

(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
2025年2月27日(27.02.2025)



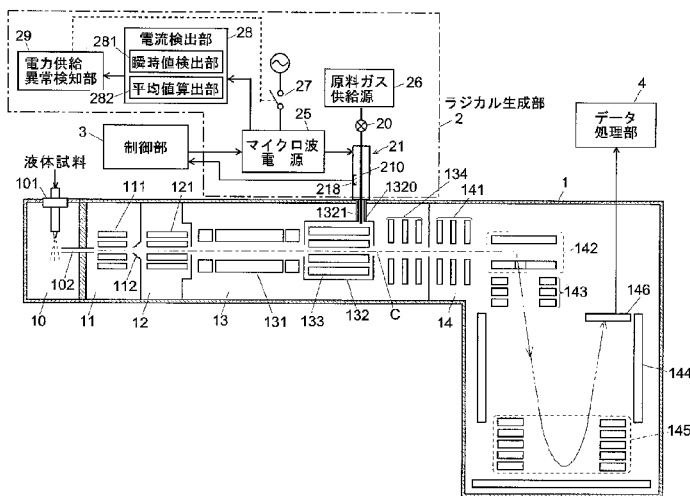
(10) 国際公開番号

WO 2025/041271 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 49/00 (2006.01) **H05H 1/30** (2006.01)
H01J 49/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030180
- (22) 国際出願日: 2023年8月22日(22.08.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 宮 ▲ 崎 ▼ 雄 太 (MIYAZAKI, Yuta); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 弁理士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条下ル元悪王子町37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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: ION ANALYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: イオン分析装置



- 2 Radical generation unit
3 Control unit
4 Data processing unit
25 Microwave power source
26 Raw material gas supply source
28 Current detection unit
29 Power supply abnormality detection unit
101 Liquid sample
281 Instantaneous value detection unit
282 Average value calculation unit

(57) Abstract: One embodiment of an ion analysis device according to the present invention introduces radical species, generated in plasma, into a reaction chamber (132), and brings the radical species into contact with ions derived from a sample in the reaction chamber and cause the ions to dissociate. The ion analysis device comprises: a generation chamber (210) into which a raw material gas is introduced; a power supply unit (25) for supplying high-frequency power in order to cause a plasma to be produced inside the generation chamber; a control unit (3) for controlling the power supply unit

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

in order to adjust the high-frequency power being supplied to the generation chamber, the control unit switching between an intermittent mode for intermittently supplying the high-frequency power and a continuous mode for continuously supplying a high-frequency power that is a lower output power than the high-frequency power supplied in the intermittent mode; a current detection unit (28) for detecting a consumed current of the power supply unit; and an abnormality response unit (29, 27) for shutting off power being given to the power supply unit on the basis of the value of the consumed current that was detected.

(57) 要約：本発明に係るイオン分析装置の一態様は、プラズマ中で生成したラジカル種を反応室（132）に導入し、該反応室において試料由来のイオンにラジカル種を接触させて該イオンを解離させるイオン分析装置であって、原料ガスがその内部に導入される生成室（210）と、生成室の内部にプラズマを生じさせるための高周波電力を供給する電力供給部（25）と、生成室に供給する高周波電力を調整するべく前記電力供給部を制御する制御部であって、高周波電力を間欠的に供給する間欠モードと、該間欠モードにおける高周波電力供給時に比べて出力電力が低い高周波電力を連続的に供給する連続モードと、を切り替える制御部（3）と、電力供給部の消費電流を検出する電流検出部（28）と、検出された消費電流の値に基いて電力供給部へ与える電力を遮断する異常対応部（29、27）と、を備える。

明 細 書

発明の名称：イオン分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、試料に含まれる目的成分由来のイオンを分析するイオン分析装置に関する。

背景技術

[0002] 試料に含まれる高分子化合物等の試料成分を同定したりその構造を解析したりするために、試料成分由来のイオンから特定の m/z （質量電荷比）を有するイオンを選別し、そのイオンを解離させて生成した種々のプロダクトイオンを m/z に応じて分離して検出する質量分析法が広く利用されている。イオンの解離手法としては様々な方法が知られているが、その一つとして、ヒドロキシル（OH）ラジカル、酸素ラジカル、窒素ラジカルなどの各種のラジカルをイオンに付着させることによって、炭素原子の不飽和結合や特定の官能基の位置でイオンを解離させるラジカル誘起（付着）解離法が知られている（特許文献1、2等参照）。

[0003] 特許文献3には、ラジカル誘起解離法において使用するラジカルを生成するためのラジカル生成装置の一例が開示されている。このラジカル生成装置は、石英管とその外周に帯状の導電体を巻回した構成であるヘリカルアンテナを有しており、石英管の内部に水蒸気等の原料ガスを導入し、ヘリカルアンテナに高周波電力を供給することによって該石英管の内部にプラズマを発生させ、そのプラズマ中でラジカルを生成させる。また、強い磁場を発生する磁石を石英管の外側に配置し、この磁場を利用した電子サイクロトロン共鳴によって、石英管内のプラズマの密度を高めるとともにプラズマの生成を安定化させる。このラジカル生成装置は、プラズマの生成及び維持に、局所的な誘導型放電と電子サイクロトロン共鳴とを利用しているため、ECRLICP（Electron Cyclotron Resonance - Localized Inductively Coupled Plasma）型と呼ばれることもある。

[0004] 上記ラジカル生成装置では、プラズマを生成するために高周波電力を供給する必要があるが、大電力の高周波電力を供給し続けるとヘリカルアンテナが高温になり、石英管等の部材が熱膨張によって破損する等の問題が生じる懸念がある。これを回避するために、特許文献4に記載の装置では、パルス幅変調（PWM）制御によって高周波電力を間欠的に供給することで、プラズマの生成に必要な電力を供給しつつヘリカルアンテナ等の過度な温度上昇を抑えるようにしている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2018／186286号
特許文献2：国際公開第2019／155725号
特許文献3：国際公開第2022／059247号
特許文献4：国際公開第2023／013161号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したようなPWM制御により供給電力を調整する構成のラジカル生成装置を用いた質量分析装置では、PWM制御回路や高周波電源部などに故障が生じると、過大な高周波電力がヘリカルアンテナに供給されてしまう可能性がある。そうすると、石英管やその周囲の部材が異常に加熱され、熱衝撃や部材による膨張率の差異などによって破損する等の、2次的で深刻な故障を引き起こす懸念がある。

[0007] 一般的な装置では、故障等により電子回路に過電流が流れるのを防止するために、ヒューズを挿入したり温度センサーとリレーとの組合せを用いたりする。しかしながら、ラジカル生成装置では、動作時に当該装置やその周囲に強い磁場が発生するため、電磁誘導作用によってヒューズや温度センサーなどの回路素子に不所望の電流が流れ、当該素子が適切に動作しない場合がある。そのため、上記ラジカル生成装置では、こうした一般の装置における

過電流対策は有効に機能しない。

[0008] 本発明はこうした課題を解決するために成されたものであり、その主たる目的は、プラズマ生成用の高周波電源部や制御系回路などに故障が生じた場合であっても、プラズマ生成部に過大な高周波電力が供給されることを有効に防止することで、2次的な故障の発生を回避することができるイオン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

[0009] 本発明に係るイオン分析装置の一態様は、プラズマ中で生成したラジカル種を反応室に導入し、該反応室において試料由来のイオンにラジカル種を接触させて該イオンを解離させるイオン分析装置であって、

