



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 493 T2** 2005.06.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 235 070 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 493.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 307 701.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **G01N 33/00**
G01N 27/414

(30) Unionspriorität:

793642 26.02.2001 US

(73) Patentinhaber:

Lucent Technologies Inc., Murray Hill, N.J., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Bao, Zhenan, North Plainfield, New Jersey 07060, US; Crone, Brian Keith, Zurich 8001, CH; Dodabalapur, Ananth, Millington, New Jersey 07946, US; Gelperin, Alan, Princeton, New Jersey 08540, US; Katz, Howard Edan, Summit, New Jersey 07901, US

(54) Bezeichnung: **Elektronischer Geruchssensor**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Geruchssensoren und Prozesse zum Erkennen von Gerüchen.

[0002] Sensoren für Gase und Chemikalien finden Anwendung in der Nahrungsmittelverarbeitung, Landwirtschaft, Medizin und bei Umweltmessungen. Sowohl Gase als auch Chemikalien, die von Sensoren erkannt werden, sollen hier als Gerüche bezeichnet werden. Die Anwendungen von Geruchssensoren hängen von den Selektivitäten, Empfindlichkeiten, Reproduzierbarkeiten und Zuverlässigkeiten der Sensoren ab. Bestimmte Geruchssensoren weisen Selektivitäten und Empfindlichkeiten auf, durch die es möglich wird, sowohl Gerüche zu identifizieren als auch die Konzentrationen identifizierter Geruchsmoleküle zu bestimmen.

[0003] Bestimmte Geruchssensoren verwenden Widerstände mit Widerstandswerten, die auf die Anwesenheit spezifischer Geruchsmoleküle reagieren. Bei Widerstandssensoren des Array-Typs reagieren die Widerstandswerte einzelner der empfindlichen Widerstände verschieden auf die Anwesenheit verschiedener Arten von Gerüchen. Die Widerstände erzeugen ein Array von Widerstandswerten, die als Fingerabdrücke zur Identifizierung verschiedener Gerüche fungieren. Aus WO 98/41853 ist ein Sensor mit zwei FETs bekannt, bei dem das Polymer bzw. die Polymere eines FETs dem interessierenden Gas ausgesetzt werden. Die Ausgänge der beiden FETs werden mit den Eingängen eines Differenzverstärkers verbunden, sodaß der nichtgeruchsempfindliche FET ein Ansprechen zum Beispiel aufgrund von Temperaturdrift beseitigt.

[0004] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein elektronischer Geruchssensor nach Anspruch 1 bereitgestellt.

[0005] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein elektronischer Geruchssensor nach Anspruch 5 bereitgestellt.

[0006] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Prozeß nach Anspruch 8 bereitgestellt.

[0007] Bei einer Ausführungsform enthält ein elektronischer Geruchssensor einen ersten und einen zweiten Verstärker, ein Vorspannungsnetzwerk und eine Einrichtung, die so geschaltet ist, daß sie die Ausgangssignale des ersten und des zweiten Verstärkers empfängt. Die Einrichtung ist so konfiguriert, daß sie die empfangenen Ausgangssignale mit der Anwesenheit oder Abwesenheit eines Geruchs korreliert. Der erste und der zweite Verstärker weisen jeweils eine erste und eine zweite organische Halblei-

terschicht auf, und sind so konfiguriert, daß sie als Reaktion auf Leitfähigkeiten ihrer jeweiligen organischen Halbleiterschichten Ausgangssignale erzeugen. Die Leitfähigkeiten der organischen Halbleiterschichten reagieren auf Spannungen, die an zugeordnete Verstärker angelegt werden, und auf die Anwesenheit des Geruchs. Das Vorspannungsnetzwerk legt die Spannungen an die Verstärker an.

[0008] Bei einer weiteren Ausführungsform enthält ein elektronischer Geruchssensor einen ersten und einen zweiten organischen Feldeffekttransistor, ein Vorspannungsnetzwerk zum Bewirken des Anlegens von Spannungen an Gates des ersten und des zweiten organischen Feldeffekttransistors und eine Einrichtung, die so geschaltet ist, daß sie als Reaktion auf die Drainströme in den Transistoren Signale empfängt. Die Drainströme der Transistoren weisen Werte auf, die auf die Anwesenheit von zwei Gerüchen reagieren, wenn Spannungen an die Transistoren angelegt werden. Die Einrichtung ist außerdem so konfiguriert, daß sie zwischen der Anwesenheit des ersten Geruchs und der Anwesenheit des zweiten Geruchs auf der Basis von Werten der empfangenen Signale unterscheidet.

[0009] Ein Prozeß zum Erkennen von Gerüchen umfaßt das Absorbieren eines Geruchs in organischen Halbleiterschichten eines Arrays von Verstärkern und das Messen von Ausgangssignalen, die als Reaktion auf den Vorgang des Absorbierens durch das Array von Verstärkern erzeugt werden. Die Schichten weisen Leitfähigkeiten auf, die verschieden auf das Absorbieren eines Geruchs reagieren, und die Ausgangssignale reagieren auf die Leitfähigkeiten der Schichten. Der Prozeß umfaßt außerdem das Bestimmen der Identität des absorbierten Geruchs auf der Basis der gemessenen Menge von Ausgangssignalen.

KURZE BESCHREIBUNG DER MEHREREN ANSICHTEN DER ZEICHNUNGEN

[0010] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht eines organischen Feldeffekttransistors (OFET), der auf Gerüche reagiert;

[0011] [Fig. 2](#) zeigt, wie Empfindlichkeiten von beispielhaften geruchsempfindlichen OFETs von Größen von Geruchsmolekülen abhängen;

[0012] [Fig. 3](#) zeigt die Empfindlichkeit des Drainstroms des OFETs von [Fig. 1](#) gegenüber Gerüchen für verschiedene Gate-Vorspannungen;

[0013] [Fig. 4](#) zeigt die Geruchsempfindlichkeit des OFET von [Fig. 1](#) gegenüber verschiedenen Gerüchen als Funktion der Gate-Vorspannung;

[0014] [Fig. 5](#) zeigt Ausgangssignale als Reaktion

auf verschiedene Gerüche aus OFETs, die aktive Kanäle mit verschiedenen Zusammensetzungen aufweisen;

[0015] [Fig. 6](#) zeigt einen elektronischen Geruchssensor des Array-Typs;

[0016] [Fig. 7A](#) und [Fig. 7B](#) zeigen alternative geruchsempfindliche Verstärker zur Verwendung in dem elektronischen Geruchssensor des Array-Typs von [Fig. 6](#);

[0017] [Fig. 8A](#) ist ein Flußdiagramm für einen Prozeß zum Identifizieren von Gerüchen mit dem elektronischen Geruchssensor des Array-Typs von [Fig. 6](#);

[0018] [Fig. 8B](#) zeigt Gate- und Drain-Spannungen, die an einen OFET angelegt werden, und Drainströme, die während eines Schnüffelzyklus des Prozesses in [Fig. 8A](#) durch den OFET gemessen werden; und

[0019] [Fig. 9](#) ist ein Flußdiagramm für einen Prozeß, der aus in dem Geruchssensor des Array-Typs von [Fig. 6](#) gemessenen Ausgangsspannungen einen Geruch identifiziert.

