

(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
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/176322 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 1/28 (2006.01) H01J 49/06 (2006.01)
G01N 27/62 (2021.01) H01J 49/14 (2006.01)
H01J 49/00 (2006.01) H01J 49/16 (2006.01)
H01J 49/02 (2006.01) H01J 49/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044751

(22) 国際出願日: 2021年12月6日(06.12.2021)

(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 2021-026072 2021年2月22日(22.02.2021) JP

(71) 出願人: 浜松ホトニクス株式会社 (HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) [JP/JP];

〒4358558 静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 Shizuoka (JP).

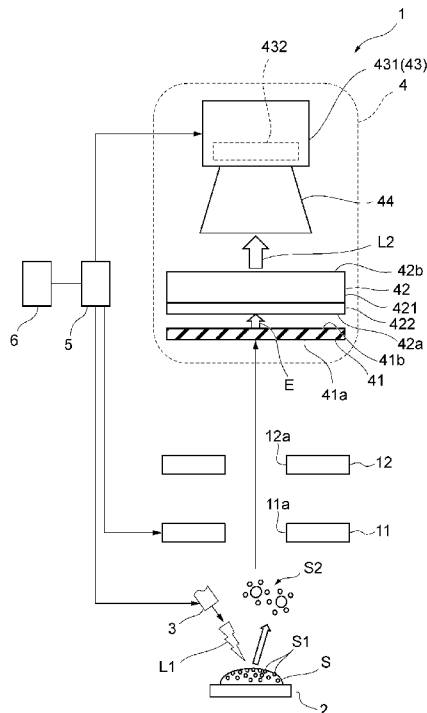
(72) 発明者: 平尾 健(HIRAO Tsuyoshi); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 内藤 康秀(NAITO Yasuhide); 〒4311202 静岡県浜松市西区呉松町 1 9 5 5 番 1 学校法人光産業創成大学院大学内 Shizuoka (JP). 小杉 典正(KOSUGI Norimasa); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A

(54) Title: MASS SPECTROMETRY DEVICE AND MASS SPECTROMETRY METHOD

(54) 発明の名称: 質量分析装置及び質量分析方法

[図1]



(57) Abstract: This mass spectrometry device comprises a sample stage, an irradiation unit for irradiating energy rays onto a sample and ionizing a component of the sample while maintaining position information for the sample in the region irradiated by the energy rays, an extraction electrode for using a potential difference with the sample stage to extract the ionized sample from the surface of the sample, an MCP for releasing electrons corresponding to the ionized sample, an imaging unit for acquiring an image on the basis of the electrons released by the MCP, and a control unit for controlling the operations of the irradiation unit, extraction electrode, and imaging unit. After energy rays have been irradiated by the irradiation unit, the control unit changes the potential of the extraction electrode at a timing corresponding to a component under detection and causes the imaging unit to acquire an image to be analyzed in a period corresponding to the component under detection.

(57) 要約: 質量分析装置は、試料台と、試料に対してエネルギー線を照射し、エネルギー線が照射される領域における試料の位置情報を維持したまま試料の成分をイオン化する照射部と、イオン化試料を、試料台との電位差によって試料の表面から引き出す引出電極と、イオン化試料に応じた電子を放出するMCPと、MCPにより放出された電子に基づく画像を取得する撮像部と、照射部、引出電極、及び撮像部の動作を制御する制御部と、を備える。制御部は、照射部によるエネルギー線の照射後、検出対象成分に応じたタイミングで引出電極の電位を変化させると共に、検出対象成分に応じた期間に分析対象としての画像を撮像部に取得させる。

(明治安田生命ビル) 9階 創英国際特
許法律事務所 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, IT, 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,
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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：質量分析装置及び質量分析方法

技術分野

[0001] 本開示は、質量分析装置及び質量分析方法に関する。

背景技術

[0002] イメージング質量分析を行う装置として、位置情報及び質量情報を同時に測定することが可能な投影型質量分析装置が知られている。特許文献1には、投影型質量分析装置において、同じ質量のイオンが検出装置に到達するタイミングをなるべく揃えて質量分解能（時間分解能）を向上させるために、引出電極の電位を検出対象のイオンの成分に応じて可変にする仕組みが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-251174号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のような質量分析装置を用いた質量分析では、処理速度の向上及びデータ記憶領域の節約の観点から、1回の測定において分析対象として得られるデータ量をなるべく少なくすることが求められる。上記特許文献1に開示された仕組みには、上記観点において改善の余地がある。

[0005] そこで、本開示の一側面は、質量分解能の向上を図りつつ処理速度の向上を図ることができる質量分析装置及び質量分析方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一側面に係る質量分析装置は、試料が載置される試料台と、試料に対してエネルギー線を照射し、エネルギー線が照射される領域における試料の位置情報を維持したまま試料の成分をイオン化する照射部と、照射部に

よりイオン化された試料の成分であるイオン化試料を、試料台との電位差によって試料の表面から引き出す第1電極と、イオン化試料の飛行経路において第1電極よりも下流に配置され、イオン化試料に応じた電子を放出する電子放出部と、電子放出部の後段に配置され、電子放出部により放出された電子に基づく画像を取得する撮像部と、照射部、第1電極、及び撮像部の動作を制御する制御部と、を備え、制御部は、照射部によるエネルギー線の照射後、試料に含まれる一以上の成分のうちの所定の検出対象成分に応じたタイミングで第1電極の電位を変化させると共に、検出対象成分に応じた期間に分析対象としての画像を撮像部に取得させ、制御部は、上記タイミングにおいて、検出対象成分に対応するイオン化試料が正イオンの場合には第1電極の電位を所定量上げ、検出対象成分に対応するイオン化試料が負イオンの場合には引出電極の電位を所定量下げる。

[0007] 上記質量分析装置によれば、試料に対するエネルギー線の照射後、検出対象成分に応じたタイミングで第1電極の電位を変化させることで、検出対象成分の質量分解能を向上させることができる。さらに、検出対象成分に応じた期間に分析対象としての画像を取得することにより、1回の撮像において分析対象として取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。以上により、質量分解能の向上を図りつつ処理速度の向上を図ることができる。

[0008] 上記質量分析装置は、第1電極と電子放出部との間に配置され、第1電極との電位差によって、第1電極により引き出されたイオン化試料を加速させる第2電極を更に備えてもよく、検出対象成分に応じたタイミングは、検出対象成分に対応するイオン化試料が第1電極と第2電極との間に位置するタイミングであってもよい。上記構成によれば、検出対象成分の質量分解能を確実に向上させることができる。

[0009] 上記質量分析装置は、電子放出部と撮像部との間に配置され、電子放出部により放出された電子に応じた光を発する蛍光体を更に備えてもよく、撮像部は、蛍光体からの光に基づく画像を取得してもよい。上記構成によれば、光を検出するセンサ等を撮像部として用いることが可能となる。

[0010] 蛍光体の蛍光材料は、GaN、ZnO又はプラスチックシンチレータであってもよい。上記構成によれば、蛍光材料の残光時間を短くすることができる。そのため、一の成分が撮像部に到達するタイミングと他の成分が撮像部に到達するタイミングとの間隔が短い場合においても、蛍光体は、一の成分に対応する残光の影響を受けずに、他の成分に対応する光を発することができる。これにより、各成分に対応する光を精度良く発することができ、質量分析の精度を向上させることができる。

[0011] 撮像部は、蛍光体からの光に基づく画像を撮像する開状態と蛍光体からの光に基づく画像を撮像しない閉状態とを切替可能に構成されたゲート機構を有してもよく、制御部は、検出対象成分に応じた期間に開状態となり当該期間以外の期間に閉状態となるように、ゲート機構の動作を制御してもよい。上記構成によれば、ゲート機構の開閉動作によって、検出対象成分に応じた期間のみ撮像処理を行うことで、1回の撮像において取得及び保存される情報量を的確に抑制することができる。

[0012] 撮像部は、ゲート機構を有するイメージンテンシファイアと、イメージンテンシファイアの後段に配置される固体撮像素子と、を有してもよい。上記構成によれば、イメージンテンシファイアによって蛍光体からの光を増幅させて、固体撮像素子に撮像させることができる。そのため、蛍光体からの光がごく微弱である場合においても、当該光を撮像することができる。また、一般に、イメージンテンシファイアのゲート機構の切替速度は、機械式のゲート機構よりも速い。そのため、イメージンテンシファイアのゲート機構を用いることにより、一の成分が撮像部に到達するタイミングと他の成分が撮像部に到達するタイミングとの間隔が短い場合においても、それぞれの成分に対応する画像を好適に分離して撮像することができる。

[0013] エネルギー線は、レーザ光、電子ビーム又はイオンビームであってもよい。上記構成によれば、必要に応じて適切なエネルギー線の種類を選択することができる。

[0014] 制御部は、照射部によるエネルギー線の1回の照射に対応する処理単位を

1 イベントとした場合に、1 イベント毎に検出対象成分を変更しながら、複数のイベントを実行してもよい。上記構成によれば、1 回のイベントにおける情報量を抑制しつつ、複数の成分のそれぞれに対応する画像の取得（イメージング質量分析）を行うことができる。

[0015] 本開示の他の側面に係る質量分析方法は、エネルギー線を照射する照射部によって、試料に対してエネルギー線を照射することで、前記エネルギー線が照射される領域における試料の位置情報を維持したまま試料の成分をイオン化する第1ステップと、試料が載置される試料台と第1電極との電位差によって、照射部によりイオン化された試料の成分であるイオン化試料を試料の表面から引き出す第2ステップと、照射部によるエネルギー線の照射後、試料に含まれる一以上の成分のうちの所定の検出対象成分に応じたタイミングで第1電極の電位を変化させる第3ステップと、イオン化試料の飛行経路において第1電極よりも下流に配置された電子放出部に、イオン化試料に応じた電子を放出させる第4ステップと、電子放出部の後段に配置された撮像部に、電子放出部により放出された電子に基づく画像を取得させる第5ステップと、を含み、第3ステップにおいて、検出対象成分に対応するイオン化試料が正イオンの場合には第1電極の電位を所定量上げ、検出対象成分に対応するイオン化試料が負イオンの場合には引出電極の電位を所定量下げ、第5ステップにおいて、検出対象成分に応じた期間に、分析対象としての画像を撮像部に取得させる。

[0016] 上記質量分析方法によれば、試料に対するエネルギー線の照射後、検出対象成分に応じたタイミングで第1電極の電位を変化させることで、検出対象成分の質量分解能を向上させることができる。さらに、検出対象成分に応じた期間に分析対象としての画像を取得することにより、1回の撮像において分析対象として取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。以上により、質量分解能の向上を図りつつ処理速度の向上を図ることができる。

[0017] 上記質量分析方法は、第1ステップから第5ステップまでの処理単位を1イベントとした場合に、1イベント毎に検出対象成分を変更しながら、複数

のイベントを実行してもよい。上記構成によれば、1回のイベントにおける情報量を抑制しつつ、複数の成分のそれぞれに対応する画像の取得（イメージング質量分析）を行うことができる。

発明の効果

[0018] 本開示の一側面によれば、質量分解能の向上を図りつつ処理速度の向上を図ることができる質量分析装置及び質量分析方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、一実施形態の質量分析装置の構成を示す図である。

[図2]図2は、引き出し後差動加速の説明図である。

[図3]図3は、ゲート機構の開閉制御を示す図である。

[図4]図4は、引出電極及びゲート機構の制御の組み合わせの例を示す図である。

[図5]図5は、実施例に係るゲート機構の開閉制御及び引出電極の電位制御のパターンを示す図である。

[図6]図6は、実施例に係る複数のイベント動作を示す図である。

[図7]図7は、撮像ユニットの第1変形例を示す図である。

[図8]図8は、撮像ユニットの第1変形例におけるゲート機構の開閉制御を示す図である。

[図9]図9は、撮像ユニットの第2変形例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の一実施形態について、図面を参照しつつ詳細に説明する。

なお、以下の説明において、同一又は相当要素には同一符号を用い、重複する説明を省略する。

[0021] [質量分析装置]

図1に示されるように、質量分析装置1は、試料台2と、照射部3と、撮像ユニット4と、制御部5と、データ処理部6と、引出電極11（第1電極）と、グラウンド（GND）電極12（第2電極）と、を備えている。質量分析装置1は、レーザ脱離イオン化（Laser Desorption/Ionization、LDI

