

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4171820号
(P4171820)

(45) 発行日 平成20年10月29日 (2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日 (2008.8.22)

(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 27/30 3 O 1 A

GO 1 N 27/30 3 O 1 Z

GO 1 N 27/30 3 O 1 U

GO 1 N 27/30 3 O 1 V

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-507224 (P2007-507224)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月13日 (2006.3.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/304868
 (87) 国際公開番号 W02006/095903
 (87) 国際公開日 平成18年9月14日 (2006.9.14)
 審査請求日 平成19年10月19日 (2007.10.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-69501 (P2005-69501)
 (32) 優先日 平成17年3月11日 (2005.3.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 304027349
 国立大学法人豊橋技術科学大学
 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
 (74) 代理人 100095577
 弁理士 小西 富雅
 (74) 代理人 100114362
 弁理士 萩野 幹治
 (72) 発明者 澤田 和明
 愛知県豊橋市王ヶ崎町上原 1-3
 (72) 発明者 飛沢 健
 愛知県豊橋市東七根町字西宝地通 198-99
 フラワーハイツ 11202 号室
 (72) 発明者 松尾 純一
 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 豊橋
 技術科学大学学生宿舎 C 棟 304 号室
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 累積型化学・物理現象検出装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学・物理現象に対応してポテンシャルが変化するセンシング部と、
 前記センシング部へ電荷を供給する電荷供給部と、
 前記センシング部と前記電荷供給部との間に存在する電荷注入調節部と、
 前記センシング部から移送された電荷を蓄積するフローティングディフュージョン部と
 を備え、

前記電荷供給部の電位を下げて前記センシング部へ電荷を供給する状態から前記電荷供給部の電位を上げることによって前記センシング部の電荷がすり切られる累積型化学・物理現象検出装置であって、

前記センシング部に連続する除去井戸が前記センシング部と前記電荷供給部との間に形成され、

前記電荷供給部と前記センシング部との間に前記電荷注入調節部に対応する第 1 の電荷制御電極と前記除去井戸のポテンシャルを制御する第 2 の電荷制御電極が設けられて、前記第 1 の電荷制御電極と前記第 2 の電荷制御電極とはそれぞれ独立して制御される、累積型化学・物理現象検出装置。

【請求項 2】

前記除去井戸は電荷供給部から前記センシング部へ電荷を供給するときに第 1 のポテンシャル井戸の深さ有し、前記センシング領域から前記フローティングディフュージョン部へ電荷を転送する前に第 2 のポテンシャル井戸の深さを有し、該第 2 のポテンシャル井戸

の深さは前記第 1 のポテンシャル井戸の深さより深い、請求の範囲第 1 項に記載の装置。

【請求項 3】

前記除去井戸に蓄積された電荷を前記電荷供給部へ戻す手段が更に備えられている、請求の範囲第 1 又は 2 に記載の装置。

【請求項 4】

前記センシング部において電荷の存在する位置が基板表面から離されている、請求の範囲 1 ～ 3 の何れかに記載の装置。

【請求項 5】

前記基板は少なくとも前記センシング部に対応する領域が第 1 の導電型の不純物でドーピングされるとともに、その表面において前記第 1 の導電型と異なる第 2 の導電型の不純物がドーピングされて前記電荷の存在する位置が前記基板内部にある、請求の範囲 4 に記載の装置。

10

【請求項 6】

化学・物理現象に対応してポテンシャルが変化するセンシング部と、
前記センシング部へ電荷を供給する電荷供給部と、
前記センシング部と前記電荷供給部との間に存在する電荷注入調節部と、
前記センシング部から移送された電荷を蓄積するフローティングディフュージョン部とを備え、

前記電荷供給部の電位を下げて前記センシング部へ電荷を供給する状態から前記電荷供給部の電位を上げることによって前記センシング部の電荷がすり切られる累積型化学・物理現象検出装置の制御方法であって、

20

前記センシング部に連続する除去井戸を前記センシング部と前記電荷供給部との間に形成し、

前記電荷供給部と前記センシング部との間に前記電荷注入調節部に対応する第 1 の電荷制御電極と前記除去井戸のポテンシャルを制御する第 2 の電荷制御電極を設けて、前記第 1 の電荷制御電極と前記第 2 の電荷制御電極とをそれぞれ独立して制御して、前記電荷注入調節部と前記センシングとの間に形成されるポテンシャルのこぶにより前記センシング部に残存する電荷を前記除去井戸へ逃がす、ことを特徴とする累積型化学、物理現象検出装置の制御方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は累積型化学・物理現象検出装置（以下、単に「装置」と略することがある）に関する。

【背景技術】

【0002】

累積型化学・物理現象検出装置として特許文献 1 及び特許文献 2 等に記載のものが知られている。

例えばイオン濃度を測定するためにこの累積型化学・物理現象検出装置を利用する例を図 1 に示す。

40

シリコン基板 10 には n^+ 型ドーピング領域 11、13 と p 型ドーピング領域 15 が形成されている。 p 型ドーピング領域 15 にはゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜 19 が積層されている。このシリコン酸化膜 19 の上に 2 つのゲート電極 22 及び 24 が設けられている。図中の符号 23 はシリコン窒化膜である。シリコン窒化膜 23 の上に液槽 31 が設けられ、その中にイオン濃度（ pH ）の測定対象となる水溶液 32 が充填される。符号 26 は参照電極であり、一定の電位に保たれている。

基板の n^+ 領域 11、ゲート電極 22、ゲート電極 24 及び n^+ 領域 13 はそれぞれ、端子 ID、ICG、TG 及び FD に接続され、所定の電位が所定のタイミングで印加される。その結果、基板の n^+ 領域 11 が電荷供給部 1 となり、ゲート電極 22 に対応する部分が電荷注入調節部 2 となり、シリコン窒化膜 23 に対応する部分がセンシング部 3 とな

50

り、ゲート電極 24 に対応する部分が障壁部 4 となり、 n^+ 型領域 13 がフローティングディフュージョン部 5 となる。

【0003】

このように構成された従来例の累積型化学・物理現象検出装置の理論上の動作を図 2 に示す。

スタンバイ状態 S1 においてフローティングディフュージョン部 5 には電荷が蓄積されている。この電荷は前回までの単位検出動作により蓄積されたものである。このとき、溶液 32 のイオン濃度に対応してセンシング部 3 のポテンシャルが変化している。

次に、電荷供給部 1 に印加する電位を下げることによってセンシング部 3 へ電荷をチャージする（ステップ 3）。その後、電荷供給部 1 の電位を上げることによって、電荷注入調節部 2 によりすり切られた電荷がセンシング部 3 に残される（ステップ 5）。そして、ステップ 7 においてこの残された電荷をフローティングディフュージョン部 5 へ蓄積する。

10

ステップ 1 ～ステップ 7 で示される単位検出動作を繰返すことによりフローティングディフュージョン部 5 に電荷が累積される。これにより、図 3 に示すように、検出の感度が高くなる。

