

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
1. November 2012 (01.11.2012)

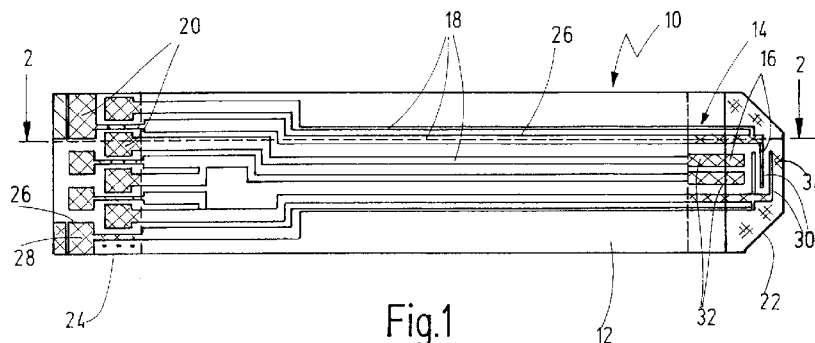


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/146684 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
G01N 33/49 (2006.01) G01N 27/327 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/057702
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
26. April 2012 (26.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11164256.7 29. April 2011 (29.04.2011) EP
- (71) **Anmelder (nur für DE): ROCHE DIAGNOSTICS GMBH** [DE/DE]; Sandhofer Strasse 116, 68305 Mannheim (DE).
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von DE, US): F. HOFFMANN-LA ROCHE AG** [CH/CH]; Grenzacherstrasse 124, CH-4070 Basel (CH).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): HARTTIG, Herbert** [DE/DE]; Dochnahlstrasse 14, 67434 Neustadt (DE).
- (74) **Anwälte: PFIZ, Thomas et al.;** Hauptmannsreute 93, 70193 Stuttgart (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:** — mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** SENSOR ELEMENT WITH A TA OR NB CONTAINING BASE LAYER, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung :** SENSORELEMENT MIT EINER TA ODER NB ENTHALTENDEN GRUNDSCHICHT, UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to a sensor element (10) for the electrochemical examination of a body fluid, and to a production method therefor. According to the invention, an electrically conductive layer structure (14) is applied to a non-conductive carrier substrate (12), the layer structure (14) having a continuous base layer (26), which consists of tantalum or niobium or an alloy thereof, and a metallic cover layer (28) which is formed on the base layer (26) and covers the latter either in its entirety or in sections, and the cover layer (28) consisting of a more noble metal compared to the base layer (26).

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Sensorelement (10) zur elektrochemischen Untersuchung einer Körperflüssigkeit sowie ein Herstellungsverfahren dafür. Hierbei wird vorgeschlagen, eine elektrisch leitende Schichtstruktur (14) auf einem nichtleitenden Trägersubstrat (12) aufzubringen, wobei die Schichtstruktur (14) eine aus Tantal oder Niob oder einer Legierung davon bestehende durchgängige Grundsicht (26) und eine auf der Grundsicht (26) aufgebaute und diese vollflächig oder bereichsweise überdeckende metallische Deckschicht (28) aufweist, und wobei die Deckschicht (28) im Vergleich zur Grundsicht (26) aus edlerem Metall besteht.



WO 2012/146684 A1

SENSORELEMENT MIT EINER TA ODER NB ENTHALTENDEN GRUNDSCHICHT, UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**Beschreibung**

5 Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur elektrochemischen Untersu-
chung einer Probe, insbesondere einer Körperflüssigkeit, mit einem
elektrisch isolierenden Trägersubstrat und einer auf der Substratoberfläche
aufgebrachten, elektrisch leitenden Schichtstruktur, die eine mit der Probe
beaufschlagbare Elektrodenanordnung besitzt. Die Erfindung betrifft weiter
10 ein Herstellungsverfahren für solche Sensorelemente.

Die WO 2009/056299 A1 offenbart einen gattungsgemäßen Biosensor mit
verschiedenen Strukturbereichen, in denen das Flächenmuster der
Schichtstruktur aus verschiedenen elektrisch leitenden Metallen gebildet ist.

15 Beispielsweise soll ein erster Flächenbereich aus einem ersten elektrisch
leitenden Material neben einem zweiten Flächenbereich aus einem zweiten
elektrisch leitenden Material auf dem Substrat angeordnet sein. Die ver-
schiedenen Bereiche können an Anschlussstellen von wenigen Millimetern
Breite elektrisch leitend aneinander angeschlossen sein. Die verschiedenen
20 Metallschichten der Schichtstruktur stehen somit alle an ihrer Unterseite in
flächigem Kontakt mit der Substratoberfläche und müssen auf dieser eigens
strukturiert werden. Durch die nur linienförmigen Anschlussstellen können
sich variierende Übergangswiderstände ergeben.

25 Aus der WO 2006/018447 A2 geht ein elektrochemisches Sensorsystem mit
einer sandwichartigen 3D-Elektrodenstruktur hervor. In einer Ausführungs-
form wird eine leitende Schicht durch Ätzen einer durchgängigen Grund-
schicht aus Au oder Ag oder Cu oder Al oder InSnO gebildet und im Bereich
einer zu bildenden Elektrodenoberfläche mit einem Metallüberzug aus Pt
30 oder Au oder Ag versehen. Auf diese Weise sollen bessere elektrochemische
Eigenschaften der Elektrodenoberfläche erreicht werden.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die im Stand der Technik bekannten Erzeugnisse und Verfahren weiter zu verbessern und eine zuverlässige, einfach herstellbare und materialsparende Bauform für die Massenherstellung von analytischen Verbrauchsmitteln anzugeben.

