

(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
2017年8月17日(17.08.2017)



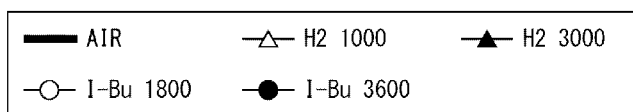
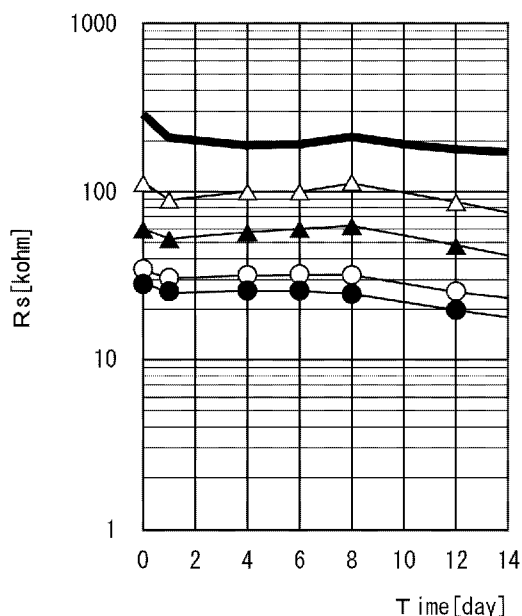
(10) 国際公開番号
WO 2017/138190 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/12 (2006.01) G01N 27/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/081416
- (22) 国際出願日: 2016年10月24日(24.10.2016)
- (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 2016-024410 2016年2月12日(12.02.2016) JP
- (71) 出願人: フィガロ技研株式会社(FIGARO ENGINEERING INC.) [JP/JP]; 〒5620036 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 Osaka (JP). 公立大学法人大阪府立大学(OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府堺市中区学園町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 竹内 雅人(TAKEUCHI Masato); 〒5998531 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 喜多 裕樹(KITA Hiroki); 〒5998531 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka
- (74) 代理人: 塩入 明, 外(SHIOIRI Akira et al.); 〒6590068 兵庫県芦屋市業平町4番1-503号室 Hyogo (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, DJ, 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, KW, 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

[続葉有]

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



(57) Abstract: A gas sensor filter contains a sulfone group and also contains plate-like mesoporous silica particles. Siloxane gas can be removed, and the detection delay time of the gas sensor to isobutane is short.

(57) 要約: ガスセンサのフィルタは、スルホン基を含有しかつプレート状のメソポーラスシリカ粒子を含有する。シロキサンガスを除くことができ、かつイソブタンへのガスセンサの検知遅れ時間が短い。

WO 2017/138190 A1

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))

明 細 書

発明の名称 : ガスセンサ

技術分野

[0001] この発明はガスセンサに関し、特にそのフィルタに関する。

背景技術

[0002] ガスセンサにはシロキサンガスによる被毒との問題が有る。メタンあるいはCOの検出では活性炭フィルタによりシロキサンガスを吸着除去できるが、イソブタン、LPG等の検出では活性炭がこれらの検出対象ガスを吸着する。これに対して、出願人はゼオライトと活性アルミナとを混合したフィルタを提案した（特許文献1 特開2013-88267）。

[0003] 出願人はさらに、メソポーラスシリカがシロキサンガスへの高い吸着能を示すことと、メソポーラスシリカをフィルタに用いるとイソブタン等へのガスセンサの応答が遅くなることを見出した。そしてシリカ・アルミナ系の吸着剤を前段（被検出雰囲気側）に配置し、その後段（ガスセンサのガス検知部側）に、不織布等に少量のメソポーラスシリカを付着させた層状フィルタを配置することを提案した（特許文献2 特開2013-242269）。このようにすると、イソブタン等への検知遅れを許容範囲内に保ちながら、シロキサンガスを除去することができる。

[0004] 発明者は、イソブタン等のガスへの検知遅れをより短くし、かつシロキサンガスへの耐久性をさらに向上させるために、メソポーラスシリカの粒子構造と成分とを検討し、この発明に至った。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-88267

特許文献2：特開2013-242269

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] この発明の課題は、ガスセンサのイソブタン等のガスへの検知遅れをより短くし、かつシロキサンガスへの耐久性をさらに向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0007] この発明のガスセンサは、ガス検知部と、ガス検知部よりも被検出雰囲気側に配置されているフィルタとを有し、フィルタが、プレート状のメソポーラスシリカ粒子を含有することを特徴とする。ここにプレート状とは、粒子が多角形の板状で、板の対角線の長さとの比の平均値が2:1以上であることを意味する。ロッド状ではこの値は1:1よりも十分に小さい。

[0008] プレート状のメソポーラスシリカ粒子をフィルタに用いると、従来のロッド状のメソポーラスシリカ粒子を用いる場合に比べ、フィルタによる検知遅れ時間を短くでき、あるいはより多量のメソポーラスシリカをフィルタに含有させることにより、耐被毒性を向上させることができる。

[0009] 好ましくは、メソポーラスシリカ粒子はスルホン基を含有する。スルホン基を含有するメソポーラスシリカ粒子をフィルタに用いると、シロキサンガスをメソポーラスシリカ粒子のメソ孔中で反応させて固定できる。このため、シロキサンガスに対するガスセンサの耐被毒性を向上できる。スルホン基中のS元素と、メソポーラスシリカのSi元素との比は、仕込み時に例えば1:21~3:13で有る。S元素の一部が、調整時に、生成物のメソポーラスシリカから脱離する可能性を加味すると、メソポーラスシリカ粒子中でのS元素とSi元素との比は、例えば1:100~1:4である。

[0010] 好ましくは、メソポーラスシリカ粒子がさらに、Zr, Ti, Nb, 及びTaのいずれかの元素を含有し、特に好ましくはZr元素を含有する。メソポーラスシリカ粒子がZr, Ti, Nb, 及びTaのいずれかの元素、特にZr元素を含有すると、ロッド状ではなくプレート状の粒子を容易に得ることができる。さらにこれらの金属元素は、シロキサンを強く吸着するサイトとしても、重要である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例での、メソポーラスシリカの調製条件を示す図

[図2]実施例のメソポーラスシリカの電子顕微鏡写真

[図3]実施例での、メソポーラスシリカへの環状シロキサンの吸着等温線を示す図

[図4]実施例での、メソポーラスシリカのH⁺酸量と比表面積とを示す図

[図5]実施例で、メソポーラスシリカに吸着した環状シロキサンの¹H NMRスペクトルを示す図

[図6]実施例のガスセンサの断面図

[図7]実施例のガスセンサの駆動パターンを示す図

[図8]実施例での、シロキサンガス中での耐久試験による、空气中、水素中、及びイソブタン中でのガスセンサの抵抗値の挙動を示す図

[図9]従来例での、シロキサンガス中での耐久試験による、空气中、水素中、及びイソブタン中でのガスセンサの抵抗値の挙動を示す図

[図10]プレート状の粒子から成りスルホン基を含有するメソポーラスシリカをフィルタとする実施例での、シロキサンガス中での耐久試験による、空气中、水素中、及びメタン中でのガスセンサの抵抗値の挙動を示す図