）法、表面支援レーザ脱離イオン化（SALDI：Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization）法、マトリックス支援レーザ脱離イオン化（MALDI：Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization）法、2次イオン質量分析（SIMS）法等の質量分析法に用いられる。また、質量分析装置1は、浜松ホトニクス社製のイオン化支援基板DIUTHEME（ジューテム）を用いた質量分析法に用いられてもよい。

[0022] 試料台2には、試料Sが載置される。試料Sを支持する支持基板（例えば上述したイオン化支援基板）が用いられる場合には、試料台2には、試料Sと共に上記支持基板が載置される。試料台2は、例えば、ITO（Indium Tin Oxide）膜等の透明導電膜が形成されたガラス基板であり、透明導電膜の表面が載置面となっている。試料台2には、電圧が印加される。なお、試料台2は、導電性を確保し得る部材（例えば、ステンレス等の金属材料等からなる基板等）であればよい。試料Sは、例えば生体試料である。照射部3は、試料台2における試料Sが載置される面側に配置されている。

[0023] 照射部3は、試料Sのうち所定の面積を有する所定範囲に対してエネルギー線L1を一括に照射する。本実施形態では、照射部3は、上記所定範囲を含む大きさのスポット径を有するフラットビームであるエネルギー線L1を試料Sに対して照射する。なお、エネルギー線L1のスポット径の大きさは、測定対象の試料Sの全体を含む大きさであってもよいし、試料Sの一部のみを含む大きさであってもよい。後者の場合には、エネルギー線L1の照射領域（試料S上においてエネルギー線L1が照射される領域）を移動させながらエネルギー線L1を試料Sに対して複数回照射することにより、試料S全体の画像を得ることができる。エネルギー線L1が照射されると、上記所定範囲内における試料Sの複数の成分S1が一括でイオン化される。

[0024] 照射部3は、エネルギー線L1が照射される領域における試料Sの位置情報を維持したまま複数の成分S1をイオン化する。すなわち、試料Sの成分S1は、エネルギー線L1の照射によってイオン化される。その結果、イオン化された試料Sの成分S1であるイオン化試料S2が発生する。なお、試

料台 2 は、試料台 2 の両端部（両脇）を金属等で挟むことによって固定されてもよい。この場合、照射部 3 は、試料台 2 における試料 S が載置される面とは反対側（裏面側）に配置されてもよい。すなわち、照射部 3 は、試料台 2 の裏面側から試料 S に対してエネルギー線 L 1 を照射してもよい。

[0025] 本実施形態では、質量分析装置 1 は、投影型質量分析装置として構成されている。例えば、走査型質量分析装置では、1 回のエネルギー線の照射毎に、エネルギー線のスポット径に対応する大きさの 1 ピクセルの信号が取得される。すなわち、走査型質量分析装置では、得られる画像の解像度はエネルギー線 L 1 のスポット径に依存する。これに対して、投影型の質量分析装置 1 では、1 回のエネルギー線 L 1 の照射毎に、エネルギー線 L 1 のスポット径に対応する画像（複数のピクセル）の信号が取得される。すなわち、投影型質量分析装置では、得られる画像の解像度はエネルギー線 L 1 のスポット径に依存しない。したがって、質量分析装置 1 によれば、走査型質量分析装置よりも高い解像度（空間分解能）の画像を得ることができる。

[0026] エネルギー線 L 1 は、例えばレーザ光である。エネルギー線 L 1 は、例えば N 2 レーザ又は Y A G レーザ等である。エネルギー線 L 1 の強度分布（軸線に垂直な断面における強度分布）は、略均一である。エネルギー線 L 1 のスポット径は、例えば $100\ \mu\text{m}$ ~ $300\ \mu\text{m}$ 程度である。エネルギー線 L 1 は、電子ビーム又はイオンビームであってもよい。照射部 3 は、エネルギー線 L 1 をパルス的に照射する。照射部 3 は、イベント毎にエネルギー線 L 1 を照射する。照射部 3 は、1 回のイベントにおいてエネルギー線 L 1 を 1 回照射する。つまり、エネルギー線 L 1 の 1 回の照射が、1 イベントに対応している。

[0027] 引出電極 11 は、試料台 2 における試料 S が載置される側の面と対向する位置に配置されている。すなわち、引出電極 11 は、試料台 2 から撮像ユニット 4 までのイオン化試料 S 2 の飛行経路上に配置されている。引出電極 11 は、例えば、板状電極であり、イオン化試料 S 2 を通過させるための通過孔 11 a を有している。ここで、上述した試料台 2 は、引出電極 11 に対向

する板状の電極として機能する。

[0028] イオン化試料S 2が正イオンである場合、照射部3によってエネルギー線L 1が照射される時点において、引出電極1 1の電位は、試料台2の電位よりも低くなるように設定される。これにより、イオン化試料S 2が試料Sの表面から引出電極1 1側へと引き出される。このように、引出電極1 1は、イオン化試料S 2を、引出電極1 1と試料台2との電位差によって試料Sの表面から引き出す。なお、イオン化試料S 2が負イオンである場合、照射部3によってエネルギー線L 1が照射される時点において、引出電極1 1の電位は、試料台2の電位よりも高くなるように設定される。これにより、イオン化試料S 2が試料Sの表面から引出電極1 1側へと引き出される。以下では、イオン化試料S 2が正イオンであることを前提として説明を行う。イオン化試料S 2が負イオンである場合には、電極間の電位の高低及び引出電極の電位を変化させる方向は、以下の説明とは逆となる。

[0029] グランド電極1 2は、イオン化試料S 2の飛行経路において、引出電極1 1よりも下流に配置されている。具体的には、グラウンド電極1 2は、引出電極1 1と撮像ユニット4が有するマイクロチャンネルプレート（Micro-Channel Plate、以下、「MCP」という）4 1（電子放出部）との間に配置されている。グラウンド電極1 2は、例えば、板状電極であり、イオン化試料S 2を通過させるための通過孔1 2 aを有している。グラウンド電極1 2は、グラウンド電極1 2と引出電極1 1との電位差によって、引出電極1 1により引き出されたイオン化試料S 2を加速させる。具体的には、グラウンド電極1 2の電位が引出電極1 1の電位よりも低く設定されることにより、イオン化試料S 2が引出電極1 1側からグラウンド電極1 2側へと加速する。グラウンド電極1 2の電位は、例えば0 Vに設定される。

[0030] 撮像ユニット4は、MCP 4 1と、蛍光体4 2と、撮像部4 3と、光学レンズ（接続部）4 4と、を有している。MCP 4 1は、イオン化試料S 2の飛行経路において引出電極1 1及びグラウンド電極1 2よりも下流に配置されている。なお、図1では、イオン化試料S 2の飛行経路は試料台2からMC

P 4 1 に向かう略直線状であり、M C P 4 1 は試料台 2 に対向する位置に配置されている。ただし、イオン化試料 S 2 の飛行経路は、このような略直線状の経路に限られない。すなわち、M C P 4 1 は、必ずしも試料台 2 に対向する位置に配置されるとは限らない。例えば、イオン化試料 S 2 を試料台 2 から M C P 4 1 まで導く方式として、イオン化試料 S 2 の軌道を 3 回曲げて飛行させるトリフト (T R I F T : triple focusing time-of-flight)、イオン化試料 S 2 を V 字状に飛行させるリフレクトロン、イオン化試料 S 2 を 8 の字状に飛行させるマルタム (M U L T U M) 等が利用される場合には、M C P 4 1 は、試料台 2 とは対向しない。試料台 2 から撮像部 4 3 (電子又は光の検出面) までの経路の長さは、例えば 8 0 c m 程度である。

[0031] 上述した試料台 2、引出電極 1 1、及びグランド電極 1 2 によって加速されたイオン化試料 S 2 は、M C P 4 1 に向かって飛行し、M C P 4 1 に衝突する。複数のイオン化試料 S 2 は、位置情報を維持したまま飛行し、質量差によって生じた時間差情報を持った状態で M C P 4 1 に衝突する。つまり、イオン化試料 S 2 は、その種類毎に、質量差に応じた異なるタイミングで M C P 4 1 に到達する。

[0032] M C P 4 1 は、イオン化試料 S 2 に応じた電子 E (光電子) を放出する。具体的には、M C P 4 1 は、試料台 2 に対向する入力面 4 1 a と、入力面 4 1 a とは反対側の出力面 4 1 b と、を有している。M C P 4 1 は、入力面 4 1 a へのイオン (荷電粒子) の入射に応じて、出力面 4 1 b から電子 E を出力する。すなわち、M C P 4 1 は、イオンの空間分布を電子の空間分布 (電子像) に変換する。

[0033] M C P 4 1 は、例えば、内径が数 μm ~ 数十 μm のガラスキャピラリ (チャンネル) を複数束ねた板状構造を有している。M C P 4 1 のそれぞれのチャンネルは、独立した 2 次電子増倍器として機能する。すなわち、M C P 4 1 では、チャンネルの表面に達したイオンが 2 次電子に変換され、当該 2 次電子がチャンネル内で衝突を繰り返しながら電子増倍される。イオン衝突から 2 次電子が取り出されるまでの時間は、数ナノ秒以下である。なお、撮像

ユニット4は、複数段のMCP41を有していてもよい。

[0034] 蛍光体42は、MCP41の後段に配置されている。つまり、蛍光体42は、MCP41に対して試料台2とは反対側において、MCP41と撮像部43との間に配置されている。蛍光体42は、MCP41に対向する入力面42aと、入力面42aとは反対側の出力面42bと、を有している。入力面42aは、電子検出面として機能する。

[0035] 蛍光体42は、基板421と、蛍光層422と、を有している。蛍光体42は、蛍光層422がMCP41に対向するように配置されている。上述した入力面42aは、蛍光層422のMCP41側の面であり、出力面42bは、基板421のMCP41側とは反対側の面である。基板421の材料は、例えば透明なガラス等である。基板421の材料は、例えばサファイアである。蛍光層422は、基板421の出力面42bとは反対側の面に塗布されている。蛍光層422は、電子が衝突すると蛍光を発する蛍光材料からなる。蛍光層422の蛍光材料は、例えばGaNである。蛍光層422の蛍光材料は、例えばZnO又はプラスチックシンチレータであってもよい。

[0036] 蛍光層422は、MCP41から放出された電子Eに応じた蛍光L2を発する。蛍光層422は、電子Eの衝突による蛍光L2を蛍光パターン（光学画像）に変換する。蛍光材料は、電子励起が無くなった後も発光しており徐々に弱くなっていく残光特性を有している。蛍光層422の残光時間は、例えば12ns以下である。蛍光層422の残光時間は、例えば3ns程度である。つまり、蛍光体42は、いわゆる高速蛍光体である。質量分析装置1では、MCP41及び蛍光層422が、放電しない範囲で近接しており、それぞれに高電圧が印加されている。質量分析装置1では、イオン及び電子をそれぞれMCP41及び蛍光層422に高速で衝突させることで、信号増幅率（ゲイン）及び位置情報の両立を図っている。

[0037] 蛍光層422の蛍光材料がGaN又はZnOである場合には、蛍光層422は、例えば、蛍光材料を基板421（例えばサファイア基板）上にエピタキシャル成長させることによって形成することができる。この場合、蛍光層

4 2 2 の厚さは、例えば $1\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ 程度である。或いは、蛍光層 4 2 2 は、例えば、ZnO からなる粉体の蛍光材料を基板 4 2 1（例えばサファイア基板）上に塗布することによって形成されてもよい。この場合、蛍光層 4 2 2 の厚さは、例えば $2\ \mu\text{m}$ ～ $8\ \mu\text{m}$ 程度である。

[0038] 撮像部 4 3 は、蛍光体 4 2 の後段に配置されている。つまり、撮像部 4 3 は、蛍光体 4 2 に対して MCP 4 1 とは反対側に配置されている。撮像部 4 3 は、固体撮像素子 4 3 1 を有している。固体撮像素子 4 3 1 は、MCP 4 1 から放出された電子 E に基づく画像を取得（撮像）する。本実施形態では、電子 E は蛍光体 4 2 によって蛍光 L 2 に変換されるため、固体撮像素子 4 3 1 は、蛍光体 4 2 からの蛍光 L 2 に基づく画像を取得（撮像）する。固体撮像素子 4 3 1 は、例えば CMOS イメージセンサである。固体撮像素子 4 3 1 は、例えば CCD イメージセンサ、高速イメージセンサ等であってもよい。

