

(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
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



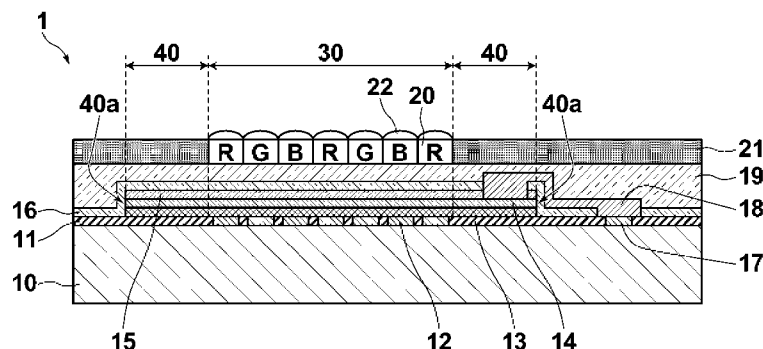
(10) 国際公開番号

WO 2014/045540 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/146 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
H01L 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005295
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)
- (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 2012-205368 2012 年 9 月 19 日(19.09.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 浅野 英樹(ASANO, Hideki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3-1 8-3 新横浜 K S ビル 7 階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

(54) Title: ORGANIC SOLID-STATE IMAGING ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 有機固体撮像素子およびその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To obtain an organic solid-state imaging element on which a high-resolution pattern can be formed and that can be fabricated with high yield. [Solution] A solid-state imaging element (1) provided with the following: a matrix of pixel electrodes (12) formed on a substrate (10); a common film consisting of an organic photoelectric-conversion layer (13), a counter-electrode layer (14), and a transparent insulating layer (15) layered in that order on top of the pixel electrodes (12); and a frame region (40) obtained by extending the organic photoelectric-conversion layer (13), the counter-electrode layer (14), and the transparent insulating layer (15) at least 200 μm from the edges of an effective-pixel region (30) in which the pixel electrodes (12) are formed. The outer wall (40a) of the frame region (40), where the organic photoelectric-conversion layer (13), the counter-electrode layer (14), and the transparent insulating layer (15) were removed by etching, is covered by a protective film (16).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/045540 A1



【課題】高精細なパターン形成が可能であり、且つ高い歩留で作製可能な有機固体撮像素子を得る。

【解決手段】基板(10)に行列状に配列形成された複数の画素電極(12)と、複数の画素電極(12)上に共通膜として順次積層された、有機光電変換層(13)、対向電極層(14)および透明絶縁層(15)とを備えた固体撮像素子(1)であって、有機光電変換層(13)、対向電極層(14)および透明絶縁層(15)が、複数の画素電極(12)が形成された有効画素領域(30)の端から $200\mu\text{m}$ 以上延伸形成されてなる額縁領域(40)を備え、額縁領域(40)の外周側壁(40 a)が、有機光電変換層(13)、対向電極層(14)および透明絶縁層(15)がエッチングにより除去された痕を備えてなり、額縁領域(40)の外周側壁(40 a)を覆う保護膜(16)を備える。

明 細 書

発明の名称：有機固体撮像素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機材料からなる光電変換部を備えた有機固体撮像素子およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯電話用カメラ、内視鏡用カメラ等に利用されているイメージセンサとして、シリコン（Si）などの半導体基板にフォトダイオードを含む画素を配列し、各画素のフォトダイオードで発生した光電子に対応する信号電荷をCCD型やCMOS型読み出し回路で取得する、固体撮像素子（所謂CCDセンサやCMOSセンサ）が広く知られている。

[0003] 近年、有機材料を用いた、受光した光に応じて電荷を生成する有機光電変換層を備えた光電変換部を有する有機固体撮像素子が検討されている（特許文献1、2）。

[0004] 有機固体撮像素子は、信号読み出し回路が形成された半導体基板上に形成された画素電極と、画素電極上に形成された有機光電変換層と、有機光電変換層上に形成された対向電極（上部電極）とからなる有機光電変換部を備え、さらに、光電変換部上に光電変換部を保護する絶縁膜やカラーフィルタ等を備えた構成を有している。

[0005] このような固体撮像素子においては、画素電極と対向電極との間にバイアス電圧を印加することで、有機光電変換層内で発生した励起子が電子と正孔に解離して、バイアス電圧に従って画素電極に移動した電子又は正孔の電荷に応じた信号が、CCD型やCMOS型の信号読み出し回路で取得される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-177632号公報

特許文献2：特開2007-012796号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] Si フォトダインドを有する通常の固体撮像素子の製造ではシリコン半導体の微細化技術が用いられている。つまり微細なパターン形成にはフォトリジストを塗布し、マスクを通して紫外線を照射して露光、現像、エッチングの工程を繰り返して素子を作製している。
- [0008] 一方、有機膜上にフォトリジストを塗布すると有機膜が溶け出したり、逆に溶剤成分が染み有機膜の劣化に繋がり、同様に現像液、レジスト剥離液、洗浄に用いる水によっても有機膜の劣化を生じさせたりすることとなるため、有機膜に対しては上記微細化技術が適用できない。有機EL発光素子やペンタセン等を用いた有機トランジスタを作製する際にも同様の問題を抱えており、これが有機材料を用いた素子を製造する上での最大の課題である。
- [0009] そのため、特許文献1では有機材料を成膜する際にメタルマスクを用いて、選択的に膜を形成する手法が採られている。特許文献1に記載の有機光電変換部を備えた固体撮像素子およびその製造方法について図面を用いて説明する。
- [0010] 図8は従来の有機材料を用いた固体撮像素子の断面構造図である。この固体撮像素子は、回路を有する半導体基板100上に設けられた複数の画素電極（下部電極）102と、画素電極102上を覆うように設けられた有機光電変換層103と、有機光電変換層103を完全に封止するように設けられた対向電極層（上部電極）104と、対向電極層104を完全に封止するように設けられた透明絶縁層105とを備え、画素電極102、有機光電変換層103、対向電極層104及び透明絶縁層105が積層されてなる画素が複数配列された有効画素領域を有する。
- [0011] 図9および図10は、図8に示した固体撮像素子の製造工程を示すものである。半導体基板100上の絶縁層101表面に画素電極102、及び対向電極接続パッド107を形成した（図9のa）後、有機光電変換層用メタル

マスク 115 をウェハ上にセット（図 9 の b ）し、図示しない蒸着機にて有機材料を選択的に成膜する（図 9 の c ）。続いて有機光電変換層用メタルマスク 115 を取り外して、対向電極用メタルマスク 116 をセット（図 10 の d ）し、スパッタにより対向電極層 104 （例えば、ITO ）を選択的に成膜する。その後、対向電極用メタルマスク 116 を取りはずし、最後にウェハ全面に透明絶縁膜を成膜する（図 10 の f ）。ここまで真空一貫、もしくは Ar, N₂ の雰囲気中で行い、酸素、水に触れることのないように管理する必要がある。なお、図 9 および 10 においてメタルマスクは基板に接触していないが、実際には、ウェハに密着させた状態で蒸着するのが一般的である。

[0012] ところがメタルマスクは加工精度が低く、微細なパターン形成、すなわち小型化には限界がある。またメタルマスクを基板に接触させることになるため基板にキズが入ったり、メタルマスクに付着しているゴミ（コンタミ、塵埃）などが転写され欠陥を発生させたりする原因になる。画素数の多い固体撮像素子の製造ではゴミによる欠陥により歩留まりが下がり、結果としてメタルマスクを用いた製造方法はコスト高になる。

[0013] 一方、特許文献 2 には、有機光電変換素子を備えた固体撮像素子の製造に、通常のシリコン半導体素子の製造で使われているフォトリソグラフィおよびエッチングによる微細加工技術を用いることが提案されている。特許文献 2 には、有機光電変換層上に透明導電膜（対向電極）、保護膜（透明絶縁層）を形成し有機光電変換膜を保護した上で、保護膜上にレジストパターンを形成し、保護膜、透明導電膜および有機光電変換膜をエッチングして、有機光電変換部を形成する方法が開示されている。この方法であれば、フォトレジストを有機光電変換膜に直接形成しないので、有機膜を劣化させずにパターンニングが可能であり、メタルマスクを用いた場合に問題となるゴミの付着も抑制することができると考えられる。

[0014] しかしながら、実際に上記製造方法にて素子を作製すると画素領域の周辺部で感度劣化や画素欠陥が多発し、製品化できないことが本発明者らの研究

により判明した。図 1 1 は、実際に特許文献 2 に記載の製法を用い、有機光電変換層、上部電極および透明絶縁層を成膜した後、フォトリソを用いてパターニング（ここでは、ウェットエッチング）を行い試作した固体撮像素子（後述の図 5 に示す素子と同様構成の素子）に微弱な光を当てた時に各画素から検出された電流値を二次元的に視覚化した図である。図 1 1 に示すように、この方法で作製した素子では、有効画素領域の周辺部で強度が弱くなっている、つまり感度劣化が起きていることが分かった。

