

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4054234号  
(P4054234)

(45) 発行日 平成20年2月27日 (2008. 2. 27)

(24) 登録日 平成19年12月14日 (2007. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 16/44 (2006. 01)

C 2 3 C 16/44 A

H O 1 L 21/205 (2006. 01)

H O 1 L 21/205

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-249796 (P2002-249796)  
 (22) 出願日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)  
 (65) 公開番号 特開2004-84040 (P2004-84040A)  
 (43) 公開日 平成16年3月18日 (2004. 3. 18)  
 審査請求日 平成17年3月9日 (2005. 3. 9)

(73) 特許権者 000006633  
 京セラ株式会社  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
 (72) 発明者 林 弘志  
 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地  
 の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内  
 (72) 発明者 川上 哲哉  
 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地  
 の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内

審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜デバイス用製造装置および薄膜デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス導入部を備え、内部に被成膜用基体が配置される反応室と、  
 該反応室の外部より該反応室内の被成膜用基体と前記ガス導入部との間に、前記被成膜用  
 基体上にホットワイヤーCVD法により第1薄膜を被着するための第1発熱体を搬送する  
 第1発熱体搬送部材と、前記反応室の外部より該反応室内の被成膜用基体と前記ガス導入  
 部との間に、前記第1薄膜上にホットワイヤーCVD法により第2薄膜を被着するための  
 第2発熱体を搬送する第2発熱体搬送部材と、を備えたことを特徴とする薄膜デバイス用  
 製造装置。

【請求項 2】

前記第1発熱体の成分と、前記第2発熱体の成分とが互いに異なっていることを特徴とす  
 る請求項1に記載の薄膜デバイス用製造装置。

【請求項 3】

請求項1または請求項2に記載の薄膜デバイス用製造装置を用いて、被成膜用基体上に薄  
 膜を形成することを特徴とする薄膜デバイスの製造方法。

【請求項 4】

前記第1発熱体を用いてホットワイヤーCVD法により前記被成膜用基体上に第1薄膜を  
 被着する工程と、前記第1発熱体とは異なる第2発熱体を用いてホットワイヤーCVD法  
 により前記第1薄膜上に第2薄膜を被着する工程と、を含むことを特徴とする請求項3に  
 記載の薄膜デバイスの製造方法。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はホットワイヤーCVD装置（以下、ホットワイヤーCVD装置をHW-CVD装置と略す）を用いてホットワイヤーCVD法によって被成膜用基体上に、たとえば組成や成分の異なるアモルファスシリコン系の薄膜を順次形成する薄膜デバイス用製造装置に関するものである。さらに本発明の薄膜デバイス用製造装置を用いた薄膜デバイスの製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、アモルファスシリコン（以下、a-Siと略す）系の材料を用いた電子写真感光体や太陽電池、イメージセンサ、光センサ、TFT（薄膜トランジスタ）等の製作には、主にグロー放電プラズマCVD法による成膜装置が広く用いられてきた。

## 【0003】

この成膜装置にてa-Siからなる電子写真感光ドラムを製作するには、図3に示すようなグロー放電プラズマCVD装置1が用いられる。

## 【0004】

同図はグロー放電プラズマCVD装置1の概略構成図であって、2は円筒状の真空容器であり、この真空容器2の内部のほぼ中央に、アルミニウム金属材料などからなる円筒状の導電性基体4を配置し、この導電性基体4上にグロー放電プラズマによりa-Si系膜を成膜する技術である。

## 【0005】

導電性基体4は、その内部に設けたSUSなどからなる基体支持体3により保持され、導電性基体4を接地電極とし、他方の高周波電力印加電極として、この外周面と等距離になるように囲んだSUSなどからなる円筒状の金属電極5を配置している。

## 【0006】

金属電極5には、成膜用の原料ガスを導入するガス導入管6が接続されており、金属電極5の内周面に設けられたガス吹き出し孔7から、導電性基体4に向けて両電極間に原料ガスが導入される。

## 【0007】

金属電極5の上下には、接地との絶縁のためのセラミックスなどからなる絶縁リング8、8'が設けられ、金属電極5と導電性基体4との間には、高周波電源9が接続され、ガスの導入とともに、導電性基体4と金属電極5との間にてグロー放電プラズマを発生させるように成している。

## 【0008】

このようなグロー放電プラズマを発生させるに当り、基体支持体3の内部には、ニクロム線やカートリッジヒーターなどからなる基体加熱手段10が設けられ、導電性基体4を所望の温度に設定する。また、基体支持体3と導電性基体4は、回転用のモーター11によって、回転伝達手段12を介して一体して回転させ、これによって膜厚や膜質の均一化を図っている。

## 【0009】

上記構成のグロー放電プラズマCVD装置1を用いてa-Si系の膜を成膜するに当たって、所定の流量やガス比に設定された原料ガスを、ガス導入管6からガス吹き出し孔7を介して両電極間に導入すると共に、真空ポンプ（図示せず）に接続された排気配管13からの排気量を調整することにより、所定のガス圧力に設定し、そして、高周波電源9により高周波電力を印加して、両電極間にグロー放電プラズマを発生させて原料ガスを分解し、所望の温度に設定した導電性基体4上にa-Si系膜を成膜する。

## 【0010】

しかしながら、上記のグロー放電プラズマCVD法によれば、成膜中のa-Si系膜の表面がプラズマによりダメージを受けるため、膜特性の向上や積層膜の界面特性の制御に限

10

20

30

40

50

界があるという問題点があった。

【0011】

また、グロー放電プラズマCVD装置1毎にグロー放電プラズマ発生用の高価な高周波電源が必要となることで製造コストが大きくなっていた。さらに高周波によるグロー放電プラズマの発生に伴って、電力の一部が高周波ノイズとして成膜装置の各部や外部に漏洩し、ガス流量やガス圧力ならびに基体温度の各種制御機器に対し誤動作を引き起こすという問題点もあった。

