

(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
2010 年 11 月 4 日(04.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/125671 A1

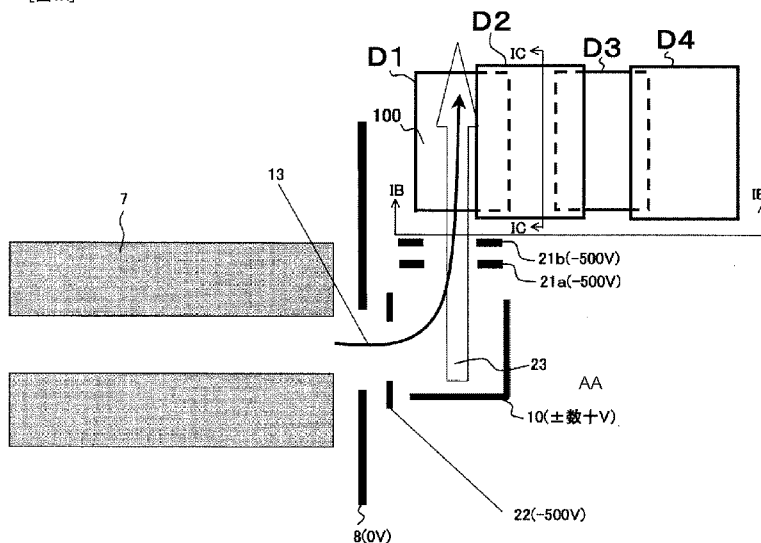
- (51) 国際特許分類:
H01J 49/06 (2006.01) H01J 43/18 (2006.01)
H01J 43/04 (2006.01) H01J 43/22 (2006.01)
H01J 43/10 (2006.01) H01J 49/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058467
- (22) 国際出願日: 2009 年 4 月 30 日(30.04.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノンアネルバ株式会社 (CANON ANELVA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 恵 (NAKAMURA Megumi) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 塩川 善郎 (SHIOKAWA Yoshiro) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 彭 強 (PENG Qiang) [CN/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岡部 正夫, 外(OKABE Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 3-2-3 富士ビル 602号室 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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.
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY ELECTRON MULTIPLIER, ION DETECTION DEVICE, AND ION DETECTION METHOD

(54) 発明の名称: 2次電子増倍管、イオン検出装置、およびイオン検出方法

[図1A]



AA 10 (±SEVERAL TENS OF VOLTS)

(57) Abstract: Provided are a secondary electron multiplier, an ion detection device, and an ion detection method which enable a reduction in the influence of stray light remaining in an Off-Axis structure for reducing the influence of the stray light and an improvement in S/N ratio. In a secondary electron multiplier (11), ions (13) are injected from the lateral side of an electron generation plane (100) of an electrode (D1) that is an initial stage electrode of the secondary electron multiplier (11).

(57) 要約: 本発明は、迷光の影響を低減させるための Off-Axis 構造において残った迷光の影響を低減し、S/N比を向上させることが可能な2次電子増倍管、イオン検出装置、およびイオン検出方法を提供する。本発明の一実施形態に係る2次電子増倍管(11)では、該2次電子増倍管(11)の初段電極である電極D1が有する電子発生面(100)の側面側からイオン(13)を入射する。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

2次電子増倍管、イオン検出装置、およびイオン検出方法

技術分野

[0001] 本発明は、質量分析装置においてイオンを極めて高いS/N(シグナル/ノイズ比)で検出することが可能な2次電子増倍管、イオン検出装置、およびイオン検出方法に関するものである。

背景技術

[0002] 質量分析装置は、混合試料を構成する各成分を質量の違いにより定性・定量する分析装置であり、他の分析装置に比べて極めて感度が高い(検出限界が低い)ことが大きな特長である。このことを実現している要素のひとつは質量ごとに分別されたイオンを検出するユニット(イオン検出ユニット)であり、偏向電極と20段程度の電極を有する2次電子増倍管(Secondary Electron Multiplier; SEM)とコレクタなどを備えている。

[0003] SEMを構成する各電極には初段電極(D1)から最終段電極まで100~200V程度の電位差で順に電圧が印加されている。この各電圧は初段電極D1へ供給された印加電圧をイオン検出ユニット内部に設置した抵抗で分割して供給されることが多い。初段電極D1には通常-0.8~-3.0kVが印加されており、ここに質量分別されたイオンが初段電極D1の正面に設けたイオン入射口を通して垂直に衝突する。その際、もしも初段電極D1に-2kVが印加されていれば衝突エネルギーはほぼ2keVとなり、このエネルギーにより初段電極D1表面から電子が発生する。すなわち、初段電極D1においてイオン/電子変換が行なわれる。この収率(効率)は0.1~0.2程度であり、初段電極D1表面の材質や状態にはあまり影響されないが衝突エネルギーに概ね比例するので、イオン/電子変換にとってはイオンのエネルギーが重要となる。

[0004] 初段電極D1から発生した電子は初段電極D1よりも100V程度高い(プラス方向の)電位を持つ二段目の電極(D2)に引き込まれ、電位差に対応した100eV程

度のエネルギーで衝突し二次電子を放出する。電子衝突による二次電子発生
の収率は大変高く、この程度のエネルギーでは適切な表面状態において1.5～
2.0程度となる、したがって、電子の増幅が実現しているのである。これ以降
、三段目の電極D3、四段目の電極D4・・・で同じように電子増幅が行なわれ
、電極数に応じて最終段では5～6桁もの増幅を行うことができる（特許文献
1～4、非特許文献1参照）。このように極めて高い増幅を行うことができ
るSEMは質量分析によっては必要不可欠となっている。

[0005] しかしながら、初段電極D1には検出して信号とすべきイオンだけでなく
ノイズの原因となる光も到来する。初段電極D1では光もイオン同様、電子に
変換されるので、初段電極1に入射した光は、電極D2以降ではシグナルと同
じように増幅されてしまう。従って、印加電圧の増加により電子増幅率を高
くしてもS/Nは改善されない。質量分析装置では5～6桁もの濃度差を持つ混合
試料を分析する必要があるため、S/Nも5～6桁が求められ、如何にノイズを抑
えるかがその性能を決定付ける重要な要素となる。

[0006] 質量分別をするにあたっては、まず測定する中性分子をイオン化する必要
がある。代表的なイオン化法は電子イオン化であり、イオン源のフィラメン
トから発生させた熱電子を用いて中性分子にエネルギーを与えて外殻電子を
除去しイオン化する（電子イオン化の他にも、プラズマや電界などを用いる数
多くの方法がある）。しかし、この過程でイオン化までには到らず励起されただ
けの分子も多く発生し、これらはしばらくして数～十数eVのエネルギーを
持つ真空紫外光を放出して安定化する。この真空紫外光は電荷を持たないた
めに質量分析過程では分別されずにイオン検出ユニットに到来し、初段電極D
1に照射されると電子（光起因のため光電子とも言われる）を放出する。この効
率は表面状態に強く依存するが0.1内外（0.01～0.2）である。つまり、測定す
べきイオンと同程度の効率で電子が発生する。

[0007] さらに、質量分析計の部品からもノイズの原因となる光が放出される可能
性が知られている。さらに、質量分析計として最も代表的な四重極質量分析
計においては、マイナスの高電圧が印加された四重極電極にイオンが衝突す

ることにより、真空紫外光よりもエネルギーの高い軟X線が発生する。以上の状況を図 1 1 に示す。

[0008] 図 1 1 は、従来の質量分析装置を模式的に示した図である。

図 1 1 において、真空容器 1 a 内に配置された質量分析装置 1 は、イオン源 2、質量分別機構 3、およびイオン検出ユニット 4 を備えている。

イオン源 2 は、フィラメント 5 を有し、該フィラメントにより発生した熱電子 6 を用いて測定対象の分子を含む中性分子をイオン化し、該生成されたイオンを質量分別機構 3 へと導入する。

[0009] 質量分析機構 3 は、4 本の円柱状電極からなる四重極電極 7 と、四重極出口電極としてのアパーチャが形成されたアパーチャ板 8 を有している。該アパーチャ板 8 は、所定の電位に設定されるが、通常グランド電位（アース電位、0 V）となっている。四重極電極 7 のうち対向する電極セットを電氣的に結合し、それぞれの電極セットに直流電圧と高周波交流電圧とを印加することにより、各電圧、周波数等に応じた質量数を有するイオンのみを、四重極電極 7 の長軸方向に通過させるようにしている。

[0010] イオン検出ユニット 4 は、イオンの進行方向を変化させるための引き込み電極であって、該引き込み電極自身側にイオンを引き込んで該イオンの進行方向を引き込み電極の方へ変化させるための引き込み電極 9 と、イオンの軌道を曲げるための偏向電極 10 と、二次電子増倍管（SEM）11 とを有している。図 1 1 において、二次電子増倍管 11 は、20 段（20 個）の電極 D1～D20、およびコレクタ 12 を有している。

[0011] このような構成において、イオン源 2 にて発生したイオンが質量分別機構 3 に入射されると、所望の質量数を有するイオン 13 が質量分別機構 3 を通過し、該イオン 13 がイオン検出ユニット 4 に入射される。イオン検出ユニット 4 に入射したイオン 13 は、引き込み電極 9 および偏向電極 10 の作用により、電極 D1 に引き込まれ、該電極 D1 にてイオン/電子変換により 2 次電子が発生する。該 2 次電子が電極 D2 に入射すると、電極 D2 にて 2 次電子 14 が発生し、該 2 次電子 14 が後段の電極 D3～D20 にて順次増幅さ

れてコレクタ 12 に入射する。コレクタ 12 では入射された 2 次電子に応じた信号 15 を出力する。

[0012] このような質量分析の際には、上述のようにイオン源 2 から質量分別機構 3 やイオン検出ユニット 4 にはイオンの他に真空紫外線 16 が入射することがある。また、四重極電極 7 にイオン 17 が衝突することにより、軟 X 線 18 が発生することもある。

[0013] このようにして発生した真空紫外光と軟 X 線とは質量分析装置にとってノイズの原因となるので“迷光”と呼ばれている。迷光は質量分析装置の S/N を低下させることでその基本的性能を大きく低下させるため、二次電子増倍管 (SEM) としてはイオンのみを検出し、迷光はできるだけ検出しないような工夫がなされているが、必ずしも充分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献 1：特開 2002-329474 号公報

特許文献 2：特開平 10-188878 号公報

特許文献 3：特開 2001-351565 号公報

特許文献 4：特開平 8-7832 号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献 1：大村 孝幸、山口 晴久、「質量分析計の検出器—二次電子増倍管」J. Vac. Soc. Jpn. (真空) Vol. 50、No. 4, p. 258-263 (2007)

発明の概要

[0016] SEM が迷光を検出しないようにするため、イオン検出ユニットには以下のような工夫がなされている。

図 12 は一従来例である (図 11 のイオン検出ユニット 4 付近のアパーチャ板 8 寄りの部分の図である)。四重極出口電極としてのアパーチャ板 8 は通常グラウンド電位 (アース電位: 0V) であり、イオン検出ユニット 4 はアパーチャ板 8 に形成されたアパーチャを通過したイオン 13 を検出する。イオンの検出だけ

