

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年7月20日(20.07.2017)



(10) 国際公開番号

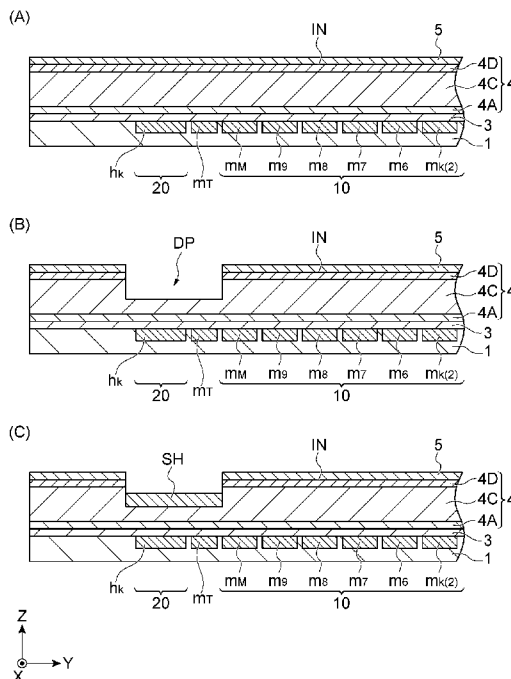
WO 2017/122545 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/14 (2006.01) H04N 5/369 (2011.01)
H01L 27/144 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/089085
- (22) 国際出願日: 2016年12月28日(28.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-004608 2016年1月13日(13.01.2016) JP
- (71) 出願人: 浜松ホトニクス株式会社(HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 大塚 慎也(OTSUKA Shinya); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 鈴木 久則(SUZUKI Hisanori); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 村松 雅治(MURAMATSU Masaharu); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1
- 126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: REAR-SURFACE-INCIDENT SOLID STATE IMAGING ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 裏面入射型固体撮像素子及びその製造方法



(57) Abstract: A rear-surface-incident type solid state imaging element has a first charge transfer electrode group (vertical shift register) inside an imaging area, and a second charge transfer electrode group (horizontal shift register) inside the peripheral area of the imaging area. The light-incidence surface of a semiconductor substrate 4 corresponding to the peripheral area is etched, and the etched area is filled with an inorganic shielding substance SH. The inorganic shielding substance is evaporated in vacuo with an extremely low gasified amount, and the vaporized gas has minimal effect on imaging.

(57) 要約: 裏面入射型固体撮像素子においては、撮像領域内には、第1の電荷転送電極群(垂直シフトレジスタ)があり、撮像領域の周辺領域内には、第2の電荷転送電極群(水平シフトレジスタ)がある。周辺領域に対応する半導体基板4の光入射面はエッチングされており、エッチングされた領域内に無機の遮光物質SHが充填されている。無機の遮光物質は、真空環境下において、蒸発して気化する量が極めて少なく、気化したガスによる撮像への影響が少ない。

WO 2017/122545 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：裏面入射型固体撮像素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、裏面入射型固体撮像素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 短波長の露光を行うリソグラフィ技術において、対象物や露光ビームのモニタリング用に、裏面入射型固体撮像素子を用いることが期待されている。極端紫外線リソグラフィ（Extreme Ultraviolet Lithography: EUVL）は、高精度のリソグラフィ技術として知られている。しかしながら、EUVLに用いられる波長13.5nmに至る極端紫外線（EUV）は、気体によっても吸収されるため、リソグラフィにおける露光は、真空環境下において行われる。したがって、裏面入射型固体撮像素子も、真空中において使用できることが期待される。なお、従来から、遮光膜を用いた各種素子が知られている（特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-134352号公報

特許文献2：特開2002-289908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、真空中に裏面入射型固体撮像素子を配置した場合、裏面入射型固体撮像素子からガスが放出され、露光と撮像において光が吸収される等の影響が生じる場合がある。本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、真空環境下における気体発生を抑制し、真空環境下において低ノイズで撮像可能な裏面入射型固体撮像素子及びそ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

[0005] 上述の課題を解決するため、第1の裏面入射型固体撮像素子は、光入射面を有する半導体基板と、前記半導体基板の前記光入射面とは反対側の面に設けられた第1の電荷転送電極群と、前記第1の電荷転送電極群により転送された電荷を更に水平方向に転送する第2の電荷転送電極群と、を備え、前記第1の電荷転送電極群は、撮像領域内に配置され、前記第2の電荷転送電極群は、前記撮像領域の周辺領域内に配置され、前記周辺領域に対応する前記半導体基板の前記光入射面はエッチングされ、エッチングされた領域内に無機の遮光物質が充填されていることを特徴とする。

[0006] この裏面入射型固体撮像素子によれば、光入射面とは反対側に第1の電荷転送電極群が設けられているため、これらの電極群に障害されることなく、光入射に応答して撮像領域内で電荷が発生するため、高感度な撮像を行うことができる。第1の電荷転送電極群によって転送された電荷は、第2の電荷転送電極群によって水平方向に読み出され、出力される。撮像領域の周辺領域内に光が入射すると、不要なノイズとなってしまう。この裏面入射型固体撮像素子では、周辺領域に対応する半導体基板の光入射面はエッチングされ、エッチングされた領域内に遮光物質が充填されている。したがって、周辺領域内の光入射によるノイズ発生は抑制される。また、遮光物質は、無機化合物であるため、真空環境下における遮光物質の蒸気圧は、有機化合物よりも低く、ガスの発生が抑制される。

[0007] 無機化合物とは、有機化合物ではなく、金属ではないため、光沢をもたない物質である。したがって、ガス発生が抑制されるだけでなく、金属に比べて反射率が低いため、反射された光が露光装置内の迷光として新たなノイズとなるのを抑制することができる。

[0008] 無機化合物としては、黒色カーボン、黒色セラミック、又は、黒色酸化金属を用いることができる。また、無機化合物として、シリカビーズなどの遮光効果のある形状の無機化合物を用いることもできる。黒色カーボンとしては、親水性カーボンブラック、疎水性カーボンブラック又はカーボンナノチューブ等を用いることができる。黒色セラミックとしては、 $\text{Co}-\text{Cr}-\text{F}$

e、C o - M n - F e等を用いることができる。黒色酸化金属としては、黒色酸化鉄、酸化チタン、その他の酸化金属系顔料（鉋物顔料）を用いることができる。また、溶質が親水性材料の場合には、溶媒は水を主成分とすることができ、疎水性材料の場合は油、シンナー、アルコールなどを用いることができる。セラミック顔料の溶液としてはシロキサン系（-S i -O -）のものが知られている。

[0009] また、遮光物質の溶媒への分散を促進させるために界面活性剤を用いたり、バインダー樹脂を合わせて用いることができる。また、乳化剤、P H調整剤などを組み合わせて、充填時の供給する遮光物質含有溶液とすることも可能である。

[0010] また、第2の裏面入射型固体撮像素子においては、前記半導体基板の厚みは、前記撮像領域及び前記周辺領域、共に、200 μ m以下であることを特徴とする。半導体基板の全体が200 μ m以下になるまで研磨することで、撮像領域では、入射光がフロント側の表面に容易に到達し、また、周辺領域も薄いため、周辺領域を厚くした場合と比較して、撮像領域を広く設計することができる。

[0011] また、第3の裏面入射型固体撮像素子においては、前記無機の遮光物質は、溶媒にカーボンブラックを溶解した溶液から溶媒を蒸発させたものであることを特徴とする。溶媒を蒸発させると、カーボンブラックが残り、上記エッチングされた領域には、カーボンブラックが固着することになる。

[0012] また、第4の裏面入射型固体撮像素子においては、前記エッチングされた領域の表面に、前記半導体基板よりも高不純物濃度のアキュムレーション層を備えることを特徴とする。この裏面入射型固体撮像素子においては、エッチングされた領域の表面に、半導体基板よりも高不純物濃度のアキュムレーション層を備えており、アキュムレーション層により、上記エッチングされた領域の近傍で発生するノイズが、第2の電荷転送電極群の直下を流れる信号電荷への混入を抑制することができる。

[0013] 上述のいずれかの裏面入射型固体撮像素子の製造方法は、前記エッチング

を行う工程と、前記無機の遮光物質を充填する工程と、を備え、前記遮光物質を充填する工程は、溶媒中に溶解した無機の遮光物質を、前記エッチングされた領域内に充填する工程と、前記溶媒を蒸発させる工程とを備えることを特徴とする。

[0014] 無機物質は溶媒内に溶解されているので、エッチングされた領域に容易に入り込むことができ、作業工程が楽になる。

[0015] また、前記エッチングを行う工程は、第1の深さの第1凹部を前記半導体基板の前記光入射面の前記周辺領域に形成する第1エッチング工程と、第2の深さの第2凹部を前記半導体基板の前記光入射面の前記周辺領域に形成する第2エッチング工程と、を備え、前記第1凹部と前記第2凹部とは連続し、且つ、深さが異なることを特徴とする。

[0016] 深い方の凹部は、遮光物質のリザーバとして機能するため、浅い方の凹部内における遮光物質の厚みの制御が容易となる。

[0017] また、上述の前記エッチングを行う工程は、同じ深さで、離間した第1凹部及び第2凹部を、前記半導体基板の前記光入射面の前記周辺領域に形成する工程を備え、前記遮光物質を充填する工程は、前記第1凹部内及び前記第2凹部内に前記遮光物質を充填し、この充填の際に、前記第1凹部の開口端から前記第2凹部の開口端に至るまでの領域上にも、前記遮光物質が塗布されることを特徴とする。

[0018] すなわち、凹部の数は2個以上でもよく、この場合は遮光物質は半導体基板にしっかりと固定することができる。また、遮光物質は第1凹部から第2凹部に至るまでの領域上にも存在する。この領域は、凹部内よりも単位面積当たりの遮光物質の量が少なくても良いという効果がある。

発明の効果

[0019] 本発明の裏面入射型固体撮像素子によれば、真空環境下においても、低ノイズで撮像することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、裏面入射型固体撮像素子及び支持基板を示す斜視図である。

[図2]図2は、裏面入射型固体撮像素子のフロント側の平面図である。

[図3]図3は、裏面入射型固体撮像素子の電荷転送電極群を示す図である。

[図4]図4は、図1に示した裏面入射型固体撮像素子のA-A矢印縦断面図である。

[図5]図5-(A)、図5-(B)、図5-(C)は、図4に示した構造の裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図6]図6-(A)、図6-(B)、図6-(C)は、第2の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図7]図7-(A)、図7-(B)、図7-(C)は、第3の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図8]図8-(A)、図8-(B)、図8-(C)は、第4の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図9]図9-(A)、図9-(B)、図9-(C)は、第5の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図10]図10-(A)、図10-(B)、図10-(C)は、図5に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図11]図11-(A)、図11-(B)、図11-(C)は、図6に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図12]図12-(A)、図12-(B)、図12-(C)は、図7に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図13]図13-(A)、図13-(B)、図13-(C)は、図8に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[図14]図14-(A)、図14-(B)、図14-(C)は、図9に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、実施の形態に係る裏面入射型固体撮像素子及びその製造方法について説明する。なお、同一要素には同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

[0022] 図1は、裏面入射型固体撮像素子及び支持基板を示す斜視図である。

[0023] 裏面入射型固体撮像素子100の厚み方向をZ軸方向とし、XYZ三次元直交座標系を設定すると、光の入射する撮像領域10はXY平面内に広がる。

[0024] 裏面入射型固体撮像素子100は、裏面側に長方形の受光領域101と、黒色の遮光物質SH（遮光膜）とを備えている。受光領域101の大部分の領域は、電荷転送電極群の形成された撮像領域10であり、撮像領域10では入射光L（光像）を検出する。受光領域101の周辺領域は遮光物質SHによって遮光されている。遮光物質SHは、撮像領域以外の要素への光の入射に起因するノイズ電荷の発生を抑制するものであり、材料の節約の観点からは、全ての領域に設ける必要はない。例えば、本例では、半導体基板4の光入射面（裏面）の外縁部分には、遮光物質は設けられていない。もちろん、かかる外縁部分においても、遮光物質を設けることはできる。

[0025] 遮光物質SHは、半導体基板4の裏面側をエッチングし、エッチングされた領域内に充填される。図1では、撮像領域の周辺領域が遮光されており、凹部内に遮光物質SHが充填されているため、凹部の接着強度が高く、遮光物質SHは半導体基板4から剥がれにくい。

[0026] また、裏面入射型固体撮像素子100は、厚さが薄いので、補強のために

、フロント側の表面が支持基板 S B 上に固定されている。支持基板 S B は、ガラス又は S i などからなり、裏面入射型固体撮像素子 1 0 0 よりも厚い。支持基板 S B に、裏面入射型固体撮像素子 1 0 0 から出力された画像信号の読出し回路を組み込むこともできる。裏面入射型固体撮像素子 1 0 0 は、フロント側の表面に、各種出力を取り出したり、撮像素子の駆動を行うための電極パッド（バンプ）を備えているので、これらの電極パッドによって、支持基板 S B 内の駆動・読出し回路と、裏面入射型固体撮像素子 1 0 0 との電氣的に接続することができる。

[0027] 図 2 は、裏面入射型固体撮像素子のフロント側の平面図である。

[0028] 半導体基板（図 4 の 4 A、4 C、4 D）の受光領域 1 0 1 に対応する領域には、撮像領域 1 0 が形成されている。撮像領域 1 0 に入射した光像は、二次元電荷像に変換され、この電荷は、垂直シフトレジスタ（第 1 の電荷転送電極群）によって、Y 軸の負方向に沿って転送される。撮像領域 1 0 の電荷転送方向の終端には、水平シフトレジスタ 2 0（第 2 の電荷転送電極群）が設けられており、垂直方向に転送されてきた各画素の電荷は、X 軸方向（水平方向）に沿って順次転送される。裏面入射型固体撮像素子 1 0 0 における、光入射面とは反対側の周辺領域には、複数の電極パッドが設けられている。

