

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6295693号
(P6295693)

(45) 発行日 平成30年3月20日(2018.3.20)

(24) 登録日 平成30年3月2日(2018.3.2)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 27/146 (2006.01)

H01L 27/146

E

H01L 31/10 (2006.01)

H01L 31/10

A

H04N 5/369 (2011.01)

H04N 5/369

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願2014-22155 (P2014-22155)

(22) 出願日

平成26年2月7日(2014.2.7)

(65) 公開番号

特開2015-149422 (P2015-149422A)

(43) 公開日

平成27年8月20日(2015.8.20)

審査請求日

平成28年2月10日(2016.2.10)

(73) 特許権者 000002185

ソニー株式会社

東京都港区港南1丁目7番1号

(74) 代理人 100094363

弁理士 山本 孝久

(74) 代理人 100118290

弁理士 吉井 正明

(72) 発明者 内田 史朗

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株

式会社内

(72) 発明者 阿部 秀司

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株

式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】撮像装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であつて、

受光素子を駆動する回路が設けられたシリコン半導体基板を更に備えており、

受光素子は、光入射側から、

透明導電材料層、

第1の化合物半導体から成り、厚さが10nm以上、30nm以下の表面再結合防止層、及び、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、

から成る積層構造と、

光電変換層に接した、第3の化合物半導体から成る化合物半導体層と、

化合物半導体層に接した第2電極、

とを有し、

積層構造は、複数の受光素子において共通であり、

化合物半導体層は、絶縁層によって隣接する受光素子間で分離されており、

第2電極はシリコン半導体基板に設けられた回路に接続されている撮像装置。

【請求項 2】

表面再結合防止層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成り、

光電変換層は、InGaAsから成り、

10

20

化合物半導体層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成る請求項1に記載の撮像装置。

【請求項3】

第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり、

第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり、

第3の化合物半導体はp型化合物半導体である請求項1に記載の撮像装置。

【請求項4】

第1の化合物半導体のバンドギャップをBG₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをBG₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをBG₃としたとき、BG₁，BG₂，BG₃は、BG₁ > BG₂、且つ、BG₃ > BG₂を満足する請求項1に記載の撮像装置。 10

【請求項5】

透明導電材料層は、ITO又はITiOから成る請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の撮像装置。

【請求項6】

透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第4の化合物半導体から成るコンタクト層を更に備えており、

コンタクト層は20nm以下の厚さを有する請求項1に記載の撮像装置。

【請求項7】

コンタクト層は、InGaAs、InP又はInGaAsPから成り、

表面再結合防止層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成り、 20

光電変換層は、InGaAsから成り、

化合物半導体層は、InGaAs、InP又はInGaAsPから成る請求項6に記載の撮像装置。

【請求項8】

(コンタクト層を構成する化合物半導体、表面再結合防止層を構成する化合物半導体)の組合せは、(InGaAs, InP)、(InGaAs, InGaAsP)、(InGaAs, AlInAs)、(InP, InGaAsP)、(InP, AlInAs)、(InGaAsP, InP)、(InGaAsP, AlInAs)、又は、(In_XGaAsP, In_YGaAsP) [但しX > Y] である請求項7に記載の撮像装置。 30

【請求項9】

第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり、

第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり、

第3の化合物半導体はp型化合物半導体であり、

第4の化合物半導体はn型化合物半導体である請求項6に記載の撮像装置。

【請求項10】

第1の化合物半導体のバンドギャップをBG₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをBG₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをBG₃、第4の化合物半導体のバンドギャップをBG₄としたとき、BG₁，BG₂，BG₃，BG₄は、BG₁ > BG₂、且つ、BG₃ > BG₂、且つ、BG₁ > BG₄を満足する請求項6に記載の撮像装置。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、受光素子、係る受光素子を備えた撮像素子、及び、係る撮像素子を備えた撮像装置に関する。

【背景技術】

【0002】

撮像装置に備えられた撮像素子は、通常、シリコン半導体基板に形成された受光素子(光電変換素子、フォトダイオード)を備えている。ところで、入射する光の波長が決まれば、シリコン(Si)の光吸収係数は一義的に定まる。従って、光、特に、赤色から近赤外領域の光を効率良くシリコン半導体基板に吸収させるためには、光入射面から深い所(50

具体的には、例えば、 $10 \mu m$ 程度)に位置するシリコン半導体基板の領域に受光素子を形成しなければならない(例えば、特開平09-331058参照)。このことは、撮像装置における画素を微細化していくと、撮像素子におけるアスペクト比が増加することを意味する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平09-331058

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

然るに、撮像素子においてアスペクト比が増加すると、或る撮像素子に隣接する撮像素子への入射光がこの或る撮像素子に入射するといった画素間混色が問題となる。画素間混色を低減するために撮像素子におけるアスペクト比を低くすると、赤色から近赤外領域にかけての撮像素子の感度低下といった問題がある。また、Siのエネルギーバンドギャップは 1.1 eV であることから、 $1.1 \mu m$ よりも長波長の赤外線を検出することは原理的にできない。Siの代わりに、例えば、InGaAsを用いることで、赤外線を検出することは可能であるが、光入射側のInP基板を取り除かないと可視光を検出することができない。

【0005】

20

従って、本開示の目的は、可視光から赤外光に亘り高い感度を有する受光素子、係る受光素子を備えた撮像素子、係る撮像素子を備えた撮像装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る受光素子は、
第1の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層、
第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、
第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

表面再結合防止層は 30 nm 以下の厚さを有する。

30

【0007】

上記の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る受光素子は、
光が入射する透明導電材料層、
第1の化合物半導体から成る表面再結合防止層、
第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、
第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第4の化合物半導体から成る
コンタクト層を更に備えており、

表面再結合防止層は 30 nm 以下の厚さを有し、

40

コンタクト層は 20 nm 以下の厚さを有する。

【0008】

上記の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る撮像素子は、受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子であって、

受光素子は、

第1の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

50

表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有する。即ち、本開示の第1の態様に係る撮像素子における受光素子は、本開示の第1の態様に係る受光素子から成る。

【0009】

上記の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る撮像素子は、受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子であって、

受光素子は、

光が入射する透明導電材料層、

第1の化合物半導体から成る表面再結合防止層、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第4の化合物半導体から成るコンタクト層を更に備えており、

表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有し、

コンタクト層は20nm以下の厚さを有する。即ち、本開示の第2の態様に係る撮像素子における受光素子は、本開示の第2の態様に係る受光素子から成る。

【0010】

上記の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る撮像装置は、受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であって、

受光素子は、

第1の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有する。即ち、本開示の第1の態様に係る撮像装置における受光素子は、本開示の第1の態様に係る受光素子から成る。

【0011】

上記の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る撮像装置は、受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であって、

受光素子は、

光が入射する透明導電材料層、

第1の化合物半導体から成る表面再結合防止層、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第4の化合物半導体から成るコンタクト層を更に備えており、

表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有し、

コンタクト層は20nm以下の厚さを有する。即ち、本開示の第2の態様に係る撮像素子における受光素子は、本開示の第2の態様に係る受光素子から成る。

【発明の効果】

【0012】

本開示の第1の態様あるいは第2の態様に係る受光素子、撮像素子、撮像装置において、表面再結合防止層、コンタクト層は所定の厚さ以下の厚さを有するので、可視光及び赤外光は表面再結合防止層を通過することができ、可視光から赤外光に亘り高い感度を有する受光素子を提供することができる。また、本開示の第2の態様に係る受光素子、撮像素子、撮像装置においては、コンタクト層を備えているので、コンタクト抵抗の低減を図る

ことができる。尚、本明細書に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものでは無く、また、付加的な効果があつてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1A及び図1Bは、それぞれ、実施例1及び実施例2の受光素子の模式的な一部断面図である。

【図2】図2は、波長をパラメータとした、InGaAs及びSiの光吸収係数を示すグラフである。

【図3】図3は、波長をパラメータとし、InP基板の有り／無しにおけるInGaAsの量子効率を示すグラフである。
10

【図4】図4は、InP層の厚さとInP層に入射する光の波長とInP層の光透過率の関係の計算結果を示すグラフである。

【図5】図5A及び図5Bは、実施例1の受光素子におけるバンド構造の概念図である。

【図6】図6は、実施例1の受光素子におけるバンド構造の概念図である。

【図7】図7は、実施例2の受光素子におけるバンド構造の概念図である。

【図8】図8A及び図8Bは、実施例3の撮像素子の模式的な一部断面図である。

【図9】図9A及び図9Bは、実施例3の撮像装置における撮像素子ユニットの配置を模式的に示す図である。

【図10】図10は、実施例3の撮像装置における撮像素子ユニットの配置を模式的に示す図である。
20

【図11】図11は、実施例4の受光素子の模式的な一部断面図である。

【図12】図12A及び図12Bは、実施例1の受光素子の製造方法を説明するための積層構造体等の模式的な一部端面図である。

【図13】図13A及び図13Bは、図12Bに引き続き、実施例1の受光素子の製造方法を説明するための積層構造体等の模式的な一部端面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面を参照して、実施例に基づき本開示を説明するが、本開示は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。
30

