

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-252004
(P2008-252004A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 L 27/146 (2006.01)	HO 1 L 27/14	E 4M118
HO 1 L 31/0248 (2006.01)	HO 1 L 31/08	H 5F088
HO 1 L 51/42 (2006.01)	HO 1 L 31/08	T

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-94374 (P2007-94374)
(22) 出願日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100132986
弁理士 矢澤 清純
(72) 発明者 前原 佳紀
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内
Fターム(参考) 4M118 AA08 AB01 BA07 BA10 BA14
CA03 CA14 CA32 CB05 CB14
CB20 GC07 GC14 GC20 GD04
GD07

最終頁に続く

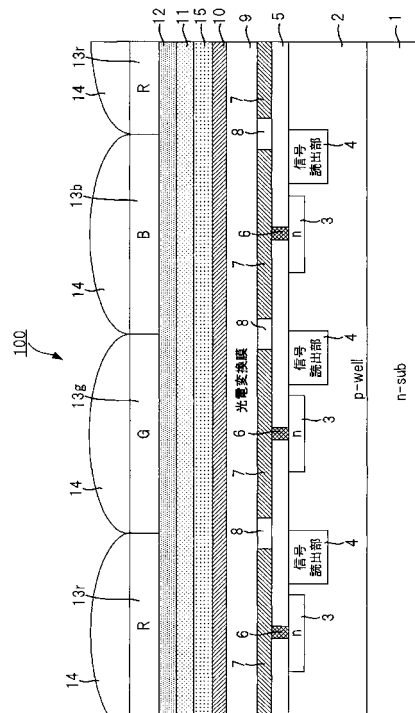
(54) 【発明の名称】 固体撮像素子、固体撮像素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一対の電極と、これらに挟まれた光電変換膜とを含む固体撮像素子において、製造過程に起因する劣化や製造後の経時劣化を極力防ぐことが可能な固体撮像素子を提供する。

【解決手段】 基板上方に配列された複数の光電変換部と、前記複数の光電変換部の各々の上方に形成されたカラーフィルタとを有する固体撮像素子100であって、前記光電変換部が、基板上方に形成された下部電極7と、下部電極7上に形成された光電変換膜9と、光電変換膜9上に形成された上部電極10とを含んで構成され、上部電極10上に形成された前記光電変換部を保護するために原子層堆積法(ALD法)によって形成された保護膜11と、上部電極10と保護膜11の間にALD法以外の方法(スパッタ法)によって形成されたALD法に起因する前記光電変換部の特性劣化を防止するための保護膜15と、保護膜11上に形成された保護膜11の機能を強化するための高分子材料膜12とを備える。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上方に配列された複数の光電変換部と、前記複数の光電変換部の各々の上方に形成されたカラーフィルタとを有する固体撮像素子であって、

前記光電変換部が、前記基板上方に形成された下部電極と、前記下部電極上方に形成された光電変換膜と、前記光電変換膜上方に形成された上部電極とを含んで構成され、

前記上部電極上方で且つ前記カラーフィルタ下方に第 1 の方法によって形成された前記光電変換部を保護するための第 1 の無機材料膜と、

前記上部電極と前記第 1 の無機材料膜の間に前記第 1 の方法以外の第 2 の方法によって形成された前記第 1 の方法に起因する前記光電変換部の特性劣化を防止するための第 2 の無機材料膜と、

前記第 1 の無機材料膜上に形成された前記第 1 の無機材料膜の機能を強化するための高分子材料膜とを備える固体撮像素子。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の固体撮像素子であって、

前記第 1 の方法が原子層堆積法である固体撮像素子。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の固体撮像素子であって、

前記第 1 の無機材料膜が酸化物からなる固体撮像素子。

【請求項 4】

請求項 3 記載の固体撮像素子であって、

前記酸化物が酸化アルミニウムである固体撮像素子。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子であって、

前記第 2 の無機材料膜が窒化物からなる固体撮像素子。

【請求項 6】

請求項 5 記載の固体撮像素子であって、

前記窒化物が窒化珪素である固体撮像素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子であって、

前記第 2 の方法が物理気相堆積法である固体撮像素子。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子であって、

前記高分子材料膜がポリパラキシレン系の材料からなる固体撮像素子。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子であって、

前記光電変換膜が有機光電変換材料を含んで構成されている固体撮像素子。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子であって、

前記基板に形成され、前記複数の光電変換部の各々で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部を備える固体撮像素子。

40

【請求項 11】

基板上方に配列された複数の光電変換部と、前記複数の光電変換部の各々の上方に形成されたカラーフィルタとを有する固体撮像素子の製造方法であって、

前記光電変換部が、前記基板上方に形成された下部電極と、前記下部電極上方に形成された光電変換膜と、前記光電変換膜上方に形成された上部電極とを含んで構成され、

前記光電変換部を形成する光電変換部形成工程と、

前記光電変換部形成工程の後、前記上部電極上方に、前記光電変換部を保護するための第 1 の無機材料膜を第 1 の方法によって形成する第 1 の無機材料膜形成工程と、

前記光電変換部形成工程の後、前記第 1 の無機材料膜形成工程に先立ち、前記上部電極

50

上に前記第 1 の方法による前記光電変換部の特性劣化を防止するための第 2 の無機材料膜を前記第 1 の方法以外の第 2 の方法によって形成する第 2 の無機材料膜形成工程と、

前記第 1 の無機材料膜形成工程の後、前記第 1 の無機材料膜上に前記第 1 の無機材料膜の機能を強化するための高分子材料膜を形成する高分子材料膜形成工程と、

前記高分子材料膜形成工程の後、前記カラーフィルタを形成するカラーフィルタ形成工程とを備える固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記第 1 の方法が原子層堆積法である固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 又は 1 2 記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記カラーフィルタが、それぞれ異なる波長域の光を透過する複数種類のカラーフィルタであり、

