

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4104343号
(P4104343)

(45) 発行日 平成20年6月18日 (2008. 6. 18)

(24) 登録日 平成20年4月4日 (2008. 4. 4)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 27/12 (2006. 01)

GO 1 N 27/12

A

GO 1 N 27/04 (2006. 01)

GO 1 N 27/12

C

GO 1 N 27/12

D

GO 1 N 27/04

P

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-42898 (P2002-42898)
 (22) 出願日 平成14年2月20日 (2002. 2. 20)
 (65) 公開番号 特開2002-310969 (P2002-310969A)
 (43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)
 審査請求日 平成16年10月5日 (2004. 10. 5)
 (31) 優先権主張番号 09/793642
 (32) 優先日 平成13年2月26日 (2001. 2. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 596092698
 ルーセント テクノロジーズ インコーポ
 レーテッド
 アメリカ合衆国, 07974-0636
 ニュージャージー, マレイ ヒル, マウン
 テン アヴェニュー 600
 (74) 代理人 100064447
 弁理士 岡部 正夫
 (74) 代理人 100085176
 弁理士 加藤 伸晃
 (74) 代理人 100106703
 弁理士 産形 和央
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子臭気センサおよび臭気を検出するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気臭気センサであって、

臭気に対して感度のある第1の有機半導体層を有し、該第1の有機半導体層の誘電率に
 応答する出力信号を生成するように構成された第1の増幅器、

臭気に対して感度のある第2の有機半導体層を有し、該第2の有機半導体層の誘電率に
 応答する出力信号を生成するように構成された第2の増幅器、

該第1及び第2の有機半導体層に電圧を印加するために接続されたバイアシングネット
 ワーク、及び

該第1及び第2の増幅器からの出力信号を受信するように接続され、該受信した出力信
 号と臭気の在 / 不在とを関連付けるように構成されたデバイス
 からなり、

該バイアシングネットワークが、印加された電圧によって該第1及び第2の有機半導体
 層の誘電率が2つの臭気に対して異なる相対感度を持つように、一の電圧を該第1の有機
 半導体層に印加し、異なる他の電圧を該第2の有機半導体層に印加するように構成された
 電気臭気センサ。

【請求項 2】

請求項1記載の電気臭気センサであって、該増幅器は該デバイスに接続されたソース及
 びドレインを有し臭気に感度を持つ有機トランジスタからなる電気臭気センサ。

【請求項 3】

10

20

請求項 2 記載の電気臭気センサにおいて、該有機トランジスタの第 1 及び第 2 のものがそれぞれ第 1 及び第 2 の半導体からなる活性チャネルを有することを特徴とする電気臭気センサ。

【請求項 4】

請求項 2 記載の電気臭気センサにおいて、該ネットワークが、該増幅器の 1 つを構成する該トランジスタのゲートに印加されるべき一の電圧及び他の該増幅器を構成する該トランジスタのゲートに印加されるべき異なる他の電圧を発生させるように構成されたことを特徴とする電気臭気センサ。

【請求項 5】

電気臭気センサであって、

第 1 及び第 2 の有機電界効果トランジスタ、

該第 1 及び第 2 の有機電界効果トランジスタのゲートに電圧を印加するように接続されたバイアシングネットワーク、及び、

該第 1 及び第 2 の電界効果トランジスタにおけるドレイン電流に応答する信号を受信し、第 1 の臭気存在と第 2 の臭気存在とを該トランジスタからの該受信信号に基づいて区別するように構成されたデバイス

からなり、

該第 1 及び第 2 の有機電界効果トランジスタが、電圧が印加されたときに該第 1 及び第 2 の臭気存在に応答する値のドレイン電流を発生し、

該バイアシングネットワークが、印加された電圧によって該第 1 及び第 2 の電界効果トランジスタが異なる臭気感度を持つように、一の電圧を該第 1 の電界効果トランジスタのゲートに印加し、異なる他の電圧を該第 2 の電界効果トランジスタのゲートに印加するように構成された

電気臭気センサ。

【請求項 6】

請求項 5 記載の電気臭気センサにおいて、該第 1 の有機電界効果トランジスタが第 1 の有機半導体からなる活性チャネルを有し、該第 2 の有機電界効果トランジスタが第 2 の有機半導体からなる活性チャネルを有することを特徴とする電気臭気センサ。

【請求項 7】

請求項 5 記載の電気臭気センサにおいて、該トランジスタのソース又はドレインのいずれかが該デバイスに接続された電気臭気センサ。

【請求項 8】

臭気を検出するための方法であって、

増幅器のアレイにおける臭気に対して感度のある有機半導体層に臭気を吸収するステップであって、各増幅器が該有機半導体層における関連する 1 つの有機半導体層を有している、ステップ、

該有機半導体層のうちの第 1 及び第 2 の有機半導体層の誘電率によって第 1 の及び第 2 の臭気の吸収に対して異なる応答をするように、該第 1 及び第 2 の有機半導体層に異なる電圧を印加するステップ、

