
基于 SiH <sub>4</sub>				
NO(SCCM)	5	0	0	10
CH <sub>4</sub> (SCCM)	0	0	0	500
基衬温度				
( °C )	290	290	290	290
压力				

( Torr )	10	10	10	10
VHF 功率				
( W )	500	600	600	200
层厚				
( $\mu$ m )	2	5	30	0.5

## 例 12

与例 1 相同方式产生按照本发明的静电复制光接收元件，所不同之处在于，在表 10 中所示条件下进行，薄膜是采用图 6 中所示加工设备由 VHF - PCVD 形成的，在光电导层和表层之间设置有一含有较表层少的碳原子而且还含有能控制其导电性的原子的中间层（上阻挡层）。

这样生成的光接收元件的性能被以后述方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均取得很好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点也无模糊图象发生，仅稍许看到粗劣图象，表现出良好的图象特性。特别是在充电性能、温度依赖性和曝光记忆方面，此光接收元件表明较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

表 10

气体品种/条件	电荷注入阻挡层	光电导层			表层
		第一层区域	第二层区域	中间层	
SiH <sub>4</sub> (SCCM)	150	200	100	100	10
H <sub>2</sub> (SCCM)	300	800	300	0	0
PH <sub>3</sub> (ppm)	1,000	0	0	0	0
基于 SiH <sub>4</sub>					
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	0	0.5	0.1	500	0
基于 SiH <sub>4</sub>					
CH <sub>4</sub> (SCCM)	50	0	0	300	500
基衬温度					
( $^{\circ}$ C )	270	260	260	250	250
压力					

( Torr )	20	30	30	15	15
VH 功率					
( W )	200	800	800	300	200
层厚					
( $\mu$ m )	3	20	5	0.1	0.5

## 例 13

以与例 1 中同样方式产生按照本发明的静电复制接收元件，不同之处在于，在表 11 中所示条件下进行，薄膜是采用图 6 中所示加工设备由 VHF - PCVD 形成的，以  $C_2H_2$  替代  $CH_4$  作为碳来源，不设置电荷注入阻挡层，各光电导层是由一第二层区域、一第一层区域和另一第二层区域按此顺序自基衬侧开始叠加地形成而组成的，各表层中硅原子和碳原子的浓度分布被作成在其厚度方向上作梯度变化。

这样形成的光接收元件的性能被以后述方式进行了评估。作为结果，在所有充电性能、温度特性和曝光记忆上均取得良好的值。在图象方面也未看到任何曝光记忆。既无斑点亦无模糊图象发生，仅稍许看到粗劣的图象，表现为良好的图象特性。此例中特别是在所有充电性能、温度依赖性、曝光记忆和粗劣图象方面，此光接收元件表明较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

表 11

气体品种/条件	光电导层			表层
	第二层区域	第一层区域	第二层区域	
$SiH_4$ (SCCM)	100	100	100	200 → 50 → 20
$H_2$ (SCCM)	1,000	400	1,000	0
$B_2H_6$ (ppm)	3	5	2	0
基于 $SiH_4$				
$C_2H_2$ (SCCM)	10	10	10	20 → 200 → 300
基衬温度				
( $^{\circ}C$ )	280	280	280	270
压力				
( Torr )	50	50	50	20

## VHF 功率

( W )	800	400	800	300
层厚				
( $\mu$ m )	5	20	5	0.5

注：流速按箭头 ( → ) 所指顺序改变。

## Ch、Eg、Eu 的测量

首先，在加工设备中将其中设置的铝圆柱（基衬）以一取样保持器来代替。此取样保持器被用来在其上面放置取样基片。它被加工成带有槽子，并具有圆柱形状。

为测量 Ch 采取如下过程。利用硅片作为取样基片（基衬），将硅片放于加工设备的取样保持器上，在预定的条件下在基片的表面上各自独立地形成第一层区域和第二层区域。这些层每一个形成的厚度为约  $1 \mu$  m。这样取得的具有第一层区域的基片和具有第二层区域的基片各自由 FTIR（傅里叶变换红外吸收光谱测定）作光谱测量以确定 Ch。