【0004】

【特許文献 1】特開平 10-332423 号公報

【特許文献 2】特開 2002-98667 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討によれば、図 1 に示した装置を用いて単位検出動作を繰返しても、図 3 に示すように、感度を増大させることが困難であった。

実際のセンサ出力特性は図 4 A に示すものであった。なお、図 4 B は理論上のセンサ出力特性を示す。当該図 4 A のように出力曲線の屈曲点があいまいになると、正確な測定が不可能になる。即ち十分な感度を得られなくなる。

【0006】

本発明者らは当該感度低下の原因を突き止めるべく鋭意検討を重ねてきた結果、検出対象である化学・物理現象と無関係にセンシング部へ微量の電荷が蓄積されることが当該感度低下の原因になることが判明した。

30

センシング部に電荷が残留する原因の 1 つとして、図 5 に示すように、電荷注入調節部 2 とセンシング部 3 との間に形成される小さなポテンシャルのこぶ（バリア）40 がある。このこぶ 40 が存在することにより、ステップ 5 において本来蓄積されるべきではない電荷がセンシング部 3 に残存し、これからフローティングディフュージョン部 5 へと移送される（図 6 参照）。

第 2 の原因として、センシング部 3 の界面準位に電荷がとらわれることがある。当該残留電荷もフローティングディフュージョン部へ移送されて感度低下の原因となる（図 7 参照）。

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

本発明の第 1 の局面は次の構成を採用する。

センシング部と電荷注入調節部との間に形成されるポテンシャルのこぶにより該センシング部に残存する電荷を該センシング部から除去する除去手段が備えられる、ことを特徴とする累積型化学・物理現象検出装置。

このように構成された第 1 の局面の発明によれば除去手段によりセンシング部に残存する電荷が除去されるのでフローティングディフュージョン部へ移送されることがない。よって、出力特性が向上し、感度が上昇する。

【0008】

除去手段として、センシング部に連続する除去井戸を設け、この除去井戸に残存する電

50

荷を一次的に避難させることができる。除去井戸は電極を配置するという簡易な構成により設けることができるので、装置が複雑化することを防止することができる。よって、安価な装置の提供が可能となる。

この除去井戸 50 を形成した例を図 8 に示す。

本発明者らの検討によれば、除去井戸 50 の底部の電位が一定であると、新たなこぶ 51 が形成されて、このこぶ 51 により電荷のすり切りが不十分となってセンシング部に電荷が残留することとなる（図 8 参照）。

【0009】

そこで、除去井戸のポテンシャル井戸の深さを変化させる。より具体的には、図 9 に示すように、除去井戸 50 のポテンシャルを下げて井戸を深くすることによりセンシング部 3 の電荷を除去井戸 50 の中へ吸い込む。このとき、センシング部 3 に存在したこぶ 52 は、除去井戸 50 を形成する電界によりフリンジングフィールド（縁電界）が形成され消滅する。そのため、センシング部 3 に存在する電荷を吸い込むことができる。

この例では、1 つの除去井戸の電位に変化を与えることにより除去井戸のポテンシャル井戸の深さに変化を与えたが、新たな除去井戸を形成することによってもセンシング部の残留電荷を吸い込むことができる。

【0010】

このように除去井戸に吸い込まれた電荷は、除去井戸から除去することが好ましい。この発明の実施例では、電荷注入調節部の電位を除去井戸より高くし、除去井戸の電荷を電荷供給部へ流し込んでいる。

【0011】

電荷がセンシング部 3 に対応するシリコン基板とシリコン酸化膜との間にある界面準位にトラップされて除去井戸又はフローティングディフュージョン部へ完全に吸い込まれるまでに長い時間がかかる場合がある。この課題を解決するため、センシング部において電荷の存在する位置を基板表面から離すことが好ましい。より具体的には、センシング部を構成する p 型領域の表面に n 型不純物をドーピングすることにより、電荷の存在位置を基板表面からその内部へ移行させることができる（図 10 参照）。

これにより、センシング部 3 の電荷がその界面準位にトラップされることを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】図 1 は従来例の累積型化学・物理現象検出装置の構成を示す断面図である。

【図 2】図 2 は累積型化学・物理現象検出装置の理論上の動作を示す。

【図 3】図 3 は累積型化学・物理現象検出装置の理論上の出力特性を示す。

【図 4】図 4（A）は従来例の累積型化学・物理現象検出装置の出力特性を示し、図 4（B）は理論上の出力特性を示す。

【図 5】図 5 は従来例の累積型化学・物理現象検出装置の偽信号発生メカニズムを説明する図である。

【図 6】図 6 はセンシング部に電荷が残存する従来例の累積型化学・物理現象検出装置の動作を示す。

【図 7】図 7 はセンシング部の基板表面にトラップされる電荷の影響を説明する図である。

【図 8】図 8 はこの発明の累積型化学・物理現象検出装置の構成を模式的に示す。

【図 9】図 9 はこの発明の累積型化学・物理現象検出装置の除去井戸の動作を示す模式図である。

【図 10】図 10 はこの発明の累積型化学・物理現象検出装置におけるセンシング部の基板表面の状態を説明する模式図である。

【図 11】図 11 はこの発明の実施例の累積型化学・物理現象検出装置を示す模式図である。

【図 12】図 12 は実施例の累積型化学・物理現象検出装置の動作を示す。

【図 1 3】図 1 3 は実施例の累積型化学・物理現象検出装置の他の動作例を示す。

【図 1 4】図 1 4 (A) は実施例の累積型化学・物理現象検出装置を構成する各要素のレイアウトを示し、図 1 4 (B) は同平面図である。

【図 1 5】図 1 5 は実施例の累積型化学・物理現象検出装置の出力特性を示す。

【図 1 6】図 1 6 は参照電圧 V_{ref1} の特定方法を説明するための図である。

【図 1 7】図 1 7 は参照電圧を V_{ref1} に固定したときの pH 値と出力電圧との関係（検量線）を示す。

【図 1 8】図 1 8 は実施例の累積型化学・物理現象検出装置の累積出力特性を示す。

【図 1 9】図 1 9 は従来例の累積型化学・物理現象検出装置の累積出力特性を示す。

【図 2 0】図 2 0 は実施例の累積型化学・物理現象検出装置をアレイ化したセンサチップを示す平面図である。 10

【図 2 1】図 2 1 は同じくセンサチップの出力例（酸性の溶液にアルカリ性の溶液を入れてその変化を画像にした例）を示す。

【図 2 2】図 2 2 は実施例の累積型化学・物理現象検出装置を集積した他のセンサチップの例を示す。

【符号の説明】

【0013】

- | | | |
|----------|------------------|----|
| 1 | 電荷供給部 | |
| 2 | 電荷注入制御部 | |
| 3 | センシング部 | 20 |
| 4 | 障壁部 | |
| 5 | フローティングディフュージョン部 | |
| 10 | 基板 | |
| 11、13 | n^+ 領域 | |
| 15 | p領域 | |
| 19 | シリコン酸化膜 | |
| 22、24、62 | 電極 | |
| 23 | シリコン窒化膜 | |
| 26 | 参照電極 | |
| 32 | 水溶液 | 30 |
| 40、51、52 | ポテンシャルのこぶ | |
| 50 | 除去井戸 | |

