



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110770575 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201880041583.9

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2018.06.05

代理人 郭佩 杨骥

(30)优先权数据

62/523387 2017.06.22 US

62/643305 2018.03.15 US

(51)Int.Cl.

G01N 27/327(2006.01)

G23C 14/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/035955 2018.06.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/236572 EN 2018.12.27

(71)申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72)发明人 D.L.阿什福德二世 D.P.普佐

S.E.霍赫斯特特勒

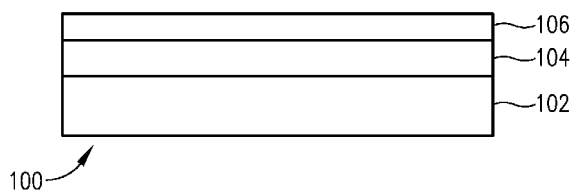
权利要求书2页 说明书30页 附图9页

(54)发明名称

用于电化学传感器的物理气相沉积电极

(57)摘要

提供的电化学电极及其制造方法改进了用于生物传感器,如血糖传感器的特性。该电极包括基底、沉积在该基底上的导电层、和沉积在该导电层上的电阻材料层。该导电层包含镍和铬,并且该电阻材料层包含碳和碳-氮物质。



1. 用于生物传感器的电化学反应电极,所述电极包括:  
基底;  
沉积在所述基底上的导电层;和  
沉积在所述导电层上的电阻材料层;  
其中所述电阻材料层包含碳和至少一种C-N物质;并且  
其中所述C-N物质以基于全部电阻材料层的至少20原子%的量存在。
2. 如权利要求1所述的电化学反应电极,其中所述导电层包含镍和铬,其中基于等于100重量%的所述导电层的总重量,所述导电层中镍和铬的组合重量百分比为25至100重量%。
3. 如权利要求1或2所述的电化学反应电极,其中所述导电层包含大于20重量%的铬。
4. 如权利要求3所述的电化学反应电极,其中所述导电层的余量为镍。
5. 如权利要求1所述的电化学反应电极,其中所述导电层包含镍、铬和铁,其中所述导电层中镍和铬的组合重量百分比为25至小于95重量%,其中所述导电层中镍的重量百分比为至少4重量%,其中所述导电层中铬的重量百分比为至少10重量%,其中所述导电层中铁的重量百分比为至少2重量%,和其中所述导电层包含0至20重量%的钼。
6. 如权利要求1和5任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层中镍的重量百分比为大约8至大约81重量%。
7. 如权利要求1和5-6任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层中铬的重量百分比为大约14至大约21重量%。
8. 如权利要求1和5-7任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层中铁的重量百分比为大约6至大约74重量%。
9. 如权利要求1和5-8任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层中镍的重量百分比为大约70至大约81重量%。
10. 如权利要求1和5-9任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层中铁的重量百分比为大约6至大约10重量%。
11. 如权利要求1和5任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层中铁的重量百分比为大约61至大约75重量%。
12. 如权利要求1-11任一项所述的电化学反应电极,其中所述导电层包含0至13重量%的钼。
13. 如权利要求1所述的电化学反应电极,其中所述导电层包含镍、铬、铁和钼,其中所述导电层中镍的重量百分比为10至30重量%,其中所述导电层中铬的重量百分比为16至26重量%,其中所述导电层中铁的重量百分比为39至71重量%,和其中钼的重量百分比为2至10重量%,全部基于等于100重量%的所述导电层的总重量。
14. 如权利要求13所述的电化学反应电极,其中所述导电层中镍的重量百分比为10至16重量%,其中所述导电层中铬的重量百分比为17至21重量%,其中所述导电层中铁的重量百分比为55至70重量%,和其中钼的重量百分比为2至5重量%,全部基于等于100重量%的所述导电层的总重量。

15. 如权利要求13所述的电化学电极，  
其中所述导电层中镍的重量百分比为12.5至29重量%，  
其中所述导电层中铬的重量百分比为16至24重量%，  
其中所述导电层中铁的重量百分比为46至66重量%，和  
其中铂的重量百分比为3至6重量%，全部基于等于100重量%的所述导电层的总重量。
16. 如权利要求13所述的电化学电极，  
其中所述导电层中镍的重量百分比为16至26.5重量%，  
其中所述导电层中铬的重量百分比为18至23重量%，  
其中所述导电层中铁的重量百分比为41至62重量%，和  
其中铂的重量百分比为5至8重量%，全部基于等于100重量%的所述导电层的总重量。
17. 如权利要求1至16任一项所述的电化学电极，其中所述电极是生物传感器中的工作电极或参比电极或对电极；并且其中所述生物传感器是血糖传感器。
18. 如权利要求1至17任一项所述的电化学电极，其中所述导电层物理气相沉积在所述基底上，并且所述电阻材料层物理气相沉积在所述导电层上。
19. 如权利要求1至18任一项所述的电化学电极，其中所述基底包含柔性聚合物膜，所述导电层溅射在所述基底上，并且所述电阻材料层溅射在所述导电层上，并且其中所述电阻材料层在含氮气氛中溅射在所述导电层上。
20. 如权利要求1至19任一项所述的电化学电极，其中所述含氮气氛包含惰性气体与氮气的混合物。
21. 如权利要求1至20任一项所述的电化学电极，其中所述含氮气氛包含Ar气和氮气的混合物，并且  
其中氮气按分压计以5%至50%的量存在。

## 用于电化学传感器的物理气相沉积电极

[0001] 发明背景。

### 技术领域

[0002] 本发明大体上涉及电极,例如物理气相沉积薄膜电极,如可见于生物传感器的那些。更特别地,本发明涉及用非贵金属合金形成的电极,例如可见于生物传感器组件的那些。

### [0003] 相关技术描述

用于分析生物样品的生物传感器变得越来越普遍。例如,随着世界人口中糖尿病病例的增加,对用于测量血糖的生物传感器的需求急剧上升。此类生物传感器通常被称为血糖仪,并通过使用者将一滴血放置在与血糖仪相关联的测试条上来操作。该测试条配置为对该血滴中葡萄糖的量有反应性,使得血糖仪可以检测和显示使用者血液的葡萄糖水平。

[0004] 用于血糖仪型生物传感器的测试条通常由在基底上形成的两个或更多个电极(例如工作电极和对电极)来形成。此外,与生物样品反应的生物反应物,例如酶(例如葡萄糖氧化酶、葡萄糖脱氢酶等等)和介体(例如铁氰化物、钌配合物、钨配合物、醌类、吩噻嗪类、吩噻啉类等等)将在一个或两个电极(例如工作电极)上形成。在血糖仪型生物传感器运行时,将一滴血施加到测试条上。随后在工作电极上将发生与血液中的葡萄糖量成比例的电化学反应。更详细而言,葡萄糖首先与生物反应物,例如酶(葡萄糖氧化酶、葡萄糖脱氢酶等等)和有时酶辅因子(PQQ、FAD等等)反应并被氧化为葡萄糖酸。该生物反应物(例如酶、辅因子或酶-辅因子配合物)临时被从葡萄糖转移至该酶、辅因子或酶-辅因子配合物的两个电子还原。接着,被还原的生物反应物(例如酶、辅因子或酶-辅因子配合物)与介体反应,在以单电子过程还原的介体的情况下将单个电子转移至两种介体物质(分子或配合物)的每一种。当还原介体物质时,酶、辅因子或酶-辅因子配合物由此返回其初始氧化态。随后,被还原的介体扩散到电极表面,在此对生物传感器施加预定和足以氧化的电位,以使被还原的介体被氧化回到其初始氧化态。测量由生物传感器通过介体物质的氧化生成的电流,并与血液中葡萄糖的量成比例地相关联。

[0005] 工作电极的品质在血液葡萄糖水平的精确测量中起着重要作用。具体而言,电极的电活性表面区域的可再现性、特定葡萄糖测量设置中电极的电子转移动力学的批次间重复性、以及存储时电极材料(使得进行测定时由电极产生的电化学信号)的长期稳定性均是导致改进的血糖测试条精度的因素。特别地,重要的是电极的电活性所产生的电信号被最小化以防止生物样本的测量与分析中的偏差或噪音。通常,这通过使用本质上是热力学惰性的电极材料(如金、钯、铂、铱等等)来实现。由此,最流行的血糖仪使用由涂有钯、金或其它贵金属(通常为商业上可行的最纯形式)的基底形成的电极来充当工作电极,并且为了便于制造,通常用于对电极或组合的对电极与参比电极。此类贵金属与干扰物质的反应性最小化,并因此提供增强的耐化学性以便进行一致和精确的测量。但是,在电极中使用此类贵金属的成本过高。

[0006] 已经进行了一些尝试以使用用非贵金属形成的电极,以便降低生物传感器的制造

成本。但是,此类非贵金属电极的电化学响应(例如剂量响应)通常显著偏离用贵金属形成的电极的电化学响应。非贵重材料通常阳极稳定性不足以用于电化学测试条,因为在生物传感器的典型电压下运行时产生高背景电流。此外,非贵重材料通常不具有与所需被分析物的容易的非均相电子转移。由此,用非贵金属形成的电极通常不足以用作许多类型的生物传感器的测试条中贵金属的直接替代物。除了具有低的电响应外,还期望生物传感器电极具有与介体的足够的电子转移动力学。虽然一些建议的非贵金属具有相对较低的电化学响应(或合理的阳极稳定性),但它们还不具有可接受的与介体的电子转移动力学。

[0007] 因此,需要可以提供一致和精确的测量,同时提供对使用贵金属(例如在生物传感器中)的成本有效的替代的电极。特别地,需要由非贵金属合金形成的电极,该非贵金属合金可用于生物传感器组件以便一致和精确地测量生物样品。

#### [0008] 发明概述

已发现当暴露于导致非贵金属用于生物传感器应用的性能变化的大气条件时,非贵金属会经历老化现象。还已经发现,通过在基底膜上沉积非贵金属形成的电极需要足够程度的机械稳健性(例如耐划伤性和足够低的摩擦系数)以便为制造操作提供足够的宽容度并实现用于生物传感器应用的足够性能。由此,需要由非贵金属合金形成的电极,该电极可用于生物传感器组件以便一致和精确地测量生物样品,并且该电极具有良好的机械稳健性以允许加工和实现或保持电性能。

[0009] 本公开的一个或多个实施方案可以涉及一种电极,其可以包括基底、至少一个沉积在该基底上的非贵金属合金导电层、和至少一个沉积在该非贵金属层上的电阻材料层。在某些实施方案中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为至少24、或至少25、或至少50、或至少60、或至少70、或至少80、或至少90、或至少95重量%。在某些实施方案中,基于该导电层的总重量,该导电层可以以小于80重量%的量包含镍,并以大于20重量%的量包含铬。在某些实施方案中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于该导电层的重量,镍以至少4、或5、或6、或8重量%的量存在,且铬以至少10重量%的量存在。在一个实施方案中,该电阻材料层的厚度为小于20 nm。在某些实施方案中,该电阻材料层允许外部液体(例如盐水溶液或含有生物反应物的液体涂层)与该导电层之间流体连通。

[0010] 在一个实施方案中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为24或25至小于95重量%,至少10重量%的铬和至少4、或5、或6、或8重量%的镍。除镍和铬之外,该导电层还可以包含铁,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,铁以大于2重量%的量存在。在实施方案中,该导电层可以包含0至小于20、或0至17、或0至13、或0至10、或0至9、或0至8、或0至7、或0至6、或0至5、或0至4、或0至3、或0至2、或0至1、或0至0.5、或0至0.1重量%的钼。在某些实施方案中,该导电层可以包含2至10、或2至8、或2至7.5、或2至7.0、或2至6.5、或2.5至8、或2.5至7.5、或2.5至7.0、或2.5至6.5、或3至8、或3至7.5、或3至7.0、或3至6.5、或3.5至8、或3.5至7.5、或3.5至7.0、或3.5至6.5、或4至8、或4至7.5、或4至7.0、或4至6.5、或4.5至8、或4.5至7.5、或4.5至7.0、或4.5至6.5重量%的钼。在某些实施方案中,该导电层可以包含2至6.5、或2至6.0、或2至5.5、或2至5、或2至4.5、或2至4、或2.5至6.5、或2.5至6.0、或2.5至5.5、或2.5至5、或2.5至4.5、或2.5至4、或3至6.5、或3至6.0、或3至5.5、或3至5、或3至4.5、或3至4、或3.5至6.5、或3.5至6.0、

或3.5至5.5、或3.5至5、或3.5至4.5、或4至6.5、或4至6.0、或4至5.5、或4至5、或4.5至6、或4.5至5.5、或5至6重量%的钼。虽然本公开大多涉及用作生物传感器组件的电极,预期该电极也可用于其它最终应用。因此,本文中涉及用于生物传感器的电极的任何公开内容意在本文中包括适用于本领域普通技术人员可以合理地应用该技术的所有电极。

[0011] 在第一方面中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为至少50、或至少60、或至少70、或至少80、或至少90、或至少95重量%,并且该电阻材料层的厚度为小于20 nm。在一个实施方案中,该导电层中镍和铬的组合重量百分比为90至100重量%,并且该电阻层的厚度为5至15 nm。

[0012] 在第一方面的实施方案中,该导电层中铬的重量百分比为大约25至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第一方面的实施方案中,该电阻材料层包含无定形碳,该导电层中铬的重量百分比为大于50至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。

[0013] 在第二方面中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为至少25、或至少50、或至少60、或至少70、或至少80、或至少90、或至少95重量%。在第二方面的实施方案中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于该导电层的重量,镍以至少4、或5、或6、或8重量%的量存在,并且铬以至少10重量%的量存在。在第二方面的实施方案中,该导电层包含大于20重量%的铬。在第二方面的实施方案中,该基底具有25至500 μm的厚度,该导电层具有15至200 nm的厚度,并且该电阻材料层具有5至200 nm、或5至100 nm的厚度。

[0014] 在第二方面的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含小于80重量%、或小于75重量%的镍,和大于20、或大于25重量%的铬,其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为90至100、或95至100重量%。

[0015] 在第二方面的实施方案中,该导电层中铬的重量百分比为大约25至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第二方面的另一些实施方案中,该导电层中铬的重量百分比为大约30至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第二方面的进一步的实施方案中,该导电层中铬的重量百分比为大约40至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第二方面的再一些实施方案中,该导电层中铬的重量百分比为大约50至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第二方面的另一实施方案中,该导电层中铬的重量百分比为大于50至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。

[0016] 在第二方面的实施方案中,该电阻层包含无定形碳。在第二方面的实施方案中,该电阻层包含无定形碳,该导电层中铬的重量百分比为大约25至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第二方面的另一实施方案中,该电阻层包含无定形碳,该导电层中铬的重量百分比为大于50至大约95重量%,并且该导电层的余量基本为镍。在第二方面的实施方案中,该电阻层包含无定形碳,并且该电阻材料层具有5至30 nm、或5至20 nm的厚度。

[0017] 在第三方面,该导电层可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为24或25至90重量%、或26至89重量%。除镍和铬之外,该导电层还可以包含铁,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比可以为大于5重量%至小于75重量%、或大约6至大约74重量%。

[0018] 在第三方面的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含大于7重量%的镍和大于13至小于25或小于21重量%的铬,并且其中该导电层中镍和

铬的总组合重量百分比为大于24或大于25至小于90重量%、或26至89重量%。

[0019] 在第三方面的进一步的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至72重量%的镍、大约14至大约25或14至大约20重量%的铬、和大约6至大约74重量%的铁,并且其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为大约24或大约25至大约90重量%、或26至89重量%。

[0020] 在第三方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至72重量%的镍、14至25或14至20重量%的铬、和6至74重量%的铁。

[0021] 在第三方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至72重量%的镍、14至25或14至20重量%的铬、6至74重量%的铁、和0至10重量%的钼,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层不包含以大于6重量%、或大于5重量%、或大于4重量%、或大于3重量%、或大于2重量%的量存在的任何其它元素物质。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至7.0重量%的钼和0.01至6.0重量%的锰,并且不包含以大于1.5重量%或大于1.0重量%的量存在的任何其它元素物质。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至2.0重量%的锰,并且不包含以大于1.0重量%的量存在的任何其它元素物质。

[0022] 在第三方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至72重量%的镍、14至24或14至20重量%的铬、和6至74重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至2.0重量%的锰、0.01至1.0重量%的硅、0至3.0重量%的钼、和0至0.5重量%的铜。在一个实施方案中,该导电层含有小于0.2重量%的以下各种元素物质:碳、硫、磷、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有以下元素物质:铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层含有小于0.2重量%的以下各种元素物质:碳、硫、磷、钼、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛或硼。

[0023] 在第四方面中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为80至小于95重量%、或81至94重量%、或82至94重量%、或83至94重量%、或85至94重量%、或86至94重量%。除镍和铬之外,该导电层还可以包含铁,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比可以为大于5重量%至小于12重量%、或大约6至大约11重量%、或6至11重量%、或6至10重量%、或6至9重量%、或7至10重量%、或7至9重量%、或大约8或大约9重量%。

[0024] 在第四方面的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含大于70重量%的镍和大于13至小于20重量%的铬,并且其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为大于80至小于95重量%、或81至94重量%、或82至94重量%、或83至94重量%、或85至94重量%、或86至94重量%。

[0025] 在第四方面的进一步的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含70至81重量%的镍、大约14至大约19重量%的铬、和大约6至大约11重量%的铁,并且其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为大约84至大约94重量%、或85至94重

量%、或86至94重量%。

[0026] 在第四方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含70至81重量%的镍、14至17重量%的铬、和6至11重量%的铁。

[0027] 在第四方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含72至81重量%的镍、14至17重量%的铬、和6至11、或6至10重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层不包含以大于1重量%的量存在的任何其它元素物质。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至1.0重量%的锰,并且不包含以大于0.5重量%的量存在的任何其它元素物质。

[0028] 在第四方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含72至81重量%的镍、14至17重量%的铬、和6至11、或6至10重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至1.0重量%的锰、0.01至0.5重量%的铜、和0.01至0.5重量%的硅。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛、磷或硼,或者如果存在任何物质的话,此类物质的量为小于0.25重量%、或小于0.2重量%、或小于0.1重量%、或小于0.05重量%、或痕量或更少。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛、磷或硼。

