(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 9 月 14 日(14.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/154990 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 1/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009293

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 8 日(08.03.2017)

(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 2016-045662 2016 年 3 月 9 日(09.03.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人名古屋大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 Aichi (JP).

(72) 発明者: 馬場 嘉信 (BABA Yoshinobu); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 加地 範匡 (KAJI Noritada); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 安井 隆雄 (YASUI Takao); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 嶋田 泰佑 (SHIMADA Taisuke); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 火原 彰秀 (HIBARA Akihide); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松本 征二 (MATSUMOTO Seiji); 〒1410031 東京都品川区西五反田１丁目１１番１号 アイオス五反田駅前ビル１００１号 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, 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, KH, 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.

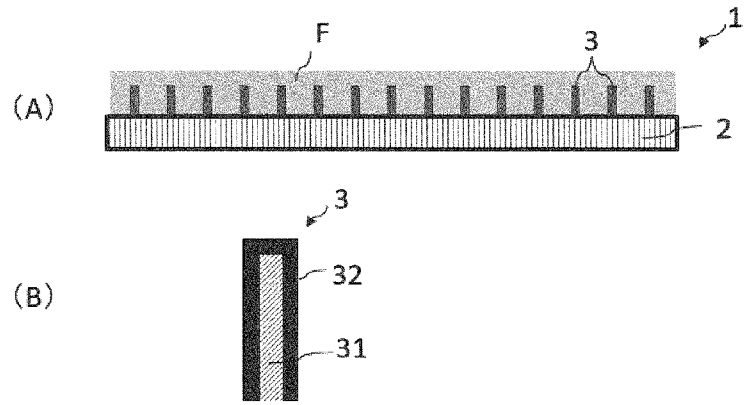
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: SAMPLE CAPTURE DEVICE, ANALYSIS APPARATUS INCLUDING SAMPLE CAPTURE DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING SAMPLE CAPTURE DEVICE

(54) 発明の名称 : サンプル捕集デバイス、サンプル捕集デバイスを含む分析装置、及びサンプル捕集デバイスの製造方法



(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing a sample capture device with which it is possible to capture suspended particles in the atmosphere. The aforementioned problem is solved by providing a sample capture device in the atmosphere, the device including a substrate and nanowires formed on the substrate, the nanowires including core nanowires and a coating layer formed on the outer periphery of the core nanowires, and the coating layer comprising titanium dioxide that has an anatase crystal structure.

(57) 要約: 大気中の浮遊粒子を捕集できるサンプル捕集デバイスを提供することを課題とする。基板、該基板上に形成されたナノワイヤを含み、前記ナノワイヤは、コアナノワイヤ及び該コアナノワイヤの外周に形成されたコート層を含み、前記コート層は、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンである、大気中のサンプル捕集デバイスを提供することで、課題が解決する。

WO 2017/154990 A1

明　細　書

発明の名称 ：

サンプル捕集デバイス、サンプル捕集デバイスを含む分析装置、及びサンプル捕集デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、サンプル捕集デバイス、サンプル捕集デバイスを含む分析装置、及びサンプル捕集デバイスの製造方法に関する。特に、サンプル捕集デバイスが、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンのコート層を形成したナノワイヤを表面に有することで超親水性になり、そして、サンプル捕集デバイスの表面に水フィルムを形成することで、空気中を浮遊している微小サンプルを捕集できるサンプル捕集デバイス、サンプル捕集デバイスを含む分析装置、及びサンプル捕集デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 大気中に浮遊するＰＭ２．５、ウィルス、花粉、菌、毒素等の有害・危険物質は、ヒトなどの生体の健康状態に影響を与える可能性が指摘されている。そのため、ヒトが安全で快適な生活を送るために、大気中のこれら有害・危険物質を正確に分析する必要がある。

[0003] 例えば、ＰＭ２．５を分析する装置・方法としては、フィルタに捕集したＰＭ２．５をＸ線蛍光分析法により測定する方法が知られている（特許文献１参照）。

[0004] また、大気に含まれる粒子を測定する他の方法としては、測定粒子と反応する薬が含浸又は塗布されているフィルタを通して大気を吸引し、フィルタが測定粒子を捕集した後も大気を吸引し続けて、大気中の水分によって測定粒子を湿らせることで薬と反応させて固定する粒子捕集方法が知られている（特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００８－２６１７１２号公報

特許文献2：特開２００７－７１６５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 身の回りの有害・危険物質（サンプル）を誰もが簡単に測定するためには、装置全体を小型化、簡素化する必要がある。しかしながら、特許文献１及び２に記載されている発明は、何れも大気中のサンプルを吸引手段で吸引してフィルタに捕集している。そのため、吸引手段及び吸引手段を駆動するための電源等が必要となり、装置が大型化するという問題がある。

[0007] 近年、基板上に形成した微細な孔や流路を微粒子が通過する時のイオン電流の変化を測定することで、微粒子の大きさ等を検出する分析方法の開発が進められている。当該分析方法は、溶液に含まれる微粒子が電気泳動等により、微細な孔や流路を通過すればよいことから、装置を小型化できる。そのため、大気中のサンプル分析装置への適用が期待されている。

[0008] ところで、当該分析方法により大気中のサンプルを測定する場合、溶液に大気中のサンプルを捕集する必要がある。大気中のサンプルを溶液に捕集する為には、例えば、コンプレッサー等を用い、大気を溶液中でバブリングする方法等が考えられる。しかしながら、大気を溶液中でバブリングするためには、装置が大型化するという問題がある。分析装置を小型化するためには、大気中のサンプルを捕集するためのデバイスも小型化する必要がある。しかしながら、現状では大気中のサンプルを溶液に捕集できる小型デバイスは知られていない。

[0009] 本発明は、上記従来の問題を解決するためになされた発明であり、鋭意研究を行ったところ、（１）アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンでコート層を形成したナノワイヤを基板表面に形成すると基板表面が超親水性になること、（２）基板表面が超親水性になることから基板上に滴下した溶液の接触角はほぼゼロになること、（３）接触角がほぼゼロとなることから、基板上に滴下した溶液は水滴にならずに薄膜状（水フィルム）に広がるため、

基板の全表面で大気中のサンプルと接触できること、（４）アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンでコート層を形成したナノワイヤを基板表面に形成すると、超親水性能が長期間にわたり維持できること、を新たに見出した。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下に示す、サンプル捕集デバイス、サンプル捕集デバイスを含む分析装置、及びサンプル捕集デバイスの製造方法に関する。

[0011] （１）基板、該基板上に形成されたナノワイヤを含み、

前記ナノワイヤは、コアナノワイヤ及び該コアナノワイヤの外周に形成されたコート層を含み、

前記コート層は、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンである、

サンプル捕集デバイス。

（２）前記基板に液体を供給する液体供給機構、

を少なくとも含む、上記（１）に記載のサンプル捕集デバイス。

（３）前記基板に空気を供給する空気供給機構、

を含む、上記（１）又は（２）に記載のサンプル捕集デバイス。

（４）上記（１）～（３）の何れか一に記載のサンプル捕集デバイス、

分析部、

を含む分析装置。

（５）基板上にコアナノワイヤを形成する工程、

形成したナノワイヤの外周に、二酸化チタンのコート層を形成する工程、

加熱によりアモルファス状の二酸化チタンをアナターゼ結晶構造に変換する加熱工程、

を含む、サンプル捕集デバイスの製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明のサンプル捕集デバイスに滴下した溶液は、水滴にならずに薄膜状に広がる。そのため、サンプル捕集デバイスの全表面で大気中のサンプルを捕集できる。また、本発明のサンプル捕集デバイスは、二酸化チタンで表面

処理したガラス等の基板と比較して、超親水性能を長期間にわたり維持できる。したがって、長期間に渡りサンプル捕集デバイスとしての機能を維持できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１（Ａ）は、本発明のデバイス１の概略を説明するための図である。図１（Ｂ）は、ナノワイヤ３の断面図である。

[図2]図２は、本発明のデバイス１の実施形態の一例を示す図である。

[図3]図３は、本発明の分析装置１－１の概略を示す図である。

[図4]図４（Ａ）は図面代用写真で、実施例１で作製したデバイス１の写真である。図４（Ｂ）は図面代用写真で、デバイス１の表面を１５、０００倍に拡大したＳＥＭ画像である。

[図5]図５（Ａ）～（Ｄ）は図面代用写真で、実施例１で作製したデバイス１のナノワイヤの走査透過型電子顕微鏡、図５（Ｅ）は図５（Ｃ）及び（Ｄ）の矢印方向の距離におけるＺｎ及びＴｉの特性Ｘ線の強度を表すグラフである。

[図6]図６は、参考例１で作製した、TiO_2層を形成したガラス基板のＸ線回折の測定結果を示すグラフである。

[図7]図７は、実施例１及び比較例１のデバイス１の接触角の測定結果を示すグラフである。

[図8]図８は、比較例２及び３のガラス基板の接触角の測定結果を示すグラフである。

[図9]図９（Ａ）は実施例１で作製したデバイス、図９（Ｂ）は比較例２で作製したガラス基板の経時変化を示すグラフである。

[図10]図１０（Ａ）は実施例２で作製した実験装置の概略を示す図である。図１０（Ｂ）は図面代用写真で、デバイス１部分の写真である。

[図11]図１１（Ａ）は図面代用写真で、デバイス１の表面のＳＥＭ写真及びサンプル部分を拡大した写真である。また、図１１（Ｂ）は図面代用写真で、液体排出機構により排出した液体を遠心分離した廃液のＳＥＭ写真及びサ

ンプル部分を拡大した写真である。

[図12]図１２は、比較例４及び５、並びに実施例３で作製したデバイスのナノワイヤを分析した結果を示している。上段（Ａ）は、図面代用写真で、ナノワイヤのＳＴＥＭ画像、中段（Ｂ）は、図面代用写真で、ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素マッピング画像、下段（Ｃ）はＺｎ及びＴｉの特性Ｘ線の強度を表すグラフである。

[図13]図１３は、比較例４及び５、並びに実施例３で作製したデバイスのナノワイヤを分析した結果を示している。上段（Ａ）は、図面代用写真で、ナノワイヤのＴＥＭ画像、下段（Ｂ）は、図面代用写真で、制限視野電子線回折図形である。また、（Ｃ）は、回折図形から測定された面間隔を表す。

