

(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1月30日(30.01.2014)



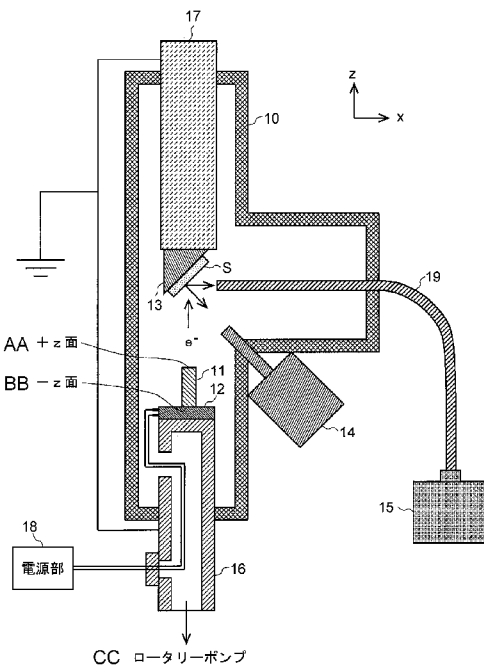
(10) 国際公開番号
WO 2014/017544 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 23/225 (2006.01) H01J 37/252 (2006.01)
G01N 21/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070066
- (22) 国際出願日: 2013年7月24日(24.07.2013)
- (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 2012-164968 2012年7月25日(25.07.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 今宿 晋(IMASHUKU, Susumu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科材料工学専攻内 Kyoto (JP). 冬野 直人(FUYUNO, Naoto); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学工学部物理工学科内 Kyoto (JP). 河合 潤
- (74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所 (KYOTO INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四條下ル元悪王子町3番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (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, 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.

[続葉有]

(54) Title: ELEMENT ANALYZING DEVICE

(54) 発明の名称: 元素分析装置



(57) Abstract: It is an object of the present invention to provide a portable element analyzing device able to separate the various rare earth elements of the lanthanide series, and to identify and quantify each element. The element analyzing device of the present invention includes: a vacuum chamber; a pyroelectric crystal arranged inside the vacuum chamber; a conductive stage having a sample surface facing one surface of the pyroelectric crystal, while also being connected electrically to the other surface of the pyroelectric crystal and grounded; a Peltier element for heating or cooling the pyroelectric crystal; a characteristic X-ray spectrum detecting means for detecting the characteristic X-ray spectrum emitted by the sample placed on the stage; and a fluorescence spectrum detection means for detecting the fluorescence spectrum emitted by the sample.

(57) 要約: 本発明は、携帯性に優れると共に、ランタノイド系列の諸希土類元素についても個別に分離し、正しく同定及び定量することが可能な元素分析装置を提供することを課題とする。本発明に係る元素分析装置は、真空容器と、前記真空容器内に配置された焦電結晶と、前記真空容器内に、試料を載置する面が前記焦電結晶の一方の面に対向すると共に、該焦電結晶の他方の面と電気的に接続され、かつ、接地されるように配置された導電性の試料台と、前記焦電結晶を加熱又は冷却するペルチエ素子と、前記試料台上に載置した試料から放出される特性X線のスペクトルを検出する特性X線スペクトル検出手段と、該試料から放出される蛍光のスペクトルを検出する蛍光スペクトル検出手段と、を有することを特徴とする。

- 18 Power source
- AA +Z surface
- BB -Z surface
- CC Rotary pump

WO 2014/017544 A1



(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).

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：元素分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、試料に含まれる各種の元素、特に希土類元素を検出可能な元素分析装置に関する。

背景技術

[0002] 希土類元素とは、ランタン（L a）からルテチウム（L u）までのランタノイド系列の15元素にスカンジウム（S c）とイットリウム（Y）の2元素を加えた計17元素から成るグループの総称である。希土類元素は、鉄鋼材料、磁性体材料、蛍光体材料、超伝導材料等にごく微量添加するだけで、これらの性能を向上させることができるため、最先端技術には無くてはならない材料である。

[0003] しかし、現在、希土類元素が産出される地域は集中しており、産出国の意向によって希土類元素の供給が途絶えたり、価格が上昇したりする状況である。希土類元素の安定的且つ安価な供給には、希土類元素を産出する新たな鉱脈の発見が不可欠である。鉱脈の発見には衛星探査、植生調査、地質学的調査、物理探査、化学分析などがあり、それで大まかな地域を発見し、そこで探鉱し、鉱石を取り出し、細かく砕き、そして分析を行う。これらの手間を少しでも省くため、採掘した鉱石をその場ですぐに分析できる、携帯性に優れた希土類元素の分析装置が待望されている。

[0004] 本発明者は、これまで、焦電結晶を用いた小型EPMA（電子線マイクロアナライザ）を開発している（非特許文献1）。EPMAとは、電子線を試料（被測定物）に照射することにより発生する特性X線のスペクトルから試料に含まれる元素を検出する装置である。非特許文献1の装置は、この電子線の生成手段として、焦電結晶とペルチェ素子を用いたものである。

[0005] 焦電結晶は、自発分極を有する結晶であり、平衡状態では、周囲に浮遊する荷電粒子が付着することにより分極による焦電結晶表面の電荷が打ち消さ

れ、外部に電界が現れない電氣的に中性な状態を保っている（図5の中央の図）。この状態から焦電結晶を加熱すると、焦電結晶内の分極が減少し焦電結晶の表面電荷が減少するため、付着荷電粒子の電荷が相対的に多くなって、正に分極した面（以下、「+z面」とする）では負に帯電し、負に分極した面（以下、「-z面」とする）では正に帯電する（図5の左図）。焦電結晶を加熱後の温度に保つと、分極の減少は止まる一方、過剰となった荷電粒子が焦電結晶の+z面と-z面から離れるため、焦電結晶は再び平衡状態に戻る（図示せず）。一方、平衡状態から焦電結晶を冷却すると、焦電結晶内の分極が増加し表面電荷が増加するため、付着荷電粒子の電荷が相対的に少なくなって、+z面では正に帯電し、-z面では負に帯電する（図5の右図）。焦電結晶を冷却後の温度に保つと、分極の増加は止まる一方、浮遊荷電粒子が焦電結晶の+z面と-z面に付着するため、焦電結晶は再び平衡状態に戻る。大気中では浮遊荷電粒子が多く、焦電結晶は速やかに平衡状態に戻るのに対し、真空中では浮遊荷電粒子が少なく、緩やかに平衡状態に戻る（図示せず）。

