

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/157312

発行日 平成23年12月8日(2011.12.8)

(43) 国際公開日 平成21年12月30日(2009.12.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO1J 49/10 (2006.01)	HO1J 49/10	2G041
GO1N 27/62 (2006.01)	GO1N 27/62	G 5C038
HO1J 49/26 (2006.01)	HO1J 49/26	

審査請求有 予備審査請求有 (全36頁)

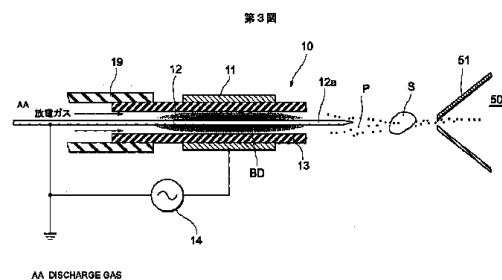
出願番号 特願2010-517872 (P2010-517872)	(71) 出願人 304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/060653	
(22) 国際出願日 平成21年6月4日(2009.6.4)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-169679 (P2008-169679)	(74) 代理人 100080322 弁理士 牛久 健司
(32) 優先日 平成20年6月27日(2008.6.27)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100104651 弁理士 井上 正
	(74) 代理人 100114786 弁理士 高城 貞晶
	(72) 発明者 平岡 賢三 山梨県甲府市武田4丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内
	(72) 発明者 チェン・リー チュイン 山梨県甲府市武田4丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン化分析方法および装置

(57) 【要約】

正確で高感度にイオンを分析できるようにする。誘電体製筒状体13の外周に第1の電極11を設け、筒状体13の内部に、筒状体13の内面との間に間隔をあけて第2の電極12を配置する。第1の電極11と第2の電極12との間に交流高電圧を印加すると筒状体13内部にバリヤー放電が起こる。第2の電極12の先端部12aを筒状体13の先端よりも外方に突出させておくと、バリヤー放電によるプラズマ・ジェットは筒状体13の先端から外部に出ることなく、筒状体13の先端外方には電子温度の低い熱平衡プラズマPが発生する。試料Sをこの熱平衡プラズマPに晒すことにより、試料Sから離脱した粒子(原子、分子)は、分解したり重合したりすることなく、ソフトにイオン化される。生成したイオンは質量分析装置50に導入される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電体よりなる筒状体，

上記筒状体の先端部付近の外側に設けられた第 1 の電極，および

上記筒状体内の中心付近に，上記筒状体の内面との間に間隔をあけてかつ上記筒状体の長手方向に沿って配置され，上記第 1 の電極が設けられた位置を通り，上記筒状体の先端よりも外方に突出している第 2 の電極，

を備えたイオン化装置。

【請求項 2】

上記第 2 の電極が針状電極である，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

10

【請求項 3】

上記第 2 の電極が試料ガス供給のためのキャピラリーである，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

【請求項 4】

上記第 2 の電極がイオン導入用のキャピラリーであり，このキャピラリーが質量分析装置の内部と連通している，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

【請求項 5】

上記第 2 の電極が，上記筒状体内の中心付近に，上記筒状体の内面との間に間隔をあけてかつ上記筒状体の長手方向に沿って配置され，上記筒状体の先端よりも外方に突出している試料ガス供給用またはイオン導入用の内筒体の表面に，少なくとも上記第 1 の電極の位置から先端までの間に形成されている，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

20

【請求項 6】

上記第 2 の電極の先端に近接してその先端外方に配置されたメッシュ電極をさらに備えた，請求の範囲第 1 項から第 5 項のいずれか一項に記載のイオン化装置。

【請求項 7】

請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載のイオン化装置と質量分析装置とを備えたイオン化分析装置。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載のイオン化装置を用い，上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に交流電圧を印加し，

30

上記筒状体の先端から発生する帯電気流に試料を晒す，
イオン化方法。

【請求項 9】

上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に直流電圧を印加し，この直流電圧の極性に依じて正イオン・リッチまたは負イオン・リッチな帯電気流を生成する，請求の範囲第 8 項に記載のイオン化方法。

【請求項 10】

試料の背後に置かれた導体に上記直流電圧よりも正または負に高い電圧を印加する，請求の範囲第 9 項に記載のイオン化方法。

【請求項 11】

上記第 2 の電極の先端に近接してその先端外方に配置されたメッシュ電極に正または負の直流電圧を印加する，請求の範囲第 8 項に記載のイオン化方法。

40

【請求項 12】

上記筒状体内の上記第 2 の電極との間の間隙に放電ガスまたはキャリア・ガスを供給する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 13】

試料に溶媒の微細液滴を吹き付け，試料の脱離を促進する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 14】

試料を加熱することにより試料の脱離を促進する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のい

50

ずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 15】

試料に超音波振動を加えることにより試料の脱離を促進する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 16】

試料にレーザー光を照射することにより試料の脱離を促進する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 17】

試料表面近傍に光子場を形成して試料の脱離を促進する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

10

【請求項 18】

上記放電ガスまたはキャリア・ガスを加熱して試料の脱離を促進する，請求の範囲第 12 項に記載のイオン化方法。

【請求項 19】

請求の範囲第 8 項ないし第 18 項のいずれか一項に記載のイオン化方法により生成した試料イオンを分析装置に導く，イオン化分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明はバリアー放電を利用した大気圧下におけるイオン化分析方法および装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

バリアー放電を利用したイオン化分析方法および装置の例が次の文献に記載されている。

1. Na Na, Chao Zhang, Mengxia Zhao, Sichun Zhang, Chengdui Yang, Xiang Fang and Xinrong Zhang "Direct detection of explosives on solid surfaces by mass spectrometry with an ambient ion source based on dielectric barrier discharge" J. Mass Spectrom. 2007; 42: 1079 - 1085

30

2. Na Na, Mengxia Zhao, Sichun Zhang, Chengdui Yang, and Xinrong Zhang "Development of a Dielectric Barrier Discharge Ion Source for Ambient Mass Spectrometry" J Am Soc Mass Spectrom. 2007, 18, 1859 - 1862

これらの文献に記載のイオン化分析方法および装置は，板状電極と，板状電極の表面上に配置されたガラス板と，ガラス板（板状電極）の面にほぼ垂直にガラス板から離して配置された針状電極とを備え，板状電極と針状電極との間に交流高電圧を印加し，バリアー放電を起こすものである。分析対象物である試料をガラス板上に置き，バリアー放電によって生じるプラズマ・トーチに晒す。これによって試料から原子，分子が脱離しかつイオン化される。イオンは質量分析装置に導かれ，分析される。

40

上記の文献に記載のイオン化分析方法および装置においては，試料をバリアー放電により生じるプラズマ・トーチ（非平衡プラズマ）に直接に晒すので，プラズマ中の高エネルギー電子によって試料そのものの分解，試料から脱離してイオン化された分子の分解，分解により生じたフラグメント・イオンの重合等が起こるので，必ずしも正確な分析ができない場合があるという問題がある。

【発明の開示】

【0003】

50

この発明は、試料の分解やイオンの分解または重合が生じ難く正確な分析が可能となるイオン化方法および装置、イオン化分析方法および装置を提供するものである。

この発明はまた、分析の感度を高めることを目的とする。

この発明はさらに、正イオンまたは負イオンを選択的に生成することができるようにすることを目的とする。

さらにこの発明は、イオン化にあたって分子または原子等の試料粒子の試料からの脱離を促進するものである。

この発明によるイオン化装置は、誘電体よりなる筒状体、上記筒状体の先端部付近の外側に設けられた第1の電極、および上記筒状体内の中心付近に上記筒状体の内面との間に間隔をあけてかつ上記筒状体の長手方向に沿って配置され、上記第1の電極が設けられた位置を通り、上記筒状体の先端よりも外方に突出している第2の電極を備えているものである。

10

第1の電極と第2の電極との間に、交流電圧が印加されることにより、誘電体（絶縁体）よりなる筒状体がバリヤーとなり、筒状体内にバリヤー放電が起こる。筒状体はバリヤー放電により生起されるプラズマ（非平衡プラズマ）を閉じ込める働きもする。

筒状体内に配置された第2の電極は、筒状体の先端よりも外方に突出しているので、筒状体の先端外方には熱平衡プラズマが生じる。熱平衡プラズマは電子温度が低いので、試料やイオンが分解したり、フラグメント・イオンが重合したりすることがない。したがって、筒状体の先端外方に生起している熱平衡プラズマ（帯電気流）に試料を晒すことにより、試料から脱離した粒子（原子、分子）等がイオン化される。これにより、正確でかつ

20

筒状体は、その断面が矩形（正方形を含む）、多角形（ n が3以上の n 角形）、楕円形、円形、その他、形状を問わないものである。

第1の電極と第2の電極との間に交流電圧を印加することによって筒状体の内部にバリヤー放電が起こればよいから、第1の電極は必ずしも筒状体の外側面の全周囲にわたっている必要はなく、全周囲の一部について一箇所、または離散的に二箇所以上に設けられていてもよい。同じように筒状体も全周囲にわたって閉じていなくてもよく、一部に切欠等があり、内部と外部とが連通していてもよい。もちろん、第1の電極は平面でも曲面でもよい。筒状体の外側面に溝または凹部を形成し、この溝または凹部に第1の電極を設けてもよい。すなわち、第1の電極と第2の電極との間に、少なくとも筒状体の一部が存在すればよい。

30

第2の電極もさまざまな形状をとることができる。代表的には第2の電極は針状か、または細管状（キャピラリー）である。細管状のものについていうと、細管それ自体を金属で形成して第2の電極としてもよいし、絶縁体の筒状体の表面に金属膜を形成して、または金属筒をはめて、これを第2の電極としてもよい。第2の電極が細管状である場合には、第2の電極には電極以外の機能が付与される。たとえば、後述するように第2の電極（細管）をエレクトロスプレーの溶媒を供給する管として用いることができるし、気体試料（イオン化対象）を供給する管として用いることもできる。また、後述する吸い込みタイプの場合に、第2の電極（細管）を質量分析装置に接続し、生成したイオンを質量分析装置に導く導管（イオン導入管）として用いることもできる。

40

上記第1の電極と第2の電極の間に直流電圧を印加し、この直流電圧の極性に応じて正イオン・リッチまたは負イオン・リッチな帯電気流を生成する。これにより、試料から脱離した粒子（原子、分子）の選択的な正イオン化または負イオン化が可能となる。

試料の背後に置かれた導体に上記直流電圧よりも正または負に高い電圧を印加することにより、上記吸い込みタイプの場合に、生成した正または負イオンを効率よく質量分析装置に導くことができる。

上記第2の電極の先端に近接してその先端外方にメッシュ電極を配置し、このメッシュ電極に正または負の直流電圧を印加することにより、バリヤー放電プラズマで発生したノイズとなるイオンを排除して、所望のイオンを取り出す（分析装置に導く）ことができるようになり、これにより、より正確で高感度のイオン分析が可能となる。

50

上記筒状体（より厳密には上記筒状体と上記第2の電極との間の間隙）に放電ガスまたはキャリア・ガスを積極的に供給するようにしてもよいし、場合によっては大気中の空気を放電ガスとしてもよい。

試料の脱離を促進する方法には種々ある。たとえば、液滴吹付手段（エレクトロスプレー、マイクロジェット等による液滴噴射、単に溶媒液体をネブライザーガスによって霧吹きする方法等）により試料に溶媒の微細液滴を吹き付ける、試料を加熱する、試料に超音波振動を加える、試料にレーザ光を照射する、試料表面近傍に光子場を形成する等の方法を用いることができる。また、放電ガスを加熱して試料の脱離を促進することもできる。

上記のイオン化方法により生成した試料イオンを分析装置に導くことによりイオン化分析が行なわれる。

10

この発明はあらゆる試料に直接に適用可能である。試料（物質）の存在状態の観点からいえば、この発明は、液体試料、固体試料、気体（蒸気を含む）試料のすべてのイオン化（したがってそれらの分析）に有効である。試料（物質）の種類観点からいえば、生体試料（生の生体試料、生体組織、細胞、細菌、血液、尿、汗など）、無機材料一般（金属、半導体、その他の無機物、無機化合物）、有機材料一般（繊維、高分子）等、あらゆる種類の試料にこの発明を適用することができる。これらの試料中の揮発性成分はもちろんのこと、難揮発成分、無極性化合物の脱離とイオン化が可能である。用途、応用等の観点からいえば、薬物の検出が可能になるから、犯罪捜査（血中または尿中の薬物検出など）、生体試料への適用が可能であるからテロ対策（生物兵器の検出）にも有効であり、高分子中の可塑剤や環境ホルモン剤の検出、高精細プリント基板の汚れの検出等も可能であるから、材料分析、環境対策、生産管理等に応用できる。このように、この発明は、万能のイオン化法である上に、超高感度能を持つので、ナノイメージング（脱離する試料の量が極微量でも十分なイオン強度を与えるので）に適用できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0004】