[0015] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、高精細なパターン形成が可能であり且つ高い歩留で作製可能な有機固体撮像素子およ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

[0016] 本発明の有機固体撮像素子は、信号読出回路を有する基板と、基板上に行列状に配列形成された複数の画素電極と、複数の画素電極上に共通膜として順次積層された、有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層とを備えた有機固体撮像素子であって、

有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層が、複数の画素電極が形成された有効画素領域の端から $200\mu\text{m}$ 以上延伸形成されてなる、有効画素領域を囲む額縁領域を備え、

額縁領域の外周側壁は、有機光電変換層、対向電極層、および透明絶縁層がエッチングにより除去された痕を備えてなり、

さらに、額縁領域の外周側壁を覆う保護膜を備えていることを特徴とするものである。

[0017] 本発明の有機固体撮像素子の製造方法は、信号読出回路を有する基板と、基板上に行列状に配列形成された複数の画素電極と、複数の画素電極上に共通膜として順次積層された、有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層とを備えた有機固体撮像素子の製造方法であって、

有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層を、複数の画素電極が形成された基板の全面に順次成膜し、

有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層からなる積層膜の、複数の画素電極が形成されている有効画素領域の端から $200\ \mu\text{m}$ 以上離れた外周領域をエッチング除去し、

エッチング除去の後に残されている積層膜の少なくとも外周壁を覆うように、保護膜を成膜することを特徴とする。

発明の効果

[0018] 本発明の有機固体撮像素子およびその製造方法によれば、有機光電変換層のパターニングに通常の半導体微細化技術を用いるので、成膜時にメタルマスクを用いる必要がない。メタルマスクを用いる場合と比較してトータルの工程数は増えるものの、高価なメタルマスクを用いないことで低コスト化ができる。またメタルマスクはキズやゴミの原因で歩留低下の主要因であったが、本発明の製造方法ではメタルマスクを用いないので歩留まりも向上し、更にコスト低減が実現できる。また蒸着機内にメタルマスクと基板をアライメントする機構も不要になるために装置コストの抑制、処理時間の短縮を図ることができる。

[0019] 本発明の有機固体撮像素子は、額縁領域の幅を $200\ \mu\text{m}$ 以上としているので、エッチング端部から有機光電変換膜の劣化が進んでも有効画素領域においては画素欠陥はほとんど生じず、歩留まり高く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1A]本発明の実施形態の固体撮像素子の断面模式図

[図1B]本発明の実施形態の固体撮像素子の平面模式図

[図2]本発明の実施形態の固体撮像素子の製造方法（その1）

[図3]本発明の実施形態の固体撮像素子の製造方法（その2）

[図4]本発明の実施形態の固体撮像素子の製造方法（その3）

[図5]本発明の検討の際に作製した固体撮像素子の断面模式図

[図6]製法2で作製した固体撮像素子に微弱光を当てた際に各画素で生じた電流値を視覚化した図

[図7]異なる製法で試作した固体撮像素子における、有機光電変換膜端からの

距離と規格化感度との相関を示す図

[図8]メタルマスクを用いて作製した固体撮像素子の断面模式図

[図9]メタルマスクを用いた固体撮像素子の製造方法（その１）

[図10]メタルマスクを用いた固体撮像素子の製造方法（その２）

[図11]半導体微細技術を用いて試作した固体撮像素子に微弱光を当てた際に各画素で生じた電流値を視覚化した図

発明を実施するための形態

[0021] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。

図１Ａは、本発明の実施形態の固体撮像素子を示す断面模式図であり、図１Ｂはその平面模式図である。

[0022] 図１Ａおよび図１Ｂに示す固体撮像素子１は、読出し回路が形成された基板１０上に、２次元状に配列形成された複数の画素電極（下部電極）１２、この複数の画素電極１２を覆うように設けられた有機光電変換層１３、対向電極層（上部電極）１４および透明絶縁層１５が順次積層された有効画素領域３０と、その有効画素領域３０の周囲に、有効画素領域３０から延伸形成されている有機光電変換層１３、対向電極層１４および透明絶縁層１５が積層されてなる幅２００μｍ以上の額縁領域４０とを備えている。

[0023] 固体撮像素子１は、有効画素領域３０および額縁領域４０上の全体に保護膜としての第２の透明絶縁層１６が形成され、さらに平坦化層１９と平坦化層１９の上に設けられたカラーフィルタ２０とカラーフィルタ２０の周辺に設けられた遮光層２１、及びカラーフィルタ２０の上面に設けられたマイクロレンズ２２とを備えている。

[0024] 有効画素領域３０において、画素電極１２、有機光電変換層１３、対向電極層１４、透明絶縁層１５、１６、カラーフィルタ２０およびマイクロレンズ２２が積層された部分がそれぞれ画素を形成しており、これら複数の画素が２次元状に配列されている。有効画素領域３０の周囲に形成された額縁領域４０は、有機光電変換層１３、対向電極層１４、透明絶縁層１５および１

6、平坦化層 19、遮光層 21 が積層された領域である。この領域 40 には画素電極 12 が形成されておらず、画素が構成されていない。

[0025] この額縁領域 40 は、有効画素領域 30 の端部から $200\ \mu\text{m}$ 以上の幅 D で形成されている。有効画素領域 30 の端部は、最端に配置されている画素の端部位置で定義する。図 1 の光電変換素子においては、カラーフィルタ 20 と遮光層 21 との境界が有効画素領域 30 の端部である。なお、額縁領域 40 の有効画素領域 30 端からの幅 D は、 $200\ \mu\text{m}$ 以上であれば一定でなくてもよい。なお、額縁領域 40 の幅 D は、素子の小型化の観点から $400\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0026] 本実施形態の固体撮像素子 1 は、有機光電変換層 13、対向電極層 14 および第 1 の透明絶縁層 15 が基板上に順次一様に形成された後、額縁領域 40 の外側領域の第 1 の透明絶縁層 15、対向電極層 14 および有機光電変換層 13 がエッチング処理により同時に除去されて形成されたものであり、額縁領域 40 の外周側壁にはこれらの層がエッチング処理により除去された際のエッチング処理痕が残っている。このエッチングにより形成された側壁はマスク蒸着等により各層が成膜されて形成される側壁と異なることについては、SEM 画像等により視覚的に確認することができる。エッチング処理痕は、具体的には有機光電変換層 13 と対向電極層 14 と第 1 の透明絶縁層 15 とがほぼ同じ箇所で終端しており、且つ終端部の形状が垂直、もしくは膜厚相当のゆらぎを持ったテーパ形状をしているのが特徴である。これに対してマスク蒸着法で製作した素子の側壁は有機光電変換層 13、及び対向電極 14 の終端部が離れており、更に終端部では膜厚が徐々に薄くなっていくテーパ領域を備えており、さらにそのテーパ領域の長さは数 μm あり、膜厚と比較してはるかに大きな値になっているのが特徴である。

[0027] カラーフィルタ 20 は、画素毎に特定の色（ここでは、赤、青、あるいは緑）の光を透過させるものである。

[0028] 半導体基板 10 の上面には、有効画素領域の端から所定の間隔を置いて対向電極パッド 17 が設けられている。この対向電極パッド 17 は、金属配線

18を介して対向電極層14と導通されている。金属配線18は対向電極層14上に設けられている透明絶縁層15および16を一部除去した部分に形成されて対向電極層14の上面から対向電極パッド17上面に亘って形成されている。

[0029] なお、図面では、省略されているが駆動回路が半導体基板10中に形成されており、画素電極12および対向電極層14は駆動回路に接続されている。

[0030] 有機光電変換層13は、有機光電変換材料から形成されており、画素電極12及び対向電極層14に挟まれた箇所が、受光部として機能する。マイクロレンズ22、カラーフィルタ20、透明絶縁層15および16を通して光が入射すると、有機光電変換層13がその入射光を吸収し励起子を生成する。画素電極12と対向電極層14との間に電圧を印加することで、励起子が電子と正孔に分離されて、それぞれが印加した電圧に応じて画素電極12あるいは対向電極層14へと移動する。

[0031] 駆動回路はCCD型やCMOS型の信号読出回路であり、画素電極および対向電極間で発生した電荷を信号として読出し、転送する。

[0032] 以下、本実施形態の固体撮像素子の製造方法について図2～4を参照して具体的に説明する。

固体撮像素子の製造工程は大きく分けて、駆動回路形成工程、電極およびパッド形成工程、有機光電変換部形成工程、カラーフィルタ形成工程からなる。各工程について順次説明する。

[0033] [駆動回路形成工程]

駆動回路形成工程では、先ず半導体基板にCCDあるいはCMOS等の信号読出回路が公知の半導体集積回路製造技術によって形成される。この駆動回路および駆動回路の形成工程については図示していない。

本実施形態においては、半導体基板としては、n型Si基板と、このn型Si基板上にpウェル層が形成されたものを使用する。半導体基板としては、p型Si基板を使用しても良い。なお、本実施形態では基板として半導体

