

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7594017号  
(P7594017)

(45)発行日 令和6年12月3日(2024.12.3)

(24)登録日 令和6年11月25日(2024.11.25)

(51)国際特許分類	F I
H 01 L 27/146 (2006.01)	H 01 L 27/146
G 02 B 1/113 (2015.01)	G 02 B 1/113
G 02 B 5/20 (2006.01)	G 02 B 5/20 101

請求項の数 7 (全23頁)

(21)出願番号	特願2022-548115(P2022-548115)	(73)特許権者	000003193
(86)(22)出願日	令和3年12月10日(2021.12.10)		T O P P A N ホールディングス株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/045609		東京都台東区台東1丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2022/124403	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和4年6月16日(2022.6.16)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和4年8月8日(2022.8.8)	(74)代理人	100139686
審判番号	不服2023-9667(P2023-9667/J1)		弁理士 鈴木 史朗
審判請求日	令和5年6月12日(2023.6.12)	(74)代理人	100169764
(31)優先権主張番号	特願2020-204965(P2020-204965)		弁理士 清水 雄一郎
(32)優先日	令和2年12月10日(2020.12.10)	(74)代理人	100147267
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	弁理士 大槻 真紀子
早期審査対象出願			大島 典彦
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72)発明者	野崎 渉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体撮像素子およびその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基板と、

前記基板上に配列された複数の光電変換素子と、

前記複数の光電変換素子の上方に配列され、前記複数の光電変換素子に入射する光を透過するフィルタ部と、

前記フィルタ部の上方に配置された複数のレンズと、

前記複数のレンズの平面視の外縁を外側から囲むように配置された樹脂層と、

前記複数のレンズおよび前記樹脂層上に形成された反射防止膜と、を備え、

前記反射防止膜は、前記樹脂層の平面視の外周部を覆う外周膜を有し、

前記樹脂層の前記外周部は、レンズ形状を有し、

前記基板上には、受光有効領域(A1)と、前記受光有効領域(A1)の外縁に隣接する周辺遮光領域(A2)と、前記周辺遮光領域(A2)の外縁から前記基板の外縁までの領域である基板外周領域(A3)とが設けられ、

前記外周膜は、前記樹脂層の厚さ方向に前記レンズ形状に倣った凹凸を有する凹凸形状を有しており、前記外周膜の外縁の少なくとも一部が前記樹脂層よりも外側に突出する突出部を有し、前記突出部は、前記基板外周領域(A3)において、前記レンズ形状に倣つて前記厚さ方向に湾曲し、

前記基板外周領域(A3)において、前記基板上には、電極パッドが形成され、

前記突出部は、前記樹脂層の平面視において、前記基板外周領域(A3)の前記電極パ

ツドが設けられていない領域に、前記周辺遮光領域（A 2）の外縁から突出して設けられている、

固体撮像素子。

【請求項 2】

前記基板と前記樹脂層との間に、外光を吸収する遮光層をさらに備え、

前記フィルタ部は、複数の着色層を有しており、

前記遮光層の少なくとも一部は、前記着色層により形成されている

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

【請求項 3】

前記外周膜の前記樹脂層からの突出量の最大値は、前記複数の光電変換素子の配列ピッチで決まる画素サイズの 40 % 以上 200 % 以下である、請求項 1 または 2 に記載の固体撮像素子。

10

【請求項 4】

前記外周膜の前記凹凸形状は、前記樹脂層の外縁から内側に向かう方向において 2 以上の凸部を有する、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 5】

前記外周膜の前記凹凸形状は、前記凹凸形状の凸部の配列ピッチが前記複数のレンズの配列ピッチと等しい、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

20

【請求項 6】

前記反射防止膜は、前記複数のレンズ上に形成された内部膜と、前記内部膜と前記外周膜との間に配置された中間膜と、を有し、

前記中間膜は、平坦に形成される、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 7】

複数の光電変換素子が形成された基板を準備することと、

前記複数の光電変換素子の上方において前記複数の光電変換素子を覆うフィルタ部を形成することと、

前記フィルタ部上に樹脂層を形成することと、

30

前記樹脂層をパターニングすることにより、前記フィルタ部上に前記複数の光電変換素子のそれぞれを覆う複数のレンズと、前記樹脂層の平面視の外周部に厚さ方向に凹凸を有するレンズ形状とを、前記樹脂層にそれぞれ形成することと、

パターニングされた前記樹脂層の表面に反射防止膜を成膜することと、

前記反射防止膜と、前記樹脂層と、の外周を、前記反射防止膜の外縁の少なくとも一部が前記樹脂層から突出し、前記厚さ方向に前記レンズ形状に倣って湾曲するように、全周にわたって前記反射防止膜の外縁及び前記樹脂層の外周部をエッチングして、前記反射防止膜および前記樹脂層の一部を除去することと、を含み、

前記基板上には、受光有効領域（A 1）と、前記受光有効領域（A 1）の外縁に隣接する周辺遮光領域（A 2）と、前記周辺遮光領域（A 2）の外縁から前記基板の外縁までの領域である基板外周領域（A 3）とが設けられ、

40

前記基板外周領域（A 3）において、前記基板上には、電極パッドが形成され、

前記反射防止膜の外縁の少なくとも一部が、前記樹脂層の平面視において、前記基板外周領域（A 3）の前記電極パッドが設けられていない領域に、前記周辺遮光領域（A 2）の外縁から突出する、

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、固体撮像素子およびその製造方法に関する。

50

本願は、2020年12月10日に日本に出願された特願2020-204965号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

固体撮像素子は、基板上に、複数の光電変換素子、フィルタ、およびレンズがこの順に積層している。各光電変換素子、フィルタ、およびレンズは、撮像画素を形成しており、固体撮像素子の中心部に配列されている。

撮像感度を向上するため、各レンズの表面には、反射防止膜が形成されることが多い。反射防止膜は、例えば、二酸化珪素などの無機材料からなる薄膜であり、熱膨張率がより大きい樹脂材料で形成されたレンズ上に成膜されることで、クラックが入りやすい。

特許文献1には、固体撮像素子において、受光有効領域に隣接する周辺領域に、受光有効領域を取り囲むように複数の凸状体をマイクロレンズと同一の材料で設け、マイクロレンズと凸状体の表面を均一に覆う反射防止膜を形成する技術が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】日本国特開2013-12518号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記のような従来技術には以下のようないわゆる問題がある。

特許文献1に記載の技術は、受光有効領域の外縁部のマイクロレンズ上の反射防止膜に生じるクラックを防止する技術である。

しかし、固体撮像素子は、上述の周辺領域よりもさらに外側の広い範囲に光電変換素子を有しない外周領域を有している。外周領域の基板上には光電変換素子に接続する配線が形成されているので、外部から入射した光が反射しないように、外周領域の基板上には平坦な遮光層が形成されている。

遮光層の上部にはマイクロレンズと同材料の樹脂層が積層しており、反射防止膜はこの樹脂層も覆っている。

固体撮像素子のスクライプおよび電極パッドを露出させるために、反射防止膜の形成後に、外周領域における樹脂層の一部がエッチングによって除去される。これにより、外周領域の外縁部の形状が整えられる。

このエッチング工程では、樹脂層の側面が浸食されるため、エッチング後に反射防止膜の一部が樹脂層の外縁が突出した状態になる。突出した反射防止膜は、例えば、洗浄工程などの後工程で割れたり剥がれたりして、固体撮像素子の不良の原因になる可能性がある。

このような反射防止膜の破損を防止するために、エッチング工程を、反射防止膜の外縁とその外側に樹脂の被覆層を形成した後に行なうことも考えられる。この場合、エッチングの進行に伴う樹脂層の浸食は、反射防止膜の外縁よりも外側の被覆層の下側に生じるので、反射防止膜の下側の樹脂層の浸食を防止できる。

しかし、この製造方法によれば、被覆層を形成する工程が必要になるため、製造時間が長くなり、製造コストが増大するという問題がある。

【0005】

本発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものであり、反射防止膜の外縁における剥がれを防止することができる固体撮像素子を提供することを目的とする。

さらに本発明は、反射防止膜の外縁の剥がれを防止することができる固体撮像素子を効率的に製造できる固体撮像素子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決するために、本発明の第1の態様の固体撮像素子は、基板と、前記基板上に配列された複数の光電変換素子と、前記複数の光電変換素子の上方に配列され、前

10

20

30

40

50

記複数の光電変換素子に入射する光を透過するフィルタ部と、前記フィルタ部の上方に配置された複数のレンズと、前記複数のレンズの平面視の外縁を外側から囲むように配置された樹脂層と、前記複数のレンズおよび前記樹脂層上に形成された反射防止膜と、を備え、前記反射防止膜は、前記樹脂層の平面視の外周部を覆う外周膜を有し、前記樹脂層の前記外周部は、レンズ形状を有し、前記基板上には、受光有効領域（A1）と、前記受光有効領域（A1）の外縁に隣接する周辺遮光領域（A2）と、前記周辺遮光領域（A2）の外縁から前記基板の外縁までの領域である基板外周領域（A3）とが設けられ、前記外周膜は、前記樹脂層の厚さ方向に前記レンズ形状に倣った凹凸を有する凹凸形状を有しており、前記外周膜の外縁の少なくとも一部が前記樹脂層よりも外側に突出する突出部を有し、前記突出部は、前記基板外周領域（A3）において、前記レンズ形状に倣って前記厚さ方向に湾曲し、前記基板外周領域（A3）において、前記基板上には、電極パッドが形成され、前記突出部は、前記樹脂層の平面視において、前記基板外周領域（A3）の前記電極パッドが設けられていない領域に、前記周辺遮光領域（A2）の外縁から突出して設けられている。

