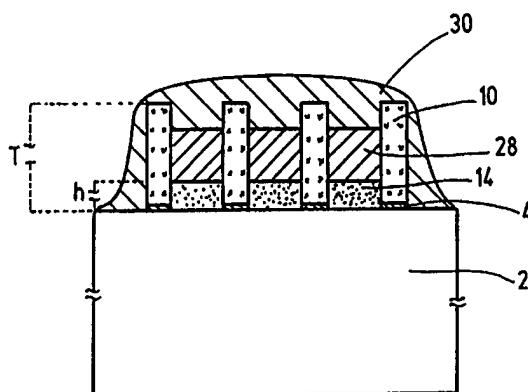


(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 27/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/16819 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. April 1998 (23.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02356 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1997 (15.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 42 453.4 15. Oktober 1996 (15.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAHN, Dietmar [DE/DE]; Muehlstrasse 30, D-70839 Gerlingen (DE). FLIK, Gottfried [DE/DE]; Burghalde 52, D-71229 Leonberg (DE). SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: DEVICE FOR GAS-SENSING ELECTRODES

(54) Bezeichnung: ANORDNUNG FÜR GASSENSORELEKTRODEN



(57) Abstract

Sensing element, specially for an electrochemical sensor, for determining gas concentrations having at least one three-dimensional electrode arrangement mounted on a supporting plate and forming the grooves of the depth (T) to measure capacity and/or conductivity variations in a gas-sensitive layer disposed in the height (h) in the grooves. The height (h) of the gas-sensitive layer (14) is smaller than the depth (T) of the grooves (26).

(57) Zusammenfassung

Sensorelement, insbesondere für einen elektrochemischen Meßfühler zur Bestimmung von Gaskonzentrationen, mit mindestens einer auf einer Trägerplatte aufgebracht dreidimensionalen, Gräben der Tiefe (T) bildenden Elektrodenanordnung zur Messung von Kapazitäts- und/oder Leitfähigkeitsänderungen in einer in der Höhe (h) in den Gräben angeordneten gassensitiven Schicht, wobei die Höhe (h) der gassensitiven Schicht (14) geringer als die Tiefe (T) der Gräben (26) ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Anordnung für Gassensorelektroden

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Sensorelement, insbesondere für einen elektrochemischen Meßfühler zur Bestimmung von Gaskonzentrationen, gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Die Verwendung von planaren Elektrodenanordnungen für chemische Sensoren ist bekannt. Dabei werden die Gaskonzentrationen durch Bestimmung von Kapazitäts- und/oder Leitfähigkeitsänderungen in einem gassensitiven Material ermittelt. Ebenso ist die dreidimensionale Gestaltung von Elektrodenanordnungen bekannt, die die Sensitivität chemischer Sensoren weiter steigert (Lin et al., Sensors and Actuators 5 (1991), 223 bis 226). Die Herstellung dreidimensionaler Elektrodenanordnungen erfolgt gemäß Lin et al., in dem auf ein Siliziumsubstrat zunächst eine metallische Schicht aufgesputtert und anschließend eine darauf aufgebrachte Photoresistschicht strukturiert wird. Die bei der Strukturierung des Photolacks entstandenen Lackgräben werden

galvanisch aufgefüllt, wodurch eine dreidimensionale Elektrodenstruktur als inverse Resiststruktur entsteht. Nach Entfernen des Photoresists werden die Gräben, also die Elektrodenzwischenräume, mit einer gassensitiven Substanz gefüllt.

Vorteile der Erfindung

Das Sensorelement mit den im Hauptanspruch genannten Merkmalen weist demgegenüber den Vorteil auf, daß die dreidimensionale Struktur der Elektrodenanordnung als Haltestruktur für katalytisch wirkende Schichten und/oder Schutzschichten und bereichsweise als Wandkatalysator verwendet werden kann. Dadurch, daß das in die Gräben eingebrachte gassensitive Material diese nicht vollständig füllt, ist es einerseits möglich, das gassensitive Material mit Katalysator- und/oder Schutzschichten zu überschichten und/oder andererseits von gassensitivem Material oder sonstigen Schichten nicht bedeckte Bereiche der dreidimensionalen Elektrodenanordnung als Wandkatalysator zu verwenden. In den erfindungsgemäßen Ausführungsformen, in denen das gassensitive Material mit Schutzschichten und/oder katalytisch wirkenden Schichten überschichtet wird, wirkt die dreidimensionale Struktur der Elektrodenanordnung als Haltestruktur für diese Schichten und gewährleistet einen stabilen Aufbau des Sensorelementes. In den erfindungsgemäßen Ausführungsformen, in denen die Innenwände, also die die Gräben bildenden Wände, der dreidimensionalen Elektrodenanordnung nicht vollständig mit den genannten, das gassensitive Material überdeckenden Schichten be-

deckt sind, können die Innenwände als Wandkatalysator verwendet werden. Die Verwendung von das gassensitive Material überdeckenden katalytischen Schichten und/oder die Verwendung der Innenwände der dreidimensionalen Elektrodenanordnung als Wandkatalysator ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das gassensitive Material keine vollständige Selektivität für das zu messende Gas aufweist. In einem solchen Fall ist es besonders wünschenswert, das zu untersuchende Gasgemisch einer Katalyse zu unterziehen, wobei das zu detektierende Gas katalytisch so umgewandelt wird, daß es von der gassensitiven Schicht erkannt und möglichst selektiv bestimmt wird. Erfindungsgemäß kann eine verbesserte Selektivität der Gasmessung im gassensitiven Material durch Verwendung einer katalytisch wirkenden Schicht und/oder durch Wandkatalyse erreicht werden. In besonders vorteilhafter Weise kann auf die Verwendung zusätzlicher katalytisch wirkender Schichten verzichtet werden, da die Umwandlung in das spezifisch zu detektierende Gas durch Innenwandkatalyse erfolgt.