[0006] ペルチェ素子は焦電結晶を温度変化させるためのものである。非特許文献1の装置では、導電性の試料台上に試料を載置し、一方の面が該試料の表面に対向するように焦電結晶を配置している。そして、該焦電結晶の他方の面を該試料台と電氣的に接続し、これを接地している。これにより、ペルチェ素子（図示せず）で焦電結晶の温度を変化させたときに該焦電結晶と試料台の間に電場が生じる（図6の左図）。例えば、試料台に対向する焦電結晶の面（図6の例では+z面）を負に帯電させると、負の浮遊荷電粒子は試料台に向かって、正の浮遊荷電粒子は焦電結晶に向かって、それぞれ加速される（図6の中央の図）。これらの浮遊荷電粒子のうち、試料に照射される電子が特性X線の放出に寄与することになる。大気中では電子は浮遊荷電粒子と衝突し合ってエネルギーを失うが、数Pa程度の真空中では、電子の多くは、エネルギーを失うことなく、試料台上の試料に衝突する。これにより試料から特性X線が放出され（図6の右図）、この放出された特性X線をエネルギー

ギー分散型X線検出器（EDX）等で検出することにより、特性X線のスペクトルが得られる。

- [0007] 上記構成で使用する電源は、ペルチェ素子の駆動及び制御に用いる乾電池程度の小型のバッテリーで良く、また、装置全体のサイズもトランクケース以下の大きさに済むため、携帯性に優れている。

先行技術文献

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：“Development of Miniaturized Electron Probe X-ray Microanalyzer”, Susumu Imashuku, Akira Imanishi, and Jun Kawai, Analytical Chemistry, vol. 83, pp. 8363-8365 (2011).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 希土類元素は複数の種類が混交した状態で採掘されることが多く、また、希土類元素のうちランタノイド系列の諸元素は原子番号が隣接している。非特許文献1の小型EPMAでは、このようなランタノイド系列の元素を対象とした場合、隣接希土類元素のピークを十分に分離することができず、これらを個別に正確に同定・定量することが困難であった。
- [0010] 本発明が解決しようとする課題は、携帯性に優れると共に、ランタノイド系列の諸希土類元素についても個別に分離し、正しく同定及び定量することが可能な元素分析装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決するために成された本発明に係る元素分析装置は、
真空容器と、
前記真空容器内に配置された焦電結晶と、
前記真空容器内に、試料を載置する面が前記焦電結晶の一方の面に対向すると共に、該焦電結晶の他方の面と電氣的に接続され、かつ、接地されるように配置された導電性の試料台と、

前記焦電結晶を加熱又は冷却するペルチェ素子と、
前記試料台に載置した試料から放出される特性X線のスペクトルを検出する特性X線スペクトル検出手段と、
該試料から放出される蛍光のスペクトルを検出する蛍光スペクトル検出手段と、
を有することを特徴とする。

[0012] なお、ここで言う「対向」とは、2つの面が正対する状態だけではなく、2つの面が傾いて向き合った状態であっても良い。

[0013] 本発明者は、特性X線のスペクトルでは重なってしまう希土類元素のピークを分離するために、カソードルミネッセンス分析を併用することを想到した。カソードルミネッセンス分析とは、試料に電子を照射した際に試料から放出される蛍光のスペクトルから、試料に含まれる元素を同定する方法である。

特性X線による分析では、原子の内側の軌道の電子が入射電子により弾き出され、その軌道に外側の軌道の電子が落ちることにより生じる特性X線を用いるのに対し、カソードルミネッセンス分析では、入射電子により原子の外殻電子（価電子帯やアクセプター準位にある電子）が励起され、生成された電子正孔対が再結合することにより生じる光を用いる。このように、特性X線による分析とカソードルミネッセンス分析では原理が異なるため、特性X線のスペクトルでは分離できなかった希土類元素のピークを、蛍光スペクトルでは分離して同定できる可能性がある。

[0014] 本発明者は、走査電子顕微鏡（SEM）の電子線（電子線の照射には通常のタングステン電子銃を用いる）を利用したカソードルミネッセンス分析により、特性X線のスペクトルでは分離できない希土類元素の検出が可能か否かについて予備実験を行った。そして、これが可能であることを確認し、焦電結晶とペルチェ素子を電子線の生成手段とする、特性X線による分析とカソードルミネッセンス分析の両方が可能な、本発明に係る元素分析装置を製作した。

- [0015] 前記特性X線スペクトル検出手段には、高感度であることと装置の小型化のため、エネルギー分散型X線検出器（EDX）を用いることが望ましいが、波長分散型X線検出器（WDX）を用いても良い。また、蛍光スペクトル検出手段には、ポリクロメータ等の分光器を用いることができる。
- [0016] なお、電子の照射によって試料から放出される蛍光の強度は、該照射により試料から放出される特性X線の強度に比べて弱い。また、分光器の検出感度は、一般的にEDXに比べて低い。そのため、前記蛍光を効率良く集光するために、試料面の近くに光ファイバの入力端を配置し、試料表面の直近で採取した蛍光を該光ファイバにより後段の分光器に送るという構成を採ることが望ましい。
- [0017] また、試料から放出される蛍光の強度は、試料に照射される電子の単位時間当たりの数（照射電流量）を増やすことによって高めることができる。本発明に係る元素分析装置では、このため、前記焦電結晶の試料に対向する側の面に導電性の針を設けることが望ましい。これにより、焦電結晶と試料の間に生じる電流は、針と試料の該針に対向する箇所を結ぶ直線において最も経路が短くなるため抵抗が小さくなり、該直線上に集中して流れる。そのため、試料への照射電流量が局所的に増加する。前記針の材料には、良導電性の材料を用いることが望ましく、例えば金、銀を好適に用いることができる。なお、強度等を重視する場合は、タングステンやモリブデン等を用いてもよい。

発明の効果

- [0018] 本発明に係る元素分析装置は、非特許文献1のEPMAと同様に焦電結晶とペルチェ素子を用いる構成であり、小型化が可能で、且つ乾電池程度の小型のバッテリーで駆動できるため、携帯性に優れている。また、カソードルミネッセンス分析を併用するため、特性X線による分析だけでは区別できなかったランタノイド系列の諸希土類元素についても個別に分離し、正しく同定及び定量することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る元素分析装置の一実施例の概略構成図。

