

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-363473

(P2004-363473A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 27/14

H01L 27/148

H04N 5/335

F I

H01L 27/14

H04N 5/335

H01L 27/14

D

U

B

テーマコード (参考)

4M118

5C024

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-162370 (P2003-162370)

(22) 出願日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(71) 出願人 391051588

富士フイルムマイクロデバイス株式会社
宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

最終頁に続く

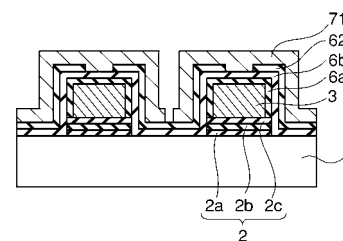
(54) 【発明の名称】 固体撮像素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白キズの発生を抑制し、信頼性の高い固体撮像素子を提供する。

【解決手段】 光電変換部と、前記光電変換部で生起せしめられた電荷を転送する電荷転送電極を備えた電荷転送部と、前記電荷転送部に接続された周辺回路部とを具備し、前記光電変換部の表面を窒化シリコン膜からなる反射防止膜で被覆した固体撮像素子であって、前記電荷転送電極下のゲート酸化膜の側壁と、前記反射防止膜との間に水素透過性のスペーサ膜を介在させたことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光電変換部と、前記光電変換部で生起せしめられた電荷を転送する電荷転送電極を備えた電荷転送部と、前記電荷転送部に接続された周辺回路部とを具備し、前記光電変換部の表面を窒化シリコン膜からなる反射防止膜で被覆した固体撮像素子であって、前記電荷転送電極下のゲート酸化膜の側壁と、前記反射防止膜との間に水素透過性のスペーサ膜を介在させたことを特徴とする固体撮像素子。

【請求項 2】

前記スペーサ膜は、酸化シリコン膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体撮像素子。

10

【請求項 3】

前記スペーサ膜は、膜厚 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体撮像素子。

【請求項 4】

前記周辺回路部はゲート酸化膜が単層構造のトランジスタを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の固体撮像素子。

【請求項 5】

光電変換部と、前記光電変換部で生起せしめられた電荷を転送する電荷転送電極を備えた電荷転送部と、前記電荷転送部に接続された周辺回路部とを具備し、前記光電変換部の表面を窒化シリコン膜からなる反射防止膜で被覆した固体撮像素子の製造方法であって、半導体基板表面に、酸化シリコン膜－窒化シリコン膜－酸化シリコン膜の 3 層構造膜（ONO 膜）からなるゲート酸化膜を形成する工程と、前記ゲート酸化膜上にシリコン系導電性膜を形成する工程と、窒化シリコン膜をエッチングストップとして前記シリコン系導電性膜をパターンニングし電荷転送電極を形成する工程と、前記電荷転送電極表面を酸化する工程と、前記光電変換部の少なくとも画素部の前記窒化シリコン膜をエッチング除去する工程と、前記電荷転送電極下の窒化シリコンの側壁を覆うように水素透過性のスペーサを形成する工程と、反射防止膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

20

30

【請求項 6】

前記スペーサ膜の形成に先立ち、前記基板表面をエッチングし、酸化シリコン膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の固体撮像素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体撮像素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

40

エリアセンサ等に用いられる CCD（電荷結合素子）を用いた固体撮像素子は、フォトダイオードなどの光電変換部と、この光電変換部からの信号電荷を転送するための電荷転送電極を備えた電荷転送部とを有する。電荷転送電極は、半導体基板に形成された電荷転送路上に複数個配置され、順次駆動される。

【0003】

近年、固体撮像素子においては、撮像画素数の増加により、画素の微細化が進んでいる。それに伴い光電変換部の微細化も進み高感度を維持することが、困難になっている。

【0004】

このような状況の中で図 7 に示すように、画素部に反射防止膜となる窒化シリコン膜等の、酸化シリコン膜よりも屈折率の高い膜を形成した固体撮像素子が提案されている。

50

【0005】

そして、画素部に水素を供給することにより、基板界面電位の低減をはかることができ、暗電流や白キズの発生を抑制することができる。これは水素アニール効果として知られている。

