

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6136663号
(P6136663)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.

H01L 27/146 (2006.01)
H04N 5/369 (2011.01)

F 1

H01L 27/14 A
H01L 27/14 E
H04N 5/335 690

請求項の数 17 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2013-140398 (P2013-140398)
 (22) 出願日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 (65) 公開番号 特開2015-15332 (P2015-15332A)
 (43) 公開日 平成27年1月22日 (2015.1.22)
 審査請求日 平成28年1月28日 (2016.1.28)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 110001357
 特許業務法人つばさ国際特許事務所
 (72) 発明者 定榮 正大
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 審査官 加藤 俊哉

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、並びに電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 または 2 以上の第 1 光電変換部と、
 前記第 1 光電変換部に対向する位置に設けられ、パターニングされた有機層を含むと共に最初に光が入射する第 2 光電変換部と、

前記有機層の光入射面を覆う紫外線防止膜とを備え、

前記第 2 光電変換部は、前記紫外線防止膜と前記有機層との間の上部電極と、前記上部電極に前記有機層を間にて対向する下部電極とを含み、

前記紫外線防止膜、前記上部電極および前記有機層の平面形状が同一である
 固体撮像素子。

10

【請求項 2】

前記紫外線防止膜の厚みは、10 nm ~ 500 nm である
 請求項 1 に記載の固体撮像素子。

【請求項 3】

前記紫外線防止膜に開口が設けられている
 請求項 1 または請求項 2 に記載の固体撮像素子。

【請求項 4】

前記紫外線防止膜は、波長 400 nm 以下の光の少なくとも一部を吸収する
 請求項 1 ないし請求項 3 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 5】

20

前記紫外線防止膜の波長 400 nm 以下の光に対する透過率は 80% 以下である
請求項 4 に記載の固体撮像素子。

【請求項 6】

前記紫外線防止膜は、可視光を透過する
請求項 1 ないし請求項 5 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 7】

前記紫外線防止膜の可視光に対する透過率は 80% 以上である
請求項 6 に記載の固体撮像素子。

【請求項 8】

前記紫外線防止膜の応力の絶対値は 500 MPa 以下である
請求項 1 ないし請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。 10

【請求項 9】

前記紫外線防止膜は、窒化シリコン、酸化シリコン、酸窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化バナジウムおよび酸化クロムのうち少なくともいずれか一つを含む

請求項 1 ないし請求項 8 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 10】

基板を有し、
前記第 2 光電変換部は前記基板上に設けられている
請求項 1 ないし請求項 9 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。 20

【請求項 11】

前記基板の内部の、前記第 2 光電変換部と平面視で重なる位置に前記第 1 光電変換部を有する

請求項 10 に記載の固体撮像素子。

【請求項 12】

前記紫外線防止膜は、波長 400 nm 以下の光の少なくとも一部を反射する
請求項 1 ないし請求項 3 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 13】

前記有機層は、第 1 導電型半導体および第 2 導電型半導体を含み、
前記上部電極および下部電極の一方は前記第 1 導電型半導体、他方は前記第 2 導電型半導体にそれぞれ接している
請求項 1 ないし請求項 12 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。 30

【請求項 14】

前記第 2 光電変換部は特定の波長域の光を吸収する
請求項 1 ないし請求項 13 のうちいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。

【請求項 15】

前記第 2 光電変換部は前記特定の波長域以外の光に対して 70% 以上の透過率を有する
請求項 14 に記載の固体撮像素子。

【請求項 16】

固体撮像素子を有し、
前記固体撮像素子は、
1 または 2 以上の第 1 光電変換部と、
前記第 1 光電変換部に対向する位置に設けられ、パターニングされた有機層を含むと共に最初に光が入射する第 2 光電変換部と、

前記有機層の光入射面を覆う紫外線防止膜とを備え、

前記第 2 光電変換部は、前記紫外線防止膜と前記有機層との間の上部電極と、前記上部電極に前記有機層を間にして対向する下部電極とを含み、

前記紫外線防止膜、前記上部電極および前記有機層の平面形状が同一である
電子機器。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

1または2以上の第1光電変換部に対向する位置に下部電極を形成した後、前記下部電極上に有機層および透明導電膜をこの順に成膜し、

前記有機層の光入射面を紫外線防止膜で覆った後、前記紫外線防止膜上にレジストを形成し、

前記レジストを用いて、前記紫外線防止膜とともに、前記透明導電膜および前記有機層をパターニングして第2光電変換部を形成する

固体撮像素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本技術は、互いに異なる波長の光を吸収する複数の光電変換部を有する固体撮像素子およびその製造方法、並びに固体撮像素子を有する電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

20

C C D (Charge Coupled Device) イメージセンサおよびC M O S (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサ等の固体撮像装置では、画素サイズを縮小するにつれて単位画素(固体撮像素子)に入射するフォトン数が減少し、S / N 比が低下する。画素は、例えばペイヤー配列等に代表されるように、カラーフィルタを用いて赤、緑および青の各色に分けられ、同一平面に配置される。この方法では、例えば緑、青の波長の光は赤の画素(カラーフィルタ)を透過できないため、光の損失が生じ、感度が低下する。また、赤、緑および青の画素間で補間処理を行って色信号を作るため、偽色が生じる虞がある。

【0003】

そこで、3つの光電変換部を積層させて1つの画素で3色の光電変換信号を得る方法が提案されている。例えば、3つの光電変換部のうちの1つ(例えば緑色光に対応する光電変換部)はシリコン基板上、即ち、シリコン基板の外側に配置し、残りの2つ(例えば赤色光、青色光に対応する光電変換部)はシリコン基板の内部に設ける(例えば、特許文献1参照)。シリコン基板の外側の光電変換部は有機材料を含む光電変換層を有するものであり、この光電変換層が一対の電極の間に設けられている。一方、シリコン基板の内部の光電変換部はフォトダイオード(Photo Diode)により構成される。

30

【0004】

また、3つの光電変換部がそれぞれ有機材料を含む光電変換層を有しており、これら3つの光電変換部を全て基板上に配置する方法も提案されている(例えば、特許文献2参照)。この撮像素子では、信号を読み出すためのT F T (Thin Film Transistor) がそれぞれの光電変換部に設けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-29337号公報

【特許文献2】特開2012-160619号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年では、上記のような有機材料を含む光電変換部の大きさを精確に制御して、画素を微細化することが望まれている。

【0007】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、画素の微細化が可能な固体撮像素子およびその製造方法、並びにこの固体撮像素子を備えた電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本技術による固体撮像素子は、1または2以上の第1光電変換部と、第1光電変換部に対向する位置に設けられ、有機層を含むと共に最初に光が入射する第2光電変換部と、有機層の光入射面を覆う紫外線防止膜とを備えたものである。

【0009】

本技術の固体撮像素子では、有機層の光入射面が紫外線防止膜により覆われている。このため、例えば、有機層を形成する際にプラズマ照射を行っても、これによって生じる紫外線が、有機層への到達前に遮られる。従って、ドライエッチングにより有機層をパターニングしても、紫外線による有機層の劣化が抑えられる。

【0010】

本技術による電子機器は、上記本技術の固体撮像素子を有するものである。

【0011】

本技術による固体撮像素子の製造方法は、上記本技術の固体撮像素子の製造方法であり、1または2以上の第1光電変換部に対向する位置に、有機層を成膜することと、有機層の光入射面を紫外線防止膜で覆った後、有機層をパターニングして第2光電変換部を設けることとを含むものである。

【発明の効果】**【0012】**

本技術の固体撮像素子およびその製造方法、並びに電子機器によれば、紫外線防止膜を設けるようにしたので、有機層をパターニングする際に、例えばドライエッチング等の微細加工可能な方法を用いることができる。よって、画素の微細化が可能となる。

【図面の簡単な説明】**【0013】**

【図1】本技術の第1の実施の形態に係る撮像素子の概略構成を表す断面図である。

【図2A】図1に示した無機光電変換部の一構成例を表す断面図である。

【図2B】図2Aに示した無機光電変換部の断面とは異なる断面を表す図である。

【図3】図1に示した緑用蓄電層の構成について説明するための断面図である。

【図4】図1に示した紫外線吸収膜の吸収特性の一例を表す図である。

【図5】図1に示した有機光電変換部の端部を表す断面図である。

【図6A】図1に示した撮像素子の製造工程の一例を表す断面図である。

【図6B】図6Aに続く工程を表す断面図である。

【図7】図6Bに続く工程を表す断面図である。

【図8】図7に続く工程を表す断面図である。

【図9】図8に続く工程を表す断面図である。

【図10A】図9に続く工程を表す断面図である。

【図10B】図10Aに続く工程を表す断面図である。

【図10C】図10Bに続く工程を表す断面図である。

【図10D】図10Cに続く工程を表す断面図である。

【図11】図1に示した撮像素子の動作について説明するための断面図である。

【図12】図1に示した撮像素子の動作について説明するための模式図である。

【図13A】比較例に係る撮像素子の製造工程を表す断面図である。

【図13B】図13Aに続く工程を表す断面図である。

【図14】変形例1に係る撮像素子の構成を表す断面図である。

【図15】変形例2に係る撮像素子の構成を表す断面図である。

【図16】変形例3に係る撮像素子の構成を表す断面図である。

【図17】本技術の第2の実施の形態に係る撮像素子の構成を表す断面図である。

【図18】図1に示した撮像素子を用いた撮像装置の全体構成を表す模式図である。

【図19】図18に示した撮像装置を適用した電子機器の概略構成を表す図である。

【発明を実施するための形態】**【0014】**

10

20

30

40

50

以下、本技術の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

- 1 . 第 1 の実施の形態 (摄像素子 : 紫外線吸収膜が有機光電変換膜を覆う例)
- 2 . 変形例 1 (複数の有機光電変換部を有する例)
- 3 . 変形例 2 (下部電極側からホールを信号電荷として取り出す例)
- 4 . 変形例 3 (上部電極側から電子またはホールを信号電荷として取り出す例)
- 5 . 第 2 の実施の形態 (摄像素子 : 紫外線反射膜が有機光電変換膜を覆う例)
- 6 . 適用例 (摄像装置)

