

(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  
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092632 A1

(51) 国際特許分類:  
*H01L 27/146* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)  
*G02B 1/115* (2015.01) *H04N 5/369* (2011.01)  
*G03F 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040043

(22) 国際出願日: 2017年11月7日(07.11.2017)

(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 2016-225960 2016年11月21日(21.11.2016) JP

(71) 出願人: ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社(SONY SEMICONDUCTOR SOLUTIONS CORPORATION) [JP/JP]; 〒2430014

神奈川県厚木市旭町四丁目14番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 竹内 幸一 (TAKEUCHI Koichi); 〒2430014 神奈川県厚木市旭町四丁目14番1号 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP).

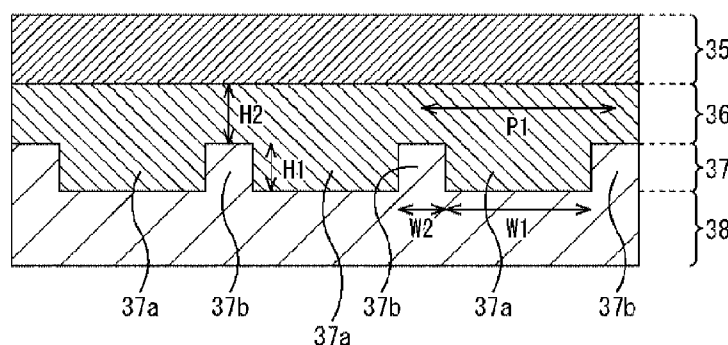
(74) 代理人: 西川 孝, 外 (NISHIKAWA Takashi et al.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目5番25号 西新宿木村屋ビルディング9階 Tokyo (JP).

(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,

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

(54) 発明の名称: 固体撮像素子、製造方法

FIG. 2



(57) Abstract: The present technology pertains to a solid-state imaging element that can improve image quality by suppressing reflection and diffraction, and a manufacturing method. This solid-state imaging element is provided with: a substrate that has a photoelectric conversion unit in each pixel; and a reflectance adjustment layer that adjusts reflection of incident light on the substrate and that is provided on a side of the substrate which becomes the incident direction of the incident light with respect to the substrate, wherein the reflectance adjustment layer comprises a first layer formed on the substrate and a second layer formed on the first layer, the first layer has a recess-projection structure provided on the substrate, a recess part of the recess-projection structure is filled with a material having a refractive index lower than that of the substrate constituting the second layer, and the thickness of the first layer is optimally set for the wavelength of



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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))

---

light to be received. The present technology can be applied to an imaging element.

(57) 要約: 本技術は、反射や回折を抑制し、画質を向上させることができるようにする固体撮像素子、製造方法に関する。光電変換部を画素単位で有する基板と、基板に対して、入射光の入射方向となる基板上に設けられ、基板における入射光の反射を調整する反射率調整層とを備え、反射率調整層は、基板上に形成される第1層と、第1層上に形成される第2層とから構成され、第1層は、基板上に設けられる凹凸構造を有し、凹凸構造上の凹部には、第2層を構成する基板よりも低屈折率の材料が充填され、第1層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さとされている。本技術は、撮像素子に適用できる。

## 明 細 書

**発明の名称： 固体撮像素子、製造方法**

### 技術分野

[0001] 本技術は、固体撮像素子、製造方法に関し、特に、幅広い波長帯域の入射光の反射を抑制できるようにした固体撮像素子、製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 固体撮像素子は、小型化かつ多画素化が要求されており、そのため画素の縮小化が進められている。ところが、画素の縮小に伴い感度が低下するのに対し、開口率の縮小による感度低下を補償し、感度を向上させることが求められている。このような固体撮像素子においては、Si基板の表面において入射光が反射するため、受光部まで到達する光の強度が損失し、感度が低下すると共に、意図せぬ光路からの入射光によりフレアやゴーストを生じさせていた。

[0003] そこで、受光部に入射する光の波長領域に応じた凹凸構造（モスアイ構造とも称する）からなる反射防止層を形成することにより、受光部に入射する光の全ての波長領域（全ての可視光）に対してその入射光の反射を効果的に抑制する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-218357号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上述した特許文献1で採用されたモスアイ構造を用いる場合、狭ピッチで、かつ、深い凹凸構造が必要とされるが、リソグラフィやドライエッチングによる加工で、例えば、100nm未満程度の厚さで実現するのは技術的に難易度の高いものとなる。

[0006] また、モスアイ構造を用いる場合、少なくとも100nm程度の厚さが確保でき

ないと、十分に反射率を低減することができない。

[0007] 本技術は、このような状況に鑑みてなされたものであり、幅広い波長帯域の入射光の反射を抑制できるようにするものである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本技術の一側面の固体撮像素子は、光電変換部を画素単位で有する基板と、前記基板に対して、入射光の入射方向となる前記基板上に設けられ、前記基板における前記入射光の反射を調整する反射率調整層とを備え、前記反射率調整層は、前記基板上に形成される第1層と、前記第1層上に形成される第2層とから構成され、前記第1層は、前記基板上に設けられる凹凸構造を有し、前記凹凸構造上の凹部には、前記第2層を構成する前記基板よりも低屈折率の材料が充填され、前記第1層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さとされている。

[0009] 本技術の一側面の製造方法は、光電変換部を画素単位で有する基板と、前記基板に対して、入射光の入射方向となる前記基板上に設けられ、前記基板における前記入射光の反射を調整する反射率調整層とを備える固体撮像素子を製造する製造方法において、前記反射率調整層を、前記基板上に形成される第1層と、前記第1層上に形成される第2層とから構成し、前記第1層は、前記基板上に設けられる凹凸構造を有し、前記凹凸構造上の凹部には、前記第2層を構成する前記基板よりも低屈折率の材料を充填し、前記第1層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さで形成する。

[0010] 本技術の一側面の固体撮像素子においては、光電変換部を画素単位で有する基板と、基板に対して、入射光の入射方向となる基板上に設けられ、基板における入射光の反射を調整する反射率調整層とが備えられている。また反射率調整層は、基板上に形成される第1層と、第1層上に形成される第2層とから構成され、第1層は、基板上に設けられる凹凸構造を有し、凹凸構造上の凹部には、第2層を構成する基板よりも低屈折率の材料が充填され、第1層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さとされている。

[0011] 本技術の一側面の製造方法においては、前記固体撮像素子が製造される。

## 発明の効果

[0012] 本技術の一側面によれば、幅広い波長帯域の入射光の反射を抑制できる。

[0013] なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本技術を適用した固体撮像素子の一実施の形態の構成を示す図である。

[図2]凹凸構造について説明するための図である。

[図3]層の屈折率の関係について説明するための図である。

[図4]凹凸構造について説明するための図である。

[図5]入射光の回折、反射について説明するための図である。

[図6]波長とピットPとの関係について説明するための図である。

[図7]波長とピットPとの関係について説明するための図である。

[図8]凸部の配置について説明するための図である。

[図9]層間における反射率について説明するための図である。

[図10]波長と実行屈折率の関係について説明するための図である。

[図11]波長と凸部の高さの関係について説明するための図である。

[図12]波長と凸部の高さの関係について説明するための図である。

[図13]凸部の高さと光反射強度の関係について説明するための図である。

[図14]波長と空間占有率との関係について説明するための図である。

[図15]分光特性について説明するための図である。

[図16]凸部の配置について説明するための図である。

[図17]自己組織化でホール・アレイを形成したときの一例を示す図である。

[図18]凹凸構造がある場合とない場合の光強度反射率について説明するための図である。

[図19]波長と光強度反射率との関係について説明するための図である。

[図20]波長と光強度反射率との関係について説明するための図である。

[図21]波長と光強度反射率との関係について説明するための図である。

[図22]製造する画素のサイズについて説明するための図である。

[図23]第1の製造方法について説明するための図である。

[図24]第1の製造方法について説明するための図である。

[図25]第1の製造方法について説明するための図である。

[図26]画素間にある段差について説明するための図である。

[図27]画素間にある段差を軽減する構造について説明するための図である。

[図28]グレートンマスクの一例を示す図である。

[図29]画素間遮光壁を設けた構造について説明するための図である。

[図30]第4の製造方法について説明するための図である。

[図31]第4の製造方法について説明するための図である。

[図32]第4の製造方法について説明するための図である。

[図33]第5の製造方法について説明するための図である。

[図34]第5の製造方法について説明するための図である。

[図35]第6の製造方法について説明するための図である。

[図36]第6の製造方法について説明するための図である。

[図37]波長と光強度反射率との関係について説明するための図である。

[図38]第7の製造方法について説明するための図である。

[図39]第7の製造方法について説明するための図である。

[図40]固体撮像素子の他の構造について説明するための図である。

[図41]本技術に係る固体撮像素子が適用される電子機器の適用例を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本技術を実施するための形態（以下、実施の形態という）について説明する。

[0016] <本技術を適用した固体撮像素子の実施の形態の構成例>

図1は、本技術を適用した固体撮像素子の一実施の形態の構成例を示した側面断面図である。

[0017] 図1の固体撮像素子11は、図中上から、レンズ31、カラーフィルタ32、平坦化膜33、遮光膜34、酸化膜(SiO<sub>2</sub>)35、中間第2層36、中

間第1層37、およびSi基板38を備えている。

[0018] 図1の固体撮像素子11においては、図中の上方から入射する光を受光し、受光した光量に応じた画素信号を生成する。

[0019] より詳細には、レンズ31は、Si基板38内に画素単位で設けられた図示せぬ光電変換素子に入射光を集光する。なお、図中においては、レンズ31における図中上方への凸部が各画素に対応する構成とされており、図1においては、水平方向に3画素が配設されている例が示されている。

[0020] カラーフィルタ32は、入射光のうち、特定の波長の光のみを透過させるフィルタであり、例えば、RGB（赤色、緑色、青色）のいずれかに対応する波長の光を抽出して、後段の構成に透過させる。平坦化膜33は、カラーフィルタ32、および酸化膜35を密着して接続させる。

[0021] 遮光膜34は、例えば、W（タングステン）などの金属製の膜からなり、隣接する画素への入射光を遮光して、画素間での入射光のクロストークを防止する。酸化膜35は、隣接する画素間を電氣的に絶縁し、隣接する画素間での画素信号のクロストークを防止する。

[0022] 中間第1層37、および中間第2層36は、2層により疑似高屈折層からなる中間層を形成し、Si基板38における反射を抑制する反射率調整層として機能する。

[0023] より詳細には、図1における点線で囲まれた範囲で示される入射光の反射を抑制するための構造である反射率調整層は、図2で示されるような構成となる。

[0024] 図2は、図1の固体撮像素子11における点線部で囲まれた、入射光の反射を抑制するための構造である反射率調整層の構成を示す図である。図2においては、上から酸化膜35、中間第2層36、中間第1層37、およびSi基板38が設けられている。このうち、中間第2層36、および中間第1層37が反射率調整層として機能する。

[0025] 図3の左図に示すように、固体撮像素子11は、屈折率 $n_0$ の酸化膜35、屈折率 $n_1$ の中間第2層36、および屈折率 $n_2$ のSi基板38が積層されてい

る。また、中間第1層37には、微細な凹凸構造が形成され、その凹部に中間第2層36を構成する材料が充填されている。このような中間第1層37と中間第2層36により、反射率調整層が形成されている。

[0026] このような構成は、図3の右図に示すように、屈折率 $n_2$ のSi基板38と、屈折率 $n_1$ の中間第2層36との間に、実効屈折率 $n_{eff}$ の中間第1層37が形成されている構成と近似している。以下、適宜、固体撮像素子11は、図3の右図のように、実効屈折率 $n_{eff}$ を備えるとして説明を続ける。

[0027] この実効屈折率 $n_{eff}$ は、微細な凹凸構造を有する反射率調整層の実効的な屈折率であり、凹凸構造に埋め込む材料（中間第2層36）の屈折率 $n_1$ とフォトダイオードを形成するSi基板38の屈折率 $n_2$ との間の値となる。

[0028] 中間第2層36は、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiN、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>などの屈折率 $n_1$ が1.9乃至2.3の材料から形成される。

[0029] また、中間第1層37は、例えば、中間第2層36を形成する材質と、Si基板38を形成する材質Siとからが混合配置された構成とされている。より詳細には、図4で示されるように、Si基板38上に凹凸構造が形成され、そのうちの凹部37aに中間第2層36を形成する材質が充填された構成とされる。

[0030] なお、図4においては、凹部37aに中間第2層36を形成する材質が充填されることで、角柱状に形成されてSi基板38上の凹凸構造における凹部37aに設けられた構造となっている。ここで、凹部37aに形成される構造については、角柱状に限るものではなく、その他の形状であってもよく、例えば、後述するように円柱状の構造でもよい。

[0031] また、中間第1層37は、凹部37aの高さH1（図2）が、例えば、40乃至70nm程度の範囲で、Si基板38を形成する材質と、中間第2層36を形成する材質との体積比が所定値とされて混合配置された構成とされることで、中間第1層37の実効屈折率 $n_{eff}$ が全体として所定の値となるように構成されている。

[0032] 実効屈折率 $n_{eff}$ は、屈折率 $n_0 < \text{屈折率}n_1 < \text{実効屈折率}n_{eff} < \text{屈折率}n_2$ が満

たされる値となるように、S i 基板 3 8 を形成する材質と、中間第 2 層 3 6 を形成する材質との体積比が所定値とされて混合配置された構成される。

[0033] 例えば、中間第 1 層 3 7 を形成する凹部 3 7 a の体積  $V1$  と、（凹部 3 7 a に対しては凸部となる）S i 基板 3 8 と同一の材質からなる範囲の体積  $V2$  とが、 $V1 : V2 = 3 : 2$  である場合、S i 基板 3 8 の材質 S i の屈折率  $n2$  が 4.1 であって、中間第 2 層 3 6 を形成する材質が、屈折率  $n1$  が 2.2 の Ta2O5 であるとき、その体積比に応じて混合配置されることで平均化された実効屈折率  $n_{eff}$  が 2.7 程度からなる中間第 1 層 3 7 が成膜される。具体的には、実効屈折率  $n_{eff}$  は後述する式（4）から求められる。この場合、 $f$  は、 $V1 / (V1 + V2) = 0.6$  である。

[0034] ただし、SiO<sub>2</sub> からなる酸化膜 3 5 の屈折率  $n0$  が 1.46 であって、かつ、S i 基板 3 8 の屈折率  $n2$  が 4.1 である場合、屈折率  $n0 < \text{屈折率 } n1 < \text{実効屈折率 } n_{eff} < \text{屈折率 } n2$  が満たされれば、他の屈折率の物質により中間第 1 層 3 7 および中間第 2 層 3 6 を形成するようにしてもよい。なお、S i 基板 3 8 については、屈折率が 4.0 程度の InGaAs からなる基板であっても同様である。

[0035] 図 2 では、凹部 3 7 a の高さ  $H1$  は、同一の高さとして図示してあるが、本技術を適用した固体撮像素子 1 1 においては、カラーフィルタ 3 2 の色（光電変換素子が受光する光の波長）により異なる高さとされている。

[0036] 換言すれば、凹部 3 7 a の高さ  $H1$  は、カラーフィルタ 3 2 を透過してきた光を反射や回折させることなく、光電変換素子（フォトダイオード）で集光するのに適した高さとされている。

[0037] なお、凹部 3 7 a の高さ  $H1$  は、図 2 を参照するに、中間第 1 層の厚さに該当する。すなわち、本技術を適用した固体撮像素子 1 1 においては、カラーフィルタ 3 2 の色（光電変換素子が受光する光の波長）に最適化された中間第 1 層 3 7 の厚さとされ、画素毎に異なる厚さを有する構造となっている。

[0038] さらに換言すれば、中間第 1 層 3 7 の厚さは、カラーフィルタ 3 2 を透過してきた光を反射や回折させることなく、光電変換素子（フォトダイオード

）で集光するのに適した厚さとされている。

[0039] 以下に、凹部 37 a の高さ H1 が、カラーフィルタ 32 の色により異なる高さとなっている理由や、具体的な高さなどについて説明を加える。以下の説明においては、中間第 1 層 37 の厚さ＝凹部 37 a の高さ H であるため、凹部 37 a の高さ H と記述して説明を続けるが、中間第 1 層 37 の厚さと読み替えることが可能な記述である。

[0040] <回折光が発生しない条件について>

中間第 1 層 37 と中間第 2 層 36 は、微細な凹凸構造で形成されていることで、反射率調整層として機能するが、この反射率調整層（凹凸構造）で回折光が発生しない条件について、図 5 を参照して説明する。図 5 に示すようにピッチ P の凹凸構造に、入射角  $i_1$  で真空中の波長が  $\lambda_0$  である光が、入射した場合を考える。

[0041] ピッチ P は、凹凸構造の 1 つの凹部の幅と凸部の幅を加算した値であり、例えば、中間第 1 層 37 の凹部 37 a の幅 W1（図 2）と、中間第 1 層 37 の凸部 37 b の幅 W2（図 2）を加算した値である。

[0042] 凹凸構造の上側の屈折率を  $n_1$ 、下側の屈折率を  $n_2$  とする。例えば、図 2 において、上側は、屈折率  $n_1$  の中間第 2 層 36 であり、下側は、屈折率  $n_2$  の Si 基板 38 である。凹凸構造の反射側、換言すれば、中間第 2 層 36 側で回折光が発生しないピッチ P の条件は、次式（1）で与えられる。

[0043] [数1]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_1(1+\sin i_1)} \leq \frac{\lambda_0}{2n_1} \quad \dots (1)$$

[0044] また、凹凸構造の透過側、換言すれば、Si 基板 38 側で回折光が発生しないピッチ P の条件は、次式（2）で与えられる。式（2）において、 $i_2$  は、入射角  $i_1$  で Si 基板 38 に入射してきた光が、

[0045] [数2]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_2(1+\sin i_2)} = \frac{\lambda_0}{n_2+n_1 \sin i_1} \leq \frac{\lambda_0}{n_1+n_2} \quad \dots (2)$$

- [0046] このような条件を満たすピッチ $P$ を、上側の材料（屈折率 $n_1$ の中間第2層36の材料）をALS03とし、下側の材料（屈折率 $n_2$ のSi基板38の材料）をSiとしてシミュレーションしたときのグラフを図6に示す。
- [0047] 図6に示したグラフにおいて、横軸は、入射される光の波長を示し、縦軸は、ピッチ $P$ を示す。真空中での波長領域は、可視光をセンシングする固体撮像素子で用いられることが多いため、図6では、400~700 nmの場合を示している。また、図6中、菱形は、式(1)により算出される値を表し、その値を結んだ直線を、直線1とする。また図6中、四角形は、式(2)により算出される値を表し、その直線を結んだ値を直線2とする。
- [0048] 上記した式(1)と式(2)を満たすピッチ $P$ は、図6中、直線1の下側であり、かつ直線2の下側となる領域である。例えば、真空中の波長400 nmに対しては、55 nmより小さいピッチ $P$ で回折光が発生しないことになる。
- [0049] 固体撮像素子11では、フォトダイオードに、斜め方向から入射する光の成分は大きくないので、入射角を30度以下としても効果は十分得られると考えられ、0°入射だけを考えても効果は得られると考えられる。このことを、図7を参照して説明する。
- [0050] 図7は、図6に示したグラフと同じく、回折光が発生しないピッチ $P$ をシミュレーションした結果を表すグラフであり、上側の材料をALS03とし、下側の材料をSiとし、横軸に入射される光の波長を示し、縦軸にピッチ $P$ の幅を示したグラフである。
- [0051] 図7中、菱形は、入射角度が0度のときの上限限界を表し、四角形は、入射角度が0度のときの下限限界を表す。また図7中、三角形は、入射角度が30度のときの上限限界を表し、バツ印は、入射角度が30度のときの下限限界を表す。
- [0052] 図7から、垂直入射に対しても、出射側で回折光が発生させないためには、凹凸構造のピッチを70 nm以下に形成する必要があることが読み取れる。
- [0053] 上面が空気のスライ構造フィルムであれば、ピッチ $P$ は200~300 nmであれば良く、その程度のピッチ $P$ であれば、製造は容易である。しかしながら

、フォトダイオード上に70 nm以下のピッチPの凹凸パターン形成するのは、サイズ、加工材料の面から従来の技術では困難であった。

[0054] <ピッチPの凹凸パターンの形成について>

本技術を適用することで、ピッチPが、70nm以下、できれば55nm以下の凹凸パターンを形成することができる。以下に、そのようなピッチPを形成する方法について説明する。

[0055] 図8は、凹凸パターンの形状の一例を示す図である。図8は、固体撮像素子11を上面（レンズ31側）から見たときの凹凸パターンを示す図である。図8に示した円形は、中間第1層37に形成されている凸部37bを表し、凸部37bの間は、凹部37aを表している。ここでは、中間第1層37に形成されている凸部37bは、円形状（円柱）であるとして説明を続ける。

[0056] 凹凸パターンのピッチPを小さく敷き詰めるには、図8のAまたは図8のBに示すような上面レイアウトが用いられることが多い。図8のAは、円柱で形成される凸部37bが、六方格子で配置されている例を示している。また、図8のBは、円柱で形成される凸部37bが、四角格子で配置されている例を示している。円柱で形成されている凸部37b同士の間隔が、ピッチPとされる。

[0057] ところで、固体撮像素子11の製造は、半導体プロセスが用いられることが多い。パターン形成には、リソグラフィ技術、特に光リソグラフィ技術が用いられることが多い。微細なパターンを形成するには縮小投影露光装置が用いられる。その縮小投影レンズの開口数をNA、照明の見込み角の最大値を $\theta$ とし、マスクパターンにより回折した光が投影レンズに入るとパターンの明暗ができる。

[0058] マスクのパターンにより回折した光が投影レンズに入るピッチ $P_{min}$ は、以下の式（3）で与えられる。式（3）中、 $\lambda$ は、露光波長である。ただし、投影レンズ下側の媒質の屈折率 $n$ 、焦点から見た投影レンズの見込み角を $\phi$ としている。

[0059] [数3]

$$P_{\min} = \frac{\lambda}{NA(1+\sigma)} \quad \dots (3)$$

(NA = n sin  $\phi$ ,  $\sigma = \sin \theta$ )

[0060] このような条件を満たすピッチPminを形成することを考える。微細パターン形成に多く用いられている、露光波長が193 nmであるArFエキシマレーザ露光装置では、例えば、レンズの開口数NAを0.93、 $\sigma$ を0.94とすると、回折限界のピッチは107 nmとなる。

[0061] 図8に示すような2次元配列のパターンでレジストが解像するには、その $\sqrt{2}$ 倍以上が必要と見込まれる。よってこのときの解像限界のピッチPminは、151 nmとなる。

[0062] 図8のAに示した六方格子で、ピッチPが70 nmの場合、1回の露光とエッチングで形成するのは困難であり、少なくとも露光とエッチングを3回繰り返す必要があると考えられる。そして製造安定性を考えると、9回繰り返す必要があると考えられる。

[0063] また図8のAに示した六方格子で、ピッチPが、55nm以下の場合、少なくとも9回、露光とエッチングを繰り返す必要があり、製造安定性を考えると、さらに複数回繰り返す必要がある。このような製造では、コスト高になってしまう可能性がある。

[0064] また同様に、図8のBに示した四方格子で、ピッチPが70 nmの場合、ArFエキシマレーザ露光装置で1回の露光とエッチングで形成するのは困難であり、少なくとも露光とエッチングを4回繰り返す必要があると考えられる。そして製造安定性を考えると、さらに複数回繰り返す必要があると考えられる。

[0065] また図8のBに示した四方格子で、ピッチPが55nm以下の場合、少なくとも4回、露光とエッチングを繰り返す必要があり、製造安定性を考えると、8回繰り返す必要がある。このような製造では、製造にかかる工程が複雑になり、コスト高になってしまう可能性がある。

[0066] すなわち、微細パターン形成に多く用いられている、露光波長が193 nmであるArFエキシマレーザ露光装置により、図8のAに示した六方格子または図8のBに示した四角格子で、ピッチPが、70nm以下の凹凸パターンを形成する場合、露光とエッチングを繰り返す回数が増え、製造時のコストが高くなってしまう可能性がある。

[0067] 上記したArFエキシマレーザ露光装置よりも、一般的にコストは高くなるものの、ArFエキシマレーザ露光装置よりも微細なパターン形成を行える液浸ArFエキシマレーザ露光装置を用いた場合について考える。

[0068] 液浸ArFエキシマレーザ露光装置は、上記したArFエキシマレーザ露光装置と同じく、露光波長は193 nmである。NAが1.35、 $\sigma$ が0.94とすると、回折限界のピッチは74 nmとなる。図8に示したような2次元配列のパターンでレジストが解像するには、その $\sqrt{2}$ 倍以上が必要と見込まれている。すると解像限界のピッチは、104 nmとなる。

[0069] 図8のAに示した六方格子で、ピッチPが70 nmの場合、液浸ArFエキシマレーザ露光装置でも、1回の露光とエッチングで形成するのは困難である。また製造安定性を考えると、露光とエッチングを3回繰り返す必要があると考えられる。

[0070] 図8のAに示した六方格子で、ピッチPが55nm以下の場合、露光とエッチングを、少なくとも3回繰り返す必要がある。また製造安定性を考えるとさらに複数回、露光とエッチングを繰り返す必要があると考えられる。このような製造では、製造にかかる工程が複雑になり、コスト高になってしまう可能性がある。

[0071] 図8のBに示した四角格子で、ピッチPが70 nmの場合、液浸ArFエキシマレーザ露光装置でも、1回の露光とエッチングで形成するのは困難である。また製造安定性を考えると、露光とエッチングを2回、できれば4回繰り返す必要があると考えられる。

[0072] 図8のBに示した四角格子で、ピッチPが55nm以下の場合、露光とエッチングを、少なくとも2回繰り返す必要がある。また、製造安定性を考えると

、露光とエッチングを4回繰り返す必要があると考えられる。このような製造では、製造にかかる工程が複雑になり、コスト高になってしまう可能性がある。

[0073] さらに、微細なパターンを形成する手段として、EUV露光装置がある。EUV露光装置は、露光波長が13.5 nm、NAが0.35、 $\sigma$ は0.8であり、30 nm以下のピッチを形成できる。EUV露光装置であれば、1回の露光で55nm以下のピッチのパターンを形成できる。しかしながら、露光装置が非常に高価であるため、上記した装置と同じく、コスト高になってしまう。

[0074] さらに、微細なパターンを形成する手段として、電子線描画装置がある。電子線描画装置も、EUV露光装置と同じく、1回の露光で55nm以下のピッチPのパターンを形成できる。しかしながら、スループットが低いので、量産ではより多くの装置台数が必要となり、最終的にはコストが高くなる可能性がある。

[0075] さらに、微細なパターンを形成する手段として、自己組織化を利用する方法がある。すなわち、凹凸構造を形成するとき、上記したように、光リソグラフィを用いることもできるが、例えば、自己組織化材料 (Self Assembly) を用いて、Si基板38の材質となるSiの体積と、凹部37aとの体積とが上述した体積比となるように構成させ、エッチングにより凹部37aを形成することを適用することもできる。

[0076] 例えば、自己組織化を利用する場合、ブロック・コポリマー等の高分子、金属ナノ粒子が、相互作用により周期的なパターンを形成することができる。

[0077] 例えば、PS (polystyrene) とPMMA (Polymethyl methacrylate) からなるブロック・コポリマーPS-b-PMMAを用いれば、ピッチPが30 nmから70 nmまでのホール・アレイ・パターンを形成できる。ピッチPは、PS-b-PMMAの分子量により決まる。これは、ウェーハ (wafer) 基板上に表面エネルギーを調整するための中性膜を、スピコート (spin-coat) とベイク (bake) で形成したのちに、PS-b-PMMAをスピコートし、自己組織化を促進する相分離ベークを

施す。

- [0078] このような工程により、周期的に配列したPS-b-PMMAのうち、PMMAをドライ（dry）エッチングまたはウェット（wet）エッチングすることで、ホール・アレイが形成される。相分離の過程で結晶粒界（Grain boundary）が発生するが、露光なしでホール・アレイを形成することができる。これはコストを低くできる利点である。
- [0079] さらに、微細なパターンを形成する他の手段として、ナノ・インプリント法がある。ナノ・インプリント法は、ウェーハ上に樹脂液、パターンを有するテンプレートを押して印刷する方法である。樹脂液は、UV照射または加熱により固化させる。印刷は、ウェーハ全面または分割した領域に対して、繰り返し行われる。
- [0080] 微細なパターンを有するテンプレートおよびナノ・インプリント装置を必要とする点で、上記した自己組織化法よりコストは高くなる可能性はある。しかしながら、自己組織化と異なり、パターン毎にサイズを変えられるという利点がある。
- [0081] ナノ・インプリント法も、パターン形成の候補となる。なお、ディスプレイ用のモスアイ形成にインプリント法が一部用いられているが、本目的にはより微細なパターンが形成できるナノ・インプリント法が適している。
- [0082] また回路を形成するのとは異なり、反射防止構造のための周期パターン形成では、高い位置精度や寸法精度は求められない。この点からも、自己組織化法、ナノ・インプリント法は微細なパターンを形成する手段として適している。
- [0083] このように、微細なパターンを形成する手段として、ArFエキシマレーザ露光装置、液浸ArFエキシマレーザ露光装置、EUV露光装置、電子線描画装置があるが、工程が複雑になったり、コスト高になったりする可能性があった。よって、コスト高になっても良い場合など、上記したピッチPの条件を満たす微細な凹凸パターンを形成するのに、ArFエキシマレーザ露光装置、液浸ArFエキシマレーザ露光装置、EUV露光装置、電子線描画装置などを用いて形成

することもできる。

[0084] また、工程が複雑になることや、コスト高になることを防ぐことができ、上記したピッチPの条件を満たす微細な凹凸パターンを形成する場合、自己組織化法、ナノ・インプリント法を用いて形成することもできる。

[0085] 以下に、さらに、微細な凹凸パターンを形成する場合について説明を加える。

[0086] <回折光が発生しない実行屈折率について>

次に回折光が発生しない凹凸パターンの実効屈折率（図3を参照して説明した中間第1層37の実効屈折率 $n_{eff}$ ）について説明を加える。

[0087] 図3を参照して説明したように、中間第1層37の凹凸のある領域は、上側の媒質1の屈折率 $n_1$ と下側の媒質2の屈折率 $n_2$ （中間第2層36の屈折率 $n_1$ とSi基板38の屈折率 $n_2$ ）の中間的な実効屈折率 $n_{eff}$ の平面膜として光学的に扱える。具体的には、実効屈折率 $n_{eff}$ は次のLorentz-Lorenzの式（4）で与えられる。ただし、媒質1の空間占有率を $f$ とする。

[0088] [数4]

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = f \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - f) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad \dots (4)$$

[0089] 次に、反射防止条件について説明する。固体撮像素子11のフォトダイオードに入射する光は、垂直に近い成分が支配的なので、ここでは垂直入射の場合を例に挙げて説明を続ける。

[0090] 図9に示すように、媒質1と中間層との界面での振幅反射率を $r_1$ 、媒質2と中間層との界面での振幅反射率を $r_2$ 、中間層の高さ（厚さ）を $H$ とする。図9における媒質1は、例えば、図3における屈折率 $n_1$ の中間第2層36に該当する。また図9における媒質2は、例えば、図3における屈折率 $n_2$ のSi基板38に該当する。また図9における中間層は、例えば、図3における実効屈折率 $n_{eff}$ の中間第1層37に該当する。

[0091] 図9において、光は中間層で多重干渉し、中間層上面での強度反射率 $R$ は次式（5）で与えられる。

[0092] [数5]

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \phi}{1 + (r_1r_2)^2 + 2r_1r_2 \cos \phi} \quad \dots (5)$$

$$r_1 = \frac{n_{\text{eff}} - n_1}{n_{\text{eff}} + n_1}, r_2 = \frac{n_2 - n_{\text{eff}}}{n_2 + n_{\text{eff}}}, \phi = \frac{4\pi n_{\text{eff}} H}{\lambda_0}$$

[0093] 中間層上面での強度反射率が最小になる条件は、以下となる。次式（6）は、中間層上面での強度反射率が最小になる実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ の条件を示し、次式（7）は、中間層上面での強度反射率が最小になる凸部37bの高さH1（図2）の条件を表す。ただし、屈折率は、波長の関数である。

[0094] [数6]

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_1 n_2} \quad \dots (6)$$

[0095] [数7]

$$H = \frac{\lambda_0}{4n_{\text{eff}}} = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{n_1 n_2}} \quad \dots (7)$$

[0096] 例えば媒質1をAl2O3、媒質2をSiとした場合、中間層の反射防止条件の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ 、高さHは図10、図11に示すようになる。図10は、横軸を光の波長とし、縦軸を実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ としたときの式（6）に基づく計算結果をプロットしたグラフである。また、図11は、横軸を光の波長とし、縦軸を凸部37bの高さHとしたときの式（7）に基づく計算結果をプロットしたグラフである。

[0097] 図10から、凹凸構造により実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ が、2.4から3.1まで、比較的高い実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ を実現できることが読み取れる。また図10と図11から、中間層の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ 、高さHは、波長に依存し、理想的には、中間層の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ 、高さHは、波長毎に最適化するのが望ましいことが読み取れる。

