

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1023680

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1023680

(51) Int.Cl.⁷
G01N21/25, G01N21/77

(22) Ingediend: 17.06.2003

(41) Ingeschreven:
20.12.2004

(47) Dagtekening:
20.12.2004

(45) Uitgegeven:
01.02.2005 I.E. 2005/02

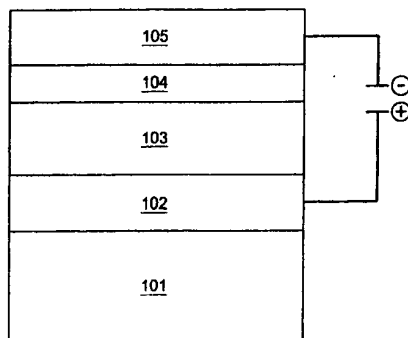
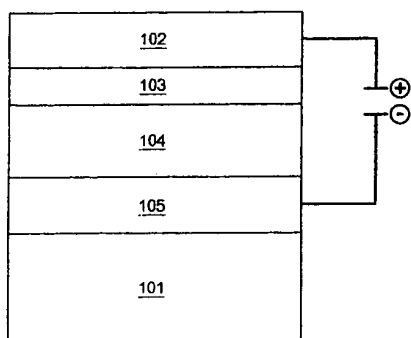
(73) Octrooihouder(s):
Nederlandse Organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek
TNO te Delft.

(72) Uitvinder(s):
Harmannus Franciscus Maria Schoo te Eersel
Jacobus Johannes Frederik van Veen te
Badhoevedorp
Hermanus Hendricus Petrus Theodorus
Bekman te Purmerend

(74) Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

(54) Sensor met polymeren componenten.

(57) De uitvinding heeft betrekking op een optische sensor, met ten minste één detectiemodule die een organische lichtemitterende diode (1) en een organische detectiefotodiode (2, 2a) voor het meten van geëmitteerd licht dat tijdens het gebruik van de sensor de fotodiode via de monsterhouder bereikt, omvat. Eventueel bevat een sensor volgens de uitvinding tevens een kunststof golfgeleider.



NL C 1023680

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Sensor met polymeren componenten

De uitvinding heeft betrekking op een sensor met polymeren componenten.

Klassieke optische sensoren worden in het algemeen geassembleerd uit van te voren afzonderlijk vervaardigde componenten
5 zoals een lichtbron (bijvoorbeeld een gloeilamp, een LED of een LASER), een fotogevoelige meetcel (bijvoorbeeld een foto-multiplier tube of een fotodiode), een houder voor een te meten component (bijvoorbeeld een cuvet) en andere optische componenten zoals een prisma of een (licht)golfgeleider. De assemblagekosten en het feit dat de componenten gewoonlijk vervaardigd
10 worden met het oog op toepassing in relatief dure systemen, maken dergelijke sensoren onaantrekkelijk voor toepassing in systemen waarbij de prijs van het systeem een grote rol speelt, zoals bijvoorbeeld in wegwerp-sensoren.

Het is een doel van de uitvinding te voorzien in een nieuwe sensor
15 die als economisch aantrekkelijk alternatief kan dienen voor een bestaande sensor.

Er is gevonden dat dit doel bereikt wordt door te voorzien in een optische sensor met een bepaald type lichtemitterende diode en een bepaald type detectiefotodiode.

20 Derhalve heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een optische sensor, met ten minste één detectiemodule die een organische, bij voorkeur polymeren, lichtemitterende diode (1) en een organische, bij voorkeur polymeren, detectiefotodiode (2, 2a) voor het meten van geëmitteerd licht dat tijdens het gebruik van de sensor de fotodiode via de
25 monsterhouder bereikt, omvat.

Er is gevonden dat een dergelijk systeem zeer geschikt is als sensor systeem voor het meten van een bepaalde component of het meten van een bepaalde fysische parameter, zoals bijvoorbeeld de temperatuur.

Voorts is gevonden dat een dergelijk systeem integraal kan worden opgebouwd, middels een of meer relatief eenvoudige processtappen.

Met integrale opbouw wordt hierin bedoeld dat een onderdeel direct op een ander onderdeel van de sensor wordt aangebracht, zonder dat
 5 een dergelijk onderdeel eerst afzonderlijk wordt vervaardigd en daarna wordt gebruikt voor de assemblage van een sensor. Zo kunnen bijvoorbeeld een OLED en/of een fotodiode direct worden vervaardigd op een golfgeleider of op een dragermateriaal voor de sensor. Hierdoor is het mogelijk een sensor te vervaardigen met een aantrekkelijke kostprijs.

10 Een voordeel van integraal opbouwen is de relatief eenvoudige miniaturisatie, in het bijzonder ten opzichte van een sensor op basis van een anorganische fotodiode en LED.

Een sensor volgens de uitvinding is voorts zeer geschikt voor het meten van een component of fysische parameter in een vloeistof, bij
 15 voorkeur een waterig medium, of in een gas, bij voorkeur lucht.

Er is gevonden dat een sensor volgens de uitvinding een goede stabiliteit vertoont onder invloed van variaties in omgevingsfactoren.

Stabiliteit is de mate waarin een detectiesysteem bestand is tegen veranderingen in het detectiesysteem, invloeden vanuit het monster en
 20 invloeden vanuit de omgeving. Naarmate een systeem stabiel is zal de ruis minder zijn en/of zullen er minder artefacten in het meetsignaal optreden zoals storingspieken (spikes), gradueel verloop in de basislijn (base line drift) en/of stappen in de basislijn (base line shifts).

Gevoeligheid van een detectiesysteem is de mate waarin het
 25 gemeten signaal verandert bij een bepaalde verandering in de concentratie of hoeveelheid van de te detecteren stof.

De detectielimiet is de laagst meetbare concentratie of hoeveelheid van een stof. Deze wordt bepaald door de signaal/ruis verhouding. In het algemeen wordt de detectielimiet voor een bepaalde stof gesteld op een
 30 signaal/ruis verhouding van 2 (indien de ruis wordt weergegeven als piek tot

piek) of 4 (indien de ruis wordt weergegeven als de vierkantswortel ruis ("root of the mean square noise" ofwel "RMS noise")).

Met de term polymeer wordt hierin een molecuul bedoeld, in het bijzonder een organisch molecuul, dat is opgebouwd uit ten minste twee
 5 monomere eenheden, bij voorkeur ten minste 10 monomere eenheden. De bovengrens is niet bijzonder kritisch en kan bijvoorbeeld 1 000 000 of meer monomere eenheden bedragen.

Figuur 1 toont schematisch een mogelijke opbouw voor een OLED of een fotodiode, waarbij figuur 1B een voorkeursuitvoeringsvorm toont.

10 Figuur 2 toont schematisch een voorbeeld van een optisch gedeelte (detectiemodule plus referentiemodule) voor een sensor volgens de uitvinding.

Figuren 3A-3G tonen schematisch een aantal voorkeurs-
 uitvoeringsvormen van (optische gedeelten van) sensoren volgens de
 15 uitvinding.

Met een organische lichtemitterende diode (hierna OLED) wordt hierin een lichtemitterende diode bedoeld waarvan de fotoactieve laag althans in hoofdzaak uit ten minste één (half)geleidend elektroluminescente organische verbinding of samenstelling bestaat. Met een polymeren
 20 lichtemitterende diode (hierna PLED genoemd) wordt hierin een lichtemitterende diode bedoeld waarvan de fotoactieve laag althans in hoofdzaak bestaat uit ten minste één (half)geleidend elektroluminescent organisch polymeer (daaronder inbegrepen polymeermengsels) of ten minste één (half)geleidend organisch polymeer (daaronder inbegrepen
 25 polymeermengsels) en ten minste één andere organische verbinding (bijvoorbeeld een enkelvoudige verbinding), die elektroluminescent is.

Voorkeurselektroluminescente verbindingen zijn polyarylenen, bij grote voorkeur poly(parafenyleenvinyleen)verbindingen (PPV verbindingen), polyacetylenen, polyanilines, polythiofenen, polyfluorenen,
 30 polyvinylcarbozolen, copolymeren hiervan en mengsels hiervan.

In een voorkeursuitvoeringsvorm heeft de OLED ten minste twee maxima. Licht met een golflengte op of nabij één maximum kan dan bijvoorbeeld dienen als referentiesignaal en licht met een golflengte bij een ander maximum kan dan dienen als detectiesignaal. In een OLED met meer
 5 dan één maximum kan voorzien worden doordat de OLED ten minste één elektroluminescente actieve laag bevat die ten minste twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten omvat. Zo kan bijvoorbeeld de fotoactieve laag een mengsel van twee verschillende elektroluminescente verbindingen bevatten. Voorbeelden hiervan zijn mengsels van de hierin
 10 genoemde polymeren, mengsels van de hierin genoemde polymeren met andere elektroluminescente verbindingen, bijvoorbeeld enkelvoudige geconjugeerde verbindingen, en copolymeren met verschillende elektroluminescente segmenten.

