

(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  
2013年11月21日(21.11.2013)



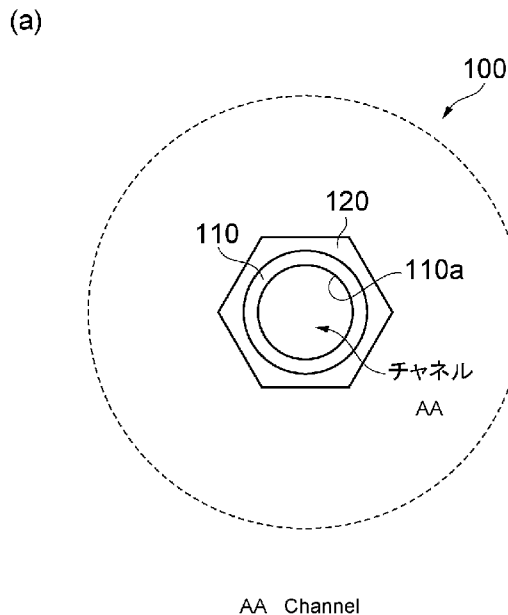
(10) 国際公開番号  
WO 2013/172417 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01J 43/24 (2006.01) H01J 37/244 (2006.01)  
H01J 31/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063679
- (22) 国際出願日: 2013年5月16日(16.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
61/648756 2012年5月18日(18.05.2012) US
- (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1126番地の1 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 内山 利幸(UCHIYAMA Toshiyuki); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 早瀬 祐介(HAYASE Yusuke); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 石黒 勝之(ISHIGURO Katsuyuki); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町1126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 Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

- (54) Title: MICROCHANNEL PLATE
- (54) 発明の名称: マイクロチャネルプレート

[図2]



(57) Abstract: This invention relates to a low-resistance MCP (100) which, compared with conventional technologies, has an enlarged dynamic range and has excellent environment resistance. This MCP (100) has a double cladding structure configured from a hollow first cladding glass (110) which has an inner wall surface functioning as a channel wall, and a second cladding glass (120) which has lower resistance than that of the first cladding glass (110).

(57) 要約: 本発明は、従来技術と比較して、ダイナミックレンジが拡大され、かつ、優れた耐環境性を有する低抵抗MCP(100)に関する。当該MCP(100)は、内壁面がチャネル壁として機能する中空の第1クラッドガラス(110)と、該第1クラッドガラス(110)よりも低い抵抗率を有する第2クラッドガラス(120)で構成された二重構造を有する。

WO 2013/172417 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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：マイクロチャネルプレート

### 技術分野

[0001] 本発明は、イメージンテンシファイヤ、イオン検出器の他、該イオン検出器を含む検査装置、例えば質量分析装置、光電子分光装置、電子顕微鏡または光電子増倍管等に用いられるマイクロチャネルプレート（以下、MCPという）に関するものである。

### 背景技術

[0002] マイクロチャネルプレート（MCP）は板状の構造体（本体）を備え、複数のチャネルが規則正しく配列された電子増倍素子として知られている。図1（a）は、代表的なMCP（単ークラッド構造）の構造を示す一部破断図であり、図1（b）は、MCPの使用例を説明するための図である。

[0003] すなわち、従来のMCP 6は、鉛ガラスを主成分とする薄型円盤状の構造体（本体）であり、環状の外周部 6 1を除いて厚み方向に貫通する多数の小径の孔 6 2が配置され、該構造体の両面には電極 6 3が蒸着により形成されている。電極 6 3は、MCP 6の全面をカバーするのではなく、MCP 6の外周部 6 1を外周端から0.5mm～1.0mm露出させて形成されている。

[0004] MCP 6は、図1（b）に示されたように、前面と背面側にそれぞれ入力側電極 4（電極 6 3）、出力側電極 7（電極 6 3）が配置されており、電源 1 5により、所定の電圧が印加されることで、孔 6 2に入射した電子、イオン等の荷電粒子 1 6が孔 6 2を規定する内壁（チャネル壁）に衝突した際に、二次電子を放出する。これにより、入射電子等が増倍される。なお、チャネルのアスペクトレシオ（ $=L/D$ ）は、チャネルとなる孔 6 2の長さLと孔 6 2の直径D（チャネル径）により与えられる。

[0005] 特に近年、上述のような構造を有するMCPには、使用分野の拡大によりダイナミックレンジ拡大化の要求が多くなってきている。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 発明者らは従来のマイクロチャンネルプレート（MCP）について詳細に検討した結果、以下のような課題を発見した。
- [0007] すなわち、上述のようなダイナミックレンジの拡大要求には、MCPの低抵抗化が考えられる。
- [0008] しかしながら、MCPは、鉛ガラスからなる電子増倍素子であり、半導体同様にホッピング電導により導電性を有している。従って、MCPは負の電気抵抗の温度特性を持っており、導通電流によりMCP自体が発熱して抵抗が低下することが知られている。特に、低抵抗MCPの場合はその現象が顕著に表れる。いずれは熱暴走となりMCP自体がガラス融解温度（屈伏点：deformation point）まで上昇してしまうか、もしくはその途中段階で発熱によりガラス中から大量のガスを発生させ、放電に陥ってしまう可能性もある。
- [0009] 上述のようなMCP抵抗の温度特性を改善させるためには、MCPの主要構成材料であるガラス中の鉛の比率を増やすことが有効と考えられる。しかしながら、ガラス中の鉛含有量を増やすことでMCPの耐酸性が大きく低下してしまう。MCPの製造工程では、エッチングによりチャンネル（ガラス構造体に設けられた複数の孔）が形成されるので、MCP自体の製造が難しくなり、安定したMCPの生産ができない。かつ、完成したMCPも環境下によっては鉛の影響で大気中の水分を吸収してしまう（酸化）。この場合、MCPは、体積膨張を起こし、ソリ、タワミが生じ、最後にはクラックに到る可能性も高い。
- [0010] 以上のように、従来のMCPは鉛ガラスからなる構造体であるため、該鉛ガラスが輸送中、保管中に大気に暴露される。鉛の含有率を増やしダイナミックレンジ特性を向上させたMCPは耐酸性や強度が悪く湿度の影響で特性劣化、形状変化など、耐環境性の低下が起こりやすいという課題があった。
- [0011] 本発明は、上述のような課題を解決するためになされたものであり、従来

技術と比較して、より広いダイナミックレンジを実現するとともに優れた耐環境性（耐候性を含む）を有するMCPおよびその応用装置を提供することを目的としている。

### 課題を解決するための手段

- [0012] 本発明に係るマイクロチャネルプレート（MCP）は、還元処理前に絶縁性を呈する一方、還元処理後に導電性を呈する鉛ガラスからなるセンシングデバイスである。当該MCPは、上述の目的を達成するため、異なる化学特性を有する2種類のクラッドガラスにより構成された二重クラッド構造を採用している。
- [0013] 本発明の第1の態様として、当該MCPは、それぞれが所定の抵抗率を有する複数の第1クラッドガラスと、第1クラッドガラスよりも低い抵抗率を有する第2クラッドガラスを備える。複数の第1クラッドガラスそれぞれは、所定方向に沿って伸びた中空構造を有し、その内壁面がチャンネル壁（二次電子放出層）として機能する。また、第2クラッドガラスは、それぞれが所定距離だけ離間して配置される複数の第1クラッドガラスの隙間を埋める部材である。従って、第2クラッドガラスは、複数の第1クラッドガラスそれぞれの外周面に接触した状態で該複数の第1クラッドガラスの外周面で挟まれた空間に少なくとも一部が位置する。
- [0014] 上述のように、二重クラッド型MCPにおいて、第2クラッドガラスの抵抗率よりも第1クラッドガラスの抵抗率を高くすることで、熱暴走による破損や、耐環境性低下（外部環境に起因した反りなどの構造劣化）による破損が抑制される。その結果、当該MCPによれば、ストリップ電流を大きくしてダイナミックレンジを拡大できる。
- [0015] 上記第1の態様に適用可能な第2の態様として、 $-70$ 度 $\sim +80$ 度の温度範囲において、第1および第2クラッドガラスの抵抗率のそれぞれは、温度上昇とともに減少する傾向を有する。更に、上記温度範囲において、第1クラッドガラスにおける抵抗率の変化率は、第2クラッドガラスにおける抵抗率の変化率よりも大きい。

- [0016] 上記第1および第2の態様のうち少なくとも何れかの態様に適用可能な第3の態様として、第2クラッドガラスの鉛含有量は、第1クラッドガラスの鉛含有量よりも多い。
- [0017] より具体的なガラス組成としては、上記第1～第3の態様のうち少なくともいずれかに適用可能な第4の態様が好ましい。すなわち、第4の態様として、還元処理前の前記第1クラッドガラスは、重量比20.0%以上48.0%未満の酸化鉛を含み、還元処理前の前記第2クラッドガラスは、重量比48.0%以上65.0%未満の酸化鉛を含むのが好ましい。さらに、上記第1～第4の態様のうち少なくともいずれかに適用可能な第5の態様として、還元処理前の前記第1クラッドガラスは、重量比40.0%以上65.0%未満の二酸化珪素を含み、還元処理前の前記第2クラッドガラスは、重量比20.0%以上40.0%未満の二酸化珪素を含むのが好ましい。
- [0018] なお、上記第1～第5の態様のうち少なくともいずれかに適用可能な第6の態様として、第1クラッドガラスは、ジルコニウム（還元処理前は酸化ジルコニウム）を含んでもよい。
- [0019] また、本発明に係るMCPでは、第2クラッドガラスが主たる導電部として機能する。したがって、導電性の均一化を図るためには、第2クラッドガラスの幅が一定であるのが好ましい。そこで、上記第1～第6の態様のうち少なくともいずれかに適用可能な第7の態様として、所定方向に直交する本体の断面において、第1クラッドガラスの外周が六角形に変形することにより、第2クラッドガラスがハニカム構造を構成するのが好ましい。この場合、第1クラッドガラスに挟まれた第2クラッドガラスの幅は均一となり（第1クラッドガラスに挟まれた第2クラッドガラスの一部は、均一な幅を有するストリップ形状になる）、各第1クラッドガラスに供給される電荷供給むら効果が効果的に抑制され得る。
- [0020] 上記第1～第7の態様のうち少なくともいずれかに適用可能な第8の態様として、所定方向に直交する本体の断面において、断面に占める第1クラッドガラスの面積比は、断面に占める第2クラッドガラスの面積比よりも小さ