[0029] 主な電極パッドは、二相の転送電圧を電荷転送電極に印加するための電極パッド P 1 V、P 2 V、二相の転送電圧を電荷転送電極に印加するための電極パッド P 1 H、P 2 H、半導体基板をグランドに接続するための電極パッド S S、水平方向に転送された電荷を読み出すための電極パッド S G、O G、O D、R G、R D であり、出力は電極パッド O S から取り出すことができる。

[0030] その他の電極パッドは、仕様に応じて適宜設ければよいが、本例では、水平シフトレジスタ 2 0 への電荷転送ゲートを機能させるための電極パッド T G、テスト用信号を入力するための電極パッド I S V、I S H、これらのテスト用信号の電荷転送ゲートを機能させるための電極パッド 1 G 1 V、1 G

2 V, 1 G 1 H, 1 G 2 Hを備えている。固体撮像素子としては、MOS型のイメージセンサの他に、CCD（電荷結合素子）が知られている。CCDの電荷転送方式としては、フレームトランスファー方式、インターライントランスファー方式、フル・フレームトランスファー方式などが知られている。このようなCCDの構造は数多く知られており、特に限定されないが、一例として、フル・フレームトランスファー方式のCCDについて説明する。

[0031] 図3は、裏面入射型固体撮像素子の電荷転送電極群を示す図である。

[0032] 図3は、フロント側（光入射面（裏面）とは逆側）に形成された撮像領域10と水平シフトレジスタ20を示す図である。なお、同図は模式的な図であり、X軸方向に延びる各転送電極の形状は長方形であって、これらの間に隙間が存在するように記載されているが、実際には、これらの一部又は全部が重なっている。

[0033] 撮像領域10は、複数の垂直シフトレジスタ $n_1 \sim n_N$ （Nは2以上の整数）、すなわち垂直電荷転送用CCDが整列してなる。なお、実際の撮像領域は、撮像領域10の中央領域であり、周辺の画素は必要に応じて遮光が行われている。換言すれば、図1に示した撮像領域10の周辺領域には、上述の遮光物質SHが設けられているが、遮光物質SHの形成領域は、垂直シフトレジスタの周辺領域を被覆するよう設けてもよい。

[0034] 垂直方向の画素は、各垂直CCDチャネルと各電荷転送電極 m_k （kは整数）との交差領域であり、Y軸に沿って並んでおり、電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ （Mは2以上の整数）のそれぞれはX軸に沿って延びている。電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ には、電極パッドP1V, P2Vから二相の転送電圧が印加され、電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ 直下の半導体領域に蓄積された電荷を垂直方向（Y軸負方向）に転送する。なお、各垂直シフトレジスタ $n_1 \sim n_N$ を構成する垂直CCDチャネル（半導体電荷転送領域）の間には、このCCDチャネルを流れる電荷とは反対の導電型のアイソレーション領域が形成されており、アイソレーション領域は異なる画素列からの電荷の相互混合を抑制している。

[0035] 垂直方向の電荷転送の最終位置には転送ゲート電極 m_T が設けられており、

電極パッドTGからの電圧に依存して、撮像領域10から転送ゲート電極 m_T の直下のポテンシャルを経て水平シフトレジスタ20内に電荷が流れ込むことになる。水平シフトレジスタ20は、水平方向（X軸正方向）に電荷を転送する水平電荷転送用CCDがX軸に沿って整列したものであり、X軸方向に延びた半導体電荷転送領域HSRの上に、電荷転送電極 $h_1 \sim h_K$ （Kは2以上の整数）が設けられ、これらの電荷転送電極がX軸方向に沿って並んでいる。

[0036] 電荷転送電極 $h_1 \sim h_K$ には、電極パッドP1H、P2Hから二相の転送電圧が印加され、電荷転送電極 $h_1 \sim h_K$ の直下の半導体領域に蓄積された電荷を水平方向（X軸方向）に転送する。X軸の電荷転送の最終位置には、電荷読出回路が設けられている。電荷読出回路は、電極パッドSGに接続された水平シフトレジスタの終端に位置する信号ゲート領域を備えている。この信号ゲート領域の隣には、MOS-FET構造のトランジスタ Q_1 を介してフローティング・ディフュージョン領域FDが設けられている。フローティング・ディフュージョン領域FDは、リセットトランジスタ Q_2 を介してリセットドレイン電極パッドRDに接続され、また、出力トランジスタ Q_3 のゲート電極に接続されている。出力トランジスタ Q_3 の一方の端子は、オーバーフロードレイン電極パッドODに接続され、他方は出力端子OSを構成している。出力端子OSには、負荷抵抗Rが接続される。トランジスタ Q_2 のゲート電極にはリセットゲート電極パッドRGが接続されている。

[0037] 電極パッドOG、OD、RDには終始適当なハイレベルの電位が印加される。信号読み出し時においては、電極パッドSG及び電極パッドRGをハイレベルとし、フローティング・ディフュージョン領域FDの電位をリセット用の電極パッドRDのリセット電位とした後、電極パッドRGをローレベルとすることで、出力信号がフローティングレベルとなる。次に、電極パッドSGをローレベルとすることで、信号ゲート領域に一時的に蓄積されていた信号電荷が、フローティング・ディフュージョン領域FD内に流れ込み、電極パッドOSから取り出される出力信号が蓄積電荷量に応じた信号レベルと

なる。

[0038] 残りの構成は、テスト動作を行うためのものであり、電極パッド I S V, I S H からテスト信号を入力し、電極パッド I G 1 V, I G 2 V, I G 1 H, I G 2 H に、適当な電位を与えて、テスト動作を行う。電極パッド I S V は、半導体基板に電氣的に接続された電極 m_v に接続され、電極パッド I G 1 V, I G 2 V は、CCD チャネル上に絶縁膜を介して設けられたゲート電極 m_{G1} , m_{G2} に接続されている。これらに適当な信号を入力して、正常である場合とは異なる出力が得られた場合には、異常であると判定する。

[0039] なお、図 3 における各 CCD チャネル n_N と数本の転送電極 m_M との交差領域が、各画素を構成している。

[0040] 図 4 は、図 1 に示した裏面入射型固体撮像素子の A-A 矢印縦断面図である。

[0041] この裏面入射型固体撮像素子は、光入射面 I N を有する半導体基板 4 (= 4 A、4 C、4 D) と、半導体基板 4 の光入射面 I N とは反対側の面に設けられた第 1 の電荷転送電極群 $m_1 \sim m_M$ (垂直シフトレジスタ $n_1 \sim n_N$) と、第 1 の電荷転送電極群 $m_1 \sim m_M$ (垂直シフトレジスタ $n_1 \sim n_N$) により転送された電荷を更に水平方向に転送する第 2 の電荷転送電極群 $h_1 \sim h_K$ (水平シフトレジスタ 20) とを備えている。

[0042] 第 1 の電荷転送電極群 $m_1 \sim m_M$ は、撮像領域 10 内に配置され、第 2 の電荷転送電極群 $h_1 \sim h_K$ は、撮像領域 10 の周辺領域内に配置され、周辺領域に対応する半導体基板 4 の光入射面 I N はエッチングされ、エッチングされた領域 D P 内に無機の遮光物質 S H が充填されている。本例のエッチングされた領域 D P は、凹部である。この凹部の形成領域は、図 1 に示したように、撮像領域 10 の周囲を囲む遮光物質 S H が配置される領域であり、平面視においては、撮像領域 10 の周囲を矩形環状に囲んでいる。遮光物質 S H の直下には、水平シフトレジスタ 20 が配置されており、水平シフトレジスタ 20 は、入射光 L から保護されている。

[0043] 入射光 L は、半導体基板 4 の裏面 (光入射面) から入射する。裏面入射型

固体撮像素子の画素は、基板のフロント側から順番に、保護膜 1、電荷転送電極 2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ ：図 3）、絶縁層 3、Si からなる半導体基板 4、反射防止膜 5 を備えている。半導体基板 4 は、P 型半導体基板 4 C と、P 型半導体基板 4 C 上に形成された N 型半導体領域（層）4 A と、P 型半導体基板 4 C の裏面側に形成されたアキュムレーション層 4 D と、を備えており、隣接する CCD チャネルの間には、図示しないアイソレーション領域が形成され、隣接する CCD チャネル間の電荷の混合を抑制している。

[0044] P 型半導体基板 4 C と N 型半導体領域 4 A とは接触して PN 接合を形成しており、埋め込みチャネル型 CCD が構成されている。なお、N 型半導体領域 4 A（PN 接合）は省略することもでき、この場合には、当該 CCD は表面チャネル型 CCD として機能する。

[0045] 本例では、保護膜 1 は、BPSG（Boro-Phospho Silicate Glass）からなり、電荷転送電極 2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ ）はポリシリコンからなり、絶縁層 3 は SiO_2 からなり、CCD チャネル間のアイソレーション領域及びアキュムレーション層 4 D は、共に高濃度の P 型不純物が添加された Si からなる。なお、画素においては、半導体における導電型は、P 型と N 型（第 1 導電型・第 2 導電型）を入れ替えても機能する。高濃度とは不純物濃度が P 型半導体基板 4 C の不純物濃度よりも高いことを意味し、好適には $1 \times 10^{19} / cm^3$ 以上の濃度である。

[0046] この裏面入射型固体撮像素子によれば、光入射面 IN とは反対側に第 1 の電荷転送電極群 $m_1 \sim m_M$ （垂直シフトレジスタ $n_1 \sim n_N$ ）が設けられているため、これらの電極群に阻害されることなく、光入射に応答して撮像領域内で電荷が発生するため、高感度な撮像を行うことができる。第 1 の電荷転送電極群 $m_1 \sim m_M$ によって転送された電荷は、第 2 の電荷転送電極群 h_k （ k は 2 以上の整数）によって水平方向に読み出され、出力される。撮像領域の周辺領域内に光が入射すると、不要なノイズとなってしまう。この裏面入射型固体撮像素子では、周辺領域に対応する半導体基板の光入射面はエッチングされ、エッチングされた領域 DP 内に遮光物質 SH が充填されている。した

がって、周辺領域内の光入射によるノイズ発生は抑制される。また、遮光物質 S H は、無機化合物であるため、真空環境下における遮光物質の蒸気圧は、有機化合物よりも低く、ガスの発生が抑制される。

[0047] 上記構造の裏面入射型固体撮像素子の製造方法について説明する。

[0048] 図 5 - (A) 、 図 5 - (B) 、 図 5 - (C) は、図 4 に示した構造の裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0049] まず、図 5 - (A) に示すように、P 型半導体基板 4 C を用意するが、P 型半導体基板 4 C は化学機械研磨により、適当な時期に、 $200\mu\text{m}$ 以下の厚みに薄膜化される。本例では、 $50\mu\text{m}$ とする。半導体基板を、残りの要素の形成前に、薄膜化する場合には、ガラスブロック等の支持基板上に、半導体基板の裏面を貼り付け、フロント側（-Z 軸方向側）の表面の処理加工を行い、しかる後、支持基板を裏面から剥がしつつ、フロント側の表面にガラスブロック等の別の支持基板を貼り付け、裏面側の要素の処理加工を行う。

[0050] 半導体基板を、フロント側の要素の形成後に、薄膜化する場合には、フロント側の要素の形成後に、フロント側の表面にガラスブロック等の支持基板を貼り付け、裏面の要素の加工を行う。

[0051] 半導体基板が最初に薄膜化されている場合、画素に相当する領域にマスクをパターニング形成し、フロント側の基板表面にイオン注入法又は拡散法を用いて、P 型不純物を添加して CCD 間のアイソレーション領域を形成し、しかる後、熱酸化を行うことで、半導体基板の 4 C のフロント側の表面、又は、アイソレーション領域上に絶縁層 3 を形成する。アイソレーション領域上にのみ絶縁層 3 を形成した場合には、マスクを除去した後、更に熱酸化を行うと、 SiO_2 からなる絶縁層 3 は半導体基板 4 の残りの表面上にもシリコンの光検出面上にも形成される。

[0052] この絶縁層 3 を介して半導体基板内部に N 型の不純物をイオン注入し、絶縁層 3 の直下領域に N 型半導体領域 4 A を形成する。当初の半導体基板は、P 型半導体基板 4 C であるため、これらの間に P N 接合が形成される。次に

絶縁層 3 上に A l などの金属又はポリシリコンからなる電荷転送電極 2 を形成し、その上に B P S G からなる保護膜 1 を形成する。

[0053] 次に、半導体基板 4 の裏面側に、高濃度の P 型不純物を添加してアキュムレーション層 4 D を形成し、続いて、アキュムレーション層 4 D 上に反射防止膜 5 を形成する。反射防止膜 5 は、誘電体多層膜からなり、例えば S i 及び G e の酸化物を積層してなる。積層には、スパッタ法や C V D 法を用いることができる。以上の工程により、上述の裏面入射型固体撮像素子は完成するが、実際には、隣接する電荷転送電極 2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ ）が重複している構造であるため、下層の電荷転送電極 2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ のうちの例えば奇数番目のもの）の形成後、S i O₂ からなりスペーサとなる絶縁層を当初の絶縁層 3 に連続するように形成し、このスペーサを介して、上層の電荷転送電極 2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ のうちの例えば偶数番目のもの）を形成する。

[0054] 次に、図 5 - (B) に示すように、エッチングされる領域 D P を形成する。エッチングされる領域 D P を形成するには、その周囲の領域にマスクをパターンニングしておき、マスクの開口内をエッチングする。

