

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4132961号
(P4132961)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 27/148 (2006.01)

H O 1 L 27/14

B

請求項の数 4 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-141736 (P2002-141736)</p> <p>(22) 出願日 平成14年5月16日 (2002.5.16)</p> <p>(65) 公開番号 特開2003-332556 (P2003-332556A)</p> <p>(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003.11.21)</p> <p>審査請求日 平成17年2月14日 (2005.2.14)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号</p> <p>(74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛</p> <p>(74) 代理人 100132986 弁理士 矢澤 清純</p> <p>(72) 発明者 岡本 英一 宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地 富士フイルムマイクロデバイス株式会社内</p> <p>(72) 発明者 田中 俊介 宮城県黒川郡大和町松坂平1-6 富士フ イルムマイクロデバイス株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体撮像素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体基板表面の絶縁膜上に、少なくとも窒化シリコン膜と酸化シリコン膜とを含む積層構造のゲート酸化膜を形成するゲート酸化膜形成工程と、前記ゲート酸化膜上に電荷転送電極を形成する工程と、前記電荷転送電極をマスクとして、前記ゲート酸化膜をエッチングする工程とを含み、固体撮像素子を形成する方法において、前記エッチングする工程の後、酸化シリコン膜に対する窒化シリコン膜のエッチング選択比の高いエッチング条件でエッチングを行い、窒化シリコン膜の端部を選択的に除去する工程を含むことを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

【請求項2】

請求項1記載の固体撮像素子の製造方法であって、前記選択的に除去する工程は、ケミカルドライエッチング(CDE)工程であることを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

【請求項3】

請求項1記載の固体撮像素子の製造方法であって、前記選択的に除去する工程は、燐酸を用いた等方性エッチング工程であることを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか1つに記載の固体撮像素子の製造方法であって、前記選択的に除去する工程の後、前記窒化シリコン膜が選択的に除去された領域を前記酸化シリコンで埋めることを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、固体撮像素子およびその製造方法に関し、特にゲート酸化膜中に窒化シリコン膜を含む構造の固体撮像素子およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

従来の固体撮像素子は、図 7 に断面構造の一例を示すように、半導体基板 1 0 表面に形成された p ウェル 1 1 内に、フォトダイオード部と、電荷転送部とを形成してなるもので、フォトダイオード部で生成された電荷を、電荷転送部の電荷転送電極に電圧を印加することにより、n 型不純物領域 1 4 からなる転送チャンネルに導き、順次読み出すように構成されている。そして電荷転送部では、フォトダイオード部で生成された電荷を、n 型不純物領域 1 4 からなる転送チャンネルに導き、この上層に酸化シリコン膜 1 5、窒化シリコン膜 1 6、酸化シリコン膜 1 7 との 3 層構造のゲート酸化膜を介して、電荷転送電極兼読み出し電極（以下読み出し電極）としてのゲート電極 1 8 が形成される構造となっている。

10

【 0 0 0 3 】

このように、固体撮像素子の読み出し電極下のゲート酸化膜は、高耐圧ゲートである窒化シリコン膜を酸化シリコン膜で挟む、いわゆる ONO 構造をとっている。この構造は、薄くかつ昨今の微細化が進んだ固体撮像素子においては薄くかつ高耐圧のゲート酸化膜が必須であり、ONO 構造は、ゲート薄膜化のために必須の構造となっている。

20

【 0 0 0 4 】

この構造の固体撮像素子において、画素部に光が入射すると、n 型不純物領域 1 3 にて光電変換されて信号電荷 a が発生し、電荷転送電極兼読み出し電極であるゲート電極 1 8 に読み出しパルスが印加されると転送チャンネル 1 4 に移動する。一方基板表面近傍で発生した信号電荷 b は読み出しパルスによる電界にて加速され、一部がホットエレクトロンとなり、窒化シリコン膜中にトラップされ、読み出しゲート電圧の経時変化を引き起こしている。

【 0 0 0 5 】

素子の微細化が進むにつれ、低抵抗化のために n 型不純物領域 1 3 の不純物濃度は上昇される傾向にあり、読み出し電極端部での電界集中はより大きくなる。また、ゲート長が短くなるため、電子の衝突回数が減ってホットエレクトロンの発生頻度は上昇する傾向にあり、読み出しゲートにかかる電圧の経時変化は深刻な問題となりつつある。