1. 本開示の第1の態様～第2の態様に係る受光素子、撮像素子及び撮像装置、全般に関する説明

2. 実施例1（本開示の第1の態様に係る受光素子）

3. 実施例2（本開示の第2の態様に係る受光素子）

4. 実施例3（本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像素子及び撮像装置）

5. 実施例4（実施例1～実施例3の変形、透明導電材料層の変形例）

6. 実施例5（実施例4の変形）、その他

【0015】

[本開示の第1の態様～第2の態様に係る受光素子、撮像素子及び撮像装置、全般に関する説明]
40

本開示の第1の態様に係る受光素子、本開示の第1の態様に係る撮像素子における受光素子、本開示の第1の態様に係る撮像装置における受光素子（以下、これらの受光素子を、総称して、『本開示の第1の態様に係る受光素子等』と呼ぶ）において、

表面再結合防止層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成り、

光電変換層は、InGaAsから成り、

化合物半導体層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成る形態とすることができる。

【0016】

上記の好ましい形態を含む本開示の第1の態様に係る受光素子等において、

第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり、
50

第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり、

第3の化合物半導体はp型化合物半導体である形態とすることができます。

【0017】

あるいは又、本開示の第1の態様に係る受光素子等において、第1の化合物半導体のバンドギャップをB_G₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをB_G₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをB_G₃としたとき、B_G₁，B_G₂，B_G₃は、B_G₁>B_G₂、且つ、B_G₃>B_G₂を満足する形態とすることができます。

【0018】

以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の第1の態様に係る受光素子等において、表面再結合防止層の光入射面には透明導電材料層が形成されている構成とすることができます、この場合、透明導電材料層はITO、ITiO又はNiOから成る構成とすることができます。あるいは又、透明導電材料層を構成する材料の導電型は、表面再結合防止層を構成する化合物半導体の導電型と同じであることが好ましい。

【0019】

本開示の第2の態様に係る受光素子、本開示の第2の態様に係る撮像素子における受光素子、本開示の第2の態様に係る撮像装置における受光素子（以下、これらの受光素子を、総称して、『本開示の第2の態様に係る受光素子等』と呼ぶ）において、

コンタクト層は、InGaAs、InP又はInGaAsPから成り、

表面再結合防止層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成り、

光電変換層は、InGaAsから成り、

化合物半導体層は、InGaAs、InP又はInGaAsPから成る形態とすることができます。そして、この場合、（コンタクト層を構成する化合物半導体、表面再結合防止層を構成する化合物半導体）の組合せとして、（InGaAs，InP）、（InGaAs，InGaAsP）、（InGaAs，AlInAs）、（InP，InGaAsP）、（InP，AlInAs）、（InGaAsP，InP）、（InGaAsP，AlInAs）、又は、（In_XGaAsP，In_YGaAsP）[但しX>Y]を挙げることができる。更には、これらの場合、

第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり、

第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり、

第3の化合物半導体はp型化合物半導体であり、

第4の化合物半導体はn⁺型化合物半導体である形態とすることができます。

【0020】

あるいは又、本開示の第2の態様に係る受光素子等において、第1の化合物半導体のバンドギャップをB_G₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをB_G₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをB_G₃、第4の化合物半導体のバンドギャップをB_G₄としたとき、B_G₁，B_G₂，B_G₃，B_G₄は、B_G₁>B_G₂、且つ、B_G₃>B_G₂、且つ、B_G₁>B_G₄を満足する形態とすることができます。

【0021】

以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の第2の態様に係る受光素子等において、透明導電材料層はITO、ITiO又はNiOから成る構成とすることができます。あるいは又、透明導電材料層を構成する材料の導電型は、コンタクト層を構成する化合物半導体の導電型と同じであることが好ましい。

【0022】

以上に説明した各種の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第2の態様に係る受光素子等において、透明導電材料層の光入射面上には補助電極が形成されている構成とすることができます。補助電極の平面形状として格子状（井桁状）を挙げることができるとし、あるいは、複数の枝補助電極が相互に平行に延び、これらの複数の枝補助電極の一端あるいは両端が相互に接続されている形状を例示することができる。補助電極は、例えば、AuGe層/Ni層/Au層、Mo層/Ti層/Pt層/Au層、Ti層/Pt層/Au層、Ni層/Au層等から構成することができ、例えば、スパッタリング法や真空蒸着

10

20

30

40

50

法といった物理的気相成長法（PVD法）に基づき形成することができる。尚、「/」の最も先頭に記載された層が透明導電材料層側を占める。

【0023】

また、透明導電材料層の光入射面上には反射防止膜が形成されている構成とができる。反射防止膜を構成する材料として、最上層の化合物半導体層を構成する化合物半導体よりも屈折率が小さい材料を用いることが好ましく、具体的には、例えば、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnS 、 MgF_2 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 から成る層、あるいは、これらの層の積層構造を挙げることができ、例えば、スパッタリング法等のPVD法に基づき形成することができる。

【0024】

また、以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第2の態様に係る受光素子等において、

透明導電材料層は、表面再結合防止層又はコンタクト層と接する第1面、及び、第1面と対向する第2面を有し、透明導電材料から成り、

透明導電材料には、モリブデン、タンゲステン、クロム、ルテニウム、チタン、ニッケル、亜鉛、鉄及び銅から成る群から選択された少なくとも1種の金属又はその化合物から成る添加物が含まれており、

透明導電材料層の第1面の界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層の第2面の近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高い形態とすることができます。尚、透明導電材料を構成する金属化合物から成る添加物として、酸化タンゲステン、酸化クロム、酸化ルテニウム、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅を例示することができる。

【0025】

このように、透明導電材料に添加物が含まれており、しかも、透明導電材料層の第1面の界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度を、透明導電材料層の第2面の近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高くすることによって、低い接触抵抗値と高い光透過率との両方を満足する透明導電材料層を提供することができる。

【0026】

透明導電材料層の第1面の界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層の第2面の近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高いが、ここで、透明導電材料層の第1面の界面近傍とは、透明導電材料層の第1面から透明導電材料層の第2面に向かって、透明導電材料層の厚さの10%を占める領域を意味し、透明導電材料層の第2面の界面近傍とは、透明導電材料層の第2面から透明導電材料層の第1面に向かって、透明導電材料層の厚さの10%を占める領域を意味する。そして、添加物の濃度は、これらの領域における平均濃度を意味する。

【0027】

あるいは又、透明導電材料層は、表面再結合防止層又はコンタクト層側から、第1層及び第2層の積層構造を有し、

第1層を構成する透明導電材料には添加物が含まれており、

第2層を構成する透明導電材料には添加物が含まれていない構成とすることができます。尚、このような構成を、便宜上、『第1の構成の透明導電材料層』と呼ぶ。第1層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度を Ic_1 、第2層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度を Ic_2 としたとき、

$$5 \quad Ic_1 / Ic_2 \leq 10$$

を満足することが好ましい。透明導電材料に添加物が含まれているか否かは、SIMSを用いて評価することができる。ここで、1種の金属（具体的には、例えばモリブデン）のキャリヤ濃度が $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上である場合には、透明導電材料に添加物が含まれていると判断することができるし、一方、1種の金属（具体的には、例えばモリブデン）のキャリヤ濃度が $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満である場合には、透明導電材料に添加物が含まれていないと判断することができる。

10

20

30

40

50

【0028】

そして、第1層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 乃至 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましく、このような好ましい構成を含む第1の構成の透明導電材料層において、第1層の電気抵抗率を R_1 、第2層の電気抵抗率を R_2 、例えば、波長400nm乃至900nmにおける第1層の光透過率を TP_1 、第2層の光透過率を TP_2 としたとき、

$$0.4 \quad R_2 / R_1 \quad 1.0$$

$$0.80 \quad TP_2 \times TP_1 \quad 1.0$$

を満足することが好ましい。更には、これらの好ましい構成を含む第1の構成の透明導電材料層において、透明導電材料層の平均光透過率は95%以上であり、透明導電材料層の平均電気抵抗率は $2 \times 10^{-6} \cdot \text{m}$ ($2 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$)以下であり、透明導電材料層と表面再結合防止層又はコンタクト層との間の接触抵抗値は $1 \times 10^{-8} \cdot \text{m}^2$ ($1 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}^2$)以下であることが好ましい。また、第1層の厚さを T_1 、第2層の厚さを T_2 としたとき、

$$2 \quad T_2 / T_1 \quad 70$$

を満足することが好ましく、この場合、

$$3 \quad T_1 (\text{nm}) \quad 60$$

$$10 \quad T_2 (\text{nm}) \quad 350$$

を満足することが一層好ましい。ここで、第1層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度は、SIMSを用いて測定することができる。また、第1層の電気抵抗率、第2層の電気抵抗率、透明導電材料層の平均電気抵抗率は、例えば、受光素子の表面をガラス基板等の支持基板に貼り合わせて、受光素子の裏面側を剥離した後、残った透明導電材料層をホール測定、シート抵抗測定機を用いて測定するといった方法に基づき測定することができるし、透明導電材料層とコンタクト層との間の接触抵抗値は、例えば、受光素子の表面をガラス基板等の支持基板に貼り合わせて、受光素子の裏面側を剥離する際、コンタクト層だけを残し、TLMパターンを形成した後、四端子測定方法に基づき測定することができる。更には、第1層の光透過率(光吸収率)、第2層の光透過率(光吸収率)、透明導電材料層の平均光透過率(光吸収率)は、ガラス基板に貼り合わせて透過及び反射率測定機を用いて測定することができる。また、第1層の厚さ、第2層の厚さは、段差計や、SEMあるいはTEM電子顕微鏡観察に基づき測定することができる。

