PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/21020
G01N 27/414, 27/26	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1992 (26.11.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00990

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 1992 (06.05.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 15 414.2 10. Mai 1991 (10.05.91) DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: KNOLL, Meinhard [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Straße 9, D-4430 Steinfurt-Burgsteinfurt (DE).

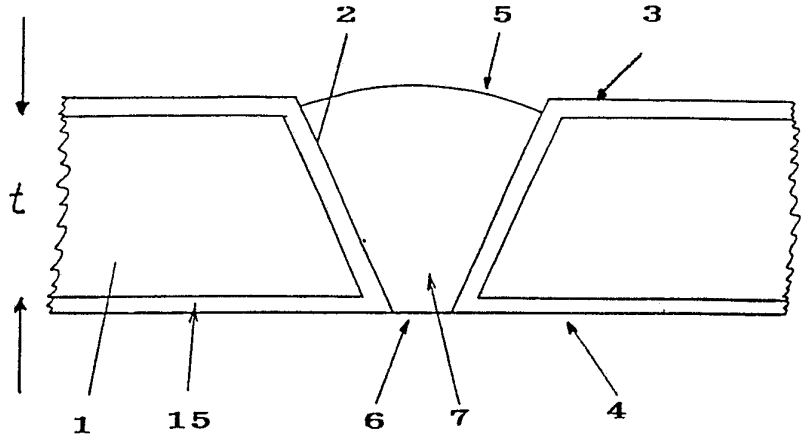
(74) Anwalt: HOFFMEISTER, Helmut; Goldstraße 36, D-4400 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MINIATURISED CHEMO AND BIO-SENSOR ELEMENTS WITH AN ION-SELECTIVE DIAPHRAGM AND BASES FOR THESE ELEMENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MINIATURISIERTEN CHEMO- UND BIOSENSORELEMENTEN MIT IONENSELEKTIVER MEMBRAN SOWIE VON TRÄGERN FÜR DIESE ELEMENTE



(57) Abstract

The invention relates to a process for producing miniaturised chemo and bio-sensor elements with ion-selective diaphragms. To simplify production in the micro range, an aperture (5, 6) starting from the front (3) and tapering toward the rear (4) is made in a thin silicon substrate (1) so that the front and rear are interconnected. A liquid with which the ion-selective diaphragm is formed is poured into the containment (2) thus formed. Vertical ISFETs may also be made on the above principle.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit ionenselektiven Membranen. Zur Vereinfachung der Herstellung im Mikrobereich wird eine von der Vorderseite (3) ausgehende und sich zur Rückseite (4) verjüngende Öffnung (5, 6) in ein dünnes Siliziumsubstrat (1) eingebracht, so daß dessen Vorder- und Rückseite verbunden ist. In das entstandene Containment (2) wird eine Flüssigkeit eingefüllt, mit der eine ionenselektive Membran ausgebildet wird. Nach dem vorstehenden Prinzip lassen sich auch vertikale ISFETs herstellen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verfahren zur Herstellung von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit ionenselektiver Membran sowie von Trägern für diese Elemente

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trägern von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit ionenselektiven Membranen, von Chemo- und Biosensorelementen und vertikalen ISFETs (VISFETs), die unter Verwendung der vorgenannten Träger hergestellt sind. Die Erfindung betrifft ferner Chemo- und Biosensorelemente, die nach dem Verfahren hergestellt sind.

Es ist bekannt, Mikrosensoren, die nach dem Prinzip der ionenselektiven Elektroden (ISE) ohne flüssigen Innenelektrolyten arbeiten, in sehr kleinen Ausführungen herzustellen. Hierzu werden beispielsweise Elektroden mit Flüssigmembranen nach dem sogenannten coated wire-Prinzip eingesetzt (vgl. P. Bergveld, DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CHEMICAL SENSORS IN LIQUIDS, Buch: SENSORS AND SENSORY SYSTEMS FOR ADVANCED ROBOTS, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1988, Seite 403). Ein dünner Silber-Draht wird mit einer sogenannten ionenselektiven Flüssigmembran umgeben. Von den Dimensionen ist die coated-wire Elektrode so klein, daß sie auch in Körpergefäße, wie Venen oder Arterien eingeführt werden kann. Analog zu den coated-wire-Elektroden lassen sich coated-film-Elektroden herstellen. Im einfachsten Fall bestehen diese aus einem Kunststoffsubstrat, das eine dünne Silber- bzw. eine mit Silberchlorid überzogene Silberschicht trägt, die mit der ionenselektiven Flüssigmembran bedeckt ist. Coated-film-Elektroden dieser Art lassen sich anstelle von Kunststoff- auch auf Siliziumsubstraten herstellen.

Auch ist die Herstellung von ionenselektiven Flüssigmembranen an sich bekannt. Solche Flüssigmembranen bestehen z. B. aus einer PVC-Matrix, die neben einem Weichmacher auch eine elektroaktive Substanz (Ionophor) enthält, die die Ionenselektivität der Membran bestimmt. Das in einem Lösungsmittel gelöste Membranmaterial kann zum Gießen von Membranen verwendet werden, wobei sich das Lösungsmittel verflüchtigt und eine verfestigte Membran entsteht. Aus der Kundeninformation der Firma FLUKA Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm, mit dem Titel "Selectophore - Ionophores for Ion-Selective Electrodes" sind Beispiele ersichtlich.

Nachteilig ist, daß bei den bekannten Mikrosensoren, die mit dem Prinzip der ISE arbeiten, die Membran sehr schlecht an dem Draht der coated-wire-Elektrode bzw. an der Silberschicht der coated-film-Elektrode haftet. Neben der schlechten Membranhaftung haben diese Elektroden den Nachteil, daß es aufgrund einer "Ionophor-Ausblutung" zu einer Verarmung des Ionophors in der Membran kommt. Dies hat nicht nur den Verlust der elektrochemischen Eigenschaften, sondern wegen der Abgabe von Stoffen unter Umständen auch eine Einschränkung der Biokompatibilität beim Einsatz im medizinischen Bereich zur Folge.

Die beiden oben genannten Probleme treten auch bei der Anwendung ionenselektiver Flüssigmembranen in Gatebereich ionenselektiver Feldeffekttransistoren (ISFET) auf. Für die Lösung des Haftungsproblems wurden in der Literatur Polyimid-Haltenetze sowie anisotrop geätzte Silizium-Deckel mit enger Öffnung angegeben (vergleiche hierzu Kapitel 4 des Buches "Sensors" von W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (Ed.), Band 1, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1989, Seite 97 bis 99). Das dort besprochene Haltenetz löst die gestellte Aufgabe nur hinsichtlich der Membranhaftung. Die Anwendung eines Silizium-

deckels stellt ein sehr aufwendiges Verfahren dar, das aufgrund der Justierprobleme bei der Deckelmontage auf relativ großflächige Strukturen (0,1 mm-Strukturen) beschränkt bleiben muß.

Bei der Integration von ionenselektiven Sensorelementen auf einem integrierten Schaltkreis ergeben sich zusätzlich Verkapselungsprobleme, da aufgrund der geringen Abmessungen solcher Silizium-Chips die aktive Membranoberfläche in unmittelbarer Nachbarschaft der dünnen Bonddrähte liegt, die den Chip mit den Anschlußkontakten des Sensorgehäuses elektrisch verbinden.

Zur Lösung dieses Problems wurde in der Literatur ISFET-Strukturen mit Rückseitenkontakten angegeben (vgl. z. B.: D. Ewald, A. van den Berg and A. Grisel: "Technology for Backside Contacted pH-sensitive ISFETs Embedded in a p-Well Structure", in der Zeitschrift "Sensors and Actuators", B1 (1990), p. 335 - 340).

Als Nachteil solcher Lösungen ist die Tatsache anzusehen, daß die Chip-Oberfläche mit den empfindlichen Halbleiterstrukturen der Signalelektronik nur durch eine dünne Passivierungsschicht vom flüssigen Meßmedium getrennt ist. Schon sehr geringe Verunreinigungen der Halbleiterstrukturen machen die Meßelektronik unbrauchbar. Insbesondere das letztgenannte Verkapselungsproblem tritt nicht nur bei ionenselektiven Sensorelementen mit Flüssigmembranen, sondern auch bei solchen mit anderen (z. B. Festkörpermembranen) auf, die Teil eines integrierten Schaltkreises sind.