を考えれば電極D1はアパーチャ板8に形成されたアパーチャと同じ軸上に位置するのが効率的ではあるが、それでは真空紫外線16および軟X線18を含む迷光18もともに検出してしまう。

[0017] そこで、偏向電極10と引き込み電極9とによってイオン13の軌道のみを曲げ、電極D1を曲げたイオン軌道の軸上に設置することにより、イオンをあまり損失無く検出することができる一方で、迷光18が電極D1に照射しない構造になっている。この構造はOff-Axis構造として広く普及している。

しかしながら、このようにOff-Axis構造にいつも迷光の影響はまだ残り、最新の質量分析装置にとってはS/Nの改善を阻む大きな問題になっている。

[0018] 本発明は、このような課題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、迷光の影響を低減させるためのOff-Axis構造において残った迷光の影響を低減し、S/N比を向上させることが可能な2次電子増倍管、イオン検出装置、およびイオン検出方法を提供することにある。

[0019] 本発明の第1の態様は、2次電子増倍管であって、複数の電極であって、一の電極と次段の他の電極が対向して配置され、前段の電極から入射された電子を増幅して後段の電極に出射するように設けられた複数の電極を備え、前記複数の電極のうち最初にイオンが入射する初段電極の、該イオンが入射される面は、前記イオンの進行方向に沿って位置することを特徴とする。

[0020] また、本発明の第2の態様は、イオン検出装置であって、上記本発明の第1の態様に記載の2次電子増倍管と、入射されたイオン束の軌道を曲げるための電極とを備え、

前記軌道を曲げられたイオン束は、前記面に沿うように前記2次電子増倍管に入射されることを特徴とする。

[0021] さらに、本発明の第3の態様は、イオン検出方法であって、入射されたイオンを質量分別する工程と、前記質量分別されたイオンを、複数の電極であって、一の電極と次段の他の電極が対向して配置され、前段の電極から入射された電子を増幅して後段の電極に出射するように設けられた複数の電極を備える2次電子増倍管に入射する工程と、前記2次電子増倍管において、前

記入射されたイオンを電子に変換し、該変換された電子を増幅する工程とを有し、前記入射する工程では、前記質量分別されたイオンは、前記複数の電極のうち最初にイオンが入射する初段電極の、該イオンが入射される面に沿って入射することを特徴とする。

[0022] 本発明によれば、Off-Axis構造において、イオン検出ユニットといったイオン検出装置にイオンと共に迷光（例えば、真空紫外線や軟X線など）が原因でイオン検出装置内で発生した光（例えば、後述する内部発生光や反射光）の影響を抑制することができ、ノイズを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析装置を説明するための模式図である。

[図1B]図1AのI B-I B線切断図である。

[図1C]図1AのI C-I C線切断図である。

[図2A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析装置を説明するための模式図である。

[図2B]図2AのI I B-I I B線切断図である。

[図3A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析装置を説明するための模式図である。

[図3B]図3AのI I I B-I I I B線断面図である。

[図4A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析装置を説明するための模式図である。

[図4B]図4AのI V B-I V B線切断図である。

[図4C]図4AのI V C-I V C線切断図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る、2次電子増倍管が有する電極に印加される電圧を説明するための図である。

[図6A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析装置を説明するための模式図である。

[図6B]図6AのV I B-V I B線切断図である。

[図7A]本発明の一実施形態に係る、イオンのワイヤへの平行入射と垂直入射との違いの説明図である。

[図7B]図7AのV I I B－V I I B線切断図である。

[図7C]本発明の一実施形態に係る、イオンのワイヤへの平行入射と垂直入射との違いの説明図である。

[図7D]本発明の一実施形態に係る、ワイヤに対して平行に入射するイオンが該ワイヤに引き寄せられる原理を説明するための図である。

[図8A]本発明の一実施形態に係る、1重ワイヤの検討例を説明するための図である。

[図8B]本発明の一実施形態に係る、1重ワイヤの検討例を説明するための図である。

[図9]本発明の一実施形態に係る、電極D1を2重ワイヤにて構成する形態を説明するための図である。

[図10]本発明の一実施形態に係る、2重ワイヤの効果の説明図である。

[図11]従来の質量分析装置の全体を模式的に示す図である。

[図12]図11の質量分析装置の一部分を示す図である。

[図13A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す図である。

[図13B]図13に示したイオン検出装置の内部で迷光が発光するメカニズムの説明図である。

[図14A]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す図である。

[図14B]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、以下で説明する図面で、同一機能を有するものは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略する。

[0025] (本発明を実施するにあたって実行した検討事項)

図13Aは、本発明の検討例に係るイオン検出ユニット4付近の図である。図13Aでは、電極D1をアパーチャ板8に形成されたアパーチャから遠

ざけて配置することにより迷光 18 の電極 D 1 への到来を低減させつつ、電極 D 1 へと到来するイオン 13 が低減しないようにするために、電極 D 1 を上記アパーチャから遠ざけて配置し、かつ引き込み電極 9 の一方端を上記アパーチャの縁近傍に位置させることにより引き込み電極 9 を上記アパーチャのすぐ近くまで伸ばしている。

[0026] 図 13 A に示す構成により、迷光 18 の影響を大幅に低減させつつ、検出すべきイオンの検出効率を確保することができる。このように、図 13 A に示す構成は、迷光起因のノイズをかなり低減させることができ有用な構成である。しかしながら、それでもまだノイズが検出されており、迷光起因のノイズをさらに低減させることができれば、S/N 比をさらに向上した非常に有用なイオン検出装置を実現することができる。

[0027] 従って、まだ残っている迷光をさらに低減することが望まれる。その迷光の原因としては、多重反射により電極 D1 に辿り着いていることが考えられる。

[0028] しかし、図 13 A に示すイオン検出ユニットに対して多くの評価・実験を行った結果、真の支配的要因を見出すに到った。すなわち、迷光 18 が偏向電極 10 にて反射してイオン検出ユニットの引き込み電極 9 に光が当たることにより光電子（高エネルギー電子 19）が発生し、その電子 19 が偏向電極 10 に向かって加速されて衝突することにより軟 X 線 20 が発生し、その軟 X 線 20 が電極 D 1 に入射して多くのノイズを発生させていた。すなわち、イオン検出ユニット内でノイズの原因となる光が発生していたのである（このメカニズムを図 13 B に示す）。

[0029] 図 14 A、14 B は、本発明の検討例に係る、高エネルギー電子 19 や軟 X 線 20 の発生を抑制させるためのイオン検出装置を示す図である。

図 14 A において、四重極出口電極としてのアパーチャ板 8 の後にリング状の集束電極 22 を設け、偏向電極 10 と電極 D 1 との間にリング状の、引き込み電極 21 a、21 b を設けている。イオン束は、収束電極 22、引き込み電極 21 a、21 b のアパーチャ部分を通過することになる。

- [0030] このように、集束電極 22 を設け、さらに偏向電極 10 の形状を変えることでイオンを集束しつつも、引き込み電極 21a、21b の形状をリング状に変えることにより図 13 に於けるより迷光の照射面積を減少させること、及び印加電圧を図 13 での -2 kV から -500 V に低減することにより、高エネルギー電子や軟 X 線が発生する要因を減少させることができる。
- [0031] しかしながら、そのように内部発生光としての軟 X 線の発生を低減させてもノイズの発生は皆無にできず、さらにノイズを減らすことが求められる。すなわち、例えば、図 14 において、質量分別機構 3 からイオンと共に入射した迷光が偏向電極 10 に入射することで内部発生光 23 が発生する。
- [0032] このように、偏向電極や引き込み電極の配置や構造等、イオン検出ユニット 4 の構成によって内部発生光の発生メカニズムや光の種類（波長など）は様々であり、この内部発生光は、イオン検出ユニット 4 の外部からの迷光の影響を低減させるための Off-Axis 構造にしてもどうしても発生してしまうものである。このような内部発生光が 2 次電子増倍管の電極 D1 になるべく影響しないようにすれば、電極 D1 に対する本来測定すべきイオン以外の入射を抑えることができ、ノイズをより低減させることができる。
- [0033] そこで、本発明の一実施形態では、内部発生光が生じたとしても、該内部発生光の、2 次電子増倍管の初段電極への入射を抑制させることを特徴としている。
- [0034] なお、本明細書において、“内部発生光”とは、イオン検出ユニット 4 といったイオン検出装置に外部から入射された迷光に起因して、及び後発的に発生した電子に起因して該イオン検出装置内において発生した光である。該内部発生光は、図 13 にて説明したように、外部からの迷光により生じた高エネルギー電子の作用により、すなわち上記迷光が間接的に作用することにより生じるものもある。このように、本発明の内部発生光とは、その発生メカニズムや光の種類（波長など）に関わらず、上記迷光の影響を低減するように構成された Off-Axis 構造のイオン検出装置内において、上記迷光が間接的に作用することにより、2 次電子増倍管の初段電極 D1 の前段階で発生し

た光を指す。

[0035] (第1の実施形態)

図1Aは、本発明の一実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析ユニットを説明するための模式図である。また、図1Bは、図1AのI B-I B線切断図である。さらに、図1Cは、図1AのI C-I C線切断図である。

[0036] 本実施形態では、二次電子増倍管が図11で示すイオン検出ユニットと同様に20段の電極を有しているが、図1Aでは、4段目までの電極(4個の電極)を示している。本実施形態では、二次電子増倍管の初段に配置された電極D1と二段目に配置された電極D2とは対向して配置され、k番目の電極Dk(kは、2以上の整数)は、その前段の電極k-1番目の電極Dk-1とその後段の電極k+1番目の電極Dk+1に対して対向して配置されている。

[0037] すなわち、電極D1~D20の各々は、二次電子増倍管の初段に配置された電極D1にイオンが衝突することにより生じた電子が後段の電極D2に入射して該電極D2にて増幅された二次電子を発生させ、該増幅された二次電子を後段の電極(D3~D20)に順次入射させて更なる増幅が行われるように配置されている。これら電極D1~D20には、上記増幅が行われるような電圧、例えば、前段の電極と後段の電極との間に電位差が100Vとなるような電圧が印加されている。すなわち、図1Bに示すように、電極D1には-2.0kVの電圧が印加され、電極D2には-1.9kVの電圧が印加され、電極D3には-1.8kVの電圧が印加され、電極D4には-1.7kVの電圧が印加されている。電極D4~D20についても、同様に電圧が印加されている。

[0038] このように、二次電子増倍管11が有する複数の電極の初段に位置する電極(電極D1)は、入射したイオンにより発生した電子を後段の2段目の電極(D2)に出射し、かつ2段目以降の各々は、前段の電極から入射された二次電子を増幅して後段の電極に出射するように、電極D1~D20が構成

されている。

[0039] また、四重極出口電極としてのアパーチャ板 8 はグランド電位 (0 V) にし、偏向電極 10 には±数十 V の電圧を印加し、引き込み電極 21 a、21 b、および集束電極 22 には−500 V の電圧を印加する。

