

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-156104

(P2017-156104A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>GO 1 N 21/65</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N	21/65		2 GO 4 3
<b>GO 1 N 21/41</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N	21/41	1 O 2	2 GO 5 9
<b>GO 1 N 21/64</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N	21/64	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-36899 (P2016-36899)	(71) 出願人	000195971 西松建設株式会社 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号
(22) 出願日	平成28年2月29日 (2016.2.29)	(71) 出願人	516153122 株式会社伊都研究所 神奈川県藤沢市大鋸三丁目3番7号
		(74) 代理人	110000420 特許業務法人エム・アイ・ピー
		(72) 発明者	伊東 謙吾 福岡県福岡市早良区西新二丁目12番24-401号 特定非営利活動法人伊都研究所内

最終頁に続く

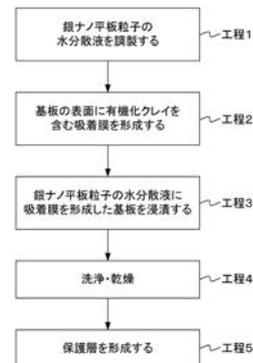
(54) 【発明の名称】 光増強素子とその製造方法ならびに分光分析用キットおよび分光分析方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 簡易な方法で製造することができる新規な光増強素子を提供する。

【解決手段】 疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板と、前記吸着膜に配向吸着した平板状の銀ナノ粒子と、を含む、光増強素子が提供される。また、光増強素子を製造する方法であって、基板の表面に疎水性の有機化クレイを含む吸着膜を形成するステップと、前記吸着膜が形成された前記基板を平板状の銀ナノ粒子の水分散液に浸漬するステップと、を含む製造方法が提供される。また、疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板と、平板状の銀ナノ粒子の水分散液を入れた容器と、を備えた、分光分析用キットが提供される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板と、  
前記吸着膜に配向吸着した平板状の銀ナノ粒子と、  
を含む、光増強素子。

## 【請求項 2】

近接して吸着する 2 つの前記銀ナノ粒子の間にナノメートルオーダーの隙間が形成されている、  
請求項 1 に記載の光増強素子。

## 【請求項 3】

前記銀ナノ粒子は、その主平面が前記基板の表面に対して略平行となるように面配向している、  
請求項 1 または 2 に記載の光増強素子。

## 【請求項 4】

前記銀ナノ粒子を被覆する保護層を含む、  
請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光増強素子。

## 【請求項 5】

前記保護層は、有機化クレイの層である、  
請求項 4 に記載の光増強素子。

## 【請求項 6】

前記吸着膜が電荷移動型ポロンポリマーを含む、  
請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の光増強素子。

## 【請求項 7】

光増強素子を製造する方法であって、  
基板の表面に疎水性の有機化クレイを含む吸着膜を形成するステップと、  
前記吸着膜が形成された前記基板を平板状の銀ナノ粒子の水分散液に浸漬するステップ  
と、  
を含む製造方法。

## 【請求項 8】

前記吸着膜を形成するステップは、  
前記有機化クレイの有機溶媒分散液を前記基板に塗布するステップを含む、  
請求項 7 に記載の製造方法。

## 【請求項 9】

前記水分散液に浸漬するステップにおいて、前記銀ナノ粒子が前記吸着膜に自己組織的に配向吸着する、  
請求項 7 または 8 に記載の製造方法。

## 【請求項 10】

疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板と、  
平板状の銀ナノ粒子の水分散液を入れた容器と、  
を備えた、分光分析用キット。

## 【請求項 11】

試料を分光分析する方法であって、  
試料を平板状の銀ナノ粒子の水分散液に入れる工程と、  
疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板を前記試料の入った前記水分散液に浸漬して、該吸着膜を介して前記銀ナノ粒子を該基板に配向吸着させる工程と、  
前記銀ナノ粒子が配向吸着した領域に励起光を照射する工程と、  
前記領域からの放出される光のスペクトルを測定する工程と、  
を含む分光分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、光増強素子に関し、より詳細には、銀ナノ平板粒子を用いた光増強素子に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来、微量な物質を高感度で検出する技術として、表面増強ラマン散乱分光法（SERS：Surface Enhance Raman Spectroscopy）や表面プラズモン励起増強蛍光分光法（SPFS:Surface Plasmon-field enhanced Fluorescence Spectroscopy）が知られている。これらは、いずれも、局在型表面プラズモン共鳴（LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance）が誘起する光電場増強場で微弱な光（ラマン散乱光や蛍光）を増強して観測する分光分析方法である。

