

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6083753号
(P6083753)

(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)

(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)

(51) Int.Cl. F I
 GO 1 N 27/00 (2006.01) GO 1 N 27/00 Z
 GO 1 N 27/414 (2006.01) GO 1 N 27/414 3 O 1 X

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-528998 (P2013-528998)	(73) 特許権者	304027349
(86) (22) 出願日	平成24年8月9日(2012.8.9)		国立大学法人豊橋技術科学大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/070384		愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
(87) 国際公開番号	W02013/024791	(74) 代理人	100095577
(87) 国際公開日	平成25年2月21日(2013.2.21)		弁理士 小西 富雅
審査請求日	平成27年7月24日(2015.7.24)	(72) 発明者	太齋 文博
(31) 優先権主張番号	特願2011-176495 (P2011-176495)		愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
(32) 優先日	平成23年8月12日(2011.8.12)		大学法人豊橋技術科学大学内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	澤田 和明
			愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
			大学法人豊橋技術科学大学内
		(72) 発明者	中澤 寛一
			愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
			大学法人豊橋技術科学大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学・物理現象検出装置及び検出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させるセンシング部と、該センシング部へ電荷を供給するID部と、該ID部から前記センシング部へ供給する電荷量を調節するICG部と、前記センシング部の電荷がTG部を介して蓄積されるFD部とを備えてなる化学・物理現象検出装置の複数を集積してなり、各検出装置に対して一定電位の参照電極が配置されてなる集積装置において、前記各検出装置の出力を校正する校正方法であって、

標準状態の化学・物理現象に対応する前記各検出装置の出力を検出する検出ステップと

前記各検出装置の出力と前記標準状態の化学・物理現象に対応する標準検出装置の標準出力とを比較する比較ステップと、

前記比較ステップの比較結果に基づき、前記各検出装置の出力が前記標準出力と一致するように、前記各検出装置のセンシング部のポテンシャル井戸の容量を変化させる、及び/又は前記センシング部から前記FD部へ電荷を移送する際に前記TG部の電位を変化させる制御ステップと、

を備える校正方法。

【請求項2】

前記各検出装置の出力において最小の出力を前記標準出力とする、請求項1に記載の校正方法。

【請求項 3】

前記各ポテンシャル井戸を構成する電位障壁の高さを変えて前記各ポテンシャル井戸の容量を変化させる、請求項 1 又は 2 に記載の校正方法。

【請求項 4】

前記電位障壁の高さを前記 I C G 部により制御する、請求項 3 に記載の校正方法。

【請求項 5】

前記各検出装置の出力が予め定められた出力帯に分類され、該出力帯に基づいて前記ポテンシャル井戸の容量及び / 又は前記 T G 部の電位を変化させる、請求項 1 又は 2 に記載の校正方法。

【請求項 6】

測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させるセンシング部と、該センシング部へ電荷を供給する I D 部と、該 I D 部から前記センシング部へ供給する電荷量を調節する I C G 部と、前記センシング部の電荷が T G 部を介して蓄積される F D 部とを備えてなる化学・物理現象検出装置の複数を集積してなり、各検出装置に対して一定電位の参照電極が配置されてなる集積装置において、前記各検出装置の出力を校正する校正方法であって、

標準状態の化学・物理現象に対応する前記各検出装置の出力を検出する検出ステップと、

前記各検出装置の出力と前記標準状態の化学・物理現象に対応する標準検出装置の標準出力とを比較する比較ステップと、

前記比較ステップの比較結果に基づき、前記各検出装置の出力が前記標準出力と一致するように、前記各センシング部におけるセンシング時間を制御する、校正方法。

【請求項 7】

測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させるセンシング部と、該センシング部へ電荷を供給する I D 部と、該 I D 部から前記センシング部へ供給する電荷量を調節する I C G 部と、前記センシング部の電荷が T G 部を介して蓄積される F D 部と、を備えてなる化学・物理現象検出装置の複数を集積してなり、各検出装置に対して一定電位の参照電極が配置されてなる集積装置において、前記各検出装置の出力を校正する校正装置であって、

標準状態の化学・物理現象に対応する前記各検出装置の出力を検出する検出部と、

前記各検出装置の出力電荷量と前記標準状態の化学・物理現象に対応する標準検出装置の標準出力とを比較する比較部と、

前記比較部の比較結果に基づき、前記各検出装置の出力が前記標準出力と一致するように、前記各検出装置のセンシング部のポテンシャル井戸の容量を変化させる、及び / 又は前記センシング部から前記 F D 部へ電荷を移送する際に前記 T G 部の電位を変化させる制御部と、

を備える校正装置。

【請求項 8】

前記各検出装置の出力において最小の出力を前記標準出力とする、請求項 7 に記載の校正装置。

【請求項 9】

前記制御部は前記各ポテンシャル井戸を構成する電位障壁の高さを変えて前記各ポテンシャル井戸の容量を変化させる、請求項 7 又は 8 に記載の校正装置。

【請求項 10】

前記制御部は、前記 I C G 部の電位を変えて前記各ポテンシャル井戸を構成する電位障壁の高さを変化させる、請求項 9 に記載の校正装置。

【請求項 11】

測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させるセンシング部と、該センシング部へ電荷を供給する I D 部と、該 I D 部から前記センシング部へ供給する電荷量を調節する I C G 部と、前記センシング部の電荷が T G 部を介して蓄積さ

10

20

30

40

50

れるFD部とを備えてなる化学・物理現象検出装置の複数を集積してなり、各検出装置に対して一定電位の参照電極が配置されてなる集積装置において、前記各検出装置の出力を校正する校正装置であって、

標準状態の化学・物理現象に対応する前記各検出装置の出力を検出する検出部と、

前記各検出装置の出力電荷量と前記標準状態の化学・物理現象に対応する標準検出装置のセンシング部の標準出力とを比較する比較部と、

前記比較部の比較結果に基づき、前記各検出装置の出力が前記標準出力と一致するように、各センシング部におけるセンシング時間を制御する制御部と、

を備える校正装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

この発明は化学・物理現象検出装置及び検出方法の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

化学・物理現象検出装置（この明細書で「検出装置」略することがある）として、フローティングディフュージョン（この明細書で「FD部」と略することがある）を利用したものが提案されている（特許文献1～8参照）。

この検出装置は、例えば図1に示すように、センシング部10、電荷供給部20、電荷移動・蓄積部30、電荷量検出部40及び電荷除去部50を備えてなる。

20

センシング部10は検出対象に応じて電位を変化させる感応膜12と標準電極13を備える。感応膜12の電位変化に応じ、シリコン基板71において対向する領域（p拡散領域72）のポテンシャル井戸15の深さが変化する。

【0003】

電荷供給部20はインジェクションダイオード（この明細書で「ID部」と略することがある）部21、インプットコントロールゲート（この明細書で「ICG部」と略することがある）部23を備える。ID部21を電荷でチャージし、かつICG部23の電位を制御することでID部21の電荷をセンシング部10のポテンシャル井戸15へ供給する。