前記カラーフィルタ形成工程では、フォトリソグラフィとエッチングによって前記複数種類のカラーフィルタをそれぞれ形成する固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記第 1 の無機材料膜を、酸化物を成膜することで形成する固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記酸化物が酸化アルミニウムである固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記第 2 の無機材料膜形成工程では、窒化物を成膜することで前記第 2 の無機材料膜を形成する固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記窒化物が窒化珪素である固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記第 2 の方法が物理気相堆積法である固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記高分子材料膜形成工程では、ポリパラキシレン系の材料を成膜することで前記高分子材料膜を形成する固体撮像素子の製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記光電変換膜の材料として有機光電変換材料を用いる固体撮像素子の製造方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項記載の固体撮像素子の製造方法であって、
前記光電変換部、前記第 1 の無機材料膜、前記第 2 の無機材料膜、及び前記高分子材料膜を、真空中又は不活性ガス雰囲気下で一貫して形成する固体撮像素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板上方に配列された複数の光電変換部と、前記複数の光電変換部の各々の上方に形成されたカラーフィルタとを有する固体撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、Si 基板上に下部電極を形成し、この下部電極上に有機光電変換材料

10

20

30

40

50

からなる光電変換膜を形成し、この光電変換膜上に画素毎に分割した上部電極を形成し、各上部電極上に画素毎に分割したカラーフィルタを形成した構成の固体撮像素子が開示されている。このような固体撮像素子によれば、現在主流となっている単板式固体撮像素子に比べて、各画素の受光領域を大きくすることができ、高感度化を期待することができる。又、Si基板全体を光電変換膜で発生した電荷に応じた信号の読み出し回路のために用いることができるため、回路の微細化にこだわることなく、画素数の増加が可能となる。

【0003】

特許文献2には、有機ELディスプレイにおいて、有機発光素子を保護するために、有機発光素子アレイ上にポリマ膜を形成し、このポリマ膜上に原子層堆積法(ALD法)によって酸化膜を形成した構成が開示されている。ALD法は緻密な無機層を形成することが可能であるため、有機発光素子への異物や水分等の浸入を防いで、有機発光素子の性能劣化を防ぐことができる。

10

【0004】

【特許文献1】特表2002-502120号公報(図5B)

【特許文献2】国際公開第01/082390号パンフレット(図4)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に開示された固体撮像素子は、光電変換膜として有機材料を用いているため、水分等による光電変換膜の特性劣化が懸念される。そこで、特許文献2に開示されたようにALD法によって形成した酸化膜を光電変換膜の保護膜として用いることが有効と考えられる。しかし、例えば酸化膜として緻密性の高い金属酸化物等を形成しようとする、ALD法によって金属酸化膜を形成するには、その使用ガスとしてオゾンを使用するため、このオゾンによって光電変換膜や上部電極が変質及び劣化してしまう恐れがある。特許文献2に開示されているように、ポリマ膜を敷いてからALD法を行うだけでは、上記変質及び劣化という問題は回避することができず、これを回避することが固体撮像素子の性能を劣化させない上で重要な課題となる。

20

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、一对の電極と、これらに挟まれた光電変換膜とを含む固体撮像素子において、製造過程に起因する劣化や製造後の経時劣化を極力防ぐことが可能な固体撮像素子を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の固体撮像素子は、基板上方に配列された複数の光電変換部と、前記複数の光電変換部の各々の上方に形成されたカラーフィルタとを有する固体撮像素子であって、前記光電変換部が、前記基板上方に形成された下部電極と、前記下部電極上方に形成された光電変換膜と、前記光電変換膜上方に形成された上部電極とを含んで構成され、前記上部電極上方で且つ前記カラーフィルタ下方に第1の方法によって形成された前記光電変換部を保護するための第1の無機材料膜と、前記上部電極と前記第1の無機材料膜の間に前記第1の方法以外の第2の方法によって形成された前記第1の方法に起因する前記光電変換部の特性劣化を防止するための第2の無機材料膜と、前記第1の無機材料膜上に形成された前記第1の無機材料膜の機能を強化するための高分子材料膜とを備える。

40

【0008】

本発明の固体撮像素子は、前記第1の方法が原子層堆積法である。

【0009】

本発明の固体撮像素子は、前記第1の無機材料膜が酸化物からなる。

【0010】

本発明の固体撮像素子は、前記酸化物が酸化アルミニウムである。

【0011】

本発明の固体撮像素子は、前記第2の無機材料膜が窒化物からなる。

50

【 0 0 1 2 】

本発明の固体撮像素子は、前記窒化物が窒化珪素である。

【 0 0 1 3 】

本発明の固体撮像素子は、前記第 2 の方法が物理気相堆積法である。

【 0 0 1 4 】

本発明の固体撮像素子は、前記高分子材料膜がポリパラキシレン系の材料からなる。

【 0 0 1 5 】

本発明の固体撮像素子は、前記光電変換膜が有機光電変換材料を含んで構成されている。

【 0 0 1 6 】

本発明の固体撮像素子は、前記基板に形成され、前記複数の光電変換部の各々で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部を備える。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、基板上方に配列された複数の光電変換部と、前記複数の光電変換部の各々の上方に形成されたカラーフィルタとを有する固体撮像素子の製造方法であって、前記光電変換部が、前記基板上方に形成された下部電極と、前記下部電極上方に形成された光電変換膜と、前記光電変換膜上方に形成された上部電極とを含んで構成され、前記光電変換部を形成する光電変換部形成工程と、前記光電変換部形成工程の後、前記上部電極上方に、前記光電変換部を保護するための第 1 の無機材料膜を第 1 の方法によって形成する第 1 の無機材料膜形成工程と、前記光電変換部形成工程の後、前記第 1 の無機材料膜形成工程に先立ち、前記上部電極上に前記第 1 の方法による前記光電変換部の特性劣化を防止するための第 2 の無機材料膜を前記第 1 の方法以外の第 2 の方法によって形成する第 2 の無機材料膜形成工程と、前記第 1 の無機材料膜形成工程の後、前記第 1 の無機材料膜上に前記第 1 の無機材料膜の機能を強化するための高分子材料膜を形成する高分子材料膜形成工程と、前記高分子材料膜形成工程の後、前記カラーフィルタを形成するカラーフィルタ形成工程とを備える。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記第 1 の方法が原子層堆積法である。

【 0 0 1 9 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記カラーフィルタが、それぞれ異なる波長域の光を透過する複数種類のカラーフィルタであり、前記カラーフィルタ形成工程では、フォトリソグラフィとエッチングによって前記複数種類のカラーフィルタをそれぞれ形成する。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記第 1 の無機材料膜を、酸化物を成膜することで形成する。

【 0 0 2 1 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記酸化物が酸化アルミニウムである。

【 0 0 2 2 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記第 2 の無機材料膜形成工程では、窒化物を成膜することで前記第 2 の無機材料膜を形成する。