Met een organische respectievelijk polymere fotodiode (hierna
 15 fotodiode genoemd) wordt hierin een fotodiode bedoeld waarvan de actieve laag althans in hoofdzaak uit ten minste één (half)geleidend organische verbinding (inclusief een samenstelling daarvan) respectievelijk uit ten minste één (half)geleidend organisch polymeer (inclusief een samenstelling daarvan) bestaat.

20 De fotodiode kan als actieve laag een materiaal omvatten (zoals een geleidend polymeer) dat fotogeleiding vertoont wanneer het onder een elektrische potentiaal staat.

Bij grote voorkeur is de fotodiode een fotovoltatische cel, welke zonder een aanwezige elektrische potentiaal fotogeleiding vertoont en in
 25 staat is fotopenenergie om te zetten in elektrische energie. In een dergelijke cel is er als elektrondonerend materiaal en bij voorkeur ook als elektron-accepterend materiaal een organische verbinding bij grote voorkeur een organisch polymeer aanwezig. Elektrondonerend en elektronaccepterend materiaal kunnen gemengd of in gescheiden lagen aanwezig zijn.

Bij voorkeur wordt een fotodiode gekozen uit de groep bestaande uit fotodiodes met in de fotoactieve laag een polymeer gekozen uit de groep bestaande uit polyaryleenverbindingen, poly(paraphenyleen-vinyleen)-verbindingen, polyfluoreenverbindingen, polyacetyleenverbindingen, polythiofeenverbindingen, polypyrolen, polyanilines, inclusief derivaten van genoemde polymeren (in het bijzonder alkyl-, aryl- en alkoxyderivaten), copolymeren van genoemde polymeren en genoemde polymeren die gederivatiseerd zijn met een kleurstof. In een fotonvoltaïsche cel zijn dergelijke polymeren zeer geschikt bevonden als elektrondonerende verbinding.

Goede resultaten zijn onder andere verkregen met een fotodiode met een fotoactieve laag die als elektronaccepterende verbinding een fullereen en/of een fullereenderivaat, bij voorkeur PCBM, omvat.

Figuur 1A en 1B tonen schematisch een diode. De fotoactieve laag is in het geval van een OLED een laag met een elektroluminescente verbinding en in het geval van een fotodiode bij voorkeur een laag met een elektrondonerend materiaal (p-type materiaal) en een elektronaccepterend materiaal (n-type materiaal). De fotoactieve laag 104 is aanwezig tussen twee elektroden 102 en 105. Als positieve en als negatieve elektrode kunnen materialen gebruikt worden die op zich bekend zijn voor de toepassing in dioden, in het bijzonder in dioden waarin de actieve laag gebaseerd is op een half(geleidend) polymeer. Een zeer geschikt materiaal als positieve elektrode is een materiaal met een hoge werkfunctie, zoals een metaaloxide, bijvoorbeeld indium-tin-oxide (ITO) Antimoon tinoxide (ATO), zinkoxide, tinoxide, of een (dunne) goudlaag. Dergelijke materialen hebben een goede lichttransparantie.

Zeer geschikt als negatieve elektrode zijn metalen met een lage werkfunctie, bijvoorbeeld calcium, ytterbium, magnesium, magnesiumlegeringen, barium, bariumlegeringen, lithium en lithiumlegeringen.

Deze twee elektroden en de fotoactieve laag vormen feitelijk de diode. Gewoonlijk zijn deze onderdelen aanwezig op een substraat 101. Dit substraat kan het dragermateriaal voor de sensor of een golfgeleider zijn.

Verder kunnen er tussen de verschillende onderdelen nog een of
 5 meer lagen zitten zoals een bufferlaag 103 tussen de positieve elektrode 102 en de fotoactieve laag 104. Zeer geschikt als bufferlaag 103 is bijvoorbeeld poly(ethyleen dioxythiofeen) gedoopt met poly(natriumstyreensulfonaat) (PEDOT). Van PEDOT als bufferlaag is gevonden dat het een gunstig effect heeft op de efficiëntie, de betrouwbaarheid en/of de levensduur van de diode.

10 Ook geschikt als bufferlaag is polyaniline (PANI). Eventueel kan over de uiterste laag ten opzichte van het substraat 101 (laag 105 in Figuur 1B, 102 in Figuur 1A een overkappingslaag zijn aangebracht, bijvoorbeeld een Al-laag van maximaal ongeveer 1 μm , ter bescherming van de uiterste laag.

15 Eventueel kan tussen de fotoactieve laag 104 en de negatieve elektrode 105 een elektron injectie bevorderende laag aanwezig zijn. Geschikte elektron injectie bevorderende lagen zijn bijvoorbeeld lagen die een phtalocyanine LiF en/of cyano-PPV omvatten.

Eventueel kan tussen het substraat en fotoactieve laag en/of aan de
 20 buitenkant van het substraat een lichtfilterende laag aanwezig zijn, die selectief transparant is voor licht in een bepaald golflengtebereik.

De vakman zal geschikte materialen en laagdikten weten te kiezen aan de hand van de gewenste systeemspecificaties. Met betrekking tot de laagdikten zijn bijvoorbeeld goede resultaten verkregen met een OLED en/of
 25 een fotodiode met een positieve elektrode 102 met een dikte van ongeveer 75-300 nm, met een bufferlaag 103 van ongeveer 50-400 nm, met een fotoactieve laag van ongeveer 50-200 nm en/of een negatieve elektrode 105 met een dikte van ongeveer 50-500 nm.

Afhankelijk van de specificaties, zoals gewenste totale dikte van de
 30 OLED of de fotodiode en het vereiste vermogen respectievelijk gewenste

detectie-eigenschappen kunnen een of meer van de lagen een grotere of kleinere dikte hebben dan de genoemde.

De diverse lagen worden bij voorkeur zo gekozen dat de oppervlakteweerstand van de positieve en de negatieve elektrode minder
5 dan 20 Ohm/square is.

De grootte van het OLED oppervlak respectievelijk het fotodiode oppervlak kan binnen een breed bereik gekozen worden, afhankelijk van de toepassing. Het oppervlak kan bijvoorbeeld 1 mm² of minder bedragen, hetgeen in het bijzonder interessant is voor gebruik in micro-sensoren. De
10 ondergrens is niet bijzonder kritisch en kan bijvoorbeeld 1 µm of minder bedragen. Een OLED of fotodiode kan ook groter zijn, bijvoorbeeld van 1 mm² tot 10 cm² of meer. Een groter oppervlak is bijvoorbeeld interessant bij toepassing in een geminiaturiseerd detectiesysteem met meer detectiekanalen (een array van sensoren) (zie bijvoorbeeld figuur 3C)
15 bijvoorbeeld voor de simultane detectie van verschillende componenten of voor de detectie van meer monsters tegelijkertijd. Doordat een LED in een sensor volgens de uitvinding een groot oppervlak kan hebben, kan ook bij een systeem met grote aantallen detectie- en bij voorkeur tevens referentiekkanalen (een sensor-array) gebruik worden gemaakt van één
20 enkele lichtbron voor vele kanalen, hetgeen gunstig is voor de stabiliteit van de meting. Een groot diodeoppervlak (en dus een groot meetoppervlak) biedt voorts een voordeel met betrekking tot de betrouwbaarheid van de meting van de analyse van niet-homogene monsters.

De sensor omvat in een voorkeursuitvoeringsvorm nog een of meer
25 elementen die althans in hoofdzaak van een polymeer zijn gemaakt. Bij grote voorkeur bestaat althans het optische gedeelte (detectiemodule en indien aanwezig referentie module) althans in hoofdzaak uit polymeerverbinding(en). Bij grotere voorkeur bestaat een sensor volgens de uitvinding althans in hoofdzaak uit kunststof. Uit praktische overwegingen
30 kunnen in het bijzonder elektronica-componenten zoals een microprocessor

en andere componenten voor de aansturing van de detectiemodule en referentiemodule en/of het uitlezen en de verwerking van de meetgegevens van de fotodiode(s) niet-polymeren componenten zijn. Dergelijke componenten zijn in het algemeen commercieel verkrijgbaar.

- 5 De detectiemodule omvat bij voorkeur een monsterhouder. Een monsterhouder in een sensor volgens de uitvinding bestaat bij voorkeur althans in hoofdzaak uit een polymeer. Voorbeelden van monsterhouders zijn optisch actieve lagen waarvan een optische eigenschap (bijvoorbeeld foto-absorptie, fluorescentie en/of de brekingsindex) verandert onder invloed
10 van een interactie met een te detecteren component, een cuvet en een doorstroomcel.

