

(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
2012年3月15日(15.03.2012)

PCT

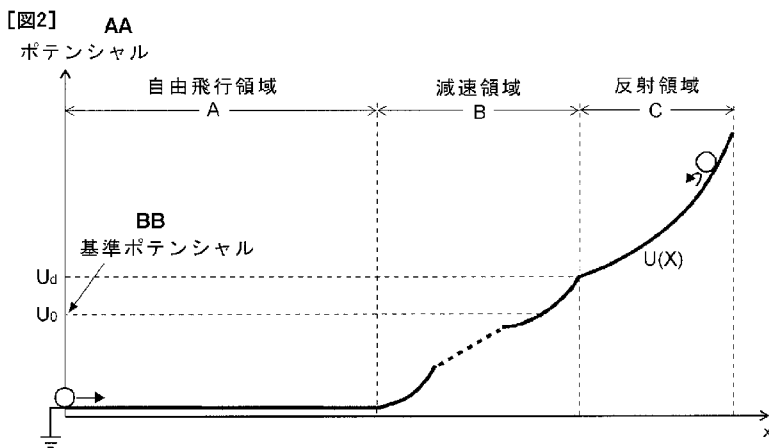
(10) 国際公開番号
WO 2012/033094 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 49/40 (2006.01) H01J 49/06 (2006.01)
G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070270
- (22) 国際出願日: 2011年9月6日(06.09.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-201261 2010年9月8日(08.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社島津製作所 (Shimadzu Corporation) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西口 克 (NISHIGUCHI, Masaru) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 宮内 真二 (MIYAUCHI, Shinji) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 上野 良弘 (UENO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所 (Kyoto International Patent Law Office); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四条下元悪王子町37番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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.
- (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, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称: 飛行時間型質量分析装置



A FREE-FLIGHT REGION
 B DECELERATION REGION
 C REFLECTION REGION
 AA POTENTIAL
 BB REFERENCE POTENTIAL

(57) Abstract: Provided is a TOF MS equipped with an ideal reflectron that assures a high degree of freedom in design and in which the time of flight of ions having identical m/z does not depend on energy. The electric field formed by the reflectron is divided virtually into a deceleration region (B) where ions are decelerated and a reflection region (C) where ions are reflected, and the deceleration region is determined by one or more potential distributions, such as a first stage homogeneous decelerating electric field and a second stage homogeneous decelerating electric field, along the central axis. On the other hand, in terms of the reflection region, ions with a certain mass-to-charge ratio starting from a prescribed location under the parameters of the deceleration region are guided to the reflection region through a free-flight region (A) and the deceleration region. The potential distribution of those electric fields is determined by an analytical equation or numerical calculations such that time of flight for being turned around in the re-

flexion region and returning to the original location is the same as the time of flight for ions with the identical mass-to-charge ratio having a return trajectory at the boundary between the deceleration region and reflective region or at a prescribed location within the deceleration region.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/033094 A1



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))

設計上の高い自由度を確保しつつ、同一 m/z をもつイオンの飛行時間がエネルギーに依存しない理想的なリフレクトロンを備える TOFMS を提供する。リフレクトロンにより形成される電場はイオンを減速させる減速領域 (B) とイオンを反射させる反射領域 (C) とに仮想的に区分され、減速領域は 1 段一様減速電場、2 段一様減速電場など、中心軸に沿った 1 種類以上のポテンシャル分布に定められる。他方、反射領域については、減速領域のパラメータの下に、所定の地点から出発した或る質量電荷比のイオンが、自由飛行領域 (A)、減速領域を経て、反射領域に導入され、反射領域中で折り返されて元の地点に戻るまでの総飛行時間が、減速領域と反射領域との境界又は減速領域内の所定の地点で折り返す軌道をもつ同一質量電荷比のイオンの総飛行時間と等しくなるように、その電場のポテンシャル分布が解析式で又は数値計算により定められる。

明 細 書

発明の名称：飛行時間型質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は飛行時間型質量分析装置に関し、さらに詳しくは、リフレクトロン（反射器）を用いた飛行時間型質量分析装置に関する。

背景技術

[0002] 飛行時間型質量分析装置（Time of Flight mass spectrometer、以下「TOFMS」と称す）は、各種イオンを加速したときの各イオンの飛行速度が質量電荷比に依存することを利用し、それらイオンを一定距離だけ飛行させたときの各イオンの飛行時間を計測して、その飛行時間からイオン毎の質量電荷比を算出するものである。TOFMSでは、イオンの飛行速度は電場等により与えられる初期エネルギーに依存するため、各イオンの飛行時間はエネルギー依存性を持ち、イオンパケット（同一質量電荷比をもつイオンの集団）の初期エネルギー幅が装置の質量分解能に影響する。このため、TOFMSでは、イオンの飛行時間のエネルギー収束性を改善することが性能向上のための大きな課題の1つである。

[0003] 上記課題に対して広く知られている有効な解決策は、反射電場によりイオンを反射させることで飛行時間のエネルギー収束を達成するリフレクトロンを用いることである。リフレクトロンにおいては、質量電荷比が同一であってもエネルギーが大きい（つまり速度が大きい）イオンほどより深く反射電場に進入して折り返すため、長い行路長（飛行距離）をもつことになる。この行路長の差異によってイオンの初期エネルギーのばらつきに対する飛行時間のずれが補正され、飛行時間のエネルギー収束性が改善される。また、リフレクトロンによりイオンを反射させることによって、装置全体のサイズを抑えながら飛行距離を長くすることができる。TOFMSでは飛行距離が長いほど質量分解能が向上するから、リフレクトロンを用いることにより、装置のサイズやコストを抑えながら質量分解能を改善できるという利点もある

。

[0004] 最も単純な構造のリフレクトロンは、反射電場として1つの一定の電場強度をもつ一様減速電場を用いた1段リフレクトロンであるが、1段リフレクトロンでは飛行時間のエネルギー収束性を十分に達成することはできない。そのため、現在、広く用いられているリフレクトロンは、反射電場として2種類の一様減速電場を組み合わせ、2段目の電場内でイオンを反射させる構造をもつ2段リフレクトロンである（非特許文献1参照）。この2つの一様減速電場の組み合わせによる2段リフレクトロンでは、長さ等の寸法と2種類の電場強度とを調整することにより、1段リフレクトロンよりも高い飛行時間のエネルギー収束性を達成することができる。このため、2段リフレクトロンは単純な構造でありながら比較的高い性能を達成できる方法として、市販のほぼ全てのTOFMSに採用されている。

[0005] 上記のような従来のTOFMSにおける飛行時間のエネルギー収束性向上のアプローチを概略的に説明する。

[0006] 前述したように、一般にTOFMSの飛行空間に投入されるイオンの速度は初期エネルギーに依存するため、イオンの飛行時間はエネルギー依存性をもつ。従来のTOFMSでは、理論設計においてこの飛行時間のエネルギー依存性を評価するために、イオンの飛行時間をイオンの初期エネルギーに対する級数展開で表現している。ここで、任意のTOFMSにおいて、質量 m 、価数 z のイオンに対し、初期エネルギーを U とする。また、同種（同質量、同価数）のイオンについて、基準となる初期エネルギーを U_0 とし、その飛行時間を T_0 とする。このとき、飛行時間 T_0 は装置寸法などを定数因子として含み、イオンの質量電荷比 m/z を変数にもつ関数となる。これに対し、任意の初期エネルギー U をもつイオンの飛行時間 T は、基準イオンの飛行時間 T_0 と基準初期エネルギー U_0 とを用いて次の(1)式で表される。

[数1]

$$T = T_0 + T_1 \left(\frac{U - U_0}{U_0} \right) + T_2 \left(\frac{U - U_0}{U_0} \right)^2 + T_3 \left(\frac{U - U_0}{U_0} \right)^3 + \dots \quad \dots (1)$$

[0007] (1)式は、飛行時間を基準イオンに対するエネルギー変位の割合で級数展開した表現である。展開の各次の項の係数である T_1 、 T_2 、…は飛行時間収差係数と呼ばれ、装置寸法や電圧条件などの装置パラメータにより表される。この表現において飛行時間のエネルギー依存性を小さくする方法は、既存の収差理論と同様に、低次の項から順にできるだけ多くの次数で収差係数がゼロとなるように装置パラメータを調整するという方法である。例えば上述した2段の一様減速電場を用いた2段リフレクトロンでは、その2つの一様減速電場の長さや電場強度とをそれぞれ適切に調整することによって2次までの収差係数をゼロとし、2次のエネルギー収束を達成することができる。しかしながら、このような2段リフレクトロンでは3次以上の高次の収差係数はゼロではなく、これらによる飛行時間のエネルギー依存性は残る。このため、イオンの初期エネルギー幅が大きいと観測される飛行時間ピーク幅も大きくなり、質量分解能が低下してしまうことになる。

[0008] この他に、特許文献1には、反射電場内の電場強度をイオンの進入深さに比例して増加させる、即ち、イオン光軸上の電位分布を放物線状にすることでイオンの運動を単振動とし、反射電場内におけるイオンの飛行時間のエネルギー依存性を完全に除去する方法が提案されている。この方法は、原理的に飛行時間のエネルギー依存性を完全に除去できる方法である。しかしながら、この方法では、イオンの出発点や検出器を反射電場境界上に配置しなければならないという実際の装置構造上の制約や困難さがあり、これが実現できないと十分な性能を得ることができない。こうした問題に対し、特許文献2には、反射電場強度分布の関数形を変更し、イオンの出発点及び検出器と反射電場とを自由空間で隔てた場合でも、1段リフレクトロンと同等の飛行時間のエネルギー収束性をより広いエネルギー範囲に亘って達成する方法が提案されている。

[0009] 近年、TOFMSを始めとする質量分析装置が測定対象とする物質はますます多様化、複雑化しており、また測定精度や感度、分解能等の性能の一層の向上が求められている。こうした要求に対し、上述したような従来のTO

FMSでは、様々な工夫にも拘わらず飛行時間のエネルギー収束性が必ずしも十分とは言えず、イオンの初期エネルギー幅の広がりに応じて観測される飛行時間ピーク幅も増大し、質量分解能が低下してしまう。そのため、高い質量分解能を得るためには、イオンの出発源においてイオンの初期エネルギー幅を小さく抑える工夫を施さなければならない。しかしながら、こうした工夫にも限界があり、リフレクトロンを含む飛行空間において飛行時間のエネルギー収束性を向上させることは、TOFMSにおける質量分解能の改善に非常に重要である。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開昭59-123154号公報
特許文献2：特開昭60-119067号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：カラタエフ (V.I. Karataev)、ほか2名、「ニュー・メソッド・フォー・フォーカシング・イオン・バンチズ・イン・タイム・オブ・フライト・マス・スペクトロメータズ (New Method for Focusing Ion Bunches in Time-of-Flight Mass Spectrometers)」、ソビエト・フィジックス・テクニカル・フィジックス (Soviet Physics Technical Physics)、Vol.16、1972年、p.1177-1179

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その主な目的は、実際の装置の構造設計や回路設計において高い自由度を確保しながら、イオンの飛行時間のエネルギー依存性を改善することにより、高い質量分解能を実現することができる飛行時間型質量分析装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記課題を解決するために、本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、

