

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157254 A1

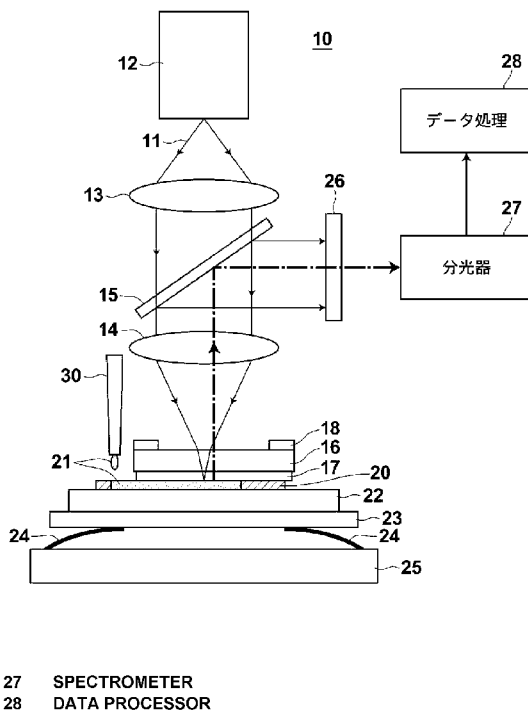
- (51) 国際特許分類:
G01N 21/65 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003153
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 15 日(15.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-110410 2011 年 5 月 17 日(17.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 納谷 昌之(NAYA, Masayuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 山添 昇吾(YAMAZOE, Shogo) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3-1 8-3 新横浜 K S ビル 7 階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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

[続葉有]

(54) Title: RAMAN SCATTERING MEASUREMENT METHOD AND DEVICE

(54) 発明の名称: ラマン分光測定方法および装置

[図1]



27 SPECTROMETER
28 DATA PROCESSOR

(57) Abstract: [Problem] To obtain a surface enhanced Raman scattering measurement device which enables the convenient measurement of an opaque specimen. [Solution] Configure a surface enhanced Raman scattering measurement device (10) from: a transparent substrate (16); a metal body (17), formed on one surface side of the transparent substrate (16), for causing the generation of surface enhanced Raman scattering; pressing mechanisms (22, 23, 24) for pressing a specimen (20, 21), arranged in a state so as to touch the metal body (17), into the side of the metal body (17); a measurement light irradiating optical system (12, 13, 14) which irradiates measurement light (11) through the transparent substrate (16) and onto the specimen (20, 21); and optical detection means (15, 26, 27) which stereoscopically detect Raman scattered light generated when the measurement light (11) is irradiated on the specimen (20, 21) and passes through the transparent substrate (16).

(57) 要約: 【課題】不透明な試料についての測定を簡便に行うことができる表面増強ラマン分光測定装置を得る。【解決手段】透明基板(16)と、この透明基板(16)の一表面に形成された、表面増強ラマン散乱を生じさせる金属体(17)と、この金属体(17)に接する状態に配置された試料体(20、21)を、該金属体(17)側に押し付ける押圧機構(22、23、24)と、前記透明基板(16)を通して試料体(20、21)に測定光(11)を照射する測定光照射光学系(12、13、14)と、試料体

(20、21)に測定光(11)が照射されたとき発生したラマン散乱光を、透明基板(16)を通して分光検出する光検出手段(15、26、27)とから表面増強ラマン分光測定装置(10)を構成する。

WO 2012/157254 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, —
NE, SN, TD, TG).

請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補
正を受理した際には再公開される。(規則
48.2(h))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : ラマン分光測定方法および装置

技術分野

[0001] 本発明はラマン分光測定装置、特に詳細には、金属体によりラマン散乱光を増強して検出可能とした表面増強ラマン分光測定装置に関するものである。

[0002] また本発明は、そのようなラマン分光測定装置を利用して行われる表面増強ラマン分光測定方法に関するものである。

背景技術

[0003] 従来、ラマン効果を応用して試料中に含まれる物質を同定、検出するラマン分光測定が知られている。ラマン効果は、物質に光を入射させたとき、入射光とは異なる波長の光が散乱される現象であり、その散乱光（ラマン散乱光）と入射させた光との間のエネルギー差つまり波長の差は、物質の分子構造や結晶構造に対応したものとなる。ラマン分光測定はこの現象を利用し、単一波長の光を試料に照射し、そのとき発生したラマン散乱光を分光検出して、特定物質の同定等を行うものである。