[0040] イオン検出にあたっては Off-Axis のために、引き込み電極 21 a、21 b および偏向電極 10 により軌道を曲げた後のイオン 13 (イオン束) を電極 D1 の、電極 D2 に対向する面 (イオンが入射され、電子が発生する面; 以降、“電子発生面” と呼ぶ。図 1 A ~ 1 C では符号 100) に対して平行に入射させる。そのために、本実施形態では、図 1 4 の 2 次電子増倍管を、該 2 次電子増倍管の長手方向を軸に 90° 回転して配置することにより、図 1 B に示すように、2 次電子増倍管にイオンを入射する、イオン入射部としてのイオン入射口を、イオンを電極 D1 の電子発生面に平行に入射させるために、従来の電極 D1 の電子発生面の正面ではなく側面に設ける。すなわち、最初にイオンが入射する電極である電極 D1 の電子発生面を、イオンの進行方向に沿って位置させる。その結果、図 1 C に示すように、直進する内部発生光 23 は電極 D1 に入射しない一方、電極 D1 に印加されているマイナスの高電圧が発生する電界によりイオン 13 は電極 D1 に入射して電極 D1 にて電子 24 が発生し、シグナルを得ることができる。なお、上述のように、電極 D1 には、イオン 13 を引き込むことが可能な電圧が印加されている。

[0041] このように本実施形態では、電極 D1 ~ D20 の配列方向および電極 D1 から電極 D2 に向かう方向の双方に対して直交する方向から 2 次電子増倍管に、偏向電極 10、および引き込み電極 21 a、21 b によって進行方向が変化させられたイオン 13 を入射するように、電極 D1、引き込み電極 21 a、21 b、および偏向電極 10 を配置している。このような位置関係になるように電極 D1、引き込み電極 21 a、21 b、および偏向電極 10 を配置することにより、イオン 13 の 2 次電子増倍管への入射部が、電極 D1 の電子発生面 100 の側面方向 (側方側) に設けられることになる。

[0042] すなわち、2 次電子増倍管におけるイオン 13 の入射領域を、電極 D1 の

電子発生面 100 に平行な方向で、該電極 D 1 から所定の距離だけ離間させた位置に設定する。従って、イオン検出ユニット 4 の内部で発生した内部発生光のうち、偏向電極 10 から、2 次電子増倍管におけるイオンの入射段としての電極 D 1 に向かう内部発生光 23 は、電極 D 1 の電子発生面 100 に対して平行に 2 次電子増倍管に入射することになる。よって、イオン検出ユニット 4 にて内部発生光が発生しても、該内部発生光の電極 D 1 への入射を抑制することができるので、内部発生光の影響を低減することができる。

[0043] 一方、イオン 13 については、電極 D 1 及び電極 D 2 間に電極 D 1 に向かう電場が発生しているので、電極 D 1 に引き寄せられ、電子発生に寄与することになる。従って、不要な内部発生光の電極 D 1 への入射を抑えつつ、必要なイオンの電極 D 1 への入射を実現することができる。このように、本実施形態では、2 次電子増倍管へのイオンの入射領域を、電極 D 1 の電子発生面 100 の側方側に設定してイオン 13 を 2 段階曲げることにより、迷光、内部発生光の電極 D 1 への入射を抑えることができる。

[0044] なお、本実施形態において重要なことは、偏向電極 10 から電極 D 1 へと向かう内部発生光 23、すなわち、内部発生光のうち、その軌道が曲げられて電極 D 1 へと向かうイオン 13 と同一あるいはほぼ同一方向に進行する内部発生光 23 を、極力電極 D 1 に入射させないようにすることである。従って、偏向電極などの作用により軌道が曲げられたイオン束を、電極 D 1 の電子発生面と平行に 2 次電子増倍管に入射させることが本質ではなく、電極 D 1 の電子発生面の側方側から上記イオン束を入射させることにより、内部発生光が 2 次電子増倍管を通過し、内部発生光の電極 D 1 への入射を低減させることが本質である。このために、電極 D 1 の電子発生面 100 と平行な方向でイオンを入射するようにすれば、内部発生光 23 も上記電子発生面 100 に平行になるので、電極 D 1 への内部発生光 23 の入射を防ぐことができ、好ましいのである。

[0045] このように本発明の一実施形態では、イオン束を、電極 D 1 の電子発生面 100 と平行な方向で 2 次電子増倍管に入射させる形態が好ましいが、上記

本質事項を実現できれば、上記電子発生面 100 に対して平行からずれた方向にて、イオン束を 2 次電子増倍管に入射するような形態であっても良い。すなわち、内部発生光 23 が電極 D1 の電子発生面 100 に入射しない範囲であれば、例えば電極 D1 を傾ける等して、イオン 13 の進行方向と電極 D1 の電子発生面 100 とを平行からずらしても良い。

[0046] (第 2 の実施形態)

本実施形態では、第 1 の実施形態において、電極 D1 に印加されたマイナスの高電圧が発生する電界を安定させるため、電極 D1 の対抗面にシールド電極を設置し、該シールド電極に電極 D1 と同じ電位を印加する。その例を第 2 の実施形態として図 2A、2B に示す。

[0047] 図 2A は、本実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析ユニットを説明するための模式図である。図 2B は、図 2A の I I B - I I B 線切断図である。

図 2A、2B において、符号 25 がシールド電極であり、該シールド電極 25 には電極 D1 と同じ電圧である -2.0 kV の電圧が印加される。シールド電極 25 は、電極 D1 と対向し、かつシールド電極 25 と電極 D1 との間の領域からイオン 13 が入射されるように配置されている。

[0048] このようにシールド電極 25 を設け、該シールド電極 25 に電極 D1 と同一の電圧を印加することにより、電極 D1 に印加された電圧により発生される電界を安定にすることができる。また、本実施形態では、シールド電極 25 と同様に電極 D1 に対向して配置され、電極 D1 に印加される電圧の絶対値よりも小さい絶対値の電圧が印加される電極 D2 が設けられているので、イオン 13 は、安定化された電界により電極 D1 へと入射することができる。すなわち、本実施形態では、電極 D1、電極 D2、シールド電極 25 の配置、および印加電圧の関係を図 2B のように設定しているので、電界を安定にしつつ、イオン 13 を電極 D1 へと入射させることができる。

[0049] (第 3 の実施形態)

本実施形態では、第 2 の実施形態において、イオン（イオン束）13 が電

極D 1に衝突する箇所を電極D 1の中央に調整するため、引き込み電極2 1 bに追加電極2 6を設置する。その例を第3の実施形態として図3 A、3 Bに示す。

[0050] 図3 Aは、本実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析ユニットを説明するための模式図である。図3 Bは、図3 AのI I I B—I I I B線切断図である。

[0051] 図3 A、3 Bにおいて、符号2 6が追加電極である。本実施形態において、該追加電極2 6は、板状の電極を一回折り曲げた形状であり、該追加電極2 6は、その一方端が引き込み電極2 1 bに接続され、他方端が引き込み電極2 1 bの開口部分（アパーチャ部分）に突き出るように設けられている。なお、本実施形態では、追加電極2 6は引き込み電極2 1 bに接続されているので、追加電極2 6には−5 0 0 Vの電圧が印加されることになる。

[0052] また、図3 Bからも分かるように、追加電極2 6は、電極D 1の電子発生面と対向する部分が突き出るように配置されている。従って、イオン1 3は、曲げたい方向である電極D 1側とは反対側に配置された追加電極2 6により片側から電界を受けることになり、電極D 1側へと曲がるような作用を受ける。よって、電極D 1とは対向する側にのみ配置された追加電極2 6により、イオン1 3をより急峻に電極D 1側に曲げることができ、図3 Bに示すように、電極D 1へのイオン1 3の入射位置を電極D 1の電子発生面の中央部分に調節することができる。

[0053] 本実施形態では、追加電極が引き込み電極と一体化された形態について説明したが、追加電極を引き込み電極と別個に設けても良い。本実施形態で重要なことは、少なくとも偏向電極の作用により曲げられたイオン1 3を、もう一度曲げて電極D 1に入射させる際に、該2度目のイオン1 3の進行方向の変化をより効率良く行うことである。従って、一度目のイオン1 3の進行方向の変化を起こさせるための手段としての偏向電極1 0、引き込み電極2 1 a、2 1 bと、電極D 1との間において、電極D 1と対向し、追加電極と電極D 1との間をイオン1 3が通過するように追加電極は配置されるのであ

る。よって、このように配置さえすれば、追加電極は、引き込み電極と一体化されていても、別個に配置されても良い。

[0054] 追加電極の形状も、板状の電極を一回折り曲げた形態のものに限定されるものではなく、板状の電極を複数回折り曲げたものであっても良いし、折り曲げずに板状の電極をそのまま用いても良い。すなわち、上述のように追加電極の形状が本発明の本質ではないので、追加電極の形状はいずれの形状であってても良いのである。

[0055] また、追加電極に印加される電圧の絶対値が、電極 D 1 に印加される電圧の絶対値よりも小さくなるように、追加電極への印加電圧は設定される。

[0056] このように、本実施形態では、追加電極 2 6 を、電極 D 1 と対向する側に設け、追加電極 2 6 と電極 D 1 との間の領域をイオン 1 3 が通過するようにして、イオン 1 3 を曲げたい方向（電極 D 1 側）に電界を発生させておく。よって、該片側の電界により、イオン 1 3 を追加電極 2 6 と反対側、すなわち電極 D 1 側に曲げることができる。

[0057] （第 4 の実施形態）

第 3 の実施形態では、電極 D 1 にイオンが衝突する箇所を電極 D 1 中央に調整するために引き込み電極 2 1 b に追加電極 2 6 を設置したが、2 枚の引き込み電極 2 1 a、2 1 b の軸や設置角度を変えても良い。

[0058] （第 5 の実施形態）

本実施形態では、第 2 の実施形態において、電極 D 1 にイオン 1 3 が衝突する箇所を電極 D 1 中央に調整するために、電極 D 1 と電極 D 2 との間にメッシュ形状の追加電極を設置する。電極 D 1 への印加電圧が -2.0 kV 、電極 D 2 への印加電圧が -1.9 kV の場合、追加電極の印加電圧は -1.5 kV が最適である。その例を第 5 の実施形態として図 4 に示す。

[0059] 図 4 A は、本実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析ユニットを説明するための模式図である。図 4 B は、図 4 A の $I \text{ V B} - I \text{ V B}$ 線切断図であり、図 4 C は、図 4 A の $I \text{ V C} - I \text{ V C}$ 線切断図である。

[0060] 図4A～4Cにおいて、符号27は、メッシュ形状の追加電極であり、 -1.5 kV の電圧が印加されている。該メッシュ形状の追加電極27は、電極D1と電極D2との間の領域であって、電極D1にて発生した電子が電極D2へと通過する領域中に配置されている。従って、追加電極27は、イオン13を電極D1側に引き寄せるように作用するが、その形状がメッシュ形状であるので、電極D1にて発生した電子を電極D2側へと通過させることができる。すなわち、図4Cに示すように、追加電極27を設けることで、イオン13の電極D1への入射位置を電極D1の中央付近に調節することができる。さらに、追加電極27がメッシュ形状であるので、電極D1から電極D2へと入射される電子にとっては、追加電極27が衝突ではなく、ある意味透明な部材となる。よって、増幅させるべき電子を遮ることなく、電極D2へと入射させることができる。

[0061] なお、本実施形態では、追加電極27の構造はメッシュ形状に限定されるものではなく、スリット等、電子を透過させるための開口部を有する電極構造であればいずれの構造を用いても良い。