[図2]本実施例の元素分析装置により得られた、ジルコン粉末に対する特性X線スペクトルと蛍光スペクトルを示すグラフ。

[図3]本実施例の元素分析装置により得られた、混合粉末に対する特性X線スペクトルと蛍光スペクトルを示すグラフ。

[図4]第1の変形例の元素分析装置の模式図(a)、及び第2の変形例の元素分析装置の模式図(b)。

[図5]焦電結晶の温度が変化することにより、該焦電結晶が帯電する原理を示す説明図。

[図6]焦電結晶により試料台上の試料に電子が照射される原理を示す説明図。

[図7]第3の変形例の元素分析装置の模式図。

発明を実施するための形態

実施例

[0020] 本発明に係る元素分析装置の一実施例を図面を参照して説明する。図1は、本実施例の元素分析装置の概略構成図である。なお、以下では図中の+z方向を「上」、-z方向を「下」とする。

[0021] 図1の元素分析装置は、ステンレス製の真空容器10と、LiTaO₃の単結晶から成る焦電結晶11と、焦電結晶11を加熱/冷却するためのペルチェ素子12と、試料Sを載置する真鍮製の試料台13と、試料Sに電子を照射することにより、試料Sから放出される特性X線のスペクトルを検出するエネルギー分散型X線検出器(EDX)14と、前記電子により試料Sから放出される蛍光のスペクトルを検出するポリクロメータ(分光器)15と、を有する。

[0022] 真空容器10は、ロータリーポンプ(図示せず)が接続された銅製の排気管16を備えている。この排気管16の先端上面には、ペルチェ素子12の下面が接合されている。ペルチェ素子12の上面には、焦電結晶11の下面が接合されている。ペルチェ素子12は、電源部18から電力が供給されることにより、焦電結晶11を加熱/冷却する。焦電結晶11の上面は+z面

(正に分極する面)、下面は $-z$ 面(負に分極する面)であり、ペルチェ素子12が焦電結晶11を加熱することにより、図5に示すように、焦電結晶11の上面が負に帯電し、下面が正に帯電する。

[0023] 銅製のロッド17は真空容器10の上面から挿抜可能であり、そのロッド17の先端下面には試料台13の底面が接合されている。試料台13の試料載置面は、該試料台13の底面に対して 45° の勾配を持つ。エネルギー分散型X線検出器(EDX)14はこの試料載置面の正面に来るように配置されており、ポリクロメータ(分光器)15はこの試料載置面に対して更に 45° 傾くように(従って、焦電結晶11の表面に対して 90° 回転した位置に)設けられている。試料台13に試料Sを載置する際には、ロッド17を真空容器10から抜き、試料台13の試料載置面に貼られた両面テープ上に試料Sを固定する。そして、試料台13を下に向け、ロッド17を真空容器10内に挿入する。本実施例に係る元素分析装置ではこのような配置であるため、図1に示すように、試料台13の試料載置面に平板試料Sを載置したとき、試料面から放出されるX線はエネルギー分散型X線検出器(EDX)14に正面から入射し、ポリクロメータ(分光器)15にも多くの蛍光が入射する。真空容器10のロッド17挿入口はOリング等により気密にシールされる(図示せず)。

[0024] 焦電結晶11の下面は、排気管16に導線等によって電氣的に接続されている。また、試料台13の底面はロッド17に接合されていることにより、電氣的に接続されている。さらに、排気管16とロッド17は、導線等により電氣的に接続され、接地されている。これにより、試料台13と焦電結晶11の下面は電氣的に接続され、同電位(接地電位)となる。なお、真空容器10が導電性の材料で構成されている場合、該真空容器10を導線の代わりに用いることもできる。

[0025] 電源部18は、ペルチェ素子12に電流を流す機能と共に、ペルチェ素子12に流す電流の向きを周期的に切り替える機能を有する。これにより、ペルチェ素子12の上面は周期的に加熱と冷却を繰り返す。それに伴い、ペル

チェ素子 12 の上面に接合された焦電結晶 11 は周期的に加熱され、冷却される。

[0026] 試料台 13 に試料 S を載置し、ロッド 17 を真空容器 10 に挿入した後、図示しないロータリーポンプにより排気管 16 を通して真空容器 10 内の排気を行う。真空容器 10 内の排気は、内部圧力が数 Pa 程度（例えば 1 Pa ~ 2 Pa）になるまで行う。この状態で焦電結晶 11 が加熱されると、試料台 13 から焦電結晶 11 に向かう方向に電場が形成される。これにより、真空中の浮遊電子が試料台 13 に向かって加速され、試料台 13 上に固定された試料 S に衝突し、試料 S から特性 X 線と蛍光が放出される。

しかし、焦電結晶はいつまでも加熱し続ける訳にはいかない。測定データの感度を高めるためには、一旦、焦電結晶を冷却し、分極を増加させてから、再び焦電結晶を加熱する、という操作を繰り返し、電子を複数回照射すれば良い。なお、焦電結晶を冷却し、分極を増加させた際には、浮遊電子は焦電結晶 11 の方に加速される。

[0027] ポリクロメータ 15 の検出感度は、一般的に EDX 14 に比べて低い。そのため、試料面の付近に光ファイバ 19 の入力端を配置することにより、試料 S から放出された蛍光を該試料 S の直近で効率良く採取する。採取された蛍光は光ファイバ 19 によってポリクロメータ 15 に送られる。また、EDX 14 は、光ファイバ 19 によって特性 X 線が妨げられない方向に、X 線の入射口を設ける。

[0028] 図 2 のグラフは、微量成分として希土類元素等を含むジルコンの粉末を試料として用いた場合の本実施例の元素分析装置により得られた特性 X 線スペクトル (a) と、蛍光スペクトル (b) である。

図 2 (a) の特性 X 線スペクトルでは、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn のピークが現れていることは分かるものの、希土類元素のピークは微量であるため殆ど見えない（図中の $L\alpha \dots L\alpha$ は希土類元素の特性 X 線のピーク位置を示す）。そのため、図 2 (a) の特性 X 線スペクトルだけでは、希土類元素が含まれていないようにも判断されてしまう。これに対し、図 2 (b) に示す