5

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die in den unabhängigen Patentansprüchen angegebene Merkmalskombination vorgeschlagen. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

10

Die Erfindung geht von dem Gedanken aus, mehrlagige metallische Kombinationsschichten für eine elektrisch leitende Schichtstruktur einzusetzen. Dementsprechend wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass die Schichtstruktur eine aus Tantal oder Niob oder einer Legierung davon bestehende durchgängige metallische Grundsicht und eine insgesamt auf der Grundsicht aufgebaute und diese vollflächig oder bereichsweise überdeckende, im Abstand zu der Substratoberfläche befindliche metallische Deckschicht aufweist, wobei die Deckschicht aus einem edlen Metall besteht. Das unedle Metall der Grundsicht bildet somit durchgängig die gesamte auf der Substratoberfläche haftende Unterseite der auf dem Substrat vorhandenen Schichtstruktur, während die Deckschicht insgesamt nicht in Kontakt mit dem Substrat kommt bzw. keinen Kontakt zu Substratoberfläche besitzt und mit reduzierter Schichtdicke und ggf. begrenzter Flächenausdehnung beispielsweise nur in funktionellen Bereichen materialsparend eingesetzt werden kann. Die unterschiedlichen Schichtmaterialien lassen sich dabei gezielt auf ihre jeweilige Funktion abstimmen, indem die durchgängige Grundsicht gut haftend, robust und elektrisch gut leitend aus relativ preiswertem unedlen Metall und die Deckschicht elektrochemisch inert und in den Oberflächeneigenschaften beständig aus Edelmetall gebildet wird. Ein weiterer besonderer Vorteil besteht darin, dass die Kombinationsschichten im Verbund gemeinsam strukturiert werden können.

15
20
25
30

Vorteilhafterweise besitzt die Grundschrift eine größere Schichtdicke als die Deckschrift, so dass das Edelmetall möglichst materialsparend eingesetzt werden kann. Dabei ist es auch möglich, die Deckschrift auf bestimmte Funktionsbereiche der Schichtstruktur zu begrenzen, wobei jedenfalls die
5 Deckschrift mehr als 5%, vorzugsweise mehr als 10% der Gesamtfläche der Grundschrift bedeckt.

Um für den Messerfolg besonders wichtige Funktionsbereiche zu optimieren, ist es vorteilhaft, wenn die Elektrodenanordnung und gegebenenfalls ein
10 Kontaktfeldbereich zum elektrischen Anschluss der Elektrodenanordnung zweilagig metallisch ausgebildet sind.

Für elektrochemische Testelemente ist es von besonderem Vorteil, wenn die Deckschrift aus Edelmetall, vorzugsweise Gold besteht. Grundsätzlich
15 kommen neben Gold auch andere Edelmetalle wie Palladium, Platin oder eine Legierung davon oder damit als Material für die Deckschrift in Betracht.

Zur Reduzierung des kostenintensiven Materialeinsatzes ist es vorteilhaft, wenn die Deckschrift eine Schichtdicke von weniger als 50 nm, vorzugswei-
20 se weniger als 20 nm aufweist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung sieht vor, dass die Grundschrift vollständig aus Tantal besteht. Tantal ist als unedles Metall bevorzugt, da es einfach zu sputtern ist und an Luft eine dünne, dichte, chemisch passive Oxidschicht
25 bildet. Durch die passive Tantaloxidschicht wird auch vermieden, dass bei diagnostischen Sensoren unerwünschte Zusatzsignale durch elektrochemisch aktives Oberflächenverhalten auftreten. Überraschend wurde auch gefunden, dass Tantal auf den üblichen Trägersubstraten wesentlich besser haftet als Gold. Auch die Duktilität einer gesputterten Tantalschicht bleibt
30 vergleichsweise hoch, insbesondere wenn Gasverunreinigungen durch Luft und Wasser in der Sputteranlage vermieden werden. Zudem wirft Tantal keine toxikologischen Probleme bei der Verwendung in diagnostischen Artikeln

auf. Prinzipiell auch als Grundsicht geeignet sind alle Metalle, die an Luft ebenfalls eine dichte, chemisch passive Oxidschicht ausbilden. Dies sind in erster Linie Niob sowie Legierungen aus Tantal und Niob. Aus Kosten- und Verarbeitungsgründen wird jedoch allein Tantal bevorzugt.

5

Vorteilhafterweise besitzt die Grundsicht eine im Wesentlichen konstante Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm. Eine vorteilhafte Anwendung kann auch darin bestehen, dass auf das Trägersubstrat eine Tantal-Grundsicht von geringer Schichtdicke beispielsweise von 0,5 nm bis 10 nm als Haftvermittler für eine darüberliegende Deckschicht aus Edelmetall aufgebracht wird.

Für spezifische Tests ist im Bereich der Elektrodenanordnung ein zum elektrochemischen Nachweis eines Analyten in der Probe ausgebildetes Reagenzsystem vorzugsweise schichtförmig angeordnet.

In verfahrensmäßiger Hinsicht wird zur Lösung der eingangs genannten Aufgabe vorgeschlagen, dass die Schichtstruktur aus einer durchgängigen Grundsicht aus Tantal oder Niob oder einer Legierung davon und zumindest bereichsweise aus einer auf der Grundsicht aufgebauten Deckschicht aus im Vergleich zum Metall der Grundsicht edlerem Metall gebildet wird.

Eine solche Kombinationsschicht lässt sich in einem für die Massenproduktion geeigneten Prozess dadurch fertigen, dass zunächst die Grundsicht auf dem Trägersubstrat und anschließend die Deckschicht auf der Grundsicht durch sukzessive Beschichtungsprozesse aufgebracht werden. In diesem Zusammenhang ist es besonders bevorzugt, die Grundsicht und die Deckschicht durch Sputterdeposition zu bilden.

Um eine möglichst hohe Qualität der erzeugten Schichtstruktur zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn die Grundsicht und die Deckschicht in einem Vaku-

umkessel nacheinander ohne Unterbrechung des Vakuums aufgesputtert werden.

5 Um Funktionsbereiche speziell auszustatten, ist es vorteilhaft, wenn die Deckschicht über eine Maske oder Blende bereichsweise, vorzugsweise streifenförmig auf die Grundschicht aufgebracht wird.