[0062] (第6の実施形態)

本実施形態では、電極D1にイオンが衝突する箇所を電極D1中央に調整するために、電極D1と電極D2との電位差を通常の $100\sim200\text{ V}$ から $500\sim700\text{ V}$ 程度に変更する。第2の実施形態(図2)にて説明した構成を用いて、本実施形態を説明する。

[0063] 第2の実施形態では、電極D1に -2.0 kV の電圧を印加し、電極D2に -1.9 kV の電圧を印加し、電極D1と電極D2との間の電位差を 100 V としている。これに対して、本実施形態では、図5に示すように、電極D1には -2.0 kV の電圧を印加する一方、電極D2には -1.4 kV の電圧を印加し、電極D1と電極D2との間の電位差を 600 V としている。また、電極D3には -1.3 kV の電圧を印加し、電極D4には -1.2 kV の電圧を印加する。なお、シールド電極25への印加電圧は、第2の実施形態と同様である。

[0064] このように、２次電子増倍管の入り口電極である電極Ｄ１と、その後段の電極Ｄ２との間の電位差を通常の電位差よりも大きくしているので、イオン１３の進行方向をより大きく曲げることができ、電極Ｄ１へのイオン１３の入射位置を電極Ｄ１の中央付近に調節することができる。

[0065] （第７の実施形態）

第１～第６の実施形態では、電極Ｄ１としては従来の板状の電極を用いる形態について説明した。本実施形態では、電極Ｄ１を板状ではなく複数本のワイヤを用いている。このように、電極Ｄ１を複数本のワイヤにすることで、電極Ｄ１の表面積を更に減らし内部発生光に伴うノイズの発生をさらに低減させることができる。

[0066] 図６Ａは、本実施形態に係る質量分析装置の一部を示す模式図であって、イオン分析ユニットを説明するための模式図であり、図６Ｂは、図６ＡのＶＩＢ－ＶＩＢ線切断図である。

図６Ａ、６Ｂにおいて、電極Ｄ１は、複数のワイヤをそれぞれ離間して配置した構造を有している。従って、隣り合うワイヤ同士の間は開口部となり、該開口部を介して光が透過することになる。

[0067] 図７Ａ、７Ｂに示したように、もしもイオンの入射が複数のワイヤから形成された電極Ｄ１に対して垂直である場合（この場合のイオンを、“正面入射イオン２８”と呼ぶことにする）、正面入射イオン２８が電極Ｄ１のワイヤ近傍を通過する際のエネルギーはワイヤの設定電位に等しいため、ワイヤは正面入射イオン２８を引き止めることができない。従って、図７Ｃに示すように、電極Ｄ１のワイヤ３０に正面衝突したイオンを除きほとんどの正面入射イオン２８はワイヤ３０を通過する。すなわち、イオンを電極Ｄ１の電子発生面１００の正面側から入射する場合、そのほとんどのイオンは、ワイヤ３０の間の領域を通過する。

[0068] しかし本実施形態のように、イオン束を電極Ｄ１の側面方向から、すなわち電極Ｄ１の電子発生面１００に対して平行にイオンを２次電子増倍管に入射させた場合（この場合のイオンを、“平行入射イオン２９”と呼ぶことに

する）、以下のようにになる。すなわち、平行入射イオン29は、2次電子増倍管に入射する際には電子発生面100と平行に進行しているが、電極D1の影響により電極D1側に引き寄せられ、結果として、電極D1のワイヤに対して小さい入射角度で入射することになる（入射角度；イオンの進行方向と電子発生面とのなす角度）。このとき、平行入射イオン29がワイヤ近傍を通過する際の総合的なエネルギーはワイヤの設定電位に等しくなる。

[0069] ここで、ワイヤ30間では図7Dに示すような電位配位となっている。今、電極D1であるワイヤ30に対してイオンが横から入射する場合（すなわち、平行入射イオン29の場合）を考えると、イオンの進行方向にイオンが加速される訳ではないので、イオンはワイヤ30に向かう方向にかかる力を十分長い間感じていることができる。従って、最終的に平行入射イオン29はワイヤ30に達することができる。一方、ワイヤ30に対してイオンを垂直に入射した場合（すなわち、入射イオン28の場合）は、イオンはイオンの進行方向に加速するため、ワイヤ30に向かう方向にかかる力を感じる時間が小さくなる。その結果力積が小さくなり、ワイヤ30に向かう方向に曲がり切ることができない。このように、イオンを電極D1の電子発生面100の側面側から入射する場合、電極D1のワイヤがイオンを捕捉することができ、測定に必要な電子を発生させることができる。

[0070] さて、第1～第6の実施形態のように、電極D1の電子発生面の側面方向からイオンを入射するように設計しているので、内部発生光の電極D1への入射をかなり抑えることができる。しかしながら、イオン検出ユニット4内における内部発生光の予期せぬ反射等の反射光が発生することがある。本実施形態では、イオン検出ユニット4内において反射光が生じ、電極D1へと入射してしまう場合であっても、電極D1を複数のワイヤを離間して配置した構造としている。従って、上記反射光のほとんどはワイヤ間を透過するので、該反射光により生じる電子の数を低減することができ、S/N比の低下を抑制することができる。

[0071] （第8の実施形態）

本実施形態では、第7の実施形態で示した複数本のワイヤを2層にして、電極D1を形成している。このように、複数本で形成したワイヤ層を2重に設けて電極D1を形成することで、電極D1にて発生した2次電子の電極D2に捕捉される効率を上げることができる。

[0072] さて、図8Aに示すように、第7の実施形態における電極D1のワイヤで発生した2次電子は電極D2のみならず、背面に設置されているグランド電位のケース34に照射することが考えられる。すなわち、図8Bに示すように、ワイヤ構造の電極D1にて反射光31は透過するが、平行入射イオン29により電極D2へと出射される電子33に加えて、イオン検出ユニット4のケース34へと出射される電子32が発生する場合もある。この場合は、シグナルが低下する場合も考えられる。

[0073] そこで、本実施形態では、図9、10に示すように、ワイヤ層35aおよびワイヤ層35bを用意し、該ワイヤ層を2重にして電極D1を形成し、ワイヤ層35a、35bの双方に同じ電位を印加する。すると、ワイヤ間の空間は近似的に電場はゼロの空間となり、発生した2次電子は電子に対して引き込み電位になっている電極D2に照射されるようになる。そして、ケース34への2次電子の照射量を低減することが出来る。

[0074] ワイヤ層を2重にする際、1層目のワイヤ層35aの背面に同じ電位からなる電界を発生させるには2層目のワイヤ層35bを1層目のワイヤ層35aよりも密にすると効果的である。すなわち、図10に示すように、ケース34側のワイヤ層35bの各ワイヤの間隔を、電極D2側のワイヤ層35aの各ワイヤの間隔よりも小さくすることが好ましい。

[0075] 本実施形態では、ワイヤ層35bにて発生する電界がワイヤ層35aからワイヤ層35bに向かう電子を押し返すように機能する。本実施形態では、電極D1において反射光31を透過させることを考えると、電極D1のワイヤは疎であること、すなわち、各ワイヤ間の距離は大きい方が好ましい。しかしながら、電極D1の各ワイヤ間の距離を大きくすると、上記電子33を押し返す電界の作用が弱くなってしまう。そこで、本実施形態では、上記押

し返す電界を大きくするために、電極D 2側のワイヤ層3 5 aを疎にし、ケース3 4側のワイヤ層3 5 bを密にしている。このようにすることで、ワイヤ間の間隔が小さいワイヤ層3 5 bの影響により、上記押し返す電界を確保することができ、すなわち、ワイヤ層を2重にし、ワイヤ層3 5 bを密にすることで、電極D 1へのイオン入射により生じる電子を効率良くに電極D 2へと出射することができる。

[0076] その際、2層目のワイヤ層3 5 bは間隔が密なので、入射光3 1がワイヤ層3 5 bを構成するワイヤに入射する割合が高くなり、反射光3 1が、間隔が密の2層目のワイヤ層3 5 bに入射して2次電子が発生することがある。しかしながら、本実施形態では、2層目のワイヤ層3 5 bの外側のケース3 4がグランド電位であるので、間隔が密のワイヤ層3 5 bに入射した反射光3 1により生じた2次電子3 6はケース3 4に入射するためノイズにはならない。すなわち、本実施形態では、ワイヤ層3 5 bのワイヤ層3 5 aの反対側に、電極D 1との間の電位差が、電極D 1と電極D 2との間の電位差よりも大きくなるように構成された部材（図9、10ではケース3 4）を設けているので、反射光3 1にて生じた電子3 6はその部材側に出射される。該部材としては、ケース3 4の他、電子3 6を引き寄せるような電圧、すなわち、電極D 1との間の電位差が、電極D 1と電極D 2との間の電位差よりも大きくなるような電圧が印加された電極であっても良い。

[0077] （第9の実施形態）

第7および第8の実施形態では、電極D 1の構造として複数のワイヤを離間して配置する構造について説明したが、本発明では電極D 1の構造は上記ワイヤ構造に限定されるものではない。電極D 1の構造としては上記ワイヤの他に、構造的に堅牢なメッシュにしても良いし、スリットにしても良い。すなわち、本実施形態では、電極D 1は、反射光を透過させるための開口部を有し、イオン入射により電子を発生する材料により形成されていれば、いずれの構造であっても良い。

[0078] （第10の実施形態）

第7～第9の実施形態では、ワイヤ、メッシュ、スリットといった開口部が形成された構造を電極D1に適用している。本実施形態では、内部発生光が電極D2以降の電極に入射しノイズが発生することを避けるため、第7～第9の実施形態において、電極D1のみならず電極D2以降の電極にもワイヤ、メッシュ、またはスリットといった開口部が形成された構造を適用する。すなわち、本実施形態では、電極D1、および2段目以降の電極の少なくとも1つを、開口部が形成された構造にすることができる。

[0079] (第11の実施形態)

第1～第10の実施形態では、イオン検出ユニット4の外部から入射された迷光の影響を低減させるための、イオン13の進行方向の一回目の変化のために、偏向電極10、引き込み電極21a、21b、および集束電極22を用いている。しかしながら、本発明の一実施形態では、イオン検出ユニット4のイオン入射部から入射されたイオン13の軌道を変化させるための電極の構造は、上記電極に限定されない。すなわち、本発明の本質は、1度軌道を変更されたイオン13を2次電子増倍管に入射させるためのイオン入射部の位置を、電極D1の電子発生面100の側面方向に位置させて、内部発生光23を該電子発生面100に極力入射させないようにすることであり、イオン13の軌道を変化させるための電極の構造は本質ではない。よって、該イオン13の軌道を変化させるための電極の構造は、例えば、図12や図13に示した構造、偏向電極10のみの構造を適用する等、イオン13の軌道を曲げることができればいずれの構造であっても良いのである。

[0080] なお、以上の実施形態においては内部発生光の対策として説明したが、本発明の一実施形態は、外部で発生して多重反射した迷光に対しても効果がるのは言うまでも無い。

