



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104597096 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201410603420.9

(22)申请日 2014.10.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104597096 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据
14/066,783 2013.10.30 US

(73)专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙

(72)发明人 严锋 廖才智

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 贺卫国

(51)Int.Cl.

G01N 27/414(2006.01)

(56)对比文件

US 2009040587 A1,2009.02.12,
WO 2008066458 A1,2008.06.05,
CN 101287986 A,2008.10.15,
EP 1790977 A1,2007.05.30,

审查员 吴爱坪

权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

纤维基有机电化学晶体管

(57)摘要

本发明涉及一种纤维基有机电化学晶体管。本发明通过向单丝涂覆多个层,构建可以用作生物传感器的有机电化学晶体管(OECT)。涂覆至单丝的第一导电层包含通常圆筒形的源极触点和漏极触点,在它们之间有间隙。能够通过其氧化还原状态的变化改变其电导率的有机材料的电活性层与源极触点和漏极触点电接触,并且具有用于与电解质接触的晶体管沟道界面。栅极电极与第一单丝相隔开,并且可以包含构建在另一长度的单丝上的圆筒形层。

1. 一种电化学晶体管装置,所述电化学晶体管装置包含:

第一单丝;

第一导电层和电活性层,所述第一导电层和电活性层与所述第一单丝基本上共轴,并且围绕所述第一单丝在圆周方向上延伸;所述第一导电层包含源极触点和漏极触点;

在所述第一导电层的所述源极触点和所述漏极触点之间的间隙;

其中,所述电活性层与所述源极触点和所述漏极触点电接触,所述电活性层具有用于与电解质接触的晶体管沟道界面,所述电活性层是有机材料的电活性层,所述有机材料能够通过它的氧化还原状态的变化改变它的电导率;和

与所述第一单丝相隔开的栅极电极,其中,通过施加至所述栅极电极的电压能够控制在所述源极触点和所述漏极触点之间的电流,

其中所述电化学晶体管装置还包含第二单丝,其中,所述栅极电极包含第二导电层,所述第二导电层与所述第二单丝基本上共轴,并且围绕所述第二单丝在圆周方向上延伸,

其中,所述第一单丝和所述第二单丝中的至少一个是尼龙纤维。

2. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,其中,所述第一导电层邻接所述第一单丝,且所述电活性层填充所述间隙。

3. 权利要求2所述的电化学晶体管装置,其中,所述电活性层至少部分地覆盖所述源极触点和所述漏极触点。

4. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,所述电化学晶体管装置还包含电介质层,所述电介质层与所述单丝基本上共轴,并且围绕所述单丝在圆周方向上延伸,所述电介质层包含第一部分和第二部分,所述第一部分和第二部分在轴向上相隔开以暴露在它们之间的所述晶体管沟道界面。

5. 权利要求4所述的电化学晶体管装置,其中,所述电介质层覆盖在所述电活性层上。

6. 权利要求4所述的电化学晶体管装置,其中,所述源极触点和所述漏极触点、以及所述电介质层的所述第一部分和所述第二部分基本上是圆筒形的。

7. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,其中,所述晶体管沟道界面被布置为使得通过施加在所述源极触点和所述漏极触点中的一个与所述栅极电极之间的电压,能够控制在所述源极触点和所述漏极触点之间的电子的流动。

8. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,其中,所述晶体管沟道界面的所述有机材料使得在向所述栅极电极施加电压时,在所述源极触点和所述漏极触点之间的电子的流动被抑制或促进。

9. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,其中,所述有机材料是选自由以下各项组成的组的聚合物:聚噻吩类、聚吡咯类、聚苯胺类、聚异硫茛类、聚苯撑乙烯撑类、以及它们的共聚物。

10. 权利要求9所述的电化学晶体管装置,其中,所述有机材料包括聚(3,4-亚乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)。

11. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,其中,所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个包含金属或金属互化物的层,所述金属或金属互化物选自由以下各项组成的组:钛、铂、金、它们的合金、以及它们的组合。

12. 权利要求1所述的电化学晶体管装置,其中,所述第一导电层和所述第二导电层中

的至少一个包含第一金属层和第二金属层,所述第一金属层和所述第二金属层中的每一个包含金属或金属互化物,所述金属或金属互化物选自由以下各项组成的组:钛、铂、金、它们的合金、以及它们的组合。

13. 权利要求4所述的电化学晶体管装置,其中,所述电介质层包含聚(对二甲苯撑)。

14. 一种生物传感器,其包含权利要求1的电化学晶体管,其中,所述栅极电极的表面被选自生物分子、纳米粒子、生物相容性聚合物以及它们的组合中的物质官能化。

15. 权利要求14所述的生物传感器,其中,所述物质包括壳聚糖、石墨烯、酶、DNA分子、或它们的组合。

16. 一种制备在前权利要求中任一项的电化学晶体管的方法,所述方法包括:

将导电材料围绕第一单丝沉积为圆周层,以在轴向上相隔开的位置处形成所述源极触点和所述漏极触点;

沉积电活性材料,以覆盖在所述源极触点和所述漏极触点之间的所述第一单丝并且至少部分地覆盖所述源极触点和漏极触点,从而形成所述电活性层;

在所述电活性层的两个轴向上相隔开的部分上沉积电介质材料,以暴露在它们之间的所述晶体管沟道界面。

17. 权利要求16所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括:

将导电材料围绕第二单丝沉积为圆周层,以形成所述栅极电极;

沉积电介质材料,以至少部分地覆盖所述栅极电极。

18. 权利要求17所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括将生物活性物质固定至所述栅极电极的表面上的步骤。

19. 权利要求16或17所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括在沉积所述导电材料的步骤之前,掩蔽所述第一单丝或所述第二单丝的至少一部分的步骤。

20. 权利要求16或17所述的制备电化学晶体管的方法,其中,通过溅射沉积进行沉积所述导电材料的步骤。

21. 权利要求16或17所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括在沉积所述导电材料的步骤之后用氧等离子体处理的步骤。

22. 权利要求16所述的制备电化学晶体管的方法,其中,通过滴涂进行所述沉积电活性材料的步骤。

23. 权利要求22所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括将所述电活性材料干燥的步骤。

24. 权利要求16所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括在沉积所述电介质材料的步骤之前,掩蔽所述电活性层的至少一部分的步骤。

25. 权利要求17所述的制备电化学晶体管的方法,所述方法还包括在沉积所述电介质材料的步骤之前,掩蔽所述栅极电极的步骤。

纤维基有机电化学晶体管

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学装置,并且具体地但不是排他地,涉及基于导电有机材料的电化学晶体管装置。

背景技术

[0002] 晶体管是电子装置的重要的构件,并且已经广泛应用于包括电传感器和化学传感器在内的各种传感器的开发。在不同类型的基于晶体管的传感器中,电化学晶体管 (ECTs) 已经由于它们相对于传统晶体管如场效应晶体管 (FETs) 而言的简单和廉价的制造、机械挠性以及对微型化的适应性,得到了特别的关注。有机材料如导电聚合物已经用于开发有机电化学晶体管 (OECTs),其促进了OECTs在生物和化学传感领域的应用。

[0003] 与其中检测机制是场驱动的(即源极端子和漏极端子之间的载流子密度经由栅极电极和晶体管沟道之间的电容耦合来调制)的场效应晶体管 (FETs) 相比,有机电化学晶体管 (OECTs) 的检测机制是电压驱动的(即基于电解质与有机电极之间的电化学氧化还原反应)。在电化学反应期间在氧化态和还原态之间的切换对应于晶体管电导率的改变,并从而帮助对电解质中分析物的量化。在电解质中OECTs的操作使得OECTs在相对较低的电压下可以操作,并因此允许OECTs适合于特定的用途,如用于检测在生理环境中的生物分子。