Für eine Verbesserung kommt es also wesentlich darauf an, ein Prinzip anzugeben, das es erlaubt, ionenselektive Sensorelemente auf Silizium-Chips zu realisieren, die mit Flüssigmembranen, aber auch mit anderen Membranen bzw. elektrochemisch oder biochemisch relevanten

Sensorelementbeschichtungen, die aus flüssiger Phase hergestellt werden oder Festkörpermembranen ausgestattet sind und folgende Eigenschaften aufweisen:

- gute Membranhaftung
- minimale Ionophorverarmung in der Flüssigmembran
- gute Aufbringungsmöglichkeiten und Mikrostrukturierbarkeit von Membranen auf Siliziumoberflächen
- hohe elektrische Stabilität der verwendeten ISFET-Strukturen
- optimale Bedingungen für die Kontaktierung und Verkapselung des Sensor-Chips.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Einsatz von Trägern, die nach dem Verfahren des Anspruches 1 hergestellt sind. In diesen Trägern läßt sich eine ionenselektive Membran in einem vertikalen Containment herstellen, das eine Öffnung zur Chip-Rückseite besitzt, und das durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet ist:

- mikromechanische Verankerung sowie gute laterale Mikrostrukturen der Membran aufgrund der speziellen Containmentgeometrie
- niedriger Quotient aus aktiver Membranoberfläche und Membranvolumen zur Erzielung eines Depot-Effektes, d. h. zur Minimierung der Ionophorverarmung in der Membran
- aktive Membranoberfläche auf der Rückseite des Silizium-Chips zur Gewährleistung optimaler Kontaktierungs- und Verkapselungsbedingungen.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf das Einbringen der Membran in dieses Containment, wie weiter unten beschrieben.

Das Containment selbst kann im Siliziumsubstrat mit Hilfe bekannter Verfahren der Mikromechanik, z. B. durch "anisotropes Ätzen" hergestellt werden.

Unter "anisotropem Ätzen" wird ein Verfahren verstanden, bei dem mit Hilfe bekannter Lithographie- und Maskentechniken Vertiefungen oder Löcher z. B. in einen (100)-orientierten Silizium-Einkristall-Wafer geätzt werden. Wegen der vierzähligen Symmetrie und den jeweils um 54,75° geneigten (111)-Flächen ergeben sich pyramidenförmige Vertiefungen bzw. Löcher. Die endgültigen Abmessungen der Ausgangsöffnung hängen sowohl von der Maskenstruktur, der Wafer-Dicke als auch von einer genauen Kenntnis der Ätzrate in (111)-Richtung ab. Auf diese Weise lassen sich auch auf einem Wafer Anordnungen von unterschiedlichen Vertiefungen herstellen. Es wird verwiesen auf die Schrift von Anton Heuberger, MIKROMECHANIK, Springer-Verlag Berlin, 1989. Die mit Hilfe des anisotropen Ätzens sich ergebende Vertiefung hat eine Pyramidenform und damit eine große Öffnung auf der einen Wafer-Oberfläche und bei Durchätzen bis zur anderen Oberfläche dort eine relativ kleine Öffnung.

Zwischen dem Durchmesser W_k der kleinen Öffnung und dem Durchmesser W_g der großen Öffnung besteht für (100)-orientierte Siliziumsubstrate mit der Dicke d folgender Zusammenhang (vgl. A. Heuberger, a. a. O., Seite 393):

$$W_k = W_g - \sqrt{2} \cdot t.$$

Hier zeigt sich, daß bei typischen Größen (z. B. von 1 µm bis 100 µm) für die kleine Öffnung ein relativ großer Bedarf an Chip-Fläche mit dem Durchmesser W_g pro Sensorelement besteht. Somit eignen sich (100)- orientierte Siliziumsubstrate nur für die Realisierung einer begrenzten Anzahl von V-förmigen Containments der oben beschriebenen Art.

Containments mit einem geringeren Flächenbedarf lassen sich auf (110)- orientierten Siliziumsubstraten realisieren. Aufgrund der zweizähligen Symmetrie in diesen Substraten sind die Formen der möglichen Containments

komplizierter. Hier verlaufen bei einer geeigneten Justierung der Ätzmasken gegenüber der Substratorientierung einige der ätzbegrenzenden (111)- Kristallflächen und damit auch die Ätzgruben-Seitenflächen senkrecht, während andere mit einem Winkel von 35° gegenüber der Substratoberfläche geneigt sind (vgl. A. Heuberger, a. a. O., S. 344 bis 348 und 392 bis 397).

Da die parallelen senkrechten Ätzgrubenwände mit sehr geringen Abständen d_P (µm-Bereich) hergestellt werden können, ergibt sich nun ein sehr viel geringerer Chip-Flächenverbrauch durch die Containments. Dieser Flächenverbrauch wird durch den genannten geringsten Abstand d_P sowie die Ätzgrubenweite senkrecht dazu, die durch die geneigten Grubenwände gegeben ist, bestimmt.

Es ist auch möglich, zur Erzielung von durchgeätzen kleinen Öffnungen mit sehr geringer Größentoleranz die Si-Wafer vor dem anisotropen Ätzen mit einer sogenannten Ätzstop-Schicht auf der zweiten Wafer-Oberfläche zu versehen und bis zu dieser Fläche zunächst zu ätzen und anschließend die Ätzstop-Schicht im Bereich der Öffnungsverengung bis zur anderen Wafer-Oberfläche, z. B. von der Rückseite her, zu öffnen. Dies geschieht auch durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch einen weiteren selektiven Lithographie- und Ätzmaskenprozeß sowie einen weiteren Ätzvorgang.

Weiterhin ist möglich, mit bekannten Verfahren der thermischen Oxidation, der CVD-, Sputter- oder Sol-Gel-Technik die mit Vertiefungen versehenen Wafer auf der ersten oder zweiten Oberfläche wenigstens im Bereich der Öffnungen der Vertiefung sowie die Innenflächen der Vertiefung mit einer durchgehenden, nichtleitenden SiO_2- Schicht zu versehen. Da es aufgrund der hohen Dichte von Hydroxylgruppen an SiO_2-Oberflächen zu einer Abstoßung von Flüssigmembranen (z. B. PVC-Membranen) kommt, ist es zur Ge-

währleistung einer guten Membranhaftung vorteilhaft, diese SiO_2-Grenzflächen zu silanisieren. Dieser Silanisierungsprozeß ist im Bereich der Flüssigmembrantechnologie für miniaturisierte Glaselektroden gut eingeführt (vgl. hierzu: Daniel Ammann, "Ion-Selective Microelectrodes", Springer-Verlag, Berlin, 1986). An die Stelle der genannten SiO_2-Schichten können auch andere Materialien (z. B. Si_3N_4, Al_2O_3-, Ta_2O_5-Schichten, sowie Al-, B-, Na-Al- und andere Silikate, Sol-Gel-Schichten aber auch andere geeignete Materialien) treten.

Containments der oben beschriebenen Art haben den besonderen Vorteil, daß aufgrund ihrer speziellen Geometrie die Membranen in ihnen mikromechanisch verankert sind und das Ausbluten mobiler Membrankomponenten (z. B. Ionophor, Weichmacher) aufgrund der im Verhältnis zum Membranvolumen sehr geringen aktiven Membranoberfläche minimal ist.

Der besondere Vorteil des Verfahrens ist, daß auf in der Bearbeitung von Mikrochips bekannte und ausgereifte Techniken zurückgegriffen werden kann, um die beschriebenen Containments herzustellen.

Der Kontakt zwischen Membran und den Verstärker- und Impedanzwandlerelementen der Signalelektronik kann auf dem Silizium-Chip nach drei unterschiedlichen Prinzipien erfolgen:

- modifiziertes coated-film-Prinzip
- modifiziertes Halbzellen-Prinzip
- modifiziertes ISFET-Prinzip.

Beim modifizierten coated-film-Prinzip steht die Membran mit einer Silber- bzw. einer mit Silberchlorid überzogenen Silberschicht, die Teile der Containment-Innenwandung bedeckt, in direktem Kontakt.

Beim modifizierten Halbzellen-Prinzip befindet sich eine Festelektrolytschicht z. B. als zweite Schicht in dem V-förmigen Containment über der ionenselektiven Membran. Diese Festelektrolytschicht hat direkten Kontakt mit einer Silber- bzw. einer mit Silberchlorid überzogenen Silberschicht, die Teile der Containment-Innenwandung bedeckt.

Die oben genannte Silberschicht kann auch durch andere geeignete elektrisch leitende Schichten ersetzt werden.

Das Prinzip des ionenselektiven Feldeffekttransistors (ISFET), der auf der Basis eines planaren MOS-Feldeffekttransistors entwickelt wurde (vgl. P. Bergveld, a. a. O., S. 407), wird erfindungsgemäß nach dem Prinzip des vertikalen MOS-Feldeffekttransistors modifiziert.

Der bekannte vertikale MOS-Feldeffekttransistor (vgl. z. B. das Fachbuch von R. Paul, "Elektronische Halbleiterbauelemente", Teubner Studienskripten, B. G. Teubner, Stuttgart, 1986, S. 336) wird so modifiziert, daß die V-Grube bis zur Chip-Rückseite durchgeätzt wird und damit das Containment für die ionenselektive Membran entsteht. Der Gatekontakt wird durch die ionenselektive Membran ersetzt.

Auf diese Weise entsteht ein vertikaler ionenselektiver Feldeffekttransistor (VISFET), der alle Vorteile des speziell geformten Membrancontainments nutzt.

