

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-306154
(P2008-306154A)

(43) 公開日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 27/146 (2006.01)	HO 1 L 27/14 A	4M118
HO 1 L 27/148 (2006.01)	HO 1 L 27/14 B	5F049
HO 1 L 31/10 (2006.01)	HO 1 L 31/10 A	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2007-265287 (P2007-265287)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成19年10月11日(2007.10.11)	(74) 代理人	100086298 弁理士 船橋 國則
(31) 優先権主張番号	特願2007-122370 (P2007-122370)	(72) 発明者	押山 到 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(32) 優先日	平成19年5月7日(2007.5.7)	(72) 発明者	安藤 崇志 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	檜山 晋 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

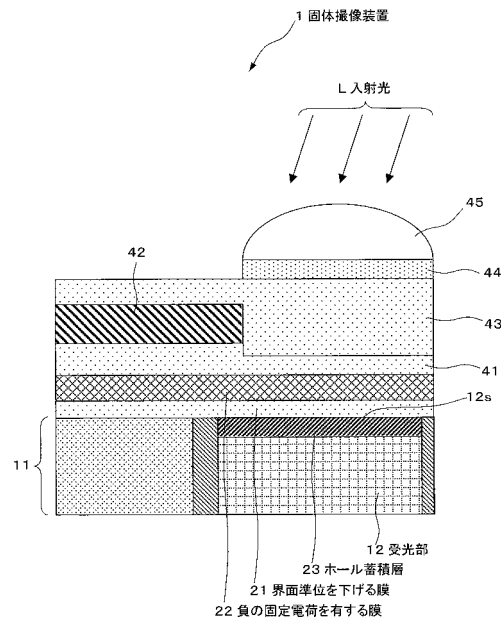
(54) 【発明の名称】 固体撮像装置とその製造方法および撮像装置

(57) 【要約】

【課題】 十分なホール蓄積層の実現と暗電流の低減とを両立させることを可能とする。

【解決手段】 入射光を光電変換する受光部12を有する固体撮像装置1において、前記受光部12の受光面12sに形成した界面準位を下げる膜21と、前記界面準位を下げる膜21上に形成した負の固定電荷を有する膜22とを有し、前記受光部12の受光面12s側にホール蓄積層23が形成されることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

入射光を光電変換する受光部を有する固体撮像装置において、
前記受光部の受光面に形成した界面準位を下げる膜と、
前記界面準位を下げる膜上に形成した負の固定電荷を有する膜とを有し、
前記受光部の受光面側にホール蓄積層が形成される
ことを特徴とする固体撮像装置。

【請求項 2】

前記負の固定電荷を有する膜は、
酸化ハフニウム膜、酸化アルミニウム膜、酸化ジルコニウム膜、酸化タンタル膜、また 10
は酸化チタン膜
であることを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像装置。

【請求項 3】

前記界面準位を下げる膜は酸化シリコン膜からなる
ことを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像装置。

【請求項 4】

前記受光部の側部に周辺回路が形成された周辺回路部を有し、
前記負の固定電荷を有する膜の前記周辺回路部表面からの距離が前記受光部表面からの
距離よりも長くなるように、前記周辺回路部表面と前記負の固定電荷を有する膜との間に 20
絶縁膜が形成されている
ことを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像装置。

【請求項 5】

前記受光部の側部に周辺回路が形成された周辺回路部を有し、
前記周辺回路部上と前記負の固定電荷を有する膜との間の絶縁膜とは、酸化シリコン膜
、窒化シリコン膜、酸窒化シリコン膜の 1 種もしくは、複数の膜種の積層構造によって構
成されている
ことを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像装置。

【請求項 6】

前記固体撮像装置は、
入射光量を電気信号に変換する受光部を有する複数の画素部と、前記画素部が形成され 30
た半導体基板の一面側に配線層を備え、前記配線層が形成されている面とは反対側より入
射される光を前記受光部で受光する裏面照射型固体撮像装置である
ことを特徴とする請求項 1 記載の固体撮像装置。

【請求項 7】

入射光を光電変換する受光部を有する固体撮像装置において、
前記受光部の受光面に形成した前記入射光を透過する絶縁膜と、
前記絶縁膜上に形成した負電圧を印加する膜とを有し、
前記受光部の受光面側にホール蓄積層が形成される
ことを特徴とする固体撮像装置。

【請求項 8】

前記負電圧を印加する膜は、前記入射光を透過する導電性材料からなる
ことを特徴とする請求項 7 記載の固体撮像装置 40

【請求項 9】

前記受光部の側部に周辺回路が形成された周辺回路部を有し、
前記負電圧を印加する膜の前記周辺回路部表面からの距離が前記受光部表面からの距離
よりも長くなるように、前記周辺回路部表面と前記負電圧を印加する膜との間に絶縁膜が
形成されている
ことを特徴とする請求項 7 記載の固体撮像装置。

【請求項 10】

前記受光部の側部に周辺回路が形成された周辺回路部を有し、 50

前記周辺回路部上と前記負電圧を印加する膜との間に、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸窒化シリコン膜の1種もしくは、複数の膜種の積層構造によって構成された膜が形成されている

ことを特徴とする請求項7記載の固体撮像装置。

【請求項11】

前記固体撮像装置は、

入射光量を電気信号に変換する受光部を有する複数の画素部と、前記画素部が形成された半導体基板の一面側に配線層を備え、前記配線層が形成されている面とは反対側より入射される光を前記受光部で受光する裏面照射型固体撮像装置である

ことを特徴とする請求項7記載の固体撮像装置。

10

【請求項12】

入射光を光電変換する受光部を有する固体撮像装置において、

前記受光部の受光面側上層に形成した絶縁膜と、

前記絶縁膜上に形成したもので前記光電変換する受光部の受光面側の界面よりも仕事関数の値が大きい膜と

を有することを特徴とする固体撮像装置。

【請求項13】

前記固体撮像装置は、

入射光量を電気信号に変換する受光部を有する複数の画素部と、前記画素部が形成された半導体基板の一面側に配線層を備え、前記配線層が形成されている面とは反対側より入射される光を前記受光部で受光する裏面照射型固体撮像装置である

ことを特徴とする請求項12記載の固体撮像装置。

20

【請求項14】

半導体基板に入射光を光電変換する受光部を形成する固体撮像装置の製造方法において

、
前記受光部が形成された半導体基板上に界面準位を下げる膜を形成する工程と、
前記界面準位を下げる膜上に負の固定電荷を有する膜を形成する工程とを有し、
前記負の固定電荷を有する膜により前記受光部の受光面側にホール蓄積層を形成させることを特徴とする固体撮像装置の製造方法。

【請求項15】

30

前記負の固定電荷を有する膜を形成する工程は、

原子層蒸着法によって前記界面準位を下げる膜上に第1酸化ハフニウム膜を形成する工程と、

物理的気相成長法によって前記第1酸化ハフニウム膜上に第2酸化ハフニウム膜を形成する工程と

を有することを特徴とする請求項14記載の固体撮像装置の製造方法。

【請求項16】

前記第1酸化ハフニウム膜を前記負の固定電荷を有する膜として必要な膜厚のうちの少なくとも3nm以上の膜厚に形成する

ことを特徴とする請求項15記載の固体撮像装置の製造方法。

40

【請求項17】

半導体基板に入射光を光電変換する受光部を形成する固体撮像装置の製造方法において

、
前記受光部の受光面に前記入射光を透過する絶縁膜を形成する工程と、
前記絶縁膜上に負電圧を印加する膜を形成する工程とを有し、
前記負電圧を印加する膜に負電圧を印加することにより前記受光部の受光面側にホール蓄積層を形成させる

ことを特徴とする固体撮像装置の製造方法。

【請求項18】

半導体基板に入射光を光電変換する受光部を形成する固体撮像装置の製造方法において

50

、
前記受光部の受光面側上層に絶縁膜を形成する工程と、
前記絶縁膜上に前記光電変換する受光部の受光面側の界面よりも仕事関数の値が大きい膜を形成する工程と

を有することを特徴とする固体撮像装置の製造方法。

【請求項 19】

入射光を集光する集光光学部と、
前記集光光学部で集光した前記入射光を受光して光電変換する固体撮像装置と、
光電変換された信号電荷を処理する信号処理部とを備え、
前記固体撮像装置は、
前記入射光を光電変換する前記固体撮像装置の受光部の受光面に形成した界面準位を下げる膜と、

10

前記界面準位を下げる膜に形成した負の固定電荷を有する膜とを有し、
前記受光部の受光面にホール蓄積層が形成される
ことを特徴とする撮像装置。

【請求項 20】

入射光を集光する集光光学部と、
前記集光光学部で集光した前記入射光を受光して光電変換する固体撮像装置と、
光電変換された信号電荷を処理する信号処理部とを備え、
前記固体撮像装置は、
前記入射光を光電変換する前記固体撮像装置の受光部の受光面に形成した絶縁膜と、
前記絶縁膜上に形成した負電圧を印加する膜とを有し、
前記絶縁膜は前記入射光を透過する絶縁膜からなり、
前記受光部の受光面にホール蓄積層が形成される
ことを特徴とする撮像装置。

20

【請求項 21】

入射光を集光する集光光学部と、
前記集光光学部で集光した前記入射光を受光して光電変換する固体撮像装置と、
光電変換された信号電荷を処理する信号処理部とを備え、
前記固体撮像装置は、
前記入射光を信号電荷に変換する前記固体撮像装置の受光部の受光面側上層に形成した絶縁膜と、

30

前記絶縁膜上に形成したもので前記光電変換する受光部の受光面側の界面よりも仕事関数の値が大きい膜と

を有することを特徴とする撮像装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、暗電流の発生を抑制した固体撮像装置とその製造方法および撮像装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来、ビデオカメラやデジタルスチルカメラなどにおいて、CCD (Charge Coupled Device) や CMOS イメージセンサで構成された固体撮像装置が広く使用されている。これらの固体撮像装置に共通して、感度の向上と並んでノイズ低減は重要な課題である。

【0003】

特に、入射光が無い状態で、入射光の光電変換により生じる純粋な信号電荷が無いにもかかわらず、受光面の基板界面に存在する微小欠陥から発生する電荷 (電子) が、信号として取り入れられて微小電流となって検知される暗電流や、受光部と上層膜との界面における界面準位が発生源となる暗電流は、固体撮像装置として低減されるべきノイズである

50

。

【 0 0 0 4 】

界面準位起因の暗電流の発生を抑制する手法として、例えば、図 4 2 (2) に示すように、受光部 (例えばフォトダイオード) 1 2 上に P⁺層からなるホール蓄積 (ホールアキュムレーション) 層 2 3 を有する埋め込み型フォトダイオード構造が用いられている。なお、本明細書では前記埋め込み型フォトダイオード構造を H A D (Hole Accumulated Diode) 構造と呼ぶことにする。図 4 2 (1) に示すように、H A D 構造を設けない構造では界面準位に起因して発生した電子が暗電流としてフォトダイオード中に流れ込む。一方、図 3 8 (2) に示すように、H A D 構造では界面に形成されたホール蓄積層 2 3 によって、界面からの電子の発生が抑制される、また界面から発生する電荷 (電子) が発生したとしても、受光部 1 2 の N⁺層でポテンシャルの井戸になっている電荷蓄積部分に流入することなく、ホールが多数存在する P⁺層のホール蓄積層 2 3 を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷が暗電流となって検知されることを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制できる。

10

【 0 0 0 5 】

この H A D 構造の作製方法としては、基板上に形成された熱酸化膜または C V D 酸化膜を介して、P⁺層を形成するような不純物、例えばホウ素 (B) や二フッ化ホウ素 (B F₂) 等をイオン注入した後、アニールによって注入不純物の活性化を施し、界面近傍に P 型領域を作製することが一般的である。しかしながら、ドーピング不純物の活性化のために 7 0 0 以上という高温の熱処理が必要不可欠であるため、4 0 0 以下といった低温プロセスではイオン注入によるホール蓄積層の形成が困難になっている。またドーパントの拡散を抑制するために、高温での長時間の活性化を避けたい場合も、イオン注入およびアニールを施すホール蓄積層の形成方法は好ましくない。

20

【 0 0 0 6 】

また、受光部上層に形成される酸化シリコンや窒化シリコンを、低温のプラズマ C V D などの手法で形成すると、高温で形成した膜と受光表面との界面と比較して、界面準位は悪化する。この界面準位の悪化は、暗電流の増加を発生させる。

【 0 0 0 7 】

以上のように、イオン注入および高温でのアニール処理を避けたい場合には、従来のイオン注入によるホール蓄積層の形成はできない上に、暗電流はより悪化する方向に向かう。それを解決すべく従来のイオン注入によらない別の手法でホール蓄積層を形成する必要が生じる。

30

【 0 0 0 8 】

例えば、半導体領域内に形成された半導体領域の伝導型とは反対の伝導型を有する光電変換素子上の酸化シリコンからなる絶縁層に反対の伝導型と同極性の荷電粒子を埋め込むことで、光電変換部表面の電位を引き上げ、表面に反転層を形成することで、表面の空乏化を防ぎ、暗電流の発生を低減するという技術が開示されている (例えば、特許文献 1 参照) 。しかしながら、上記技術では、絶縁層に荷電粒子を埋め込む技術が必要であるが、どのような埋め込み技術を用いるのかが不明である。また、一般的に不揮発性メモリーで用いられているように外部から絶縁膜中に電荷を注入するためには、電荷を注入するための電極が必要となり、仮に電極を用いずに外部から非接触で電荷を注入できたとしても、いずれにせよ絶縁膜中にトラップされた電荷がデトラップされてはならず、電荷保持特性が問題となる。そのためには、電荷保持特性の高い高品質な絶縁膜が要求され、実現が困難であった。

40

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開平 1 - 2 5 6 1 6 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

解決しようとする問題点は、受光部 (光電変換部) に高濃度にイオン注入して十分なホ

50

ール蓄積層を形成しようとする、受光部にイオン注入によるダメージが入るため、高温でのアニール処理が必須となるが、その際には不純物の拡散が発生し、光電変換特性が劣化する点である。一方で、イオン注入のダメージを低減すべく、濃度を下げてイオン注入を行うと、ホール蓄積層の濃度が低くなり、ホール蓄積層としての機能を十分に有しないものになってしまう点である。すなわち、不純物の拡散を抑制し所望の光電変換特性を有しつつ、十分なホール蓄積層の実現と暗電流の低減とを両立させることが困難な点である。

【0011】

本発明は、十分なホール蓄積層の実現と暗電流の低減とを両立させることを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の固体撮像装置（第1固体撮像装置）は、入射光を光電変換する受光部を有する固体撮像装置において、前記受光部の受光面に形成した界面準位を下げる膜と、前記界面準位を下げる膜上に形成した負の固定電荷を有する膜とを有し、前記受光部の受光面側にホール蓄積層が形成されることを特徴とする。

【0013】

上記第1固体撮像装置では、界面準位を下げる膜に負の固定電荷を有する膜が形成されていることから、負の固定電荷に起因した電界により、受光部の受光面側の界面にホール蓄積（ホールアキュムレーション）層が十分に形成される。したがって、界面からの電荷（電子）の発生が抑制されるとともに、電荷（電子）が発生しても、受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷が、暗電流となって受光部で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。さらに、受光部の受光面に界面準位を下げる膜が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部中に流れ込むことが抑制される。

20

【0014】

本発明の固体撮像装置（第2固体撮像装置）は、入射光を光電変換する受光部を有する固体撮像装置において、前記受光部の受光面に形成した前記入射光を透過する絶縁膜と、前記絶縁膜上に形成した負電圧を印加する膜とを有し、前記受光部の受光面側にホール蓄積層が形成されることを特徴とする。

30

【0015】

上記第2固体撮像装置では、受光部の受光面に形成した絶縁膜上に負電圧を印加する膜が形成されていることから、負電圧を印加する膜に負電圧が印加されることで発生した電界により、受光部の受光面側の界面にホール蓄積（ホールアキュムレーション）層が十分に形成される。したがって、界面からの電荷（電子）の発生が抑制されるとともに、電荷（電子）が発生しても、受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷が、暗電流となって受光部に検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。

40

【0016】

本発明の固体撮像装置（第3固体撮像装置）は、入射光を光電変換する受光部を有する固体撮像装置において、前記受光部の受光面側上層に形成した絶縁膜と、前記絶縁膜上に形成したもので前記光電変換する受光部の受光面側の界面よりも仕事関数の値が大きい膜とを有することを特徴とする。

【0017】

上記第3固体撮像装置では、受光部上に形成された絶縁膜上に光電変換する受光部の受光面側の界面よりも仕事関数の値が大きい膜を有することから、受光部の受光側界面にホール蓄積が可能なものとなる。それによって、暗電流が低減される。

50

【0018】

本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）は、半導体基板に入射光を光電変換する受光部を形成する固体撮像装置の製造方法において、前記受光部が形成された半導体基板上に界面準位を下げる膜を形成する工程と、前記界面準位を下げる膜上に負の固定電荷を有する膜を形成する工程とを有し、前記負の固定電荷を有する膜により前記受光部の受光面側にホール蓄積層を形成させることを特徴とする。

【0019】

上記固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）では、界面準位を下げる膜上に負の固定電荷を有する膜を形成することから、負の固定電荷に起因した電界により、受光部の受光面側の界面にホール蓄積（ホールアキュムレーション）層が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷（電子）が、抑制されるとともに、電荷（電子）が発生しても受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷による暗電流が受光部で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。さらに、受光部の受光面に界面準位を下げる膜が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部中に流れ込むことが抑制される。そして、負の固定電荷を有する膜を用いることで、イオン注入およびアニールを施すことなくHAD構造の形成が可能となる。

10

【0020】

本発明の固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）は、半導体基板に入射光を光電変換する受光部を形成する固体撮像装置の製造方法において、前記受光部の受光面に前記入射光を透過する絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に負電圧を印加する膜を形成する工程とを有し、前記負電圧を印加する膜に負電圧を印加することにより前記受光部の受光面側にホール蓄積層を形成させることを特徴とする。

20

【0021】

上記固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）では、受光部の受光面に形成した絶縁膜上に負電圧を印加する膜を形成することから、負電圧を印加する膜に負電圧が印加されることで発生した電界により、受光部の受光面側の界面にホール蓄積（ホールアキュムレーション）層が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷（電子）が抑制されるとともに、電荷（電子）が発生しても、受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷による暗電流が受光部で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。そして、負の固定電荷を有する膜を用いることで、イオン注入およびアニールを施すことなくHAD構造の形成が可能となる。

30

【0022】

本発明の固体撮像装置の製造方法（第3製造方法）は、半導体基板に入射光を光電変換する受光部を形成する固体撮像装置の製造方法において、前記受光部の受光面側上層に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に前記光電変換する受光部の受光面側界面よりも仕事関数の値が大きい膜を形成する工程とを有することを特徴とする。

40

【0023】

上記固体撮像装置の製造方法（第3製造方法）では、受光部上に形成された絶縁膜上に光電変換する受光部の受光面側界面よりも仕事関数の値が大きい膜を形成することから、受光部の受光側界面に形成されているホール蓄積層を形成することが可能なものとなる。それによって、暗電流が低減される。

【0024】

本発明の撮像装置（第1撮像装置）は、入射光を集光する集光光学部と、前記集光光学部で集光した前記入射光を受光して光電変換する固体撮像装置と、光電変換された信号電荷を処理する信号処理部とを備え、前記固体撮像装置は、前記入射光を光電変換する前記固体撮像装置の受光部の受光面に形成した界面準位を下げる膜と、前記界面準位を下げる

50

膜に形成した負の固定電荷を有する膜とを有し、前記受光部の受光面にホール蓄積層が形成されることを特徴とする。

【0025】

上記第1撮像装置では、本願発明の上記第1固体撮像装置を用いることから、暗電流が低減された固体撮像装置が用いられることになる。

【0026】

本発明の撮像装置（第2撮像装置）は、入射光を集光する集光光学部と、前記集光光学部で集光した前記入射光を受光して光電変換する固体撮像装置と、光電変換された信号電荷を処理する信号処理部とを備え、前記固体撮像装置は、前記入射光を光電変換する前記固体撮像装置の受光部の受光面に形成した絶縁膜と、前記絶縁膜上に形成した負電圧を印加する膜とを有し、前記絶縁膜は前記入射光を透過する絶縁膜からなり、前記受光部の受光面にホール蓄積層が形成されることを特徴とする。