【0012】

加えて、プラズマによる分解生成物として、a-Si系膜の成膜中に副生成物として黄色の易燃性粉体が多量に発生し、真空容器内の導電性基体4以外の部位、すなわち電極や容器の内壁、排気配管系等にも付着し堆積し、その粉体が成膜中の導電性基体4表面に飛来して、成膜欠陥の発生原因となっていた。そして、成膜毎に反応炉内の粉体洗浄作業を必要とし、その取扱いに危険が伴っていた。

10

【0013】

これらの課題を解消し、a-Si系膜の特性を改善することを目的として、特許第1704110号と特許第3145536号において、ホットワイヤー(HW-CVD法(このホットワイヤーCVD法は触媒CVD法もしくはCat CVD法とも呼ばれる))と呼ばれる成膜方法およびその装置が提案されている。

【0014】

このHW-CVD装置を図4に示す装置の概略図に基づいて説明する。

20

真空容器からなる反応室14内には、被成膜用の基体16が基体保持台15の上に保持設置し、基体16の上部に、適当な間隔をおいてタングステン等からなる発熱体17が配置され、その発熱体17を通過して基体16上に原料ガスを供給できるように、ガス導入管18が配置される。19は排気のために用いる真空ポンプ、20は基体加熱手段としてのヒーターである。

【0015】

このHW-CVD装置を用いてa-Si系膜を成膜するには、真空ポンプ19により真空状態に排気した反応室14内に、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスなどからなる原料ガスをガス導入管18より導入し、1000~2000に加熱された発熱体17を通過させて触媒反応を起こさせ、その反応により分解生成した反応生成物を基体16に到達させて、a-Si系膜を堆積させる。

30

【0016】

さらに特許2692326号によれば、発熱体と被成膜用の基体との間に気体が通過可能な開口部を有する輻射断熱部材を設け、これによって発熱体からの輻射による基体の温度上昇を防止する技術が提案されている。

【0017】

以上のようなHW-CVD装置に関連して、特開2000-277501号および特開2000-277502号には、発熱体に含まれた重金属等の不純物が膜中へ混入することを防止する技術が提案されている。

【0018】

40

また、特開2001-345280号には、H<sub>2</sub>などの材料ガスが発熱体によって分解活性化されて活性種が生成される活性種生成空間と、SiH<sub>4</sub>などの原料ガスがこの活性種との化学反応によって基体上に膜堆積する成膜処理空間を同一真空容器内で隔離することによって、発熱体にて使用される高融点金属、たとえばタングステン線などがSiH<sub>4</sub>と反応してシリコン化合物が生成し、その結果引き起こされる発熱体の劣化を防止する技術が提案されている。

【0019】

さらにまた、特開2002-93723号には、発熱体端部の支持部をカバーで覆い、その間隙に希釈ガス、不活性ガス等を導入して発熱体端部の温度低下部を原料ガスと隔離することにより、前記シリコン化合物の生成を防止する技術が提案されている。

50

## 【 0 0 2 0 】

このような H W - C V D 法によれば、成膜反応においてプラズマによるダメージがなくなり、これによって優れた膜特性が得られ、積層膜の界面特性も良好となり、しかも、水素を含む a - S i : H 膜中の水素含有量を低減でき、これにより、a - S i : H 膜の光学的バンドギャップが小さくなり、その結果、太陽電池の光電変換効率が向上し、太陽電池やイメージセンサにおける光劣化が改善され、T F T でのキャリア移動度が改善される。

## 【 0 0 2 1 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述したような H W - C V D 法の各技術によれば、成膜時のガスにより熱触媒体である発熱体を使用するに当り、つぎのような課題があった。

10

## 【 0 0 2 2 】

すなわち、通常、かかる熱触媒によれば、その触媒に伴なって発熱体の変質するが、個々の薄膜を形成するに際し、それぞれの薄膜に応じて発熱体の変質状態が異なり、熱触媒体の寿命にもムラが生じ、安定した成膜ができなかった。

## 【 0 0 2 3 】

したがって、成膜の途中にて、発熱体（熱触媒体）の交換が必要となったり、その熱触媒体自体が昇華して実用上支障が生じたり、あるいはガスが十分に分解せず、所望の膜質が得られない等の問題点があつた。

## 【 0 0 2 4 】

このような問題点の解決策として、特開平 7 - 2 5 4 5 6 6 号、特開 2 0 0 2 - 9 3 7 2 3 号、もしくは第 4 9 回応用物理学関係連合講演会の 2 8 P - Y R - 4、2 8 P - Y R - 7、さらには北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科の平成 1 3 年度第 1 回研究フォーラムにおける講演「C a t C V D 法による大面積デバイス用シリコン薄膜の作製」が挙げられる。

20

## 【 0 0 2 5 】

しかしながら、かかる提案によれば、発熱体（熱触媒体）の支持部における変質（シリサイド化）に対する改善、ならびに酸化薄膜での熱触媒体材料の選定に係る報告であり、薄膜の種別に応じた検討は、いまだおこなわれていないと言える。

## 【 0 0 2 6 】

したがって、本発明の目的は熱触媒体に影響されないで、もしくはその影響を小さくして安定した成膜を達成した薄膜デバイス用製造装置ならびに薄膜デバイスの製造方法を提供することにある。

30

## 【 0 0 2 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の薄膜デバイス用製造装置は、ガス導入部を備え、内部に被成膜用基体が配置される反応室と、該反応室の外部より該反応室内の被成膜用基体と前記ガス導入部との間に、前記被成膜用基体上にホットワイヤー C V D 法により第 1 薄膜を被着するための第 1 発熱体を搬送する第 1 発熱体搬送部材と、前記反応室の外部より該反応室内の被成膜用基体と前記ガス導入部との間に、前記第 1 薄膜上にホットワイヤー C V D 法により第 2 薄膜を被着するための第 2 発熱体を搬送する第 2 発熱体搬送部材と、を備えたことを特徴とする

40

## 【 0 0 2 8 】

本発明の他の薄膜デバイス用製造装置は、上記製造装置において、前記第 1 発熱体の成分と、前記第 2 発熱体の成分とが互いに異なっていることを特徴とする。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の薄膜デバイスの製造方法は、上記製造装置を用いて、被成膜用基体上に薄膜を形成することを特徴とする。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の他の薄膜デバイスの製造方法は、第 1 発熱体を用いてホットワイヤー C V D 法により被成膜用基体上に第 1 薄膜を被着する工程と、前記第 1 発熱体とは異なる第 2 発熱