蛍光スペクトルでは、S m、T b、D y、E rのピークが、互いに分離して現れている。そのため、このジルコン粉末には、希土類元素として少なくともS m、T b、D y、E rが含まれていることが分かる。

[0029] 図3はN d、S m、G d、D y、E r、Y bの酸化物の混合粉末を試料として用いた場合の本実施例の元素分析装置により得られた特性X線スペクトル(a)と、蛍光スペクトル(b)である。

図3(a)の特性X線スペクトルでは、G d L α とE r L β のピークは他の元素から分離して現れている。そのため、この試料には少なくともG dとE rが含まれていることが、図3(a)の特性X線スペクトルより分かる。

一方、G dとE r以外のピークについては、複数の元素を含む可能性があるため、この特性X線スペクトルのみからでは、これらを分離して同定することが難しい。例えば5.4 keV付近のピークでは、C rとN dとS mのいずれか又は全てが含まれている可能性があるが、このピークだけでは、これらのいずれか又は全てが含まれているかは分からない。これに対し、図3(b)の蛍光スペクトルでは、S mのピークが分離して現れている。そのため、この試料には少なくともS mが含まれていることが、図3(b)の蛍光スペクトルより分かる。

同様に、図3(a)の特性X線スペクトルでは、D y L α とF eのピークが重なるため、この試料にD yが含まれているか分からないが、図3(b)の蛍光スペクトルにおけるD yのピークから、この試料にD yが含まれていることが分かる。

このように、図3(a)の特性X線スペクトルからG dとE rが含まれていることが、図3(b)の蛍光スペクトルからS m、D yが含まれていることが、それぞれ分かる。

[0030] なお、上記のように、電子の照射によって試料から放出される蛍光の強度は、該照射により試料から放出される特性X線の強度に比べて弱い。また、ポリクロメータ15の検出感度は、一般的にEDX14に比べて低い。そのため、試料Sから放出される蛍光を精度良く測定するには、試料Sへの照射

電流量を増やし、試料Sからより強く蛍光を生じさせることが望ましい。本発明に係る元素分析装置では、照射電流量を局所的に増やすために、第1の変形例として、焦電結晶11の上面(+z面)に導電性の針20を接合する構成を用いることができる(図4(a))。このように、導電性の針20を焦電結晶11の(+z面)に設けることにより、焦電結晶11と試料S(より正確には試料台13)の間に生じる電流は、針20と該針20に対向する試料の箇所を結ぶ直線において最も経路が短くなるため抵抗が小さくなり、該直線上に集中して流れる。そのため、電子の軌道が図4(a)中の矢印で示すように集中し、試料Sへの照射電流量が局所的に増加する。針20の材料には、金や銀を好適に用いることができる。なお、試料台13上の試料Sから放出される特性X線及び蛍光は、試料載置面から $\pm 45^\circ$ 方向に設けたEDX及び分光器により検出する。

[0031] また、第2の変形例として、図4(b)に示すように、試料台13の試料載置面を凸状に湾曲させても良い。これにより、焦電結晶11と試料S(より正確には試料台13)の間に生じる電流は、焦電結晶11と試料台13の焦電結晶11に最も近い点(最近接点)を結ぶ直線において最も経路が短くなるため抵抗が小さくなり、該直線上に集中して流れる。そのため、電子の軌道が図4(b)中の矢印で示すように集中し、試料Sへの照射電流量が局所的に増加する。試料S(例えば試料Sの粉体)は試料台13の最近接点近傍に固定する。試料台13上の試料Sから放出される特性X線及び蛍光は、試料載置面から $\pm 45^\circ$ 方向に設けたEDX及び分光器により検出する。この第2の変形例に、さらに第1の変形例で用いた針を付加してもよい。

[0032] 第3の変形例として、図7に示すように、焦電結晶と試料台の間に電子レンズ21を設けても良い。電子レンズ21は、電子顕微鏡等において電子を集束させるために用いられているものであり、電場を利用する静電レンズ、磁場を利用する磁界レンズがある。図7には、電子レンズ21として、ドーナツ状の永久磁石を用いる例を示している。前記磁石は永久磁石に限られず、電磁石を用いても良い。これにより、加速された浮遊電子は試料台13上

に固定された試料S上の点Pに集中して衝突する。そのため、試料Sへの照射電流量が局所的に増加する。この変形例においても、第1及び／又は第2の変形例で用いた針を付加してもよい。