[0055] 裏面側には、反射防止膜 5 及びアキュムレーション層 4 D が形成されている。反射防止膜 5 が S i O₂ 及び G e O₂ の積層体である場合には、エッチング液は例えばフッ酸水溶液を用いることができる。アキュムレーション層 4 D は半導体基板 4 C と同じ材料なので、S i であれば、フッ酸水溶液を用いることができる。また、反応性イオンエッチング（R I E）法や、アルゴンスパッタなどを用いたドライエッチングも可能である。S i 半導体基板の場合のエッチング液としては、ウェットエッチングを行う場合は、K O H（水酸化カリウム）又は T M A H（水酸化テトラメチルアンモニウム）等をエッチング液として用いることができる。

[0056] このエッチングの深さ t_e は、数 μm ～数十 μm に設定される。特に、遮光物質 S H として、カーボンブラックを用いた場合には、十分な遮光性を得るためには、 $t_e = 2 \sim 3 \mu m$ 以上が好ましいが、エッチングされた残余の

厚み t_r は、表面側の N 型半導体層 4 A を除いた P 型半導体基板 4 C の厚み $t_t = 50 \mu m$ である場合には、 $t_t - t_e = t_r = 48 \mu m$ 以上に設定される。

[0057] 最後に、図 5 - (C) に示すように、エッチングされた領域 D P 内に遮光物質 S H を充填する。遮光物質は、無機化合物からなる。

[0058] 無機化合物とは、有機化合物ではなく、金属ではないため、光沢をもたない物質である。したがって、ガス発生が抑制されるだけでなく、金属に比べて反射率が低いため、反射された光が露光装置内の迷光として新たなノイズとなるのを抑制することができる。

[0059] 無機化合物としては、黒色カーボン、黒色セラミック、又は、黒色酸化金属を用いることができる。また、無機化合物として、シリカビーズなどの遮光効果のある形状の無機化合物を用いることもできる。

[0060] 黒色カーボンとしては、親水性カーボンブラック、疎水性カーボンブラック又はカーボンナノチューブ等を用いることができる。黒色セラミックとしては、 $Co - Cr - Fe$ 、 $Co - Mn - Fe$ 等を用いることができる。黒色酸化金属としては、黒色酸化鉄、酸化チタン、その他の酸化金属系顔料（鉱物顔料）を用いることができる。また、溶質が親水性材料の場合には、溶媒は水を主成分とすることができ、疎水性材料の場合は油、シンナー、アルコールなどを用いることができる。

[0061] 一例としては、親水性カーボンブラックを水に溶かしたものを、凹部を構成する領域 D P 内に充填した後、これを乾燥させて、固化させ、遮光物質 S H を形成する。乾燥時に溶媒は蒸発する。

[0062] なお、カーボンブラックのバインダーとして、ポリプロピレンやポリエチレンなどの樹脂を用いたものを遮光物質 S H としてもよい。この場合、バインダーをアセトン等の有機溶媒中に溶解し、これにカーボンブラックを混ぜたものを領域 D P 内に充填した後、乾燥させて固化させ、遮光物質 S H を形成する。

[0063] 遮光物質 S H の Z 軸方向の厚みは、エッチングされた領域 D P の深さ t_e

以下である。遮光性の観点からは、遮光物質SHの厚みは、上述のエッチングされた領域DPの深さ t_e と同一の条件を満たす。

[0064] なお、凹部内における遮光物質SH、アキュムレーション層4D及び反射防止膜5の位置関係は、図10～図14のように、変更することができる。

[0065] なお、上述の半導体基板4の厚みは、撮像領域10及び周辺領域、共に、 $200\mu\text{m}$ 以下である。半導体基板4の全体が $200\mu\text{m}$ 以下になるまで研磨することで、撮像領域では、入射光がフロント側の表面に容易に到達し、また、周辺領域も薄いため、周辺領域を厚くした場合と比較して、撮像領域10を広く設計することができるという利点がある。

[0066] 無機の遮光物質SHは、溶媒にカーボンブラックを溶解した溶液から溶媒を蒸発させたものである。溶媒を蒸発させると、カーボンブラックが残り、上記エッチングされた領域には、カーボンブラックが固着することになる。

[0067] 以上、説明したように、上述の製造方法は、エッチングを行う工程と、無機の遮光物質SHを充填する工程とを備え、遮光物質SHを充填する工程は、溶媒中に溶解した無機の遮光物質SHを、エッチングされた領域DP内に充填する工程と、溶媒を蒸発させる工程とを備えている。

[0068] 無機物質は溶媒内に溶解されているので、エッチングされた領域DPに容易に入り込むことができ、作業工程が楽になる。

[0069] また、このエッチングを行う工程は、本例では、第1の深さの第1凹部（領域DP）を半導体基板4の光入射面INの上述の周辺領域（撮像領域の周辺領域であって、特に、水平シフトレジスタの形成された領域）に形成する第1エッチング工程を備えている。

[0070] 図6-(A)、図6-(B)、図6-(C)は、第2の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0071] この製造方法は、図5に示した方法と比較して、エッチングされる領域DPの形成方法のみが異なる。すなわち、本方法は、第1凹部(DP1)を、上記第1エッチング工程によって形成する工程に加えて、第2の深さの第2

凹部D P 2を半導体基板の光入射面I Nの周辺領域（第1凹部D P 1の外側の領域）に形成する第2エッチング工程とを備えている。

[0072] この製造方法では、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し（図6-（A））、次に、遮光物質を充填するための領域（D P 1, D P 2）を形成し（図6-（B））、最後に、当該領域（D P 1, D P 2）内に遮光物質を充填する（図6-（C））。エッチング液の材料などは上述のものと同一でよい。

[0073] また、第1凹部D P 1と第2凹部D P 2とは連続しており、且つ、深さが異なる。本例では、第2凹部D P 2は、第1凹部D P 1よりも深く設定されている。深い方の第2凹部D P 2には、遮光物質S Hの液を溜めるリザーバとして機能し、第1凹部D P 1における遮光物質S Hの厚みの制御が容易となる。

[0074] 図7-（A）、図7-（B）、図7-（C）は、第3の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0075] この製造方法では、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し（図7-（A））、次に、遮光物質を充填するための領域（D P）を形成し（図7-（B））、最後に、当該領域（D P）内に遮光物質S Hを充填する（図7-（C））。エッチング液の材料などは上述のものと同一でよい。

[0076] ここで、エッチングする領域D Pは、連続的に深さが異なる点のみが、図6に示したものと異なる。すなわち、基板の外縁に向かうほど、凹部の深さが大きくなっている。この場合のエッチングは、上述の第1凹部と第2凹部と同様に、第1～第N番目の凹部（Nは3以上）を設定し、複数の工程に分けて、隣接する凹部を形成していき、最後に、全体の凹部群を包括するようにエッチングを行うことで、斜面を有する凹部を形成することができる。

[0077] 図8-（A）、図8-（B）、図8-（C）は、第4の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

- [0078] この製造方法も、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し（図8-（A））、次に、遮光物質を充填するための領域（D P 3、D P 4）を形成し（図8-（B））、最後に、当該領域（D P 3、D P 4）内に遮光物質S Hを充填する（図8-（C））。エッチング液の材料などは上述のものと同一でよい。
- [0079] ここで、エッチングする領域は、深さが同一であり、離間しており、遮光物質S Hがエッチングにより形成された凹部間の領域上に存在する点のみが、図6に示したものと異なる。
- [0080] すなわち、図8-（B）のエッチングを行う工程は、同じ深さで、離間した第1凹部D P 3及び第2凹部D P 4を、半導体基板4の光入射面I Nの前記周辺領域に形成する工程を備えている。
- [0081] また、図8-（C）に示す遮光物質S Hを充填する工程は、第1凹部D P 3内及び第2凹部D P 3内に遮光物質S Hを充填し、この充填の際に、第1凹部D P 3の開口端から第2凹部D P 3の開口端に至るまでの領域上にも、遮光物質S Hが塗布される。
- [0082] なお、凹部の数は2個以上でもよく、この場合は、遮光物質S Hは半導体基板にしっかりと固定することができる。また、遮光物質S Hは第1凹部D P 3から第2凹部D P 4に至るまでの領域上にも存在する。この領域は、凹部内よりも単位面積当たりの遮光物質の量が少なくても良いという効果がある。
- [0083] また、凹部D P 3と凹部D P 4は同時に形成することができ、Z軸方向から見た場合において、矩形環状を構成することができる。この場合、凹部D P 3と凹部D P 4は縦断面図においては離間しているものの、平面視においては連続している。矩形環状の凹部の中央の領域の直下に、第2の電荷転送電極群が位置するので、当該中央の領域上に遮光物質を塗布すれば、周辺を囲む凹部がリザーバとしてのバッファとして機能し、矩形環状の凹部の外側に溶液が漏れ出さないという効果がある。また、凹部D P 3と凹部D P 4は、浅い傾斜角で横方向から第2の電荷転送電極群に向けて入射しようとする

光も遮光することができる。

[0084] 図9-(A)、図9-(B)、図9-(C)は、第5の実施形態に係る裏面入射型固体撮像素子の製造方法を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0085] この製造方法も、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し(図9-(A))、次に、遮光物質を充填するための領域(DP1、DP5、DN)を形成し(図9-(B))、最後に、当該領域(DP1、DP5、DN)内に遮光物質SHを充填し(図9-(C))、更に、基板外縁の近傍の余分な部分を切断線CUTに沿って切断する。エッチング液の材料などは上述のものと同一でよい。

[0086] ここで、遮光物質を充填するための領域(DP1、DP5、DN)の形成工程と、その後の切断工程のみが、図6に示したものと異なる。

[0087] 本方法は、まず、第1凹部(DP1)を、第1エッチング工程によって形成する工程に加えて、第1凹部(DP1)に連続する、第2の深さの第2凹部DP5を半導体基板の光入射面INの周辺領域(第1凹部DP1の外側の領域)に形成する第2エッチング工程とを備えている。ただし、第2凹部DP5の底面は、基板外縁の側面まで延びており、基板側面との間に段差を構成している。また、第1凹部DP1と第2凹部DP5は段差を介して連続しており、且つ、外側の第2凹部DP5の方が深い。ここで、遮光物質の堰き止め用の矩形環状ブロックBLを、半導体基板を囲むように配置する。これにより、半導体基板の側面と、矩形環状ブロックBLとの隙間に凹部DNが形成される。

[0088] 深い方の第2凹部DP2及び隙間の凹部DNには、遮光物質SHの液を溜めるリザーバとして機能し、第1凹部DP1における遮光物質SHの厚みの制御が、更に容易となる。遮光物質SHを充填した後は、これを乾燥・固化させて、切断線CUTに沿って、基板の一部分を切断することができる。切断線CUTは、XY平面内において、基板の4つの側面に平行に延びた長方形を形成している。この切断により、隙間の凹部DNに充填された不要な遮

光物質部分を除去することができるが、切断しないで、環状矩形ブロック B Lを残したままで、使用することも可能である。

[0089] 以上説明したように、上述の裏面入射型固体撮像素子においては、撮像領域 10 内には、第 1 の電荷転送電極群（垂直シフトレジスタ）があり、撮像領域 10 の周辺領域内には、第 2 の電荷転送電極群（水平シフトレジスタ）があり、周辺領域に対応する半導体基板 4 の光入射面 1 N はエッチングされており、エッチングされた領域内に無機の遮光物質 S H が充填されている。無機の遮光物質は、真空環境下において、蒸発して気化する量が極めて少なく、気化したガスによる撮像への影響が少ないため、この裏面入射型固体撮像素子は、真空環境下において低ノイズで撮像することが可能である。

[0090] 図 10-（A）、図 10-（B）、図 10-（C）は、図 5 に示した裏面入射型固体撮像素子の變形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0091] 図 5 に示した例の場合、エッチングされた領域 D P（凹部）内には、アキュムレーション層及び反射防止膜 5 が形成されていない。この構造の場合、凹部の内壁面において発生したノイズキャリアが、水平シフトレジスタによって転送される信号キャリアに混入したり、クロストークが発生する虞がある。図 10 に示した變形例では、エッチングされた領域 D P 内に、アキュムレーション層 4 D 及び反射防止膜 5 を形成し、凹部内の反射防止膜 5 の上に遮光物質 S H を充填することとした。この構造の場合、図 5 に示したものは製造方法が若干異なる。

[0092] すなわち、まず、図 10-（A）に示すように、P 型半導体基板 4 C を用意するが、P 型半導体基板 4 C は化学機械研磨により、適当な時期に、 $200\mu\text{m}$ 以下の厚みに薄膜化される。本例では、 $50\mu\text{m}$ とする。半導体基板を、残りの要素の形成前に、薄膜化する場合には、ガラスブロック等の支持基板上に、半導体基板の裏面を貼り付け、フロント側（-Z 軸方向側）の表面の処理加工を行い、しかる後、支持基板を裏面から剥がしつつ、フロント側の表面にガラスブロック等の別の支持基板を貼り付け、裏面側の要素の処理

加工を行う。

[0093] 半導体基板を、フロント側の要素の形成後に、薄膜化する場合には、フロント側の要素の形成後に、フロント側の表面にガラスブロック等の支持基板を貼り付け、裏面の要素の加工を行う。

[0094] 半導体基板が最初に薄膜化されている場合、画素に相当する領域にマスクをパターニング形成し、フロント側の基板表面にイオン注入法又は拡散法を用いて、P型不純物を添加してCCD間のアイソレーション領域を形成し、しかる後、熱酸化を行うことで、半導体基板の4Cのフロント側の表面、又は、アイソレーション領域上に絶縁層3を形成する。アイソレーション領域上にのみ絶縁層3を形成した場合には、マスクを除去した後、更に熱酸化を行うと、 SiO_2 からなる絶縁層3は半導体基板4の残りの表面上にもシリコンの光検出面上にも形成される。