Die Erfindung sieht auch vor, daß die Höhe h der in die Gräben eingebrachten gassensitiven Schicht oder die Tiefe T der Gräben variieren kann, wobei jedoch die Höhe h im wesentlichen in jedem Bereich des Grabens geringer als die Tiefe T der Gräben vorzusehen ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen entnehmbar.

Zeichnung

Die Erfindung wird anhand von Figuren und dazugehörigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die Figuren zeigen:

- Figur 1 schematisch die Abfolge der Verfahrensschritte zur Herstellung dreidimensionaler Elektrodenanordnungen, wobei das Sensorelement im Längsschnitt dargestellt ist;
- Figur 2 schematisch in zweidimensionaler Darstellung eine mäanderförmige, dreidimensionale Vierpol-Elektrodenanordnung;
- Figur 3 schematisch in zweidimensionaler Darstellung eine rechteckförmige, dreidimensionale Zweipol-Elektrodenanordnung;
- Figur 4 schematisch in zweidimensionaler Darstellung eine spiralförmige, dreidimensionale Zweipol- Elektrodenanordnung;
- Figur 5 schematisch die Verwendung von Innenwänden der im Längsschnitt dargestellten, dreidimensionalen Elektrodenanordnung zur Wandkatalyse;
- Figur 6 schematisch die Verwendung der im Längsschnitt dargestellten, dreidimensionalen Elektrodenanordnung als Haltestruktur für Katalysator- und Schutzschichten;
- Figur 7 einen Sensorarray in 2x2-Anordnung;

Figur 8 einen Sensorarray in Kleeblatt-Anordnung und

Figur 9 einen Sensorarray für temperaturabhängige Messungen.

Die Figur 1 zeigt in schematischer Abfolge die Verfahrensschritte a) bis h) zur Herstellung dreidimensionaler, miniaturisierter Elektrodenanordnungen. Gemäß Schritt a) wird auf eine ebene Trägerplatte 2 nach einem Reinigungsschritt eine Galvanikstartschicht 4 durch Sputtern aufgebracht. Die Trägerplatte 2 kann insbesondere dann, wenn der herzustellende Sensor in hochkorrosiven Medien, beispielsweise in der Abgasdiagnostik eingesetzt werden soll, aus Al_2O_3 bestehen, auf das Platin als Galvanikstartschicht aufgebracht wird. Bei geringeren Anforderungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit können auch andere Substrate wie Silizium oder Glas sowie, zur Herstellung der Galvanikstartschicht, Metalle wie Gold, Silber, Kupfer, Chrom und andere verwendet werden. Wenn die Sensoren mit einer Auswerteelektronik integriert werden sollen, ist die Verwendung von Siliziumsubstraten besonders vorteilhaft.

Gemäß Schritt b) wird anschließend eine Photoresistschicht 6, zum Beispiel ein Photolack, Polyimid oder ein Festresist durch Aufschleudern (bei Flüssigresisten) oder Laminieren (bei Festresisten) ganzflächig auf die Trägerplatte 2 aufgetragen. Die Schichtdicke der Photoresistschicht 6 wird bei den Flüssigresisten durch die Umdrehungszahl und bei Festresisten durch die Anzahl der auflaminierten Resistlagen eingestellt. In besonders vorteilhafter

Weise werden Schichtdicken zwischen 10 μm und 100 μm bevorzugt.

Gemäß Schritt c) wird die herzustellende metallische, dreidimensionale Elektrodenanordnung mit Hilfe einer photolithographischen Maske invers in die Photoresistschicht 6 übertragen. Gemäß eines UV-tiefenlithographischen Verfahrens wird der Lack direkt über eine Maske belichtet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, auf dem Photolack ein Oxid, ein Nitrid oder Metall abzuscheiden, welches photolithographisch strukturiert als Maske für einen Trockenätzprozess der Photoresistschicht 6 dient. Durch den Trockenätzprozess sind kleinere Strukturbreiten herstellbar als mit dem UV-tiefenlithographischen Verfahren. Beide Alternativen führen dazu, daß in der Photoresistschicht 6 Lackgräben 8 ausgebildet werden.

Gemäß Schritt d) wird in die Lackgräben 8 Metall abgeschieden, wobei die Lackgräben 8 bis zu deren Oberkante aufgefüllt werden können. Durch die Variation der Dicke der Metallschicht 10 ist es möglich, die Sensorempfindlichkeit gezielt einzustellen. Die Wahl des abzuscheidenden Materials ist von der geforderten Korrosionsbeständigkeit des Sensors abhängig, so daß Platin, Gold und Silber für hohe Anforderungen und für geringere Anforderungen Metalle wie Kupfer, Nickel oder ähnliche in Betracht kommen.