10

【0027】

上記第2撮像装置では、本願発明の上記第2固体撮像装置を用いることから、暗電流が低減された固体撮像装置が用いられることになる。

【0028】

本発明の撮像装置（第3撮像装置）は、入射光を集光する集光光学部と、前記集光光学部で集光した前記入射光を受光して光電変換する固体撮像装置と、光電変換された信号電荷を処理する信号処理部とを備え、前記固体撮像装置は、前記入射光を信号電荷に変換する受光部の受光面側上層に形成した絶縁膜と、前記絶縁膜上に形成したもので光電変換する受光部の受光面側界面よりも仕事関数の値が大きい膜とを有することを特徴とする。

20

【0029】

上記第3撮像装置では、本願発明の上記第3固体撮像装置を用いることから、暗電流が低減された固体撮像装置が用いられることになる。

【発明の効果】

【0030】

本発明の固体撮像装置によれば、暗電流を抑制することができるため、撮像画像におけるノイズを低減できるので、高画質な画像を得ることができるという利点がある。特に、露光量が少ない長時間露光での暗電流による白点の発生（カラーCCDでは原色の点）を低減することができる。

30

【0031】

本発明の固体撮像装置の製造方法によれば、暗電流を抑制することができるため、撮像画像におけるノイズを低減できるので、高画質な画像を得ることができる固体撮像装置の実現が可能になるという利点がある。特に、露光量が少ない長時間露光での暗電流による白点の発生（カラーCCDでは原色の点）を低減することができる固体撮像装置の実現が可能になる。

【0032】

本発明の撮像装置によれば、暗電流を抑制することができる固体撮像装置を用いているため、撮像画像におけるノイズを低減できるので、高品位な映像を記録できるという利点がある。特に、露光量が少ない長時間露光での暗電流による白点の発生（カラーCCDでは原色の点）を低減することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明の固体撮像装置（第1固体撮像装置）の一実施の形態（第1実施例）を、図1の要部構成断面図によって説明する。

【0034】

図1に示すように、固体撮像装置1は、半導体基板（もしくは半導体層）11に、入射光Lを光電変換する受光部12を有し、この受光部12の側部には画素分離領域13を介して周辺回路（具体的には図示せず）が形成された周辺回路部14を有している。なお、以下の説明では、半導体基板11として説明する。上記受光部（後に説明するホール蓄積

50

層 2 3 も含む) 1 2 の受光面 1 2 s 上には、界面準位を下げる膜 2 1 が形成されている。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば、酸化シリコン (SiO_2) 膜で形成されている。上記界面準位を下げる膜 2 1 上には負の固定電荷を有する膜 2 2 が形成されている。これによって、上記受光部 1 2 の受光面側にホール蓄積層 2 3 が形成される。したがって、上記界面準位を下げる膜 2 1 は、少なくとも受光部 1 2 上では、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 によって、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側にホール蓄積層 2 3 が形成されるような膜厚に形成されている。その膜厚は、例えば、1 原子層以上、100 nm 以下とする。

【0035】

上記周辺回路部 1 4 の周辺回路には、例えば、上記固体撮像装置 1 が CMOS イメージセンサの場合には、転送トランジスタ、リセットトランジスタ、増幅トランジスタおよび選択トランジスタ等のトランジスタで構成される画素回路がある。また、複数の受光部 1 2 で構成される画素アレイ部の読み出し行の信号の読み出し動作を行う駆動回路、読み出した信号を転送する垂直走査回路、シフトレジスタもしくはアドレスデコーダ、水平走査回路等が含まれる。

10

【0036】

また、上記周辺回路部 1 4 の周辺回路には、例えば、上記固体撮像装置 1 が CCD イメージセンサの場合には、受光部より光電変換された信号電荷を垂直転送ゲートに読み出す読み出しゲート、読み出した信号電荷を垂直方向に転送する垂直電荷転送部がある。また、水平電荷転送部等が含まれる。

20

【0037】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、例えば、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 膜、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 膜、酸化タンタル (Ta_2O_5) 膜、もしくは酸化チタン (TiO_2) 膜で形成される。上記あげた種類の膜は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲート絶縁膜等に用いられている実績があり、そのため、成膜方法が確立されているので容易に成膜することができる。成膜方法としては、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等が挙げられるが、原子層蒸着法を用いれば、成膜中に界面準位を低減する SiO_2 層を同時に 1 nm 程度形成することができるので好適である。また、上記以外の材料としては、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化プラセオジム (Pr_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ネオジム (Nd_2O_3)、酸化プロメチウム (Pm_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化テルビウム (Tb_2O_3)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ツリウム (Tm_2O_3)、酸化イットルビウム (Yb_2O_3)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3) 等があげられる。さらに、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜で形成することも可能である。

30

【0038】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、絶縁性を損なわない範囲で、膜中にシリコン (Si) や窒素 (N) が添加されていてもよい。その濃度は、膜の絶縁性が損なわれない範囲で適宜決定される。このように、シリコン (Si) や窒素 (N) が添加されることによって、膜の耐熱性やプロセスの中でのイオン注入の阻止能力を上げることが可能になる。

40

【0039】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 上には、絶縁膜 4 1 が形成され、上記周辺回路部 1 4 上方の上記絶縁膜 4 1 上には遮光膜 4 2 が形成されている。この遮光膜 4 2 によって、受光部 1 2 に光が入らない領域が作られ、その受光部 1 2 の出力によって画像での黒レベルが決定される。また、周辺回路部 1 4 に光が入ることが防止されるので、周辺回路部に光が入り込むことによる特性変動が抑制される。さらに、上記入射光に対して透過性を有する絶縁膜 4 3 が形成されている。この絶縁膜 4 3 の表面は平坦化されていることが好ましい。さらに絶縁膜 4 3 上には、カラーフィルター層 4 4 および集光レンズ 4 5 が形成され

50

ている。

【0040】

上記固体撮像装置（第1固体撮像装置）1では、界面準位を下げる膜21に負の固定電荷を有する膜22が形成されていることから、負の固定電荷を有する膜22の膜中の負の固定電荷により、界面準位を下げる膜21を介して受光部12表面に電界が加わり、受光部12表面にホール蓄積（ホールアキュムレーション）層23が形成される。

【0041】

そして、図2（1）に示すように、負の固定電荷を有する膜22を形成した直後から、膜中に存在する負の固定電荷による電界によって、界面近傍をホール蓄積層23にすることが可能となる。したがって、受光部12と界面準位を下げる膜21との界面での界面準位により発生する暗電流が抑制される。すなわち、その界面から発生する電荷（電子）が抑制されるとともに、界面から電荷（電子）が発生したとしても、受光部12でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層23を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷による暗電流が受光部12で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。

10

【0042】

一方、図2（2）に示すように、ホール蓄積層を設けない構成では、界面準位により暗電流が発生して、その暗電流が受光部12に流れ込むという問題が発生する。また、図2（3）に示すように、イオン注入によりホール蓄積層23を形成した構成では、ホール蓄積層23が形成されるものの、前記説明したように、イオン注入でのドーピング不純物の活性化のために700以上という高温の熱処理が必要不可欠であるため、不純物の拡散が起こり、界面のホール蓄積層が広がり、光電変換する領域が狭くなってしまい、所望の光電変化特性を得ることが困難になる。

20

【0043】

また、上記固体撮像装置1では、受光部12の受光面12sに界面準位を下げる膜21が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部12中に流れ込むことが抑制される。

【0044】

また、負の固定電荷を有する膜22として酸化ハフニウム膜を用いた場合、酸化ハフニウム膜の屈折率が2程度あるので、膜厚を最適化することでHAD構造を形成するだけでなく、同時に反射防止効果を得ることも可能である。酸化ハフニウム膜以外の材料においても、屈折率が高い材料においては、その膜厚を最適化することで反射防止効果を得ることが可能になる。

30

【0045】

なお、従来の固体撮像装置で用いられてきた酸化シリコンや窒化シリコンを低温で形成した場合には、膜中の固定電荷は正になることが知られており、負の固定電荷によってHAD構造を形成することは不可能である。

【0046】

次に、上記固体撮像装置（第1固体撮像装置）1の一変形例を、図3の要部構成断面図によって説明する。

40

【0047】

図3に示すように、固体撮像装置2は、上記固体撮像装置1において、負の固定電荷を有する膜22だけでは、受光部12上における反射防止効果が不十分な場合、負の固定電荷を有する膜22上に、反射防止膜46を形成する。この反射防止膜46は、例えば、窒化シリコン膜で形成する。なお、前記固体撮像装置1で形成した絶縁膜43は形成されていない。したがって、反射防止膜46上にカラーフィルター層44、集光レンズ45が形成されている。このように、窒化シリコン膜を追加成膜することで反射防止効果を最大化することが可能となる。この構成は、次に説明する固体撮像装置3にも適用できる。

【0048】

50

このように、反射防止膜 4 6 が形成されることで、受光部 1 2 に入射される前の反射を低減することができるので、受光部 1 2 への入射光量を増大させることができるため、固体撮像装置 2 の感度を向上させることができる。

【 0 0 4 9 】

次に、上記固体撮像装置（第 1 固体撮像装置）1 の一変形例を、図 4 の要部構成断面図によって説明する。

【 0 0 5 0 】

図 4 に示すように、固体撮像装置 3 は、上記固体撮像装置 1 において、上記絶縁膜 4 1 は形成されず、負の固定電荷を有する膜 2 2 上に上記遮光膜 4 2 を直接形成したものである。また、絶縁膜 4 3 を形成せず、反射防止膜 4 6 を形成したものである。

10

【 0 0 5 1 】

このように、遮光膜 4 2 が負の固定電荷を有する膜 2 2 上に直接形成されることで、遮光膜 4 2 を半導体基板 1 1 表面に近づけることができるので、遮光膜 4 2 と半導体基板 1 1 との間隔が狭められるため、隣の受光部（フォトダイオード）の上層から斜めに入射してくる光の成分、すなわち光学的な混色成分を減らすことができる。

【 0 0 5 2 】

また、図 5 に示すように、負の固定電荷を有する膜 2 2 が周辺回路部 1 4 上の近くにある場合、負の固定電荷を有する膜 2 2 の負の固定電荷により形成されるホール蓄積層 2 3 によって、受光部 1 2 の表面における界面準位起因の暗電流は抑制できる。しかし、周辺回路部 1 4 では、受光部 1 2 側と表面側に存在する素子 1 4 D との間に電位差を発生させてしまい、受光部 1 2 表面から予期しないキャリアが表面側の素子 1 4 D に流入し、周辺回路部 1 4 の誤動作の原因になる。このような誤動作を回避する構成について、以下の第 2 実施例、第 3 実施例で説明する。

20

【 0 0 5 3 】

次に、本発明の固体撮像装置（第 1 固体撮像装置）の一実施の形態（第 2 実施例）を、図 6 の要部構成断面図によって説明する。なお、図 6 では、受光部の一部および周辺回路部を遮光する遮光膜、受光部に入射する光を分光するカラーフィルター層、受光部に入射光を集光する集光レンズ等の図示はしていない。

【 0 0 5 4 】

図 6 に示すように、固体撮像装置 4 は、前記固体撮像装置 1 において、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 の上記周辺回路部 1 4 表面からの距離が上記受光部 1 2 表面からの距離よりも大きくなるように、上記周辺回路部 1 4 表面と上記負の固定電荷を有する膜 2 2 との間に絶縁膜 2 4 が形成されている。この絶縁膜 2 4 は、上記界面準位を下げる膜 2 1 が酸化シリコン膜で形成されている場合、周辺回路部 1 4 上の界面準位を下げる膜 2 1 を受光部 1 2 上より厚く形成したものであってもよい。

30

【 0 0 5 5 】

このように、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 の上記周辺回路部 1 4 表面からの距離が上記受光部 1 2 表面からの距離よりも大きくなるように、上記周辺回路部 1 4 表面と上記負の固定電荷を有する膜 2 2 との間に絶縁膜 2 4 が形成されていることから、周辺回路部 1 4 には、負の固定電荷を有する膜 2 2 中の負の固定電荷の電界による影響が周辺回路に及ぼされなくなる。よって、負の固定電荷による周辺回路の誤動作が防止できるようになる。

40

【 0 0 5 6 】

次に、本発明の固体撮像装置（第 1 固体撮像装置）の一実施の形態（第 3 実施例）を、図 7 の要部構成断面図によって説明する。なお、図 7 では、受光部の一部および周辺回路部を遮光する遮光膜、受光部に入射する光を分光するカラーフィルター層、受光部に入射光を集光する集光レンズ等の図示はしていない。

【 0 0 5 7 】

図 7 に示すように、固体撮像装置 5 は、上記固体撮像装置 1 において、上記周辺回路部 1 4 上と上記負の固定電荷を有する膜 2 2 との間に、負の固定電荷を有する膜と受光面と

50

の距離を離すための膜 2 5 が形成されているものである。前記膜 2 5 は、負の固定電荷の影響を打ち消すために正の固定電荷を有することが望ましく、窒化シリコンを用いることが好ましい。

【0058】

このように、上記周辺回路部 1 4 上と上記負の固定電荷を有する膜 2 2 との間に正の固定電荷を有する上記膜 2 5 が形成されていることから、負の固定電荷を有する膜 2 2 の負の固定電荷は、上記膜 2 5 中の正の固定電荷によって低減されるため、負の固定電荷を有する膜 2 2 中の負の固定電荷の電界による影響が周辺回路部 1 4 に及ぼされなくなる。よって、負の固定電荷による周辺回路部 1 4 の誤動作が防止できるようになる。上記のように、上記周辺回路部 1 4 上と上記負の固定電荷を有する膜 2 2 との間に正の固定電荷を有する上記膜 2 5 が形成される構成は、前記固体撮像装置 1、2、3、4 にも適用することができ、固体撮像装置 5 と同様な効果を得ることができる。

10

【0059】

上記固体撮像装置 4、5 における負の固定電荷を有する膜 2 2 上の構成は、受光部 1 2 の一部と周辺回路部 1 4 を遮光する遮光膜、少なくとも受光部 1 2 に入射される入射光を分光するカラーフィルター層、受光部 1 2 に入射光を集光する集光レンズ等が設けられているものである。その構成は、一例として、前記固体撮像装置 1、2、3 のいずれかの構成を適用することもできる。

【0060】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法（第 1 製造方法）の一実施の形態（第 1 実施例）を、図 8 ~ 図 10 の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図 8 ~ 図 10 では、一例として、前記固体撮像装置 1 の製造工程を示す。

20

【0061】

図 8 (1) に示すように、半導体基板（もしくは半導体層）1 1 に、入射光を光電変換する受光部 1 2、この受光部 1 2 を分離する画素分離領域 1 3、受光部 1 2 に対して画素分離領域 1 3 を介して周辺回路（具体的には図示せず）が形成された周辺回路部 1 4 等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。

【0062】

次に、図 8 (2) に示すように、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 上、実際には上記半導体基板 1 1 上に界面準位を下げる膜 2 1 を形成する。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば、酸化シリコン (SiO_2) 膜で形成される。次いで上記界面準位を下げる膜 2 1 上に負の固定電荷を有する膜 2 2 を形成する。これによって、上記受光部 1 2 の受光面側にホール蓄積層 2 3 が形成される。したがって、上記界面準位を下げる膜 2 1 は、少なくとも受光部 1 2 上では、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 によって、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側にホール蓄積層 2 3 が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1 原子層以上、100 nm 以下とする。

30

【0063】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、例えば、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 膜、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 膜、酸化タンタル (Ta_2O_5) 膜、もしくは酸化チタン (TiO_2) 膜で形成される。上記あげた種類の膜は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲート絶縁膜等に用いられている実績があり、そのため、成膜方法が確立されているので容易に成膜することができる。成膜方法としては、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができるが、原子層蒸着法を用いれば、成膜中に界面準位を低減する SiO_2 層を同時に 1 nm 程度形成することができるので好適である。

40

【0064】

また、上記以外の材料としては、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化プラセオジウム (Pr_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化プロメチウム (Pm_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化テルビウム (Tb_2O_3)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)、酸化

50

ホルミウム (Ho_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ツリウム (Tm_2O_3)、酸化イットルビウム (Yb_2O_3)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3) 等を用いることができる。さらに、上記負の固定電荷を有する膜 22 は、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜で形成することも可能である。これらの膜も、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができる。

【0065】

また、上記負の固定電荷を有する膜 22 は、絶縁性を損なわない範囲で、膜中にシリコン (Si) や窒素 (N) が添加されていてもよい。その濃度は、膜の絶縁性が損なわれない範囲で適宜決定される。このように、シリコン (Si) や窒素 (N) が添加されること

10

【0066】

また、上記負の固定電荷を有する膜 22 を酸化ハフニウム (HfO_2) 膜で形成した場合、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜の屈折率が 2 程度であることから、その膜厚を調整することで効率よく反射防止効果を得ることが可能になる。当然のことながら、他の種類の膜でも、屈折率に応じて膜厚を最適化することで、反射防止効果を得ることが可能である。

【0067】

次に、上記負の固定電荷を有する膜 22 上に、絶縁膜 41 を形成し、さらに上記絶縁膜 41 上に遮光膜 42 を形成する。上記絶縁膜 41 は、例えば、酸化シリコン膜で形成される。また、上記遮光膜 42 は、例えば、遮光性を有する金属膜で形成する。このように、上記負の固定電荷を有する膜 22 上に絶縁膜 41 を介して遮光膜 42 を形成することによって、酸化ハフニウム膜等で形成される負の固定電荷を有する膜 22 と遮光膜 42 の金属との反応を防止することができる。また、遮光膜をエッチングした際に絶縁膜 42 がエッチングストッパとなるので、負の固定電荷を有する膜 22 へのエッチングダメージを防止することができる。

20

【0068】

次に、図 9 (3) に示すように、レジスト塗布、リソグラフィー技術によって、上記受光部 12 の一部および上記周辺回路部 14 上方の上記遮光膜 42 上にレジストマスク (図示せず) を形成し、そのレジストマスクを用いたエッチングによって、上記遮光膜 42 を加工して、上記受光部 12 の一部および上記周辺回路部 14 上方の上記絶縁膜 41 上に遮光膜 42 を残す。この遮光膜 42 によって、受光部 12 に光が入らない領域が作られ、その受光部 12 の出力によって画像での黒レベルが決定される。また、周辺回路部 14 に光が入ることが防止されるので、周辺回路部に光が入り込むことによる特性変動が抑制される。

30

【0069】

次に、図 9 (4) に示すように、上記絶縁膜 41 上に、上記遮光膜 42 による段差を低減する絶縁膜 43 を形成する。この絶縁膜 43 は、その表面が平坦化されることが好ましく、例えば塗布絶縁膜で形成される。

40

【0070】

次に、図 10 (5) に示すように、既存の製造技術によって、上記受光部 12 上方の絶縁膜 43 上にカラーフィルター層 44 を形成し、さらに、カラーフィルター層 44 上に集光レンズ 45 を形成する。その際、カラーフィルター層 44 と集光レンズ 45 との間に、レンズ加工の際のカラーフィルター層 44 への加工ダメージを防止するために、光透過性の絶縁膜 (図示せず) が形成されてもよい。このようにして、固体撮像装置 1 が形成される。

【0071】

上記固体撮像装置の製造方法 (第 1 製造方法) の第 1 実施例では、界面準位を下げる膜 21 上に負の固定電荷を有する膜 22 を形成することから、負の固定電荷を有する膜 22

50

中に負の固定電荷に起因する電界によって、受光部 1 2 の受光面側の界面にホール蓄積（ホールアキュムレーション）層 2 3 が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷（電子）が抑制されるとともに、仮に電荷（電子）が発生しても、受光部 1 2 でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層 2 3 を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷による暗電流が受光部で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。さらに、受光部 1 2 の受光面に界面準位を下げる膜 2 1 が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部 1 2 中に流れ込むことが抑制される。そして、負の固定電荷を有する膜 2 2 を用いることで、イオン注入およびアニールを施すことなく H A D 構造の形成が可能となる。