原料ガスがその内部に導入される生成室と、

前記生成室の内部にプラズマを生じさせるための高周波電力を供給する電力供給部と、

前記生成室に供給する高周波電力を調整するべく前記電力供給部を制御する制御部であって、高周波電力を間欠的に供給する間欠モードと、該間欠モードにおける高周波電力供給時に比べて出力電力が低い高周波電力を連続的に供給する連続モードと、を切り替える制御部と、

前記電力供給部の消費電流を検出する電流検出部と、

検出された前記消費電流の値に基いて前記電力供給部へ与える電力を遮断する異常対応部と、

を備える。

発明の効果

[0010] 本発明に係る上記態様のイオン分析装置によれば、プラズマに電力を供給する高周波電源部や該電源部の動作を制御する制御系回路の故障などによって、高周波電源部における消費電流が異常に増加した場合に、高周波電源部から生成室に供給される電力を遮断することができる。これにより、過大な電力供給による生成部の部材の異常な加熱を回避し、2次的な故障の発生を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態である質量分析装置の概略構成図。

[図2]本実施形態の質量分析装置におけるラジカル生成装置の要部の構成図。

[図3]本実施形態の質量分析装置における分析開始時の制御フローチャート。

[図4]本実施形態の質量分析装置におけるプラズマ生成のための制御信号波形の概念及びマイクロ波波形の一例を示す図。

[図5]本実施形態の質量分析装置における消費電流の瞬時値と供給電力の遮断／非遮断との関係を示す図。

[図6]本実施形態の質量分析装置における電力供給異常検知部の概略回路構成の一例を示す図。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明に係るイオン分析装置の一実施形態について、添付図面を参照して説明する。以下、イオン分析装置の一実施形態として質量分析装置について説明するが、イオン移動度分析装置やイオン移動度－質量分析装置でもよいことは後述の説明から明らかである。

[0013] 図1は、本実施形態の質量分析装置の概略構成図である。この質量分析装置は、大気圧イオン源を備えた四重極－飛行時間型（Q－TOF型）質量分析装置である。

[0014] 図1に示すように、この質量分析装置は、イオン化室10と真空チャンバー1とを有する。イオン化室10内は略大気圧雰囲気である。真空チャンバー1の内部は複数（本実施形態では4室）に区画されており、イオン化室10に近い側から順に、第1中間真空室11、第2中間真空室12、第1分析室13、及び第2分析室14となっている。これらの各室はそれぞれ、図示しない真空ポンプ（ロータリーポンプ及び／又はターボ分子ポンプ）により真空排気されており、イオン化室10から第2分析室14に向かうに従って順に真空度が高まる、多段差動排気系の構成を呈する。

[0015] イオン化室10には、液体試料に電荷を付与して噴霧するエレクトロスプレーイオン化（ESI）プローブ101が設置されている。イオン化室10

と第1中間真空室11とは、細径の脱溶媒管102を通して連通している。第1中間真空室11と第2中間真空室12とは、頂部に小孔を有するスキマー112で隔てられている。第1中間真空室11及び第2中間真空室12にはそれぞれ、イオンガイド111、121が配置されている。第1分析室13には、イオン光軸Cに沿って、イオンを m/z に応じて分離する四重極マスフィルター131、多重極イオンガイド133を内部に備えたコリジョンセル132、及びイオンを輸送するためのイオン輸送電極134、が配置されている。四重極マスフィルター131及び多重極イオンガイド133はそれぞれ複数のロッド電極で構成され、イオン輸送電極134は複数のリング状電極で構成されている。

[0016] コリジョンセル132の壁面には開口1320が形成され、一端がこの開口1320を囲うように、筒状の管接続部材1321が設けられている。この管接続部材1321の内側にはラジカル生成部2から延伸する石英管210が挿通され、該石英管210の末端は開口1320を通してコリジョンセル132内に突出している。コリジョンセル132では、後述するように、ラジカル生成部2から供給されるラジカル種によってイオンを解離させる。なお、ここでは図示していないが、コリジョンセル132には、ラジカル生成部2以外に、コリジョンセル132内で衝突誘起解離(CID)を生じさせるためのガスが供給されるようにすることができる。

[0017] 第2分析室14には、第1分析室13から入射したイオンを輸送するためのイオン輸送電極141、イオン光軸Cを挟んで対向配置された一組の電極を含む直交加速部142、加速電極143、飛行空間を内部に形成するフライトチューブ144、飛行空間においてイオンの折り返し軌道を形成するリフレクトロン電極145、及びイオンを検出するイオン検出器146、を備える。イオン検出器146は例えばマルチチャンネルプレート型検出器である。イオン検出器146による検出信号はデータ処理部4に入力される。制御部3は、ラジカル生成部2、データ処理部4のほか、各部に電圧等を印加する電源等を制御する。

[0018] 制御部3の制御の下で行われる、上記構成の質量分析装置における典型的な分析動作は次の通りである。

ESIプローブ101は、例えば液体クロマトグラフのカラム出口から供給される液体試料に電荷を付与しながら該液体試料をイオン化室10内に噴霧し、液体試料中の化合物をイオン化する。生成されたイオンは脱溶媒管102を通して第1中間真空室11へ送られる。第1中間真空室11に入射したイオンは、イオンガイド111、スキマー112の小孔、イオンガイド121を経て、第1分析室13まで送られ、四重極マスフィルター131に導入される。

[0019] 導入された各種イオンの中で特定の m/z 値を有するイオンのみが選択的に四重極マスフィルター131を通過し、コリジョンセル132に導入される。コリジョンセル132内にはラジカル生成部2から石英管210を通してラジカル種が導入され、コリジョンセル132に導入されたイオンはこのラジカル種と反応して解離する。解離により生成された各種のプロダクトイオンは、コリジョンセル132から出てイオン輸送電極134、141を経て直交加速部142に導入される。

[0020] イオン光軸Cに沿って直交加速部142に導入されたイオンは、所定のタイミングでイオン光軸Cに略直交する方向に射出される。射出されたイオンは加速電極143で加速され、フライトチューブ144内の飛行空間に導入される。イオンは、リフレクトロン電極145により形成される電場により折り返し飛行し、最終的にイオン検出器146に到達する。イオン検出器146は、入射したイオンの量に応じた検出信号をデータ処理部4へと出力する。イオンが直交加速部142を出発した時点からイオン検出器146に到達する時点までの時間、つまりイオンの飛行時間は、そのイオンの m/z 値に依存する。そこで、データ処理部4は、検出信号に基づいて飛行時間とイオン強度との関係を示す飛行時間スペクトルを作成し、飛行時間を m/z 値に換算することでマススペクトルを作成する。

[0021] 次いで、ラジカル生成部2の詳細な構成とその動作を説明する。

図 1 に示すように、ラジカル生成部 2 はプラズマ生成部 2 1 を含む。プラズマ生成部 2 1 は、原料ガス供給源 2 6 から供給される、水蒸気等の原料ガスを基にプラズマを生成し、該プラズマ中で発生したラジカルをコリジョンセル 1 3 2 に供給する。マイクロ波電源 2 5 は、プラズマを生成するための高周波（マイクロ波）電力をプラズマ生成部 2 1 に供給する。原料ガス供給源 2 6 からプラズマ生成部 2 1 へ供給される原料ガスの量は、原料ガス供給源 2 6 と石英管 2 1 0 とを結ぶ流路に設けられたバルブ 2 0 によって調整される。