[図14]図１４は、比較例４及び５、並びに実施例３で作製したデバイスのナノワイヤの結晶構造の測定結果を示す図である。

[図15]図１５は、実施例３で作製したデバイス、及び比較例２で作製したガラス基板の経時変化を示すグラフである。

[図16]図１６は、図面代用写真で、図１６（Ａ）は実施例４で用いたデバイスの写真、図１６（Ｂ）はデバイスの側面方向からの写真である。

[図17]図１７（Ｂ）は、図面代用写真で、フィルターで直接回収したサンプルのＳＥＭ写真、図１７（Ａ）は（Ｂ）のＳＥＭ写真から解析した粉塵のサイズ分布（Ｎ＝４７４）を示すグラフである。図１７（Ｄ）は、図面代用写真で、液体排出機構により排出した液体に含まれるサンプルのＳＥＭ写真、図１７（Ｃ）は（Ｄ）のＳＥＭ写真から解析した粉塵のサイズ分布（Ｎ＝３５０）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明のサンプル捕集デバイス（以下、単に「デバイス」と記載することがある。）、デバイスを含む分析装置、及びデバイスの製造方法について詳しく説明する。

[0015] 図１（Ａ）は、本発明のデバイス１の概略を説明するための図である。本発明のデバイス１は、基板２、基板２上に形成されたナノワイヤ３を含んで

いる。図１（Ｂ）は、ナノワイヤ３の断面図であり、ナノワイヤ３は、コアナノワイヤ３１及びコアナノワイヤ３１の外周に形成されたコート層３２を含んでいる。コート層３２は、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンで形成されている。そのため、基板２に形成したナノワイヤ３の表面は超親水性となることから、デバイス１の表面に滴化した溶液は水滴にはならずに、薄膜状に広がった水フィルムＦを形成する。

[0016] 基板２は、ナノワイヤ３が形成でき、且つ後述する原子層堆積装置を用いた製膜時の温度に耐えられるものであれば特に制限は無く、ガラス、シリコン等が挙げられる。

[0017] 基板２上に形成するコアナノワイヤ３１は、公知の方法により作製すればよく、例えば、ナノワイヤ形成用粒子又は触媒を塗布し公知の方法でコアナノワイヤ３１を成長させればよい。ナノワイヤ形成用粒子としては、例えば、ＺｎＯが挙げられる。ＺｎＯを用いたナノワイヤは、水熱合成方法を用いて作製することができる。具体的には、先ず、ＺｎＯを基板２上に塗布する。次いで、硝酸亜鉛六水和物（$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）、ヘキサメチレンテトラミン（$C_6H_{12}N_4$）を脱イオン水に溶解した前駆体溶液に、加熱した基板２を浸漬させることで、ＺｎＯナノワイヤを成長させることができる。なお、前駆体溶液の濃度を変えると、コアナノワイヤ３１の太さを変えることができる。

[0018] コアナノワイヤ３１作製用の触媒としては、例えば、金、プラチナ、アルミニウム、銅、鉄、コバルト、銀、錫、インジウム、亜鉛、ガリウム、クロム、チタン等が挙げられる。触媒を用いたナノワイヤは、次の手順で作製することができる。

（ａ）触媒を基板２上に堆積する。

（ｂ）SiO_2、Li_2O、ＭｇＯ、Al_2O_3、ＣａＯ、TiO_2、Mn_2O_3、Fe_2O_3、ＣｏＯ、ＮｉＯ、ＣｕＯ、ＺｎＯ、Ga_2O_3、ＳｒＯ、In_2O_3、SnO_2、Sm_2O_3、ＥｕＯ等の材料を用い、パルスレーザーデポジション、ＶＬＳ（Ｖａｐｏｒ－Ｌｉｑｕｉｄ－Ｓｏｌｉｄ）法等の物理蒸着法でコアナノワ

イヤ３１を形成する。なお、触媒を用いて作製するコアナノワイヤ３１は、分岐鎖を有しないナノワイヤであってもよいし、分岐鎖を有するナノワイヤであってもよい。

[0019] コート層３２は、コアナノワイヤ３１を形成後、原子層堆積装置（ＡＬＤ装置：Ａｔｏｍｉｃ Ｌａｙｅｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）を用いた蒸着法によりTiO_2層を形成することが望ましい。ＡＬＤ装置を用いると、コート層３２の厚さを原子レベルで調整することができる。TiO_2のコート層３２は、積層後にTiO_2となる前駆体を用いればよく、例えば、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン（ＴＤＭＡＴ：Ｔｅｔｒａｋｉｓ（ｄｉｅｔｈｙｌａｍｉｄｏ）ｔｉｔａｎｉｕｍ）、$TiCl_4$等が挙げられる。

[0020] ＡＬＤ装置を用いて形成したTiO_2層は、アモルファス状である。所定温度及び時間で加熱することで、TiO_2をアナターゼ結晶構造に変換することができる。加熱温度及び時間は、アナターゼ結晶構造に変換できれば特に制限は無く、例えば、３００～５００℃で３時間程度、加熱すればよい。なお、「アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタン」は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、アモルファス部分やルチル等の他の結晶構造が一部含まれていても良い。

[0021] 図２は、本発明のデバイス１の実施形態の一例を示す図である。本発明のデバイス１には、必要に応じて、液体供給機構５及び／又は空気供給機構６を設けてもよい。本発明のデバイス１は、基板２の表面に水フィルムＦを形成することで、大気中のサンプルＳを水フィルムＦに取り込むことができる。水フィルムＦに取り込んだサンプルＳの分析は、デバイス１上の液体を分析装置の分析部に投入すればよいが、分析は自動化することが好ましい。そのため、デバイス１のナノワイヤ３が形成されている表面に液体を所期の供給量で供給できる液体供給機構５をデバイス１に設けてもよい。液体供給機構５は、液体が供給できれば特に制限は無く、公知のポンプ等を用いればよい。なお、液体は水性の液体であれば特に制限はないが、後述するとおり、サンプルＳを取り込んだ液体を電気的に分析する場合は導電性の液体が好ま

しい。導電性の液体としては、例えば、水、ＴＥバッファー、ＰＢＳバッファー、ＨＥＰＥＳバッファー、ＫＣｌ水溶液等が挙げられる。

[0022] デバイス１の表面は超親水性であることから、基板２上に排出流路や孔を形成、又は基板に傾斜をつけることで、サンプルＳを取り込んだ液体がデバイス１から流れ出て、分析装置の分析部に到達するようにすればよい。また、液体排出機構５１を設け、液体供給機構５から供給した液体とほぼ同量の液体を排出できるようにしてもよい。液体排出機構５１を設けた場合は、分析部に送るサンプルＳを取り込んだ液体の量が一定になるので、定量分析をすることもできる。液体排出機構５１は、液体を排出できれば特に制限は無く、公知のポンプ等を用いればよい。

[0023] 空気供給機構６は必須ではない。デバイス１の表面と空気の接触を増加する必要がある場合に設ければよい。空気供給機構６は、空気を送ることができれば特に制限はない。ファン等の小型の装置が望ましいが、必要に応じてコンプレッサー等の公知の装置を用いればよい。なお、空気供給機構６を設ける場合は、必要に応じて、少なくともデバイス１の水フィルムを形成する部分を覆うことができる容器８を設けてもよい。また、容器８には、空気供給機構６で供給した空気を外部に逃がすための孔８１を形成してもよい。なお、容器８から排出した空気を再利用する場合は、孔８１にチューブ等を接続し、排出した空気を回収してもよい。また、図２に示す実施形態では、容器８の水フィルムＦに対抗する面８２は平面であるが、容器８内に導入した空気中に含まれるサンプルＳが水フィルムＦに接触し易くするために面８２を平面以外の形状にしてもよい。例えば、面８２の中央が水フィルムＦに近接するような傾斜面を持つ略三角形等の形状とすることで、容器８内に流入した空気を傾斜面に沿って水フィルムＦに向かうよう流してもよい。

[0024] 図３は、本発明の分析装置１－１の概略を示す図である。本発明の分析装置１－１は、本発明のデバイス１と分析部９を少なくとも含んでいる。分析部９としては、微粒子を分析できるものであれば特に制限はない。例えば、シリコン等の基板上に形成した細孔（マイクロポア）にサンプルを通過させ

、細孔に印加した電圧によって細孔の内部を流れる定常電流の変化を測定する分析装置（Ｗａｓｅｅｍ　Ａ．ｅｔ　ａｌ．，Ｌａｂ　ｏｎ　ａ　Ｃｈｉｐ，　Ｖｏｌ．１２，　ｐｐ．２３４５－２３５２，２０１２，参照。）や、マイクロ流路を形成した基板を横置きにし、定常電流を測定する分析装置（Ｎａｏｙａ．Ｙ　ｅｔ　ａｌ．，“Ｔｒａｃｋｉｎｇ　ｓｉｎｇｌｅ－ｐａｒｔｉｃｌｅ　ｄｙｎａｍｉｃｓ　ｖｉａ　ｃｏｍｂｉｎｅｄ　ｏｐｔｉｃａｌ　ａｎｄ　ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌ　ｓｅｎｓｉｎｇ”，　ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＣ　ＲＥＰＯＲＴＳ，　Ｖｏｌ．３，　ｐｐ．１－７，２０１３，参照。）等が挙げられる。

[0025] 上記のとおり、本発明のデバイス１は大気中のＰＭ２．５等を捕集するサンプル捕集デバイスとして用いることができるが、その他の用途に用いてもよい。例えば、基板２上に水フィルムを形成できることから、例えば、空気清浄器のフィルタ等に用いることができる。また、本発明のデバイスは、耐久性（超親水性能の維持）が非常に高く、また、二酸化チタンは光触媒の機能を有する。したがって、外壁や有機物を含んだ溶液の浄化等への応用も期待できる。

[0026] 以下に実施例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、この実施例は単に本発明の説明のため、その具体的な態様の参考のために提供されているものである。これらの例示は本発明の特定の具体的な態様を説明するためのものであるが、本願で開示する発明の範囲を限定したり、あるいは制限することを表すものではない。

