(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
2009 年4 月2 日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/041168 A1

(51) 国際特許分類:
B82B 3/00 (2006.01) *C09K 11/66* (2006.01)
C09K 11/59 (2006.01) *G01N 21/64* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064209

(22) 国際出願日: 2008 年8 月7 日 (07.08.2008)

(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2007-251003 2007 年9 月27 日 (27.09.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 **(KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.)** [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 久美子 **(NISHIKAWA, Kumiko)** [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP). 塚田 和也 **(TSUKADA, Kazuya)** [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタエムジー株式会社内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

WO 2009/041168 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ROD-LIKE SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE, ROD-LIKE SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE, AND BIOLOGICAL SUBSTANCE-LABELING AGENT

(54) 発明の名称: ロッド状半導体ナノ粒子の製造方法、ロッド状半導体ナノ粒子及び生体物質標識剤

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for producing a rod-like semiconductor nanoparticle having high luminous intensity. Also disclosed is a biological substance-labeling agent using such a rod-like semiconductor nanoparticle. The rod-like semiconductor nanoparticle is obtained by a method for producing a rod-like semiconductor nanoparticle utilizing a reversed micelle, which is characterized by using 0.01-0.1 mol of a surfactant per 1 mol of a nonpolar solvent.

(57) 要約: 発光強度の高いロッド状半導体ナノ粒子の製造方法を提供することであり、更には該ロッド状半導体ナノ粒子を用いた生体物質標識剤を提供することが目的であり、該ロッド状半導体ナノ粒子は、界面活性剤を非極性溶媒１ｍｏｌに対して０．０１～０．１ｍｏｌ用いることを特徴とする逆ミセルを利用したロッド状半導体ナノ粒子の製造方法によって得られる。

明 細 書

ロッド状半導体ナノ粒子の製造方法、ロッド状半導体ナノ粒子及び生体物質標識剤

技術分野

[0001] 本発明は、ロッド状半導体ナノ粒子の製造方法、該製造方法で製造されたロッド状半導体ナノ粒子、更には該ロッド状半導体ナノ粒子を用いた生体物質標識剤に関する。

背景技術

[0002] 半導体ナノ粒子や半導体ナノロッド等のナノサイズの半導体はその大きさがナノメートルサイズであるため、バンドギャップエネルギーの増大、励起子の閉じ込め効果など量子サイズ効果を発現し、例えば、良好な光吸収特性及び発光特性などの光学特性を示すことが知られている。そのため、近年ではナノサイズの半導体に関する研究報告が活発になされるだけでなく、蛍光体としてディスプレー、バイオメディカル及び光通信素子等様々な用途での検討が進められている。

[0003] 半導体ナノロッドの作製法として、GaNナノワイヤをAu触媒のCVD法で絶縁膜基板上に成膜し、その後、Atomic Layer Deposition法、MOCVD法、光MOCVD法で数原子の厚みの層からなる中間層を成膜する技術がある。しかし、かかる方法は気相法であり、粒度分布が広くなる欠点を有する。

[0004] 液相法により光吸収を特徴とした金、銀などの金属ナノロッドを製造する方法が開示されているが(例えば、特許文献1参照)、蛍光発光を目的とする半導体ナノロッドとは異なるものである。

[0005] また、逆ミセルを反応場として、Siナノ粒子を製造する技術が知られている(例えば、非特許文献1参照)が、この技術ではナノ粒子の形状の制御が十分ではない。

[0006] 球形のナノ粒子は粒子数が増大することで濃度消光が起きることがあるため、発光強度が弱くなる。一方で、ロッド状にすることで同容積に対して同じ比率の粒子を分散させることができる。

[0007] 更に発光強度は半導体ナノ粒子の粒径分布が狭いほど強くなり、それによって、か

かる半導体ナノ粒子から作られる生体物質標識剤は検出感度が高いものとなる。このように、ロッド状半導体ナノ粒子であって、粒径分布が狭いものが望まれている。

特許文献1:特開2005－97718号公報

非特許文献1:Angew. Chem. Int. Ed. , 2005, 44, 4450～4554

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、発光強度の高いロッド状半導体ナノ粒子の製造方法を提供することであり、更には該ロッド状半導体ナノ粒子を用いた生体物質標識剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

