

(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
2018年9月13日(13.09.2018)



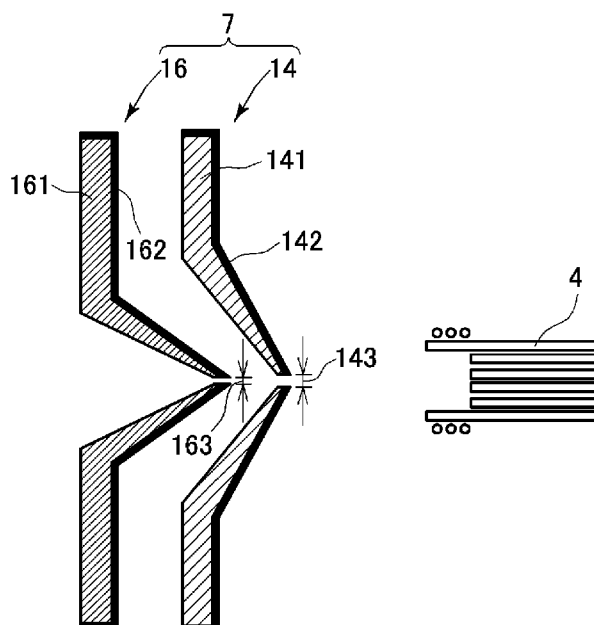
(10) 国際公開番号

WO 2018/163576 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 49/06 (2006.01) *G01N 27/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046971
- (22) 国際出願日: 2017年12月27日(27.12.2017)
- (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 2017-044820 2017年3月9日(09.03.2017) JP
- (71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒木 健司 (ARAKI, Kenji); 〒3790196 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 張 川 隆 司 (HARIKAWA, Takashi); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目9番30号 栄山吉ビル 菅原国際特許事務所 Aichi (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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** PLASMA CONE FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETER, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETER, AND METHOD FOR MANUFACTURING PLASMA CONE FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称: 誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーン、誘導結合プラズマ質量分析装置、誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーンの製造方法



(57) **Abstract:** A sampling cone (14) and a skimmer cone (16) as a plasma cone constituting part of an interface part of an inductively coupled plasma mass spectrometer have: base materials (141), (161) formed using copper, nickel, etc.; and coating films (142), (162) formed on the surface of the base materials (141), (161). The coating films (142), (162) are formed from platinum, a platinum group metal other than platinum, gold, or an alloy of these. Also, the coating films

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(142), (162) are formed using an ion plating method or a plasma CVD method. There are thereby provided a plasma cone, an inductively coupled plasma mass spectrometer comprising said plasma cone, and a method for manufacturing the plasma cone thereof, with which it is possible to reduce the impurity background and also improve durability without sacrificing sensitivity (ionic strength).

(57) 要約：誘導結合プラズマ質量分析装置のインターフェース部を構成するプラズマコーンとしてのサンプリングコーン（14）及びスキマーコーン（16）は、銅、ニッケル等で形成された母材（141）、（161）と、その母材（141）、（161）の表面に形成されたコーティング膜（142）、（162）とを有する。コーティング膜（142）、（162）は、白金又は白金以外の白金族金属又は金又はそれらの合金により形成される。また、コーティング膜（142）、（162）は、イオンプレーティング法又はプラズマCVD法により形成される。これにより、感度（イオン強度）を犠牲にすることなく、不純物バックグラウンドを低下でき、さらに耐久性を向上できるプラズマコーン及びそれを備えた誘導結合プラズマ質量分析装置及びそのプラズマコーンの製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーン、誘導結合プラズマ質量分析装置、誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、誘導結合プラズマ質量分析装置のインターフェース部に用いられるプラズマコーン、及びそれを備えた誘導結合プラズマ質量分析装置、及びプラズマコーンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 誘導結合プラズマ質量分析装置 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) (以下、ICPMSという場合がある) は、プラズマトーチ部に置かれたロードコイルに高周波電力を供給して誘導プラズマを発生させ、プラズマの中心部にエアロゾル化した試料溶液を噴霧し、試料に含まれる元素をイオン化する。イオンはプラズマインターフェース部を介して真空系に導入され、質量分析計により目的の質量に分離された後、検出器でカウントすることでイオン (元素) の同定や定量を行うことができる装置である。ICPMSは高感度に多元素の一斉分析が可能であり、検量線の直線範囲が広いことが特徴である。