[0029] 在第五方面中,该导电层可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为24至55、或25至33重量%、或大于25且小于33重量%。在一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至小于32重量%、或26至31重量%、或26至30.5重量%、或28至32重量%、或38至49重量%、或42至47重量%。在一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至小于33重量%、或26至32重量%。

[0030] 在第五方面中,除镍和铬之外,该导电层还可以包含铁,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比可以为至少35重量%、或至少44重量%、或至少60重量%至小于75重量%、或大于60重量%至小于75重量%、或大于61重量%至小于75重量%、或大于61重量%至74重量%。在一些实施方案中,该导电层中铁的重量百分比为61至75、或65至75、或大于65至小于75、或66至小于75、或大于66至74。在一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比为60至73重量%、大于60至小于73重量%、或大于61重量%至小于73重量%、或大于61.5重量%至72重量%、或大约61.85至大约72重量%。在一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比为44至73重量%、或44至50重量%、或44至48重量%、或44至46重量%。

[0031] 在第五方面的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含7至15重量%、或大于7且小于15重量%、或8至14重量%的镍、和15至21重量%、或大于15至小于21重量%、或16至20重量%的铬,并且其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为25至33重量%、或大于25且小于33重量%、或26至32重量%。

[0032] 在第五方面的进一步的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至11、或8至10.5重量%的镍、大约18至大约20重量%的铬、和大约66至大约74重量%的铁,并且其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为大约26至大约31重量%、或26至30.5重量%。



[0033] 在第五方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含10至14重量%的镍、16至18重量%的铬、和61至72重量%的铁。

[0034] 在第五方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至10.5重量%的镍、18至20重量%的铬、和66至74重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层不包含以大于2重量%的量存在的任何其它元素物质。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至2.0重量%的锰和0.01至1.0重量%的硅,并且不包含以大于0.2或0.1重量%的量存在的任何其它元素物质。

[0035] 在第五方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至10.5重量%的镍、18至20重量%的铬、和66至74重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含0.01至2.0重量%的锰、0.01至1.0重量%的硅,并各自以小于0.1重量%的量进一步包含碳、硫和磷。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛、铜或硼,或者如果存在任何物质的话,此类物质的量小于0.25重量%、或小于0.2重量%、或小于0.1重量%、或小于0.05重量%、或痕量或更少。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛、铜或硼。

[0036] 在第五方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含10至14重量%的镍、16至18重量%的铬、和61至72重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层不包含以大于3重量%的量存在的任何其它元素物质。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含2至3重量%的钼、0.01至2.0重量%的锰和0.01至1.0重量%的硅,并且不包含以大于0.2、或0.1重量%的量存在的任何其它元素物质。

[0037] 在第五方面的某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含10至14重量%的镍、16至18重量%的铬、和61至72重量%的铁,并且其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层进一步包含2至3重量%的钼、0.01至2.0重量%的锰、0.01至1.0重量%的硅,并各自以小于0.1重量%的量进一步包含碳、硫和磷。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:铌、钴、铝、钛、铜或硼,或者如果存在任何物质的话,此类物质的量小于0.25重量%、或小于0.2重量%、或小于0.1重量%、或小于0.05重量%、或痕量或更少。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:铌、钴、铝、钛、铜或硼。

[0038] 在第六方面中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含10至30重量%、或大于10且小于30重量%、或11至29重量%的镍;16至26重量%、或17至26重量%、或大于17至小于26重量%、或18至25重量%的铬;和2至8重量%、或大于2且小于8重量%、或2.5至7重量%的钼。

[0039] 在第六方面的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含10至16重量%、或大于10且小于16重量%、或11至15重量%的镍;17至21重量%、或大于17至小于21重量%、或18至20重量%的铬;2至5重量%、或大于2且小于5重量%、或3至4重量%的钼;和55至70重量%、或大于55至小于70重量%、或57至68重量%的铁。

[0040] 在第六方面的实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可

以包含12.5至29重量%、或大于12.5且小于29重量%、或13.5至28重量%的镍；16至24重量%、或大于16至小于24重量%、或17至23重量%的铬；3至6重量%、或大于3且小于6重量%、或4至5重量%的钼；和46至66重量%、或大于46至小于66重量%、或47至65重量%的铁。

[0041] 在第六方面的实施方案中，基于等于100重量%的该导电层的总重量，该导电层可以包含16至26.5重量%、或大于16且小于26.5重量%、或17至25.5重量%的镍；18至23重量%、或大于18至小于23重量%、或19至22重量%的铬；5至8重量%、或大于5且小于8重量%、或6至7重量%的钼；和41至62重量%、或大于41至小于62重量%、或42至61重量%的铁。

[0042] 在第六方面的实施方案中，基于等于100重量%的该导电层的总重量，该导电层不包含以大于2重量%的量存在的任何其它元素物质(除了上文规定的那些)。在一个实施方案中，基于等于100重量%的该导电层的总重量，该导电层进一步包含0.01至2.0重量%的锰和0.01至1.0重量%的硅，并且不包含以大于0.2、或0.1、或0.05重量%的量存在的任何其它元素物质。

[0043] 在本发明的实施方案中，该导电层是包含或由以下合金的一种或多种制得的金属：不锈钢(SS) 354 SMO、SS 304、SS 316、SS 317L、SS 317LM、SS 317LMN、SS 904、SS AL-6XN或SS Alloy 24。在本发明的实施方案中，该导电层是选自以下合金的一种或多种的金属：不锈钢(SS) 354 SMO、SS 304、SS 316、SS 317L、SS 317LM、SS 317LMN、SS 904、SS AL-6XN或SS Alloy 24。

[0044] 在本公开的某些实施方案中，该导电层可以涂布在基底上，该基底可以包含本领域中描述和/或本文中描述的任何聚合物的至少一种，包括但不限于通过物理气相沉积获得的聚碳酸酯、硅酮聚合物、丙烯酸类、PET、改性PET如PETG或PCTG、PCT、改性PCT、包含TMCD和CHDM的聚酯、PCCD、PEN或聚酰亚胺。

[0045] 在本公开的某些实施方案中，该电阻材料层可以包含沉积在该导电层表面上的电阻材料的薄膜。术语“电阻材料”是指比该导电层电阻更高，在施加恒电位后允许电流流动并在成型为具有导电层和在该导电层上的电阻材料层的薄膜电极时与仅具有该导电层的类似电极相比，提高该电极的阳极稳定性和/或提高电子转移动力学(如通过1型线性扫描伏安法测试所测定的那样)的材料。在某些实施方案中，该电阻材料层包含碳。

[0046] 在某些实施方案中，该电阻材料层包含碳和碳-氮(“C-N”)物质，例如碳-氮化物。在某些实施方案中，该电阻材料层包含无定形碳。在某些实施方案中，该电阻材料层是通过溅射沉积的无定形碳和碳-氮(C-N)物质。在某些实施方案中，该电阻材料层是使用碳源和含氮气氛通过溅射沉积的无定形碳和碳-氮(C-N)物质。在某些实施方案中，该电阻材料层是在不同于用于沉积该导电层的溅射步骤的单独的溅射步骤中(即不进行导电层和碳与C-N物质层的共溅射)使用碳源在含氮气氛中通过溅射沉积的无定形碳和C-N物质。

[0047] 在某些实施方案中，该电阻层包含主要由sp<sup>2</sup>杂化碳、sp<sup>3</sup>杂化碳或其组合组成的无定形碳，以及至少一种C-N物质。在某些实施方案中，包含sp<sup>2</sup>杂化碳、sp<sup>3</sup>杂化碳或其组合的无定形碳层可以使用以下建议的技术/方法来形成：Onoprienko, A. A., Shaginyan, L. R., Role of microstructure in forming thin carbon film properties. *Diamond Relat. Mater.* 1994, 3, 1132-1136; Onoprienko, A., In *Carbon, The Future Material for Advanced Technology Applications*; Messina, G., Santangelo, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2006; 或 Cho, N. H.; Krishnan, K. M.; Veirs,

D. K.; Rubin, M. D.; Hopper, C. B.; Bhushan, B.; Bogy, D. B. Chemical structure and physical properties of diamond-like amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering. J. Mater. Res. 1990, 5, 2543-2554.但是,已经发现,此类方法可以通过在含有所选量的氮的气氛中(例如经磁控溅射)沉积该碳材料来改进。该改进可以包括提高的含碳电阻层的沉积速率、改进的电化学稳定性、足够快的非均相电子转移动力学和改进的机械性质(对整体电极膜)。

[0048] 在本公开的某些实施方案中,该电阻材料层可以具有5至200 nm的厚度,该导电层可以具有15至200 nm的厚度,该基底可以具有25至500 μm的厚度。在某些实施方案中,该生物传感器组件还可以具有通过ASTM D1003测得的不超过20%或不超过15%或不超过10%或不超过5或0.01至20%或0.01至15%或0.01至10%或0.01至5%的可见光透射率。

[0049] 在本公开的某些实施方案中,该电阻材料层可以具有5至200 nm的厚度,该导电层可以具有15至200 nm的厚度,该基底可以具有25至500 μm的厚度,其中该生物传感器组件具有不超过20%的可见光透射率。

[0050] 在本公开的某些实施方案中,该电阻材料层可以具有5至200 nm的厚度,该导电层可以具有15至200 nm的厚度,该基底可以具有25至500 μm的厚度,其中该生物传感器组件具有不超过15%的可见光透射率。

[0051] 在本公开的某些实施方案中,该电阻材料层可以具有5至200 nm的厚度,该导电层可以具有15至200 nm的厚度,该基底可以具有25至500 μm的厚度,其中该生物传感器组件具有不超过10%的可见光透射率。

[0052] 在本公开的某些实施方案中,该电阻材料层可以具有5至200 nm的厚度,该导电层可以具有15至200 nm的厚度,该基底可以具有25至500 μm的厚度,其中该生物传感器组件具有不超过5%的可见光透射率。

[0053] 在某些实施方案中,该电阻材料层具有5至100 nm、或5至50 nm、或5至30 nm、或5至25 nm、或5至20 nm、或5至小于20 nm、或5至15 nm的厚度。在实施方案中,该电阻材料层包含无定形碳和至少一种C-N物质,并具有5至100 nm、或5至50 nm、或5至30 nm、或5至25 nm、或5至20 nm、或5至小于20 nm、或5至15 nm的厚度。在实施方案中,该电阻材料层包含无定形碳和至少一种C-N物质,并具有5至20 nm、或5至小于20 nm、或5至15 nm的厚度。在实施方案中,该电阻材料层含有小于10、或5、或4、或3、或2、或1重量%、或基本不含任何含氧物质。在实施方案中,未向该电阻材料层中故意添加含氧物质。例如,不存在故意添加到用于溅射该电阻材料层的溅射气氛中的氧。但是,可以预期的是,可以存在少量氧作为溅射源材料或溅射气氛中的杂质(例如来自未能从溅射气氛中完全除去的空气或水蒸气)。

[0054] 在一方面,本公开的某些实施方案涉及一种生物传感器组件,其包括基底、沉积在该基底上的导电层、和沉积在该导电层上的电阻材料层,其中该电阻材料层包含碳和至少一种C-N物质,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含25至小于95重量%的组合重量的镍和铬、至少10重量%的量的铬、至少8重量%的量的镍、至少2重量%的量的铁、和0至20重量%的量的钼,并且其中该基底可以包含本领域中描述和/或本文中描述的任何聚合物的至少一种,包括但不限于通过任何本领域中已知的方法(包括但不限于物理气相沉积)获得的聚碳酸酯、硅酮聚合物、丙烯酸类、PET、改性PET如PETG或PCTG、PCT、PCTA、包含TMCD和CHDM的聚酯、PCCD、PEN或聚酰亚胺。在实施方案中,该电阻层可以具有5至100

nm的厚度,该导电层可以具有15至200 nm的厚度,该基底可以具有25至500  $\mu\text{m}$ 的厚度,以使该生物传感器组件具有不超过20%或不超过15%或不超过10%或不超过5%的可见光透射率。

[0055] 本公开的一个或多个实施方案可以涉及用于生物传感器的电极,其中该电极包括基底、沉积在该基底上的导电层、和沉积在该导电层上的电阻材料层。在某些实施方案中,该导电层可以包含镍和铬,并且该导电层可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于1000、或小于950、或小于925、或小于大约900毫伏(mV)的Fe(II)  $[\text{CN}]_6$ 介体的氧化波电压(下文中识别为E峰,阳极)。在某些实施方案中,该导电层可以包含镍和铬,并且该导电层可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于450、或小于400、或小于375、或小于350、或小于325、或小于300、或小于275毫伏(mV)的Fe(II)  $[\text{CN}]_6$ 介体的氧化波电压(下文中识别为E峰,阳极)。

[0056] 在一方面,本公开的实施方案可以涉及用于生物传感器的电极,其中该电极包括基底、沉积在该基底上的导电层、和沉积在该导电层上的电阻材料(例如无定形碳和至少一种C-N物质)层,其中该导电层可以包含镍、铬和铁(如上文各方面和实施方案中所述),并且其中该电极可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于1000、或小于950、或小于925、或小于大约900毫伏(mV)的Fe(II)  $[\text{CN}]_6$ 介体的氧化波电压(下文中识别为E峰,阳极)。在实施方案中,该导电层可以包含镍、铬和铁(如上文各方面和实施方案中所述),并且其中该电极可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于450、或小于400、或小于375、或小于350、或小于325、或小于300、或小于275毫伏(mV)的Fe(II)  $[\text{CN}]_6$ 介体的氧化波电压(下文中识别为E峰,阳极)。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含至少8重量%的量的镍、至少10重量%的量的铬,其中该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至95重量%,并且其中该导电层可以包含至少2重量%的量的铁,和0至20重量%的量的钼。在另一实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至72重量%的量的镍、14至20重量%的量的铬,其中该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至90重量%,并且其中该导电层可以包含至少2至75重量%的量的铁,和0至20、或0至10、或0至5、或0至2、或0至1重量%的量的钼。

[0057] 在一方面,本公开的实施方案可以涉及用于生物传感器的电极,其中该电极包括基底、沉积在该基底上的导电层、和沉积在该导电层上的电阻材料层,其中该导电层可以包含镍、铬和铁,并可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于400、或小于375、或小于350、或小于325、或小于300、或小于275毫伏(mV)的Fe(II)  $[\text{CN}]_6$ 介体的氧化波电压(下文中识别为E峰,阳极),并且基于等于100重量%的该导电层的总重量,其中该导电层可以包含大于70重量%的量的镍、大于13至小于20重量%的铬,其中该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为80至小于95重量%、或81至94重量%、或82至94重量%、或83至94重量%、或84至94重量%、或85至94重量%、或86至94重量%,并且其中该导电层可以包含大于5至小于12重量%、或6至11重量%的量的铁。

[0058] 在一方面,本公开的实施方案可以涉及用于生物传感器的电极,其中该电极包括基底、沉积在该基底上的导电层、和沉积在该导电层上的电阻材料层,其中该导电层可以包含镍、铬和铁,并可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于400、或小于375、或小于350、或小于325、或小于300、或小于275毫伏(mV)的Fe(II)  $[\text{CN}]_6$ 介

体的氧化波电压(下文中识别为E峰,阳极),并且基于等于100重量%的该导电层的总重量,其中该导电层可以包含7至小于15重量%的量的镍、大于15至小于22重量%的铬,其中该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至33重量%、或25至小于33重量%、或26至32重量%,并且其中该导电层可以包含60至小于75重量%、或61至74重量%的量的铁。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含8至11重量%、或8至小于11重量%、或8至10.5重量%的量的镍,17至21重量%、或18至20重量%的铬,其中该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至32重量%、或26至31重量%、或26至30.5重量%,并且其中该导电层可以包含65至小于75重量%、或66至74重量%的量的铁。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层可以包含9至15重量%、或10至14重量%的量的镍,15至19重量%、或16至18重量%的铬,其中该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至33重量%、或26至32重量%,并且其中该导电层可以包含60至小于73重量%、或61至72重量%、或61.5至72重量%的量的铁。

[0059] 该基底可以包含本领域中已知的任何聚合物组合物,包括但不限于选自以下的至少一种聚合物:尼龙、聚酯、共聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺;聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚(甲基丙烯酸甲酯)、丙烯酸共聚物、聚酰亚胺、聚(醚-酰亚胺);聚苯醚或聚(苯醚)/聚苯乙烯共混物、聚苯乙烯树脂;聚苯硫醚;聚苯硫醚/砜;聚(酯-碳酸酯);聚碳酸酯;聚砜;聚砜醚;和聚(醚-酮);或任何其它前述聚合物的混合物。

[0060] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯包含至少一种选自乙二醇、1,4-环己烷二甲醇和2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的二醇的残基。

[0061] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯包含对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯的残基和至少一种选自乙二醇、1,4-环己烷二甲醇和2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的二醇的残基。

[0062] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯包含含有对苯二甲酸和间苯二甲酸和/或其酯如对苯二甲酸二甲酯的残基的酸组分,和含有选自乙二醇残基、1,4-环己烷二甲醇残基和2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的至少一种二醇残基的二醇组分。

[0063] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯包含对苯二甲酸残基或其酯或其混合物,以及1,4-环己烷二甲醇残基。

[0064] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯由对苯二甲酸残基或其酯或其混合物、和1,4-环己烷二甲醇残基和/或2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基制成。

[0065] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯由对苯二甲酸残基或其酯或其混合物、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和1,4-环己烷二甲醇残基制成。

[0066] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯由对苯二甲酸残基或其酯或其混合物、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和乙二醇残基制成。

[0067] 在一个实施方案中,该基底可以包含至少一种聚酯,该聚酯包含对苯二甲酸残基或其酯或其混合物、乙二醇残基和1,4-环己烷二甲醇残基。

[0068] 本公开中的导电层可以由包含任何本申请中公开的合金组合物的单一层构成。在某些实施方案中,该合金组合物含有合金,该合金可以是元素的固溶体(单相)、金属相的混