[0004] また最近では、ラマン散乱光を著しく増強して検出することができる表面増強ラマン分光測定(surface enhanced Raman scattering : S E R S)が提案され、広く研究がなされている。この表面増強ラマン分光測定は、表面に微細な凹凸を有する金属体に接触させた状態の物質に光を照射すると、ラマン散乱光の強度が増強されることを利用して、極く少量の物質も検出可能にしたものである。特許文献1、2や非特許文献1には、この表面増強ラマン分光測定を行う装置の例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1 : 特表2006-514286号公報

特許文献2 : 特開2008-164584号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Optics Express Vol.17, No.2118556

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1等示される従来の表面増強ラマン分光測定装置は、基板表面に形成された金属体に接触している試料にこの基板表面側から測定光を照射し、そのとき生じたラマン散乱光を測定光照射側から検出するように構成されている。そのため、従来の表面増強ラマン分光測定装置においては、ペーパークロマトグラフィによりろ紙上に展開された試料や、生体切片などの不透明試料を直接分光測定することが極めて困難になっていた。

[0008] 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、不透明な試料についての測定を簡便に行うことができる表面増強ラマン分光測定装置および表面増強ラマン分光測定方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明による表面増強ラマン分光測定装置は、
透明基板と、
この透明基板の一表面に形成された、表面増強ラマン散乱を生じさせる金属体と、
この金属体に接する状態に配置された試料体を、該金属体側に押し付ける押圧機構と、
前記透明基板を通して前記試料体に測定光を照射する測定光照射光学系と、
前記試料体に測定光が照射されたとき発生したラマン散乱光を、前記透明基板を通して分光検出する光検出手段とを備えたことを特徴とするものである。

[0010] なお上記の試料体は、測定対象である試料（特に固体試料）そのものであってもよいし、あるいは液体試料がろ紙等の液体浸透性物質に展開されてな

るものであってもよい。

[0011] また本発明の表面増強ラマン分光測定装置においては、前記透明基板を、前記押圧機構による押圧力に抗して所定位置に留める位置決め部材が設けられることが特に望ましい。

[0012] また前記押圧機構としては、試料体に接する板状部材と、この板状部材を前記金属体側に向けて付勢するばね手段とからなるものが好適に用いられる。

[0013] また前記金属体は、測定光の波長よりも凹凸部分のサイズが小さい凹凸構造を有するものが適用されることが望ましい。

[0014] また前記金属体の主成分は、Au、Ag、Cu、Al、Pt、Ni、Ti、およびこれらの合金からなる群より選択される少なくとも1種の金属であることが望ましい。

[0015] 他方、本発明による表面増強ラマン分光測定方法は、上述した本発明の表面増強ラマン分光測定装置を用いてラマン分光測定を行うことを特徴とするものである。

[0016] この本発明による表面増強ラマン分光測定方法においては、試料体として、例えば液体試料を含浸した、ろ紙等からなる液体浸透性物質を用いることができる。

[0017] このように、液体試料を含浸した液体浸透性物質を用いる場合は、その液体浸透性物質の複数箇所それぞれ液体試料を含浸させ、それらの複数箇所に測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出することが望ましい。

[0018] なお、上述のように液体浸透性物質の複数箇所にそれぞれ含浸させる液体試料は、クロマトグラフィにより互いに分離されたものであることが望ましい。

[0019] また前記試料体は、生体の切片などの固体の試料そのものであってもよい。このように固体の試料そのものを用いる場合も、固体試料の複数箇所に測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出することが

望ましい。

発明の効果

[0020] 本発明による表面増強ラマン分光測定装置によれば、透明基板と、この透明基板の一表面に形成された、表面増強ラマン散乱を生じさせる金属体と、この金属体に接する状態に配置された試料体を、該金属体側に押し付ける押圧機構と、前記透明基板を通して前記試料体に測定光を照射する測定光照射光学系と、前記試料に測定光が照射されたとき発生したラマン散乱光を透明基板を通して分光検出する光検出手段とを備えたことにより、不透明な試料体でも透明基板を通して測定光を照射することができ、またそのとき発生したラマン散乱光を透明基板を通して分光検出可能であるので、不透明な試料体に対しても簡便に表面増強ラマン分光測定を実施可能となる。