[図11]プレート状の粒子から成るメソポーラスシリカをフィルタとする実施例での、シロキサンガス中での耐久試験による、空气中、水素中、及びメタン中でのガスセンサの抵抗値の挙動を示す図

[図12]ロッド状の粒子から成るメソポーラスシリカをフィルタとする比較例での、シロキサンガス中での耐久試験による、空气中、水素中、及びメタン中でのガスセンサの抵抗値の挙動を示す図

[図13]実施例のガスセンサのフィルタ材の充填量とイソブタンへの検知遅れ時間とを示す図

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明を実施するための最適実施例を示す。

実施例

[0013] プレート状粒子から成るメソポーラスシリカの調製

図1は、実施例のメソポーラスシリカの調製条件を示す。図中、P123は界面活性剤のPluonic P123 Surfantantを、TEOSはTetra Ethoxy Ortho Silicat

eを、MpTMSは3-メルカプト-プロピル-トリメトキシ-シランを表す。SBA-15は調製したメソポーラスシリカの種類を、ZrはZr元素を含有することを、SAはスルホン基を含有することを表し、SBA-15-pのpは、SBA-15の粒子径状がプレート状であることを表す。

[0014] メソポーラスシリカは通常はロッド状の粒子から成り、ロッドの長手方向に平行なメソ孔が存在する。実施例では調製条件を選び、プレート状のSBA-15を調製した。P123の1Mの塩化水素溶液に、30℃で攪拌下にTEOS溶液を混合し、攪拌と静置を行った後に、オートクレーブ中100℃で24時間処理し、吸引ろ過と純水による洗浄とを施し、500℃で12時間焼成して、プレート状のSBA-15-pを調製した。

[0015] Zr元素を含有させる場合、例えばZrとSiとの仕込み段階での原子比を1:20とし、ZrO₂をP123の溶液に加えて、Zr-SBA-15-pを調製した。Zrはメソポーラスシリカの骨格中にSi原子を置換するように存在し、Zr元素を含有させる場合、Zr/Siの原子比は例えば1:100~1:8とする。Zr元素に代えて、Ti元素、Ta元素、Nb元素をメソポーラスシリカ中に含有させても良く、その場合のSiとの原子比はZrの場合と同様である。

[0016] SA-SBA-15-pではスルホン基をメソポーラスシリカ中に含有させ、S元素を含有する有機珪素化合物を加え、過酸化水素等により酸化することにより、スルホン基をメソポーラスシリカに導入した。スルホン基の導入方法は任意であるが、オートクレーブ中でのメソポーラスシリカの成長よりも前に、S元素を含有する珪素の有機化合物として導入することが好ましい。S元素のスルホン基への酸化はどの時点で行っても良い。またS元素とSi元素との仕込み段階での原子比は図1の例では1:11としたが、1:21~3:13の範囲で実験した。Zr元素を含有する場合、ZrとSiとの原子比は図1では1:20であるが、1:100~1:10の範囲が好ましい。

[0017] 調製した各試料に対し、X線回折スペクトルとN₂の吸脱着等温線とを測定し、規則的なメソ孔を有することを確認した。図3に、図1の各試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。メソポーラスシリカの粒子はいずれも、略六角形

の、プレート状で、メソ孔の奥行き方向はプレートの厚さ方向を向き、プレートの厚さは200~300nm程度、プレートの直径（六角形の対角線の長さ）は1 μ m程度で、直径と厚さとの縦横比の平均は3:1~10:1程度である。Zr元素を含有させると、粒子が小さくなる傾向があり、またロッド状ではなく、プレート状に形態を制御することが容易になった。さらにスルホン基を含有させると、六角形の形状がやや崩れる傾向があった。Zr元素に代えて、Ti元素、Nb元素あるいはTa元素を導入しても同様である。

[0018] 図3は、各試料への環状シロキサン（D4）の吸着等温線を示す。低濃度のシロキサングスの吸着量を増すには、メソポーラスシリカに、Zrを含有させることと、スルホン基を含有させることが有効であることを確認できた。

[0019] 図4は、メソポーラスシリカと他の吸着剤との、H⁺酸量とBET比表面積とを示す。なおH⁺酸量は以下のように測定した。室温で、2MのNaCl水溶液20mL中に吸着剤0.1gを加えて、減圧下に攪拌して吸着剤中のH⁺をNa⁺とイオン交換した。次いでろ過し、濾液10mLを中和滴定し、H⁺酸量を測定した。プレート状のメソポーラスシリカは比表面積が大きく、スルホン基の導入により酸量が増加し、Zr元素を含有させてもH⁺酸量が増加した。

[0020] 図5は、メソポーラスシリカに吸着した環状シロキサンの¹H NMRスペクトルを示す。各試料を真空中で200~400°Cで前処理し、室温で飽和蒸気圧のD4ガスを含む雰囲気中に1時間放置した。次いで試料100mgからCDCl₃にシロキサンを抽出し、¹H NMRスペクトルを測定した。図中の1.00等の数字は各ピークの面積比を示し、TMSは標準物質のTetra Methyl Silaneのピークである。スルホン基を含みH⁺酸量の多いメソポーラスシリカでは、他の環状シロキサンであるD5由来のピークが検出された。このことはスルホン基によりシロキサンが開環重合して、メソポーラスシリカ中に固定されることを示唆している。

[0021] ガスセンサ

図6に、ガスセンサ2の構造を示す。ガスセンサ2のガス感知部4は、mems構造でSnO₂をガス検出材料とする。Si基板の空洞部上の52酸化タンタルの薄膜上に、Ptヒータを形成し、層間絶縁膜を積層し、その上部に1対の電極とSnO₂

の厚膜とを積層し、ガス感知部4とした。ガス感知部4をメタル缶6に収容し、メタル缶6の頂部の開口8から、メソポーラスシリカフィルタ10を介して、被検出雰囲気ガスをガス感知部4側へ供給する。12はリード、14はピン、16はベースである。なおガスセンサの構造材料はメソポーラスシリカフィルタを用いることを除き任意で、ガス感知部は SnO_2 以外の金属酸化物半導体を用いるものでも、Pt触媒のビードを用いる接触燃焼式のものでも、あるいは固体高分子電解質膜等を用いる電気化学式のものでも良い。メソポーラスシリカフィルタの構造は任意で、ゼオライト、シリカ、アンバーリスト等の他のフィルタを前段に特開2013-88267等のフィルタを配置しても良い。またメソポーラスシリカを、ゼオライト、シリカ、アンバーリスト等の他のフィルタ材料と混合して用いても良い。なおアンバーリストは図4に示した吸着剤で、強酸型のイオン交換樹脂である。