イオンを反射させるリフレクトロンにより形成される静電場の形状、即ち、中心軸に沿ったポテンシャル分布を特徴的な手法により導出される形状としている。

[0014] 即ち、上記課題を解決するためになされた本発明は、分析対象のイオンを飛行させるために一定のエネルギーを付与するエネルギー付与手段と、そのエネルギーが付与されたイオンを飛行時間の相違に応じて質量電荷比毎に分離する飛行時間型の質量分離手段と、を具備する飛行時間型質量分析装置において、

前記質量分離手段は、イオンが電場の影響を受けずに自由に飛行する自由飛行空間と、該自由飛行空間中を飛行して来たイオンを電場の作用により反射して折り返すための複数の電極からなるリフレクトロンと、該リフレクトロンの各電極にそれぞれ直流電圧を印加する電圧印加手段と、を含み、

該電圧印加手段は、

前記リフレクトロンにより形成される静電場が、イオンの進行方向に沿って、導入されたイオンを減速させるための減速領域と、該減速領域を経て減速したイオンを折り返すための反射領域とに仮想的に区分された状態で、

前記減速領域における静電場の中心軸に沿ったポテンシャル分布が、1種類の関数で定義されるポテンシャル分布、又は中心軸に沿って異なる複数種の関数で定義されるポテンシャル分布の組み合わせとなり、

前記反射領域における静電場の中心軸に沿ったポテンシャル分布は、1種類の曲線状ポテンシャル分布であって、前記減速領域中の最大ポテンシャル値 U_0 以下に設定された基準ポテンシャル U_0 と等しい初期エネルギーをもつイオンが前記自由飛行空間を含めた経路を折返し飛行する際の総飛行時間と、初期エネルギー E が $E > U_0$ となるイオンが前記自由飛行空間を含めた経路を折返し飛行する際の総飛行時間が等しくなるように、前記反射領域におけるイオンの飛行時間 $T_r(E)$ の満たすべき条件式が定められ、この飛行時間 $T_r(E)$ を実現するような反射領域の曲線状ポテンシャル分布 $U(x)$ の逆関数 $x(U)$ を求める関係式として次の(2)式が用いられ、該(2)式中の積分演算を前記

減速領域における静電場のポテンシャル分布を規定するパラメータを用いた解析式又は数値計算による数値解とすることで決定された曲線状ポテンシャル分布となるように、各電極に電圧を印加することを特徴としている。

[数2]

$$x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U-E}} \quad \dots (2)$$

ただし、 m は目的とする任意のイオンの質量、 U はこのイオンに付与される初期エネルギー、である。

[0015] 本発明に係る飛行時間型質量分析装置、即ち、TOFMSでは、リフレクトロンは典型的には、中心軸方向に沿って配列された複数のリング状電極により構成され、各リング状電極に印加する直流電圧を個別に調整することにより、そのリング状電極で囲まれる空間に形成される静電場を上述したポテンシャル分布を示すようにすることができる。ただし、リフレクトロンを構成する電極はリング状電極に限るものではなく、イオンが導入される空間に所望のポテンシャル分布を示す静電場さえ形成可能であれば、その形態は特に問わない。また、リフレクトロンを構成する複数の電極に印加される電圧により形成されるポテンシャル分布の形状は電極の配置や電極の形状等によっても変わるから、例えば隣接電極間隔が適切に調整された状態の複数の電極に対し、それぞれ所定の直流電圧を印加することによっても、所望のポテンシャル分布を実現することができる。

[0016] 本発明に係る飛行時間型質量分析装置のリフレクトロンにおいて、減速領域は、全体としてイオンの運動エネルギーを減少させる系となっていて、且つ、規定の初期エネルギーを与えられて飛行してくるイオンが減速しながらも通り抜け得る（即ち、反射領域に達せずに折り返してしまうことはない）ことが保証されていれば、その途中の一部に、電場の存在しない部分（つまりイオンが自由飛行する部分）や加速電場が存在していてもよい。こうした条件が満たされれば、減速領域におけるポテンシャル分布の形状等に特段の制約はなく、設計上の都合等により適宜に定めることができる。

[0017] このように減速領域における静電場のポテンシャル分布が決まれば、例えば、その減速領域と反射領域との境界のポテンシャル値（換言すれば、減速領域中の最大ポテンシャル値） U_0 のほか、減速領域の長さ又は減速領域中の複数種のポテンシャル分布関数で定義される各電場の長さなどのパラメータを用いた解析式に基づいて、上記 $\times(U)$ から反射領域における静電場の曲線状ポテンシャル分布 $U(x)$ を一義的に求めることができる。また、減速領域における静電場のポテンシャル分布が複雑である場合などには、上記関数 $\times(U)$ 中の積分が解析的に求まらないこともあるが、その場合には、具体的な数値計算により積分を解いて数値解を得ればよく、反射領域における静電場の曲線状ポテンシャル分布 $U(x)$ を一義的に求めることができる。

[0018] 即ち、本発明では、リフレクトロンにより形成される静電場全体を1つの領域として捉えるのではなく、イオンに対する作用から減速領域と反射領域とに区分して考える。そして、減速領域についてまずポテンシャル分布を定め、さらに、減速領域と反射領域との境界又は減速領域内に、イオンの初期エネルギーとは無関係に、減速領域最大ポテンシャル値 U_0 以下となる基準ポテンシャル U_0 を設定する。所定の地点から出発した U_0 よりも大きな初期エネルギーをもつ或る質量電荷比のイオンについて、自由飛行空間及び減速領域を経て反射領域に導入され、該反射領域中で折り返されて元の地点に戻るまでの総飛行時間が、減速領域と反射領域との境界又は減速領域内の基準ポテンシャル値の地点で折り返す軌道をもつ同質量電荷比のイオンの総飛行時間と等しくなるように、反射領域のポテンシャル分布を定める。これによって、設計上において高い自由度を持たせながら、イオンの飛行時間のエネルギー依存性を理論上完全に除去することができる。

[0019] 上述したように、減速領域のポテンシャル分布の自由度は大きいものの、実用的には、減速領域のポテンシャル分布関数を複雑なものとする、反射領域のポテンシャル分布関数の計算が煩雑になる。また、前述したように解析的解法ではなく具体的な数値計算により積分を解いて数値解を得る場合には、計算がさらに煩雑になる。したがって、減速領域のポテンシャル分布関

数は、飛行時間型質量分析装置として所望の性能（質量分解能等）が得られる範囲で、できるだけ簡単なものとするのが望ましい。

[0020] 上述したように現状のTOFMSの多くで、2つの一様減速電場の組み合わせによる2段リフレクトロンが採用されていることを考慮すると、減速領域として2段の一様減速電場を用いることは比較的容易である。

そこで、本発明に係る飛行時間型質量分析装置の一態様として、

前記減速領域は、異なる2種類の直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される2段の一様減速電場からなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、自由飛行空間の長さを L 、減速領域における1段目及び2段目の一様減速電場の長さの自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ d_1 、 d_2 とし、さらに1段目の一様減速電場のポテンシャル高さを U_1 、2段目の一様減速電場のポテンシャル高さを U_2 、即ち、 $U_d = U_1 + U_2$ としたときに、次の(3)式の逆関数 $x(U)$ により決定されている構成とすることができる。

[数3]

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\sqrt{\frac{U}{U_d}} - \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \left\{ \sqrt{UU_d} - (U+U_d) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{U_1} - \frac{d_2}{U_2} \right) \left\{ \sqrt{UU_2} - (U+U_2) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_2}} \right\} + \pi \frac{d_2}{U_2} U \right] \quad \dots (3)$$

[0021] 上記態様では、減速領域における1段目及び2段目の一様減速電場の長さの自由飛行空間の長さに対する比 d_1 、 d_2 を $d_1 = d_2 = d$ とし、且つ d が $0.01 < d < 0.5$ の範囲に設定されるようにするとよい。このような条件とすることにより、減速領域の電場と反射領域の電場とが滑らかに繋がり、実際の装置の作製が容易になる。

[0022] また、減速領域と反射領域との境界において電場が滑らかに接続される条件として電場の連続性及び電場の微分係数の連続性を評価して、最も理想的なパラメータ条件を求めると次の(4)式を満たすように d が決められるようにするとよい。ただし、 $u_2 = U_2 / U_d$ である。

[数4]

$$d = \frac{u_2^{3/2}(\sqrt{u_2} + 1)}{4(\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (4)$$

[0023] また上述したように、減速領域の中には電場の存在しない部分が存在しても構わないから、本発明に係る飛行時間型質量分析装置の別の態様として、

前記減速領域は、異なる2種類の直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される2段の一樣減速電場と、該2段の一樣減速電場の間に配置される電場の影響がない補助自由飛行空間とからなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、自由飛行空間の長さを L 、減速領域における1段目の一樣減速電場、補助自由飛行空間、及び2段目の一樣減速電場の長さの自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ d_1 、 f 、 d_2 とし、1段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_1 、2段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_2 、即ち、 $U_d = U_1 + U_2$ とし、さらに $u = U/U_d$ 、 $u_1 = U_1/U_d$ 、 $u_2 = U_2/U_d$ とおいたときに、次の(5)式の逆関数 $x(u)$ により決定されている構成としてもよい。

[数5]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d_1}{u_1} \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (5)$$

[0024] この構成において、減速領域と反射領域との境界において電場が滑らかに接続される最も理想的な条件は、次の(6)式を満たすように d が決められることである。ただし、 $d = d_1 = d_2$ 、としている。

[数6]

$$d = \frac{(2f + u_2^{3/2})(\sqrt{u_2} + 1)}{4(\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (6)$$

[0025] また、上記態様では、イオンを飛行させるためにエネルギーを付与するエネルギー付与手段における加速ポテンシャル分布は考慮されていないが、この加速ポテンシャル分布を指定することで、該加速部分で生じるイオンの飛

行時間のずれも含めて、全体の飛行時間についてエネルギー依存性を除去するような、反射領域におけるより適切なポテンシャル分布を導出することが可能である。

[0026] そこで、本発明に係る飛行時間型質量分析装置の別の態様として、

前記エネルギー付与手段は、イオンの進行方向に直線状の下りポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の一樣加速電場を含み、他方、前記減速領域は、異なる2種類の直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される2段の一樣減速電場からなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、一樣加速電場の最高ポテンシャルを U_a とし、自由飛行空間の長さを L 、一樣加速電場の長さ、減速領域における1段目の一樣減速電場の長さ、及び2段目の一樣減速電場の長さの、自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ a 、 d_1 、 d_2 とし、1段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_1 、2段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_2 、即ち、 $U_d = U_1 + U_2$ とし、さらに $u = U / U_d$ 、 $u_1 = U_1 / U_d$ 、 $u_2 = U_2 / U_d$ 、 $u_a = U_a / U_d$ とおいたときに、次の(7)式の逆関数 $x(u)$ により決定されている構成とすることができる。

[数7]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi \frac{d_2}{u_2} u + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2 \frac{d_1}{u_1} \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (7)$$

[0027] この構成において、減速領域と反射領域との境界において電場が滑らかに接続される最も理想的な条件は、 $d_1 = d_2 = d$ としたときに、次の(8)式を満たすように d が決められることである。

[数8]

$$4d \frac{\sqrt{u_2} - u_2 + 1}{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)} = 1 - \frac{2a}{u_a} \quad \dots (8)$$

[0028] 一方、減速領域として2段の一樣減速電場を用いる代わりに1段の一樣減

速電場を用いるようにすることもできる。即ち、本発明に係る飛行時間型質量分析装置のさらに別の態様として、前記減速領域は、直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の一樣減速電場からなり、