[0004] 当与传统电子材料相比时,OECTs提供了改善的生物和机械相容性。特别是,对于生物传感用途而言,需要装置是可靠的、鲁棒的、微型化的和不昂贵的。

[0005] US2013128332 A1描述了用包括基板、电极和固化的电解质层在内的多个平面层制成的OECT。US 20120247976 A1也教导了用于葡萄糖传感的用平面基板制成的OECT。这些平面的OECTs具有实用上的缺点,原因在于它们相对差的挠性和庞大性,这妨碍了它们用于其中挠性和小尺度操作必要的用途中。

[0006] 为了向OECTs提供更好的挠性,G.Tarabella等人(G.Tarabella,M.Villani,D.Calestani,R.Mosca,S.Iannotta,A.Zappettini和N.Coppede,J.Mater.Chem.,2012,22,23830)开发了通过比较简单的方法制备的用于检测在水溶液中的盐的基于棉线的OECT。X.Tao等人(X.Tao,V.Koncar和C.Dufour,J.Electrochem.Soc.,2001,158(5),H572-H577)也已经报告了用于纺织工业的基于塑料复丝的OECT的制造。

[0007] 因此,本发明的目的在于,提供一种其中减轻前述缺点的有机电化学晶体管装置,或者至少提供一种有用的替代品。

发明内容

[0008] 根据本发明的第一方面,提供了一种电化学晶体管装置,所述电化学晶体管装置包含:第一单丝;第一导电层和电活性层,所述第一导电层和电活性层与所述第一单丝基本上共轴,并且围绕所述第一单丝在圆周方向上延伸;所述第一导电层包含源极触点和漏极触点;在所述第一导电层的所述源极触点和所述漏极触点之间的间隙;其中,所述电活性层与所述源极触点和所述漏极触点电接触,所述电活性层具有用于与电解质接触的晶体管沟

道界面,所述电活性层是有机材料的电活性层,所述有机材料能够通过它的氧化还原状态的变化改变它的电导率;和与所述第一单丝相隔开的栅极电极,其中,通过施加在所述栅极电极上的电压能够控制在所述源极触点和所述漏极触点之间的电流。

[0009] 优选地,所述第一导电层邻接所述第一单丝,且所述电活性层填充所述间隙。

[0010] 优选地,所述电活性层至少部分地覆盖所述源极触点和所述漏极触点。

[0011] 优选地,所述电化学晶体管装置还包含电介质层,所述电介质层与所述单丝基本上共轴,并且围绕所述单丝在圆周方向上延伸,所述电介质层包含第一部分和第二部分,所述第一部分和第二部分在轴向上相隔开以暴露在它们之间的所述晶体管沟道界面。

[0012] 优选地,所述电介质层覆盖在所述电活性层上。

[0013] 优选地,所述源极触点和所述漏极触点、以及所述电介质层的所述第一部分和所述第二部分基本上是圆筒形的。

[0014] 优选地,所述电化学晶体管装置还包含第二单丝,其中,所述栅极电极包含第二导电层,所述第二导电层与所述第二单丝基本上共轴,并且围绕所述第二单丝在圆周方向上延伸。

[0015] 优选地,所述晶体管沟道界面被布置为使得通过施加在所述栅极电极与所述源极触点和所述漏极触点中之一之间的电压,能够控制在所述源极触点和所述漏极触点之间的电子的流动。

[0016] 优选地,所述晶体管沟道界面的所述有机材料使得在向所述栅极电极施加电压时,在所述源极触点和所述漏极触点之间的电子的流动被抑制或促进。

[0017] 优选地,所述有机材料是选自由以下各项组成的组的聚合物:聚噻吩类、聚吡咯类、聚苯胺类、聚异硫茛类、聚苯撑乙烯撑类、以及它们的共聚物。

[0018] 优选地,所述有机材料包含聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)。

[0019] 优选地,所述第一导电层和所述第二导电层中至少一个包含金属或金属互化物的层,所述金属或金属互化物选自由以下各项组成的组:钛、铂、金、它们的互化物、以及它们的组合。

[0020] 优选地,所述第一导电层和所述第二导电层中至少一个包含第一金属层和第二金属层,所述第一金属层和所述第二金属层中的每一个包含金属或金属互化物,所述金属或金属互化物选自由以下各项组成的组:钛、铂、金、它们的互化物、以及它们的组合。

[0021] 优选地,所述电介质层包含聚(对二甲苯撑)。

[0022] 优选地,所述第一单丝和所述第二单丝中的至少一个是尼龙纤维。

[0023] 优选地,提供了一种包含电化学晶体管的生物传感器,所述电化学晶体管包含:第一单丝;第一导电层和电活性层,所述第一导电层和电活性层与所述第一单丝基本上共轴,并且围绕所述第一单丝在圆周方向上延伸;所述第一导电层包含源极触点和漏极触点;在所述第一导电层的所述源极触点和所述漏极触点之间的间隙;其中,所述电活性层与所述源极触点和所述漏极触点电接触,所述电活性层具有用于与电解质接触的晶体管沟道界面,所述电活性层是有机材料的电活性层,所述有机材料能够通过它的氧化还原状态的变化改变它的电导率;和与所述第一单丝相隔开的栅极电极,其中,通过施加在所述栅极电极上的电压能够控制在所述源极触点和所述漏极触点之间的电流,其中,所述栅极电极包含栅极电极,所述栅极电极的表面被包括生物分子、纳米粒子、生物相容性聚合物或它们的组

合的物质官能化。

[0024] 优选地,所述物质包括壳聚糖、石墨烯、酶、DNA分子、或它们的组合。

[0025] 优选地,提供了一种制造电化学晶体管的方法,所述电化学晶体管装置包含:第一单丝;第一导电层和电活性层,所述第一导电层和电活性层与所述第一单丝基本上共轴,并且围绕所述第一单丝在圆周方向上延伸;所述第一导电层包含源极触点和漏极触点;在所述第一导电层的所述源极触点和所述漏极触点之间的间隙;其中,所述电活性层与所述源极触点和所述漏极触点电接触,所述电活性层具有用于与电解质接触的晶体管沟道界面,所述电活性层是有机材料的电活性层,所述有机材料能够通过它的氧化还原状态的变化改变它的电导率;和与所述第一单丝相隔开的栅极电极,其中,通过施加在所述栅极电极上的电压能够控制在所述源极触点和所述漏极触点之间的电流,所述方法包括:制备第一电极和第二电极的步骤,其中,制备所述第一电极的步骤包括:在第一单丝的至少两个轴向的端部上沉积导电材料,以形成源极触点和漏极触点;沉积电活性材料,以覆盖所述第一单丝,并且至少部分地覆盖所述源极触点和所述漏极触点,以形成电活性层;在所述电活性层的两个在轴向上相隔开的部分上沉积电介质材料,并在它们之间形成晶体管沟道界面。

[0026] 优选地,制备所述第二电极的步骤包括:在第二单丝的至少两个轴向的端部上沉积导电材料,以形成导电端部和栅极电极;沉积电介质材料,以覆盖所述第二单丝并且至少部分地覆盖所述导电端部和所述栅极电极。