10 Günstig ist es auch, die Grundschicht und die Deckschicht gemeinsam durch Materialabtragung von Teilbereichen vorzugsweise durch Laserablation geometrisch zu strukturieren.

Ein weiterer Erfindungsaspekt liegt in der Verwendung einer zweilagigen Schichtstruktur bestehend aus einer Grundschicht aus Tantal oder Niob oder einer Legierung davon und einer Deckschicht aus edlerem Metall, vorzugsweise Edelmetall für die Herstellung von disposiblen elektrochemischen Sensorelementen, insbesondere Teststreifen oder Testbändern für Glukosetests. Andere Analyten, für die die zweilagige Schichtstruktur bevorzugt verwendet werden kann, sind z.B. Lactat und Gerinnungsparameter wie PT (Prothrombinzeit). Solche Tests müssen häufig wiederkehrend möglichst kostengünstig durchgeföhrt werden, wobei hohe Anforderungen an die Testgenauigkeit gestellt werden und durch die zu untersuchenden Körperflüssigkeiten spezielle Randbedingungen bestehen. Die gefundene Beständigkeit des erfindungsgemäßen Schichtaufbaus gegen Ablösung bei Lagerung in wässrigem Puffer belegt zudem die besondere Eignung zur Verwendung zur Herstellung von implantierbaren oder teilimplantierbaren Sensoren wie z.B. subcutanen Glukosesensoren zur kontinuierlichen Messung von Glukose im subcutanen Fettgewebe.

15
20
25

30 Im Folgenden wird die Erfindung anhand des in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein elektrochemisches Sensorelement mit einer bereichsweise zweilagigen metallischen Schichtstruktur in der Draufsicht;
- 5 Fig. 2 das Sensorelement in einem nicht maßstäblichen Längsschnitt entlang der Linie 2 – 2 der Fig. 1;
- Fig. 3 eine schaubildliche Darstellung einer Sputteranlage zur Herstellung der zweilagigen Schichtstruktur;
- 10 Fig. 4 und 5 Zyklovoltammogramme eines Vergleichsversuchs.

Das in Fig. 1 und 2 schematisch dargestellte Sensorelement 10 dient als Biosensor zur elektrochemischen Untersuchung von Körperflüssigkeiten und insbesondere in Form eines Teststreifens zur Glukosebestimmung in Blut und/oder Gewebeflüssigkeit. Zu diesem Zweck umfasst das Sensorelement 15 ein nichtleitendes streifenförmiges Trägersubstrat 12 und eine darauf aufgebraute, elektrisch leitende Schichtstruktur 14, die eine mit der Flüssigprobe beaufschlagbare Elektrodenanordnung 16, elektrische Leiterbahnen 18 und Kontaktfelder 20 am Anschlussende der Leiterbahnen 18 aufweist. In den Endabschnitten 22, 24, die in Fig. 1 durch gestrichelte Linien begrenzt sind, ist die Schichtstruktur 14 aus einer dickeren Grundsicht 26 aus Tantal als unedlem Metall und einer dünneren Deckschicht 28 aus Edelmetall ausgebildet. Hingegen bestehen die Leiterbahnen 18 zwischen den Endabschnitten 22, 24 einlagig nur aus der Grundsicht 26. Die Grundsicht 26 20 bildet somit durchgängig die gesamte Basis der Schichtstruktur 14.

25

Wie in Fig. 1 gezeigt, weist die Elektrodenanordnung 16 zwei Messelektroden 30 und zwei Kontrollelektroden 32 auf. Ein trockenchemisches Reagenzsystem 34, das im Bereich zumindest einer der Messelektroden 30 aufgebracht ist, lässt sich mit der Flüssigprobe aufquellen oder lösen, um bei 30 Anlegen einer Spannung zwischen den Messelektroden 30 einen Analyten in der Probe elektrochemisch nachweisen zu können.

Aus Fig. 2 ist deutlich ersichtlich, dass die Elektrodenanordnung 16 in dem eine Messzone bildenden Endabschnitt 22 und die Kontaktfelder 20 in dem geräteseitig anschließbaren Endabschnitt 24 insgesamt zweilagig aus der Grund- und Deckschicht 26, 28 ausgebildet sind und durch einlagige Leiterbahnen 18 in der Grundsicht 26 verbunden sind. Die Grundsicht 26 steht an ihrer Unterseite vollflächig in festhaftendem Kontakt mit der Substratoberfläche, während die Deckschicht 28 insgesamt auf der von dem Trägersubstrat abgewandten Oberseite der Grundsicht 26 aufgebaut ist und keinen Kontakt zur Substratoberfläche hat.

Zweckmäßig besteht die relativ zur Deckschicht 28 dickere Grundsicht 26 aus einem elektrisch gut leitenden, aber im Vergleich zur Deckschicht 28 unedlen und daher relativ preiswerten Metall. Hierfür eignen sich besonders Tantal, Niob oder Legierungen davon. Eine hinreichend robuste Grundsicht kann eine Schichtdicke beispielsweise von 50 nm besitzen.

Die dünnere Deckschicht 28 sollte gegen Probeneinfluss unempfindlich sein und einen möglichst konstanten Kontaktwiderstand und konstantes elektrochemisches Potential auch über längere Lagerzeiten bieten. Hierfür eignen sich besonders Edelmetalle, besonders bevorzugt Gold, geeignet sind aber auch Palladium, Platin oder Legierungen aus oder mit diesen Beschichtungsstoffen. Um Materialkosten zu minimieren, sollte die Deckschicht 28 möglichst dünn sein und beispielsweise eine Schichtdicke von weniger als 20 nm aufweisen.

Das Trägersubstrat 12 kann als Zuschnitt aus einem Kunststoff-Folienmaterial gebildet sein, so dass es sich in einer Massenproduktion einfach verarbeiten lässt und für den Gebrauchszweck hinreichend stabil ist. Das Reagenssystem 34 kann aus einer Enzymzusammensetzung gebildet sein, die als pastöse Masse auf die Messzone 22 aufgebracht und unter Bildung einer Trockenchemieschicht getrocknet wird. Einzelheiten solcher elekt-

rochemisch-enzymatischer Biosensoren sind dem Fachmann an sich bekannt und brauchen hier nicht näher erläutert zu werden.

