



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1094/86

(51) Int.Cl.⁵ : GOIN 21/63
GOIN 21/64

(22) Anmeldetag: 23. 4.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1989

(45) Ausgabetag: 25. 4.1990

(73) Patentinhaber:

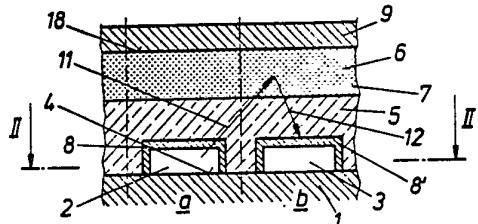
AVL GESELLSCHAFT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN
UND MESSTECHNIK MBH. PROF.DR.DR.H.C. HANS LIST
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

MARSONER HERMANN DIPL.ING. DR.
STEINBERG, STEIERMARK (AT).
KRONEIS HERBERT DIPL.ING. DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
KARPF HELLFRIED DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
WOLFBEIS OTTO S. DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
LIST HELMUT DIPL.ING.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) SENSORELEMENT ZUR BESTIMMUNG VON STOFFKONZENTRATIONEN

(57) Herkömmliche Sensorelemente zur optischen Bestimmung von Stoffkonzentrationen in gasförmigen und flüssigen Proben, welche eine Indikatorsschicht mit mindestens einer Indikatorsubstanz aufweisen, sind bedingt durch die Größe der Einrichtungen zur Lichtanregung bzw. Lichtmessung nur bedingt für Mikroanalysengeräte geeignet, bzw. massentechnologisch nicht einfach herstellbar zur Umgehung dieser Nachteile wird vorgeschlagen, lichtemittierende Quellen (2) und fotoempfindliche Elemente (3) in Form von Mikrostrukturen zusammen mit ihren elektrischen Kontaktierungen in planarer Anordnung auf dem Trägersubstrat (1) des Sensorelementes zu integrieren. Die fotoelektrischen Elemente (3) und die Indikatorsschicht (8) bzw. Indikatorsubstanz (7) dieser planaren optischen Mikrosonde werden mit mikroelektronischen Techniken aufgebracht.



B

390 330

AT

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung von Stoffkonzentrationen in gasförmigen und flüssigen Proben, mit einer Trägerschicht, sowie einer Indikatorsschicht mit mindestens einer Indikatorsubstanz, wobei sich mindestens eine optische Eigenschaft der Indikatorsubstanz bei Wechselwirkung mit dem zu messenden Stoff abhängig von dessen Konzentration ändert.

5 Optische Sensoren zur Messung von Stoffkonzentrationen mit Indikatorsubstanzen, insbesondere solchen, die auf Änderung der Fluoreszenzeigenschaften der Indikatorsubstanz durch Wechselwirkung mit dem zu messenden Stoff beruhen, sind seit längerer Zeit Stand der Technik. Aus der DE-PS 25 08 637 ist beispielsweise ein Sensorelement der eingangs genannten Art bekannt, bei welchem eine dünne Schicht der Indikatorlösung auf einem geeigneten Trägermaterial aufgebracht ist, wobei hier eine Abdeckung der Indikatorlösung durch eine für 10 den zu messenden Stoff permeable Membran vorgesehen ist. An der Trägerseite dieser Anordnung ist eine Beleuchtungs- und Lichtmeßeinrichtung angeordnet.

Bei einer aus der DD-PS 106 086 bekannten Meßsonde ist der Fluoreszenzindikator sowohl in einer Meß- als 15 auch in einer Referenzmeßkammer enthalten. Die Meßkammer steht dabei über eine Membran mit dem zu untersuchenden Medium in Verbindung, die Referenzmeßkammer ist dagegen völlig abgeschlossen. In einer weiteren Ausführungsform der genannten DD-PS befindet sich der Fluoreszenzindikator in einer über beide Kamern reichenden Schicht, wobei diese Indikatorsschicht jedoch im Bereich der Referenzmeßkammer gegenüber den zu untersuchenden Medium abgedeckt ist. Aus der Differenz der Fluoreszenzintensitäten bezüglich der Meß- und der Referenzmeßkammer wird direkt auf die Konzentration des zu messenden Stoffes geschlossen.

20 Die genannten Sensoren bestehen somit in der Regel aus einem Reaktionsraum, der vorzugsweise in Form einer dünnen Schicht ausgebildet sein kann, in der sich in einer bestimmten geometrischen Anordnung die Indikatorsubstanz befindet. Von einer der Probe abgewandten Seite her wird durch eine externe Lichtquelle und geeignete optische Einrichtungen, wie z. B. Lichtleiter oder Lichtfasern, Licht einer bestimmten Wellenlänge in den indikatorhaltigen Reaktionsraum eingekoppelt. Das von der Indikatorsschicht diffus reflektierte bzw. nach allen Seiten ausgesandte Fluoreszenzlicht, wird meist von der selben Seite des Reaktionsraumes, bzw. der Indikatorsschicht wiederum mit Hilfe geeigneter optischer Mittel und entsprechender Filtereinrichtung einem Fotodetektor zugeführt. Die der optischen Einrichtung abgewandte Seite des Reaktionsraumes wird mit der gasförmigen oder flüssigen Probe in Kontakt gebracht, sodaß die zu messende Substanz in der Regel durch 25 Diffusion in den Reaktionsraum gelangen kann und mit den Indikatormolekülen der Indikatorsubstanz eine Wechselwirkung eingeht, die deren optischen Eigenschaften, insbesondere die Absorptions- bzw. Fluoreszenzeigenschaften abhängig von der Stoffkonzentration ändert. Der Grad und der Charakter dieser Änderung 30 steht mit der zu messenden Teilchenkonzentration in einem funktionalen Zusammenhang.