【実施例】

【0014】

次にこの発明の実施例を説明する。

実施例の累積型化学・物理現象検出装置 60 を図 1 1 に示す。なお、図 1 1 において図 1 と同一の動作を行う要素には同一の符号を付してその説明を省略する。

実施例の装置 60 では、電荷供給部 1 とセンシング部 3 との間にゲート電極（第 1 の電荷制御電極）22、除去電極（第 2 の電荷制御電極）62 が設けられている。除去電極 62 は除去井戸 50 のポテンシャルを制御するものである。また、p 型領域 15 の表面がシリコンにより n 型化されている。これにより、センシング部 3 の表面準位に電荷がトラップされることが防止される。 40

【0015】

次に、この実施例の装置の動作を図 1 2 を参照して説明する。

ステップ 1 はスタンバイ状態を示している。このスタンバイ状態において、図 8 で説明したように、センシング部には電荷が残存している。

ステップ 3 では電荷供給部 1 の電位を下げてセンシング部 3 へ電荷をチャージする。その後、電荷供給部 1 の電位を上げることによって、電荷注入調節部 2 によりすり切られた電荷がセンシング部 3 に残される（ステップ 5）。このとき、センシング部 3 に信号が溜まらない状態のときにも、図 8 で説明したように、信号が残存している。 50

【0016】

その後、除去井戸50の電位を上げて除去井戸50を深くすることにより、センシング部3の当該残存電荷を除去井戸50内へ吸い込む。また、センシング部3に対応する基板表面がn型にドーピングされているため当該表面において電荷がトラップされることがない。よって、短時間においてセンシング部3から電荷を除去することができる。

センシング部3に信号が溜まるときにおいても、除去井戸50に吸い込まれることとなるが、その量は常に同じであるため、出力には影響を及ぼさない。

なお、この実施例では、スタンバイ状態において除去電極62の電位を高くして除去井戸50のポテンシャルをセンシング部3の電位より深くしているが、これをセンシング部3と同じポテンシャルとし、ステップ6においてその部分のポテンシャルを深くするよう

10

【0017】

ステップ7では、障壁部4の電位を上げてセンシング部3の電荷をフローティングディフュージョン部5へ移送する。このとき、センシング部3にはポテンシャルのこぶに起因する電荷が残存していないので、当該残存電荷がフローティングディフュージョン部5に蓄積されることがなくなる。また、センシング部3の基板表面がn型にドーピングされているためそこに電荷がトラップされないため、信号が溜まるときにおいても、センシング部3に溜められた電荷の全部を短時間でかつ完全にフローティングディフュージョン部5へ移送できる。

【0018】

20

ステップ9では、除去井戸50のポテンシャルをスタンバイ状態に戻す。

なお、ステップ9を実行する前に、除去井戸50内に蓄積された電荷をディスチャージすることが好ましい。そのため、例えば図13のステップ8に示すように、電荷注入調節部2のポテンシャルを高くして除去井戸50内の電荷を電荷供給部1へ戻すことが好ましい。

【0019】

実施例の装置のレイアウト図を図14Aに示す。図14Bはその顕微鏡写真図である。

センシング部3の面積は $10000\mu\text{m}^2$ 、フローティングディフュージョン部5の面積は $1500\mu\text{m}^2$ とした。また、ポテンシャルのこぶの原因となるシリコン窒化膜23の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ である。

30

かかる装置をpH標準液32で検定した。参照電圧Vrefを掃引したときの出力電圧を図15に示す。従来例の装置では参照電極26とゲート電極22との電位差がゼロ（信号が溜まらない状態）においても信号が出ている。他方、この実施例の装置60では理想的な特性を示している。

図15に示す特性よりpHを求める方法を以下に説明する。

まず、所定のpHの溶液（例えばpH=7の標準溶液）を液層31に充填して、参照電圧Vrefを掃引し、図16の関係を得る。なお、センシング部からフローティングディフュージョン部への電荷の累積度数は1である。

図16において得られたグラフにおいてその傾きの中央部分の参照電圧Vref1を特定する。傾きの中央部分の参照電圧を採用する理由は当該参照電圧Vref1を採用することにより、pH=7を中心としてその前後のpHの値を幅広く測定できるからである。測定対象によってpH=7以下があり得ない場合は、傾斜部分の低い側に参照電圧Vrefを設定可能である。

40

【0020】

次に、参照電圧の電圧を上記で特定されたVref1に固定して、異なる標準溶液の測定を行なう。図17の例では、3種類の標準溶液（左から、pH=4, 7, 9である）の出力を求める。図7の結果から、pHと出力信号との関係が下記の一次関数

$$G(V) = F(x) = ax + b$$

で表されることがわかる。

ここで、Vは出力信号（電圧）であり、この場合はリセット電圧と出力電圧との差分値

50

G (V) を用いている。換言すれば、当該差分値は出力信号の関数 G (V) で表される。かかる一次関数は、pH 値と出力電圧との関係を規定する検量線である。よって、出力電圧 V から pH 値を特定できることがわかる。

【0021】

この実施例の装置 60 において単位検出動作を繰返したときの出力変化を図 18 に示す。図 18 において横軸は参照電極の電圧値を示す。標準溶液（この例では pH = 7）に対して参照電圧を掃引することにより、擬似的に pH の変化を作り出すことができる。他方従来例の装置において同様に単位検出動作を繰返したときの出力変化を図 19 に示す。図 18 と図 19 との比較より、実施例の装置によれば単位検出動作を繰返してフローティングディフュージョン部へ電荷を累積させたときにノイズがのらないことがわかる。その結果、その感度が向上することとなる。この実施例では、単位検出動作を 10 回繰返すことにより、その感度が約 10 倍になった。

10

【0022】

図 20 は図 11 に示す装置を縦 10 個、横 10 個並べてなるセンサチップを示す。各装置は同一の水溶液の中に浸漬されており、各装置からの信号は、信号の大きさに対応した色若しくは模様として画像表示される。

図 21 に画像表示の例を示す。図 21 に示す画像を構成する画素が各装置に対応している。図 21 (a) は当初の酸性溶液を示し、この溶液へアルカリ溶液を添加した後の溶液全体の pH 変化を図 21 (b) 及び図 21 (c) に示す。

