

(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
2014年5月22日(22.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/077029 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/3581 (2014.01) G01N 21/35 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075264
- (22) 国際出願日: 2013年9月19日(19.09.2013)
- (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 2012-249239 2012年11月13日(13.11.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 神波 誠治(KAMBA, Seiji); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 近藤 孝志(KONDO, Takashi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府

大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).

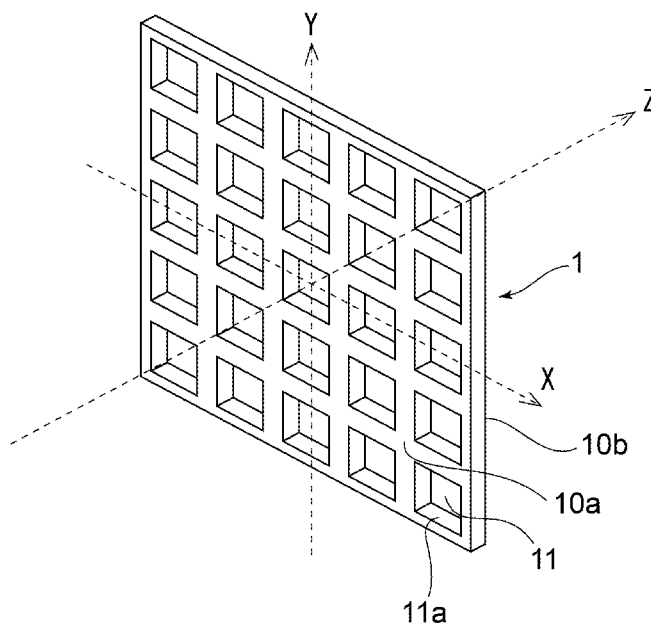
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: DROPLET QUANTIFICATION METHOD AND DROPLET MEASUREMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 液滴の定量方法及び測定装置

図1



(57) Abstract: Provided is a droplet quantification method capable of quantifying minute droplets with high precision. A droplet quantification method provided with the steps of retaining a droplet on a first primary surface (10a) of a gap arrangement structure (1), radiating electromagnetic waves to the droplet, and quantifying the droplet on the basis of a change in electromagnetic waves due to the presence of the droplet.

(57) 要約: 微小な液滴を高精度に定量することを可能とする液滴の定量方法を得る。空隙配置構造体1の第1の主面10aに液滴を保持し、液滴に電磁波を照射し、液滴の存在による電磁波の変化に基づき液滴を定量する各工程を備える、液滴の定量方法。



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 : 液滴の定量方法及び測定装置

技術分野

[0001] 本発明は、液滴の定量方法及び測定装置に関し、特に、電磁波を利用して液滴を定量する方法及び測定装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、分注器などにおいては、取り扱われる液滴の量が非常に少なくなっている。例えば分注器では、0.1～10 μ L程度の非常に微小な液滴が取り扱われている。他方、このような微小な液滴の量を高精度に定量することは困難であった。従って、分注器により分注された液滴の量を高精度に確認できなかった。

[0003] 他方、下記の特許文献1には、粉体などの被測定物の特性を電磁波を用いて測定する方法が開示されている。特許文献1に記載の測定方法では、複数の空隙部を有する空隙配置構造体の主面に粉体などの被測定物を配置する。特許文献1の具体的な実施形態では、被測定物としてアジピンが空隙配置構造体の主面上に付着されている。上記空隙配置構造体に該空隙配置構造体の主面に対して傾斜するように電磁波を入射する。傾斜により、測定値の周波数特性にディップ波形が生じる。このディップ波形が生じる周波数や透過率が被測定物の存在により変化する。この変化に基づき、被測定物の量を検出する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-185552号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1には、アジピンなどの粉体物の特性を電磁波を用いて測定する方法が開示されている。しかしながら、特許文献1では、このような電磁波

により、粉体などの被測定物の特性を測定することが記載されているだけであり、微小液滴の定量については言及されていない。

[0006] 本発明の目的は、従来困難であった微小液滴の定量を容易にかつ高精度に行うことを可能とする液滴の定量方法及び測定装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る液滴の定量方法は下記の各工程を備える。

[0008] 第1の主面と、第1の主面と対向する第2の主面とを有し、第1の主面から第2の主面に向かって貫通している複数の空隙部を有する空隙配置構造体の第1の主面に測定対象物質としての液滴を保持する工程：

前記空隙配置構造体に保持された液滴に対し、該液滴に吸収または反射される電磁波を照射する工程：

前記液滴が保持されていない空隙配置構造体に電磁波を照射した場合と、前記液滴が保持されている場合に電磁波を照射した場合との電磁波の変化に基づき前記液滴を定量する工程。

[0009] 本発明に係る液滴の定量方法のある特定の局面では、前記電磁波の変化により液滴を定量するに際し、空隙配置構造体の電磁波の透過率および／または反射率の変化により液滴を定量する。

[0010] 本発明に係る液滴の定量方法の他の特定の局面では、前記空隙配置構造体の第1の主面が、前記液滴が保持されやすいように修飾されている。

[0011] 本発明に係る液滴の定量方法のさらに別の特定の局面では、前記空隙配置構造体の第1の主面の修飾が、前記液滴に対して親和性を有する材料層を設けることにより達成されている。

[0012] 本発明に係る液滴の測定装置は、空隙配置構造体と、電磁波照射部と、検出部とを備える。空隙配置構造体は、測定対象物質としての液滴が保持される第1の主面と、第1の主面と対向する第2の主面とを有し、第1の主面から第2の主面に向って複数の空隙部が貫通している。電磁波照射部は、空隙配置構造体の第1の主面に対し、電磁波を照射する。検出部は、液滴で吸収または反射された電磁波を検出し、検出された電磁波に基づく電気信号を出

力する。

[0013] 本発明に係る液滴の測定装置は、好ましくは、上記検出部から出力された電気信号が与えられ、液滴が存在しない場合に電磁波に基づく電気信号と、液滴が第1の主面に保持されている場合の電磁波に基づく電気信号との差により液滴の量を定量する解析処理部をさらに備える。

発明の効果

[0014] 本発明に係る液滴の定量方法では、空隙配置構造体に液滴が保持されている場合と保持されていない場合との電磁波の変化に基づき液滴を定量するため、微量の液滴を高精度に定量することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の一実施形態の液滴の定量方法に用いられる空隙配置構造体を示す斜視図である。

[図2]図2(a)及び図2(b)は、本発明の一実施形態において空隙配置構造体を治具に固定した構造を示す平面図及び正面断面図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態における液滴の定量方法で用いられる空隙配置構造体の正面図である。

[図4]図4は、本発明の一実施形態の液滴の定量方法に用いられる測定装置を示す概略ブロック図である。

[図5]図5は、本発明に実施例において $2.0\mu\text{L}$ の液滴を空隙配置構造体に保持させた場合の透過率を変化を示す図である。

[図6]図6は、本発明に実施例において $0.2\mu\text{L}$ の液滴を空隙配置構造体に保持させた場合の透過率を変化を示す図である。

[図7]図7は、本発明に実施例において $0.5\mu\text{L}$ の液滴を空隙配置構造体に保持させた場合の透過率を変化を示す図である。

[図8]図8は、本発明に実施例において $1.0\mu\text{L}$ の液滴を空隙配置構造体に保持させた場合の透過率を変化を示す図である。

[図9]図9は、本発明に実施例において $1.5\mu\text{L}$ の液滴を空隙配置構造体に保持させた場合の透過率を変化を示す図である。

[図10]図10は、本発明の実施例において作製された検量線を示す図である。

[図11]図11は、本発明の他の実施例において、液体を複数の液滴として分散した場合と、液体を1つの液滴として滴下した場合の滴下量と透過率の低下率との関係を示す図である。

[図12]図12は、空隙配置構造体a)の表面収縮状態を示す模式図である。

[図13]図13は、空隙配置構造体b)の表面収縮状態を示す模式図である。

[図14]図14は、空隙配置構造体a)～c)における水滴付着前の赤外線透過率に対する水滴付着部の赤外線透過率の低下率を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態を説明することにより、本発明を明らかにする。