Bei dem vorgesehenen Einmalgebrauch wird von einem Benutzer eine Blutprobe auf die Elektrodenanordnung 16 appliziert und sodann der Teststreifen 10 in einem nicht gezeigten Handgerät ausgewertet. Das Gerät legt über die Kontaktfelder 20 ein elektrisches Potential an die Elektrodenanordnung 16 an und erfasst eine Antwort (z.B. Strom, Impedanz, Ladung, etc.), die von der Gegenwart oder Konzentration eines Analyten, speziell Blutglukose abhängt. Nach Gebrauch wird der Teststreifen 10 entsorgt.

Fig. 3 veranschaulicht eine beispielhafte Methode zur Massenherstellung von Substraten 12 mit einer zweilagigen metallischen Schichtstruktur 14 in einer Sputteranlage 36. In einem Vakuumkessel 38 der Sputteranlage 36 wird ein Trägerfolienband 40 von einer Vorratsrolle 42 abgezogen, an einer Corona-Station 44 zur Oberflächenbehandlung vorbeigezogen und über eine Beschichtungswalze 46 auf eine Produktrolle 48 umgelenkt und dort wieder aufgewickelt.

Im Bereich der Beschichtungswalze 46 wird an einer ersten Sputterstation 50 die Grundsicht 26 vollflächig aufgebracht. Zu diesem Zweck wird von zum Beispiel einem Tantaltarget 52 durch Ionenbeschuss das Targetmaterial abgetragen und die gesputterten Teilchen 54 auf der Folienoberfläche kondensiert, wobei die Grundsicht 26 gebildet wird. Im Zuge des weiteren Bandtransports wird an einer zweiten Sputterstation 56 zum Beispiel ein Goldtarget 58 zerstäubt, um die Deckschicht 28 über der Grundsicht 26 aufzubauen. Für eine bereichsweise Begrenzung der Deckschicht 28 wird eine wassergekühlte Blende 60 eingesetzt, durch deren Öffnungen hindurch das abgesputterte Gold 62 nur in streifenförmigen Bereichen auf die Grundsicht 26 niederschlagen wird. Auf der Blende 60 scheidet sich das nicht benötigte Edelmetall ab und kann leicht wieder zurück gewonnen werden. Zur Vermeidung der Bildung von störenden Oxiden auf der Grundsicht 26

wird die Deckschicht 28 ohne Unterbruch des Vakuums und unter Ausschluss von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf unmittelbar nach der Abscheidung der Grundsicht 26 auf dieser abgeschieden; d.h., abhängig von der Transportgeschwindigkeit der Trägerfolie 40, innerhalb von
5 Sekunden oder Sekundenbruchteilen.

Die aus dem Vakuumkessel 38 entnommene Produktrolle 48 wird in einer weiteren Verfahrensstufe durch eine Laserstation hindurchgespult, um das geometrische Flächenmuster der Schichtstruktur 14 durch Laserablation zu
10 bilden. Dabei wird Laserlicht auf Abschnitte des Bandmaterials 40 durch eine Maske hindurch flächig eingestrahlt und dadurch das Schichtmaterial außerhalb der gewünschten Schichtstruktur 14 abgetragen. Diese Technik ist an sich bekannt und beispielsweise in der WO-A 2009/056299 beschrieben.

15 Die Laserablation ist effektiv und kostengünstig und verursacht einen wesentlichen geringeren Aufwand als Ätzen, was insbesondere bei Massenprodukten wichtig ist. Der Laserpuls bei der Ablation führt zu einer Metaldampfwolke, die möglichst vollständig abgesaugt werden muss. Dennoch ist es in der Praxis unvermeidbar, dass sich Metallteilchen auf dem Substrat und
20 den Elektrodenflächen niederschlagen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Maske in relativ großer Entfernung angeordnet ist und keine Abdeckung ermöglicht. Bei Gold ist dieser Effekt harmlos, da ohnehin Goldelektroden eingesetzt werden, während bei anderen Metallen der Niederschlag in der Regel elektrochemisch aktiv ist, wenn unedle Elemente wie z.B. Kupfer enthalten sind. Jedoch bleibt Tantal überraschend stabil durch eine dichte Metalloxidoberfläche. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die Laserablation an Luft erfolgt, in der Sauerstoff zur Verfügung steht. Die Oberfläche der Ablationspartikel ist daher immer oxidbedeckt, so dass sich kaum Auswirkungen bei Niederschlag auf den Elektroden ergeben und vergleichbare Ergebnisse
25 wie mit reinem Gold erzielt werden.
30

In einer an die Laserablation anschließenden Fertigungsstufe kann das Bandmaterial 40 mit dem Reagenzsystem 34 versehen und in Einzelstreifen 10 zerteilt werden.

5 Eine auf diese Weise erzeugte Schichtstruktur 14 besitzt beispielsweise eine Grundsicht aus Tantal von circa 50 bis 70 nm Dicke, bedeckt mit einer Deckschicht aus Gold von 10 nm Dicke. Im Bereich der Leiterbahnen 18, in denen Tantal blank zu liegen kommt, bildet sich durch Einwirkung von Luft-
10 sauerstoff eine chemisch passive, nicht leitende Tantaloxidschicht. Durch die kurzfristig sehr hohe Temperatur bei der Laserablation wird die Oxidation von Tantal noch beschleunigt, so dass die Oxidschicht an verbleibenden Kanten und an gebildetem Tantalstaub dick genug ausgebildet wird, um chemisch
15 völlig passiv zu sein. Bei der Laserablation gebildeter Goldstaub ist ohnehin inert.