[0081] 以上各実施形態を説明してきたが、本発明の実施形態はこれらに限定されることはなく、それぞれの実施形態の各要素を組み合わせること、入れ替えることが可能なのは当然である。また、それぞれの電極に印加する電圧は上記実施形態に限定されることはなく、寸法・形状・目的などにより任意に選

ぶことができる。さらに、上記実施形態では2次電子増倍管として多段型の物を用いたが、マイクロチャンネルプレート型、連続型、シンチレータ/光電子増倍管を用いても良い。

[0082] 以上説明したように、本発明は、質量分析装置において高いS/Nを得ることができる、イオン検出装置および2次電子増倍管に関するものであり、幅広い用途向けの多種の質量分析装置に好適となる。

請求の範囲

- [請求項1] 複数の電極であって、一の電極と次段の他の電極が対向して配置され、前段の電極から入射された電子を増幅して後段の電極に出射するように設けられた複数の電極を備え、
- 前記複数の電極のうち最初にイオンが入射する初段電極の、該イオンが入射される面は、前記イオンの進行方向に沿って位置することを特徴とする2次電子増倍管。
- [請求項2] 前記イオン入射部から入射されたイオン束は、前記初段電極に対して、前記面に平行に入射されることを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
- [請求項3] 前記初段電極は、光を透過する開口部を有することを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
- [請求項4] 前記初段電極は、前記開口部を有する部材を2重にして配置した構造であることを特徴とする請求項3に記載の2次電子増倍管。
- [請求項5] 前記初段電極は、複数のワイヤを離間して配置した構造であることを特徴とする請求項3に記載の2次電子増倍管。
- [請求項6] 前記初段電極は、メッシュであることを特徴とする請求項3に記載の2次電子増倍管。
- [請求項7] 前記初段電極、および前記複数の電極のうち2段目以降の電極の少なくとも1つは、光を透過する開口部を有することを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
- [請求項8] 前記開口部を有する部材は、複数のワイヤを離間して配置したワイヤ層であり、
- 2重に配置されたワイヤ層は、前記第2の電極側の第1のワイヤ層と、該第1のワイヤ層の外側に配置された第2のワイヤ層とを有し、
- 前記第2のワイヤ層のワイヤ間の間隔は、前記第1のワイヤ層のワイヤ間の間隔よりも小さいことを特徴とする請求項4に記載の2次電子増倍管。

- [請求項9] 前記初段電極と対向して配置されたシールド電極をさらに備え、
前記シールド電極と前記初段電極との間に前記２次電子増倍管に入射されたイオン束が入射されることを特徴とする請求項１に記載の２次電子増倍管。
- [請求項10] 前記初段電極と該初段電極の次段の電極との間に設けられ、電子を透過させるための開口部を有する電極をさらに備えることを特徴とする請求項１に記載の２次電子増倍管。
- [請求項11] 請求項１に記載の２次電子増倍管と、
入射されたイオン束の軌道を曲げるための電極とを備え、
前記軌道を曲げられたイオン束は、前記面に沿うように前記２次電子増倍管に入射されることを特徴とするイオン検出装置。
- [請求項12] 前記イオン束の軌道を曲げるための電極と前記初段電極との間に設けられた追加電極であって、前記曲げられたイオン束を前記初段電極側に曲げるように前記初段電極に対向して設けられた追加電極をさらに備えることを特徴とする請求項１１に記載のイオン検出装置。
- [請求項13] 入射されたイオンを質量分別する工程と、
前記質量分別されたイオンを、複数の電極であって、一の電極と次段の他の電極が対向して配置され、前段の電極から入射された電子を増幅して後段の電極に出射するように設けられた複数の電極を備える２次電子増倍管に入射する工程と、
前記２次電子増倍管において、前記入射されたイオンを電子に変換し、該変換された電子を増幅する工程とを有し、
前記入射する工程では、前記質量分別されたイオンは、前記複数の電極のうち最初にイオンが入射する初段電極の、該イオンが入射される面に沿って入射することを特徴とするイオン検出方法。

補正された請求の範囲
[2010年8月20日(20.08.2010)国際事務局受理]

1. (補正後) 複数の電極であって、一の電極と次段の他の電極が対向して配置され、前段の電極から入射された電子を増幅して後段の電極に出射するように設けられた複数の電極を備えた2次電子増倍管であって、
前記2次電子増倍管は、測定すべきイオンが入射するように構成されており、
前記複数の電極のうち最初にイオンが入射する初段電極の、該イオンが入射される面は、前記イオンの進行方向に沿って位置するように構成されていることを特徴とする2次電子増倍管。
2. (補正後) 前記2次電子増倍管は、該2次電子増倍管に入射されたイオン束が、前記初段電極に対して、前記面に平行に入射されるように構成され、
前記イオン束が前記初段電極に入射されるように該初段電極に電圧が印加されることを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
3. 前記初段電極は、光を透過する開口部を有することを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
4. 前記初段電極は、前記開口部を有する部材を2重にして配置した構造であることを特徴とする請求項3に記載の2次電子増倍管。
5. 前記初段電極は、複数のワイヤを離間して配置した構造であることを特徴とする請求項3に記載の2次電子増倍管。
6. 前記初段電極は、メッシュであることを特徴とする請求項3に記載の2次電子増倍管。
7. 前記初段電極、および前記複数の電極のうち2段目以降の電極の少なくとも1つは、光を透過する開口部を有することを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
8. 前記開口部を有する部材は、複数のワイヤを離間して配置したワイヤ層であり、
2重に配置されたワイヤ層は、前記第2の電極側の第1のワイヤ層と、該第1のワイヤ層の外側に配置された第2のワイヤ層とを有し、
前記第2のワイヤ層のワイヤ間の間隔は、前記第1のワイヤ層のワイヤ間

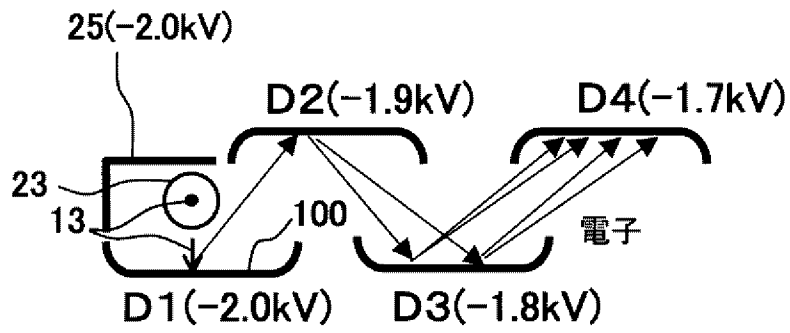
の間隔よりも小さいことを特徴とする請求項4に記載の2次電子増倍管。

9. 前記初段電極と対向して配置されたシールド電極をさらに備え、
前記シールド電極と前記初段電極との間に前記2次電子増倍管に入射されたイオン束が入射されることを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
10. 前記初段電極と該初段電極の次段の電極との間に設けられ、電子を透過させるための開口部を有する電極をさらに備えることを特徴とする請求項1に記載の2次電子増倍管。
11. 請求項1に記載の2次電子増倍管と、
入射されたイオン束の軌道を曲げるための電極とを備え、
前記軌道を曲げられたイオン束は、前記面に沿うように前記2次電子増倍管に入射されることを特徴とするイオン検出装置。
12. 前記イオン束の軌道を曲げるための電極と前記初段電極との間に設けられた追加電極であって、前記曲げられたイオン束を前記初段電極側に曲げるように前記初段電極に対向して設けられた追加電極をさらに備えることを特徴とする請求項11に記載のイオン検出装置。
13. (補正後) 入射されたイオンを質量分別する工程と、
前記質量分別されたイオンを、複数の電極であって、一の電極と次段の他の電極が対向して配置され、前段の電極から入射された電子を増幅して後段の電極に出射するように設けられた複数の電極を備える2次電子増倍管に入射する工程であって、前記質量分別されたイオンを、前記複数の電極のうち最初にイオンが入射する初段電極の、該イオンが入射される面に沿って前記2次電子増倍管に入射する工程と、
前記2次電子増倍管において、前記イオンが入射される面に沿って前記2次電子増倍管に入射されたイオンを前記2次電子増倍管内に設けられた前記初段電極にて電子に変換し、該変換された電子を増幅する工程とを有することを特徴とするイオン検出方法。

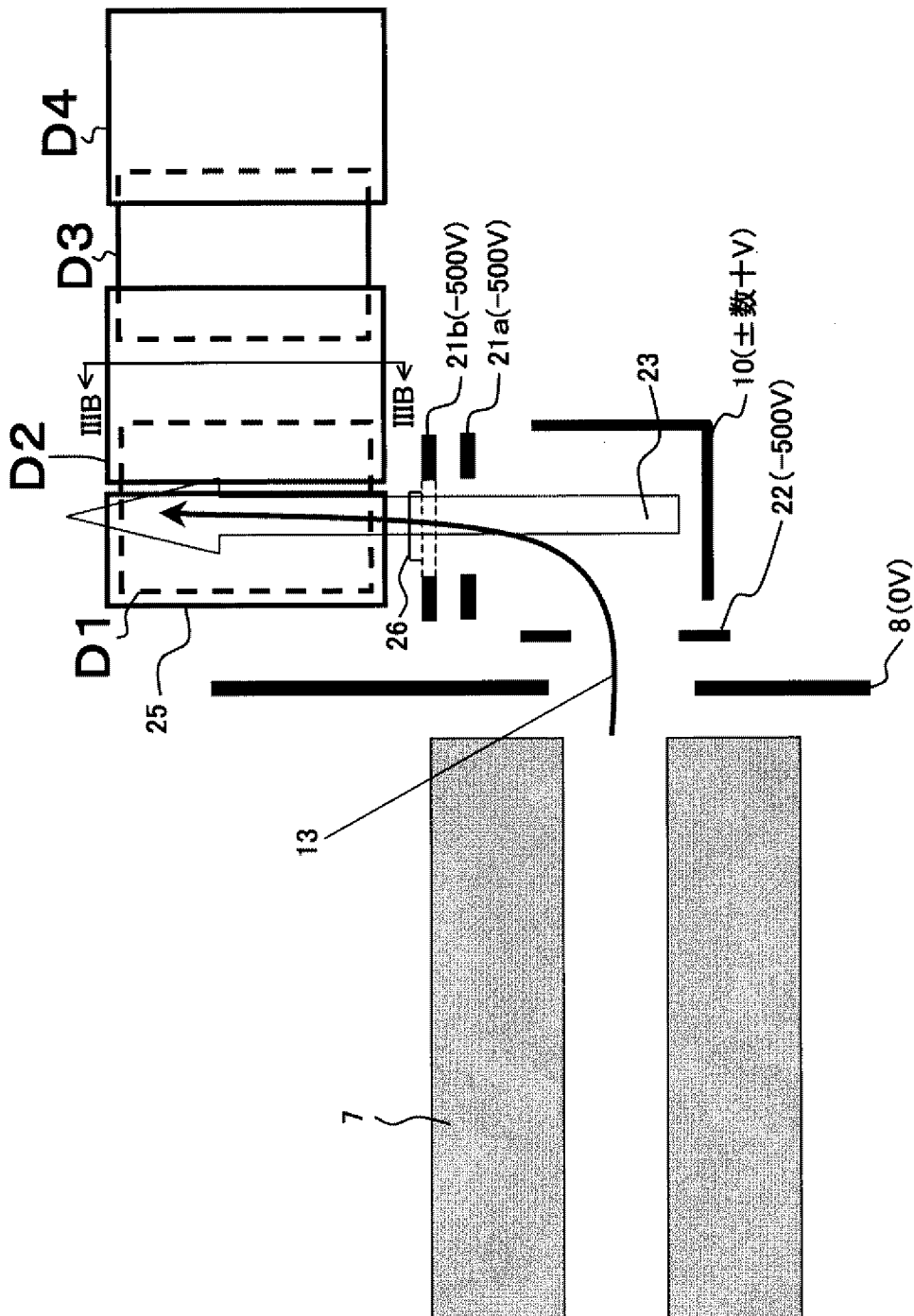
The diagram illustrates a semiconductor device 100. The cross-sectional view shows a substrate 7 with a layer 13, a gate stack 23, and a channel region 10. The top view shows a series of gates D1, D2, D3, and D4, with a source region 21a and a drain region 21b. The device is biased with $V_G = 10V$, $V_D = 8V$, and $V_S = -500V$.