第1図は、この発明によるイオン化の原理を示すとともに、この発明の第1実施例によるイオン化装置およびイオン化分析装置の構成を示す。

第2図は、この発明によるソフトなイオン化の原理を明確にする目的で、対比のために、針状電極が円筒体内に引っ込んでいる構成を示す。

第3図は、第1実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置の変形例を示す。

30

第4図は、第1実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置の他の変形例を示す。

第5図は、第1実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第6A図は、爆発物の一例としてトリニトロトルエン（TNT）の分析結果を示すもので、この発明の第1実施例のイオン化分析装置を用いて得られたグラフ、第6B図は文献1に掲載されているトリニトロトルエン（TNT）の分析結果を示すグラフである。

第7A図は、この発明の第1実施例の装置を用いた爆発物の他の例の分析結果を示すもので、RDXの分析結果を示すグラフ、第7B図は同装置を用いたさらに他の爆発物DNTの分析結果を示すグラフである。

第8図は、薬物錠剤試料の例としてビタミンB₃錠剤を第1実施例の装置により分析して得られたグラフを示す。

40

第9図は、破壊しやすい物質の例としてステアリン酸メチルを第1実施例の装置により分析して得られたグラフを示す。

第10図は、第1実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第11図は、この発明の第2実施例によるイオン化装置およびイオン化分析装置の構成を示す。

第12図は、第2実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置の変形例を示す。

第13図は、第2実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置の他の変形例を示す。

第14図は、第2実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を

50

示す。

第 15 図は、第 2 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 16 図は、第 2 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 17 図は、第 2 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 18 図は、第 2 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 19 図は、第 3 実施例によるイオン化装置およびイオン化分析装置の構成を示す。

第 20 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置の変形例を示す。

第 21 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置の他の変形例を示す。

第 22 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 23 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 24 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 25 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 26 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 27 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

第 28 図は、可搬型の分析装置本体とヘッドの例を示す。

第 29 A 図は、無極性化合物の例としてヘキサンの分析結果を示すグラフであり、第 29 B 図は、同じくシクロヘキサンの分析結果を示すグラフである。

第 30 図は、第 3 実施例のイオン化装置およびイオン化分析装置のさらに他の変形例を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

【実施例 1】

【0006】

第 1 図はこの発明によるイオン化の原理を示すとともに、この発明の第 1 実施例によるイオン化装置およびイオン化分析装置の構成を示すものである。

この発明によるイオン化方法および装置によりイオン化された試料イオン（試料から脱離した原子、分子等の粒子のイオン）は、質量分析装置に導かれて分析される。主に、試料イオンを、質量分析装置に導く原理の違いにより実施例の装置（方法）は、吹き付けタイプ（または送風型）と吸い込みタイプに大別される。いずれのタイプにおいてもイオン化の原理は同じである。第 1 実施例は吹き付けタイプのものである。

第 1 図において、イオン化装置 10 は、誘電体（または絶縁体）（たとえば、セラミック、ガラス等）よりなる円筒体 13 と、この円筒体 13 のやや先端（第 1 図において右端）に近い箇所の外周面に接して設けられた円環状（円筒状）の第 1 の電極 11 と、円筒体 13 の内部の中心軸線上に、円筒体 13 の内周面とは間隔をおいて配置されかつ支持部材（図示略）により支持された第 2 の電極すなわち針状電極 12 とを備えている。円筒体 13 の末端部にはガス供給管（チューブ）19 が接続され、放電ガス供給装置（放電ガス・ポンプなど）（図示略）により、放電ガス（キャリア・ガスとしても働く）が円筒体 13 内をその末端部から先端部に向う方向に流れるように供給される。放電ガスは、たとえばヘリウム（He）等の希ガス、窒素（N₂）、空気（大気）などである（他の後述する実施例においても同じ）。

10

20

30

40

50

針状電極 1 2 の先端部 (符号 1 2 a で示す) は , 円筒体 1 3 の先端よりも外方に突出している。

第 1 の電極 1 1 と第 2 の電極 1 2 との間に , 交流高電圧電源装置 1 4 により交流高電圧 (たとえば電圧は数百 V ないし数十 k V , 周波数は数 k H z ないし数十 k H z) が印加される。これらの電極 1 1 と 1 2 との間には誘電体 (絶縁体) (円筒体 1 3) が存在するので , これらの電極 1 1 と 1 2 との間にバリヤー放電が起こる。電極 1 1 は円筒体 1 3 の外周面に接しており , 電極 1 2 と円筒体 1 3 の内周面との間には間隙があるから , この間隙 (円筒体 1 3 の内部) にバリヤー放電 B D による非平衡プラズマが発生する。この非平衡プラズマでは電子温度が数万度と高く , この高エネルギーの電子が放電ガス中の原子や分子を励起するので発光する (光って見える) (この発光を第 1 図ではグレーで示す) 。

10

第 2 の電極 1 2 の先端部 1 2 a は円筒体 1 3 の先端外方に突出しているので , 円筒体 1 3 の先端開口付近およびそれよりも外方では , 放電ガスの気流によって流れてきた高エネルギーの電子が第 2 の電極 1 2 (先端部 1 2 a) の存在により消滅し , 電子のエネルギー (電子温度) が下り (1 0 0 程度) , 熱平衡プラズマ P になる (熱平衡プラズマ P は光っていないので , 目では見えない。この熱平衡プラズマ P を小さな黒点で示す。また , 熱平衡プラズマによってイオン化された試料 S の粒子 (分子または原子) のイオンも , 図では小さな黒点で示されている。) 。

第 1 図に示すイオン化装置の特徴を対比により明確にするために第 2 図を参照する。第 2 図において第 1 図に示すものと同一物 (配置を除く) については同一符号を付す。第 1 図に示す構成と第 2 図に示す構成との相違点は , 第 1 図の構成では上述のように第 2 の電極 (針状電極) 1 2 の先端部 1 2 a が円筒体 1 3 の先端から外方に延びているのに対して , 第 2 図に示す構成では , 第 2 の電極 (針状電極) 1 2 の先端は円筒体 1 3 内に引っ込んでいることである。第 2 図に示す構成では , 2 つの電極 1 1 と 1 2 との間に交流高電圧を印加すると , 円筒体 1 3 内にバリヤー放電が起こり , このバリヤー放電により生じられるプラズマ・ジェット P J が円筒体 1 3 の先端から外方にまで延びる。プラズマ・ジェット P J は高エネルギーの電子を含み発光する。このプラズマ・ジェット P J に試料を晒したとすると , プラズマ・ジェット P J 中の高エネルギーの電子によって試料そのものの分解 , 試料から脱離してイオン化された分子の分解 , 分解により生じたフラグメント・イオンの重合等が起こり , 上述した従来技術 (文献 1 , 2) と同じ結果となる。

20

この実施例 (発明) によると , 第 1 図に示すように , 第 2 の電極 (針状電極) 1 2 の先端部 1 2 a が円筒体 1 3 の先端から外方に延びているので , 円筒体 1 3 の先端よりも外方では熱平衡プラズマ P が生成され , 試料をこの熱平衡プラズマ P に晒した場合には , 従来技術のような試料や分子の分解 , フラグメント・イオンの重合等が起こることが殆どなく , 試料のイオン化が行なわれる (これをソフトなイオン化という) 。

30

熱平衡プラズマ P には放電ガスから生じた準安定励起種 , 熱化した電子 (熱電子) , イオン種等が存在する。この熱平衡プラズマ P 内に試料 S を置くと , 試料 S から蒸発等により脱離した試料粒子 (原子 , 分子など) が準安定励起種 , イオン種等によりイオン化 (ペニングイオン化 , 反応イオン化) される。電子親和力が正の分子においては , 熱電子が分子に付着して , 負イオンが効率よく生成する。このようにして , イオン化された試料イオンは , 放電ガスの流れにより , その下流に配置された質量分析装置 5 0 のイオン・サンプリング・オリフィス (またはスキマー) 5 1 から質量分析装置 5 0 内に導入される。質量分析装置 5 0 としては飛行時間型質量分析計 , イオントラップ型質量分析計 , 四重極質量分析計などイオンを大気圧から真空へ導入するタイプのあらゆる質量分析計を用いることができる。

40

第 3 図は変形例を示すものであり , 第 2 の電極 1 2 が接地されている。このような構成では , 質量分析装置 5 0 のオリフィス 5 1 の電位を接地電位よりも低くすれば (負にすれば) 正イオンの質量分析装置 5 0 への導入が容易となり , 逆にオリフィス 5 1 の電位を正にすれば負イオンの導入が容易となる。

第 4 図は他の変形例を示している。直流電源 1 5 により第 2 の電極 1 2 に接地電位に対して正の電位 (たとえば 1 0 0 V ~ 数 1 0 0 V 程度) が与えられる。直流電源 1 5 は電圧

50

可変のものであることが好ましい。

第4図に示す構成では、円筒体13内の第2の電極(針状電極)12に、接地電位に対して正の電位が与えられるので、熱平衡プラズマ中の電子や負イオンが第2の電極12に捕捉され、正イオンをより多く含む(電子や負イオンよりも正イオンを多く含む)帯電気流が生成される(これを正イオン・リッチな帯電気流Ppという)。

正イオン・リッチな帯電気流Pp中に試料Sを配置すると、試料Sから脱離した粒子の多くは正イオン化される。したがって、負イオンよりもむしろ正イオンが質量分析装置50に導かれることになる。第4図に示すイオン化装置(イオン化分析装置)は、特に正イオン化されやすい試料の分析に適している(正イオン測定モード)。このモードにおいては、オリフィス51よりも第2の電極12の方が電位が高い方が正イオンが質量分析装置50に導入しやすくなる。

10

第5図はさらに他の変形例を示し、この構成では、直流電源15によって第2の電極12が接地電位に対して負となるように直流電圧が印加されている。

この構成では、円筒体13内の第2の電極(針状電極)12に、接地電位に対して負の電位が与えられるので、熱平衡プラズマ中の正イオンが第2の電極12に捕捉され、電子や負イオンをより多く含む(正イオンよりも電子や負イオンを多く含む)帯電気流が生成される(これを負イオン・リッチな帯電気流Pnという)。このモードにおいては、オリフィス51よりも第2の電極12の方が電位が低い(負側に大きい)方が負イオンが質量分析装置50に導入しやすくなる。

負イオン・リッチな帯電気流Pn中に試料Sを配置すると、試料Sから脱離した粒子の多くは負イオン化される。したがって、正イオンよりもむしろ負イオンが質量分析装置50に導かれることになる。第5図に示すイオン化装置(イオン化分析装置)は、特に負イオン化されやすい試料の分析に適している(負イオン測定モード)。

20

第6A図および第6B図は爆発物の一例として、トリニトロトルエン(TNT)を分析した結果を示すものである。第6A図はイオン化分析装置として第5図に示す構成のものを用いて、3ppm TNT アセトニトリル溶液10μLを綿棒に滴下し、これを円筒体13から噴出する熱平衡プラズマP(負イオン・リッチな帯電気流Pn)内に置きその蒸気を分析して得られた分析結果を示す。TNTのラジカル・アニオンのみが高感度に検出されていることが分る。第6B図は対比のために、文献1にFig.3として掲載された分析結果を示すもので、試料がプラズマ・トーチに晒されることによって多くのフラグメント・イオンが現われている。

30

第7A図および第7B図も第5図に示すイオン化分析装置を用いて得られた爆発物についての分析結果を示すものである。第7A図はアール・ディー・エックス(RDX)(トリメチレントリニトロアミン)(3ppm RDX アセトニトリル溶液)の分析結果を示すグラフ、第7B図はジニトロトルエン(DNT)(12ppm DNT アセトニトリル溶液)の分析結果を示すグラフである。いずれも分析方法はTNTの場合と同じである。このように、第1実施例のイオン化分析装置によると種々の爆発物を高感度に検出できることが分る。

第8図は薬物錠剤試料の分析の例として、ビタミンB₃錠剤の分析結果を示す。これはビタミンB₃錠剤を第4図に示す装置の円筒体13から噴出する熱平衡プラズマP(正イオン・リッチな帯電気流Pp)内に配置することにより得られるグラフであり、ビタミンB₃の正イオンが高感度に検出されていることが分る。

40

第9図はイオン化においてフラグメンテーションを起こしやすい物質の例としてステアリン酸メチルの分析結果を示している。フラグメント・イオンが殆ど現れていない。質量電荷比(m/z)が50~150のところに現れているピーク群は不純物に由来するもので、フラグメント・イオンではない。

第10図は第1実施例のさらに他の変形例を示すものであり、近接場光を利用するものである。近接場光によって対象試料がきわめて効率よく脱離することは知られているが、脱離した中性種を効率よくイオン化することが困難であった。この変形例は、近接場光によって試料から脱離した中性種を、バリヤー放電によって生じる準安定励起種、イオン種

50

等によりイオン化（ペニングイオン化，反応イオン化）を図ろうとするものである。

試料 S は試料台 16 上に置かれる。試料台 16 は X Y Z ステージ 17 上に固定され，X，Y，Z 方向に移動可能である（たとえば試料台 16 の表面を X Y 平面，これに垂直な方向を Z 方向とする）。

