

(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
2020年7月23日(23.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/148971 A1

- (51) 国際特許分類:
H05H 1/26 (2006.01) *G01N 21/73* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043002
- (22) 国際出願日: 2019年11月1日(01.11.2019)
- (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 2019-007362 2019年1月18日(18.01.2019) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 寺本 慶之(TERAMOTO, Yoshiyuki); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 脇坂 昭弘(WAKISAKA,

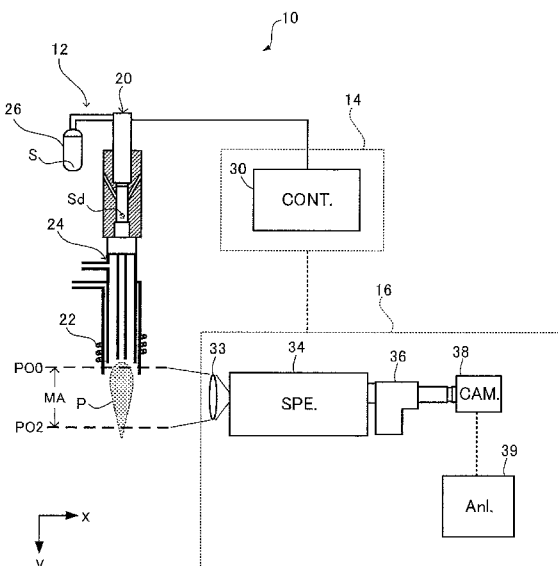
Akihiro); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTOH & PARTNERS); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目3番1号尚友会館 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, JO, 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.

(54) Title: SAMPLE SUPPLY DEVICE, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ANALYSIS SYSTEM INCLUDING SAID SAMPLE SUPPLY DEVICE, AND SAMPLE SUPPLY METHOD

(54) 発明の名称: 試料供給装置、該試料供給装置を含む誘導結合プラズマ分析システム、及び試料供給方法



(57) Abstract: Provided is a sample supply device comprising an introduction device for intermittently introducing a sample, and a plasma torch having a plasma generating means for generating a plasma and guiding the introduced sample to the plasma. The introduction device is disposed over the plasma torch, and the plasma generating means is disposed in a lower part of the plasma torch.

(57) 要約: 試料を間欠的に導入する導入装置と、プラズマを生成するプラズマ生成手段が設けられるとともに導入された試料をプラズマに誘導するプラズマトーチと、を備える試料供給装置であって、プラズマトーチの上部に導入装置を設け、プラズマトーチの下部にプラズマ生成手段を設ける。

(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))

明 細 書

発明の名称：

試料供給装置、該試料供給装置を含む誘導結合プラズマ分析システム、及び試料供給方法

技術分野

[0001] 本発明は、試料供給装置、該試料供給装置を含む誘導結合プラズマ分析システム、及び試料供給方法に関する。

背景技術

[0002] 誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）のようなプラズマを原子化源またはイオン化源に用いた発光分析装置または質量分析装置は、材料分析、環境分析、少量分析等の幅広い分野における汎用性の高い高感度元素分析装置として知られている。

[0003] 誘導結合プラズマ発光分析装置や誘導結合プラズマ質量分析装置（以下では、これらを総称して「誘導結合プラズマ分析システム」と記載する）では、液体状の試料をプラズマ源に供給してプラズマ化（励起）させ、プラズマからの発光やイオン化された試料に基づいて分析を行う。

[0004] WO 2006/137205には、プラズマトーチにおけるプラズマが生じる部分に、試料としての液滴を供給する噴霧装置を備えたプラズマ装置が提案されている。このプラズマ装置における噴霧装置には、液滴を間欠的に噴出するアクチュエータとして、印加される電圧に応じてノズルの噴出口径を調節するピエゾ素子が設けられている。このプラズマ装置において、ノズルから噴出された試料をキャリアガスの作用によりプラズマに誘導する。

発明の概要

[0005] しかしながら、特許文献1のプラズマ装置において、キャリアガスの作用では液滴をプラズマ部分まで到達させるほどの安定的な推力が得られがたい場合があった。特に、試料としての液滴のサイズが大きい場合には、試料をプラズマ部分に安定的に到達させることがより難しくなるという問題がある

。

[0006] このような事情に鑑み、本発明の目的は、測定対象の試料を安定的にプラズマに到達させることのできる試料供給装置を提供することにある。

[0007] 本発明のある態様によれば、試料を間欠的に導入する導入装置と、プラズマを生成するプラズマ生成手段が設けられるとともに導入された試料をプラズマに誘導するプラズマトーチと、を備えた試料供給装置が提供される。

[0008] そして、この試料供給装置では、プラズマトーチの上部に導入装置が設けられ、プラズマトーチの下部にプラズマ生成手段が設けられる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の実施形態による誘導結合プラズマ分析システムの構成を説明する図である。

[図2]図2は、本実施形態のドロップレット装置の構成を示す図である。

[図3]図3は、本実施形態のドロップレット装置と参考例の相違点を説明する図である。

[図4]図4は、変形例による誘導結合プラズマ分析システムの構成を説明する図である。

[図5]図5は、実施例の誘導結合プラズマ分析システムによる金属ナノ粒子の発光画像を示す図である。

[図6]図6は、比較例の誘導結合プラズマ分析システムによる金属ナノ粒子の発光画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面等を参照して、本発明の実施形態について説明する。

[0011] 図1は、本実施形態による誘導結合プラズマ分析システム10の構成を説明する図である。図示のように、誘導結合プラズマ分析システム10は、試料供給装置としてのドロップレット装置12と、試料供給制御装置14と、プラズマ測定ユニット16と、を有している。

[0012] 図2は、ドロップレット装置12の構成を示す図である。ドロップレット装置12は、測定対象となる液体の試料Sを試料液滴SdとしてプラズマP

に供給する試料供給装置として機能する。図示のように、ドロップレット装置 12 は、ドロップレットヘッド 20 と、プラズマトーチ 24 と、を備える。

[0013] ドロップレットヘッド 20 は、測定対象となる液体の試料 S を試料液滴 S d の形態にして導入する導入装置として機能する。ドロップレットヘッド 20 は、鉛直方向の上方（Y 軸負方向）から順に設けられた、試料放出機構としての開閉機構 20 a と、試料ガイド 20 b と、を備えている。

[0014] 開閉機構 20 a は、ドロップレット装置 12 の上方に配置される試料貯留容器 26 に試料供給キャピラリ 26 a を介して接続される。そして、開閉機構 20 a は、試料供給キャピラリ 26 a 内で負圧状態に維持されている液体の試料 S の遮断状態と通過状態を切り替えるように開閉し、試料液滴 S d を試料ガイド 20 b 内に間欠的に放出する。

[0015] より詳細には、開閉機構 20 a は、印加電圧を調整することにより試料ガイド 20 b に試料液滴 S d を所定周期（例えば数 Hz ～数十 kHz）で間欠的に供給するように拡大・収縮するピエゾ素子などによって構成される。この構成により、試料供給キャピラリ 26 a 内で負圧状態に維持されている試料は、開閉機構 20 a における開閉周期に応じたサイズ（径）の試料液滴 S d として試料ガイド 20 b 内に放出される。

[0016] 試料ガイド 20 b は、開閉機構 20 a により噴出される試料液滴 S d をプラズマトーチ 24 の方向へ誘導するための試料通路を構成する。より詳細には、試料ガイド 20 b は、その上部に開閉機構 20 a が取り付けられるとともに、当該開閉機構 20 a における試料液滴 S d の放出口と連通する空間が内部に形成された筒状に構成されている。また、試料ガイド 20 b の壁部にはキャリアガス導入路 20 c が設けられている。

[0017] キャリアガス導入路 20 c は、試料液滴 S d をプラズマ P に向かう方向に誘導するキャリアガス c a g を導入するための通路である。キャリアガス導入路 20 c は、筒状の試料ガイド 20 b の壁部の伸長方向（鉛直方向）に対して斜めに交差する切欠き状に形成されている。すなわち、キャリアガス導