50

体を用いてホットワイヤーＣＶＤ法により前記第１薄膜上に第２薄膜を被着する工程と、を含むことを特徴とする。

【００３１】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る薄膜デバイスとして、電子写真感光体を例にして詳細に述べる。

【００３２】

図１は本発明の製造方法に用いる製造装置の概略図であり、図２は電子写真感光体の積層構造を示す断面図である。

【００３３】

はじめに図２によって電子写真感光体２１の積層構造を説明する。

10

２２は円筒状の基板であり、この基板２２の外周面にキャリア注入阻止層２３と光導電層２４と表面保護層２５とを順次積層したものである。

【００３４】

基板２２は銅、黄銅、ＳＵＳ、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）などの金属導電体、あるいはガラス、セラミックなどの絶縁体の表面に金属材やＩＴＯなどの導電性薄膜を被覆したものである。

【００３５】

キャリア注入阻止層２３は、たとえば酸素や硼素をドーブしたａ－Ｓｉから成り、光導電層２４もａ－Ｓｉから成り、さらに表面保護層２５はカーボンや窒素、酸素をドーブしたａ－Ｓｉ系の薄膜である。

20

【００３７】

図１は、本発明に係る薄膜デバイス用製造装置の一例であるHW－CVＤ装置２６を表す概略図である。

【００３８】

２７は真空容器であり、この真空容器２７の内部に円筒状の被成膜用支持体２８が配置され、この被成膜用支持体２８の上に前記基板２２である被成膜用基板２９を配設する。この被成膜用支持体２８の内部には基体温度制御手段３０が配設されている。

【００３９】

３１は被成膜用支持体２８を成膜中に回転させるモーターであり、このモーター３１に接続した回転軸３２を介して回転駆動するようになっている。

30

【００４０】

３３はガス導入部であって、真空容器２７の内部の上方に配設し、そして、被成膜用支持体２８と被成膜用基板２９の双方は、これら中心軸は共通しており、そして、この中心軸が水平になるように配設した構成である。

【００４１】

このような構成にしたことで、上方に配置したガス導入部３３が噴き出したガスを下方に配置した被成膜用基板２９の長手方向に対し、ほぼ均等に流すことができる。

【００４２】

また、３４はガス排気部である。真空容器２７には、さらに真空度をモニターする圧力計（図示せず）も接続する。

40

【００４３】

上記構成の真空容器２７に対し、さらに発熱体供給用容器３５、３６を並設する。

【００４４】

これら各発熱体供給用容器３５、３６には、それぞれ前記発熱体の熱触媒体であるフィラメント３７、３８を配している。これらフィラメント３７、３８に対しては双方の間にて異なる材質にて構成する。

【００４５】

上記フィラメント３７、３８は、シリンダー３９、４０により発熱体供給用容器３５、３６から真空容器２７に搬送したり、あるいは真空容器２７に配置した後に発熱体供給用容器３５、３６に戻すことができる。

50

## 【 0 0 4 6 】

4 1、4 2 は真空容器 2 7 と発熱体供給用容器 3 5、3 6 との間を開閉するゲートバルブである。

## 【 0 0 4 7 】

そして、フィラメント 3 7 はシリンダー 3 9 によりゲートバルブ 4 1 を通して発熱体供給用容器 3 5 から真空容器 2 7 に搬送され、そして、真空容器 2 7 の内部にて成膜に寄与された後に、発熱体供給用容器 3 5 に戻される。

## 【 0 0 4 8 】

他方のフィラメント 3 8 についても、シリンダー 4 0 によりゲートバルブ 4 2 を通して発熱体供給用容器 3 6 から真空容器 2 7 に搬送され、そして、真空容器 2 7 の内部にて成膜に寄与された後に、発熱体供給用容器 3 6 に戻される。

10

## 【 0 0 4 9 】

さらに被成膜用支持体 2 8 の内部には、基体温度制御手段 3 0 を設けるが、これは、フィラメント 3 7、3 8 からの輻射熱を受けても成膜中の基体温度を所望の値に維持するために、温度検出手段（図示せず）と加熱手段（図示せず）および／または冷却手段（図示せず）からなる。

## 【 0 0 5 0 】

温度検出手段としては、熱電対やサーミスタ等を用いて支持体 2 8 の外壁の温度を検出するように取り付け、外壁を介して支持体 2 8 に保持された被成膜用基体 2 9 の温度状態をモニターしながら、温度調節器（図示せず）により加熱手段と冷却手段を制御して、基体温度を所望の値に維持する。

20

## 【 0 0 5 1 】

加熱手段には、ニクロム線やシーズヒーター、カートリッジヒーター等の電氣的なものや、油等の熱媒体が用いられる。

## 【 0 0 5 2 】

冷却手段には、空気や窒素ガス等の気体や、水、油等からなる冷却媒体が、基体支持体 2 8 内部を循環するようにして用いられる。

## 【 0 0 5 3 】

そして、この基体温度制御手段 3 0 により、成膜中の基体温度を 1 0 0 ~ 5 0 0 、好適には 2 0 0 ~ 3 5 0 の一定温度に制御するとよい。

30

## 【 0 0 5 4 】

上記構成の HW - C V D 装置 2 6 によれば、ガス導入部 3 3 より導入されたガスは、フィラメント 3 7、3 8 を通して流れるように接触し、そして、分解・活性化され、しかる後、放射状に熱拡散され、回転中の被成膜用基体 2 9 に到達し、その外周面に成膜される。

## 【 0 0 5 5 】

また、フィラメント 3 7、3 8 の材料としては、原料ガスの少なくとも一部に触媒反応あるいは熱分解反応を起こして、その反応生成物を堆積種となし、かつ触媒材料自身が、昇華や蒸発により堆積される膜中に混入しにくいものが選択される。