[0010] 1. 逆ミセルを利用したロッド状半導体ナノ粒子の製造方法において、界面活性剤を非極性溶媒1molに対して0. 01～0. 1mol用いることを特徴とするロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[0011] 2. 前記ロッド状半導体ナノ粒子の粒度分布が20%以内であることを特徴とする前記1に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[0012] 3. 前記ロッド状半導体ナノ粒子の直径が1～30nm、長さが2～60nmであることを特徴とする前記1または2に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[0013] 4. 前記ロッド状半導体ナノ粒子がSiまたはGeであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[0014] 5. 前記1～4のいずれか1項に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法によって製造されたことを特徴とするロッド状半導体ナノ粒子。

[0015] 6. 前記5に記載のロッド状半導体ナノ粒子と分子標識物質とを有機分子を介して結合させたことを特徴とする生体物質標識剤。

発明の効果

[0016] 本発明により、発光強度の高いロッド状半導体ナノ粒子の製造方法を提供し、更には該製造方法で製造されたロッド状半導体ナノ粒子を用いた生体物質標識剤を提

供することができた。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明について詳述する。

[0018] 本発明は、逆ミセルを利用したロッド状半導体ナノ粒子の製造方法において、界面活性剤を該非極性溶媒1molに対して0．01～0．1mol用いることを特徴とする。更に得られるロッド状半導体ナノ粒子の粒度分布が20％以内であり、またロッド状半導体ナノ粒子の直径が1～30nm、長さが2～60nmであることを特徴とする。

[0019] 逆ミセルを利用したロッド状半導体ナノ粒子の製造方法における工程は、原料及び界面活性剤を含む非極性溶媒中、還元剤を加えて還元する工程、アルコールを添加した後、キャッピング剤を加える工程、該界面活性剤を除去する工程をこの順序で行う。

[0020] 粒径分布を20％以内に制御することにより、発光強度が公表するとともに、従来の球状半導体ナノ粒子ではなしえなかった単位体積あたりの粒子密度が濃い部分にも濃度消光を抑制し、高い発光強度を実現し、ロッド状半導体ナノ粒子からの生体物質標識剤は検出感度が高いものである。なお、粒径分布が20％を超えると各種の発光が混ざり合ってしまう。

[0021] 本発明のロッド状半導体ナノ粒子は種々の半導体材料を用いて形成することができる。例えば、元素の周期表のIV族、II－VI族、及びIII－V族の半導体化合物を用いることができる。

[0022] II－VI族の半導体の中では、特に、MgS、MgSe、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、HgS、HgSe及びHgTeを挙げることができる。

[0023] III－V族の半導体の中では、GaAs、GaN、GaPGaSb、InGaAs、InP、InN、InSb、InAs、AlAs、AlP、AlSb及びAlSが好ましい。

[0024] IV族の半導体の中では、Ge、Pb及びSiは特に適している。

[0025] 本発明において、Si半導体ナノ粒子の原料としては$SiCl_4$、$SiBr_4$、SiI_4が挙げられるが、$SiCl_4$が特に好ましい。Ge半導体ナノ粒子原料としては、四塩化ゲルマニウム（$GeCl_4$）が好ましい。

[0026] 本発明に係る界面活性剤としては、従来周知の種々の界面活性剤を使用でき、陰イオン、非イオン、陽イオン、両性界面活性剤が含まれる。中でも第四級アンモニウム塩系である、テトラブチルアンモニウムクロリド、ブロミドまたはヘキサフルオロホスフェート、テトラオクチルアンモニウムブロミド、またはトリブチルヘキサデシルホスホニウムブロミドが好ましい。特に、テトラオクチルアンモニウムブロミドが好ましい。なお、適切な界面活性剤は溶媒との組み合わせが必要となる。