【0006】

ところで、図7に断面図を示すように、電荷転送電極3の表面を酸化して酸化シリコン膜6aで被覆するとともにスペーサ膜としての窒化シリコン膜6bを形成し、さらに反射防止膜となる窒化シリコン膜62を形成し、この上層に金属遮光膜71を形成した構造が提案されている（参考文献1）。

【0007】

しかしながらこの構造では、周辺回路部のアンプのトランジスタについてはノイズを低減するためにゲート酸化膜を酸化シリコン膜単層としている。これはアンプノイズ低減（熱雑音 $\propto 1/f$ 雑音成分）のためである。つまり熱雑音を低減するにはドライバーの相互コンダクタンス（gm）を大きくする必要があるがこのgmはCox増大（Gate酸化膜薄膜化）で大きく出来る。 $1/f$ 雑音成分はCoxに反比例（ $Cox = \epsilon_{ox} / t_{ox}$ より t_{ox} には比例）するためにGate薄膜化が有効となる。

【0008】

このため、ゲート酸化膜は一括してパターニングするのではなく、窒化シリコン膜を残してパターニングする。すなわちゲート電極のパターニング工程において酸化シリコン単層であるアンプ部のゲート酸化膜がダメージを受けないように他の領域の窒化シリコン膜は残しておくようにし、窒化シリコン膜をエッチングストップとしてゲート電極であるシリコン系導電性膜のパターニングを行う。

そして電極表面を酸化し酸化シリコン膜を形成し、この後光電変換部（画素部）の窒化シリコン膜をエッチング除去している。

【0009】

【特許文献1】

特開2002-324899号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

この状態では、ゲート酸化膜側壁、特に窒化シリコン膜2bの側壁が露呈しており、反射防止膜62としての窒化シリコンを形成すると、このゲート酸化膜の窒化シリコン膜と反射防止膜の窒化シリコン膜とがこのゲート酸化膜側壁で繋がってしまい、水素の供給路が絶たれてしまうという問題がある。

これは、暗時の白キズの原因となる。ここで白キズとは入射光のレベルにかかわらず、信号電荷が発生してしまうことをいい、画面には白いキズ状に見える。

【0011】

本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、白キズの発生を抑制し、信頼性の高い固体撮像素子を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明は、光電変換部と、前記光電変換部で生起せしめられた電荷を転送する電荷転送電極を備えた電荷転送部と、前記電荷転送部に接続された周辺回路部とを具備し、前記光電変換部の表面を窒化シリコン膜からなる反射防止膜で被覆した固体撮像素子であって、前記電荷転送電極下のゲート酸化膜の側壁と、前記反射防止膜との間に水素透過性のスペーサ膜を介在させたことを特徴とする。

【0013】

かかる構成によれば、ゲート酸化膜の側壁と反射防止膜との間に水素透過性のスペーサ膜が介在しているため、ゲート酸化膜の窒化シリコン膜の側壁と反射防止膜との間にはスペーサ膜が介在することになり、水素アニール効果も良好に奏功し得ることになる。

ここでこのスペーサ膜は、酸化シリコン膜であるのが望ましい。これにより通常のプロセ

10

20

30

40

50

スで効率よく形成することが可能となる。

【0014】

また、このスペーサ膜は、膜厚10nm以下であるのが望ましい。さらに望ましくは5nm以下とする。これにより感度の低下を抑制するとともに、遮光膜の張り出し部分から反射して入ってくるスミアの原因となる光も抑制し、信頼性の高い固体撮像素子を形成することが可能となる。

【0015】

又上記固体撮像素子において、前記周辺回路部はゲート酸化膜が単層構造のトランジスタを含む。この場合、特に窒化シリコン膜の側壁が露呈しやすいが、スペーサの介在により、水素の透過が可能となり、白キズの発生が抑制される。