30

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

このように、従来の固体撮像素子においては、高耐圧で薄型化の可能なゲート構造と、ホットエレクトロンによる経時変化が発生しないゲート構造とはトレードオフの関係にあり、2 つを同時に満たすことはできないという問題があった。本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、ホットエレクトロンによる経時変化が発生することなく、安定で、信頼性の高い薄型の高耐圧固体撮像素子を提供することを目的とする。

また、製造が容易で信頼性の高い固体撮像素子の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の固体撮像素子は、半導体基板上に形成された光電変換部と、前記光電変換部に近接した、電荷転送素子（CCD）の転送路のゲート酸化膜が、酸化シリコン膜（SiO）と、窒化シリコン膜（SiN）との積層構造膜で構成され、少なくとも前記ゲート酸化膜の光電変換部側端部が窒化シリコン膜を含有しないことを特徴とする。

40

【 0 0 0 8 】

かかる構成によれば、光電変換部に近接した、電荷転送素子（CCD）の転送路のゲート酸化膜が、光電変換部側端部で窒化シリコン膜を含有しない構造をとっており、読み出しパルス印加時に際してもっとも電界が集中する電極端部に窒化シリコン膜が存在しないため、基板表面近傍で発生した信号電荷がホットエレクトロンとなっても、窒化シリコン膜

50

を含む構造に比べてトラップを少なくすることができる。従って、読み出しゲートにかかる電圧の経時変化を引き起こすことなく良好な読み出し特性を維持することが可能となる。

【0009】

望ましくは、前記積層構造膜は、酸化シリコン膜(SiO₂)中に、窒化シリコン膜(SiN)を介在させたONO構造膜である。ONO構造膜を用いることにより、薄くてかつ高耐圧のゲート酸化膜を構成することができ、転送路のゲート酸化膜が、光電変換部側端部で窒化シリコン膜を含有しない単層構造をとっているため、ホットエレクトロンが窒化シリコン膜にトラップされることが少なくなる。

【0010】

また、前記窒化シリコン膜を含有しない領域のゲート酸化膜は幅0.2μmを越えないようにするのが望ましく、ホットエレクトロンの蓄積されやすい領域において窒化シリコン膜が存在しないようにすることにより、ホットエレクトロンのトラップは防止可能である。一方、幅0.2μmを越えると、耐圧が不十分となることがある。

【0011】

望ましくは、前記光電変換部はフォトダイオードで構成され、前記転送路は、フォトダイオードに近接した読み出しゲート電極と、前記読み出しゲートに近接しかつ独立した転送電極とを有し、読み出しゲート電極下の窒化シリコン膜端部が、読み出しゲート電極の端部よりも内方に位置するようにしている。

このように読み出しゲートと電荷転送電極とが独立している場合にも読み出しゲート電極下の窒化シリコン膜端部が読み出しゲート電極の端部よりも退出しているため、ホットエレクトロンのトラップを防止するとともに、耐圧も十分に維持することが可能となる。

【0012】

また望ましくは、前記読み出しゲート電極下のゲート酸化膜は単層構造となるようにしてもよい。これにより読み出しゲート電極下では完全に窒化シリコン膜が除去されているため、ホットエレクトロンのトラップは皆無となる。

【0013】

また本発明の方法では、半導体基板表面の絶縁膜上に、少なくとも窒化シリコン膜と酸化シリコン膜とを含む積層構造のゲート酸化膜を形成するゲート酸化膜形成工程と、前記ゲート酸化膜上に電荷転送電極を形成する工程と、前記電荷転送電極をマスクとして、前記ゲート酸化膜をエッチングする工程とを含み、固体撮像素子を形成する方法において、前記エッチングする工程の後、酸化シリコン膜に対する窒化シリコン膜のエッチング選択比の高いエッチング条件でエッチングを行い、窒化シリコン膜の端部を選択的に除去する工程を含むことを特徴とする。