【 0 0 1 5 】

< 第 1 実施の形態 >

10

[摄像素子 1 0 の構成]

図 1 は、本技術の一実施の形態に係る固体撮像素子 (摄像素子 1 0) の断面構成を表したものである。撮像素子 1 0 は、例えば C C D イメージセンサまたは C M O S イメージセンサなどの撮像装置 (例えば、後述の図 18 の撮像装置 1) において 1 つの画素 (例えば後述の図 18 の画素 P) を構成するものである。この撮像素子 1 0 は所謂、裏面照射型の撮像素子であり、半導体基板 1 1 の受光面 (面 S 1) とは反対側の面 (面 S 2) に多層配線層 5 1 が設けられている。

【 0 0 1 6 】

撮像素子 1 0 は無機光電変換部 1 1 B , 1 1 R (第 1 光電変換部) と有機光電変換部 1 1 G (第 2 光電変換部) とを有しており、これらが互いに対向して縦方向 (光路) に積み重ねられている。無機光電変換部 1 1 B , 1 1 R は半導体基板 1 1 の内部に、有機光電変換部 1 1 G は半導体基板 1 1 の面 S 1 上にそれぞれ設けられている。即ち、撮像素子 1 0 では、無機光電変換部 1 1 B , 1 1 R および有機光電変換部 1 1 G のうち、有機光電変換部 1 1 G に最初に光が入射するようになっている。有機光電変換部 1 1 G は一対の電極 (上部電極 1 7 および下部電極 1 4) の間に有機光電変換層 1 6 (有機層) を有するものであり、上部電極 1 7 から有機光電変換層 1 6 に光が入射する。このような有機光電変換部 1 1 G と無機光電変換部 1 1 B , 1 1 R とでは、互いに異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行うため、カラーフィルタを設けずに、1 つの撮像素子 1 0 で複数種類の色信号を取得することができる。無機光電変換部 1 1 R では赤色 (例えば、波長 6 2 0 n m ~ 7 5 0 n m) 、無機光電変換部 1 1 B では青色 (例えば、波長 4 5 0 n m ~ 4 9 5 n m) 、有機光電変換部 1 1 G では緑色 (例えば、波長 4 9 5 n m ~ 5 7 0 n m) の色信号がそれぞれ取得されるようになっている。

20

【 0 0 1 7 】

半導体基板 1 1 の面 S 2 近傍には例え p 型半導体ウェル領域 (図示せず) が設けられている。この半導体基板 1 1 の面 S 2 近傍には、有機光電変換部 1 1 G 、無機光電変換部 1 1 B , 1 1 R それぞれに対応する複数の画素トランジスタ (後述の転送トランジスタ T r 1 , T r 2 , T r 3) も配置されている。転送トランジスタ T r 1 , T r 2 , T r 3 は、それぞれゲート電極 T G 1 , T G 2 , T G 3 を有している。転送トランジスタ T r 1 は有機光電変換部 1 1 G で発生した緑色に対応する信号電荷を、転送トランジスタ T r 2 は無機光電変換部 1 1 B で発生した青色に対応する信号電荷を、転送トランジスタ T r 3 は無機光電変換部 1 1 R で発生した赤色に対応する信号電荷をそれぞれ例えれば垂直信号線 L sig (後述の図 18) に転送するものである。信号電荷は、光電変換によって生じる電子およびホールのどちらであってもよいが、以下では、電子を信号電荷として読み出す場合 (n 型半導体領域を光電変換層とする場合) を例に挙げて説明する。

30

【 0 0 1 8 】

半導体基板 1 1 の面 S 2 近傍には、上記転送トランジスタ T r 1 , T r 2 , T r 3 と共に例え、リセットトランジスタ、增幅トランジスタおよび選択トランジスタ等が設けられている。このようなトランジスタは例え MOS E F T (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) であり、光電変換部 (有機光電変換部 1 1 G 、無機光電変換部 1 1 B , 1 1 R) 每に回路を構成する。各回路は、例え転送トランジスタ、リセット

40

50

トランジスタおよび増幅トランジスタを含む3トランジスタ構成であってもよく、あるいはこれに選択トランジスタが加わった4トランジスタ構成であってもよい。転送トランジスタ以外のトランジスタは、光電変換部間または画素間で共有することも可能である。

【0019】

半導体基板11は例えばn型のシリコン(Si)層により構成されており、その内部には上述の無機光電変換部11B, 11Rと共に緑用蓄電層110Gが設けられている。

【0020】

無機光電変換部11B, 11Rは、pn接合を有するフォトダイオードであり、半導体基板11の面S1側から、例えば無機光電変換部11Bおよび無機光電変換部11Rの順に設けられている。

10

【0021】

図2A, 図2Bは無機光電変換部11B, 11Rの詳細な構成を表したものである。無機光電変換部11Bは、ホール蓄積層となるp型半導体領域(以下、単にp型領域という、n型についても同様。)111pと電子蓄積層となるn型光電変換層(n型領域)111nとを含んで構成されている。図中、「p」「n」に上付きで記した「+(プラス)」は、p型またはn型の不純物濃度が高いことを表している。p型領域111pおよびn型光電変換層111nは、半導体基板11の面S1近傍の所定の領域に面S1の水平方向に設けられると共に、少なくともその一部は屈曲して面S1と垂直方向に延在している。半導体基板11の面S2近傍には青色用の転送トランジスタTr2のフローティングディフュージョン(FD113)が設けられ(図2B)、このn型領域のFD113にn型光電変換層111nが接続されている。p型領域111pおよびn型光電変換層111nと半導体基板11の面S2との間にはp型領域113p(ホール蓄積層)が設けられている。p型領域111pは半導体基板11の面S1近傍のp型半導体ウェル領域(図示せず)に接続されている。

20

【0022】

無機光電変換部11Rは例えば半導体基板11の厚み方向(面S1, S2と垂直方向)にp-n-pの積層構造を有するものであり、p型領域112p1とp型領域112p2(ホール蓄積層)との間にn型光電変換層112n(電子蓄積層)が設けられている。このn型光電変換層112nの少なくとも一部は屈曲して半導体基板11の面S1と垂直方向に延在している。半導体基板11の面S2近傍には赤色用の転送トランジスタTr3のフローティングディフュージョン(FD114)が設けられ、このn型領域のFD114にn型光電変換層112nが接続されている。

30

【0023】

図3は、緑用蓄電層110Gの構成を表したものである。緑用蓄電層110Gは電子蓄積層となるn型領域115nを含んでおり、このn型領域115nは導電性プラグ120a1に接続されている。導電性プラグ120a1は半導体基板11に埋設されており、有機光電変換部11Gと緑用蓄電層110Gとの間の信号電荷(電子)の伝送経路として機能する。即ち、下部電極14から導電性プラグ120a1を介して伝送される電子が緑用蓄電層110Gに蓄積されるようになっている。半導体基板11の面S2近傍には緑色用の転送トランジスタTr1のフローティングディフュージョン(FD116)が設けられ、このFD116にn型領域115nが接続されている。n型領域115nと半導体基板11の面S2との間にはp型領域115p(ホール蓄積層)が設けられている。

40

【0024】

導電性プラグ120a1は例えば導電型の半導体層により構成され、半導体基板11に埋め込み形成されている。導電性プラグ120a1は電子の伝送経路となるのでn型半導体によりそれぞれ構成することが好ましい。あるいは、貫通ビアに例えばタンゲステン等の導電材料を埋設して導電性プラグ120a1を構成するようにしてもよい。このような導電性プラグ120a1では、これらとシリコンとの短絡を抑えるため、酸化シリコン(SiO₂)または窒化シリコン(SiN)等の絶縁膜でビアの側面を覆っておくことが好ましい。

50

【0025】

多層配線層51は半導体基板11の面S2に接して設けられている(図1)。この多層配線層51は層間絶縁膜52を介して複数の配線51aを有するものである。多層配線層51は例えば、シリコンからなる支持基板53に貼り合わされており、支持基板53と半導体基板11との間に多層配線層51が配置される。

【0026】

有機光電変換部11Gは有機半導体材料からなる有機光電変換層16により、選択的な波長域の光(ここでは緑色光)を吸収して、電子・ホール対を発生させる光電変換素子である。有機光電変換部11G上には、保護膜19および平坦化層20を間にしてオンチップレンズ21が設けられており、このオンチップレンズ21を介して有機光電変換部11Gに光が入射する。有機光電変換部11Gで発生した信号電荷(電子)は下部電極14により取り出され、ホールは上部電極17を介して排出される。

10

【0027】

有機光電変換部11Gは受光面となる半導体基板11の面S1上に、層間絶縁層12を間にして形成されている。このように、多層配線層51が設けられた半導体基板11の面S2と反対側の面S1に有機光電変換部11Gを設けて裏面照射型とすることにより、3つの光電変換部(有機光電変換部11Gおよび無機光電変換部11B, 11R)間の感度の違いを小さくすることが可能となる。詳細には、半導体基板11の面S1上の有機光電変換部11Gと半導体基板11の内部の無機光電変換部11B, 11Rとの間に、多層配線層51が設けられていないので、同一画素内の有機光電変換部11Gと無機光電変換部11B, 11Rとの間の距離が狭まる。従って、オンチップレンズ21のF値に依存して生じる各色間の感度のばらつきが軽減される。