Analog zu anderen bekannten V-MOS-Feldeffekttransistor-Varianten, bei denen z. B. andere Dotierungsverhältnisse (n- und P- Dotierung vertauscht) oder andere Anordnungen der epitaktischen Schicht bzw. andere Grubengeometrien /z. B. U-Strukturen) auftreten, können entsprechende vertikale ISFET-Strukturen (VISFET) aufgebaut werden.

Die Erfindung bezieht sich ausdrücklich auch auf einen vertikalen ISFET (VISFET), der ein vertikales Containment mit einer ionenselektiven Membran besitzt, die ihre aktive Membranoberfläche an der Chip-Rückseite hat.

Das Einbringen der Polymermembran, der Flüssigmembran bzw. anderer elektrochemisch relevanter Beschichtungsmaterialien (z. B. Hydrogel), die aus flüssiger Phase hergestellt werden, kann mit Hilfe einer automatischen Mikrodosiereinrichtung erfolgen. Hierbei wird die Membranflüssigkeit in die große Öffnung des Containments eingefüllt. Nach Einhaltung einer materialspezifischen Lagerzeit verflüchtigt sich das Lösungsmittel und es bildet sich in dem Containment die verfestigte ionenselektive Flüssigmembran aus. Bei Verwendung eines zusätzlichen Festelektrolyts kann dieser über der Membran als weitere Schicht in gleicher Weise aus flüssiger Phase aufgebracht werden.

Bei Verwendung sehr kleiner Containments, wie sie sich insbesondere auf (110)- orientierten Siliziumsubstraten realisieren lassen, oder bei Chips mit sehr kleinen Flächen kann es sehr vorteilhaft sein, die Membranflüssigkeit auf indirektem Wege in das Containment einzubringen. Hierbei wird auf dem Wafer eine zusätzliche Vertiefung (Einfüllkammer) mit einem kapillaren Verbindungskanal zum Containment z. B. nach den oben beschriebenen Verfahren der Mikromechanik (z. B. durch anisotropes Ätzen) erzeugt. Die Einfüllöffnung kann so weit von dem Sensorelement entfernt liegen, daß sie bei der Vereinzelung der Chips durch Zerteilung des Wafers abgetrennt werden kann. Somit lassen sich äußerst kleine Sensor-Chips herstellen, auf denen kein zusätzlicher Flächenbedarf für Einfüllöffnungen besteht.

Ebenso ist es möglich, mit Hilfe einer Einfüllkammer und mehreren davon abzweigenden kapillaren Verbindungskanä-

len, mehrere Containments bzw. alle Containments von Chips eines Wafers mit Membranflüssigkeit zu füllen. Zur Gewährleistung eines guten Fließverhaltens der Membranflüssigkeit kann dieser Einfüllprozeß unter Lösungsmittelatmosphäre erfolgen.

Mit dem oben beschriebenen Einfüllverfahren ist ein "full-wafer-Prozeß" für die Realisierung von Flüssigmembranen bzw. anderen Schichten, die aus flüssiger Phase hergestellt werden können, angegeben.

Die ionenselektiven Membranen, die sich in den Containments ausbilden, können zusätzlich mit einer Schutzschicht (z. B. Silicon- oder Epoxydschichten) versehen werden. Dies kann für jedes Containment einzeln aber auch für den gesamten Chip bzw. für den Wafer insgesamt geschehen.

Ionenselektive Sensorelemente der oben beschriebenen Art lassen sich auch als Biosensorelemente ausgestalten. Hierfür wird z. B. in der Membran ein Enzym immobilisiert. Ebenso kann diese Membran Antikörper, Mikroorganismen oder Organellen tragen. Im einfachsten Fall werden diese Stoffe vor dem Füllen des Containments schon der Membranflüssigkeit zugegeben.

Mit Hilfe solcher Biosensorelemente lassen sich Stoffe wie Glucose, Penicillin, Harnstoff u. a. in Flüssigkeiten bestimmen (vgl. hierzu: Peter Hauptmann, Sensoren", Carl Hanser Verlag, München, 1991, Seite 124 bis 128).

Die oben beschriebenen Sensorelemente können nach dem Vereinzeln der Chips eines Wafers in Gehäuse eingebaut bzw. mit Kunststoffmaterial ummantelt werden. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, daß sich die aktiven Membranoberflächen nicht auf der selben Chip-Seite wie die empfindliche Halbleiterelektronik sowie die feinen Bond-

drähtchen befinden.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der beigefügten Zeichnung dargestellt. Die Figuren der Zeichnung zeigen im einzelnen:

Fig. 1 Ausschnitt aus einem Sensor-Chip mit ionenselektiver Membran in mikrostrukturiertem Containment

Fig. 2 einen Ausschnitt mit abgedeckter Membran

Fig. 3 einen Ausschnitt mit einem Containment, das mit Hilfe einer Ätzstoppschicht hergestellt wurde

Fig. 4 ein ionenselektives Sensorelement nach dem "coated-film-Prinzip"

Fig. 5 einen vertikalen ISFET (VISFET)

Fig. 6 eine weitere VISFET-Variante

Fig. 7 und Fig. 8 zwei Ausführungsformen von ionenselektiven Sensorelementen nach dem Halbzellen-Prinzip

Fig. 9 einen VISFET mit Innenelektrolyt

Fig. 10 ein Sensorelement mit Kapillarkanal und Einfüllöffnung

Fig. 11 eine kapillare Kanalstruktur zur Füllung der Containments mit Membranflüssigkeit

Fig. 12 einen Sensor-Chip in einem Gehäuse.

Die Figur 1 zeigt den Ausschnitt eines Schnittes durch einen Sensor-Chip, der auf einem Silizium-Wafer hergestellt wird. Die Dicke dieses z. B. (100)- orientierten

Wafers 1 beträgt t = 0,2 - 1 mm. In einem exakt lokalisierten Bereich, der durch bekannte Masken-Techniken definiert wird, wird in (100)-Richtung des Kristalls eine pyramidenförmige Vertiefung, das Containment 2, eingeätzt, die eine Pyramide mit dem Keilwinkel von 54,75° entlang der (111)-Richtung ausbildet. Der Ätzvorgang geht aus von der einen Oberfläche 3 und setzt sich fort bis zur gegenüberliegenden parallelen Oberfläche 4. Im folgenden soll zur Vereinfachung die Oberfläche 3 als Oberseite und die Oberfläche 4 als Unterseite bezeichnet werden.

Wird anstelle des (100)-orientierten ein (110)-orientierter Siliziumwafer verwendet, so läßt sich dieser gegenüber der verwendeten Ätzmaske so justieren, daß wie weiter oben beschrieben, beim Ätzen zwei sich gegenüberliegende senkrechte Wände sowie zwei geneigte Wände des Containments entstehen. Bei einem sehr geringen Abstand (µm-Bereich) zwischen den parallelen senkrechten Wänden lassen sich Containments mit sehr geringem Chip-Flächenverbrauch realisieren. Der in der Figur 1 dargestellte Schnitt durch einen solchen Silizium-Chip verläuft in diesem Fall parallel zu den senkrechten Wänden des Containments.

Es bilden sich demnach zwei die Oberseite bzw. Unterseite 3 und 4 durchsetzende Öffnungen 5 und 6 aus, deren Durchmesser sich in der oben angegebenen Weise zueinander verhalten. Die kleine Öffnung hat dabei einen Durchmesser zwischen 10^{-4} und 10^{-1} mm.

Für das anisotrope Ätzen können KOH oder andere bekannte Medien eingesetzt werden (vgl. A. Heuberger, a. a. O., Seite 125 bis 1609).

Die gesamte bzw. Teile der Siliziumoberfläche können nach dem Ätzen des Containments z. B. mit Hilfe der be-

kannten Verfahren der thermischen Oxidation, der CVD- oder Spin-On-Glas-Technik mit einer SiO_2-Schicht 15 überzogen werden, die aus dem weiter oben angegebenen Grund silanisiert werden kann. Diese Schicht überzieht auch die Innenwandung des Containments. Ebenso ist es möglich, anstelle oder zusätzlich über die SiO_2-Schicht andere Schichten (z. B. Si_3N_4-Schicht) ebenfalls nach den oben genannten Verfahren aufzubringen.