[0039] 固体撮像素子 4 3 1 は、ゲート機構 4 3 2 を有している。ゲート機構 4 3 2 は、蛍光体 4 2 からの蛍光 L 2 に基づく画像を撮像する開状態と、蛍光体 4 2 からの蛍光 L 2 に基づく画像を撮像しない閉状態と、を切替可能に構成されている。ゲート機構 4 3 2 の開状態の最小期間（すなわち、閉状態から開状態にしてから再度閉状態にするまでの最小間隔）は、蛍光層 4 2 2 の残光時間と同程度である。ゲート機構 4 3 2 の開状態の最小期間は、例えば $3\ \text{ns}$ 程度である。ゲート機構 4 3 2 の開閉のタイミングは、可変とされている。

[0040] 光学レンズ 4 4 は、蛍光体 4 2 と撮像部 4 3 との間に配置されている。光学レンズ 4 4 は、蛍光体 4 2 と撮像部 4 3 とを光学的に接続している。光学レンズ 4 4 は、撮像部 4 3 に接続されている。光学レンズ 4 4 は、蛍光体 4 2 からの蛍光 L 2 を撮像部 4 3 に導く。

[0041] 制御部 5 は、照射部 3、引出電極 1 1、及び撮像部 4 3 の動作を制御する。制御部 5 は、エネルギー線 L 1 をパルス的に照射するように照射部 3 を制御する。また、制御部 5 は、引出電極 1 1 の電位を制御する。すなわち、制

制御部 5 は、引出電極 1 1 に印加する電圧の大きさを制御する。また、制御部 5 は、ゲート機構 4 3 2 の開閉動作を制御する。また、制御部 5 は、撮像処理を実行するように撮像部 4 3 を制御する。制御部 5 は、例えば、プロセッサ（例えば、CPU 等）、及びメモリ（例えば、ROM、RAM 等）等を備えるコンピュータ装置である。

[0042] データ処理部 6 は、撮像部 4 3 によって撮像された画像のデータを処理する。データ処理部 6 は、例えば、プロセッサ（例えば、CPU 等）、及びメモリ（例えば、ROM、RAM 等）等を備えるコンピュータ装置である。図 1 の例では、制御部 5 とデータ処理部 6 とを分けて記載しているが、制御部 5 とデータ処理部 6 とは同じコンピュータ装置によって構成されてもよい。

[0043] 制御部 5 による制御の詳細について説明する。エネルギー線 L 1 の照射によって生成されたイオン化試料 S 2 の初期速度及び飛び出し方向にはばらつきがある。このため、同一の質量を有する複数のイオン化試料 S 2 間において、撮像部 4 3 に到達する到達時刻にはばらつきがある。言い換えれば、同一の質量を有するイオン化試料 S 2 群が撮像部 4 3 に到達するまでの飛行時間には、一定のばらつき（時間幅）がある。質量分析の精度を高めるためには、このような時間幅をなるべく小さくすることで、質量分解能（時間分解能）を向上させることが求められる。すなわち、同一の質量を有するイオン化試料 S 2 群が撮像部 4 3 に到達するタイミングをなるべく近づけることが求められる。そこで、制御部 5 は、試料 S に含まれる一以上の成分 S 1 のうちの所定の検出対象成分の質量分解能を向上させるために、引き出し後差動加速（PEDA : Post Extraction Differential Acceleration）を実行する。

[0044] より具体的には、制御部 5 は、照射部 3 によるエネルギー線 L 1 の照射後、検出対象成分（すなわち、特定の質量を有するイオン化試料 S 2）に応じたタイミングで、引出電極 1 1 の電位を変化させる。図 2 は、上記制御（PEDA）を模式的に示す図である。図 2 に示されるグラフにおいて、横軸はイオン化試料 S 2 の位置を示し、縦軸は各電極（試料台 2、引出電極 1 1、

及びグラウンド電極 1 2) に印加される電位を示している。図 2 に模式的に示される 2 つのイオン化試料 2 1, 2 2 は、互いに同一の質量を有するイオン (同一の成分 S 1 に対応するイオン) である。

[0045] 制御部 5 は、検出対象成分に対応するイオン化試料 2 1, 2 2 が引出電極 1 1 とグラウンド電極 1 2 との間に位置するタイミングで、引出電極 1 1 の電位を所定量上げる。すなわち、制御部 5 は、引出電極 1 1 の電位を、図 2 の (A) に示される状態から図 2 の (B) に示される状態へと変化させる。これにより、初期速度の大きいイオン化試料 2 1 (すなわち、グラウンド電極 1 2 に近い位置を飛行中のイオン) よりも、初期速度の小さいイオン化試料 2 2 (すなわち、グラウンド電極 1 2 から遠い位置を飛行中のイオン) に対して、より大きい加速エネルギーが与えられる。図 2 の (B) に示される各イオン化試料 2 1, 2 2 の高さ位置の変化量が、各イオン化試料 2 1, 2 2 に与えられる加速エネルギーに相当する。これにより、イオン化試料 2 1, 2 2 間の初期速度の差に起因する飛行時間の差を吸収することができる。すなわち、イオン化試料 2 1, 2 2 が撮像部 4 3 に到達するタイミングを近づけることができ、イオン化試料 2 1, 2 2 に対応する成分 S 1 の質量分解能を向上させることができる。

[0046] ここで、検出対象成分に対応するイオン化試料 S 2 が引出電極 1 1 とグラウンド電極 1 2 との間に位置するタイミングは、実験又はシミュレーション等によって事前に決定され得る。或いは、上記タイミングは、検出対象成分のイオンの質量電荷比 (m/z)、イオンの加速電圧 (すなわち、試料台 2、引出電極 1 1、及びグラウンド電極 1 2 に設定される電位)、並びに、試料台 2 から引出電極 1 1 及びグラウンド電極 1 2 までの距離等の各種パラメータに基づく所定の計算を実行することによって決定されてもよい。上記タイミングは、例えば、エネルギー線 L 1 の照射時点から数 μ 秒後である。

[0047] また、制御部 5 は、検出対象成分に応じた期間に分析対象としての画像を撮像部 4 3 に取得させる。ここで、検出対象成分に応じた期間とは、検出対象成分に対応する蛍光 L 2 が撮像部 4 3 に到達するタイミングを含む一部の

期間である。例えば、制御部5は、検出対象成分に応じた特定の期間に開状態となり、当該特定期間以外の期間に閉状態となるように、ゲート機構432の動作を制御する。

[0048] 図3を参照して、ゲート機構432の開閉制御について説明する。ここでは、固体撮像素子431が、筐体431aと、光電面431bと、CMOSイメージセンサ431cと、を有する場合を例として説明する。光電面431bは、筐体431aにおける蛍光L2の入射面（すなわち、光学レンズ44に対向する面）に設けられている。CMOSイメージセンサ431cは、真空にされた筐体431a内において、光電面431bと対向する位置に設けられている。光電面431bは、光電面431bに入射した蛍光L2に応じた電子E1（光電子）を、筐体431a内のCMOSイメージセンサ431cへと放出する。CMOSイメージセンサ431cは、電子E1を検出する。図3の構成例では、ゲート機構432は、光電面431bとCMOSイメージセンサ431cとによって実現される。具体的には、ゲート機構432の開閉制御は、光電面431bの電位とCMOSイメージセンサ431cの電位との大小関係を制御することによって実現される。

[0049] 図3の（A）は閉状態を示している。制御部5は、光電面431bの電位をCMOSイメージセンサ431cの電位よりも大きくすることにより、光電面431bから放出された電子E1がCMOSイメージセンサ431cへと向かわないように制御する。これにより、閉状態が実現される。

[0050] 図3の（B）は開状態を示している。制御部5は、光電面431bの電位をCMOSイメージセンサ431cの電位よりも小さくすることにより、光電面431bから放出された電子E1がCMOSイメージセンサ431cへと向かうように制御する。これにより、開状態が実現される。

[0051] ここで、検出対象成分に応じた期間（本実施形態では、ゲート機構432を開状態にする期間）は、上述した引出電極11の電位を変化させるタイミングと同様に、実験又はシミュレーション等によって事前に決定され得る。或いは、上記期間は、検出対象成分のイオンの質量電荷比（ m/z ）、イオ

ンの加速電圧（すなわち、試料台 2、引出電極 1 1、及びグランド電極 1 2 に設定される電位）、並びに、試料台 2 から引出電極 1 1 及びグランド電極 1 2 までの距離等の各種パラメータに基づく所定の計算を実行することによって決定されてもよい。

[0052] 次に、図 4 を参照して、引出電極 1 1 及びゲート機構 4 3 2 の制御の組み合わせの例について説明する。図 4 の（A）～（C）の各々において、上側のグラフは、引出電極 1 1 の電位を示している。上側のグラフにおいて、横軸は照射部 3 によりエネルギー線 L 1 が試料 S に照射された時点を基準（原点）とした時間を示し、縦軸は引出電極 1 1 の電位を示している。また、下側のグラフは、試料 S に含まれる 3 つの成分 S 1 0、S 2 0、S 3 0（すなわち、それぞれ異なる質量を有する成分）に対応する蛍光 L 2 が撮像部 4 3 に到達することによって検出されるイオン信号強度を示している。下側のグラフにおいて、横軸は照射部 3 によりエネルギー線 L 1 が試料 S に照射された時点を基準（原点）とした時間を示し、縦軸はイオン信号強度を示している。

[0053] 図 4 の（A）は、試料 S に含まれる 3 つの成分 S 1 0、S 2 0、S 3 0 のうち飛行時間が最も短い（すなわち、撮像部 4 3 への到達時刻が最も早い）成分 S 1 0 が検出対象成分に設定された場合の制御例を示している。この例では、上側のグラフに示されるように、制御部 5 は、成分 S 1 0 に応じたタイミング t_1 で引出電極 1 1 の電位を所定量上げる。タイミング t_1 は、成分 S 1 0 に対応するイオン化試料 S 2 が引出電極 1 1 とグランド電極 1 2 との間に位置する任意のタイミングである。これにより、下側のグラフに示されるように、成分 S 1 0 に対応するイオン化試料 S 2 が撮像部 4 3 に到達する時間幅を、上記の引出電極 1 1 の電位の制御を行わない場合（例えば、図 4 の（B）、（C）の場合）と比較して小さくすることができる。すなわち、成分 S 1 0 の質量分解能を向上させることができる。

[0054] また、制御部 5 は、成分 S 1 0 に応じた期間 p_1 に開状態となり、当該期間 p_1 以外の期間に閉状態となるように、ゲート機構 4 3 2 の動作を制御す

る。下側のグラフにおける一点鎖線は、ゲート機構432の閉状態（一点鎖線が低い位置にある状態）と開状態（一点鎖線が高い位置にある状態）とを表している。このように、照射部3によりエネルギー線L1が照射されてからの全期間を分析対象とするのではなく、成分S10に応じた期間p1のみを分析対象とすることで、1回の撮像において取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。期間p1は、例えば、成分S10に対応する蛍光L2のみを撮像することが可能な期間である。なお、「成分S10に対応する蛍光L2のみを撮像する」とは、成分S10に対応する蛍光L2以外の蛍光が全く撮像されない場合だけでなく、成分S10と共に測定上無視できる程度の他の成分に対応する蛍光（ノイズ）が撮像される場合も含む。

[0055] 図4の（B）は、飛行時間が成分S10の次に短い成分S20が検出対象成分に設定された場合の制御例を示している。この例では、上側のグラフに示されるように、制御部5は、成分S20に応じたタイミングt2で引出電極11の電位を所定量上げる。タイミングt2は、タイミングt1よりも遅いタイミングであり、成分S20に対応するイオン化試料S2が引出電極11とグランド電極12との間に位置する任意のタイミングである。これにより、下側のグラフに示されるように、成分S20に対応するイオン化試料S2が撮像部43に到達する時間幅を、上記の引出電極11の電位の制御を行わない場合（例えば、図4の（A）、（C）の場合）と比較して小さくすることができる。また、制御部5は、成分S20に応じた期間p2に開状態となり、当該期間p2以外の期間に閉状態となるように、ゲート機構432の動作を制御する。以上の制御によれば、成分S20について、図4の（A）を用いて説明した成分S10についての効果と同様の効果が奏される。