[0017] 本実施形態の液滴の定量方法では、図1に示す空隙配置構造体1を用いる。空隙配置構造体1は、特に限定されるわけではないが、矩形の平面形状を有する。この空隙配置構造体1は、第1の主面10aと、反対側の主面である第2の主面10bとを有する。第1の主面10aから第2の主面10bに貫通するように空隙部11が設けられている。

[0018] 空隙部11は、空隙配置構造体1の主面上の少なくとも一方向に周期的に配置されている。ただし、必ずしも全ての空隙部11が周期的に配置されている必要はなく、一部は非周期的な配置となってもよい。また、2次元周期的に配置されていることが好ましい。本実施形態では、複数の空隙部11がマトリクス状に配置されている。すなわち、X方向及びY方向にそれぞれ複数の空隙部11が整列配置されている。

[0019] 空隙部11の平面形状は本実施形態では正方形とされている。もっとも、後述するように、空隙部11の形状は適宜変形することができる。

[0020] 空隙部11の開口部の一辺の長さは、液滴の大きさに応じて決定されるべきであるが、0.15～150 μ mであることが好ましく、測定感度の点から0.9～9 μ mであることがさらに好ましい。空隙部11のピッチ（格子

間隔)は、電磁波の散乱を生じやすくするために、測定に用いる電磁波の波長の $1/10$ 以上、 10 倍以下であることが好ましく、具体的には測定感度の点から $1.3 \sim 13 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0021] 空隙配置構造体1は、電気抵抗が低い材料からなることが好ましい。このような材料としては、金属や半導体が挙げられる。より好ましくは金属が用いられる。このような金属としては、金、銀、銅、鉄、ニッケル、タングステンまたはこれらの合金などを挙げることができる。

[0022] このような空隙配置構造体1の第1の主面10aに液滴を保持させる。この場合、空隙部11の大きさが、液滴を通過させない大きさとするのが望ましい。通常、空隙配置構造体1上に液滴を保持させるに際しては、空隙配置構造体1の第1の主面10a及び第2の主面10bを水平方向あるいは水平方向から若干傾斜した角度に維持する。しかる後、上面側、例えば第1の主面10a側に液滴を滴下し、保持させる。

[0023] 上記のようにして液滴を付着し保持させた状態を維持するには、空隙配置構造体1の第1の主面10aを図1に示す垂直方向ではなく、水平方向に配置することが望ましい。もっとも、水平方向からある程度傾斜していてもよい。

[0024] また、上記のように第1の主面10aが水平方向を向くように空隙配置構造体1を配置した場合、液滴に比べて空隙部11の大きさが大きすぎると、液滴が空隙部11から下方に落下することとなる。従って、上記のように、空隙部11の大きさは、液滴が通過しない大きさとするのが望ましい。

[0025] もっとも、液滴と空隙配置構造体1との間の表面張力によっても液滴が保持され得るため、このような表面張力により保持され得る限り、液滴の大きさは、空隙部11の大きさよりも若干小さくてもよい。すなわち、液滴の表面張力や液滴の粘性等に応じ、液滴は、空隙部11から下方に落下しない限り、空隙部11よりも若干小さくともよい。

[0026] また、後述する実施例から明らかなように、液滴は、1つの空隙部11よりも大きいことが望ましいが、複数の空隙部11、11に跨がるように保持

されていてもよい。

[0027] さらに、液滴は、空隙部 11 内において、空隙部 11 の内側面 11a に付着するようにして、第 1 の主面 10a に保持されていてもよい。

[0028] 本実施形態の液滴の定量方法では、上記空隙配置構造体 1 の第 1 の主面 10a 上に液滴を保持させた後、保持された液滴に対し、該液滴に吸収または反射される電磁波を照射する。このような電磁波としては、好ましくはテラヘルツ帯（1～200THz）の電磁波が用いられる。

[0029] そして、空隙配置構造体における電磁波の透過または反射特性は、空隙配置構造体主面に保持された液滴による電磁波の吸収分または反射分だけ変化する。この変化量は液滴量に依存するため、空隙配置構造体の透過特性または反射特性の変化から、液滴の定量が可能となる。

[0030] 本実施形態の液滴の定量方法では、上記のように電磁波の液滴による吸収または反射による変化に基づき液滴を定量する。従って、微量の液滴を高精度に定量することができる。

[0031] 前述した特許文献 1 に記載のように、従来、空隙配置構造体に電磁波を照射して粉体などを測定する方法は知られていた。しかしながら、特許文献 1 に記載の電磁波を用いた測定方法では、微小な液滴を測定することについては言及されていなかった。従って、空隙部の大きさが液滴の大きさを考慮して定められていなかった。よって、微小な液滴を測定しようとした場合、空隙部を液滴がすり抜けるおそれがあった。また、特許文献 1 に記載のような従来の測定方法では、フィルムやメンブレンフィルターなどを空隙配置構造体に積層し、フィルムやメンブレンフィルターに保持された被測定物を測定していた。そのため、フィルムやメンブレンフィルターが空隙配置構造体に密着されていた。その結果、フィルムやメンブレンフィルターの材料自身が持つ電磁波吸収能により、感度が低下するという問題があった。さらに、有機物のフィルムやメンブレンフィルターを用いた場合には、表面が撥水性を有する。従って、水性の液滴などは保持し難いという問題もあった。そのため、特許文献 1 に記載のような従来の電磁波と空隙配置構造体を用いた測定

方法では、微小な液滴を高精度に定量することはできなかった。

[0032] これに対して、本実施形態では、上記のように、空隙配置構造体を空隙部が、液滴が通過し難い大きさとされているため、電磁波の変化に基づき液滴を高精度に定量することが可能とされている。

[0033] 次に、本発明の液滴の定量方法の具体的な実施例を説明し、液滴を高精度に定量し得ることを明らかにする。

[0034] 本実施例では、空隙配置構造体 1 を、図 2 (a) 及び (b) に示す治具 12, 12 に挟み込んだ。治具 12, 12 は、それぞれ、略円筒状の治具である。この治具 12 の内径を D とする。

[0035] また、図 3 に略図的に空隙配置構造体 1 の要部を示すように、空隙配置構造体 1 における空隙部 11 のピッチを s、空隙部 11 の一辺の長さを d とする。図 3 では、測定物として保持されている液滴を破線 E で略図的に示すこととする。

[0036] そして、図 4 に概略ブロック図で示す測定装置を用いた。この測定装置では、電磁波を照射する照射部 21 と、空隙配置構造体 1 で散乱した電磁波を検出するための検出部 22 とが備えられている。また、照射部 21 の動作を制御する照射制御部 23 と、検出部 22 の検出結果を処理する解析処理部 24 とが設けられている。解析処理部 24 には、解析結果を表示する表示部 25 が接続されている。

[0037] なお、本実施形態では、上記のように、空隙配置構造体 1 で散乱した電磁波が検出されるが、この「散乱」とは、透過や反射などを含む広義の概念を意味する。好ましくは透過あるいは反射である。より好ましくは、0 次方向の透過や 0 次方向の反射である。

[0038] なお、一般的に、回折格子の格子間隔を d (本明細書では空隙部の間隔)、入射角を i、回折角を θ 、波長を λ としたとき、回折格子によって回折されたスペクトルは、

$$d (\sin i - \sin \theta) = n \lambda \quad \cdots \text{式 (1)}$$

と表すことができる。上記「0 次方向」の 0 次とは、上記式 (1) の n が 0

の場合を指す。 d 及び λ は 0 となり得ないため、 $n = 0$ が成立するのは、 $\sin i - \sin \theta = 0$ の場合のみである。従って、上記「0 次方向」とは、入射角と回折角が等しいとき、つまり電磁波の進行方向が変わらないような方向を意味する。

[0039] 本実施形態の測定方法では、照射制御部 23 により制御され、照射部 21 から空隙配置構造体 1 に電磁波が照射される。空隙配置構造体 1 で透過した電磁波が検出部 22 で検出される。検出部 22 において、検出された電磁波が、電気信号に変換され、解析処理部 24 に与えられる。解析処理部 24 は、この電気信号を表示部 25 に与える。そして、表示部 25 において、該電気信号に基づく透過率の周波数特性が表示される。