[0022] 図 2 は、ラジカル生成部 2 におけるプラズマ生成部 2 1 を中心とする要部の縦断面図である。

プラズマ生成部 2 1 は、長い石英管 2 1 0 と、石英管 2 1 0 の一部の外周に螺旋状に巻回された帯状の導電体であるヘリカルアンテナ 2 1 1 と、石英管 2 1 0 と同軸で、その内径が石英管 2 1 0 の外径よりも一回り大きい円筒開口を有する導電体からなる外側導体部 2 1 2 と、外側導体部 2 1 2 に埋設された永久磁石 2 1 3 と、外側導体部 2 1 2 を保持するケーシング 2 1 4 と、ケーシング 2 1 4 の底部に配置された永久磁石 2 1 5 と、を有する。ケーシング 2 1 4 には、マイクロ波供給コネクタ 2 1 6、紫外光光源 2 1 7、及び光検出器 2 1 8、が設けられている。紫外光光源 2 1 7 から深紫外光を石英管 2 1 0 に照射すると、石英管 2 1 0 の壁面から電子が放出され、この電子によってプラズマの着火が誘発される。

[0023] 石英管 2 1 0 は、原料ガス供給源 2 6 から原料ガスが導入される原料導入管であるとともに、その内部が生成室及びラジカル流路となる。マイクロ波供給コネクタ 2 1 6 は同軸コネクタであり、同軸ケーブルを介してマイクロ波電源 2 5 に接続される。マイクロ波供給コネクタ 2 1 6 の導電線は、ヘリカルアンテナ 2 1 1 の一端（図 2 では下端）に接続されている。また、図示しないものの、外側導体部 2 1 2 は接地されている。ヘリカルアンテナ 2 1 1 の一部と外側導体部 2 1 2 とは共振器調整機構 2 2 0 を介して電氣的に接続されており、その接続位置においてヘリカルアンテナ 2 1 1 は接地

されている。ヘリカルアンテナ 211、外側導体部 212、共振器調整機構 220 などによって、電子サイクロトロン共鳴の共振器が構成されている。共振器調整機構 220 は共振器の調整に用いられ、例えば特許文献 3 に記載のものである。

[0024] このプラズマ生成部 21 は、プラズマの生成及び維持に、局所的な誘導結合型放電と電子サイクロトロン共鳴とを利用する、ECR-LICP 型と呼ばれる構成である。

[0025] ケーシング 214 の底面には、略円盤状の磁石ホルダー 221 が取り付けられている。ケーシング 214 と磁石ホルダー 221 は、石英管 210 を保持する保持部材 222 として機能する。磁石ホルダー 221 の中央部には石英管 210 を挿通する開口が形成されている。図 2 に示すように、プラズマ生成部 21 は真空チャンバー 1 に形成された開口を覆うように真空チャンバー 1 の外面に装着され、保持部材 222 により保持された石英管 210 は、コリジョンセル 132 と真空チャンバー 1 との間を繋ぐ管接続部材 1321 の内側に挿通されてコリジョンセル 132 内にまで至る。石英管 210 の内部とコリジョンセル 132 の内部とは連通しているため、石英管 210 に原料ガスが供給されない状態では石英管 210 の内部も真空状態になる。

[0026] 次に、本実施形態の質量分析装置において、ラジカル生成部 2 を動作させることでラジカル種をコリジョンセル 132 に供給し、分析を実行する際の制御動作を説明する。図 3 は、このときの制御フローチャートである。図 4 は、プラズマ生成のための制御信号波形の概念及びマイクロ波波形の一例を示す図である。図 4 の (A) は、横軸が時間経過、縦軸が供給されるマイクロ波電力の大きさを示す疑似的な波形図であり、(B) はヘリカルアンテナ 211 に印加される電圧の時間変化を示す図である。

[0027] 上述したように、ラジカル生成時には制御部 3 はバルブ 20 を開放し、所定流量の原料ガスを石英管 210 に流す。ここでは原料ガスは水蒸気であるとする。制御部 3 はプラズマが点灯していない状況で、プラズマを点灯させるために、図 4 (A) に示すような所定のデューティー比 (1 周期に占める

オン期間の割合)であるパルス幅変調(PWM)制御信号をマイクロ波電源25に入力する。これに応じてマイクロ波電源25は、図4(B)に示すように、PWM制御信号がオンである期間(図4(A)では波高値がPa又はPbである期間)には所定周波数で所定出力のマイクロ波を出力し、PWM制御信号がオフである期間(図4(A)では波高値が0である期間)にはマイクロ波の出力を停止する。プラズマの点灯を促すための紫外光光源217による深紫外光の放出は、PWM制御信号がオン／オフのいずれであるかに拘わらず連続的に行われる。

[0028] 即ち、制御部3に含まれるPWM制御回路及びマイクロ波電源25は、PWM駆動によってプラズマ点灯を試みる(ステップS1)。一例として、PWM制御信号の周波数は100Hzであり、デューティー比は通常10~20%の範囲であって、ここでは10%とする。また、同様に一例として、マイクロ波の周波数は2.5GHzであり、マイクロ波の出力電力は250Wである。この出力電力はプラズマが点灯するのに十分な電力である。但し、これら値は単に一例であり、適宜に変更可能である。

[0029] PWM制御信号がオンである期間つまりマイクロ波電力が石英管210内である生成室に供給されている期間には、通常、原料ガスである水蒸気が電離されてプラズマが点灯する。一方、PWM制御信号がオフである期間つまりマイクロ波電力の供給が停止されている期間には、プラズマは消灯する。従って、PWM制御信号がオン／オフに切り替えられるのに伴って、プラズマは点灯、消灯を繰り返す。但し、実際には、PWM制御信号がオフからオンに変化してマイクロ波電力が供給されても、プラズマが点灯しない場合もあり得る。

[0030] 生成室内に配置されている光検出器218は、プラズマから発せられる光の波長を含む波長帯域の光を検出する。光検出器218は、紫外光光源217から発せられる光を検出しないように、該光の波長に対して感度を持たないことが好ましい。従って、ここでは、光検出器218として可視光領域に感度を有する(紫外光領域に対する感度がない又は感度が低い)フォトダイ

オードを用いる。これにより、紫外光光源 217 から発せられる光の影響を受けることなく、プラズマの発光を良好に検出することができる。

[0031] 制御部 3 は、プラズマ点灯開始時点（PWM制御信号のオン／オフの切替えを開始した時点）から所定の時間（例えば 1 秒～10 秒）だけ経過した時点において、光検出器 218 からの出力信号をモニターし、その信号値に基づいてプラズマが点灯しているか否かを判断する。

[0032] なお、PWM制御信号のオン／オフの切替えに伴ってプラズマが点灯／消灯すると、それに応じて光検出器 218 による検出信号も変化するが、ここでは、PWM制御信号の周期（例えば 100 Hz）に同期した光強度の変化を検出する必要はない。何故なら、上述したように、PWM制御信号がオン期間であるときであってもプラズマが必ず点灯するとは限らず、その確率は低いもののプラズマが消灯したままの状態になる場合があり得るからである。そこで、例えば光検出器 218 による検出信号を適宜の時定数の平滑化回路や積分回路に入力して、検出信号を所定時間に亘り平滑化した又は積分した信号を取得し、その信号を所定の閾値と比較することで、全体としてプラズマが点灯状態となっているか否かを判断することができる。勿論、こうした処理をデジタル的に行うこともできるし、それ以外の回路を用いて、PWM制御期間（図 4 において「PWM」で示した期間）に全体としてプラズマが点灯状態となっているか否かを判断することもできる。

[0033] 制御部 3 はステップ S2 においてプラズマが点灯状態であると判断されるまで待ち、点灯状態になったならば、ステップ S3 へと移行する。プラズマが点灯状態とならずに所定の上限時間（例えば 10 秒以上の適宜の時間）が経過した場合には、例えばマイクロ波電力の供給経路に異常がある、原料ガスが適切に供給されていない等の、何らかの異常である可能性が高いため、例えば異常を報知する等の対応を採ることができる。