[0022] 図7は、ガスセンサの駆動条件を示す。周期Pでガスセンサ2を駆動し、その内時間Tだけヒータをオンし、ヒータをオフするのと同期してガスセンサ2の信号をサンプリングする。ヒータ電力を小さくするため、標準の駆動条件では周期Pを30秒、時間Tを1秒とする。ガスへの検知遅れの試験では、周期Pを1秒、時間Tを0.1秒とした。信号のサンプリング時の SnO_2 の温度は、イソブタン（図8，図9，図13）の検出では 350°C 程度、メタンの検出（図10～図12）では 450°C 程度であった。

[0023] シロキサマンガスM3, D4, D5を各10ppm含有する雰囲気ガスをガスセンサ2を12日間駆動し、測定時に清浄空気中に所定濃度のガスを含む雰囲気に切り替えて、ガスセンサ2の抵抗値を測定した。実施例（フィルタは、10SA-Zr-SBA-15-pを45mg使用）での結果を図8に示す。ゼオライトと活性アルミナとを混合した従来例のフィルタ（組成はシリカ：アルミナが質量比で1:1、使用量は60mg）（特開2013-88267）での結果を、図9に示す。実施例では被毒は許容範囲内であるが、従来例では許容範囲を超えていた。

[0024] 図10、図11、図12は、メソポーラスシリカでのスルホン基の有無と形状とによる差を示す。ガスとして水素とメタンとを検出し、ヒータオン時

のガス感知部の温度は450℃で、被毒の条件は図8、図9と同様である。図10はプレート状の粒子から成りスルホン基を含有するメソポーラスシリカ（10SA-Zr-SBA-15-pを45mg使用）での結果を、図11はプレート状の粒子から成りスルホン基を含有しないメソポーラスシリカ（SBA-15-pを60mg使用）での結果を、図12はロッド状の粒子から成るメソポーラスシリカ（SBA-15を75mg使用）での結果を示す。

[0025] プレート状でスルホン基を含有する10SA-Zr-SBA-15-pを用いると、20日間ガスセンサの特性は安定で、SBA-15-pでは5日間ガスセンサの特性は安定であった。これに対して、ロッド状のSBA-15では1日で被毒が生じた。実施例での耐被毒性の順は、

10SA-Zr-SBA-15-p > 10SA-SBA-15-p > Zr-SBA-15-p > SBA-15-p > SBA-15

となった。そして、S元素含有量と共にメソポーラスシリカのH⁺酸量が増し（図4）、メソポーラスシリカ粒子中でのS元素とSi元素との比は例えば1:100～1:4とし、好ましくは1:20～1:4とする。耐被毒性の順序は、スルホン基を含有するとシロキサンの開環重合等が生じること（図5）と対応し、Zr元素を導入するとメソポーラスシリカのH⁺酸量が増加すること（図4）と対応する。さらにプレート状のメソポーラスシリカは、ロッド状のメソポーラスシリカよりもガスセンサの耐被毒性能を向上させる。

[0026] 図13は、フィルタへのメソポーラスシリカの充填量と、イソブタン4500ppmを注入した後、イソブタン1800ppm相当の出力が得られるまでの検知遅れ時間との関係を示す。◆はロッド状のSBA-15での結果を、■はSBA-15-pでの結果を示し、プレート状にすることにより、検知遅れを短縮できた。このことは、プレート状のメソポーラスシリカではメソ孔の奥行きが短いため、吸着したイソブタンがメソ孔に保持される時間が短い、ロッド状のプレート状のメソポーラスシリカではメソ孔の奥行きが長いため、吸着したイソブタンが長時間メソ孔に保持されることを示唆している。プレート状にすることにより検知遅れが短くなり、ロッド状にすることにより検知遅れが長くなるこ

とは、スルホン基やZr元素を含有する他のメソポーラスシリカでも同様であった。

[0027] なおメソポーラスシリカのメソ孔中でシロキサンを開環重合等により重合させるため、メソ孔中に貴金属元素等の、Zr, Nb, Ta, Ti以外の金属元素を含有させても良い。

[0028] 発明者は、シロキサンガスの除去能力が高く、かつガスセンサの検知遅れ時間が長くないフィルタを開発した。このフィルタを用いることにより、被毒を防止し、かつ検知遅れ時間を許容範囲内に留めながら、イソブタン、LPG等のガスを検出できる。

符号の説明

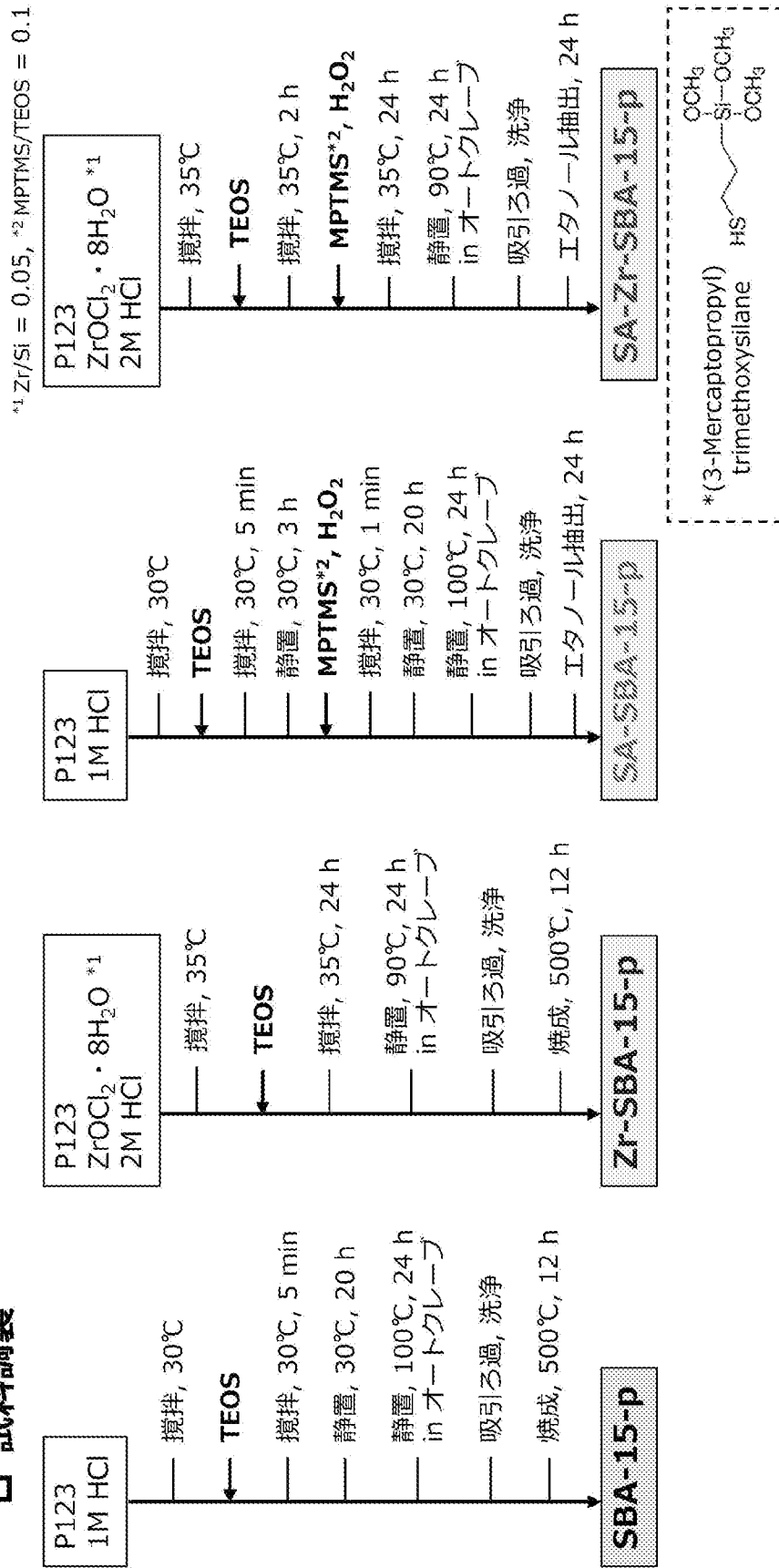
- [0029] 2 ガスセンサ
4 ガス感知部
10 メソポーラスシリカフィルタ