い。より具体的には、上記第1～第8の態様のうち少なくともいずれかに適用可能な第9の態様として、所定方向に直交する本体の断面において、断面に占める第2クラッドガラスの面積比は、25%以上であるのが好ましい。なお、本体の断面は、第1クラッドガラスの内壁で規定される空間に相当する領域を含まないガラス領域のみで規定される。

[0021] 上述のような第1～第9の態様のうち少なくともいずれか、またはこれらの態様の組合せにより構成されるMCP（本願発明に係るMCP）は、種々のセンシングデバイスへの適用が可能である。

[0022] 例えば、第10の態様として、上記第1～第9の態様のうち少なくともいずれか、またはこれらの態様の組合せにより構成されるMCPは、イメージインテンシファイヤに適用可能である。また、第11の態様として、上記第1～第9の態様のうち少なくともいずれか、これらの態様の組合せにより構成されるMCPは、イオン検出器に適用可能である。さらに、第12の態様として、第11の態様に係るイオン検出器は、種々の検査装置に適用可能である。第11および第12のうち少なくともいずれかの態様に適用可能な第13の態様として、第11の態様に係るイオン検出器が適用される検査装置には、例えば、質量分析装置、光電子分光装置、電子顕微鏡または光電子増倍管が含まれる。

[0023] 一例として、質量分析装置は、測定対象試料をイオン化するイオン化部と、イオン化部によりイオン化された試料を質量電荷比に応じて分離する分析部と、分析部を通過したイオンを検出するイオン検出部を備える。係るイオン検出部は、上記第11の態様に係るイオン検出器として、上記第1～第9の態様のうち少なくともいずれか、またはこれらの態様の組合せにより構成されるMCPを含む。

[0024] なお、この発明に係る各実施例は、以下の詳細な説明及び添付図面によりさらに十分に理解可能となる。これらの実施例は単に例示のために示されるものであって、この発明を限定するものと考えべきではない。

[0025] また、この発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明から明らかにな

る。しかしながら、詳細な説明及び特定の事例はこの発明の好適な実施例を示すものではあるが、例示のためにのみ示されているものであって、この発明の範囲における様々な変形および改良はこの詳細な説明から当業者には自明であることは明らかである。

### 発明の効果

[0026] 本発明によれば、従来技術と比較して、より広いダイナミックレンジを実現するとともに優れた耐環境性（耐候性を含む）を有するMCPおよびその応用装置が得られる。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]は、代表的なMCPの構造を説明するための図であり、(a)は、代表的なMCP（単一クラッド構造）の構造を示す一部破断図であり、(b)は、MCPの使用例を説明するための図である。

[図2]は、本実施形態に係るMCPのチャンネル近傍の構造を説明するための図である。

[図3]は、図1(a)の矢印Aで示された方向から見たMCPの一部（矢印Cで示された領域）に相当する、本実施形態に係るMCPの平面構造を示す図である。

[図4]は、図1(a)の矢印Bで示された方向から見たMCPの断面に相当する、本実施形態に係るMCPの断面構造の一例を示す平面図である。

[図5]は、図1(a)の矢印Bで示された方向から見たMCPの断面に相当する、本実施形態に係るMCPの断面構造の他の例を示す平面図である。

[図6]は、単一クラッドMCPの種々のサンプルについて、規格化抵抗率と動作温度の関係を示すグラフである。

[図7]は、単一クラッドMCPの酸化鉛含有量の違うサンプルについての耐環境性を、日数と平坦性の相対変化の関係で示すグラフである。

[図8]は、代表的な単一クラッドMCPを基準とした、二重クラッドMCPの種々のサンプルについての耐環境性を、日数と反りの関係で示したグラフである。

[図9]は、MCPの構造の異なるサンプルについての飽和特性を示すグラフである。

[図10]は、本実施形態に係る二重クラッドMCPの製造方法を説明するための図である。

[図11]は、図10(a)に示された形成方法とは異なるチャネルファイバの他の形成方法を説明するための図である。

[図12]は、チャネル形成前後のMCPの構造を説明するための図であり、(a)は、図10(g)に示されたチャネル形成前のMCP 28の断面構造を示す一部破断図(図1(a)に示された一部破断図に相当)であり、(b)は、チャネルが形成されたMCP 28Aの一部破断図(図1(a)に示された一部破断図に相当)である。

[図13]は、本実施形態に係るMCPの適用例を示す図であり、(a)は、本実施形態に係るMCPが適用可能なイメージインテンシファイヤの断面構造を示す図あり、(b)は、本実施形態に係るMCPが適用可能な検査装置として、質量分析装置の構成を示す概念図である。

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明に係るマイクロチャネルプレート(MCP)の各実施形態を、添付の図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図面の説明において、同一部位、同一要素には同一符号を付して、重複する説明を省略する。

[0029] 図2は、本実施形態に係るMCPのチャネル近傍の構造を説明するための図である。また、図3は、図1(a)の矢印Aで示された方向から見たMCPの一部(矢印Cで示された領域)に相当する、本実施形態に係るMCPの平面構造を示す図である。

[0030] 本実施形態に係るMCPは、還元処理前に絶縁性を呈する一方、還元処理後に導電性を呈する鉛ガラスからなる本体を備えた電子増倍素子であり、その基本的な構造は、図1(a)および図1(b)に示されたMCP 6の構造に類似している。しかしながら、本実施形態に係るMCPは、それぞれがチャネルを規定する複数の孔が形成された本体(構造体)の構造において、図

1 (a) および図 1 (b) に示された MCP 6 と異なる。すなわち、MCP 6 の構造体が単一クラッド構造であるの対し、本実施形態に係る MCP の本体は、二重クラッド構造を備える。

[0031] 図 2 (a) に示された本実施形態に係る MCP 100 は、その内壁 110a がチャンネル壁として機能する第 1 クラッド 110 (第 1 クラッドガラス) と、第 1 クラッド 110 の外周面上に直接設けられた第 2 クラッド 120 (第 2 クラッドガラス) を備える。MCP 100 では、図 3 (a) に示されたように、図 2 (a) に示された二重クラッド構造が二次元的に配置されている。一方、図 2 (b) に示された本実施形態に係る MCP 200 は、その内壁 210a がチャンネル壁として機能する第 1 クラッド 210 (第 1 クラッドガラス) と、第 1 クラッド 210 の外周面上に直接設けられた第 2 クラッド 220 (第 2 クラッドガラス) を備える。MCP 200 では、図 3 (b) に示されたように、図 2 (b) に示された二重クラッド構造が二次元的に配置されている。また、この MCP 200 では、第 1 クラッド 210 の外周が六角形状に変形することにより、第 2 クラッド 220 がハニカム構造を構成している。

[0032] 具体的に、図 2 (a) および図 2 (b) に示された二重クラッド構造において、第 2 クラッド 120、220 の鉛含有量は、第 1 クラッド 110、210 の鉛含有量よりも多くなっている。このような鉛含有量の調整により、第 2 クラッド 120、220 の抵抗率は、第 1 クラッド 110、210 の抵抗率よりも低くなっている。また、還元処理前の比較において、第 1 クラッド 110、210 の耐酸性は、第 2 クラッド 120、220 の耐酸性よりも高くなっている。なお、第 1 クラッド 110、210 と第 2 クラッド 120、220 の各耐酸性は、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、またはこれらの混合液のうちいずれかに対する耐性を意味するものとする。

[0033] また、後述の実験により、第 1 クラッド 110、210 の組成として、二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) の重量比は 40.0% 以上 65.0% 未満であるのが好ましく、還元処理前の酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) の重量比は 20.0% 以上 48.0

%未満であるのが好ましい。なお、本実施形態において、第1クラッド110、210の耐酸性向上のため、還元処理前において酸化ジルコニウムが含有されている。一方、第2クラッド120、220の組成として、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )の重量比は20.0%以上40.0%未満であるのが好ましく、還元処理前の酸化鉛( $\text{PbO}$ )の重量比は48.0%以上65.0%未満であるのが好ましい。

[0034] 第1クラッド110、210と第2クラッド120、220の面積比率は任意に選ぶことが出来るが、発明者らが試作したMCPでは、第1クラッド：第2クラッド=6：4の面積比率となっている（第2クラッドガラスの比率が40%）。理想的には、MCP有効面（チャンネルが形成されているクラッド部分またはその断面）に占める第1クラッド110、210の面積比は、該MCP有効面に占める第2クラッド120、220の面積比よりも小さいのが好ましい。具体的には、第2クラッド120、220の面積比は、25%以上であるのが好ましい。

[0035] なお、試作されたMCPのスペックは以下のとおりである。すなわち、MCP外径は25mm、そのうちMCP有効面の外径は20mmである。チャンネル径Dは12 $\mu\text{m}$ 、チャンネル長Lは0.48mm、従ってチャンネルのアスペクトレシオ(=L/D)は40である。バイアス角は8度である。試作したMCPの電気特性として、MCP全体での抵抗は2.2M $\Omega$ であり、その利得は1kV当たり16000であった。第1クラッド110、210のみで試作したMCPの抵抗は54.0M $\Omega$ であり、その利得は1kV当たり17000であった。また、第2クラッド120、220のみで試作したMCPの抵抗は1.0M $\Omega$ であり、その利得は1kV当たり21000であった。

[0036] 上記の結果から、二重クラッド構造のMCPでは、チャンネル壁として機能する内壁を有するクラッド部分（第1クラッド110、210）の電気特性だけでなく、その外側に位置するグラッド部分（第2クラッド120、220）の電気特性も大きく影響していることが判る。従ってMCP全体の抵