金属製近接場プローブ 18 は上下動可能に支持されており（支持機構は図示略），好ましくは試料台 16 の表面に垂直に配置し，その先端を試料 S に接近させる。プローブ 18 の先端の径は好ましくは 1 ~ 数 nm であり，プローブ 18 の先端の試料表面からの距離は，一例として数ないし数 10 nm である。プローブ 18 の先端付近に可視光レーザまたは紫外レーザ光を側方から照射する（試料表面にほぼ平行な方向）。照射されたプローブの表面に誘起された表面プラズモンがプローブ先端に伝播し，先端に強力な光子場を形成する（表面プラズモン励起）。または，オプティカル・ファイバ等を通してプローブ先端にレーザ光を送り，先端に強光子場を発生させる。レーザ光によって近接場プローブ先端に発生した強い光子場によって，プローブ近傍の試料がアブレーションを起こして試料表面から脱離する。

イオン化装置 10 を，上記の脱離した試料がイオン化装置 10 から発生する熱平衡プラズマに晒される位置に，配置しておく。試料から脱離した原子（無機材料の場合）や分子（有機材料，生体試料等の場合）を，バリアー放電（He ガスなどの希ガス放電により生成）で生成した準安定励起種（ He^* など）でイオン化する（ペニングイオン化： $He^* + M \rightarrow M^+ + He + e^-$ ）。生成したイオンはイオン・サンプリング・キャピラリー 52 を通して質量分析装置 50（たとえばイオントラップ質量分析計）に導入され，検出される。アブレーションされる試料 S の領域は，概略，直径約 200 nm，深さ 50 nm 程度である。

試料を乗せたステージ 17 を X，Y，Z 方向に走査して，イオン計測することにより，各イオンに関する材料表面の局所領域のイメージング像（イメージング・スペクトル）を得ることができる。このように簡易な大気圧下での操作で，対象試料の原子または分子の質量分析による組成分析イメージングが可能となる。

この変形例の技術は，イオンビームを用いないので表面汚染がない，強光子場により表面のみがアブレーションを起こし，試料内部の損傷がない，近接場プローブで試料を脱離させる技術とこれを効率よくイオン化できるバリアー放電と組み合わせて，大気圧下でのイメージングが可能となる，試料の調製は必要ない，という点に特徴がある。空間分解能は，~ 200 nm 程度である。

バリアー放電イオン化法では，フェムトモルオーダー以下の痕跡成分の分析が可能であるが，近接場プローブでアブレーションされる物質の量は数 100 フェムトモルに及び，それをバリアー放電でイオン化して質量分析し，高感度計測することができる。痕跡成分であれば，フェムトモルオーダー，主成分の検出であれば，アットモルオーダーの検出が可能である。1 個の細胞計測にも応用可能と考えられる。

【実施例 2】

【0007】

第 11 図は第 2 実施例によるイオン化装置およびイオン化分析装置の構成を示すもので，この装置も吹き付けタイプのものである。装置の基本的構成およびイオン化の原理は第 1 実施例において説明したものと同じであるから以下では異なる点について述べる。

イオン化装置（イオン化分析装置）20 において，誘電体製円筒体 23 は前半部 23 A と後半部 23 B とから構成され，これらの部分 23 A，23 B が嵌め合い，ねじ嵌め，その他の結合方法により結合されている。円筒体 23（前半部 23 A）の先端部はやや肉厚に形成され，そこにやや小さな中心孔 23 a があけられている。円筒体 23（前半部 23 A）の肉厚に形成された先端部の外周面には環状溝が形成され，この環状溝に第 1 の電極（環状電極）21 が嵌め入れられている。円筒体 23 の後半部 23 B の後端面は壁によって閉鎖されている。

円筒体 23 の中心軸線上に沿ってエレクトロスプレー用金属キャピラリー兼第 2 の電極として働く金属製キャピラリー 22 が配置され，円筒体 23（前半部 23 A）内に設けら

10

20

30

40

50

れた支持部材 28 および円筒体 23 (後半部 23B) の後端壁を通り, これらによって支持されている。支持部材 28 には放電ガスが通る複数の孔がけられている。キャピラリー 22 の先端部分は円筒体 23 の先端部の孔 23a 内を通り, 円筒体 23 の先端よりも外方に突出している (突出している部分を符号 22a で示し, これを突出先端部という)。円筒体 23 の先端部の内周面とキャピラリー 22 との間には間隙がある。

円筒体 23 (後半部 23B) の周面の後端付近には穴がけられ, この穴に放電ガス供給管 29 が接続されている。放電ガス供給装置 (図示略) からガス供給管 29 を通って円筒体 23 内に放電ガスが供給される。

第 1 の電極 21 には交流高電圧電源装置 24 によって, 接地電位との間に交流高電圧が印加される。他方, キャピラリー (第 2 の電極) 22 には, 直流電源装置 25 によって接地電位との間に正の (エレクトロスプレー用) 直流高電圧 (たとえば数 kV) がインダクタンス (コイル) L1 を介して印加される (正イオン測定モード)。またキャピラリー 22 と接地 (大地) との間にはコンデンサ C1 が接続される。

キャピラリー 22 にはその末端からエレクトロスプレー用溶液 (たとえば, メタノール, 水, アセトニトリル, 酢酸, またはこれらの混合溶媒など) が供給される。

第 1 の電極 21 と第 2 の電極 (キャピラリー) 22 との間に交流高電圧が印加されることによってバリヤー放電 BD が起こり, 円筒体 23 の先端部の孔 23a 内には非平衡プラズマが生起される。第 2 の電極 (キャピラリー) 22 には正の直流電圧が印加されているから円筒体 23 の先端からは正イオン・リッチの帯電気流 Pp がその前方に配置された試料 S に向けて噴射される。また, キャピラリー (第 2 の電極) 22 の先端からはエレクトロスプレー用溶媒の微細な液滴が噴射し試料 S に吹き付けられる。エレクトロスプレー用溶媒が試料 S に吹き付けられると試料 S の一部が溶け, 溶媒の気化と同時に試料も気化 (脱離) していく。脱離した試料は正イオン・リッチの帯電気流 Pp によって正イオン化される。試料の正イオンは, その近傍に配置された質量分析装置 50 のイオン・サンプリング・キャピラリー 52 から質量分析装置 50 内に取込まれ, 分析の対象となる。

インダクタンス L1 およびコンデンサ C1 は交流電圧印加によるキャピラリー 22 の電圧変動を抑制するためのものであるが, 必ずしも設けなくてもよい。

上記の説明においては, エレクトロスプレーによって試料の脱離を促進しているが, 脱離の促進にはさまざまな方法がある。たとえば, 試料 S を載せた試料台 (または基板) 55 を加熱し, ライデンフロースト (Leidenfrost) 現象により固体試料を気化させる, 試料台 (基板) 55 を超音波振動させる, 上記のように近接場光を利用する, 第 3 実施例において後述するようにレーザ光を照射するなどである。

第 12 図はキャピラリー (第 2 の電極) 22 に直流電圧発生装置 25 によって負の直流電圧を印加する負イオン測定モードの構成を示している。円筒体 23 の先端からは負イオン・リッチな帯電気流 Pn が噴射され, 試料 S から脱離した粒子が主に負イオンにイオン化され, 質量分析装置 50 に導入される。

正イオン測定モードと負イオン測定モードは第 2 の電極 22 に印加する直流電圧の極性を切り換えれば実現するので, 以下の説明では両モードを特に分けずに説明することとする。また, 正イオン・リッチ帯電気流 Pp, 負イオン・リッチ帯電気流 Pn も, 特に必要がない限り, 図示しない。

第 13 図は第 2 実施例の変形例を示すものである。

キャピラリー 22 にはガスクロマトグラフから出力される気体が導入される。この気体はキャピラリー 22 の先端から流出する。キャピラリー 22 に直流電源装置 25 により正の直流電圧が印加されれば, 円筒体 23 の先端外方には正イオン・リッチな帯電気流が (正イオン測定モード), 負の直流電圧が印加されれば円筒体 23 の先端外方には負イオン (および電子) リッチな帯電気流が (負イオン測定モード) それぞれ生成されるので, キャピラリー 22 先端から流出するガスクロマトグラフからの気体は上記モードに応じて正イオン化または負イオン化され, イオン・サンプリング・キャピラリー 52 を通って質量分析装置 50 に導入される。

第 14 図は第 13 図に示す構成のさらに変形例を示すものである。円筒体 23 の外周に

10

20

30

40

50

加熱ヒータ（加熱装置）26が設けられ，円筒体23内を通る放電ガスが加熱される（たとえば100～300）。これにより，分析対象の試料（この実施例ではガスクロマトグラフから導入される気体）を加熱し，気化しやすくする。特に，試料が難揮発性の物質である場合に有効である。

第15図はさらに変形例を示すものである。

第2の電極22はキャピラリーではなく，針状電極である。イオン化装置20（円筒体23）とイオン・サンプリング・キャピラリー52との間に分析対象の試料Sが配置される。拭き取り検査用の試料などを円筒体23から噴出する帯電気流に晒して試料Sからの蒸気をイオン化し，分析するのに好適な配置構成である。第15図に示すこの変形例および第16図に示す変形例では，針状電極22に必ずしも直流電圧を印加しなくてもよい。

10

第16図はさらに他の変形例を示すものである。

第15図に示す変形例と同じように円筒体23内に配置される第2の電極22は針状電極である。この円筒体23とは別にエレクトロスプレー装置27を設ける。エレクトロスプレー装置27は二重管構造であり，内側の管にはエレクトロスプレー用溶媒が導入され，外側の管27B（内側の管と外側の管との間の空間）には，エレクトロスプレーされた微細液滴を試料Sに向けて運ぶアシストガス（キャリア・ガス）（たとえば窒素）を導入する。これらの内管27Aと外管27Bのいずれか一方または両方には，正または負の高電圧が直流電圧発生装置28によって印加される。

エレクトロスプレー装置27は試料Sからの脱離を促進するものである。脱離の促進には，上述したように，試料Sの基板（または試料台）55の超音波振動，加熱，試料Sへのレーザ光照射，近接場光の利用などがある。

20

質量分析装置50のキャピラリー52は，試料Sから脱離し，円筒体23から噴出する帯電気流によってイオン化された試料イオンをサンプリングしやすい位置に配置されるのはいうまでもない。

第17図はさらに他の変形例を示すものである。この変形例は基本的には第13図に示す変形例と同じように気体の試料のイオン化と質量分析に適したものである。誘電体（絶縁体）製円筒体23および質量分析装置50のイオン・サンプリング・オリフィス51の形状が上述した変形例のものとはやや異なっている。円筒体（外筒または外管）（以下，外筒体という）23の先端部に肉厚部は形成されていない。第1の電極21は外筒体23の先端部の外周に環状に形成されている。外筒体23の後端部に設けられたガス供給管29から放電ガス（たとえばHeガス）が供給され，放電ガスは外筒体23内を（厳密には外筒体23と次に述べる内筒体22との間の間隙を）前方に向かって流れていく。

30

外筒体23内には，外筒体23よりも径の小さい内筒体（内筒または内管）22が同軸状に配置され，外筒体23の内周面との間に間隔を保って外筒体23の後端壁と支持部材（支持部材28のようなもの）（図示略）により支持されている。内筒体22は，絶縁性の筒体22Aとこの外周面全面に形成された金属製の筒状電極（金属膜でもよい）（第2の電極）22Bとから構成されている。内筒体22の先端部は外筒体23の先端部よりも前方外方に突出している（少なくとも筒状電極22Bの部分（符号22aで示す）が突出していればよい）。内筒体22の先端部22aに若干の間隔をおいて質量分析装置50のイオン・サンプリング・オリフィス51の開口が臨むように配置されている。内筒体22の後端部は外筒体23の後端壁を通過して後方外方に突出している。内筒体22の後部から試料ガスが内筒体22内に導入される。試料ガスはガスクロマトグラフからの気体に限られることはない。内筒体22を第13図に示すキャピラリー22と同じようにキャピラリーと呼んでもよい。細かいかどうかは相対的な概念であるからである。

40

この変形例では第2の電極22Bが接地され，かつ第1の電極21と第2の電極22Bとの間にバリアー放電のための高周波高電圧が電源24によって印加される。第1の電極21の内側の位置において外筒体23と内筒体22（第2の電極22B）との間にバリアー放電BDが起こり，上述の通り熱平衡プラズマが放電ガスの流れによって内筒体22の先端外方に生じる。内筒体22を通して試料ガスが内筒体22の先端外方まで供給されるので，試料ガスは熱平衡プラズマ中の準安定励起種等によりイオン化される。このイオン

50

はオリフィス 5 1 を通して質量分析装置 5 0 内に吸い込まれ、分析の対象となる。

第 1 8 図は第 1 7 図に示すイオン化装置およびイオン化分析装置を改良したものである。メッシュ電極 1 7 が内筒体 2 2 先端とイオン・サンプリング・オリフィス 5 1 との間であって、内筒体 2 2 (第 2 の電極 2 2 B) の先端部 2 2 a に接近して(わずかの間隙を離して)配置されている。第 1 8 図は正イオン測定モードの構成を示し、メッシュ電極 1 7 には直流電源 1 8 により正の電位が与えられている。負イオン測定モードの構成においてはメッシュ電極 1 7 に負の電位が印加される。サンプリング・オリフィス 5 1 は接地されている。

