

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 18123

(54)

Élément photoconducteur.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). G 03 G 5/00.

(22)

Date de dépôt..... 25 septembre 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 25 septembre 1980 (3 demandes), n°s 134114/1980, 134115/1980, 134116/1980, et 30 septembre 1980 (3 demandes), n°s 137149/1980, 137150/1980 et 137151/1980.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71)

Déposant : Société dite : CANON KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Isamu Shimizu, Shigeru Shirai et Eiichi Inoue.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'invention concerne un élément photoconducteur présentant une sensibilité à une onde électromagnétique telle que la lumière (ce terme étant utilisé au sens large et englobant les rayons ultraviolets, la lumière visible, 5 les rayons infrarouges, les rayons X et les rayons gamma).

Des matières photoconductrices, qui constituent des éléments de formation d'images pour électrophotographie dans des dispositifs de prise de vues à semiconducteurs ou dans le domaine de la formation d'images, ou bien des 10 couches photoconductrices utilisées dans des dispositifs de lecture de manuscrits, doivent avoir une haute sensibilité, un rapport signal/bruit élevé $\frac{I_p}{I_d}$, des caractéristiques spectrales correspondant à celles d'une onde électromagnétique devant rayonner, une bonne réponse à la lumière, une 15 valeur de résistance d'obscurité souhaitée ainsi qu'une innocuité pour le corps humain, en cours d'utilisation. En outre, dans un dispositif de prise de vues, il est également nécessaire que l'image résiduelle soit aisément 20 traitée dans un temps prédéterminé. Dans le cas notamment d'un élément de formation d'image pour électrophotographie, devant être monté dans un dispositif d'électrophotographie devant être utilisé comme appareil de bureau, la caractéristique précitée d'innocuité est très importante.

25 De ce point de vue, du silicium amorphe (désigné ci-après "a-Si") a récemment attiré l'attention comme matière photoconductrice. Par exemple, les demandes de brevets de la RFA DOS N° 2 746 967 et N° 2 855 718 décrivent des applications de a-Si à l'utilisation d'éléments 30 de formation d'images pour électrophotographie, et la demande de brevet britannique N° 2 029 642 décrit une application de a-Si à l'utilisation dans un dispositif de lecture à conversion photo-électrique. Cependant, les éléments photoconducteurs comportant des couches photo- 35 conductrices constituées de a-Si de l'art antérieur présentent diverses caractéristiques électriques, optiques et photoconductrices telles que la valeur de résistance d'obscurité, la photosensibilité et la réponse à la lumière,

ainsi que des caractéristiques d'environnement, lors de l'utilisation, telles que la résistance aux intempéries et la résistance à l'humidité, qui doivent encore être améliorées. Ainsi, dans un dispositif pratique de prise
5 de vues, de lecture ou un élément de formation d'images à semiconducteur, pour électrophotographie et autres, ces éléments photoconducteurs ne peuvent être utilisés efficacement, compte tenu de leur productivité ou de leur possibilité de production en grande série.

10 Par exemple, lorsqu'ils sont appliqués à un élément de formation d'image ou un dispositif de prise de vues à semiconducteur, on observe qu'il subsiste souvent un potentiel résiduel pendant l'utilisation. Lorsqu'un tel élément photoconducteur est utilisé de manière répétée
15 pendant une longue durée, il apparaît divers inconvénients tels qu'une accumulation de fatigues par des utilisations répétées ou le phénomène d'image fantôme selon lequel des images résiduelles sont formées.

En outre, selon un certain nombre d'essais que
20 l'on a effectués à partir de a-Si constituant la couche photoconductrice d'un élément de formation d'image pour électrophotographie, cette matière, bien que présentant un certain nombre d'avantages par rapport au Se, Zn ou aux matières photoconductrices organiques telles que PVCz
25 TNF et autres de l'art antérieur, s'avère également poser plusieurs problèmes à résoudre. Ainsi, même si un traitement de charge est appliqué pour la formation d'images électrostatiques sur la couche photoconductrice d'un élément de formation d'image pour électrophotographie ayant
30 un élément photoconducteur constitué d'une monocouche de a-Si qui a été doté de caractéristiques convenant à une utilisation dans une pile solaire de l'art antérieur, l'amortissement d'obscurité est notablement rapide, de sorte qu'il est difficile d'appliquer un procédé photographique classique. Cette tendance est davantage prononcée
35 sous atmosphère humide, à un point tel que, dans certains cas, aucune charge n'est retenue avant le développement.

Il est donc nécessaire, lors de la conception d'une matière photoconductrice, de faire porter les efforts

pour obtenir des caractéristiques électriques, optiques et photoconductrices souhaitables, ainsi que pour améliorer les matières a-Si elles-mêmes.

La présente invention a pour objet de résoudre
5 les problèmes indiqués ci-dessus. La suite du présent mémoire décrit le résultat d'études importantes tenant compte à la fois des points de vue de la possibilité d'application et de l'utilité du silicium amorphe sous la forme d'un élément photoconducteur convenant à des éléments de formation
10 d'images pour électrophotographie, à des dispositifs de prise de vues ou à des dispositifs de lecture. On a à présent découvert qu'un élément photoconducteur, fabriqué de manière à présenter une structure stratifiée comprenant une couche photoconductrice d'une matière appelée hydrure de
15 silicium amorphe hydrogéné (désignée ci-après "a-Si:H"), qui est une matière amorphe contenant de l'hydrogène dans une matrice de silicium, ou d'une matière dite silicium amorphe halogéné (désignée ci-après "a-Si:X), qui est une matière amorphe contenant des atomes d'halogènes (X) dans
20 une matrice d'atomes de silicium, et une couche intermédiaire spécifique interposée entre ladite couche photoconductrice et un support qui porte cette couche photoconductrice, est non seulement utilisable en pratique, mais est également supérieur, pratiquement en tous points de
25 comparaison, aux éléments photoconducteurs de l'art antérieur, en particulier comme élément photoconducteur pour électrophotographie, présentant d'excellentes caractéristiques. L'invention est basée sur cette découverte.

L'invention a pour objet principal un élément
30 photoconducteur présentant des caractéristiques électriques, optiques et photoconductrices restant constamment stables, convenant à tous les types d'environnement, pratiquement sans limitation en ce qui concerne le milieu dans lequel il est utilisé, présentant également une résistance impor-
35 tante à la fatigue par la lumière, sans se détériorer après des utilisations répétées, et totalement ou sensiblement exempt des potentiels résiduels observés.

L'invention a également pour objet un élément photoconducteur à haute photosensibilité, dont la bande spectrale de sensibilité couvre pratiquement tout le spectre de la lumière visible, cet élément ayant également une
5 réponse rapide à la lumière.

L'invention a pour autre objet un élément photoconducteur qui est capable de porter suffisamment de charge, au moment d'un traitement de charge, pour former une image électrostatique telle qu'un écran électrophotographique classique peut être appliqué lorsque l'élément
10 photoconducteur est destiné à être utilisé comme élément de formation d'image pour électrophotographie. Cet élément photoconducteur présente également d'excellentes caractéristiques électrophotographiques qui ne se détériorent
15 pratiquement pas, même sous une atmosphère fortement humide.

L'invention a également pour objet un élément photoconducteur pour électrophotographie, capable de produire aisément une image de haute qualité, de concentration élevée, claire dans les demi-tons et d'une haute défini-
20 tion.

L'élément photoconducteur selon l'invention comprend un support, une couche photoconductrice constituée d'une matière amorphe qui contient des atomes de silicium formant une matrice et des atomes d'hydrogène ou des atomes
25 d'halogènes, et une couche intermédiaire placée entre le support et la couche photoconductrice. Cette couche intermédiaire a pour fonction d'empêcher la pénétration de porteurs dudit support dans la couche photoconductrice et de permettre le passage, de la couche photoconductrice vers
30 le support, de photoporteurs produits dans la couche photoconductrice par la projection d'ondes électromagnétiques et le mouvement des photoporteurs vers le côté du support. La couche intermédiaire est constituée d'une matière amorphe contenant des atomes de silicium et des atomes d'azote comme consti-
35 tuants.

L'invention sera décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement limitatifs et sur lesquels :

les figures 1 à 12 sont des coupes transversales schématiques de plusieurs formes de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention ; et

les figures 13 à 17 sont des schémas simplifiés de fonctionnement d'appareils destinés à la préparation des différentes formes de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention.

Les différentes formes de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention seront décrites plus en détail ci-après en regard des dessins.

La figure 1 est une coupe schématique montrant la forme de réalisation de base de l'élément photoconducteur selon l'invention.

L'élément photoconducteur 100 représenté sur la figure 1 correspond à l'une des formes fondamentales de réalisation, comportant une structure stratifiée constituée d'un support 101 destiné à l'élément photoconducteur, d'une couche intermédiaire 102 appliquée sur le support, et d'une couche photoconductrice 103 en contact direct avec la couche intermédiaire 102.

Le support 101 peut être électroconducteur, électrique ou isolant. Comme matière électroconductrice, on peut utiliser des métaux tels que NiCr, l'acier inoxydable, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, V, Ti, Pt, Pd, etc. ou des alliages de ces métaux.

Comme supports isolants, on utilise classiquement des films ou des feuilles de résines synthétiques, comprenant du polyester, du polyéthylène, du polycarbonate, de l'acétate de cellulose, du polypropylène, du chlorure de polyvinyle, du chlorure de polyvinylidène, du polystyrène, du polyamide, etc., des verres, des céramiques, des papiers et autres. Ces supports isolants peuvent présenter avantageusement au moins une surface soumise à un traitement électroconducteur, et il est souhaitable de prévoir d'autres couches sur la face sur laquelle ledit traitement électroconducteur a été appliqué.

Par exemple, un verre peut être rendu électroconducteur par l'application d'une mince pellicule de

NiCr, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd, In_2O_3 , SnO_2 , ITO($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$). En variante, une pellicule de résine synthétique telle qu'une pellicule de polyester peut être soumise au traitement électroconducteur, sur sa surface, par dépôt de vapeur, dépôt par faisceau électronique ou pulvérisation d'un métal tel que NiCr, Al, Ag, Pb, Zn, Ni, Au, Cr, Mo, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt et autres, ou bien par un traitement de stratification avec ledit métal. Le support peut être configuré dans toute forme telle que la forme d'un cylindre, d'une bande, d'une plaque ou autre, et sa forme peut être déterminée comme souhaité. Par exemple, lorsque l'élément photoconducteur 100 doit être utilisé comme élément de formation d'image pour électrophotographie, il peut avantageusement être mis sous la forme d'une bande sans fin ou d'un cylindre destiné à être utilisé pour du copiage continu à grande vitesse. Le support peut présenter une épaisseur convenablement déterminée de manière à permettre la formation d'un élément photoconducteur comme souhaité. Lorsque l'élément photoconducteur doit avoir une certaine flexibilité, le support est réalisé aussi mince que possible, dans la mesure où la fonction de support peut être maintenue. Cependant, dans un tel cas, l'épaisseur est généralement de 10 micromètres ou plus, pour des raisons de fabrication et de manipulation du support, ainsi que pour conserver une certaine résistance mécanique.

La couche intermédiaire 102 est constituée d'une matière amorphe non photoconductrice, contenant des atomes de silicium et des atomes d'azote ($\text{a-Si}_x\text{N}_{1-x}$), où $0 < x < 1$, qui a la fonction d'une couche dite d'arrêt, capable d'empêcher efficacement la pénétration de porteurs dans la couche photoconductrice 103, à partir du côté du support 101, et de permettre aux photoporteurs, produits par irradiation au moyen d'une onde électromagnétique dans la couche photoconductrice 103, de migrer aisément vers le support 101, à partir du côté de la couche photoconductrice 103.

La couche intermédiaire 102, constituée de $\text{a-Si}_x\text{N}_{1-x}$ peut être formée par le procédé par pulvérisation,

par le procédé par implantation ionique, par le procédé par pulvérisation ionique, par le procédé par faisceau électronique ou autre. Ces procédés de production sont convenablement choisis en fonction de facteurs tels que

5 les conditions de production, le degré d'investissement en capitaux de l'installation, l'échelle de production, les caractéristiques souhaitables pour les éléments photo-conducteurs à préparer, etc. Pour offrir les avantages d'une maîtrise relativement aisée des conditions de pré-

10 paration d'éléments photoconducteurs ayant des caractéristiques souhaitées, ainsi que pour qu'il soit facilement possible d'introduire des atomes d'azote ainsi que des atomes de silicium dans la couche intermédiaire 102 à préparer, il est avantageux d'utiliser le procédé par pulvé-

15 risation, le procédé par faisceau électronique ou le procédé par pulvérisation ionique.

Pour la formation de la couche intermédiaire 102 par le procédé par pulvérisation, une galette ou pastille de silicium monocristallin ou polycristallin, de Si_3N_4 ou

20 d'une matière contenant Si et Si_3N_4 mélangés, est utilisée comme cible et soumise à une pulvérisation sous une atmosphère constituée de divers gaz.

Par exemple, lorsqu'une galette de Si et une galette de Si_3N_4 sont utilisées comme cible, un gaz pour

25 pulvérisation tel que He, Ne, Ar et autres, est introduit dans une chambre de déposition pour y former un plasma gazeux et est utilisé pour la pulvérisation sur la pastille de Si et la pastille de Si_3N_4 . En variante, une cible constituée d'une feuille d'un mélange moulé de Si et Si_3N_4

30 peut être utilisée et, par introduction d'un gaz pour pulvérisation dans un appareil, une pulvérisation peut être effectuée sous une atmosphère dudit gaz.

Lorsque le procédé par faisceau électronique est utilisé, on place, respectivement, du silicium mono-

35 cristallin ou polycristallin à haute pureté et du nitrure de silicium (Si_3N_4) à haute pureté dans deux nacelles pour déposition, et chacune de ces nacelles peut être irradiée indépendamment par un faisceau électronique afin qu'il se

produise simultanément une déposition de vapeur des deux matières. En variante, du silicium cristallin et du nitrure de silicium (Si_3N_4), placés dans une seule et même nacelle à déposition, peuvent être irradiés par un seul faisceau électronique pour effectuer une déposition de vapeur. Le rapport des atomes de silicium aux atomes d'azote dans la composition contenue dans la couche intermédiaire 102 est réglé, dans le premier cas, par variation de la tension d'accélération des faisceaux électroniques appliqués au silicium et au nitrure de silicium, respectivement, et, dans le second cas, par le rapport prédéterminé de mélange du silicium cristallin au nitrure de silicium.

Lorsqu'on utilise le procédé de pulvérisation ionique, divers gaz sont introduits dans une cuve de déposition de vapeur et un champ électrique à haute fréquence est appliqué à la bobine précédemment enroulée autour de la cuve pour effectuer une décharge d'effluves. Dans ces conditions, le silicium et le nitrure de silicium peuvent être déposés en phase vapeur par l'utilisation du procédé par faisceau électronique.

La couche intermédiaire 102 de la présente invention est formée avec soin afin que les caractéristiques requises puissent être exactement obtenues, comme souhaité.

Autrement dit, une substance constituée d'atomes de silicium (Si) et d'atomes d'azote (N) peut prendre une forme structurelle d'un état cristallin à un état amorphe, présentant des propriétés électriques s'étendant de l'état électroconducteur à l'état isolant en passant par l'état semiconducteur, et de l'état photoconducteur à l'état non conducteur, individuellement. Par suite, dans la présente invention, les conditions de préparation de $\text{a-Si}_x\text{N}_{1-x}$ sont sélectionnées sévèrement de manière qu'il puisse se former $\text{a-Si}_x\text{N}_{1-x}$ qui n'est pas conducteur, au moins de la lumière de la bande spectrale dite visible.

Etant donné que la fonction de la couche intermédiaire 102 selon l'invention est d'empêcher la pénétration de porteurs provenant du côté du support 101 dans la couche photoconductrice 103, tout en permettant aisément aux photo-

porteurs, engendrés dans la couche photoconductrice 103, de migrer et de traverser cette couche vers le côté du support 101, la matière $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ constituant la couche intermédiaire 102 est avantageusement formée de manière
5 à présenter un comportement isolant, au moins dans la bande de la lumière visible.

Un autre élément critique des conditions de préparation de $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ pour obtenir une valeur de mobilité, en ce qui concerne les porteurs passants, telle que le
10 passage des photoporteurs engendrés dans la couche photoconductrice 103 puisse s'effectuer en douceur à travers la couche intermédiaire 102, est la température du support pendant sa préparation.

En d'autres termes, lors de la formation d'une
15 couche intermédiaire 102 constituée de $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ sur la surface du support 101, la température de ce dernier pendant la formation de la couche est un facteur important affectant la structure et les caractéristiques de la couche formée. Dans la présente invention, la température
20 du support, pendant la formation de la couche, est réglée avec précision de manière que le $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ ayant les caractéristiques prévues puisse être préparé exactement comme souhaité.

Pour atteindre efficacement l'objectif de la
25 présente invention, la température du support pendant la formation de la couche intermédiaire 102, qui est choisie avantageusement dans une plage optimale dépendant du procédé utilisé pour former la couche intermédiaire 102, est généralement souhaitée entre 20 et 200°C, de préférence
30 entre 20 et 150°C.

Pour la formation de la couche intermédiaire 102, il est avantageux d'adopter le procédé par pulvérisation ou le procédé par faisceau électronique, car ces procédés permettent un contrôle strict des rapports atomiques constituant chaque couche ou des épaisseurs des couches,
35 d'une manière relativement aisée par rapport à d'autres procédés, lors de la formation en continu de la couche photoconductrice 103 sur la couche intermédiaire dans le

même appareil, et, en outre, une troisième couche formée sur la couche photoconductrice 102, si cela est souhaité. Dans le cas de la formation de la couche intermédiaire 102 conformément à ces procédés, la puissance de décharge, pendant la formation de la couche, peut également être mentionnée comme l'un des facteurs importants influençant les caractéristiques du $a-Si_xN_{1-x}$ à préparer, de même que la température du support, comme décrit précédemment.

Dans de tels procédés de préparation de la couche intermédiaire, la puissance de décharge pour préparer efficacement du $a-Si_xN_{1-x}$ ayant des caractéristiques permettant d'atteindre l'objectif de la présente invention, doit généralement être de 50W à 250W, de préférence 80W à 150W.

La teneur en atomes d'azote (N) de la couche intermédiaire 102 de l'élément photoconducteur selon l'invention est également l'un des facteurs importants pour former une couche intermédiaire 102 ayant les caractéristiques souhaitées pour atteindre l'objectif de l'invention, de même que la condition de préparation de la couche intermédiaire 102. Autrement dit, la teneur en atomes d'azote (N) de la couche intermédiaire 102 est, sur la base des atomes de silicium (Si), généralement de 43 à 60 %, de préférence 43 à 50 %. En s'exprimant différemment et en utilisant les termes de la représentation précédente $a-Si_xN_{1-x}$, x est généralement compris entre 0,43 et 0,60, de préférence entre 0,43 et 0,50.

La plage d'épaisseurs de la couche intermédiaire 102 constitue également un autre facteur important permettant d'atteindre efficacement l'objectif de l'invention.

Autrement dit, si l'épaisseur de la couche intermédiaire est trop faible, la fonction d'empêchement de la pénétration des porteurs provenant du côté du support 101 dans la couche photoconductrice 103 ne peut être remplie suffisamment. Par contre, si l'épaisseur est trop forte, la probabilité de passage des photoporteurs engendrés dans la couche photoconductrice 103 vers le côté du support 101 est très faible. Par conséquent, dans tous les cas, les objectifs de l'invention ne peuvent être atteints efficace-

ment.

Pour atteindre efficacement les objectifs de l'invention, l'épaisseur de la couche est généralement comprise entre 3 et 100 nanomètres, de préférence entre 5 et 60 nanomètres, et de façon encore plus préférable entre 5 et 30 nanomètres.

Selon l'invention, pour atteindre efficacement les objectifs de l'invention, la couche photoconductrice 103, appliquée sur la couche intermédiaire 102, est constituée de a-Si:H ayant les caractéristiques semiconductrices indiquées ci-dessous.

① a-Si:H du type p ... contient uniquement des accepteurs ; ou contient à la fois des donneurs et des accepteurs avec une plus forte concentration d'accepteurs (Na) ;

② a-Si:H du type p^- ... un type de ①, qui contient des accepteurs à faible concentration (Na), par exemple dopé avec une quantité appropriée d'impuretés du type p ;

③ a-Si:H du type n ... contient uniquement des donneurs ; ou contient à la fois des donneurs et des accepteurs avec une plus forte concentration de donneurs (Nd) ;

④ a-Si:H du type n^- ... un type de ③, qui contient des donneurs à faible concentration (Nd), par exemple dopé légèrement avec des impuretés du type n, ou non dopé ;

⑤ a-Si:H du type i ... où $Na \approx Nd \approx 0$ ou $Na \approx Nd$.

Dans la présente invention, a-Si:H constituant la couche photoconductrice 103 permet l'utilisation d'une matière ayant une résistivité électrique relativement faible, étant donné que cette couche est appliquée sur le support par l'intermédiaire de la couche 102. Cependant, pour obtenir de meilleurs résultats, la résistivité d'obscurité de la couche photoconductrice formée peut de préférence être de 5×10^9 ohms.cm ou plus, et de façon encore plus préférable, de 10^{10} ohms.cm ou plus.

En particulier, la limitation des valeurs de résistivité d'obscurité est un facteur important lors de l'utili-

sation de l'élément photoconducteur préparé comme élément de formation d'image pour électrophotographie, comme dispositif de lecture ou dispositif de prise de vues hautement sensible devant être utilisé sous de faibles éclairagements, ou comme convertisseur photo-électrique.

Selon l'invention, pour produire une couche photoconductrice constituée de a-Si:H, des atomes d'hydrogène (H) sont introduits dans la couche par un procédé décrit ci-dessous, pendant la formation de cette couche.

L'expression "H est introduit ou incorporé dans la couche", utilisée dans le présent mémoire, désigne un état dans lequel "H est lié à Si", ou dans lequel "H est ionisé de manière à être incorporé dans la couche", ou encore dans lequel "H est incorporé sous forme H_2 dans la couche".

Comme procédé d'incorporation d'atomes d'hydrogène (H) dans la couche photoconductrice, on peut introduire, par exemple, un composé de silicium tel que des silanes (hydrures de silicium), comprenant SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} et ainsi de suite, à l'état gazeux, dans un appareil de déposition utilisé pour former une couche, et on peut décomposer ces composés par le procédé de décomposition en effluves afin de les incorporer dans la couche en même temps que cette dernière croît.

Pour former la couche photoconductrice par le procédé de décomposition en effluves, lorsqu'un hydrure de silicium tel que SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} et ainsi de suite est utilisé comme matière de départ pour fournir des atomes de silicium (Si), des atomes d'hydrogène (H) sont incorporés de façon inhérente dans la couche pendant qu'elle est formée par décomposition du gaz de ces composés.

Lorsqu'on utilise le procédé par pulvérisation réactive, du gaz H_2 est introduit dans l'appareil dans lequel la pulvérisation est effectuée sous une atmosphère de gaz inerte telle que He , Ar ou un mélange contenant ces gaz comme base, la cible étant constituée de silicium ; ou bien, en variante, de l'hydrure de silicium gazeux tel que SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} et ainsi de suite, ou encore un gaz tel que B_2H_6 , PH_3 , réalisant en même temps un dopage,

peuvent être introduits dans l'appareil.

L'expérience a montré que la teneur en atomes d'hydrogène (H) de la couche photoconductrice constituée de a-Si:H est l'un des facteurs primordiaux qui déterminent
5 si la couche photoconductrice formée est utilisable en pratique.

Selon l'invention, pour que la couche photoconductrice formée soit suffisamment utilisable dans des applications pratiques, la teneur en atomes d'hydrogène
10 (H) de la couche photoconductrice est généralement comprise entre 1 et 40 %, de préférence entre 5 et 30 %. La teneur en atomes d'hydrogène (H) de la couche peut être ajustée par la température du support au moment du dépôt et/ou par la quantité de matière de départ pour l'incorporation d'atomes d'hydrogène (H) à introduire dans l'appareil de déposition, par la puissance de décharge, ou par
15 d'autres critères.

Pour donner à la couche photoconductrice le type n, le type p ou le type i, une impureté du type n, une
20 impureté du type p ou les deux peuvent être introduites dans la couche en quantité déterminée, comme dope, pendant la formation de la couche par le procédé à décharge d'effluves ou par le procédé de pulvérisation par réaction.

Comme impureté de dopage à introduire dans la
25 couche photoconductrice pour lui donner le type p, on peut mentionner avantageusement un élément du Groupe III-A du Tableau Périodique, par exemple B, Al, Ga, In, Tl, etc.

Par ailleurs, pour obtenir un type n, on peut utiliser de préférence un élément du Groupe VA du Tableau
30 Périodique tel que N, P, S, As, Sb, Bi et autres.

Dans le cas de a-Si:H, le a-Si:H dit non dopé, qui est formé sans dopage par impureté du type n ou par impureté du type p, présente généralement une légère teneur du type n (type n^-). Par conséquent, pour obtenir
35 du a-Si:H du type i, il est nécessaire d'effectuer un dopage en quantité appropriée, bien que très faible, d'impureté du type p dans du a-Si:H non dopé. Etant donné qu'un élément photoconducteur pour électrophotographie doit avoir

une résistivité d'obscurité assez grande, il est souhaitable de réaliser une couche photoconductrice de a-Si:H non dopé ou de a-Si:H du type i dans laquelle une dope constituée d'une impureté du type p, telle que B, est introduite en faible quantité.

Les impuretés indiquées ci-dessus sont contenues dans la couche en quantité de l'ordre du ppm, et il n'est donc pas nécessaire de prendre autant de précautions, en ce qui concerne la pollution par ces matières, que celles à prendre dans le cas des ingrédients principaux constituant la couche photoconductrice, mais il est également préférable d'utiliser une substance aussi peu polluante que possible. A ce point de vue, compte tenu également des caractéristiques électriques et optiques de la couche formée, une matière telle que B, Ga, P, Sb et autres est très avantageuse. De plus, par exemple, il est également possible de donner à la couche le type n par dopage interstitiel de Li ou autres par implantation ou diffusion thermique.

La quantité d'impureté de dopage à introduire dans la couche photoconductrice, qui est déterminée convenablement en fonction des caractéristiques électriques et optiques souhaitées, correspond à une proportion atomique, avec le silicium, comprise généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} , et de préférence entre 10^{-5} et 10^{-4} , dans le cas d'une impureté du Groupe IIIA du Tableau Périodique, et à une proportion atomique comprise entre 10^{-8} et 10^{-3} , de préférence entre 10^{-8} et 10^{-4} , dans le cas d'une impureté du Groupe VA du Tableau Périodique.

La figure 2 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention. L'élément photoconducteur 200 montré sur la figure 2 présente la même structure stratifiée que l'élément photoconducteur 100 de la figure 1, sauf qu'une couche supérieure 205, assumant la même fonction que la couche intermédiaire 202, est appliquée sur la couche photoconductrice 203.

Autrement dit, l'élément photoconducteur 200 comporte une couche intermédiaire 202 de $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ formée de la même matière que la couche intermédiaire 102 de manière

à assumer la même fonction, une couche photoconductrice 202 constituée de a-Si:H similaire à la couche photoconductrice 203, et la couche supérieure 205 qui présente la surface libre 204 et qui est appliquée sur la couche
5 photoconductrice 203.

La couche supérieure 205 assume les fonctions suivantes. Par exemple, lorsque l'élément photoconducteur 200 est utilisé de manière à former des images par charges par l'application d'un traitement de charge à la surface
10 libre 204, la couche supérieure a pour fonction d'empêcher la pénétration de charges devant être retenues sur la surface libre 204 dans la couche photoconductrice 203 et, lorsqu'elle est irradiée par une onde électromagnétique, elle permet aussi le passage aisé des photoporteurs engendrés dans la
15 couche photoconductrice 203, de manière que les porteurs puissent être recombinaisonnés avec les charges dans les parties irradiées par une onde électromagnétique.

La couche supérieure 205 peut être constituée de a-Si_xN_{1-x} ayant les mêmes caractéristiques que celles de la
20 couche intermédiaire 202. De plus, la couche supérieure peut être constituée d'une matière amorphe comprenant l'un quelconque des atomes de silicium (Si), des atomes de carbone (C), des atomes d'azote (N) et des atomes d'oxygène (O), qui sont les atomes formant une matrice consécutive
25 de la couche photoconductrice 203, la matière amorphe pouvant également contenir, en outre et en variante, au moins l'un des atomes d'hydrogène (H) et des atomes d'halogènes (X) ; par exemple, du a-Si_xC_{1-x} contenant au moins l'un des atomes d'hydrogène (H) et des atomes d'halogènes (X),
30 a-Si_yN_{1-y}, a-Si_zN_{1-z} contenant au moins l'un des atomes d'hydrogène (H) et des atomes d'halogènes (X), a-Si_aO_{1-a}, a-Si_bO_{1-b} contenant au moins l'un des atomes d'hydrogène (H) et des atomes d'halogènes (X).

En outre, la couche supérieure peut également
35 être constituée d'une matière isolante inorganique telle que Al₂O₃, etc., ou d'une matière isolante organique telle que du polyester, du poly-p-xylylène, du polyuréthane, etc. Cependant, pour des raisons de productivité, de production en grande série ainsi que de stabilité électrique et dans

le milieu ambiant, pendant l'utilisation, la matière constituant la couche supérieure 205 est avantageusement du $a-Si_xN_{1-x}$ ayant les mêmes caractéristiques que celles de la couche intermédiaire 202 ou du $a-Si_xN_{1-x}$ contenant au moins l'un des atomes d'hydrogène (H) et des atomes d'halogènes (X). Outre celles mentionnées ci-dessus, d'autres matières convenant à la constitution de la couche supérieure 205 peuvent comprendre des matières amorphes sous forme de matrice contenant au moins deux des éléments C, N et O, ainsi que des atomes de silicium, et contenant également au moins l'un des atomes d'halogènes et des atomes d'hydrogène. Comme atome d'halogènes, on peut mentionner F, Cl, Br, etc., mais une matière amorphe contenant F est efficace en ce qui concerne la stabilité thermique.

Lorsque l'élément photoconducteur 200 est utilisé de manière qu'une irradiation par une onde électromagnétique, à laquelle la couche photoconductrice 203 est rendue sensible, soit appliquée au côté de la couche supérieure 205, le choix de la matière constituant la couche supérieure 205 et la détermination de l'épaisseur de cette couche sont effectués avec soin afin qu'une quantité suffisante de l'onde électromagnétique irradiée puisse atteindre la couche photoconductrice 203 pour produire la génération de photoporteurs avec une bonne efficacité.

La couche supérieure 205 peut être formée par l'utilisation du même procédé et de la même matière que ceux utilisés pour préparer la couche intermédiaire 102. Il est également possible d'utiliser le procédé à décharges d'effluves, de même que pour la formation de la couche photoconductrice 103 ou 203. En outre, elle peut être formée par le procédé de pulvérisation par réaction, avec un gaz pour l'introduction d'atomes d'hydrogène, un gaz pour l'introduction d'atomes d'halogènes ou les deux.

Comme matières de départ à utiliser pour former la couche supérieure 205, on peut employer celle mentionnée ci-dessus, utilisée pour la couche intermédiaire 102. De plus, une matière de départ efficace, pouvant être convertie en gaz de départ pour l'introduction d'atomes d'halogènes

peut être constituée par divers composés halogénés, de préférence un gaz halogéné, un halogénure ou un composé interhalogéné qui est gazeux ou gazéifiable.

- En variante, il est également efficace, dans
- 5 la présente invention, d'utiliser un composé de silicium gazeux ou gazéifiable contenant des atomes d'halogènes et pouvant produire des atomes de silicium (Si) et des atomes d'halogènes (X) simultanément.

- Des exemples typiques de composés halogénés que
- 10 l'on peut utiliser de préférence dans la présente invention peuvent comprendre des gaz halogénés tels que du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode gazeux et des composés interhalogénés tels que BrF, ClF, ClF₃, BrF₅, BrF₃, IF₇, IF₅, ICl, IBr et autres.

- 15 Comme composés de silicium contenant des atomes d'halogènes, des halogénures de silicium tels que SiF₄, Si₂F₆, SiCl₄, SiBr₄ ou autres sont préférés.