Gemäß Schritt e) wird die Photoresistschicht 6 aus der aufgetragenen Metallstruktur 10 herausgelöst, so daß freie dreidimensionale Elektrodenstrukturen erhalten werden. Je nach verwendetem Photoresist

können alkalische Lösungen, zum Beispiel Kaliumhydroxid-Lösung oder organische Lösungsmittel wie Azeton Verwendung finden.

Gemäß Schritt f) kann in besonders vorteilhafter Weise auf der Rückseite 12 der Trägerplatte 2 eine Heizelektrode hergestellt werden, um den Sensor bei konstanter Temperatur halten zu können. Die Geometrie der Heizelektrode 10' wird durch eine Maskenstruktur festgelegt und die Strukturierung wie in den Schritten a) bis e) beschrieben durchgeführt.

Gemäß Schritt g) werden die Galvanikstartschichten 4 und 4' beseitigt, um die leitenden Verbindungen zwischen den Elektroden 10 des Sensors und auch des Heizers 10' zu unterbrechen. Die Galvanikstartschichten werden beseitigt, indem diese abgeätzt werden, beispielsweise durch naßchemisches Ätzen, anionisches Ätzen oder einen Trockenätzprozess.

Gemäß Schritt h) wird in die Zwischenräume zwischen die Elektroden 10 mittels des Siebdruckverfahrens eine Paste eingefüllt, die anschließend bei mehreren Hundert Grad gesintert wird und die das gassensitive Material enthaltende Schicht 14 bildet. Die Paste wird bis zu einer bestimmten Höhe h eingefüllt, die geringer als die Tiefe T der Gräben beziehungsweise der dreidimensionalen Elektroden 10 ist. Über der gassensitiven Schicht 14 können zwischen die Elektroden 10 weitere Schichten, beispielsweise Schutzschichten oder katalytisch aktive Schichten aufgebracht werden, wie in Figur 6 dargestellt. Die Innenwände 16 der Elektroden 10, die nicht von der gassensitiven Schicht 14 überdeckt sind, können insbesondere bei der Verwendung von

Platin als Elektrodenmaterial zur Katalyse K verwendet werden, wie in Figur 5 dargestellt.

Die folgenden Figuren 2 bis 4 und 7 bis 9 zeigen schematisch in Draufsicht bevorzugte Elektrodenanordnungen, die in effektiver Form die gesamte Fläche des Sensors ausnutzen. Obwohl die Darstellung zweidimensional ist, weisen die dargestellten Elektrodenanordnungen eine dreidimensionale Form auf. Funktionsgleiche Strukturen sind mit gleichen Bezugsziffern versehen.

Die Figur 2 stellt eine dreidimensionale Elektrodenanordnung mit Vierpol-Geometrie dar. Dargestellt sind vier Einzelelektroden 18, 20, 22 und 24, die dementsprechend Vierpolmessungen ermöglichen. Die Vierpolmessung bietet gegenüber der Zweipolmessung den Vorteil, daß auftretende Kontaktwiderstände meßtechnisch erfaßt und somit eliminiert werden können. Der Figur 2 ist auch zu entnehmen, daß die Elektroden 18, 20, 22 und 24 zur effektiven Flächenausnutzung gewendelt werden, wobei die Bedingung eingehalten werden muß, daß sich nur immer dieselben Elektroden gegenüberstehen. Andernfalls würden Leckströme auftreten, welche die Sensorempfindlichkeit senken. Die Figur 2 stellt eine Elektrodenanordnung in Mäanderstruktur dar, bei denen die vier Elektroden 18, 20, 22 und 24 zusammenhängend sind. Neben dieser rechtwinklig verlaufenden Wendelung sind auch beliebig andere Elektrodengeometrien mit geschwungenen oder zickzackförmigen Verläufen erfindungsgemäß vorgesehen.

Die Figur 3 stellt eine dreidimensionale Elektrodenanordnung der Elektroden 18' und 20' in Zweipol-

geometrie dar. Die Elektroden sind mäanderförmig angeordnet, wobei die Elektroden in einer rechteckförmigen Innenwendelform verlaufen.

Die Figur 4 stellt eine dreidimensionale Elektrodenanordnung der Elektroden 18' und 20' in Zweipolgeometrie mit spiralförmigem Elektrodenverlauf dar. Ebenso wie in den vorstehenden Figuren dient die Elektrodenstruktur einer guten Flächenausnutzung auf der Trägerplatte. Selbstverständlich kann der Elektrodenverlauf an die laterale Wärmeverteilung auf dem Substrat angepaßt werden, so daß der Sensorbereich genau auf eine isotherme Fläche gelegt werden kann.

Die Figur 5 verdeutlicht, daß die Füllhöhe h der gassensitiven Schicht 14 geringer als die Tiefe T der von den Elektroden 10 eingeschlossenen Gräben 26 ist. Die von dem gassensitiven Material 14 nicht-bedeckten Innenwände 16 der Elektroden 10 sind vorzugsweise, insbesondere bei der Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial, katalytisch aktiv. Das zu detektierende Gas wird an den Innenwänden katalytisch so umgewandelt, daß es von der darunter liegenden gassensitiven Schicht 14 detektiert werden kann.