Die Größe derartiger Anordnungen wird nicht so sehr durch die Größe des Reaktionsraumes bzw. der Indikatorsschicht und der allfälligen optischen Isolierschicht bestimmt, als durch die Geometrie und die Größe der optischen Einrichtungen, welche für Zu- und Abfuhr der Anregungsstrahlung bzw. der Fluoreszenz- oder 35 Reflexionsstrahlung notwendig sind. Es ist zwar bekannt, sehr kleine derartige optische Sensorelemente am Ende von Lichtleitfasern mit geringem Durchmesser anzubringen, die es erlauben, das Anregungslicht von einer weiter entfernten Lichtquelle heranzubringen und das Fluoreszenzlicht an eine entfernte Fotodetektionseinrichtung zu leiten. Dadurch sind jedoch nur bei speziellen Anwendungsfällen die geometrischen Einschränkungen durch die 40 Größe der optischen Geräte zur Lichtanregung und Lichtmessung akzeptabel.

Es stellt sich somit bei derartigen Sensoren, beispielsweise bei der Verwendung in Mikroanalysengeräten, die Aufgabe, diese extrem zu verkleinern, sowie massentechnologisch einfach herstellen zu können, wobei die 45 Verwendungsmöglichkeit möglichst vieler bekannter Reaktionsräume bzw. Indikatorsschichten gegeben sein soll.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß auf der Trägerschicht in benachbarten Mikrozonen fotoempfindliche Elemente und lichtemittierende Quellen sowie deren elektrische Zu- und 50 Ableitungen in planarer Anordnung integriert sind, sowie daß die Indikatorsubstanz(en) der Indikatorsschicht mit den lichtemittierenden Quellen und den fotoempfindlichen Elementen in optischen Kontakt steht bzw. stehen. Durch die Integration der fotoelektrischen Bauteile, nämlich der lichtemittierenden Quellen und der fotoempfindlichen Elemente und deren elektrischen Kontaktierung direkt auf der Trägerschicht des 55 Sensorelementes, erreicht man die geforderte extreme Miniaturisierung der gesamten Sensorik, einschließlich der Einrichtungen zur Anregung der Indikatorsubstanz und jener zur Erfassung der Fluoreszenz- bzw. der Reflexionsstrahlung. Dabei werden auf einem geeigneten Trägermaterial in einer bestimmten topographischen Anordnung in benachbarten Mikrozonen eine Mehrzahl von lichtemittierenden oder elektrolumineszierenden 60 Halbleiterzonen angebracht, denen in enger räumlicher Nachbarschaft fotoempfindliche Halbleiterzonen in Form von Fotodioden oder Fototransistoren zwischengelagert sind. Solche lichtemittierenden Quellen können durch lichtemittierende Diodenstrukturen oder in Form von Dünnschichtstrukturen (z. B. H. Antson et al: Characterization of Thin-Film Electroluminescent Structures by SIMS and other Analytical Techniques; Anal. Chem. (1985) 322, p 175-180) realisiert werden, welche Elektrolumineszenz aufweisen. Derartige Halbleiterstrukturen können durch übliche mikroelektronische Techniken auf einem geeigneten Substrat in Abmessungen von wenigen Mikrometern aufgebracht werden. Die lichtemittierenden Zonen bzw. Quellen sind elektrisch so verbunden, daß sie gemeinsam durch Anlegen einer bestimmten Spannung, bzw. durch einen Stromfluß bestimmter Größe zur Aussendung der gewünschten Lichtstrahlung angeregt werden. Die Halbleiterwissenschaft kennt eine Reihe von Materialien, aus denen beispielsweise lichtemittierende Dioden oder elektrolumineszierende Schichten aufgebaut

sein müssen, damit eine bestimmte gewünschte Wellenlänge bei elektrischer Anregung ausgesandt wird.

Die elektrische Kontaktierung der optoelektronischen Bauteile stellt weiters keine Einschränkung im Sinne der vorliegenden Erfindung dar, denn die entsprechenden Kontaktbahnen können mit bekannten mikroelektronischen Techniken erzeugt werden. Elektrolumineszierende Strukturen in Dünnschichttechnik, im Sinne der oben zitierten

5 Publikation von Antson et al, weisen in der Regel eine andere, unter Umständen komplexere Kontaktstruktur auf, die an sich bekannt ist und hier keiner weiteren Erörterung bedarf.

10 Vorteilhafterweise können beim erfindungsgemäßen Sensorelement bekannte, für verschiedene spezielle Aufgaben optimierte Reaktionsräume bzw. Indikatorsschichten verwendet werden, sobald sich diese mittels mikroelektronischer Techniken auftragen lassen. Ausbildungen verschiedener Reaktionsräume bzw. Indikatorsschichten für derartige optische Sensoren, basierend auf der Änderung der Absorption oder der Fluoreszenz von Indikatormolekülen, insbesondere für die Messung von Sauerstoff, CO_2 und von pH-Werten bzw. sonstigen Ionenkonzentrationen sind aus der EPA 0 109 958, EPA 0 109 959 bzw. der EPA 0 105 870 bekannt, und können in vorteilhafter Weise in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

15 Es ist natürlich auch möglich, eine Sensorschicht entsprechend der US-PS 4 568 518 zu verwenden, wobei eine Trägermembran, beispielsweise aus Cellulose von einem unabhängigen Netzwerk durchdrungen ist, welches aus Indikatormaterial und reaktive Gruppen enthaltendem Material aufgebaut ist.

20 Bei der Bestimmung von Elektrolytkonzentrationen in wässrigen Lösungen kann - nach einem älteren Vorschlag - die sich an der ionenselektiven Schicht einer ionenselektiven Elektrode einstellende Potentialdifferenz, welche ein Maß für die Elektrolytkonzentration ist, dadurch gemessen werden, daß an der ionenselektiven Schicht ein potentialsensitiver Fluoreszenzindikator angebracht wird, dessen Fluoreszenzintensität gemessen wird. Wird nun ein Sensorelement nach der vorliegenden Erfindung mit einer Indikatorsschicht nach obigem Vorschlag ausgestattet, erhält man einen Sensor mit extrem kleinen Abmessungen.