- Lorsque la couche supérieure 205 est formée conformément au procédé de décharge d'effluves par l'uti-
- 20 lisation d'un composé de silicium contenant des atomes d'halogènes, il n'est pas nécessaire d'utiliser de l'hydru-
re de silicium gazeux comme source de gaz capable de
fournir du silicium. Pour former la couche supérieure 205
par le procédé à décharges d'effluves, les opérations con-
- 25 sistent principalement à introduire un gaz de départ four-
nissant du silicium, par exemple de l'hydru-
re de silicium, un gaz donnant une matière
de départ pour l'introduction d'atomes de carbone, d'ato-
mes d'oxygène ou d'atomes d'azote et, si cela est néces-
- 30 saire, un gaz tel que Ar, H₂, He, etc., en proportions de
mélange prédéterminées et en quantité convenable, dans la
chambre de déposition, pour former l'élément photoconduc-
teur. La décharge d'effluves est ensuite déclenchée pour
que ces gaz forment une atmosphère de plasma et qu'une
- 35 couche supérieure se forme sur la couche photoconductrice.

Chacun des gaz destinés à l'introduction d'ato-
mes respectifs peut comprendre non seulement un seul type,
mais également un mélange de plusieurs types de gaz, dans

des proportions prédéterminées.

Dans le cas du procédé de pulvérisation par réaction, on peut effectuer une pulvérisation en utilisant une cible de silicium dans une atmosphère de plasma gazeux

5 comprenant des substances de départ souhaitées afin que l'on introduise autant d'atomes que souhaité pour former la couche supérieure. Lorsque, par exemple, des atomes d'halogènes doivent être introduits dans la couche supérieure formée, un gaz du composé halogéné précité ou du

10 composé de silicium contenant des atomes d'halogènes peut être introduit dans la chambre de déposition pour y former une atmosphère de plasma. De même, pour l'introduction d'atomes de carbone, d'atomes d'oxygène ou d'atomes d'azote dans la couche supérieure, un gaz de départ correspondant

15 à ces atomes peut être introduit dans la chambre de déposition. En variante, la couche supérieure peut être formée par application du procédé de pulvérisation par réaction au moyen d'une pastille de silicium monocristallin ou polycristallin, d'une pastille de Si_3N_4 , d'une pastille contenant du silicium et du Si_3N_4 en mélange, d'une pastille de SiO_2 ou d'une pastille contenant du Si et du SiO_2 en

20 mélange, comme cible, cette cible étant soumise à une pulvérisation dans diverses atmosphères gazeuses afin que la couche supérieure souhaitée puisse être formée. Par exemple,

25 lorsqu'une pastille de Si est utilisée comme cible, le gaz de départ pour l'introduction de N et de H, par exemple H_2 et N_2 ou NH_3 , qui peut être dilué, le cas échéant, avec un gaz de dilution, si cela est souhaité, est introduit dans la chambre de déposition pour y produire une pulvérisation

30 formant un plasma de ces gaz et appliquer la pulvérisation à ladite pastille de Si. Dans d'autres procédés utilisant des cibles séparées de Si et de Si_3N_4 , ou bien une feuille d'un mélange de Si et de Si_3N_4 , on peut procéder à une pulvérisation sous atmosphère gazeuse contenant au moins

35 des atomes d'hydrogène (H).

Dans la présente invention, on peut utiliser, comme matière de départ pour l'introduction d'atomes d'halogènes pour la formation de la couche supérieure, les compo-

sés halogénés ou les composés de silicium contenant des halogènes, comme mentionné précédemment. De plus, il est également possible d'utiliser efficacement un atome d'hydrogène contenant un halogénure gazeux ou gazéifiable tel qu'un

5 halogénure d'hydrogène, comprenant HF, HCl, HBr, HI et autres, ou bien un hydruure de silicium substitué par un halogène, comprenant SiH_2F_2 , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiH_2Br_2 , SiHBr_3 et autres. Ces halogénures contenant un atome d'hydrogène peuvent être utilisés de préférence comme

10 matière de départ pour l'introduction d'atomes d'halogènes, car des atomes d'hydrogène (H) peuvent être introduits efficacement, pour déterminer les caractéristiques électriques ou optiques, dans la couche pendant la formation de la couche supérieure, en même temps que l'introduction

15 d'atomes d'halogènes (X).

Comme matières de départ pour l'introduction d'atomes de carbone pour la formation de la couche supérieure, on peut mentionner des hydrocarbures saturés comportant de 1 à 4 atomes de carbone, des hydrocarbures

20 éthyléniques ayant 1 à 4 atomes de carbone et des composés acétyléniques ayant 2 ou 3 atomes de carbone. Des exemples typiques comprennent des hydrocarbures saturés tels que le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), le n-butane ($\text{n-C}_4\text{H}_{10}$), le pentane (C_5H_{12}) et autres ; des

25 hydrocarbures éthyléniques tels que l'éthylène (C_2H_4), le propylène (C_3H_6), le butène-1 (C_4H_8), le butène-2 (C_4H_8), l'isobutylène (C_4H_8), le pentène (C_5H_{10}) et autres ; et des hydrocarbures acétyléniques tels que l'acétylène (C_2H_2), le méthylacétylène (C_3H_4), le butyne (C_4H_6) et autres.

30 La matière de départ pour l'incorporation d'atomes d'oxygène dans la couche supérieure peut comprendre, par exemple, de l'oxygène (O_2), de l'ozone (O_3), de l'oxyde de carbone (CO), de l'anhydride carbonique (CO_2), du monoxyde d'azote (NO), du bioxyde d'azote (NO_2), du protoxyde

35 d'azote (N_2O), etc.

La matière de départ pour l'incorporation d'atomes d'azote dans la couche supérieure peut comprendre des composés contenant de l'azote comme constituant, comme mentionné précédemment pour la matière de départ pour l'in-

corporation d'atomes d'oxygène, et elle peut également comprendre, par exemple, des composés d'azote gazeux ou gazéifiable tels que l'azote, des nitrures ou des azotures constitués d'azote ou d'azote et d'hydrogène, par exemple

5 l'azote (N_2), l'ammoniac (NH_3), l'hydrazine (H_2NNH_2), l'acide azothydrique (HN_3), l'azoture d'ammonium (NH_4N_3), etc.

Outre celles indiquées ci-dessus, on peut citer, comme matières de départ utilisables pour la formation de

10 la couche supérieure, des hydrocarbures paraffiniques substitués par un halogène tels que CCl_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , C_2H_5Cl , etc. ; des composés de soufre fluorés tels que SF_4 , SF_6 , etc. ; un siliciure d'alkyle tel que $Si(CH_3)_4$, $Si(C_2H_5)_4$, etc. ; et

15 des alkylsilanes contenant un halogène tels que $SiCl(CH_3)_3$, $SiCl_2(CH_3)_2$, $SiCl_3CH_3$, etc.

Ces matières de départ pour former la couche supérieure sont convenablement choisies de manière que la couche supérieure puisse contenir, comme constituant, par

20 suite de sa formation, les atomes demandés. Par exemple, lorsqu'on utilise le procédé à décharges d'effluves, on peut utiliser un gaz unique tel que $Si(CH_3)_4$ ou $SiCl_2(CH_3)_2$ ou autre, ou bien un mélange gazeux tel qu'un système SiH_4-N_2O , un système $SiH_4-O_2(-Ar)$, un système SiH_4-NO_2 ,

25 un système $SiH_4-O_2-N_2$, un système SiH_4-NH_3 , un système $SiCl_4-NH_4$, un système SiH_4-N_2 , un système SiH_4-NH_3-NO , un système $Si(CH_3)_4-SiH_4$, un système $SiCl_2(CH_3)_2-SiH_4$ ou autres, comme matière de départ pour la formation de la couche supérieure.

30 La figure 3 est une coupe schématique montrant une autre forme de réalisation fondamentale de l'élément photoconducteur selon l'invention.

L'élément photoconducteur 300 représenté sur la figure 3 constitue l'une des formes de réalisation de base,

35 comportant une structure stratifiée qui comprend un support 301 pour l'élément photoconducteur, une couche intermédiaire 302 appliquée sur le support et une couche photoconductrice 303 appliquée en contact direct avec la couche intermédiaire 302.

Le support 301 et la couche photoconductrice 303 sont constitués des mêmes matières que celles décrites pour le support 101 et la couche photoconductrice 103 de la figure 1, respectivement.

5 La couche intermédiaire 302 est constituée d'une matière amorphe non photoconductrice contenant des atomes de silicium (Si) et des atomes d'azote (N) comme matrice, et des atomes d'hydrogène (H) [cette matière étant dési-
gnée ci-après $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$, où $0 < x < 1$, $0 < y < 1$] et elle
10 assume la même fonction que la couche intermédiaire 102 décrite en regard de la figure 1.

La couche intermédiaire 302, constituée de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$, peut être formée par un procédé de
décharge d'effluves, un procédé de pulvérisation, un pro-
15 cédé d'implantation ionique, un procédé de pulvérisation ionique, un procédé à faisceau électronique, ou autre. Ces procédés de production sont convenablement choisis, mais il est préférable de mettre en oeuvre le procédé à décharge d'effluves ou le procédé de pulvérisation, car ils ont pour
20 avantage de permettre une maîtrise relativement aisée des conditions de préparation d'éléments photoconducteurs ayant des caractéristiques souhaitées, ainsi que la possibilité d'introduire aisément des atomes d'azote ainsi que des at-
mes de silicium dans la couche intermédiaire 302 à préparer.

25 En outre, dans la présente invention, le procédé à décharge d'effluves et le procédé de pulvérisation peuvent être utilisés en combinaison dans le même appareil pour former la couche intermédiaire 302.

Pour former la couche intermédiaire 302 par le
30 procédé de décharge d'effluves, des gaz de départ pour la formation de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$, qui peuvent être mélangés, le cas échéant, avec un gaz de dilution, en proportion prédéterminée, sont introduits dans la chambre de déposition sous vide dans laquelle le support 301 est placé, de
35 manière qu'un plasma gazeux soit formé par déclenchement d'une décharge d'effluves, de ces gaz pour effectuer la déposition de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ sur le support précité 301.

Comme gaz de départ à utiliser pour la formation de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$, la plupart des substances gazeuses ou

de produits gazéifiés provenant de substances gazéifiables contenant au moins du silicium, de l'azote et de l'hydrogène, comme atomes constitutifs, peuvent convenir.

- Lorsqu'on utilise un gaz de départ contenant du Si comme atomes constitutifs, il est possible d'utiliser un mélange d'un gaz de départ contenant du Si comme atomes constitutifs, un gaz de départ contenant du N comme atomes constitutifs et un gaz contenant du H comme atomes constitutifs, dans les proportions de mélange souhaitées. En variante, un mélange d'un gaz de départ contenant du Si comme atomes constitutifs et d'un gaz de départ contenant N et H comme atomes constitutifs, dans les proportions de mélange souhaitées, peut également être utilisé.

- Selon un autre procédé, il est également possible d'utiliser un mélange d'un gaz de départ contenant Si et H comme atomes constitutifs et d'un gaz de départ contenant N comme atomes constitutifs.

- Dans la présente invention, le gaz de départ à utiliser efficacement pour former la couche intermédiaire 302 est un gaz de silanes contenant Si et H comme atomes constitutifs, tel que SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} et autres, ou bien un composé d'azote gazeux ou gazéifiable contenant N et H comme atomes constitutifs, tel que l'azote, des nitrures et des azotures comprenant, par exemple, de l'azote (N_2), de l'ammoniac (NH_3), de l'hydrazine (H_2NNH_2), de l'azoture d'hydrogène (HN_3), de l'azoture d'ammonium (NH_4N_3) et autres. En plus de ces gaz de départ, on peut efficacement utiliser H_2 comme gaz de départ pour l'introduction d'atomes d'hydrogène (H).

- Pour former la couche intermédiaire 302 par le procédé de pulvérisation, on peut utiliser une pastille de silicium monocristallin ou polycristallin, une pastille de Si_3N_4 ou une pastille formée d'un mélange de Si et de Si_3N_4 , comme cible, et on peut effectuer une pulvérisation sur cette pastille, dans diverses atmosphères gazeuses, afin de former une couche intermédiaire souhaitée. Par exemple, lorsqu'on utilise comme cible une pastille de Si, le gaz de départ pour l'introduction de N et H, par exemple

H_2 et N_2 ou NH_3 , qui peut être dilué, le cas échéant, avec un gaz de dilution, si souhaité, peut être introduit dans la chambre de déposition par pulvérisation pour former un plasma de ces gaz et pour effectuer la pulvérisation sur la pastille de Si précitée. Comme dans d'autres procédés, lorsqu'on utilise des cibles séparées de Si et de Si_3N_4 ou une feuille d'un mélange moulé de Si et Si_3N_4 , on peut effectuer une pulvérisation sous atmosphère gazeuse contenant au moins des atomes d'hydrogène (H).

Comme gaz de départ pour l'introduction d'atomes d'azote (N) et d'atomes d'hydrogène (H), on peut utiliser les gaz de départ employés pour former la couche intermédiaire par le procédé de décharge d'effluves, ces gaz convenant également efficacement au procédé de pulvérisation.

Dans la présente invention, le gaz de dilution à utiliser pour former la couche intermédiaire par le procédé de décharge d'effluves ou par le procédé de pulvérisation est de préférence un gaz dit rare tel que He, Ne, Ar et autres.

La couche intermédiaire 302 de la présente invention est formée avec soin afin que les caractéristiques demandées puissent être obtenues exactement comme souhaité.

Autrement dit, une substance constituée d'atomes de silicium (Si), d'atomes d'azote (N) et d'atomes d'hydrogène (H) peut avoir une structure pouvant prendre une forme d'un état cristallin à un état amorphe, peut présenter des caractéristiques électriques de l'électroconduction à l'isolation en passant par la semiconduction, et peut avoir un état compris entre l'état photoconducteur et l'état non conducteur, respectivement. Par conséquent, dans la présente invention, les conditions de préparation de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$, qui doit être non conducteur dans au moins la bande spectrale de la lumière visible, sont rigoureusement choisies.

Etant donné que la fonction de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ constituant la couche intermédiaire 302 de l'invention est d'empêcher la pénétration de porteurs provenant du côté du support 301 dans la couche photoconductrice 303, tout en permettant aux photoporteurs engendrés dans la couche photo-

conductrice 303 de migrer aisément et de passer aisément à travers cette couche intermédiaire vers le côté du support 303, il est préférable que cette matière soit produite de manière à présenter un comportement isolant au moins
5 dans la bande spectrale de la lumière visible. De plus, le $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ est préparé de manière à avoir une valeur de mobilité, vis-à-vis des porteurs passants, telle que le passage des photoporteurs engendrés dans la couche photoconductrice 303 puisse s'effectuer en douceur à tra-
10 vers la couche intermédiaire 302.

Comme élément critique des conditions de préparation de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ ayant les caractéristiques indiquées ci-dessus, on peut mentionner la température du support pendant sa préparation.

15 En d'autres termes, lors de la formation d'une couche intermédiaire 302 constituée de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ sur la surface du support 301, la température du support, pendant la formation de la couche, est un facteur important affectant la structure et les caractéristiques de la
20 couche formée. Dans la présente invention, la température du support pendant la formation de la couche est déterminée rigoureusement afin que le $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ ayant les caractéristiques prévues puisse être préparé exactement comme souhaité.

25 Pour atteindre efficacement les objectifs de la présente invention, la température du support, pendant la formation de la couche intermédiaire 302, cette température étant choisie avantageusement dans une plage optimale qui dépend du procédé utilisé pour la formation de la couche
30 intermédiaire 302, est généralement comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C.

Pour former la couche intermédiaire 302, il est avantageux d'adopter un procédé de décharge d'effluves ou un procédé de pulvérisation, car ces procédés permettent
35 de contrôler rigoureusement les rapports atomiques constituant chaque couche ou l'épaisseur des couches, d'une manière relativement aisée par rapport à d'autres procédés, pendant la formation continue de la couche photoconductrice

- 303 sur la couche intermédiaire 302 dans le même appareil et pendant qu'une troisième couche est formée sur la couche photoconductrice 303, si cela est souhaité. Dans le cas de la formation de la couche intermédiaire 302 conformément à ces procédés, la puissance de décharge pendant la formation de la couche peut également être mentionnée, au même titre que la température du support comme indiqué ci-dessus, comme l'un des facteurs importants influençant les caractéristiques du $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ à préparer.
- 10 Dans de tels procédés de préparation de la couche intermédiaire, la puissance de décharge pour préparer efficacement, avec une bonne productivité, du $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ ayant des caractéristiques permettant d'atteindre l'objectif de l'invention, est généralement comprise entre 1W et 300W, de préférence entre 2W et 100W. La pression du gaz régnant dans la chambre de déposition dans le procédé de décharge d'effluves est généralement comprise entre 1,33 et 666,5 Pa, de préférence entre 13,3 et 66,5 Pa, alors que dans le procédé de pulvérisation, elle est généralement comprise entre 133.10^{-3} Pa et 6,65 Pa, et de préférence entre 1,05 Pa et 4 Pa.
- 15 20

- Les teneurs en atomes d'azote (N) et d'hydrogène (H) de la couche intermédiaire 302 de l'élément photoconducteur 300 selon l'invention sont également des facteurs importants pour conférer à la couche intermédiaire 302 les caractéristiques souhaitées pour atteindre les objectifs de l'invention, de même que la condition de préparation de la couche intermédiaire 302.
- 25

- La teneur en atomes de carbone (N) de la couche intermédiaire 302 selon l'invention est généralement de 25 à 55 %, de préférence 35 à 55 %. De même, la teneur en atomes d'hydrogène (H) est généralement comprise entre 2 et 35 %, et de préférence entre 5 et 30 %. L'élément photoconducteur formé avec la teneur en atomes d'hydrogène comprise dans la plage indiquée peut être suffisamment utile pour convenir à des applications pratiques.
- 30 35

Autrement dit, en utilisant les termes de la représentation $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ donnée précédemment, x est

généralement compris entre 0,43 et 0,60, de préférence entre 0,43 et 0,50, et y est généralement compris entre 0,98 et 0,65, de préférence entre 0,95 et 0,70.

L'épaisseur de la couche intermédiaire 302 de la présente invention constitue également un autre facteur important permettant d'atteindre efficacement les objectifs de l'invention, et il est souhaitable que cette épaisseur soit comprise dans la même plage que celle indiquée pour la couche intermédiaire 102 de la figure 1.

La figure 4 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation dans laquelle la constitution en couches de l'élément photoconducteur montré sur la figure 3 est modifiée.

L'élément photoconducteur 400 représenté sur la figure 4 présente la même structure stratifiée que l'élément photoconducteur 300 représenté sur la figure 3, sauf qu'une couche supérieure 405, assumant la même fonction que la couche intermédiaire 402, est formée sur la couche photoconductrice 403.

Autrement dit, l'élément photoconducteur 400 comporte, formées sur un support 401 identique au support 101, une couche intermédiaire 402 formée par l'utilisation de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ constitué de la même matière que celle de la couche intermédiaire 302, afin d'assumer une fonction analogue, une couche photoconductrice 403 constituée de $a-Si:H$ analogue à celui de la couche photoconductrice 103 ou 203, et une couche supérieure 405 présentant une surface libre 404 et formée sur ladite couche photoconductrice 403.

La couche supérieure 405 assume des fonctions analogues à celles de la couche supérieure 205 montrée sur la figure 2. Autrement dit, la couche supérieure 405 a pour fonction de permettre un passage aisé de photoporteurs ou de charges afin que les photoporteurs engendrés dans la couche photoconductrice 403 et que les charges se trouvant dans la partie irradiée par une onde électromagnétique, puissent se recombiner.

La couche supérieure 405 peut être constituée de $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ ayant les mêmes caractéristiques que celles

de la couche intermédiaire 402, ou bien, en variante, elle peut être constituée d'une matrice d'atomes formant la couche photoconductrice constituée d'atomes de silicium (Si) et d'atomes d'azote (N) ou d'atomes d'oxygène (O),
 5 telle que $a\text{-Si}_a\text{C}_{1-a}$, $a\text{-(Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{:H}_{1-b}$, $a\text{-(Si}_c\text{O}_{1-c})$,
 $a\text{-(Si}_c\text{O}_{1-c})_d\text{:H}_{1-d}$, et autres, ou bien d'une matière amorphe contenant ces atomes comme matrice et contenant en outre des atomes d'hydrogène (H), ou bien encore d'une telle
 10 matière amorphe contenant en outre des atomes d'halogènes (X), des matières isolantes inorganiques telles que Al_2O_3 , etc., ou bien des matières isolantes organiques telles que du polyester, du poly-p-xylène, du polyuréthane et autres.

Cependant, comme matières constituant la couche supérieure 405, il est préférable d'utiliser, pour des
 15 raisons de productivité, d'aptitude à la production en masse ainsi que de stabilité électrique et de stabilité dans le milieu ambiant pendant l'utilisation, la même matière $a\text{-(Si}_x\text{N}_{1-x})_y\text{:H}_{1-y}$ que celle constituant la couche intermédiaire 402, ou bien $a\text{-Si}_a\text{C}_{1-a}$, $a\text{-(Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{:H}_{1-b}$,
 20 $a\text{-Si}_c\text{N}_{1-c}$, $a\text{-(Si}_d\text{C}_{1-d})_e\text{:X}_{1-e}$, $a\text{-(Si}_f\text{C}_{1-f})_g\text{: (H+X)}_{1-g}$,
 $a\text{-(Si}_h\text{N}_{1-h})_i\text{:X}_{1-i}$ ou $a\text{-(Si}_j\text{N}_{1-j})_k\text{: (H+X)}_{1-k}$.

Outre les matières mentionnées ci-dessus, on peut citer des matières amorphes contenant un atome de silicium (Si) et, comme matrice, au moins deux atomes
 25 choisis parmi C, N et O, et contenant un atome d'halogène (X) ou un atome d'halogène (X) et un atome d'hydrogène (H), comme matières convenant à la constitution de la couche supérieure 405.

Comme atome d'halogène (X), on peut utiliser
 30 F, Cl et Br, mais parmi les matières amorphes mentionnées ci-dessus, celles contenant F sont efficaces du point de vue de la stabilité thermique.

La figure 5 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation de l'élément photoconducteur selon
 35 l'invention.

L'élément photoconducteur 500 représenté sur la figure 5 comporte une structure stratifiée comprenant un support 501 destiné à cet élément photoconducteur, une

couche intermédiaire 502 appliquée sur le support et une couche photoconductrice 503 appliquée en contact direct sur la couche intermédiaire 502.

Le support 501 et la couche photoconductrice 503 sont constitués de mêmes matières que celles décrites pour le support 101 et la couche photoconductrice 103 représentés sur la figure 1, respectivement.

La couche intermédiaire 502 est constituée d'une matière amorphe non photoconductrice contenant des atomes de silicium et des atomes d'azote formant une matrice, et contenant également des atomes d'halogènes (X) [cette matière étant désignée ci-après $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$, où $0 < x < 1$, $0 < y < 1$], et elle assume la même fonction que celle des couches intermédiaires décrites précédemment.

La couche intermédiaire 502 peut être formée par le même procédé que celui décrit pour la formation de la couche intermédiaire 302 représentée sur la figure 3, à savoir le procédé à décharge d'effluves, le procédé de pulvérisation, le procédé d'implantation ionique, le procédé de pulvérisation ionique ou le procédé à faisceau électronique.

Autrement dit, pour former la couche intermédiaire 502 par le procédé à décharge d'effluves, un gaz de départ pour $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$, qui peut être mélangé, facultativement, à un gaz de dilution en proportion prédéterminée, est introduit dans la chambre de déposition sous vide dans laquelle le support 501 est placé, puis un plasma gazeux est formé par déclenchement d'une décharge d'effluves du gaz introduit dans cette chambre afin de produire une déposition de $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$ sur le support précité 501. Comme gaz de départ à utiliser pour former du $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$, la plupart des substances gazeuses ou des produits gazéifiés de substances gazéifiables contenant au moins l'un des éléments Si, N et X, comme atomes constitutifs, peuvent convenir.

Lorsqu'on doit utiliser un gaz de départ contenant du Si comme atomes constitutifs, il est possible d'utiliser un mélange d'un gaz de départ contenant du Si comme atomes constitutifs, d'un gaz de départ contenant du N comme atomes

constitutifs et d'un gaz contenant du X comme atomes
constitutifs, dans des proportions de mélange souhaitées.
En variante, un mélange d'un gaz de départ contenant du
Si comme atomes constitutifs et d'un gaz de départ con-
5 tenant N et X comme atomes constitutifs, dans des propor-
tions de mélange souhaitées, peut également être utilisé.

Selon un autre procédé, il est également possi-
ble d'utiliser un mélange d'un gaz de départ contenant
Si et X comme atomes constitutifs et d'un gaz de départ
10 contenant N comme atomes constitutifs.

Dans la présente invention, des atomes d'halogènes
X souhaitables comprennent F, Cl, Br et I, de préférence F
et Cl.

Dans la présente invention, la couche intermé-
15 diaire 502, qui est constituée de $a-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y:\text{X}_{1-y}$, peut
contenir en outre des atomes d'hydrogène (H) incorporés
dans cette couche. Dans le cas d'un système de structure
stratifiée contenant des atomes d'hydrogène incorporés dans
la couche intermédiaire 502, une partie des gaz de départ
20 peut communément être utilisée pour la formation continue
de couches après la formation de la couche photoconductri-
ce 503, ce qui est très avantageux pour le coût de produc-
tion.

Selon l'invention, les gaz de départ qui peuvent
25 être utilisés efficacement pour la formation de la couche
intermédiaire 502 sont ceux qui sont gazeux à la tempéra-
ture normale et sous la pression normale, ou qui peuvent
être aisément gazéifiés.

De telles matières de départ pour la formation de
30 la couche intermédiaire peuvent comprendre, par exemple,
des composés azotés tels que l'azote, des nitrures, des
azotures comme mentionné précédemment, ainsi que du fluo-
rure d'azote, des substances simples d'halogènes, des halo-
génures d'hydrogène, des composés interhalogénés, des halo-
35 génures de silicium, des silanes substitués par un halogène,
des silanes, etc. En particulier, on peut utiliser des
fluorures d'azote tels que le trifluorure d'azote (F_3N),
le tétrafluorure d'azote (F_4N), des substances halogénées

simples telles que des gaz halogénés de fluor, de chlore, de brome et d'iode ; des halogénures d'hydrogène tels que HF, HI, HCl, HBr et autres ; des composés interhalogénés tels que BrF, ClF, ClF₃, ClF₅, BrF₅, BrF₃, IF₇, IF₅, ICl, IBr et autres ; des halogénures de silicium tels que SiF₄, Si₂F₆, SiCl₄, SiCl₃Br, SiCl₂Br₂, SiClBr₃, SiCl₃I, SiBr₄ ; des silanes substitués par un halogène tels que SiH₂F₂, SiH₂Cl₂, SiHCl₃, SiH₃Cl, SiH₃Br, SiH₂Br₂, SiHBr₃ ; et des silanes tels que SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, Si₄H₁₀ et autres.

Les matières de départ pour former ces couches intermédiaires sont choisies et utilisées comme souhaité afin que les atomes de silicium (Si), les atomes d'azote (N) et les atomes d'halogènes (X) et, si cela est nécessaire, des atomes d'hydrogène (H) puissent être contenus en proportions prédéterminées dans la couche intermédiaire à former.

Par exemple, une couche intermédiaire constituée de a-Si_xN_{1-x}:X:H peut être formée par l'introduction de SiH₄ ou de Si₂H₆, qui peut conférer aisément à la couche intermédiaire des caractéristiques souhaitées et qui peut contenir aisément des atomes de silicium et des atomes d'hydrogène ; de N₂ ou NH₃ qui est une source d'atomes d'azote (N) ; et de SiF₄, SiH₂F₂, SiHCl₃, SiCl₄, SiH₂Cl₂ ou SiH₃Cl qui est une source d'atomes d'halogènes (X), en proportions de mélange prédéterminées, à l'état gazeux, dans l'appareil, cette introduction étant suivie du déclenchement d'une décharge d'effluves dans l'appareil.

En variante, il est également possible de former une couche intermédiaire constituée de a-Si_xN_{1-x}:F par l'introduction d'un mélange de SiF₄ pouvant contenir un atome de silicium (Si) et un atome d'halogène (X), et de N₂ pour l'introduction d'un atome d'azote (N), en proportion prédéterminée, ainsi que, si cela est souhaité, d'un gaz rare tel que He, Ne, Ar et autres, dans un appareil de formation d'une couche intermédiaire, cette introduction étant suivie du déclenchement d'une décharge d'effluves dans l'appareil.

Pour former la couche intermédiaire 502 par le procédé de pulvérisation, on peut utiliser, comme cible, une pastille de silicium monocristallin ou polycristallin, une pastille de Si_3N_4 ou une pastille contenant Si et Si_3N_4 en mélange, et on peut effectuer une pulvérisation de ces matières sous diverses atmosphères gazeuses, contenant des atomes d'halogènes et, si cela est nécessaire, des atomes d'hydrogène comme éléments constitutifs.

Par exemple, lorsqu'on utilise une pastille de Si comme cible, la matière de départ pour l'introduction de N et X, qui peut être diluée, le cas échéant, avec un gaz de dilution, si cela est souhaité, est introduite dans la chambre de déposition, pour pulvérisation, afin de former un plasma de ces gaz et d'effectuer une pulvérisation sur la pastille précitée de Si. Comme dans d'autres procédés, en utilisant des cibles séparées de Si et Si_3N_4 ou une feuille d'un mélange moulé de Si et de Si_3N_4 , on peut effectuer une pulvérisation sous atmosphère gazeuse contenant au moins des atomes d'halogènes.

Comme gaz de départ pour l'introduction d'atomes d'azote (N) et d'atomes d'halogènes (X), on peut utiliser les gaz de départ indiqués à titre d'exemples dans le procédé à décharge d'effluves, ces gaz convenant efficacement à la pulvérisation.

Selon l'invention, le gaz de dilution utilisé pour former la couche intermédiaire 502 par le procédé à décharge d'effluves ou par le procédé de pulvérisation est de préférence un gaz dit rare tel que He, Ne, Ar ou autres.

La couche intermédiaire 502 de la présente invention est formée avec soin afin que les caractéristiques requises puissent être obtenues exactement comme souhaité.

Autrement dit, une substance constituée d'atomes de silicium (Si), d'atomes d'azote (N) et d'atomes d'hydrogène (H) peut avoir une structure prenant une forme d'un état cristallin à un état amorphe, peut présenter des caractéristiques électriques de l'électroconduction à l'isolation en passant par la semiconduction, et peut être d'un état compris entre l'état de photoconduction et l'état de non-

conduction, respectivement. Par conséquent, selon l'invention, les conditions de préparation sont rigoureusement choisies pour atteindre l'objectif de l'invention afin que la couche puisse présenter une caractéristique de non-
5 conduction dans le milieu utilisé.

Etant donné que la fonction de la couche intermédiaire 502 est la même que celle de la couche intermédiaire décrite ci-dessus, le $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$ constituant la couche intermédiaire 502 est formé de manière à avoir
10 un comportement isolant.

Comme autre élément critique des conditions de préparation de $a-(Si_xC_{1-x})_y:X_{1-y}$ présentant une valeur de mobilité, en ce qui concerne le passage de porteurs, telle que le passage de photoporteurs engendrés dans la couche
15 photoconductrice 503 puisse s'effectuer en douceur au travers de la couche intermédiaire 502, on peut mentionner la température du support pendant sa préparation. Selon l'invention, la température du support pendant la formation de la couche est ajustée rigoureusement de manière que le
20 $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$ ayant les caractéristiques prévues puisse être préparé exactement comme souhaité.

Pour atteindre efficacement les objectifs de la présente invention, la température du support pendant la formation de la couche intermédiaire 502, cette température
25 étant choisie avantageusement dans une plage optimale qui dépend du procédé mis en oeuvre pour former la couche intermédiaire 502, est généralement comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C.

