

(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
2015年5月14日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/068478 A1

- (51) 国際特許分類:
G01T 1/02 (2006.01) G01T 1/04 (2006.01)
B82Y 15/00 (2011.01) G01T 1/167 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075022
- (22) 国際出願日: 2014年9月22日(22.09.2014)
- (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 2013-231491 2013年11月7日(07.11.2013) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 足立 榮希(ADACHI Eiki); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 五反田TGビル9階 Tokyo (JP).

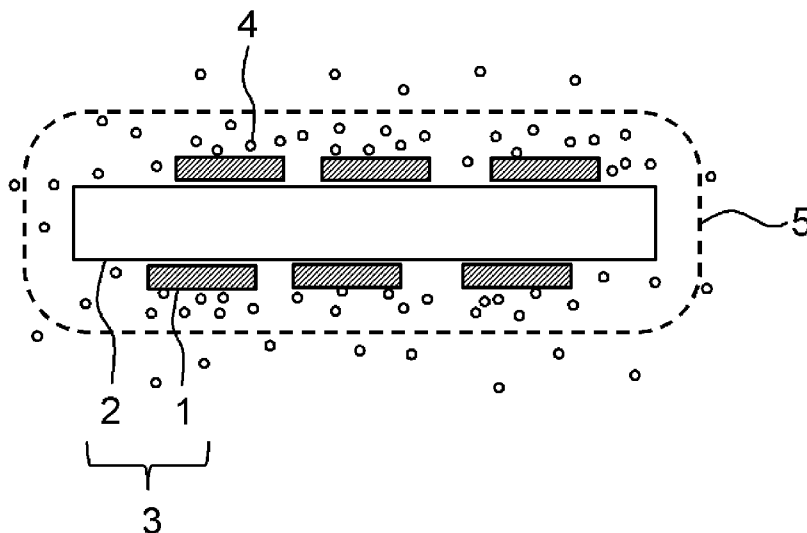
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RADIATION MEASURING METHOD AND METAL NANOPARTICLE COMPOSITE TO BE USED THEREIN

(54) 発明の名称: 放射線の測定方法およびこれに使用する金属ナノ粒子複合体



(57) Abstract: This radiation measuring method is a method that is useful for measuring a directly ionizing radiation emitted from an ionized radioactive substance and that comprises the following steps: (1) a step for preparing a metal nanoparticle composite (3) composed of a metal oxide particle (2) and metal nanoparticles (1) supported on the surface of the metal oxide particle (2), said metal nanoparticles (1) causing a color change dependent on the size change thereof; (2) a step for immersing the metal nanoparticle composite (3) in an aqueous solution which is a measurement sample and which contains an ionized radioactive substance (4), thereby forming a diffuse electric double layer (5) of the ionized radioactive substance (4) in the vicinity of the metal nanoparticle composite (3), and thus enhancing the concentration of the ionized radioactive substance (4) in the vicinity of the metal nanoparticle composite (3); (3) a step for neutralizing the surface charge of the metal nanoparticles (1) with ion pairs formed by the ionizing effect of the directly ionizing radiation emitted from the ionized radioactive substance (4), thereby enhancing the surface potential of the metal nanoparticles (1), and thus ionizing the metal nanoparticles (1) to cause a size change of the metal nanoparticles (1); and (4) a step for detecting, on the basis of the color change of the metal nanoparticles (1) dependent on the size change, the directly ionizing radiation emitted from the ionized radioactive substance (4) contained in the aqueous solution.

izing the metal nanoparticles (1) to cause a size change of the metal nanoparticles (1); and (4) a step for detecting, on the basis of the color change of the metal nanoparticles (1) dependent on the size change, the directly ionizing radiation emitted from the ionized radioactive substance (4) contained in the aqueous solution.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/068478 A1



本発明の放射線の測定方法は、イオン化放射性物質が放出する直接電離性放射線の測定方法であり、以下の工程を含む。(1) サイズが変化することにより色が変化する金属ナノ粒子(1)を、金属酸化物粒子(2)の表面に担持してなる金属ナノ粒子複合体(3)を準備する工程 (2) イオン化放射性物質(4)を含む測定試料水溶液に金属ナノ粒子複合体(3)を浸漬することにより、金属ナノ粒子複合体(3)の周囲にイオン化放射性物質(4)の拡散電気二重層(5)を形成させて金属ナノ粒子複合体(3)の周囲におけるイオン化放射性物質(4)の濃度を高める工程 (3) イオン化放射性物質(4)が放出する上記直接電離性放射線の電離作用により生成したイオンペアによって、金属ナノ粒子(1)の表面電荷を中和して金属ナノ粒子(1)の表面電位を上げることにより、金属ナノ粒子(1)をイオン化させて金属ナノ粒子(1)の上記サイズを変化させる工程 (4) 上記サイズの変化による金属ナノ粒子(1)が発する色の変化により、上記測定試料水溶液中のイオン化放射性物質(4)が放出する上記直接電離性放射線を検出する工程

明 細 書

発明の名称：

放射線の測定方法およびこれに使用する金属ナノ粒子複合体

技術分野

[0001] 本発明は、放射線の測定方法およびこれに使用する金属ナノ粒子複合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、 β 線等の直接電離性放射線の測定には液体シンチレーション法が使われている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 液体シンチレーション法では、以下の手順で直接電離性放射線を測定する。

はじめに、有機溶剤にジフェニルオキサゾールなどの有機シンチレータを溶解し、そこに放射性物質を含む測定試料を加える。次いで、有機シンチレータと放射性物質が一定の距離になるように均一に混合する。最後に、有機シンチレータからの蛍光を測定することにより、放射性物質から放出された直接電離性放射線を検出する。

[0004] 特許文献1（特表平8-500136号公報）には、（a）放射性試料と、1, 2-ジフェニルエタンからなる液体シンチレーション媒体とを混合し、（b）試料の放射能を液体シンチレーション計数装置で測定することからなる、 β 線発光を検出する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表平8-500136号公報

特許文献2：国際公開第2013/027525号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、有機溶媒や有機シンチレータは燃えやすいため、液体シンチレー

ション法は安全性の観点から使用しづらかった。

また、測定試料が水溶液の場合、界面活性剤を使用してシンチレータを水溶液中に分散させる必要があった。この場合、長時間の攪拌が必要になるため、直接電離性放射線を迅速に測定するのが難しかった。