印加された該異なる電圧に対して臭気を吸収する動作に応答して、該アレイにおける増幅器で生成された出力信号のセットを測定するステップ、及び、

該出力信号の測定値に基づいて吸収された臭気のアイデンティティを判別するステップからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子的ガスおよびケミカルセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスおよびケミカル (chemical) に対するセンサは、食品処理、農業、医学および環境サ

10

20

30

40

50

ーバランスにおいて用途を有する。ここで、我々はセンサが検出するガスおよびケミカルの両方を、臭気 (odor) と呼ぶ。臭気センサの用途は、センサの、選択性、感度、再現性および信頼性に依存する。いくつかの臭気センサは、臭気を同定することおよび同定された臭気分子の濃度を決定することの両方を可能にする選択性および感度を有する。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

いくつかの臭気センサは、特定の臭気分子の存在に対して感度のよい抵抗値を有する抵抗器を使用する。アレイタイプ抵抗センサにおいて、感度のよい抵抗器の個々の抵抗率は、異なるタイプの臭気存在に対して異なるように反応する。抵抗器は、様々な臭気を同定するためのフィンガプリントとして機能する抵抗値のアレイを生じる。

10

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

一側面において、本発明は、電子的臭気センサである。このセンサは、第 1 および第 2 の増幅器、バイアシングネットワーク、および第 1 および第 2 の増幅器からの出力信号を受信するように接続されたデバイスを含む。このデバイスは、受信された出力信号を臭気存在または不存在に相関させるように構成される。第 1 および第 2 の増幅器は、それぞれ第 1 および第 2 の有機半導体層を有し、それらのそれぞれの有機半導体層の導電率に応じて出力信号を生成するように構成されている。有機半導体層の導電率は、増幅器のうちの関連するものに与えられる電圧および臭気存在にตอบสนองする。バイアシングネットワークは、電圧を増幅器に与える。

20

【 0 0 0 5 】

第 2 の側面において、本発明は、電子的臭気センサである。このセンサは、第 1 および第 2 の有機電界効果トランジスタ、第 1 および第 2 の有機電界効果トランジスタのゲートに与えられる電圧を生じるためのバイアシングネットワーク、およびトランジスタ中のドレイン電流にตอบสนองする信号を受信するように接続されたデバイスを含む。トランジスタのドレイン電流は、電圧がトランジスタに与えられるとき、2 つの臭気存在にตอบสนองする値を有する。このデバイスは、第 1 の臭気存在と第 2 の臭気存在とを、受信信号の値に基づいて区別するように構成される。

【 0 0 0 6 】

第 3 の側面において、本発明は、臭気を検出ためのプロセスである。このプロセスは、増幅器のアレイの有機半導体層に臭気を吸収させるステップ、および吸収の作用にตอบสนองして、増幅器のアレイにより生じる出力信号を測定するステップを含む。この層は、臭気の吸収に異なるようにตอบสนองする導電率を有し、出力信号は、層の導電率にตอบสนองする。このプロセスは、測定された出力信号のセットに基づいて、吸収された臭気のアイデンティティを決定するステップも含む。

30

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

ここでは、増幅器は、活性 (active) 半導体層を備えたソリッドステートデバイス、例えば、有機電界効果トランジスタ (O F E T) および / またはバイポーラトランジスタを含む。

40

【 0 0 0 8 】

図 1 は、その電気特性が、臭気存在に対して感度のよい有機電界効果トランジスタ (O F E T) 1 0 の断面図である。O F E T 1 0 は、約 1 0 - 1 0 0 ナノメートル (nm) の厚さの有機半導体層 1 2 を有する。有機半導体層 1 2 は、O F E T 1 0 の外側カバーリングを形成し、活性チャネル 1 4 を含む。O F E T 1 0 は、ソース 1 6、ドレイン 1 8、およびゲート 2 0 も含む。ゲート 2 0 は、シリコン基板 2 2 上にあり、有機半導体層 1 2、ソース 1 6、およびドレイン 1 8 から、誘電体層 2 4 により絶縁されている。

【 0 0 0 9 】

ここで、活性チャネル 1 4 は、ソース 1 6 とドレイン 1 8 との間に配置された層 1 2 の一部を指す。ゲート 2 0 に与えられる電圧は、活性チャネル 1 4 の導電率を制御する。ゲ

50

ト 20 における電圧は、例えば、いくつかの分子の厚さ (a few molecules thick) の誘電体層 24 に隣接するチャネル 14 の活性部分の導電率を制御する。図示しないいくつかの実施形態において、シリコン基板 22 は、ゲートとしても機能する。

【0010】

有機半導体層 12 は、O F E T 10 の外側カバーリングを形成するので、層 12 中に形成されたチャネル 14 は、周囲のガス 26 から臭気分子を吸収することができる。所定の臭気分子の吸収は、有機半導体層 12 のキャリア密度、トラップ密度、移動度、または他の特性を変化させることにより、活性チャネル 14 の導電率を変化させる。チャネルの導電率を変化させることは、チャネル 14 中のドレイン電流を変化させる。これにより、ドレイン電流の変化は、保護されていない層 12 の上の周囲のガス 26 中の臭気分子の存在に 10 対する電氣的応答であり、O F E T 10 を、電子的臭気センサとして特徴づける。