電荷移動・蓄積部30はトランスファーゲート（この明細書で「TG部」と略することがある）部31、フローティングディフュージョン（この明細書で「FD部」と略することがある）部33を備える。TG部31の電圧を変化させることでシリコン基板71において対向する領域のポテンシャルを変化させ、もって、センシング部10のポテンシャル井戸15に充填された電荷をFD部33へ移送し、そこに蓄積する。

30

【0004】

FD部33に蓄積された電荷は電荷量検出部40で検出される。かかる電荷量検出部40としてソースフォロア型の信号増幅器を用いることができる。

電荷除去部50はリセットゲート（この明細書で、「RG」と略することがある）部51、リセットドレイン（この明細書で、「RD」と略することがある）部53を備える。RG部51の電圧を変化させることでシリコン基板71において対向する領域のポテンシャルを変化させ、もって、FD部33に蓄積された電荷をRD部53へ移送し、そこから排出する。

40

【0005】

この検出装置の詳細構造及びその動作を、水素イオン濃度を検出対象とするpHセンサを例に採り説明する。以下の説明では電荷として電子を採用し、この電子の移送に適するように基板71の対象部分を適宜ドーピングしている。

【0006】

pHセンサとしての検出装置1はn型のシリコン基板71を備え、そのセンシング部10に対応する部分はp型拡散層72とされる。p型拡散層72の表面はn型にドーピングされる（n領域73）。

50

シリコン基板 7 1 において I D 部 2 1、F D 部 3 3 及び R D 部 5 3 には n^+ 領域 7 4、7 5 及び 7 7 が形成される。

シリコン基板 7 1 の表面には酸化シリコンからなる保護膜 8 1 が形成され、その上に I C G 部 2 3 の電極、T G 部 3 1 の電極及び R G 部 5 1 の電極が積層される。各電極へ電圧が印加されるとそれに対向する部分のシリコン基板 7 1 のポテンシャルが変化する。

センシング部 1 0 においては保護膜 8 1 の上に窒化シリコン製の感応膜 1 2 が積層される。

【0007】

このように構成された検出装置 1 の基本動作を以下に説明する（図 2 参照）。

検出対象である水溶液にセンシング部 1 0 を接触させると、水溶液の水素イオン濃度に応じてセンシング部 1 0 のポテンシャル井戸 1 5 の深さが変化する（ステップ（A））。即ち、水素イオン濃度が大きくなればポテンシャル井戸 1 5 が深くなる（底のポテンシャルが高くなる）。

一方、I D 部 2 1 の電位を下げてもここへ電荷をチャージする（ステップ（B）参照）。このとき、I D 部 2 1 へチャージされた電荷は I C G 部 2 3 を超えてセンシング部 1 0 のポテンシャル井戸 1 5 を充填する。なお、T G 部 3 1 のポテンシャルは I C G 部 2 3 より低く、ポテンシャル井戸 1 5 へ充填される電荷が T G 部 3 1 を乗り越えて F D 部 3 3 へ達することはない。

【0008】

次に、I D 部 2 1 の電位をあげて I D 部 2 1 から電荷を引き抜くことで、I C G 部 2 3 ですりきられた電荷がポテンシャル井戸 1 5 に残される（ステップ（C）参照）。ここに、ポテンシャル井戸 1 5 に残された電荷量は、ポテンシャル井戸 1 5 の深さ、即ち検出対象の水素イオン濃度に対応している。

次に、T G 部 3 1 の電位を上げて、ポテンシャル井戸 1 5 に残された電荷を F D 部 3 3 へ移送する（ステップ（D）参照）。このようにして F D 部 3 3 に蓄積された電荷量を電荷量検出部 4 0 で検出する（ステップ（E）参照）。その後、R G 部 5 1 の電位を上げて F D 部 3 3 の電荷を R D 部 5 3 へ排出する（ステップ（F）参照）。この R D 部 5 3 は V D D に接続され、負にチャージされた電荷を吸い上げる。

【0009】

図 1 に示す pH 検出装置の回路構成を図 3 に示す。F D 部の電荷はソースフロア回路 4 1 で電圧信号（出力信号）に変換され、出力線（O U T）から出力される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】特許 4 1 7 1 8 2 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 7 9 3 0 6 号公報

【特許文献 3】特許 4 0 7 3 8 3 1 号公報

【特許文献 4】特許 4 1 8 3 7 8 9 号公報

【特許文献 5】特許 4 1 3 3 0 2 8 号公報

【特許文献 6】W O / 2 0 0 9 / 0 8 1 8 9 0 A 1 号公報

【特許文献 7】W O / 2 0 1 0 / 1 0 6 8 0 0 A 1 号公報

【特許文献 8】W O / 2 0 0 9 / 1 5 1 0 0 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記 pH 検出装置はシリコン基板上に各種電極や感応膜を形成した構成であるので、これを二次元的に集積することが可能となる。これにより pH の分布を二次元的に検出し、これをイメージとして出力できる。

かかる pH イメージを形成するに際し、各 pH 検出装置が 1 - ピクセルを構成するので、pH 検出装置の高集積化が望まれる。

10

20

30

40

50

複数の pH 検出装置を用いると、それぞれのセンシング部において感度のバラツキが生じる。感度のバラツキの原因として感応膜のチャージアップ等が考えられる。

一般的に、感度のバラツキを校正するには、標準溶液に対する各センシング部の出力信号を求め、その出力信号が正規の出力信号となるように、これをソフトウェア的なデータ処理で校正する。しかしながら、センシング部の数が増えるとデータ処理用 PC にかかる負担が大きくなるので、高集積化の阻害要因となる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

そこで、本発明者らは、感度のバラツキをハードウェア的に校正することを考えた。即ち、標準溶液に対する各センシング部の移送電荷量（出力信号）を求め、この移送電荷量と標準センシング部による標準移送電荷量（標準出力信号）との差を求める。ここに、標準センシング部は任意に若しくは理論的に選択することができ、このセンシング部を標準溶液に接触させたときに移送される電荷量を一義的に標準移送電荷量として、全てのセンシング部の出力の基準とする。

【0013】

各センシング部の移送電荷量と標準移送電荷量との差が相殺されるように、センシング部のポテンシャル井戸の容量を変化させるか、若しくは電荷移送時の TG 部のポテンシャルを変化させる。これにより、標準溶液に対して標準センシング部が FD 部へ移送させる電荷量と同じ電荷量が校正対象のセンシング部から FD 部へ対して移送されることとなる。

【0014】

この発明の第 1 の局面は上記の検討結果から導き出されたものであり、次のように規定される。即ち、

測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させる第 1 のセンシング部及び第 2 のセンシング部を備え、

TG 部を介して前記各センシング部の電荷に対応する FD 部へ移送し、該 FD 部に蓄積された電荷に基づき前記化学・物理現象を特定する化学・物理現象検出装置の制御方法であって、