請求の範囲

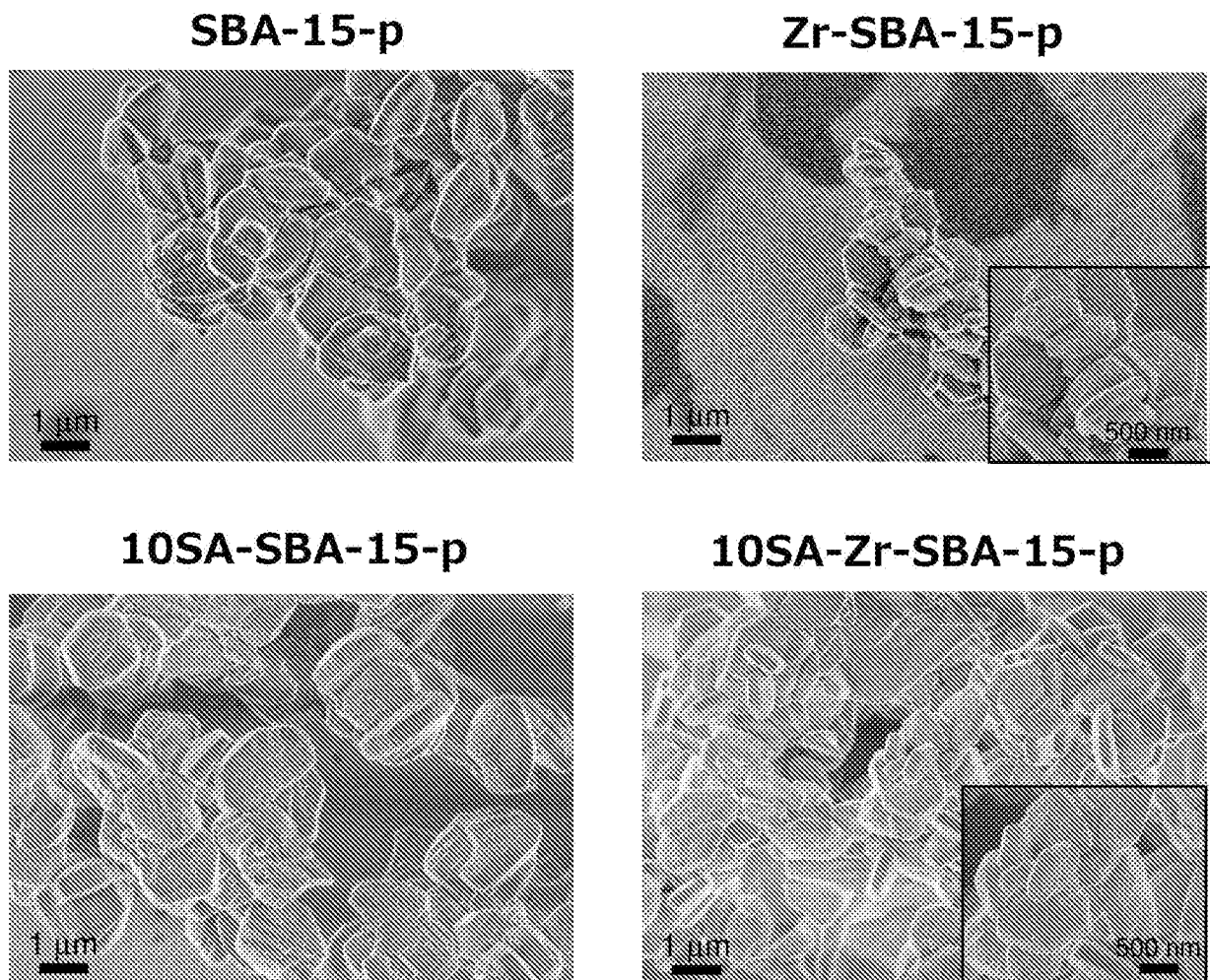
- [請求項1] ガス検知部と、ガス検知部よりも被検出雰囲気側に配置されているフィルタとを有するガスセンサにおいて、
 前記フィルタがプレート状のメソポーラスシリカ粒子を含有することを特徴とする、ガスセンサ。
- [請求項2] 前記メソポーラスシリカ粒子がスルホン基を含有することを特徴とする、請求項1のガスセンサ。
- [請求項3] 前記メソポーラスシリカ粒子が、Zr, Ti, Nb, 及びTaのいずれかの元素を含有することを特徴とする、請求項1のガスセンサ。
- [請求項4] 前記メソポーラスシリカ粒子が、Zr, Ti, Nb, 及びTaのいずれかの元素を含有することを特徴とする、請求項2のガスセンサ。