- Bij voorkeur omvat de monsterhouder in een sensor volgens de uitvinding een actieve laag waarvan een optische eigenschap, zoals de brekingsindex, de UV-VIS absorptie, de fluorescentie of de IR-absorptie,
15 verandert wanneer de actieve laag in contact is met een te meten parameter. Zeer goede resultaten zijn behaald met een sensor waarbij de brekingsindex verandert onder invloed van de te meten parameter.

- Geschikte voorbeelden van materialen voor de actieve laag zijn bijvoorbeeld materialen uit de groep bestaande uit ionenwisselaars, zoals
20 polymeren met kationische en/of anionische groepen zoals sulfonaten, carbonaten, amines en andere groepen die geschikt zijn voor toepassing in ionenwisselingschromatografie (IEC), ionselectieve permeabele membranen en gaselectieve permeabele membranen.

- In een voorkeursuitvoeringsvorm omvat een sensor volgens de uitvinding een actieve laag waarvan een optische eigenschap verandert ten
25 gevolge van de aanwezigheid van een component gekozen uit de groep bestaande uit alcoholen (in het bijzonder ethanol), koolstofdioxide en ammonia, zuurstof, H^+ en water. Geschikte coatings zijn op zich bekend.

- Een geschikte coating voor polaire en apolaire dampen is
30 beschreven in "Solvatochromic betaine dyes as optochemical sensor

materials: detection of polar and non-polar vapors" Dickert, F.L.; Geiger, U.; Lieberzeit, O.; Reutner, U. Sensors and Actuators B70 (2000), p 263-269;

- "Fiber-optic microsensor for high resolution pCO₂ sensing in marine environment" Neurauter, G.; Klimant, I.; Wolfbeis, O.S. Fresenius J. Anal. Chem. (2000) 366, p 481 – 487 beschrijft een coating voor koolstofdioxide detectie.

Een coating voor een ammonia-sensor is bekend uit "Sol-gel based optical sensor for dissolved ammonia" Lobnik, A.; Wolfbeis, O.S. Sensors and Actuators B51 (1998), p 203 – 207.

- 10 Bij voorkeur bevat een optische sensor volgens de uitvinding een organische, in het bijzonder een polymere, referentiefotodiode (2, 2b) voor het meten van een referentiesignaal afkomstig van de genoemde lichtemitterende diode van de detectiemodule of van een tweede lichtemitterende diode.

- 15 De referentiediode maakt bij grote voorkeur deel uit van een aparte referentiemodule. De referentiemodule kan een ontwerp hebben zoals de detectiemodule, met dien verstande dat er gewoonlijk geen monsterhouder aanwezig is. De referentiemodule omvat eventueel een blancohouder in plaats van een monsterhouder. De blancohouder is een op de monsterhouder
20 gelijkend element, met als wezenlijk verschil dat er geen monster aanwezig is in de houder (indien het een cuvet of doorstroomcel betreft) of gebonden wordt (indien het een actieve laag betreft). Het licht voor de referentiediode is bij voorkeur afkomstig van dezelfde OLED als voor de detectiediode.

- 25 Zeer goede resultaten zijn behaald met een dergelijke sensor waarin de OLED, zoals een PLED, bimodaal is en de referentiegolflengte op of nabij de ene $\lambda_{\max}$ en de detectiegolflengte op of nabij de andere $\lambda_{\max}$ gekozen wordt

- 30 Zeer goede resultaten zijn behaald met een optische sensor waarbij de OLED, bij voorkeur een PLED, en de fotodiode in de detectiemodule en eventueel de OLED en de fotodiode in de referentiemodule met elkaar

verbonden zijn met een golfgeleider. De golfgeleider dient voor het geleiden van licht van de OLED naar de fotodiode via de monsterhouder respectievelijk eventueel via de blancohouder.

- De vakman zal aan de hand van algemene vakkennis en hetgeen
- 5 hierin beschreven staat een geschikt materiaal en een geschikte vorm voor de golfgeleider weten te kiezen.

- Bij voorkeur bestaat de golfgeleider althans in hoofdzaak uit kunststof, bij grotere voorkeur bestaat de golfgeleider althans in hoofdzaak uit een of meer transparante kunststoffen gekozen uit de groep bestaande
- 10 uit polycarbonaten (bijv. polymethylmethacrylaat-perspex), cyclisch-olefinische polymeren (bijv. Zeonex®, Topas), polymethylpentenen (bijv. TPX™), polymethylmethacrylaten (PMMA), polystyrenen (PS), polyamiden, polyvinylchloriden, polyethylteraphtalaten, polypropenen, styreenbutadieenstyreen copolymeren, cellulose-polymeren, polyethenen en
- 15 polynorbornenen.

Een voordeel van kunststof is het gemak waarmee dit materiaal integraal kan worden verwerkt tot een golfgeleider in een sensor. Daarnaast is kunststof licht van gewicht en gewoonlijk relatief gemakkelijk (ver)vormbaar zonder het materiaal te beschadigen.

- 20 Als golfgeleider kan bijvoorbeeld een cilindrische transparante vezel (bijvoorbeeld een rondcilindrische vezel) gebruikt worden met aan het ene uiteinde de OLED en aan het andere de fotodiode. Van een sensor met een dergelijke golfgeleider is gevonden dat deze een zeer goede gevoeligheid heeft.

- 25 Andere voorbeelden van geschikte vormen zijn trapezoïde vormen, prisma's, balkvormen en combinaties daarvan.

- Zeer goede resultaten onder meer met betrekking tot het lineaire dynamische bereik zijn behaald met een sensor waarin althans een deel van de golfgeleider van de detectiemodule en eventueel de referentiemodule een
- 30 trapezoïde vorm heeft met een topzijde (a), een basiszijde (b) en twee

schuine zijden (c), een monsterhouder (3) respectievelijk blancohouder (6) in contact is met de topzijde (a) en de lichtemitterende diode en de fotodiode zich aan weerskanten van de monsterhouder (3) (respectievelijk blancohouder) aan de basiszijde (d) bevinden. Een voorbeeld van een
 5 dergelijk systeem is weergegeven in Figuur 2.

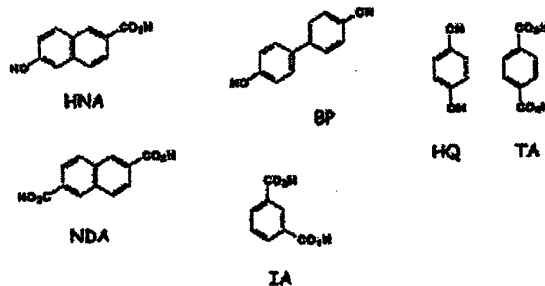
Bij grote voorkeur zijn de topzijde (a) en de basiszijde (d) althans in hoofdzaak parallel aan elkaar. Er is gevonden dat dit een gunstig effect heeft op de efficiëntie waarmee het door de OLED gegenereerde licht via de monsterhouder/blancohouder naar de fotodiode wordt geleid.

10 Voor een hoge efficiëntie waarmee het door de OLED, zoals de PLED, gegenereerde licht via de monsterhouder/blancohouder naar de fotodiode wordt geleid is het voorts van voordeel om een deel van de kunststof golfgeleider te voorzien van een reflecterende laag, bijvoorbeeld van een metaal zoals aluminium of zilver. Bij een trapezoïde golfgeleider
 15 zijn bijvoorbeeld zeer goede resultaten verkregen wanneer een of beide schuine zijden voorzien zijn van een reflecterende laag.

In het geval van een trapezoïde golfgeleider kan de hoek tussen de basiszijde en de schuine zijden binnen brede grenzen gekozen worden. Bij voorkeur is deze hoek minder dan 70° , bij grote voorkeur 10° tot 70° , bij
 20 grotere voorkeur 20° tot 50° . Zeer goede resultaten met betrekking tot gevoeligheid en lichttransmissie zijn verkregen met een sensor met een golfgeleider waarbij de genoemde hoek ongeveer $40-50^\circ$, bijvoorbeeld ongeveer 45° bedraagt. Zeer goede resultaten met betrekking tot het lineair dynamisch bereik zijn verkregen met een sensor met een golfgeleider
 25 waarbij de genoemde hoek ongeveer $10-30^\circ$, bijvoorbeeld 20° , bedraagt.

In een voorkeursuitvoeringsvorm is de detectiemodule en - indien aanwezig - de referentiemodule, aanwezig op of is ingebed in een kunststof dragermateriaal dat voorzien is van een elektronisch circuit. Het elektronisch circuit kan gevormd zijn door standaard electronica, een
 30 metaal, door een (half)geleidend polymeer, of een combinatie daarvan.