入路 20c は、キャリアガス cag が試料ガイド 20b 内において鉛直方向下向きの流れ方向成分を持つように、試料ガイド 20b の壁部に対して斜交する形態をとる。

[0018] したがって、このキャリアガス導入路 20c を介してキャリアガス cag を流すことで、当該キャリアガス cag の流れで試料ガイド 20b 内の試料液滴 Sd をプラズマ P に向かう方向へ好適に誘導することができる。

[0019] なお、キャリアガス導入路 20c から導入するキャリアガス cag の量は、試料液滴 Sd のサイズ（径）などの要素に応じて適宜調節することができる。例えば、キャリアガス cag の体積流量を、0～1 リットル／min の範囲に設定することができる。また、キャリアガス cag としては、試料液滴 Sd をプラズマ P へ誘導する機能を実現しつつ、プラズマ P の安定的な生成を阻害しないようにする観点から不活性ガスを用いることが好ましく、アルゴンガスを用いることが特に好ましい。

[0020] また、後に詳細に説明するが、本実施形態のドロップレット装置 12 の構成では、ドロップレットヘッド 20 に対して鉛直方向における下方位置にプラズマ P が生成されることとなる。そのため、開閉機構 20a から試料ガイド 20b 内に放出される試料液滴 Sd は、プラズマ P に向かって鉛直方向における下方（Y 軸正方向）に移動することとなる。したがって、試料液滴 Sd は重力の作用でプラズマ P に向かう方向へ誘導されるので、キャリアガス cag を用いずとも、試料液滴 Sd をプラズマ P に好適に到達させることができる。このため、本実施形態のドロップレット装置 12 の構成であれば、キャリアガス cag の体積流量を比較的低い範囲（例えば、0～0.1 リットル／min）に設定することもできる。

[0021] 一方、プラズマトーチ 24 は接続体 28 を介して試料ガイド 20b の下端に接続されている。また、プラズマトーチ 24 にはプラズマ P を生成するプラズマ生成手段としてのコイル 22 が設けられている。プラズマトーチ 24 は、プラズマ P の安定的生成及び冷却を行うための各種ガスの供給通路を備えるとともに、試料ガイド 20b からの試料液滴 Sd をプラズマ P に誘導す

る誘導路として機能する。

[0022] より詳細に、プラズマトーチ 24 は、トーチ本体 24 a と、試料通路としての試料キャピラリ 24 b と、冷却ガス供給路 24 c と、を備えている。

[0023] トーチ本体 24 a は、その上端が接続体 28 を介してドロップレットヘッド 20 における試料ガイド 20 b の下端と接続されている。トーチ本体 24 a は、例えば、石英などの材料により内部に試料キャピラリ 24 b を構成するように略円筒形状に形成される。

[0024] さらに、トーチ本体 24 a の側壁には、試料ガイド 20 b の周辺（鉛直方向における比較的上部の領域）において、生成されるプラズマ P をトーチ本体 24 a から浮かせるための補助ガス a g（中間ガス）を導入する補助ガス導入管 24 d が接続されている。

[0025] より詳細には、補助ガス導入管 24 d は、トーチ本体 24 a と試料キャピラリ 24 b との間の空間に連通するようにトーチ本体 24 a に接続されている。したがって、補助ガス導入管 24 d を介して導入される補助ガス a g は、トーチ本体 24 a と試料キャピラリ 24 b との間を介してプラズマ P に向かって流れることとなる。

[0026] なお、補助ガス導入管 24 d から導入される補助ガス a g の量は、トーチ本体 24 a の下端からプラズマ P の生成位置までの距離（プラズマ P を浮かせる距離）をどの程度とするかなどの観点から任意に設定することができる。例えば、補助ガス a g の体積流量を 1～1.5 リットル／min の範囲で設定することができる。また、補助ガス a g としては、プラズマ P をトーチ本体 24 a から浮かせる機能を実現しつつ、プラズマ P の安定的な生成を阻害しないようにする観点から反応性が低い不活性ガスを用いることが好ましく、アルゴンガスを用いることが特に好ましい。

[0027] そして、試料キャピラリ 24 b は、トーチ本体 24 a の内部において、試料ガイド 20 b の下端からコイル 22 の下端に亘って伸長するように設けられている。より詳細には、試料キャピラリ 24 b は、その上端が接続体 28 を介して試料ガイド 20 b 内と連通するとともに、下端がコイル 22 上端近

傍へ鉛直上下方向に伸長する。特に、試料キャピラリ 24 b の長さは、コイル 22 により生じる磁場によるドロップレットヘッド 20 への影響を抑制する観点から定まる所定値以上に設定される。このため、試料ガイド 20 b の鉛直方向における伸長長さと試料キャピラリ 24 b の長さの和（すなわち、開閉機構 20 a の下端からコイル 22 の上端までの距離 L）が例えば、数十 cm 程度となるように試料キャピラリ 24 b を構成することが好ましい。

[0028] また、補助ガス導入管 24 d よりも下方におけるトーチ本体 24 a の外周には、冷却ガス c g（クーラントガス）を供給するための冷却ガス供給路 24 c が構成されている。なお、冷却ガス c g は、トーチ本体 24 a を冷却しつつ、プラズマ P を外気から遮断するシールドガスとして機能するガスである。

[0029] 特に、冷却ガス供給路 24 c は、石英などの材料で構成され、トーチ本体 24 a の外周面との間で冷却ガス c g が流れる間隙を確保しつつ、当該トーチ本体 24 a の周方向略全域を覆う筒状に形成される。これにより、冷却ガス c g がトーチ本体 24 a 及びその内部の試料キャピラリ 24 b を外周から囲うように鉛直方向の下方方向に向かって流れるため、トーチ本体 24 a 及び試料キャピラリ 24 b に対する冷却機能が実現される。さらに、冷却ガス供給路 24 c の下端は、トーチ本体 24 a の下端を越えてより鉛直方向の下方へ伸長している。このため、冷却ガス c g がプラズマ P の周囲を囲むように流れるので、プラズマ P を外気から遮断する機能が好適に実現される。

[0030] なお、冷却ガス供給路 24 c に導入される冷却ガス c g の量は、プラズマ P の状態に応じてキャリアガス c a g の量とのバランスをとりつつ任意に設定することができる。例えば、冷却ガス c g の体積流量を 12～15 リットル／min の範囲に設定することができる。また、冷却ガス c g としては、トーチ本体 24 a の冷却機能及びプラズマ P のシールド機能を実現しつつ、プラズマ P の安定的な生成を阻害しないようにする観点から反応性が低い不活性ガスを用いることが好ましく、アルゴンガスを用いることが特に好ましい。

[0031] さらに、プラズマトーチ 24 の下端付近の位置において、冷却ガス供給路 24 c の外周に上述したコイル 22 が巻回されている。コイル 22 は、図示しない電力供給装置からの交流電力の供給を受けることでプラズマ P を生成するための磁場を発生させる。この磁場の作用によりプラズマ P が生成される。なお、コイル 22 に供給する交流電力の周波数及び振幅などを適宜調節することで、プラズマ P の状態を適宜調節することができる。

[0032] 次に、上記構成を有するドロップレット装置 12 の作用効果を参考例と対比しつつ説明する。

[0033] 図 3 は、本実施形態のドロップレット装置 12 の作用効果を説明する図である。特に、図 3 (a) は参考例の構成を模式的に示す図である。また、図 3 (b) は本実施形態のドロップレット装置 12 の構成を模式的に示す図である。なお、図 3 (a) は参考例の各構成は符号に「 $\prime$ 」を付して表す。なお、図 3 では図面及び説明の簡略化のため、上述したドロップレットヘッド 20 における試料ガイド 20 b を省略する。