[0098] 式（7）から、高さHは、 $\lambda_0 / 4 n_{\text{eff}}$ の整数倍であれば良いことが読み取れる。また、高さHは、波長 $\lambda_0$ に依存することが読み取れる。これらのこ

とから、高さHは、差が小さい最初の最適解である $\lambda_0/4 n_{eff}$ に設定されることが考えられる。また、 $H = \lambda_0/4 n_{eff}$ に設定する場合、凹凸の溝が浅くなるため、加工も容易になると考えられる。

[0099] 例えば、図12に示すように、Si基板38上に六方格子のSi円柱ホール（ピッチ40nm、直径30nmとする）を形成し、その上に屈折率1.7の中間膜（中間第1層37）を積層し、さらにその上にSiO<sub>2</sub>膜（酸化膜35）を形成した場合の、中間層上面の反射光の強度を円柱の深さを変えて電磁場計算の一種であるFDTD法でシミュレーションした結果を、図13に示す。

[0100] 図13に示したグラフにおいて、横軸は、凸部37bの高さH（凹部37aの深さ、中間第1層37の厚さ）を表し、縦軸は反射強度を表す。また、図13中、菱形で示した点を結んだ線は、入射光の波長が450nmのときのシミュレーションの結果を表し、四角形で示した点を結んだ線は、入射光の波長が530nmのときのシミュレーションの結果を表し、三角形で示した点を結んだ線は、入射光の波長が620nmのときのシミュレーションの結果を表す。なお、各波長は、真空中での波長とする。

[0101] 図13のグラフから、反射強度は、円柱ホールの深さ（凸部37bの高さH）に対して振動していることが読み取れる。その振動の周期は、波長に比例していることも、図13のグラフから読み取れる。

[0102] これらのことから、反射強度が最小になる円柱ホールの深さは、波長に依存することが読み取れる。また、円柱ホールの深さ（高さH）は、反射率が低減する最初のポイントに付近に設定するのが、広い波長域で反射率を低減するという観点で望ましいことも読み取れる。

[0103] ここで、再度、実効屈折率 $n_{eff}$ 、屈折率 $n_1$ 、および屈折率 $n_2$ の関係について考える。実効屈折率 $n_{eff}$ 、屈折率 $n_1$ 、および屈折率 $n_2$ の関係は、上記した式（4）で表すことができる。この式（4）から、反射防止条件の実効屈折率 $n_{eff}$ が決定されると、その実効屈折率 $n_{eff}$ を実現する最適な空間占有率 $f$ も以下のように算出することができる。

[0104]

[数8]

$$f = \frac{A_2 - A_{\text{eff}}}{A_2 - A_1} \quad \dots (8)$$

[0105] 式(8)において、 $A_{\text{eff}}$ 、 $A_1$ 、および $A_2$ は、それぞれ次式(9)を満たす。

[数9]

$$A_{\text{eff}} = \frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} = \frac{n_1 n_2 - 1}{n_1 n_2 + 2}, A_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}, A_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad \dots (9)$$

[0106] 反射防止条件の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ が波長に依存するように、最適な空間占有率 $f$ も波長に依存する。そこで、そのことを式(8)に反映すると、次式(10)のように表すことができる。

[0107] [数10]

$$f(\lambda) = \frac{A_2(\lambda) - A_{\text{eff}}(\lambda)}{A_2(\lambda) - A_1(\lambda)} \equiv F(\lambda) \quad \dots (10)$$

[0108] 例えば、媒質1をAl2O3、媒質2をSiとした場合、最適な空間占有率 $f$ の波長 $\lambda$ の依存性は、図14に示すようになる。図14に示したグラフにおいて、横軸は、波長 $\lambda_0$ を表し、縦軸は、空間占有率 $f$ を表す。

[0109] 図14のグラフから、波長 $\lambda_0$ が、400~700nmの場合、最適な空間占有率 $f$ は、約0.3~0.4の間で遷移することが読み取れる。

[0110] ところで、平面方向で色を識別する画素配列(画素アレイ部)の場合、色毎に反射防止条件を最適化するのが望ましい。各画素は、例えば、図15に示すような分光特性を持ち、各画素内で波長は、連続的に存在する。図15において、横軸は、波長を表し、横軸は、量子効率を表し、実線は赤(R)を表し、破線は緑(G)を表し、一点鎖線は青(B)を表す。

[0111] 上記したように、図15のグラフから、赤、緑、青は、それぞれ異なる分光特性を有していることが読み取れる。よって、中間第1層37の厚さ(凸部37bの高さ)、空間占有率、ピッチなどは、色毎に最適な値が異なり、色毎(画素毎)に最適な値で構成するのが好ましいと考えられる。さらに反

射率を小さく抑える方法について説明を加える。

[0112] <空間占有率  $f$  の決定について>

まず、中間層の実効屈折率（中間第 1 層 37 の実効屈折率  $n_{eff}$ ）と、直接的に関係のある媒質 1（中間第 2 層 36）の空間占有率  $f$  の決定の仕方について説明する。中間第 1 層 37 は、Si 基板 38 の凹部 37a に、中間第 2 層 36 と同一の材料が充填された構成とされているため、中間第 2 層 36 の空間占有率  $f$  は、中間第 1 層 37 の実効屈折率  $n_{eff}$  に係わる。

[0113] A-1 乃至 A-4 決定方法として、全ての画素で共通の実効屈折率  $n_{eff}$  にする場合を説明し、B-1 乃至 B-3 決定方法として、画素毎に実効屈折率  $n_{eff}$  を調整する場合について説明する。

[0114] A-1 乃至 A-4 決定方法は、全ての画素で共通の実効屈折率  $n_{eff}$  にする場合であり、例えば、自己組織化を用いて、凹凸パターンのサイズ（ピッチ  $P$  や円柱ホール径の直径など）を、画素毎に調整することが困難な場合に適用される条件である。以下の説明においては、固体撮像素子 11 が識別できる波長領域（固体撮像素子 11 で受光し、処理する光の波長領域）は、 $\lambda_{min} \sim \lambda_{max}$  であるとして説明を続ける。

[0115] (A-1 決定方法)

平均値を用い、次式 (11) で求められる値を媒質 1（中間第 2 層 36）の空間占有率  $f$  とする。

[0116] [数11]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} F(\lambda) d\lambda}{\lambda_{max} - \lambda_{min}} \quad \dots (11)$$

[0117] 数 (11) において、 $F(\lambda)$  は、式 (10) で算出される値である。

[0118] (A-2 決定方法)

分光感度  $W(\lambda)$  で重み付けした平均値を用い、次式 (12) で求められる値を媒質 1（中間第 2 層 36）の空間占有率  $f$  とする。

[0119]

[数12]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda} \quad \cdot \cdot \cdot (12)$$

[0120] (A-3 決定方法)

画質上で重量な (Critical) 波長  $\lambda_c$  に対して最適化し、次式 (13) で求められる値を媒質 1 (中間第 2 層 36) の空間占有率  $f$  とする。

[0121] [数13]

$$f = F(\lambda_c) \quad \cdot \cdot \cdot (13)$$

[0122] (A-4 決定方法)

波長領域の最小値  $\lambda_{\min}$  と最大値  $\lambda_{\max}$  の間の任意の値を用い、次式 (14) で求められる値を媒質 1 (中間第 2 層 36) の空間占有率  $f$  とする。

[0123] [数14]

$$\text{Min}[F(\lambda)] \leq f \leq \text{Max}[F(\lambda)] \quad \cdot \cdot \cdot (14)$$

where

$$\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$$

[0124] B-1 乃至 B-3 決定方法は、画素毎に実効屈折率  $n_{\text{eff}}$  を調整する場合であり、例えば、ナノ・インプリント法を用いて、凹凸パターンのサイズ (ピッチ  $P$  や円柱ホール径の直径など) を、画素毎に調整する場合に適用される条件である。以下の説明においては、R (赤) 画素、G (緑) 画素、B (青) 画素を例に挙げて説明する。

[0125] (B-1 決定方法)

R 画素、G 画素、B 画素毎に、分光感度  $W(\lambda)$  で重み付けした平均値を用い、次式 (15) で求められる値を媒質 1 (中間第 2 層 36) の空間占有率  $f$  とする。

[0126]

[数15]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda} \quad \cdot \cdot \cdot (15)$$

[0127] 数（15）において、 $F(\lambda)$  は、式（10）で算出される値である。また  $F(\lambda)$  は、中間第1層37の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ 、中間第2層の屈折率 $n_1$ 、およびSi基板38の屈折率 $n_2$ により算出される値であり、所定の波長 $\lambda$ における空間占有率を表す値である。

[0128] （B－2決定方法）

R画素、G画素、B画素毎に、分光感度 $W(\lambda)$ のピーク値 $\lambda_p$ に対して最適化し、次式（16）で求められる値を媒質1（中間第2層36）の空間占有率 $f$ とする。

[0129] [数16]

$$f = F(\lambda_p) \quad \cdot \cdot \cdot (16)$$

[0130] （B－3決定方法）

R画素、G画素、B画素毎に、分光感度 $W(\lambda)$ の閾値を規定し、次式（17）で求められる値を媒質1（中間第2層36）の空間占有率 $f$ とする。式（17）において、閾値のうち小さい値を $\lambda_L$ とし、大きい値を $\lambda_U$ とする。

[0131] [数17]

$$F(\lambda_L) \leq f \leq F(\lambda_U) \quad \cdot \cdot \cdot (17)$$

[0132] A－1乃至A－4、B－1乃至B－3の決定方法のいずれかにより空間占有率 $f$ が設定される。ここで、空間占有率 $f$ のパターン寸法の一例を示し、さらに媒質1（中間第2層36）の空間占有率 $f$ について説明する。

[0133] 図16は、凹凸パターンを上面から見た図である。図16に示した例では、凸部37bは、円形状をしており、その直径は直径 $D$ とされている。また、隣接する凸部37b同士は、ピッチ $P$ の間隔で配置されている。

[0134] 媒質 1 の空間占有率  $f$ 、ピッチ  $P$ 、および直径  $D$  との関係は、次式 (18) で表すことができる。

[0135] [数18]

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{D}{P} \right)^2 \quad \dots (18)$$

[0136] 式 (18) を用いて、所望の空間占有率  $f$  となるピッチ  $P$  と直径  $D$  を決定することができる。なお、重要なのは空間占有率  $f$  なので、パターンは、垂直な形状、例えば円柱でなくても良い。

[0137] また空間占有率  $f$  は、1 画素内での統計値 (平均値) である。よって、個々のパターンやサイズにバラツキがあっても、平均値が所望の値に近ければ良い。例えば、図 17 に示すように、自己組織化でホール・アレイを形成したとき、1 画素内で Grain boundary、欠陥、寸法バラツキがあっても、空間占有率  $f$  の平均値が 1 画素内で所望の値に近ければ良い。

[0138] 個々のホールの直径  $D$  の標準偏差を  $\sigma_D$  とし、1 画素内のホール数を  $n$  とすると、画素内の直径  $D$  の平均値と画素間の標準偏差  $\sigma_{\langle D \rangle}$  は、次式 (19) となる。

[0139] [数19]

$$\sigma_{\langle D \rangle} = \frac{\sigma_D}{\sqrt{n}} \quad \dots (19)$$

[0140] 例えば  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  の画素で、ピッチ  $P=40\text{nm}$  の場合、ホール数  $n$  は、約 720 個となり、 $\sqrt{n}$  は、約 27 となる。画素単位のバラツキは、個々のバラツキの約  $1/27$  まで小さくなる。

[0141] <高さ  $H$  の決定について>

次に、凹凸パターンの媒質 1 の空間占有率  $f$  を設定した後に、凹凸パターンの高さ  $H$  を決める方法について説明する。

[0142] ここでは、高さ  $H$  を、R 画素、G 画素、B 画素毎に決定する場合を例に挙げて説明する。波長  $\lambda$  での実効屈折率  $n_{\text{eff}}(\lambda)$  は、上記したように、式 (4) で与えられる。式 (4) において、屈折率  $n_1$ 、屈折率  $n_2$  は、 $\lambda$  の関数であ

る。

[0143] また、中間層の上面で反射が最小になる凹凸パターンの凸部の高さ  $H$ （凹部の深さ）は、干渉により光が打ち消し合う条件となり、次式（20）で表せる。式（20）において、 $\lambda$  は、真空中の波長であり、実効屈折率  $n_{\text{eff}}(\lambda)$  は、波長の関数であるため、高さ  $H$  も波長の関数となる。

[0144] [数20]

$$H(\lambda) = \frac{\lambda}{4n_{\text{eff}}(\lambda)} \quad \dots (20)$$

[0145] 画素内での波長は、幅を有する。例えば、B画素が受光する光の波長は、400～500 nmの幅を有する。このように幅を有するため、高さ  $H$ （中間第1層37の厚さ）は、以下のいずれかの決定方法で決定される。

[0146] （C－1 決定方法）

R画素、G画素、B画素毎に、分光感度  $W(\lambda)$  で重み付けした平均値を用い、次式（21）で求められる値を媒質2（中間第1層37）の凸部37bの高さ  $H$  とする。

[0147] [数21]

$$H = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{w(\lambda) \lambda}{n_{\text{eff}}(\lambda)} d\lambda}{4 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda} \quad \dots (21)$$

[0148] （C－2 決定方法）

R画素、G画素、B画素毎に、分光感度  $W(\lambda)$  のピーク値  $\lambda_p$  に対して最適化し、次式（22）で求められる値を媒質2（中間第1層37）の凸部37bの高さ  $H$  とする。

[0149] [数22]

$$H = \frac{\lambda_p}{4n_{\text{eff}}(\lambda_p)} \quad \dots (22)$$

[0150] （C－3 決定方法）

R画素、G画素、B画素毎に、分光感度 $W(\lambda)$ の閾値を規定し、次式(23)で求められる値を媒質2(中間第1層37)の凸部37bの高さHとする。

[0151] [数23]

$$H = \frac{\lambda_L}{4n_{\text{eff}}(\lambda_L)} \leq H \leq \frac{\lambda_U}{4n_{\text{eff}}(\lambda_U)} \quad \dots (23)$$

[0152] C-1乃至C-3の決定方法のいずれかにより凸部37bの高さH(中間第1層37の厚さ)が設定される。

[0153] 上記したように、空間占有率 $f$ の決定方法は、A-1乃至A-4、B-1乃至B-3の7つの決定方法で決定でき、中間層の高さHの決定方法は、C-1乃至C-3の3つの決定方法で決定できる。よって、空間占有率 $f$ の決定方法と中間層の高さHの決定方法とを組み合わせた場合、21通りの組み合わせがある。

[0154] 21通りの組み合わせから、最適とされる組み合わせで空間占有率 $f$ と高さHが決定されればよい。例えば、波長領域での最大反射率または平均反射率が最小値となる空間占有率 $f$ と高さHの組み合わせを計算し、シミュレーションすることで決定されるようにしても良い。

[0155] <凹凸パターンを形成することによる効果>

このように、本技術を適用した固体撮像素子11は、例えば、図2に示したように、屈折率 $n_0$ のSi基板38、屈折率 $n_1$ の中間第2層36、および屈折率 $n_0$ の酸化膜35が積層され、中間第1層37と中間第2層36は、微細な凹凸構造で形成されていることで、反射率調整層として機能する層を有している。

[0156] 凹凸構造を有する固体撮像素子11は、凹凸構造を有しない固体撮像素子よりも、反射率を低減できることを、図18を参照して説明する。図18に示したグラフにおいて、横軸は、波長を示し、縦軸は、光強度反射率を示す。また、図18中、菱形の点を結んだ線(凹凸無しグラフとする)は、凹凸構造を有しない固体撮像素子における光強度反射率を表し、四角形の点を結

んだ線（凹凸有りグラフとする）は、凹凸構造を有する固体撮像素子 11 における光強度反射率を表す。

[0157] また図 18 に示した凹凸有りグラフは、真空波長が 550nm に対して凹凸構造を最適化した固体撮像素子 11 で測定した結果を表す。具体的には、空間占有率  $f = 0.385$ 、高さ  $H = 54\text{nm}$  である固体撮像素子 11 で測定した光強度反射率を示している。また、媒質 1 は、ALS03 であり、媒質 2 は、Si であり、垂直入射の場合で測定したときの光強度反射率を示している。

[0158] 図 18 に示したグラフにおいては、光強度反射率が低い程、反射は低減されていることを示している。図 18 のグラフから、全ての波長域において、凹凸有りグラフの方が、凹凸無しグラフよりも光強度反射率が低く、反射が抑制されていることが読み取れる。すなわち、全波長域において、凹凸構造を有する固体撮像素子 11 は、凹凸構造を有しない固体撮像素子よりも、反射を抑制できることが、図 18 のグラフからも読み取れる。

[0159] また、凹凸構造を有する固体撮像素子 11 の凹凸有りグラフを参照するに、凹凸有りグラフにおいて、波長が 550nm のところで、最も光強度反射率が低いことが読み取れる。上記したように真空波長が 550nm に対して凹凸構造を最適化した固体撮像素子 11 によれば、最適化した波長において、最も反射を抑制できることがわかる。

[0160] このように、固体撮像素子 11 に、凹凸構造を形成することで、換言すれば、反射率調整層を形成することで、反射を低減することができる。また、凹凸構造を最適化することで、その最適化した波長における反射を確実に低減できるようになる。

[0161] 凹凸構造を有し、その高さ  $H$  や空間占有率  $f$  を最適化することで、反射をより低減できることについて説明する。

[0162] 図 19 に示したグラフは、真空波長 550 nm に対して空間占有率  $f$  を最適化し、R 画素、G 画素、B 画素のそれぞれに対して、高さ  $H$  を最適化したときの反射率を示すグラフである。

[0163] 図 19 に示したグラフは、

B画素では、 $\lambda_0=450\text{nm}$ に対し最適高さ  $H=41.5\text{nm}$

G画素では、 $\lambda_0=550\text{nm}$ に対し最適高さ  $H=53.8\text{nm}$

R画素では、 $\lambda_0=650\text{nm}$ に対し最適高さ  $H=66.0\text{nm}$

にそれぞれ設定した場合のグラフである。

[0164] 図19中、菱形の点を結んだ線（グラフBとする）は、B画素における光強度反射率を表し、四角形の点を結んだ線（グラフGとする）は、G画素における光強度反射率を表し、三角形の点を結んだ線（グラフRとする）は、R画素における光強度反射率を表す。

[0165] 図18に示した凹凸有りグラフと、図19に示したグラフBを参照するに、B画素の有効波長領域400～500nmの範囲においては、最大反射率が19%（図18）から3.7%（図19）に低減していることが読み取れる。

[0166] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図19に示したグラフGを参照するに、G画素の有効波長領域500～600nmの範囲では、最大反射率は1.0%と略同じであることが読み取れる。これは、図18に示した凹凸有りグラフは、G画素の有効波長領域500～600nm内の真空波長550 nmに対して最適化した構造の画素で測定した結果であるため、反射率は、略同一となる。

[0167] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図19に示したグラフRを参照するに、R画素の有効波長領域600～700nmの範囲では、最大反射率は、3.4%（図18）から0.6%（図19）に低減していることが読み取れる。

[0168] このように、R画素、G画素、B画素のそれぞれに対して、高さHを最適化することで、反射を抑制することができることが確認された。

[0169] 図20に示したグラフは、R画素、G画素、B画素のそれぞれに対して、空間占有率  $f$  と高さHをそれぞれ最適化したときの反射率を示すグラフである。空間占有率  $f$  は、ホールサイズ（凸部37bの直径D）を変更することで最適化することができる。

[0170] 図20に示したグラフは、

B画素では、 $\lambda_0=450\text{nm}$ に対して最適空間占有率  $f=0.360$ 、最適高さ  $H=40.5\text{nm}$

G画素では、 $\lambda_0=550\text{nm}$ に対して最適空間占有率  $f=0.384$ 、最適高さ  $H=53.8\text{nm}$

R画素では、 $\lambda_0=650\text{nm}$ に対して最適空間占有率  $f=0.394$ 、最適高さ  $H=66.6\text{nm}$

にそれぞれ設定した場合のグラフである。

[0171] 図20中、菱形の点を結んだ線（グラフB'とする）は、B画素における光強度反射率を表し、四角形の点を結んだ線（グラフG'とする）は、G画素における光強度反射率を表し、三角形の点を結んだ線（グラフR'とする）は、R画素における光強度反射率を表す。

[0172] 図18に示した凹凸有りグラフと、図20に示したグラフB'を参照するに、B画素の有効波長領域400～500nmの範囲においては、最大反射率が19%（図18）から3.6%（図20）に低減していることが読み取れる。

[0173] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図20に示したグラフG'を参照するに、G画素の有効波長領域500～600nmの範囲では、最大反射率は1.0%と略同じであることが読み取れる。これは、図18に示した凹凸有りグラフは、G画素の有効波長領域500～600nm内の真空波長550 nmに対して最適化した構造の画素で測定した結果であるため、反射率は、略同一となる。

[0174] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図20に示したグラフR'を参照するに、R画素の有効波長領域600～700nmの範囲では、最大反射率は、3.4%（図18）から0.6%（図20）に低減していることが読み取れる。

[0175] 図19のグラフは、画素毎に高さHを最適化した結果であり、図20のグラフは、画素毎に高さHと空間占有率fを最適化した結果である。図19に示したグラフと図20に示したグラフは、略同一である。

[0176] このことから、画素毎に高さHを最適化した場合と、画素毎に高さHと空間占有率fを最適化した場合とで、略同一の結果が得られることから、空間占有率fは、必ずしも各画素で最適化しなくても良いことが読み取れる。

[0177] 換言すれば、画素毎に高さHを最適化することで、反射防止に対する効果は得られる。そして、空間占有率fも画素毎に最適化することで、より確実

に反射防止に対する効果が得られるようになる。このことについて、さらに、図 2 1 を参照して説明する。

[0178] 中間層の上面で反射が最小になる高さ  $H$  は、干渉により光が打ち消し合う以下の条件が重要である。そこで、各画素で高さ  $H$  が共通で、上式 (20) に近くなるように各画素の空間占有率  $f$  を最適化することが考えられる。

[0179] 式 (20) は、上記したように、中間層の上面で反射が最小になる高さ  $H$  であり、干渉により光が打ち消し合う条件を示す式である。

[0180] 図 2 1 に示したグラフは、R 画素、G 画素、B 画素の高さ  $H$  を、 $\lambda_0=550\text{nm}$  で最適化した高さ  $H$  で固定とし、式 (20) を満たすように空間占有率  $f$  を最適化した結果 (反射率) を示すグラフである。なお、式 (20) に含まれる実効屈折率  $n_{\text{eff}}$  は、例えば、式 (4) を満たし、式 (4) は、空間占有率  $f$  を含む式であるため、式 (20) を満たすように空間占有率  $f$  を設定する場合、式 (4) を満たすように空間占有率  $f$  を設定する必要がある。

[0181] 図 2 1 に示したグラフは、

B 画素では、 $\lambda_0=450\text{nm}$  に対して最適空間占有率  $f=0.680$

G 画素では、 $\lambda_0=550\text{nm}$  に対して最適空間占有率  $f=0.380$

R 画素では、 $\lambda_0=650\text{nm}$  に対して最適空間占有率  $f=0.181$

にそれぞれ設定した場合のグラフである。

[0182] 図 2 1 中、菱形の点を結んだ線 (グラフ B" とする) は、B 画素における光強度反射率を表し、四角形の点を結んだ線 (グラフ G" とする) は、G 画素における光強度反射率を表し、三角形の点を結んだ線 (グラフ R" とする) は、R 画素における光強度反射率を表す。

[0183] 図 1 8 に示した凹凸有りグラフと、図 2 1 に示したグラフ B" を参照するに、B 画素の有効波長領域  $400\sim 500\text{nm}$  の範囲においては、最大反射率が十分に低減していないことが読み取れる。

[0184] 同じく、図 1 8 に示した凹凸有りグラフと、図 2 1 に示したグラフ G" を参照するに、G 画素の有効波長領域  $500\sim 600\text{nm}$  の範囲では、最大反射率は  $1.0\%$  と略同じであることが読み取れる。これは、図 1 8 に示した凹凸有りグラ

フは、G画素の有効波長領域500～600nm内の真空波長550 nmに対して最適化した構造の画素で測定した結果であるため、反射率は、略同一となる。

[0185] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図21に示したグラフR”を参照するに、R画素の有効波長領域600～700nmの範囲では、最大反射率が十分に低減していないことが読み取れる。

[0186] すなわち、図21に示したグラフから、R画素、G画素、B画素毎に、空間占有率fを大きく変更しなければならないにも係わらず、反射防止効果は、G画素以外で不十分となることが読み取れる。

[0187] 以上より、R画素、G画素、B画素毎に、凹凸構造の高さHを最適化するのが反射防止の観点で、より効果的であることがわかる。以下の説明においては、主に、R画素、G画素、B画素毎に、高さHを最適化することについて説明する。

[0188] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第1の製造方法について>

次に、図2に示したように、屈折率 $n_0$ のSi基板38、屈折率 $n_1$ の中間第2層36、および屈折率 $n_0$ の酸化膜35が積層され、中間第1層37と中間第2層36は、微細な凹凸構造で形成されていることで、反射率調整層として機能する層を有している固体撮像素子11の製造方法について説明する。

[0189] 以下の固体撮像素子11の製造について説明においては、図22に示すようなベイヤー配列の画素アレイ部を形成する場合を例に挙げて説明する。すなわち、 $2 \times 2$ の4画素を1単位としたとき、左上と右下に、G画素が配置され、右上にB画素が配置され、左下にR画素が配置されている画素アレイ部を形成する場合を例に挙げて説明する。

[0190] また、1画素は、 $1.4 \mu\text{m} \times 1.4 \mu\text{m}$ の大きさの場合を例に挙げて説明する。また、凹凸構造のパターンは、図22の右図に示すように、ピッチPが40nmであり、ホールサイズの直径Dが26nmである場合を例に挙げて説明する。

[0191] なお、ここに挙げた数値は、一例であり、限定を示す記載ではない。すなわち、上記したサイズ以外の画素であっても、本技術を適用することはできる。また、以下の説明においても同様に、数値は一例であり、限定を示す記

載ではない。よって、本技術を適用し、適宜、数値を変えて固体撮像素子 1 1 を製造することも可能である。

[0192] 図 2 3 乃至図 2 5 を参照し、凹凸構造を有する固体撮像素子 1 1 の第 1 の製造方法について説明する。図中、左図を R 画素、中図を G 画素、右図を B 画素とする。

[0193] 工程 S 1 1 (図 2 3) において、所定の大きさのホール (凹部) を有する基板が用意される。この基板は、既に以下に説明する処理が施された基板である。

[0194] まず裏面照射型の撮像素子の製造において、フォトダイオードと配線層などが形成されたのち、基板 (S i 基板 3 8) が裏返され、支持基板に接合される。支持基板が接合後の基板表面は、S i で平坦である。その平坦な S i 基板 3 8 上に、SiO<sub>2</sub>膜が、30nm厚、CVD (Chemical Vapor Deposition) またはALD (Atomic Layer Deposition) 技術により成膜される。

[0195] さらにその上にランダムコポリマーであるPS-r-PMMA (PSとPMMAのモノマーの数の比は、例えば7:3) が回転塗布され、ベークされて8nm厚に形成される。これにより自己組織化に適した表面エネルギーに調整される。

[0196] さらにその上に、ブロック・コポリマーであるPS-b-PMMA (PSとPMMAのモノマーの数の比は、例えば7:3、分子の長さはおおよそ40nm) が回転塗布され、ベークされて25nm厚に形成される。その後、N<sub>2</sub>雰囲気中で250℃で5分間、基板がベークされる。これによりPS-b-PMMA塗布膜に残留する溶媒を乾燥させるだけでなく、ミクロ相分離を進行させることができる。この自己組織化によりPMMAの領域が周期的なホール・アレイとなる。

[0197] さらにPS-b-PMMA膜上部に、N<sub>2</sub>雰囲気中でUV光 (紫外線) が照射される。これによりPMMAの結合が切断される一方でPSが架橋する。IPA (イソプロピルアルコール) によりPS-b-PMMA膜を現像すると、PMMAだけが溶解し、ピッチ40nm、直径26nmの六方格子のホール・アレイが基板全面に形成される。上述したようにgrain boundaryができるものの、画素内での平均化効果により問題にはならない。

- [0198] 次にドライエッチング技術によりPS-r-PMMAおよびSiO<sub>2</sub>膜がエッチングされる。さらにドライエッチング技術によりSiがエッチングされる。SiO<sub>2</sub>膜がウェットエッチング、またはドライエッチング技術により除去される。以上によりSi基板38に凹凸構造のもととなる円柱ホールが形成される。
- [0199] SiO<sub>2</sub>膜およびSiをドライエッチングする条件を調整することにより、Si中の円柱ホールのホール径（直径）を26nmにすることができる。このように形成することで、円柱ホールの空間占有率fを、0.384に相当するように形成することができる。またこの段階での円柱ホールの高さ（深さ）は66nmにする。
- [0200] ここまでの処理が施されたSi基板38が、工程S11において用意される。図23の工程S11のところに示したように、断面において、Si基板38に凹部37a（ただし、この時点では、まだ所望とされる高さHには形成されていない）となる部分が形成されている。またこの凹部37aとなる部分（円柱）の高さHは、66nmで形成され、ホールの直径Dは、26nmに形成されている。
- [0201] この工程S11の段階では、まだR画素、G画素、およびB画素のそれぞれの円柱のサイズは、同一とされている。この後の工程にて、画素毎に最適化された高さHへと形成されていく。
- [0202] なお、R画素、G画素、またはB画素の境界部分に、円柱が存在していても良い。
- [0203] 工程S12において、i線用ポジ型のレジスト201が全面に塗布される。円柱のホールの中には、レジスト201が充填され、Si表面からの高さが300nmになるように、レジスト201は塗布される。
- [0204] 工程S13（図24）において、i線露光装置が用いられてグレートンマスク211が、レジスト201に露光される。グレートンマスク211は、回折限界以下の微細なピッチのパターンで敷き詰められている。またグレートンマスク211は、開口率に応じてマスク透過率が決まる。
- [0205] R画素領域上のグレートンマスク211Rは、Si基板38の上部のレ

ジスト201が、厚く残るように、開口率は低く設定されている。

[0206] G画素領域上のグレートンマスク211Gは、Si基板38の上部のレジスト201が、薄く残るように、開口率は中程度に設定されている。

[0207] B画素領域上のグレートンマスク211Bは、Si基板38の上部のレジスト201は除去され、Si基板38に形成されているホールのボトムにあるレジスト201だけに残るように、開口率は高く設定されている。

[0208] このように、グレートンマスク211の開口部の開口率を、画素毎に変えることで、Si基板38に残るレジスト201の量（厚さ）を調整することができる。

[0209] 露光後にレジスト201を現像すると、工程S14（図24）に示したように、R画素、G画素、B画素のそれぞれでレジスト201の膜厚が変わる。

[0210] 工程S15において、Si基板38とレジスト201の両方がエッチングされる条件でSi基板38の全面が、エッチングされる。R画素、G画素、B画素は、それぞれレジスト201の厚さが異なるため、エッチングが実行されたとき、Si基板38に対するエッチングは、B画素から開始される。

[0211] B画素のSi基板38の上部のエッチングが進むにつれて、G画素のSi基板38の上部のエッチングも開始される。すなわち、G画素のSi基板38の上部のレジスト201がエッチングされると引き続き、G画素のSi基板38の上部のSiのエッチングが行われる。

[0212] さらに、このようにB画素、G画素のエッチングが行われている間、R画素に対するエッチングも行われている。R画素は、レジスト201が厚く形成されている状態でエッチングが行われるため、レジスト201のエッチングは行われるが、R画素のSi基板38のSiのところまでは、エッチングされない。

[0213] また、R画素、G画素、B画素のそれぞれのホールの底部分は、レジスト201でカバーされている状態がエッチング中も維持されるため、エッチング終了時まで、ホールの底の部分はエッチングされることなく残る。

[0214] レジスト201の膜厚を変えることで、R画素、G画素、B画素のそれぞれのSi基板38がエッチングされる量を変えることができる。この場合、B画素のSi基板38のエッチング量は多く、G画素のSi基板38のエッチング量は中程度とし、R画素のSi基板38のエッチング量は少なくすることができる。

[0215] このようなエッチングが行われた後、工程S15において、残ったレジスト201が除去される。レジスト201が除去された後のSi基板38は、図24の工程S15のところに示したようになっている。

[0216] R画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、66nmに形成されている。また、G画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、54nmに形成されている。また、B画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、42nmに形成されている。

[0217] このホールの高さHは、上記したようにして設定された値である。例えば、C-1乃至C-3のいずれかの条件にて設定された値である。

[0218] このように、ここでは、R画素の高さH=66nm、G画素の高さH=54nm、B画素の高さH=42nmとなるように、プロセス条件は調整される。このような工程で各画素のホールの高さを変えることができ、所望とするホールの高さになるように、上記した各工程における条件、例えば、グレートンマスク211の開口部の大きさ、エッチング強度、時間などの条件が調整される。