合物(两种或更多种固溶体)或在所述相之间没有明显边界的金属间化合物。

[0069] 本公开的一个或多个实施方案涉及形成电极,例如用于生物传感器的电极的方法。该方法包括(a)提供基底;(b)提供导电层靶;(c)通过用来自该导电层靶的材料物理气相沉积该基底的至少一部分来形成导电层,由此在基底上形成导电层,具有背对该基底的导电层表面;(d)提供在用作物理气相沉积的源材料时产生电阻材料的靶,在下文中称为“电阻材料靶”;(e)提供用于电阻材料靶和导电层表面的含有氮的气氛;和(f)通过在含氮气氛中用来自电阻材料靶的材料物理气相沉积该导电层(表面)的至少一部分来形成电阻材料层,由此在该导电层表面上形成电阻材料层。为清楚起见,应当理解的是,该电阻材料靶可以具有与沉积的电阻材料不同的组成和/或结构。在本发明的实施方案中,用于沉积该电阻材料层的气氛含有至少一种惰性气体(例如Ar)和氮气的混合物。在本发明的实施方案中,氮气按分压计可以占该气氛(用于电阻材料沉积)的大约0.5至大约50%、1至50%、5至50%、10至50%、20至50%、10至45%、10至40%或20至40%。

[0070] 在本发明的某些实施方案中,用于沉积该电阻材料层的气氛含有至少一种惰性气体(例如Ar),且不含其它有意添加的气体。但是,预期可以存在少量的氧或其它元素作为溅射源材料或沉积(例如溅射)气氛中的杂质(例如来自未能从溅射气氛中完全除去的空气或水蒸气)。

[0071] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含至少8重量%的镍、大于10重量%的铬和至少2重量%的铁,其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为25至小于95重量%、或25至90重量%、或26至89重量%。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含0至20重量%的钼。该电阻材料层可以包含无定形碳和至少一种含C-N物质,并可以具有5至100 nm、或5至50 nm、或5至25 nm、或5至小于20 nm的厚度。此外,组合的导电层和电阻材料层可以具有小于2000欧姆/平方的薄层电阻。

[0072] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含8至72重量%的镍、14至20重量%的铬和大于5至75重量%的铁,其中该导电层中镍和铬的总组合重量百分比为25至小于95重量%、或25至90重量%、或26至89重量%。该电阻材料层可以包含无定形碳和至少一种C-N物质,并具有5至100 nm、或5至50 nm、或5至25 nm、或5至小于20 nm的厚度。此外,组合的导电层和电阻材料层可以具有小于2000欧姆/平方的薄层电阻。除了镍、铬和铁之外,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层还可以包含最多2重量%的锰和最多1重量%的硅。

[0073] 在该方法的一些实施方案中,该导电材料可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为80至小于95重量%、或81至94重量%、或82至94重量%、或83至94重量%、或85至94重量%、或86至94重量%。除镍和铬之外,该导电层还可以包含铁,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比可以为大于5重量%至小于12重量%、或大约6至大约11重量%、或6至11重量%、或6至10重量%、或6至9重量%、或7至10重量%、或7至9重量%、或大约9重量%。该电阻材料层可以包含无定形碳和至少一种C-N物质,并具有5至100 nm、或5至50 nm、或5至25 nm、或5至小于20 nm的厚度。此外,组合的导电层和电阻材料层可以具有小于2000欧姆/平方的薄层电阻。

[0074] 在该方法的一些实施方案中,该导电材料可以包含镍和铬,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中镍和铬的组合重量百分比可以为25至33重量%、或25至小于33重量%、或26至32重量%。除镍和铬之外,该导电层还可以包含铁,其中基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电层中铁的重量百分比可以为60重量%至小于75重量%、或大约61至大约74重量%、或大于61至74重量%。该电阻材料层可以包含无定形碳和至少一种C-N物质,并具有5至100 nm、或5至50 nm、或5至25 nm、或5至小于20 nm的厚度。此外,组合的导电层和电阻材料层可以具有小于2000欧姆/平方的薄层电阻。

[0075] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含10至30重量%、或大于10且小于30重量%、或11至29重量%的镍;17至26重量%、或大于17至小于26重量%、或18至25重量%的铬;和2至8重量%、或大于2且小于8重量%、或2.5至7重量%的钼。

[0076] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含10至16重量%、或大于10且小于16重量%、或11至15重量%的镍;17至21重量%、或大于17至小于21重量%、或18至20重量%的铬;2至5重量%、或大于2且小于5重量%、或3至4重量%的钼;和55至70重量%、或大于55至小于70重量%、或57至68重量%的铁。

[0077] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含12.5至29重量%、或大于12.5且小于29重量%、或13.5至28重量%的镍;16至24重量%、或大于16至小于24重量%、或17至23重量%的铬;3至6重量%、或大于3且小于6重量%、或4至5重量%的钼;和46至66重量%、或大于46至小于66重量%、或47至65重量%的铁。

[0078] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料可以包含16至26.5重量%、或大于16且小于26.5重量%、或17至25.5重量%的镍;18至23重量%、或大于18至小于23重量%、或19至22重量%的铬;5至8重量%、或大于5且小于8重量%、或6至7重量%的钼;和41至62重量%、或大于41至小于62重量%、或42至61重量%的铁。

[0079] 在该方法的一些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料不包含以大于2重量%的量存在的任何其它元素物质(除上述那些外)。在一个实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该导电材料进一步包含0.01至2.0重量%的锰和0.01至1.0重量%的硅,并且不包含以大于0.2、或0.1、或0.05重量%的量存在的任何其它元素物质。

[0080] 在该方法的一些实施方案中,该导电材料是包含或由以下合金的一种或多种制得的金属:不锈钢(SS)354 SMO、SS 304、SS 316、SS 317L、SS 317LM、SS 317LMN、SS 904、SS AL-6XN或SS Alloy 24。在该方法的一些实施方案中,该导电材料是选自以下合金的一种或多种的金属:不锈钢(SS)354 SMO、SS 304、SS 316、SS 317L、SS 317LM、SS 317LMN、SS 904、SS AL-6XN或SS Alloy 24。

[0081] 本公开的一个或多个实施方案涉及形成用于生物传感器的电极的方法。组合的导电层和电阻材料层可以具有通过ASTM F1711-96测得的不超过5000、2000、100、80、60、50、40、20、10或5欧姆/平方的薄层电阻。在一些实施方案中,该层可以具有通过ASTM F1711-96测得的1至5000欧姆/平方、1至4000欧姆/平方、1至3000欧姆/平方、1至2000欧姆/平方、1至1000欧姆/平方、1至500欧姆/平方、5至100欧姆/平方、5至20欧姆/平方、5至15欧姆/平方、5至10欧姆/平方、10至80欧姆/平方、20至60欧姆/平方、或40至50欧姆/平方的薄层电阻。该

层可以具有小于2000欧姆/平方的薄层电阻。

#### [0082] 附图概述

参照附图在本文中描述了本公开的实施方案,其中:

图1是本公开的实施方案的薄膜电极生物传感器组件的截面示意图;

图2是本公开的实施方案的测试条生物传感器组件的示意图;

图3是描绘含介体的溶液中薄膜电极的循环扫描伏安图并显示E峰,阳极点的图;

图4是显示随氮含量而变的提高的沉积速率的曲线的图;

图5是显示随氮含量而变的放电电压的曲线的图;

图6是显示随氮含量而变的C-N物质百分比的曲线的图;

图7是不同氮含量水平的X射线光电子能谱测试的一系列曲线;

图8是不同氮含量水平的X射线光电子能谱测试的一系列曲线;

图9是描绘薄膜电极的线性扫描伏安图的图,在不含介体的缓冲溶液中比较了不具有碳层、用在Ar中溅射的碳覆盖和用在50/50 Ar/N<sub>2</sub>混合物(按分压计)中溅射的碳覆盖的不锈钢316;

图10是描绘薄膜电极的线性扫描伏安图的图,在含Fe(II) [CN]<sub>6</sub>介体的缓冲溶液中比较了不具有碳层、用在Ar中溅射的碳覆盖和用在50/50 Ar/N<sub>2</sub>混合物(按分压计)中溅射的碳覆盖的不锈钢316;

图11是描绘薄膜电极的线性扫描伏安图的图,在含Fe(II) [CN]<sub>6</sub>介体的缓冲溶液中比较了用在Ar中溅射的碳覆盖、用在80/20 Ar/N<sub>2</sub>混合物(按分压计)中溅射的碳覆盖和用在50/50 Ar/N<sub>2</sub>混合物(按分压计)中溅射的碳覆盖的不锈钢304;

图12是描绘薄膜电极的循环伏安图的图,在含[RuIII(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>介体的缓冲溶液中分别比较了用在含有0、5、10、15、20、40和50% N<sub>2</sub>(按分压计)的混合Ar和N<sub>2</sub>气氛中溅射的碳覆盖的不锈钢304;

图13是显示随薄膜电极的法向力而变的摩擦系数的曲线的图,比较了不具有碳层、用Ar中溅射的碳覆盖和用79/21 Ar/N<sub>2</sub>混合物(按分压计)中溅射的碳覆盖的不锈钢316;

图14是描绘薄膜纳米划痕测试的随距离而变的梯度法向力施加的图;和

图15 A-C是显示薄膜电极的纳米划痕测试结果的图像,比较了在200微米距离下不具有碳层、用Ar中溅射的碳覆盖和用79/21 Ar/N<sub>2</sub>混合物(按分压计)中溅射的碳覆盖的不锈钢316。

#### [0083] 发明详述

本发明大体上涉及用于电极的组件,如用于生物传感器的那些。本文中所用的术语“生物传感器”应当是指用于分析生物样品的装置。在一些实施方案中,如图1中所示,该生物传感器组件可以是层状薄膜电极100,并可以大致包括基底102、沉积在该基底102的至少一部分上的导电层104、和沉积在该导电层104的至少一部分上的电阻材料层106。在一些实施方案中,该生物传感器可以是医用传感器,如葡萄糖测量系统,并且该生物传感器组件可以是用于该生物传感器的测试条。本文中所用的术语“医用传感器”应当是指用于医学监控和/或诊断的生物传感器。例如,如图2中所示,一些实施方案设想该生物传感器组件将包括测试条110,该测试条110包括通过反应空间112与第二电极100a分隔的第一电极100。该第一电极100可以包括工作电极,该第二电极100a可以包括参比电极或对电极或组合的参比电



极与对电极。由此,可以将生物样品(如一滴血)放置在该反应空间112中并与第一和第二电极100和100a电接触以便进行分析。应当理解的是,图2并非意在限制,并显示了测试条的一种可能的实施方案。测试条的其它实施方案可以包括一个或多个电极的不同配置,例如共面电极配置。本文中所用的术语“血糖传感器”应当是指用于测定血液中葡萄糖浓度的医用传感器。此外,与生物样品反应的生物反应物(例如蛋白质、酶(例如葡萄糖氧化酶、葡萄糖脱氢酶等等))和介体(例如铁氰化物、钌配合物、钨配合物、醌类、吩噻嗪类、吩噻嗪类等等)可以在一个或两个电极(例如工作电极)上形成。

[0084] 不同于常规的物理气相沉积生物传感器组件(其通常包含和/或使用贵金属如钯和/或金),本文中描述的生物传感器组件可以由非贵金属合金(如包含镍和铬的那些)来形成。然而,在测量生物样本时,如本文中所述具有在其上沉积的电阻材料层的由非贵金属合金形成的生物传感器组件(如薄膜电极)可以表现出优异的一致性和精确性。由此,通过使用如本文中所述的由非贵金属合金和电阻材料层组成的生物传感器组件,可以显著减低通常与生物传感器组件的制造与使用相关联的材料和制造成本。

[0085] 本公开的实施方案提供了由任何类型的材料形成的基底102,该材料可以是柔性或刚性的,通常是不导电的,并对本文中所述的预期化学反应是化学惰性的。在某些实施方案中,该生物传感器组件的基底102可以包含柔性的非导电膜,包括聚合物,如聚合物膜、聚酯膜、聚碳酸酯膜等等。在某些特定实施方案中,该基底102可以包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。本公开的实施方案设想该基底102可以具有至少25  $\mu\text{m}$ 、125  $\mu\text{m}$ 、或250  $\mu\text{m}$ 和/或不超过800  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ 、或400  $\mu\text{m}$ 的厚度。在某些实施方案中,该基底102可以具有25至800  $\mu\text{m}$ 、25至500  $\mu\text{m}$ 、或25至400  $\mu\text{m}$ 、125至800  $\mu\text{m}$ 、125至500  $\mu\text{m}$ 、或125至400  $\mu\text{m}$ 、或250至800  $\mu\text{m}$ 、250至500  $\mu\text{m}$ 、或250至400  $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0086] 涂布在基底102上的导电层104可以包含一种或多种非贵金属。此类导电层104可以经由一种或多种物理气相沉积技术,如溅射涂布(例如磁控溅射、非平衡磁控溅射、离子束溅射、对向靶溅射等等)、热蒸发、电子束蒸发、电弧汽化、共蒸发、离子镀等等,或其组合涂布在该基底102上。该导电层104可以涂布在该基底102上至至少1、10、15或30 nm和/或不超过1000、200、100或50 nm的厚度。在某些实施方案中,该导电层104可以具有1至1000 nm、1至200 nm、1至100 nm、或1至50 nm、10至1000 nm、10至200 nm、10至100 nm、或10至50 nm、15至1000 nm、15至200 nm、15至100 nm、或15至50 nm、或30至1000 nm、30至200 nm、30至100 nm、或30至50 nm的厚度。

[0087] 该电阻材料层106可以经由一种或多种物理气相沉积技术,如溅射涂布(例如磁控溅射、非平衡磁控溅射、离子束溅射、对向靶溅射等等)、热蒸发、电子束蒸发、电弧汽化、共蒸发、离子镀、等离子体增强气相沉积、原子层沉积等等,或其组合涂布在该导电层104上。在某些实施方案中,该电阻材料层106可以涂布在该基底104上至至少1、5、10或15 nm和/或不超过200、100、50、25、20、小于20或15 nm的厚度。在某些实施方案中,该电阻层106可以具有1至200 nm、1至100 nm、1至50 nm、1至20 nm、1至小于20 nm、或1至15 nm;或5至200 nm、5至100 nm、5至50 nm、5至25 nm、5至20 nm、5至小于20 nm、或5至15 nm;或10至200 nm、10至100 nm、10至50 nm、或10至25 nm、10至20 nm、10至小于20 nm、或10至15 nm的厚度。

[0088] 该导电层104和电阻材料层106可以沉积在该基底102上,以使所得薄膜电极100通常对可见光不透明。例如,所得薄膜电极100可以具有通过ASTM D1003测得的不超过50%、不

超过40%、不超过30%、或不超过20%的可见光透射率。在某些实施方案中,所得薄膜电极100可以具有1至50%、10至40%、15至30%、或大约20%的可见光透射率。此外,所得薄膜电极100可以具有通过ASTM F1711-96测得的不超过5000、2000、100、80、60、50、40、20、10或5欧姆/平方的薄层电阻。在一些实施方案中,所得薄膜电极100可以具有1至5000欧姆/平方、2至2000欧姆/平方、5至100欧姆/平方、10至80欧姆/平方、20至60欧姆/平方、或40至50欧姆/平方的薄层电阻。

[0089] 形成导电层104的本文中描述的非贵金属可以包含镍和铬的合金。例如,包含至少4、或5、或6、或8重量%的镍和至少10重量%的铬的非贵金属合金用于制备生物传感器组件的导电层104,其中通过在该导电层104上沉积电阻材料层106(其包括无定形碳和至少一种C-N物质)来进一步涂布该导电层。表1包括用于制备包含导电层和电阻材料层的电极的含有镍和铬的合金。制备的电阻材料层包括含有无定形碳的层和含有无定形碳与至少一种C-N物质的层。应当理解的是,除非另行明确说明,本文中对导电层中所含元素所提供的重量百分比仅基于该导电层的总重量,并且不包括该电阻层中所含有的元素。

[0090] 除了表1中描述的合金之外,在某些实施方案中,包含在构成该电极的导电层(例如该生物传感器组件的导电层104)的非贵金属合金中的镍和铬的量及元素量可以根据电极(例如该生物传感器组件)的具体要求而不等。在各种实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约4、或5、或6、或8至大约72重量%的镍。此外,在各种实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约10、13、14和/或最高大约30、25、20、19、18或17重量%的铬。更特别地,在实施方案中,该非贵金属合金可以包含大约12至30、12至25、13至20、13至19、13至18、13至17、14至20、14至19、14至18、或14至17重量%的铬。

[0091] 在各种实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约5至大约95重量%的镍。此外,在各种实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约5、10、20、大于20、25、30、40、50或大于50、60和/或最高大约95、90、80、70、60、大于50、50或40重量%的铬。更特别地,在实施方案中,该非贵金属合金可以包含大约5至95、10至90、10至80、10至70、10至60、10至50、10至40、20至90、20至80、20至70、20至60、20至50、20至40、大于20至90、大于20至80、大于20至70、大于20至60、大于20至50、大于20至40、25至90、25至80、25至70、25至60、25至50、25至40、30至90、30至80、30至70、30至60、30至50、30至40、40至90、40至80、40至70、40至60、40至50、50至90、50至80、50至70、50至60、大于50至95、大于50至90、大于50至80、大于50至70、大于50至60、60至95、60至90、60至80、60至70、70至95、70至90、70至80、80至95或80至90重量%的铬。在一个实施方案中,除了如上规定的铬的量之外,该合金的余量为镍。应当理解的是,合金以合金的100重量%的组合量含有镍和铬,该合金仍含有少量的其它元素作为杂质。

[0092] 在某些实施方案中,构成该电极(例如该生物传感器组件)的导电层的非贵金属合金中包含的镍和铬的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化:10至95重量%的铬和5至90重量%的镍;10至90重量%的铬和10至90重量%的镍;或10至80重量%的铬和20至90重量%的镍;或10至70重量%的铬和30至90重量%的镍;或10至60重量%的铬和40至90重量%的镍;或10至50重量%的铬和50至90重量%的镍、或10至40重量%的铬和60至90重量%的镍;或20至90重量%的铬和10至80重量%的镍;或20至80重量%的铬和20至80重量%的镍;或20至70重量%的铬和30至80重量%的镍;或20至60重量%的铬和40至80重量%的镍;或20至50重量%的铬和50至80重量%的镍;或20至40重量%的铬和60至80重量%的镍;或大于20至90重量%的铬