40

【 0 0 2 3 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記窒化物が窒化珪素である。

【 0 0 2 4 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記第 2 の方法が物理気相堆積法である。

【 0 0 2 5 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記高分子材料膜形成工程では、ポリパラキシレン系の材料を成膜することで前記高分子材料膜を形成する。

【 0 0 2 6 】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記光電変換膜の材料として有機光電変換材料を

50

用いる。

【0027】

本発明の固体撮像素子の製造方法は、前記光電変換部、前記第1の無機材料膜、前記第2の無機材料膜、及び前記高分子材料膜を、真空中又は不活性ガス雰囲気下で一貫して形成する。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、一对の電極と、これらに挟まれた光電変換膜とを含む固体撮像素子において、製造過程に起因する劣化や製造後の経時劣化を極力防ぐことが可能な固体撮像素子を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0030】

図1は、本発明の実施形態を説明するための固体撮像素子100の部分表面模式図である。図2は、図1に示す固体撮像素子のA-A線の断面模式図である。尚、図1では、マイクロレンズ14の図示を省略してある。

【0031】

n型Si基板1上にはpウェル層2が形成されている。以下では、n型シリコン基板1とpウェル層2とを併せて半導体基板という。又、半導体基板としてp型Si基板を利用しても良い。半導体基板上方の同一面上の行方向とこれに直交する列方向には、主としてRの波長域の光を透過するカラーフィルタ13rと、主としてGの波長域の光を透過するカラーフィルタ13gと、主としてBの波長域の光を透過するカラーフィルタ13bとの3種類のカラーフィルタがそれぞれ多数配列されている。

20

【0032】

カラーフィルタ13r, 13g, 13bの配列は、公知の単板式固体撮像素子に用いられているカラーフィルタ配列(ベイヤー配列や縦ストライプ、横ストライプ等)を採用することができる。以下では、平面視においてカラーフィルタ13rと重なる部分をR画素部と定義し、平面視においてカラーフィルタ13gと重なる部分をG画素部と定義し、平面視においてカラーフィルタ13bと重なる部分をB画素部と定義とする。

30

【0033】

各画素部は、半導体基板上方に絶縁膜5を介して形成され、画素部毎に分割された下部電極7と、下部電極7上方に形成された光電変換膜9と、光電変換膜9上方に形成された上部電極10と、上部電極10上に形成された第1の保護膜15と、第1の保護膜15上に形成された第2の保護膜11と、第2の保護膜11上に形成された第3の保護膜12とを備え、第3の保護膜12の上に、各画素部のカラーフィルタが形成されている。各画素部において、下部電極7と、下部電極7と平面視において重なる部分の上部電極10と、下部電極7と平面視において重なる部分の光電変換膜9とにより、各画素部のカラーフィルタを透過した光に応じた電荷を取り出すことが可能な光電変換部が構成される。

40

【0034】

上部電極10は、光電変換膜9に光を入射させる必要があるため、入射光に対して透明な導電性材料で構成される。上部電極10の材料としては、可視光に対する透過率が高く、抵抗値が小さい透明導電性酸化物(TCO; Transparent Conducting Oxide)を用いることができる。Auなどの金属薄膜も用いることができるが、透過率を90%以上得ようとすると抵抗値が極端に増大するため、TCOの方が好ましい。TCOとして、特に、酸化インジウム錫(ITO)、酸化インジウム、酸化錫、弗素ドープ酸化錫(FTO)、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)、酸化チタン等を好ましく用いることができ、プロセス簡易性、低抵抗性、透明性の観点からはITOが最も好ましい。尚、上部電極10は、全画素部で共通の一枚構成であるが、画素部毎に分割してあっても良い。

【0035】

50

下部電極 7 は、画素部毎に分割された薄膜であり、透明又は不透明の導電性材料で構成される。下部電極 7 の材料として Cr, In, Al, Ag 等の金属や TCO を用いることができる。

【0036】

光電変換膜 9 は、特定の波長域の光を吸収してこの光に応じた電荷を発生する光電変換材料を含んで構成される。光電変換材料としては、分光特性や感度に優れる点から有機光電変換材料を用いることが好ましい。光電変換膜 9 は、全画素部で共通の一枚構成であるが、画素部毎に分割してあっても良い。固体撮像素子 100 では、各画素部での分光をカラーフィルタ 13r, g, b によって行うため、光電変換膜 9 は、可視域全域にわたって吸収率の高い吸収スペクトルを持つ材料で構成されている。又、光電変換膜 9 は、高感度を維持するために量子効率も高い材料を用いることが望ましい。光吸収率を大きくするために膜厚を大きくすることは、量子効率の低下につながるため、吸収係数が大きい材料を用いて、より薄い膜厚で十分に光を吸収できることが好ましい。

10

【0037】

光電変換膜 9 は、波長 400 nm ~ 700 nm における光吸収率が 50% 以上であるような材料を用いることで、撮影に問題ない程度の画質を得ることが可能となる。例えば、有機半導体、有機色素を含む有機材料、及び直接遷移型のバンドギャップをもつ吸収係数の大きい無機半導体結晶等を単体又は組み合わせることにより、波長 400 nm ~ 700 nm における光吸収率が 50% 以上となる光電変換膜を作成可能である。

【0038】

各画素部に含まれる光電変換部は、下部電極 7、光電変換膜 9、上部電極 10 を少なくとも含んでいれば良い。このような光電変換部では、上部電極 10 と下部電極 7 の間に所定のバイアス電圧を印加することで、光電変換膜 9 の下部電極 7 と上部電極 10 とで挟まれる部分で発生した電荷（正孔、電子）のうちの一方を上部電極 10 に移動させ、他方を下部電極 7 に移動させることができる。本実施形態では、上部電極 10 に配線が接続され、この配線を介してバイアス電圧が上部電極 10 に印加されるものとする。又、バイアス電圧は、光電変換膜 9 で発生した正孔が下部電極 7 に移動し、電子が上部電極 10 に移動するように極性が決められているものとするが、この極性は逆であっても良い。

20

【0039】

尚、各画素部に含まれる光電変換部において、下部電極 7 と光電変換膜 9 との間、上部電極 10 と光電変換膜 9 との間、又はこれらの両方に、光電変換素子の機能を向上させるための機能膜（例えば、暗電流を抑制するための電荷阻止層）を設けることも可能である。