#### 【0010】

上記固体撮像素子においては、前記基板と前記樹脂層との間に、外光を吸収する遮光層をさらに備え、前記フィルタ部は、複数の着色層を有しており、前記遮光層の少なくとも一部は、前記着色層により形成されていてもよい。

#### 【0011】

上記固体撮像素子においては、前記外周膜の前記樹脂層からの突出量の最大値は、前記複数の光電変換素子の配列ピッチで決まる画素サイズの40%以上200%以下であってもよい。

#### 【0012】

上記固体撮像素子においては、前記外周膜の前記凹凸形状は、前記樹脂層の外縁から内側に向かう方向において2以上の凸部を有してもよい。

#### 【0013】

上記固体撮像素子においては、前記外周膜の前記凹凸形状は、前記凹凸形状の凸部の配列ピッチが前記複数のレンズの配列ピッチと等しくてもよい。

#### 【0014】

上記固体撮像素子においては、前記反射防止膜は、前記複数のレンズ上に形成された内部膜と、前記内部膜と前記外周膜との間に配置された中間膜と、を有し、前記中間膜は、平坦に形成されてもよい。

#### 【0015】

本発明の第2の態様の固体撮像素子の製造方法は、複数の光電変換素子が形成された基板を準備することと、前記複数の光電変換素子の上方において前記複数の光電変換素子を覆うフィルタ部を形成することと、前記フィルタ部上に樹脂層を形成することと、前記樹脂層をパターニングすることにより、前記フィルタ部上に前記複数の光電変換素子のそれを覆う複数のレンズと、前記樹脂層の平面視の外周部に厚さ方向に凹凸を有するレンズ形状とを、前記樹脂層にそれぞれ形成することと、パターニングされた前記樹脂層の表面に反射防止膜を成膜することと、前記反射防止膜と、前記樹脂層と、の外周を、前記反射防止膜の外縁の少なくとも一部が前記樹脂層から突出し、前記厚さ方向に前記レンズ形状に倣って湾曲するように、全周にわたって前記反射防止膜の外縁及び前記樹脂層の外周部をエッチングして、前記反射防止膜および前記樹脂層の一部を除去することと、を含み、前記基板上には、受光有効領域（A1）と、前記受光有効領域（A1）の外縁に隣接する周辺遮光領域（A2）と、前記周辺遮光領域（A2）の外縁から前記基板の外縁までの領域である基板外周領域（A3）とが設けられ、前記基板外周領域（A3）において、前記基板上には、電極パッドが形成され、前記反射防止膜の外縁の少なくとも一部が、前記樹脂層の平面視において、前記基板外周領域（A3）の前記電極パッドが設けられていない領域に、前記周辺遮光領域（A2）の外縁から突出する。

#### 【発明の効果】

10

20

30

40

50

**【0016】**

本発明の固体撮像素子によれば、反射防止膜の外縁における剥がれを防止することができる。

本発明の固体撮像素子の製造方法によれば、反射防止膜の外縁の剥がれを防止することができる固体撮像素子を効率的に製造できる。

**【図面の簡単な説明】****【0017】**

【図1】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の一例を示す模式的な平面図である。

【図2】図1におけるF2部の拡大図である。

【図3】図2におけるF3-F3線に沿う断面図である。

10

【図4】図2におけるF4-F4線に沿う断面図である。

【図5】図1におけるF5部の拡大図である。

【図6】図5におけるF6-F6線に沿う断面図である。

【図7】図6におけるF7視の側面図である。

【図8】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

【図9】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

【図10】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

【図11】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

【図12】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

【図13】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

20

【図14】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図である。

【図15】比較例の固体撮像素子の製造方法を示す模式図である。

【図16】比較例の固体撮像素子の製造方法を示す模式図である。

【図17】比較例の固体撮像素子の破損形態の例を示す断面図である。

【図18】比較例の固体撮像素子の破損形態の例を示す断面図である。

**【発明を実施するための形態】****【0018】**

以下では、本発明の実施形態に係る固体撮像素子およびその製造方法について説明する。

図1は、本発明の実施形態に係る固体撮像素子の一例を示す模式的な平面図である。

**【0019】**

30

図1に示すように、本実施形態の固体撮像素子1は、シリコンウエハW上に、半導体製造プロセスによって複数形成されている。各固体撮像素子1の平面視の外形は、矩形格子状に形成されたスクライプSで囲まれた矩形状である。各固体撮像素子1は、スクライプSに沿って切断分離された後、パッケージに実装される。以下では、スクライプSに沿って切断分離されたシリコンウエハWを半導体基板2と称する。ただし、製造方法の説明において、個々の固体撮像素子1の例で説明する場合には、シリコンウエハWを単に半導体基板2と称する場合がある。

半導体基板2の平面視の外形は矩形状である。ここで、平面視とは、半導体基板2を厚さ方向に見ることを意味する。

固体撮像素子1の種類は、カラー画像を撮像することができるエリアセンサであれば、特に限定されない。例えば、固体撮像素子1は、CCDタイプでもよいし、CMOSタイプでもよい。

**【0020】**

固体撮像素子1は、半導体基板2上に、受光有効領域A1と、周辺遮光領域A2と、基板外周領域A3と、を有する。

受光有効領域A1は、撮像画素が配列された平面視矩形状の領域である。受光有効領域A1は、半導体基板2の中央に形成されている。

周辺遮光領域A2は、受光有効領域A1の外縁に隣接して、外縁の全周を外側から囲む矩形枠状の領域である。周辺遮光領域A2は、外光の入射光およびその反射光を遮光する層状部を含む。周辺遮光領域A2は、受光有効領域A1に隣接する内周部A2aと、周辺

50

遮光領域 A 2 の外縁を含む外周部 A 2 b と、からなる。

基板外周領域 A 3 は、周辺遮光領域 A 2 の外縁から半導体基板 2 の外縁までの領域である。基板外周領域 A 3 における半導体基板 2 上には、固体撮像素子 1 を配線するための金属製の複数の電極パッド 9 が形成されている。

#### 【 0 0 2 1 】

受光有効領域 A 1 と、周辺遮光領域 A 2 の内周部 A 2 a と、における断面構成について説明する。

図 2 は、図 1 における F 2 部の拡大図である。図 3 は、図 2 における F 3 - F 3 線に沿う断面図である。図 4 は、図 2 における F 4 - F 4 線に沿う断面図である。

#### 【 0 0 2 2 】

図 2 に示すように、受光有効領域 A 1 の内部には、各撮像画素に対応して、外光を集光するレンズ 7 が形成されている。

周辺遮光領域 A 2 のうち、受光有効領域 A 1 に近接する周辺遮光領域 A 2 には、レンズ 7 と同形状の内側凸状体 17 が、レンズ 7 に隣接して形成されている。

周辺遮光領域 A 2 において、内側凸状体 17 の外周側（図示右側）には、平坦樹脂層 27 が隣接している。

周辺遮光領域 A 2 の内周部 A 2 a は、平面視において内側凸状体 17 と平坦樹脂層 27 とが形成された領域である。

#### 【 0 0 2 3 】

図 3 に示すように、受光有効領域 A 1 では、半導体基板 2 上に、光電変換素子 3、第 1 平坦化層 4、フィルタ部 5、第 2 平坦化層 6、レンズ 7 および反射防止膜 8 がこの順に形成されている。

光電変換素子 3 は、入射光を光電変換し、受光量に応じた電気信号を出力する。本実施形態では、光電変換素子 3 は、平面視矩形状の受光有効領域 A 1 の縦方向および横方向に沿う矩形格子状に多数配置されている。

#### 【 0 0 2 4 】

第 1 平坦化層 4 は、半導体基板 2 および光電変換素子 3 に積層された透明な樹脂層である。第 1 平坦化層 4 は、半導体基板 2 および光電変換素子 3 の表面に形成された凹凸を均して、半導体基板 2 および光電変換素子 3 の上方に平坦な表面を形成する。

第 1 平坦化層 4 としては、例えば、無色透明なアクリル樹脂溶液を 0.1  $\mu\text{m}$  程度の厚さで回転塗布し、熱処理して硬化することによって形成される。

#### 【 0 0 2 5 】

フィルタ部 5 は、固体撮像素子 1 の外部からの入射光を色分解する層状部であり、第 1 平坦化層 4 に積層されている。

例えば、フィルタ部 5 は、赤色光を透過する分光特性を有する赤色着色層 5 r、緑色光を透過する分光特性を有する緑色着色層 5 g、および青色光を透過する分光特性を有する青色着色層 5 b を有する。フィルタ部 5 における各着色層は、固体撮像素子 1 の厚さ方向において光電変換素子 3 と一対一に対向して配置されている。各着色層と、光電変換素子 3 とは、必ずしも一対一に対向して配置されていなくてもよい。例えば、光電変換素子 4 つに対して、着色層 1 つが対応して配置されていてもよい。

フィルタ部 5 の各着色層の配列は、周知の適宜の配列を採用できる。以下では、各着色層がペイヤー配列に基づいて配置されている例で説明する。

ペイヤー配列では、 $2 \times 2$  の矩形配列において、赤色着色層 5 r と青色着色層 5 b とが対角方向に配置され、2 つの緑色着色層 5 g がこれと逆方向の対角方向に配置されている。

このため、図 3 に示す断面では、図示横方向に、緑色着色層 5 g と青色着色層 5 b とが交互に隣り合って並んでいる。この断面のフィルタ部 5 の隣の列では、図 4 に示すように、図示横方向に、緑色着色層 5 g と赤色着色層 5 r とが交互に隣り合って並んでいる。フィルタ部 5 は、厚さ方向における内側凸状体 17 が形成される領域まで配置されている。

ただし、赤色着色層 5 r、緑色着色層 5 g、および青色着色層 5 b は、図 3、4 に示す例のように、直接的に隣り合っていなくてもよい。例えば、第 1 平坦化層 4 上に格子状の