基板を用いているが、この基板は、ガラス基板や石英基板等、基板内部及び基板上に電子回路を設置できるものであれば良い。

なお、以下において、基板と称しているのは、本工程により駆動回路が形成された基板である。

[0034] [画素電極および電極パッド形成工程]

駆動回路形成工程の次に、画素電極および電極パッド形成工程が行われる。

本工程では、図2のaに示すように、基板10の上面に各種PVD法やCVD法などにより画素電極12および対向電極パッド17を形成する。なお、画素電極12および対向電極パッド17をより微細なパターンで形成する場合は、各種PVD法やCVD法などで基板10の全面に電極層を形成した後、ドライエッチング法によって画素電極および対向電極パッドを残し、それ以外の領域を除去するようにパターン形成するようにしてもよい。なお、画素電極12および対向電極パッド17は、基板10に設けられている駆動回路と接続される。

基板10の表面に電極12および電極パッド17を形成した後、それらの隙間には絶縁性の平坦化層11を埋め込み、平坦化層11と電極12および対向電極パッド17の表面が面一となるように処理する。

[0035] なお、画素電極12および対向電極パッド17は半導体集積回路で一般的に使用されている配線材料やAg、Pt、Au等の貴金属、または酸化インジウム錫（ITO）などに代表される透明導電膜が好ましい。ドライエッチングによる高精度なパターンニングが可能なAl、Ti、Mo、Ta、Wやそれらの合金、導電性の珪化物、窒化物または多結晶Siが特に好ましい。

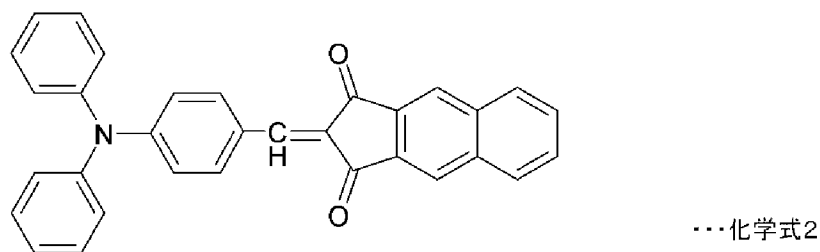
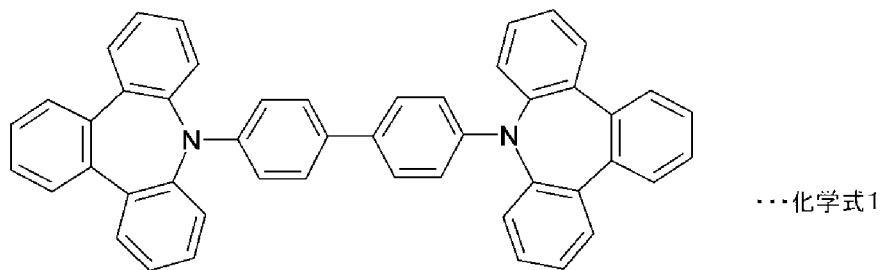
[0036] [光電変換部形成工程]

光電変換部形成工程では、電極が形成された基板上全面に蒸着法で有機光電変換材料からなる有機光電変換層13、対向電極層14、第1の透明絶縁層15を連続して成膜する（図2のb参照）。

[0037] 有機光電変換層13は、光電変換部位、電子輸送部位、正孔輸送部位、電

子阻止部位、正孔阻止部位、結晶化防止部位、層間接触改良部位等の積層もしくは混合から形成される。光電変換部位は有機光電変換材料を含み、有機p形化合物および／又は有機n形化合物を含有することが好ましい。特開2010-103457号公報に記載されているように、例えば、下記化学式1の化合物を正孔輸送部位（膜厚0.1 μm ）として蒸着してから、下記化学式2の化合物を光電変換部位（膜厚0.4 μm ）として蒸着し有機光電変換層13を形成することが好ましい。いずれの蒸着工程も真空度が 1×10^{-4} Pa以下であることが特に好ましい。化学式1および2の化合物を用いた有機光電変換層は、画素電極側に正孔を、対向電極側に電子を移動させ信号を読み出す方式の光電変換素子を構成するものである。

[0038] [化1]



[0039] 対向電極層14は、対向電極層14側から有機光電変換層13へ光を入射させるために透明導電層であることが好ましい。対向電極層14の材料としては、透明導電材料から形成することが好ましく、例えば、高周波マグネトロンスパッタリングによりArガスを導入した真空度1 Paの雰囲気でITOを対向電極層14として有機光電変換層13の上に成膜することが好ましい。

- [0040] 第1の透明絶縁層15は、外気に曝露すると顕著に劣化する有機光電変換部を封止できるように酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素等、及びこれらのうちのいずれかを積層した積層膜をスパッタリングなどのPVD法や、プラズマCVD法、触媒CVD法、原子層堆積(ALD)法で成膜することが好ましく、例えば、高周波マグネトロンスパッタリングによりArガスとO₂ガスを導入した真空度1Paの雰囲気中で酸化アルミニウムを透明絶縁層15として対向電極層14の上に成膜することが好ましい。
- [0041] なお、有機材料を含む有機光電変換層13、対向電極層14、第1の透明絶縁層15の形成工程は、真空中またはAr・N₂等の不活性ガス中で、基板を一切外気に曝露せず、連続して実施することが、有機光電変換層の劣化因子(水分子など)混入防止の観点から好ましい。例えば、有機材料を含む有機光電変換層13を成膜する真空蒸着装置と、ITO対向電極層14を成膜するスパッタ装置と、第1の透明絶縁層15を成膜するスパッタ装置や各種CVD装置が真空度 1×10^{-4} Pa以下のクラスタ型真空搬送系にそれぞれ直結されている作製装置を利用することが特に好ましい。
- [0042] 続いてフォトリソスト26を全面に塗布し、有効画素領域、及び額縁領域上にレジストを選択的にパターニングして(図2のc参照)、ドライエッチング装置にて有機画素領域および額縁領域以外の第1の透明絶縁層15、対向電極層14および有機光電変換層13をエッチングする(図2のd参照)。このとき、額縁領域40の幅は200 μ m以上とする。この時、額縁領域40の外周側壁40aにはエッチング痕が残る。また、この時に額縁領域40の外周側壁40aにおいて有機光電変換層13の一部が大気に露出されるため、大気に触れた箇所から酸化が始まり、水が浸透してくることで有機材料の分解が始まる。ただ水や酸素の浸透速度は遅いために数時間～1日程度の露出であれば有効画素領域まで浸透することはなく、端面から50～100 μ mの領域のみの劣化で防ぐことができる。また端面で有機光電変換層が大気暴露され、積層化による応力が解放された状態で、ドライエッチングによる温度上昇にてアニール処理された状態になり、このため端面近傍のみで

アモルファスであった有機膜の一部が再配列化により結晶化が起こり、有機光電変換層が変質する。本実施形態のように額縁領域を $200\mu\text{m}$ 以上設けていれば、有効画素領域までその影響が及ぶことはない。

[0043] 続いて保護膜として、第1の透明絶縁層15と同様の材料からなる第2の透明絶縁層16を第1の透明絶縁層15および露出している基板10上全面に成膜する(図3のe参照)。これにより有機光電変換層13の露出部が封止されるので、以降新たな酸素、水の浸透を防ぐことができ、熱処理に伴う結晶化を抑制することもできる。額縁領域40に閉じ込められた酸素、水は引き続き額縁領域内にある有機光電変換層13を分解させていくが、残量が少ないために分解により消費されることで有効画素領域30まで影響を及ぼすことはない。

[0044] なお、保護膜としては、少なくとも有機光電変換層13の端部を水、酸素等から保護できればよいので、有機光電変換層13、対向電極層14および第1の透明絶縁層15の積層体の上記エッチングにより形成された外周側壁40aを覆うものであればよい。なお、保護膜を有効画素領域上に形成する場合には、透明であることが必須であり、本実施形態のように透明絶縁層15と同様の材料からなる第2の透明絶縁層16として形成するが、有効画素領域上に形成しない場合には、必ずしも透明である必要はなく、有機膜を水、酸素等から保護する保護機能を有する絶縁層であればよい。

[0045] 続いて対向電極層14と基板10上の対向電極パッド17とを結線するために、額縁領域40の一部において、透明絶縁層15、16を選択的にエッチングして対向電極層14の上面を露出させる開口28を設け、対向電極パッド17上の透明絶縁層16を選択的にエッチングしてパッド17上面を露出させる開口29を設け(図3のf参照)、その後、Al等の金属を成膜し、再度フォトリソ塗布、露光、現像、エッチングの工程を経て対向電極層14と対向電極パッド17とを電氣的に接続する金属配線18を形成する(図3のg参照)。

[0046] [カラーフィルタ形成工程]

次に、図４のhに示すように、第２の透明絶縁層１６および金属配線１８上を含む全面に、スピコートを用いて平坦化層１９を形成する。平坦化層１９は塗布後、２００℃にて硬化させる。