## 【 0 0 5 6 】

このような材料には、タングステン（W）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、モリブデン（Mo）、チタン（Ti）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、コバルト（Co）、Ni、Cr、Mn、カーボン（C）あるいはそれらの合金がある。

40

## 【 0 0 5 7 】

本発明によれば、フィラメント 3 7、3 8 に対し双方の間にて異なる材質にて構成するとよい。

## 【 0 0 5 8 】

たとえば、酸化系シリコン（Si）の膜を形成する場合は、発熱体として白金（Pt）、イリジウム（Ir）もしくはこれらの合金を使用すると好適であり、これによってフィラメントの耐酸化性に顕著な効果を奏する。

## 【 0 0 5 9 】

50

ほぼシリコンからなる a - S i 膜を形成する場合にはタンタル ( T a )、タングステン ( W ) もしくはこれらの合金からなる発熱体を用いると好適であり、これにより、フィラメントがシリサイド化されることに耐性を備える。また、フィラメントが 1 9 0 0 にまで高められても、融点が高いことで、信頼性を著しく高める。

【 0 0 6 0 】

また、炭素系 S i 膜を形成する場合には、カーボン ( C )、タンタル ( T a ) もしくはこれらの合金からなる発熱体を使用すると好適であり、これにより、フィラメントの炭化に対し耐性が得られる。また、窒素系 S i 膜であれば、タングステン ( W ) からなる発熱体を使用することで、窒化に対し耐性が得られる。

【 0 0 6 1 】

つぎにフィラメント 3 7、3 8 の構成を図 5 と図 6 に示す。

図 5 に示す発熱体によれば、( イ )、( ロ )、( ハ ) の 3 とおりの構成でもって示すごとく、窓枠状 ( 四角形枠形状 ) の絶縁部材 4 5 の内部に、上述したフィラメント 3 7、3 8 であるワイヤ a を張った構造である。

【 0 0 6 2 】

( イ ) に示す発熱体においては、各ワイヤ a の両端を金属製電極 4 6 と接合させ、双方の金属製電極 4 6 はそれぞれ電流導入端子 5 2 を介して外部と通電される。4 7 はワイヤ a を金属製電極 4 6 に固定する取り付けフックである。

【 0 0 6 3 】

( ロ ) と ( ハ ) に示す発熱体においては、取り付けフック 4 7 でもってワイヤ a をジグザグ状に張っている。

【 0 0 6 4 】

このようにワイヤ a を、もしくはフィラメント、リボン等を用いて、グリッド状、のこぎり状、固形波状にて平面型に 1 本乃至複数本張ることで、ガスが透過する構造となる。

【 0 0 6 5 】

あるいは、上述した発熱体の材料でもって発熱主体となるように、その主体を、図 6 に示す発熱体である ( a ) ~ ( f ) の 6 とおりでもって示すごとく、格子状や網目状、メッシュ状、ハニカム状に組み合わせた構造、もしくはワイヤーやフィラメント、リボン等を、格子状や網目状、メッシュ状、ハニカム状と組み合わせた構造にしてもよい。

【 0 0 6 6 】

また、上記の材料で作られた薄い平板に、円形や三角形、正方形、長方形、菱形、六角形、縦長のスリット状、横長のスリット状、斜めのスリット状、またはそれらの組合せからなる種々の通気孔を多数設けた構成にしてもよい。このような構成の発熱体を図 6 に示す ( g ) ~ ( k ) の 5 とおりでもって示す。

【 0 0 6 7 】

その他、通気孔を設けた複数の筒状平板を、互いの通気孔が重ならず、かつ互いの筒状平板間にガスの通過する間隙を有するように、重ね合わせた構成の発熱体にしてもよい。これらの発熱体を ( i ) と ( m ) にて示す。

【 0 0 6 8 】

以上のような構成の発熱体によれば、真空容器 2 6 の外部から電流端子 5 2 を介して電力が供給され、通電によるジュール熱で 5 0 0 ~ 2 2 0 0 、好適には 8 0 0 ~ 2 0 0 0 の高温に加熱される。

【 0 0 6 9 】

そして、基体支持体 2 8 に保持された被成膜用基体 2 9 の位置については、発熱体の主体であるフィラメント 3 7、3 8 からの熱輻射が発散され、そして、これが吸収されるように、効果な設計をおこなうとよい。

【 0 0 7 0 】

本発明者が繰り返しおこなった実験によれば、支持体 2 8 および被成膜用基体 2 9 の材質、厚さ、大きさ等によっても異なるが、熱輻射と堆積密度、膜厚の均一性などの点から、被成膜用基体 2 9 とフィラメント 3 7、3 8 との間隔を 1 0 ~ 1 5 0 m m、好適には 4 0

10

20

30

40

50

～ 80 mm、最適には 50 ～ 70 mm とするとよい。

【0071】

本発明の HW - CVD 装置を用いて a - Si 膜を成膜する場合には、その a - Si 系膜の原料ガスは、グロー放電プラズマ CVD 法で用いられるものと同じである。

【0072】

成膜原料ガスとしては、シリコンと水素やハロゲン元素とからなる化合物、たとえば SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、SiF<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等が用いられる。

【0073】

希釈用ガスとしては、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、He、Ar、Ne、Xe 等が用いられる。

10

【0074】

価電子制御ガスには、P 型不純物としては元素周期律表第 III 族 B の元素 (B、Al、Ga 等) を含む化合物、たとえば B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等が用いられ、N 型不純物としては元素周期律表第 V 族 B の元素 (P、As、Sb 等) を含む化合物、たとえば PH<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、AsH<sub>3</sub>、SbH<sub>3</sub> 等が用いられる。

【0075】

また、バンドギャップ調整用ガスとしては、バンドギャップを拡大する元素である C、N、O を含む化合物、たとえば CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 等や、バンドギャップを狭める元素である Ge、Sn を含む化合物、たとえば GeH<sub>4</sub>、SnH<sub>4</sub>、Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等が用いられる。

20

【0076】

成膜に当たっては、これらのガスを減圧弁やマスフローコントローラーなどを用いて所望の流量や混合比に調整し、真空容器 27 に導入して、ガス導入部 33 からフィラメント 37、38 に供給する。