[0027] 优选地,所述方法还包括使生物活性物质固定至所述栅极电极的表面上的步骤。

[0028] 优选地,所述方法还包括在沉积所述导电材料的步骤之前,掩蔽所述第一单丝或所述第二单丝的至少一部分的步骤。

[0029] 优选地,通过溅射沉积进行沉积所述导电材料的步骤。

[0030] 优选地,所述方法包括在沉积所述导电材料的步骤之后,用氧等离子体处理的步骤。

[0031] 优选地,通过滴涂进行所述沉积电活性材料的步骤。

[0032] 优选地,所述方法还包括将所述电活性材料干燥的步骤。

[0033] 优选地,所述方法还包括在沉积所述电介质材料的步骤之前,掩蔽所述电活性层的至少一部分的步骤。

[0034] 优选地,所述方法还包括在沉积所述电介质材料的步骤之前,掩蔽所述栅极电极的步骤。

[0035] 从以下对附图的描述,本发明的其他方面将变得明显,所述附图作为仅用于说明本发明的实例而被给出。

附图说明

[0036] 图1是显示如本发明中所实现的有机电化学晶体管(OECT)的示意性截面图;

[0037] 图2是显示包括源极触点和漏极触点的图1的OECT的第一部分的层的示意性纵向截面图;

[0038] 图3A是显示图1的OECT的第二部分或栅极电极的层的纵向截面图,其中栅极电极的表面未被官能化;

[0039] 图3B是显示图1的OECT的第二部分或栅极电极的层的示意性纵向截面图,其中栅

极电极的表面被官能化；

[0040] 图4显示在标准PBS溶液中表征的图1的OECT的传递曲线 ($I_{DS}-V_G$)；

[0041] 图5显示在具有不同离子浓度的 Na^+ 溶液中测量的图1的OECT的传递曲线 ($I_{DS}-V_G$)；

[0042] 图6显示在具有不同离子浓度的 Ca^{2+} 溶液中测量的图1的OECT的传递曲线 ($I_{DS}-V_G$)；

[0043] 图7显示在具有不同离子浓度的 Al^{3+} 溶液中测量的图1的OECT的传递曲线 ($I_{DS}-V_G$)；

并且

[0044] 图8显示了图1的OECT对于在PBS溶液中添加葡萄糖、尿酸、抗坏血酸和多巴胺的响应。(a) 在PBS溶液中测量的具有改性的栅极电极的OECT的传递曲线 ($I_{DS}-V_G$)。(b) 具有改性的栅极电极的OECT对在PBS溶液中添加葡萄糖的沟道电流响应。从a至i的添加,在PBS溶液中葡萄糖的浓度分别为3nM、10nM、30、100nM、300nM、1000nM、3 μ M、30 μ M和300 μ M。(c) 作为葡萄糖浓度的函数的OECT的有效栅极电压的变化。(d) 作为抗坏血酸(AA)浓度的函数的OECT的有效栅极电压的变化。(e) 作为尿酸(UA)浓度的函数的OECT的有效栅极电压的变化。(f) 作为多巴胺(DA)浓度的函数的OECT的有效栅极电压的变化。

具体实施方式

[0045] 作为仅用于说明本发明的实施方案的实例,给出以下描述。所用的术语仅用于说明的目的,并且不意在限制本发明的范围或应用,除非本文清楚地并且明白地另外要求。

[0046] 参照图1,本发明的有机电化学晶体管(OECT)10包括在相应长度的纤维28、48上形成的两个细长的部件:漏极/源极组件20,其包含在轴向上相隔开的源极触点22和漏极触点24;以及栅极电极组件40,其包含栅极电极42。在应用中,漏极/源极组件20和栅极电极组件40置于电解质100中,并经由外部电路60电连接。

[0047] 单丝纤维28、48,如尼龙纤维,形成了基材,在其上漏极/源极组件20和栅极电极组件40两者均使用逐层制备技术以圆周层的形式构建。纤维28、48可以具有例如0.3mm至0.5mm的直径,但应当理解,本发明不限于使用这些尺寸或材料的纤维。将导电材料的第一层直接涂覆至纤维28、48,以形成源极触点22、漏极触点24、和栅极电极42。

[0048] 源极/漏极组件的源极触点22和漏极触点24、以及栅极电极42基本上与相应的单丝纤维28、48共轴,并且围绕相应的单丝纤维28、48在圆周方向上延伸。单丝纤维28、48在它们整个长度上可以具有恒定直径的通常是圆的截面,同时源极触点22和漏极触点24以及栅极电极42的互补的内表面邻接纤维和具有在径向上通常是恒定的厚度,以具有基本上是圆筒形的形式。源极触点22、和漏极触点24的相邻的轴向的端部60、61可以具有在各自的径向平面中对准的环形形式(未示出)。

[0049] 在制备期间,首先在圆周方向上掩蔽塑料纤维28的中央区域。随后,可以通过溅射将金属的导电层涂覆至塑料纤维28,使得除去掩模在金属层中留下间隙23,以形成分离的源极触点22、和漏极触点24。间隙23在触点端部60、61之间在轴向上延伸。可以通过后续的第一钛层的溅射、随后第二金或铂层的溅射,制备金属层,形成源极触点22、和漏极触点24以及电极42。钛层可以具有约10nm的厚度,且金或铂层可以具有100nm的厚度。在第二金或铂层之前涂覆第一钛层的目的是增强第二层的粘着性。随后用氧等离子体处理涂覆有金属的塑料纤维约5mins,用于清洁被涂覆的纤维的表面。

[0050] 在氧等离子体处理之后,用一层聚(3,4-亚乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)

(PEDOT:PSS) 32涂覆涂有金属的纤维,以提供电活性层。备选地,也可以使用有机半导体材料如聚噻吩类、聚吡咯类、聚苯胺类、聚异硫茛类、聚苯撑乙烯撑类和它们的共聚物。

[0051] 具体地,将PEDOT:PSS的溶液滴在涂有金属的纤维上,其覆盖源极触点22的一部分、漏极触点24的一部分、和在前一步骤中未覆金属而形成间隙23的它们之间的塑料纤维28的区域。因此,PEDOT:PSS层32填充了间隙23,并覆盖源极触点22和漏极触点24的一部分。PEDOT:PSS层32在圆周方向上形成了连续层,并因此基本上是圆筒形的,且它包括:(1)在它的在轴向上相反的端部的较薄区32a、32c,其围绕源极触点22和漏极触点24的一部分;以及(2)填充间隙23的较厚区32b,其邻接两个端部60、61,并且环绕纤维28的未被涂覆的表面。PEDOT:PSS涂覆的纤维随后可以在充有高纯度氮气的手套箱中干燥,用于在约100-120℃的高温下的1小时退火过程。

[0052] 在退火之后,将PEDOT:PSS涂覆的纤维冷却至室温。随后,将一层电介质材料如聚对二甲苯34,即聚(对二甲苯撑),涂覆在PEDOT:PSS涂覆的纤维上,此时掩蔽在轴向上位于两个轴向上的端部60、61之间的PEDOT:PSS层的中央区,以形成环形的活性沟道26。活性沟道26的宽度小于间隙23的宽度,并且允许暴露PEDOT:PSS的环形界面62,其当将电极20和40电连接时,能够通过它的氧化还原状态的变化改变它的电导率。正如其他层一样,聚对二甲苯层34基本上与塑料纤维28共轴,并围绕塑料纤维28在圆周方向上延伸,且充当用于保护和封装电极组件20的圆筒形阻隔层。

[0053] 当制备如图3A中所示的栅极电极组件40时,首先使用和如上讨论的用于制造源极/漏极极组件20的相同的技术,用连续金属层涂覆纤维48。纤维48的一个端部可以完全被金属覆盖,以充当栅极电极42,且相反的端部44用于与电路60连接,使得当向栅极电极42施加电压时,将可以控制源极触点22和漏极触点24之间的电流。在向栅极电极42施加电压时,在源极触点22和漏极触点24之间的电子的流动将受到抑制或促进。