【0029】

あるいは又、透明導電材料層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層の第1面から第2面に向かって、漸次、低下する構成とすることができる。尚、このような構成を『第2の構成の透明導電材料層』と呼ぶ。透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、SIMSを用いて測定することができる。

【0030】

透明導電材料として、ITO(インジウム-スズ複合酸化物, Indium Tin Oxide, Snドープの In_2O_3 、結晶性ITO及びアモルファスITOを含む)、IZO(インジウム-亜鉛複合酸化物, Indium Zinc Oxide)、AZO(酸化アルミニウム・ドープの酸化亜鉛)、GZO(ガリウム・ドープの酸化亜鉛)、AlMgZnO(酸化アルミニウム及び酸化マグネシウム・ドープの酸化亜鉛)、インジウム-ガリウム複合酸化物(IGO)、In-GaZnO₄(IGZO)、IFO(Fドープの In_2O_3)、アンチモンドープSnO₂(ATO)、FTO(Fドープの SnO_2)、酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、Bドープの ZnO 、InSnZnO、NiO、又は、ITiO(Tiドープの In_2O_3)を例示することができるが、中でも、前述したとおり、ITO又はITiOを用いることが好ましい。

【0031】

以上に説明した各種の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第2の態様に係る受光素子等(以下、『本開示の受光素子等』と呼ぶ場合がある)において、各種の化合物半導体層の形成は、例えば、有機金属化学的気相成長法(MOCVD法, MOVPE法

10

20

30

40

50

) や分子線エピタキシー法 (M B E 法) 、ハロゲンが輸送あるいは反応に寄与するハイドライド気相成長法等に基づき行うことができる。

【 0 0 3 2 】

透明導電材料層は、基本的には、スパッタリング法に基づき形成することができる。透明導電材料層を構成する透明導電材料に添加物を含ませるためには、具体的には、例えば、スパッタリング装置内に、透明導電材料から構成されたターゲット (『透明導電材料ターゲット』と呼ぶ) 、及び、添加物から構成されたターゲット (『添加物ターゲット』と呼ぶ) を配置する。そして、添加物ターゲットを用いたスパッタリングを行い、添加物を透明導電材料ターゲットに付着させた後、所謂プレ・スパッタリングを行うことなく、添加物が付着した状態の透明導電材料ターゲットを用いて、添加物が含まれた透明導電材料の形成のためのスパッタリングを行えばよい。但し、透明導電材料層の形成は、このような方法に限定するものではない。10

【 0 0 3 3 】

本開示の受光素子等においては、透明導電材料層 (以下、『第 1 電極』と呼ぶ場合がある) に加えて、第 2 電極が設けられている。第 2 電極は、第 3 の化合物半導体から成る化合物半導体層に接して形成されている。第 2 電極を構成する材料として、モリブデン (Mo) 、タンゲステン (W) 、タンタル (Ta) 、バナジウム (V) 、パラジウム (Pd) 、亜鉛 (Zn) 、ニッケル (Ni) 、チタン (Ti) 、白金 (Pt) 金 - 亜鉛 (Au - Zn) 、金 - ゲルマニウム (AuGe) 、クロム (Cr) 、金 (Au) 、アルミニウム (Al) を例示することができる。20

【 0 0 3 4 】

本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る撮像装置において、第 2 電極は、各撮像素子に設けられている。一方、透明導電材料層 (第 1 電極) は、複数の撮像素子に共通とすることができる。即ち、透明導電材料層 (第 1 電極) は、所謂ベタ膜とすることができます。

【 0 0 3 5 】

本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る受光素子、撮像素子、撮像装置は、例えば、以下に説明する方法に基づき製造することができる。即ち、先ず、周知の方法に基づき、成膜用基板上に、表面再結合防止層、光電変換層及び化合物半導体層の積層構造体を形成し、更に、化合物半導体層の上に第 2 電極を形成した後、受光素子と受光素子との間の化合物半導体層を除去し、あるいは又、受光素子と受光素子との間の化合物半導体層にイオン注入処理や不純物拡散処理を施し、受光素子と受光素子とを、一種、素子分離する。一方、例えばシリコン半導体基板に、受光素子を駆動するための各種回路を形成する。シリコン半導体基板には、例えば、受光素子の第 2 電極との接続のためのバンプ部を形成しておく。そして、成膜用基板上に形成された第 2 電極と、シリコン半導体基板に設けられたバンプ部とを接続する。尚、接続には、その他、TCV (Through Contact VIA) を用いることもできる。次いで、成膜用基板をエッチング法や研磨法、CMP 法、レーザ・アブレーション法、加熱法等によって除去し、更に、必要に応じて表面再結合防止層をエッチング法等によって薄くする。その後、表面再結合防止層の表面に透明導電材料層を形成し、更に必要に応じて反射防止膜を形成する。次に、必要に応じて、表面再結合防止層の上あるいは上方に、フィルタ (例えば、カラーフィルタや可視光カットフィルタ、赤外線カットフィルタ) 、集光レンズ (オンチップレンズ) を形成する。3040

【 0 0 3 6 】

成膜用基板として、III-V 族半導体から成る基板を挙げることができる。具体的には、III-V 族半導体から成る基板として、GaAs、InP、GaN、AlN、GaP、GaSb、InAs、Si、サファイア、SiC 等を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

場合によっては、第 2 電極を介して受光素子を支持基板に固定してもよい。この場合にも、成膜用基板上で受光素子を形成した後、受光素子を支持基板に固定し、あるいは又、貼り合わせ、次いで、受光素子から成膜用基板を除去すればよい。受光素子から成膜用基板を除去する方法として、上述した方法を挙げることができる。また、受光素子を支持基50

板に固定し、あるいは又、貼り合わせる方法として、接着剤を用いる方法の他、金属接合法、半導体接合法、金属・半導体接合法を挙げることができる。支持基板として、成膜用基板として例示した基板以外にも、シリコン半導体基板、ガラス基板、石英基板等の透明無機基板、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル樹脂；ポリカーボネート(PC)樹脂；ポリエーテルスルホン(PE-S)樹脂；ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリフッ化ビニリデン樹脂；テトラアセチルセルロース樹脂；ブロム化フェノキシ樹脂；アラミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリスルfonyl樹脂；アクリル樹脂；エボキシ樹脂；フッ素樹脂；シリコーン樹脂；ジアセテート樹脂；トリアセテート樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂；環状ポリオレフィン樹脂等の透明プラスチック基板やフィルムを挙げができる。ガラス基板として、例えば、ソーダガラス基板、耐熱ガラス基板、石英ガラス基板を挙げができる。
10

【0038】

受光素子あるいは撮像素子によって、CMOSイメージセンサやCCDイメージセンサが構成される。

【0039】

撮像装置における撮像素子ユニットは、

(A) 本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの受光素子あるいは撮像素子(受光素子あるいは撮像素子は可視光から赤外光までの光を受光する)
20
から構成されていてもよいし、

(B) 赤外線カットフィルタを備えた本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの第1撮像素子(撮像素子は可視光を受光する)、及び、可視光カットフィルタを備えた本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの第2撮像素子(撮像素子は赤外光を受光する)
から構成されていてもよいし、

(C) 赤色を透過する赤色フィルタを備えた本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの赤色撮像素子(撮像素子は赤色を受光する)、緑色を透過する緑色フィルタを備えた本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの緑色撮像素子(撮像素子は緑色を受光する)、青色を透過する青色フィルタを備えた本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの青色撮像素子(撮像素子は青色を受光する)、及び、可視光カットフィルタを備えた本開示の第1の態様～第2の態様に係る1つの赤外線撮像素子(撮像素子は赤外光を受光する)
30
から構成されていてもよい。撮像素子を除く撮像装置の構成、構造は、周知の撮像装置の構成、構造と同じとすることができるし、撮像素子によって得られた信号の各種処理も周知の回路に基づき行うことができる。

【実施例1】

【0040】

実施例1は、本開示の第1の態様に係る受光素子に関する。実施例1の受光素子10Aは、模式的な一部断面図を図1Aに示すように、

第1の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層21、

第2の化合物半導体から成る光電変換層22、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層23、

の積層構造(積層構造体20A)を有し、

表面再結合防止層21(窓層とも呼ばれる)は30nm以下の厚さを有する。尚、図1A、図1Bにおいては、受光素子を3つ、図示している。

【0041】

具体的には、実施例1の受光素子10Aにおいて、表面再結合防止層21はn型のInPから成り(即ち、第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり)、光電変換層22はi型のInGaAsから成り(即ち、第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり)、化合物半導体層23はp型のInPから成る(即ち、第3の化合物半導体はp型化合物半導体である)。

