

明 細 書

発明の名称：電極、センサ及びセンサの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば電極、センサ及びセンサの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 細胞培養液、血液試料等の被検試料中の目的物質を測定するために、電気化学式のセンサが従来から用いられている。このようなセンサは、例えば、絶縁性基材、及び、前記基材表面上に配置された作用極を備える。前記作用極は、典型的には、電極と、前記電極上に配置され、酸化還元反応に関与する試薬（例えば酸化還元酵素及び電子伝達物質）を含む試薬層とを備える。

[0003] 例えば特許文献１には、液体試料内に含まれる対象物質の存在を検出するバイオセンサであって、周囲よりも厚みが薄い部分に形成された凹部を有する絶縁性の基板と、少なくともいずれか一方が前記凹部内に配置された作用電極及び対電極と、前記凹部内に配置され、液体試料中の特定の物質と反応する反応試薬と、を備えるバイオセンサが記載されている。特許文献１の実施例では、ポリエチレンテレフタレート基板の表面に、円形の前記凹部を形成し、前記凹部内に前記作用電極を形成した後、前記試薬層を形成したことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１０－３２５０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、絶縁性の基板の凹部内に配置された電極及び試薬層を含む作用極を備える上記の従来のセンサは、以下に示すような問題点を有している。

[0006] 作用極を備えるセンサによる被検物質の検出感度は、作用極の電極上の試

葉層に含まれる試薬の量や密度、作用極の電極と試薬層との接触面積等に依存する。このため作用極を備えるセンサによる被検物質の検出の精度を高めるためには、寸法（面積、厚さ、形状）が均一な試薬層を電極上に形成する必要がある。特許文献 1 に記載のバイオセンサは、作用極の電極上の試薬層の寸法、及び、作用極の電極と試薬層との接触面積が、絶縁性の基板の凹部内での電極の位置や形状により変動し得るため、電極の表面部の所定の領域上に、設計した寸法の試薬層を精度良く形成することが困難な場合がある。

[0007] 本発明の課題は、設計した寸法の試薬層を所定の領域上に精度良く形成することができる表面部を備えた電極、それを含むセンサ、並びに、前記センサの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、
絶縁性の基板上に配置される電極であって、
前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、
前記表面部に形成された、第 1 外周縁部を含み、少なくとも一部が第 1 の表面自由エネルギーを有する第 1 領域と、
前記表面部に形成された、前記第 1 領域を囲う、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部と接する第 2 内周縁部と、前記第 2 内周縁部よりも外側に位置する第 2 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい第 2 の表面自由エネルギーを有する第 2 領域と、
前記表面部に形成された、前記第 2 領域を囲う、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部と接する第 3 内周縁部を含み、前記第 2 の表面自由エネルギーよりも小さい第 3 の表面自由エネルギーを有する第 3 領域と、
を備えた電極、
に関する。

[0009] 本発明はまた、
絶縁性の基板上に配置される電極であって、
前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、

前記表面部に形成された、第 1 外周縁部を含み、少なくとも一部が第 1 の表面自由エネルギーを有する第 1 領域と、

前記表面部に形成された、前記第 1 領域を囲う、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部と接する第 2 内周縁部と、前記第 2 内周縁部よりも外側に位置する第 2 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい第 2 の表面自由エネルギーを有する第 2 領域と、

少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に形成され前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部を規定する内周縁部を有し厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層と、

を備えた電極、

に関する。

[0010] 本発明はまた、

前記電極と、

前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、

を備えるセンサ、

に関する。

[0011] 本発明はまた、

前記電極と、

前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、

を備えるセンサの製造方法であって、

前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に、第 1 溶媒中に前記試薬を含む第 1 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記試薬層を形成すること、

を含む方法、

に関する。

- [0012] 本発明はまた、
前記電極と、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、
前記試薬層を被覆する保護膜と、
を備えるセンサの製造方法であって、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に、第 1 溶媒中に前記試薬を含む第 1 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記試薬層を形成すること、及び、
前記電極の前記表面部上に、前記試薬層を被覆するように、第 2 溶媒中に保護膜成分を含む第 2 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記保護膜を形成すること、
を含む方法、
に関する。

- [0013] 本発明の好ましい態様は、
絶縁性の基板上に配置される電極であって、
前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、
前記表面部に形成された、第 1 外周縁部を含み、少なくとも一部が第 1 の表面自由エネルギーを有する第 1 領域と、
前記表面部に形成された、前記第 1 領域を囲う、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部と接する第 2 内周縁部と、前記第 2 内周縁部よりも外側に位置する第 2 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい第 2 の表面自由エネルギーを有する第 2 領域と、
前記表面部に形成された、前記第 2 領域を囲う、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部と接する第 3 内周縁部と、前記第 3 内周縁部よりも外側に位置する第 3 外周縁部とを含み、前記第 2 の表面自由エネルギーよりも小さい第 3 の

表面自由エネルギーを有する第3領域と、

前記表面部に形成された、前記第3領域を囲う、前記第3領域の前記第3外周縁部と接する第4内周縁部と、前記第4内周縁部よりも外側に位置する第4外周縁部とを含み、前記第3の表面自由エネルギーよりも大きい第4の表面自由エネルギーを有する第4領域と、

少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第1領域、前記第2領域、前記第3領域及び前記第4領域上に形成され、前記表面部に垂直な方向からの平面視において前記第4領域の前記第4外周縁部と接する内周縁部を有し厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層と、

を備えた電極、

に関する。

[0014] 本発明の別の好ましい態様は、

前記表面部と、前記第1領域と、前記第2領域と、前記第3領域と、前記第4領域と、前記絶縁層とを備えた前記電極の製造方法であって、

前記第1領域、前記第2領域、前記第3領域及び前記第4領域を形成するための未処理領域を一部に有し、且つ前記第1の表面自由エネルギーを有する未処理表面部と、少なくとも一部が前記未処理表面部上に配置された、前記未処理領域上に形成され厚さ方向に貫通した開口部を含む絶縁層とを備えた、未処理電極を用意すること、並びに、

前記未処理電極における前記未処理表面部の前記未処理領域のうち、前記未処理表面部に垂直な方向からの平面視において、前記絶縁層の前記開口部の内周縁部と隣接する、前記未処理領域の外周に配置された環状の第4未処理領域と、前記第4未処理領域よりも内側に離れて配置された環状の第2未処理領域とに、レーザ光を照射して、前記第4未処理領域を前記第4領域に転換し、前記第2未処理領域を前記第2領域に転換すること、

を含む方法、

に関する。この方法で得られた前記電極では、好ましくは、前記第3の表面自由エネルギーが、前記第1の表面自由エネルギーと同一であり、前記未処

理領域のうち前記第2未処理領域よりも内側の部分である第1未処理領域が、前記第1の表面自由エネルギーを有する前記第1領域となり、前記未処理領域のうち前記第2未処理領域と前記第4未処理領域との間の部分である第3未処理領域が、前記第1の表面自由エネルギーと同一の前記第3の表面自由エネルギーを有する前記第3領域となる。

発明の効果

- [0015] 本発明に係る電極は、その表面部に形成された第1領域及び第2領域上に、設計した寸法の試薬層を精度良く形成することができる。
- [0016] 本発明に係るセンサによれば、被検物質を検出することができる。
- [0017] 本発明に係るセンサの製造方法によれば、設計した寸法の試薬層を電極の第1領域及び第2領域上に備えたセンサを効率的に製造することができる。
- [0018] 本発明の好ましい態様に係る、表面部と第1領域と第2領域と第3領域と第4領域と絶縁層とを備えた電極は、前記第1領域及び前記第2領域上に設計した寸法の試薬層を精度良く形成できるとともに、前記試薬層と前記第3領域と前記第4領域とを覆う保護膜を精度よく形成することができる。
- [0019] 本発明の別の好ましい態様に係る、表面部と第1領域と第2領域と第3領域と第4領域と絶縁層とを備えた電極の製造方法によれば、前記第1領域、前記第2領域、前記第3領域及び前記第4領域の各々を設計した位置に精度よく形成することが容易である。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1] 2つの電極、参照極導電層及び対極並びに配線が配置された基板を示す平面図。
- [図2] 図1における2つの電極の各々の表面部に第1領域及び第2領域を形成した基板を示す平面図。
- [図3] 図2において更に絶縁層が配置された基板を示す平面図。
- [図4] 図3において電極上に試薬層が更に配置された基板を示す平面図。
- [図5] 本発明の一実施形態に係るセンサの平面図。

[図6]図5に示すセンサを、細胞を含む液体試料中に浸漬して被検物質を測定する方法を説明する模式図。

[図7]図2において一点破線で囲った部分を拡大した、本発明の一実施形態に係る電極の第1領域と第2領域とを含む部分の平面図。

[図8]図7に示す電極のD-D'線に沿った断面図。

[図9]図8に示す電極の第1領域及び第2領域上に塗布した、第1溶媒中に酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物を示す断面図。

[図10]図9に示す第1液体組成物を乾燥して形成される、電極の第1領域及び第2領域上に配置された試薬層を示す断面図。

[図11]図5に示すセンサの、作用極（電極、試薬層及び保護膜を含む）を含む部分のA-A'線に沿った断面図。

[図12]図5に示すセンサの、参照極（参照極導電層、銀／塩化銀層及び保護膜を含む）を含む部分のB-B'線に沿った断面図。

[図13]図5に示すセンサの、対極を含む部分のC-C'線に沿った断面図。

[図14]本発明の別の一実施形態に係る電極の、第1領域と第2領域とを含む部分の平面図。

[図15]本発明の更に別の一実施形態に係る電極の、第1領域と第2領域とを含む部分の平面図。

[図16]本発明の更に別の一実施形態に係る電極の、第1領域と第2領域とを含む部分の平面図。

[図17]本発明の更に別の一実施形態に係る電極の、第1領域、第2領域、第3領域及び第4領域を含む部分の平面図。

[図18]図17に示す電極のE-E'線に沿った断面図。

[図19]図18に示す電極の第1領域及び第2領域上に塗布した、第1溶媒中に酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物を示す断面図。

[図20]図19に示す第1液体組成物を乾燥して形成される、電極の第1領域及び第2領域上に配置された試薬層を示す断面図。

[図21]図20に示す電極の第1領域、第2領域、第3領域及び第4領域上に

、試薬層を被覆するように塗布した、第2溶媒中に保護膜成分を含む第2液体組成物を示す断面図。

[図22]図21に示す第2液体組成物を乾燥して形成される、電極の第1領域、第2領域、第3領域及び第4領域上に、試薬層を被覆するように配置された保護膜を示す断面図。

[図23]本発明の更に別の一実施形態に係る電極の、絶縁層の開口部と、第1領域と、第2領域とを含む部分の平面図。

[図24]図23に示す電極のF-F'線に沿った断面図。

[図25]図23に示す電極の、絶縁層の開口部内の第1領域及び第2領域上に、試薬層と保護膜とを配置した、本発明の一実施形態に係るセンサの断面図。

[図26]本発明の一実施形態のセンサを含む分析装置の制御ブロック図。

[図27]実験1の結果を示す写真。

[図28]実験3の結果を示す写真。

[図29A]図29Aは、実験5において、試薬層の作成のために用いた乳酸オキシダーゼ含有液体組成物の塗布量が0.40mgのセンサの電流値の12日間の連続測定の結果を示す。

[図29B]図29Bは、実験5において、試薬層の作成のために用いた乳酸オキシダーゼ含有液体組成物の塗布量が0.45mgのセンサの電流値の12日間の連続測定の結果を示す。

[図29C]図29Cは、実験5において、試薬層の作成のために用いた乳酸オキシダーゼ含有液体組成物の塗布量が0.50mgのセンサの電流値の12日間の連続測定の結果を示す。

[図29D]図29Dは、実験5において、試薬層の作成のために用いた乳酸オキシダーゼ含有液体組成物の塗布量が0.55mgのセンサの電流値の12日間の連続測定の結果を示す。

[図29E]図29Eは、実験5において、試薬層の作成のために用いた乳酸オキシダーゼ含有液体組成物の塗布量が0.60mgのセンサの電流値の12日

間の連続測定の結果を示す。

[図30]本発明の更に別の一実施形態に係る電極の、絶縁層の開口部、並びに、第1領域、第2領域、第3領域及び第4領域を含む部分の平面図。

[図31]図30に示す電極のG-G'線に沿った断面図。

[図32]図30に示す電極の、絶縁層の開口部内の第1領域及び第2領域上に試薬層を配置し、試薬層、第3領域及び第4領域上に保護膜を配置した、本発明の一実施形態に係る作用極（センサ）の断面図。

[図33]図30に示す電極を製造するための、未処理電極の断面図。

[図34]図33に示す未処理電極の、未処理表面部に垂直な方向からの平面視における、未処理表面部の未処理領域と開口部の周囲の絶縁層との境界を含む一部分の模式図。

[図35]図34に示す未処理電極において、未処理表面部の未処理領域の第4未処理領域を第4領域に転換し、未処理表面部の未処理領域の第2未処理領域を第2領域に転換して得られた電極の一部分の模式図。

[図36]図34に示す未処理電極において、未処理表面部の未処理領域の第4未処理領域に加えて、絶縁層の開口周囲領域をレーザ光照射により破壊して露出した未処理表面部の部分を第4領域に転換し、未処理表面部の未処理領域の第2未処理領域を第2領域に転換して得られた電極の一部分の模式図。

[図37]図37左上は、実験6-2で作成した電極（絶縁層の開口部内に、円形の第2領域及びその周囲の第3領域を含む）のレーザ光照射後の写真を示す。図37左下は、実験6-2で作成した電極に試薬層及び保護膜を形成して得た作用極の写真を示す。図37右上は、実験6-1で作成した電極（絶縁層の開口部内に、円形の第2領域、その周囲の第3領域及びその周囲の第4領域を含む）のレーザ光照射後の写真を示す。図37右下は、実験6-1で作成した電極に試薬層及び保護膜を形成して得た作用極の写真を示す。

[図38]図38左は、実験6-2で作成した電極に試薬層及び保護膜を形成して得た作用極における保護膜の厚さの測定結果を示す。図38右は、実験6-1で作成した電極に試薬層及び保護膜を形成して得た作用極における保護

膜の厚さの測定結果を示す。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明に係る電極、センサ及びセンサの製造方法の実施形態について説明する。本実施形態では、必要以上に詳細な説明は省略する場合がある。例えば、既によく知られた事項の詳細説明や実質的に同一の構成に対する重複説明を省略する場合がある。これは、以下の説明が不必要に冗長になるのを避け、当業者の理解を容易にするためである。

[0022] また、出願人は、当業者が本発明を十分に理解するために添付図面及び以下の説明を提供するのであって、これらによって特許請求の範囲に記載の主題を限定することを意図するものではない。

本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号 2022-124198 号の開示内容を包含する。

また本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

[0023] <材料>

本明細書に開示する電極及びセンサに用いることができる材料の例について説明する。

本明細書で開示する電極が配置される絶縁性の基板の材料は特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリオキシメチレン、モノマーキャストナイロン、シクロオレフィンポリマー、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、メタクリル樹脂、ABS樹脂等の樹脂材料、或いは、ガラス材料を用いることができる。好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリイミドであり、より好ましくはポリエチレンテレフタレートである。基板の厚さ等の寸法は特に限定されないが、厚さが例えば 0.05 mm 以上、2 mm 以下であり、好ましくは 0.1 mm 以上、1 mm 以下の基板を用いることができる。