10

20

30

40

50

隔壁が形成され、隔壁の内側の第1平坦化層4上に、赤色着色層5r、緑色着色層5g、および青色着色層5bのいずれかが埋め込まれることによって、フィルタ部5が形成されてもよい。

#### 【0026】

フィルタ部5は、第1平坦化層4上に、赤色着色層5r、緑色着色層5g、および青色着色層5bをそれぞれ形成することで形成できる。特定の着色層は、その分光透過率特性を有する顔料等の色材とアルカリ可溶性樹脂を含む感光性材料とを、第1平坦化層4上に回転塗布し、露光、現像工程を含むフォトリソグラフィー法によって感光性材料をパターンングして、硬化させることによって形成できる。赤色着色層5r、緑色着色層5g、および青色着色層5bの形成順序は特に限定されない。

10

#### 【0027】

着色層によって必要な分光透過率を得るために厚さに差が生じやすいので、フィルタ部5は、第1平坦化層4が平坦であっても、表面に微細な凹凸が形成されやすい。

そこで、図3、4に示すように、本実施形態では、フィルタ部5上に、フィルタ部5の表面の凹凸を平坦化する第2平坦化層6が積層されている。第2平坦化層6は、透明な樹脂層である。

第2平坦化層6の材料は、平坦面を形成できる透明な樹脂材料であれば特に限定されない。

#### 【0028】

レンズ7は、外部から固体撮像素子1に入射する光を各光電変換素子3に集光する。レンズ7は、赤色着色層5r、緑色着色層5g、または青色着色層5bを間に挟んで光電変換素子3と対向する位置における第2平坦化層6上に形成されている。このため、レンズ7は、縦方向および横方向に並んだ光電変換素子3の配列ピッチに一致する矩形格子状に配列されている。配列ピッチは、縦方向および横方向において異なっていてもよいが、本実施形態では、縦方向および横方向の配列ピッチの大きさは、いずれもPである。配列ピッチPの大きさは、固体撮像素子1の画素密度によって決まり、特に限定されない。

20

レンズ7の形状は、外部光を効率的に光電変換素子3上に集光できる凸レンズ形状であれば特に限定されない。

レンズ7の材料としては、透明な樹脂材料であれば特に限定されない。例えば、レンズ7の材料としては、アクリル、ノボラックなどが挙げられる。

30

レンズ7の材料は、第2平坦化層6と異なる材料でもよいし、同じ材料でもよい。

#### 【0029】

例えば、レンズ7の製造方法は特に限定されない。例えば、レンズ7はリフロータイプまたは転写タイプの製造方法を用いて製造されてもよい。

リフロータイプの製造方法では、レンズ7の材料となるアクリル系感光性樹脂をフォトリソグラフィー法により選択的にパターン形成した後に、材料の熱リフロー性を利用してレンズ形状を形成する。

転写タイプの製造方法では、レンズ7の材料となるアクリル透明樹脂の平坦層の上に、アルカリ可溶性と感光性と熱リフロー性を有するレジスト材料を用いてフォトリソグラフィー法と熱リフローによりレンズ母型を形成し、ドライエッチング法によりレンズ母型の形状をアクリル透明樹脂層に転写する。

40

#### 【0030】

反射防止膜8は、レンズ7の表面における反射を抑制する薄膜である。反射防止膜8は、レンズ7の凸面に均一に成膜されている。反射防止膜8の表面は、複数のレンズ7が形成する凹凸形状に沿う凹凸形状を有する。なお、レンズ7、内側凸状体17と、平坦樹脂層27と、第2平坦化層6とが、同じ材料で作製されていてもよい。この場合、レンズ7と、内側凸状体17と、平坦樹脂層27と、第2平坦化層6との間に境界はなく、一体的に形成されている。この構成の場合、第2平坦化層6と同じ材料で形成されたレンズ7と、内側凸状体17と、平坦樹脂層27上に、反射防止膜8が形成されている。

反射防止膜8は多層膜でもよいし、単層膜でもよい。反射防止膜8が多層膜の場合、高

50

屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した2層以上の多層反射防止膜であってもよい。

多層反射防止膜に用いる高屈折率層の材料としては、例えば、チタン、セリウム、タンタル、錫、インジウム、ジルコニウム、アルミニウム等の金属の酸化物、あるいはこれらの金属酸化物の混合物が挙げられる。高屈折率層の屈折率は、例えば、1.60以上であってもよい。

多層反射防止膜に用いる低屈折率層の材料としては、マグネシウム、ジルコニウム、アルミニウム等の金属の酸化物、二酸化珪素などの珪素系酸化物、弗化マグネシウム、あるいはこれらの化合物の混合物が挙げられる。低屈折率層の屈折率は、高屈折率層よりも低ければ特に限定されない。例えば、低屈折率層の屈折率は、1.60未満であってもよい。

#### 【0031】

反射防止膜8を単層膜で形成する場合、反射防止膜8の材料としては、レンズ7の材料の屈折率よりも低い材料が用いられる。例えば、単層膜の材料として、上述の低屈折率層が用いられてもよい。

例えば、屈折率1.46の二酸化珪素を、レンズ7の表面に50nm以上200nm以下の厚さで成膜することで、可視光の反射率を抑制できる単層膜の反射防止膜8を形成できる。

#### 【0032】

反射防止膜8は、上述の無機材料を、真空蒸着法やスパッタリング法等の真空成膜技術を用いて成膜することによって形成できる。

反射防止膜8に用いることができる薄膜材料のうち、特に、二酸化珪素は、真空成膜技術によって、低コストかつ高品質の薄膜を容易に形成でき、かつ薄膜の光学的特性や耐性についても良く知られていることから、反射防止膜8の構成材料に含むことがより好ましい。

#### 【0033】

周辺遮光領域A2の内周部A2aでは、半導体基板2上に、第1平坦化層4、内側遮光層15、および第2平坦化層6がこの順に形成されている。内周部A2aにおける第2平坦化層6上には、内側凸状体17と平坦樹脂層27とが形成されており、内側凸状体17と平坦樹脂層27との表面に受光有効領域A1と同様の反射防止膜8が形成されている。ただし、内周部A2aにおける反射防止膜8の表面形状は、内側凸状体17および平坦樹脂層27の表面形状に沿っている。

#### 【0034】

第1平坦化層4は、受光有効領域A1における第1平坦化層4と同じ層状部であり、受光有効領域A1の第1平坦化層4と連続している。

#### 【0035】

内側遮光層15は、外部からの入射光（以下、外部入射光）と、入射光の半導体基板2での反射光（以下、内部反射光）と、を抑制するために設けられている。図1に示すように、内側遮光層15の平面視の外周面15aは、周辺遮光領域A2の外縁となる後述の外側遮光層（遮光層）25の外周面25aの近くに延びている。平面視の外周面15aは、平面視の外周面25aと同様、四隅が丸められた略矩形状である。

内側遮光層15は、外部入射光および内部反射光の少なくとも一部を吸収できる構成であれば特に限定されない。内側遮光層15は、単層で形成されてもよいし、多層で形成されてよい。例えば、内側遮光層15は、適宜の色の色材によって着色された着色層が用いられてもよい。例えば、内側遮光層15は、黒色の色材によって黒色とされた着色層が用いられてもよい。

図3に示す例では、第1平坦化層4上に、フィルタ部5における赤色着色層5rと青色着色層5bとをこの順に積層して形成されている。ただし、積層順序は、これには限定されず、第1平坦化層4上に、フィルタ部5における青色着色層5bと赤色着色層5rとをこの順に積層して形成されてもよい。この場合、内側遮光層15は、フィルタ部5における青色着色層5bおよび赤色着色層5rの各製造工程において形成できるので、製造工程を簡素化できる。同様に、内側遮光層15は、赤色着色層5r、緑色着色層5g、および

10

20

30

40

50

青色着色層 5 b から選ばれた 2 層以上の着色層の組合せで構成されてもよい。ただし、互いの透過波長域が離れているため暗色が得られやすい点で、赤色着色層 5 r と青色着色層 5 b とを積層することがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

内周部 A 2 a における第 2 平坦化層 6 は、受光有効領域 A 1 における第 2 平坦化層 6 と同じ層状部であり、受光有効領域 A 1 における第 2 平坦化層 6 と連続している。

内周部 A 2 a における第 2 平坦化層 6 は、フィルタ部 5 および内側遮光層 1 5 が形成された後、受光有効領域 A 1 における第 2 平坦化層 6 と同一工程によって形成される。

【 0 0 3 7 】

内側凸状体 1 7 は、レンズ 7 に隣接して、周辺遮光領域 A 2 に設けられた以外は、レンズ 7 と同様の形状を有する。内側凸状体 1 7 は、レンズ 7 と同材料によって、レンズ 7 と同様にして形成される。

内側凸状体 1 7 は、受光有効領域 A 1 の外縁部に配置されたレンズ 7 におけるクラックの発生を抑制する目的で設けられている。

レンズ 7 の成形後に反射防止膜 8 が形成されると、成膜時に反射防止膜 8 に内在するストレスが解放されることに、受光有効領域 A 1 の外縁部における反射防止膜 8 のクラックが生じやすい。受光有効領域 A 1 の外縁部に隣接して、レンズ 7 と同形状の内側凸状体 1 7 を設けることによって、クラックが発生するとしても、内側凸状体 1 7 が形成された領域にとどまるので、レンズ 7 上の反射防止膜 8 の欠陥を抑制できる。