15

Die Schichtdicke der Grundsicht 26 richtet sich zunächst nach den gewünschten elektrischen Eigenschaften, d.h. ausreichende Leitfähigkeit. Andererseits sollte sie für die Ablation nicht zu dick sein, so dass ein Kompromiss gefunden werden muss. Zu berücksichtigen ist auch, dass bei dickeren
20 Schichten die Bruchempfindlichkeit steigt. Eine weitere Randbedingung sind die Materialkosten. Tantal ist derzeit immer noch zwei Größenordnungen günstiger als Gold, das einen wesentlichen Kostenanteil an herkömmlichen disponiblen Testelementen verursacht. Bei Verwendung von Tantal als Grundsicht kann auch eine imperfekte dünne Goldschicht als Decklage
25 genügen. Dies liegt darin begründet, dass Fehlstellen wie Poren oder sogenannte Pinholes nur die darunterliegende Tantaloxidschicht freilegen, die elektrochemisch weitgehend neutral ist. Durch Verdampfen, beispielsweise Elektronenstrahlverdampfung können im Vergleich zum Sputtern zwar perfektere Schichten geschaffen werden, der erforderliche Vakuumprozess ist
30 aber aufwändiger.

Anstelle von Gold könnte auch Gold-Palladium als Edelmetall eingesetzt werden. Das hat den Vorteil, dass bereits bei geringeren Dicken eine geschlossene Schicht gebildet wird. Einfach verfügbar sind Gold-Palladium-Legierungen mit 80/20 und 60/40 %.

5

Wird Platin als Deckschicht auf einer Tantal-Grundsicht eingesetzt, sind besonders dünne Schichten von Edelmetall möglich. Bei 2,5 nm Platin auf 50 nm Tantal reduzieren sich die Materialkosten der Schichtstruktur pro Test gegenüber reinem Gold mit 50 nm Dicke um mehr als 90 %. Wird Palladium auf Tantal eingesetzt, profitiert man vom günstigeren Preis des Palladium und der Möglichkeit, relativ dünne Schichten zu fertigen.

10

Vergleichsversuche

15 In einem Vergleichsversuch wurden eine reine Goldschicht und verschiedene Tantal-Gold-Schichtstrukturen auf eine Trägerfolie (Melinex® 329 erhältlich von DuPont Teijin Films) wie oben beschrieben aufgesputtert und hinsichtlich des elektrochemischen Verhaltens und der Haftfähigkeit untersucht.

20 An den erzeugten Mustern wurde durch Zyklovoltammetrie in einem wässrigen Grundelektrolyt bei 22°C ein Überblick über mögliche Elektrodenprozesse gewonnen. Der Grundelektrolyt wurde aus H₂O bidest. (400 ml), KH₂PO₄ (2,07 g), K₂HPO₄ (4,86 g), NaCl 0.9% (3,6 g), Triton X100 (0,42 g) hergestellt, mit einem pH-Wert von 7.0 ± 0.1. Durch Anlegen einer sägezahnförmigen Spannung wurden die Zyklovoltammogramme gemäß Fig. 4 und 5 erhalten. Dabei wird die Stromstärke I in Abhängigkeit zum Potential E an der gebildeten Schichtelektrode für mehrere Periodendurchläufe aufgezeichnet. Fig. 4 zeigt, dass für reines Gold keine wesentlichen Elektrodenreaktionen im Bereich von -0,5 bis +0,8 Volt auftreten, die ansonsten zu einem Peak in der Strom-Potentialkurve führen würden. Auch für eine Schichtelektrode aus Grundsicht Tantal (70 nm Dicke) und Deckschicht Gold (10 nm Dicke) wurden keine störenden Elektrodenprozesse im Potentialbereich von -0,3 bis

25

30

+0,7 Volt gefunden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass übliche Messspannungen für elektrochemische Sensorelemente in diesem Bereich beispielsweise bei 0,35 Volt liegen. Zu bemerken ist auch, dass eine Goldschicht von nur 10 nm Dicke keine perfekte Oberfläche ausbildet, und dass dennoch eine
5 solche Tantal-Gold-Elektrode keine störenden elektroaktiven Signale abgibt.

Hinsichtlich der Haftung auf dem Substrat wurde gefunden, dass eine Goldschicht von 50 nm Dicke sich nach 72 Stunden Lagerung in Pufferlösung (Grundelektrolyt nach vorstehender Rezeptur) bei Raumtemperatur mit ei-
10 nem saugfähigen Papier per Daumendruck mit wenig Mühe vollständig abreiben ließ. Hingegen ließ sich unter denselben Bedingungen eine Beschichtung bestehend aus einer Grundschicht von 50 nm Ta und einer Deckschicht von 30 nm Au ebenso wenig abreiben wie eine Beschichtung bestehend aus einer Grundschicht von 70 nm Ta und einer Deckschicht von 10 nm Au. Die
15 Haftung einer Tantal-Gold-Kombinationsschicht auf dem bevorzugten Substrat Melinex 329 ist somit überraschenderweise wesentlich besser als die von reinem Gold.

Die verbesserte Haftung im Vergleich mit Gold wurde auch bei der Laser-
20 ablation beobachtet. Während sich bei einer Beschichtung mit 50 nm Gold die Ränder der auf dem Substrat verbleibenden Schicht bis einige μm weit von der Kante vom Substrat abheben und aufwölben wurde derartiges an einer Beschichtung bestehend aus einer Grundschicht von 50 nm Ta und einer Deckschicht von 30 nm Au nicht beobachtet.

6. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Deckschicht (28) eine Schichtdicke von weniger als 50 nm, vorzugsweise weniger als 20 nm aufweist.
- 5 7. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Grundschrift (26) vollständig aus Tantal besteht.
8. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Grundschrift (26) eine im Wesentlichen konstante
10 Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm aufweist.
9. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Grundschrift (26) als Haftvermittler für die Deckschicht (28) eine Schichtdicke von mindestens 0,5 nm und weniger als
15 20 nm aufweist.
10. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Bereich der Elektrodenanordnung (16) ein zum elektrochemischen Nachweis eines Analyten in der Probe ausgebildetes Reagenzsystem (34) angeordnet ist.
20
11. Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Sensorelements (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei welchem eine elektrisch leitende Schichtstruktur (14) auf einem elektrisch isolierenden Trägersubstrat (12) aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtstruktur (14) aus einer durchgängigen Grundschrift (26) aus Tantal oder Niob oder einer Legierung davon und zumindest bereichsweise aus einer auf der Grundschrift (26) aufgebauten Deckschicht (28) aus im Vergleich zum Metall der Grundschrift edlerem
25 Metall gebildet wird.
30
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass zunächst die Grundschrift (26) auf dem Trägersubstrat (12) und an-

schließlich die Deckschicht (28) auf der Grundsicht (26) jeweils durch einen Beschichtungsprozess aufgebracht werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**,
5 dass die Grundsicht (26) und die Deckschicht (28) durch Sputterdeposition gebildet werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Grundsicht (26) und die Deckschicht (28) in einem Vakuumkessel (38) nacheinander ohne Unterbrechung des Vakuums aufgesputtert werden.
10
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Deckschicht (28) über eine Maske oder Blende (60) bereichsweise, vorzugsweise streifenförmig auf die Grundsicht (26) aufgebracht wird.
15
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Grundsicht (26) und die Deckschicht (28) durch Materialabtragung von Teilbereichen vorzugsweise durch Laserablation geometrisch strukturiert werden.
20
17. Verwendung einer zweilagigen Schichtstruktur (14) bestehend aus einer Grundsicht (26) aus Tantal oder Niob oder einer Legierung davon und einer Deckschicht (28) aus im Vergleich zur Grundsicht (26) edlerem Metall für die Herstellung von disposiblen elektrochemischen Sensorelementen (10), insbesondere Teststreifen oder Testbändern für Glukose-, Lactat- oder PT-Tests.
25