【0011】

O F E T 10 の臭気感度は、活性層 120 の物理的構造および化学的組成の両方に依存する。

【0012】

有機半導体層 12 は、その中で、グレインが約 10 - 100 nm の直径を有する多結晶構造を有する。これらの小さなグレインサイズは、大きな表面積を臭気ペネトレーション (penetration) に利用可能とすることにより、臭気分子の層 12 中へのペネトレーションを容易にする。小さなグレインサイズのこれらの効果は、臭気分子と活性チャネル 14 の分子との間の化学的および / または物理的相互作用を促進し、通常、O F E T 10 の臭気 20 感度を増大させる。

【0013】

活性層 12 は、共役二重結合 (conjugated double bonds) を有する有機分子からなる材料のようなアンテナ有機半導体を含む。例示的な有機半導体は、炭化水素エンド置換 (hydrocarbon-end-substituted) α - 6 T (α - sexithiophene)、チオヘン (thiophene) の炭化水素置換ポリマー、1, 4, 5, 8 - N T C D A (naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、C u P c (copper phthalocyanine)、および F₁₆ M P c (metal-hexa decafluoro-phthalocyanine) を含む。

【0014】

α - 6 T に基づく例示的な半導体は、d H α 6 T (di-hexyl- α - 6 T)、d B α 6 T (di-butyl- α - 6 T)、d D D α 6 T (di-dodecyl- α - 6 T)、および d O D α 6 T (di-octadecyl- α - 6 T) を含む。チオヘンのポリマーに基づく例示的な半導体は、レジオレギュラー (regioregular) p H T (poly-hexyl-thiophene)、p D D T (poly-dodecyl-thiophene)、および p O T (poly-octyl-thiophene) を含む。F₁₆ M P c に基づく半導体は、金属原子 "M" が銅、亜鉛、鉄またはコバルトである分子を含む。 30

【0015】

O F E T 10 の臭気感度は、有機半導体層 12 の分子における炭化水素エンドグループのタイプおよび臭気分子のサイズに依存する。これらの両方の特性が、臭気分子の活性チャネル 14 へのペネトレーション深さに影響を与える。活性チャネル 14 が、より大きな炭化水素エンドグループを有する分子からなる場合、対応する O F E T 10 は、通常、臭気 40 分子のより大きなペネトレーションのために、より高い感度を有する。

【0016】

図 2 は、異なる分子組成の半導体層 12 を有する O F E T 10 に対する、臭気への暴露から生じるドレイン電流の変化、即ち ΔI_{on} を示す。異なる有機半導体層 12 の分子は、異なる炭化水素エンドグループを有する。活性チャネル 14 が、d O D α 6 T、d D D α 6 T、および d H α 6 T からなる O F E T 10 に対して、アルコール臭気分子の存在に対するドレイン電流の変化 ΔI_{on} の応答性は、分子の炭化水素エンドグループの長さが増大すると増大する。通常、O F E T 10 は、その有機半導体層 12 が、より大きな炭化水素エンドグループを有する分子を含む場合、臭気分子に対してより感度がよくなる。

【0017】

10

20

30

40

50

図1のOFET10の電気的特性は、時間に依存する。図3は、様々なゲート・ソース電圧 V_g に対する時間の関数としてのドレイン電流 I_d の時間依存性を示す。ドレイン電流 I_d は、臭気分子が存在しない場合であっても、時間に依存する。臭気に対するOFET10の感度を示すために、図3は、臭気分子がない較正期間および臭気分子が存在するテスト期間の両方に対するドレイン電流 I_d を示す。テスト期間において、1-オクタノル(1-octanol)の臭気分子が、周囲のガス26中に存在し、dD α 6Tの活性チャネル14中に拡散する。テスト期間において、周囲のガス26は、OFET10がドレイン電流を生成するために電力を与えられた後、約10秒でスタートする10秒間の間1-オクタノルの分子を運ぶ。

【0018】

10

OFET10を1-オクタノルの臭気分子にさらした後、ドレイン電流 I_d の値は、1-オクタノルの臭気分子がない較正期間中の対応する時間に対するドレイン電流の値から離れ始める。テスト期間と較正期間のドレイン電流 I_d の間の偏差のサイズは、バイアス電圧 V_g およびOFETの半導体チャネルが1-オクタノルの臭気にさらされる時間の両方に依存する。 -1.0 ボルトよりさらに負の V_g に対して、ドレイン電流の間の偏差 ΔI_d は、1-オクタノルの臭気分子に対する約5秒の暴露の後に測定可能である。この遅延は、1-オクタノルの分子が有機半導体チャネル14に拡散することに係る時間により生じる。 $V_g > -1.0$ ボルトに対して、1オクタノルの臭気分子は、1-オクタノルの臭気分子がない場合のドレイン電流 I_d の値から測定可能な偏差 ΔI_d をドレイン電流 I_d に生じさせない。