- Geschikte polymeren als dragermateriaal zal de vakman weten te selecteren aan de hand van algemene vakkennis en de gewenste productspecificaties. Zeer geschikt zijn onder andere vloeibaarkristallijne polymeren (LCP's). LCP's zijn op zich bekend. Typische voorbeelden hiervan
- 5 zijn copolymeren van 4-hydroxybenzoëzuur (HBA), bij voorbeeld met een of meer van de volgende verbindingen.



- Commercieel verkrijgbare LCP 's zijn LCP Ticona™ en Vectra
- 10 A950™.

- Zeer geschikt zijn voorts ondermeer polyamide, in het bijzonder polyamide 4,6 (zoals Stanyl®) en stralingsvernetbaar polyalkylterephthalaat, in het bijzonder polybutylterephthalaat (zoals Vestodur® van Degussa). Deze polymeren hebben een zeer goede temperatuurstabiliteit, zodat
- 15 elektronica-componenten door (reflux)solderen kunnen worden aangebracht.

- Voor een goede stabiliteit heeft het voorts een voordeel om de sensor te voorzien van een kunststof afdeklaag. Deze laag kan van hetzelfde materiaal zijn als het dragermateriaal. Om de invloed van vocht en/of zuurstof te verminderen kan eventueel een laag van metaallaag
- 20 metaaloxide, of metaalnitride worden aangebracht om althans de OLED en/of de fotodiode af te schermen. Een dergelijke laag is bij voorkeur relatief dun ten opzichte van de andere lagen. Het is ook mogelijk hiervoor een kunststof materiaal te gebruiken met goede zuurstof en/of water barrière-

eigenschappen. Dergelijke materialen zijn bijvoorbeeld bekend uit WO 00/12778.

In Figuur 2 is schematisch het optische gedeelte van een sensor volgens de uitvinding weergegeven, waarin de golfgeleiders een trapezoïde gedeelte omvatten. In Figuur 2 zijn de detectiemodule en de referentiemodule parallel in elkaars verlengde opgesteld. In een alternatieve uitvoeringsvorm is het mogelijk ze parallel naast elkaar of onder een hoek op te stellen. Ten minste één OLED 1 is hierin geplaatst aan het ene uiteinde van de golfgeleiders 5. De OLED is bij voorkeur tegen de golfgeleider aan gepositioneerd.

Op de golfgeleider 5a van de detectiemodule is een monsterhouder 3 aangebracht en op de golfgeleider 5b van de referentiemodule is optioneel een blancohouder 6 aangebracht. Aan het andere uiteinde van de golfgeleiders 5 zijn respectievelijk de detectiefotodiode 2a en de referentie fotodiode 2b gepositioneerd. De fotodiodes zijn bij voorkeur tegen de golfgeleider aan gepositioneerd. Althans een of meer van de schuine zijden (c) van de golfgeleiders zijn bij voorkeur voorzien van een reflecterende laag 7.

In een voorkeursuitvoeringsvorm is een niet-transparant scherm 8 aanwezig om detectie van strooilicht (licht dat vanuit de OLED de fotodiode bereikt via een andere weg dan volledig via de golfgeleider) door de fotodiode(s) tegen te gaan. Dit scherm kan een licht-absorberend of reflecterend materiaal zoals een niet-transparante kunststof zijn. Het scherm kan een relatief dunne laag zijn, een blok of de detectiemodule respectievelijk referentiemodule volledig omhullen met uitzondering van de monsterhouder respectievelijk de referentiehouders.

Het is voorts een doel van de uitvinding te voorzien in een nieuwe werkwijze waarmee een dergelijke sensor vervaardigd kan worden.

Derhalve heeft de uitvinding tevens betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een optische sensor zoals hierin is beschreven

conclusies, waarin een detectiemodule wordt samengesteld uit een organische lichtemitterende diode (1), een organische detectiefotodiode (2), eventueel een polymeren monsterhouder (3) en eventueel een polymeren golfgeleider (5). Indien aanwezig, wordt een referentiemodule bij voorkeur
 5 samengesteld uit een organische lichtemitterende diode (1) (welke in een voorkeursuitvoeringsvorm gedeeld wordt met de detectiemodule), een organische referentiefotodiode (2), eventueel een golfgeleider (5) eventueel een organische blancohouder (6).

Bij voorkeur wordt althans de fotodiode(s) en de OLED('s) integraal
 10 opgebouwd. Voorbeelden van processen die geschikt zijn om een organische fotodiode of een OLED integraal op te bouwen, zijn algemeen bekende processen voor het vervaardigen van dergelijke onderdelen. Een beschrijving van een geschikt proces is bijvoorbeeld te vinden in WO 03/026011, WO 03/022581 of WO 02/082561.

15 De verschillende lagen van de OLED en de fotodiode kunnen met een op zich bekende techniek worden aangebracht. Ook de andere onderdelen kunnen met een op zich bekende techniek worden aangebracht. Geschikte technieken in de vervaardiging van een sensor volgens de uitvinding zijn bijvoorbeeld printen, spin-coaten, spuitgieten, extruderen,
 20 dipcoaten, vacuümdepositie en sputteren.

Geschikte print-technieken zijn algemeen bekend, voorbeelden hiervan zijn: ink-jet-, silkscreen- en offset printen. Printen is in het bijzonder geschikt voor het aanbrengen van een of meer lagen van de OLED en/of de fotodiode, in het bijzonder de fotoactieve laag,
 25 de bufferlaag en/of de reflectorlaag. Printen is ook bijzonder geschikt voor het aanbrengen van een actieve laag als monsterhouder, de blancohouder en/of het elektronisch circuit op het dragermateriaal.

Geschikte spin-coat-technieken zijn algemeen bekend. Spin-coaten is in het bijzonder geschikt voor het aanbrengen van een of meer
 30 polymeerhoudende lagen, bijvoorbeeld de fotoactieve laag en/of de bufferlaag

in de OLED en/of de fotodiode, de actieve laag in de monsterhouder en/of de blancohouder.

Geschikte dip-coat-technieken zijn algemeen bekend. Dip-coaten is in het bijzonder geschikt voor de bufferlaag. Geschikte spuitgiet-technieken
5 zijn algemeen bekend.

Spuitgieten is onder andere geschikt voor het aanbrengen van een kunststof afdeklaag, voor het vervaardigen van de golfgeleider(s) en voor het vervaardigen van andere gevormde onderdelen. De golfgeleider wordt bij voorkeur vervaardigd middels spuitgieten.

10 Voor het aanbrengen van de golfgeleider op het dragermateriaal is spuitgieten zeer geschikt, bijvoorbeeld door de golfgeleider in een omspuitmatrijs te plaatsen en te omspuiten met het polymeer voor het dragermateriaal. Hierdoor kan zowel een afscherm laag worden vervaardigd die de golfgeleider afschermt van het omgevingslicht als het
15 dragermateriaal voor de detectie/referentiemodule(s) en het elektronisch circuit gevormd worden.

Geschikte vacuümdepositie technieken zijn algemeen bekend. Deze techniek is in het bijzonder geschikt voor het aanbrengen van metaallagen en metaaloxidelagen, zoals een of meer elektrodes van de OLED en/of de
20 fotodiode en een of meer reflectorlagen (zoals op de golfgeleider), een of meer barrièrelagen voor het weren van waterdamp, zuurstof en/of andere gassen, in het bijzonder ter bescherming van de OLED en/of de fotodiode

Geschikte sputtertechnieken zijn algemeen bekend. Sputteren is onder andere zeer geschikt voor het aanbrengen van een metaaloxidel laag en/of een metaallaag als een van de elektrodes in de fotodiode en/of de
25 OLED.

Voor het aanbrengen van een elektrisch circuit zijn verschillende methodes bruikbaar. Zeer geschikt is bijvoorbeeld een methode waarbij een metaallaag (bijvoorbeeld koper, bijvoorbeeld in een laagdikte van ongeveer 5
30 μm) vanuit de gasfase wordt aangebracht op het dragermateriaal

(bijvoorbeeld door chemische of fysische damp depositie (resp. CVD en PVD genoemd)). Deze metaallaag kan dan zeer geschikt door bijvoorbeeld etsen of laseren gestructureerd worden in het gewenste circuit. Vóór of na het structureren kan de laag galvanisch worden versterkt, bijvoorbeeld tot een
 5 dikte van circa 30 μm met hetzelfde metaal. Naast CVD en PVD is ook elektroless plating geschikt om de metaallaag aan te brengen.

Voor het aanbrengen van elektronische componenten zijn bijvoorbeeld op zich bekende technieken zoals verlijmen of solderen zeer geschikt.

10 Schematische voorstellingen van voorkeurssensoren zijn weergegeven in figuren 3A-3G. Dergelijke sensoren zijn zeer geschikt als een geminiaturiseerd detectiesysteem, zoals een sensor op een chip. De elektronische componenten voor het aansturen van het systeem, het registreren, verwerken, en weergeven van de data is niet weergegeven.