[0003] ICPMSは、試料溶液を噴霧して導入する試料導入部、噴霧した試料に含まれる元素をイオン化するプラズマトーチ部、イオンを質量分析計のある真空系に取り込むインターフェース部、イオンを効率よく質量分析計へ導くためのイオンレンズ部、イオンを質量分離する質量分離部、イオンの検出を行うイオン検出部で構成される。

[0004] この中でインターフェース部は、中心部に小さな穴の開いた2種のプラズマコーン (サンプリングコーン、スキマーコーン) で構成され、熱伝導性がよく、丈夫で耐食性が高いものとして、材質もニッケルや銅をはじめ、先端部のみ白金を用いているものもある (図4参照)。

[0005] プラズマコーンはイオン化源であるプラズマに直接接しているため、これらに使用されている材質自身もイオン化される場合がある。プラズマコーンに使用されている材質がイオン化されると、それらがバックグラウンドノイズとなり、試料中に実際に含まれているイオンとの区別ができなくなる。その解決策としてプラズマコーン全体を白金で形成することが特許文献1に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8－115702号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 白金は熱伝導性がよく、丈夫で耐食性が高い金属であり、確かに白金でプラズマコーンを形成すれば、ニッケルや銅等のバックグラウンド上昇を抑制できる上、ニッケルや銅のプラズマコーンより寿命は延びると思われる。しかし、ニッケルや銅のプラズマコーンと比べると感度（イオン強度）が劣る問題があることを見出した。ICPMSは高感度分析が特徴の装置であるが、感度が劣ることは装置性能を犠牲にすることであり、望ましくない。

[0008] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、感度（イオン強度）を犠牲にすることなく、不純物バックグラウンドを低下でき、さらに耐久性を向上できるプラズマコーン及びそれを備えた誘導結合プラズマ質量分析装置及びそのプラズマコーンの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明の誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーンは、白金又は白金以外の白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜を表面に有することを特徴とする。また、本発明の誘導結合プラズマ質量分析装置は、白金又は白金以外の白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜を表面に有したプラズマコーンを備える。

[0010] このように、プラズマコーンの表面に、白金又は白金以外の白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜を形成することで、感度（イオン強度）を犠牲にすることなく、不純物バックグラウンドを低下でき、また、プラズマコーンの耐久性を向上できる。なお、白金以外の白金族金属とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム又はイリジウムである。また、コーティング膜は白金で形成されるのが好ましい。

[0011] また、コーティング膜はイオンプレーティング法又はプラズマCVD法で形成するのが好ましい。これによれば、イオンプレーティング法、プラズマCVD法以外の方法を用いた場合に比べて、高品質のコーティング膜を形成できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]誘導結合プラズマ質量分析装置の構成図である。

[図2]誘導結合プラズマ質量分析装置のプラズマトーチ部及びインターフェース部（サンプリングコーン、スキマーコーン）の断面図である。

[図3A]実施例のサンプリングコーンの側面図である。

[図3B]実施例のスキマーコーンの側面図である。

[図4A]比較例1のサンプリングコーンの側面図である。

[図4B]比較例1のスキマーコーンの側面図である。

[図5A]比較例2のサンプリングコーンの側面図である。

[図5B]比較例2のスキマーコーンの側面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態を説明する。図1に本実施形態のICPMS100の構成を示す。ICPMS100においては、試料溶液1は導入部2に噴霧として導入されそこでガス化され、アルゴンガス等のキャリアガス3によってプラズマトーチ部4のプラズマ中に導入される。ここで、プラズマトーチ部4には例えばアルゴンガス5が導入され、また高周波電源6より電力が印加されることによってアルゴンプラズマが発生する。この時、ガス化された試料は、このプラズマ中で例えば8000～10000Kに加熱されイオ