10

## 【 0 0 0 3 】

この点につき、近年、局在型表面プラズモン共鳴を発現する光増強素子として、基板の表面に金属ナノ微粒子を島状に蒸着した素子や、基板上にナノスケールの凹凸構造体を形成した素子といった、種々の形態の光増強素子が提供されている（例えば、特許文献1）。

## 【 0 0 0 4 】

しかしながら、これまでの光増強素子の製造工程では、リソグラフィー、スパッタリング、真空蒸着といった技術を使用してLSPRを発現するためのナノ構造を形成していたため、大がかりな設備と複雑な工程が必要となり、光増強素子の製造コストを低く抑えることができなかった。

20

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 1 4 8 4 2 1 7 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、上記従来技術に鑑みてなされたものであり、簡易な方法で製造することができる新規な光増強素子を提供することを目的とする。

30

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明者は、簡易な方法で製造することができる新規な光増強素子について鋭意検討を加えた結果、以下の構成に想到し、本発明に至ったのである。

## 【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明によれば、疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板と、前記吸着膜に配向吸着した平板状の銀ナノ粒子と、を含む、光増強素子が提供される。

## 【 0 0 0 9 】

また、本発明によれば、光増強素子を製造する方法であって、基板の表面に疎水性の有機化クレイを含む吸着膜を形成するステップと、前記吸着膜が形成された前記基板を平板状の銀ナノ粒子の水分散液に浸漬するステップと、を含む製造方法が提供される。

40

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明によれば、疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板と、平板状の銀ナノ粒子の水分散液を入れた容器と、を備えた、分光分析用キットが提供される。

## 【 0 0 1 1 】

さらに、本発明によれば、試料を分光分析する方法であって、試料を平板状の銀ナノ粒子の水分散液に入れる工程と、疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板を前記試料の入った前記水分散液に浸漬して、該吸着膜を介して前記銀ナノ粒子を該基

50

板に配向吸着させる工程と、前記銀ナノ粒子が配向吸着した領域に励起光を照射する工程と、前記領域からの放出される光のスペクトルを測定する工程と、を含む分光分析方法が提供される。

【発明の効果】

【0012】

上述したように、本発明によれば、簡易な方法で製造することができる新規な光増強素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本実施形態の光増強素子の製造工程を示す図。

10

【図2】銀ナノ平板粒子の調製方法を説明するための概念図。

【図3】銀ナノ平板粒子水分散液の吸収スペクトルを示す図。

【図4】本実施例の光増強素子の吸収スペクトルを示す図。

【図5】本実施例の光増強素子を用いて測定された4, 4'-ピピリジンのラマンスペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を図面に示した実施の形態をもって説明するが、本発明は、図面に示した実施の形態に限定されるものではない。

【0015】

20

最初に、本発明の実施形態である光増強素子の製造方法を図1に基づいて説明する。

【0016】

工程1では、液相還元法によって平板状の銀ナノ粒子（以下、銀ナノ平板粒子という）の水分散液を調製する。ここで、局在型表面プラズモン共鳴の発現によって光の吸収や散乱が起こる波長域は、銀ナノ平板粒子の結晶サイズに依存することが知られている。したがって、工程1では、光増強素子に求められる吸収波長域が実現されるように、銀ナノ平板粒子の結晶サイズを制御する必要がある。この点につき、銀ナノ平板粒子の水分散液（以下、銀ナノ平板粒子水分散液という）の好ましい調製方法を図2に基づいて説明する。

【0017】

まず、工程1-1では、晶癖制御剤を含む銀イオン水溶液を調製する。具体的には、水（好ましくは純水、より好ましくは超純水）をよく攪拌しながら、これに硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )などの銀塩と晶癖制御剤を加えることによって銀イオン水溶液を調製する。ここで、本実施形態で用いる晶癖制御剤の好適な例としては、銀結晶の(111)面に対して選択的な吸着性を示すクエン酸を挙げることができる。

30

【0018】

続く工程1-2では、上述した銀イオン水溶液をよく攪拌しながら、これに還元剤を添加する。添加された還元剤により、水溶液中の銀イオンが還元され、非常に微小な銀の種結晶が形成される。本実施形態で用いる還元剤の好適な例としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )を挙げることができる。