[0040] なお、上記解析処理部 24 では、好ましくは、後述するように、空隙配置構造体に液滴が存在する場合と存在しない場合との透過率の変化に基づき、液滴の量に応じた信号を演算し、液滴の量に応じた電気信号を出力するように構成されていることが望ましい。

[0041] 図 3 に示したピッチ s が $5.2 \mu\text{m}$ 、空隙部 11 の開口部の一辺の長さ d が $3.6 \mu\text{m}$ 、厚みが $1.2 \mu\text{m}$ の空隙配置構造体 1 を用意した。この空隙配置構造体 1 の材質はニッケルである。上記治具 12、12 それぞれの内径 D は 6 mm 、外径は 14 mm 、厚みは 1.5 mm とした。

[0042] まず、上記治具 12、12 に挟まれた空隙配置構造体 1 に電磁波として赤外線を照射し、透過率を測定した。測定に際しては、空隙配置構造体 1 の中央を中心として直径 5 mm の円形の領域に赤外線を照射した。なお、以後の透過率測定に際しても、空隙配置構造体 1 の中心を中心とする 5 mm 径の円形の領域に赤外線を照射した。

[0043] 次に、 $2.0 \mu\text{L}$ の水滴を空隙配置構造体 1 の中央に滴下した。しかる後、上記と同様にして赤外線を照射し、透過率を測定した。

[0044] 図 5 の破線は、上記水滴を滴下する前の空隙配置構造体 1 における透過率一周波数特性を示す図である。図 5 の実線は、上記 $2.0 \mu\text{L}$ の水滴を滴下した後に測定することにより得られた透過率一周波数特性である。

[0045] 図5から明らかなように、空隙配置構造体1に電磁波として赤外線を照射した場合、約45.1THz付近にディップ部分が生じる周波数特性が得られる。そして、水滴が保持されると、水滴により電磁波が反射または吸収されるため、空隙配置構造体の透過率が低くなることがわかる。

[0046] すなわち、空隙配置構造体1に水滴が保持されると、電磁波透過率が変化することがわかる。

[0047] 次に、上記と同様にして、ただし、水滴の大きさを0.2 μ Lとして透過率を測定した。図6の破線は、水滴滴下前の透過率一周波数特性であり、実線は、0.2 μ Lの水滴を保持させた後の透過率一周波数特性である。図6から明らかなように、0.2 μ Lの水滴が付着した場合においても、水滴の保持により透過率が低下していることがわかる。また、図5と図6とを比較すれば、水滴保持量が少ない図6の方が、図5の場合に比べて透過率減少割合が小さいことがわかる。なお、透過率減少割合は、いずれの周波数位置で測定してもよいが、本実施例では、上記ディップ部分のボトム部分の変化率を測定した。

[0048] また、図5及び図6において、滴下前の破線で示す透過率一周波数特性は若干異なっているが、これは、空隙配置構造体1の初期状態が微妙に異なるためである。もっとも、このように、水滴付着前と付着後の透過率一周波数特性を測定することにより、水滴が現に付着したことによる透過率の変化をより高精度に測定することができる。従って、個々の液滴を定量する度に、液滴付着前の透過率と、液滴付着後の透過率とを測定し、その変化を求めることが望ましい。

[0049] 図7～図9は、液滴の付着量を、それぞれ、0.5、1.0及び1.5 μ Lとしたことを除いては上記と同様にして求められた透過率一周波数特性の変化を示す図である。図7～図9においても、破線が水滴付着前の初期状態の透過率一周波数特性を示し、実線が、水滴付着後の透過率一周波数特性を示す。

[0050] 図7～図9を図5及び図6と比較すれば明らかなように、前述したように

、水滴の付着量により、透過率の減少割合が異なっていることがわかる。そして、図5～図9の結果を基に、水滴の滴下量と、透過率の低下率との関係を求めた。結果を図10に示す。図10から明らかなように、水滴の滴下量、すなわち空隙配置構造体1に保持させた水滴の量と、透過率の低下率との相関が得られることがわかる。すなわち、図10に示した実線を検量線として、量が不明な水滴を、透過率の低下率から定量し得ることがわかる。

[0051] 本実施例では、空隙部11の大きさが上記のように定められていたため、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{L}$ の微小の水滴を高精度に定量し得ることがわかる。

[0052] なお、液滴の量によっては、液滴を複数の液滴に分散して滴下することが望ましい。これを図11を参照して説明する。図11の破線は、図10に示した検量線に相当する。これに対して、図11の実線は、 $0.5 \mu\text{L}$ 、 $1.0 \mu\text{L}$ 及び $1.5 \mu\text{L}$ の水滴を空隙配置構造体1に滴下するに際し、 $0.5 \mu\text{L}$ の水滴に分散して保持させた場合の結果を示す。すなわち、実線の $1.0 \mu\text{L}$ の滴下量の場合には、 $0.5 \mu\text{L}$ の水滴を2度空隙配置構造体1上に分散して滴下した。 $1.5 \mu\text{L}$ の滴下量の場合には、 $0.5 \mu\text{L}$ 程度の3滴の液滴を空隙配置構造体1に分散して滴下した。

[0053] 図11から明らかなように、上記のように、 $0.5 \mu\text{L}$ 程度ずつ分散して滴下した場合、透過率の低下率が、破線で示す検量線よりも大きくなることがわかる。従って、好ましくは、液滴を複数の液滴に分散して滴下することが望ましく、それによって、測定感度を高め得ることがわかる。

[0054] なお、本発明の液滴の定量方法は、前述した水滴に限らず、様々な水溶液、水分散液、あるいは有機系溶液もしくは有機系分散液であってもよい。また、水や有機溶媒に溶解もしくは分散している物質も特に限定されず、生化学物質、無機化合物、有機化合物等の任意の物質を挙げることができる。

[0055] 好ましくは、上記空隙配置構造体1の少なくとも第1の主面10aを液滴が保持されやすいように修飾することが望ましい。この修飾の方法は特に限定されない。例えば、液体が結合もしくは吸着し得る材料を第1の主面上に設ける方法が挙げられる。好ましくは、第1の主面に、液滴に対して親和性

を有する材料層を設けることが望ましい。例えば、液滴がヘキサンなどの無極性、あるいは極性が低い溶媒などの場合は、長いアルキル鎖を有する分子修飾を行い、表面を疎水性にすることが望ましい。このことを以下に示す。

[0056] 下記の a) ~ c) の空隙配置構造を用意した。

[0057] a) 図 3 に示す空隙配置構造体の表面を、OH 基を末端に持つ図 1 2 に示す材料で修飾されたもの。

[0058] b) 図 3 に示す空隙配置構造体の表面を、アミノ基本を末端に持つ図 1 3 に示す材料で修飾されたもの。

[0059] c) 表面修飾されていない図 3 に示す空隙配置構造体。

[0060] これらの空隙配置構造体 a) ~ c) に赤外線を照射し、透過率を測定した。次に、これら空隙配置構造体 a) ~ c) に 1 μ L の水滴を付着させた後に赤外線を照射し透過率を測定した。各空隙配置構造体における水滴付着前の赤外線透過率に対する水滴付着後の赤外線透過率の低下率を図 1 4 に示す。

[0061] 図 1 4 に示すように表面修飾をしていない場合に対し、OH 基末端の材料を修飾した場合、およびアミノ基末端の材料を修飾した場合の方が赤外線透過率の低下率すなわち赤外線透過率の変化量が大きくなっており、定量精度が向上することがわかる。

[0062] このような液滴と親和性を有する材料層の組み合わせについても特に限定されるものではない。

[0063] また、上記のように、電磁波の液滴による透過または反射を利用するものであるため、被測定物の液滴や液滴中に溶解もしくは分散されている物質にラベリング等を行う必要もない。よって、容易にかつ高精度に微小な液滴の量を測定することが可能となる。

[0064] なお、空隙部 1 1 の形状については、上記実施形態のように正方形に限定されるものではない。正方形以外の矩形、円形、等脚台形などの適宜の形状とし得る。また、空隙部は、X 方向及び Y 方向に沿うマトリクス状に配置される必要は必ずしもなく、周期的に配置されている限り、その配置形態についても限定されない。さらに、一部の空隙部が周期的に配置され、残りの空