10

【0016】

また本発明は、光電変換部と、前記光電変換部で生起せしめられた電荷を転送する電荷転送電極を備えた電荷転送部と、前記電荷転送部に接続された周辺回路部とを具備し、前記光電変換部の表面を窒化シリコン膜からなる反射防止膜で被覆した固体撮像素子の製造方法であって、半導体基板表面に、酸化シリコン膜－窒化シリコン膜－酸化シリコン膜の3層構造膜（ONO膜）からなるゲート酸化膜を形成する工程と、前記ゲート酸化膜上にシリコン系導電性膜を形成する工程と、窒化シリコン膜をエッチングストップとして前記シリコン系導電性膜をパターンニングし電荷転送電極を形成する工程と、前記電荷転送電極表面を酸化する工程と、前記光電変換部の少なくとも画素部の前記窒化シリコン膜をエッチング除去する工程と、前記電荷転送電極下の窒化シリコンの側壁を覆うように水素透過性のスペーサを形成する工程と、反射防止膜を形成する工程とを含むことを特徴とする。

20

【0017】

又望ましくは、前記スペーサ膜の形成に先立ち、前記基板表面をエッチングし、酸化シリコン膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

図1は、本発明の実施の形態の固体撮像素子の要部断面を示す説明図、図2および図3は、本発明の実施の形態の固体撮像素子を示す平面図およびそのA-A断面図である。また、図4乃至図6は同製造工程図である。

30

【0019】

この固体撮像素子は、図1および3に示すように、光電変換部30と、前記光電変換部で生起せしめられた電荷を転送する単層構造の電荷転送電極を備えた電荷転送部40とを具備した固体撮像素子であって、前記電荷転送電極下のゲート酸化膜の側壁と、前記反射防止膜との間に水素透過性のスペーサ膜を介在させたことを特徴とする。

【0020】

この構成は、感度の低下や光学特性の低下を回避しつつ、ゲート酸化膜の側壁と反射防止膜との間に水素透過性のスペーサ膜である酸化シリコン膜膜6bを介在させているため、ゲート酸化膜の窒化シリコン2bの側壁と反射防止膜との間にはスペーサ膜が介在することになり、水素アニール効果も良好に奏功し得ることになる。

40

【0021】

なおここで、半導体基板1としては低効率5.0～9.5Ωcmのn型シリコン基板を用い、ゲート酸化膜2は、酸化シリコン膜2aと窒化シリコン膜2bと酸化シリコン膜2cとの3層構造膜で構成される。

【0022】

なお、図2に平面図、図3に全体断面概要図を示すように、シリコン基板1には、複数のフォトダイオード30が形成され、フォトダイオードで検出した信号電荷を転送するための電荷転送部40が、フォトダイオード30の間に形成される。

【0023】

電荷転送電極によって転送される信号電荷が移動する電荷転送チャネル31は、図1では

50

図示していないが、電荷転送部 40 が延在する方向と交差する方向に形成される。

【0024】

なお、図 2 においては、電極間絶縁膜 3 の内、フォトダイオード領域と電荷転送部 40 との境界近傍に形成されるものの記載を省略してある。

【0025】

図 3 に示すように、シリコン基板 1 内には、フォトダイオード 30、電荷転送チャンネル 31、チャンネルストップ領域 32、電荷読み出し領域 33 が形成され、シリコン基板 1 表面には、ゲート酸化膜 2 が形成される。ゲート酸化膜 2 表面には、酸化シリコン膜からなる電極間絶縁膜 6a と電荷転送電極（電極 3）が形成される。

【0026】

電荷転送部 40 は、上述したとおりであるが、図 3 に示すように、電荷転送部 40 の電荷転送電極上面には層間絶縁膜 70 が形成される。71 は遮光膜、72 は P-T E O S からなる絶縁膜、74 は B P S G 膜からなる平坦化層である。

【0027】

固体撮像素子の上方には、フォトダイオード 30 部分を除いて遮光膜 71 が設けられ、さらにカラーフィルタ 50、マイクロレンズ 60 が設けられる。また、カラーフィルタ 50 とマイクロレンズ 60 との間は、絶縁性の透明樹脂等からなる平坦化層 61 が充填される。電荷転送部 40 および電極間絶縁膜 6 を除いて通例のものと同様であるので説明を省略する。また、図 2 では、いわゆるハニカム構造の固体撮像素子を示しているが、正方格子型の固体撮像素子にも適用可能であることはいうまでもない。

【0028】

次にこの固体撮像素子の製造工程について詳細に説明する。

まず、図 4 (a) に示すように、n 型のシリコン基板 1 表面に、膜厚 35 nm の酸化シリコン膜 2a と、膜厚 50 nm の窒化シリコン膜 2b と、膜厚 5 nm の酸化シリコン膜 2c を形成し、3 層構造のゲート酸化膜 2 を形成する。