- [0024] 本明細書で開示する電極は、カーボン、金、白金、パラジウム等の導電性材料により形成することができる。カーボンとしては、ガラス状カーボン、カーボンブラック、グラファイト、ダイヤモンドライクカーボン、グラフェン、カーボンナノチューブ、フラーレン等の導電性炭素材料が使用できる。本明細書で開示する電極は、好ましくは導電性材料の層（導電層）である。導電層は、前記のような導電性材料から、スパッタリング法、蒸着法、スクリーン印刷法等を用いて形成することができる。導電層は、必要に応じて、レーザトリミング法を用いて所定のパターンに加工することができる。
- [0025] 本明細書で開示するセンサが備える参照極導電層、対極及び配線もまた上記と同様の導電性材料により構成することができる。
- [0026] 本明細書で開示する電極及びセンサは、絶縁層を備えることができる。絶縁層は好ましくは撥水性の表面を含む。ここで撥水性の表面とは、水に対する接触角が例えば 90° 以上、より好ましくは 100° 以上、最も好ましくは 110° 以上の表面を指す。絶縁層の撥水性の表面の、水に対する接触角の上限は特に限定されないが、例えば 160° 以下であることができる。すなわち絶縁層の撥水性の表面の、水に対する接触角は、例えば 90° 以上、 160° 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。絶縁層の表面の水に対する接触角は、 20°C における測定値を採用することができる。絶縁層の表面の水に対する接触角は、市販の解析装置を用いて測定することができ、例えばKRUS社製のハンディ接触角・表面自由エネルギー解析装置MSAを用いて測定することができる。表面の水に対する接触角は、測定対象の表面に水の液滴を $1\mu\text{L}$ 吐出して、2秒後に、液滴と表面との接触角を測定することが好ましい。
- [0027] 本明細書で開示する電極及びセンサが備える絶縁層は、好ましくはフッ素樹脂を含む。フッ素樹脂としては、フッ化炭化水素の重合体化合物が使用でき、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）から選択される1

以上を含む重合体化合物が挙げられ、特にフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）から選択される2以上を含むコポリマーであることが好ましく、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを含むコポリマーであることがより好ましい。絶縁層は全体をフッ素樹脂により構成することができる。

[0028] 本明細書で開示する電極及びセンサが備える絶縁層の別の好ましい例としては、パーフルオロアルキル基を含む化合物を含む絶縁層が挙げられる。パーフルオロアルキル基を含む化合物としては、フッ素系表面改質添加剤が挙げられる。パーフルオロアルキル基を含む化合物を含む絶縁層は、溶媒中に、絶縁性のマトリックス樹脂と、パーフルオロアルキル基を含む化合物（フッ素系表面改質添加剤）とを含む組成物を塗布して乾燥させることにより形成することができる。こうして形成される絶縁層は、好ましくは、表面にパーフルオロアルキル基を含む化合物を含む絶縁性のマトリックス樹脂の層である。絶縁性のマトリックス樹脂の種類は特に限定されないが、例えばポリエステル系樹脂であってよい。パーフルオロアルキル基の炭素数は特に限定されないが、例えば炭素数2～20の範囲であることができる。パーフルオロアルキル基は末端にトリフルオロメチル基を含有することができる。

[0029] 絶縁層は、1種の絶縁層からなる単層構造を有していてもよいし、2以上の絶縁層が積層された積層構造を有していてもよい。

[0030] 本明細書で開示するセンサは、液体試料に浸漬して液体試料中の所定の被検物質を検出するために用いられる。液体試料は水を溶媒として含む液体試料であることが好ましい。液体試料としては、細胞培養液や、生体から取得された血液を用いて調製された液体試料が挙げられる。被検物質としては、グルコース、乳酸、コレステロール、ビリルビン、グルタミン、グルタミン酸等のアミノ酸、糖化アミノ酸、糖化ペプチド、ケトン体（3-ヒドロキシ酪酸）、アルコール等が挙げられる。

[0031] 本明細書で開示するセンサは、本明細書で開示する電極と、酸化還元反応

に關与する試薬を含む試薬層とを備えた作用極を備える。酸化還元反応に關与する試薬は、被検物質との酸化還元反応に關与する試薬であればよく、被検物質に応じて適宜選択することができる。酸化還元反応に關与する試薬としては、酸化還元酵素とメディエータ（電子伝達物質）との組み合わせ、又は、酸化還元酵素を含むことができる。酸化還元酵素は補酵素を含むことができる。

[0032] 酸化還元酵素としては、酸化酵素又は脱水素酵素が挙げられる。酸化還元酵素の具体例としては、例えば、グルコースオキシダーゼ、乳酸オキシダーゼ、コレステロールオキシダーゼ、ビリルビンオキシダーゼ、グルコースデヒドロゲナーゼ、乳酸デヒドロゲナーゼ、アミノ酸オキシダーゼ、アミノ酸デヒドロゲナーゼ、グルタミン酸オキシダーゼ、グルタミン酸デヒドロゲナーゼ、フルクトシルアミノ酸オキシダーゼ、フルクトシルペプチドオキシダーゼ、3-ヒドロキシ酪酸デヒドロゲナーゼ、アルコールオキシダーゼ、アルコールデヒドロゲナーゼ等を挙げるることができる。これらの酸化還元酵素は、上記で例示した被検物質の検出に利用できる。

[0033] また、メディエータは、限定するものではないが、金属錯体（例えば、オスミウム錯体、ルテニウム錯体、鉄錯体等）、キノン化合物（例えば、ベンゾキノン、ナフトキノン、フェナントレンキノン、フェナントロリンキノン、アントラキノン、及びそれらの誘導体等）、フェナジン化合物、ビオロゲン化合物、フェノチアジン化合物、及びフェノール化合物から選択される1以上であることができる。メディエータの具体例としては、フェリシアン化カリウム、ヘキサアンミンルテニウム、フェロセン、ポリ（1-ビニルイミダゾール）-ビス（ピピリジン）クロロオスミウム、ヒドロキノン、2-メチル-1,4-ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン-4-スルホン酸塩、9,10-フェナントレンキノン-2-スルホン酸塩、9,10-フェナントレンキノン-2,7-ジスルホン酸塩、1,10-フェナントロリン-5,6-ジオン、アントラキノン-2-スルホン酸塩、フェナジン誘導体（1-メトキシ-5-メチルフェナジニウムメチルサルフェート、1-メトキシ

ー５－エチルフェナジニウムエチルサルフェート等)、メチルピオロゲン、ベンジルピオロゲン、メチレンブルー、メチレングリーン、２－アミノフェノール、２－アミノ－４－メチルフェノール、及び２，４－ジアミノフェノールから選択される１以上が挙げられる。上記塩としては、限定するものではないが、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

[0034] メディエータは、センサの耐久性やセンサ外への流出を抑制するという観点から高分子化合物に結合した高分子化メディエータであることが望ましい。メディエータが結合する高分子化合物は、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、或いは、それらが結合又は混合された高分子化合物であることができる。その高分子化合物の重量平均分子量は、例えば１０，０００以上、好ましくは５０，０００以上、更に好ましくは１００，０００以上であり、重量平均分子量の上限は、例えば１０，０００，０００未満、好ましくは１，０００，０００未満である。すなわち前記高分子化合物の重量平均分子量は１０，０００以上、１０，０００，０００未満であることができ、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。また、高分子化合物は、特に限定されるものではないが、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子の少なくとも１つから選ばれる原子が、鎖状に複数結合して主鎖を構成するものが挙げられる。その具体例としては、タンパク質、ポリペプチド、ポリヌクレオチド等の天然系高分子化合物、並びに、ポリアミノ酸、ポリイミン、ポリアリル化合物、ポリ（メタ）アクリレート、ポリアルキレンオキシド、及びそれらのコポリマー等の合成系高分子化合物を挙げることができる。ポリアミノ酸としては、ポリ（Ｌ－グルタミン酸）やポリ（Ｌ－リジン）を挙げることができる。また、ポリイミンとしては、ポリエチレンイミンやポリプロピレンイミン等のポリアルキレンイミンを挙げることができる。また、ポリアリル化合物としては、ポリアリルアミンやポリジアリルアミン等を挙げることができる。また、ポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレンオキシドやポリプロ

ピレンオキシドを挙げることができる。なお、高分子化メディエータ全体は親水性であることが好ましく、更にメディエータを結合させる高分子化合物が親水性であることが好ましい。

[0035] 本明細書で開示するセンサが備える試薬層は、前記試薬に加えて、更に緩衝剤、親水性高分子化合物、導電性炭素フィラー、架橋剤等の成分を含むことができる。親水性高分子化合物としては、セルロース誘導体が挙げられ、セルロース誘導体としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロースから選択される1種以上が挙げられる。導電性炭素フィラーとしては、カーボンブラック、黒鉛粉、多孔質炭素及びナノカーボンから選択される1種以上が挙げられる。

[0036] 本明細書で開示するセンサが備える試薬層は、第1溶媒中に、酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物を塗布し乾燥させることにより形成することができる。第1液体組成物は更に、試薬層に含まれる成分として記載した上記の成分を含むことができる。第1液体組成物に含まれる第1溶媒は、前記試薬を溶解できる溶媒を用いることができ、水及びアルコールから選択される1以上を含む溶媒が例示でき、水及びアルコールから選択される1以上であることが好ましく、水又は水とアルコールとの混合溶媒であることがより好ましく、水が最も好ましい。アルコールとしては、例えば炭素数1～5の一価アルコールが挙げられ、特にメタノール、エタノール又はイソプロピルアルコールが好ましく、エタノールが最も好ましい。

[0037] 本明細書で開示するセンサは、試薬層を被覆する保護膜を更に備えることができる。保護膜は、試薬層に含まれる試薬の保護膜外への漏出を防止又は抑制し、且つ、保護膜外に存在する被検物質が透過可能な膜であることができる。このような性質を有する保護膜は、高分子化合物を含むことが好ましい。保護膜に含まれる高分子化合物としては、4-ビニルピリジンを構成単位に含む重合体化合物、プロトン伝導性基等の陽イオン交換性官能基を含む

重合体化合物等が例示できる。

[0038] 4-ビニルピリジンを含む重合体化合物としては、ポリ(4-ビニルピリジン)、4-ビニルピリジンとメタクリル酸アルキルエステルとのコポリマー(好ましくはブロックコポリマー)、スチレンと4-ビニルピリジンとオリゴプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレートとのコポリマー(好ましくはランダムコポリマー)が挙げられる。前記メタクリル酸アルキルエステルとしてはtert-ブチルメタクリレートが挙げられる。前記オリゴプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレートとしてはトリプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレートが挙げられる。4-ビニルピリジンを含む重合体化合物は、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(PEGDGE)等の架橋剤により架橋されていることが好ましい。架橋剤としては、PEGDGE等の、2以上のエポキシ基を含む架橋剤を用いることができる。2以上のエポキシ基を含む架橋剤により架橋された、4-ビニルピリジンを含む重合体化合物は、4-ビニルピリジン由来のピリジル基(第3級アミン)と、エポキシ基との反応により生じる第四級アンモニウムカチオン含有官能基を含む。

[0039] プロトン伝導性基等の陽イオン交換性官能基を含む重合体化合物としては、側鎖にスルホン酸基を有する構成単位を含む重合体化合物が挙げられ、好ましくは側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロ化合物を構成単位を含む重合体化合物であり、より好ましくは側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロ化合物と、側鎖にイオン性官能基を有さないパーフルオロ化合物とを構成単位を含む共重合体化合物であり、特に好ましくはテトラフルオロエチレンとパーフルオロ[2-(フロオロスルホニルエトキシ)プロピルビニルエーテル]とのコポリマーであり、特に好ましくはNafion(登録商標)である。陽イオン交換性官能基を含む重合体化合物を含む保護膜は、プロトンなどの陽イオンを試薬層と液体試料との間で輸送するために、試薬層上に設けられることが好ましい。

[0040] 保護膜は、2以上の保護膜の積層体であることができ、例えば、被検物質

の酸化還元反応によりプロトンを生成する試薬を含む試薬層と接する側に設けられた、陽イオン交換性官能基を含む重合体化合物を含む保護膜と、その上に設けられた、4-ビニルピリジンを構成単位に含む重合体化合物を含む保護膜との積層体であることができる。

[0041] 保護膜の別の好適な例は、4-ビニルピリジンを構成単位に含む重合体化合物を含む保護膜である。

[0042] 本明細書で開示するセンサの参照極は保護膜を備えることができる。参照極の保護膜は、作用極の保護膜に関して上述した材料により構成することができる。

[0043] 本明細書で開示するセンサが備える保護膜は、第2溶媒中に保護膜成分を含む第2液体組成物を塗布したのち乾燥させて形成することができる。第2溶媒としてはアルコール又はアルコールと水との混合溶媒が例示できる。アルコールとしては、例えば炭素数1～5の一価アルコールが挙げられ、特にメタノール、エタノール又はイソプロピルアルコールが好ましく、エタノールが最も好ましい。保護膜成分とは、乾燥後に保護膜を構成できる成分である。保護膜成分は、例えば、保護膜を構成する高分子化合物、その単量体及びそのプレポリマーから選択される1以上であり、更に架橋剤を含むことができる。

[0044] <表面自由エネルギー>

本明細書において電極の表面部の所定部位の「表面自由エネルギー」とは、Owens-Wendt法により求められる表面自由エネルギーである。この表面自由エネルギー γ_s (mN/m) は、極性成分 γ_{sp} (mN/m) と分散成分 γ_{sd} (mN/m) との和である。

[0045] 極性成分 γ_{sp} (mN/m)、分散成分 γ_{sd} (mN/m) 及び表面自由エネルギー γ_s (mN/m) は、具体的には、20℃、相対湿度40%において、接触角計を用いて、電極の表面部の所定部位の、水及びジヨードメタンに対する接触角（滴下量1 μ L、滴下2秒後に測定）をそれぞれ測定し、下記の式（1）、式（2）及び式（3）からなる連立方程式により算出する

ことができる。

$$\text{式 (1)} : \gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp}$$

$$\text{式 (2)} : 72.8 (1 + \cos \theta_H) = 2 (21.8 \gamma_{sd})^{1/2} + 2 (51.0 \gamma_{sp})^{1/2}$$

$$\text{式 (3)} : 50.8 (1 + \cos \theta_I) = 2 (48.5 \gamma_{sd})^{1/2} + 2 (2.3 \gamma_{sp})^{1/2}$$

γ_s : 表面自由エネルギー

γ_{sd} : 表面自由エネルギーの分散成分

γ_{sp} : 表面自由エネルギーの極性成分

θ_H : 水に対する接触角

θ_I : ジョードメタンに対する接触角

[0046] 電極の表面部の所定領域の水及びジョードメタンに対する接触角は、市販の解析装置を用いて測定することができ、例えばKRUS社製のハンディ接触角・表面自由エネルギー解析装置MSAを用いて測定することができる。電極の表面部の所定領域の水及びジョードメタンに対する接触角は、20℃、相対湿度40%において、測定対象の領域の表面に水及びジョードメタンの液滴をそれぞれ1μL吐出して、2秒後に、液滴と表面との接触角を測定することが好ましい。

[0047] 本明細書において、第2の表面自由エネルギーは、第1の表面自由エネルギーよりも大きく、その差は限定されない。例えば、第2の表面自由エネルギーは、第1の表面自由エネルギーよりも好ましくは3.0mN/m以上、より好ましくは5.0mN/m以上、より好ましくは7.0mN/m以上、より好ましくは10.0mN/m以上、より好ましくは12.0mN/m以上、最も好ましくは15.0mN/m以上大きい。第2の表面自由エネルギーと、第1の表面自由エネルギーとの差の上限は特にないが、その差は例えば50mN/m以下、好ましくは30mN/m以下であることができる。すなわち第2の表面自由エネルギーと、第1の表面自由エネルギーとの差は、例えば3.0mN/m以上、50mN/m以下であり、好ましくは、前記上

限值及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。本段落に記載の場合に、第1溶媒中に酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物に対して、電極の表面部のうち第1の表面自由エネルギーを有する領域は濡れ性が相対的に低く、第2の表面自由エネルギーを有する領域は濡れ性が相対的に高いため、寸法の安定した試薬層を、電極の第1領域及び第2領域上に形成することができるという後述の効果が高い。

[0048] 特に、第2の表面自由エネルギーの極性成分が、第1の表面自由エネルギーの極性成分よりも大きいことが好ましく、例えば、第2の表面自由エネルギーの極性成分が、第1の表面自由エネルギーの極性成分よりも好ましくは2.0 mN/m以上、より好ましくは3.0 mN/m以上、より好ましくは5.0 mN/m以上、より好ましくは8.0 mN/m以上、最も好ましくは11.0 mN/m以上大きい。第2の表面自由エネルギーの極性成分と第1の表面自由エネルギーの極性成分との差の上限は特にないが、その差は例えば4.0 mN/m以下、好ましくは2.5 mN/m以下であることができる。すなわち、第2の表面自由エネルギーの極性成分と第1の表面自由エネルギーの極性成分との差は、例えば2.0 mN/m以上、4.0 mN/m以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。本段落に記載の場合に、第1溶媒中に酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物に対して、電極の表面部のうち第1の表面自由エネルギーを有する領域は濡れ性が相対的に低く、第2の表面自由エネルギーを有する領域は濡れ性が相対的に高いため、寸法の安定した試薬層を、電極の第1領域及び第2領域上に形成することができるという後述の効果が特に高い。