20

【0028】

層間絶縁層12は半導体基板11(シリコン層110)の界面準位を低減すると共にシリコン層110との界面からの暗電流の発生を抑制する。このような層間絶縁層12には界面準位の低い絶縁材料を用いることが好ましく、例えばハフニウム酸化膜(HfO₂)と酸化シリコン膜(SiO₂)との積層膜により構成されている。層間絶縁膜12には、導電性プラグ120a1と対向する領域に貫通孔が設けられ、この貫通孔に導電性プラグ120a2が埋設されている。導電性プラグ120a2は、遮光機能を有していることが好ましく、例えばバリアメタルとなるチタン(Ti)と窒化チタン(TiN)との積層膜およびタンゲステンにより導電性プラグ120a2を構成するようにしてもよい。

30

【0029】

層間絶縁層12上には、有機光電変換部11Gの下部電極14が設けられている。この下部電極14は無機光電変換部11B, 11Rの受光面と正対、即ち無機光電変換部11B, 11Rの直上に設けられており、光透過性の導電材料、例えばITO(Indium-Tin-Oxide)により構成される。下部電極14は、例えば酸化スズ(SnO₂)系材料または酸化亜鉛(ZnO)系材料により構成するようにしてもよい。酸化スズ系材料とは酸化スズにドーパントを添加したものであり、酸化亜鉛系材料とは例えば、酸化亜鉛にドーパントとしてアルミニウム(A1)を添加したアルミニウム亜鉛酸化物(AZO), 酸化亜鉛にドーパントとしてガリウム(Ga)を添加したガリウム亜鉛酸化物(GZO)および酸化亜鉛にドーパントとしてインジウム(In)を添加したインジウム亜鉛酸化物(IZO)等である。この他、IGZO, CuI, InSbO₄, ZnMgO, CuInO₂, MgIn₂O₄, CdOおよびZnSnO₃等を用いることも可能である。

40

【0030】

上述のように、撮像素子10では下部電極14から信号電荷の取り出しがなされるので、この撮像素子10を画素として用いた撮像装置(例えば後述の図18の撮像装置1)では、下部電極14は画素間絶縁膜15により画素毎に分離される。画素間絶縁膜15は、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン(SiON)等のうちの1種よりなる単層膜、あるいは、これらのうちの2種以上よりなる積層膜により構成されている。この画素間絶縁膜15により、各画素の下部電極14が電気的に分離される。画素間

50

絶縁膜 15 の表面は、例えば下部電極 14 の表面と略同じ位置で配置されており、平坦化されている。

【 0 0 3 1 】

画素間絶縁膜 15 には配線 13a が埋設されており、この配線 13a の一方は、導電性プラグ 120a2、他方は下部電極 14 に電気的に接続されている。即ち、下部電極 14 から取り出された電子は、配線 13a および導電性プラグ 120a1, 120a2 を介して緑用蓄電層 110G に蓄積される。配線 13a は、例えば、タングステン (W), チタン (Ti), 窒化チタン (TiN) またはアルミニウム (Al) 等により構成されている。導電性プラグ 120a2 と同様に、配線 13a は遮光性を有することが好ましく、例えば、チタンと窒化チタンとの積層膜およびタングステンにより構成される。

10

【 0 0 3 2 】

有機光電変換層 16 は、特定の波長域の光（緑色光）を光電変換し、それ以外の他の波長域の光を透過する有機半導体により構成されている。有機光電変換層 16 の構成材料は、この他の波長域の光に対して 70% 以上の透過率を有することが好ましい。有機光電変換層 16 は下部電極 14 と同様に、画素毎に分離されている。平面視で、有機光電変換層 16 は例えば下部電極 14 の周囲に拡幅している。

【 0 0 3 3 】

有機光電変換層 16 には n 型半導体 16N および p 型半導体 16P が共に含まれていることが好ましい。有機光電変換層 16 には、例えば n 型半導体 16N と p 型半導体 16P との混合層（共蒸着層 16PN）が含まれている。n 型半導体 16N および p 型半導体 16P を両方含んでいることにより、pn 接合面が生じ、所謂 pin バルクヘテロ構造が形成される。従って、有機光電変換層 16 内で pn 接合面が増加し、光電変換効率をより向上させることができる。

20

【 0 0 3 4 】

下部電極 14 には n 型半導体 16N、上部電極 17 には p 型半導体層 16P がそれぞれ接していることが好ましい。このように有機光電変換層 16 を構成することにより、共蒸着層 16PN で生じた電子・ホール対のうち、電子は n 型半導体 16N を介して下部電極 14 に、ホールは p 型半導体層 16P を介して上部電極 17 に移動する。従って、信号電荷が移動し易くなり、光電変換効率が向上する。下部電極 14 に p 型半導体層 16P、上部電極 17 に n 型半導体 16N がそれぞれ接するようにしてもよい。このとき、共蒸着層 16PN で生じた電子・ホール対のうち、電子は n 型半導体 16N を介して上部電極 17 に、ホールは p 型半導体層 16P を介して下部電極 14 に移動する。有機光電変換層 16 は、n 型半導体 16N および p 型半導体 16P が含まれていれば、n 型半導体層 16N と p 型半導体層 16P とを積層させて構成するようにしてもよい。あるいは、n 型半導体層 16N および p 型半導体層 16P のうち、どちらか一方のみを用いて有機光電変換層 16 を構成することも可能である。下部電極 14 と n 型半導体 16Nとの間に p 型ブロッキング層（図示せず）、上部電極 17 と p 型半導体 16P との間に n 型ブロッキング層（図示せず）をそれぞれ設けることが好ましい。p 型ブロッキング層は下部電極 14 からホールが、n 型ブロッキング層は上部電極 17 から電子がそれぞれ注入されて暗電流が発生するのを抑えるために設けられる。下部電極 14 の凹凸をなだらかにするための下引き膜（図示せず）、上部電極 17 を形成する際の劣化を抑制するためのバッファ膜（図示せず）および上部電極 17 の仕事関数を調整して暗電流の発生を抑制するための仕事関数調整膜（図示せず）等を設けるようにしてもよい。

30

【 0 0 3 5 】

n 型半導体 16N および p 型半導体 16P には、例えばキナクリドン誘導体、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、ペリレン誘導体およびフルオランテン誘導体のいずれかを用いることが好ましい。n 型半導体 16N および p 型半導体 16P としてフェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体またはその誘導体等を用いることも可能である。金属錯体色素、シアニン

40

50

系色素、メロシアニン系色素、フェニルキサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、ロダシアニン系色素、キサンテン系色素、大環状アザアレン系色素、アズレン系色素、ナフトキノンまたはアントラキノン系色素を用いてもよい。金属錯体色素としては、ジチオール金属錯体系色素、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素およびルテニウム錯体色素を用いることが好ましく、中でもルテニウム錯体色素が特に好ましい。¹⁰ n型半導体16Nおよびp型半導体16Pを、アントラセンまたはピレン等の縮合多環芳香族、あるいは芳香環または複素環化合物が縮合した鎖状化合物により構成することも可能である。スクアリリウム基およびクロコニツクメチン基を結合鎖としてキノリン、ベンゾチアゾールまたはベンゾオキサゾール等の含窒素複素環を二以上結合させた化合物、または、スクアリリウム基およびクロコニツクメチン基により結合したシアニン系類似の色素等を用いるようにしてもよい。

【0036】

上部電極17は、有機光電変換層16を間にして下部電極14に対向しており、その平面形状は有機光電変換層16の平面形状と略同じである。有機光電変換層16のうち、この上部電極17との対向面が光入射面となる。上部電極17は、下部電極14と同様に光透過性の導電材料により構成されている。

【0037】

本実施の形態では、この有機光電変換部11Gの上部電極17上に紫外線吸収膜18が設けられている。即ち、有機光電変換層16の光入射面は紫外線吸収膜18により覆われている。詳細は後述するが、これにより、有機光電変換層16をパターニングする際に、²⁰ 例えばプラズマ照射等を行うことが可能となり、有機光電変換層16の形状を精確に制御し易くなる。よって、撮像素子10により構成された画素の微細化を行うことが可能となる。

【0038】

紫外線吸収膜18は、撮像素子1を形成する際に生じる紫外線が有機光電変換層16に到達するのを防ぐためのものであり、例えば波長400nm以下の光を吸収する。

【0039】

図4は、紫外線吸収膜18の光吸収特性の一例を表したものである。このように、紫外線吸収膜18では、波長400nm以下の光の透過率が約80%以下であることが好ましい。紫外線吸収膜18は、波長400nm以下の波長域の光全てを吸収してもよく、あるいはその一部の波長域の光を吸収してもよい。例えば90%以上の可視光は紫外線吸収膜18を透過して、有機光電変換部11Gおよび無機光電変換部11B、11Rに達するようになっている。紫外線吸収膜18の可視光に対する透過率は80%以上であることが好ましい。紫外線吸収膜18には、例えば、窒化シリコン(SiN)、酸化シリコン(SiO)、酸窒化シリコン(SiON)、酸化アルミニウム(AlO)および窒化アルミニウム(AlN)等を用いることができる。紫外線吸収膜18は、これらの単層膜によって構成するようにしてもよく、あるいは、2種類以上の膜を積層させて構成するようにしてもよい。紫外線吸収膜18には、波長400nm以下の光を一部反射するようなものを用いるようにしてもよく、例えば紫外線吸収膜18に酸化チタン(TiO)、酸化バナジウム(VO)および酸化クロム(CrO)等の金属酸化物を用いるようにしてもよい。紫外線吸収膜18の膜厚は例えば、10nm~500nmである。³⁰

【0040】

有機光電変換層16への負荷により膜剥がれ等が生じるのを抑えるため、紫外線吸収膜18の応力は小さいことが好ましい。紫外線吸収膜18の応力は、引張応力、圧縮応力のどちらであってもよいが、その絶対値が例えば500MPa以下であることが好ましい。紫外線吸収膜18に開口等を設けることにより応力を緩和するようにしてもよい。

