



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102612638 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201080049643. 5

审查员 王佳

(22) 申请日 2010. 10. 27

(30) 优先权数据

12/609131 2009. 10. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/SE2010/051160 2010. 10. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/053234 EN 2011. 05. 05

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 R·波蒂拉洛

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 柯广华 王忠忠

(51) Int. Cl.

G01D 21/02(2006. 01)

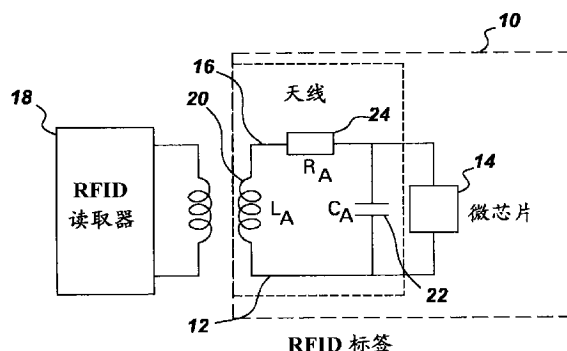
权利要求书2页 说明书10页 附图12页

(54) 发明名称

用于谐振传感器的性能增强的方法和系统

(57) 摘要

本发明涉及用于同时感测样本的两个或更多环境参数的方法和系统。包括电感器-电容器-电阻器(LCR)谐振器传感器和操作上与LCR谐振器传感器关联的拾波线圈,其中感测膜中的粘弹性变化导致天线相对于拾波线圈的位移。



1. 一种用于同时感测样本的两个或更多环境参数的电感器-电容器-电阻器 LCR 组装件,包括:

LCR 谐振器传感器,其中所述 LCR 谐振器传感器包括:

天线,所述天线包括感测区;

沉积于所述感测区上的感测膜;

用于将所述 LCR 谐振器传感器机械附连到所述组装件的附连点;

操作上与所述 LCR 谐振器传感器关联的拾波线圈;以及

其中,所述感测膜中的粘弹性变化导致所述天线相对于所述拾波线圈的位移。

2. 如权利要求 1 所述的组装件,其中,所述 LCR 谐振器传感器还包括 IC 存储器芯片。

3. 如权利要求 1 所述的组装件,其中,所述附连点导致所述感测膜具有相对于支承近端的悬臂远端。

4. 如权利要求 3 所述的组装件,还包括邻近所述支承近端的至少一个额外附连的点。

5. 如权利要求 1 所述的组装件,其中,所述感测膜包括聚合物、有机材料、无机材料、生物材料、纳米材料、胶状晶体材料或其组合。

6. 如权利要求 5 所述的组装件,其中,所述纳米材料包括纳米合成材料。

7. 如权利要求 5 所述的组装件,其中,所述生物材料为 DNA、抗体、肽、蛋白质、酶、聚糖、适体、病毒、孢子、细胞或其组合。

8. 如权利要求 6 所述的组装件,其中,所述纳米合成材料包括结合到基体中的纳米粒子,并且其中所述纳米粒子具有的至少一个介电性质不同于所述基体的介电性质。

9. 如权利要求 8 所述的组装件,其中,所述纳米合成材料包括具有对齐的纳米结构的纳米材料,并且其中所述对齐的纳米结构来自自组装件、介电泳对齐、材料聚合、空间限制、溶剂蒸发或其组合。

10. 如权利要求 9 所述的组装件,其中,所述纳米合成材料包括具有核结构-壳结构的纳米粒子,并且其中所述核结构和所述壳结构的介电性质不同。

11. 如权利要求 5 所述的组装件,其中,所述胶状晶体材料布置在层中以使得每层的所述胶状晶体结构具有不同的均匀粒子大小。

12. 如权利要求 1 所述的组装件,其中,所述感测膜包括零维纳米材料、一维纳米材料、二维纳米材料、三维纳米材料或其组合。

13. 如权利要求 1 所述的组装件,其中,所述 LCR 谐振器传感器配置成感测所述样本的两个或更多条件,所述条件包括所述样本的物理性质、化学性质和生物性质。

14. 一种用于测量样本的两个或更多环境条件的方法,包括:

提供如权利要求 1 所述的 LCR 组装件;

从所述 LCR 谐振器传感器传送电磁信号;

通过所述拾波线圈感测所述 LCR 谐振器传感器信号;以及

使用耦合到所述拾波线圈的读取器/写入器装置读取所述 LCR 谐振器传感器信号。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述感测步骤包括从所述感测膜的阻抗谱的测量来计算所述感测膜的介电变化。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中,使用多变量分析计算所述感测膜的介电变化。

17. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述两个或更多环境条件包括所述样本的物理

性质、化学性质和生物性质的测量。

18. 一种用于测量包含样本的环境的两个或更多条件的方法：

提供 LCR 组装件，其中所述 LCR 组装件包括：

LCR 谐振器传感器，其中所述 LCR 谐振器传感器包括：

天线，所述天线包括感测区；

沉积于感测区上的感测膜；以及

附连到所述天线的 IC 存储器芯片；以及

拾波线圈，操作上与所述 LCR 谐振器传感器关联使得所述天线相对于所述拾波线圈的位移通过互感来耦合以增强所述 LCR 谐振器传感器的选择性；

对所述 IC 存储器芯片施加不同输入功率级；以及

测量所述天线在所述不同输入功率级的复阻抗谱，其中所述复阻抗谱在所述不同输入功率级的变化与所述样本的不同物理性质或生物性质有关。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中，对所述 IC 存储器芯片施加不同输入功率级包括：施加较高的功率级以基本将所述 IC 存储器芯片激活到其不同状态，并且对所述 IC 存储器芯片施加较低的功率级以基本不激活所述 IC 存储器芯片。

20. 一种校正 LCR 谐振器传感器响应的至少一个噪声参数的方法，包括以下步骤：

提供 LCR 组装件，其中所述 LCR 组装件包括：

LCR 谐振器传感器，其中所述 LCR 谐振器传感器包括：

天线，所述天线包括感测区；

沉积于感测区上的感测膜；以及

拾波线圈，操作上与所述 LCR 谐振器传感器关联使得所述天线相对于所述拾波线圈的位移通过互感来耦合以增强所述 LCR 谐振器传感器的选择性；

在暴露于环境条件时测量所述 LCR 谐振器传感器的复阻抗；以及

使用所述 LCR 谐振器传感器的输入校正所述噪声参数。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中，所述 LCR 谐振器传感器的所述输入包括：阻抗谱、所述阻抗谱的实部、所述阻抗谱的虚部、S 参数、Y 参数或其组合，

其中所述 S 参数是散射参数，所述 Y 参数是导纳参数。

22. 如权利要求 20 所述的方法，其中，所述校正步骤使用对所述 LCR 谐振器传感器的输入的多变量分析。

23. 如权利要求 20 所述的方法，其中，所述噪声参数包括：环境温度、所述 LCR 谐振器传感器与金属的接近度、所述 LCR 谐振器传感器的表面污染、以及所述拾波线圈的表面污染中的至少一个。

用于谐振传感器的性能增强的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及射频识别 (RFID) 感测装置,并且更具体地说,涉及具有增强的选择性和灵敏度的电感器-电容器-电阻器 (LCR) 感测装置。

背景技术

[0002] 传感器的选择性是传感器性能和应用中的关键方面之一。通常,选择性不足阻止了传感器在工业和其它应用中感测液体和空气中的化学和生物种类方面的广泛使用。解决这个问题两种已知方法包括 (1) 开发极具选择性的感测膜和 (2) 将单独多样的传感器结合到阵列中。不幸地,每种方法都有其自身的局限。因为强烈的蒸汽材料交互作用,高选择性感测膜通常具有较慢的恢复时间。将传感器结合到阵列中可遇到制造难题。

[0003] 化学和生物检测已使用 RFID 传感器实现。在这种方式中,具有以例如 13.56MHz 操作的集成电路读/写存储器芯片的普遍存在且节省成本的无源 RFID 标签可适合于化学感测。通过在 RFID 传感器的谐振天线上施加感测膜并测量 RFID 谐振天线的复阻抗,可能使阻抗响应与感兴趣的化学性质相关。还可将数字数据写入 RFID 传感器的集成电路 (IC) 存储器芯片或从中读取数字数据。这种 IC 存储器芯片可存储唯一的数字 ID、传感器校准及关于传感器所附对象的信息。

[0004] 传感器响应源自沉积于传感器上的感测膜的介电性质的变化。虽然 RFID 传感器可基于介电性质中的变化检测单独化学变化和物理变化,但是如果识别其它检测模式,这些传感器的选择性可进一步提高。

[0005] 因此,期望提供具有额外感测模式的传感器组装件。

发明内容

[0006] 本发明适合于提供能够同时感测样本的两个或更多环境参数的传感器组装件。

[0007] 该组装件的一个实施例包括:电感器-电容器-电阻器 (LCR) 谐振器传感器和操作上与 LCR 谐振器传感器关联的拾波线圈。LCR 谐振器传感器包括具有感测区的天线、沉积于感测区上的感测膜、以及用于将 LCR 谐振器传感器机械附连到该组装件的附连点。在操作上,感测膜中的粘弹性变化导致天线相对于拾波线圈的位移。

[0008] 在第二实施例中,提供一种用于测量样本的两个或更多环境条件的方法。该方法包括:提供 LCR 组装件,从 LCR 谐振器传感器传送电磁信号;通过拾波线圈感测 LCR 谐振器传感器信号;以及使用耦合到拾波线圈的读取器/写入器装置来读取 LCR 谐振器传感器信号。

[0009] 在第三实施例中,测量环境的两个或更多条件的方法,包括使用 LCR 组装件,其中,LCR 谐振器具有附连到天线的 IC 存储器芯片。该方法涉及向 IC 存储器芯片施加不同的输入功率级,并测量感测天线在不同输入功率级的复阻抗谱。复阻抗谱在不同功率级的变化与样本的不同物理性质或生物性质有关。