[0027] 本発明で用いられる非極性溶媒としては、従来周知の種々の溶媒を使用できるが、アルコール類、トルエンなどの第1石油類、デカンなどの第2石油類、ヘキサンなどの炭化水素溶媒を使用することが好ましい。本発明においては、特にトルエン等の疎水性の溶媒が分散用溶媒として好ましい。

[0028] 本発明の製造方法においては、逆ミセル形成の界面活性剤を非極性溶媒1molに対して0．01～0．1mol用いることを特徴とし、その範囲で界面活性剤濃度を変えることで均一で粒径の制御されたロッド状半導体ナノ粒子を得ることができる。

[0029] 還元剤としては、従来周知の種々の還元剤を反応条件に応じて選択し用いることができる。本発明においては、還元力の強さの観点から、水素化アルミニウムリチウム（$LiAlH_4$）、水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）、水素化ビス（2－メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム、水素化トリ（sec－ブチル）ホウ素リチウム（$LiBH(sec-C_4H_9)_3$）及び水素化トリ（sec－ブチル）ホウ素カリウム、水素化トリエチルホウ素リチウムなどの還元剤が好ましい。特に、還元力の強さから水素化アルミニウムリチウム（$LiAlH_4$）が好ましい。

[0030] 以下、逆ミセルを利用したロッド状半導体ナノ粒子の製造方法の各工程について説明する。工程は原料及び界面活性剤を含む非極性溶媒中、還元剤を加えて還元する工程、アルコールを添加した後、キャッピング剤を加える工程、該界面活性剤を除去する工程からなり、これをこの順序で行う。

[0031] 原料及び界面活性剤を含む非極性溶媒中、還元剤を加えて還元する工程では、均一な逆ミセルを生成するために激しく撹拌することが望ましく、激しい撹拌は、例えば、超音波を照射する方法も使用できる。撹拌時の温度は室温とする。

[0032] アルコールを添加した後、キャッピング剤を加える工程で用いるキャッピング剤は、

生体親和性をロッド状半導体ナノ粒子に付与するための表面修飾剤であり、官能基を持つ二重結合化合物が挙げられる。例えば、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルピロリジン、ビニルカルバゾール、ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルアセタミドが挙げられる。

[0033] また、アルコール添加は還元剤の失活のためであり、アルコール類としては、具体的にはメタノールが好ましい。

[0034] 界面活性剤を除去する工程では、例えば、ロータリーエバポレータで非極性溶媒を飛ばした後、水などの溶媒に分散させ、フィルタを通して界面活性剤を除去をすることができる。

[0035] 本発明の生体物質標識剤は、上述したキャッピングされたロッド状半導体ナノ粒子と分子標識物質とを有機分子を介して結合させて得られる。

[0036] 本発明の生体物質標識剤は、分子標識物質が目的とする生体物質と特異的に結合及び／または反応することにより生体物質の標識が可能となる。該分子標識物質としては、例えば、ヌクレオチド鎖、抗体、抗原及びシクロデキストリン等が挙げられる。

[0037] 該有機分子としては、例えば、タンパク質中でも、アルブミン、ミオグロビン及びカゼイン等、またタンパク質の1種であるアビジンをビオチンと共に用いることも好適に用いられる。

実施例

[0038] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0039] 実施例1

（半導体ナノ粒子1の製造）

直径50nmのSiO_2ナノ粒子を準備する。SiO_2ナノ粒子は、例えば（J. L. Gole et al. , Mat. Res. Symp. Proc. 635, C5. 9）に記載のSi／SiO_2混合物をAr雰囲気中で225×1. 33322×10^2Pa、12時間、1400℃で加熱した際に、Ar下流に低温のプレートを設置することで捕集することができる。この粒子は2～5nm程度であり、粒子径はTEM観察により粒子100個を測定した。粒度分布の単分散率35％であ