バリヤー放電プラズマ B D からは、さまざまなイオンが生成しやすく、これらが質量分析装置 5 0 内に導入されてしまうと測定スペクトラム中にバックグラウンド・イオンとして現れ、試料由来のシグナルとの区別がつきにくくなる場合がある。プラズマ B D で生成されたイオンだけを選択的に除去することが望ましい。メッシュ電極 1 7 はこれを可能にするものである。

バリヤー放電プラズマ B D で生成した正イオンは正の電位にあるメッシュ電極 1 7 によって跳ね返されて、イオン・サンプリング・オリフィス方向に流れだすことなく、系外に除去される。

バリヤー放電プラズマ B D により生成した準安定励起種(たとえば He^*)によるペニングイオン化等はメッシュ電極 1 7 とオリフィス 5 1 との間の空間で起こり、これにより生成した試料のイオン M^+ ($\text{He}^* + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + e^-$) は、メッシュ電極 1 7 によって形成される電場によってイオン・サンプリング方向に押し出されて、効率よくイオン・サンプリング・オリフィス 5 1 方向に移動し、分析装置 5 0 内に導入される。これが分析装置 5 0 におけるイオン強度の増大につながる。メッシュ電極 1 7 は、バリヤー放電プラズマ B D によって発生したイオンを除去できるのみならず、ペニングイオン化で生成した試料由来のイオンを質量分析装置のイオン・サンプリング・オリフィスに押し出す役目も果たすものである。メッシュ電極はこの明細書におけるすべての実施例、変形例に適用することができる。メッシュ電極の用語は格子状のもの(多数の平行導線が間隔をおいて平行に配置されたもの、またはこれらに交叉する導線を加えたもの)や、導体の板状体に多数の孔をあけたものなどを含む。メッシュ電極は一種のグリッドである。

【実施例 3】

【0008】

第 1 9 図は第 3 実施例におけるイオン化装置またはイオン化分析装置の基本的な構成を示すものである。第 3 実施例は、質量分析装置の真空系を利用してイオン化された試料イオンを質量分析装置に吸い込むタイプのものである。

イオン化装置(イオン化分析装置) 3 0 において、第 2 の電極 3 2 が質量分析装置 5 0 のイオン・サンプリング用キャピラリーと兼用されている。キャピラリー 3 2 は当然、金属製(または導電体製)である。キャピラリー 3 2 の周囲には間隔を置いて誘電体製円筒体 3 3 が配置され、かつキャピラリー 3 2 に支持されている。この円筒体 3 3 の末端部には放電ガス供給管 3 9 が接続されており、放電ガスが円筒体 3 3 に供給される。また円筒体 3 3 の先端部付近の外周面には円環状の第 1 の電極 3 1 が設けられている。第 1 の電極 3 1 と第 2 の電極 3 2 との間に交流高電圧電源装置 3 4 によって交流高電圧が印加される。第 2 の電極、すなわちキャピラリー 3 2 の先端部 3 2 a は円筒体 3 3 の先端よりも外方に突出している。

上述したように円筒体 3 3 の先端部から熱平衡プラズマが噴出され、試料 S に吹き付けられる。試料 S から脱離した粒子(原子、分子等)はこの熱平衡プラズマ内の準安定励起種、イオン種等によりイオン化される。生成した試料イオンは、質量分析装置 5 0 内が負圧(真空)になっているので、この負圧によりキャピラリー 3 2 を通って質量分析装置 5 0 内に導入され、分析される。

第 2 0 図は変形例を示すものである。

円筒体 3 3 の周囲に加熱装置 3 6 が設けられ、円筒体 3 3 内を流れる放電ガスが加熱される。これによって上述したように試料 S の脱離を促す。

10

20

30

40

50

第 2 1 図は他の変形例を示している。

第 1 9 図，第 2 0 図の構成では第 1，第 2 の電極 3 1，3 2，試料台 5 5 とともに浮いた電位になっているが，第 2 1 図に示す変形例では，基板または試料台 5 5 が接地されている（試料台は導体により形成されることが好ましい）（第 1 9 図，第 2 0 図に示すように浮いていてもよい）。また，第 2 の電極 3 2 と交流電源装置 3 4 との間に直流電圧電源装置 3 5 が接続され（両電源装置 3 4 と 3 5 の接続点が接地されている），印加する直流電圧の正，負の切換えにより，正イオン測定モードまたは負イオン測定モードの設定または切換えが可能となっている。

第 2 2 図に示す変形例では，試料台（または基板）5 5 は導体で形成され，直流電源装置 3 7 により，直流電源装置 3 5 よりも高い正の電圧が印加される。たとえば，直流電源 3 7 により試料台 5 5 に印加される電圧は + 3 0 0 V，直流電源 3 5 により第 2 の電極 3 2 に印加される電圧は + 1 0 0 V である。

このイオン化装置（イオン化分析装置）3 0 は正イオン測定モードで動作するものである。円筒体 3 3 から噴出される正イオン・リッチな帯電気流によって試料 S から脱離した粒子は正イオンにイオン化される（ペニングイオン化によっても正イオンが生成することは言うまでもない）。試料台 5 5（すなわち試料 S）の電位をイオン・サンプリング用キャピラリー（第 2 の電極）3 2 よりも正に高い電位とすることにより，生成された正イオンは試料台 5 5 のより高い正の電位による反発力を受けて，キャピラリー 3 2 の内部に導入されやすくなる。すなわち，正イオンの捕集効率が高められる。

第 2 3 図に示す変形例では，上述とは逆に直流電源装置 3 7 により，直流電源装置 3 5 よりも高い負の電圧が印加される。たとえば，直流電源 3 7 により試料台 5 5 に印加される電圧は - 3 0 0 V，直流電源 3 5 により第 2 の電極 3 2 に印加される電圧は - 1 0 0 V である。

このイオン化装置（イオン化分析装置）3 0 は負イオン測定モードで動作するものである。円筒体 3 3 から噴出される負イオン（電子を含む）リッチな帯電気流によって試料 S から脱離した粒子は負イオンにイオン化される。試料台 5 5（すなわち試料 S）の電位をイオン・サンプリング用キャピラリー（第 2 の電極）3 2 よりも負方向に高い電位とすることにより，生成された負イオンは試料台 5 5 のより高い負の電位による反発力を受けて，キャピラリー 3 2 の内部に導入されやすくなる。すなわち，負イオンの捕集効率が高められる。

第 2 4 図はさらに他の変形例を示すもので，第 2 3 図に示す負イオン測定モードの装置において，試料 S の脱離を促進するために，ナノエレクトロスプレー 4 4 を用いて試料 S に溶媒の微細液滴を吹き付けるものである。溶媒の吹き付けは，たとえばマイクロジェットノズルなどを用いることもできる。

試料台 5 5 はマニピレータ等により X，Y，Z の互いに直交する三方向に移動自在とすることが好ましい（たとえばイオン・サンプリング用キャピラリー 3 2 の長手方向を Z 方向とし，これに直交する二方向を X，Y 方向とする）。溶媒を微小領域に吹き付け，その吹き付け領域を変位させることにより試料の分析部位を順次変え，イメージング（ナノイメージング）が可能となる。試料台 5 5 を移動することに代えてエレクトロスプレー装置 4 4 による吹き付け箇所を変えるようにすることもできる。溶媒の吹き付けは特に難揮発性の試料の場合に好適である。

第 2 5 図に示す変形例は，第 2 2 図に示す正イオン測定モードの装置において，試料の脱離を促進するためにレーザー光を用いるものである。

レーザー装置 4 5 から出射するレーザー光はレンズ系 4 6 により集光され，試料 S 表面上の微細な領域（点）に照射される。レーザー光による加熱により試料 S の表面からの脱離（蒸発，昇華）が促進される。レーザー光としては赤外線（たとえば 1 0 . 6 μm ，2 . 9 μm ），可視光（5 3 2 nm），紫外光（3 3 7 nm，3 5 5 nm）など試料に応じてさまざまな波長の光を用いることができる。

レーザー光の照射箇所を移動させる，または試料台 5 5 を変位させることによりナノイメージングも可能となる。

10

20

30

40

50

第 26 図は同じように正イオン測定モードにおいて、レーザ光により脱離を促進する他の例を示している。プリズム 48 の一面上に試料が塗布または載置される。プリズム 48 の他の面からレーザ光を、上記一面上の試料に向けてプリズム 48 の内部を通して照射する。これにより、エバネッセント波（近接場光）による試料の脱離促進が図られる。脱離した試料の原子または分子は、熱平衡プラズマ P 内の準安定励起種、イオン種等によりイオン化される。この変形例においてもナノイメージングが可能である。

第 27 図はさらに他の変形例を示すものである。

イオン化装置 30 を質量分析装置 50 とは分離した構成を示している。イオン化装置 30 を構成する円筒体 33、第 1 の電極 31 および第 2 の電極（キャピラリー）32 がヘッド 61 を構成する。このヘッド 61 はたとえば第 28 図に示すように、一つのまとまりとして、ハウジング（ケース）（第 28 図ではこのハウジングも符号 61 で示す）内に収められる。キャピラリー 32 は可撓性（フレキシブル）チューブ 62 とカップリング（継手）64、65 により、質量分析装置 50 のイオン・サンプリング・キャピラリー 52 に接続される。ガス供給管 39 も同じようにフレキシブル・チューブ 63、カップリング 66 により、ガス供給装置（図示略）に接続される。

電源装置 34、35、質量分析装置 50 および放電ガス供給装置は、第 28 図に示す可搬型装置本体 60 に収められる。このようにして、試料から得られるイオンを任意の場所で分析することができるようになる。

第 29 A 図および第 29 B 図は第 27 図に示すヘッドを用いて測定した分析結果例を示すものである。第 29 A 図はヘキサンの分析結果を示すグラフ、第 29 B 図はシクロヘキサンの分析結果を示すグラフである。一般に無極性化合物のイオン化は困難であるが、第 3 実施例のイオン化装置を用いると容易にイオン化できることが分る。

第 30 図は呼気、大気、その他の気体を収集して分析するのに適した構成を示しており、気体吸引用のチューブ 49 を用いて所望の気体を、イオン化装置 30 の円筒体 33 の先端部まで導入する例を示すものである。

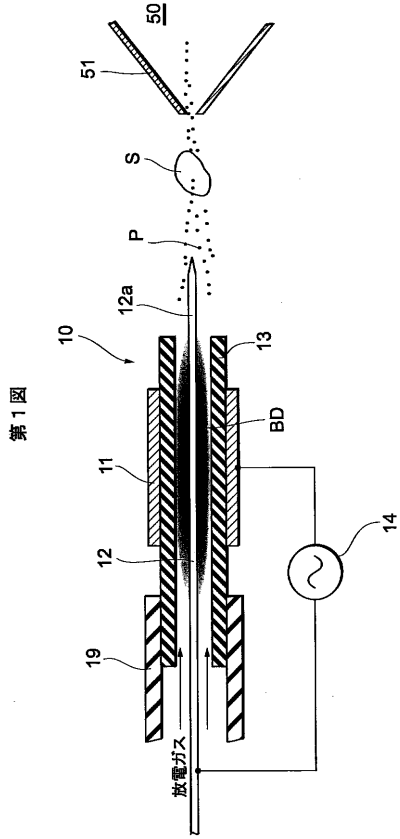
上記実施例においては円筒体 13、23、33 の断面は円形であるが、断面が矩形（正方形を含む）、多角形（ n が 3 以上の n 角形）、楕円形、円形、その他、任意の形状の筒状体を用いることができるのはいうまでもない。針状電極 12、キャピラリー 22、32（内筒体 22）の断面も任意である。第 1 の電極と第 2 の電極との間に交流電圧を印加することによって筒状体の内部にバリヤー放電が起こればよいから、第 1 の電極は必ずしも筒状体の外側面の全周囲にわたっている必要はなく、全周囲の一部について一箇所に、または離散的に二箇所以上に設けられていてもよい。同じように筒状体も全周囲にわたって閉じていなくてもよく、一部に切欠等があり、内部と外部とが連通していてもよい。試料の蒸気圧が高い場合には容易に脱離するので、脱離を促進する手段（レーザ照射、加熱、溶媒液滴の吹き付け、超音波振動、近接場光等）は必ずしも設けなくてもよい。また、大気中で空気を放電ガスとしてもバリヤー放電は生起するので、放電ガスを必ずしも積極的に供給しなくてもよい場合もある。