内側凸状体 1 7 は、集光作用などの光学性能を有しないので、反射防止膜 8 にクラックが発生しても固体撮像素子 1 の性能の劣化は生じない。

【 0 0 3 8 】

受光有効領域 A 1 から外側に向かう方向の内側凸状体 1 7 の個数は、受光有効領域 A 1 へのクラックの進入を抑制できれば特に限定されない。図 3、4 には、内側凸状体 1 7 が受光有効領域 A 1 を囲んで 1 列設けられた例を示しているが、内側凸状体 1 7 及び着色層 5 は、2 列以上設けられてもよい。

【 0 0 3 9 】

平坦樹脂層 2 7 は、内側凸状体 1 7 を、受光有効領域 A 1 と反対側から囲むように設けられた平坦な層状部である。平坦樹脂層 2 7 は、レンズ 7 および内側凸状体 1 7 と同じ材料によって形成される。平坦樹脂層 2 7 の厚さは、特に限定されないが、レンズ 7 および内側凸状体 1 7 を形成するために第 2 平坦化層 6 上に塗布される層状部の硬化後の厚さと同じでもよい。

【 0 0 4 0 】

周辺遮光領域 A 2 の外周部 A 2 b の構成について説明する。

図 5 は、図 1 における F 5 部の拡大図である。図 6 は、図 5 における F 6 - F 6 線に沿う断面図である。図 7 は、図 6 における F 7 視の側面図である。

【 0 0 4 1 】

図 5 に示すように、外周部 A 2 b は、内周部 A 2 a の外縁に隣接して形成されている。

図 6 に示す断面における外周部 A 2 b では、半導体基板 2 上に、第 1 平坦化層 4、外側遮光層 2 5、第 2 平坦化層 6、外側凸状体 3 7（凸部、樹脂層）、および反射防止膜 8 がこの順に形成されている。

ただし、図 6 に示すように、内周部 A 2 a の一部には、内側遮光層 1 5 が形成されている。

【 0 0 4 2 】

図 6 に示すように、第 1 平坦化層 4 は、受光有効領域 A 1 および内周部 A 2 a における第 1 平坦化層 4 と同じ層状部であり、内周部 A 2 a の第 1 平坦化層 4 と連続している。

外側遮光層 2 5 は、内側遮光層 1 5 の外周面 1 5 a に隣接し、内側遮光層 1 5 の外側を囲む層状部である。図 1 に示すように、外側遮光層 2 5 の外周面 2 5 a は、周辺遮光領域 A 2 の外縁を形成している。また、固体撮像素子 1 の厚さ方向において、外側遮光層 2 5 は、外側凸状体 3 7 と半導体基板 2 との間に形成されていることが好ましい。

10

20

30

40

50

外側遮光層 2 5 は、内側遮光層 1 5 と同様、外部入射光と内部反射光と、を抑制するために設けられている。図 1 に示すように、平面視の外周面 2 5 a は、四隅が丸められた略矩形状である。

外側遮光層 2 5 は、平面視において、内側遮光層 1 5 の外側に形成され、受光有効領域 A 1 からより遠くに形成されているので、周辺遮光領域 A 2 に近い内側遮光層 1 5 に比べると遮光性能は低くてもよい。

外側遮光層 2 5 は、外部入射光および内部反射光の少なくとも一部を吸収できる構成であれば特に限定されない。外側遮光層 2 5 は、単層膜で形成されてもよいし、多層膜で形成されてよい。例えば、外側遮光層 2 5 は、適宜の色の色材によって着色された着色層が用いられてもよい。

例えば、外側遮光層 2 5 が単層膜で形成される場合、外側遮光層 2 5 は、赤色着色層 5 r、緑色着色層 5 g、および青色着色層 5 b のいずれかと同じ材料で形成されてもよい。特に好ましいのは、青色着色層 5 b または赤色着色層 5 r である。

本実施形態では、第 1 平坦化層 4 上に、フィルタ部 5 における青色着色層 5 b を内側遮光層 1 5 と同様の厚さに積層して形成されている。この場合、外側遮光層 2 5 は、フィルタ部 5 における青色着色層 5 b の製造工程において形成できるので、製造工程を簡素化できる。

#### 【 0 0 4 3 】

外周部 A 2 b における第 2 平坦化層 6 は、受光有効領域 A 1 および内周部 A 2 a における第 2 平坦化層 6 と同じ層状部であり、内周部 A 2 a における第 2 平坦化層 6 と連続している。

外周部 A 2 b における第 2 平坦化層 6 は、内側遮光層 1 5 および外側遮光層 2 5 が形成された後、受光有効領域 A 1 における第 2 平坦化層 6 と同一工程によって形成される。

#### 【 0 0 4 4 】

外側凸状体 3 7 は、図 5 に示すように、外周部 A 2 b に設けられている。また、外側凸状体 3 7 は、図 6 に示すように、外周部 A 2 b における反射防止膜 8 に、外側遮光層 2 5 の厚さ方向に凹凸を有する凹凸形状を形成する層状部である。外側凸状体 3 7 の表面形状は、反射防止膜 8 の曲げ強度を向上する凹凸形状を形成できれば、特に限定されない。特に好ましい凹凸形状としては、反射防止膜 8 の外縁側から内側を見るとき、外側遮光層 2 5 の厚さ方向において凹部と凸部とが交互に現れる波形である。波形の形状は正弦波状でもよいし、正弦波以外の波形、例えば、上側に凸の円弧が連続する波形でもよい。波形の振幅は、大きいほど断面 2 次モーメントが大きくなるので、より好ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

本実施形態では、外側凸状体 3 7 は、外周部 A 2 b に設けられた以外は、レンズ 7 と同様の形状を有する。

さらに、外側凸状体 3 7 は、レンズ 7 と同様の配列ピッチ P で、レンズ 7 と同様の矩形格子状に配列されている。このため、本実施形態では、縦方向または横方向に延びる外側凸状体 3 7 の列の延長線上に受光有効領域 A 1 が位置する場合、外側凸状体 3 7 の列は、受光有効領域 A 1 におけるレンズ 7 の列と同列に位置する。

外側凸状体 3 7 は、レンズ 7 と同材料によって、レンズ 7 と同様にして形成される。この場合、レンズ 7 の形成時に外側凸状体 3 7 も合わせて製造できるので、製造工程を簡素化できる。

#### 【 0 0 4 6 】

図 5 に示すように、外側凸状体 3 7 は、外周面 1 5 a よりも内側または外側から外周面 2 5 a に向かって、複数個が配列されている。

図 6 に示すように、第 2 平坦化層 6 および外側凸状体 3 7 の外周部は、厚さ方向に破断されており、破断面として、半導体基板 2 の表面と交差する外周面 E が形成されている。図 6 は模式図のため、外周面 E は半導体基板 2 の表面に垂直に立っているように描かれているが、後述するように、外周面 E はエッチングによって形成されるので、外周面 E は、垂直から傾斜していてもよいし、垂直面に対して湾曲していてもよい。

## 【0047】

図1に示すように、平面視における外周面Eは、外周面25aに沿って、外周面25aよりも内側において周回している。

外側凸状体37は、外周面Eによって破断された外側凸状体37を除いて3個以上並んでいる。なお、本実施形態では、外側凸状体37が3個以上並んでいる構成としたが、剥がれ防止の観点では、2個以上並んでいればよい。

特に、外周面Eが湾曲する部位では、外側凸状体37は、図5に示すように、外周面15aより外側、かつ、外周面25aの内側に配置されている。このため、外側凸状体37は、外周面Eに沿って、帯状に配置されている。

このような外側凸状体37の群の表面は、上向きに凸のレンズ面形状が、2次元的に配列されて形成された凹凸形状を形成している。

## 【0048】

図6に示すように、外周部A2bにおける反射防止膜8は、外側凸状体37の表面に形成されている点と、外周面Eと交差する外側凸状体37上に成膜された反射防止膜8の少なくとも一部が、外周面Eよりも外側に突出している点と、を除いて、レンズ7上の反射防止膜8と同様である。

このように本実施形態における反射防止膜8は、レンズ7上に形成される第1反射防止膜8a(図3、4参照。)と、内側凸状体17上に形成される第2反射防止膜8b(図3、4参照。)と、平坦樹脂層27上に形成される第3反射防止膜8c(図3、4、6参照。)と、外側凸状体37上に形成される第4反射防止膜8d(図6参照。)と、を有する。

いずれの反射防止膜8も後述する同一工程で形成されるので、膜厚は互いに等しく、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37は、いずれもレンズ7と同様な材料が用いられるので、それぞれ同様な反射防止機能を有する。

## 【0049】

第1反射防止膜8aは、受光有効領域A1における各レンズ7上に形成された内部膜である。第1反射防止膜8aは、平面視において、反射防止膜8の中心部の矩形領域に形成されている。

これに対して、第4反射防止膜8dは、平面視における反射防止膜8の外周部に形成され、外側遮光層25または内側遮光層15が形成された領域のうち、外側遮光層25が形成された領域を覆う外周膜である。

第3反射防止膜8cは、内部膜である第1反射防止膜8aと、外周膜である第4反射防止膜8dとの間の、内側遮光層15が形成された領域の一部または外側遮光層25が形成された領域の一部を覆う平坦な中間膜である。

## 【0050】

第4反射防止膜8dは、平面視における外縁の少なくとも一部において、外周面Eよりも外側に突出した突出部8eを有する。

後述するように、第4反射防止膜8dにおける突出部8eは、外側凸状体37上に第4反射防止膜8dが形成された後、第4反射防止膜8dの外縁よりも外側の外側凸状体37をエッティングして切除する際に、エッティングガスが外側凸状体37の側面を浸食することで形成される。

ここで、外周面Eが高さ方向において傾斜または湾曲している場合、突出量dは、平面視において外側凸状体37の外周面Eが第4反射防止膜8dと接する点eから測った値とする。