[0056] 図4の（C）は、飛行時間が最も長い成分S30が検出対象成分に設定された場合の制御例を示している。この例では、上側のグラフに示されるように、制御部5は、成分S30に応じたタイミングt3で引出電極11の電位を所定量上げる。タイミングt3は、タイミングt2よりも遅いタイミングであり、成分S30に対応するイオン化試料S2が引出電極11とグランド

電極 1 2 との間に位置する任意のタイミングである。これにより、下側のグラフに示されるように、成分 S 3 0 に対応するイオン化試料 S 2 が撮像部 4 3 に到達する時間幅を、上記の引出電極 1 1 の電位の制御を行わない場合（例えば、図 4 の（A）、（B）の場合）と比較して小さくすることができる。また、制御部 5 は、成分 S 3 0 に応じた期間 p 3 に開状態となり、当該期間 p 3 以外の期間に閉状態となるように、ゲート機構 4 3 2 の動作を制御する。以上の制御によれば、成分 S 3 0 について、図 4 の（A）を用いて説明した成分 S 1 0 についての効果と同様の効果が奏される。

[0057] 制御部 5 は、照射部 3 によるエネルギー線 L 1 の 1 回の照射に対応する処理単位を 1 イベントとした場合に、1 イベント毎に検出対象成分を変更しながら、複数のイベントを実行してもよい。図 5 は、そのような実施例に係るゲート機構 4 3 2 の開閉制御及び引出電極 1 1 の電位制御のパターンを示す図である。図 6 は、実施例に係る複数のイベント動作を示す図である。図 5 及び図 6 に示される実施例では、質量分析装置 1 は、上述した成分 S 1 0, S 2 0, S 3 0 のうち 2 種類の成分 S 1 0, S 2 0 を交互に検出対象として、質量分析を行う。

[0058] 図 5 に示されるように、制御部 5 は、ゲート機構 4 3 2 の制御パターンを予め記憶しておく。ゲート機構 4 3 2 の制御パターンとは、例えば、エネルギー線 L 1 が試料 S に照射された時点を基準としてゲート機構 4 3 2 を開状態にする期間を定めたパターンである。この実施例では、制御部 5 は、ゲート機構 4 3 2 の制御パターンとして、成分 S 1 0 に対応する第 1 ゲートパターンと、成分 S 2 0 に対応する第 2 ゲートパターンと、を予め記憶しておく。第 1 ゲートパターンは、成分 S 1 0 に応じた期間 p 1 にゲート機構 4 3 2 を開状態にし、期間 p 1 以外の期間にゲート機構 4 3 2 を閉状態にすることを定めたパターンである。第 2 ゲートパターンは、成分 S 2 0 に応じた期間 p 2 にゲート機構 4 3 2 を開状態にし、期間 p 2 以外の期間にゲート機構 4 3 2 を閉状態にすることを定めたパターンである。

[0059] また、制御部 5 は、引出電極 1 1 の電位制御パターンを予め記憶しておく

。引出電極 11 の電位制御パターンとは、例えば、エネルギー線 L1 が試料 S に照射された時点を基準として引出電極 11 の電位を所定量上げるタイミングを定めたパターンである。この実施例では、制御部 5 は、引出電極 11 の電位制御パターンとして、成分 S10 に対応する第 1 電位パターンと、成分 S20 に対応する第 2 電位パターンと、を予め記憶しておく。第 1 電位パターンは、成分 S10 に応じたタイミング t_1 で引出電極 11 の電位を所定量上げることを定めたパターンである。第 2 電位パターンは、成分 S20 に応じたタイミング t_2 で引出電極 11 の電位を所定量上げることを定めたパターンである。

[0060] 上述したようなゲート機構 432 の開閉動作は、例えば、ファンクションジェネレータにより生成された電圧信号に基づいて開閉を切り替える（すなわち、図 3 に示したように、光電面 431b と CMOS イメージセンサ 431c との間の電位の高低の関係を切り替える）ことによって実現され得る。また、図 6 に示されるように、この実施例では、制御部 5 は、エネルギー線 L1 の照射をトリガとして、H (high) 信号を出力する期間と L (low) 信号を出力する期間とが切り替わるように構成されたカウンタを有する。制御部 5 は、照射部 3 にエネルギー線 L1 をパルス的に照射させると共に、カウンタに当該エネルギー線 L1 の照射をカウントさせることにより、エネルギー線 L1 の照射が行われる毎に、カウンタからの出力を「H→L」又は「L→H」に切り替える。また、制御部 5 は、カウンタからの出力に応じて、第 1 ゲートパターン及び第 2 ゲートパターンを切り替える。例えば、制御部 5 は、カウンタからの出力が H 信号に切り替わった時点を基準として、第 1 ゲートパターンでゲート機構 432 を動作させ、カウンタからの出力が L 信号に切り替わった時点を基準として、第 2 ゲートパターンでゲート機構 432 を動作させる。また、制御部 5 は、カウンタからの出力に応じて、第 1 電位パターン及び第 2 電位パターンを切り替える。例えば、制御部 5 は、カウンタからの出力が H 信号に切り替わった時点を基準として、第 1 電位パターンで引出電極 11 の電位を制御し、カウンタからの出力が L 信号に切り替わった

時点を基準として、第2電位パターンで引出電極11の電位を制御する。

[0061] 図6は、4つのイベントEV1～EV4を連続的に実施する場合を示している。図6に示されるように、上記制御によれば、カウンタ出力がH信号である1回目及び3回目のイベントEV1, EV3において、成分S10に応じたタイミングt1で引出電極11の電位が上げられ、成分S10に応じた期間p1にゲート機構432が開状態とされる。すなわち、イベントEV1, EV3において、成分S10に適したイメージング質量分析が実現される。より具体的には、イベントEV1, EV3において、成分S10の質量分解能を向上させることができると共に、成分S10の分析に必要なデータ（期間p1に対応するデータ）のみを取得することで、1回の撮像において取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。同様に、イベントEV2, EV4において、成分S20に適したイメージング質量分析が実現される。より具体的には、イベントEV2, EV4において、成分S20の質量分解能を向上させることができると共に、成分S20の分析に必要なデータ（期間p2に対応するデータ）のみを取得することで、1回の撮像において取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。

[0062] データ処理部6は、撮像部43によって撮像された複数の画像を重ねる処理を行う。例えば、データ処理部6は、上述したイベントEV1, EV2において撮像された各画像を重ねて一の画像を生成してもよい。これにより、当該一の画像において各成分S10, S20に対応する画像を観察することが可能となる。すなわち、各成分S10, S20の位置を1枚の画像で確認することが可能となる。また、撮像部43は、同一の成分について撮像された複数の画像を重ねる（積算する）ことで、当該成分についての明瞭な画像を生成してもよい。例えば、成分S10のみを分析（観察）したい場合、データ処理部6は、イベントEV1で撮像された画像とイベントEV3で撮像された画像とを重ねることで、成分S10に関する明瞭な画像を得ることができる。同様に、データ処理部6は、イベントEV2で撮像された画像とイベントEV4で撮像された画像とを重ねることで、成分S20に関する明瞭

な画像を得ることができる。

[0063] 以上説明した質量分析装置 1 によれば、試料 S に対するエネルギー線 L 1 の照射後、検出対象成分に応じたタイミング（例えば、図 4 に示されるような各成分 S 1 0, S 2 0, S 3 0 に応じたタイミング t 1, t 2, t 3）で引出電極 1 1 の電位を変化させることで、検出対象成分の質量分解能を向上させることができる。さらに、検出対象成分に応じた期間（例えば、図 4 に示されるような各成分 S 1 0, S 2 0, S 3 0 に応じた期間 p 1, p 2, p 3）に分析対象としての画像を取得することにより、1 回の撮像において分析対象として取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。以上により、質量分解能の向上を図りつつ処理速度の向上を図ることができる。

[0064] 質量分析装置 1 は、引出電極 1 1 と MCP 4 1 との間に配置され、引出電極 1 1 との電位差によって、引出電極 1 1 により引き出されたイオン化試料 S 2 を加速させるグラウンド電極 1 2 を備えている。また、検出対象成分に応じたタイミングは、検出対象成分に対応するイオン化試料 S 2 が引出電極 1 1 とグラウンド電極 1 2 との間に位置するタイミングであってもよい。上記構成によれば、検出対象成分の質量分解能を確実に向上させることができる。

[0065] 質量分析装置 1 は、MCP 4 1 と撮像部 4 3 との間に配置され、MCP 4 1 により放出された電子 E に応じた蛍光 L 2（光）を発する蛍光体 4 2 を備えている。また、撮像部 4 3 は、蛍光体 4 2 からの光に基づく画像を取得してもよい。上記構成によれば、光を検出するセンサ等を撮像部 4 3 として用いることが可能となる。

[0066] 蛍光体 4 2 の蛍光材料は、Ga N、Zn O 又はプラスチックシンチレータであってもよい。上記構成によれば、蛍光材料の残光時間を短くすることができる。そのため、一の成分（例えば、図 4 の成分 S 1 0）が撮像部 4 3 に到達するタイミングと他の成分（例えば、図 4 の成分 S 2 0）が撮像部 4 3 に到達するタイミングとの間隔が短い場合においても、蛍光体 4 2 は、一の成分に対応する残光の影響を受けずに、他の成分に対応する光を発することができる。これにより、各成分に対応する光を精度良く発することができ、

質量分析の精度を向上させることができる。

[0067] 撮像部43は、蛍光体42からの蛍光L2に基づく画像を撮像する開状態と蛍光体42からの蛍光L2に基づく画像を撮像しない閉状態とを切替可能に構成されたゲート機構432を有している。また、制御部5は、検出対象成分に応じた期間（例えば、図4に示されるような各成分S10, S20, S30に応じた期間p1, p2, p3）に開状態となり上記期間以外の期間に閉状態となるように、ゲート機構432の動作を制御してもよい。本実施形態では、図3を用いて説明した通り、制御部5は、光電面431bとCMOSイメージセンサ431cとの電位の大小関係を切り替えることにより、上記のゲート機構432の動作を制御する。上記構成によれば、ゲート機構432の開閉動作によって、検出対象成分に応じた期間のみ撮像処理を行うことで、1回の撮像において取得及び保存される情報量を的確に抑制することができる。

[0068] エネルギー線L1は、レーザ光、電子ビーム又はイオンビームであってもよい。上記構成によれば、必要に応じて適切なエネルギー線の種類を選択することができる。

[0069] 制御部5は、照射部3によるエネルギー線L1の1回の照射に対応する処理単位を1イベントとした場合に、1イベント毎に検出対象成分を変更しながら、複数のイベント（例えば、図6に示されるイベントEV1～EV4）を実行してもよい。上記構成によれば、1回のイベントにおける情報量を抑制しつつ、複数の成分のそれぞれに対応する画像の取得（イメージング質量分析）を行うことができる。図6の例では、1回目及び3回目のイベントEV1, EV3において成分S10に対応する画像が取得され、2回目及び4回目のイベントEV2, EV4において成分S20に対応する画像が取得される。

[0070] [質量分析方法]

次に、質量分析装置1を用いた質量分析方法について説明する。まず、図1に示されるように、試料Sを試料台2に載置する。続いて、照射部3によ

って、試料Sに対してエネルギー線L1を照射する（第1ステップ）。これにより、エネルギー線L1の照射領域における試料Sの位置情報を維持したまま複数の成分S1をイオン化する。その結果、イオン化された試料Sの成分S1であるイオン化試料S2が発生する。

[0071] 続いて、試料台2と引出電極11との電位差によって、イオン化試料S2を試料Sの表面から引き出す（第2ステップ）。続いて、図4に示されるように、照射部3によるエネルギー線L1の照射後、試料Sに含まれる一以上の成分S1のうちの所定の検出対象成分（ここでは一例として、成分S10）に応じたタイミングt1で引出電極11の電位を変化させる（第3ステップ）。ここで、制御部5は、検出対象成分に対応するイオン化試料S2が正イオンの場合には引出電極11の電位を所定量上げ、検出対象成分に対応するイオン化試料S2が負イオンの場合には引出電極11の電位を所定量下げる。これにより、検出対象成分に係るイオン化試料S2群が撮像部43に到達するタイミングのばらつきを低減し、検出対象成分の質量分解能を向上させることができる。