【0019】

40

続く工程1-3では、上述した手順で得られた微小な銀結晶を含む水分散液をよく攪拌しながら、これに酸化剤を添加する。本実施形態で用いる酸化剤の好適な例としては、過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を挙げることができる。酸化剤が添加されると、水分散液中の金属銀の溶解度が増し、微小な銀結晶の一部が再イオン化する。そこで、酸化剤を複数回に分けて添加したり、添加流量を制御しながら酸化剤を連続添加するなどして、一定レベルの銀イオンが反応系に終始にわたって安定的に存在するようにしむけると、オストワルド熟成が進行し、大きい結晶が選択的に成長していく一方で、小さい結晶は消滅していく。その結果、反応系に主平面の長径サイズが増大化した銀ナノ平板粒子が主成分として生き残る。

【0020】

こうして得られた大サイズの銀ナノ平板粒子は、可視領域～近赤外領域に局在型表面プ

50

ラズモン共鳴による吸収波長域を持つ。本実施形態においては、工程 1 - 1 における銀イオンと晶癖制御剤の濃度、工程 1 - 2 における添加する還元剤の量、攪拌効率、反応温度などを調整することによって銀ナノ平板粒子の結晶サイズを制御することができる。

【0021】

図 1 に戻って説明を続ける。

【0022】

続く工程 2 では、適切な基板を用意し、その基板の表面に有機化クレイを含む吸着膜を形成する。なお、基板の材質は、特に限定されず、シリコン、ガラス、プラスチック、金属酸化物などを例示することができる。

【0023】

工程 2 では、まず、有機化クレイをトルエンなどの有機溶媒に加えて混合・攪拌することで有機化クレイの有機溶媒分散液を調製する。ここでいう有機化クレイとは、層間カチオンを有機物カチオンに置換したクレイ（層状ケイ酸塩鉱物）を意味し、好ましくは、スメクタイトである。本実施形態においては、疎水性の高い有機化クレイを用いることが望ましく、トルエンなどの疎水性の高い有機溶媒に高い濃度（数 wt % 程度）で分散しうる有機化クレイを用いることが望ましい。なお、本実施形態においては、有機化クレイの有機溶媒分散液に対して、窒素原子 - ホウ素原子錯体構造を有する電荷移動型ポロンポリマーを加えてもよい。

【0024】

次に、用意した基板の表面に、調製した有機化クレイの有機溶媒分散液を適切な方法で塗布して有機化クレイの膜を形成する。この膜が後に銀ナノ平板粒子を配向吸着させるための吸着膜として機能することになる。以下、この有機化クレイの膜を吸着膜という。

【0025】

ここまで工程 1 から工程 2 へ順を追って説明してきたが、本実施形態は、工程 1 と工程 2 の順序を問うものではない。

【0026】

続く工程 3 では、工程 1 で調製した銀ナノ平板粒子水分散液に対して、工程 2 で得た吸着膜付きの基板を所定時間にわたって浸漬する。

【0027】

このとき、基板表面に吸着した疎水性の高い有機化クレイが水を嫌う結果、有機化クレイに対して水よりも親和性の高い銀ナノ平板粒子がこれに引き寄せられ、基板に対して自己組織的に配向吸着する。そして、このとき、複数の銀ナノ平板粒子は、互いに会合・凝集することなく、個々が独立した状態で、基板の表面に対して略平行に面配向する。その結果、基板に吸着した個々の銀ナノ平板粒子は、ナノ粒子としての特性を失わず、局在型表面プラズモン共鳴の発現能を維持する。

【0028】

加えて、このとき、近接して吸着する 2 つの銀ナノ平板粒子の間に、ナノメートルオーダーの隙間（以下、ナノギャップという）が形成される。なお、ここでいう、ナノギャップとは、基板上で完全に分離した 2 つの銀ナノ平板粒子の間に形成される微小な隙間、ならびに、一部で当接する 2 つの銀ナノ平板粒子の当接点近傍に形成される微小な隙間の両方を含む概念である。