20

【0019】

ドレイン電流における偏差 ΔI_d は、臭気分子の存在に対する電気的応答であり、即ち、臭気分子の存在は、OFET10の電気的特性を変化させた。応答のサイズは、ゲート・ソース電圧 V_g にも依存する。

【0020】

図4は、dDD α Tのカバーされていない半導体層12を有するOFET10のドレイン電流が、異なる値のゲート・ソース電圧 V_g に対して、様々な臭気分子の存在に応答していかに偏差を生じるかを示す。偏差は、 $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ の差測定される。ここで、 I_{t-d} および I_{c-d} は、それぞれの較正期間およびテスト期間の等価な時間的インタバルにおけるドレイン電流 I_d の値である。較正期間において、OFET10は、臭気にさらされない。テスト期間において、OFETは、臭気にさらされ、ドレイン電流は、OFET10の5秒間の臭気に対する暴露の後に測定される。差 $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ は、OFET10の電気的特性における応答を生じない臭気に対して消えてなくなる。

30

【0021】

図4の測定値は、様々な臭気に対するドレイン電流の相対的応答が、ゲート・ソース電圧 V_g によっても影響を受けることを示す。例えば、オクタニチオール(octanethiol)臭気分子の存在は、 V_g がゼロであるとき、OFET10のドレイン電流の値に影響を与えないが、 V_g が -3 ボルトよりさらに負であるとき、ドレイン電流の大きな偏差が観察される。ゲート・ソース電圧の値のセットに対応する $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ の値のセットは、例えば $\{V_g\} = (-0, -1.0, -2.0, -3.0, -4.0)$ に対して、ベクトル値の「フィンガープリント(fingerprint)」を提供する。 $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ のセット値は、フィンガープリントである。これは、値のセットが、図4中にリストされた異なる臭気分子の存在を同定しかつ区別するために使用可能であるからである。 $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ の値のセットは、異なる臭気分子に対して異なる。これは、異なるゲート電圧 V_g によりバイアスされるとき、臭気に対する有機半導体層12の感度に変化するからである。

40

【0022】

また、 $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ の値のセットは、正規化され得る。正規化を実行するために、 $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ の値のセットは、予め選択された V_g 、例

50

例えば $V_g = -5.0$ に対する $I_{t-d}^{1/2} - I_{c-d}^{1/2}$ の値によりわり算される。このタイプの正規化は、臭気分子の濃度に依存しないように臭気を同定するベクトルオブジェクトを生じる。そのようなベクトルに対して、成分の大きさにより形成されるパターンは、異なるタイプの臭気分子を区別する。

【0023】

図5は、ドレイン電流に対する偏差、即ち、異なるタイプの臭気分子の異なる組成の活性層12への拡散により生じる $\Delta I_d = I_{t-d} - I_{c-d}$ を示す。様々な臭気分子は、異なる組成の活性層を有する OFET 10 に対してドレイン電流 I_d の異なる偏差を生じさせる。これにより、異なる組成の活性層12を有する OFET 10 のアレイは、ドレイン電流偏差 ΔI_d のセットおよび ΔI_d のセットのアイデンティティにより臭気に対する暴露に应答し、臭気を区別する。例えば、その活性層12が $dH\alpha 6T$ 、 $dDD\alpha 6T$ 、 $dOD\alpha 6T$ および $CuPc$ を含む OFET 10 に対するドレイン電流偏差 ΔI_d のアレイは、トルエン (toluene)、1-カルボン (1-carvone)、オリゲノール (eugenol)、およびバニリン (vanillin) を同定しかつ区別する電流偏差のベクトルのようなセットを提供する。

10

【0024】

ここで、オブジェクトが、第1の臭気に関連づけられた値および第2の臭気に関連づけられた値を有し、2つの値が異なる場合、オブジェクトは、第1および第2の臭気存在を同定しかつ区別する。例えば、1つのそのようなオブジェクトは、 $dH\alpha 6T$ 、 $dDD\alpha 6T$ 、 $dOD\alpha 6T$ および $CuPc$ 活性チャネル14を有する OFET により生じる ΔI_d の値の5次元 (5-dimensional) ベクトルの向き (orientation) である。

20

【0025】

図6は、電子アレイタイプ臭気センサ40を示す。アレイタイプセンサ40は、それぞれの入力端子 $44_1 - 44_N$ 、出力端子 $46_1 - 46_N$ 、およびパワー端子 $48_1 - 48_N$ 、 $50_1 - 50_N$ を有する N 個の臭気に感度のよい電圧増幅器 $42_1 - 42_N$ を含む。入力端子 $46_1 - 46_N$ は、入力電圧を増幅器 $42_1 - 42_N$ に与える分圧回路 $52_1 - 52_N$ に接続する。これらの入力電圧は、DC またはパルスであり得る。出力端子 $46_1 - 46_N$ は、出力電圧 $V_{out-1} - V_{out-N}$ を測定し、出力電圧 $V_{out-1} - V_{out-N}$ の測定された値から臭気のアイデンティティを決定するコンパレータデバイス56の入力端子 $54_1 - 54_N$ に接続する。