The diagram illustrates the electron gun structure. A cathode (13) emits electrons (電子) towards four deflection electrodes: D1 (-2.0kV), D2 (-1.9kV), D3 (-1.8kV), and D4 (-1.7kV). A central axis is labeled 100.

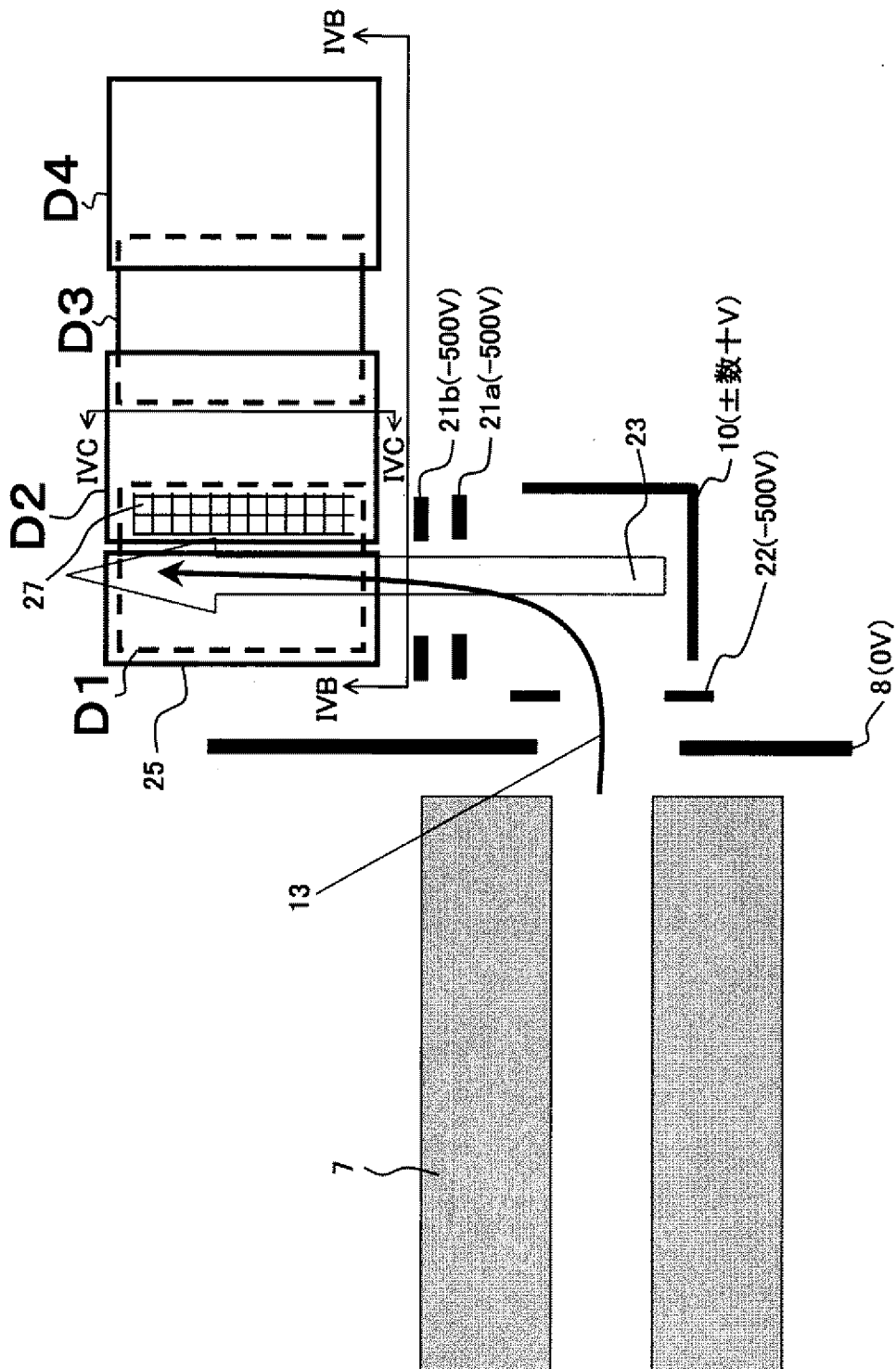
[図2B]



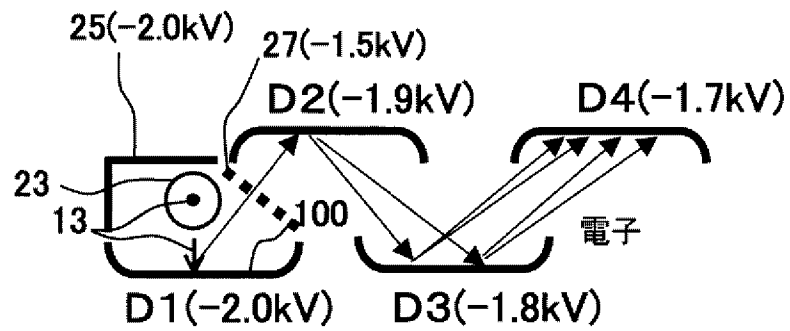
[図3A]



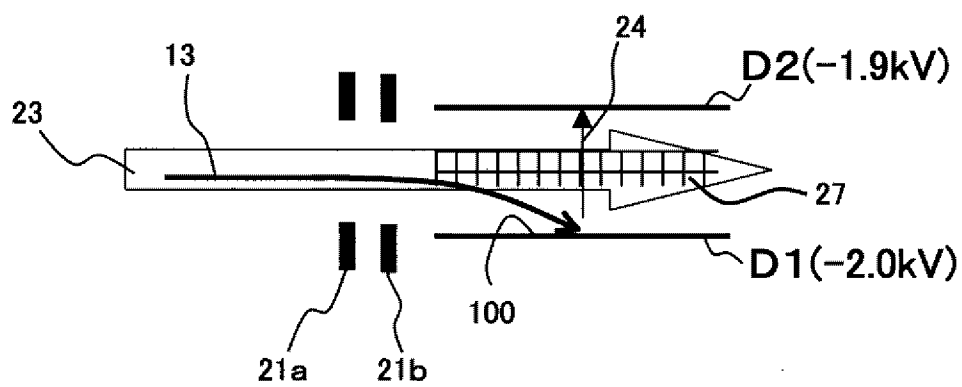
[図4A]



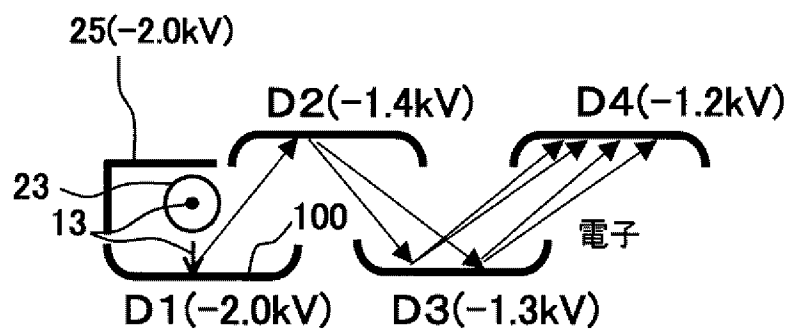
[図4B]



[図4C]

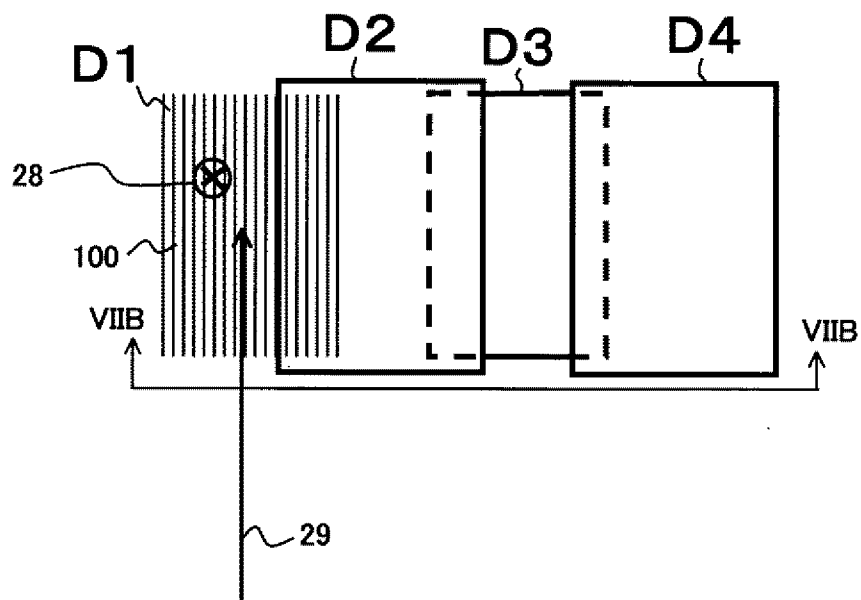


[図5]

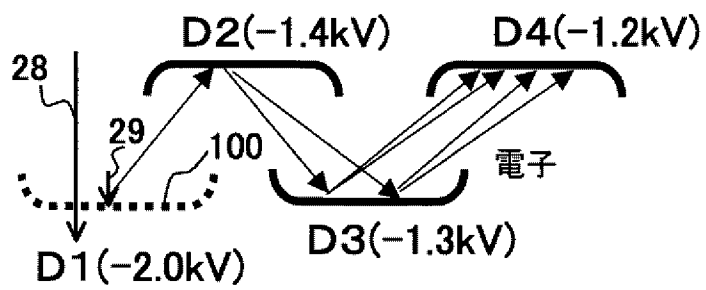


[illegible]

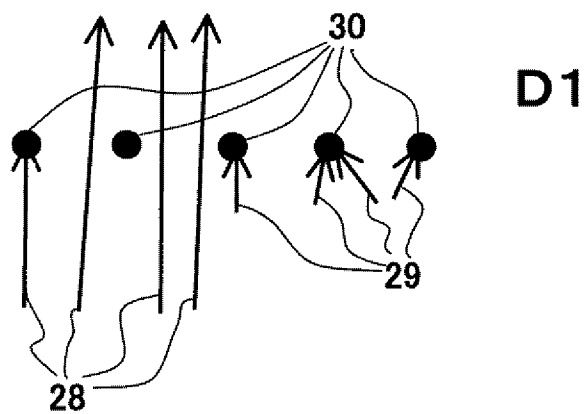
[図7A]