ン化される。

[0014] その後、イオン化された試料は、図2に示すサンプリングコーン14とスキマーコーン16の2種類のプラズマコーンからなるインターフェース部7を通過し、差動排気9によって高真空に保たれている真空チャンバー8内に導入される。真空チャンバー8内に導入されたイオンは、イオンレンズ部10によりエネルギー収束された後、質量分析計11にて質量分離及び検出が行われる。質量分析計11にて検出されたデータ（質量スペクトル）は演算装置12に送られて、演算装置12にて分析処理が行われる。

[0015] ここで、図2に示すサンプリングコーン14及びスキマーコーン16はそれぞれコーン状（円錐状）であり、その先端に小径の穴143、163（オリフィス）が形成されている。これら穴143、163は、プラズマトーチ部4からのプラズマと対向する位置に配置される。なお、プラズマトーチ部4から見て、サンプリングコーン14、スキマーコーン16の順に配置されている。プラズマトーチ部4でイオン化された試料は、サンプリングコーン14及びスキマーコーン16の中心穴143、163を通過することで、ビーム状となって真空チャンバー8内に導入される。

[0016] また、サンプリングコーン14及びスキマーコーン16はそれぞれコーン状に形成された母材141、161と、その母材141、161の表面（プラズマトーチ部4側に向いた外面）上に形成されたコーティング膜142、162とを有する。母材141、161は、少なくとも先端以外は、白金族金属、金又はそれらの合金以外の金属で形成され、具体的には例えば銅、ニッケル、アルミウムなどで形成されている。なお、母材141、161の先端も、白金族金属、金又はそれらの合金以外の金属（銅、ニッケル、アルミウムなど）で形成されたとしても良いし、白金族金属、金又はそれらの合金で形成されたとしても良い。

[0017] 一方、コーティング膜142、162は、銅、ニッケル等に比べて耐食性に優れた白金族金属又は金又はそれらの合金で形成されるが、特に耐食性に優れた白金で形成されるのが好ましい。コーティング膜142、162は、

母材 141、161 の外面全体を覆うように形成されている。なお、コーティング膜 142、162 は、母材 141、161 の内側の面（背面）には形成されていなくても良いし、形成されていても良い。

[0018] コーティング膜 142、162 は、イオンプレーティング法又はプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で形成されるのが好ましい。これによれば、後述の実施例で示すように、高品質のコーティング膜 142、162 を得ることができる。

[0019] このように、プラズマコーン 14、16 の表面に、白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜 142、162 を有することで、後述の実施例で示すように、感度（イオン強度）を犠牲にすることなく、不純物バックグラウンドを低下でき、さらにプラズマコーン 14、16 の耐久性を向上できる。

実施例

[0020] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

[0021] （実施例 1）

評価のための装置はサーモフィッシャーサイエンティフィック社製高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置 ELEMENT 2 を使用して、図 4 A、図 4 B のプラズマコーン（比較例 1）、図 5 A、図 5 B のプラズマコーン（比較例 2）及び図 3 A、図 3 B のプラズマコーン（実施例）をそれぞれ用いたときのイオン強度、イオン強度比、及び検出下限値の比較を行った。ここで、図 4 A、図 4 B のプラズマコーン（サンプリングコーン 24、スキマーコーン 25）は、銅（Cu）母材 20 の表面上にニッケル（Ni）メッキ 21 を有し、さらに、銅母材 20 の先端に白金（Pt）チップ 22 を有した構造である。また、図 5 A、図 5 B のプラズマコーン（サンプリングコーン 26、スキマーコーン 27）は、全部が白金 28 で形成された構造である。また、図 3 A、図 3 B のプラズマコーン（サンプリングコーン 18、スキマーコーン 19）は、図 4 A、図 4 B のプラズマコーン 24、25 の表面上に白金

のコーティング膜23をイオンプレーティング法で20 μm 堆積させた構造である。なお、図3A、図3B、図4A、図4Bにおいて、先端の白金チップ22を斜線ハッチングで示している。