30

【0040】

各画素部の下部電極 7 下方の半導体基板内には、この下部電極 7 に対応させて、この下部電極 7 に移動した電荷を蓄積するための n 型不純物領域からなる電荷蓄積部 3 と、電荷蓄積部 3 に蓄積された電荷を電圧信号に変換して出力する信号読み出し部 4 とが形成されている。本実施形態では基板として半導体基板を用いているが、この基板は、ガラス基板や石英基板等、基板内部及び基板上に電子回路を設置できるものであれば良い。

【0041】

電荷蓄積部 3 は、絶縁膜 5 を貫通して形成された導電性材料のプラグ 6 によって下部電極 7 と電氣的に接続されており、これにより、下部電極 7 で捕集された電荷を電荷蓄積部 3 に移動させることができる。信号読み出し部 4 は、公知の CMOS 回路や CCD とアンプの組み合わせ回路によって構成されている。

40

【0042】

絶縁膜 5 内には、プラグ 6 の他に、電荷蓄積部 3 や信号読み出し回路 4 に光が当たらないようにするための遮光膜や信号読み出し回路 4 を駆動するための配線等が埋設されている。

【0043】

カラーフィルタ 13r, 13g, 13b の各々の上には、各々に対応する電荷蓄積部 3

50

に光を集光するためのマイクロレンズ14が形成されている。

【0044】

固体撮像素子100は、各画素部の光電変換部までを形成した後に、カラーフィルタ13r, g, bをフォトリソグラフィ工程及びベーク工程によって形成するが、光電変換膜9が上部電極10のみによって覆われた状態で、このフォトリソグラフィ工程やベーク工程が行われると、この工程に用いるプラズマ、溶媒、洗浄液、及び熱等によって光電変換膜9が変質したり、製造工程時の発塵等によって光電変換膜9に欠陥（亀裂やピンホール等）が形成され、この欠陥から水や溶媒や洗浄液等が侵入したりして、光電変換膜9の特性が劣化してしまう。又、カラーフィルタ13r, g, b形成後も、時間の経過とともに水分や酸素が光電変換膜9に侵入してくる可能性があり、これによって光電変換膜9の性能が劣化することもある。この特性劣化は、光電変換膜9の材料として有機光電変換材料を用いた場合に特に顕著となる。そこで、固体撮像素子100では、このような製造工程に起因する光電変換膜9の特性劣化と水分や酸素等による光電変換膜9の経時劣化を防止するために、第1の保護膜15、第2の保護膜11、第3の保護膜12が設けられている。

10

【0045】

第2の保護膜11は、上部電極10や光電変換膜9の保護機能（水分や酸素が浸入しにくい緻密性、水分や酸素と反応しにくい非反応性）と透明性とを兼ね備えた材料の薄膜である。第2の保護膜11は、波長400nm～700nmにおける光透過率が80%以上であれば、光電変換膜9に十分に可視光を入射させることができる。

20

【0046】

上記保護機能と透明性を兼ね備えた薄膜としては、無機材料（特に無機酸化物）をプラズマCVD法、触媒CVD法、及び原子層堆積法（ALD法）等の化学気相堆積法によって成膜したものが挙げられる。原子層堆積法は緻密な無機膜を形成することが可能であり、光電変換膜9の保護膜として特に有効である。第2の保護膜11は、無機酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化マグネシウム）を化学気相堆積法によって成膜したものであることが好ましく、その中でも最も保護効果が高いのは、原子層堆積法によって成膜した酸化アルミニウムである。

【0047】

第1の保護膜15は、第2の保護膜11を化学気相堆積法で形成する際に、化学気相堆積法に用いるガス（特に、原子層堆積法で酸化物を成膜するとき用いるオゾンガス）によって上部電極10や光電変換膜9の特性が劣化するのを防ぐために設けた保護膜である。このため、第1の保護膜15は、化学気相堆積法以外の方法で成膜された膜であることと、透明性の高い膜であることと、化学気相堆積法に用いるガスから上部電極10や光電変換膜9を保護することができる材料からなることの3つの条件を満たす必要がある。第1の保護膜15も、波長400nm～700nmにおける光透過率が80%以上であれば、光電変換膜9に十分に可視光を入射させることができる。

30

【0048】

上記3つの条件を満たす膜としては、窒化珪素等の窒化物の薄膜が挙げられる。窒化物を化学気相堆積法とは異なる方法（例えば物理気相堆積法）によって成膜することで、上部電極10や光電変換膜9を実質的に変化させることなく、緻密な窒化物の膜を形成することができる。第2の保護膜11形成時に上部電極10や光電変換膜9を保護することができる。

40

【0049】

第3の保護膜12は、第2の保護膜11の保護機能を強化するために設けた膜である。第3の保護膜12は、透明性が高く且つ第2の保護膜11との被覆性が高い材料を用いることが好ましく、このような材料としては高分子化合物が挙げられる。第2の保護膜11がALD法で形成した金属酸化物である場合、金属酸化物との被覆性が特に高いポリパラキシレン系樹脂を第3の保護膜12の材料として用いることが好ましく、ポリパラキシレ

50

ン系樹脂はCVD法で形成される。第3の保護膜12も、波長400nm~700nmにおける光透過率が80%以上であれば、光電変換膜9に十分に可視光を入射させることができる。

【0050】

尚、第1の保護膜15、第2の保護膜11、及び第3の保護膜10の3つの保護膜を併せた厚みは0.1μm~10μmが好ましく、0.5μm~5μmがより好ましく、1μm~3μmが更に好ましい。

【0051】

このように構成された固体撮像素子100では、入射光のうちの赤色光がR画素部の光電変換膜9で吸収されて電荷に変換され、この電荷が電荷蓄積部3に蓄積された後、信号読み出し部4によって赤色信号として出力される。又、入射光のうちの緑色光がG画素部の光電変換膜9で吸収されて電荷に変換され、この電荷が電荷蓄積部3に蓄積された後、信号読み出し部4によって緑色信号として出力される。又、入射光のうちの青色光がB画素部の光電変換膜9で吸収されて電荷に変換され、この電荷が電荷蓄積部3に蓄積された後、信号読み出し部4によって青色信号として出力される。このように、固体撮像素子100からは、撮像によって赤色信号、緑色信号、及び青色信号が出力されるため、公知の信号処理により、カラー画像データを生成することが可能となる。