为测量 Eg 和 Eu 采取下述过程。利用玻璃基片（#7059，Corning Glass Works 供货）作为取样基片，将此基片放于加工设备的取样保持器上，在预定条件下在基片表面上各自分开地形成第一层区域和第二层区域。这些层每一个均形成厚度约  $1 \mu$  m。这样得到的具有第一层区域的基片和具有第二层区域的基片首先被进行 Eg 测量。接着利用真空淀积在这些基片上形成 Cr 梳状电极，然后对基片利用 CPM 进行子带隙光吸收波谱测量以确定 Eu。

## - 光带隙 ( Eg ) 的测量 -

利用分光光度计测量淀积在玻璃基片上的非晶硅薄的各个波长时的传递系数，并按照下式 ( III ) 计算吸收系数 (  $\alpha$  )：

$$\alpha = ( - 1/d ) \times \ln ( T ) \quad ( \text{III} )$$

式中 d 为层厚 ( cm )，T 为传递系数。

接着，将各个波长的光子能量  $h \nu$  ( eV ) 画作横座标，将吸收系数 (  $\alpha$  ) 与光子能量的乘积的均方根 (  $\alpha \times h \nu$  ) <sup>1/2</sup> 画作纵座标。所作曲线的直线部分的延伸线与纵座标相交点的值即代表 Eg。

## - 性能评估 -

将各个所生成的光接收元件装设进一静电复制设备（一佳能公司制造的复印机 NP - 6550，经改造用于测试），产生一图象用于评估。在此，处理速度被设定为 380mm/sec；在 4lux · sec 中预曝光（波长为 565nm 的 LED）；其充电部件的电流为 100 μ A。

#### 充电性能：

一表面电位计（Model 344, Trek 公司制造）被放置在静电复制设备的显影部件位置上，在上述条件下利用它测量光接收元件的表面电位。这样取得的值被用来表明充电性能。

#### 温度特性（温度依赖性）：

利用内装的鼓形加热器将光接收元件的温度由室温（约 25℃）改变到 50℃，在上述条件下测量充电性能。测量期间每 1℃ 温度的充电性能中的变化量被用来表示温度特性（温度依赖性）。

#### 记忆电位：

采用一卤素灯作为曝光光源，在上述条件下在每次不进行曝光时和在一次曝光和充电之后再次曝光和充电时测量充电性能（表面电位），而这两者间之差即用来表示记忆电位。

#### 图象特性：

将各个产生的光接收元件装设到一静电复制设备中，形成图象来观测判别曝光记忆、粗劣图象、斑点和模糊图象。

图 7、8 和 9 中各自所示的充电性能、温度特性和记忆电位均是以相对值表示的，以具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件的值作为 1。这里，具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件是在与用于生产相应的具有第一层区域和第二层区域的光接收元件同样条件下生产的。

如上述这些很清楚，按照本发明对氢原子和/或卤素原子的含量（Ch）、光带隙（Eg）和特征能量（Eu）加以控制而且还叠加地形成两种这些值不同的层，因而可大大改善光接收元件的光电导性和光电变换特性。例如，充电特性可大大改善，同时可使其温度依赖性降低，曝光记忆例如空白记忆和重影可基本上不再发生，并能够改善图象浓度的均匀性（例如可使所谓的粗劣图象较少出现）。

而且在当光电导层由第一层区域和第二层区域组成、并按这种顺序从基衬侧开始叠加地形成的情况下，光接收元件表现在充电性能、温度依赖性和曝光记忆方面较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。在当电导层由第二层区域和第一层区域组成、按这一顺序由基衬侧开始叠加地形成的情况下，光接收元件表现在充电性能、温度依赖性和粗劣图象方面较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。在当光电导层由第二层区域、第一层区域和另一第二层区域组成、按这一顺序从基衬侧开始叠加地形成的情况下，光接收元件表现在所有充电性能、温度依赖性、曝光记忆和粗劣图象方面较之具有仅形成第一层区域的光电导层的光接收元件性能更好。