10

20

30

40

50

【0042】

あるいは又、実施例1の受光素子において、第1の化合物半導体のバンドギャップをB G₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをB G₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをB G₃としたとき、B G₁，B G₂，B G₃は、

$$B G_1 = 1.35 \text{ eV}$$

$$B G_2 = 0.74 \text{ eV}$$

$$B G_3 = 1.35 \text{ eV}$$

であり、B G₁ > B G₂、且つ、B G₃ > B G₂といった関係を満足する。

【0043】

更には、実施例1の受光素子において、表面再結合防止層21の光入射面には、透明導電材料層(第1電極、透明電極層)25が形成されている。ここで、透明導電材料層25はITO、ITiO又はNiOから成る。また、化合物半導体層23に接して第2電極26が形成されている。第2電極26は、Ti/W/Cuから成る。更には、透明導電材料層25の光入射面上には、SiO₂から成る反射防止膜28が形成されている。10

【0044】

図2に、波長をパラメータとした、InGaAsの光吸収係数(図2では「A」で示す)、及び、Siの光吸収係数(図2では「B」で示す)を示す。また、参考のため、図3に、波長をパラメータとし、InP基板の有り/無しにおけるInGaAsの量子効率(具体的には、図3の「A」はInP基板有りを示し、図3の「B」はInP基板を出来る限り薄くエッチングして除去した状態を示す)を示す。Siは、前述したとおり、約1.1μm以上の波長の光を吸収することができないが、InGaAsは、可視領域から赤外領域までの光を吸収することができる。また、InP層の厚さとInP層に入射する光の波長とInP層の光透過率の関係の計算結果を図4に示す。図4中、「A」はInP層の厚さが10nmのときのデータであり、「B」はInP層の厚さが30nmのときのデータであり、「C」はInP層の厚さが50nmのときのデータであり、「D」はInP層の厚さが80nmのときのデータであり、「E」はInP層の厚さが1μmのときのデータであり、「F」はInP層の厚さが5μmのときのデータである。図4から、薄いInP層は可視光を充分に通過させ得るが、厚いInP層は可視光の通過を妨げることが判る。ここで、InPから成る表面再結合防止層21の厚さが30nmを超えると、InPから成る表面再結合防止層21における可視光の吸収が多くなるという問題が生じる。それ故、本開示の受光素子にあっては、表面再結合防止層21の厚さは30nm以下であると規定している。20

【0045】

実施例1の受光素子におけるバンド構造の概念図(但し、透明導電材料層25が形成されていない状態)を図5A及び図5Bに示す。尚、図5A、図5B、後述する図6、図7において、白丸は正孔を模式的に示し、黒丸は電子を模式的に示す。ここで、図5Aは、表面再結合防止層21の厚さが30nm以下であって、適切な厚さである場合を示し、図5Bは、表面再結合防止層21の厚さが薄過ぎる場合を示す。表面再結合防止層21の厚さが薄過ぎると、表面再結合防止層21と光電変換層22との界面近傍に存在する正孔が表面再結合する結果、正孔-電子対が消滅してしまう。表面再結合防止層21の厚さの下限値として10nmを例示することができる。また、透明導電材料層25が形成されている状態におけるバンド構造の概念図を図6に示す。n型半導体としての挙動を示すITOあるいはITiO、NiOから成る透明導電材料層25が形成されているので、正孔がダブルブロック反射される結果、表面再結合が一層少なくなる。そして、透明導電材料層(第1電極)25及び第2電極に逆バイアスを印加することによって(即ち、透明導電材料層25を正の電位とし、第2電極を負の電位とすることによって)、受光素子10Aを作動させる。40

【0046】

実施例1にあっては、表面再結合防止層21は30nm以下の厚さ、具体的には、10nmの厚さを有する。従って、InPから成る表面再結合防止層21は、可視領域から赤50

外領域までの光を通過させることができ、InGaAsから成る光電変換層22は、可視領域から赤外領域までの光を吸収することができ、しかも、表面再結合を抑制することができる。それ故、可視領域から赤外領域まで高い感度を有する受光素子を提供することができる。

【0047】

実施例1の受光素子、あるいは、後述する実施例2の受光素子、実施例3の撮像素子、撮像装置は、以下に説明する方法に基づき製造することができる。

【0048】

[工程 - 100]

先ず、周知の方法に基づき、InPから成る成膜用基板40上に、表面再結合防止層21、光電変換層22及び化合物半導体層23の積層構造体20A（実施例2にあっては、コンタクト層24、表面再結合防止層21、光電変換層22及び化合物半導体層23の積層構造体20B）を形成する。尚、図示しないが、成膜用基板40と表面再結合防止層21（あるいはコンタクト層24）との間に、バッファ層、エッチングトップ層、研磨エッチングトップ層等を形成してもよい。こうして、図12Aに示す構造を得ることができる。次に、例えば、リフトオフ法に基づき、化合物半導体層23の所望の領域に第2電極を形成する。

10

【0049】

[工程 - 110]

次いで、受光素子と受光素子との間の化合物半導体層23を除去して、例えば、SiO₂から成る絶縁層27を形成し、絶縁層27によって、受光素子と受光素子とを素子分離する。こうして、図12Bに示す構造を得ることができる。尚、絶縁層27は、例えば、光電変換層22まで延びてもよい。あるいは又、受光素子と受光素子との間の化合物半導体層23にイオン注入処理を施し（場合によっては、更に、光電変換層22の厚さ方向、一部分あるいは全部にイオン注入処理を施し）、受光素子と受光素子との間を素子分離してもよい。

20

【0050】

[工程 - 120]

一方、例えばシリコン半導体基板41に、受光素子を駆動するための各種回路（図示せず）を形成しておく。また、シリコン半導体基板41には、受光素子の第2電極26との接続のための、In合金やSn合金から成るバンプ部42を形成しておく。そして、成膜用基板40上に形成された第2電極26と、シリコン半導体基板41に設けられたバンプ部42とを接続する。こうして、図13Aに示す構造を得ることができる。尚、図面においては、バンプ部42がシリコン半導体基板41の表面に形成されているように描かれているが、実際には、各種回路が形成されたシリコン半導体基板41の表面は、例えば、絶縁層（図示せず）で被覆されており、絶縁層の表面に、各種回路に接続されたバンプ部42が形成されている。

30

【0051】

[工程 - 130]

次いで、成膜用基板40をエッティング法や研磨法、CMP法、レーザ・アブレーション法、加熱法等によって除去し、更に、必要に応じて表面再結合防止層21をエッティング法等によって薄くする。こうして、図13Bに示す構造を得ることができる。

40

【0052】

[工程 - 140]

その後、表面再結合防止層21の表面に透明導電材料層25、反射防止膜28を、順次、形成する。こうして、図1Aに示す構造を得ることができる。

【0053】

[工程 - 150]

撮像素子の製造にあっては、反射防止膜28の上に平坦化膜29を形成し、更に、平坦化膜29上にフィルタ30、集光レンズ（オンチップレンズ）31を形成すればよい。

50

【0054】

こうして得られた実施例1の受光素子、あるいは、実施例3の撮像素子にあっては、積層構造体20Aの上部にベタ電極である透明導電材料層(第1電極)25が形成され、積層構造体20Aの下部に第2電極26が形成されているので、構成、構造の簡素化が図られるだけでなく、透明導電材料層25はベタ電極であるが故に、各受光素子の第1電極に対して個別に配線を形成する構成と比較して、透明導電材料層25から取り出され、受光素子を駆動する回路に至るまで電子が移動する距離が、受光素子の位置に依存して異なることが無く、また、信号の取り出しが、受光素子を構成する積層構造体の厚さ方向(pn構造の縦方向の信号取出し)であるが故に、信号の精度にバラツキが生じ難い。

【実施例2】

10

【0055】

実施例2は、本開示の第2の態様に係る受光素子に関する。実施例2の受光素子10Bは、模式的な一部断面図を図1Bに示すように、

光が入射する透明導電材料層(第1電極)25、
第1の化合物半導体から成る表面再結合防止層21、
第2の化合物半導体から成る光電変換層22、及び、
第3の化合物半導体から成る化合物半導体層23、

の積層構造(積層構造体20B)を有し、

透明導電材料層25と表面再結合防止層21との間に形成された、第4の化合物半導体から成るコンタクト層24を更に備えており、

表面再結合防止層21は30nm以下の厚さを有し、
コンタクト層24は20nm以下の厚さを有する。

【0056】

20

具体的には、実施例2の受光素子10Bにおいて、コンタクト層24はn型のInGaAsから成り(即ち、第4の化合物半導体はn型+化合物半導体であり)、表面再結合防止層21はn型のInPから成り(即ち、第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり)、光電変換層22はi型のInGaAsから成り(即ち、第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり)、化合物半導体層23はp型のInPから成る(即ち、第3の化合物半導体はp型化合物半導体である)。