□ 試料調製

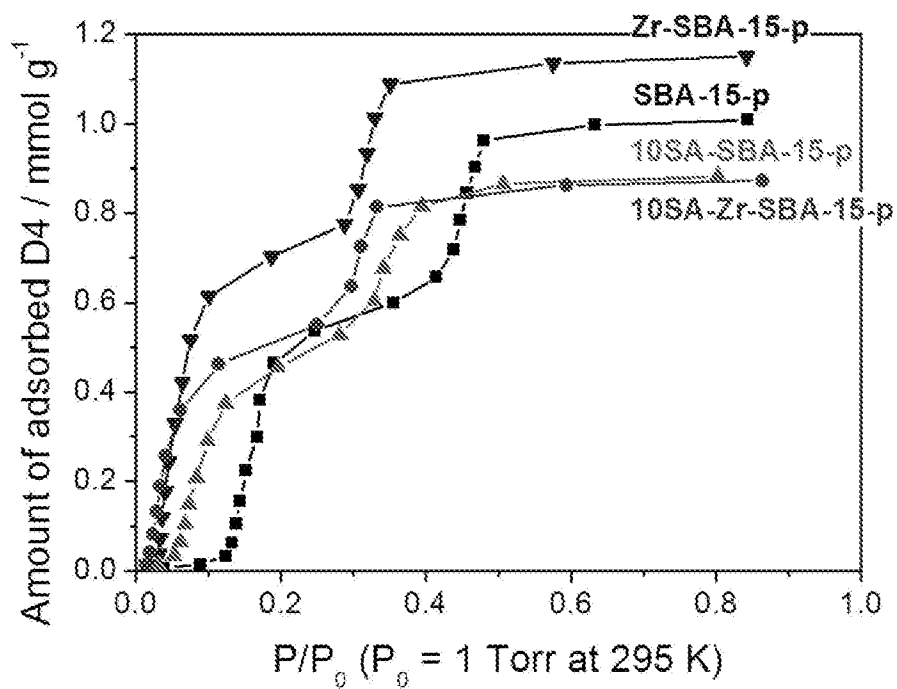
図 1



[圖2]



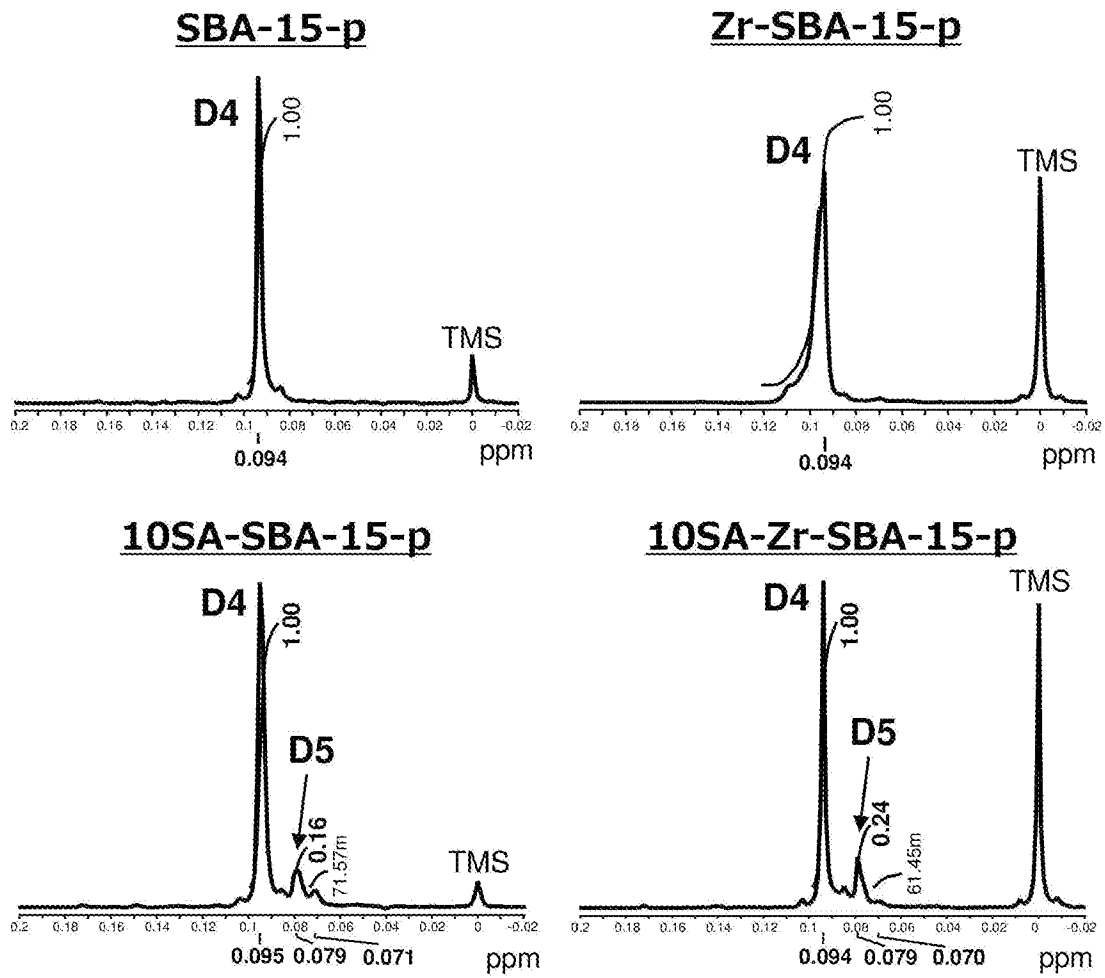
[圖3]



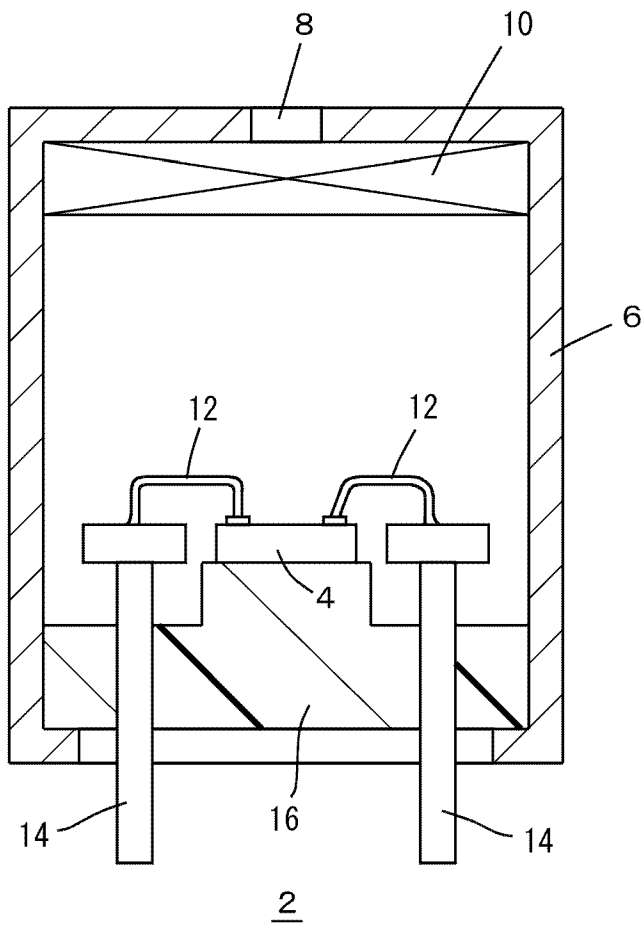
[図4]