[0021] また本発明による表面増強ラマン分光測定方法は、上記構成の表面増強ラマン分光測定装置を用いてラマン分光測定を行うものであるから、この方法によれば、不透明な試料体に対しても簡便に表面増強ラマン分光測定を実施可能となる。

[0022] なお、本発明の表面増強ラマン分光測定方法において特に、液体浸透性物質の複数箇所それぞれ液体試料を含浸させ、それらの複数箇所に測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出する場合は、液体試料が含んでいる複数成分に対するラマン分光測定を能率良く実施可能となる。

[0023] また、本発明の表面増強ラマン分光測定方法において特に、固体試料の複数箇所に測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出する場合は、固体試料における特定成分の濃度等の分布を能率良く求めることが可能になる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の一実施形態による表面増強ラマン分光測定装置を示す概略側面図

[図2]図1の装置の一部を示す平面図

[図3]図1の装置を用いてなされるラマン分光測定の一工程を説明する側面図

[図4]図1の装置を用いてなされるラマン分光測定の一工程を説明する平面図

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明する。図1は、本発明の一実施形態による表面増強ラマン分光測定装置10の概略側面形状を示すものである。図示されるようにこの表面増強ラマン分光測定装置10は、測定光11を発する例えば半導体レーザなどの光源12と、この光源12から発散光状態で発せられた測定光11を平行光化するコリメーターレンズ13と、平行光となった測定光11を後述する測定面上で収束させる集光レンズ14と、この集光レンズ14およびコリメーターレンズ13の間に配置されたビームスプリッタ15と、例えば光学ガラス等からなる透明基板16と、この透明基板16の一表面つまり図中の下表面の上に形成された微細凹凸構造を有する金属層17とを有している。

[0026] またこの表面増強ラマン分光測定装置10は、上記透明基板16の上表面に当接してこの透明基板16の上方位置を規定する位置決め部材18と、透明基板16の下側に配置されて上記金属層17との間にろ紙20を挟持するガラス基板22と、このガラス基板22を載置固定した基板保持板23と、この基板保持板23の下方に複数の板ばね24を介して配置されたベース台25とを有している。

[0027] さらにこの表面増強ラマン分光測定装置10は、上記ビームスプリッタ15の側方に配置された測定光カットフィルタ26と、この測定光カットフィルタ26を透過して来る後述のラマン散乱光を分光検出する分光器27と、この分光器27の出力を処理する例えばコンピュータシステムからなるデータ処理手段28とを有している。

[0028] 上記金属層17は、例えば透明基板16の上に第1の金属または金属酸化物からなる薄膜を形成する薄膜形成工程と、上記薄膜を水熱反応させることにより上記第1の金属または金属酸化物の水酸化物からなる微細凹凸構造層を形成する微細凹凸構造層作製工程と、該微細凹凸構造層の表面に、第2の

金属から成る金属微細凹凸構造層を形成する金属層作製工程とから形成することができる。

[0029] なお上記第2の金属としては、金（A u）、銀（A g）、銅（C u）、アルミニウム（A l）、プラチナ（P t）またはこれらを主成分とする合金であることが好ましい。特に、A uあるいはA gが好ましい。また上記第2の金属からなる金属層を形成する金属層作製工程には、例えば金属蒸着法を適用することができる。そのように蒸着法を適用し、また第2の金属として金を用いる場合、蒸着膜厚は30 nm以上とすることが望ましい。あるいは、蒸着法を適用し、第2の金属として銀を用いる場合、蒸着膜厚は150 nm以下とすることが望ましい。

[0030] また、前記金属層作製工程として、前記微細凹凸構造層の表面に前記第2の金属からなる金属微粒子を分散させる、金属微粒子分散工程を適用してもよい。その場合、金属微粒子としては、直径100 nm以下のものを用いることが好ましい。

[0031] また、前記第1の金属としては、例えばアルミニウム（A l）、前記金属酸化物としてアルミナ（A l₂O₃）を用いることができる。

[0032] 他方、前記水酸化物は、バイヤーマイトおよびペーマイトの少なくとも一方からなるものであることが望ましい。

[0033] さらに上記金属層17は、上述の各工程から形成するものに限らず、例えば表面が粗面化された金属層であってもよい。粗面化方法としては、酸化還元等を利用した電気化学的な方法等が挙げられる。