[0022] 多摩化学製超高純度硝酸（TAMAPURE-AA-100）を5wt%（重量%）になるように超純水で希釈したブランク溶液、および同溶液にIn、Na、Mg、Al、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Znのそれぞれの濃度が0.1ppbとなるように調製した標準溶液を用いて、図3～図5のプラズマコーン18、19、24、25、26、27におけるNa、Mg、Al、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Znのバックグラウンドイオン強度およびInのイオン強度を比較した。その結果を表1に示す。表1において、Na、Mg、Al、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Znのバックグラウンドイオン強度は、ブランク溶液における結果を示し、Inのイオン強度はInが0.1ppbの標準溶液における結果を示している。また、表1の結果は、ブランク溶液及び標準溶液を用いたイオン強度測定をそれぞれ複数回行い、得られた複数回の測定結果の平均値を示している。

[0023] [表1]

	比較例1	比較例2	実施例
	従来コーン	白金コーン	白金コーティングコーン (cps)
Na	260	21	65
Mg	134	12	29
Al	143	15	33
Ca	38	4.5	21
Cr	23	2.1	13
Fe	46	3.1	22
Ni	67	1.4	10
Cu	39	0.7	7.3
Zn	76	3.7	6.9
In	1150000	53000	1132000

[0024] また、表1におけるInのイオン強度に対する、In以外の各元素（Na

、Mg、Al、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn) のイオン強度の比を求めた。その結果を表2に示す。

[0025] [表2]

	比較例1	比較例2	実施例
	従来コーン	白金コーン	白金コーティングコーン
Na	2.26E-04	3.96E-04	5.74E-05
Mg	1.17E-04	2.26E-04	2.56E-05
Al	1.24E-04	2.83E-04	2.92E-05
Ca	3.30E-05	8.49E-05	1.86E-05
Cr	2.00E-05	3.96E-05	1.15E-05
Fe	4.00E-05	5.85E-05	1.94E-05
Ni	5.83E-05	2.64E-05	8.83E-06
Cu	3.39E-05	1.32E-05	6.45E-06
Zn	6.61E-05	6.98E-05	6.10E-06

[0026] さらに、上記ブランク溶液及び標準溶液を用いて、各元素（Na、Mg、Al、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn）毎に、イオン強度と濃度との関係を示した検量線を作成した。また、ブランク溶液を用いたときの各元素のイオン強度を複数回測定し、得られた複数回の測定結果における 3σ （標準偏差 σ の3倍値）に対応する濃度を各元素の検出下限値として算出した。この検出下限値は、検量線に基づいて算出した。これは、ブランク溶液を用いたときの各元素のイオン強度はバックグラウンドノイズであるので、このバックグラウンドノイズの99.7%が含まれる 3σ の範囲内のイオン強度を検出可能濃度から除外して、その範囲の上限値（つまり 3σ ）以上のイオン強度を検出可能濃度としたものである。検出下限値の算出結果を表3に示す。

[0027]

[表3]

	比較例1	比較例2	実施例
	従来コーン	白金コーン	白金コーティングコーン (ppt)
Na	0.141	0.360	0.058
Mg	0.127	0.325	0.054
Al	0.147	0.478	0.065
Ca	0.152	2.434	0.136
Cr	0.063	0.339	0.026
Fe	0.101	0.522	0.025
Ni	0.095	0.377	0.022
Cu	0.119	0.345	0.020
Zn	0.233	1.622	0.117

[0028] 表1に示すように、図3A、図3Bの実施例のプラズマコーン18、19では、図4A、図4Bの比較例1のプラズマコーン24、25に比べて、I_nのイオン強度はほぼ同じであるのに対し、Na、Mg、Al、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Znのイオン強度（バックグラウンドイオン強度）は減少しているのがわかる。実施例のプラズマコーン18、19では、母材20の表面を白金23で覆っているため、母材20に起因する元素の蒸発を防止できたためと考えられる。同様の理由で、I_n強度に対する各元素のイオン強度比も小さくなり（表2参照）、検出下限値も向上していることがわかる（表3参照）。

[0029] 一方、図5A、図5Bの比較例2のプラズマコーン26、27では、図4A、図4Bの比較例1のプラズマコーン24、25に比べて、バックグラウンドイオン強度は減少しているが、I_nのイオン強度は約1/20にまで減少しており（表1参照）、I_n強度に対する各元素のイオン強度の比は逆に大きくなっており（表2参照）、また検出下限値も悪化していることがわかる（表3参照）。