前記化学・物理現象が第 1 の状態のとき、前記第 1 のセンシング部の第 1 のポテンシャル井戸及び前記第 2 のセンシング部の第 2 のポテンシャル井戸からそれぞれ第 1 の量の電荷が対応する前記 FD 部へ移送されるように、前記化学・物理現象検出時において前記少なくとも一方の前記センシング部のポテンシャル井戸の容量を変化させる、及び / 又は前記電荷移送時に前記 TG 部の電位を変化させる、化学・物理現象検出装置の制御方法。

【0015】

このように規定される第 1 の局面の制御方法によれば、同一の化学・物理現象（第 1 の状態）に対し、第 1 及び第 2 のセンシング部から同一量（第 1 の量）の電荷が FD 部へ移送される。ここにおいて、センシング部のポテンシャル井戸の容量、及び / 又は TG 部の電位を変化させるという、いわゆるハードウェア的な方法で移送される電荷量（第 1 の量）を調整する。よって、データ処理にかかる負担増が小さく、検出装置の集積数が増大してもリアルタイムでのデータ処理が実質的に可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】図 1 は従来の検出装置構成を模式的に示す。

【図 2】図 2 は同じく従来の検出装置の動作フローを示す。

【図 3】図 3 は図 1 の検出装置の回路図を示す。

【図 4】図 4 は図 1 の検出装置の動作を示すフローチャートである。

【図 5】図 5 は校正装置の構成を示すブロック図である。

【図 6】図 6 はセンシング時における ICG 部の電位を上げることにより、ポテンシャル井戸の容量を標準 pH 検出装置（図中点線で示す）のそれと同一とする例を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図 7】図 7 は T G 部の電位を調整して、ポテンシャル井戸から F D 部へ移送される電荷量を調整する例を示す模式図である。

【図 8】図 8 は p H 検出装置の出力の校正方法の原理を説明する図である。

【図 9】図 9 は電荷供給の他の例を示す動作フローである。

【図 10】図 10 は電荷供給の他の例を示す動作フローである。

【図 11】図 11 は p H 検出装置の基本的な回路図である。

【図 12】図 12 は p H 検出用電荷移送・蓄積部と光量検出用電荷移送・蓄積部とを併設するときの回路図である。

【図 13】図 13 は集積した p H 検出装置の基本的な回路図である。

【図 14】図 14 は高集積化に適した回路図である。

10

【図 15】図 15 は p H 検出用の電荷移送・蓄積部と光量検出用の電荷移送・蓄積部とを設けるときの、集積化に適した回路図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、この発明の実施の形態を、図 1 に示した構造の p H 検出装置 1 を集積する場合を例にとり、説明する。

この発明は、集積された p H 検出装置 1 の出力を効率よく校正するものであり、まず、図 4 のステップ 1 に示すように、標準溶液に対する標準 p H 検出装置の出力（以下「標準出力」ということがある）を特定し、標準出力保存部 101 に保存する。なお、図 5 に、この発明の実施形態の校正装置 100 を示す。

20

なお、p H 検出装置の出力はセンシング部 10 から F D 部 33 へ移送される電荷量に対応する。p H 検出装置（標準 p H 検出装置も含めて）の設計上の物理的構造は全て同じものとする。即ち、理論上は、標準溶液を検出したとき、各 p H 検出装置のセンシング部 10 におけるポテンシャル井戸 15 の深さは同じであり、もってそこから F D 部 33 へ移送される電荷量も同じとなる。しかしながら、事実上は、各 p H 検出装置の出力にバラつきがあることは既述の通りである。

【0018】

ステップ 3 では、校正対象となる p H 検出装置の出力を検出し、出力比較部 103 において検出出力と標準出力とを比較する（ステップ 5）。

ステップ 7 では、ステップ 5 の比較結果に基づき、校正対象となる p H 検出装置 1 の各要素へ印加する電圧を変化させて、標準溶液に対する校正対象 p H 検出装置 1 からの出力を標準出力と一致させる。ステップ 7 の詳細は後述する。

30

ステップ 5 及びステップ 7 の処理を集積されるべき N 個の p H 検出装置の全てに対して行なう（ステップ 8、9）。

【0019】

次に、ステップ 7 の詳細につき説明する。

校正対象の p H 検出装置において標準溶液に対する出力を標準出力に一致させる校正方法として、下記の方策（A）及び／又は（B）を採用できる。

（A）センシング部 10 におけるポテンシャル井戸 15 の容量を調整すること。

（B）T G 部 31 の電位を調整して、ポテンシャル井戸 15 から F D 部 33 へ移送される電荷量を調整すること。

40

なお、化学量又は物理量を検出する際に、当該検出対象量がセンシング時間により変化するとき、当該センシング時間を調整することにより、検出装置の校正が可能である。

【0020】

（A）センシング部 10 におけるポテンシャル井戸 15 の容量を調整すること

ポテンシャル井戸 15 を構成する電位障壁の高さを調整することによりポテンシャル井戸 15 の容量を調整できる。この電位障壁において最低高さのものでポテンシャル井戸 15 の容量が規定される。ポテンシャル井戸 15 の電荷において当該最低高さを超えるものは、ポテンシャル井戸 15 からあふれ出して検出されなくなるからである。

ポテンシャル井戸 15 を構成する電位障壁（特にその最低高さ）の調整は I C G 部 23

50

及び T G 部 3 1 により行える。ポテンシャル井戸 1 5 の電荷を排出するには、I C G 部 2 3 の電位を T G 部 3 1 のそれより高くすることが好ましい。ポテンシャル井戸 1 5 の電荷を T G 部 3 1 側から排出すると、排出された電荷は F D 部 3 3 に蓄積されるので、検出実行前に、当該電荷をキャンセルする必要がある。

センシング部に連続して他の電極を設け、その電極の電位を調整してセンシング部におけるポテンシャル井戸を構成する電位障壁の最低高さを制御することができる。

図 6 の例では、センシング時における I C G 部 2 3 の電位を上げることにより、ポテンシャル井戸 1 5 の容量を標準 p H 検出装置 (図中点線で示す) のそれと同一としている。

【 0 0 2 1 】

校正対象の p H 検出装置のポテンシャル井戸 1 5 の容量が標準 p H 検出装置のポテンシャル井戸 1 5 の容量以上のときは、I C G 部 2 3 及び T G 部 3 1 のうちのいずれか一方の電位を上げればよいので、処理が簡素化される。

かかる簡素化された処理を実行するため、標準 p H 検出装置のポテンシャル井戸 1 5 の容量を全ての校正対象の p H 検出装置のポテンシャル井戸 1 5 の容量以下とすることが好ましい。そのため、集積された全ての p H 検出装置の出力 (即ち移送電荷量) を検出して、その出力が最も小さいものを標準 p H 検出装置とし、その出力を標準出力とする。