【0077】

成膜時のガス圧力は、0.133 ～ 2660 Pa、好適には 0.665 ～ 1330 Pa、さらに好適には 1.33 ～ 133 Pa に設定するとよい。ガス圧力をこのような範囲に設定することで、供給されたガスが効率的に分解され、輸送される。また、反応生成物同士の気相中での 2 次反応が抑制されることで、基体上に良質な a - Si 系膜を形成することができる。なお、より高品質の膜を得るためには、成膜を開始するに先立って、基体がセットされた後の真空容器 27 内を一旦 10<sup>-4</sup> Pa 程度の高真空に排気し、容器内の水分や残留不純物ガスを除去しておくことが望ましい。

30

【0078】

以上のような構成の HW - CVD 装置によれば、a - Si 系電子写真感光ドラムを作製するに当り、支持体 28 に対し円筒状の基体 29 を保持し、そして、支持体 28 の内部に温度検出手段と加熱手段と冷却手段からなる基体温度制御手段 30 を設けたことで、成膜中に発熱体からの輻射熱を受けても、ガスの利用効率を低下させることなく基体温度が維持できた。また、基体 29 を支持体 28 とともに回転させる機構を設け、その位置精度も高めたことで、基体 29 上に対し均質かつ均等な厚みの成膜をおこなうことができた。

40

【0079】

つぎに上記構成の HW - CVD 装置 26 を用いて電子写真感光体 21 を作製する工程の一例を述べる。

【0080】

支持体 28 にセットした基体 29 をヒーター 30 にて 250℃ に加熱し、そして、SiH<sub>4</sub>、NO、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (もしくは PH<sub>3</sub>) の各ガスをマスフローコントローラーにて流量制御して導入し、ガス噴出し口 33 より均一に真空容器 26 内に導入する。同時に真空排気装置などにて真空容器 26 内のガス圧力を 6.65 Pa になるように調整し、しかる後、発熱体の成分が Ta 金属からなるフィラメント 38 に対し通電し発熱させ、そして、ゲートバルブ 42 を開け、シリンダー 40 にて真空容器 27 に搬送し、ガス導入部 33 と被

50



成膜用基体 29 との間に挿入することで成膜がおこなわれ、キャリア注入阻止層 23 を 2  $\mu\text{m}$  の厚みにて形成する。

【0081】

つぎにマスフローコントローラーにて導入ガスを入れ替え、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ （もしくは  $\text{PH}_3$ ）をガス噴出し口 33 より均一に真空容器 26 内に導入し、ガス流量、圧力をコントロールして光導電層 24 を 20  $\mu\text{m}$  の厚みにて形成する。

【0082】

しかる後に、フィラメント 38 をシリンダー 40 により発熱体供給用容器 36 に戻し格納し、そして、ゲートバルブ 42 を閉じて通電を終える。

【0083】

その後、マスフローコントローラーにて導入ガスを入れ替え、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  と  $\text{H}_2$  をガス噴出し口 33 より均一に真空容器 26 内に導入し、圧力を 133 Pa に調整する。そして、発熱体の成分がカーボン（炭素）からなるフィラメント 37 に対し通電し発熱させ、そして、ゲートバルブ 41 を開け、シリンダー 39 にて真空容器 27 に搬送し、ガス導入部 33 と被成膜用基体 29 との間に挿入することで成膜がおこなわれ、厚み 0.5  $\mu\text{m}$  の表面保護層 25 が得られる。

【0084】

その後、フィラメント 37 をシリンダー 39 により発熱体供給用容器 35 に戻し格納し、そして、ゲートバルブ 41 を閉じて通電を終える。

【0085】

これら成膜工程においては、常時、被成膜用基体 29 をモーター 31 にて回転する。

【0086】

かくして本発明の HW - CVD 装置 26 ならびに本発明の薄膜デバイスの製造方法によれば、上記のごとく、先の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分に対し、その後の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分を違えたことで、すなわち、キャリア注入阻止層 23 と光導電層 24 との成膜には、耐酸化性または耐シリサイド化性に優れた Ta 金属からなる発熱体を用いて、一方、表面保護層 25 の成膜には炭化に対する耐性に優れたカーボンからなる発熱体を用いて、このように使い分けることで、発熱体の成分に影響されないで、品質に優れ、さらに安定した成膜を達成することができた。

【0087】

図 1 に示す HW - CVD 装置 26 については、上記構成の真空容器 27 に対し、発熱体供給用容器 35 と発熱体供給用容器 36 との双方を並設した構成であるが、これに代えて、真空容器 27 に対し、発熱体供給用容器 35 または発熱体供給用容器 36 のいずれか一方のみを設けた構成であってもよい。

【0088】

たとえば、発熱体供給用容器 35 を設けた構成の HW - CVD 装置であれば、ある発熱体の熱触媒体であるフィラメント 37 を配して成膜し、ついで、このフィラメント 37 に対しては異なる材質にて変換させて、他の成膜をすることで、上述したごとく、先の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分に対し、その後の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分を違えたことで、すなわち、キャリア注入阻止層 23 と光導電層 24 との成膜には、耐酸化性または耐シリサイド化性に優れた Ta 金属からなる発熱体を用いて、一方、表面保護層 25 の成膜には炭化に対する耐性に優れたカーボンからなる発熱体を用いて、このように使い分けることで、発熱体の成分に影響されないで、品質に優れ、さらに安定した成膜を達成することができた。

【0089】

【実施例】

以下、本発明の実施例を述べる。

本発明者は、上記構成の HW - CVD 装置 26 において、フィラメント 37、38 として、図 5 に示す発熱体のうち、（口）の構成のものを用いた。そして、表 1 に示すような成膜条件でもって、キャリア注入阻止層 23 と光導電層 24 と表面保護層 25 とを順次積層

10

20

30

40

50

した。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

	ガス流量(sccm)					触媒 温度(°C)	ガス圧 (Pa)	膜厚 (μm)
	SiH <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	NO	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			
表面保護層	2	-	-	20	20	1900	13.3	0.5
光導電層	20	**	1	20	-	1800	6.65	20
阻止層	15	*	10	1	20	1500	6.65	2