[0047] 続いてカラーレジストを用いて赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）色のカラーフィルタ２０を形成する。カラーフィルタ２０は各色ごとにカラーレジストを塗布、露光、現像、硬化させる工程を行うことで所望のパターンで形成することができる（図４のi参照）。

[0048] 次に遮光層２１を形成する黒着色剤を含有する組成物を塗布する。これも露光、現像することで選択的にパターンニングを行う。その後ホットプレートを用いて、雰囲気温度が２００℃～２５０℃、５～１０分間加熱処理し、塗布膜を硬化させて遮光層２１を形成する（図４のi参照）。遮光層２１は、チタンブラック、もしくはカーボンブラック材のいずれかを分散させた黒着色剤組成物からなることが好ましい。

[0049] 続いてマイクロレンズ２２を形成する。先に作製したカラーフィルタ２０上に透明のレジストを塗布、露光、現像し、２５０℃の温度で３０分間ベークすることにより凸レンズを形成することができる。透明レジストをベークすることにより熱の影響で軟化が起こり、凸レンズ状とすることができる（図４のj参照）。

[0050] 以上の工程により図１Ａおよび図１Ｂに示す本実施形態の固体撮像素子１を製造することができる。

ここでは、本発明の固体撮像素子の製造方法の一例を示したが、本発明の固体撮像素子は、光電変換部形成工程において、従来のようなメタルマスクを用いることなく、全面への有機光電変換層、対向電極層および透明電極層の成膜後、その積層体の有効領域および額縁領域を残してエッチングにより除去する工程を用いれば、他の工程については特に制限されるものではなく、本願発明の効果を得ることができる。

[0051] 本実施形態の固体撮像素子は、メタルマスクを用いることなく、一般的な半導体回路形成技術を用いて作製することができるので、メタルマスクを用

いる場合に生じる傷やゴミ付着等の問題を回避することができ、歩留まりを向上させることができる。

また、メタルマスクを用いる場合、メタルマスクの作製精度はフォトリソグラフィおよびエッチングによる微細加工技術の精度ほど高くないため、有効画素領域に対して十分に広い額縁領域を設ける必要があった。少なくとも有効画素領域との境界から $400\mu\text{m}$ を超える幅の額縁領域が必要とされているため、メタルマスクを用いる場合には、上述したコンタミ、塵埃の付着の他、サイズの小型化が十分にできないという問題もあった。

[0052] 本発明の固体撮像素子の製造方法では、メタルマスクを用いず、フォトリソグラフィおよびエッチングを用いているのでパターンニング精度を向上させることができ、額縁領域の幅を $400\mu\text{m}$ 以下とした場合には、歩留まり高く、従来より小型化した体撮像素子を得ることができる。

[0053] 以下に、本発明の固体撮像素子およびその製造方法において、額縁領域として $200\mu\text{m}$ 以上確保することで周辺部での画素欠陥や感度劣化を防ぐことができるとした根拠を示す。

[0054] 発明者は開発当初起きていた周辺部の画素欠陥に関し、いろいろな角度から分析を試みた。図5は本検討を行った際に作製した固体撮像素子の断面模式図である。図5に示す固体撮像素子は、画素電極12が形成された基板全面に有機光電変換層13、対向電極層14、第1の透明絶縁層15を連続して成膜した後、有効画素領域の外周部をエッチングにより除去した後、上記実施形態と同様にして第2の透明絶縁層16を形成し、金属配線18を形成したものである。ここでは、有機光電変換層13の端部位置Aを基準としている。

[0055] 開発当初の段階では、劣化の原因は加工中に端部において有機膜が一旦大気にさらされることにあり、有機膜が酸化や加水分解しているのではないかと考えた。特許文献2にも記載されている通り、有機材料は特に酸素、水が存在することで分解が生じるからである。そこでエッチング工程から第2の透明絶縁膜を成膜するまでの間で、酸素と水に触れないように装置や運搬に

工夫をして素子を作製した（後記製法２）。図６は、実際に製法２で試作した固体撮像素子に微弱な光を当てたときに各画素から取得された電流値を二次元状に視覚化し示したものである。酸素と水を遮断して作製しているため、図１１と比較すると、周辺部の劣化は大幅に低減しているように見える。しかしながら、周辺部の劣化はなくなっていないことが判明した。本結果から端部近傍での白キズ増加に関しては複数の要因が存在しているものと推測し、再検討した。

[0056] 従来のメタルマスクを用いて有機光電変換膜、対向電極層および透明絶縁層を作製する手法とメタルマスクを用いない製法との最も大きな違いは、エッチング工程の有無にある。このエッチング工程から第２の透明絶縁膜を形成するまでの工程は、メタルマスクを用いた場合と以下の点で異なる。

- （１）大気（酸素、水）にさらされる。
- （２）ドライエッチングを行った場合、フッ素系ガスやアルゴンイオン等にさらされると共に、基板温度が上昇する。
- （３）ウェットエッチングを行った場合、酸・アルカリ・有機溶剤にさらされる。
- （４）ウェットによるレジスト剥離を行った場合有機溶剤にさらされると共に、洗浄後の乾燥ベークで１００℃程度の高温処理がある。
- （５）工程の時間が長くなる。

[0057] そこでこれらの要因を切り分けるため、図５に示す固体撮像素子を、エッチング条件が異なる製法１～５で作製し、端部位置Ａからの距離ｄと素子性能の相関を調べる実験を行った。

[0058] 表１は、各製法と劣化要因の有無をまとめたものである。表１では、各製法においてエッチング工程から第２の透明絶縁膜を形成するまでの工程において、酸素、水、高温のそれぞれについて遮断されている場合を○（ＯＫ）、遮断されていない場合を×（ＮＧ）として示している。

[表1]

工程	製法1	製法2	製法3	製法4	製法5
透明絶縁膜エッチング	フッ素系ガス	同左	同左	アルカリ溶液	同左
上部電極エッチング	フッ素系ガス	同左	同左	混酸溶液	同左
有機膜エッチング	酸素アッシング	Arイオンミリング	同左	有機溶剤	同左
レジスト剥離	酸素アッシング	Arイオンミリング	ウェット剥離 有機溶剤→水洗→ ベーク	ウェット剥離 有機溶剤→水洗→ ベーク	ウェット剥離 有機溶剤→水洗→ 遠心脱水乾燥
酸素遮断	×(NG)	○(OK)	○(OK)	○(OK)	○(OK)
水遮断	○(OK)	○(OK)	×(NG)	×(NG)	×(NG)
高温遮断	×(NG)	×(NG)	×(NG)	×(NG)	○(OK)

[0059] 製法1は上記実施形態で述べた製造工程の光電変換部形成工程において、ドライエッチング装置内でレジスト剥離まで行い、その後に第2の透明絶縁層を形成したものである。大気開放は行っていないので水は遮断できているが、アッシングを酸素雰囲気で行っているため酸化の影響は残っており、ドライエッチング時に基板温度が上昇するので短時間ではあるが、100℃程度まで温度が上昇する条件になっている。

[0060] 製法2は製法1に対し、アッシングの工程をアルゴンイオンによるミリング処理にて置き換えた形になり、酸素を遮断したものである。

[0061] 製法3は製法2のレジスト剥離工程をウェット処理に置き換えたもので、有機溶剤でレジスト剥離を行った後、水性、脱水、ベーク処理したものである。レジスト剥離工程は窒素を100%充填したグローブボックス内で行っており、酸素を遮断した状態とした。

[0062] 製法4は製法3に対し、エッチング工程をウェット処理に置き換えたものである。透明絶縁層のエッチングにアルカリ溶液を、上部電極のエッチングに酸溶液を、有機光電変換層のエッチングに有機溶剤を用いたものである。ここでもエッチング処理は窒素充填したグローブボックス内で行っている。

[0063] 製法5は製法4に対し、最後のベーク処理をなくしたもので、高温に曝すことなくプロセスをおこなったものである。

[0064] 上記各製法で試作した固体撮像素子について、端部位置 A からの距離 d と規格化感度との相関を評価した結果を図 7 に示す。本結果を分析すると感度劣化の原因は大きく分けて 2 つの現象になって現れていることが分かった。一つは激しく劣化させているものの、端部から $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度までで止まっているものであり、もうひとつは劣化の度合いは小さいけれど端面から $200 \mu\text{m}$ 程度までの長い領域まで影響を及ぼしているものである。前者の原因は酸素、水、酸、アルカリ、有機溶剤のうちのどれか、もしくは複数のものが関係しているものと考えられる。後者の原因は温度が関係していると考えられる。

[0065] 後者の温度による劣化メカニズムについて更に詳細な解析を行った。製法 3 と製法 5 で試作した素子の画素領域の端面近傍にて、顕微鏡を用いてのフォトルミネッセンス、ラマン分析、透過型電子顕微鏡による分子配向測定等で解析し比較した。その結果、もともとアモルファス状態であった有機分子が熱処理を加えたことで結晶化していることが明らかになった。具体的に言うとな部の有機分子が鎖状に整列しており、それが局所的に多数発生して、全体では針状結晶がより集まったような形態に変化しており、端面から $200 \mu\text{m}$ 程度の領域まで及んでいることを初めて解明した。これは端面近傍の応力が開放された領域にて高い温度にさらされた際に有機分子が動きやすくなり、より安定なエネルギー状態を求め結晶系に再配列したと考えられる。