【0029】

ここで、局在型表面プラズモン共鳴を発現している 2 つの金属ナノ粒子の接合部近傍において、入射光の  $10^5$ - $10^6$  倍もの巨大な電場が誘起されることが理論上予測されているところ、銀ナノ平板粒子が配向吸着した層（以下、銀ナノ平板粒子層という）では、複数の銀ナノ平板粒子が凝集しない限度で密に基板に配置されており、その中に数多く形成されるナノギャップの存在によって、銀ナノ平板粒子層は、強力な電場増強層として機能する。

【0030】

続く工程 4 では、銀ナノ平板粒子水分散液から銀ナノ平板粒子層が形成された基板を取

10

20

30

40

50

り出し、これを水でよく洗浄した後、十分に乾燥する。

【0031】

最後に、工程5では、試料との相互作用や蛍光の消光を回避する必要に応じて、基板上の形成された銀ナノ平板粒子層を被覆する保護層を形成して、本実施形態の光増強素子を得る。具体的には、有機化クレイの有機溶媒分散液を適切な方法で銀ナノ平板粒子層の上に塗布することによって保護層を形成することができる。なお、保護層の形成に用いる有機化クレイは、疎水性である必要はなく、試料やマーカーとして使用する蛍光分子の種類に応じて、疎水性または親水性のいずれかを選択すればよい。なお、本実施形態は、保護層の材料およびその形成方法を限定するものではない。

【0032】

以上、説明したように、本実施形態によれば、有機化クレイの吸着膜を形成した基板を銀ナノ平板粒子水分散液に浸漬するという至って簡易な方法によって、強力な電場増強層を備えた光増強素子を製造することができるので、光増強素子の製造コストを低く抑えることができる。

【0033】

本実施形態の光増強素子は、表面増強ラマン散乱分光法（SERS）およびや表面プラズモン励起増強蛍光分光法（SPFS）のいずれにも適用することができる。また、本実施形態では、銀ナノ平板粒子層を構成する銀ナノ平板粒子のサイズを上述した工程1で制御することにより、銀ナノ平板粒子層の吸収波長を所望の励起光の波長に合わせることができる。

【0034】

さらに、他の実施形態では、疎水性の有機化クレイを含む吸着膜が表面に形成された基板（以下、吸着膜形成基板という）と銀ナノ平板粒子の水分散液を入れた容器を組み合わせたものを、分光分析用キットとして提供することができる。この分光分析用キットを用いれば、以下のような分光分析の方法が可能になる。

【0035】

まず、上述した分光分析用キットの容器に入った銀ナノ平板粒子の水分散液を適切な容器（例えば、シャーレ）に移し、当該水分散液の中に試料を入れて分散させる。

【0036】

次に、試料を入れた銀ナノ平板粒子の水分散液の中に吸着膜形成基板を浸漬して、その吸着膜に銀ナノ平板粒子を自己組織的に配向吸着させる。

【0037】

その後、銀ナノ粒子が配向吸着した領域に励起光を照射し、当該領域からの放出される光のスペクトルを測定する。

【0038】

上述した方法によれば、銀ナノ平板粒子が吸着膜に自己組織的に配向吸着する際に、近接して吸着する2つの銀ナノ平板粒子の間のナノギャップに試料が取り込まれる現象が起こるため、当該試料から放出される光（ラマン散乱光や蛍光）が好適に増強される。

【0039】

以上、本発明について実施形態をもって説明してきたが、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、当業者が推考しうる実施態様の範囲内において、本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

【実施例】

【0040】

以下、本発明の光増強素子について、実施例を用いてより具体的に説明を行なうが、本発明は、後述する実施例に限定されるものではない。

【0041】

< 銀ナノ平板粒子水分散液の作製 >

以下の手順で2種類の銀ナノ平板粒子を作製した。なお、使用した全ての試薬は、和光純薬工業社製の特級グレードのものである。

【0042】

10

20

30

40

50

#### < 銀ナノ平板粒子 A の作製 >

超純水148mlを攪拌しながら、これに450mMクエン酸三ナトリウム水溶液500 $\mu$ l、および100mM硝酸銀水溶液150 $\mu$ lを順次加えて出発溶液を調製した。調製した出発溶液を激しく攪拌しながら、300mMテトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液235 $\mu$ lを還元剤として加えた。その結果、薄黄色に着色した銀ナノ粒子水分散液を得た。