[0049] 第1の表面自由エネルギーの値は特に限定されないが、例えば20.0 mN/m以上、好ましくは30.0 mN/m以上、より好ましくは40.0 mN/m以上、特に好ましくは45.0 mN/m以上であり、例えば70.0 mN/m以下、好ましくは60.0 mN/m以下、より好ましくは50.0 mN/m以下であることができる。すなわち第1の表面自由エネルギーの値

は、例えば 20.0 mN/m 以上、 70.0 mN/m 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。第1の表面自由エネルギーの極性成分の値は特に限定されないが、例えば 5.0 mN/m 以下、好ましくは 3.0 mN/m 以下であり、例えば 0.0 mN/m 以上、好ましくは 2.0 mN/m 以上である。すなわち第1の表面自由エネルギーの極性成分の値は、 0.0 mN/m 以上、 5.0 mN/m 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。第1の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 (γ_{sd}/γ_{sp}) は、例えば 8.0 以上、好ましくは 10.0 以上、より好ましくは 12.0 以上、特に好ましくは 15.0 以上であり、例えば 50.0 以下、好ましくは 30.0 以下であることができる。すなわち第1の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比は、例えば 8.0 以上、 50.0 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。本段落に記載の第1の表面自由エネルギーを有する電極の表面部の領域は、水及びアルコール、特に水、に対する撥液性が高く、濡れ性が低い。後述する表面自由エネルギーを高める処理を行う前に、本段落で記載した第1の表面自由エネルギーを有する表面部を備えた電極としては、カーボン電極が挙げられる。

[0050] 第2の表面自由エネルギーの値は特に限定されないが、例えば 45.0 mN/m 以上、好ましくは 50.0 mN/m 以上、より好ましくは 55.0 mN/m 以上、より好ましくは 59.0 mN/m 以上、特に好ましくは 60.0 mN/m 以上であり、例えば 100.0 mN/m 以下、好ましくは 80.0 mN/m 以下、より好ましくは 70.0 mN/m 以下であることができる。すなわち第2の表面自由エネルギーの値は、例えば 45.0 mN/m 以上、 100.0 mN/m 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。第2の表面自由エネルギーの極性成分の値は特に限定されないが、例えば 5.0 mN/m 以上、好ましくは 8.0 mN/m 以上、より好ましくは 10.0 mN/m 以上、特に好

ましくは 14.0 mN/m 以上であり、例えば 50.0 mN/m 以下、好ましくは 30.0 mN/m 以下、より好ましくは 20.0 mN/m 以下であることができる。すなわち第2の表面自由エネルギーの極性成分の値は、例えば 5.0 mN/m 以上、 50.0 mN/m 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。第2の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 (γ_{sd}/γ_{sp}) は、例えば 10.0 以下、好ましくは 8.0 以下、より好ましくは 6.0 以下、特に好ましくは 5.0 以下であり、例えば 1.0 以上であることができる。すなわち第2の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比は、例えば 1.0 以上、 10.0 以下であり、好ましくは、前記上限値及び／又は下限値で規定される更に狭い範囲であることができる。本段落に記載の第2の表面自由エネルギーを有する電極の表面部の領域は、水及びアルコール、特に水、に対する撥液性が低く、濡れ性が高い。

[0051] 本明細書において、第3の表面自由エネルギーは、第2の表面自由エネルギーよりも小さい。換言すれば、第2の表面自由エネルギーは、第3の表面自由エネルギーよりも大きく、その具体的な差は、第2の表面自由エネルギーと第1の表面自由エネルギーとの差に関して記載した差と同じ範囲から選択できる。特に、第2の表面自由エネルギーの極性成分が、第3の表面自由エネルギーの極性成分よりも大きいことが好ましく、その差の具体的な値は、第2の表面自由エネルギーの極性成分と第1の表面自由エネルギーの極性成分との差に関して記載した値と同じ範囲から選択できる。第3の表面自由エネルギーの値、第3の表面自由エネルギーの極性成分の値、第3の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 (γ_{sd}/γ_{sp}) は、それぞれ、第1の表面自由エネルギーの値、第1の表面自由エネルギーの極性成分の値、第1表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比に関して記載の範囲から選択でき、特に好ましくは、第1の表面自由エネルギーの値、第1の表面自由エネルギーの極性成分の値、第1の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比と同一である。

[0052] 本明細書において、第4の表面自由エネルギーは、第3の表面自由エネルギーよりも大きい。第4の表面自由エネルギーは、第2の表面自由エネルギーと同じであってもよいし異なってもよい。第4の表面自由エネルギーと第3の表面自由エネルギーとの具体的な差は、第2の表面自由エネルギーと第1の表面自由エネルギーとの差に関して記載した差と同じ範囲から選択できる。特に、第4の表面自由エネルギーの極性成分が、第3の表面自由エネルギーの極性成分よりも大きいことが好ましく、その差の具体的な値は、第2の表面自由エネルギーの極性成分と第1の表面自由エネルギーの極性成分との差に関して記載した値と同じ範囲から選択できる。第4の表面自由エネルギーの値、第4の表面自由エネルギーの極性成分の値、第4の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 (γ_{sd}/γ_{sp}) は、それぞれ、第2の表面自由エネルギーの値、第2の表面自由エネルギーの極性成分の値、第2表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比に関して記載の範囲から選択でき、特に好ましくは、第2の表面自由エネルギーの値、第2の表面自由エネルギーの極性成分の値、第2の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比と同一である。

[0053] 本明細書において、第5の表面自由エネルギーは、第4の表面自由エネルギーよりも小さい。換言すれば、第4の表面自由エネルギーは、第5の表面自由エネルギーよりも大きく、その具体的な差は、第2の表面自由エネルギーと第1の表面自由エネルギーとの差に関して記載した差と同じ範囲から選択できる。特に、第4の表面自由エネルギーの極性成分が、第5の表面自由エネルギーの極性成分よりも大きいことが好ましく、その差の具体的な値は、第2の表面自由エネルギーの極性成分と第1の表面自由エネルギーの極性成分との差に関して記載した値と同じ範囲から選択できる。第5の表面自由エネルギーの値、第5の表面自由エネルギーの極性成分の値、第5の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 (γ_{sd}/γ_{sp}) は、それぞれ、第1の表面自由エネルギーの値、第1の表面自由エネルギーの極性成分の値、第1表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比に関して

記載の範囲から選択でき、特に好ましくは、第1の表面自由エネルギーの値、第1の表面自由エネルギーの極性成分の値、第1の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比と同一である。

[0054] 本明細書において、電極の表面部の特定の領域の表面自由エネルギーを高める処理としてはレーザー加工、プラズマ処理、コロナ放電処理、マスク露光等が挙げられ、特にレーザー加工が好ましい。これらの処理は、印刷法等と比べて、設計した寸法（外郭形状及び面積）の領域を高い精度で形成することが可能であるため特に好適である。レーザー加工は、電極の表面部の特定の領域にレーザー光を走査照射して、前記領域の表面自由エネルギーを高める処理である。レーザー光としては紫外（UV）レーザーや、SHG（Second Harmonic Generation：第2高調波）レーザーが利用できる。UVレーザーは通常355nmの波長を有する。UVレーザーによる加工条件の好ましい例は実施例で記載の通りである。SHGレーザーは例えば532nmの波長を有し可視光領域で緑色を有する。SHGレーザーによる加工条件の一例としては、波長532nm、レーザー出力450mW、スキャン速度2000mm/s、周波数15kHzが例示できる。

[0055] <電極10>

本発明の一実施形態に係る電極10について、図2、図7及び図8を参照して説明する。図7は、図2における領域Xの拡大図であり、図8は、図7のD-D'線に沿った断面図である。

[0056] 電極10は、絶縁性の基板20上に配置される。図2、図7及び図8では、電極10が、基板20の第1面21上に配置された状態を示す。

[0057] 電極10は、基板20上に配置されたときに、基板20と反対側に位置する表面部11と、表面部11に形成された第1領域110及び第2領域120とを備える。

[0058] 第1領域110は第1外周縁部111を含む。第1領域110の少なくとも一部は、第1の表面自由エネルギーを有する。図2、図7及び図8に示す実施形態に係る電極10では、第2領域120により囲われた第1領域11

0の全体が第1の表面自由エネルギーを有する。第1領域110のうち第1の表面自由エネルギーを有する部分は、図2、図7及び図8に示す例には限らない。例えば第1領域110のうち、第1外周縁部111の周方向の全部又は一部が、第1の表面自由エネルギーを有することができ、好ましくは、第1外周縁部111の周方向の全部又は一部と、それと内側で隣接する部分とが、第1の表面自由エネルギーを有することができる。第1領域110の他の好ましい実施形態については図14、図15、図16等を参照して後述する。

[0059] 第2領域120は、表面部11に形成され、第1領域110を囲う領域である。第2領域120は、第1領域110の第1外周縁部111と接する第2内周縁部121と、第2内周縁部121よりも外側に位置する第2外周縁部122とを含む。第2領域120は、第1の表面自由エネルギーよりも大きい第2の表面自由エネルギーを有する。

[0060] 図2、図7及び図8に示す実施形態に係る電極10は、表面部11に形成された、第2領域120を囲う、第2領域120の第2外周縁部122と接する第3内周縁部131を含み、第2の表面自由エネルギーよりも小さい第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130を更に備える。

[0061] 図2、図7及び図8に示す実施形態に係る電極10は、電極10の第1の表面自由エネルギーを有する表面部11（図7及び8参照）のうち、第1領域110を囲う部分に、＜表面自由エネルギー＞の欄に記載の表面自由エネルギーを高める処理を選択的に施して、第1の表面自由エネルギーよりも大きい第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120を形成することにより製造することができる。このとき第2領域120の外側が、第1の表面自由エネルギーと同じ第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130となる。本実施形態において、第2領域120で囲われた第1領域110の全体は第1の表面自由エネルギーを有する。

[0062] 本実施形態において、第1の表面自由エネルギー、第2の表面自由エネルギー及び第3の表面自由エネルギーは、それぞれ＜表面自由エネルギー＞の

欄に記載の通りである。

[0063] 図2、図7及び図8に示す実施形態に係る、表面部11、第1領域110、第2領域120及び第3領域130を備えた電極10を用いることにより、第1領域110及び第2領域120上に、設計した寸法の試薬層30を精度良く形成することができるという効果が奏される。試薬層30と電極10との接触面積は、電極10の第1領域110及び第2領域120により規定される。この効果について、図9及び図10を参照して説明する。

[0064] 図9に示すように、電極10の第1領域110及び第2領域120上に、第1溶媒中に、酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物Pを塗布する。このとき電極10は予め基板20の第1面21上に配置されていてよい。第1液体組成物Pは、第1の表面自由エネルギーを有する第1領域110に対して相対的に濡れ性が低く、第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120に対して相対的に濡れ性が高く、第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130に対して相対的に濡れ性が低い。このため第1領域110及び第2領域120上に塗布された第1液体組成物Pは、中央の第1領域110上に留まろうとして盛り上がり、外周が第2領域120の第2外周縁部122により規定された液滴を形成する。電極10の第1領域110及び第2領域120上に塗布された第1液体組成物Pの外側への広がり、第3領域130の第3内周縁部131により阻止される。このような電極10の第1領域110及び第2領域120は、後述する比較例のような、電極の表面部の第1の表面自由エネルギーを有する領域に島状に形成された第2の表面自由エネルギーを有する中実の円形領域と比較して、より多量の第1液体組成物Pを液滴として担持することができるため、より多くの試薬を含む試薬層30を形成することができる。試薬層30における試薬の担持量が多いほど、被検物質の連続測定をより長期間行うことができる（実験5参照）。

[0065] 続いて、電極10の第1領域110及び第2領域120上に塗布した第1液体組成物Pを乾燥させて、図10に示すように、電極10の第1領域110及び第2領域120上に配置された、第2領域120の第2外周縁部122

2上に位置する外周縁部31と、前記試薬とを含む試薬層30を形成することができる。図9に示すように、電極10の第1領域110及び第2領域120上に塗布した第1液体組成物Pの外周は、第2領域120の第2外周縁部122により規定されるため、図10に示すように、乾燥して得られる試薬層30の外周縁部31もまた、第2領域120の第2外周縁部122上に位置する。このため、第1領域110及び第2領域120の外郭形状及び面積を調節することにより、試薬層30の外郭形状及び面積を調節することができる。一方、試薬層30の厚さは、第1液体組成物P中の前記試薬の濃度及び第1液体組成物Pの塗布量を調節することで調節することができる。すなわち、本実施形態の電極10によれば、電極10の表面部11に形成した第1領域110及び第2領域120上に、設計した寸法の試薬層30を精度良く形成することが可能である。試薬層30と電極10との接触面積は、電極10の第1領域110及び第2領域120により規定される。

[0066] 第1液体組成物Pに含まれる第1溶媒は、前記試薬を溶解できる溶媒を用いることができ、水及びアルコールから選択される1以上を含む溶媒が例示できる。第1溶媒の好ましい例は<材料>の欄に記載の通りである。

[0067] 上記のように電極10の第1領域110及び第2領域120上に塗布した第1液体組成物Pの外側への広がり、第3領域130の第3内周縁部131により阻止される。図2、図7及び図8に示す実施形態に係る電極10は、塗布した第1液体組成物Pの外側への広がりを阻止するために絶縁層50を配置する後述の図23及び図24に示す実施形態に係る電極10と異なり、低コストである点で有利である。

[0068] 図2、図7及び図8に示す実施形態に係る電極10において、第2領域120の外郭の最大幅M（図示する例では直径を指す）は、目的とする試薬層30の寸法に応じて適宜調節することができ、例えば300 μ m以上、5,000 μ m以下であり、好ましくは900 μ m以上、2,000 μ m以下であることができる。第2領域120の径方向の幅Nもまた、目的とする試薬層30の寸法に応じて適宜調節することができ、外郭の最大幅Mの例えば0

、５％以上、４０％以下、好ましくは５％以上、３０％以下であることができる。第２領域１２０の径方向の幅 N は、例えば５０ μm 以上、５００ μm 以下であり、好ましくは９０ μm 以上、４００ μm 以下であることができる。

[0069] ＜センサ１＞

本発明の一実施形態に係るセンサ１について図面を参照して説明する。

本実施形態のセンサ１は、図５並びにその断面図である図１１、図１２及び図１３に示すように、

電極１０と、

電極１０の第１領域１１０及び第２領域１２０上に配置された、第２領域１２０の第２外周縁部１２２上に位置する外周縁部３１と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層３０と、
を備える。

[0070] 本実施形態のセンサ１において、電極１０と試薬層３０とは作用極２を構成する。電極１０は、好ましくは、絶縁性の基板２０の第１面２１上に配置されている。

[0071] 図１１は、図５に示すセンサ１の作用極２を含む部分の $A-A'$ 線に沿った断面図である。電極１０の、基板２０と反対側に位置する表面部１１に、第１領域１１０及び第２領域１２０が形成されており、試薬層３０は、第１領域１１０及び第２領域１２０上に配置されている。図１１に示すように、センサ１は、試薬層３０を被覆する保護膜４０を更に備える。保護膜４０は、試薬層３０に含まれる試薬の漏出を防止又は抑制する。電極１０は、基板２０の第１面２１上に配置された配線５と接続される。

[0072] 電極１０、基板２０、試薬層３０及び保護膜４０の材料の具体例は＜材料＞の欄に記載の通りである。

[0073] 本実施形態のセンサ１は作用極２を２つ含むが、図示しない別の実施形態では、作用極は１つのみであってもよく、３つ以上であってもよい。２以上の作用極２を備えるセンサ１において、２以上の作用極２の各試薬層３０は

、異なる被検物質の酸化還元反応に関与する試薬を含むことができる。例えば、2以上の作用極2のうちの一部が、乳酸の酸化還元反応に関与する試薬を含む試薬層30を備え、別の一部が、グルコースの酸化還元反応に関与する試薬を含む試薬層30を備えることができる。