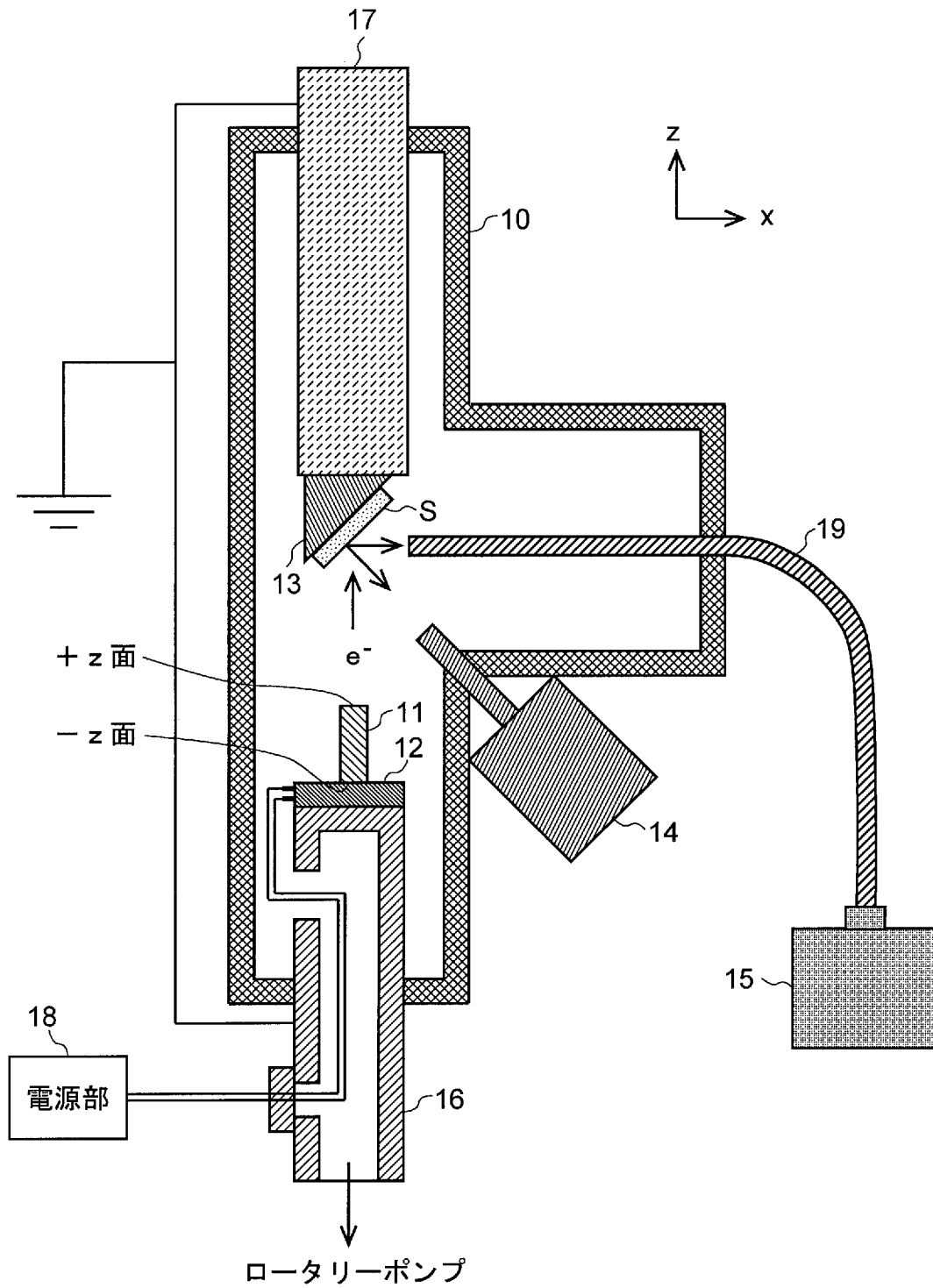
符号の説明

- [0033] 1 0…真空容器
- 1 1…焦電結晶
- 1 2…ペルチェ素子
- 1 3…試料台
- 1 4…EDX
- 1 5…ポリクロメータ
- 1 6…排気管
- 1 7…ロッド
- 1 8…電源部
- 1 9…光ファイバ
- 2 0…針
- 2 1…電子レンズ

請求の範囲

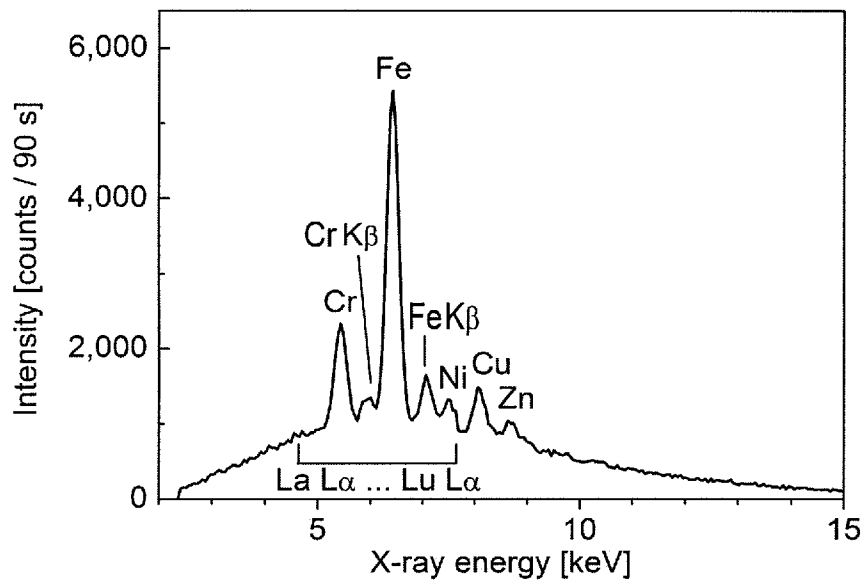
- [請求項1] 真空容器と、
前記真空容器内に配置された焦電結晶と、
前記真空容器内に、試料を載置する面が前記焦電結晶の一方の面に対向すると共に、該焦電結晶の他方の面と電氣的に接続され、かつ、接地されるように配置された導電性の試料台と、
前記焦電結晶を加熱又は冷却するペルチェ素子と、
前記試料台に載置した試料から放出される特性X線のスペクトルを検出する特性X線スペクトル検出手段と、
該試料から放出される蛍光のスペクトルを検出する蛍光スペクトル検出手段と、
を有することを特徴とする元素分析装置。
- [請求項2] 前記焦電結晶の前記試料に対向する側の面に導電性の針が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の元素分析装置。
- [請求項3] 前記試料台の試料載置面が、凸状に湾曲していることを特徴とする請求項1又は2に記載の元素分析装置。
- [請求項4] 前記試料の表面付近に光ファイバの入力端が配置され、該試料から放出された蛍光を該光ファイバにより前記蛍光スペクトル検出手段に送ることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の元素分析装置。
- [請求項5] 前記焦電結晶の前記試料に対向する側の面と前記試料台の間に電子レンズが設けられていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の元素分析装置。

[図1]

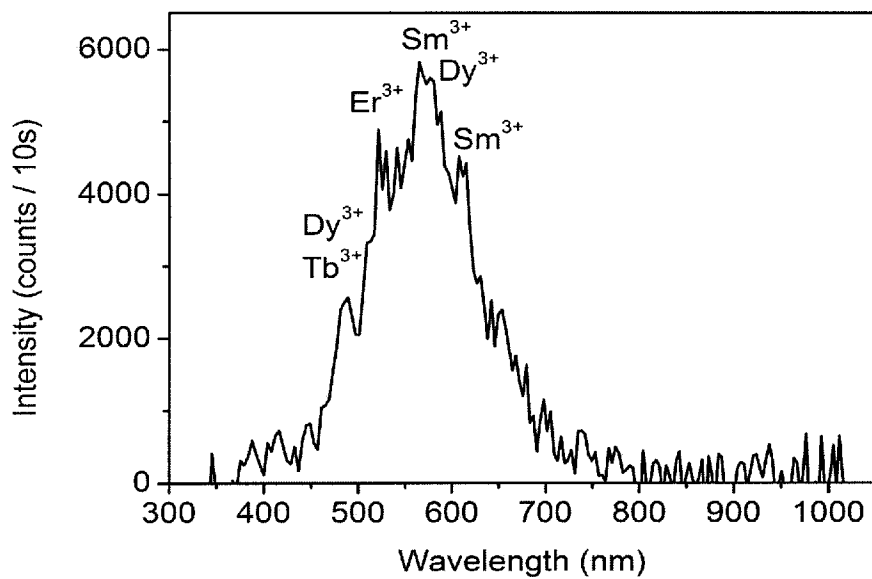


[図2]