【0041】

このような紫外線吸収膜18の平面形状は、上部電極17および有機光電変換層16の平面形状と略同じである。即ち、紫外線吸収膜18、上部電極17および有機光電変換層16の端部は、略揃っている。⁴⁰

【0042】

図5に示したように、紫外線吸収膜18、上部電極17および有機光電変換層16の端部の位置は互いにずれてもよいが、例えば、紫外線吸収膜18、上部電極17および有機光電変換層16それぞれの端部は互いに500nm以内の範囲に設けられている。

【0043】

保護膜19は、紫外線吸収膜18上から画素間絶縁膜15上にかけて設けられ、紫外線吸収膜18の上面から紫外線吸収膜18、上部電極17および有機光電変換層16の側面を覆っている。この保護膜19には上部電極17に電気的に接続された配線13bが埋設されている。配線13bの一方は、例えば紫外線吸収膜18の接続孔を介して上部電極17に電気的に接続され、配線13bの他方は、例えば図示しないコンタクト部を介して、多層配線層51の配線51aに電気的に接続されている。これにより、有機光電変換層16で発生したホールが上部電極17および配線13bを介して、排出されるようになっている。配線13bには、配線13aと同様の材料を用いることができる。保護膜19は光透過性を有し、例えば窒化シリコン、酸化シリコンおよび酸窒化シリコン等の単層膜あるいはこれらの積層膜により構成されている。保護膜19の厚みは、例えば100nm～300nmである。

10

【0044】

保護膜19上の全面にわたり平坦化層20が設けられており、この平坦化層20上にオンチップレンズ21が設けられている。オンチップレンズ21は、その上方から入射した光を有機光電変換部11Gおよび無機光電変換部11B, 11Rの受光面に集光させるものである。上述のように、裏面照射型の撮像素子10では、オンチップレンズ21と無機光電変換部11B, 11Rの受光面との距離が近くなるので、オンチップレンズ21のF値に依存して生じる各色の感度のばらつきを抑えることができる。平坦化層20は、例えば、アクリル系樹脂材料、スチレン系樹脂材料およびエポキシ系樹脂材料等により構成されている。

20

【0045】

[撮像素子10の製造方法]

このような撮像素子10は、例えば以下のようにして製造することができる（図6A～図10D）。

【0046】

30

まず、半導体基板11を形成する。半導体基板11は、まず、図6Aに示したように、シリコン基体1101とシリコン層110との間にシリコン酸化膜1102を有する基板（所謂SOI基板）を準備し、シリコン層110に導電性プラグ120a1を形成する。シリコン層110のうち、シリコン酸化膜1102との接触面が半導体基板11の面S1となる。導電性プラグ120a1は、例えば、シリコン層110に貫通ピアを形成し、この貫通ピア内に窒化シリコン等の絶縁膜およびタンクステンを埋め込んで形成する。あるいは、導電性プラグ120a1として、シリコン層110へのイオン注入により導電型不純物半導体層を形成するようにしてもよい。次いで、シリコン層110内の深さの異なる領域に、互いに重畳するようにして、無機光電変換部11B, 11Rを形成する。無機光電変換部11B, 11Rと共にイオン注入により緑用蓄電層110Gを形成しておく（図6B）。半導体基板11の面S2近傍には、転送トランジスタTr1, Tr2, Tr3等の画素トランジスタおよびロジック回路等の周辺回路を設ける。これにより半導体基板11が形成される。

40

【0047】

続いて、図7に示したように、半導体基板11の面S2上に多層配線層51を形成する。多層配線層51には層間絶縁膜52を介して複数の配線51aを設ける。次いで、多層配線層51に支持基板53を貼り付けた後、シリコン層110からシリコン酸化膜1102およびシリコン基体1101を剥離してシリコン層110の面S1を露出させる（図8）。その後、図9に示したように、この半導体基板11の面S1上に例えば原子層堆積（ALD:Atomic Layer Deposition）法により

50

ハフニウム酸化膜、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により酸化シリコン膜をこの順に成膜して層間絶縁層12を形成する。

【0048】

次いで、この層間絶縁層12のうち、導電性プラグ120a1に対向する位置に接続孔を設けた後、層間絶縁層12上に導電膜を成膜してこの接続孔に導電材料を埋め込む。これにより、導電性プラグ120a2が形成される。層間絶縁層12上の導電膜は所望の形状にパターニングし、導電性プラグ120a2と共に配線13aを形成しておく(図示せず)。

【0049】

続いて、層間絶縁層12上に下部電極14を形成する。下部電極14は、例えばスパッタ法により厚み50nmのITO膜を成膜した後、これをフォトリソグラフィ技術によりパターニングしてドライエッティングまたはウェットエッティングを行うことにより形成する。下部電極14を形成した後、下部電極14上および層間絶縁層12上に、例えばプラズマCVD法により酸化シリコン膜を成膜して画素間絶縁膜15を形成する。画素間絶縁膜15は例えばCMP (Chemical Mechanical Polishing) 等により平坦化しておく(図10A)。図10Aでは、支持基板53、多層配線層51および半導体基板11の図示を省略している。以降、図10B～図10Dについても同様である。

【0050】

画素間絶縁膜15を設けた後、例えば半導体基板11の全面に真空蒸着法または塗布法により有機光電変換材料膜16Aを成膜する。有機光電変換材料膜16Aは、例えばn型半導体16Nおよびp型半導体16Pを含んでいる。次いで、有機光電変換材料膜16A上の全面に、透明導電膜17Aおよび紫外線吸収材料膜18Aをこの順に成膜する(図10B)。有機光電変換材料膜16Aは、水分、酸素および水素等の影響を受けて特性が変化しやすい。このため、透明導電膜17Aは、有機光電変換材料膜16Aと真空雰囲気中で連続して(真空一貫プロセスで)成膜することが好ましい。透明導電膜17Aは、例えばスパッタ法により成膜する。紫外線吸収材料膜18Aは、例えばCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により成膜する。例えば、以下のような条件で窒化シリコン膜からなる紫外線吸収材料膜18Aを成膜することが可能である。並行平板型のプラズマCVD装置を用いて、RFパワー500W、基板温度200、圧力5Torr、窒素(N₂)流量5000sccm、シラン(SiH₄)流量500sccm、アンモニア(NH₃)流量100sccmの条件下、紫外線吸収材料膜18Aを成膜する。この紫外線吸収材料膜18Aは、上述の図4に示した光吸收特性を示す。

【0051】

紫外線吸収材料膜18Aを設けた後、紫外線吸収材料膜18A上に所定パターンのレジスト膜31を形成して(図10C)、紫外線吸収材料膜18A、透明導電膜17Aおよび有機光電変換材料膜16Aをパターニングする。これにより、互いに平面形状が略同一の紫外線吸収膜18、上部電極17および有機光電変換層16が形成される(図10D)。具体的には、フォトリソグラフィ技術を用いて所定パターンのレジスト膜31を形成した後、例えばプラズマ照射により、紫外線吸収材料膜18A、透明導電膜17Aおよび有機光電変換材料膜16Aのドライエッティングを行う。このとき、プラズマ照射により発生する紫外線は、紫外線吸収材料膜18Aに遮られるので、有機光電変換材料膜16Aには到達しにくくなる。ドライエッティングを行った後、アッショングおよび有機溶媒による洗浄等を行って、レジスト膜31に由来する堆積物および残渣物等を除去する。有機溶媒に代えて、希フッ酸等により洗浄するようにしてもよい。

【0052】

紫外線吸収膜18、上部電極17および有機光電変換層16を設けた後、配線13bおよび保護膜19を形成する。保護膜19は例えばプラズマCVD法により紫外線吸収膜18上に窒化シリコンまたは酸化シリコンを成膜して形成する。保護膜19を形成した後、保護膜19のうち上部電極17に対向する位置に紫外線吸収膜18を貫通する接続孔を形成する。次いで、この接続孔に埋め込むようにして、保護膜19上に配線13bを形成す

10

20

30

40

50

る。配線 13 b は、例えばフォトリソグラフィ技術およびエッチングを用いて形成することができる。次いで、保護膜 19 上に平坦化層 20 を形成した後、平坦化層 20 上にオンチップレンズ 21 を形成する。以上の工程により図 1 に示した撮像素子 10 が完成する。

【0053】

[撮像素子 10 の動作]

このような撮像素子 10 では、例えば撮像装置の画素として、次のようにして信号電荷（電子）が取得される。撮像素子 10 に、オンチップレンズ 21（図 1）を介して光 L が入射すると（図 11）、光 L は有機光電変換部 11 G、無機光電変換部 11 B および無機光電変換部 11 R の順に通過し、その通過過程において緑、青、赤の色光毎に光電変換される。詳細には、図 12 に示したように、撮像素子 10 へ入射した光 L のうち、まず、緑色光 L g が有機光電変換部 11 G で選択的に検出（吸収）され、光電変換される。有機光電変換部 11 G で発生した電子・ホール対のうちの電子 E g が下部電極 14 から取り出され、伝送経路 A（配線 13 a，導電性プラグ 120 a1, 120 a2）を介して緑用蓄電層 110 G へ蓄積される。蓄積された電子 E g は、読み出し動作の際に FD 116 へ転送される。一方、ホール H g は上部電極 17 から伝送経路 B（配線 13 b）を介して排出される。