Pour former la couche intermédiaire 502, il est
30 avantageux d'adopter le procédé à décharge d'effluves ou le procédé de pulvérisation, car ils permettent de contrôler rigoureusement les rapports atomiques constituant chacune des couches ou l'épaisseur des couches, d'une manière relativement aisée par rapport à d'autres procédés, pendant la
35 formation continue de la couche photoconductrice 503 sur la couche intermédiaire 502 dans le même appareil, et, en outre, d'une troisième couche formée sur la couche photoconductrice 503, si cela est souhaité. Dans le cas de la formation de

la couche intermédiaire 502 conformément à ces procédés, la puissance de décharge utilisée pendant la formation de la couche peut également être citée, au même titre que la température du support indiquée ci-dessus, comme l'un des
 5 facteurs importants influençant les caractéristiques du $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ à préparer.

Dans de tels procédés de préparation de la couche intermédiaire, la puissance de décharge utilisée pour préparer efficacement, avec une bonne productivité, du
 10 $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$ ayant des caractéristiques permettant d'atteindre l'objectif de l'invention, est généralement de 10W à 300W, de préférence 20W à 100W. La pression du gaz dans la chambre de déposition, pour former la couche intermédiaire, est généralement de l'ordre 1,33 à 666,5 Pa, à
 15 préférence de 13,3 à 66,5 Pa, dans le procédé à décharge d'effluves, ou généralement de l'ordre de $133 \cdot 10^{-3}$ Pa à 6,65 Pa, de préférence de 1,05 Pa à 4 Pa, dans le procédé par pulvérisation.

Les teneurs en atomes d'azote (N) et atomes
 20 d'halogènes (X) de la couche intermédiaire 502 de l'élément photoconducteur selon l'invention sont également des facteurs importants pour conférer à la couche intermédiaire 502 les caractéristiques souhaitées pour atteindre les objectifs de l'invention, de même que les conditions de
 25 préparation de la couche intermédiaire 502.

La teneur en atomes d'azote (N) de la couche intermédiaire 502 selon l'invention est généralement comprise entre 30 et 60 %, de préférence entre 40 et 60 %. De même, la teneur en atomes d'halogènes (X) est générale-
 30 ment comprise entre 1 et 20 %, de préférence entre 2 et 15 %. L'élément photoconducteur formé de manière à présenter une teneur en atomes d'halogènes comprise dans la plage indiquée peut être suffisamment utile pour convenir à des applications pratiques. De même, la teneur en atomes d'hydrogène (H) con-
 35 tenus, si nécessaire, est généralement de 19 % ou moins, de préférence de 13 % ou moins.

Autrement dit, en utilisant les termes de la représentation $a-(Si_xN_{1-x})_y:X_{1-y}$ comme indiqué précédemment,

x est généralement compris entre 0,43 et 0,60, de préférence entre 0,49 et 0,43, et y est généralement compris entre 0,99 et 0,80, de préférence entre 0,98 et 0,85.

Lorsque des atomes d'halogènes et des atomes
5 d'hydrogène sont incorporés en même temps, les plages numériques indiquées pour x et y , comme termes de la représentation de $a-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y:(\text{H}+\text{X})_{1-y}$, sont sensiblement les mêmes que celles utilisées dans le cas de $a-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y:\text{X}_{1-y}$.

L'épaisseur de la couche intermédiaire 502 de la
10 présente invention constitue également un autre facteur important pour atteindre efficacement les objectifs de l'invention, et il est souhaitable que cette épaisseur soit comprise dans la plage de valeurs numériques indiquée pour les couches intermédiaires décrites précédemment.

15 La figure 6 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation de l'invention dans laquelle la constitution en couches de l'élément photoconducteur montré sur la figure 5 est modifiée.

L'élément photoconducteur 600 représenté sur la
20 figure 6 présente la même structure stratifiée que l'élément photoconducteur 500 de la figure 5, sauf qu'une couche supérieure 605, assumant la même fonction que la couche intermédiaire 602, est appliquée sur la couche photoconductrice 603.

25 Autrement dit, l'élément photoconducteur 600 comporte une couche intermédiaire 602 appliquée sur le support 601 et constituée de la même matière que la couche intermédiaire 502 afin d'assumer la même fonction, une couche photoconductrice 603 constituée de $a\text{-Si:H}$ analogue
30 à la couche photoconductrice 503, et la couche supérieure 505 qui présente une surface libre 604 et qui est appliquée sur la couche photoconductrice 603.

La couche supérieure 605 assume la même fonction que la couche supérieure 205 montrée sur la figure 2 ou que
35 la couche supérieure 405 montrée sur la figure 4.

La couche supérieure 605 peut être constituée de $a-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y:\text{X}_{1-y}$ qui contient des atomes d'hydrogène, si cela est nécessaire, et qui possède les mêmes caractéristiques que la couche intermédiaire 602. En variante, elle

- peut être constituée d'une matière amorphe comprenant des atomes de silicium (Si) et des atomes de carbone (C) ou des atomes d'oxygène (O), qui forment une matrice constituant la couche photoconductrice 603, ou bien elle peut être
- 5 constituée de ces atomes de matrice contenant en outre des atomes d'hydrogène et/ou des atomes d'halogènes tels que, par exemple, $a\text{-Si}_a\text{C}_{1-a}$, $(a\text{-Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{:H}_{1-b}$, $a\text{-(Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{: (H+X)}_{1-b}$, $a\text{-Si}_c\text{O}_{1-c}$, $a\text{-(Si}_c\text{O}_{1-c})_d\text{:H}_{1-d}$, $a\text{-(Si}_c\text{O}_{1-c})_d\text{: (H+X)}_{1-d}$, etc. ; d'une matière isolante inorganique telle que Al_2O_3 et autres ;
- 10 ou d'une matière isolante organique telle que du polyester, du poly-p-xylylène, du polyuréthane et autres. Cependant, pour les raisons de productivité, de production en grande série ainsi que de stabilité électrique et de stabilité dans le milieu environnant pendant l'utilisation, la matière
- 15 constituant la couche supérieure 605 est avantageusement du $a\text{-(Si}_x\text{N}_{1-x})_y\text{:X}_{1-y}$ ayant les mêmes caractéristiques que celles de la couche intermédiaire 602 ; $a\text{-(Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{:H}_{1-b}$, $a\text{-(Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{:X}_{1-b}$, $a\text{-(Si}_a\text{C}_{1-a})_b\text{: (H+X)}_{1-b}$, $a\text{-(Si}_e\text{N}_{1-e})_f\text{:H}_{1-f}$, $a\text{-(Si}_e\text{N}_{1-e})_f\text{:X}_{1-f}$, $a\text{-(Si}_e\text{N}_{1-e})_f\text{: (H+X)}_{1-f}$ ou $a\text{-Si}_a\text{C}_{1-a}$ ou
- 20 $a\text{-Si}_e\text{N}_{1-e}$ ne contenant pas d'atome d'halogène (X) et d'atome d'hydrogène (H).

- Comme matières constituant la couche supérieure 605, outre celles mentionnées précédemment, on peut utiliser avantageusement des matières amorphes ayant un atome de
- 25 silicium Si et au moins deux atomes de C, N et O, comme matrice, et contenant des atomes d'halogènes, ou bien des atomes d'halogènes et des atomes d'hydrogène. Comme atomes d'halogènes, on peut mentionner F, Cl ou Br, mais parmi les matières amorphes mentionnées précédemment, celles contenant
- 30 F sont efficaces du point de vue de la stabilité thermique.

La figure 7 est une coupe schématique d'une forme fondamentale de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention.

- L'élément photoconducteur 700 représenté sur la
- 35 figure 7 est l'une des formes de réalisation de base, comportant une structure stratifiée qui comporte un support 701 pour l'élément photoconducteur, une couche intermédiaire 702 appliquée sur le support et une couche photoconductrice

703 appliquée en contact direct sur la couche intermédiaire 702.

Le support 701 et la couche intermédiaire 702 sont réalisés dans les mêmes matières que celles utilisées pour le support 101 et la couche intermédiaire 102 montrés sur la figure 1, respectivement, et ils peuvent être préparés par le même procédé et dans les mêmes conditions.

Selon l'invention, pour atteindre efficacement les objectifs de l'invention, la couche photoconductrice 703 appliquée sur la couche intermédiaire 702 est constituée de a-Si:X ayant les caractéristiques semiconductrices indiquées ci-dessous :

⑥ a-Si:X du type p ... contient uniquement des accepteurs ; ou contient à la fois des donneurs et des accepteurs avec une plus forte concentration d'accepteurs (Na) ;

⑦ a-Si:X du type p⁻ ... un type de ⑥, qui contient des accepteurs à faible concentration (Na), par exemple en étant dopé très légèrement avec des impuretés dites du type p ;

⑧ a-Si:X du type n ... contient uniquement des donneurs ; ou bien contient des donneurs et des accepteurs avec une plus forte concentration de donneurs (Nd) ;

⑨ a-Si:X du type n⁻ ... un type de ⑧, qui contient des donneurs à faible concentration (Nd) et qui est légèrement dopé avec des impuretés dites du type n ;

⑩ a-Si:X du type i ... où $Na \approx Nd \approx 0$ ou $Na \approx Nd$.

Dans la présente invention, étant donné que a-Si:X constituant la couche photoconductrice 703 est appliqué à travers la couche intermédiaire 702 sur le support, il peut avoir une résistivité électrique relativement inférieure aux valeurs habituelles. Cependant, pour l'obtention de meilleurs résultats, la résistivité d'obscurité de la couche photoconductrice 703 formée peut de préférence être de $5 \cdot 10^9$ ohms.cm ou plus, et, d'une façon encore plus préférable, de 10^{10} ohms.cm ou plus.

En particulier, les valeurs numériques de la résistivité d'obscurité constituent un facteur important

lors de l'utilisation de l'élément photoconducteur préparé selon l'invention comme élément de formation d'image pour électrophotographie, comme dispositif de lecture ou comme dispositif photographique à haute sensibilité, devant être
5 utilisé sous de faibles conditions d'éclairement, ou comme convertisseur photo-électrique.

Selon l'invention, des exemples typiques d'atomes d'halogènes (X) incorporés dans la couche photoconductrice 703 peuvent comprendre du fluor, du chlore, du brome et
10 de l'iode. Parmi ces matières, le fluor et le chlore sont particulièrement préférés.

L'expression "X est incorporé dans la couche" utilisée dans le présent mémoire désigne l'état dans lequel "X est lié à Si", ou dans lequel "X est ionisé pour être
15 incorporé dans la couche", ou dans lequel "X est incorporé comme X_2 dans la couche", ou bien un état en combinaison des précédents.

Selon l'invention, la couche constituée de a-Si:X est formée par le procédé de déposition sous vide, l'utili-
20 sation d'un phénomène de décharge tel que le procédé à décharge d'effluves, le procédé de pulvérisation ou le procédé de pulvérisation ionique. Par exemple, pour former une couche de a-Si:X conformément au procédé de décharge d'effluves, un gaz de départ pour l'introduction d'atomes d'halogènes
25 ainsi qu'un gaz de départ fournissant du silicium et capable de générer du silicium, sont introduits dans une chambre de déposition dans laquelle la pression peut être réduite, et une décharge d'effluves est déclenchée dans cette chambre pour qu'il se forme une couche de a-Si:X sur la surface de
30 la couche intermédiaire qui est formée sur le support placé précédemment dans une position prédéterminée à l'intérieur de la chambre. Lorsque la couche est formée par le procédé de pulvérisation, un gaz destiné à fournir des atomes
35 d'halogènes peut être introduit dans la chambre de déposition pour la pulvérisation réalisée sur la cible de Si, sous atmosphère de gaz inerte tel que Ar ou He, ou d'un mélange gazeux composé principalement de ces gaz.

Le gaz de départ pour fournir du Si à utiliser dans la présente invention pour la formation de la couche photoconductrice 703 peut comprendre les gaz indiqués précédemment pour la formation de la couche photoconductrice 103 montrée sur la figure 1.

Selon l'invention, les gaz effectifs de départ pour l'introduction d'atomes d'halogènes pour former la couche photoconductrice 703 peuvent comprendre un certain nombre de composés halogénés, de préférence des composés halogénés gazeux ou gazéifiables tels que, par exemple, des gaz halogénés, des halogénures, des composés inter-halogénés, des dérivés de silane substitués par un halogène, et autres.

Il est en outre possible d'utiliser efficacement un composé de silicium contenant des atomes d'halogènes, capable de fournir des atomes de silicium (Si) et des atomes d'halogènes (X), simultanément.

Les composés halogénés utilisés de préférence dans la présente invention sont des gaz halogénés tels que le fluor, le chlore, le brome et l'iode ; des composés inter-halogénés tels que BrF , ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_7 , IF_5 , ICl , IBr et autres.

Comme composé de silicium contenant des atomes d'halogènes, on préfère des substances appelées dérivés de silane substitués par un halogène telles que SiF_4 , Si_2F_6 , SiCl_4 , SiBr_4 et autres.

Lorsque la couche photoconductrice 703 est formée par le procédé de décharge d'effluves avec utilisation d'un tel composé de silicium contenant un halogène, une couche photoconductrice de $\text{a-Si}_x\text{:X}$ peut être formée sur un support prédéterminé sans utilisation de silane gazeux comme gaz de départ capable de fournir du silicium.

Lors de la formation de la couche photoconductrice constituée de a-Si:X par le procédé de décharge d'effluves, les opérations fondamentales consistent à introduire un halogénure de silicium gazeux de départ pour fournir du silicium ainsi qu'un gaz tel que Ar , H_2 , He et autres, dans une proportion de mélange prédéterminée et en quantité con-

venable dans la chambre de déposition afin de former la couche photoconductrice de a-Si:X, puis à déclencher la décharge d'effluves pour former un plasma de ces gaz, ce qui provoque la formation de la couche photoconductrice de a-Si:X en contact avec la couche intermédiaire formée sur un support. Il est également possible de mélanger un autre gaz d'un composé de silicium contenant des atomes d'hydrogène avec ces gaz, en quantité convenable.

Chacun de ces gaz peut être d'un seul type ou constitué d'un mélange de plusieurs types, en proportions prédéterminées. Pour former la couche photoconductrice de a-Si:X par le procédé de pulvérisation réactive ou par le procédé de pulvérisation ionique, par exemple dans le cas du procédé de pulvérisation réactive, une cible de Si peut être utilisée et la pulvérisation peut être effectuée sous plasma. Dans le cas du procédé de pulvérisation ionique, du silicium polycristallin ou du silicium monocristallin est placé comme source dans une nacelle de déposition de vapeur, laquelle source de silicium est vaporisée par chauffage par effet Joule, par faisceau électronique ou autre, ce qui permet aux vapeurs dégagées de la nacelle de traverser le plasma gazeux.

Dans le procédé de pulvérisation ou dans le procédé de pulvérisation ionique, des atomes d'halogènes peuvent être introduits dans la couche formée par introduction dans la chambre de déposition d'un gaz du composé d'halogène précité ou du composé de silicium contenant un halogène, précité, afin de former un plasma de ce gaz.

Selon l'invention, les composés d'halogènes ou les composés de silicium contenant un halogène, indiqués précédemment, peuvent être utilisés efficacement. De plus, il est également possible d'utiliser, comme substance efficace pour former la couche photoconductrice, un halogénure gazeux ou gazéifiable contenant de l'hydrogène comme l'un de ses éléments constitutifs, par exemple des halogénures d'hydrogène tels que HF, HCl, HBr, HI et autres ; des silanes substitués par un halogène tels que SiH₂F₂, SiH₂Cl₂, SiHCl₃, SiH₂Br₂, SiHBr₂, etc.

Ces halogénures contenant des atomes d'hydrogène peuvent être utilisés avantageusement comme gaz de départ pour l'introduction d'atomes d'halogènes, car ils peuvent également introduire des atomes d'hydrogène, qui permettent
5 de contrôler très efficacement les caractéristiques électriques ou photoconductrices, en même temps que l'introduction d'atomes d'halogènes dans la couche photoconductrice.

En variante, pour incorporer des atomes d'hydrogène dans la structure de la couche photoconductrice de
10 a-Si:X, il est également possible d'utiliser des matières autres que celles mentionnées précédemment, telles que H₂ ou un silane gazeux (par exemple SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, Si₄H₁₀ et autres). On peut permettre la coexistence d'un tel gaz avec un composé de silicium pour la formation de a-Si dans
15 la chambre de déposition pour déclencher la décharge.

Par exemple, dans le procédé de pulvérisation par réaction, une cible de Si est utilisée et un gaz destiné à introduire des atomes d'halogènes et du H₂ gazeux, ainsi que, si cela est nécessaire, un gaz inerte tel que He, Ar, etc.,
20 sont introduits dans la chambre de déposition pour y former un plasma, ce qui assure la pulvérisation sur la cible précitée de Si pour former, sur la surface d'un support, une couche photoconductrice constituée de a-Si:X ayant les caractéristiques souhaitées et dans laquelle des atomes d'hydrogènes sont incorporés.
25

Il est également possible, en outre, d'introduire un gaz tel que B₂H₆, PH₃, PF₃ et autres afin qu'un dopage par impuretés puisse être effectué simultanément.

Selon l'invention, la teneur en atomes d'halogènes
30 (X) ou les teneurs totales en X et H de la couche photoconductrice est généralement de 1 à 40 %, de préférence de 5 à 30 %, en pourcentage atomique. La teneur en H de la couche peut être déterminée par réglage de la température du support de déposition et/ou de la quantité de matière
35 de départ pour l'incorporation de H à introduire dans l'appareil de déposition, de la puissance de décharge et d'autres critères.

Pour donner le type n ou le type p à la couche photoconductrice 703, on peut réaliser un dopage par impureté

du type n, par impureté du type p ou par impuretés des deux types, dans la couche, en quantité déterminée, pendant la formation de la couche par le procédé de décharge d'effluves ou par le procédé de pulvérisation par réaction.

5 Comme impureté de dopage à introduire dans la couche photoconductrice 703, on peut mentionner avantageusement un élément du Groupe IIIA du Tableau Périodique, par exemple B, Al, Ga, In, Tl, etc.

10 Par ailleurs, pour obtenir un type n, on peut utiliser de préférence un élément du Groupe VA du Tableau Périodique tel que N, P, S, As, Sb, Bi, etc.

De plus, par exemple, il est également possible de donner à la couche le type n par dopage interstitiel de Li ou d'autres substances par implantation ou diffusion
15 thermique. La quantité d'impureté de dopage introduite dans la couche photoconductrice 703, qui est déterminée convenablement en fonction des caractéristiques électriques et optiques souhaitées, est comprise, en proportion atomique, généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} , et de préférence entre
20 10^{-5} et 10^{-4} dans le cas d'une impureté du Groupe IIIA du Tableau Périodique, et généralement entre 10^{-8} et 10^{-3} , et de préférence entre 10^{-8} et 10^{-4} dans le cas d'une impureté du Groupe VA du Tableau Périodique.

La figure 8 est une coupe schématique d'une autre
25 forme de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention, présentant une structure stratifiée analogue à celle de la figure 7, mais modifiée. L'élément photoconducteur 800 représenté sur la figure 8 présente la même structure stratifiée que l'élément photoconducteur 700 mon-
30 tré sur la figure 7, sauf qu'une couche supérieure 805, assumant la même fonction que la couche intermédiaire 802, est appliquée sur la couche photoconductrice 803.

Autrement dit, l'élément photoconducteur 800 com-
porte une couche intermédiaire 802 formée sur un support
35 801 et assumant la même fonction que la couche 702, une couche photoconductrice 803 constituée de a-Si:X, analogue à la couche photoconductrice 703 montrée sur la figure 7 et dans laquelle de l'hydrogène peut être incorporé facul-

tativement, et une couche supérieure 805 qui présente une surface libre 804 et qui est appliquée sur la couche photoconductrice 803.

5 La couche supérieure 805 assume les mêmes fonctions que celles décrites pour les formes de réalisation indiquées précédemment et elle est constituée de la même matière.

10 La figure 9 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention.

L'élément photoconducteur 900 représenté sur la figure 9 présente une structure stratifiée comprenant un support 900 pour cet élément photoconducteur, une couche intermédiaire 902 analogue à la couche intermédiaire 302
15 représentée sur la figure 3 et appliquée sur le support, et une couche photoconductrice 903 appliquée en contact direct sur la couche intermédiaire 902.

Le support 901 peut être de nature électroconductrice, électrique ou isolante, comme décrit précédemment pour le
20 support des formes de réalisation mentionnées plus haut.

La figure 10 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation dans laquelle la structure stratifiée de l'élément photoconducteur de la figure 9 est modifiée.

25 L'élément photoconducteur 1000 représenté sur la figure 10 présente la même structure stratifiée que l'élément photoconducteur 900 de la figure 9, sauf qu'une couche supérieure 1005, assumant la même fonction que la couche intermédiaire 1002, est appliquée sur la couche
30 photoconductrice 1003.

Autrement dit, l'élément photoconducteur 1000 comprend une couche intermédiaire 1002 appliquée sur un support 1001 analogue au support décrit précédemment et constituée de la même matière $a-(Si_xN_{1-x})_y:H_{1-y}$ que la
35 couche intermédiaire 902 afin d'assumer la même fonction, une couche photoconductrice 1003 constituée de $a-Si:X$ et analogue à la couche photoconductrice 703 montrée sur la figure 7, mais contenant en outre des atomes d'hydrogène

(H), si cela est souhaité, et la couche supérieure 1005 qui présente la surface libre 1004 et qui est appliquée sur la couche photoconductrice 1003.

La couche supérieure 1005 peut être constituée de $a-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y:\text{H}_{1-y}$ ayant les mêmes caractéristiques que celles de la couche intermédiaire 1002. En variante, elle peut être constituée de la même matière que celle constituant les couches supérieures des formes de réalisation décrites précédemment.

La figure 11 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention.

L'élément photoconducteur 1100 représenté sur la figure 11 présente une structure stratifiée comprenant un support 1101 pour cet élément photoconducteur, une couche intermédiaire 1102 analogue à la couche intermédiaire 502 montrée sur la figure 5 et appliquée sur le support, et une couche photoconductrice 1103 analogue à la couche intermédiaire 703 montrée sur la figure 7 et appliquée en contact direct sur la couche intermédiaire 1102.

La figure 12 est une coupe schématique d'une autre forme de réalisation dans laquelle la constitution en couches de l'élément photoconducteur montré sur la figure 11 est modifiée.

L'élément photoconducteur 1200 représenté sur la figure 12 présente la même structure que l'élément photoconducteur 1100 de la figure 11, sauf qu'une couche supérieure 1205, assumant la même fonction que la couche intermédiaire 1202, est appliquée sur la couche photoconductrice 1203.

Autrement dit, l'élément photoconducteur 1200 comporte une couche intermédiaire 1202 appliquée sur le support 1201 et constituée de la même matière que la couche intermédiaire 1102 afin d'assumer la même fonction, une couche photoconductrice 1203 constituée de $a\text{-Si:X}$ et analogue à la couche photoconductrice 703 montrée sur la figure 7, mais contenant en outre des atomes d'hydrogène (H), si cela est souhaité, et la couche supérieure 1205 qui présente la

surface libre 1204 et qui est appliquée sur la couche photoconductrice 1203.

La couche supérieure 1205 assume les fonctions suivantes. Par exemple, lorsque l'élément photoconducteur 1200 est utilisé de manière à former des images de charges par l'application d'un traitement de charge sur la surface libre 1204, elle a pour fonction d'empêcher la pénétration de charges, devant être retenues sur la surface libre 1204, dans la couche photoconductrice 1203 et, lorsqu'elle est irradiée par une onde électromagnétique, elle permet également un passage aisé des photoporteurs engendrés dans la couche photoconductrice 1203, afin que les porteurs puissent être recombinaés avec les charges dans les parties irradiées par une onde électromagnétique.

La couche supérieure 1205 peut être constituée, de même que celles des formes de réalisation précédentes, de $a-(Si_xC_{1-x})_y:H_{1-y}$, contenant des atomes d'hydrogène (H) si cela est demandé, et ayant les mêmes caractéristiques que celles de la couche intermédiaire 1202. En variante, elle peut être constituée d'une matière amorphe comprenant des atomes de silicium (Si) et des atomes d'azote (N) ou des atomes d'oxygène (O), qui forment une matrice constituant la couche photoconductrice, ou bien elle peut être constituée de ces atomes de matrice contenant en outre des atomes d'hydrogène et/ou des atomes d'halogènes tels que, par exemple, $a-Si_aC_{1-a}$, $a-(Si_aC_{1-a})_b:H_{1-b}$, $a-(Si_aC_{1-a})_b:(H+X)_{1-b}$, $a-Si_cO_{1-c}$, $a-(Si_cO_{1-c})_d:X_{1-d}$ ou $a-(Si_cO_{1-c})_d:(H+X)_{1-d}$, $a-Si_eN_{1-e}$, et autres ; d'une matière isolante inorganique telle que Al_2O_3 , etc. ; ou d'une matière isolante organique telle que du polyester, du poly-p-xylylène, du polyuréthane, etc.

L'épaisseur des couches de cette forme de réalisation de l'élément photoconducteur selon l'invention est déterminée convenablement en fonction des applications prévues telles que des dispositifs de lecture, des dispositifs de prise de vues à semiconducteurs ou des éléments de formation d'image pour électrophotographie.

Selon l'invention, l'épaisseur des couches de l'élément photoconducteur peut être déterminée convenablement en fonction de la couche intermédiaire afin que les fonctions de la couche photoconductrice et de la couche intermédiaire puissent être obtenues efficacement. Habituellement, l'épaisseur de la couche photoconductrice est de préférence égale de plusieurs centaines à plusieurs milliers de fois à celle de la couche intermédiaire. Plus particulièrement, elle est généralement de l'ordre de 1 à 100 micromètres, de préférence de 2 à 50 micromètres.

La matière constituant la couche supérieure appliquée sur la couche photoconductrice, ainsi que l'épaisseur de cette couche supérieure, peuvent être déterminées avec soin afin que la génération de photoporteurs puisse s'effectuer avec une bonne efficacité en permettant à l'onde électromagnétique d'irradiation d'atteindre la couche photoconductrice, en quantité suffisante, lorsque l'élément photoconducteur doit être utilisé, de façon que l'onde électromagnétique à laquelle la couche photoconductrice est sensible produise une irradiation provenant du côté de la couche supérieure.

L'épaisseur de la couche supérieure peut être déterminée convenablement en fonction de la matière constituant cette couche et des conditions de formation de la couche, afin que la fonction décrite ci-dessus puisse être assumée de façon suffisante. En général, cette épaisseur est de l'ordre de 3 à 100 nanomètres, de préférence de 5 à 60 nanomètres.

Lorsqu'un certain type de procédé électrophotographique doit être mis en oeuvre en utilisant l'élément photoconducteur selon l'invention comme élément de formation d'image pour photographie, il est également nécessaire de prévoir une autre couche de revêtement de surface sur la surface libre de l'élément photoconducteur, conformément à la structure stratifiée montrée sur l'une quelconque des figures 1 à 12. Cette couche de revêtement de surface doit être isolante et doit avoir une aptitude suffisante à retenir des charges électrostatiques lorsqu'elle est soumise à

un traitement de charge, et elle doit également avoir une certaine épaisseur, lors de l'application de l'élément photoconducteur à un procédé électrographique tel que le procédé NP, comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 666 363 et N° 3 734 609. Par ailleurs, lorsque l'élément est appliqué à un procédé électrophotographique tel que le procédé Carlson, la couche de revêtement de surface doit être très mince, car il est souhaitable que le potentiel des parties claires, après formation des charges électrostatiques, soit très faible. Outre ces caractéristiques électriques satisfaisantes, la couche de revêtement de surface doit être caractérisée par l'absence d'effets nuisibles, à la fois physiques et chimiques, sur la couche photoconductrice ou sur la couche supérieure, ainsi que par un bon contact électrique et une bonne adhérence à la couche photoconductrice ou à la couche supérieure. En outre, la résistance à l'humidité, la résistance à l'abrasion, les caractéristiques de nettoyage, etc., sont également prises en considération pour former la couche de revêtement de surface.

Des exemples typiques de matières utilisées efficacement pour former la couche du revêtement de surface peuvent comprendre du téréphtalate de polyéthylène, du polycarbonate, du polypropylène, du chlorure de polyvinyle, du chlorure de polyvinylidène, de l'alcool polyvinylique, du polystyrène, du polyamide, du polytétrafluoréthylène, du polytrifluorochloréthylène, du fluorure de polyvinyle, du fluorure de polyvinylidène, un copolymère d'hexafluoropropylène et de tétrafluoréthylène, un copolymère de trifluoréthylène et de fluorure de vinylidène, du polybutène, du polyvinyl-butyril, du polyuréthane, du poly-p-xylylène et d'autres matières isolantes organiques ; et des nitrures de silicium, des oxydes de silicium et d'autres matières isolantes inorganiques. Parmi ces matières, une résine synthétique ou un dérivé de cellulose peut être mis sous la forme d'une pellicule qui, elle-même, est couchée sur la couche photoconductrice ou sur la couche supérieure. En variante, une solution de couchage d'une telle matière peut

être préparée et appliquée sur la couche photoconductrice ou sur la couche supérieure pour y former une couche. L'épaisseur de la couche de revêtement de surface, qui peut être déterminée convenablement en fonction des caractéristiques souhaitées ou de la matière choisie, peut généralement être d'environ 0,5 à 70 micromètres. En particulier, lorsque la fonction de protection, comme décrit précédemment, est demandée à la couche de revêtement de surface, l'épaisseur est en général de 10 micromètres ou moins. Par contre, lorsqu'une fonction de couche isolante est plus souhaitable, une épaisseur de 10 micromètres ou plus est généralement utilisée. Cependant, la limite entre les valeurs d'épaisseur distinguant la couche de protection de la couche d'isolation électrique varie suivant le procédé électrophotographique à mettre en oeuvre et la structure de l'élément de formation d'image conçue pour électrographie. Par conséquent, la valeur de 10 micromètres mentionnée précédemment ne constitue pas une valeur absolue.

On peut également attribuer à la couche de revêtement de surface un rôle anti-réfléchissant en choisissant convenablement les matières, de sorte que sa fonction peut en outre être élargie.

L'élément photoconducteur selon l'invention, dont des exemples typiques de structures stratifiées ont été décrits en détail ci-dessus, permet de résoudre tous les problèmes indiqués précédemment et ils présentent d'excellentes caractéristiques électriques, optiques et photoconductrices, ainsi que de bonnes caractéristiques de comportement dans le milieu ambiant, pendant l'utilisation.

En particulier, lorsqu'il est appliqué à un élément de formation d'image pour électrophotographie ou à un dispositif photographique, il présente avantageusement une bonne persistance des charges électrostatiques pendant le traitement de charge, sans influence d'un potentiel résiduel sur la formation de l'image ; il présente également des caractéristiques électriques stables, même sous atmosphère fortement humide, ainsi qu'une sensibilité élevée et un rapport signal/bruit élevé, cet élément présentant également

une excellente résistance à la fatigue optique ou aux utilisations répétées, et pouvant donner une image visible de haute qualité et de pouvoir de résolution élevé, cette image ayant une forte concentration et étant distincte
5 dans les demi-tons.

En outre, lorsqu'une structure stratifiée d'élément photoconducteur de l'art antérieur est utilisée comme élément de formation d'image pour électrophotographie, par exemple, des matières a-Si:H et a-Si:X à haute résistivité
10 d'obscurité ont une faible photosensibilité, tandis que des matières a-Si:H et a-Si:X à haute photosensibilité ont une faible résistivité d'obscurité, cette résistivité étant d'environ 10^8 ohms.cm, ce qui les rend difficilement applicables à un élément de formation d'image pour électrophotographie. Par contre, selon l'invention, une matière Si:H
15 ou Si:X, même de résistivité relativement basse ($5 \cdot 10^9$ ohms.cm ou plus) peut constituer la couche photoconductrice pour électrophotographie. Par conséquent, une matière a-Si:H ou a-Si:X à résistivité d'obscurité relativement basse, mais
20 sensibilité élevée, peut être utilisée de façon satisfaisante avec, pour avantage, une plus grande liberté par rapport aux contraintes imposées par les caractéristiques de a-Si:H et a-Si:X.

Exemple 1

25 A l'aide d'un appareil tel que représenté sur la figure 13, placé dans une pièce propre qui a été complètement blindée, on prépare un élément de formation d'image pour électrophotographie en effectuant les opérations suivantes.