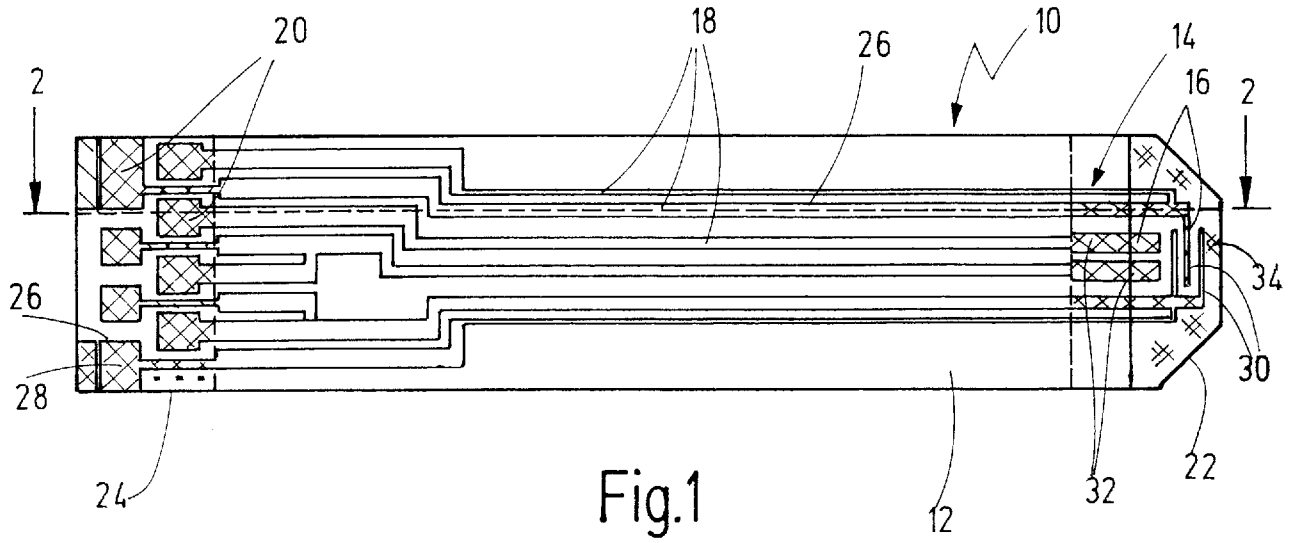


Fig.1

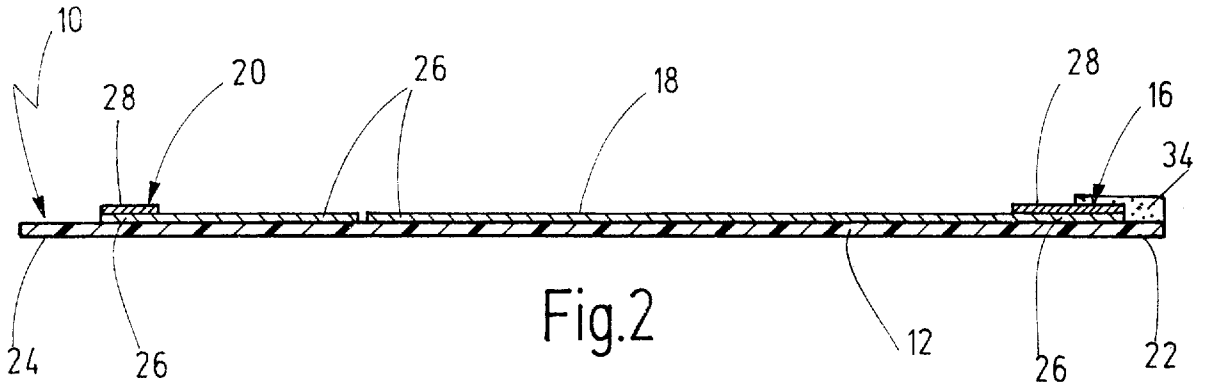


Fig.2

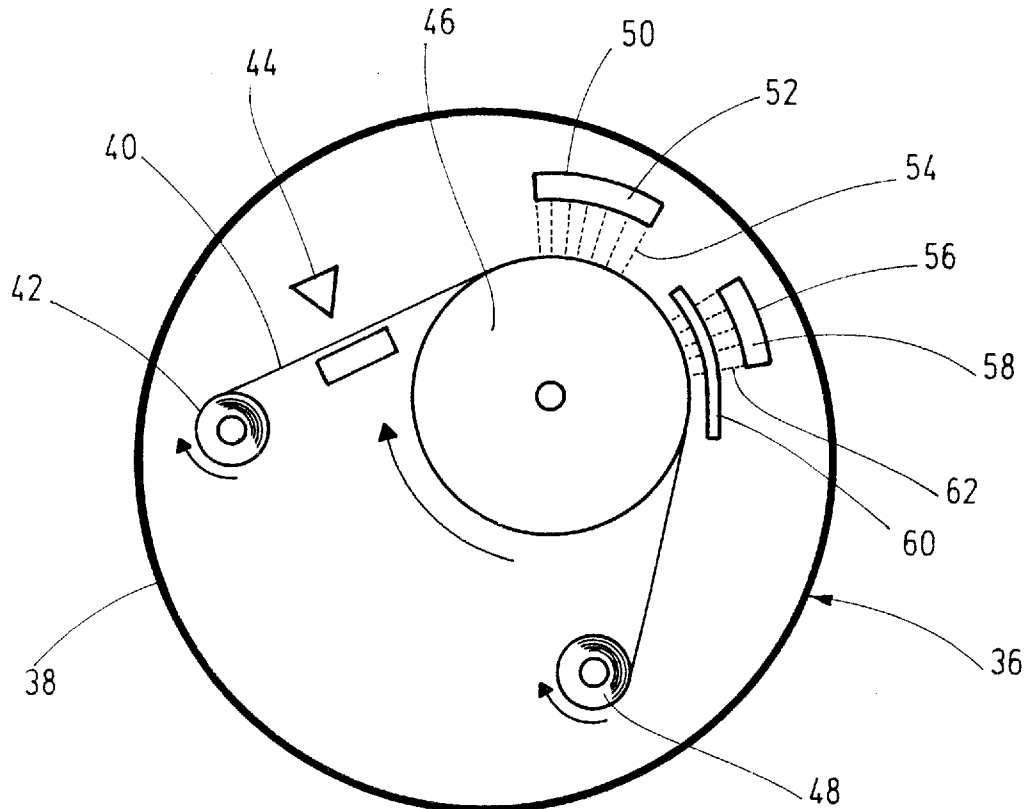


Fig.3

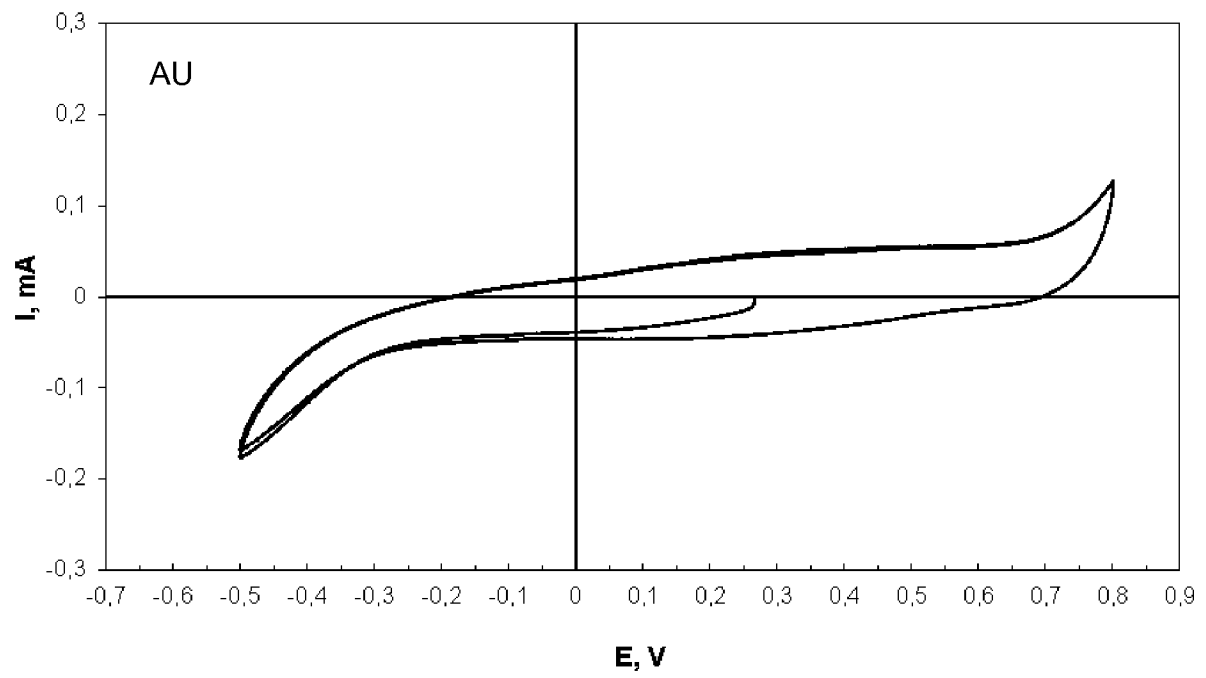


Fig. 4

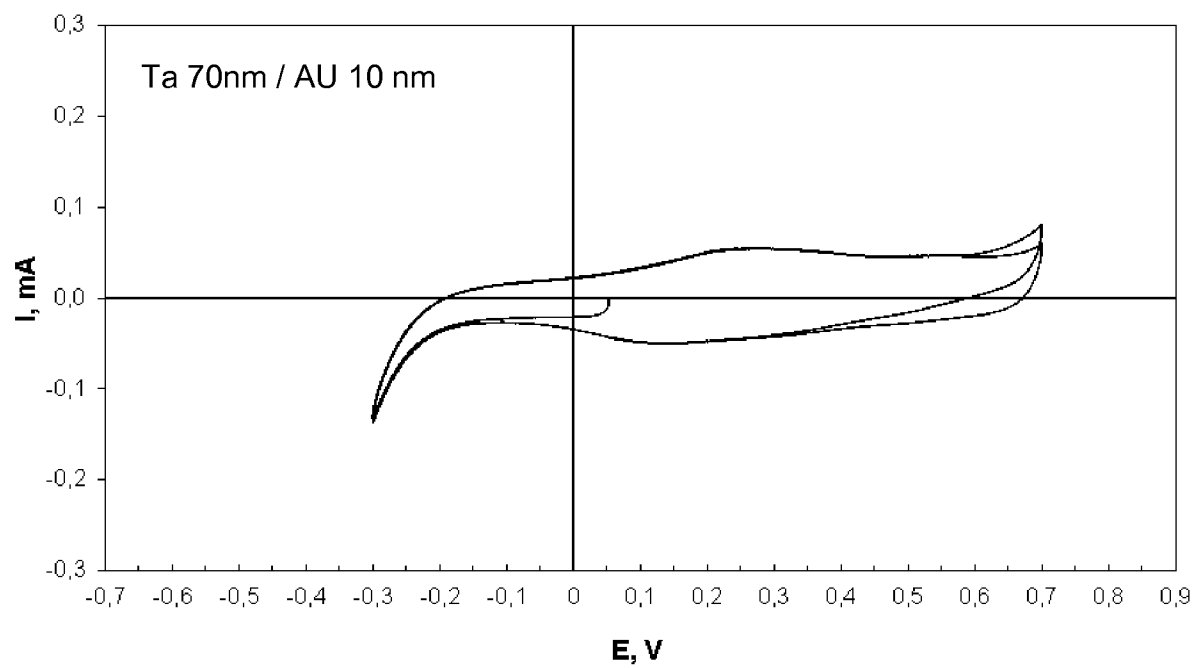


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N33/49 G01N27/327
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/018447 A2 (NOVO NORDISK AS [DK]; SJOELANDER ANNIKA LINDGREN [SE]) 23 February 2006 (2006-02-23) pages 5,7,9,17; figure 1b pages 20,24	1-14,16,17
Y	US 2005/019212 A1 (BHULLAR RAGHBIR S [US] ET AL) 27 January 2005 (2005-01-27) paragraphs [0086], [0087]	1-17
A	US 2009/297913 A1 (ZHANG GUIGEN [US] ET AL) 3 December 2009 (2009-12-03) paragraph [0047]	1-17
A	WO 2009/056299 A1 (ROCHE DIAGNOSTICS GMBH [DE]; HOFFMANN LA ROCHE [CH]; BHULLAR RAGHBIR S) 7 May 2009 (2009-05-07) page 21	1-17
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 20 June 2012	Date of mailing of the international search report 27/06/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kraus, Leonie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057702

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/101965 A1 (SASAKI HIDEHIRO [JP] ET AL) 29 April 2010 (2010-04-29) paragraphs [0003], [0147], [0154] -----	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/057702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2006018447	A2	23-02-2006	CN 101023343 A EP 1782051 A2 JP 2008510506 A US 2008135408 A1 WO 2006018447 A2	22-08-2007 09-05-2007 10-04-2008 12-06-2008 23-02-2006

US 2005019212	A1	27-01-2005	US 2005019212 A1 US 2012055626 A1	27-01-2005 08-03-2012

US 2009297913	A1	03-12-2009	NONE	

WO 2009056299	A1	07-05-2009	CA 2703571 A1 CN 101842493 A EP 2205757 A1 JP 2011501169 A KR 20100075966 A US 2011000785 A1 WO 2009056299 A1	07-05-2009 22-09-2010 14-07-2010 06-01-2011 05-07-2010 06-01-2011 07-05-2009