带有本发明的光接收元件的静电复制设备使得能形成没有斑点或模糊图象的，浓淡鲜明的和具有高分辨率的高质量图象。

在对光接收元件设置电荷注入阻挡层、表层、光吸收层（亦即 IR 吸收层）、中间层（上阻挡层）、阻挡层（下阻挡层）和粘附层时上述各种性能可进一步改善。

图 1

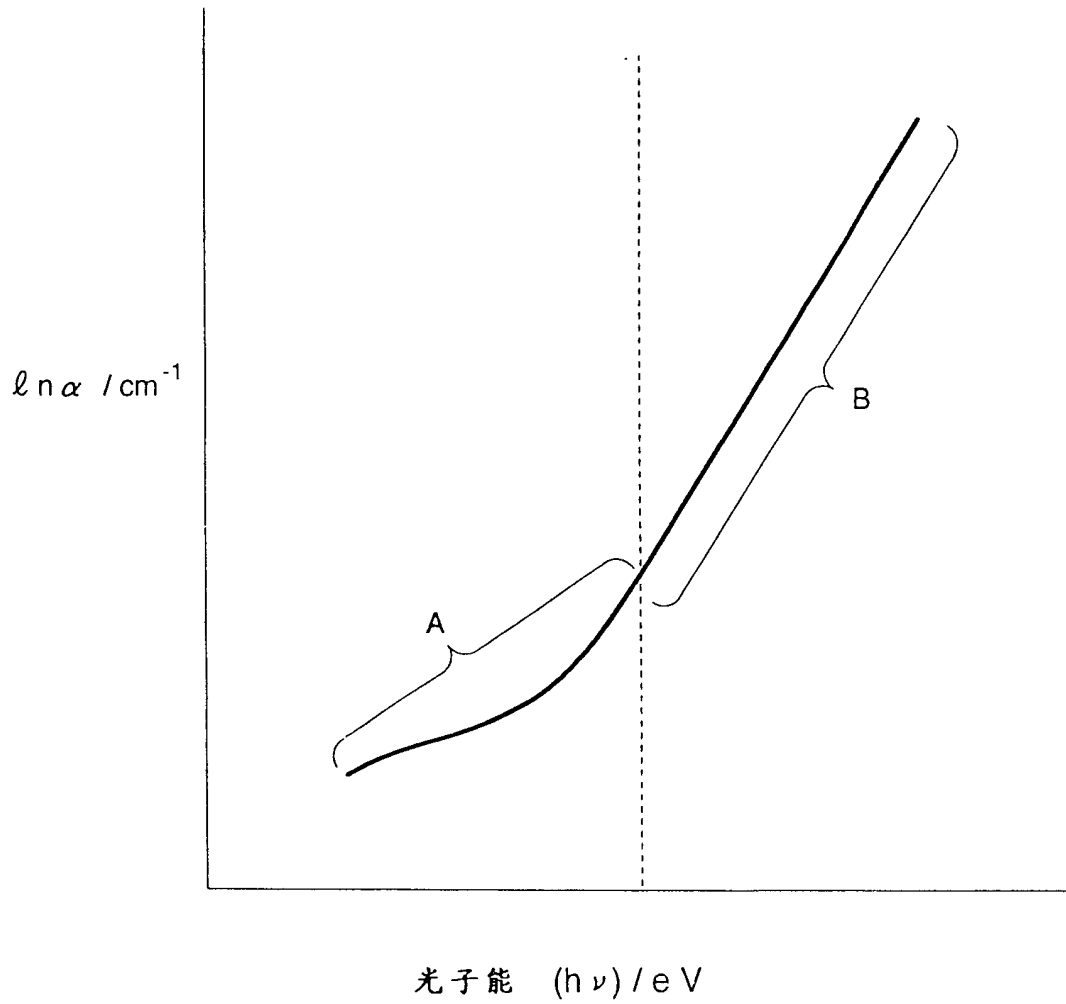


图 2A

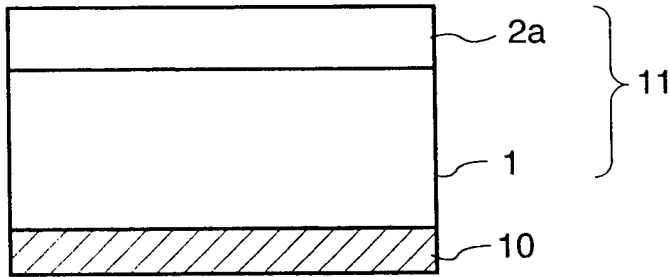


图 2B