30 Un substrat 1302 de molybdène, ayant une forme carrée de 10 cm de côté et d'une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élément 1303 de support placé dans une position prédéterminée dans une chambre 1301 de déposition par décharge d'effluves.
35 La cible 1305 est en silicium polycristallin à haute pureté (99,999 %). Le substrat 1302 est chauffé à l'aide d'un élément chauffant 1304 disposé dans la chambre 1303 de support, avec une précision de plus ou moins $0,5^\circ\text{C}$. La température

est mesurée directement à la face arrière du substrat au moyen d'un thermocouple alumel-chromel. Par suite, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre la valve principale 1312 afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Ensuite, on modifie la tension d'entrée de l'élément chauffant 1304 pendant que l'on détecte la température du substrat de molybdène jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C.

10 Puis on ouvre complètement une valve auxiliaire 1309, puis des valves de sortie 1313, 1319, 1331 et 1337 et des valves d'entrée 1315, 1321, 1333, 1339 afin d'évacuer suffisamment les gaz dans des débitmètres 1314, 1320, 1332, 1338. Après que la valve auxiliaire 1309 et les valves

15 1313, 1319, 1331 et 1337 ont été fermées, respectivement, on ouvre la valve 1335 d'une bouteille 1336 contenant du gaz N_2 (pureté : 99,999 %) et la valve 1341 d'une bouteille 1342 contenant du gaz Ar (pureté : 99,999 %) jusqu'à ce que des manomètres de sortie 1334 et 1340 affichent, respective-

20 ment, des valeurs réglées à 100 kPa, puis on ouvre progressivement les valves d'entrée 1333 et 1339 afin de permettre aux gaz N_2 et Ar de pénétrer dans les débitmètres 1332 et 1338. Ensuite, on ouvre progressivement les valves de sortie 1331 et 1337, puis on ouvre progressivement la valve auxi-

25 liaire 1309. On règle les valves d'entrée 1333 et 1339 de manière que le rapport d'alimentation N_2/Ar puisse être de 1:1. On règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309 en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310 jusqu'à ce que la pression régnant dans la chambre 1301

30 devienne égale à $666,5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1301 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 pour réduire son ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani indique $133 \cdot 10^{-2}$ Pa. Après confirmation de la stabilisation de

35 l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ouvre l'obturateur 1307, puis on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer un courant alternatif de 13,56 MHz entre la

cible 1305 de silicium et l'élément 1303 de support pour déclencher une décharge d'effluves dans la chambre 1301 et établir une puissance d'entrée de 100W. Dans ces conditions, on prolonge la décharge pendant 1 minute pour former une
5 couche intermédiaire. Ensuite, la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence est arrêtée pour interrompre la décharge d'effluves.

Ensuite, on ferme les valves de sortie 1331 et 1337 et les valves d'entrée 1333 et 1339 et on ouvre complètement la valve principale 1312 pour décharger le gaz
10 dans la chambre 1301 jusqu'à ce qu'un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa soit fait dans cette dernière. Puis on ouvre complètement la valve auxiliaire 1309 et les valves de sortie 1331 et 1337 pour effectuer dans les débitmètres 1332 et 1338 un
15 dégazage suffisant pour établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1309 et des valves 1331 et 1337, on ouvre, respectivement, la valve 1317 de la bouteille 1318 contenant du gaz SiH_4 (pureté : 99,999 %) dilué avec H_2 à 10 % en volume [désigné ci-après " $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ "] et
20 la valve 1323 de la bouteille 1324 contenant du gaz B_2H_6 dilué avec H_2 à 50 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ "] pour régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1316 et 1322. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1315 et 1321
25 pour permettre au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ de pénétrer dans les débitmètres 1314 et 1320, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1313 et 1319, puis la valve auxiliaire 1309. Les valves d'entrée 1315 et 1321 sont réglées de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$
30 puisse être de 50:1. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre devienne égale
35 à $133 \cdot 10^{-2}$ Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1310 indique 66,5 Pa.

Après fermeture de l'obturateur 1307 et confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fréquence de 13,56 MHz entre les électrodes 1303 et 1307, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans la chambre 1301 pour établir une puissance d'entrée de 10W. Après que la décharge d'effluves s'est poursuivie pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1304, ainsi que la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C, puis on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315 et 1321, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, ce qui établit dans la chambre 1301 une pression inférieure à 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 et on rend la pression intérieure de la chambre 1301 égale à celle de l'atmosphère au moyen d'une valve de fuite 1311, puis on retire le substrat. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 9 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil d'essai de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément pour que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie est reproduite sur du papier de copie par charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant une excellente résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à -5,5 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une exposition de l'image à la lumière, à une intensité de 0,8 lux.seconde, puis, immédiatement, de l'application en cascade, sur la surface de l'élément, d'un révélateur chargé positivement. Ensuite, par reproduction sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus pris en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation d'image pour électrophotographie a pour caractéristiques d'avoir deux polarités, sans dépendance envers la polarité de la charge.

15 Exemple 2

Des éléments de formation d'image, indiqués par des échantillons N° A1 à A8, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 1, sauf que le temps de pulvérisation pour former la couche intermédiaire sur le substrat de molybdène est modifié comme indiqué dans le tableau I ci-dessous, et la formation d'image est effectuée par mise en place dans le même appareil que celui de l'exemple 1 pour donner les résultats indiqués ci-dessous dans le tableau I.

TABLEAU I

N° d'échantillon	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Temps de formation de la couche intermédiaire (s)	10	30	50	150	300	500	1000	1200
Qualité d'image :								
Polarité de charge +	Δ	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	Δ	X
Polarité de charge -	X	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	Δ	X

Remarques :

Appréciations : $\odot$ excellent ; $\bigcirc$ bon ;
 Δ utilisable en pratique ;
X mauvais

15 Vitesse de
déposition de
la couche inter-
médiaire : 0,1 nm/s

Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans
20 le tableau I, il est nécessaire de former la couche inter-
médiaire constituée de $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ à une épaisseur comprise
entre 3 et 100 nanomètres.

Exemple 3

Des éléments de formation d'image pour électro-
25 photographie, indiqués par des échantillons N° A9 à A15,
sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes
opérations que dans l'exemple 1, sauf que le rapport d'ali-
mentation de N_2 à Ar pour former la couche intermédiaire
sur le substrat de molybdène est modifié comme indiqué dans
30 le tableau II ci-dessous, et la formation d'image est
effectuée dans le même appareil que celui utilisé dans
l'exemple 1 pour donner les résultats indiqués dans le
tableau II. Les couches intermédiaires des seuls échantil-
lons N° A11 à A15 sont analysées par spectroscopie électro-
35 nique d'Auger pour donner les résultats indiqués dans le
tableau III. Il ressort des résultats du tableau III que
le rapport x concernant la composition de Si et N dans la
couche intermédiaire doit être compris entre 0,60 et 0,43
pour atteindre les objectifs de l'invention.

TABLEAU II

N° d'échantillon	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15
N ₂ /Ar (rapport d'alimentation)	1:25	1:12	1:8	1:6	1:4	1:1	1:0
5 Qualité de l'image copiée							
Polarité de charge +	X	X	X	Δ	○	⊙	⊙
10 Polarité de charge -	X	X	X	Δ	○	⊙	⊙
Remarques :							
Appréciations :							
15							

TABLEAU III

Si _x N _{1-x} N° d'échantillon	A11	A12	A13	A14	A15
20 x	0,66	0,58	0,50	0,43	0,43

Exemple 4

Une couche intermédiaire constituée de Si_xN_{1-x} est préparée sur un substrat de molybdène conformément aux opérations décrites dans l'exemple 1.

25 Ensuite, on ferme les valves d'entrée 1333, 1339 et la valve auxiliaire 1309, puis on ouvre complètement les valves de sortie 1331 et 1337 pour dégazer suffisamment les débitmètres 1332 et 1338 pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1309 et des valves 1331 et 30 1337, on ouvre la valve 1317 de la bouteille 1318 contenant du gaz SiH₄ dilué avec H₂ à 10 % en volume [désigné ci-après gaz "SiH₄(10)/H₂" ; pureté : 99,999 %] afin de régler à 100 kPa la pression affichée par le manomètre de sortie 1316, puis on ouvre progressivement la valve d'entrée 1315 35 pour permettre au gaz SiH₄(10)/H₂ de pénétrer dans le débitmètre 1314. Puis on ouvre progressivement la valve de sortie 1313 et ensuite la valve auxiliaire 1309. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309 et on ouvre cette

dernière jusqu'à ce que la pression de la chambre 1301 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1301 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1310 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, ainsi que de la fermeture de l'obturateur 1307, on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fréquence de 13,56 MHz entre les électrodes 1307 et 1303 pour déclencher une décharge d'effluves dans la chambre 1301 et établir une puissance d'entrée de 10W. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1304. Après refroidissement du substrat à 100°C, on ferme la valve de sortie 1313 et la valve d'entrée 1315, la valve principale 1312 étant complètement ouverte afin d'abaisser la pression dans la chambre 1301 à moins de 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 et on met la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311 et on retire le substrat. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 9 micromètres.

Lorsqu'une formation d'image est réalisée sur du papier de copie à l'aide de l'élément de formation d'image ainsi préparé, par les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple 1, une formation d'image par décharge d'effluves négatives permet d'obtenir une image de meilleure qualité que celle obtenue par décharge d'effluves positives. Il ressort de ce résultat que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple s'avère dépendant de la polarité de la charge.

Exemple 5

Après qu'une couche intermédiaire a été formée pendant 1 minute sur un substrat de molybdène par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on établit dans la chambre de déposition un vide de $666,5.10^{-7}$ Pa, et on introduit du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ dans la

chambre, par les mêmes opérations que dans l'exemple 1. Ensuite, on procède à une alimentation en gaz provenant de la bouteille 1330 qui contient du gaz PH_3 dilué avec H_2 à 25 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ "] par l'intermédiaire de la valve 1327, le gaz arrivant sous une pression de 100 kPa (affichée sur le manomètre de sortie 1328), et on règle l'ouverture de la valve 1325 de sorte de manière que le débitmètre 1326 affiche une valeur atteignant 1/50 du débit d'alimentation en gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, par réglage de la valve d'entrée 1327 et de la valve de sortie 1325 qui sont ensuite stabilisées.

Puis, l'obturateur 1307 étant fermé, on remet en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 10W. Après maintien pendant 4 heures supplémentaires de la décharge d'effluves pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1304, ainsi que la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence. Après refroidissement du substrat à une température de 100°C , on ferme les valves de sortie 1313 et 1325 et les valves d'entrée 1315 et 1327, la valve principale étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1301 un vide inférieur à $133 \cdot 10^{-5}$ Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 et on met la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, puis on retire le substrat. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 11 micromètres.

Lorsqu'une formation d'image est réalisée sur du papier de copie à l'aide de l'élément de formation d'image ainsi préparé, par les mêmes opérations que dans l'exemple 1, la formation d'une image par décharge d'effluves négatives permet d'obtenir une qualité supérieure à celle obtenue avec une décharge d'effluves positives. Il ressort clairement de ce résultat que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

Exemple 6

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute sur un substrat de molybdène dans des conditions et par des opérations analogues à celles de l'exemple 1, on

5 établit dans la chambre de déposition un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa, puis on introduit dans cette chambre, par les mêmes opérations que dans l'exemple 1, du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$. Puis, sous une pression de gaz de 100 kPa (la pression de sortie lue sur le manomètre 1322) appliquée par l'intermédiaire de

10 la valve 1321 d'entrée et provenant de la bouteille 1324 qui contient du gaz B_2H_6 dilué à 50 ppm en volume avec H_2 [désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ "] 7, on règle la valve d'entrée 1321 et la valve de sortie 1319 afin que l'ouverture de la valve de sortie 1319 provoque l'affichage, sur

15 le débitmètre 1320, d'une valeur pouvant être égale à 1/10 du débit d'alimentation en $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, une stabilisation étant ensuite effectuée.

Puis, l'obturateur 1307 étant fermé et la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant

20 remise en marche, la décharge d'effluves reprend. La tension d'entrée ainsi appliquée correspond à une puissance de 10W. Après maintien pendant 4 heures supplémentaires de la décharge d'effluves pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1304 et, simultanément,

25 la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence. Après refroidissement du substrat à une température de 100°C , on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315 et 1321, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1301 un

30 vide inférieur à $133 \cdot 10^{-5}$ Pa. Puis, on ferme la valve principale 1312 et on met la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, et le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est

35 d'environ 10 micromètres.

L'élément de formation d'image ainsi produit est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que

celles de l'exemple 1, et l'image formée est excellente et claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Il ressort de ce résultat que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple s'avère dépendant de la polarité de la charge, cette dépendance envers la polarité de la charge étant cependant opposée à celle obtenue dans les exemples 4 et 5.

Exemple 7

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute, puis formation d'une couche photoconductrice pendant 5 heures sur un substrat de molybdène par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on arrête la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et on ouvre de nouveau les valves de sortie 1331 et 1337, avec ouverture de l'obturateur 1307, ce qui établit les mêmes conditions que pour la formation de la couche intermédiaire. Puis on remet en marche la source d'alimentation en énergie à haute fréquence afin de reprendre la décharge d'effluves. La puissance d'entrée est de 100W, c'est-à-dire qu'elle est également la même que celle utilisée pour la formation de la couche intermédiaire. Ainsi, une décharge d'effluves est prolongée pendant 2 minutes pour former une couche supérieure sur la couche photoconductrice. Puis on arrête la source d'alimentation en énergie à haute fréquence et on laisse le substrat refroidir. Lorsque la température du substrat atteint 100°C ou moins, on ferme les valves de sortie 1331 et 1337 ainsi que les valves d'entrée 1333 et 1339, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, ce qui établit dans la chambre un vide inférieur à 133.10^{-5} Pa. On ferme ensuite la valve principale 1312 afin de ramener la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311 pour que le substrat, sur lequel les différentes couches ont été formées, soit prêt à être retiré.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans le même appareil expé-

rimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 1, appareil dans lequel une charge d'effluves est effectuée à +6 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'irradiation par l'image lumineuse s'effectue à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, et à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs pouvant être chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément, de sorte que l'on obtient une bonne image sur la surface de l'élément. Lorsque l'image révélée sur l'élément est reproduite sur du papier de copie par décharge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, très dense, d'une excellente résolution et d'une bonne reproductibilité de gradation.

Exemple 8

On répète l'exemple 1, sauf qu'une bouteille de gaz Si_2H_6 sans dilution est utilisée à la place de la bouteille de $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, et qu'une bouteille de gaz B_2H_6 , dilué avec H_2 à 500 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ "] est utilisée à la place de la bouteille 1311 de $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$, de façon à former une couche intermédiaire et une couche photoconductrice sur un substrat de molybdène. Ensuite, une fois retiré de la chambre 1301 de déposition, l'élément de formation d'image ainsi préparé est soumis à l'essai de formation d'image en étant placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui de l'exemple 1. Dans le cas d'une combinaison d'une décharge d'effluves à -5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement, ainsi que dans le cas d'une combinaison d'une décharge d'effluves à +6,0 kV et d'un révélateur chargé négativement, on a pour résultat une image révélée de très haute qualité à contraste élevé, obtenue sur un papier de copie.

Exemple 9

En utilisant les mêmes opérations et les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on prépare neuf échantillons d'éléments de formation d'image sur lesquels des couches photoconductrices sont formées. Ensuite, sur chacune des couches photoconductrices de ces échantillons, on forme une couche supérieure dans diverses conditions indiquées A à I dans le tableau IV qui suit pour préparer neuf échantillons d'éléments de formation d'image (échantillons N° 16 à 24) comportant des couches supérieures respectives.

Pour former la couche supérieure A par le procédé de pulvérisation, la cible 1305 est remplacée par une cible de silicium polycristallin recouverte partiellement d'une cible de graphite, tandis que, pour la formation de la couche supérieure E, la cible est remplacée par une cible de Si_3N_4 et la bouteille 1342 de gaz Ar est remplacée par une bouteille contenant du gaz N_2 dilué avec Ar à 50 %.

Pour former la couche supérieure B par le procédé à décharge d'effluves, on remplace la bouteille 1324 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ par une bouteille de gaz C_2H_4 dilué avec H_2 à 10 % en volume ; pour former la couche supérieure C, on remplace la bouteille 1324 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ par une bouteille de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dilué à 10 % en volume avec H_2 ; pour former la couche supérieure D, on remplace la bouteille 1324 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ par une bouteille de gaz C_2H_4 et la bouteille 1330 de gaz $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ par une bouteille de gaz SiH_4 contenant 10 % en volume de H_2 ; pour former les couches supérieures F et G, on remplace la bouteille 1330 de gaz $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ par une bouteille de gaz NH_3 dilué avec H_2 à 10 % en volume ; et pour former les couches supérieures H et I, on remplace la bouteille 1330 de gaz $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ par une bouteille de gaz SiF_4 contenant 10 % en volume de H_2 et la bouteille 1324 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ par une bouteille de NH_3 dilué à 10 % en volume avec H_2 , respectivement.

Chacun des 9 éléments de formation d'image ainsi préparés, portant les couches supérieures A à I, respectivement, est utilisé pour la reproduction d'une image visible sur du papier de copie, de même que dans l'exemple 1, et on

obtient alors une image révélée très claire ne dépendant pas de la polarité de la charge.

Exemple 10

On remplace au préalable la cible de silicium polycristallin par une cible de Si_3N_4 et on forme la couche intermédiaire dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 1, puis on forme la couche photoconductrice comme décrit dans l'exemple 1.

Ensuite, on forme les couches supérieures sur les couches photoconductrices comme décrit dans l'exemple 9. Lors de l'utilisation de chacun des 9 éléments de formation d'image portant les couches supérieures A à I pour former des images comme décrit dans l'exemple 1, qui sont elles-mêmes reproduites sur du papier de copie, on obtient des images très claires, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

T A B L E A U IV

N° d'échantillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
A16	A	Cible de Si polycris- tallin ; cible de graphite	Si:C = 19 (rapport de surfaces)	100	12
A17	B	SiH ₄ (dil. 10 % vol. avec H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	3	12
A18	C	Si(CH ₃) ₄ (dil. 10 % vol. avec H ₂)	-	3	12
A19	D	SiF ₄ (contenant 10 % vol. H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	60	12
A20	E	Cible de Si ₃ N ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	100	20
A21	F	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:10	3	12
		N ₂			

T A B L E A U IV (Suite)

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation				
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz d'alimentation de pré- ou rapport de surfaces	Procédé de pré- paration	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
A22	G	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:2	Effluves	3	12
A23	H	SiF ₄ (contenant 10 % vol.H ₂) ; N ₂	SiF ₄ /H ₂ :N ₂ =1:90	Effluves	60	12
A24	I	SiF ₄ (contenant 10 % vol.H ₂) ; NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:20	Effluves	60	12

2490839

Exemple 11

A l'aide d'un appareil tel que représenté sur la figure 14, placé dans une chambre propre qui a été complètement blindée, on prépare un élément de formation d'image

5 pour électrophotographie par les opérations suivantes.

Un substrat 1409 de molybdène ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et d'une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élément 1403 de support placé dans une position prédéterminée
10 dans une chambre 1401 de déposition par décharge d'effluves, sur un support 1402. Le substrat 1409 est chauffé par un élément chauffant 1408, disposé à l'intérieur de l'élément 1403 de support, avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière du substrat
15 par un thermocouple alumel-chromel. Puis, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre complètement la valve principale 1410 et on établit dans la chambre 1401 un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Puis on élève la puissance d'entrée de l'élément chauffant 1408 en
20 faisant varier sa tension d'entrée pendant que la température du substrat est détectée jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C .

Ensuite, on ouvre complètement la valve auxiliaire 1440, puis les valves de sortie 1425, 1426, 1427 et les
25 valves d'entrée 1402-2, 1421 et 1422 afin de dégazer suffisamment les débitmètres 1416, 1417 et 1418 pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1440 et des valves 1425, 1426, 1427, 1420-2, 1421 et 1422, on ouvre la valve 1430 d'une bouteille 1411 contenant du gaz SiH_4
30 (pureté : 99,999 %) dilué avec H_2 à 10 % en volume [désigné ci-après " $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ "] et la valve 1431 d'une bouteille 1412 contenant du gaz N_2 (pureté : 99,999 %), afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par des manomètres de sortie 1435 et 1436. On ouvre ensuite progressivement les
35 valves d'entrée 1420-2 et 1421 pour permettre au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et au gaz N_2 de pénétrer dans les débitmètres 1416 et 1417, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1425 et 1426, puis la valve auxiliaire 1440. On règle les valves d'entrée 1420-2 et 1421 de

manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz N_2 soit de 1:10. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 qui est ouverte jusqu'à ce que la

5 pression intérieure de la chambre 1401 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1401 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Après

10 confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence pour appliquer une puissance d'entrée d'une fréquence de 13,56 MHz à une bobine 1443 d'induction et déclencher ainsi une dé-

15 charge d'effluves dans la chambre 1401, au niveau de la bobine (partie supérieure de la chambre) pour établir une puissance d'entrée de 3W. Les conditions ci-dessus sont maintenues pendant une minute pour déposer une couche intermédiaire de $\text{a}-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y\text{H}_{1-y}$ sur le substrat. Puis la

20 source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant arrêtée pour interrompre la décharge d'effluves, la valve 1426 de sortie est fermée et ensuite, sous la pression du gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ provenant de la bouteille 1413 par l'intermédiaire de la valve 1422 d'entrée, sous une pres-

25 sion de 100 kPa (affichée au manomètre de sortie), la valve d'entrée 1422 et la valve de sortie 1427 sont réglées afin que l'ouverture de la valve de sortie 1427 soit telle que le débitmètre 1418 affiche une valeur égale à 1/50 du débit d'écoulement du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, une stabilisation étant

30 ensuite réalisée. Puis la source d'alimentation en énergie à haute fréquence est mise en marche pour que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 10W. Après poursuite de la décharge d'effluves pendant 3 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice, l'élé-

35 ment chauffant 1408 est arrêté, de même que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence ; on laisse le substrat refroidir à 100°C , puis on ferme les valves de sortie 1425 et 1427 et les valves d'entrée 1420-2 et 1422,

la valve principale 1410 étant complètement ouverte, ce qui établit dans la chambre 1401 une pression inférieure à 133.10^{-5} Pa. On ferme ensuite la valve principale 1410 et on établit dans la chambre une pression égale à celle
5 de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, puis le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 9 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé
10 est placé dans un appareil d'essai de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent,
15 avec une lampe au tungstène comme source de lumière et à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin
20 que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie est reproduite sur du papier de copie par une charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute
25 densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière à -5,5 kV,
30 pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une exposition à une image lumineuse à une intensité de 0,8 lux.seconde, cette opération étant elle-même suivie immédiatement de l'application en cascade d'un révélateur chargé positivement sur la surface de l'élément. Ensuite, par reproduction
35 sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation

d'image pour électrophotographie a pour caractéristiques une double polarité, cet élément ne dépendant pas de la polarité de la charge.

Exemple 12

5 Des éléments de formation d'image, indiqués par des échantillons N° B1 à B8 dans le tableau V ci-après, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 11, sauf que la durée de pulvérisation pour former la couche intermédiaire sur le
10 substrat de molybdène est modifiée comme indiqué également dans le tableau V, et la formation d'une image est effectuée par mise en place dans le même appareil que celui de l'exemple 11, pour donner les résultats indiqués dans le tableau V.

15 Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans le tableau V, il est nécessaire de former une couche intermédiaire constituée de a-SiC, à une épaisseur comprise entre 3 et 100 nanomètres.

TABLEAU V

20	N° d'échantillon	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
	Temps de formation de la couche intermédiaire (s) :	10	30	50	180	420	600	1000	1200
	Qualité d'image :								
	Polarité de charge +	Δ	○	⊙	⊙	⊙	○	Δ	X
30	Polarité de charge -	X	Δ	⊙	⊙	⊙	○	Δ	X

Remarques :

Appréciations : ⊙ excellent
○ bon
Δ utilisable en pratique
X mauvais

35

Vitesse de déposition de la couche intermédiaire : 0,1 nm/s.

Exemple 13

- Des éléments de formation d'image pour électrophotographie, indiqués par des échantillons N° B9 à B15 dans le tableau VI, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 11, sauf que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz N_2 est modifié pour la couche intermédiaire sur le substrat de molybdène, comme indiqué dans le tableau VI ci-après, et la formation d'image est réalisée par mise en place dans le même appareil que dans l'exemple 11, pour donner les résultats indiqués également dans le tableau VI. Les couches intermédiaires des seuls échantillons N° B11 à B15 sont analysées par spectroscopie électronique d'Auger pour donner les résultats indiqués dans le tableau VII.
- Ainsi qu'il ressort des résultats des tableaux VI et VII, le paramètre x concernant la composition de Si et N de la couche intermédiaire de $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ doit être compris entre 0,60 et 0,43.

TABLEAU VI

N° d'échantillon	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
SiH_4/N_2 (rapport d'alimentation)	2:1	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
Qualité de l'image copiée :							
Polarité de charge +	X	X	X	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
Polarité de charge -	X	X	X	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$

Remarques :

- Appréciations : $\odot$ excellent
 $\circ$ bon
 Δ utilisable en pratique
X mauvais

TABLEAU VII

N° d'échantillon	B11	B12	B13	B14	B15
x in $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$	0,66	0,58	0,50	0,43	0,43

Exemple 14

On place le substrat de molybdène de la même manière que dans l'exemple 11, et la chambre 1401 de déposition par décharge d'effluves représentée sur la figure 5 14 est soumise à un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Après que la température du substrat a été maintenue à 200°C , on ouvre complètement la valve auxiliaire 1440, puis les valves de sortie 1425 et 1426 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421 afin d'appliquer également un vide suffisant aux débitmètres 10 1416 et 1417. Après fermeture de la valve auxiliaire 1440 et des valves 1425, 1426, 1420 et 1421, on ouvre la valve 1430 de la bouteille 1411 contenant du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et la valve 1431 de la bouteille 1412 contenant du gaz N_2 et on règle à 100 kPa les pressions des manomètres de sortie 15 1435 et 1436, et on ouvre progressivement les valves d'entrée 1420-2 et 1421 pour laisser le gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et le gaz N_2 pénétrer dans les débitmètres 1416 et 1417, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1425 et 1426, puis la valve auxiliaire 1440. Les valves d'entrée 20 1420-2 et 1421 sont réglées de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz N_2 soit de 1:9. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure 25 de la chambre 1401 devienne égale à $133 \cdot 10^{-2}$ Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1401 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la 30 stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence pour appliquer une puissance d'entrée à une fréquence de 13,56 MHz à la bobine d'induction 1443, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans 35 la chambre 1401, au niveau de la bobine (partie supérieure de la chambre) pour établir une puissance d'entrée de 3W. Les conditions ci-dessus sont maintenues pendant une minute pour déposer une couche intermédiaire de $\text{a}-(\text{Si}_x\text{N}_{1-x})_y:\text{H}_{1-y}$

sur le substrat. Ensuite, la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant arrêtée pour interrompre la décharge d'effluves, on ferme les valves de sortie 1426. Puis on met en marche la source 1442 d'alimentation en

5 énergie à haute fréquence pour que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 10W. La décharge d'effluves est ainsi poursuivie pendant 5 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice, puis l'élé-

10 ment chauffant 1408 est arrêté, de même que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence. Après refroidissement du substrat à une température de 100°C, on ferme la valve de sortie 1425 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa

15 ou moins. Ensuite, on ferme la valve principale 1410 et on rétablit dans la chambre 1401 une pression égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et le substrat, sur lequel les différentes couches ont été formées, est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des

20 couches s'avère être d'environ 15 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie, dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 11. Le résultat est que l'image formée

25 par décharge d'effluves négatives est de meilleure qualité et plus claire que celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

30 Exemple 15

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 11, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie à haute

35 fréquence pour interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme la valve de sortie 1426. Puis, sous la pression du gaz PH_3 (25)/ H_2 provenant de la bouteille 1414 par l'intermédiaire de la valve d'entrée 1423, à 100 kPa

(affichée au manomètre de sortie 1438), on règle la valve d'entrée 1423 et la valve de sortie 1428 pour déterminer l'ouverture de cette dernière afin que la valeur affichée sur le débitmètre 1419 soit égale à 1/50 du débit d'écoulement du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

Ensuite, on remet en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La tension d'entrée appliquée est élevée pour porter la puissance à 10W. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 4 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice sur la couche intermédiaire. L'élément chauffant 1408 et la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence sont arrêtés et, après refroidissement du substrat à 100°C , on ferme les valves de sortie 1425 et 1428 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421, la valve principale 1410 étant complètement ouverte afin d'établir dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa. Puis on met la chambre 1401 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, avec fermeture de la valve principale 1410, et le substrat, sur lequel les différentes couches ont été formées, est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 11 micromètres.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 11. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves négatives est de meilleure qualité et extrêmement claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image obtenu dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

Exemple 16

Après qu'une couche intermédiaire a été formée pendant une minute sur un substrat de molybdène dans des conditions et par des opérations analogues à celles de l'exemple 11, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, la valve 1426 de sortie

étant fermée et sous une pression de gaz de 100 kPa (la pression de sortie affichée au manomètre 1437) appliquée par l'intermédiaire de la valve 1422 d'entrée et provenant de la bouteille 1413 contenant du $B_2H_6(50)/H_2$, on règle la valve d'entrée 1422 et la valve de sortie 1427 pour déterminer l'ouverture de cette valve 1427 afin que la valeur affichée au débitmètre 1418 puisse être égale à 1/10 du débit d'écoulement du $SiH_4(10)/H_2$, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

10 Ensuite, la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant remise en marche, la décharge d'effluves recommence. La tension d'entrée appliquée est élevée afin de porter la puissance à 10W. Ainsi, la décharge d'effluves est poursuivie pendant 3 heures supplémentaires
15 pour former une couche photoconductrice sur la couche intermédiaire. On arrête ensuite l'élément chauffant 1408 et la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence et, après refroidissement du substrat à 100°C, on ferme les valves de sortie 1425 et 1427 et les valves d'entrée 1420-2
20 et 1422, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa, puis la chambre 1401 est mise à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1443, avec fermeture de la valve principale 1410. Dans ces conditions, le substrat
25 sur lequel les couches ont été formées est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 10 micromètres.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une
30 image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 11. L'image formée par décharge d'effluves positives est excellente et claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves négatives. Ce résultat montre que l'élément de formation
35 d'image préparé dans cet exemple s'avère être dépendant de la polarité de la charge, cette dépendance de la polarité de la charge étant cependant opposée à celle obtenue dans les exemples 14 et 15.

Exemple 17

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute, puis formation d'une couche photoconductrice pendant 5 heures sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 11, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme la valve de sortie 1427 et on ouvre de nouveau la valve de sortie 1426, ce qui établit les mêmes conditions que pour la formation de la couche intermédiaire. Puis on remet en marche la source d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 3W, c'est-à-dire qu'elle est également la même que celle utilisée pour la formation de la couche intermédiaire. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 2 minutes pour former une couche supérieure sur la couche photoconductrice. L'élément chauffant 1408 est ensuite arrêté en même temps que la source d'alimentation en énergie à haute fréquence, et on laisse le substrat refroidir. Lorsque la température du substrat atteint 100°C, on ferme les valves de sortie 1425 et 1427 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, ce qui établit dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1410 pour ramener la chambre 1401 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, de sorte que le substrat, sur lequel les différentes couches ont été formées, est prêt à être retiré.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 11, appareil dans lequel une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'irradiation par l'image lumineuse est effectuée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément, et on obtient alors une bonne image sur la surface de l'élément. Lorsque l'image révélée sur l'élément est reproduite sur du papier de copie par décharge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image distincte, très dense, ayant un excellent pouvoir de résolution et une bonne reproductibilité de gradation.