[0020] In den Figuren beziehen sich ähnliche Bezugswerte auf ähnliche Merkmale.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0021] Zu Verstärkern werden hier Halbleitereinrichtungen mit aktiven Halbleiterschichten, z.B. organische Feldeffekttransistoren (OFETs) und/oder Bipolartransistoren, gezählt.

[0022] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht eines organischen Feldeffekttransistors (OFET) **10**, dessen elektrische Eigenschaften auf die Anwesenheit von Gerüchen reagieren. Der OFET **10** enthält eine organische Halbleiterschicht **12** mit einer Dicke von etwa 10–100 Nanometer (nm). Die organische Halbleiterschicht **12** bildet eine äußere Abdeckung des OFET **10** und enthält einen aktiven Kanal **14**. Der OFET **10** enthält außerdem Bereiche für Source **16**, Drain **18** und Gate **20**. Das Gate **20** ruht auf einem Siliziumsubstrat **22** und ist durch eine dielektrische Schicht **24** von der organischen Halbleiterschicht **12**, Source **16** und Drain **18** isoliert.

[0023] Der aktive Kanal **14** ist hierbei der Teil der Schicht **12**, der sich zwischen Source **16** und Drain **18** befindet. Eine an das Gate **20** angelegte Spannung steuert die Leitfähigkeit des aktiven Kanals **14**. Die Spannung an dem Gate **20** steuert die Leitfähigkeit eines aktiven Teils des Kanals **14** neben der dielektrischen Schicht **24**, z.B. mit einer Dicke von eini-

gen wenigen Molekülen. Bei bestimmten (nicht gezeigten) Ausführungsformen wirkt das Siliziumsubstrat **22** auch als das Gate.

[0024] Da die organische Halbleiterschicht **12** die äußere Abdeckung des OFETs **10** bildet, kann der in der Schicht **12** gebildete Kanal **14** Geruchsmoleküle aus umgebendem Gas **26** absorbieren. Die Absorption bestimmter Geruchsmoleküle verändert die Leitfähigkeit des aktiven Kanals **14** durch Verändern von Trägerdichten, Trap-Dichten, Mobilitäten und anderen Eigenschaften der organischen Halbleiterschicht **12**. Das Ändern der Leitfähigkeit des Kanals verändert den Drainstrom in dem Kanal **14**. Somit sind Änderungen des Drainstroms elektrische Reaktionen auf die Anwesenheit von Geruchsmolekülen in umgebendem Gas **26** über der ungeschützten Schicht **12** und charakterisieren den OFET **10** als einen elektronischen Geruchssensor.

[0025] Die Geruchsempfindlichkeit des OFET **10** hängt sowohl von der physikalischen Struktur als auch der chemischen Zusammensetzung der aktiven Schicht **12** ab.

[0026] Die organische Halbleiterschicht **12** weist eine polykristalline Struktur auf, bei der Kerne Durchmesser von etwa 10–100 nm aufweisen. Diese kleinen Korngrößen erleichtern ein Eindringen von Geruchsmolekülen in die Schicht **12**, indem ein großer Oberflächeninhalt für die Geruchseindringung zur Verfügung gestellt wird. Diese Effekte kleiner Korngrößen erleichtern die chemische und/oder physikalische Wechselwirkung zwischen Geruchsmolekülen und Molekülen des aktiven Kanals **14** und erhöhen gewöhnlich die Geruchsempfindlichkeit des OFET **10**.

[0027] Die aktive Schicht **12** enthält einen stabilen organischen Halbleiter, wie zum Beispiel ein Material, das aus organischen Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen besteht. Zu beispielhaften organischen Halbleitern gehören endsubstituierte Kohlenwasserstoff- α -Sexithiophen (α -6T), kohlenwasserstoffsubstituierte Polymere von Thiophen, 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid (NTCDA), Kupferphthalocyanin (CuPc) und ein Metall-Hexadecafluorophthalocyanin (F_{16} MPC). Zu beispielhaften Halbleitern auf der Basis von α -6T gehören Di-hexyl- α -6T (dHa6T), Di-butyl- α -6T (dBa6T), Di-dodecyl- α -6T (dDDa6T) und Di-octadecyl- α -6T (dODa6T). Zu beispielhaften Halbleitern auf der Basis von Polymeren von Thiophen gehören regioreguläres Polyhexylthiophen (pHT), Polydodecylthiophen (pDDT) und Polyoctylthiophen (pOT). Die Halbleiter auf der Basis von F_{16} MPC enthalten Moleküle, bei denen das Metallatom "M" Kupfer, Zink, Eisen oder Kobalt ist.

[0028] Die Geruchsempfindlichkeit des OFET **10** hängt außerdem von den Arten von Kohlenwasser-

stoffendgruppen an Molekülen der organischen Halbleiterschicht **12** und von den Größen der Geruchsmoleküle ab. Diese beiden Eigenschaften wirken sich auf Eindringtiefen der Geruchsmoleküle in den aktiven Kanal **14** aus. Wenn der aktive Kanal **14** aus Molekülen mit größeren Kohlenwasserstoffendgruppen besteht, weist der entsprechende OFET **10** gewöhnlich wegen der höheren Eindringung der Geruchsmoleküle eine größere Empfindlichkeit auf.

[0029] In [Fig. 2](#) ist die Änderung des Drainstroms (d.h. ΔI_{on}) aufgetragen, die sich aus dem Einfluß eines Geruchs ergibt, für OFETs **10** mit Halbleiterschichten **12** mit verschiedenen molekularen Zusammensetzungen. Die Moleküle der verschiedenen organischen Halbleiterschichten **12** weisen verschiedene Kohlenwasserstoffendgruppen auf. Für OFET **10**, bei denen der aktive Kanal **14** aus dODa6T, dDDa6T und dHa6T besteht, nimmt die Ansprechempfindlichkeit der Änderung des Drainstroms ΔI_{on} gegenüber der Anwesenheit der Alkoholgeruchsmoleküle zu, wenn Längen der Kohlenwasserstoffendgruppen der Moleküle zunehmen. Gewöhnlich ist ein OFET **10** empfindlicher gegenüber Geruchsmolekülen, wenn seine organische Halbleiterschicht **12** Moleküle mit größeren Kohlenwasserstoffendgruppen enthält.

[0030] Die elektrischen Eigenschaften des OFET **10** von [Fig. 1](#) sind zeitabhängig. [Fig. 3](#) zeigt die Zeitabhängigkeit des Drainstroms I_d als Funktion der Zeit für verschiedene Gate-Source-Spannungen V_g . Der Drainstrom I_d hängt auch dann von der Zeit ab, wenn keine Geruchsmoleküle anwesend sind. Um die Empfindlichkeit des OFETs **10** gegenüber Gerüchen darzustellen, zeigt [Fig. 3](#) den Drainstrom I_d sowohl für Kalibrationsperioden, in denen Geruchsmoleküle abwesend sind, als auch für Testperioden, in denen Geruchsmoleküle anwesend sind. In den Testperioden sind Geruchsmoleküle von 1-Octanol in dem umgebenden Gas **26** anwesend und diffundieren in den aktiven Kanal **14** aus dDa6T. In den Testperioden führt das umgebende Gas **26** 1-Octanolmoleküle während eines Zeitraums von 10 Sekunden, der etwa 10 Sekunden nachdem der OFET **10** eingeschaltet wird, beginnt, um einen Drainstrom zu erzeugen.