【 0 0 2 2 】

ポテンシャル井戸 1 5 の容量はその底部の電位によっても調整できる。

【 0 0 2 3 】

(B) T G 部の電位を調整して、ポテンシャル井戸 1 5 から F D 部 3 3 へ移送される電荷量を調整すること。

ポテンシャル井戸 1 5 の電荷を F D 部 3 3 へ移送する際、一般的には、T G 部 3 1 の電位をポテンシャル井戸 1 5 の底部の電位より高くしてポテンシャル井戸 1 5 の電荷の全部を F D 部 3 3 へ移送する。

これに対し、T G 部の電位をポテンシャル井戸の底部の電位より低くすることにより、電荷の移送量を制御することができる。

【 0 0 2 4 】

図 7 の例において、標準 p H 検出装置のポテンシャル井戸の容量を点線で示す。これと校正対象の p H 検出装置のポテンシャル井戸 1 5 の容量との差に対応する電位差を T とする。この場合、電荷移送時に T G 部の最低電位をポテンシャル井戸 1 5 の底部電位より T 低くすることにより、移送される電荷の量は標準 p H 検出装置のそれと同一となる。

この例においては、標準 p H 検出装置におけるポテンシャル井戸の容量が校正対象の p H 検出装置のポテンシャル井戸 1 5 の容量以下である必要がある。そのため、集積された全ての p H 検出装置の出力 (即ち移送電荷量) を検出して、この例では、その出力が最も小さいものを標準 p H 検出装置の出力 (標準出力) とすることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記の例では、校正対象の p H 検出装置の出力の校正を標準出力と比較して行なっていた。

しかしながら、集積された装置に要求される感度によっては、各 p H 検出装置の出力を個別に校正する必要はない。例えば、校正対象のセンシング部からの出力 (移送電荷量) と標準出力 (標準移送電荷量) の差を予め定められた範囲 (電荷量帯) に分類し、当該範囲毎に校正値を予め決めておく。そして校正対象のポテンシャル井戸の容量を当該校正値で校正する。これにより、ハードウェア的な調整作業が簡素化される。

【 0 0 2 6 】

図 8 (A) は、集積された p H 検出装置の標準溶液に対する校正前の出力の分布を示す。図 8 (A) の例では、出力を所定の幅 (出力帯) にグルーピングする。

この例では、中央の出力帯 L 0 の中央値 P 0 を標準出力とし、各出力帯 L ± n の中央値 P ± n と標準出力 P 0 との差 $p \pm 1 \sim p \pm N$ を求める。各差に応じたポテンシャル井戸の容量の変化量を特定する。そして、出力帯 L n に含まれる全ての出力を出力した p H

10

20

30

40

50

検出装置のポテンシャル井戸の容量を、出力帯 $L \pm n$ の中央値 $P \pm n$ と標準出力 P_0 との差 $p \pm n$ に対応して調整する。調整方法として ICG 部 23 の電位調整を採用できる。

かかる調整の結果を図 8 (B) に示す。図 8 (B) によれば、集積される pH 検出装置の出力が一定幅に収まることとなる。

【0027】

検出装置の感度、検出速度及び集積化などを向上するため下記の変形態様を採ることができる。

(センシング部について)

検出感度を向上するため、図 2 の (A) ~ (D) のステップを繰り返して、累積的に蓄積された FD 部 33 の電荷量を検出することができる (特許 3623728 号参照)。

他方、ICG 部 23 による電荷すり切り時に (図 2 のステップ (C) 参照)、ICG 部 23 とポテンシャル井戸 15 との界面に、感応膜 12 の幅に対応して、小さなポテンシャルのこぶが形成されるおそれがある。このポテンシャルのこぶが存在すると、ポテンシャルのこぶの高さに対応して余計な電荷がセンシング部に残ることとなる。ポテンシャルのこぶの高さが小さくても、既述のように累積的な検出を実行すると、ポテンシャルのこぶに起因して残存した電荷量が無視できなる。そこで、センシング部に隣接して、若しくはセンシング部内に除去井戸を形成し、ポテンシャルのこぶによりセンシング部に残存する電荷を当該除去井戸へ逃がす。これにより、センシング部より FD 部へ移送される電荷量は pH 値に対応したもののみとなり、即ちポテンシャルのこぶに起因して残存する電荷は移送されなくなり、もって正確な検出が可能となる。

なお、この除去井戸に対応してこのポテンシャルを制御するための制御電極が更に設けられ、この制御電極は ICG 部 23 や TG 部 31 と独立して制御される。

以上、特許 4171820 号公報を参照されたい。

【0028】

(電荷供給部) について

電荷供給の他の方法について図 9 を参照にして説明する。

図 9 の例では、ID 部 21 には常に電荷がチャージされているものとする。このとき、電荷の最低ポテンシャルは、ポテンシャル井戸 15 がとり得る最低ポテンシャルより低く、かつ TG 部 31 の最低ポテンシャルより高いものとする (ステップ (A) 参照)。

次に、ICG 部 23 の電位をポテンシャル井戸 15 の底の電位より高くして、ID 部 21 の電荷でポテンシャル 15 を満たす (ステップ (B) 参照)。なお、ID 部 21 には絶えず電荷が供給状態にあり、電荷の最低ポテンシャルは維持されている。

次に、ICG 部 23 の電位を低くして、ID 部 21 の電荷とポテンシャル井戸 15 の電荷とを ICG 部 23 で切り裂いて分離する (ステップ (C) 参照)。そして、TG 部 31 の電位を上げてポテンシャル井戸 15 の電荷を FD 部 33 へ移送する (ステップ (D) 参照)。

なお、FD 部 33 の電荷量の検出及びその排出は、図 2 のステップ (E) 及び (F) と同様の処理となる。

【0029】

図 9 に示した電荷の供給方法によれば、図 2 ステップ (B) ~ (C) にかけてのいわゆるすり切り動作がないので、ポテンシャルのこぶの影響を排除できる。

また、ID 部 21 に対する電荷のチャージ、ディスチャージが必要であった図 2 の方法に比べて、ICG 部 23 のポテンシャルの上げ下げは高速に実行できる。本発明者らの検討によれば、ID 部 21 の電荷とポテンシャル井戸 15 の電荷とを分離するのに要する時間 (図 9 のステップ (B) ~ (C) に要する時間) は、図 2 のステップ (B) ~ (C) に示すすり切りに要する時間の $1/2 \sim 1/5$ に短縮される。

なお、ICG 部 23 の電極に図示左右方向に電位傾斜 (ID 部 21 側で高く、センシング部 10 側で低くする) を設け、ICG 部 23 の電極対向領域に存在する電荷をより素早く ID 部 21 側へ移動させることが好ましい。

【0030】

10

20

30

40

50

図10に他の電荷供給方法を示す。

この電荷供給方法では、検出装置から電荷供給部20を省略し、その代わりに、FD部33側から電荷を供給する。

図10のステップ(A)において、ポテンシャル井戸15は検出対象のpHに応じてその電位が定まっている。

その後、RG部51を高電位とするとともに、RD部53へ電荷をチャージする。電荷の最低ポテンシャルは、ポテンシャル井戸15がとり得る最低ポテンシャルより低いものとする。これにより、RD部53からの電荷でポテンシャル井戸15を満たす(ステップ(B)参照)。