った。

[0040] （半導体ナノ粒子2の製造）

オクチルエーテル50mlにオレイン酸2mlを入れ、Ar中で250℃に加熱する。四塩化ケイ素とオクチルエーテルを1:1に混合した液を10ml添加し、30分間撹拌をする。ここで得られたSi粒子の粒度分布は25%であった。粒度分布はシスメックス社ゼータサイザーで測定を行った。

[0041] （半導体ナノ粒子3の製造）

Tilley（Angew. Chem. Int. Ed. , 2005, 44, 4450～4554）による方法によって、アリルアミンでキャッピングされたSiナノ粒子を合成した。

[0042] 即ち、Ar雰囲気下、四塩化ケイ素0. 1ml、界面活性剤としてTOAB（tetraoctylammonium bromide）、1. 5gをトルエン100mlに加え、撹拌した後、原料である四塩化ケイ素の2倍モル以上の還元剤$LiALH_4$を添加して、更に激しく撹拌する。これにより、ミセル内には還元反応により生成されたSiナノ粒子が存在する。

[0043] 十分に撹拌した後、メタノールを混合する。キャッピング剤としてアリルアミン2ml、塩化白金酸六水和物触媒を添加し、十分に撹拌を行う。溶媒をロータリーエバポレータ（70℃設定）で除去した後、純水でろ過し、界面活性剤を除去することでキャッピングされたSiナノ粒子分散液を得る。

[0044] 粒子径はTEM観察により粒子100個を測定した平均を算出した。平均ロッド長は3nm、粒度分布の単分散率18%であった。

[0045] （半導体ナノ粒子4の製造）

半導体ナノ粒子3と同様の方法によって、アリルアミンでキャッピングされたGeナノ粒子を合成した。

[0046] 即ち、Ar雰囲気下、原料を四塩化ゲルマニウム0. 1ml、界面活性剤としてTOABを6gをトルエン100mlに加え、撹拌した後、原料である四塩化ゲルマニウムの2倍モル以上を添加して、更に激しく撹拌する。これにより、ミセル内には還元反応により生成されたGeナノ粒子が存在する。

[0047] 十分に撹拌した後、メタノールを混合する。キャッピング剤としてアリルアミン2ml、塩化白金酸六水和物触媒を添加し、十分に撹拌を行う。溶媒をロータリーエバポレ

ータ(70℃設定)で除去した後、純水でろ過し、界面活性剤を除去することでキャッピングされたGeナノ粒子分散液を得る。

[0048] 粒子径はTEM観察により粒子100個を測定した平均を算出した。平均ロッド径は3nm、粒度分布の単分散率20%であった。

[0049] (半導体ナノ粒子5の製造)

半導体ナノ粒子3と同様の方法によって、アリルアミンでキャッピングされたGeナノ粒子を合成した。

[0050] 即ち、Ar雰囲気下、原料を四塩化ゲルマニウム、界面活性剤としてTOABを13gをトルエン100mlに加え、撹拌した後、原料である四塩化ゲルマニウムの2倍モル以上を添加して更に激しく撹拌する。これにより、ミセル内には還元反応により生成されたGeナノ粒子が存在する。

[0051] 十分に撹拌した後、メタノールを混合する。キャッピング剤としてアリルアミン2ml、塩化白金酸六水和物触媒を添加し、十分に撹拌を行う。溶媒をロータリーエバポレータ(70℃設定)で除去した後、純水でろ過し、界面活性剤を除去することでキャッピングされたGeナノ粒子分散液を得る。

[0052] 粒子径はTEM観察により粒子100個を測定した平均を算出した。平均ロッド径は4nm、粒度分布の単分散率20%であった。

[0053] 半導体ナノ粒子1～5について、発光強度を日立F－7000にて測定した。発光波長700nm以上の赤外発光に関しては、Hamamatsu社のUV－VISを光源としてスペクトロメータ(SWNIR)にて測定した。半導体ナノ粒子1の測定結果を1として、表1に示した。

[0054] [表1]