[0031] Nachdem der OFET **10** 1-Octanol-Geruchsmolekülen ausgesetzt wurde, beginnt der Wert des Drainstroms I_d von dem Wert des Drainstroms für entsprechende Zeiten in den Kalibrationsperioden, in denen 1-Octanol-Geruchsmoleküle abwesend sind, abzuweichen. Die Größe der Abweichung zwischen den Drainströmen I_d der Test- und Kalibrationsperioden hängt sowohl von der Vorspannung von V_g als auch von der Zeit, für die der Halbleiterkanal des OFETs dem 1-Octanolgeruch ausgesetzt wird, ab. Für V_g negativer als $-1,0$ Volt ist die Abweichung ΔI_d zwischen den Drainströmen nach etwa 5 Sekunden der Einwirkung der 1-Octanol-Geruchsmoleküle meßbar. Diese Verzögerung wird durch die Zeit ver-

ursacht, die es dauert, bis die 1-Octanolmoleküle in den organischen Halbleiterkanal **14** diffundieren. Für V_g größer $-1,0$ Volt verursachen 1-Octanol-Geruchsmoleküle keine meßbare Abweichung ΔI_d in dem Drainstrom I_d von dem Wert des Drainstroms I_d in Abwesenheit der 1-Octanol-Geruchsmoleküle.

[0032] Die Abweichung ΔI_d des Drainstroms ist eine elektrische Reaktion auf die Anwesenheit von Geruchsmolekülen, d.h. die Anwesenheit der Geruchsmoleküle hat die elektrischen Eigenschaften des OFET **10** verändert. Die Größe der Reaktion hängt außerdem von der Gate-Source-Spannung V_g ab.

[0033] [Fig. 4](#) zeigt, wie der Drainstrom des OFET **10** mit einer unbedeckten Halbleiterschicht **12** aus dDDaT als Reaktion auf die Anwesenheit verschiedener Geruchsmoleküle für verschiedene Werte der Gate-Source-Spannung V_g abweicht. Die Abweichungen werden durch die Differenz $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ wobei I_{t-d} und I_{c-d} Werte des Drainstroms I_d während äquivalenter Zeitintervalle der jeweiligen Kalibrations- bzw. Testperioden sind, gemessen. Während der Kalibrationsperiode wird der OFET **10** nicht dem Geruch ausgesetzt. Während der Testperiode wird der OFET **10** dem Geruch ausgesetzt und der Drainstrom wird gemessen, nachdem der OFET **10** 5 Sekunden lang dem Geruch ausgesetzt wurde. Die Differenz $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ verschwindet für Gerüche, die keine Reaktion elektrischer Eigenschaften des OFETs **10** erzeugen.

[0034] Die Messungen von [Fig. 4](#) zeigen, daß die relativen Reaktionen des Drainstroms auf verschiedene Gerüche auch durch die Gate-Source-Spannung V_g beeinflusst werden. Obwohl sich zum Beispiel die Octanthiol-Geruchsmoleküle nicht auf den Wert des Drainstroms des OFET **10** auswirken, wenn V_g Null ist, wird eine signifikante Abweichung des Drainstroms beobachtet, wenn V_g negativer als -3 Volt ist. Die Menge von Werten von $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$, die einer Menge von Werten der Gate-Source-Spannungen z.B. für $\{V_g\} = (-0, -1,0, -2,0, -3,0, -4,0)$ entspricht, liefert einen vektorwertigen "Fingerabdruck". Die Mengewerte von $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ sind ein Fingerabdruck, da die Menge von Werten zum Identifizieren und Unterscheiden zwischen der Anwesenheit verschiedener, in [Fig. 4](#) aufgelisteter Geruchsmoleküle verwendet werden kann. Die Menge von Werten von $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ ist für verschiedene Geruchsmoleküle verschieden, weil Empfindlichkeiten der organischen Halbleiterschicht **12** gegenüber Gerüchen variieren, wenn sie mit verschiedenen Gatespannungen V_g vorgespannt wird.

[0035] Außerdem kann die Menge von Werten von $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ normiert werden. Um die Normierung durchzuführen, wird die Menge von Werten von $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ durch den Wert von $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ für ein vorgewähltes V_g , z. B. für $V_g = -5,0$, dividiert. Diese Art von Normierung erzeugt ein Vektorobjekt, das einen Geruch

auf eine Weise identifiziert, die nicht von der Konzentration der Geruchsmoleküle abhängt. Für einen solchen Vektor unterscheidet das durch die Beträge der Komponenten gebildete Muster zwischen verschiedenen Arten von Geruchsmolekülen.

[0036] [Fig. 5](#) zeigt Abweichungen der Drainströme, d.h. $\Delta I_d = I_{t-d} - I_{c-d}$, die durch Diffusion verschiedener Arten von Geruchsmolekülen in die aktiven Schichten **12** verschiedener Zusammensetzung verursacht werden. Die verschiedenen Geruchsmoleküle verursachen verschiedene Abweichungen der Drainströme I_d für OFETs **10** mit aktiven Schichten verschiedener Zusammensetzungen. Ein Array von OFETs **10** mit aktiven Schichten **12** verschiedener Zusammensetzungen reagiert somit auf einwirkende Gerüche mit einer Menge von Drainstromabweichungen ΔI_d , und die Menge von ΔI_d identifiziert und unterscheidet zwischen den Gerüchen. Zum Beispiel liefert das Array von Drainstromabweichungen ΔI_d für OFETs **10**, deren aktive Schichten **12** dHa6T, dDDa6T, dODa6T und CuPc umfassen, eine vectorartige Menge von Stromabweichungen, die zwischen Toluol, 1-Carvon, Eugenol und Vanillin unterscheiden.

[0037] Hierbei identifiziert und unterscheidet ein Objekt zwischen der Anwesenheit eines ersten und eines zweiten Geruchs, wenn das Objekt einen Wert aufweist, der dem ersten Geruch zugeordnet ist, und einen Wert, der dem zweiten Geruch zugeordnet ist, und die beiden Werte verschieden sind. Ein solches Objekt ist zum Beispiel die Orientierung des 5-dimensionalen Vektors von Werten von ΔI_d , der durch OFETs mit aktiven Kanälen **14** aus dHa6T, dDDa6T, dODa6T und CuPc erzeugt wird.

[0038] [Fig. 6](#) zeigt einen elektronischen Geruchssensor **40** des Array-Typs. Der Sensor **40** des Array-Typs enthält N geruchsempfindliche Spannungsverstärker **42₁–42_N** mit jeweiligen Eingangsanschlüssen **44₁–44_N**, Ausgangsanschlüssen **46₁–46_N** und Stromversorgungsanschlüssen **48₁–48_N, 50₁–50_N**. Die Eingangsanschlüsse **44₁–44_N** sind an Spannungsteilerschaltungen **52₁–52_N** angeschlossen, die Eingangsspannungen an die Verstärker **42₁–42_N** anlegen. Diese Eingangsspannungen können Gleichspannung oder gepulst sein. Die Ausgangsanschlüsse **46₁–46_N** sind an Eingangsanschlüsse **54₁–54_N** einer Komparatoreinrichtung **56** angeschlossen, die die Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ mißt und die Identität eines Geruchs aus den gemessenen Werten der Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ bestimmt.