[0219] 工程S16（図25）として、ALD技術によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、Si基板38上に成膜される。円柱ホールの直径Dは26nmなので、ホール内部が埋まり、Si基板38上の膜厚が15nmになるまで成膜される。このように成膜された状態を、図25の工程S16のところに示してある。この成膜されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、中間第2層36（図2）を形成する。

[0220] また、ここまでの工程で、Si基板38上に、微細な凹凸構造が形成され、中間第1層37と中間第2層36が形成される。よって、ここまでの工程

で、中間第1層37と中間第2層36が、微細な凹凸構造で形成されていることで、反射率調整層として機能する層が形成される。

[0221] 工程S17（図25）として、CVD技術により中間第2層36上にSiO<sub>2</sub>膜が積層され、CMP技術により表面が平坦化される。そして、R画素、G画素、B画素のそれぞれに、該当する色のカラーフィルタ32が形成される。中間第2層36上に積層されたSiO<sub>2</sub>膜は、酸化膜35を形成する。

[0222] 図25に示したように、R画素のSi基板38の高さ、G画素のSi基板38の高さ、B画素のSi基板38の高さは、それぞれ異なるため、その上に15nmの膜厚になるように成膜された中間第2層36の高さも異なる。

[0223] この高さを吸収し、平坦になるように、酸化膜35が成膜され、平坦化された酸化膜35上にカラーフィルタ32が形成される。

[0224] なお、図1に示したように、遮光膜34を有する固体撮像素子11を製造する場合、工程S16と工程S17の間の工程として、遮光膜34が中間第2層36上に形成される。遮光膜34が形成された後、平坦化するために、平坦化膜33が形成され、その後、カラーフィルタ32が形成される。

[0225] このようにして、R画素、G画素、B画素のそれぞれのホールの高さHを、最適化した高さHとなるように固体撮像素子11を製造することで、製造された固体撮像素子11は、例えば、図19に示したような特性を有する固体撮像素子11とすることができる。

[0226] すなわち、R画素、G画素、B画素の全ての画素において、Si基板38からの反射光を大幅に軽減することができる固体撮像素子11とすることができる。このような固体撮像素子11によれば、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子11で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子11とすることができる。

[0227] ＜凹凸構造を有する固体撮像素子の第2の製造方法について＞

上記した凹凸構造を有する固体撮像素子の第1の製造により製造された固体撮像素子11を図26に示す。図26には、隣接する2画素分の固体撮像素子11を示している。また図26では、隣接する画素として、R画素とG

画素を示している。

[0228] R画素のホールの高さ（凸部37bの高さH）は、66nmであり、G画素のホールの高さ（凸部37bの高さH）は、54nmである。ここで、R画素とG画素の境界部に注目した場合、Si基板38の高さが境界部で急に変化（ここでは、66nmから54nmに変化）することになる。

[0229] 換言すれば、R画素とG画素の境界部分のSi基板38には、段差がある。また、Si基板38に段差があることで、Si基板38上に成膜されている中間第2層36にも段差が生じている。

[0230] このような段差があると、段差の角で光が乱反射して迷光となる可能性がある。この境界部でのSi基板38の段差を低減した固体撮像素子11の製造（第2の製造方法とする）について説明する。

[0231] まず境界部でのSi基板38の段差を低減した固体撮像素子11の構造について、図27を参照して説明する。図27も、図26と同じく、隣接するR画素とG画素を示している（ただし、カラーフィルタ32などは省略して図示してある）。

[0232] 図26中、左側の画素をR画素とし、右側の画素をG画素とする。R画素とG画素との境界部にある凸部37bの高さHを、高さH3とする。この境界部からR画素の中央付近に近づく方向（図中左側方向）の凸部37bの高さは、高さH2、高さH1と変化する。また境界部からG画素の中央付近に近づく方向（図中右側方向）の凸部37bの高さは、高さH4、高さH5と変化する。

[0233] この高さH1乃至H5は、以下に示すような関係を満たす。

$$\text{高さH1} > \text{高さH2} > \text{高さH3} > \text{高さH4} > \text{高さH5}$$

[0234] R画素側にある高さH1の高さを、R画素において最適とされる高さである66nmに形成し、G画素側にある高さH5の高さを、G画素において最適とされる高さである54nmに形成した場合であり、上記した関係が満たされる場合、凸部37bの高さは、画素間の境界部において、66nmから54nmに徐々に変化する高さとなる。

- [0235] このように画素間の境界部において、凸部 37b の高さが徐々に変化するよう構成することで、急激に高さが変化することを防いだ構成とすることができ、画素間の境界部の段差により迷光が発生するようなことを防ぐことが可能となる。
- [0236] このように、画素間の境界部において、凸部 37b の高さが徐々に変化するような固体撮像素子 11 を製造する場合、グレートンマスク 211 の開口部を調整することで凸部 37b の高さが徐々に変化するような凸部 37b を形成することができる。
- [0237] 例えば、図 28 に示すようなグレートンマスク 211 が用いられる。図 28 の上図に、 $2 \times 2$  の 4 画素からなる 1 単位の画素群を示す。この画素群のうち、R 画素と G 画素の境界部を跨ぐ領域を領域 301 とする。また画素群の中央部分の領域を領域 302 とする。
- [0238] 領域 301 に適用されるグレートンマスク 211-301 を、図 28 の左下に示し、領域 302 に適用されるグレートンマスク 211-302 を、図 28 の右下に示す。
- [0239] グレートンマスク 211 は、例えば、図 24 の工程 S13 のところで説明したように、開口率に応じてマスク透過率を決めることができるマスクである。例えば、開口率を高くした場合、マスク透過率が高くなり、エッチング量が多くなり、開口率を低くした場合、マスク透過率が低くなり、エッチング量が少なくなる。
- [0240] また図 24 の工程 S13 乃至 S15 を参照して説明したように、グレートンマスク 211 の開口率を高くした場合、凸部 37b の高さ H は低くなり、グレートンマスク 211 の開口率を低くした場合、凸部 37b の高さ H は高くなる。
- [0241] よって、例えば、高さ H1 (図 27) の凸部 37b (高い側の凸部 37b) を形成するためのグレートンマスク 211 の開口率は低くし、高さ H5 (図 27) の凸部 37b (低い側の凸部 37b) を形成するためのグレートンマスク 211 の開口率は高くすれば良い。

- [0242] 図28を参照するに、グレートンマスク211-301は、左側から右側（R画素からG画素方向）に行くに従い、開口率が徐々に高くなるマスクとされる。
- [0243] グレートンマスク211-302の上側においては、左側から右側（G画素からB画素）に行くに従い、開口率が徐々に高くなるマスクとされる。同じくグレートンマスク211-302の下側においても、左側から右側（R画素からG画素）に行くに従い、開口率が徐々に高くなるマスクとされる。
- [0244] グレートンマスク211-302の左側においては、上側から下側（G画素からR画素）に行くに従い、開口率が徐々に低くなるマスクとされる。同じくグレートンマスク211-302の右側においても、上側から下側（B画素からG画素）に行くに従い、開口率が徐々に低くなるマスクとされる。
- [0245] このように、画素間の分離領域において、図28に示すようにグレートンマスク211の開口率（開口部のパターンサイズ、遮光部のパターンサイズ）を連続的に変化させる。この連続に変化させるとき、例えば、対象となるパターンの周辺で遮光率の移動平均を新しい遮光パターンのサイズとする。
- [0246] グレートンマスク211の開口部を連続的に変化させた領域は、Si基板38に形成される円柱ホールの高さHも連続的に変化し、図27に示すように高さが変化する固体撮像素子11とすることができる。
- [0247] このようにして、画素間の境界部にSi基板38の段差ができるのを抑制することができる。
- [0248] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第3の製造方法について>  
図26を参照して説明したように、第1の製造方法を適用して固体撮像素子11を製造した場合、その固体撮像素子11には、画素間の境界部においてSi基板38の高さが急に変化する部分（段差）がある。
- [0249] このような段差があると、段差の角で光が乱反射して迷光となる可能性が

ある。この境界部でのS i 基板38の段差を低減した固体撮像素子11の製造（第3の製造方法とする）について説明する。

[0250] まず境界部でのS i 基板38の段差を低減した固体撮像素子11の構造について、図29を参照して説明する。図29も、図26と同じく、隣接するR画素とG画素を示している（ただし、カラーフィルタ32などは省略して図示してある）。

[0251] 図29中、左側の画素をR画素とし、右側の画素をG画素とする。図29の上図に、2×2の4画素からなる1単位の画素群を示す。この画素群のうち、R画素とG画素の境界部を跨ぐ領域を領域311とし、この領域311に画素の構造を、図29の下図に示す。

[0252] 図29の下図に示したように、領域311内のR画素とG画素との境界部に、例えば、SiO<sub>2</sub>からなる遮光壁321を形成する。遮光壁321を形成することで、画素間の境界部で凸部37bの高さが急激に変化することを防ぐことができる。よって、段差があることで生じる迷光は、段差がなくなることによって発生しないようにすることができる。

[0253] また、画素間に遮光壁321を形成することで、斜め入射光による混色を防ぐことが可能となる。よって、画質を向上させることができる。

[0254] このような遮光壁321は、例えば、S i 基板38に円形ホール（凹部37a）が形成された後に、画素間の境界部を含む領域311のS i 基板38がエッチングされ、そのエッチングされたところにSiO<sub>2</sub>が充填される。

[0255] その後、画素間以外のSiO<sub>2</sub>が除去される。このような工程で、遮光壁321が画素間に形成される。そして、中間第2層36を形成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をS i 基板38と遮光壁321上に成膜することで、図29に示したような構成を有する固体撮像素子11が製造される。

[0256] なお、遮光壁321の材料として、ここではSiO<sub>2</sub>を例に挙げて説明したが、他の材料であっても良く、例えば金属などでも良い。

[0257] このようにして、画素間の境界部にS i 基板38の段差ができるのを抑制することができる。また段差ができることが抑制されることで、段差による

悪影響が発生することを低減することもできる。

[0258] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第4の製造方法について>

固体撮像素子11の他の製造方法（第4の製造方法とする）について説明する。以下の固体撮像素子11の第4の製造方法について説明においては、第1の製造方法と同じく、図22に示したようなベイヤー配列の画素アレイ部を形成する場合を例に挙げて説明する。

[0259] すなわち、 $2 \times 2$ の4画素を1単位としたとき、左上と右下に、G画素が配置され、右上にB画素が配置され、左下にR画素が配置されている画素アレイ部を形成する場合を例に挙げて説明する。また、1画素は、 $1.4 \mu\text{m} \times 1.4 \mu\text{m}$ の大きさの場合を例に挙げて説明する。また、凹凸構造のパターンは、図22の右図に示すように、ピッチPが40nmであり、ホールサイズの直径Dが26nmである場合を例に挙げて説明する。

[0260] なお、ここに挙げて数値は、一例であり、限定を示す記載ではない。すなわち、上記したサイズ以外の画素であっても、本技術を適用することはできる。また、以下の説明においても同様に、数値は一例であり、限定を示す記載ではない。よって、適宜、数値を変えて製造することも可能である。

[0261] 図30乃至図32を参照し、凹凸構造を有する固体撮像素子の第4の製造方法について説明する。図中、左図をR画素、中図をG画素、右図をB画素とする。

[0262] 工程S41（図30）において、所定の大きさのホール（凹部）を有する基板が用意される。この基板は、第1の製造方法の工程S11（図23）において用意されている基板と略同一の基板とすることができ、Si基板38上にSiO<sub>2</sub>膜が一部残っている点異なる。ここで、再度、工程S41において用意されている基板の製造について説明を加える。

[0263] まず裏面照射型の撮像素子の製造において、フォトダイオードと配線層などが形成されたのち、基板（Si基板38）が裏返され、支持基板に接合される。支持基板が接合後の基板表面は、Siで平坦である。その平坦なSi基板38上に、SiO<sub>2</sub>膜が、30nm厚、CVD（Chemical Vapor Deposition）また

はALD (Atomic Layer Deposition) 技術により成膜される。

[0264] さらにその上にランダムコポリマーであるPS-r-PMMA (PSとPMMAのモノマーの数の比は、例えば7:3) が回転塗布され、ベークされて8nm厚に形成される。これにより自己組織化に適した表面エネルギーに調整される。

[0265] さらにその上に、ブロック・コポリマーであるPS-b-PMMA (PSとPMMAのモノマーの数の比は、例えば7:3、分子の長さはおおよそ40nm) が回転塗布され、ベークされて25nm厚に形成される。その後、N<sub>2</sub>雰囲気中で250℃で5分間、基板がベークされる。これによりPS-b-PMMA塗布膜に残留する溶媒を乾燥させるだけでなく、ミクロ相分離を進行させることができる。この自己組織化によりPMMAの領域が周期的なホール・アレイとなる。

[0266] さらにPS-b-PMMA膜上部に、N<sub>2</sub>雰囲気中でUV光が照射される。これによりPMMAの結合が切断される一方でPSが架橋する。IPA (イソプロピルアルコール) によりPS-b-PMMA膜を現像すると、PMMAだけが溶解し、ピッチ40nm、直径26nmの六方格子のホール・アレイが基板全面に形成される。上述したようにgrain boundaryができるものの、画素内での平均化効果により問題にはならない。

[0267] 次にドライエッチング技術によりPS-r-PMMAおよびSiO<sub>2</sub>膜がエッチングされる。さらにドライエッチング技術によりSiがエッチングされる。このような工程で、Si基板38に円柱ホールが形成される。このとき、SiO<sub>2</sub>膜は、10nmほど残される。すなわち、図30の工程S41のところに示したように、Si基板38の凸部37bのところに、厚さ10nmのSiO<sub>2</sub>膜411が形成されている基板が製造される。

[0268] SiO<sub>2</sub>膜およびSiをドライエッチングする条件を調整することにより、Si中の円柱ホールのホール径 (直径) を26nmにすることができる。このように形成することで、円柱ホールの空間占有率fを、0.384に相当するように形成することができる。またこの段階での円柱ホールの高さ (深さ) は42nmにする。

[0269] ここまでの処理が施されたSi基板38が、工程S41において用意され

る。図30の工程S41のところに示したように、断面において、Si基板38に凹部37a（ただし、この時点では、まだ所望とされる高さHには形成されていない）となる部分が形成されている。またこの凹部37aとなる部分（円柱）の高さHは、42nmで形成され、ホール径Dは、26nmに形成されている。

[0270] この工程S41の段階では、まだR画素、G画素、およびB画素のそれぞれの円柱のサイズは、同一とされている。この後の工程にて、画素毎に最適化された高さHへと形成されていく。

[0271] なお、R画素、G画素、またはB画素の境界部分に、円柱が存在していても良い。

[0272] 工程S42において、i線用ポジ型のレジスト421が全面に塗布される。円柱のホールの中には、レジスト421が充填され、Si表面からの高さは300nmになるように、レジスト421は塗布される。

[0273] 工程S43（図31）において、i線露光装置が用いられてグレートンマスク431が、レジスト421に露光される。グレートンマスク431は、回折限界以下の微細なピッチのパターンで敷き詰められている。またグレートンマスク431は、開口率に応じてマスク透過率が決まる。

[0274] R画素領域上のグレートンマスク431Rは、レジスト421が、完全に溶解するように、開口率は高く設定されている。

[0275] G画素領域上のグレートンマスク431Gは、Si基板38の上部のレジスト431Gは除去され、Si基板38に形成されているホールのボトムにあるレジスト431Gだけに残るように、開口率は中程度に設定されている。

[0276] B画素領域上のグレートンマスク431Bは、Si基板38の上部にもレジスト421が、厚く残るように、開口率は低く設定されている。

[0277] このように、グレートンマスク431の開口部の開口率を、画素毎に変えることで、Si基板38に残るレジスト421の量を調整することができる。この工程では、Si基板38に対するエッチングは行われず、レジスト

４２１に対するエッチングのみが行われる。

[0278] 露光後にレジスト４２１を現像すると、工程Ｓ４４（図３１）に示したように、Ｒ画素、Ｇ画素、Ｂ画素のそれぞれでレジスト４２１の膜厚が変わる。

[0279] 工程Ｓ４５において、Ｓｉ基板３８とレジスト４２１の両方がエッチングされ、かつSiO<sub>2</sub>膜４１１がエッチングされない条件で基板全面がエッチングされる。Ｒ画素、Ｇ画素、Ｂ画素は、それぞれレジスト４２１の厚さが異なるため、エッチングが実行されたとき、まずＲ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールボトム部分がエッチングされる。

[0280] Ｒ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールボトム部分のエッチングが進むにつれて、Ｇ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールエッチングも進む。すなわち、Ｒ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールボトム部分のＳｉ基板３８がエッチングされている間、Ｇ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールボトム部分のレジスト４２１のエッチングが行われる。そして、Ｇ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールボトム部分のレジスト４２１エッチングが終了されると、引き続き、Ｇ画素のＳｉ基板３８の円柱ホールボトム部分のＳｉ基板３８のエッチングも行われる。

[0281] さらに、このようなＲ画素、Ｇ画素のエッチングが行われている間、Ｂ画素に対するエッチングも行われている。Ｂ画素は、レジスト４２１が厚く形成されている状態でエッチングが行われるため、レジスト４２１に対するエッチングは行われ、レジスト４２１は除去されるが、Ｂ画素のＳｉ基板３８までは、エッチングされない。

[0282] レジスト４２１の膜厚を変えることで、Ｒ画素、Ｇ画素、Ｂ画素のそれぞれのＳｉ基板３８がエッチングされる量を変えることができる。この場合、Ｒ画素のＳｉ基板３８のエッチング量は多く、Ｇ画素のＳｉ基板３８のエッチング量は中程度とし、Ｂ画素のＳｉ基板３８のエッチング量は少なくする（０とする）ことができる。

[0283] このようなエッチングが行われた後、工程Ｓ４５において、残ったレジス

ト421とSiO<sub>2</sub>膜411が除去される。レジスト421とSiO<sub>2</sub>膜411が除去された後、Si基板38は、図31の工程S45のところに示したようになっている。

[0284] R画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、66nmに形成されている。また、G画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、54nmに形成されている。また、B画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、42nmに形成されている。

[0285] このホールの高さHは、上記したようにして設定された値である。例えば、C-1乃至C-3のいずれかの条件にて設定された値である。

[0286] このように、ここでは、R画素の高さH=66nm、G画素の高さH=54nm、B画素の高さH=42nmとなるように、プロセス条件は調整される。このような工程で各画素のホールの高さを変えることができ、所望とするホールの高さになるように、上記した各工程における条件、例えば、グレートンマスク431の開口部の大きさ、エッチング強度、時間などの条件が調整される。

[0287] このようにしてSi基板38に円柱ホール（凹凸構造）を形成した場合、図31の工程S45のところに示したように、R画素のSi基板38上面、G画素のSi基板38上面、B画素のSi基板38上面の高さは、同一の高さとなり、画素間で段差を生じることはない。

[0288] 第1の製造方法で製造される固体撮像素子11と異なり、画素間の境界部で段差がないため、段差により発生する可能性のある迷光の発生を抑制することができる。

[0289] 工程S46（図32）として、ALD技術によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、Si基板38上に成膜される。円柱ホールの直径Dは26nmなので、そのホールの内部が埋まり、Si基板38上の膜厚が15nmになるまでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が成膜される。このように成膜された状態を、図32の工程S46のところに示してある。この成膜されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、中間第2層36（図2）を形成する。

[0290] ここまでの工程で、Si基板38上に、微細な凹凸構造が形成され、中間第1層37と中間第2層36が形成される。よって、このような工程で、中間第1層37と中間第2層36が、微細な凹凸構造で形成されていることで、反射率調整層として機能する層を形成することができる。

[0291] 工程S47（図32）として、CVD技術により中間第2層36上にSiO<sub>2</sub>膜が積層され、CMP技術により表面が平坦化される。そして、R画素、G画素、B画素のそれぞれに、該当する色のカラーフィルタ32が形成される。中間第2層36上に積層されたSiO<sub>2</sub>膜は、酸化膜35を形成する。

[0292] なお、図1に示したように、遮光膜34を有する固体撮像素子11を製造する場合、工程S46と工程S47の間の工程として、遮光膜34が中間第2層36上に形成される。遮光膜34が形成された後、平坦化するために、平坦化膜33が形成され、その後、カラーフィルタ32が形成される。

[0293] このようにして、R画素、G画素、B画素のそれぞれのホールの高さHを、最適化した高さHとなるように固体撮像素子11を製造することで、製造された固体撮像素子11は、例えば、図19に示したような特性を有する固体撮像素子11とすることができる。

[0294] すなわち、R画素、G画素、B画素の全ての画素において、Si基板38からの反射光を大幅に軽減することができる固体撮像素子11とすることができる。このような固体撮像素子11によれば、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子11で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子11とすることができる。

[0295] ＜凹凸構造を有する固体撮像素子の第5の製造方法について＞

固体撮像素子11の他の製造方法（第5の製造方法とする）について説明する。以下の固体撮像素子11の第5の製造方法について説明においては、第1の製造方法と同じく、図22に示したようなベイヤー配列の画素アレイ部を形成する場合を例に挙げて説明する。

[0296] 図33、図34を参照し、凹凸構造を有する固体撮像素子の第5の製造方法について説明する。図中、左図をR画素、中図をG画素、右図をB画素と

する。

[0297] 工程S51（図33）において、SiO<sub>2</sub>膜中に所定の大きさのホール（凹部）を有する基板が用意される。工程S51において用意されている基板の製造について説明を加える。

[0298] まず裏面照射型の撮像素子の製造において、フォトダイオードと配線層などが形成されたのち、基板（Si基板38）が裏返され、支持基板に接合される。支持基板が接合後の基板表面は、Siで平坦である。その平坦なSi基板38上に、SiO<sub>2</sub>膜511が、30nm厚、CVD（Chemical Vapor Deposition）またはALD（Atomic Layer Deposition）技術により成膜される。

[0299] さらにその上にランダムコポリマーであるPS-r-PMMA（PSとPMMAのモノマーの数の比は、例えば7:3）が回転塗布され、ベークされて8nm厚に形成される。これにより自己組織化に適した表面エネルギーに調整される。

[0300] さらにその上に、ブロック・コポリマーであるPS-b-PMMA（PSとPMMAのモノマーの数の比は、例えば7:3、分子の長さはおおよそ40nm）が回転塗布され、ベークされて25nm厚に形成される。その後、N<sub>2</sub>雰囲気中で250℃で5分間、基板がベークされる。これによりPS-b-PMMA塗布膜に残留する溶媒を乾燥させるだけでなく、ミクロ相分離を進行させることができる。この自己組織化によりPMMAの領域が周期的なホール・アレイとなる。

[0301] さらにPS-b-PMMA膜上部に、N<sub>2</sub>雰囲気中でUV光が照射される。これによりPMMAの結合が切断される一方でPSが架橋する。IPA（イソプロピルアルコール）によりPS-b-PMMA膜を現像すると、PMMAだけが溶解し、ピッチ40nm、直径26nmの六方格子のホール・アレイが基板全面に形成される。上述したようにgrain boundaryができるものの、画素内での平均化効果により問題にはならない。

[0302] 次にドライエッチング技術によりPS-r-PMMAおよびSiO<sub>2</sub>膜511がエッチングされる。さらにドライエッチング技術によりSiがエッチングされる。このような工程で、SiO<sub>2</sub>膜511に円柱ホールが形成される。またSiO<sub>2</sub>膜511は、25nmほど残される。

- [0303] すなわち、図33の工程S51のところに示したように、Si基板38上に、厚さ25nmのSiO<sub>2</sub>膜511が成膜されており、かつSiO<sub>2</sub>膜511には、所定のサイズの円柱ホールが形成されている。この円柱ホールの所定のサイズとしては、Si基板38に形成したい円柱ホールのサイズと同一にすることができ、例えば、26nmとすることができる。
- [0304] SiO<sub>2</sub>膜およびSiをドライエッチングする条件を調整することにより、SiO<sub>2</sub>膜511中のホール径を26nmにすることができる。このように形成することで、円柱ホールの空間占有率は、0.384に相当するように形成することができる。また円柱の高さ（深さ）は25nm（＝SiO<sub>2</sub>膜511の膜厚）にする。
- [0305] ここまでの処理が施されたSi基板38が、工程S51において用意される。図33の工程S51のところに示したように、断面において、Si基板38にはまだ凹部37a（凸部37b）となる部分は形成されておらず、その表面は平坦とされている。その平坦の上面を有するSi基板38上にSiO<sub>2</sub>膜511が成膜され、そのSiO<sub>2</sub>膜511には、円柱ホールが形成されており、その円柱ホールの高さは、25nmとされ、ホールの直径は、26nmに形成されている。
- [0306] なお、R画素、G画素、またはB画素の境界部分に、円柱が存在していても良い。
- [0307] 工程S52において、i線用ポジ型のレジスト521が全面に塗布される。円柱のホールの中には、レジスト521が充填され、Si表面からの高さは300nmになるように、レジスト521は塗布される。
- [0308] レジスト521が塗布された後、R画素の領域だけを開口するように露光と現像が行われる。そして、レジスト521およびSiO<sub>2</sub>膜511をマスクとし、R画素のSi基板38の凹部37aの深さが24nmになるようにエッチングが行われる。このときの断面を、図33の工程S52のところに示す。
- [0309] 工程S53（図34）において、G画素に対するエッチングが行われる。工程S52において、R画素に対して行われたエッチングと同様の処理により行われる。すなわち、まずi線用ポジ型のレジスト531が全面に塗布され

る。円柱のホールの中には、レジスト521が充填され、Si表面からの高さは300nmになるように、レジスト531は塗布される。

[0310] レジスト531が塗布された後、G画素の領域だけを開口するように露光と現像が行われる。そして、レジスト531およびSiO<sub>2</sub>膜511をマスクとし、G画素のSi基板38の凹部37aの深さが12nmになるようにエッチングが行われる。このときの断面を、図34の工程S53のところに示す。

[0311] ここまでの工程で、Si基板38のR画素に対応する部分には深さが24nmの円柱ホールが形成され、Si基板38のG画素に対応する部分には深さが12nmの円柱ホールが形成されている。

[0312] 工程S54において、B画素に対するエッチングと、R画素とG画素に対するさらなるエッチングが行われる。この工程で、R画素、G画素、B画素のそれぞれにおいて、所望とされる高さの円柱ホールが形成される。

[0313] すなわち工程S54において、SiO<sub>2</sub>膜511をマスクとし、Si基板38の全面を対象とし、深さ42nmとなるエッチングが実行される。エッチング後に、SiO<sub>2</sub>膜511が除去される。このときの断面を、図34の工程S55のところに示す。

[0314] 図34の工程S55のところに示したように、最終的に、R画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、66nmに形成される。また、G画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、54nmに形成される。また、B画素に該当するSi基板38に形成されているホールの高さH（深さ）は、42nmに形成される。

[0315] このホールの高さHは、上記したようにして設定された値である。例えば、C-1乃至C-3のいずれかの条件にて設定された値である。

[0316] このように、ここでは、R画素の高さH=66nm、G画素の高さH=54nm、B画素の高さH=42nmとなるように、プロセス条件は調整される。このような工程で各画素のホールの高さを変えることができ、所望とするホールの高さになるように、上記した各工程における条件、例えば、エッチング強度、時間などの条件が調整される。

- [0317] このようにしてS i 基板38に円柱ホール（凹凸構造）を形成した場合、図34の工程S55のところに示したように、R画素のS i 基板38上面、G画素のS i 基板38上面、B画素のS i 基板38上面の高さは、同一の高さとなり、画素間で段差を生じることはない。
- [0318] 第1の製造方法で製造される固体撮像素子11と異なり、画素間の境界部で段差がないため、段差により発生する可能性のある迷光の発生を抑制することができる。
- [0319] また画素間の境界部で2重にエッチングしないように、画素部開口の露光では、想定される重ね合わせ誤差の分だけ画素サイズより、開口の領域を縮小する。これにより画素間の境界領域のホール深さが42nmになっても、大きな影響はないと考えられる。
- [0320] このように、R画素の高さH=66nm、G画素の高さH=54nm、B画素の高さH=42nmとなる円柱ホールが形成されたS i 基板38に対する処理は、第4の製造方法と同様に行えるため、すなわち、図32を参照して説明した場合と同様に行えるため、ここではその説明を省略する。
- [0321] なお、図1に示したように、遮光膜34を有する固体撮像素子11を製造する場合、遮光膜34が中間第2層36上に形成され後、平坦化するために、平坦化膜33が形成され、その後、カラーフィルタ32が形成される。
- [0322] なおここでは、まずR画素に対して、24nmの円柱ホールを形成し、その次に、G画素に対して、12nmの円柱ホールを形成し、最後に、R画素、G画素、およびB画素に対して、42nmの円柱ホールを形成する処理が実行される場合を例に挙げて説明した。
- [0323] 換言すれば、R画素は、24nmのエッチングが行われた後、42nmのエッチングが行われることで、最終的に64nmのエッチングが行われる。またG画素は、12nmのエッチングが行われた後、42nmのエッチングが行われることで、最終的に54nmのエッチングが行われる。またB画素は、42nmのエッチングが行われることで、最終的に42nmのエッチングが行われる。
- [0324] このような順に限定されるわけではなく、他の順で最終的に所望とされる

高さの円柱ホールが形成されるようにしても良い。

[0325] 例えば、まずB画素に対して、42nmの円柱ホールを形成し、その次に、R画素とG画素に対して、12nmの円柱ホールを形成し、最後に、R画素に対して、12nmの円柱ホールを形成する処理が実行されるようにしても良い。

[0326] 換言すれば、R画素は、42nmのエッチングが行われた後、12nmのエッチングが行われ、さらにその後に12nmのエッチングが行われることで、最終的に64nmのエッチングが行われる。またG画素は、42nmのエッチングが行われた後、12nmのエッチングが行われることで、最終的に54nmのエッチングが行われる。またB画素は、42nmのエッチングが行われることで、最終的に42nmのエッチングが行われる。このような順でエッチングが行われるようにしても良い。

[0327] このようにして、R画素、G画素、B画素のそれぞれのホールの高さHを、最適化した高さHとなるように固体撮像素子11を製造することで、製造された固体撮像素子11は、例えば、図19に示したような特性を有する固体撮像素子11とすることができる。

[0328] すなわち、R画素、G画素、B画素の全ての画素において、Si基板38からの反射光を大幅に軽減することができる固体撮像素子11とすることができる。このような固体撮像素子11によれば、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子11で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子11とすることができる。

[0329] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第6の製造方法について>

固体撮像素子11の他の製造方法（第6の製造方法とする）について説明する。第6の製造方法は、第5の製造方法と基本的に同一であるが、工程数を削減する点で異なる。第6の製造方法について、図35、図36を参照して説明する。

[0330] 工程S61（図35）において、所定の処理が施されている基板が用意される。用意される基板は、第5の製造方法の工程S51（図33）で用意されている基板と同一である。すなわち、Si基板38上にSiO<sub>2</sub>膜511が厚

さ25nmで成膜されており、かつ直径が26nmの円柱ホールが形成されている基板である。

[0331] 工程S 6 2において、i線用ポジ型のレジスト6 1 1が全面に塗布される。円柱のホールの中には、レジスト6 1 1が充填され、S i 表面からの高さは300nmになるように、レジスト6 1 1は塗布される。

[0332] レジスト6 1 1が塗布された後、R画素とG画素の領域だけを開口するように露光と現像が行われる。そして、レジスト6 1 1およびSiO<sub>2</sub>膜5 1 1をマスクとし、R画素とG画素のS i 基板3 8の凹部3 7 aの深さが12nmになるようにエッチングが行われる。このときの断面を、図3 5の工程S 6 2のところに示す。

[0333] 工程S 6 3において、B画素に対するエッチングと、R画素とG画素に対するさらなるエッチングが行われる。この工程で、R画素、G画素、B画素のそれぞれにおいて、所望とされる高さの円柱ホールが形成される。

[0334] すなわち工程S 6 3において、SiO<sub>2</sub>膜5 1 1をマスクとし、S i 基板3 8の全面を対象とし、深さ42nmとなるエッチングが実行される。エッチング後に、SiO<sub>2</sub>膜5 1 1が除去される。このときの断面を、図3 6の工程S 6 4のところに示す。

[0335] 図3 6の工程S 6 4のところに示したように、最終的に、R画素に該当するS i 基板3 8に形成されているホールの高さH（深さ）は、54nmに形成される。また、G画素に該当するS i 基板3 8に形成されているホールの高さH（深さ）は、54nmに形成される。また、B画素に該当するS i 基板3 8に形成されているホールの高さH（深さ）は、42nmに形成される。

[0336] このようにしてS i 基板3 8に円柱ホール（凹凸構造）を形成した場合、図3 6の工程S 6 4のところに示したように、R画素のS i 基板3 8上面、G画素のS i 基板3 8上面、B画素のS i 基板3 8上面の高さは、同一の高さとなり、画素間で段差を生じることはない。