Die Figur 6 verdeutlicht eine weitere Ausführungsform der Erfindung, in der über die gassensitive Schicht zwei weitere Schichten aufgebracht wurden. Die bis zur Höhe h eingefüllte gassensitive Schicht 14 wird von einer Schicht 28 bedeckt, die der katalytischen Umwandlung des zu detektierenden Gases dient, so daß dieses in der Schicht 14 nachgewiesen werden kann. Über der katalytisch wirksamen Schicht

28 ist eine Schutz- oder Deckschicht 30 angeordnet, die die darunterliegenden Schichten 28 und 14 vor äußeren Einflüssen wie Feuchtigkeit und Schmutz schützt. Die dreidimensionale Elektrodenanordnung dient hier also als Haltestruktur für die katalytisch wirksame Schicht 28 und die Deckschicht 30.

Die Figur 7 zeigt die Zusammenfassung dreidimensionalen miniaturisierter Elektrodenanordnungen in einem 2x2-Bereich. Die Einzelelektroden sind mit 30.1 bis 30.8 bezeichnet.

Die Figur 8 zeigt die Zusammenfassung einer dreidimensionalen Elektrodenanordnung zu einer Viererstruktur mit einer Mittelanzapfung, die in gewendelter Anordnung ausgeführt ist. Hiermit können die vier Einzelsensoren orts aufgelöst, das heißt so betrieben werden, daß beispielsweise Einflüsse einer Gasströmung kompensiert werden können. Selbstverständlich sind auch andere Elektrodenanordnungen in Kleeblatt-Struktur in beliebiger Geometrie, beispielsweise als runde und ellipsenförmige Wendeln, möglich.

Die Figur 9 verdeutlicht die Anordnung einzelner Sensoren entlang eines definierten Temperaturgradienten T. Diese Ausführungsform ermöglicht temperaturabhängige Messungen durch Einzelabfrage der Sensoren. Der Temperaturgradient T wird durch den Heizer auf der Rückseite auf der Trägerplatte 2 festgelegt.

Die Ausbildung der in den Figuren 7 bis 9 dargestellten Sensorarrays wird insbesondere durch die aufgrund der dreidimensionalen Strukturierung er-

möglichen Miniaturisierung ermöglicht. Durch die Anordnung zu Arrays können orts aufgelöste Messungen und auch die Detektion unterschiedlicher Gase durch die Verwendung mehrerer gassensitiver Substanzen ermöglicht werden.

Ansprüche

1. Sensorelement mit mindestens einer auf einer Trägerplatte aufgebrachten dreidimensionalen, Gräben der Tiefe (T) bildenden Elektrodenanordnung zur Messung von Potentialen, Kapazitäts- und/oder Leitfähigkeitsänderungen in einer in der Höhe (h) in den Gräben angeordneten gassensitiven Schicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Höhe (h) der gassensitiven Schicht (14) geringer als die Tiefe (T) der Gräben (26) ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Gräben (26) über der gassensitiven Schicht (14) eine katalytisch wirkende Schicht (28) angeordnet ist.
3. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Gräben (26) über der gassensitiven Schicht (14) oder der katalytisch wirkenden Schicht (28) eine Schutzschicht (30) angeordnet ist.

4. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (10) in Form einer Interdigitalstruktur angeordnet sind.
5. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenanordnung aus vier Einzelelektroden (18,20,22,24) gebildet ist, die eine Vierpolmessung erlauben.
6. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerplatte (2) aus keramischem Material, Glas, Aluminiumoxid oder einem Silizium/Siliziumdioxid-Gemisch besteht oder dieses enthält.
7. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (10) aus Platin, Gold, Silber, Kupfer oder Nickel bestehen oder diese enthalten.
8. Sensorarray umfassend mindestens zwei der Sensorelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Elektrochemische Meßfühler zur Bestimmung von Gaskonzentrationen umfassend ein Sensorelement oder einen Sensorarray nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
10. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelementes mit dreidimensionaler Elektrodenanordnung, insbesondere eines Sensorelementes nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei eine Galvanikstartschicht auf einer Trägerplatte abgeschieden, ein Photore-sist auf der Galvanikstartschicht aufgebracht, der

Photoresist strukturiert, die dabei erzeugten Lackgräben galvanisch bis zu einer definierten Höhe aufgefüllt, der Photoresist entfernt, gegebenenfalls eine Heizelektrode auf der Trägerplattenrückseite hergestellt, die Galvanikstartschicht in den durch das Entfernen des Photoresists entstandenen Elektrodengräben der Tiefe (T) weggeätzt und gas-sensitives Material in die Elektrodengräben bis zu einer Höhe (h) gefüllt wird.