15 De detector kan transmissief (Zie Figuur 3D) of reflectief (zie Figuur 3A, 3B, 3E, 3F en 3G) werken.

Ook is het mogelijk een aantal detectie-eenheden op één chip te combineren, een zogenaamde array van sensoren. (Figuur 3C)

De nummering in de figuren komt overeen met de nummering in
 20 Figuur 2.

Figuur 3A toont een eenvoudige sensor met slechts een detectiemodule op een dragermateriaal. De gestippelde pijl geeft het lichtpad aan. Onder invloed van een te meten component of fysische eigenschap verandert een optische eigenschap in de monsterhouder,
 25 bijvoorbeeld, de brekingsindex, lichtabsorptie of de fluorescentie in de monsterhouder, welk verschil door de fotodiode wordt gemeten.

Eventueel kan in de nabijheid van de detectiefotodiode een referentiediode aanwezig zijn. Een dergelijk systeem omvat, althans bij een fotospectroscopische meting zoals lichtabsorptie of fluorescentie, bij

voorkeur een OLED met ten minste twee $\lambda_{\max}$ of twee OLED's met een verschillende $\lambda_{\max}$.

Figuur 3B toont een systeem waarin tevens een referentiemodule aanwezig is. Middels de referentiemodule kan gecorrigeerd worden voor
 5 fluctuaties in omgevingsfactoren zoals temperatuur, vochtigheid, veranderingen in de monstersamenstelling, etc. In de getoonde uitvoeringsvorm wordt één OLED gebruikt voor zowel de referentiemodule als de detectiemodule. Hierdoor kan ook gecorrigeerd worden voor veranderingen in de emissielichtintensiteit en/of spectrale veranderingen.

10 Figuur 3C toont een sensor met vier detectie- en referentiemodules (een zogenaamde array). De array kan meer of minder dan vier detectiemodules en eventueel meer of minder dan vier referentiemodules hebben. In een voorkeursuitvoeringsvorm draagt één OLED zorg voor het licht voor een aantal of alle detectie- en/of referentiemodulen. Een array-
 15 sensor is bijvoorbeeld interessant voor het simultaan meten van verscheidene monsters of voor het simultaan meten van verschillende componenten en/of fysische parameters.

Figuur 3D toont een sensor met slechts één module waarbij OLED, monsterhouder en fotodiode in één lichtpad zijn opgesteld (zie
 20 rechterafbeelding). De monsterhouder dient door de hele dikte (d) transparant te zijn voor de detectiegolflengte. De monsterhouder kan bijvoorbeeld een hol kanaal zijn waarin monster is aangebracht (statisch) of doorheen stroomt (dynamisch). De wanden van het kanaal zijn eventueel van een actieve laag voorzien. In een uitvoeringsvorm is er een opening
 25 tussen 1 & 3 en/of 2 & 3 als monsterhouder. Een dergelijke sensor kan worden vervaardigd door de fotodiode en de OLED op of in een dragermateriaal aan te brengen en het dragermateriaal te voorzien van een monsterhouder (zie linker afbeelding). Het dragermateriaal zelf is bij voorkeur in hoofdzaak niet transparant om te voorkomen dat deze licht
 30 geleidt en zo de diode verstoort. Transparantie is hier slechts gewenst voor

de monsterhouder 3 en het rechtstreekse lichtpad tussen 1, 2 en 3. Door het dragermateriaal te vouwen zoals aangegeven in de figuur wordt de sensor gevormd.

5 Figuur 3E toont een sensor met een prisma-vorm (zie rechter afbeelding). De centrale ruimte is voor een beter vormvastheid bij voorkeur voorzien van een transparante prisma die dan dient als golfgeleider 5. Deze sensor kan worden gevormd uit een flexibel dragermateriaal dat voorzien is van OLED, fotodiode en monsterhouder.

10 Eventueel kan in de nabijheid van de detectiefotodiode een referentiediode aanwezig zijn. Een dergelijk systeem omvat bij voorkeur een OLED met ten minste twee $\lambda_{\max}$ of twee OLED's met een verschillende $\lambda_{\max}$.

In Figuur 3F is het dragermateriaal tevens golfgeleider.

15 Figuur 3G toont het optische gedeelte van een sensor met één fotodiode 2 en twee OLED's 1. De golfgeleider 5 draagt hier tevens de OLED's 1, de fotodiode 2 en de monsterhouder 3. De golfgeleider wordt gevormd door een rechthoekig gedeelte en een trapezoïde gedeelte. De OLED's zijn aangebracht op de schuine zijden (c) van het trapezoïde gedeelte en de fotodiode is er tussen in geplaatst aan de topzijde (a). De ene OLED dient voor het genereren van het detectielicht en de tweede OLED
20 voor het genereren van het referentielicht. De golflengte van het detectielicht verschilt van die van het referentiesignaal. De golflengte van het detectielicht verschilt van die van het referentiesignaal. De golflengte van het detectielicht wordt zo gekozen dat dit licht geabsorbeerd wordt in de monsterhouder in een mate die afhankelijk is van de hoeveelheid of
25 concentratie van de te meten component of de hoogte van de fysische parameter, terwijl de referentiegolflengte zodanig wordt gekozen dat de absorptie van dit licht in wezen onafhankelijk is van de hoeveelheid of concentratie van de te meten component of de hoogte van de fysische parameter en bij voorkeur zo laag mogelijk is. Door nu afwisselend de

detectie-OLED en de referentie-OLED te laten schijnen kan de fotodiode zowel een detectiesignaal als een referentiesignaal meten.

De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van een optische sensor voor het detecteren van een component of een fysische
 5 parameter in een vloeistof, bij voorkeur een waterig medium of een gas, bij voorkeur lucht. In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van een wegwerpsensor voor het detecteren van een component of fysische parameter, waarbij de sensor dient voor eenmalig gebruik.

Voorkeurstoepassingen omvatten de detectie van een component
 10 gekozen uit de groep bestaande uit alcoholen, in het bijzonder ethanol, koolstofdioxide, ammonia, zuurstof, H^+ (pH) en water.

De uitvinding zal nu worden geïllustreerd aan de hand van enkele voorbeelden.

15 Voorbeeld 1 Sensor voor bepaling van ethanol

Op een golfgeleider voor een sensor zoals weergegeven in een van de figuren werd als volgt een ethanol gevoelige coating aangebracht.

Een oplossing A werd bereid door 15 gram droge polyvinylchloride
 20 (PVC) op te lossen in 95 ml tetrahydrofuraan (THF) (PVC gehalte van 15 % w/v).

Een oplossing B werd bereid door 1,2 g Crystal Violet Lacton en 2,6 g bisphenol A op te lossen in 50 ml THF.

Een oplossing C werd bereid door 10 ml oplossing A te mengen met
 25 2 ml oplossing B en 2 ml 2-nitrofenyloctylether.

Oplossing C werd aangebracht op een transparante drager (Zeonex® golfgeleider) door spincoaten of door gieten

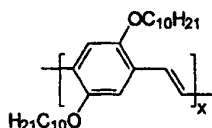
De golfgeleider met coating werd geassembleerd met een polymeren LED met een goede lichtemissie bij 610 nm en een polymeren fotodiode met een goede lichtgevoeligheid bij 610 nm. De gemeten absorptie bij 610 nm is omgekeerd evenredig met de ethanolconcentratie.

5

Vervaardiging van een LED

Een glazen dragermateriaal voorzien van een transparante laag indium tin oxide (ITO) (commercieel verkrijgbaar bijv. van Baltzers) door middel van sputteren tot een laagdikte van ca. 150 nm en een oppervlakteweerstand van maximaal 20 Ω /square.. Op het ITO werd een ca. 200 nm dikke laag PEDOT (Baytron P van Bayer) aangebracht middels spincoating (1000-3000 rpm, 1 min. drogen bij 180 °C.

Vervolgens werd door middel van spincoating van een 0.5 % (w/v) oplossing van



in toluen de elektroluminescente laag vervaardigd van ca. 100 nm.

Op de actieve laag werd eerst een Barium elektrodelag van 10 nm gevolgd door een aluminium afdeklag met een dikte van ca 150 nm aangebracht door middel van vacuümdepositie. Het oppervlakte van de LED bedroeg ca. 0,9 cm².

25

Vervaardiging van een fotodiode

Gelijk aan LED, maar dan met als actieve laag een mengsel van 80 % PCBM met 20% van bovengenoemde polymeer. Als elektrode wordt een laagje van 2-5 nm LiF met een afdeklaag van aluminium gebruikt.

5 **Voorbeeld 2 Sensor voor bepaling van CO₂**

Een oplossing A werd bereid door 200 mg 8-hydroxypyreen-1,3,6-trisulfonzuur (HPTS) op te lossen in 10 mM NaOH.