[0034] 図示のように、参考例のドロップレット装置 12 $\prime$ では、鉛直方向における下方にドロップレットヘッド 20 $\prime$ が配置され、鉛直方向における上方にプラズマ P が生成される構成をとっている。すなわち、参考例の構成では、下方からドロップレットヘッド 20 $\prime$ により放出された試料液滴 S d $\prime$ が、試料キャピラリ 24 b $\prime$ を介して上方のプラズマ P $\prime$ に供給されることとなる。

[0035] しかしながら、この参考例の構成の場合、キャリアガス c a g $\prime$ による誘導作用によって試料液滴 S d $\prime$ に与えられるプラズマ P $\prime$ の方向（鉛直上方）への推力よりも、重力による試料液滴 S d $\prime$ を押し戻す方向（鉛直方向）の力が上回り、試料液滴 S d $\prime$ のプラズマ P $\prime$ への安定的な到達が阻害されることがある。特に、試料液滴 S d $\prime$ が試料キャピラリ 24 b $\prime$ 内においてドロップレットヘッド 20 $\prime$ から離れてプラズマ P $\prime$ に近づくほど、当該試料液滴 S d $\prime$ に対するプラズマ P $\prime$ の方向への推力が弱くなる（図 3 (a) の実線矢印参照）。これにより、試料液滴 S d $\prime$ が水平方向（x 軸方向）に

変位して試料キャピラリ 24 b の壁部に衝突するなどして、プラズマ P へ安定的な到達が阻害されることがある。

[0036] ここで、試料液滴 S d のプラズマ P の方向への推力を高めるべく、キャリアガス c a g の体積流量をより大きくすることも考えられる。しかしながら、キャリアガス c a g の体積流量はプラズマ P の状態にも影響を及ぼすため、試料液滴 S d のプラズマ P の方向への推力を高めるという目的のみでこれを変更すると、所望のプラズマ P の状態を得るために他のパラメータ（コイル 22 の印加電圧や冷却ガス c g の体積流量）に対する設定も必要となり、煩雑な作業が要求される。

[0037] さらに、測定対象となる試料 S の種類などによって、試料液滴 S d のサイズをより大きくすることが求められる場合もある。その場合、試料液滴 S d をプラズマ P に安定的に到達させるためにより大きな推力を与える必要となるため、試料液滴 S d をプラズマ P へ安定的に到達させることがより難しくなる。

[0038] これに対して、本実施形態のドロップレット装置 12 では、ドロップレットヘッド 20 により上方から導入された試料液滴 S d が、試料キャピラリ 24 b を介して下方のプラズマ P に供給されることとなる。したがって、試料液滴 S d が重力の作用でプラズマ P に誘導されることとなるため、キャリアガス c a g の体積流量に関らず試料液滴 S d をプラズマ P に安定的に到達させることができる。

[0039] 特に、重力の作用は試料キャピラリ 24 b 内の任意の位置において試料液滴 S d に一様に作用するので、試料キャピラリ 24 b 内の試料液滴 S d に対して常にプラズマ P に向かう方向への一様な推力を与えることができる（図 3（b）の実線矢印参照）。このため、試料液滴 S d の水平方向（x 軸方向）への変位などのプラズマ P への到達を阻害する要因の発生を好適に抑制することができる。

[0040] また、本実施形態のドロップレット装置 12 では、上述のように、開閉機構 20 a の下端からコイル 22 の上端までの距離 L が所定値以上に設定され

る（図2参照）。すなわち、コイル22により生じる磁場によるドロップレットヘッド20への影響を抑制する観点から試料キャピラリ24bがある程度の長さに構成される。

[0041] ここで、コイル22により生じる磁場によるドロップレットヘッド20への影響の一例としては、上記磁場によってキャリアガスcagが開閉機構20aの近傍領域で電離し、この電離の作用によって当該開閉機構20aの近傍において試料液滴Sdが揮発することが挙げられる。このような現象が発生すると、試料液滴SdをプラズマPへ供給することができなくなる。

[0042] 一方、図3（a）に示す参考例のドロップレット装置12'において、試料キャピラリ24b'の長さを一定以上に構成することで、上述した開閉機構20a'の近傍における試料液滴Sd'の揮発を抑制することはできる。しかしながら、この参考例の構成では、試料キャピラリ24b'内においてドロップレットヘッド20'から離れるほど、試料液滴Sd'のプラズマP'の方向への推力が弱くなる。このため、試料キャピラリ24b'の長さを長くすると、試料液滴Sd'のプラズマP'への安定的な到達がより一層阻害されることになる。

[0043] これに対して、本実施形態では、上方からドロップレットヘッド20により導入された試料液滴Sdを下方のプラズマPに供給する構成を前提としつつ、開閉機構20aの下端からコイル22の上端までの距離Lが所定値以上となるように試料キャピラリ24bの長さを構成している。このため、ドロップレットヘッド20からの距離に関らず、試料液滴Sdに一樣に作用する重力によって試料液滴SdをプラズマPに安定的な供給する機能を維持しつつ、開閉機構20aの近傍における試料液滴Sdの揮発を抑制することができる。

[0044] 次に、図1に戻り、試料供給制御装置14及びプラズマ測定ユニット16の構成について説明する。試料供給制御装置14は、ドロップレット装置12による試料液滴Sdの供給を制御する。本実施形態の試料供給制御装置14は、ドロップレットコントローラ30により構成される。

- [0045] ドロップレットコントローラ30は、ドロップレットヘッド20による試料液滴Sdの導入タイミング（開閉機構20aの開閉周期）を制御する。より詳細には、ドロップレットコントローラ30は、開閉機構20aが所望の開閉周期で開閉するように印加電圧を調節する。これにより、試料液滴Sdは、開閉機構20aの開閉周期に応じた供給時間間隔 ΔT_f でドロップレットヘッド20から一滴ずつ放出される。
- [0046] プラズマ測定ユニット16は、石英レンズ33と、分光器34と、イメージングインテンシファイア36と、高速度カメラ38と、画像解析装置39と、を備えている。
- [0047] 石英レンズ33は、プラズマPの発光を分光器34へ集光する。特に、石英レンズ33は、測定基点P00から測定終点P02の間の領域（以下、単に「測定領域MA」とも称する）におけるプラズマPの発光を分光器34に集光するように構成される。
- [0048] 分光器34は、石英レンズ33で集光された光を波長成分 λ_k （ $k=1, 2, 3, \dots$ ）ごとの光に分解する。より詳細には、分光器34は、石英レンズ33で集光された光を、その波長成分 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ がy軸方向に沿って並ぶように結像する。分光器34は、例えば、要求される波長分解能に応じた回折格子により構成される。なお、分光器34の波長分解能は1/100nmオーダー、例えば0.04nm以下であることが好ましい。
- [0049] イメージングインテンシファイア36は、分光器34により分解された光を増幅しつつ該光の空間分布を生成する。より詳細には、イメージングインテンシファイア36は、分光器34で分光された光を測定領域MAの空間分布（鉛直方向位置及び水平方向位置）に対応させた2次元イメージとして検出する。
- [0050] 高速度カメラ38は、イメージングインテンシファイア36によって検出された2次元イメージを撮影して時系列画像Im（Tu）を生成する画像生成手段として機能する。より詳細に、高速度カメラ38は、予め設定される測定単位時間Tu（例えば数十 μs ～数百 μs ）ごとに、上記2次元イメー

ジを連続撮影して時系列画像 $I_m(T_u)$ を生成し、当該時系列画像 $I_m(T_u)$ をデジタルデータとして保存する。したがって、高速度カメラ 38 は、上記測定単位時間 T_u ごとの連続撮影を実現できるフレームレート（例えば、数万～数十万 fps ）を設定可能に構成される。