[0074] 本実施形態のセンサ1において電極10は、少なくとも一部が表面部11上に配置された絶縁層50を更に備える。絶縁層50は、電極10の表面部11のうち第1領域110、第2領域120及び第3領域130上に形成された開口部52を有する。本実施形態では、図11に示すように、開口部52内に、試薬層30及び保護膜40が配置されている。絶縁層50は、電極10の表面部11に加えて、基板20の第1面21の他の部分も被覆する。

[0075] 本実施形態のセンサ1は、基板20上に配置された、参照極3及び／又は対極4を更に備えることができ、図示する例のように好ましくは参照極3及び対極4を更に備える。

[0076] 図12は、図5に示すセンサ1の参照極3を含む部分のB-B'線に沿った断面図である。参照極3は、基板20の第1面21上に配置された参照極導電層301と、参照極導電層301上に配置された銀／塩化銀層302とを含む。参照極3は、好ましくは、図示するように銀／塩化銀層302上に配置された参照極保護膜303を更に含む。参照極導電層301及び参照極保護膜303の材料の好ましい態様は、＜材料＞の欄に記載の通りである。参照極3の参照極導電層301に配線5が接続される。絶縁層50は、平面視において参照極3と重なる位置に形成された参照極開口部53を有する。参照極3の参照極導電層301、銀／塩化銀層302及び参照極保護膜303は図12に示すように参照極開口部53内に配置される。

[0077] 図13は、図5に示すセンサ1の対極4を含む部分のC-C'線に沿った断面図である。対極4は、基板20の第1面21上に配置された導電層である。対極4を構成する導電層の材料の好ましい態様は、＜材料＞の欄に記載の通りである。対極4に配線5が接続される。絶縁層50は、平面視において対極4の上面4aの一部と重なる位置に形成された対極開口部54を有す

る。図 13 に示すように、対極 4 は対極開口部 54 内に配置され、対極 4 の上面 4a の一部が対極開口部 54 を通じて露出している。

[0078] センサ 1 は、図 6 に示すように、液体試料 L に浸漬して液体試料 L 中の所定の被検物質を検出するために用いられる。液体試料及び被検物質の具体例は、＜材料＞の欄に記載の通りである。図 6 では液体試料 L の一例として、細胞 C を含む細胞培養液を示す。

[0079] センサ 1 の作用極 2 の試薬層 30 が、液体試料 L 中の被検物質を酸化する試薬を含む場合、センサ 1 の作用極 2、参照極 3 及び対極 4 に所定の電圧を印加した条件下で、被検物質から作用極 2 の電極 10 に電子が移動する。同様に、試薬層 30 が、液体試料 L 中の被検物質を還元する試薬を含む場合、作用極 2 の電極 10 から被検物質に電子が移動する。移動する電子の量は被検物質の濃度に依存するため、センサ 1 の作用極 2 の電極 10 を流れる電流値又は電流値の変化に基づき、液体試料 L 中の被検物質の濃度又は濃度変化を測定することができる。

[0080] センサ 1 を備える、液体試料中の被検物質を分析するための分析装置 200 の一例について、図 26 を参照して説明する。

[0081] 分析装置 200 は、図 26 に示すように、センサ 1 と、分析ユニット 202 と、制御ユニット 204 とを備える。センサ 1 の作用極 2、参照極 3 及び対極 4 は、それぞれ、配線 5 を介して分析ユニット 202 と接続される。分析ユニット 202 は制御ユニット 204 と通信可能である。

[0082] 分析ユニット 202 は、電気化学測定部 211、制御部 212、記憶部 213 及び通信部 214 を備える。

[0083] 電気化学測定部 211 は、センサ 1 の作用極 2、参照極 3 及び対極 4 に対して所定の電圧を印加して被検物質の濃度を測定するポテンショスタットであって、電圧印加部 211a と、電流測定部 211b とを含み、好ましくは更に電圧測定部（対極端子電圧測定部）211c を含む。

[0084] 電圧印加部 211a は、センサ 1 の作用極 2、参照極 3 及び対極 4 に対して、液体試料 L に含まれる被検物質の濃度を測定するために所定の電圧を印

加する。

- [0085] 電流測定部 2 1 1 b は、電圧印加部 2 1 1 a からセンサ 1 の作用極 2、参照極 3 及び対極 4 に対して電圧が印加された状態で測定される、センサ 1 の作用極 2 と対極 4 との間に流れる電流値又はその変化を検出する。上記の通り、電流測定部 2 1 1 b で検出される電流値又は電流値の変化は、液体試料 L 中の被検物質の濃度又は濃度変化の指標となる。
- [0086] 電圧測定部 2 1 1 c は、センサ 1 の対極 4 の端子電圧を測定する。
- [0087] 制御部 2 1 2 は、電圧印加部 2 1 1 a、電流測定部 2 1 1 b、電圧測定部 2 1 1 c、記憶部 2 1 3 及び通信部 2 1 4 と接続されている。制御部 2 1 2 は、電圧印加部 2 1 1 a に対し、センサ 1 の作用極 2、参照極 3 及び対極 4 に所定の電圧を印加するように制御するとともに、電流測定部 2 1 1 b 及び電圧測定部 2 1 1 c における測定結果を、制御ユニット 2 0 4 に送信するように、通信部 2 1 4 を制御する。
- [0088] 記憶部 2 1 3 は、制御部 2 1 2 と接続されており、例えば、測定対象ごとに予め設定された印加電圧の値、電流測定部 2 1 1 b 及び電圧測定部 2 1 1 c における測定値、予め測定された検量線等のデータを保存する。
- [0089] 通信部 2 1 4 は、制御部 2 1 2 によって制御され、制御ユニット 2 0 4 の解析部 2 4 2 に、電流測定部 2 1 1 b 及び電圧測定部 2 1 1 c における測定結果等のデータを送信する。
- [0090] 制御ユニット 2 0 4 は、通信部 2 1 4 を介して分析ユニット 2 0 2 との間で通信可能であって、表示部 2 4 1 と、解析部 2 4 2 とを備えている。
- [0091] 表示部 2 4 1 は、解析部 2 4 2 における解析の結果として、例えば、電流測定部 2 1 1 b において検出された電流値から液体試料 L 中の被検物質の濃度等を表示する。
- [0092] 解析部 2 4 2 は、例えば、PC (Personal Computer) であって、電流測定部 2 1 1 b において測定された、作用極 2 と対極 4 との間に流れる電流値に基づき、被検物質の濃度を算出する。
- [0093] <センサ 1 の製造方法>

図5に示す実施形態に係るセンサ1の製造方法の一例について、図面、特に図1～図5を参照して説明する。

まず図1に示すように、絶縁性の基板20の第1面21上に、電極（作用極導電層）10、参照極導電層301及び対極（対極導電層）4、並びに、それらの各々に電氣的に接続された配線5を配置する。

[0094] 続いて図2に示すように、電極10の、基板20と反対側に位置する表面部11に、第1領域110、第2領域120及び第3領域130を形成する。ここで電極10の加工前の表面部11の全体が第1の表面自由エネルギーを有する場合、表面部11の一部を第1領域110とし、第1領域110を囲う環状の領域に選択的に、上述のような表面自由エネルギーを高める処理を施して、第1の表面自由エネルギーを有する第1領域110、第1の表面自由エネルギーよりも大きい第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120、及び、第1の表面自由エネルギーと同じ第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130を形成することができる。

[0095] 続いて図3に示すように、電極10、参照極導電層301、対極4及び配線5が配置された基板20の第1面21上に、絶縁層50を積層する。絶縁層50は、電極10の表面部11の第1領域110、第2領域120及び第3領域130上に形成された開口部52、参照極導電層301上に形成された参照極開口部53、対極4上に形成された対極開口部54を有する。

[0096] 続いて図4及び図10に示すように、絶縁層50の開口部52内の、電極10の第1領域110及び第2領域120上に、第2領域120の第2外周縁部122上に位置する外周縁部31と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層30を形成する。試薬層30は、図9及び図10を参照して上記で説明した通り、電極10の第1領域110及び第2領域120上に、第1溶媒中に前記試薬を含む第1液体組成物Pを塗布したのち乾燥させて形成することができる。試薬層30を形成する方法、第1溶媒、第1液体組成物P及び試薬層30が形成される電極10の好ましい態様については上記の通りである。この方法により電極10上に形成される試薬層30は多くの試薬を

含む。このため本実施形態に係る方法により製造されるセンサ１は、液体試料Ｌ中に長期間浸漬して被検物質を連続的に検出する方法に適している。

[0097] 続いて図５及び図１１に示すように、試薬層３０を被覆する保護膜４０を形成する。保護膜４０は、電極１０の表面部１１上に、試薬層３０を被覆するように、第２溶媒中に保護膜成分を含む第２液体組成物を塗布したのち乾燥させて形成することができる。図５及び図１１に示す例では、電極１０の表面部１１上に形成された試薬層３０を含む、絶縁層５０の開口部５２内に、前記第２液体組成物を塗布し乾燥させて保護膜４０を形成することができる。第２溶媒としてはアルコールが例示できる。第２溶媒、保護膜成分、保護膜を構成する高分子化合物及び架橋剤の具体例は、＜材料＞の欄に記載の通りである。

[0098] 更に、図５及び図１２に示すように、絶縁層５０の参照極開口部５３内の参照極導電層３０１上に、銀／塩化銀層３０２と参照極保護膜３０３とを積層して、参照極３を完成させる。参照極保護膜３０３は、作用極２の保護膜４０と同様の方法で形成することができる。

[0099] ＜電極１０の図１４に示す実施形態＞

電極１０の別の実施形態について図１４を参照して説明する。図１４は、本実施形態に係る電極１０の、図２に示す電極１０における領域Ⅹに対応する領域の拡大図である。

図１４に示す本実施形態に係る電極１０は、表面部１１、表面部１１に形成された下記の特徴を有する第１領域１１０及び表面部１１に形成された第１の表面自由エネルギーよりも大きい第２の表面自由エネルギーを有する第２領域１２０を備える。本実施形態に係る電極１０は更に、表面部１１に形成された、第２の表面自由エネルギーよりも小さい第３の表面自由エネルギーを有する第３領域１３０を備える。

[0100] 本実施形態に係る電極１０において、第１領域１１０は、
第１外周縁部１１１を含み、更に、
第１領域１１０の内部に配置された、第１領域１１０の第１外周縁部１１

1 よりも内側に位置する外周縁部 1 1 3 を含み、第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する中央領域 1 1 2 と、

中央領域 1 1 2 を囲う、中央領域 1 1 2 の外周縁部 1 1 3 と接する内周縁部 1 1 4 と、第 1 外周縁部 1 1 1 とを含み、第 1 の表面自由エネルギーを有する周囲領域 1 1 5 と、

を含む。

[0101] 図 1 4 に示す本実施形態に係る電極 1 0 において、周囲領域 1 1 5 は、第 1 領域 1 1 0 のうち、中央領域 1 1 2 以外の領域であり、中央領域 1 1 2 を囲い、中央領域 1 1 2 の外周縁部 1 1 3 の全体と接する内周縁部 1 1 4 と、第 1 外周縁部 1 1 1 の全体とを含む。中央領域 1 1 2 は、好ましくは、第 1 領域 1 1 0 の重心を含む位置に配置され、より好ましくは、中央領域 1 1 2 の重心と、第 1 領域 1 1 0 の重心とは一致する。

[0102] 図 1 4 に示す本実施形態に係る電極 1 0 において、中央領域 1 1 2 の表面自由エネルギーは、第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい。中央領域 1 1 2 の表面自由エネルギーと第 1 の表面自由エネルギーとの具体的な差は、第 2 の表面自由エネルギーと第 1 の表面自由エネルギーとの差に関して記載した差と同じ範囲から選択できる。特に、中央領域 1 1 2 の表面自由エネルギーの極性成分が、第 1 の表面自由エネルギーの極性成分よりも大きいことが好ましく、その差の具体的な値は、第 2 の表面自由エネルギーの極性成分と第 1 の表面自由エネルギーの極性成分との差に関して記載した値と同じ範囲から選択できる。中央領域 1 1 2 の表面自由エネルギーの値、中央領域 1 1 2 の表面自由エネルギーの極性成分の値、中央領域 1 1 2 の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 ($\gamma_{sd} / \gamma_{sp}$) は、第 2 の表面自由エネルギーに関して記載の範囲から選択でき、特に好ましくは、第 2 の表面自由エネルギーと同一である。

[0103] 図 1 4 に示す本実施形態に係る電極 1 0 は次の効果を奏する。

[0104] 図 1 4 と異なり、第 1 領域 1 1 0 の全体が第 1 の表面自由エネルギーを有し、その周囲の第 2 領域 1 2 0 が第 2 の表面自由エネルギーを有する図 7 に

示す実施形態に係る電極 10 の、第 1 領域 110 及び第 2 領域 120 上に、図 9 に示すように第 1 液体組成物 P を塗布するとき、通常は、第 1 領域 110 の上にノズル（図示せず）を近接させ、ノズルから第 1 液体組成物 P を滴下して塗布し、その後に電極 10 からノズルを遠ざける。このとき、図 7 に示す実施形態に係る電極 10 では第 1 領域 110 の全体が第 1 液体組成物 P に対し濡れ性が低いため、第 1 液体組成物 P を滴下したときに第 1 領域 110 上で形成される第 1 液体組成物 P の液滴の高さが高くなりノズルの先端から離れず、電極 10 からノズルを遠ざけたときにノズルに付着した第 1 液体組成物 P も一緒に電極 10 から離れる場合がある。

[0105] 図 14 に示す本実施形態に係る電極 10 では、第 1 領域 110 が、第 1 の表面自由エネルギーよりも大きな表面自由エネルギーを有する中央領域 112 と、その周囲の第 1 の表面自由エネルギーを有する周囲領域 115 とを含む。中央領域 112 は、第 1 領域 110 の周囲領域 115 と比較して、第 1 液体組成物 P に対する濡れ性が相対的に高い。このため、第 1 領域 110 の中央領域 112 上にノズルを近接させ、ノズルから第 1 液体組成物 P を滴下したときに、中央領域 112 上において第 1 液体組成物 P の液滴の高さが低くノズルの先端から離れ易く、ノズルを電極 10 から遠ざけたときに第 1 液体組成物 P が一緒に電極 10 から離れる可能性が低い。このため、図 14 に示す本実施形態に係る電極 10 によれば、意図した量の第 1 液体組成物 P を第 1 領域 110 及び第 2 領域 120 上に塗布することが容易である。

[0106] 図 14 に示す本実施形態に係る電極 10 において、第 2 領域 120 の外郭の最大幅 M（図示する例では直径を指す）及び第 2 領域 120 の径方向の幅 N は、図 2、図 7 及び図 8 に示す実施形態に係る電極 10 における M 及び N と同様の値であることができる。中央領域 112 の最大幅 W（図示する例では直径を指す）は、第 2 領域 120 の外郭の最大幅 M の例えば 0.5% 以上、30% 以下、好ましくは 5% 以上、25% 以下であることができる。中央領域 112 の最大幅 W は、例えば 50 μm 以上、500 μm 以下であり、好ましくは 90 μm 以上、300 μm 以下であることができる。

[0107] <電極 10 の図 15 に示す実施形態>

電極 10 の別の実施形態について図 15 を参照して説明する。

図 15 に示す本実施形態は、図 14 に示す実施形態の変形例であり、図 14 に示す実施形態と共通する特徴は説明を省略する。

[0108] 本実施形態に係る電極 10 において、第 1 領域 110 は、

第 1 外周縁部 111 を含み、更に、

第 1 領域 110 の内部に配置された、第 1 領域 110 の第 1 外周縁部 111 よりも内側に位置する外周縁部 113 を含み、第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する中央領域 112 と、

中央領域 112 を囲う、中央領域 112 の外周縁部 113 と接する内周縁部 114 と、第 1 外周縁部 111 とを含み、第 1 の表面自由エネルギーを有する周囲領域 115 と、

中央領域 112 の外周縁部 113 の一部から、周囲領域 115 を介して対向する、第 2 領域 120 の第 2 内周縁部 121 の一部まで、周囲領域 115 を通って延在する、第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する接続領域 116 を、
を含む。

[0109] 接続領域 116 は第 1 領域 110 の径方向に延在する。接続領域 116 は、好ましくは図示するように複数、例えば 3～10 個、含まれることが好ましい。複数の接続領域 116 は第 1 外周縁部 111 の周方向に等間隔に配置されることが好ましい。