試料	酸量 [H ⁺ mmol/g]	比表面積 [m ² /g]
Amberlyst 15	4.67	38
SiO ₂ gel-SO ₃ H	0.24	293
SiO ₂ gel-COOH	0.08	261
SO ₃ /ZrO ₂	0.26	93
fumed SiO ₂ (A300)	0.05	289
SBA-15-p	0.05	782
Zr-SBA-15-p	0.10	865
5SA-Zr-SBA-15-p	0.11	692
10SA-Zr-SBA-15-p	0.38	731
20SA-Zr-SBA-15-p	0.80	753
30SA-Zr-SBA-15-p	0.99	696
10SA-SBA-15-p	0.25	610

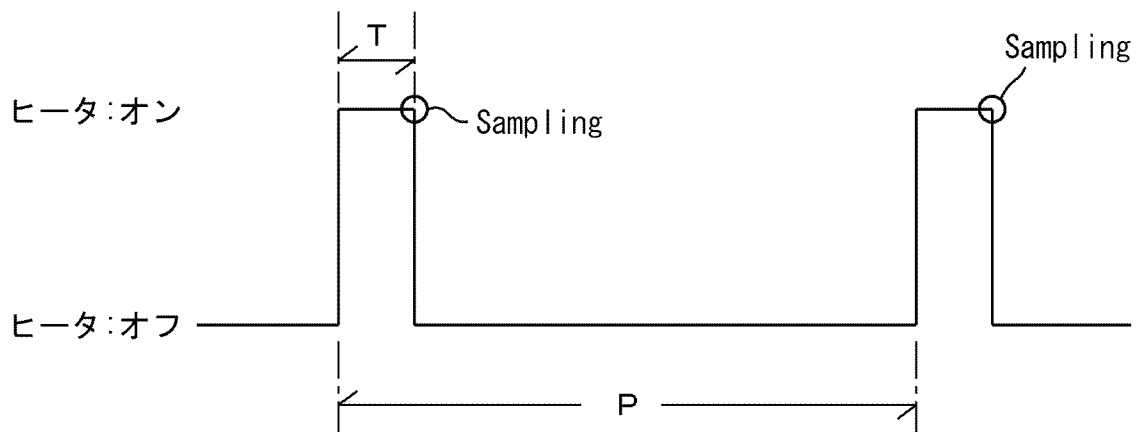
[圖5]



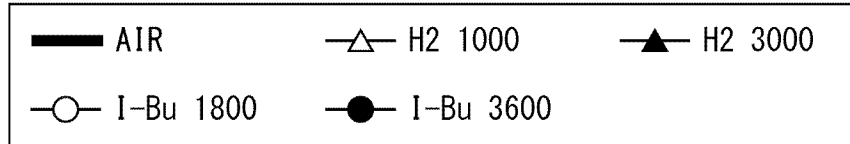
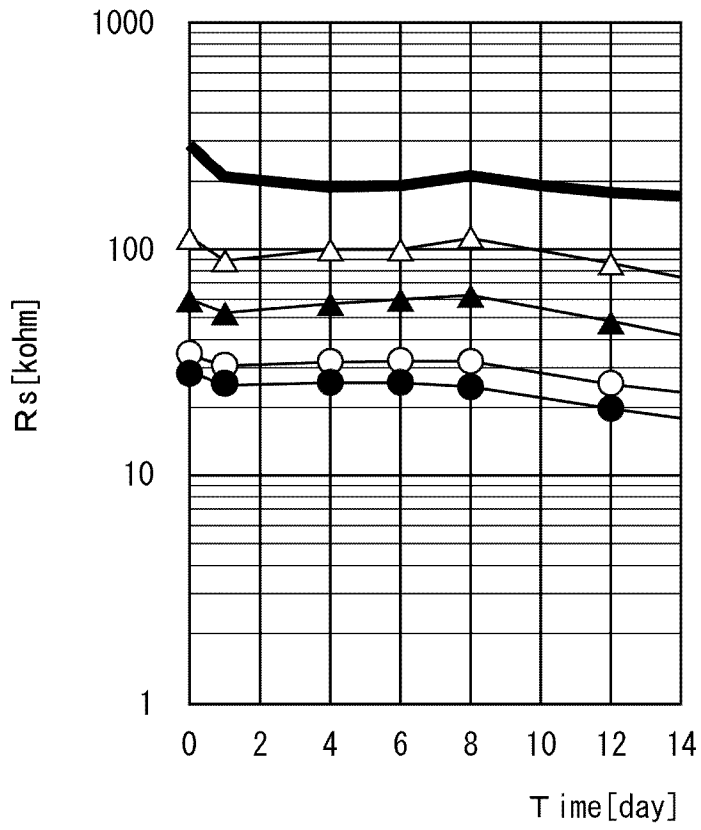
[図6]



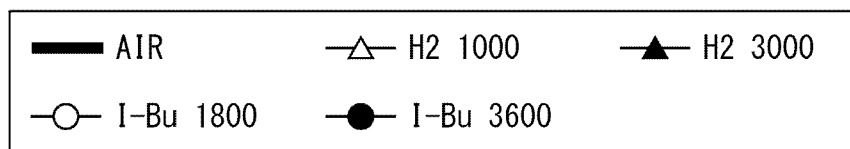
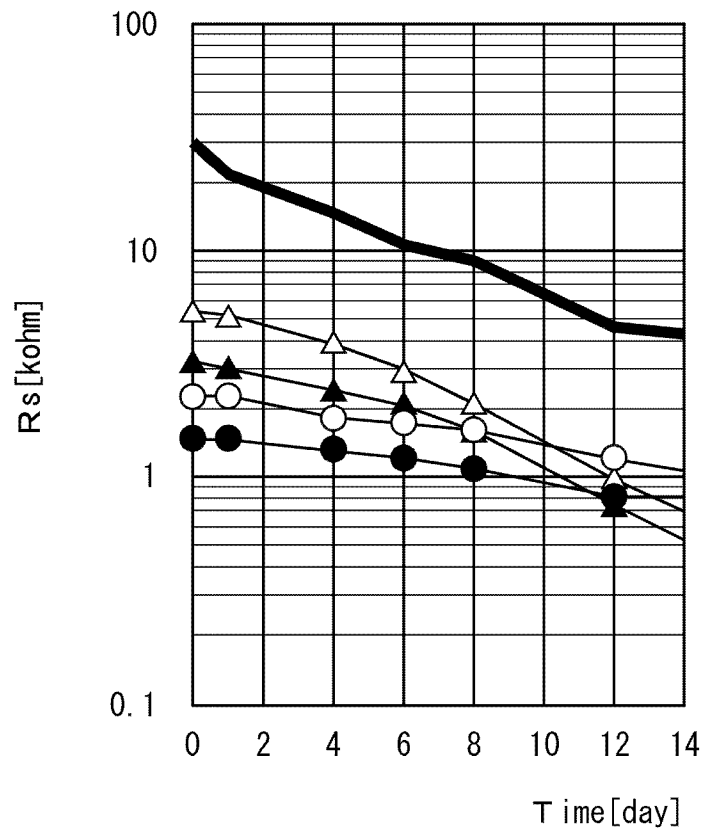
[図7]