\*のB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスは、0.2%の濃度でH<sub>2</sub>希釈されている

\*\*のB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスは、20ppmの濃度でH<sub>2</sub>希釈されている

10

【 0 0 9 1 】

このような成膜において、フィラメント 3 7、3 8 に対し、さまざまな材料を用いて、それぞれのワイヤー交換頻度と、画像の品質を評価した。

【 0 0 9 2 】

( 例 1 )

支持体 2 8 にセットした基体 2 9 ( 基板 2 2 ) をヒーター 3 0 にて 2 5 0 に加熱し、そして、表 1 に示す成膜条件にしたがって、S i H<sub>4</sub>、N O、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の各ガスをマスフローコントローラーにて流量制御して導入し、ガス噴出し口 3 3 より均一に真空容器 2 6 内に導入する。同時に真空排気装置などにて真空容器 2 6 内のガス圧力を 6 . 6 5 P a になるように調整し、しかる後、発熱体の成分が W 金属からなるフィラメント 3 8 に対し通電し発熱させる。

20

【 0 0 9 3 】

なお、各ワイヤ a は W フィラメントの純度が 9 9 . 9 9 % であり、その線形は 0 . 5 m m である。

【 0 0 9 4 】

そして、ゲートバルブ 4 2 を開け、シリンダー 4 0 にて真空容器 2 7 に搬送し、ガス導入部 3 3 と被成膜用基体 2 9 との間に挿入することで成膜がおこなわれ、キャリア注入阻止層 2 3 を 2 μ m の厚みにて形成する。

【 0 0 9 5 】

つぎにマスフローコントローラーにて導入ガスを入れ替え、S i H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>をガス噴出し口 3 3 より均一に真空容器 2 6 内に導入し、ガス流量、圧力をコントロールして光導電層 2 4 を 2 0 μ m の厚みにて形成する。

30

【 0 0 9 6 】

しかる後に、マスフローコントローラーにて導入ガスを入れ替え、S i H<sub>4</sub>と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>の各ガスを噴出し口 3 3 より均一に真空容器 2 6 内に導入し、ガス流量、圧力をコントロールして厚み 0 . 5 μ m の表面保護層 2 5 を形成した。

【 0 0 9 7 】

その後、フィラメント 3 8 をシリンダー 4 0 により発熱体供給用容器 3 6 に戻し格納し、そして、ゲートバルブ 4 2 を閉じて通電を終える。

【 0 0 9 8 】

以上のような電子写真感光体の作製工程において、この電子写真感光体を 5 個作製した。そして、個々の作製において、ワイヤ a の断線数を計測し、ワイヤーの交換回数を表 2 にて「Wのみ」の項目にて示す。

40

【 0 0 9 9 】

【 表 2 】

	ワイヤー交換回数					平均
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	
Wのみ	3	2	4	2	4	3
Taのみ	2	1	1	2	2	1.6
Moのみ	3	3	4	4	4	3.6
Pt, Ta複合	0	0	0	0	0	0
Ir, Ta複合	0	0	0	0	0	0
Ir, C複合	0	0	0	0	0	0

## 【 0 1 0 0 】

同表から明らかとなおり、1回目の電子写真感光体の作製において、3本のワイヤが順次断線したことで交換し、同様に2回目の電子写真感光体の作製では2本のワイヤを、3回目では4本のワイヤを、4回目では2本のワイヤを、5回目では4本のワイヤを交換した。平均にて1回の電子写真感光体の作製において、3本のワイヤを交換した。

10

## 【 0 1 0 1 】

ちなみに、このようにフィラメントが断線した場合には、フィラメントの張り替え作業として、プロセスガスのパージ作業、真空容器内の冷却、フィラメント交換、所定温度までの昇温作業を行う必要があるが、通常、フィラメントを1回交換するに当り、約4時間のロスタイムが発生した。

## 【 0 1 0 2 】

(例2)

(例1)によれば、フィラメント38の各ワイヤaをWフィラメントにて構成したが、これに代えてTaフィラメントを用いた。その他の成膜工程は同じである。

20

## 【 0 1 0 3 】

そして、5個の電子写真感光体21の作製工程において、同様にワイヤaの断線数を計測し、ワイヤーの交換回数を表2にて「Taのみ」の項目にて示す。

## 【 0 1 0 4 】

平均にて1回の電子写真感光体の作製において、1.6回ワイヤを交換した。

## 【 0 1 0 5 】

(例3)

(例1)によれば、フィラメント38の各ワイヤaをWフィラメントにて構成したが、これに代えてMoフィラメントを用いた。その他の成膜工程は同じである。

30

## 【 0 1 0 6 】

そして、5個の電子写真感光体21の作製工程において、同様にワイヤaの断線数を計測し、ワイヤーの交換回数を表2にて「Moのみ」の項目にて示す。

## 【 0 1 0 7 】

平均にて1回の電子写真感光体の作製において、3.6回ワイヤを交換した。

## 【 0 1 0 8 】

(例4)

支持体28にセットされた基体29(基板22)をヒーター30にて250℃に加熱し、そして、表1に示す成膜条件にしたがって、SiH<sub>4</sub>、NO、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の各ガスをマスフローコントローラーにて流量制御して導入し、ガス噴出し口33より均一に真空容器26内に導入する。同時に真空排気装置などにて真空容器26内のガス圧力を6.65Paになるように調整し、しかる後、発熱体の成分がPt金属からなるフィラメント38に対し通電し発熱させ、そして、ゲートバルブ42を開け、シリンダー40にて真空容器27に搬送し、ガス導入部33と被成膜用基体29との間に挿入することで成膜がおこなわれ、キャリア注入阻止層23を2μmの厚みにて形成する。

40

## 【 0 1 0 9 】

しかる後に、フィラメント38をシリンダー40により発熱体供給用容器36に戻し格納し、そして、ゲートバルブ42を閉じて通電を終える。

## 【 0 1 1 0 】

50

つぎにマスフローコントローラーにて導入ガスを入れ替え、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ をガス噴出し口33より均一に真空容器26内に導入し、ガス流量、圧力をコントロールする。