#### 【0043】

前項において、還元剤の添加に伴い、水溶液が薄黄色に着色したのを確認後、直ちに、30%過酸化水素水360 $\mu$ lを加えて攪拌を続けた。1時間程度攪拌を続けた後、攪拌を穏やかにし、さらに24時間程度攪拌を続けて、銀ナノ平板粒子 A を含む水分散液（銀濃度：0.001wt%）を得た。

#### 【0044】

#### < 銀ナノ平板粒子 B の作製 >

超純水125mlを攪拌しながら、これに前項で作製した銀ナノ平板粒子 A を含む水分散液25ml、および50mMアスコルビン酸水溶液150 $\mu$ lを順次加えた。続いて、0.125mM硝酸銀水溶液300mlを3ml/minの流速で添加すると同時に、50mMアスコルビン酸水溶液300 $\mu$ lも2回に分けて加えた。さらに、続けて、0.250mM硝酸銀水溶液105mlを3ml/minの流速で添加すると同時に、50mMアスコルビン酸水溶液315 $\mu$ lも2回に分けて加え、銀ナノ平板粒子 B を含む水分散液（銀濃度：0.0013wt%）を得た。

#### 【0045】

#### < 銀ナノ平板粒子を含む水分散液の吸収スペクトル測定 >

分光光度計（日本分光社製 V-670UV/Vis/NIR）を用いて、銀ナノ平板粒子 A、および B を含む水分散液の吸収スペクトルをそれぞれ測定した。なお、測定において、セル長を2mmとし、超純水をリファレンスとして、各水分散液は希釈せずにそのまま測定を行った。

#### 【0046】

図3は、吸収スペクトルの測定結果を示す。図3に示すように、いずれの水分散液のスペクトルにおいても非平板状の銀ナノ粒子に由来する吸収バンド（400～420nm付近）は認められなかった。これにより、銀ナノ平板粒子 A、および B が、ほぼ平板状の銀ナノ粒子のみから成ることが示された。

#### 【0047】

また、銀ナノ平板粒子 A、および B については、519nmと804nmにそれぞれ局在型表面プラズモン共鳴に由来する極大吸収が認められた。それぞれのバンドの極大吸収波長から、銀ナノ平板粒子 A、および B の主平面のサイズは、それぞれ40～50nm、および100nm程度であると推測される。

#### 【0048】

#### < 光増強素子の作製 >

市販されている光学顕微鏡用の白スライドガラス上に、0.05wt%親油性合成粘土（コープケミカル社製 ルーセントタイトSAN）のトルエン分散液3.0 $\mu$ lを滴下した。そのまま室温で風乾させ、表面に粘土の円形の膜が形成された白スライドガラスを得た。その後、該白スライドガラスを、銀ナノ平板粒子 A を含む水分散液中に4時間浸漬させた。該浸漬後、取り出して超純水でよく洗浄し、十分に液切を行った後、自然乾燥させ、光増強素子 A を得た。同様の手順で、粘土の膜が形成された白スライドガラスを銀ナノ平板粒子 B を含む水分散液に浸漬・洗浄した後、乾燥させて、光増強素子 B を得た。このとき、光増強素子 A および光増強素子 B に形成された円形の膜の部分が銀ナノ平板粒子に由来する発色を呈していることを目視で確認した。以下、この銀ナノ平板粒子が固定された円形領域を“活性領域”という。

#### 【0049】

#### < 光増強素子の透過スペクトル測定 >

分光光度計（日本分光社製 V-670UV/Vis/NIR）を用いて、光増強素子 A の活性領域（以下、活性領域 A という）、光増強素子 B の活性領域（以下、活性領域 B という）、基板（白スライドガラス）の透過スペクトルを測定した。なお、測定において、空気をリファレ

10

20

30

40

50

ンスとした。

【0050】

図4は、透過スペクトルの測定結果を示す。図4に示すように、活性領域Aおよび活性領域Bのそれぞれのスペクトルの波長領域と形状が、銀ナノ平板粒子Aを含む水分散液および銀ナノ平板粒子Bを含む水分散液のそれとよく近似していることから、活性領域Aおよび活性領域Bのいずれにおいても、局在型表面プラズモン共鳴の発現能が維持されていることが確認された。