(a)

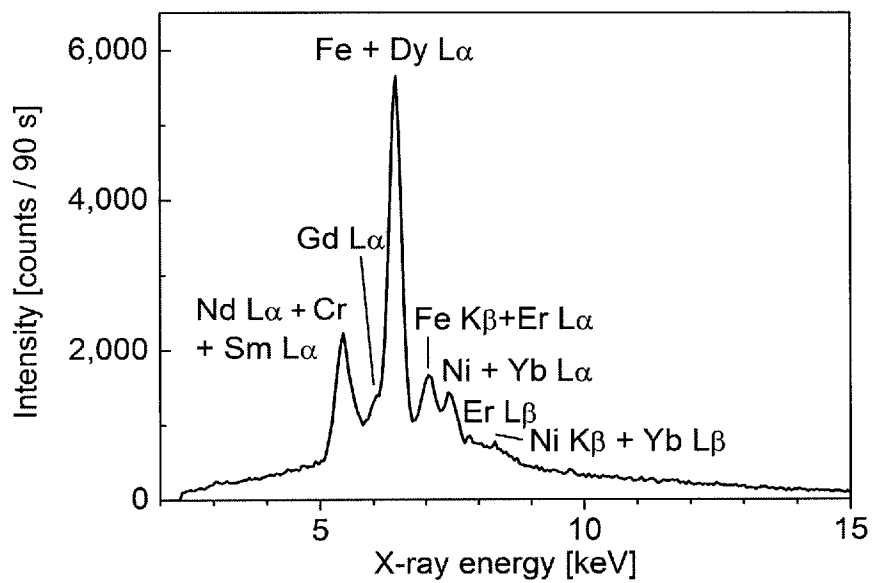


(b)

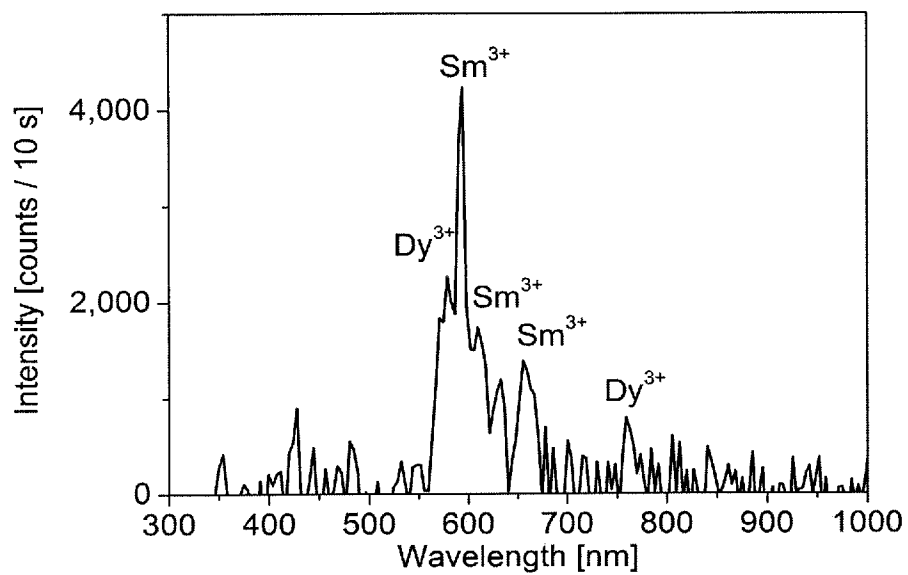


[図3]

(a)

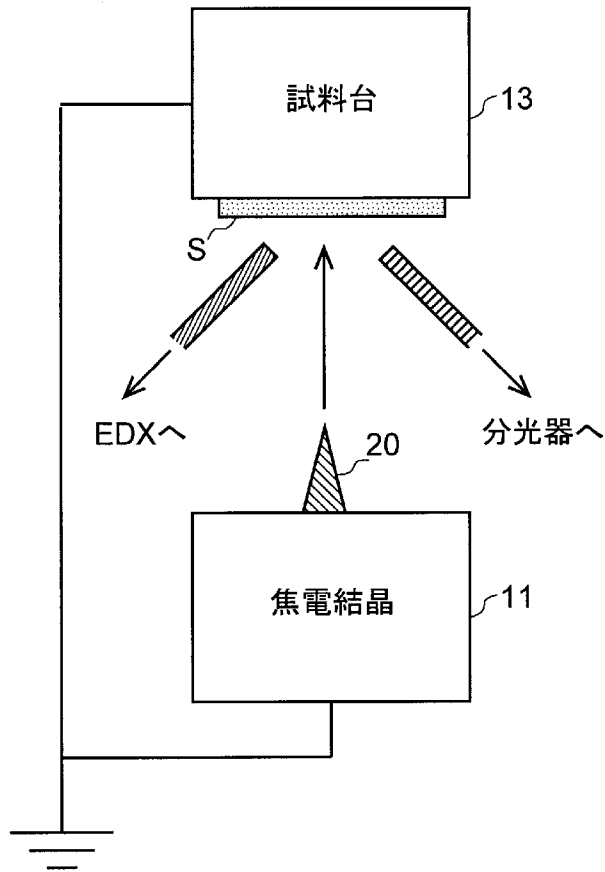


(b)