[0034] ステップ S3 において、制御部 3 は、PWM制御信号がオン期間であるタイミングからマイクロ波電力を連続的に供給するように、マイクロ波電源 25 を制御する。即ち、間欠的にマイクロ波電力を供給する間欠モードから連

続的にマイクロ波電力を供給する連続モードへ制御モードを切り替える。但し、図4（B）に示すように、連続モードでは、瞬時的な出力電力を間欠モードでの瞬時的な出力電力に比べて低下させる。これは、間欠モードのときのような瞬時的に大きな出力電力を連続的に供給し続けると、ヘリカルアンテナ211の発熱が大きくなり過ぎ、ヘリカルアンテナ211に接している石英管210等の部品が高温になって熱膨張によって破損する等のおそれがあるからである。

[0035] 一般に、プラズマは完全に消灯している状態から点灯し始める際には大きな電力を要するが、一旦プラズマが点灯すると、供給する電力を下げても点灯状態が維持される。従って、PWM制御信号のオン期間であってプラズマが点灯している状態で連続モードに移行した場合、一般的には、その直前の点灯状態が継続される。しかしながら、上述したように、間欠モードにおいてPWM制御信号のオン期間であっても必ずしもプラズマが点灯状態であるとは限らず、PWM制御信号のオン期間であってプラズマが点灯していない状態のときに連続モードに移行する制御が行われることもある。その場合には、間欠モードから連続モードに移行したあともプラズマは消灯状態である。また、PWM制御信号がオンしている期間でプラズマが点灯状態であるときに連続モードに移行する制御が行われた場合であっても、連続モードへの移行時にプラズマが消灯してしまうこともあり得る。

[0036] そこで、制御部3は間欠モードから連続モードへ移行したあと、光検出器218からの出力信号をモニターし、その信号値に基いてプラズマが点灯しているか否かを確認する（ステップS4）。そして、プラズマが点灯していると判断できた場合（ステップS5でYES）にはステップS5からS6へと進み、ラジカル付着解離を利用したMS/MS分析を開始する。一方、連続モードへの移行後にプラズマが点灯していないと判断できる場合（ステップS5でNO）には、ステップS5からS1へと戻り、制御部3はプラズマの点灯開始制御を再試行する。

[0037] 連続モードでは、間欠モードに比べて瞬時的な出力電力は低いものの、プ

ラズマの点灯／消灯が繰り返されないため、プラズマの状態が安定し易い。従って、本実施形態の質量分析装置では、生成室内に安定的にプラズマが形成され、該プラズマ中で生成されたラジカルが安定してコリジョンセル 1 3 2 内に供給される状態で MS / MS 分析を実行することができる。それにより、ラジカル付着解離によって生成されたプロダクトイオンを安定的に且つ良好に検出することができる。

[0038] 上述したように、ヘリカルアンテナ 2 1 1 にマイクロ波電力が供給されるとヘリカルアンテナ 2 1 1 が発熱し、石英管 2 1 0 等の部材の温度が上昇する。ラジカル生成部 2 の熱は石英管 2 1 0 等を通して質量分離部へも伝わり、質量分析性能に影響を与える場合がある。例えば、熱によってフライトチューブ 1 4 4 が膨張したり、リフレクトロン電極 1 4 5 の電極間隔が変化したりすると、同じ m/z 値を有するイオンの飛行時間が変化し質量誤差が大きくなる等の悪影響が考えられる。間欠モード、連続モードのいずれでも熱の発生を完全に抑えることはできないが、質量分析性能への影響を抑えるには、間欠モードと連続モードとで発熱量を概ね揃えることが望ましい。そこで、間欠モードと連続モードとで単位時間あたりに供給する電力、つまりは平均電力を概ね揃えるとよい。

[0039] 具体的には、間欠モードにおける瞬時的な出力電力を P_a 、間欠モードにおける PWM 制御信号のデューティ比を D （但し、常時オンでは $D = 1$ 、常時オフでは $D = 0$ とする）、連続モードにおける瞬時的な出力電力を P_b とした場合、

$$P_a \times D \div P_b \quad \dots (1)$$

となるようにすればよい。

これにより、間欠モードから連続モードに移行した際のラジカル生成部 2 での発熱量の変化を抑え、連続モード移行後にすぐに MS / MS 分析を開始しても質量分析性能の低下を軽減することができる。

[0040] 制御部 3 が上述したように適切な PWM 制御信号をマイクロ波電源 2 5 に供給し、マイクロ波電源 2 5 がこの制御信号に応じてマイクロ波出力のオン

／オフ動作やその出力電力の調整を適切に行っている状態では、ラジカル生成部 2 の動作は良好である。ところが、制御部 3 に含まれる PWM 制御回路やマイクロ波電源 25 などに故障が発生した場合、過剰な出力電力がヘリカルアンテナ 211 に供給され、ヘリカルアンテナ 211 が異常に加熱される可能性がある。これは、例えば、PWM 制御回路に故障が生じ、瞬時的な出力電力を P_a として PWM 制御信号が連続的にオンとなるような場合である。そこで、本実施形態の質量分析装置では、PWM 制御回路やマイクロ波電源 25 などに動作異常や故障が生じた場合であっても、プラズマ生成部 21 に過剰な電力が供給されないように、具体的にはヘリカルアンテナ 211 に過剰な大きさの電流が供給されないようにする、一種の回路保護機能を有する。

[0041] 図 1 に示すように、上記回路保護機能として、ラジカル生成部 2 は、電流検出部 28 と電力供給異常検知部 29 とを含む。電流検出部 28 は、マイクロ波電源 25 の消費電流を検出するものであって、瞬時値検出部 281 と平均値算出部 282 とを含む。瞬時値検出部 281 は、マイクロ波電源 25 において時々刻々と変化する消費電流の瞬時値を検出する。一方、平均値算出部 282 は、単位時間当たりの消費電流の平均値をリアルタイムで算出する。具体的には例えば平均値算出部 282 は、まず消費電流の有無を「H」、「L」の 2 値信号でリアルタイムで出力し、「H」レベルを +5 V、「L」レベルを 0 V の電圧値として、その電圧値の変動を単位時間内で平滑化することによって、消費電流の平均値に対応した値を求めるものとすることができる。勿論、平均値算出部 282 の構成はこれに限らない。

[0042] 電力供給異常検知部 29 は電流検出部 28 からの信号に基いて、マイクロ波電源 25 からプラズマ生成部 21 へ供給されるマイクロ波電力が異常であるか否かを判断するものである。電力供給異常検知部 29 は、異常であると判断した場合には、マイクロ波電源 25 を動作させるための電力を供給する電源線に挿入されたリレー 27 を切断し、マイクロ波電源 25 への電力供給を遮断する。

[0043] 図5は消費電流の瞬時値と供給電力の遮断／非遮断との関係を示す図、図6は電力供給異常検知部29の概略回路構成の一例を示す図である。

図6において、第1コンパレータ291及び第2コンパレータ292の一方の入力端には、瞬時値検出部281で検出された消費電流の瞬時値がともに入力される。第1コンパレータ291の他方の入力端には、出力電力300Wに相当する消費電流の瞬時値が基準値として入力される。第2コンパレータ292の他方の入力端には、出力電力50Wに相当する消費電流の瞬時値が基準値として入力される。第3コンパレータ293の一方の入力端には、平均値算出部282で算出された消費電流の平均値が入力され、他方の入力端にはPWM制御信号のデューティ比が16.6%である場合に相当する消費電流の平均値が基準値として入力される。第2コンパレータ292の出力と第3コンパレータ293の出力はアンド演算ゲート294に入力され、アンド演算ゲート294の出力と第1コンパレータ291の出力はオア演算ゲート295に入力される。オア演算ゲート295の出力は、「H」論理に対応する所定の電圧値（本例では3.3V）をデータ入力とするラッチ回路296にクロックとして入力される。ラッチ回路296の出力は、リレー27を導通／遮断するリレー駆動部297に入力される。