前記反射領域における静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、自由飛行空間の長さを L 、減速領域の長さの自由飛行空間の長さに対する比を d としたときに、次の(9)式の逆関数 $x(U)$ により決定され、且つ d は $0.2 < d < 0.8$ の範囲に設定されている構成としてもよい。

[数9]

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{U}{U_d} + (1+2d) \sqrt{\frac{U}{U_d}} - \left(1+2d+2d \frac{U}{U_d}\right) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right] \quad \dots (9)$$

[0029] 上記構成において、減速領域と反射領域との境界において電場が滑らかに接続される条件として電場の連続性及び電場の微分係数の連続性を評価して、最適な条件を求めると d は 0.25 である。

[0030] この場合にも、加速ポテンシャル分布を指定することで、全体の飛行時間についてエネルギー依存性を除去するような、反射領域におけるより適切なポテンシャル分布を導出することが可能である。

即ち、本発明に係る飛行時間型質量分析装置のさらに別の態様として、

前記エネルギー付与手段は、イオンの進行方向に直線状の下りポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の一樣加速電場を含み、他方、前記減速領域は、直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の一樣減速電場からなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、一樣加速電場の最高ポテンシャルを U_a とし、自由飛行空間の長さを L 、一樣加速電場の長さ及び減速領域の長さの自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ a 、 d とし、さらに $u = U / U_d$ 、 $u_a = U_a / U_d$ とおいたときに、次の(10)式の逆関数 $x(u)$ により決定されている構成とするよい。

[数10]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2d \right) \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right] \cdots (10)$$

[0031] この構成において、減速領域と反射領域との境界において電場が滑らかに接続される最も理想的な条件は、

$$4d = 1 - (2a / u_a)$$

を満たすようにdが設定されていることである。

[0032] 上述したように、本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、所望の形状のポテンシャル分布を形成するために、リフレクトロンを構成する複数の電極のそれぞれに適切な電圧を印加するようにしてもよいが、各電圧値を個別に調整するのは煩雑であるし、電圧印加手段（電源装置）のコストも高くなる。そこで、本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、前記電圧印加手段は、前記リフレクトロンを構成する複数の電極のうち少なくとも1つの電極に対して抵抗分割により電圧を印加するものであり、該電極とそれに隣接する電極との間隔を調整することで所望のポテンシャル分布を得る構成とするといふ。

[0033] より好ましくは、上記電圧印加手段はラダー型の抵抗分割回路を含み、リフレクトロンの中で反射領域を構成する複数の電極のうち両端の電極を除く各電極に対して抵抗分割によりそれぞれ電圧を印加する構成とするといふ。特に、ラダー型抵抗分割回路に用いられる抵抗器を同一抵抗値にすることで、さらにコストを抑えることができるとともに、抵抗温度係数などの特性を揃えることが容易になり、性能を確保するのに有利である。

[0034] なお、本発明に係る飛行時間型質量分析装置は、1つの自由飛行空間及び1つのリフレクトロンを用いた、イオンの飛行軌道が1往復のみの、いわゆるリフレクトロン飛行時間型質量分析装置とすることができるほか、1つの自由飛行空間及び1つのリフレクトロンを1組として、2組の2つの自由飛行空間を挟んで2つのリフレクトロンを対向させて配置し、両リフレクトロンの間で複数回イオンを反射させる多重反射リフレクトロン飛行時間型質

量分析装置とすることもできる。

[0035] また、リフレクトロンの減速領域へのイオンの導入は必ずしもリフレクトロンの中心軸方向と一致していなくてもよい。イオンの導入方向が中心軸方向に対して斜めである場合、反射領域で折返した後のイオン経路（復路）は反射領域へ向かう際のイオン経路（往路）とは一致しないが、空間的なポテンシャル分布が中心軸の周りに回転対称であれば、往路と復路とが不一致であってもイオンが静電場から受ける作用は往路と復路とが一致している場合と同じであるので、イオンの挙動も同様である。

発明の効果

[0036] 本発明に係る飛行時間型質量分析装置によれば、イオンの飛行時間のエネルギー依存性を理論上完全に除去することができるので、従来の装置に比べて高い質量分解能を達成することができる。また、本発明に係る飛行時間型質量分析装置によれば、リフレクトロンの減速領域におけるポテンシャル分布関数を或る程度自由に決めることができるので、イオンの飛行時間のエネルギー非依存性を達成しながら装置設計の自由度をもたせることができ、単に設計が容易になるのみならず、装置の小型化、コスト低減などに繋がる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]反射電場内のポテンシャル分布とイオンの挙動を示す概念図。

[図2]本発明に係るTOFMSにおける飛行空間中のポテンシャル分布の概略図。

[図3]本発明に係るTOFMSにおいて減速領域が1段一様減速電場である場合の、減速領域及び反射領域のポテンシャル分布をシミュレーション計算により求めた結果を示す図。

[図4]本発明に係るTOFMSにおいて減速領域が2段一様減速電場である場合の、減速領域及び反射領域のポテンシャル分布をシミュレーション計算により求めた結果を示す図。

[図5]本発明に係るTOFMSにおいて減速領域が2段一様減速電場である場合の、初期エネルギーの変化に対するイオンの飛行時間の変位をシミュレー

シヨソ計算により求めた結果を示す図。

[図6]本発明に係るTOFMSにおいて減速領域が2段一様減速電場とそれら電場を分離する補助自由空間からなる場合の、飛行空間中のポテンシャル分布の概略図。

[図7]本発明に係るTOFMSにおいて加速ポテンシャルを含めた飛行空間中のポテンシャル分布の概略図。

[図8]本発明に係るTOFMSにおいて、加速領域が一様加速電場であり減速領域が1段一様減速電場である場合のポテンシャル分布を示す図。

[図9]本発明に係るTOFMSにおいて、加速領域が一様加速電場であり減速領域が2段一様減速電場である場合のポテンシャル分布を示す図。

[図10]減速領域が2段一様減速電場である場合の、第1段減速電場と第2段減速電場との境界の電圧を変化させたときのポテンシャル分布を示す図。

[図11]図10に示した電圧変化に対するTOFピーク波形のシミュレーション結果を示す図。

[図12]本発明の一実施例によるTOFMSの概略構成図。

[図13]本実施例のTOFMSにおけるリフレクトロソの構造を示す概略斜視図。

[図14]リフレクトロソの構造の他の例を示す概略斜視図。

[図15]他の実施例によるTOFMSにおけるリフレクトロソの構造を示す概略斜視図。

[図16]図15の構成のTOFMSにおける他の例のイオソ経路を示す概略側面図。

発明を実施するための形態

[0038] まず、本発明に係るTOFMSにおいて特徴的なリフレクトロソにより形成される静電場のポテンシャル分布の設計手法を詳述する。

[0039] いま、或る地点から出発した質量 m であるイオソが、任意の反射電場により反射されて元の地点に戻ってくる運動を考える。説明を簡単にするために、イオソの運動は1次元（ x 方向）のみの運動であるとし、イオソの初期エ

エネルギーを E 、反射電場によるポテンシャル分布関数を $U(x)$ とする。このポテンシャル分布関数 $U(x)$ は、反射電場の電位分布関数 $V(x)$ により、 $U(x) = z e V(x)$ 、として与えられる。 z はイオンの価数、 e は素電荷である。なお、イオンの出発点は原点 ($x = 0$) であるとし、反射電場のポテンシャルは原点においてゼロ、つまり $U(0) = 0$ 、であるものとする。図 1 は反射電場内のポテンシャル分布とイオンの挙動を示す概念図である。図 1 において横軸は反射電場内の中心軸上の位置 x 、縦軸はポテンシャル $U(x)$ である。

[0040] イオンが原点から出発し反射電場によって反射されて再び原点に戻ってくるまでに要する時間は、力学的考察により次の(11)式で表される。

[数11]

$$T(E) = \sqrt{2m} \int_0^{x_E} \frac{dx}{\sqrt{E - U(x)}} \quad \dots (11)$$

[0041] 図 1 に示すように、初期エネルギー E を付与されたイオンは反射電場内のポテンシャルによる勾配を昇ることにより減速されながら進み、反射電場ポテンシャルが初期エネルギー E と同じ高さとなる位置 x_E の地点で折り返し、元の位置、つまり原点まで戻ってくる。上記(11)式は、任意のポテンシャルが与えられたときにイオンの反射電場内の往復の飛行時間を与える式である。位置 x とポテンシャル $U(x)$ との関係を逆にみれば、イオンの反射電場内の往復の飛行時間を与えたときに、その飛行時間を実現するポテンシャル分布を与える式として次の(12)式を得ることができる。なお、このような関係となることは、例えば周知の文献（ランダウ、リフシッツ著、広重徹、水戸巖訳、「ランダウ=リフシッツ 理論物理学教程 力学（増訂第3版）」、東京図書株式会社、1997年）などの記載から明らかである。

[数12]

$$x(U) = \frac{1}{\pi \sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T(E) dE}{\sqrt{U - E}} \quad \dots (12)$$

$x(U)$ はポテンシャルエネルギーが U となる位置 x を与える関数と捉えることができ、(11)式におけるポテンシャル分布関数 $U(x)$ の逆関数である。

したがって、この $x(U)$ なる関数が与えられれば、その逆関数である $U(x)$ つまりポテンシャル分布関数を求めることは容易である。

[0042] いま単純な例として、(12)式を用いて反射電場内でのイオンの往復運動の飛行時間がエネルギーに依存しないようなポテンシャル形状を求める例を挙げる。エネルギーに依存しない飛行時間定数を T_a とすると、これを(12)式に代入して次の(13)式が得られる。

[数13]

$$x(U) = \frac{T_a}{\pi \sqrt{2m}} \int_0^U \frac{dE}{\sqrt{U-E}} \quad \dots (13)$$

(14)式の右辺の積分演算は容易に実行することができ、その値は $2\sqrt{U}$ である。これより、求めるポテンシャル分布関数 $U(x)$ は次の(14)式となる。

[数14]

$$x(U) = \frac{T_a}{\pi} \sqrt{\frac{2U}{m}}$$

$$U(x) = \frac{\pi^2 m}{2T_a} x^2 \quad \dots (14)$$

この(14)式は反射電場のポテンシャル分布が放物線状となることを示しており、特許文献1で導出された内容と一致する。このことから、(12)式を用いることにより所望の飛行時間を与えるポテンシャル分布関数を求めることが可能であることが分かる。(14)式に示したようにポテンシャル分布結果を代数的な式として得たい場合には、(12)式の右辺の積分が解析的に実行可能である必要がある。ただし、この積分が解析的に実行できない場合であっても、数値計算により積分を実行して数値解を得ることは可能である。

[0043] 上記例のように、(12)式を用いればイオンの飛行時間がエネルギー依存性をもたないような反射電場のポテンシャル分布を求めることができるので、これを利用し、飛行時間のエネルギー依存性を原因とした上記課題を克服することができる。いま、通常のリフレクトロンTOFMSのようにリフレクトロンの手前に電場のない自由飛行領域Aを設けるとともに、リフレクトロンにより形成される反射電場を、中心軸に沿って1種類以上の電位分布をも

つ減速領域Bと、1つの曲線状電位分布をもつ反射領域Cとに区分して考える。当然のことながら、減速領域Bと反射領域Cとの区分は、イオンに対する電場の作用の観点からの区分にすぎず、物理的なものではない。