25 Zur Verteilung des emittierten und zurückgesandten Lichtes kann es bei bestimmter Geometrie in einer Ausgestaltung der Erfindung erforderlich sein, daß sich zwischen den lichtemittierenden Quellen und/oder den fotoempfindlichen Elementen einerseits und der Indikatorsschicht anderseits eine optisch durchlässige Kopplungsschicht befindet. Die optisch durchlässige Kopplungsschicht, z. B. SiO_2 , kann durch eine geeignete mikroelektronische Technik, z. B. Sputtern, aufgebracht werden. Die Stärke dieser Schicht hängt von der Geometrie der topographischen Anordnung der einzelnen Elemente ab. Über den Einzelementen bzw. der optischen Kopplungsschicht werden über den Bereich der gesamten Anordnung eine oder mehrere, meist aus 30 Polymer bestehende Indikatorsschichten, angeordnet.

35 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Indikatormoleküle der Indikatorsubstanz an der optischen Kopplungsschicht direkt chemisch gebunden vorliegen. Sollte das Material, aus dem die optische Kopplungsschicht besteht, für direkte Immobilisierung nicht geeignet sein, kann eine darüberliegende Schicht aus anderem Material, z. B. einem geeigneten Glas, aufgebracht werden, an der eine chemische Immobilisierung von Indikatormolekülen wiederum möglich ist.

40 Zur besseren Unterscheidung des Anregungslichtes vom Fluoreszenzlicht oder zur Auswertung bezüglich mehrer unterschiedlicher Wellenlängen, ist es in einer Weiterbildung der Erfindung möglich, daß die lichtemittierenden Quellen und/oder die fotoempfindlichen Elemente zusätzlich von einem optischen Filtermaterial überzogen sind. Ein derartiger Überzug kann z. B. durch Aufputtern eines Farbglasses mit geeigneter Filtercharakteristik auf die entsprechenden Zonen erfolgen. Bei geeigneter Wahl des Fluoreszenzindikators, bzw. im Fall einer diffusen Reflexionsmessung, ist es unter Umständen nicht erforderlich, daß beide fotoelektrischen Elemente jeweils eine Filterschicht tragen.

45 Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung nutzt die Winkelabhängigkeit der spektralen Durchlässigkeit von Interferenzfiltern, wobei sich zwischen der Kopplungsschicht und der Indikatorsschicht ein Interferenzfilter befindet, welches für bestimmte Einfallswinkel unterschiedliche Transmissionskoeffizienten für die Anregungsstrahlung und die von der Indikatorsubstanz emittierte Fluoreszenzstrahlung aufweist. Es ist bekannt, daß bei Interferenzfiltern der Durchlässigkeitsbereich zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird, sofern die einfallende Strahlung nicht im rechten Winkel zur Filteroberfläche auftrifft. Dadurch kann die winkelabhängige spektrale Verschiebung der Durchlässigkeit von Interferenzfiltern zur Unterscheidung von kurzwelligem 50 Anregungslicht und längerwelligem Fluoreszenzlicht herangezogen werden. Kurzwelliges Anregungslicht kann dabei die Filterschicht nur durchdringen, wenn der Einfallswinkel Alpha größer als ein bestimmter Grenzwinkel, beispielsweise 30° , ist. Längerwelliges Fluoreszenzlicht durchdringt die Filterschicht nur, wenn der Einfallswinkel β kleiner als ein bestimmter Grenzwinkel, beispielsweise 25° , ist. Die relative Lage der fotoempfindlichen Elemente bzw. der lichtemittierenden Quellen in bezug auf die Indikatorsschicht kann aufgrund 55 dieser optischen Gegebenheiten dahingehend optimiert werden, daß die Signalausbeute am größten wird. Falls von den lichtemittierenden Quellen, beispielsweise den LEDs längerwelliges (spektral dem Fluoreszenzlicht entsprechendes) Licht emittiert wird, sollen dafür entsprechende Winkelbedingungen gelten, welche verhindern, daß längerwelliges von den LEDs abgestrahltes Licht oder dessen Streulicht zum fotoempfindlichen Element, beispielsweise zum Phototransistor gelangt.

60 Es ist jedoch durchaus möglich, daß die lichtemittierenden Quellen und die fotoempfindlichen Elemente nicht auf dem selben Substrat integriert werden können, sodaß nach einer Weiterbildung der Erfindung vorgeschlagen