[0030] このように、実施例では、イオン強度（感度）を保ちつつ、プラズマコーンの材質に起因する不純物バックグラウンドの増加を防止でき、検出下限値

の向上を達成できた。

[0031] (実施例 2)

プラズマコーンの表面の白金膜を各種コーティング法（具体的にはイオンプレーティング法、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、プラズマCVD法、電界メッキ法）で形成したときの、各白金膜の母材への密着性、膜密度、成膜時の不純物汚染の度合いを調査した。なお、プラズマコーンの母材の構造は図 4 A、図 4 B の構造（銅母材 2 0 の表面にニッケルメッキ 2 1 を有し、先端に白金チップ 2 2 を有した構造）である。調査結果を表 4 に示す。

[0032] [表4]

	密着性	膜密度	成膜時の不純物汚染
イオンプレーティング法	○	○	○
真空蒸着法	×	△	△
スパッタ蒸着法	×	×	△
プラズマCVD法	△	○	○
電界メッキ法	○	△	×

[0033] 表 4 に示すように、イオンプレーティング法で白金膜を形成すると、密着性、膜密度、成膜時の不純物汚染の度合いの全てが良好（○）となり、白金膜のコーティング法としてはイオンプレーティング法が特に好ましいことがわかる。

[0034] また、プラズマCVD法では、密着性は、イオンプレーティング法を用いたときよりも若干劣る（△）ものの、膜密度及び成膜時の不純物汚染の度合いは良好（○）となっており、プラズマCVD法も白金膜のコーティング法として好ましいことがわかる。

[0035] (実施例 3)

図 3 A、図 3 B のプラズマコーン 1 8、1 9（図 4 A、図 4 B のプラズマコーン 2 4、2 5 に白金 2 3 を 2 0 μ m 堆積させたもの）と、図 4 A、図 4 B のプラズマコーン 2 4、2 5（銅母材 2 0 の表面にニッケルメッキ 2 1 を

有し、先端に白金チップ 22 を有したプラズマコーン）のそれぞれの耐久性（寿命）を調査した。その結果を表 5 に示す。

[0036] [表5]

従来コーン	白金コーティングコーン
3ヶ月	6ヶ月～8ヶ月

[0037] 表 5 に示すように、従来のプラズマコーン（図 4 A、図 4 B のプラズマコーン 24、25）の耐久性は 3 か月程度であったのに対して、白金コーティングを有したプラズマコーン（図 3 A、図 3 B のプラズマコーン 18、19）の耐久性は 6 か月～8 か月であり、従来のプラズマコーンの耐久性のおよそ 2 倍となった。このように、表面に、銅やニッケルに比べて耐食性に優れた白金をコーティングすることで、プラズマコーンの耐久性を向上できることがわかった。

[0038] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであったとしても本発明の技術的範囲に包含される。図 3 A、図 3 B では、図 4 A、図 4 B のプラズマコーン 24、25 の表面上に白金のコーティング膜 23 を形成した構成を本発明の実施例として示しているが、図 5 A、図 5 B のプラズマコーン 26、27 の表面上に白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜を形成した構成（つまり、母材全体が白金で形成され、その白金母材の表面上にコーティング膜を形成した構成）を採用してもよい。これによっても、図 5 A、図 5 B のプラズマコーン 26、27 を用いた場合と同等の感度を達成しつつ、白金母材に起因した不純物バックグラウンドを低下でき、さらに耐久性も向上できる。