【0029】

続いて、図 4 (b) に示すように、周辺回路部 40S においてアンプ部のトランジスタ領域に相当する部分の酸化シリコン膜 2c および窒化シリコン膜 2b を選択的に除去し、単層とする。

【0030】

この後、ゲート酸化膜 2 上に、 SiH_4 を反応性ガスとして用いた減圧 CVD 法により、膜厚 0.4 μm の多結晶シリコン膜を形成する。このときの基板温度は 600 ~ 700 °C とする。この後 POCl_3 と N_2 と O_2 との混合ガス雰囲気中で 900 °C の熱処理を行い多結晶シリコン膜 3 をドーピングする（リン酸処理）。

続いて、フォトリソグラフィにより形成したレジストパターンをマスクとして、 HBr と O_2 との混合ガス（ HBr/O_2 : 60/2 (ml/min)）を用いた反応性イオンエッチングにより、ゲート酸化膜 2 の窒化シリコン膜 2b をエッチングストップとして多結晶シリコン膜 3 を選択的にエッチング除去し、電極を形成する。ここでは高密度プラズマエッチング装置を用いるのが望ましい。

【0031】

続いて、必要に応じてこのレジストパターンをマスクとして、転送効率を補うためのイオン注入を行う。ここではボロンを 20 ~ 100 KeV、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ でイオン注入する。

そして、アッシングによりレジストパターンを除去する（図 4 (c)）。

【0032】

こののち、熱酸化法により、電極のパターンの表面に膜厚 80 nm の酸化シリコン膜からなる電極間絶縁膜 6 を形成する（図 5 (a)）。

【0033】

次に酸化シリコン膜と窒化シリコン膜との高選択比のエッチングにより、画素部の窒化シリコンをエッチング除去する（図 5 (b)）。

10

20

30

40

50

【0034】

次に、図5(c)に示すように、画素部の酸化シリコン膜を清浄化し、きれいな酸化シリコン膜を露出するために、軽く酸化シリコン膜をエッチングする。

【0035】

この後、全面に減圧CVD法により、図6(a)に示すように、膜厚5nmのスペーサとしての酸化シリコン膜6bを形成する。そしてフォトリソグラフィを用いて形成したマスクを介してイオン注入を行い光電変換部のpn接合(図示せず)を形成する。

【0036】

そして減圧CVD法により、図6(b)に示すように、膜厚30nmの窒化シリコン膜からなる反射防止膜62を堆積し、フォトリソグラフィにより画素部を覆うように反射防止膜を形成する。(なお電極上など不要部分では、水素透過のために開口を形成している。)

【0037】

そして図6(c)に示すように、タングステン薄膜などからなる遮光膜17を形成し、フォトリソグラフィにより光電変換部に窓を形成する。

【0038】

なお、この方法では、スペーサとしての酸化シリコン膜を反射防止膜62とONO膜構造のゲート酸化膜の側壁との間に介在させることにより、水素アニールに際してもこのスペーサによって水素の透過経路が形成され、白キズの発生を抑制することができる。このスペーサとしての酸化シリコン膜は減圧CVD法によって形成しているため、被覆性が良好で、薄くても十分にスペーサとしての役割を果たすことができる。

【0039】

そしてこの上層に遮光膜71、膜厚100nmのP-TEOS膜72を形成した後、膜厚700nmのBPSG膜73を形成し、850℃でリフローし平坦化する。このようにして絶縁膜70を得る。

【0040】

この後、水素アニール工程を含むシンタリングを行い、基板の安定化をはかる。このときの水素アニール工程の条件は下記の通りである。

温度 380℃

時間 30分

ガス $H_2 + N_2$

この後、カラーフィルタ50、平坦化層61、マイクロレンズ60などを形成して、図3に示したような固体撮像素子を得る。

【0041】

かかる構成によれば、白キズを抑制し、高感度で信頼性の高い固体撮像素子を提供することが可能となる。

【0042】

なお、上記固体撮像素子において、前記電極間分離領域としての電極間領域Gは、幅0.2μm以下であるのがのぞましい。

【0043】

なお、前記実施の形態ではゲート酸化膜はONO膜構造の3層膜で構成したがNO膜すなわち酸化シリコン膜と窒化シリコン膜との2層膜の場合にも適用可能であることはいうまでもない。