[0095] この絶縁層3を介して半導体基板内部にN型の不純物をイオン注入し、絶縁層3の直下領域にN型半導体領域4Aを形成する。当初の半導体基板は、P型半導体基板4Cであるため、これらの間にPN接合が形成される。次に絶縁層3上にAlなどの金属又はポリシリコンからなる電荷転送電極2を形成し、その上にBPSGからなる保護膜1を形成する。

[0096] 次に、図10-(B)に示すように、エッチングされる領域DP（凹部）を形成する。エッチングされる領域DPを形成するには、その周囲の領域にマスクをパターニングしておき、マスクの開口内をエッチングする。半導体基板はSiであるので、ウエットエッチングを行う場合は、KOH（水酸化カリウム）又はTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）等をエッチング液として用いることができる。その他、アルゴンスパッタや反応性イオンエッチング（RIE）法などのドライエッチング法も用いることができる。

[0097] このエッチングの深さ t_e は、数 μm ～数十 μm に設定される。特に、遮光物質SHとして、カーボンブラックを用いた場合には、十分な遮光性を得るためには、 $t_e = 2 \sim 3 \mu\text{m}$ 以上が好ましいが、エッチングされた残余の厚み t_r は、表面側のN型半導体層4Aを除いたP型半導体基板4Cの厚み

$t_t = 50 \mu m$ である場合には、 $t_t - t_e = t_r = 48 \mu m$ 以上に設定される。

[0098] 次に、図10-(C)に示すように、半導体基板4の裏面側に、高濃度のP型不純物を添加してアキュムレーション層4Dを形成し、続いて、アキュムレーション層4D上に反射防止膜5（ SiO_2 及び GeO_2 の積層体：スパッタ法で形成）を形成し、上述の方法と同様に、凹部内に遮光物質SH（無機化合物）を充填する。反射防止膜5は、誘電体多層膜からなり、例えばSi及びGeの酸化物を積層してなる。アキュムレーション層4Dは、高濃度（ $1 \times 10^{19} / cm^3$ 以上）のP型不純物（例：ボロン）が添加されたSiからなる。

[0099] 不純物の添加法には、イオン注入法と拡散法がある。イオン注入法を用いた場合、凹部の側壁には不純物が添加されにくいため、拡散法を用いることが好ましい。ボロンドープには、 BF_3 、 BCl_3 、 B_2H_6 などのドーパントソースを用いることができる。ドーパントガスを N_2 で希釈して、酸素と共に、真空容器内に導入し、基板を $600^\circ C$ で加熱すると、表面に酸化物薄膜が堆積される。例えば、酸素ガス中で $950^\circ C$ 、30分間の加熱を行うと、体積した薄膜中のドーパントがSi基板中に拡散し、アキュムレーション層が形成される。

[0100] アキュムレーション層4Dは、反射防止膜5の形成前に、形成することができるが、反射防止膜5の形成後に形成することも可能である。すなわち、反射防止膜5を介して、Si基板内に不純物を添加することもできる。

[0101] 無機の遮光物質SHは、溶媒にカーボンブラックを溶解した溶液から溶媒を蒸発させたものである。溶媒を蒸発させると、カーボンブラックが残り、上記エッチングされた領域DPには、反射防止膜上に、カーボンブラックが固着することになる。

[0102] 以上の工程により、上述の裏面入射型固体撮像素子は完成するが、実際には、隣接する電荷転送電極2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ ）が重複している構造であるため、下層の電荷転送電極2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ のうちの例

例えば奇数番目のもの）の形成後、 SiO_2 からなりスペーサとなる絶縁層を当初の絶縁層3に連続するように形成し、このスペーサを介して、上層の電荷転送電極2（各電荷転送電極 $m_1 \sim m_M$ のうちの例えば偶数番目のもの）を形成する。

[0103] 遮光物質SH及び半導体基板のZ軸方向の厚み等は、図5の場合と同一である。

[0104] 図11-(A)、図11-(B)、図11-(C)は、図6に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0105] 図6に示した例の場合、エッチングされた領域DP（凹部）内には、アキュムレーション層及び反射防止膜5が形成されていないが、図11の構造の場合、凹部の内壁面においてアキュムレーション層4D及び反射防止膜5を形成し、凹部内の反射防止膜5の上に遮光物質SHを充填することとした。これにより、凹部の底面や側面において発生したノイズキャリアが、水平シフトレジスタによって転送される信号キャリアに混入したり、クロストークが発生する虞が減少する。

[0106] この製造方法は、図10に示した方法と比較して、エッチングされる領域DPの形成方法のみが異なる。すなわち、本方法は、第1凹部(DP1)を、上記第1エッチング工程によって形成する工程に加えて、第2の深さの第2凹部DP2を半導体基板の光入射面INの周辺領域（第1凹部DP1の外側の領域）に形成する第2エッチング工程とを備えている。

[0107] この製造方法では、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し（図11-(A)）、次に、遮光物質を充填するための領域（DP1, DP2）を形成し（図11-(B)）、当該領域（DP1, DP2）内及び半導体基板4Cの裏面全体に、アキュムレーション層4D及び反射防止膜5を形成した後、最後に、凹部に遮光物質を充填する（図11-(C)）。エッチング液の材料などは上述のものと同一でよい。

[0108] また、第1凹部DP1と第2凹部DP2とは連続しており、且つ、深さが

異なる。本例では、第2凹部D P 2は、第1凹部D P 1よりも深く設定されている。深い方の第2凹部D P 2には、遮光物質S Hの液を溜めるリザーバとして機能し、第1凹部D P 1における遮光物質S Hの厚みの制御が容易となる。

[0109] 図12-(A)、図12-(B)、図12-(C)は、図7に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0110] 図7に示した例と比較して、図12-(C)に示すように、凹部D Pの内壁面及び裏面全体においてアキュムレーション層4 D及び反射防止膜5を形成した後に、凹部内の反射防止膜5の上に遮光物質S Hを充填する点が異なる。この製造方法では、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し(図12-(A))、次に、遮光物質を充填するための領域(D P)を形成し(図12-(B))、最後に、当該領域(D P)内に遮光物質S Hを充填する(図12-(C))。エッチング液の材料などは上述のものと同一でよい。

[0111] ここで、エッチングする領域D Pは、連続的に深さが異なる点のみが、図11に示したものと異なる。すなわち、基板の外縁に向かうほど、凹部の深さが大きくなっている。この場合のエッチングは、上述の第1凹部と第2凹部と同様に、第1～第N番目の凹部(Nは3以上)を設定し、複数の工程に分けて、隣接する凹部を形成していき、最後に、全体の凹部群を包括するようにエッチングを行うことで、斜面を有する凹部を形成することができる。

[0112] 図13-(A)、図13-(B)、図13-(C)は、図8に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

図8に示した例と比較して、図13-(C)に示すように、凹部の内壁面及び裏面全体においてアキュムレーション層4 D及び反射防止膜5を形成した後に、凹部内の反射防止膜5の上に遮光物質S Hを充填する点が異なる。その他の工程は、図8に示したものと同一である。

[0113] この製造方法も、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し（図13-（A））、次に、エッチングを行うことで、遮光物質を充填するための領域（DP3、DP4）を形成し（図13-（B））、最後に、当該領域（DP3、DP4）の内壁面及び裏面全体においてアキュムレーション層4D及び反射防止膜5を形成した後に、遮光物質SHを充填する（図13-（C））。エッチング液の材料やアキュムレーション層4D及び反射防止膜5の材料及び製法などは、図10の場合と同一でよい。

[0114] 図14-（A）、図14-（B）、図14-（C）は、図9に示した裏面入射型固体撮像素子の変形例を説明するための裏面入射型固体撮像素子の縦断面図である。

[0115] 図9に示した例と比較して、図14-（C）に示すように、凹部の内壁面及び裏面全体においてアキュムレーション層4D及び反射防止膜5を形成した後に、凹部内の反射防止膜5の上に遮光物質SHを充填する点が異なる。その他の工程は、図9に示したものと同一である。

[0116] この製造方法も、前述の方法と同様に、まず、裏面入射型固体撮像素子を形成し（図14-（A））、次に、エッチングを行うことで、遮光物質を充填するための領域（DP1、DP5）を形成し（図14-（B））、最後に、当該領域（DP1、DP5）の内壁面及び裏面全体においてアキュムレーション層4D及び反射防止膜5を形成した後に、遮光物質SHを充填する（図14-（C））。エッチング液の材料やアキュムレーション層4D及び反射防止膜5の材料及び製法などは、図10の場合と同一でよい。

[0117] 以上、図10～図14に示した裏面入射型固体撮像素子においては、エッチングされた領域の表面に、半導体基板4Cよりも高不純物濃度のアキュムレーション層4Dを備えており、アキュムレーション層4Dにより、上記エッチングされた領域の近傍で発生するノイズが、第2の電荷転送電極群の直下を流れる信号電荷への混入を抑制することができる。

符号の説明

[0118] 4…半導体基板、IN…光入射面、 $m_1 \sim m_M$ …第1の電荷転送電極群、 h_1

～ h_K …第2の電荷転送電極群。

請求の範囲

- [請求項1] 光入射面を有する半導体基板と、
前記半導体基板の前記光入射面とは反対側の面に設けられた第1の電荷転送電極群と、
前記第1の電荷転送電極群により転送された電荷を更に水平方向に転送する第2の電荷転送電極群と、を備え、
前記第1の電荷転送電極群は、撮像領域内に配置され、
前記第2の電荷転送電極群は、前記撮像領域の周辺領域内に配置され、
前記周辺領域に対応する前記半導体基板の前記光入射面はエッチングされ、エッチングされた領域内に無機の遮光物質が充填されている、
ことを特徴とする裏面入射型固体撮像素子。
- [請求項2] 前記半導体基板の厚みは、前記撮像領域及び前記周辺領域、共に、
200 μm 以下である、
ことを特徴とする請求項1に記載の裏面入射型固体撮像素子。
- [請求項3] 前記無機の遮光物質は、溶媒にカーボンブラックを溶解した溶液から、溶媒を蒸発させたものである、
ことを特徴とする請求項1又は2に記載の裏面入射型固体撮像素子。
- [請求項4] 前記エッチングされた領域の表面に、前記半導体基板よりも高不純物濃度のアキュムレーション層を備える、
ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の裏面入射型固体撮像素子。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の裏面入射型固体撮像素子を製造する方法において、
前記エッチングを行う工程と、
前記無機の遮光物質を充填する工程と、
を備え、

前記遮光物質を充填する工程は、
溶媒中に溶解した無機の遮光物質を、前記エッチングされた領域内に充填する工程と、
前記溶媒を蒸発させる工程と、
を備える、
ことを特徴とする裏面入射型固体撮像素子の製造方法。

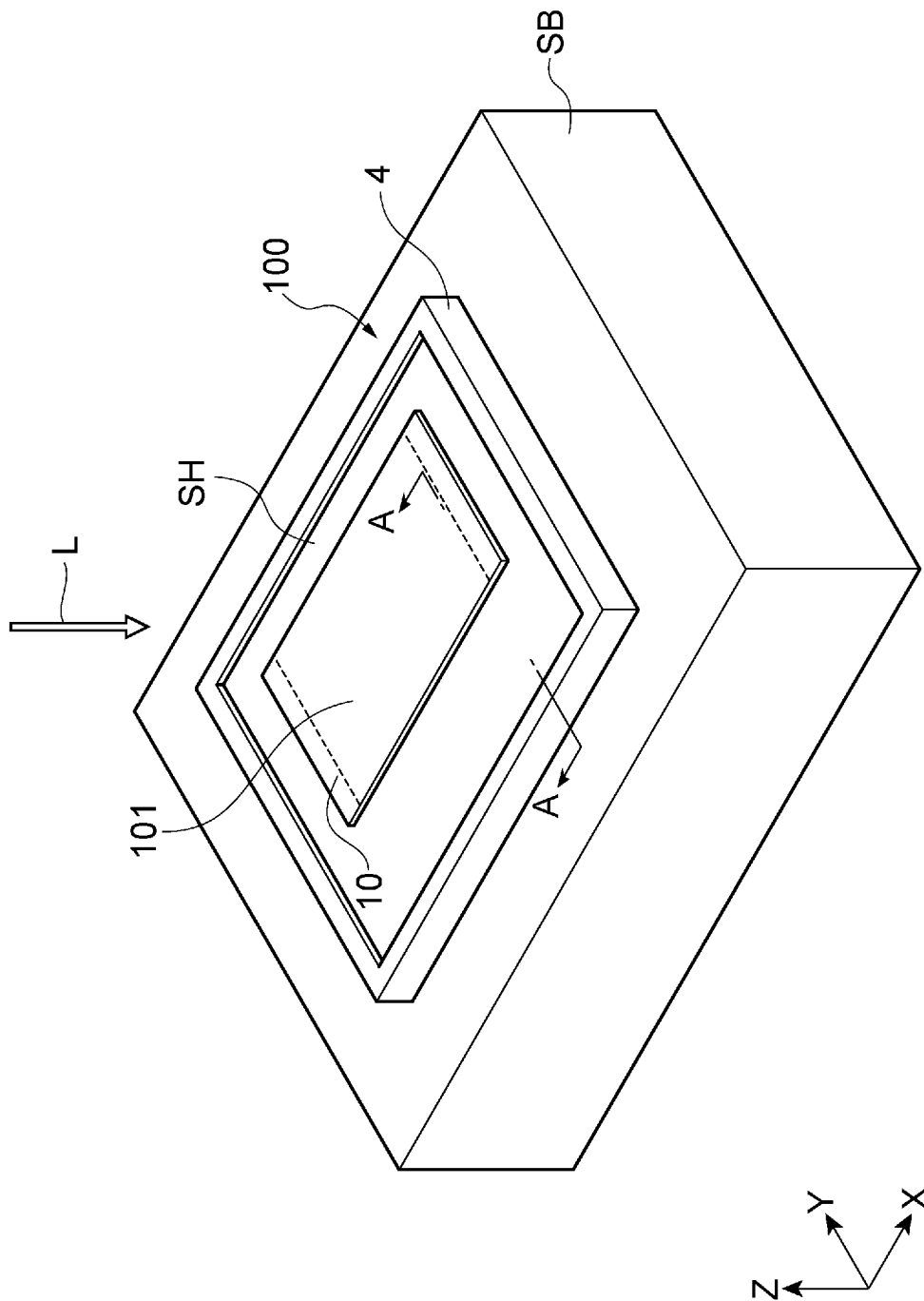
[請求項6]