[0044] 従来のリフレクトロンと同様に、このイオン光学系では、イオンは自由飛行領域A内の或る出発点から出発し、自由飛行領域A、減速領域Bを経て、反射領域Cの電位分布とイオンの初期エネルギーとにより決まるポテンシャル最高到達点にて折り返し、再び減速領域B、自由飛行領域Aを往路と逆向きに通過して検出器により検出される。このときの中心軸に沿ったポテンシャル分布の概略を図2に示す。なお、イオン光学系の電位は自由飛行領域Aの電位を基準（例えば接地電位）として測るものとする。

[0045] いま、減速領域Bの電位分布を適当に与え、その最大ポテンシャルの値を U_0 とする。減速領域Bは中心軸に沿って複数の異なるポテンシャル分布関数をもつ領域を組み合わせて構成してもよく、その中には電場の存在しない自由飛行空間や、部分的な加速電場が存在してもよい。即ち、減速領域Bはその領域全体としてイオンの運動エネルギーを減少させるものであれば十分であり、運動エネルギーを減少させない部分や逆に運動エネルギーを与える部分が一部に存在しても構わない。ただし、減速領域Bの中で反射領域Cとの境界に接した部分は必ず減速電場となっているようにする。したがって、減速領域B中の最大ポテンシャル値 U_0 は必然的に、減速領域Bと反射領域Cとの境界におけるポテンシャルである。

[0046] 上記のようなイオンの折返しの過程で、減速領域Bを通過して反射領域Cに進入するイオンを対象とし、イオンの初期エネルギーを $U_0 + E$ と表す。これはイオンのエネルギーを減速領域Bの最大ポテンシャル U_0 から測った表現である。

[0047] 基準電位にある自由飛行領域Aの長さの総和（往復飛行での長さ）を L とすると、この自由飛行領域Aにおけるイオンの飛行時間は次の(15)式により計算される。

[数15]

$$T_0(U_d + E) = L \sqrt{\frac{m/z}{2}} \frac{1}{\sqrt{U_d + E}} \quad \dots (15)$$

[0048] イオンの初期エネルギーが $U_d + E$ であるとき、与えられた減速領域 B のポテンシャル分布関数により、減速領域 B の開始点から減速領域 B 内でポテンシャルが U_1 となる地点までのイオンの飛行時間が、次の(16)式で与えられるものとする。

$$T_d(U_d + E, U_1) \quad \dots (16)$$

ここで、 $U_1 \leq U_d$ である。減速領域 B のポテンシャル分布関数の与え方によっては、(16)式を解析的に計算することが可能であり、具体的な解析式を与えることができる。また、(16)式が解析的には計算できない場合であっても、数値計算によりその値を得ることができる。

[0049] なお、減速領域 B 内に自由飛行空間や加速電場が部分的に存在する場合、上記ポテンシャル U_1 がその減速領域 B 内の自由飛行空間のポテンシャルや加速電場の出発点におけるポテンシャルと一致したときには、ポテンシャルに対し減速領域 B 内の位置は一意的ではなくなる。この場合には、(16)式は、基本的に、イオン光学系の基準電位となる自由飛行領域 A から減速領域 B にイオンが進んだときに、最初に上記ポテンシャルに一致した地点までの飛行時間を表すものとする。

[0050] 反射領域 C のポテンシャル分布関数を $U(x)$ とし、その逆関数を $x(U)$ とする。ここで座標原点は反射領域 C の開始点である。該関数で表されるポテンシャル分布に対し、初期エネルギーが $U_d + E$ であるイオンの反射領域 C 内の往復の飛行時間を $T_r(E)$ と表すこととする。このとき、イオンが自由飛行領域 A、減速領域 B を経て反射領域 C で折り返されて最終的に戻って来るまでの総飛行時間 $T(E)$ は、減速領域 B を往路・復路の 2 回通過することに注意すると、(17)式で計算される。

$$T(E) = T_0(U_d + 2E) + 2 T_d(U_d + E, U_d) + T_r(E) \quad \dots (17)$$

[0051] ここで、イオンの運動初期条件に無関係であるイオン光学系のパラメータ

として、飛行時間基準ポテンシャル U_0 を $0 < U_0 \leq U_d$ となるように設定する。イオン光学系の飛行時間基準ポテンシャルと等しい初期エネルギーをもつイオンの飛行時間を $T_s(U_0)$ とし、これを基準飛行時間と呼ぶ。 $U_0 \leq U_d$ であることから、このイオンは減速領域Bの最大ポテンシャル点又は減速領域B内においてポテンシャルが U_0 となる地点のいずれかで折り返す軌道を描く。その飛行時間は(18)式で計算される。

$$T_s(U_0) = T_0(U_0) + 2 T_d(U_0, U_0) \quad \dots(18)$$

[0052] いま、反射領域Cに進入する初期エネルギー $U_d + E$ をもつイオンの総飛行時間が、上記の基準飛行時間 $T_s(U_0)$ と等しいものとする。即ち、 $T(E) = T_s(U_0)$ 、とおく。これは、イオンの総飛行時間がイオンの初期エネルギーと無関係に、イオン光学系のパラメータである基準ポテンシャル U_0 のみによって決まることを表す条件式である。このとき、イオンの反射領域Cにおける飛行時間は、(17)式及び(18)式より、次の(19)式となる。

$$T_r(E) = T_0(U_0) - T_0(U_d + E) + 2 \{ T_d(U_0, U_0) - T_d(U_d + E, U_d) \} \quad \dots(19)$$

このような飛行時間を実現する反射領域Cのポテンシャル分布関数は、(12)式より次の(20)式と計算される。

[数16]

$$x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U - E}} \quad \dots(20)$$

前述のように、この(20)式は、右辺の積分演算が解析的に実行できる場合には代数的な式として与えられる。また、その積分が解析的に実行できない場合であっても、数値計算により数値解を得ることが可能である。

[0053] このように、減速領域Bのポテンシャル分布とイオン光学系のパラメータである基準ポテンシャルとを与え、(20)式により反射領域Cのポテンシャル分布を導出することにより、イオンの飛行時間が初期エネルギーに依存しない静電場を有するリフレクトロンを構成することが可能となる。なお、後述するように、基準ポテンシャルの値を減速領域Bの最大ポテンシャルに設定

する、即ち $U_0 = U_d$ とすると、計算上都合がよい。

[0054] 次に、上述した本発明に係る TOFMS におけるリフレクトロンの静電場の一般化した設計手法に基づく、具体的なイオン光学系の構成例を説明する。

[0055] [1] 減速領域が 1 段一様減速電場からなる構成例

まず、最も単純な構成として、減速領域 B を 1 種類の一定電場強度をもつ 1 段の一様減速電場とし、基準ポテンシャルを減速領域 B の最大ポテンシャル、即ち、 $U_0 = U_d$ とした場合を想定する。一様減速電場の長さを自由飛行領域 A の長さに対する比 d を用いて $L d$ と表す。自由飛行領域 A の電位はゼロであるものとする。イオンの初期エネルギーを $U_d + E$ とすると、減速領域 B を通過するに要する時間は(21)式で示される。

[数17]

$$T_d(U_d + E, U_d) = L \frac{d}{U_d} \sqrt{2m/z} (\sqrt{U_d + E} - \sqrt{E}) \quad \dots (21)$$

[0056] このとき、基準ポテンシャル $U_0 = U_d$ に対する基準飛行時間は、

$$T_s(U_d) = T_0(U_d) + 2 T_d(U_d, U_d)$$

であり、反射領域 C において折り返すイオンの飛行時間が基準飛行時間と等しくなるとき、

$$T_0(U_d + E) + 2 T_d(U_d + E, U_d) + T_r(E) = T_0(U_d) + 2 T_d(U_d, U_d)$$

が成り立つ。これより、反射領域 C における飛行時間は次の(22)式で表される。

$$T_r(E) = T_0(U_d) - T_0(U_d + E) + 2 \{ T_d(U_d, U_d) - T_d(U_d + E, U_d) \} \quad \dots (22)$$

このとき、この飛行時間を実現する反射領域 C のポテンシャル形状は(20)式より計算されるが、この場合、該(20)式中の積分演算は解析的に実行することができ、次の(23)式となる。

[数18]

$$x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{\text{Tr}(E) dE}{\sqrt{U-E}}$$

$$= \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{U}{U_d} + (1+2d) \sqrt{\frac{U}{U_d}} - \left(1+2d+2d \frac{U}{U_d}\right) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right] \dots (23)$$

[0057] 上記(23)式のとおり、反射領域Cのポテンシャル形状は、自由飛行領域Aの長さL、減速領域Bの長さd、及び、基準ポテンシャル値 $U_d (=U_0)$ により決まる。これらのパラメータの範囲について原理的な制限はなく、装置の設計者が様々な条件の下にこれらのパラメータを決定すれば、(23)式より、エネルギー非依存の飛行時間を実現するための反射領域Cのポテンシャル分布関数を求めることができる。即ち、従来のように、自由飛行領域Aの長さを確保するためにエネルギー収束性を犠牲にする必要はなく、大きな自由度をもって理想的なエネルギー非依存リフレクトロンを構成することが可能となる。

[0058] 図3は、減速領域Bが1段の一樣減速電場である場合のいくつかのパラメータに対するポテンシャル形状をシミュレーション計算により求めた図である。これは、自由飛行領域Aの長さを往路、復路で2等分し、減速領域Bの長さのパラメータであるdを0.1から0.5まで変化させた場合の結果である。この図では、ポテンシャルは基準ポテンシャルに対する比で表されている。 $U/U_d = 1$ が減速領域Bと反射領域Cとの境界となるが、装置の実装を考えると、この境界を挟んだ両側のポテンシャル形状ができるだけ滑らかに繋がっていることが望ましい。境界でポテンシャルが理想的に接続される場合の条件については後で詳しく述べる。

[0059] [2] 減速領域が2段一樣減速電場からなる構成例

減速領域Bを1段一樣減速電場から構成した場合、減速領域B及び反射領域Cの長さが比較的長くなる。これは装置を小型化する上で不利である。そこで、より実用的な構成例として、減速領域を互いに異なるポテンシャル分布をもつ2種類の一樣減速電場で構成した場合について説明する。

[0060] 減速領域Bを構成する1段目の一樣減速電場B1によるポテンシャルを U_1

、2段目の一様減速電場B2によるポテンシャルを U_2 とする。このとき、2段の一様減速電場B1、B2による減速領域B全体の最大ポテンシャルは $U_d = U_1 + U_2$ となる。また、各段の一様減速電場B1、B2の長さをそれぞれ L_{d1} 、 L_{d2} とする。ここで、 d_1 、 d_2 は各一様減速電場B1、B2の長さの自由飛行領域Aの長さに対する比である。上記例と同様に、基準ポテンシャルを減速領域Bの最大ポテンシャル、即ち、 $U_0 = U_d$ とした場合を考え、自由飛行領域Aの電位をゼロとする。イオンの初期エネルギーを $U_d + E$ とすると、イオンが1段目の一様減速電場B1の通過に要する時間は次の(24)式で計算される。

[数19]

$$T_1(U_d + E) = L \frac{d_1}{U_1} \sqrt{2m/z} (\sqrt{U_d + E} - \sqrt{U_2 + E}) \quad \dots (24)$$

[0061] 一方、イオンが2段目の一様減速電場B2の通過に要する時間は次の(25)式で計算される。

[数20]

$$T_2(U_d + E) = L \frac{d_2}{U_2} \sqrt{2m/z} (\sqrt{U_2 + E} - \sqrt{E}) \quad \dots (25)$$