隙部が非周期的に配置されていてもよい。

[0065] 空隙配置構造体 1 は、好ましくは準周期構造体や周期構造体である。準周期構造体とは、並進対称性は持たないが配列には秩序性が保たれている構造体のことである。準周期構造体としては、例えば、1次元準周期構造体としてフィボナッチ構造、2次元準周期構造体としてペンローズ構造が挙げられる。周期構造体とは、並進対称性に代表される様な空間対称性を持つ構造体のことであり、その対称の次元に応じて1次元周期構造体、2次元周期構造体、3次元周期構造体に分類される。1次元周期構造体は、例えば、ワイヤーグリッド構造、1次元回折格子などが挙げられる。2次元周期構造体は、例えば、メッシュフィルタ、2次元回折格子などが挙げられる。これらの周期構造体のうちでも、2次元周期構造体が好適に用いられる。

[0066] また、空隙配置構造体 1 における空隙部 2 c の寸法は、測定方法や、平板状の空隙配置構造体の材質特性、使用する電磁波の周波数等に応じて適宜設計すればよい。

[0067] また、空隙配置構造体 1 の平均的な厚みは、測定方法や、平板状の空隙配置構造体の材質特性、使用する電磁波の周波数等に応じて適宜設計されるものであり、その範囲を一般化するのは難しいが、前方散乱した電磁波を検出する場合、測定に用いる電磁波の波長の数倍以下であることが好ましい。

[0068] 空隙配置構造体 1 の厚みは、測定に用いる電磁波の波長の 5 倍以下であることが好ましい。このようにすることで、前方散乱する電磁波の強度が強くなって信号が検出しやすくなる。

[0069] 空隙配置構造体 1 の全体の寸法は、特に制限されないが、照射される電磁波のビームスポットの面積に応じて決定される。

[0070] なお、空隙配置構造体 1 に被測定物を付着させる方法は特に限定されない。空隙配置構造体 1 の表面と被測定物との間で化学結合などを形成させてもよい。あるいは、被測定物が粘着性等を有する場合は、該粘着性を利用して空隙配置構造体 1 の表面に被測定物を粘着させ、付着させてもよい。

[0071] なお、上記空隙配置構造体 1 の少なくとも一部の表面は導電性を有するこ

とが望ましい。このような導電性を発現する材料、すなわち導体により少なくとも一部の表面が構成されていることが望ましい。このような導体としては特に限定されず、適宜の金属や半導体を用いることができる。

[0072] 上記のように、空隙配置構造体 1 は、散乱する電磁波の強度をより強くすることができるため、少なくともその一部が導体で形成されていることが好ましい。なお、空隙配置構造体 1 全体を導体で形成してもよい。また、導体の中でもヒドロキシ基、アミノ基等の各種官能基と結合しうる導体を用いることが好ましく、具体的には、Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Si, Ge が挙げられ、好ましくはNi, Auである。特に、チオール基やアルコキシシラン基に結合させることができるという点でNiが有用である。

符号の説明

[0073] 1…空隙配置構造体
2 c…空隙部
1 0 a…第 1 の主面
1 0 b…第 2 の主面
1 1…空隙部
1 1 a…内側面
1 2…治具
2 1…照射部
2 2…検出部
2 3…照射制御部
2 4…解析処理部
2 5…表示部

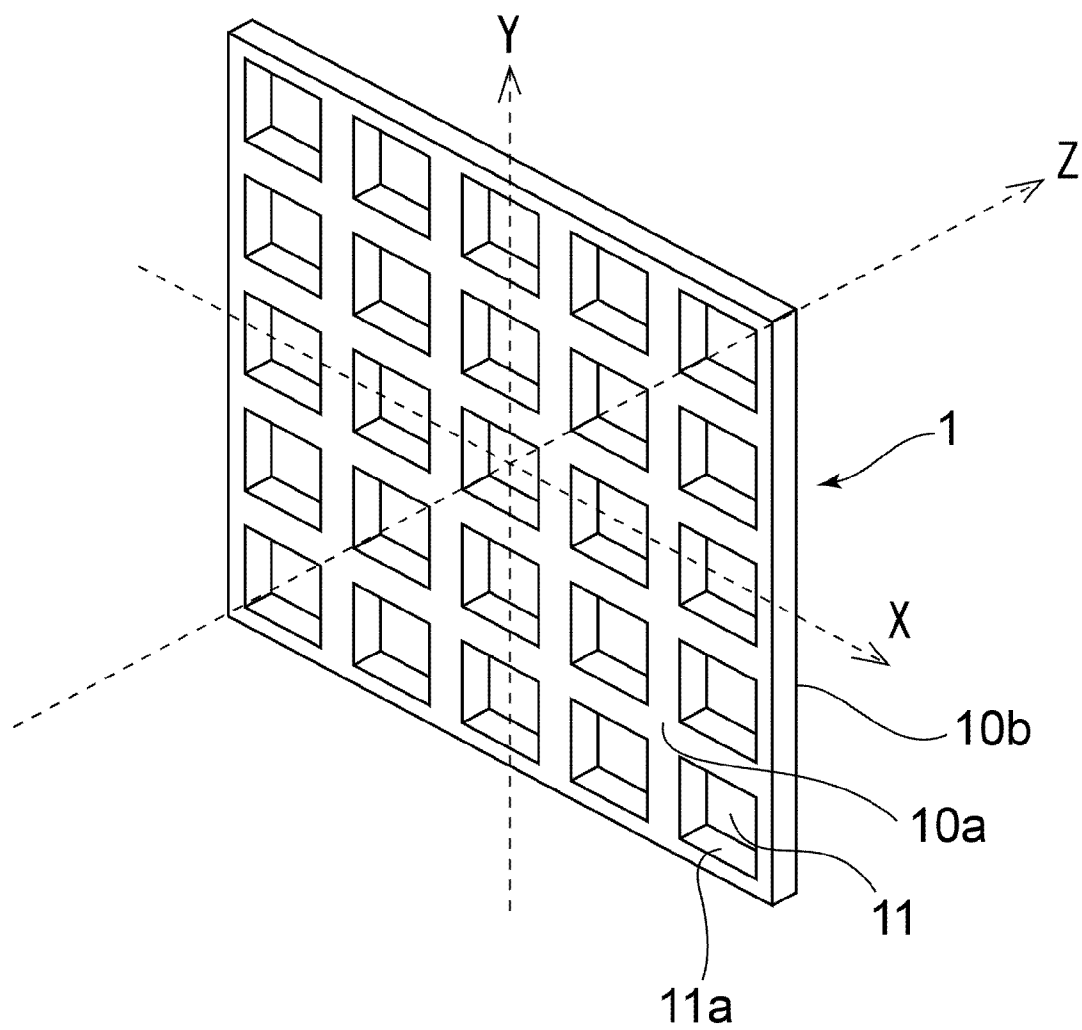
請求の範囲

- [請求項1] 第1の主面と、第1の主面と対向する第2の主面とを有し、第1の主面から第2の主面に向かって貫通している複数の空隙部を有する空隙配置構造体の第1の主面に測定対象物質としての液滴を保持する工程と、
- 前記空隙配置構造体に保持された液滴に対し、該液滴に吸収または反射される電磁波を照射する工程と、
- 前記液滴が保持されていない空隙配置構造体に電磁波を照射した場合と、前記液滴が保持されている場合に電磁波を照射した場合との電磁波の変化に基づき前記液滴を定量する工程とを備える、液滴の定量方法。
- [請求項2] 前記電磁波の変化により液滴を定量するに際し、空隙配置構造体の電磁波の透過率および／または反射率の変化により液滴を定量する、請求項1に記載の液滴の定量方法。
- [請求項3] 前記空隙配置構造体の第1の主面が、前記液滴が保持されやすいように修飾されている、請求項1または2に記載の液滴の定量方法。
- [請求項4] 前記空隙配置構造体の第1の主面の修飾が、前記液滴に対して親和性を有する材料層を設けることにより達成されている、請求項3に記載の液滴の定量方法。
- [請求項5] 測定対象物質としての液滴が保持される第1の主面と、前記第1の主面と対向する第2の主面とを有し、第1の主面から第2の主面に向かって貫通している複数の空隙部を有する空隙配置構造体と、
- 前記空隙配置構造体の第1の主面に電磁波を照射する電磁波照射部と、
- 空隙配置構造体において液滴に吸収または反射された電磁波を検出し、検出された電磁波を電気信号に変換する検出部とを備える、液滴の測定装置。
- [請求項6] 前記検出部から出力された電気信号が与えられ、液滴が保持されて