前記エッチングを行う工程は、
第1の深さの第1凹部を前記半導体基板の前記光入射面の前記周辺領域に形成する第1エッチング工程と、
第2の深さの第2凹部を前記半導体基板の前記光入射面の前記周辺領域に形成する第2エッチング工程と、
を備え、
前記第1凹部と前記第2凹部とは連続し、且つ、深さが異なる、
ことを特徴とする請求項5に記載の裏面入射型固体撮像素子の製造方法。

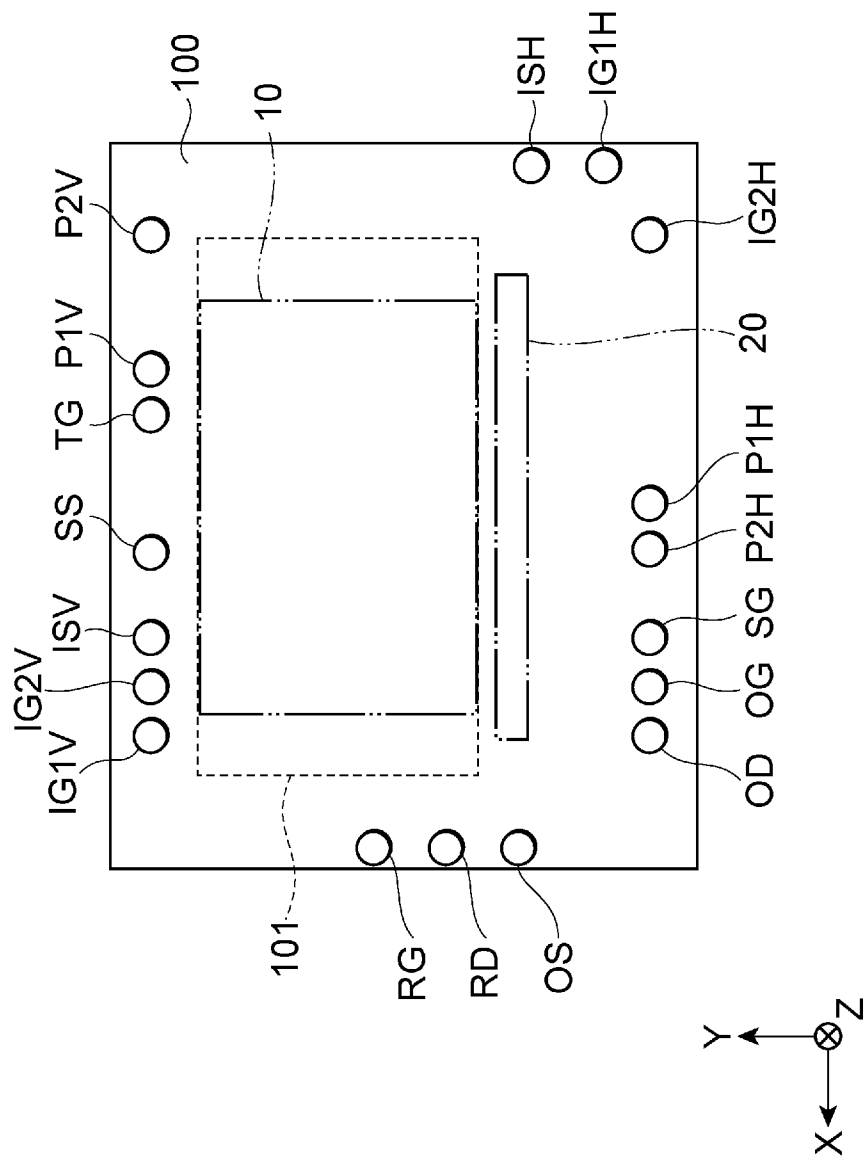
[請求項7]

前記エッチングを行う工程は、
同じ深さで、離間した第1凹部及び第2凹部を、前記半導体基板の前記光入射面の前記周辺領域に形成する工程を備え、
前記遮光物質を充填する工程は、
前記第1凹部内及び前記第2凹部内に前記遮光物質を充填し、この充填の際に、前記第1凹部の開口端から前記第2凹部の開口端に至るまでの領域上にも、前記遮光物質が塗布される、
ことを特徴とする請求項5に記載の裏面入射型固体撮像素子の製造方法。

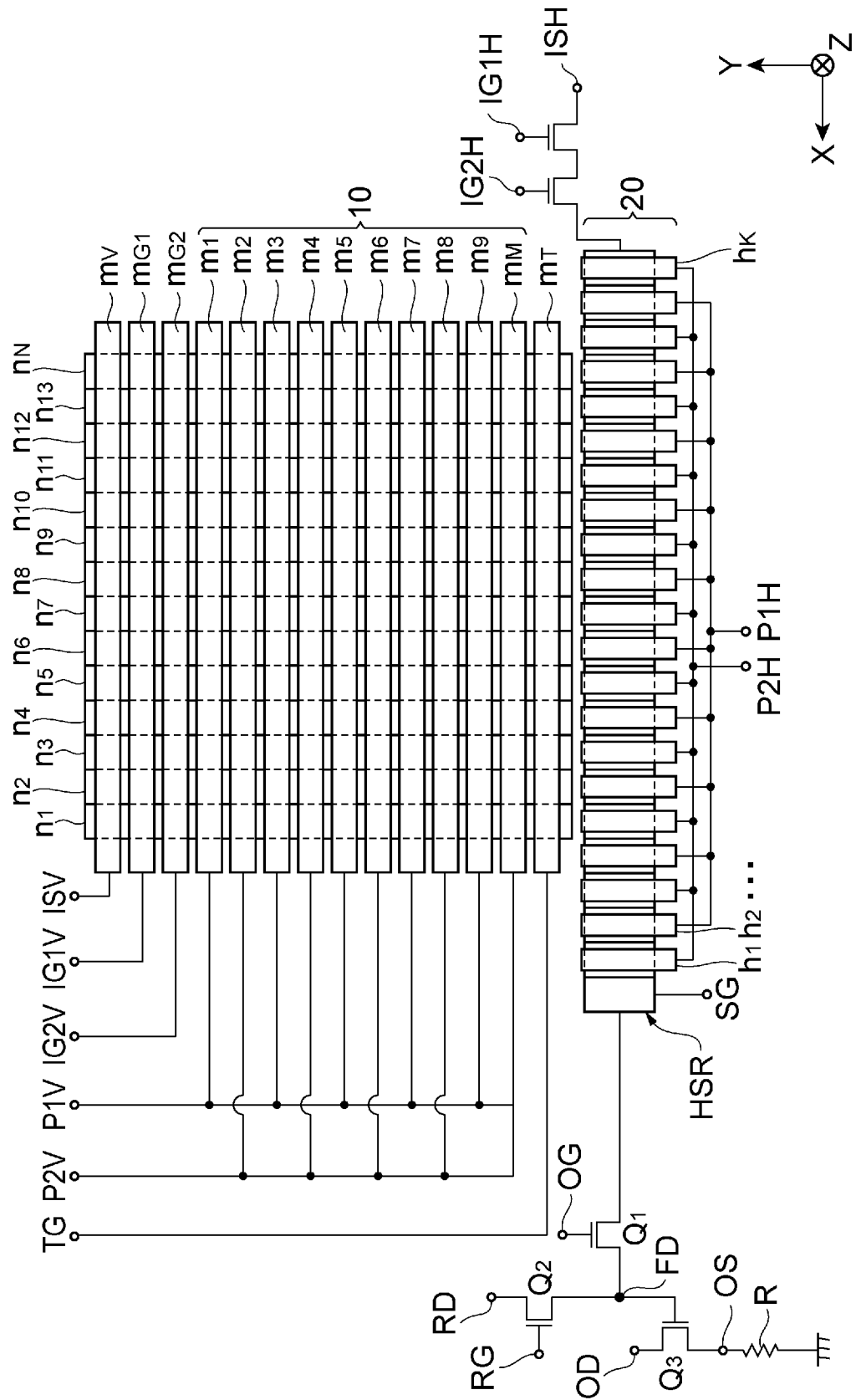
[図1]



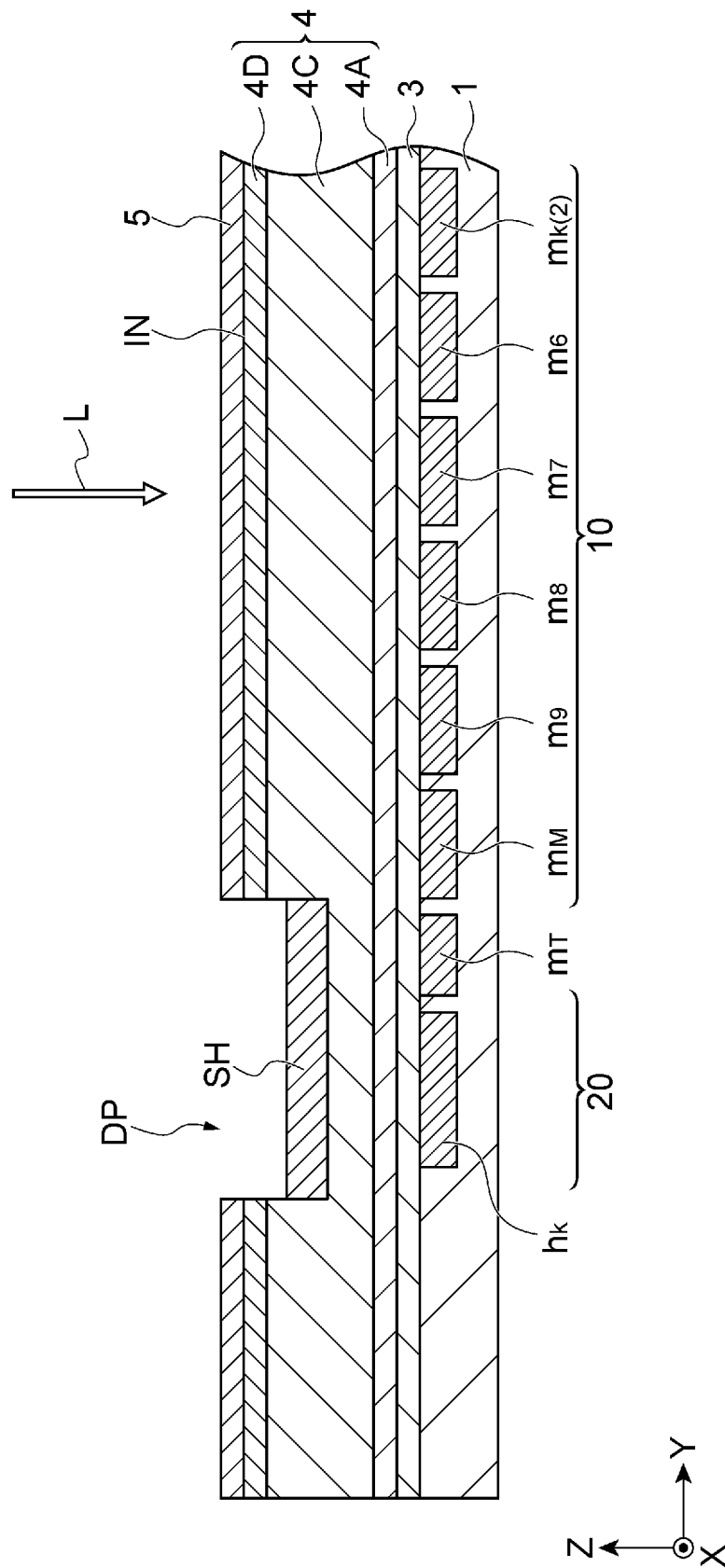
[図2]



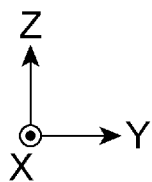
[図3]