【0052】

次に、固体撮像素子100の製造方法の一例を説明する。

公知のプロセスによって電荷蓄積部3及び信号読み出し部4を形成した半導体基板上に酸化珪素等からなる絶縁膜5を形成し、そこにフォトリソグラフィによって開口を形成し、この開口にタングステンを埋め込んでプラグ6を形成する。

【0053】

次に、絶縁膜5上にスパッタ法等によってITOを成膜し、このITO膜をフォトリソグラフィ及びエッチングによってパターンニングして下部電極7を形成する。次に、下部電極7上に抵抗加熱蒸着法等によって光電変換材料を成膜して光電変換膜9を形成し、この上にスパッタ法等によってITOを成膜して上部電極10を形成する。

【0054】

次に、上部電極10上に物理気相堆積法(例えばスパッタ法)によって窒化珪素を成膜して第1の保護膜15を形成し、この上に化学気相堆積法(例えばALD法)によって酸化アルミニウムを成膜して第2の保護膜11を形成し、この上にCVD法によってポリパラキシレン樹脂を成膜して第3の保護膜12を形成する。尚、光電変換部、第1の保護膜15、第2の保護膜11、及び第3の保護膜12の形成は、その形成時に水分や酸素等の光電変換部を劣化させる劣化因子が混入されるのを防ぐために、真空中又は不活性ガス雰囲気下で一貫して形成することが好ましい。

【0055】

次に、第3の保護膜12上にカラーフィルタ13rの材料を成膜してこれをフォトリソグラフィ及びエッチングによってパターンニングしてカラーフィルタ13rを形成し、第3の保護膜12上にカラーフィルタ13gの材料を成膜してこれをフォトリソグラフィ及びエッチングによってパターンニングしてカラーフィルタ13gを形成し、第3の保護膜12上にカラーフィルタ13bの材料を成膜してこれをフォトリソグラフィ及びエッチングによってパターンニングしてカラーフィルタ13bを形成する。

【0056】

次に、カラーフィルタ13r, g, b上にマイクロレンズ14を形成して、固体撮像素子100の製造を完了する。

【0057】

このように、本実施形態の固体撮像素子100によれば、各画素部の光電変換部が第2の保護膜11と第3の保護膜12によって保護されているため、光電変換部の特性劣化を防ぐことができ、高画質の撮影が可能となる。又、固体撮像素子100によれば、第2の保護膜11と光電変換部との間に第1の保護膜15が形成されているため、原子層堆積法

10

20

30

40

50

のように、第1の保護膜15が存在しない状態で実行すると光電変換部の特性が劣化してしまい好ましくないけれども、その反面、光電変換部の保護膜として適した非常に緻密な膜を形成することが可能な方法を、第2の保護膜11に対して採用することができる。したがって、光電変換部の特性を劣化させることなく、光電変換部の保護性能を高めることができ、従来よりも画質及び耐久性に優れた固体撮像素子を提供することができる。

【0058】

以下、固体撮像素子の構成要素の詳細例について記載する。

(下部電極と上部電極とで挟まれた中間層(有機層という))

中間層は電磁波を吸収する部位、光電変換部位、電子輸送部位、正孔輸送部位、電子阻止部位、正孔阻止部位、結晶化防止部位、電極ならびに層間接触改良部位等の積み重ねもしくは混合から形成される。有機層は有機p型化合物または有機n型化合物を含有することが好ましい。

10

【0059】

有機p型半導体(化合物)は、ドナ性有機半導体(化合物)であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナ性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキシノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリレーン化合物、縮合芳香族炭素環化合物(ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、n型(アクセプタ性)化合物として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナ性有機半導体として用いてよい。

20

【0060】

有機n型半導体(化合物)は、アクセプタ性有機半導体(化合物)であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプタ性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物(ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5ないし7員のヘテロ環化合物(例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)、ポリアリレーン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、ドナ性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプタ性有機半導体として用いてよい。

30

40

【0061】

p型有機色素、またはn型有機色素としては、いかなるものを用いても良いが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素(ゼロメチン

50

メロシアニン(シンプルメロシアニン)を含む)、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラ色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素(ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)が挙げられる。

【0062】

次に金属錯体化合物について説明する。金属錯体化合物は金属に配位する少なくとも1つの窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体であり、金属錯体中の金属イオンは特に限定されないが、好ましくはベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、または錫イオンであり、より好ましくはベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、または亜鉛イオンであり、更に好ましくはアルミニウムイオン、または亜鉛イオンである。前記金属錯体中に含まれる配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、

【0063】

H. Yersin 著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」(Springer-Verlag、1987年)、山本明夫著「有機金属化学-基礎と応用-」(裳華房、1982年)等に記載の配位子が挙げられる。

前記配位子として、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数3~15であり、単座配位子であっても2座以上の配位子であっても良い。好ましくは2座配位子である。例えばピリジン配位子、ピピリジル配位子、キノリノール配位子、ヒドロキシフェニルアゾール配位子(ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール、ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾール配位子)などが挙げられる)、アルコキシ配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ配位子(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、2,4,6-トリメチルフェニルオキシ、4-ピフェニルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロアリールオキシ配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アルキルチオ配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ配位子(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロ環置換チオ配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、またはシロキシ配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数3~25、特に好ましくは炭素数6~20であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、トリエチルプロピルシロキシ基などが挙げられる)であり、より好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ基、またはシロキシ配位子であり、更

に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリアルオキシ配位子、またはシロキシ配位子が挙げられる。

【0064】

下部電極と上部電極の間にp型半導体層とn型半導体層とを有し、該p型半導体とn型半導体の少なくともいずれかが有機半導体であり、かつ、それらの半導体層の間に、該p型半導体およびn型半導体を含むバルクヘテロ接合構造層を中間層として有する光電変換膜（感光層）を含有する場合は好ましい。このような場合、光電変換膜において、有機層にバルクヘテロ接合構造を含有させることにより有機層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させることができる。なお、バルクヘテロ接合構造については、特願2004-080639号において詳細に説明されている。

10

【0065】

下部電極と上部電極の間にp型半導体の層とn型半導体の層で形成されるpn接合層の繰り返し構造（タンデム構造）の数を2以上有する構造を持つ光電変換膜（感光層）を含有する場合も好ましく、さらに好ましくは、前記繰り返し構造の間に、導電材料の薄層を挿入する場合である。pn接合層の繰り返し構造（タンデム構造）の数はいかなる数でもよいが、光電変換効率を高くするために好ましくは2～50であり、さらに好ましくは2～30であり、特に好ましくは2または10である。導電材料としては銀または金が好ましく、銀が最も好ましい。なお、タンデム構造については、特願2004-079930号において詳細に説明されている。