10

【 0 0 7 2 】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法（第 1 製造方法）の一実施の形態（第 2 実施例）を、図 1 1 ~ 図 1 3 の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図 1 1 ~ 図 1 3 では、一例として、前記固体撮像装置 2 の製造工程を示す。

【 0 0 7 3 】

図 1 1 (1) に示すように、半導体基板（もしくは半導体層） 1 1 に、入射光を光電変換する受光部 1 2、この受光部 1 2 を分離する画素分離領域 1 3、受光部 1 2 に対して画素分離領域 1 3 を介して周辺回路（具体的には図示せず）が形成された周辺回路部 1 4 等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。

20

【 0 0 7 4 】

次に、図 1 1 (2) に示すように、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 上、実際には上記半導体基板 1 1 上に界面準位を下げる膜 2 1 を形成する。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば、酸化シリコン（ SiO_2 ）膜で形成される。次いで上記界面準位を下げる膜 2 1 上に負の固定電荷を有する膜 2 2 を形成する。これによって、上記受光部 1 2 の受光面側にホール蓄積層 2 3 が形成される。したがって、上記界面準位を下げる膜 2 1 は、少なくとも受光部 1 2 上では、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 によって、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側にホール蓄積層 2 3 が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1 原子層以上、100 nm 以下とする。

【 0 0 7 5 】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、例えば、酸化ハフニウム（ HfO_2 ）膜、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）膜、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）膜、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）膜、もしくは酸化チタン（ TiO_2 ）膜で形成される。上記あげた種類の膜は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲート絶縁膜等に用いられている実績があり、そのため、成膜方法が確立されているので容易に成膜することができる。成膜方法としては、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができる。

30

【 0 0 7 6 】

また、上記以外の材料としては、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、酸化プラセオジウム（ Pr_2O_3 ）、酸化セリウム（ CeO_2 ）、酸化ネオジウム（ Nd_2O_3 ）、酸化プロメチウム（ Pm_2O_3 ）、酸化サマリウム（ Sm_2O_3 ）酸化ユウロピウム（ Eu_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 ）、酸化テルビウム（ Tb_2O_3 ）、酸化ジスプロシウム（ Dy_2O_3 ）、酸化ホルミウム（ Ho_2O_3 ）、酸化エルビウム（ Er_2O_3 ）、酸化ツリウム（ Tm_2O_3 ）、酸化イットルビウム（ Yb_2O_3 ）、酸化ルテチウム（ Lu_2O_3 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）等を用いることができる。さらに、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜で形成することも可能である。これらの膜も、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができるが、原子層蒸着法を用いれば、成膜中に界面準位を低減する SiO_2 層を同時に 1 nm 程度形成することができ好適である。

40

【 0 0 7 7 】

また、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、絶縁性を損なわない範囲で、膜中にシリコ

50

ン (Si) や窒素 (N) が添加されていてもよい。その濃度は、膜の絶縁性が損なわれない範囲で適宜決定される。このように、シリコン (Si) や窒素 (N) が添加されることによって、膜の耐熱性やプロセスの中でのイオン注入の阻止能力を上げることが可能になる。

【0078】

また、上記負の固定電荷を有する膜22を酸化ハフニウム (HfO_2) 膜で形成した場合、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜の屈折率が2程度であることから、その膜厚を調整することで効率よく反射防止効果を得ることが可能になる。当然のことながら、他の種類の膜でも、屈折率に応じて膜厚を最適化することで、反射防止効果を得ることが可能である。

10

【0079】

次に、上記負の固定電荷を有する膜22上に、絶縁膜41を形成し、さらに上記絶縁膜41上に遮光膜42を形成する。上記絶縁膜41は、例えば、酸化シリコン膜で形成される。また、上記遮光膜42は、例えば、遮光性を有する金属膜で形成する。このように、上記負の固定電荷を有する膜22上に絶縁膜41を介して遮光膜42を形成することによって、酸化ハフニウム膜等で形成される負の固定電荷を有する膜22と遮光膜42の金属との反応を防止することができる。また、遮光膜をエッチングした際に絶縁膜42がエッチングストップとなるので、負の固定電荷を有する膜22へのエッチングダメージを防止することができる。

20

【0080】

次に、図12(3)に示すように、レジスト塗布、リソグラフィ技術によって、上記受光部12の一部および上記周辺回路部14上方の上記遮光膜42上にレジストマスク(図示せず)を形成し、そのレジストマスクを用いたエッチングによって、上記遮光膜42を加工して、上記受光部12の一部および上記周辺回路部14上方の上記絶縁膜41上に遮光膜42を残す。この遮光膜42によって、受光部12に光が入らない領域が作られ、その受光部12の出力によって画像での黒レベルが決定される。また、周辺回路部14に光が入ることが防止されるので、周辺回路部に光が入り込むことによる特性変動が抑制される。

【0081】

次に、図12(4)に示すように、上記遮光膜42被覆するように上記絶縁膜41上に反射防止膜46を形成する。この反射防止膜46は、例えば、屈折率が2程度の窒化シリコン膜で形成する。

30

【0082】

次に、図13(5)に示すように、既存の製造技術によって、上記受光部12上方の反射防止膜46上にカラーフィルター層44を形成し、さらに、カラーフィルター層44上に集光レンズ45を形成する。その際、カラーフィルター層44と集光レンズ45との間に、レンズ加工の際のカラーフィルター層44への加工ダメージを防止するために、光透過性の絶縁膜(図示せず)が形成されてもよい。このようにして、固体撮像装置2が形成される。

【0083】

上記固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の第2実施例では、前記第1実施例と同様な効果が得られるとともに、反射防止膜46が形成されることで、受光部12に入射される前の反射を低減することができるので、受光部12への入射光量を増大させることができるため、固体撮像装置2の感度を向上させることができる。

40

【0084】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第3実施例)を、図14~図16の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図14~図16では、一例として、前記固体撮像装置3の製造工程を示す。

【0085】

図14(1)に示すように、半導体基板(もしくは半導体層)11に、入射光を光電変

50

換する受光部 1 2、この受光部 1 2 を分離する画素分離領域 1 3、受光部 1 2 に対して画素分離領域 1 3 を介して周辺回路（具体的には図示せず）が形成された周辺回路部 1 4 等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。

【 0 0 8 6 】

次に、図 1 4 (2) に示すように、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 上、実際には上記半導体基板 1 1 上に界面準位を下げる膜 2 1 を形成する。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば、酸化シリコン (SiO_2) 膜で形成される。次いで上記界面準位を下げる膜 2 1 上に負の固定電荷を有する膜 2 2 を形成する。これによって、上記受光部 1 2 の受光面にホール蓄積層 2 3 が形成される。したがって、上記界面準位を下げる膜 2 1 は、少なくとも受光部 1 2 上では、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 によって、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側にホール蓄積層 2 3 が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1 原子層以上、1 0 0 n m 以下とする。

10

【 0 0 8 7 】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、例えば、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 膜、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 膜、酸化タンタル (Ta_2O_5) 膜、もしくは酸化チタン (TiO_2) 膜で形成される。上記あげた種類の膜は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲート絶縁膜等に用いられている実績があり、そのため、成膜方法が確立されているので容易に成膜することができる。成膜方法としては、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができるが、原子層蒸着法を用いれば、成膜中に界面準位を低減する SiO_2 層を同時に 1 n m 程度形成することができ好適である。

20

【 0 0 8 8 】

また、上記以外の材料としては、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化プラセオジウム (Pr_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化プロメチウム (Pm_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化テルビウム (Tb_2O_3)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ツリウム (Tm_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3) 等を用いることができる。さらに、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜で形成することも可能である。これらの膜も、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができる。

30

【 0 0 8 9 】

また、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、絶縁性を損なわない範囲で、膜中にシリコン (Si) や窒素 (N) が添加されていてもよい。その濃度は、膜の絶縁性が損なわれない範囲で適宜決定される。このように、シリコン (Si) や窒素 (N) が添加されることによって、膜の耐熱性やプロセスの中でのイオン注入の阻止能力を上げることが可能になる。

【 0 0 9 0 】

また、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 を酸化ハフニウム (HfO_2) 膜で形成した場合、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜の膜厚を調整することで効率よく反射防止効果を得ることが可能になる。当然のことながら、他の種類の膜でも、屈折率に応じて膜厚を最適化することで、反射防止効果を得ることが可能である。

40

【 0 0 9 1 】

次に、上記負の固定電荷を有する膜 2 2 上に遮光膜 4 2 を形成する。上記遮光膜 4 2 は、例えば、遮光性を有する金属膜で形成する。このように、遮光膜 4 2 が負の固定電荷を有する膜 2 2 上に直接形成されることで、遮光膜 4 2 を半導体基板 1 1 表面に近づけることができるので、遮光膜 4 2 と半導体基板 1 1 との間隔が狭められるため、隣のフォトダイオードの上層から斜めに入射してくる光の成分、すなわち光学的な混色成分を減らすことができる。

50

【 0 0 9 2 】

次に、図 1 5 (3) に示すように、レジスト塗布、リソグラフィー技術によって、上記受光部 1 2 の一部および上記周辺回路部 1 4 上方の上記遮光膜 4 2 上にレジストマスク (図示せず) を形成し、そのレジストマスクを用いたエッチングによって、上記遮光膜 4 2 を加工して、上記受光部 1 2 の一部および上記周辺回路部 1 4 上方の上記負の固定電荷を有する膜 2 2 上に遮光膜 4 2 を残す。この遮光膜 4 2 によって、受光部 1 2 に光が入らない領域が作られ、その受光部 1 2 の出力によって画像での黒レベルが決定される。また、周辺回路部 1 4 に光が入ることが防止されるので、周辺回路部に光が入り込むことによる特性変動が抑制される。

【 0 0 9 3 】

次に、図 1 5 (4) に示すように、上記遮光膜 4 2 被覆するように上記負の固定電荷を有する膜 2 2 上に反射防止膜 4 6 を形成する。この反射防止膜 4 6 は、例えば、屈折率が 2 程度の窒化シリコン膜で形成する。

【 0 0 9 4 】

次に、図 1 6 (5) に示すように、既存の製造技術によって、上記受光部 1 2 上の反射防止膜 4 6 上にカラーフィルター層 4 4 を形成し、さらに、カラーフィルター層 4 4 上に集光レンズ 4 5 を形成する。その際、カラーフィルター層 4 4 と集光レンズ 4 5 との間に、レンズ加工の際のカラーフィルター層 4 4 への加工ダメージを防止するために、光透過性の絶縁膜 (図示せず) が形成されてもよい。このようにして、固体撮像装置 3 が形成される。

【 0 0 9 5 】

上記固体撮像装置の製造方法 (第 1 製造方法) の第 2 3 実施例では、前記第 1 実施例と同様な効果が得られるとともに、遮光膜 4 2 が負の固定電荷を有する膜 2 2 上に直接形成されることで、遮光膜 4 2 を半導体基板 1 1 表面に近づけることができるので、遮光膜 4 2 と半導体基板 1 1 との間隔が狭められるため、隣のフォトダイオードの上層から斜めに入射してくる光の成分、すなわち光学的な混色成分を減らすことができる。また、反射防止膜 4 6 を形成したことで、負の固定電荷を有する膜 2 2 だけでは、反射防止効果が不十分な際に、反射防止効果を最大化することができる。

【 0 0 9 6 】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法 (第 1 製造方法) の一実施の形態 (第 4 実施例) を、図 1 7 ~ 図 1 9 の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図 1 7 ~ 図 1 9 では、一例として、前記固体撮像装置 4 の製造工程を示す。

【 0 0 9 7 】

図 1 7 (1) に示すように、半導体基板 (もしくは半導体層) 1 1 に、入射光を光電変換する受光部 1 2、この受光部 1 2 を分離する画素分離領域 1 3、受光部 1 2 に対して画素分離領域 1 3 を介して周辺回路 (例えば回路 1 4 C) が形成された周辺回路部 1 4 等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。次いで、上記入射光に対して透過性を有する絶縁膜 2 6 を形成する。この絶縁膜 2 6 は、例えば酸化シリコン膜で形成される。

【 0 0 9 8 】

次に、図 1 7 (2) に示すように、レジスト塗布、リソグラフィー技術によって、上記周辺回路部 1 4 上方の上記絶縁膜 2 6 上にレジストマスク 5 1 を形成する。

【 0 0 9 9 】

次に、図 1 8 (3) に示すように、上記レジストマスク 5 1 [前記図 1 7 (2) 参照] を用いたエッチングによって、上記絶縁膜 2 6 を加工して、上記周辺回路部 1 4 上に絶縁膜 2 6 を残す。その後、上記レジストマスク 5 1 を除去する。

【 0 1 0 0 】

次に、図 1 8 (4) に示すように、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 上、実際には上記半導体基板 1 1 上に、上記絶縁膜 2 6 を被覆する界面準位を下げる膜 2 1 を形成する。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば、酸化シリコン (SiO_2) 膜で形成される。

10

20

30

40

50

【0101】

次に、図19(5)に示すように、上記界面準位を下げる膜21上に負の固定電荷を有する膜22を形成する。これによって、上記受光部12の受光面側にホール蓄積層23が形成される。したがって、上記界面準位を下げる膜21は、少なくとも受光部12上では、上記負の固定電荷を有する膜22によって、上記受光部12の受光面12s側にホール蓄積層23が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1原子層以上、100nm以下とする。

【0102】

上記負の固定電荷を有する膜22は、例えば、酸化ハフニウム(HfO_2)膜、酸化アルミニウム(Al_2O_3)膜、酸化ジルコニウム(ZrO_2)膜、酸化タンタル(Ta_2O_5)膜、もしくは酸化チタン(TiO_2)膜で形成される。上記あげた種類の膜は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲート絶縁膜等に用いられている実績があり、そのため、成膜方法が確立されているので容易に成膜することができる。成膜方法としては、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができるが、原子層蒸着法を用いれば、成膜中に界面準位を低減する SiO_2 層を同時に1nm程度形成することができるが好適である。

10

【0103】

また、上記以外の材料としては、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化プラセオジウム(Pr_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化ネオジウム(Nd_2O_3)、酸化プロメチウム(Pm_2O_3)、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)、酸化テルビウム(Tb_2O_3)、酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)、酸化ホルミウム(Ho_2O_3)、酸化エルビウム(Er_2O_3)、酸化ツリウム(Tm_2O_3)、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)、酸化ルテチウム(Lu_2O_3)、酸化イットリウム(Y_2O_3)等を用いることができる。さらに、上記負の固定電荷を有する膜22は、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜で形成することも可能である。これらの膜も、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができる。

20

【0104】

また、上記負の固定電荷を有する膜22は、絶縁性を損なわない範囲で、膜中にシリコン(Si)や窒素(N)が添加されていてもよい。その濃度は、膜の絶縁性が損なわれない範囲で適宜決定される。このように、シリコン(Si)や窒素(N)が添加されることによって、膜の耐熱性やプロセスの中でのイオン注入の阻止能力を上げることが可能になる。

30

【0105】

また、上記負の固定電荷を有する膜22を酸化ハフニウム(HfO_2)膜で形成した場合、酸化ハフニウム(HfO_2)膜の屈折率が2程度であることから、その膜厚を調整することで効率よく反射防止効果を得ることが可能になる。当然のことながら、他の種類の膜でも、屈折率に応じて膜厚を最適化することで、反射防止効果を得ることが可能である。

40

【0106】

上記固体撮像装置4における負の固定電荷を有する膜22上の構成は、受光部12の一部と周辺回路部14を遮光する遮光膜、少なくとも受光部12に入射される入射光を分光するカラーフィルター層、受光部12に入射光を集光する集光レンズ等が設けられているものである。その構成は、一例として、前記固体撮像装置1、2、3のいずれかの構成を適用することもできる。

【0107】

上記固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の第4実施例では、界面準位を下げる膜21上に負の固定電荷を有する膜22を形成することから、負の固定電荷を有する膜22中に負の固定電荷に起因する電界により、受光部12の受光面側の界面にホール蓄積(ホールアキュムレーション)層23が十分に形成される。したがって、界面から発生する

50

電荷（電子）を抑制できるとともに、仮に電荷（電子）が発生しても、受光部 1 2 でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層 2 3 を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷による暗電流が受光部で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。また、受光部 1 2 の受光面に界面準位を下げる膜 2 1 が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部 1 2 中に流れ込むことが抑制される。そして、負の固定電荷を有する膜 2 2 を用いることで、イオン注入およびアニールを施すことなく H A D 構造の形成が可能となる。

【 0 1 0 8 】

さらに、周辺回路部 1 4 上に絶縁膜 2 6 を形成したことから、周辺回路部 1 4 上の負の固定電荷を有する膜 2 2 までの距離が受光部 1 2 上の負の固定電荷を有する膜までの距離よりも長くなるので、負の固定電荷を有する膜 2 2 から周辺回路部 1 4 に及ぼされる負の電界が緩和される。すなわち、周辺回路部 1 4 への負の固定電荷を有する膜 2 2 の影響が低減されるので、負の固定電荷を有する膜 2 2 による負の電界による周辺回路部 1 4 の誤動作が防止される。

【 0 1 0 9 】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法（第 1 製造方法）の一実施の形態（第 5 実施例）を、図 2 0 ~ 図 2 1 の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図 2 0 ~ 図 2 1 では、一例として、前記固体撮像装置 4 の製造工程を示す。

【 0 1 1 0 】

図 2 0 (1) に示すように、半導体基板（もしくは半導体層） 1 1 に、入射光を光電変換する受光部 1 2、この受光部 1 2 を分離する画素分離領域 1 3、受光部 1 2 に対して画素分離領域 1 3 を介して周辺回路（例えば回路 1 4 C）が形成された周辺回路部 1 4 等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。次いで、上記入射光に対して透過性を有する界面準位を下げる膜 2 1 を形成する。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば酸化シリコン膜で形成される。さらに、上記界面準位を下げる膜 2 1 上に、負の固定電荷を有する膜を受光面表面から離すための膜 2 5 を形成する。前記膜 2 5 は負の固定電荷の影響を打ち消すために、正の固定電荷を有することが望ましく、窒化シリコンを用いることが好ましい。

【 0 1 1 1 】

上記界面準位を下げる膜 2 1 は、少なくとも受光部 1 2 上では、後に形成される負の固定電荷を有する膜 2 2 によって、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側に後に説明するホール蓄積層 2 3 が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1 原子層以上、1 0 0 n m 以下とする。

【 0 1 1 2 】

次に、図 2 0 (2) に示すように、レジスト塗布、リソグラフィー技術によって、上記周辺回路部 1 4 上方の上記正の固定電荷を有する膜 2 5 上にレジストマスク 5 2 を形成する。

【 0 1 1 3 】

次に、図 2 1 (3) に示すように、上記レジストマスク 5 2〔前記図 2 0 (2) 参照〕を用いたエッチングによって、上記正の固定電荷を有する膜 2 5 を加工して、上記周辺回路部 1 4 上に正の固定電荷を有する膜 2 5 を残す。その後、上記レジストマスク 5 2 を除去する。

【 0 1 1 4 】

次に、図 2 1 (4) に示すように、上記界面準位を下げる膜 2 1 上に、上記正の固定電荷を有する膜 2 5 を被覆する負の固定電荷を有する膜 2 2 を形成する。

【 0 1 1 5 】

上記負の固定電荷を有する膜 2 2 は、例えば、酸化ハフニウム（ HfO_2 ）膜、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）膜、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）膜、酸化タンタル（ Ta_2O_5

10

20

30

40

50

膜、もしくは酸化チタン (TiO_2) 膜で形成される。上記あげた種類の膜は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲート絶縁膜等に用いられている実績があり、そのため、成膜方法が確立されているので容易に成膜することができる。成膜方法としては、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができるが、原子層蒸着法を用いれば、成膜中に界面準位を低減する SiO_2 層を同時に 1 nm 程度形成することができ好適である。

【0116】

また、上記以外の材料としては、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化プラセオジウム (Pr_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化プロメチウム (Pm_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化テルビウム (Tb_2O_3)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ツリウム (Tm_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3) 等を用いることができる。さらに、上記負の固定電荷を有する膜 22 は、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜で形成することも可能である。これらの膜も、例えば、化学気相成長法、スパッタリング法、原子層蒸着法等を用いることができる。