また、図 22 には実施例の装置を縦 32 個、横 32 個並べ、かつ縦方向及び横方向にそれぞれシフトレジスタを付加したアレイセンサを示す。

20

【0023】

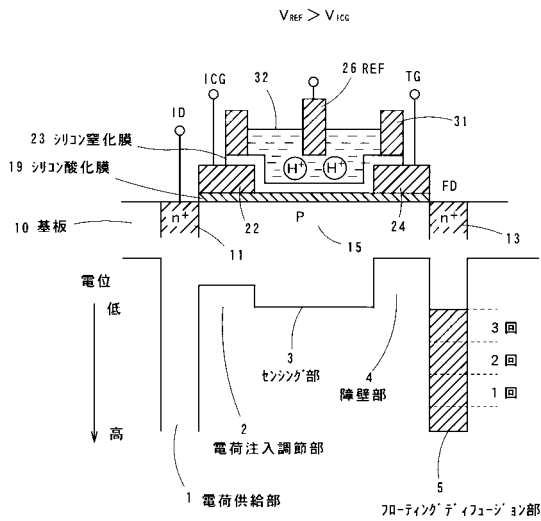
実施例の検出装置 60 において、L-グルタミン酸オキシダーゼをシリコン窒化膜の代りに使用し若しくはシリコン窒化膜の上に積層することにより、L-グルタミン酸を検出する化学現象検出装置とすることができる。また、シリコン窒化膜のうえに DNA や抗原を固定化させることにより、DNA の抗原や抗体の検出が可能である。シリコン窒化膜上に金膜及び／又は SAM 膜（自己形成単分子膜）を積層することも可能である。

また、シリコン窒化膜の位置に、温度センサ、圧力センサ若しくは磁気センサの出力を接続すれば、温度、圧力若しくは磁気の測定が可能な物理現象検出装置となる。

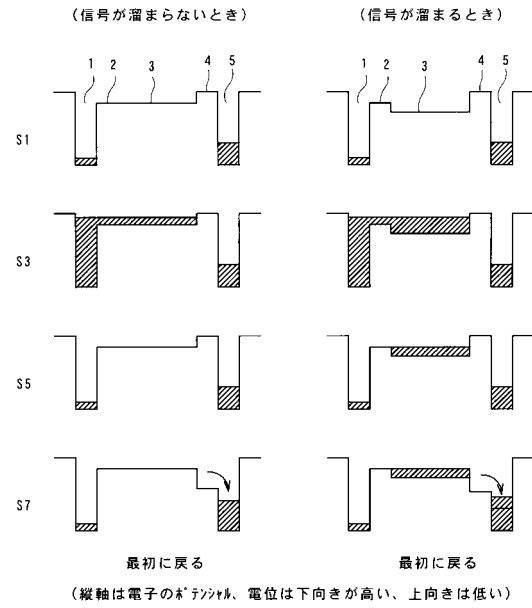
この発明は上記発明の実施の態様及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