抗値は、各クラッド部分それぞれの中間値となり、外側に位置する第2クラッド120、220が低抵抗化を支配している。したがって、各クラッドの面積比率（体積比率でもよい）を変化させれば、MCP全体の設計抵抗値も変えることが出来る。また、第2クラッド120、220の鉛含有量を増やすことで、MCP全体の抵抗値を下げることは可能である。

[0037] ただし、上述の実施形態では、図4に示されたように、二重クラッド構造が採用されたMCP100、200の構造が説明されているが、本実施形態では、図5に示されたような構造が採用されてもよい。すなわち、図5のMCP100Aでは、図2(a)に示されたMCP100における第1クラッド110に代え、耐酸性の高いコーティング材300が、第2クラッド120に設けられたチャンネルを規定するための孔の内壁上に設けられている。したがって、MCP100Aでは、高い耐酸性を有するコーティング材300の内壁300aがチャンネル壁として機能する。コーティング材300の例としては、原子層堆積法(ALD)にて所望の膜厚で形成される $Al_2O_3$ 膜を挙げることができる。なお、図4は、図1(a)の矢印Bで示された方向から見たMCPの断面に相当する、本実施形態に係るMCPの断面構造の一例を示す平面図である。図5は、図1(a)の矢印Bで示された方向から見たMCPの断面に相当する、本実施形態に係るMCPの断面構造の他の例を示す平面図である。

[0038] 次に、本実施形態に採用された二重クラッド構造のMCPの耐環境性について検討する。なお、図6は、単一クラッドMCPの種々のサンプル1~5について、規格化抵抗率( $\Omega \cdot m$ )と動作温度( $^{\circ}C$ )の関係(抵抗率の変化率)を示すグラフである。なお、以下の表1は、複数の温度環境それぞれにおけるサンプル1~5の各抵抗率を示し、表2は、図6に対応した表であって、温度0度の抵抗率を基準としたサンプル1~5の規格化抵抗率を示す。図7は、単一クラッドMCPの酸化鉛含有量の違うサンプルについての耐環境性を、日数と平坦性の相対変化の関係で示すグラフである。

[表1]

サンプル No.	PbO (wt%)	動作温度 (°C)									
		-70	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100
1	28.0	1724	1370	862	568	388	265	179	127	91	—
2	35.0	389	327	235	169	130	96	76	61	50	—
3	43.0	192	170	132	106	88	73	61	51	44	—
4	50.5	—	493	403	337	284	238	212	187	164	—
5	54.5	3.43	3.36	3.16	2.87	2.66	2.51	2.25	1.96	1.73	1.56

[表2]

サンプル No.	PbO (wt%)	動作温度 (°C)								
		-70	-60	-40	-20	0	20	40	60	80
1	28.0	4.44	3.53	2.22	1.46	1.00	0.68	0.46	0.33	0.23
2	35.0	2.99	2.52	1.81	1.30	1.00	0.74	0.58	0.47	0.38
3	43.0	2.18	1.93	1.50	1.20	1.00	0.83	0.69	0.58	0.50
4	50.5	—	1.74	1.42	1.19	1.00	0.84	0.75	0.66	0.58
5	54.5	1.29	1.26	1.19	1.08	1.00	0.94	0.85	0.74	0.65

[0039] 表1から分かるように、サンプル1～5のいずれも、-70度～+80度の温度範囲において、温度上昇に伴ってその抵抗率が低下する傾向を有する。また、表2に対応した図6において、グラフG610は還元処理前のPbO含有量が28.0%の単クラッドMCP（サンプル1）の耐環境性（表2に示された規格化抵抗率-温度特性）、グラフG620は還元処理前のPbO含有量が35.0%の単クラッドMCP（サンプル2）の耐環境性、グラフG630は還元処理前のPbO含有量が43.0%の単クラッドMCP（サンプル3）の耐環境性、グラフG640は還元処理前のPbO含有量が50.5%の単クラッドMCP（サンプル4）の耐環境性、グラフG650は還元処理前のPbO含有量が54.5%の単クラッドMCP（サンプル5）の耐環境性をそれぞれ示している。

[0040] 図6から判るように、PbO含有量が多いほうが抵抗率の温度変化が少なくなっており、低抵抗化には酸化鉛の含有量（還元処理前）を増やすことが

好ましいことが判る。

[0041] 一方、図7において、G710は還元処理前のPbO含有量が51.0%の単クラッドMCPの耐環境性（平坦性変化）を示し、グラフG720は比較例としてPbO含有量が43%の単クラッドMCPの耐環境性を示している。この図7に示されたように、耐環境性は酸化鉛が多いと著しく劣化する。大気中で放置するとMCP自体にタワミが生じ、最終的には割れてしまうなどの構造劣化が発生してしまう。

[0042] 更に、図8は、代表的な単クラッドMCPを基準とした、二重クラッドMCPの種々のサンプルについての耐環境性を、日数と反りの関係で示したグラフである。なお、用意されたサンプルは、4種類である。いずれのサンプルも、第1クラッド110、210が還元処理前の重量比20.0%以上48.0%未満の酸化鉛、還元処理前の重量比40.0%以上65.0%未満の二酸化珪素を含む一方、第2クラッド120、220が還元処理前の重量比48.0%以上65.0%未満の酸化鉛、還元処理前の重量比20.0%以上40.0%未満の二酸化珪素を含む。

[0043] この図8に示された結果から、二重クラッドMCPのいずれのサンプルも、基準となる単クラッドMCPと比べ全く同程度の耐環境性が得られることが判る（改善されている）。

[0044] さらに、図9は、MCPの構造の異なるサンプルについての飽和特性を示すグラフである。この図9において、グラフG910は、MCP抵抗が2.5M $\Omega$ のときの二重クラッドMCPのリニアリティ、グラフG920は、MCP抵抗が14.0M $\Omega$ のときの単クラッドMCPのリニアリティ、グラフG930は、MCP抵抗が344.0M $\Omega$ のときの単クラッドMCPのリニアリティを、それぞれ示している。この結果からも、二重クラッド構造を有するMCPでも低抵抗化によりリニアリティが伸びていることが判る（ダイナミックレンジの拡大）。

[0045] 上述のように、耐酸性に優れたガラス材料を第1クラッド110、210（その内壁がチャンネル壁として機能する）に適用することにより耐環境性の

よい低抵抗MCPが容易に製造可能になった。ただし、図2(b)に示されたように、第1クラッド210と第2クラッド220の境界の形状を六角形にすれば、主たる導電部となる第2クラッド220の幅は一定になる。この場合、導電部において均等な電流密度になるため、MCP内のいずれの場所にも過不足なく電荷が供給され得る。なお、図3(b)に示されたように、第2クラッド120、220でハニカム構造を構成するためには、第1クラッド110、210と第2クラッド120、220それぞれの屈伏点(deformation point)で規定される粘性が同一か近いことが好ましい。

[0046] 次に、図10(a)～図10(i)に基づいて、本実施形態に係るMCP200の製造方法について説明する。ここでは、円形断面のMCP200、正六角形断面を有するMF10、酸の溶剤(例えば、 $\text{HNO}_3$ 或いは $\text{HCl}$ )を用いた場合を例とする。

[0047] なお、MCP100の製造方法については、以下に説明される製造方法と重複するため、説明を省略する。また、図10(a)～図10(i)は、本実施形態に係る二重クラッドMCPの製造方法を説明するための図である。図11は、図10(a)に示された形成方法とは異なるチャネルファイバの他の形成方法を説明するための図である。図12(a)は、図10(g)に示されたチャネル形成前のMCP28の断面構造を示す一部破断図(図1(a)に示された一部破断図に相当)であり、図12(b)は、チャネルが形成されたMCP28Aの一部破断図(図1(b)に示された一部破断図に相当)である。

[0048] まず、MF10の製造方法を説明する。図10(a)は、芯抜処理によりチャネルができるチャネルファイバ(第1ファイバ)12の形成方法を示す図である。同図によると、チャネルファイバ12は、酸に対する可溶性を有する第1ガラス材料より形成されたコア部(中心部分)14を、同一の酸に対する不溶性を有する第2ガラス材料により形成されたクラッド部(外周部分)16の中に挿入し、これらを加熱しながら管引し得られたものである。尚、二重クラッド構造にするためにクラッド部16の外周には更に同一の酸

に不溶性を有する第3ガラス材料により形成されたクラッド部18が形成されている。このクラッド部18はクラッド部16をその内部に収容できる管であってもよいし、図11に示されたようにクラッド部16を包囲する多数のガラス棒18aであってもよい。このチャネルファイバ12のクラッド部16が、最終的に得られるMCP200の第1クラッド210に相当し、クラッド部18または多数のガラス棒18aが第2クラッド220に相当する。

[0049] 続いて、図10(b)に示されたように、正六角形の中空断面を有する型枠20の中に、チャネルファイバ12を所定のパターンで平行密接に積み重ね、整列させる。その後、型枠20の中に整列されたチャネルファイバ12を加熱融着し、冷却した後に型枠20を取外す。これにより、正六角形の断面を有するMF母材22が得られる。次に、図10(c)に示されたように、MF母材22を加熱しながら、再度管引してMF10を作る。その際に、MF10の断面が正六角形になるように管引する。なお、さらにこの工程で得られたMFを型枠の中に積み重ね、整列させ、これを管引したものをMF10としてもよい。また、所望のチャネル径が得られるまでこの工程を繰り返してもよい。

[0050] 次に、複数のMF10を用いたMCPロッドおよびMCP200の作製方法について説明する。

[0051] まず、図10(d)に示されたように、ガラス管24の内部に、複数の得られたMF10を整列させる。

[0052] 続いて、ガラス管24の内部に整列された複数のMF10を加圧しながら、加熱融着し、MCP母材26が得られる(図10(e)参照)。その後、図10(f)と図10(g)に示されたように、MCP母材26を所定の厚さ及び所定の角度でスライスし表面研磨を行い、MCP板材28となる。図12(a)は、MCP板材28の断面構造を示す図である。このMCP板材28には、チャネルとなるべき位置にコア部14が残っている。