[0072] 続いて、イオン化試料S2の飛行経路において引出電極11よりも下流に配置されたMCP41に、イオン化試料S2に応じた電子Eを放出させる（第4ステップ）。続いて、MC41の後段に配置された撮像部43に、MCP41により放出された電子E1に基づく画像（本実施形態では、蛍光体42によって電子E1から変換された蛍光L2に基づく画像）を取得させる（第5ステップ）。ここで、制御部5は、検出対象成分（ここでは一例として、成分S10）に応じた期間p1に、分析対象としての画像を撮像部43に取得させる。本実施形態では、制御部5は、期間p1にのみゲート機構432を開状態とすることにより、期間p1に対応する画像のみを撮像部43に取得させる。

[0073] 以上述べた質量分析装置1による質量分析方法によれば、試料Sに対するエネルギー線L1の照射後、検出対象成分に応じたタイミングで引出電極11の電位を変化させることで、検出対象成分の質量分解能を向上させること

ができる。さらに、検出対象成分に応じた期間に分析対象としての画像を取得することにより、1回の撮像において分析対象として取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。以上により、質量分解能の向上を図りつつ処理速度の向上を図ることができる。

[0074] また、図6を用いて説明したように、質量分析装置1は、上述した第1ステップから第5ステップまでの処理単位を1イベントとした場合に、1イベント毎に検出対象成分を変更しながら（図6の例では、検出対象成分を成分S10、S20間で交互に変更しながら）、複数のイベントEV1～EV4を実行してもよい。上記構成によれば、1回のイベントにおける情報量を抑制しつつ、複数の成分のそれぞれに対応する画像の取得（イメージング質量分析）を行うことができる。

[0075] [変形例]

以上、本開示の一実施形態について説明したが、本開示は、上記実施形態に限られない。各構成の材料及び形状には、上述した材料及び形状に限らず、様々な材料及び形状を採用することができる。

[0076] 上記実施形態では、2種類の成分S10、S20の分析（イベント）を交互に繰り返す実施例を例示したが、制御部5は、3種類以上の成分に対応する制御パターン（ゲート機構の開閉制御及び引出電極の電位制御のパターン）を予め記憶しておき、各成分に応じた制御パターンをイベント毎に切り替えることによって複数のイベントを実行してもよい。

[0077] また、複数のイベントの実行制御に関する上記実施例では、カウンタを用いるアナログ回路による制御を例示したが、イベント毎に制御パターン（ゲート機構の開閉制御及び引出電極の電位制御のパターン）を切り替える処理は、マイコン制御、PC制御等によって行われてもよい。

[0078] また、撮像ユニット4の構成は、上述した実施形態に限られない。以下、撮像ユニット4の変形例について説明する。

[0079] （撮像ユニットの第1変形例）

図7は、撮像ユニットの第1変形例（撮像ユニット4A）を示す図である

。撮像ユニット4 Aは、光学リレーレンズ（接続部）4 5と、イメージインテンシファイア4 3 3を更に有している点で撮像ユニット4と相違している。撮像ユニット4 Aでは、撮像部4 3は、固体撮像素子4 3 1とイメージインテンシファイア4 3 3と、を有している。固体撮像素子4 3 1は、イメージインテンシファイア4 3 3の後段に配置されている。つまり、固体撮像素子4 3 1は、イメージインテンシファイア4 3 3に対して蛍光体4 2とは反対側に配置されている。イメージインテンシファイア4 3 3は、ゲート機構4 3 4を有している。光学リレーレンズ4 5は、イメージインテンシファイア4 3 3と固体撮像素子4 3 1との間に配置されている。光学リレーレンズ4 5は、イメージインテンシファイア4 3 3及び固体撮像素子4 3 1を光学的に接続している。

[0080] 図8に示されるように、一例として、イメージインテンシファイア4 3 3は、筐体4 3 3 aと、光電面4 3 3 bと、MCP 4 3 3 cと、蛍光面4 3 3 dと、を有する。光電面4 3 3 bは、筐体4 3 3 aにおける蛍光L 2の入射面（すなわち、光学レンズ4 4に対向する面）に設けられている。MCP 4 3 3 cは真空にされた筐体4 3 1 a内に、光電面4 3 3 bと対向する位置に設けられている。蛍光面4 3 3 dは、筐体4 3 3 aにおける光電面4 3 3 bが設けられる側とは反対側の面（すなわち、光学リレーレンズ4 5に対向する面）に設けられている。光電面4 3 3 bは、光電面4 3 3 bに入射した蛍光L 2に応じた電子E 2（光電子）を筐体4 3 3 a内のMCP 4 3 3 cへと放出する。MCP 4 3 3 cは、当該電子E 2を増倍させる。蛍光面4 3 3 dは、MCP 4 3 3 cにより増倍された電子E 3を蛍光L 3に変換し、当該蛍光L 3を固体撮像素子4 3 1側に出射する。イメージインテンシファイア4 3 3のゲート機構4 3 4は、光電面4 3 3 bとMCP 4 3 3 cとによって実現される。具体的には、ゲート機構4 3 4の開閉制御は、光電面4 3 3 bの電位とMCP 4 3 3 cの電位との大小関係を制御することによって実現される。

[0081] 図8の（A）は閉状態を示している。制御部5は、光電面4 3 3 bの電位

をMCP 433cの電位よりも大きくすることにより、光電面433bから放出された電子E2がMCP 433cへと向かわないように制御する。一例として、制御部5は、MCP 433cの電位を0Vに設定し、光電面433bの電位を30Vに設定する。これにより、閉状態が実現される。

[0082] 図8の(B)は開状態を示している。制御部5は、光電面433bの電位をMCP 433cの電位よりも小さくすることにより、光電面433bから放出された電子E2がMCP 433cへと向かうように制御する。一例として、制御部5は、MCP 433cの電位を0Vに設定し、光電面433bの電位を-200Vに設定する。これにより、開状態が実現される。

[0083] 撮像ユニット4Aにおいては、固体撮像素子431が有するゲート機構432の代わりにイメージンテンシファイア433が有するゲート機構434によって、図3に示したような開閉制御を行ってもよい。撮像ユニット4Aによれば、イメージンテンシファイア433によって蛍光体42からの蛍光L2を増幅させて、固体撮像素子431に撮像させることができる。そのため、蛍光体42からの蛍光L2がごく微弱である場合においても、当該蛍光L2を撮像することができる。また、一般に、イメージンテンシファイア433のゲート機構434の切替速度は、機械式のゲート機構よりも速い。そのため、イメージンテンシファイア433のゲート機構434を用いることにより、一の成分（例えば、図4に示される成分S10）が撮像部43に到達するタイミングと他の成分（例えば、図4に示される成分S20）が撮像部43に到達するタイミングとの間隔が短い場合においても、それぞれの成分に対応する像を好適に分離して撮像することができる。

[0084] （撮像ユニットの第2変形例）

図9は、撮像ユニットの第2変形例（撮像ユニット4B）を示す図である。撮像ユニット4Bは、蛍光体42、光学レンズ44、及び固体撮像素子431の代わりに、撮像部43としての電子センサ435を有している点で撮像ユニット4と相違している。電子センサ435は、電子のエネルギーを検出する機能を有する検出器である。撮像ユニット4Bでは、MCP 41によ

り放出された電子Eを、電子センサ435によって直接検出することができるため、蛍光体42を省略することができる。この場合、制御部5は、電子センサ435によって取得される画像のうち、検出対象成分に応じた期間（例えば、図4に示されるような各成分S10, S20, S30に応じた期間p1, p2, p3）に取得された画像に関するデータを分析対象として取得及び保存すればよい。これにより、1回の撮像において分析対象として取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。

[0085] （撮像ユニットのその他の変形例）

また、撮像ユニット4において、固体撮像素子431は、ゲート機構432を備えないカメラ（例えば、イベント駆動カメラ、高速度ビデオカメラ等）であってもよい。この場合、制御部5は、固体撮像素子431によって取得される画像のうち、検出対象成分に応じた期間（例えば、図4に示されるような各成分S10, S20, S30に応じた期間p1, p2, p3）に取得された画像に関するデータを分析対象として取得及び保存すればよい。これにより、1回の撮像において分析対象として取得及び保存される情報量（データ量）を低減できる。

[0086] また、撮像ユニット4及び撮像ユニット4Aにおいて、光学レンズ44の代わりにFOP（ファイバオプティカルプレート）が用いられてもよい。この場合、FOPは、蛍光体42の基板421の出力面42bに直接的に接続されてもよい。同様に、撮像ユニット4Aにおいて、光学リレーレンズ45の代わりにFOPが用いられてもよい。

[0087] 上述した一の実施形態又は変形例における一部の構成は、他の実施形態または変形例における構成に任意に適用することができる。

符号の説明

[0088] 1…質量分析装置、2…試料台、3…照射部、5…制御部、11…引出電極（第1電極）、42…蛍光体、43…撮像部、431…固体撮像素子、432, 434…ゲート機構、433…イメージンテンシファイア、E, E1…電子、EV1, EV2, EV3, EV4…イベント、L1…エネルギー

線、L 2, L 3…蛍光（光）、p 1, p 2, p 3…期間、S…試料、S 1, S 1 0, S 2 0, S 3 0…成分、S 2…イオン化試料、t 1, t 2, t 3…タイミング。

請求の範囲

[請求項1]

試料が載置される試料台と、

前記試料に対してエネルギー線を照射し、前記エネルギー線が照射される領域における前記試料の位置情報を維持したまま前記試料の成分をイオン化する照射部と、

前記照射部によりイオン化された前記試料の成分であるイオン化試料を、前記試料台との電位差によって前記試料の表面から引き出す第1電極と、

前記イオン化試料の飛行経路において前記第1電極よりも下流に配置され、前記イオン化試料に応じた電子を放出する電子放出部と、

前記電子放出部の後段に配置され、前記電子放出部により放出された電子に基づく画像を取得する撮像部と、

前記照射部、前記第1電極、及び前記撮像部の動作を制御する制御部と、を備え、

前記制御部は、前記照射部による前記エネルギー線の照射後、前記試料に含まれる一以上の成分のうちの所定の検出対象成分に応じたタイミングで前記第1電極の電位を変化させると共に、前記検出対象成分に応じた期間に分析対象としての前記画像を前記撮像部に取得させ、

前記制御部は、前記タイミングにおいて、前記検出対象成分に対応する前記イオン化試料が正イオンの場合には前記第1電極の電位を所定量上げ、前記検出対象成分に対応する前記イオン化試料が負イオンの場合には前記引出電極の電位を所定量下げる、質量分析装置。

[請求項2]

前記第1電極と前記電子放出部との間に配置され、前記第1電極との電位差によって、前記第1電極により引き出された前記イオン化試料を加速させる第2電極を更に備え、

前記検出対象成分に応じた前記タイミングは、前記検出対象成分に対応する前記イオン化試料が前記第1電極と前記第2電極との間に位

置するタイミングである、請求項 1 に記載の質量分析装置。

[請求項3] 前記電子放出部と前記撮像部との間に配置され、前記電子放出部により放出された前記電子に応じた光を発する蛍光体を更に備え、

前記撮像部は、前記蛍光体からの前記光に基づく画像を取得する、請求項 1 又は 2 に記載の質量分析装置。

[請求項4] 前記蛍光体の蛍光材料は、GaN、ZnO又はプラスチックシンチレータである、請求項 3 に記載の質量分析装置。

[請求項5] 前記撮像部は、前記蛍光体からの前記光に基づく画像を撮像する開状態と前記蛍光体からの前記光に基づく画像を撮像しない閉状態とを切替可能に構成されたゲート機構を有し、

前記制御部は、前記検出対象成分に応じた前記期間に開状態となり前記期間以外の期間に閉状態となるように、前記ゲート機構の動作を制御する、請求項 3 又は 4 に記載の質量分析装置。

[請求項6] 前記撮像部は、前記ゲート機構を有するイメージインテンシファイアと、前記イメージインテンシファイアの後段に配置される固体撮像素子と、を有する、請求項 5 に記載の質量分析装置。

[請求項7] 前記エネルギー線は、レーザ光、電子ビーム又はイオンビームである、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の質量分析装置。

[請求項8] 前記制御部は、前記照射部による前記エネルギー線の 1 回の照射に対応する処理単位を 1 イベントとした場合に、1 イベント毎に前記検出対象成分を変更しながら、複数のイベントを実行する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の質量分析装置。