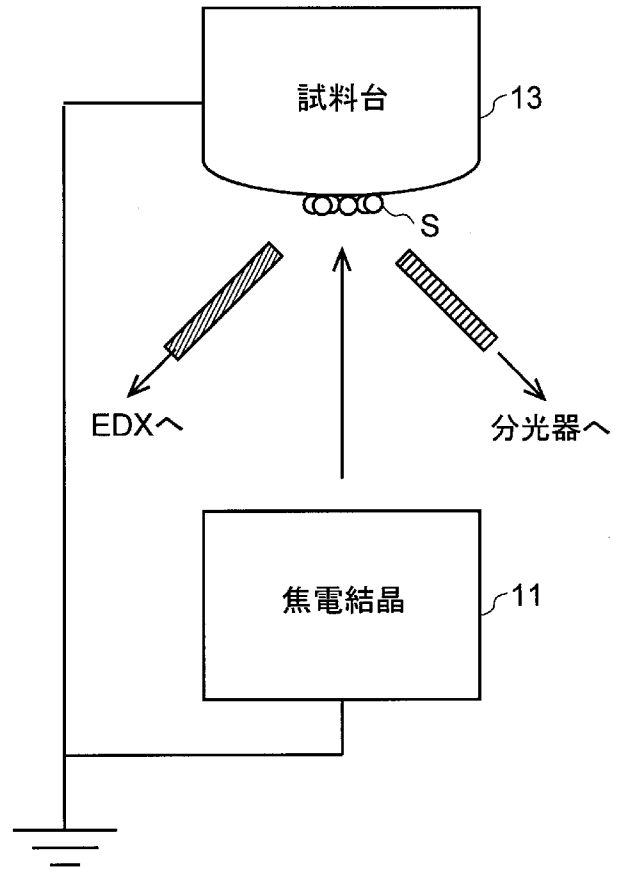


[図4]

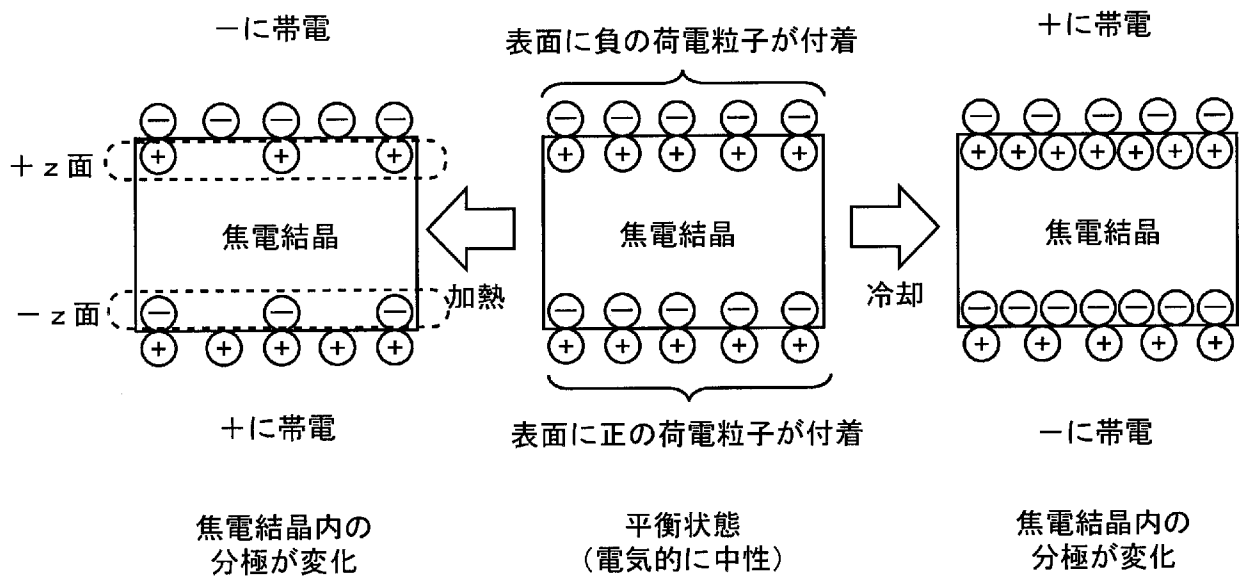
(a)



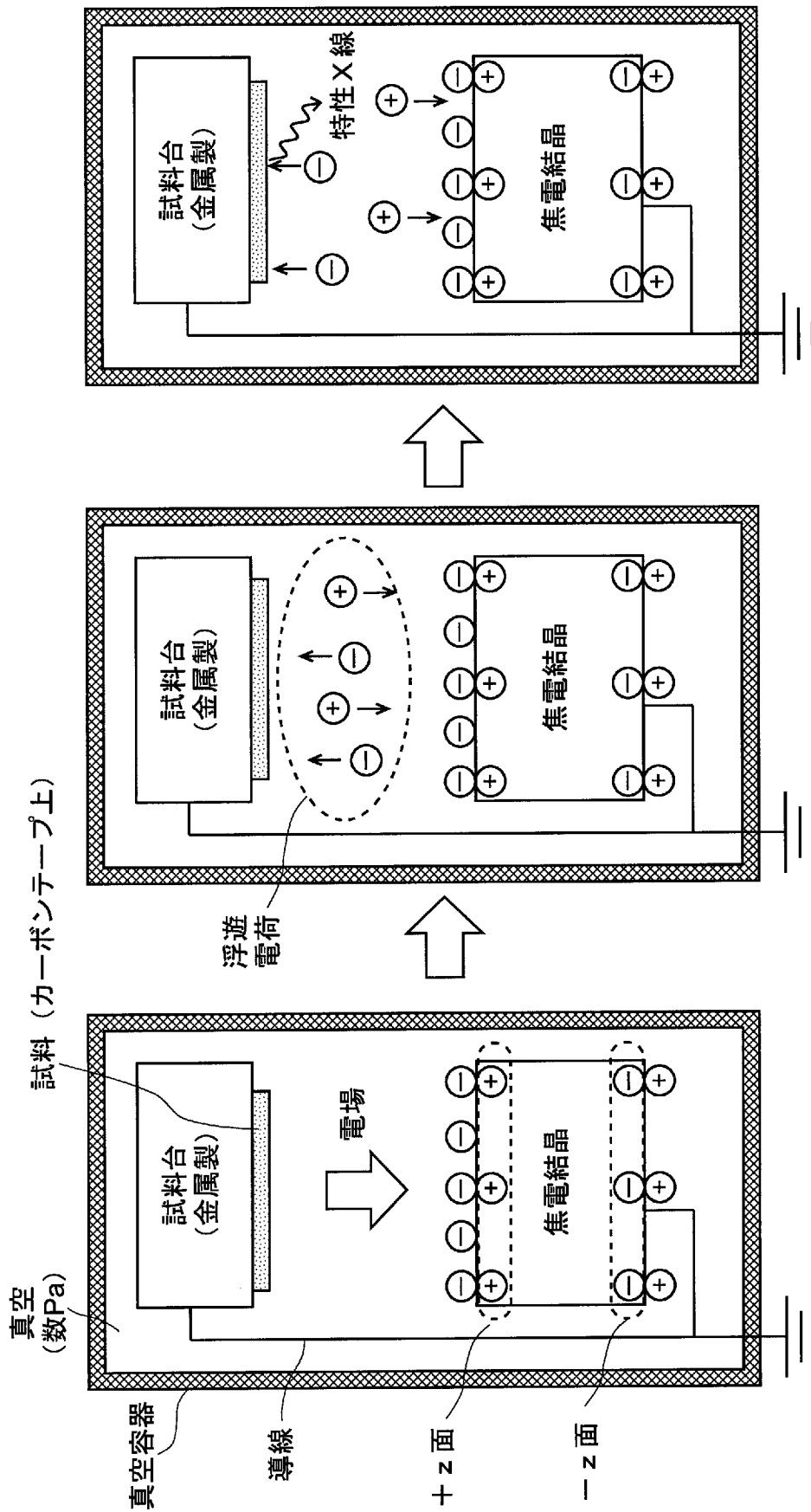
(b)