[0110] 図 15 に示す本実施形態に係る電極 10 において、周囲領域 115 は、複数の接続領域 116 により複数に分断されており、それぞれが第 1 の表面自由エネルギーを有する。図 15 に示す本実施形態に係る電極 10 では、第 1 外周縁部 111 及び内周縁部 114 もまた、複数の接続領域 116 により複数に分断されている。

[0111] 中央領域 112 の表面自由エネルギーと接続領域 116 の表面自由エネルギーは、それぞれ第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい。中央領域 112

の表面自由エネルギーと接続領域 116 の表面自由エネルギーとは同一であってもよいし異なってもよいが、好ましくは同一である。中央領域 112 の表面自由エネルギーと接続領域 116 の表面自由エネルギーは、それぞれ第 2 領域 120 の第 2 の表面自由エネルギーと同じであってもよいし異なってもよいが、好ましくはどちらも第 2 領域 120 の第 2 の表面自由エネルギーと同じである。中央領域 112 の表面自由エネルギーの好ましい範囲は、図 14 に示す実施形態に関して記載の通りである。接続領域 116 の表面自由エネルギーと第 1 の表面自由エネルギーとの具体的な差は、第 2 の表面自由エネルギーと第 1 の表面自由エネルギーとの差に関して記載した差と同じ範囲から選択できる。特に、接続領域 116 の表面自由エネルギーの極性成分が、第 1 の表面自由エネルギーの極性成分よりも大きいことが好ましく、その差の具体的な値は、第 2 の表面自由エネルギーの極性成分と第 1 の表面自由エネルギーの極性成分との差に関して記載した値と同じ範囲から選択できる。接続領域 116 の表面自由エネルギーの値、接続領域 116 の表面自由エネルギーの極性成分の値、接続領域 116 の表面自由エネルギーの分散成分の極性成分に対する比 (γ_{sd}/γ_{sp}) は、第 2 の表面自由エネルギーに関して記載の範囲から選択でき、特に好ましくは、第 2 の表面自由エネルギーと同一である。

[0112] 図 15 に示す本実施形態に係る電極 10 は次の効果を奏する。第 1 領域 110 の第 1 の表面自由エネルギーを有する周囲領域 115 と比較して、それよりも高い表面自由エネルギーを有する中央領域 112、接続領域 116 及び第 2 領域 120 は、第 1 液体組成物 P に対する濡れ性が相対的に高い。このため、第 1 領域 110 の中央領域 112 上にノズルから滴下された第 1 液体組成物 P は、中央領域 112 から、接続領域 116 を伝って、第 2 領域 120 まで容易に広がることができる。このため本実施形態に係る電極 10 によれば、第 1 領域 110 の中央領域 112 上にノズルを近接させ、ノズルから第 1 液体組成物 P を滴下した後、ノズルを電極 10 から遠ざけたときに、第 1 液体組成物 P がノズルに付着して電極 10 から離れる可能性が、図 14

に示す実施形態に係る電極 10 よりも更に低い。

[0113] <電極 10 の図 16 に示す実施形態>

図 7、図 14 及び図 15 に示す実施形態に係る電極 10 において、第 1 領域 110 の第 1 外周縁部 111、第 2 領域 120 の第 2 内周縁部 121、第 2 領域 120 の第 2 外周縁部 122 及び第 3 領域 130 の第 3 内周縁部 131 の平面視形状はそれぞれ円形である。また、図 14 及び図 15 に示す実施形態に係る電極 10 において、第 1 領域 110 の中央領域 112 の外周縁部 113 及び周囲領域 115 の内周縁部 114 の平面視形状はそれぞれ円形である。しかしこれらは円形には限定されず、多角形（三角形、四角形、六角形等）等の他の形状であってもよい。

[0114] 例えば、図 16 に示す実施形態に係る電極 10 は、第 1 領域 110 の第 1 外周縁部 111、第 2 領域 120 の第 2 内周縁部 121、第 2 領域 120 の第 2 外周縁部 122 及び第 3 領域 130 の第 3 内周縁部 131 の平面視形状がそれぞれ四角形である例である。図 16 に示す実施形態に係る電極 10 において、第 1 領域 110 の中央領域 112 及び周囲領域 115 の内周縁部 114 の外周縁部 113 の平面視形状はそれぞれ円形であるが、これには限定されず、多角形等の他の形状であってもよい。図 16 に示す実施形態に係る電極 10 の他の特徴は、図 14 に示す実施形態に係る電極 10 と同じであるから説明を省略する。

[0115] <電極 10 の図 17 及び図 18 に示す実施形態>

電極 10 の更に別の実施形態について図 17 及び図 18 を参照して説明する。図 18 は、図 17 の E-E' 線に沿った断面図である。図 17 は、本実施形態に係る電極 10 の、図 2 に示す電極 10 における領域 X に対応する領域の拡大図である。

図 17 及び図 18 に示す本実施形態に係る電極 10 は、絶縁性の基板 20 上に配置されたときに基板 20 と反対側に位置する表面部 11 と、

表面部 11 に形成された、第 1 外周縁部 111 を含み、少なくとも一部が

第1の表面自由エネルギーを有する第1領域110と、

表面部11に形成された、第1領域110を囲う、第1領域110の第1外周縁部111と接する第2内周縁部121と、第2内周縁部121よりも外側に位置する第2外周縁部122とを含み、第1の表面自由エネルギーよりも大きい第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120と、

表面部11に形成された、第2領域120を囲う、第2領域120の第2外周縁部122と接する第3内周縁部131と、第3内周縁部131よりも外側に位置する第3外周縁部132とを含み、第2の表面自由エネルギーよりも小さい第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130と、

表面部11に形成された、第3領域130を囲う、第3領域130の第3外周縁部132と接する第4内周縁部141と、第4内周縁部141よりも外側に位置する第4外周縁部142とを含み、第3の表面自由エネルギーよりも大きい第4の表面自由エネルギーを有する第4領域140と、

を備える。

[0116] 図17及び図18に示す本実施形態における第1領域110及び第2領域120の特徴は、他の実施形態に係る電極10に関して説明した通りであり、説明を省略する。なお、図17及び図18に示す本実施形態における第1領域110は、図14に示す実施形態と同様に、第1の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する中央領域112と、第1の表面自由エネルギーを有する周囲領域115とを含む。

[0117] 第3領域130の第3の表面自由エネルギーは、第2領域120の第2の表面自由エネルギーよりも相対的に小さければよく、第1領域110の周囲領域115の第1の表面自由エネルギーと同じであってもよいし異なってもよい。好ましくは、第3領域130の第3の表面自由エネルギーは、第1領域110の周囲領域115の第1の表面自由エネルギーと同じである。第3領域130の第3の表面自由エネルギーの、第2の表面自由エネルギーとの差及び第3の表面自由エネルギーの好ましい範囲は、＜表面自由エネルギー＞の欄に説明した通りである。

- [0118] 第4領域140の第4の表面自由エネルギーは、第3領域130の第3の表面自由エネルギーよりも相対的に大きければよく、第2領域120の第2の表面自由エネルギーと同じであってもよいし異なってもよい。第4の表面自由エネルギーと第3の表面自由エネルギーと差、及び、第4の表面自由エネルギーの値の具体例は、＜表面自由エネルギー＞の欄に記載の通りである。
- [0119] このような表面部11、第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140を備えた電極10を用いることで、試薬層30及び保護膜40を精度良く形成することが可能である。この機構について、図19～22を参照して説明する。
- [0120] 図19に示すように、電極10の第1領域110及び第2領域120上に、第1溶媒中に酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物Pを塗布したのち乾燥させて、図20に示すように、第2領域120の第2外周縁部122上に位置する外周縁部31を含む試薬層30を形成することができる。この工程は、図7及び図8に示す実施形態に係る電極10上に試薬層30を形成する、図9及び図10を参照して説明した工程と同じであり説明を省略する。図17及び図18に示す本実施形態の電極10によれば、表面部11の第1領域110及び第2領域120上に、設計した寸法の試薬層30を精度良く形成することが可能である。試薬層30と電極10との接触面積は、電極10の第1領域110及び第2領域120により規定される。
- [0121] 図17及び図18に示す本実施形態に係る電極10は、第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120と比較して第1液体組成物Pによる濡れ性が低い、第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130を備える。このため、図19に示すように第1領域110及び第2領域120上に塗布した第1液体組成物Pの外側への広がり、第3領域130の第3内周縁部131により阻止され、外周は第2領域120の第2外周縁部122によって規定される。
- [0122] 続いて、図21に示すように、第2溶媒中に保護膜成分を含む第2液体組

成物Qを、電極10の第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140上に、試薬層30を被覆するように塗布する。第2液体組成物Qの第2溶媒及び保護膜成分の例は既述の通りである。塗布された第2液体組成物Qは、第4領域140の第4外周縁部142により外周が規定された液滴を形成する。

[0123] 続いて、塗布した第2液体組成物Qを乾燥させて、図22に示すように、保護膜40を形成する。形成された保護膜40は、電極10の第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140上に、試薬層30を被覆するように配置され、且つ、第4領域140の第4外周縁部142上に位置する外周縁部41を含む。保護膜40の面積は、第4領域140の第4外周縁部142により規定される。このように、第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140の外郭形状及び面積を調節することにより、保護膜40の外郭形状及び面積を調節することができる。一方、保護膜40の厚さは、第2液体組成物Q中の前記保護膜成分の濃度及び第2液体組成物Qの塗布量を調節することで調節することができる。本実施形態の電極10によれば、第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140上に、設計した寸法の保護膜を精度良く形成することが可能である。

[0124] 図17及び図18に示す本実施形態に係る電極10は、表面部11に形成された、第4領域140を囲う、第4領域140の第4外周縁部142と接する第5内周縁部151を含み、第4の表面自由エネルギーよりも小さい第5の表面自由エネルギーを有する第5領域150を更に備える。第2液体組成物Qは、第4の表面自由エネルギーを有する第4領域140と比較して、第5の表面自由エネルギーを有する第5領域150に対して濡れ性が低い。このため電極10の第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140上に、試薬層30を被覆するように塗布した第2液体組成物Qの外側への広がり、第5領域150の第5内周縁部151により阻止されるため、第4領域140の第4外周縁部142において前記液滴の外周が

規定される上記の効果が更に実現され易い。第4の表面自由エネルギーと第5の表面自由エネルギーとの差、及び、第5の表面自由エネルギーの値の具体例は、＜表面自由エネルギー＞の欄に記載の通りである。一様な表面自由エネルギーを有する電極10の表面部11に部分的に表面自由エネルギーを高める処理を施して、第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120及び第4の表面自由エネルギーを有する第4領域140を形成する実施形態では、第1領域110、第3領域130及び第5領域150は、同じ表面自由エネルギーを有する。

[0125] ＜電極10の図23及び図24に示す実施形態＞

図7、図8、図14、図15、図16、図17及び図18に示す実施形態に係る電極10では、第2領域120の第2外周縁部122は、第3領域130の第3内周縁部131により規定されている。しかしこの実施形態には限定されず、図23及び図24に示す実施形態に係る電極10のように、第2領域120の第2外周縁部122は絶縁層50により規定されてもよい。図23は、本実施形態に係る電極10の、図2に示す電極10における領域Xに対応する領域の拡大図である。図24は、図23におけるF-F'線に沿った断面図である。

[0126] 図23及び図24に示す本実施形態に係る電極10は、表面部11と、第1領域110と、第2領域120と、少なくとも一部が表面部11上に配置された絶縁層50とを備える。絶縁層50は、第1領域110及び第2領域120上に形成された、厚さ方向に貫通した開口部52を有する。絶縁層50の開口部52は、平面視において第2領域120の第2外周縁部122を規定する内周縁部55を含む。この構成を有する図23及び図24に示す本実施形態に係る電極10によれば下記の効果が奏される。すなわち、電極10の第1領域110及び第2領域120を底面とする絶縁層50の開口部52により囲われる凹部に、第1溶媒中に酸化還元反応に関与する試薬を含む第1液体組成物を塗布したとき、第1液体組成物の外側への広がりには絶縁層50の内周縁部55により阻止され、第1領域110及び第2領域120上

のみに塗布される。こうして塗布された第1液体組成物を乾燥して形成される試薬層30は、絶縁層50の内周縁部55によって規定される第2領域120の第2外周縁部122上に位置する外周縁部31を含み、第1領域110及び第2領域120上のみに配置される（図25参照）。このため図23及び図24に示す本実施形態に係る電極10によれば、第1領域110及び第2領域120上に、設計した寸法の試薬層30を更に精度良く形成することが可能である。絶縁層50を構成する材料の具体例は、上記の<材料>の欄に記載の通りである。絶縁層50は好ましくは撥水性の表面を備え、より好ましくはフッ素樹脂を含む撥水性の表面を備える。

[0127] 図23及び図24に示す本実施形態に係る電極10は、第1領域110及び第2領域120が形成された表面部11を備える電極10の表面部11上に、第2領域120の第2内周縁部121よりも外側且つ第2領域120上に内周縁部55が位置する開口部52を含む絶縁層50を積層配置することにより製造することができる。このとき、絶縁層50の開口部52の内周縁部55により、開口部52内における第2領域120の第2外周縁部122が規定される。図23及び図24に示す本実施形態に係る電極10における他の構成（例えば第1領域110及び第2領域120）の特徴は、図7、図8、図14、図15、図16、図17及び図18に示す実施形態に係る電極10における各構成の特徴と同様である。

[0128] 図23及び図24に示す本実施形態に係る電極10の第1領域110及び第2領域120上に試薬層30を配置し、更に保護膜40を配置することができる（図25参照）。保護膜40は、電極10の第1領域110及び第2領域120を底面とし試薬層30が配置された絶縁層50の開口部52により囲われる凹部に、第2溶媒中に保護膜成分を含む第2液体組成物を塗布し乾燥させて形成することができる。この場合も、塗布された第2液体組成物の外側への広がりには絶縁層50の内周縁部55により阻止されるため、乾燥後の保護膜40は第1領域110及び第2領域120上のみに試薬層30を被覆して配置される。

[0129] ＜電極１０の図３０及び図３１に示す実施形態＞

電極１０の更に別の実施形態について図３０及び図３１を参照して説明する。図３０は、本実施形態に係る電極１０の、図２に示す電極１０における領域Ⅹに対応する領域の拡大図である。図３１は、図のＧ－Ｇ’線に沿った断面図である。本実施形態は、図１７及び図１８に示す電極１０の実施形態の変形例である。

[0130] 図３０及び図３１に示す本実施形態に係る電極１０は、

絶縁性の基板２０上に配置されたときに基板２０と反対側に位置する表面部１１と、

表面部１１に形成された、第１外周縁部１１１を含み、第１の表面自由エネルギーを有する第１領域１１０と、

表面部１１に形成された、第１領域１１０を囲う、第１領域１１０の第１外周縁部１１１と接する第２内周縁部１２１と、第２内周縁部１２１よりも外側に位置する第２外周縁部１２２とを含み、第１の表面自由エネルギーよりも大きい第２の表面自由エネルギーを有する第２領域１２０と、

表面部１１に形成された、第２領域１２０を囲う、第２領域１２０の第２外周縁部１２２と接する第３内周縁部１３１と、第３内周縁部１３１よりも外側に位置する第３外周縁部１３２とを含み、第２の表面自由エネルギーよりも小さい第３の表面自由エネルギーを有する第３領域１３０と、

表面部１１に形成された、第３領域１３０を囲う、第３領域１３０の第３外周縁部１３２と接する第４内周縁部１４１と、第４内周縁部１４１よりも外側に位置する第４外周縁部１４２とを含み、第３の表面自由エネルギーよりも大きい第４の表面自由エネルギーを有する第４領域１４０と、

少なくとも一部が表面部１１上に配置された、第１領域１１０、第２領域１２０、第３領域１３０及び第４領域１４０上に形成され、表面部１１に垂直な方向からの平面視において第４領域１４０の第４外周縁部１４２と接する内周縁部５５を有し厚さ方向に貫通した開口部５２を含む、絶縁層５０と、