【0014】

かかる構成によれば、電荷転送電極のパターニング後、この電荷転送電極をマスクとしてゲート酸化膜をパターニングすることにより、高度なリソグラフィ技術を必要とすることなく、端部から窒化シリコン膜が除去されたゲート酸化膜を容易に形成することが出来る。従って、高耐圧でかつホットエレクトロンによる経時変化のない固体撮像素子を提供することが可能となる。

【0015】

望ましくは、前記選択的に除去する工程は、ケミカルドライエッチング(CDE)とすることにより、容易に制御性よく窒化シリコン膜を除去することが可能となる。

【0016】

また望ましくは、前記選択的に除去する工程は、燐酸を用いた等方性エッチングとすることにより、容易に制御性よく窒化シリコン膜を除去することが可能となる。

【0017】

また望ましくは、窒化シリコンを除去した後、酸化工程を経ることにより、窒化シリコンの除去された領域は酸化シリコン膜で覆われることになり、極めて容易に信頼性の高い固体撮像素子を形成することが可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【 0 0 1 9 】

(第1の実施の形態)

この固体撮像素子は、図1に、概略断面図を示すように、シリコン基板10表面のONO構造の絶縁膜15、16、17(以下、ゲート酸化膜と記述する。)を介して多結晶シリコン膜からなる電荷転送電極としてのゲート電極18が形成されており、このゲート電極18下のゲート酸化膜がフォトダイオード部側の端部で窒化シリコン膜16を含有しない単層構造のゲート酸化膜をなすことを特徴とする。

10

【 0 0 2 0 】

他部については、図7に示した従来例の固体撮像素子と同様に形成されている。

【 0 0 2 1 】

次に、この固体撮像素子の製造工程について、図2(a)乃至(e)を用いて説明する。この例ではフォトダイオード領域形成のためのn型不純物領域12、p型不純物拡散領域13、転送チャネルとしてのn型不純物領域14を形成すべく、イオン注入を行った後、ゲート酸化膜およびゲート電極を形成する。このとき後続工程における加熱により拡散長が伸びるのを想定し、拡散時間を設定する必要がある。以下の工程では簡略化のために半導体基板内に形成されるフォトダイオード領域および転送チャネルを省略する。

【 0 0 2 2 】

まず、図2(a)に示すように、n型のシリコン基板10表面に形成されたpウェル11内に、膜厚15nmの酸化シリコン膜15と、膜厚50nmの窒化シリコン膜16と、膜厚10nmの酸化シリコン膜17を形成し、3層構造のゲート酸化膜を形成する。

20

続いて、このゲート酸化膜上に、ゲート電極18形成のための膜厚0.4μmの高濃度ドーパの多結晶シリコン膜を形成する。

【 0 0 2 3 】

そして、図2(b)に示すように、フォトリソグラフィで形成したレジストパターンをマスクとして、反応性イオンエッチングにより、この多結晶シリコン膜をパターンングすることにより、読み出しゲートとしてのゲート電極18を形成する。さらに、このゲート電極18をマスクとしてゲート酸化膜を順次エッチングする。

30

【 0 0 2 4 】

この後、図2(c)に示すように、熱酸化を行い、読み出しゲートの表面に熱酸化膜19を形成する。このとき、ゲート酸化膜上にも熱酸化膜は形成されるが、窒化シリコン膜16上であるため、ほとんど形成されない。従って酸系の処理で容易に除去可能である。

【 0 0 2 5 】

そして図2(d)に示すように、窒化シリコン膜16上の酸化膜を酸系の処理で除去し、熱燐酸を用いたウエットエッチングにより読み出しゲート端部から0.2μm程度の幅で窒化シリコン膜を選択的にエッチング除去する。

【 0 0 2 6 】

この後、熱酸化を行い、図2(e)に示すように、窒化シリコン膜の除去された領域を酸化シリコン膜で埋める。

40

【 0 0 2 7 】

なお、最後の酸化シリコン膜の形成工程は熱酸化に限定されることなく、プラズマCVD法、減圧CVD法などを用いるようにしてもよい。また、そのまま後続工程に移行するようにしてもよい。

【 0 0 2 8 】

このようにして形成された固体撮像素子によれば、フォトダイオード領域に近接した、読み出しゲート下のゲート酸化膜が、端部で窒化シリコン膜を含有しない単層構造をとっており、読み出しパルス印加時に際してもっとも電界が集中する電極端部に窒化シリコン膜が存在しないため、基板表面近傍で発生した信号電荷がホットエレクトロンとなってもほ