30

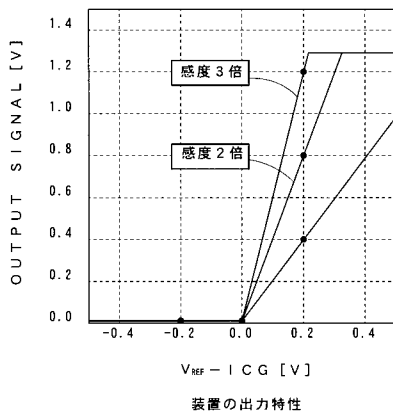
【図 1】



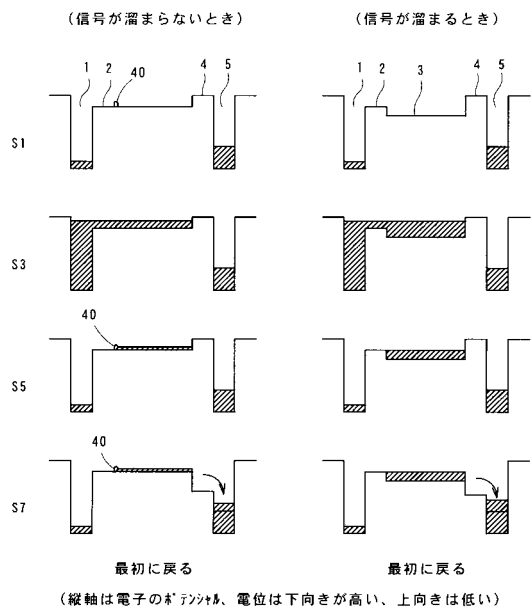
【図 2】



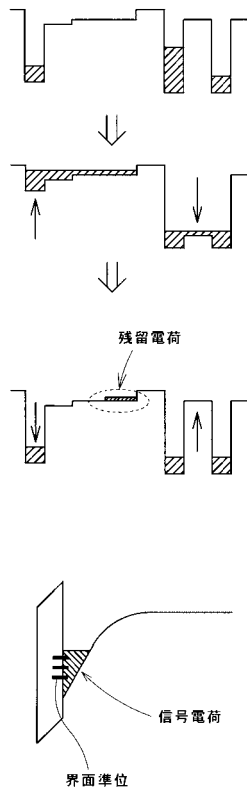
【図 3】



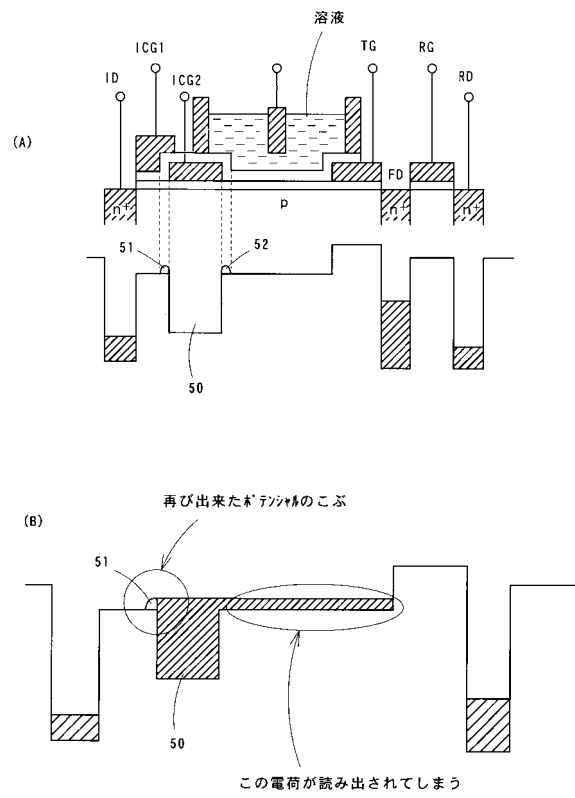
【図 6】



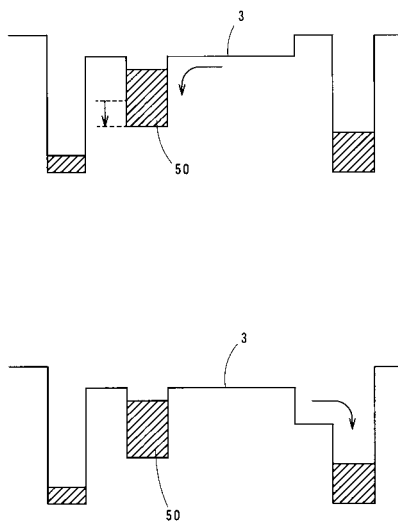
【図 7】



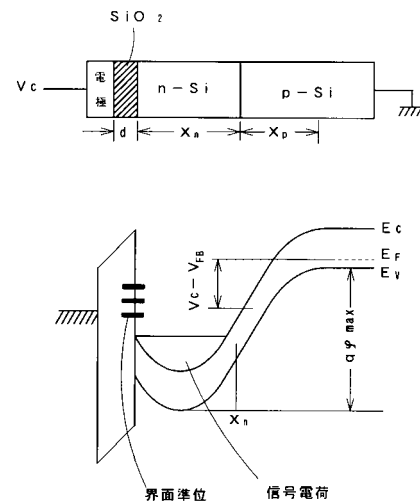
【図 8】



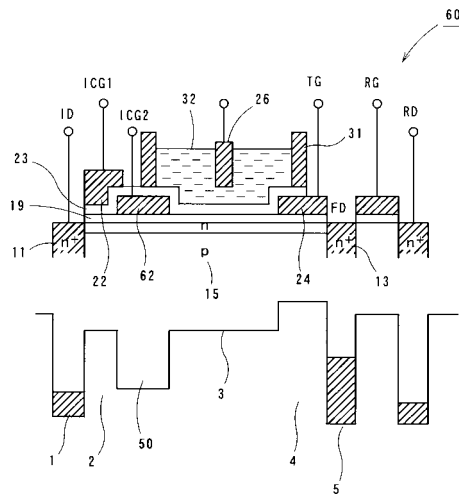
【図 9】



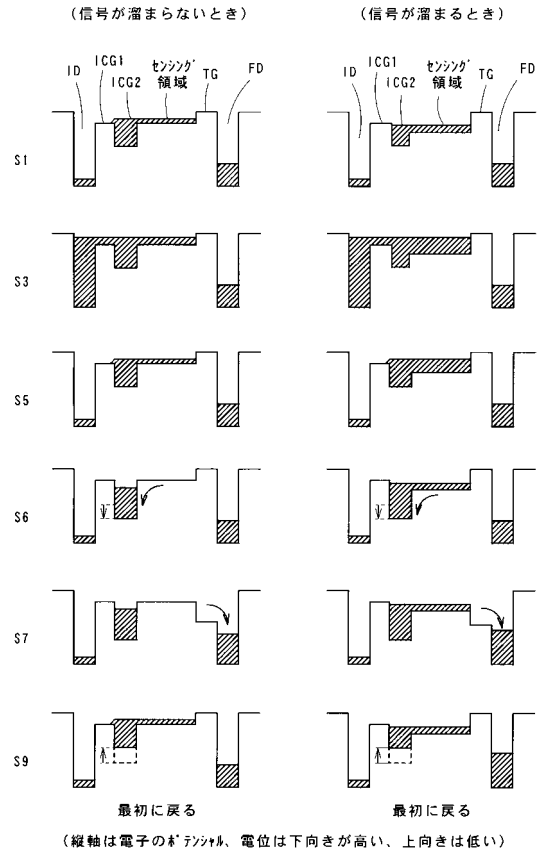