20

【0066】

下部電極と上部電極の間にp型半導体の層、n型半導体の層、（好ましくは混合・分散（バルクヘテロ接合構造）層）を持つ光電変換膜において、p型半導体およびn型半導体のうちの少なくとも一方に配向制御された有機化合物を含むことを特徴とする光電変換膜の場合も好ましく、さらに好ましくは、p型半導体およびn型半導体の両方に配向制御された（可能な）有機化合物を含む場合である。光電変換膜の有機層に用いられる有機化合物としては、共役電子を持つものが好ましく用いられるが、この電子平面が、基板（電極基板）に対して垂直ではなく、平行に近い角度で配向しているほど好ましい。基板に対する角度として好ましくは0°以上80°以下であり、さらに好ましくは0°以上60°以下であり、さらに好ましくは0°以上40°以下であり、さらに好ましくは0°以上20°以下であり、特に好ましくは0°以上10°以下であり、最も好ましくは0°（すなわち基板に対して平行）である。上記のように、配向の制御された有機化合物の層は、有機層全体に対して一部でも含めば良いが、好ましくは、有機層全体に対する配向の制御された部分の割合が10%以上の場合であり、さらに好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。このような状態は、光電変換膜において、有機層の有機化合物の配向を制御することにより有機層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させるものである。

30

【0067】

有機化合物の配向が制御されている場合において、さらに好ましくはヘテロ接合面（例えばpn接合面）が基板に対して平行ではない場合である。ヘテロ接合面が、基板（電極基板）に対して平行ではなく、垂直に近い角度で配向しているほど好ましい。基板に対する角度として好ましくは10°以上90°以下であり、さらに好ましくは30°以上90°以下であり、さらに好ましくは50°以上90°以下であり、さらに好ましくは70°以上90°以下であり、特に好ましくは80°以上90°以下であり、最も好ましくは90°（すなわち基板に対して垂直）である。上記のような、ヘテロ接合面の制御された有機化合物の層は、有機層全体に対して一部でも含めば良い。好ましくは、有機層全体に対する配向の制御された部分の割合が10%以上の場合であり、さらに好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。このような場合、有機層におけるヘテロ接合面の面積が増大し、界面で生成する電子、正孔、電子正孔対等のキャリア量が増大し、光電変

40

50

換効率の向上が可能となる。以上の、有機化合物のヘテロ接合面と電子平面の両方の配向が制御された光電変換膜において、特に光電変換効率の向上が可能である。これらの状態については、特願2004-079931号において詳細に説明されている。

光吸収の点では有機色素層の膜厚は大きいほど好ましいが、電荷分離に寄与しない割合を考慮すると、有機色素層の膜厚として好ましくは、30nm以上300nm以下、さらに好ましくは50nm以上250nm以下、特に好ましくは80nm以上200nm以下である。

【0068】

(有機層の形成法)

これらの有機化合物を含む層は、乾式成膜法あるいは湿式成膜法により成膜される。乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、分子線エピタキシ法等の物理気相堆積法あるいはプラズマ重合等の化学気相堆積法が挙げられる。湿式成膜法としては、塗布法、回転塗布法、浸漬法、LB法等が用いられる。

p型半導体(化合物)、または、n型半導体(化合物)のうちの少なくとも一つとして高分子化合物を用いる場合は、作成の容易な湿式成膜法により成膜することが好ましい。蒸着等の乾式成膜法を用いた場合、高分子を用いることは分解のおそれがあるため難しく、代わりとしてそのオリゴマを好ましく用いることができる。一方、低分子を用いる場合は、乾式成膜法が好ましく用いられ、特に真空蒸着法が好ましく用いられる。真空蒸着法は抵抗加熱蒸着法、電子線加熱蒸着法等の化合物の加熱の方法、るつぼ、ボート等の蒸着源の形状、真空度、蒸着温度、基盤温度、蒸着速度等が基本的なパラメータである。均一な蒸着を可能とするために基板を回転させて蒸着することは好ましい。真空度は高い方が好ましく 10^{-2} Pa以下、好ましくは 10^{-4} Pa以下、特に好ましくは 10^{-6} Pa以下で真空蒸着が行われる。蒸着時のすべての工程は上記の真空中で行われることが好ましく、基本的には化合物が直接、外気の酸素、水分と接触しないようにする。真空蒸着の上述した条件は有機膜の結晶性、非晶質性、密度、緻密度等に影響するので厳密に制御する必要がある。水晶振動子、干渉計等の膜厚モニタを用いて蒸着速度をPIもしくはPID制御することは好ましく用いられる。2種以上の化合物を同時に蒸着する場合には共蒸着法、フラッシュ蒸着法等を好ましく用いることができる。

【0069】

(電極)

有機電磁波吸収/光電変換部位の電極について詳細に説明する。有機層の光電変換膜は、画素電極膜(下部電極)、対向電極膜(上部電極)により挟まれ、電極間材料等を含むことができる。画素電極膜とは、電荷蓄積/転送/読み出し部位が形成された基板上方に作成された電極膜のことで、通常1ピクセルごとに分割される。これは、光電変換膜により変換された信号電荷を電荷蓄積/転送/信号読出回路基板上に1ピクセルごとに読み出すことで、画像を得るためである。対向電極膜とは、光電変換膜を画素電極膜と共にはさみこむことで信号電荷と逆の極性を持つ信号電荷を吐き出す機能をもっている。この信号電荷の吐き出しは各画素間で分割する必要がないため、通常、対向電極膜は各画素間で共通にすることができる。そのため、共通電極膜(コモン電極膜)と呼ばれることもある。光電変換膜は、画素電極膜と対向電極膜との間に位置する。光電変換機能は、この光電変換膜と画素電極膜および対向電極膜により機能する。光電変換膜積層の構成例としては、まず基板上に積層される有機層が一つの場合として、基板から画素電極膜(基本的に透明電極膜)、光電変換膜、対向電極膜(透明電極膜)を順に積層した構成が挙げられるが、これに限定されるものではない。さらに、基板上に積層される有機層が2つの場合、例えば、基板から画素電極膜(基本的に透明電極膜)、光電変換膜、対向電極膜(透明電極膜)、層間絶縁膜、画素電極膜(基本的に透明電極膜)、光電変換膜、対向電極膜(透明電極膜)を順に積層した構成が挙げられる。