[0337] 第1の製造方法で製造される固体撮像素子1 1と異なり、画素間の境界部で段差がないため、段差により発生する可能性のある迷光の発生を抑制する

ことができる。

[0338] このように、R画素の高さ $H=54\text{nm}$ 、G画素の高さ $H=54\text{nm}$ 、B画素の高さ $H=42\text{nm}$ となる円柱ホールが形成されたSi基板38に対する処理は、第4の製造方法と同様に行えるため、すなわち、図32を参照して説明した場合と同様に行えるため、ここではその説明を省略する。

[0339] なお、図1に示したように、遮光膜34を有する固体撮像素子11を製造する場合、遮光膜34が中間第2層36上に形成され後、平坦化するために、平坦化膜33が形成され、その後、カラーフィルタ32が形成される。

[0340] 第6の製造方法によると、第5の製造方法に比べて、工程数、具体的にはエッチングと露光の回数を減らすことができる。よって、製造時の工程を簡略化することができ、製造時にかかるコストを低減することができるといった効果が得られる。

[0341] しかしながら、上記したように、R画素の高さ $H=54\text{nm}$ 、G画素の高さ $H=54\text{nm}$ 、B画素の高さ $H=42\text{nm}$ となる円柱ホールが形成される。すなわち、R画素の高さとG画素の高さは同一となり、R画素の高さに関しては最適化されていない。

[0342] このような構造を有する固体撮像素子11における凹凸構造の上面での反射率を、図37に示す。図37に示したグラフの横軸は、波長を表し、縦軸は、光強度反射率を表す。また図37中、菱形の点を結んだ線（グラフBBとする）は、B画素における光強度反射率を表し、四角形の点を結んだ線（グラフGRとする）は、G画素とR画素における光強度反射率を表す。

[0343] 図18に示した凹凸有りグラフと、図37に示したグラフBBを参照するに、B画素の有効波長領域 $400\sim 500\text{nm}$ の範囲においては、最大反射率が19%（図18）から3.7%（図37）に低減していることが読み取れる。

[0344] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図37に示したグラフGRを参照するに、G画素の有効波長領域 $500\sim 600\text{nm}$ の範囲では、最大反射率は1.0%と略同じであることが読み取れる。

[0345] 同じく、図18に示した凹凸有りグラフと、図19に示したグラフGRを

参照するに、R画素の有効波長領域600～700nmの範囲では、最大反射率は、3.4%（図18）と略同じであることが読み取れる。

[0346] R画素に対してはホール高さ（深さ）は最適化されていないものの反射率は3.4%と低いため、第6の製造方法により固体撮像素子11を製造した場合も、Si基板38からの反射光を軽減することができる固体撮像素子11とすることができる。このような固体撮像素子11によれば、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子11で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子11とすることができる。

[0347] なお、ここでは、G画素に最適化されている高さを、R画素にも適用した例を示したが、R画素とG画素のホールの高さ（深さ）を、R画素とG画素の最大反射率が共に同じくらい低くなるような高さに最適化しても良い。

[0348] またここでは、R画素とG画素のホールの高さが同一となる場合を例に挙げて説明したが、G画素とB画素のホールの高さが同一となるように固体撮像素子11を製造することも可能である。

[0349] また、ここでは、図35、図36を参照して説明したように、まずR画素とG画素に対して、12nmの円柱ホールを形成し、その次に、R画素、G画素、およびB画素に対して、42nmの円柱ホールを形成する処理が実行される場合を例に挙げて説明した。

[0350] 換言すれば、R画素とG画素は、12nmのエッチングが行われた後、42nmのエッチングが行われることで、最終的に54nmのエッチングが行われ、B画素は、42nmのエッチングが行われることで、最終的に42nmのエッチングが行われる。

[0351] このような順に限定されるわけではなく、他の順で最終的に所望とされる高さの円柱ホールが形成されるようにしても良い。

[0352] 例えば、まずR画素、G画素、B画素に対して、42nmの円柱ホールを形成し、その次に、R画素とG画素に対して、12nmの円柱ホールを形成する処理が実行されるようにしても良い。

[0353] 換言すれば、R画素とG画素は、42nmのエッチングが行われた後、12nmのエッチングが行われることで、最終的に54nmのエッチングが行われ、B画素は、42nmのエッチングが行われることで、最終的に42nmのエッチングが行われるような順でエッチングが行われるようにしても良い。

[0354] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第7の製造方法について>

固体撮像素子11の他の製造方法（第7の製造方法とする）について説明する。以下の固体撮像素子11の第7の製造方法について説明においても、第1の製造方法と同じく、図22に示したようなベイヤー配列の画素アレイ部を形成する場合を例に挙げて説明する。

[0355] 図38、図39を参照し、凹凸構造を有する固体撮像素子の第7の製造方法について説明する。図中、左図をR画素、中図をG画素、右図をB画素とする。

[0356] 工程S71（図38）において、図38に示すような基板が用意される。工程S51において用意されている基板の製造について説明を加える。

[0357] まず裏面照射型の撮像素子の製造において、フォトダイオードと配線層などが形成されたのち、基板（Si基板38）が裏返され、支持基板に接合される。支持基板が接合後の基板表面は、Siで平坦である。その平坦なSi基板38上に、SiO<sub>2</sub>膜711が、30nm厚、CVD（Chemical Vapor Deposition）またはALD（Atomic Layer Deposition）技術により成膜される。

[0358] 成膜されたSiO<sub>2</sub>膜711上に、ナノ・インプリント用の感光性樹脂712が、スピコートされる。または、成膜されたSiO<sub>2</sub>膜711上に、ナノ・インプリント用の感光性樹脂712が、インクジェット方式により断続的に滴下される。

[0359] 成膜されたナノ・インプリント用の感光性樹脂712上に、ホール・アレイを反転させた円柱状の突起を有するテンプレート713が押し付けられる。テンプレート713の円柱状の突起のサイズは、R画素、G画素、B画素のそれぞれで以下のように設定されている。以下に突起の空間占有率も示しておく。

- [0360] R画素： 直径26.5nm、高さ70nm、空間占有率0.394  
G画素： 直径26.0nm、高さ64nm、空間占有率0.384  
B画素： 直径25.0nm、高さ57nm、空間占有率0.360
- [0361] 毛細管現象によりテンプレート713の溝と、テンプレート713とSiO<sub>2</sub>膜711との間に樹脂712が広がる。このような状況を示したのが、図38の工程S71のところの図である。このような状態のときに、テンプレート713の上からUV光（紫外線）を透過させ樹脂712に照射される。
- [0362] UV光が照射されることで、樹脂712が硬化する。樹脂712が硬化したのち、テンプレート713が剥離される。テンプレート713が剥離されると、図38の工程S72のところに示したような形状が、樹脂712に形成されている。
- [0363] テンプレート713とSi基板38（SiO<sub>2</sub>膜711）の間に入り込んだ樹脂の厚さはResidual Layer Thickness; RLTと呼ばれる。RLTは、R画素、G画素、B画素のそれぞれで以下の値に設定される。
- [0364] R画素： RLT 10nm  
G画素： RLT 16nm  
B画素： RLT 23nm
- [0365] 図38の工程S72のところに示したように、R画素に形成されている樹脂712 Rの円柱ホールボトムからSiO<sub>2</sub>膜711までの厚さ（RLT）は、10nmに形成されている。また、G画素に形成されている樹脂712 Gの円柱ホールボトムからSiO<sub>2</sub>膜711までの厚さ（RLT）は、16nmに形成されている。またB画素に形成されている樹脂712 Bの円柱ホールボトムからSiO<sub>2</sub>膜711までの厚さ（RLT）は、23nmに形成されている。
- [0366] 図38の工程S71のところに示したように、樹脂712を80nmで成膜し、テンプレート713の突起の高さを70nmで樹脂712に押し当てれば、最終的に、10nmのRLTが形成される。10nmのRLTは、上記したように、R画素におけるRLTである。
- [0367] 同様にG画素のRLTは、樹脂712を80nmで成膜し、テンプレート713の

突起の高さを64nmで樹脂712に押し当てれば、最終的に、16nmのRLTが形成される。さらに同様に樹脂712を80nmで成膜し、テンプレート713の突起の高さを57nmで樹脂712に押し当てれば、最終的に、23nmのRLTが形成される。

[0368] このようなRLTが形成された状態の基板に対して、ドライエッチング技術により樹脂712およびSiO<sub>2</sub>膜711をエッチングする処理が施される。エッチングが施されることにより、樹脂712は除去され、SiO<sub>2</sub>膜711には、円柱ホールが形成される。

[0369] エッチングの処理後、R画素のSiO<sub>2</sub>膜711Rに形成されている円柱ホールのボトム部分の厚さは0nmとされる。また、G画素のSiO<sub>2</sub>膜711Gに形成されている円柱ホールのボトム部分の厚さは6nmとされる。また、B画素のSiO<sub>2</sub>膜711Bに形成されている円柱ホールのボトム部分の厚さは13nmとされる。このように膜厚で円柱ホールが形成された基板を、図39の工程S73のところに示す。

[0370] このような状態の基板に対して、SiO<sub>2</sub>膜711とSi基板38をエッチングする処理が施される。エッチング後、Si基板38上に残っているSiO<sub>2</sub>膜711が除去される。このときの断面を、図39の工程S74のところに示す。

[0371] 図39の工程S74のところに示すように、最終的に、円柱ホールの高さ（深さ）は、R画素で、67nm、G画素で、54nm、B画素で、41nmとなるようにエッチング条件は調整され、エッチングが行われる。

[0372] このホールの高さHは、上記したようにして設定された値である。例えば、C-1乃至C-3のいずれかの条件にて設定された値である。

[0373] このように、ここでは、R画素の高さH=67nm、G画素の高さH=54nm、B画素の高さH=41nmとなるように、プロセス条件は調整される。このような工程で各画素のホールの高さを変えることができ、所望とするホールの高さになるように、上記した各工程における条件、例えば、エッチング強度、時間などの条件が調整される。

- [0374] このようにしてS i 基板38に円柱ホール（凹凸構造）を形成した場合、図39の工程S74のところに示したように、R画素のS i 基板38上面、G画素のS i 基板38上面、B画素のS i 基板38上面の高さは、同一の高さとなり、画素間で段差を生じることはない。
- [0375] 第1の製造方法で製造される固体撮像素子11と異なり、画素間の境界部で段差がないため、段差により発生する可能性のある迷光の発生を抑制することができる。
- [0376] このように、円柱ホールが形成されたS i 基板38に対する処理は、第4の製造方法と同様に行えるため、すなわち、図32を参照して説明した場合と同様に行えるため、ここではその説明を省略する。
- [0377] なお、図1に示したように、遮光膜34を有する固体撮像素子11を製造する場合、遮光膜34が中間第2層36上に形成され後、平坦化するために、平坦化膜33が形成され、その後、カラーフィルタ32が形成される。
- [0378] このようにして、R画素、G画素、B画素のそれぞれのホールの高さHを、最適化した高さHとなるように固体撮像素子11を製造することで、製造された固体撮像素子11は、例えば、図20に示したような特性を有する固体撮像素子11とすることができる。
- [0379] 第7の製造方法によれば、テンプレート713の突起部分を調整することで、空間占有率を調整することができるため、製造される固体撮像素子11の画素毎に最適化された空間占有率で、凹凸構造を形成することができる。よって、図20に示したような特性（空間占有率と高さを最適化した場合の特性）を有する固体撮像素子11とすることができる。
- [0380] すなわち、R画素、G画素、B画素の全ての画素において、S i 基板38からの反射光を大幅に軽減することができる固体撮像素子11とすることができる。このような固体撮像素子11によれば、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子11で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子11とすることができる。
- [0381] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第8の製造方法について>

固体撮像素子 1 1 の他の製造方法（第 8 の製造方法とする）について説明する。上記した固体撮像素子 1 1 の製造方法（第 1 乃至第 7 に製造方法）においては、R 画素、G 画素、B 画素のそれぞれの円柱ホールの高さ（凸部 3 7 b の高さ H）が、最適な高さとなるように製造する場合を例に挙げて説明した。

[0382] さらに、固体撮像素子 1 1（撮像素子チップ）での画素の位置、例えば、画素アレイ部の中央に位置する画素と周辺に位置する画素とでは、異なる高さとなるように、高さが調節されるようにしても良い。

[0383] 撮像素子のチップ周辺画素ではフォトダイオードに斜め方向から光が入射する場合がある。その入射角を角度  $i_1$  とすると、真空波長  $\lambda_0$  を、次式（24）のように変換して、その値を次式（25）に代入することで、高さ H が決定されるようにする。

[0384] [数24]

$$\lambda_0 \rightarrow \lambda_0 \cos i_1 \quad \cdot \cdot \cdot (24)$$

[数25]

$$H = \frac{\lambda \cos i_1}{4n_{\text{eff}}} \quad \cdot \cdot \cdot (25)$$

[0385] このようにして高さ H を設定することで、撮像素子に全体に渡り、より反射防止の効果を増大させることができ、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子 1 1 で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子 1 1 とすることができる。

[0386] <凹凸構造を有する固体撮像素子の第 9 の製造方法について>

固体撮像素子 1 1 の他の製造方法（第 9 の製造方法とする）について説明する。上記した固体撮像素子 1 1 の製造方法（第 1 乃至第 8 に製造方法）においては、フォトダイオードを透過した光が回折を起こさないように凹凸構造のピッチ P を小さくする例を挙げて説明した。

[0387] 透過側（S i 基板 3 8 側）で回折する可能性はあるが、反射側（中間第 2 層 3 6 側）で回折が起こらないまで凹凸構造のピッチ P を大きくしても良い

。このように固体撮像素子 1 1 を製造するときのピッチ P が満たすべき条件は、次式 (26) となる。

[0388] [数26]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_1(1+\sin i_1)} \quad \dots (26)$$

[0389] 式 (26) が満たされるピッチ P であれば、反射側で回折が起こらない固体撮像素子 1 1 を製造することができる。

[0390] なお反射側で回折が起こらない固体撮像素子 1 1 であるが、さらに透過側では回折が起こる可能性があるため、例えば、図 29 に示したように、画素間に遮光壁 3 2 1 を形成し、透過側で回折が起きても、その影響が隣接する画素に及ばないような構成としても良い。

[0391] 埋め込み型の遮光壁 3 2 1 を画素間に形成することで、この遮光壁 3 2 1 により、回折光が発生したとしても、その回折光が、隣接する画素のフォトダイオードに混入してしまうようなことを防ぐことが可能となる。

[0392] 第 9 の製造方法によっても、迷光（ゴーストフレア）が、固体撮像素子 1 1 で撮影した画像へ映り込むことを防ぐことができ、画質を向上させることが可能な固体撮像素子 1 1 を製造することができる。

[0393] <凹凸構造を有する固体撮像素子の他の構造について>

固体撮像素子 1 1 の他の構造について説明する。図 40 は、固体撮像素子 1 1 の他の構造を示す図である。図 40 に示した固体撮像素子 1 1 においては、凹凸構造の部分に埋め込まれている材料は、SiN または HfO<sub>2</sub> とされる。

[0394] SiN または HfO<sub>2</sub> は、波長が 400 ~ 700 nm に対して透明な材料であり、屈折率が 2 以上と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも高い。このような材料を凹凸構造の部分に埋め込む材料として用いることも可能である。ここでは HfO<sub>2</sub> が用いられるとして説明を続ける。

[0395] 図 40 に示した固体撮像素子 1 1 の Si 基板 3 8 の凹部 3 7 a には、HfO<sub>2</sub> が充填され、Si 基板 3 8 上に HfO<sub>2</sub> 膜 8 1 1 が形成されている。さらに、HfO<sub>2</sub> 膜 8 1 1 上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜 8 1 2 が積層されている。そして Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜 8 1 2 上に、

SiO<sub>2</sub>を材料とする酸化膜35が成膜されている。

[0396] このように、Si基板38と酸化膜35との間を複数層としても良い。図40に示した固体撮像素子11によると、上から順（光が入射される順）に、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、Siを材料とする層が積層されている構造となり、SiO<sub>2</sub>からSiまでより緩やかに屈折率が変化する構造とすることができる。よって、波長400～700nmに渡って反射防止の効果がより高くなる。

[0397] Si基板38とHfO<sub>2</sub>膜811で構成される凹凸構造における凸部37bの高さH（深さ）、HfO<sub>2</sub>膜811の厚さ（SiNを材料とした場合SiN膜811の厚さ）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜812の厚さなどは、上記した方法や多層反射膜の理論に従い決定することができる。

[0398] <効果>

上記したように、凹凸構造を有する固体撮像素子11とすることで、反射光や回折光による影響を低減させることができる。また、凹凸構造の高さ（深さ）を、画素毎（色毎）に最適な高さとするこゝで、反射光や回折光による影響をより低減させることができる。換言すれば、中間第1層37の厚さを、画素毎（色毎）に最適な厚さとするこゝで、反射光や回折光による影響をより低減させることができる。

[0399] すなわち本技術を適用することで、センシングする波長域が異なる画素でも、フォトダイオードの上面での反射を低減することができ、反射光が迷光（ゴーストフレア）がとして他の画素に映り込むことを防ぐことができる。

[0400] またセンシングする波長域が異なる画素でも、フォトダイオードに透過する光の割合を増加させることにより、固体撮像素子の感度を増加させることができる。

[0401] また本技術によれば、このような効果を得られる固体撮像素子を、微細パターン形成で使ゝされる光リソグラフィ技術を用いるより低コストで実現できる製造方法で製造することができる。

[0402] なお、上記した実施の形態においては、赤色の光を受光するR画素、緑色の光を受光するG画素、青色の光を受光するB画素を例に挙げて説明したが

、他の色の光を受光する画素に対しても本技術を適用することはできる。例えば、可視光を受光する画素（所謂、ホワイト画素、クリア画素などと呼ばれる画素）や赤外光などの可視光以外の光を受光する画素などに対しても、本技術を適用することはできる。

[0403] <電子機器への適用例>

上述した固体撮像素子は、例えば、デジタルスチルカメラやデジタルビデオカメラなどの撮像装置、撮像機能を備えた携帯電話機、または、撮像機能を備えた他の機器といった各種の電子機器に適用することができる。

[0404] 図40は、本技術を適用した電子機器としての撮像装置の構成例を示すブロック図である。

[0405] 図40に示される撮像装置1001は、光学系1002、シャッタ装置1003、固体撮像素子1004、駆動回路1005、信号処理回路1006、モニタ1007、およびメモリ1008を備えて構成され、静止画像および動画像を撮像可能である。

[0406] 光学系1002は、1枚または複数枚のレンズを有して構成され、被写体からの光（入射光）を固体撮像素子1004に導き、固体撮像素子1004の受光面に結像させる。

[0407] シャッタ装置1003は、光学系1002および固体撮像素子1004の間に配置され、駆動回路1005の制御に従って、固体撮像素子1004への光照射期間および遮光期間を制御する。

[0408] 固体撮像素子1004は、上述した固体撮像素子を含むパッケージにより構成される。固体撮像素子1004は、光学系1002およびシャッタ装置1003を介して受光面に結像される光に応じて、一定期間、信号電荷を蓄積する。固体撮像素子1004に蓄積された信号電荷は、駆動回路1005から供給される駆動信号（タイミング信号）に従って転送される。

[0409] 駆動回路1005は、固体撮像素子1004の転送動作、および、シャッタ装置1003のシャッタ動作を制御する駆動信号を出力して、固体撮像素子1004およびシャッタ装置1003を駆動する。

[0410] 信号処理回路１００６は、固体撮像素子１００４から出力された信号電荷に対して各種の信号処理を施す。信号処理回路１００６が信号処理を施すことにより得られた画像（画像データ）は、モニタ１００７に供給されて表示されたり、メモリ１００８に供給されて記憶（記録）されたりする。

[0411] このように構成されている撮像装置１００１においても、上述した固体撮像素子１００４に代えて、固体撮像素子１１を適用することにより、Ｓｉ基板３８における反射を抑制し、感度が向上すると共に、フレアやゴーストを低減することが可能となる。

[0412] 本明細書において、システムとは、複数の装置により構成される装置全体を表すものである。

[0413] なお、本明細書に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、また他の効果があってもよい。

[0414] なお、本技術の実施の形態は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、本技術の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。

[0415] なお、本技術は以下のような構成も取ることができる。

(１)

光電変換部を画素単位で有する基板と、

前記基板に対して、入射光の入射方向となる前記基板上に設けられ、前記基板における前記入射光の反射を調整する反射率調整層と

を備え、

前記反射率調整層は、

前記基板上に形成される第１層と、前記第１層上に形成される第２層とから構成され、

前記第１層は、前記基板上に設けられる凹凸構造を有し、前記凹凸構造上の凹部には、前記第２層を構成する前記基板よりも低屈折率の材料が充填され、

前記第１層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さとされている

固体撮像素子。

(2)

前記第1層の空間占有率は、受光する光の波長に最適化された空間占有率とされている

前記(1)に記載の固体撮像素子。

(3)

前記第1層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さをH、前記第1層の屈折率を $n_{\text{eff}}$ とし、受光する光の波長を $\lambda$ としたとき、

[数27]

$$H = \frac{\lambda_0}{4n_{\text{eff}}}$$

を満たす厚さとされている

前記(1)または(2)に記載の固体撮像素子。

(4)

前記第1層の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ は、前記第2層の屈折率を $n_1$ 、前記基板の屈折率を $n_2$ としたとき、

[数28]

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_1 n_2}$$

を満たす

前記(3)に記載の固体撮像素子。

(5)

前記第1層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さをH、受光する光の波長を $\lambda$ 、前記第1層の屈折率を $n_{\text{eff}}(\lambda)$ 、分光感度を $w(\lambda)$ 、受光する光の波長の最大値を $\lambda_{\text{max}}$ 、受光する光の波長の最小値を $\lambda_{\text{min}}$ としたとき、

[数29]

$$H = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{w(\lambda) \lambda}{n_{\text{eff}}(\lambda)} d\lambda}{4 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda}$$

を満たす厚さとされている

前記（１）または（２）に記載の固体撮像素子。

（６）

前記第１層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さをH、受光する光の波長の分光感度のピーク値を $\lambda_p$ 、前記第１層の屈折率を $n_{\text{eff}}(\lambda)$ としたとき、

[数30]

$$H = \frac{\lambda_p}{4n_{\text{eff}}(\lambda_p)}$$

を満たす厚さとされている

前記（１）または（２）に記載の固体撮像素子。

（７）

前記第１層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さをH、受光する光の波長の分光感度の閾値を $\lambda_L$ および $\lambda_U$ としたとき、

[数31]

$$\frac{\lambda_L}{4n_{\text{eff}}(\lambda_L)} \leq H \leq \frac{\lambda_U}{4n_{\text{eff}}(\lambda_U)}$$

を満たす範囲内の厚さとされている

前記（１）または（２）に記載の固体撮像素子。

（８）

前記第１層の空間占有率は、前記空間占有率をf、受光する光の波長を $\lambda$ 、受光する光の波長の最大値を $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率をF（ $\lambda$ ）としたとき、

[数32]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F(\lambda) d\lambda}{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（９）

前記第１層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、分光感度を  $w(\lambda)$ 、受光する光の波長の最大値を  $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を  $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数33]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda}$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１０）

前記第１層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、画質上で重量な波長を  $\lambda_c$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数34]

$$f = F(\lambda_c)$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１１）

前記第１層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$

、受光する光の波長の最大値を $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を $\lambda_{\min}$ 、  
所定の波長における空間占有率を $F(\lambda)$ としたとき、

[数35]

$$\text{Min}[F(\lambda)] \leq f \leq \text{Max}[F(\lambda)]$$

where

$$\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１２）

前記第１層の空間占有率は、画素毎に、前記空間占有率を $f$ 、受光する光の波長を $\lambda$ 、分光感度を $w(\lambda)$ 、受光する光の波長の最大値を $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率を $F(\lambda)$ としたとき、

[数36]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda}$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１３）

前記第１層の空間占有率は、前記空間占有率を $f$ 、受光する光の波長を $\lambda$ 、受光する光の波長の分光感度のピーク値を $\lambda_p$ 、所定の波長における空間占有率を $F(\lambda)$ としたとき、

[数37]

$$f = F(\lambda_p)$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１４）

前記第１層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、受光する光の波長の分光感度の閾値を  $\lambda_L$  および  $\lambda_U$  とし、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数38]

$$F(\lambda_L) \leq f \leq F(\lambda_U)$$

を満たす

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１５）

前記第１層の前記凸部の間隔は、前記間隔を  $P$ 、受光する光の波長を  $\lambda_0$ 、入射角度を  $i_1$ 、前記第２層の屈折率を  $n_1$  としたとき、

[数39]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_1(1+\sin i_1)} \leq \frac{\lambda_0}{2n_1}$$

を満たす間隔とされている

前記（１）に記載の固体撮像素子。

（１６）

前記第１層の前記凸部の間隔は、前記間隔を  $P$ 、受光する光の波長を  $\lambda_0$ 、入射角度を  $i_1$ 、前記第２層の屈折率を  $n_1$ 、前記基板の屈折率を  $n_2$  としたとき、

[数40]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_2+n_1 \sin i_1} \leq \frac{\lambda_0}{n_1+n_2}$$

を満たす間隔とされている

前記（１）乃至（１５）のいずれかに記載の固体撮像素子。

（１７）

前記基板上に設けられる凹凸構造は、自己組織化材料（Self Assembly）を

用いたエッチングで形成される

前記（１）に記載の固体撮像素子。

（１８）

光電変換部を画素単位で有する基板と、

前記基板に対して、入射光の入射方向となる前記基板上に設けられ、前記基板における前記入射光の反射を調整する反射率調整層と

を備える固体撮像素子を製造する製造方法において、

前記反射率調整層を、

前記基板上に形成される第１層と、前記第１層上に形成される第２層とから構成し、

前記第１層は、前記基板上に設けられる凹凸構造を有し、前記凹凸構造上の凹部には、前記第２層を構成する前記基板よりも低屈折率の材料を充填し、

前記第１層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さで形成する製造方法。

（１９）

前記基板上に設けられる凹凸構造は、自己組織化材料（Self Assembly）を用いたエッチングで形成する

前記（１８）に記載の製造方法。

（２０）

前記凹凸構造は、受光する光の波長に最適化された厚さに加工できる開口率にされたグレーンマスクを用いたエッチングで形成する

前記（１８）または（１９）に記載の製造方法。

## 符号の説明

[0416] １１ 固体撮像素子, ３１ レンズ, ３２ カラーフィルタ, ３３ 平坦化膜, ３４ 遮光膜, ３５ 酸化膜, ３６ 中間第２層, ３７ 中間第１層, ３８ Si 基板

## 請求の範囲

- [請求項1] 光電変換部を画素単位で有する基板と、  
前記基板に対して、入射光の入射方向となる前記基板上に設けられ、前記基板における前記入射光の反射を調整する反射率調整層とを備え、  
前記反射率調整層は、  
前記基板上に形成される第1層と、前記第1層上に形成される第2層とから構成され、  
前記第1層は、前記基板上に設けられる凹凸構造を有し、前記凹凸構造上の凹部には、前記第2層を構成する前記基板よりも低屈折率の材料が充填され、  
前記第1層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さとされている  
固体撮像素子。
- [請求項2] 前記第1層の空間占有率は、受光する光の波長に最適化された空間占有率とされている  
請求項1に記載の固体撮像素子。
- [請求項3] 前記第1層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さをH、前記第1層の屈折率を $n_{\text{eff}}$ とし、受光する光の波長を $\lambda$ としたとき、  
[数27]  
$$H = \frac{\lambda_0}{4n_{\text{eff}}}$$
  
を満たす厚さとされている  
請求項1に記載の固体撮像素子。
- [請求項4] 前記第1層の実効屈折率 $n_{\text{eff}}$ は、前記第2層の屈折率を $n_1$ 、前記基板の屈折率を $n_2$ としたとき、

[数28]

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_1 n_2}$$

を満たす

請求項 3 に記載の固体撮像素子。

[請求項5]

前記第 1 層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さを  $H$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、前記第 1 層の屈折率を  $n_{\text{eff}}(\lambda)$ 、分光感度を  $w(\lambda)$ 、受光する光の波長の最大値を  $\lambda_{\text{max}}$ 、受光する光の波長の最小値を  $\lambda_{\text{min}}$  としたとき、

[数29]

$$H = \frac{\int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} \frac{w(\lambda) \lambda}{n_{\text{eff}}(\lambda)} d\lambda}{4 \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} w(\lambda) d\lambda}$$

を満たす厚さとされている

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項6]

前記第 1 層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さを  $H$ 、受光する光の波長の分光感度のピーク値を  $\lambda_p$ 、前記第 1 層の屈折率を  $n_{\text{eff}}(\lambda)$  としたとき、

[数30]

$$H = \frac{\lambda_p}{4n_{\text{eff}}(\lambda_p)}$$

を満たす厚さとされている

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項7]

前記第 1 層の厚さは、画素毎に設定され、前記厚さを  $H$ 、受光する光の波長の分光感度の閾値を  $\lambda_L$  および  $\lambda_U$  としたとき、

[数31]

$$\frac{\lambda_L}{4n_{\text{eff}}(\lambda_L)} \leq H \leq \frac{\lambda_U}{4n_{\text{eff}}(\lambda_U)}$$

を満たす範囲内の厚さとされている

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項8] 前記第 1 層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、受光する光の波長の最大値を  $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を  $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数32]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F(\lambda) d\lambda}{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項9] 前記第 1 層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、分光感度を  $w(\lambda)$ 、受光する光の波長の最大値を  $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を  $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数33]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda}$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項10] 前記第 1 層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、画質上で重量な波長を  $\lambda_c$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数34]

$$f = F(\lambda_c)$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項11] 前記第 1 層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、受光する光の波長の最大値を  $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を  $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数35]

$$\text{Min}[F(\lambda)] \leq f \leq \text{Max}[F(\lambda)]$$

where

$$\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項12] 前記第 1 層の空間占有率は、画素毎に、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、分光感度を  $w(\lambda)$ 、受光する光の波長の最大値を  $\lambda_{\max}$ 、受光する光の波長の最小値を  $\lambda_{\min}$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数36]

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w(\lambda) d\lambda}$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項13] 前記第 1 層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、受光する光の波長の分光感度のピーク値を  $\lambda_p$ 、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数37]

$$f = F(\lambda_p)$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項14]

前記第 1 層の空間占有率は、前記空間占有率を  $f$ 、受光する光の波長を  $\lambda$ 、受光する光の波長の分光感度の閾値を  $\lambda_L$  および  $\lambda_U$  とし、所定の波長における空間占有率を  $F(\lambda)$  としたとき、

[数38]

$$F(\lambda_L) \leq f \leq F(\lambda_U)$$

を満たす

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項15]

前記第 1 層の前記凸部の間隔は、前記間隔を  $P$ 、受光する光の波長を  $\lambda_0$ 、入射角度を  $i_1$ 、前記第 2 層の屈折率を  $n_1$  としたとき、

[数39]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_1(1 + \sin i_1)} \leq \frac{\lambda_0}{2n_1}$$

を満たす間隔とされている

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項16]

前記第 1 層の前記凸部の間隔は、前記間隔を  $P$ 、受光する光の波長を  $\lambda_0$ 、入射角度を  $i_1$ 、前記第 2 層の屈折率を  $n_1$ 、前記基板の屈折率を  $n_2$  としたとき、

[数40]

$$P < \frac{\lambda_0}{n_2 + n_1 \sin i_1} \leq \frac{\lambda_0}{n_1 + n_2}$$

を満たす間隔とされている

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項17]

前記基板上に設けられる凹凸構造は、自己組織化材料 (Self Assem

bly) を用いたエッチングで形成される

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

[請求項18]

光電変換部を画素単位で有する基板と、

前記基板に対して、入射光の入射方向となる前記基板上に設けられ、前記基板における前記入射光の反射を調整する反射率調整層と

を備える固体撮像素子を製造する製造方法において、

前記反射率調整層を、

前記基板上に形成される第 1 層と、前記第 1 層上に形成される第 2 層とから構成し、

前記第 1 層は、前記基板上に設けられる凹凸構造を有し、前記凹凸構造上の凹部には、前記第 2 層を構成する前記基板よりも低屈折率の材料を充填し、

前記第 1 層の厚さは、受光する光の波長に最適化された厚さで形成する

製造方法。

[請求項19]