[0010] 还提供一种校正 LCR 谐振传感器响应的至少一个噪声参数的方法,包括以下步

骤:提供 LCR 组装件;在暴露于环境条件时测量 LCR 谐振器传感器的复阻抗;以及使用 LCR 传感器的输入校正噪声参数。

附图说明

[0011] 参照附图阅读以下详细说明时将更好地理解本发明的这些和其它特征、方面和优点,在全部附图中,相似附图标记表示相似组件。

[0012] 图 1 是具有 IC 存储器芯片、天线及拾波线圈的 LCR 传感器的示意表示。

[0013] 图 2 是本发明的系统的一实施例的示意电路图,显示 LCR 传感器、IC 存储器芯片及带有其拾波线圈的读取器。

[0014] 图 3 是本发明的系统的一实施例的示意图,显示在 LCR 传感器中使用的 RFID 标签和 IC 存储器芯片。

[0015] 图 4 是所公开传感器的操作的一个非限制性示例。

[0016] 图 5 是用于多变量分析的测量的复阻抗谱的一个示例。

[0017] 图 6 是用于测量 LCR 传感器响应的方法的示图:(A) 用于 LCR 传感器响应测量的已知方法,其中传感器放置于距拾波线圈的特定距离,以及 (B) 本发明的非限制性实施例,其中 LCR 传感器还充当悬臂并且通过拾波线圈测量 LCR 传感器。

[0018] 图 7 是用于传感器检测(现有技术)的悬臂操作的一般原理的图示。

[0019] 图 8 示出应用于物理、化学和生物无源 LCR 传感器的操作中的操作原理。

[0020] 图 9 是展示传感器选择性改进的一个示例。

[0021] 图 10 示出对比悬臂响应传感器的、使用常规读数 LCR 传感器响应的 PCA 分析结果。

[0022] 图 11 是结合来自 LCR 传感器的两种类型的读数的单个 PCA 曲线的示图。

[0023] 图 12 示出用于选择性化学感测的 LCR 传感器的一个实施例,其中具有以 13.56MHz 的标称频率操作的 MB89R118A 存储器芯片(Fujitsu 公司,日本)。

[0024] 图 13 示出测量水、甲醇和乙醇蒸汽时 LCR 传感器在 +15dBm 和 -15dBm 两种询问功率下的 Z_p 响应。

[0025] 图 14 示出测量水、甲醇和乙醇蒸汽时 LCR 传感器在 +15dBm 和 -15dBm 两种询问功率下的 F_p 响应。

具体实施方式

[0026] 本发明涉及用于同时感测样本的两个或更多环境参数的 LCR 组装件。本文中使用的 LCR 组装件包括使用 LCR 谐振电路和拾波线圈的 LCR 传感器。具有 IC 存储器芯片的 LCR 传感器也可称作 RFID 传感器。

[0027] 已知传感器响应源自沉积于 RFID 传感器上的感测膜的介电性质中的变化。这种方法有局限性,因为它只适合于改变其介电性质的感测膜。相反,在 RFID 配置成作为悬臂响应(其中感测膜的粘弹性变化导致在感测膜中生成应力)时,可实现增强的选择性。该应力可导致悬臂传感器相对于对应拾波线圈的弯曲。随着传感器响应中第二主成分的贡献增大,所得传感器选择性可使用多变量分析(主成分分析,PCA)进行测量和量化。

[0028] 在某些实施例中,这种应力可导致悬臂作为特定环境条件(例如,分析物浓度)的

函数进行偏转。同时,环境的其它变化可导致感测膜的介电性质变化,同时导致悬臂弯曲的细微变化或无变化。因此,测量介电性质和悬臂弯曲的两种变化可允许同时感测两个或更多环境参数。

[0029] 在某些实施例中,RFID 传感器是 LCR 传感器并且能够作为悬臂响应以及响应介电性质的变化。介电性质的变化通过测量 LCR 传感器的谐振响应来测量。这样,LCR 传感器可用于感测样本的一个或多个条件。这些条件可包括物理条件、生物条件或化学条件,并可包括所需参数的定量响应。例如,传感器可用于监测感兴趣环境参数的幅值,例如但不限于传导率测量、pH 级、温度、血液相干测量、离子测量、非离子测量、非传导率测量、电磁辐射等级测量、压力、蒸汽浓度、生物材料浓度以及可从典型流体(溶液或气体)采取的其它类型的测量。

[0030] 在某些实施例中,样本可以是容器,例如一次性容器、生物反应器、不锈钢容器、塑料容器、聚合材料容器或者预灭菌聚合材料容器。此外,容器可具有不同尺寸和形状,例如微流道、培养皿、手套箱、护罩或塑料袋。样本还可以是开放体积,例如室内区域(enclosure)或室外监测站。数个样本可构成整个容器体积。

[0031] 容器可以有或者可以没有预定形状。在某些实施例中,容器是一次性生物过程组件。生物过程组件的非限制性示例包括一次性存储袋、一次性容器、产品传输线、过滤器、连接器、阀、泵、生物反应器、分离柱、混合器或者离心系统。在一个示例中,一次性容器或袋可由塑料制成。一次性容器可包括用于插入 LCR 谐振传感器和拾波线圈的端口。在一个实施例中,传感器和拾波线圈可使用同一个端口插入容器。在其它实施例中,传感器和拾波线圈可使用分离的端口插入容器。例如,传感器可与一次性生物过程组件结合用于在操作期间或之后监测组件内部的参数。

[0032] 在某些实施例中,LCR 传感器通过提供依靠 LCR 传感器与相应拾波线圈之间的耦合的传感器读数起作用。LCR 传感器与拾波线圈之间的耦合作为由感测膜施加到配置为悬臂的 LCR 传感器的应力的函数变化。

[0033] 图 1 示出 LCR 传感器(1)和拾波线圈(6)的典型配置。LCR 传感器可包括天线(2)、IC 存储器芯片(5)以及沉积于天线的至少一部分之上的感测膜(未示出)。天线上的两端(3和4)使用导体介质(例如,导体线、导体带或导体线缆)电连接。天线与导体介质之间的连接使得导体介质没有使它穿过的天线的其它区域电短路。IC 存储器芯片 5 用于存储信息并可通过从读/写单元(未示出)所传送的射频信号来激活。传感器 1 的天线 2 接收和传送信号。随后将信号从感测装置发出的读/写单元的拾波线圈 6 拾取由天线 2 所传送的信号。传感器 1 和拾波线圈 6 放置成操作上靠近。在一个示例中,传感器 1 和拾波线圈 6 可经由电感耦合来耦合。在优选实施例中,传感器 1 和拾波线圈 6 可适合进行无线通信。

[0034] 图 2 是显示 LCR 传感器组装件的本发明的系统的一实施例的示意电路图。如图所示,该组装件包括 LCR 传感器、IC 存储器芯片及具有其拾波线圈的读取器。使用 LCR 谐振电路和 IC 存储器芯片的 LCR 传感器也可称作 RFID 传感器。在某些实施例中,不需要 IC 存储器芯片,并且 LCR 传感器也可在没有 IC 存储器芯片的情况下操作。

[0035] 如图 2 中所示,RFID 标签 10 在磁耦合的谐振电路 12 的帮助下传送数据和能量。无源 RFID 标签的工作不需要电池并且包括在图 2 中称作微芯片的存储器芯片 14。存储器芯片 14 连接到天线。芯片 14 由 RFID 读取器 18 通过照射天线 16 来读取,天线 16 由具有

天线电感 (L_A) 的电感器 20、具有天线电容 (C_A) 的电容器 22 及具有天线电阻 (R_A) 的电阻器 24 的组合来调谐。具有电感 L 的电感器、具有电容 C 的电容器及具有电阻 R 的电阻器的组合称作 LCR 谐振电路。

[0036] 在某些实施例中,LCR 传感器的调谐可在 LCR 感测天线的制造期间完成。当 RF 场经过天线线圈时,在线圈上生成 AC 电压。在芯片 14 中对此电压整流,以便产生 DC 电压供芯片操作。芯片 14 在 DC 电压达到激活和操作 IC 存储器芯片所需的预定电平时开始起作用。这也称作用于此应用目的的操作功率级。通过检测从 IC 存储器芯片后向散射的 RF 信号,能够完全识别 IC 存储器芯片中存储的信息。无源标签 10 与读取器 18 之间的距离通过包括操作频率、RF 功率级、读取器的接收灵敏度、天线大小、数据速率、通信协议和 IC 存储器芯片功率要求的设计参数来管理。

[0037] LCR 传感器配置的一个实施例在图 3 中示出并包括具有 IC 存储器芯片 32 的 RFID 传感器 30。IC 存储器芯片 32 是 IC 器件。IC 存储器芯片 32 包括使用互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺制造的 RF 信号调制电路 34 和非易失性存储器组件 58。CMOS 芯片 34 包括数个子组件,例如整流器 36、电源电压控制器 38、调制器 40、解调器 42、时间发生器 44、防碰撞功能控制器 46、数据输入 / 输出控制器 48 及存储器访问控制器 50。存储器的非限制性示例是非易失性存储器类型,例如电可擦可编程只读存储器 (EEPROM) 和铁电随机存取存储器 (FRAM)。

[0038] 为了激活芯片,RFID 询问器 (读取器 / 写入器装置) 发送 RF 信号,它由在天线上创建 AC 电压的 RFID 标签的天线捕获。芯片级整流器还将此 AC 电压转换成激活 IC 芯片的 DC 电压。激活的芯片能够将存储的信息发回 RFID 询问器并且能够接收要存储到其存储器中的新信息。RFID 询问器使用命令脉冲与芯片通信以读取和写入数据。另外,可使用比较器单元比较激活功率级范围的电流值与预定功率级范围的电流值。还可采用处理单元来调节信号偏移、信号漂移、信号噪声及传感器响应斜率中的一个或多个。

[0039] 在一个 LCR 传感器中,从电路电容 C 的分析物相关变化、电路电阻 R 的分析物有关变化或两者组合提供感测响应。分析物是指被分析的物质或条件。通过测量 LCR 谐振感测电路的频率响应谱来测量 C 和 R 的变化的组合。