[0034] さらに金属層17は、その他の公知の構造からなるものでもよい。例えば、J. AM. CHEM. SOC. 2005, Vol. 127, 14992-14993, "Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced raman spectroscopy substrates" には、ITO基板上に、CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) で表面修飾した複数のAu粒子を配列させてなる金属層が示されており、また特開2005-233637号公報には、基板上に金ナノロッド薄膜を形成してなる金属層が開示されており、本発明においてはそれらの金属層も適宜用いる

ことができる。

[0035] 以下、上記構成を有する表面増強ラマン分光測定装置 10 の作用について説明する。ラマン分光測定に際しては、まずガラス基板 22 および基板保持板 23 を板ばね 24 の押圧力に抗して下方に押し下げ、該ガラス基板 22 の上にろ紙 20 が載置される。このとき、ろ紙 20 は図 2 に示すように、その一端部が透明基板 16 の側端よりも側方に飛び出た状態に配置される。この状態でガラス基板 22 および基板保持板 23 の押し下げを解除すると、透明基板 16 の表面の金属層 17 とガラス基板 22 との間にろ紙 20 が挟持された状態になる。

[0036] なお、このとき透明基板 16 の上表面が位置決め部材 18 に当接するので、透明基板 16 は板ばね 24 の押圧力に抗して所定の上下位置に留まることになる。こうしてろ紙 20 は、所定の上下位置にセットされるようになる。

[0037] ろ紙 20 が上述のようにセットされた後、このろ紙 20 の一端部に、ピペットなどの滴下手段 30 を用いて液体試料 21 が滴下される。この滴下された液体試料 21 は、ろ紙 20 内において、ほぼその全長に亘って浸透するようになる。なお、このようにろ紙 20 をセットした後に液体試料 21 を滴下する他、液体試料 21 をろ紙 20 に浸透させた後にろ紙 20 をセットするようにしても構わない。

[0038] 以上の通りにして液体試料 21 をろ紙 20 に浸透させた後、光源 12 が ON にされ、そこから発せられたレーザ光等の測定光 11 が、透明基板 16 を通して、測定面であるろ紙 20 の表面（これは金属層 17 に接している面である）上で収束するように照射される。

この測定光 11 の照射により、ろ紙 20 の部分からラマン散乱光が生じる。このラマン散乱光は図 1 に一点鎖線で示すように透明基板 16 を透過して集光レンズ 14 により集光され、ビームスプリッタ 15 で反射し、測定光カットフィルタ 26 を透過して分光器 27 に入射する。

[0039] 上記ラマン散乱光は、測定光 11 とは異なる波長のものであり、それら 2 つの光の間の波長の差つまりエネルギー差は、液体試料 21 に含まれる分析

対象物質の分子構造や結晶構造に対応したものとなる。分光器 27 はラマン散乱光を分光検出し、その検出結果をデータ処理手段 28 に入力する。データ処理手段 28 は入力された分光検出結果に基づいて、液体試料 21 に含まれる分析対象物質の同定等を行う。

[0040] ここで本装置においては、液体試料を含浸しているろ紙 20 を金属層 17 に接触させた状態で該ろ紙 20 に測定光 11 を照射しているので、ラマン散乱光を著しく増強して検出することができる。

[0041] なお上記測定光カットフィルタ 26 としては、ラマン散乱光を透過させる一方、測定面で反射した測定光 11 は遮断するノッチフィルタや、あるいは短波長カットフィルタなどが用いられる。

[0042] 本実施形態では、以上の説明から明らかな通り、ラマン散乱光を分光検出する光検出手段がビームスプリッタ 15、測定光カットフィルタ 26 および分光器 27 から構成されている。

[0043] 以上説明した通り本実施形態の表面増強ラマン分光測定装置 10 においては、液体試料 21 を含浸しているろ紙 20 を透明基板 16 とガラス基板 22 との間に保持した上で、ろ紙 20 に対して透明基板 16 を通して測定光 11 を照射し、そしてラマン散乱光を透明基板 16 を通して分光検出するようにしている。そこで、試料体としてのろ紙 20 が不透明なものであっても、ろ紙 20 によってラマン散乱光が遮られるようなことなく、液体試料 21 に対するラマン分光測定を簡便に行うことが可能である。

[0044] また本実施形態では、透明基板 16 が位置決め部材 18 に当接し、その上下位置つまりろ紙 20 の上下位置が所定位置に維持される。そこで、ろ紙 20 が膨潤するようなことがあっても、測定光 11 を収束させるべき測定面の位置、すなわちろ紙 20 の上面位置は、常に所定の位置に保たれるようになる。