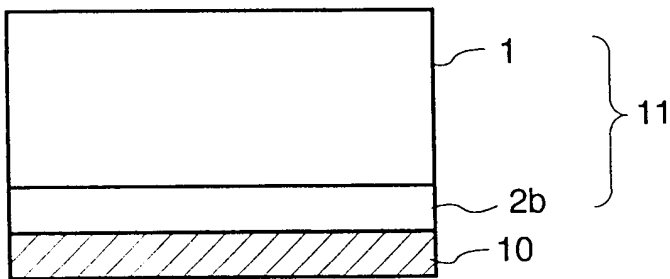


图 2C

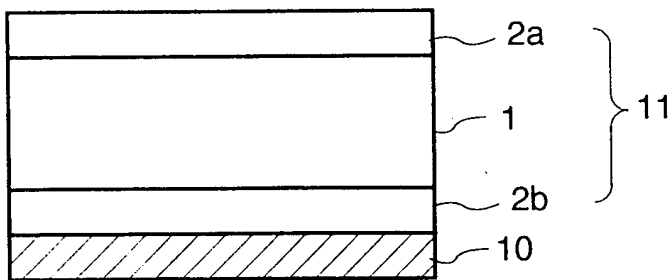


图 3

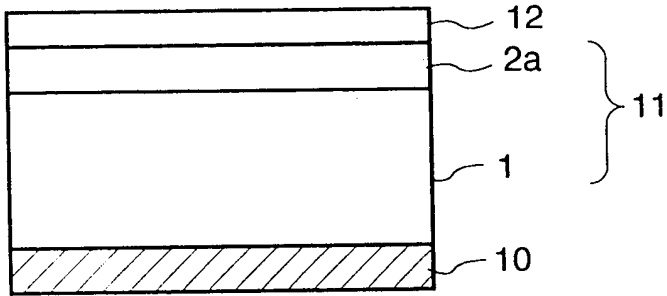