【0111】

そして、発熱体の成分がTa金属からなるフィラメント37に対し通電し発熱させ、そして、ゲートバルブ41を開け、シリンダー39にて真空容器27に搬送し、ガス導入部33と被成膜用基体29との間に挿入することで成膜がおこなわれ、光導電層24を20  $\mu\text{m}$ の厚みにて形成する。

【0112】

その後、マスフローコントローラーにて導入ガスを入れ替え、 $\text{SiH}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_2$ と $\text{H}_2$ をガス噴出し口33より均一に真空容器26内に導入し、圧力を133 Paに調整する。そして、発熱体の成分がTa金属からなるフィラメント37に対し通電し発熱させ、そして、ゲートバルブ41を開け、シリンダー39にて真空容器27に搬送し、ガス導入部33と被成膜用基体29との間に挿入することで成膜がおこなわれ、厚み0.5  $\mu\text{m}$ の表面保護層25が得られる。

10

【0113】

その後、フィラメント37をシリンダー39により発熱体供給用容器35に戻し格納し、そして、ゲートバルブ41を閉じて通電を終える。

【0114】

以上のような電子写真感光体21の作製工程において、この電子写真感光体21を5個作製した。そして、個々の作製において、ワイヤaの断線数を計測し、ワイヤーの交換回数を表2にて「Pt、Ta複合」の項目にて示す。

20

【0115】

表2に示す結果から明らかとなっており、まったくワイヤが断線しなかった。

【0116】

(例5)

例4においては、Pt金属からなるフィラメント38を用いたが、これに代えてIr金属からなるフィラメント38を用いて、そして、その他の成膜工程および成膜上の構成は、例4に示すとおりにした。

【0117】

すなわち、Ta金属からなるフィラメント37を用いて、例4に記載したごとく、光導電層24と表面保護層25とを順次形成した。

30

【0118】

以上のような電子写真感光体21の作製工程において、この電子写真感光体21を5個作製し、個々の作製において、ワイヤaの断線数を計測した。ワイヤーの交換回数を表2にて「Ir、Ta複合」の項目にて示す。その結果、まったくワイヤが断線しなかった。

【0119】

(例6)

本例においては、前述したごとく、キャリア注入阻止層と光導電層との成膜には、Ir金属からなるフィラメント38を用いて、一方の表面保護層の成膜にはカーボンからなるフィラメント37を用いて、電子写真感光体21を作製した。

40

【0120】

以上のような電子写真感光体21の作製工程において、この電子写真感光体21を5個作製し、個々の作製において、ワイヤaの断線数を計測した。ワイヤーの交換回数を表2にて「Ir、C複合」の項目にて示す。その結果、まったくワイヤが断線しなかった。

【0121】

(例7)

つぎに本発明者は(例1)～(例6)にて得られた各電子写真感光体に対し、京セラ製のエコシスプリンター(LS-1700)に搭載し、画像印字をおこなって、その画像品質の確認したところ、表3に示すような結果が得られた。

【0122】

50

評価は画像に表れる黒点、白点、ならびに解像力の3種類でもって行ったが、それぞれの評価を、×の2とおりに区分し、○印は感光体性能として良好である場合、×印は感光体性能として不適な状態である場合を示す。

【0123】

【表3】

	画像品質		
	黒点	白点	解像力
Wのみ	×	×	×
Taのみ	×	○	×
Moのみ	×	×	×
Pt, Ta複合	○	○	○
Ir, Ta複合	○	○	○
Ir, C複合	○	○	○

10

【0124】

この表から明らかなとおり、例1～例3の各電子写真感光体においては、Wフィラメント、TaフィラメントおよびMoフィラメントをそれぞれ単独にて使用したことで、画像中の黒点や白点等の画像欠陥が多く発生していた。しかも、解像力においても、印字の太り等が発生していた。

【0125】

画像欠陥の発生原因は、フィラメント断線による交換作業時に真空容器を大気開放したことで、これに起因して真空容器の内壁等に付着していたa-Si膜が温度変化や気圧変化による外圧を受け、そして、剥がれ落ちた物体が感光体表面に付着したことによると考える。

20

【0126】

また、解像力が低下した原因は、大気開放によって、a-Si感光体の表面が空気との自然酸化を受け、そのような反応により界面が生成されたためである。

【0127】

これに対し本発明によれば、先の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分に対し、その後の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分を違えるというように、フィラメントを使い分けることで、フィラメントを断線させないようにすることができ、その結果、黒点や白点等の画像欠陥がなく、しかも、解像力においても優れた画像を得ることができた。

30

【0128】

以上の(例1)～(例7)は、HW-CVD装置26を用いたが、これに代えて、本発明者は、真空容器27に対し、発熱体供給用容器35のみを設けた構成にて、フィラメント37に対し、材質を所要とおりに配して成膜したことで、その結果は、(例1)～(例7)とまったく同じになったことを実験により確認した。

【0129】

なお、本発明は上記実施形態例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更や改良等はなんら差し支えない。たとえば、積層型薄膜デバイスとして、電子写真感光体を例にして述べたが、これに代えて他の薄膜デバイスでもよく、たとえば太陽電池やセンサ、TFTタイプの液晶表示装置などによれば、半導体の積層構造(たとえばpin型)を用いることから、これらの薄膜デバイスにも適用してもよい。

40

【0130】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明の薄膜デバイス用製造装置および薄膜デバイスの製造方法によれば、基体上にホットワイヤーCVD法により少なくとも2層を順次積層するに当たり、先の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分に対し、その後の薄膜の成膜に用いる発熱体の成分を違えるような構成にでき、これにより、熱触媒体に影響されないで、もしくはその影響を小さくして安定した成膜を達成することができ、その結果、高品質かつ高信頼性の薄膜デバイスを提供することができた。