[0039] Der Sensor **40** des Array-Typs führt eine parallele Akkumulation und Analyse der Menge von Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$, durch, mit denen Gerüche identifiziert und zwischen ihnen unterschieden wird. Das parallele Akkumulieren der Menge von Ausgangsspannungen beschleunigt die Geruchserkennung, weil in dem Meßvorgang für einzelne Aus-

gangsspannungen Testperioden vorkommen, die von etwa 1 bis etwa 40 Sekunden lang sind.

[0040] Die verschiedenen Verstärker **42₁–42_N** besitzen organische Halbleiterschichten **53₁–53_N** mit feld-induzierten Leitfähigkeiten, die verschieden auf die Anwesenheit von Gerüchen reagieren. Die Menge von Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ der Verstärker **42₁–42_N** reagiert ebenfalls auf die Leitfähigkeiten der Schichten **53₁–53_N**. Aufgrund von Unterschieden zwischen den Reaktionen der Leitfähigkeiten der Schichten **53₁–53_N** auf verschiedene Gerüche nimmt die Menge von Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ für verschiedene Gerüche verschiedene Werte an. Die Leitfähigkeiten der Schichten **53₁–53_N** reagieren außerdem auf die Werte der an die Eingangsanschlüsse **44₁–44_N** angelegten Eingangsspannungen.

[0041] Die Menge von Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ bildet einen N-dimensionalen Vektor, dessen Richtung im N-dimensionalen Raum aufgrund der Unterschiede der Reaktionen der Leitfähigkeiten der Schichten **53₁–53_N** auf die Gerüche verschiedene Gerüche identifiziert und zwischen diesen unterscheidet. Die Komparatoreinrichtung **56** vergleicht die Menge von N Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ mit Referenzmengen von Ausgangsspannungen, um Übereinstimmungen zu finden. Die Werte der Referenzmengen entsprechen den Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ die durch die Verstärker **42₁–42_N** als Reaktion auf die Anwesenheit bekannter Gerüche erzeugt werden. Eine mit der Komparatoreinrichtung **56** verbundene Datenspeichereinrichtung **58** speichert die Werte der Referenzmengen. Beispielhafte Datenspeichereinrichtungen **58** umfassen einen aktiven Speicher, eine Magnetplatte oder eine optische Platte.

[0042] Beispielhafte Komparatoreinrichtungen **56** umfassen einen Computer, der ein Softwareprogramm ausführt, wie zum Beispiel ein computerausführbares Programm, das auf einer optischen oder magnetischen Platte gespeichert ist. Das Programm führt einen Prozeß zur Messung der Menge von Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ von den Anschlüssen **54₁–54_N**, zum Vergleichen der gemessenen Menge von Ausgangsspannungen mit Referenzmengen, die in der Datenspeichereinrichtung **58** gespeichert sind, und zur Bestimmung der Identität eines Geruchsmoleküls aus dem Vergleich aus.

[0043] [Fig. 7A](#) zeigt einen beispielhaften Spannungsverstärker **42A** zur Verwendung als geruchsempfindliche Verstärker **42₁–42_N** von [Fig. 1](#). In dem Verstärker **42A** bilden der geruchsempfindliche OFET **10** von [Fig. 1](#) und der Lastwiderstand **60** eine Reihenschaltung zwischen V_D und Massespannungsquellen. Gate **20** und Drain **18** des OFETs sind an einen Eingangs- bzw. einen Ausgangsanschluß **44, 46** angeschlossen. Die Eingangsspannung V_{in} ist

eine Vorspannung für den OFET **10** und die Drainspannung des OFETs ist Ausgangsspannung V_{OUT} des Verstärkers **42A**. Die Ausgangsspannung V_{OUT} reagiert auf die Leitfähigkeit des aktiven Kanals des OFETs, d.h. des Kanals **14** von [Fig. 1](#). Die Leitfähigkeit reagiert sowohl auf die Anwesenheit von Gerüchen in dem umgebenden Gas **26** als auch die Spannung V_{IN} an dem Eingangsanschluß **44**. Somit reagiert der Wert der Drainspannung V_{OUT} und des Drainstroms des OFET **10** auf die Anwesenheit von Gerüchen.

[0044] [Fig. 7B](#) zeigt einen alternativen Spannungsverstärker **42B** zur Verwendung als geruchsempfindliche Verstärker **42₁–42_N** von [Fig. 6](#). Der Verstärker **42B** enthält zwei kaskadierte Stufen. Jede Stufe enthält einen Lastwiderstand **60A**, **60B** in Reihenschaltung mit einem Drain- oder Source-Anschluß eines geruchsempfindlichen OFET **10A**, **10B**. Die Stufen sind zwischen eine V_D - und eine Masse-Spannungsquelle geschaltet. Ein Gate **20B** des OFET **10B** der ersten Stufe wird durch die Spannung V_{IN} an dem Eingangsanschluß **44**, d.h. den Eingangsanschlüssen **44₁–44_N** in [Fig. 6](#), vorgespannt, und ein Drain-Anschluß **18B** spannt das Gate **20A** des OFET **10A** der zweiten Stufe in einer kaskadenartigen Konfiguration vor. Der Drain-Anschluß **18A** des OFET **10A** der zweiten Stufe ist an den Ausgangsanschluß **46** des Verstärkers **42B** angeschlossen. Beide OFETs **10A**, **10B** enthalten organische Halbleiterkanäle mit Leitfähigkeiten, die bei Anwesenheit von Gerüchen in umgebendem Gas auf die Eingangsspannung V_{IN} ansprechen. Durch die kaskadierte Anordnung der geruchsempfindlichen OFETs **10A**, **10B** wird die Ausgangsspannung V_{OUT} empfindlicher gegenüber Gerüchen, da die Ausgangsspannung der geruchsempfindlichen ersten Stufe durch die geruchsempfindliche zweite Stufe verstärkt wird.

[0045] Dabei ist die Spannungsverstärkung der geruchsempfindlichen Verstärker, z.B. der Verstärker **42A** und **42B** von [Fig. 7A](#) und [Fig. 7B](#), nicht wesentlich. Einige beispielhafte Verstärker weisen Spannungsverstärkungen von mehr als 1 auf, und andere beispielhafte Verstärker Spannungsverstärkungen kleiner oder gleich 1.

[0046] Wieder mit Bezug auf [Fig. 6](#) weisen die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–42_N** verschiedene Empfindlichkeiten gegenüber verschiedenen Gerüchen auf, sodaß die Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ Muster von Spannungswerten zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Gerüchen liefern. Bei bestimmten Sensoren **40** resultieren die verschiedenen Empfindlichkeiten der Verstärker **42₁–42_N** aus verschiedenen an die Eingangsanschlüsse **44₁–44_N** angelegten Vorspannungen. Um verschiedene Vorspannungen zu erzeugen, weisen die N Spannungsteilerschaltungen **52₁–52_N** Widerstände $R_1 - R_N$ mit verschiedenen Werten auf. In anderen Sensoren **40**

resultieren die verschiedenen Empfindlichkeiten der Verstärker **42₁–42_N** aus der Verwendung von OFETs **10** in verschiedenen der Verstärker **42₁–42_N**. Bei diesen Sensoren weisen die verschiedenen OFETs **10** aktive Kanäle **14** auf, die entweder verschiedene organische Halbleiter, verschiedene Korngrößen oder verschiedene Kanaltiefen, d.h. verschiedene Dicken der organischen Halbleiterschicht **12** von [Fig. 1](#), aufweisen.