いない空隙配置構造体に電磁波を照射した場合と、液滴が保持されている場合に電磁波を照射した場合との電気信号の変化に基づき液滴を定量する解析処理部をさらに備える、請求項 5 に記載の液滴の測定装置。

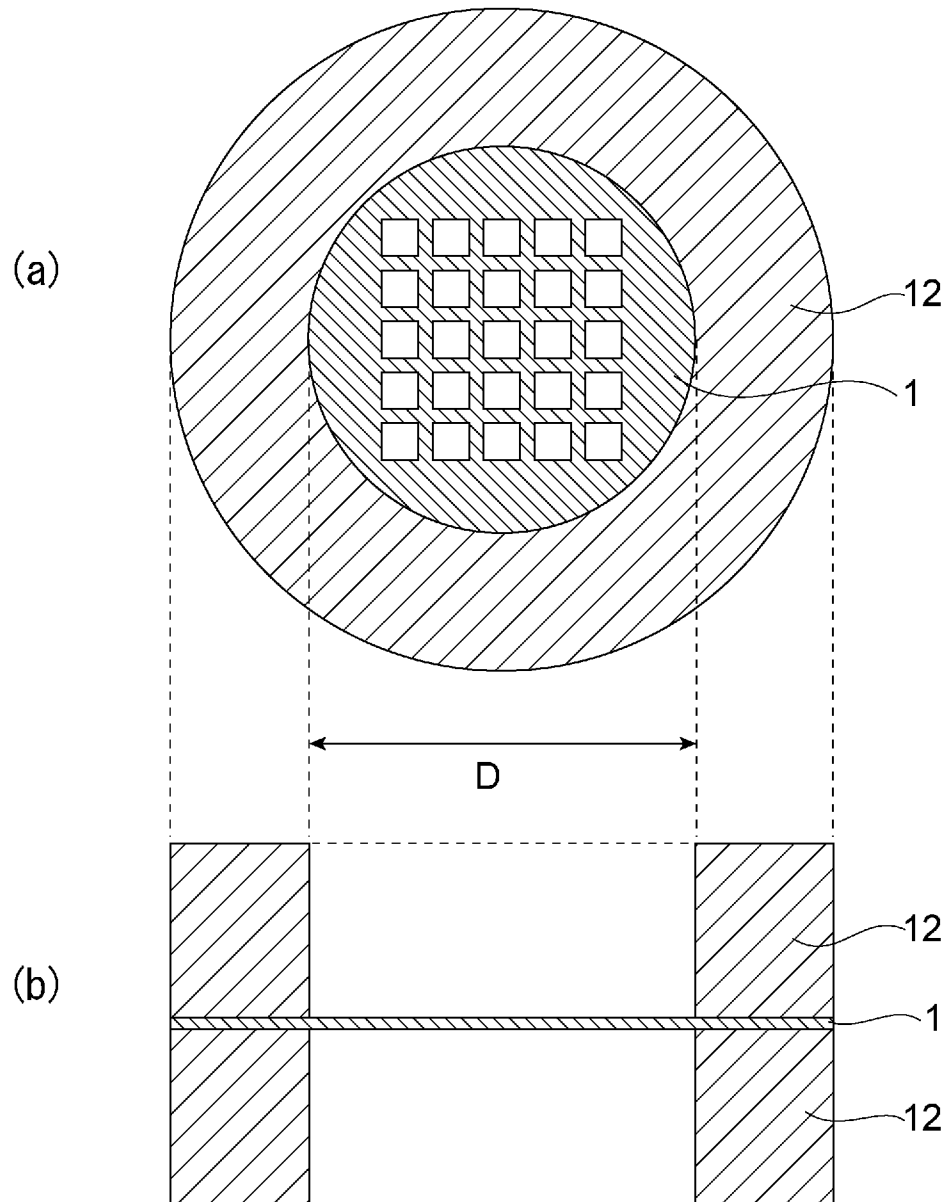
[図1]

図1



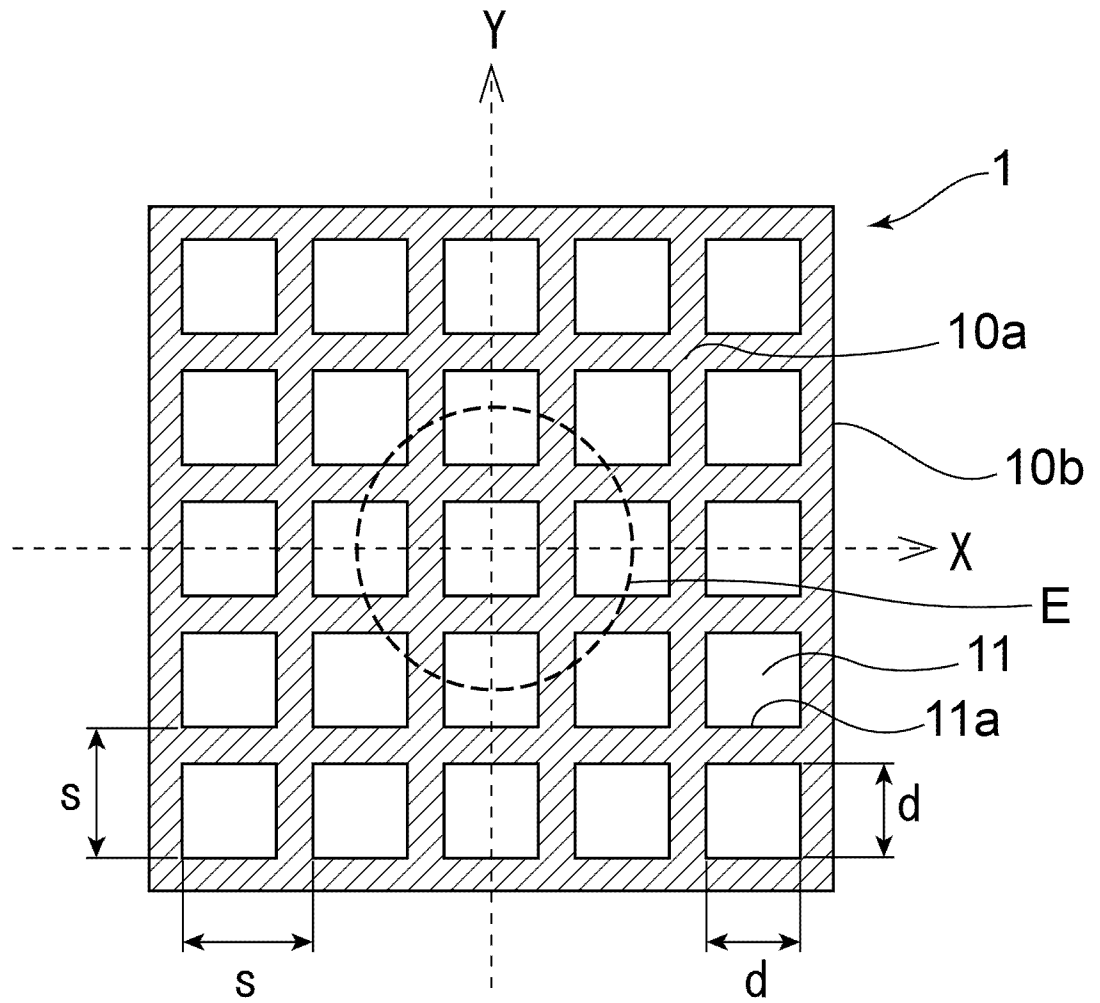
[図2]