[0054] 在金属涂覆后,可以掩蔽栅极电极42的一个端部,并且随后将一层电介质材料如聚对二甲苯52直接涂覆至涂有金属的纤维48上,以为了封装和保护的目的在圆周方向上覆盖在栅极电极42的一部分上。

[0055] 为了充当用于感知生物分子的生物传感器,栅极电极42可以通过将生物活性物质固定在其暴露的外表面46上官能化,如在图3B中示意性所示。例如,具有Ti/Pt涂覆的表面的栅极电极可以进一步用纳米材料、生物相容性聚合物和酶改性,以检测离子或葡萄糖,并且具有进一步用DNS探针改性的Ti/Au涂覆的表面的栅极电极可以用于检测目标DNA分子。在测量期间,使得栅极电极42和活性沟道26与负载分析物(例如葡萄糖、多巴胺、尿酸、DNA等)的水性电解质接触。

[0056] 在测试中,OECT 10的源极端子接地,而栅极电极42和漏极24连接至两个Keithley电源表(Keithley 2400),以向栅极和漏极施加电压。在由Labview计算机程序控制的各种栅极电压(V_G)和源极-漏极电压(V_{DS})下,测定OECT 10的响应。对于传递特性,在固定的 V_{DS} ,测定源极触点22和漏极触点24之间的漏电流(I_{DS})作为 V_G 的函数。在恒定的 V_G 和 V_{DS} ,测量对添加分析物的响应,作为时间的函数。

[0057] 实施例

[0058] 材料

[0059] 从Aladdin Reagent Database Inc.获得葡萄糖氧化酶(GOx) (50 kU g^{-1}),并储存

在-20℃下,用于将来使用。磷酸盐缓冲盐水(PBS)溶液(pH 7.4)、PEDOT:PSS和Nafion水溶液都从Sigma-Aldrich Co.获得,并且储存在4℃的条件下。壳聚糖(CHIT)购自Advanced Technology&Industrial Co.,Ltd并按来样使用。在PBS中的葡萄糖氧化酶(GOx)储备溶液(10mg mL^{-1})储存在冰柜中(4℃)。葡萄糖、L-抗坏血酸(AA)和尿酸(UA)也购自Sigma Aldrich Co.。通过超声剥离法,由石墨制备溶液基的具有几微米平均尺寸的石墨烯薄片。通过用十二烷基苯磺酸钠作为稳定剂剥离和原位还原石墨,化学合成还原氧化石墨烯(rGO)。将石墨烯和rGO分散在去离子水中,用于以后的应用,并且储存在周围环境中。

[0060] 电极的多层结构的制备

[0061] 首先,在两根塑料尼龙纤维($\Phi 300\mu\text{m}$)的两个末端,通过RF磁控溅射沉积钛和金或铂金属。薄的Ti层(厚度:约10nm,溅射5mins)充当用于Au或Pt薄层(厚度:约100nm,溅射5mins)的粘合层。在溅射之前,用胶带掩蔽在每根纤维的两个端部之间的区域,使得在纤维上的两个端部之间形成不被金属涂覆的区域。用氧等离子体(在20W)处理Ti/Au涂覆的塑料纤维约5mins。这些涂有金属的纤维随后将充当具有源极触点、漏极触点和活性沟道的源极/漏极电极组件,以及具有栅极电极的栅极电极的芯。

[0062] 为了制备源极/漏极电极组件,将一薄层PEDOT:PSS滴涂至Ti/Au或Ti/Pt涂覆的纤维上,覆盖两个金属涂覆的端部的区域(即源极触点和漏极触点)和在前一步骤中未被涂有金属的纤维表面。随后,将PEDOT:PSS涂覆的纤维移至充有高纯度氮的手套箱中,用于退火过程(120℃,1小时)。在退火过程之后,将PEDOT:PSS涂层冷却至室温,并使用聚对二甲苯沉积系统(SCS PDS 2010E Labcoter)在PEDOT:PSS涂覆的纤维上沉积一薄层聚对二甲苯(厚度:约1 μm)。在聚对二甲苯沉积程序之前,使用微小的胶带掩蔽在PEDOT:PSS表面上大约200 μm 宽度的区域,以在两个触点之间提供活性PEDOT:PSS沟道。

[0063] 为了制备具有栅极电极的栅极电极,首先将其后将充当栅极电极的金属涂覆的塑料纤维的Ti/Au或Ti/Pt涂覆的端部之一用胶带掩蔽。在这之后,直接向纤维表面上涂覆薄的聚对二甲苯膜(厚度:约1 μm)。该掩蔽允许栅极电极没有聚对二甲苯,其将可用于在下一步骤中用探测物质进一步表面改性。

[0064] 栅极电极的改性

[0065] 葡萄糖传感器的制备

[0066] 为了制备基于制得的纤维基OECT的葡萄糖传感器,用生物相容性的聚合物壳聚糖(CHIT)、石墨烯薄片和酶进一步将栅极电极的表面改性。例如,在CHIT/葡萄糖氧化酶(GOx)/Pt栅极电极的制备中,在Pt栅极电极表面上滴涂10mL的GOx在磷酸盐缓冲盐水(PBS)中的溶液,并将栅极电极在4℃放置干燥。随后,将50mL的CHIT在乙酸中的溶液(CHIT 5mg mL^{-1} ;乙酸:50mM, pH:5-6)和50ml的石墨烯水溶液均匀混合,以形成CHIT-石墨烯溶液混合物。随后,用10mL的CHIT-石墨烯溶液混合物滴涂GOx/Pt栅极电极,并在冰柜中放置干燥。当形成改性的CHIT/葡萄糖氧化酶(GOx)/Pt栅极电极时,将栅极电极浸泡在PBS溶液中,并储存在4℃,用于以后的应用。

[0067] 其他传感器的制备

[0068] 为了制备用于多巴胺、尿酸(UA)和DNA的OECT传感器,使用如以上讨论的类似的表面改性技术,将栅极电极改性。

[0069] 装置表征

[0070] 为了离子检测,将电极连接至两个Keithley电源表(Keithley 2400),并在各种栅极电压(V_G , 0–1.2V)和固定的源极–漏极电压(V_{DS} , 0.01V)下测量。随后,将电极浸入填充有具有不同离子浓度的水溶液的烧杯中,用于装置表征。

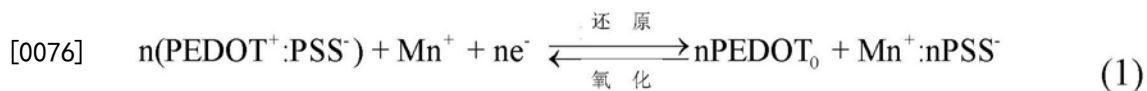
[0071] 对于葡萄糖检测,在装置表征之前,用PBS溶液彻底清洗改性的栅极电极,以除去任何留在电极上的不想要的残余物。在这之后,在测量之前,将源极/漏极电极的活性沟道和栅极电极的改性的栅极电极浸入充在10mL烧杯中的PBS溶液中。将计划量的浓度渐增(10^{-5} M至 10^0 M)的葡萄糖溶液缓慢加入PBS溶液中,以获得各种浓度的在PBS中的葡萄糖。将电极的源极、漏极和栅极电极连接至两个Keithley电源表(Keithley 2400),并在由Labview计算机程序控制的各种栅极电压(V_G)和源极–漏极电压(V_{DS})下测量溶液。对于传递特性,在固定的 V_{DS} (0.01V),测量源极触点和漏极触点之间的沟道电流(I_{DS})作为 V_G (0至1.2V)的函数。在恒定的 V_G (0.4V)和 V_{DS} (0.01V),测量OECT传感器对于添加葡萄糖溶液的实时响应,作为时间的函数。