[0047] [Fig. 8A](#) ist ein Flußdiagramm eines Prozesses **70**, der Geruchsmoleküle unter Verwendung eines elektronischen Geruchssensors **40** des Array-Typs von [Fig. 6](#) identifiziert. Der Prozeß **70** enthält eine Kalibrationsphase und eine Testphase. Der Prozeß **70** umfaßt, während der Kalibrationsphase, gewählte Eingangsspannungen an die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–92_N**, die als Reaktion auf kleine Änderungen der Eingangsspannungen Mengen von Ausgangsspannungen $V_{out-1} - V_{out-N}$ erzeugen (Schritt **71**) anzulegen und diese mit Strom zu versorgen. Bei bestimmten Ausführungsformen weisen die an die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–42_N** angelegten gewählten Eingangsspannungen verschiedene Werte auf, sodaß die einzelnen Verstärker **42₁–42_N** verschiedene Empfindlichkeiten gegenüber Geruchsmolekülen aufweisen. Der Prozeß **70** umfaßt, nach dem Versorgen der Verstärker **42₁–42_N** mit Strom, die Ausgangsspannungen zu messen, ohne die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–92_N** Geruchsmolekülen auszusetzen (Schritt **72**). Der Prozeß **70** umfaßt, nach der Messung der Ausgangsspannung, die Eingangsspannungen umzukehren, sodaß die Ausgangsspannungen der geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–42_N** von Effekten der vorherigen Eingangsspannungen befreit werden (Schritt **73**). Bei den geruchsempfindlichen Verstärkern **92A**, **42B** von [Fig. 7A](#) und [Fig. 7B](#) bewirkt ein Umkehren der Eingangsspannungen, daß die Leitfähigkeiten der aktiven Kanäle **14** der OFETs **10**, **10A**, **10B** wieder ihre Anfangswerte vor dem Test für einen gegebenen Vorspannungszustand annehmen. Als Reaktion auf das Anlegen der umgekehrten Eingangsspannungen werden Trägerdichten in den aktiven Kanälen **14** gering, da zuvor eingefangene Ladungsträger aus den Kanälen **14** befreit werden. Der Prozeß **70** umfaßt, während der Testphase, die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–42_N** nochmals mit Strom zu versorgen und erneut dieselben gewählten Eingangsspannungen an die Verstärker **42₁–42_N** anzulegen (Schritt **74**). Der Prozeß **70** umfaßt, zu einem vorgewählten Zeitpunkt danach, Gas, das Geruchsmoleküle führt, über die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–42_N** zu leiten, sodaß die Geruchsmoleküle in die aktiven Schichten **14** darin absorbiert werden (Schritt **75**). Der Prozeß **70** umfaßt, mit derselben Verzögerung nach dem Anlegen von Eingangsspannungen an die Verstärker **42₁–42_N** und dem Versorgen dieser mit Strom wie im Schritt **72**, die durch die geruchsempfindlichen Verstärker **42₁–42_N** erzeugten

Ausgangsspannungen zu messen (Schritt 76). Der Prozeß 70 umfaßt die Verwendung von Differenzen zwischen den während der Test- und der Kalibrationsphase gemessenen Ausgangsspannungen zum Identifizieren der anwesenden Geruchsmoleküle und zur Bestimmung von Konzentrationen der Geruchsmoleküle (Schritt 77). Durch Zugrundelegen der Differenzen zwischen in der Kalibrations- und der Testphase gemessenen Ausgangsspannungen für die Geruchserfassung werden Hintergrundeffekte, wie zum Beispiel das in Fig. 3 gezeigte Drainstromdriften, beseitigt.

[0048] Der Prozeß 70 umfaßt, nach der Kalibrations- und der Testphase, eine Wiederherstellungsoperation durchzuführen, die die geruchsempfindlichen Verstärker für einen weiteren Erfassungszyklus mit einem neuen Geruch neu initialisiert (Schritt 78). Bei einer Ausführungsform umfaßt die Wiederherstellungsoperation das Leiten von geruchsfreiem Gas über die Verstärker 42_1-42_N , um in den organischen Halbleiterkanälen 14 gebundene Geruchsmoleküle abzugasen, und das Umkehren von Eingangsspannungen der geruchsempfindlichen Verstärker 42_1-42_N während des Abgasens wie zuvor beschrieben. Bestimmte Ausführungsformen erwärmen die Verstärker 42_1-42_N auf etwa 100°C, um Geruchsmoleküle während der Wiederherstellungsoperation abzugasen. Nach der Wiederherstellungsoperation werden die Trägerdichten und die chemische Zusammensetzung der geruchsempfindlichen organischen Halbleiterschichten der Verstärker 42_1-42_N zu ihrem Anfangszustand zurückgeführt. Dann ist Geruchssensor 40 bereit, einen weiteren Erfassungszyklus für einen neuen Geruch durchzuführen.

[0049] Fig. 8A zeigt einen beispielhaften Betriebszyklus des Prozesses 70 von Fig. 8A. Der Zyklus umfaßt eine Kalibrationsphase, eine Testphase und eine Wiederherstellungsoperation. In Teilen des Zyklus sind die Gate-Source-Spannungen V_g , Drain-Source-Spannungen V_D , Drainströme I_d und Konzentrationen von Geruchsmolekülen gezeigt.

[0050] Fig. 9 ist ein Flußdiagramm für den Schritt 77, in dem Geruchsmoleküle auf der Basis der gemessenen Ausgangsspannungen identifiziert werden. Bei dem Sensor 40 des Array-Typs von Fig. 6 führt die Komparatoreinrichtung 56 den Identifikationsschritt durch.

[0051] Um die Identifikation durchzuführen, bildet die Komparatoreinrichtung 56 eine vektorartige Menge gemessener Differenzspannungen durch Subtrahieren der Menge von Ausgangsspannungen, die in der Kalibrationsphase gemessen werden, von der Menge von Ausgangsspannungen, die in der Testphase gemessen werden (Schritt 82). Die Komponenten des Vektors gemessener Differenzspannungen zeigen Änderungen an dem Array von Verstär-

kern 42_1-42_N an, die durch die Anwesenheit von Gerüchen verursacht werden. Die Komparatoreinrichtung 56 sucht nach einer Übereinstimmung zwischen dem Vektor gemessener Differenzspannungen und Referenzvektoren von Differenzspannungen, die bekannter Geruchsmolekülen entsprechen (Schritt 84). Die Werte der Referenzvektoren von Differenzspannungen werden in der Datenspeichereinrichtung 58 von Fig. 6 gespeichert. Um eine Übereinstimmung zu finden, führt die Komparatoreinrichtung 56 einen Mustererkennungsalgorithmus durch, der als Reaktion auf zwei verglichene Vektoren mit N-Komponente, die in dieselbe Richtung im N-dimensionalen Raum zeigen, d.h. bis zu einem vorgewählten Fehler, eine Übereinstimmung signalisiert. Der Mustererkennungsalgorithmus kann eine Übereinstimmung zwischen Vektoren verschiedener Länge signalisieren. Als Reaktion auf das Finden einer Übereinstimmung zwischen der Menge gemessener Differenzspannungen und einer der Referenzmengen identifiziert die Komparatoreinrichtung 56 den durch den Sensor 40 des Array-Typs erkannten Geruch als den bekannten Geruch, der der übereinstimmenden Referenzmenge entspricht (Schritt 86). Außerdem bestimmt die Komparatoreinrichtung 56 die Konzentration des Geruchs durch Vergleichen von Werten einer Komponente der Menge von gemessenen Differenzspannungen und mit derselben Komponente der übereinstimmenden Referenzmenge. Da die gemessenen Spannungsdifferenzen proportional zu der Konzentration von Geruchsmolekülen sind, mißt das Verhältnis des Werts einer gemessenen Komponente zu dem Wert derselben Komponente für die übereinstimmende Referenzmenge die Konzentration von Geruchsmolekülen.