[0045] また、本実施形態の表面増強ラマン分光測定装置 10 は、クロマトグラフィ、特にペーパークロマトグラフィにより互いに分離された液体試料に対して、好適に用いられるものである。以下、この点について図 3 および 4 を用

いて説明する。なおこれらの図3および4において、図1および2中の要素と同等の要素には同番号を付してあり、それらについての説明は特に必要のない限り省略する。

[0046] 図3および4はそれぞれ、互いに分離された液体試料21A、21Bおよび21Cを含浸しているろ紙20の部分の側面形状、平面形状を示している。図3に示すように液体試料21がろ紙20の端部に滴下された後、該液体試料21はペーパークロマトグラフィにより、含んでいる互いに異なる成分に応じて、21A、21Bおよび21Cで示すように分離してろ紙20に含浸保持される。

[0047] そこで、液体試料21A、21Bおよび21Cを各々含浸保持しているろ紙20の複数箇所に、図1の構成により測定光11を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を分光検出すれば、液体試料21が含んでいる複数成分に対するラマン分光測定を能率良く実施可能となる。

[0048] なお、上述のようにろ紙20の複数箇所に測定光11を個別に照射するには、例えば測定光照射光学系を全体的にろ紙20の長さ方向に移動させたり、あるいは反対に測定光照射光学系は固定しておいて、ろ紙20を保持している側の機構を移動させるようにすればよい。

[0049] 以上、液体試料21を含浸させたろ紙20を試料体とする実施形態について説明したが、本発明の表面増強ラマン分光測定方法はそれに限らず、例えば生体のスライスなどの固体試料そのものを試料体とする場合にも適用可能である。その場合は、図1の構成において、ろ紙20に代えて固体試料を配置すればよい。

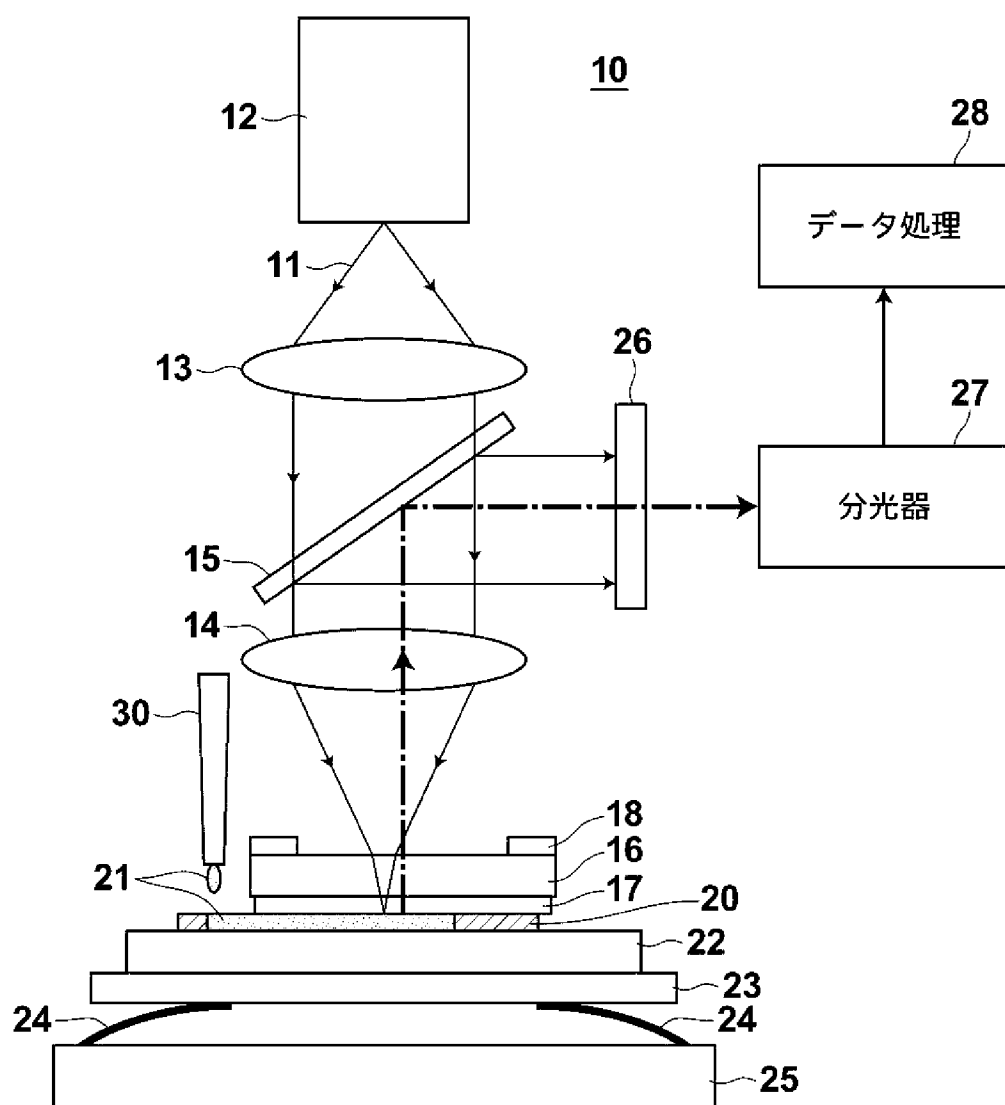
[0050] その場合、固体試料の複数箇所に測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出すれば、固体試料における特定成分の濃度等の分布を能率良く求めることが可能になる。