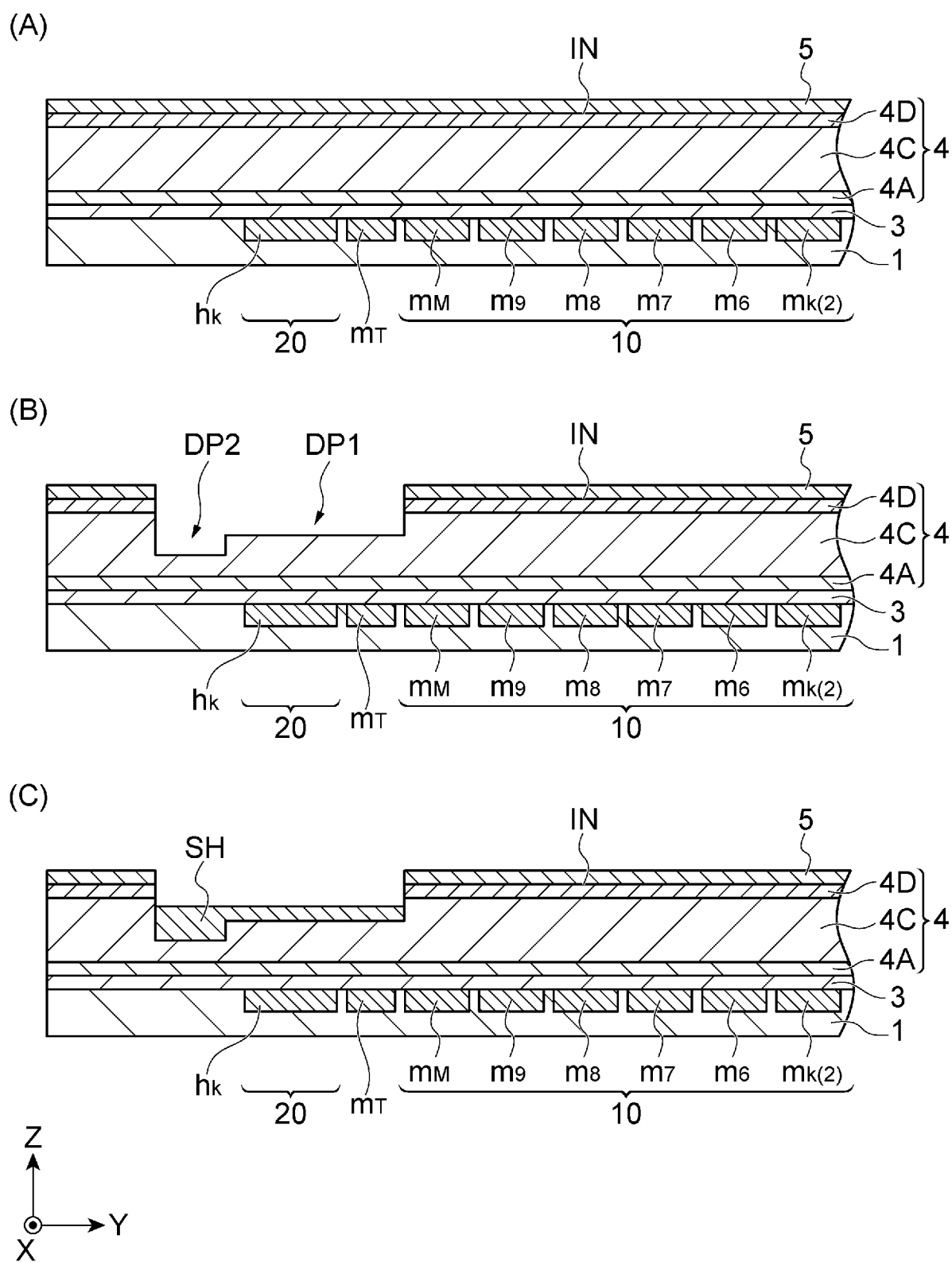
[図4]



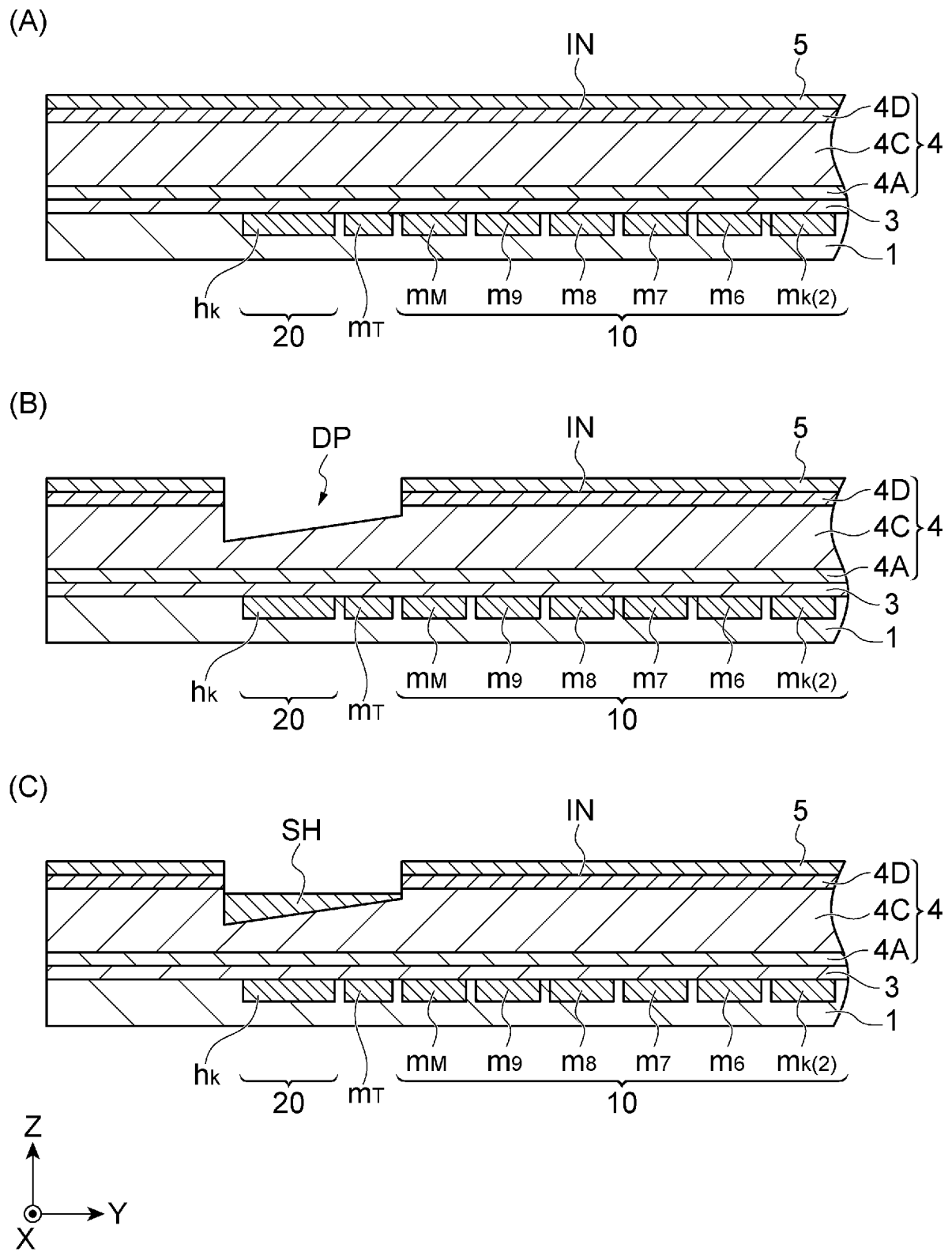
(A)



[図6]

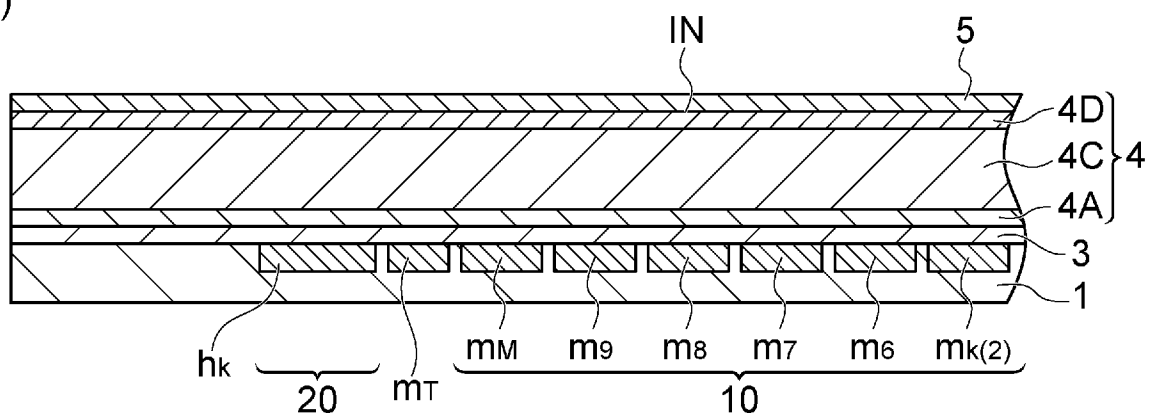


[図7]

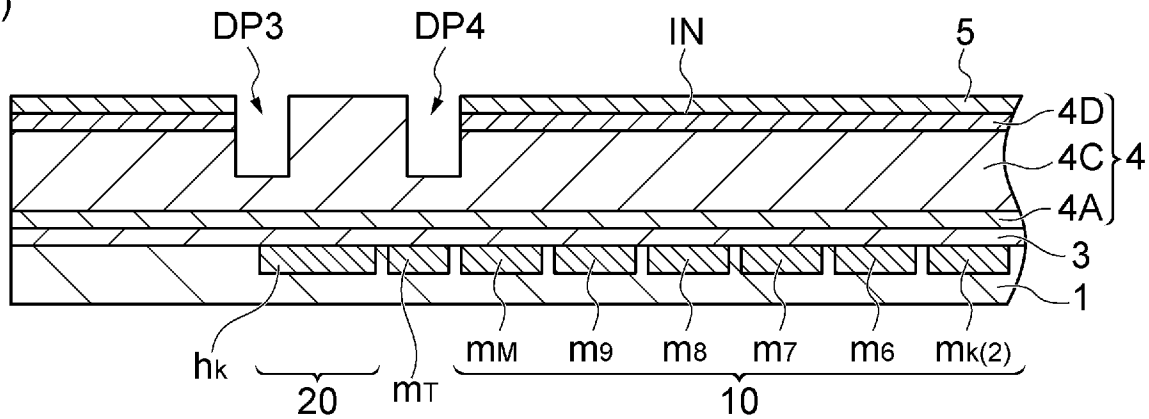


[図8]

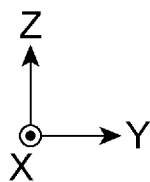
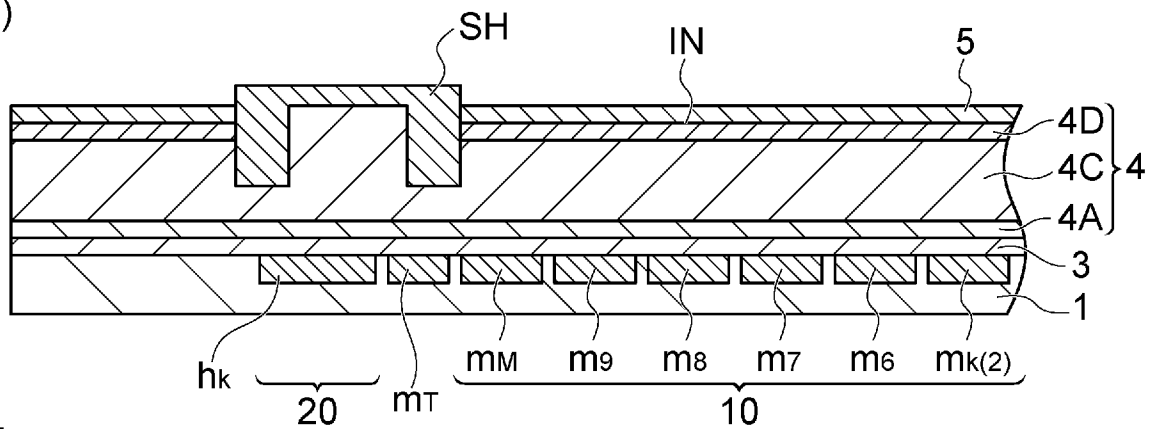
(A)



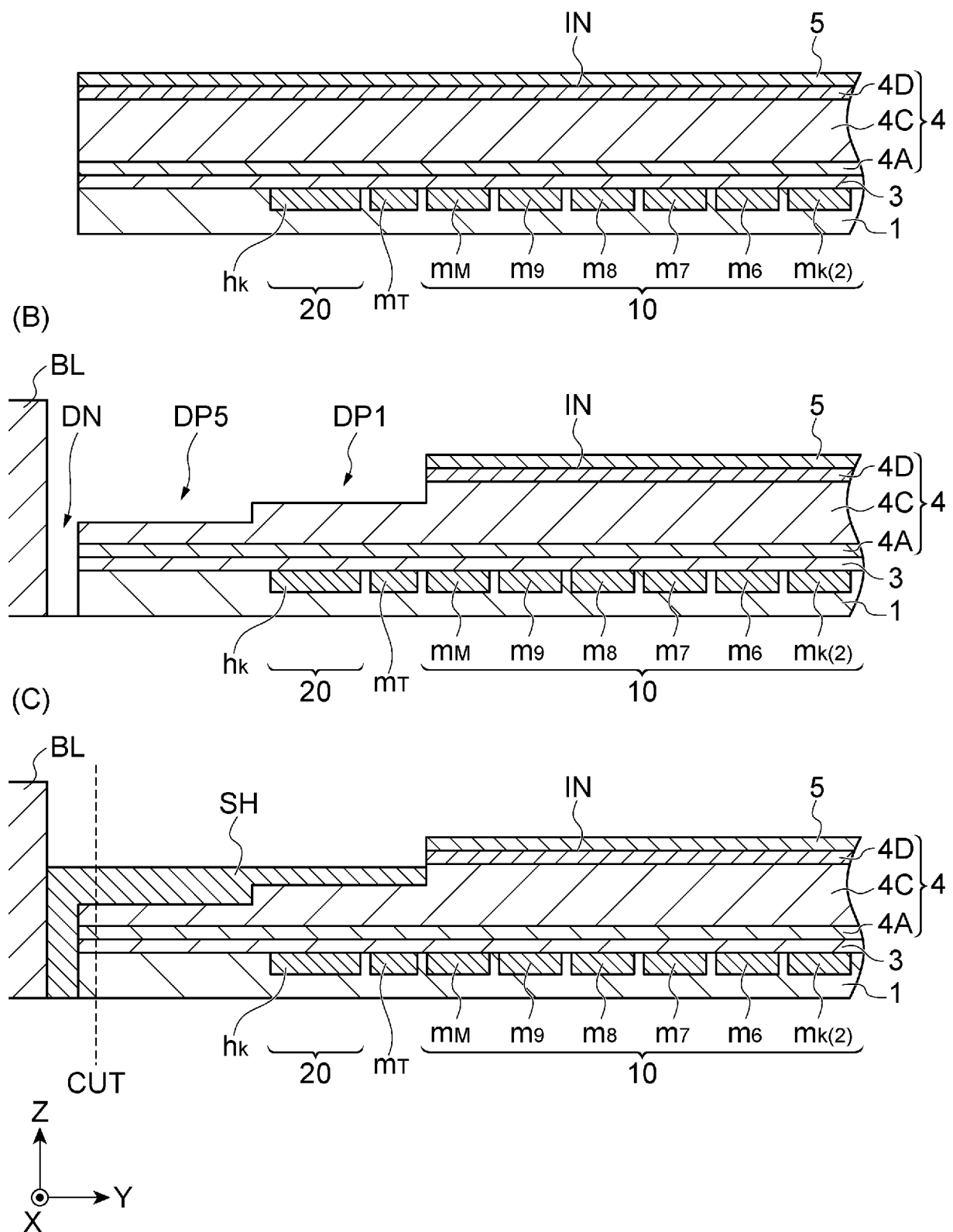
(B)