10

【0117】

また、上記負の固定電荷を有する膜 22 は、絶縁性を損なわない範囲で、膜中にシリコン (Si) や窒素 (N) が添加されていてもよい。その濃度は、膜の絶縁性が損なわれない範囲で適宜決定される。このように、シリコン (Si) や窒素 (N) が添加されることによって、膜の耐熱性やプロセスの中でのイオン注入の阻止能力を上げることが可能になる。

20

【0118】

また、上記負の固定電荷を有する膜 22 を酸化ハフニウム (HfO_2) 膜で形成した場合、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜の膜厚を調整することで効率よく反射防止効果を得ることが可能になる。当然のことながら、他の種類の膜でも、屈折率に応じて膜厚を最適化することで、反射防止効果を得ることが可能である。

【0119】

上記固体撮像装置 5 における負の固定電荷を有する膜 22 上の構成は、受光部 12 の一部と周辺回路部 14 を遮光する遮光膜、少なくとも受光部 12 に入射される入射光を分光するカラーフィルター層、受光部 12 に入射光を集光する集光レンズ等が設けられているものである。その構成は、一例として、前記固体撮像装置 1、2、3 のいずれかの構成を適用することもできる。

30

【0120】

上記固体撮像装置の製造方法 (第 1 製造方法) の第 5 実施例では、界面準位を下げる膜 21 上に負の固定電荷を有する膜 22 を形成することから、負の固定電荷を有する膜 22 中に負の固定電荷に起因する電界により、受光部 12 の受光面側の界面にホール蓄積 (ホールアキュムレーション) 層 23 が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷 (電子) を抑制できるとともに、仮に界面から電荷 (電子) が発生したとしても、受光部 12 でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層 23 を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷による暗電流が受光部で検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。また、受光部 12 の受光面に界面準位を下げる膜 21 が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部 12 中に流れ込むことが抑制される。そして、負の固定電荷を有する膜 22 を用いることで、イオン注入およびアニールを施すことなく HAD 構造の形成が可能となる。

40

【0121】

さらに、上記周辺回路部 14 上と上記負の固定電荷を有する膜 22 との間に好ましくは

50

正の固定電荷を持ち、負の固定電荷を有する膜を受光面表面から離すための膜 2 5 を形成したことから、負の固定電荷を有する膜 2 2 の負の固定電荷は、正の固定電荷を有する膜 2 5 中の正の固定電荷によって低減されるため、負の固定電荷を有する膜 2 2 中の負の固定電荷の電界による影響が周辺回路部 1 4 に及ぼされなくなる。よって、負の固定電荷による周辺回路部 1 4 の誤動作が防止できるようになる。

【 0 1 2 2 】

ここで、負の固定電荷を有する膜の一例として、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜について、負の固定電荷が存在することを以下に説明する。

【 0 1 2 3 】

第 1 サンプルとしては、シリコン基板上に熱酸化シリコン (SiO_2) 膜を介してゲート電極を形成した MOS キャパシタであって、上記熱酸化シリコン膜の膜厚を変えたものを用意した。

【 0 1 2 4 】

第 2 サンプルとしては、シリコン基板上に CVD 酸化シリコン (CVD-SiO_2) 膜を介してゲート電極を形成した MOS キャパシタであって、上記 CVD 酸化シリコン膜の膜厚を変えたものを用意した。

【 0 1 2 5 】

第 3 サンプルとしては、シリコン基板上にオゾン酸化シリコン ($\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 膜、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜、CVD 酸化シリコン (SiO_2) 膜を順に積層した積層膜を介してゲート電極を形成した MOS キャパシタであって、上記 CVD 酸化シリコン膜の膜厚を変えたものを用意した。なお、 HfO_2 膜および $\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 膜の膜厚は固定とした。

【 0 1 2 6 】

上記各サンプルの CVD-SiO_2 膜は、モノシラン (SiH_4) と酸素 (O_2) との混合ガスを用いた CVD 法により形成され、 HfO_2 膜は、テトラキスエチルメチルアミノハフニウム (tetrakisethylmethyl-amino hafnium: TEMAHf) とオゾン (O_3) とを原料とした ALD 法によって形成される。上記第 3 サンプルにおける $\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 膜は、ALD 法によって HfO_2 膜を形成する際に、 HfO_2 とシリコン基板間に形成される 1 nm 程度の厚さの界面酸化膜である。上記各サンプルにおけるゲート電極はいずれも上層よりアルミニウム (Al) 膜、窒化チタン (TiN) 膜およびチタン (Ti) 膜が積層された構造が用いられる。

【 0 1 2 7 】

なお、上記サンプル構造で、第 1 サンプルおよび第 2 サンプルは、 SiO_2 膜の直上にゲート電極が形成されているのに対し、第 3 サンプルの HfO_2 膜の適用品のみ、 HfO_2 膜上に CVD-SiO_2 膜を積層した構造とした。その理由は、 HfO_2 とゲート電極とを直接接触させることで、 HfO_2 と電極が界面で反応を起こすことを防ぐためである。

【 0 1 2 8 】

また第 3 サンプルの積層構造で、 HfO_2 膜厚を 10 nm に固定し、上層の CVD-SiO_2 膜の膜厚を変えた。この理由は、 HfO_2 は比誘電率が大きいため、10 nm レベルの膜厚を形成しても酸化膜換算の膜厚にすると数 nm になってしまい、フラットバンド電圧 V_{fb} の酸化膜換算膜厚に対する変化を見ることが困難であるためである。

【 0 1 2 9 】

上記第 1 サンプル、第 2 サンプル、第 3 サンプルについて、酸化膜換算膜厚 T_{ox} に対するフラットバンド電圧 V_{fb} を調べた。その結果を図 2 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

図 2 2 に示すように、熱酸化 (Thermal-SiO_2) 膜の第 1 サンプル、 CVD-SiO_2 膜の第 2 サンプルは、膜厚増加に対して、フラットバンド電圧がマイナス方向にシフトしている。一方で第 3 サンプルの HfO_2 膜適用品のみ、膜厚増加に対してフラットバンド電圧はプラス方向にシフトしていることが確認できた。このフラットバンド電圧の挙動により、 HfO_2 膜は膜中にマイナスの電荷が存在していることが分かる。また、 HfO_2

10

20

30

40

50

以外の前記負の固定電荷を有する膜を構成する各材料についても、 HfO_2 と同様に負の固定電荷を有していることがわかっている。

【0131】

また、上記各サンプルにおける界面準位密度のデータを図23に示す。この図23では、図22において T_{ox} が40nm程度でほぼ等しい第1、第2、第3サンプルを用いて、界面準位密度 D_{it} の比較を行った。

【0132】

その結果、図23に示すように、熱酸化(Thermal- SiO_2)膜の第1サンプルが $2E10$ ($/\text{cm}^2 \cdot eV$)以下の特性に対し、 CVD-SiO_2 膜の第2サンプルは1桁程度界面準位が悪化した結果になっている。一方、 HfO_2 膜を用いた第3サンプルは、 $3E10$ $/\text{cm}^2 \cdot eV$ 程度と熱酸化膜に近い良好な界面を有することが確認できた。また、 HfO_2 以外の前記負の固定電荷を有する膜を構成する各材料についても、 HfO_2 と同様に、熱酸化膜に近い良好な界面準位を有することがわかっている。

10

【0133】

次に、正の固定電荷を有する膜25を形成した場合の酸化膜換算膜厚 T_{ox} に対するフラットバンド電圧 V_{fb} を調べた。その結果を図24に示す。

【0134】

図24に示すように、熱酸化膜のフラットバンド電圧より大きい場合、膜中に負の電荷があり、シリコン(Si)表面は正孔(ホール)を形成する。このような積層膜として、例えば、シリコン(Si)基板表面に、 HfO_2 膜、 CVD-SiO_2 膜を下層より順に積層したものがある。一方、熱酸化膜のフラットバンド電圧より小さい場合、膜中に正の電荷があり、シリコン(Si)表面は電子(エレクトロン)を形成する。このような積層膜として、例えば、シリコン(Si)基板表面に、 CVD-SiO_2 膜、 CVD-SiN 膜、 HfO_2 膜、 CVD-SiO_2 膜を下層より順に積層したものがある。ここで、 CVD-SiN 膜の膜厚を厚くすると熱酸化膜に比べてフラットバンド電圧が大きく負方向に移行する。また CVD-SiN 膜中の正の電荷の影響が、酸化ハフニウム(HfO_2)の負の電荷を打ち消している。

20

【0135】

上記各実施例の固体撮像装置1ないし固体撮像装置5において、前記説明したように、負の固定電荷を有する膜22に窒素(N)を含む場合、負の固定電荷を有する膜22を形成した後に高周波プラズマもしくはマイクロ波プラズマによる窒化処理により窒素(N)を含ませることができる。また、上記負の固定電荷を有する膜22に対して、成膜した後に電子線照射による電子線キュア処理を実施することにより、膜中の負の固定電荷を増やすことが可能になる。

30

【0136】

次に、上記に説明した本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の第1実施例~第5実施例で用いた負の固定電荷を有する膜22に酸化ハフニウムを用いた場合の好ましい製造方法(第6実施例)を、図25によって、以下に説明する。図25は、一例として、前記第1製造方法の第1実施例に適用した場合を示した。本発明の負の固定電荷を有する膜の形成方法は、前記第1製造方法の第2実施例~第5実施例の負の固定電荷を有する膜の形成方法にも同様にして適用できる。

40

【0137】

負の固定電荷を有する膜22は、原子層蒸着法(ALD法)によって、酸化ハフニウムで形成する場合、膜質は優れたものとなるが、成膜時間がかかるという問題がある。そこで、図25(1)に示すように、入射光を光電変換する受光部12、この受光部12を分離する画素分離領域13、受光部12に対して画素分離領域13を介して周辺回路(具体的には図示せず)が形成された周辺回路部14等が形成された半導体基板(もしくは半導体層)11を用意し、上記受光部12の受光面12s上、実際には上記半導体基板11上に界面準位を下げる膜21を形成する。次いで、原子層蒸着法によって、上記界面準位を下げる膜21上に第1酸化ハフニウム膜22-1を形成する。この第1酸化ハフニウム膜

50

22-1は、負の固定電荷を有する膜22として必要な膜厚のうちの少なくとも3nm以上の膜厚に形成する。

【0138】

上記第1酸化ハフニウム膜22-1を成膜する原子層蒸着法(ALD法)の成膜条件は、一例として、プリカーサに、TEMA-Hf (Tetrakis ethylmethyldiamido hafnium)、TDMA-Hf

(Tetrakis dimethyldiamido hafnium)もしくはTDEA-Hf (Tetrakis diethyldiamido hafnium)を用い、成膜基板温度を200 ~ 500、プリカーサーの流量を10 cm³/min ~ 500 cm³/min、プリカーサーの照射時間が1秒 ~ 15秒、オゾン(O₃)流量を5 cm³/min ~ 50 cm³/minとした。

10

【0139】

なお上記第1酸化ハフニウム膜22-1は、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)によって形成することもできる。この場合の成膜条件は、一例として、プリカーサに、TEMA-Hf (Tetrakis ethylmethyldiamido hafnium)、TDMA-Hf

(Tetrakis dimethyldiamido hafnium)もしくはTDEA-Hf (Tetrakis diethyldiamido hafnium)を用い、成膜基板温度を200 ~ 600、プリカーサーの流量を10 cm³/min ~ 500 cm³/min、プリカーサーの照射時間が1秒 ~ 15秒、オゾン(O₃)流量を5 cm³/min ~ 50 cm³/minとした。

【0140】

続いて、図25(2)に示すように、物理的気相成長法(PVD法)によって上記第1酸化ハフニウム膜22-1上に第2酸化ハフニウム膜22-2を形成して、負の固定電荷を有する膜22を完成させる。例えば、第1酸化ハフニウム膜22-1と第2酸化ハフニウム膜22-2とを合わせた膜厚が50nm ~ 60nmとなるように成膜する。その後、前記第1実施例 ~ 第5実施例等で説明したように、負の固定電荷を有する膜22上に絶縁膜41を形成する以降の工程を行う。

20

【0141】

上記第2酸化ハフニウム膜22-2の物理的気相成長法(PVD法)での成膜条件は、一例として、ターゲットにハフニウム金属ターゲットを用い、プロセスガスにアルゴンと酸素を用い、成膜雰囲気圧力を0.01 Pa ~ 50 Pa、パワーを500 W ~ 2.00 kW、アルゴン(Ar)流量を5 cm³/min ~ 50 cm³/min、酸素(O₂)流量を5 cm³/min ~ 50 cm³/minとした。

30

【0142】

次に、酸化ハフニウムからなる負の固定電荷を有する膜22の膜厚を60nmとし、そのうちの第1酸化ハフニウム膜22-1の膜厚をパラメータとして、固体撮像装置のC-V(容量 電圧)特性を調べた。その結果を図26、図27に示す。いずれの図面も、縦軸に容量(C)を示し、横軸に電圧(V)を示した。

【0143】

図26に示すように、PVD法のみで酸化ハフニウム(HfO₂)膜を成膜した場合、フラットバンド電圧V_{fb} = -1.32 Vであり、負電圧となる。これでは、負の固定電荷を有する膜とはならない。負の固定電荷を有する膜となるには、フラットバンド電圧V_{fb}が正電圧である必要がある。また、立ち上がり鈍いため、界面準位密度が多くなっている。後に説明するが、この場合、界面準位密度D_{it}の評価は界面準位密度があまりにも高く不能であった。

40

【0144】

一方、ALD法によって第1酸化ハフニウム膜22-1を3nmの厚さに形成した後、その上にPVD法によって第2酸化ハフニウム膜22-2を50nmの厚さに成膜した場合には、フラットバンド電圧V_{fb} = +0.42 Vであり、正電圧となる。したがって、負の固定電荷を有する膜となっている。また、立ち上がりが急になっているため、界面準位密度D_{ti}が低く、D_{ti} = 5.14 E 10 / cm² · eVとなっている。

【0145】

50

また、ALD法によって第1酸化ハフニウム膜22-1を11nmの厚さに形成した後、その上にPVD法によって第2酸化ハフニウム膜22-2を50nmの厚さに成膜した場合には、フラットバンド電圧 V_{fb} は正電圧でさらに高くなっている。したがって、負の固定電荷を有する膜となっている。また、立ち上がりがさらに急になっているため、界面準位密度 D_{ti} が低くなっている。

【0146】

また、図27に示すように、ALD法によって第1酸化ハフニウム膜22-1を11nmの厚さに形成した後、その上にPVD法によって第2酸化ハフニウム膜22-2を50nmの厚さに成膜した場合は、負の固定電荷を有する膜22を全てALD法で成膜した場合に近いフラットバンド電圧 V_{fb} が得られ、立ち上がりもほぼ近い状態になっている。

10

【0147】

次に、上記第1酸化ハフニウム膜22-1を11nmの厚さに形成した後、その上にPVD法によって第2酸化ハフニウム膜22-2を50nmの厚さに成膜した場合の負の固定電荷を有する膜について、直流を用いた一般的なC-V特性の測定(Q_s -CV: Quasi-static-CV)と高周波を用いた測定(Hf-CV)を行った。上記 Q_s -CV測定は、ゲート電圧を時間の一次関数として掃引し、ゲート・基板間に流れる変位電流を求める測定法であり、ここから低周波領域のキャパシタンスを求める。その結果を図28に示した。また、 Q_s -CVの測定値とHf-CVの測定値の差分から界面準位密度 D_{ti} を求めた。その結果、 $D_{ti} = 5.14 \times 10^{-10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ となり、十分低い値が得られた。また、上記説明したように、フラットバンド電圧 $V_{fb} = +0.42 \text{V}$ であり、正電圧となった。

20

【0148】

したがって、上記第1酸化ハフニウム膜22-1を3nm以上の膜厚に成膜することで、負の固定電荷を有する膜22のフラットバンド電圧 V_{fb} の値を正電圧とすることができ、また界面準位密度 D_{ti} を低くすることができる。よって、上記第1酸化ハフニウム膜22-1を、負の固定電荷を有する膜22として必要な膜厚のうちの少なくとも3nm以上の膜厚に形成することが好ましい。

【0149】

上記第1酸化ハフニウム膜22-1は原子層蒸着法によって形成された膜である。原子層蒸着法による酸化ハフニウム膜の成膜では、その膜厚が3nm未満では、次の第2酸化ハフニウム膜22-2の成膜をPVD法で行った場合、そのPVD法に起因する界面ダメージが生じるが、第1酸化ハフニウム膜22-1の膜厚が3nm以上になると次の第2酸化ハフニウム膜22-2の成膜をPVD法によって行っても界面ダメージが抑制される。このようにPVD法による界面ダメージが抑制されるように、第1酸化ハフニウム膜22-1の膜厚を3nm以上にすることで、第1酸化ハフニウム膜22-1と第2酸化ハフニウム膜22-2とを合わせた膜は、そのフラットバンド電圧 V_{fb} の値が正電圧になるので、負の固定電荷を有する膜になる。よって、上記界面準位を下げる膜21との界面側に形成される上記第1酸化ハフニウム膜22-1は3nm以上の膜厚としている。なお、上記PVD法は、一例としてスパッタ法がある。

30

【0150】

一方、上記負の固定電荷を有する膜22の全てを原子層蒸着法によって成膜したのでは、C-V特性は優れたものとなるが、成膜に時間がかかり過ぎるため、生産性が著しく低下することになる。このため、上記第1酸化ハフニウム膜22-1の膜厚をあまり厚くすることができない。原子層蒸着法では、例えば10nmの厚さに酸化ハフニウムを成膜するのに45分程度かかる。一方、物理的気相成長法では、例えば50nmの厚さに酸化ハフニウムを成膜するのに3分程度ですむ。したがって、生産性を考慮して、第1酸化ハフニウム膜22-1の膜厚の上限が決定される。例えば、負の固定電荷を有する膜22の成膜時間を1時間以内とするならば、第1酸化ハフニウム膜22-1の膜厚は11nm~12nm程度が上限となる。このように、原子層蒸着法と物理的気相成長法とを併用する成膜方法によれば、負の固定電荷を有する膜22の全てを原子層蒸着法やCVD法で成膜す

40

50

るより成膜時間の大幅なる短縮が可能になるので、量産効率の向上が図れる。また、原子層蒸着法やMOCVD法では、物理的気相成長法で成膜するより下地に与えるダメージがほとんどない。このため、受光センサー部へのダメージが低減され、暗電流の発生の原因となる界面準位密度が大きくなるという問題が解決できる。

【0151】

上記説明では、負の固定電荷を有する膜22を酸化ハフニウム膜で形成した場合について説明したが、負の固定電荷を有する膜22は、前記説明した膜、例えば、酸化アルミニウム(Al_2O_3)膜、酸化ジルコニウム(ZrO_2)膜、酸化タンタル(Ta_2O_5)膜、酸化チタン(TiO_2)膜、または、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化プラセオジウム(Pr_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化ネオジウム(Nd_2O_3)、酸化プロメチウム(Pm_2O_3)、酸化サマリウム(Sm_2O_3)酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)、酸化テルビウム(Tb_2O_3)、酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)、酸化ホルミウム(Ho_2O_3)、酸化エルビウム(Er_2O_3)、酸化ツリウム(Tm_2O_3)、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)、酸化ルテチウム(Lu_2O_3)、酸化イットリウム(Y_2O_3)等、さらには、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜または酸窒化アルミニウム膜についても、同様に、初めに原子層蒸着法で成膜し、その後物理的気相成長法で成膜する本発明の製造方法を適用することができ、酸化ハフニウム膜の場合と同様な効果を得ることができる。

【0152】

次に、本発明の固体撮像装置(第2固体撮像装置)の一実施の形態(第1実施例)を、図29の要部構成断面図によって説明する。なお、図29では、受光部の一部および周辺回路部を遮光する遮光膜、受光部に入射する光を分光するカラーフィルター層、受光部に入射光を集光する集光レンズ等の図示はしていない。