【0070】

光電変換部位を構成する透明電極膜の材料は、プラズマフリーである成膜装置、EB蒸着装置、およびパルスレーザー蒸着装置により成膜できるものが好ましい。例えば、金属、

合金、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が好適に挙げられ、具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO、IZO、酸化インジウムタングステン (IWO) 等の導電性金属酸化物、窒化チタン等の金属窒化物、金、白金、銀、クロム、ニッケル、アルミニウム等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。また、沢田豊監修「透明導電膜の新展開」(シーエムシー、1999年)、沢田豊監修「透明導電膜の新展開II」(シーエムシー、2002年)、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」(オーム社、1999年)等に詳細に記載されているものを用いても良い。

10

【0071】

透明電極膜の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、FTO、酸化亜鉛、AZO、ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO)、酸化チタンのいずれかの材料である。透明電極膜の光透過率は、その透明電極膜を含む光電変換素子に含まれる光電変換膜の光電変換光吸収ピーク波長において、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上で、より好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。また、透明電極膜の表面抵抗は、画素電極であるか対向電極であるか、さらには電荷蓄積/転送・読み出し部位がCCD構造であるかCMOS構造であるか等により好ましい範囲は異なる。対向電極に使用し電荷蓄積/転送/読み出し部位がCMOS構造の場合には10000 / 以下が好ましく、より好ましくは、1000 / 以下である。対向電極に使用し電荷蓄積/転送/読み出し部位がCCD構造の場合には1000 / 以下が好ましく、より好ましくは、100 / 以下である。画素電極に使用する場合には1000000 / 以下が好ましく、より好ましくは、100000 / 以下である。

20

【0072】

透明電極膜成膜時の条件について触れる。透明電極膜成膜時の基板温度は500 以下が好ましく、より好ましくは、300 以下で、さらに好ましくは200 以下、さらに好ましくは150 以下である。また、透明電極膜成膜中にガスを導入しても良く、基本的にそのガス種は制限されないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素などを用いることができる。また、これらのガスの混合ガスを用いても良い。特に酸化物の材料の場合は、酸素欠陥が入ることが多いので、酸素を用いることが好ましい。

30

【0073】

光電変換膜に電圧を印加した場合、光電変換効率が向上する点で好ましい。印加電圧としては、いかなる電圧でも良いが、光電変換膜の膜厚により必要な電圧は変わってくる。すなわち、光電変換効率は、光電変換膜に加わる電界が大きいほど向上するが、同じ印加電圧でも光電変換膜の膜厚が薄いほど加わる電界は大きくなる。従って、光電変換膜の膜厚が薄い場合は、印加電圧は相対的に小さくても良い。光電変換膜に加える電場として好ましくは、 $10 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上であり、さらに好ましくは $1 \times 10^3 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上、特に好ましくは $1 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上、最も好ましくは $1 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上である。上限は特にないが、電場を加えすぎると暗所でも電流が流れ好ましくないで、 $1 \times 10^{12} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下が好ましく、さらに $1 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下が好ましい。

40

【0074】

(補助層)

好ましくは電磁波吸収/光電変換部位の最上層に紫外線吸収層および/または赤外線吸収層を有する。紫外線吸収層は少なくとも400nm以下の光を吸収または反射することができ、好ましくは400nm以下の波長域での吸収率は50%以上である。赤外線吸収層は少なくとも700nm以上の光を吸収または反射することができ、好ましくは700nm以上の波長域での吸収率は50%以上である。これらの紫外線吸収層、赤外線吸収層は従来公知の方法によって形成できる。例えば基板上にゼラチン、カゼイン、グリユある

50

いはポリビニルアルコールなどの親水性高分子物質からなる媒染層を設け、その媒染層に所望の吸収波長を有する色素を添加もしくは染色して着色層を形成する方法が知られている。さらには、ある種の着色材が透明樹脂中に分散されてなる着色樹脂を用いた方法が知られている。例えば、特開昭58-46325号公報・特開昭60-78401号公報・特開昭60-184202号公報・特開昭60-184203号公報・特開昭60-184204号公報・特開昭60-184205号公報等に示されている様に、ポリアミノ系樹脂に着色材を混合した着色樹脂膜を用いることができる。感光性を有するポリイミド樹脂を用いた着色剤も可能である。特公平7-113685号公報記載の感光性を有する基を分子内に持つ、200以下にて硬化膜を得ることのできる芳香族系のポリアミド樹脂中に着色材料を分散すること、特公平7-69486号公報記載の含量を分散着色樹脂を用いることも可能である。好ましくは誘電体多層膜が用いられる。誘電体多層膜は光の透過の波長依存性がシャープであり、好ましく用いられる。更に、マイクロレンズアレイを受光素子の上部に形成することにより、集光効率を向上させることができるため、このような態様も好ましい。

【0075】

(電荷蓄積/転送/読み出し部位)

電荷転送/読み出し部位については特開昭58-103166号公報、特開昭58-103165号公報、特開2003-332551号公報等を参考にすることができる。半導体基板上にMOSトランジスタが各画素単位に形成された構成や、あるいは、素子としてCCDを有する構成を適宜採用することができる。例えばMOSトランジスタを用いた光電変換素子の場合、電極を透過した入射光によって光導電膜の中に電荷が発生し、電極に電圧を印加することにより電極と電極との間に生じる電界によって電荷が光導電膜の中を電極まで走行し、さらにMOSトランジスタの電荷蓄積部まで移動し、電荷蓄積部に電荷が蓄積される。電荷蓄積部に蓄積された電荷は、MOSトランジスタのスイッチングにより電荷読み出し部に移動し、さらに電気信号として出力される。これにより、フルカラーの画像信号が、信号処理部を含む固体撮像装置に入力される。一定量のバイアス電荷を蓄積ダイオードに注入して(リフレッシュモード)おき、一定の電荷を蓄積(光電変換モード)後、信号電荷を読み出すことが可能である。受光素子そのものを蓄積ダイオードとして用いることもできるし、別途、蓄積ダイオードを付設することもできる。