- wird, daß die die lichtemittierenden Quellen bildenden Halbleiterstrukturen und gegebenenfalls ihre elektrische Kontaktierung auf einem eigenen Substrat integriert sind, welches Substrat in jenen Mikrozonen der Trägerschicht aufgebracht ist, die von lichtemittierenden Quellen besetzt sind. Es wird z. B. auf einem Grundsubstrat, nämlich der Trägerschicht, auf dem die eine Sorte von Fotohalbleitern aufgebracht werden kann (z. B. die fotoempfindlichen Elemente) an jenen Stellen, wo die andere Struktur integriert wird, vorher ein Co-Substrat überlagert. Es ist natürlich auch möglich, vor der Aufbringung der fotoempfindlichen Elemente ein weiteres Co-Substrat vorzusehen.
- Es bestehen prinzipiell keine Einschränkungen im Bezug auf die topographische Anordnung der lichtemittierenden und lichtempfindlichen Bauteile. Es ist lediglich zu fordern, daß jeweils eine oder mehrere lichtemittierende Quellen in Nachbarschaft zu einer oder mehreren fotoempfindlichen Elementen stehen. Dabei ist es erfahrungsgemäß möglich, die Mikrozonen auf der Trägerschicht schachbrettartig anzuordnen, wobei die Mikrozonen abwechselnd von einer lichtemittierenden Quelle und einem fotoempfindlichen Element besetzt sind.
- Es ist jedoch in einer anderen Ausgestaltung der Erfindung auch möglich, die Mikrozonen auf der Trägerschicht wabenförmig anzuordnen, wobei mit jeder lichtemittierenden Quelle zumindest zwei äquidistante, mit unterschiedlichem Filtermaterial versehene, fotoempfindliche Elemente in optischem Kontakt stehen. Jede lichtemittierende Quelle erreicht durch seine geometrische Emissionscharakteristik in der darüberliegenden Indikatorsschicht lediglich einen bestimmten Teil der Indikatorsubstanz und regt diese zur Fluoreszenz an. Von dort aus wird das Fluoreszenzlicht der Indikatorsubstanz im Prinzip nach allen Richtungen gleichmäßig abgestrahlt und erreicht zumindest zwei der äquidistant angeordneten fotoempfindlichen Elemente. Diese können, ausgestattet mit Filtermaterial unterschiedlicher Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen, die Intensität des Fluoreszenzspektrums in mehreren Wellenlängenbereichen gleichzeitig bestimmen. Es ist natürlich auch möglich, bei der obengenannten sechseckigen Wabenstruktur jeweils ein fotoempfindliches Element mit mehreren lichtemittierenden Quellen zu umgeben, wenn die Signalausbeute des Sensorelementes dadurch erhöht werden kann.
- Schließlich ist in einer weiteren Anordnung nach der Erfindung vorgesehen, daß die lichtemittierenden Quellen vorzugsweise LEDs, jeweils von einem fotoempfindlichen Element kreisringförmiger Struktur, vorzugsweise von einer Fotodiode oder einem Fototransistor, umgeben sind. Hier bilden Sender und Empfänger, d. h. beispielsweise Fotodiode und Fototransistor, eine integrale Einheit. Der Vorteil dieser Anordnung besteht in einer besseren Effizienz in der Ausnutzung der Reflexion bzw. Fluoreszenz der Indikatormoleküle, da es zu einer wesentlich stärkeren Überlappung zwischen Abstrahlungswinkel der Lichtquelle bzw. Aufnahmewinkels des Fotoempfängers kommt. Es ist natürlich auch möglich, anstelle der ringförmigen viereckige Strukturen zu verwenden. Wieder können mehrere solche Anordnungen nebeneinander geschaltet werden und durch geeignete Belegung mit Indikatorsschichten bzw. allfälligen optischen Filtern für verschiedene analytische Größen empfindlich gemacht werden.
- Die beschriebenen Anordnungen sind vorzugsweise für die Verwendung von fluoreszierenden Indikatorfarbstoffen gedacht, es können aber ebenso Absorptionsindikatoren angewendet werden. Fluoreszenzindikatoren haben dabei jedoch den Vorteil, daß die Wellenlänge des Anregungslichtes und die des Fluoreszenzlichtes durch die sogenannte Stokes-Schift, also eine Wellenlängendifferenz, deutlich voneinander getrennt sind und durch optische Filter auf der Seite der lichtemittierenden Quellen sowie auf der Seite der fotoempfindlichen Elemente bzw. an beiden Stellen sehr scharf voneinander getrennt werden können, was ein zusätzliches Hilfsmittel zur Vermeidung von unerwünschten Störungen bei der Messung darstellt.
- Zur Umgehung des Problems, daß unter Umständen die lichtemittierenden Quellen und die fotoempfindlichen Elemente nicht auf der gleichen Trägerschicht aufgebracht werden können und ein geeignetes Co-Substrat nicht zur Verfügung steht, kann in einer Weiterbildung der Erfindung vorgesehen sein, daß die lichtemittierenden Quellen einerseits und die fotoempfindlichen Elemente anderseits in zueinander parallelen Ebenen vorliegen, wobei die lichtemittierenden Quellen vorzugsweise eine zusammenhängende, lumineszierende Schicht bilden, welche auf die Trägerschicht aufgebracht ist, sowie daß die die fotoempfindlichen Elemente bildenden Halbleiterstrukturen auf einem die lumineszierende Schicht bedeckenden Substrat integriert sind und daß das Substrat Bereiche aufweist, die einen optischen Kontakt der lumineszierenden Schicht mit der Indikatorsschicht ermöglichen. Auf einem Grundsubstrat können dabei die fotoempfindlichen Elemente aufgebracht werden und die darüberliegenden, bereits früher beschriebenen Schichten, einschließlich der Indikatorsschicht, tragen. Unterhalb dieses lichtdurchlässigen Bereichs aufweisenden Substrats befinden sich die lichtemittierenden Quellen geeigneter Wellenlänge, welche durch die zwischen den fotoempfindlichen Elementen freibleibenden Zwischenräume das Anregungslicht liefern. Diese Lichtquellen können beispielsweise auch durch eine einzige elektrolumineszierende Schicht realisiert werden. In einer anderen möglichen Variante könnte allerdings die Sensorstruktur, welche keine lichtemittierenden Elemente selbst enthält, auf einer separat gefertigten, lichtemittierenden Einrichtung in Hybrid-Technik, z. B. durch Verkleben, aufgebracht werden.
- Bei optisch nicht durchlässigen Substraten können die für den optischen Kontakt benötigten Bereiche des Substrats durch Ätzen von Löchern oder durch das Einbringen von Perforationen mittels Lasertechnik erhalten werden.
- Es ist klar, daß sich das oben beschriebene Prinzip der Anbringung der elektrooptischen Komponenten in verschiedenen Ebenen auch umkehren läßt, sodaß die lichtemittierenden Quellen auf einem ggf. lichtdurchlässigen

Substrat vorliegen und sich die fotoempfindlichen Elemente unterhalb dieses Substrates befinden.