[0072] 对于其他用途如多巴胺、尿酸(UA)和DNA传感,传感器的装配和测量条件类似于上述葡萄糖检测实验。

[0073] 结果和讨论

[0074] 在PBS溶液中的I–V传递特性

[0075] 图4示出了在标准PBS溶液中表征的实施的OECT的传递曲线(I_{DS} – V_G)。作为在OECT系传感器中最常用的p型有机半导体之一,聚(3,4-亚乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)已经表明了由变化的抗衡离子掺杂水平导致的宽范围的电导率(Peng Lin和Feng Yan, Adv. Mater. 24, 34–51 (2012))。当使用正栅极电压时,在电解质中的阳离子将插入沟道中的活性PEDOT:PSS膜中,并随后调制PEDOT:PSS膜中的载流子密度。阳离子从电解质向PEDOT:PSS膜的迁移可以视作一个去掺杂过程,其降低了空穴的密度,并因此降低了沉积的聚合物层的电导率。可以发现,该去掺杂过程的细节使用了以下电化学反应(Caizhi Liao, Feng Yan, Polyner Reviews, 53, 352–406 (2013)):



[0077] 其中 Mn^+ 表示电解质中的阳离子, n 是阳离子的电荷数, e^- 是电子。 Mn^+ 向活性层的插入引起了氧化的 PEDOT^+ (高导电的)向中性状态 PEDOT_0 (低电导率)的还原,导致大大降低的沟道电流。

[0078] 如图4中所示,当栅极电压(V_G)从0V增加至1.2V时,更多离子将插入PEDOT:PSS膜,引起降低的活性层电导率,并因此减小沟道电流(I_{DS})。观察到,在零栅极电压($V_{DS}=0.01$ V)处,沟道是高度导电的,而当 V_G 为1.2V时,沟道电流接近零。用于此实验的栅极电极是未改性的,即,是裸Ti/Pt涂覆的栅极电极。

[0079] 离子检测

[0080] 利用如在本发明中实施的OECT传感器进行的离子检测可以示于图5至7中。图5说明了显示测量离子浓度不同的 Na^+ 溶液的实施的OECT传感器的传递曲线(I_{DS} – V_G)的图。 Na^+ 浓度为 10^{-4} M(黑色曲线)、 10^{-3} M(红色曲线)、 10^{-2} M(蓝色曲线)、 10^{-1} M(绿色曲线)、 10^0 M(粉色曲线)。图6说明了显示测量离子浓度不同的 Ca^{2+} 溶液的实施的OECT传感器的传递曲线(I_{DS} – V_G)的图。 Ca^{2+} 浓度为 10^{-4} M(黑色曲线)、 10^{-3} M(红色曲线)、 10^{-2} M(蓝色曲线)、 10^{-1} M(绿色曲线)、

10^0M (粉色曲线)。而且图7说明了显示测量离子浓度不同的 Al^{3+} 溶液的实施的OECT传感器的传递曲线 ($I_{\text{DS}}-V_{\text{G}}$) 的图。 Al^{3+} 浓度为 10^{-4}M (黑色曲线)、 10^{-3}M (红色曲线)、 10^{-2}M (蓝色曲线)、 10^{-1}M (绿色曲线)、 10^0M (粉色曲线)。

[0081] 图5至7说明了OECT传感器对于金属离子的不同水平的响应。在这些实验中使用的栅极电极是未改性的,即,是裸Ti/Pt涂覆的栅极电极。类似于在图4中示出的未改性OECT传感器测量PBS溶液的I-V传递曲线,显示这些I-V响应曲线随着增加的离子水平向较低值移动。当电极浸泡在更高离子浓度的溶液中时,在固定的电压下,更多的离子将插入沟道中的活性半导体PEDOT:PSS膜中,并因此根据式(1)引起减小的沟道电流。

[0082] 葡萄糖检测

[0083] 纳米材料可以用于改善栅极电极的电化学活性,并因此增强OECT传感器的灵敏性。在进一步的实施方案中,还用通过经济的化学方法合成的石墨烯薄片(K.H.Park,等 Nano Lett. 2012, 12, 2871-2876)]将栅极电极改性。图8说明了具有CHIT-石墨烯-GOx改性的Ti/Pt栅极电极的实施的OECT传感器对于在PBS溶液中加入葡萄糖、尿酸(UA)、抗坏血酸(AA)和多巴胺(DA)的响应。具体地,图8(a)显示了在PBS溶液中的OECT传感器的传递曲线 ($I_{\text{DS}}-V_{\text{G}}$)。图8(b)显示了传感器对于在PBS溶液中加入葡萄糖的沟道电流响应。箭头a至i分别显示了加入浓度为3nM、10nM、30nM、100nM、300nM、1000nM、3 μM 、30 μM 和300 μM 的葡萄糖溶液。图8(c)显示了作为葡萄糖浓度的函数的传感器的有效栅极电压的变化。发现葡萄糖的检测极限在30nM,这比使用类似地改性的电极的常规电化学传感器的检测极限好大约两个数量级。作为葡萄糖浓度的函数的传感器有效栅极电压的变化为173mV/decade,表明了在这些分析物中最高的响应。更重要的是,栅极电极改性的传感器显示在30nM至30 μM 的宽的葡萄糖范围中的良好的线性,这覆盖了在人唾液和体液中正常的葡萄糖水平范围。改性的栅极电极的灵敏性的增强可以归因于在栅极电极的复合材料膜处的石墨烯薄片的独特性质。首先,石墨烯的高电导率促进了在反应期间的电荷传递。其次,复合材料膜的大的表面积与体积之比可以有助于增加酶的负载。具有用CHIT-石墨烯/GOx改性的栅极电极的OECTs葡萄糖传感器也表明了对于葡萄糖检测的高选择性,这对于在临床诊断中的实际用途是关键参数。

[0084] 抗坏血酸、尿酸和多巴胺检测

[0085] 由于常规生物传感器的检测极限,来自包括抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)和多巴胺(DA)在内的最普通的生物活性干扰物的误差在实际用途中几乎可以忽略。图8(d)至8(f)表明了栅极电极改性的OECT传感器对于分别在PSB中加入AA、UA和DA的响应。图8(d)显示,传感器在浓度为3 μM 的AA添加处开始有响应,这大大高于葡萄糖的检测极限。图8(e)和(f)表明了加入UA和DA之后的干扰信号。UA和DA的检测极限分别为10 μM 和1 μM ,这大大高于葡萄糖的检测极限,说明该OECT传感器显示高得多的对葡萄糖检测的灵敏性。更有趣的是,具有改性的栅极电极的传感器对于加入干扰物的响应与具有未改性栅极电极的传感器相比大大减小。如图8(e)中所示,具有改性的栅极电极的OECT传感器在加入UA后仅仅移动30mV/decade,说明当考虑在人类液体中的真实浓度水平时,来自UA的干扰信号几乎被封闭(block)。传感器的高选择性可以主要归因于在分析物和改性的栅极电极上的复合材料层之间的静电力。CHIT的等电位点为约6.4,而GOx的等电位点为约4.2。因此,当溶液的pH在4.2-6.4之间的范围内时,阴离子的GOx分子可以牢固地附着在带正电的CHIT表面,并因此