次に、RD部53の電荷を排出してTG部31において電荷をすり切り、ポテンシャル井戸15のみへ電荷を残した後、RG部51の電位をもとに戻す(ステップ(C)参照)。その後、TG部31の電位を上げてポテンシャル井戸15に残された電荷をFD部33へ移送する(ステップ(D)参照)。なお、FD部33の電荷量の検出及びその排出は、図2のステップ(E)及び(F)と同様の処理となる。

図10に示す装置には独立した構成の電荷供給部が存在せず、電荷移送・蓄積部と電荷排出部とが電荷供給部として動作するので、装置が簡素化されて高集積化に適したものとなる。

【0031】

pH検出に用いられる窒化シリコン製の感応膜12及び酸化シリコン製の保護膜81はともに透光性である。従って、センシング部10を開放した空間等で使用したときには、これらの膜12、81を透過した光がシリコン基板71において電荷(電子)を発生させる。この電荷が、電荷供給部20からセンシング部10へ供給された電荷と一緒に、FD部33へ蓄積されると、検出誤差の原因となりかねない。

そこで電荷供給部20からセンシング部10への電荷供給が無い状態で、センシング部10からFD部33へ電荷が転送可能なようにTG部31の電位を調節し、FD部33へ移送された第1の電荷量を検出して保存する手段と、電荷供給部20からセンシング部10へ電荷の供給がなされた状態で、TG部31の電位を調節して、センシング部2の電荷をFD部33へ転送し、FD部33へ移送された第2の電荷量を検出して保存する手段と、前記第2の電荷量と前記第1の電荷量との差を演算し、得られた電荷量の差にもとづき、検出装置の出力を補正し、もって検出装置の検出結果から光の影響を除去することができる。

以上、特開2008-79306号公報を参照されたい。

【0032】

(光の検出)

センシング部10が光に対して活性であることを利用して、光量を検出することができる。

即ち、光の照射によりセンシング部10で生成した電荷をFD部33へ転送するタイミングを制御することにより、センシング部10へ入射した光量を特定できる。この場合、電荷供給部20は不要である。

なお、特許4073831号公報に示す分光検出を実行するにはセンシング部10へ透光性電極膜を積層することが好ましい。透光性電極膜を感応膜上に積層すると感応膜が検出対象へ接触せず、pH検出ができない。

【0033】

(pH・光の検出)

pH検出装置の基本構造を用いて光量の検出が可能であるので、検出に時間差を設けることにより、一つのチップでpHと光量の両者の検出が可能となる(特許4183789号公報参照)。

電荷移送・蓄積部をpH検出用と光量検出用にそれぞれ配設してもよい(特許4133028号公報)。

pHと光量の同時計測を可能とする装置がWO/2009/081890A1号公報に

10

20

30

40

50

開示されている。この装置では、電荷としての電子を利用するpH検出用の電荷移動・蓄積部と、光入射によるセンシング部10で発生したホールを利用する光量検出用の電荷移動・蓄積部とが並設される。

【0034】

特許4073831号公報に基本動作を示す分光装置において、TG部23の電位を制御することにより、透光性電極を何ら用いなくても、センシング部10へ印加する電位を変化させたときと同じ状態が得られる(WO/2010/106800A1号公報参照)

この分光装置は次のように構成される。即ち、入射光により電荷を発生するセンシング部と、前記センシング部の表面から第1の深さまでに発生した電荷を捕獲する第1の状態と、該表面から第2の深さまでに発生した電荷を捕獲する第2の状態となるようセンシング部を制御する電荷発生制御部と、前記電荷発生部で捕獲された電荷量に応じた信号を出力するFD部と、を備え

電荷発生制御部はセンシング部に隣接して形成され、センシング部のポテンシャル井戸に充填されている電荷の最低電位を規定するTG部を備え、このTG部の電位を制御して前記ポテンシャル井戸に充填されている電荷の最低電位を制御することによりセンシング部を第1の状態又は第2の状態として、入射光によりセンシング部で発生した電荷がゲート部をオーバーフローして前記FD部へ移送される、分光装置。ここに、TG部の電位はICG部の電位より高くすることが好ましい。

かかる分光装置により、励起光とこの励起光で励起された蛍光と含む光を分光する場合には、センシング部側から順に第1のFD部と第2のFD部とを設け、第1のFD部の容量を第2のFD部の容量より大きくし、前記センシング部から移送される電荷により第1のFD部は常に満杯の状態となり、該第1のFD部を通過した電荷が蓄積される第2のFD部の電荷量に基づき各光の強さを特定する。第2のFD部は容量が小さいので、検出感度が向上する。

以上、WO/2009/151004号公報を参照されたい。

【0035】

(回路構成)

pH検出装置の基本的な回路構成を図11に示している。

図から明らかなように、単位検出装置(「1-ピクセル」ということがある)を機能させるために、1つのセンシング部に対して5つのトランジスタと7本の入出力配線が必要とされる。pH検出と光量検出とにタイムラグを設ければ図3に示す回路でpHと光量との検出が可能である。

両者の同時計測をはかるために、pH検出用電荷移送・蓄積部と光量検出用電荷移送・蓄積部とを併設するときの回路構成は図12に示すようになる。この場合、1つのセンシング部に対して9個のトランジスタと9本の入出力配線が必要となる。

【0036】

上で説明してきたpH検出装置を構成するセンシング部、トランジスタ及び入出力配線はシリコン基板に作り込まれるものであるので、その集積化が可能であり、集積化を達成することによりpHの分布をイメージとして出力可能となる。

集積したpH検出装置の基本的な回路構成を図13に示す。この例では、図11の場合と同様に、1-ピクセル毎に、センシング部：1、トランジスタ：5、入出力配線：7が要求される。

このように1-ピクセル毎に要求される多数の要素は高集積化の妨げになる。

そこで、トランジスタや配線数を低減し、ピクセルの微細化ひいては高集積化の方策を以下に説明する。

【0037】

(高集積化)

図14には高集積化に適した回路構成の例を示す。

この回路構成では、第1のセンシング部110と第2のセンシング部210のFD部3

10

20

30

40

50

33、電荷量検出部としてのソースフォロア回路340、RG部351、RD部353及びTG部331、出力線360を共通化している。

TG部331を共通化したため、第1のセンシング部110と第2のセンシング部210からRD部331への電荷移送は常に同じタイミングで実行される。換言すれば、各センシング部110、210の電荷を選択してFD部333へ移送することができない。

そのため、センシング部110、210の選択はTG部331以外に当該センシング部110、210へ付設されたトランジスタ、この例ではICG部123、223を用いる。即ち、TG部331読み出し時に、選択すべきセンシング部110又は210のみに電荷を存在させる。そのためには、選択すべきセンシング部110又は210へのみ電荷を供給してもよいし、一旦は全てのセンシング部110又は210へ電荷を供給し、非選択対象のセンシング部から電荷をID部121、221側へ逃がして当該センシング部の電荷を空にする。