Der mit einem, üblicherweise vielen Containments 2 versehene Wafer wird anschließend z. B. auf eine ringförmige Unterlage gelegt, so daß die Öffnungen der Containments frei bleiben. Es ist aber auch möglich, den Wafer auf eine ebene polierte Platte zu legen. Mit Hilfe einer automatischen Mikrodosiereinrichtung (nicht dargestellt) wird die Vertiefung 2 mit einer ISE-Membran ausbildenden Lösung gefüllt. Wird beim Einfüllen der Membranflüssigkeit die untere Öffnung des Containments offengelassen, so bleibt die Lösung aufgrund ihrer Oberflächenspannung sowie der sehr geringen Weite der Öffnung dennoch im Containment. Wie bekannt, kann es sich bei solchen Lösungen zur Herstellung einer ionenselektiven Membran z. B. um PVC, einen Weichmacher sowie einen Ionophor handeln, die in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gelöst sind. Genaue Rezepturen für die Herstellung der Membrane und derartiger Lösungen sind der eingangs genannten Kundeninformation der Firma FLUKA zu entnehmen. Es können aber auch andere Membranmaterialien, die sich aus flüssiger Phase herstellen lassen, sowie andere Schichten (z. B. Hydrogel) eingefüllt werden.

Die Öffnung 5 bleibt nach dem Einfüllen der Lösung offen. Der mit den Vertiefungen versehene Wafer wird in staubfreier Atmosphäre stehengelassen, bis das Lösungsmittel verdampft ist und sich zurückbleibend eine verfestigte Membran 7 gebildet hat.

Wie aus der Figur 1 ersichtlich ist, ist die aktive Membranoberfläche, die die Öffnung 6 ausfüllt, sehr klein, während das gesamte Membran-Volumen sehr groß ist. Es ergibt sich damit auch eine über die Zeit gesehen geringe Ionophorverarmung in der Membran 7. Darüber hinaus dient die besondere Geometrie des Containments zur mikromechanischen Verankerung der Membran.

Ein anderes Ausführungsbeispiel ist in der Figur 2 gezeigt. Hier ist das membrangefüllte Containment eines Sensor-Chips nach Figur 1 mit einer Schutzschicht 30 (z. B. Epoxid- oder Silicon-Schicht) überzogen. Es ist auch möglich, anstelle einer solchen kleinflächigen Abdeckung den ganzen Chip bzw. den ganzen Wafer vor dem Vereinzeln der Chips mit einer solchen, die Containments verschliessenden Schicht zu versehen.

Figur 3 zeigt eine Möglichkeit, die Containment-Geometrie im Bereich der kleinen Öffnung an der Chip-Unterseite mit Hilfe einer Ätzstop-Schicht 18 exakt einzustellen. Hierbei wird bei der anisotropen Ätzung des Containments der Ätzvorgang automatisch an einer zuvor z. B. stark mit Bor dotierten Ätzstop-Schicht unterbrochen (vgl. hierzu: A. Heuberger, a. a. O., Seite 151 und 141 bis 1459).

In einem weiteren Ätzmasken- sowie Ätzprozeß kann dann die kleine Öffnung des Containments z. B. von der Rückseite her geöffnet werden. Das Einfüllen sowie Abdecken der Membran kann anschließend in gleicher Weise wie in den vorangegangenen Beispielen erfolgen.

Figur 4 zeigt eine Möglichkeit, das oben beschriebene Containment zur Herstellung von Sensorelementen nach dem modifizierten coated-film-Prinzip zu nutzen. Der mit einer isolierenden und ggf. silanisierten SiO_2-Schicht oder einer anderen isolierenden Schicht versehene Wafer

1 wird noch mit einem dünnen, im Bereich der Vertiefung trichterförmig oder streifenförmig ausgebildeten Metallfilm 16 versehen, der z. B. unter Anwendung von bekannter Maskentechnik und Aufdampf- oder Sputterverfahren aufgebracht wird. Der Metallfilm, der beispielsweise aus Silber, einer mit Silberchlorid überzogenen Silberschicht oder einer anderen elektrisch leitenden Schicht (z. B. Platin oder Gold) besteht, dient dazu, eine elektrische Verbindung zwischen der später eingebrachten Membran 7 und einer auf dem selben Silizium-Chip integrierten Signalelektronik (nicht dargestellt) herzustellen.

Die Chloridisierung der aufgedampften oder aufgesputterten Silberschicht kann z. B. nach den bekannten Verfahren auf chemischem oder galvanischem Wege erfolgen.

Eine weitere Anwendung des Verfahrens stellt die Verwendung des oben beschriebenen Containments als Basiskonstruktion von Sensorelementen nach dem ISFET-Prinzip dar. Hierbei handelt es sich um das neue Prinzip eines vertikalen ionenselektiven Feldeffekttransistors (VISFET). Es sind verschiedene Möglichkeiten des Aufbaus möglich. Die Figuren 5 und 6 zeigen zwei verschiedene Möglichkeiten.

Ein Siliziumeinkristall-Wafer wird in der bereits beschriebenen Weise anisotrop geätzt (vgl. Fig. 5), wobei sich eine Vertiefung 2 ergibt, die bei Verwendung von (100)-orientiertem Silizium die Form eines inversen Pyramidenstumpfes hat. Wird (110)-orientiertes Silizium verwendet, so ergeben sich bei geeigneter Justierung der Ätzmasken Formen der Vertiefung 2, die sich durch zwei parallele senkrechte sowie zwei geneigte Wände auszeichnen. Aufgrund des möglichen geringen Abstandes der parallelen senkrechten Containmentwände können auf diese Weise Sensorelemente mit sehr geringem Chip-Flächenverbrauch realisiert werden. In diesem Fall stellt die

Figur 5 einen Schnitt durch das Sensorelement dar, der parallel zu den senkrechten Containmentwänden verläuft.

Das Containment wird in einem Substrat 1 hergestellt, das zuvor analog zu VMOS-FET (vgl. R. Paul, a. a. O., Seite 336) mit einer stark N-dotierten Source-Schicht 22, einer P-dotierten Schicht 21 für den Kanalbereich sowie einer n-dotierten Drain-Schicht 23 versehen ist. Der Drain-Bereich kann wie in Figur 5 dargestellt, durch das Siliziumsubstrat 1 selbst gegeben sein. Es ist aber auch möglich, analog zum VMOS-FET eine zusätzliche Schicht zu verwenden, die epitaktisch auf dem Substrat erzeugt werden kann. Anschließend wird eine die ISE-Membran ausbildende Lösung in die Vertiefung 2 eingefüllt und bis zur Verdampfung des Lösungsmittels und Ausbildung der Membran 7 stehengelassen.

Im vorliegenden Fall befindet sich der Kanal-Bereich im Bereich der größeren Öffnung 5. In ähnlicher Weise ist es auch möglich (vgl. Figur 6), einen Schichtaufbau so anzuordnen, daß der Kanal-Bereich 21 sich im Bereich der kleineren Öffnung 6 befindet. Das Gatedielektrikum besteht wie bei den bekannten ISFET z. B. aus SiO_2 bzw. einer SiO_2/Si_3N_4 Schichtenfolge.
die große Öffnung des Containments kann, nachdem die ionenselektive Membran ausgebildet ist, wie in Fig. 2 dargestellt mit einer Schutzschicht abgedeckt werden.

Die Membran 7 bildet jeweils das sogenannte "Gate" des VISFETs. Es sei ausdrücklich angemerkt, daß neben dem hier vorliegenden "Verarmungstyp" auch der sogenannte "Anreicherungstyp" sowie ISFET mit umgekehrten Leitungstypen (n und p vertauscht) vorgesehen werden kann.

Die in den Figuren 5 und 6 dargestellten Strukturen eignen sich auch für die Herstellung von VISFET mit Festkörpermembran und einer zusätzlichen elektrochemisch rele-

vanten Schicht 7, die die Flüssigmembran ersetzt. So kann die dielektrische Schicht 15 als Folge einer SiO_2- sowie einer zusätzlichen Festkörperschicht (z. B. Si_3N_4, Ta_2O_5 o. a.) auf dem Silizium ausgebildet sein. Diese zusätzliche Schicht läßt sich z. B. auf dem SiO_2 mit Hilfe der bekannten CVD-, der Sputter oder der Sol-Gel-Technik herstellen und dient als ionenselektive Festkörpermembran.

Werden zwei gleiche VISFET-Strukturen dieser Art auf einem Silizium-Chip realisiert, ergibt sich die Möglichkeit, nur eine dieser VISFET-Strukturen mit einer zusätzlichen Schicht 7 zu versehen. Diese Schicht kann zum Beispiel aus Hydrogel bestehen, das das elektrochemische Ansprechen der darunterliegenden Festköpermembran extrem verzögert, so daß sich durch die Kombination der VISFET-Strukturen mit und ohne Hydrogelschicht 7 die bekannte Möglichkeit für die Differenzmessung ergibt.

Die oben dargestellten ionenselektiven Sensorelemente mit mikromechanisch strukturiertem Containment können auch so modifiziert werden, daß sie mit einer verfestigten Innenelektrolytschicht nach dem Halbzellenprinzip arbeiten.

Die Figuren 7 und 8 zeigen zwei Ausführungsformen. Das Beispiel nach Figur 7 unterscheidet sich von Figur 4 allein dadurch, daß die Ableitelektrode 16 nicht so tief in das Containment hineinreicht und über der ionenselektiven Flüssigmembran 7 eine verfestigte Innenelektrolytschicht 31 angeordnet ist. Die Ableitelektrode kann z. B. aus einem mit Silberchlorid überzogenen Silberfilm bestehen.