符号の説明

[0039] 100 誘導結合プラズマ質量分析装置

7 インターフェース部

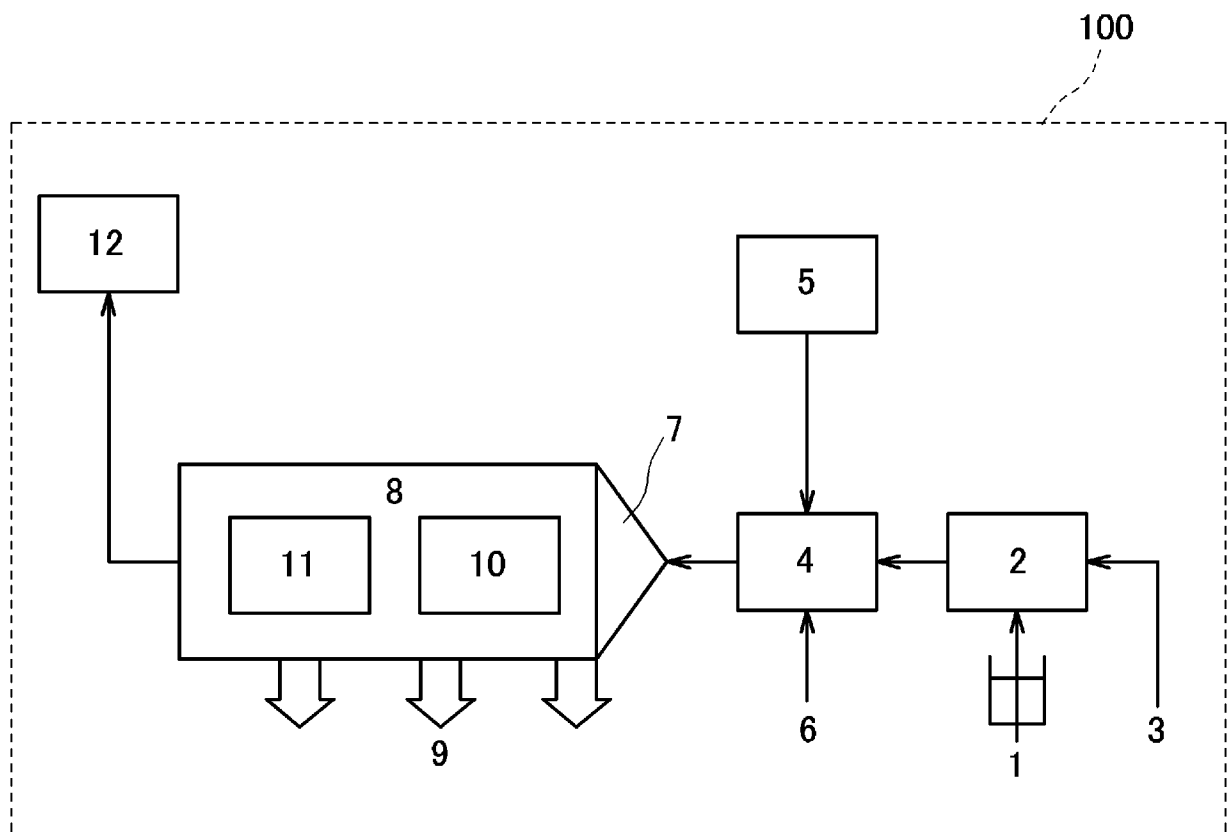
1 4 サンプリングコーン（プラズマコーン）

1 6 スキマーコーン（プラズマコーン）

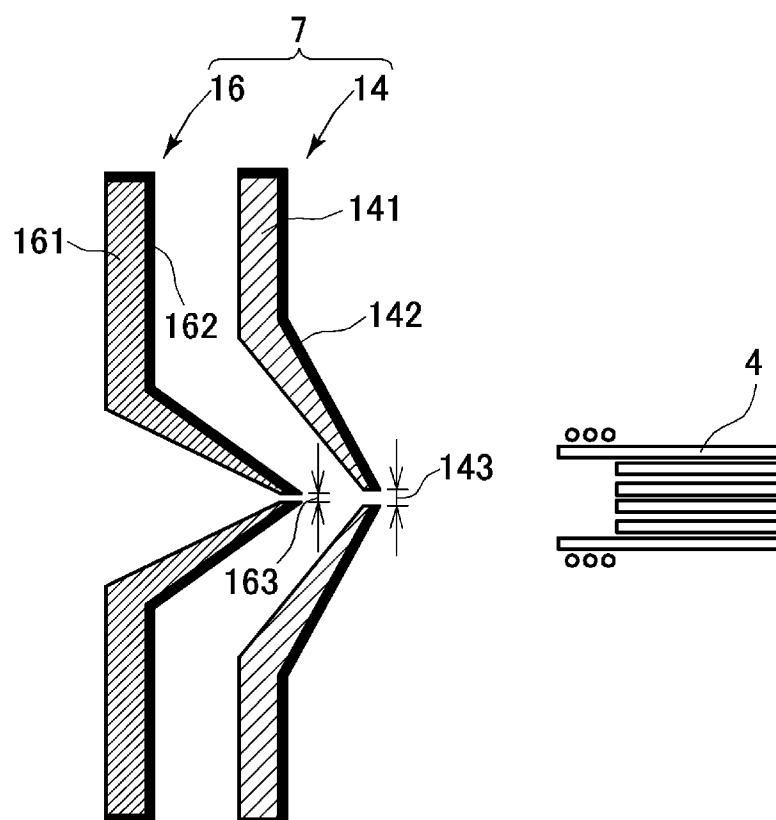
請求の範囲

- [請求項1] 白金又は白金以外の白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜を表面に有することを特徴する誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーン。
- [請求項2] 前記コーティング膜は白金で形成されたことを特徴する請求項1に記載の誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーン。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーンを備えたことを特徴とする誘導結合プラズマ質量分析装置。
- [請求項4] 白金又は白金以外の白金族金属又は金又はそれらの合金のコーティング膜を表面に有するプラズマ質量分析装置用プラズマコーンにおける前記コーティング膜を、イオンプレーティング法又はプラズマCVD法により形成することを特徴とする誘導結合プラズマ質量分析装置用プラズマコーンの製造方法。

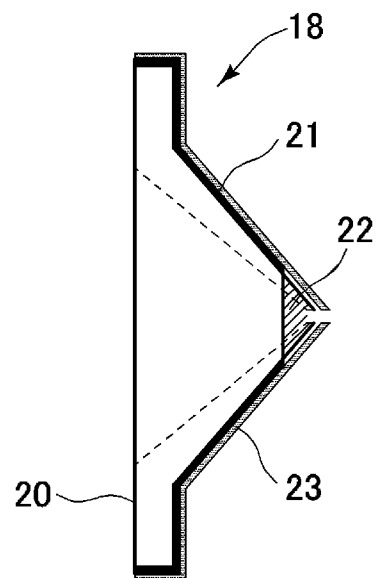
[図1]



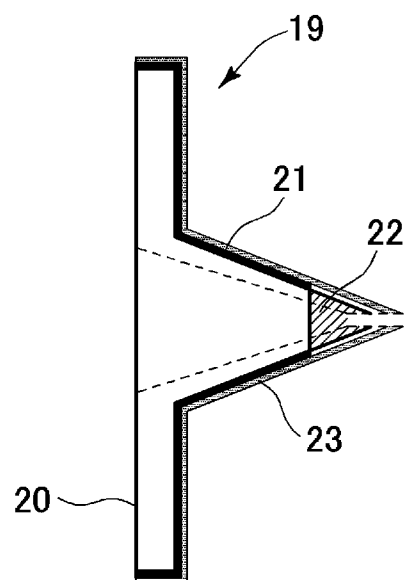
[図2]



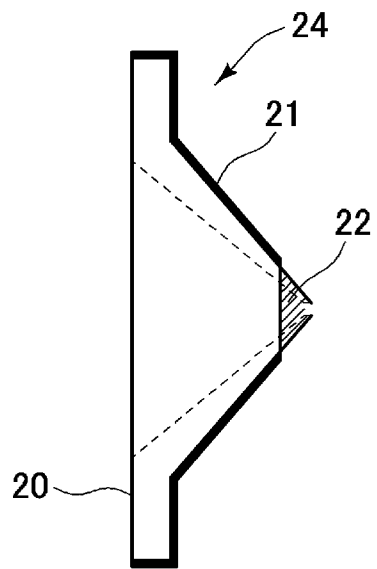
[図3A]



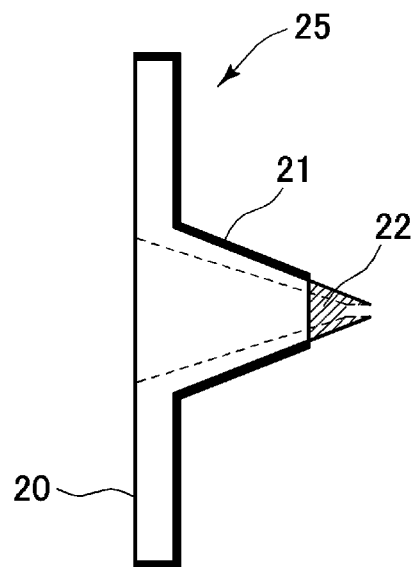
[図3B]