図2



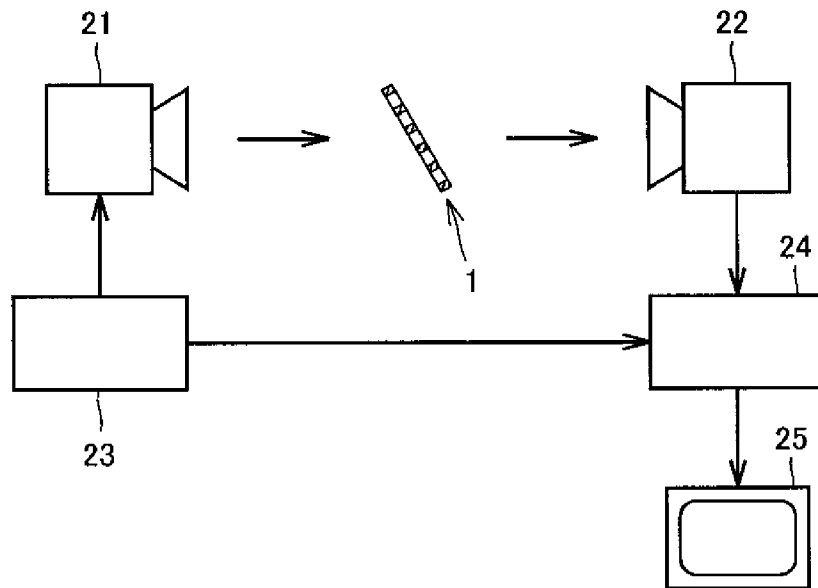
[図3]

図3



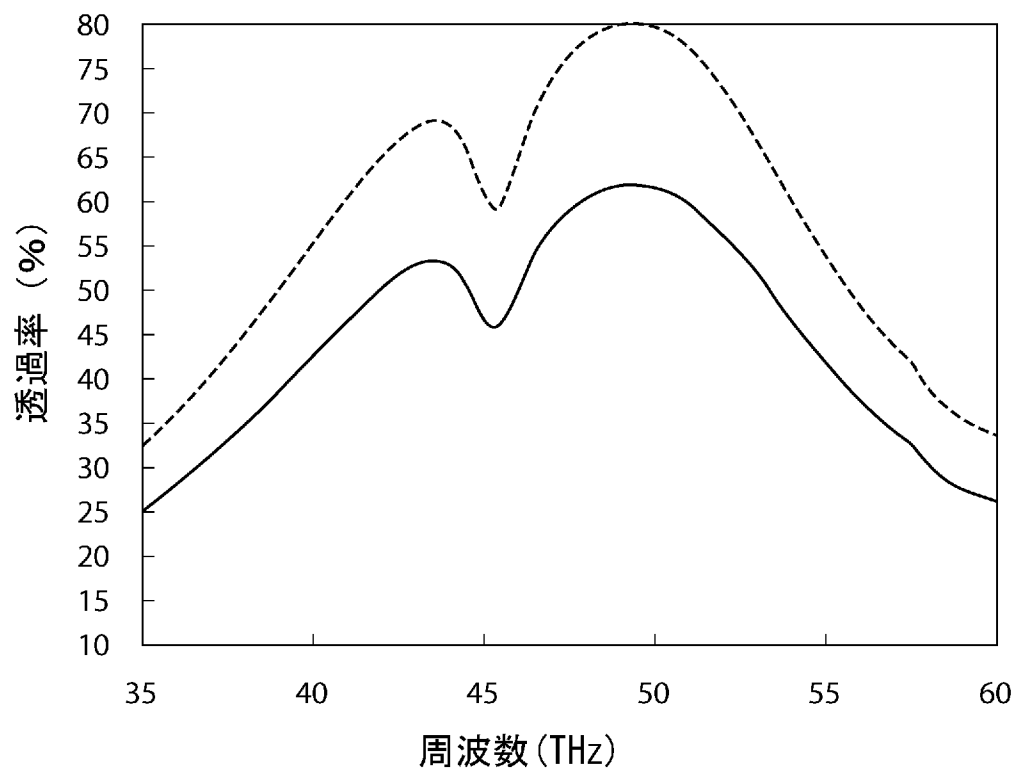
[図4]

図4



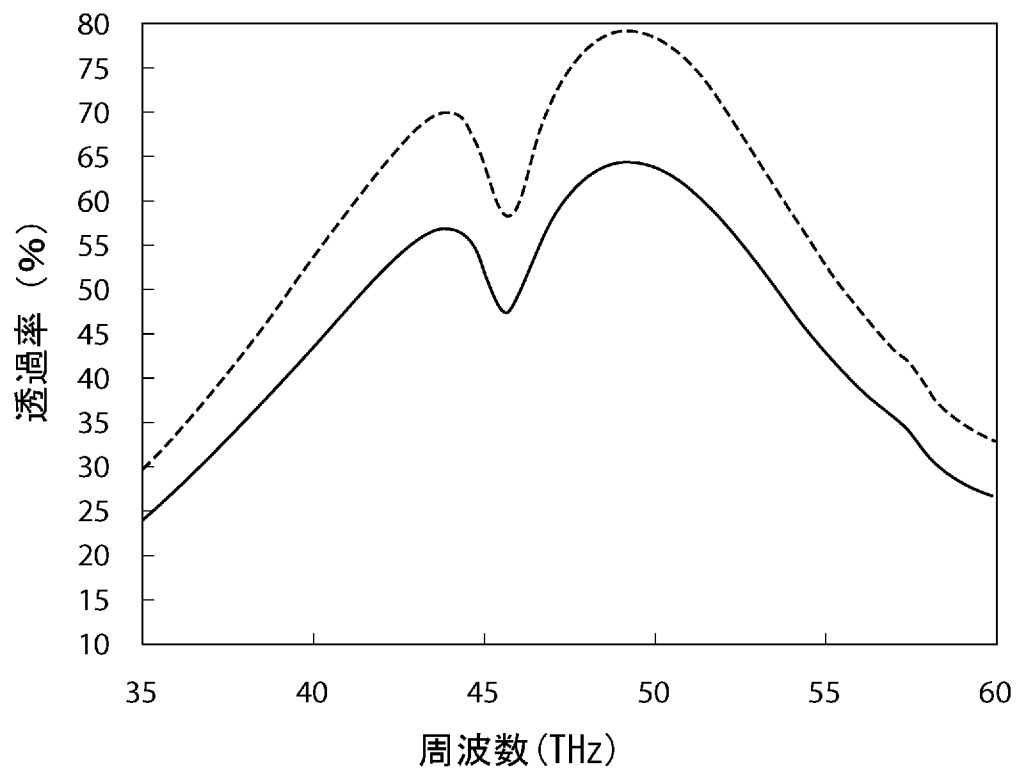
[図5]

図5



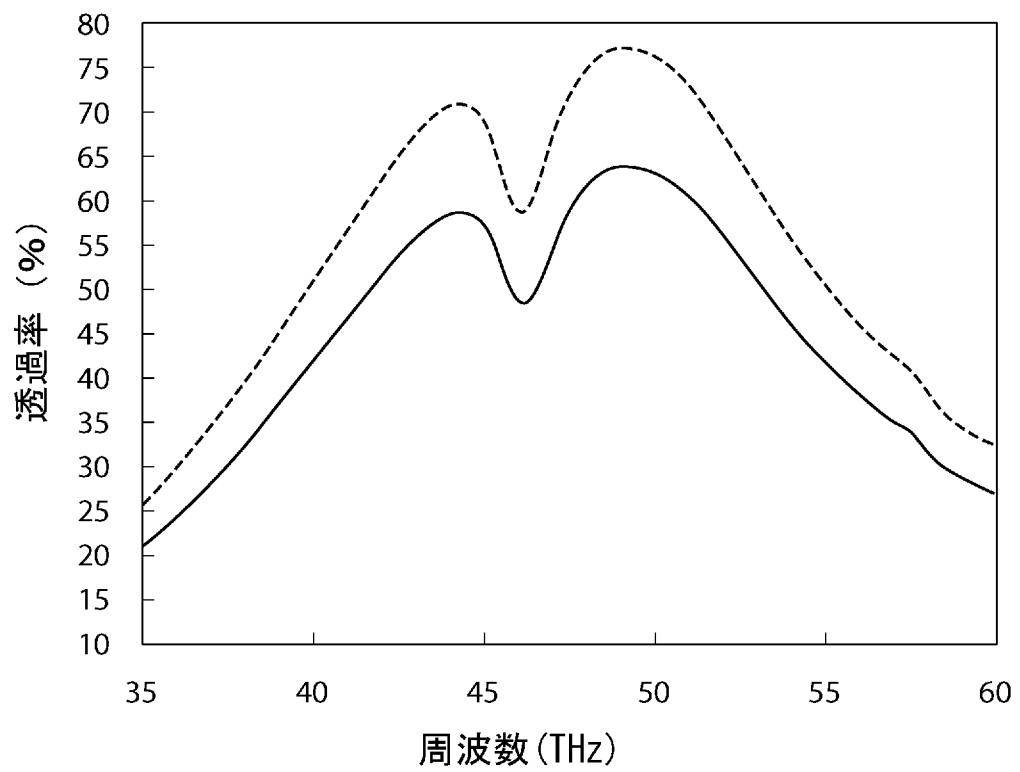
[図6]