[0051] なお、本実施形態では、高速度カメラ 38 の撮影時間間隔（測定単位時間 T_u ）を、試料液滴 S_d の供給時間間隔 ΔT_f （開閉機構 20a の開閉周期）よりも十分に小さく設定することが好ましい。特に、高速度カメラ 38 の撮影時間間隔（測定単位時間 T_u ）を、少なくとも試料液滴 S_d が測定領域 MA を通過する時間（試料液滴 S_d が測定領域 MA に突入してから測定終点 $PO2$ に到達するまでにかかる時間）よりも短く設定することが好ましい。さらに、ドロップレット装置 12 から供給される一滴の試料液滴 S_d が測定領域 MA 中を移動している過程で当該試料液滴 S_d の所定数以上の画像を取得できるように、高速度カメラ 38 の撮影時間間隔（測定単位時間 T_u ）を設定することが特に好ましい。例えば、試料液滴 S_d が測定領域 MA 中を移動している過程で当該試料液滴 S_d の画像を数コマ～数百コマ取得できるように、上記撮影時間間隔（測定単位時間 T_u ）を設定することができる。この観点から、例えば、撮影時間間隔（測定単位時間 T_u ）を、供給時間間隔 ΔT_f の $1/100 \sim 1/10000$ 倍程度に設定することが好ましい。

[0052] ここで、時系列画像 I_m の縦方向の画像座標は測定領域 MA の鉛直方向における位置に相当し、時系列画像 I_m の横方向の画像座標は波長成分 λ_k に応じた位置に相当する。したがって、以下では、時系列画像 I_m の画像座標を、測定領域 MA における鉛直方向（ y 軸方向）及び水平方向（ x 軸方向）と同様の符号（ x, y ）で表す。

[0053] 図 1 に戻り、画像解析装置 39 は、高速度カメラ 38 によりデジタルデータとして生成された各時系列画像 I_m を解析し、測定単位時間 T_u に応じた各時系列画像 I_m の測定時刻 t 及び各時系列画像 I_m 上の画像座標（ x, y ）を変数とした光強度分布 $I_{nd}(t, x, y)$ を求める画像解析手段として機能する。

- [0054] なお、画像解析装置 39 は、光強度分布 $I_{nd}(t, x, y)$ を画像座標 y の全範囲で積分した波長－時間強度分布 $I_{nd\_1}(t, x)$ 、又は光強度分布 $I_{nd}(t, x, y)$ を画像座標 x で積分した位置－時間強度分布 $I_{nd\_2}(t, y)$ を演算するように構成しても良い。さらに、画像解析装置 39 は、光強度分布 $I_{nd}(t, x, y)$ を画像座標 y 及び画像座標 x の双方で積分したトータル時間強度分布 $I_{nd\_all}(t)$ を演算するように構成しても良い。
- [0055] 以上、説明した本実施形態のドロップレット装置 12 又は誘導結合プラズマ分析システム 10 の構成によれば、以下の作用効果を奏する。
- [0056] 本実施形態のドロップレット装置 12 は、試料（試料液滴 S_d ）を間欠的に導入する導入装置としてのドロップレットヘッド 20 と、プラズマ P を生成するプラズマ生成手段としてのコイル 22 が設けられるとともに導入された試料液滴 S_d をプラズマ P に誘導するプラズマトーチ 24 と、を備える。
- [0057] そして、このドロップレット装置 12 では、プラズマトーチ 24 の上部にドロップレットヘッド 20 が設けられ、プラズマトーチ 24 の下部にコイル 22 が設けられる。
- [0058] これにより、試料液滴 S_d がドロップレットヘッド 20 を介してプラズマトーチ 24 の鉛直方向の上部から導入され、重力の作用でプラズマトーチ 24 の鉛直方向の下部に設けられたコイル 22 により生成されるプラズマ P に向かう方向に誘導される。すなわち、ドロップレットヘッド 20 により放出された試料液滴 S_d のプラズマ P への移動が重力の作用で促進されることとなるため、試料液滴 S_d をプラズマ P に安定的に到達させることができる。
- [0059] 特に、本実施形態のドロップレット装置 12 の構成であれば、重力の作用を利用することで、試料液滴 S_d に対してその質量に関らず一定にプラズマ P への推力を与えることができる。このため、キャリアガス cag による誘導作用のみでは、プラズマ P への安定的な到達が実現できない程度にサイズ（径）の大きい試料液滴 S_d であっても、安定的にプラズマ P へ到達させることができる。結果として、ドロップレットヘッド 20 の開閉機構 20a に

において試料液滴 S d を通す孔の径をより大きくするなどして、ドロップレット装置 1 2 に適用できる試料液滴 S d のサイズの範囲をより拡大することができる。

[0060] また、本実施形態のドロップレット装置 1 2 の構成であれば、重力により試料液滴 S d をプラズマ P に誘導する作用が得られるため、キャリアガス c a g の量を減少させることができる。すなわち、これまでは、試料を誘導する機能を得るために一定量以上のキャリアガス c a g を導入することが求められていたが、本実施形態の構成であればこの機能が重力の作用で実現されているところ、キャリアガス c a g の体積流量をより低い値に設定することができる。

[0061] なお、キャリアガス c a g の体積流量は生成されるプラズマ P の状態にも影響を与えるパラメータである。すなわち、キャリアガス c a g の体積流量を自由に設定できれば、プラズマ P の生成がより容易となる。そして、上述のように、本実施形態の構成であれば、上述のようにキャリアガス c a g の体積流量をより低い値に設定したとしても、試料液滴 S d をプラズマ P に誘導する機能が損なわれない。このため、キャリアガス c a g の体積流量を低い値の範囲で比較的高い自由度をもって設定することができ、より容易に安定的なプラズマ P を生成することができる。

[0062] さらに、状況に応じて、キャリアガス c a g を供給することなく、重力の作用のみで試料液滴 S d をプラズマ P に誘導するようにしても良い。この場合には、例えば、キャリアガス c a g の体積流量を 0 に設定することで、キャリアガス c a g を消費することなく試料液滴 S d をプラズマ P に供給してその分析を行うことができる。結果として、キャリアガス c a g を供給しない分、分析におけるコストを低減することができる。

[0063] また、本実施形態のドロップレット装置 1 2 では、ドロップレットヘッド 2 0 からコイル 2 2 までの間の距離 L は、該コイル 2 2 により生じる磁場によるドロップレットヘッド 2 0 への影響を抑制する観点から定まる所定値以上に設定される。

- [0064] これにより、試料液滴S dをプラズマPに安定的な供給する機能を維持しつつも、開閉機構20 aの近傍における試料液滴S dの揮発などのコイル22によって生じる磁場に起因したドロップレットヘッド20への悪影響を抑制することができる。
- [0065] また、本実施形態のドロップレット装置12では、ドロップレットヘッド20は、試料液滴S dをプラズマトーチ24に向けて所定周期で放出する試料放出機構としての開閉機構20 aを備える。
- [0066] すなわち、本実施形態では、所定周期で間欠的に試料液滴S dをプラズマPへ供給するタイプの装置（いわゆるドロップレットシステム）において、試料液滴S dをプラズマPに安定的に到達させるという作用を実現することができる。
- [0067] さらに、本実施形態のドロップレット装置12では、プラズマトーチ24は、ドロップレットヘッド20の下端に接続されるトーチ本体24 aと、トーチ本体24 aの内部において、ドロップレットヘッド20の下端から少なくともコイル22に亘って上下方向に伸長する試料通路としての試料キャピラリ24 bと、試料キャピラリ24 bの伸長方向に沿ってトーチ本体24 aの周囲に形成されるとともに、トーチ本体24 aに沿って下方に冷却ガスc gを流す冷却ガス供給路24 cと、を備える。
- [0068] これにより、冷却ガス供給路24 cを介して冷却ガスc gによって、トーチ本体24 a及び試料キャピラリ24 bを好適に冷却することができる。特に、冷却ガス供給路24 cにおいて冷却ガスc gが下方（すなわちプラズマPに向かう方向）へ流れるので、プラズマPからの熱上昇を冷却ガスc gの流れで妨げることができる。したがって、トーチ本体24 a及び試料キャピラリ24 bの冷却効果をより効果的に発揮することができる。
- [0069] さらに、本実施形態では、上記構成のドロップレット装置12と、ドロップレットヘッド20を制御する導入制御装置としてのドロップレットコントローラ30及びパルスジェネレータ32と、プラズマPの状態を測定する測定装置としてのプラズマ測定ユニット16と、を備える誘導結合プラズマ分

