

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 60100/2021
(22) Anmeldetag: 01.04.2021
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2022

(51) Int. Cl.: **G01N 21/64** (2006.01)

(71) Patentanmelder:
OXYGEN SCIENTIFIC GmbH
8041 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Babeluk Michael Dipl.Ing. Mag.
1080 Wien (AT)

(54) **Optode mit Gasbarriereschicht**

(57) Optode, bestehend aus einer funktionellen Schicht mit fluoreszierenden Farbpigmenten welche in einer Matrix immobilisiert sind und einem Polymersubstrat, wobei zwischen funktioneller Schicht und Polymersubstrat eine optisch transparente Schicht als Gasbarriere aufgebracht ist.

Optode mit Gasbarriereschicht

Hintergrund:

Optische Gassensoren, auch Optoden genannt, basieren auf speziellen Farbpigmenten, welche zur Fluoreszenz angeregt werden. Bei Sauerstoffoptoden hängt die Intensität sowie die Abklingzeit der Fluoreszenz vom Sauerstoffpartialdruck ab, da Sauerstoff die Fluoreszenz löscht. Es sind viele geeignete Farbpigmente bekannt, zum Beispiel Rutheniumkomplexe oder Platinum Porphyrine. Die Farbpigmente sind üblicherweise in einer Matrix immobilisiert.

Geeignete Matrixmaterialien sind zum Beispiel verschiedene Polymere. Polystyren kommt aufgrund der hohen Gaspermeabilität oft zum Einsatz.

Bei der Herstellung werden üblicherweise zuerst die Farbpigmente zusammen mit der Matrix in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Dann wird dieser sogenannte Cocktail auf ein durchsichtiges Substrat aufgebracht. Die üblichen Verfahren sind Doctor Blade Coating, Roll-to-Roll Coating, Knife Coating, Siebdruck, Magnetventildruck, Piezoventildruck, etc.

Als Substrat werden vorzugsweise Glas oder Polyethylenterephthalat (kurz PET) Folien eingesetzt.

Problemstellung:

Glas eignet sich als Substrat besonders, da es chemisch inert und Gasundurchlässig ist. Nachteilig ist jedoch, dass die Fertigung von Glasoptoden teuer ist, da sich zwar Glas beschichten lässt aber schwer zu schneiden ist. Die Vereinzelung von großen Wafern in einzelne Sensorplättchen ist aufwendig und somit teuer.

PET Folien haben auch eine gute chemische Beständigkeit und eine im Vergleich zu anderen Polymeren relativ niedrige O₂ Permeabilität, und eignen sich sehr gut zur Beschichtung. Optoden aus PET Folien lassen sich sehr einfach vereinzeln, zum Beispiel durch Stanzen, mit Schneidplottern oder mit kostengünstigen CO₂ Laser Schneidern. Die Herstellung von Sensorplättchen kann sehr kostengünstig geschehen – im ersten Schritt wird eine PET Folie mit dem „Cocktail“ beschichtet und im zweiten Schritt werden dann die Sensorplättchen vereinzelt.

Durch den Einsatz von Polymersubstraten wie zum Beispiel eine PET Folie anstelle von Glassubstraten ergeben sich jedoch 2 Nachteile:

- Mit der Zeit können Farbpigmente aus der Matrix in das Substrat diffundieren (das sogenannte Leaching von Farbpigmenten). Dadurch können sich Ansprechzeit und/oder Abklingzeit und/oder Signalintensität der Optode ändern. Das kann dazu führen, dass eine Neukalibration der Optode notwendig wird, oder im schlimmsten Fall, die Optode unbrauchbar wird.
In der Literatur sind verschiedene Methoden bekannt, um dieses Leaching zu vermindern. Beispiele sind Cross Linking oder der Einsatz von einer zusätzlichen Zwischenschicht aus demselben Matrixmaterial jedoch ohne Farbpigmente, wodurch die Effekte des Leaching verlangsamt, jedoch nicht vollständig vermieden werden können.
- Sauerstoff kann in das Substrat diffundieren, wodurch die Ansprechzeit der Optode beeinflusst wird. Wenn die Optode beispielsweise über längere Zeit einem hohen Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt wird, diffundiert Sauerstoff in das Substrat. Wird die Sauerstoffoptode anschließend einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt, dauert es

eine gewisse Zeit, bis der Sauerstoffüberschuss aus dem Substrat zurück in die Umgebung diffundiert, wodurch während dieser Zeit das Messsignal erhöht ist. Die Optode zeigt also eine Hysterese.