In einer Weiterbildung der Erfindung kann sich zwischen der lumineszierenden Schicht und dem die fotoempfindlichen Elemente tragenden Substrat eine optische Filterschicht befinden.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß in der Indikatorsschicht in einzelnen 5 Mikrozonen unterschiedliche Indikatorsubstanzen vorliegen. Somit können mit einem Sensorelement in Mikrostruktur, mit beliebiger topographischer Anordnung von lichtemittierenden und fotoempfindlichen Bauelementen, mehrere unterschiedliche Stoffe aus der gleichen Probe gleichzeitig gemessen werden.

Zur Aufbringung unterschiedlicher Indikatorsubstanzen in die nur wenige Mikrometer Durchmesser 10 aufweisenden Mikrozonen kann vorgesehen sein, daß die Indikatorsubstanzen mittels Mikrosiebdruck oder durch Aufdampfen aufbringbar ist bzw. sind. Dabei werden auf bestimmte Zonen, welche durch eine im Fotoverfahren hergestellte Maske definiert sind, dünne Stoffsichten in Form von Mikrosiebdruck, Chemical-vapour-deposition und ähnlichen Verfahren abgeschieden. Dabei ist von großer Bedeutung, daß durch Miniaturisierung 15 auf engsten Raum Sensoren für mehrere, unterschiedliche Parameter angebracht werden können.

Weiterbildend wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Indikatorsschicht in an sich bekannter Weise auf 20 der Probe zugewandten Seite eine optische Deckschicht aufweist.

Im einfachsten Fall kann diese Deckschicht aus einer dünnen Polymerschicht mit einem eingebrachten 25 Pigment bestehen und dafür sorgen, daß das Anregungslicht und das Fluoreszenzlicht nicht in den Probenraum gelangen können, um dort allenfalls unerwünschte Reflexionen oder Fluoreszenzen von Substanzen anzuregen, die als Interferenz sodann mitgemessen werden würden. Auch Unterschiede im Brechungsindex unterschiedlicher 30 Probenmaterialien spielen durch die Anbringung einer Deckschicht keine Rolle.

Bei Sensorelementen, wo nicht die Fluoreszenz, sondern die Absorption bzw. diffuse Reflexion des Indikators 35 ausgenutzt wird, ist es in der Regel erforderlich, die Grenzschicht der Indikatorsschicht zur Probe mit einem reflektierenden Material und eventuell zusätzlich mit einer optischen Deckschicht zu versehen.

Ein weiterer Vorteil derartiger planarer Mikrosensoren besteht, neben der bereits erwähnten 40 Massenfertigungsmöglichkeit durch mikroelektronische Techniken darin, daß auf der Trägerschicht und allfälligen weiteren mit dieser verbundenen Substraten elektronische Schaltkreise mit integriert sind, welche zur Regelung der Helligkeit der von den lichtemittierenden Quellen erzeugten Strahlung und/oder zur Verstärkung der elektrischen 45 Signale der fotoempfindlichen Elemente dienen. Ein weiterer Schritt zu noch höherer Integration ist schließlich erfindungsgemäß dadurch gegeben, daß auf der Trägerschicht hoch integrierte, elektronische Schaltkreise vorhanden sind, welche in an sich bekannter Weise Aufgaben der Signalauswertung übernehmen. So kann z. B. 50 durch Aufputtern unterschiedlich gefärbter Gläser auf lichtempfindliche Elemente einzelner Mikrozonen und Berücksichtigung dieses Farbmusters bzw. der unterschiedlich durchlässigen Filter im mikroelektronischen Schaltbild, wobei der Farbe I der Schaltkreis I bzw. der Farbe II der Schaltkreis II etc. zugeordnet wird, eine Mehrwellenlängenanalyse direkt im Sensorelement ermöglicht werden.

Ebenso ist es möglich, einen Teil der fotoempfindlichen Elemente mit den gleichen Filtermaterialien 55 auszustatten, mit welchem die lichtemittierenden Quellen bedeckt sind. In diesem Fall wird gestreutes oder reflektiertes Anregungslicht detektiert, sodaß ein Referenzwert der Lichtintensität zur Verfügung steht.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen: Fig. 1 einen Schnitt 60 entlang der Linie (I-I) in Fig. 2 durch ein Sensorelement nach der Erfindung in schematischer Darstellung, Fig. 2 das Sensorelement nach Fig. 1 parallel zu dessen Oberfläche geschnitten entlang der Linie (II-II) in Fig. 1, Fig. 3 bis 5 andere Ausführungsformen des Sensorelementes in gleicher Schnittdarstellung wie Fig. 1 und die Fig. 6 und 7 Sensorelemente mit unterschiedlicher topographischer Anordnung der fotoelektrischen Elemente.

Das in Fig. 1 dargestellte erfindungsgemäße Sensorelement weist auf einer geeigneten Trägerschicht (1), 65 welche man sich beispielsweise in schachbrettartige Mikrozonen (a), (b) unterteilt vorstellen kann, abwechselnd in den Mikrozonen (a), (b) lichtemittierende Quellen (2) und fotoempfindliche Elemente (3) auf, welche parallel zur Oberfläche (4) der Trägerschicht (1) in planarer Anordnung integriert sind. Die anhand dieses Ausführungsbeispiels beschriebene topografische Anordnung der Mikrozonen (a), (b) ist in Fig. 2 dargestellt, wobei die Kantenlänge der einzelnen Mikrozonen im Bereich von wenigen Mikrometern liegt. Die 70 fotoelektrischen Elemente (2), (3) sind von einer optisch durchlässigen Kopplungsschicht (5), beispielsweise aus SiO_2 bedeckt, welche durch geeignete mikroelektronische Techniken aufgebracht wird. Auf dieser Kopplungsschicht (5) befindet sich die Indikatorsschicht (6) mit der Indikatorsubstanz (7).