【図 10】



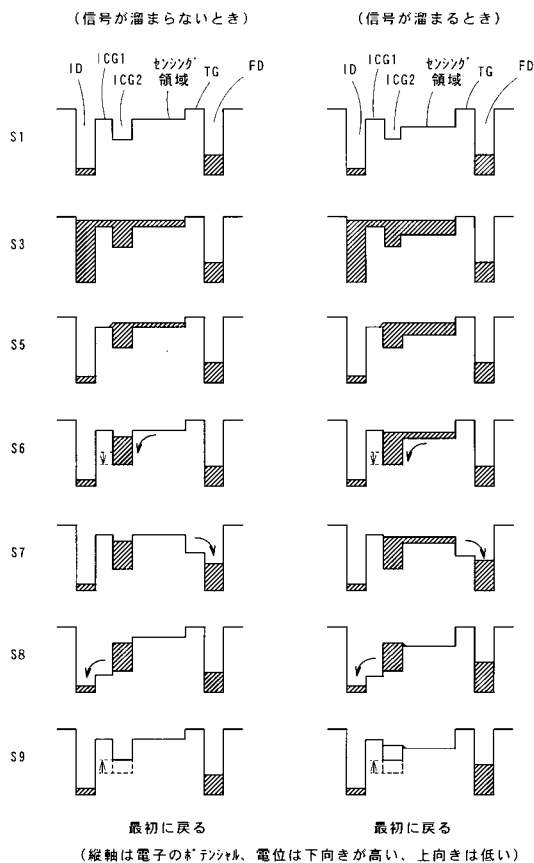
【図 1 1】



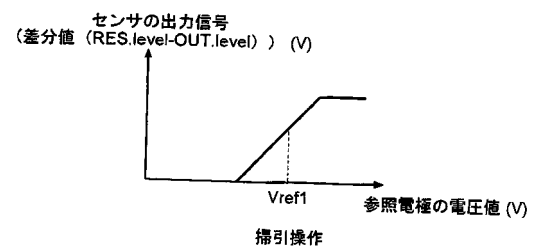
【図 1 2】



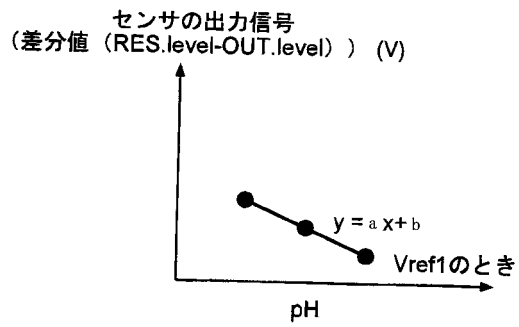
【図 1 3】



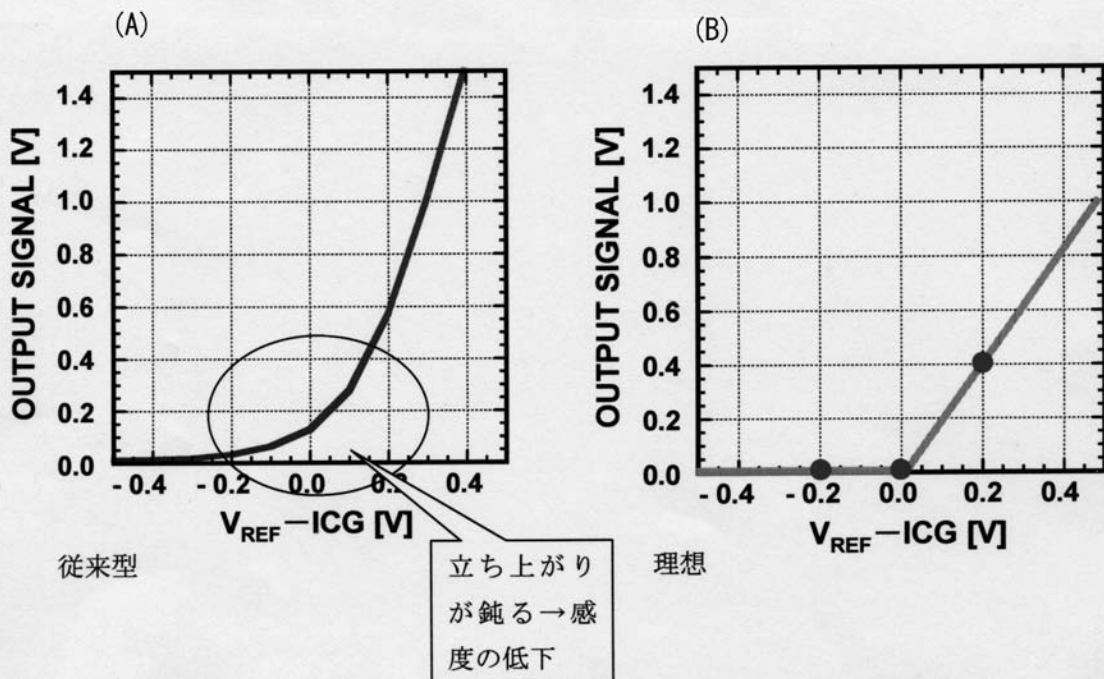
【図 1 6】



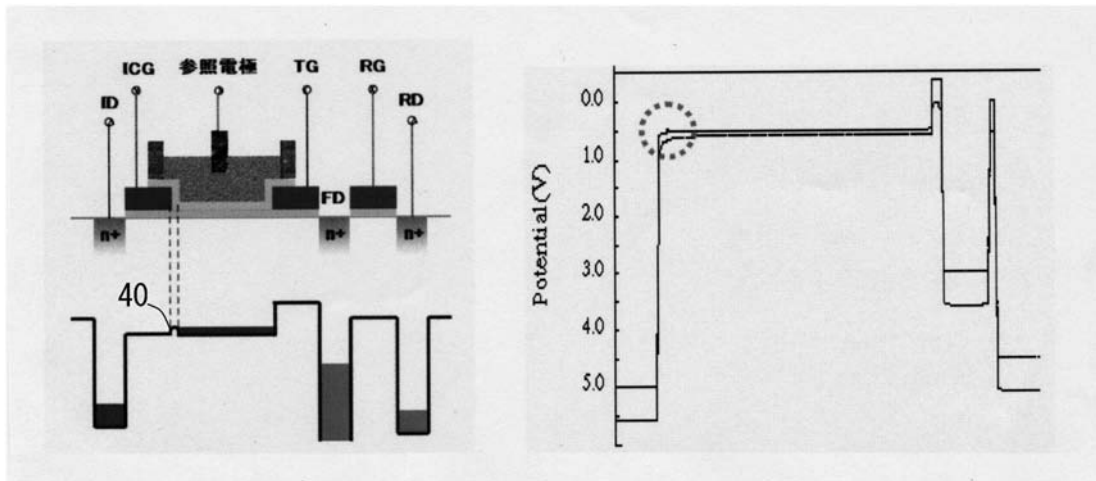
【図 17】



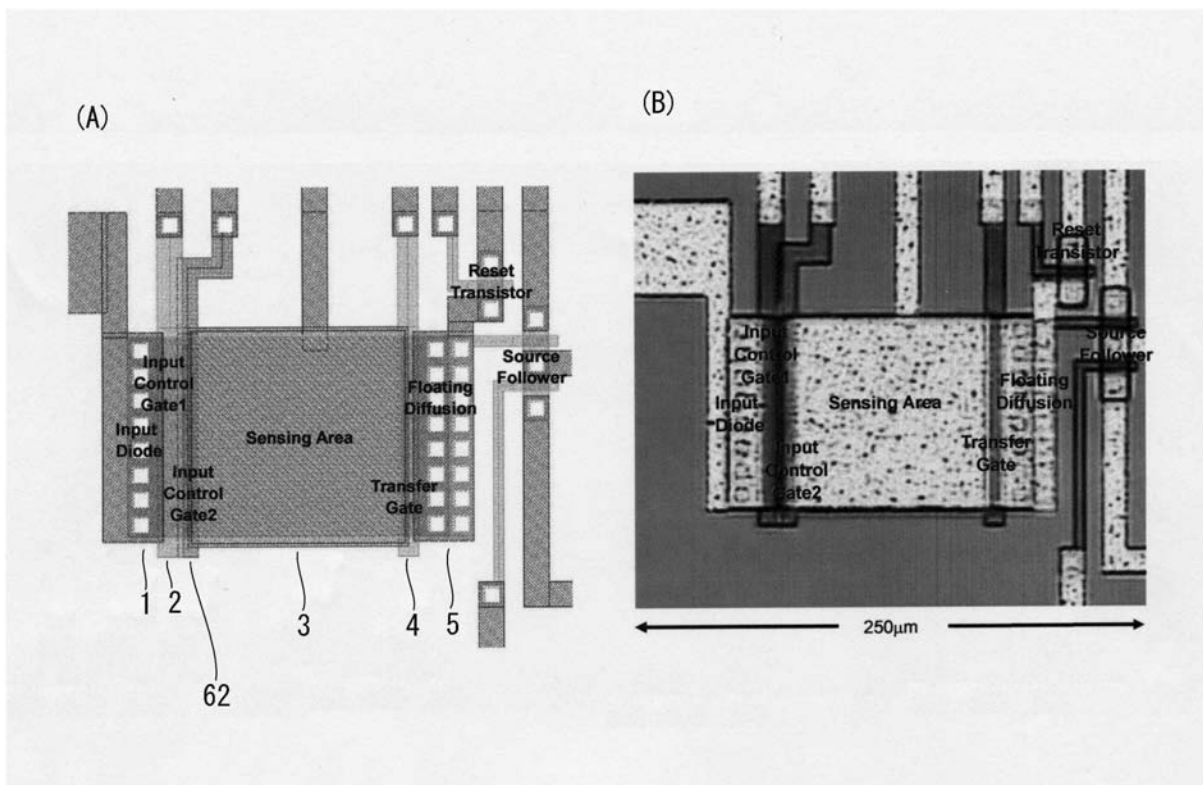
【図 4】



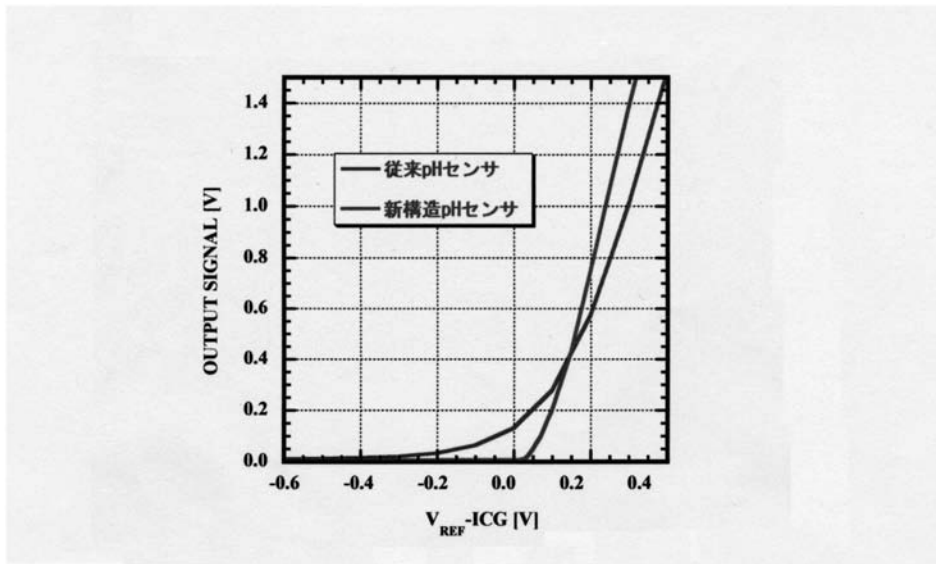
【図 5】