半導体ナノ粒子	平均ロッド直径(短軸)	平均ロッド長さ(長軸)	粒度分布	発光強度	備　考
1	1.8nm	—	35%	1	比　較
2	2.0nm	2nm	25%	1.3	比　較
3	1.8nm	2nm	18%	2	本発明
4	2.0nm	3nm	20%	2.3	本発明
5	2.2nm	4nm	20%	2.7	本発明

[0055] 表1より、本発明の半導体ナノ粒子3～5はロッド状であり、粒度分布も20%以下で

あり、発光強度も優れていることがわかる。

[0056] 実施例2

(生体物質標識剤1の作製)

〈イムノクロマト法装置の製作〉

幅5mm、長さ40mmの細長い帯状のニトロセルロースフィルタを、クロマトグラフ媒体のクロマト展開用膜担体として用意した。抗インフルエンザウィルスモノクローナル抗体の緩衝液を0.1%トレハロース10mMクエン酸緩衝液に置き換え、液量を膜担体の末端の方に滴下し、乾燥させて捕捉部位とした。

[0057] また、5×15mmの帯状のガラス繊維不織布に実施例1の半導体ナノ粒子2抗体を含侵せしめ、乾燥させて半導体ナノ粒子2抗体含浸部材とした。

[0058] 次に、試料添加用部材である綿布、半導体ナノ粒子2抗体含浸部材、クロマト展開用膜担体、及び吸収用部材である帯状のろ紙のそれぞれを、帯状の粘着シートの粘着面の所定位置に貼ってイムノクロマト法装置とした。

[0059] (生体物質標識剤2の作製)

生体物質標識剤1の作製において、半導体ナノ粒子2の濃度を2倍とした。

[0060] (生体物質標識剤3の作製)

生体物質標識剤1の作製において、実施例1の半導体ナノ粒子5を用い、生体物質標識剤1と同じ濃度にした。

[0061] (生体物質標識剤4の作製)

生体物質標識剤3の作製において、半導体ナノ粒子5の濃度を2倍とした。

[0062] (評価)

〈A型インフルエンザウィルスの検出〉

市販されているA型インフルエンザ核タンパク質を展開溶媒(リン酸緩衝液)に、1500倍、800倍に希釈し、検体希釈液とした。なお、ブランクとして展開溶媒のみ用意した。検体希釈液と展開溶媒のみをイムノクロマト法装置の使用添加部材上に滴下する。

[0063] 液が膜担体に展開し、抗インフルエンザウィルスモノクローナル抗体を吸着させた部分の膜部材が発光していれば、サンプル中のA型インフルエンザウィルスが存在し

ていたと確認される。色の変化がなく膜担体の色のままであれば、サンプル中にA型インフルエンザウィルスが存在していないことになる。

[0064] 生体物質標識剤1～4についてイムノクロマト法測定を行い、目視判定を行う際には300nm励起光を用いた。結果を表2に示す。

[0065] －:呈色が認められなかった

＋＊:ごくわずかに呈色が認められたが、＋に比べ小さかった

＋:ごくわずかに呈色が認められた

＋＋:普通に呈色が認められた

＋＋＋:強い呈色が認められた。

[0066] [表2]

生体物質標識剤	1	2	3	4
A型インフルエンザ核タンパク質1500倍希釈	－	－	＋＋	＋＋
A型インフルエンザ核タンパク質800倍希釈	＋	＋*	＋＋	＋＋＋
展開溶媒のみ	－	－	－	－
備考	比　較	比　較	本発明	本発明

[0067] 表2より、生体物質標識剤1、2では半導体ナノ粒子濃度を上げることにより濃度消光がおき、検出感度が下がるが、生体物質標識剤3、4では半導体ナノ粒子濃度を上げても検出に有用であることがわかる。

請求の範囲

[1] 逆ミセルを利用したロッド状半導体ナノ粒子の製造方法において、界面活性剤を非極性溶媒1molに対して0．01～0．1mol用いることを特徴とするロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[2] 前記ロッド状半導体ナノ粒子の粒度分布が20％以内であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[3] 前記ロッド状半導体ナノ粒子の直径が1～30nm、長さが2～60nmであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[4] 前記ロッド状半導体ナノ粒子がSiまたはGeであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法。