請求の範囲

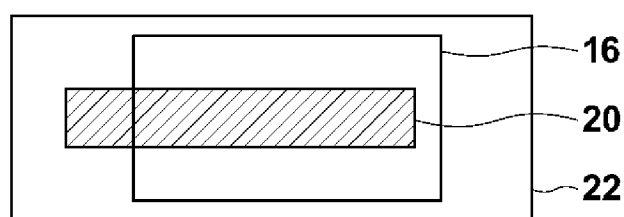
- [請求項1] 透明基板と、
 この透明基板の一表面に形成された、表面増強ラマン散乱を生じさせる金属体と、
 この金属体に接する状態に配置された試料体を、該金属体側に押し付ける押圧機構と、 前記透明基板を通して前記試料体に測定光を照射する測定光照射光学系と、
 前記試料体に測定光が照射されたとき発生したラマン散乱光を、前記透明基板を通して分光検出する光検出手段とを備えたことを特徴とする表面増強ラマン分光測定装置。
- [請求項2] 前記透明基板を、前記押圧機構による押圧力に抗して所定位置に留める位置決め部材が設けられたことを特徴とする請求項1記載の表面増強ラマン分光測定装置。
- [請求項3] 前記押圧機構が、前記試料体に接する板状部材と、この板状部材を前記金属体側に向けて付勢するばね手段とからなるものであることを特徴とする請求項1または2記載の表面増強ラマン分光測定装置。
- [請求項4] 前記金属体が、前記測定光の波長よりも凹凸部分のサイズが小さい凹凸構造を有するものであることを特徴とする請求項1から3いずれか1項記載の表面増強ラマン分光測定装置。
- [請求項5] 前記金属体の主成分が、Au、Ag、Cu、Al、Pt、Ni、Ti、およびこれらの合金からなる群より選択される少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の表面増強ラマン分光測定装置。
- [請求項6] 請求項1から5いずれか1項記載の表面増強ラマン分光測定装置によりラマン分光測定を行うことを特徴とする表面増強ラマン分光測定方法。
- [請求項7] 前記試料体として、液体試料を含浸した液体浸透性物質を用いることを特徴とする請求項6記載の表面増強ラマン分光測定方法。

- [請求項8] 前記液体浸透性物質として、ろ紙を用いることを特徴とする請求項7記載の表面増強ラマン分光測定方法。
- [請求項9] 前記液体浸透性物質の複数箇所にそれぞれ液体試料を含浸させ、それらの複数箇所に前記測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出することを特徴とする請求項6から8いずれか1項記載の表面増強ラマン分光測定方法。
- [請求項10] 前記複数箇所にそれぞれ含浸させる液体試料を、クロマトグラフィにより互いに分離させることを特徴とする請求項9記載の表面増強ラマン分光測定方法。
- [請求項11] 前記試料体として、固体の試料そのものを用いることを特徴とする請求項6記載の表面増強ラマン分光測定方法。
- [請求項12] 前記固体の試料の複数箇所に前記測定光を個別に照射して、各照射毎に発生したラマン散乱光を検出することを特徴とする請求項11記載の表面増強ラマン分光測定方法。