[0007] また、特許文献2（国際公開第2013/027525号パンフレット）には、平板状金属酸化物粒子の平面上に複数の三角平板状銀ナノ粒子が吸着された銀ナノ粒子複合体の懸濁液を、 γ 線感応センサに応用できることが記載されている。

この銀ナノ粒子複合体懸濁液は銀ナノ粒子の形状由来のプラズモン吸収により青色を示す。この青色の銀ナノ粒子複合体懸濁液に γ 線を300 Gy以上照射すると、 γ 線の照射により水中に生成したヒドロキシラジカルあるいは過酸化水素により銀が酸化してイオン化し、水中に溶解する。その結果、懸濁液は退色する。この色の変化により γ 線を検出することができる。

しかし、この銀ナノ粒子複合体懸濁液は、300 Gy未満では γ 線に対して退色感度が低く、 γ 線感応センサとしては十分満足するものではなかった。

また、 β 線等の直接電離性放射線は、X線や γ 線等の間接電離性放射線に比べて水中での透過能力が低いため、この銀ナノ粒子複合体懸濁液は β 線等の直接電離性放射線に対してはさらに退色感度が低いものと考えられていた。

以上から、上記銀ナノ粒子複合体懸濁液は、 β 線等の直接電離性放射線の測定への応用は検討されていなかった。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記事情に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、特定の金属ナノ粒子複合体に β 線等の直接電離性放射線を照射すると、X線や γ 線等の間接電離性放射線とは異なるメカニズムによって、金属ナノ粒子複合体の色が変化することを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 本発明の放射線の測定方法は、イオン化放射性物質が放出する直接電離性

放射線の測定方法であり、以下の通りである。

(1) はじめに、金属ナノ粒子複合体を準備する。この金属ナノ粒子複合体は、サイズが変化することにより色が変わる金属ナノ粒子を、金属酸化物粒子の表面に担持してなるものである。

(2) 次に、イオン化放射性物質を含む測定試料水溶液に上記金属ナノ粒子複合体を浸漬する。このとき、上記金属ナノ粒子複合体の周囲に上記イオン化放射性物質の拡散電気二重層が形成され、上記金属ナノ粒子複合体の周囲における上記イオン化放射性物質の濃度が高まる。

(3) ここで、上記イオン化放射性物質が放出する直接電離性放射線の電離作用により上記金属ナノ粒子複合体の周囲にはイオンペアが生成する。このイオンペアによって上記金属ナノ粒子の表面電荷が中和されて上記金属ナノ粒子の表面電位が上がる。これにより、上記金属ナノ粒子の表面の金属がイオン化し、水溶液に溶解するため、そのサイズが小さくなる。

(4) 上記金属ナノ粒子のサイズが変化することにより上記金属ナノ粒子が発する色が変わる。この色の変化を観察することにより、上記測定試料水溶液中の上記イオン化放射性物質が放出する上記直接電離性放射線を検出する。

[0010] 本発明の放射線の測定方法は、有機溶媒や有機シンチレータを実質的に使用しないため、安全性に優れている。

また、本発明の放射線の測定方法では、上記金属ナノ粒子複合体の周囲にイオン化放射性物質により拡散電気二重層が形成され、上記金属ナノ粒子複合体の周囲におけるイオン化放射性物質の濃度が高まる。これにより、測定試料水溶液中のイオン化放射性物質が放出する直接電離性放射線を感度よく検出することができる。

また、本発明の放射線の測定方法では、直接電離性放射線の電離作用により生成するイオンペアの作用により上記金属ナノ粒子の色の変化が起こるため、X線や γ 線等の間接電離性放射線に比べて電離能が高い直接電離性放射線を選択的に検出することができる。

さらに、本発明の放射線の測定方法では、測定試料水溶液や金属ナノ粒子複合体の色の変化を観察することにより直接電離性放射線の有無や放射線量を容易に判断できるため、測定試料水溶液中の直接電離性放射線を簡便に測定できる。

[0011] また、本発明によれば、上記放射線の測定方法に使用される金属ナノ粒子複合体であって、サイズが変化することにより色が変わる金属ナノ粒子を金属酸化物粒子の表面に担持してなる、金属ナノ粒子複合体が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、直接電離性放射線を安全で、かつ、簡便に測定できる方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0014] [図1]本実施形態の金属ナノ粒子複合体の構成の一例を示す斜視図である。

[図2]本実施形態の金属ナノ粒子複合体の周囲に形成されたイオン化放射性物質の拡散電気二重層を説明するための模式図である。

[図3]本実施形態の金属ナノ粒子複合体を担持したシート状の基材の構成の一例を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。図は概略図であり、実際の寸法比率とは必ずしも一致していない。また、「～」はとくに断りがなければ、以上から以下を表す。

[0016] 本実施形態に係る放射線の測定方法は、イオン化放射性物質が放出する直接電離性放射線の測定方法であり、以下の工程を含む。

(1) サイズが変化することにより色が変わる金属ナノ粒子を、金属酸化物粒子の表面に担持してなる金属ナノ粒子複合体を準備する工程

(2) 上記イオン化放射性物質を含む測定試料水溶液に上記金属ナノ粒子複合体を浸漬することにより、上記金属ナノ粒子複合体の周囲に上記イオン化放射性物質の拡散電気二重層を形成させて上記金属ナノ粒子複合体の周囲における上記イオン化放射性物質の濃度を高める工程

(3) 上記イオン化放射性物質が放出する上記直接電離性放射線の電離作用により生成したイオンペアによって、上記金属ナノ粒子の表面電荷を中和して上記金属ナノ粒子の表面電位を上げることにより、上記金属ナノ粒子をイオン化させて上記金属ナノ粒子の上記サイズを変化させる工程

(4) 上記サイズの変化による上記金属ナノ粒子が発する色の変化により、上記測定試料水溶液中の上記イオン化放射性物質が放出する上記直接電離性放射線を検出する工程

[0017] 以下、各工程について具体的に説明する。

[0018] (1) はじめに、サイズが変化することにより色が変わる金属ナノ粒子 1 を、金属酸化物粒子 2 の表面に担持してなる金属ナノ粒子複合体 3 を準備する (図 1 参照)。

[0019] 以下、金属ナノ粒子複合体 3 について詳細に説明する。金属ナノ粒子複合体 3 は、サイズが変化することにより色が変わる金属ナノ粒子 1 を、金属酸化物粒子 2 の表面に担持してなる。

