

## 二重接合フォトダイオードを内蔵する CMOS 型半導体を用いる レシオメトリック型光学センサー

山梨大学総合研究部生命環境学域 鈴木保任

光検出器は吸光光度計や蛍光光度計に必須であり、分光測定のためには、分光器や光学フィルターと光電子増倍管のような検出器を組み合わせる。複数波長を測定するには、分光器をスキャンさせるか、検出器にフォトダイオードアレイや CCD 検出器のようなマルチチャンネル型の検出器を用いる必要がある。近年蛍光測定において、2 波長での発光強度を測定し、その比を定量に用いる方法 (レシオメトリック測定) が多く報告されており、これにより光源光強度や検出器のドリフトの影響を排除できる。

このような目的に使用できる、新規な光検出器 IC が開発された<sup>1)</sup>。光を検出するフォトダイオードは、n-p-n の二重接合型になっており、IC チップ内に埋め込まれている (Fig. 1)。一般的な検出器では、フィルター等により波長弁別をするのに対し、シリコン層への光の侵入深さに対する波長依存性を利用している。この関係は

$$I(z) = (1 - R)I_0e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (1)$$

で表わされ、ここで  $z$  はシリコン層への侵入深さ、 $R$  は空気-シリコン界面の反射係数、 $I_0$  は入射光強度、 $\alpha(\lambda)$  はシリコンの光吸収係数で波長依存する。可視から近赤外領域では、波長が長くなるに連れて係数が減少するので、長波長であるほど侵入深さが大きくなる。また、深さ方向に p-n, n-p 接合が形成されているので、短波長側は上部の p-n 接合までで吸収されてしまい、長波長側は下部の n-p 接合まで到達する。それぞれの層で eqn.(1) に基づいて光の強度及び波長に関する情報を得られ、発生する光電流の比を取ることによって波長に比例した出力を得られる。さらに、それぞれの接合に対する逆バイアス電圧を変化させて空乏層の厚さを可変することで測定波長を制御できるので、フィルターや回折格子などを用いずに波長選択ができる。これらのバイアス印加回路及び信号処理回路 (Fig. 2) も IC チップ内に

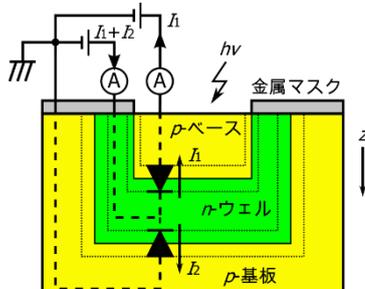


Fig. 1 二重接合を有するフォトダイオードの模式図

短波長の光は n 層までで吸収されるが、長波長の光は p 層の基質まで到達するので、それぞれの光電流を測定することで弁別できる

組み込まれている。

アプリケーションには、 $[P_{14,666}^{+}]_3[HPTS^{3-}]$  [trihexyl(tetradecyl)phosphonium と 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate のイオン対] をシリカスライドガラスにスピコートしたフィルムを用いる気相中アンモニアの定量<sup>2)</sup>、及び xerogel にドープした SNARF-1 (seminaphthorhodamine-1 carboxylate)<sup>3)</sup> を pH 測定<sup>4)</sup> が検討された。

いずれの方法も励起光としてレーザーを用い、励起波長はアンモニア測定では 405 nm で、445 nm と 511 nm における蛍光強度比を測定した。pH 測定では励起波長 532 nm で、蛍光測定波長は 580 nm と 620 nm である。比較として市販の蛍光光度計においても同様の波長で測定した。結果、アンモニアの検出限界は 0.1 ppm であった。また、pH の測定では 6 から 9 の範囲で分解能 0.03 と見積もられた。いずれも比較装置の定量性能と同等であった。

本法は強度比を測定しているため、励起光の強度変動等の外乱の影響を受けにくい。pH 8.5 の試料を測定する際に、励起光の出力を 2 から 10 mW の範囲で、1, 10, 50, 200 Hz の周波数の正弦波で強度変調したところ、測定値やその相対標準偏差には影響がなかった。

本検出器は、分光器や光学フィルターが不要だけでなく、質量 5 g 以下で消費電力も少ないことから、様々な多波長発光検出に適している。

- [1] K. Y. Yung, Z. Zhan, A. H. Titus, G. A. Baker, F. V. Bright, *Anal. Chim. Acta*, **884**, 77 (2015).
- [2] K. Y. Yung, A. J. Schadock-Hewitt, N. P. Hunter, F. V. Bright, G. A. Baker, *Chem. Commun.*, **47**, 4775 (2011).
- [3] K. P. Dobmeier, G. W. Charville, M. H. Schoenfish, *Anal. Chem.*, **78**, 7461 (2006).
- [4] P. E. J. van Erp, M. J. J. M. Jansen, G. J. de Jongh, J. B. M. Boezeman, J. Schalkwijk, *Cytometry*, **12**, 127 (1991).

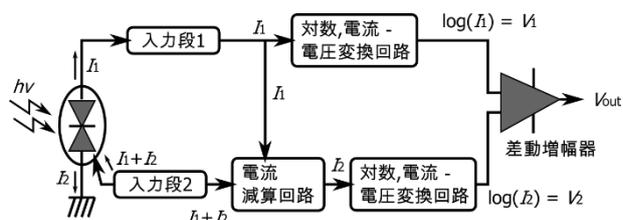


Fig. 2 チップ内の信号処理部のブロック図  
各フォトダイオードからの光電流を対数及び電圧変換した後、電圧差を出力する