10 Een oplossing B werd bereid door 850 mg tetraoctyl ammonium bromide (TOA-bromide) op te lossen in 35 ml methyleenchloride.

Oplossing A werd bij oplossing B gevoegd en werden samen gedurende ten minste 1 uur geroerd.

Daarna werd de geroerde vloeistof uitgeschud voor het scheiden van de organische fase van de waterfase. De organische fase met daarin het
15 HPTS-TOA ionpaar werd twee maal gewassen met 50 ml 10 mM NaOH, waarna de organische fase werd ingedampt, ter verkrijgen van HPTS-TOA.

3 g Ethylcellulose werd opgelost in een ethanol/tolueenmengsel (20/80 v/v). Aan de oplossing werd 6 mg HPTS-TOA toegevoegd.

20 De resulterende oplossing werd op de transparante drager aangebracht (zoals beschreven in Voorbeeld 1

De CO₂ concentratie kan met behulp van deze coating worden bepaald door fluorescentie, met een excitatiegolflengte van circa 470 nm en de emissie te bepalen in een emissievenster tussen 510 nm en 570 nm.

25

Voorbeeld 3 Sensor voor bepaling van de pH

Een oplossing A werd bereid door 620 mg cellulose acetaat op te lossen in 15 ml aceton.

- 5 Een oplossing B werd bereid door 5 mg tris(4,7 bifenyl 1,10 fenantroline) Ruthenium (II) Chloride, 50 mg thymol blauw en 50 mg tetradodecyl ammonium tetrakis (4-chlorofenyl) boraat op te lossen in 15 ml aceton.

- 10 Een oplossing C werd bereid door 5 ml van oplossing A bij 1 ml oplossing B te voegen en 4 ml aceton toe te voegen.

Een oplossing D werd bereid door 1 ml nafion oplossing (Aldrich 66796-30-3) te mengen met 4 ml isopropylalcohol.

- 15 Oplossing C werd op de transparante drager (zoals beschreven in Voorbeeld 1) gegoten en gedroogd. Daarna werd een overcoating aangebracht door oplossing D aan te brengen middels gieten of spin coaten. De pH kan worden bepaald aan de hand van een fluorescentie levensduur bij een excitatie van 470 nm in een emissievenster tussen 510 en 570 nm. De fluorescentielevensduur neemt toe bij toenemende pH in het bereik van pH 4.5-8.

20

CONCLUSIES

1. Optische sensor, omvattende een detectiemodule, welke detectiemodule een organische lichtemitterende diode (1) en een organische detectiefotodiode (2, 2a) voor het meten van geëmitteerd licht, dat tijdens het gebruik van de sensor de fotodiode via een monsterhouder bereikt,
5 omvat.
2. Optische sensor volgens conclusie 1, waarbij de sensor een organische referentiefotodiode (2, 2b) omvat voor het meten van een referentiesignaal afkomstig van de genoemde lichtemitterende diode van de detectiemodule of van een tweede lichtemitterende diode.
- 10 3. Optische sensor volgens conclusie 2, waarbij de referentiediode deel uitmaakt van een referentiemodule, welke referentiemodule verder eventueel een blancohouder omvat.
4. Optische sensor volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de lichtemitterende diode en de fotodiode in de detectiemodule en eventueel
15 in de referentiemodule met elkaar verbonden zijn met een kunststof golfgeleider (5).
5. Optische sensor volgens conclusie 4, waarbij althans een deel van de golfgeleider (5) een trapezoïde vorm heeft met een topzijde (a), een basiszijde (b) en twee schuine zijden (c), een monsterhouder (3) zich bevindt
20 aan de topzijde (a) en de lichtemitterende diode en de fotodiode zich aan weerskanten van de monsterhouder (3) aan de basiszijde (d) bevinden.
6. Optische sensor volgens conclusie 5, waarbij de topzijde (a) en de basiszijde (d) althans in hoofdzaak parallel aan elkaar zijn.
7. Optische sensor volgens een van de conclusies 5 of 6, waarbij ten
25 minste één van de schuine zijden van de kunststof golfgeleider voorzien is van een reflecterende laag..

8. Optische sensor volgens een van de conclusies 5-7, waarbij de hoek tussen de basiszijde en ten minste één schuine zijde 10-70° bedraagt.
9. Optische sensor volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de detectiemodule en - indien aanwezig - de referentiemodule, zich bevindt
 5 op of is ingebed in een kunststof dragermateriaal dat voorzien is van een elektronisch circuit.
10. Optische sensor volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de lichtemitterende diode, een polymeren lichtemitterende diode is, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit diodes met in de fotoactieve laag als elektroluminescente verbinding een polymeer gekozen uit de groep
 10 bestaande uit polyaryleenverbindingen, poly(paraphenyleen-vinyleen)verbindingen, polyfluoreenverbindingen, polyacetyleen-verbindingen, polythiofeenverbindingen, polypyrolen, polyanilines, inclusief derivaten van genoemde polymeren, copolymeren van genoemde polymeren
 15 en genoemde polymeren voorzien zijn van een kleurstof.
11. Optische sensor volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de detectiefotodiode en/of de referentiefotodiode en polymeren fotodiode is, bij voorkeur een fotodiode met in de fotoactieve laag een polymeer gekozen uit de groep bestaande uit polyaryleenverbindingen, poly(paraphenyleen-
 20 vinyleen)verbindingen, polyfluoreenverbindingen, polyacetyleen-verbindingen, polythiofeenverbindingen, polypyrolen, polyanilines, inclusief derivaten van genoemde polymeren, copolymeren van genoemde polymeren en genoemde polymeren die voorzien zijn van een kleurstof.
12. Optische sensor volgens een van de conclusies 4-11, waarbij de
 25 golfgeleider althans in hoofdzaak bestaat uit een of meer kunststoffen gekozen uit de groep bestaande uit polycarbonaten (bijv. polymethylmethacrylaat-perspex), cyclisch-olefinische polymeren (bijv. Zeonex®, Topas), polymethylpentenen (bijv. TPX™), polymethylmethacrylaten (PMMA), polystyrenen (PS), polyamiden, polyvinylchloriden, polyethyl-

teraphtalaten, polypropenen, styreenbutadieenstryreen copolymeren, cellulose-polymeren, polyethenen en polynorbornenen

13. Optische sensor volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de monsterhouder een actieve laag bevat waarvan een optische eigenschap, 5 bij voorkeur de brekingsindex, de UV-VIS absorptie, de fluorescentie of de IR-absorptie, verandert wanneer de actieve laag in contact is met een te meten component.
14. Optische sensor volgens conclusie 13, waarbij de actieve laag gekozen wordt uit de groep bestaande uit ionenwisselaars, ionselectieve 10 permeabele membranen en een gaselectieve permeabele membranen.
15. Optische sensor volgens conclusie 13 of 14, waarin de optische eigenschap van de actieve laag verandert ten gevolge van de aanwezigheid van een component gekozen uit de groep bestaande uit alcoholen - in het bijzonder ethanol - koolstofdioxide, ammonia, zuurstof en water.
- 15 16. Optische sensor volgens een van de voorgaande conclusies, die althans in hoofdzaak bestaat uit kunststof.
17. Array van optische sensoren volgens een van de voorgaande conclusies.
18. Werkwijze voor het vervaardigen van een optische sensor volgens 20 een van de vorige conclusies, waarin een detectiemodule wordt samengesteld uit een organische lichtemitterende diode (1), een organische detectiefotodiode (2), eventueel een polymeren monsterhouder (3) en eventueel een polymeren golfgeleider (5).
19. Werkwijze voor het vervaardigen van een optische sensor volgens 25 conclusie 18, waarin een referentiemodule wordt samengesteld uit een organische lichtemitterende diode (1), een organische referentiefotodiode (2), eventueel een golfgeleider (5) en eventueel een polymeren blancohouder (6),
20. Werkwijze volgens conclusie 18 of 19, waarin de lichtemitterende diode (1) en/of de fotodiode (2, 2a, 2b) door middel van spuitgieten, printen, 30 dipcoaten, vacuümdepositie en/of spin-coaten wordt vervaardigd.