[0040] 在传感器操作期间,LCR 传感器响应可受到信号噪声和信号漂移两者的影响。更具体地说,信号噪声可归因于多种环境参数,例如环境温度、周围环境的介电性质、环境湿度、传感器与金属的接近度、传感器的表面污染以及拾波线圈的表面污染。信号漂移可归因于多个因素,包括传感器或拾波线圈的表面污染、传感器组件 (例如,感测膜、传感器衬底、天线) 的老化以及感测膜从衬底的剥离。

[0041] 图 4 中示意性描述了 LCR 传感器对感兴趣环境参数的响应的起源,电磁场在读取时生成于传感器电线 (65) 中并从传感器平面向外延伸。电磁场可受到周围环境的介电性质的影响,提供机会进行物理参数的测量。LCR 传感器可通过拾波线圈无线读取,或在备选实施例中,通过将电线直接附连到频谱测量装置 (例如,网络分析器) 来读取。

[0042] 对导电种类 (液体或固体) 的测量可使用隔离导电介质与 LCR 传感器天线的保护层来进行。对于在高导电介质中的测量,传感器天线上的保护层可用于防止电短路和传感器谐振损耗。LCR 传感器对化学参数或生物参数的响应涉及沉积于 LCR 传感器的谐振天线上的感测膜的介电性质和维性质的变化。这些变化涉及与感测膜 (70) 交互的待分析环境。

[0043] 基于分析物和感测材料性质,针对正确的化学或生物辨识选择感测膜(70)。感测膜中的分析物感应变化会通过天线匝之间的材料电阻和电容变化影响天线电路的复阻抗。这类变化提供单独 RFID 传感器的响应的多样性,并且提供采用单个 LCR 或 RFID 传感器取代常规传感器的整个阵列的机会。

[0044] 为了使用单独 LCR 传感器进行选择性的分析物定量,如图 5 所示测量传感器天线的复阻抗谱。LCR 谐振电路参数的非限制性示例包括阻抗谱、阻抗谱的实部、阻抗谱的虚部,阻抗谱的实部和虚部、复阻抗的实部的最大值的频率(F_p)、复阻抗的实部的幅度(Z_p)、复阻抗的虚部的谐振频率(F_1)及其幅度(Z_1)以及复阻抗的虚部的抗谐振频率(F_2)及其幅度(Z_2)。

[0045] LCR 谐振电路参数的其它非限制性示例包括可从 LCR 传感器的等效电路的响应中提取的参数。这些其它参数可包括谐振的质量因数、零电抗频率、相位角以及 LCR 传感器的谐振电路响应的阻抗的幅度。应用的多变量分析将多变量 LCR 传感器响应的维数减少到多维空间的单个数据点以用于不同感兴趣环境参数的选择性量化。多变量分析工具的非限制性示例为典型相关分析、回归分析、非线性回归分析、主成分分析、区别函数分析、多维定标、线性区别分析、对数回归和/或神经网络分析。通过应用对完整复阻抗谱或所计算参数的多变量分析,通过单独 LCR 传感器执行分析物及其与干扰的混合物的定量。除复阻抗谱参数的测量之外,可能测量与复阻抗谱相关联的其它谱参数。示例包括但不限于 S 参数(散射参数)和 Y 参数(导纳参数)。

[0046] 图 6A 示出用于 LCR 传感器响应测量的已知方法,其中传感器放置于距拾波线圈特定距离。图 6B 示出本发明的一个实施例,其中 LCR 传感器还充当悬臂并且通过拾波线圈测量 LCR 传感器信号。制造谐振传感器,其中天线结合感测膜或嵌入感测膜中。感测膜与天线的组合提供具有恒定在从 0.001 到 100N/m 范围内的弹簧的灵活衬底。

[0047] 感测膜可沉积到传感器上,并且执行在与环境交互时预测和再现地影响传感器响应的功能。典型传感器材料可包括视其所处环境而改变其性质的聚合、有机、无机、生物、合成或纳米合成膜。感测材料的附加示例包括具有有机和无机离子的离子液体、半导体纳米晶体、纳米管及纳米纤维。可预测地视环境暴露而变化的感测材料性质的示例包括但不限于,电容变化、电阻变化、厚度变化、粘弹性变化或其组合。

[0048] 例如,在感测膜为聚氨酯膜,是 LCR 谐振传感器的电容器结构的组成部分,以及暴露于不同蒸汽时,可观察到感测膜的电容变化。例如,聚氨酯膜在空气中的介电常数为 4.8。在聚氨酯膜暴露于甲苯时,甲苯的介电常数为 2.36,聚氨酯膜的介电常数会减小。在聚氨酯膜暴露于水时,水的介电常数为 80,聚氨酯膜的介电常数会增大。这些介电常数的变化会导致频率的 F_p 、 F_1 和 F_2 的变化。

[0049] 其它感测膜在暴露于化学蒸汽时可显示可观察到的电阻变化。例如,在感测膜为聚苯胺膜时,暴露于氨会导致聚苯胺膜的电阻增大。这种膜电阻的变化会导致阻抗幅度 Z_p 、 Z_1 和 Z_2 的变化。

[0050] 在某些实施例中,可使用感测膜厚度的变化测量环境参数的变化。例如,在感测膜是水凝胶时,膜的厚度在暴露于水时将变化。包括水凝胶的感测膜可包括聚(羟烷基甲基丙烯酸)、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚 N-乙基-2-吡咯烷酮及聚乙烯醇。

[0051] 在某些实施例中,还可使用感测膜的粘弹性变化。在诸如聚异丁烯、丙烯腈丁二烯共聚物、聚氯丁烯及聚环氧氯丙烷之类的感测膜暴露于不同蒸汽时,可观察到粘弹性变化。

[0052] 因此,感测膜可包括各种材料,只要环境变化通过传感器的悬臂移动或通过谐振 LCR 电路参数的变化是可检测的。可能的感测膜材料的非限制性示例是诸如聚(2-羟烷基甲基丙烯酸)之类的水凝胶、诸如全氟磺酸(Nafion)之类的磺化聚合物、诸如硅酮胶之类的粘合聚合物、诸如溶胶-凝胶膜之类的无机膜、作为膜所沉积的诸如 DNA、抗体、肽或其它生物分子之类的含生物膜、作为无机或聚合膜、合成膜、纳米合成膜、官能团化碳纳米管膜或者由表面官能团化金纳米粒子、静电纺聚合、无机和合成纳米纤维以及具有一个介电性质并且结合在具有另一个介电性质的基体中的纳米粒子所组成的膜的一部分所沉积的诸如 DNA、抗体、酶、肽、聚糖、蛋白质、适体或其它生物分子或病毒、孢子、细胞之类的含生物膜。

[0053] 合成物是由具有在成品结构中在宏观水平上保持分离和相异的明显不同物理或化学性质的两种或更多组成材料所组成的材料。合成物的非限制性示例包括具有聚(4-乙烯基苯酚)、聚(苯乙烯共烯丙醇)、聚(氯乙烯-共醋酸乙烯酯)和其它材料的碳黑合成物。纳米合成物是由具有在成品结构中在纳米级水平上保持独立和不同的明显不同物理或化学性质的两种或更多组成材料所组成的材料。纳米合成物的非限制性示例包括:具有聚合物(例如聚(N-乙烯吡咯烷酮)、聚碳酸酯、聚苯乙烯等)的碳纳米管纳米合成物;具有聚合物、金属氧化物纳米线和碳纳米管的半导体纳米晶体量子点纳米合成物;采用碳纳米管官能团化的金属纳米粒子或纳米簇。

[0054] 其它类型的材料包括其中对齐通过多种已知方法(介电泳对齐、材料聚合期间的对齐、因空间限制引起的对齐、慢溶剂蒸发期间的对齐等等)来执行的对齐的纳米结构、自组装结构(例如,相同大小的粒子的胶状晶体结构、其中不同层具有不同大小的组装粒子的多层胶状晶体膜、其中粒子具有带一个介电性质的粒子核和另一个介电性质的粒子壳的核-壳结构的纳米粒子组装件)、仿生材料、零维纳米材料、一维纳米材料、二维纳米材料和三维纳米材料。

[0055] 自组装结构包括相同大小的粒子的胶状晶体结构、其中不同层具有不同大小的组装粒子的多层胶状晶体膜、其中粒子具有带一个介电性质的粒子核和另一个介电性质的粒子壳的核-壳结构的纳米粒子组装件。自组装胶状晶体结构的材料的非限制性示例包括聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基苯乙烯(polyvinyltoluene)、苯乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/甲基苯乙烯共聚物和硅石。这些胶状粒子的典型直径取决于材料的类型,并且范围可从 50 纳米至 25 微米。具有多层的胶状晶体结构的非限制性示例包括作为胶状阵列组装到传感器衬底上的至少一层一种大小的粒子以及作为胶状阵列组装到前一层上面的至少一层另一种大小的粒子。仿生材料的非限制性示例包括超疏水或超亲水涂层。

[0056] 零维纳米材料的非限制性示例包括金属纳米粒子和半导体纳米晶体。一维纳米材料的非限制性示例包括纳米管、纳米线、纳米棒和纳米纤维。二维纳米材料的非限制性示例包括石墨烯(graphene)。三维纳米材料的非限制性示例包括胶状球。

[0057] 具有带一个介电性质的粒子核和另一个介电性质的粒子壳的核-壳结构的纳米粒子的非限制性示例包括:金属(金、银、其合金等)核纳米粒子和十二烷硫醇、癸硫醇、1-丁硫醇、2-乙基己硫醇、己硫醇、叔十二硫醇、4-甲氧基-甲苯硫醇、2-巯基苯并恶唑、11-巯基-1-十一醇、6-羟基己硫醇的有机壳层;聚合核(聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯)和无机壳(硅石);隔离核(聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、硅石)和半导体壳(碳纳米管、