10

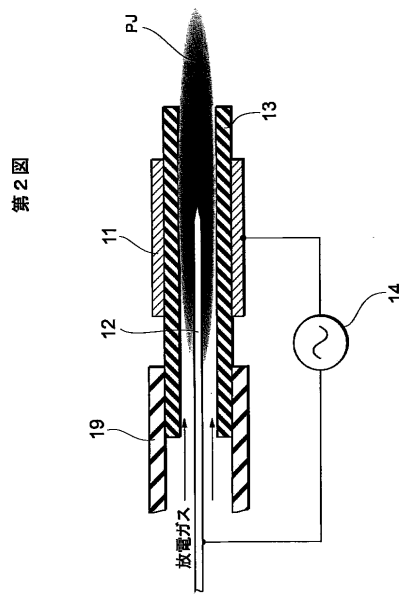
20

30

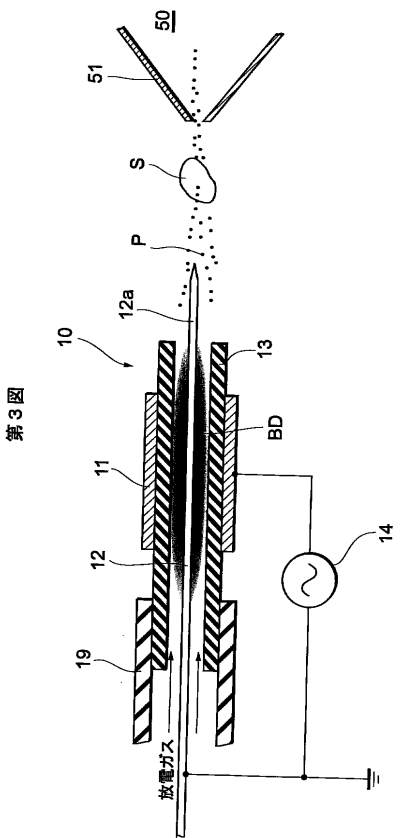
【図1】



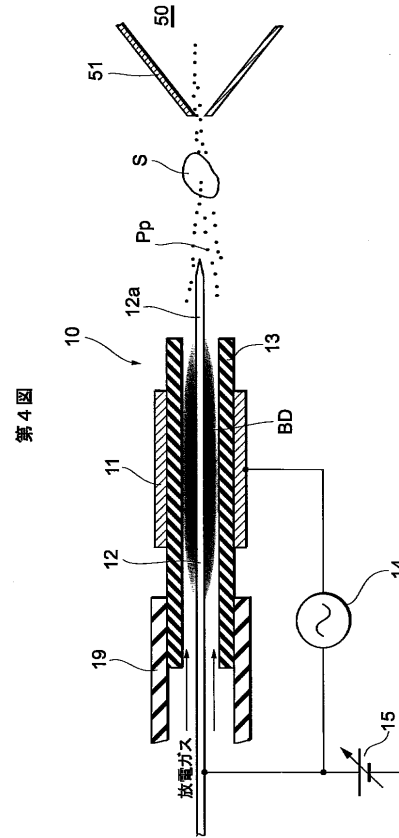
【図2】



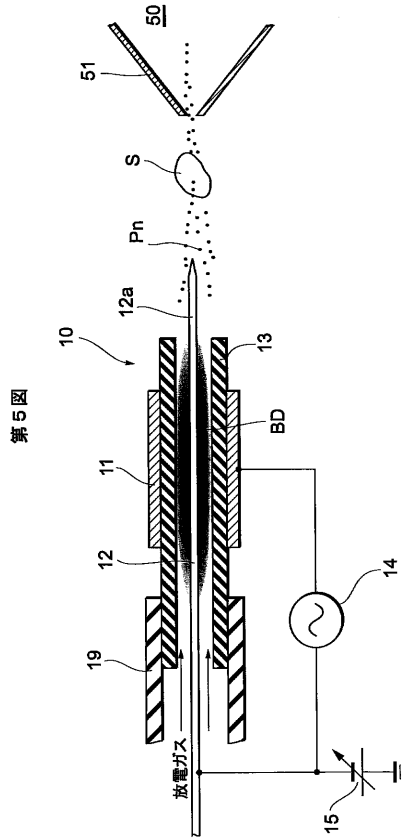
【図3】



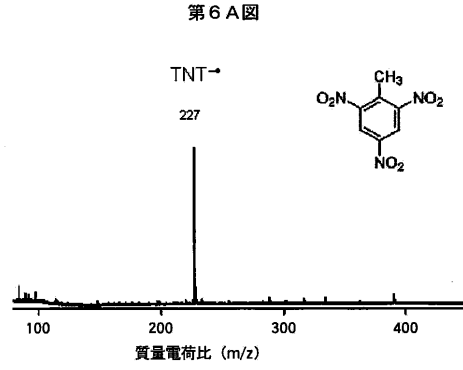
【図4】



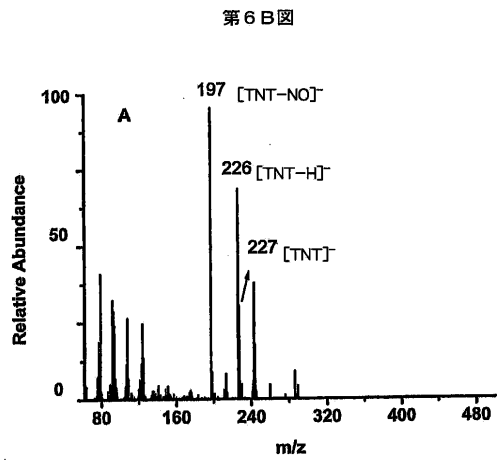
【 図 5 】



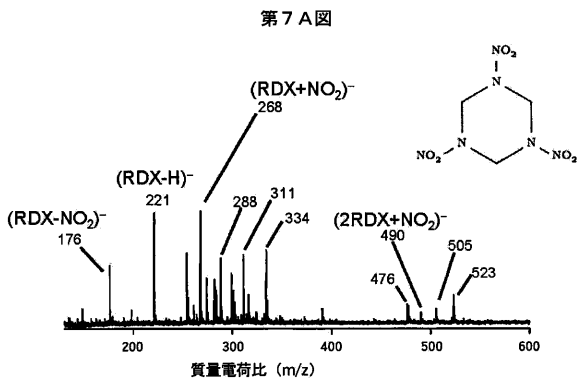
【 図 6 A 】



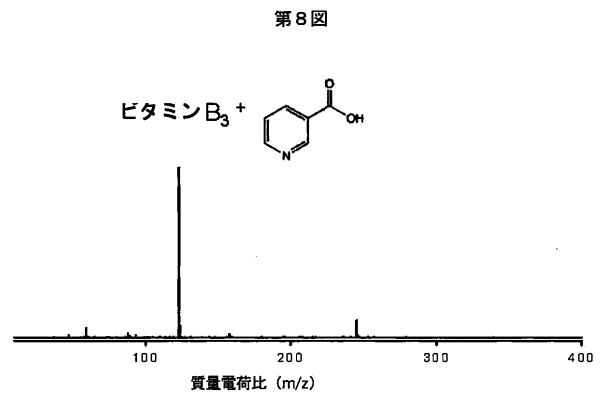
【 図 6 B 】



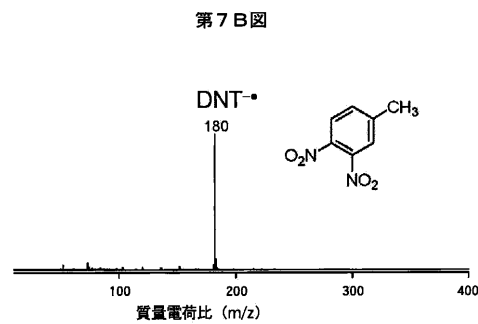
【 図 7 A 】



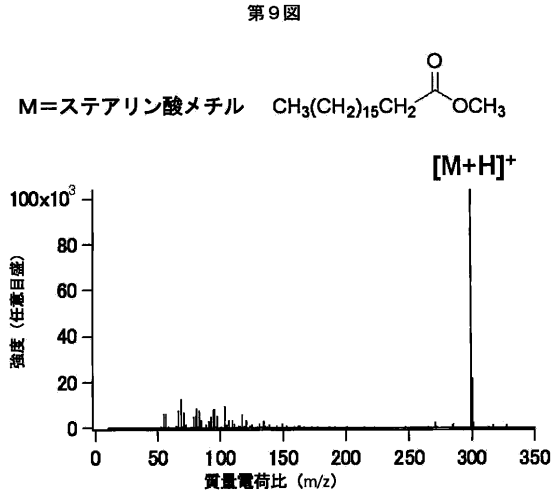
【 図 8 】



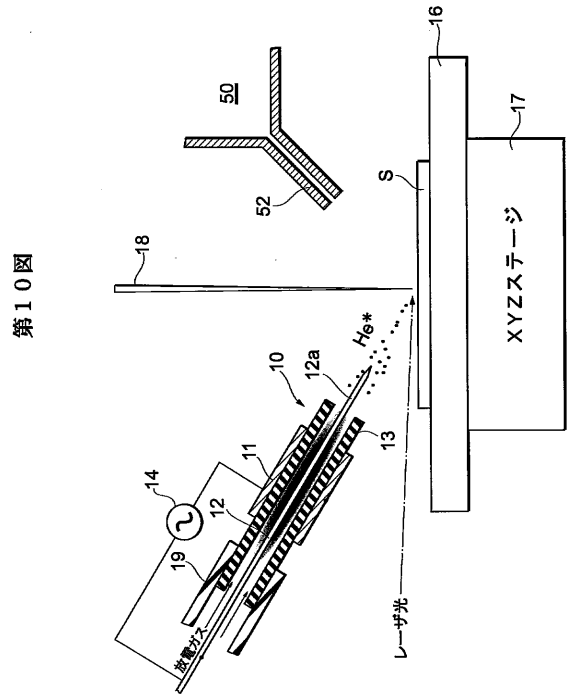
【 図 7 B 】



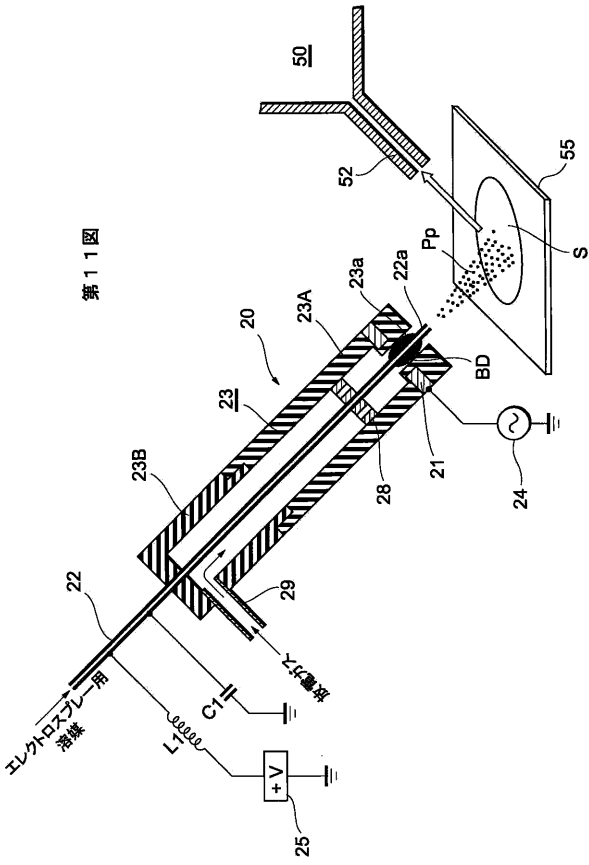
【 図 9 】



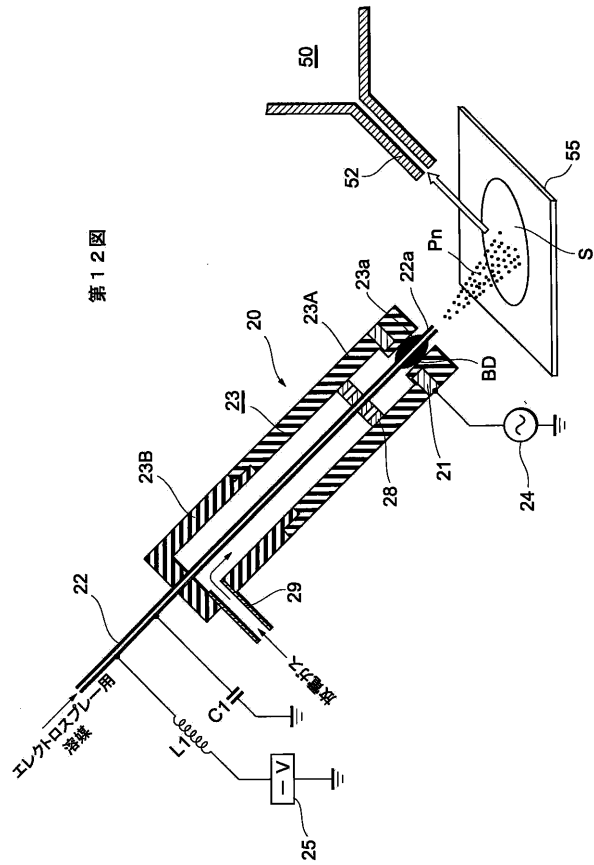
【 図 10 】



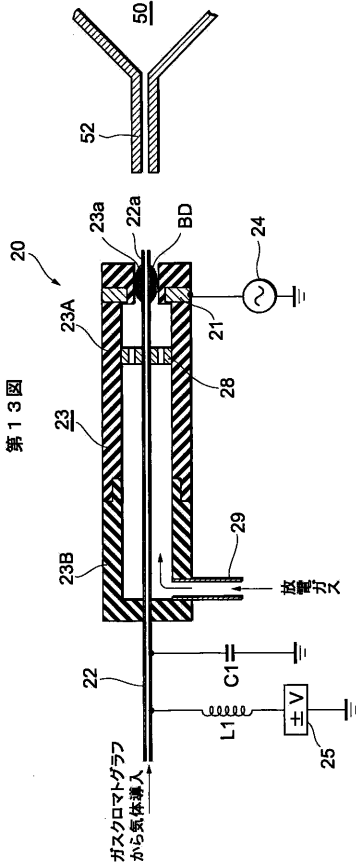
【 図 11 】



【 図 12 】

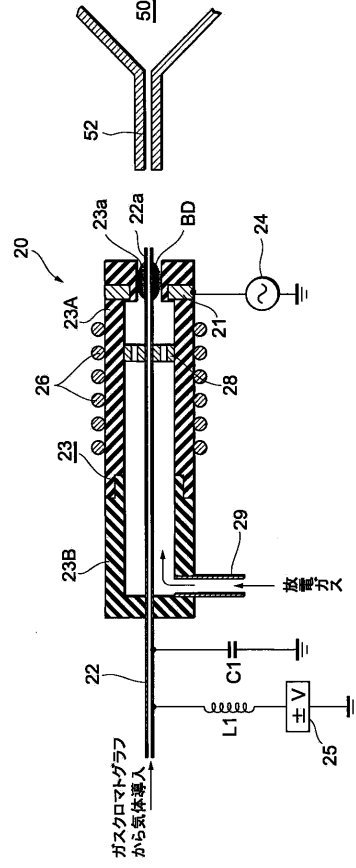


【 図 1 3 】



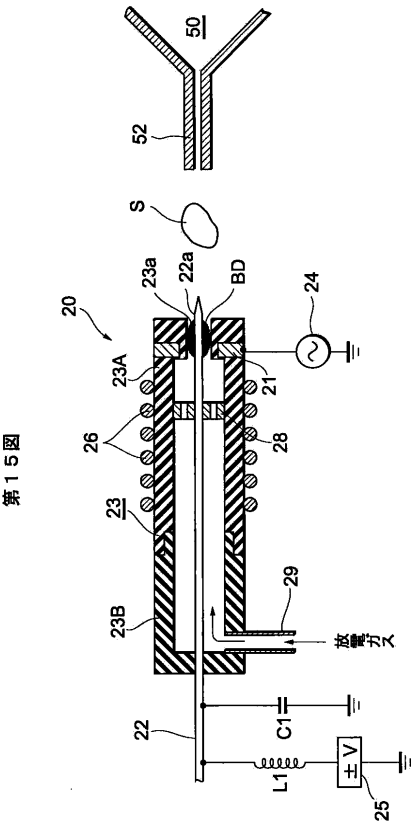
第 1 3 図

【 図 1 4 】



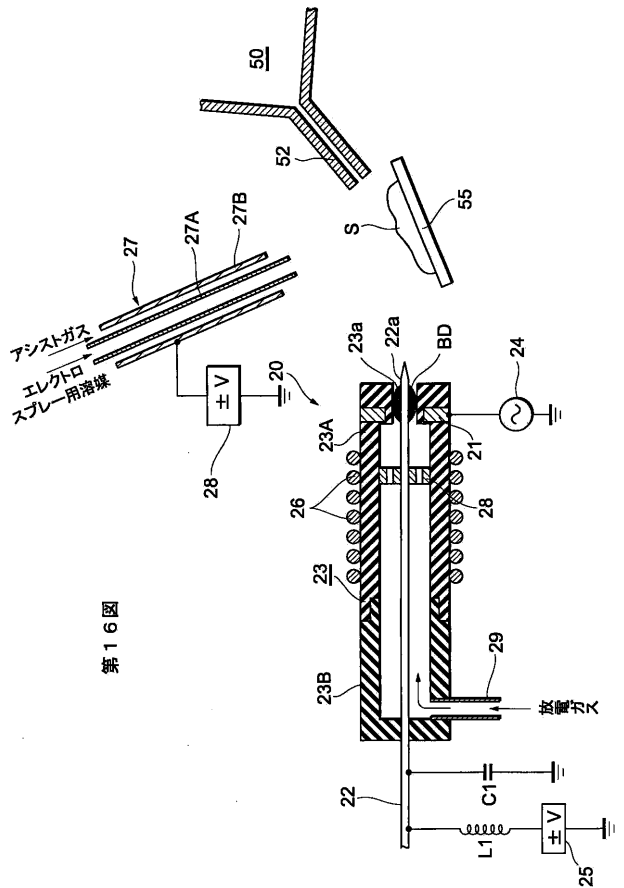
第 1 4 図

【 図 1 5 】



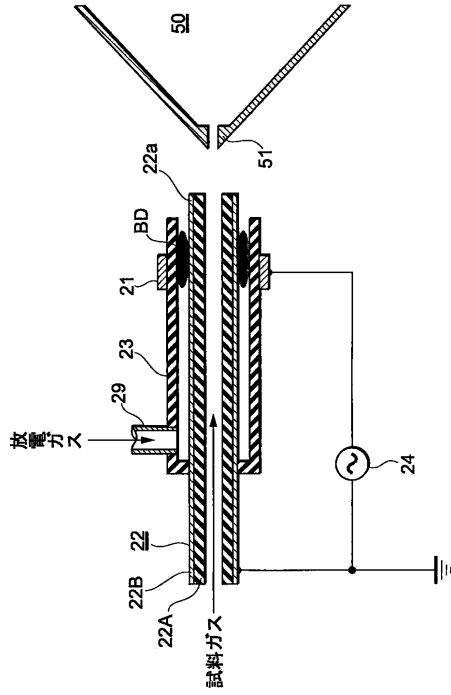
第 1 5 図

【 図 1 6 】



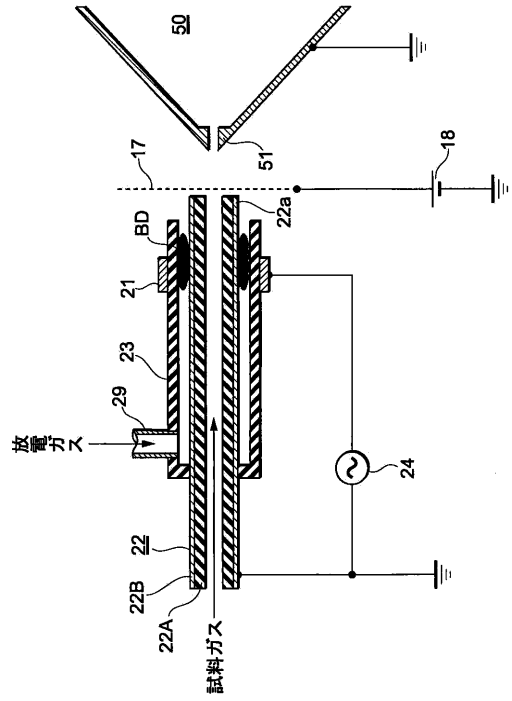
第 1 6 図

【 図 1 7 】



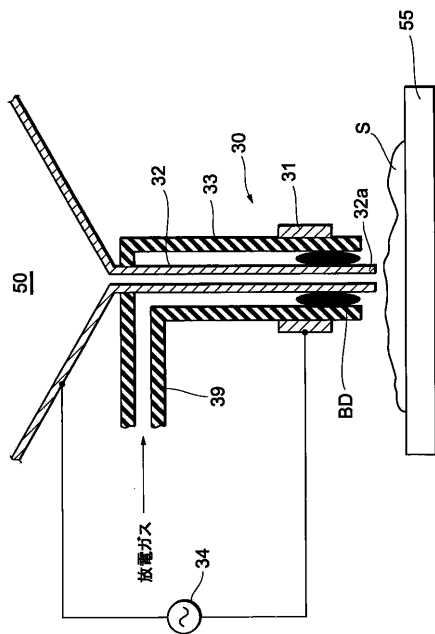
第17図

【 図 1 8 】



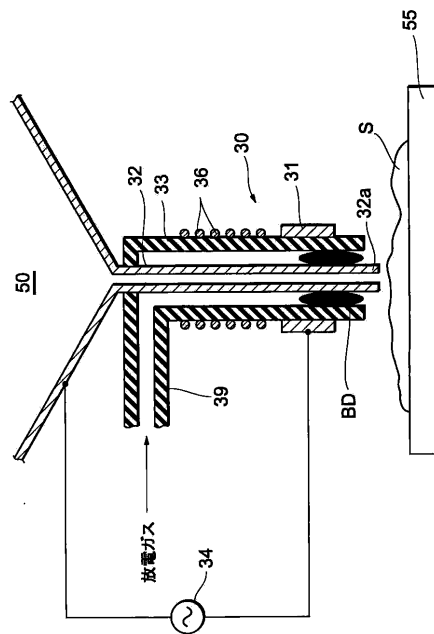
第18図

【 図 1 9 】



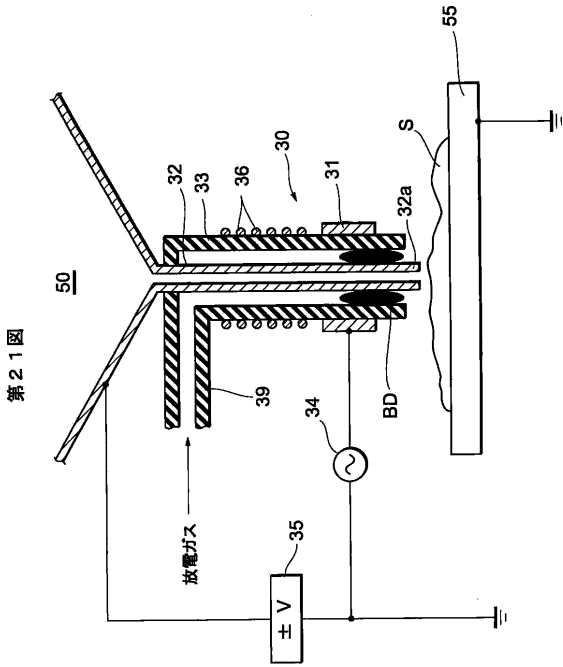
第19図

【 図 2 0 】

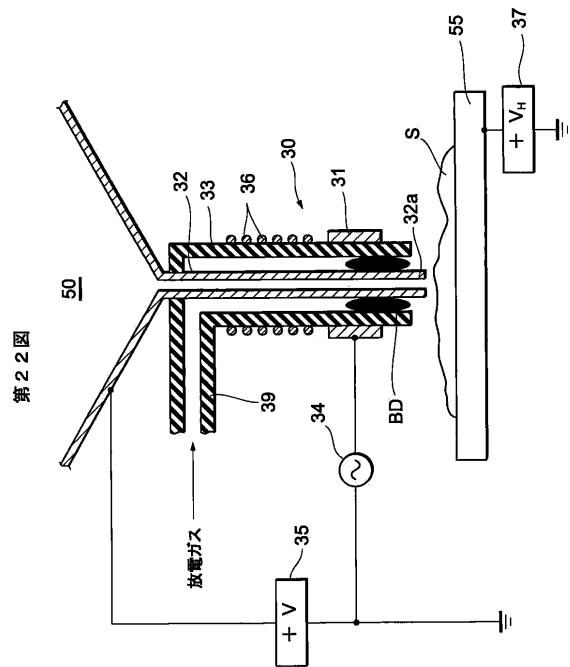


第20図

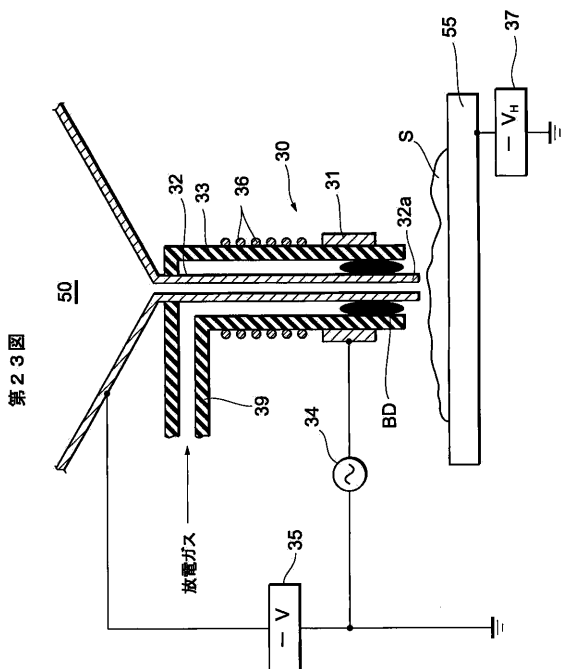
【 図 2 1 】



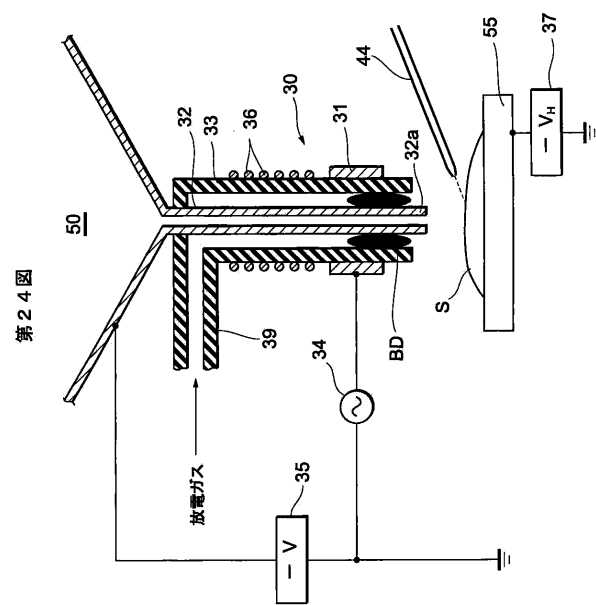
【 図 2 2 】



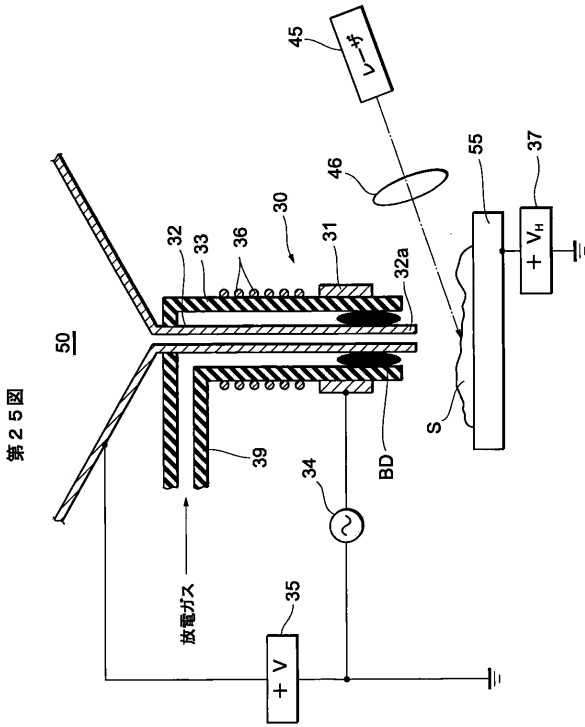
【 図 2 3 】



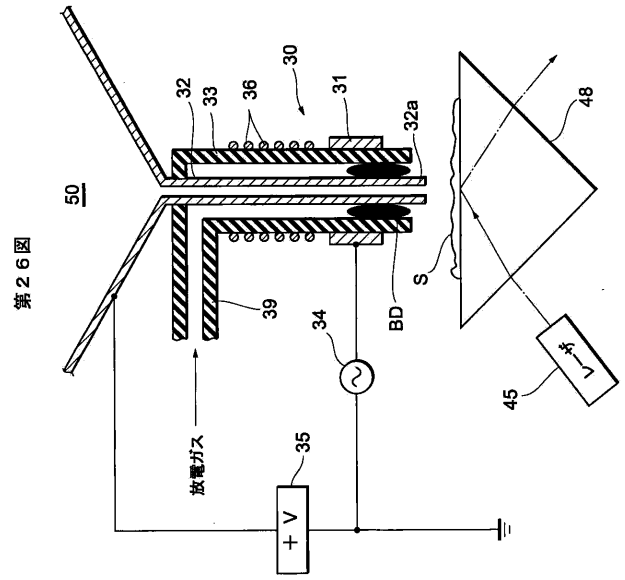