基準ポテンシャル $U_d (= U_0)$ に対する基準飛行時間は、

$$T_s(U_d) = T_0(U_d) + 2 T_1(U_d) + 2 T_2(U_d)$$

であるから、反射領域Cで折り返すイオンの飛行時間が基準飛行時間と等しくなる場合の反射領域Cにおける飛行時間は次の(26)式で表される。

$$T_r(E) = T_0(U_d) - T_0(U_d + E) + 2 \{T_1(U_d) - T_1(U_d + E)\} + 2 \{T_2(U_d) - T_2(U_d + E)\} \quad \dots (26)$$

この飛行時間を実現する反射領域Cのポテンシャル形状は(18)式より計算され、この例でも右辺の積分演算は解析的に実行できる。その結果は次の(27)式となる。

[数21]

$$\begin{aligned}
 x(U) &= \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U-E}} \\
 &= \frac{L}{\pi} \left[\sqrt{\frac{U}{U_d}} - \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \left\{ \sqrt{UU_d} - (U+U_d) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right\} \right. \\
 &\quad \left. - 2 \left(\frac{d_1}{U_1} - \frac{d_2}{U_2} \right) \left\{ \sqrt{UU_2} - (U+U_2) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_2}} \right\} + \pi \frac{d_2}{U_2} U \right] \quad \dots (27)
 \end{aligned}$$

[0062] この例においても、イオン光学系のパラメータの設定に関して大きな自由度をもつ理想的なエネルギー非依存リフレクトロンを構成することが可能となる。上記(27)式と(23)式との比較から明らかなどおり、減速領域Bを2段の一樣減速電場B1、B2で構成すると、上記のように減速領域Bを1段の一樣減速電場で構成した場合よりもパラメータの数が多い。これは、調整の自由度が大きいことを意味する。本イオン光学系におけるポテンシャル形状のいくつかの例を図4に示す。ここでは、説明を簡単にするために、 $d_1 = d_2 = 0.05$ と寸法を共通化し、2段の一樣減速電場B1、B2のポテンシャル比を変えた例を示している。なお、図4は図3とは異なり、自由飛行領域Aの記載を省略し、2段の一樣減速電場B1、B2と反射領域Cのポテンシャル形状のみを示している。

[0063] また、本発明に係るTOFMSにおけるリフレクトロンの静電場の設計手法の効果を検証するため、1段目と2段目の一樣減速電場B1、B2のポテンシャル比を7:3とした場合について、イオンの飛行時間と変位との関係を複数の初期エネルギーに対しシミュレーションにより解析した。その結果を図5に示す。図5上のグラフの横軸は出発点からの変位であり、縦軸は飛行時間である。参考のため、ポテンシャル形状を下に並べて表示している。自由飛行領域Aを往路と復路とで2等分し、全体の長さLを1[m]とした。また、基準ポテンシャルは3.5[keV]としている。この場合、3.5[kV]以上の電圧で加速されたイオンが反射領域Cに進入し、飛行時間のエネルギー依存性が除去される。初期エネルギーが基準ポテンシャルと等しいイオンの運動を一点鎖線で示し、その他いくつかの初期エネルギーをもつイオンの運

動を示している。この結果から、初期エネルギーの異なる全てのイオンがほぼ同時に出発点に戻ってくる様子が確認できる。イオンの飛行時間の詳細値を表1に示した。この結果によれば、エネルギーの相違による飛行時間のずれ幅が0.007[ns]程度存在するが、これはシミュレーションの誤差範囲内である。したがって、上記説明した手法によれば、イオンの飛行時間はエネルギーの相違に依らず等しくなることが確認できる。

[0064] [表1]

初期エネルギー	飛行時間 [μ s]
7 keV	57. 501 420 703
+ 10%	57. 501 416 004
- 10%	57. 501 422 587
10 keV	57. 501 419 381
+ 10%	57. 501 422 799
- 10%	57. 501 418 411
15 keV	57. 501 422 956
+ 10%	57. 501 416 413
- 10%	57. 501 416 903
3.5 keV (基準)	57. 501 423 523

[0065] [3] 減速領域が1段一様減速電場又は2段一様減速電場からなる場合の、減速領域と反射領域との境界における理想的な電場接続条件

本発明に係るTOFMSのイオン光学系では、減速領域Bの電場と反射領域Cの電場と接続が滑らかであるほど、実際の装置において形成される電場が理想状態に近くなり、質量分解能等の性能の向上に有利である。ここでは、このような電場の接続状態を電場理想接続と呼ぶこととする。減速領域Bと反射領域Cとの境界において電場の接続が滑らかであるとみなし得るようなパラメータdの範囲については図3などにおいて少し説明されているが、ここでは電場理想接続の理論的な条件について説明する。その前提として、上述した基本的な原理に従って、反射領域Cのポテンシャル分布 $U(x)$ の逆関数 $x(U)$ が解析的に又は数値計算により与えられているものとする。

[0066] 減速領域Bと反射領域Cとの境界において電場が滑らかに接続されるための条件は、その境界上で次の2つの条件が成り立つことである。

(i) 電場の連続性

(ii) 電場の微分係数の連続性

(i) の電場連続性はポテンシャルの1階微分、(ii) の電場微分係数の連続性はポテンシャルの2階微分に基づいてそれぞれ評価することができる。反射領域C側からみた境界におけるポテンシャルの1階微分及び2階微分は、その逆関数 $x(U)$ からそれぞれ(28)式、(29)式のように求めることができる。

[数22]

$$\frac{dU}{dx} = 1 / \frac{dx}{dU} \quad \cdots (28)$$

$$\frac{d^2U}{dx^2} = - \frac{d^2x}{dU^2} / \left(\frac{dx}{dU} \right)^3 \quad \cdots (29)$$

ポテンシャル逆関数 $x(U)$ が解析的に与えられている場合には、上記2条件から電場理想接続のためのパラメータ条件も解析的に求められる。一方、ポテンシャル分布が数値計算により求められている場合でも、上記2条件を満たす状態を数値計算により求めることができる。

[0067] 一例として、減速領域Bが1段の一様減速場からなる場合における電場理想接続のためのパラメータ条件を求める。この場合の反射領域Cのポテンシャル分布関数は(9)式に示したとおりである。ここで、計算を簡単にするために、 $u = U / U_0$ となる無次元変数 u を用い、ポテンシャル逆関数の式を改めて書くと次の(30)式のようにになる。

[数23]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + (1+2d) \left(\sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} \right) - 2du \arctan \sqrt{u} \right] \quad \cdots (30)$$

計算に必要となる $x(u)$ の u による1階微分及び2階微分の式を(31)式、(32)式に示す。

[数24]

$$\frac{dx}{du} = \frac{L}{\pi} \left[\pi d + \frac{\sqrt{u}}{2(1+u)} - 2d \arctan \sqrt{u} \right] \quad \cdots (31)$$

$$\frac{d^2x}{du^2} = \frac{L}{\pi} \left[\frac{\sqrt{u}}{2(1+u)^2} + \frac{1-4d}{4\sqrt{u}(1+u)} \right] \quad \cdots (32)$$

減速領域Bと反射領域Cとの境界における値は $u = 0$ としたときのものである。これより、反射領域C側からみた境界における電場強度 $U'(0)$ は次の(33)式となる。

[数25]

$$U'(0) = U_d \left/ \left(\frac{dx}{dU} \right)_{u=0} \right. = \frac{U}{Ld} \quad \dots (33)$$

一方、減速領域B側からみた境界における電場強度は、その手前の電場が一様減速電場であることから U/Ld となり、反射領域C側からみた値と等しくなる。即ち、この場合には、減速領域Bと反射領域Cとの境界における電場の連続性は満たされている。

[0068] 続いて、電場微分係数連続性のための条件を求める。減速領域B側からみた境界における電場微分係数は、その手前の電場が一様減速電場であることから0である。したがって、電場理想接続が成り立つためには、反射領域C側からみた境界における電場微分係数が0となればよい。(29)式より、反射領域C側からみた境界における電場微分係数が0となるためには、 d^2x/dU^2 がゼロとなればよいことが分かる、 $u = 0$ においてこれが成り立つのは、(32)式より、

$$d = 1/4 = 0.25$$

となることであることが分かる。以上のことから、減速領域Bが1段一様減速電場からなる場合に電場理想接続が成り立つためのパラメータ条件は、 $d = 0.25$ である。

[0069] 次に、減速領域Bが2段一様減速場B1、B2からなる場合の電場理想接続のためのパラメータ条件を求める。この場合における反射領域Cのポテンシャル分布関数は(3)式に示したとおりである。ここで上述した1段一様減速場の場合と同様に計算を簡単にするために、変数とパラメータとを無次元化し、 $u = U/U_d$ 、 $u_1 = U_1/U_d$ 、 $u_2 = U_2/U_d$ 、としてポテンシャル逆関数の式を改めて書くと(34)式のようになる。

[数26]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d}{1-u_2} \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} - 2d \frac{2u_2-1}{u_2(1-u_2)} \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (34)$$

ここでイオン光学系を単純化するために $d = d_1 = d_2$ とし、定義から $u_1 = 1 - u_2$ としている。上述した1段一様減速電場の場合と同様の計算により、電場理想接続のためのパラメータ条件を次の(35)式のように求めることができる。

[数27]

$$d = \frac{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (35)$$

また、以下に説明するように減速領域Bの構成等が変わる場合であっても、同様の計算によって電場理想接続のための条件を求めることが可能である。

[0070] [4] 減速領域を構成する2段一様減速電場の間に自由飛行領域が存在する場合の構成例

上述したように減速領域B中には電場の存在しない部分や加速電場が部分的に存在しても構わない。そうした構成例として、減速領域Bを、中間に設けられた自由飛行空間B3と、該自由飛行空間B3によって分離された2つの一様減速電場B1、B2から構成した例について説明する。このときのイオン光学系のパラメータは図6に示すとおりである。即ち、自由飛行空間B3が存在しない上記例と同様に、1段目の一様減速電場B1によるポテンシャルを U_1 、2段目の一様減速電場B2によるポテンシャルを U_2 とする。また、各段の一様減速電場B1、B2の長さをそれぞれ $L d_1$ 、 $L d_2$ とする。自由飛行空間B3の長さも同様に、自由飛行領域Aの長さに対する比 f を用いて $L f$ とする。

[0071] 上述した本発明に係るTOFMSの原理に基づき、反射領域Cにおけるポテンシャル分布は次の(36)式のように解析的に求められる。

[数28]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d_1}{u_1} \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right. \\ \left. + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (36)$$

ここでは、上述の例と同様に変数とパラメータとを無次元化している。このままではパラメータ数が多すぎて煩雑であるため、2つの一様減速電場B1、B2の長さを等しくし $d = d_1 = d_2$ とすると、(36)式は(37)式に書き換えられる。

[数29]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d}{1-u_2} \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right. \\ \left. + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2d \frac{2u_2-1}{u_2(1-u_2)} \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (37)$$

また、このときの電場理想接続のためのパラメータ条件を求めると次の(38)式のようになる。

[数30]

$$d = \frac{(2f + u_2^{3/2})(\sqrt{u_2} + 1)}{4(\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (38)$$

この構成では、イオンが第1段減速電場B1で減速した状態で自由飛行空間B3中を飛行することになるので、装置サイズを大きくすることなくイオンの飛行時間を延ばし、小型で高分解能な装置を実現するのに有利である。