【0054】

撮像素子 10 では、下部電極 14 に所定の負電位 V L (< 0 V) が、上部電極 17 に電位 V L よりも低い電位 V U (< V L) がそれぞれ印加される。従って、電荷蓄積状態（リセットトランジスタ（図示せず）および転送トランジスタ Tr 1 のオフ状態）では、有機光電変換部 11 G で発生した電子・ホール対のうち、電子が相対的に高電位となっている下部電極 14 に導かれる。この下部電極 14 から電子 E g が取り出され、伝送経路 A を介して緑用蓄電層 110 G（詳細には n 型領域 115 n）に蓄積される。電子 E g が蓄積されると、緑用蓄電層 110 G と導通した下部電極 14 の電位 V L が変動する。この電位 V L の変化量が信号電位（ここでは、緑色信号の電位）に相当する。なお、電位 V L は例えば多層配線層 51 の配線 51 a から伝送経路 A を通じて下部電極 14 に、電位 V U は例えば多層配線層 51 の配線 51 a から伝送経路 B を通じて上部電極 17 にそれぞれ与えられる。

【0055】

読み出し動作の際には、転送トランジスタ Tr 1 がオン状態となり、緑用蓄電層 110 G に蓄積された電子 E g が FD 116 に転送される。これにより、緑色光 L g の受光量に基づく緑色信号が、例えば画素トランジスタ（図示せず）を通じて垂直信号線 L sig（後述の図 20）に読み出される。その後、リセットトランジスタ（図示せず）および転送トランジスタ Tr 1 がオン状態となり、n 型領域である FD 116 と緑用蓄電層 110 G の蓄電領域（n 型領域 115 n）とが例えば電源電圧 V DD にリセットされる。

【0056】

有機光電変換部 11 G を透過した光のうち、青色光は無機光電変換部 11 B、赤色光は無機光電変換部 11 R に吸収され、光電変換される。無機光電変換部 11 B では、入射した青色光に対応した電子 E b が n 型領域（n 型光電変換層 111 n）に蓄積される。この蓄積された電子 E b は、読み出し動作の際に FD 113 へと転送される。このとき無機光電変換部 11 B で発生したホールは p 型領域（図 12 には図示せず）に蓄積される。無機光電変換部 11 R も同様である。無機光電変換部 11 R では、入射した赤色光に対応した電子 E r が n 型領域（n 型光電変換層 112 n）に蓄積される。この蓄積された電子 E r は、読み出し動作の際に FD 114 へと転送される。このとき無機光電変換部 11 R で発生したホールは p 型領域（図 12 には図示せず）に蓄積される。

【0057】

電荷蓄積状態では、上述のように、下部電極 14 に負の電位 V L が印加されるので、無機光電変換部 11 B のホール蓄積層である p 型領域（図 2 の p 型領域 111 p）の正孔濃度が増加しやすい。これにより、p 型領域 111 と層間絶縁層 12 との界面での暗電流の発生を抑えることができる。

【0058】

無機光電変換部 11B, 11R の読み出し動作は、上記有機光電変換部 11G と同様に行われる。転送トランジスタ Tr2, Tr3 がオン状態となり、n 型光電変換層 111n, 112n に蓄積された電子 Eb, Er が FD113, 114 に転送される。これにより、青色光 Lb の受光量に基づく青色信号と赤色光 Lr の受光量に基づく赤色信号とが例えば画素トランジスタ（図示せず）を通じて垂直信号線 Lsig（後述の図 20）に読み出される。その後、リセットトランジスタ（図示せず）および転送トランジスタ Tr2, Tr3 がオン状態となり、n 型領域である FD113, 114 が例えば電源電圧 VDD にリセットされる。

【0059】

10

[撮像素子 10 の作用・効果]

このように、縦方向に有機光電変換部 11G および無機光電変換部 11B, 11R を積み重ねることにより、カラーフィルタを設けることなく、赤、緑、青の色光を分離して検出し、各色の信号電荷を得ることができる。従って、カラーフィルタの色光吸収に起因する光損失（感度低下）や、画素補間処理に伴う偽色の発生を抑制することが可能となる。

【0060】

撮像素子 10 では、有機光電変換層 16 の光入射面が紫外線吸収膜 18 で覆われているので、有機光電変換部 11G の形状を精確に制御することができる。以下、これについて説明する。

【0061】

20

図 13A, 図 13B は比較例に係る撮像素子の製造工程を表したものである。この撮像素子の製造方法では、まず、メタルマスク 32 を半導体基板上に配置した後、蒸着法を用いてメタルマスク 32 の開口部に有機光電変換層 160 を形成する（図 13A）。次いで、この有機光電変換層 160 との合わせずれを考慮して、メタルマスク 33 を配置した後、有機光電変換層 160 上に上部電極 170 を形成する（図 13B）。このとき、例えば上部電極 170 は有機光電変換層 160 の周囲に拡幅し、有機光電変換層 160 の周縁は上部電極 170 で覆われる。このような、メタルマスク 32, 33 を用いて有機光電変換部を形成する方法では、マスク間の合わせずれを考慮したマージン部分が大きくなりやすく、精確に有機光電変換部の形状を制御することが困難である。例えば、メタルマスク 32, 33 を用いたときの有機光電変換部のマージン部分は、片側で 500 μm 程度であり、マージン部分全体の大きさは例えば約 1000 μm である。

30

【0062】

例えば、ドライエッチング法を用いることにより、精確、かつ容易に有機光電変換層をパターニングすることが可能である。フォトリソグラフィ技術およびドライエッチングにより有機光電変換層を形成しても、合わせずれおよびサイドエッチングによりマージン部分は生じるが、例えば、その大きさは片側 0.5 μm 程度である。即ち、メタルマスク 32, 33 を用いたときの有機光電変換部のマージン部分の大きさの 1000 分の 1 程度に抑えられる。しかしながら、ドライエッチング法ではプラズマを使用するため、プラズマにより紫外線が発生する。この紫外線が有機光電変換層に入射すると、有機光電変換層の量子効率を低下させる虞がある。

40

【0063】

これに対し、撮像素子 10 では有機光電変換層 16 の光入射面が紫外線吸収膜 18 で覆われているので、紫外線が発生しても有機光電変換層 16 への到達前に紫外線は遮断される。即ち、有機光電変換層 16 のパターニングにドライエッチングを用いても、有機光電変換層 16 の量子効率の低下を防ぐことができる。撮像素子 10 では、紫外線吸収膜 18 を設けずにドライエッチングを行った場合に比べて、約 2.8 倍量子効率が向上する（電界強度 0.1 mV/cm）。これは、上記図 13A および図 13B に示した方法で形成した有機光電変換部の量子効率と略同等である。このように、有機光電変換部 11G の形状を精確に制御して、画素の微細化を行うことが可能となる。

【0064】

50

また、有機光電変換部 11G を形成した後の工程においても、紫外線吸収膜 18 により、紫外線は有機光電変換層 16 への到達前に遮断される。よって、有機光電変換層 16 の劣化が抑えられ、撮像素子 10 の歩留まりが安定化する。

【 0 0 6 5 】

以上説明したように、本実施の形態では、有機光電変換層 16 の光入射面を紫外線吸収膜 18 で覆うようにしたので、撮像素子 10 により構成した画素の微細化を行うことができる。

【 0 0 6 6 】

以下、上記実施の形態の変形例および他の実施の形態について説明するが、以降の説明において上記実施の形態と同一構成部分については同一符号を付してその説明は適宜省略する。
10

【 0 0 6 7 】

<変形例 1 >

図 14 は、上記実施の形態の変形例 1 に係る撮像素子（撮像素子 10A）の断面構成を表したものである。この撮像素子 10A は、半導体基板 11 上に有機光電変換部 11G と共に有機光電変換部 11BA, 11RA を有している。この点を除き、撮像素子 10A は撮像素子 10 と同様の構成を有し、その作用および効果も同様である。

【 0 0 6 8 】

この撮像素子 10A では、半導体基板 11 の内部に光電変換部（図 1 の無機光電変換部 11B, 11R）が設けられておらず、半導体基板 11 上に複数の有機光電変換部 11G, 11BA, 11RA が設けられている。この有機光電変換部 11G, 11BA, 11RA は、半導体基板 11 上に、例えば有機光電変換部 11RA、有機光電変換部 11G および有機光電変換部 11BA の順に配置されている。即ち、オンチップレンズ 21 を介して入射した光は、有機光電変換部 11BA、有機光電変換部 11G および有機光電変換部 11RA の順に通過する。
20

【 0 0 6 9 】

有機光電変換部 11BA, 11RA は、有機光電変換部 11G と同様に、それぞれ下部電極 14B, 14R、有機光電変換層 16B, 16R および上部電極 17B, 17R を有している。下部電極 14B, 14R は画素間絶縁膜 15B, 15R で分離されている。有機光電変換部 11G の有機光電変換層 16 と同様に、有機光電変換部 11BA, 11RA の有機光電変換層 16B, 16R も、それぞれの光入射面が紫外線吸収膜 18B, 18R により覆われている。有機光電変換部 11G, 11BA, 11RA のうち、最初に光が入射する有機光電変換部 11BA のみに紫外線吸収膜 18B を設けることも可能であるが、有機光電変換部 11G, 11BA, 11RA それぞれに紫外線吸収膜 18, 18B, 18R を設けることが好ましい。このような場合にも、上記第 1 の実施の形態と同様に、有機光電変換層 16B, 16R をパターニングする際に、ドライエッティングを用いることが可能となる。よって、撮像素子 10A により構成した画素の微細化を行うことが可能となる。
30

【 0 0 7 0 】

撮像素子 10A では、半導体基板 11 に代えて、ガラス等からなる透明基板を用いることが可能である。樹脂材料によりこの透明基板を構成するようにしてもよく、樹脂材料には例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリイミド、ポリエーテルサルファンおよびポリカーボネート等を用いることが可能である。
40

【 0 0 7 1 】

<変形例 2 >

図 15 に示したように、下部電極 14 から信号電荷としてホールを取り出して緑色蓄電層（緑用蓄電層 110G1）に蓄積するようにしてもよい（変形例 2）。

【 0 0 7 2 】

このような撮像素子 10 では、半導体基板 11 の面 S1 上の各部の構成は上記第 1 の実施の形態と同じであるが、半導体基板 11 内の緑用蓄電層 110G1 およびフロー・ティン
50