【 図 2 4 】



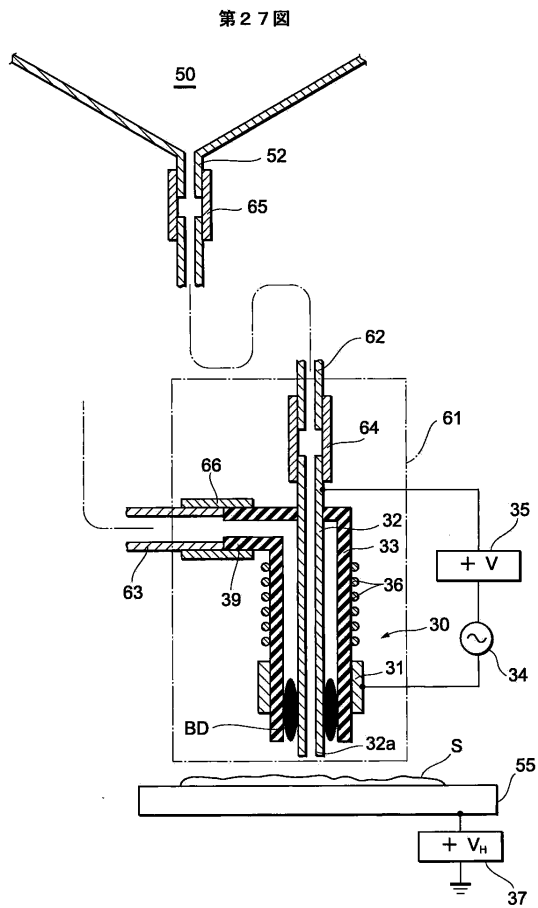
【 図 2 5 】



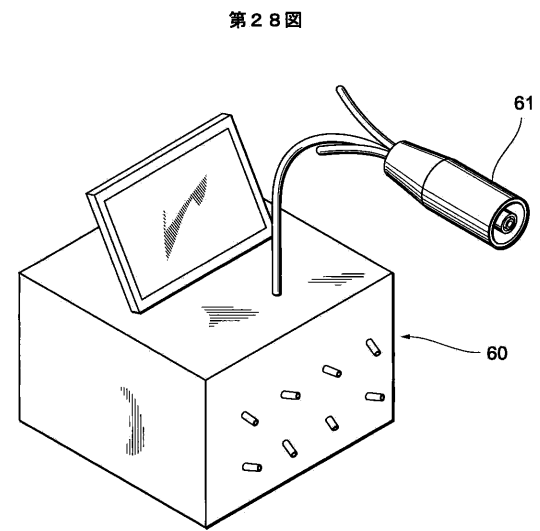
【 図 2 6 】



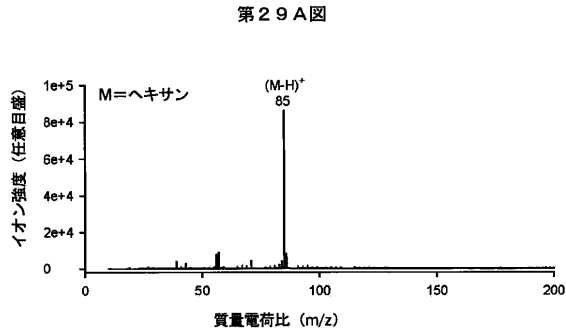
【 図 2 7 】



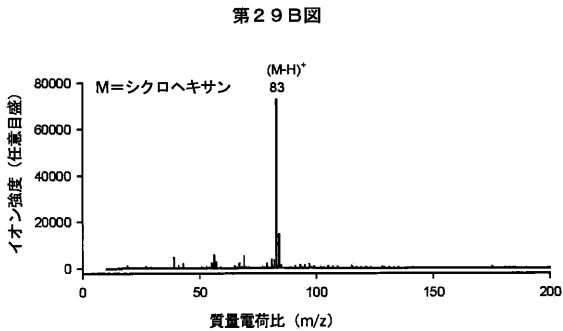
【 図 2 8 】



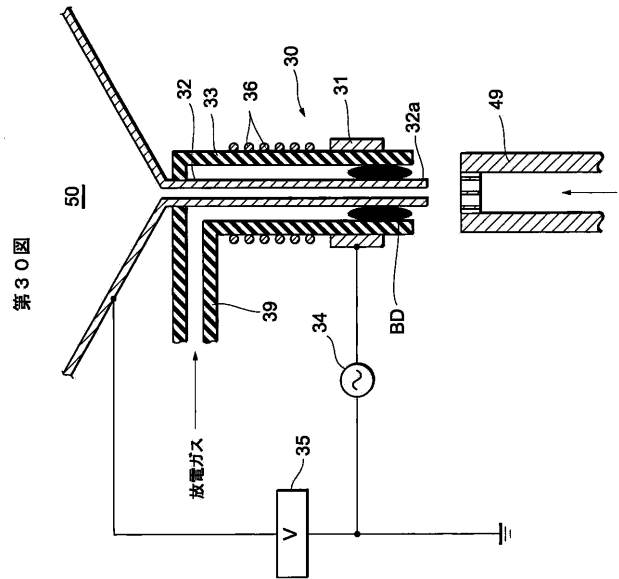
【 図 2 9 A 】



【 図 2 9 B 】



【 図 3 0 】



【 手続 補正書 】

【 提出日 】 平成22年1月22日 (2010.1.22)

【 手続 補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

誘電体よりなる筒状体，

上記筒状体の先端部付近の外側に設けられた第1の電極，および

上記筒状体内の中心付近に，上記筒状体の内面との間に間隔をあけてかつ上記筒状体の長手方向に沿い上記第1の電極が設けられた位置を通して配置された筒状の第2の電極，を備えたイオン化装置。

【 請求項 2 】

上記第2の電極が金属製の細管である，請求の範囲第1項に記載のイオン化装置。

【 請求項 3 】

上記第2の電極が試料ガス供給のためのキャピラリーである，請求の範囲第1項に記載のイオン化装置。

【 請求項 4 】

上記第2の電極がイオン導入用のキャピラリーであり，このキャピラリーが質量分析装置の内部と連通している，請求の範囲第1項に記載のイオン化装置。

【 請求項 5 】

上記第2の電極が，絶縁性の内筒体の表面に，少なくとも上記第1の電極の位置から先端までの間に金属部が形成されたものである，請求の範囲第1項に記載のイオン化装置。

【請求項 6】

上記第 2 の電極の先端に近接してその先端外方に配置されたメッシュ電極をさらに備えた、請求の範囲第 1 項から第 5 項のいずれか一項に記載のイオン化装置。

【請求項 7】

請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載のイオン化装置と質量分析装置とを備えたイオン化分析装置。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載のイオン化装置を用い、上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に交流電圧を印加し、

上記筒状体の先端から発生する帯電気流に試料を晒す、

イオン化方法。

【請求項 9】

上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に直流電圧を印加し、この直流電圧の極性に応じて正イオン・リッチまたは負イオン・リッチな帯電気流を生成する、請求の範囲第 8 項に記載のイオン化方法。

【請求項 10】

試料の背後に置かれた導体に上記直流電圧と極性が等しく、かつ上記直流電圧の絶対値よりも大きな絶対値の電圧を印加する、請求の範囲第 9 項に記載のイオン化方法。

【請求項 11】