和10至小于80重量%的镍；或大于20至80重量%的铬和20至小于80重量%的镍；或大于20至70重量%的铬和30至小于80重量%的镍；或大于20至60重量%的铬和40至小于80重量%的镍；或大于20至50重量%的铬和50至小于80重量%的镍；或大于20至40重量%的铬和60至小于80重量%的镍；或25至90重量%的铬和10至75重量%的镍；或25至80重量%的铬和20至75重量%的镍；或25至70重量%的铬和30至75重量%的镍；或25至60重量%的铬和40至75重量%的镍；或25至50重量%的铬和50至75重量%的镍；或25至40重量%的铬和60至75重量%的镍；或30至90重量%的铬和10至70重量%的镍；或30至80重量%的铬和20至70重量%的镍；或30至70重量%的铬和30至70重量%的镍；或30至60重量%的铬和40至70重量%的镍；或30至50重量%的铬和50至70重量%的镍；或30至40重量%的铬和60至70重量%的镍；或40至90重量%的铬和10至60重量%的镍；或40至80重量%的铬和20至60重量%的镍；或40至70重量%的铬和30至60重量%的镍；或40至60重量%的铬和40至60重量%的镍；或40至50重量%的铬和50至60重量%的镍；或50至95重量%的铬和5至50重量%的镍；50至90重量%的铬和10至50重量%的镍；或50至80重量%的铬和20至50重量%的镍；或50至70重量%的铬和30至50重量%的镍；或50至60重量%的铬和40至50重量%的镍；或大于50至95重量%的铬和5至小于50重量%的镍；或大于50至90重量%的铬和10至小于50重量%的镍；或大于50至80重量%的铬和20至小于50重量%的镍；或大于50至70重量%的铬和30至小于50重量%的镍；或大于50至60重量%的铬和40至小于50重量%的镍；或60至95重量%的铬和5至40重量%的镍；或60至90重量%的铬和10至40重量%的镍；或60至80重量%的铬和20至40重量%的镍；或60至70重量%的铬和30至40重量%的镍；或70至95重量%的铬和5至30重量%的镍；或70至90重量%的铬和10至30重量%的镍；或70至80重量%的铬和20至30重量%的镍；或80至95重量%的铬和5至20重量%的镍；或80至90重量%的铬和10至20重量%的镍；所有这些重量百分比均基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。

[0093] 在某些实施方案中，如果存在的话，基于该导电层的总重量，该导电层以0至2、或0至1重量%的量含有钼。在某些实施方案中，如果存在的话，基于该导电层的总重量，该导电层以小于1、或小于0.8、或小于0.6、或小于0.4、或小于0.2、或小于0.1重量%的量含有钼。在实施方案中，该导电层基本不含钼。在实施方案中，该导电层不含钼。

[0094] 在某些实施方案中，该导电层含有小于1.0、或小于0.5、或小于0.2重量%的以下元素物质的每一种：铁、碳、硫、磷、钼、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中，该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质：碳、硫、磷、钼、铌、钴、铝、钛或硼。在某些实施方案中，该导电层包含镍和铬，并含有小于1.0、或小于0.5、或小于0.2、或小于0.1、或小于0.05重量%的任何其它元素物质。在某些实施方案中，该导电层包含镍和铬，并含有小于2.0、或小于1.0、或小于0.5、或小于0.2、或小于0.1、或小于0.05重量%的所有其它元素物质的总量。

[0095] 在某些实施方案中，构成该电极（例如该生物传感器组件）的导电层的非贵金属合金中包含的镍和铬的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化：10至30重量%的铬和4至81重量%的镍；10至30重量%的铬和8至81重量%的镍；或10至25重量%的铬和8至81重量%的镍；或12至25重量%的铬和8至81重量%的镍；或13至23重量%的铬和8至81重量%的镍；或13至21重量%的铬和8至81重量%的镍；或14至20重量%的铬和8至81重量%的镍；或12至25重量%的铬和8至75重量%的镍；或13至23重量%的铬和8至75重量%的镍；或13至21重量%的铬和8至75重量%的镍；或14至20重量%的铬和8至75重量%的镍；或12至25重量%的铬和8至72重量%的镍；或13至23重量%的铬和8至72重量%的镍；或13至21重量%的铬和8至72重量%的

镍；或14至20重量%的铬和8至72重量%的镍。在某些实施方案中，这些金属合金还可以包含至少2重量%的铁；或2至75重量%的铁、或3至75重量%的铁；或4至75重量%的铁；或5至75重量%的铁。

[0096] 在某些实施方案中，构成该电极（例如该生物传感器组件）的导电层的非贵金属合金中包含的镍和铬的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化：12至25重量%的铬和70至81重量%的镍；或13至20重量%的铬和70至81重量%的镍；或13至19重量%的铬和70至81重量%的镍；或13至18重量%的铬和70至81重量%的镍；或13至17重量%的铬和70至81重量%的镍、或14至20重量%的铬和70至81重量%的镍；或14至19重量%的铬和70至81重量%的镍；或14至18重量%的铬和70至81重量%的镍；或14至17重量%的铬和70至81重量%的镍；或13至20重量%的铬和71至81重量%的镍；或13至19重量%的铬和71至81重量%的镍；或13至18重量%的铬和71至81重量%的镍；或13至17重量%的铬和71至81重量%的镍；或14至20重量%的铬和71至81重量%的镍；或14至19重量%的铬和71至81重量%的镍；或14至18重量%的铬和71至81重量%的镍；或14至17重量%的铬和71至81重量%的镍；或13至20重量%的铬和72至81重量%的镍；或13至19重量%的铬和72至81重量%的镍；或13至18重量%的铬和72至81重量%的镍；或13至17重量%的铬和72至81重量%的镍；或14至20重量%的铬和72至81重量%的镍；或14至19重量%的铬和72至81重量%的镍；或14至18重量%的铬和72至81重量%的镍；或14至17重量%的铬和72至81重量%的镍；或13至18重量%的铬和70至80重量%的镍；或13至17重量%的铬和70至80重量%的镍；或14至18重量%的铬和70至80重量%的镍；或14至17重量%的铬和70至80重量%的镍；或13至18重量%的铬和71至80重量%的镍；或13至17重量%的铬和71至80重量%的镍；或14至18重量%的铬和71至80重量%的镍；或14至17重量%的铬和71至80重量%的镍；或13至18重量%的铬和72至80重量%的镍；或13至17重量%的铬和72至80重量%的镍；或14至18重量%的铬和72至80重量%的镍；所有这些重量百分比均基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。在某些实施方案中，这些金属合金还可以包含至少5重量%的铁；或5至12重量%的铁、或6至12重量%的铁；或6至11重量%的铁。

[0097] 在某些实施方案中，构成该电极（例如该生物传感器组件）的导电层的非贵金属合金中包含的镍和铬的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化：14至22重量%的铬和7至15重量%的镍；或15至21重量%的铬和7至15重量%的镍；或16至20重量%的铬和7至15重量%的镍；或14至22重量%的铬和8至14重量%的镍；或15至21重量%的铬和8至14重量%的镍；或16至20重量%的铬和8至14重量%的镍。在某些实施方案中，这些金属合金还可以包含至少61重量%的铁；或61至75重量%的铁、或61至74重量%的铁；或61.5至75重量%的铁。在一些实施方案中，该导电层包含17至21重量%的铬和7至11重量%的镍；或18至20重量%的铬和7至11重量%的镍；或17至21重量%的铬和8至11重量%的镍；或18至20重量%的铬和8至11重量%的镍；或18至20重量%的铬和8至10.5重量%的镍；并且在实施方案中，该导电层进一步包含65至75重量%的铁、或66至74重量%的铁；或大于66至最高75重量%的铁。在一些实施方案中，该导电层包括17至19重量%的铬和9至15重量%的镍；或16至18重量%的铬和9至15重量%的镍；或17至19重量%的铬和10至14重量%的镍；或16至18重量%的铬和10至14重量%的镍；并且在实施方案中，该导电层进一步包含60至73重量%的铁、或61至72重量%的铁；或大于61.5至最高72重量%的铁。

[0098] 构成该电极（例如该生物传感器组件）的导电层的非贵金属合金还可以包含铁。在

各种实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约2、3、4、5、6、或7和/或最高大约80、75或74重量%的铁。在某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该非贵金属合金可以包含2至小于80、或大约2至75、3至75、4至75、5至75、6至75、7至75、2至74、3至74、4至74、5至77、6至74、7至74重量%的铁。在某些实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约5、6、或7和/或最高大约12、11、10或9重量%的铁。在某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该非贵金属合金可以包含大于5至小于12、或大约6至11、6至10、6至9、7至11、7至10、7至9、或大约9重量%的铁。在某些实施方案中,该非贵金属合金可以包含至少大约60、61、62、63、64、65或66和/或最高大约80、78、76、75或74重量%的铁。在某些实施方案中,基于等于100重量%的该导电层的总重量,该非贵金属合金可以包含60至80、或大约61至79、或61至75、或61至74、或61至73、或61至72、或62至78、或63至77、或64至76、或65至75、或65至小于75、或65至74、或66至小于75、或66至74重量%的铁。

[0099] 在某些实施方案中,除可以存在于本发明中的镍、铬和铁之外,非贵金属合金可以包含如下第I族的一种或多种:锰和铜,和/或如下第II族的一种或多种:碳和硅。可用于本发明的所有金属合金的重量百分比基于等于100重量%的该导电层中材料的总重量百分比。

[0100] 在某些实施方案中,该导电层可以进一步包含至少大约0.001、0.01或0.1和/或最高2.0、1.5、1.0、0.9、0.8、0.7或0.6重量%的锰。在某些实施方案中,该非贵金属合金可以包含大约0.001至2.0、小于大约2.0、0.001至1.0、0.01至1.0、0.1至1.0或小于大约1.0重量%的锰。

[0101] 在某些实施方案中,该导电层可以进一步包含至少大约0.001、0.01、0.1或0.2和/或最高大约1.0、0.5、0.4、或0.3重量%的铜。在某些实施方案中,该非贵金属合金可以包含大约0.001至1.0、小于大约1.0、0.001至0.5、0.01至0.5、0.1至0.5、或小于大约0.5重量%的铜。

[0102] 在某些实施方案中,该导电层可以进一步包含最多3.0、2.5、2.0、1.5、1.0、0.5、0.3、0.2、0.1、0.05或0.015重量%的硅。在某些实施方案中,该导电层可以包含最多0.15重量%的碳。

[0103] 在某些实施方案中,如果存在的话,基于该导电层的总重量,该导电层以0至20、0至15、0至13、0至10、0至5、0至4、0至3、0至2.5、0至2或0至1重量%的量含有钼。在某些实施方案中,如果存在的话,基于该导电层的总重量,该导电层以小于1、或小于0.8、或小于0.6、或小于0.4、或小于0.2、或小于0.1重量%的量含有钼。在实施方案中,该导电层基本不含钼。在实施方案中,该导电层不含钼。

[0104] 在某些实施方案中,该导电层含有2至10、或2至8、或2至7.5、或2至7.0、或2至6.5、或2.5至8、或2.5至7.5、或2.5至7.0、或2.5至6.5、或3至8、或3至7.5、或3至7.0、或3至6.5、或3.5至8、或3.5至7.5、或3.5至7.0、或3.5至6.5、或4至8、或4至7.5、或4至7.0、或4至6.5、或4.5至8、或4.5至7.5、或4.5至7.0、或4.5至6.5重量%的钼。在某些实施方案中,该导电层含有2至6.5、或2至6.0、或2至5.5、或2至5、或2至4.5、或2至4、或2.5至6.5、或2.5至6.0、或2.5至5.5、或2.5至5、或2.5至4.5、或2.5至4、或3至6.5、或3至6.0、或3至5.5、或3至5、或3至4.5、或3至4、或3.5至6.5、或3.5至6.0、或3.5至5.5、或3.5至5、或3.5至4.5、或4至6.5、或4至6.0、或4至5.5、或4至5、或4.5至6、或4.5至5.5、或5至6重量%的钼。

[0105] 在某些实施方案中,该导电层含有小于0.2重量%的以下元素物质的每一种:碳、

硫、磷、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有以下元素物质:铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层含有小于0.2重量%的以下元素物质的每一种:碳、硫、磷、钼、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛或硼。

[0106] 在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛、磷或硼,或在其中存在任何物质的实施方案中,此类物质的量为小于0.25重量%、或小于0.2重量%、或小于0.1重量%、或小于0.05重量%、或痕量或更少。在某些实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铌、钴、铝、钛、磷或硼。在一个实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铜、铌、钴、铝、钛或硼,或在其中存在任何物质的实施方案中,此类物质的量为小于0.25重量%、或小于0.2重量%、或小于0.1重量%、或小于0.05重量%、或痕量或更少。在某些实施方案中,该导电层不含有或基本上不含有以下元素物质:钼、铜、铌、钴、铝、钛或硼。

[0107] 在某些实施方案中,构成该电极(例如该生物传感器组件)的导电层的非贵金属合金中包含的镍、铬和铁的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化:10至30重量%的铬、8至75重量%的镍和2至75重量%的铁;或10至25重量%的铬、8至75重量%的镍和3至75重量%的铁;或10至25重量%的铬、8至75重量%的镍和4至75重量%的铁;或10至25重量%的铬、8至75重量%的镍和5至75重量%的铁;或13至21重量%的铬、8至73重量%的镍和6至75重量%的铁、或14至20重量%的铬、8至72重量%的镍和6至74重量%的铁,所有这些重量百分比基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。

[0108] 在某些实施方案中,构成该电极(例如该生物传感器组件)的导电层的非贵金属合金中包含的镍、铬和铁的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化:13至25重量%的铬、70至81重量%的镍和大于5至小于12重量%的铁;或13至20重量%的铬、70至81重量%的镍和6至11重量%的铁;或13至18重量%的铬、70至81重量%的镍和6至11重量%的铁;或14至17重量%的铬、70至81重量%的镍和6至11重量%的铁;或13至18重量%的铬、72至81重量%的镍和6至11重量%的铁、或14至17重量%的铬、72至81重量%的镍和6至10重量%的铁,所有这些重量百分比基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。

[0109] 在某些实施方案中,构成该电极(例如该生物传感器组件)的导电层的非贵金属合金中包含的镍、铬和铁的量可以随着该生物传感器组件的具体要求而如下变化:14至22重量%的铬、7至15重量%的镍和60至75重量%的铁;或15至21重量%的铬、7至15重量%的镍和61至75重量%的铁;或16至20重量%的铬、7至15重量%的镍和61至75重量%的铁;或16至20重量%的铬、8至14重量%的镍和61至75重量%的铁;或16至20重量%的铬、8至14重量%的镍和61.5至74重量%的铁,所有这些重量百分比基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。在一些实施方案中,该电极的导电层可以包含:16至22重量%的铬、7至12重量%的镍和65至75重量%的铁;或17至21重量%的铬、7至12重量%的镍和65至75重量%的铁;或18至20重量%的铬、7至12重量%的镍和65至75重量%的铁;或16至22重量%的铬、8至12重量%的镍和65至75重量%的铁;或16至22重量%的铬、8至

11重量%的镍和65至75重量%的铁、或18至20重量%的铬、8至11重量%的镍和66至74重量%的铁,所有这些重量百分比基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。在一些实施方案中,该电极的导电层可以包含:14至20重量%的铬、8至16重量%的镍和60至74重量%的铁;或15至19重量%的铬、8至16重量%的镍和60至74重量%的铁;或16至18重量%的铬、8至16重量%的镍和60至74重量%的铁;或14至20重量%的铬、9至15重量%的镍和60至74重量%的铁;或14至20重量%的铬、10至14重量%的镍和60至74重量%的铁、或16至18重量%的铬、10至14重量%的镍和61至72重量%的铁,所有这些重量百分比基于等于100重量%的该导电层的总重量百分比。

[0110] 本公开中的导电层可以由包含本申请中公开的任何合金组合物的单一层构成。在某些实施方案中,该合金组合物含有合金,所述合金可以是元素的固溶体(单相)、金属相的混合物(两种或更多种固溶体)或在所述相之间没有明显边界的金属间化合物。

[0111] 如本领域技术人员容易理解的那样,该非贵金属合金的元素可以包含附带杂质。本文中所述的“附带杂质”是指天然存在于用于制造该非贵金属合金的矿石中或在生产过程中无意添加的任何杂质。该非贵金属合金可以包含小于大约0.1、0.05或0.001重量%的附带杂质。

[0112] 本文中描述的非贵金属合金还可以含有一种或多种附加的合金化元素,其不包括上述元素。但是,在各种实施方案中,该非贵金属合金可以基本不含此类附加的合金化元素。本文中所述的术语“实质上不含”和“基本不含”是指该非贵金属合金包含小于0.001重量%的此类附加的合金化组分。此外,术语“实质上不含”和“基本不含”可以互换使用。

[0113] 在各种实施方案中,该电阻材料层以通过X射线光电子能谱学(XPS)分析(如下文实施例部分中所述)测定的大于20原子%(at%)、或大于25原子%、或大于30原子%的量包含至少一种C-N物质。在实施方案中,该电阻材料层含有通过XPS分析测定的小于20、或小于15、或小于14、或小于13、或小于12、或小于11原子%的C-O物质。

[0114] 在本公开的某些实施方案中,本文中描述的生物传感器组件可以通过进行以下步骤来制备:

- (a) 提供基底;
- (b) 提供导电层靶;
- (c) 通过用来自该靶的材料物理气相沉积该基底的至少一部分来形成导电层,由此在基底上形成导电层,具有背对该基底的导电层表面;
- (d) 提供电阻材料靶;
- (e) 提供用于电阻材料靶和导电层表面的含有氮的气氛;和
- (f) 通过在含氮气氛中用来自电阻材料靶的材料物理气相沉积该导电层的至少一部分来形成电阻材料层,由此在该导电层表面上形成电阻材料层。

[0115] 步骤(a)的提供基底可以包括提供如前所述的任何类型的基底材料,如PET。在某些实施方案中,该基底将包括可以在高真空室中驱动(actuated)的基底材料的片材。该基底材料片材可以包含材料的单个片段,如正方形片材。在一些其它实施方案中,如下文将详细描述的那样,该基底材料片材可以包含经由卷对卷结构通过该高真空室的一卷材料。在其它实施方案中,也如下文中将要描述的那样,该基底可以保持固定,或其可以在沉积过程中旋转和/或沿轨道运行。