を備える。

- [0131] 図30及び図31に示す本実施形態における表面部11、第1領域110、第2領域120、第3領域130、第4領域140及び絶縁層50の、以下に説明する特徴以外の特徴は、他の実施形態に係る電極10に関して説明した通りであり、説明を省略する。なお、図30及び図31に示す本実施形態における第1領域110は、図7に示す実施形態と同様に、全体が第1の表面自由エネルギーを有する。
- [0132] 図30及び図31に示す本実施形態に係る電極10を含む作用極2を備えるセンサ1の断面図を図32に示す。図32に示す作用極2（センサ1）は、基板20と、基板20上に配置された図30及び図31に示す本実施形態に係る電極10と、絶縁層50の開口部52内において、第1領域110及び第2領域120上に配置された試薬層30と、絶縁層50の開口部52内において、第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140上に、試薬層30を被覆するように配置された保護膜40を備える。
- [0133] 図32に示す作用極2（センサ1）において、試薬層30は、第2領域120の第2外周縁部122上に位置する外周縁部31と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む。試薬層30は、図9及び19を参照して説明した方法により形成することができる。
- [0134] 図32に示す作用極2（センサ1）において、保護膜40は、第4領域140の第4外周縁部142上に位置し、且つ、絶縁層50の内周縁部55により規定される外周縁部41を含む。保護膜40は、図11及び21を参照して説明したように、第2溶媒中に保護膜成分を含む第2液体組成物を、絶縁層50の開口部52内において、第1領域110、第2領域120、第3領域130及び第4領域140上に、試薬層30を被覆するように塗布したのち、乾燥させて形成する。このとき図30及び図31に示す電極10を用いることは、以下の点で有利である。
- [0135] 塗布された第2液体組成物の外側への広がりが、絶縁層50の内周縁部55により阻止されるため、乾燥後の保護膜40の外周縁部41は、第4領域

140の第4外周縁部142上に位置することができる。

[0136] 一方で、開口部52を有する絶縁層50を電極10の表面部11上にスクリーン印刷等の印刷法を用いて形成する場合、加工精度の制約から、開口部52の内周縁部55は、表面部11に対し垂直な方向からの平面視において微細な凹凸を有する場合がある。このような絶縁層50を備える電極10が、図11に示すように、絶縁層50の開口部52と電極10の表面部11とで形成される凹部の底面の外周縁部が、第2液体組成物に対し濡れ性の低い第3の表面自由エネルギーを有する第3領域130である電極10である場合、次の問題が生じ得る。すなわち、塗布された第2液体組成物が、絶縁層50の開口部52の内周縁部55に密着できず、絶縁層50の開口部52の全体に濡れ広がらないため、乾燥後に形成される保護膜40の面積が設計よりも小さく、保護膜40が剥離しやすいという問題が生じ得る。また、絶縁層50の開口部52内で、乾燥後の保護膜40の外周縁部41が、電極10の表面部11の第3領域130に十分に密着せず、保護膜40が剥離しやすいという問題も生じ得る。図30及び31に示す電極10では、絶縁層50の開口部52と電極10の表面部11とで形成される凹部の底面の外周縁部が、第2液体組成物に対し濡れ性の高い第4の表面自由エネルギーを有する第4領域140である。このため仮に絶縁層50の開口部52の内周縁部55が微細な凹凸を有する場合であっても、塗布された第2液体組成物が、第4領域140の第4外周縁部142まで濡れ広がることができ、平面視において第4外周縁部142と接する絶縁層50の開口部52の内周縁部55に密着することができる。この結果、乾燥後の保護膜40は、絶縁層50の開口部52の全体に設計通りの面積で形成され、且つ、保護膜40の外周縁部41が第4領域140の第4外周縁部142に密着することができるため、容易に剥離しにくいため好ましい。

[0137] 続いて、図30及び図31に示す本実施形態に係る電極10の製造方法について、図33～36を参照して説明する。

[0138] 本実施形態に係る電極10の製造方法は、図33に示す未処理電極10A

を用意することを含む。ここで未処理電極 10A は、第 1 領域 110、第 2 領域 120、第 3 領域 130 及び第 4 領域 140 を形成するための未処理領域 500 を一部に有し、且つ第 1 の表面自由エネルギーを有する未処理表面部 11A と、少なくとも一部が未処理表面部 11A 上に配置された、未処理領域 500 上に形成され厚さ方向に貫通した開口部 52 を含む絶縁層 50 とを備える。ここで未処理電極 10A 及び絶縁層 50 を構成する材料は、本明細書で開示する各実施形態の電極 10 及びセンサ 1 における電極 10 及び絶縁層 50 を構成する材料と同様の範囲から選択できる。

[0139] 本実施形態に係る電極 10 の製造方法は、更に、未処理電極 10A における未処理表面部 11A の未処理領域 500 のうち、未処理表面部 11A に垂直な方向からの平面視において、絶縁層 50 の開口部 52 の内周縁部 55 と隣接する、未処理領域 500 の外周に配置された環状の第 4 未処理領域 540 と、第 4 未処理領域 540 よりも内側に離れて配置された環状の第 2 未処理領域 520 とに、レーザ光を照射して、第 4 未処理領域 540 を第 4 領域 140 に転換し、第 2 未処理領域 520 を第 2 領域 120 に転換することを含む。

[0140] 図 34 に、図 33 に示す未処理電極 10A の、前記平面視における、未処理表面部 11A の未処理領域 500 と、開口部 52 の周囲の絶縁層 50 との境界部分を含む一部分を拡大して模式的に示す。図示する例では、絶縁層 50 の開口部 52 の内周縁部 55 の微細な凹凸を強調して示す。未処理領域 500 のうち、第 2 未処理領域 520 に内包される部分が第 1 未処理領域 510 であり、第 2 未処理領域 520 と第 4 未処理領域 540 との間の部分が第 3 未処理領域 530 である。すなわち未処理領域 500 は、第 1 未処理領域 510 と、第 1 未処理領域 510 を囲う環状の第 2 未処理領域 520 と、第 2 未処理領域 520 を囲う環状の第 3 未処理領域 530 と、第 3 未処理領域 530 を囲う環状の第 4 未処理領域 540 とからなり、未処理領域 500 の全体が第 1 の表面自由エネルギーを有する。

[0141] 図 35 に、図 34 に示す未処理電極 10A の一部分に対応する、レーザ光

を照射して、第4未処理領域540を第4領域140に転換し、第2未処理領域520を第2領域120に転換して得られた、電極10の一部分を模式的に示す。ここでレーザ光の照射は、例えばレーザ光を走査照射して、第2未処理領域520及び第4未処理領域540の表面自由エネルギーを高めて、それぞれ第2の表面自由エネルギーを有する第2領域120及び第4の表面自由エネルギーを有する第4領域140に転換する処理である。未処理電極10Aにおける未処理領域500のうち第1未処理領域510及び第3未処理領域530は、レーザ光の照射を受けず、電極10における、第1の表面自由エネルギーを有する第1領域110及び第3領域130となることが好ましい。この場合、第3領域130は、第1の表面自由エネルギーと同一の第3の表面自由エネルギーを有する。照射するレーザ光の好ましい態様は既述の通りである。

[0142] 図34に示す未処理表面部11Aの未処理領域500の第4未処理領域540にレーザ光を照射する際に、第4未処理領域540に加えて、未処理表面部11Aに垂直な方向からの平面視において第4未処理領域540の外側に隣接する、絶縁層50の、開口部52を囲う開口周囲領域58にも一緒にレーザ光を照射することが好ましい。この態様によれば、図示するように、絶縁層50の開口部52の内周縁部55が、内側に入り組んだ微細な凹凸を有する場合であっても、未処理領域500の第4未処理領域540のうち、内周縁部55の間際までレーザ光を照射して第4領域140に転換することができる。この態様により製造された、図30及び31に示す実施形態に係る電極10によれば、絶縁層50の開口部52内に塗布された第2液体組成物が、第4領域140の第4外周縁部142まで濡れ広がることができ、乾燥して得られる保護膜40が、設計通りの面積を有することができ且つ剥離しにくいという上記の効果が特に奏され易い。

[0143] 図34に示す未処理表面部11Aの未処理領域500において、第4未処理領域540に加えて、絶縁層50の開口周囲領域58にもレーザ光を照射する態様のより好ましい態様では、絶縁層50の開口周囲領域58へのレー

ザ光の照射により、開口周囲領域 5 8 における絶縁層 5 0 を破壊し、破壊により露出した未処理表面部 1 1 A の部分を第 4 領域 1 4 0 に転換することを更に含む。図 3 6 に、この好ましい態様により製造される電極 1 0 の一部分を模式的に示す。この好ましい態様により製造される電極 1 0 の第 4 領域 1 4 0 は、未処理表面部 1 1 A のうち、未処理領域 5 0 0 の第 4 未処理領域 5 4 0 と、絶縁層 5 0 の開口周囲領域 5 8 が破壊され露出した部分とが、レーザー光照射により表面自由エネルギーが第 4 の表面自由エネルギーにまで高められた領域である。この好ましい態様によれば、保護膜 4 0 の外周を規定する第 4 領域 1 4 0 の第 4 外周縁部 1 4 2 及び絶縁層 5 0 の開口部 5 2 の内周縁部 5 5 をレーザー光照射により形成するため、開口部 5 2 を有する絶縁層 5 0 を印刷法により形成する場合と比較して、保護膜 4 0 の外周をより高精度に規定することが可能である。また、この好ましい態様によれば、試薬層 3 0 の外周を規定する第 2 領域 1 2 0 の第 2 外周縁部 1 2 2 と、保護膜 4 0 の外周を規定する第 4 領域 1 4 0 の第 4 外周縁部 1 4 2 及び絶縁層 5 0 の開口部 5 2 の内周縁部 5 5 とを、ともにレーザー光照射により形成するため、試薬層 3 0 及び保護膜 4 0 をより正確に同軸的に形成することが可能な電極 1 0 が製造できる。

実施例

[0144] 以下の実験のうち、特に温度を明示しない操作は、室温（ $21^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ）で行った。

<実験 1>

図 7 に示すように、電極 1 0 の表面部 1 1 の円環状の部分にレーザー加工を施して表面自由エネルギーを高めて第 2 領域 1 2 0 を形成し、第 2 領域 1 2 0 の内部を第 1 領域 1 1 0、外部を第 3 領域 1 3 0 とした。得られた電極 1 0 の第 1 領域 1 1 0 及び第 2 領域 1 2 0 上に試薬層 3 0 を形成して作用極 2 を備えたセンサ 1 を製造した。

[0145] (基板)

絶縁性の基板 2 0 として図 1 等で図示する形状のポリエチレンテレフタレ

ートからなる厚さ $188\ \mu\text{m}$ の基板を用いた。

[0146] (電極)

絶縁性の基板 20 の第 1 面 21 上に、カーボンペーストを適用し 140°C で 1 時間加熱することにより、図 1 に図示する形状の、2 つの電極 10、10、参照極導電層 301 及び対極 4 並びにそれらの各々に電氣的に接続された配線 5 を、厚さ $5\ \mu\text{m}$ のカーボン導電層により形成した。

[0147] (レーザ加工)

基板 20 上に配置した電極 10 の表面部 11 の円環状の部分にレーザ加工を施して表面自由エネルギーを高めて第 2 領域 120 を形成した。図 7 に示す直径 M が $1.2\ \text{mm}$ 、幅 N が $0.1\ \text{mm}$ 、 $0.2\ \text{mm}$ 又は $0.3\ \text{mm}$ の円環状の部分に下記条件によりレーザ加工を行い実施例の電極 10 の第 2 領域 120 とした。比較例として、基板 20 上に配置した電極 10 の表面部 11 の直径 $1.2\ \text{mm}$ の円形領域に同じ条件でレーザ加工を行った。

[0148] [表1]

加工条件	
レーザ	UV
波長 (nm)	355
Laser 出力 (mW)	110
Scan Speed (mm/s)	500
Frequency (kHz)	200

[0149] 電極 10 の表面部 11 の、レーザ加工前とレーザ加工され所定時間経過後の表面自由エネルギー（分散成分、極性成分）を求めた。表面自由エネルギーは、 20°C 、相対湿度 40% において、接触角計を用いて水及びジヨードメタンに対する接触角（滴下量 $1\ \mu\text{L}$ 、滴下 2 秒後に測定）をそれぞれ測定し、上記の式（1）、式（2）及び式（3）からなる連立方程式を用いて算出した。

[0150] レーザ加工して形成した実施例の電極 10 の第 2 領域 120 及び比較例の電極の円形領域の、レーザ加工後の各経過時間での表面自由エネルギー（分散成分、極性成分）を下記表に示す。経過時間 0 分の表面自由エネルギーは

、レーザ加工前の電極 10 の表面部 11 の表面自由エネルギーであり、第 1 領域 110 及び第 3 領域 130 の表面自由エネルギーとみなした。

[0151] [表2]

経過時間 (分)		分散成分 γ_{sd} (mN/m)	極性成分 γ_{sp} (mN/m)	表面自由エネルギー γ_s (mN/m)
0		44.92	2.9	47.82
10		47.13	2.79	49.92
15		47.14	5.71	52.85
30		47.11	3.33	50.44
60	1h	47.22	3.85	51.07
120	2h	47.64	5.79	53.43
180	3h	48.47	5	53.47
240	4h	48.5	6.44	54.94
300	5h	47.86	8.26	56.12
360	6h	47.44	8.35	55.79
1440	24h	48.48	11.8	60.28
2880	2d	48.47	14.69	63.16

[0152] (第 1 液体組成物)

試薬層を形成するための第 1 液体組成物として、水中に、カーボンブラック分散液、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリマー結合型メディエータ、乳酸オキシダーゼ、ポリイミダゾール、ポリーレーリジン及び架橋剤を含む水溶液を調製した。

[0153] (試薬層の形成)

レーザ加工から 24 時間経過後に、第 1 領域 110 とそれを囲うレーザ加工した各幅の円環状の第 2 領域 120 を有する実施例の電極 10 の、第 1 領域 110 の中央へ前記第 1 液体組成物を 0.65 mg 滴下して液滴を形成した後、乾燥して、乳酸オキシダーゼ及びメディエータを含む試薬層 30 を形成して、作用極 2 を備えたセンサ 1 を製造した。

[0154] 一方、レーザ加工から 24 時間経過後に、レーザ加工した円形領域を有する比較例の電極の、円形領域の中央へ前記第 1 液体組成物を 0.65 mg 滴下して液滴を形成した後、乾燥して、乳酸オキシダーゼ及びメディエータを含む試薬層を形成した。

[0155] 各電極上に形成された試薬層の写真を図27に示す。

実施例の電極10ではいずれも、試薬層30は第1領域110及び第2領域120上のみに形成され、試薬層30の外周縁部31は、第2領域120の第2外周縁部122上に位置していた。

[0156] 一方、比較例の電極上では、12サンプル中8サンプルで、円形領域に塗布した第1液体組成物が円形領域から外側に溢れ、乾燥後の試薬層がいびつな形となった。

[0157] <実験2>

実験1と同じ材料を用い、同じ手順でレーザ加工を行い、電極10の表面部11に、図7に示す直径Mが1.2mm、幅Nが0.3mmの円環状の第2領域120を形成し、その内側を第1領域110及びその外側の第3領域130とした。

[0158] この電極10の第1領域110の中央から0.5mmの距離までノズルを近接させ、前記ノズルから実験1と同じ第1液体組成物を0.65mg滴下してからノズル遠ざけ、乾燥して、乳酸オキシダーゼ及びメディエータを含む試薬層30を形成した。

[0159] 試薬層30の形成を10回行ったところ5回で、ノズルを遠ざけたときにノズルに付着した第1液体組成物が電極10から離れて塗布できなかった。

[0160] <実験3>

実験1と同じ材料を用い、同じ手順でレーザ加工を行い、図14の示す形状の、中央領域112（レーザ加工部分）及び周囲領域115（未加工部分）を含む第1領域110と、環円状の第2領域120（レーザ加工部分）と、第2領域120の外側の第3領域130とを含む電極10を作成した。図14に示す、中央領域112の直径Wを0.25mm、第2領域120の直径Mを1.2mm、第2領域120の幅Nを0.25mmとした。

[0161] 実験2と同様に、電極10の第1領域110の中央領域112から0.5mmの距離までノズルを近接させ、前記ノズルから実験1、2と同じ第1液体組成物を0.65mg滴下してからノズル遠ざけ、乾燥して、乳酸オキシ