TiO₂、ZnO、SnO₂、WO₃) 以及点缀有金属纳米粒子的碳纳米管核。

[0058] 在 LCR 谐振传感器的感测区上需要作为非限制性示例示出的这些多样的感测材料,因为感测材料膜的分析物感应变化通过材料电阻和电容的变化来影响天线 LCR 电路的复阻抗。这类变化提供单独 RFID 传感器的响应的多样性,并且提供采用单个 LCR 或 RFID 传感器取代常规传感器的整个阵列的机会机会。

[0059] 在一个实施例中,LCR 配置成悬臂以使得天线 / 感测膜组合机械上附连到组装件,导致感测膜具有相对于支承近端的悬臂式远端。感测膜中的粘弹性变化导致感测膜相对于支承近端的位移。

[0060] 在某些实施例中,天线沉积于例如聚合膜的介电材料衬底上。然后,在天线上沉积感测材料,以使得天线中的电磁场探测感测膜,如图 4 所示。天线 / 感测膜的机械附连可以是直接附连到组装件,如组装件包含拾波线圈的图 6 所示,或它可以通过谐振传感器内的机械支承结构。机械支承结构可以是粘合剂、无机膜层或有机膜层。在其它实施例中,只要感端膜的远端能够偏转,在邻近支承近端的区域中可使用额外附连的点。

[0061] 在操作上,沉积于此谐振传感器上的感测膜会偏转传感器并且该偏转通过拾波线圈测量。拾波线圈还通过测量传感器的阻抗来测量感测膜的介电变化。在某些实施例中,拾波线圈使用电感耦合或电容耦合来测量传感器响应。

[0062] 在一个实施例中,谐振 LCR 传感器的操作范围是从 50kHz 到 30GHz,更优选地是从 70kHz 到 25GHz,并且更优选地是从 100kHz 到 20GHz。在某些实施例中,谐振 LCR 传感器可在特定频率操作,例如约 125kHz、134kHz、13.5MHz、或 915MHz、或 2.4GHz。

[0063] 图 7 示出典型感测机制,其中通过分析物 (80) 与悬臂表面 (90) 的感测膜的交互提供机械传感器响应 (悬臂弯曲),如 Hagleitner 等人, Nature2001, 414, 293-296 在现有技术中所述。有数个方法用于测量分析物与悬臂上的感测膜的交互,包括但不限于,光、频率、压阻和电容读数。

[0064] 如图 8 所示, LCR 传感器 (1) 相对拾波线圈 (6) 的操作基于两个元件之间的电感耦合中的测量和变化。在 LCR 传感器 1 中读取和写入数字信息和测量 LCR 传感器天线的复阻抗经由 LCR 传感器天线与耦合到读取器的拾波线圈 6 之间的互感耦合来执行。LCR 传感器与拾波线圈之间的交互能够使用通用互感耦合电路模型来描述。该模型包括拾波线圈的固有阻抗 Z_c 和 LCR 传感器的固有阻抗 Z_s 。拾波线圈与 LCR 传感器之间的互感耦合 M 以两个电压源 V_{cs} 和 V_{sc} 表示。互感耦合 M 和拾波线圈及 LCR 传感器的固有阻抗 Z_c 和 Z_s 通过跨过拾取线圈的端子的总测量阻抗 Z_T 来关联,并以如下等式给出:

$$[0065] \quad Z_T = Z_c + (\omega^2 M^2 / Z_s)$$

[0066] 其中 ω 是弧度载波频率。该等式示出了控制互感耦合对准确读取 LCR 传感器响应的重要性,因为测量的阻抗 Z_T 与互感耦合 M 的平方成比例。

[0067] 根据本发明,在通过 RFID 读取器 / 写入器装置询问 LCR 传感器以读取复阻抗时,施加不同的功率级以执行这些测量,从而控制传感器的灵敏度及其选择性。再参照图 3,需要施加电压以激活芯片 34。为了激活芯片,RFID 询问器 (读取器 / 写入器装置) 发送 RF 信号,它由跨过天线创建 AC 电压的 RFID 标签的天线捕获。芯片级整流器还将此 AC 电压转换成激活 IC 芯片的 DC 电压。激活的芯片将其电性质 (包括但不限于其电容和电阻) 添加到天线电路。因此,天线电路会出现谐振峰值转移到更小频率、峰值幅值减小及峰值失真。

在使用传感器测量不同性质的分析物时,这些变化会影响传感器的灵敏度及其选择性。

[0068] 因为从单独传感器测量多个参数,多变量传感器响应针对不同环境效应提供显著正交的响应。具体地说,此传感器性质提供校正传感器响应的温度效应的传感器能力。此温度校正源自沉积于传感器天线上的感测膜的电阻和电容的温度感应效应以及传感器天线本身的电阻和电容的温度感应影响。对于感测应用,选择感测膜的电阻和电容作为分析物浓度的函数进行可预测地变化。由于天线和感测膜的不同材料性质,温度以不同的效应尺度影响感测膜和传感器天线。因为传感器产生多变量响应,传感器天线和感测材料的温度效应分离。

[0069] 受温度波动影响(可由多变量传感器输出校正)的感测材料的非限制示例包括聚合物材料、有机材料、生物材料及无机材料。这些感测材料的操作温区的非限制性示例包括低于水的冰点 0°C 的温度、低于 100°C 的温度及高于 100°C 的温度。在低于 0°C 的温度下工作的感测材料的非限制性示例包括硅氧烷、聚异丁烯等。它们在这些温度下的用途的非限制性示例为蒸汽检测。在低于 100°C 的温度下工作的感测材料的非限制性示例包括共轭聚合物、碳纳米管、二氧化钛纳米管、使用共轭聚合物或生物分子(例如,DNA、肽)官能团化的碳纳米管等。它们在这些温度下的用途的非限制性示例为空气和水中的气体和生物检测。在高于 100°C 的温度下工作的感测材料的非限制性示例包括金属氧化物和半导体金属氧化物、混合氧化物、二氧化钛纳米管、离子液体和量子点。它们在这些温度下的用途的非限制性示例为气体检测。

[0070] 在高于 100°C 的温度下操作的感测材料的示例还包括但不限于,具有电容率电容和电导效应或优先的电容或优先的电导效应的组合的材料。例如, BaTiO_3 和 La_2O_3 (1 : 1 摩尔比例)的混合氧化物成分在暴露于 CO_2 时具有可变电导率。 ZnO 和 WO_3 (1 : 1 摩尔比例)的混合氧化物成分在暴露于 NO 时具有可变电容率。感测膜的电容率变化通过传感器电容的突出变化来检测。

[0071] 示例 1

[0072] 使用无源 LCR 传感器展示所公开感测方法和系统;无源 LCR 传感器定义为不具备电池的传感器。作为模型分析物,采用三种蒸汽:三氯乙烯(TCE)、甲醇(MeOH)和甲苯(TOL)。使用聚氨酯(Thermedics 公司,麻萨诸塞州波士顿)膜作为感测膜执行蒸汽检测。通过常规绘涂工艺将聚合物感测膜施加到谐振 LCR 天线上。LCR 传感器的复阻抗的测量采用网络分析器(型号为 E5062A,Agilent Technologies 公司,加利福尼亚州圣克拉拉)在计算机控制下执行。网络分析器用于扫描受关注范围的频率,并且收集来自 LCR 传感器的复阻抗响应。对于气体感测,使用内部构建的计算机控制蒸汽发生系统来生成不同的蒸汽浓度。所收集的复阻抗数据使用与 Matlab(The Mathworks 公司,马萨诸塞州纳提克)配合操作的 PLS_Toolbox(Eigenvector Research 公司,华盛顿州曼森)以及 KaleidaGraph(Synergy Software,宾夕法尼亚州雷丁)进行分析。

[0073] LCR 传感器的选择性使用主成分分析(PCA)评估。由单个主成分(PC)捕获的数据中的方差量表示传感器选择性。在执行 PCA 时,可为所测量蒸汽确定选择性描述符。选择性描述符以 PCA 空间的矢量表示。这个矢量由主成分的各个分数的独特组合来描述。来自传感器对每种蒸汽的响应的选择性描述符视作 PCA 空间中的集群。每个集群 S 由其平均值和相对第 k 个主成分的标准偏差表示。选择性描述符的两个集群之间的欧几里德距离 E 可

计算为：

$$[0074] \quad E_{ij} = \left\{ \sum_1^n W_k (S_{ki} - S_{kj})^2 \right\}^{1/2}$$

[0075] 其中，i 和 j 分别是集群 S_i 和 S_j 的指数， E_{ij} 是这些集群之间的欧几里德距离， W_k 是第 k 个主成分的加权因数（等于捕获的百分比方差），而 n 是用于多变量分析的主成分数量。

[0076] 从用于集群分析的多种可用方法中选择欧几里德距离分析是因为它提供关于集群之间的距离和每个集群的延展的信息。此外，虽然可能对原始数据进行欧几里德距离计算，但可先进行 PCA 以减少数据中的噪声。

[0077] 图 9 展示了传感器选择性改进的这种确定的一个示例。使用常规 LCR 传感器读数（图 9A）和本发明基于悬臂的读数（图 9B）比较传感器对三种分析物和空白的 PCA 响应。空白与蒸汽 1、2 和 3 之间的距离量化了传感器选择性的量。对试验数据使用多变量分析表明，感测膜的电阻和电容贡献的结合独立效果导致 LCR 传感器天线电路的蒸汽感应谐振响应，同时具有由 PC1 和 PC2 捕获的高方差。使用 LCR 传感器常规读数的 PC2 幅值为 10%。使用 LCR 传感器悬臂读数的 PC2 幅值为 40%。图 10 中比较了使用常规读数与使用悬臂响应传感器的 LCR 传感器响应的 PCA 分析结果。图 11 中示出结合来自 LCR 传感器的两种类型的读数的单个 PCA 曲线。