US 2010101965	A1	29-04-2010	CN 101960300 A JP 4418030 B2 US 2010101965 A1 WO 2009144869 A1	26-01-2011 17-02-2010 29-04-2010 03-12-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N33/49 G01N27/327
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2006/018447 A2 (NOVO NORDISK AS [DK]; SJOELANDER ANNIKA LINDGREN [SE]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Seiten 5,7,9,17; Abbildung 1b Seiten 20,24 -----	1-14,16, 17
Y	US 2005/019212 A1 (BHULLAR RAGHBIR S [US] ET AL) 27. Januar 2005 (2005-01-27) Absätze [0086], [0087] -----	1-17
A	US 2009/297913 A1 (ZHANG GUIGEN [US] ET AL) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) Absatz [0047] -----	1-17
A	WO 2009/056299 A1 (ROCHE DIAGNOSTICS GMBH [DE]; HOFFMANN LA ROCHE [CH]; BHULLAR RAGHBIR S) 7. Mai 2009 (2009-05-07) Seite 21 -----	1-17
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kraus, Leonie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2010/101965 A1 (SASAKI HIDEHIRO [JP] ET AL) 29. April 2010 (2010-04-29) Absätze [0003], [0147], [0154] -----	15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006018447 A2	23-02-2006	CN 101023343 A	22-08-2007
		EP 1782051 A2	09-05-2007
		JP 2008510506 A	10-04-2008
		US 2008135408 A1	12-06-2008
		WO 2006018447 A2	23-02-2006

US 2005019212 A1	27-01-2005	US 2005019212 A1	27-01-2005
		US 2012055626 A1	08-03-2012

US 2009297913 A1	03-12-2009	KEINE	

WO 2009056299 A1	07-05-2009	CA 2703571 A1	07-05-2009
		CN 101842493 A	22-09-2010
		EP 2205757 A1	14-07-2010
		JP 2011501169 A	06-01-2011
		KR 20100075966 A	05-07-2010
		US 2011000785 A1	06-01-2011
		WO 2009056299 A1	07-05-2009

US 2010101965 A1	29-04-2010	CN 101960300 A	26-01-2011
		JP 4418030 B2	17-02-2010
		US 2010101965 A1	29-04-2010
		WO 2009144869 A1	03-12-2009