本実施形態では、図6に示すように、突出方向における断面においても、図7に示すように突出方向から見ても、外側遮光層25の厚さ方向において、第4反射防止膜8dが凹凸形状を有する。これにより、第4反射防止膜8dの曲げ強度および曲げ剛性が向上している。このため、突出量dの最大値は、外側凸状体37の配列ピッチPの40%以上200%以下である。この構成により、洗浄工程などの水圧などの外力による第4反射防止膜8dが剥がれを防ぐことが可能である。また、突出量dの最大値が、外側凸状体37の配列ピッチPの100%を超えると、突出部8eが欠ける割合が増加するため、欠け防止の

10

20

30

40

50

観点からは、突出量  $d$  の最大値は、外側凸状体 3 7 の配列ピッチ  $P$  の 40 %以上 100 %以下が好ましく、40 %以上 70 %以下がさらに好ましい。

#### 【0051】

本実施形態における固体撮像素子の評価を表 1 に示す。

実施例 1 から実施例 6 の半導体撮像素子は、画素サイズと、突出量の最大値とを変化させた。実施例 1 及び実施例 2 では、画素サイズ（配列ピッチ  $P$ ）が 1.1  $\mu\text{m}$  であり、実施例 3 から実施例 6 では、画素サイズ（配列ピッチ  $P$ ）が 1.0  $\mu\text{m}$  とした。なお、本実施例で示す画素サイズは、一例である。

突出量  $d$  の最大値は、実施例 1 が 0.46  $\mu\text{m}$  であり、実施例 2 が 0.51  $\mu\text{m}$  あり、実施例 3 が 0.63  $\mu\text{m}$  であり、実施例 4 が 0.80  $\mu\text{m}$  であり、実施例 5 が 0.92  $\mu\text{m}$  であり、実施例 6 が 1.04  $\mu\text{m}$  とした。これにより、外側凸状体 3 7 の配列ピッチ  $P$  に対する突出量  $d$  の最大値の割合が、実施例 1 では、42 %であり、実施例 2 では、46 %であり、実施例 3 では、63 %であり、実施例 4 では、80 %であり、実施例 5 では、92 %であり、実施例 6 では、104 %であった。

#### 【0052】

【表 1】

単位:  $\mu\text{m}$

	画素サイズ	突出量の最大値	割合	評価
実施例1	1.1	0.46	42%	A
実施例2	1.1	0.51	46%	A
実施例3	1.0	0.63	63%	A
実施例4	1.0	0.80	80%	B
実施例5	1.0	0.92	92%	B
実施例6	1.0	1.04	104%	B

#### 【0053】

その結果、実施例 1 から実施例 3 では、第 4 反射防止膜 8 d の外縁における欠け及び剥がれはほぼ生じず、評価は、優（A）であった。実施例 4 及び実施例 5 では、第 4 反射防止膜 8 d の外縁における欠け及び剥がれは、多少見受けられるが、実用上問題の無い許容範囲であったため、評価は良（B）であった。実施例 1 から実施例 3 で欠け及び剥がれが生じる割合は、実施例 4 及び実施例 5 で欠け及び剥がれが生じる割合よりも少ない。

実施例 6 では、第 4 反射防止膜 8 d の外縁において、欠けが生じていたが、剥がれは生じていないため、評価は良（B）であった。

以上より、突出量  $d$  の最大値は、複数の光電変換素子 3 の配列ピッチ  $P$  で決まる画素サイズの 40 %以上 100 %以下であることが好ましく、40 %以上 70 %以下が最も好ましいことが分かった。

#### 【0054】

なお、本実施形態では、レンズ 7 の凸部間のピッチと光電変換素子 3 の配列ピッチとが、一致する構成としたが、一部あるいはすべてが異なっていてもよい。レンズ 7 の凸部間のピッチと光電変換素子 3 の配列ピッチとが異なる場合は、第 4 反射防止膜 8 d の外側凸状体 3 7 からの突出量  $d$  の最大値は、複数の光電変換素子 3 の配列ピッチで決まる画素サイズ及びレンズ 7 の凸部間のピッチの少なくともいずれか一方の 40 %以上 200 %以下である。

#### 【0055】

次に、固体撮像素子 1 を製造する本実施形態の固体撮像素子の製造方法の例について、周辺遮光領域 A 2 の外周部 A 2 b の製造方法を中心として説明する。

図 8 ~ 14 は本発明の実施形態に係る固体撮像素子の製造方法の一例を示す模式図であ

10

20

30

40

50

る。

【0056】

固体撮像素子1を製造するには、複数の光電変換素子3が形成された半導体基板2を準備する。半導体基板2上に形成される、複数の光電変換素子3と、光電変換素子3から出力を取り出すための周辺回路および配線と、複数の電極パッドとは、固体撮像素子1の種類に応じた周知の半導体製造プロセスによって製造できる。

【0057】

図8に示すように、この後、半導体基板2上に、第1平坦化層4を形成する。第1平坦化層4は、例えば、無色透明なアクリル樹脂溶液を0.1μm程度の厚さで、半導体基板2上に回転塗布し、熱処理して硬化することによって形成できる。

第1平坦化層4は、半導体基板2の表面の全体に形成される。

【0058】

この後、第1平坦化層4上に、フィルタ部5、内側遮光層15、および外側遮光層25を含む樹脂層を形成する。

本実施形態では、フィルタ部5、内側遮光層15、および外側遮光層25は、赤色着色層5r、緑色着色層5g、および青色着色層5bのいずれか、またはその組合せによって構成される。

このため、それぞれの樹脂層に必要な着色層を、それぞれの樹脂層の位置、形状、および層厚にパターニングすることによって各樹脂層を形成できる。

各着色層は、その分光透過率特性を有する顔料等の色材とアルカリ可溶性樹脂を含む感光性材料とを、第1平坦化層4上に回転塗布し、露光、現像工程を含むフォトリソグラフィー法によって感光性材料をパターニングして、硬化させることによって形成できる。赤色着色層5r、緑色着色層5g、および青色着色層5bの形成順序は特に限定されない。ただし、本実施形態では、内側遮光層15において、赤色着色層5rと、青色着色層5bと、がこの順に積層されているので、少なくとも青色着色層5bより赤色着色層5rを先に形成することがより好ましい。

このようにして、フィルタ部5、内側遮光層15、および外側遮光層25が形成されると、図8に示すように、外周部A2bの第1平坦化層4上には、外側遮光層25が形成される。例えば、外側遮光層25は、青色着色層5bで形成される。このため、外側遮光層25は、フィルタ部5において青色着色層5bを形成する際に、フィルタ部5の青色着色層5bと同時に形成される。

外側遮光層25の外周面25aは、平面視にて、フィルタ部5の外側を囲む略矩形状に形成される。

【0059】

この後、フィルタ部5、内側遮光層15、および外側遮光層25を含む樹脂層の上に、第2平坦化層6、レンズ7、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37を形成する透明樹脂層6Aを形成する。本実施形態では、レンズ7、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37の材料は同一なので、以下では、レンズ7、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37を「レンズ7等」と称する場合がある。

第2平坦化層6とレンズ7等との材料が異なる場合には、透明樹脂層6Aは、第1層と第2層とによって形成される。この場合、まず、第2平坦化層6を形成する材料が、硬化時に第2平坦化層6の厚さになるように各樹脂層上に塗布および硬化されることで第1層が形成される。この後、レンズ7等を形成する材料が、硬化時にレンズ7等を形成可能な厚さになるように、第1層上に塗布および硬化されることで第2層が形成される。

第2平坦化層6と、レンズ7等との材料が同一の場合には、透明樹脂層6Aの硬化時の厚さは、第2平坦化層6とレンズ7等とを形成できる厚さの一層が形成される。

透明樹脂層6Aの形成方法としては、透明樹脂層6Aを形成する透明樹脂を回転塗布する方法が挙げられる。このような形成方法によれば、透明樹脂層6Aは、フィルタ部5、内側遮光層15、および外側遮光層25の表面とその外側の第1平坦化層4上に形成される。

10

20

30

40

50

### 【0060】

この後、透明樹脂層6Aの表面に、レンズ7、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37を形成する。本実施形態では、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37と同様の製造方法によって、レンズ7と同時に形成される。以下、レンズ7が転写タイプで形成される例で説明する。

図9に示すように、透明樹脂層6A上に、アルカリ可溶性と感光性と熱フロー性とを有する感光性樹脂材料からなるレジスト材料7Aを積層し、レンズ形成層を形成する。この後、レジスト材料7Aの上に、フォトマスクMを配置して、レジスト材料7Aを露光する。

ここで、フォトマスクMには、レンズ形成層を区分し、レンズ形成層に、レンズ7、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37に対応する形状を形成するための露光パターンが形成されている。フォトマスクMは、各レンズ7が各光電変換素子3と対向するように半導体基板2に対して位置合わせして配置される。

### 【0061】

図10には、外周部A2bにおいて、平坦樹脂層27と外側凸状体37とを形成するためのフォトマスクMの一例が示されている。図10には、図1におけるF5部に相当する領域が図示されている。

フォトマスクMには、外側凸状体37を形成するためにレジスト材料7Aの不要部を除去するためのマスクパターンM37が形成されている。特に図示しないが、受光有効領域A1には、レンズ7を形成するためにレジスト材料7Aの不要部を除去するためのマスクパターンが形成されている。本実施形態では、レンズ7を形成するためのマスクパターンと、マスクパターンM37とは、形成場所が異なる以外は、同一パターンである。

マスクパターンM37は、外周面15aの近傍から外周面25aの近傍までの範囲を覆うように形成されている。

マスクパターンM37の内周部Maは、外側凸状体37の内周部を形成する。内周部Maは、第4反射防止膜8dの外縁を形成する除去予定ラインLよりも内側に、外側凸状体37が3つ以上形成される位置に形成されている。なお、本実施形態では、外側凸状体37が3個以上並んでいる構成としたが、剥がれ防止の観点では、2個以上並んでいればよい。