[0052] Wieder mit Bezug auf Fig. 1 weisen verschiedene Ausführungsformen des OFET 10 aktive Kanäle 14 auf, deren physische Abmessungen, d.h. Breite und Länge, stark verschiedene Größen aufweisen. Zum Beispiel weisen bestimmte OFETs 10 einen Kanal 14 auf, dessen Länge L kleiner als 20 Nanometer ist. Für derart kleine Kanallängen L kann die Reaktion des OFET direkter mit Wechselwirkungen zwischen dem organischen Halbleiter und Analytmolekülen in Beziehung gesetzt werden. Dadurch kann die Empfindlichkeit eines Analytsensors, der solche OFETs 10 verwendet, im Vergleich zu einem Sensor, der OFETs 10 mit wesentlich längeren Kanälen verwendet, verbessert werden.

[0053] Fachleuten werden im Hinblick auf die Beschreibung, Zeichnungen und Ansprüche der vorliegenden Anmeldung andere Ausführungsformen der Erfindung ersichtlich sein.

Patentansprüche

1. Elektronischer Geruchssensor, umfassend:
einen ersten Verstärker (42_1) mit einer ersten organi-

schen Halbleiterschicht (**53₁**) und der so konfiguriert ist, daß er als Reaktion auf die Leitfähigkeit der ersten organischen Halbleiterschicht ein Ausgangssignal erzeugt;
 einen zweiten Verstärker (**42_N**) mit einer zweiten organischen Halbleiterschicht (**53_N**) und der so konfiguriert ist, daß er als Reaktion auf die Leitfähigkeit der zweiten organischen Halbleiterschicht ein Ausgangssignal erzeugt;
 ein Vorspannungsnetzwerk (**52₁–52_N**), das so geschaltet ist, daß es Spannungen an die organischen Halbleiterschichten anlegt; und
 eine Einrichtung (**56**), die so geschaltet ist, daß sie die Ausgangssignale des ersten und des zweiten Verstärkers empfängt und die so konfiguriert ist, daß sie die empfangenen Ausgangssignale mit der Anwesenheit oder Abwesenheit eines Geruchs korreliert, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 die erste und die zweite organische Halbleiterschicht geruchsempfindlich sind; und
 das Vorspannungsnetzwerk so konfiguriert ist, daß es an die erste organische Halbleiterschicht eine Spannung und an die zweite organische Halbleiterschicht eine andere Spannung anlegt, wobei die angelegten Spannungen dergestalt sind, daß bewirkt wird, daß die Leitfähigkeit der Schichten für zwei Gerüche eine verschiedene Empfindlichkeit aufweist.

2. Sensor nach Anspruch 1, wobei die Verstärker geruchsempfindliche organische Transistoren (**10**) umfassen, von denen Source-Anschlüsse (**16**) oder Drain-Anschlüsse (**18**) mit der Einrichtung verbunden sind.

3. Sensor nach Anspruch 2, wobei erste oder zweite der organischen Transistoren aktive Kanäle (**14**) aufweisen, die einen ersten bzw. einen zweiten organischen Halbleiter umfassen.

4. Sensor nach Anspruch 2, wobei das Netzwerk so konfiguriert ist, daß es bewirkt, daß an das Gate (**20**) des Transistors eines der Verstärker eine Spannung und an das Gate (**20**) des Transistors eines anderen der Verstärker eine andere Spannung angelegt wird.

5. Elektronischer Geruchssensor, umfassend: einen ersten und einen zweiten organischen Feldeffekttransistor (**10**);
 ein Vorspannungsnetzwerk (**52₁ – 52_N**), das so geschaltet ist, daß es Spannungen an Gates (**20**) des ersten und des zweiten organischen Feldeffekttransistors anlegt; und
 eine Einrichtung (**56**), die so geschaltet ist, daß sie als Reaktion auf die Drainströme in dem ersten und dem zweiten Feldeffekttransistor Signale empfängt, und so konfiguriert ist, daß sie auf der Basis der empfangenen Signale von den Transistoren zwischen der Anwesenheit eines ersten Geruchs und der Anwesenheit eines zweiten Geruchs unterscheidet,

dadurch gekennzeichnet, daß
 der erste und der zweite organische Feldeffekttransistor so ausgelegt sind, daß sie Drainströme erzeugen, die Werte aufweisen, die auf die Anwesenheit der beiden Gerüche reagieren, wenn Spannungen an die Transistoren angelegt werden; und
 das Vorspannungsnetzwerk so konfiguriert ist, daß es an das Gate des ersten Feldeffekttransistors eine Spannung und an das Gate des zweiten Feldeffekttransistors eine andere Spannung anlegt, wobei die angelegten Spannungen dergestalt sind, daß sie bewirken, daß der erste und der zweite Transistor jeweils eine verschiedene Geruchsempfindlichkeit aufweisen.

6. Sensor nach Anspruch 5, wobei der erste organische Feldeffekttransistor einen aktiven Kanal (**14**) aufweist, der einen ersten organischen Halbleiter enthält, und der zweite organische Feldeffekttransistor einen aktiven Kanal (**14**) aufweist, der einen zweiten organischen Halbleiter enthält.

7. Sensor nach Anspruch 5, wobei von den Transistoren entweder Source-Anschlüsse (**16**) oder Drain-Anschlüsse (**18**) mit der Einrichtung verbunden sind.

8. Prozeß zum Erkennen von Gerüchen, mit den folgenden Schritten:

Anlegen (**74**) von Spannungen an eine erste und eine zweite organische Halbleiterschicht (**53₁ – 53_N**) eines Arrays von Verstärkern (**42₁ – 42_N**), wobei jedem Verstärker eine der Schichten zugeordnet ist;
 Absorbieren (**75**) eines ersten Geruchs in die erste organische Halbleiterschicht;
 Messen (**76**) einer Menge von Ausgangssignalen, die durch Verstärker des Arrays als Reaktion auf den Vorgang des Absorbierens eines ersten Geruchs für die angelegten Spannungen erzeugt werden, wobei die Ausgangssignale auf die Leitfähigkeit der Schichten reagieren; und
 Bestimmen (**77**) der Identität des absorbierten Geruchs auf der Basis der gemessenen Menge von Ausgangssignalen;
dadurch gekennzeichnet, daß
 die erste und die zweite Schicht geruchsempfindlich sind;
 der Vorgang des Absorbierens (**75**) das Absorbieren des ersten Geruchs in die zweite organische Halbleiterschicht umfaßt; und
 die an die erste Schicht angelegte Spannung einen von der an die zweite Schicht angelegten Spannung verschiedenen Wert aufweist, wobei die Spannungen bewirken, daß die Leitfähigkeit der ersten und der zweiten Schicht verschieden auf die Absorption des ersten Geruchs und auf die Absorption eines zweiten Geruchs reagieren.