実施例

[0027] ［デバイス１の作製］

＜実施例１＞

以下の手順によりデバイス１を作製した。

（１）ガラス基板（松波硝子工業株式会社製スライドガラスＳ１１１２）上に、酸化亜鉛（ＺｎＯ）を積層した。積層には、ＡＬＤ装置（Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ　Ｎａｎｏｔｅｃｈ社製Ｓａｖａｎｎａｈ　Ｇ２、以下も同様。）、

前駆体にはジエチル亜鉛（ＤＥＺ；ｄｉｅｔｈｙｌｚｉｎｃ）、第２前駆体にはH_2Oを用い、１００℃、１５サイクルの条件で積層した。

（２）５０ｍＬビーカーにヘキサメチレンテトラミン０．２２５ｇと、硝酸亜鉛６水和物０．４７６ｇを入れて撹拌し、ナノワイヤ成長液を作製した。

（３）上記（１）でＺｎＯを積層したガラス基板を、上記（２）で作製したナノワイヤ成長液に浸漬した。

（４）ナノワイヤ成長液のビーカーの天井部をラップで多い、オーブンの中に入れ、９５℃、３時間加熱することで、ガラス基板上にＺｎＯからなるコアナノワイヤを作製した。

（５）上記（４）で作製したコアナノワイヤの周囲に二酸化チタン（TiO_2）のコート層を形成した。コート層は、ＡＬＤ装置、前駆体にはテトラキス(ジエチルアミノ)チタン（ＴＤＭＡＴ）、第２前駆体にはH_2Oを用い、１００℃、１００サイクルの条件で形成した。

（６）次いで、５００℃で３時間加熱し、本発明のデバイス１を作製した。

[0028] 図４（Ａ）は実施例１で作製したデバイス１の写真、図４（Ｂ）はデバイス１の表面を１５、０００倍に拡大したＳＥＭ画像である。図４（Ｂ）に示すように、基板の表面に多数のナノワイヤが形成されたことを確認した。

[0029] 次に、実施例１で作製したデバイス１に超音波を照射し、基板からナノワイヤを１本剥離し、走査透過型電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて、ナノワイヤ中のＺｎ及びＴｉ原子の分布を調べた。ＳＴＥＭはＪＥＯＬ社製ＪＳＭ－７６１０Ｆ（ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡；ＦＥＳＥＭ）に、ＳＴＥＭ機能とエネルギー分散形Ｘ線分析装置（ＥＤＳ）を付属させた装置を用い、３０ｋＶ　ＥＤＳ　１００サイクル、ＳＴＥＭ　ｍｏｄｅで観察した。図５（Ａ）及び（Ｂ）は３０，０００倍に拡大した写真で、ナノワイヤの先端から基部まで、Ｚｎ（写真Ａ）及びＴｉ（写真Ｂ）原子が含まれていることを確認した。次に、ＳＴＥＭを１５０，０００倍に拡大し、図５（Ｃ）及び（Ｄ）に示す破線で囲まれているナノワイヤに電子線を当てた際に放出される、Ｚｎ及びＴｉの特性Ｘ線の強度を検出した。図５（Ｅ）は、図５（

Ｃ）及び（Ｄ）の矢印方向の距離におけるＺｎ及びＴｉの特性Ｘ線の強度を表すグラフである。図５（Ｅ）に示すように、Ｚｎはナノワイヤの中心に近い程強度が強く（原子の量が多い）なった。一方、Ｔｉはナノワイヤの端部では量は少ないものの、中心付近では大きな変化は見られなかった。以上の結果より、Ｔｉはナノワイヤの外周にコートされていることを確認した。

[0030] ［アナターゼ結晶構造の確認］

＜参考例１＞

結晶構造は、Ｘ線回折装置を用いて調べることができる。先ず、参考例として、ガラス基板上にTiO_2層を形成し、加熱の有無による結晶構造の変化を観察した。

[0031] 具体的には、ＡＬＤ装置、前駆体にはテトラキス(ジエチルアミノ)チタン（ＴＤＭＡＴ）、第２前駆体にはH_2Oを用い、１００℃、６００サイクルの条件でガラス基板上にTiO_2層を形成した。次いで、５００℃で３時間加熱した。なお、比較のため、TiO_2を積層後、加熱しなかったガラス基板も準備した。次いで、Ｘ線回折装置（株式会社リガク社製ＡＴＸ－Ｇ）を用いて、ガラス基板上のTiO_2の結晶構造を測定した。図６は測定結果を示す図で、“ａｆｔｅｒ”は加熱後、“ｂｅｆｏｒｅ”は加熱前のTiO_2層の結晶構造の測定結果を表す。また、グラフの下には、TiO_2の結晶構造であるアナターゼ（Ａｎａｔａｓｅ；鋭錐石）の２θ（Ｃｕ　Ｋα）／ｄｅｇｒｅｅの値（Ｊ．Ａｍ．Ｃｅｒａｍ．Ｓｏｃ．，１９９６，７９，１０９５－１０９９等）を併せて示す。加熱前の“ｂｅｆｏｒｅ”ではアナターゼの２θ（Ｃｕ　Ｋα）／ｄｅｇｒｅｅの値である２５．５付近にピークは見られなかったが、加熱後の“ａｆｔｅｒ”では、矢印に示すようにアナターゼ結晶構造のピークが観察できた。以上の結果より、TiO_2を積層後、加熱処理をすることでアナターゼ結晶構造のTiO_2層が形成できることを確認した。

[0032] ［デバイス１の濡れ性の確認］

次に、実施例１で作製したデバイス１の接触角を調べた。接触角は、協和界面科学株式会社製ＤＭ－５０１を用い、シリンジから０．５μＬの液滴を

作製して基板に着滴させ、１秒後の画像を取得した。取得画像より、θ／２法によって静的接触角の値を測るという手順で測定した。

[0033] ＜比較例１＞

実施例１のデバイス１の作製において、（６）の加熱をしなかったものを比較例１のデバイス１とし、上記と同様の手順で濡れ性を確認した。

[0034] 図７は、実施例１及び比較例１のデバイス１の接触角の測定結果を示すグラフである。実施例１のデバイス１の接触角は０度であった。一方、比較例１のＴｉO_2のコート層を形成後、加熱しなかったデバイス１の接触角は約１５度であった。

[0035] ＜比較例２、３＞

ＡＬＤ装置、前駆体にはテトラキス(ジエチルアミノ)チタン（ＴＤＭＡＴ）、第２前駆体にはH_2Oを用い、１００℃、２００サイクルの条件でガラス基板上にＴｉO_2を積層した。次いで、ＴｉO_2を積層した後に、５００℃で３時間加熱したガラス基板を比較例２、加熱しなかったガラス基板を比較例３とした。比較例１と同様の手順で、濡れ性を測定した。

[0036] 図８は、比較例２及び３のガラス基板の接触角の測定結果を示すグラフである。加熱処理することで、ＴｉO_2を積層したガラス基板の接触角は小さくなるものの、接触角は０度までにはならなかった。

[0037] ［接触角の経時変化の測定］

次に、実施例１で作製したデバイス１及び比較例２で作製したガラス基板の濡れ性の経時変化を確認した。図９（Ａ）は実施例１で作製したデバイス１、図９（Ｂ）は比較例２で作製したガラス基板の経時変化を示すグラフである。比較例２のＴｉO_2を積層して加熱処理したガラス基板は、加熱処理直後６日頃までは、比較的低い接触角を示していたが、６日以降は急激に接触角が大きくなった。一方、実施例１のデバイス１は、驚くべきことに、３０日を経過した時点でも加熱処理直後と同様に接触角が０のままであった。したがって、本発明のデバイス１は、長期間にわたりデバイス１の表面に水フィルムを形成することができるので、サンプル捕集デバイスとして有用であ

る。

[0038] ［サンプルの捕集実験］

＜実施例２＞

次に、実施例１のデバイス１を用いて空気中のサンプル捕集実験を行った。図１０（Ａ）は実験装置の概略を示す図で、図１０（Ｂ）は実験装置のデバイス１部分の写真である。実験装置は、次の手順で作製した。

（１）実施例１で作製したデバイス１の上にＰＤＭＳで作製した容器を被せた。

（２）容器の上面に形成した孔に、液体供給機構及び液体排出機構であるシリンジポンプに接続するチューブ（ＰＥＥＫチューブ：直径０．５ｍｍ、図１０（Ｂ）中の細い２本のチューブ）を接続した。

（３）容器の上面に形成した孔に、空気供給機構であるコンプレッサーに接続するチューブ（ＰＴＦＥチューブ：直径１．５３ｍｍ、図１０（Ｂ）中の太いチューブ）を接続した。なお、デバイス１とコンプレッサーの間には、エアロゾルジェネレーターを設けた。

（４）容器の上面に形成した孔に、コンプレッサーから送られた空気を排出するチューブ（ＰＴＦＥチューブ：直径１．５３ｍｍ、図１０（Ｂ）中の太いチューブ）を接続した。チューブの他端は、水槽中に位置させた。

[0039] 次に、以下の手順でサンプルの捕集実験を行った。作製した実験装置のシリンジポンプ（液体供給機構）から、デバイス１の表面に水を送ることで、デバイス１の表面に水フィルムを形成した。また、シリンジポンプ（液体排出機構）を用い、供給量と同じ量の水をデバイス１から排出した。サンプルには国立環境研究所から入手した都市大気粉塵（Ｎｏ．２８）を用い、エアロゾルジェネレーターで粉塵を含む空気を調整し、次いで、調整した空気を容器に送り、デバイス１の水フィルムと粉塵を含んだ空気が接触するようにした。所定時間経過後、デバイス１を取り出し、乾燥後、基板表面をＳＥＭで観察した。図１１（Ａ）はデバイス１の表面のＳＥＭ写真及びサンプル部分を拡大した写真である。また、図１１（Ｂ）は液体排出機構により排出し

た液体を５，０００ｒｃｆ、１０分間遠心分離した廃液のＳＥＭ写真及びサンプル部分を拡大した写真である。

[0040] 図１１（Ａ）の写真から明らかなように、本発明のデバイス１を用いることで、大気中のＰＭ２．５等の微粒子を捕集することができた。また、デバイス１から捕集した微粒子を含む液体を回収できることから、引き続き、サンプルの分析をすることができる。