これに対して、マスクパターンM37の外周部Mbは、除去予定ラインLよりも外側の領域を覆うように形成されている。

### 【0062】

この後、フォトマスクMを配置した状態で、レジスト材料7Aを露光する。

このとき、マスクパターンM37は、内側遮光層15および外側遮光層25を覆う範囲に形成されている。このため、透明樹脂層6Aの下層に内側遮光層15および外側遮光層25が配置されている。外側遮光層25には、レジスト材料7Aを露光する際、周辺遮光領域A2における透明樹脂層6Aの表面を、受光有効領域A1における透明樹脂層6Aと同一高さにする段差調整の作用がある。これにより、受光有効領域A1におけるフォーカス設定で、レンズ7と同様に外側凸状体37の形状を露光できるので、外側凸状体37の形状の露光が良好に行える。例えば、外側遮光層25を設けない場合には、周辺遮光領域A2において、露光光がデフォーカスしてしまうので、外側凸状体37の形状を解像できない可能性がある。

さらに、外側遮光層25は、半導体基板2に到達して反射し、透明樹脂層6Aに再入射する露光光を減衰する作用がある。このため、半導体基板2の反射光による過剰露光が抑制される点でも、外側凸状体37の形状を良好に形成することができる。

### 【0063】

この後、露光したレジスト材料7Aを現像し、不要なレジスト材料7Aを除去する。これにより、レジスト材料7Aがパターンングされ、レジスト材料7Aの表面に、レンズ7、内側凸状体17、平坦樹脂層27、および外側凸状体37に概ね対応する形状が形成される。

この後、熱フローしてレジスト材料7Aを加熱し、レジスト材料7Aの表面にレンズ7

10

20

30

40

50

、内側凸状体 17、平坦樹脂層 27、および外側凸状体 37 に対応する母型形状を形成する。

この後、ドライエッティングしてレジスト材料 7A に形成された母型形状を透明樹脂層 6A に転写し、レンズ 7、内側凸状体 17、平坦樹脂層 27、および外側凸状体 37 を含む凹凸部を形成する。

これにより、例えば、外周部 A2b には、図 11 に示すように、第 2 平坦化層 6 と、第 2 平坦化層 6 上の形成された外側凸状体 37 および平坦樹脂層 27 を含む凹凸部と、が形成される。受光有効領域 A1 およびその近傍の内周部 A2a には、レンズ 7 と内側凸状体 17 とを含む凹凸部が形成される。

#### 【0064】

この後、図 12 に示すように、レンズ 7 等の凹凸形状が形成された透明樹脂層 6A の表面に反射防止膜 8 を成膜する。例えば、反射防止膜 8 として、CVD (化学気相成長) を用いて二酸化珪素の薄膜が形成される。反射防止膜 8 は、透明樹脂層 6A の表面の凹凸形状に沿って湾曲する。このため、反射防止膜 8 の表面には、透明樹脂層 6A の凹凸形状に沿う湾曲面および平坦面が形成される。

反射防止膜 8 は、透明樹脂層 6A の表面の全体に形成される。

#### 【0065】

以上の製造工程で、基板外周領域 A3 上には、第 1 平坦化層 4、透明樹脂層 6A、および反射防止膜 8 がこの順に積層している。このため、スクライプ S および基板外周領域 A3 上の電極パッド 9 も第 1 平坦化層 4、透明樹脂層 6A、および反射防止膜 8 によって覆われている。

そこで、スクライプ S および電極パッド 9 上の第 1 平坦化層 4、透明樹脂層 6A、および反射防止膜 8 を除去する。

まず、図 13 に示すように、除去予定ライン L の内側の反射防止膜 8 上にマスク 50 を配置し、マスク 50 よりも外側の反射防止膜 8 をドライエッティングによって除去する。ドライエッティングの種類は、反射防止膜 8 の材料のエッティング可能な適宜の種類が選ばれる。例えば、反射防止膜 8 が二酸化珪素で形成された場合には、例えば、エッティングガスとして、フッ素ガスを用いた反応性ドライエッティングが用いられてもよい。

これにより、マスク 50 の外側の反射防止膜 8 が除去されて第 4 反射防止膜 8d の外縁が形成される。反射防止膜 8 が除去された透明樹脂層 6A 上には、外側凸状体 37 の表面が露出する。

#### 【0066】

この後、図 14 に示すように、マスク 50 よりも外側の透明樹脂層 6A をドライエッティングによって除去する。ドライエッティングの種類は、透明樹脂層 6A の材料のエッティング可能な適宜の種類が選ばれる。例えば、透明樹脂層 6A が有機樹脂で形成された場合には、例えば、エッティングガスとして酸素ガスを用いた反応性ドライエッティングが用いられてよい。

反応性ドライエッティングでは、エッティングが進行すると、第 4 反射防止膜 8d の下面側にもエッティングガスが回り込む結果、外側遮光層 25 上の透明樹脂層 6A の側面も次第にエッティングされていく。

このため、外側遮光層 25 上の透明樹脂層 6A が除去される間には、第 4 反射防止膜 8d の外縁の下面の透明樹脂層 6A の一部が除去される。この結果、外周面 E よりも外側に突出した突出部 8e が形成される。

#### 【0067】

透明樹脂層 6A がエッティングされると、外側遮光層 25 と第 1 平坦化層 4 もエッティングされる。反射防止膜 8、透明樹脂層 6A、および第 1 平坦化層 4 が除去されると、スクライプ S および半導体基板 2 の表面が露出し、電極パッド 9 も露出する。このため、電極パッド 9 を利用した通電検査などが可能である。

このようにして、シリコンウェハ W 上におけるスクライプ S で囲まれた領域に複数の固体撮像素子 1 が形成される。

10

20

30

40

50

この後、例えば、洗浄工程などを行い、スクライプSを切断することで、複数の固体撮像素子1が製造される。

#### 【0068】

本実施形態の固体撮像素子1によれば、反射防止膜8の外周部に、厚さ方向に凹凸を有する第4反射防止膜8dが形成されている。第4反射防止膜8dの外縁部には、透明樹脂層6Aのエッティング工程において、外側凸状体37および第2平坦化層6の外周面Eから突出する突出部8eが形成されている。しかし、突出部8eは、凹凸形状を有する第4反射防止膜8dの一部分なので、平板に比べると、断面2次モーメントが大きい。このため、例えば、洗浄工程などで、突出部8eに外力が作用しても剥がれにくくなっている。

突出部8eの突出量は最大でも、外側凸状体37の配列ピッチの40%以上200%以下とすることで、さらに突出部8eが剥がれにくくなる。

10

#### 【0069】

このような本実施形態の作用について、比較例と対比して説明する。

図15、16は、比較例の固体撮像素子の製造方法を示す模式図である。図17、18は、比較例の固体撮像素子の破損形態の例を示す断面図である。

#### 【0070】

比較例の固体撮像素子は、外周部A2bに外側凸状体37に代えて平坦樹脂層27を形成する以外は、本実施形態と同様にして製造する。

このため、図15に示すように、反射防止膜8が形成された後、外周部A2bの透明樹脂層6Aの上層には、平坦樹脂層27が形成されている。反射防止膜8は平坦樹脂層27の表面に沿って成膜されるので、外周部A2bの光電変換素子3は平板状の第3反射防止膜8cのみからなる。

20

この後、本実施形態と同様にして、反射防止膜8、透明樹脂層6Aを順次エッティングすると、図16に示す比較例の固体撮像素子100が得られる。

固体撮像素子100では、除去予定ラインLに沿って、第3反射防止膜8cの外縁が形成され、透明樹脂層6Aの外周面Eから突出する突出部8fが形成される。

突出部8fは、平板状の薄膜であるため、突出部8eに比べると断面2次モーメントが非常に小さいため、突出部8eよりも格段に折れやすい。

#### 【0071】

例えば、図17に示すように、突出部8fの先端部に半導体基板2の方に向かう外力fが作用すると、突出部8fの基端部で、突出部8fが折れてしまう。折れた突出部8fの部位は破片F1となって固体撮像素子100上に飛散する。破片F1は、固体撮像素子100の表面と擦れて、固体撮像素子100の表面を傷つけるおそれがある。固体撮像素子100の表面が傷つくと、固体撮像素子100に不良が発生するおそれがある。

30

例えば、図18に示すように、外周面Eの近傍で第3反射防止膜8cと透明樹脂層6Aとの密着力が低すぎる場合には、突出部8fに外力fが作用すると、外周面Eの近傍の第3反射防止膜8cが透明樹脂層6Aの表面から剥がれ、外周面Eよりも内側で、第3反射防止膜8cが破断してしまうおそれがある。この場合、折れた第3反射防止膜8cは、突出部8fとともに、破片F2となって固体撮像素子100上に飛散する。破片F2は、固体撮像素子100の表面と擦れて、固体撮像素子100の表面を傷つけるおそれがある。

40

本実施形態では、突出部8eよりも内側の第4反射防止膜8dは、少なくとも3以上の外側凸状体37と密着しているため、外側凸状体37の表面との密着面積も広く、第4反射防止膜8dが外側凸状体37の表面に沿ってせん断されにくくなっている。このため、外周面Eの近傍における剥がれも生じにくい。

#### 【0072】

比較例において、第3反射防止膜8cの破損を防止するために、突出部8fが形成されないようにすることも考えられる。例えば、第3反射防止膜8cのエッティングを終えた後、第3反射防止膜8cの外縁およびその外側の半導体基板2上に、第3反射防止膜8cと、第3反射防止膜8cの下方に形成された外周面Eとを保護する保護樹脂層101(図16の二点鎖線参照)を形成する。例えば、保護樹脂層101は、透明樹脂層6Aと同様の