析システム 10 が提供される。

[0070] これにより、本実施形態のドロップレット装置 12 によって安定的に試料液滴 S d が供給されたプラズマ P の状態（発光）を測定することができる。すなわち、試料液滴 S d の原子化又はイオン化が生じた結果のプラズマ P の状態をより確実に検出することができる。結果として、測定されたプラズマ P の状態に基づく試料液滴 S d の分析（特にスペクトル分析）の精度をより向上させることができる。また、本実施形態では、上述のように、ドロップレット装置 12 に適用することのできる試料液滴 S d の範囲が拡大される。したがって、このドロップレット装置 12 を備える誘導結合プラズマ分析システム 10 においては、より広範囲のサイズの試料液滴 S d の測定が可能となるので、結果としてより多種の物質に対する分析が可能となる。

[0071] また、本実施形態では、上記ドロップレット装置 12 によって実行される試料供給方法が提供される。

[0072] より詳細には、本実施形態では、測定対象となる試料としての試料液滴 S d を、プラズマトーチ 24 を介してプラズマ P に供給する試料供給方法が提供される。

[0073] 特に、この試料供給方法では、プラズマトーチ 24 よりも下方位置にプラズマ P を生成し、プラズマトーチ 24 よりも上方位置から試料液滴 S d を導入する。

[0074] これにより、導入された試料液滴 S d は、重力の作用によってプラズマ P に向かう方向へ誘導される。すなわち、重力によって試料液滴 S d にプラズマ P へ向かう推力が与えられるため、試料液滴 S d をプラズマ P に安定的に到達させることができる。

[0075] 以上、本発明の実施形態について説明したが、上記実施形態は本発明の適用例の一部を示したに過ぎず、本発明の技術的範囲を上記実施形態の具体的構成に限定する趣旨ではない。

[0076] 例えば、図 4 に示すように、ドロップレット装置 12 からの試料液滴 S d の供給タイミングとプラズマ P の発光状態の測定タイミングを同期させる同

期信号を生成してドロップレットコントローラ30に出力するパルスジェネレータ32を設け、ドロップレットコントローラ30が当該同期信号に応じた開閉周期で開閉機構20aを開閉してドロップレット装置12からの試料液滴Sdの供給タイミングを制御するようにしても良い。

[0077] これにより、一つの試料液滴Sdが発光開始点PO1に到達した以降の該試料液滴Sdの励起の影響が反映されたプラズマPの発光状態をより確実に測定できるように測定タイミングを設定することができる。結果として、同一の試料液滴Sdの励起の時間進行に応じたプラズマPの発光状態の経時変化を、より確実に測定することができる。

[0078] また、上記実施形態では、ドロップレットヘッド20の開閉機構20aを所望の開閉周期で開閉する構成によって試料液滴Sdを間欠的に導入する例を説明した。しかしながら、これに限られず、固体又はゲル状の試料などを供給する構成を採用しても良い。この場合には、開閉機構20aを用いずとも試料を粒子状の形態で導入することができるので、開閉機構20aに代えて当該試料粒子を一つずつ導入するための任意の機構を備えたドロップレットヘッド20を採用しても良い。なお、固体又はゲル状の試料は一般的に試料液滴Sdと比べて密度が大きくなるため、同じサイズであっても質量が大きくなる傾向にある。

[0079] したがって、キャリアガスcagの作用によって試料を誘導する構成では、試料液滴Sdの場合と比べて、プラズマPへの安定的な到達がより損なわれる可能性が想定される。これに対し、上記実施形態のドロップレット装置12であれば、重力の作用で試料にプラズマPへ向かう方向の推力が与えられるため、固体又はゲル状の試料などの比較的質量が大きい試料であっても、試料液滴Sdの場合と同じ推力を与えることができる。すなわち、固体又はゲル状の試料であってもプラズマPへ安定的に到達させることができ、後の分析の精度を向上させることができる。

[0080] また、本実施形態において、ドロップレット装置12を含む誘導結合プラズマ分析システム10は、誘導結合プラズマ分析としていわゆる誘導結合プ

ラズマ発光分析が想定された構成を取っている。しかしながら、本実施形態のドロップレット装置 12 は、誘導結合プラズマ質量分析を行うシステムにおいても採用することができる。

実施例

[0081] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0082] (実施例)

図 1 に示した誘導結合プラズマ分析システム 10 において、下記の装置及び測定条件により試料液滴 S d が開閉機構 20 a に放出されてから発光開始点 P O 1 に到達するまでのタイミングのばらつきを調べる実験を行った。

[0083] [装置]

- ・ドロップレットコントローラ 30 : MD-K-130 70 μ m (Microdrop Technologies社製)
- ・分光器 34 : Shamrock SR-750 (Andor technology社製)
- ・イメージングインテンシファイア 36 : イメージインテンシファイアユニット C10880-13F (浜松ホトニクス社製)
- ・高速度カメラ 38 : FASTCAM Mini AX100 540K-M-16GB (Photron社製)

[0084] [測定条件]

- ・試料 : 平均粒径 2 nm の A g ナノ粒子の分散液
- ・コイル 22 への供給電力 (I C P 電力) : 500 w
- ・高速度カメラ 38 のフレームレート : 5000 f p s (測定単位時間 T u : 200 μ s)
- ・開閉機構 20 a の開閉周期 (ドロップレット周波数) : 10 H z
- ・ドロップレット径 (開閉機構 20 a の開口の径) : 70 μ m

[0085] 得られたプラズマ P の発光の時系列画像 I m __ T u の内、一の試料液滴 S d が発光開始点 P O 1 の付近に到達したタイミングの時系列画像 I m __ T u __ 0、当該時系列画像 I m __ T u __ 0 から試料液滴 S d の供給周期の 2 周期の間で各周期タイミングに略一致するタイミングで生成した時系列画像 I m

__T u__ 1 及び時系列画像 I m__T u__ 2 を抽出した。抽出した時系列画像 I m__T u__ 0 ~ I m__T u__ 2 を図 5 に示す。

[0086] [比較例]

実施例のドロップレット装置 1 2 に対して、ドロップレットヘッド 2 0 とコイル 2 2 の鉛直方向における上下位置が逆に構成されたドロップレット装置 1 2 ' (図 3 (a) 参照) を用いた以外は、実施例と同様に試料液滴 S d が発光開始点 P O 1 に到達するタイミングを調べる実験を行った。

[0087] 得られたプラズマ P ' の発光の時系列画像 I m__T u の内、一の試料液滴 S d ' が発光開始点 P O 1 ' の付近に到達したタイミングの時系列画像 I m__T u__ 0 ' 、当該時系列画像 I m__T u__ 0 ' から試料液滴 S d の供給周期の 5 周期の間で各周期タイミングに略一致するタイミングで生成した時系列画像 I m__T u__ 1 ~ I m__T u__ 4 を図 6 に示す。

[0088] [結果及び考察]

先ず、図 6 から理解されるように、比較例では各時系列画像 I m__T u__ 1 ~ I m__T u__ 4 において、各試料液滴 S d ' が発光開始点 P O 1 ' に到達するタイミングにばらつきが生じていることがわかる。すなわち、これは、試料液滴 S d ' がプラズマ P へ安定的に誘導されていないことによるものと推測される。

[0089] 一方、図 5 から理解されるように、実施例では各時系列画像 I m__T u__ 0 ~ I m__T u__ 2 において、各試料液滴 S d が発光開始点 P O 1 に到達するタイミングが相互にほぼ一致している。すなわち、実施例では、比較例よりも試料液滴 S d ' がプラズマ P へ安定的に誘導されているものと考えられる。