【0153】

図29に示すように、固体撮像装置6は、半導体基板(もしくは半導体層)11に、入射光を光電変換する受光部12を有し、この受光部12の側部には画素分離領域13を介して周辺回路(例えば回路14C)が形成された周辺回路部14を有している。上記受光部(後に説明するホール蓄積層23も含む)12の受光面12s上には、絶縁膜27が形成されている。この絶縁膜27は、例えば、酸化シリコン(SiO_2)膜で形成されている。上記絶縁膜27上には負電圧を印加する膜28が形成されている。

【0154】

図面では、上記絶縁膜27は、上記負電圧を印加する膜28の上記周辺回路部14表面からの距離が上記受光部12表面からの距離よりも長くなるように、上記受光部12上より周辺回路部14上のほうが厚く形成されている。また、この絶縁膜27は、例えば酸化シリコン膜で形成されている場合、受光部12上においては、前記説明した界面準位を下げる膜21と同様な作用を有する。そのためには、上記受光部12上の上記絶縁膜27は、例えば、1原子層以上、100nm以下の膜厚に形成されていることが好ましい。これによって、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加されると、上記受光部12の受光面側にホール蓄積層23が形成される。

【0155】

上記周辺回路部14の周辺回路には、例えば、上記固体撮像装置1がCMOSイメージセンサの場合には、転送トランジスタ、リセットトランジスタ、増幅トランジスタおよび選択トランジスタ等のトランジスタで構成される画素回路がある。また、複数の受光部12で構成される画素アレイ部の読み出し行の信号の読み出し動作を行う駆動回路、読み出した信号を転送する垂直走査回路、シフトレジスタもしくはアドレスデコーダ、水平走査回路等が含まれる。

【0156】

また、上記周辺回路部14の周辺回路には、例えば、上記固体撮像装置1がCCDイメージセンサの場合には、受光部より光電変換された信号電荷を垂直転送ゲートに読み出す読み出しゲート、読み出した信号電荷を垂直方向に転送する垂直電荷転送部がある。また

、水平電荷転送部等が含まれる。

【0157】

上記負電圧を印加する膜28は、例えば、入射光に対して透明な導電性を有する膜で形成され、例えば、可視光に対して透明な導電性膜で形成されている。このような膜としては、インジウムスズ酸化膜、インジウム亜鉛酸化膜、またはインジウム酸化膜、スズ酸化膜、ガリウム亜鉛酸化膜等を用いることができる。

【0158】

上記固体撮像装置6における負電圧を印加する膜28上の構成は、受光部12の一部と周辺回路部14を遮光する遮光膜、少なくとも受光部12に入射される入射光を分光するカラーフィルター層、受光部12に入射光を集光する集光レンズ等が設けられているものである。その構成は、一例として、前記固体撮像装置1、2、3のいずれかの構成を適用することもできる。

10

【0159】

上記固体撮像装置(第2固体撮像装置)6では、受光部12の受光面12sに形成した絶縁膜27上に負電圧を印加する膜28が形成されていることから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加されることで発生した電界により、受光部12の受光面12s側の界面にホール蓄積(ホールアキュミュレーション)層が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷(電子)が抑制されるとともに、仮に界面から電荷(電子)が発生したとしても、受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層23を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷が、暗電流となって受光部12に検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。さらに、受光部12の受光面12sに界面準位を下げる膜となる絶縁膜27が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部12中に流れ込むことが抑制される。

20

【0160】

また、図示したように、絶縁膜27によって、上記負電圧を印加する膜28の上記周辺回路部14表面からの距離が上記受光部12表面からの距離よりも長くなるように形成されていることから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加された際に発生する電界の影響が周辺回路部14に及ぶのが低減されるので、周辺回路部14での回路誤動作をなくすことができる。

30

【0161】

次に、本発明の固体撮像装置(第2固体撮像装置)の一実施の形態(第2実施例)を、図30の要部構成断面図によって説明する。なお、図30では、受光部の一部および周辺回路部を遮光する遮光膜、受光部に入射する光を分光するカラーフィルター層、受光部に入射光を集光する集光レンズ等の図示はしていない。

【0162】

図30に示すように、固体撮像装置7は、前記固体撮像装置6において、上記周辺回路部14上、実質的には絶縁膜27と上記負電圧を印加する膜28との間に、負電圧を印加する膜を受光面表面から離すための膜25を形成する。前記膜25は負電圧の影響を打ち消すために、正の固定電荷を有することが望ましい。正の固定電荷を有する上記膜25は、上記周辺回路部14上と上記負電圧を印加する膜28との間に形成されていればよく、上記絶縁膜27上であっても絶縁膜27の下であってもよい。また、図面では、絶縁膜27は均一な厚さの膜で形成されている場合を示したが、前記固体撮像装置6のように、周辺回路部14上の方が受光部12上よりも厚さが厚い絶縁膜であってもよい。

40

【0163】

上記正の固定電荷を有する膜25には、一例として、窒化シリコン膜がある。

【0164】

このように、上記周辺回路部14と上記負電圧を印加する膜28の間に正の固定電荷を有する膜25が形成されていることから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加された

50

際に発生する負の電界は、正の固定電荷を有する膜 2 5 中の正の固定電荷によって低減されるため、この負の電界による影響が周辺回路部 1 4 に及ぼされなくなる。よって、負の電界による周辺回路部 1 4 の誤動作が防止できるようになるので、周辺回路部 1 4 の信頼性が高められる。上記のように、上記周辺回路部 1 4 上と上記負電圧を印加する膜 2 8 との間に正の固定電荷を有する膜 2 5 が形成される構成は、前記固体撮像装置 6 にも適用することができる、固体撮像装置 7 と同様な効果を得ることができる。

【 0 1 6 5 】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法（第 2 製造方法）の一実施の形態（第 1 実施例）を、図 3 1 ~ 図 3 3 の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図 3 1 ~ 図 3 3 では、一例として、前記固体撮像装置 4 の製造工程を示す。

10

【 0 1 6 6 】

図 3 1 (1) に示すように、半導体基板（もしくは半導体層）1 1 に、入射光を光電変換する受光部 1 2、この受光部 1 2 を分離する画素分離領域 1 3、受光部 1 2 に対して画素分離領域 1 3 を介して周辺回路（例えば回路 1 4 C）が形成された周辺回路部 1 4 等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。次いで、上記入射光に対して透過性を有する絶縁膜 2 9 を形成する。この絶縁膜 2 9 は、例えば酸化シリコン膜で形成される。

【 0 1 6 7 】

次に、図 3 1 (2) に示すように、レジスト塗布、リソグラフィー技術によって、上記周辺回路部 1 4 上方の上記絶縁膜 2 9 上にレジストマスク 5 3 を形成する。

20

【 0 1 6 8 】

次に、図 3 2 (3) に示すように、上記レジストマスク 5 3〔前記図 3 1 (2) 参照〕を用いたエッチングによって、上記絶縁膜 2 9 を加工して、上記周辺回路部 1 4 上に絶縁膜 2 9 を残す。その後、上記レジストマスク 5 3 を除去する。

【 0 1 6 9 】

次に、図 3 2 (4) に示すように、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 上、実際には上記半導体基板 1 1 上に、上記絶縁膜 2 6 を被覆する界面準位を下げる膜 2 1 を形成する。この界面準位を下げる膜 2 1 は、例えば、酸化シリコン（ SiO_2 ）膜で形成される。これによって、絶縁膜 2 7 が上記絶縁膜 2 9 と上記界面準位を下げる膜 2 1 とによって形成される。

30

【 0 1 7 0 】

次に、図 3 3 (5) に示すように、上記界面準位を下げる膜 2 1 上に負電圧を印加する膜 2 8 を形成する。この負電圧を印加する膜 2 8 に負電圧が印加されることによって、上記受光部 1 2 の受光面側にホール蓄積層 2 3 が形成される。したがって、上記界面準位を下げる膜 2 1 は、少なくとも受光部 1 2 上では、上記負電圧を印加する膜 2 8 に印加された負電圧によって、上記受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側にホール蓄積層 2 3 が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1 原子層以上、1 0 0 n m 以下とする。

【 0 1 7 1 】

上記負電圧を印加する膜 2 8 は、例えば、入射光に対して透明な導電性を有する膜で形成され、例えば、可視光に対して透明な導電性膜で形成されている。このような膜としては、インジウムスズ酸化膜、インジウム亜鉛酸化膜、またはインジウム酸化膜、スズ酸化膜、ガリウム亜鉛酸化膜等を用いることができる。

40

【 0 1 7 2 】

上記固体撮像装置 6 における負電圧を印加する膜 2 8 上には、受光部 1 2 の一部と周辺回路部 1 4 を遮光する遮光膜、少なくとも受光部 1 2 に入射される入射光を分光するカラーフィルター層、受光部 1 2 に入射光を集光する集光レンズ等が形成される。その製造方法は、一例として、前記固体撮像装置の製造方法（第 1 製造方法）の各実施例で説明したいずれかの方法を適用することもできる。

【 0 1 7 3 】

50

上記固体撮像装置6の製造方法(第2製造方法)の第1実施例では、受光部12の受光面12sに形成した絶縁膜27上に負電圧を印加する膜28を形成することから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加されることで発生した電界により、受光部12の受光面12s側の界面にホール蓄積(ホールアキュムレーション)層が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷(電子)が抑制できるとともに、仮に界面から電荷(電子)が発生したとしても、受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層23を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷が、暗電流となって受光部12に検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。さらに、受光部12の受光面12sに界面準位を下げる膜21が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部12中に流れ込むことが抑制される。

【0174】

また、図示したように、絶縁膜27によって、上記負電圧を印加する膜28の上記周辺回路部14表面からの距離が上記受光部12表面からの距離よりも長くなるように、受光部12上の絶縁膜27の膜厚よりも周辺回路部14上の絶縁膜27の膜厚のほうが厚くなるように形成されている。このことから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加された際に発生する電界の影響が周辺回路部14に及ぶのが低減される。すなわち、電界強度が低減されて、周辺回路部14表面でホールが蓄積されるのが抑制されるので、周辺回路部14での回路誤動作をなくすことができる。

【0175】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法(第2製造方法)の一実施の形態(第2実施例)を、図34~図35の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図34~図35では、一例として、前記固体撮像装置4の製造工程を示す。

【0176】

図34(1)に示すように、半導体基板(もしくは半導体層)11に、入射光を光電変換する受光部12、この受光部12を分離する画素分離領域13、受光部12に対して画素分離領域13を介して周辺回路(例えば回路14C)が形成された周辺回路部14等を形成する。この製造方法は、既存の製造方法を用いる。次いで、上記入射光に対して透過性を有する絶縁膜27を形成する。この絶縁膜27は、例えば酸化シリコン膜で形成される。さらに、上記絶縁膜27上に正の固定電荷を有する膜25を形成する。この正の固定電荷を有する膜25は、例えば窒化シリコン膜で形成される。

【0177】

次に、図34(2)に示すように、レジスト塗布、リソグラフィ技術によって、上記周辺回路部14上方の上記正の固定電荷を有する膜25上にレジストマスク54を形成する。

【0178】

次に、図35(3)に示すように、上記レジストマスク54〔前記図34(2)参照〕を用いたエッチングによって、上記正の固定電荷を有する膜25を加工して、上記周辺回路部14上に正の固定電荷を有する膜25を残す。その後、上記レジストマスク54を除去する。

【0179】

次に、図35(4)に示すように、上記絶縁膜27および上記正の固定電荷を有する膜25上に負電圧を印加する膜28を形成する。この負電圧を印加する膜28に負電圧が印加されることによって、上記受光部12の受光面側にホール蓄積層23が形成される。そのとき、上記絶縁膜27を、界面準位を下げる膜として機能させることができる。そのためには、上記絶縁膜27は、少なくとも受光部12上では、上記負電圧を印加する膜28に印加された負電圧によって、上記受光部12の受光面12s側にホール蓄積層23が形成されるような膜厚に形成される必要がある。その膜厚は、例えば、1原子層以上、100nm以下とする。

【0180】

上記負電圧を印加する膜28は、例えば、入射光に対して透明な導電性を有する膜で形成され、例えば、可視光に対して透明な導電性膜で形成されている。このような膜としては、インジウムスズ酸化膜、インジウム亜鉛酸化膜、またはインジウム酸化膜、スズ酸化膜、ガリウム亜鉛酸化膜等を用いることができる。

【0181】

上記固体撮像装置7における負電圧を印加する膜28上には、図示はしないが、受光部12の一部と周辺回路部14を遮光する遮光膜、少なくとも受光部12に入射される入射光を分光するカラーフィルター層、受光部12に入射光を集光する集光レンズ等が形成される。その製造方法は、一例として、前記固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の各実施例で説明したいずれかの方法を適用することもできる。

10

【0182】

上記固体撮像装置7の製造方法(第2製造方法)の第2実施例では、受光部12の受光面12sに形成した絶縁膜27上に負電圧を印加する膜28を形成することから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加されることで発生した電界により、受光部12の受光面12s側の界面にホール蓄積(ホールアキュムレーション)層が十分に形成される。したがって、界面から発生する電荷(電子)が抑制できるとともに、仮に界面から電荷(電子)が発生したとしても、受光部でポテンシャルの井戸になっている電荷貯蓄部分に流入することなく、ホールが多数存在するホール蓄積層23を流動し、消滅させることができる。よって、この界面起因の電荷が、暗電流となって受光部12に検知されるのを防ぐことができ、界面準位起因による暗電流が抑制される。さらに、受光部12の受光面12sに界面準位を下げる膜21が形成されていることから、界面準位に起因する電子の発生がさらに抑制されるので、界面準位に起因する電子が暗電流として受光部12中に流れ込むことが抑制される。

20

【0183】

また、上記周辺回路部14と上記負電圧を印加する膜28の間に正の固定電荷を有する膜25を形成することから、負電圧を印加する膜28に負電圧が印加された際に発生する負の電界は、正の固定電荷を有する膜25中の正の固定電荷によって低減されるため、この負の電界による影響が周辺回路部14に及ぼされなくなる。よって、負の電界による周辺回路部14の誤動作が防止できる。上記のように、上記周辺回路部14上と上記負電圧を印加する膜28との間に正の固定電荷を有する膜25が形成される構成は、前記固体撮像装置6にも適用することができ、固体撮像装置7と同様な効果を得ることができる。

30

【0184】

次に、本発明の固体撮像装置(第3固体撮像装置)の一実施の形態(実施例)を、図36の要部構成断面図によって説明する。なお、図36では、受光部を主に示し、周辺回路部、配線層、受光部の一部および周辺回路部を遮光する遮光膜、受光部に入射する光を分光するカラーフィルター層、受光部に入射光を集光する集光レンズ等の図示はしていない。

【0185】

図36に示すように、固体撮像装置8は、半導体基板(もしくは半導体層)11に、入射光を光電変換する受光部12を有する。この受光部12の受光面12s側には、絶縁膜31が形成され、この絶縁膜31は、例えば、酸化シリコン(SiO_2)膜で形成されている。上記絶縁膜31上には、光電変換する受光部12の受光面12s側の界面よりも仕事関数の値が大きい膜(以下、ホール蓄積補助膜という。)32が形成されており、この仕事関数の違いによりホール蓄積層23が形成される。このホール蓄積補助膜32は、電氣的に他の素子、配線と接続されている必要がないので、絶縁膜であっても、金属膜のような導電性を有する膜であってもよい。

40

【0186】

また、上記受光部12が形成される半導体基板11の光入射側とは反対側には、例えば複数層の配線51と絶縁膜52とからなる配線層53が形成されている。さらにその配線

50

層 5 3 は、支持基板 5 4 に支持されている。

【 0 1 8 7 】

例えば、ホール蓄積層 2 3 はシリコン (S i) で形成されていることから、その仕事関数の値は、およそ 5.1 eV である。したがって、上記ホール蓄積補助膜 3 2 は、仕事関数の値が 5.1 よりも大きい値の膜であればよい。

【 0 1 8 8 】

例えば、金属膜を用いる場合、理科年表によれば、イリジウム (1 1 0) 膜の仕事関数の値は 5.42 、イリジウム (1 1 1) 膜の仕事関数の値は 5.76 、ニッケル膜の仕事関数の値は 5.15 、パラジウム膜の仕事関数の値は 5.55 、オスmium膜の仕事関数の値は 5.93 、金 (1 0 0) 膜の仕事関数の値は 5.47 、金 (1 1 0) 膜の仕事関数の値は 5.37 、白金膜の仕事関数の値は 5.64 である。上記ホール蓄積補助膜 3 2 には、これらの膜を用いることができる。また、上記以外の膜であっても、受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側の界面よりも仕事関数地が大きい金属膜であれば、ホール蓄積補助膜 3 2 に用いることができる。また、透明電極として使用されている I T O (In_2O_3) の仕事関数値は 4.8 eV とされているが、酸化物半導体の仕事関数は、成膜方法や不純物導入で制御することが可能である。

10

【 0 1 8 9 】

上記ホール蓄積補助膜 3 2 は、光入射側に形成されることから、入射光を透過する膜厚に形成されることが重要であり、その入射光の透過率は、できうる限り高い透過率を有することが好ましく、例えば、 95% 以上の透過率が確保されることが好ましい。

20

【 0 1 9 0 】

また、ホール蓄積補助膜 3 2 は、受光部 1 2 表面との仕事関数差を利用できればよく、低抵抗値に制限はないため、例えば導電膜を用いた場合であったも膜厚を厚く形成する必要はない。例えば、入射光強度を I_0 、吸光係数 (ただし、 $\alpha = (4\pi k) / \lambda$ 、 k はボルツマン定数、 λ は入射光の波長) とすると、深さ z 位置での光強度は、 $I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot z)$ で表される。よって、 $I(z) / I_0 = 0.8$ なる厚さを求めると、例えばイリジウム膜は 1.9 nm 。金膜は 4.8 nm 、白金膜は 3.4 nm となり、膜種によって異なるが、好ましくは 2 nm 以下であればよいことがわかる。

【 0 1 9 1 】

また、上記ホール蓄積補助膜 3 2 は有機膜であってもよい、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン (polysthylenedioxytyiophene) を用いることもできる。前述したように、上記ホール蓄積補助膜 3 2 は、受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側界面の仕事関数値よりも高い仕事関数値を有するものであれば、導電膜であっても、絶縁膜であっても、半導体膜であってもよいのである。

30

【 0 1 9 2 】

上記固体撮像装置 8 では、受光部 1 2 上に形成された絶縁膜 3 1 上に受光部 1 2 の受光面 1 2 s 側界面 2 3 よりも仕事関数の値が大きい膜 (ホール蓄積補助膜) 3 2 を有することから、それによってホール蓄積層 2 3 のホールの蓄積効率が高められ、受光部 1 2 の受光側界面に形成されているホール蓄積層 2 3 は十分なホールを蓄積することが可能なものとなる。それによって、暗電流が低減される。

40

【 0 1 9 3 】

次に、ホール蓄積補助膜 3 2 を用いる固体撮像装置の構成の一例を、図 3 7 によって説明する。図 3 7 では、C M O S イメージセンサを示した。

【 0 1 9 4 】

図 3 7 に示すように、半導体基板 1 1 には、入射光を電気信号に変換する受光部 (例えばフォトダイオード) 1 2、転送トランジスタ、増幅トランジスタ、リセットトランジスタ等のトランジスタ群 5 5 (図面ではその一部を図示) 等を有する複数の画素部 6 1 が形成されている。上記半導体基板 1 1 には、例えばシリコン基板を用いる。さらに、各受光部 1 2 から読み出した信号電荷を処理する信号処理部 (図示せず) が形成されている。

【 0 1 9 5 】

50

上記画素部 6 1 の周囲の一部、例えば行方向もしくは列方向の画素部 6 1 間には、素子分離領域 1 3 が形成されている。

【 0 1 9 6 】

また、上記受光部 1 2 が形成された半導体基板 1 1 の表面側（図面では半導体基板 1 1 の下側）には配線層 5 3 が形成されている。この配線層 5 3 は、配線 5 1 とこの配線 5 1 を被覆する絶縁膜 5 2 からなる。上記配線層 5 3 には、支持基板 5 4 が形成されている。この支持基板 5 4 は、例えばシリコン基板からなる。