【0076】

信号の読み出しについてさらに詳細に説明する。信号の読み出しは、通常の色読み出し回路を用いることができる。受光部で光/電気変換された信号電荷もしくは信号電流は、受光部そのものもしくは付設されたキャパシタで蓄えられる。蓄えられた電荷は、X-Yアドレス方式を用いたMOS型撮像素子(いわゆるCMOSセンサ)の手法により、画素位置の選択とともに読み出される。他には、アドレス選択方式として、1画素ずつ順次マルチプレクサスイッチとデジタルシフトレジスタで選択し、共通の出力線に信号電圧(または電荷)として読み出す方式が挙げられる。2次元にアレイ化されたX-Yアドレス操作の撮像素子がCMOSセンサとして知られる。これは、X-Yの交点に接続された画素に設けられたスイッチは垂直シフトレジスタに接続され、垂直走査シフトレジスタからの電圧でスイッチがオンすると同じ行に設けられた画素から読み出された信号は、列方向の出力線に読み出される。この信号は水平走査シフトレジスタにより駆動されるスイッチを通して順番に出力端から読み出される。

出力信号の読み出しには、フローティングディフュージョン検出器や、フローティングゲート検出器を用いることができる。また画素部分に信号増幅回路を設けることや、相関二重サンプリング(Correlated Double Sampling)の手法などにより、S/Nの向上をはかることができる。

信号処理には、ADC回路によるガンマ補正、AD変換機によるデジタル化、輝度信号処理や、色信号処理を施すことができる。色信号処理としては、ホワイトバランス処理や、色分離処理、カラーマトリックス処理などが挙げられる。NTSC信号に用いる際は、RGB信号をYIQ信号の変換処理を施すことができる。

10

20

30

40

50

電荷転送・読み出し部位は電荷の移動度が $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であることが必要であり、この移動度は、材料をIV族、III-V族、II-VI族の半導体から選択することによって得ることができる。その中でも微細化技術が進んでいることと、低コストであることからSi半導体が好ましい。電荷転送・電荷読み出しの方式は数多く提案されているが、何れの方式でも良い。特に好ましい方式はCMOS型あるいはCCD型のデバイスである。更に、CMOS型の方が高速読み出し、画素加算、部分読み出し、消費電力などの点で好ましいことが多い。

【0077】

(接続)

電磁波吸収・光電変換部位と電荷転送・読み出し部位を連結する複数のコンタクト部位はいずれの金属で連結してもよいが、銅、アルミニウム、銀、金、クロム、タンゲステンの中から選択するのが好ましい。複数の電磁波吸収・光電変換部位に応じて、それぞれのコンタクト部位を電荷転送・読み出し部位との間に設置する必要がある。

10

【0078】

(プロセス)

光電変換素子は、公知の集積回路などの製造に用いるいわゆるマイクロファブリケーションプロセスにしたがって製造することができる。基本的には、この方法は活性光や電子線などによるパターン露光(水銀のi, g輝線、エキシマレーザ、さらにはX線、電子線)、現像および/またはパーニングによるパターン形成、素子形成材料の配置(塗設、蒸着、スパッタ、CVなど)、非パターン部の材料の除去(熱処理、溶解処理など)の反復操作による。

20

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】本発明の実施形態を説明するための撮像素子の部分表面模式図

【図2】図1に示す撮像素子のA-A線の断面模式図

【符号の説明】

【0080】

100 固体撮像素子

7 下部電極

9 光電変換膜

10 上部電極

11 ALD法で形成された酸化アルミニウム膜

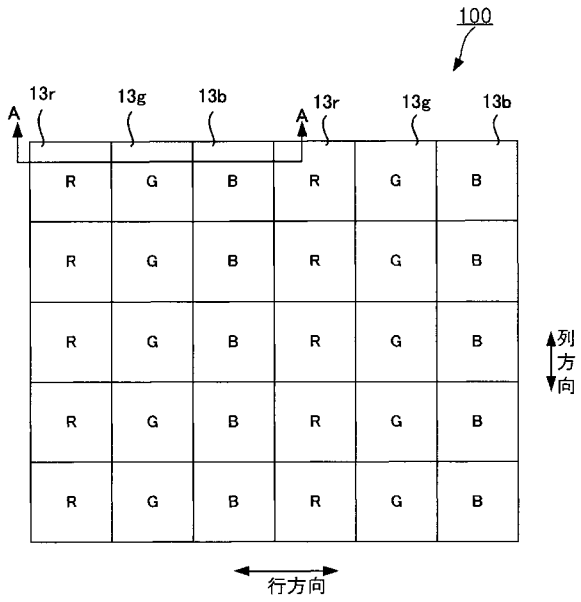
12 ポリパラキシレン膜

15 窒化珪素膜

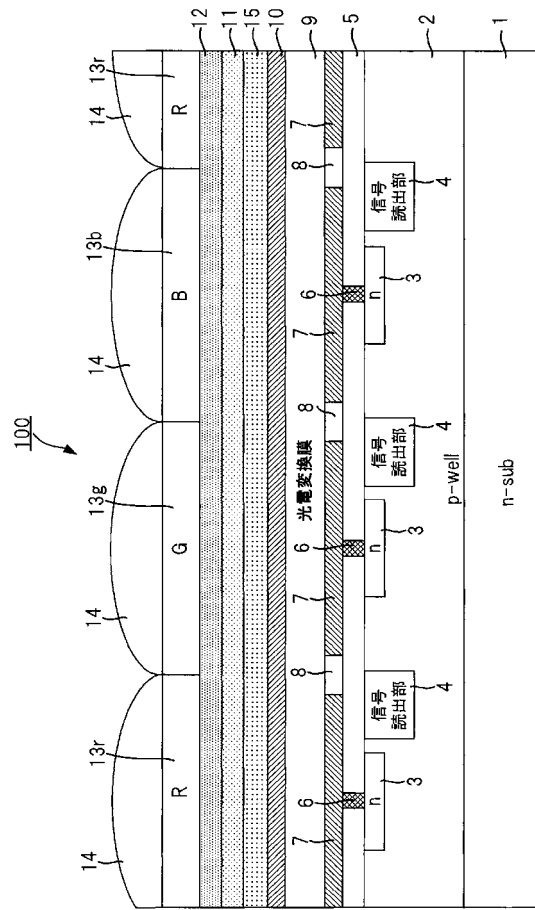
13 r, g, b カラーフィルタ

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F088 AA11 AB11 BA11 BB03 CA05 EA04 EA08 FA04 FA05 GA03
HA05 HA12 KA03 KA08 LA03