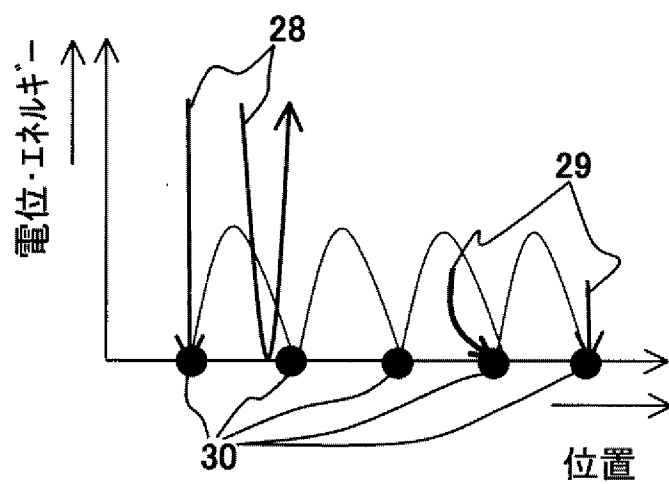
[図7B]



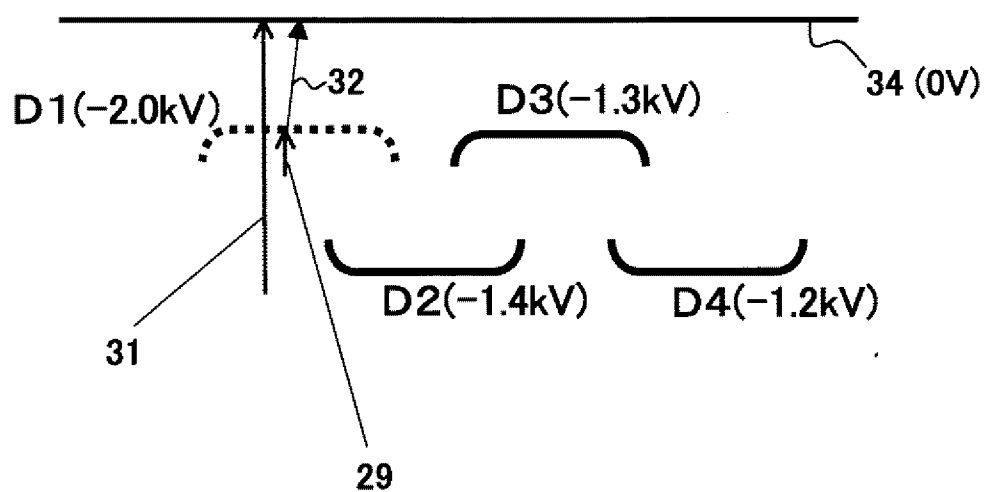
[図7C]



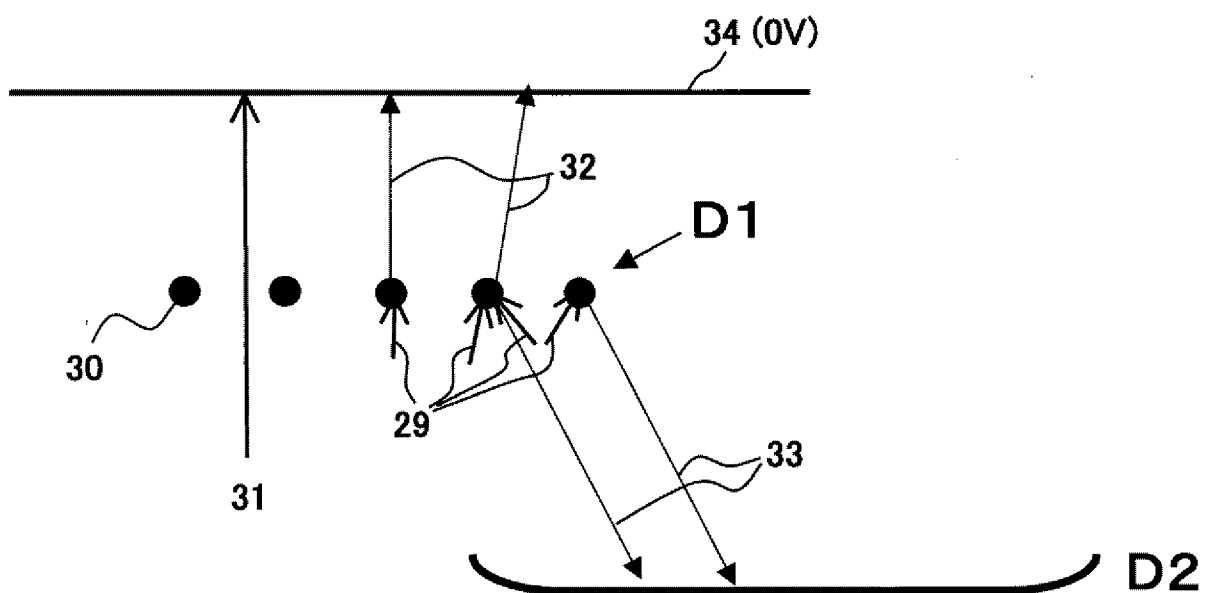
[図7D]



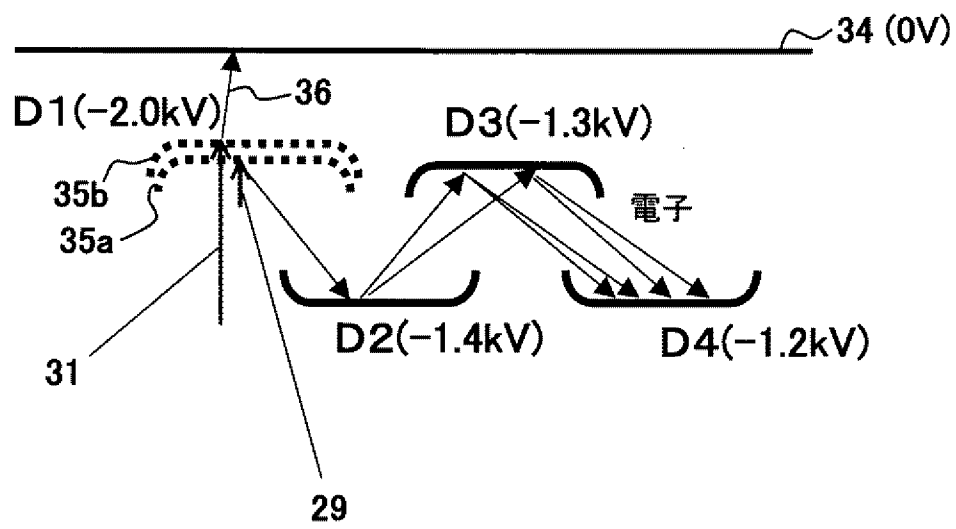
[図8A]



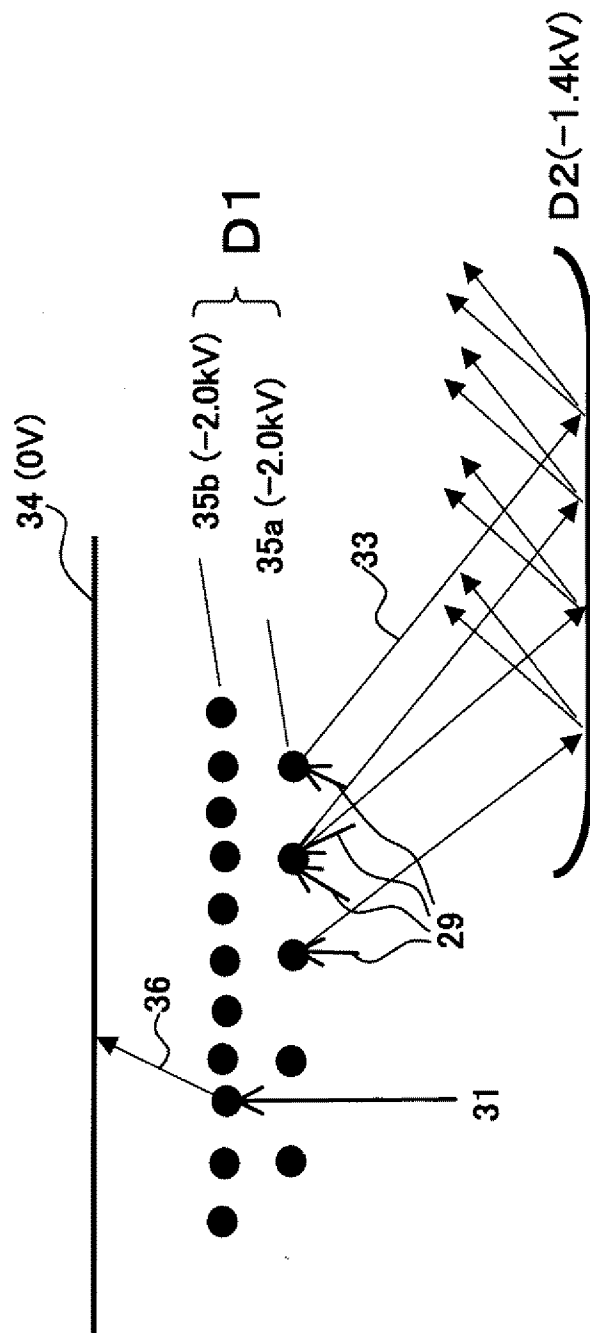
[図8B]