50

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の薄膜デバイス用製造装置の概略図である。

【図 2】電子写真感光体の層構成を示す断面図である。

【図 3】グロー放電プラズマ CVD 装置の概略構成図である。

【図 4】従来の HW - CVD 装置の概略構成図である。

【図 5】(イ) ~ (ハ) は発熱体の正面図である。

【図 6】(a) ~ (m) は発熱体の構成を示す要部正面図である。

## 【符号の説明】

2 1 . . . 電子写真感光体

2 2 . . . 基板

2 3 . . . キャリア注入阻止層

2 4 . . . 光導電層

2 5 . . . 表面保護層

2 6 . . . HW - CVD 装置

2 7 . . . 真空容器

2 8 . . . 被成膜用支持体

2 9 . . . 被成膜用基板

3 0 . . . 基体温度制御手段

3 3 . . . ガス導入部

3 4 . . . ガス排気部

3 5、3 6 . . . 発熱体供給用容器

3 7、3 8 . . . フィラメント

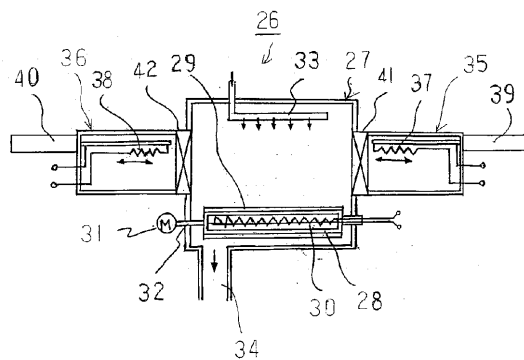
3 9、4 0 . . . シリンダー

4 1、4 2 . . . ゲートバルブ

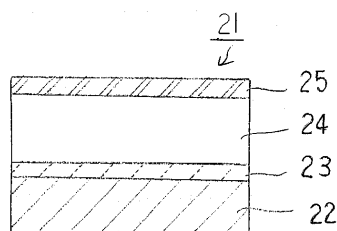
10

20

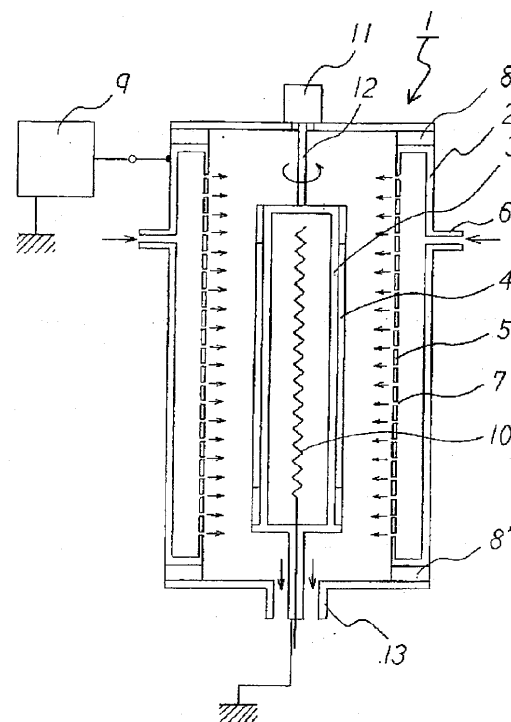
【図 1】



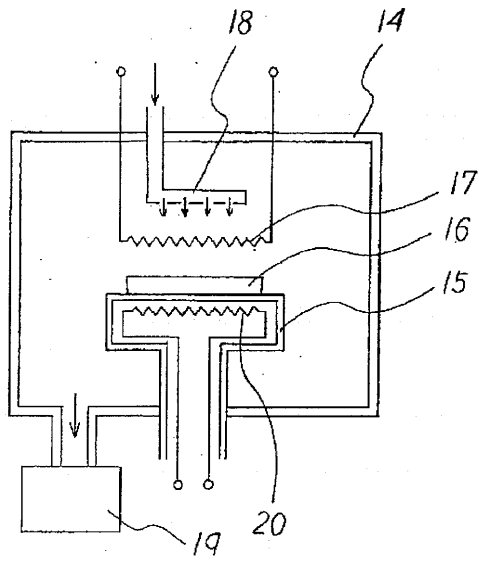
【図 2】



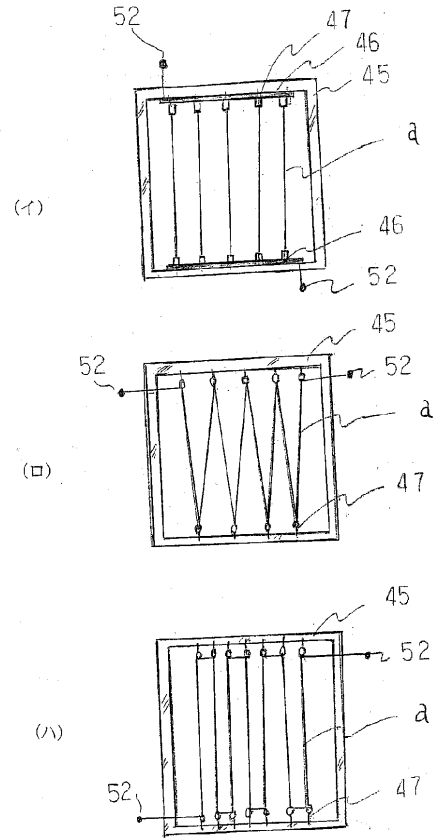
【図 3】



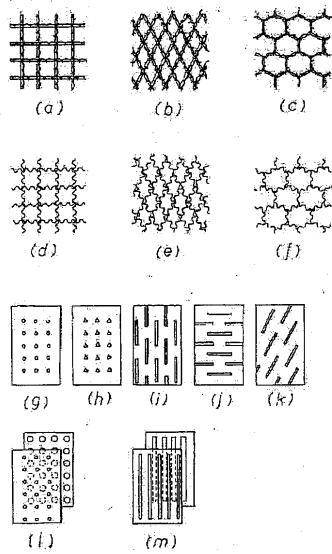
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-008997(JP,A)  
特開2002-069644(JP,A)  
国際公開第00/063956(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 16/00~16/56  
H01L 21/205