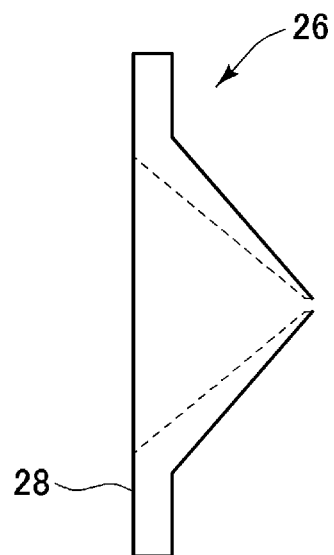
[図4A]



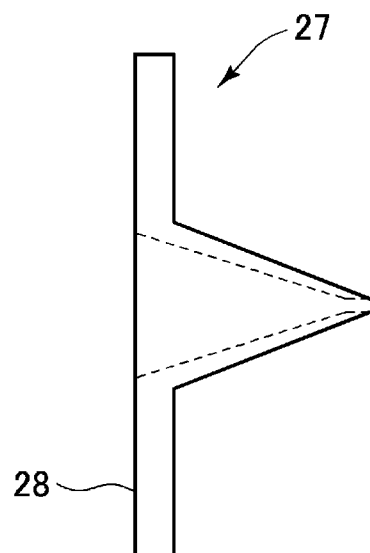
[図4B]



[図5A]



[図5B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01J49/06 (2006.01) i, G01N27/62 (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)

Int.Cl. H01J49/04-49/10, G01N27/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 7-240169 A (JEOL LTD.) 12 September 1995, paragraph [0011], fig. 2	1-3 4
X Y	JP 2004-39313 A (TOSHIBA MICRO ELECTRONICS; TOSHIBA CORPORATION) 05 February 2004, paragraph [0026]	1-3 4
X Y	JP 8-236066 A (HITACHI, LTD.) 13 September 1996, paragraph [0038]	1-3 4



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
28.02.2018

Date of mailing of the international search report
13.03.2018

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/JP2017/046971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012/0292500 A1 (JONES, G. A. et al.) 22 November 2012, paragraph [0063]	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2017/046971

JP 7-240169 A	12 September 1995	(Family: none)
JP 2004-39313 A	05 February 2004	(Family: none)
JP 8-236066 A	13 September 1996	US 5793039 A, column 6, lines 26-32
US 2012/0292500 A1	22 November 2012	US 2013/0277550 A1 GB 2470294 A GB 2470293 A GB 2470288 A GB 2470287 A WO 2010/131007 A2 WO 2010/131005 A1 WO 2010/130997 A1 WO 2010/130998 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01J49/06(2006.01)i, G01N27/62(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. H01J49/04-49/10, G01N27/62

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 7-240169 A（日本電子株式会社）1995.09.12, [0011]、図 2	1-3 4
X Y	JP 2004-39313 A（東芝マイクロエレクトロニクス株式会社、株式会 社東芝）2004.02.05, [0026]	1-3 4
X Y	JP 8-236066 A（株式会社日立製作所）1996.09.13, [0038]	1-3 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

28.02.2018

国際調査報告の発送日

13.03.2018

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）

鳥居 祐樹

2G

4070

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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	US 2012/0292500 A1 (JONES, Gordon A., et al.) 2012.11.22, [0 0 6 3]	4

JP 7-240169 A	1995. 09. 12	(ファミリーなし)
JP 2004-39313 A	2004. 02. 05	(ファミリーなし)
JP 8-236066 A	1996. 09. 13	US 5793039 A, column 6 lines 26-32
US 2012/0292500 A1	2012. 11. 22	US 2013/0277550 A1 GB 2470294 A GB 2470293 A GB 2470288 A GB 2470287 A WO 2010/131007 A2 WO 2010/131005 A1 WO 2010/130997 A1 WO 2010/130998 A1