Problemlösung:

Die Erfindung betrifft einen Optode mit einem Polymersubstrat und mit einer Gasbarriereschicht. Bei der Herstellung wird im ersten Schritt auf die Polymerfolie eine optisch transparente Gas Barriere aufgebracht. Solche Folien mit Gas Barrieren sind aus der Literatur bekannt und werden zur Lebensmittelverpackung eingesetzt und sind kostengünstig herstellbar. Geeignete Materialien für eine solche Barriereschicht sind zum Beispiel SiOx, ITO, AlOx oder Clay. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch den Einsatz einer dünnen SiOx Schicht (10-100nm) die Gas Permeabilität um zwei Zehnerpotenzen verringert werden kann.

Im zweiten Schritt wird die Barriereschicht mit dem Cocktail beschichtet. Im Anschluss folgt ein Trocknungsvorgang.

Im dritten Herstellungsschritt werden die Sensoren vereinzelt, wo kostengünstige Methoden wie beispielsweise Stanzen oder Schneiden zum Einsatz kommen.

Durch diese Barriereschicht wird die Problemstellung folgendermaßen gelöst:

- Durch die niedrigere Gaspermeabilität wird die Diffusion von O₂ in das Substrat stark vermindert. So kann zwar nicht vollkommen eine Diffusion von O₂ ins darunter liegende Substrat vermieden werden, jedoch ist die Diffusion um bis zu zwei bis drei Zehnerpotenzen stark vermindert. Die Messwertverfälschung nach einer Sprungantwort ist dementsprechend niedriger und fällt nicht mehr ins Gewicht.
- Durch die Zwischenschicht wird eine Migration von Farbpigmenten aus der Matrix in das Substrat verhindert.

Durch die Gasbarriere kann somit zum einen eine Qualität ähnlich der von Optoden auf Glassubstrat erreicht werden. Zum anderen ist eine kostengünstige Herstellung möglich.

Ansprüche:

1) Optode, bestehend aus einer funktionellen Schicht mit fluoreszierenden Farbpigmenten welche in einer Matrix immobilisiert sind und einem Polymersubstrat, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen funktioneller Schicht und Polymersubstrat eine optisch transparente Schicht als Gasbarriere aufgebracht ist.

2) Anspruch 1, bei dem als Gasbarriere eine SiOx Schicht zum Einsatz kommt

3) Anspruch 1, bei dem als Gasbarriere eine ITO Schicht zum Einsatz kommt

4) Anspruch 1, bei dem als Gasbarriere einer Clay Schicht zum Einsatz kommt

5) Anspruch 1, bei dem als Gasbarriere einer AlOx Schicht zum Einsatz kommt

6) Anspruch 1, bei dem das Polymersubstrat aus Polyethylenterephthalat besteht.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 1) Optode, bestehend aus einer funktionellen Schicht mit zumindest einem lumineszenten Farbstoff, welcher in einer Matrix (1) immobilisiert ist und einem Polymersubstrat (3), dadurch gekennzeichnet, dass zwischen funktioneller Schicht und Polymersubstrat (3) eine optisch transparente Barrierschicht (2) als Gasbarriere aufgebracht ist, die direkt auf dem Substrat (3) angeordnet ist.
- 2) Optode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der lumineszente Farbstoff fluoreszierende Farbpigmente umfasst.
- 3) Optode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) eine SiO_x Schicht umfasst.
- 4) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) eine ITO Schicht umfasst.
- 5) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) eine Clay Schicht umfasst.
- 6) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) eine AlO_x Schicht umfasst.
- 7) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersubstrat (3) aus Polyethylenterephthalat besteht.
- 8) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) undurchlässig für den Farbstoff ist.
- 9) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) direkt an der Matrix (1) angrenzt.
- 10) Optode nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (2) direkt an der funktionellen Schicht angrenzt.

- 11) Verfahren zur Herstellung von Optoden, wobei eine funktionelle Schicht mit zumindest einem lumineszenten Farbstoff in eine Matrix (1) eingebracht wird und die Matrix (1) mit der funktionellen Schicht auf einer Polymerplatte, aufweisend mehrere Polymersubstrate (3), aufgebracht wird und danach die Polymersubstrate (3) aus der Polymerplatte vereinzelt werden, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen der Matrix (1) mit der funktionellen Schicht auf die Polymerplatte eine optisch transparente Barrierschicht (2) als Gasbarriere auf der Polymerplatte aufgetragen und zwischen die funktionelle Schicht und die Polymerplatte angeordnet wird.
- 12) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen der Matrix (1) mit der funktionellen Schicht auf die Polymerplatte die Barrierschicht (2) getrocknet wird.
- 13) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix mit der funktionellen Schicht direkt auf die Barrierschicht (2) aufgebracht wird.
- 14) Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Anordnen der Barrierschicht (2) zwischen der funktionellen Schicht und der Polymerplatte das Anordnen einer Schicht zwischen der funktionellen Schicht und der Polymerplatte umfasst, die aus SiO_x, aus ITO, aus AlO_x und/oder aus Clay besteht.

30.03.2022

MT