[0053] さらに、図10(h)に示されたように、MCP板材28を酸溶液中に浸

漬し、芯抜処理を行う。このとき、チャンネルファイバ12のコア部14は、酸に対する可溶性を有する第1ガラス材料により形成されたため溶出される。一方、クラッド部16およびクラッド部18は酸に対する不溶性を有する第2ガラス材料および第3ガラス材料により形成されたため溶出はしない。このため、コア部14の溶出によりチャンネル6が形成される。なお、この芯抜処理においてチャンネル6表面上にSiO<sub>2</sub>を主成分とする二次電子放出層が形成される。以上のような芯抜処理により、図12(b)に示されたMCP板材28Aが得られる。

[0054] 芯抜処理をしたMCP板材28Aを水素雰囲気中の電気炉中に入れて加熱することで、還元処理が行われる(図10(i)参照)。これにより、MCP板材28Aのチャンネル表面(二次電子放出層の内側)のPbOはPbに還元され、所望の導電性薄膜が形成される。この際にも、チャンネルの内径は角部領域とその周辺領域で同等であるため、均質の導電性薄膜が形成される。最後にMCP板材28Aの両面に、電極用金属が蒸着され(図示せず)、MCP200が得られる。

[0055] なお、上述のような構造を備えた本実施形態に係るMCP100、100A、200は、種々の装置への適用が可能である。例えば、図13(a)は、本実施形態に係るMCPが適用可能なイメージインテンシファイヤの断面構造を示す図ある。

[0056] 図13(a)に示されたように、イメージインテンシファイヤ400は、セラミック製の真空容器410と、真空容器410の一方の開口端に設置された入射面板420と、真空容器410の他方の開口端に設置されたファイバオプティックプレート(FOP)430と、入射面板420とFOP430の間に配置されたMCP100(100A、200)を備える。なお、入射面板420の内側(真空容器410の内部側)には、光を電子に変換する光電面420aが形成され、FOP430の入射面上には蛍光面430aが形成されている。特に、イメージインテンシファイヤ400では、MCP100(100A、200)と電子を光に変換する蛍光面430aを近接させ

ることにより、周辺部に歪みのない画像を得るように設計されている。

[0057] さらに、本実施形態に係るMCPは、上述のイメージインテンシファイヤ（図13（a））の他、質量分析装置、光電子分光装置、電子顕微鏡、光電子増倍管等の検査装置への適用も可能である。なお、検査装置の一例として、図13（b）には、質量分析装置の構成を示す概念図が示されている。

[0058] 質量分析計500は、図13（b）に示されたように、測定対象試料をイオン化するイオン化部510と、イオン化した試料を質量電荷比に応じて分離する分析部520と、分析部520を通過したイオンを検出するイオン検出部530で構成されている。イオン検出部530は、本実施形態に係るMCPと、陽極531を備える。例えば、本実施形態に係るMCP100、100A、200のいずれも、入射したイオンに応答して二次電子を放出する電子増倍素子として機能する。陽極531は、MCPから放出された二次電子を信号として取り出す。

[0059] 以上のように従来のMCPは、ダイナミックレンジを拡大させるために鉛含有量を増やして低抵抗MCPを作っていたため耐酸性や強度の問題により製造上や特性上の制限があった。これに対し、本実施形態に係るMCPによれば、容易に低抵抗MCPを製造できるようになり、MCP特性も安定させることができる。

[0060] 特に、飛行時間型質量分析計（TOF-MS：Time Of Flight Mass Spectrometer）の分野ではダイナミックレンジとMCPのソリ（構造劣化）は共に重要なファクターであるため、本発明は特に有用である。

[0061] 以上の本発明の説明から、本発明を様々に変形しうることは明らかである。そのような変形は、本発明の思想および範囲から逸脱するものとは認めることはできず、すべての当業者にとって自明である改良は、以下の請求の範囲に含まれるものである。

### 符号の説明

[0062] 100、100A、200…MCP、110、210…第1クラッド（第1クラッドガラス）、120、220…第2クラッド（第2クラッドガラス）

、 300…コーティング材。

## 請求の範囲

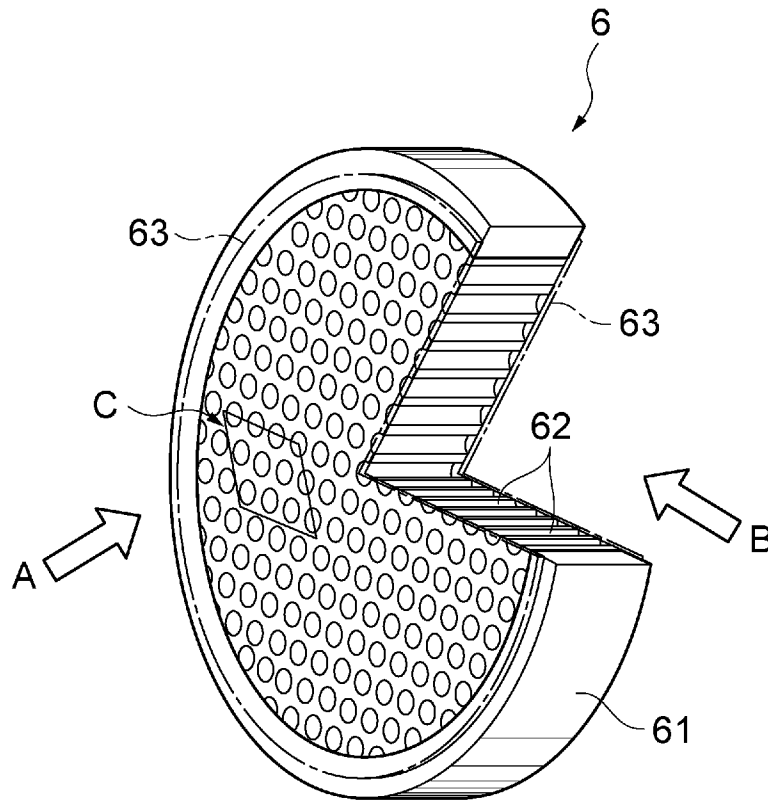
- [請求項1] 還元処理前に絶縁性を呈する一方、還元処理後に導電性を呈する鉛ガラスからなる本体を備えたマイクロチャンネルプレートにおいて、  
前記本体は、  
それぞれが所定方向に沿って伸びた中空構造を有するとともに、所定の抵抗率を有する第1クラッドガラスと、  
前記複数の第1クラッドガラスそれぞれの外周面に接触した状態で前記複数の第1クラッドガラスの外周面で挟まれた空間に少なくとも一部が位置する第2クラッドガラスであって、前記第1クラッドガラスよりも低い抵抗率を有する第2クラッドガラスと、を備えたマイクロチャンネルプレート。
- [請求項2] -70度～+80度の温度範囲において、前記第1および第2クラッドガラスの抵抗率は、温度上昇とともに減少する傾向を有し、  
前記温度範囲において、前記第1クラッドガラスにおける抵抗率の変化率は、前記第2クラッドガラスにおける抵抗率の変化率よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項3] 前記第2クラッドガラスの鉛含有量は、前記第1クラッドガラスの鉛含有量よりも多いことを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項4] 還元処理前の前記第1クラッドガラスは、重量比20.0%以上48.0%未満の酸化鉛を含み、還元処理前の前記第2クラッドガラスは、重量比48.0%以上65.0%未満の酸化鉛を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項5] 還元処理前の前記第1クラッドガラスは、重量比40.0%以上65.0%未満の二酸化珪素を含み、還元処理前の前記第2クラッドガラスは、重量比20.0%以上40.0%未満の二酸化珪素を含むことを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載のマイクロチャンネル

プレート。

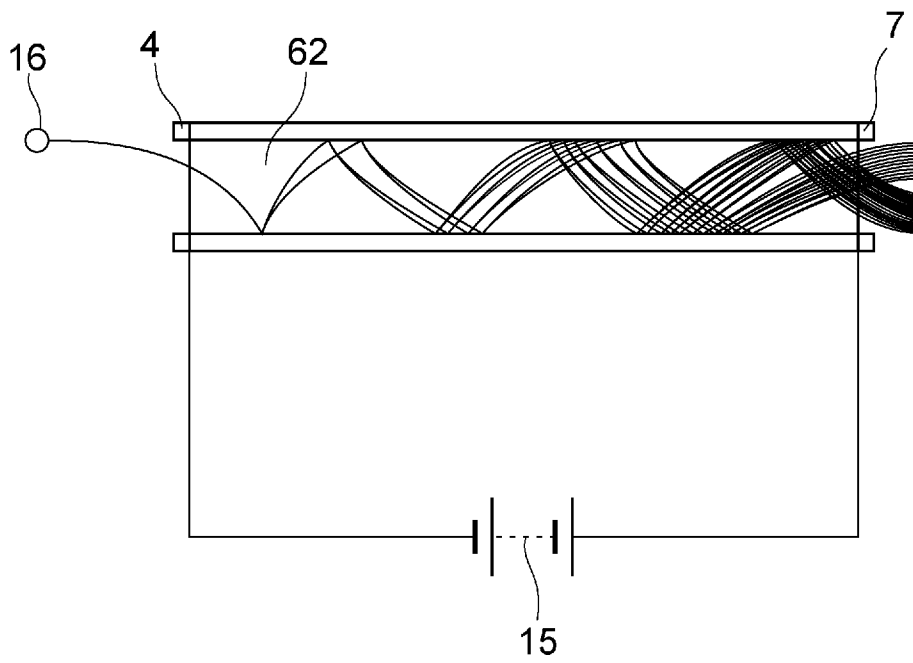
- [請求項6] 前記第1クラッドガラスは、還元処理前において酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項7] 前記所定方向に直交する前記本体の断面において、前記第1クラッドガラスの外周が六角形に変形することにより、前記第2クラッドガラスがハニカム構造を構成していることを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項8] 前記所定方向に直交する前記本体の断面において、前記断面に占める前記第1クラッドガラスの面積比は、前記断面に占める前記第2クラッドガラスの面積比よりも小さいことを特徴とする請求項1～7の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項9] 前記所定方向に直交する前記本体の断面において、前記断面に占める前記第2クラッドガラスの面積比は、25%以上であることを特徴とする請求項1～8の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレート。
- [請求項10] 請求項1～9の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレートを含むイメージインテンシファイヤ。
- [請求項11] 請求項1～9の何れか一項に記載のマイクロチャンネルプレートを含むイオン検出器。
- [請求項12] 請求項11のイオン検出器を含む検査装置。
- [請求項13] 質量分析装置、光電子分光装置、電子顕微鏡または光電子増倍管を含むことを特徴とする請求項12に記載の検査装置。