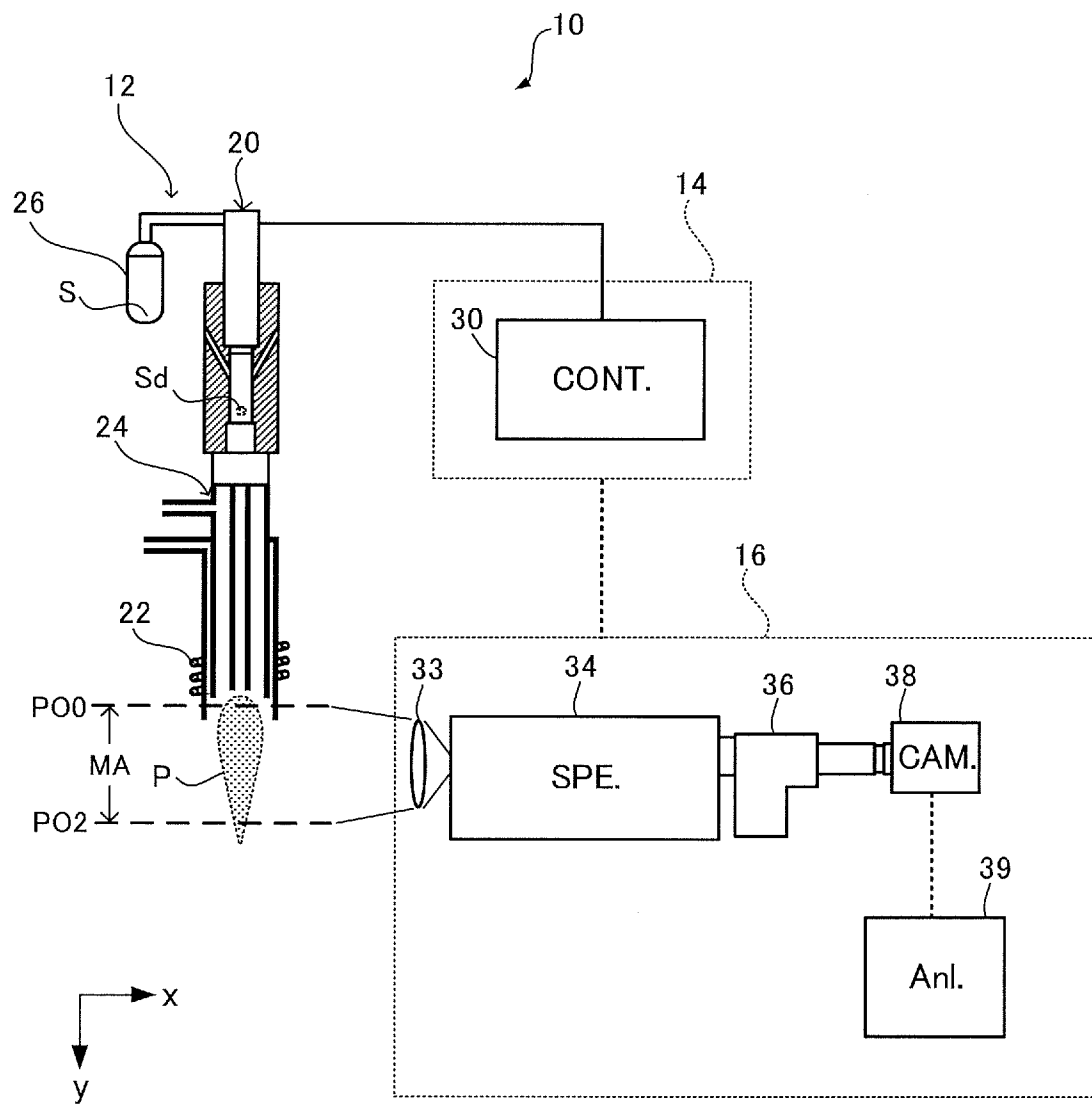
[0090] 本願は、2019 年 1 月 18 日に日本国特許庁に出願された特願 2019-007362 号に基づく優先権を主張し、この出願の全ての内容は参照により本明細書に組み込まれる。

請求の範囲

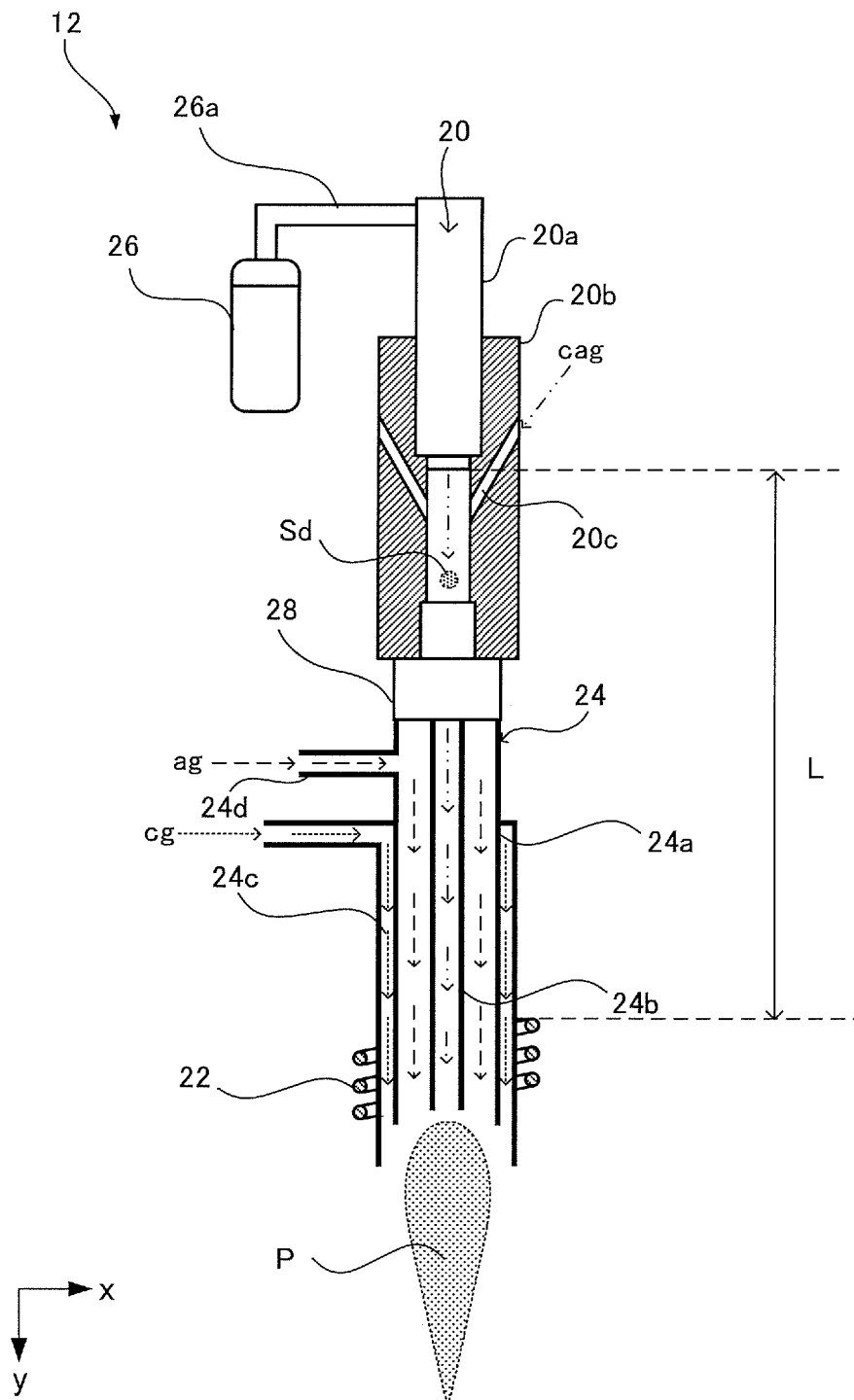
- [請求項1] 試料を間欠的に導入する導入装置と、プラズマを生成するプラズマ生成手段が設けられるとともに導入された前記試料を前記プラズマに誘導するプラズマトーチと、を備えた試料供給装置であって、
前記プラズマトーチの上部に前記導入装置が設けられ、
前記プラズマトーチの下部に前記プラズマ生成手段が設けられたことを特徴とする、
試料供給装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の試料供給装置であって、
前記導入装置から前記プラズマ生成手段までの間の距離は、
前記プラズマ生成手段により生じる磁場による前記導入装置への影響を抑制する観点から定まる所定値以上に設定される、
試料供給装置。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の試料供給装置であって、
前記導入装置は、
前記試料を前記プラズマトーチに向けて所定周期で放出する試料放出機構を備える、
試料供給装置。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか1項に記載の試料供給装置であって、
前記プラズマトーチは、
前記導入装置の下端に接続されるトーチ本体と、
前記トーチ本体の内部において、前記導入装置の下端から少なくとも前記プラズマ生成手段に亘って上下方向に伸長するように設けられた試料通路と、
前記試料通路の伸長方向に沿って前記トーチ本体の周囲に形成されるとともに、前記トーチ本体に沿って下方に冷却ガスを流す冷却ガス供給路と、を備える、
試料供給装置。