9. Prozeß nach Anspruch 8, wobei das Anlegen bewirkt, daß die erste und die zweite Schicht ver-

schieden auf Absorption eines ersten Geruchs und
Absorption eines zweiten Geruchs ansprechen.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

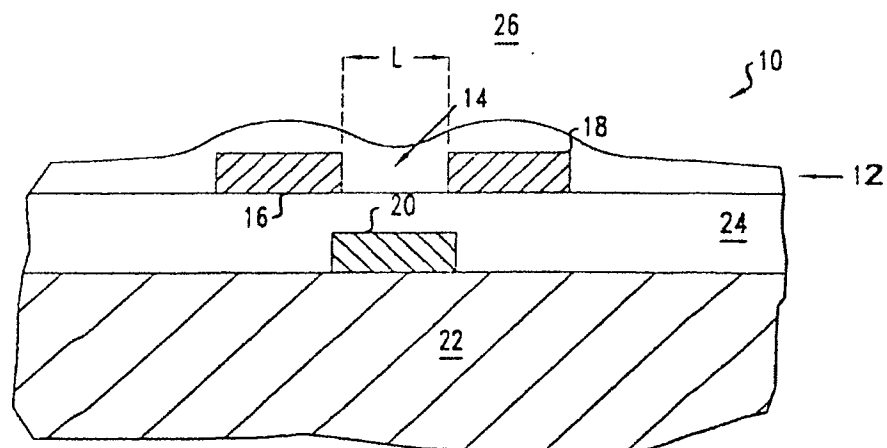


FIG. 2

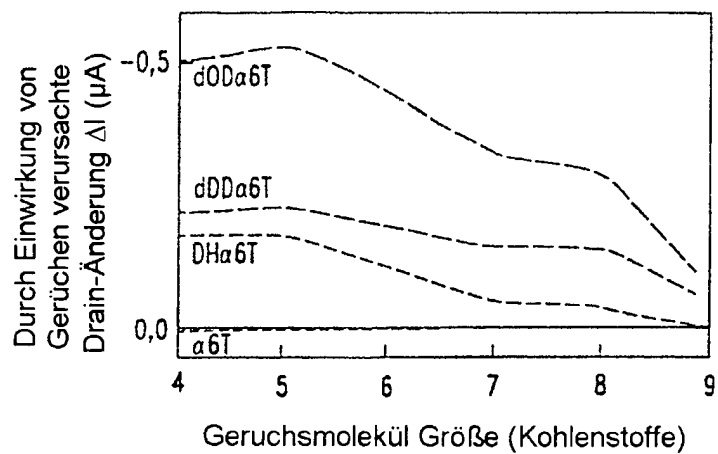


FIG. 3

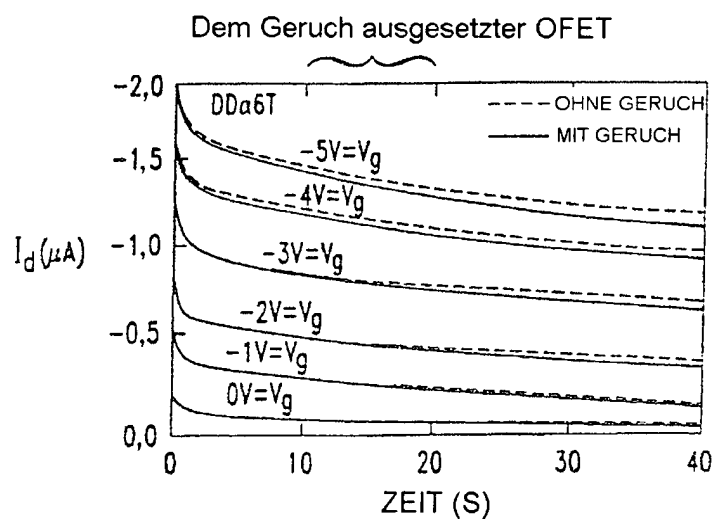