[0020] 本実施形態の金属ナノ粒子 1 は、例えば、平均粒子径が 1 nm 以上 150 nm 以下の範囲にある粒子である。この平均粒子径は、電子顕微鏡写真の画像解析により測定できる。例えば、任意の粒子を選択し、画像処理解析装置を用いて、その粒子径を円形近似して測定し、その測定値より算出する。このとき、30 個以上の粒子について測定する。

[0021] 金属ナノ粒子 1 としては、サイズが変化することにより色が変わり、かつ、その周囲にイオン化放射性物質の拡散電気二重層を形成できるものであれば特に限定されないが、例えば、銀ナノ粒子、銅ナノ粒子等が挙げられる。

このような金属ナノ粒子 1 はプラズモン吸収によって様々な色を発色し、そのサイズによって色が変わる。例えば、銀ナノ粒子の場合、その形状が

球状で直径10～20nm前後である場合には黄色に呈色する。三角形に代表される平板状である場合にはその辺の長さによってプラズモン吸収が変化するため、青色～赤色に色が変化する。

また、このような金属ナノ粒子1はpH5～7の水中において負のゼータ電位を有するため測定試料水溶液中では通常は負に帯電し、その周囲に陽イオンであるイオン化放射性物質の拡散電気二重層を高濃度に形成でき、金属ナノ粒子複合体3の周囲における上記イオン化放射性物質の濃度をより一層高めることができる。

金属ナノ粒子1の中でも、安定的に発色することができる観点から、プラズモン吸収により発色する銀ナノ粒子が特に好ましい。

[0022] 本実施形態の銀ナノ粒子の形状は特に限定はされないが、測定試料水溶液中での形状安定性を向上させる観点から、平板状が好ましく、主平面の形状が三角形または略三角形であることがより好ましい。本実施形態において、主平面とは、一つの粒子の外表面のうち、最大面積を有する平坦面及びそれに対向する平坦面のことをいう。

[0023] また、本実施形態の銀ナノ粒子としては、主平面の最長径が20nm以上120nm以下の範囲にあるものが好ましい。主平面の最長径とは、主平面において最も長い直径のことをいい、主平面の形状が三角形の場合にはその最長辺の長さを指す。主平面の最長径が上記範囲内である場合、プラズモン吸収波長が可視域となるため銀ナノ粒子が呈色しやすくなる。

[0024] また、本実施形態の銀ナノ粒子としては、厚さが5nm以上20nm未満の範囲にあるものが好ましい。銀ナノ粒子の厚さとは、前述した主平面間の平均距離のことを指す。厚さが上記下限値以上であると、平板形状がより一層安定となり、銀ナノ粒子の形状安定性を向上できる。一方、厚さが上記上限値以下であると、銀ナノ粒子が呈色しやすくなる。

[0025] なお、本実施形態において、銀ナノ粒子の主平面の最長径及び厚さは、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）により測定することで求めることができる。

[0026] 本実施形態の金属ナノ粒子複合体 3 は、複数の金属ナノ粒子 1 が金属酸化物粒子 2 に担持してなるものであり、測定試料水溶液中での金属ナノ粒子 1 の形状安定性を向上させる観点から、複数の平板状の金属ナノ粒子 1 が、平板状の金属酸化物粒子 2 の平面上に吸着してなるものが好ましい。

[0027] 本実施形態の金属酸化物粒子 2 としては金属ナノ粒子 1 を担持できるものであれば特に限定されないが、測定試料水溶液中での金属ナノ粒子 1 の形状安定性を向上させる観点から、金属ナノ粒子 1 を安定的に担持できる平面を少なくとも 1 つ以上有しているのが好ましい。

[0028] また、本実施形態の金属酸化物粒子 2 は、pH 5～7 におけるゼータ電位が正であることが好ましい。これにより、pH 5～7 におけるゼータ電位が負である金属ナノ粒子 1 を金属酸化物粒子 2 の表面に吸着することができるため、金属ナノ粒子 1 を安定的に担持することができる。

このようなゼータ電位を有する金属酸化物としては、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、チタニア、酸化亜鉛等が挙げられる。これらのうちの 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、等電点が pH 9 であり、pH 7 において十分に高い正のゼータ電位を有する傾向にあるという観点から、 α -アルミナからなる金属酸化物粒子 2 が好ましい。

[0029] 本実施形態の金属ナノ粒子複合体 3 は水溶液中に懸濁させて使用してもよい。

上記水溶液の溶媒としては、イオン交換、蒸留、濾過等の精製を施された水が挙げられる。このような水溶液において、金属ナノ粒子複合体 3 の濃度としては、例えば、3～28 mg/mL である。濃度が上記下限値以上であると、金属ナノ粒子の形状安定性を向上できる。また、濃度が上記上限値以下であると、コストを低減できる。

[0030] 上記水溶液の pH としては、5 以上であることが好ましく、金属ナノ粒子複合体 3 が安定化され、負電位によって金属ナノ粒子複合体 3 の形状の変化がより抑制されるという観点から、金属酸化物粒子 2 の等電点以上であることが好ましく、例えば、金属酸化物粒子 2 が α -アルミナである場合には p

Hが9以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。また、金属酸化物粒子2が γ -アルミナである場合にはpHが8以上であることが好ましく、チタニアである場合にはpHが7以上であることが好ましく、酸化亜鉛である場合にはpHが10以上であることが好ましい。

[0031] また、上記水溶液中には、本発明の効果を阻害しない範囲において、必要に応じて、pH調整剤、顔料、高分子化合物、界面活性剤、その他の金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、その他の金属酸化物粒子、タンパク質粒子等をさらに含有していてもよい。

[0032] 次いで、金属ナノ粒子複合体3の製造方法について説明する。本実施形態の金属ナノ粒子複合体3は、金属ナノ粒子1と金属酸化物粒子2とをpH5～7の水中に共存させ、金属酸化物粒子2の表面上に金属ナノ粒子1を吸着させることにより得ることができる。

[0033] 金属ナノ粒子1の合成方法としては、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、銀ナノ粒子の場合は、還元溶液中に溶解させた銀化合物に照射をすることにより銀ナノ粒子を合成する方法が挙げられる。