図14に示す回路構成によれば、共通部分として、トランジスタ：3、入出力配線：5が必要となるが、1-ピクセル毎ではセンシング部：1、トランジスタ2、入出力配線：2となり、集積化を高める程、トランジスタや入出力配線の数の低減を図れる。

【0038】

図15にはpH検出用の電荷移送・蓄積部と光量検出用の電荷移送・蓄積部とを設けるときの、集積化に適した回路構成例を示す。

なお、図14と同一の要素には同一の符号を付してその説明を省略する。この例では第1のセンシング部110と第2のセンシング部210のFD部333、電荷量検出部としてのソースフォロア回路340（pH用）及び440（光量用）、RG部351、RD部353、pH用TG部331、光量用TG部431、pH用出力線360並びに光量用出力線470を共通化している。

pH検出用には図14と同じ動作を行なう。

光量検出においては、センシング部110、210より同時にFD部333に対して電荷が移送される。従って、第1のセンシング部110と第2のセンシング部210とは一つのセンシング部とみなされることとなる。よって、各センシング部はなるべく接近して配置させることが好ましい。例えば、RG部351、RD部353及びTG部331、の入出力線を中心にセンシング部を対象的に配置することが好ましい。

【0039】

上記において、pH検出装置を検出装置の例に取り上げ説明してきた。感応膜を選択することにより測定対象を任意の化学現象、物理現象とすることができる。

この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

この明細書に記載した先行文献の記載内容を、この明細書の記載の一部として取り込むことができる。

【0040】

以上に記載した化学・物理現象検出装置の実施形態は次の(9)～(15)のように記載できる。

(9) 測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させる少なくとも第1のセンシング部及び第2のセンシング部と、

TG部を介して前記各センシング部の電荷を移送し蓄積する、少なくとも前記第1のセンシング部及び第2のセンシング部と対応するFD部とを備え、

該FD部に蓄積された電荷に基づき前記化学・物理現象を特定する化学・物理現象検出装置であって、

前記化学・物理現象が第1の状態のとき、前記第1のセンシング部の第1のポテンシャル井戸及び前記第2のセンシング部の第2のポテンシャル井戸からそれぞれ第1の量の電荷が対応する前記FD部へ移送されるように、前記化学・物理現象検出時において前記少なくとも一方の前記センシング部のポテンシャル井戸の容量を変化させる、及び/又は前

10

20

30

40

50

記電荷移送時に前記 T G 部の電位を変化させる制御部を備える、化学・物理現象検出装置。

【 0 0 4 1 】

(1 0) 前記制御部は前記各ポテンシャル井戸を構成する電位障壁の高さを変化させることで前記各ポテンシャル井戸の容量を変化させる、(9) に記載の検出装置。

(1 1) 前記制御部において前記ポテンシャル井戸の容量を変化させるには、該ポテンシャル井戸の底部電位を変化させる、(9) に記載の検出装置。

(1 2) 前記制御部は前記ポテンシャル井戸の底部電位を参照電極により変化させる、(1 1) に記載の検出装置。

【 0 0 4 2 】

(1 3) 前記化学・物理現象が第 1 の状態のとき、前記第 1 のポテンシャル井戸を構成する電位障壁の最低高さと同様に前記第 2 のポテンシャル井戸を構成する電位障壁の最低高さを同じくして、前記第 1 のポテンシャル井戸から前記 F D 部へ移送される第 3 の電荷量及び前記第 2 のポテンシャル井戸から前記 F D 部へ移送される第 4 の電荷量を検出する第 2 の制御部と、

前記第 3 の電荷量及び前記第 4 の電荷量に基づいて、前記ポテンシャル井戸の容量及び/又は前記 T G 部の電位を変化させる第 3 の制御部と、を備える (9) に記載の検出装置。

(1 4) 前記第 3 の電荷量及び前記第 4 の電荷量は予め定められた電荷量帯に分類され、該電荷量帯に基づいて前記ポテンシャル井戸の容量及び/又は前記 T G 部の電位を変化させる第 4 の制御部が備えられる、請求項 (1 3) に記載の検出装置。

【 0 0 4 3 】

(1 5) 測定対象の化学・物理現象に対応してポテンシャル井戸の底部電位を変化させる少なくとも第 1 のセンシング部及び第 2 のセンシング部と、

T G 部を介して前記各センシング部の電荷を移送し蓄積する、少なくとも前記第 1 のセンシング部及び第 2 のセンシング部と対応する F D 部とを備え、

該 F D 部に蓄積された電荷に基づき前記化学・物理現象を特定する化学・物理現象検出装置であって、

前記化学・物理現象が第 1 の状態のとき、前記第 1 のセンシング部の第 1 のポテンシャル井戸及び前記第 2 のセンシング部の第 2 のポテンシャル井戸からそれぞれ第 1 の量の電荷が対応する前記 F D 部へ移送されるように、前記第 1 のポテンシャル井戸及び前記第 2 のポテンシャル井戸におけるセンシング時間を変化させる第 5 の制御部を備える、化学・物理現象検出装置。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 4 】