[図1]

(a)

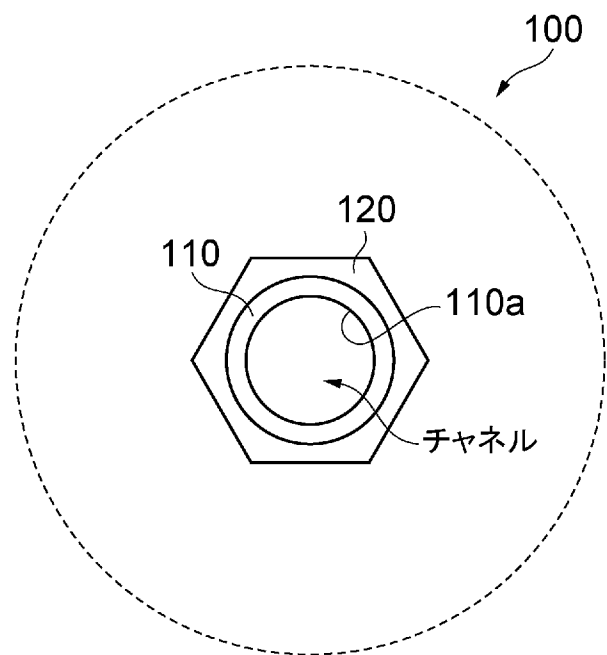


(b)

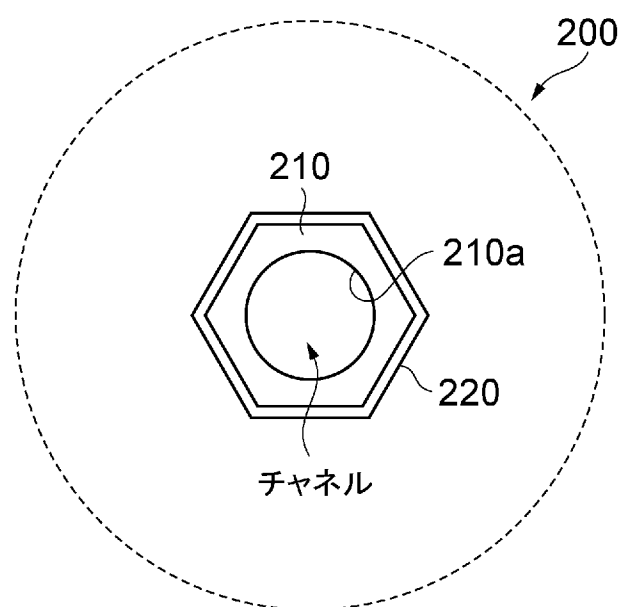


[図2]

(a)

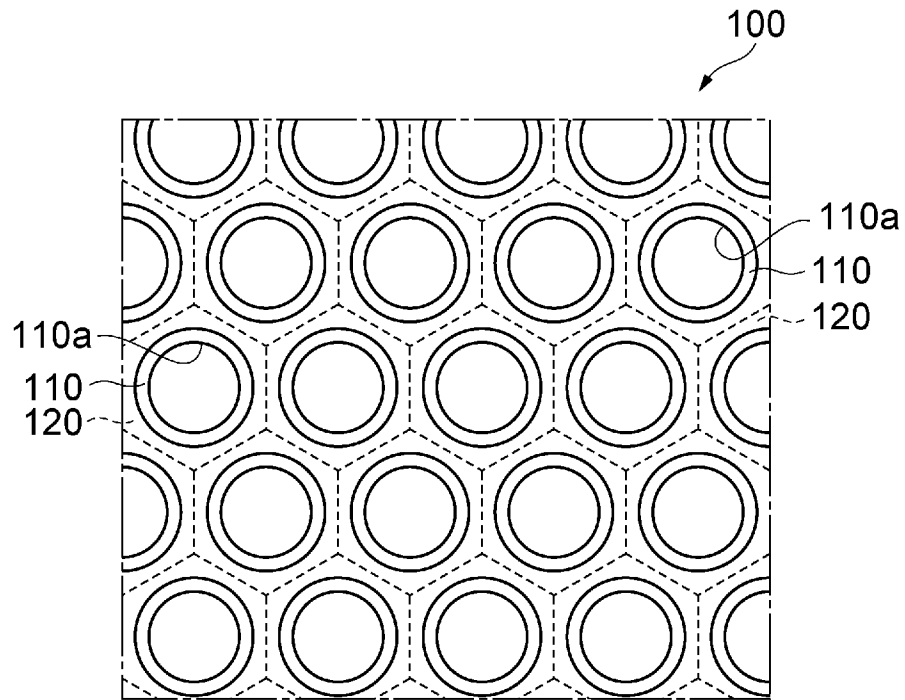


(b)

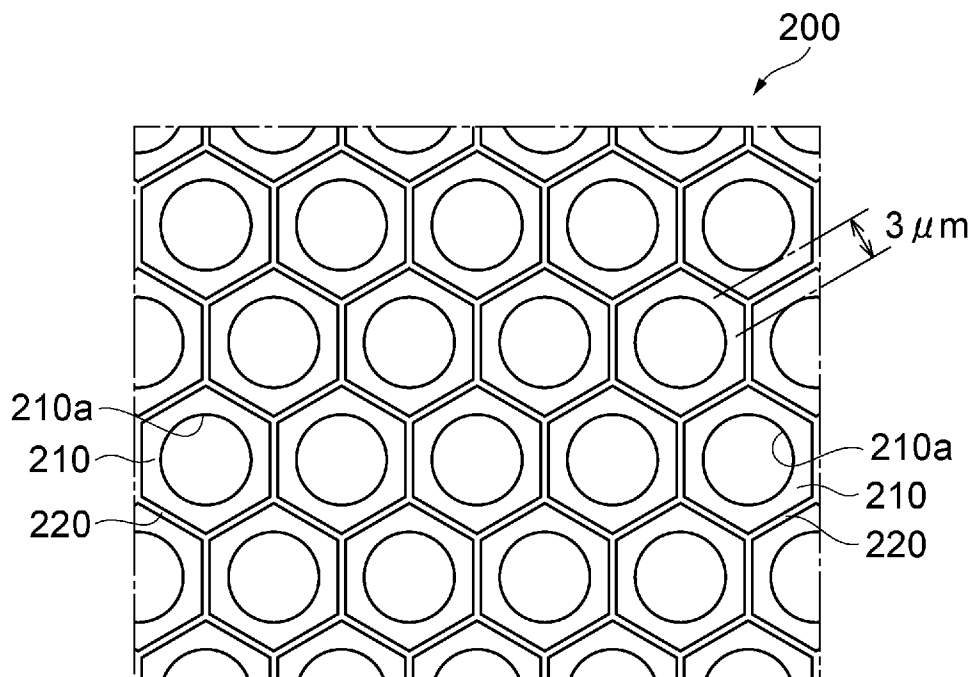


[図3]

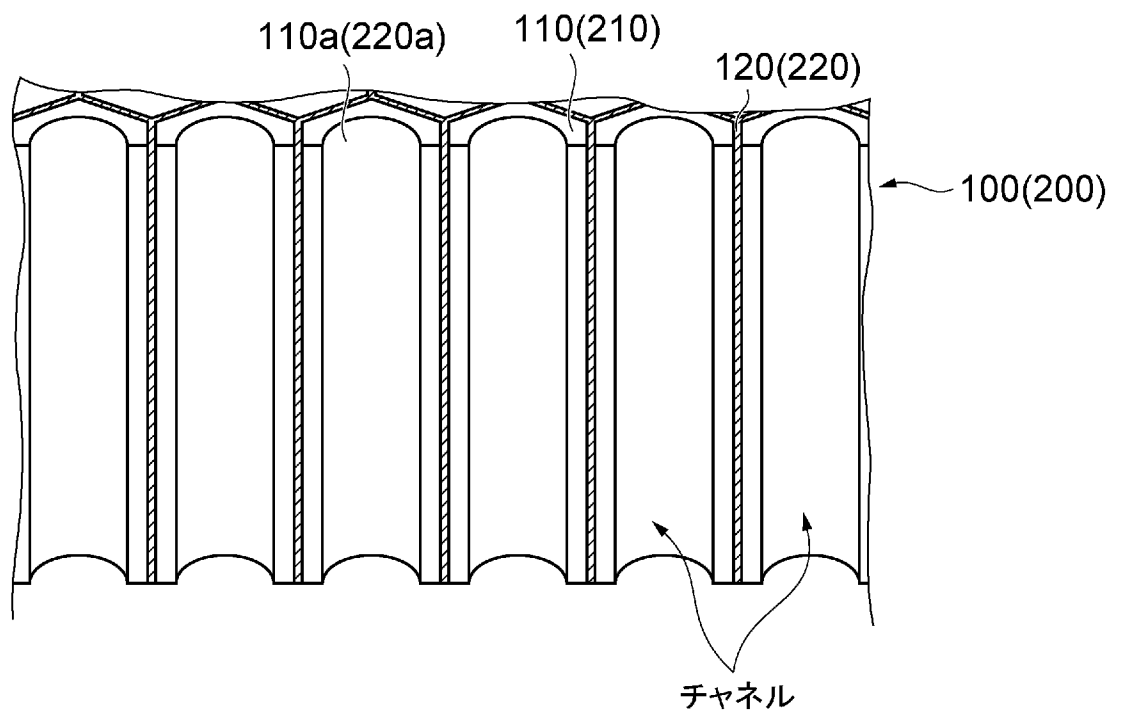
(a)