【0044】

また、前記実施の形態では、スペーサ膜として酸化シリコン膜を用いたが酸化シリコン膜に限定されることなく、陽極酸化などにより多孔化した酸化チタンなどの水素透過性膜であればよい。

【0045】

また、前記実施の形態では単層電極構造の固体撮像素子について説明したが、多層電極構造の固体撮像素子にも適用可能であることはいうまでもない。

10

20

30

40

50

【0046】

また前記実施の形態では、電極を形成するシリコン系導電性膜として、多結晶シリコン膜を用いたが、多結晶シリコン膜に限定されることなく、アモルファスシリコン、マイクロ結晶シリコンなど他のシリコン系導電性膜を用いてもよい。

【0047】

また、前記電極上に金属膜を形成することにより、電極の低抵抗化をはかることができ、高速駆動が可能となる。

【0048】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明の固体撮像素子によれば、反射防止膜としての窒化シリコンの形成に先立ち、酸化シリコン膜などの水素透過性膜を形成しているため、水素アニール工程が良好に行われ、白キズの発生のない信頼性の高い固体撮像素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の固体撮像素子の要部断面説明図である。

【図2】本発明の実施の形態の固体撮像素子の平面図である。

【図3】本発明の実施の形態の固体撮像素子の断面図である。

【図4】本発明の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図である。

【図5】本発明の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図である。

【図6】本発明の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図である。

【図7】従来例の固体撮像素子を示す断面図である。

【符号の説明】

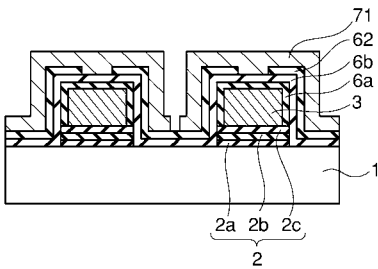
- 1 シリコン基板
- 2 ゲート酸化膜
- 3 電荷転送電極（多結晶シリコン膜）
- 6 a 電極間絶縁膜
- 6 b スペース膜（酸化シリコン膜）
- 6 2 反射防止膜
- 7 1 遮光膜
- 3 0 フォトダイオード部
- 4 0 電荷転送部
- 5 0 カラーフィルタ
- 6 0 マイクロレンズ
- 7 0 絶縁膜

10

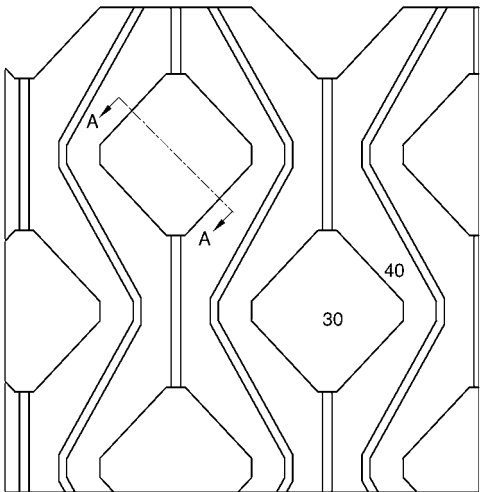
20

30

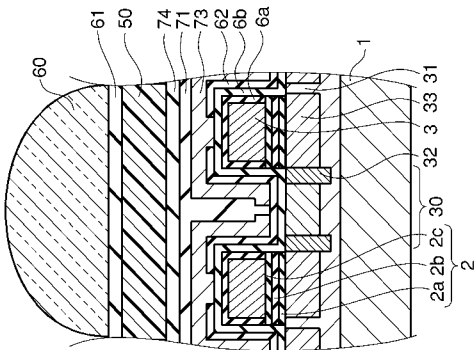
【図 1】



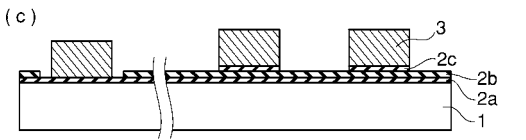
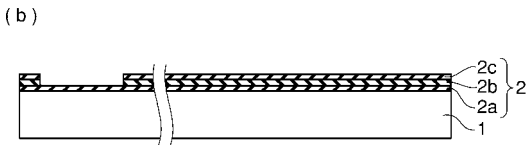
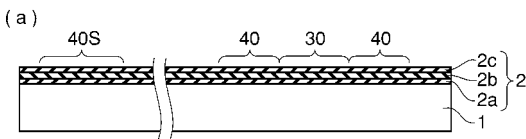
【図 2】