[0072] [5] イオンを飛行させるための加速ポテンシャル分布も考慮する場合の例

上記説明では、イオン源等により一定のエネルギーを付与されたイオンがリフレクトロンを含む飛行空間に導入されることを前提としていたが、イオンにエネルギーを付与する領域における加速ポテンシャル分布をも考慮して反射領域Cのポテンシャル分布を求めることもできる。イオンを加速する領域においてもイオンの飛行時間のずれは生じるため、図7に概略的に示すように、加速領域Dにおけるイオンの加速ポテンシャル分布を考慮すれば、こ

の加速領域Dも含めたイオン光学系全体の飛行時間についてエネルギー依存性を除去し得るポテンシャル分布を導出することができる。

[0073] まず、加速領域Dのポテンシャル分布が1段一様加速電場からなり、減速領域Bが一様減速電場からなる場合を考える。このときのポテンシャル分布の形状を図8に示す。加速領域Dの長さは自由飛行領域Aの長さに対する比 a を用いて $L a$ とし、加速領域Dにおける最大ポテンシャルを U_a とする。それ以外のパラメータは上記各例と同じである。上述した本発明に係るTOFMSの原理に基づき、反射領域Cにおけるポテンシャル分布は次の(39)式のように解析的に求められる。上述の例と同様に、ここでは変数とパラメータを無次元化し、 $u = U / U_d$ 、 $u_a = U_a / U_d$ とおいている。

[数31]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2d \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} \right] \quad \dots (39)$$

また、このときの電場理想接続のためのパラメータ条件は次の(40)式となる。

$$4d = 1 - (2a / u_a) \quad \dots (40)$$

[0074] 次に、加速領域Dのポテンシャル分布が1段一様加速電場からなり、減速領域Bが2段の一様減速電場B1、B2からなる場合を考える。このときのポテンシャル分布の形状を図9に示す。パラメータは上記各例と同じである。上述した本発明に係るTOFMSの原理に基づき、反射領域Cにおけるポテンシャル分布は次の(41)式のように解析的に求められる。上述の例と同様に、ここでは変数とパラメータを無次元化している。

[数32]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi \frac{d_2}{u_2} u + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2 \frac{d_1}{u_1} \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (41)$$

また、このときの電場理想接続のためのパラメータ条件は次の(42)式となる。

[数33]

$$4d \frac{\sqrt{u_2} - u_2 + 1}{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)} = 1 - \frac{2a}{u_a} \quad \dots (42)$$

[0075] なお、上記各例は、減速領域Bを1段一様減速電場とした場合と2段一様減速電場とした場合とであるが、減速領域Bの電場が上記条件を満たす限り、同じ手法を用いて同じような結果、つまりエネルギーの相違に依らずイオンの飛行時間が等しくなることは明白である。

[0076] [6] 許容されるポテンシャル分布ずれの推定

以上のように、上述したリフレクトロンの静電場の設計手法によれば、同一質量電荷比をもつイオンの飛行時間がエネルギーに依存しない理想的なりフレクトロンを構成することができる。また、前述のように、減速領域Bのポテンシャル分布（及び加速領域Dのポテンシャル分布）は設計者が与えるものであり、この減速領域B（及び加速領域D）のポテンシャル分布に対して反射領域Cのポテンシャル分布は解析式又は数値計算による数値解として必ず得られる。また、上述したように、減速領域Bと反射領域Cとの境界における電場の繋がりや滑らかさ等を考慮した適切なパラメータを選択することにより、実装上も無理のないポテンシャル分布が求まる。

[0077] ただし、実際の装置では一般的に、限られた個数の電極に印加する電圧によって目的とするポテンシャル分布を示す静電場を形成する必要があるし、その電極の形状や配置等の機械的な誤差や印加する電圧の誤差や変動も完全には除去できないため、厳密な意味で目標とするポテンシャル分布に一致させることは困難である。つまり、実際に形成されるポテンシャル分布が解析式等により求められたポテンシャル分布から或る程度ずれることは避けられない。そこで、どの程度のずれが許容されるのかを推測するために、理想的な状態における印加電圧からの電圧変化と得られるTOFピークとの関係をシミュレーション計算により求めた。

[0078] ここで用いたイオン光学系は、加速領域Dを含まず、減速領域Bが2段の一様減速電場からなるものである。リフレクトロンは後述する図12、図1

3のように複数の電極で構成されているものとし、1段目の減速電場B1と2段目の減速電場B2との境界に位置する電極を境として、リフレクトロン入口の最初の電極から上記境界に位置する電極までを前段部、それ以降の全ての電極（つまり反射領域Cも含めて）を後段部と呼ぶこととする。前段部、後段部それぞれにおいて、印加すべき最適な電圧値は理論計算やシミュレーションにより求められており、それぞれの部分毎に各電極の電圧値相対比が算出されているものとする。

[0079] いま、図10に示すように、前段部の最も手前の電極に印加される電圧値、つまり第1段減速電場B1の入口端の電圧値と、後段部の最も奥の電極に印加される電圧値、つまり反射領域Cの末端の電圧値とを仮想的に固定し、第1段減速電場B1と第2段減速電場B2との境界の電圧値 V_{adj} を理想的な状態から変動させる場合を考える。この変動に際しても、前段部、後段部ではそれぞれ各電極の電圧値相対比が維持されるようにする。電圧値 V_{adj} が最適値であるとき、最適値から±1%変化させたとき、最適値から±2%変化させたときのTOFピークのシミュレーション結果を図11に示す。

[0080] 図11を見ると、±1%変化では最適値と殆ど変わらない形状のピークが得られる。±2%変化ではピークの裾形状に若干の悪化がみられるものの、ピーク半値幅は最適値とほぼ同等の値を維持できている。この結果から推測すると、質量分解能などピーク半値幅で決まる性能に着目すれば、理論上決まる最適値から5%程度のずれが生じても十分に許容できると考えられる。また、上記結果は2段一様減速電場の境界における電圧値が変化することによりポテンシャル分布が変化した場合のものであるが、これは減速領域Bや反射領域Cにおけるポテンシャル分布が理論的に求まるポテンシャル分布からずれた場合にも拡げて考えることができる。例えば、反射領域Cのポテンシャル分布は理論的には曲線状となるが、パラメータの選び方によっては直線からの最大変化量をかなり小さく抑えることができる。その最大変化量が上述したようなポテンシャル分布のずれ許容範囲以内であれば、反射領域Cにおけるポテンシャル分布も直線で近似することができ、後述するように装

置の構成を簡略化、低コスト化するのにも有利である。

実施例

[0081] 次に、上述した原理に基づく本発明に係るTOFMSの一実施例と、これに用いられるリフレクトロンの具体的な構成例について説明する。図12は本実施例によるTOFMSの概略構成図、図13は図12中のリフレクトロン4の概略斜視図である。

[0082] 図12において、イオン源1で生成された試料由来のイオンは、加速電圧源7から加速電極2に印加される電圧によって形成される電場により初期エネルギーを付与され、フライトチューブ3内に形成される飛行空間に投入される。フライトチューブ3内には複数の電極から成るリフレクトロン4が配設され、このリフレクトロン4により形成される電場により各イオンは減速・反射される。反射されて戻って来たイオンは検出器5に到達し、検出器5は到達したイオンの量に応じた検出信号を出力する。リフレクトロン4を構成する各電極にはそれぞれリフレクトロン直流電圧源6から所定の電圧が印加され、それによりリフレクトロン4内の空間には所定のポテンシャル形状を有する静電場（直流電場）が形成される。制御部8は、イオン源1、加速電圧源7、リフレクトロン直流電圧源6などをそれぞれ制御する。また、データ処理部9は制御部8からイオンの加速のタイミング情報、つまりイオンの飛行出発時刻情報を取得してこれを基準とし、各イオンによる検出信号に基づいて飛行時間を計測し、その飛行時間を質量電荷比 m/z に換算することでマススペクトルを作成する。

[0083] 図13に示すように、リフレクトロン4は中心軸cに沿って並べられた複数（ n 枚）のリング状電極41により構成される。リフレクトロン直流電圧源6からリング状電極41に印加される直流電圧 V_1 、 V_2 、 \dots 、 V_n を予め計算した所定値に設定することにより、リング状電極41で囲まれる空間に、中心軸cに沿って1種類以上の電位分布をもつ減速領域Bと曲線状の電位分布をもつ反射領域Cとを形成し、飛行時間のエネルギー依存性を除去したリフレクトロンを実現する。リフレクトロン4を構成するリング状電極41の寸

法や配置などを決めれば、各リング状電極41に印加する電圧とそれにより形成される電場のポテンシャル分布はシミュレーション計算（解析式又は数値計算）により求めることができる。したがって、上述のように所望のポテンシャル分布が定めれば、これを実現するような電圧値は計算により予め、つまり装置の設計段階で求めることができる。

[0084] なお、リフレクトロン4を構成する各リング状電極41は全体として1つの空間を囲む構造となっていればよく、具体的な形態はこれに限定されない。即ち、中心軸cからみて、開口部が円形でなくても、楕円形、四角形、多角形などであってもよく、また1枚のリング状電極が複数に分割された電極により構成されるものでもよい。

[0085] また、図13に示すように、各リング状電極41に対しリフレクトロン直流電圧源6からそれぞれ値を調整可能な電圧を与えるのではなく、ラダー抵抗回路などを利用して抵抗分割された電圧を各リング状電極41に印加する構成としてもよい。その場合、抵抗分割のためのラダー抵抗回路の抵抗値の調整により各リング状電極41へ印加する電圧を調整可能であることは当然であるが、構成を簡素化するとともに高い性能を確保するには、ラダー抵抗回路を構成する複数の抵抗の値を揃えることが望ましい。ポテンシャル分布が直線状である場合には、同一値の抵抗を用いたラダー抵抗回路を容易に利用できる。即ち、等間隔で配置された複数の電極に対し、同一値の抵抗を用いたラダー抵抗回路からそれぞれ抵抗分割された電圧を印加することで一様減速電場を形成することができる。一方、反射領域Cにおいて曲線状のポテンシャル分布を形成したい場合には、隣接する電極の間隔を一定ではなく適宜調整することで、同一値の抵抗を用いたラダー抵抗回路からそれぞれ抵抗分割された電圧を印加可能とすることができる。もちろん、前述したように反射領域Cにおけるポテンシャル分布を直線的に近似することが可能である場合には、電極間隔を調整することなく（一定間隔として）、同一値の抵抗を用いたラダー抵抗回路からそれぞれ抵抗分割された電圧を印加すればよい。このようにラダー抵抗回路を用いることにより、リフレクトロン直流電圧

源6を簡素化してそのコストを低減することが可能である。

[0086] ここで、図13、図14に示すようにリフレクトロン4が複数の電極から構成されており、減速領域Bが2段一様減速電場からなり、さらに電場理想接続のための(35)式の条件が満たされている場合において、効果的な電圧値調整方法について説明する。上述したように、第1段一様減速電場B1と第2段一様減速電場B2との境界に1つの電極が存在し、それを境界として入口側の前段部（一様減速電場B1）と出口側の後段部（一様減速電場B2及び反射領域C）とでそれぞれ、各電極に印加される最適な電圧値が理論計算又はシミュレーションにより得られており、且つ、それぞれの部分毎に各電極の電圧値相対比が計算されているものとする。