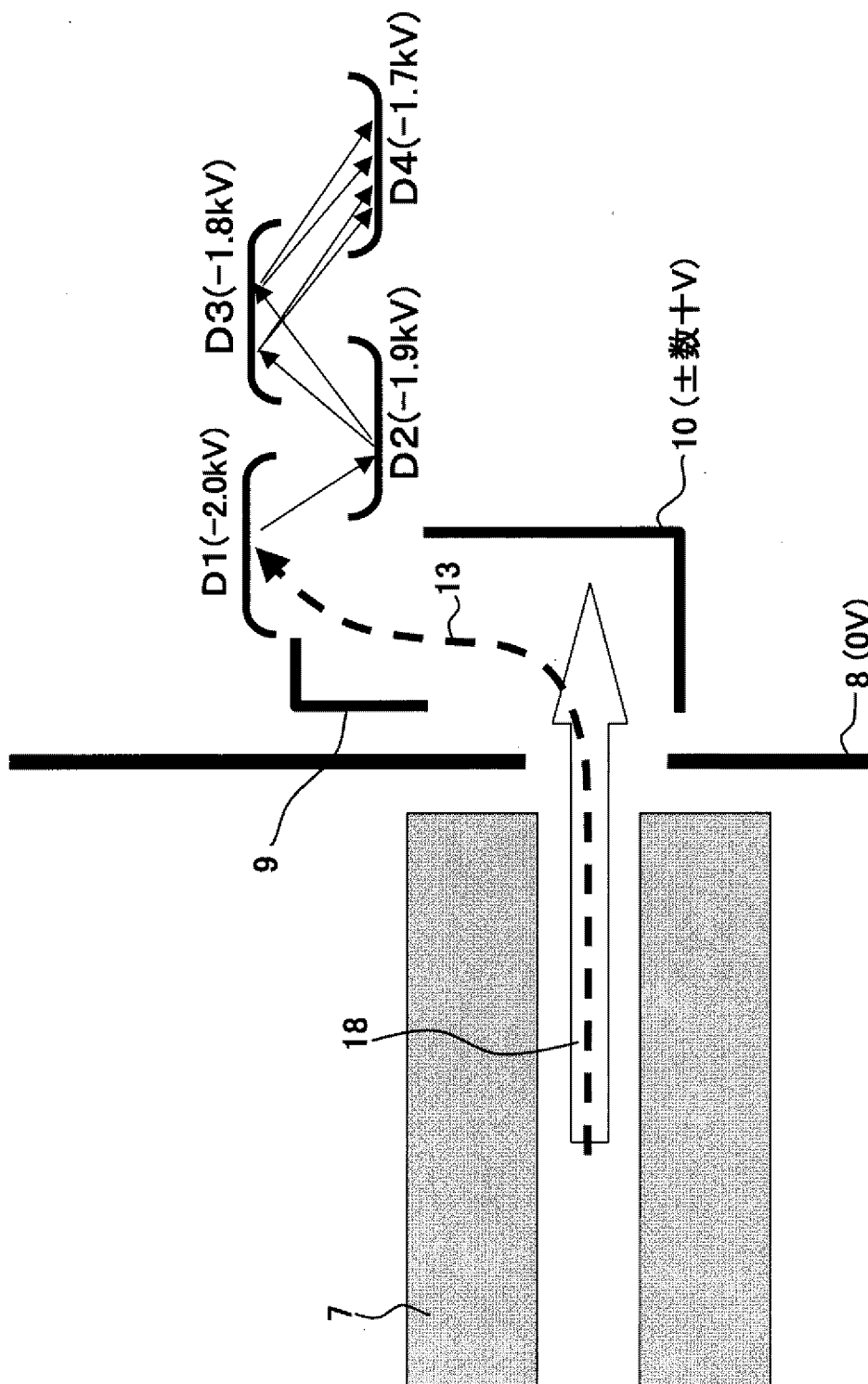
[図9]



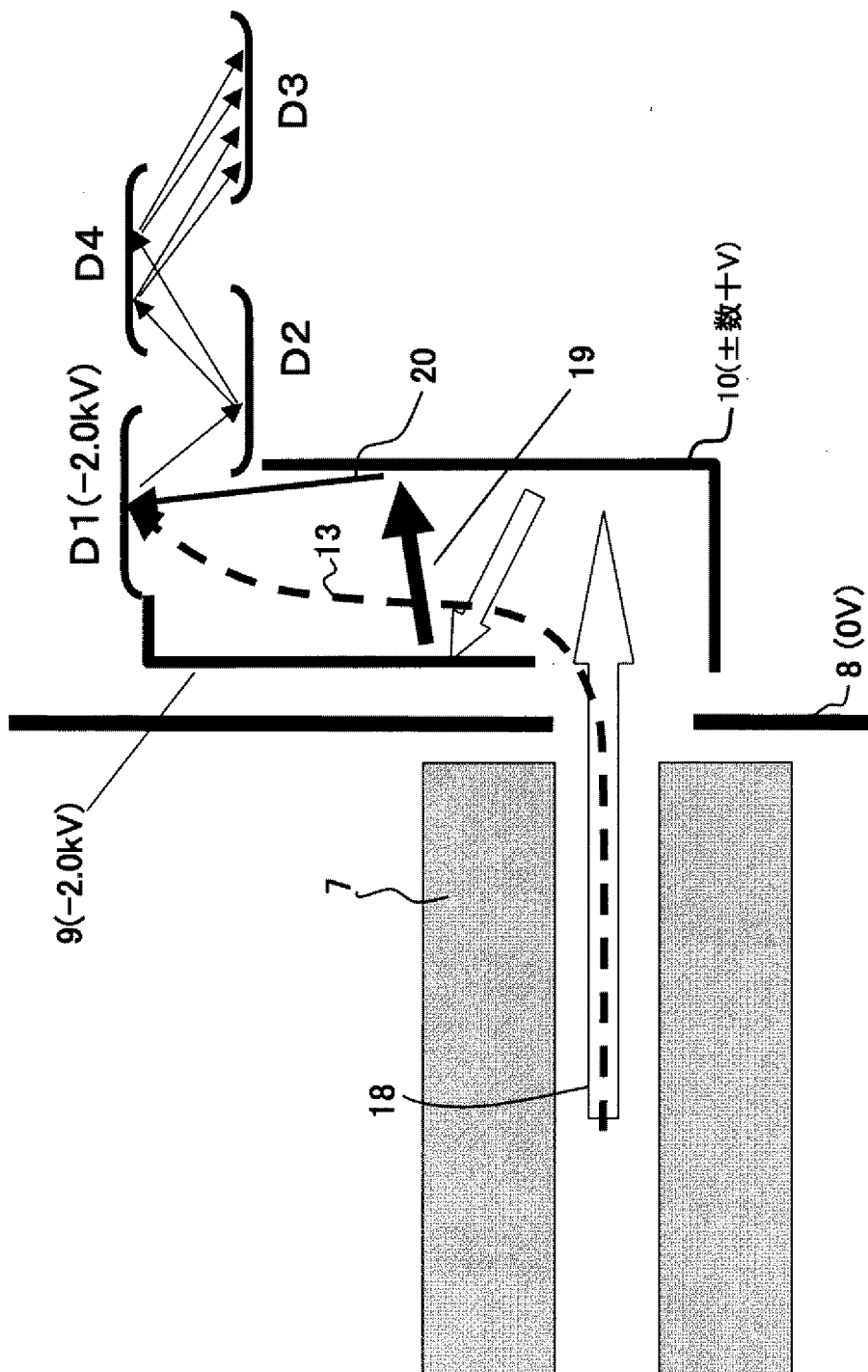
[図10]



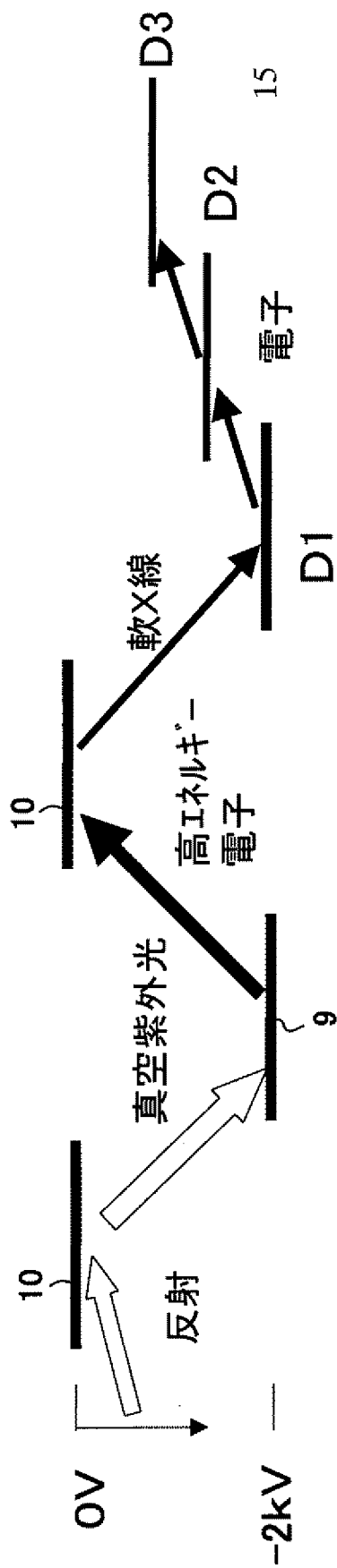
[図12]



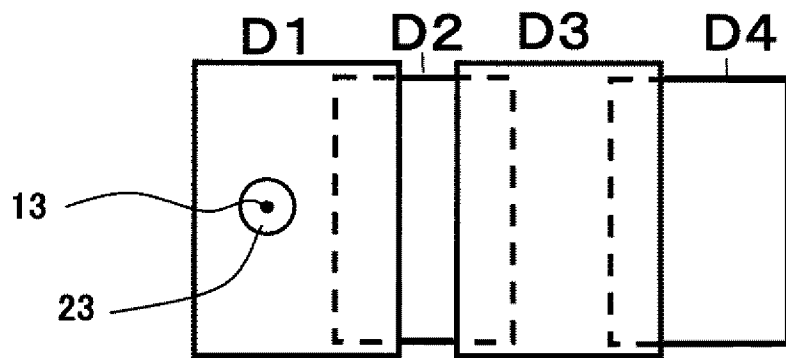
[図13A]



[図13B]



[図14B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J49/06(2006.01)i, H01J43/04(2006.01)i, H01J43/10(2006.01)i, H01J43/18(2006.01)i, H01J43/22(2006.01)i, H01J49/42(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)

H01J49/06, H01J43/04, H01J43/10, H01J43/18, H01J43/22, H01J49/42

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-183960 A (Hitachi, Ltd.), 18 July, 1990 (18.07.90), Full text; all drawings & US 4972083 A	1, 2, 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
11 August, 2009 (11.08.09)

Date of mailing of the international search report
25 August, 2009 (25.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058467

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:

The search has revealed that the invention of claim 1 is not novel since it is disclosed in document JP 02-183960 A (Hitachi, Ltd.), 18 July, 1990 (18.07.90), the full text, all figures.

In consequence, since the invention of claim 1 makes no contribution over the prior art, this invention cannot be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, there exists no matter common to all the inventions of claims 1-13.

Since there is no other common matter which can be considered as a special technical feature (Continued to the 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.:
1-2, 13

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/JP2009/058467

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

within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship among these inventions within the meaning of PCT Rule 13 can be seen.

Incidentally, since it is determined from the above document that the invention of claim 13 is not novel or does not involve an inventive step, this invention is classified into the same group as the inventions of claims 1-2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01J49/06(2006.01)i, H01J43/04(2006.01)i, H01J43/10(2006.01)i, H01J43/18(2006.01)i,
H01J43/22(2006.01)i, H01J49/42(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 (I P C))

Int.Cl. H01J49/06, H01J43/04, H01J43/10, H01J43/18, H01J43/22, H01J49/42

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
X	JP 2-183960 A (株式会社日立製作所) 1990.07.18, 全文、全図 & US 4972083 A	1, 2, 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

1 1 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

中塚 直樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 3

2 I

8 9 0 8

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（PCT 17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を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。

調査の結果、請求項 1 に係る発明は、文献 JP 02-183960 A（株式会社日立製作所）1990.07.18, 全文, 全図 に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、請求項 1 に係る発明は先行技術の域を出ないから、PCT 規則 13.2 の第2文の意味における特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求項 1 - 1 3 に係る発明全てに共通の事項はない。

PCT 規則 13.2 の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項も存在しないので、それらの発明の間に PCT 規則 13 の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

なお、請求項 1 3 に係る発明は上記文献により新規性又は進歩性が否定されるものであるため、請求項 1 - 2 に係る発明と同区分とした。

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。

請求項 1 - 2, 1 3

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。