50

透明樹脂などによって、フォトリソグラフィー法を用いて形成できる。

しかし、この比較例の製造方法によれば、保護樹脂層の形成および除去の製造工程の追加が必要になる。このため、製造工程が増えるので、本実施形態に比べると製造時間および製造コストが増大してしまう。

#### 【0073】

以上説明したように、本実施形態の固体撮像素子1によれば、第4反射防止膜8dが外側凸状体37の表面に沿う凹凸形状を有しているので、反射防止膜8の外縁における破損（剥がれや欠けを含む）を防止することができる。

本実施形態の製造方法によれば、外側凸状体37をレンズ7と同じ製造工程で、レンズ7と同様に製造できるので、反射防止膜8の外縁の破損を防止することができる固体撮像素子1を効率的に製造できる。

#### 【0074】

なお、上記実施形態では、外側凸状体37がレンズ7と同形状に形成された例で説明した。しかし、外側凸状体37の形状は、第4反射防止膜8dに凹凸形状を形成できれば、レンズ7と同形状には限定されない。すなわち、外側凸状体37は、集光作用を必要としないので、レンズ7の凸レンズ面の形状と同形または相似形でなくてもよい。外側凸状体37の凹凸形状は、レンズとして機能しない形状であってもよい。

例えば、外側凸状体37は、レンズ7の配列ピッチと異なるピッチで形成されていてもよい。例えば、レンズ7が0.8μmピッチで形成されている場合、外側凸状体37は、1.0μmピッチのようにより大きなピッチで形成されてもよい。

例えば、外側凸状体37は、レンズ7の配列ピッチが同様で、レンズ7の凸レンズ形状と異なる凸形状を有していてもよい。

#### 【0075】

上記実施形態では、外側凸状体37がレンズ7と同様な矩形格子状に形成された例で説明した。しかし、外側凸状体37の配列は、レンズ7の配列と異なっていてもよい。例えば、外側凸状体37は、内周から外周に向かう列が、それぞれの配列ピッチ未満でズラされた千鳥配列または斜行格子配列であってもよい。

#### 【0076】

上記実施形態では、内側凸状体17を有する例で説明した。しかし、レンズ7の外縁におけるクラックが発生しない場合には、内側凸状体17は省略されてもよい。

#### 【0077】

上記実施形態では、外側凸状体37の平面視形状が、レンズ7と同様正方形または円形に近い形状であるとして説明した。しかし、外側凸状体37は、一方向に細長いドーム状の凸部を含んでもよい。この場合、ドーム状の凸部の長手方向は、第4反射防止膜8dの外縁と略直交する方向であってもよい。

#### 【0078】

上記実施形態では、固体撮像素子のフィルタ部が、入射光を赤色、緑色、および青色に色分解する例で説明した。しかし、フィルタ部の色分解はこれには限定されない。例えば、フィルタ部は、入射光をシアン、マゼンタ、イエローに色分解してもよい。

#### 【0079】

上記実施形態では、固体撮像素子1がカラー撮像素子であるとして説明した。しかし、固体撮像素子は、モノクロ撮像素子であってもよい。この場合、フィルタ部は、カラーフィルタ以外のフィルタ例えば、赤外光カットフィルタなどが用いられてもよい。

#### 【0080】

また、図6に示すように、第4反射防止膜8dの下方（基板側）に外側遮光層25が配置された構成を示したが、外側遮光層25が必ずしも配置されていなくてもよい。すなわち、外側遮光層25に代えて、第4反射防止膜8dに対応する領域には、第2平坦化層6と同一の材料が充填され、第3反射防止膜8cに対応する領域には、青色着色層が設けられていてもよい。

また、外側遮光層25に代えて、第4反射防止膜8dに対応する領域には、青色着色層

10

20

30

40

50

が設けられ、第3反射防止膜8cに対応する領域には、赤色着色層と青色着色層とがこの順に積層されていてもよい。

【0081】

外側凸状体37は矩形であってもよい。すなわち、外側凸状体37の断面形状は、図6に示すように、湾曲面を有する半円状であったが、上端面が直線を有する形状であってもよい。ただし、隣接する外側凸状体37間は谷部を有している。

また、突出部8eの湾曲面の曲率半径が大きい場合に比べて、突出部8eの湾曲面の曲率半径が小さい方が、断面2次モーメントが大きくなり、折れ(欠け)にくくなるため、好ましい。

【0082】

また、突出部8eは、湾曲形状である例を示したが、直線形状であってもよい。

図14に示すように、突出部8eは、下方(半導体基板2側)を向いているが、上方を向いていてもよい。突出部8eが上方を向いて形成させるには、マスク50の大きさを変えることにより、製造することが可能である。ただし、外力が加わったときに、突出部8eは下方を向いている方が、外力に耐えやすいため、好ましい。

【0083】

以上、本発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明は実施形態に限定されることはなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

また、本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付の特許請求の範囲によつてのみ限定される。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の固体撮像素子によれば、反射防止膜の外縁における剥がれを防止することができる。

本発明の固体撮像素子の製造方法によれば、反射防止膜の外縁の剥がれを防止することができる固体撮像素子を効率的に製造できる。

【符号の説明】

【0085】

- |                |    |
|----------------|----|
| 1 固体撮像素子       | 30 |
| 2 半導体基板        |    |
| 3 光電変換素子       |    |
| 4 第1平坦化層       |    |
| 5 フィルタ部        |    |
| 5 b 青色着色層      |    |
| 5 g 緑色着色層      |    |
| 5 r 赤色着色層      |    |
| 6 第2平坦化層       |    |
| 6 A 透明樹脂層      |    |
| 7 レンズ          | 40 |
| 8 反射防止膜        |    |
| 8 a 第1反射防止膜    |    |
| 8 b 第2反射防止膜    |    |
| 8 c 第3反射防止膜    |    |
| 8 d 第4反射防止膜    |    |
| 8 e 突出部        |    |
| 9 電極パッド        |    |
| 1 5 内側遮光層      |    |
| 1 7 内側凸状体      |    |
| 2 5 外側遮光層(遮光層) | 50 |

2 7 平坦樹脂層

3 7 外側凸状体 (凸部、樹脂層)