[0041] ［デバイス１の作製］

＜実施例３＞

実施例１の（５）の１００℃、１００サイクルの条件、（６）の５００℃で３時間加熱に代え、（５）１００℃、２００サイクルの条件、（６）３５０℃で３時間加熱、とした以外は実施例１と同様の手順で、デバイス１を作製した。また、実施例１と同様の手順で、作製したデバイス１からナノワイヤを１本剥離し、ＳＴＥＭ画像を撮像するとともに、ナノワイヤ中のＺｎ及びＴｉ原子の分布を調べた。

[0042] ＜比較例４及び５＞

実施例３において、二酸化チタン（TiO_2）のコート層を形成しなかったデバイスを比較例４、二酸化チタン（TiO_2）のコート層は形成したが加熱処理しなかったデバイスを比較例５として作製した。次いで、実施例３と同様に、ＳＴＥＭ画像を撮像するとともに、ナノワイヤ中のＺｎ及びＴｉ原子の分布を調べた。

[0043] 図１２は比較例４及び５、並びに実施例３で作製したデバイスのナノワイヤであって、上段（Ａ）はナノワイヤのＳＴＥＭ画像、中段（Ｂ）はＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素マッピング画像、下段（Ｃ）はＺｎ及びＴｉの特性Ｘ線の強度を表すグラフである。図１２から明らかなように、実施例３及び比較例５で作製したデバイスのナノワイヤの外周には、TiO_2がコートされていることを確認した。

[0044] 次に、比較例４及び５、並びに実施例３で作製したデバイスのナノワイヤの像観察と結晶構造解析を行った。手順は、超音波処理することで基板から

ナノワイヤを剥離させ、グリッド上にナノワイヤ懸濁液を滴下することでサンプル作製を行い、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ、株式会社日立ハイテクノロジーズ製、Ｈ－８００）観察を行った。図１３の上段（Ａ）はナノワイヤのＴＥＭ画像、下段（Ｂ）は、制限視野電子線回折図形である。また、表（Ｃ）は、回折図形から測定された面間隔（回折スポットの電子線の透過光からの距離を測定することで算出）を示す。図１３（Ａ）から明らかなように、実施例３及び比較例５はコントラストからコアシェル構造であることが分かる。また、図１３（Ｂ）及び（Ｃ）に示すように、実施例３のナノワイヤの面間隔は、比較例５のナノワイヤを加熱することで変化した。そして、実施例３の面間隔の値は、アナターゼ結晶構造が示す面間隔と同じであった。なお、アナターゼ結晶構造が示す面間隔は、国立研究開発法人物質・材料研究機構（ＭａｔＮａｖｉ）のデータベース（酸化亜鉛_ウルツ鉱型：http://crystdb.nims.go.jp/crystdb/search-details?substance_id=6694&tabDetail=pageD&need_more_value=&pageD=1&reference_id=4295075283&pageA=1&pageSubP=1&errorCode=0&pageSubD=1&pageSubA=1&isVisiblePeriodicTable=false&tab=pageA&tabSub=pageA&isNeedMoreValueError=false&search-type=search-materials&condition_type=chemical_formula&pageS=1&pageP=1&pageSubS=1&condition_value=ZnO&need_more_type=prototype_number&material_id=4296218650&page=1&isConditionValueError=false、二酸化チタン_アナターゼ型：http://crystdb.nims.go.jp/crystdb/search-details?substance_id=11639&tabDetail=pageD&need_more_value=&pageD=1&reference_id=4294997799&pageA=1&pageSubP=1&errorCode=0&pageSubD=1&pageSubA=1&isVisiblePeriodicTable=false&tab=pageA&tabSub=pageA&isNeedMoreValueError=false&search-type=search-materials&condition_type=chemical_formula&pageS=1&pageP=1&pageSubS=1&condition_value=TiO2&need_more_type=prototype_number&material_id=4295281164&page=1&isConditionValueError=false）を参照した。以上の結果より、ＡＬＤによってナノワイヤ上に成膜された二酸化チタンはアモルファスであり、加熱によってアナターゼ型に結晶構造が変化することを確認した

。

[0045] 次に、比較例４及び５、並びに実施例３で作製したデバイスのナノワイヤの結晶構造を、Ｘ線回折装置（株式会社リガク社製ＡＴＸ－Ｇ）を用いて調べた。図１４は測定結果を示す図である。実施例３のナノワイヤのみにアナターゼの２θ（Ｃｕ　Ｋα）／ｄｅｇｒｅｅの値である２５．５付近にピークが見られたことから、実施例３のデバイスのナノワイヤの周囲の二酸化チタン（TiO_2）のコート層は、アナターゼ結晶構造であることを確認した。

[0046] 次に、実施例３及び比較例２のデバイスを用い、実施例１の［接触角の経時変化の測定］と同様の手順で経時変化を調べた。図１５は、測定した経時変化の結果を示す。実施例１の［接触角の経時変化の測定］では、３０日間しか測定しなかったが、驚くべきことに約２ヶ月経過した時点で、加熱処理直後と同様に接触角が０であった。以上の結果から、本発明のデバイスは、長期間にわたり、水フィルムを形成することができる。

[0047] ［サンプルの捕集実験］

＜実施例４＞

次に、実施例２のサンプル捕集実験において、実施例１のデバイスに換え実施例３のデバイスを用い、そして、実施例２の容器に換え、水フィルムに対抗する容器面の中央が水フィルムに近接するような傾斜面を持つ形状にした容器を用いた以外は、実施例２と同様の手順で実験装置を作製した。図１６（Ａ）は実施例４で用いたデバイスの写真、図１６（Ｂ）はデバイスの側面方向からの写真である。図１６（Ｂ）の白抜きで囲っている部分が、デバイス内で通気及び水が通過する空間である。容器の中央部分に略三角形状の凸状部を形成することで、空気供給機構から容器内に流入した空気が、水フィルム方向に流れるように形成した。次に、実施例２と同様の粉塵サンプルを分散させたエアロゾルをチューブから実験装置に導入することで、捕集実験を行った。液体排出機構により排出した液体をフィルタ（孔径０．１μｍ：メルク社製ポリカーボネート製トラックエッチドメンブレンフィルタ）に通すことで、排出液体中の粉塵をフィルタ上にサンプリングした。また、比

較検討のため、粉塵を純水中に懸濁し、懸濁液を同様のフィルタに通すことで、フィルタ上に粉塵をサンプリングした。

[0048] 図１７（Ｂ）は、フィルタで直接回収したサンプルのＳＥＭ写真、図１７（Ａ）はＳＥＭ写真から解析した粉塵のサイズ分布（Ｎ＝４７４）を示すグラフである。図１７（Ｄ）は、液体排出機構により排出した液体に含まれるサンプルのＳＥＭ写真、図１７（Ｃ）はＳＥＭ写真から解析した粉塵のサイズ分布（Ｎ＝３５０）を示すグラフである。図１７（Ａ）及び（Ｃ）から明らかなように、両者のサイズ分布はほぼ同じであった。以上の結果より、実施例３で作製したデバイスは、空気中に含まれるサンプルの粒径に関係なく、サンプルを捕集できることが明らかとなった。したがって、実施例３で作製したデバイスは、大気中に含まれる種々のサイズの粉塵の割合を正確に測定することができるので、大気中の粉塵の継続的なモニターに有用である。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明のサンプル捕集デバイスは、表面に水フィルムを形成できることから、デバイスの全面で大気中を浮遊している微小サンプルを捕集できる。また、長期間にわたり、水フィルムを形成できることから、長期間に渡りサンプル捕集デバイスとしての機能を維持できる。したがって、分析装置産業にとって有用である。