10 Exemple 18

On répète l'exemple 11, sauf qu'on utilise une bouteille de gaz Si_2H_6 sans dilution à la place de la bouteille de gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, et que le rapport d'alimentation du gaz Si_2H_6 au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ est réglé à 5:1 pour former la couche photoconductrice, de manière à former une couche intermédiaire et une couche photoconductrice sur un substrat de molybdène. Puis, une fois retiré de la chambre 1401 de déposition, l'élément de formation d'image ainsi préparé est soumis à l'essai de formation d'image en étant placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 11. Le résultat est que, dans le cas d'une combinaison d'une décharge d'effluves à -5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement ainsi que dans le cas d'une combinaison d'une décharge d'effluves à +6,0 kV et d'un révélateur chargé négativement, on obtient une image révélée de très haute qualité, avec un contraste élevé, sur du papier de copie.

T A B L E A U V I I I

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
B16	A	Cible de Si polycris- tallin ; cible de graphite	Si:C = 1:9 (rapport de surfaces)	100	12
B17	B	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	3	12
B18	C	Si(CH ₃) ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	-	Effluves	3 12
B19	D	SiF ₄ (contenant 10 % vol. H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	Effluves	60 12
B20	E	Cible de Si ₃ H ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	Pulvérisa- tion	100 20

TABLEAU VIII (Suite)

N° d'échantillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz d'alimentation ou rapport de surfaces	Procédé de préparation (W)	Épaisseur de la couche (nm)
B21	F	Cible de Si polycristallin N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	Pulvérisation	100 20
B22	G	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) ; N ₂	SiF ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:90	Effluves	60 12
B23	H	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) ; NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:20	Effluves	60 12

Exemple 19

Dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 11, on forme une couche intermédiaire et une couche photoconductrice sur un substrat de molybdène. Ensuite, on fixe le substrat 1502, avec la couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément 1503 de support placé dans la chambre 1501 de déposition représentée sur la figure 15. La valve de fuite 1511 étant fermée et la valve principale 1512 étant ouverte, on établit dans la chambre un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Ensuite, on ouvre complètement la valve auxiliaire 1509, les valves de sortie 1513 à 1519 et les valves d'entrée 1527 à 1533 afin de décharger le gaz de l'appareil, puis on ferme les valves de sortie 1513 à 1519 et les valves d'entrée 1527 à 1533. Après que l'élément chauffant 1504, disposé dans l'élément 1503 de support, a été mis en marche pour établir la température à une valeur souhaitée, les valves de sortie 1541 à 1548 des bouteilles 1549 à 1555 contenant les divers gaz sont ouvertes, respectivement, conformément aux conditions données dans le tableau VIII, pour établir une pression de sortie de 100 kPa (la pression de sortie affichée par des manomètres 1534 à 1540), et le débit d'écoulement des gaz dans les débitmètres 1520 à 1526 est réglé à une valeur souhaitée par les valves d'entrée 1527 à 1533 et les valves de sortie 1513 à 1519, respectivement. Puis on ouvre la valve auxiliaire 1509 pour permettre à chaque gaz de pénétrer dans la chambre 1501, et la pression intérieure de cette chambre 1501 est réglée au moyen de la valve principale 1512. Après que le débit d'écoulement (affiché au manomètre de Pirani 1510) et la pression intérieure de la chambre 1501 ont été stabilisés, la source 1508 d'alimentation en énergie à haute fréquence est mise en marche, l'obturateur 1507 étant fermé dans le cas d'une décharge d'effluves alors qu'il est ouvert dans le cas d'une pulvérisation, pour produire une décharge d'effluves dans la chambre 1501 et former une couche.

Après formation de la couche pendant la période de temps demandée, on arrête la source 1508 d'alimentation en énergie à haute fréquence et l'élément chauffant 1504,

alors que la valve auxiliaire 1509 est fermée et que la valve principale est complètement ouverte. On laisse le substrat refroidir à 100°C, on ferme la valve principale 1512 et on place la chambre à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1511, puis on retire le substrat.

Pour effectuer la pulvérisation, on choisit pour la cible 1505, comme souhaité, du silicium polycristallin, un silicium polycristallin sur lequel du graphite est partiellement appliqué, ou bien du Si_3N_4 .

Les types de gaz contenus dans les bouteilles respectives montrés sur la figure 15 sont les suivants :

Bouteille 1549 : gaz SiH_4 (dilué à 10 % en volume avec H_2) ; bouteille 1550 : gaz SiF_4 (contenant du H_2 à 10 % en volume) ; bouteille 1551 : gaz $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (dilué à 10 % en volume avec H_2) ; bouteille 1552 : gaz C_2H_4 (dilué à 10 % en volume avec H_2) ; bouteille 1553 : gaz NH_3 (dilué à 10 % en volume avec H_2) ; bouteille 1554 : gaz Ar ; bouteille 1555 : gaz N_2 .

L'utilisation de chacun des éléments de formation d'image ainsi préparés (échantillons N° B16 à B23), la charge, l'exposition à la lumière et la copie sont réalisées de la même manière que dans l'exemple 11, avec utilisation des deux polarités + et - . Aucune dépendance envers la polarité n'apparaît et on obtient, dans chaque cas, une image révélée très claire.

Exemple 20

Selon les opérations décrites dans l'exemple 11, hormis l'utilisation d'une bouteille de gaz NH_3 , dilué au préalable à 10 % en volume avec du H_2 [ce gaz étant désigné sous la forme abrégée " $\text{NH}_3(10)/\text{H}_2$ "], à la place d'une bouteille de gaz N_2 , on forme une couche intermédiaire avec un rapport d'alimentation du gaz $\text{NH}_3(10)/\text{H}_2$ au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ de 2:1, puis on forme la couche photoconductrice comme décrit dans l'exemple 11. On fixe le substrat résultant sur l'élément de support dans l'appareil montré sur la figure 15. Par des opérations analogues à celles de l'exemple 19, on prépare les échantillons N° B24 à B32 (couches supérieures I à Q) indiqués sur le tableau IX. Après des opérations de charge,

d'exposition à la lumière et de copie effectuées sur chacun de ces échantillons, on ne note aucune dépendance envers la polarité de la charge et on obtient une image révélée très claire dans chaque cas.

T A B L E A U IX

N° d'échantillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz d'alimentation ou rapport de surfaces	Procédé de préparation (W)	Epaisseur de la couche (nm)
B24	I	Cible de Si polycristallin ; cible de graphite	Si:C = 1:9 (rapport de surfaces)	Pulvérisation	100 12
B25	J	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	Effluves	3 12
B26	K	Si(CH ₃) ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	-	Effluves	3 12
B27	L	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	Effluves	60 12
B28	M	Cible de Si ₃ N ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	Pulvérisation	100 20

T A B L E A U IX (Suite)

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
B29	N	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) N ₂	SiH ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:10	Effluves	3 12
B30	O	Cible de Si polycris- tallin ; N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	Pulvéri- sation	100 20
B31	P	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol) ; N ₂	SiF ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:90	Effluves	60 12
B32	Q	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol) ; NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:20	Effluves	60 12

Exemple 21

A l'aide d'un appareil tel que montré sur la figure 14, placé dans une chambre propre qui a été complètement blindée, on prépare un élément de formation d'image pour électrophotographie conformément aux opérations suivantes.

Un substrat 1409 de molybdène, ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et d'une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élément 1403 de support disposé dans une position prédéterminée dans une chambre 1401 de déposition, montée sur un support 1402. Le substrat 1409 est chauffé par un élément chauffant 1408, disposé dans l'élément 1403 de support, avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière du substrat par un thermocouple alumel-chromel. Puis, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, la valve principale 1410 est ouverte complètement pour décharger le gaz dans la chambre 1401 jusqu'à ce qu'un vide $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa soit établi dans cette dernière. On élève ensuite la puissance d'entrée de l'élément chauffant 1408 par élévation de la tension d'entrée tout en détectant la température du substrat jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C .

Puis, on ouvre complètement la valve auxiliaire 1440; puis les valves de sortie 1425, 1426, 1427 et 1429 et les valves d'entrée 1420-2, 1421, 1422 et 1424 afin de dégazer suffisamment les débitmètres 1416, 1417, 1418 et 1420-1 pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1440 et des valves 1425, 1426, 1427, 1429, 1420-2, 1421 et 1422, on ouvre la valve 1430 de la bouteille 1411 contenant du gaz SiF_4 (pureté : 99,999 %) dilué avec H_2 à 70 % en volume [désigné ci-après " $\text{SiF}_4(70)/\text{H}_2$ "] et la valve 1431 de la bouteille contenant du gaz N_2 (pureté : 99,999 %) pour régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1435 et 1436. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1420-2, 1421 pour permettre au gaz $\text{SiF}_4(70)/\text{H}_2$ et au gaz N_2 de pénétrer dans les

débitmètres 1416 et 1417, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1425 et 1426, et on ouvre ensuite la valve auxiliaire 1440. Les valves d'entrée 1420-2, 1421 sont ainsi réglées de manière que le rapport

5 d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4(70)/\text{H}_2$ au gaz N_2 soit de 1:90. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1401 devienne égale à 133.10^{-2} Pa.

10 Une fois que la pression intérieure de la chambre 1401 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de

15 la pression intérieure, on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fréquence de 13,56 MHz à la bobine 1443 d'induction pour déclencher ainsi une décharge d'effluves dans la chambre 1401, au niveau de la bobine (partie

20 supérieure de la chambre) afin d'établir une puissance d'entrée de 60W. Les conditions ci-dessus sont maintenues pendant une minute, afin de déposer une couche intermédiaire sur le substrat. Puis, la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant arrêtée pour interrompre la

25 décharge d'effluves, on ferme les valves de sortie 1425 et 1426, puis on ouvre la valve 1432 de la bouteille 1413 contenant du gaz B_2H_6 dilué avec du H_2 à 50 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ "] et la valve 1434 de la bouteille 1415 contenant du gaz SiH_4 dilué avec du H_2 à

30 10 % en volume [désigné ci-après " $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ "] afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1437 et 1439. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1422 et 1424 pour permettre au gaz

35 $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ et au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ de pénétrer dans les débitmètres 1418 et 1420-1, respectivement. Ensuite, on ouvre progressivement les valves de sortie 1427 et 1429. On règle les valves d'entrée 1422 et 1424 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ soit de 1:50.

Puis, de même que pour la formation de la couche intermédiaire, on règle les ouvertures de la valve auxiliaire 1440 et de la valve principale afin que le manomètre de Pirani indique 66,5 Pa, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

On remet ensuite en marche la source d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 10W, c'est-à-dire inférieure à la valeur précédente. Après que la décharge d'effluves a été poursuivie pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1408 ainsi que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence, et on laisse refroidir le substrat à 100°C, puis on ferme les valves de sortie 1427 et 1429 et les valves d'entrée 1420-2, 1421, 1422 et 1424, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, de manière que la pression intérieure de la chambre 1401 soit inférieure à 133.10^{-3} Pa. Puis on ferme la valve principale 1410 et on donne à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur égale à celle de la pression atmosphérique par l'intermédiaire de la valve de fuite 1443, et on retire le substrat. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 9 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 0,8 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément pour électrophotographie est reproduite sur du papier de copie par charge d'effluves à

-5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus
5 est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à -5,5 kV, pendant 0,2 seconde, cette charge étant suivie immédiatement d'une exposition à la lumière d'une image à une intensité de 0,8 lux.seconde, cette opération étant
10 elle-même suivie immédiatement de l'application en cascade d'un révélateur chargé positivement sur la surface de l'élément. Puis, par reproduction sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus pris
15 en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation d'image pour électrophotographie obtenu dans cet exemple présente des caractéristiques de bipolarité, sans dépendance envers la polarité de la charge.

Exemple 22

20 Des éléments de formation d'image, représentés par des échantillons N° C1 à C8 dans le tableau X ci-après, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 21, sauf que le temps de maintien de la décharge d'effluves pour former la couche inter-
25 médiaire sur le substrat de molybdène est modifié comme indiqué dans le tableau X, et la formation d'une image est effectuée par mise en place en totalité dans le même appareil que celui de l'exemple 21 afin de donner les résultats indiqués dans le tableau X.

30 Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans le tableau X, il est nécessaire de former la couche intermédiaire, constituée de $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$, à une épaisseur de l'ordre de 3 à 100 nanomètres.

TABLEAU X

N° d'échantillon	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Temps pour former la couche intermédiaire (s)	10	30	50	180	420	600	1000	1200
Qualité de l'image :								
Polarité de charge +	△	○	⊙	⊙	⊙	○	△	X
Polarité de charge -	X	△	⊙	⊙	⊙	○	△	X
Remarques :								
Appréciations :			⊙	⊙	⊙	○	△	X
			○	○	○	○	○	○
			△	△	△	△	△	△
			X	X	X	X	X	X
Vitesse de déposition de la couche intermédiaire :								

Exemple 23

Des éléments de formation d'image pour électrophotographie, représentés par des échantillons N° C9 à C15 dans le tableau XI, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 21, sauf que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4(70)/\text{H}_2$ au gaz N_2 est modifié comme indiqué ci-après dans le tableau XI, et une image est formée par mise en place dans le même appareil que dans l'exemple 21 afin de donner les résultats indiqués dans le tableau XI. Les couches intermédiaires des seuls échantillons N° C11 à C15 sont analysées par spectroscopie électronique d'Auger pour donner les résultats indiqués dans le tableau XII.

Ainsi qu'il ressort des résultats des tableaux XI et XII, il est souhaitable de former une couche intermédiaire dans laquelle le rapport x de Si à N est compris entre 0,43 et 0,60.

1421 pour permettre au gaz $\text{SiF}_4(70)/\text{H}_2$ et au gaz N_2 de pénétrer dans les débitmètres 1416 et 1417, respectivement. Ensuite, on ouvre progressivement les valves de sortie 1425 et 1426, puis on ouvre la valve auxiliaire 1440. On

5 règle les valves d'entrée 1420-2 et 1421 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4(70)/\text{H}_2$ au gaz N_2 soit de 1:90. Puis, en surveillant avec soin le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 et on ouvre

10 cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1401 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Après que la pression intérieure de la chambre 1301 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani

15 1441 indique 66,5 Pa. Une fois que l'alimentation en gaz s'est stabilisée pour établir une pression intérieure constante dans la chambre et une fois que la température du substrat s'est stabilisée à 200°C , on met en marche la

20 source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence, de même que dans l'exemple 21, afin de déclencher une décharge d'effluves sous une puissance d'entrée de 60W, laquelle condition est maintenue pendant une minute pour former une couche intermédiaire sur le substrat. Puis on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence pour interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions,

25 on ferme les valves de sortie 1425, 1426 et 1422, puis on ouvre la valve 1434 de la bouteille 1415 de $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ afin de régler à 100 kPa la pression du manomètre de sortie 1439, et on ouvre progressivement la valve de sortie 1424

30 pour permettre au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ de pénétrer dans le débitmètre 1420-1. Puis, on ouvre progressivement la valve de sortie 1429 et on règle les ouvertures de la valve auxiliaire 1440 et de la valve principale 1410 et on les stabilise jusqu'à ce que le manomètre de Pirani indique 66,5 Pa, de même que pour la formation de la couche intermédiaire.

35 Ensuite, en mettant en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence, on recommence une décharge d'effluves sous une puissance réduite à 10W. Après que la décharge d'effluves a été prolongée pendant

5 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1408 ainsi que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C, puis on ferme la valve de sortie 1429 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1401 une pression inférieure à 133.10^{-5} Pa. On ferme ensuite la valve principale 1410 et on établit dans la chambre une pression égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et le substrat, sur lequel chacune des couches a été formée, est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 15 micromètres.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 21. L'image formée par décharge d'effluves négatives est meilleure et plus claire que celle formée par décharge d'effluves positives. Il ressort de ce résultat que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple présente une dépendance envers la polarité de la charge.

Exemple 25

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute sur un substrat de molybdène par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 21, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme les valves de sortie 1425 et 1426 et on ouvre la valve 1433 de la bouteille 1414 contenant du PH_3 dilué à 25 ppm en volume avec H_2 [désigné ci-après " $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ "] et la valve 1434 de la bouteille 1415 contenant du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$, et on règle à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1438 et 1439, puis on ouvre progressivement les valves d'entrée 1423 et 1424 pour laisser le gaz $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ et le gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ pénétrer dans les débitmètres 1419 et 1420-1, respectivement. On ouvre ensuite progressivement les valves de sortie

1428 et 1429. On règle ainsi les valves d'entrée 1423 et 1424 afin que le rapport des débits d'écoulement du gaz $\text{PH}_3(25)/\text{H}_2$ au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ soit de 1:50.

Ensuite, on règle et on stabilise les ouvertures
5 de la valve auxiliaire 1440 et de la valve principale 1410, de même que pour la formation de la couche intermédiaire, jusqu'à ce que le manomètre de Pirani indique 66,5 Pa. Puis, on remet en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin de faire reprendre la décharge
10 d'effluves sous une puissance d'entrée de 10W, comme précédemment. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 4 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1408 ainsi que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fré-
15 quence, on laisse le substrat refroidir à 100°C, puis on ferme les valves de sortie 1428 et 1429 et les valves d'entrée 1420-2, 1421, 1423 et 1424, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1401 une pression inférieure à 133.10^{-5} Pa. On ferme
20 ensuite la valve principale 1410 et on donne à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et le substrat, sur lequel chacune des couches a été formée, est ensuite retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale
25 des couches est d'environ 11 micromètres.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves négatives est de meilleure
30 qualité et plus claire que celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans ces exemples dépend de la polarité de la charge.

Exemple 26

35 On forme la couche intermédiaire et la couche photoconductrice sur le substrat de molybdène, dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 21, sauf que, après formation de la couche inter-

médiaire sur le substrat de molybdène, le rapport des débits d'écoulement du gaz $B_2H_6(50)/H_2$ au gaz $SiH_4(10)/H_2$ est modifié et porté à 1:10 pour former la couche photoconductrice.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves positives est de meilleure qualité et plus claire que l'image formée par décharge d'effluves négatives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge. Cependant, la dépendance envers la polarité de la charge est opposée à celle des éléments de formation d'image obtenus dans les exemples 24 et 25.

Exemple 27

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute, puis formation d'une couche photoconductrice pendant 5 heures sur un substrat de molybdène par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 21, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, les valves de sortie 1427 et 1429 sont fermées et les valves de sortie 1425 et 1426 sont de nouveau ouvertes, ce qui établit les mêmes conditions que pour la formation de la couche intermédiaire. Puis on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin de faire reprendre la décharge d'effluves. La puissance d'entrée est de 60W, c'est-à-dire également la même que celle utilisée pour la formation de la couche intermédiaire. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 2 minutes pour former une couche supérieure sur la couche photoconductrice. Puis l'élément chauffant 1408 et la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence sont arrêtés et on laisse le substrat refroidir. Lorsque la température du substrat atteint $100^{\circ}C$, les valves de sortie 1425 et 1426 et les valves d'entrée 1420-2, 1421, 1422 et 1424 sont fermées, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa. On ferme ensuite la valve principale 1410 afin de ramener la chambre 1401 à l'atmosphère par l'inter-

médiaire de la valve de fuite 1443, puis on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui
5 utilisé dans l'exemple 21, appareil dans lequel une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par l'image lumineuse. L'irradiation par l'image lumineuse est effectuée à travers
10 une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont
15 appliqués en cascade sur la surface de l'élément et on obtient alors une bonne image sur la surface de l'élément. Lorsque l'image révélée sur l'élément est reproduite sur un papier de copie par décharge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire et très dense, ayant un excellent
20 pouvoir de résolution et une bonne reproductibilité de gradation.

Exemple 28

Avant la production de l'élément de formation d'image, on remplace la bouteille 1412 de gaz N_2 , montrée
25 sur la figure 14, par une bouteille contenant du gaz NH_3 (pureté : 99,999 %) dilué à 10 % en volume avec du H_2 [désigné ci-après " $NH_3(10)/H_2$ "]. Puis du verre du type "Corning 7059" (verre carré de 1 mm d'épaisseur, de 4 x 4 cm, poli sur ses deux surfaces), présentant des
30 surfaces nettoyées dont l'une porte un revêtement ITO de 100 nanomètres d'épaisseur, déposé par la mise en oeuvre d'un procédé de déposition de vapeur par faisceau électro-
nique, est placé dans le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 21 (figure 14), la surface revêtue étant
35 tournée vers le haut. Ensuite, par les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple 21, sauf que la bouteille de gaz N_2 est remplacée par la bouteille de gaz $NH_3(10)/H_2$ et que le substrat de molybdène est appliqué sur le substrat

d'ITO, la couche intermédiaire et la couche photoconductrice sont formées pour préparer un élément de formation d'image. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément est refroidie sur du papier de copie par charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Lorsque la polarité de la charge d'effluves est modifiée de manière à devenir négative et que la polarité du révélateur devient positive, on obtient également une image claire et de bonne qualité, de même que dans l'exemple 21.

Exemple 29

On répète l'exemple 21, sauf qu'une bouteille de gaz Si_2H_6 sans dilution est utilisée à la place de la bouteille 1415 de $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et qu'une bouteille de gaz B_2H_6 , dilué avec du H_2 à 500 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ "] est utilisée à la place de la bouteille 1413 de $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$, pour former une couche intermédiaire et une couche photoconductrice sur un substrat de molybdène. Puis, une fois retiré de la chambre 1401 de dépôt, l'élément de formation d'image ainsi préparé est soumis à l'essai de formation d'image en étant mis en place dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 21. Le résultat est

que, dans le cas de la combinaison d'une décharge d'effluves à -5,5 kV avec un révélateur chargé positivement, ainsi que d'une combinaison d'une décharge d'effluves à +6,0 kV avec un révélateur chargé négativement, on obtient une image ré-
5 vélée de très haute qualité, à fort contraste, sur un papier de copie.

Exemple 30

A l'aide d'un appareil analogue à celui montré sur la figure 16, une couche intermédiaire est formée sur
10 un substrat de molybdène par les opérations décrites ci-après.

Un substrat 1602 de molybdène, ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et d'une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élé-
15 ment 1606 de support placé dans une position prédéterminée dans une chambre 1601 de déposition. Le substrat 1602 est chauffé par un élément chauffant 1607, placé à l'intérieur de l'élément 1606 de support, avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière
20 du substrat par un thermocouple alumel-chromel. Puis, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre la valve principale 1627 et on établit dans la chambre 1601 un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Puis on élève la tension d'entrée appliquée à l'élément chauffant 1607
25 en faisant varier la tension d'alimentation tout en détectant la température du substrat jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la vapeur constante de 200°C .

Ensuite, on ouvre totalement la valve auxiliaire 1625, puis les valves de sortie 1621 et 1624 et les valves
30 d'entrée 1617 et 1620 afin de dégazer suffisamment les débitmètres 1632 et 1635 pour y établir également le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1625 et des valves 1617, 1620, 1621, 1624, on ouvre la valve 1616 de la bouteille 1612 contenant du gaz F_3N (pureté : 99,999 %) et la
35 valve 1613 de la bouteille 1609 contenant du gaz Ar, afin de régler à 100 kPa les pressions affichées aux manomètres de sortie 1628 et 1631. On ouvre ensuite progressivement les valves 1617 et 1620 pour permettre au gaz F_3N et au gaz

Ar de pénétrer dans les débitmètres 1632 et 1635, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1621 et 1624, et ensuite la valve auxiliaire 1625. On règle les valves d'entrée 1617 et 1620 de manière que

5 le rapport d'alimentation du gaz F_3N au gaz Ar soit de 1:1. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1636, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1625 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1601 devienne égale à 133.10^{-2} Pa.

10 Une fois que la pression intérieure de la chambre 1601 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1627 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1636 indique 66,5 Pa.

L'obturateur 1608 étant ouvert par manoeuvre de

15 la tige 1603 de commande de cet obturateur et après confirmation de la stabilisation des débitmètres 1632 et 1635, on met en marche la source 1637 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer un courant alternatif de 13,56 MHz, correspondant à une puissance de 100W, entre

20 la cible 1603 de silicium polycristallin à haute pureté et l'élément 1606 de support. Dans ces conditions, la couche est formée, tandis que les conditions d'équilibre sont respectées pour qu'une décharge stable se poursuive. En prolongeant ainsi la décharge pendant 2 minutes, on forme

25 une couche intermédiaire constituée de $a-Si_xN_{1-x}:F$ ayant une épaisseur de 10 nanomètres. On arrête ensuite la source 1637 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge. Puis on ferme les valves de sortie 1621 et 1624, la valve principale 1627 étant complètement

30 ouverte afin d'extraire le gaz de la chambre 1601 pour y établir un vide de $666,5.10^{-7}$ Pa. On ouvre ensuite la valve 1614 de la bouteille 1610, contenant du gaz SiH_4 (pureté : 99,999 %) dilué avec du H_2 à 10 % en volume [désigné ci-après " $SiH_4(10)/H_2$ "] et la valve 1615 de la bouteille 1611

35 contenant du gaz B_2H_6 dilué avec du H_2 à 50 ppm en volume [désigné ci-après " $B_2H_6(50)/H_2$ "] pour régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1629 et 1630. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée

1618 et 1619 pour permettre au gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ de pénétrer dans les débitmètres 1633 et 1634, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1622 et 1623, puis la valve auxiliaire 1625. On

5 règle les valves d'entrée 1618 et 1619 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ soit de 50:1. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1636, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1625 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression

10 intérieure de la chambre 1601 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Après que la pression intérieure de la chambre 1601 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1625 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1636 indique 66,5 Pa. Après confirmation

15 de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ferme l'obturateur 1608, puis on met en marche la source 1637 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer une fréquence de 13,56 MHz entre les électrodes 1607 et 1608, ce qui déclenche une

20 décharge d'effluves dans la chambre 1601 pour établir une puissance d'entrée de 10W. Après que la décharge d'effluves s'est poursuivie pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1607 ainsi que la source 1637 d'alimentation en énergie à haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C , puis on

25 ferme les valves de sortie 1622 et 1623 et les valves d'entrée 1618 et 1619, la valve principale 1627 étant complètement ouverte, ce qui établit à l'intérieur de la chambre 1601 une pression inférieure à 133.10^{-5} Pa. On

30 ferme ensuite la valve principale 1627 et la pression intérieure de la chambre est établie à une valeur égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1626, et le substrat, sur lequel chacune des couches a été formée, est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale

35 des couches est d'environ 9 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée

à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière et
5 à un dosage de 0,8 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de
10 formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément est reproduite sur un papier de copie par charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de grada-
15 tion.

Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à
20 -5,5 kV pendant 0,2 seconde, cette charge étant suivie immédiatement d'une exposition à la lumière d'une image à une intensité de 0,8 lux.seconde, cette opération étant elle-même suivie immédiatement de l'application en cascade, sur la surface de l'élément, d'un révélateur chargé positivement. Puis, par reproduction sur du papier de copie et
25 fixage, on obtient une image très claire.

Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus pris en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation d'image pour électrophotographie présente les caractéristiques d'une bipolarité, sans dépendance de la
30 polarité de la charge.

Exemple 31

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 21, on prépare 7 échantillons d'éléments de formation d'image et chaque échantillon est
35 fixé, avec la couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément de support 1606 dans un appareil analogue à celui montré sur la figure 16, pour former un substrat 1602.

Ensuite, on forme, sur chacune des couches photo-conductrices de ces échantillons, une couche supérieure, dans diverses conditions A à G indiquées dans le tableau XIII, pour préparer 7 échantillons (échantillons N° C16 à 5 C22) comportant des couches supérieures respectives.

Pour former la couche supérieure A par le procédé de pulvérisation, la cible 1604 est remplacée par une cible de silicium polycristallin revêtue partiellement d'une cible de graphite, tandis que pour former la couche 10 supérieure E, la cible est remplacée par une cible de Si_3N_4 et la bouteille 1609 de gaz Ar est remplacée par une bouteille contenant du gaz N_2 dilué avec du Ar à 50 %.

Pour former la couche supérieure B conformément au procédé de décharge d'effluves, la bouteille 1611 de 15 gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ est remplacée par une bouteille de gaz C_2H_4 dilué avec du H_2 à 10 % en volume /désigné plus simplement " $\text{C}_2\text{H}_4(10)/\text{H}_2$ "_7 ; pour former la couche supérieure C, la bouteille 1611 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ est remplacée par une bouteille de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dilué à 10 % en volume avec du 20 H_2 ; pour former la couche supérieure D, la bouteille 1611 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(50)/\text{H}_2$ est remplacée par une bouteille de C_2H_4 et la bouteille 1612 de gaz F_3N est remplacée par une bouteille de gaz SiF_4 contenant 10 % en volume de H_2 ; et pour former la couche supérieure G, la bouteille de gaz N_2 est 25 remplacée par une bouteille de gaz NH_3 dilué avec du H_2 à 10 % en volume.

Chacun des 7 éléments de formation d'image ainsi préparés, portant les couches supérieures A à G indiquées dans le tableau XIII, respectivement, est utilisé pour la 30 reproduction d'une image visible sur du papier de copie, de même que dans l'exemple 21, et on obtient alors une image révélée très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

T A B L E A U X I I I

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
C16	A	Cible de Si polycris- tallin ; cible de graphite	Si:C = 1:9 (rapport de surfaces)	100	12
C17	B	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ Effluves = 1:9	3	12
C18	C	Si(CH ₃) ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	- Effluves	3	12
C19	D	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ Effluves = 1:9	60	12
C20	E	Cible de Si ₃ N ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	- Pulvéri- sation	100	20

T A B L E A U XIII

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
C21	F	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:10	3	12
		N ₂			
C22	G	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:2	3	12
		NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)			

Exemple 32

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 28, on prépare 7 échantillons d'éléments de formation d'image, et chaque échantillon est
5 fixé, avec la couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément de support 1606 dans un appareil analogue à celui montré sur la figure 16, afin de former un substrat 1602.

Puis, sur chacune des couches photoconductrices
10 de ces échantillons, on forme une couche supérieure (A à G), comme indiqué dans le tableau XIII, pour préparer 7 échantillons de formation d'image (échantillons N° C23 à C29).

Chacun des 7 échantillons de formation d'image ainsi préparés, portant les couches supérieures A à G,
15 respectivement, est utilisé pour former une image visible et pour reproduire cette image sur papier de copie, de même que dans l'exemple 21, et on obtient également une image révélée très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

20 Exemple 33

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 30, on prépare 7 échantillons d'éléments de formation d'image, et chaque échantillon est
25 fixé, avec la couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément 1606 de support, dans un appareil analogue à celui montré sur la figure 16, pour former un substrat 1602.

Puis, sur chacune des couches photoconductrices de ces échantillons, on forme une couche supérieure (A à G),
30 comme indiqué dans le tableau XIII, pour préparer 7 échantillons d'éléments de formation d'image (échantillons N° C30 à C36).

Chacun des 7 éléments de formation d'image ainsi préparés, comportant les couches supérieures A à G, respec-
35 tivement, est utilisé pour former une image visible et pour reproduire cette image sur du papier de copie, de même que dans l'exemple 21. On obtient alors une image révélée très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

Exemple 34

A l'aide d'un appareil tel que montré sur la figure 13, placé dans une chambre propre qui a été complètement blindée, on prépare un élément de formation d'image
5 pour électrophotographie par les opérations suivantes.

Un substrat 1302 de molybdène, ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et une épaisseur de 0,5 mm, dont les surfaces ont été nettoyées, est fixé fermement sur un élément 1303 de support placé dans une position
10 prédéterminée dans une chambre 1301 de déposition par décharge d'effluves. La cible 1305 est en silicium polycristallin à haute pureté (99,999 %). Le substrat 1302 est chauffé par un élément chauffant 1304 disposé à l'intérieur de l'élément 1303 de support, avec une précision
15 de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière du substrat par un thermocouple alumel-chromel. Puis, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre la valve principale 1312 afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de
20 $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Ensuite, on modifie la tension d'entrée de l'élément chauffant 1304 tout en détectant la température du substrat de molybdène jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C .