【 0 1 9 7 】

さらに、上記固体撮像装置 1 には、半導体基板 1 1 裏面側に上記ホール蓄積層 2 3 が形成され、その上面に絶縁膜 3 1 を介して前記説明したホール蓄積補助膜 3 2 が形成されている。さらに絶縁膜（図示せず）を介して有機カラーフィルター層 4 4 が形成されている。この有機カラーフィルター層 4 4 は、上記受光部 1 2 に対応させて形成され、例えば、青（Blue）と赤（Red）と緑（Green）の有機カラーフィルターを例えば市松模様に配置したものからなる。また、各有機カラーフィルター層 4 4 上には、各受光部 1 2 に入射光を集光させる集光レンズ 4 5 が形成されている。

10

【 0 1 9 8 】

次に、本発明の固体撮像装置の製造方法（第 3 製造方法）の一実施の形態（第 1 実施例）を、図 3 8 のフローチャート、図 3 9 の製造工程断面図、および図 4 0 の要部を示した製造工程断面図によって説明する。図 3 8 ~ 図 4 0 では、一例として、前記固体撮像装置 8 の製造工程を示す。

20

【 0 1 9 9 】

図 3 8（1）および図 3 9（1）に示すように、まず、シリコン基板 8 2 上に絶縁層（例えば、酸化シリコン層）8 3 を介してシリコン層 8 4 が形成された S O I 基板 8 1 を用意し、シリコン層 8 4 にアライメントのための裏面マーク 8 5 を形成する。

【 0 2 0 0 】

次に、図 3 8（2）および図 3 9（2）に示すように、S O I 基板 8 1 のシリコン層 8 4 に、素子分離領域（図示せず）の形成、ホール蓄積層 2 3 の形成、受光部 1 2 の形成、トランジスタ群 5 5 の形成、配線層 5 3 の形成等を行う。このうちホール蓄積層 2 3 は、後の基板薄膜化後の工程で形成してもよい。

【 0 2 0 1 】

次に、図 3 8（3）および図 3 9（3）に示すように、配線層 5 3 と支持基板 5 4 を張り合わせる。

30

【 0 2 0 2 】

次に、図 3 8（4）および図 3 9（4）に示すように、S O I 基板 8 1 の薄膜化を実施する。ここでは、シリコン基板 8 2 を、例えば研削、研磨により除去する。

【 0 2 0 3 】

図示はしないが、上記ホール蓄積層 2 3 は、S O I 基板 8 1 の絶縁膜 8 2 を除去した後、キャップ膜（図示せず）を形成し、不純物導入および活性化処理により形成してもよい。一例として、キャップ膜としてプラズマ - T E O S 酸化シリコン膜を 3 0 n m の厚さに形成し、不純物導入はホウ素のイオン注入で行う。このイオン注入条件は、例えば打ち込みエネルギーを 2 0 k e V、ドーズ量を $1 \times 1 0^{13} / \text{cm}^2$ に設定する。また、活性化は、配線層 5 3 と支持基板 5 4 との貼り合わせを破壊しないような 4 0 0 以下のアニールで行うことが好ましい。そして、上記キャップ層を、例えば希フッ酸処理で除去する。このとき、S O I 基板 8 1 の絶縁膜 8 3 を除去してもよい。

40

【 0 2 0 4 】

このようにして、図 4 0（1）に示すように、受光部 1 2 上に受光部の受光面側界面 2 3 が形成される。

【 0 2 0 5 】

次に、図 4 0（2）に示すように、ホール蓄積層 2 3 上（光入射側）に絶縁膜 3 1 を形成する。一例として、プラズマ - T E O S 酸化シリコン膜を 3 0 n m の厚さに形成する。

50

【0206】

次に、図40(3)に示すように、上記絶縁膜31(光入射側)に受光部12の受光面12s側界面(仕事関数値が約5.1eV)よりも大きい仕事関数値を有する膜、ホール蓄積補助膜32を形成する。一例として、金属薄膜である仕事関数5.6eVの白金(Pt)膜をスパッタリングで3nmの厚さに成膜する。他の金属薄膜としては、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、オスミウム(Os)、金(Au)などが候補となる。合金でももちろん可能である。

【0207】

また、上記ホール蓄積補助膜32の材料は、この例では受光部の受光面側界面の仕事関数が約5.1eVであるため、ITO(In_2O_3)でも可能である。ITOはその成膜プロセスで4.5eV~5.6eVの仕事関数を持つことが可能である。また、他の酸化物半導体として RuO_2 、 SnO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 ZnO 、 ReO_2 、 MoO_2 やアクセプタ不純物を導入した半導体や有機材料であるポリエチレンジオキシチオフェン(polystyrenedioxytyiophene: PEDOT)なども5.1eVよりも大きな仕事関数値を持たせることができるので、ホール蓄積補助膜32の材料となり得る。また、成膜手法としては、400以下の成膜手法としてALD、CVD、気相ドーピング等が挙げられる。

【0208】

次に、図38(5)および図39(5)に示すように、バリアメタル91を介して裏面電極92を形成する。

【0209】

次に、図38(6)および図39(6)に示すように、受光部12上方に、カラーフィルター層44を形成した後、集光レンズ45を形成する。このようにして、固体撮像装置8が形成される。

【0210】

上記固体撮像装置の製造方法(第3製造方法)では、受光部12上に形成された絶縁膜31上に受光部12の受光面12s側界面よりも仕事関数の値が大きい膜、ホール蓄積補助膜32を形成することから、ホール蓄積層23のホールの蓄積効率が高められ、受光部12の受光面12s側界面に形成されているホール蓄積層23は十分なホールを蓄積することが可能なものとなる。それによって、暗電流が低減される。また、上記ホール蓄積補助膜32は、ホール蓄積層23の仕事関数値よりも高い仕事関数値を有するものであればよく、電流を通す必要がないため、導電膜であっても、絶縁膜であっても、半導体膜であってもよい。そのため、ホール蓄積補助膜32に高抵抗となる材料の選択も可能となる。また、ホール蓄積補助膜32には外部信号入力端子も不要であるという特徴を有する。

【0211】

上記各実施例の固体撮像装置1~8は、入射光量を電気信号に変換する受光部を有する複数の画素部と、各画素部が形成された半導体基板の一面側に配線層を備え、この配線層が形成されている面とは反対側より入射される光を上記各受光部で受光する構成の裏面照射型固体撮像装置に適用することができる。当然のことながら、受光面側に配線層が形成され、かつ受光部へ入射される入射光の光路を上記配線層の未形成領域として受光部に入射される入射光を遮らないようにした、表面照射型固体撮像装置にも適用することができる。

【0212】

次に、本発明の撮像装置に係る一実施の形態(実施例)を、図41のブロック図によって説明する。この撮像装置には、例えば、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話のカメラ等がある。

【0213】

図41に示すように、撮像装置500は、撮像部501に固体撮像装置(図示せず)を備えている。この撮像部501の集光側には像を結像させる結像光学系502が備えられ、また、撮像部501には、それを駆動する駆動回路、固体撮像装置で光電変換された信

10

20

30

40

50

号を画像に処理する信号処理回路等を有する信号処理部503が接続されている。また上記信号処理部によって処理された画像信号は画像記憶部(図示せず)によって記憶させることができる。このような撮像装置500において、上記固体撮像装置には、前記実施の形態で説明した固体撮像装置1ないし固体撮像装置8を用いることができる。

【0214】

本発明の撮像装置500では、本願発明の固体撮像装置1もしくは固体撮像装置2または前記図4に示した構成の反射膜を形成した集光レンズを有する固体撮像装置を用いることから、上記説明したのと同様に、色再現性や解像度を高めることができる固体撮像装置を用いているので、高品位な映像を記録できるという利点があるという利点がある。

【0215】

なお、本発明の撮像装置500は、上記構成に限定されることはなく、固体撮像装置を用いる撮像装置であれば如何なる構成のものにも適用することができる。

【0216】

上記固体撮像装置1ないし固体撮像装置8等はワンチップとして形成された形態であってもよいし、撮像部と、信号処理部または光学系とがまとめてパッケージングされた撮像機能を有するモジュール状の形態であってもよい。また、本発明は、固体撮像装置のみではなく、撮像装置にも適用可能である。この場合、撮像装置として、高画質化の効果が得られる。ここで、撮像装置は、例えば、カメラや撮像機能を有する携帯機器のことを示す。また「撮像」は、通常のカメラ撮影時における像の撮りこみだけではなく、広義の意味として、指紋検出なども含むものである。

【図面の簡単な説明】

【0217】

【図1】本発明の固体撮像装置(第1固体撮像装置)の一実施の形態(第1実施例)を示した要部構成断面図である。

【図2】本発明の固体撮像装置(第1固体撮像装置)の効果を説明するエネルギーバンド図である。

【図3】上記固体撮像装置(第1固体撮像装置)1の一変形例を示した要部構成断面図である。

【図4】上記固体撮像装置(第1固体撮像装置)1の一変形例を示した要部構成断面図である。

【図5】負の固定電荷を有する膜が周辺回路部上の近くにある場合の負の固定電荷の作用を説明する要部構成断面図である。

【図6】本発明の固体撮像装置(第1固体撮像装置)の一実施の形態(第2実施例)を示した要部構成断面図である。

【図7】本発明の固体撮像装置(第1固体撮像装置)の一実施の形態(第3実施例)を示した要部構成断面図である。

【図8】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第1実施例)を示した製造工程断面図である。

【図9】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第1実施例)を示した製造工程断面図である。

【図10】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第1実施例)を示した製造工程断面図である。

【図11】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第2実施例)を示した製造工程断面図である。

【図12】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第2実施例)を示した製造工程断面図である。

【図13】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第2実施例)を示した製造工程断面図である。

【図14】本発明の固体撮像装置の製造方法(第1製造方法)の一実施の形態(第3実施例)を示した製造工程断面図である。

10

20

30

40

50

【図15】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第3実施例）を示した製造工程断面図である。

【図16】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第3実施例）を示した製造工程断面図である。

【図17】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第4実施例）を示した製造工程断面図である。

【図18】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第4実施例）を示した製造工程断面図である。

【図19】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第4実施例）を示した製造工程断面図である。

【図20】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第5実施例）を示した製造工程断面図である。

【図21】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の一実施の形態（第5実施例）を示した製造工程断面図である。

【図22】酸化ハフニウム（ HfO_2 ）膜に負の固定電荷が存在することを示すフラットバンド電圧と酸化膜換算膜厚の関係図である。

【図23】酸化ハフニウム（ HfO_2 ）膜に負の固定電荷が存在することを示す界面準位密度の比較図である。

【図24】熱酸化膜を基準としたエレクトロン（電子）の形成とホール（正孔）の形成を説明するフラットバンド電圧と酸化膜換算膜厚の関係図である。

【図25】本発明の固体撮像装置の製造方法（第1製造方法）の第6実施例を示した製造工程断面図である。

【図26】第1製造方法の第6実施例で製造した負の固定電荷を有する膜を用いた固体撮像装置のC-V（容量 電圧）特性を示した図である。

【図27】第1製造方法の第6実施例で製造した負の固定電荷を有する膜を用いた固体撮像装置のC-V（容量 電圧）特性を示した図である。

【図28】第1製造方法の第6実施例で製造した負の固定電荷を有する膜を用いた固体撮像装置のC-V（容量 電圧）特性を示した図である。

【図29】本発明の固体撮像装置（第2固体撮像装置）の一実施の形態（第1実施例）を示した要部構成断面図である。

【図30】本発明の固体撮像装置（第2固体撮像装置）の一実施の形態（第2実施例）を示した要部構成断面図である。

【図31】本発明の固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）の一実施の形態（第1実施例）を示した製造工程断面図である。

【図32】本発明の固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）の一実施の形態（第1実施例）を示した製造工程断面図である。

【図33】本発明の固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）の一実施の形態（第1実施例）を示した製造工程断面図である。

【図34】本発明の固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）の一実施の形態（第2実施例）を示した製造工程断面図である。

【図35】本発明の固体撮像装置の製造方法（第2製造方法）の一実施の形態（第2実施例）を示した製造工程断面図である。

【図36】本発明の固体撮像装置（第3固体撮像装置）の一実施の形態（実施例）を示した要部構成断面図である。

【図37】ホール蓄積補助膜を用いる固体撮像装置の構成の一例を示した要部構成断面図である。

【図38】本発明の固体撮像装置の製造方法（第3製造方法）の一実施の形態（実施例）を示したフローチャートである。

【図39】本発明の固体撮像装置の製造方法（第3製造方法）の一実施の形態（実施例）を示した製造工程断面図である。

10

20

30

40

50

【図40】本発明の固体撮像装置の製造方法（第3製造方法）の一実施の形態（実施例）を示した要部の製造工程断面図である。

【図41】本発明の撮像装置の一実施の形態（実施例）を示したブロック図である。

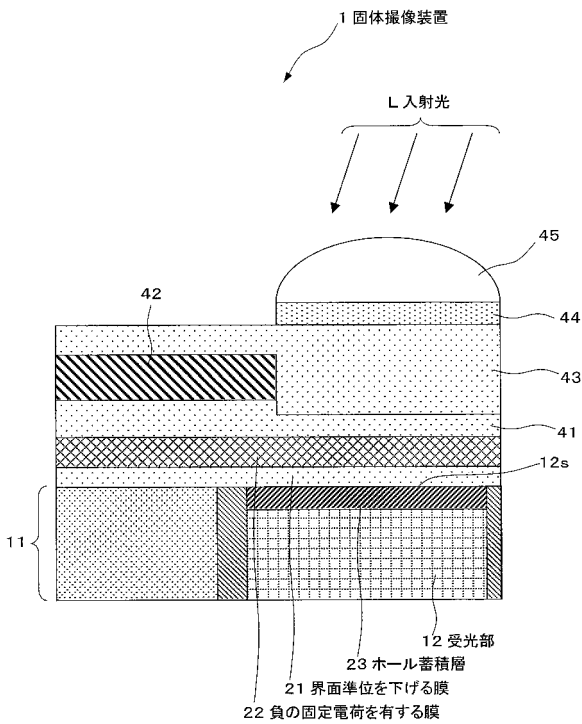
【図42】界面準位起因の暗電流の発生を抑制する手法を示した受光部の概略構成断面図である。