前記基板上に設けられる凹凸構造は、自己組織化材料 (Self Assembly) を用いたエッチングで形成する

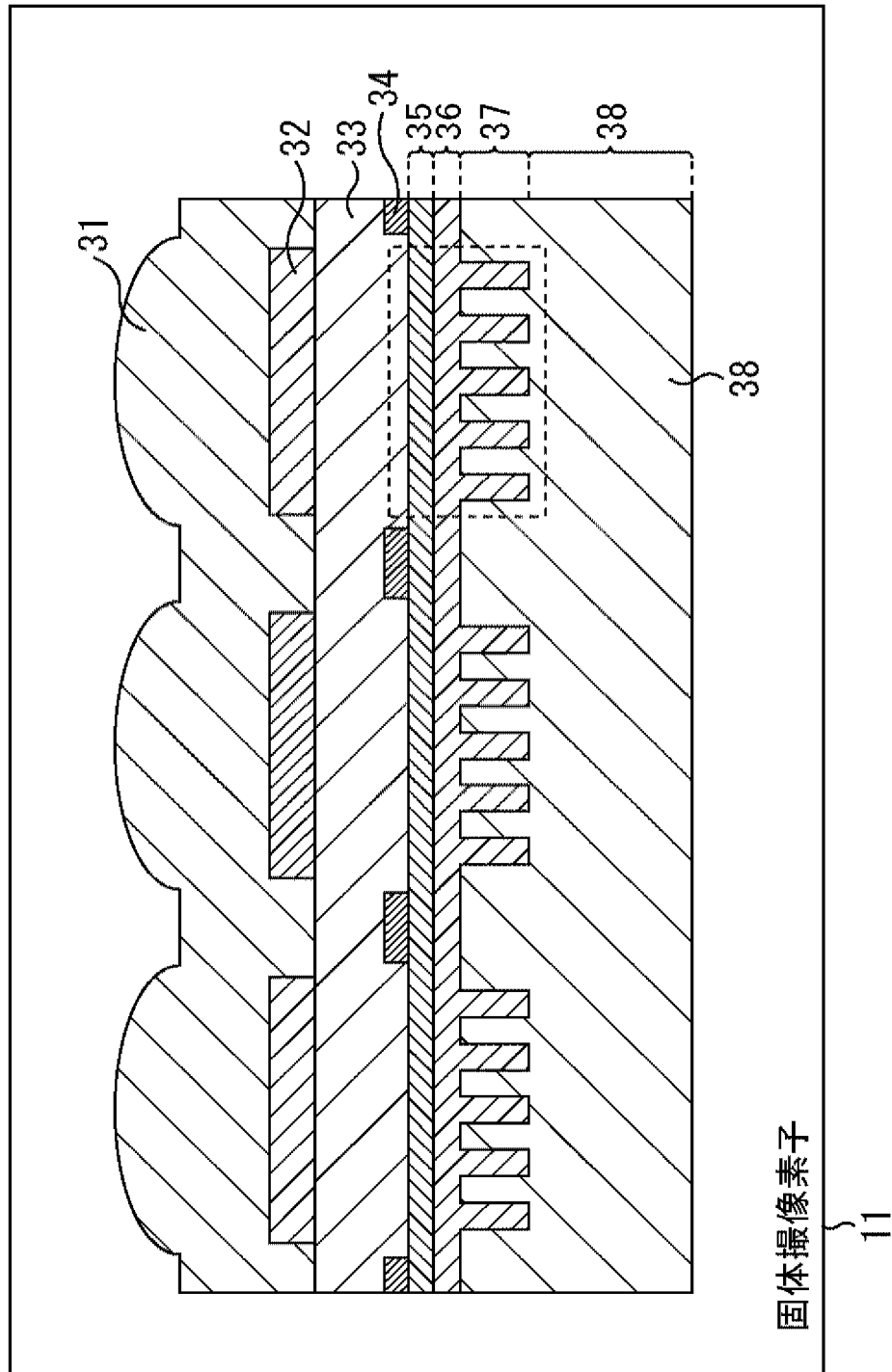
請求項 18 に記載の製造方法。

[請求項20]

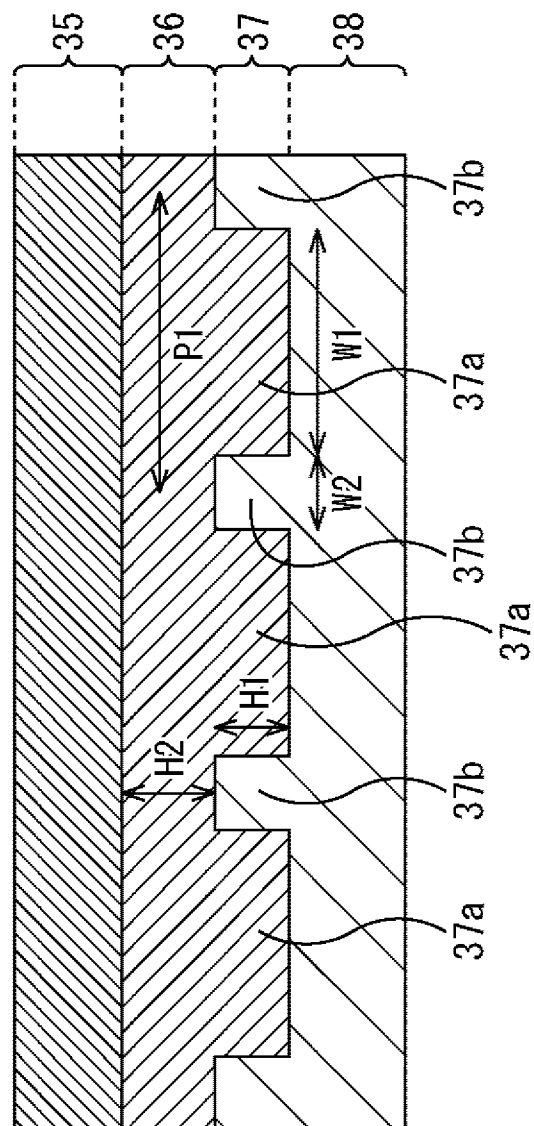
前記凹凸構造は、受光する光の波長に最適化された厚さに加工できる開口率にされたグレー-tonマスクを用いたエッチングで形成する