FIG. 4

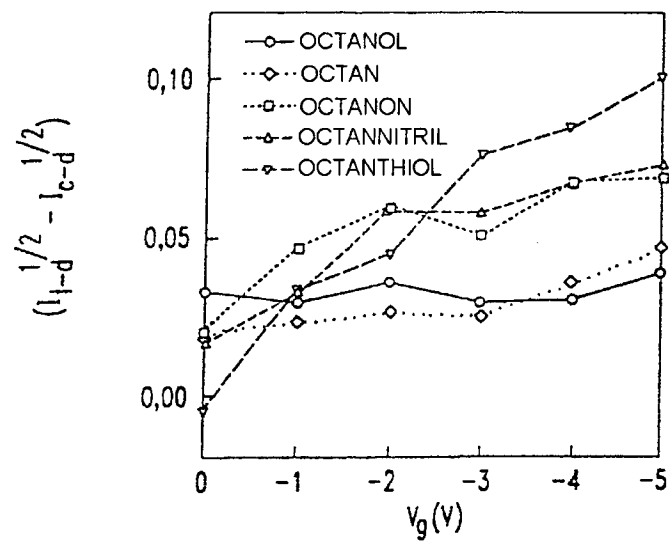


FIG. 5

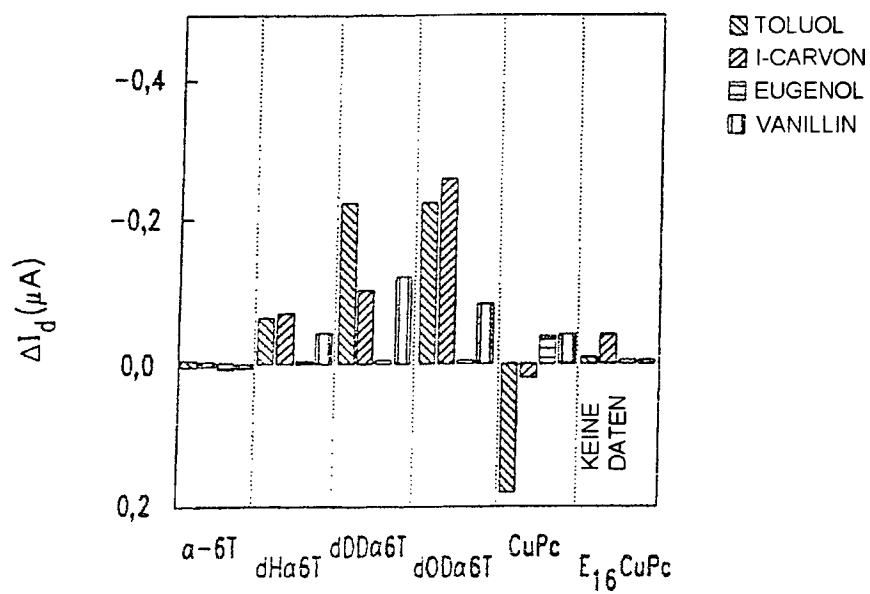


FIG. 6

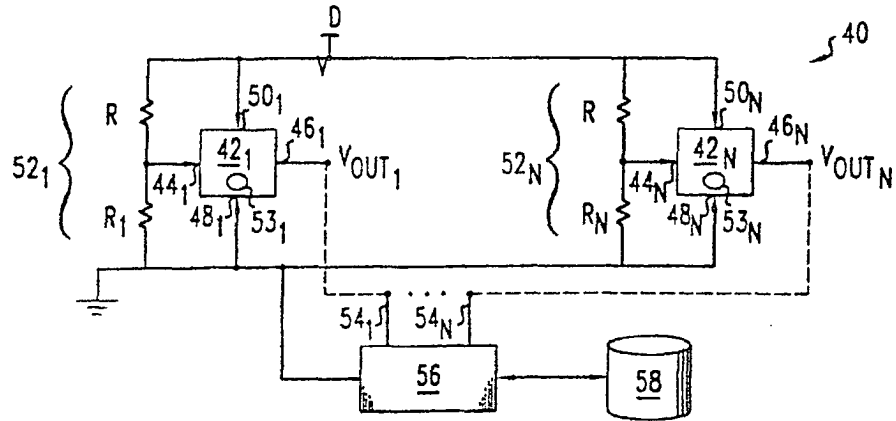


FIG. 7A

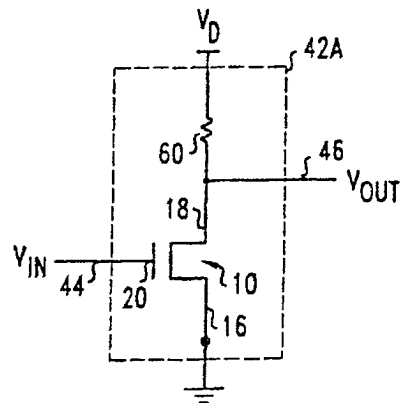


FIG. 7B

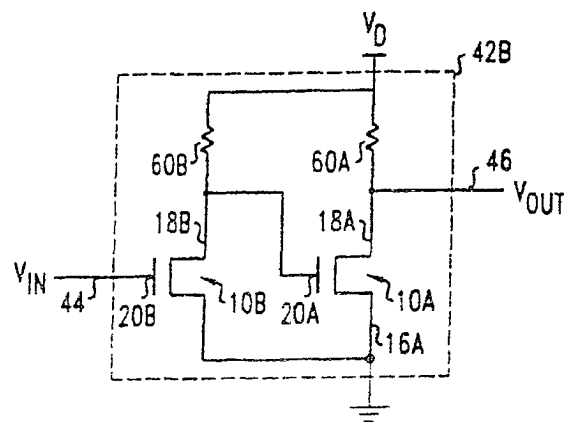


FIG. 8A

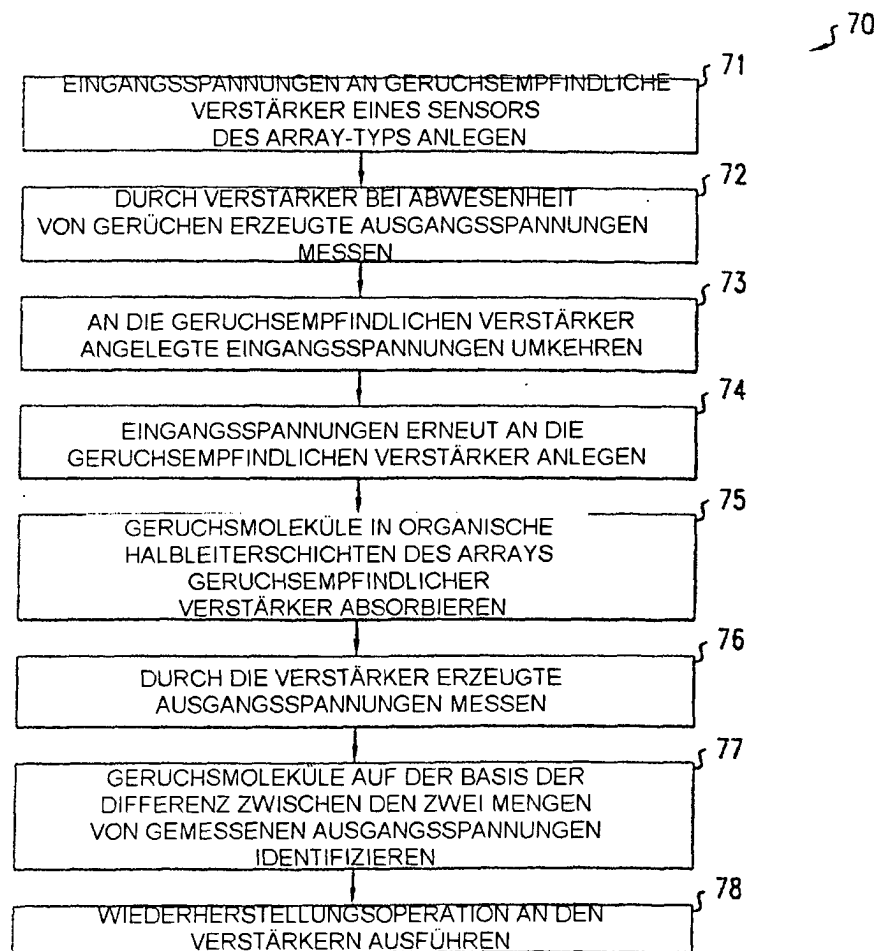


FIG. 88

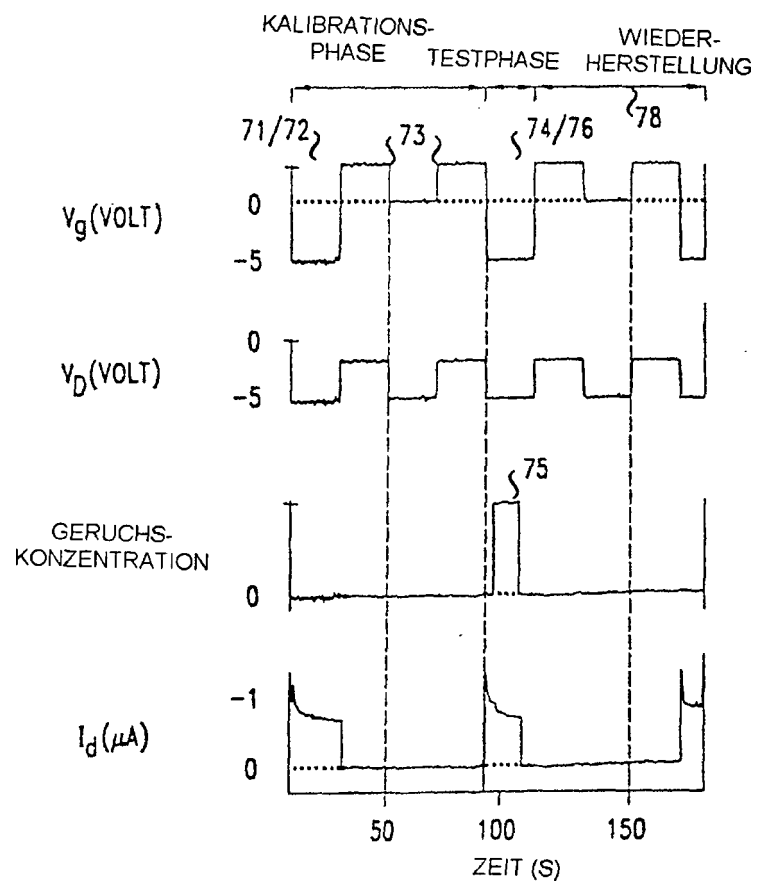


FIG. 9