【0057】

30

あるいは又、実施例2の受光素子において、第1の化合物半導体のバンドギャップをBG₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをBG₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをBG₃、第4の化合物半導体のバンドギャップをBG₄としたとき、BG₁、BG₂、BG₃、BG₄は、

$$BG_1 = 1.35 \text{ eV}$$

$$BG_2 = 0.74 \text{ eV}$$

$$BG_3 = 1.35 \text{ eV}$$

$$BG_4 = 0.74 \text{ eV}$$

であり、BG₁ > BG₂、且つ、BG₃ > BG₂、且つ、BG₁ > BG₄といった関係を満足する。

40

【0058】

更には、実施例2の受光素子においても、透明導電材料層25はITO、ITiO又はNiOから成る。また、実施例1と同様に、化合物半導体層23に接して第2電極26が形成されており、透明導電材料層25の光入射面上には反射防止膜28が形成されている。

【0059】

実施例2の受光素子におけるバンド構造の概念図を図7に示す。実施例2にあっては、厚さ10nmのコンタクト層24が形成されている。コンタクト層24にあっては、電子が飽和状態にある。従って、コンタクト層24において光は吸収されず、コンタクト層24は透明な状態にある。しかも、コンタクト層24はn型のInGaAsから成るので、

50

コンタクト抵抗の低減を図ることができる。尚、コンタクト層24及び表面再結合防止層21のn型不純物濃度は、例えば、以下のとおりである。また、実施例1と同様に、n型半導体としての挙動を示すITOあるいはITiO、NiOから成る透明導電材料層25が形成されているので、正孔がダブルブロック反射される結果、表面再結合が一層少なくなる。ここで、InGaAsから成るコンタクト層24の厚さが20nmを超えると、コンタクト層24が光を吸収し始めるという問題が生じる。それ故、本開示の受光素子にあっては、コンタクト層24の厚さは20nm以下であると規定している。尚、コンタクト層24の厚さが10nm未満であると、コンタクト抵抗の低減が困難となる。また、コンタクト層24の不純物濃度範囲として、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 乃至 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を挙げることができるし、表面再結合防止層21の不純物濃度範囲として、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 乃至 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を挙げることができる。10

【0060】

コンタクト層24 : $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

表面再結合防止層21 : $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

【0061】

実施例2にあっても、表面再結合防止層21は30nm以下の厚さの厚さを有する。従って、InPから成る表面再結合防止層21は、可視領域から赤外領域までの光を通過させることができ、InGaAsから成る光電変換層22は、可視領域から赤外領域までの光を吸収することができ、しかも、表面再結合を抑制することができる。それ故、可視領域から赤外領域まで高い感度を有する受光素子を提供することができる。加えて、光を吸収しないコンタクト層24が設けられているので、コンタクト抵抗の低減を図ることができる。20

【実施例3】

【0062】

実施例3は、本開示の第1の態様あるいは第2の態様に係る撮像素子及び撮像装置に関する。実施例1の受光素子を適用した実施例3の撮像素子11Aの模式的な一部断面図を図8Aに示し、実施例2の受光素子を適用した実施例3の撮像素子11Bの模式的な一部断面図を図8Bに示す。尚、図8A、図8Bにおいては、撮像素子を3つ、図示している。30

【0063】

実施例3の撮像素子11A、11Bは、実施例1あるいは実施例2において説明した受光素子10A、10B、及び、受光素子10A、10Bの光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタ30を備えている。また、実施例3の撮像装置は、実施例1あるいは実施例2において説明した受光素子10A、10B、及び、受光素子10A、10Bの光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタ30を備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置である。尚、撮像素子は、2次元マトリクス状に配列されている。

【0064】

具体的には、実施例3の撮像素子にあっては、反射防止膜28の上に平坦化膜29が形成されており、更に、平坦化膜29上にフィルタ30、集光レンズ(オンチップレンズ)31が形成されている。そして、受光素子10A、10Bあるいは撮像素子11A、11Bによって、CMOSイメージセンサやCCDイメージセンサが構成される。40

【0065】

実施例3の撮像装置における撮像素子ユニットの配置を模式的に図9A、図9B、図10に示す。尚、図9A、図9B、図10において、撮像素子ユニットを実線の矩形で示し、図9B、図10において、撮像素子を点線で示す。

【0066】

即ち、4×4個の撮像素子を示す図9Aにおいて、実施例3の撮像装置における撮像素子ユニットは、実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子、あるいは、この受光素子から構成された撮像素子101から構成されており、撮像素子101は可視光から赤外線ま50

での光を受光する。そして、これによって、白／黒（モノクロ）の画像と、赤外光に基づく画像とが1つの画像中に示された画像を得ることができる。

【0067】

4×4個の撮像素子、2×4個の撮像素子ユニット（1撮像素子ユニットは1×2個の撮像素子から構成されている）を示す図9Bにおいて、実施例3の撮像装置における撮像素子ユニットは、赤外線カットフィルタを備えた実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子から構成された第1撮像素子101W、及び、可視光カットフィルタを備えた実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子から構成された第2撮像素子102から構成されている。ここで、第1撮像素子101Wは可視光を受光し、第2撮像素子102は赤外光を受光する。そして、これによって、白／黒（モノクロ）の画像、及び、赤外光に基づく画像を、独立して、撮像することができる。

【0068】

2×2個の撮像素子ユニット（1撮像素子ユニットは2×2個の撮像素子から構成されている）を示す図10において、実施例3の撮像装置における撮像素子ユニットは、赤色を透過する赤色フィルタを備えた実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子から構成された赤色撮像素子101R、緑色を透過する緑色フィルタを備えた実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子から構成された緑色撮像素子101G、青色を透過する青色フィルタを備えた実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子から構成された青色撮像素子101B、及び、可視光カットフィルタを備えた実施例1あるいは実施例2の1つの受光素子から構成された赤外線撮像素子102から構成されている。ここで、赤色撮像素子101Rは赤色を受光し、緑色撮像素子101Gは緑色を受光し、青色撮像素子101Bは青色を受光し、赤外線撮像素子102は赤外線を受光する。そして、これによって、カラーの画像、及び、赤外光に基づく画像を、独立して、撮像することができる。

【実施例4】

【0069】

実施例4は、実施例1～実施例3の変形であり、具体的には、透明導電材料層25の変形に関し、より具体的には、第1の構成の透明導電材料層に関する。

【0070】

模式的な一部断面図を図11に示すように、実施例4において、透明導電材料層（第1電極、透明電極層）125は、表面再結合防止層21又はコンタクト層と接する第1面125A、及び、第1面125Aと対向する第2面125Bを有し、透明導電材料から成る。そして、透明導電材料層125を構成する透明導電材料には、モリブデン、タンゲステン、クロムといった6族の遷移金属、並びに、ルテニウム、チタン、ニッケル、亜鉛、鉄及び銅から成る群から選択された少なくとも1種の金属又はその化合物から成る添加物（実施例4において、具体的には、モリブデン、Mo）が含まれており、透明導電材料層（以下、「第1電極125」と呼ぶ）の第1面125Aの界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層（第1電極125）の第2面125Bの近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高い。ここで、実施例4において透明導電材料をITOとした。

【0071】

また、実施例4において、第1電極125は、表面再結合防止層21又はコンタクト層側から、第1層125₁及び第2層125₂の積層構造を有し、第1層125₁を構成する透明導電材料には添加物が含まれており、第2層125₂を構成する透明導電材料には添加物が含まれていない。具体的には、第1層125₁を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度Ic₁、第2層125₂を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度Ic₂は、以下の表1のとおりである。また、第1層の電気抵抗率をR₁、第2層の電気抵抗率をR₂、波長400nm乃至900nmにおける第1層の光透過率をTP₁、第2層の光透過率をTP₂、第1層の厚さをT₁、第2層の厚さをT₂としたとき、これらの値は、表1のとおりである。更には、第1電極125の平均光透過率、第1電極125の平均電気抵抗率、第1電極125と表面再結合防止層21又はコンタクト層との間の接触抵

10

20

30

40

50

抗値は、以下の表1のとおりである。尚、第1電極の平均光吸収率の値は、測定波長400 nm乃至900 nmにおける平均値であり、ガラス基板上に第1電極（第1層の厚さ5 nm、第2層の厚さ25 nm）を形成して測定し、ガラス基板の光吸収率を除いた値である。

【0072】

[表1]

$I_{c_1} = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	10
$I_{c_2} = 1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	
$R_1 = 2.5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$	
$R_2 = 1.5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$	
$TP_1 = 97\%$	
$TP_2 = 99\%$	
$T_1 = 5 \text{ nm}$	
$T_2 = 25 \text{ nm}$	
$I_{c_1} / I_{c_2} = 6.1$	
$R_2 / R_1 = 0.6$	
$TP_2 \times TP_1 = 0.96$	
$T_2 / T_1 = 5.0$	
第1電極の平均光吸収率 = 0.98%	
第1電極の平均電気抵抗率 = $2 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下	20
第1電極と表面再結合防止層又はコンタクト層側との間の接触抵抗値 = $2.7 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}^2$	