請求項 18 に記載の製造方法。

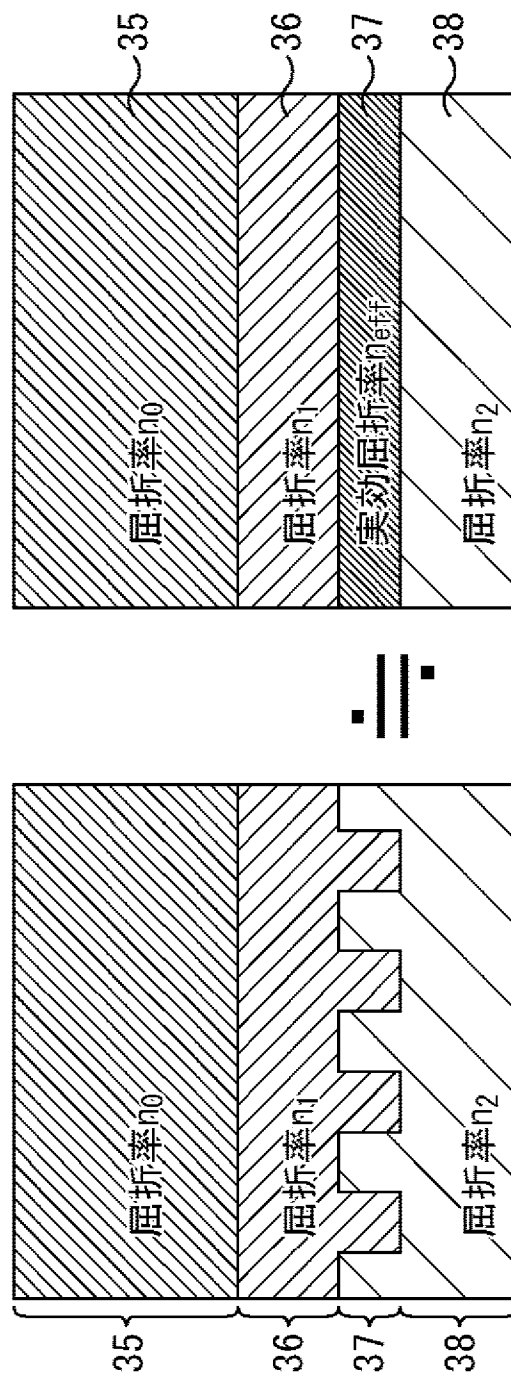
[図1]  
FIG. 1



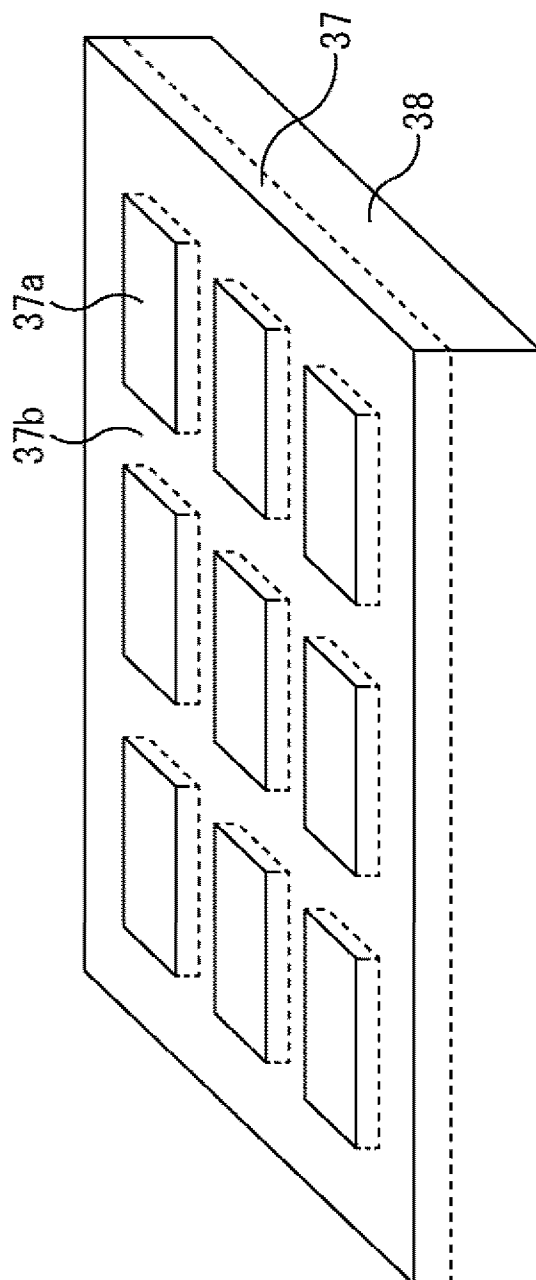
[図2]  
FIG. 2



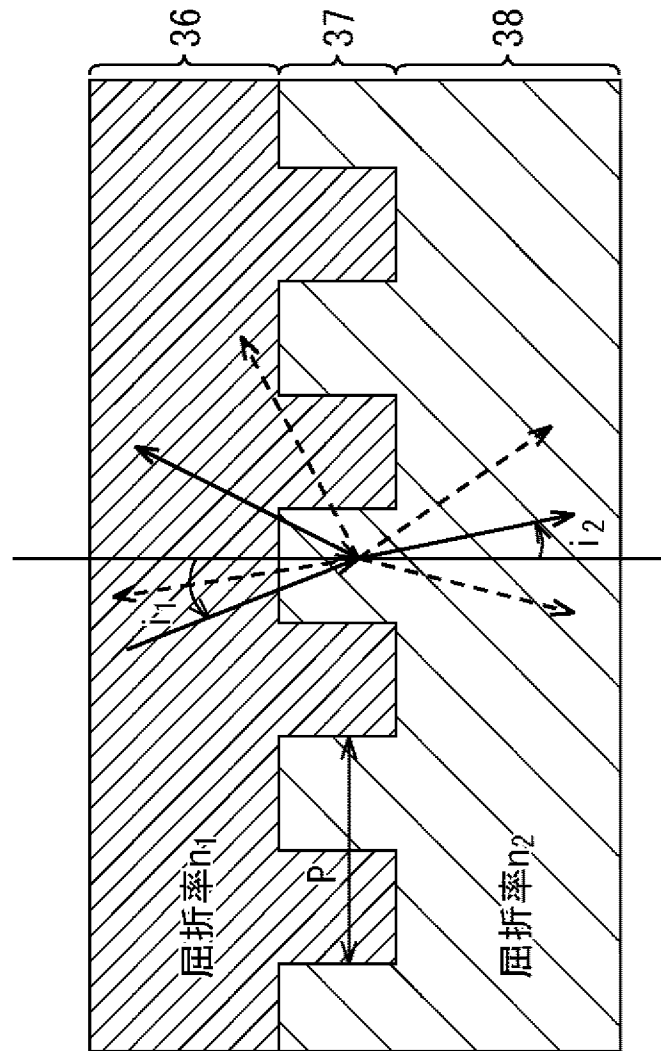
[図3]  
FIG. 3



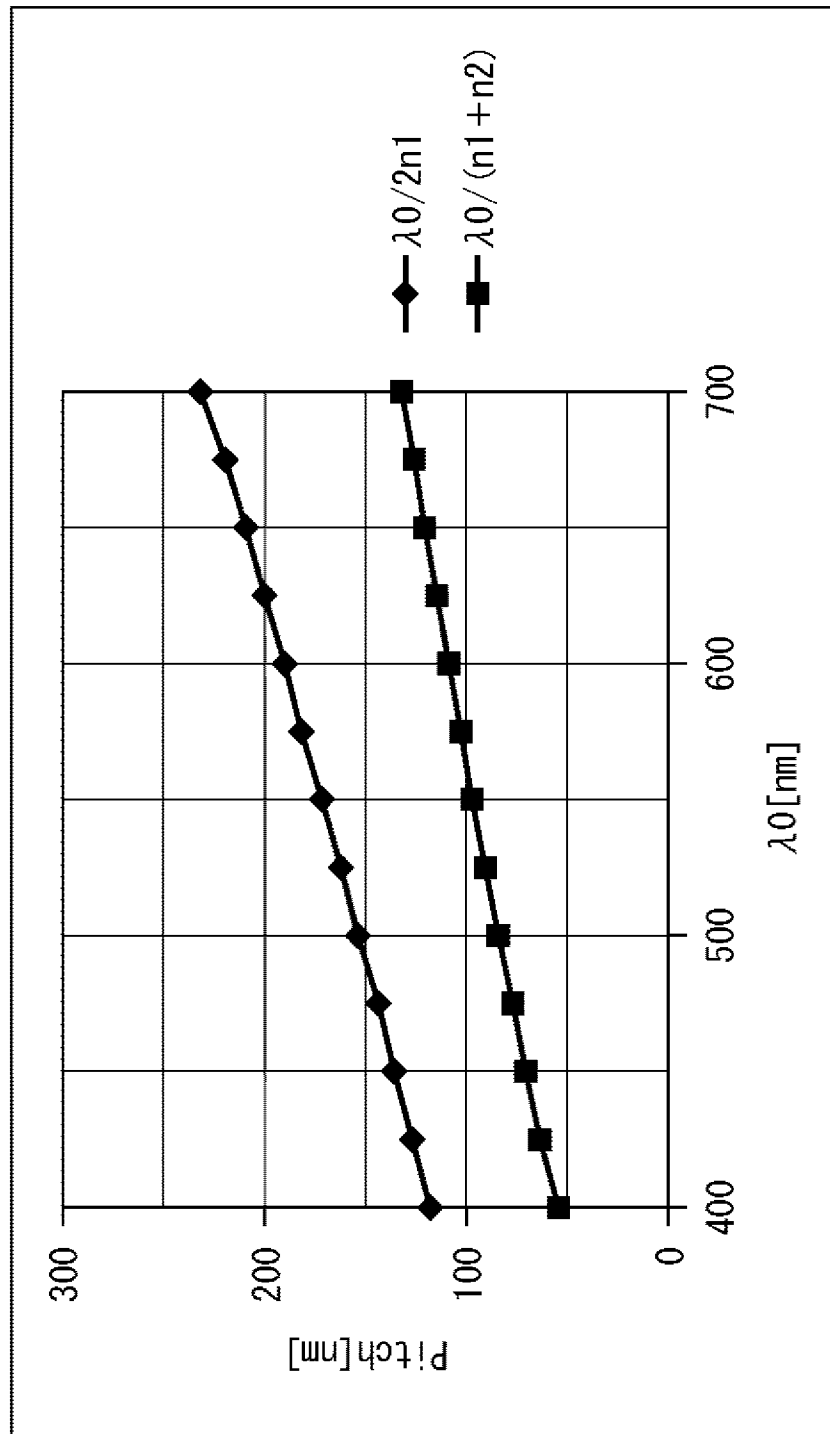
[図4]  
FIG. 4

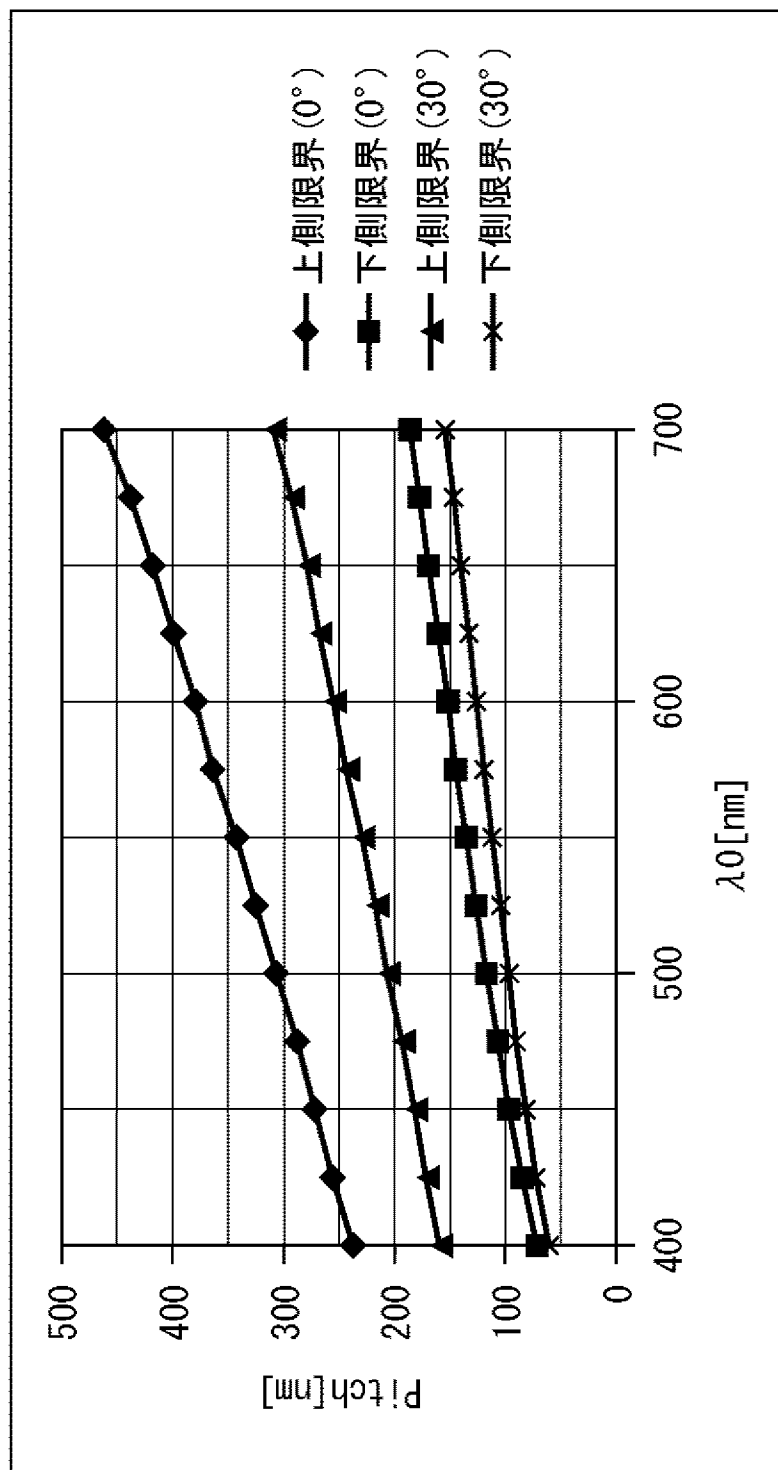


[図5]  
FIG. 5

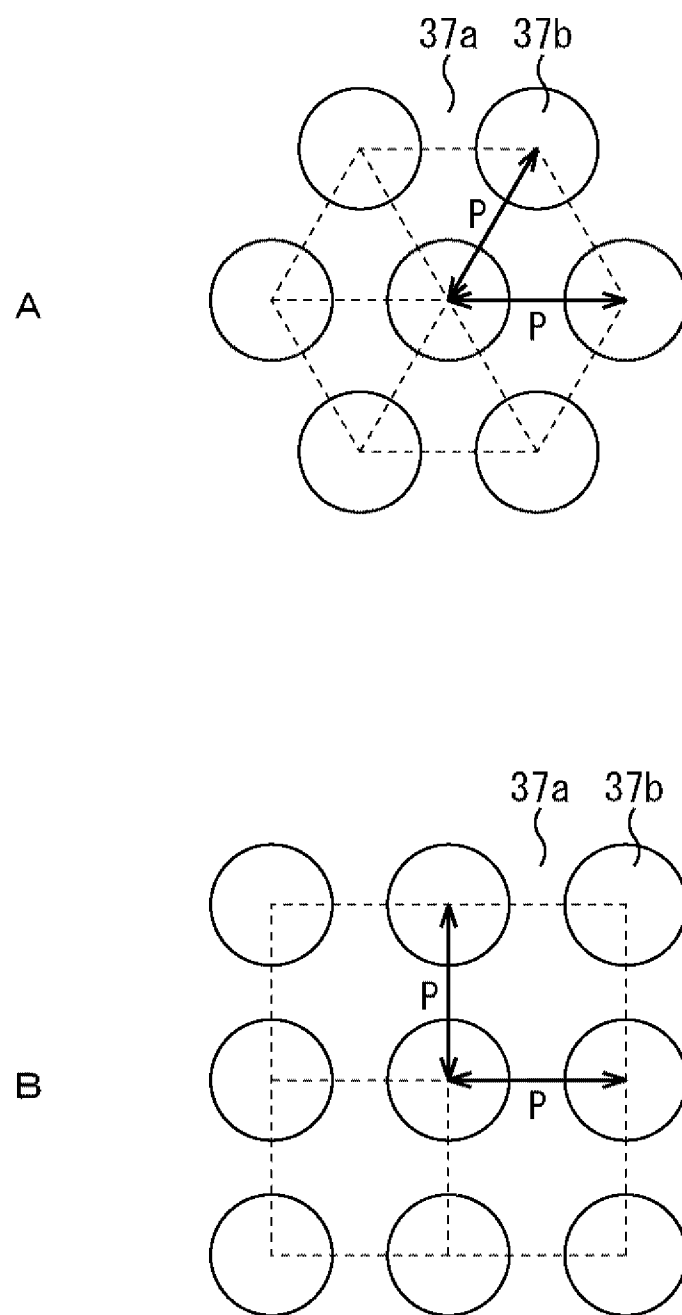


[図6]  
FIG. 6

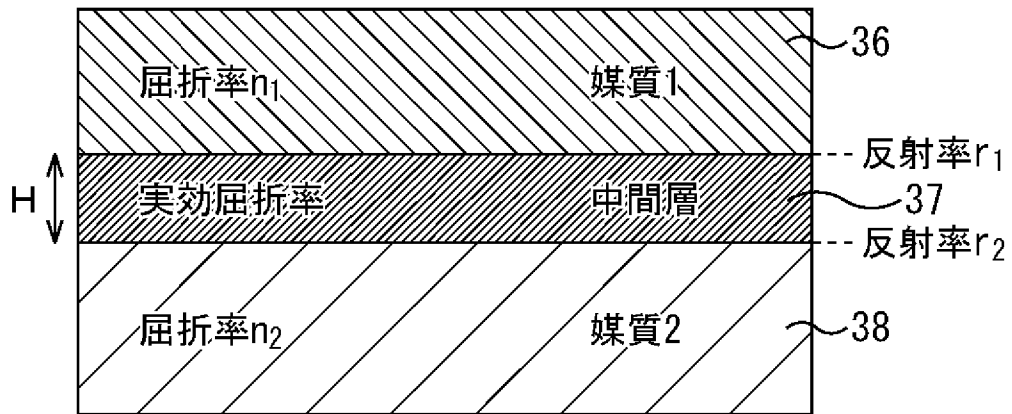


[図7]  
FIG. 7

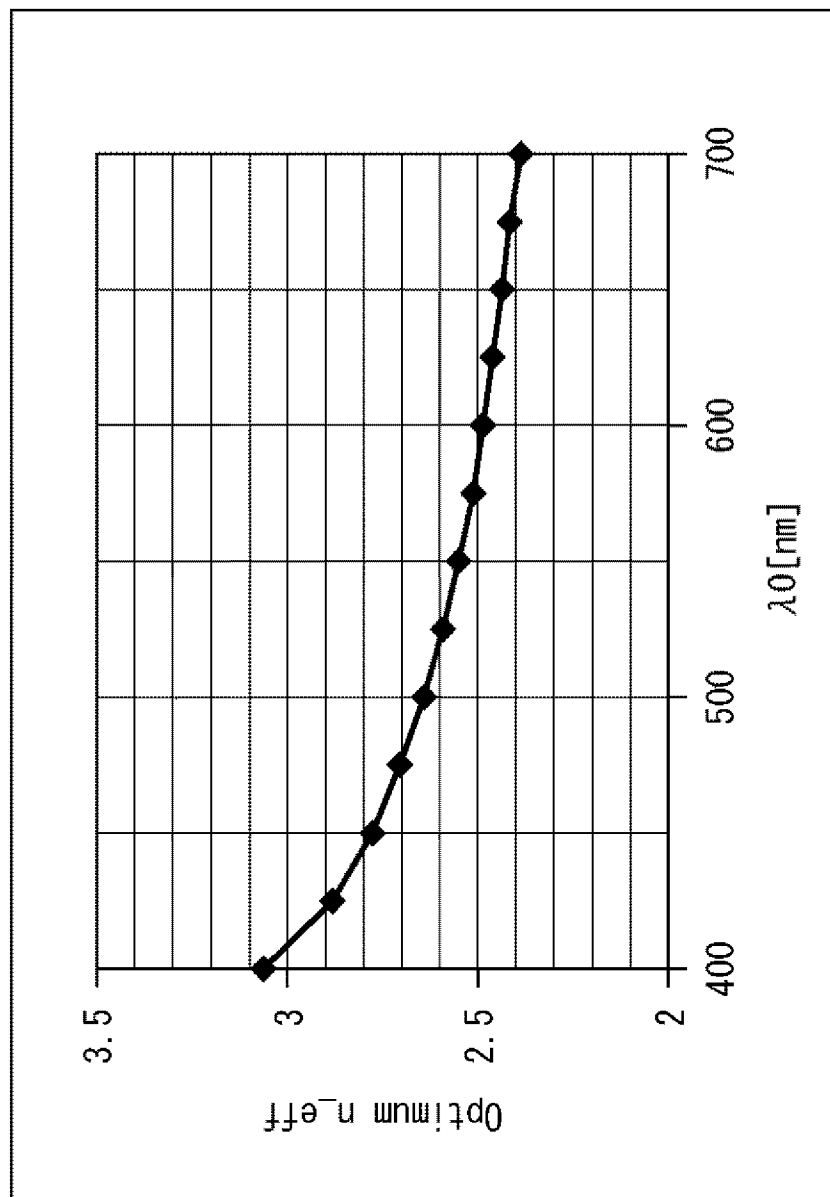
[図8]  
FIG. 8



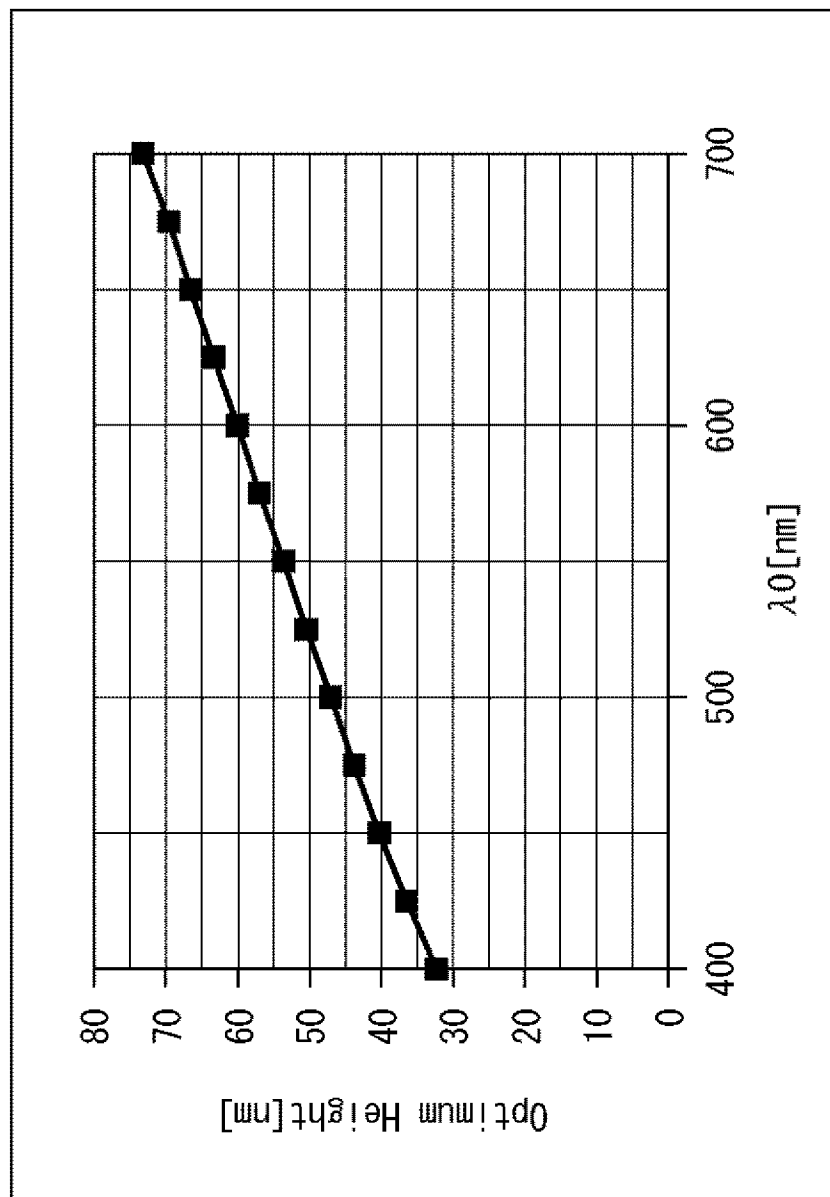
[図9]  
FIG. 9



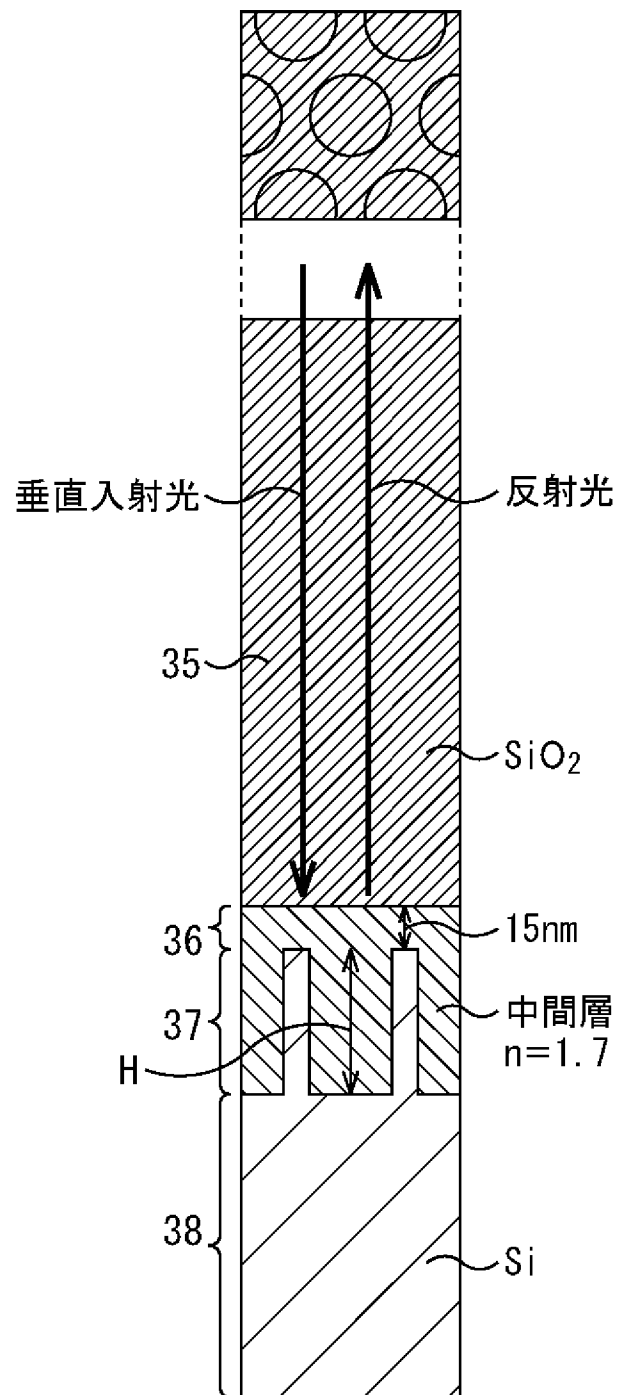
[図10]  
FIG. 10



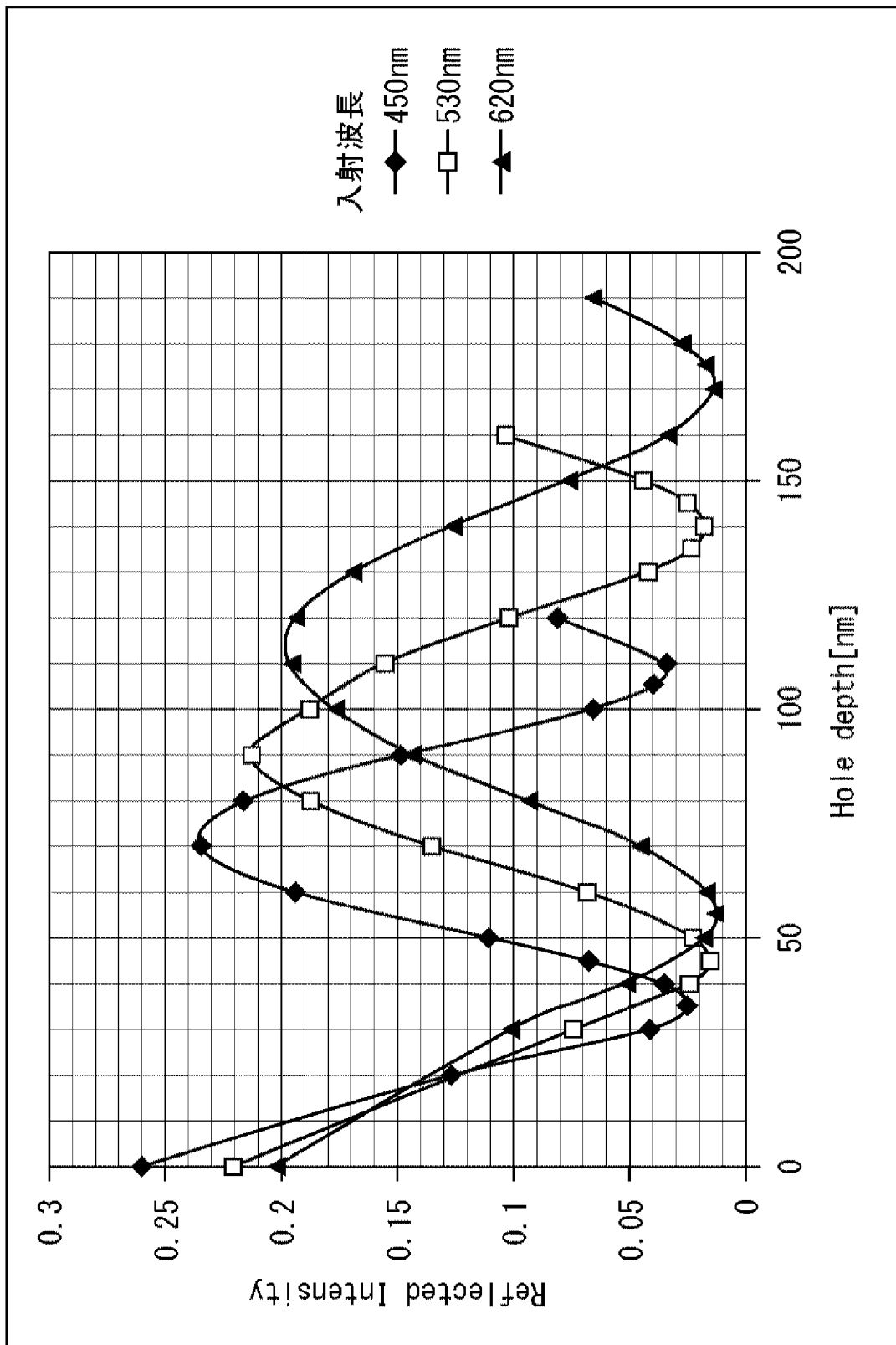
[図11]  
FIG. 11



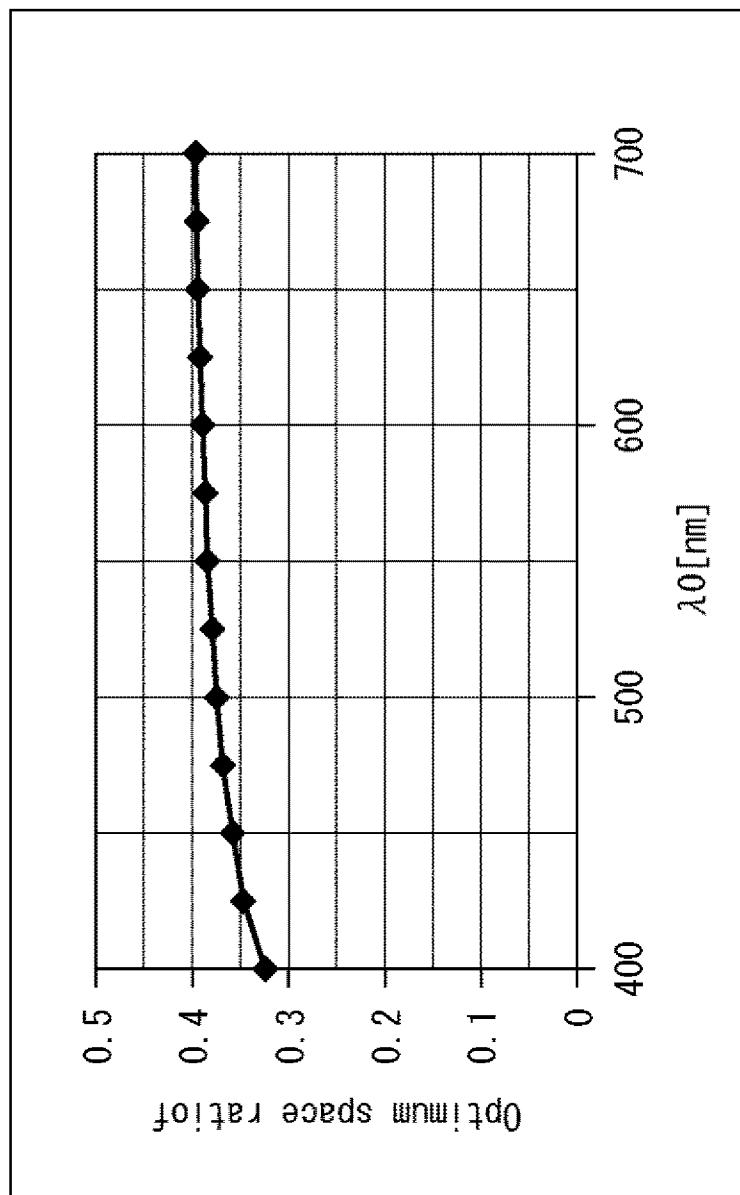
[図12]  
FIG. 12



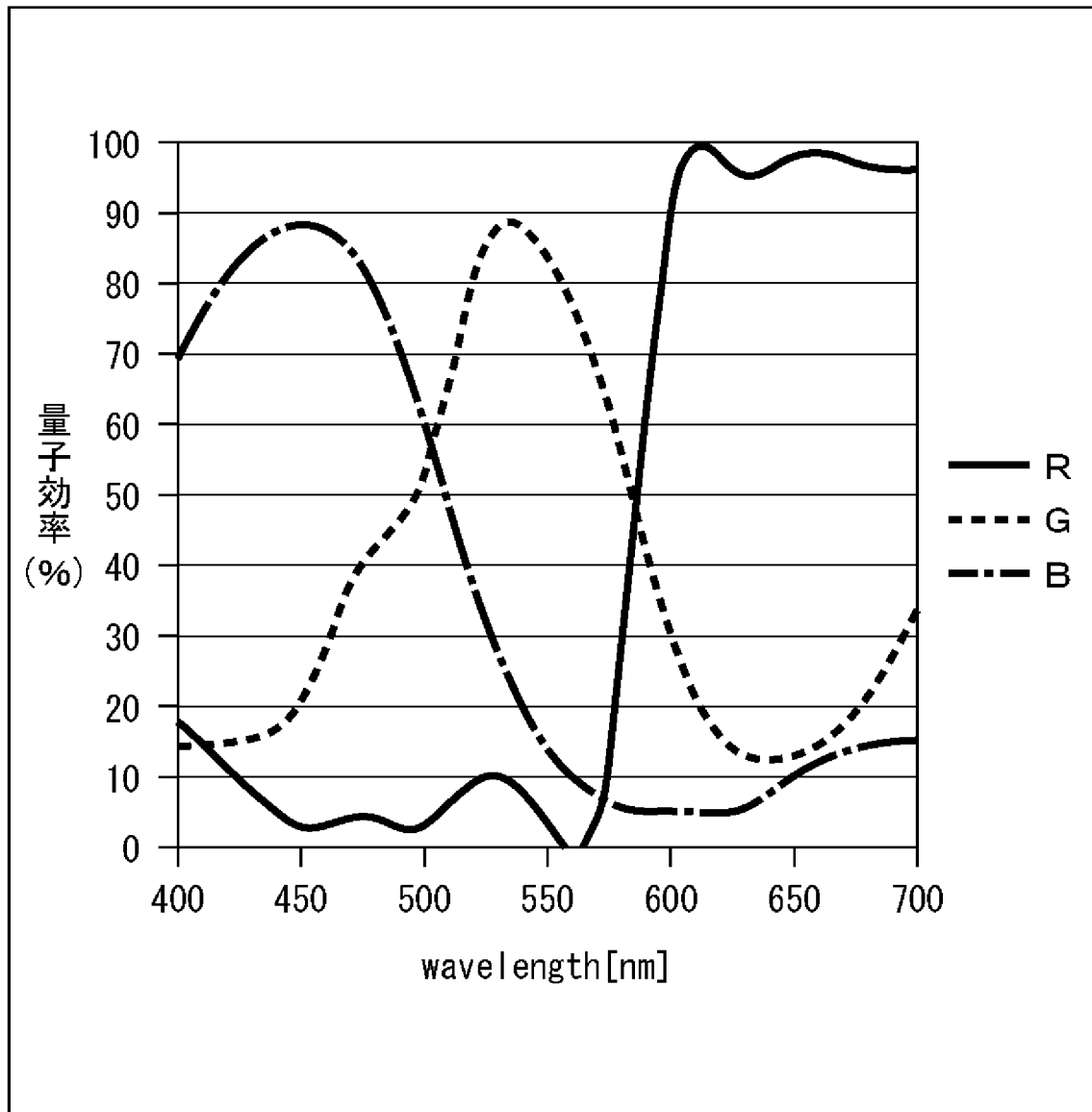
[図13]  
FIG. 13



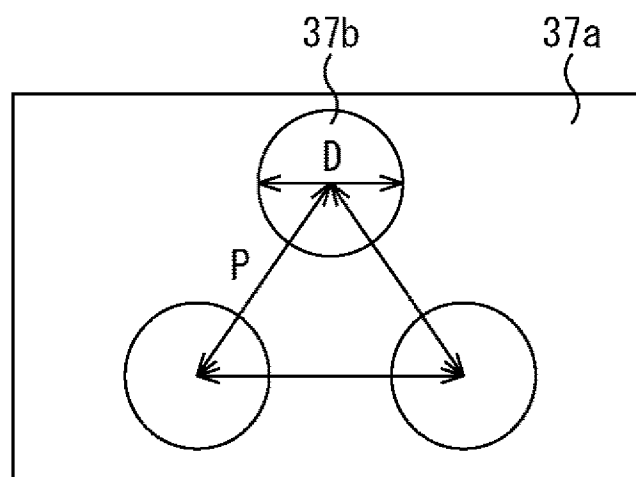
[図14]  
FIG. 14



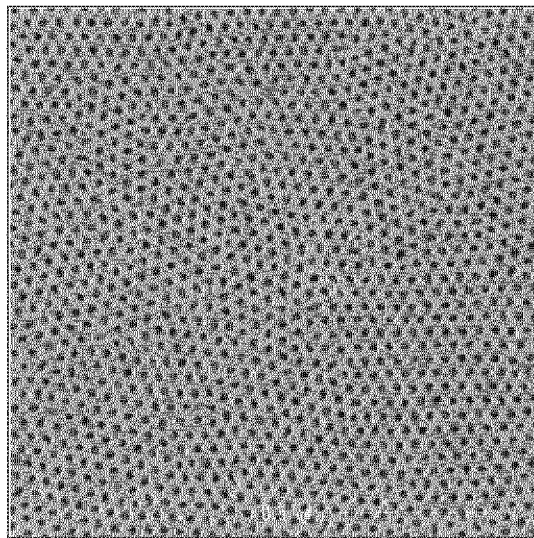
[図15]  
FIG. 15



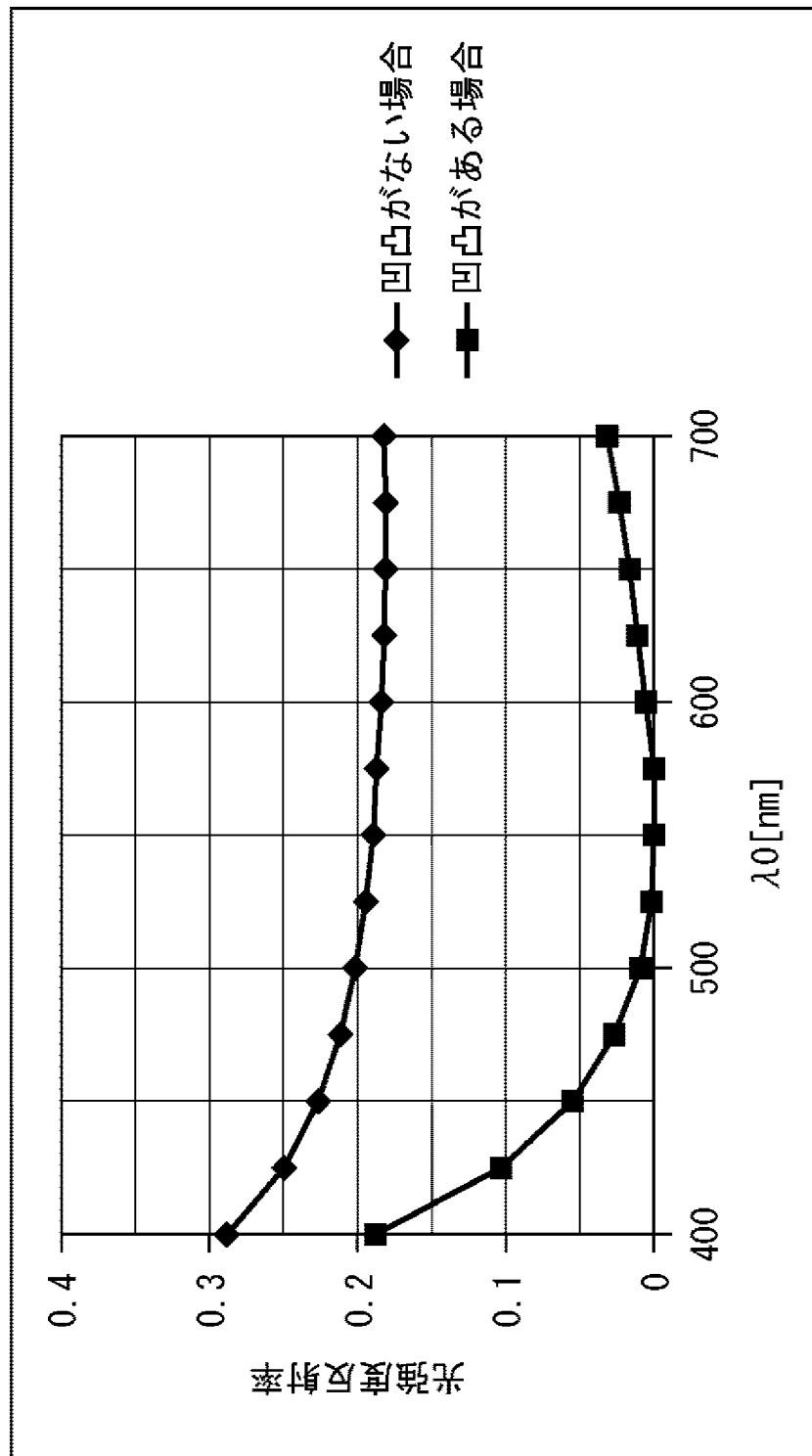
[図16]  
FIG. 16



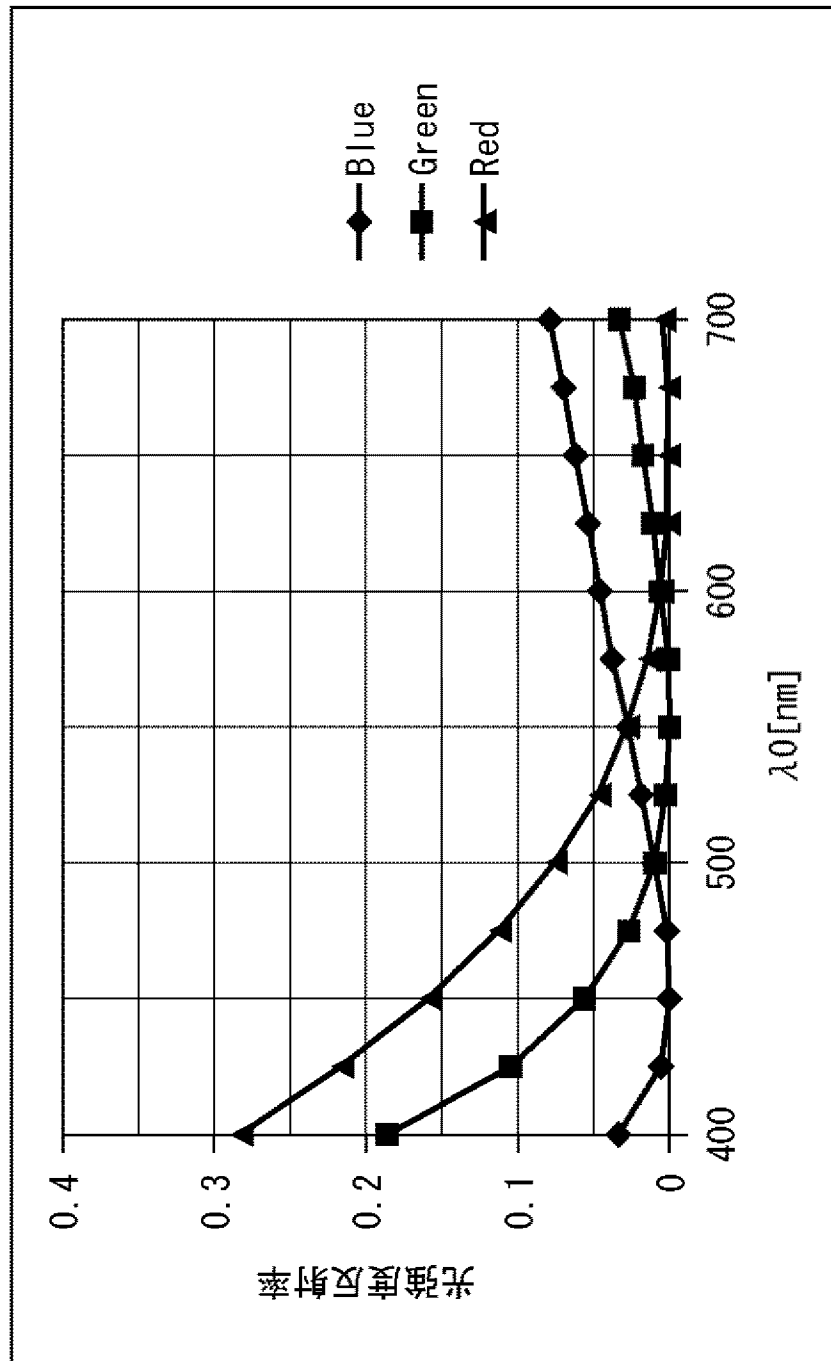
[図17]  
FIG. 17



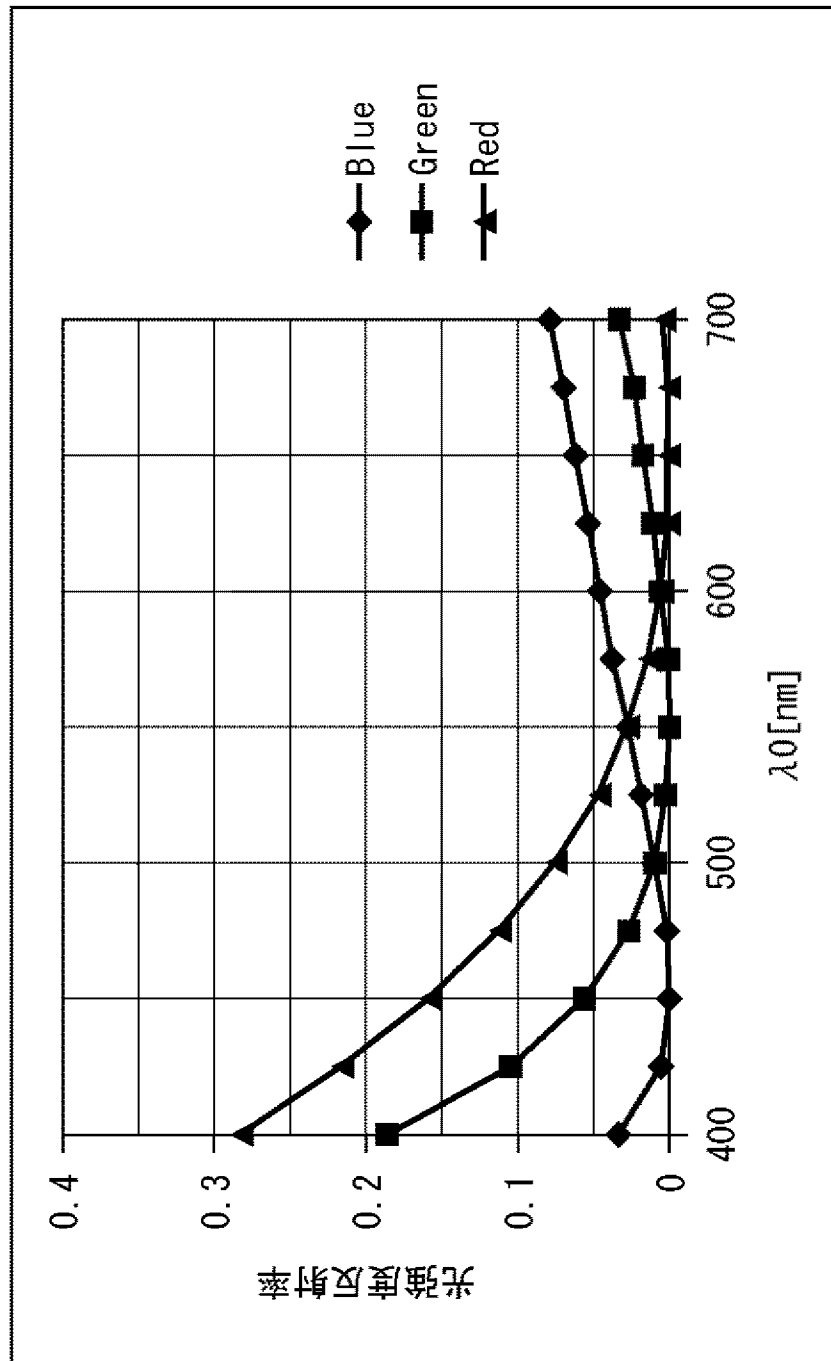
[図18]  
FIG. 18



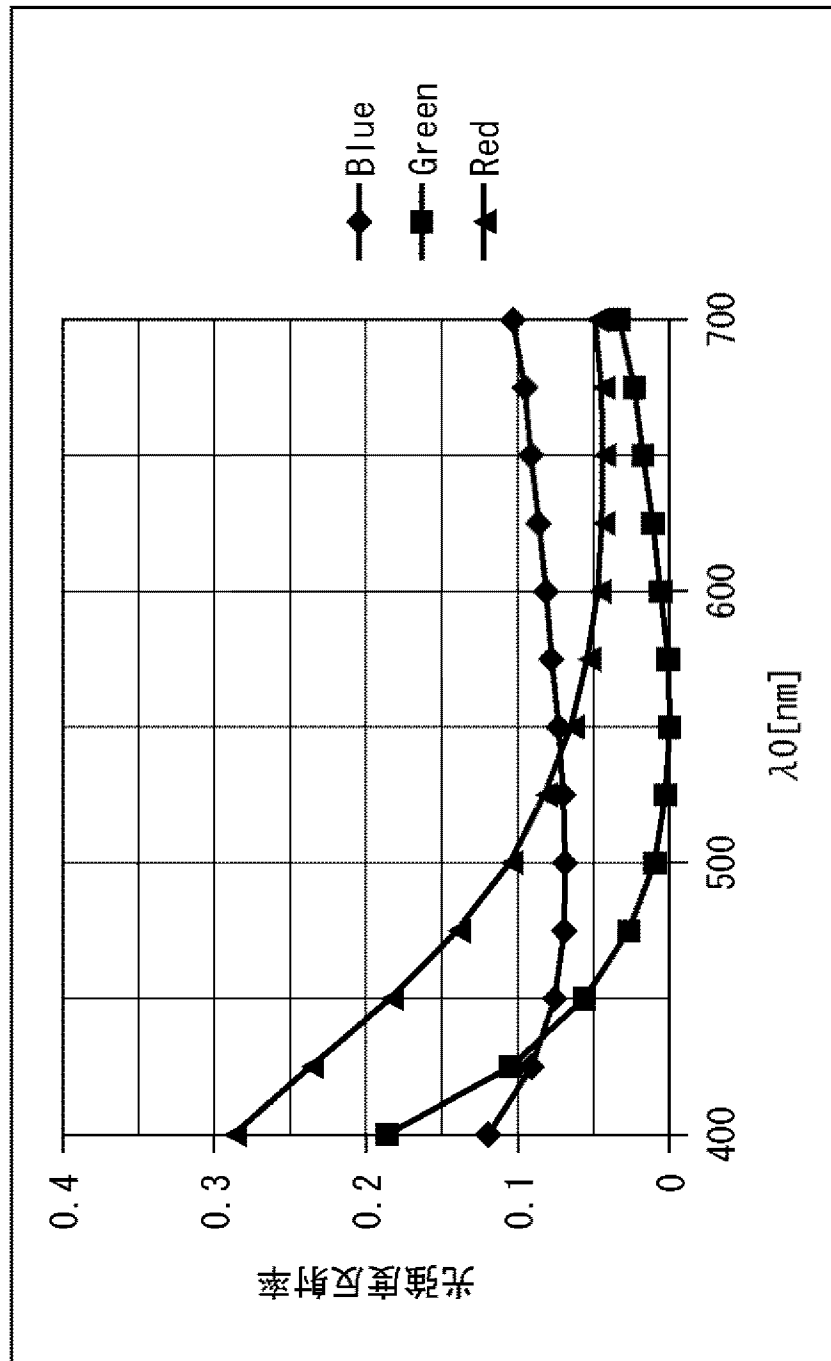
[図19]  
FIG. 19



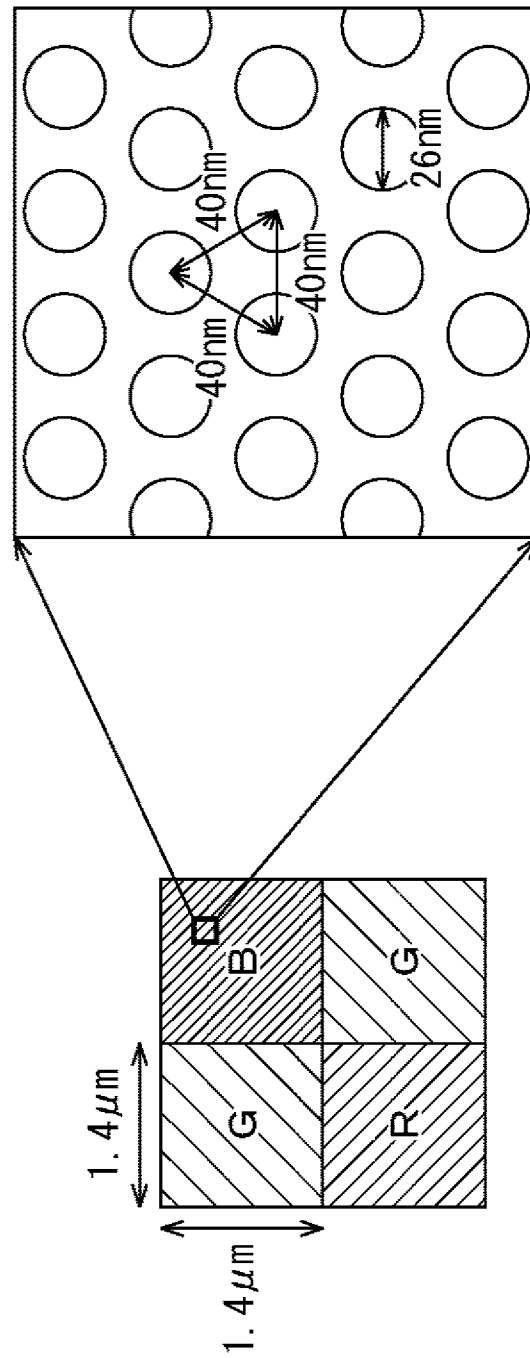
[図20]  
FIG. 20



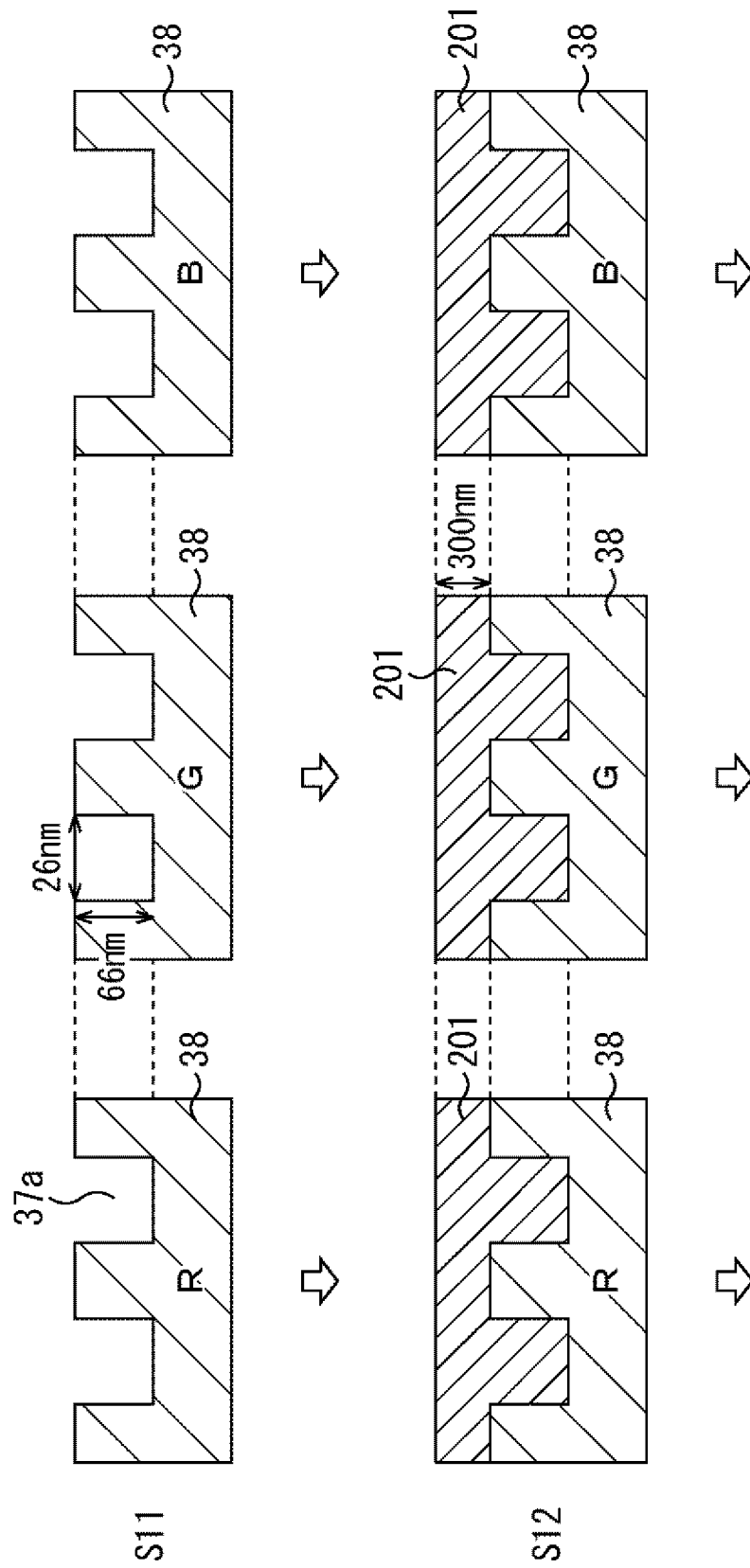
[図21]  
FIG. 21



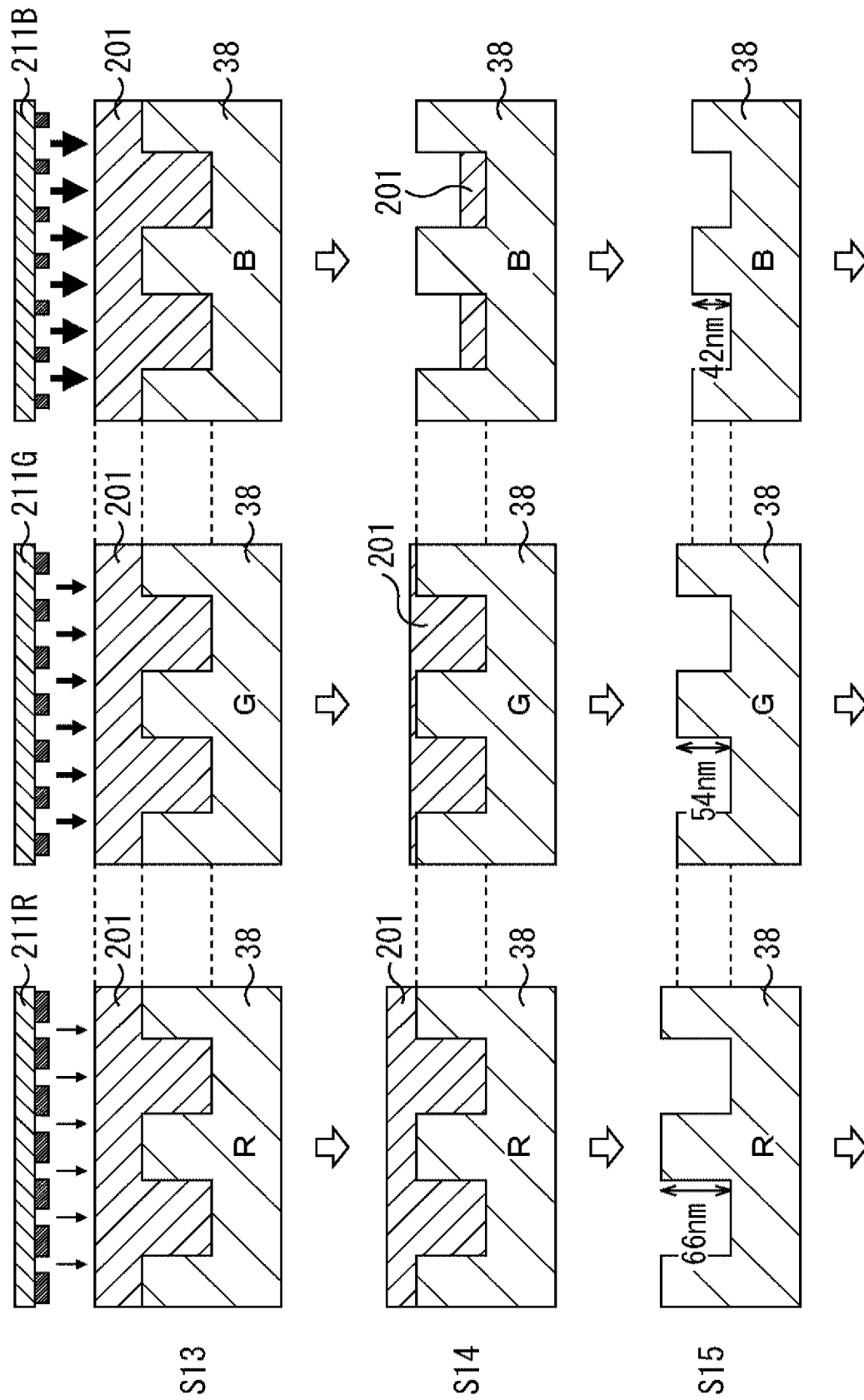
[図22]  
FIG. 22



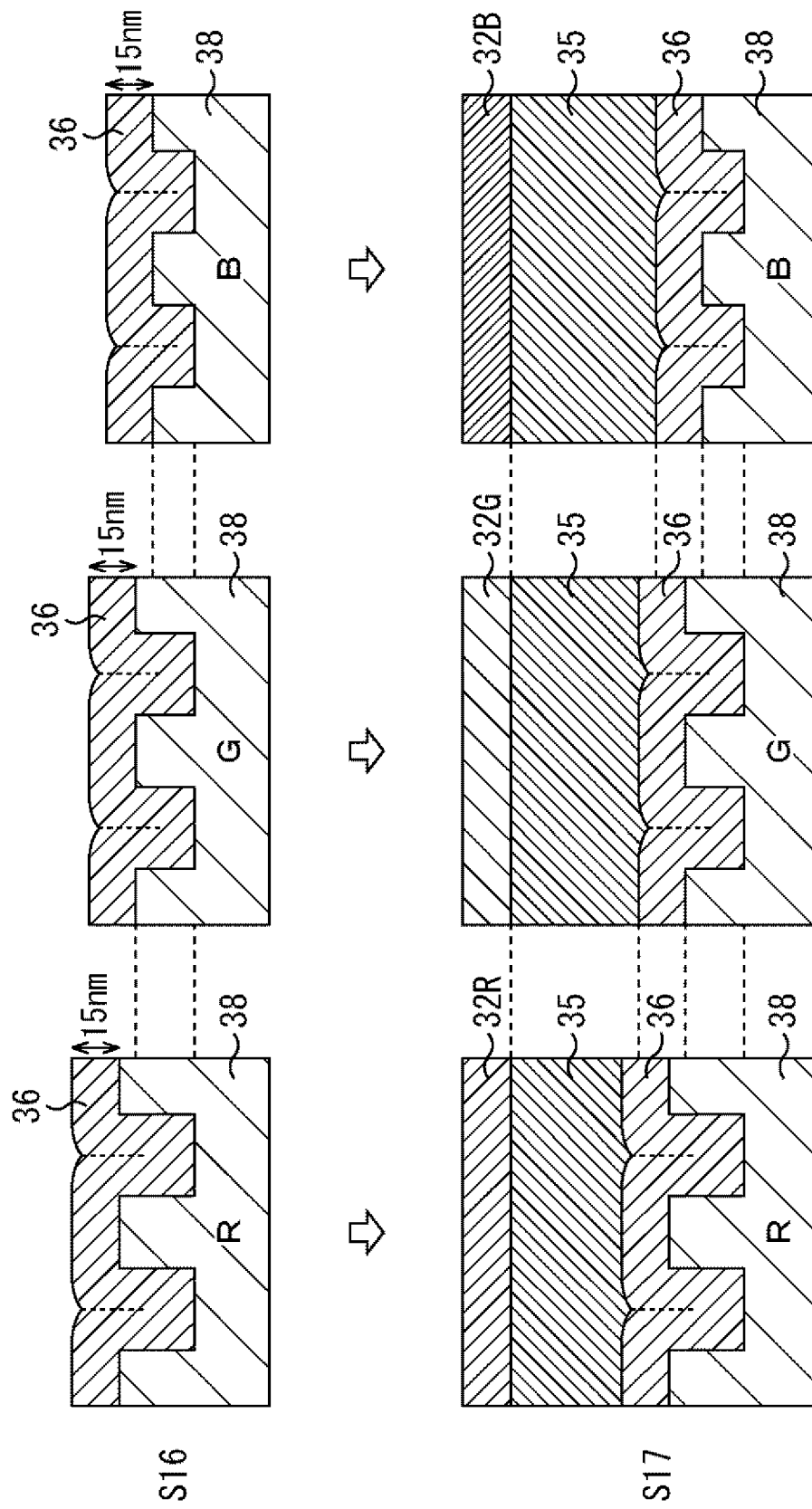
[図23]  
FIG. 23



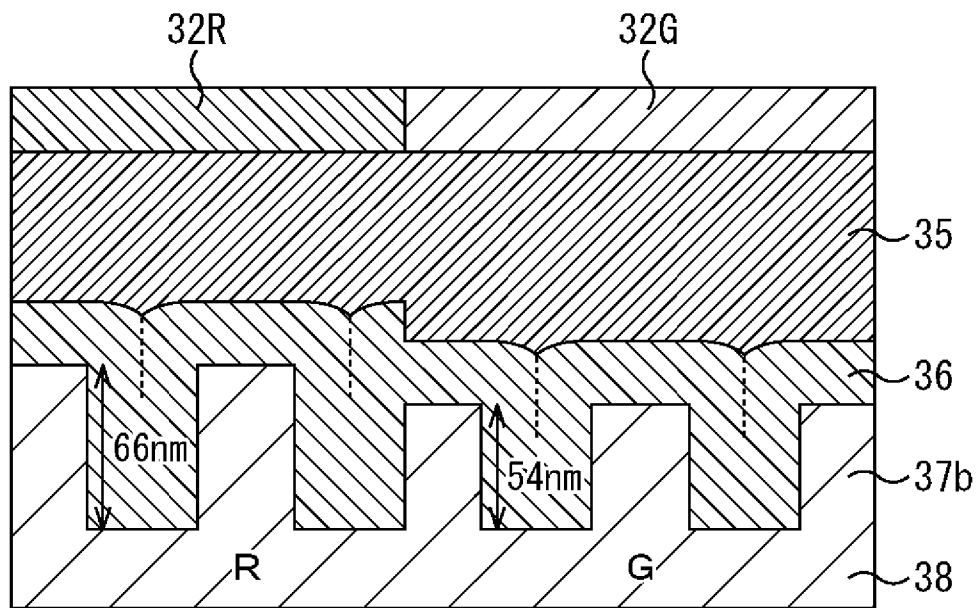
[図24]  
FIG. 24



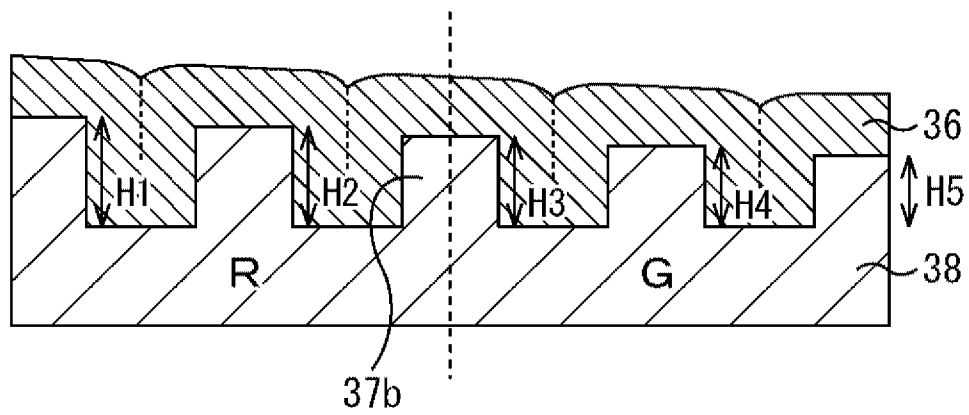
[図25]  
FIG. 25



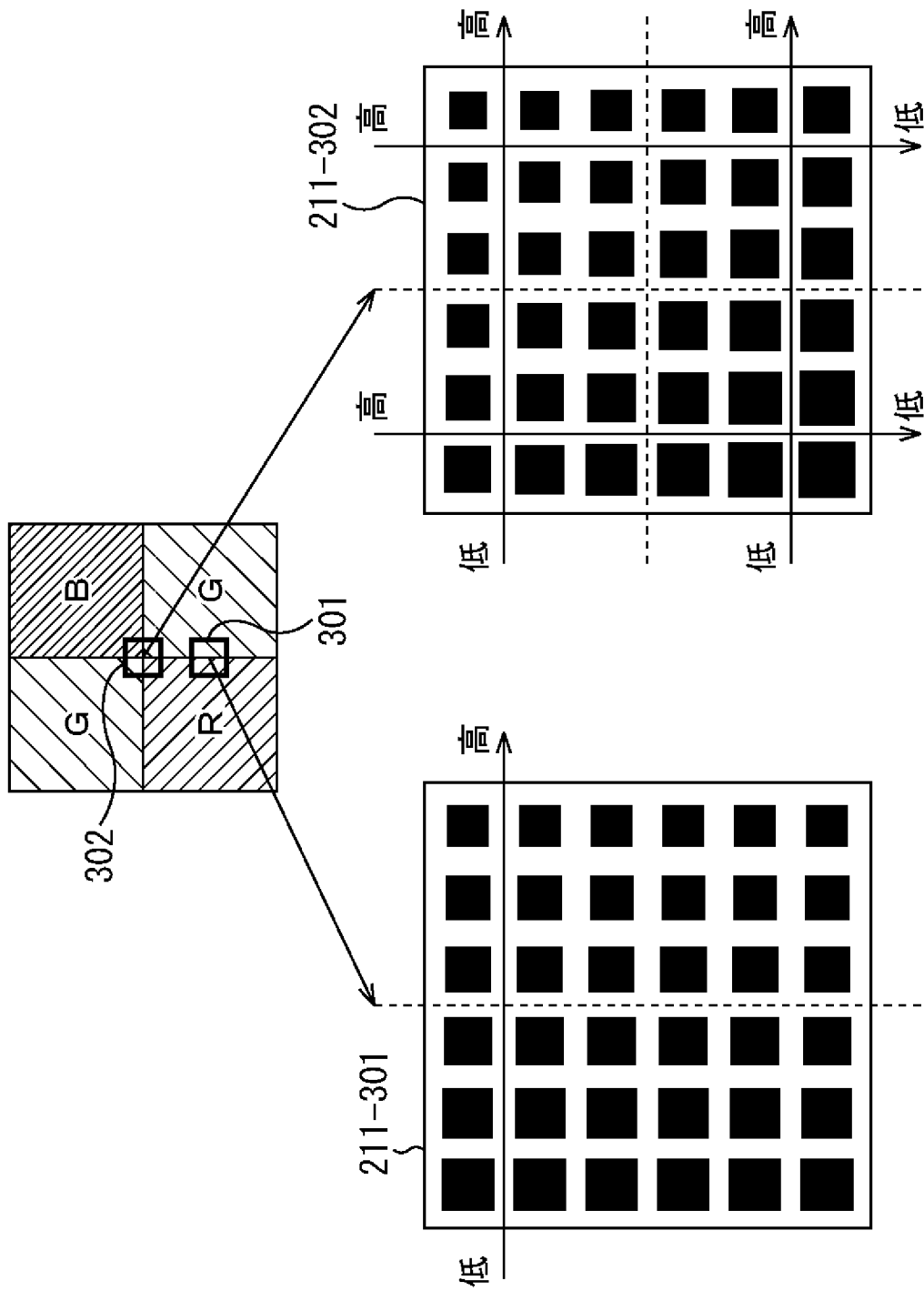
[図26]  
FIG. 26



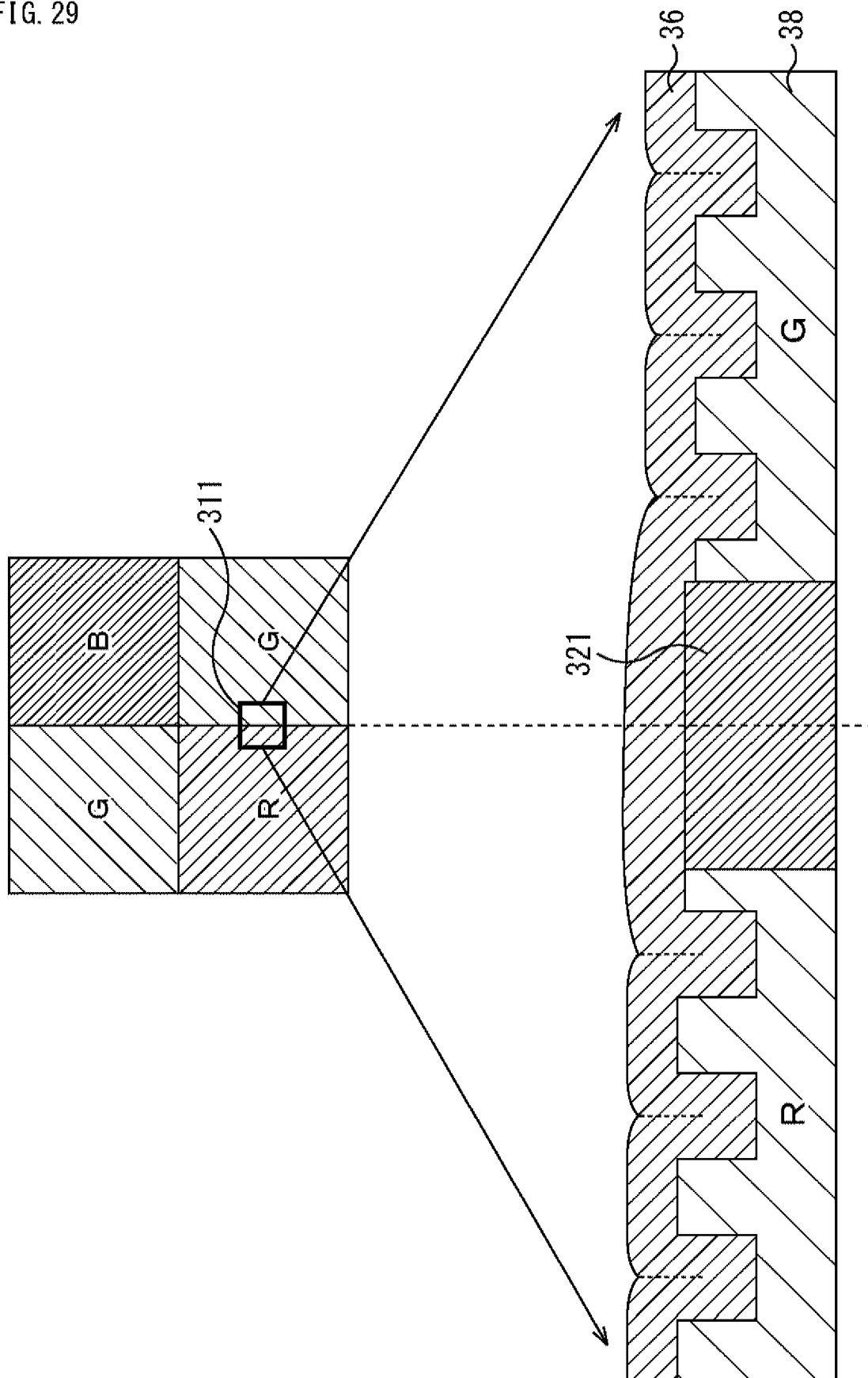
[図27]  
FIG. 27



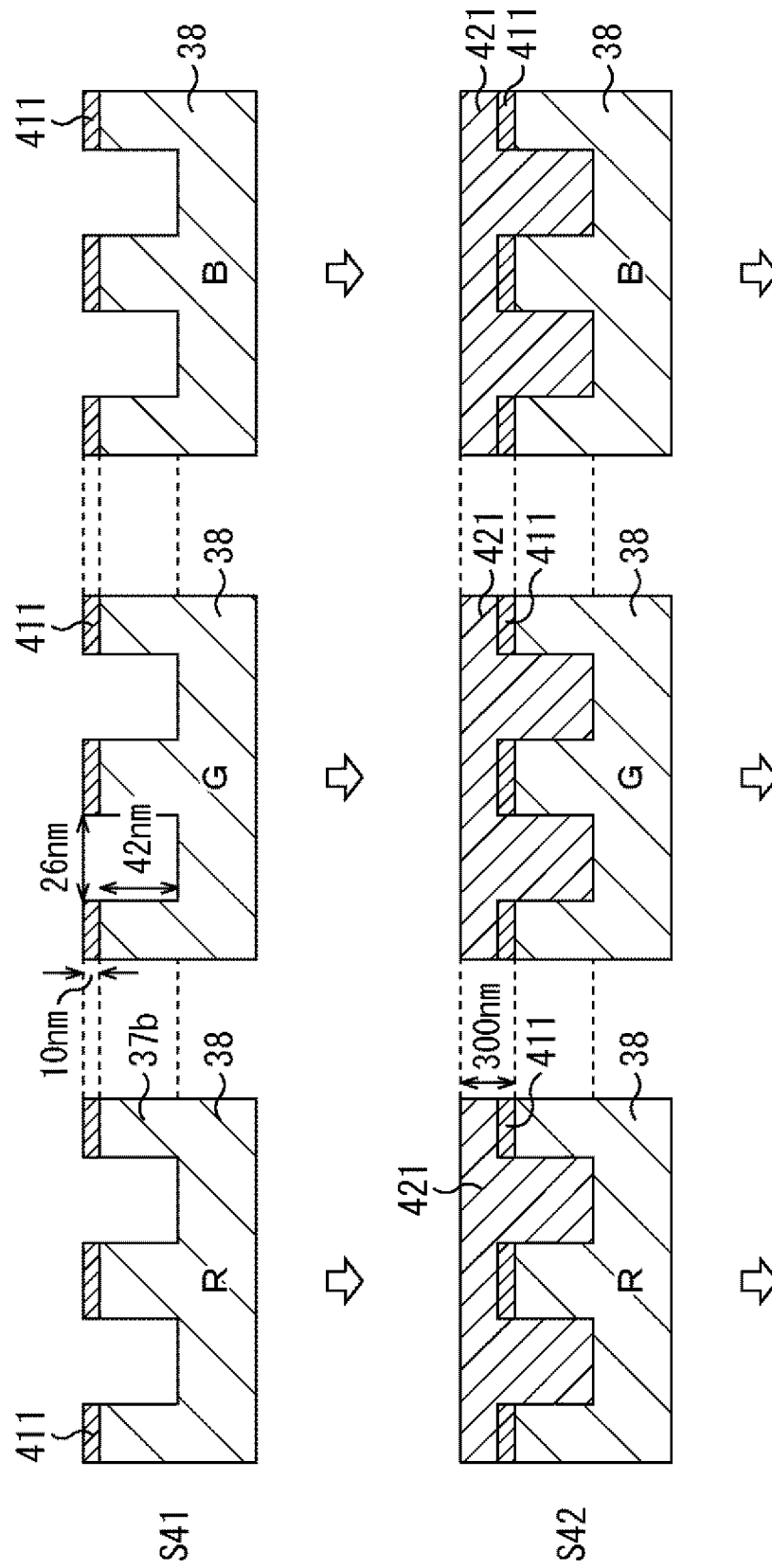
[図28]  
FIG. 28



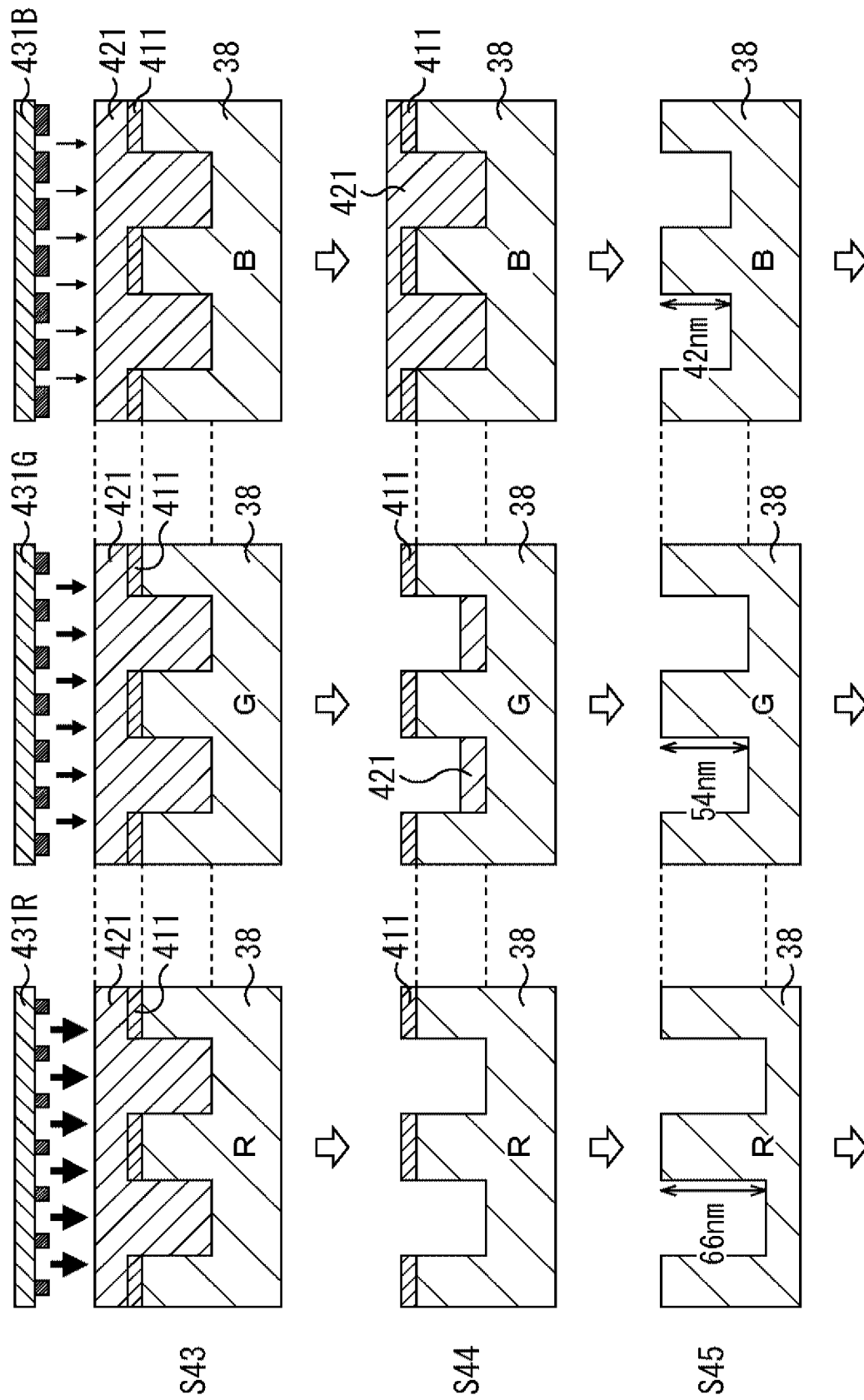
[図29]  
FIG. 29



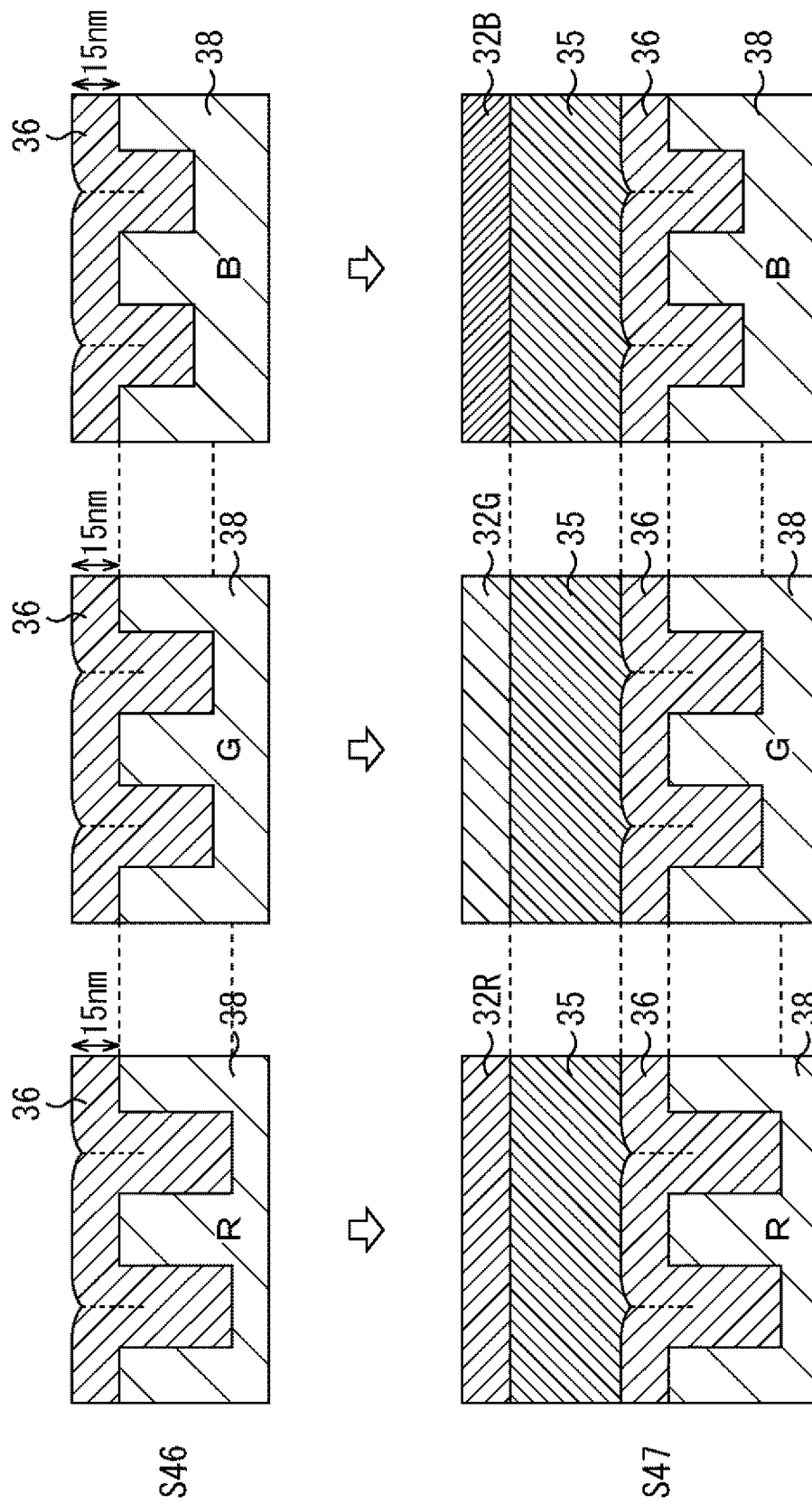
[図30]  
FIG. 30



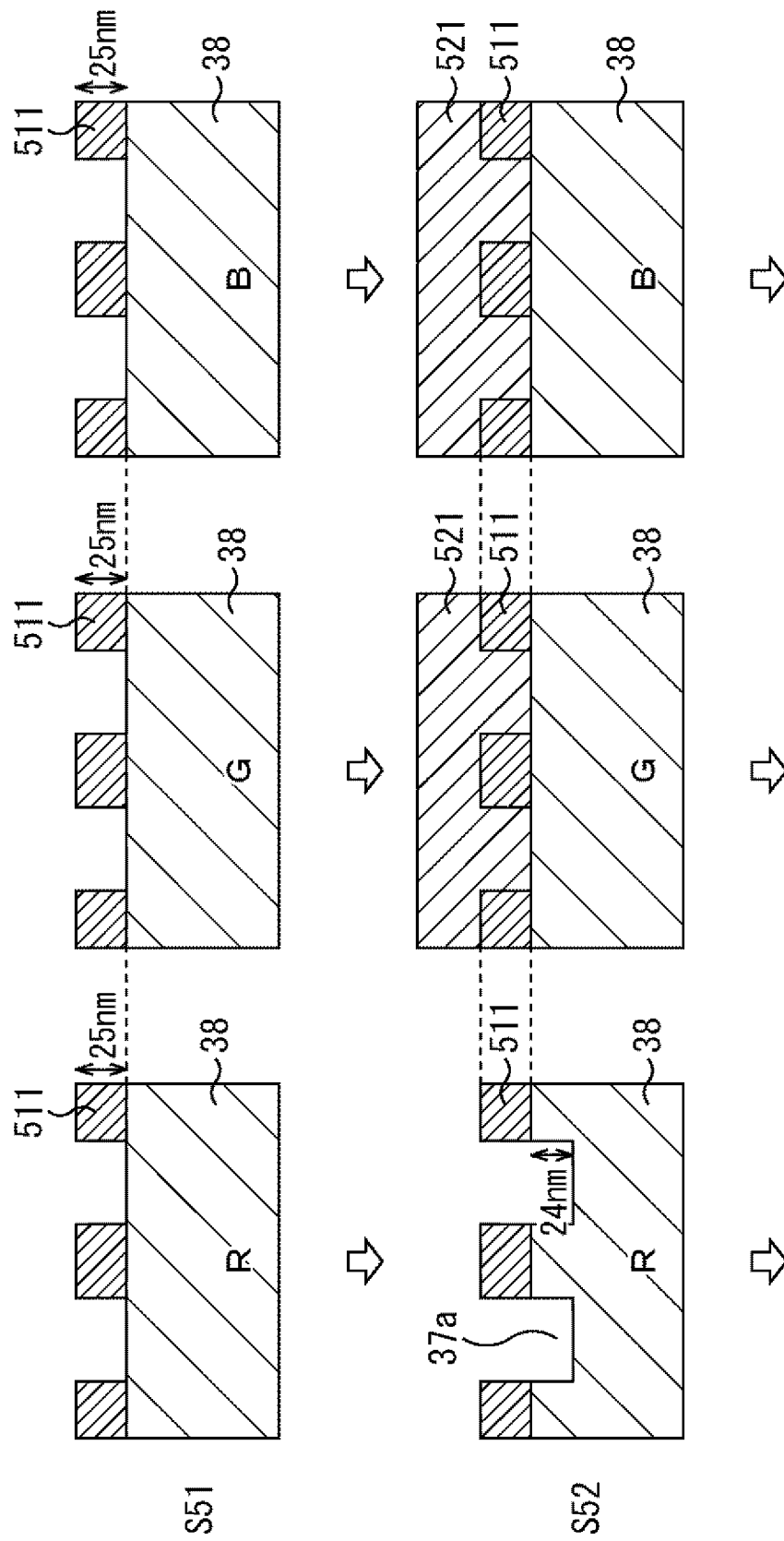
[図31]  
FIG. 31



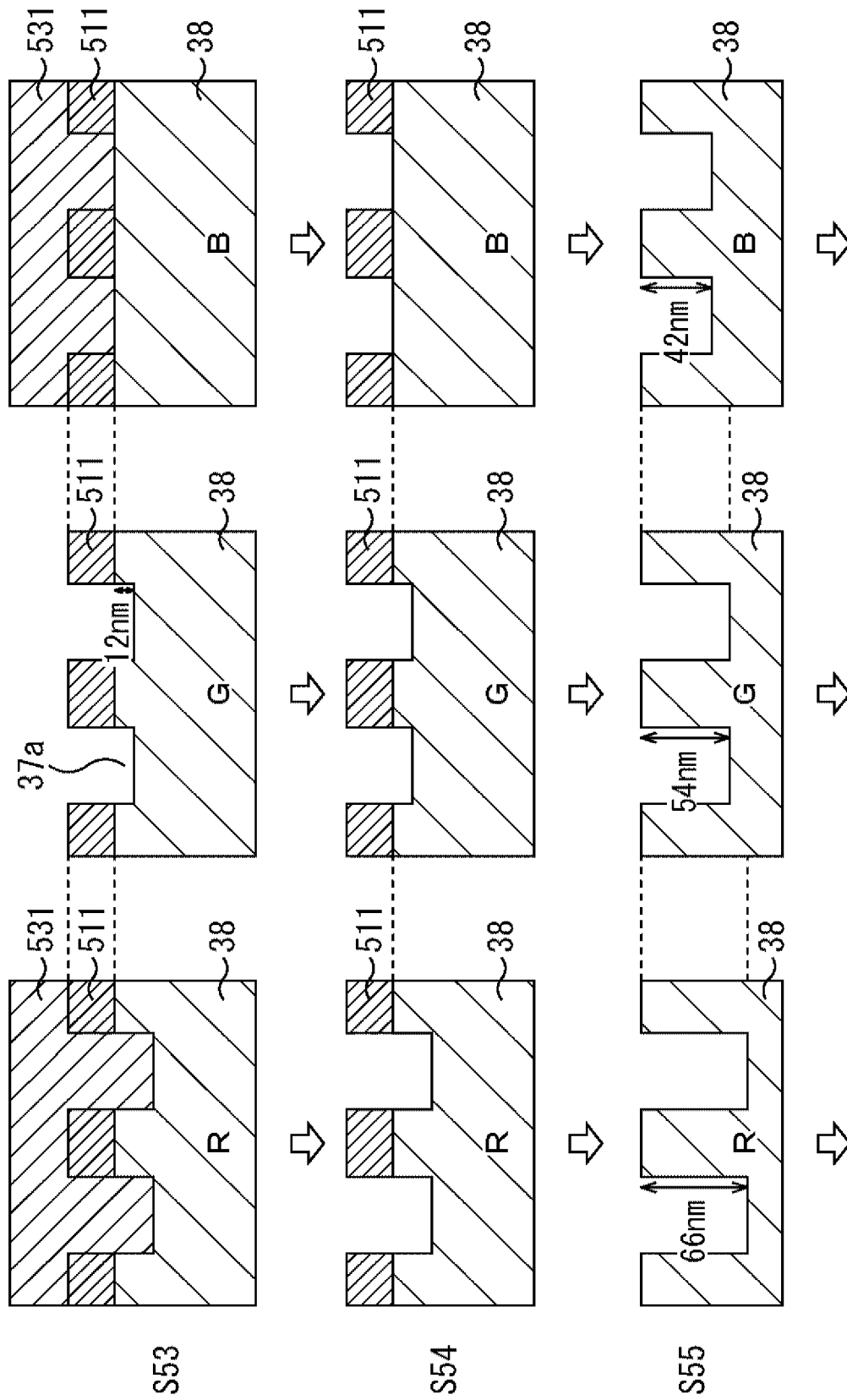
[図32]  
FIG. 32



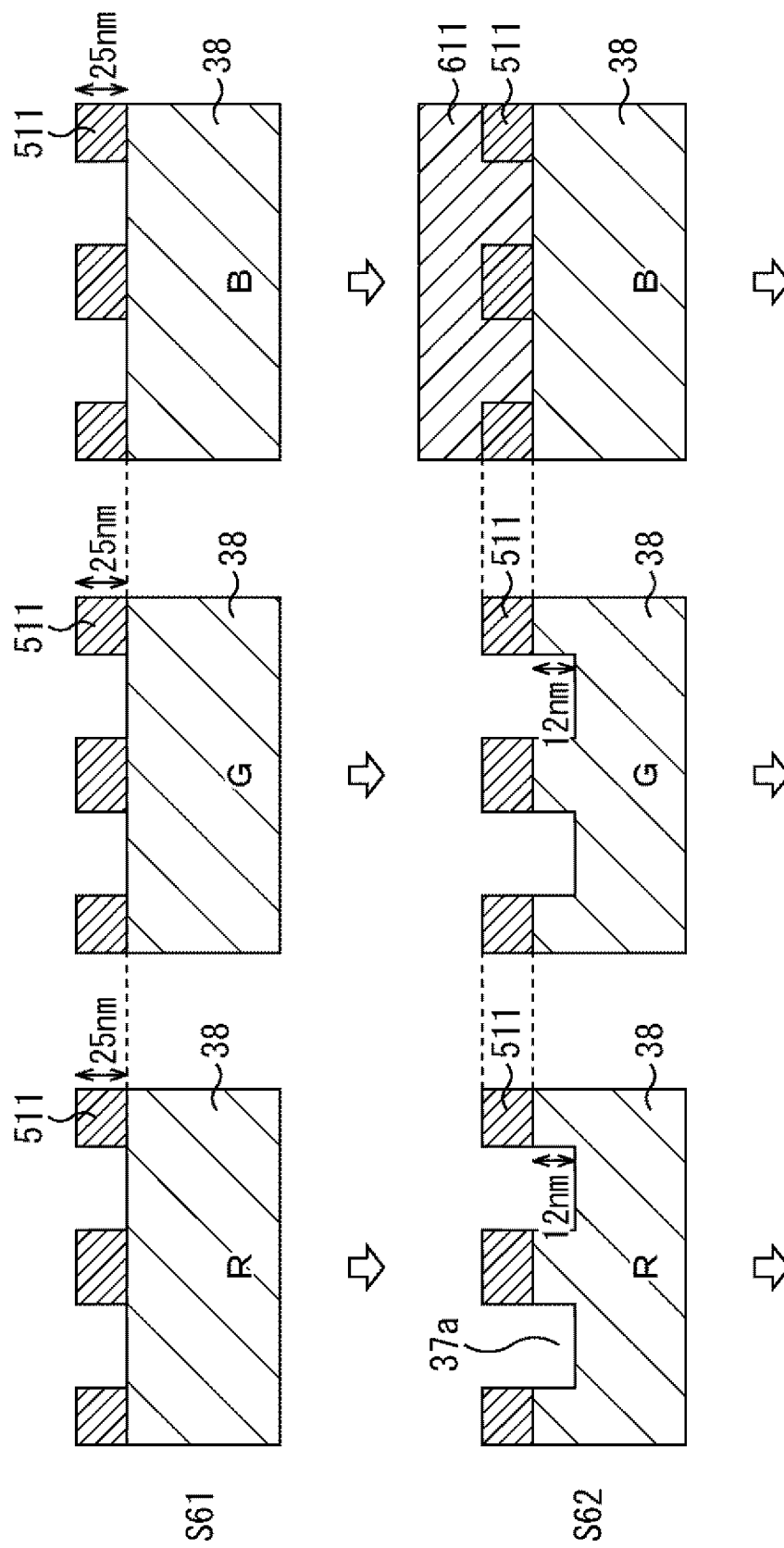
[図33]  
FIG. 33



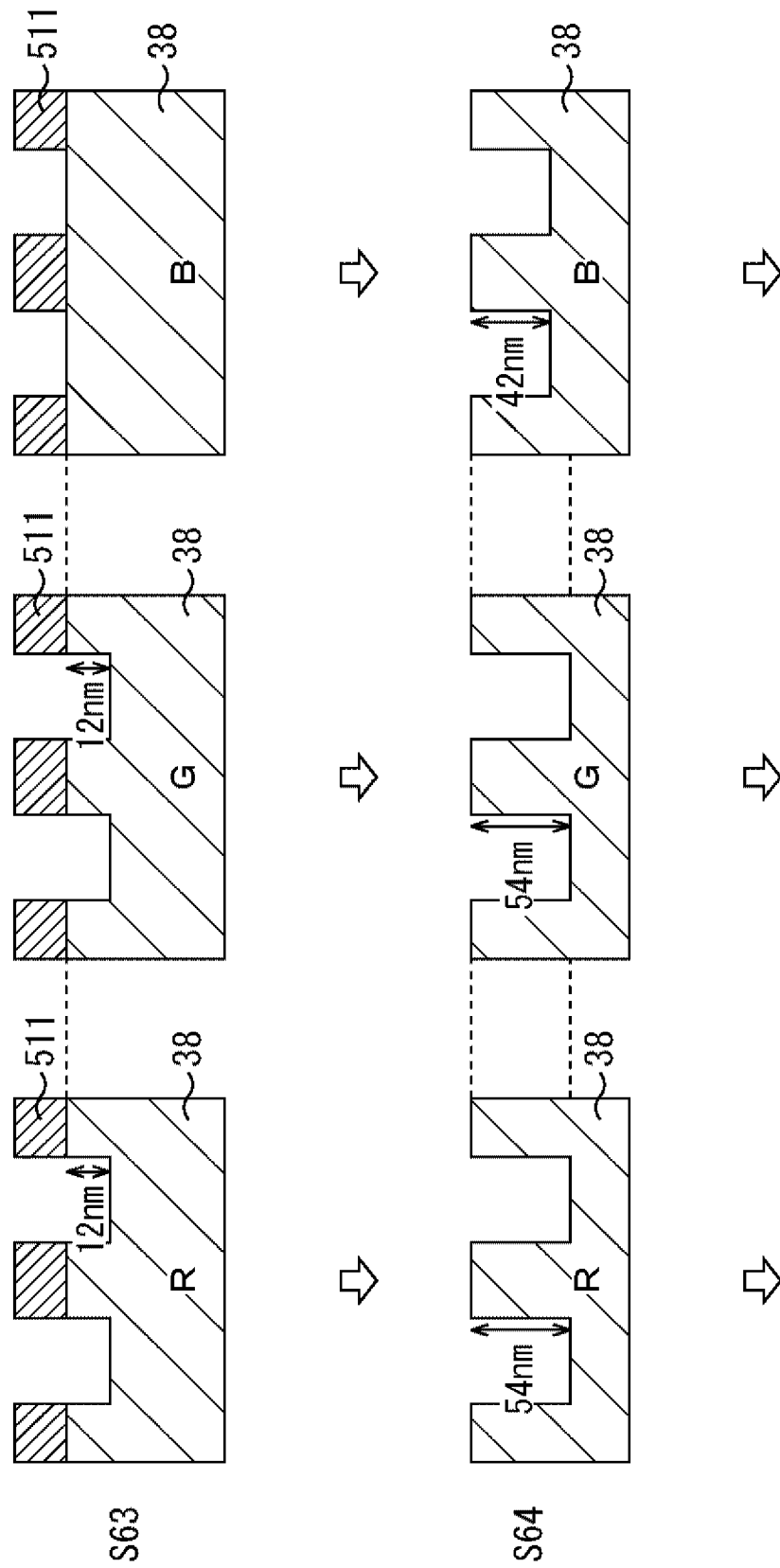
[図34]  
FIG. 34



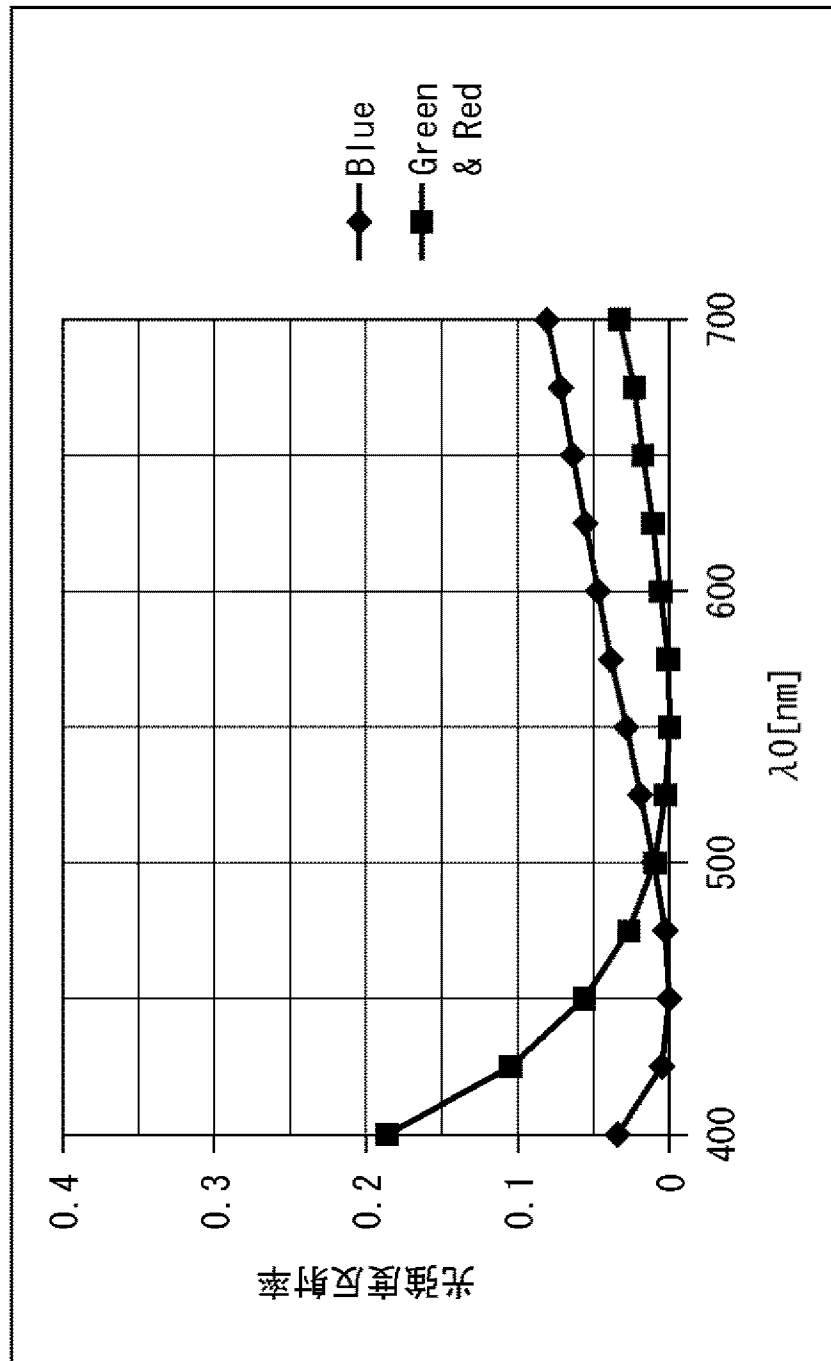
[図35]  
FIG. 35



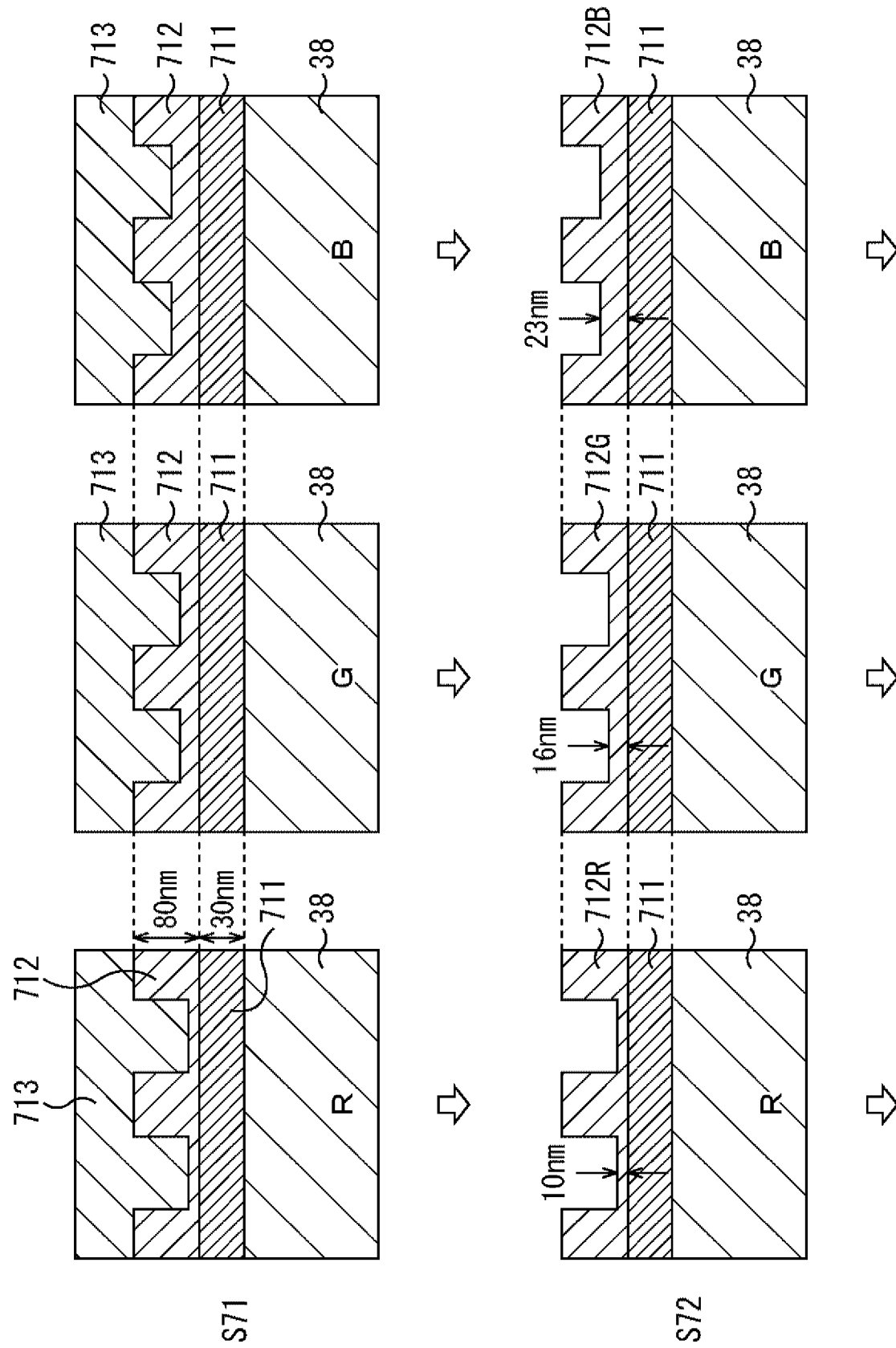
[図36]  
FIG. 36



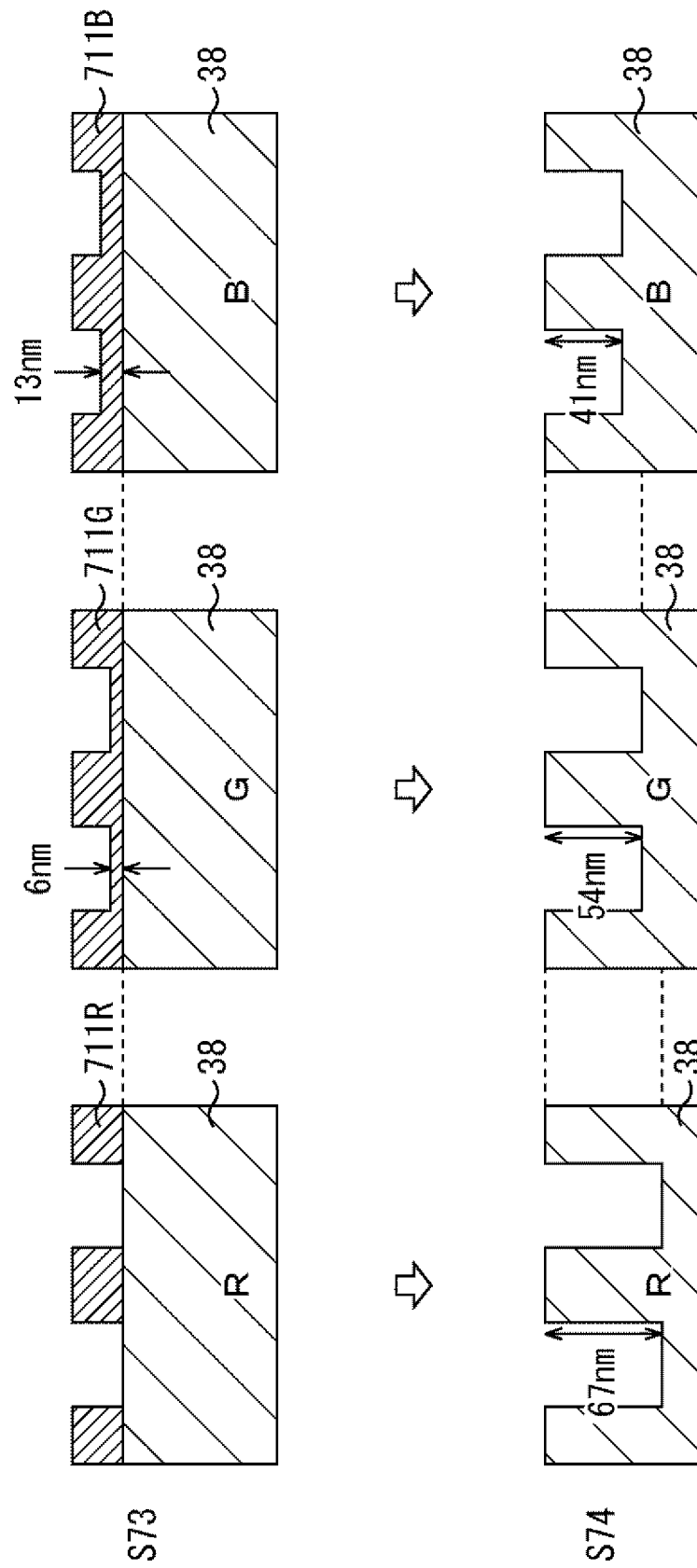
[図37]  
FIG. 37



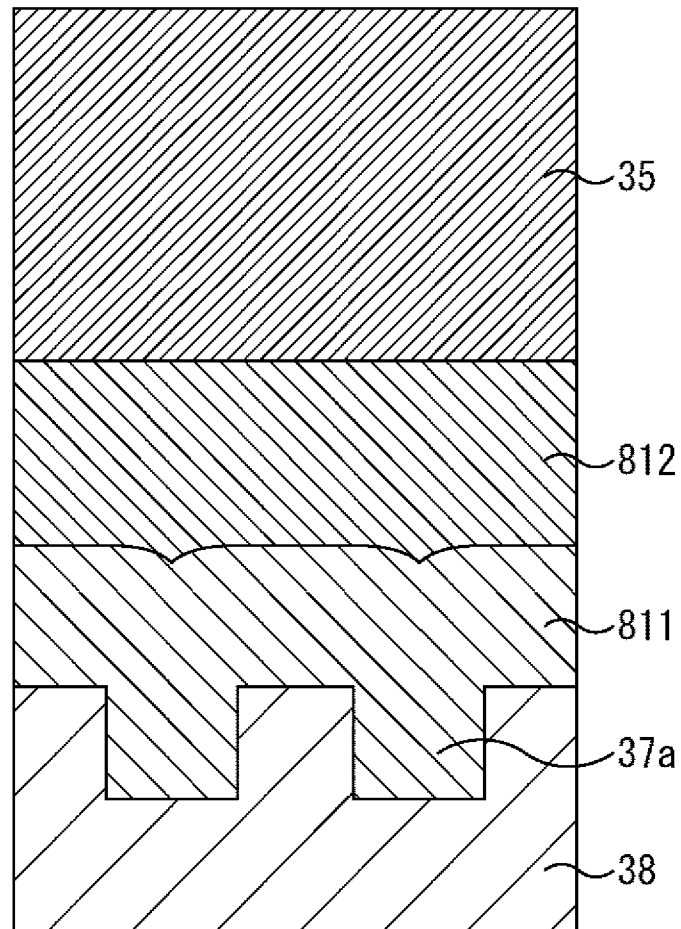
[図38]  
FIG. 38



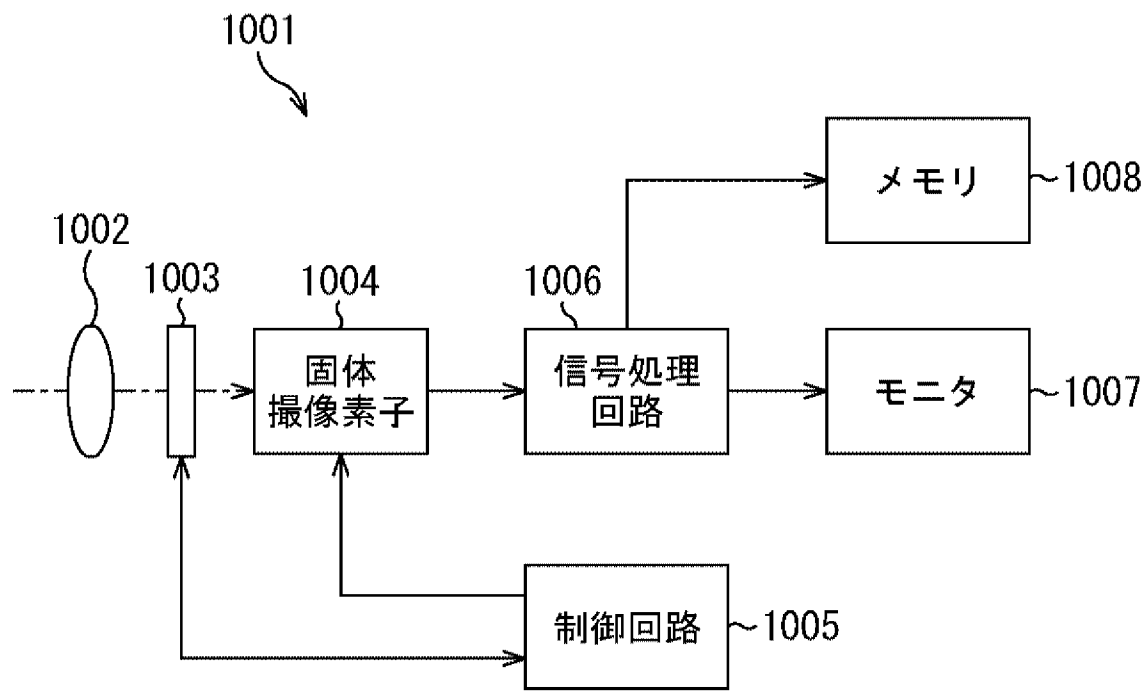
[図39]  
FIG. 39



[図40]  
FIG. 40



[図41]  
FIG. 41



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040043

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, G02B1/115(2015.01)i, G03F7/20(2006.01)i,  
H01L21/027(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)

Int.Cl. H01L27/146, G02B1/115, G03F7/20, H01L21/027, H04N5/369

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2017 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2017 |
| Published registered utility model applications of Japan | 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<br>Y<br>A | JP 2009-218357 A (PANASONIC CORP.) 24 September 2009,<br>paragraphs [0019]-[0036], fig. 1-4 (Family: none)                                                                                             | 1, 2, 18<br>3, 17, 19, 20<br>4-16 |