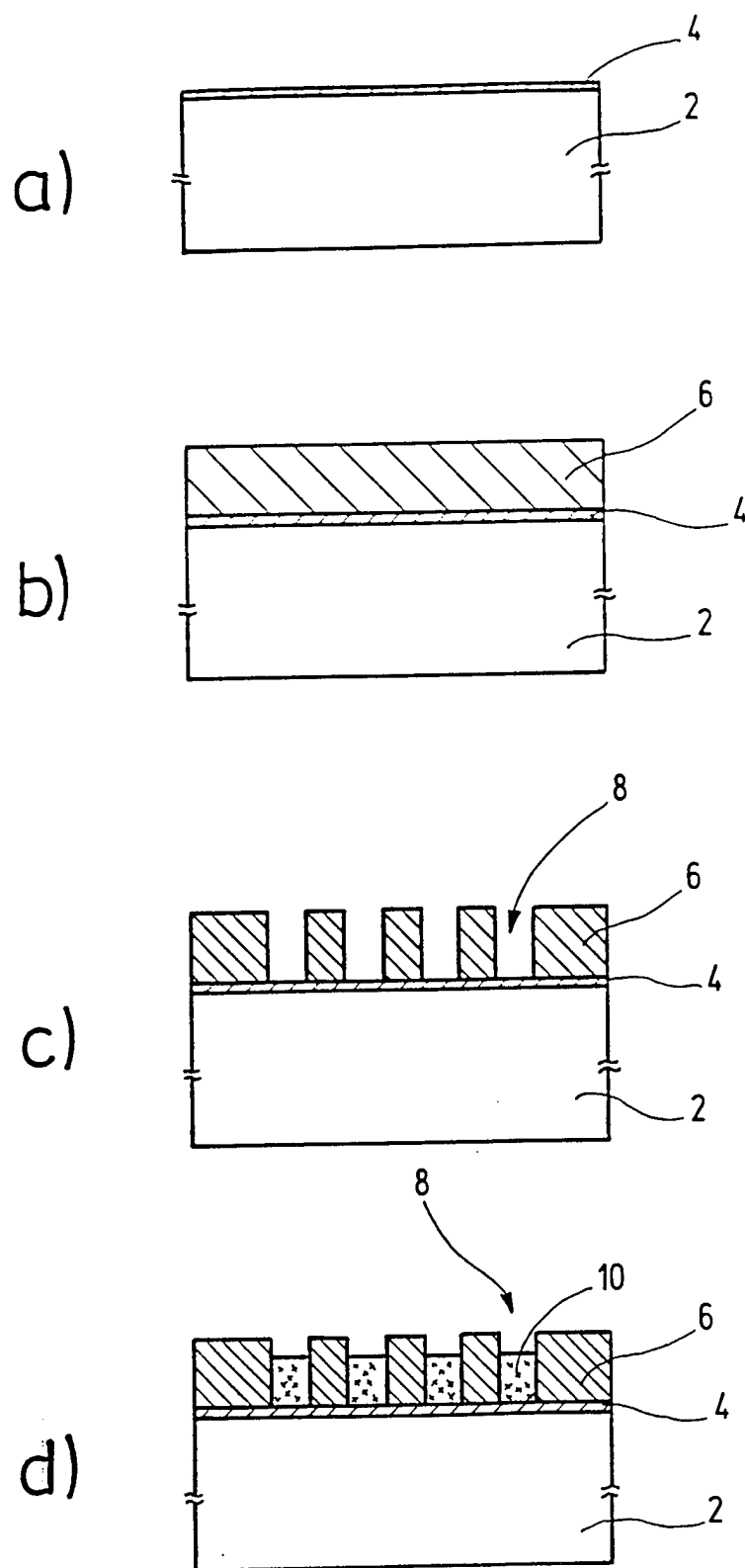
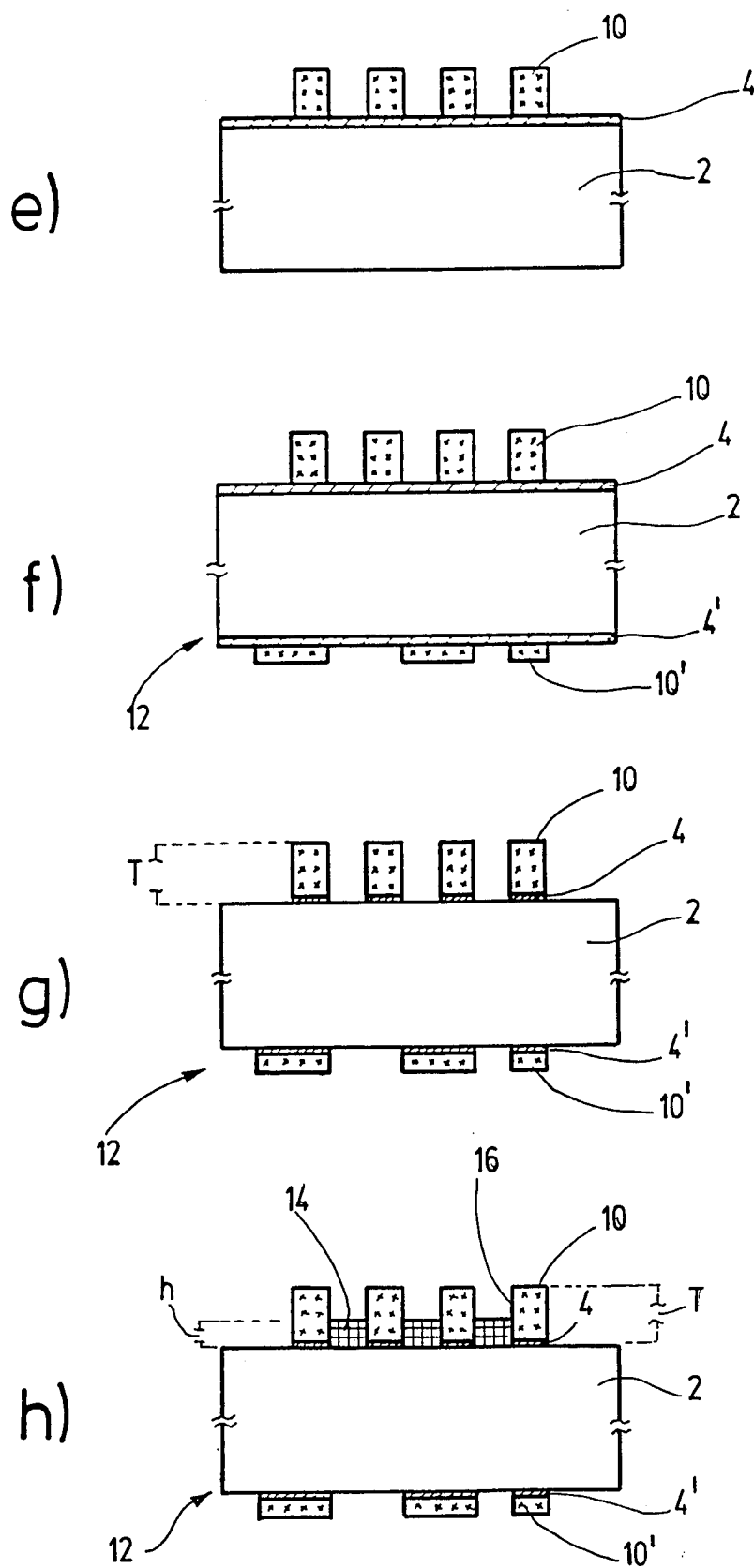