Um die für die Anregung der Indikatorsubstanz (7) gewünschte Wellenlänge zu erzielen, können die 75 lichtemittierenden Quellen (2), realisiert durch lichtemittierende Dioden oder elektrolumineszierende Schichten, mit optischem Filtermaterial (8) überzogen sein, wobei es natürlich auch möglich ist, zur Auswahl einer bestimmten Wellenlänge aus dem Fluoreszenzspektrum die fotoempfindlichen Elemente (3), beispielsweise 80 Fototransistoren, mit einem optischen Filtermaterial (8') zu bedecken. Die elektrischen Zuleitungen zu den lichtemittierenden Quellen (2) bzw. die Signalableitungen von den fotoempfindlichen Elementen (3), sind in den einzelnen Fig. nicht dargestellt, da sie mit Hilfe an sich bekannter mikroelektronischer Techniken auf der Trägerschicht (1), bzw. auf in den Ausführungsbeispielen nach Fig. 4 und 5 noch näher zu beschreibenden 85 zusätzlichen Substraten, integriert sind.

Um das Austreten von Anregungsstrahlung (11) aus dem Sensorelement - was zu unerwünschten

Reflexionen oder Fluoreszenzen in der anliegenden Probe führen könnte - zu verhindern, trägt die Indikatorsschicht (6) an ihrer der Probe zugewandten Seite (18) eine optische Deckschicht (9), sodaß nur Fluoreszenzstrahlung (12) bzw. Reflexionsstrahlung aus der Sensorschicht (6) detektiert wird.

In allen übrigen Ausführungsbeispielen sind gleiche Teile mit gleichen Bezugssymbolen versehen.

- 5 Die in Abbildung (3) dargestellte Ausführungsform zeigt, daß die winkelabhängige, spektrale Verschiebung der Durchlässigkeit eines Interferenzfilters (10), angeordnet zwischen der Kopplungsschicht (5) und der Indikatorsschicht (6) zur Unterscheidung von kurzwelliger Anregungsstrahlung (11) und längerwelliger Fluoreszenzstrahlung (12) herangezogen werden kann. Die lichtemittierenden Quellen (2) und die fotoempfindlichen Elemente (3) sind wie auch in Fig. 1 in einer Ebene angeordnet. Die geometrische Anordnung der fotoelektrischen Elemente (2), (3) zueinander bzw. im Bezug auf das Interferenzfilter (10) und die darüberliegende Indikatorsschicht (6) sorgt für folgende Verhältnisse: Kurzwellige Anregungsstrahlung (11) kann das Interferenzfilter (10) nur durchdringen, wenn der Einfallswinkel (Alpha), gemessen zur Normale auf das Interferenzfilter, größer als ein bestimmter Grenzwinkel, beispielsweise 30° ist. Längerwellige Fluoreszenzstrahlung (12) durchdringt das Interferenzfilter (10) nur, wenn der Einfallswinkel (Beta) kleiner als ein bestimmter Grenzwinkel, beispielsweise 25° ist. Diese vorteilhafte Anbringung eines Interferenzfilters kann selbstverständlich auch dann getroffen werden, wenn die lichtemittierenden Quellen und die fotoempfindlichen Elemente nicht in einer Ebene angeordnet sind.

Falls die lichtemittierenden Quellen (2) und die fotoempfindlichen Elemente (3) nicht auf derselben Trägerschicht (1) integriert werden können, ist es möglich, wie in Fig. 4 dargestellt, auf der Trägerschicht (1) in den dafür vorgesehenen Mikrozonen (b) zuerst eine Sorte der fotoelektrischen Bauteile aufzubringen, beispielsweise die fotoempfindlichen Elemente (3) und in jenen Mikrozonen (a), wo die lichtemittierenden Quellen integriert werden, vorher ein anderes Substrat (13) (Co-Substrat) auf die Trägerschicht aufzubringen. Es ist natürlich auch möglich, für die fotoempfindlichen Elemente (3) ein eigenes Co-Substrat vorzusehen, oder auch unterschiedliche Substrate für jede Sorte der fotoelektrischen Elemente (2), (3) zu verwenden. In der in Fig. 5 dargestellten Ausführungsvariante sind die lichtemittierenden Quellen (2) und die fotoempfindlichen Elemente (3) nicht in einer Ebene angeordnet. Die auf der Trägerschicht (1) in Mikrozonen (a) integrierten lichtemittierenden Quellen (2) können dabei, wie im vorliegenden Ausführungsbeispiel dargestellt, eine zusammenhängende, lumineszierende Schicht (14) bilden, wobei sich in diesem Fall die Mikrozonen (a), (b) zumindest teilweise überlappen. Die lumineszierende Schicht (14) wird, gegebenenfalls unter Zwischenlage einer Filterschicht (17), von einem Substrat (15) bedeckt, auf welchem in Mikrozonen (b) die fotoempfindlichen Elemente (3) integriert sind. Darüber befinden sich die Kopplungsschicht (5) und die Indikatorsschicht (6), welche gegebenenfalls von einer Deckschicht (9) abgedeckt ist. Das die fotoempfindlichen Elemente (3) tragende Substrat (15) ist entweder für die Anregungsstrahlung (11) durchlässig, oder weist zumindest Bereiche (16) auf, wo diese Durchlässigkeit durch Ätzen von Löchern oder durch Einbringen von Perforationen mit Lasertechnik hergestellt werden kann. Es ist natürlich auch hier möglich, wie bereits in Fig. 1 dargestellt, die fotoempfindlichen Elemente und die lichtemittierenden Quellen mit unterschiedlichem Filtermaterial zu überziehen, oder einzelne fotoempfindliche Elemente (3) mit jeweils unterschiedlichem Filtermaterial zu bedecken, um so eine Auswertung der Fluoreszenzstrahlung (12) nach mehreren unterschiedlichen Wellenlängen vorzunehmen. Einzelne den fotoempfindlichen Elementen (3) zugeordnete Mikrozonen (b) der Sensorschicht (6) können natürlich auch unterschiedliche Indikatorsubstanzen (7), (7') aufweisen, wodurch mit Hilfe eines Sensorelementes die Konzentration mehrerer in der Probe vorliegender Stoffe gleichzeitig bestimmt werden kann.