上記還元溶液としては、溶媒、還元剤、保護剤及び必要に応じて錯化剤を含有する水溶液が挙げられる。上記溶媒としては、水、超臨界水、水溶性有機溶媒（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、アセトニトリル等）、水と上記水溶性有機溶媒との混合溶媒、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、中でも水を用いることが好ましい。上記還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）、アスコルビン酸、ヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）、ヒドラジン（ N_2H_4 ）、ポリオール、放射線等が挙げられ、中でも水素化ホウ素ナトリウムを用いることが好ましい。上記保護剤としては、ビス（p-スルホナトフェニル）フェニルホスフィンニカリウム、ポリビニルピロリドン等が挙げられ、中でもビス（p-スルホナトフェニル）フェニルホスフィンニカリウムを用いることが好ましい。上記錯化剤としては、クエン酸等が挙げられる。

[0034] 上記銀化合物としては、銀の水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩

、亜硫酸塩、無機錯塩等が挙げられ、中でも硝酸塩を用いることが好ましい。このような銀化合物の上記還元溶液中における濃度としては、 $0.1 \sim 1 \text{ mmol/L}$ であることが好ましい。

[0035] 上記光照射の光源としては、白色系蛍光灯、橙色系蛍光灯、白熱灯、キセノン光源、レーザー等が挙げられ、中でも安価であるという観点からは、白色系蛍光灯、橙色系蛍光灯、白熱灯が好ましい。また、上記光照射の時間としては、50時間以上であることが好ましく、72～96時間であることがより好ましい。

[0036] また、合成した金属ナノ粒子1を遠心分離することによって平板状の金属ナノ粒子1を得ることができる。

上記遠心分離の条件としては、例えば、回転数が1200～1640Gであり、時間が30～60分である。

このような方法により、例えば、遠心分離後の沈殿画分として平板状の銀ナノ粒子を含有する複数の銀ナノ粒子を得ることができる。このようにして得られた複数の銀ナノ粒子は青～紫色の懸濁物として得られ、この懸濁物40 μL に純水900 μL を加えて測定したときの吸光度としては、400～750nmの範囲内にあることが好ましく、580～750nmの範囲内にあることがより好ましい。

[0037] 本実施形態の金属酸化物粒子2は、公知の方法により得ることができ、例えば、金属化合物を直接熱分解する方法や、金属化合物の蒸気に対して酸素または水蒸気を高温で反応させる方法が挙げられる。上記金属としては、アルミニウム、チタン、亜鉛等が挙げられ、中でも、光触媒性がなく、吸着した金属ナノ粒子1を酸化しない傾向にあるという観点から、アルミニウムが好ましい。上記金属化合物としては、上記金属の水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、亜硫酸塩、無機錯塩等が挙げられる。上記熱分解や酸素または水蒸気を反応させる条件としては、金属化合物の種類により適宜調整することができる。また、本実施形態に用いる金属酸化物粒子2としては、市販のものを適宜用いてもよい。

[0038] 金属ナノ粒子複合体3の製造において用いる水としては、イオン交換、蒸留、濾過等の精製を施された水が挙げられる。また、上記水としては、必要に応じて、pH調整剤、酸素等の気体等を含有していてもよい。金属ナノ粒子複合体3の製造においては、水のpHが5～7の範囲にあることが好ましい。pHが上記下限値以上であると、金属ナノ粒子1の形状安定性が向上したり、金属酸化物粒子2への金属ナノ粒子1の吸着性が向上したりする。また、pHとしては、金属酸化物粒子2の表面が十分に正電荷を帯びる傾向にあるという観点から、5～6であることがより好ましい。

[0039] 金属ナノ粒子1と金属酸化物粒子2とを水中に共存させる方法としては、特に制限されず、例えば、金属ナノ粒子1と金属酸化物粒子2とを水中において混合した懸濁液を、30秒間～1分間攪拌する方法が挙げられる。金属ナノ粒子1と金属酸化物粒子2との混合比（金属ナノ粒子1の質量：金属酸化物粒子2の質量）としては、1：100～30：100であることが好ましく、1.5：100～30：100であることがより好ましく、5：100～10：100であることがさらに好ましい。

また、上記懸濁液の濃度としては、金属ナノ粒子1と金属酸化物粒子2との合計含有量が0.9～1.1mg/mLとなるようにすることが好ましく、0.9～1.0mg/mLとなるようにすることがより好ましい。

[0040] このような方法により、懸濁液中に、金属酸化物粒子2の表面上に金属ナノ粒子1が吸着された金属ナノ粒子複合体3を得ることができる。本実施形態においては、この懸濁液から遠心分離、濾過、乾燥等の方法によって金属ナノ粒子複合体3の粉末を回収することができる。

また、本実施形態においては、この懸濁液をそのまま又は分離、濃縮等することにより金属ナノ粒子複合体含有懸濁液とすることができる。

[0041] また、金属酸化物粒子2の表面上に金属ナノ粒子1を吸着せしめた後に、密封容器内において50時間以上保存する安定化工程をさらに備えることが好ましい。このような安定化工程を備えることにより、より安定性に優れ、金属ナノ粒子1の形状変化をより抑制することができる金属ナノ粒子複合体

3を得ることができる。

[0042] 上記密封容器としては、特に制限されず、例えば、蓋つきのガラス瓶、蓋つきのプラスチックボトル等が挙げられる。

[0043] (2) つづいて、イオン化放射性物質4を含む測定試料水溶液に金属ナノ粒子複合体3を浸漬する。このとき、金属ナノ粒子複合体3の周囲にイオン化放射性物質4の拡散電気二重層5が形成され、金属ナノ粒子複合体3の周囲におけるイオン化放射性物質4の濃度が高まる(図2参照)。

前述したように、金属ナノ粒子1はpH5~7の水中において負のゼータ電位を有するため測定試料水溶液中では通常は負に帯電し、その周囲に陽イオンであるイオン化放射性物質4の拡散電気二重層5が形成される。そのため、金属ナノ粒子複合体3の周囲におけるイオン化放射性物質4の濃度を高めることができる。

これにより、測定試料水溶液中のイオン化放射性物質4が放出する直接電離性放射線を感度よく検出することができる。

[0044] (3) ここで、イオン化放射性物質4が放出する直接電離性放射線の電離作用により金属ナノ粒子複合体3の周囲にはイオンペアが生成する。このイオンペアによって金属ナノ粒子1の表面電荷が中和されて金属ナノ粒子1の表面電位が上がる。これにより、金属ナノ粒子1の一部がイオン化し、そのサイズが変化する。

[0045] 例えば、 β 線を放出する水溶性放射性物質である ^{90}Sr イオン水溶液中の $^{90}\text{Sr}^{2+}$ は、0.546 MeVの β 線を放出した後、 $^{90}\text{Y}^{3+}$ となり2.26 MeVの β 線を放出する。