[0087] 実際の装置において、前段部、後段部のそれぞれで、各電極の電圧値相対比を保ったまま、各電極の電圧値を僅かに変化させると、イオンの出発位置（加速電極2の位置）を固定して考えた場合、観測されるTOFピークの半値幅が最も小さくなるような（つまり、同一質量電荷比のイオンにおける時間拡がり最小になるような）検出器5の位置を変化させることができる。理論的には、このように各部の電圧相対比を維持したまま電圧値を変化させることは、第1段一様減速電場B1又は第2段一様減速電場B2の減速比率 u_1 又は u_2 を変化させることを意味する。なお、上記のようにラダー抵抗回路を利用して各電極に分圧された電圧を印加する構成の場合、各部の電圧相対比は維持したまま各電極の電圧値を変化させることは容易である。

[0088] 電場理想接続の条件である(35)式が満たされていれば、 u_1 又は u_2 の変化は減速電場の長さを与える無次元パラメータ d の変化を意味する。しかしながら、実際の装置では、パラメータ d と自由飛行領域Aの長さ L とにより決まる減速電場の実際の長さ Ld は固定されているから、実際には Ld が一定である条件の下で d を変化させることになり、実質的に L が変化することになる。即ち、イオンの出発点が固定されている場合には、自由飛行領域Aの長さ L の変化に応じて、理論上最適である検出面の位置が変化することになる。もちろん、実際の装置では、イオン出発点だけでなく、検出面の位置も検

出器 5 が装置に組み込まれた時点で固定されている。そのため、上述したような電極へ印加する電圧値の変更は T O F ピークの半値幅の変化をもたらす。言い換えれば、上述したように電極へ印加する電圧値を調整することにより、T O F ピークの半値幅が最も小さくなるように調整することが可能である。実際の装置では、電極等の部材の加工や組み立ての際のばらつき、印加する電圧の値のばらつきなどによって性能が低下するが、特に電圧印加にラダー抵抗回路を用いた場合には 1 乃至少数の電圧値の調整のみにより、性能を改善することが可能であり、これは装置の調整を簡素化する上で大きな利点であるといえる。

[0089] なお、リフレクトロン 4 に対するイオンの入射位置及び方向については、イオンの往路・復路が同一線上となるように中心軸 c 上で該中心軸 c に沿って入射させてもよく、また中心軸 c に対して角度をもたせてイオンを入射させイオンの往路・復路が重ならないようにしてもよい。

[0090] 図 1 4 はリフレクトロン 4 の別の構成例を示す図である。このリフレクトロン 4 では、イオン通過用穴を穿設した平板電極 4 2 を一様減速電場の境界に配置して減速領域 B を形成し、複数のリング状電極 4 1 により反射領域 C を形成している。減速領域 B は 1 種類以上の一様減速電場で構成され、反射領域 C には減速領域 B のポテンシャル形状に応じて導出された曲線状ポテンシャル分布をもつ電場が形成されている。平板電極 4 2 のイオン通過用穴をイオンビーム幅程度に小さくすることで、隣接する平板電極 4 2 の間に一様な電場を形成することができる。この例では、平板電極 4 2 において予め決められた位置に往路用の穴と復路用の穴とをそれぞれ設け、イオンが中心軸 c に対して角度をもって入射し、イオンの往復の経路が異なるようにしている。このときの穴の位置や形状はイオン軌道シミュレーションにより決定することができる。また、平板電極 4 2 に 2 つの穴を設ける代わりに、イオンが異なる経路で往復する際に通過可能な形状と大きさを持つ 1 つの穴を設けるようにしてもよい。また、イオンが中心軸 c と平行に入射し、往復の経路が同一となる場合には、平板電極 4 2 には往路と復路ともに通過する 1 つの

穴を穿設すればよい。なお、隣接する平板電極 4 2 の間の空間には、電場の一様性を向上させる目的でリング状電極を挿入してもよい。

[0091] 上記実施例の TOFMS では、上述した特徴的な構成のリフレクトロンを用い、イオンを往復飛行させた後に検出するようにしているが、このような単純な反射型の構成ではなく、上述した構成のリフレクトロンを対向させて 2 つ設置し、イオンを複数回往復飛行させる多重反射型の構成の TOFMS としてもよい。図 15 は、その場合の 2 つのリフレクトロンを含んで構成される飛行空間の概略図である。図 15 では、2 つのリフレクトロン 4 A、4 B がそれぞれ図 13 に示したリフレクトロン 4 に相当する。この 2 つのリフレクトロン 4 A、4 B は、減速領域 B に接していない側の自由飛行領域 A の境界面が一致するように対向配置されている。イオンは 2 つのリフレクトロン 4 A、4 B のうちの一方の外部から中心軸 c に沿ってリフレクトロン 4 A、4 B 内部及びそれらで挟まれる空間に導入される。

[0092] 図 15 の構成例では、リフレクトロン 4 A の外部（図 15 で左方）から中心軸 c に沿ってイオンが入射される。このとき、イオン導入側のリフレクトロン 4 A の各リング状電極 4 1 a への印加電圧は基準接地電位、又はイオン導入に適した電場が形成されるように調整された値に設定される。ここで、リング状電極 4 1 a への印加電圧がこのような状態であることを「オフ」と呼ぶ。内部に導入されたイオンが他方のリフレクトロン 4 B により反射され、イオン導入側リフレクトロン 4 A の減速領域 B に進入する前に、そのイオン導入側リフレクトロン 4 A の各リング状電極 4 1 a に上述したようにエネルギー非依存リフレクトロンとして動作させるための所定の電圧を印加し、イオン導入側リフレクトロン 4 A においてもイオンを反射させる。ここで、リング状電極 4 1 a への印加電圧がこのような状態であることを「オン」と呼ぶ。このようにして両リフレクトロン 4 A、4 B の間でイオンを往復運動させることで、飛行空間内に実質的にイオンをトラップする。

[0093] そうして所定回数往復させたイオンを外部に取り出すときは、イオン導入側に対向する他方のリフレクトロン 4 B をイオン排出側とし、このイオン排

出側のリフレクトロン4 Bのリング状電極4 1 bへの印加電圧を、所定のタイミングで基準接地電位又はイオン排出に適した電場が形成されるように調整された値に設定し（つまり、リング状電極4 1 bを「オフ」状態とし）、図1 5中に矢印で示すようにイオンを飛行空間の外部（図1 5で右方）へ排出する。そして、例えばその外部に設けた図示しない検出器でイオンを検出する。このような多重反射型の構成では、イオン排出側リフレクトロン4 Bのオン／オフのタイミングや間隔を調整することにより、特定の質量電荷比をもつイオンのみを選択的に排出させることもできる。

[0094] 図1 5に示した構成では、対向配置された2つのリフレクトロン4 A、4 Bの間で略同一経路上をイオンが往復しているが、イオンの往復の経路が重ならないように多重反射させてもよい。その場合のイオンの経路の一例を図1 6に示す。図1 6において、点線Pで示すのが、2つのリフレクトロン4 A、4 Bにおいて減速領域Bに接していない側の自由飛行領域Aの境界面である。この構成では、イオンは往復する毎にリフレクトロン4 A、4 Bの中心軸に直交する方向に位置が徐々にずれる。したがって、イオンをイオン導入側のリフレクトロン4 Aに入射させる際の中心軸cに対する角度に従って、往復回数、つまりは飛行距離が決まることになる。

[0095] なお、図1 5、図1 6のいずれの構成においても、自由飛行領域A中にイオン軌道の発散を抑える目的でレンズなどのイオン光学素子を挿入してもよい。また、図1 4に示した構成のリフレクトロンを2つ用いて、図1 6に示した多重反射の構成を実現することも可能である。

[0096] また、図1 5に示した2つのリフレクトロン4 A、4 Bを用いた多重反射の構成の場合には、両リフレクトロン4 A、4 Bで挟まれる間の自由飛行領域Aにイオン非破壊型の検出器を設置し、通過するイオンの強度を非破壊で観測し、その観測信号から各質量電荷比のイオンの運動周期を例えばフーリエ変換等により解析して質量分析を行うようにしてもよい。

[0097] また、両リフレクトロン4 A、4 Bで挟まれる間の自由飛行領域を飛行中のイオンに対して外部から様々な操作を加えることも可能である。例えば、

両リフレクトロン4 A、4 Bで挟まれる間の自由飛行領域A中の一部にイオンの飛行経路と交わるように電子ビームを照射し、該電子ビームの作用によりイオンを電子捕獲解離させてプロダクトイオンを生成させ、このプロダクトイオンをさらに飛行させて質量分析するようにしてもよい。また、両リフレクトロン4 A、4 Bで挟まれる間の自由飛行領域A中の一部にイオンの飛行経路と交わるように反応イオンビームを照射し、該イオンビームの作用によりイオンを電子移動解離させてプロダクトイオンを生成させ、このプロダクトイオンをさらに飛行させて質量分析するようにしてもよい。

[0098] また、図12に示したTOFMSの実施例では、イオン源1の種類について特に言及していないが、例えば試料が固体試料或いは粉体試料である場合には、イオン源1としてMALDIイオン源又はマトリックスを使用しないLDIイオン源を用いることができる。また、試料が気体試料である場合には、イオン源1はEIイオン源又はCIイオン源などであり、このTOFMSの前段にガスクロマトグラフを接続したGC-MSの構成とすることもできる。他方、試料が液体試料である場合には、イオン源1はESIイオン源、APCIイオン源、APPIイオン源などのいわゆる大気圧イオン源であり、このTOFMSの前段に液体クロマトグラフを接続したLC-MSの構成とすることもできる。

[0099] また、イオン源の種類に依らず、イオン源から引き出されたイオンを加速してフライトチューブ3内の飛行空間に投入するのではなく、3次元四重極型又はリニア型のイオントラップにイオンを一旦捕捉し、イオンクーリングを行ったあとに一斉に初期エネルギーをイオンに付与して飛行空間に送り込む構成としてもよい。もちろん、この際にイオントラップにおいてイオン選別及び衝突誘起解離の操作を行い、特定のプリカーサイオンに対するプロダクトイオンを飛行空間に送り込んで高い分解能で質量分析してもよい。また、一般にイオントラップにおける質量分離能はあまり高くないので、プリカーサ選別及びプロダクトイオンの質量分析の両方にそれぞれ、上記のような構成の1又は2つのリフレクトロンを用いた飛行時間型質量分離器を用いる

ようにしてもよい。

[0100] また、上記各実施例は本発明の一例にすぎず、上記説明で言及した点以外に関して、本発明の趣旨の範囲で適宜変形、修正、追加を行っても本願請求の範囲に包含されることは当然である。

符号の説明

- [0101] 1…イオン源
2…加速電極
3…フライトチューブ
4、4 A、4 B…リフレクトロン
4 1、4 1 a、4 1 b…リング状電極
4 2…平板電極
5…検出器
6…リフレクトロン直流電圧源
7…加速電圧源
8…制御部
9…データ処理部
A…自由飛行領域
B…減速領域
B 1、B 2…一様減速電場 B
B 3…自由飛行空間
C…反射領域
D…加速領域
c…中心軸

請求の範囲

[請求項1]

分析対象のイオンを飛行させるために一定のエネルギーを付与するエネルギー付与手段と、そのエネルギーが付与されたイオンを飛行時間の相違に応じて質量電荷比毎に分離する飛行時間型の質量分離手段と、を具備する飛行時間型質量分析装置において、