グディフュージョン (F D 1 1 6 a) の構成が異なる。緑用蓄電層 1 1 0 G 1 ではホール蓄積層の p 型領域 1 1 5 p が導電性プラグ 1 2 0 a 1 に接続され、p 型領域 1 1 5 p と半導体基板 1 1 の面 S 2 との間に電子蓄積層の n 型領域 1 1 5 n が設けられている。F D 1 1 6 a は p 型領域として形成される。

【 0 0 7 3 】

緑用蓄電層 1 1 0 G 1 には、以下のようにしてホールが蓄積される。下部電極 1 4 に、上部電極 1 7 よりも低い電位 V L が印加されると、有機光電変換部 1 1 G で生じた電子・ホール対のうち、ホールが下部電極 1 4 に導かれる。このホールは配線 1 3 a (図 1) および導電性プラグ 1 2 0 a 1 , 1 2 0 a 2 を通じて緑用蓄電層 1 1 0 G 1 の p 型領域 1 1 5 p に蓄積される。読み出し動作の際には、この蓄積されたホールが F D 1 1 6 a に転送される。
10

【 0 0 7 4 】

< 変形例 3 >

図 1 6 に示したように、上部電極 1 7 から信号電荷を取り出すようにしてもよい (変形例 3) 。

【 0 0 7 5 】

このような撮像素子 1 0 では、半導体基板 1 1 内の緑色蓄電層 (緑用蓄電層 1 1 0 G 2) が導電性プラグ 1 2 0 a 1 に接続され、更に、導電性プラグ 1 2 0 a 2 および配線 1 3 c を介して上部電極 1 7 に電気的に接続されている。緑用蓄電層 1 1 0 G 2 およびフローティングディフュージョンの構成を上記第 1 の実施の形態と同様に構成することにより、
20 上部電極 1 7 から信号電荷として電子を取り出して緑用蓄電層 1 1 0 G 2 に蓄積することが可能となる。このとき、上部電極 1 7 への印加電位は下部電極 1 4 への印加電位よりも高く設定する。ホールは下部電極 1 4 から図示しない配線を介して排出される。

【 0 0 7 6 】

一方、緑用蓄電層 1 1 0 G 2 およびフローティングディフュージョンの構成を上記変形例 2 と同様に構成することにより、上部電極 1 7 から信号電荷としてホールを取り出して緑用蓄電層 1 1 0 G 2 に蓄積することが可能となる。このとき、上部電極 1 7 への印加電位は下部電極 1 4 への印加電位よりも低く設定する。電子は下部電極 1 4 から図示しない配線を介して排出される。
30

【 0 0 7 7 】

< 第 2 の実施の形態 >

図 1 7 は、本技術の第 2 の実施の形態に係る撮像素子 (撮像素子 6 0) の断面構成を表したものである。この撮像素子 6 0 は、有機光電変換層 1 6 上に紫外線反射膜 (紫外線反射膜 6 8) を有するものである。この点を除き、撮像素子 6 0 は撮像素子 1 0 と同様の構成を有し、その作用および効果も同様である。

【 0 0 7 8 】

紫外線反射膜 6 8 は、撮像素子 1 0 の紫外線吸収膜 1 8 (図 1) と同様に、上部電極 1 7 を間に有機光電変換層 1 6 の光入射面を覆っており、有機光電変換層 1 6 への紫外線の入射を遮断する。このような紫外線反射膜 6 8 は、例えば波長 4 0 0 nm 以下の光に対して高い反射率を有しており、例えばアルミニウム (A l) , チタン (T i) , タングステン (W) または窒化チタン (T i N) 等により構成される。このような場合にも、上記第 1 の実施の形態と同様に、有機光電変換層 1 6 をパターニングする際に、ドライエッティングを用いることが可能となる。よって、撮像素子 6 0 により構成した画素の微細化を行うことが可能となる。
40

【 0 0 7 9 】

< 適用例 >

図 1 8 は上記実施の形態および変形例で説明した撮像素子 (撮像素子 1 0 , 1 0 A , 6 0) を各画素に用いた固体撮像装置 (撮像装置 1) の全体構成を表している。この撮像装置 1 は CMOS イメージセンサであり、半導体基板 1 1 上の中央部に撮像エリアとしての画素部 1 a を有している。画素部 1 a の周辺領域には、例えば行走査部 1 3 1 、システム
50

制御部 132、水平選択部 133 および列走査部 134 を含む周辺回路部 130 が設けられている。

【0080】

画素部 1a は、例えば行列状に 2 次元配置された複数の単位画素 P（撮像素子 10, 10A, 10B に相当）を有している。この単位画素 P には、例えば画素行ごとに画素駆動線 L read（具体的には行選択線およびリセット制御線）が、画素列ごとに垂直信号線 L sig が配線されている。画素駆動線 L read は、画素からの信号読み出しのための駆動信号を伝送するものであり、その一端は行走査部 131 の各行に対応した出力端に接続されている。

【0081】

行走査部 131 は、シフトレジスタやアドレスデコーダ等によって構成され、画素部 1a の各画素 P を例えば行単位で駆動する画素駆動部である。行走査部 131 によって選択された画素行の各画素 P から出力される信号は、垂直信号線 L sig の各々を通じて水平選択部 133 に供給される。水平選択部 133 は、例えば垂直信号線 L sig ごとに設けられたアンプや水平選択スイッチ等により構成されている。

10

【0082】

列走査部 134 は、シフトレジスタやアドレスデコーダ等によって構成され、水平選択部 133 の各水平選択スイッチを走査しつつ順番に駆動するものである。この列走査部 134 による選択走査により、垂直信号線 L sig の各々を通じて伝送される各画素 P の信号が順番に水平信号線 135 に出力され、当該水平信号線 135 を通じて半導体基板 11 の外部へ伝送される。

20

【0083】

行走査部 131、水平選択部 133、列走査部 134 および水平信号線 135 からなる回路部分は、半導体基板 11 上に直に形成されていてもよいし、あるいは外部制御 I C に配設されたものであってもよい。ケーブル等により接続された他の基板にこの回路部分を設けることも可能である。

【0084】

システム制御部 132 は、半導体基板 11 の外部から与えられるクロックや動作モードを指令するデータなどを受け取ると共に、撮像装置 1 の内部情報を出力するものである。システム制御部 132 は、これに加え、例えば各種のタイミング信号を生成するタイミングジェネレータを有し、当該タイミングジェネレータで生成された各種のタイミング信号を基に行走査部 131、水平選択部 133 および列走査部 134 などの周辺回路の駆動制御を行う。

30

【0085】

このような撮像装置 1 は、撮像機能を有するあらゆるタイプの電子機器に搭載でき、例えばデジタルスチルカメラやビデオカメラ等のカメラシステムや、携帯電話などに適用できる。図 19 には、その一例として、カメラ（電子機器 2）の概略構成を示す。電子機器 2 は、例えば静止画または動画を撮影可能なビデオカメラであり、撮像装置 1、光学系（光学レンズ）310、シャッタ装置 311、信号処理部 312 および駆動部 313 を有している。

40

【0086】

光学系 310 は、被写体からの像光（入射光）を撮像装置 1 の画素部 1a へと導くものである。光学系 310 は複数の光学レンズを含んでいてもよい。シャッタ装置 311 は撮像装置 1 への光照射期間および遮光期間を制御し、駆動部 313 は、このシャッタ装置 311 のシャッタ動作および撮像装置 1 の転送動作を制御する。信号処理部 312 は、撮像装置 1 から出力された信号に対し、各種の信号処理を行うものである。信号処理後の映像信号 Dout は、例えばメモリなどの記憶媒体に記憶されるか、あるいはモニタ等に出力されるようになっている。

【0087】

以上、実施の形態および変形例を挙げて本技術を説明したが、本技術は上記実施の形態

50

等に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例えば、上記実施の形態等では、撮像素子 10, 60 として、緑色光を検出する有機光電変換部 11G と、赤色光および青色光を検出する無機光電変換部 11B, 11R とを積層させて場合について説明したが、本技術はこの構成に限定されるものではない。例えば、有機光電変換部で赤色光または青色光を検出するようにしてよく、無機光電変換部で緑色光を検出するようにしてよい。有機光電変換部、無機光電変換部の数やその比率も上記で説明した例に限定されるものではなく、例えば 2 以上の有機光電変換部を設けてよい。光電変換部（有機光電変換部、無機光電変換部）を縦方向に積層させるだけでなく、半導体基板面に沿って並列に配置するようにしてもよい。

【0088】

10

また、上記実施の形態等においては、裏面照射型の撮像素子 10, 10A, 60 の構成を例示したが、表面照射型に適用させることも可能である。

【0089】

更に、上記実施の形態等で説明した各構成要素を全て備えている必要はなく、また、他の構成要素を備えていてもよい。

【0090】

なお、本技術は以下の様な構成をとることも可能である。

(1) 1 または 2 以上の第 1 光電変換部と、前記第 1 光電変換部に対向する位置に設けられ、有機層を含むと共に最初に光が入射する第 2 光電変換部と、前記有機層の光入射面を覆う紫外線防止膜とを備えた固体撮像素子。

20

(2) 前記第 2 光電変換部は、前記紫外線防止膜と前記有機層との間の上部電極と、前記上部電極に前記有機層を間にして対向する下部電極とを含む前記(1)に記載の固体撮像素子。

(3) 前記紫外線防止膜、前記上部電極および前記有機層の平面形状が同一である前記(2)に記載の固体撮像素子。

(4) 前記紫外線防止膜は、波長 400 nm 以下の光の少なくとも一部を吸収する前記(1)乃至(3)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