[0066] 以上の結果から従来のメタルマスクを用いる代わりに通常の半導体微細化技術を用いて素子を作製する製造方法を用いた場合には次の点に留意することがポイントとなることが分かった。

(1) 酸素、水、酸、アルカリ、有機溶剤の存在により端面から $50 \sim 100 \mu\text{m}$ に亘る領域で劣化が生じる。

(2) 高温処理により端面から $200 \mu\text{m}$ 程度に亘る領域で有機材料の結晶化が生じる。

[0067] コストと量産性を考慮した製造方法で上記原因である酸素、水、酸、アルカリ、有機溶剤、高温処理の全てを完全に取り除くことは現実的ではない。

以上のようにして、本発明者は、画素領域の周辺に $200\mu\text{m}$ 以上の犠牲領域（額縁領域）を余分に設けてやることで安定した製造が可能であることを突き止めた。

請求の範囲

[請求項1]

信号読出回路を有する基板と、該基板上に行列状に配列形成された複数の画素電極と、該複数の画素電極上に共通膜として順次積層された、有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層とを備えた固体撮像素子であって、

前記有機光電変換層、前記対向電極層および前記透明絶縁層が、前記複数の画素電極が形成された有効画素領域の端から $200\mu\text{m}$ 以上延伸形成されてなる、前記有効画素領域を囲む額縁領域を備え、

該額縁領域の外周側壁は、前記有機光電変換層、前記対向電極層、および前記透明絶縁層がエッチングにより除去された痕を備えてなり、

さらに、前記額縁領域の外周側壁を覆う保護膜を備えていることを特徴とする固体撮像素子。

[請求項2]

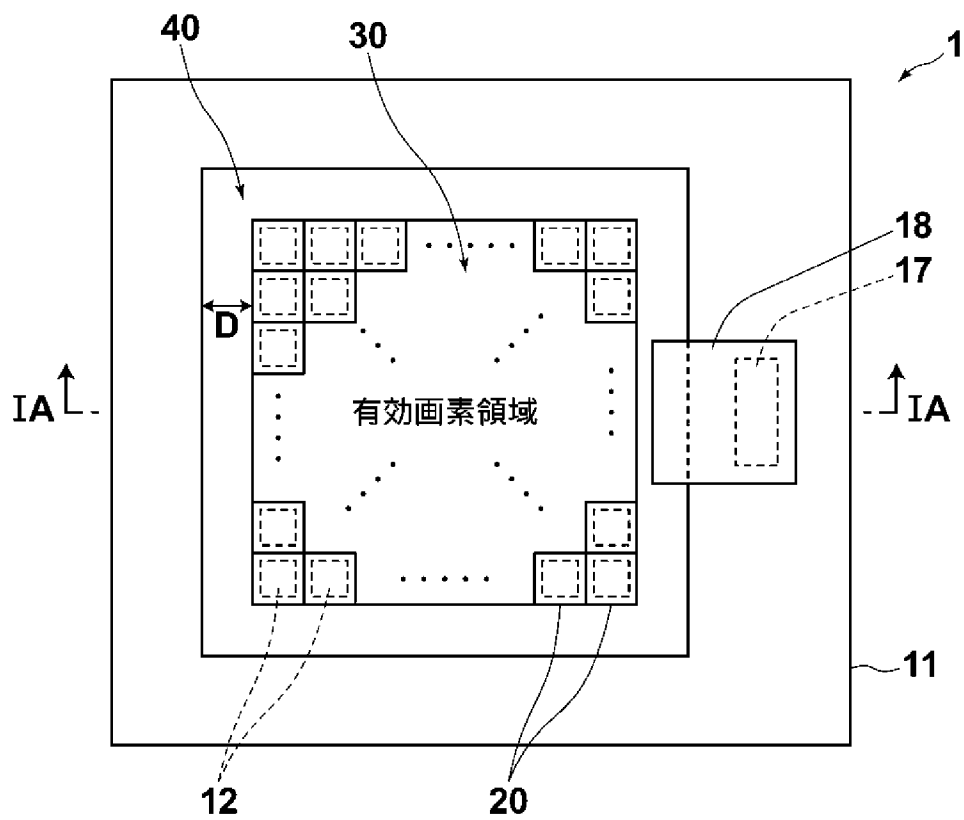
信号読出回路を有する基板と、該基板上に行列状に配列形成された複数の画素電極と、該複数の画素電極上に共通膜として順次積層された、有機光電変換層、対向電極層および透明絶縁層とを備えた固体撮像素子の製造方法であって、

前記有機光電変換層、前記対向電極層および前記透明絶縁層を、前記複数の画素電極が形成された基板の全面に順次成膜し、

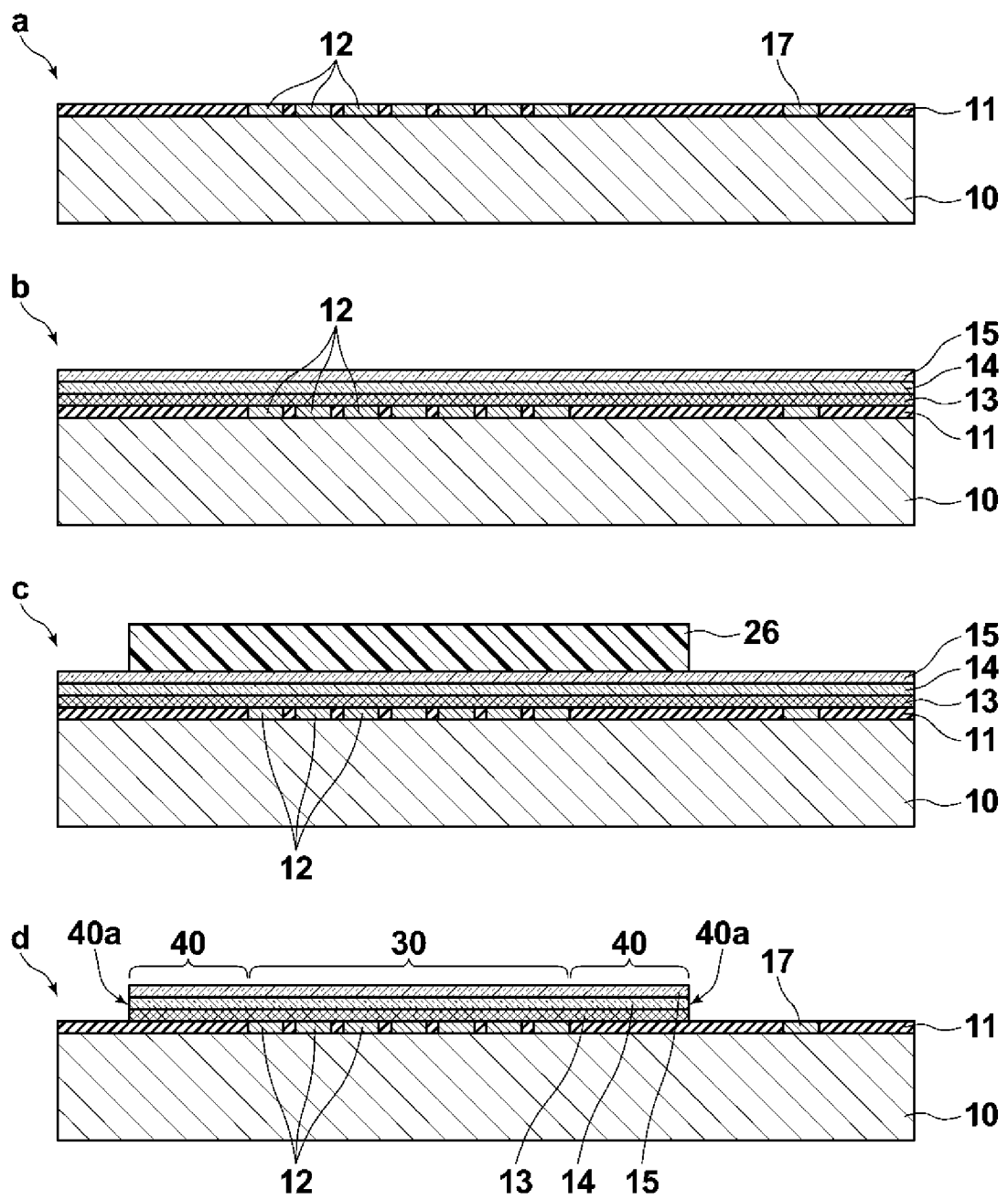
前記有機光電変換層、前記対向電極層および前記透明絶縁層からなる積層膜の、前記複数の画素電極が形成されている有効画素領域の端から $200\mu\text{m}$ 以上離れた外周領域をエッチング除去し、