【符号の説明】

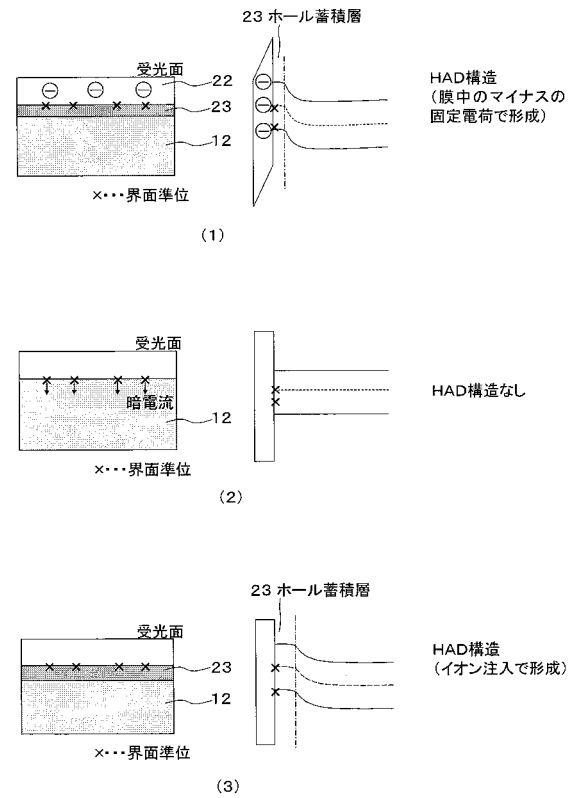
【0218】

1 ... 固体撮像装置、 12 ... 受光部、 21 ... 界面準位を下げる膜、 22 ... 負の固定電荷を有する膜、 23 ... ホール蓄積層

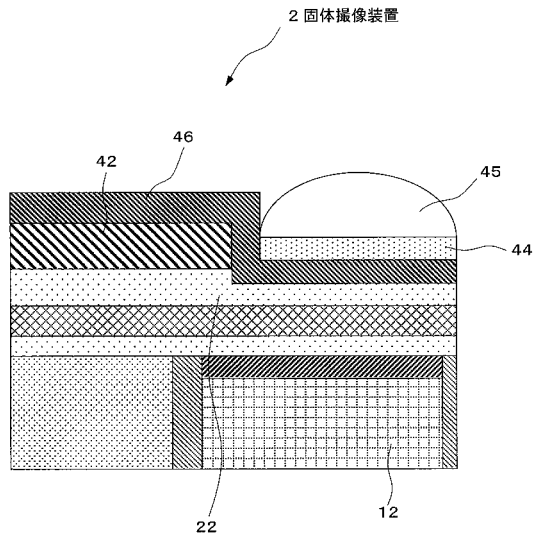
【図1】



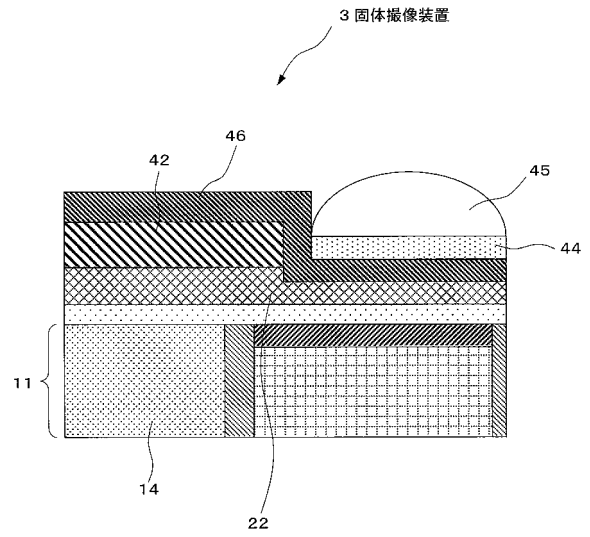
【図2】



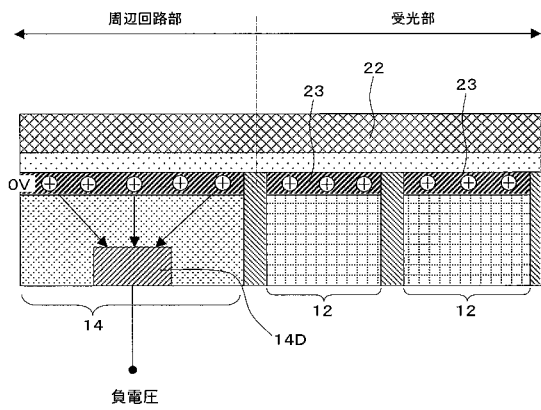
【 図 3 】



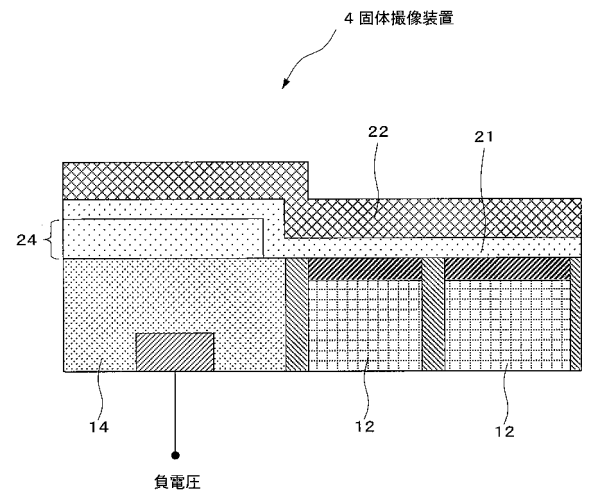
【 図 4 】



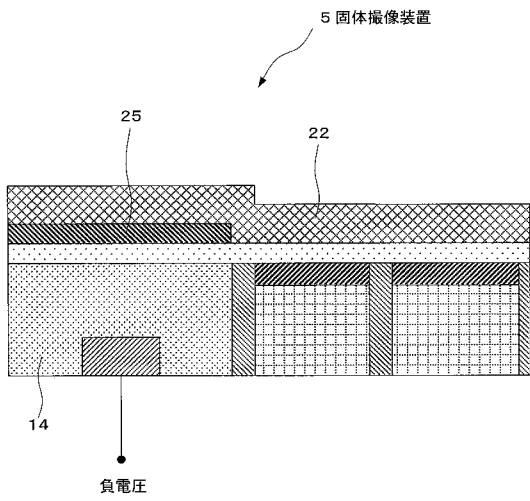
【 図 5 】



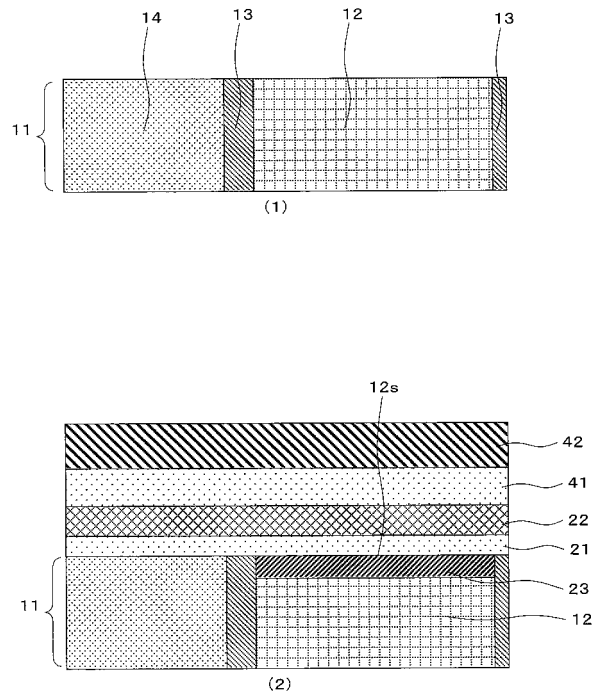
【 図 6 】



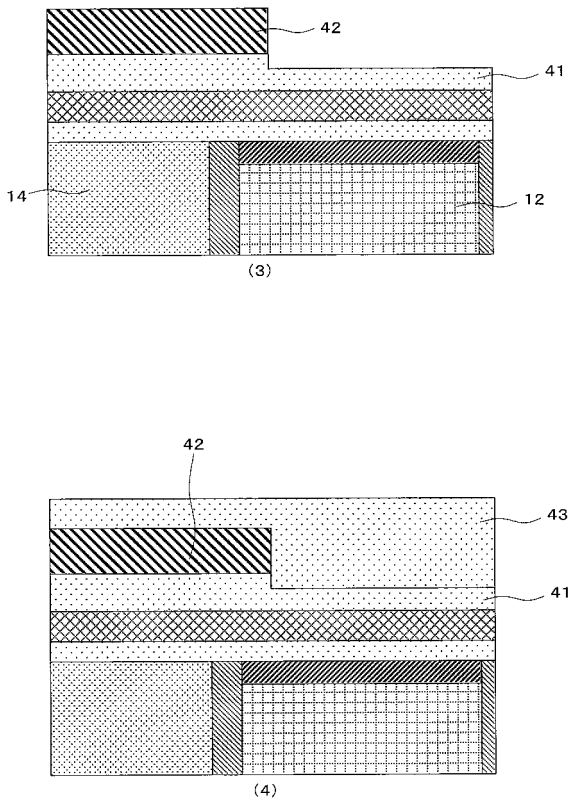
【 図 7 】



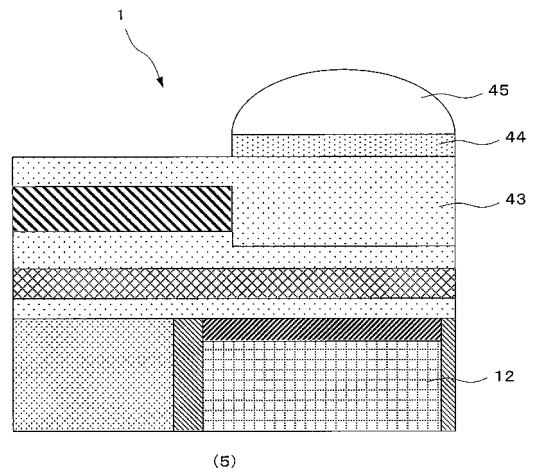
【 図 8 】



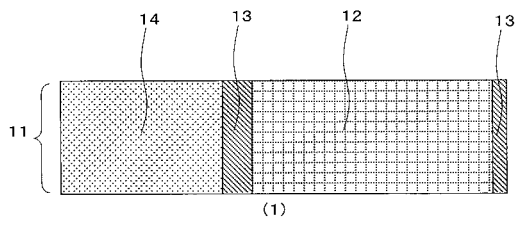
【 図 9 】



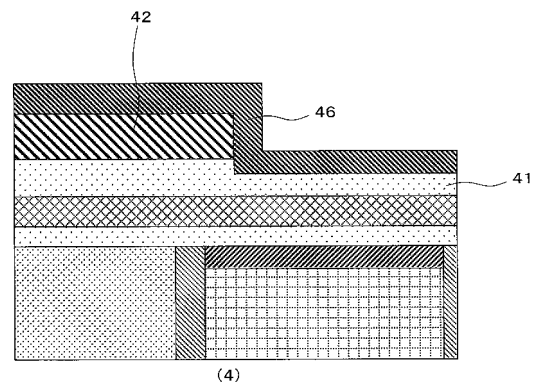
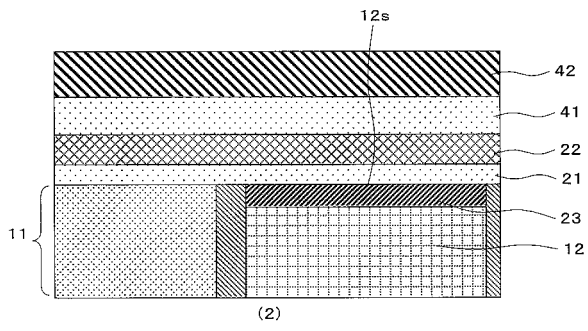
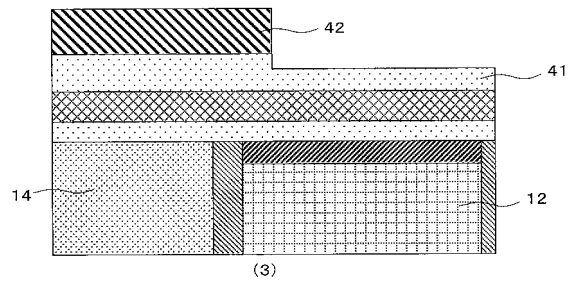
【 図 10 】



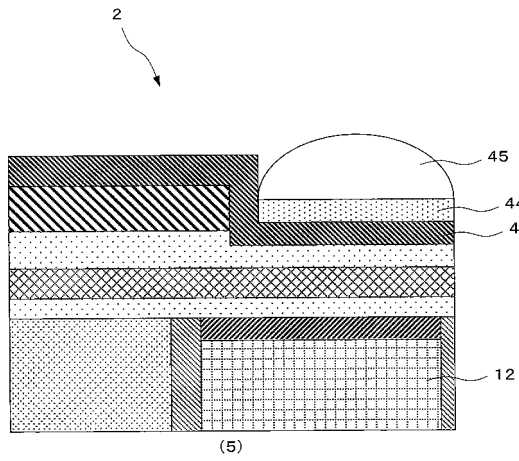
【図 1 1】



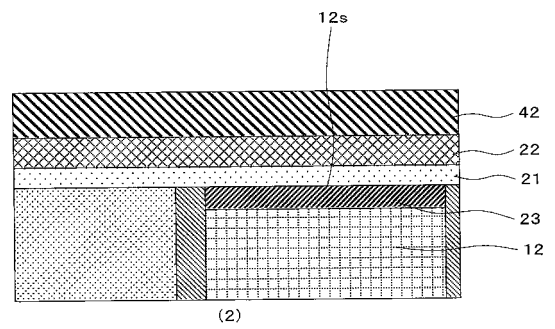
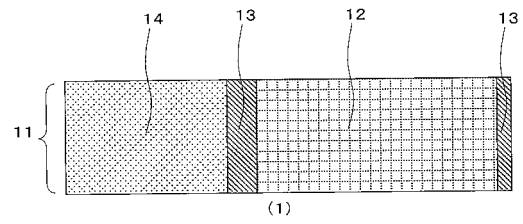
【図 1 2】



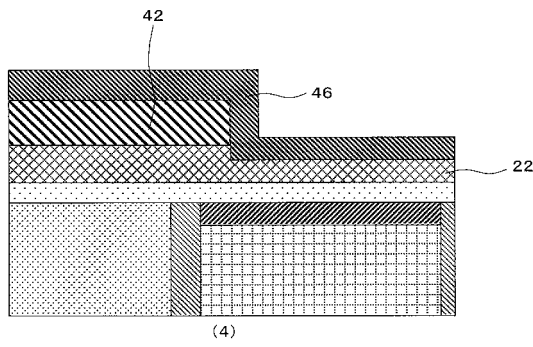
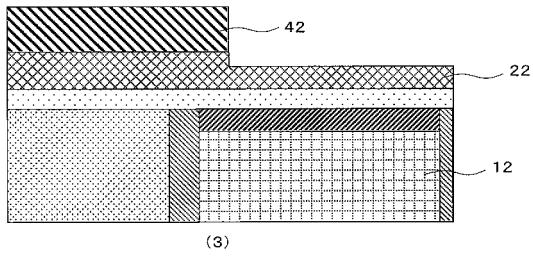
【図 1 3】



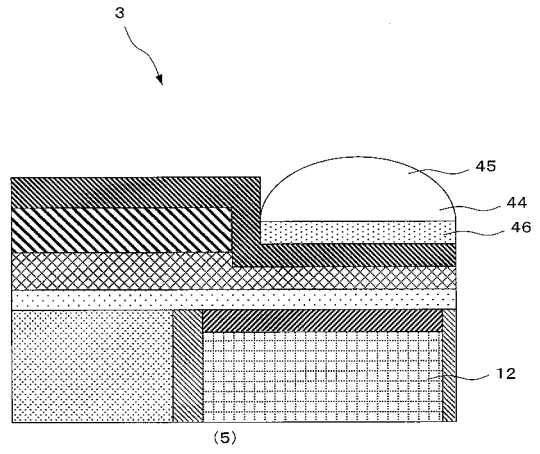
【図 1 4】



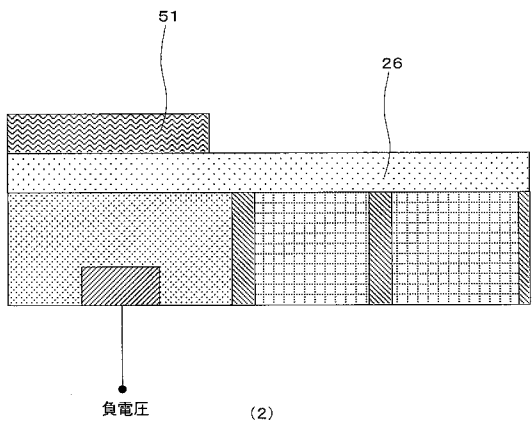
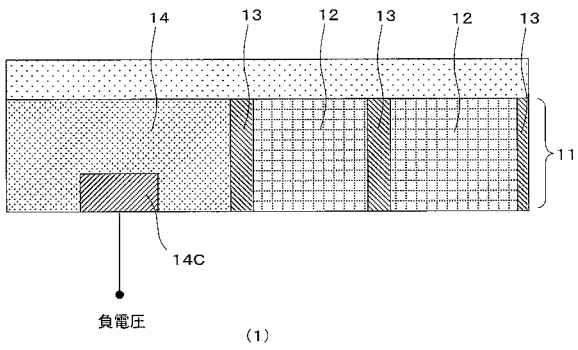
【図 15】



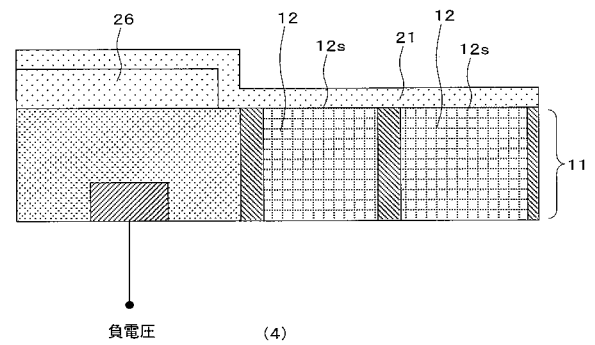
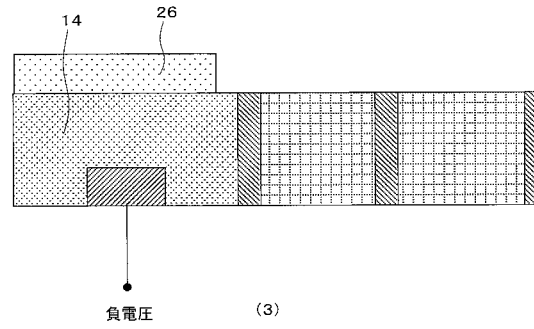
【図 16】



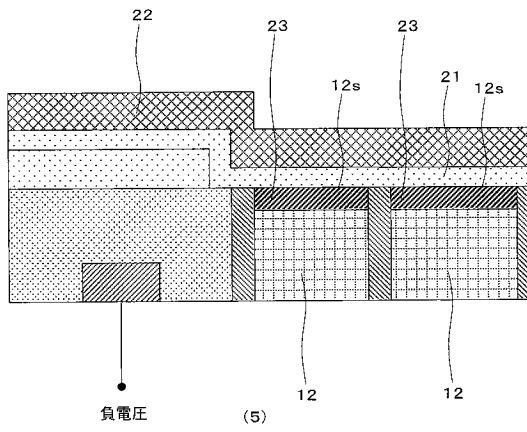
【図 17】



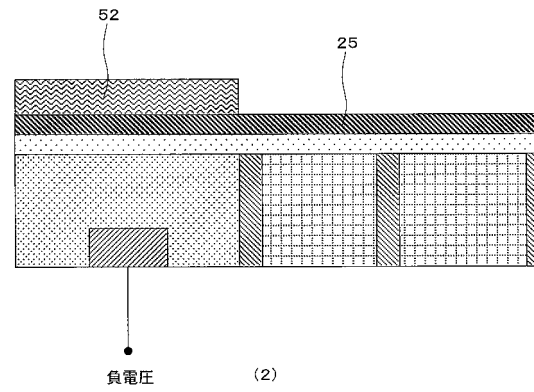
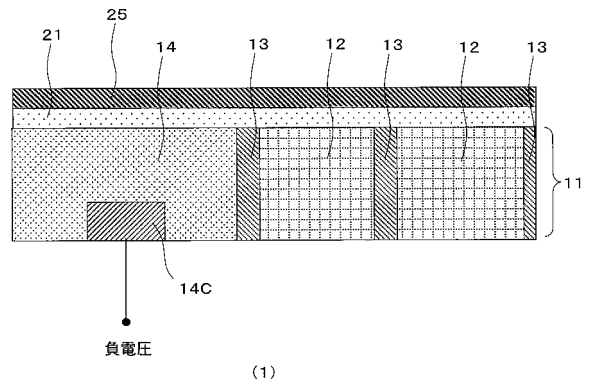
【図 18】



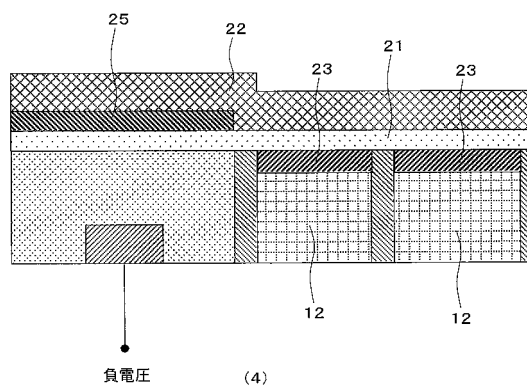
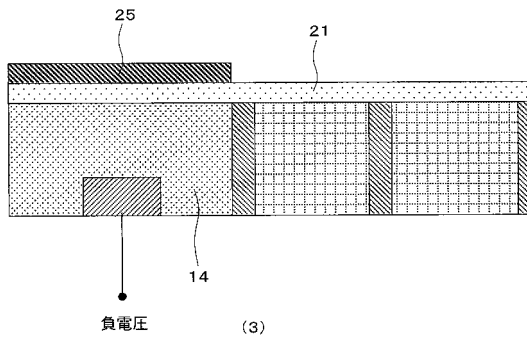
【図 19】