ダーゼ及びメディエータを含む試薬層30を形成した。

[0162] 第1液体組成物の塗布及び乾燥を200回ほど行ったところ、いずれも第1液体組成物は正常に塗布され。そして、塗布した第1液体組成物を乾燥させて得られた試薬層30は第1領域110及び第2領域120上のみに形成され、試薬層30の外周縁部31は、第2領域120の第2外周縁部122上に正確に位置していた。形成した試薬層30の一部の写真を図28に示す。

[0163] <実験4>

実験1と同じ材料を用い、同じ条件でレーザ加工を行い、実験1と同様に、絶縁性の基板20の第1面21上に配置された電極10の表面部11に、図7に示す直径Mが1.2mm、幅Nが0.1mm又は0.3mmの円環状の第2領域120を形成し、その内側を第1領域110及びその外側の第3領域130とした。実験1と同様に、比較例として、基板20上に配置した電極10の表面部11の直径1.2mmの円形領域に同じ条件でレーザ加工を行った。

[0164] 試薬層を形成するための第1液体組成物として、超純水（Milli-Q（登録商標）水）中に、カーボンブラック分散液、ポリマー結合型メディエータ、乳酸オキシダーゼ、ポリイミダゾール、εポリーローリジンを含む液を調製した。

[0165] レーザ加工から24時間経過後に、第1領域110とそれを囲うレーザ加工した各幅の円環状の第2領域120を有する実施例の電極10の、第1領域110の中央へ、後述する量の前記第1液体組成物を滴下して液滴を形成した後、乾燥して、乳酸検出用の試薬層30を形成した。一方、レーザ加工から24時間経過後に、レーザ加工した円形領域を有する比較例の電極の円形領域の中央へ、後述する量の前記第1液体組成物を滴下して液滴を形成した後、乾燥して、乳酸検出用の試薬層を形成した。

[0166] 本試験では、上記の試薬層の形成のために滴下する前記第1液体組成物として、0.40gから0.05gずつ段階的に増やした量の前記第1液体組

成物を用いた。そして、各実施例の電極 10 の前記第 1 領域 110 及び前記第 2 領域 120 上あるいは比較例の電極の前記円形領域上に、あふれ出すことなく真円形の試薬層を形成することが可能な、前記第 1 液体組成物の最大担持量（10 回の試験で、あふれ出すことなく真円形の試薬層を形成することが可能な最大担持量）を確認した。その結果、前記第 1 液体組成物の前記最大量が、図 7 に示す直径 M が 1.2 mm、幅 N が 0.1 mm の円環状の第 2 領域 120 を備える実施例の電極 10 では 0.75 mg であり、直径 M が 1.2 mm、幅 N が 0.3 mm の円環状の第 2 領域 120 を備える実施例の電極 10 では 0.70 mg であり、直径が 1.2 mm の円形領域を備える比較例の電極では 0.60 mg であることが確認された。すなわち中央に前記第 1 液体組成物に対する濡れ性の低い第 1 の表面自由エネルギーを有する第 1 領域 110 を形成し、その周囲に前記第 1 液体組成物に対する濡れ性の高い第 2 の表面自由エネルギーを有する第 2 領域 120 を形成することにより、より多量の前記第 1 液体組成物を担持できること、そして、第 2 領域 120 の幅 N を小さくするほど、より多量の前記第 1 液体組成物を担持できることが確認された。

[0167] <実験 5>

図 5 に示す構成のセンサ 1 を製造した。図 5 に示す構成のセンサ 1 に使用した材料及び製造方法の概略を以下に示す。二つの作用極 2 のうち、1 つを乳酸検出用の作用極とし、他の 1 つをグルコース検出用の作用極とした。後述する測定試験では乳酸の測定を行ったため、以下では乳酸検出用の作用極の製造方法のみを説明する。

[0168] (基板)

絶縁性の基板 20 として図 1 等で図示する形状のポリエチレンテレフタレートからなる厚さ 188 μ m の基板を用いた。

[0169] (導電層)

絶縁性の基板 20 の第 1 面 21 上に、カーボンペーストを適用し 140℃ で 1 時間加熱することにより、図 1 に図示する形状の、電極 10、参照極導

電層 301 及び対極 4 並びにそれらの各々に電氣的に接続された配線 5 を、厚さ 5 μ m のカーボン導電層により形成した。

[0170] (レーザ加工)

実験 1 に記載の条件で、基板 20 上に配置した電極 10 の表面部 11 の、図 7 に示す直径 M が 1.4 mm、幅 N が 0.3 mm の円環状の部分にレーザ加工を施して表面自由エネルギーを高めて第 2 領域 120 を形成した。電極 10 の表面部 11 の、第 2 領域 120 の内側の部分が第 1 領域 110、第 2 領域 120 の外側の部分が第 3 領域 130 である。

[0171] (絶縁層)

続いて、カーボン導電層が配置された基板 20 の第 1 面 21 上に、図 3 に示すように、フッ素樹脂からなる絶縁層 50 を積層した。

[0172] 絶縁層 50 の、第 1 領域 110、第 2 領域 120 及び第 3 領域 130 上に形成された開口部 52 は、直径 2.0 mm の円形とした。参照極開口部 53 は直径 1.0 mm の円形とし、対極開口部 54 は 2.7 mm $\times$ 2.65 mm の長方形とした。

[0173] (試薬層)

レーザ加工から 24 時間経過後に、絶縁層 50 の開口部 52 内の第 1 領域 110 の中央へ、0.40 mg、0.45 mg、0.50 mg、0.55 mg 及び 0.60 mg の各量の、実験 4 に記載の組成の乳酸オキシダーゼ含有第 1 液体組成物を滴下して、第 1 領域及び第 2 領域上に液滴を形成した後、乾燥して、乳酸検出用の試薬層 30 を形成した (図 4 参照)。

[0174] (保護膜)

Nafion (登録商標) 分散液 (シグマアルドリッチ社製) に、エタノール (富士フイルム和光純薬社製) 及び水酸化ナトリウム水溶液 (富士フイルム和光純薬社製) を添加して分散液の pH を調整し (陽イオン交換基の中和処理)、ボルテックスミキサーで析出物を溶解した液を 9 wt % に調節して、第 2 液体組成物 A を調製した。

[0175] 以下の各試薬を下記終濃度となるようにエタノールに混合し約 1 時間反応

させて、第2液体組成物Bを調製した。

- ・ P 4 V P - t B u M A (ポリ-4-ビニルピリジンのMn : 74, 000、ポリ-tert-ブチルメタクリレートのMn : 87, 000、Mw/Mn : 1.16、NARD社製)、終濃度3.55 wt %

- ・ トリプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレート-スチレン-4-ビニルピリジンのランダムコポリマー (ナード社製)、終濃度4.45 wt %

- ・ P E G D G E (ポリ (エチレングリコール) ジグリシジルエーテル、Mn : ~1, 000、シグマアルドリッチ社製)、0.9 wt %

[0176] 試薬層30形成後の絶縁層50の開口部52内に、前記第2液体組成物Aを0.6 mg滴下して液滴を形成した後、乾燥して保護膜40の第一層を形成し、次いで、前記第2液体組成物Bを0.6 mg滴下して液滴を形成した後、乾燥して保護膜40の第二層を形成して、二層構造の保護膜40を作成した。こうして、図11に示す断面構造 (ただし図示していないが保護膜40は二層構造を有する) の作用極2を完成させた。

[0177] (参照極)

絶縁層50の参照極開口部53内の参照極導電層301上に、銀/塩化銀ペーストを適用し、140℃で1時間加熱して、銀/塩化銀層302を形成した。続いて、銀/塩化銀層302上に参照極保護膜303を配置して、図12に示す断面構造の参照極3を形成した。

[0178] (高温条件での保存)

上記で製造したセンサ1を製造後60℃で2週間保存した後、乳酸濃度の測定に用いた。

[0179] (乳酸濃度の連続測定)

測定用培地

DMEM, no glucose (Gibco 11966025)

ペニシリン-ストレプトマイシン-アムホテリシンB懸濁液 (×100)

(抗生物質-抗真菌剤溶液) (富士フィルム和光純薬161-23181)

Sodium Pyruvate (100mM) (Gibco 11360070)

上記の試薬を用いて、ペニシリンーストレプトマイシンーアムホテリシン B 懸濁液 終濃度 1% (v/v)、ピルビン酸ナトリウム 終濃度 1mM を含む DMEM 培地を調製した。

[0180] DMEM 培地を用いて測定用培地を下記に示すように各々調製した。

培地 1 : 乳酸終濃度 6mM に調整した DMEM 培地

培地 2 : 乳酸終濃度 12mM に調整した DMEM 培地

培地 3 : FBS (Fetal Bovine Serum Gibco 16140071) 終濃度約 9% (v/v)、乳酸終濃度 16mM に調整した DMEM 培地

ブランク培地 : 乳酸終濃度 10mM に調整した DMEM 培地

[0181] 測定用培地中に浸漬した作用極 2 に、参照極 3 (Ag/AgCl) に対して 100mV の電圧を印加し、作用極 2 と対極 4 と間の電流値を約 12 日間 (約 288 時間) 連続で測定した。また、測定は CO₂ インキュベーター内、CO₂ 5%、温度 37℃ の設定で行った。

[0182] 測定試験 (N=3) : 測定用培地として、前記培地 1~3 を、下記の順序で経時的に交換しながら用いて、上記の測定を行った。

培地 1 約 24 時間 → 培地 2 約 24 時間 → 培地 3 約 72 時間
→ 培地 1 約 9 時間 → 培地 2 約 15 時間 → 培地 3 約 72 時間
→ 培地 3 約 72 時間

[0183] ブランク試験 (N=1) : 測定用培地として、前記ブランク培地を、上記の測定試験と同じタイミングで新しいものと交換しながら用いて、約 288 時間にわたり上記の測定を行った。

[0184] 乳酸測定用の作用極 2 と対極 4 と間の電流値の測定結果を図 29A~E に示す。試薬層 30 の作成のために用いた実験 4 に記載の組成の乳酸オキシダーゼ含有第 1 液体組成物の塗布量が 0.40mg のセンサ 1 の電流値を図 29A、0.45mg のセンサ 1 の電流値を図 29B、0.50mg のセンサ

1の電流値を図29C、0.55mgのセンサ1の電流値を図29D、0.60mgのセンサ1の電流値を図29Eに示す。

- [0185] センサ1の12日間後の電流値の減衰率が、試薬層30の作成のために用いた実験4に記載の組成の乳酸オキシダーゼ含有第1液体組成物の塗布量が0.40mgの場合(図29A)に37.8%、0.45mgの場合(図29B)に29.0%、0.50mgの場合(図29C)に20.0%、0.55mgの場合(図29D)に17.0%、0.60mgの場合(図29E)に11.0%であった。この結果は、試薬層30における試薬の担持量が多いほど、被検物質の連続測定を長期的に行うことができることを示す。本明細書に開示する電極10を備えたセンサ1は、試薬層30に多くの試薬を担持することができるため、被検物質の長期間にわたる連続測定に適したものであることが示唆された。

- [0186] <実験6>

図30及び31に示す構成の電極10を製造し、更に試薬層30及び保護膜40を形成して図32に示す作用極2を製造した。ただし、本実験6では、図30～32に示す例とは異なり、円形の第1領域110を内包する環状の第2領域120の代わりに、第1領域110を設けず、全体が第2の表面自由エネルギーを有する円形の第2領域120を形成し、試薬層30を円形の第2領域120上に配置した。

- [0187] ポリエチレンテレフタレートからなる厚さ188 μ mの絶縁性の基板20の第1面21上に、カーボンペーストを適用し140℃で1時間加熱することにより、未処理電極10Aを、厚さ5 μ mのカーボン導電層により形成した。

- [0188] 続いて、未処理電極10Aが配置された基板20の第1面21上に、フッ素樹脂からなる絶縁層50を、スクリーン印刷により積層配置した。絶縁層50の、未処理電極10A上の厚さは5 μ mとした。また、絶縁層50の、未処理電極10Aの未処理表面部11Aの未処理領域500上に形成された開口部52は、直径(内径)2.0mmの円形とした。

[0189] 実験6-1では、実験1に記載の条件で、絶縁層50の開口部52内の未処理電極10Aの未処理表面部11Aの円形の未処理領域500のうち、未処理領域500の中心から直径1.4mmの円形の第2未処理領域520と、未処理領域500のうち、中心から1.75mmの位置から外側の外周に位置する、絶縁層50の開口部52の内周縁部55と隣接する環状の第4未処理領域540とに、レーザ光を照射し、円形の第2未処理領域520を円形の第2領域120に、環状の第4未処理領域540を環状の第4領域140に、それぞれ転換した。このとき、第4未処理領域540の外側に隣接する、絶縁層50の開口周囲領域58にもレーザ光を照射した。レーザ光照射後の第2領域120と第4領域140との間の部分が第3領域130である。実験1と同じ条件でレーザ光照射を行ったため、未処理電極10Aの未処理表面部11Aの未処理領域500及び電極10の第3領域130の表面自由エネルギー γ_s は47.82mN/m（分散成分 γ_{sd} は44.92mN/m、極性成分 γ_{sp} は2.90mN/m）である。レーザ光照射から24時間後の電極10の第2領域120及び第4領域140の表面自由エネルギー γ_s は60.28mN/m（分散成分 γ_{sd} は48.48mN/m、極性成分 γ_{sp} は11.80mN/m）である。実験6-1におけるレーザ光照射後の電極10の写真を、図37右上に示す。

[0190] 実験6-2では、実験1に記載の条件で、絶縁層50の開口部52内の未処理電極10Aの未処理表面部11Aの円形の未処理領域500のうち、未処理領域500の中心から直径1.4mmの円形の第2未処理領域520のみにレーザ光を照射し円形の第2領域120に転換した。レーザ光照射後の、絶縁層50の開口部52内の第2領域120よりも外側の部分が第3領域130である。レーザ光照射後の第2領域120及び第3領域130の表面自由エネルギーは、実験6-1と同じである。実験6-2におけるレーザ光照射後の電極10の写真を、図37左上に示す。

[0191] （試薬層）

レーザ加工から24時間経過後に、実験6-1又は実験6-2の電極10

の、絶縁層 50 の開口部 52 内の第 2 領域 120 の中央へ、0.5 mg の、実験 4 に記載の組成の乳酸オキシダーゼ含有第 1 液体組成物を滴下して、第 2 領域 120 上に液滴を形成した後、乾燥して、乳酸検出用の試薬層 30 を形成した（図 32 参照）。

[0192] （保護膜）

試薬層 30 形成後の実験 6-1 又は実験 6-2 の電極 10 の絶縁層 50 の開口部 52 内に、実験 5 に記載の前記第 2 液体組成物 A を 0.6 mg 滴下して液滴を形成した後、乾燥して保護膜 40 の第一層を形成し、次いで、実験 5 に記載の前記第 2 液体組成物 B を 0.6 mg 滴下して液滴を形成した後、乾燥して保護膜 40 の第二層を形成して、二層構造の保護膜 40 を作成した。こうして、図 32 に示す断面構造（ただし図示していないが保護膜 40 は二層構造を有する）の作用極 2 を完成させた。実験 6-1 又は実験 6-2 の電極 10 上の乾燥後の保護膜 40 の厚さを、白色干渉変位計を用いて保護膜 40 の形成の前後で測定した高さの差に基づき測定した。厚さの測定結果を図 38 に示す。

[0193] （保護膜の形状）

実験 6-2 の電極 10 を用いた作用極 2 の写真を図 37 左下に示す。実験 6-2 の電極 10 を用いた作用極 2 では、保護膜 40 の外径は、絶縁層 50 の開口部 52 の内径の設計値よりも小さく 1.88 mm であった。また図 38 に示すように、実験 6-2 の電極 10 を用いた作用極 2 における保護膜 40 の厚さは 22 μ m 程度であり、実験 6-1 の電極 10 を用いた場合よりも厚く、且つ、標準偏差が 2 倍程度に大きいことが確認された。これらの結果は、スクリーン印刷により形成された絶縁層 50 の開口部 52 の内周縁部 55 は、平面視において微細な凹凸を有しており、実験 6-2 の電極 10 では、絶縁層 50 の開口部 52 に塗布された保護膜 40 を作成するための第 2 液体組成物 A 及び B が、絶縁層 50 の開口部 52 の内周縁部 55 及び第 3 領域 130 の第 3 外周縁部 132 に十分に密着することができなかったことを示唆する。