前記エッチング除去の後に残されている前記積層膜の少なくとも外周壁を覆うように、保護膜を成膜することを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

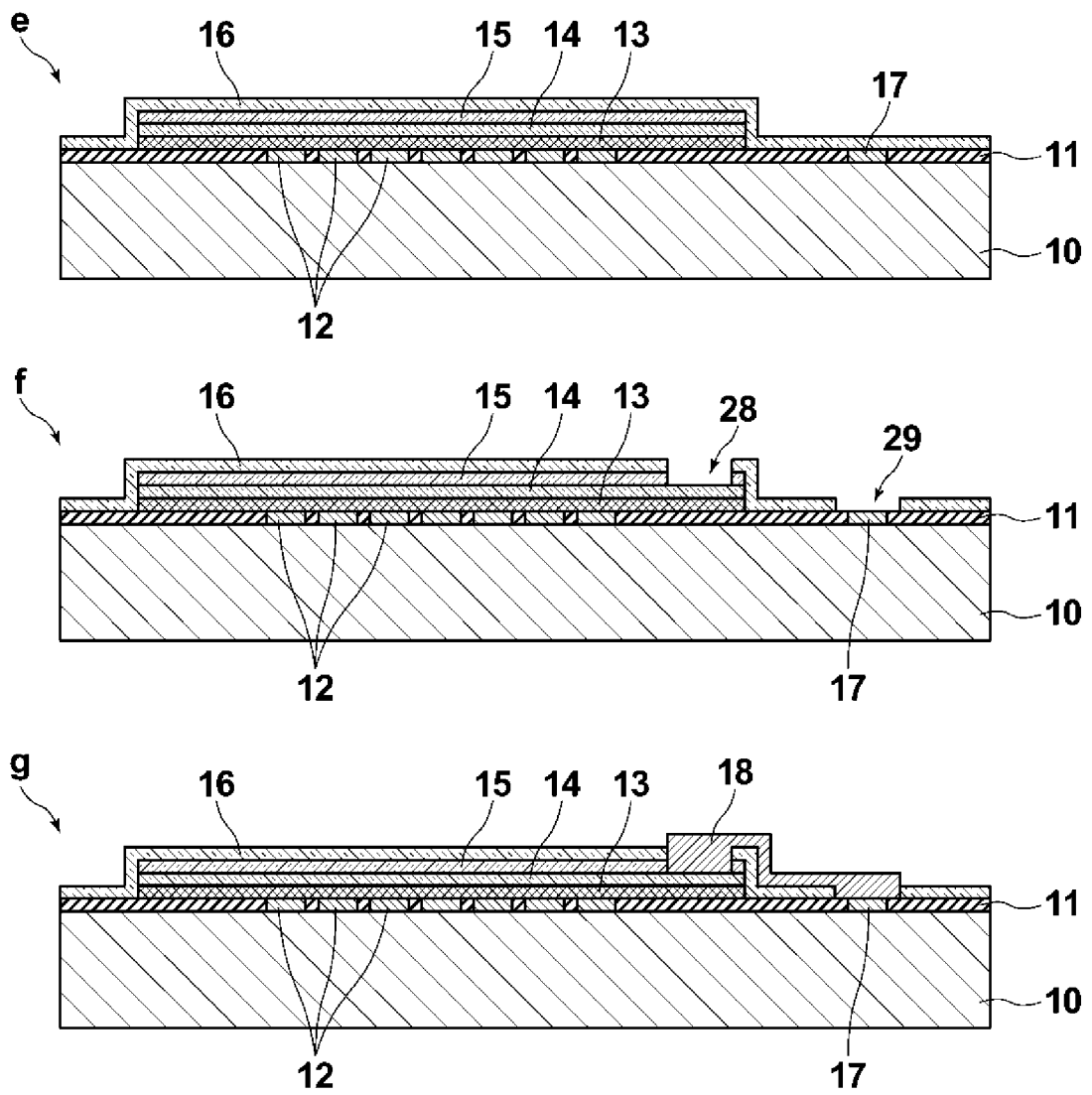
[図1B]



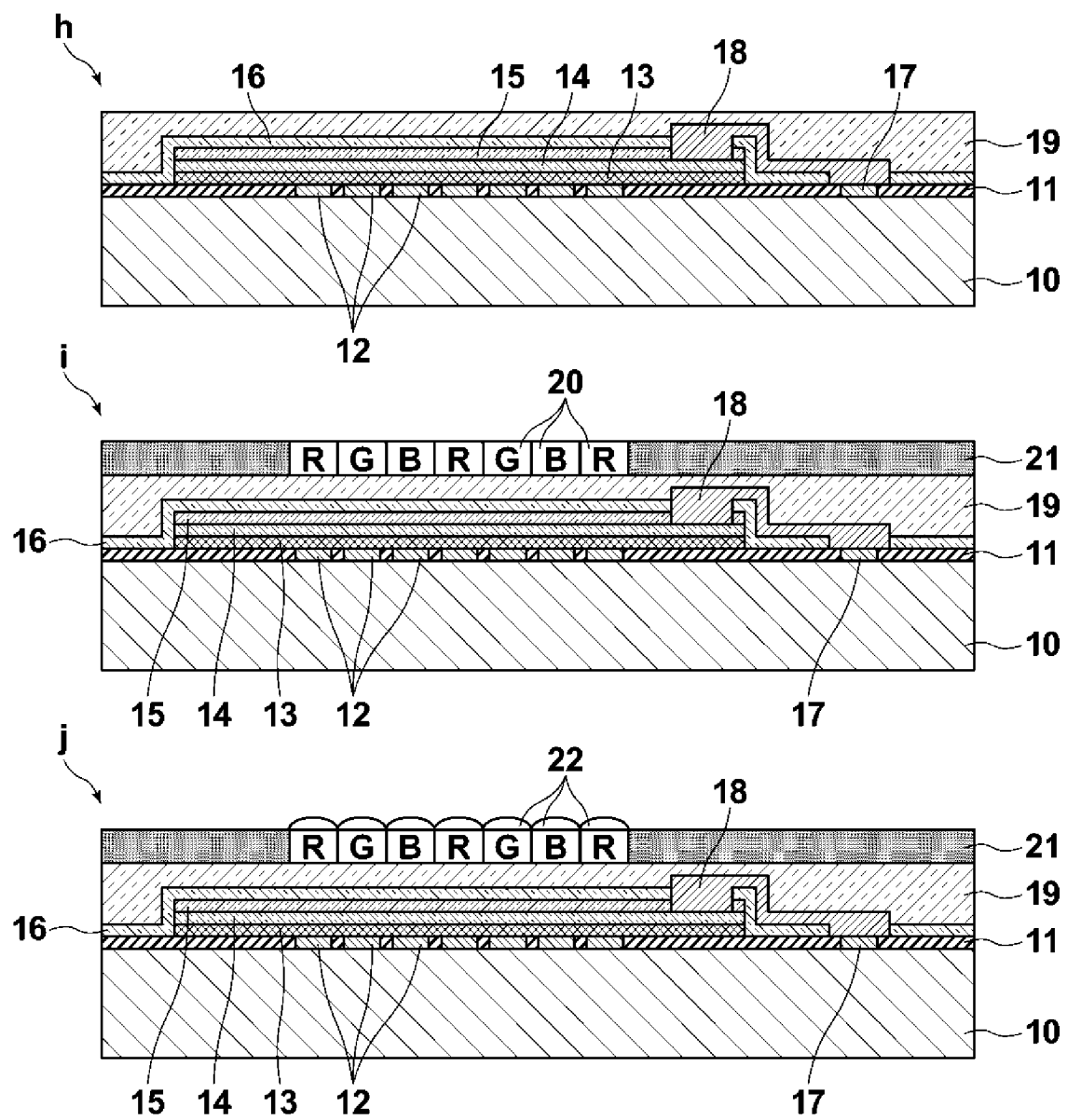
[図2]



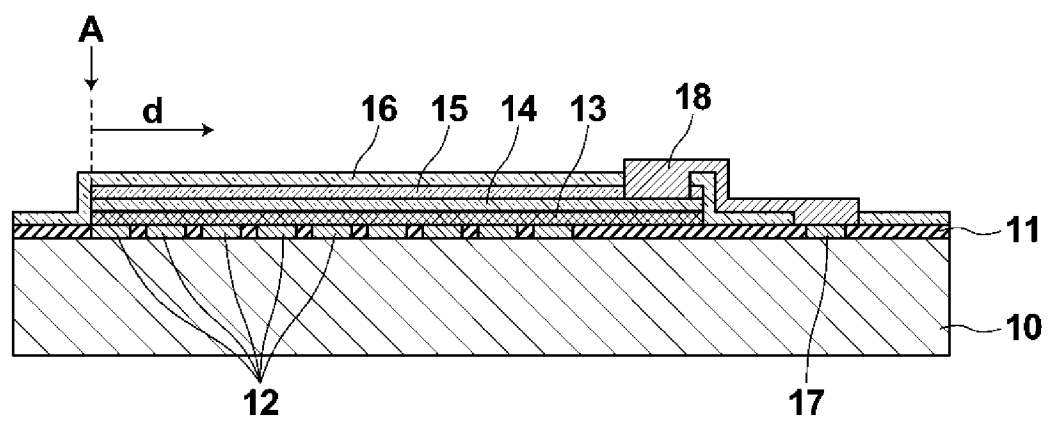
[図3]