Fig. 1



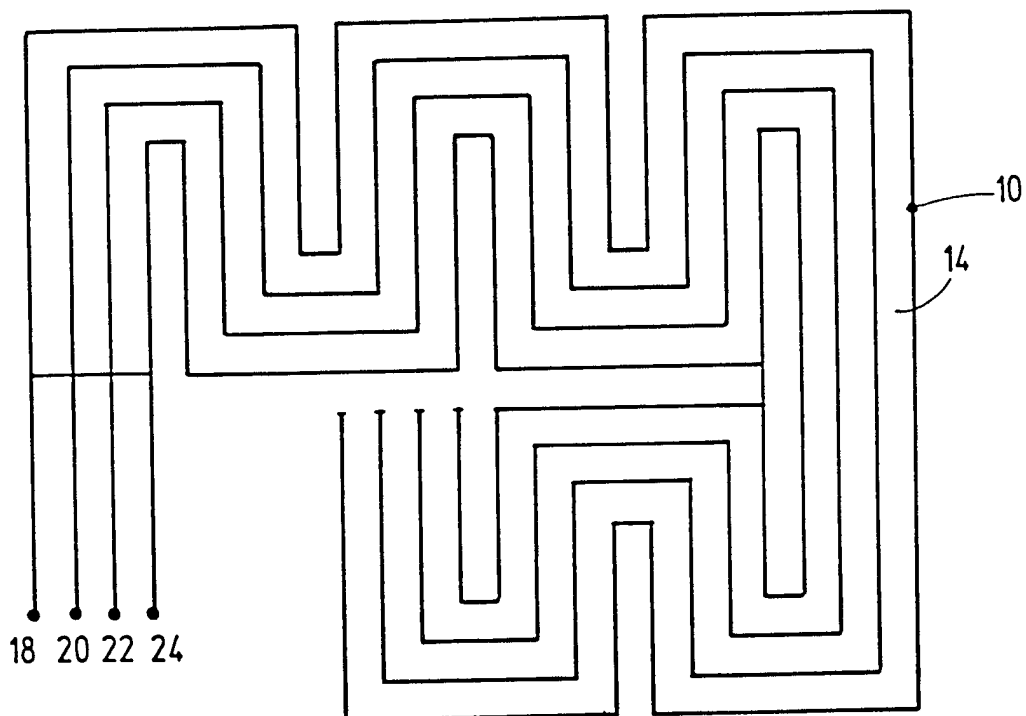


Fig. 2

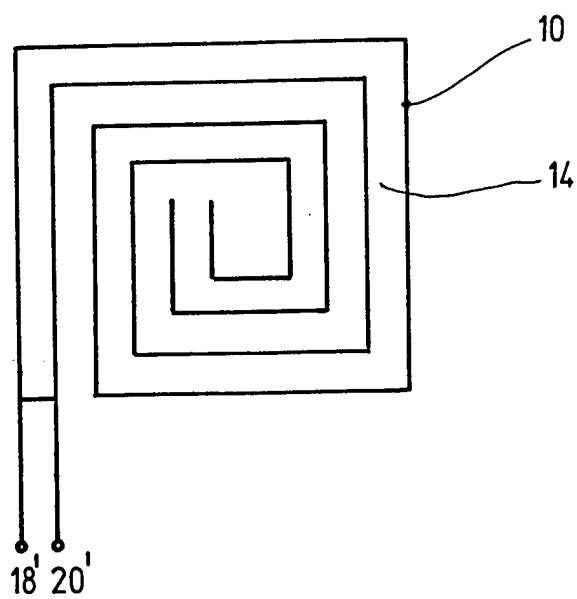


Fig. 3

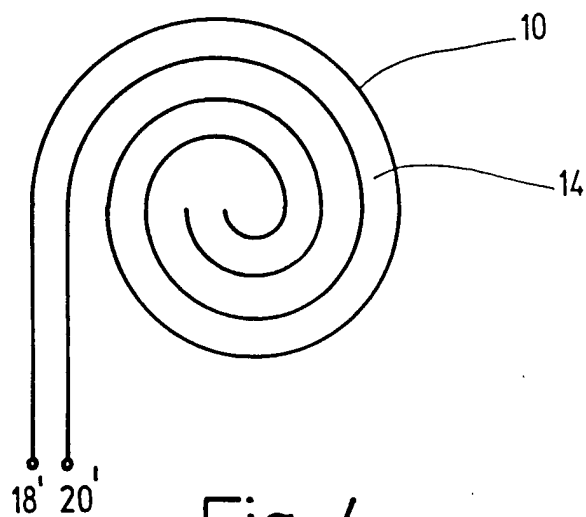


Fig. 4

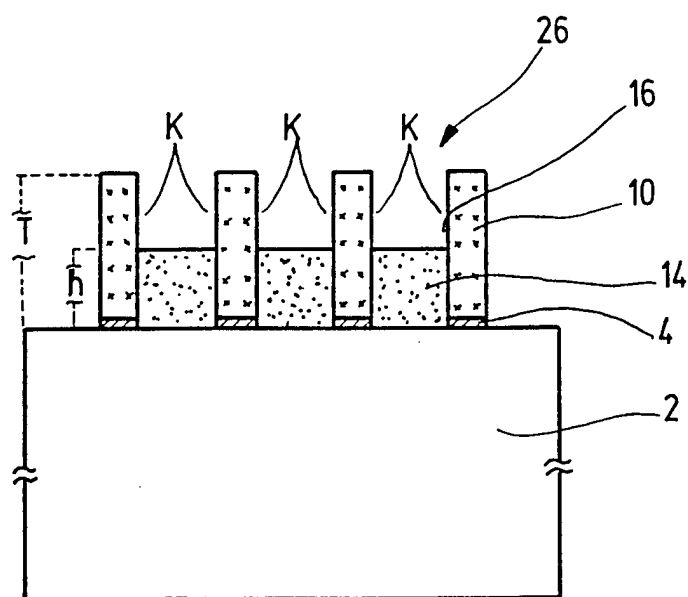


Fig. 5

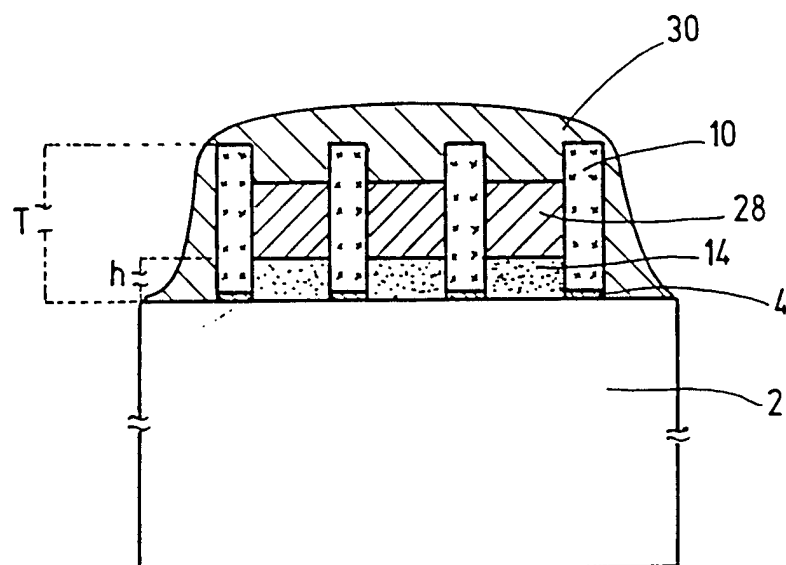


Fig. 6

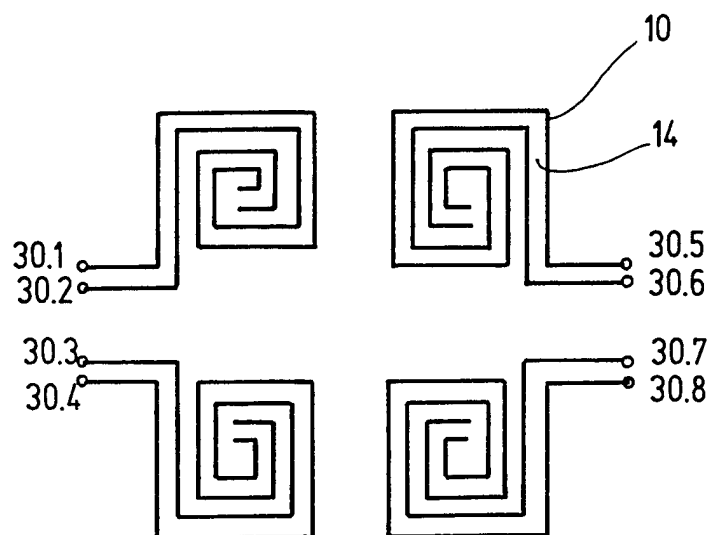
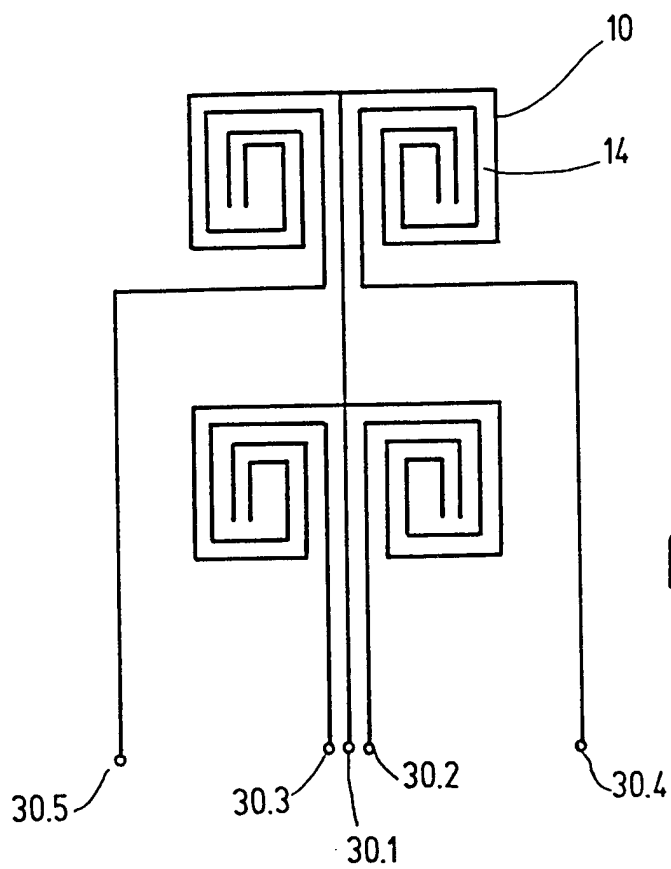
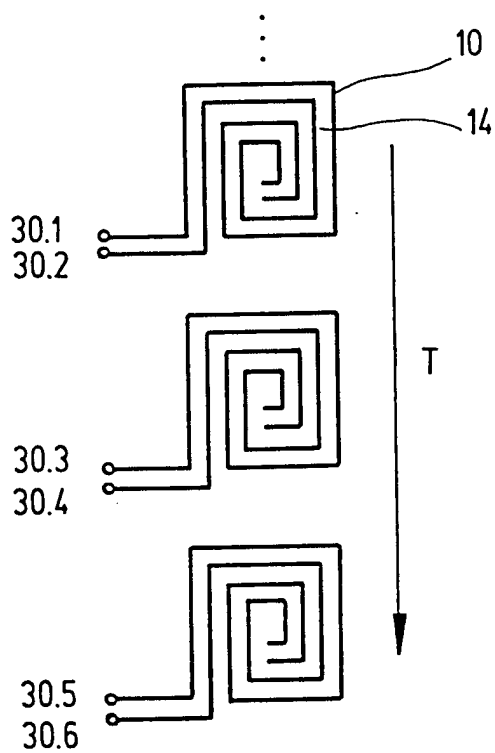


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/DE 97/02356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/12

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 6 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 practical, 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	EP 0 529 668 A (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) 3 March 1993	1, 10
Y	see abstract see page 4, column 39 - column 43; figure 2	1, 2, 6, 10
Y	--- US 5 086 286 A (YASUKAWA ET AL.) 4 February 1992 see abstract see column 2, line 55 - line 62 see column 3, line 12 - line 31; figures 1, 2	1, 2, 6, 10