Nachdem die ionenselektive Flüssigmembran (z. B. PVC-Membran) in der oben beschriebenen Weise in das Containment einefüllt ist und sich verfestigt hat, kann darüber in

einem weiteren Gießvorgang das Innenelektrolyt eingefüllt werden. Das Innenelektrolyt kann in bekannter Weise aus einer Salzlösung (z. B. KCl) bestehen, die z. B. mit Gelatine, Agar-Agar oder Polyvinylalkohol versetzt ist, so daß sich einige Zeit nach dem Einfüllen des zunächst flüssigen Innenelektrolyts eine verfestigte Innenelektrolytschicht im Containment über der ionenselektiven Flüssigmembran ausbildet.

In Figur 8 ist eine weitere Variante dargestellt, die sich von der vorhergehenden dadurch unterscheidet, daß sich neben dem großen Containment 2 ein kleines Containment 32 befindet, das mit dem großen direkt verbunden ist und sich ebenfalls durch die oben beschriebenen anisotropen Ätzverfahren erzeugen läßt. Diese Struktur erleichtert die Trennung von Flüssigmembran und Innenelektrolytschicht.

Es lassen sich darüber hinaus auch VISFET-Strukturen mit Innenelektrolyt herstellen (Figur 9). Diese Ausführungsform unterscheidet sich von dem Beispiel nach Figur 5 dadurch, daß über der dielektrischen Schicht 15 z. B. eine Silberschicht 33 aufgedampft oder aufgesputtert und lithographisch strukturiert ist, die anschließend mit einer Silberchloridschicht überzogen wird. Das Containment wird analog zum Beispiel aus Figur 8 mit Flüssigmembran 7 und Innenelektrolyt 31 versehen.

Zur Vereinfachung der Einfüllung von Membranlösungen oder anderen Flüssigkeiten zur Herstellung elektrochemisch relevanter Schichten können kapillare Kanäle verwendet werden. Diese Kanäle werden ebenso wie die Containments mit Hilfe des anisotropen Ätzens hergestellt und können V-förmige oder U-förmige Querschnitte haben.

Die Figur 10 zeigt als Beispiel eine Struktur nach Figur 4 im Schnitt, die mit einem kapillaren Kanal 34 sowie

einer Einfüllöffnung 35 versehen ist. Die Membranflüssigkeit wird in die große Einfüllöffnung gefüllt. Sie wird aufgrund der Kapillarkräfte im Kanal gefördert und füllt anschließend das Containment aus. Es ist auch möglich, von einer Einfüllöffnung aus mehrere Containments auf umliegenden Chips bzw. auf allen Chips eines Wafers mit Membranflüssigkeit zu füllen. Die Einfüllöffnung kann anschließend beim Vereinzeln der Chips eines Wafers abgetrennt werden. Zur Verbesserung des Fließverhaltens der Membranlösung kann das Einfüllen unter Lösungsmittelatmosphäre erfolgen.

In der Figur 11 ist ein System von Kapillarkanälen 34 sowie großen Einfüllöffnungen 35 dargestellt. Jeweils am Ende eines Kapillarkanals befindet sich ein Chip 39 sowie das Containment 2 eines Sensorelementes.

Die Figur 12 zeigt einen Silizium-Chip mit ionenselektiver Membran 7 in einem Containment, die ihre aktive Membranoberfläche auf der der Chip-Rückseite 4 hat. Auf der Chip-Vorderseite 3 befinden sich die Kontaktflächen des Chips, die mit Hilfe feiner Bonddrähtchen 36 mit den Gehäusekontakten verbunden werden. Anstelle des dargestellten Gehäuseoberteils 37 kann auch ein Träger 38 verwendet und der gesamte Sensor-Chip auf der Oberseite mit Kunststoff versiegelt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Trägern von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit ionenselektiven Membranen,
gekennzeichnet durch Einbringen einer von der Vorderseite (3) ausgehenden und sich zur Rückseite (4) verjüngenden Öffnung (5, 6) in ein dünnes Siliziumsubstrat (1), so daß dessen Vorder- und Rückseite verbunden ist, und in das entstandene Containment (2) eine Flüssigkeit einfüllbar ist, mit der eine ionenselektive Membran ausgebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Containment durch anisotropes Ätzen pyramidenstumpfförmig in einem (100)-orientierten Siliziumsubstrat erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Containment durch anisotropes Ätzen in einem (110)-orientierten Siliziumsubstrat erzeugt wird, wobei eine Öffnung mit zwei parallelen Senkrechten und zwei geneigten Wänden erzeugt wird.

4. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliziumsubstrat (1) vor dem anisotropen Ätzen mit seiner Ätzstop-Schicht (18) auf der Substratrückseite (4) versehen wird, daß anschließend das Substrat von der Vorderseite (3) bis zur Ätzstop-Schicht (18) geätzt wird, und daß anschließend die Ätzstop-Schicht (18) im Bereich der Öffnungsverengung bis zur Substratrückseite durchgeätzt wird.

5. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratvorder- (3) und Substratrückseite (4) mit Hilfe ei-

ner thermischen Oxidation oder mit CVD- oder mit Sol-Gel-Technik wenigstens im Bereich der Öffnungen (5, 6) des Containments (2) sowie die Innenflächen des Containments mit einer durchgehend SiO_2-Schicht versehen werden.

6. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO_2-Schicht, die die Phasengrenze zur ionenselektiven Membran bildet, an der Oberfläche silanisiert wird.

7. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle oder zusätzlich zur SiO_2-Schicht eine weitere Schicht (z. B. Si_3N_4) auf die Innenwandung des Containments (2) aufgebracht wird.

8. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Containment (2) mit wenigstens einer an seiner Innenwandung anliegenden Elektrode (16) versehen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (16) aus einem aufgedampften oder aufgesputterten und lithographisch strukturiertem Silberfilm, einem mit Silberchlorid überzogenen Silberfilm oder einem anderen leitenden Film (z. B. Platin, Gold) besteht.

10. Verfahren zur Herstellung von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit ionenselektiver Membran unter Verwendung eines Trägers, der nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß in das Containment (2) eine Lösung eingefüllt wird, die nach Verdampfung des Lösungsmittels eine verfestigte Polymer- bzw.

Flüssigmembran (z. B. PVC-Membran) ausbildet.

11. Verfahren zur Herstellung von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit einer elektrochemisch relevanten Schicht, unter Verwendung eines Trägers, der nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß in das Containment (2) eine Lösung eingefüllt wird, die nach Verfestigung eine elektrochemisch relevante Schicht (z. B. Hydrogelschicht) ausbildet.

12. Verfahren zur Herstellung von miniaturisierten Chemo- und Biosensorelementen mit einer biochemisch aktiven Schicht, unter Verwendung eines Trägers, der nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß in das Containment (2) eine Lösung eingefüllt wird, die nach Verfestigung eine Membran (7) ausbildet, in der ein biochemisch aktives Material (z. B. ein Enzym) eingelagert ist.

13. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß über der ionenselektiven Membran (7) eine verfestigte Innenelektrolytschicht (31) im Containment (2) aufgebracht wird, die mit einer Ableitelektrode (16) in Kontakt gebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß über der ionenselektiven Membran (7) eine verfestigte Innenelektrolytschicht (31) im Containment (2) aufgebracht wird, die mit einem Gatekontakt (33), z. B. aus einer mit Silberchlorid überzogenen Silberschicht, in Kontakt gebracht wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines vertikalen ISFET (VISFET), dadurch gekennzeichnet, daß vor Durchführung der Verfahrensschritte gemäß Anspruch 1 bis 14 das Siliziumsubstrat an der Vorderseite (3) mit vertikal angeordneten n- und p- leitenden Schichten für Source, Drain sowie Gatebereich versehen wird und daß diese Schichten von dem sich zur Substratrückseite hin verjüngenden, anisotrop geätzten Containment (2) mit einer ionenselektiven Membran durchsetzt werden und daß Containmentinnenwandung mit einer dielektrischen Schicht (z. B. aus SiO_2 oder einer Schichtenfolge aus SiO_2 und Si_3N_4) versehen wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Containment von der Substratrückseite (4) aus geätzt wird und die kleine Containmentöffnung mit der aktiven Membranoberfläche an der Substratvorderseite angeordnet wird.

17. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß über der ionenselektiven Membran (7) eine verfestigte Innenelektrolytschicht (31) im Containment (2) aufgebracht wird, die mit einer Ableitelektrode (16) in Kontakt gebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß über der ionenselektiven Membran (7) eine verfestigte Innenelektrolytschicht (31) im Containment (2) aufgebracht wird, die mit dem Gatekontakt (33) z. B. aus einer mit Silberchlorid überzogenen Silberschicht in Kontakt gebracht wird.

19. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Containment (2) an einen kapillaren Kanal (34) mit einer Einfüllöffnung (35) verbunden wird, in die die Membranlö-

sung unter Lösungsmittelatmosphäre eingefüllt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Einfüllöffnung aus mehrere Containments auf weiteren, umliegenden Chips 39, bzw. auf allen Chips eines Siliziumsubstrats mit Membranflüssigkeit gefüllt und die Chips anschließend vereinzelt werden.

21. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die große Öffnung (5) des Containments und/oder die Einfüllöffnung sowie der kapillare Kanal (34) mit einer Schutzschicht abgedeckt werden.

22. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement in ein Gehäuse eingebaut bzw. mit einer Schutzschicht versiegelt wird und daß seine aktiven Membranoberflächen an der Chip-Rückseite mit einer Meßflüssigkeit in Kontakt stehen.

23. Chemo- und Biosensorelement, hergestellt in einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 14.

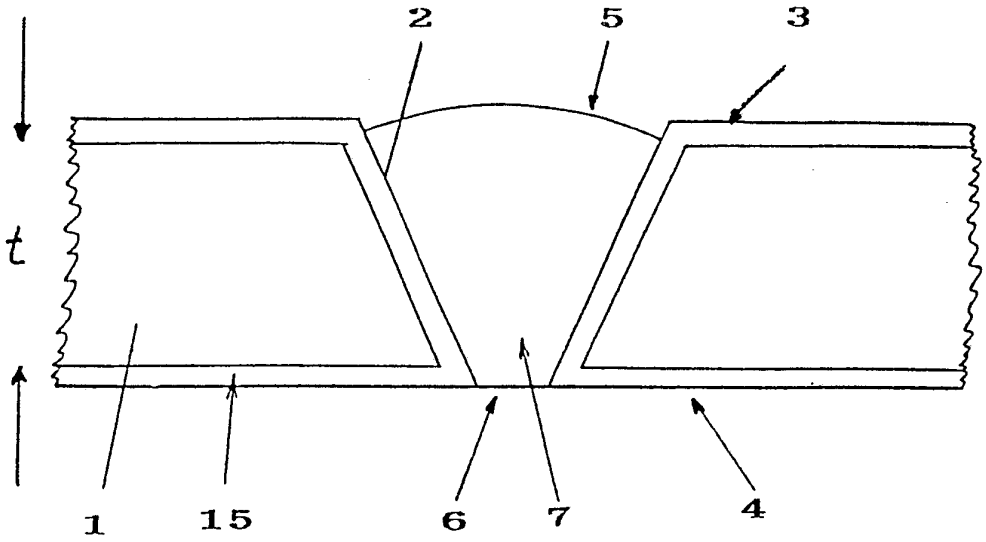


Fig. 1

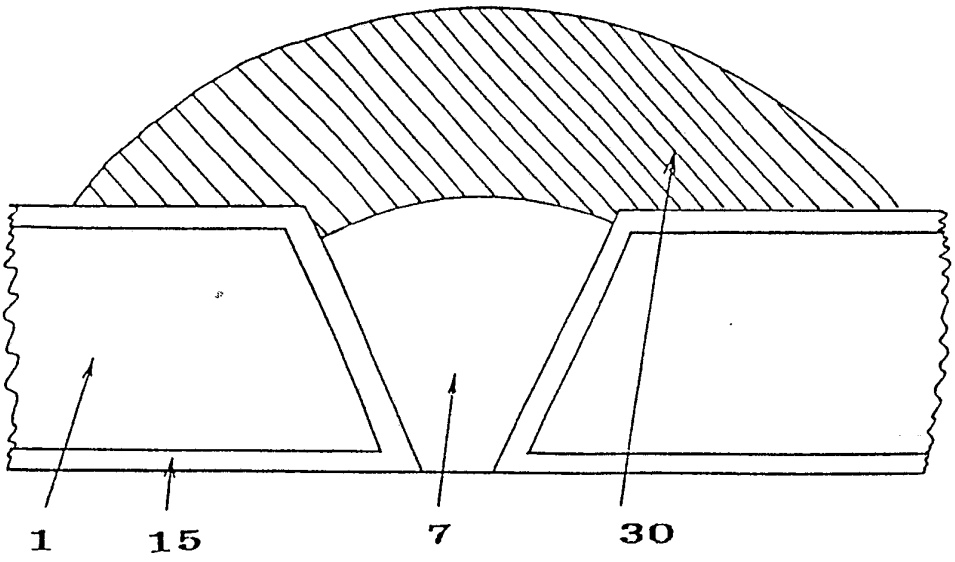


Fig. 2

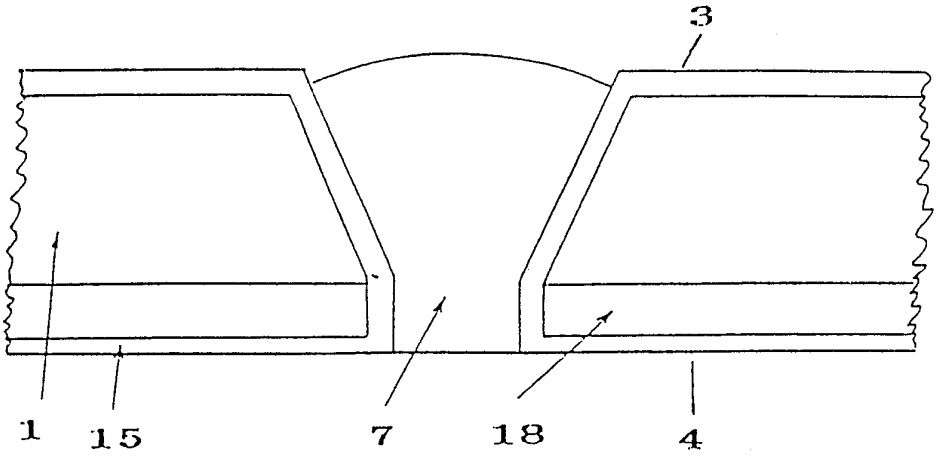


Fig. 3

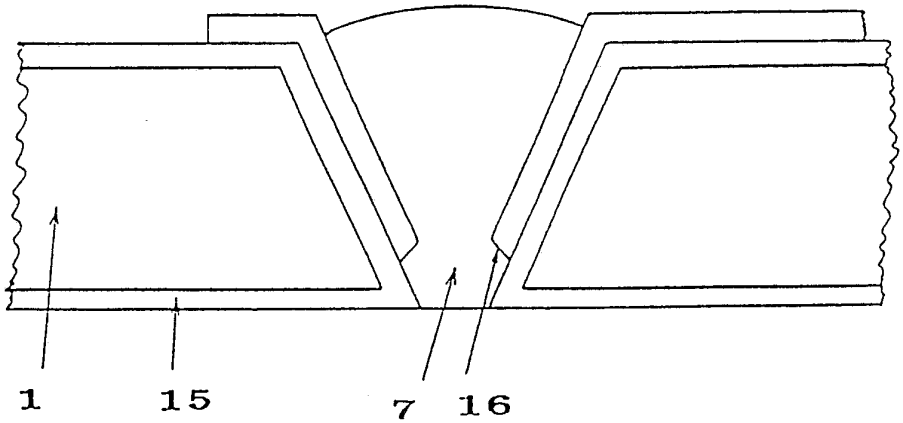


Fig. 4

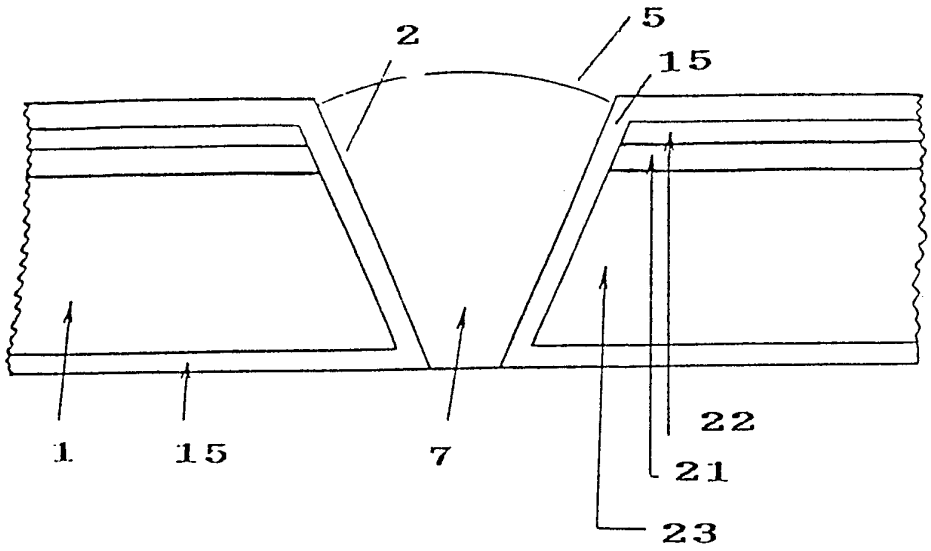


Fig. 5

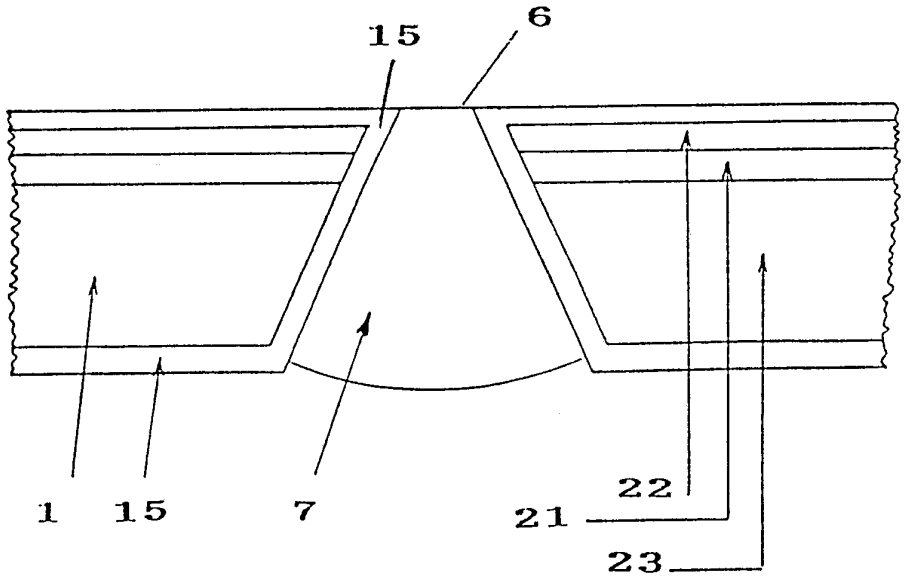


Fig. 6

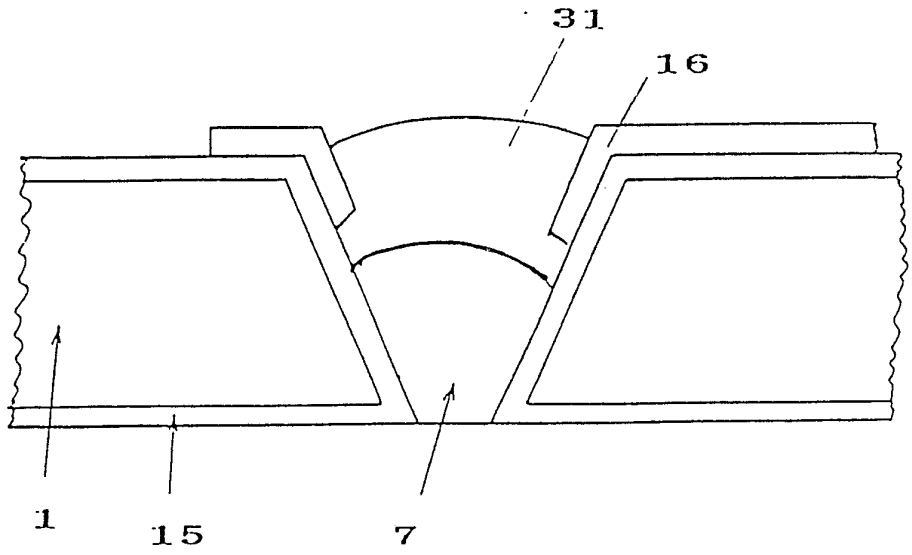


Fig. 7

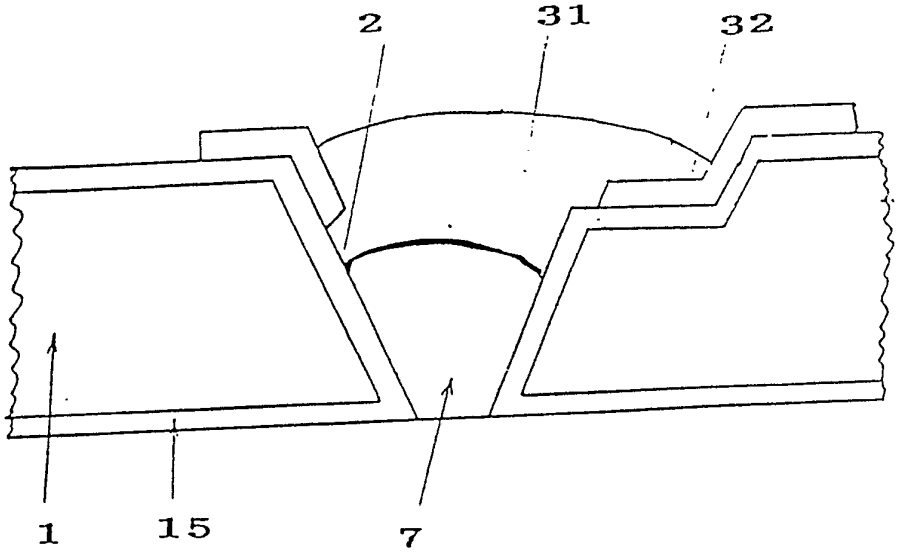


Fig. 8

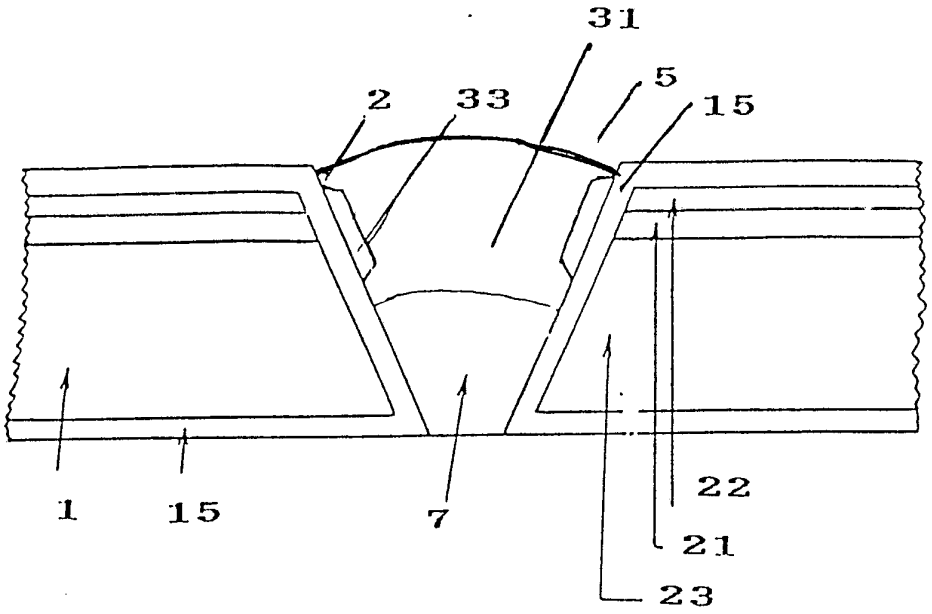


Fig. 9

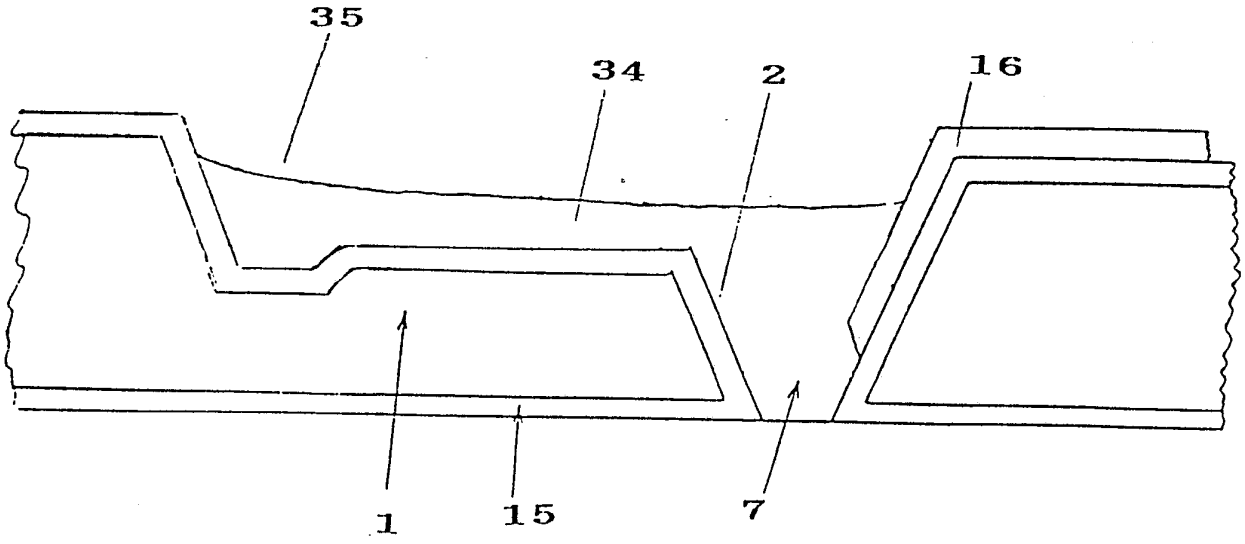


Fig. 10

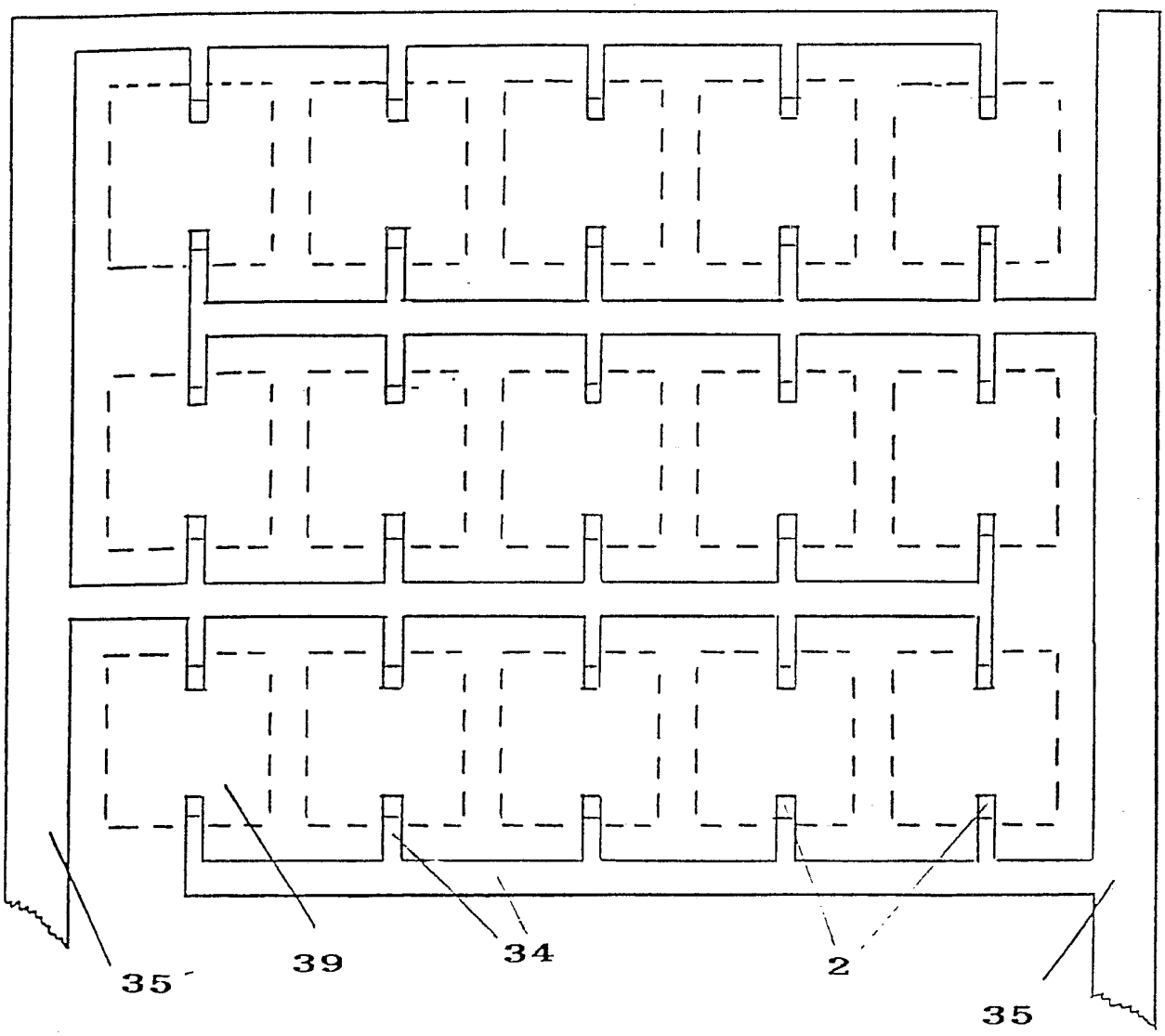