上記第 2 の電極の先端に近接してその先端外方に配置されたメッシュ電極に正または負の直流電圧を印加する、請求の範囲第 8 項に記載のイオン化方法。

【請求項 12】

上記筒状体内の上記第 2 の電極との間の間に放電ガスまたはキャリア・ガスを供給する、請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 13】

試料に溶媒の微細液滴を吹き付け、試料の脱離を促進する、請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 14】

試料を加熱することにより試料の脱離を促進する、請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 15】

試料に超音波振動を加えることにより試料の脱離を促進する、請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 16】

試料にレーザー光を照射することにより試料の脱離を促進する、請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 17】

試料表面近傍に光子場を形成して試料の脱離を促進する、請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 18】

上記放電ガスまたはキャリア・ガスを加熱して試料の脱離を促進する、請求の範囲第 12 項に記載のイオン化方法。

【請求項 19】

請求の範囲第 8 項ないし第 18 項のいずれか一項に記載のイオン化方法により生成した試料イオンを分析装置に導く、イオン化分析方法。

【手続補正書】

【提出日】平成22年4月16日(2010.4.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更**【補正の内容】****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

誘電体よりなる第 1 の筒状体，

上記第 1 の筒状体の先端部付近の外側に設けられた第 1 の電極，および

上記第 1 の筒状体内の中心付近に，上記第 1 の筒状体の内面との間に間隔をあけてかつ上記第 1 の筒状体の長手方向に沿って配置され，上記第 1 の電極が設けられた位置を通り，上記第 1 の筒状体の先端よりも外方に突出している第 2 の電極を備え，

上記第 2 の電極が試料ガス供給用または生成したイオン導入用の第 2 の筒状体であり，先端が開口している，

イオン化装置。

【請求項 2】

上記第 2 の電極が金属製の細管である，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

【請求項 3】

上記第 2 の電極が試料ガス供給のためのキャピラリーであり，その後端から試料ガスが供給される，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

【請求項 4】

上記第 2 の電極がイオン導入用のキャピラリーであり，このキャピラリーが質量分析装置の内部と連通している，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