Bei der in Fig. 6 gezeigten Anordnung bilden die lichtemittierende Quelle (2) und das fotoempfindliche Element (3) eine integrale Einheit, welche eine kreisringförmige Struktur aufweist. Dabei kann z. B. eine Fotodiode in der kreisförmigen Mikrozone (a) von einem Phototransistor in der kreisringförmigen Mikrozone (b) umgeben sein. Mehrere solche integrale Einheiten können zu einem Sensorelement zusammengefaßt sein.

Schließlich ist in Fig. 7 eine weitere topografische Anordnung der Mikrozonen dargestellt, welche hier eine sechseckige Wabenstruktur aufweisen. Dabei ist beispielsweise eine lichtemittierende Quelle (2) von mehreren fotoempfindlichen Elementen (3) äquidistant umgeben. Durch diese vorteilhafte Anordnung kann durch Aufbringen unterschiedlicher Filtermaterialien in den Mikrozonen (b), (b') auf einfache Weise eine Mehrwellenlängenanalyse durchgeführt werden.

PATENTANSPRÜCHE

55

1. Sensorelement zur Bestimmung von Stoffkonzentrationen in gasförmigen und flüssigen Proben, mit einer Trägerschicht, sowie einer Indikatorsschicht mit mindestens einer Indikatorsubstanz, wobei sich mindestens eine optische Eigenschaft der Indikatorsubstanz bei Wechselwirkung mit dem zu messenden Stoff abhängig von dessen Konzentration ändert, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Trägerschicht (1) in benachbarten Mikrozonen (a, b, b') fotoempfindliche Elemente (3) und lichtemittierende Quellen (2), sowie deren elektrischen Zu- und

Ableitungen in planarer Anordnung integriert sind, sowie daß die Indikatorsubstanz(en) (7, 7') der Indikatorschicht (6) mit den lichtemittierenden Quellen (2) und den fotoempfindlichen Elementen (3) in optischem Kontakt steht bzw. stehen.

- 5 2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen den lichtemittierenden Quellen (2) und/oder den fotoempfindlichen Elementen (3) einerseits und der Indikatorschicht (6) anderseits eine optisch durchlässige Kopplungsschicht (5) befindet.
- 10 3. Sensorelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatormoleküle der Indikatorsubstanz (7) an der optischen Kopplungsschicht (5) direkt chemisch gebunden vorliegen.
- 15 4. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtemittierenden Quellen (2) und/oder die fotoempfindlichen Elemente (3) zusätzlich von einem optischen Filtermaterial (8, 8') überzogen sind.
- 20 5. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen der Kopplungsschicht (5) und der Indikatorschicht (6) ein Interferenzfilter (10) befindet, welches für bestimmte Einfallsinkel (Alpha, B) unterschiedliche Transmissionskoeffizienten für die Anregungsstrahlung (11) und die von der Indikatorsubstanz (7, 7') emittierte Fluoreszenzstrahlung (12) aufweist.
- 25 6. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die die lichtemittierenden Quellen (2) bildenden Halbleiterstrukturen und ggf. ihre elektrische Kontaktierung auf einem eigenen Substrat (13) integriert sind, welches Substrat (13) in jenen Mikrozonen (a) der Trägerschicht (1) aufgebracht ist, die von lichtemittierenden Quellen (2) besetzt sind.
- 30 7. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrozonen (a, b) auf der Trägerschicht (1) schachbrettartig angeordnet sind, wobei die Mikrozonen (a, b) abwechselnd von einer lichtemittierenden Quelle (2) und einem fotoempfindlichen Element (3) besetzt sind.
- 35 8. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrozonen (a, b, b') auf der Trägerschicht (1) wabenförmig angeordnet sind, wobei mit jeder lichtemittierenden Quelle (2) zumindest zwei äquidistante, mit unterschiedlichem Filtermaterial (8, 8') versehene, fotoempfindliche Elemente (3) in optischem Kontakt stehen.
- 40 9. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtemittierenden Quellen (2) vorzugsweise LEDs, jeweils von einem fotoempfindlichen Element (3) kreisringförmiger Struktur, vorzugsweise von einer Fotodiode oder einem Fototransistor, umgeben sind.
- 45 10. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtemittierenden Quellen (2) einerseits und die fotoempfindlichen Elemente (3) anderseits in zueinander parallelen Ebenen vorliegen, wobei die lichtemittierenden Quellen (2) vorzugsweise eine zusammenhängende, lumineszierende Schicht (14) bilden, welche auf der Trägerschicht (1) aufgebracht ist, sowie daß die die fotoempfindlichen Elemente (3) bildenden Halbleiterstrukturen auf einem die lumineszierende Schicht (14) bedeckenden Substrat (15) integriert sind und daß das Substrat (15) Bereiche (16) aufweist, die einen optischen Kontakt der lumineszierenden Schicht (14) mit der Indikatorschicht (6) ermöglichen.
- 50 11. Sensorelement nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen der lumineszierenden Schicht (14) und dem die fotoempfindlichen Elemente (3) tragenden Substrat (15) eine optische Filterschicht (17) befindet.
12. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Indikatorschicht (6) in einzelnen Mikrozonen (b, b') unterschiedliche Indikatorsubstanzen (7, 7') vorliegen.
- 55 13. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorschicht (6) in an sich bekannter Weise auf der der Probe zugewandten Seite (18) eine optische Deckschicht (9) aufweist.
- 60 14. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Trägerschicht (1) und allfälligen weiteren mit dieser verbundenen Substraten (13, 15) elektronische Schaltkreise mitintegriert sind, welche zur Regelung der Helligkeit der von den lichtemittierenden Quellen (2) erzeugten Strahlung und/oder zur Verstärkung der elektrischen Signale der fotoempfindlichen Elemente (3) dienen.

Nr. 390 330

15. Sensorelement nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der Trägerschicht (1) hochintegrierte, elektronische Schaltkreise vorhanden sind, welche in an sich bekannter Weise Aufgaben der Signalauswertung übernehmen.