請求の範囲

[請求項1] 基板、該基板上に形成されたナノワイヤを含み、

前記ナノワイヤは、コアナノワイヤ及び該コアナノワイヤの外周に形成されたコート層を含み、

前記コート層は、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンである、

サンプル捕集デバイス。

[請求項2] 前記基板に液体を供給する液体供給機構、

を少なくとも含む、請求項１に記載のサンプル捕集デバイス。

[請求項3] 前記基板に空気を供給する空気供給機構、

を含む、請求項１又は２に記載のサンプル捕集デバイス。

[請求項4] 請求項１～３の何れか一項に記載のサンプル捕集デバイス、

分析部、

を含む分析装置。

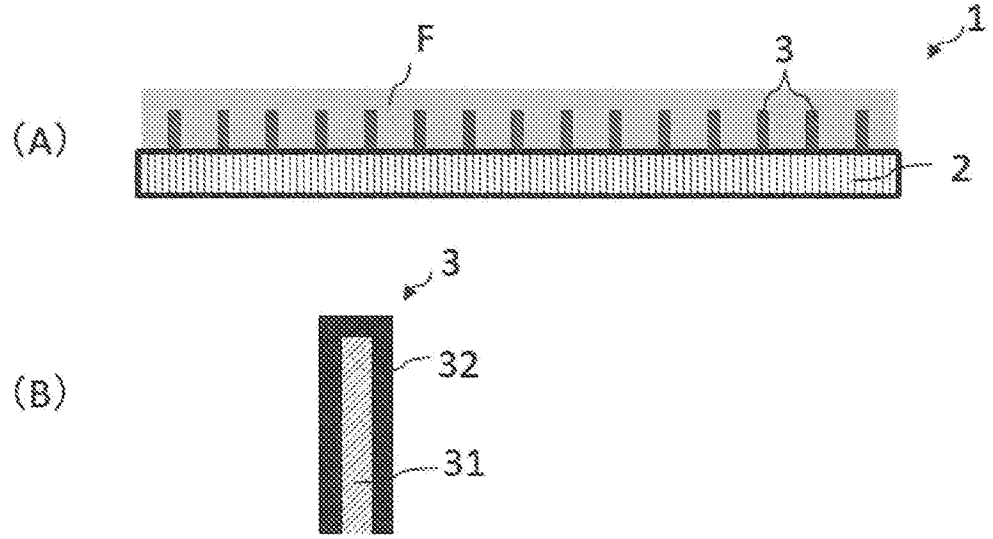
[請求項5] 基板上にコアナノワイヤを形成する工程、

形成したナノワイヤの外周に、二酸化チタンのコート層を形成する工程、

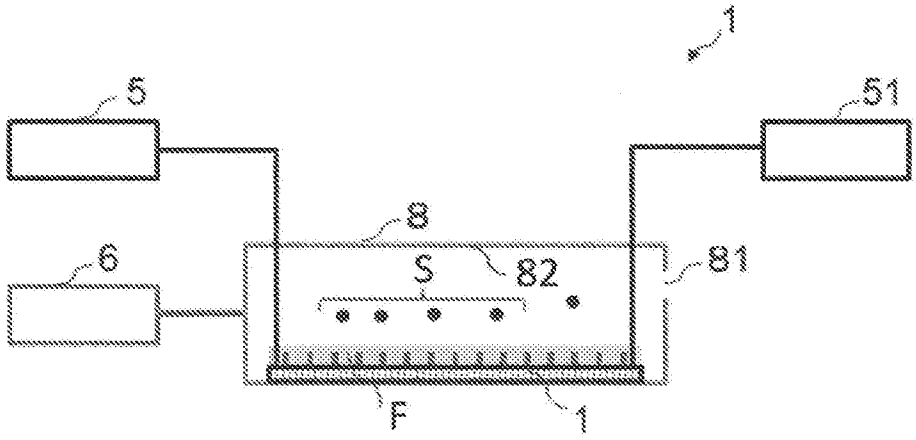
加熱によりアモルファス状の二酸化チタンをアナターゼ結晶構造に変換する加熱工程、

を含む、サンプル捕集デバイスの製造方法。

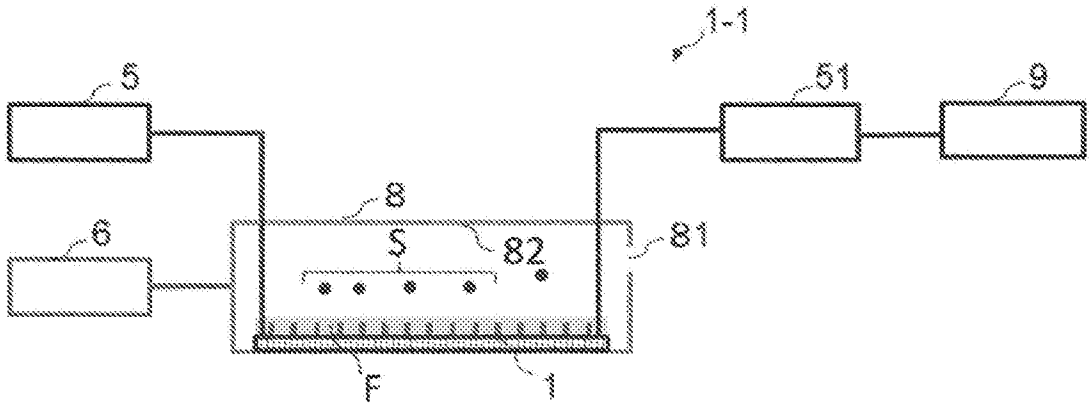
[図1]



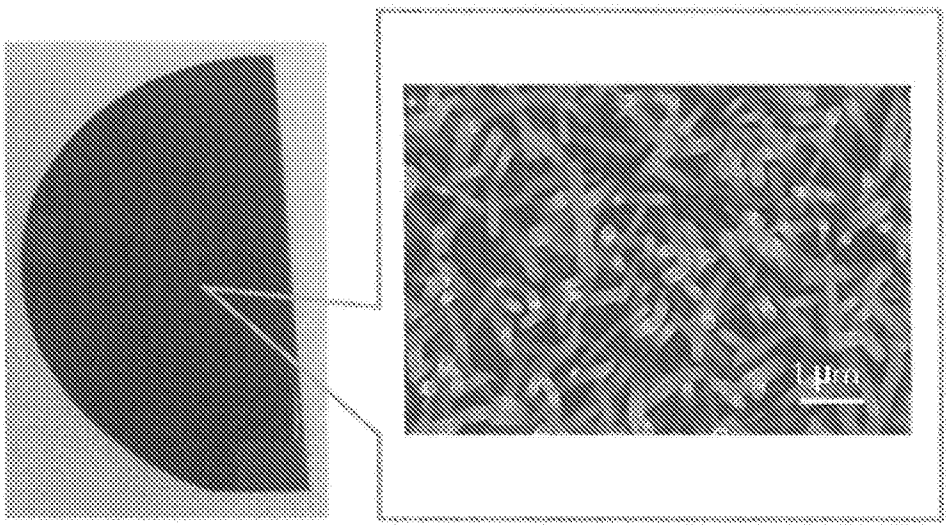
[図2]



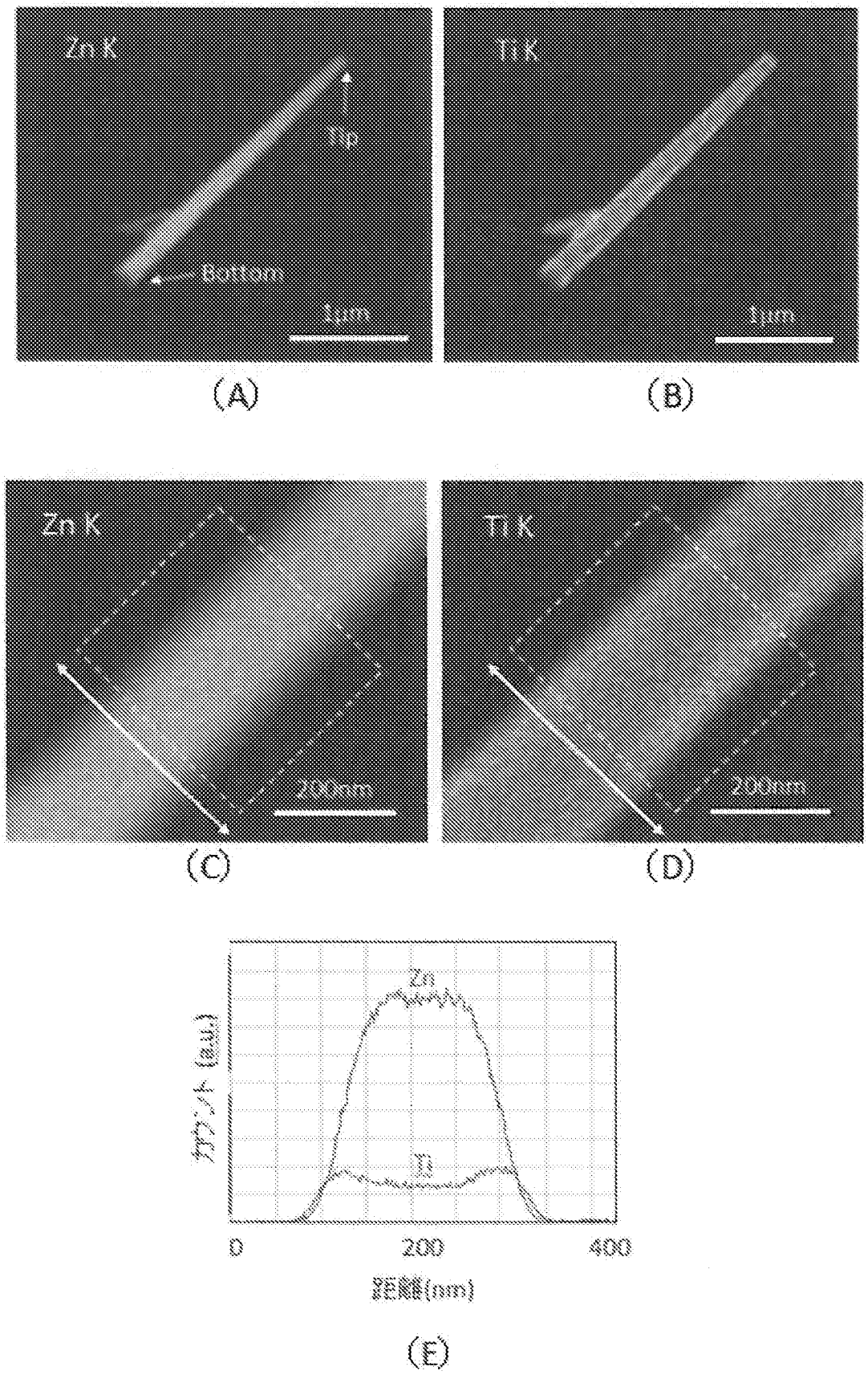
[図3]



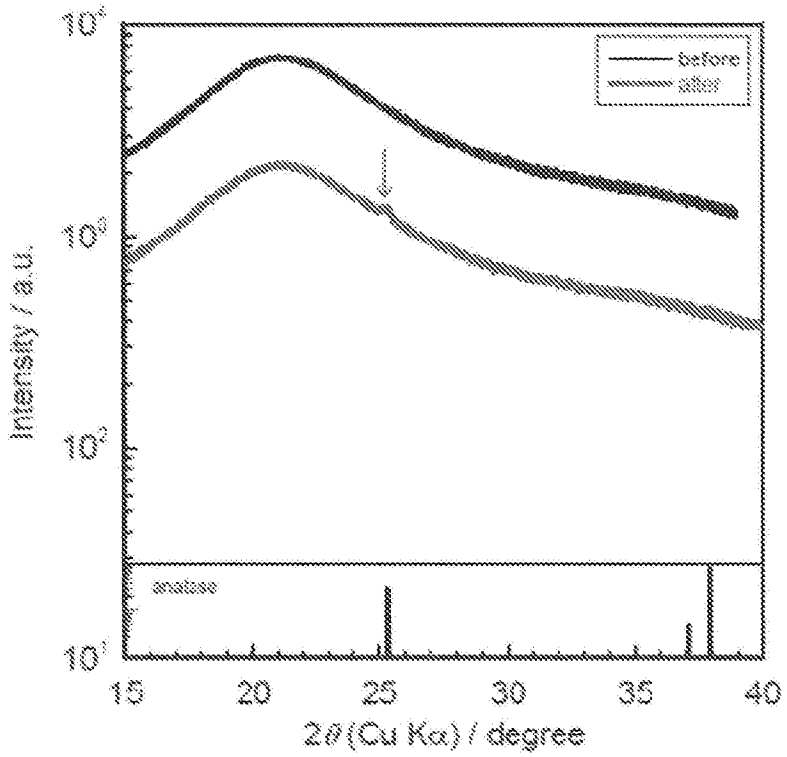
[図4]