30

【0026】

アレイタイプセンサ40は、臭気を同定しかつ区別するために使用される出力電圧のセット $V_{out-1} - V_{out-N}$ の並列的集積および分析を実行する。出力電圧のセットを並列的に集積することは、臭気検出をスピードアップする。これは、個々の出力電圧の測定プロセスが、約1ないし40秒の長さのテスト期間係るからである。

【0027】

異なる増幅器 $42_1 - 42_N$ は、臭気存在に異なるように应答する電界誘導 (field-induced) 導電率を有する有機半導体層 $53_1 - 53_N$ を有する。増幅器 $42_1 - 42_N$ からの出力電圧のセット $V_{out-1} - V_{out-N}$ は、層 $53_1 - 53_N$ の導電率にも应答する。異なる臭気への層 $53_1 - 53_N$ の導電率の应答の差のために、出力電圧のセット $V_{out-1} - V_{out-N}$ は、異なる臭気に対して異なる値をとる。層 $53_1 - 53_N$ の導電率は、入力端子 $44_1 - 44_N$ に与えられる入力電圧の値にも应答する。

40

【0028】

出力電圧のセット $V_{out-1} - V_{out-N}$ は、その N 次元空間における方向が、臭気への層 $53_1 - 53_N$ の導電率の应答の差のために異なる臭気を同定しかつ区別する N 次元ベクトルを形成する。コンパレータデバイス56は、 N 個の出力電圧のセット $V_{out-1} - V_{out-N}$ を、出力電圧の参照セットと一致するかどうか比較する。参照セットの値は、既知の臭気存在に应答して、増幅器 $42_1 - 42_N$ により生じる出力電圧 $V_{out-1} - V_{out-N}$ に应答する。コンパレータデバイス56に接続されたデータ記憶デバイス58は、参照セットの値を記憶する。例示的なデータ記憶デバイス58は、アク

50

ティブメモリ、磁気ディスク、または光ディスクを含む。

【0029】

例示的なコンパレータデバイス56は、ソフトウェアプログラムを実行するコンピュータ、例えば、光ディスクまたは磁気ディスクに記憶されたプログラムを実行可能なコンピュータを含む。プログラムは、端子 $54_1 - 54_N$ において、出力電圧のセット $V_{out_1} - V_{out_N}$ を測定し、測定された出力電圧のセットを、データ記憶デバイス58に記憶された参照セットと比較し、比較から臭気分子のアイデンティティを決定するプロセスを実行する。

【0030】

図7Aは、図1の臭気感度のよい増幅器 $42_1 - 42_N$ として使用するための例示的な電圧増幅器42Aを示す。増幅器42Aにおいて、図1の臭気感度のよいOFET10および負荷抵抗器60は、 V_D および接地の電圧源間で直列回路を形成する。OFETのゲート20およびドレイン18は、それぞれの入力および出力端子44, 46に接続する。入力電圧 V_{IN} は、OFET10をバイアスし、OFETのドレイン電圧は、増幅器42Aの出力電圧 V_{OUT} である。出力電圧 V_{OUT} は、OFETの活性チャネル、即ち図1のチャネル14の導電率に応答する。導電率は、周囲のガス26中の臭気存在および入力端子44における電圧 V_{IN} の両方に反応する。これにより、ドレイン電圧 V_{OUT} およびOFET10のドレイン電流の値は、臭気存在に反応する。

【0031】

図7Bは、図6の臭気感度のよい増幅器 $42_1 - 42_N$ として使用するための代替的な電圧増幅器42Bを示す。増幅器42Bは、2つのカスケード接続された段を有する。各段は、臭気感度のよいOFET10A, 10Bのドレインまたはソースに直列接続された付加抵抗器60A, 60Bを含む。これらの段は、 V_D および接地の電圧源間に接続する。第1の段のOFET10Bは、入力端子44、即ち図6の入力端子 $44_1 - 44_N$ において電圧 V_{IN} によりバイアスされたゲート20B、およびカスケードのような較正における第2の段のOFET10Aのゲート20Aをバイアスするドレイン18Bを有する。

【0032】

第2の段のOFET10Aのドレイン18Aは、増幅器42Bの出力端子46に接続する。OFET10Aおよび10Bの両方は、入力電圧 V_{IN} および周囲のガス中の臭気存在に反応する導電率を有する有機半導体チャネルを有する。臭気感度のよいOFET10A, 10Bのカスケード較正は、出力電圧 V_{OUT} を、臭気に対してより感度よくさせる。これは、臭気感度のよい第1の段の出力電圧が、臭気感度のよい第2の段により増幅されるからである。

【0033】

ここで、臭気感度のよい増幅器、例えば図7Aおよび7Bの増幅器42Aおよび42Bの電圧利得は本質的ではない。いくつかの例示的な増幅器は、1より大きい電圧利得を有し、他の例示的な増幅器は、1以下の電圧利得を有する。