A 1 受光有効領域

A 2 周辺遮光領域

A 2 a 内周部

A 2 b 外周部

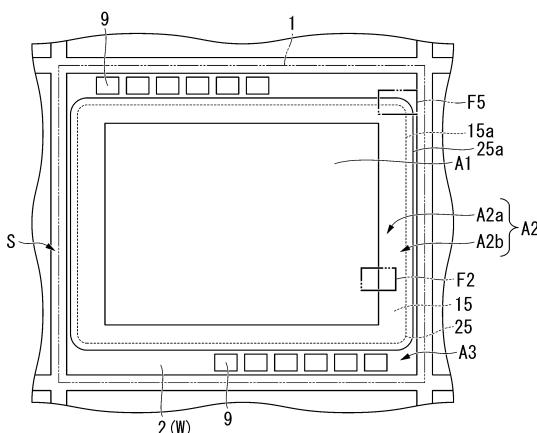
A 3 基板外周領域

E 外周面

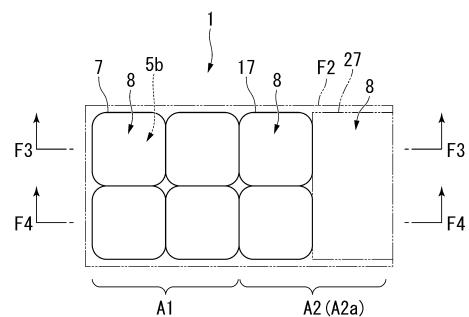
M フォトマスク

【図面】

【図 1】



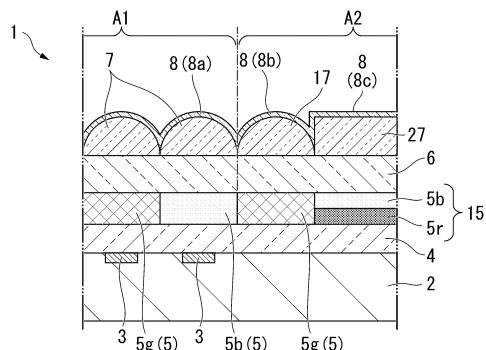
【図 2】



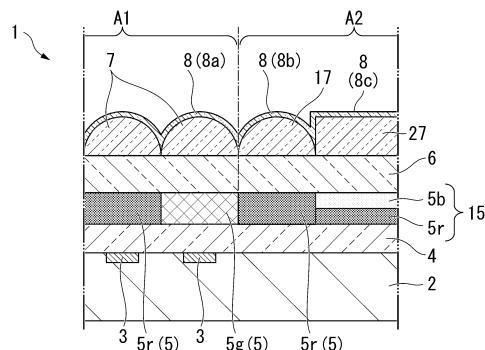
10

20

【図 3】



【図 4】

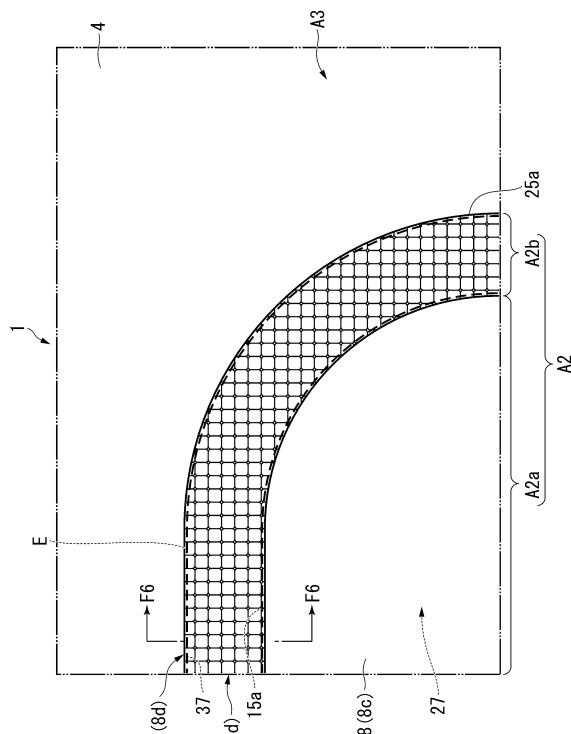


30

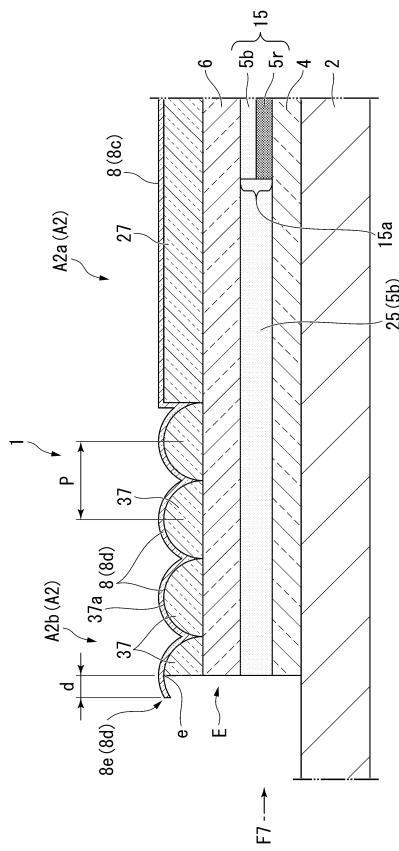
40

50

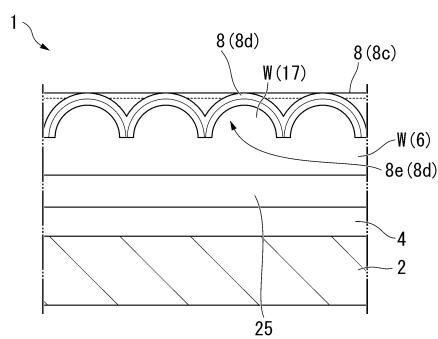
【 义 5 】



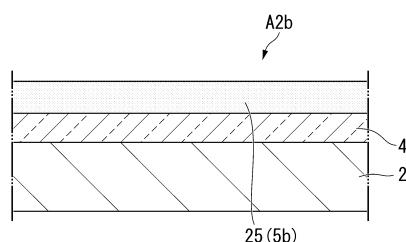
【図6】



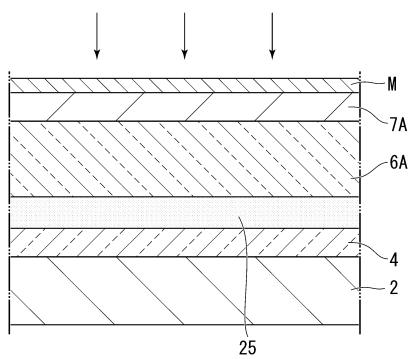
【図7】



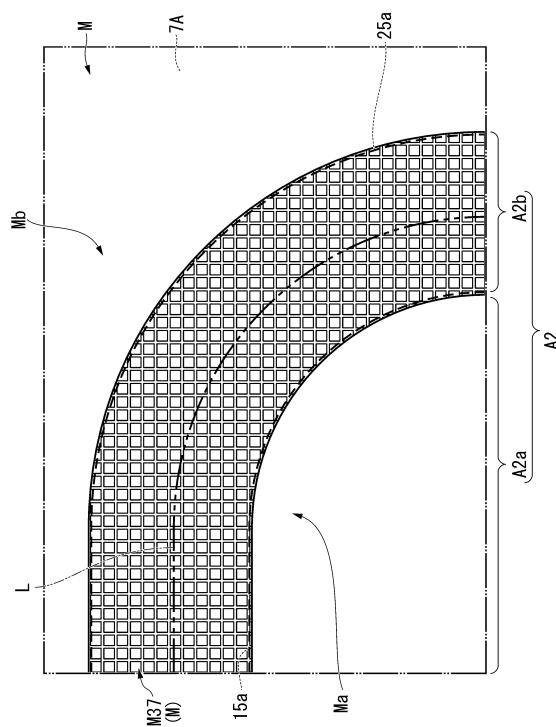
【図8】



【図 9】



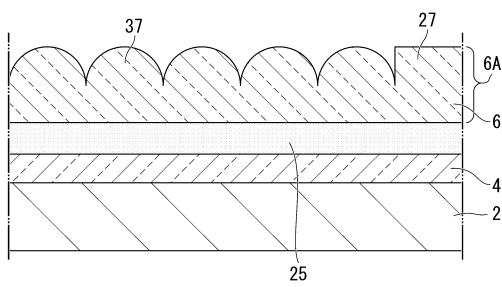
【図 10】



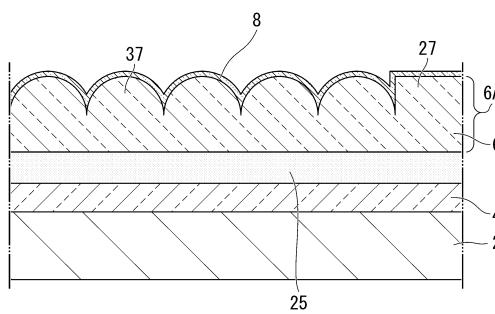
10

20

【図 11】



【図 12】

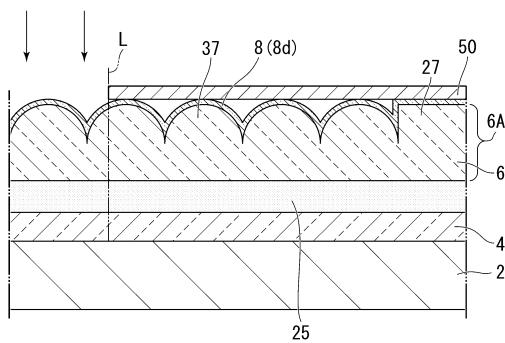


30

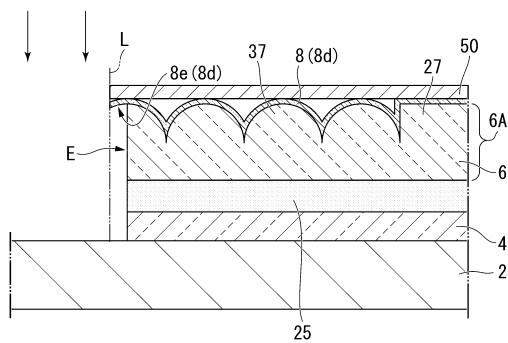
40

50

【図 1 3】

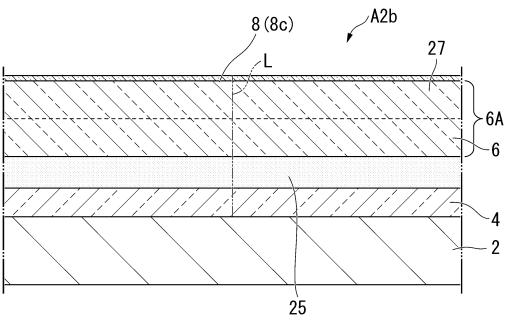


【図 1 4】

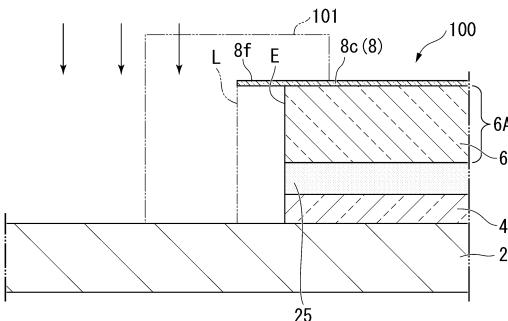


10

【図 1 5】

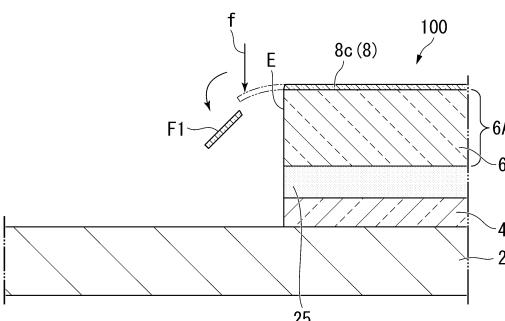


【図 1 6】

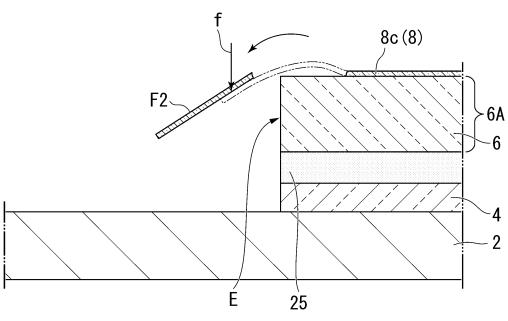


20

【図 1 7】



【図 1 8】



30

40

50

---

フロントページの続き

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

合議体

審判長 小宮 慎司

審判官 恩田 春香

審判官 松永 稔

(56)参考文献 特開2018-207086 (JP, A)

特開2000-164836 (JP, A)

特開2013-12518 (JP, A)

特開2014-103299 (JP, A)

特開2013-131613 (JP, A)

米国特許出願公開第2006/0202295 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L27/146

G02B1/113

G02B1/115

G02B5/20