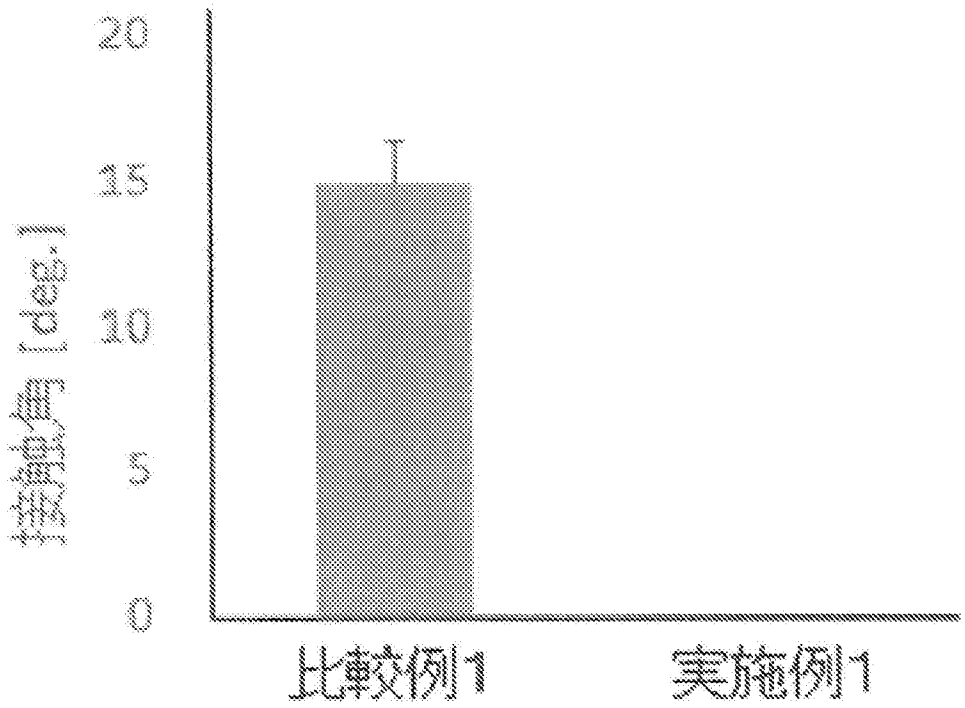
[図5]


Zn K
Top
Bottom
1μm
(A)
Ti K
1μm
(B)
Zn K
200nm
(C)
Ti K
200nm
(D)
Zn
Ti
0
200
400
(E)

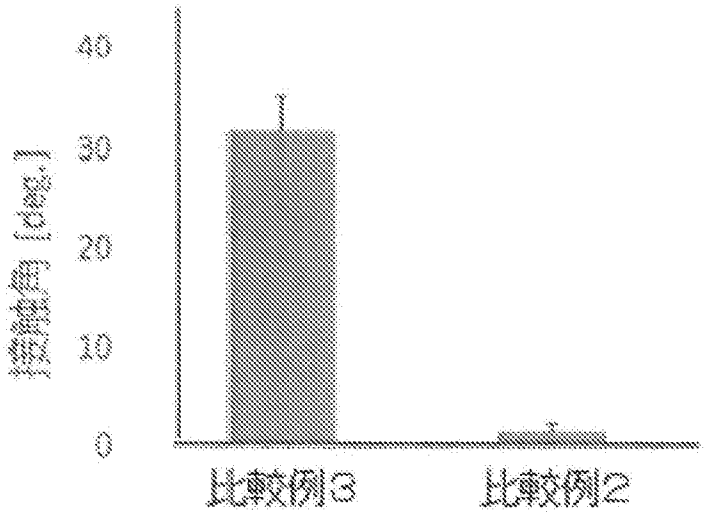
[図6]


before
after
Intensity / a.u.
anatase
2θ (Cu Kα) / degree

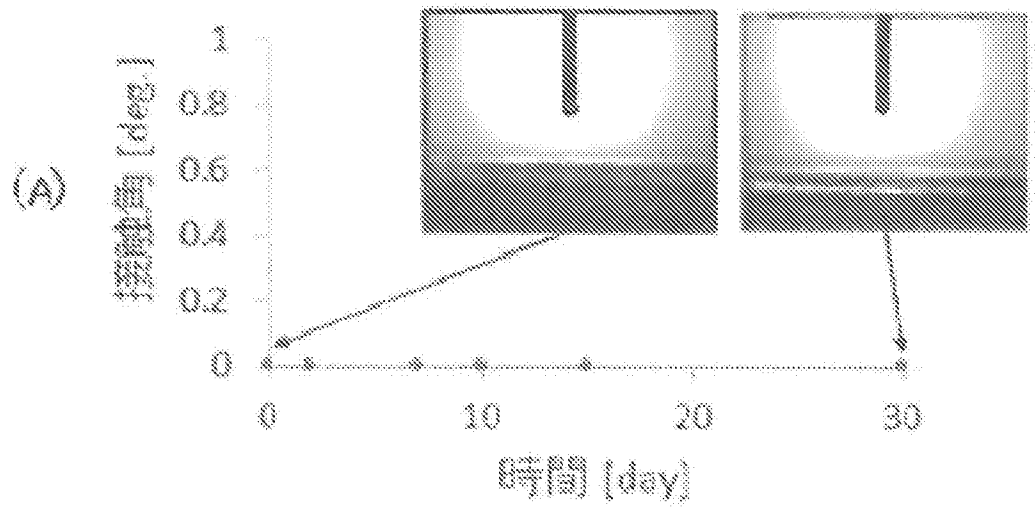
[図7]

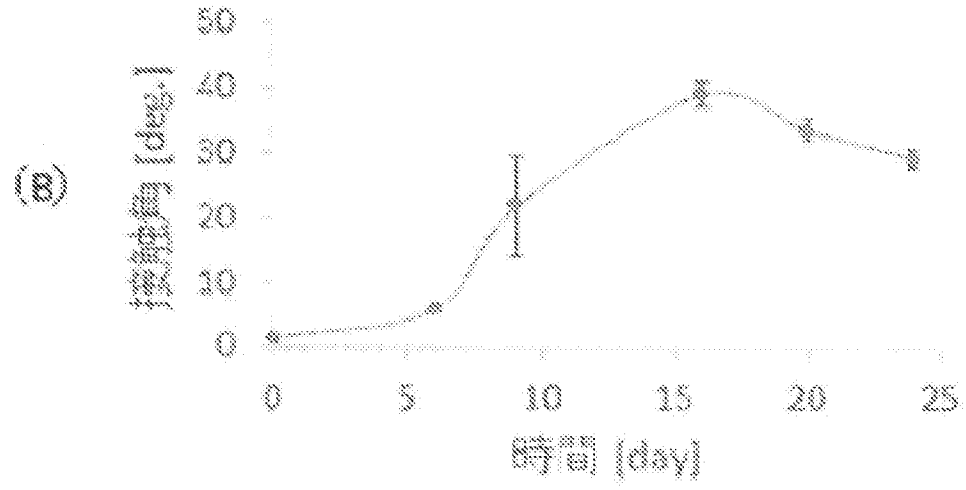

接触角 [deg.]
比較例1
実施例1

[図8]

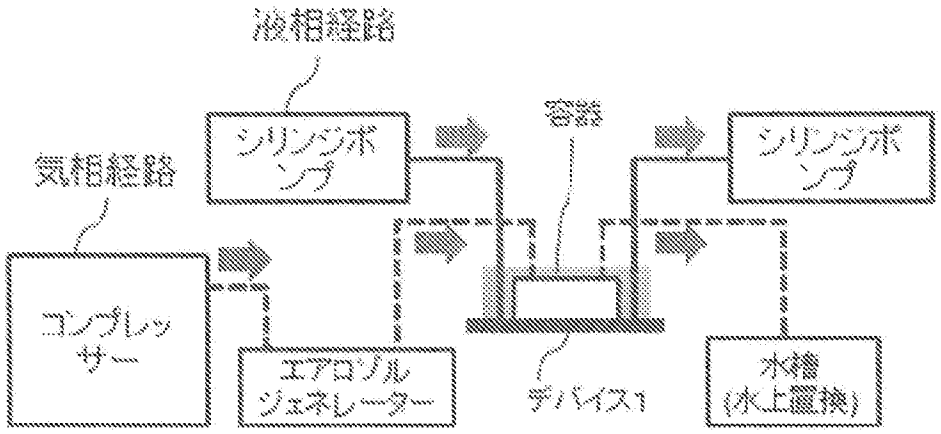

接触角 [deg.]
40
30
20
10
0
比較例3
比較例2

[図9]

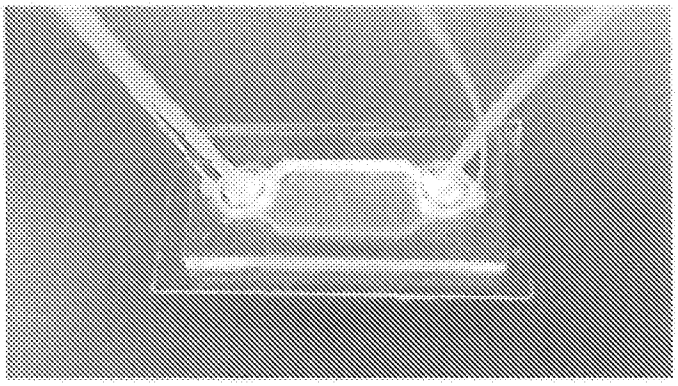

(A)
接触角 [deg.]
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
10
20
30
時間 [day]


(B)
接触角 [deg.]
50
40
30
20
10
0
0
5
10
15
20
25
時間 [day]

[図10]