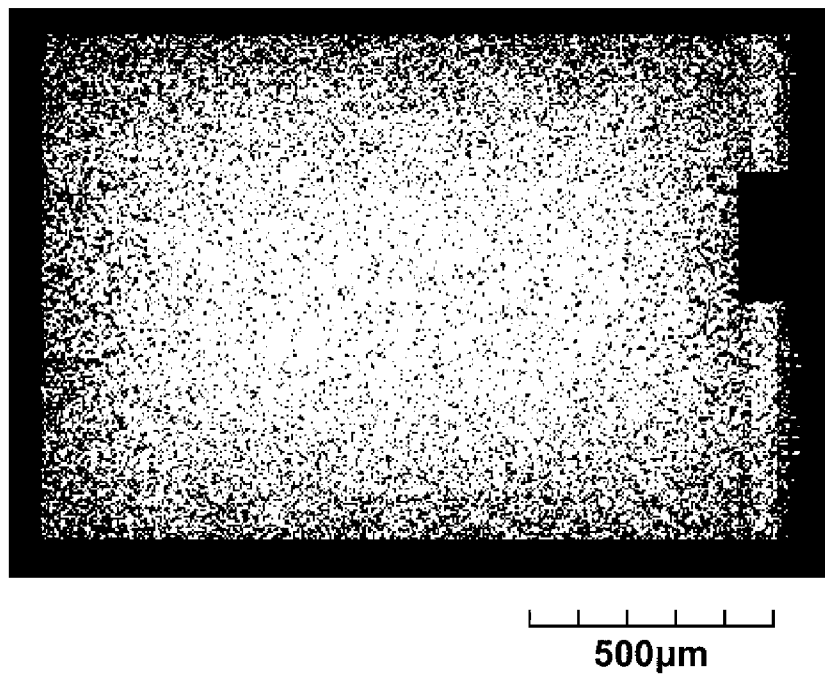
[図4]



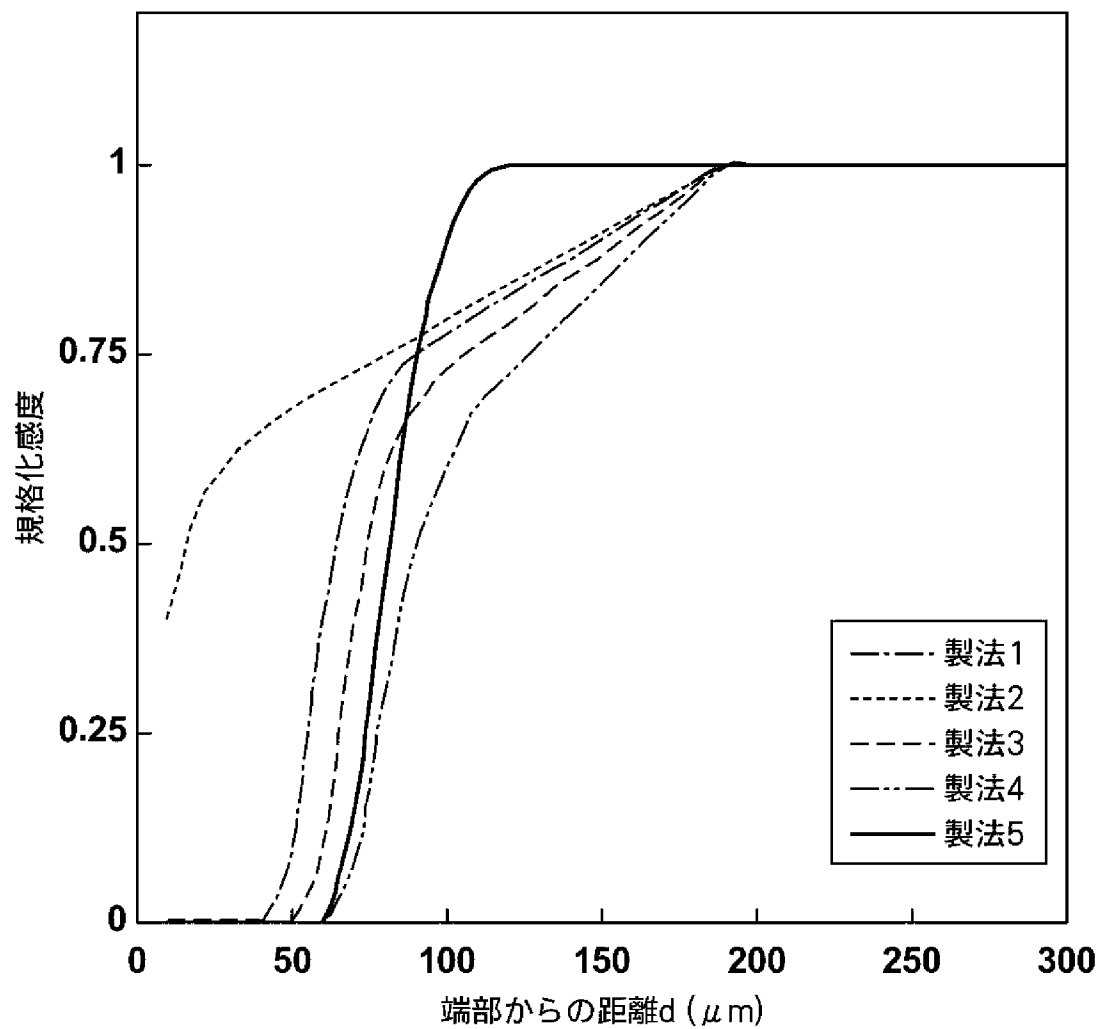
[図5]



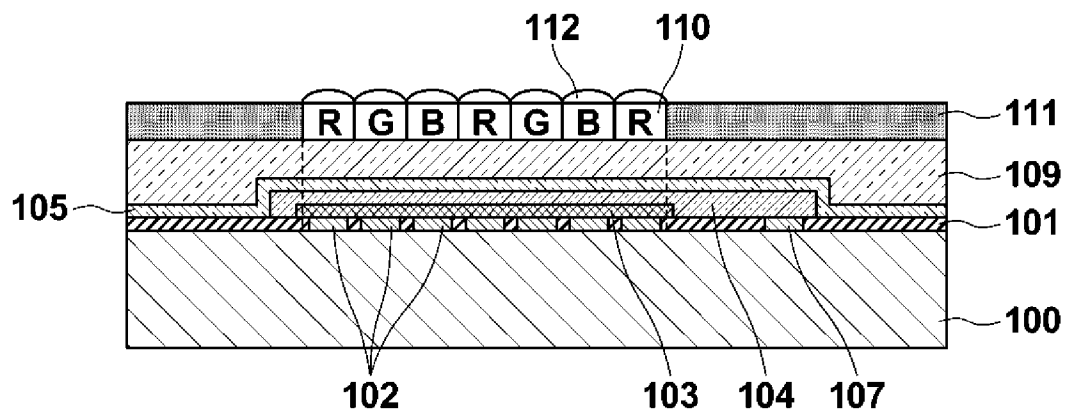
[図6]