[請求項9] エネルギー線を照射する照射部によって、試料に対して前記エネルギー線を照射することで、前記エネルギー線が照射される領域における前記試料の位置情報を維持したまま前記試料の成分をイオン化する第 1 ステップと、

前記試料が載置される試料台と第 1 電極との電位差によって、前記照射部によりイオン化された前記試料の成分であるイオン化試料を前

記試料の表面から引き出す第2ステップと、

前記照射部による前記エネルギー線の照射後、前記試料に含まれる一以上の成分のうちの所定の検出対象成分に応じたタイミングで前記第1電極の電位を変化させる第3ステップと、

前記イオン化試料の飛行経路において前記第1電極よりも下流に配置された電子放出部に、前記イオン化試料に応じた電子を放出させる第4ステップと、

前記電子放出部の後段に配置された撮像部に、前記電子放出部により放出された電子に基づく画像を取得させる第5ステップと、を含み、

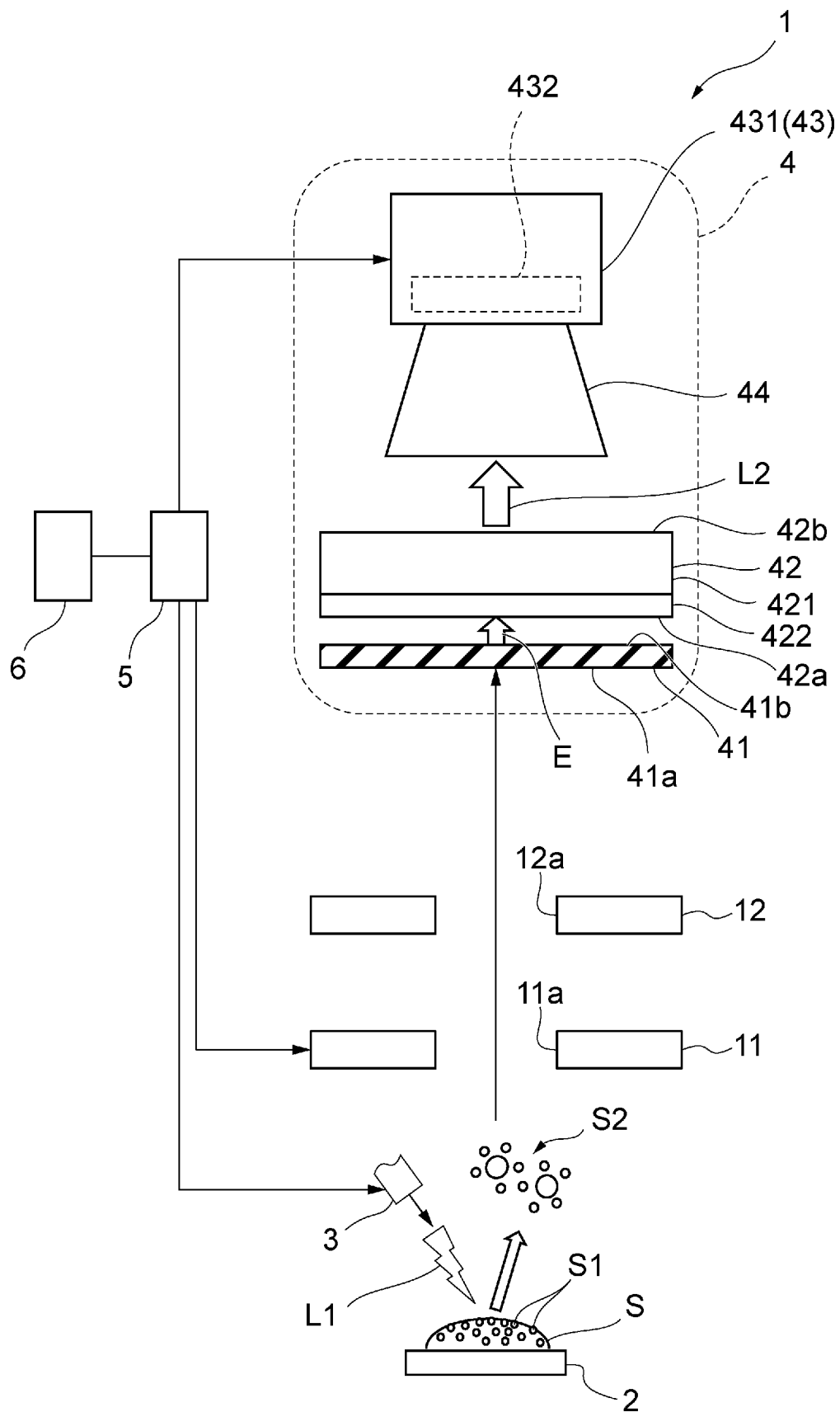
前記第3ステップにおいて、前記検出対象成分に対応する前記イオン化試料が正イオンの場合には前記第1電極の電位を所定量上げ、前記検出対象成分に対応する前記イオン化試料が負イオンの場合には前記引出電極の電位を所定量下げ、

前記第5ステップにおいて、前記検出対象成分に応じた期間に、分析対象としての前記画像を前記撮像部に取得させる、質量分析方法。

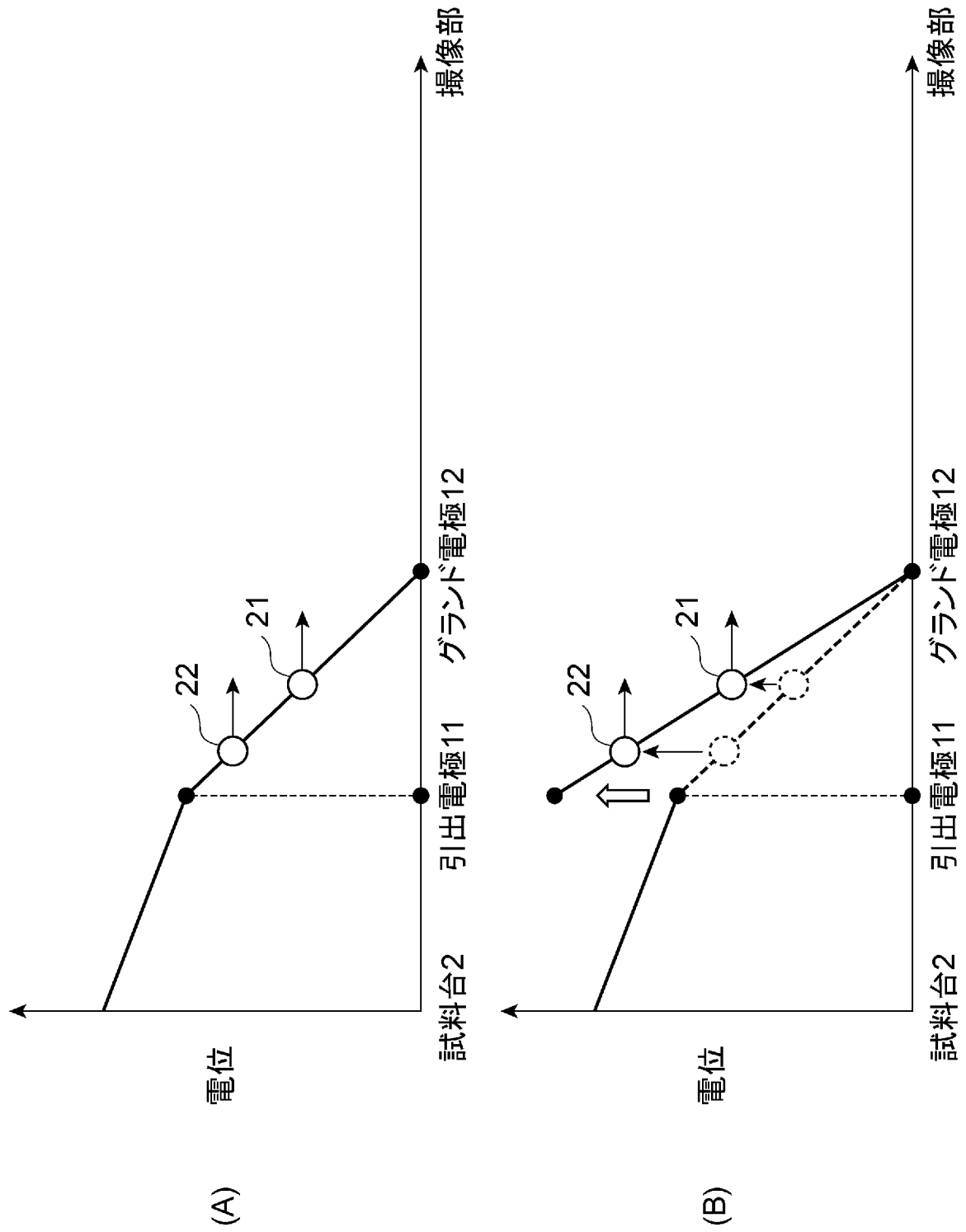
[請求項10]

前記第1ステップから前記第5ステップまでの処理単位を1イベントとした場合に、1イベント毎に前記検出対象成分を変更しながら、複数の前記イベントを実行する、請求項9に記載の質量分析方法。

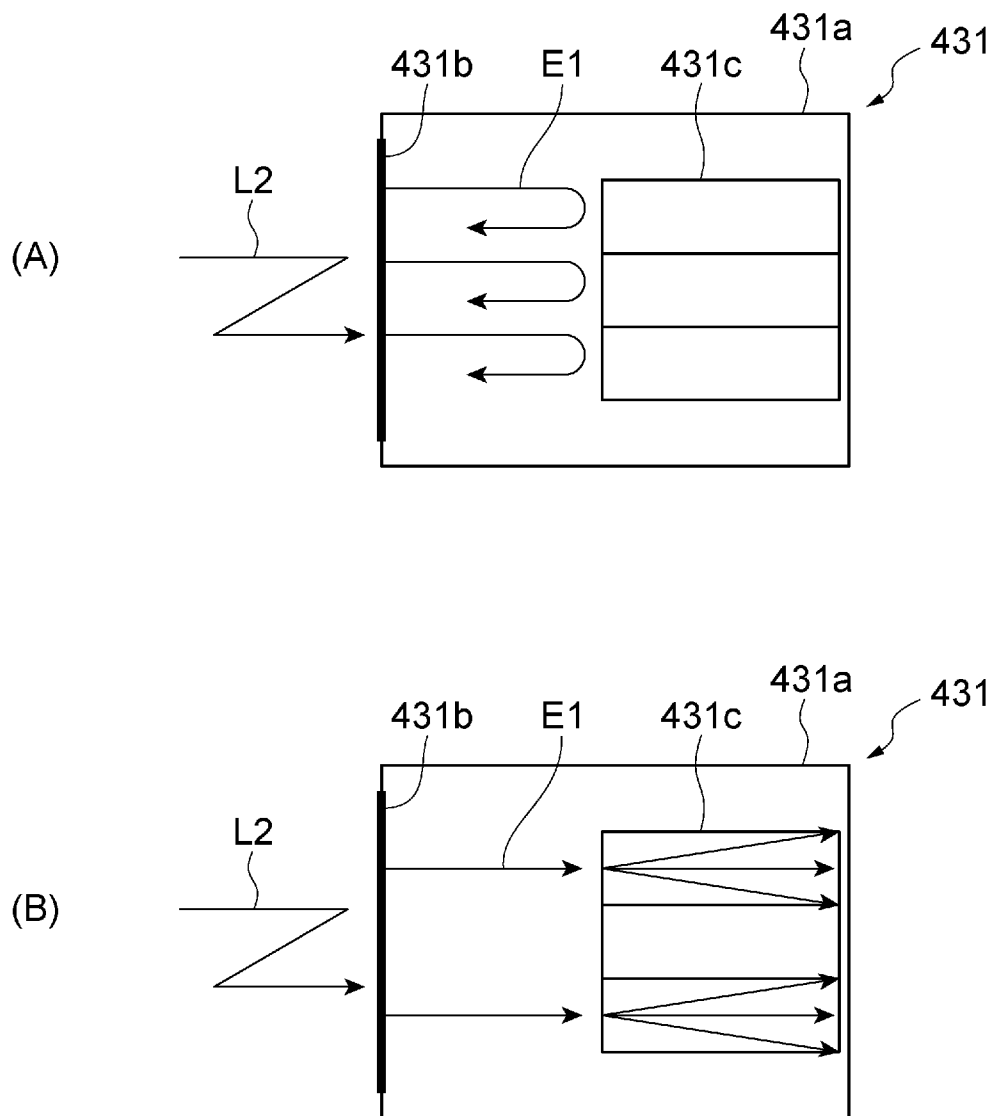
[図1]