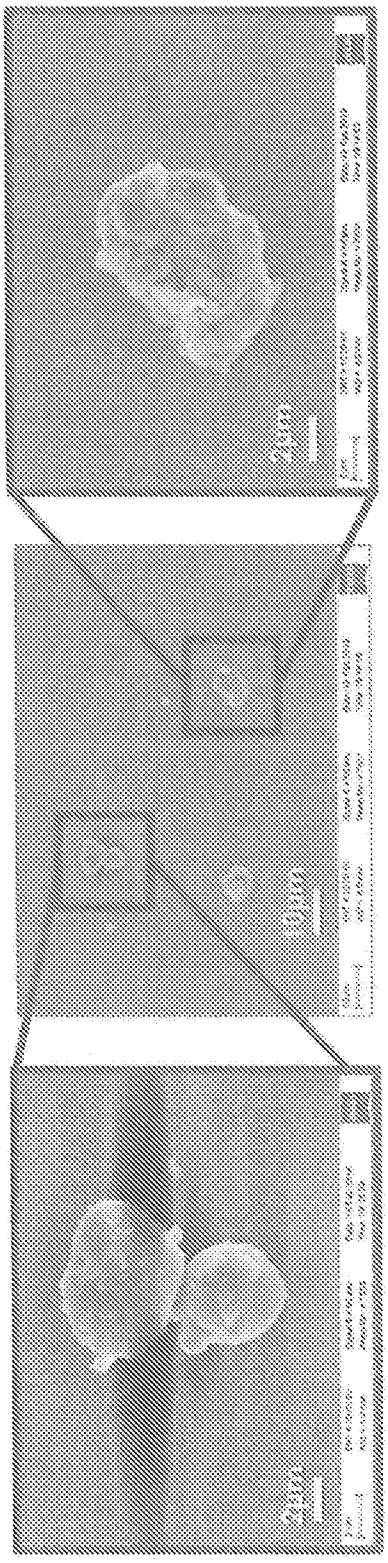

液相経路
シリンジポンプ
容器
シリンジポンプ
気相経路
コンプレッサー
エアロゾルジェネレーター
デバイス1
水槽(水上置換)

(A)

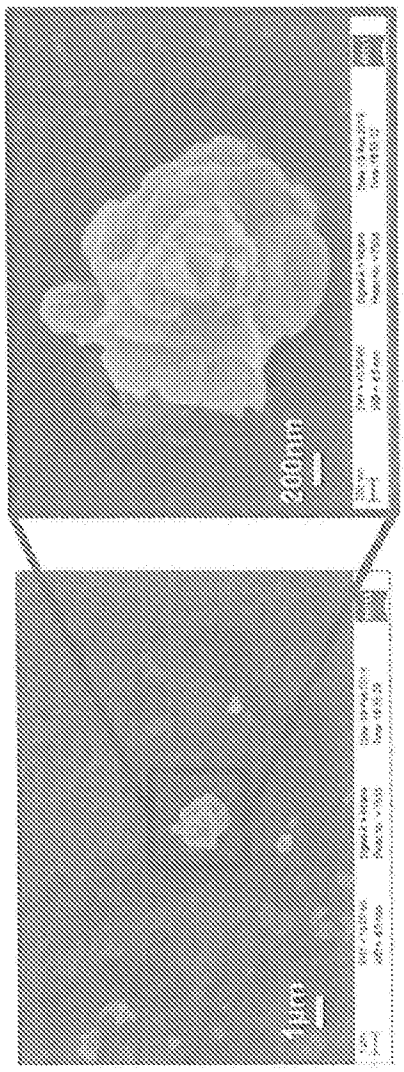


(B)

[図11]

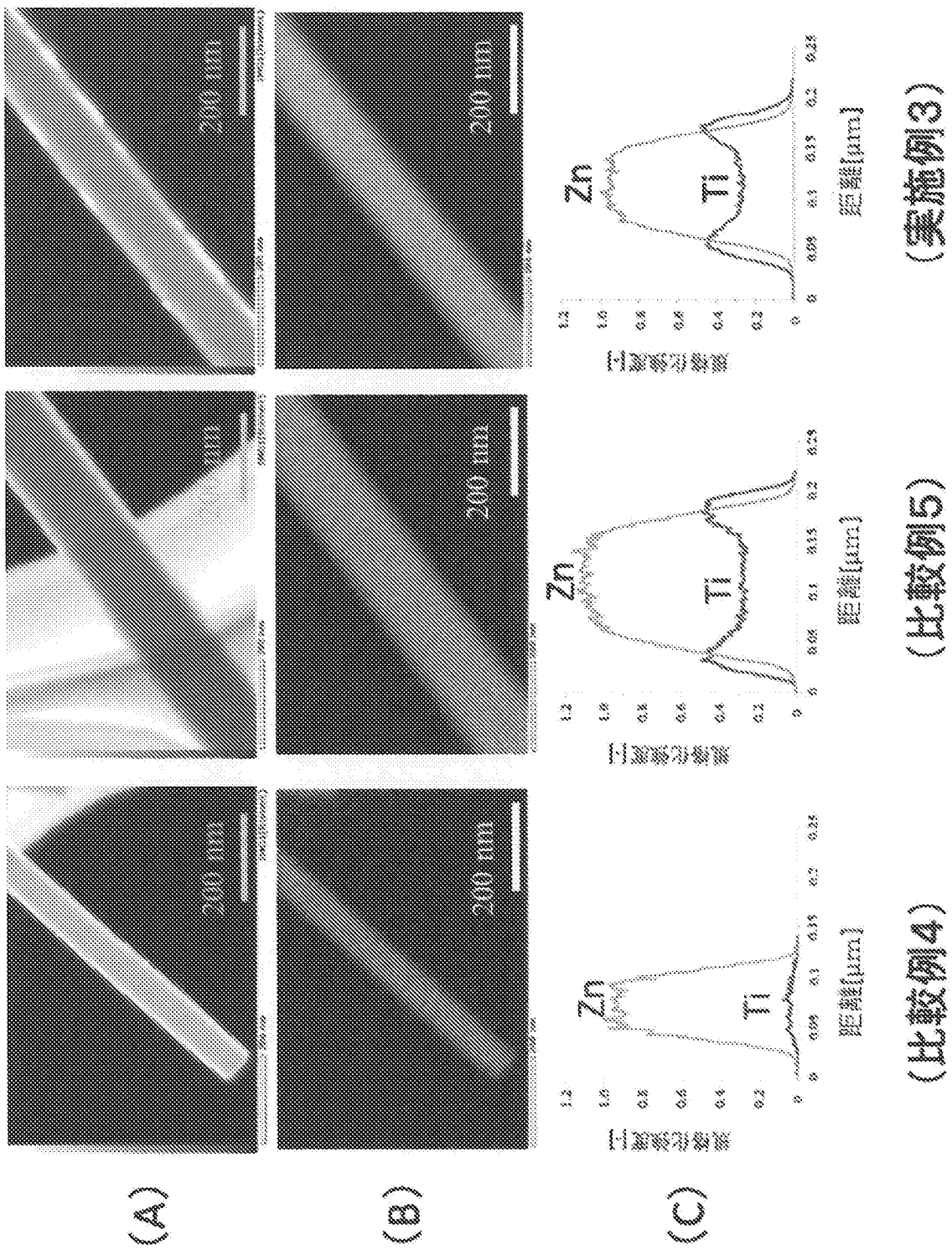


(A)

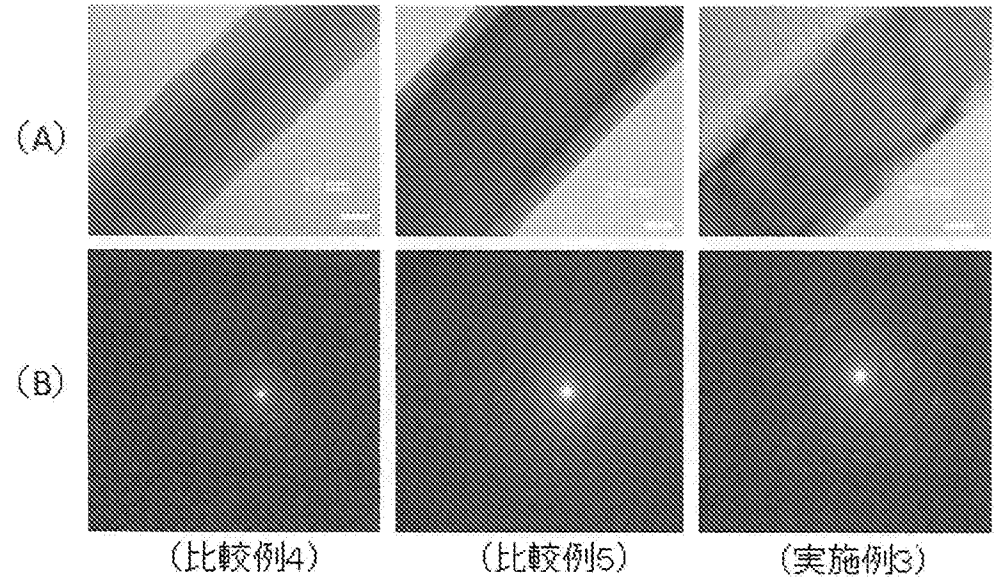


(B)

[図12]



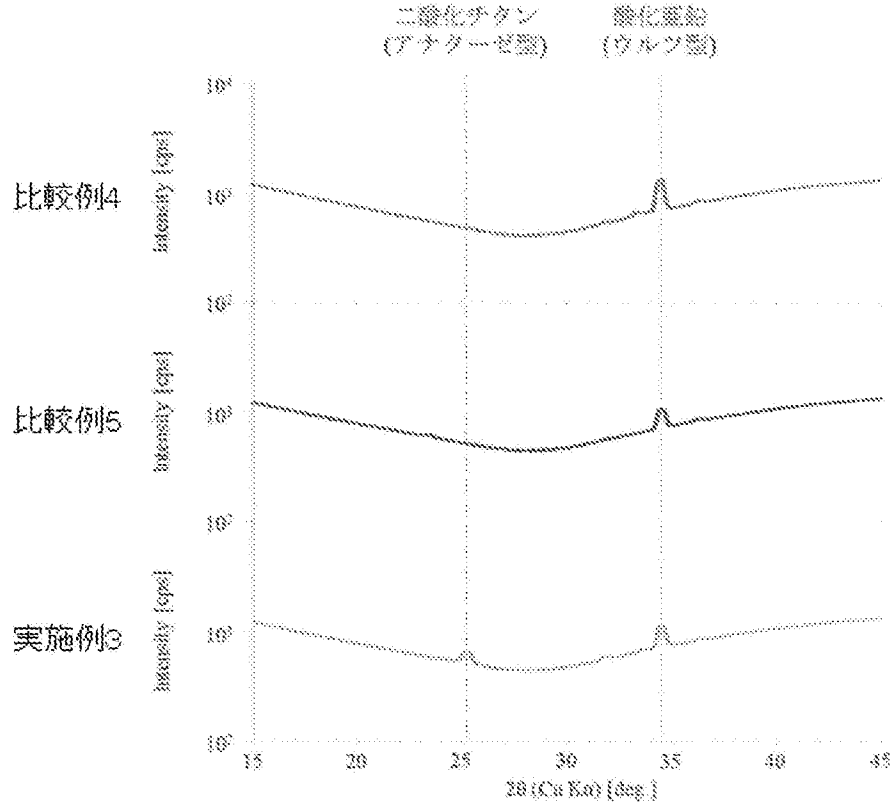
[図13]