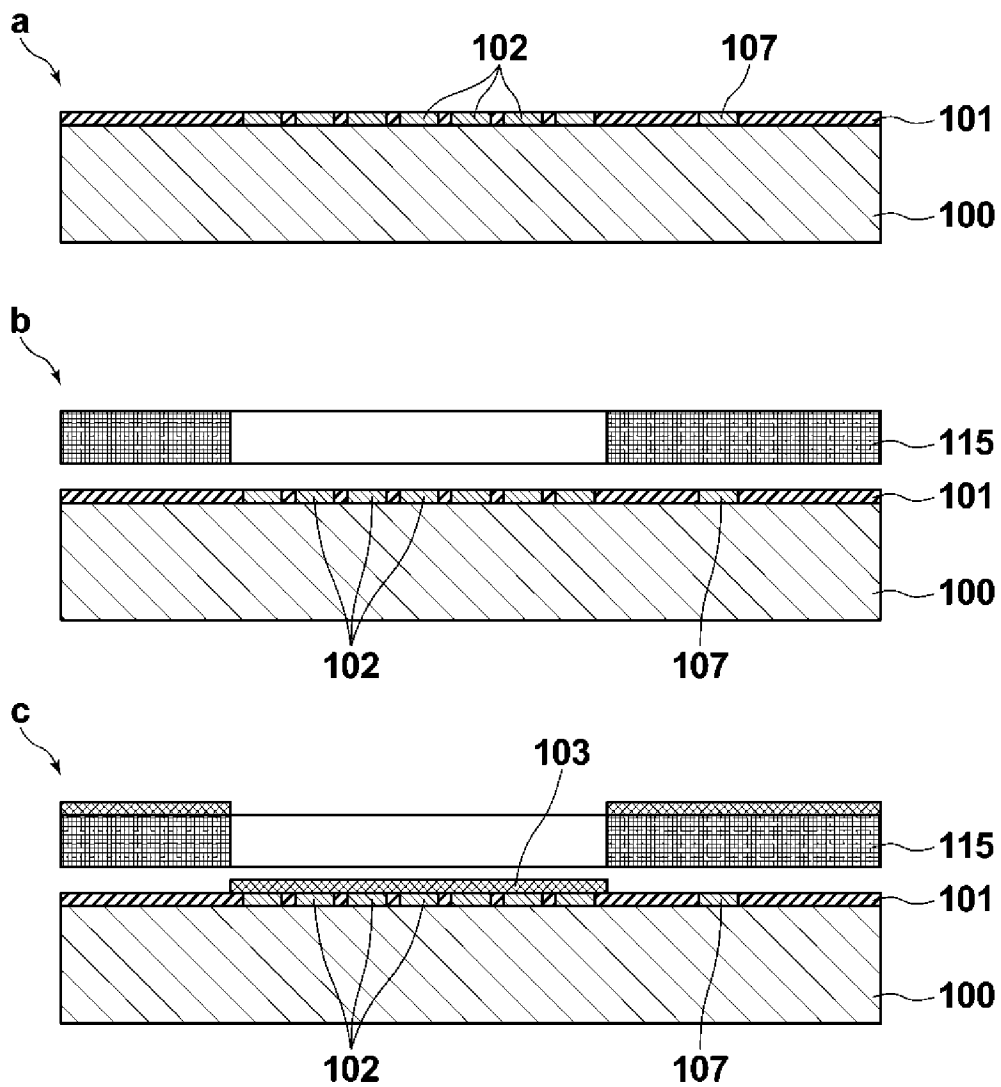
[図7]



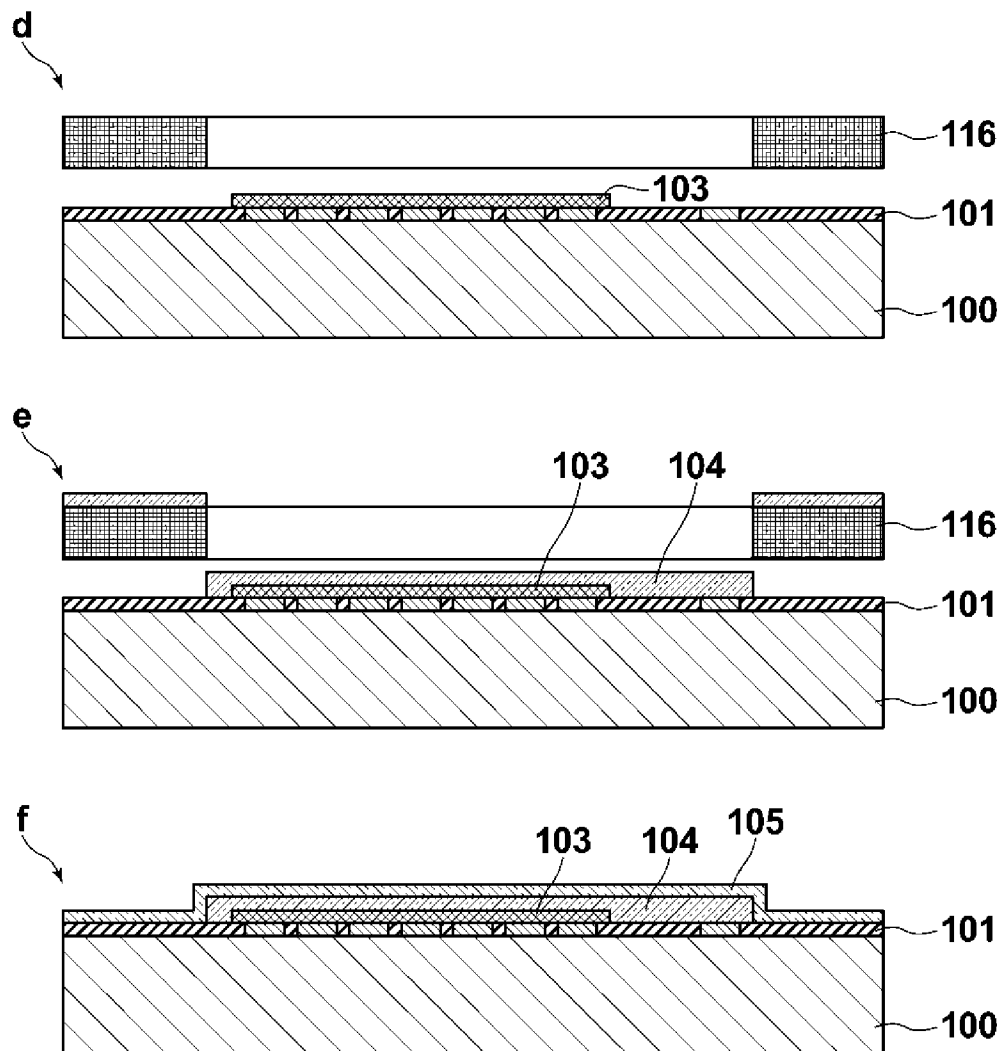
[図8]



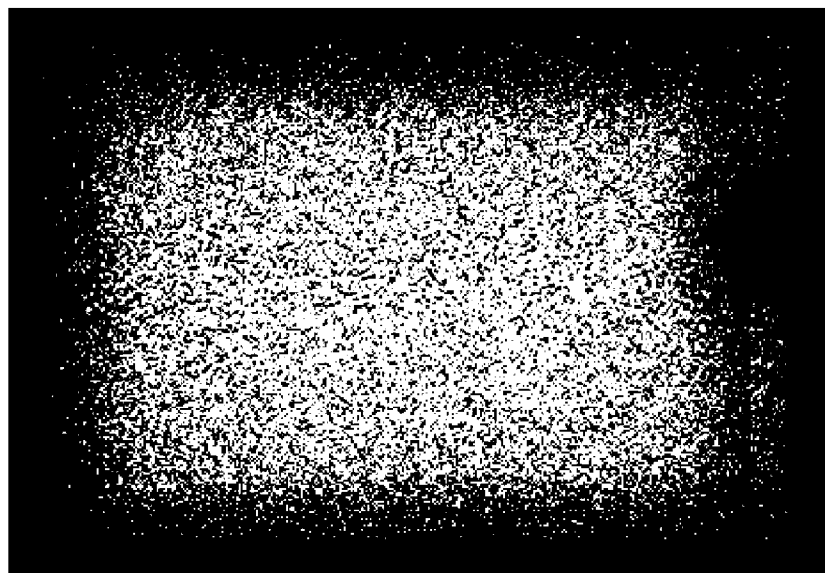
[図9]



[図10]



[図11]



500μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/146(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)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)

H01L27/146, H01L27/14, H01L31/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2007-012796 A (Fujifilm Holdings Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), fig. 1, 2 and explanations thereof & US 2007/0012955 A1	1, 2
A	US 2009/0134485 A1 (Lee Kang-Hyun), 28 May 2009 (28.05.2009), fig. 1 to 18 and explanations thereof & KR 10-2009-0055131 A & CN 101447495 A	1, 2
A	WO 2011/027745 A1 (Rohm Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), fig. 1, 2 and explanations thereof & US 2012/0217498 A1	1, 2

☒ 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
11 December, 2013 (11.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-133792 A (Hewlett-Packard Co.), 12 May 2000 (12.05.2000), fig. 2 and explanations thereof & US 6018187 A & US 6018187 A & EP 996164 A2	1, 2
A	JP 2008-244251 A (Toshiba Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), fig. 1 and explanations thereof & US 2008/0237474 A1	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. H01L27/146, H01L27/14, H01L31/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2007-012796 A（富士フイルムホールディングス株式会社） 2007.01.18, 図 1, 2 及びその説明箇所 & US 2007/0012955 A1	1, 2
A	US 2009/0134485 A1（Lee Kang-Hyun）2009.05.28, FIG. 1-18 及びその説明箇所 & KR 10-2009-0055131 A & CN 101447495 A	1, 2
A	WO 2011/027745 A1（ローム株式会社）2011.03.10, 図 1, 2 及びその 説明箇所 & US 2012/0217498 A1	1, 2

☒ 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

1 1 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

今井 聖和

5 0

4 6 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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
A	JP 2000-133792 A (ヒューレット・パッカード・カンパニー) 2000.05.12, 図2 及びその説明箇所 & US 6018187 A & US 6018187 A & EP 996164 A2	1, 2
A	JP 2008-244251 A (株式会社東芝) 2008.10.09, 図1 及びその説明 箇所 & US 2008/0237474 A1	1, 2