21. Werkwijze volgens een van de conclusies 18-20, waarbij de diodes worden vervaardigd op een oppervlak van de golfgeleider of een oppervlak van een dragermateriaal voor de detectiemodule, een elektronisch circuit en eventueel de referentiemodule.
- 5 22. Werkwijze volgens een van de conclusies 18-21, waarin de golfgeleider wordt vervaardigd door middel van spuitgieten of extruderen.
23. Werkwijze volgens een van de conclusies 18-22, waarbij de detectiemodule integraal wordt opgebouwd.
25. Werkwijze volgens een van de conclusies 18-24, waarin de sensor
10 wordt voorzien van een kunststof- en/of metalen afdeklaag, met dien verstande dat de monsterhouder en, indien aanwezig, de blancohouder althans in hoofdzaak vrij blijven van de afdeklaag.
26. Toepassing van een optische sensor volgens een van de conclusies 1-17 voor het detecteren van een component in een vloeistof, - bij voorkeur
15 een waterig medium - of een gas, bij voorkeur lucht.
27. Toepassing volgens conclusie 26, waarbij de sensor dient voor eenmalig gebruik.
28. Toepassing volgens conclusie 26 of 27, voor het detecteren van een component gekozen uit de groep bestaande uit alcoholen, in het bijzonder
20 ethanol, koolstofdioxide, ammonia, H^+ en water.