水中では、0.546 MeVの上記 β 線は0.2 cm、2.26 MeVの上記 β 線は1 cm程度飛行しながら、水を電離しイオンペアを生成する。この飛行の間発生した二次電子は、近傍の陽イオンと直ちに再結合してしまうが、ゼータ電位が負である金属ナノ粒子複合体3近傍では、 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ や $^{90}\text{Y}^{3+}$ によって拡散電気二重層5が形成され、もし他に陽イオンが無ければ、 β 線源である $^{90}\text{Sr}^{2+}$ や $^{90}\text{Y}^{3+}$ の電荷総和が金属ナノ粒子複合体3の表面電荷

と同程度になる。

したがって、水酸基に覆われ水素により正に帯電している金属酸化物粒子 2 の表面近傍で二次電子数を多くすることができるので、表面電荷を部分的に中和することができる。また、金属ナノ粒子 1 表面の電荷も部分的に中和される。特に $^{90}\text{Sr}^{2+}$ や $^{90}\text{Y}^{3+}$ は二価と三価であるため、拡散電気二重層 5 の厚みを薄くできるので効果が大きい。中和の結果、静電的に吸着していた金属ナノ粒子 1 の表面電位が上昇し、ゼロに近づくか、あるいは、イオン吸着により正に帯電する。溶液中の金属イオン濃度で決まる酸化還元電位が、実際の金属ナノ粒子 1 の表面電位より小さい時、金属ナノ粒子 1 は簡単にイオン化する。

[0046] (4) 次いで、金属ナノ粒子 1 のサイズが変化することにより金属ナノ粒子 1 が発する色が変わる。この色の変化を観察することにより、上記測定試料水溶液中のイオン化放射性物質 4 が放出する上記直接電離性放射線を検出できる。

ここで、金属ナノ粒子 1 が銀ナノ粒子の場合、測定試料水溶液中に、ハロゲンイオンを加えておけば、銀がイオン化するとただちに難溶のハロゲン化銀となる。ハロゲンイオンが銀イオンの総量より大きいときは、溶液中の銀イオン濃度は常にゼロにできる。

このとき、酸化還元電位は非常に大きな負の値のため、銀ナノ粒子の表面電位がある程度負であっても銀ナノ粒子の溶解が進行つづける。その結果、粒子サイズが小さくなり、プラズモン吸収波長が短波長側にシフトし、ハロゲンイオンモル数が銀モル数と同量以上であれば、最後には退色する。

[0047] このように、本実施形態の放射線の測定方法では、直接電離性放射線の電離作用により生成するイオンペアの作用により金属ナノ粒子 1 の色の変化が起こるため、X線や γ 線等の間接電離性放射線に比べて電離能が高い直接電離性放射線を選択的に検出することができる。

具体的には、上記イオン化放射性物質が放出する直接電離性放射線の電離作用により、金属ナノ粒子複合体 3 の周囲にイオンペアが生成する。このイ

オンペアにより金属ナノ粒子 1 の表面電荷が中和されて金属ナノ粒子 1 の表面電位が上がる。これにより、金属ナノ粒子 1 が酸化溶解し、その結果、そのサイズが変化して色が変わる。

したがって、本実施形態の放射線の測定方法では、X線や γ 線等の間接電離性放射線に比べて電離能が高くイオンペアを高濃度で生成できる、 α 線、 β 線、電子線、陽電子線、陽子線、重陽子線、三重陽子線、重イオン線、荷電中間子線等の直接電離性放射線を検出することができる。また、本実施形態の金属ナノ粒子複合体 3 はX線や γ 線等の間接電離性放射線に対しては退色感度が低いため、直接電離性放射線を選択的に検出することができる。

[0048] 本実施形態の放射線の測定方法では、測定試料水溶液や金属ナノ粒子複合体 3 の色の変化を観察することにより直接電離性放射線の有無や放射線量を容易に判断できるため、測定試料水溶液中の直接電離性放射線を簡便に測定できる。

[0049] 本実施形態の放射線の測定方法では、金属ナノ粒子複合体 3 の安定性を向上させる観点から、測定試料水溶液のpHを6以上、金属が酸化しないpH未満の範囲に調整することが好ましい。

[0050] 本実施形態の放射線の測定方法では、測定試料水溶液中に、金属ナノ粒子 1 から溶出する金属イオンを沈殿させるハロゲンイオンまたは上記金属イオンをキレートするキレート剤を添加してもよい。ハロゲンイオンまたはキレート剤を添加すると、金属ナノ粒子 1 がイオン化して生じた金属イオンを捕捉できるため、測定試料水溶液中の金属イオン濃度を一定に保つことができる。その結果、金属ナノ粒子 1 のイオン化を促進することができる。

[0051] また、測定試料水溶液中のハロゲンイオン濃度やキレート剤濃度を調整することにより、直接電離性放射線を検出するための発色変化を調整することができる。

例えば、ハロゲンイオンのモル濃度やキレート剤のモル濃度を金属ナノ粒子 1 のモル濃度以下に調整すると、金属ナノ粒子 1 の溶解が抑制され、金属ナノ粒子 1 の発色変化を抑制することができる。これにより、金属ナノ粒子

複合体3の色変化を青から青紫（溶解量小）、青から紫（溶解量中）、青から赤（溶解量大）、青から灰色（銀ナノ粒子の完全溶解）などと設計できる。これにより、屋外での使用や屋内照明下での使用に対応して、視認性を設計することもできる。

また、ハロゲンイオンのモル濃度やキレート剤のモル濃度を金属ナノ粒子1のモル濃度以上に調整すると、金属ナノ粒子1は完全に溶解し、金属ナノ粒子複合体3の色を消失させることができる。

ハロゲンイオンの供給源としては、例えば、塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化物が挙げられる。

金属イオンのキレート剤としては、市販のキレート剤を使用できる。

[0052] また、本実施形態の放射線の測定方法では、ハロゲンイオン濃度やキレート剤濃度を調整した金属ナノ粒子複合体含有懸濁液を使用する場合、ハロゲンイオン濃度やキレート剤濃度が変化しないように透明容器（バイアル瓶等）に封入して使用するのが好ましい。

[0053] また、本実施形態の放射線の測定方法では、イオン化放射性物質を含む測定試料水溶液に金属ナノ粒子複合体3を容易に浸漬することができるため、基本的には有機溶媒や有機シンチレータを使用しない。そのため、安全性に優れている。