【0073】

第1電極125を、具体的には、以下の方法に基づき形成した。即ち、第1電極125の第1層125₁の形成にあっては、透明導電材料(ITO)から構成された透明導電材料ターゲット、及び、添加物(Mo)から構成された添加物ターゲットが配置されたスパッタリング装置を準備する。そして、先ず、添加物ターゲットを用いたスパッタリングを行い、添加物を透明導電材料ターゲットに付着させる。次いで、スパッタリング装置内に、複数の化合物半導体層が積層されて成る積層構造体20A, 20Bが形成された成膜用基板40を搬入し、所謂プレ・スパッタリングを行うことなく、添加物が付着した状態の透明導電材料ターゲットを用いて、第1電極125の第1層125₁の形成のためのスパッタリングを行う。その後、清浄な透明導電材料ターゲットを用いて、第1電極125の第2層125₂の形成のためのスパッタリングを行う。

【0074】

以上の点を除き、実施例4の受光素子の構成、構造は、実施例1～実施例2の受光素子の構成、構造と同様とすることができるし、実施例4の撮像素子、撮像装置の構成、構造は、実施例3の撮像素子、撮像装置の構成、構造と同様とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0075】

実施例4の受光素子にあっては、第1電極125を構成する透明導電材料には添加物としてモリブデン(Mo)が含まれており、しかも、第1電極125の第1面125Aの界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、第1電極125の第2面125Bの近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高いので、低い接触抵抗値と高い光透過率との両方を満足する透明導電材料層(第1電極)125を提供することができる。

【実施例5】

【0076】

実施例5は実施例4の変形であり、具体的には、第2の構成の透明導電材料層に関する。

【0077】

実施例 5において、透明導電材料層（第1電極）を構成する透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、第1電極の第1面から第2面向かって、漸次、低下する。このような第1電極は、具体的には、実施例4において説明したと同様に、透明導電材料（ITO）から構成された透明導電材料ターゲット、及び、添加物（Mo）から構成された添加物ターゲットが配置されたスパッタリング装置を準備する。そして、先ず、添加物ターゲットを用いたスパッタリングを行い、添加物を透明導電材料ターゲットに付着させる。次いで、スパッタリング装置内に、複数の化合物半導体層が積層されて成る積層構造体が形成された成膜用基板を搬入し、所謂プレ・スパッタリングを行うことなく、添加物が付着した状態の透明導電材料ターゲットを用いて、第1電極の形成のためのスパッタリングを行う。その後、熱処理を行うことで、第1電極の厚さ方向における不純物であるMoの濃度勾配が生じる結果、第1電極を構成する透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、第1電極の第1面から第2面向かって、漸次、低下する構造を得ることができる。10

【0078】

以上の点を除き、実施例5の受光素子の構成、構造は、実施例1～実施例2の受光素子の構成、構造と同様とすることができますし、実施例5の撮像素子、撮像装置の構成、構造は、実施例3の撮像素子、撮像装置の構成、構造と同様とすることができますので、詳細な説明は省略する。

【0079】

以上、本開示を好ましい実施例に基づき説明したが、本開示はこれらの実施例に限定するものではない。実施例における受光素子、撮像素子、撮像装置の構成、構造は例示であり、適宜、変更することができる。20

【0080】

尚、本開示は、以下のような構成を取ることもできる。

[A01]《受光素子・・・第1の態様》

第1の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有する受光素子。

[A02]表面再結合防止層は、InP、InGaAs又はAlInAsから成り、

光電変換層は、InGaAsから成り、

化合物半導体層は、InP、InGaAs又はAlInAsから成る[A01]に記載の受光素子。

[A03]第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり、

第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり、

第3の化合物半導体はp型化合物半導体である[A01]又は[A02]に記載の受光素子。

[A04]第1の化合物半導体のバンドギャップをBG₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをBG₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをBG₃としたとき、BG₁, BG₂, BG₃は、BG₁>BG₂、且つ、BG₃>BG₂を満足する[A01]に記載の受光素子。40

[A05]表面再結合防止層の光入射面には、透明導電材料層が形成されている[A01]乃至[A04]のいずれか1項に記載の受光素子。

[A06]透明導電材料層は、ITO、ITiO又はNiOから成る[A05]に記載の受光素子。

[B01]透明導電材料層は透明導電材料から成り、

透明導電材料には、モリブデン、タンゲステン、クロム、ルテニウム、チタン、ニッケル、亜鉛、鉄及び銅から成る群から選択された少なくとも1種の金属又はその化合物から成る添加物が含まれており、

透明導電材料層の第1面の界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、50

透明導電材料層の第2面の近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高い [A 0 5] に記載の受光素子。

[B 0 2] 透明導電材料は、ITO、IZO、AZO、GZO、AlMgZnO、IGO、IGZO、IFO、ATO、FTO、SnO₂、ZnO、BドープのZnO、InSnZnO、NiO、又は、ITiOから成る [B 0 1] に記載の受光素子。

[B 0 3] 透明導電材料層の第2面上には補助電極が形成されている [B 0 1] 又は [B 0 2] に記載の受光素子。

[B 0 4] 透明導電材料層は、表面再結合防止層側から、第1層及び第2層の積層構造を有し、

第1層を構成する透明導電材料には添加物が含まれており、

10

第2層を構成する透明導電材料には添加物が含まれていない [B 0 1] 乃至 [B 0 3] のいずれか1項に記載の受光素子。

[B 0 5] 第1層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 乃至 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である [B 0 4] に記載の受光素子。

[B 0 6] 第1層の電気抵抗率をR₁、第2層の電気抵抗率をR₂、波長400nm乃至900nmにおける第1層の光透過率をTP₁、第2層の光透過率をTP₂としたとき、

$$0.4 \quad R_2 / R_1 \quad 1.0$$

$$0.8 \quad TP_2 \times TP_1 \quad 1.0$$

を満足する [B 0 4] 又は [B 0 5] に記載の受光素子。

[B 0 7] 透明導電材料層の平均光透過率は95%以上であり、

20

透明導電材料層の平均電気抵抗率は $2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 以下であり、

透明導電材料層と表面再結合防止層との間の接触抵抗値は $1 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^2$ 以下である [B 0 4] 乃至 [B 0 6] のいずれか1項に記載の受光素子。

[B 0 8] 第1層の厚さをT₁、第2層の厚さをT₂としたとき、

$$2 \quad T_2 / T_1 \quad 70$$

を満足する [B 0 4] 乃至 [B 0 7] のいずれか1項に記載の受光素子。

$$[B 0 9] \quad 3 \quad T_1 (\text{nm}) \quad 60$$

$$10 \quad T_2 (\text{nm}) \quad 350$$

を満足する [B 0 8] に記載の受光素子。

[B 1 0] 透明導電材料層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層の第1面から第2面に向かって、漸次、低下する [B 0 1] 乃至 [B 0 3] のいずれか1項に記載の受光素子。

30

[C 0 1] 《受光素子・・・第2の態様》

光が入射する透明導電材料層、

第1の化合物半導体から成る表面再結合防止層、

第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第4の化合物半導体から成るコンタクト層を更に備えており、

40

表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有し、

コンタクト層は20nm以下の厚さを有する受光素子。

[C 0 2] コンタクト層は、InGaAs、InP又はInGaAsPから成り、

表面再結合防止層は、InP、InGaAsP又はAlInAsから成り、

光電変換層は、InGaAsから成り、

化合物半導体層は、InGaAs、InP又はInGaAsPから成る [C 0 1] に記載の受光素子。

[C 0 3] (コンタクト層を構成する化合物半導体、表面再結合防止層を構成する化合物半導体)の組合せは、(InGaAs, InP)、(InGaAs, InGaAsP)、(InGaAs, AlInAs)、(InP, InGaAsP)、(InP, AlInA

50

s)、(InGaAsP, InP)、(InGaAsP, AlInAs)、又は、(In_xGaAsP, In_yGaAsP) [但し $X > Y$] である [C02] に記載の受光素子。

[C04] 第1の化合物半導体はn型化合物半導体であり、

第2の化合物半導体はi型化合物半導体であり、

第3の化合物半導体はp型化合物半導体であり、

第4の化合物半導体はn型化合物半導体である [C01] 乃至 [C03] のいずれか1項に記載の受光素子。

[C05] 第1の化合物半導体のバンドギャップをBG₁、第2の化合物半導体のバンドギャップをBG₂、第3の化合物半導体のバンドギャップをBG₃、第4の化合物半導体のバンドギャップをBG₄としたとき、BG₁, BG₂, BG₃, BG₄は、BG₁ > BG₂、且つ、BG₃ > BG₂、且つ、BG₁ > BG₄を満足する [C01] に記載の受光素子。
10