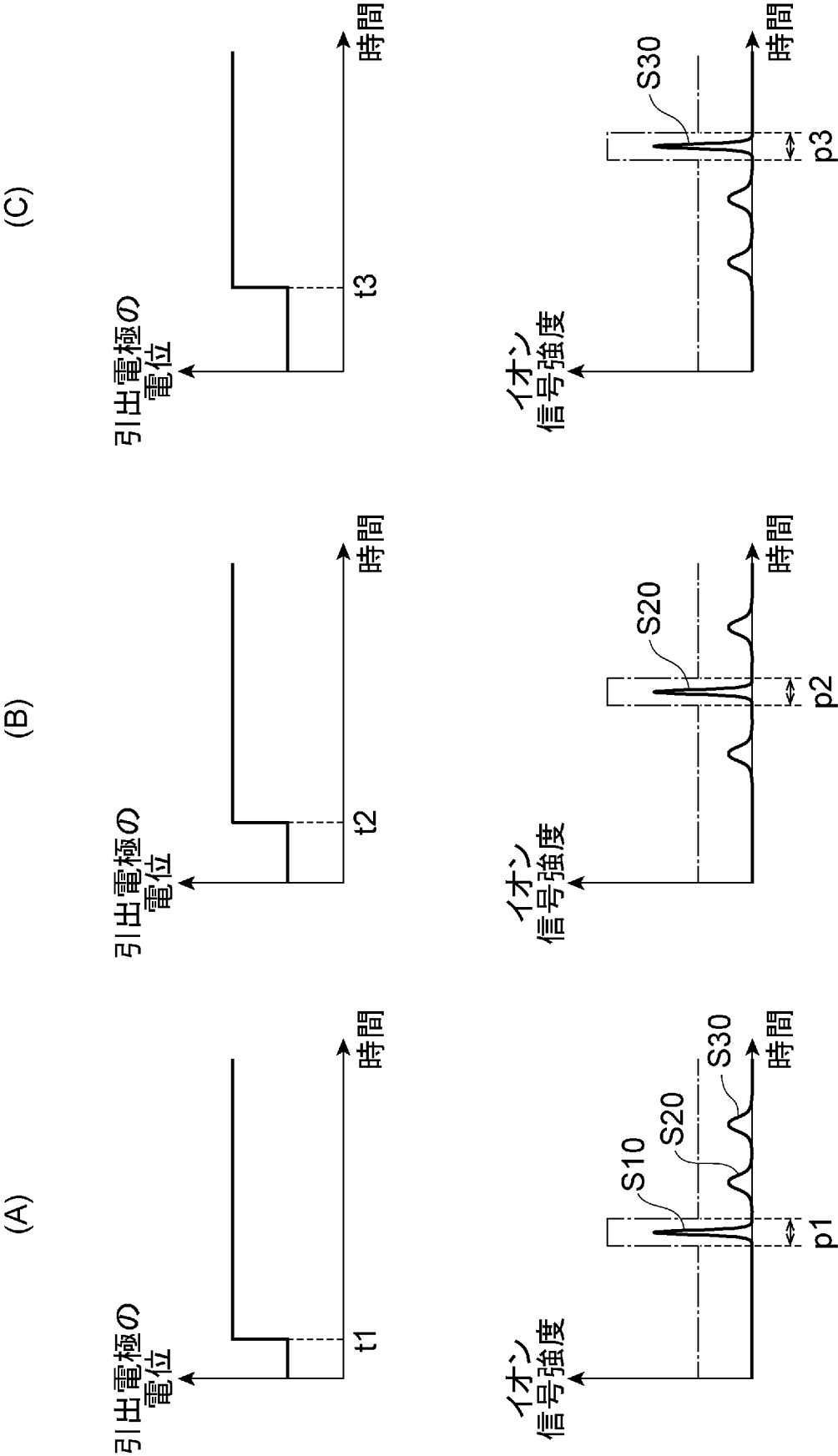
[図2]



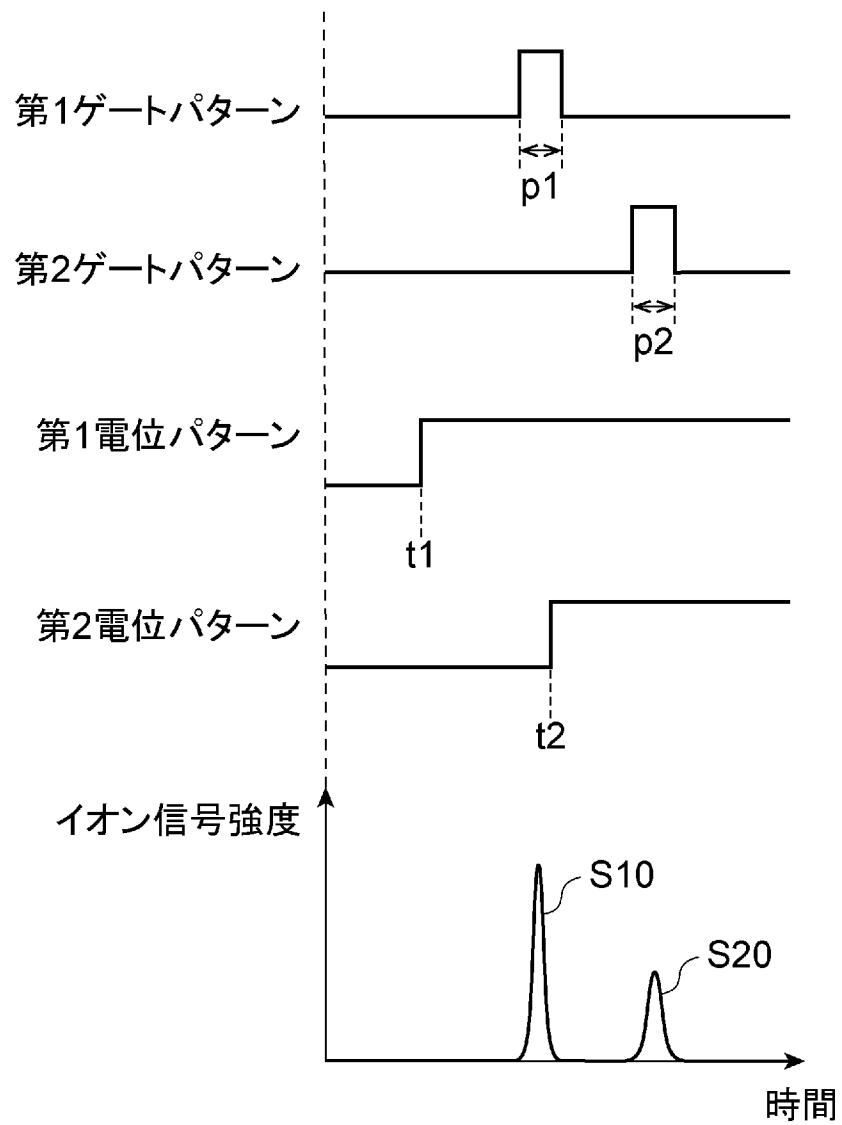
[図3]



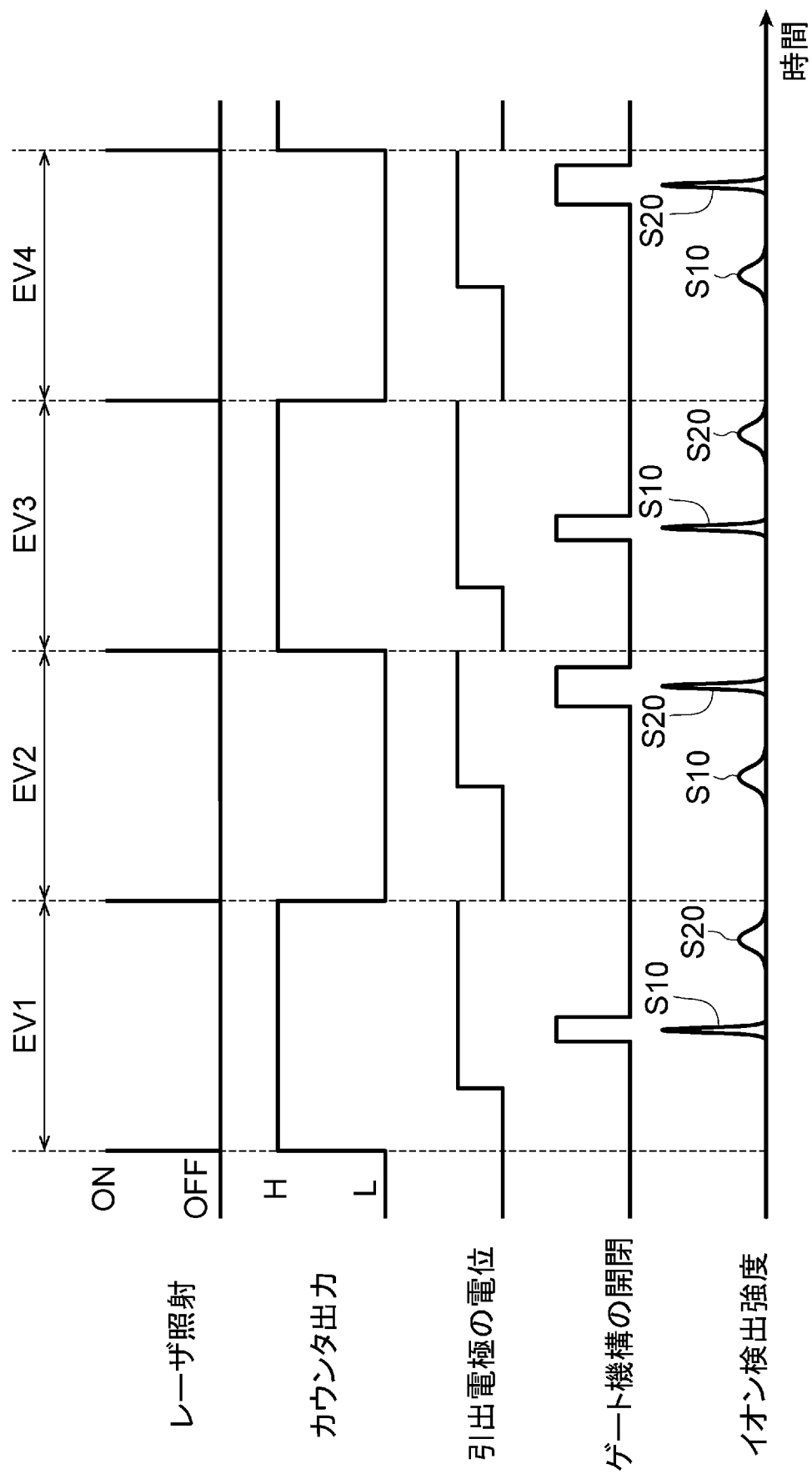
[図4]