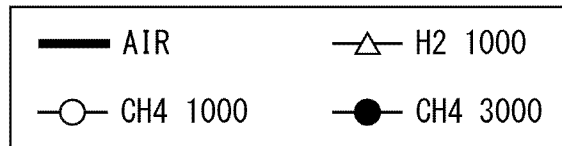
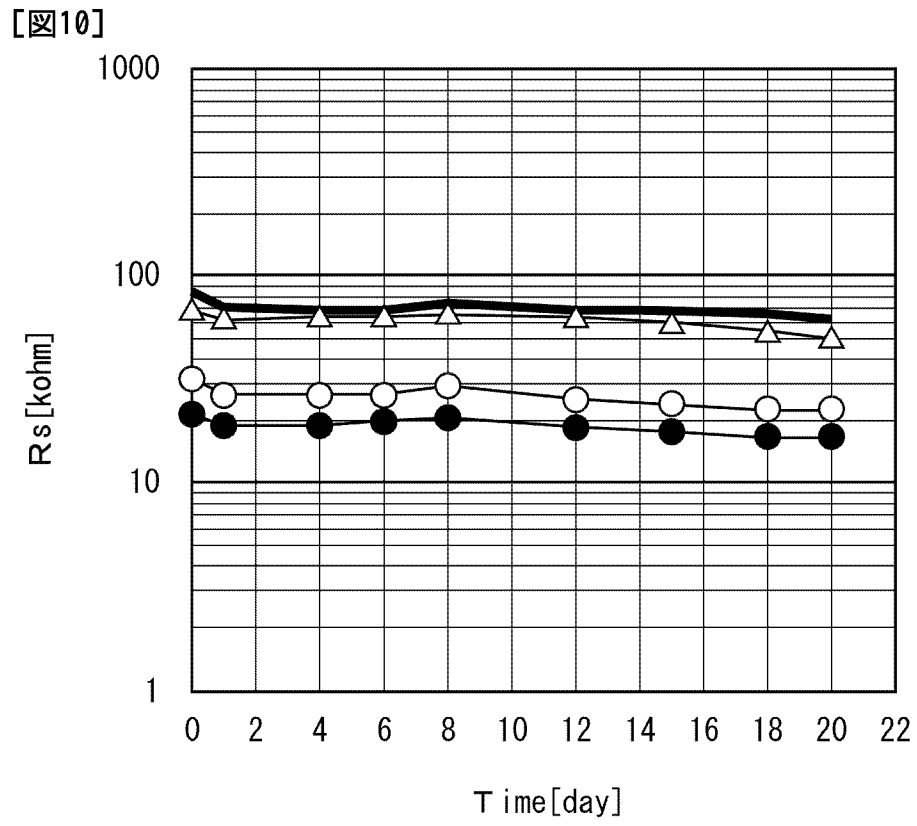


[図8]

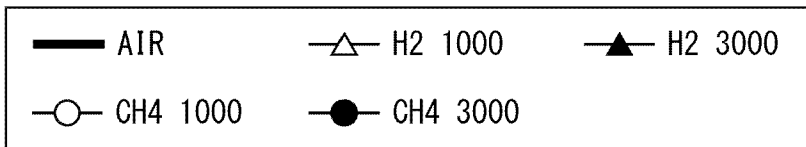
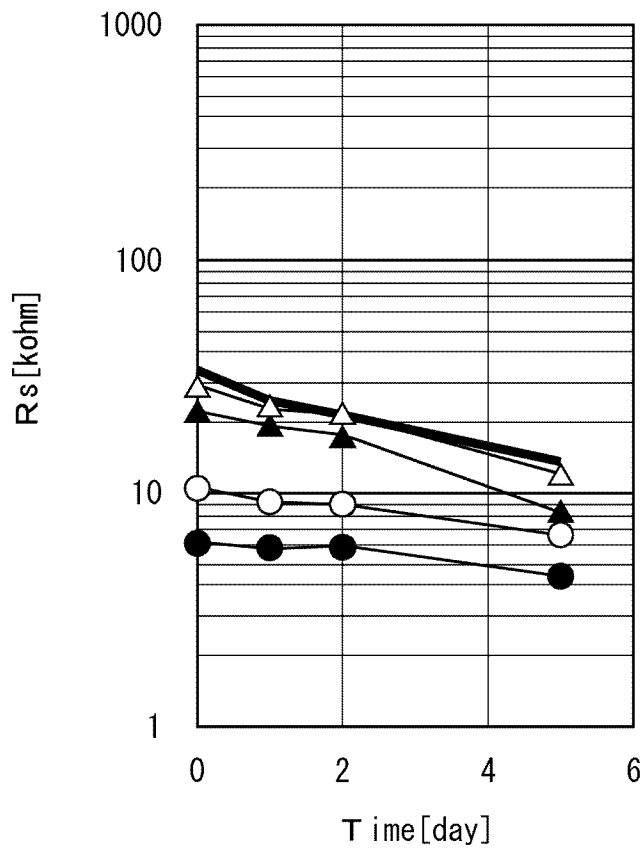


[図9]