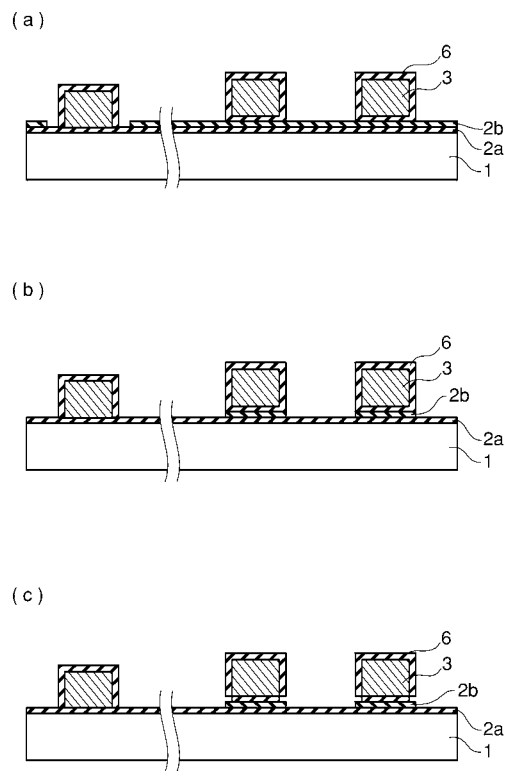
【図 3】



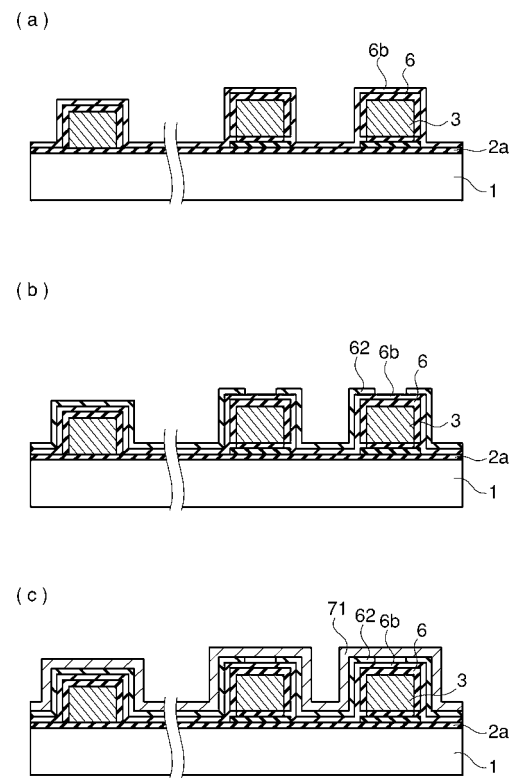
【図 4】



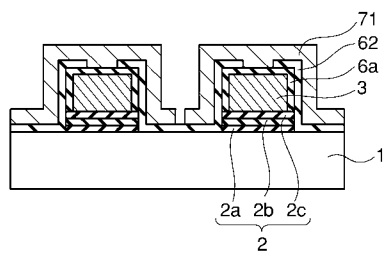
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(74)代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

(72)発明者 藤澤 薫

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地 富士フイルムマイクロデバイス株式会社内

(72)発明者 安海 貞二

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地 富士フイルムマイクロデバイス株式会社内

(72)発明者 斎藤 牧

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地 富士フイルムマイクロデバイス株式会社内

Fターム(参考) 4M118 AA05 AB01 BA10 BA13 CA03 CA32 DA13 EA01 EA14 FA06

FA26 FA35 GB03 GB11 GC07 GD04 GD07

5C024 CX03 CY47 GX02 GY01 HX40