[0116] 步骤(b)的提供靶可以包括提供包含任何前文所述的非贵金属合金的物理气相沉积靶。例如,在一些实施方案中,包含表1中列举的合金的物理气相沉积靶用于制造薄膜导电层。此类合金靶可以包含小于大约0.1、0.05或0.001重量%的附带杂质。在一些实施方案中,在该物理气相沉积工艺过程中,物理气相沉积靶将容纳在电极内和/或将包含电极,如溅射阴极。在某些实施方案中,该物理气相沉积靶可以是圆形的,具有至少2、4、8、12、16、或20 cm的直径。在其它实施方案中,该物理气相沉积靶可以是管状靶,具有至少2、4、8或16 cm的内径和20、24、28或32 cm的外径。在再一些实施方案中,该物理气相沉积靶可以是矩形的,具有以下尺寸:5至25 cm的宽度、25至75 cm的长度和0.3至5 cm的厚度。但是,应当理解的是,本公开的实施方案预期使用其它形状和尺寸的靶。

[0117] 步骤(c)的物理气相沉积通常包括用来自该非贵金属合金靶的材料涂布该基底以形成导电层。本文中所述的术语“物理气相沉积”应当是指通过将汽化的材料冷凝到基底上来沉积薄膜。物理气相沉积涂布可以用先前描述的任何类型的物理气相沉积工艺来进行,即溅射涂布、热蒸发、电子束蒸发、电弧汽化、共蒸发、离子镀等等。例如,在一些实施方案中,该物理气相沉积步骤将经由溅射工艺来进行,其中经溅射装置溅射非贵金属合金靶来用导电层涂布该基底。将在下文中更详细地描述此类溅射类型的物理气相沉积的特定实例。所得具有涂布在其上的导电层的基底可以用作生物传感器组件,如电极。此类电极可以包括工作电极、参比电极和/或对电极。在某些实施方案中,例如当经由卷对卷物理气相沉积工艺用导电层真空涂布一卷基底材料时,所得薄膜片材可以被切割至适当尺寸,以形成具有用于该生物传感器组件的特定尺寸的薄膜电极。在其它实施方案中,该生物传感器组件可以通过蚀刻,如化学或激光蚀刻(或烧蚀)由该薄膜片材形成。在再一些实施方案中,该生物传感器组件可以使用图案化的掩模来形成,该掩模铺设在基底上,并在其上物理气相沉积该导电层以形成生物传感器组件的导电层。

[0118] 步骤(d)的提供靶可以包括提供包含前文所述的电阻材料的物理气相沉积靶。例如,在一些实施方案中,包含碳的物理气相沉积靶用于制造薄膜含无定形碳层。此类电阻材料靶可以包含小于大约0.1、0.05或0.001重量%的附带杂质。在实施方案中,靶可以包含可能不同于沉积的电阻层材料,但在用作物理气相沉积的源材料时产生该电阻材料。应当理解的是,该电阻材料靶可以具有不同于沉积的电阻材料的组成和/或结构。在一些实施方案中,在该物理气相沉积工艺过程中,该物理气相沉积靶将容纳在电极内和/或将包含电极,如溅射阴极。在某些实施方案中,该物理气相沉积靶可以是圆形的,具有至少2、4、8、12、16、或20 cm的直径。在其它实施方案中,该物理气相沉积靶可以是管状靶,具有至少2、4、8或16 cm的内径和20、24、28或32 cm的外径。在再一些实施方案中,该物理气相沉积靶可以是矩形的,具有以下尺寸:5至25 cm的宽度、25至75 cm的长度和0.3至5 cm的厚度。但是,应当理解的是,本公开的实施方案预期使用其它形状和尺寸的靶。

[0119] 步骤(e)的提供含氮气氛可以在物理气相沉积装置(或设备)的真空室中进行,其中使该室初始达到真空并随后用惰性气体和氮气混合物来填充。在某些实施方案中,氮气按分压计可以构成该气氛(在该室中)的大约0.5至大约50%、1至50%、5至50%、10至50%、20至50%、10至45%、10至40%、或大约20至大约40%。在一个实施方案中,该气体混合物是氩气和氮气,其中可以选择氮气流。

[0120] 步骤(f)的物理气相沉积通常包括用来自该电阻材料靶的材料涂布该基底以形成



电阻材料层。本文中所述的术语“物理气相沉积”应当是指通过将汽化的材料冷凝到基底上来沉积薄膜。物理气相沉积涂布可以用先前描述的任何类型的物理气相沉积工艺来进行,例如溅射涂布、热蒸发、电子束蒸发、电弧汽化、共蒸发、离子镀等等。例如,在一些实施方案中,该物理气相沉积步骤将经由溅射工艺来进行,其中经溅射装置溅射电阻材料靶来用电阻材料层涂布该导电层(先前沉积在该基底上)。将在下文中更详细地描述此类溅射类型的物理气相沉积的特定实例。所得具有涂布在其上的导电层和电阻材料层的基底可以用作生物传感器组件,如电极。在实施方案中,该“电阻材料”层通常是不同于导电层的层,形成层状结构,其中在层之间具有截然不同的界面,以使电阻材料层与导电层各自为单独和不同的层,具有不同的组成。

[0121] 在本发明的一个方面中,提供了调节薄膜电极的电子转移动力学的方法,其中选择含氮气氛中氮气的分压(结合本文中描述的形成电极的方法)以调整电极的非均相电子转移动力学,以获得线性扫描或循环伏安图曲线所需的曲线轮廓。可能有利的是对某些应用提供具有较慢的电子转移动力学的电极。

[0122] 在某些实施方案中,例如当经由卷对卷物理气相沉积工艺用导电层真空涂布一卷基底材料,并随后用电阻材料层真空涂布该导电层表面时,所得薄膜片材可以被切割至适当尺寸,以形成具有用于该生物传感器组件的特定尺寸的薄膜电极。此类电极可以包括工作电极、参比电极和/或对电极。电极还可以包括用于检测样品导电性的那些,无论样品是否施加到该生物传感器组件上,或可用于生物传感器的样品或样品环境的其它电特性。在其它实施方案中,该生物传感器组件可以通过蚀刻,如化学或激光蚀刻由该薄膜片材形成。在再一些实施方案中,该生物传感器组件可以使用图案化的掩模来形成,该掩模铺设在基底和/或导电层上,并在其上物理气相沉积导电层和/或电阻材料层以形成生物传感器组件。

[0123] 在某些具体实施方案中,该生物传感器组件可以经由卷对卷物理气相沉积工艺来产生,该工艺包括卷对卷磁控溅射。例如,包含由PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)制成的聚合物膜的基底片材(厚度为25  $\mu\text{m}$ 至250  $\mu\text{m}$ ,宽度为33.02 cm)可以使用77.50 cm宽的网幅卷对卷磁控溅射涂布机(如Applied Materials, Inc.提供的Smartweb涂布机或CHA Industries, Inc.提供的Mark 80)来溅射。单靶或双靶配置可用于沉积非贵金属合金(如来自表1的某些合金)的导电层。可以使用由非贵金属合金板(如可获自Tricor Industries Inc.)组成的靶。溅射涂布机的真空室可以使用扩散泵和机械泵组合抽吸到至少 $10^{-5}$  Torr的基础压力。在其它实施方案中,可以使用机械泵、涡轮泵、低温泵和/或油扩散泵的组合。容纳具有大致矩形形状的非贵金属合金靶的磁控溅射阴极可以使用2 KW电源(如由Advanced Energy Inc.提供)来供能。可以控制(如经由MKS型号1179A流量控制器)进入真空室的氩气流,以便将溅射压力设置为3至10毫托,以便在溅射工艺过程中使用。

[0124] 可以通过控制特定工艺参数来有效地原位控制溅射的导电层的厚度与薄层电阻。工艺参数的实例包括卷对卷网幅速度(即在溅射过程中基底片材通过真空室时控制该基底片材的速度)、向溅射靶提供的电能(即对靶表面附近形成的等离子体施加的电压与电流的乘积)、溅射室中的气压和该室中存在的靶的数量。例如,对于给定合金的导电层的溅射,该网幅速度可以设定为0.1至3.5米/分钟,并将溅射功率密度设定为1至8瓦特/平方厘米。在实施方案中,可以形成具有大约25 nm的实测厚度值和大约45欧姆/平方的薄层电阻的合金

的溅射导电层。在一些实施方案中,预期可以通过实时测量(例如光学监控)并回馈至沉积工艺来控制层厚度。

[0125] 该电阻材料层可以经由上述沉积技术中的一种沉积在该导电层的顶部。例如,在一个实施方案中,电阻层可以使用来自碳靶的DC磁控溅射来沉积。该电阻材料层的厚度可以通过控制特定工艺参数来控制。工艺参数的实例包括卷对卷网幅速度(即在溅射过程中基底片材通过真空室时控制该基底片材的速度)、向溅射靶提供的电能(即对靶表面附近形成的等离子体施加的电压与电流的乘积)、溅射室中的气压和该室中存在的靶的数量。例如,在某些实施方案中,对于给定合金的电阻层的溅射,该网幅速度可以设定为0.1至3.5米/分钟,并将溅射功率密度设定为1至8瓦特/平方厘米。在实施方案中,可以形成具有大约1-200 nm的实测厚度值的溅射电阻层。还已经发现,可以通过调节真空室的含氮气氛中氮气的分压来改变该含碳电阻材料的厚度和沉积速率。

[0126] 在本发明的实施方案中,用于沉积该电阻材料层的气氛含有至少一种惰性气体(例如Ar)和氮气的混合物。在本发明的实施方案中,氮按分压计可以构成该气氛(用于电阻材料沉积)的大约0.5至大约50%、1至50%、5至50%、10至50%、20至50%、10至45%、大约10至大约40%、大约20至大约40%、10至40%、或20至40%。已经发现,含碳电阻材料的沉积速率随提高的氮气分压(例如在混合的Ar和N<sub>2</sub>气氛中)而提高,但是似乎在大约40%的N<sub>2</sub>分压处达到饱和点,此时额外的N<sub>2</sub>不能继续提高该沉积速率。

[0127] 还已经发现,在含碳电阻材料沉积步骤中提高氮气(例如在混合的Ar和N<sub>2</sub>气氛中)的分压可以获得与类似导电层膜(不具有电阻材料层)或具有在纯Ar气氛中沉积的含碳电阻材料层(来自相同的电阻材料源)的类似膜相比具有降低的摩擦系数和提高了的抗划伤性的薄膜电极。

[0128] 除了上述卷对卷工艺外,生物传感器组件可以使用大规模卷对卷工艺,使用相同几何形状的放大本来制造。在此类大规模卷对卷工艺中,最大网幅速度可以为0.1至10米/分钟,例如3至7米/分钟,或高于10米/分钟。该大规模卷对卷工艺可以提供0.1至13、2至10、或5至8瓦特/平方厘米的溅射功率密度。此外,靶的数量可以包括2、4、6或更多,该基底片材的网幅宽度可以为75厘米或更大。在本发明的实施方案中,导电层与电阻材料层的沉积步骤可以各自通过在1.5至40 kW、或1.75至18 kW、或1.75至9 kW、或大约2 kW的功率下运行的溅射系统来进行。尽管上文中已经提供了具有具体范围的实施方案,应当理解的是,通过施加的功率来控制沉积,并且速率(沉积和网幅速度)与功率成比例。由此,合意的是在可用于给定材料的最大功率下运行,由此可以建立稳定的过程(热缓解、阴极稳定性、电源的电压及电流限制、起弧)。对给定的施加功率的所得电压取决于靶材料的组成,即主要由材料的次级电子产率决定。实施方案附加地预期,可以使用物理气相沉积工艺,其中基底片材分批在真空室中沿轨道运行和/或旋转运动。下面在实施例部分中详细描述了某些此类实施方案。在其中该基底片材分批沉积(例如适当地,包括但不限于沿轨道运行和/或旋转运动)的一些实施方案中,用于在该基底片材上沉积该导电层的沉积时间可以为5、10、15、30分钟或更久。

[0129] 如前所述,本文中所述的包括由该非贵金属合金形成的导电层和由碳材料(在含氮气氛中)形成的电阻材料层的生物传感器组件可以表现出合意的电化学性质,这使它们特别适于作为并入贵金属(如钯和/或金)的生物传感器组件的替代品。例如,本公开的实施

方案的生物传感器组件可以包括用非贵金属合金导电层和电阻材料层形成的薄膜电极,其在进行计时电流法测试时表现出合意的剂量响应特性。

[0130] 在各种实施方案中,该导电层可以包含镍、铬和铁(以上述量),并且该导电层与电阻材料层组合可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于400、或小于390、或小于380、或小于375、或小于360、或小于350、或小于340、或小于330、或小于325、或小于320、或小于310、或小于300、或小于290、或小于280、或小于275、或小于270、或小于260毫伏(mV)的Fe(II) [CN]<sub>6</sub>介体的氧化波电压(下文中识别为E<sub>峰,阳极</sub>)。

[0131] 在本发明的一个实施方案中,该导电层包含镍、铬和铁(以上述量),并且该导电层与电阻材料层组合可以具有在1型线性扫描伏安法测试(如实施例部分中所述)中测定的小于275毫伏(mV)的Fe(II) [CN]<sub>6</sub>介体的氧化波电压(下文中识别为E<sub>峰,阳极</sub>)。

[0132] 可以通过本发明的实施方案的下列实施例来进一步举例说明本发明,尽管要理解的是,除非另行具体说明,包含这些实施例仅用于举例说明的目的,而非意在限制本发明的范围。

## 实施例

### [0133] 制备薄膜电极

对各下述实施例(和对比例),通过下述物理气相沉积工艺形成薄膜电极形式的生物传感器组件。要理解的是,可使用下列工艺来形成薄膜电极,以便包括多种不同类型元素和元素合金(如表1中列举的非贵金属组合物)的导电层。该实施例的薄膜电极还包括含碳的电阻材料层,或含有碳和至少一种C-N物质的电阻层,其沉积在该导电层的顶部。该方法包括如下形成薄膜电极膜:

(a) 在高真空室中使用直流电(“DC”)磁控溅射在10.16 cm×10.16 cm的正方形PET基底片材上沉积金属或金属合金,其中用Denton Vacuum Desktop Pro溅射装置进行溅射;

(b) 将真空室排空至~10<sup>-5</sup> Torr的初始基础压力;

(c) 将10 sccm的氩气引入该高真空室以产生~5 mTorr的沉积压力;

(d) 使该基底片材在该真空室中以大约2转/分钟旋转;

(e) 在DC磁控溅射装置下将金属或金属合金的5.08厘米直径的靶保持在40瓦特的恒定功率下15分钟的沉积时间,以使用导电层涂布该基底片材的至少一部分(为了初始化该靶,在DC磁控溅射装置下将该靶保持在40瓦特的恒定功率下5分钟的预溅射时间,随后将该基底引入真空室中);

(f) 在沉积该导电层后,将真空室排空至~10<sup>-5</sup> Torr的初始基础压力;

(g) 将10 sccm的氩气或氩气与氮气的混合物(取决于实施例,改变氮气的量)引入到该高真空室中以产生~5 mTorr的沉积压力;

(h) 随后将含碳层沉积到导电层表面上。在DC磁控溅射装置下将石墨材料的5.08厘米直径的靶保持在48瓦特的恒定功率下1小时的沉积时间,以使用含碳层涂布导电层(在步骤e中沉积)的至少一部分(为了初始化该靶,在DC磁控溅射装置下将该靶保持在48瓦特的恒定功率下5分钟的预溅射时间,随后将该导电层涂布的基底引入真空室中);和

(i) 所有沉积在室温(即~ 25°C)下进行。

[0134] 在卷对卷设备中进行类似程序,其中在差分泵送沉积区中使用三个溅射靶。在第

一靶区中,使用Ar气氛沉积金属或金属合金膜。在第二和第三靶区中,在特定的氩气/氮气气氛下沉积该含碳层。

[0135] 从如上所提供通过物理气相沉积形成的薄膜电极膜中切割尺寸为5.08 cm×7.62 cm的单个薄膜电极。在三电极配置中使用Gamry Instruments Reference 600恒电位仪进行电化学实验,其中含有该薄膜电极膜的电化学电池位于Gamry Instruments VistaShield法拉第笼内部。每个薄膜电极通过用具有模切成的单个3毫米直径孔的电镀胶带部分掩蔽该薄膜电极而形成工作电极。由此,通过薄膜电极的模切孔形成的未掩蔽部分提供0.0707平方厘米的几何工作电极表面积。薄膜电极的未掩蔽部分的另一不同区域用作恒电位仪的工作电极引线的电连接点。将薄膜电极的掩蔽部分放置到非导电材料(如塑料)的平坦支撑块上。随后将薄膜电极放置在玻璃电化学电池的工作电极端口中。将该薄膜电极的暴露的3毫米直径部分放置在电化学电池的工作电极端口的底部开口的中心附近。电化学电池的工作电极端口用夹具和O形环密封。该电化学电池还包括包含饱和甘汞参比电极的参比电极与碳辅助电极。将参比电极与辅助电极分别放置在参比电极端口与辅助电极端口中。此外,将参比电极与辅助电极分别与恒电位仪的参比引线和辅助引线连接。该电化学电池还包括气流端口,通过该气流端口用惰性气体(如氮气)将测试溶液脱气和覆盖。应当注意的是,氮气被认为是电化学电池反应的惰性气体,但对沉积工艺过程(上文中所述)中发生的等离子体反应不被认为是惰性的。

[0136] 根据上文讨论的程序,分别由不锈钢304及316合金(二者均具有和不具有含碳电阻材料层)制备薄膜电极。根据上文讨论的程序,分别由具有含碳电阻材料层的不锈钢317L和AL-6XN合金制备薄膜电极,但未提供测试数据。虽然在本文的实验部分中并未呈现,据信可以使用其它导电层合金(例如Inconel® 600)和其它含有Ni与Cr的合金以便提供根据本发明可用的电极。

[0137] 下表1中列举了不锈钢合金组合物。具有如表1中所列举的导电层的薄膜电极还包括根据上文所述程序制备的含碳电阻层。通过横断面电极的TEM成像测定,碳电阻层厚度为大约15至45 nm(取决于实施例)。

[0138] 表1:合金(来源:www.matweb.com)

合金	元素(质量%)								
	Ni	Cr	Fe	Mo	Mn	Si	C	S	P
SS304	8-10.5	18-20	66.35-74		2*	1*	0.08*	0.03*	0.045*
SS316	10-14	16-18	61.85-72	2-3	2*	1*	0.08*	0.03*	0.045*
SS317L	11-15	18-20	57.9-68	3-4	2*	1*	0.03*	0.03*	0.045*
AL-6XN	23.5-25.5	20-22	42.4-50.5	6-7	2*	1*	0.03*	0.03*	0.04*