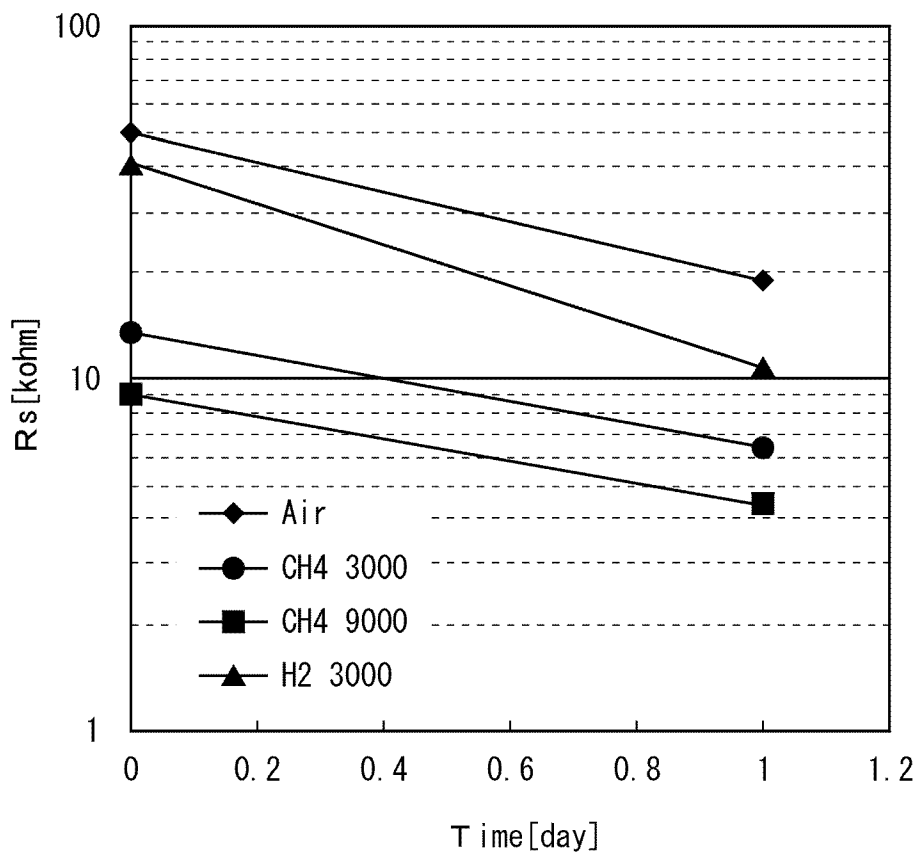




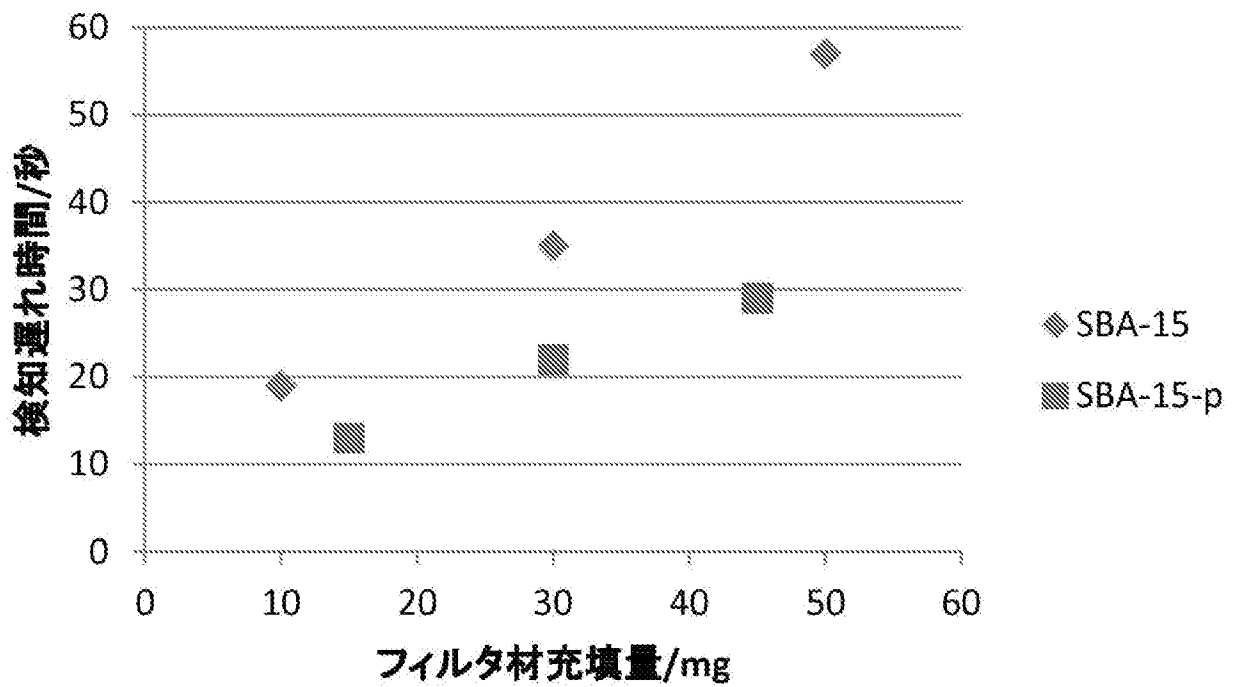
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/081416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N27/12(2006.01) i, G01N27/16(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)
G01N27/12, G01N27/16

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/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	JP 2013-242269 A (Figaro Engineering Inc.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; paragraphs [0005], [0011]; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	WO 2012/096171 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims; paragraphs [0002], [0014] & JP 5870041 B2 & JP 5870042 B2 & US 2013/0288055 A1 claims; paragraphs [0002], [0029] & US 2013/0289133 A1 & WO 2012/096172 A1 & EP 2664581 A1 & EP 2664582 A1 & CN 103298739 A & CN 103313939 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 December 2016 (12.12.16)	Date of mailing of the international search report 27 December 2016 (27.12.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/081416

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 2007-112948 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 May 2007 (10.05.2007), claims; paragraphs [0034] to [0036], [0056] (Family: none)	1-4
Y	JP 2015-44175 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraphs [0005], [0020] (Family: none)	2, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N27/12(2006.01)i, G01N27/16(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 (IPC)) Int.Cl. G01N27/12, G01N27/16											
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 <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/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	JP 2013-242269 A (フィガロ技研株式会社) 2013.12.05, 特許請求の範囲、[0005]、[0011]、第1図 (ファミリーなし)	1-4									
Y	WO 2012/096171 A1 (日本板硝子株式会社) 2012.07.19, 特許請求の範囲、[0002]、[0014] & JP 5870041 B2 & JP 5870042 B2 & US 2013/0288055 A1, CLAIMS, [0002], [0029] & US 2013/0289133 A1 & WO 2012/096172 A1 & EP 2664581 A1 & EP 2664582 A1 & CN 103298739 A & CN 103313939 A	1-4									
☑ 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 12.12.2016		国際調査報告の発送日 27.12.2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 黒田 浩一	2 J 9 2 1 8								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3252									

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 2007-112948 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.05.10, 特許請求の範囲、[0034]-[0036]、[0056] (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2015-44175 A (東洋紡株式会社) 2015.03.12, 特許請求の範囲、[0005]、[0020] (ファミリーなし)	2、4