(5) 前記紫外線防止膜の波長 400 nm 以下の光に対する透過率は 80% 以下である前記(4)に記載の固体撮像素子。

(6) 前記紫外線防止膜は、可視光を透過する前記(1)乃至(5)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

30

(7) 前記紫外線防止膜の可視光に対する透過率は 80% 以上である前記(6)に記載の固体撮像素子。

(8) 前記紫外線防止膜の応力の絶対値は 500 MPa 以下である前記(1)乃至(7)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

(9) 前記紫外線防止膜は、窒化シリコン、酸化シリコン、酸窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化バナジウムおよび酸化クロムのうち少なくともいずれか一つを含む前記(1)乃至(8)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

(10) 基板を有し、前記第 2 光電変換部は前記基板上に設けられている前記(1)乃至(9)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

40

(11) 前記基板の内部の、前記第 2 光電変換部と平面視で重なる位置に前記第 1 光電変換部を有する前記(10)に記載の固体撮像素子。

(12) 前記紫外線防止膜は、波長 400 nm 以下の光の少なくとも一部を反射する前記(1)乃至(11)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

(13) 前記有機層は、第 1 導電型半導体および第 2 導電型半導体を含み、前記上部電極および下部電極の一方は前記第 1 導電型半導体、他方は前記第 2 導電型半導体にそれぞれ接している前記(2)に記載の固体撮像素子。

(14) 前記第 2 光電変換部は特定の波長域の光を吸収する前記(1)乃至(13)のうちいずれか 1 つに記載の固体撮像素子。

50

(15) 前記第2光電変換部は前記特定の波長域以外の光に対して70%以上の透過率を有する前記(14)に記載の固体撮像素子。

(16) 固体撮像素子を有し、前記固体撮像素子は、1または2以上の第1光電変換部と、前記第1光電変換部に対向する位置に設けられ、有機層を含むと共に最初に光が入射する第2光電変換部と、前記有機層の光入射面を覆う紫外線防止膜とを備えた電子機器。

(17) 1または2以上の第1光電変換部に対向する位置に、有機層を成膜することと、前記有機層の光入射面を紫外線防止膜で覆った後、前記有機層をパターニングして第2光電変換部を設けることを含む固体撮像素子の製造方法。

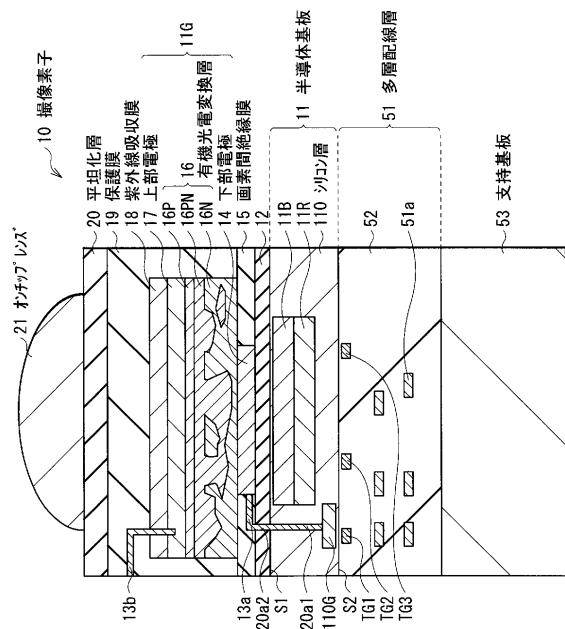
【符号の説明】

【0091】

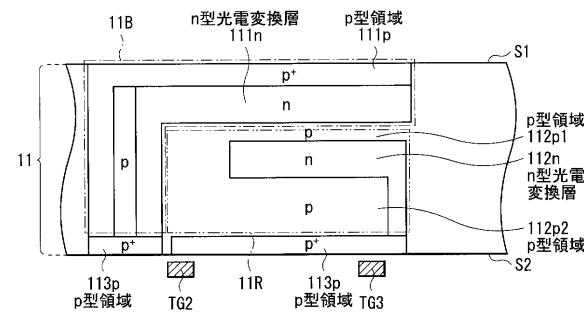
10

1...撮像装置、10, 10A, 60...撮像素子、11...半導体基板、11G, 11BA, 11RA...有機光電変換部、11B, 11R...無機光電変換部、12...層間絶縁層、13a, 13b...配線、14, 14R, 14B...下部電極、15, 15R, 15B...画素間絶縁膜、16...有機光電変換層、16P...P型半導体、16N...N型半導体、16PN...共蒸着層、17, 17R, 17B...上部電極、18, 18R, 18B...紫外線吸収膜、68...紫外線反射膜、19...保護膜、20...平坦化層、21...オンチップレンズ、51...多層配線層、53...支持基板、110...シリコン層、110G, 110G1, 110G2...緑用蓄電層、120a1, 120a2...導電性プラグ。