图 4

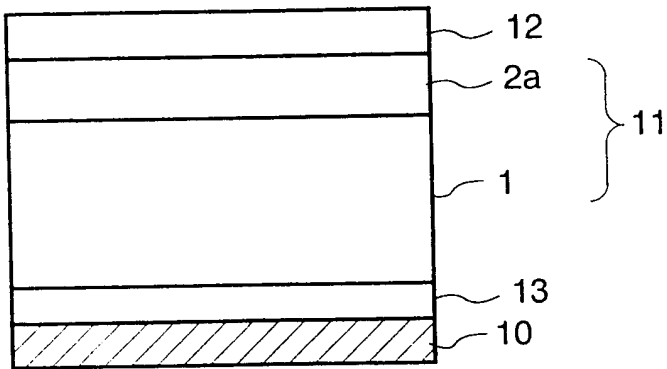


图 5

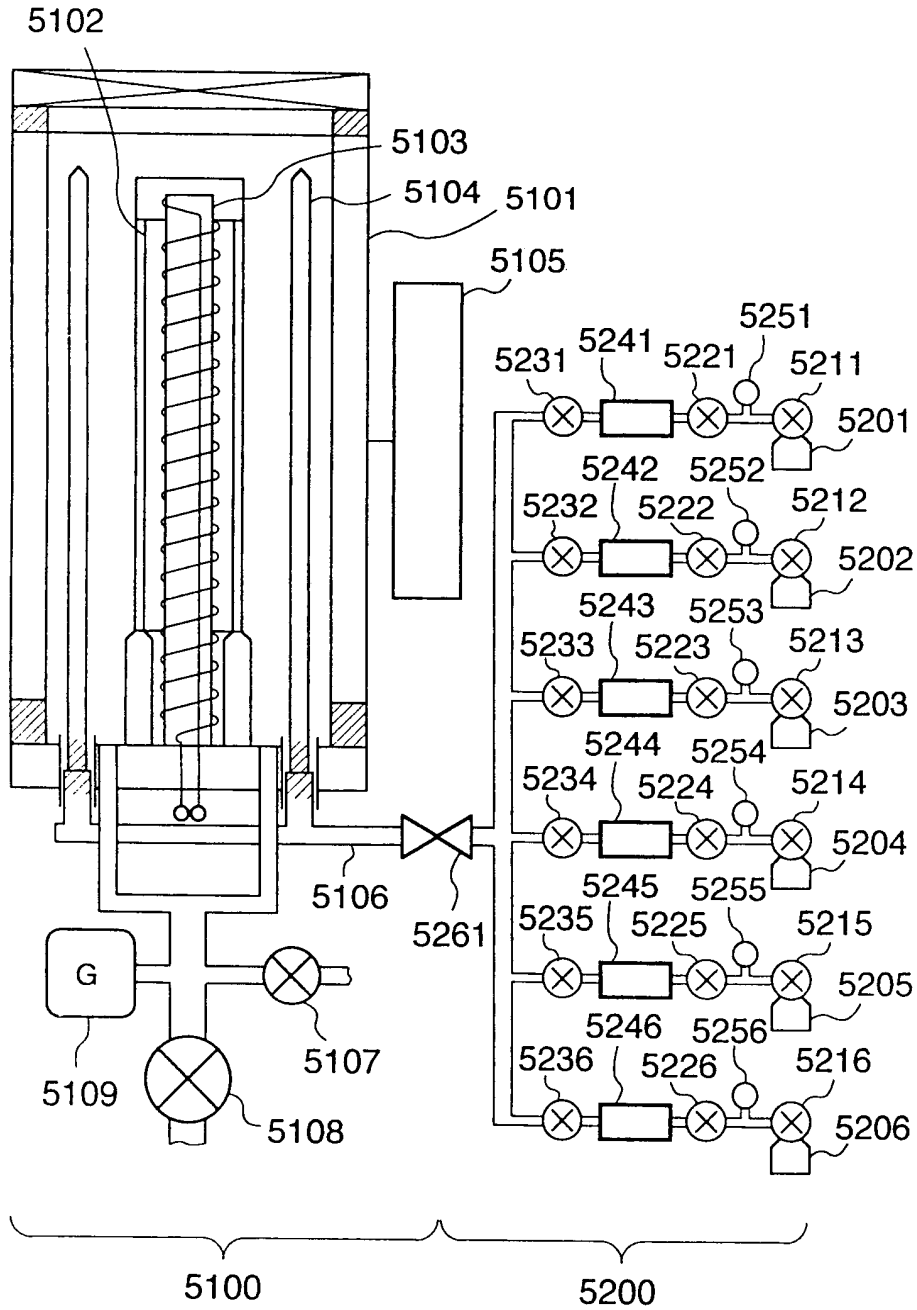


图 6