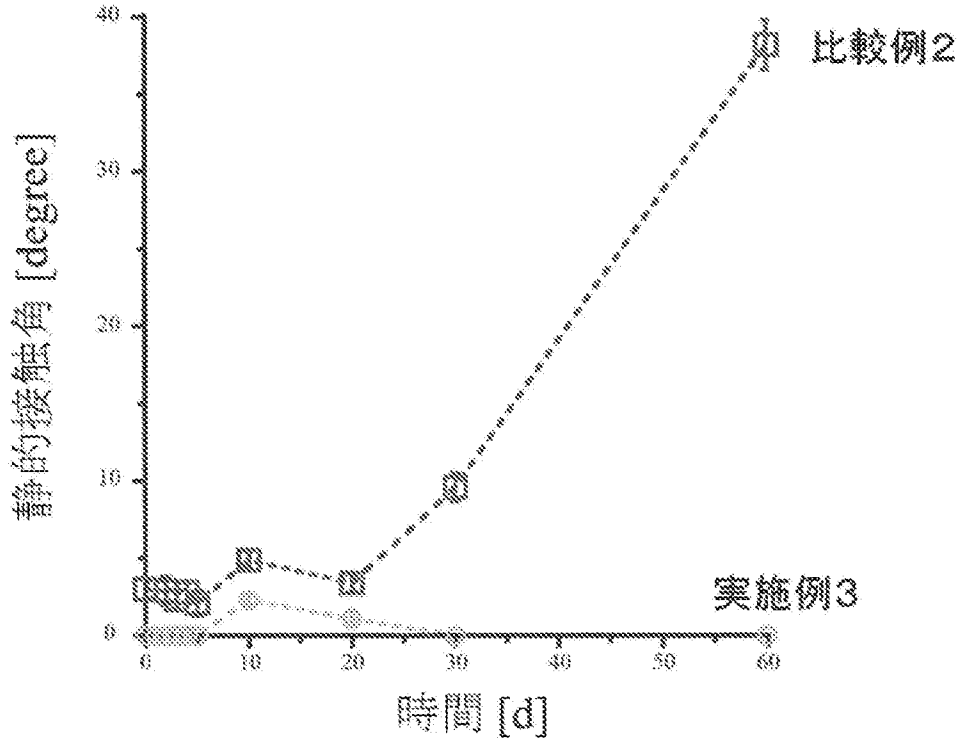
(C)

サンプル名	断面図形から測定された面間隔 [nm]						
比較例4	-	0.280	0.190	-	0.147	0.137	-
比較例5	-	0.260	0.192	-	0.148	0.136	-
実施例3	0.353	0.283	0.192	0.169	0.149	0.136	0.110

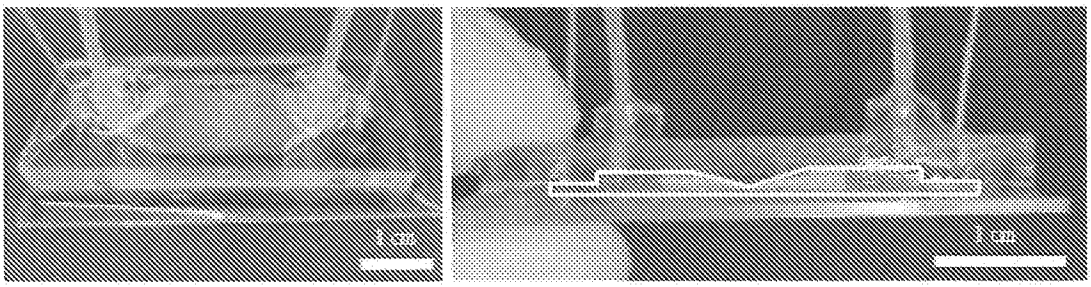
[図14]


二酸化チタン
(アナターゼ型)
酸化亜鉛
(ウルツ型)
比較例4
比較例5
実施例3
Intensity [cps]
2θ (Cu Kα) [deg.]

[図15]

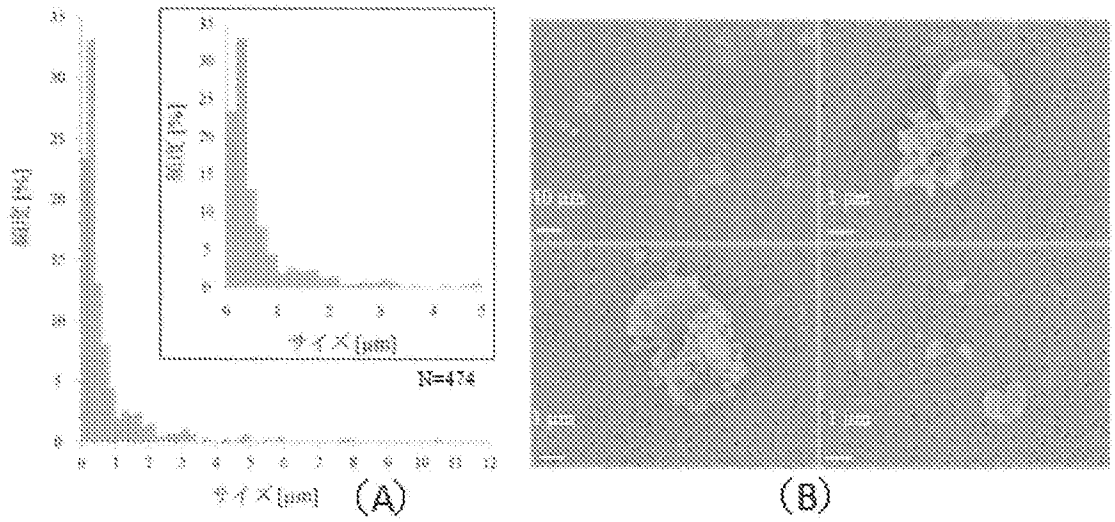

比較例2
実施例3
静的接触角 [degree]
時間 [d]

[図16]

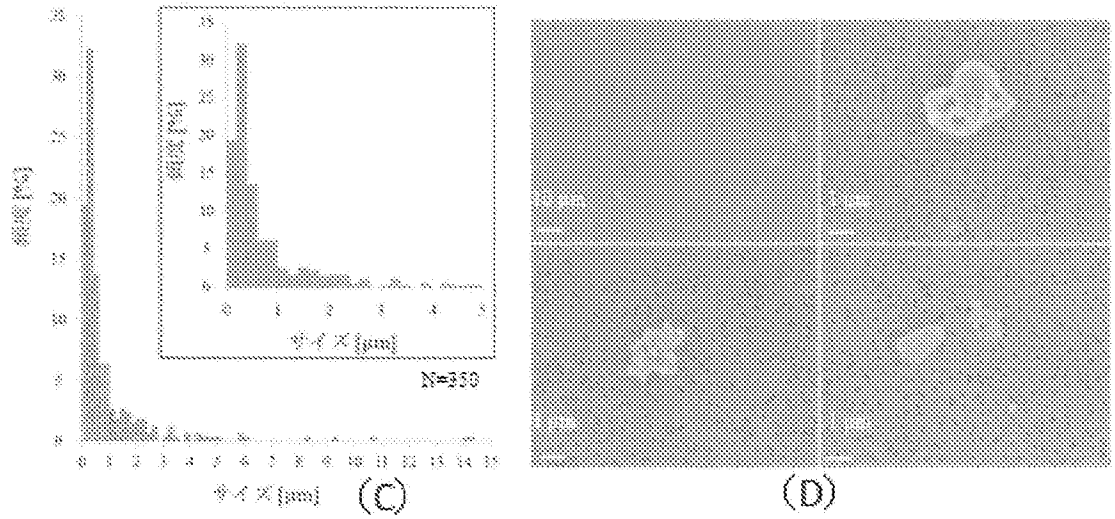


(A) (B)

[図17]



(A) (B)



(C) (D)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N1/22(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)
G01N1/22

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2006-095429 A (Sharp Corp.), 13 April 2006 (13.04.2006), abstract; examples 1, 5; fig. 1, 3 (Family: none)	1,5 2-4
Y	JP 11-083700 A (NEC Corp.), 26 March 1999 (26.03.1999), paragraphs [0043] to [0061], [0112] to [0117]; fig. 1 to 3 & US 6033459 A column 6, line 65 to column 9, line 54; fig. 4 to 6	2-4
A	JP 2010-075418 A (Fujifilm Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), (Family: none)	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
30 May 2017 (30.05.17)	13 June 2017 (13.06.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009293

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-006003 A (Tohoku University), 14 January 2016 (14.01.2016), (Family: none)	1-5
A	JP 08-099041 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 April 1996 (16.04.1996), & US 6284314 B1	1-5
A	JP 2009-221090 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), (Family: none)	1-5
A	JP 2009-013038 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 January 2009 (22.01.2009), (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００９２９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N1/22(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.　G01N1/22

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 2006-095429 A (シャープ株式会社) 2006.04.13, [要約], [実施例 1], [実施例 5], [図 1], [図 3] (ファミリーなし)	1,5 2-4
Y	JP 11-083700 A (日本電気株式会社) 1999.03.26, [0043]-[0061], [0112]-[0117], [図 1]-[図 3] & US 6033459 A, 第 6 欄第 65 行-第 9 欄第 54 行, FIG.4-6	2-4
A	JP 2010-075418 A (富士フイルム株式会社) 2010.04.08, (ファミリーなし)	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
３０．０５．２０１７	１３．０６．２０１７

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）　２Ｊ　５７０４
西浦　昌哉
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
A	JP 2016-006003 A (国立大学法人東北大学) 2016.01.14, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 08-099041 A (工業技術院長) 1996.04.16, & US 6284314 B1	1-5
A	JP 2009-221090 A (大阪瓦斯株式会社) 2009.10.01, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-013038 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.01.22, (ファミリーなし)	1-5