[0054] 本実施形態の放射線の測定方法では、放射線量により金属ナノ粒子1の溶解量は変化するため、測定試料水溶液に浸漬した金属ナノ粒子複合体3の色により測定試料水溶液中の放射線量を評価することができる。

[0055] 例えば、あらかじめ放射線量が分かっている標準試薬を用いて、放射線量と金属ナノ粒子複合体3の色との関係を示した標準色表を作成しておくと、標準色表と、測定試料水溶液に浸漬した金属ナノ粒子複合体3の色とを比較することにより、測定試料水溶液中の放射線量を容易に評価することができる。

[0056] また、本実施形態の放射線の測定方法では、金属ナノ粒子複合体3を繊維基材や紙等のシート状の基材6に担持して使用してもよい。シート状の基材

6中の金属ナノ粒子複合体3が担持された部位を測定試料水溶液中に含浸させ、その部位の色の変化を観察することにより、測定試料水溶液中の放射線量を容易に評価することができる。

このとき、図3に示すように、シート状の基材6の一部に前述した標準色表7を設けておくのが好ましい。こうすることで、一目で測定試料水溶液中の放射線量を判断することができる。

[0057] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

また、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

[0058] この出願は、2013年11月7日に提出された日本出願特願2013-231491号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] イオン化放射性物質が放出する直接電離性放射線の測定方法であって、
- サイズが変化することにより色が変化する金属ナノ粒子を、金属酸化物粒子の表面に担持してなる金属ナノ粒子複合体を準備する工程と、
- 前記イオン化放射性物質を含む測定試料水溶液に前記金属ナノ粒子複合体を浸漬することにより、前記金属ナノ粒子複合体の周囲に前記イオン化放射性物質の拡散電気二重層を形成させて前記金属ナノ粒子複合体の周囲における前記イオン化放射性物質の濃度を高める工程と、
- 前記イオン化放射性物質が放出する前記直接電離性放射線の電離作用により生成したイオンペアによって、前記金属ナノ粒子の表面電荷を中和して前記金属ナノ粒子の表面電位を上げることにより、前記金属ナノ粒子をイオン化させて前記金属ナノ粒子の前記サイズを変化させる工程と、
- 前記サイズの変化による前記金属ナノ粒子が発する色の変化により、前記測定試料水溶液中の前記イオン化放射性物質が放出する前記直接電離性放射線を検出する工程と、
- を含む、放射線の測定方法。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の放射線の測定方法において、
- 前記測定試料水溶液中の前記イオン化放射性物質が放出する前記直接電離性放射線が、 α 線、 β 線、電子線、陽電子線、陽子線、重陽子線、三重陽子線、重イオン線、及び荷電中間子線から選択される放射線である、放射線の測定方法。
- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の放射線の測定方法において、
- 前記金属ナノ粒子が pH 5 ～ 7 の水中において負のゼータ電位を有するものであり、

前記金属ナノ粒子の周囲に、陽イオンである前記イオン化放射性物質の前記拡散電気二重層を形成させる、放射線の測定方法。

[請求項4] 請求項1乃至3いずれか一項に記載の放射線の測定方法において、
前記測定試料水溶液中に、前記金属ナノ粒子から溶出する金属イオンを沈殿させるハロゲンイオンまたは前記金属イオンをキレートするキレート剤を添加することにより、前記金属ナノ粒子の前記イオン化を促進させる、放射線の測定方法。

[請求項5] 請求項1乃至4いずれか一項に記載の放射線の測定方法において、
前記金属ナノ粒子がプラズモン吸収により発色する銀ナノ粒子である、放射線の測定方法。

[請求項6] 請求項5に記載の放射線の測定方法において、
前記金属ナノ粒子複合体が、平板状の前記銀ナノ粒子が平板状の前記金属酸化物粒子の平面上に吸着してなる銀ナノ粒子複合体である、放射線の測定方法。

[請求項7] 請求項1乃至6いずれか一項に記載の放射線の測定方法において、
前記測定試料水溶液に浸漬した前記金属ナノ粒子複合体の色により前記測定試料水溶液中の放射線量を評価する、放射線の測定方法。

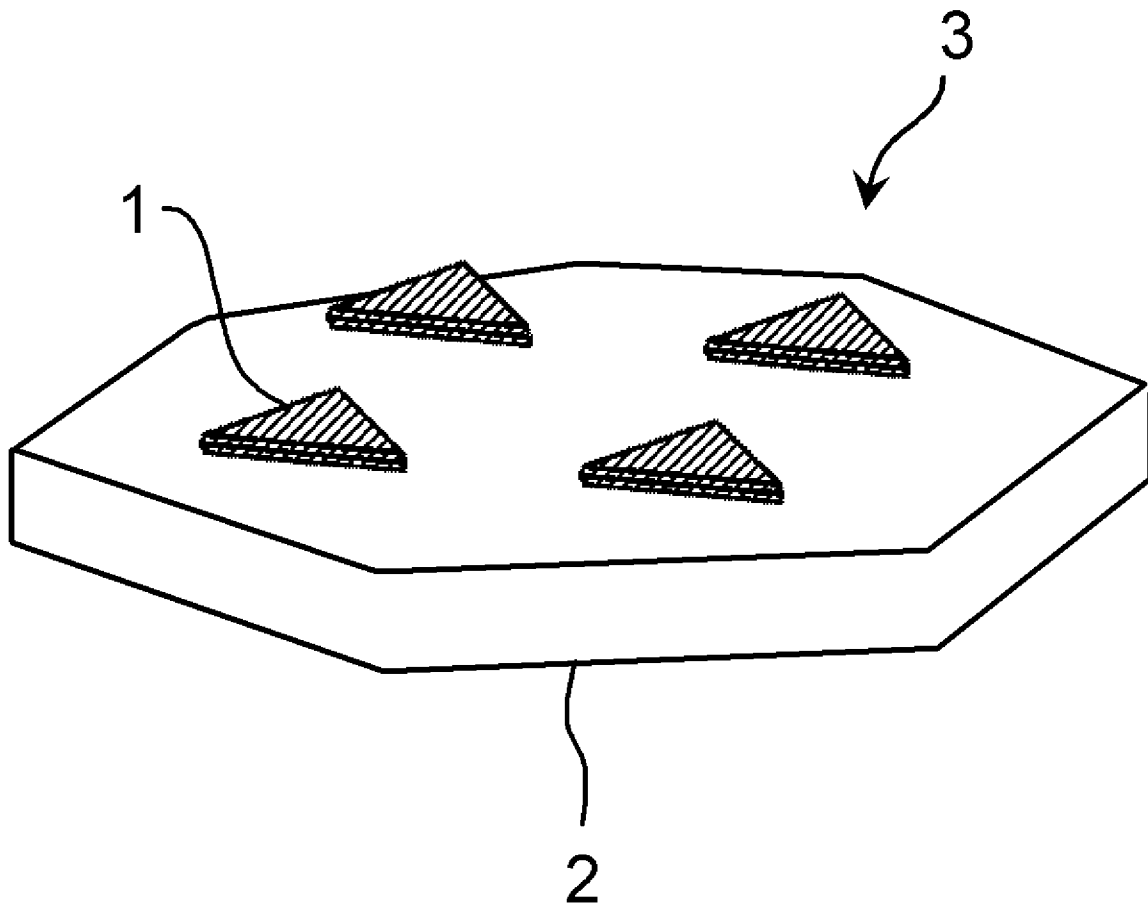
[請求項8] 請求項7に記載の放射線の測定方法において、
前記放射線量と前記金属ナノ粒子複合体の色との関係を示した標準色表と、前記測定試料水溶液に浸漬した前記金属ナノ粒子複合体の色とを比較することにより、前記測定試料水溶液中の前記放射線量を評価する、放射線の測定方法。