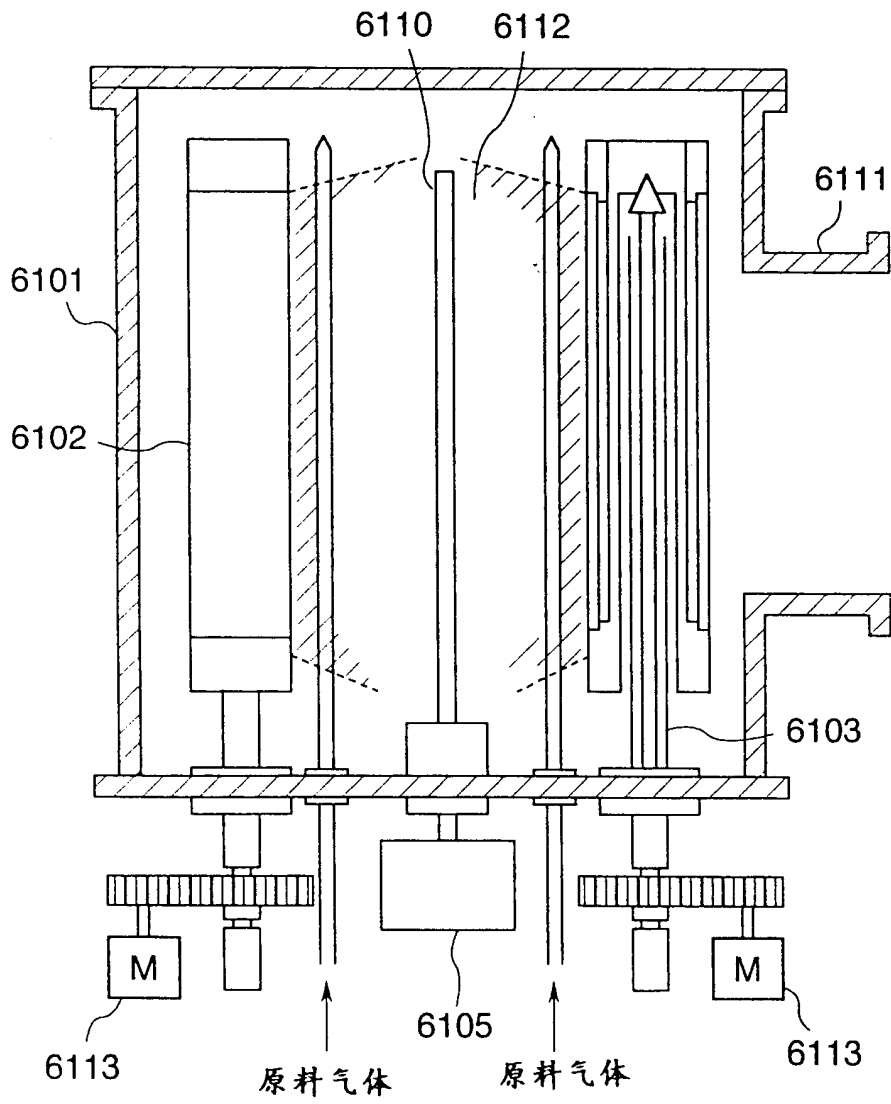


图 7

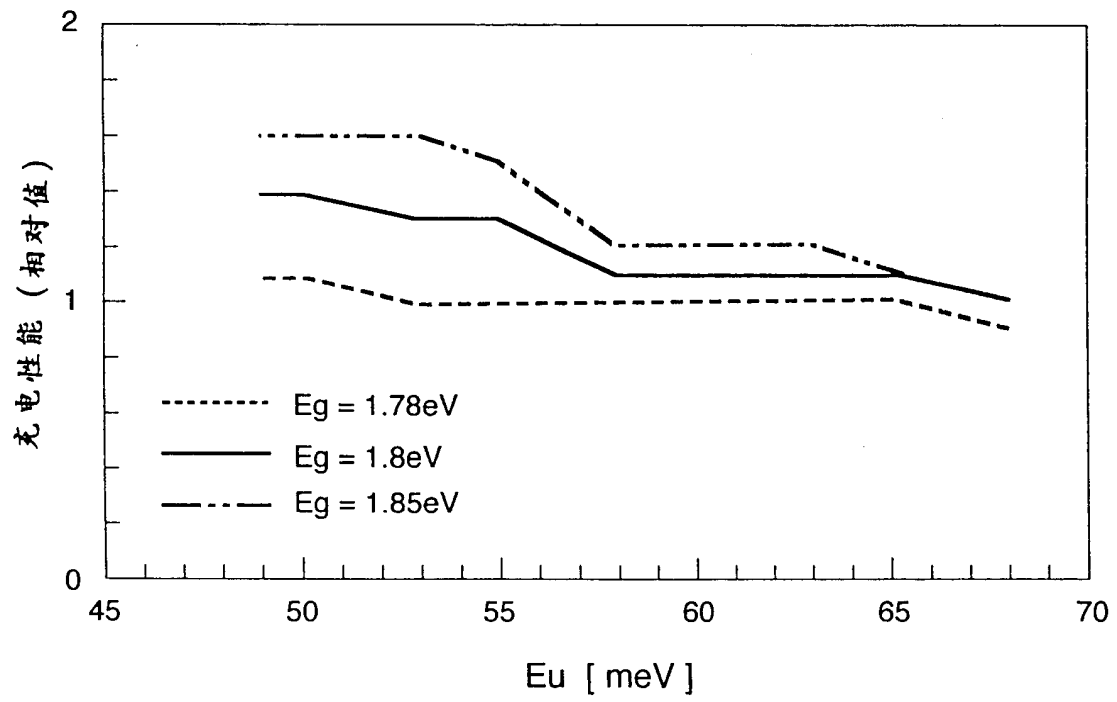


图 8

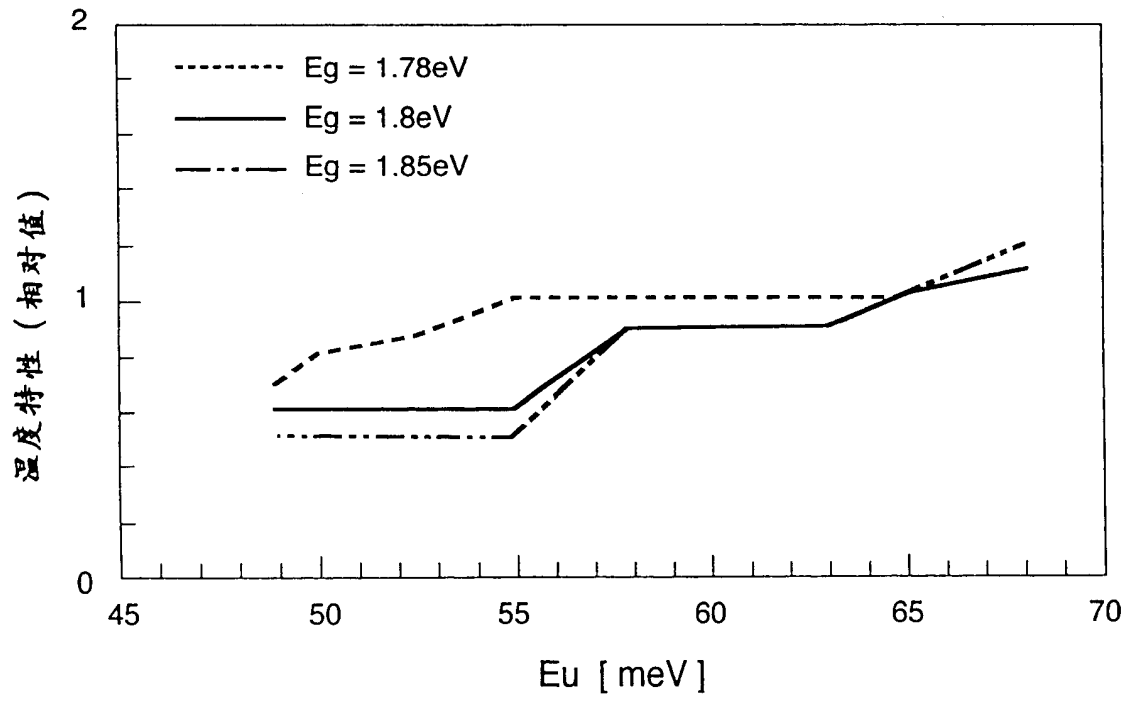


图 9