- [請求項5] 請求項1～4の何れか1項に記載の試料供給装置と、
前記導入装置を制御する導入制御装置と、
前記プラズマの状態を測定する測定装置と、を備える、
誘導結合プラズマ分析システム。
- [請求項6] プラズマトーチを介してプラズマに試料を供給する試料供給方法であって、
前記プラズマトーチよりも下方位置に前記プラズマを生成し、前記
プラズマトーチよりも上方位置から前記試料を導入することを特徴とする、
試料供給方法。

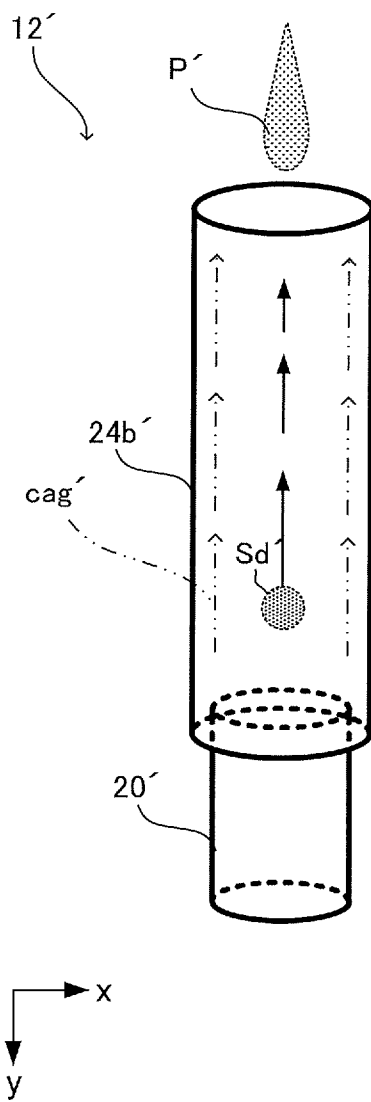
[図1]



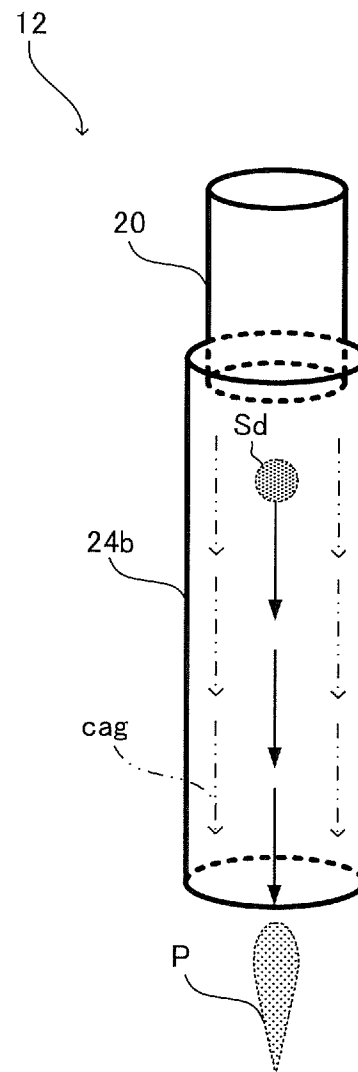
[図2]



[図3]

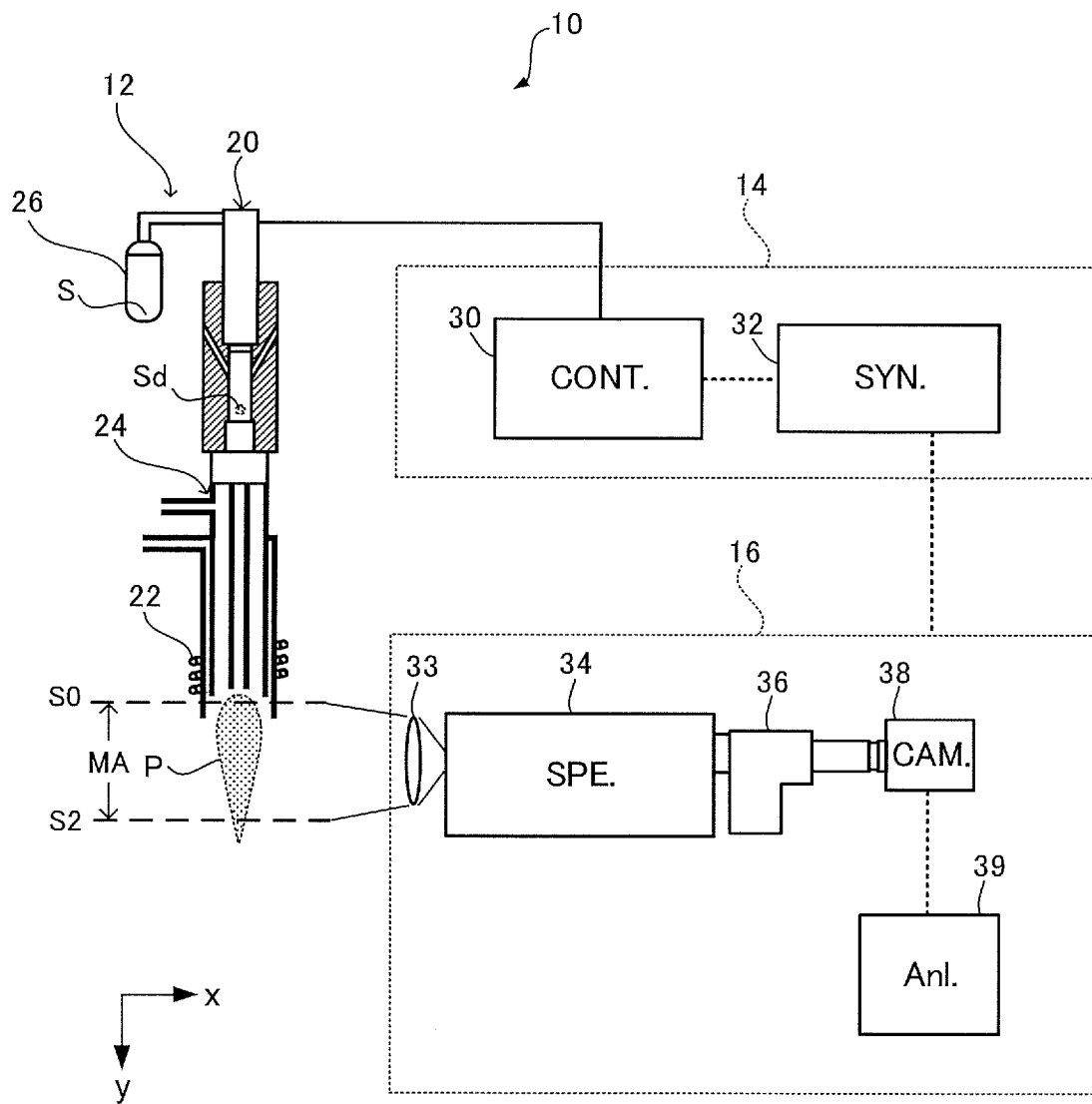


(a)