図6



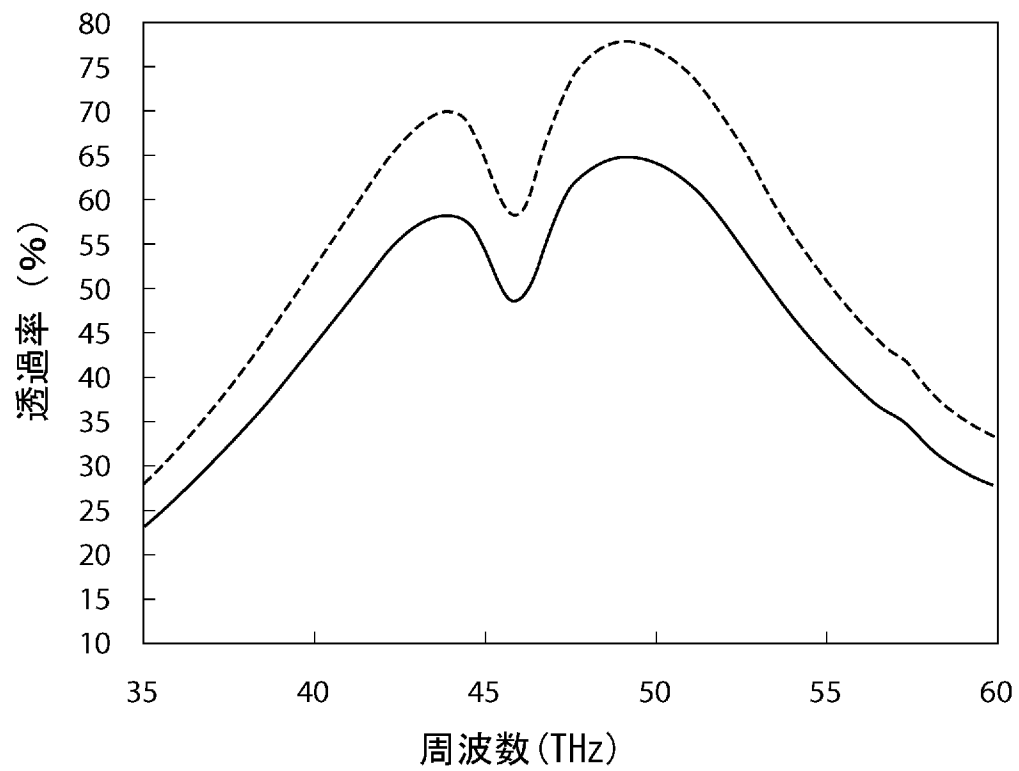
[図7]

図7



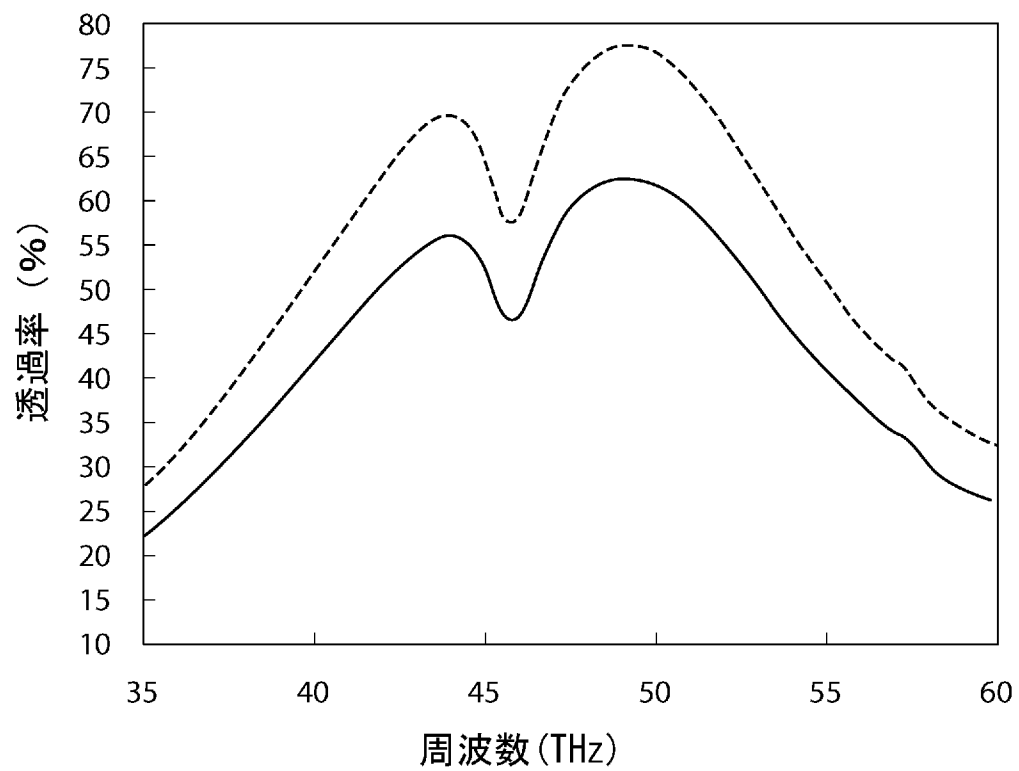
[図8]

図8



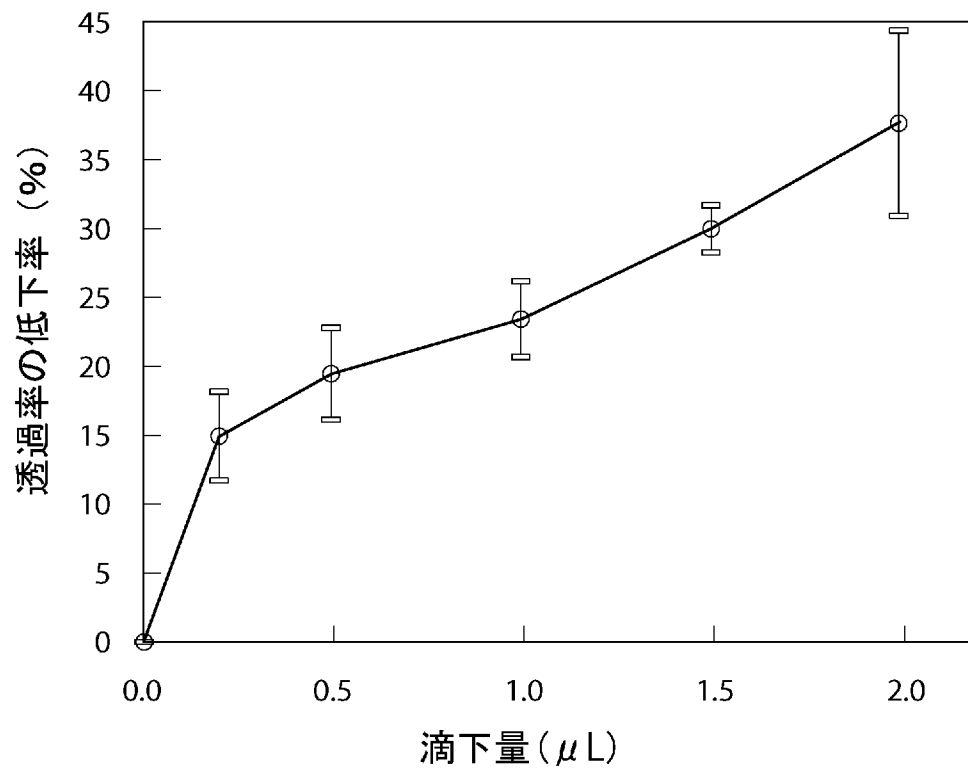
[図9]