形成稳定的CHIT-GO_x离子对。作为结果,GO_x可以有效地固定在CHIT的表面上。当在电学测量期间将CHIT-石墨烯/GO_x/Pt栅极电极浸入PBS溶液(pH 7.4,大于CHIT的等电位点)中时,带负电的CHIT有效地排斥带负电的干扰物例如UA和AA,这是因为它们的静电相互作用。因此,改性的OECT对于加入UA和AA的灵敏性和响应大大减小。尽管多巴胺(DA)理论上在PBS溶液中带正电并且很可能富集在改性栅极电极的表面附近,但传感器仍然显示对加入DA的小的响应。对DA的低响应可以通过对改性的栅极电极的压倒性的CHIT封闭效应来解释。

[0086] 本发明的实施的纤维基OECT传感器全部都可以使用多于5次,仍具有类似的性能,这适合于一次性用途。通过将栅极电极改性,塑料纤维基OECT可以选择性地显示对各种化学和生物分析物的响应,以允许多功能检测,包括高性能UA、DA、DNA和神经细胞传感器等。

[0087] 本发明的纤维基OECT传感器基于单丝塑料纤维,其是挠性的、小尺度的、轻质的且低成本的。此外,与常规光刻工艺相比,制备过程简单、经济且环保。而且,纤维基OECT传感器是通用的,其可以容易地与复杂的基于溶液的系统如微观流体系统、药物注射系统及植入的装置相集成。

[0088] 最后但也是同样重要的是,本发明的纤维基OECT传感器可以在超低电压下运行,如 $V_{DS}=0.01V$, V_G 小于1V,并且适用于在基于溶液的环境中实施检测,这对于医药用途和在人体中的传感而言是关键的。

[0089] 应当理解,上述的仅仅说明和描述了本发明可以实施的实施例,并且可以在不脱离本发明的精神的情况下对其作出改变和/或变更。

[0090] 还应当理解的是,为了清楚而在分开的实施方案的情况中描述的本发明的某些特征也可以在单一实施方案中以组合的形式被提供。反之,为了简洁而在单一实施方案的情况中描述的本发明的各种特征也可以独立地或在任何合适的子组合中被提供。