[請求項9] 請求項8に記載の放射線の測定方法において、
前記金属ナノ粒子複合体がシート状の基材に担持されており、
シート状の前記基材の一部に前記標準色表が設けられている、放射線の測定方法。

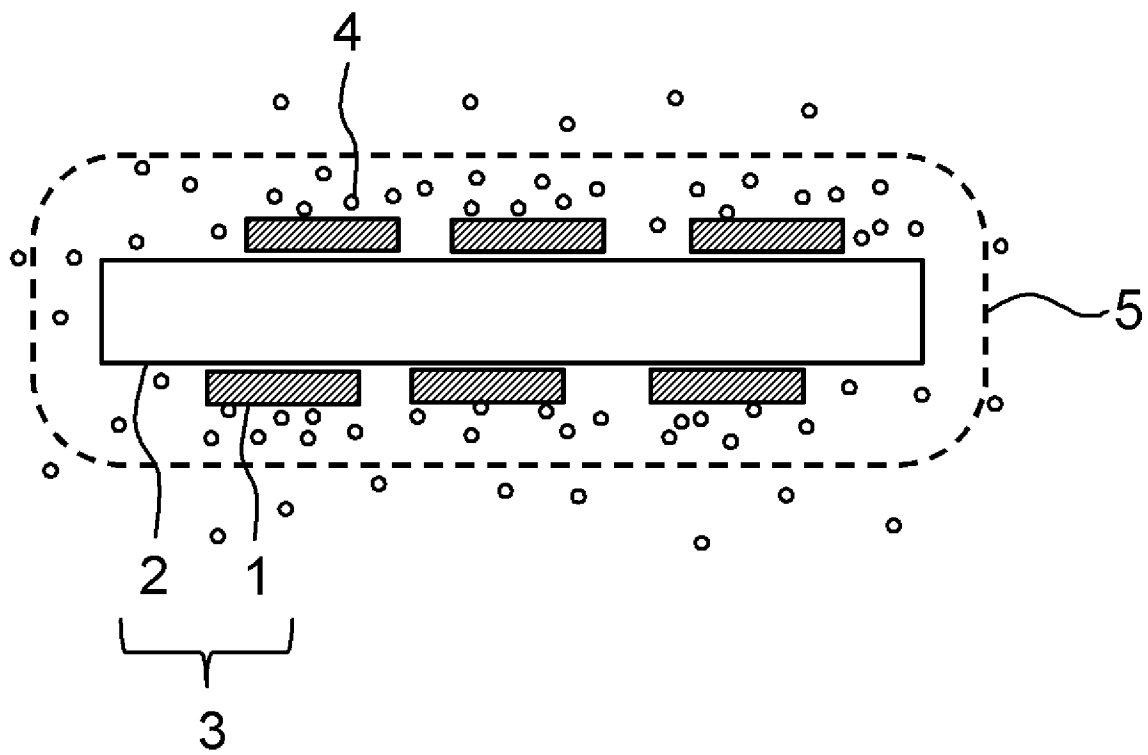
[請求項10] 請求項1に記載の放射線の測定方法に使用される金属ナノ粒子複合体であって、

サイズが変化することにより色が変化する金属ナノ粒子を金属酸化物粒子の表面に担持してなる、金属ナノ粒子複合体。

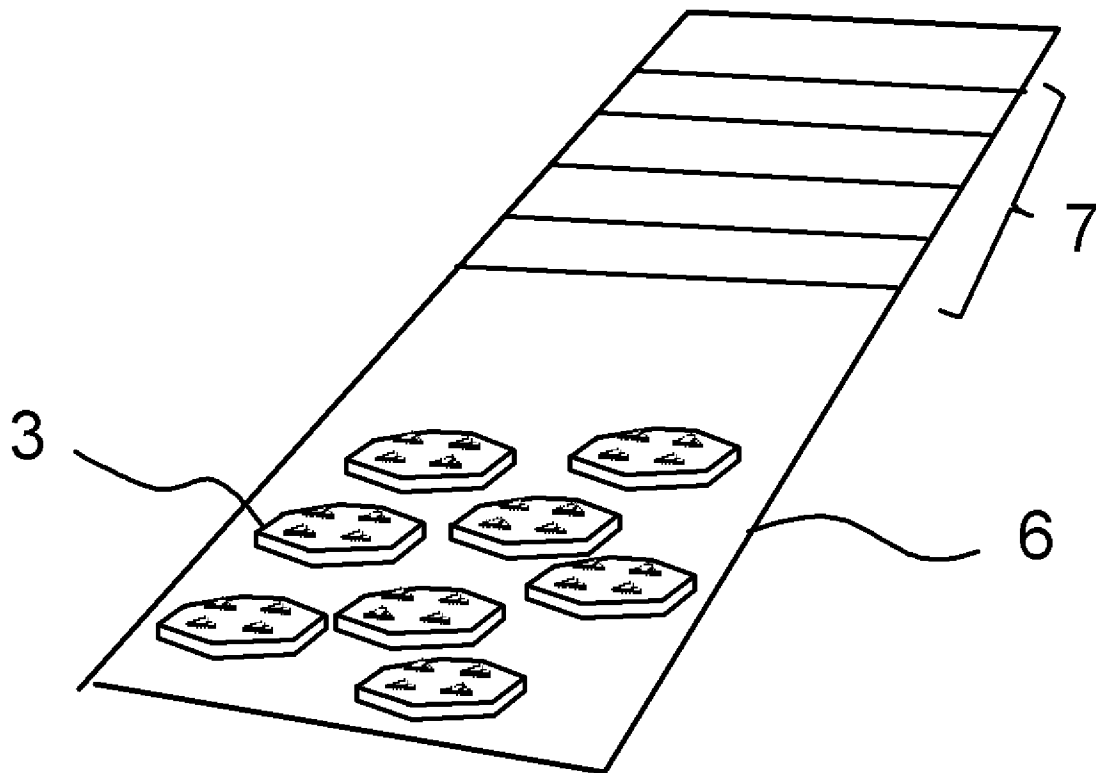
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01T1/02(2006.01)i, B82Y15/00(2011.01)i, G01T1/04(2006.01)i, G01T1/167(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)