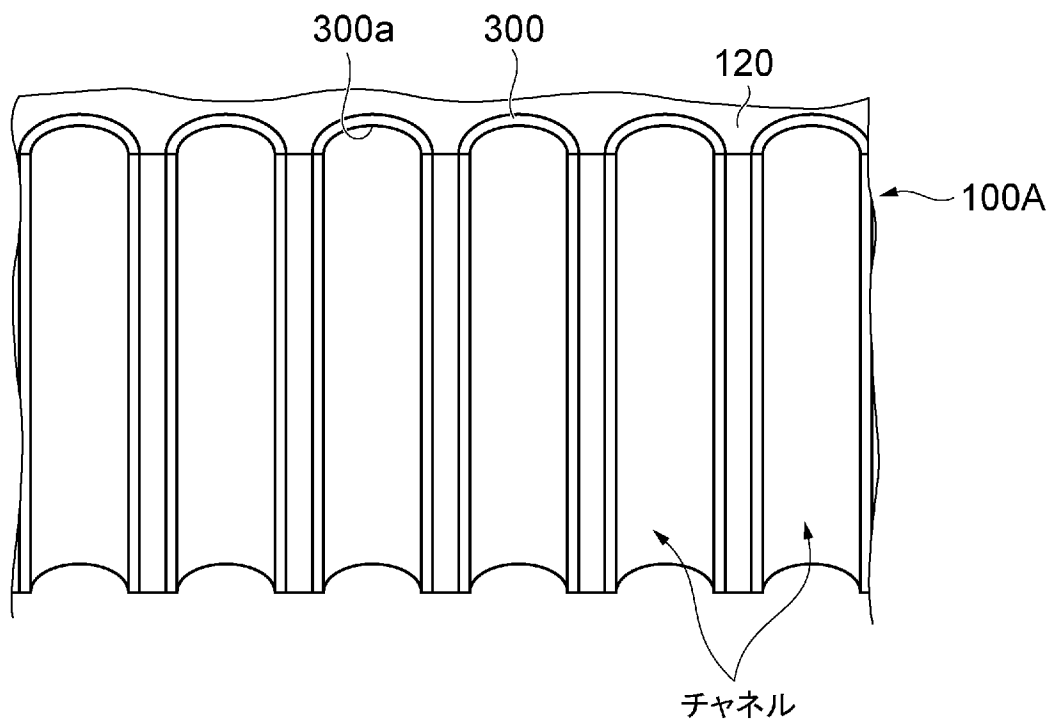
(b)



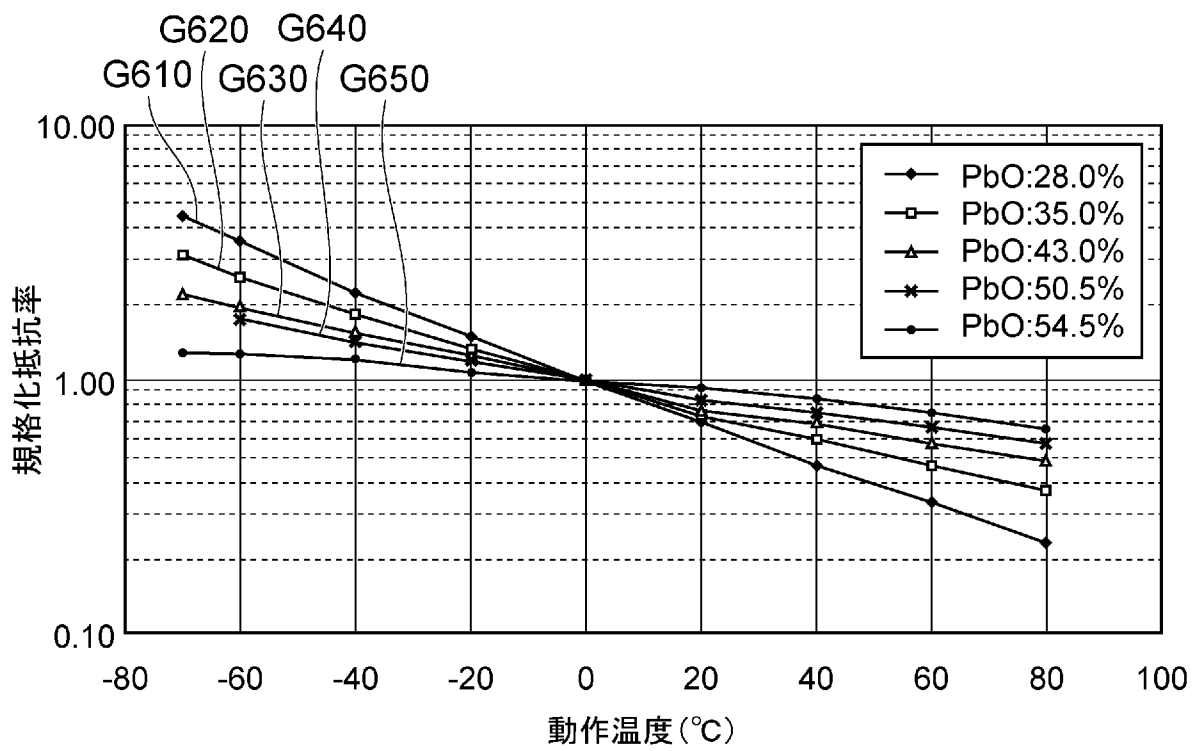
[図4]



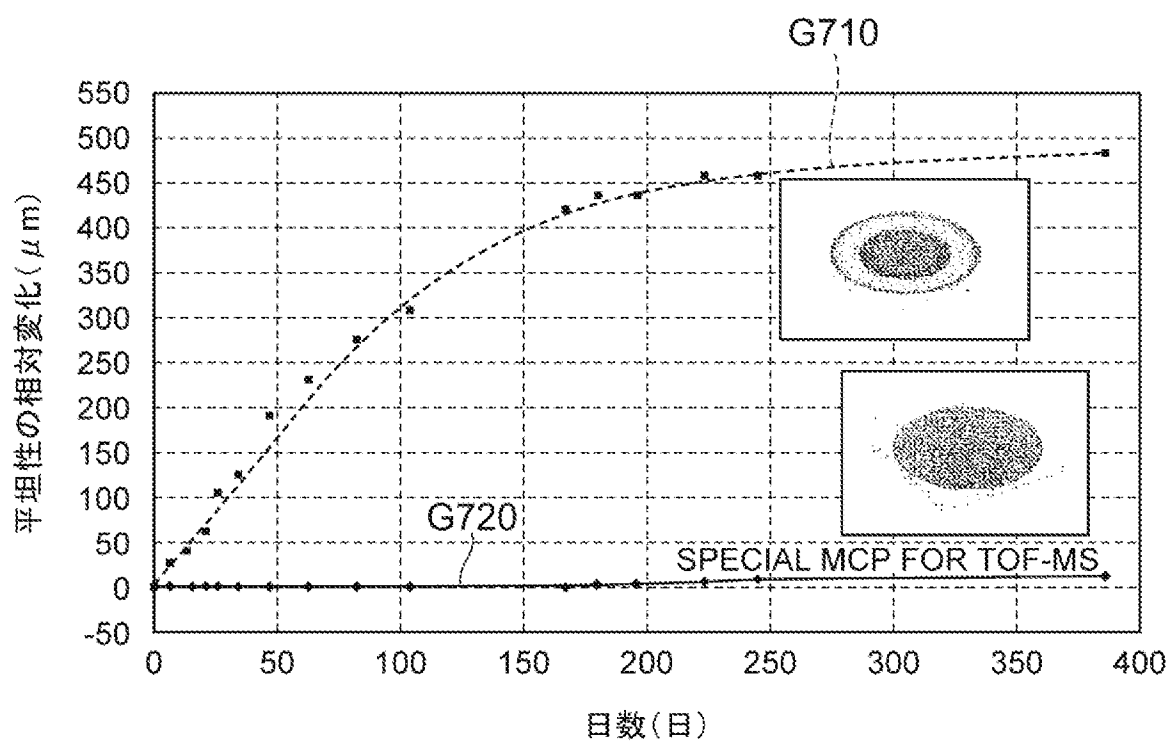
[図5]



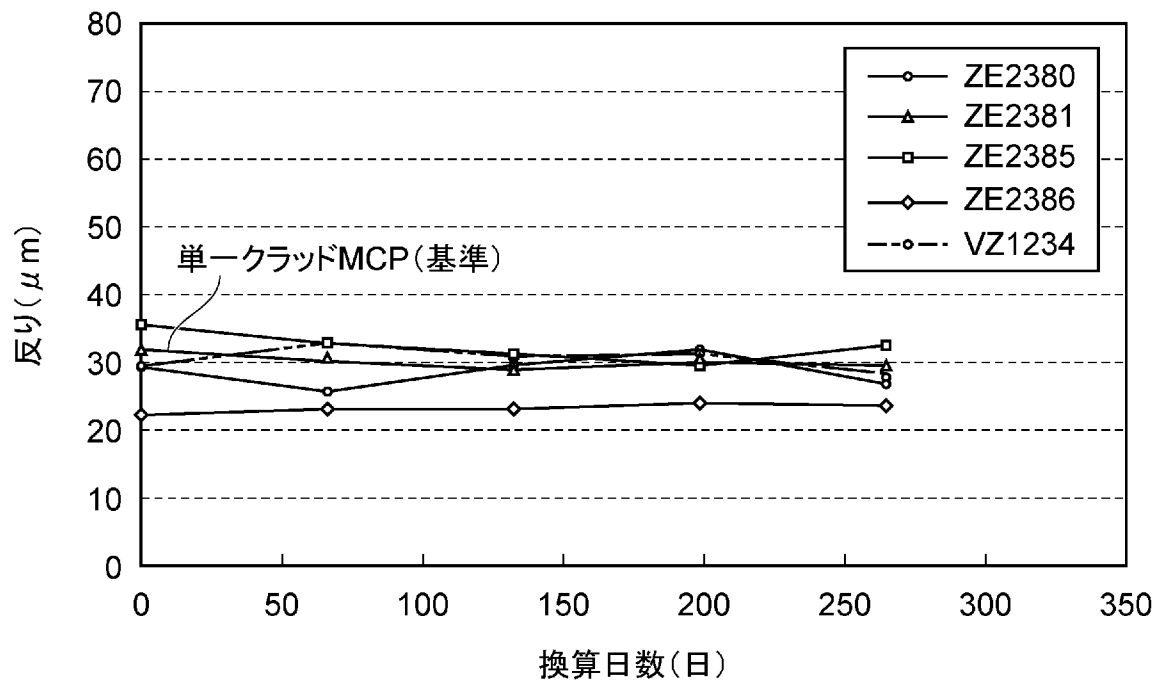
[図6]