Ensuite, on ouvre complètement la valve supplémentaire 1309, puis les valves de sortie 1313, 1319, 1331
25 et 1337 et les valves d'entrée 1315, 1321, 1333 et 1339 afin d'éliminer suffisamment les gaz des débitmètres 1314, 1320, 1332 et 1338. Après fermeture de la valve auxiliaire 1309 et des valves 1313, 1319, 1331 et 1337, respectivement,
30 on ouvre la valve 1335 de la bouteille 1336 contenant du gaz N_2 (pureté : 99,999 %) et la valve 1341 de la bouteille 1342 contenant du gaz Ar (pureté : 99,999 %) jusqu'à ce que les manomètres de sortie 1334 et 1340 affichent une pression de réglage de 100 kPa. On ouvre ensuite progressivement
35 les valves d'entrée 1333 et 1339 pour permettre aux gaz N_2 et Ar de pénétrer dans les débitmètres 1332 et 1338. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1331 et 1337, et on ouvre ensuite progressivement la valve

auxiliaire 1309. Les valves d'entrée 1333 et 1339 sont réglées de manière que le rapport d'alimentation N_2/Ar soit de 1:1. On règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310

5 jusqu'à ce que la pression régnant dans la chambre 1301 devienne égale à $666,5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1301 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani indique

10 $133 \cdot 10^{-2}$ Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ouvre l'obturateur 1307, puis on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer un courant alternatif d'une fréquence de

15 13,56 MHz entre la cible 1305 de silicium et l'élément 1303 de support pour déclencher une décharge d'effluves dans la chambre 1301 et établir une puissance d'entrée de 100W. Dans ces conditions, la décharge est prolongée pendant une minute pour former une couche intermédiaire de

20 $a-Si_xN_{1-x}$ sur le substrat. Ensuite, on arrête la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves.

Ensuite, on ferme les valves de sortie 1331 et 1337 et les valves d'entrée 1333 et 1339, et on ouvre

25 complètement la valve principale 1312 pour décharger le gaz de la chambre 1301 jusqu'à ce qu'un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa soit fait dans cette dernière. Puis on ouvre complètement la valve auxiliaire 1339 et les valves de sortie 1331 et 1337 afin de dégazer suffisamment les débitmètres 1332 et

30 1338 pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1309 et des valves 1331 et 1337, on ouvre la valve 1317 de la bouteille 1318 de gaz SiF_4 (pureté : 99,999 %) contenant 10 % en volume de H_2 [désigné ci-après " $SiF_4/H_2(10)$ "] et la valve 1323 de la bouteille 1324 con-

35 tenant du gaz B_2H_6 dilué avec du H_2 à 500 ppm en volume [désigné ci-après " $B_2H_6(500)/H_2$ "] afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1316 et 1322. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée

1315 et 1321 pour permettre au gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ et au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ de pénétrer dans les débitmètres 1314 et 1320, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1313 et 1319, puis la valve auxiliaire 1309. On

5 règle les valves d'entrée 1315 et 1321 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ soit de 70:1. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression

10 intérieure de la chambre devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 afin de réduire son ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1310 indique 66,5 Pa.

15 Après fermeture de l'obturateur 1307 (l'une des électrodes) et confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fréquence de

20 13,56 MHz entre l'électrode 1303 et l'obturateur 1307, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans la chambre 1301 pour établir une puissance d'entrée de 60W. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément

25 chauffant 1304, ainsi que la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence, et on laisse le substrat refroidir à 100°C , puis on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315 et 1321, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, ce qui établit la

30 pression intérieure de la chambre 1301 à moins de 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 et on rend la pression intérieure de la chambre 1301 égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, et on retire le substrat. Dans ce cas, l'épaisseur totale des

35 couches est d'environ 9 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV

pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité
5 de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image
10 pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément est reproduite sur du papier de copie par charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant une excellente résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

15 Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à -5,5 kV, pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une exposition de l'image à la lumière à une intensité de
20 0,8 lux.seconde, cette opération étant elle-même suivie immédiatement de l'application en cascade, sur la surface de l'élément, d'un révélateur chargé positivement. Ensuite, par reproduction sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

25 Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus pris en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation d'image pour électrophotographie présente les caractéristiques d'une bipolarité ne dépendant pas de la polarité de la charge.

30 Exemple 35

Des éléments de formation d'image, représentés par des échantillons N° D1 à D8 dans le tableau XIV, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 34, sauf que le temps de pulvé-
35 risation pour former la couche intermédiaire sur le substrat de molybdène est modifié comme indiqué dans le tableau XIV ci-dessous, et la formation d'image est effectuée par mise en place dans le même appareil que celui de l'exemple 34

pour donner les résultats indiqués également dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

N° d'échantillon	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
5 Temps de formation de la couche intermédiaire (s)	10	30	50	150	300	500	1000	1200
Qualité d'image :								
10 Polarité de charge +	Δ	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	Δ	X
Polarité de charge -	X	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	Δ	X

Remarques :

- 15 Appréciations : $\odot$ excellent
 $\bigcirc$ bon
 Δ utilisable en pratique
X mauvais

20 Vitesse de déposition de la couche intermédiaire : 0,1 nm/s

Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans le tableau XIV, il est nécessaire de former la couche inter-
25 médiaire à une épaisseur comprise entre 3 et 100 nm pour atteindre les objectifs de l'invention.

Exemple 36

Des éléments de formation d'image pour électrophotographie, représentés par des échantillons N° D9 à D15,
30 sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 34, sauf que le rapport d'alimentation du gaz N₂ au gaz Ar pour former la couche intermédiaire est modifié comme indiqué ci-dessous dans le tableau XV, et la formation d'image est effectuée dans le
35 même appareil que celui de l'exemple 34, pour donner les résultats indiqués dans le tableau XV. Les couches intermédiaires des seuls échantillons N° D11 à D15 sont analysées par spectroscopie électronique d'Auger pour donner les résultats indiqués dans le tableau XVI.

Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans le tableau XVI, il est souhaitable que x , dans $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$, concernant le rapport de composition de Si et N dans la couche intermédiaire, soit compris entre 0,60 et 0,43 pour

5 atteindre les objectifs de l'invention.

TABLEAU XV

N° d'échantillon	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15
N ₂ :Ar (rapport d'alimentation)	1:25	1:12	1:8	1:6	1:4	1:1	1:0
Qualité de l'image copiée :							
10 Polarité de charge +	X	X	X	Δ	○	◎	◎
15 Polarité de charge -	X	X	X	Δ	○	◎	◎

Remarques :

Appréciations : ◎ excellent

○ bon

Δ utilisable en pratique

X mauvais

TABLEAU XVI

N° d'échantillon	D11	D12	D13	D14	D15
x	0,66	0,58	0,50	0,43	0,43

25 Exemple 37

Par les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple 34, on forme une couche intermédiaire constituée de $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}$ sur un substrat de molybdène.

Ensuite, on ferme les valves d'entrée 1333 et

30 1339, et on ouvre complètement la valve auxiliaire 1309, puis les valves de sortie 1331 et 1337 pour effectuer dans les débitmètres 1332 et 1338 un dégazage suffisant pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1309 et des valves 1331 et 1337, on ouvre la valve 1317

35 de la bouteille 1318 de gaz SiF_4/H_2 (10) afin de régler à 100 kPa la pression affichée par le manomètre de sortie 1316, puis on ouvre progressivement la valve d'entrée 1315,

puis la valve auxiliaire 1309. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la

5 chambre devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1310 indique 66,5 Pa.

10 Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ferme l'obturateur 1307 et on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer

15 une énergie d'une fréquence de 13,56 MHz entre les électrodes 1303 et 1307, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans la chambre 1301 pour établir une puissance d'entrée de 50W. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1304, ainsi que la source

20 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence, et on laisse le substrat refroidir à 100°C . On ferme ensuite les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315 et 1321, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, ce qui donne à la pression intérieure de la chambre 1301

25 une valeur inférieure à 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 et on donne à la pression intérieure de la chambre 1301 une valeur égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées.

30 Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 9 micromètres. L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves négatives est de

35 meilleure qualité et très claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

Exemple 38

Après qu'une couche intermédiaire a été formée pendant une minute sur un substrat de molybdène dans des conditions et par des opérations analogues à celles de l'exemple 34, on établit dans la chambre de déposition un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa, puis on introduit dans cette chambre du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ par les mêmes opérations que dans l'exemple 34. Ensuite, sous une pression de gaz de 100 kPa (affichée au manomètre de sortie 1328), provenant, par l'intermédiaire de la valve d'entrée 1327, de la bouteille 1330 contenant du gaz PF_5 dilué avec du H_2 à 250 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{PH}_5(250)/\text{H}_2$ "], on règle la valve d'entrée 1327 et la valve de sortie 1325 pour déterminer l'ouverture de cette valve de sortie 1325 afin que le débitmètre 1326 puisse afficher une valeur égale à 1/60 du débit d'écoulement du $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

Ensuite, l'obturateur 1307 étant fermé et la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant mise en marche, la décharge d'effluves reprend. La puissance d'entrée appliquée est de 60W. Ainsi, la décharge d'effluves est poursuivie pendant 4 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice sur la couche intermédiaire. L'élément chauffant 1304 et la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence sont ensuite arrêtés et, après refroidissement du substrat à 100°C , on ferme les valves de sortie 1313 et 1325 et les valves d'entrée 1315 et 1317, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de $133 \cdot 10^{-5}$ Pa. La chambre 1301 est ensuite mise à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, avec fermeture de la valve principale 1312. Dans ces conditions, le substrat, sur lequel les couches ont été formées, est retiré. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 11 micromètres.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour former une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans

les mêmes conditions que dans l'exemple 34. L'image ainsi formée par décharge d'effluves négatives est excellente et claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation
5 d'image préparé dans cet exemple s'avère être dépendant de la polarité de la charge.

Exemple 39

Après qu'une couche intermédiaire a été formée pendant une minute sur un substrat de molybdène par les
10 mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 34, on établit dans la chambre de déposition un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa et on introduit dans cette chambre 1301 du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ par les mêmes opérations que dans l'exemple 34. Ensuite, sous la pression du gaz provenant
15 de la bouteille 1324 contenant du gaz B_2H_6 dilué avec du H_2 à 500 ppm en volume [désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ "] 7, cette pression étant appliquée par l'intermédiaire de la valve d'alimentation 1321 et ayant une valeur de 100 kPa (affichée sur le manomètre de sortie 1322), on règle la
20 valve d'entrée 1321 et la valve de sortie 1319 afin de déterminer l'ouverture de cette valve de sortie 1319 pour que la valeur affichée au débitmètre 1320 soit égale au 1/15 du débit d'écoulement du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

25 Ensuite, l'obturateur 1307 étant fermé, on remet en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée appliquée est de 60W. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 4 heures supplémentaires
30 pour former une couche photoconductrice sur la couche intermédiaire. On arrête l'élément chauffant 1304 et la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence et, après refroidissement du substrat à 100°C , on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315 et 1321,
35 la valve principale 1312 étant complètement ouverte afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de $133 \cdot 10^{-5}$ Pa. Puis on met la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, avec fermeture de la valve prin-

cipale 1312, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 10 micromètres.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 34. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves positives est d'excellente qualité et extrêmement claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves négatives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image obtenu dans cet exemple dépend de la polarité de la charge, cette dépendance étant cependant opposée à celle des éléments de formation d'image obtenus dans les exemples 37 et 38.

15 Exemple 40

Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute, puis formation d'une couche photoconductrice pendant 5 heures sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 34, on arrête la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et on ouvre de nouveau les valves de sortie 1331 et 1337, l'obturateur 1307 étant ouvert, ce qui établit les mêmes conditions que pour la formation de la couche intermédiaire. Ensuite, on met en marche la source d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 100W, c'est-à-dire qu'elle est également la même que celle utilisée pour la formation de la couche intermédiaire. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 2 minutes pour former une couche supérieure sur la couche photoconductrice. Puis on arrête la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence et on laisse le substrat refroidir. Lorsque la température du substrat atteint 100°C, on ferme les valves de sortie 1331 et 1337 et les valves d'entrée 1333 et 1339, la valve principale 1313 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la

chambre un vide de 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 afin de ramener la chambre 1301 à la pression atmosphérique par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées.

L'élément de formation d'image ainsi préparé est placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 34, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément pour électrophotographie est reproduite sur du papier de copie par charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation. Dans le cas d'une combinaison d'une charge d'effluves à -5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement, on obtient également une bonne image.

Exemple 41

On forme une couche intermédiaire et une couche photoconductrice sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 37, sauf que la bouteille 1318 de $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ est remplacée par une bouteille de gaz SiF_4 dilué avec Ar à 5 % en volume [désigné plus simplement " $\text{SiF}_4(5)/\text{Ar}$ "]. Ensuite, on retire le substrat de la chambre de déposition 1301 et on le place dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 34, pour effectuer l'essai de formation d'image. Le résultat est que dans le cas d'une combinaison d'une décharge d'effluves à

-5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement, on obtient une image révélée de très bonne qualité, de contraste élevé, sur du papier de copie.

Exemple 42

- 5 Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 34, on prépare 9 échantillons d'éléments de formation d'image sur lesquels des couches photoconductrices sont formées. Ensuite, sur chacune des
- 10 une couche supérieure dans diverses conditions (A à I) indiquées dans le tableau XVII, pour préparer 9 échantillons (échantillons N° D16 à D24) comportant des couches supérieures correspondantes.

- 15 Pour former la couche supérieure A par le procédé de pulvérisation, on remplace la cible 1305 par une cible de silicium polycristallin revêtue partiellement d'une cible de graphite, tandis que pour former la couche supérieure E, on remplace la cible par une cible de Si_3N_4 .

- 20 Pour former la couche supérieure B par le procédé à décharge d'effluves, on remplace la bouteille 1318 de gaz SiF_4/H_2 (10) par une bouteille de gaz SiH_4/H_2 dilué à 10 % en volume avec H_2 et on remplace la bouteille de gaz B_2H_6 (500)/ H_2 par une bouteille de gaz C_2H_4 dilué avec H_2 à 10 % en volume ; pour former la couche supérieure C, on
- 25 remplace la bouteille 1324 de gaz B_2H_6 (500)/ H_2 par une bouteille de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dilué à 10 % en volume avec H_2 ; pour former la couche supérieure D, on remplace la bouteille 1324 de gaz B_2H_6 (500)/ H_2 par une bouteille de gaz C_2H_4 (10)/ H_2 , de même que pour former la couche supérieure B ; pour former
- 30 les couches supérieures F, G, on remplace la bouteille 1330 de gaz PF_4/H_2 (10) par une bouteille de gaz NH_3 dilué avec H_2 à 10 % en volume et on remplace la bouteille 1318 de gaz SiF_4/H_2 (10) par une bouteille de gaz SiH_4 (10)/ H_2 ; et pour former la couche supérieure I, on remplace la bou-
- 35 teille 1324 de gaz B_2H_6 (500)/ H_2 par une bouteille de gaz NH_3 dilué avec H_2 à 10 % en volume.

Chacun des 9 éléments de formation d'image ainsi préparés, comportant les couches supérieures A à I, respectivement, est utilisé pour former une image visible et pour reproduire cette image sur du papier de copie, de même que
5 dans l'exemple 34. On obtient ainsi une image révélée très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

T A B L E A U XVII

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
D16	A	Cible de Si polycris- tallin ; cible de graphite	Si:C = 1:9 (rapport de surfaces)	100	12
D17	B	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) ;	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9 Effluves	3	12
		C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)			
D18	C	Si(CH ₃) ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	- Effluves	3	12
D19	D	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) ;	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9 Effluves	60	12
		C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)			
D20	E	Cible de Si ₃ N ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	- Pulvéri- sation	100	20

T A B L E A U XVII (Suite)

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
D21	F	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) N ₂	SiH ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:10 Effluves	3	12
D22	G	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₃ :NH ₃ /H ₂ = 1:2 Effluves	3	12
D23	H	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol) ; N ₂	SiF ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:90 Effluves	60	12
D24	I	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol) ; NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:20 Effluves	60	12

EXEMPLE 43

On forme une couche intermédiaire dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 34, hormis le remplacement préalable de la cible de silicium polycristallin par une cible de Si_3N_4 , et, en outre, on forme sur la couche intermédiaire une couche photoconductrice comme décrit dans l'exemple 34.

Ensuite, de même que dans l'exemple 42, on prépare neuf éléments de formation d'image portant des couches supérieures respectivement A à I, comme indiqué dans le tableau XVII (échantillons n° D25 à D33), et chaque échantillon est soumis à un essai de formation d'image et de copie de l'image sur du papier de copie. Le résultat est que, dans chaque cas, on obtient une image très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

EXEMPLE 44

A l'aide d'un appareil tel que montré sur les figures 13, placé dans une chambre propre qui a été complètement blindée, on prépare un élément de formation d'image pour électrophotographie par les opérations suivantes.

Un substrat 1302 de molybdène, ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et d'une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élément 1303 de support placé dans une position prédéterminée à l'intérieur d'une chambre 1301 de déposition par décharge d'effluves. Le substrat 1302 est chauffé par un élément chauffant 1304, situé à l'intérieur de l'élément de support 1303, avec une précision $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière du substrat par un thermocouple alumel-chromel. Ensuite, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre complètement la valve principale 1312 afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de $666,5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$. Puis on modifie la tension d'entrée de l'élément chauffant 1304 tout en détectant la température du substrat de molybdène jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C .

Ensuite, on ouvre complètement la valve auxiliaire 1309, puis les valves de sortie 1313, 1319, 1331 et 1337 et les valves d'entrée 1315, 1321, 1333 et 1339 afin de retirer suffisamment de gaz des débitmètres 1314, 1320, 1332 et 1338 pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1309 et des valves 1313, 1319, 1331, 1337, on ouvre la valve 1335 d'une bouteille 1336 contenant du gaz SiH_4 dilué avec H_2 à 10% en volume {désigné ci-après " $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ "} et la valve 1341 de la bouteille 1342 contenant du gaz N_2 (pureté: 99,999%), jusqu'à ce que les manomètres de sortie 1334 et 1340 soient réglés à 100 kPa. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1333, 1339 afin de permettre aux gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ et N_2 de pénétrer dans les débitmètres 1332 et 1338, respectivement. On ouvre ensuite progressivement les valves de sortie 1331, 1337, puis la valve auxiliaire 1309. On règle les valves d'entrée 1333 et 1339 de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz N_2 soit de 1:1. On règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, jusqu'à ce que la pression régnant dans la chambre 1301 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1301 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 afin de réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ouvre l'obturateur 1307 (qui est également utilisé comme l'une des électrodes) et on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie haute fréquence afin d'appliquer un courant alternatif de 13,56 MHz entre l'électrode 1303 et l'obturateur 1307 pour déclencher une décharge d'effluves dans la chambre 1301 et établir une puissance d'entrée de 3 W. Dans ces conditions, la décharge est prolongée pendant 1 minute pour former une couche intermédiaire par déposition de $\text{a-(Si}_x\text{N}_{1-x})_y\text{:H}_{1-y}$. On arrête

ensuite la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves, et, dans ces conditions, on ferme les valves de sortie 1331 et 1337 et les valves d'entrée 1333 et 1339, et on ouvre
5 complètement la valve principale 1312 pour décharger le gaz de la chambre 1301 jusqu'à ce qu'un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa soit fait dans cette chambre, la valve auxiliaire 1309 étant ensuite fermée.

Puis on ouvre la valve 1317 de la bouteille 1318
10 contenant du gaz SiF_4 (pureté: 99,999%), contenant 10% en volume de H_2 {désigné ci-après " $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ } et la valve 1323 de la bouteille 1324 contenant du gaz B_2H_6 dilué avec H_2 à 500 ppm en volume {désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ } afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les
15 manomètres de sortie 1316 et 1322. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1315 et 1321 pour permettre au gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ et au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ de pénétrer dans les débitmètres 1314 et 1320, respectivement. Puis on ouvre progressivement les valves de sortie 1313 et
20 1319, puis la valve auxiliaire 1309. On règle ainsi les valves d'entrée 1315 et 1321 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ soit de 70:1. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1309 et
25 on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre devienne égale à $133 \cdot 10^{-2}$ Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre
30 de Pirani 1310 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, ainsi que de la fermeture de l'obturateur 1307, on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fré-
35 quence de 13,56 MHz entre l'électrode 1303 et l'obturateur 1307, de manière à déclencher une décharge d'effluves dans

la chambre 1301 pour établir une puissance d'entrée de 60 W. Après que la décharge d'effluves s'est poursuivie pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1304 ainsi que la source
5 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C, puis on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315 et 1321, la valve principale 1312 étant complètement ouverte afin de donner à la pression intérieure de la
10 chambre 1301 une valeur inférieure à 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 et on donne à la pression intérieure de la chambre 1301 une valeur égale à la pression atmosphérique par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, et on retire le substrat. Dans ce cas, l'épais-
15 seur totale des couches est d'environ 9 μm . L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à + 6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie
20 immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 0,8 lux.sec.

Immédiatement après, des révélateurs chargés
25 négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément est reproduite sur du papier de
30 copie par charge d'effluves à + 5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus
35 est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à

- 5,5 kV, pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une exposition de l'image à la lumière, à une intensité de 0,8 lux.s, cette opération étant elle-même suivie immédiatement de l'application en cascade, sur la surface 5 de l'élément, d'un révélateur chargé positivement. Ensuite, par reproduction sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus pris en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation d'image pour électrophotographie a pour caractéristiques une bipolarité, sans dépendance envers la polarité de la charge.

EXAMPLE 45

Des éléments de formation d'image, représentés
par des échantillons n° E1 à E8, sont préparés dans les
mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans
l'exemple 44, sauf que le temps de pulvérisation pour
former la couche intermédiaire sur le substrat de molybdène
est modifié comme indiqué dans le tableau XVIII ci-dessous,
et la formation d'une image est effectuée dans le même
appareil que celui utilisé dans l'exemple 44, pour donner
les résultats indiqués dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

25	N° d'échantillon	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
	Temps de formation de la couche intermédiaire (s)	10	30	50	180	420	600	1000	1200
	Qualité de l'image:								
30	Polarité de charge +	Δ	○	⊙	⊙	⊙	○	Δ	x
	Polarité de charge -	x	Δ	⊙	⊙	⊙	○	Δ	x
	Remarques:								
	Appréciations :	⊙	excellent						
35		○	bon						
		Δ	utilisable en pratique						
		x	mauvais						

Vitesse de déposition
du film de la couche
intermédiaire: 0,1 nm/s.

- 5 Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans
le tableau XVIII, il est nécessaire de former la couche inter-
médiaire à une épaisseur comprise entre 3 et 100 nm.

EXEMPLE 46

- 10 Des éléments de formation d'image pour électro-
photographie, représentés par des échantillons n° E9 à E15,
sont préparés par les mêmes conditions et par les mêmes
opérations que dans l'exemple 44, sauf que le rapport
d'alimentation du gaz $\text{SiH}_4(10)/\text{H}_2$ au gaz N_2 est modifié
comme indiqué dans le tableau XIX, et la formation d'une
image est effectuée par mise en place de l'élément dans le
même appareil que celui utilisé dans l'exemple 44, pour
15 donner les résultats indiqués dans le tableau XIX. Les cou-
ches intermédiaires des seuls échantillons n° E11 à E15
sont analysées par spectroscopie électronique d'Auger pour
donner les résultats indiqués dans le tableau XX.

- 20 Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans
les tableaux XIX et XX, il est souhaitable de former une
couche intermédiaire dans laquelle la valeur x, concernant
le rapport de composition de Si à N, est comprise entre
0,60 et 0,43.

TABLEAU XIX

N° d'échantillon		E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15
SiH ₄ (10)/H ₂ :N ₂ (rapport d'alimentation)		2:1	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
5	Qualité de l'image copiée:							
	Polarité de charge +	x	x	x	Δ	○	○	○
	Polarité de charge -	x	x	x	Δ	⊙	⊙	⊙
Remarques:								
10	Appréciation		⊙	excellent				
			○	bon				
			Δ	utilisable en pratique				
			x	mauvais				

15

TABLEAU XX

N° d'échantillon	E11	E12	E13	E14	E15
x	0,66	0,58	0,50	0,43	0,43

EXEMPLE 47

- 20 Après formation d'une couche intermédiaire dans les mêmes conditions et dans les mêmes opérations que dans l'exemple 44, on ferme la valve 1335 de la bouteille 1336 et la valve 1341 de la bouteille 1342 et on établit dans la chambre 1301 un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Puis on ferme la
- 25 valve auxiliaire 1309, puis les valves de sortie 1331, 1337 et les valves d'entrée 1333, 1339. Ensuite, on ouvre la valve 1317 de la bouteille 1318 contenant du Si₄/H₂ (10) et on règle à 100 kPa la pression affichée par le manomètre de sortie, puis on ouvre progressivement la valve d'entrée
- 30 1315 pour laisser le gaz Si₄/H₂ (10) pénétrer dans le débitmètre 1314. On ouvre ensuite progressivement la valve de sortie 1313, puis la valve auxiliaire 1309.

Ensuite, tout en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1310, on règle l'ouverture de la valve

35 auxiliaire 1309 et on ouvre cette valve jusqu'à ce que la

pression intérieure de la chambre 1301 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1312 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1310 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ferme l'obturateur 1307, puis on met en marche la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer une énergie de fréquence égale à 13,56 MHz entre les électrodes 1307 et 1303, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans la chambre 1301 pour établir une puissance d'entrée de 60 W. La décharge d'effluves est prolongée pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, puis on arrête l'élément chauffant 1304, ainsi que la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence. Après refroidissement du substrat à une température de 100°C, on ferme la valve de sortie 1313 et la valve d'entrée 1315, la valve principale 1312 étant complètement ouverte afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de 133.10^{-5} Pa ou moins. Ensuite, on ferme la valve principale 1312 et on met la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches s'avère être d'environ 9 μm . L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves négatives est de très bonne qualité et très claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

EXEMPLE 48

Après formation d'une couche intermédiaire pendant 1 minute, puis formation d'une couche photoconductrice pendant 5 heures sur un substrat de molybdène, par

les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 44, on arrête la source 1308 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et on ouvre de nouveau les valves de sortie 1331 et 1337, ce qui établit les mêmes conditions que pour la formation de la couche intermédiaire. Puis on met en marche la source d'alimentation en énergie haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 3 W, c'est-à-dire également la même que celle utilisée pour la formation de la couche intermédiaire. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 2 minutes pour former une couche supérieure sur la couche photoconductrice. On arrête ensuite l'élément chauffant 1304 et la source 1308 d'alimentation en énergie haute fréquence et on laisse le substrat refroidir. Lorsque la température du substrat atteint 100°C, on ferme les valves de sortie 1331 et 1337 et les valves d'entrée 1333 et 1339, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre un vide de 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1312 pour ramener la chambre 1301 à la pression atmosphérique par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, de façon que le substrat, sur lequel les différentes couches ont été formées, soit prêt à être retiré.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 44, appareil dans lequel une charge d'effluves est effectuée à + 6 kV pendant 0,2 s, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'irradiation de l'image lumineuse s'effectue à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière et à une intensité de 1,0 lux.s.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément, de manière que l'on obtienne une bonne image sur la surface de l'élément. Lorsque l'image révélée sur l'élément est reproduite sur du papier de copie par décharge d'effluves à + 5,0 kV, on obtient une image claire, très dense, ayant un excellent pouvoir de résolution et une bonne reproductibilité de gradation. De même, une bonne image est obtenue par combinaison d'une charge d'effluves à - 5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement.

EXEMPLE 49

Après formation d'une couche intermédiaire pendant 1 minute sur un substrat de molybdène, dans des conditions et par des opérations analogues à celles de l'exemple 44, on établit dans la chambre de déposition un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa, puis on introduit dans cette chambre du gaz SiF_4/H_2 (10) par les mêmes opérations que dans l'exemple 44. Ensuite, sous la pression de 100 kPa d'un gaz (affichée sur le manomètre de sortie 1322), provenant, par l'intermédiaire de la valve d'entrée 1321, de la bouteille 1324 de B_2H_6 (500)/ H_2 , on règle la valve d'entrée 1321 et la valve de sortie 1319 afin de déterminer l'ouverture de cette valve de sortie 1319 pour que la valeur affichée sur le débitmètre 1320 puisse être égale à 1/15e du débit d'écoulement de SiF_4/H_2 (10), cette opération étant suivie d'une stabilisation.

Ensuite, l'obturateur 1307 étant fermé et la source 1308 d'alimentation en énergie haute fréquence étant en marche, la décharge d'effluves reprend. La puissance d'entrée appliquée est ainsi de 60 W. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 4 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice sur la couche intermédiaire. On arrête ensuite l'élément chauffant 1304 et la source 1308 d'alimentation en énergie haute fréquence et, après refroidissement du substrat à 100°C, on ferme les valves de sortie 1313 et 1319 et les valves d'entrée 1315

et 1321, la valve principale 1312 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1301 un vide de 133.10^{-5} Pa. On met ensuite la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, avec fermeture de la valve principale 1312. Dans ces conditions, on retire le substrat sur lequel les couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 10 μm .

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 44. L'image formée par décharge d'effluves positives est excellente et claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves négatives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple s'avère être dépendant de la polarité de la charge.

EXEMPLE 50

Après formation d'une couche intermédiaire pendant 1 minute sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 44, on établit dans la chambre de déposition un vide de $666,5.10^{-7}$ Pa et on introduit dans cette chambre 1301 du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$, par les mêmes opérations que dans l'exemple 44. Puis, sous la pression du gaz PF_5 dilué à 250 ppm en volume avec du H_2 ($\text{PF}_5(250)/\text{H}_2$; pureté: 99,999%) provenant de la bouteille 1330 par l'intermédiaire de la valve 1327 d'entrée, sous une pression de 100 kPa (affichée au manomètre de sortie 1328), on règle la valve d'entrée 1327 et la valve de sortie 1325 afin que l'ouverture de cette valve de sortie 1325 soit déterminée pour que la valeur affichée par le débitmètre 1326 soit égale à 1/60e du débit d'écoulement du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

Ensuite, l'obturateur 1307 étant fermé, on remet en marche la source 1308 d'alimentation en énergie haute

fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée appliquée est de 60 W. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 4 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice sur la couche intermédiaire. On arrête l'élément chauffant 1304 et la source 1308 d'alimentation en énergie haute fréquence et, après refroidissement du substrat à 100°C, on ferme les valves de sortie 1313 et 1325 et les valves d'entrée 1315 et 1327, la valve principale 1312 étant complètement ouverte afin d'établir dans la chambre un vide de 133.10^{-5} Pa. Puis on met la chambre 1301 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1311, avec fermeture de la valve principale 1312, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches formées est d'environ 11 μm .

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 44. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves négatives est d'excellente qualité et extrêmement claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image obtenu dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

EXEMPLE 51

A la place du substrat de molybdène, on utilise du verre "Corning 7059" (carré de 4 x 4 cm, 1 mm d'épaisseur, poli sur ses deux surfaces), ayant des surfaces nettoyées dont l'une est recouverte d'un revêtement ITO de 100 nm d'épaisseur, appliqué par le procédé de déposition de vapeur par faisceau électronique, cet élément étant placé sur le support 1303, dans le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 44 (figure 13), avec la surface à revêtement ITO tournée vers le haut.

La bouteille 1342 de gaz N_2 est également remplacée par une bouteille contenant du gaz NH_3 dilué avec du H_2 à 10% en volume {désigné ci-après $NH_3(10)/H_2$ }. Le rapport d'alimentation de $SiH_4(10)/H_2$ à $NH_3(10)/H_2$ pour former la couche intermédiaire est réglé à 1:20. Dans des conditions par ailleurs identiques à celles de l'exemple 47, on forme sur le substrat ITO la couche intermédiaire et la couche photoconductrice, puis l'élément de formation d'image ainsi préparé est retiré de la chambre de déposition 1301. Un essai de formation d'image est effectué par mise en place de cet élément dans un appareil d'essai de charge et d'exposition à la lumière, analogue à celui utilisé dans l'exemple 44. Le résultat est une image révélée de très bonne qualité, de contraste élevé, obtenue sur du papier de copie par combinaison d'une charge d'effluves à - 5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement.

EXEMPLE 52

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 44, on prépare 9 échantillons d'éléments de formation d'image sur lesquels des couches photoconductrices sont formées. Ensuite, sur la couche photoconductrice de chacun de ces échantillons, on forme une couche supérieure dans diverses conditions A à I indiquées dans le tableau XXI, pour préparer 9 échantillons (échantillons n° E16 à E24) portant des couches supérieures correspondantes.