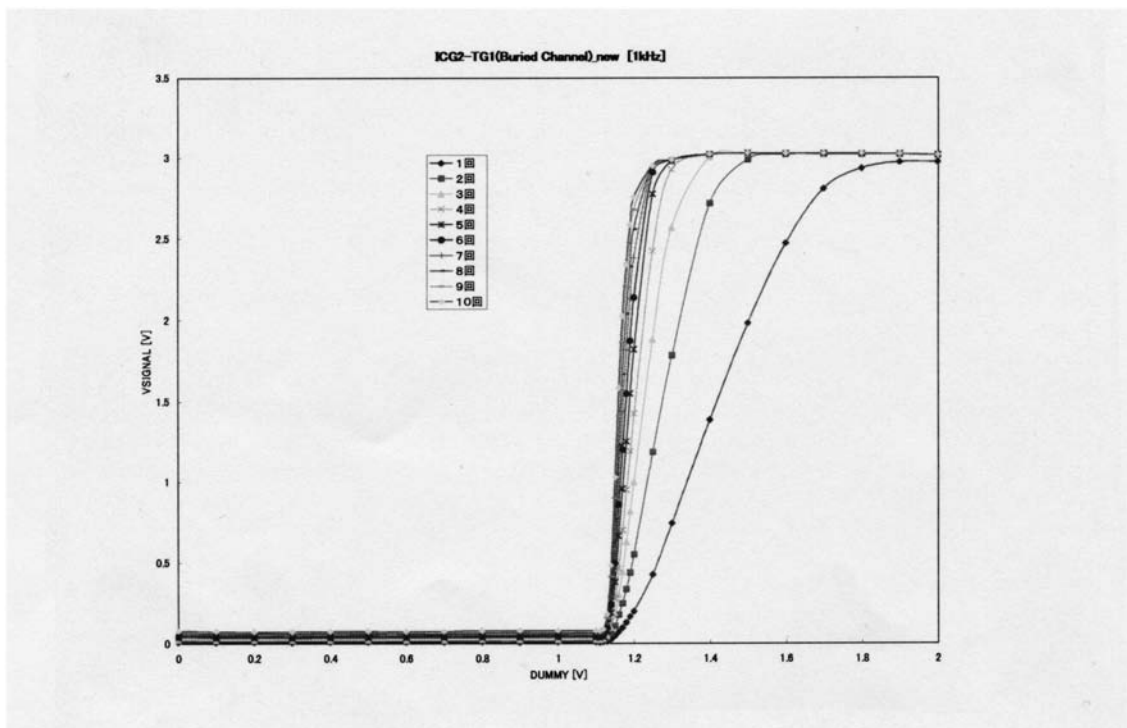
【図 1 4】



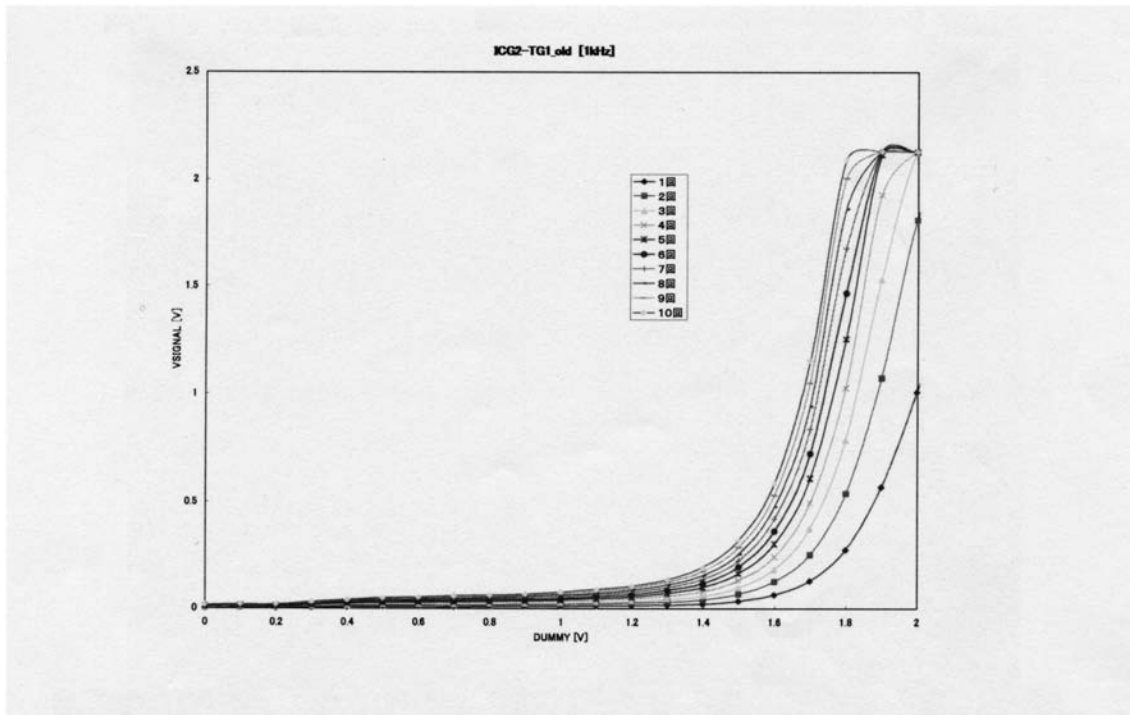
【図 15】



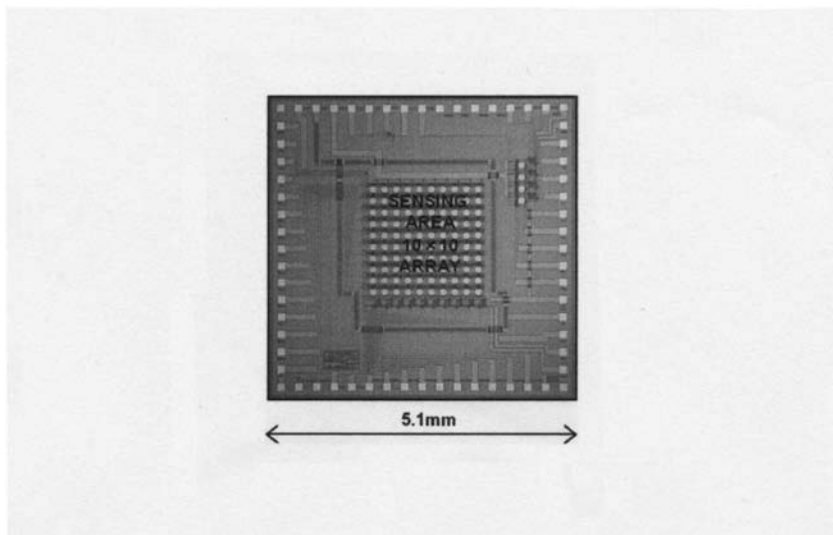
【図 18】



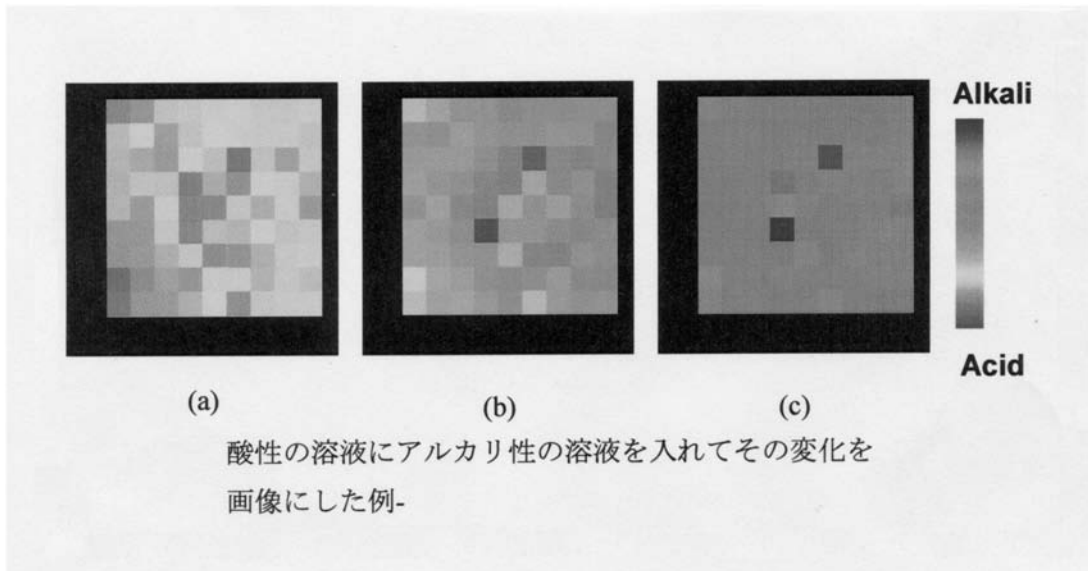
【図 19】



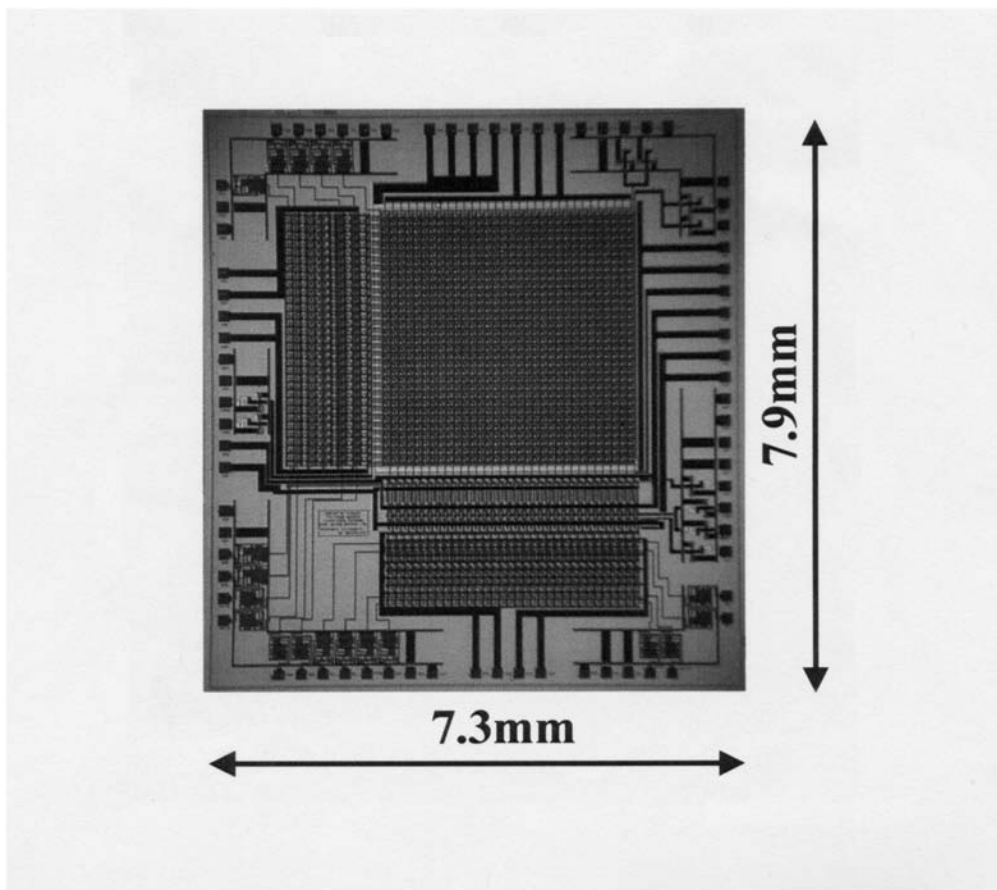
【図 20】



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 1 N 27/00 J

(72)発明者 丸山結城
愛知県豊橋市橋良町東郷20-4 ハイッサーティワン2-E

審査官 田中 洋介

(56)参考文献 特開2002-098667 (JP, A)
特開平04-100384 (JP, A)
特公昭61-038624 (JP, B2)
特公平06-014706 (JP, B2)
特開平11-201775 (JP, A)
特開平10-332423 (JP, A)
特開昭62-132160 (JP, A)
特開2001-267553 (JP, A)
特開2003-197895 (JP, A)
特公平03-039585 (JP, B2)
国際公開第03/042683 (WO, A1)
澤田和明 他, 電荷転送技術を用いた高感度化学ポテンシャルデバイス, 電子情報通信学会技術
研究報告, 2001年, pp.57-61

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/00-27/49
JSTPlus(JDream2)
JST7580(JDream2)