(C)

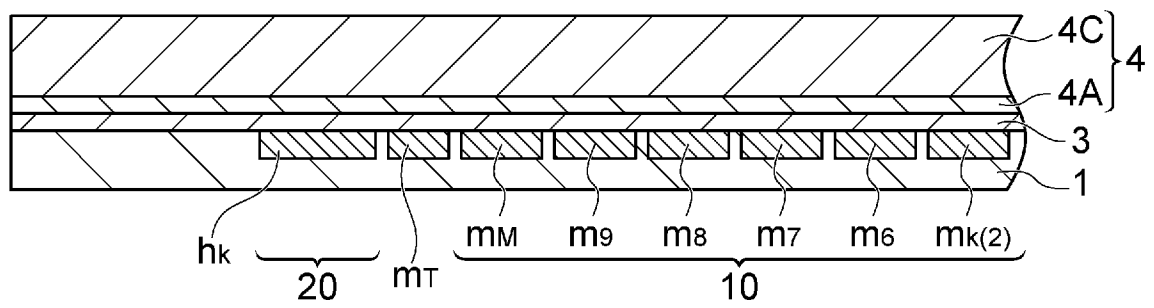


(A)

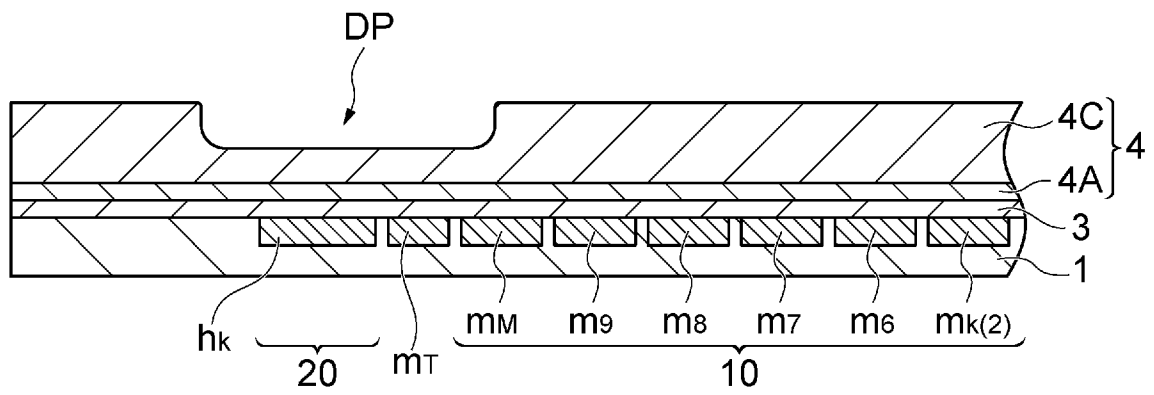


[図10]

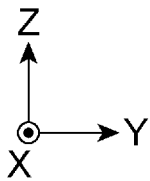
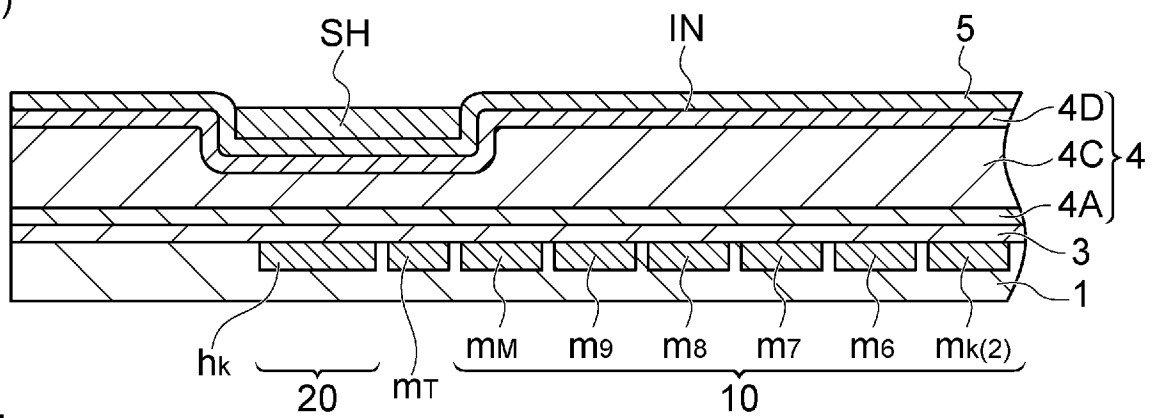
(A)



(B)

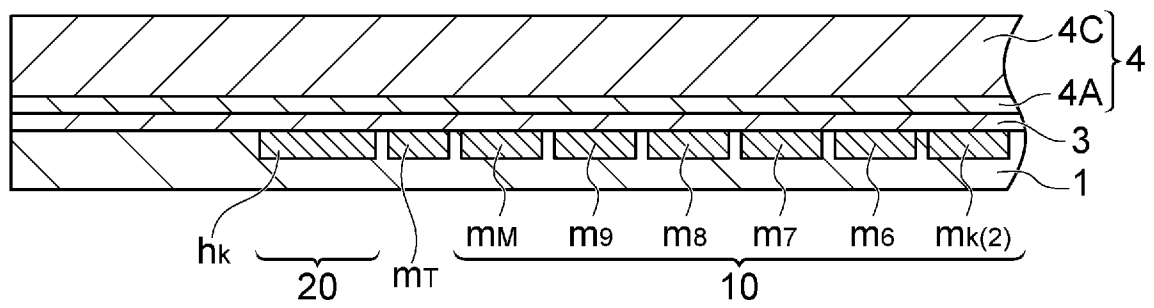


(C)

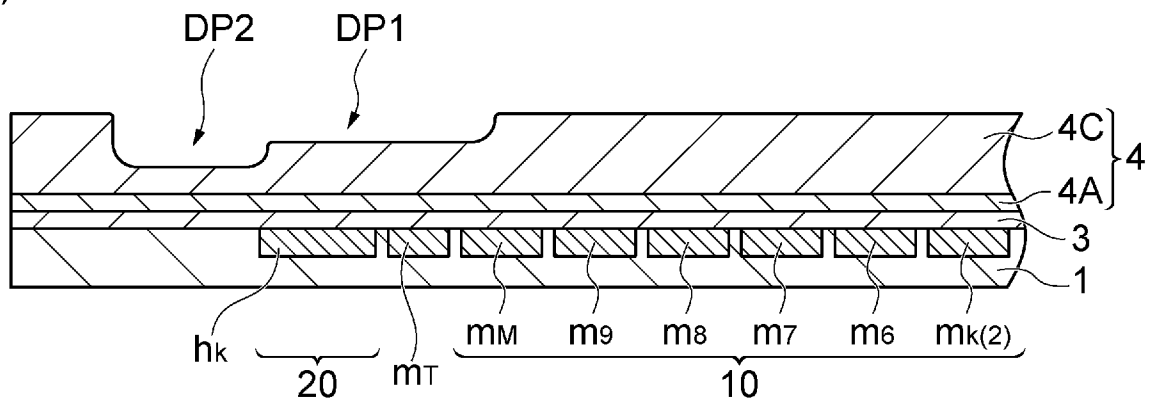


[図11]

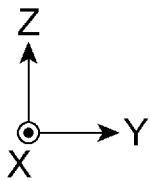
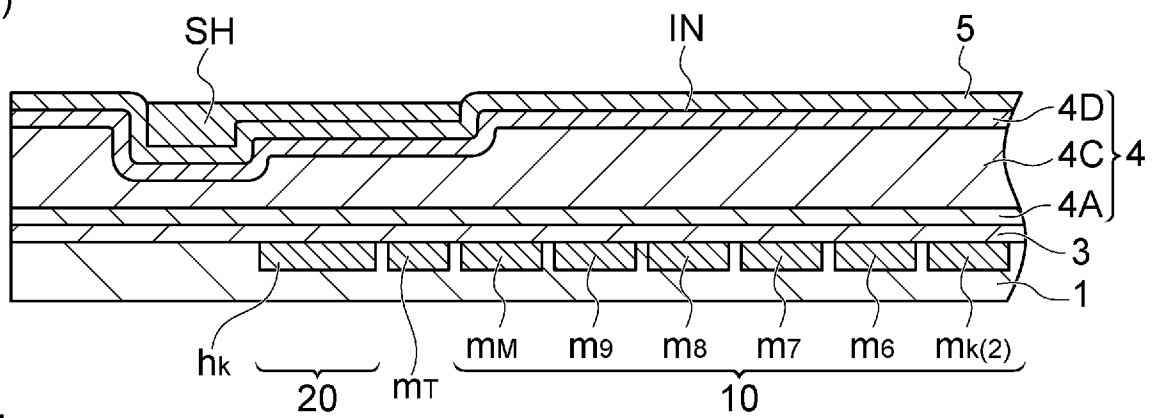
(A)



(B)

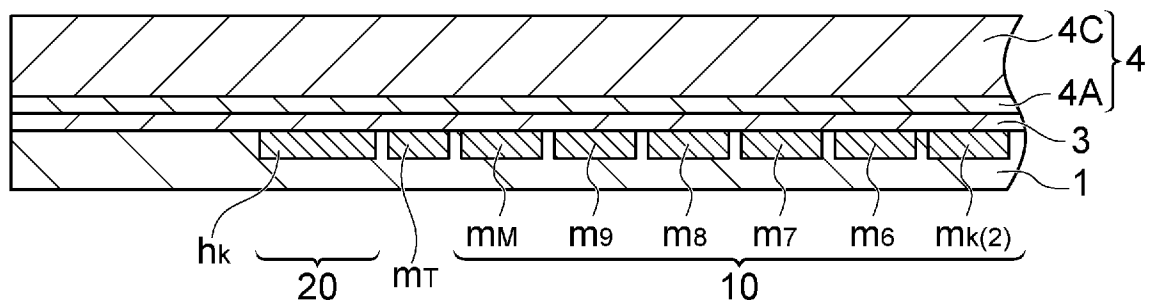


(C)

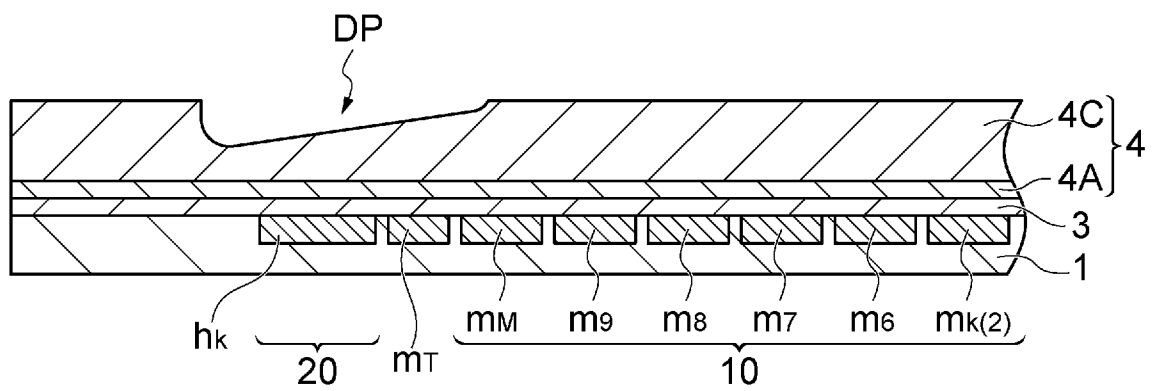


[図12]

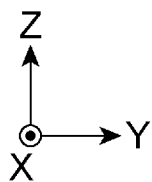
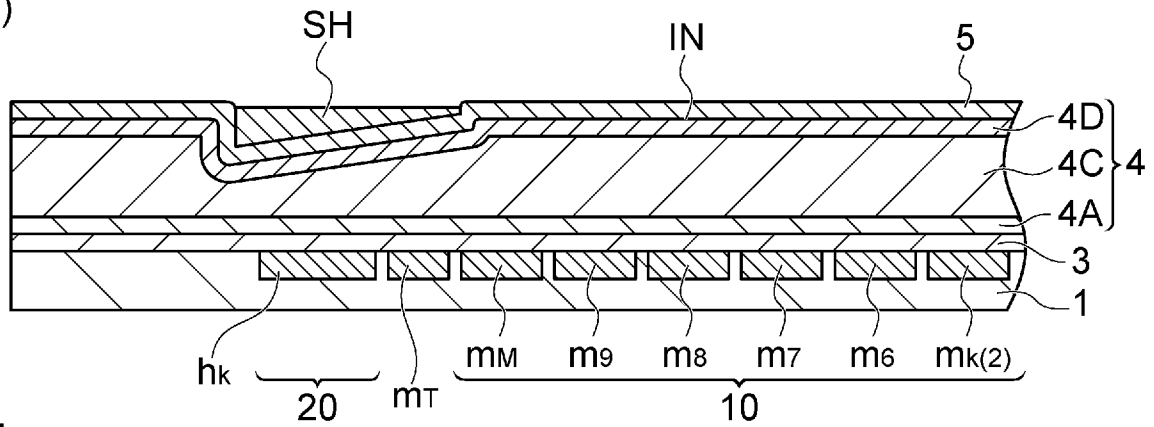
(A)