50

とんどトラップされない。従って、読み出しゲート電圧の経時変化を引き起こすことなく良好な読み出し特性を維持することが可能となる。

【0029】

また、形成に際しても、新たなフォトリソ工程を必要とすることなく、エッジを等方性エッチングでエッチングするのみで形成することができ、極めて容易に作業性よく特性の良好な固体撮像素子を形成することが可能となる。

【0030】

(第2の実施の形態)

次に、本発明の第2の実施の形態について図3を用いて説明する。第1の実施の形態では、シリコン基板10上に酸化シリコン膜15、窒化シリコン膜16、酸化シリコン膜17を形成し、この上層に読み出しゲートとなる多結晶シリコン膜を形成しこれをパターンニングし、この多結晶シリコン膜をマスクとしてサイドエッチングにより窒化シリコンを退出させるようにしたが、本実施の形態では窒化シリコンをあらかじめパターンニングし、この上層に窒化シリコン膜16のエッジを囲むように読み出しゲートを突出させたものである。

10

【0031】

すなわち、酸化シリコン膜15、窒化シリコン膜16、酸化シリコン膜17を形成し、酸化シリコン膜17、窒化シリコン膜16をパターンニングしてから、窒化シリコン膜16のエッジよりも突出するように読み出しゲート18を形成するようにしたことを特徴とするものである。他部についても前記第1の実施の形態と同様に形成される。

20

【0032】

かかる構造によっても同様に、ホットエレクトロンのトラップによる読み出し電圧の上昇を防ぐことが可能となる。ただ難点は、この場合フォトリソグラフィ工程が一回増える点である。

【0033】

(第3実施の形態)

次に、本発明の第3の実施の形態について図4を用いて説明する。第2実施の形態では、シリコン基板10上に酸化シリコン膜15、窒化シリコン膜16、酸化シリコン膜17を形成し、酸化シリコン膜17、窒化シリコン膜16をパターンニングしてから、窒化シリコン膜16のエッジよりも突出するように読み出しゲートとしてのゲート電極18を形成するようにしたが、本実施の形態では、ゲート酸化膜とゲート電極とを前記第1の実施の形態と同様に順次パターンニングしたのち、ゲート電極の側壁に側壁残し法により多結晶シリコンからなるサイドウォール20を形成し、このサイドウォールにより実質的に読み出しゲートの端部を外方に突出させたことを特徴とするものである。

30

他部についても前記第1の実施の形態と同様に形成される。

【0034】

かかる構造によっても同様に、ホットエレクトロンのトラップによる読み出し電圧の上昇を防ぐことが可能となる。

【0035】

次にこの製造工程を簡単に説明する。図5(a)乃至(d)はその製造工程図であるが、図5(b)に示すパターンニング工程までは前記第1の実施の形態と同様に形成され、図2(b)に示すように、ゲート電極18およびゲート酸化膜15、16、17を形成する。このとき、実際は読み出しゲートであるゲート電極18のパターンを前記第1の実施の形態の場合よりも0.2μm程度小さく形成させておくようにする。

40

【0036】

そして図5(c)に示すように、減圧CVD法により600~650でSiH₄を熱分解することにより、膜厚0.4μmの高濃度ドーブの多結晶シリコン膜4bを形成する。

【0037】

そして、異方性をもつように条件設定のなされた反応性イオンエッチングにより図5(d)に示すように、側壁残しを行い多結晶シリコンからなるサイドウォール20を形成する

50

。

【0038】

そして表面酸化を行い図4に示した固体撮像素子が形成される。

この方法によってもサイドウォール20の存在により実質的に読み出しゲートが突出していると同様の構成をとることができ、窒化シリコンへのホットエレクトロンのトラップをなくし、信頼性の高い固体撮像素子を形成することが可能となる。

【0039】

またフォトリソグラフィ工程が増えることもなく、低温工程である減圧CVD法と異方性エッチング工程のみで形成されるため、拡散長の伸びもなく設計どおりの固体撮像素子を提供することが可能となる。