Fig. 11

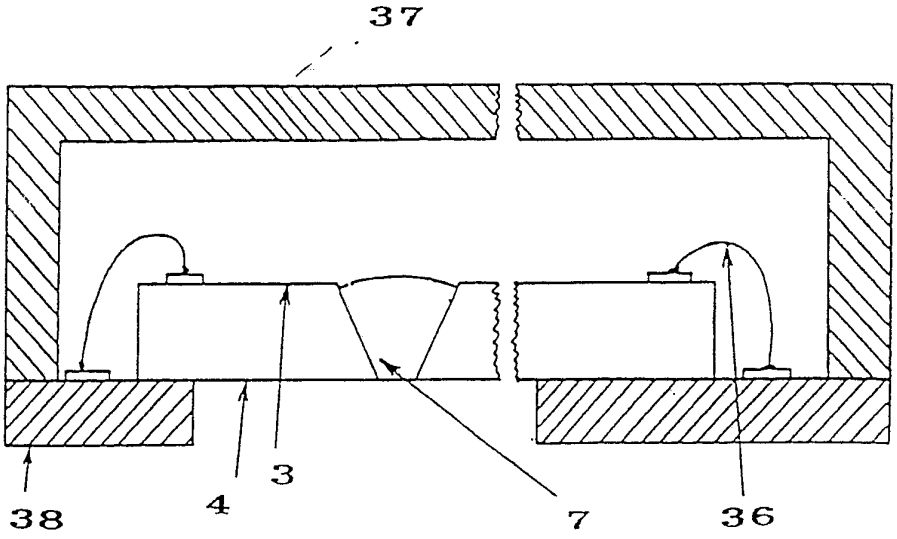


Fig. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/00990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC[5] G01N27/414; G01N27/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC[5] G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GB,A,2 236 903 (OLYMPUS OPTICAL) 17 April 1991 see page 6, line 24 - page 12, line 25; figures 1-5	1-5,7, 10,22,23 8,9,11, 12,13,19-21
Y A	US,A,4 874 499 (SMITH) 17 October 1989 see column 4, line 22 - column 10, line 11; figures	8,9 11-13,19-21 6
Y A	EP,A,0 299 778 (SRI INTERNATIONAL) 18 January 1989 see page 4, line 1 - page 15, line 10; figures	8,9,13, 21 11,14
A	US,A,4 592 824 (SMITH) 3 June 1986 see the whole document	1,9,15, 23

./.

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 August 1992 (21.08.92)	31 August 1992 (31.08.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/00990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 6, No. 237 (P-157)(1115) 25 November 1982 & JP,A,57 137 847 (OLYMPUS KOGAKU KOGYO K.K.) 25 August 1982 see abstract	1-3,8,9, 15,23

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200990 SA 59046

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/08/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2236903	17-04-91	JP-A- 3122558	24-05-91
		DE-A- 4031425	18-04-91
US-A-4874499	17-10-89	None	
EP-A-0299778	18-01-89	US-A- 4874500	17-10-89
		JP-A- 1112149	28-04-89
US-A-4592824	03-06-86	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 92/00990

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 G01N27/414; G01N27/26