[C06] 透明導電材料層は、ITO、ITiO又はNiOから成る [C01] 乃至 [C04] のいずれか1項に記載の受光素子。

[D01] 透明導電材料層は透明導電材料から成り、

透明導電材料には、モリブデン、タンゲステン、クロム、ルテニウム、チタン、ニッケル、亜鉛、鉄及び銅から成る群から選択された少なくとも1種の金属又はその化合物から成る添加物が含まれてあり、

透明導電材料層の第1面の界面近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層の第2面の近傍における透明導電材料に含まれる添加物の濃度よりも高い [C01] 乃至 [C04] のいずれか1項に記載の受光素子。
20

[D02] 透明導電材料は、ITO、IZO、AZO、GZO、AlMgZnO、IGO、IGZO、IFO、ATO、FTO、SnO₂、ZnO、BドープのZnO、InSnZnO、NiO、又は、ITiOから成る [D01] に記載の受光素子。

[D03] 透明導電材料層の第2面上には補助電極が形成されている [D01] 又は [D02] に記載の受光素子。

[D04] 透明導電材料層は、コンタクト層側から、第1層及び第2層の積層構造を有し、

第1層を構成する透明導電材料には添加物が含まれており、

第2層を構成する透明導電材料には添加物が含まれていない [D01] 乃至 [D03] のいずれか1項に記載の受光素子。
30

[D05] 第1層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の平均濃度は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 乃至 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である [D04] に記載の受光素子。

[D06] 第1層の電気抵抗率をR₁、第2層の電気抵抗率をR₂、波長400nm乃至900nmにおける第1層の光透過率をTP₁、第2層の光透過率をTP₂としたとき、

$$0.4 \quad R_2 / R_1 \quad 1.0$$

$$0.8 \quad TP_2 \times TP_1 \quad 1.0$$

を満足する [D04] 又は [D05] に記載の受光素子。

[D07] 透明導電材料層の平均光透過率は95%以上であり、

透明導電材料層の平均電気抵抗率は $2 \times 10^{-6} \text{ } \cdot \text{m}$ 以下であり、

透明導電材料層とコンタクト層との間の接触抵抗値は $1 \times 10^{-8} \text{ } \cdot \text{m}^2$ 以下である [D04] 乃至 [D06] のいずれか1項に記載の受光素子。
40

[D08] 第1層の厚さをT₁、第2層の厚さをT₂としたとき、

$$2 \quad T_2 / T_1 \quad 7.0$$

を満足する [D04] 乃至 [D07] のいずれか1項に記載の受光素子。

$$[D09] \quad 3 \quad T_1 (\text{nm}) \quad 60$$

$$10 \quad T_2 (\text{nm}) \quad 350$$

を満足する [D08] に記載の受光素子。

[D10] 透明導電材料層を構成する透明導電材料に含まれる添加物の濃度は、透明導電材料層の第1面から第2面に向かって、漸次、低下する [D01] 乃至 [D03] のいずれか1項に記載の受光素子。
50

[E 0 1] 《撮像素子・・・第 1 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子であって、

受光素子は、

第 1 の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層、

第 2 の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第 3 の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

表面再結合防止層は 30 nm 以下の厚さを有する撮像素子。

[E 0 2] 《撮像素子・・・第 1 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子であって、

受光素子は、 [A 0 1] 乃至 [D 1 0] のいずれか 1 項に記載の受光素子から成る撮像素子。

[E 0 3] 《撮像素子・・・第 2 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子であって、

受光素子は、

光が入射する透明導電材料層、

第 1 の化合物半導体から成る表面再結合防止層、

第 2 の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第 3 の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第 4 の化合物半導体から成るコンタクト層を更に備えており、

表面再結合防止層は 30 nm 以下の厚さを有し、

コンタクト層は 20 nm 以下の厚さを有する撮像素子。

[E 0 4] 《撮像素子・・・第 2 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子であって、

受光素子は、 [A 0 1] 乃至 [D 1 0] のいずれか 1 項に記載の受光素子から成る撮像素子。

[F 0 1] 《撮像装置・・・第 1 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であって、

受光素子は、

第 1 の化合物半導体から成り、光が入射する表面再結合防止層、

第 2 の化合物半導体から成る光電変換層、及び、

第 3 の化合物半導体から成る化合物半導体層、

の積層構造を有し、

表面再結合防止層は 30 nm 以下の厚さを有する撮像装置。

[F 0 2] 《撮像装置・・・第 1 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であって、

受光素子は、 [A 0 1] 乃至 [D 1 0] のいずれか 1 項に記載の受光素子から成る撮像装置。

[F 0 3] 《撮像装置・・・第 2 の態様》

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた撮像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であって、

受光素子は、

10

20

30

40

50

光が入射する透明導電材料層、
 第1の化合物半導体から成る表面再結合防止層、
 第2の化合物半導体から成る光電変換層、及び、
 第3の化合物半導体から成る化合物半導体層、
 の積層構造を有し、
 透明導電材料層と表面再結合防止層との間に形成された、第4の化合物半導体から成る
 コンタクト層を更に備えており、
 表面再結合防止層は30nm以下の厚さを有し、
 コンタクト層は20nm以下の厚さを有する撮像装置。

[F 0 4] 《撮像装置・・・第2の態様》

10

受光素子、及び、受光素子の光入射側に配設された所望の波長の光を通過させるフィルタを備えた像素子が、複数、配列されて成る撮像装置であつて、

受光素子は、[A 0 1]乃至[D 1 0]のいずれか1項に記載の受光素子から成る撮像装置。

【符号の説明】

【0 0 8 1】

10A, 10B・・・受光素子、11A, 11B・・・撮像素子、20A, 20B・・・
 積層構造体、21・・・表面再結合防止層(窓層)、22・・・光電変換層、23・・・
 化合物半導体層、24・・・コンタクト層、25, 125・・・透明導電材料層(透明電
 極層、第1電極)、125A・・・透明導電材料層の第1面、125B・・・透明導電材
 料層の第2面、125₁・・・透明導電材料層の第1層、125₂・・・透明導電材料層の
 第2層、26・・・第2電極、27・・・絶縁層、28・・・反射防止膜、29・・・平坦化
 膜、30・・・フィルタ、31・・・集光レンズ(オンチップレンズ)、40・・・
 成膜用基板、41・・・シリコン半導体基板、42・・・バンプ部、101, 101W,
 101R, 101G, 101B, 102・・・撮像素子

20

【図1】

【図2】

図1 A

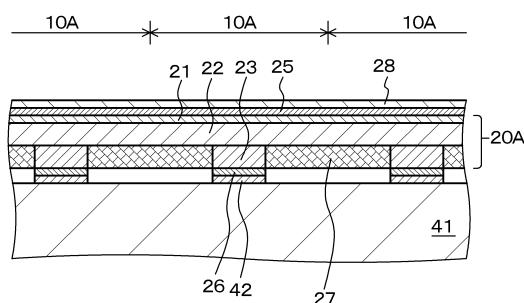


図1 B

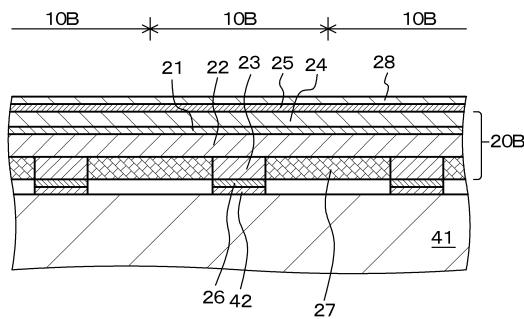
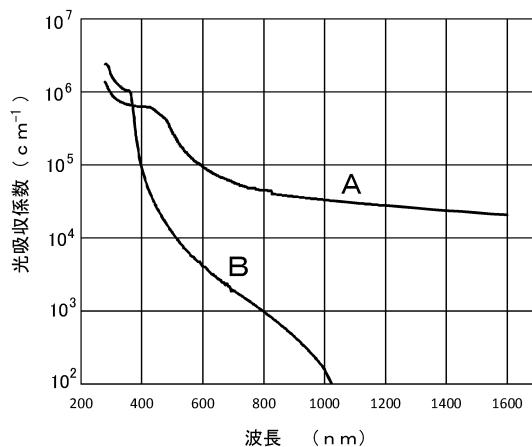
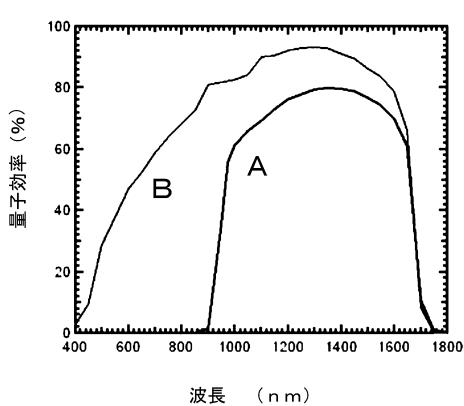