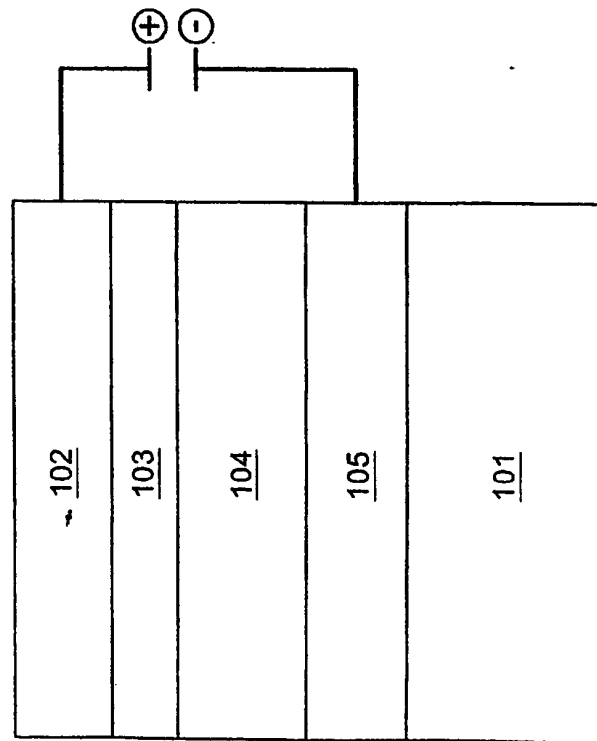


Fig. 1A

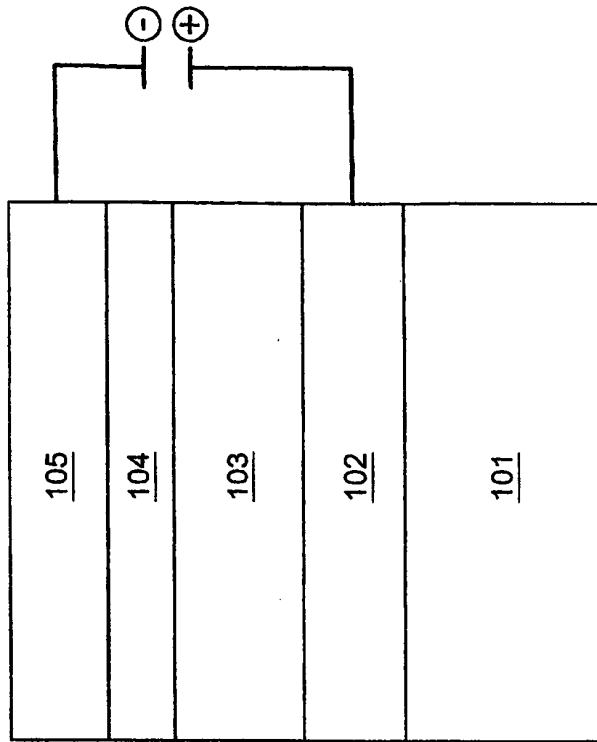


Fig. 1B

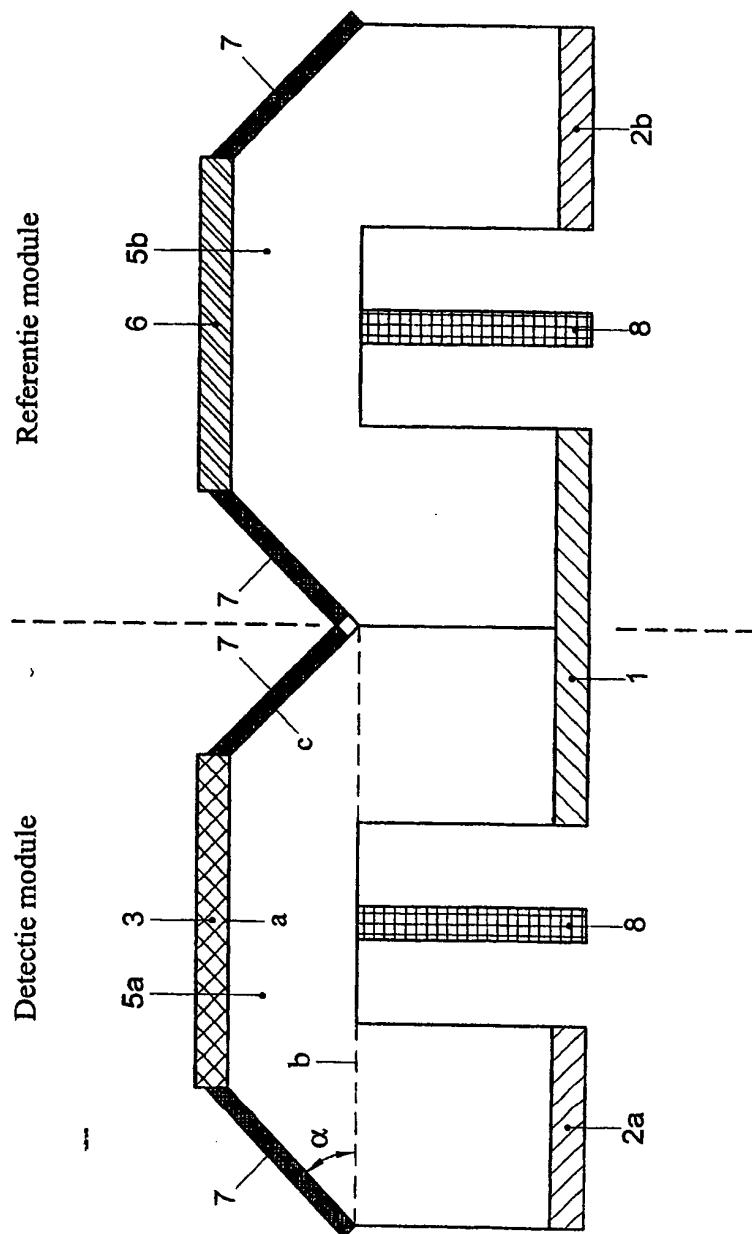


Fig. 2

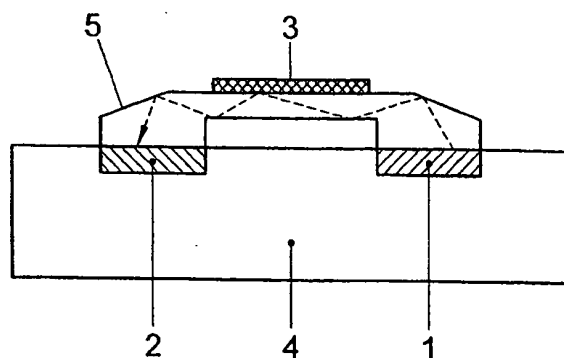


Fig. 3A

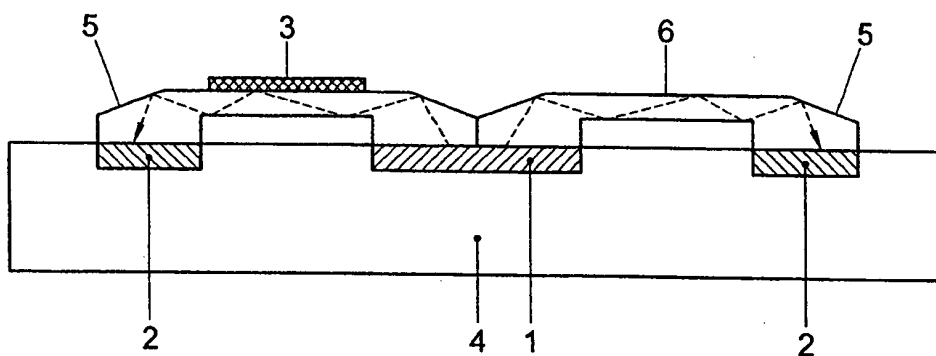


Fig. 3B

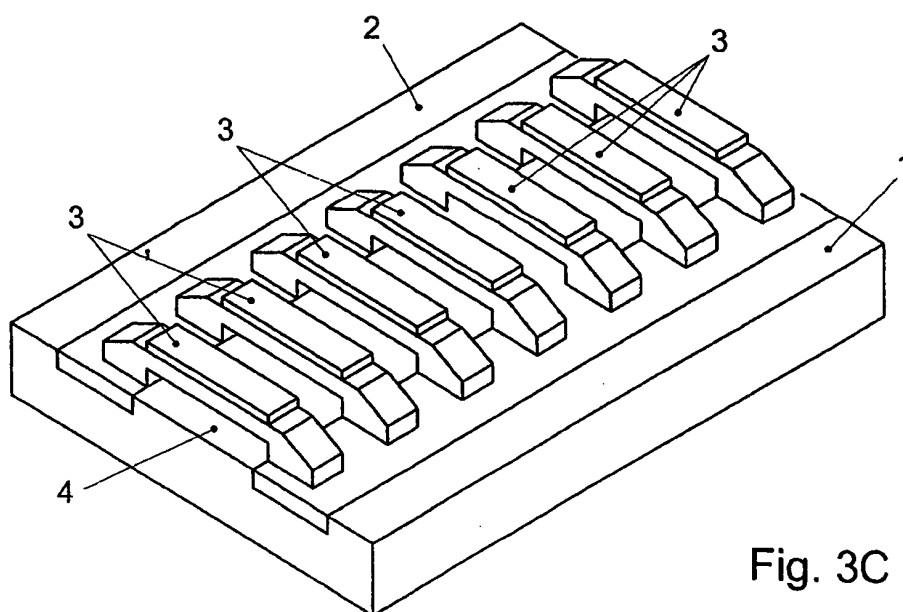


Fig. 3C

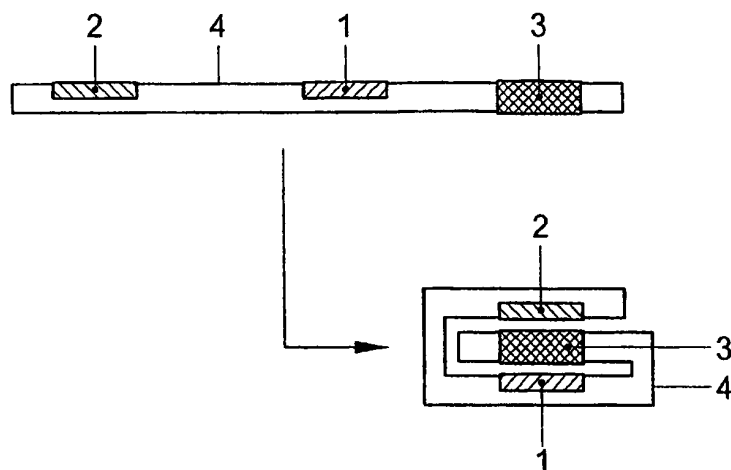


Fig. 3D

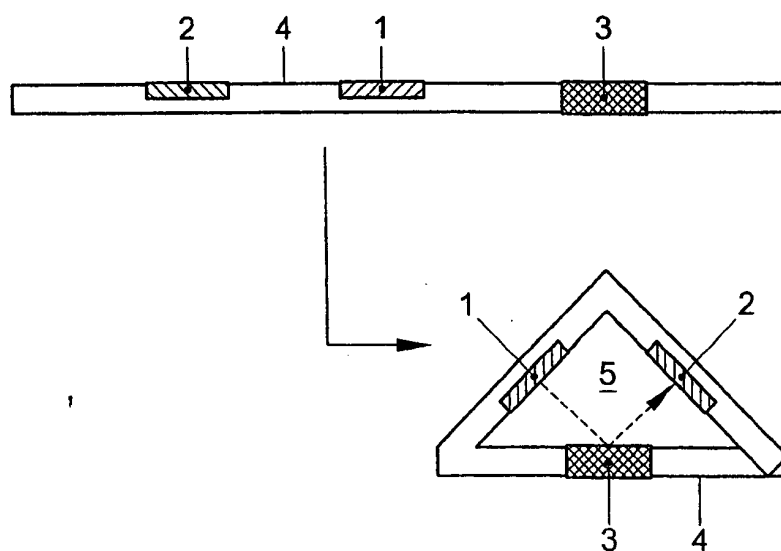


Fig. 3E

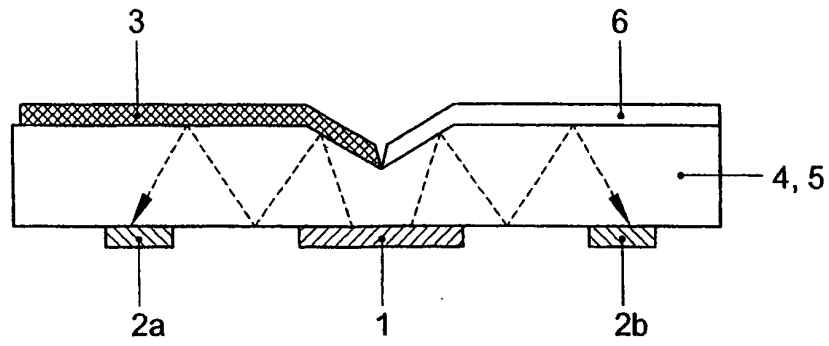


Fig. 3F

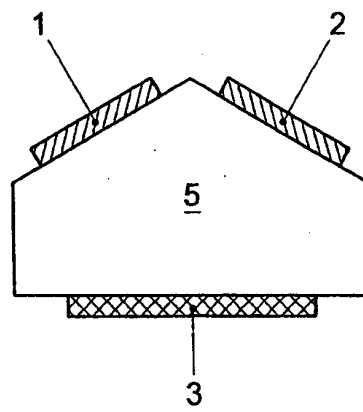


Fig. 3G

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE P57760NLOO
Nederlands aanvraag nr. 1023680	Indieningsdatum 17 juni 2003
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) T.N.O.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN41256NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.:G01N21/25 G01N21/77	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.7:	G01N H01L
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1023680

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 7 G01N21/25 G01N21/77

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 7 G01N H01L

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	US 6 331 438 B1 (AYLOTT JONATHAN W ET AL) 18 December 2001 (2001-12-18) figuren 2,8 kolom 4, regel 66 - kolom 8, regel 20 kolom 5, regel 22 - regel 27 kolom 6, regel 8 - regel 14 kolom 6, regel 42 - regel 52 --- -/--	1-4, 9-23, 25-28

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *G* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

31 Maart 2004

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

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

De bevoegde ambtenaar

Visscher, E

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1023680

C. (Vervolg). VAN BELANG GEACHTTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	YU G ET AL: "DUAL-FUNCTION SEMICONDUCTING POLYMER DEVICES: LIGHT-EMITTING AND PHOTODETECTING DIODES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, deel 64, nr. 12, 21 Maart 1994 (1994-03-21), bladzijden 1540-1542, XP000434341 ISSN: 0003-6951 bladzijde 1540, kolom 1, alinea 1 - alinea 2	1-4, 9-23, 25-28
A	US 2002/027206 A1 (KIM TAE S ET AL) 7 Maart 2002 (2002-03-07) figuur 1 bladzijde 2, kolom 2, alinea 27 -bladzijde 3, kolom 2, alinea 38	1,18
A	US 5 039 490 A (MARSONER HERMANN ET AL) 13 Augustus 1991 (1991-08-13) kolom 2, regel 36 -kolom 3, regel 57 figuren 1-9 kolom 4, regel 13 - regel 23 kolom 9, regel 4 - regel 49	1,18
A	SAVVATE'EV V ET AL: "INTEGRATED ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE/FLUORESCENCE-BASED CHEMICAL SENSORS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, deel 81, nr. 24, 9 December 2002 (2002-12-09), bladzijden 4652-4654, XP001144745 ISSN: 0003-6951 het gehele document	1,18

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1023680

In het rapport genoemd octrooi geschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 6331438	B1	18-12-2001	AU 2725001 A 04-06-2001
		EP 1171764 A1 16-01-2002	
		JP 2003515163 T 22-04-2003	
		WO 0138857 A1 31-05-2001	
US 2002027206	A1	07-03-2002	GEEN
US 5039490	A	13-08-1991	AT 390330 B 25-04-1990
		AT 390678 B 11-06-1990	
		AT 109486 A 15-09-1989	
		AT 77483 T 15-07-1992	
		DE 3779807 D1 23-07-1992	
		DK 203587 A 24-10-1987	
		EP 0244394 A2 04-11-1987	
		JP 1914753 C 23-03-1995	
		JP 6043965 B 08-06-1994	
		JP 62261036 A 13-11-1987	
		US 5157262 A 20-10-1992	
		AT 270786 A 15-11-1989	