10

【0040】

(第4の実施の形態)

次に、本発明の第4の実施の形態について図6を用いて説明する。本実施の形態では、前記第3の実施の形態で多結晶シリコンのサイドウォールで形成した、読み出しゲートの端部となる領域を、本来の読み出しゲートの周りを覆うタンゲステン膜からなる遮光性の電極21で形成したものである。

【0041】

望ましくはタンゲステンシリサイドを介してタンゲステン膜を形成するようにすれば、密着性も向上する。

製造工程では、サイドウォール形成のための異方性エッチングに代えて、遮光性の電極のエッジを規定するためのフォトリソグラフィ工程が必要であるが、他については前記第3の実施の形態と同様に形成される。

20

【0042】

固体撮像素子では、受光領域を除いて遮光膜で被覆することは誤動作を防ぐために極めて有効であり、この構造では遮光性という面からも、ホットエレクトロンのトラップ防止という面からも有効な効果を奏効するものである。

【0043】

なお、前記実施の形態では、読み出しゲートについて説明したが、読み出しゲートと転送ゲートが一体化されている場合には、その一体化されたゲート電極の端縁の窒化シリコンを退行するようにすればよい。

30

【0044】

また、前記実施の形態では、端縁のみを単層構造にしたが、光電変換部にもっとも近接した読み出しゲートなどのゲート電極のゲート酸化膜全体が窒化シリコンを含まない構造とするようにしてもよい。

【0045】

さらにまた、かかる遮光膜の形状で、多結晶シリコン膜あるいは金属膜を用いるようにしてもよい。この場合、遮光性は持たなくても、電極21としての役割は奏功し得る。また、金属膜としてはタンゲステンのほか、タンタル、チタン、モリブデン、コバルト等を用いるようにしてもよい。

【0046】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明の固体撮像素子によれば、光電変換部に近接した、電荷転送素子(CCD)の転送路のゲート酸化膜が、光電変換部側端部で窒化シリコン膜を含有しない単層構造をとっており、読み出しパルス印加時に際してもっとも電界が集中する電極端部に窒化シリコン膜が存在しないため、読み出しゲートにかかる電圧の経時変化を引き起こすことなく良好な読み出し特性を維持することが可能となる。

40

【0047】

また本発明の方法によれば、極めて容易に、ゲート電圧の経時変化を引き起こすことのない良好な読み出し特性を持つ固体撮像素子の製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】本発明の第1の実施の形態の固体撮像素子を示す図