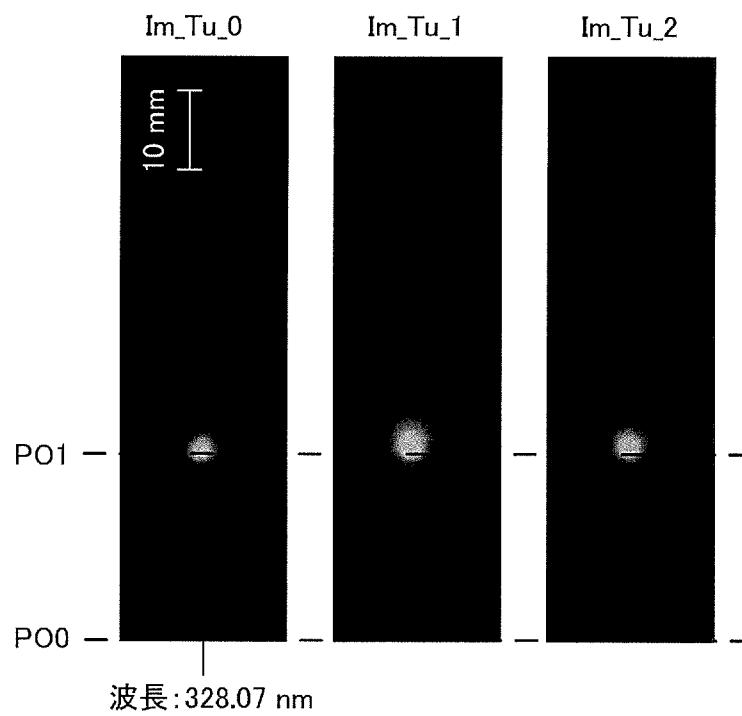


(b)

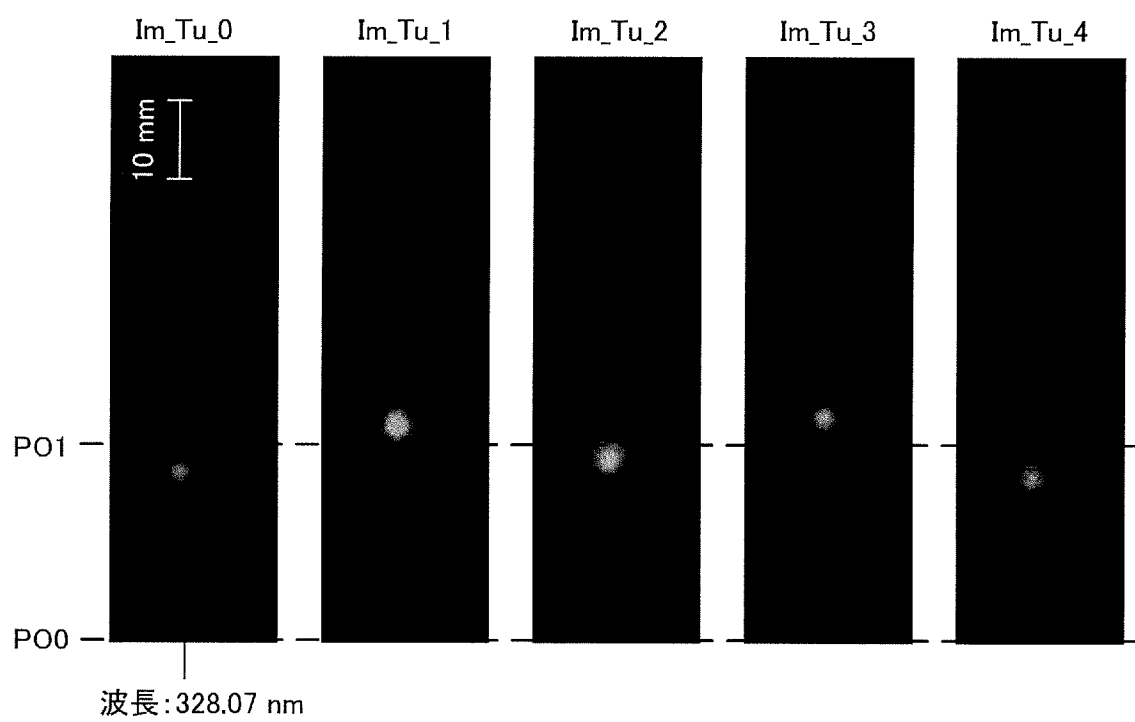
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H05H 1/26(2006.01)i, C01N 21/73(2006.01)i
FI: G01N21/73, H05H1/26

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. H05H1/26, G01N21/73, G01N1/00-1/44

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-55840 A (NISSHIN SEIFUN GROUP INC.) 22 March 2012, claim 5, paragraphs [0022]-[0024], [0034], [0035], [0049], fig. 1, 3, 5c	1-6
A	WO 00/31513 A1 (OSEIR OY) 02 June 2000, page 5, line 17 to page 6, line 15, fig. 3, 5	1-6
A	WO 2006/137205 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 28 December 2006	1-6
A	JP 2014-215055 A (HORIBA, LTD.) 17 November 2014, paragraph [0036]	1-6
A	US 9177772 B1 (WIEDERIN et al.) 03 November 2015, abstract, fig. 1	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
14.01.2020

Date of mailing of the international search report
28.01.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/043002

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-55840 A	22.03.2012	(Family: none)	
WO 00/31513 A1	02.06.2000	EP 1141676 A1	
		FI 982501 A	
		AU 1660200 A	
WO 2006/137205 A1	28.12.2006	US 2014/0271373 A1	
		US 2013/0095004 A1	
		US 2009/0297406 A1	
		JP 4560634 B2	
		EP 1895286 A1	
JP 2014-215055 A	17.11.2014	(Family: none)	
US 9177772 B1	03.11.2015	US 9239581 B1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H05H 1/26(2006.01)i; G01N 21/73(2006.01)i FI: G01N21/73; H05H1/26		
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）） H05H1/26; G01N21/73; G01N1/00-1/44		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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/JMEDPlus/JST7580 (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
X	JP 2012-55840 A (株式会社日新製粉グループ本社) 22.03.2012 (2012-03-22) [請求項5][0022]-[0024][0034][0035][0049], 図1, 3, 5c	1-6
A	WO 00/31513 A1 (OSEIR OY) 02.06.2000 (2000-06-02) 第5頁第17行-第6頁第15行, Figs. 3, 5	1-6
A	WO 2006/137205 A1 (国立大学法人東京工業大学) 28.12.2006 (2006-12-28)	1-6
A	JP 2014-215055 A (株式会社堀場製作所) 17.11.2014 (2014-11-17) [0036]	1-6
A	US 9177772 B1 (WIEDERIN et al.) 03.11.2015 (2015-11-03) Abstract, Fig.1	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抵触するものではなく、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 14.01.2020		国際調査報告の発送日 28.01.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 伊藤 裕美 2W 9515 電話番号 03-3581-1101 内線 3258

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/043002

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-55840	A	22.03.2012	(ファミリーなし)			
WO	00/31513	A1	02.06.2000	EP	1141676	A1	
				FI	982501	A	
				AU	1660200	A	
WO	2006/137205	A1	28.12.2006	US	2014/0271373	A1	
				US	2013/0095004	A1	
				US	2009/0297406	A1	
				JP	4560634	B2	
				EP	1895286	A1	
JP	2014-215055	A	17.11.2014	(ファミリーなし)			
US	9177772	B1	03.11.2015	US	9239581	B1	