| X<br>Y<br>A | JP 2015-29054 A (SONY CORP.) 12 February 2015,<br>paragraphs [0026]-[0099], fig. 1-10 & US 2016/0112614<br>A1, paragraphs [0052]-[0125] & WO 2015/001987 A1 & CN<br>105229790 A & KR 10-2016-0029735 A | 1, 2, 18<br>3, 17, 19, 20<br>4-16 |
| Y           | JP 2009-88261 A (FUJIFILM CORP.) 23 April 2009,<br>paragraph [0009] (Family: none)                                                                                                                     | 3                                 |
| Y           | JP 2013-68882 A (TOSHIBA CORP.) 18 April 2013,<br>paragraphs [0015]-[0029] & US 2013/0183828 A1,<br>paragraphs [0033]-[0049]                                                                           | 17, 19                            |



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

"I" 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  
12 December 2017 (12.12.2017)

Date of mailing of the international search report  
26 December 2017 (26.12.2017)

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/JP2017/040043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2012-108369 A (TOSHIBA CORP.) 07 June 2012, paragraphs [0011]-[0026], fig. 1 & US 2012/0127454 A1, paragraphs [0031]-[0046] & KR 10-2012-0053946 A & TW 201232188 A                   | 17, 19                |
| Y         | JP 2013-198661 A (KONICAMINOLTA, INC.) 03 October 2013, paragraph [0059] (Family: none)                                                                                                  | 20                    |
| Y         | JP 2015-92631 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 14 May 2015, paragraphs [0058]-[0062] & US 2009/0140438 A1, paragraphs [0087]-[0091] & CN 101452906 A & KR 10-2009-0057923 A | 20                    |
| A         | WO 2015/170629 A1 (SONY CORP.) 12 November 2015, entire text, all drawings & JP 2015-216187 A & US 2017/0045644 A1 & CN 106537593 A                                                      | 1-20                  |
| A         | JP 2013-33864 A (SONY CORP.) 14 February 2013, entire text, all drawings (Family: none)                                                                                                  | 1-20                  |
| A         | JP 2005-72097 A (SONY CORP.) 17 March 2005, entire text, all drawings & US 2005/0040440 A1 & TW 200524147 A & KR 10-2005-0020633 A & CN 1585134 A                                        | 1-20                  |
| A         | JP 2008-311562 A (PANASONIC CORP.) 25 December 2008, entire text, all drawings (Family: none)                                                                                            | 1-20                  |
| P, X      | WO 2016/194654 A1 (SONY CORP.) 08 December 2016 (Family: none)                                                                                                                           | 1-3, 18               |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, G02B1/115(2015.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L21/027(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. H01L27/146, G02B1/115, G03F7/20, H01L21/027, 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2009-218357 A (パナソニック株式会社) 2009.09.24,<br>[0019] - [0036], 図1-4 (ファミリーなし) | 1, 2, 18       |