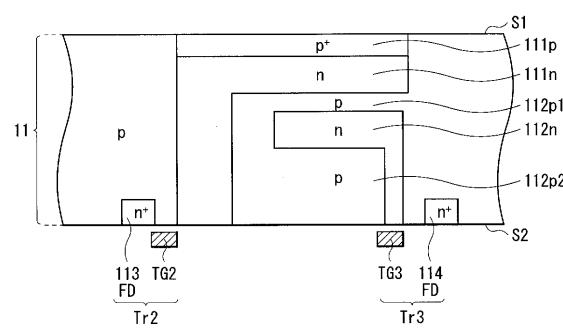
【図1】



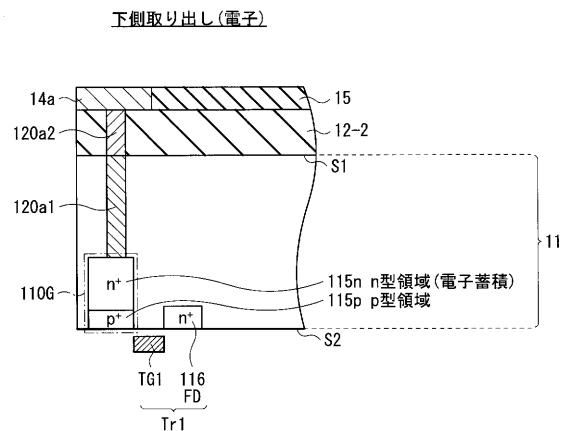
【図2 A】



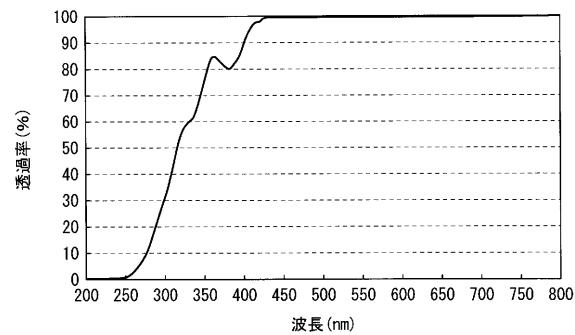
【図2 B】



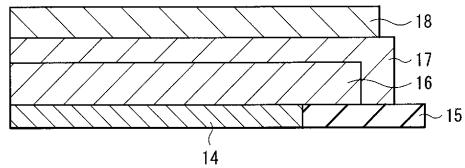
【図3】



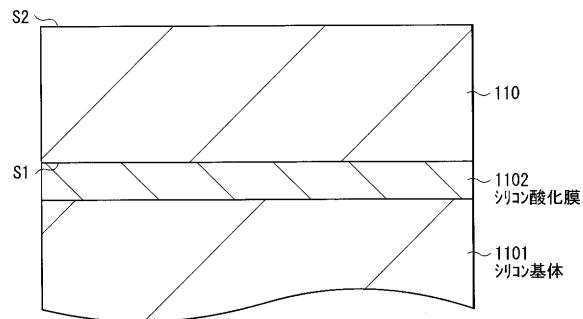
【図4】



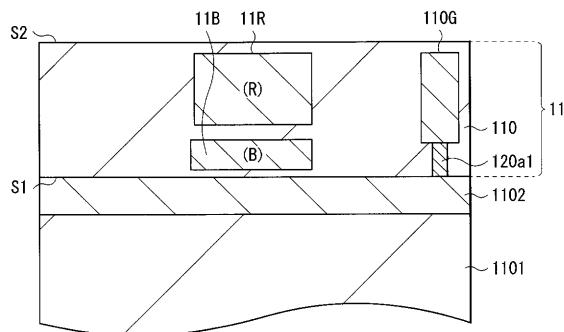
【図5】



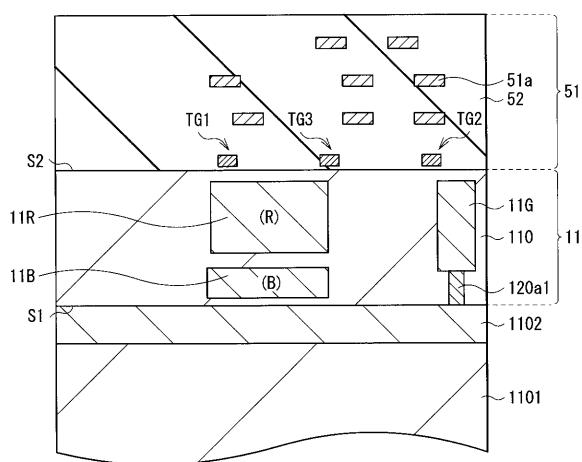
【図6A】



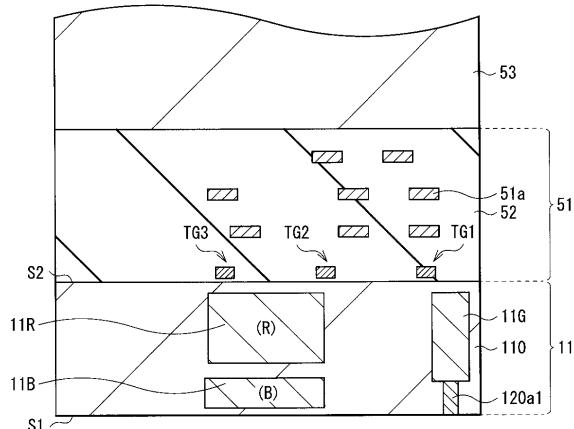
【図6B】



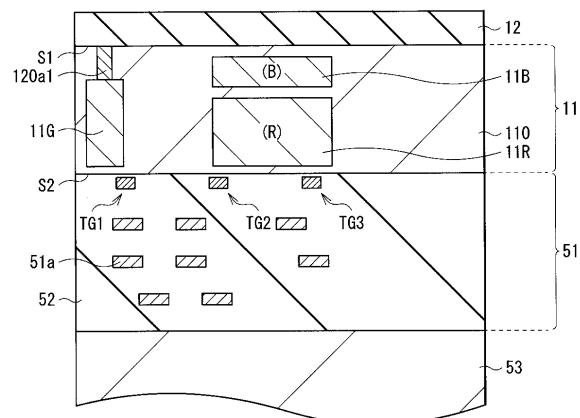
【図7】



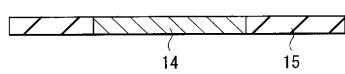
【図8】



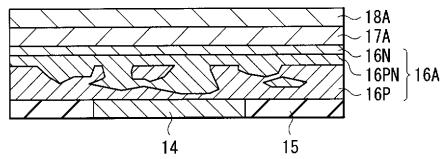
【 図 9 】



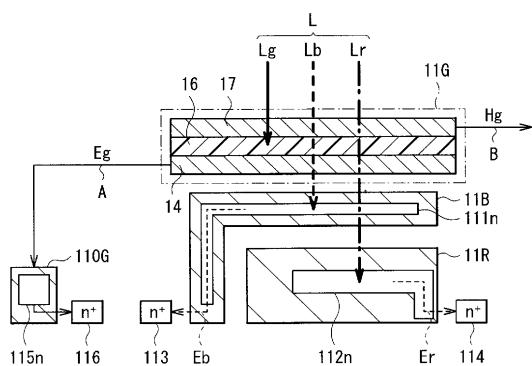
【図10A】



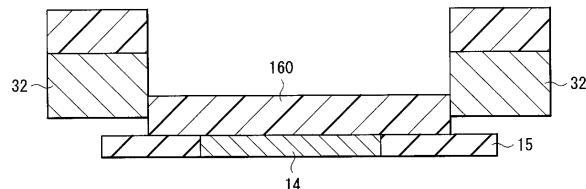
【図10B】



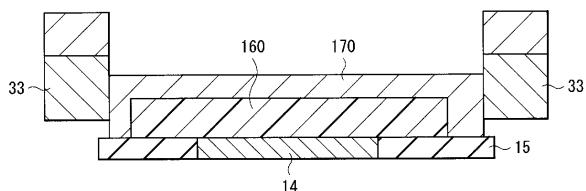
【図12】



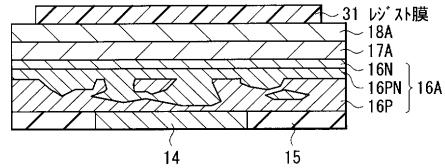
【図13A】



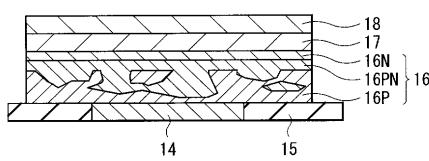
【図13B】



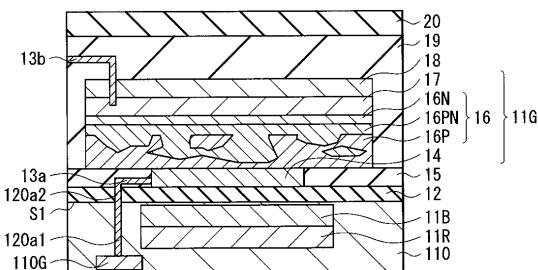
【図10C】



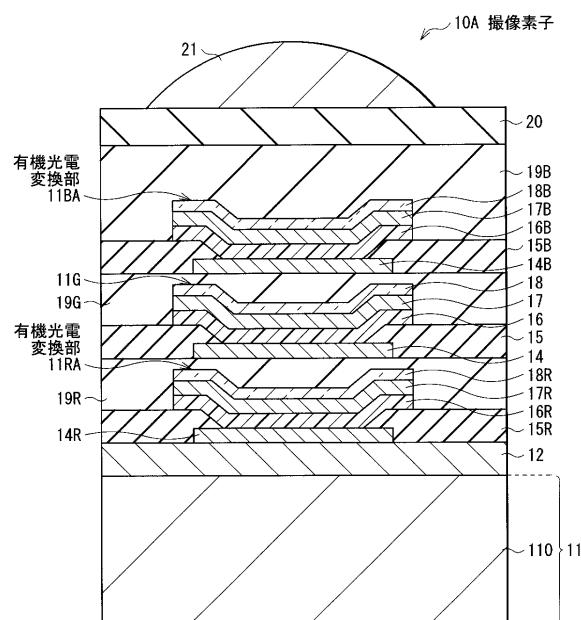
【図10D】



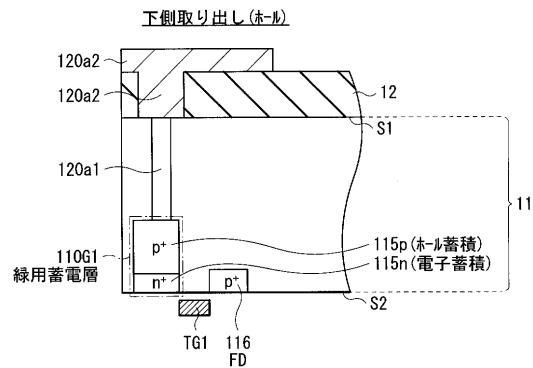
【 図 1 1 】



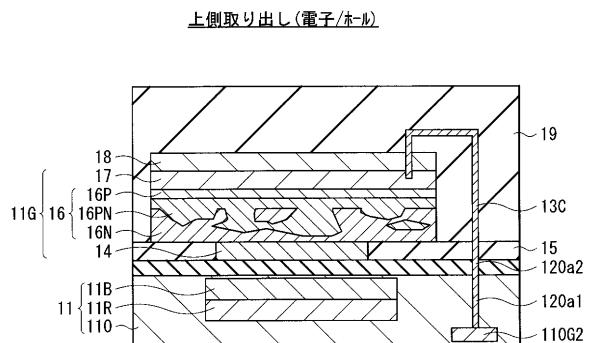
【 図 1 4 】



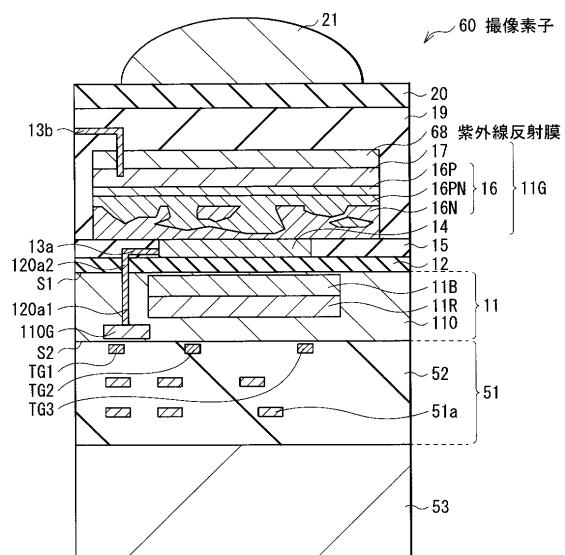
【図15】



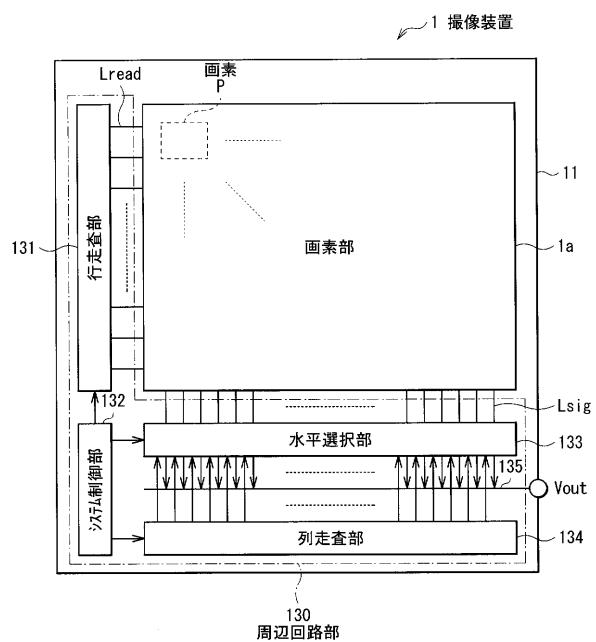
【図16】



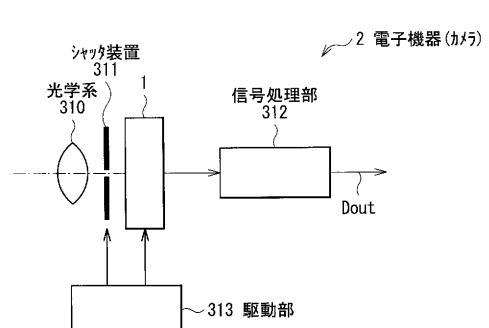
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-012796(JP,A)
特開2012-160619(JP,A)
特開2006-245045(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/146
H04N 5/369