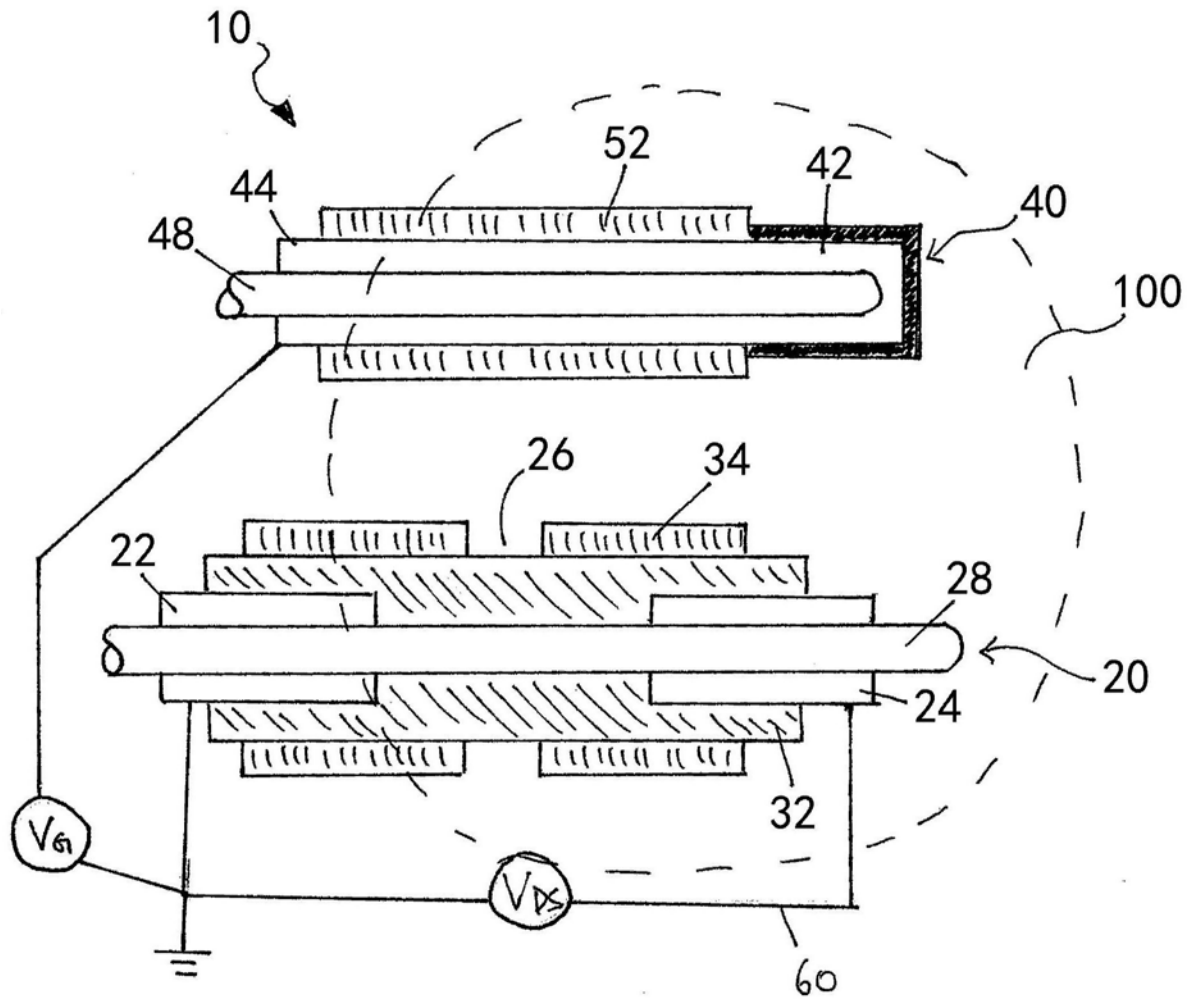


图1

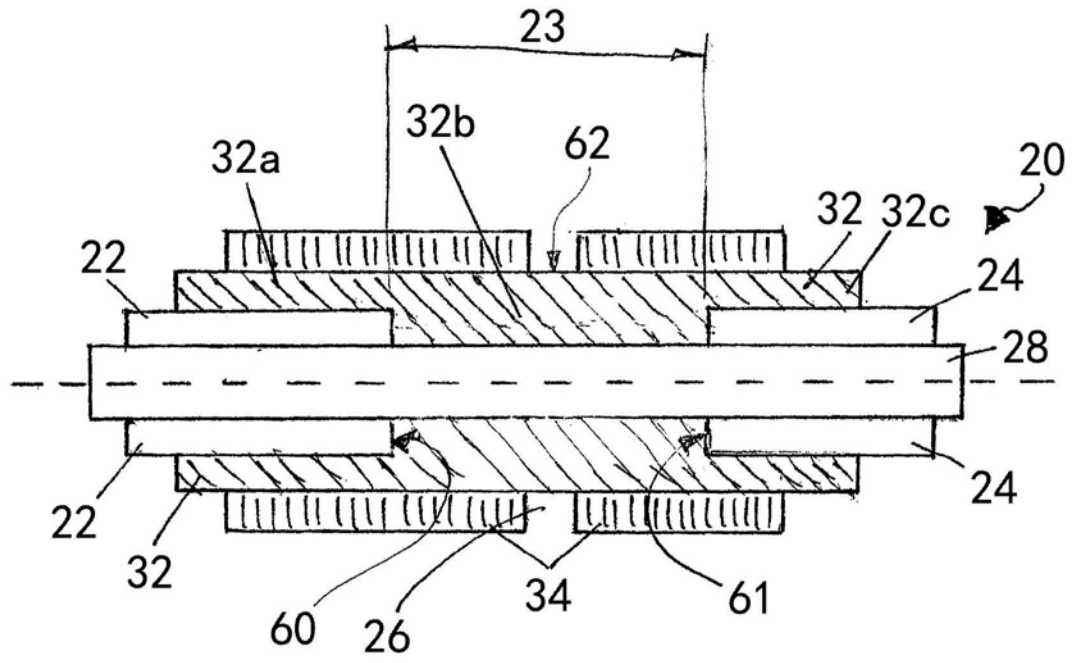


图2

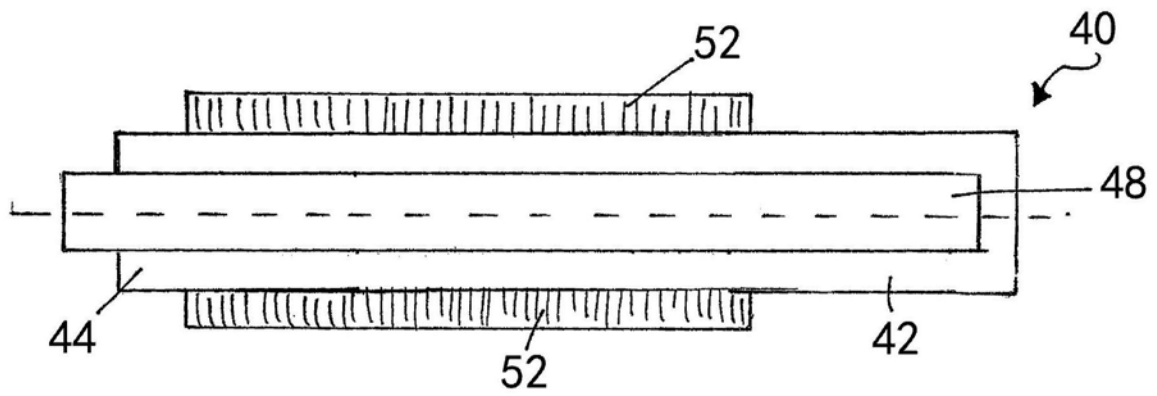


图3A

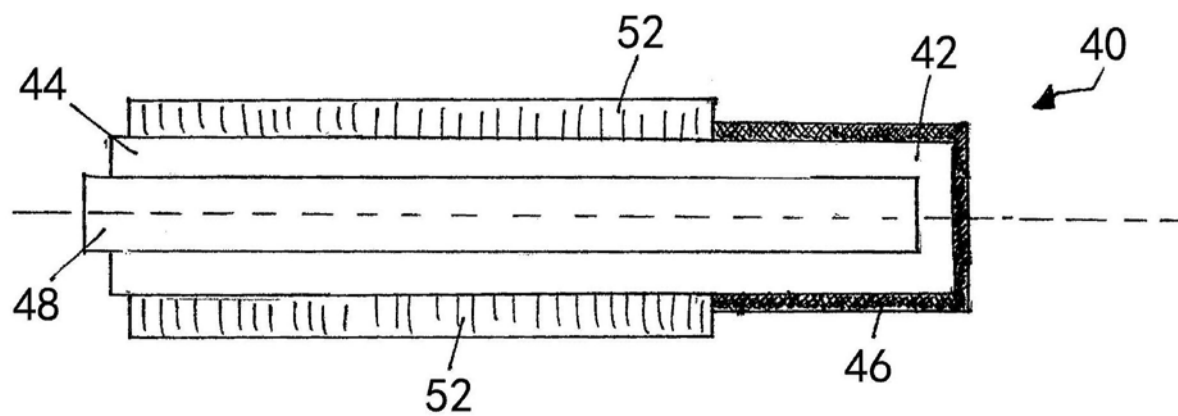


图3B