\*表示最大浓度。

[0139] 1型线性扫描伏安法测试描述

1型线性扫描伏安法测试可用于测试薄膜电极的电化学响应。该1型线性扫描伏安法测试包括以下步骤:将50毫升pH为7.1的含有145 mM氯化钠的10 mM磷酸钾缓冲液放入电化学电池中,并用塞子密封该电化学电池。与气流端口相关联的气体入口和出口配件能够使用

中孔过滤棒经由氮气气流对缓冲溶液进行惰性气体鼓泡(即脱气)。该气流端口附加地允许气流从过滤棒切换至顶空覆盖布置。气体出口连接到油鼓泡器以防止外部气体(例如空气)反扩散到电化学电池中。将该缓冲溶液用磁力搅拌棒搅拌并同时用氮气鼓泡至少5分钟,随后将气流切换至覆盖配置。在经由1型线性扫描伏安法测试进行电化学实验过程中,不存在鼓泡或其它原因造成的缓冲溶液的搅动(即该溶液在电化学测试过程中是静止的)。

[0140] 在电化学电池中对包括工作电极的薄膜电极进行线性扫描伏安法测试。如在工作电极与参比电极(即饱和甘汞参比电极)之间测得的那样,线性扫描伏安法的初始电压电位相对于开路电位(也称为静止电位)为0 V,并在伏安法实验之前至少10秒的静止期后,该电压电位以25毫伏/秒进行阳极扫描,直到观察到至少50  $\mu$ A的电流。对于含有Fe(II) [CN]<sub>6</sub>介体的溶液,该介体以1或2 mM的浓度存在,并且线性扫描伏安法条件在其它方面与无介体溶液的条件相同。

[0141] 测定氧化波的峰电压(“E<sub>峰,阳极</sub>”),其中此类E<sub>峰,阳极</sub>定义为由于溶液中的电活性物质的氧化而观察到局部最大电流时的电压,如相对于参比电极在工作电极与对电极之间测得的那样。图3中图示说明了使用1型线性扫描伏安法测试由薄膜电极获得的氧化波和相关E<sub>峰,阳极</sub>的示例。从图3中可以看出,实测的E<sub>峰,阳极</sub>(或E-峰)值为大约-76 mV,如相对于参比电极所测得的那样。

#### [0142] 1型循环伏安法测试描述

1型循环伏安法测试可用于测试薄膜电极的电化学响应。该1型循环伏安法测试包括以下步骤:将50毫升pH为7.1的含有145 mM氯化钠的10 mM磷酸钾缓冲液放入电化学电池中,并用塞子密封该电化学电池。与气流端口相关联的气体入口和出口配件能够使用中孔过滤棒经由氮气气流对缓冲溶液进行惰性气体鼓泡(即脱气)。该气流端口附加地允许气流从过滤棒切换至顶空覆盖布置。气体出口连接到油鼓泡器以防止外部气体(例如空气)反扩散到电化学电池中。将该溶液用磁力搅拌棒搅拌并同时用氮气鼓泡至少5分钟,随后将气流切换至覆盖配置。在经由1型循环伏安法测试进行电化学实验过程中,不存在鼓泡或其它原因造成的缓冲溶液的搅动(即该溶液在电化学测试过程中是静止的)。

[0143] 在电化学电池中对包括工作电极的薄膜电极进行循环伏安法。如在工作电极与参比电极(即饱和甘汞参比电极)之间测得的那样,线性扫描伏安法的初始电压电位相对于开路电位(也称为静止电位)为0 V,并在伏安法实验之前至少10秒的静止期后,该电压电位以25毫伏/秒的扫描速率进行阴极扫描,随后进行阳极电位扫描。对于含有Fe(II) [CN]<sub>6</sub>介体的溶液,该介体以1或2 mM的浓度存在,并且循环扫描伏安法条件在其它方面与无介体溶液的条件相同。

#### [0144] X射线光电子能谱法(XPS)

所有X射线光电子能谱法(XPS)数据使用Kratos Axis Nova能谱仪来收集。用CasaXPS软件版本2.3.17处理数据。在数据收集前,将样本表面用气体团簇离子源(GCIS)使用以下条件原位清洁:模式 - 氩团簇(10 kV 1000 Ar<sup>+</sup>),光栅 - 1 mm×1 mm,蚀刻时间 - 60秒。量化基于宽扫描测量谱并以相对原子摩尔%进行报道。所有量测谱使用下列条件来收集:X射线源 - Al K<sub>α</sub>单色源,在150 W(15 kV, 10 mA)下运行,通过能量 - 80 eV,接受角 - 在光谱模式下+/- 15°,偏离角 - 90°,分析面积 - 700×300  $\mu$ m,电荷中和 - 开,电荷校正 - C 1s 284.8 eV。

[0145] 对光谱的C 1s区域使用20 eV的通过能量收集窄扫描(高分辨率)光谱。

[0146] 为了确定碳结构,通过合成峰的顺序添加和后续拟合来拟合C 1s壳层,直到实现剩余STD < 2。此外,对B.E. < 288 eV的峰,将FWHM限制为< 1.4 eV,并且对B.E. > 288 eV的峰,将FWHM限制为< 2.0 eV。

[0147] 透射电子显微镜法(TEM)

收集相关元素的窄扫描(高分辨率)光谱以便进行峰拟合以阐明氧化态/化学环境。除了通过能量,使用用于宽扫描的上述相同参数收集这些窄扫描光谱。除非另行说明,窄扫描光谱使用20 eV通过能量来收集。深度分布参数为:模式 - 氩团簇(10 kV 1000 Ar+),光栅 - 1 mm×1 mm,蚀刻时间/周期 - 30秒,循环总数 - 65,并在蚀刻之间对碳、氧和铬收集高分辨率光谱数据。

[0148] 将膜样品切割成大约2×5毫米的块并在氮气气氛下包埋在EpoFix®冷固化环氧树脂体系(Electron Microscopy Sciences)中至少12小时。随后将样本通过超薄切片机修剪和分段以制造该膜的100纳米厚的横截面。将所得100纳米厚的截面转移到TEM栅极上。将样品在亮场TEM模式下使用在200 keV加速电压下运行的JEOL 2100F透射电子显微镜来成像。用光学耦合CCD相机的2.5k×4k Gatan Orius光纤收集数据并用Gatan Digital Micrograph软件进行处理。

[0149] 纳米划痕和摩擦系数测试

划痕测试是使用Bruker UMT摩擦计经由渐进式负荷划痕测试来进行,以便评价PET基底顶部的各种溅射膜的内聚力和粘合性性质。将所有样品用12.5 μm的金刚石球锥尖端划伤。针尖以16 mN/min的速率以由3 mN至50 mN的线性提高的负荷在试样表面上移动。在0.33毫米/分钟的刮擦速度下,整个划痕长度为1毫米。施加2.5 mN的小的预扫描负荷以确保与试样完全接触。记录法向力(Fz)和切向力(Fx)并用于计算摩擦系数(COF = Fx/Fz)。经由扫描电子显微镜(SEM)检查损伤事件。损伤的临界负荷与粘合性、材料的机械性质和内部应力强相关。

[0150] 实施例1 - 含碳电阻层沉积速率

对各种(溅射气氛)N<sub>2</sub>和Ar气体混合物测定来自石墨靶的碳的溅射沉积速率。在卷对卷生产机器中制造各薄膜样品,其中根据上文讨论的制备薄膜电极的程序,首先以达到~35 ohm/sq的薄层电阻的量沉积SS304层,接着溅射沉积含碳层以提供目标含碳层厚度。预料不到的是,如通过4点探针所测得的那样,在任何测试条件下,薄层电阻均不随碳沉积或厚度而改变。在下表2和图4中显示了结果。对表2和图4的观察表明,碳沉积的增加与N<sub>2</sub>浓度的提高大致呈线性关系,直到体系在大约40% N<sub>2</sub>(在Ar中,按分压计)附近达到饱和,在这种情况下,沉积速率不随着N<sub>2</sub>浓度的提高而继续提高。

[0151] 表2:随氮浓度而变的沉积速率

样品	室中%N <sub>2</sub>	C厚度 (nm)	C沉积的%提高
例1	0	17	-
例2	5	20	17
例3	10	29	70
例4	15	30	76
例5	20	32	88

例6	40	45	164
例7	50	45	164

[0152] 实施例8 - 放电电压的变化

作为卷对卷溅射设备的真空区中 $N_2$ 浓度的函数,对薄膜沉积工艺(上文讨论的)的石墨靶测定放电电压。结果显示在图5中。对图5的观察显示,放电电压随 $N_2$ 浓度的增加而提高。据信石墨靶的阻抗随着 $N_2$ 浓度的增加而提高,并且这表明在石墨靶的表面上形成了氮化物。

[0153] 实施例9 - 含碳电阻层的表征

通过XPS分析法分析具有自SS304源溅射的导电层和在具有各种浓度的 $N_2$ 的Ar与 $N_2$ 气体混合物气氛中溅射的含碳层的薄膜电极,以便研究随溅射气氛中的氮气浓度而变的含碳膜层中的C-N物质的形成。所有样品在卷对卷生产机器中生成的SS304导电层上溅射。结果显示在图6中。对图6的观察显示,如通过XPS分析所测定的那样,存在含碳膜中存在的碳-氮化物物质的快速增加,并且在氮气含量(在该室内)达到大约5%(按分压计)后,该C-N物质达到大约35%的饱和。预料不到的是,溅射膜内的C-N物质浓度将在这样低的 $N_2$ 浓度下达到饱和。此外,预料不到的是,这些膜将具有相似的化学计量,因为用不同氮气浓度制造的膜确实具有稍微不同的电化学性能,并且在这些气氛下碳的沉积速率不同,如下文图4和9至11中所示。

[0154] 实施例10 - 电阻层中的碳-氮化物物质

通过碳包膜X射线光电子能谱分析具有由SS304源溅射的导电层和在具有各种浓度的 $N_2$ 的Ar与 $N_2$ 气体混合物气氛中溅射的含碳层的薄膜电极,以便研究随溅射气氛中氮气浓度而变的含碳膜层的组成。所有样品在卷对卷生产机器中生成的SS304导电层上溅射。结果显示在图7和8中。对图7和8的观察显示,将 $N_2$ 引入溅射室后碳-氮化物物质的引入及生长以及C-N物质浓度在高于大约5%(按分压计)的氮气浓度下保持相对恒定。

[0155] 实施例11 - 对薄膜电极应用1型线性扫描伏安法测试

使用1型线性扫描伏安法测试测试了不同的薄膜电极。更详细地,测试了用不锈钢316(SS316)导电层形成的薄膜电极,其包括不具有电阻材料层的电极、具有在纯Ar气氛中沉积在其上的无定形碳层的电极、和具有在50%氮气气氛中沉积在其上的含无定形碳层的电极。该电极均在分批实验装置中制造。

[0156] 使用饱和甘汞(SCE)参比电极和作为工作电极的每种SS316薄膜电极在25 mV/s下在磷酸钾缓冲溶液(PBS)中进行阳极极化扫描。结果图示在图9中。图9的观察表明,通过在SS316层顶部引入含碳层(无论在纯Ar还是50%氮气中制得)显著抑制了电极的阳极击穿电流。当在血糖传感器中使用该材料时,大约0至+500 mV(相对于SCE)的任何背景电流均会干扰电化学测量。

[0157] 使用饱和甘汞(SCE)参比电极和作为工作电极的每种SS316薄膜电极在25 mV/s下在加入1 mM  $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ 氧化还原介体的PBS中进行阳极极化扫描。结果图示在图10中,并且结果表明对这些电极采用 $Fe(II)[CN]_6$ 介体的非均相电子转移动力学,如通过 $Fe(II)[CN]_6$ 发生氧化时的电压所示。通常对生物传感器中使用的薄膜电极而言,合意的是表现出在尽可能低的电压下产生的 $Fe(II)[CN]_6$ 的峰值阳极电流。通常对生物传感器中使用的薄膜电极而言还合意的是表现出在某些电极电位的影响下最小化和/或减少的电流。图10的

观察表明,当在纯Ar或50% N<sub>2</sub>气氛中溅射含碳层时,具有氧化还原介体的电极的电子转移动力学显著提高。该曲线显示,含碳-氮化物的膜保持生物传感器所需的电化学性能,并因为其提高的沉积速率及耐划伤性而同时具有超出在Ar中溅射的碳的优势。

#### [0158] 实施例12 -对薄膜电极应用1型线性扫描伏安法测试

使用1型线性扫描伏安法测试测试了不同的薄膜电极。更详细地,测试了用不锈钢304 (SS304) 导电层形成的薄膜电极,其包括具有在纯Ar气氛中沉积在其上的无定形碳层的电极、具有在20%氮气气氛中沉积在其上的含无定形碳层的电极、和具有在50%氮气气氛中沉积在其上的含无定形碳层的电极。该电极均在卷对卷溅射涂布机中制造。

[0159] 使用饱和甘汞 (SCE) 参比电极和作为工作电极的每种SS304电极在25 mV/s下在添加1 mM K<sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]氧化还原介体的PBS中进行阳极极化扫描。结果图示在图11中。图11的观察表明,与含N<sub>2</sub>气氛相比,在纯Ar气氛中溅射碳层时,介体与电极之间的电子转移动力学略微更快。但是,甚至在1:1 Ar:N<sub>2</sub>气体混合物中溅射的膜仍可用于生物传感器,并且与在纯Ar中溅射的碳相比沉积速率提高~164%。

#### [0160] 实施例13 -对薄膜电极应用1型循环伏安法测试

使用1型循环伏安法测试测试了不同的薄膜电极。更详细地,薄膜电极用不锈钢304 (SS304) 导电层形成,并覆盖有分别在按分压计为0、5、10、15、20、40和50% N<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>气氛中溅射的含碳层。该电极均在卷对卷溅射涂布机中制造。

[0161] 使用饱和甘汞 (SCE) 参比电极和作为工作电极的每种SS304电极在25 mV/s下在添加2 mM [Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>介体的PBS中进行循环伏安法。结果图示在图12中。图12的观察表明,当使用[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>作为氧化还原介体时,介体与电极之间的电子转移动力学不受将N<sub>2</sub>引入溅射室的影响。这是预料不到的,因为在碳沉积过程中,使用K<sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]氧化还原介体的电子转移动力学稍微不利地受将N<sub>2</sub>引入溅射室的影响。

#### [0162] 实施例14 - 薄膜电极的摩擦系数分析

测试不同的薄膜电极以确定随涂布表面上提高的法向力而变的摩擦系数。更详细地,测试了用不锈钢316 (SS316) 导电层形成的薄膜电极,其包括不具有电阻材料层的电极、具有在纯Ar气氛中沉积在其上的无定形碳层的电极、和具有在21%氮气气氛中沉积在其上的含无定形碳层的电极。该电极均在分批实验装置中制造。

[0163] 对各个薄膜SS316电极测定相对于法向力的摩擦系数(COF)。结果图示在图13中。对图13的观察表明,具有单独的SS316导电层的电极与碳覆盖的膜相比具有高得多的COF。这表明碳覆盖的膜更耐久。SS316与碳膜相比似乎也更脆,如通过痕迹的噪音所示。此外,图13显示,在21% N<sub>2</sub>中溅射的含碳膜是更坚韧的膜,其显示了与在纯Ar中溅射的碳相比更高的抗开裂性。这通过COF的阶跃变化显而易见,该变化指示在21% N<sub>2</sub>中溅射的碳与在纯Ar中溅射的碳相比在更高的法向力下的碳层开裂并暴露SS316层。

#### [0164] 实施例15 - 薄膜电极的机械韧性(抗开裂性)分析

如图14中所示,通过在施加3 mN至~10 mN的梯度法向力后进行纳米划痕测试来评价实施例8的各薄膜SS316电极的耐划伤性。在图15A-C中以图像方式显示了纳米划痕测试的结果,其中这些图像是距初始划痕点200 μm处采取的。对图15A-C的观察表明,SS316和用在纯Ar中溅射的碳覆盖的SS316具有显著的开裂,其中SS316膜具有最大开裂。但是,在该法向力下,用在21% N<sub>2</sub>中溅射的碳覆盖的SS316仍显示抗开裂性。



[0165] 本公开的实施方案的以上详述意在足够详细地描述本发明的各个方面以使本领域技术人员能实践本发明。可以利用其它实施方案,并可以在不背离本发明的范围的情况下进行改变。因此,以上详细描述不被视为限制。本发明的范围仅通过在后续常规实用申请中呈现的权利要求以及此类权利要求所赋予的等同方案的全部范围来限定。

[0166] 在本说明书中提及“一个实施方案”、“一种实施方案”或“实施方案”是指提及的一个或多个特征包含在该技术的至少一个实施方案中。在本说明书中单独提及“一个实施方案”、“一种实施方案”或“实施方案”不一定是指同一实施方案,也不互相排斥,除非如此说明和/或除非由本说明书对本领域技术人员显而易见。例如,在一个实施方案中描述的特征、步骤等等也可以包含在其它实施方案中,但是不一定包含。因此,本技术可以包括本文中描述的实施方案的各种组合和/或集成。

[0167] 本发明人由此声明其意在依赖等同原则来确定和评估本发明的合理公平范围,因为本发明涉及在不实质性背离下列权利要求中所述的本发明的文字范围但是该范围之外的任何事项。

#### [0168] 定义

应当理解的是,下面并非意在为所定义的术语的排它性列表。可以在上述说明书中提供其它定义,例如当伴随使用上下文中定义的术语时。

[0169] 本文中所用的术语“一个”、“一种”和“该”是指一者或多者。

[0170] 本文中所用的术语“和/或”当用于两个或更多个项目的列表时是指所列举的项目的任一个可以单独使用,或可以使用所列举的项目的两种或更多种的任何组合。例如,如果组合物被描述为含有组分A、B和/或C,该组合物可以含有单独的A;单独的B;单独的C;组合的A和B;组合的A和C;组合的B和C;或组合的A、B和C。

[0171] 本文中所用的术语“包含”是用于由该术语之前详述的对象过渡到该术语之后详述的一个或多个要素的开放性过渡术语,其中在该过渡术语之后列举的一个或多个要素不一定是构成该对象的唯一要素。