Pour former la couche supérieure A par le procédé de pulvérisation, on remplace la cible 1305 par une cible de silicium polycristallin partiellement revêtue d'une cible de graphite, et on remplace en outre la bouteille 1342 de gaz N_2 par une bouteille de gaz Ar, alors que, pour former la couche supérieure E, on remplace la cible par une cible de Si_3N_4 et la bouteille 1342 de gaz N_2 par une bouteille contenant du gaz N_2 dilué à 50% avec Ar.

Pour former la couche supérieure B par le procédé

- à décharge d'effluves, on remplace la bouteille 1324 de gaz $B_2H_6(500)/H_2$ par une bouteille de gaz C_2H_4 dilué avec H_2 à 10% en volume; pour former la couche supérieure C, on remplace la bouteille 1324 de gaz $B_2H_6(500)/H_2$ par une
- 5 bouteille de $Si(CH_3)_4$ dilué à 10% en volume avec H_2 ; pour former la couche supérieure D, on remplace la bouteille 1324 de gaz $B_2H_6(50)/H_2$ par une bouteille de gaz $C_2H_4(10)/H_2$ de même que pour la formation de la couche supérieure B; pour former la couche supérieure G, on remplace la bou-
- 10 teille 1330 de gaz $PH_5(250)/H_2$ par la bouteille de gaz NH_3 dilué avec H_2 à 10% en volume; et pour former la couche supérieure I, on remplace la bouteille 1330 de gaz $PF_5(250)/H_2$ par la bouteille de gaz NH_3 dilué à 10% en volume avec $H_2\{NH_3(10)/H_2\}$.
- 15 Chacun des 9 éléments de formation d'image ainsi préparés, portant respectivement les couches supérieures A à I, est utilisé pour former une image visible et pour reproduire cette image sur du papier de copie, de même que dans l'exemple 44. On obtient alors une image
- 20 révélée très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

T A B L E A U XXI

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
E16	A	Cible de Si polycris- tallin ; cible de graphite	Si:C = 1:9 (rapport de surfaces)	100	12
E17	B	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) ; C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	3	12
E18	C	Si(CH ₃) ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	-	3	12
E19	D	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	60	12
E20	E	Cible de Si ₃ N ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	100	20

T A B L E A U XXI (Suite)

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
E21	F	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) N ₂	SiH ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:10	Effluves 3	12
E22	G	SiH ₂ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiH ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:2	Effluves 3	12
E23	H	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) N ₂	SiF ₄ /H ₂ :N ₂ = 1:90	Effluves 60	12
E24	I	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.) NH ₃ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	SiF ₄ /H ₂ :NH ₃ /H ₂ = 1:20	Effluves 60	12

EXEMPLE 53

A l'aide d'un appareil tel que montré sur la figure 14, placé dans une chambre propre qui a été complètement blindée, on prépare un élément de formation d'image pour électrophotographie par les opérations suivantes.

Un substrat 1409 de molybdène, ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et d'une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élément 1402 de support placé dans une position prédéterminée à l'intérieur d'une chambre 1401 de déposition. Le substrat 1409 est chauffé par un élément chauffant 1408, situé à l'intérieur de l'élément 1403 de support, avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière du substrat par un thermocouple alumel-chromel. Puis, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre complètement la valve principale 1410 afin de décharger le gaz de la chambre 1401 jusqu'à ce qu'un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa soit fait dans cette dernière. Ensuite, on élève la tension d'entrée de l'élément chauffant 1408 en faisant varier sa tension d'alimentation, tout en détectant la température du substrat jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C .

On ouvre ensuite complètement la valve supplémentaire 1440, puis les valves de sortie 1425, 1426 et 1427 et les valves d'entrée 1420-2, 1421 et 1422 afin de dégazer suffisamment les débitmètres 1416, 1417 et 1418 pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1440 et des valves 1425, 1426, 1427, 1420-2, 1421 et 1422, on ouvre la valve 1430 de la bouteille 1411 contenant du gaz SiF_4 (pureté: 99,999%) avec une teneur en H_2 de 10% en volume {désigné ci-après " $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ " } et la valve 1431 de la bouteille 1412 contenant du gaz N_2 (pureté: 99,999%) pour régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1435 et 1436. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1420-2 et 1421 pour

permettre au gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ et au gaz N_2 de pénétrer dans les débitmètres 1416 et 1417, respectivement. On ouvre ensuite progressivement les valves de sortie 1425 et 1426, puis la valve auxiliaire 1440. On règle les valves d'entrée 5 1420-2 et 1421 de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ au gaz N_2 soit de 1:90. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la cham- 10 bre 1401 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1401 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisa- 15 tion de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fréquence de 13,56 MHz à la bobine 1443 d'induction pour déclencher ainsi une décharge d'effluves dans la chambre 20 1401 au niveau de la bobine (partie supérieure de la chambre) afin d'établir une puissance d'entrée de 60 W. Les conditions ci-dessus sont maintenues pendant 1 minute pour déposer une couche intermédiaire sur le substrat.

Ensuite, la source 1442 d'alimentation en énergie 25 à haute fréquence étant arrêtée pour interrompre la décharge d'effluves, on ferme les valves de sortie 1425 et 1426, et on ouvre la valve 1432 de la bouteille 1413 contenant du gaz B_2H_6 dilué avec H_2 à 500 ppm en volume {désigné ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ "} pour régler à 100 kPa la pression 30 affichée par le manomètre de sortie 1437, et on ouvre ensuite progressivement la valve d'alimentation 1422 pour permettre au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ de pénétrer dans le débitmètre 1418. On ouvre ensuite progressivement la valve de sortie 1427. On règle les valves d'entrée 1420-2 et 1422 35 de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ au gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ soit de 1:70. Ensuite, de même que

pour la formation de la couche intermédiaire, on règle les ouvertures de la valve auxiliaire 1440 et de la valve principale 1410 afin que le manomètre de Pirani indique 66,5 Pa, cette opération étant suivie d'une stabilisation.

5 Puis on met en marche la source d'alimentation en énergie haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 60 W, c'est-à-dire la même que précédemment.

10 Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1408 ainsi que la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C, puis on ferme les valves de sortie 1425 et 1427 et les valves d'entrée 1420-2 et 15 1422, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin de donner à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur inférieure à 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1410 et on donne à la pression intérieure de la chambre une valeur égale à la pression atmosphérique 20 par l'intermédiaire de la valve de fuite 1443, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 9 μm . L'élément de formation d'image pour élec-
25 trophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à + 6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. Cette image est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à un dosage de 0,8 lux.s.
30

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de 35 formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur cet élément est reproduite sur le papier de

copie par charge d'effluves à + 0,5 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

5 Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à - 5,5 kV, pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une exposition de l'image à la lumière à une intensité de
10 0,8 lux.s, cette opération étant elle-même suivie immédiatement de l'application en cascade sur la surface de l'élément d'un révélateur chargé positivement. Ensuite, par reproduction sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

15 Ainsi qu'il ressort des résultats ci-dessus, l'élément de formation d'image pour électrophotographie obtenu dans cet exemple présente les caractéristiques d'un élément de formation d'image à bipolarité, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

20 EXEMPLE 54

 Des éléments de formation d'image, représentés par des échantillons n° F1 à F8 dans le tableau XXII, sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans l'exemple 53, sauf que le temps de maintien
25 de la décharge d'effluves pour former la couche intermédiaire sur le substrat de molybdène est modifié comme indiqué dans le tableau XXII ci-dessous, et la formation d'image est effectuée par mise en place dans le même appareil que celui de l'exemple 53 pour donner les résultats indiqués
30 dans le tableau XXII.

N° d'échantillon	F1	F2	<u>F3</u>	<u>F4</u>	<u>F5</u>	<u>F6</u>	<u>F7</u>	<u>F8</u>
------------------	----	----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Temps de formation 10		30	50	180	420	600	1000	1200
de la couche intermédiaire (s)								
5	Qualité de l'image:							
	Polarité de charge +	Δ	○	⊙	⊙	⊙	○	Δ x
	Polarité de charge -	x	Δ	⊙	⊙	⊙	○	Δ x
Remarques								
10	Appréciations: ⊙ excellent							
	○ bon							
	Δ utilisable en pratique							
	x mauvais							
15	Vitesse de déposition du film de la couche intermédiaire:							
	0,1 nm/s							

Ainsi qu'il ressort des résultats donnés dans le tableau XXII, il est nécessaire de former la couche intermédiaire à une épaisseur de l'ordre de 3 à 100 nm.

EXAMPLE 55

Des éléments de formation d'image pour électro-
photographie, représentés par des échantillons n° F9 à F15,
sont préparés dans les mêmes conditions et par les mêmes
opérations que dans l'exemple 53, sauf que le rapport d'alimentation du gaz SiF_4/H_2 (10) au gaz N_2 est modifié comme
indiqué dans le tableau XXIII ci-dessous et la formation d'une
image est effectuée par mise en place des éléments dans le
même appareil que dans l'exemple 53 pour donner les résultats indiqués dans le tableau XXIII. Les couches intermédiaires
des seuls échantillons n° F11 à F15 sont analysées par
spectroscopie électronique d'Auger pour donner les résultats indiqués dans le tableau XXIV.

Ainsi qu'il ressort des résultats des tableaux XXIII et XXIV, pour atteindre les objectifs de l'invention, il est nécessaire de former la couche intermédiaire de manière que le rapport de composition x de Si à N puisse être compris entre 0,43 et 0,60.

TABLEAU XXIII

N° d'échantillon	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
10 SiF ₄ /H ₂ (10):N ₂ (rapport d'alimentation)	1:10	1:30	1:50	1:70	1:80	1:90	1:100
Qualité de l'image copiée:							
Polarité de charge +	x	x	x	Δ	⊙	⊙	○
15 Polarité de charge -	x	x	x	Δ	⊙	⊙	○
Remarques:							
Appréciations:	⊙	excellent					
	○	bon					
20	Δ	utilisable en pratique					
	x	mauvais					

TABLEAU XXIV

N° d'échantillon	F11	F12	F13	F14	F15
25	0,66	0,58	0,51	0,43	0,43

EXEMPLE 56

Le substrat de molybdène est placé de la même manière que dans l'exemple 53, et un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa est établi dans la chambre 1401 de déposition par décharge d'effluves montrée sur la figure 14. Après que la température du substrat a été maintenue à 200°C, on établit un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa, par les mêmes opérations que dans l'exemple 53, dans les circuits d'alimentation en gaz SiF₄/H₂(10) et N₂. Puis on ferme la valve auxiliaire 1440, les

valves de sortie 1425 et 1426 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421, puis on ouvre la valve 1430 de la bouteille 1411 de gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ et la valve 1431 de la bouteille de gaz N_2 afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1435 et 1436. On ouvre ensuite progressivement les valves d'entrée 1420-2 et 1421 pour permettre au gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ et au gaz N_2 de pénétrer dans les débitmètres 1416 et 1417, respectivement. Ensuite, on ouvre progressivement les valves de sortie 1425 et 1426, puis on ouvre la valve auxiliaire 1440. On règle les valves d'entrée 1420-2 et 1421 de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ au gaz N_2 soit de 1:90. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 et on ouvre cette valve 1440 jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1401 devienne égale à 133.10^{-2} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1401 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Après que l'alimentation en gaz s'est stabilisée pour établir une pression intérieure constante dans la chambre et que la température du substrat s'est stabilisée à 200°C, on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence, de même que dans l'exemple 53, pour déclencher une décharge d'effluves à une puissance d'entrée de 60 W, laquelle condition est maintenue pendant 1 minute pour former une couche intermédiaire sur le substrat. Ensuite, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme la valve de sortie 1426. Puis, par les mêmes opérations que pour la formation de la couche photoconductrice dans l'exemple 53, hormis l'absence complète d'écoulement de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$, on introduit du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ dans la chambre 1401.

Ensuite, on met en marche la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 60W, de même que précédemment. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 5 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1408 ainsi que la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C; puis on ferme la valve de sortie 1425 et les valves d'entrée 1420-2 et 1421, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, ce qui donne à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur inférieure à 133.10^{-5} Pa. On ferme ensuite la valve principale 1410 et on donne à la pression intérieure de la chambre une valeur égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et on retire le substrat sur lequel chacune des couches a été formée. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 15 μm .

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est utilisé pour la formation d'une image sur du papier de copie, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 53. L'image formée par décharge d'effluves négatives est excellente et claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple s'avère être dépendant de la polarité de la charge.

EXEMPLE 57

Après formation d'une couche intermédiaire pendant 1 minute sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 53, on arrête la source 1442 d'alimentation en énergie haute fréquence pour interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme la valve de sortie 1426 et on ouvre la valve 1433 de la bouteille 1414 contenant du gaz PH_3 dilué à 250 ppm en volume avec H_2 {désigné ci-après " $\text{PH}_3(250)/\text{H}_2$ "} et on règle à 100 kPa la pression affichée

par le manomètre de sortie 1438. On ouvre ensuite progressivement la valve d'alimentation 1423 pour laisser le gaz $\text{PH}_3(250)/\text{H}_2$ pénétrer dans le débitmètre 1419. On ouvre ensuite progressivement la valve de sortie 1428. Les valves d'alimentation 1420-2 et 1423 sont ainsi réglées de manière que le rapport d'alimentation du gaz $\text{PH}_3(250)/\text{H}_2$ au gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ puisse être de 1:60.

Ensuite, on règle les ouvertures de la valve auxiliaire 1440 et de la valve principale 1410 et on les stabilise, de même que pour la formation de la couche intermédiaire, jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Puis on remet en marche la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne avec une puissance d'entrée de 60W. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 4 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1408 ainsi que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence, on laisse le substrat refroidir à 100°C, puis on ferme les valves de sortie 1425 et 1428 et les valves d'entrée 1420-2, 1421 et 1423, la valve principale 1410 étant complètement ouverte, afin de donner à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur inférieure à 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1410 et on donne à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 11 μm .

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie. Le résultat est que l'image formée par une décharge d'effluves négatives est de très bonne qualité et très claire par rapport à celle formée par une décharge d'effluves positives. Ce résultat montre que l'élément de formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge.

Exemple 58

On forme la couche intermédiaire et la couche photoconductrice sur le substrat de molybdène, dans les mêmes conditions et par les mêmes opérations que dans

- 5 l'exemple 53, hormis que, après formation de la couche intermédiaire sur le substrat de molybdène, on fait passer à 1:15 le rapport d'alimentation du gaz $B_2H_6(500)/H_2$ au gaz $SiF_4/H_2(10)$ pour former la couche photoconductrice.

- 10 L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est soumis à un essai de formation d'image sur du papier de copie. Le résultat est que l'image formée par décharge d'effluves positives est de bonne qualité et très claire par rapport à celle formée par décharge d'effluves négatives. Ce résultat montre que l'élément de
- 15 formation d'image préparé dans cet exemple dépend de la polarité de la charge. Cependant, la dépendance envers la polarité de la charge est opposée à celle des éléments de formation d'image obtenus dans les exemples 56 et 57.

Exemple 59

- 20 Après formation d'une couche intermédiaire pendant une minute, puis formation d'une couche photoconductrice pendant 5 heures sur un substrat de molybdène, par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 53, on arrête la source 1442 d'alimentation en
- 25 énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. Dans ces conditions, on ferme la valve 1427 de sortie et on ouvre la valve 1426 de sortie afin d'établir de nouveau les mêmes conditions que pour la formation de la couche intermédiaire. Puis on met en marche la source
- 30 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 60W, c'est-à-dire également la même que pour la formation de la couche intermédiaire. Ainsi, la décharge d'effluves est prolongée pendant 2 minutes pour former une
- 35 couche supérieure sur la couche photoconductrice. Puis on arrête l'élément chauffant 1408 et la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence et on laisse le substrat refroidir. Lorsque la température du substrat

atteint 100°C, on ferme les valves de sortie 1425 et 1426 et les valves d'entrée 1420-2, 1421 et 1422, la valve principale étant complètement ouverte, ce qui établit dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1410 afin de ramener la chambre 1401 à l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées.

L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans le même appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière que celui utilisé dans l'exemple 53, appareil dans lequel une charge d'effluves est effectuée à +6 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'irradiation de l'image lumineuse s'effectue à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément, et on obtient alors une bonne image révélée sur la surface de l'élément. Lorsque l'image révélée sur cet élément est reproduite sur du papier de copie par décharge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire et très dense, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation. De même, une bonne image est obtenue par combinaison d'une charge d'effluves à -5,5 kV et d'un révélateur chargé positivement.

Exemple 60

Un substrat portant un revêtement ITO sur l'une de ses surfaces, ce revêtement ayant une épaisseur de 100 nanomètres et étant déposé par le procédé de déposition de vapeur par faisceau électronique, est placé sur l'élément 1403 de support, dans le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 53 (figure 14), la surface à revêtement ITO étant tournée vers le haut. Ensuite, par les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple 53, on établit dans la chambre 1401 de déposition par décharge d'effluves

un vide de $666,5 \cdot 10^{-6}$ Pa, et on maintient la température du substrat à 150°C . Puis on ouvre complètement la valve auxiliaire 1440, puis les valves de sortie 1425, 1427 et 1429 et les valves d'entrée 1420-2, 1422 et 1424 afin

5 d'effectuer un dégazage suffisant, également dans les débitmètres 1416, 1418 et 1420-1, pour y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 140 et des valves 1426, 1427, 1429, 1417, 1418 et 1420-2, on ouvre la valve 1434 de la bouteille 1415 contenant du NH_3 dilué avec H_2 à 10 %

10 en volume [désigné ci-après " $\text{NH}_3(10)/\text{H}_2$ "; pureté : 99,999%] et la valve 1430 de la bouteille 1411 de gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie. Puis on ouvre progressivement les valves d'entrée 1420-2 et 1424 pour permettre au gaz

15 $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ et au gaz $\text{NH}_3(10)/\text{N}_2$ de pénétrer, respectivement, dans les débitmètres 1416 et 1420-1. La valve auxiliaire 1440 est ensuite ouverte progressivement. On règle les valves d'entrée 1420-2 et 1424 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ au gaz $\text{NH}_3(10)/\text{H}_2$ soit

20 de 1:20. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1441, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1440 et on ouvre cette valve 1440 jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1401 devienne égale à $133 \cdot 10^{-2}$ Pa. Après que la pression intérieure de la chambre 1401 s'est

25 stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1410 afin d'en réduire l'ouverture jusqu'à ce que la manomètre de Pirani 1441 indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on met en marche la source 1442 d'alimen-

30 tation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer une énergie à une fréquence de 13,56 MHz à la bobine 1443 d'induction, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans la chambre 1401, au niveau de la bobine (partie supérieure de la chambre) pour établir une puissance d'entrée de 60W.

35 Les conditions ci-dessus sont maintenues pendant une minute pour déposer une couche intermédiaire sur le substrat. Puis, la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence étant arrêtée pour interrompre la décharge d'effluves, on

ferme la valve de sortie 1429 et la valve d'entrée 1424, cette opération étant suivie d'une manoeuvre de valves analogue à celle effectuée pour former la couche intermédiaire, afin de régler la pression intérieure de la

5 chambre 1401 à 66,5 Pa.

Ensuite, on met en marche la source d'alimentation en énergie à haute fréquence afin que la décharge d'effluves reprenne. La puissance d'entrée est de 60W, c'est-à-dire la même que celle utilisée pour la formation

10 de la couche intermédiaire. La décharge d'effluves est ainsi prolongée pendant 3 heures supplémentaires pour former une couche photoconductrice, puis l'élément chauffant 1408 est arrêté, de même que la source 1442 d'alimentation en énergie à haute fréquence. Après refroidissement du

15 substrat à une température de 100°C, on ferme la valve de sortie 1425 et les valves d'entrée 1420-2 et 1424, la valve principale 1410 étant complètement ouverte afin d'établir dans la chambre 1401 un vide de 133.10^{-5} Pa ou moins. On ferme ensuite la valve principale 1410 et on

20 donne à la pression intérieure de la chambre 1401 une valeur égale à celle de l'atmosphère par l'intermédiaire de la valve de fuite 1444, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches s'avère être d'environ 9 μm . L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une

25 charge d'effluves est effectuée à -5,5 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une

30 mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière et à une intensité de 1,0 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés

35 positivement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image

révélée sur cet élément est reproduite sur du papier de copie par charge d'effluves à $-5,0$ kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Exemple 61

A l'aide d'un appareil montré sur la figure 17, on forme une couche intermédiaire sur un substrat de molybdène par les opérations décrites ci-après.

Un substrat 1702 de molybdène, ayant la forme d'un carré de 10 cm de côté et une épaisseur de 0,5 mm, dont la surface a été nettoyée, est fixé fermement sur un élément 1706 de support placé dans une position prédéterminée à l'intérieur d'une chambre 1701 de déposition. Le substrat 1702 est chauffé par un élément chauffant 1707, disposé à l'intérieur de l'élément 1706 de support, avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée directement sur la face arrière du substrat par un thermocouple alumel-chromel. Puis, après confirmation de la fermeture de toutes les valves de l'appareil, on ouvre complètement la valve principale 1729 et on établit un vide de $666,5 \cdot 10^6$ Pa. Puis on élève la tension d'entrée de l'élément chauffant 1707 en faisant varier sa tension d'alimentation, tout en détectant la température du substrat jusqu'à ce qu'elle se stabilise à la valeur constante de 200°C .

Ensuite, on ouvre complètement la valve auxiliaire 1727, puis les valves effluentes 1718, 1719 et 1720 et les valves d'alimentation 1715, 1716 et 1717 pour dégazer suffisamment les débitmètres 1724, 1725 et 1726 afin d'y établir le vide. Après fermeture de la valve auxiliaire 1727 et des valves 1718, 1719, 1720, 1715, 1716 et 1711, on ouvre la valve 1713 de la bouteille 1710 contenant du gaz SiF_4 (pureté : 99,999 %) et la valve 1712 de la bouteille 1709 de gaz Ar afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1722 et 1721, puis on ouvre progressivement les valves d'alimentation 1716 et 1715 pour permettre au gaz SiF_4 et au gaz Ar de pénétrer dans les débitmètres 1725 et 1724, respectivement. On ouvre ensuite

progressivement les valves de sortie 1719 et 1718, puis on ouvre la valve auxiliaire 1727. On règle les valves d'entrée 1716 et 1715 de manière que le rapport d'alimentation du gaz SiF_4 au gaz Ar soit de 1:20. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1730, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1727 et on ouvre cette valve 1727 jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1701 devienne égale à 133.10^{-4} Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1701 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1729 pour en réduire l'ouverture jusqu'à ce que le manomètre de Pirani 1730 indique 133.10^{-2} Pa.

L'obturateur 1708 étant ouvert par manoeuvre de sa tige 1703 de commande et la stabilisation des débitmètres 1725 et 1724 étant confirmée, on met en marche la source 1731 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer un courant alternatif d'une fréquence de 13,56 MHz et correspondant à une puissance de 100W entre la cible 1704 de silicium polycristallin de haute pureté Si_3N_4 et l'élément 1706 de support. Dans ces conditions, une couche intermédiaire est formée en même temps que les conditions d'équilibre sont respectées afin de maintenir une décharge stable. Ainsi, la décharge est prolongée pendant 2 minutes pour former une couche intermédiaire constituée de $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:F}$. Puis on arrête la source 1731 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'interrompre la décharge d'effluves. On ferme les valves 1712 et 1713 des bouteilles, la valve principale 1729 étant complètement ouverte, afin d'établir dans la chambre 1701 et dans les débitmètres 1724 et 1725 un vide de 133.10^{-5} Pa, cette opération étant suivie de la fermeture de la valve auxiliaire 1725, des valves effluentes 1718 et 1719 et des valves d'alimentation 1715 et 1716. Ensuite, on remplace la bouteille 1710 de gaz SiF_4 par la bouteille de gaz SiF_4 (99,999 %) contenant 10 % en volume de H_2 [désigné ci-après " SiF_4/H_2 (10)"] 7. Après ouverture de la valve 1716 d'alimentation, de la valve de sortie 1719 et de la valve auxiliaire 1727 pour établir dans la chambre 1701 un

vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa, on ferme la valve d'alimentation 1716 et la valve de sortie 1719 et on ouvre la valve 1713 de la bouteille 1710 afin de régler à 100 kPa la pression affichée par le manomètre de sortie 1722, puis on ouvre

5 progressivement la valve d'alimentation 1716 pour laisser le gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ pénétrer dans le débitmètre 1725. On ouvre ensuite progressivement la valve de sortie 1719. Puis on ouvre la valve 1714 de la bouteille 1711 contenant du gaz B_2H_6 dilué à 500 ppm en volume avec H_2 [désigné

10 ci-après " $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ "_] et, en réglant à 100 kPa la valeur affichée par le manomètre de sortie 1723, on ouvre progressivement la valve d'alimentation 1717 pour permettre au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ de pénétrer dans le débitmètre 1726. Ensuite, on ouvre progressivement la valve de sortie 1720,

15 puis la valve auxiliaire 1727. On règle ainsi les valves d'alimentation 1716 et 1717 afin que le rapport d'alimentation du gaz $\text{SiF}_4/\text{H}_2(10)$ au gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ puisse être de 70:1. Ensuite, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1730, on règle les ouvertures de la valve supplé-

20 mentaire 1727 et de la valve principale 1729 et on les réduit jusqu'à ce que le manomètre de Pirani indique 66,5 Pa. Après confirmation de la stabilisation de l'alimentation en gaz et de la pression intérieure, on ferme l'obturateur 1708 (qui est également une électrode) en manoeuvrant sa

25 tige 1703, puis on met en marche la source 1737 d'alimentation en énergie à haute fréquence afin d'appliquer de l'énergie à une fréquence de 13,56 MHz entre l'électrode 1707 et l'obturateur 1708, ce qui déclenche une décharge d'effluves dans la chambre 1701 pour établir une puissance

30 d'entrée de 60W. Après que la décharge d'effluves s'est prolongée pendant 3 heures pour former une couche photoconductrice, on arrête l'élément chauffant 1707 et on laisse le substrat refroidir à 100°C , puis on ferme les valves de sortie 1719 et 1720 et les valves d'entrée 1715,

35 1716 et 1717, la valve principale 1729 étant complètement ouverte, ce qui établit la pression intérieure de la chambre 1701 à moins de $133 \cdot 10^{-5}$ Pa. On ferme ensuite la valve principale 1729 et on donne à la pression intérieure de la

chambre 1701 une valeur égale à la pression atmosphérique par l'intermédiaire de la valve de fuite 1728, et on retire le substrat sur lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce cas, l'épaisseur totale des couches est
5 d'environ 9 μm . L'élément de formation d'image pour électrophotographie ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'effluves est effectuée à +6,0 kV pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement par irradiation par une
10 image lumineuse. L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai du type transparent, avec une lampe au tungstène comme source de lumière, à un dosage de 0,8 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés
15 négativement (contenant un agent de virage et un support) sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin que l'on obtienne une bonne image révélée sur la surface de l'élément de formation d'image pour électrophotographie. Lorsque l'image révélée sur l'élément est reproduite sur
20 du papier de copie par charge d'effluves à +5,0 kV, on obtient une image claire, de haute densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Ensuite, l'élément de formation d'image ci-dessus
25 est soumis à une charge d'effluves au moyen d'un appareil expérimental de charge et d'exposition à la lumière, à -5,5 kV, pendant 0,2 seconde, suivie immédiatement d'une exposition à la lumière, à une intensité de 0,8 lux.seconde, cette opération étant elle-même suivie immédiatement de
30 l'application en cascade, sur la surface de l'élément, d'un révélateur chargé positivement. Ensuite, par reproduction sur du papier de copie et fixage, on obtient une image très claire.

Ainsi qu'il ressort du résultat ci-dessus pris
35 en combinaison avec le résultat précédent, l'élément de formation d'image pour électrophotographie présente une caractéristique de bipolarité, sans dépendance envers la polarité de la charge.

Exemple 62

Après formation d'une couche intermédiaire par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 61, pendant 2 minutes, on arrête la source 1731 d'alimentation en énergie à haute fréquence et l'élément chauffant 1707, et on ferme les valves de sortie 1718 et 1719 et les valves d'entrée 1715 et 1716. Lorsque la température du substrat atteint 100°C, on ferme la valve auxiliaire 1727 et la valve principale 1729. On ouvre ensuite la valve de fuite 1728 pour mettre à l'atmosphère la chambre 1701 de déposition. Dans ces conditions, la cible 1704 de Si_3N_4 à haute pureté est remplacée par une cible de silicium polycristallin à haute pureté.

Ensuite, la valve de fuite 1728 étant fermée, on établit dans la chambre 1701 de déposition un vide de $666,5 \cdot 10^{-7}$ Pa, puis on ouvre la valve auxiliaire 1727 et les valves de sortie 1718 et 1719 afin d'effectuer un vide complet dans les débitmètres 1724 et 1725, cette opération étant suivie de la fermeture des valves effluentes 1718 et 1719 et de la valve auxiliaire 1727. On maintient de nouveau le substrat 1702 à 200°C en mettant en marche l'élément chauffant 1707, et on ouvre la valve 1713 de la bouteille 1710 contenant du gaz SiF_4 (pureté : 99,999 %) et la valve 1712 de la bouteille 1709 de gaz Ar, afin de régler à 100 kPa les pressions affichées par les manomètres de sortie 1722 et 1721. On ouvre progressivement les valves d'entrée 1716 et 1717 pour permettre au gaz SiF_4 au gaz Ar de pénétrer dans les débitmètres 1725 et 1724, respectivement, et on ouvre progressivement la valve auxiliaire 1727. On règle ainsi les valves d'entrée 1716 et 1717 afin que le rapport d'alimentation du gaz SiF_4 au gaz Ar soit de 1:20. Puis, en surveillant attentivement le manomètre de Pirani 1730, on règle l'ouverture de la valve auxiliaire 1727 et on ouvre cette dernière jusqu'à ce que la pression intérieure de la chambre 1701 devienne égale à $133 \cdot 10^{-4}$ Pa. Une fois que la pression intérieure de la chambre 1701 s'est stabilisée, on ferme progressivement la valve principale 1729 en réduisant son ouverture jusqu'à ce que la mano-

mètre de Pirani 1730 indique 133.10^{-2} Pa.

Après confirmation de la stabilisation des débit-
mètres 1725 et 1724 et l'obturateur 1708 étant ouvert, on
met en marche la source 1731 d'alimentation en énergie à
5 haute fréquence afin d'appliquer un courant alternatif
d'une fréquence de 13,56 MHz, correspondant à une puissance
de 100W, entre la cible 1704 de silicium polycristallin à
haute pureté et l'élément 1706 de support. En maintenant
les conditions d'équilibre pour entretenir une décharge
10 stable, on forme la couche. La décharge est ensuite pro-
longée pendant 3 heures pour former une couche photoconduc-
trice. Ensuite, on arrête l'élément chauffant 1707 et la
source 1731 d'alimentation en énergie à haute fréquence.
Lorsque la température du substrat atteint 100°C, on ferme
15 les valves de sortie 1718 et 1719 et les valves d'entrée
1715 et 1716, en ouvrant complètement la valve principale
1729 afin d'établir dans la chambre 1701 un vide inférieur
à 133.10^{-5} Pa. Puis on ferme la valve principale 1729 et
on met à l'atmosphère la chambre 1701 par l'intermédiaire
20 de la valve de fuite 1728, et on retire le substrat sur
lequel les différentes couches ont été formées. Dans ce
cas, l'épaisseur totale des couches est d'environ 9 μm .
L'élément de formation d'image pour électrophotographie
ainsi préparé est placé dans un appareil expérimental de
25 charge et d'exposition à la lumière, et une charge d'efflu-
ves est effectuée à -5,5 kV pendant 0,2 seconde, suivie
immédiatement d'une irradiation par une image lumineuse.
L'image lumineuse est irradiée à travers une mire d'essai
du type transparent, avec une lampe au tungstène comme
30 source de lumière, à une intensité de 0,8 lux.seconde.

Immédiatement après, des révélateurs chargés
positivement (contenant un agent de virage et un support)
sont appliqués en cascade sur la surface de l'élément afin
que l'on obtienne une image révélée de bonne qualité sur
35 l'élément de formation d'image pour électrophotographie.
Lorsque l'image révélée sur l'élément pour électrophoto-
graphie est reproduite sur du papier de copie par charge
d'effluves à +6,0 kV, on obtient une image claire, de haute

densité, ayant un excellent pouvoir de résolution ainsi qu'une bonne reproductibilité de gradation.