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	G01N

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	GB,A,2 236 903 (OLYMPUS OPTICAL) 17. April 1991	1-5,7, 10,22,23
Y	siehe Seite 6, Zeile 24 - Seite 12, Zeile 25; Abbildungen 1-5	8,9,11, 12,13, 19-21

Y	US,A,4 874 499 (SMITH) 17. Oktober 1989	8,9, 11-13, 19-21
A	siehe Spalte 4, Zeile 22 - Spalte 10, Zeile 11; Abbildungen	6

Y	EP,A,0 299 778 (SRI INTERNATIONAL) 18. Januar 1989	8,9,13, 21
A	siehe Seite 4, Zeile 1 - Seite 15, Zeile 10; Abbildungen	11,14

	-/--	

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10] :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefuhrt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21.AUGUST 1992	31. 08. 92
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	R.A.P. BOSMA

1

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 592 824 (SMITH) 3. Juni 1986 siehe das ganze Dokument ---	1,9,15, 23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 237 (P-157)(1115) 25. November 1982 & JP,A,57 137 847 (OLYMPUS KOGAKU KOGYO K.K.) 25. August 1982 siehe Zusammenfassung ---	1-3,8,9, 15,23

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200990
SA 59046

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/08/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-2236903	17-04-91	JP-A-	3122558	24-05-91
		DE-A-	4031425	18-04-91
US-A-4874499	17-10-89	Keine		
EP-A-0299778	18-01-89	US-A-	4874500	17-10-89
		JP-A-	1112149	28-04-89
US-A-4592824	03-06-86	Keine		

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82