【図2】本発明の第1の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図

【図3】本発明の第2の実施の形態の固体撮像素子を示す図

【図4】本発明の第3の実施の形態の固体撮像素子を示す図

【図5】本発明の第3の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図

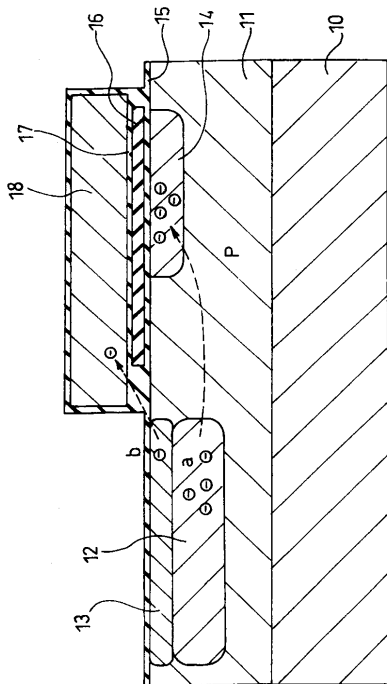
【図6】本発明の第4の実施の形態の固体撮像素子を示す図

【図7】従来例の形態の固体撮像素子を示す図

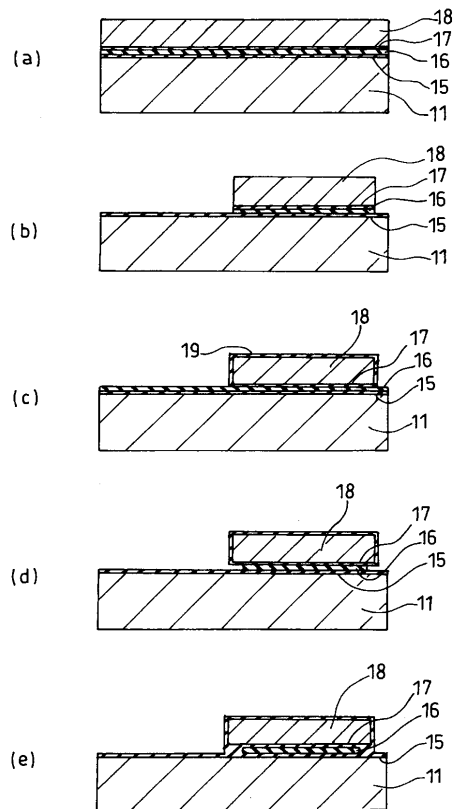
【符号の説明】

- 10・・・シリコン基板
- 15・・・酸化シリコン膜（ゲート酸化膜）
- 16・・・窒化シリコン膜
- 17・・・酸化シリコン膜
- 18・・・ゲート電極

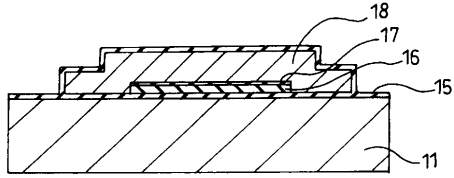
【図1】



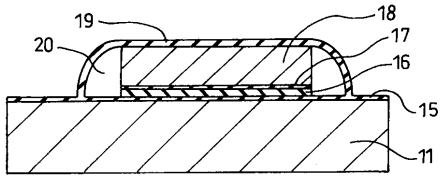
【図2】



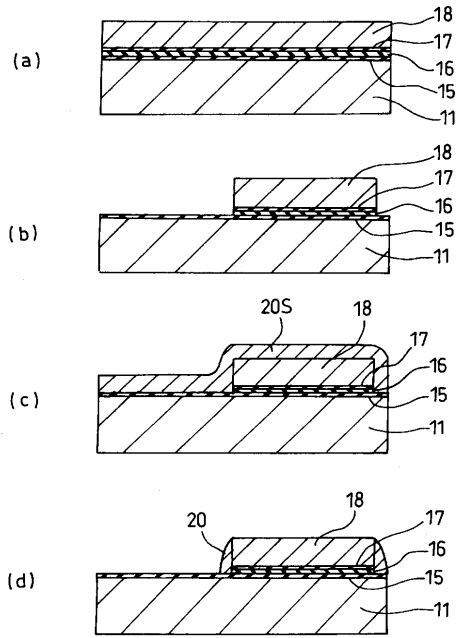
【 図 3 】



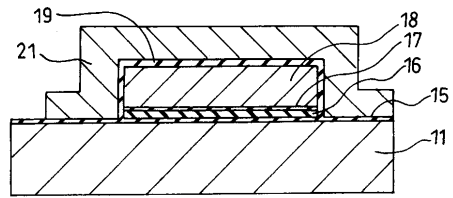
【 図 4 】



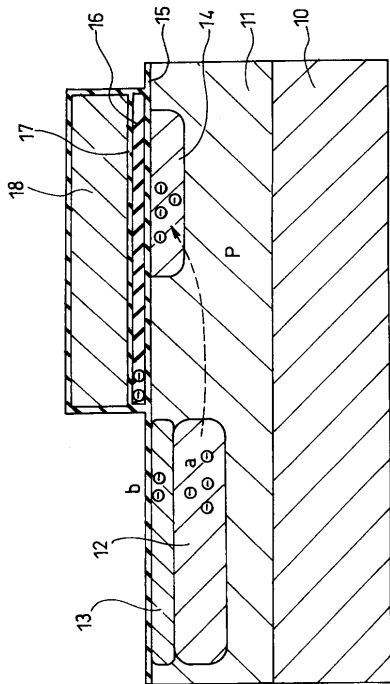
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 宇家 真司

宮城県黒川郡大和町松坂平1 - 6 富士フイルムマイクロデバイス株式会社内

審査官 柴山 将隆

(56)参考文献 特開平06 - 151804 (JP, A)

特開平11 - 045989 (JP, A)

特開2000 - 286407 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/148