[0078] 示例 2

[0079] 使用无源 LCR 传感器展示所公开的感测方法和系统。作为模型分析物，采用了三种蒸汽，例如水、甲醇（MeOH）和乙醇（EtOH）。使用全氟磺酸聚合物（Aldrich，威斯康星州密尔沃基）膜作为感测膜执行蒸汽检测。通过常规绘涂工艺将聚合物感测膜施加到谐振 LCR 天线上。LCR 传感器在图 12 中示出并包括以 13.56MHz 的标称频率操作的 MB89R118A 存储器芯片（Fujitsu 公司，日本）。LCR 传感器的复阻抗的测量采用网络分析器（型号为 8751A，Hewlett Packard 公司，加利福尼亚州圣克拉拉）在计算机控制下以数个功率设置执行。网络分析器用于扫描受关注范围的频率，并且收集来自 LCR 传感器的复阻抗响应。对于气体感测，使用内部构建的计算机控制蒸汽发生系统来生成不同的蒸汽浓度。所收集的复阻抗数据使用与 Matlab（The Mathworks 公司，马萨诸塞州纳提克）配合操作的 PLS_Toolbox（Eigenvector Research 公司，华盛顿州曼森）以及 KaleidaGraph（Synergy Software，宾夕法尼亚州雷丁）进行分析。

[0080] 图 13 示出传感器在 +15dBm 和 -15dBm 两种功率下的 Z_p 响应。此数据示出通过改变功率，响应的灵敏度改变并且响应的选择性也改变，如表 1 中总结。图 14 示出测量水、甲醇和乙醇蒸汽时 LCR 传感器在 +15dBm 和 -15dBm 两种询问功率下的 F_p 响应。虽然没有像 Z_p 响应一样突出， F_p 响应的选择性和选择性模式在以 +15dBm 和 -15dBm 两种功率进行传感器询问时也有所改变。

[0081] 表 1. 询问功率对蒸汽响应的灵敏度和选择性的影响

[0082]

参数	功率级 +15dBm	功率级 -15dBm
对初始传感器信号的相对水蒸汽响应(24 千分率 H ₂ O 蒸汽)	35%	51%
对初始传感器信号的相对甲醇蒸汽响应 (115 千分率甲醇蒸汽)	8.9%	20.9%
甲醇/水响应比例	0.25	0.41

[0083] 虽然本文仅说明和描述了本发明的某些特征,但本领域的技术人员会想到多种修改和变更。因此要理解,所附权利要求预计涵盖落入本发明的真实精神之内的所有这类修改和变更。