1 pH 検出装置

1 0 センシング部、1 2 感応膜、1 3 参照電極、1 5 ポテンシャル井戸

2 0 電荷供給部、2 1 I D 部、2 3 I C G 部

3 0 電荷移動・蓄積部、3 1 T G 部、3 3 F D 部

4 0 電荷量検出部

5 0 電荷除去部、5 1 R G 部、5 3 R D 部

7 1 基板、7 2 p 拡散領域、7 3 n 領域、7 4 , 7 5 , 7 7 n⁺領域

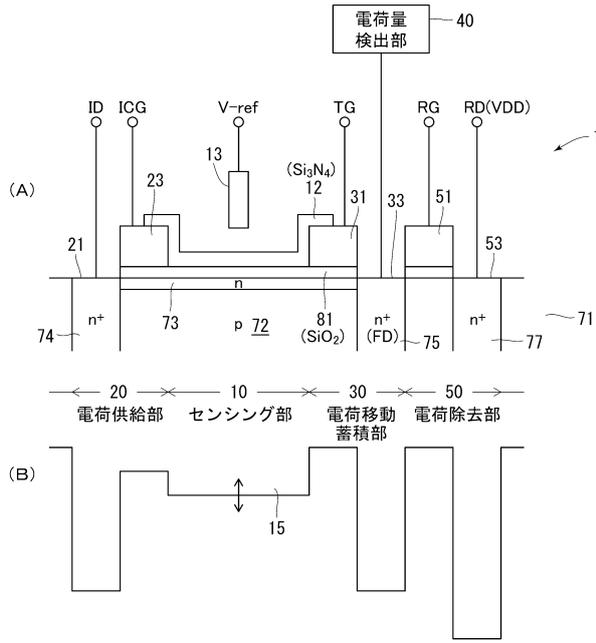
10

20

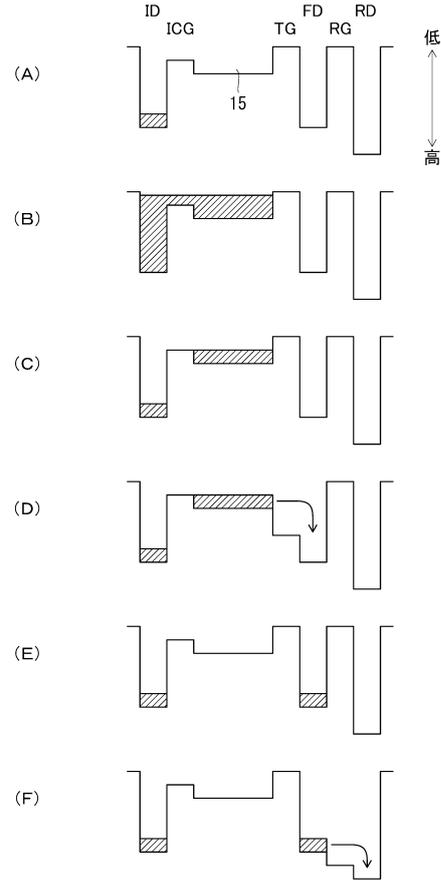
30

40

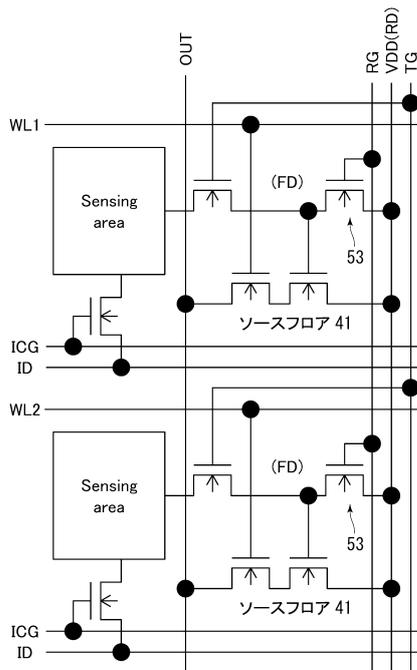
【図1】



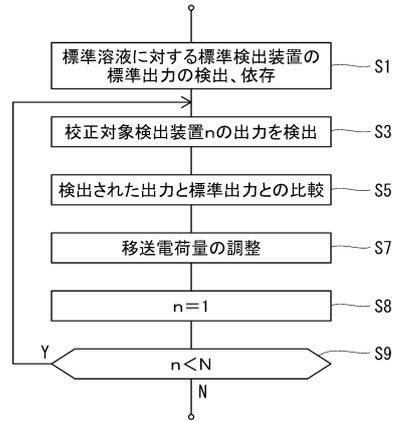
【図2】



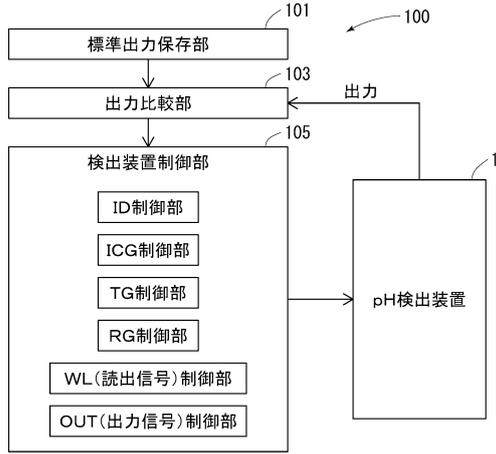
【図3】



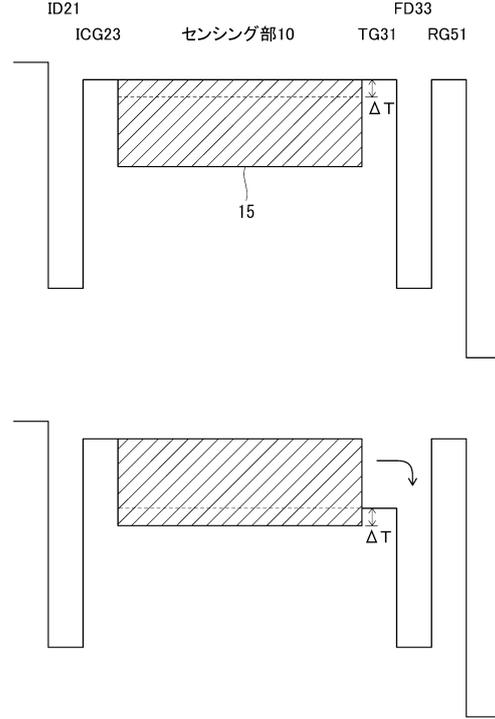
【図4】



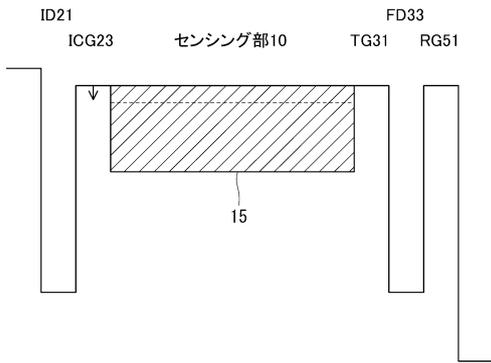
【図5】



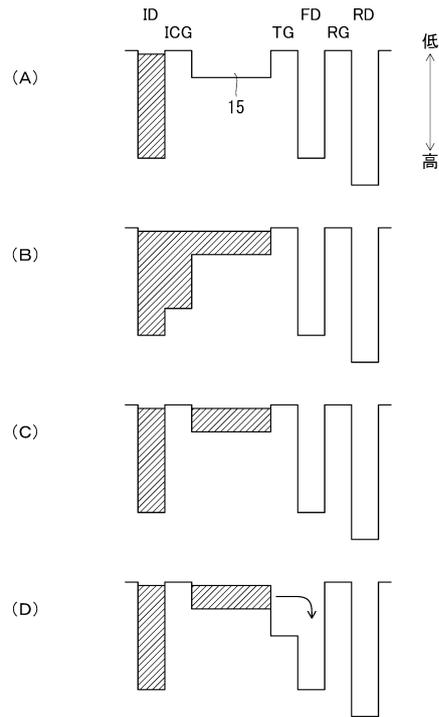
【図7】