[0044] ここで、PWM制御信号のデューティ比が16.6%である場合に相当する消費電流の平均値を第3コンパレータ293の基準値入力としているのは、間欠モードでのデューティ比が10%であるため、デューティ比の変動を考慮しても、16.6%としておくことで間欠モードと連続モードとの識別が可能であるためである。即ち、第3コンパレータ293は、そのときの消費電流の流れ方が正常な間欠モードに相当する状態であれば「L」を、それ以外の状態（デューティ比が16.6%以上）であれば「H」を出力する。また、第1コンパレータ291は、そのときの消費電流の瞬時値が出力電力300Wに相当する場合以上であれば「H」を出力し、第2コンパレータ292は、そのときの消費電流の瞬時値が出力電力50Wに相当する場合以上であれば「H」を出力する。

[0045] アンド演算ゲート294は、デューティー比が16.6%以上であって且つ消費電流の瞬時値が出力電力50Wに相当する場合以上であれば「H」を出力する。オア演算ゲート295は、消費電流の瞬時値が出力電力300Wに相当する場合以上であるとき、又は、デューティー比が16.6%以上であって且つ消費電流の瞬時値が出力電力50Wに相当する場合以上であるときに「H」を出力する。ラッチ回路296は、例えばプラズマ生成動作開始時など初期的にリセットされ、オア演算ゲート295の出力が上述したような条件の下で「H」になると「H」を出力する（出力Qは「H」、出力Qバーは「L」になる）。ラッチ回路296の出力が「H」になると、リレー駆動部297はリレー27を切断することで、マイクロ波電源25への電力供給を遮断する。

[0046] 電力供給異常検知部29は上述したように動作するため、図5に示すように、消費電流の瞬時値が出力電力300Wに相当する場合以上であると、デューティー比に拘わらず、マイクロ波電源25への電力供給は遮断される。消費電流の瞬時値が出力電力300Wに相当する場合以上であるときには、マイクロ波電源25の異常である可能性が高い。そこで、マイクロ波電源25への電力供給を遮断することで、ヘリカルアンテナ211に過剰な電流が供給されることを回避し、2次的な故障や致命的な破損を避けることができる。

[0047] また、消費電流の瞬時値が出力電力50W以上300W未満の範囲に相当する場合には、デューティー比が16.6%以上であると、マイクロ波電源25からの平均的な出力電力が50Wを超える可能性がある。そこで、マイクロ波電源25への電力供給を遮断することで、ヘリカルアンテナ211に過剰な電流が供給されることを回避する。一方、消費電流の瞬時値が出力電力50W以上300W未満の範囲に相当する場合であっても、デューティー比が16.6%未満であれば、マイクロ波電源25からの平均的な出力電力は50W以内に収まる。従って、マイクロ波電源25への電力供給は継続される。また、消費電流の瞬時値が出力電力50Wに相当する場合未満であれ

ば、デューティー比に拘わらず、マイクロ波電源 25 への電力供給は継続される。

[0048] 以上のようにして、本実施形態の質量分析装置では、ラジカル生成部 2 に含まれるマイクロ波電源 25 やマイクロ波電源 25 を制御する制御部 3 の異常や故障によりプラズマ生成部 21 に過大なマイクロ波電力が供給されることを防止し、該プラズマ生成部 21 に含まれる部品や部材、さらには、その周辺の部品や部材が破損する等の重大な障害の発生を未然に回避することができる。

[0049] 勿論、上述したような回路保護機能を実現するために、電力供給異常検知部 29 を図 6 に示す構成以外の構成とすることができることは明らかである。また、異常であると判断するための出力電力やデューティー比の値は、装置の構成や構造、制御方法等に応じて適宜決めればよいことも明らかである。

[0050] 上記実施形態は、本発明に係るイオン分析装置を Q-TOF 型質量分析装置に適用した例であるが、Q-TOF 型に限らないことは明らかである。具体的には、トリプル四重極型質量分析装置、イオントラップ型質量分析装置、イオントラップ飛行時間型質量分析装置などにも本発明を適用可能である。また、本発明は、プラズマ中で生成したラジカル種を用いてイオンを解離させ、その解離により生成されたプロダクトイオンを分析する装置全般に適用し得る。具体的には、例えば、イオンをイオン移動度に応じて分離して検出するイオン移動度分析装置や、イオンをイオン移動度と m/z の両方を用いて分離するイオン移動度-質量分析装置などにも本発明を適用し得る。

[0051] また、上記説明した質量分析装置の構成、特にラジカル種を生成するラジカル生成部 2 の構成は単に一例であり、プラズマによりラジカル種を生成可能な構成であれば適宜に変形可能であることは当然である。また、ここいうラジカル種は、一般的にラジカル付着解離に利用されるヒドロキシルラジカル、酸素ラジカル、窒素ラジカル、水素ラジカルなどのほか、エネルギーが与えられて励起された状態にある又は準安定な状態になる各種の分子、原子

なども含む。

[0052] 即ち、上記実施形態は本発明の単なる一例にすぎず、本発明の趣旨の範囲で適宜に変形、追加等を行っても本願特許請求の範囲に包含されることは明らかである。

[0053] [種々の態様]

上述した例示的な実施形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

[0054] (第1項) 本発明に係るイオン分析装置の一態様は、プラズマ中で生成したラジカル種を反応室に導入し、該反応室において試料由来のイオンにラジカル種を接触させて該イオンを解離させるイオン分析装置であって、

原料ガスがその内部に導入される生成室と、

前記生成室の内部にプラズマを生じさせるための高周波電力を供給する電力供給部と、

前記生成室に供給する高周波電力を調整するべく前記電力供給部を制御する制御部であって、高周波電力を間欠的に供給する間欠モードと、該間欠モードにおける高周波電力供給時に比べて出力電力が低い高周波電力を連続的に供給する連続モードと、を切り替える制御部と、

前記電力供給部の消費電流を検出する電流検出部と、

検出された前記消費電流の値に基いて前記電力供給部へ与える電力を遮断する異常対応部と、

を備える。

[0055] 電力供給部や制御部の故障等によって電力供給部から生成室に供給される電力が異常に増加すると、電力供給部における消費電流も異常に増加する。

第1項に記載のイオン分析装置において、異常対応部は、例えば、電流検出部により消費電流が予め決めた閾値を超えたと判断すると、電力供給部へ電力を供給する線路上に設けたリレーをオフする等によって電力の供給を遮断する。このようにして、第1項に記載のイオン分析装置によれば、プラズマに電力を供給する高周波電源部（上記電力供給部）や該電源部の動作を制御

する制御系回路（上記制御部）の故障などによって、高周波電源部における消費電流が異常に増加した場合に、高周波電源部から生成室に供給される電力を遮断することができる。これにより、過大な電力供給による生成部の部材の異常な加熱を回避し、２次的な故障の発生を防止することができる。

[0056] （第２項）第１項に記載のイオン分析装置において、前記電流検出部は消費電流の瞬時値を検出する瞬時値検出部を含み、前記異常対応部は検出された瞬時値に基いて電力の遮断の要否を判断するものとすることができる。