[図5]



[図6]

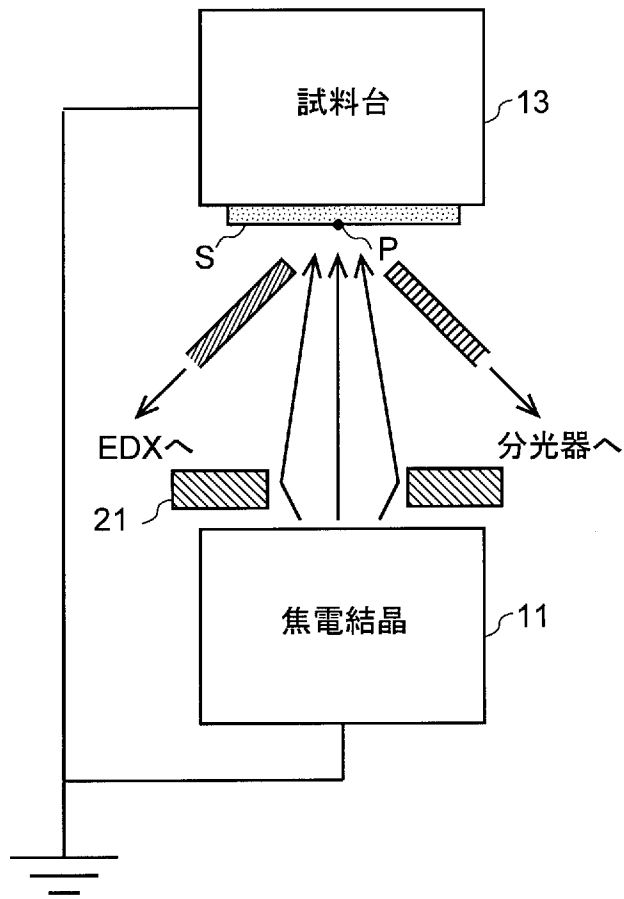


浮遊電子が試料に照射され
ることより、試料から特性
X線が放出される

真空中の浮遊荷電粒子（電子
やイオン等）が電場により加
速される

焦電結晶の正に帯電した面が
載置台に導通することにより、
載置台から焦電結晶に向けて
電場が発生

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N23/225(2006.01)i, G01N21/62(2006.01)i, H01J37/252(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)

G01N23/00-23/227, G01N21/62, H01J37/00-37/295

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/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.
Y A	Susumu IMASHUKU, Akira IMANISHI, Jun KAWAI, 'Development of Minaiaturized Electron Probe X-ray Microanalyzer', Analytical Chemistry, 2011.10.21, 83(22), p.8363-8365	1, 2, 4, 5 3
Y	JP 61-195336 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 29 August 1986 (29.08.1986), fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y	JP 7-248217 A (Topcon Corp.), 26 September 1995 (26.09.1995), paragraph [0016]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 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
12 September, 2013 (12.09.13)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-12763 A (Japan Fine Ceramics Center), 17 January 1995 (17.01.1995), fig. 6 (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y	JP 2011-133446 A (Mitsubishi Electric Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y A	JP 2011-86425 A (Educational Foundation Fujita Gakuen), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraph [0012] (Family: none)	2, 4, 5 3
Y	JP 11-273609 A (Hitachi, Ltd.), 08 October 1999 (08.10.1999), fig. 1 (Family: none)	4, 5
Y	JP 2001-272342 A (Kasei Optonix, Ltd.), 05 October 2001 (05.10.2001), fig. 2 (Family: none)	4, 5
Y	JP 2003-139703 A (Unisoku Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), fig. 5 to 7 (Family: none)	4, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G01N23/225(2006.01)i, G01N21/62(2006.01)i, H01J37/252(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. G01N23/00-23/227, G01N21/62, H01J37/00-37/295		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y A	Susumu IMASHUKU, Akira IMANISHI, Jun KAWAI, 'Development of Minaiaturized Electron Probe X-ray Microanalyzer', Analytical Chemistry, 2011.10.21, 83(22), p.8363-8365	1, 2, 4, 5 3
Y	JP 61-195336 A（日本電信電話株式会社）1986.08.29, 第1図（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5
Y	JP 7-248217 A（株式会社トプコン）1995.09.26, 【0016】, 図1（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 12.09.2013	国際調査報告の発送日 01.10.2013	
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） 越柴 洋哉 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W 4462

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	JP 7-12763 A (財団法人ファインセラミックスセンター) 1995.01.17, 図6 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
Y	JP 2011-133446 A (三菱電機株式会社) 2011.07.07, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
Y A	JP 2011-86425 A (学校法人藤田学園) 2011.04.28, 【0012】 (ファミリーなし)	2, 4, 5 3
Y	JP 11-273609 A (株式会社日立製作所) 1999.10.08, 図1 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2001-272342 A (化成オプトニクス株式会社) 2001.10.05, 図2 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2003-139703 A (株式会社ユニソク) 2003.05.14, 図5-7 (ファミリーなし)	4, 5