5

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

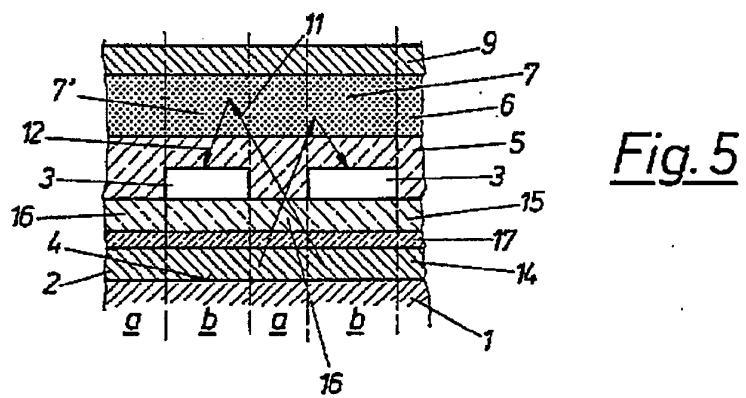
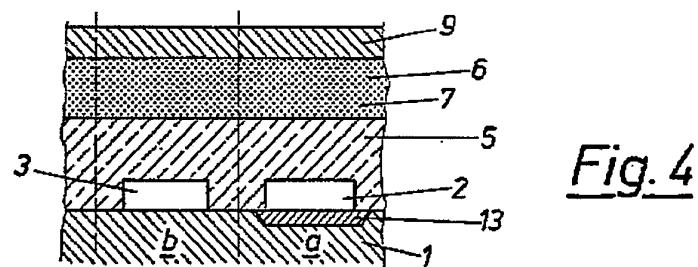
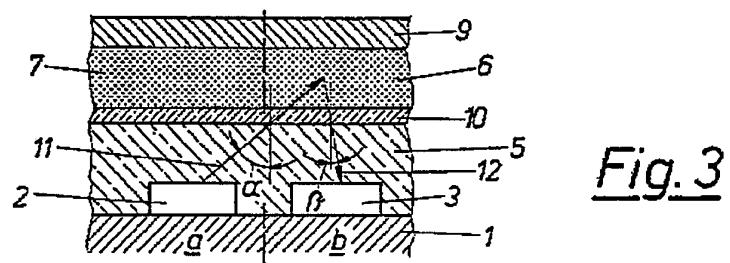
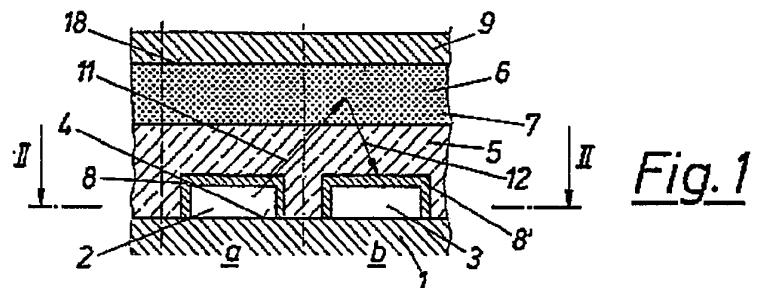
Ausgegeben

25. 4.1990

Blatt 1

Int. Cl. 5: G01N 21/63

G01N 21/64



Ausgegeben
Blatt 2

25.4.1990

Int. Cl.⁵: G01N 21/63
G01N 21/64

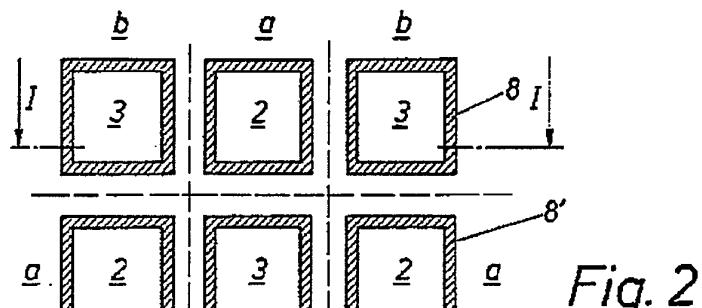


Fig. 2

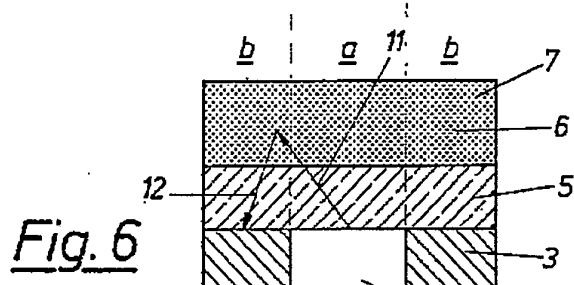
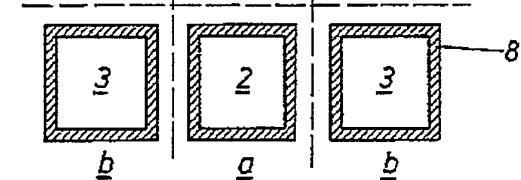


Fig. 6

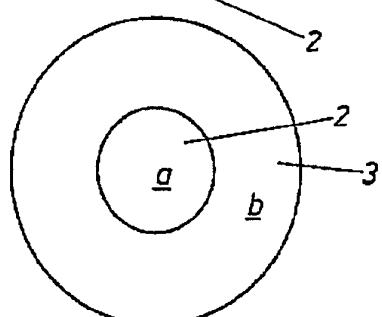
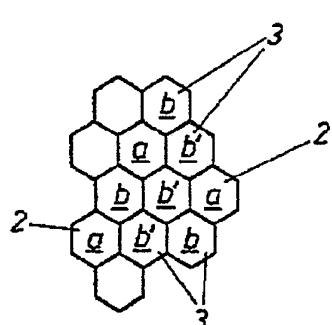


Fig. 7