G01T1/00-1/16, B82Y5/00-99/00, G01T1/04, G01T1/167-7/12, B22F1/00-8/00, C01B13/00-13/36, C22C1/00-1/05, C22C3/00, C22C33/02

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/027525 A1 (TOHOKU UNIVERSITY), 28 February 2013 (28.02.2013), paragraphs [0027] to [0033], [0041], [0071] to [0114]; fig. 1 to 18 (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-329775 A (Tokyo-To), 19 November 2003 (19.11.2003), paragraphs [0019] to [0029]; fig. 4 (Family: none)	1-10
Y	JP 4-184290 A (Aloka Co., Ltd.), 01 July 1992 (01.07.1992), page 3, lower right column, lines 2 to 16 (Family: none)	1-10

☒ 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
27 October, 2014 (27.10.14)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2014 (11.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075022

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 9-509743 A (Florida State University), 30 September 1997 (30.09.1997), page 15, line 16 to page 16, line 3; fig. 1 & US 5466930 A & EP 760956 A1 & WO 1995/023347 A1 & CA 2184096 A1	1-10
Y	Kunio FURUSAWA, "Zeta(ζ)-potential Measurements", Bunseki, 2004 Nen, no.5, The Japan Society for Analytical Chemistry, 05 May 2004 (05.05.2004), pages 247 to 254	1-10
Y	JP 2011-190535 A (Bayer MaterialScience AG.), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraph [0027] & US 2011/0223322 A1 & US 8834960 B2 & EP 2369597 A1 & EP 2369597 B1 & EP 2369598 A1 & CA 2733600 A & CN 102189072 A & KR 10-2011-0103351 A & TW 201217070 A & CA 2733600 A1	3-9
Y	JP 2007-121308 A (Yamasa Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0015], [0029] & EP 0898970 A1 & WO 1997/029785 A1 & CA 2246665 A1	4-9
Y	JP 2000-131500 A (Konica Corp.), 12 May 2000 (12.05.2000), paragraph [0042] (Family: none)	4-9
Y	JP 2006-105958 A (Nichiyu Giken Kogyo Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), entire text & US 2007/0117208 A1 & WO 2005/045471 A1	8-9
A	JP 2008-19162 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), paragraph [0086] & US 2006/0182997 A1 & EP 1604953 A1 & WO 2004/083124 A1 & KR 10-2005-0109586 A	1-10
A	JP 8-151372 A (Mita Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 June 1996 (11.06.1996), paragraphs [0031] to [0033] (Family: none)	1-10
A	JP 48-37433 Y2 (Mitsubishi Electric Corp.), 07 November 1973 (07.11.1973), entire text (Family: none)	8-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01T1/02(2006.01)i, B82Y15/00(2011.01)i, G01T1/04(2006.01)i, G01T1/167(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. G01T1/00-1/16, B82Y5/00-99/00, G01T1/04, G01T1/167-7/12, B22F1/00-8/00, C01B13/00-13/36, C22C1/00-1/05, C22C3/00, C22C33/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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
Y	WO 2013/027525 A1 (国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY)) 2013.02.28, 第【0027】 - 【0033】段落, 第【0041】 段落, 第【0071】 - 【0114】段落, 第1 - 18図 (ファミ リーなし)	1-10
Y	JP 2003-329775 A (東京都) 2003.11.19, 第【0019】 - 【0029】段落, 第4図 (ファミ リーなし)	1-10

☒ 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

2 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

青木 洋平

2 I

5 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 3

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 4-184290 A (アロカ株式会社) 1992.07.01, 第3頁右下欄第2-16行 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 9-509743 A (フロリダ・ステート・ユニバーシティー) 1997.09.30, 第15頁第16行-第16頁第3行, 第1図 & US 5466930 A & EP 760956 A1 & WO 1995/023347 A1 & CA 2184096 A1	1-10
Y	古澤邦夫, ゼータ電位の測定, ぶんせき, 2004年第5号, 社団法人日本分析化学会, 2004.05.05, 247-254頁	1-10
Y	JP 2011-190535 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチュエ ゲゼルシャフト) 2011.09.29, 第【0027】段落 & US 2011/0223322 A1 & US 8834960 B2 & EP 2369597 A1 & EP 2369597 B1 & EP 2369598 A1 & CA 2733600 A & CN 102189072 A & KR 10-2011-0103351 A & TW 201217070 A & CA 2733600 A1	3-9
Y	JP 2007-121308 A (ヤマサ醤油株式会社) 2007.05.17, 第【0015】段落, 第【0029】段落 & EP 0898970 A1 & WO 1997/029785 A1 & CA 2246665 A1	4-9
Y	JP 2000-131500 A (コニカ株式会社) 2000.05.12, 第【0042】段落 (ファミリーなし)	4-9
Y	JP 2006-105958 A (日油技研工業株式会社) 2006.04.20, 全文 & US 2007/0117208 A1 & WO 2005/045471 A1	8-9
A	JP 2008-19162 A (関西ティー・エル・オー株式会社) 2008.01.31, 第【0086】段落 & US 2006/0182997 A1 & EP 1604953 A1 & WO 2004/083124 A1 & KR 10-2005-0109586 A	1-10
A	JP 8-151372 A (三田工業株式会社) 1996.06.11, 第【0031】-【0033】段落 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 48-37433 Y2 (三菱電機株式会社) 1973.11.07, 全文 (ファミリーなし)	8-9