Exemple 63

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 53, on prépare 7 échantillons d'éléments de formation d'image, fixés chacun, avec la couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément 1706 de support d'un appareil montré sur la figure 17, afin de constituer un substrat 1702.

Ensuite, sur la couche photoconductrice de chacun de ces échantillons, on forme une couche supérieure dans diverses conditions A à G indiquées dans le tableau XXV pour préparer 7 échantillons (échantillons N° F16 à F22) comportant des couches supérieures correspondantes.

Pour former la couche supérieure A par le procédé de pulvérisation, on remplace la cible 1704 par une cible de silicium polycristallin revêtue partiellement d'une cible de graphite, tandis que pour former la couche supérieure E, on remplace la cible par une cible de Si_3N_4 et on remplace la bouteille 1709 de gaz Ar par une bouteille contenant du gaz N_2 dilué à 50 % avec Ar.

Pour former la couche supérieure B par le procédé de décharge d'effluves, on remplace la bouteille 1709 de gaz Ar par une bouteille de gaz SiH_4 dilué à 10 % en volume avec H_2 , et on remplace la bouteille 1711 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ par la bouteille de gaz C_2H_4 dilué à 10 % en volume avec H_2 [ce gaz étant désigné plus simplement " $\text{C}_2\text{H}_4(10)/\text{H}_2$ "] ; pour former la couche supérieure C, on remplace la bouteille 1711 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ par une bouteille de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dilué à 10 % en volume avec H_2 ; pour former la couche supérieure D, on remplace la bouteille 1711 de gaz $\text{B}_2\text{H}_6(500)/\text{H}_2$ par une bouteille de gaz $\text{C}_2\text{H}_4(10)/\text{H}_2$ et la bouteille 1709 de gaz Ar par une bouteille de gaz SiF_4 contenant 10 % en volume de H_2 ; pour former les couches supérieures F et G, on remplace la bouteille 1710 de gaz SiF_4 par la bouteille de gaz SiH_4 dilué avec H_2 à 10 % en volume, et la bouteille 1709 de gaz Ar par la bouteille de gaz N_2 et la bouteille de gaz NH_3 dilué avec H_2 à 10 %

en volume, respectivement.

Chacun des 7 éléments de formation d'image ainsi préparés, ces éléments comportant les couches supérieures A à G, respectivement, est utilisé pour former
5 une image visible et pour reproduire cette image sur du papier de copie, de même que dans l'exemple 53, et on obtient alors une image révélée très claire.

T A B L E A U XXV

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz Procédé d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
F16	A	Cible de Si polycris- tallin ; cible de graphite	Si:C = 1:9 (rapport de surfaces)	100	12
F17	B	SiH ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂) ;	SiH ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	Effluves	12
		C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)			
F18	C	Si(CH ₃) ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)	-	Effluves	12
F19	D	SiF ₄ (contenant H ₂ à 10 % vol.)	SiF ₄ /H ₂ :C ₂ H ₄ /H ₂ = 1:9	Effluves	12
		C ₂ H ₄ (dil. à 10 % vol. avec H ₂)			
F20	E	Cible de Si ₃ N ₄ N ₂ (dil. à 50 % vol. avec Ar)	-	Pulvéri- sation	20

2490839

154

T A B L E A U XXV (Suite)

N° d'échan- tillon	Couche supérieure	Conditions de préparation			
		Gaz de départ ou cible	Rapport des gaz d'alimentation de pré- ou rapport de paration surfaces	Puis- sance (W)	Epais- seur de la couche (nm)
F21	F	SiH_4 (dil. à 10 % vol. avec H_2)	$\text{SiH}_4/\text{H}_2:\text{N}_2$ = 1:10	3	12
		N_2			
F22	G	SiH_4 (dil. à 10 % vol. avec H_2)	$\text{SiH}_4/\text{H}_2:\text{NH}_3/\text{H}_2$ = 1:2	3	12
		NH_3 (dil. à 10 % vol. avec H_2)			

Exemple 64

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 60, on prépare 7 échantillons d'éléments de formation d'image et on fixe chaque échantillon, avec sa couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément 1706 de support, dans l'appareil montré sur la figure 17, afin de constituer un substrat 1702.

Puis, sur la couche photoconductrice de chacun de ces échantillons, on forme une couche supérieure (A à G) comme indiqué dans le tableau XXV, afin de préparer 7 échantillons d'éléments de formation d'image (échantillons N° C23 à C29).

Chacun des 7 éléments de formation d'image ainsi préparés, ces éléments comportant les couches supérieures A à G, respectivement, est utilisé pour former une image visible et pour reproduire cette image sur du papier de copie, comme décrit dans l'exemple 63, et on obtient alors une image révélée très claire.

Exemple 65

Par les mêmes opérations et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 63, on prépare 7 échantillons d'éléments de formation d'image et on fixe chaque échantillon, avec la couche photoconductrice tournée vers le bas, sur l'élément 1706 de support, dans l'appareil montré sur la figure 17, pour constituer un substrat 1702.

Ensuite, sur la couche photoconductrice de chacun de ces échantillons, on forme une couche supérieure (A à G) comme montré dans le tableau XXV, pour préparer 7 échantillons d'éléments de formation d'image (échantillons N° F23 à F28).

Chacun des 7 éléments de formation d'image ainsi préparés, ces éléments portant les couches supérieures A à G, respectivement, est utilisé pour former une image visible et pour reproduire cette image sur du papier de copie, comme décrit dans l'exemple 63, et on obtient alors une image révélée très claire, ne dépendant pas de la polarité de la charge.

REVENDEICATIONS

1. Elément photoconducteur, caractérisé en ce qu'il comporte un support (101), une couche photoconductrice (103) constituée d'une matière amorphe contenant des atomes de silicium qui forment une matrice, ainsi que des atomes d'hydrogène ou des atomes d'halogènes, et une couche intermédiaire (102) située entre le support et la couche photoconductrice, cette couche intermédiaire ayant pour fonction d'empêcher la pénétration de porteurs dudit support dans la couche photoconductrice et de permettre le passage, de la couche photoconductrice vers le support, de photoporteurs engendrés dans la couche photoconductrice par projection d'ondes électromagnétiques et de permettre le mouvement des photoporteurs vers le côté du support, la couche intermédiaire étant constituée d'une matière amorphe contenant des atomes de silicium et des atomes d'azote comme constituants.

2. Elément photoconducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient des atomes d'azote à raison de 40 à 90 % sur la base des atomes de silicium, et des atomes d'halogènes à raison de 1 à 20 % et des atomes d'hydrogène jusqu'à 19 %, l'atome d'halogène étant choisi parmi F, Cl et Br.

3. Elément photoconducteur comportant un support (101), une couche photoconductrice (103) constituée d'une matière amorphe contenant des atomes de silicium qui forment une matrice, et des atomes d'hydrogène ou des atomes d'halogènes comme constituant, et une couche intermédiaire (102) disposée entre le support et la couche photoconductrice, caractérisé en ce que la couche intermédiaire est constituée d'une matière amorphe contenant des atomes de silicium et des atomes d'azote comme éléments constitutifs.

4. Elément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient des atomes d'azote à raison de 40-60 % sur la base des atomes de silicium.

5. Elément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la matière amorphe

constituant la couche intermédiaire contient en outre des atomes d'hydrogène comme constituant, la matière amorphe pouvant notamment contenir des atomes d'hydrogène à raison de 2 à 35% sur la base des atomes de silicium.

5 6. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient des atomes d'azote à raison de 25 à 55 % sur la base des atomes de silicium, ainsi que 2 à 35 % d'atomes d'hydrogène, comme constituant.

10 7. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la matière amorphe constituant la couche intermédiaire contient en outre des atomes d'halogènes comme constituant, la proportion d'atomes d'halogènes pouvant être de l'ordre de 1 à 20 % sur la base
15 des atomes de silicium.

 8. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la matière amorphe constituant la couche intermédiaire contient en outre des atomes d'hydrogène et des atomes d'halogènes comme constituants,
20 la proportion d'atomes d'halogènes pouvant notamment être de l'ordre de 1 à 20 % et celle des atomes d'hydrogène pouvant s'élever à 19 %.

 9. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'épaisseur de la
25 couche intermédiaire est comprise entre 3 et 100 nanomètres.

 10. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire n'est pas photoconductrice des rayons visibles.

30 11. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire est électriquement isolante.

 12. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la résistivité de la couche photoconductrice est d'au moins $5 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}$.

35 13. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche photoconductrice est de 1 à 100 μm .

14. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient des atomes d'hydrogène à raison de 1 à 40 % sur la base des atomes de silicium.

5 15. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient des atomes d'halogènes à raison de 1 à 40 % sur la base des atomes de silicium.

10 16. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient des atomes d'hydrogène et des atomes d'halogènes à raison de 1 à 40 %, au total, sur la base des atomes de silicium.

15 17. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient une impureté du type n qui peut notamment être un élément du Groupe V-A du Tableau Périodique, cet élément étant notamment choisi parmi N, P, As, Sb et Bi, et le rapport atomique de l'impureté du type n, contenue
20 dans la couche photoconductrice, au silicium pouvant notamment être compris, de préférence, entre 10^{-8} et 10^{-3} .

18. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient une impureté du type p.

25 19. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'impureté du type p est un élément du Groupe III-A du Tableau Périodique, cet élément pouvant être notamment choisi parmi B, Al, Ga, In et Tl, le rapport atomique de l'impureté du type p,
30 contenue dans la couche photoconductrice, au silicium pouvant notamment être de préférence compris entre 10^{-6} et 10^{-3} .

20. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la couche supérieure (205) est appliquée sur la surface supérieure de la couche photoconductrice (203).

35 21. Élément photoconducteur selon la revendication 20, caractérisé en ce que la couche supérieure est composée d'une matière amorphe contenant des atomes de silicium qui

forment une matrice.

22. Élément photoconducteur selon la revendication 21, caractérisé en ce que la matière amorphe contient en outre, comme élément constitutif, au moins un élément choisi
5 dans le groupe comprenant des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote.

23. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisé en ce que la matière amorphe contient en outre des atomes d'hydrogène ou des atomes
10 d'halogènes comme constituant.

24. Élément photoconducteur selon la revendication 22, caractérisé en ce que la matière amorphe contient des atomes d'azote à raison de 40 à 60 % sur la base des atomes de silicium.

25. Élément photoconducteur selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche supérieure contient des atomes d'azote à raison de 25 à 55 % et des atomes d'hydrogène à raison de 2 à 35 %, chacun sur la base des atomes de silicium.

26. Élément photoconducteur selon la revendication 21, caractérisé en ce que ladite couche supérieure contient des atomes d'azote à raison de 30 à 60 %, des atomes d'halogènes à raison de 1 à 20 % et des atomes d'hydrogène jusqu'à 19 %, sur la base des atomes de silicium.

27. Élément photoconducteur selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche supérieure est comprise entre 3 et 100 nanomètres, cette couche supérieure pouvant notamment être composée d'une matière isolante inorganique, ou bien d'une matière isolante organique, ladite
25 couche supérieure étant de préférence non photoconductrice des rayons visibles et pouvant notamment être électriquement isolante.

28. Élément photoconducteur selon l'une des revendications 3 et 20, caractérisé en ce qu'il présente une
35 couche de protection de surface de 0,5 à 70 μm d'épaisseur.

29. Élément photoconducteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient des atomes d'azote à raison de 30 à 60 % sur la base des

atomes de silicium, ainsi que des atomes d'halogènes à
raison de 1 à 20 % et jusqu'à 19 % d'atomes d'hydrogène.

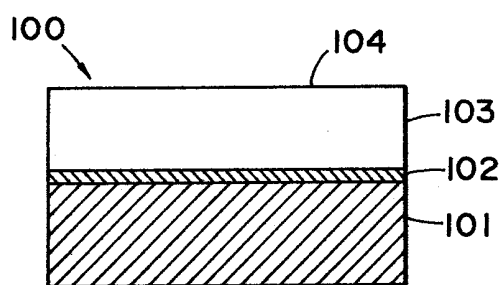


FIG. 1

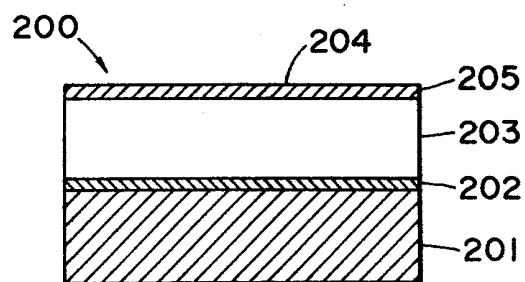


FIG. 2

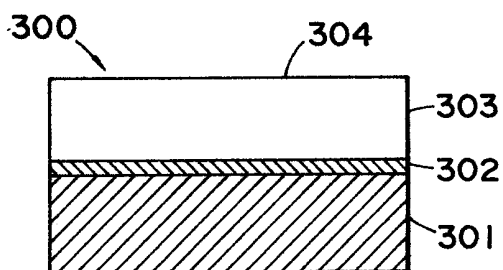


FIG. 3

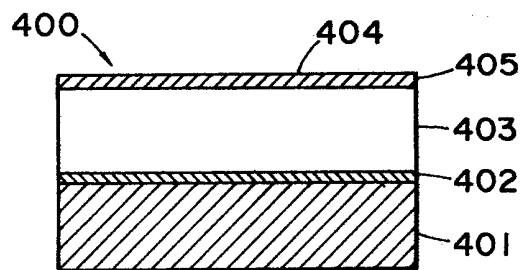


FIG. 4

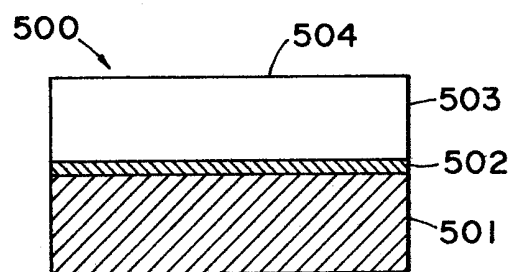


FIG. 5

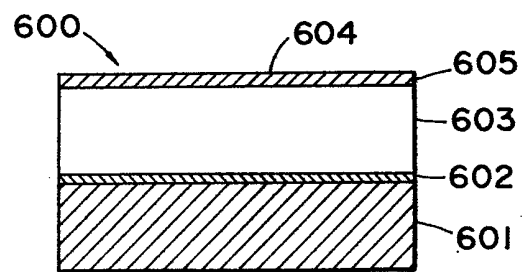


FIG. 6

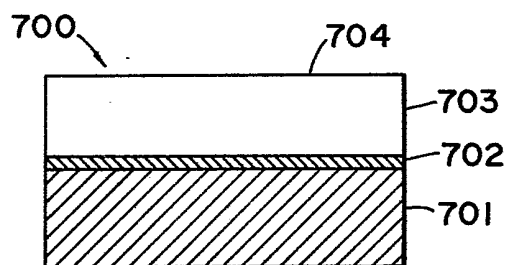


FIG. 7

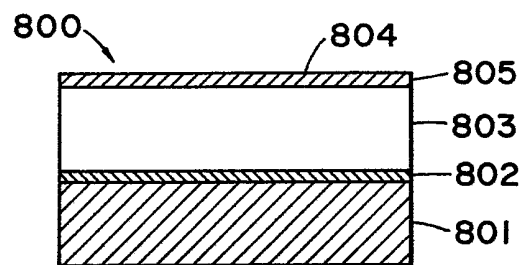


FIG. 8

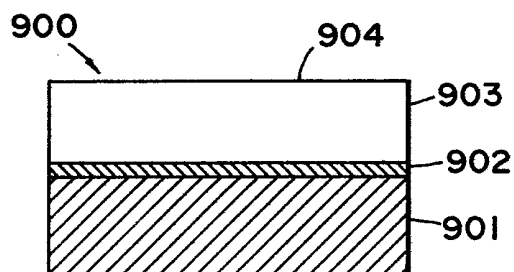


FIG. 9

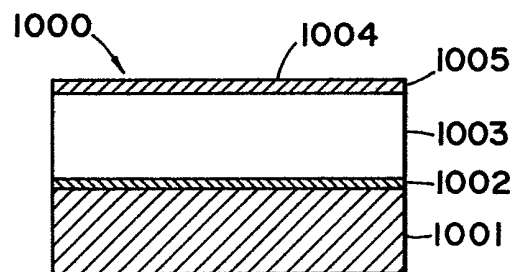


FIG. 10

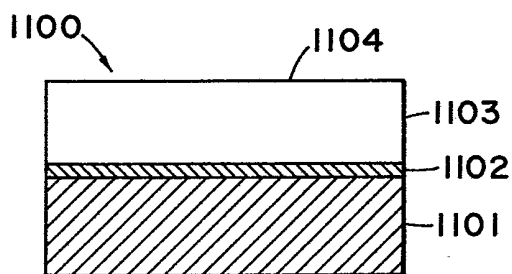


FIG. 11

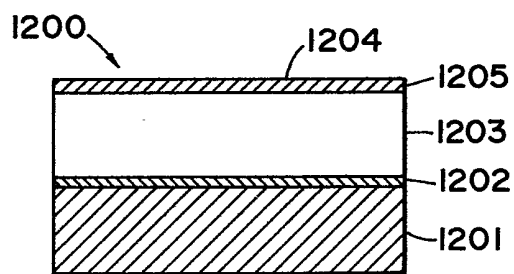


FIG. 12

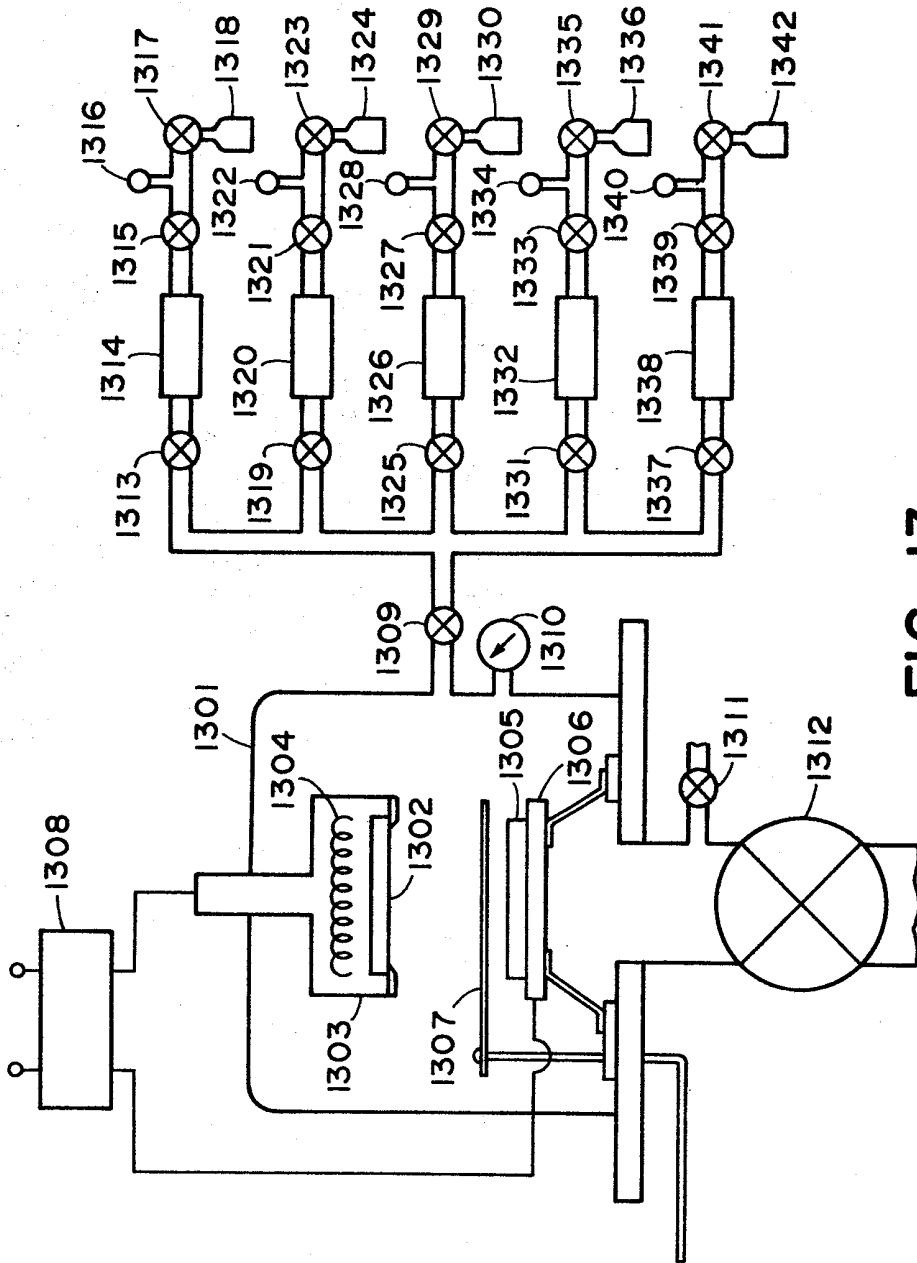
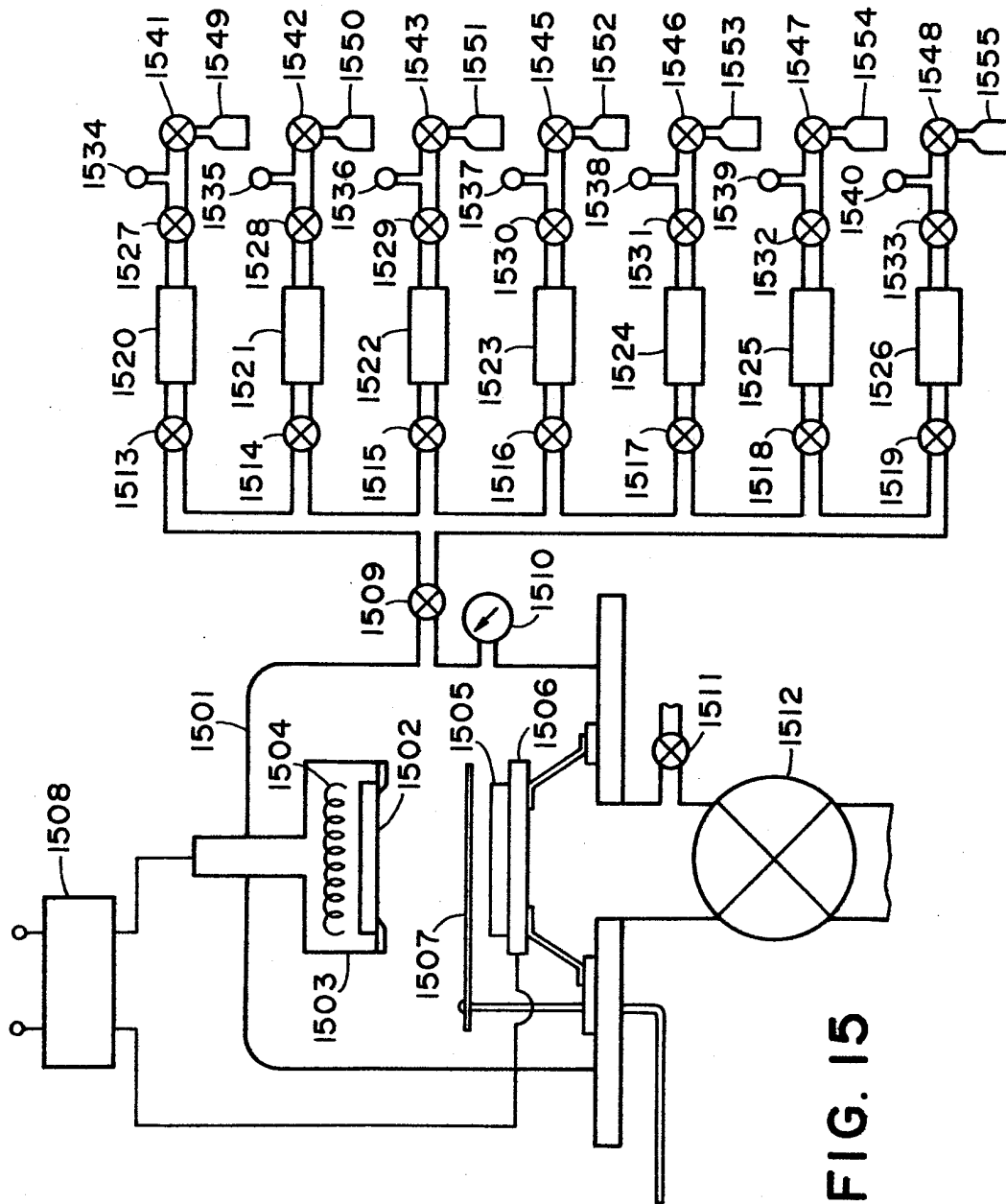


FIG. 13



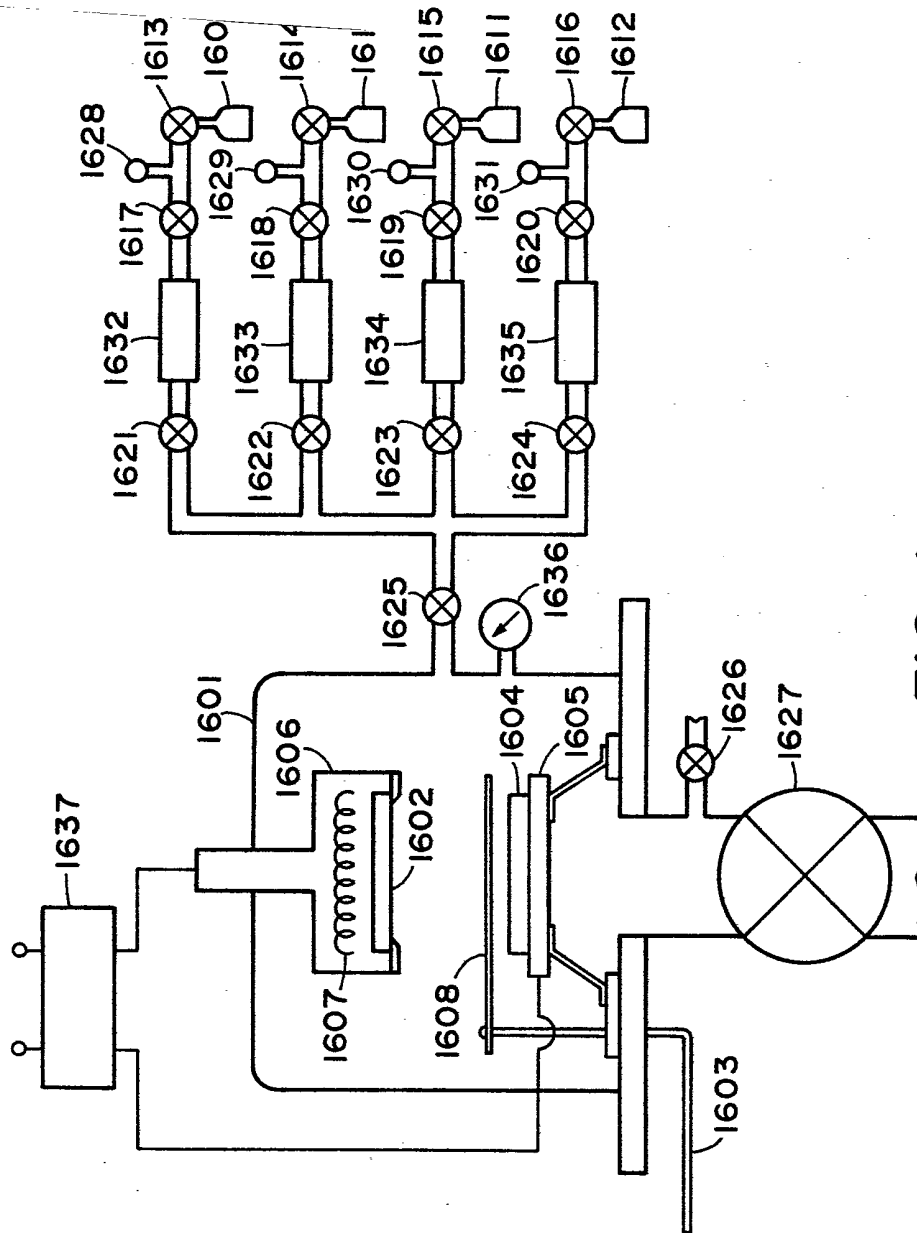


FIG. 16

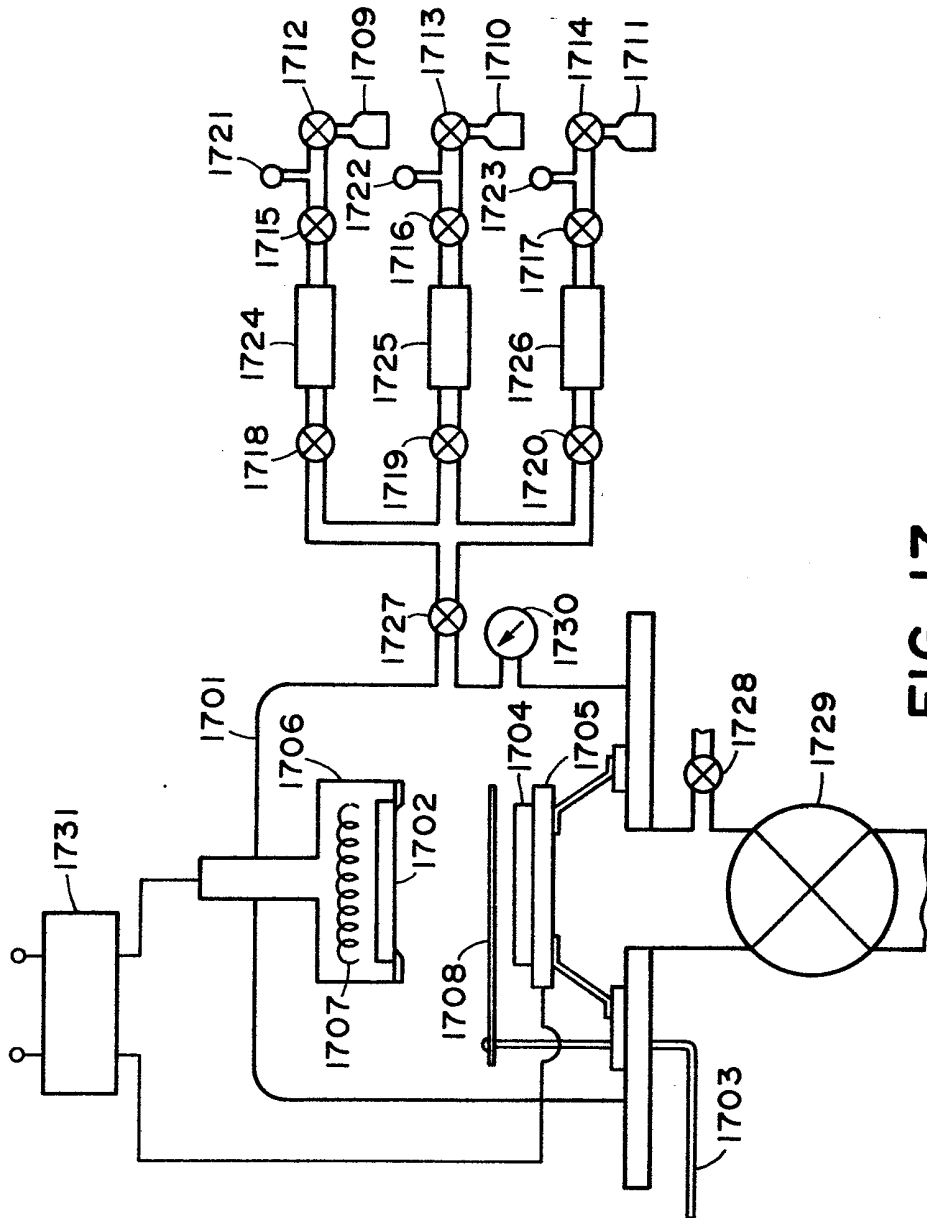


FIG. 17