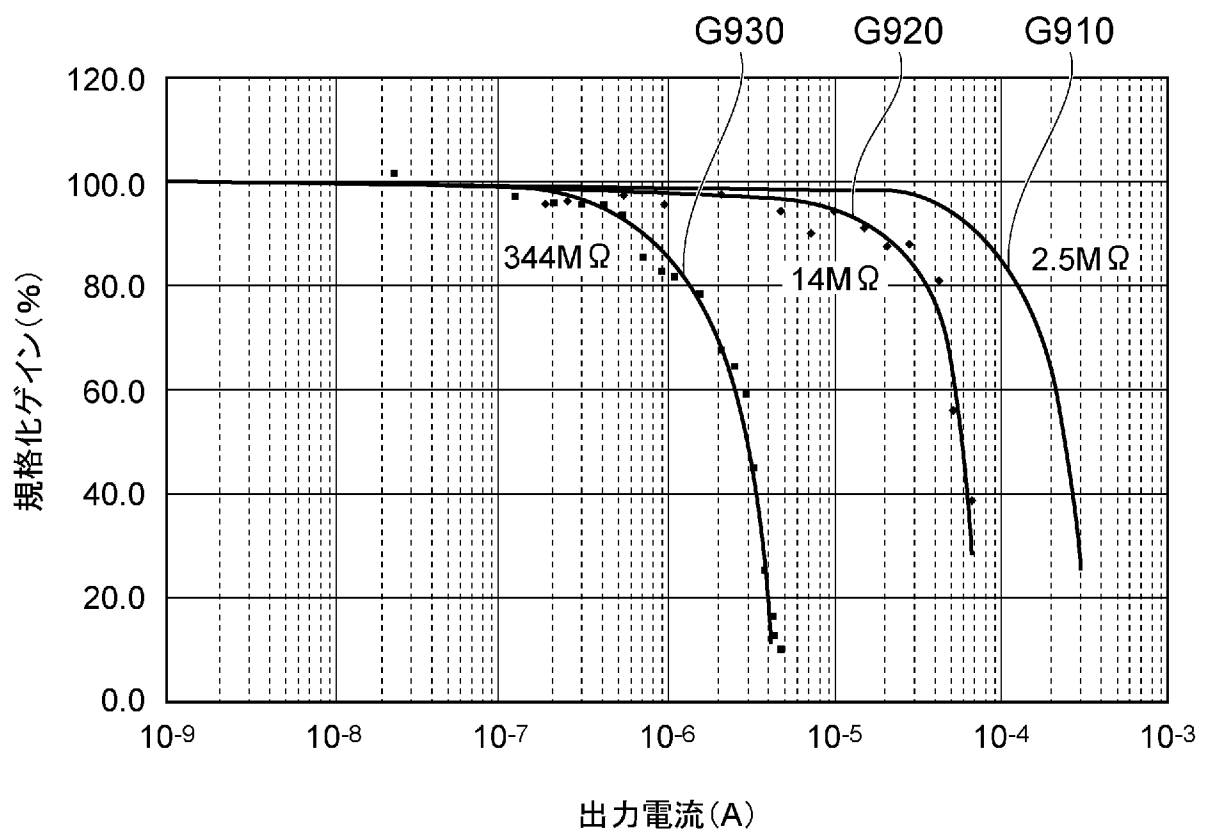
[図7]



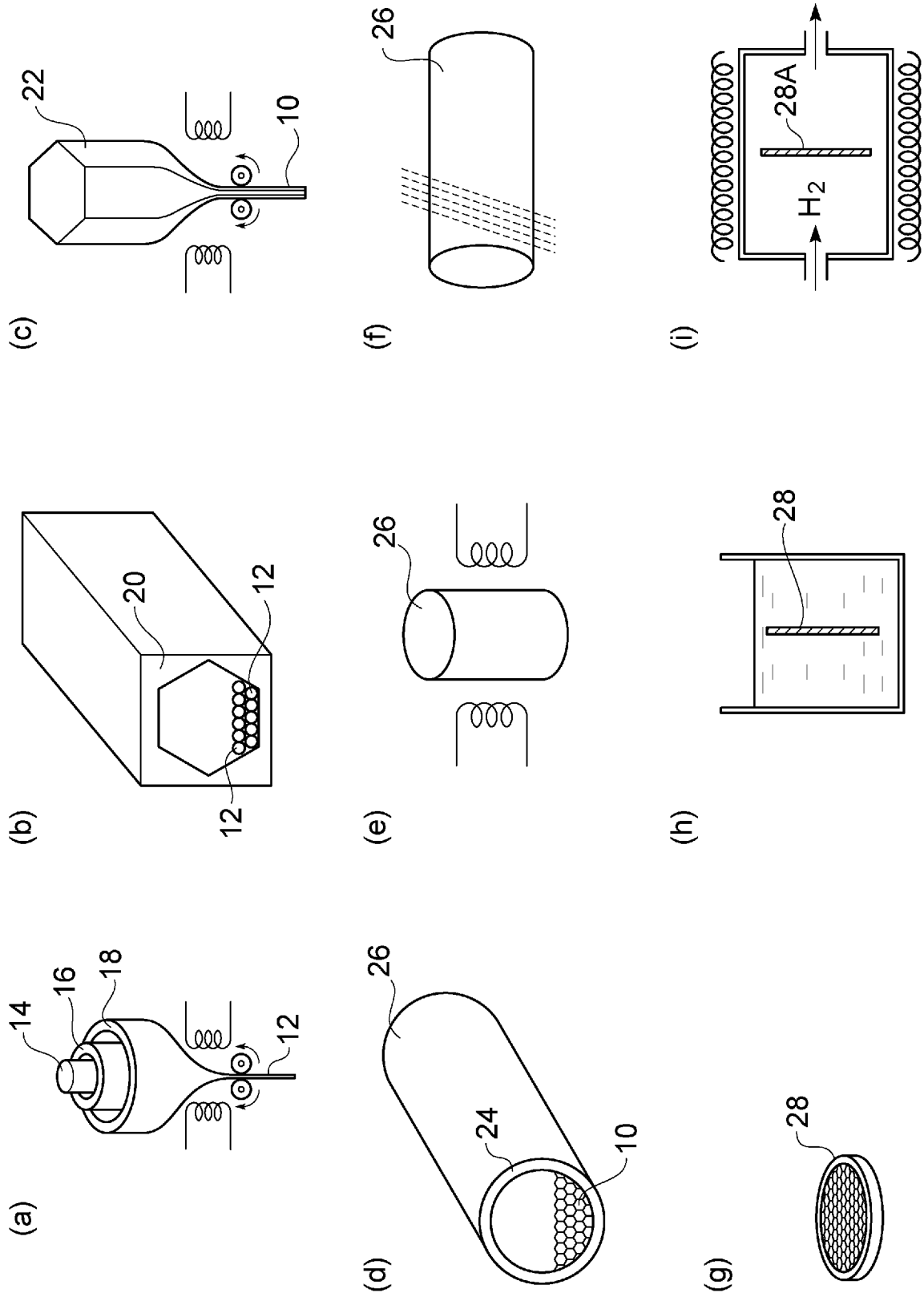
[図8]



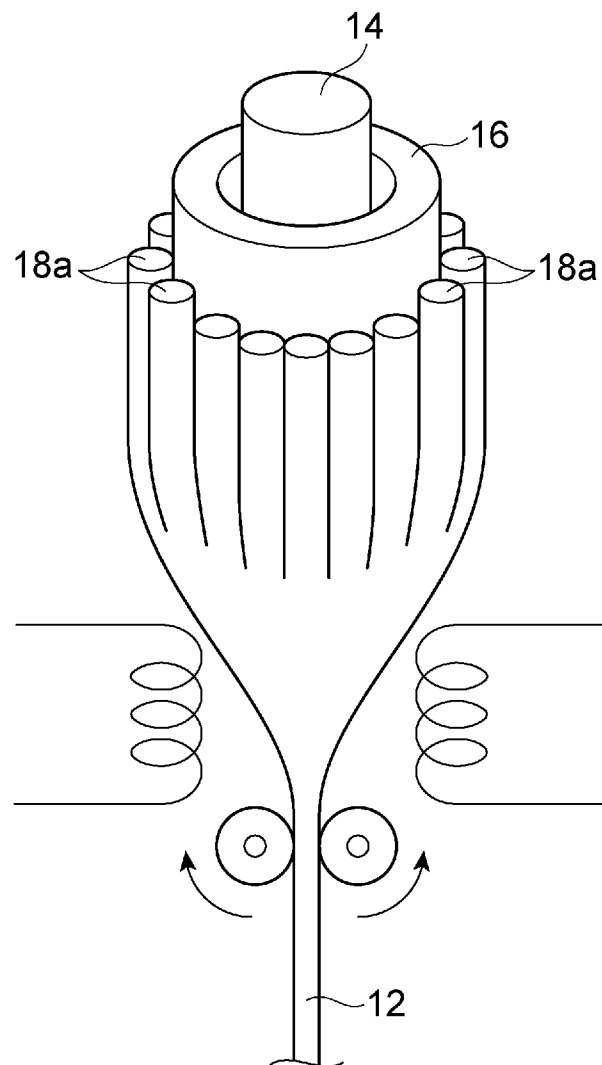
[図9]