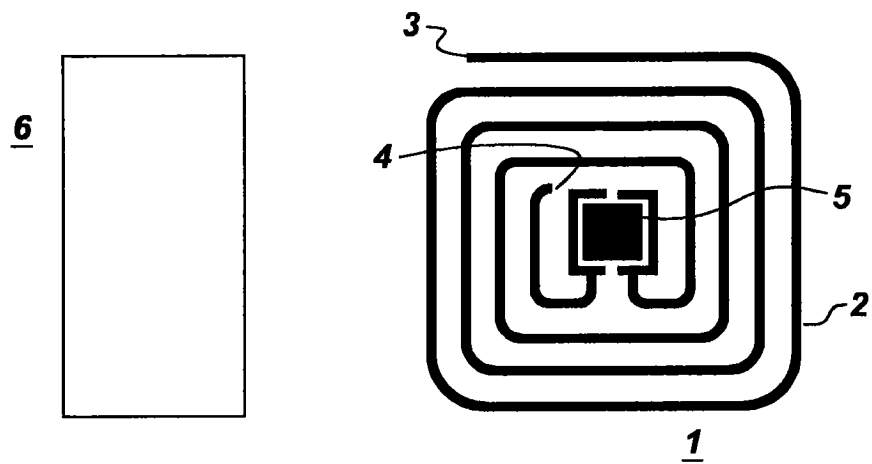


图 1

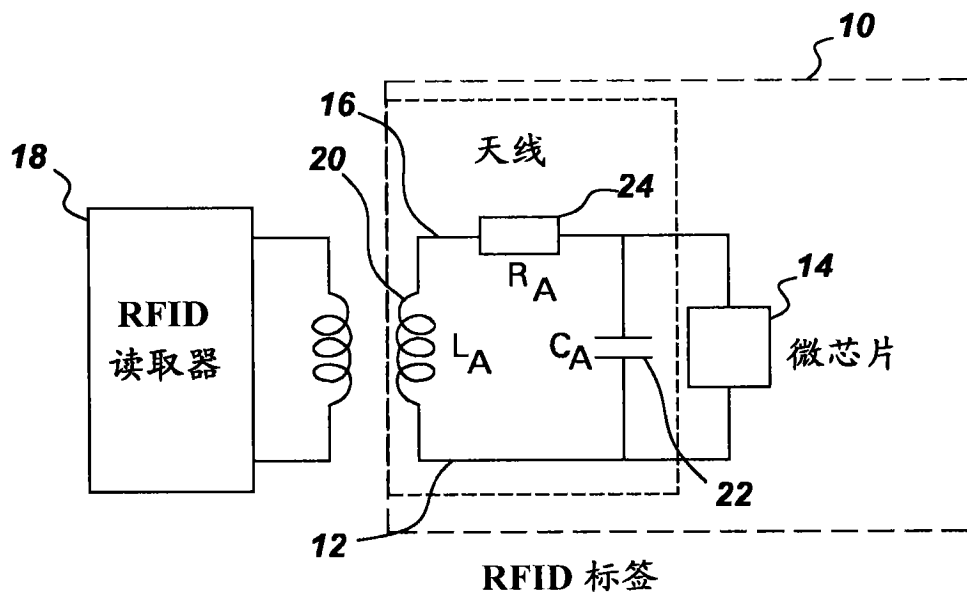


图 2

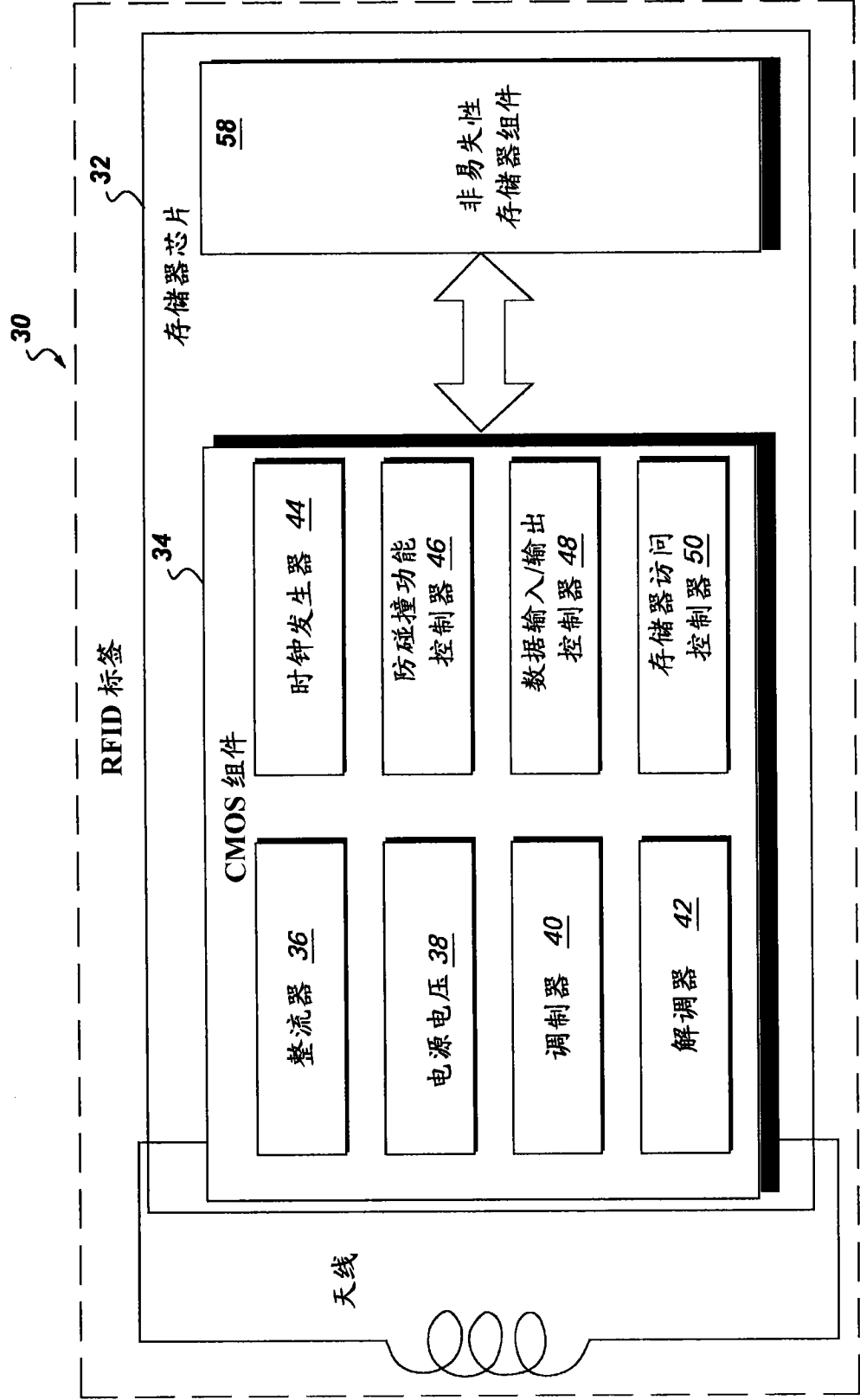


图 3

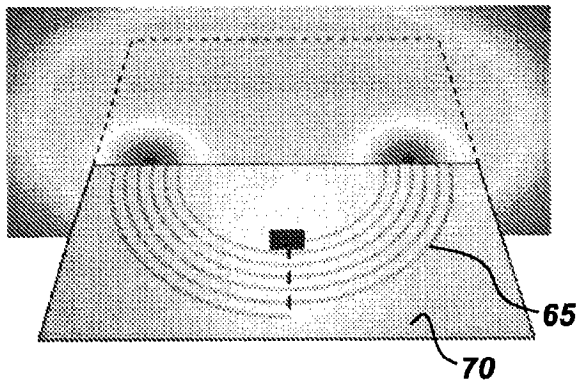


图 4

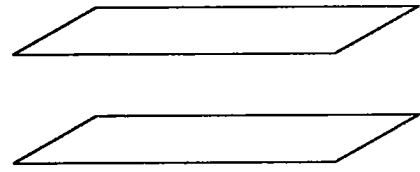


图 6A

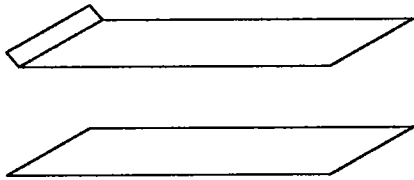


图 6B

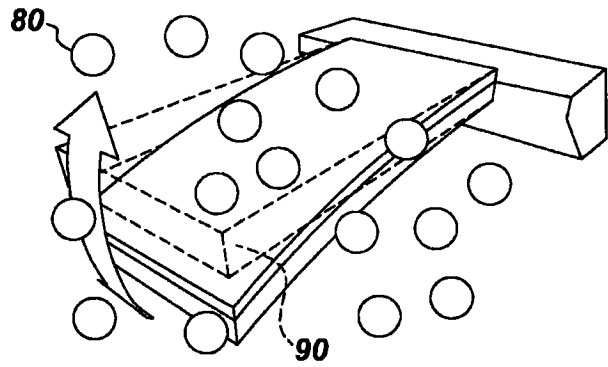