[0057] 第２項に記載のイオン分析装置では、消費電流の瞬時値によって生成室へ供給されるプラズマ生成用の電力の異常を検知し、異常と推定される場合に電力供給部を動作させる電力を遮断する。これにより、第２項に記載のイオン分析装置によれば、電力供給部や制御部の故障などが生じた際に、生成室へ供給される電力を迅速に停止することができ、例えばプラズマを生成するためのヘリカルアンテナ等の異常加熱をより確実に防止することができる。

[0058] （第３項）第２項に記載のイオン分析装置において、前記電流検出部はさらに、前記電力供給部から前記生成室に供給される電力がオン／オフされる期間の割合であるデューティー比に対応する値を消費電流に基いて求める対応値算出部を含み、前記異常対応部は該デューティー比に対応する値に応じて、瞬時値を判定する基準の値を変更するものとすることができる。

[0059] 第１項に記載のイオン分析装置では、高周波電力が間欠的に生成室に供給される場合（間欠モード）と連続的に生成室に供給される場合（連続モード）とがある。仮に消費電流の瞬時値が同じであっても、高周波電力が連続的に生成室に供給されている場合には間欠的に生成室に供給されている場合に比べて単位時間当たりの平均電力が大きくなり、ヘリカルアンテナ等が異常加熱を生じる可能性が高い。

[0060] これに対し、第３項に記載のイオン分析装置において、デューティー比に対応する値が適宜の値よりも大きい場合には、実質的に高周波電力が連続的に生成室に供給されているものとみることができる。そこで、デューティー比に対応する値が適宜の値よりも大きい場合には小さい場合に比べて、異常

である（つまりは電力を遮断する必要がある）と判定する基準の値を低くし、より低い瞬時値で以て異常であると判断できるようにする。これにより、第3項に記載のイオン分析装置によれば、高周波電力が間欠的に生成室に供給される場合でも連続的に生成室に供給されている場合でも、ヘリカルアンテナ等が異常に加熱される可能性がある際に確実に高周波電力の供給を停止することができる。

[0061] （第4項）第3項に記載のイオン分析装置において、前記対応値算出部は、消費電流の有無を二値化し、その二値化後の信号を平滑化することで、前記デューティー比に対応する値を求めるものとすることができる。

[0062] 第4項に記載のイオン分析装置では、簡単で安価な回路によって、デューティー比に対応する値を的確に求めることができる。

符号の説明

- [0063] 1…真空チャンバー
- 1 0 0 0…開口
 - 1 0…イオン化室
 - 1 0 1…ESIプローブ
 - 1 0 2…脱溶媒管
 - 1 1…第1中間真空室
 - 1 1 1…イオンガイド
 - 1 1 2…スキマー
 - 1 2…第2中間真空室
 - 1 2 1…イオンガイド
 - 1 3…第1分析室
 - 1 3 1…四重極マスフィルター
 - 1 3 2…コリジョンセル
 - 1 3 2 0…開口
 - 1 3 2 1…管接続部材
 - 1 3 3…多重極イオンガイド

- 1 3 4 …イオン輸送電極
- 1 4 …第2分析室
 - 1 4 1 …イオン輸送電極
 - 1 4 2 …直交加速部
 - 1 4 3 …加速電極
 - 1 4 4 …フライトチューブ
 - 1 4 5 …リフレクトロン電極
 - 1 4 6 …イオン検出器
- 2 …ラジカル生成部
 - 2 0 …バルブ
 - 2 1 …プラズマ生成部
 - 2 1 0 …石英管
 - 2 1 1 …ヘリカルアンテナ
 - 2 1 2 …外側導体部
 - 2 1 3、2 1 5 …永久磁石
 - 2 1 4 …ケーシング
 - 2 1 6 …マイクロ波供給コネクタ
 - 2 1 7 …紫外光光源
 - 2 1 8 …光検出器
 - 2 2 0 …共振器調整機構
 - 2 2 1 …磁石ホルダー
 - 2 2 2 …保持部材
 - 2 5 …マイクロ波電源
 - 2 6 …原料ガス供給源
 - 2 7 …リレー
 - 2 8 …電流検出部
 - 2 8 1 …瞬時値検出部
 - 2 8 2 …平均値算出部