[5] 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載のロッド状半導体ナノ粒子の製造方法によって製造されたことを特徴とするロッド状半導体ナノ粒子。

[6] 請求の範囲第5項に記載のロッド状半導体ナノ粒子と分子標識物質とを有機分子を介して結合させたことを特徴とする生体物質標識剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B82B3/00(2006.01)i, *C09K11/59*(2006.01)i, *C09K11/66*(2006.01)i, *G01N21/64*(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)
B82B1/00, 3/00, C09K11/00-11/89

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/086267 A1 (KONICA MINOLTA MED & GRAPHIC), 02 August, 2007 (02.08.07), Full text (particularly, Par. Nos. [0021], [0047] to [0049]) & EP 1978072 A1	1-5 6
Y	JP 2005-538573 A (NANOSYS INC.), 15 December, 2005 (15.12.05), Full text (particularly, Par. No. [0074]) & EP 1540741 A2 & WO 2004/023527 A2 & CN 1777998 A	1-6
Y A	Jamie H. Warner, et.al., Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots, Angew. Chem. Int. Ed., 2005.07.18, Vol.44, No.29, p.4550-4554	6 1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 November, 2008 (04.11.08)	11 November, 2008 (11.11.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-068326 A (FUTABA DENSHI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text (particularly, Par. Nos. [0037] to [0045]) (Family: none)	1-3,5
A	JP 2004-149738 A (SONY CORP.), 27 May, 2004 (27.05.04), Full text (particularly, Par. Nos. [0072] to [0074]) & US 2004/0191518 A1 & US 2006/0257661 A1 & US 2007/0042181 A1	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064209

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims 1-6 is a method for producing a semiconductor nanoparticle by a reversed micelle method using a solution which is obtained by adding a surfactant into a nonpolar solvent at a certain concentration. The international search, however, has revealed that the technical feature is not novel since it is disclosed in WO 2007/086267 A1.

Consequently, the common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art. There is therefore no technical feature common to all the inventions of the claims. (Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen between those different inventions. Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-6 do not satisfy the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６４２０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B82B3/00(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, G01N21/64(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.　B82B1/00,3/00, C09K11/00-11/89

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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(JDreamII)

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	関連する請求の範囲の番号
X	WO 2007/086267 A1 (KONICA MINOLTA MED & GRAPHIC) 2007.08.02, 全文（特に、[0021],[0047]-[0049]） & EP 1978072 A1	1-5
Y		6
Y	JP 2005-538573 A (NANOSYS INC) 2005.12.15, 全文（特に、[0074]） & EP 1540741 A2 & WO 2004/023527 A2 & CN 1777998 A	1-6

☑　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 ０４．１１．２００８	国際調査報告の発送日 １１．１１．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　2M　３１５４ 佐藤　秀樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７４

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	関連する請求の範囲の番号
Y	Jamie H. Warner, et.al., Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots, Angew. Chem. Int. Ed., 2005.07.18, Vol.44, No.29,	6
A	p.4550-4554	1-5
X	JP 2005-068326 A (FUTABA DENSHI KOGYO KK) 2005.03.17, 全文（特に、[0037]-[0045]）（ファミリーなし）	1-3,5
A	JP 2004-149738 A (SONY CORP) 2004.05.27, 全文（特に、[0072]-[0074]） & US 2004/0191518 A1 & US 2006/0257661 A1 & US 2007/0042181 A1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６４２０９

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－６に係る発明の共通の事項は、界面活性剤を非極性溶媒に対して所定の濃度で加えた溶液を用いた逆ミセル法により半導体ナノ粒子を製造する方法である。しかしながら、調査の結果、上記事項は、WO 2007/086267 A1に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第２文の意味において、特別な技術的特徴ではない。それ故、各請求の範囲に係る発明全てに共通の事項はない。PCT規則13.2の第２文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。よって、請求の範囲１－６に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。