图 7

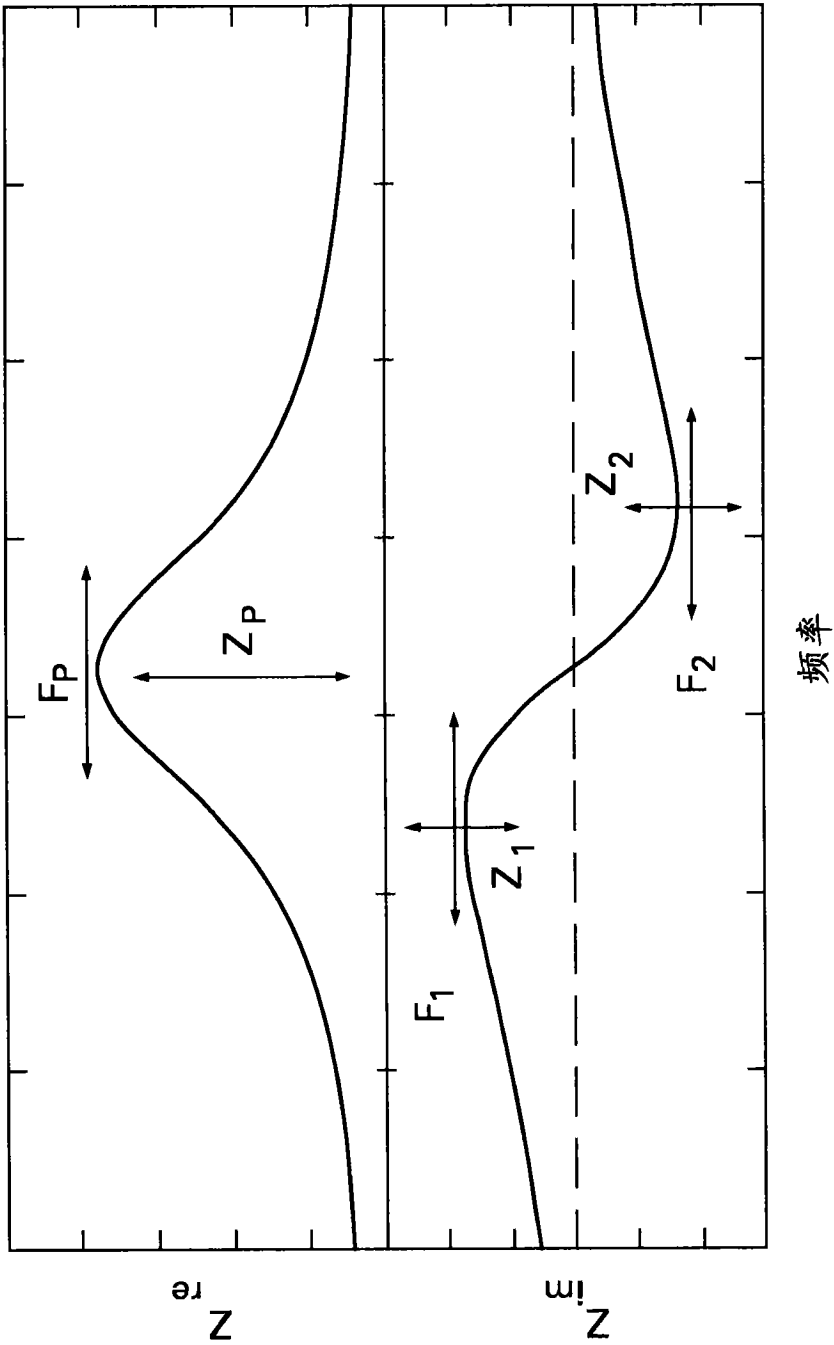


图 5

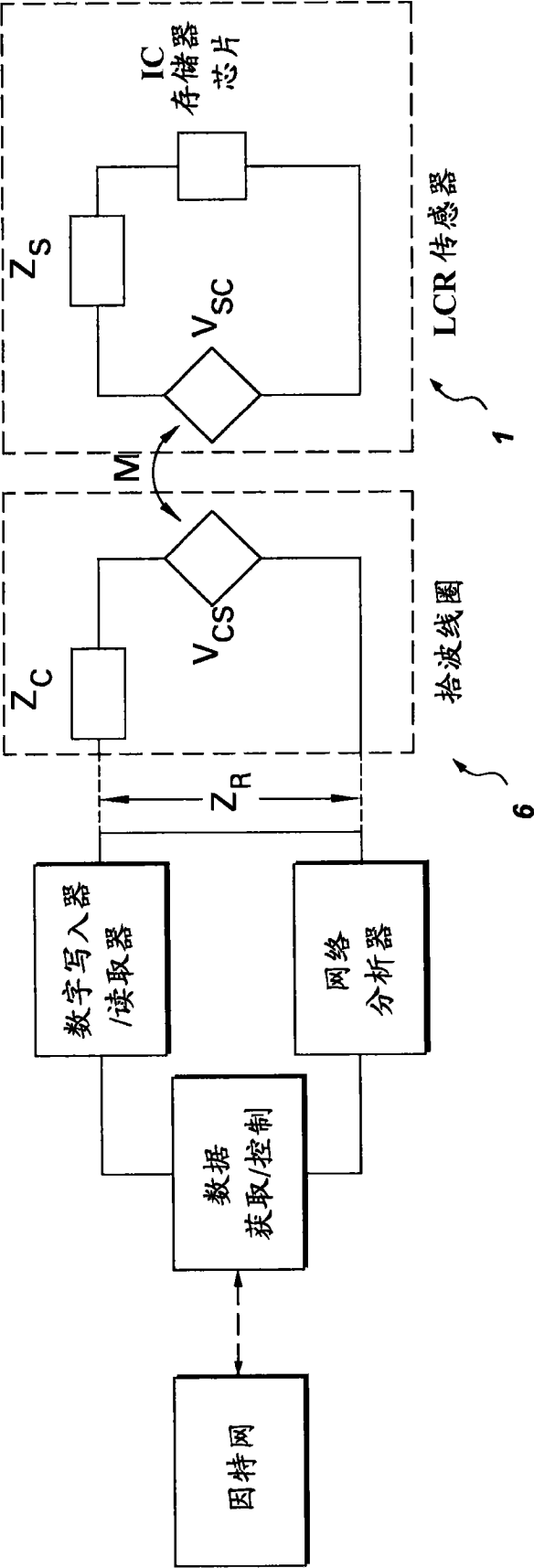


图 8

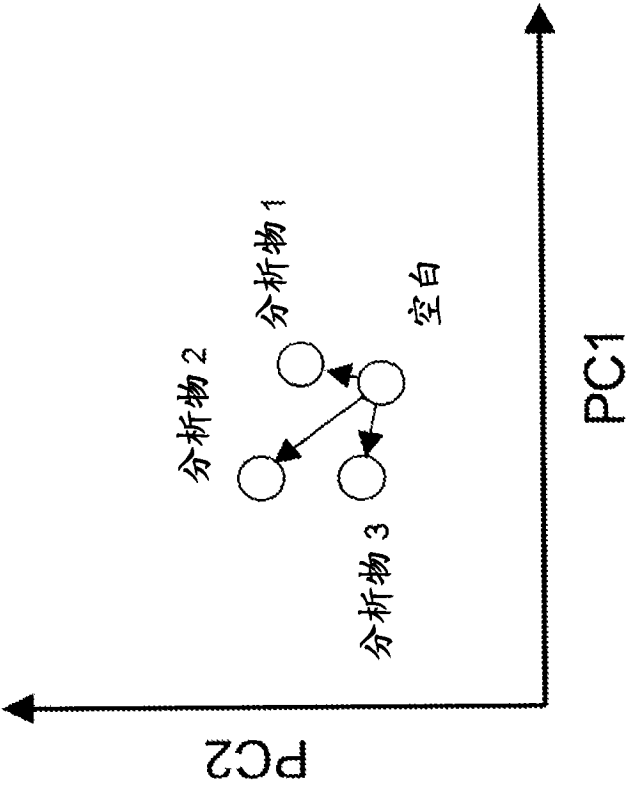


图 9A

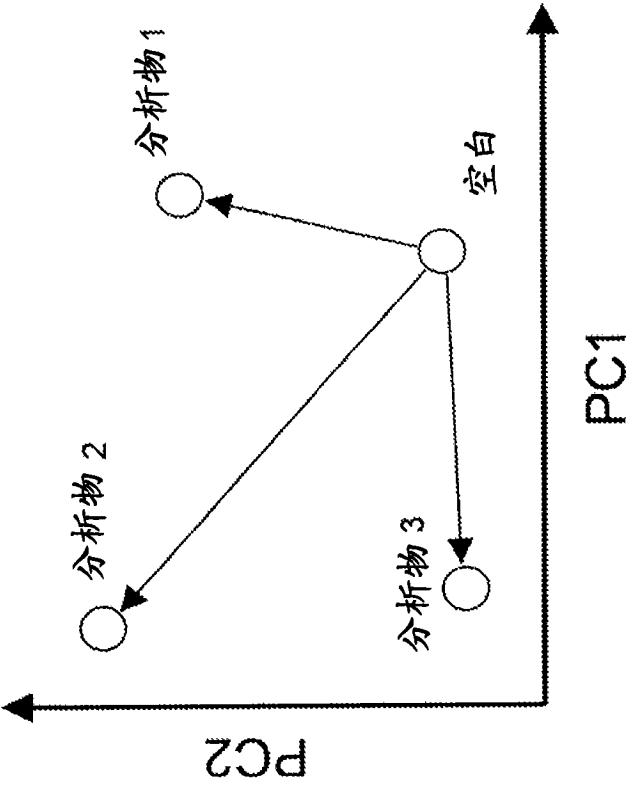


图 9B

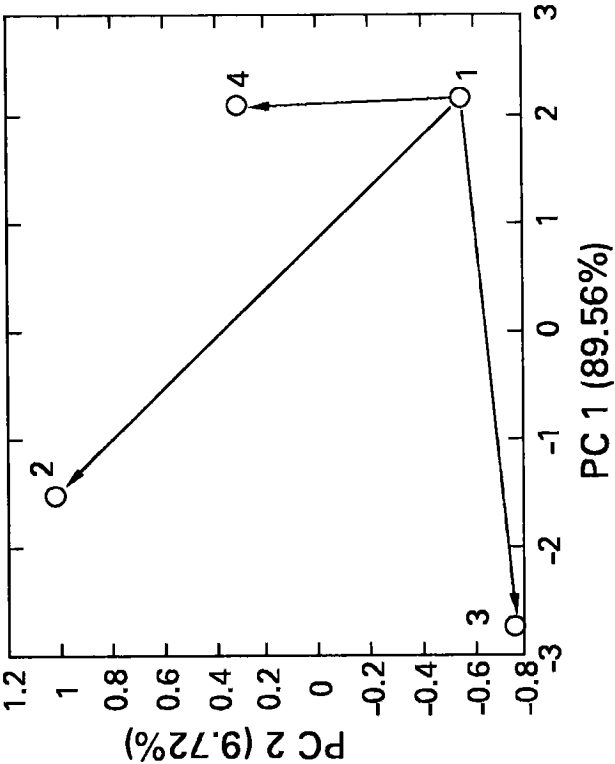


图 10A

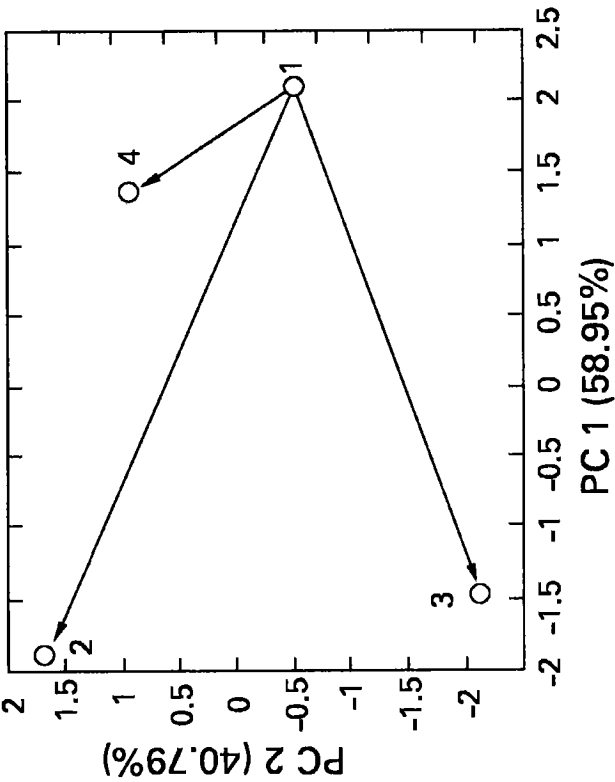


图 10B