| Y               |                                                                              | 3, 17, 19, 20  |
| A               |                                                                              | 4-16           |

☒ 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

12.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

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)

柴山 将隆

5 F

3035

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<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 2015-29054 A (ソニー株式会社) 2015. 02. 12,<br>[0026] - [0099], 図1 - 10                                                                               | 1, 2, 18       |
| Y                     | & US 2016/0112614 A1, [0052]-[0125] & WO 2015/001987 A1<br>& CN 105229790 A & KR 10-2016-0029735 A                                                | 3, 17, 19, 20  |
| A                     |                                                                                                                                                   | 4-16           |
| Y                     | JP 2009-88261 A (富士フイルム株式会社) 2009. 04. 23, [0009]<br>(ファミリーなし)                                                                                    | 3              |
| Y                     | JP 2013-68882 A (株式会社東芝) 2013. 04. 18,<br>[0015] - [0029] & US 2013/0183828 A1, [0033]-[0049]                                                     | 17, 19         |
| Y                     | JP 2012-108369 A (株式会社東芝) 2012. 06. 07,<br>[0011] - [0026], 図1<br>& US 2012/0127454 A1, [0031]-[0046]<br>& KR 10-2012-0053946 A & TW 201232188 A  | 17, 19         |
| Y                     | JP 2013-198661 A (コニカミノルタ株式会社) 2013. 10. 03,<br>[0059] (ファミリーなし)                                                                                  | 20             |
| Y                     | JP 2015-92631 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2015. 05. 14,<br>[0058] - [0062] & US 2009/0140438 A1, [0087]-[0091]<br>& CN 101452906 A & KR 10-2009-0057923 A | 20             |
| A                     | WO 2015/170629 A1 (ソニー株式会社) 2015. 11. 12, 全文, 全図<br>& JP 2015-216187 A & US 2017/0045644 A1 & CN 106537593 A                                      | 1-20           |
| A                     | JP 2013-33864 A (ソニー株式会社) 2013. 02. 14, 全文, 全図<br>(ファミリーなし)                                                                                       | 1-20           |
| A                     | JP 2005-72097 A (ソニー株式会社) 2005. 03. 17, 全文, 全図<br>& US 2005/0040440 A1 & TW 200524147 A & KR 10-2005-0020633 A<br>& CN 1585134 A                  | 1-20           |
| A                     | JP 2008-311562 A (パナソニック株式会社) 2008. 12. 25,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                                                   | 1-20           |
| P, X                  | WO 2016/194654 A1 (ソニー株式会社) 2016. 12. 08,<br>(ファミリーなし)                                                                                            | 1-3, 18        |