図9



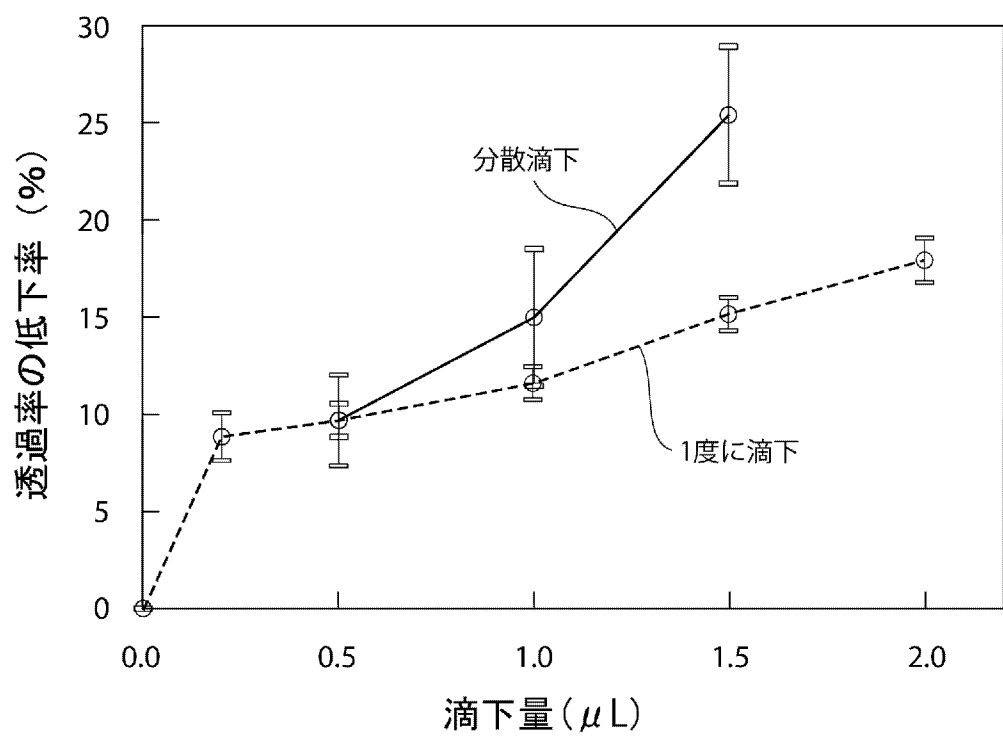
[図10]

図10



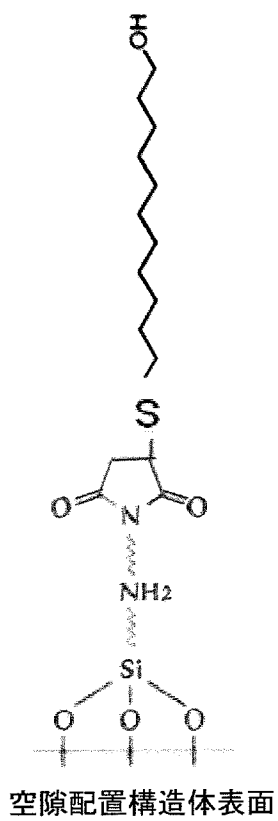
[図11]

図11



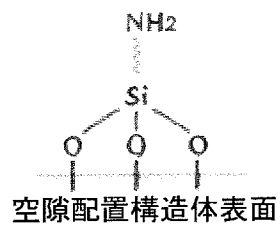
[図12]

図12



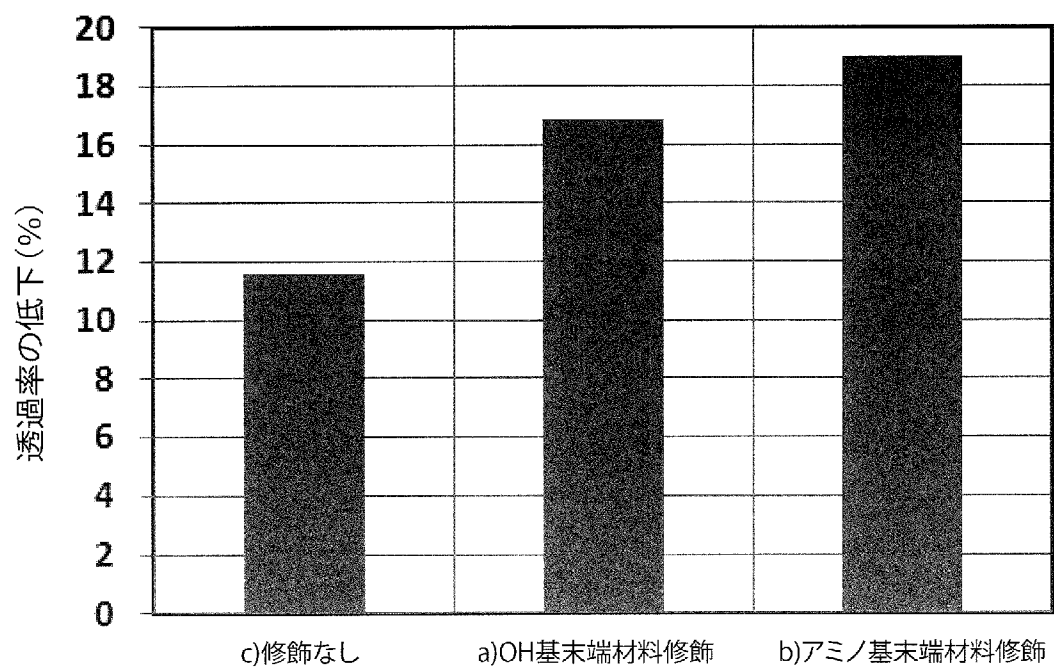
[図13]

図13



[図14]

図14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/3581(2014.01)i, G01N21/35(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/00-G01N21/01, G01N21/17-G01N21/61

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (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 2009-19925 A (Iwate Prefectural University), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraph [0013] (Family: none)	1-6
Y	Sakura TOMITA et al., "Sensing Method Based on the Reflective Property of a Thin Metallic Mesh Device in the Terahertz Region", Society of Nano Science and Technology Kaiho, 28 October 2011 (28.10.2011), vol.10, no.1, pages 13 to 17	1-6
Y	Tetsuhito SUZUKI et al., "Kinzoku Mesh no Toka Tokusei o Riyo shita Shobunshi Busshitsu no Hihyoshiki Kenshutsu", Society of Nano Science and Technology Taikai Koen Yokoshu, 17 August 2012 (17.08.2012), page 181	1-6

☐ 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
09 December, 2013 (09.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/3581(2014.01)i, G01N21/35(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/00-G01N21/01,
G01N21/17-G01N21/61

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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(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 2009-19925 A（公立大学法人岩手県立大学）2009.01.29, 【0013】（ファミリーなし）	1-6
Y	富田さくら, 外, テラヘルツ帯における金属メッシュの反射特性を利用したセンサデバイス, ナノ学会会報, 2011.10.28, 第10巻, 第1号, P. 13-17	1-6
Y	鈴木哲仁, 外, 金属メッシュの透過特性を利用した小分子物質の非標識検出, ナノ学会大会講演予稿集, 2012.08.17, P. 181	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

0 9 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

比嘉 翔一

2W

4005

電話番号 03-3581-1101 内線 3292