A	--- EP 0 488 352 A (MITSUI MINING COMPANY) 3 June 1992 see page 4, line 43 - line 48; figure 5 see abstract -----	1, 7, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

27 January 1998

Date of mailing of the international search report

04/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/DE 97/02356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 529668 A	03-03-93	US 5252949 A CA 2076896 A DE 69217431 D DE 69217431 T IL 102939 A JP 2064586 C JP 5203605 A JP 7097097 B MX 9204980 A	12-10-93 01-03-93 27-03-97 26-06-97 29-12-94 24-06-96 10-08-93 18-10-95 01-03-93
US 5086286 A	04-02-92	NONE	
EP 488352 A	03-06-92	JP 5072163 A	23-03-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02356

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 G01N27/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 529 668 A (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) 3. März 1993	1, 10
Y	siehe Zusammenfassung siehe Seite 4, Spalte 39 - Spalte 43; Abbildung 2	1, 2, 6, 10
Y	US 5 086 286 A (YASUKAWA ET AL.) 4. Februar 1992 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 62 siehe Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 31; Abbildungen 1, 2	1, 2, 6, 10
A	EP 0 488 352 A (MITSUI MINING COMPANY) 3. Juni 1992 siehe Seite 4, Zeile 43 - Zeile 48; Abbildung 5 siehe Zusammenfassung	1, 7, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"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 ausgeführt)

"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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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 mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kempf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. 3 Aktenzeichen

PCT/DE 97/02356

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 529668 A	03-03-93	US 5252949 A	12-10-93
		CA 2076896 A	01-03-93
		DE 69217431 D	27-03-97
		DE 69217431 T	26-06-97
		IL 102939 A	29-12-94
		JP 2064586 C	24-06-96
		JP 5203605 A	10-08-93
		JP 7097097 B	18-10-95
		MX 9204980 A	01-03-93

US 5086286 A	04-02-92	KEINE	

EP 488352 A	03-06-92	JP 5072163 A	23-03-93