2 9 …電力供給異常検知部

2 9 1、2 9 2、2 9 3 …コンパレータ

2 9 4 …アンド演算ゲート

2 9 5 …オア演算ゲート

2 9 6 …ラッチ回路

2 9 7 …リレー駆動部

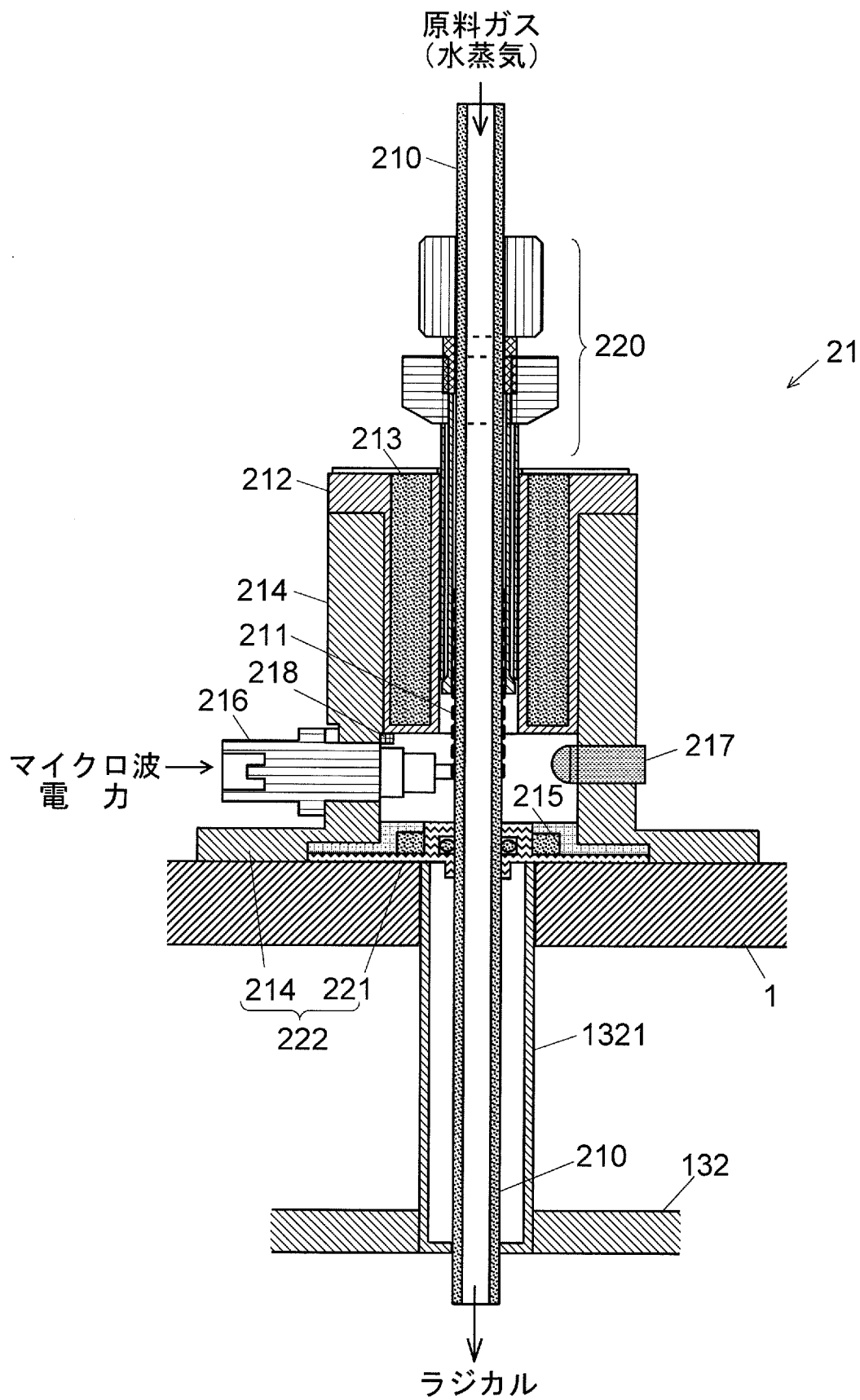
3 …制御部

4 …データ処理部

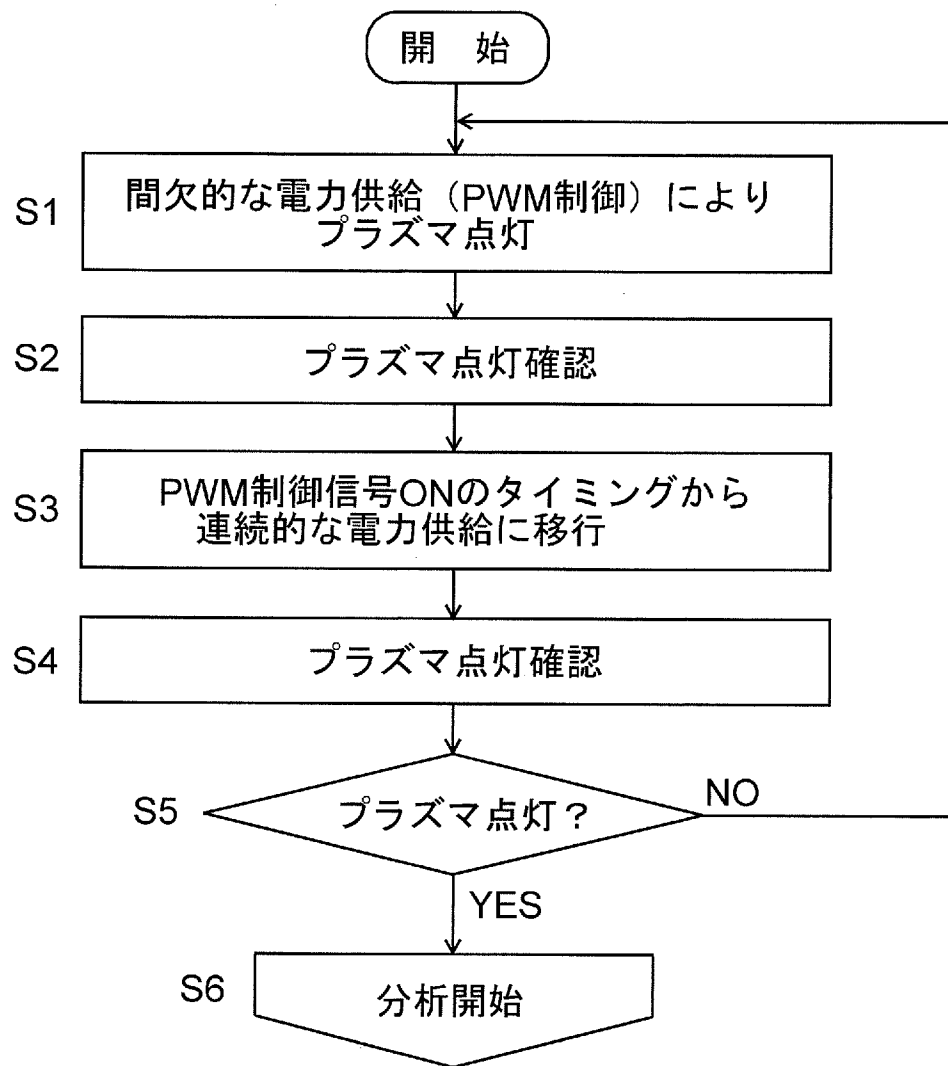
請求の範囲

- [請求項1] プラズマ中で生成したラジカル種を反応室に導入し、該反応室において試料由来のイオンにラジカル種を接触させて該イオンを解離させるイオン分析装置であって、
- 原料ガスがその内部に導入される生成室と、
- 前記生成室の内部にプラズマを生じさせるための高周波電力を供給する電力供給部と、
- 前記生成室に供給する高周波電力を調整するべく前記電力供給部を制御する制御部であって、高周波電力を間欠的に供給する間欠モードと、該間欠モードにおける高周波電力供給時に比べて出力電力が低い高周波電力を連続的に供給する連続モードと、を切り替える制御部と、
- 前記電力供給部の消費電流を検出する電流検出部と、
- 検出された前記消費電流の値に基いて前記電力供給部へ与える電力を遮断する異常対応部と、
- を備えるイオン分析装置。
- [請求項2] 前記電流検出部は消費電流の瞬時値を検出する瞬時値検出部を含み、前記異常対応部は検出された瞬時値に基いて電力の遮断の要否を判断する、請求項1に記載のイオン分析装置。
- [請求項3] 前記電流検出部はさらに、前記電力供給部から前記生成室に供給される電力がオン／オフされる期間の割合であるデューティー比に対応する値を消費電流に基いて求める対応値算出部を含み、前記異常対応部は該デューティー比に対応する値に応じて、瞬時値を判定する基準の値を変更する、請求項2に記載のイオン分析装置。
- [請求項4] 前記対応値算出部は、消費電流の有無を二値化し、その二値化後の信号を平滑化することで、前記デューティー比に対応する値を求める、請求項3に記載のイオン分析装置。