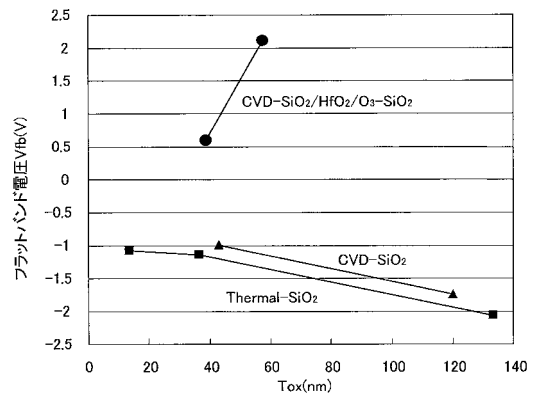
【図 20】



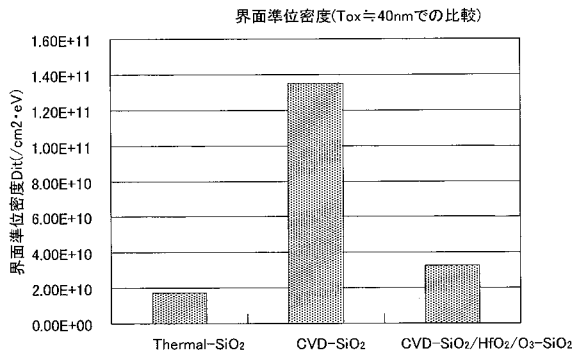
【図 21】



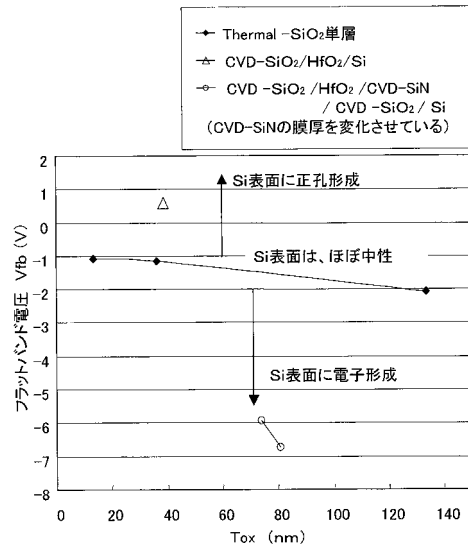
【図 22】



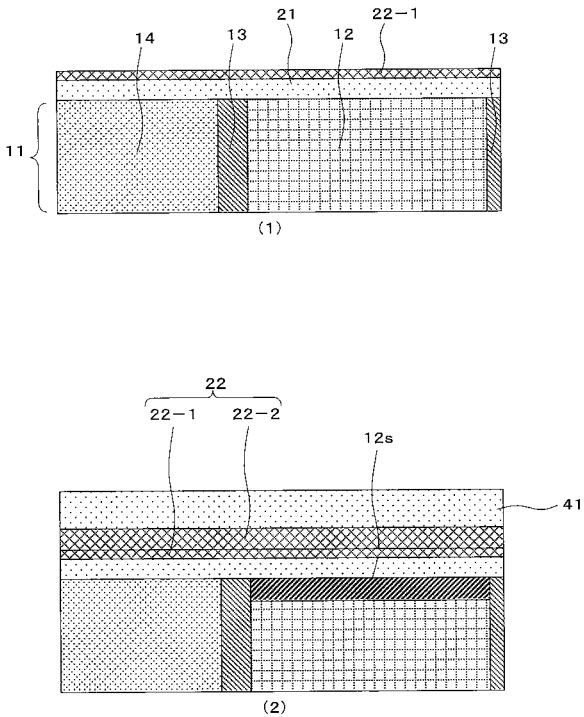
【 図 2 3 】



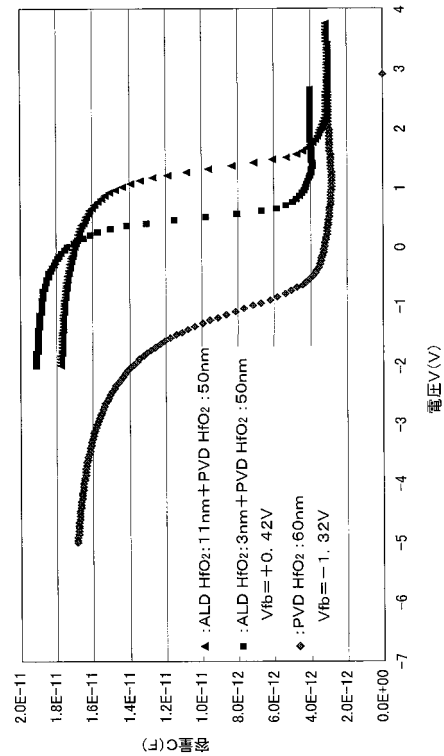
【 図 2 4 】



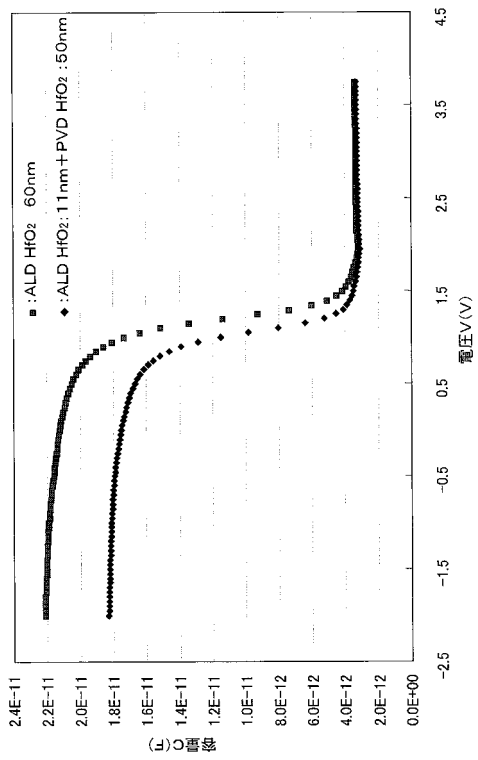
【 図 2 5 】



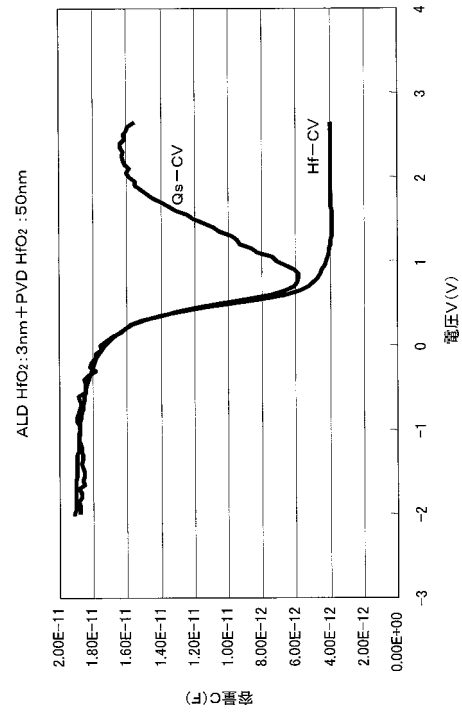
【 図 2 6 】



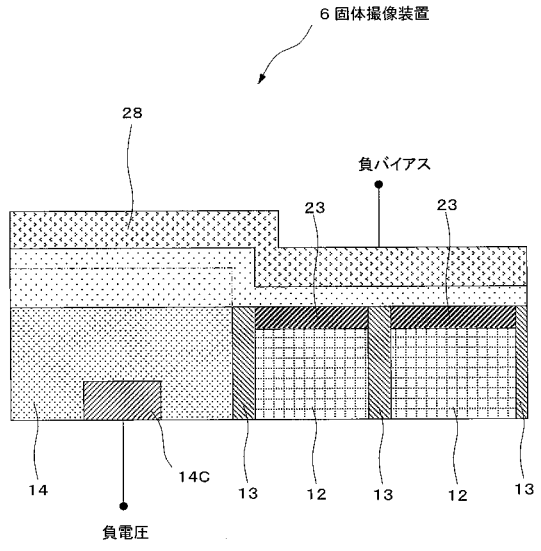
【 図 2 7 】



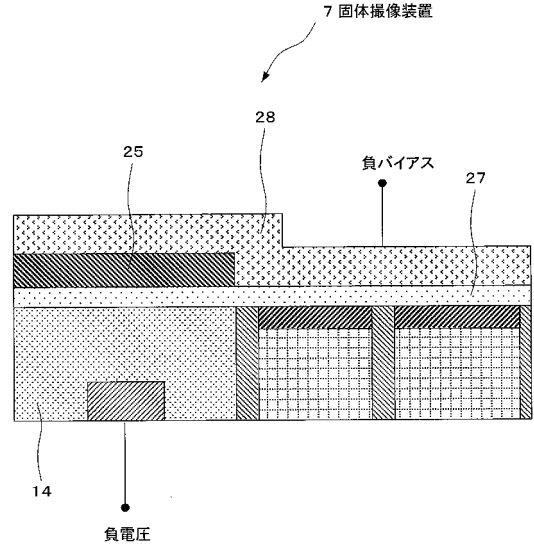
【 図 2 8 】



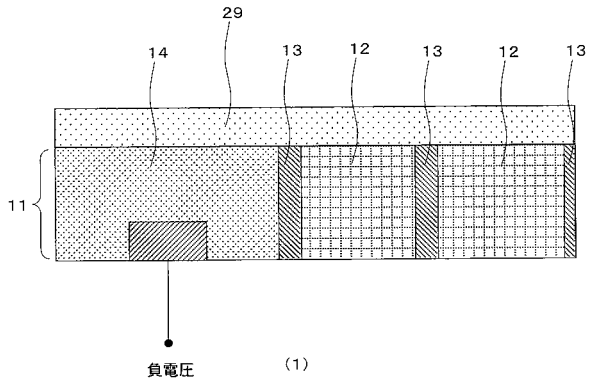
【 図 2 9 】



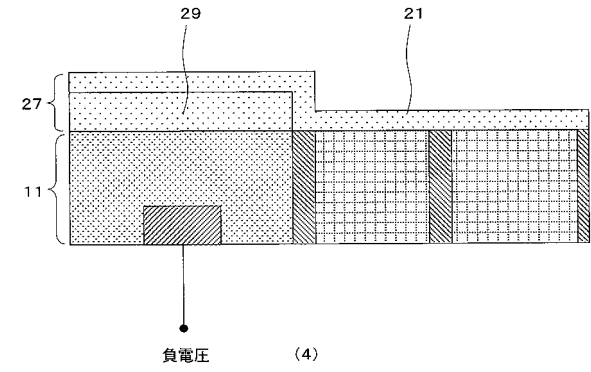
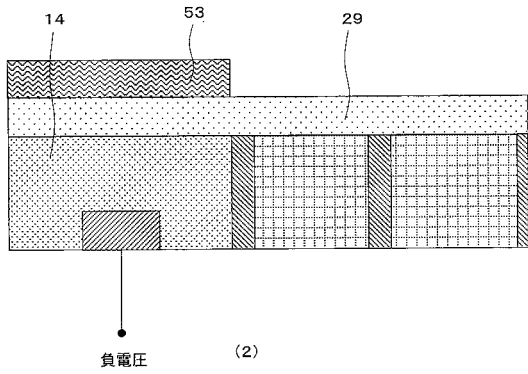
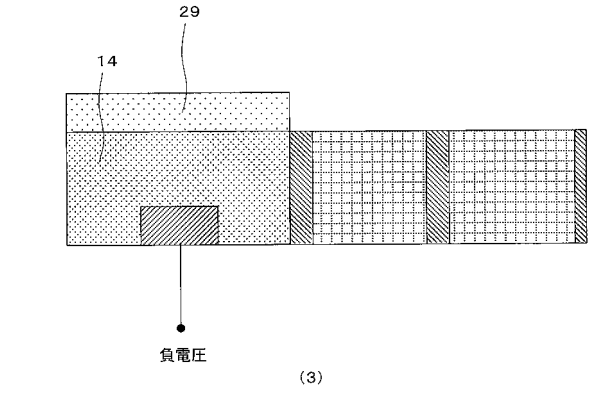
【 図 3 0 】



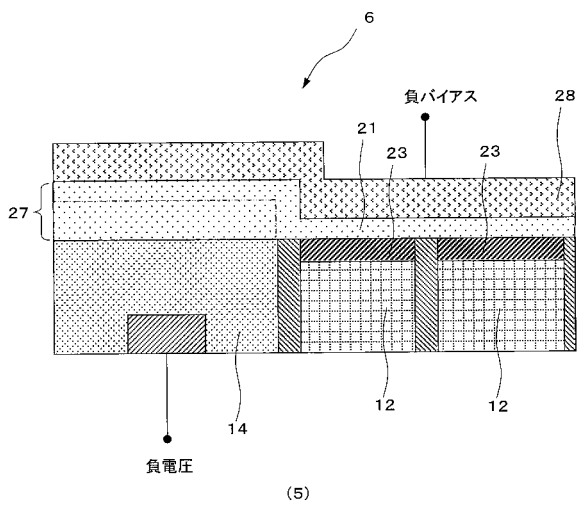
【図 3 1】



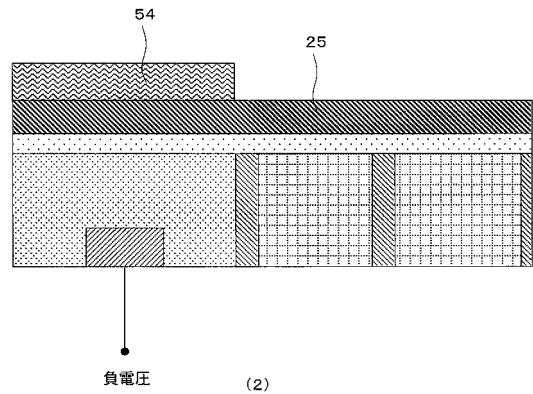
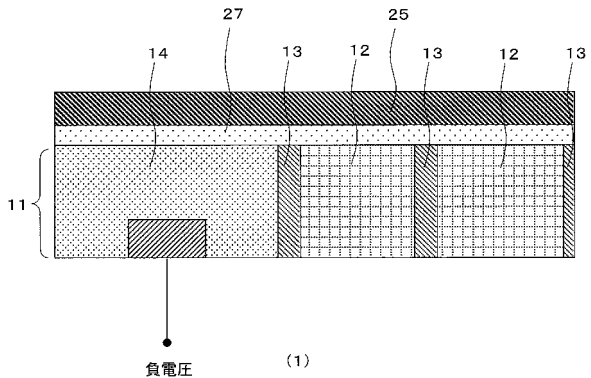
【図 3 2】



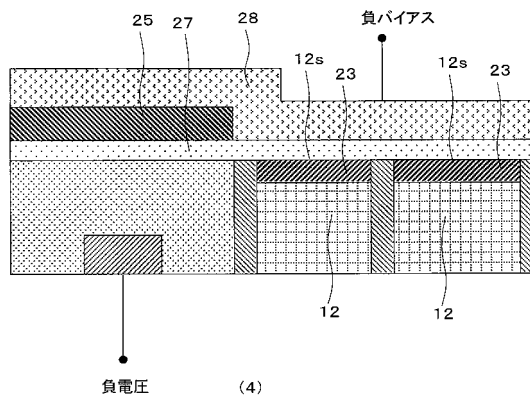
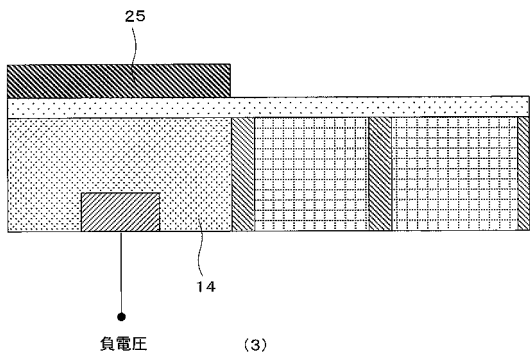
【図 3 3】



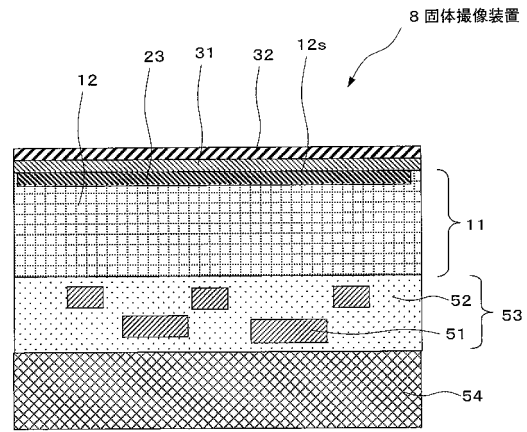
【図 3 4】



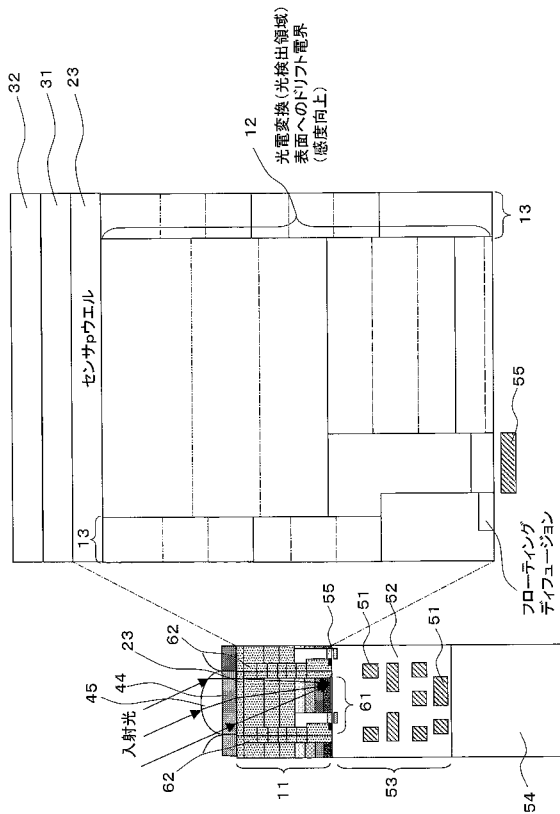
【図 3 5】



【図 3 6】

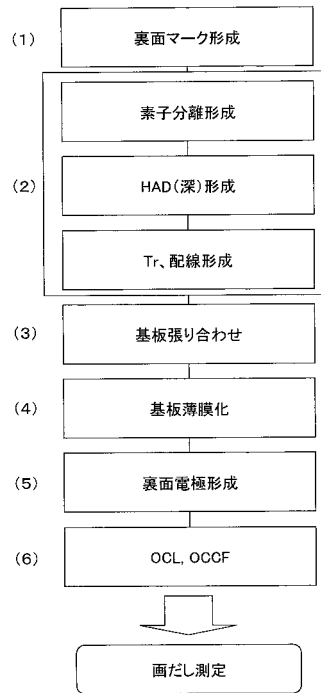


【図 3 7】

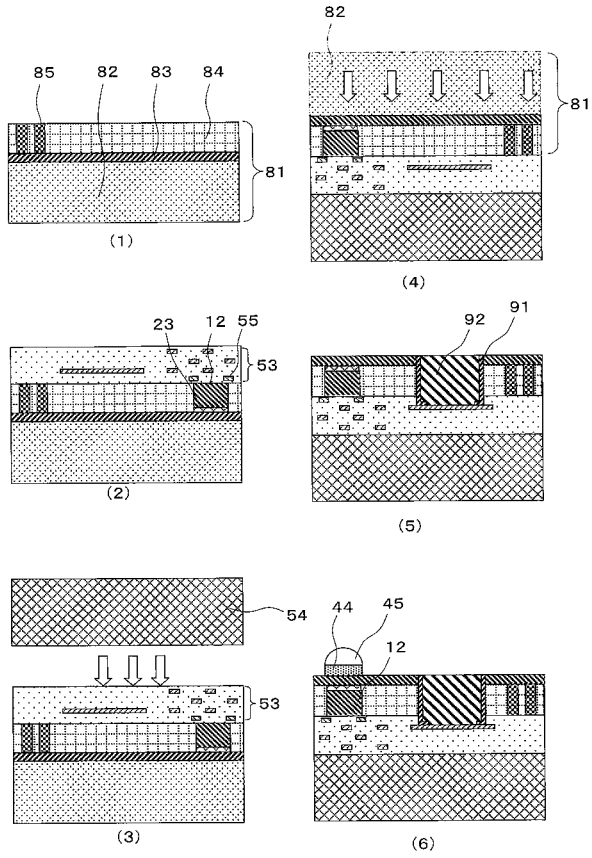


画素部拡大図

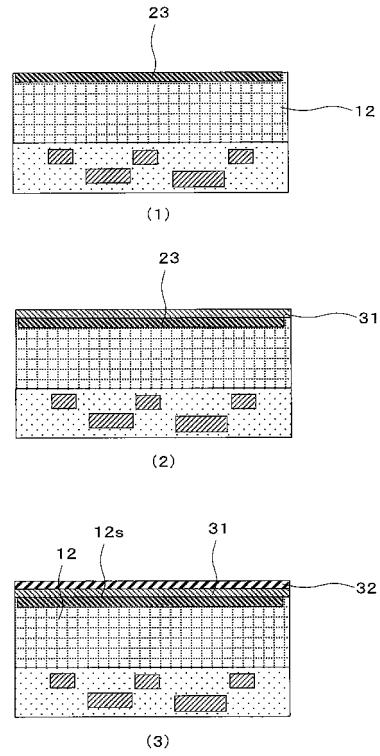
【図 3 8】



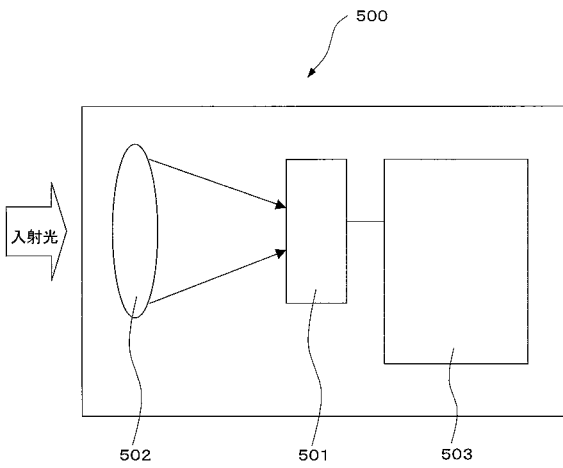
【 図 3 9 】



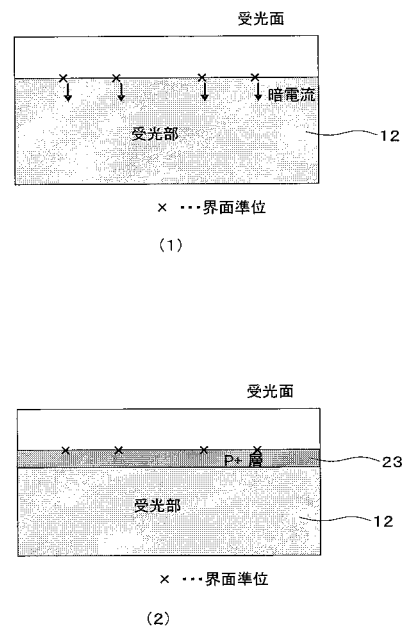
【 図 4 0 】



【 図 4 1 】



【 図 4 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 哲司

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 大岸 裕子

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 池田 晴美

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 4M118 AA05 AB01 BA10 BA14 CA04 CA32 DD04 DD12 GC07 GD03
GD04 GD07

5F049 MB03 NA05 NB05 PA10 SE04 TA12 UA01