【0034】

図6において、臭気感度のよい増幅器 $42_1 - 42_N$ は、出力電圧 $V_{out_1} - V_{out_N}$ が、異なる臭気を区別するための電圧子のパターンを提供するように、異なる臭気に対して異なる感度を有する。いくつかのセンサ40において、増幅器 $42_1 - 42_N$ の異なる感度は、入力端子 $44_1 - 44_N$ に与えられる異なるバイアシング電圧から生じる。異なるバイアシング電圧を生じさせるために、N個の分圧回路 $52_1 - 52_N$ は、異なる値を有する抵抗器 $R_1 - R_N$ を有する。他のセンサ40において、増幅器 $42_1 - 42_N$ の異なる感度は、増幅器 $42_1 - 42_N$ のうちの異なるものにおいてOFET10を使用することから生じる。これらのセンサにおいて異なるOFET10は、異なる有機半導体、異なるグレインサイズ、または異なるチャネル深さ、即ち、図1の有機半導体層12の異なる厚さのいずれかを有する活性チャネル14を有する。

【0035】

図8Aは、図6の電子アレイタイプ臭気センサ40を使用して臭気分子を同定するプロセ

10

20

30

40

50

ス 7 0 に対するフローチャートである。プロセス 7 0 は、較正フェーズおよびテストフェーズを有する。較正フェーズにおいて、プロセス 7 0 は、入力電圧の小さな変化にตอบสนองして、出力電圧のセット $V_{OUT-1} - V_{OUT-N}$ を生成する臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N に選択された入力電圧を与え、パワーを与えるステップを含む（ステップ 7 1）。いくつかの実施形態に対して、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N に与えられる選択された入力電圧は、個々の増幅器 4 2₁ - 4 2_N が臭気分子に対して異なる感度を有するように、異なる値を有する。増幅器 4 2₁ - 4 2_N にパワーを与えるステップの後に、プロセス 7 0 は、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N に周期分子を受けさせることなしに、出力電圧を測定するステップを含む（ステップ 7 2）。

【 0 0 3 6 】

出力電圧を測定するステップの後に、プロセス 7 0 は、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N からの出力電圧が、以前の入力電圧の影響がなくなるように、入力電圧を反転させるステップを含む（ステップ 7 3）。図 7 A および 7 B の臭気感度のよい増幅器 4 2 A, 4 2 B に対して、入力電圧を反転させることは、O F E T 1 0, 1 0 A, 1 0 B の活性チャネル 1 4 の導電率を、所定のバイアス状態に対するテスト前初期値に回復させる。反転された入力電圧を加えることに応じて、活性チャネル 1 4 中のキャリア密度は、以前に捉えられたチャージキャリアがチャネル 1 4 からなくなるので、低くなる。テストフェーズにおいて、プロセス 7 0 は、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N に再びパワーを与え、同じ選択された入力電圧を増幅器 4 2₁ - 4 2_N に再び与えるステップを含む（ステップ 7 4）。

【 0 0 3 7 】

その所定時間後に、プロセス 7 0 は、臭気分子が活性層 1 4 に吸収されるように、臭気分子を運ぶガスを、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N の上に通すステップを含む（ステップ 7 5）。入力電圧を与えかつ増幅器 4 2₁ - 4 2_N にパワーを与えた後、ステップ 7 2 において使用されたものと同じ遅延で、プロセス 7 0 は、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N により生じた出力電圧を測定するステップを含む（ステップ 7 6）。プロセス 7 0 は、存在する臭気分子を同定し、臭気分子の濃度を決定するために、テストフェーズおよび較正フェーズの間に測定された出力電圧間の差を使用するステップを含む（ステップ 7 7）。較正フェーズおよびテストフェーズにおいて測定された出力電圧の差に検知する臭気に基づかせることにより、図 3 に示されるドレイン電流ドリフトのようなバックグラウンドエフェクトが除去される。

【 0 0 3 8 】

較正フェーズおよびテストフェーズの後に、プロセス 7 0 は、新しい臭気との別の検知サイクルのために、臭気感度のよい増幅器を再初期化する回復動作を実行するステップを含む（ステップ 7 8）。一実施形態において、回復動作は、有機半導体チャネル 1 4 中の臭気分子境界（bound）からガス放出させるために、増幅器 4 2₁ - 4 2_N の上に臭気のないガスを通過させ、ガス放出の間、以前に説明したように、臭気感度のよい増幅器 4 2₁ - 4 2_N への入力電圧を反転させるステップを含む。いくつかの実施形態は、回復動作において臭気分子のガス放出をさせるために、増幅器 4 2₁ - 4 2_N を約 1 0 0 °C まで加熱する。回復動作の後、増幅器 4 2₁ - 4 2_N の臭気感度のよい有機半導体層のキャリア密度および化学的組成は、それらの初期状態に戻される。そして、臭気センサ 4 0 は、新しい臭気に対する別の検知サイクルを実行するために準備完了となる。