【請求項 5】

上記第 2 の電極が，絶縁性の内筒体の表面に，少なくとも上記第 1 の電極の位置から先端までの間に金属部が形成されたものである，請求の範囲第 1 項に記載のイオン化装置。

【請求項 6】

上記第 2 の電極の先端に近接してその先端外方に配置されたメッシュ電極をさらに備えた，請求の範囲第 1 項から第 5 項のいずれか一項に記載のイオン化装置。

【請求項 7】

請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載のイオン化装置と質量分析装置とを備えたイオン化分析装置。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載のイオン化装置を用い，上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に交流電圧を印加し，

上記第 1 の筒状体の先端から発生する帯電気流に試料を晒す，

イオン化方法。

【請求項 9】

上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に直流電圧を印加し，この直流電圧の極性に依りて正イオン・リッチまたは負イオン・リッチな帯電気流を生成する，請求の範囲第 8 項に記載のイオン化方法。

【請求項 10】

試料の背後に置かれた導体に上記直流電圧と極性が等しく，かつ上記直流電圧の絶対値よりも大きな絶対値の電圧を印加する，請求の範囲第 9 項に記載のイオン化方法。

【請求項 11】

上記第 2 の電極の先端に近接してその先端外方に配置されたメッシュ電極に正または負の直流電圧を印加する，請求の範囲第 8 項に記載のイオン化方法。

【請求項 12】

上記第 1 の筒状体内の上記第 2 の電極との間の間隙に放電ガスまたはキャリア・ガスを供給する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 13】

試料に溶媒の微細液滴を吹き付け，試料の脱離を促進する，請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 14】

試料を加熱することにより試料の脱離を促進する，請求の範囲第8項ないし第11項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 15】

試料に超音波振動を加えることにより試料の脱離を促進する，請求の範囲第8項ないし第11項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 16】

試料にレーザー光を照射することにより試料の脱離を促進する，請求の範囲第8項ないし第11項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 17】

試料表面近傍に光子場を形成して試料の脱離を促進する，請求の範囲第8項ないし第11項のいずれか一項に記載のイオン化方法。

【請求項 18】

上記放電ガスまたはキャリア・ガスを加熱して試料の脱離を促進する，請求の範囲第12項に記載のイオン化方法。

【請求項 19】

請求の範囲第8項ないし第18項のいずれか一項に記載のイオン化方法により生成した試料イオンを分析装置に導く，イオン化分析方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/68(2006.01)i, H01J49/10(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) G01N27/62-G01N27/70, H01J49/00-H01J49/48			
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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, JSTPlus(JDreamII)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X Y	JP 10-503410 A (VALLEYLAB INC.), 31 March, 1998 (31.03.98), Fig. 1; page 11, line 10 to page 12, line 19	<u>1-2</u> 6	
X	JP 8-028197 B2 (Sony Corp.), 21 March, 1996 (21.03.96), Fig. 1; Column 5, line 22 to Column 6, line 19	1-2	
X Y	US 2005/0211685 A1 (Lincoln Global, Inc.), 29 September, 2005 (29.09.05), Figs.1 to 2; Par. Nos. [0014] to [0015]	<u>1, 8, 12</u> 6, 9-11, 13-19	
X	US 6107626 A (The University of Washington), 22 August, 2000 (22.08.00), Figs. 2A, 23A; Column 7, lines 9 to 51; Column 11, line 43 to Column 12, line 12; Column 16, lines 10 to 16	1, 7	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 19 August, 2009 (19.08.09)	Date of mailing of the international search report 01 September, 2009 (01.09.09)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer		
Facsimile No.	Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060653

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 2004-146219 A (Hitachi High-technologies Corp.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims; Par. Nos. [0039] to [0046]; Figs. 1 to 2	6, 11, 13-19
Y	JP 2006-196291 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 27 July, 2006 (27.07.06), Par. Nos. [0037] to [0041]	9-10
P,A	WO 2008/153199 A1 (University of Yamanashi), 18 December, 2008 (18.12.08), Figs. 1 to 16; page 6, line 15 to page 19, line 4	1, 7
A	Na Na, et. al., "Development of a Dielectric Barrier Discharge Ion Source for Ambient Mass Spectrometry", Journal of American Society for Mass Spectrometry, Vol.18, Issue 10, 2007.10, pp.1859-1862	1, 7
P,A	CN 101281165 A (Fudan University), 08 October, 2008 (08.10.08), Drawings; Abstract	1, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2009/060653

JP 10-503410 A	1998.03.31	AU 4673996 A	1996.09.23
		AU 9393198 A	1999.04.12
		CA 2213472 A1	1996.09.12
		DE 69631585 T2	2004.12.16
		EP 814712 A1	1998.01.07
		EP 814712 B1	2004.02.18
		EP 1024758 A1	2000.08.09
		EP 1024758 A4	2001.01.10
		ES 2214527 T3	2004.09.16
		US 5669904 A	1997.09.23
		US 6213999 B1	2001.04.10
		WO 96/27337 A1	1996.09.12
		WO 99/15091 A1	1999.04.01
JP 8-028197 B	1996.03.21	JP 63-010449 A	1988.01.18
US 2005/211685 A1	2005.09.29	AU 2004318738 A1	2005.11.03
		AU 2004318738 B2	2008.07.17
		CA 2561134 A1	2005.11.03
		CN 1925947 A	2007.03.07
		CN 100486752 C	2009.05.13
		EP 1729914 A2	2006.12.13
		EP 1729914 A4	2007.12.26
		US 6998574 B2	2006.02.14
		WO 2005/102583 A2	2005.11.03
		WO 2005/102583 A3	2006.03.02
US 6107626 A	2000.08.22	US 5869832 A	1999.02.09
JP 2004-146219 A	2004.05.20	JP 3787549 B2	2006.06.21
		US 2004/089802 A1	2004.05.13
		US 7022981 B2	2006.04.04
		US 2006/124847 A1	2006.06.15
		US 7253405 B2	2007.08.07
JP 2006-196291 A	2006.07.27	(Family: none)	
WO 2008/153199 A1	2008.12.18	(Family: none)	
CN 101281165 A	2008.10.08	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060653

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060653

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

As a result of the search, the invention of claim 1 is not novel and has no special technical feature since it is disclosed in documents shown in column C of page 2:

Document 1: JP 10-503410 A (VALLEYLAB INC.), 31 March, 1998 (31.03.98)

Document 2: JP 8-28197 B2 (Sony Corp.), 21 March, 1996 (21.03.96)

Document 3: US 2005/0211685 A1 (Lincoln Global. Inc.), 29 September 2005 (29.09.05)

Document 4: US 6107626 A (The University of Washington), 22 August, 2000 (22.08.00).

Therefore, there exists no matter common to the inventions of all claims which can be considered as a special technical feature. Consequently, obviously this application does not comply with the unity of invention. Claim 2 also has no special technical feature in light of disclosures of documents 1-2.

Four inventions linked to each other by the following special technical features are contained in claims dependent on claim 1. The inventions of claims 1-2 which have no special technical feature are classified into invention 1.

Invention 1: Inventions of claims 1-2, 6

An ionization device of claim 6.

Invention 2: Inventions of claims 3-5

An ionization device of claim 1, wherein the second electrode is cylindrical.

Invention 3: Invention of claim 7

An ionization analysis device provided with the ionization device of claim 1 and a mass spectroscope.

Invention 4: Inventions of claims 8-19

An ionization method of applying an alternating-current voltage between the first electrode and the second electrode and exposing a sample to an electrically-charged air stream generated from the end of the cylindrical body by using the ionization device of claim 1.

Note that an invention classified into two or more of the inventions 1-4 is defined as belonging to the first invention among these two or more inventions.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/060653									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N27/68(2006.01)i, H01J49/10(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. G01N27/62 - G01N27/70, H01J49/00 - H01J49/48											
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>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009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	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009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) WPI, JSTPlus (JDreamII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 10-503410 A (VALLEYLAB INC.) 1998.03.31 FIG.1, p.11 l.10-p.12 l.19	1-2 6									
X	JP 8-028197 B2 (ソニー株式会社) 1996.03.21, 第1図, col.5 l.22-col.6 l.19	1-2									
X Y	US 2005/0211685 A1 (Lincoln Global, Inc.) 2005.09.29 FIGs.1-2, [0014]-[0015]	1, 8, 12 6, 9-11, 13-19									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input checked="" 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 19.08.2009		国際調査報告の発送日 01.09.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 高場 正光	2W 2910								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3292									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2009/060653

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
X	US 6107626 A (The University of Washington) 2000.08.22 Figs. 2A, 23A, col. 7 ll. 9-51, col. 11 l. 43-col. 12 l. 12, col. 16 ll. 10-16	1, 7
Y	JP 2004-146219 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2004.05.20 特許請求の範囲, [0039]-[0046], 図 1-2	6, 11, 13-19
Y	JP 2006-196291 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.07.27 [0037]-[0041]	9-10
P, A	WO 2008/153199 A1 (国立大学法人山梨大学) 2008.12.18 第 1-16 図, p. 6 l. 15-p. 19 l. 4	1, 7
A	Na Na, <i>et. al.</i> , "Development of a Dielectric Barrier Discharge Ion Source for Ambient Mass Spectrometry", <i>Journal of American Society for Mass Spectrometry</i> , Vol. 18, Issue 10, 2007.10, pp. 1859-1862	1, 7
P, A	CN 101281165 A (Fudan University) 2008.10.08, 図面, 要約	1, 7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 0 6 5 3

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
(特別ページ参照)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2007年4月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2009/060653

第 III 欄の続き：

調査の結果、請求項 1 に係る発明は、第 2 ページの C 欄に示した文献：

文献 1: JP 10-503410 A (VALLEYLAB INC.) 1998.03.31

文献 2: JP 8-28197 B2 (ソニー株式会社) 1996.03.21

文献 3: US 2005/0211685 A1 (Lincoln Global, Inc.) 2005.09.29

文献 4: US 6107626 A (The University of Washington) 2000.08.22

に開示されているから新規でなく、特別な技術的特徴を有しないから、全ての請求項に係る発明において特別な技術的特徴と考えられる共通の事項は存在しない。よって、本願は発明の単一性を満たしていないことが明らかである。なお、文献 1-2 の開示から見て請求項 2 も特別な技術的特徴を有しない。

そして、請求項 1 の従属請求項には、以下に示す特別な技術的特徴で連関する 4 の発明が含まれる。なお、特別な技術的特徴を有していない請求項 1-2 に係る発明は、発明 1 に区分する。

発明 1: 請求項 1-2, 6 に係る発明

請求項 6 のイオン化装置。

発明 2: 請求項 3-5 に係る発明

請求項 1 のイオン化装置であって、上記第 2 の電極が筒状である、イオン化装置。

発明 3: 請求項 7 に係る発明

請求項 1 のイオン化装置と、質量分析装置とを備えたイオン化分析装置。

発明 4: 請求項 8-19 に係る発明

請求項 1 のイオン化装置を用い、上記第 1 の電極と第 2 の電極との間に交流電圧を印加し、上記筒状体の先端から発生する帯電気流に試料を曝す、イオン化方法。

ただし、上記発明 1-4 の複数に区分されうる発明は、そのうちの最初の区分に属するものとする。

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/JP2009/060653

JP 10-503410 A	1998.03.31	AU 4673996 A	1996.09.23
		AU 9393198 A	1999.04.12
		CA 2213472 A1	1996.09.12
		DE 69631585 T2	2004.12.16
		EP 814712 A1	1998.01.07
		EP 814712 B1	2004.02.18
		EP 1024758 A1	2000.08.09
		EP 1024758 A4	2001.01.10
		ES 2214527 T3	2004.09.16
		US 5669904 A	1997.09.23
		US 6213999 B1	2001.04.10
		WO 96/27337 A1	1996.09.12
		WO 99/15091 A1	1999.04.01
JP 8-028197 B	1996.03.21	JP 63-010449 A	1988.01.18
US 2005/211685 A1	2005.09.29	AU 2004318738 A1	2005.11.03
		AU 2004318738 B2	2008.07.17
		CA 2561134 A1	2005.11.03
		CN 1925947 A	2007.03.07
		CN 100486752 C	2009.05.13
		EP 1729914 A2	2006.12.13
		EP 1729914 A4	2007.12.26
		US 6998574 B2	2006.02.14
		WO 2005/102583 A2	2005.11.03
		WO 2005/102583 A3	2006.03.02
US 6107626 A	2000.08.22	US 5869832 A	1999.02.09
JP 2004-146219 A	2004.05.20	JP 3787549 B2	2006.06.21
		US 2004/089802 A1	2004.05.13
		US 7022981 B2	2006.04.04
		US 2006/124847 A1	2006.06.15
		US 7253405 B2	2007.08.07
JP 2006-196291 A	2006.07.27	(ファミリーなし)	
WO 2008/153199 A1	2008.12.18	(ファミリーなし)	
CN 101281165 A	2008.10.08	(ファミリーなし)	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 2G041 CA01 DA10

5C038 GG08 GG13 GH03 GH11 GH15 GH17 HH02 HH03 HH26 HH28
HH30

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。