図2



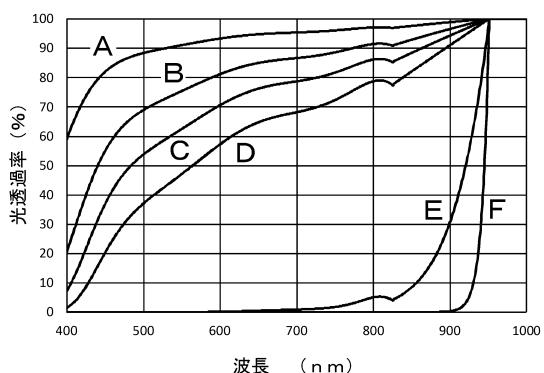
【図3】

図3



【図4】

図4



【図5】

図5 A

28 ← 21 × 22 →

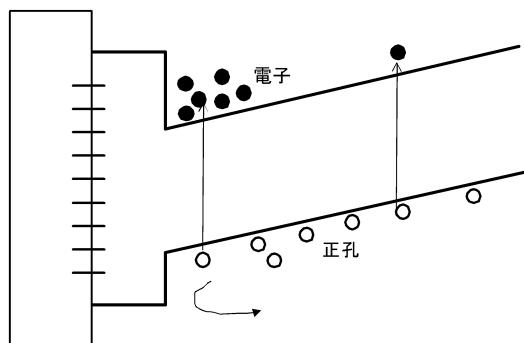
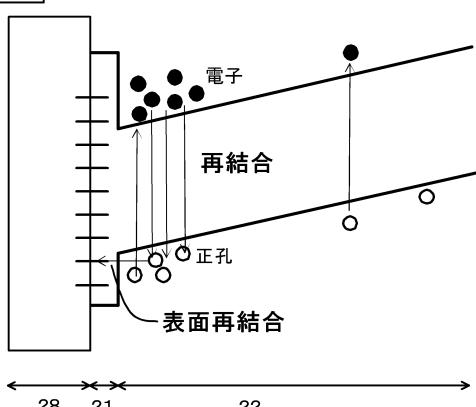


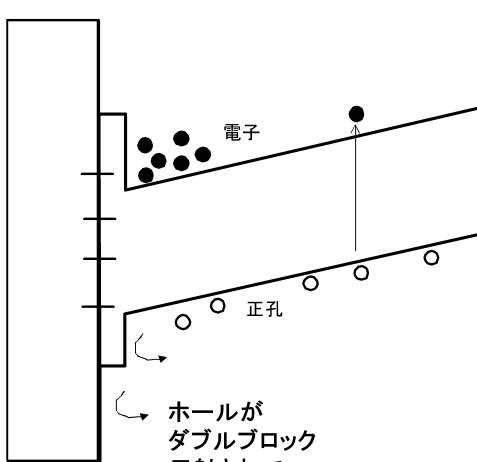
図5 B



【図6】

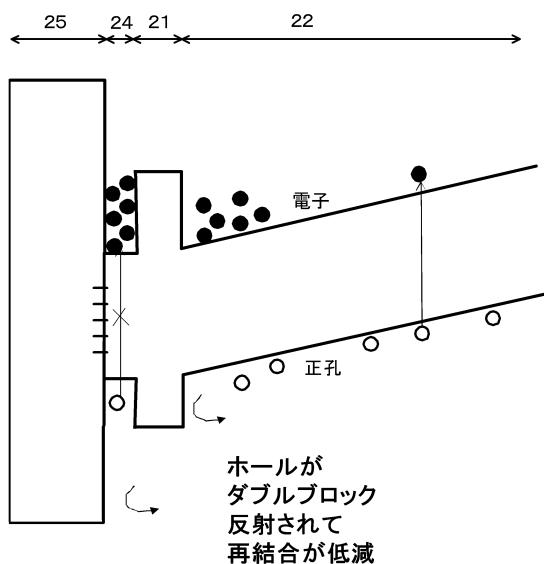
図6

25 ← 21 × 22 →



【図7】

図7



【図8】

図8 A

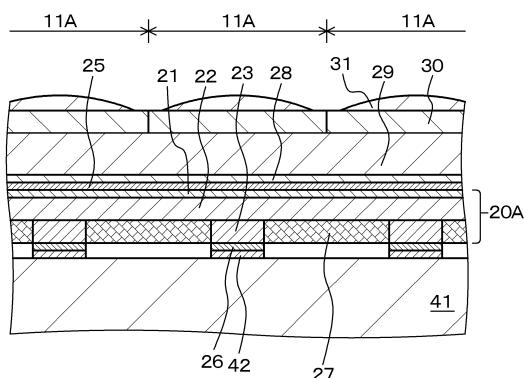
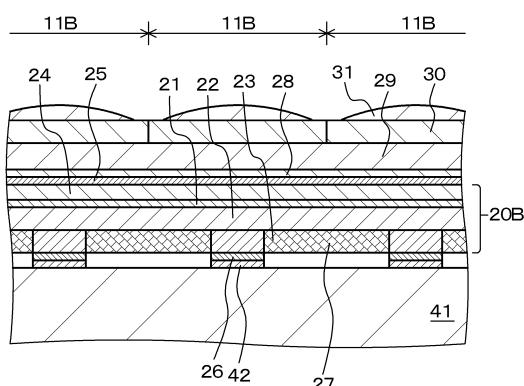


図8 A



【図9】

図9 A

101	101	101	101
101	101	101	101
101	101	101	101
101	101	101	101

図9 B

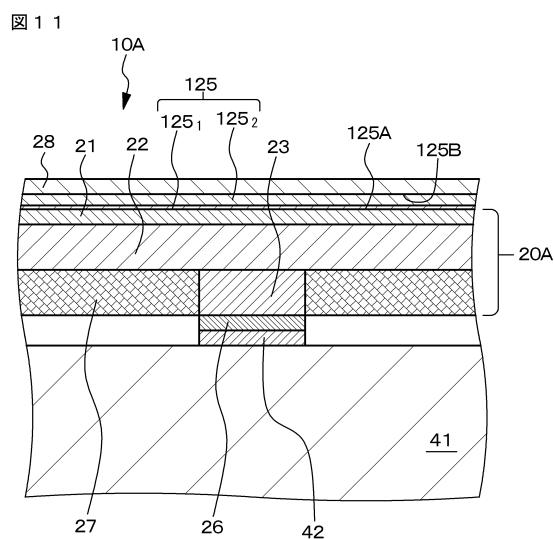
101W	102	101W	102
101W	102	101W	102
101W	102	101W	102
101W	102	101W	102

【図10】

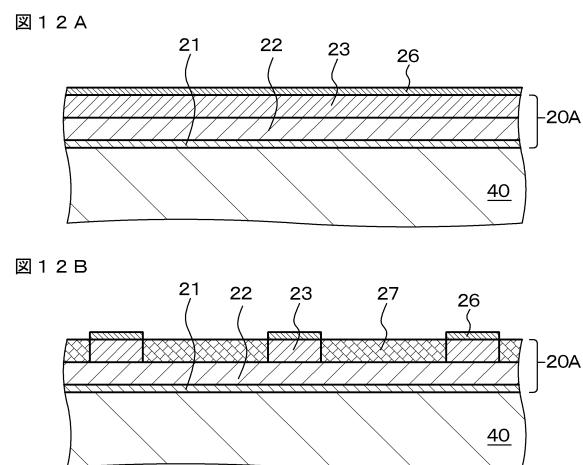
図10

101R	101B	101R	101B
101G	102	101G	102
101R	101B	101R	101B
101G	102	101G	102

【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】

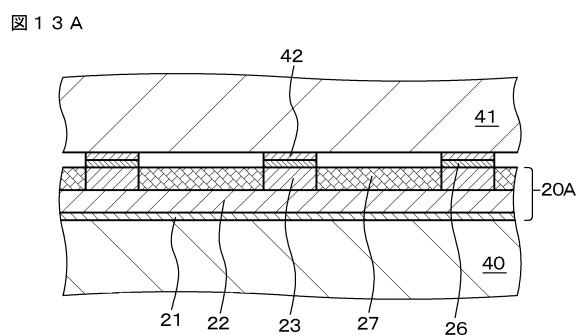
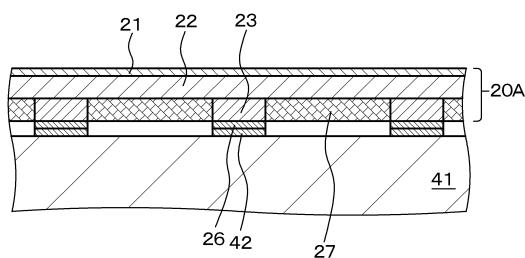


図 1 3 B



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 知雅
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 吉田 浩
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 田邊 顕人

(56)参考文献 特開平04-207086(JP,A)
特開2001-332758(JP,A)
特開2002-050786(JP,A)
特開2009-065141(JP,A)
特開2005-347475(JP,A)
特開2006-179695(JP,A)
特開2007-158129(JP,A)
特開平06-232382(JP,A)
特表2009-532852(JP,A)
特開2003-188405(JP,A)
特開2010-205858(JP,A)
国際公開第2011/148574(WO,A1)
特開平07-254726(JP,A)
特開平06-013645(JP,A)
米国特許第08299497(US,B1)
米国特許第05726462(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/146
H01L 31/10
H04N 5/369