【 0 0 3 9 】

図 8 A は、図 8 A のプロセス 7 0 の例示的な動作サイクルを示す。このサイクルは、較正フェーズ、テストフェーズ、および回復動作を含む。このサイクルの一部において、ゲート・ソース電圧 V_g 、ドレイン・ソース電圧 V_D 、ドレイン電流 I_d および臭気分子の濃度が示されている。

【 0 0 4 0 】

図 9 は、臭気分子が、測定された出力電圧に基づいて同定されるステップ 7 7 に対するフローチャートである。図 6 のアレイタイプセンサ 4 0 において、コンパレータデバイス 5

10

20

30

40

50

6 は、同定ステップを実行する。

【0041】

同定を実行するために、コンパレータデバイス56は、テストフェーズにおいて測定された出力電圧のセットから較正フェーズにおいて測定された出力電圧のセットを引き算することにより、測定された差電圧のベクトルのようなセットを形成する(ステップ82)。測定された差電圧のベクトルの成分は、臭気存在により引き起こされた増幅器のアレイ $42_1 - 42_N$ への変化を示す。コンパレータデバイス56は、測定された差電圧のベクトルと既知の臭気分子にตอบสนองする差電圧の参照ベクトルとの間の一致を探す(ステップ84)。差電圧の参照ベクトルの値は、図6のデータ記憶デバイス58に記憶される。一致を見つけるために、コンパレータデバイス56は、N次元空間において同じ方向を指す2つの比較されるN成分ベクトルに応じて、一致、即ち予め選択された誤差までを信号するパターン認識アルゴリズムを実行する。

10

【0042】

パターン認識アルゴリズムは、異なる長さのベクトル間の一致を信号(signaling)することができる。測定された差電圧のセットと参照セットのうちの1つとの一致の発見に応じて、コンパレータデバイス56は、アレイタイプセンサ40により検出された臭気を、一致する参照セットにตอบสนองする既知の臭気として同定する(ステップ86)。コンパレータデバイス56は、測定された差電圧のセットの1成分の値を、一致する参照セットの同じ成分と比較することにより、臭気の濃度を決定する。測定された電圧差は、臭気分子の濃度に比例するので、1つの測定された成分の値の、一致する参照セットの同じ成分の値に対する比は、臭気分子の濃度を測定する。

20

【0043】

図1において、OFET10の異なる実施形態は、その物理的寸法、即ち幅および長さが大きく異なるサイズを有する活性チャネル14を有する。例えば、いくつかのOFETは、その長さLが20nmより短いチャネル14を有する。そのような小さいチャネル長Lに対して、OFETの応答は、有機半導体と分析(analyte)分子との間の相互作用により直接的に関連し得る。これは、遙かに長いチャネルを有するOFET10を使用するセンサに比べて、そのようなOFET10を使用する分析センサの感度を向上させ得る。

【0044】

【発明の効果】

30

以上述べたように、本発明によれば、改良された電子ガスセンサを提供することができる。

【0045】

特許請求の範囲の発明の要件の後に括弧で記載した番号は、本発明の一実施例の対応関係を示すもので本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】臭気に対して感度のよい有機電界効果トランジスタ(OFET)の断面図。

【図2】例示的な臭気感度のよいOFETの感度がどのように臭気分子のサイズに依存するかを示す図。

【図3】様々なゲートバイアス電圧について、図1のOFETのドレイン電流の臭気に対する感度を示す図。

40

【図4】異なる臭気に対する図1のOFETの臭気感度をゲートバイアス電圧の関数として示す図。

【図5】異なる組成の活性チャネルを有するOFETからの異なる臭気にตอบสนองする出力信号を示す図。

【図6】アレイタイプ電子臭気センサを示す図。

【図7】図6のアレイタイプ電子臭気センサにおいて使用するための代替的な臭気感度のよい増幅器を示す図。

【図8】図6のアレイタイプ電子臭気センサで臭気を同定するステップを示すフローチャート。

50

【図 9】O F E T に与えられるゲート電圧およびドレイン電圧、および図 8 のプロセスの臭い探知プロセスの間に O F E T により測定されるドレイン電流を示す図。

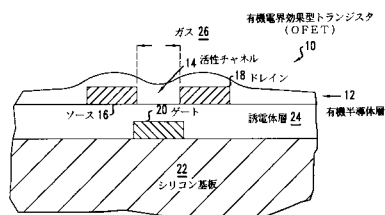
【図 10】図 6 のアレイタイプ臭気センサにおいて測定される出力電圧から臭気を同定するプロセスを示すフローチャート。

【符号の説明】

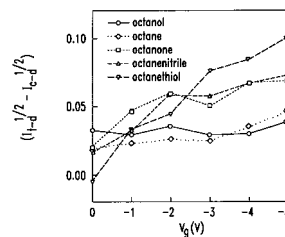
- 1 0 有機電界効果トランジスタ (O F E T)
- 1 2 有機半導体層
- 1 4 活性チャネル
- 1 6 ソース
- 1 8 ドレイン
- 2 0 ゲート
- 2 2 シリコン基板
- 2 4 誘電体層
- 2 6 ガス
- 4 0 アレイタイプセンサ
- 5 2 分圧回路
- 5 6 コンパレータデバイス
- 5 8 データ記憶デバイス