【0051】

<光増強素子を使用した4,4'-ピピリジンのラマンスペクトル測定>

活性領域Aおよび活性領域Bのそれぞれに、試料として、0.32mM 4,4'-ピピリジン水溶液約50 $\mu$ lを滴下し、5分程度静置した後、余分な水溶液を吹き飛ばして、十分に乾燥させた。このとき、4,4'-ピピリジン水溶液を滴下する前後で、活性領域の色調に変化がないことを目視で確認した。その後、活性領域Aおよび活性領域Bのそれぞれに励起レーザーの焦点を合わせ、ラマン分光光度計(Thermo Scientific社製 DXR SmartRaman Spectrometer、励起レーザー波長: 785nm)を用いて、ラマンスペクトルを測定した。併せて、同じ条件で、0.32mM 4,4'-ピピリジン水溶液自体のラマンスペクトルを測定した。

10

【0052】

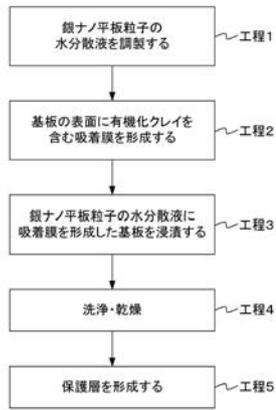
図5は、ラマンスペクトルの測定結果を示す。図5に示すように、水溶液のスペクトルでは、4,4'-ピピリジン由来の振動バンドが確認されなかったのに対し、活性領域Aおよび活性領域Bのスペクトルでは、いずれも、4,4'-ピピリジン由来の複数の振動バンド(矢印で示す)がはっきりと確認された。念のため、基板となった白スライドガラス上に、4,4'-ピピリジン水溶液を直接滴下して形成したキャスト膜のラマンスペクトルを同じ条件で測定したが、水溶液の場合と同様に、4,4'-ピピリジン由来の振動バンドは確認されなかった。

20

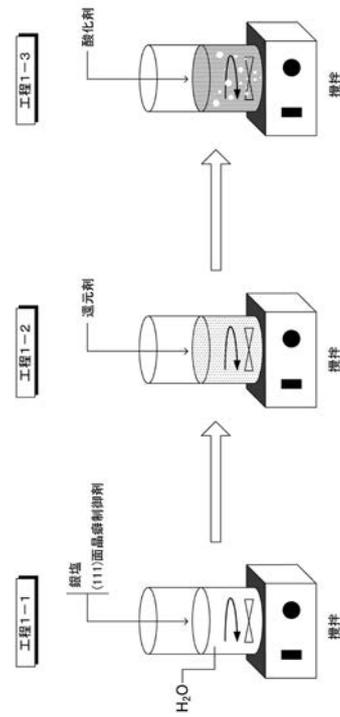
【0053】

上述したラマンスペクトルの測定結果から、本実施例の光増強素子が光増強の機能を有効に果たすことを確認した。

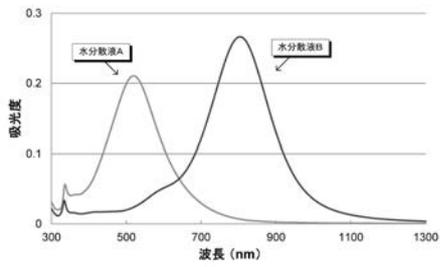
【 図 1 】



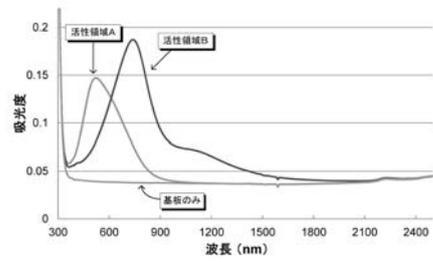
【 図 2 】



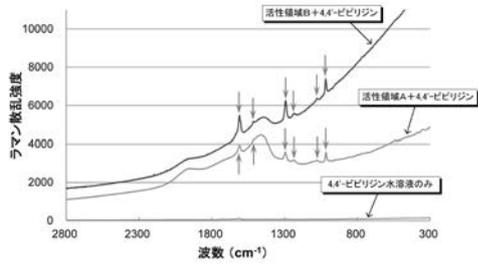
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 竹田 直弘

福岡県福岡市早良区西新二丁目12番24-401号 特定非営利活動法人伊都研究所内

Fターム(参考) 2G043 AA01 DA01 EA01 EA03 EA13 FA06 GA07 GB05 GB16 KA01

KA05 KA09

2G059 AA01 DD01 EE01 EE03 EE07 EE12 FF08 HH01 HH06