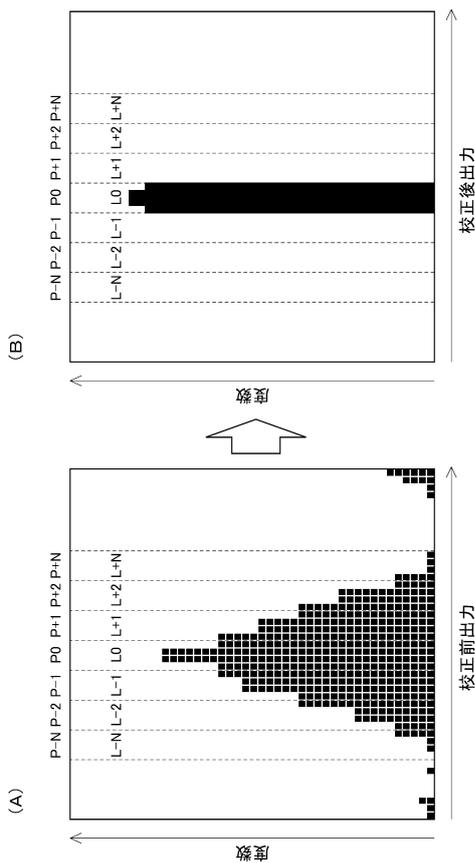
【図6】



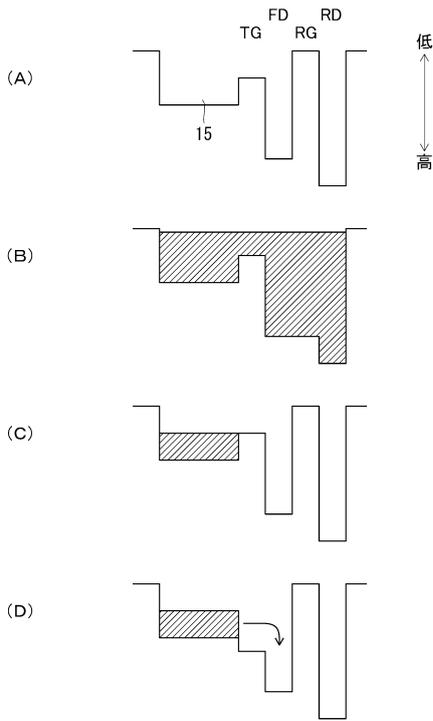
【図9】



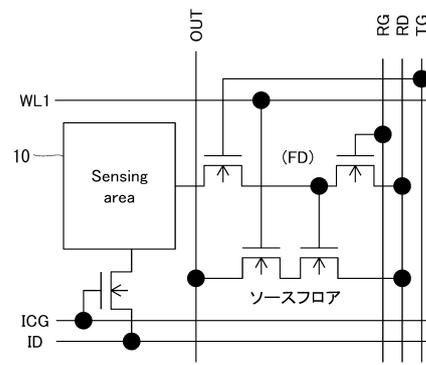
【図8】



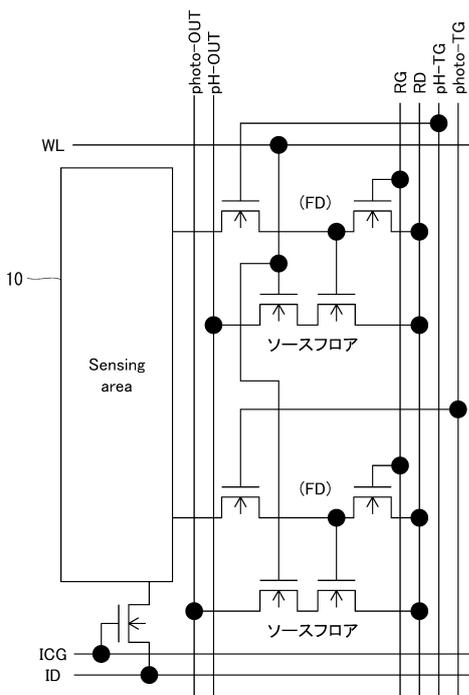
【図10】



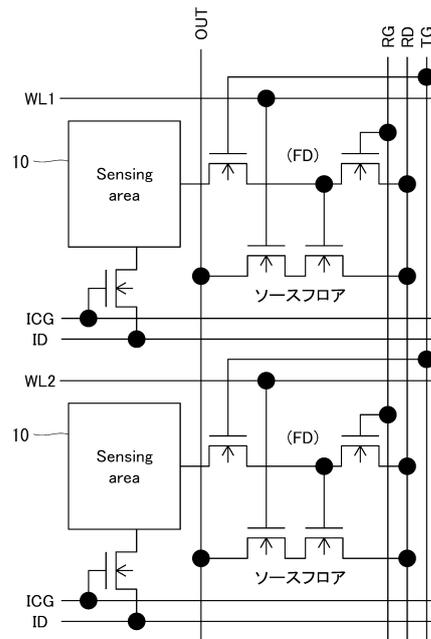
【図11】



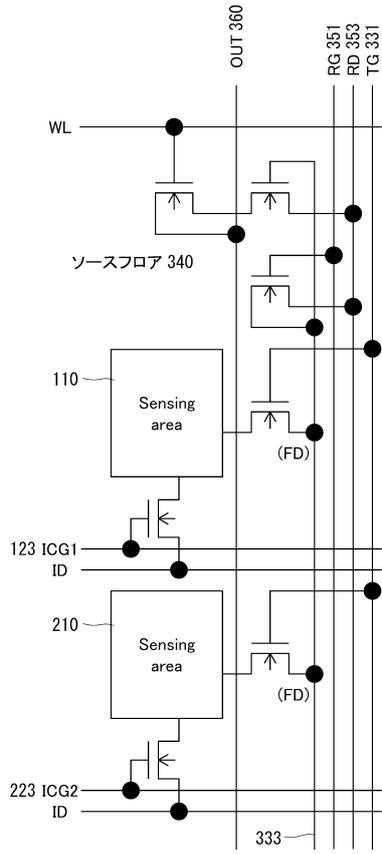
【図12】



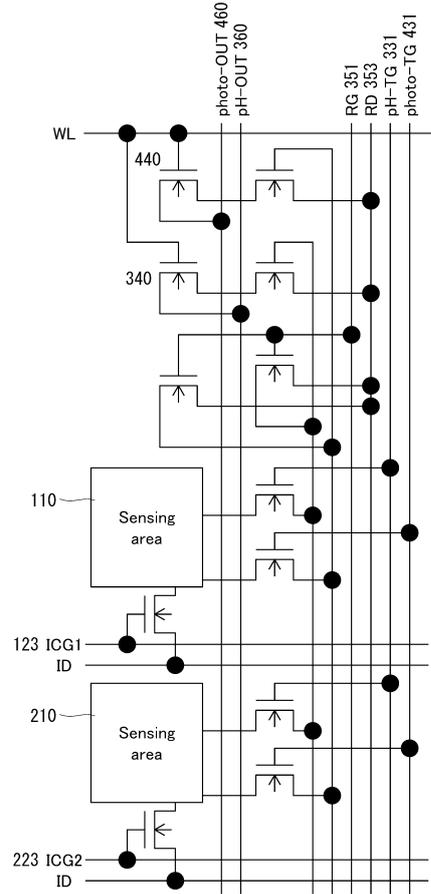
【図13】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



フロントページの続き

審査官 塚本 丈二

- (56)参考文献 特開2006-284250(JP,A)
国際公開第2007/108465(WO,A1)
特開平11-201775(JP,A)
特開2006-284225(JP,A)
特開2006-121151(JP,A)
特開2005-337806(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/00 - 27/10
27/14 - 27/24
27/414