10

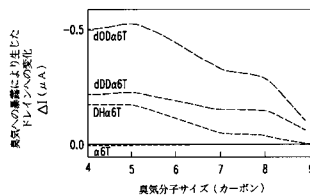
【図 1】



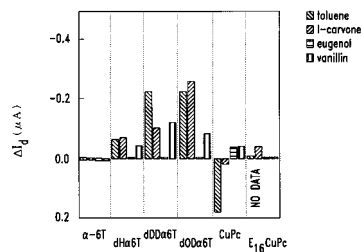
【図 4】



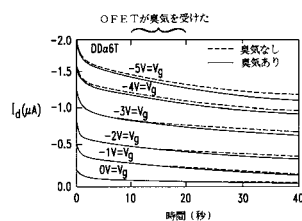
【図 2】



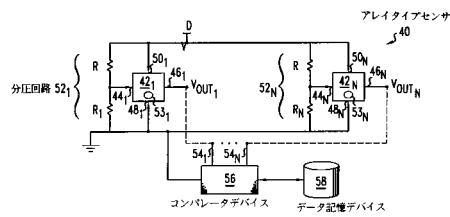
【図 5】



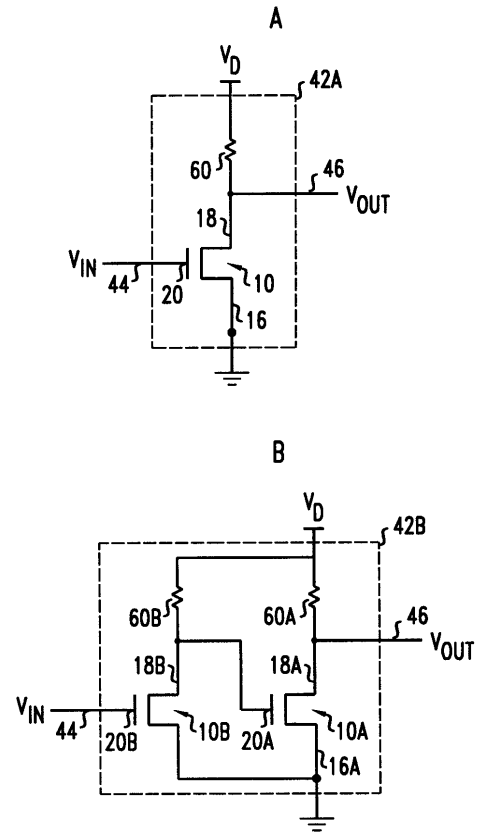
【図 3】



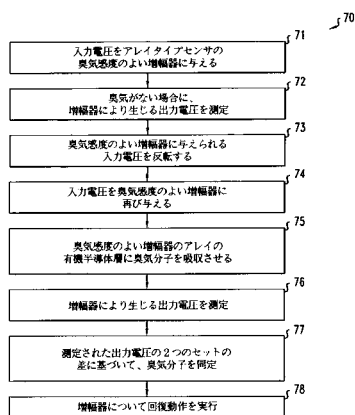
【図 6】



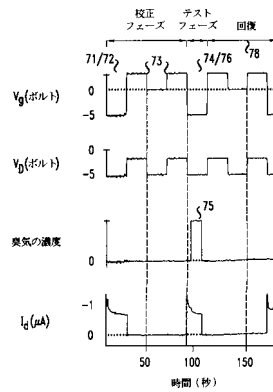
【図 7】



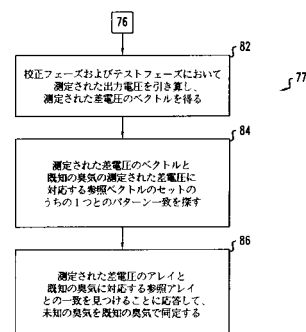
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100081053
弁理士 三俣 弘文
- (74)代理人 100100505
弁理士 刈谷 光男
- (72)発明者 ゼナン パオー
アメリカ合衆国、07060 ニュージャージー州、ノース ブレインフィールド、アパートメン
ト ジェージェー8、ロック アベニュー 1275
- (72)発明者 ブライアン キース クローン
スイス、シーエイチ-8001、チューリッヒ、オーバードルフシュトラッサー 2
- (72)発明者 アナンス ドーダバラパー
アメリカ合衆国、07946 ニュージャージー州、ミリントン、ヒルトップ ロード 62
- (72)発明者 アラン ジェルペラン
アメリカ合衆国、08540 ニュージャージー州、プリンストン、リーバーサイド ドライブ
252
- (72)発明者 ハワード エダン カッツ
アメリカ合衆国、07901 ニュージャージー州、サミット、バトラー パークウェイ 135

審査官 柏木 一浩

- (56)参考文献 国際公開第98/041853(WO, A1)
米国特許第06085576(US, A)
特開平04-181150(JP, A)
西独国特許出願公開第02947050(DE, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/12

G01N 27/04