(B)

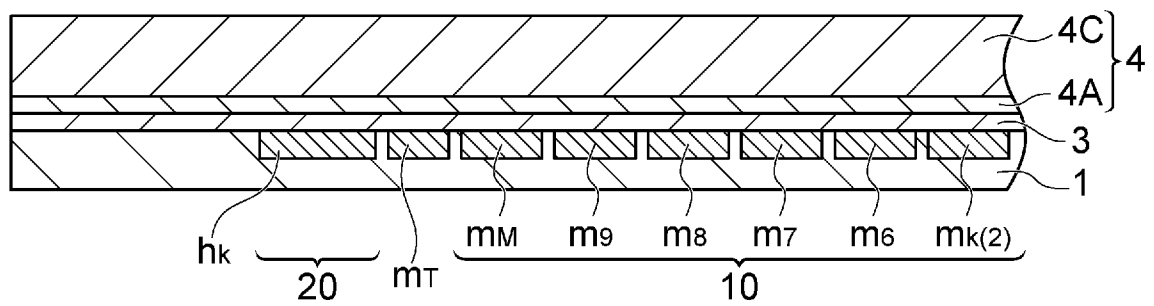


(C)

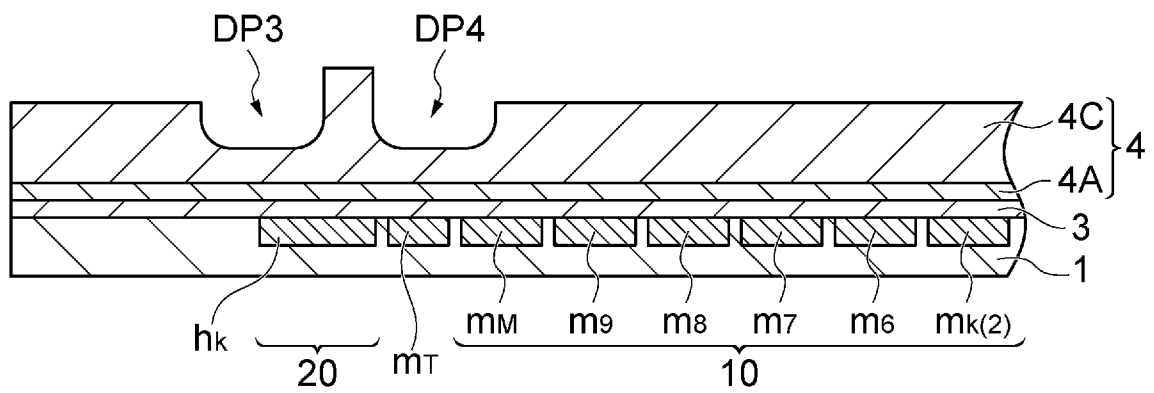


[図13]

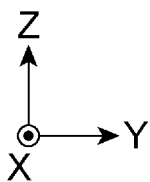
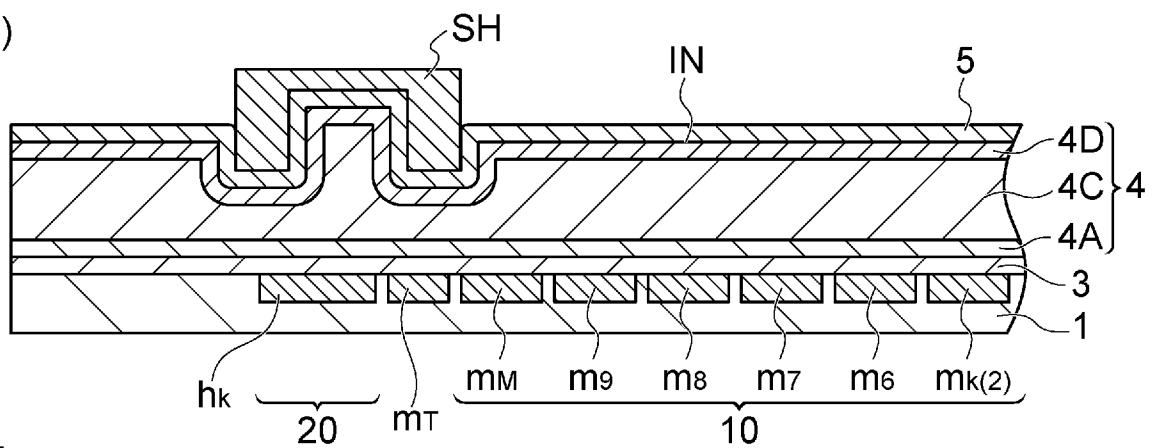
(A)



(B)

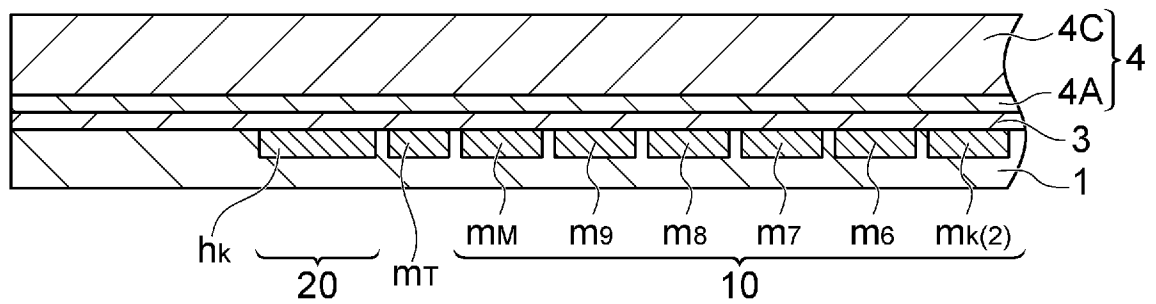


(C)

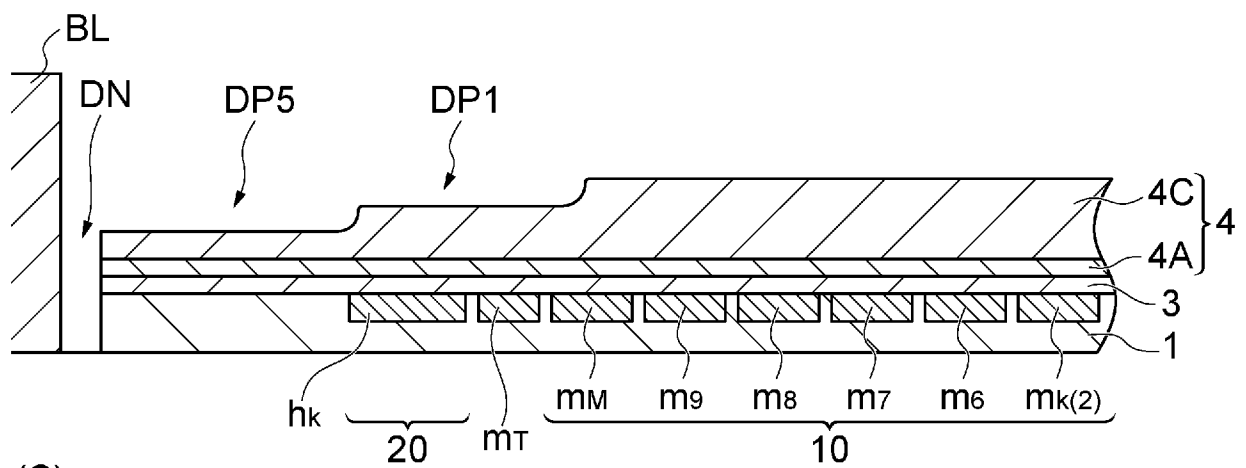


[図14]

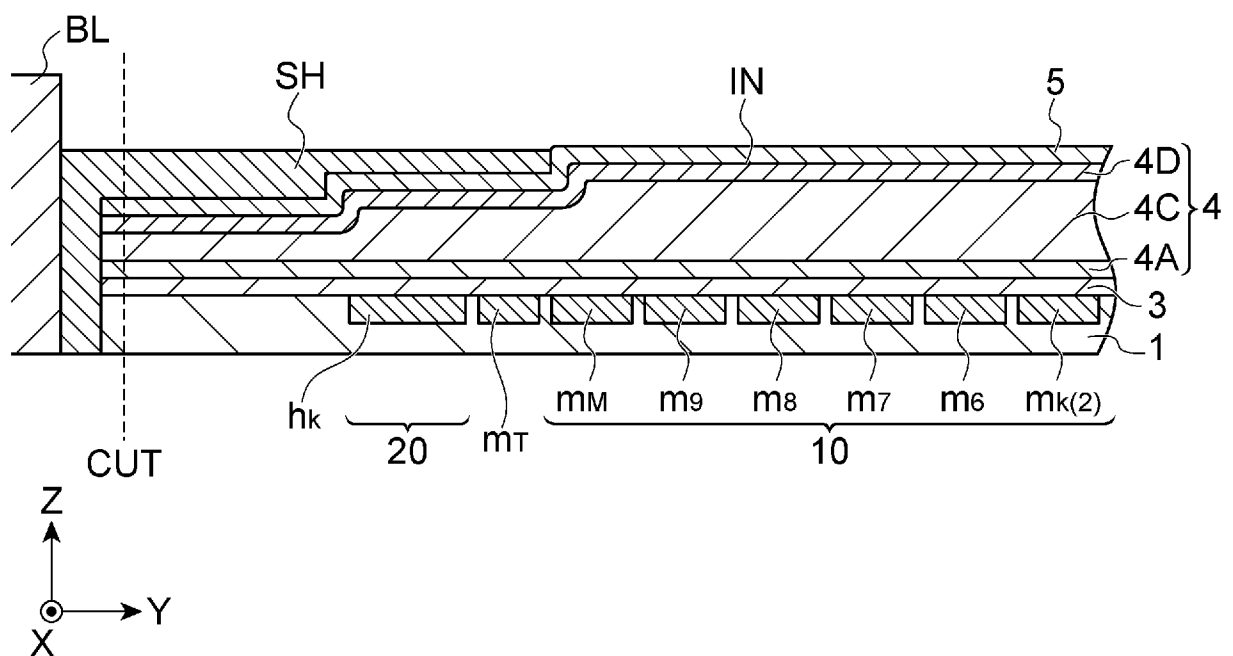
(A)



(B)



(C)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/089085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/14(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L27/14, H01L27/144, H04N5/369

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-031452 A (Mitsubishi Electric Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004), paragraphs [0015] to [0041], [0058] to [0059]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1 2, 4 3, 5-7
Y A	JP 2000-138365 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 16 May 2000 (16.05.2000), paragraphs [0002] to [0004], [0019] to [0030]; fig. 1 to 3 & US 2001/0025915 A1 paragraphs [0005] to [0007], [0035] to [0049]; fig. 1 to 3 & WO 2000/026967 A1 & EP 1146563 A1 & DE 69934436 T2 & AU 6368099 A	2, 4 1, 3, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March 2017 (29.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/089085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-520939 A (KLA-Tencor Corp.), 23 July 2015 (23.07.2015), paragraphs [0025] to [0035], [0045]; fig. 1, 3 & US 2013/0264481 A1 paragraphs [0037] to [0047], [0057]; fig. 1, 3 & US 2016/0290932 A1 & WO 2013/155011 A1 & EP 2837031 A1 & TW 201347159 A & KR 10-2015-0005964 A	2, 4 1, 3, 5-7
A	JP 2009-117454 A (Mitsubishi Electric Corp.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0018] to [0055]; fig. 1 to 10 (Family: none)	1-7
A	JP 2010-080687 A (Fujifilm Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0016] to [0147]; fig. 1 to 11 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L27/14(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L27/14, H01L27/144, H04N5/369

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-031452 A（三菱電機株式会社） 2004.01.29, 段落 [0015] - [0041], [0058] - [0059], [図1] - [図4] (ファミリーなし)	1 2, 4 3, 5-7
Y A	JP 2000-138365 A（浜松ホトニクス株式会社） 2000.05.16, 段落 [0002] - [0004], [0019] - [0030], [図1] - [図3] & US 2001/0025915 A1, 段落 [0005] - [0007], [0035] - [0049],	2, 4 1, 3, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田邊 顕人

5 F

5894

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	図 1-3 & WO 2000/026967 A1 & EP 1146563 A1 & DE 69934436 T2 & AU 6368099 A	
Y A	JP 2015-520939 A (ケーエルエーテンカー コーポレーション) 2015.07.23, 段落 [0025] - [0035], [0045], [図 1], [図 3] & US 2013/0264481 A1, 段落 [0037] - [0047], [0057], 図 1, 3 & US 2016/0290932 A1 & WO 2013/155011 A1 & EP 2837031 A1 & TW 201347159 A & KR 10-2015-0005964 A	2, 4 1, 3, 5-7
A	JP 2009-117454 A (三菱電機株式会社) 2009.05.28, 段落 [0018] - [0055] [図 1] - [図 10] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-080687 A (富士フイルム株式会社) 2010.04.08, 段落 [0016] - [0147], [図 1] - [図 11] (ファミリーなし)	1-7