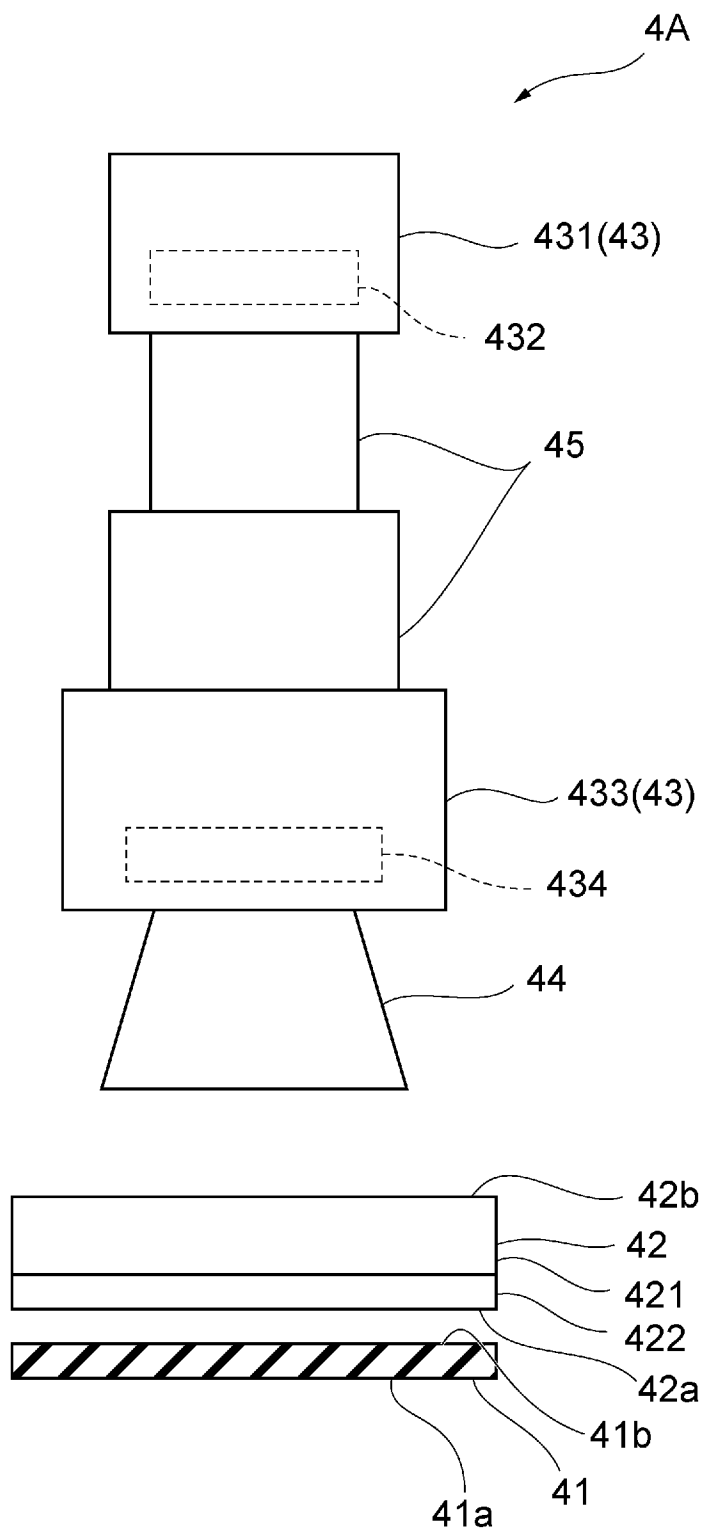
[図5]



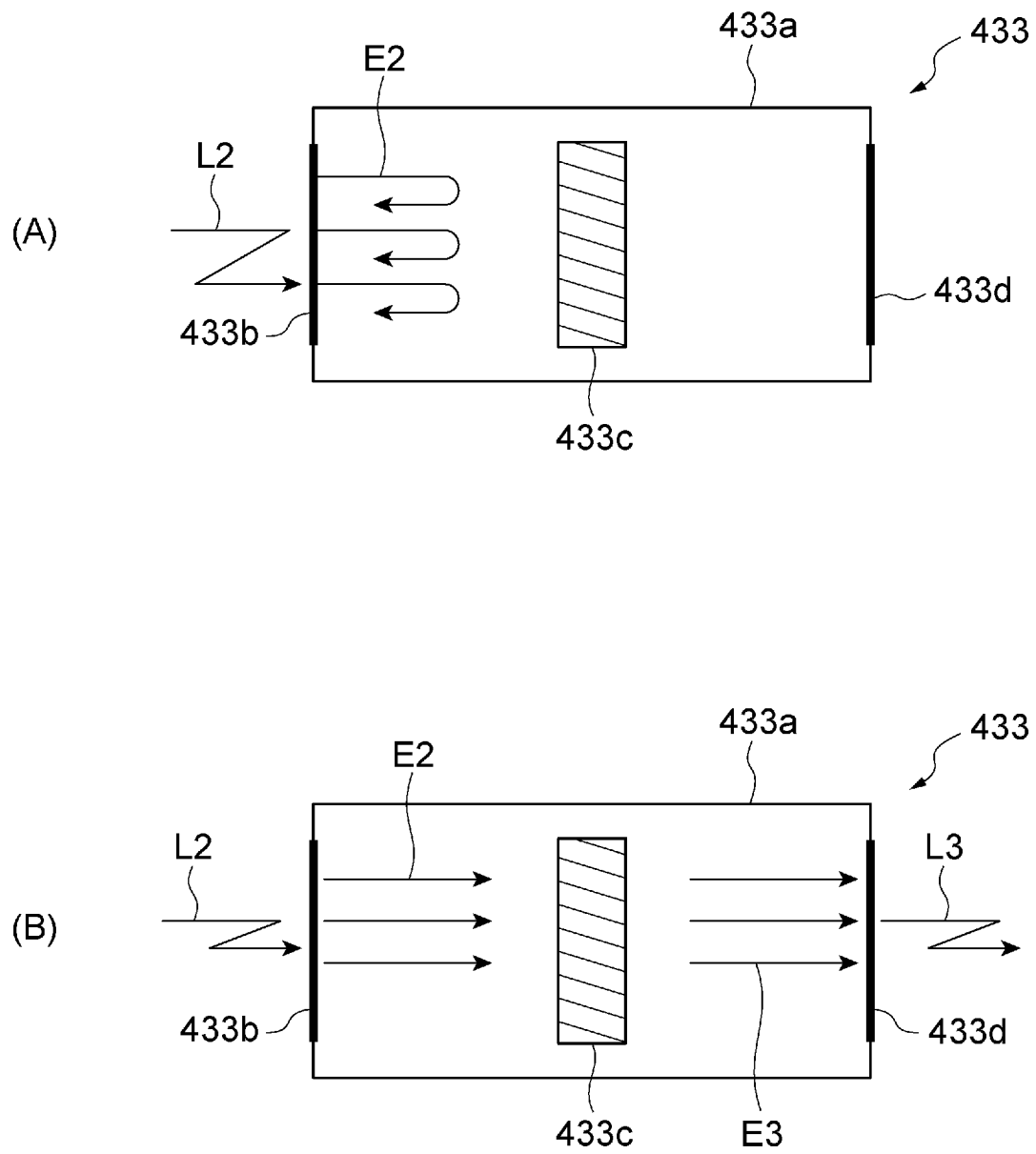
[図6]



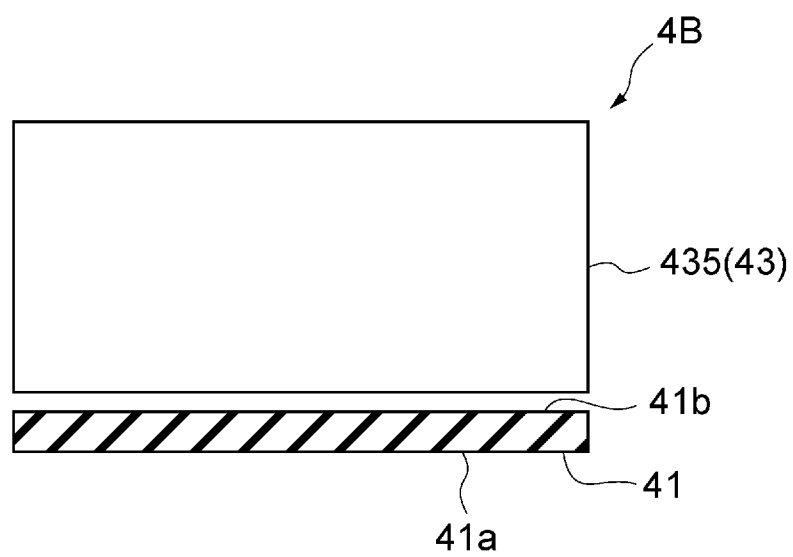
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 1/28(2006.01)i; **G01N 27/62**(2021.01)i; **H01J 49/00**(2006.01)i; **H01J 49/02**(2006.01)i; **H01J 49/06**(2006.01)i; **H01J 49/14**(2006.01)i; **H01J 49/16**(2006.01)i; **H01J 49/40**(2006.01)i

FI: G01N27/62 E; H01J49/40; H01J49/00 040; H01J49/02 500; H01J49/06 700; H01J49/00 950; H01J49/16 400; H01J49/14 700; G01N1/28 T

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)

G01N1/28; G01N27/62; H01J49/00; H01J49/02; H01J49/06; H01J49/14; H01J49/16; H01J49/40

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
Y	JP 2010-251174 A (OSAKA UNIVERSITY) 04 November 2010 (2010-11-04) paragraphs [0043]-[0045], [0052], [0067]-[0070], [0087]-[0099], fig. 1-7	1-10
Y	JP 63-266751 A (JEOL LIMITED) 02 November 1988 (1988-11-02) page 2, lower right column, line 2 to page 3, upper right column, line 2, fig. 7-9	1-10
Y	リサイクル選別装置向け技術・製品, HAMAMATSU PHOTONICS KK. August 2020, pages 1-20, https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/optical-sensors/image-sensor/image-intensifier-unit.html , non-official translation (Technologies and products for recycling sorting equipment.) page 17	6
A		1-5, 7-10
A	JP 2013-41699 A (SHIMADZU CORPORATION) 28 February 2013 (2013-02-28) entire text, all drawings	1-10

☒ 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

08 February 2022

Date of mailing of the international search report

22 February 2022

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

International application No.

PCT/JP2021/044751**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-175898 A (SHIMADZU CORPORATION) 08 September 2011 (2011-09-08) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2016-1531 A (TOSHIBA CORPORATION) 07 January 2016 (2016-01-07) entire text, all drawings	1-10
A	US 9048075 B1 (SHIMADZU CORPORATION) 02 June 2015 (2015-06-02) entire text, all drawings	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044751

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-251174	A	04 November 2010	(Family: none)	
JP	63-266751	A	02 November 1988	(Family: none)	
JP	2013-41699	A	28 February 2013	(Family: none)	
JP	2011-175898	A	08 September 2011	(Family: none)	
JP	2016-1531	A	07 January 2016	(Family: none)	
US	9048075	B1	02 June 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 1/28(2006.01)i; G01N 27/62(2021.01)i; H01J 49/00(2006.01)i; H01J 49/02(2006.01)i; H01J 49/06(2006.01)i; H01J 49/14(2006.01)i; H01J 49/16(2006.01)i; H01J 49/40(2006.01)i FI: G01N27/62 E; H01J49/40; H01J49/00 040; H01J49/02 500; H01J49/06 700; H01J49/00 950; H01J49/16 400; H01J49/14 700; G01N1/28 T										
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）） G01N1/28; G01N27/62; H01J49/00; H01J49/02; H01J49/06; H01J49/14; H01J49/16; H01J49/40										
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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022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								
Y	JP 2010-251174 A（国立大学法人大阪大学）04.11.2010（2010-11-04） 段落[0043]-[0045], [0052], [0067]-[0070], [0087]-[0099], 図1-7	1-10								
Y	JP 63-266751 A（日本電子株式会社）02.11.1988（1988-11-02） 2頁右下欄2行-3頁右上欄2行, 図7-9	1-10								
Y	リサイクル選別装置向け技術・製品、浜松ホトニクス株式会社、2020.08, p.1-20, https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/optical-sensors/image-sensor/image-intensifier-unit.html p.17	6								
A		1-5, 7-10								
A	JP 2013-41699 A（株式会社島津製作所）28.02.2013（2013-02-28） 全文, 全図	1-10								
A	JP 2011-175898 A（株式会社島津製作所）08.09.2011（2011-09-08） 全文, 全図	1-10								
☒ 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、一般的な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 08.02.2022		国際調査報告の発送日 22.02.2022								
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） 大門 清 2G 8355 電話番号 03-3581-1101 内線 3226								

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	JP 2016-1531 A (株式会社東芝) 07.01.2016 (2016 - 01 - 07) 全文, 全図	1-10
A	US 9048075 B1 (SHIMADZU CORPORATION) 02.06.2015 (2015 - 06 - 02) 全文, 全図	1-10

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/JP2021/044751

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-251174	A	04.11.2010	(ファミリーなし)	
JP	63-266751	A	02.11.1988	(ファミリーなし)	
JP	2013-41699	A	28.02.2013	(ファミリーなし)	
JP	2011-175898	A	08.09.2011	(ファミリーなし)	
JP	2016-1531	A	07.01.2016	(ファミリーなし)	
US	9048075	B1	02.06.2015	(ファミリーなし)	