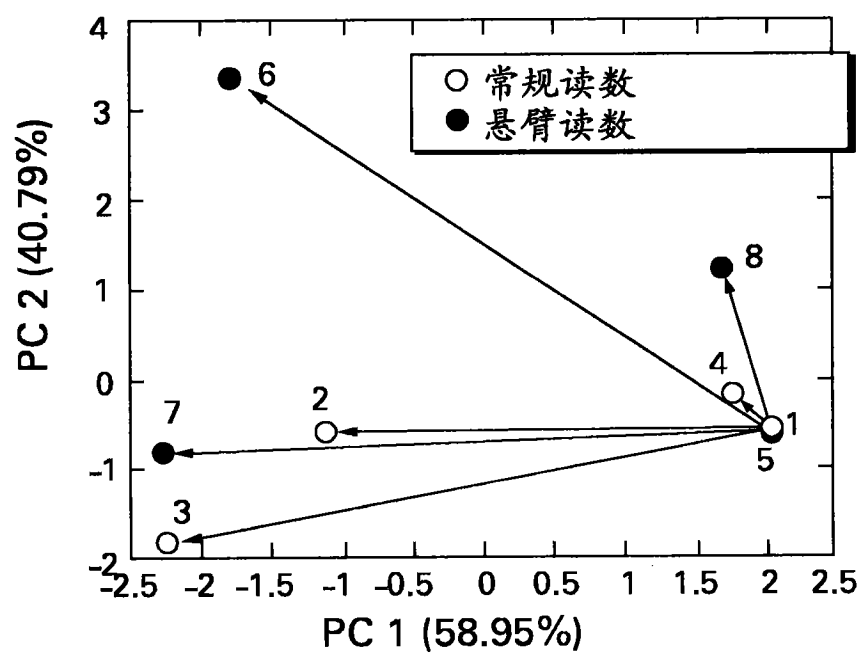


图 11

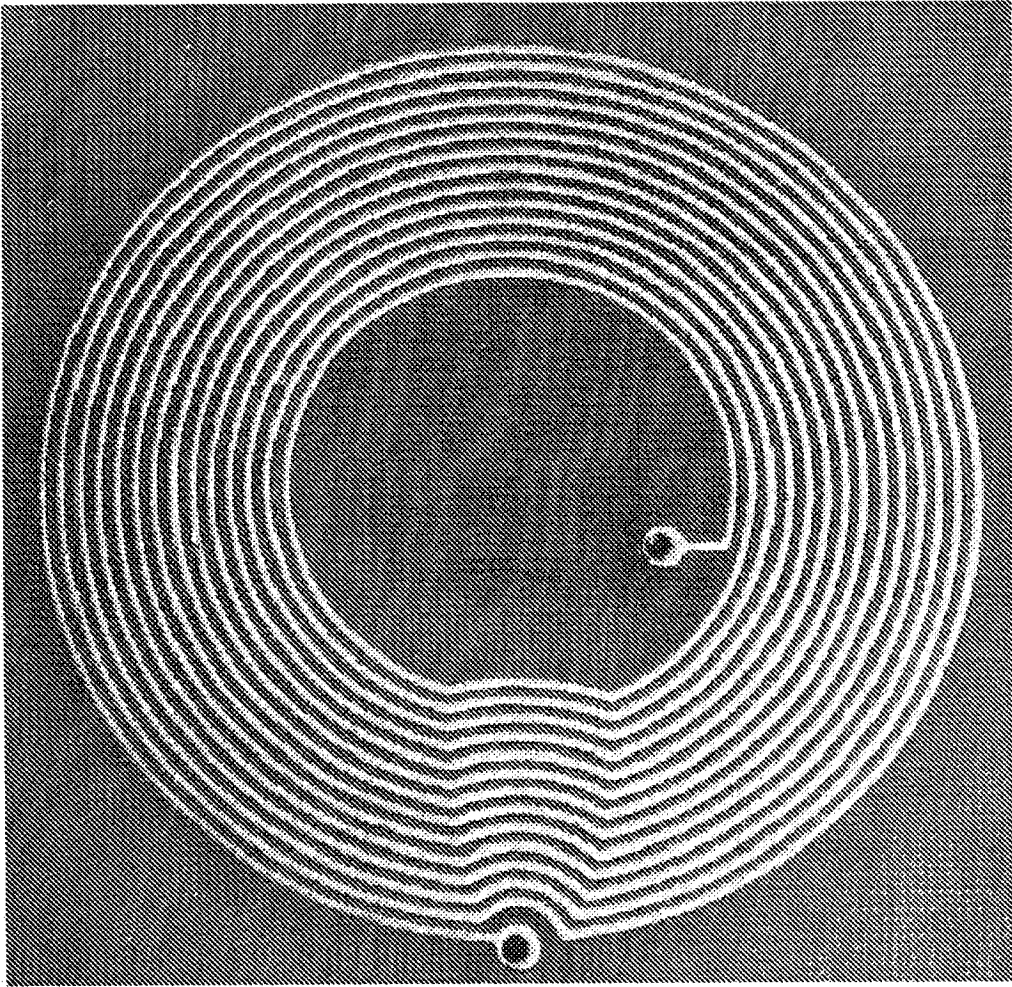


图 12

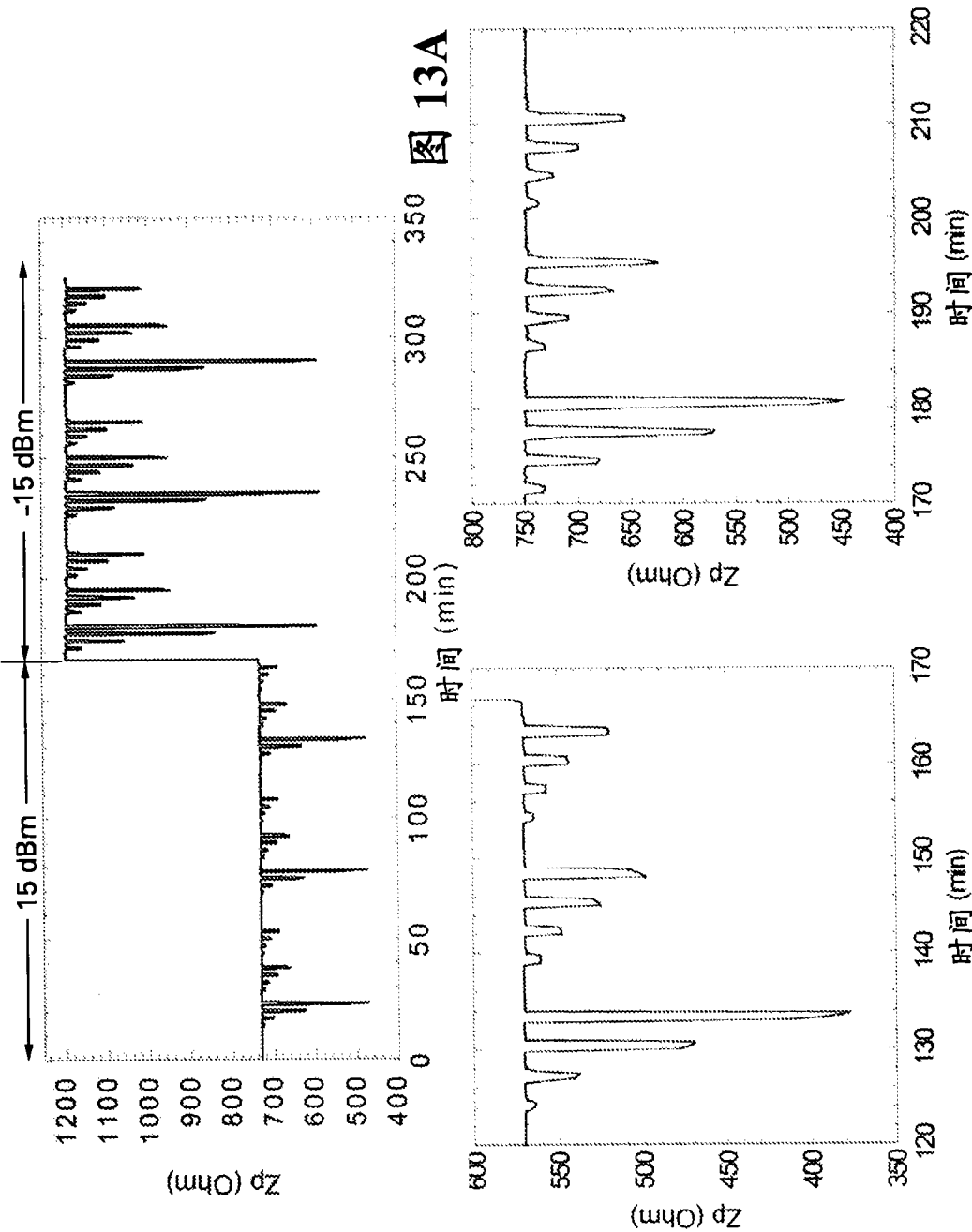


图 13A

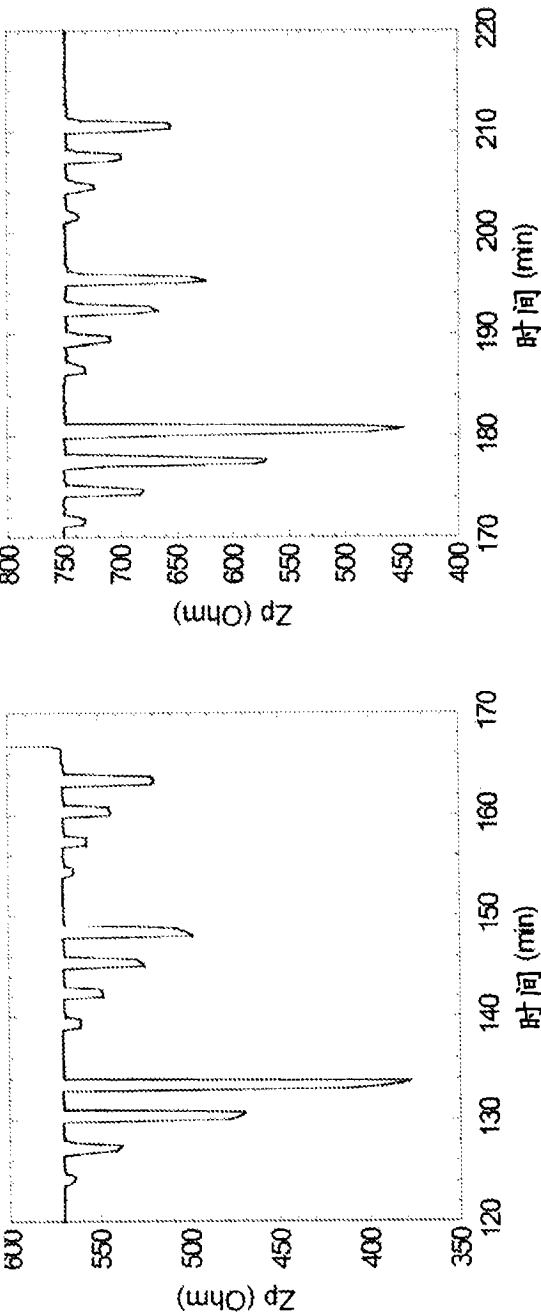


图 13B

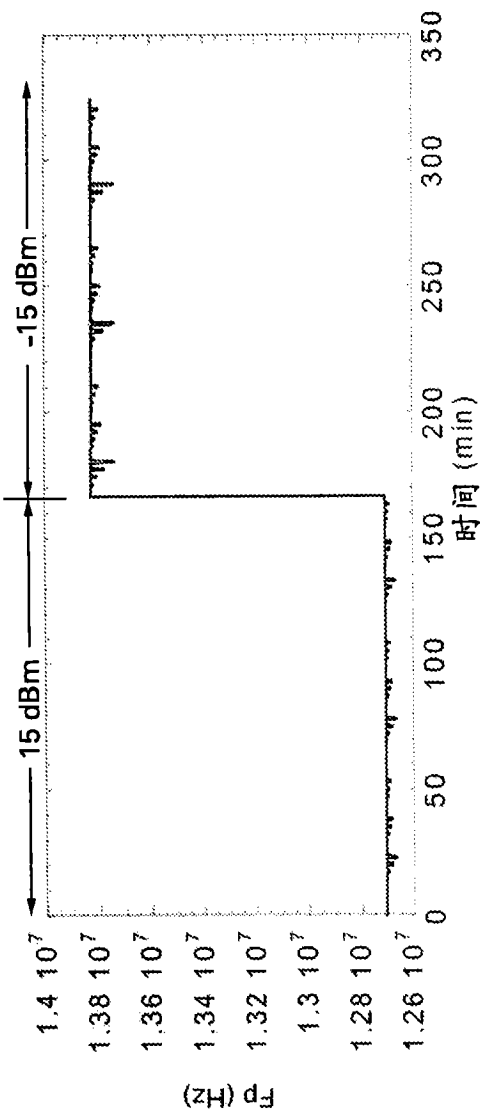


图 14A

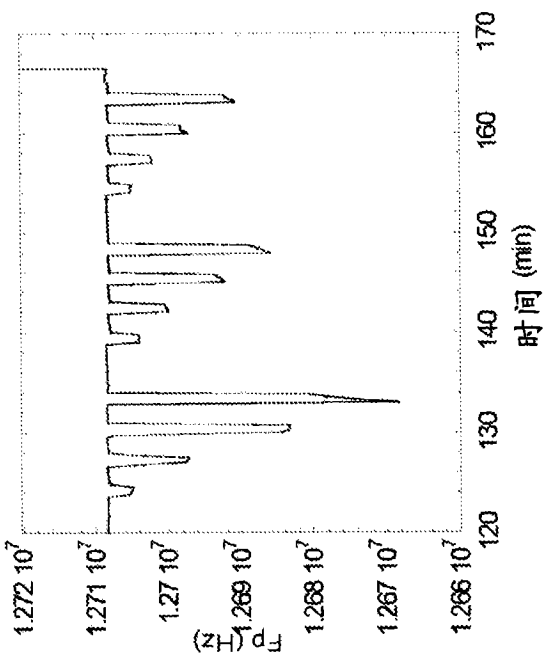


图 14B

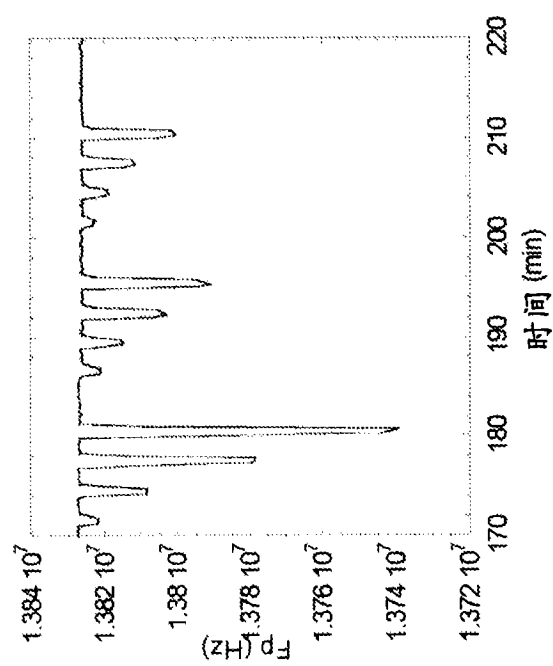


图 14C