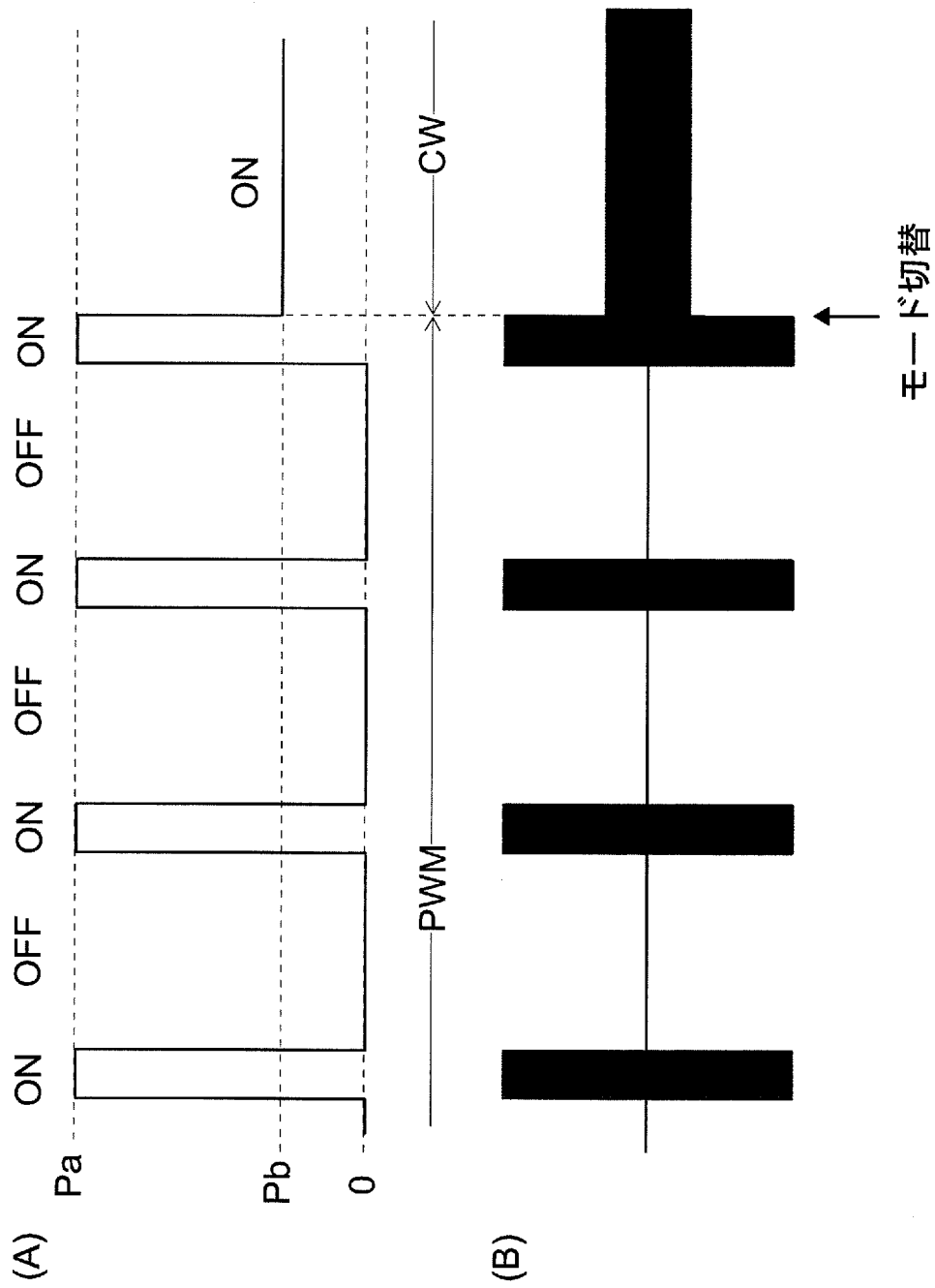
[図2]



[図3]



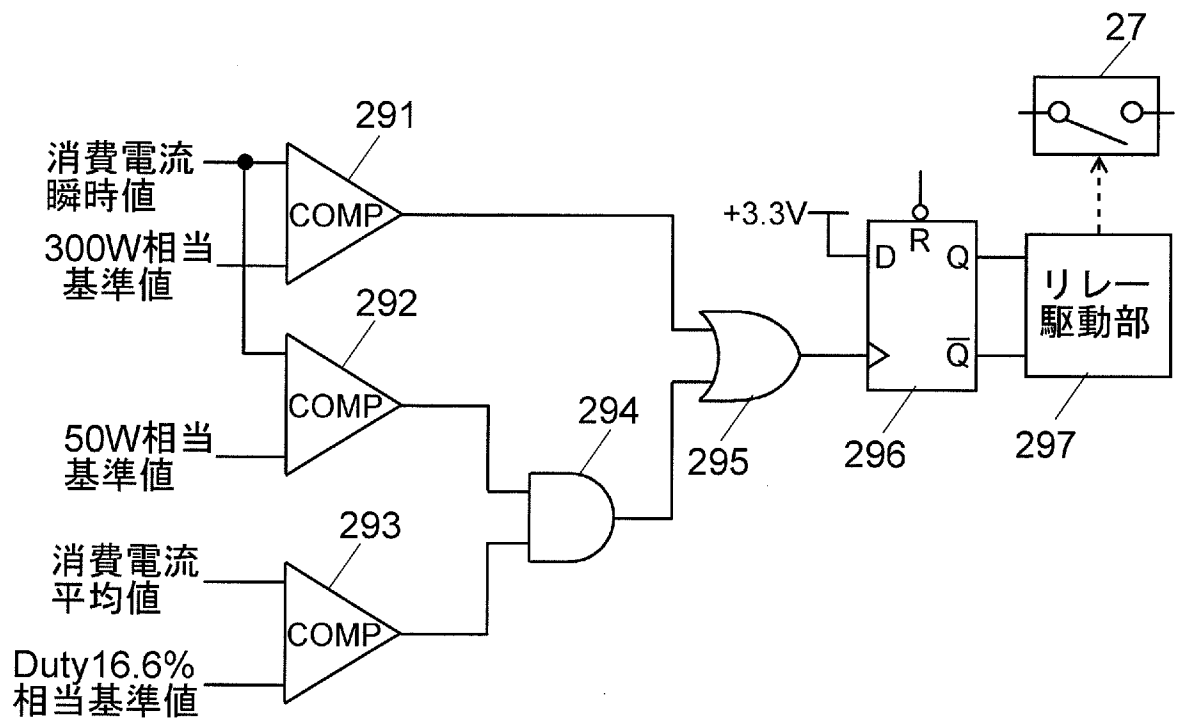
[図4]



[図5]

	消費電流瞬時値 50W相当未満	消費電流瞬時値 50~300W相当	消費電流瞬時値 300W以上相当
Duty比 16.6%未満	非遮断	非遮断	遮断
Duty比 16.6%以上	非遮断	遮断	遮断

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01J 49/00**(2006.01)i; **H01J 49/02**(2006.01)i; **H05H 1/30**(2006.01)i

FI: H01J49/00 500; H01J49/02 200; H05H1/30

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)

H05H1/30; H01J49/00; H01J49/02; H01J37/32

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	WO 2023/013161 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 09 February 2023 (2023-02-09) entire text, all drawings	1-4
A	JP 6-349594 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 22 December 1994 (1994-12-22) paragraph [0019], fig. 2	1-4
A	JP 2016-178446 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) paragraph [0014], fig. 2, 4	1-4
A	KR 10-2010-0098097 A (NEW POWER PLASMA CO., LTD.) 06 September 2010 (2010-09-06) paragraphs [0038]-[0042], fig. 10, 11	1-4

☐ 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

16 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

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/JP2023/030180

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023/013161	A1	09 February 2023	(Family: none)	
JP	6-349594	A	22 December 1994	(Family: none)	
JP	2016-178446	A	06 October 2016	(Family: none)	
KR	10-2010-0098097	A	06 September 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01J 49/00(2006.01)i; H01J 49/02(2006.01)i; H05H 1/30(2006.01)i FI: H01J49/00 500; H01J49/02 200; H05H1/30										
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）） H05H1/30; H01J49/00; H01J49/02; H01J37/32										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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								
A	WO 2023/013161 A1（株式会社島津製作所）09.02.2023（2023 - 02 - 09） 全文，全図	1-4								
A	JP 6-349594 A（三菱電機株式会社）22.12.1994（1994 - 12 - 22） [0019]，図2	1-4								
A	JP 2016-178446 A（株式会社日立国際電気）06.10.2016（2016 - 10 - 06） [0014]，図2，4	1-4								
A	KR 10-2010-0098097 A（NEW POWER PLASMA CO., LTD.）06.09.2010（2010 - 09 - 06） [0038] - [0042]，図10，11	1-4								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 16.10.2023	国際調査報告の発送日 24.10.2023									
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） 鳥居 祐樹 2G 4070 電話番号 03-3581-1101 内線 3226									

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/JP2023/030180

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2023/013161	A1	09.02.2023	(ファミリーなし)	
JP	6-349594	A	22.12.1994	(ファミリーなし)	
JP	2016-178446	A	06.10.2016	(ファミリーなし)	
KR	10-2010-0098097	A	06.09.2010	(ファミリーなし)	