[0194] 実験6-1の電極10を用いた作用極2の写真を図37右下に示す。実験6-1の電極10を用いた作用極2では、保護膜40の外径は、絶縁層50の開口部52の内径の設計値である2.0mmと一致していた。また図38に示すように、実験6-1の電極10を用いた作用極2における保護膜40の厚さは18 μ m程度であり、実験6-2の電極10を用いた場合よりも薄く、且つ、標準偏差が小さいことが確認された。実験6-1の電極10では、絶縁層50の開口部52内の底部の外周縁が第4の表面自由エネルギーを有する第4領域140であるため、保護膜40を作成するための第2液体組成物A及びBが絶縁層50の開口部52の全体に広がることができたこと、並びに、開口部52の内周縁部55の微細な凹凸に相当する絶縁層50の一部がレーザ光照射により破壊され露出した未処理表面部11Aが第4領域140に転換されたことにより、第2液体組成物A及びBが絶縁層50の開口部52の内周縁部55に十分に密着でき、そのために絶縁層50の開口部52の全体にわたって保護膜40が形成できたことを示唆する。

[0195] 本明細書は以下の付記1～20に関する開示を含む。

<付記1>

絶縁性の基板上に配置される電極であって、

前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、

前記表面部に形成された、第1外周縁部を含み、少なくとも一部が第1の表面自由エネルギーを有する第1領域と、

前記表面部に形成された、前記第1領域を囲う、前記第1領域の前記第1外周縁部と接する第2内周縁部と、前記第2内周縁部よりも外側に位置する第2外周縁部とを含み、前記第1の表面自由エネルギーよりも大きい第2の表面自由エネルギーを有する第2領域と、

前記表面部に形成された、前記第2領域を囲う、前記第2領域の前記第2外周縁部と接する第3内周縁部を含み、前記第2の表面自由エネルギーよりも小さい第3の表面自由エネルギーを有する第3領域と、
を備えた電極。

[0196] <付記 2>

前記第 1 領域の全体が、前記第 1 の表面自由エネルギーを有する、
付記 1 に記載の電極。

[0197] <付記 3>

前記第 1 領域が、
前記第 1 領域の内部に配置された、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部よりも内側に位置する外周縁部を含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する中央領域と、
前記中央領域を囲う、前記中央領域の前記外周縁部と接する内周縁部と、
前記第 1 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーを有する周囲領域と、
を含む、
付記 1 に記載の電極。

[0198] <付記 4>

前記第 1 領域が、
前記中央領域の前記外周縁部の一部から、前記周囲領域を介して対向する、前記第 2 領域の前記第 2 内周縁部の一部まで、前記周囲領域を通して延在する、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する接続領域を、更に含む、
付記 3 に記載の電極。

[0199] <付記 5>

前記第 3 領域が、前記第 3 内周縁部よりも外側に位置する第 3 外周縁部を更に含み、
前記表面部に形成された、前記第 3 領域を囲う、前記第 3 領域の前記第 3 外周縁部と接する第 4 内周縁部と、前記第 4 内周縁部よりも外側に位置する第 4 外周縁部とを含み、前記第 3 の表面自由エネルギーよりも大きい第 4 の表面自由エネルギーを有する第 4 領域を、更に備える、
付記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

[0200] <付記 6>

少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第 1 領域、前記第 2 領域、前記第 3 領域及び前記第 4 領域上に形成され、前記表面部に垂直な方向からの平面視において前記第 4 領域の前記第 4 外周縁部と接する内周縁部を有し、且つ、厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層を更に備える、付記 5 に記載の電極。

[0201] <付記 7>

少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第 1 領域、前記第 2 領域及び前記第 3 領域上に形成され厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層を更に備える、付記 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

[0202] <付記 8>

絶縁性の基板上に配置される電極であって、
前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、
前記表面部に形成された、第 1 外周縁部を含み、少なくとも一部が第 1 の表面自由エネルギーを有する第 1 領域と、
前記表面部に形成された、前記第 1 領域を囲う、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部と接する第 2 内周縁部と、前記第 2 内周縁部よりも外側に位置する第 2 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい第 2 の表面自由エネルギーを有する第 2 領域と、
少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に形成され前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部を規定する内周縁部を有し厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層と、
を備えた電極。

[0203] <付記 9>

前記第 1 領域の全体が、前記第 1 の表面自由エネルギーを有する、付記 8 に記載の電極。

[0204] <付記 10>

前記第 1 領域が、

前記第 1 領域の内部に配置された、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部よりも内側に位置する外周縁部を含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する中央領域と、

前記中央領域を囲う、前記中央領域の前記外周縁部と接する内周縁部と、前記第 1 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーを有する周囲領域と、

を含む、

付記 8 に記載の電極。

[0205] <付記 1 1>

前記第 1 領域が、

前記中央領域の前記外周縁部の一部から、前記周囲領域を介して対向する、前記第 2 領域の前記第 2 内周縁部の一部まで、前記周囲領域を通して延在する、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有する接続領域を、更に含む、

付記 10 に記載の電極。

[0206] <付記 1 2>

付記 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の電極と、

前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、

を備えるセンサ。

[0207] <付記 1 3>

前記試薬層を被覆する保護膜を更に備える、

付記 12 に記載のセンサ。

[0208] <付記 1 4>

前記電極が配置された絶縁性の基板を更に備える、

付記 12 又は 13 に記載のセンサ。

[0209] <付記 1 5>

付記 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の電極と、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、
を備えるセンサの製造方法であって、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に、第 1 溶媒中に前記試薬を含む第 1 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記試薬層を形成すること、
を含む方法。

[0210] <付記 1 6>

前記第 1 溶媒が水及びアルコールから選択される 1 以上を含む、
付記 1 5 に記載の方法。

[0211] <付記 1 7>

付記 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の電極と、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、
前記試薬層を被覆する保護膜と、
を備えるセンサの製造方法であって、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に、第 1 溶媒中に前記試薬を含む第 1 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記試薬層を形成すること、及び、
前記電極の前記表面部上に、前記試薬層を被覆するように、第 2 溶媒中に保護膜成分を含む第 2 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記保護膜を形成すること、
を含む方法。

[0212] <付記 1 8>

前記電極が、付記 5 又は 6 に記載の電極であり、
前記保護膜が、前記電極の前記第 1 領域、前記第 2 領域、前記第 3 領域及び前記第 4 領域上に、前記試薬層を被覆するように配置されており、前記第 4 領域の前記第 4 外周縁部上に位置する外周縁部を含み、
前記保護膜の形成が、
前記第 2 液体組成物を、前記電極の前記第 1 領域、前記第 2 領域、前記第 3 領域及び前記第 4 領域上に、前記試薬層を被覆するように塗布したのち乾燥させることを含む、
付記 17 に記載の方法。

[0213] <付記 19>

付記 6 に記載の電極を製造する方法であって、
前記第 1 領域、前記第 2 領域、前記第 3 領域及び前記第 4 領域を形成するための未処理領域を一部に有し、且つ前記第 1 の表面自由エネルギーを有する未処理表面部と、少なくとも一部が前記未処理表面部上に配置された、前記未処理領域上に形成され厚さ方向に貫通した開口部を含む絶縁層とを備えた、未処理電極を用意すること、並びに、
前記未処理電極における前記未処理表面部の前記未処理領域のうち、前記未処理表面部に垂直な方向からの平面視において、前記絶縁層の前記開口部の内周縁部と隣接する、前記未処理領域の外周に配置された環状の第 4 未処理領域と、前記第 4 未処理領域よりも内側に離れて配置された環状の第 2 未処理領域とに、レーザ光を照射して、前記第 4 未処理領域を前記第 4 領域に転換し、前記第 2 未処理領域を前記第 2 領域に転換すること、
を含む方法。

[0214] <付記 20>

前記未処理領域の前記第 4 未処理領域に前記レーザ光を照射することが、前記未処理表面部に垂直な方向からの平面視において前記第 4 未処理領域の外側に隣接する、前記絶縁層の、前記開口部を囲う開口周囲領域にも前記レーザ光を照射することを更に含む、付記 19 に記載の方法。

[0215] <付記 2 1>

前記絶縁層の前記開口周囲領域に前記レーザ光を照射することが、前記絶縁層の前記開口周囲領域に前記レーザ光を照射して、前記開口周囲領域における前記絶縁層を破壊し、前記破壊により露出した前記未処理表面部の部分を前記第 4 領域に転換することを更に含む、付記 2 0 に記載の方法。

[0216] <付記 2 2>

付記 1 ～ 1 1 に記載の電極において、好ましくは、第 1 領域の第 1 外周縁部、並びに、第 2 領域の第 2 内周縁部及び第 2 外周縁部は円形である。付記 1 ～ 1 0 に記載の電極において、更に好ましくは、第 3 領域の第 3 内周縁部及び第 3 外周縁部並びに第 4 領域の第 4 内周縁部及び第 4 外周縁部から選択される 1 以上が存在する場合は、それらは円形である。

符号の説明

[0217]	1	: センサ
	2	: 作用極
	3	: 参照極
	4	: 対極
	5	: 配線
	1 0	: 電極
	1 0 A	: 未処理電極
	1 1	: 表面部
	1 1 A	: 未処理表面部
	2 0	: 基板
	2 1	: 基板の第 1 面
	3 0	: 試薬層
	3 1	: 試薬層の外周縁部
	4 0	: 保護膜
	4 1	: 保護膜の外周縁部
	5 0	: 絶縁層

5 2	: 開口部
5 3	: 参照極開口部
5 4	: 対極開口部
5 5	: 絶縁層の開口部の内周縁部
5 8	: 開口周囲領域
1 1 0	: 第1領域
1 1 1	: 第1外周縁部
1 1 2	: 中央領域
1 1 3	: 中央領域の外周縁部
1 1 4	: 周囲領域の内周縁部
1 1 5	: 周囲領域
1 1 6	: 接続領域
1 2 0	: 第2領域
1 2 1	: 第2内周縁部
1 2 2	: 第2外周縁部
1 3 0	: 第3領域
1 3 1	: 第3内周縁部
1 3 2	: 第3外周縁部
1 4 0	: 第4領域
1 4 1	: 第4内周縁部
1 4 2	: 第4外周縁部
1 5 0	: 第5領域
1 5 1	: 第5内周縁部
5 0 0	: 未処理領域
5 1 0	: 第1未処理領域
5 2 0	: 第2未処理領域
5 3 0	: 第3未処理領域
5 4 0	: 第4未処理領域

- C : 細胞
- L : 液体試料
- P : 第 1 液体組成物
- Q : 第 2 液体組成物

請求の範囲

- [請求項1] 絶縁性の基板上に配置される電極であって、
前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、
前記表面部に形成された、第1外周縁部を含み、第1の表面自由エネルギーを有する第1領域と、
前記表面部に形成された、前記第1領域を囲う、前記第1領域の前記第1外周縁部と接する第2内周縁部と、前記第2内周縁部よりも外側に位置する第2外周縁部とを含み、前記第1の表面自由エネルギーよりも大きい第2の表面自由エネルギーを有する第2領域と、
前記表面部に形成された、前記第2領域を囲う、前記第2領域の前記第2外周縁部と接する第3内周縁部を含み、前記第2の表面自由エネルギーよりも小さい第3の表面自由エネルギーを有する第3領域と、
を備えた電極。
- [請求項2] 前記第3領域が、前記第3内周縁部よりも外側に位置する第3外周縁部を更に含み、
前記表面部に形成された、前記第3領域を囲う、前記第3領域の前記第3外周縁部と接する第4内周縁部と、前記第4内周縁部よりも外側に位置する第4外周縁部とを含み、前記第3の表面自由エネルギーよりも大きい第4の表面自由エネルギーを有する第4領域を、更に備える、
請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第1領域、前記第2領域、前記第3領域及び前記第4領域上に形成され、前記表面部に垂直な方向からの平面視において前記第4領域の前記第4外周縁部と接する内周縁部を有し厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層を更に備える、

請求項 2 に記載の電極。

- [請求項4] 少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第 1 領域、前記第 2 領域及び前記第 3 領域上に形成され厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層を更に備える、
請求項 1 又は 2 に記載の電極。

- [請求項5] 絶縁性の基板上に配置される電極であって、
前記基板上に配置されたときに前記基板と反対側に位置する表面部と、
前記表面部に形成された、第 1 外周縁部を含み、第 1 の表面自由エネルギーを有する第 1 領域と、
前記表面部に形成された、前記第 1 領域を囲う、前記第 1 領域の前記第 1 外周縁部と接する第 2 内周縁部と、前記第 2 内周縁部よりも外側に位置する第 2 外周縁部とを含み、前記第 1 の表面自由エネルギーよりも大きい第 2 の表面自由エネルギーを有する第 2 領域と、
少なくとも一部が前記表面部上に配置された、前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に形成され前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部を規定する内周縁部を有し厚さ方向に貫通した開口部を含む、絶縁層と、
を備えた電極。

- [請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極と、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、
を備えるセンサ。

- [請求項7] 前記試薬層を被覆する保護膜を更に備える、
請求項 6 に記載のセンサ。

- [請求項8] 前記電極が配置された絶縁性の基板を更に備える、
請求項 6 又は 7 に記載のセンサ。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極と、

前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、
を備えるセンサの製造方法であって、

前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に、第 1 溶媒中に前記試薬を含む第 1 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記試薬層を形成すること、
を含む方法。

[請求項10] 前記第 1 溶媒が水及びアルコールから選択される 1 以上を含む、請求項 9 に記載の方法。

[請求項11] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極と、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に配置された、前記第 2 領域の前記第 2 外周縁部上に位置する外周縁部と、酸化還元反応に関与する試薬とを含む試薬層と、
前記試薬層を被覆する保護膜と、
を備えるセンサの製造方法であって、
前記電極の前記第 1 領域及び前記第 2 領域上に、第 1 溶媒中に前記試薬を含む第 1 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記試薬層を形成すること、及び、
前記電極の前記表面部上に、前記試薬層を被覆するように、第 2 溶媒中に保護膜成分を含む第 2 液体組成物を塗布したのち乾燥させて、前記保護膜を形成すること、
を含む方法。

[請求項12] 前記電極が、請求項 2 又は 3 に記載の電極であり、
前記保護膜が、前記電極の前記第 1 領域、前記第 2 領域、前記第 3 領域及び前記第 4 領域上に、前記試薬層を被覆するように配置されており、前記第 4 領域の前記第 4 外周縁部上に位置する外周縁部を含み、
、

前記保護膜の形成が、

前記第2液体組成物を、前記電極の前記第1領域、前記第2領域、前記第3領域及び前記第4領域上に、前記試薬層を被覆するように塗布したのち乾燥させることを含む、
請求項11に記載の方法。

[請求項13]

請求項3に記載の電極を製造する方法であって、

前記第1領域、前記第2領域、前記第3領域及び前記第4領域を形成するための未処理領域を一部に有し、且つ前記第1の表面自由エネルギーを有する未処理表面部と、少なくとも一部が前記未処理表面部上に配置された、前記未処理領域上に形成され厚さ方向に貫通した開口部を含む絶縁層とを備えた、未処理電極を用意すること、並びに、
前記未処理電極における前記未処理表面部の前記未処理領域のうち、前記未処理表面部に垂直な方向からの平面視において、前記絶縁層の前記開口部の内周縁部と隣接する、前記未処理領域の外周に配置された環状の第4未処理領域と、前記第4未処理領域よりも内側に離れて配置された環状の第2未処理領域とに、レーザ光を照射して、前記第4未処理領域を前記第4領域に転換し、前記第2未処理領域を前記第2領域に転換すること、
を含む方法。

[請求項14]

前記未処理領域の前記第4未処理領域に前記レーザ光を照射することが、前記未処理表面部に垂直な方向からの平面視において前記第4未処理領域の外側に隣接する、前記絶縁層の、前記開口部を囲う開口周囲領域にも前記レーザ光を照射することを更に含む、請求項13に記載の方法。

[請求項15]

前記絶縁層の前記開口周囲領域に前記レーザ光を照射することが、前記絶縁層の前記開口周囲領域に前記レーザ光を照射して、前記開口周囲領域における前記絶縁層を破壊し、前記破壊により露出した前記未処理表面部の部分を前記第4領域に転換することを更に含む、請求

項 1 4 に記載の方法。