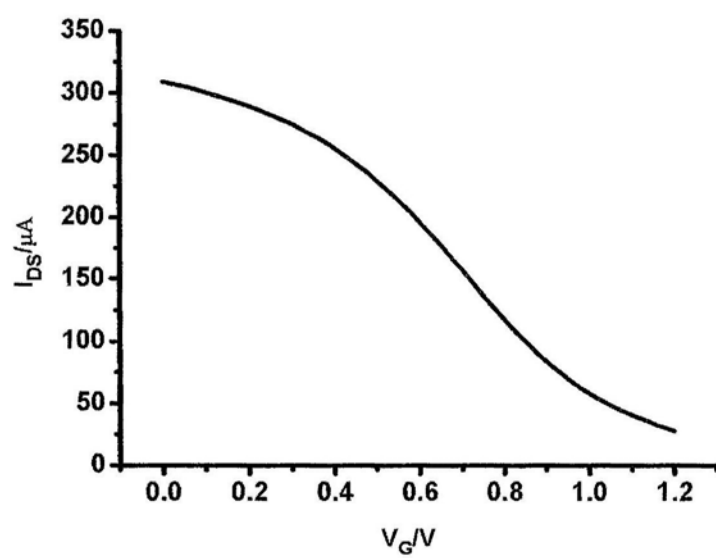


图4

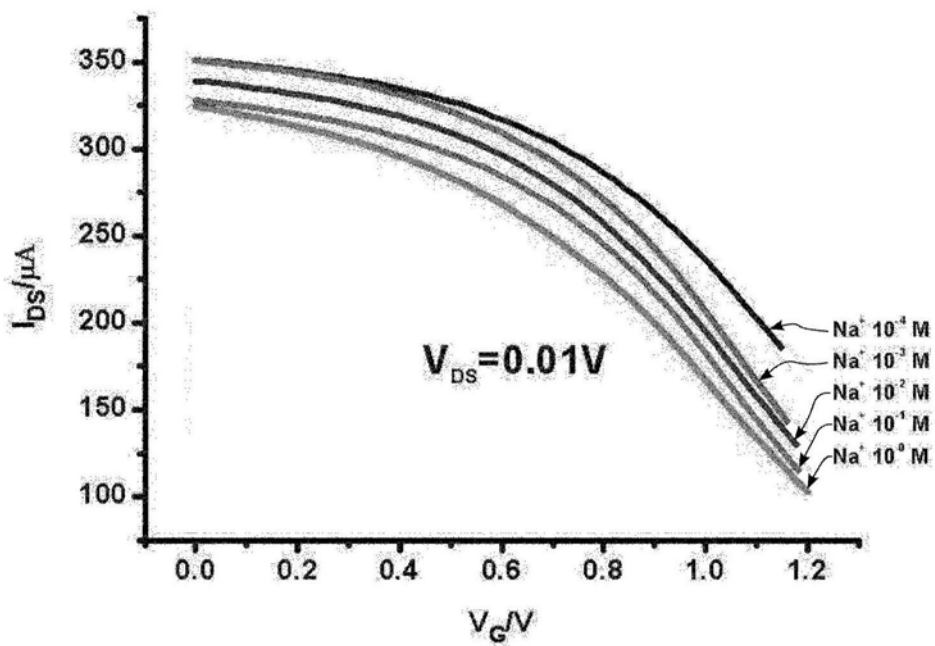


图5

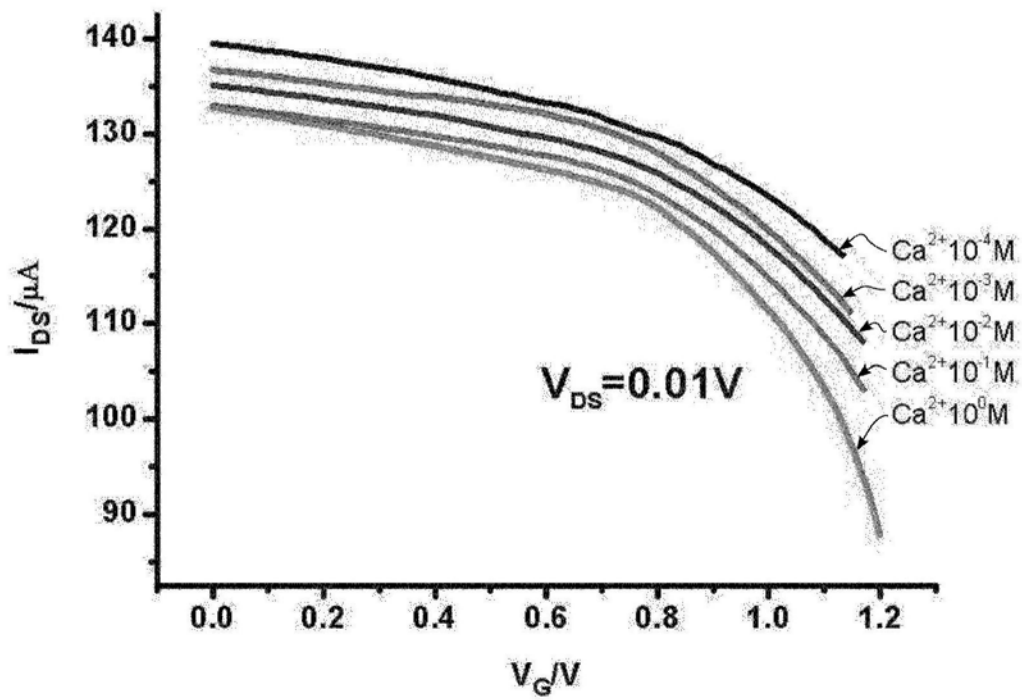


图6

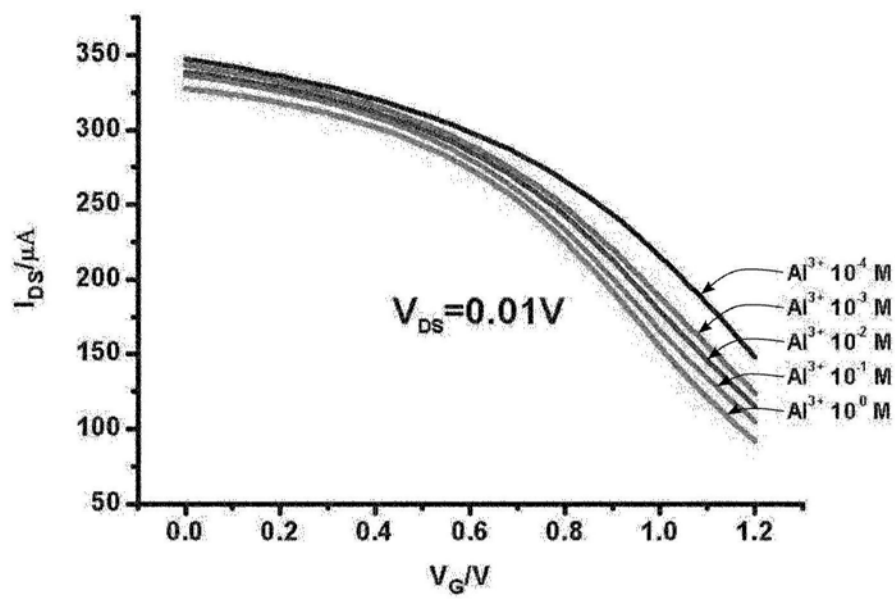


图7

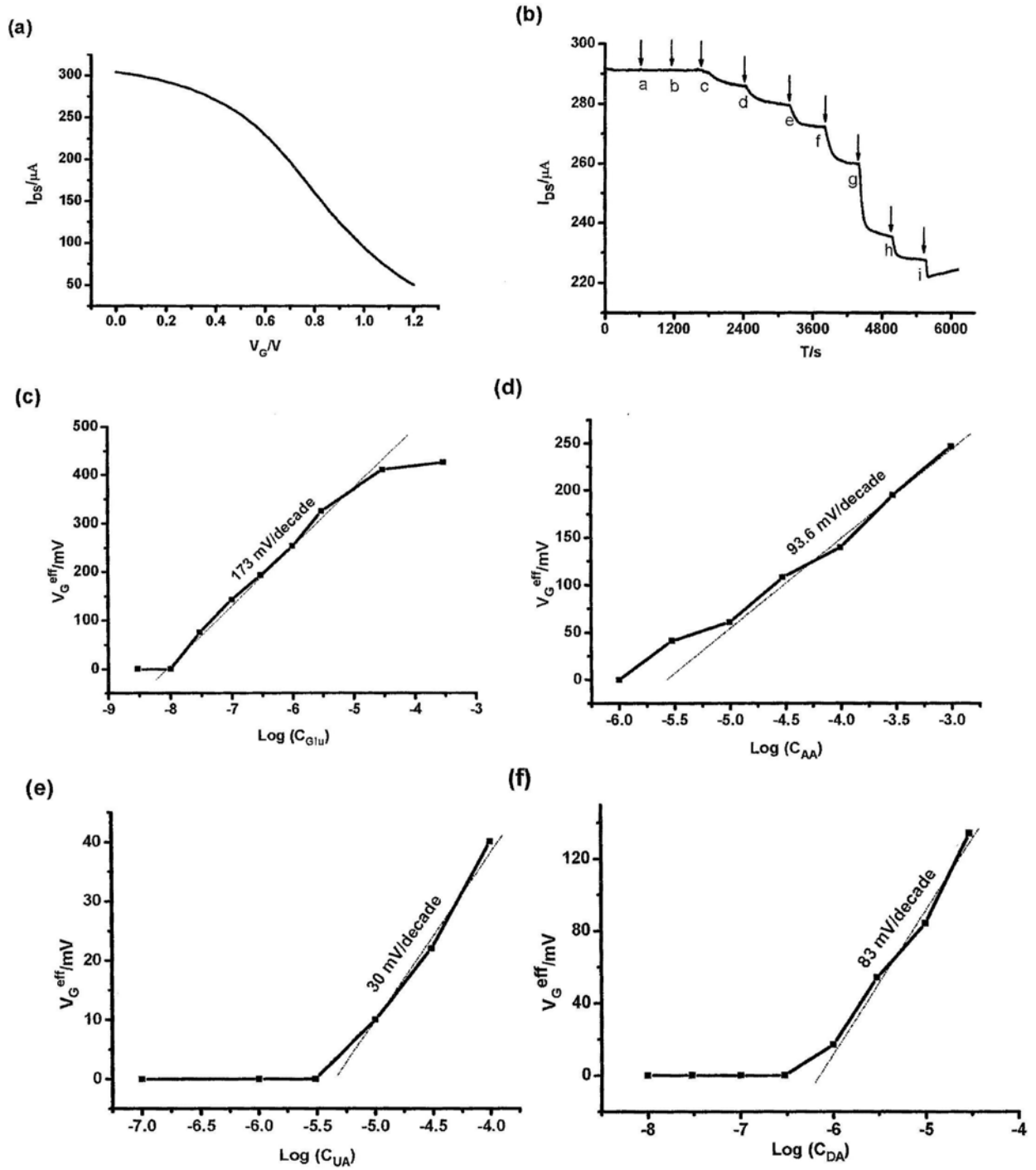


图8