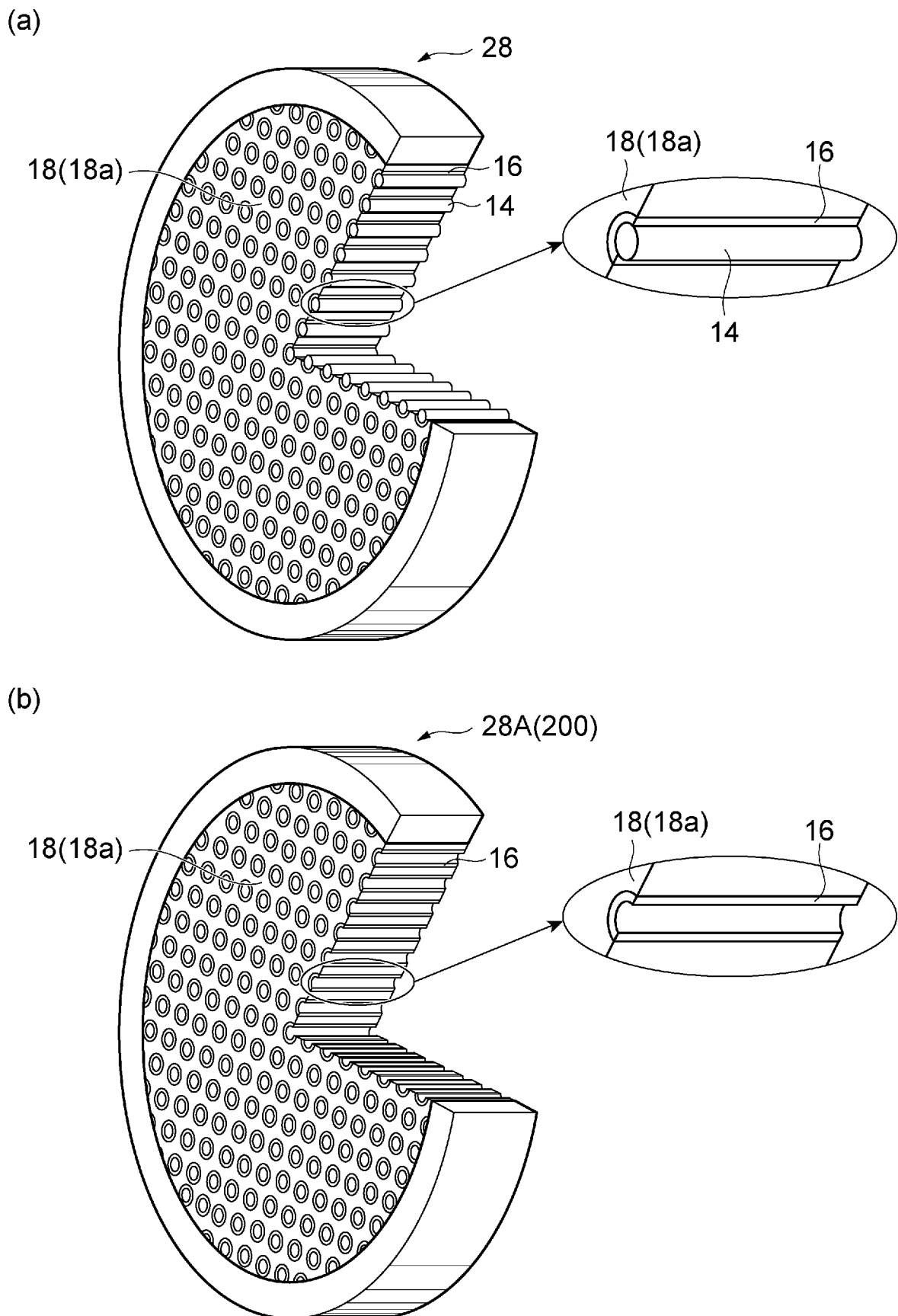
[図10]



[図11]

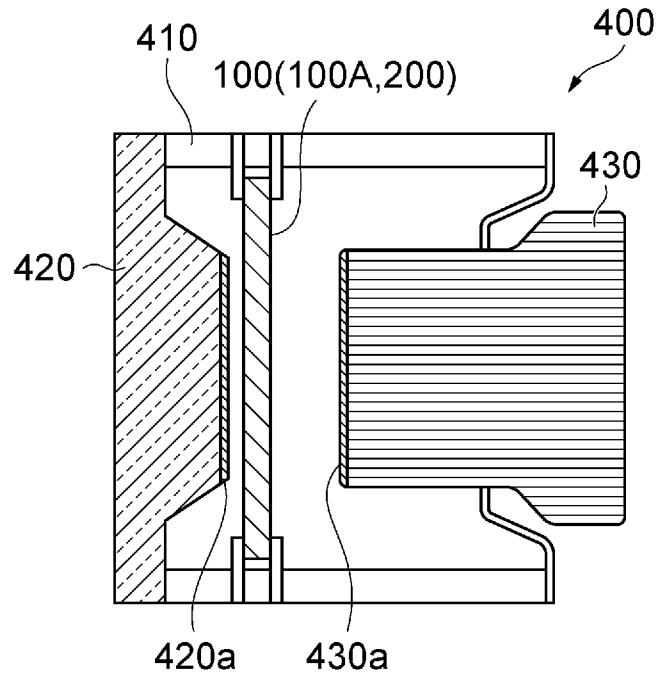


[図12]

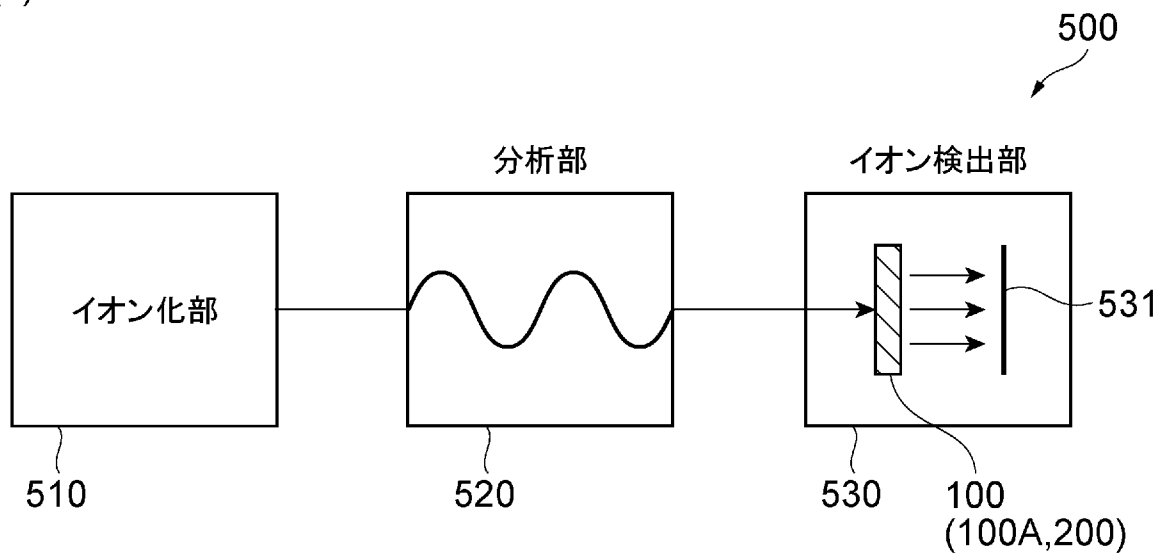


[図13]

(a)



(b)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/063679

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01J43/24(2006.01)i, H01J31/50(2006.01)i, H01J37/244(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)

H01J43/24, H01J31/50, H01J37/244

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-128544 A (Litton Systems, Inc.), 01 June 1988 (01.06.1988), entire text; all drawings & US 4737013 A & EP 266867 A2 & DE 3788269 T & CA 1269696 A	1-13
A	JP 2011-513921 A (Arradiance, Inc.), 28 April 2011 (28.04.2011), entire text; all drawings & US 2009/0212680 A1 & EP 2257962 A & WO 2009/148643 A2	1-13
A	JP 64-17351 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 January 1989 (20.01.1989), entire text; all drawings (Family: none)	1-13

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  
02 July, 2013 (02.07.13)

Date of mailing of the international search report  
09 July, 2013 (09.07.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/123447 A1 (Kyoto University), 23 November 2006 (23.11.2006), paragraphs [0057] to [0058] & US 2009/0127473 A1 & JP 4945763 B	3-13
A	JP 2-10645 A (Galileo Electro-Optics Corp.), 16 January 1990 (16.01.1990), entire text; all drawings & US 4983551 A & GB 8906723 A0 & DE 3909526 A & FR 2629269 A	6-13
A	JP 2011-129362 A (Riken, Japan), 30 June 2011 (30.06.2011), paragraphs [0013] to [0015] (Family: none)	13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01J43/24(2006.01)i, H01J31/50(2006.01)i, H01J37/244(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. H01J43/24, H01J31/50, H01J37/244

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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 63-128544 A (リトン システムズ, インコーポレーテッド) 1988.06.01, 全文、全図 & US 4737013 A & EP 266867 A2 & DE 3788269 T & CA 1269696 A	1-13
A	JP 2011-513921 A (アラディアンズ インコーポレイテッド) 2011.04.28, 全文、全図 & US 2009/0212680 A1 & EP 2257962 A & WO 2009/148643 A2	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.07.2013

国際調査報告の発送日

09.07.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

遠藤 直恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

2G

3701

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
A	JP 64-17351 A (松下電器産業株式会社) 1989.01.20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2006/123447 A1 (国立大学法人京都大学) 2006.11.23, 段落【0057】 - 【0058】 & US 2009/0127473 A1 & JP 4945763 B	3-13
A	JP 2-10645 A (ガリレオ・エレクトロ・オプティクス・コーポレーション) 1990.01.16, 全文、全図 & US 4983551 A & GB 8906723 A0 & DE 3909526 A & FR 2629269 A	6-13
A	JP 2011-129362 A (独立行政法人理化学研究所) 2011.06.30, 段落【0013】 - 【0015】 (ファミリーなし)	13