[0172] 本文中所用的术语“具有”具有与上文提供的“包含”相同的开放式含义。

[0173] 本文中所用的术语“包括”具有与上文提供的“包含”相同的开放式含义。

#### [0174] 数值范围

本说明书使用数值范围以量化与本发明相关的某些参数。应当理解的是,当提供数值范围时,此类范围应解释为对仅描述范围的下限值的权利要求边界和仅描述范围的上限值的权利要求边界提供文字支持。例如,公开的10至100的数值范围对描述“大于10”(无上限)的权利要求和描述“小于100”(无下限)的权利要求提供文字支持。

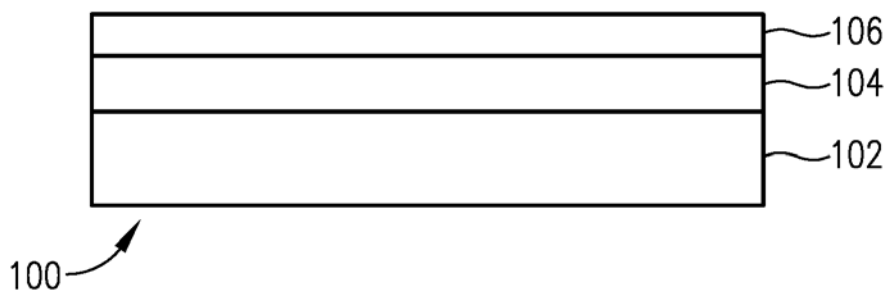


图 1

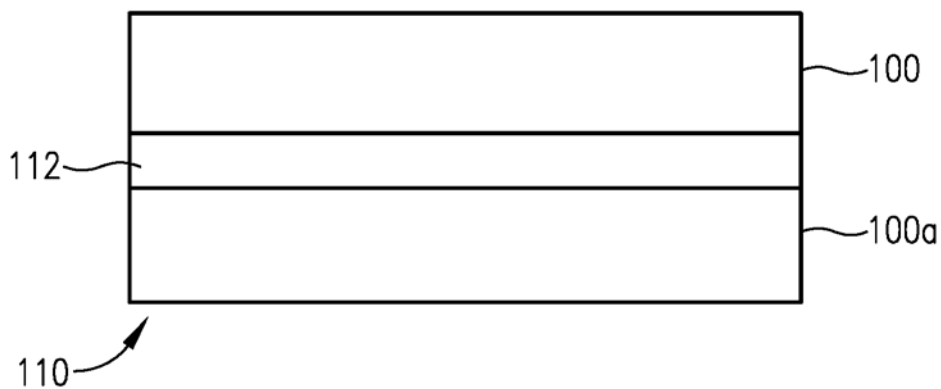


图 2

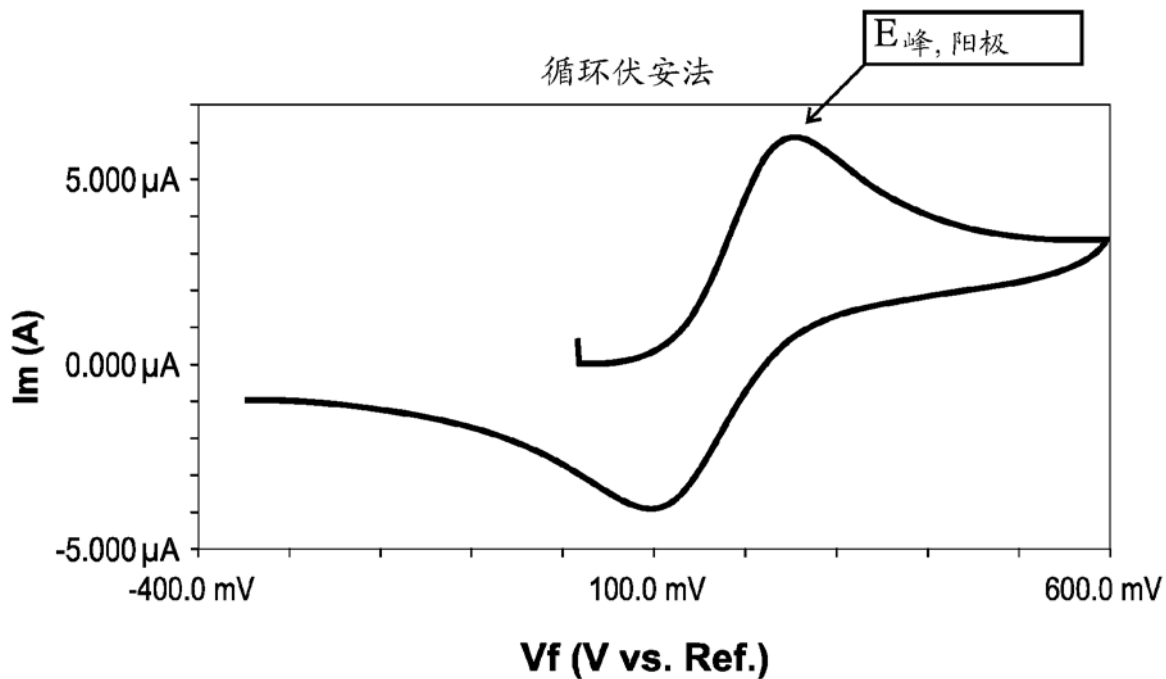


图 3

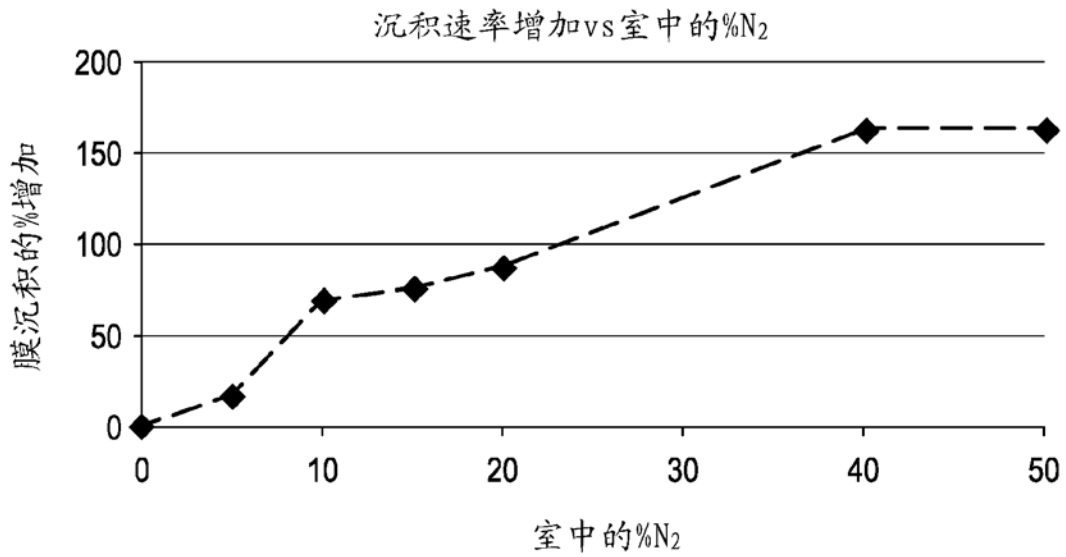


图 4

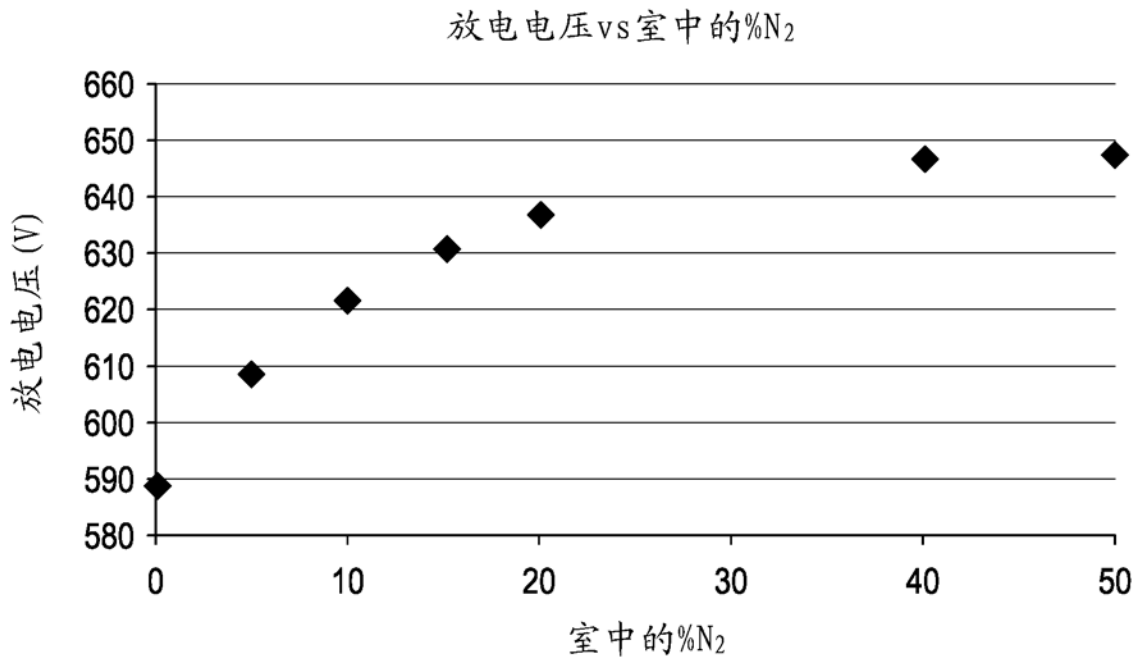


图 5

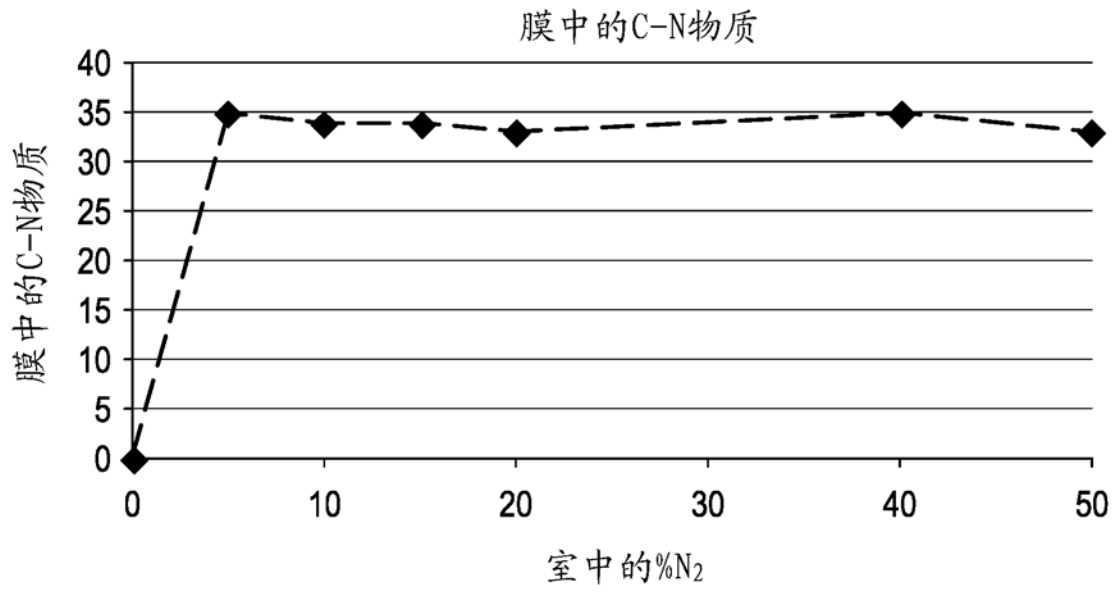