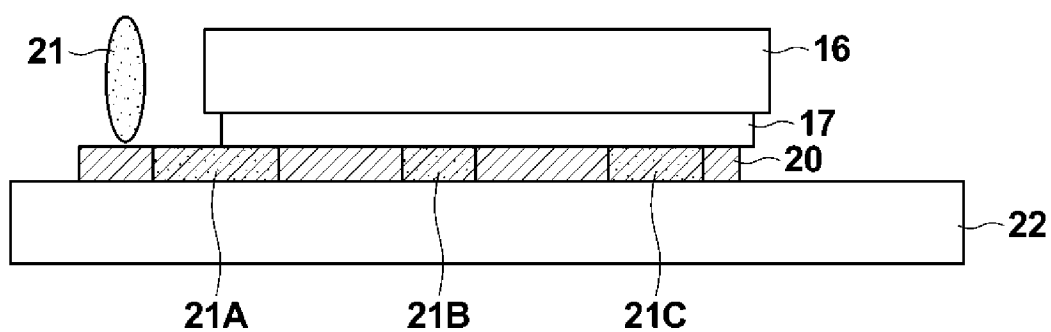
[図1]



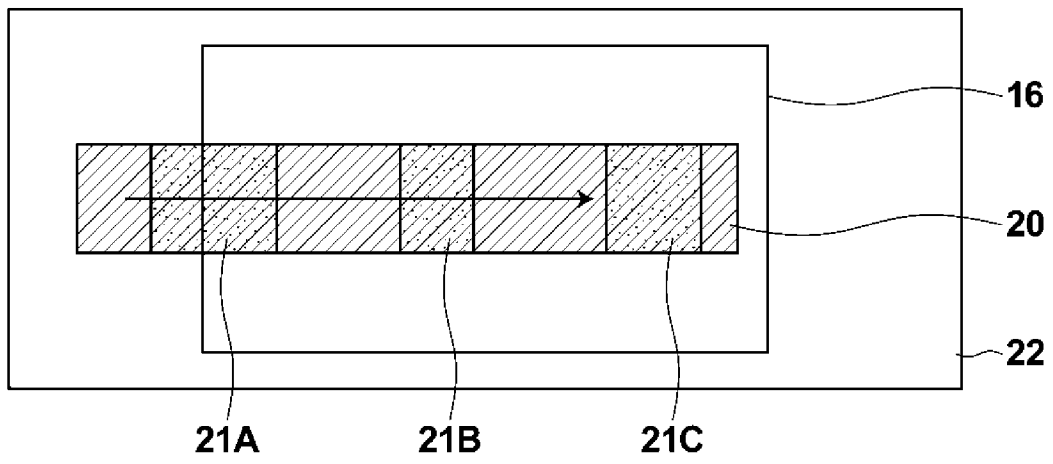
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/65 (2006.01) i

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)

G01N21/62-21/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-28802 A (Sony Corp.), 29 January 2003 (29.01.2003), paragraphs [0037] to [0045]; fig. 3 (Family: none)	1, 6, 11 2-5, 7-10, 12
Y	JP 6-34530 A (Hitachi, Ltd.), 08 February 1994 (08.02.1994), paragraphs [0019] to [0021], [0025]; fig. 1, 2, 5 (Family: none)	2, 3
Y	JP 2008-164584 A (Fujifilm Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraphs [0018], [0019], [0042]; fig. 2(a) & US 2008/0137081 A1	4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September, 2012 (10.09.12)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-257721 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 September 2002 (11.09.2002), paragraphs [0021] to [0026], [0032] to [0033], [0044], [0046]; fig. 5 (Family: none)	7-10, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/65(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/62-21/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-28802 A（ソニー株式会社）2003.01.29, 【0037】－【0045】、図3（ファミリーなし）	1, 6, 11 2-5, 7-10, 12
Y	JP 6-34530 A（株式会社日立製作所）1994.02.08, 【0019】－【0021】、【0025】、図1、図2、図5 （ファミリーなし）	2, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.09.2012

国際調査報告の発送日

18.09.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

波多江 進

2W

9508

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-164584 A (富士フイルム株式会社) 2008.07.17, 【0018】、【0019】、【0042】、図2 (a) & US 2008/0137081 A1	4, 5
Y	JP 2002-257721 A (三菱化学株式会社) 2002.09.11, 【0021】－【0026】、【0032】－【0033】、【0044】、【0046】、図5 (ファミリーなし)	7-10, 12