图 6

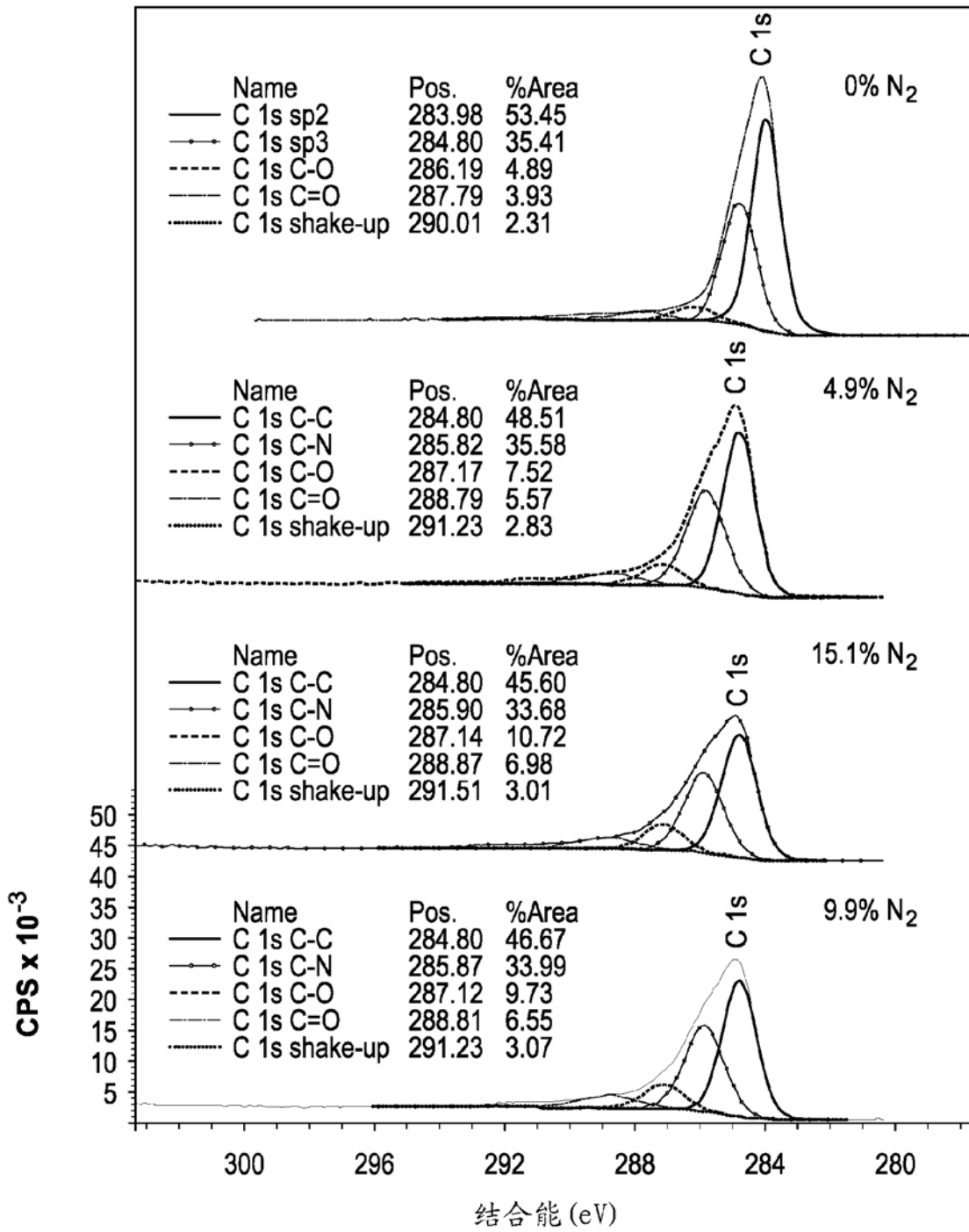


图 7

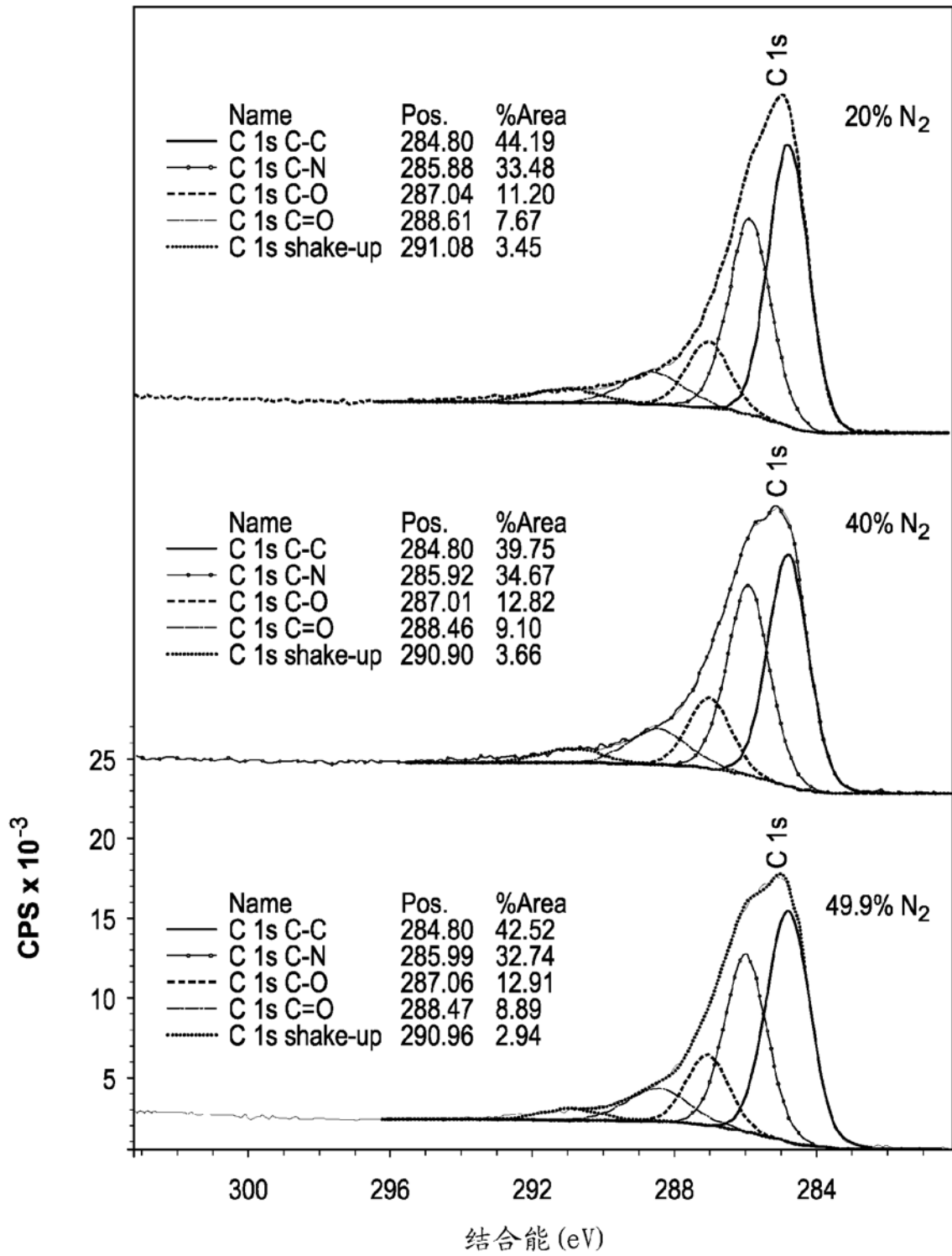


图 8

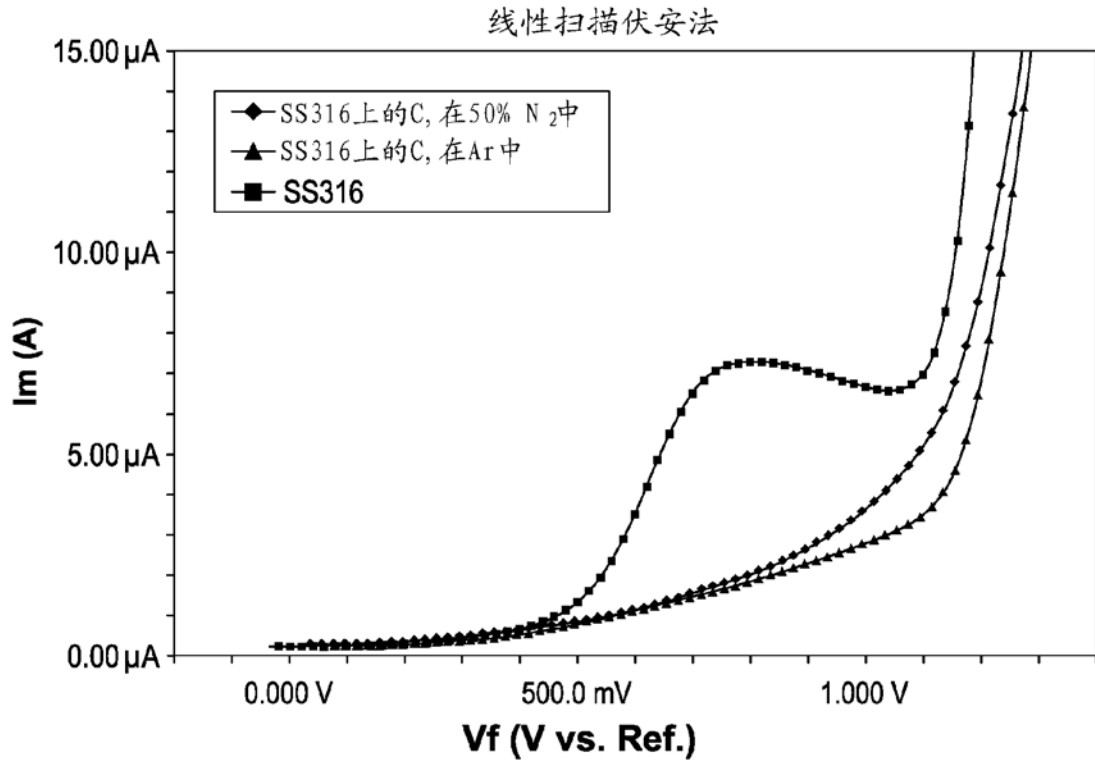


图 9

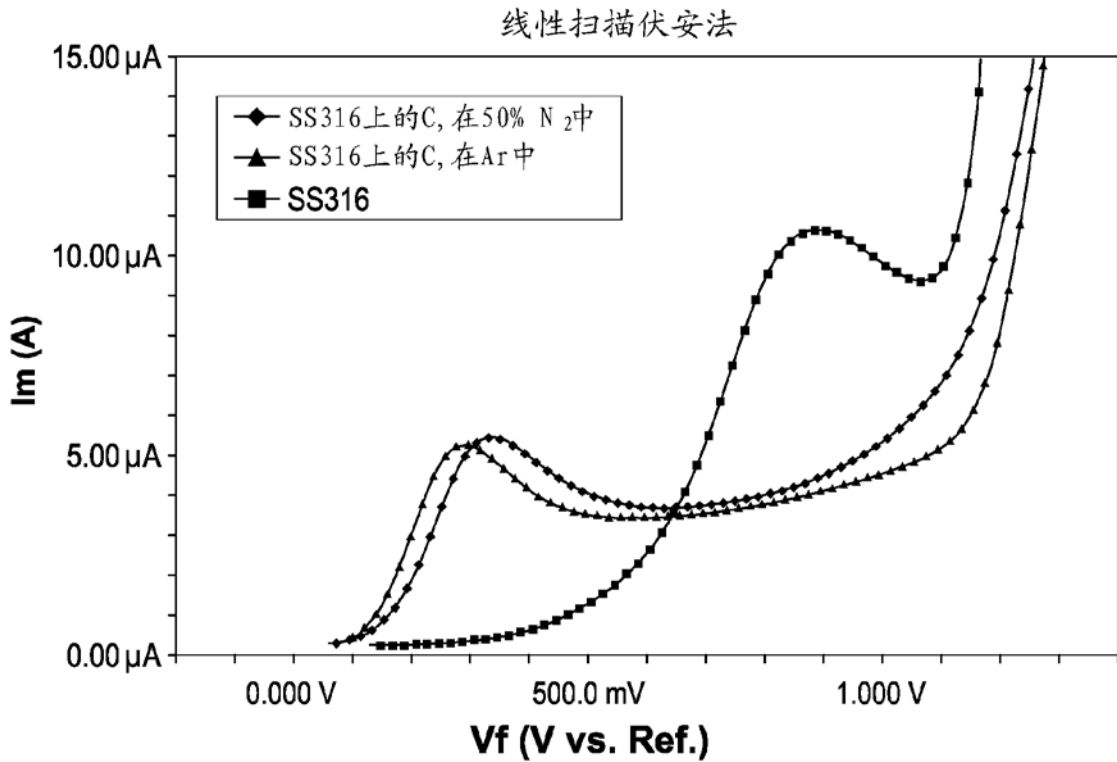
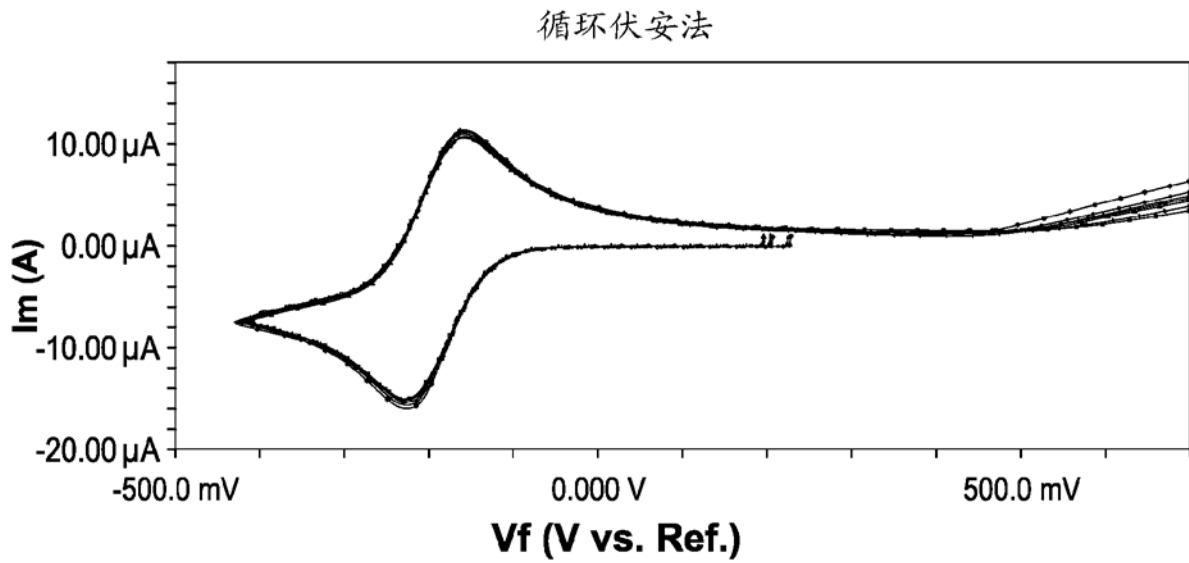
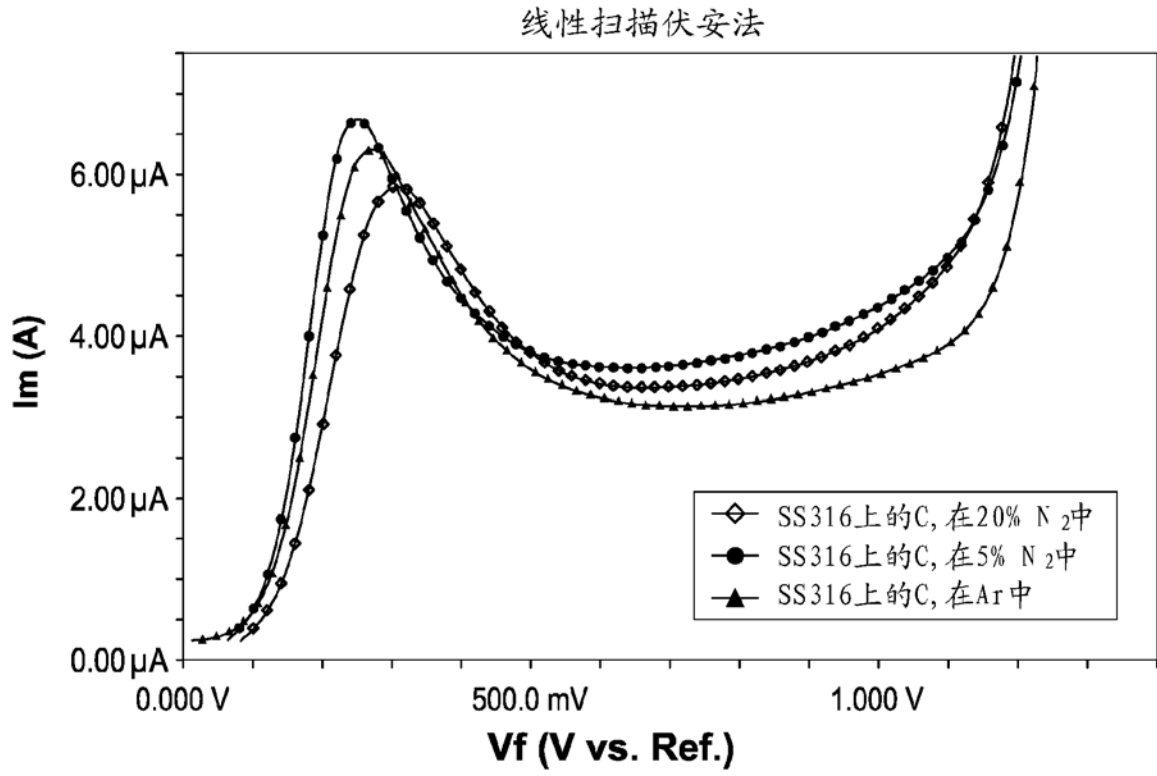


图 10





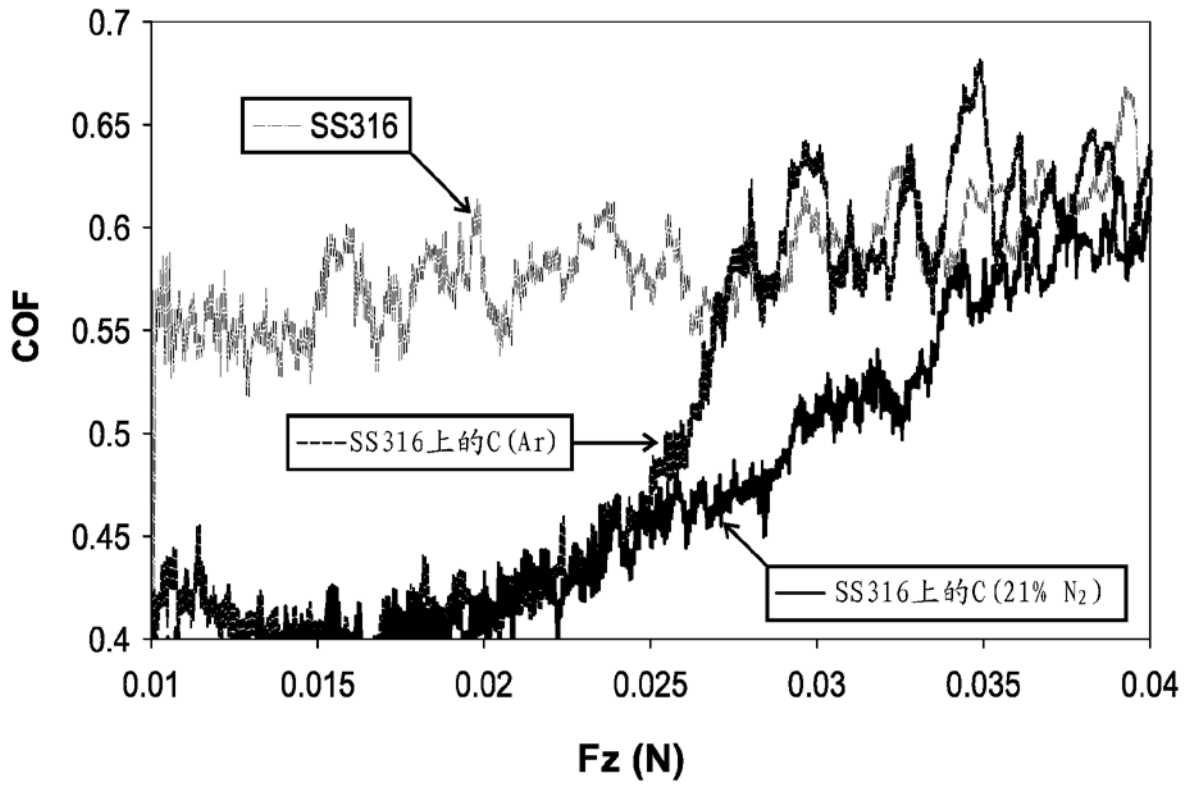


图 13

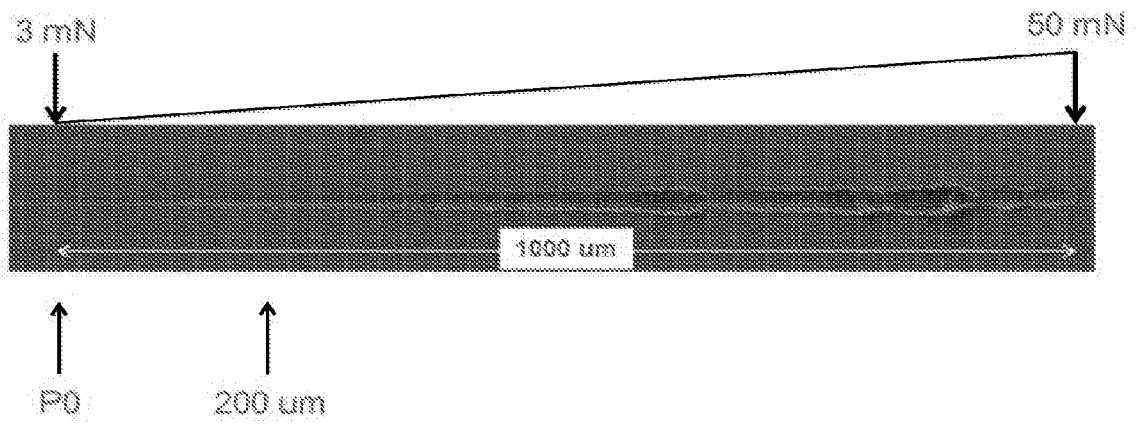


图 14

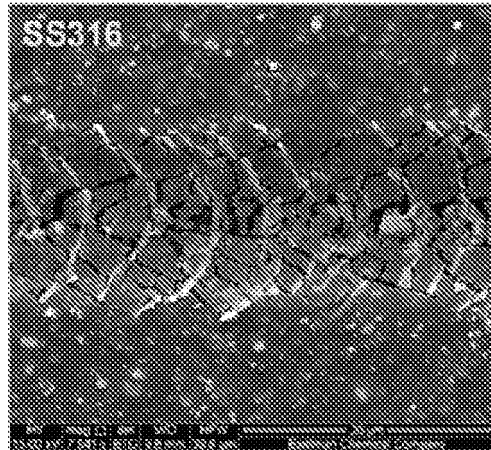


图 15 (A)

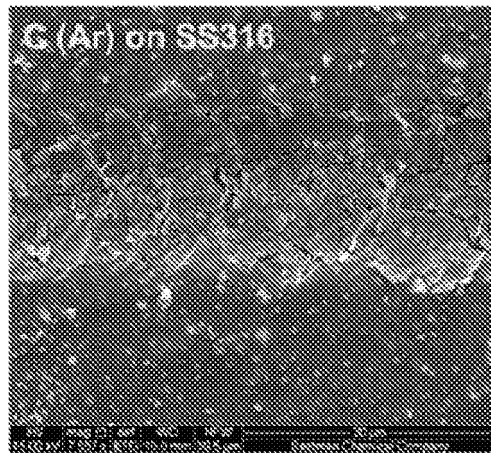


图 15 (B)

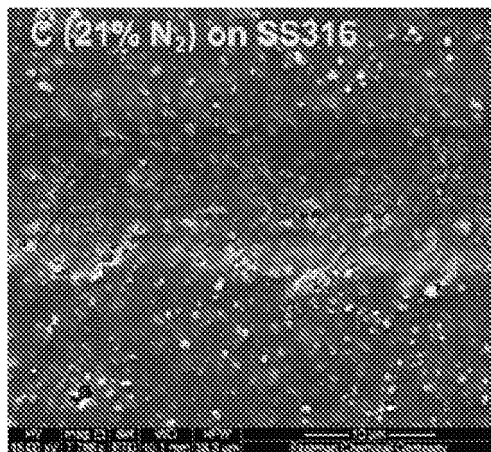


图 15 (C)