前記質量分離手段は、イオンが電場の影響を受けずに自由に飛行する自由飛行空間と、該自由飛行空間中を飛行して来たイオンを電場の作用により反射して折り返すための複数の電極からなるリフレクトロンと、該リフレクトロンの各電極にそれぞれ直流電圧を印加する電圧印加手段と、を含み、

該電圧印加手段は、

前記リフレクトロンにより形成される静電場が、イオンの進行方向に沿って、導入されたイオンを減速させるための減速領域と、該減速領域を経て減速したイオンを折り返すための反射領域とに仮想的に区分された状態で、

前記減速領域における静電場の中心軸に沿ったポテンシャル分布が、1種類の関数で定義されるポテンシャル分布、又は中心軸に沿って異なる複数種の関数で定義されるポテンシャル分布の組み合わせとなり、

前記反射領域における静電場の中心軸に沿ったポテンシャル分布は、1種類の曲線状ポテンシャル分布であって、前記減速領域中の最大ポテンシャル値 U_d 以下に設定された基準ポテンシャル U_0 と等しい初期エネルギーを持つイオンが前記自由飛行空間を含めた経路を折返し飛行する際の総飛行時間と、初期エネルギー E が $E > U_d$ となるイオンが前記自由飛行空間を含めた経路を折返し飛行する際の総飛行時間とが等しくなるように、前記反射領域におけるイオンの飛行時間 $T_r(E)$ の満たすべき条件式が定められ、この飛行時間 $T_r(E)$ を実現するような反射領域の曲線状ポテンシャル分布 $U(x)$ の逆関数 $x(U)$ を求

める関係式として次式が用いられ、該式中の積分演算を前記減速領域における静電場のポテンシャル分布を規定するパラメータを用いた解析式又は数値計算による数値解とすることで決定された曲線状ポテンシャル分布となるように、各電極に電圧を印加することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数1]

$$x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U-E}}$$

ただし、 m は目的とする任意のイオンの質量、 U はこのイオンに付与される初期エネルギー、である。

[請求項2]

請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

前記減速領域は、異なる2種類の直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される2段の一樣減速電場からなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、自由飛行空間の長さを L 、減速領域における1段目及び2段目の一樣減速電場の長さの自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ d_1 、 d_2 とし、さらに1段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_1 、2段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_2 、即ち、 $U_d = U_1 + U_2$ としたときに、次式の逆関数 $x(U)$ により決定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数2]

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\sqrt{\frac{U}{U_d}} - \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \left\{ \sqrt{UU_d} - (U+U_d) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{U_1} - \frac{d_2}{U_2} \right) \left\{ \sqrt{UU_2} - (U+U_2) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_2}} \right\} + \pi \frac{d_2}{U_2} U \right]$$

[請求項3]

請求項2に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

$d_1 = d_2 = d$ で、且つ $0.01 < d < 0.5$ の範囲に設定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[請求項4]

請求項2に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

$d_1 = d_2 = d$ とし、 $u_2 = U_2 / U_d$ としたときに、次の式を満たすように d が決められていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数3]

$$d = \frac{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)}$$

[請求項5]

請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

前記減速領域は、異なる2種類の直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される2段の一樣減速電場と、該2段の一樣減速電場の間に配置される電場の影響がない補助自由飛行空間とからなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、自由飛行空間の長さを L 、減速領域における1段目の一樣減速電場、補助自由飛行空間、及び2段目の一樣減速電場の長さの自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ d_1 、 f 、 d_2 とし、1段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_1 、2段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_2 、即ち、 $U_d = U_1 + U_2$ とし、さらに $u = U / U_d$ 、 $u_1 = U_1 / U_d$ 、 $u_2 = U_2 / U_d$ とおいたときに、次式の逆関数 $x(u)$ により決定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数4]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d_1}{u_1} \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} \right. \\ \left. + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right]$$

[請求項6]

請求項5に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

$d_1 = d_2 = d$ としたときに、次の式を満たすように d が決められていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数5]

$$d = \frac{(2f + u_2^{3/2}) (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)}$$

[請求項7]

請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

前記エネルギー付与手段は、イオンの進行方向に直線状の下りポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の一樣加速電場を含み、他方、前記減速領域は、異なる2種類の直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される2段の一樣減速電場からなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、一樣加速電場の最高ポテンシャルを U_a とし、自由飛行空間の長さを L 、一樣加速電場の長さ、減速領域における1段目の一樣減速電場の長さ、及び2段目の一樣減速電場の長さの、自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ a 、 d_1 、 d_2 とし、1段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_1 、2段目の一樣減速電場のポテンシャル高さを U_2 、即ち、 $U_d = U_1 + U_2$ とし、さらに $u = U / U_d$ 、 $u_1 = U_1 / U_d$ 、 $u_2 = U_2 / U_d$ 、 $u_a = U_a / U_d$ とおいたときに、次式の逆関数 $x(u)$ により決定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数6]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi \frac{d_2}{u_2} u + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2 \frac{d_1}{u_1} \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right]$$

[請求項8]

請求項7に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

$d_1 = d_2 = d$ としたときに、次の式を満たすように d が決められていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数7]

$$4d \frac{\sqrt{u_2} - u_2 + 1}{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)} = 1 - \frac{2a}{u_a}$$

[請求項9]

請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

前記減速領域は、直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の一樣減速電場からなり、

前記反射領域における静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル

分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、自由飛行空間の長さを L 、減速領域の長さの自由飛行空間の長さに対する比を d としたときに、次式の逆関数 $x(U)$ により決定され、且つ d は $0.2 < d < 0.8$ の範囲に設定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数8]

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{U}{U_d} + (1+2d) \sqrt{\frac{U}{U_d}} - \left(1+2d+2d \frac{U}{U_d}\right) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right]$$

[請求項10] 請求項9に記載の飛行時間型質量分析装置であって、 d は 0.25 に設定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[請求項11] 請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置であって、
前記エネルギー付与手段は、イオンの進行方向に直線状の下りポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の1様加速電場を含み、他方、前記減速領域は、直線状のポテンシャル勾配をもつ関数で定義される1段の1様減速電場からなり、

前記反射領域の静電場の中心軸に沿った曲線状ポテンシャル分布は、基準ポテンシャル U_0 を減速領域の最大ポテンシャル U_d と等しく設定し、1様加速電場の最高ポテンシャルを U_a とし、自由飛行空間の長さを L 、1様加速電場の長さ及び減速領域の長さの自由飛行空間の長さに対する比をそれぞれ a 、 d とし、さらに $u = U/U_d$ 、 $u_a = U_a/U_d$ とおいたときに、次式の逆関数 $x(u)$ により決定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[数9]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2d \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} \right]$$

[請求項12] 請求項11に記載の飛行時間型質量分析装置であって、
 d は、

$$4d = 1 - (2a/u_a)$$

を満たすように設定されていることを特徴とする飛行時間型質量分析

装置。

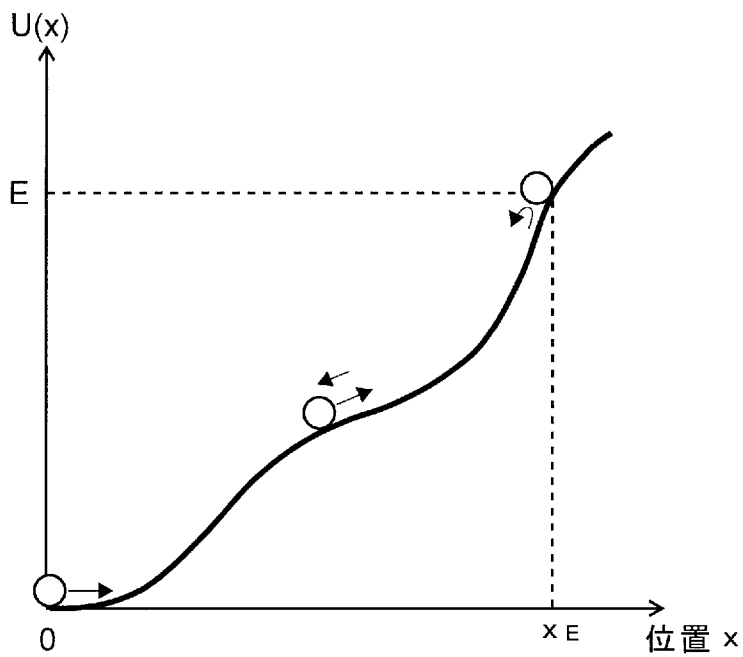
[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の飛行時間型質量分析装置であって、

前記電圧印加手段は、前記リフレクトロンを構成する複数の電極のうち少なくとも1つの電極に対して抵抗分割により電圧を印加するものであり、該電極とそれに隣接する電極との間隔を調整することで所望のポテンシャル分布を得ることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[請求項14] 請求項13に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

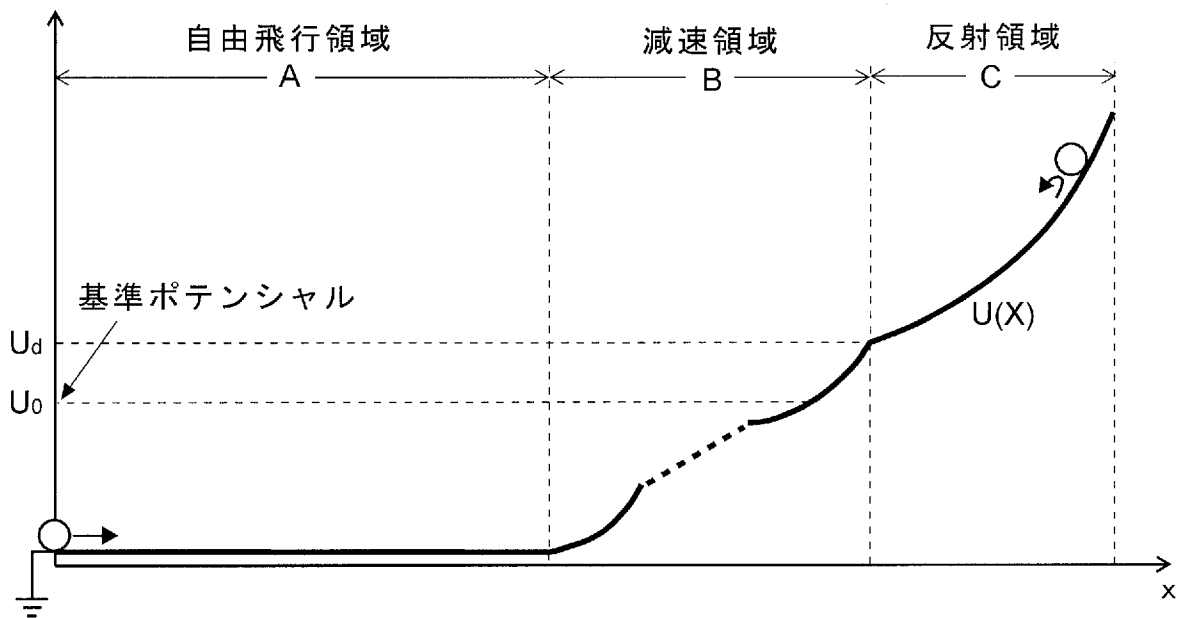
前記電圧印加手段はラダー型の抵抗分割回路を含み、前記リフレクトロンの中で前記反射領域を構成する複数の電極のうちの両端の電極を除く各電極に対して抵抗分割によりそれぞれ電圧を印加することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[図1]

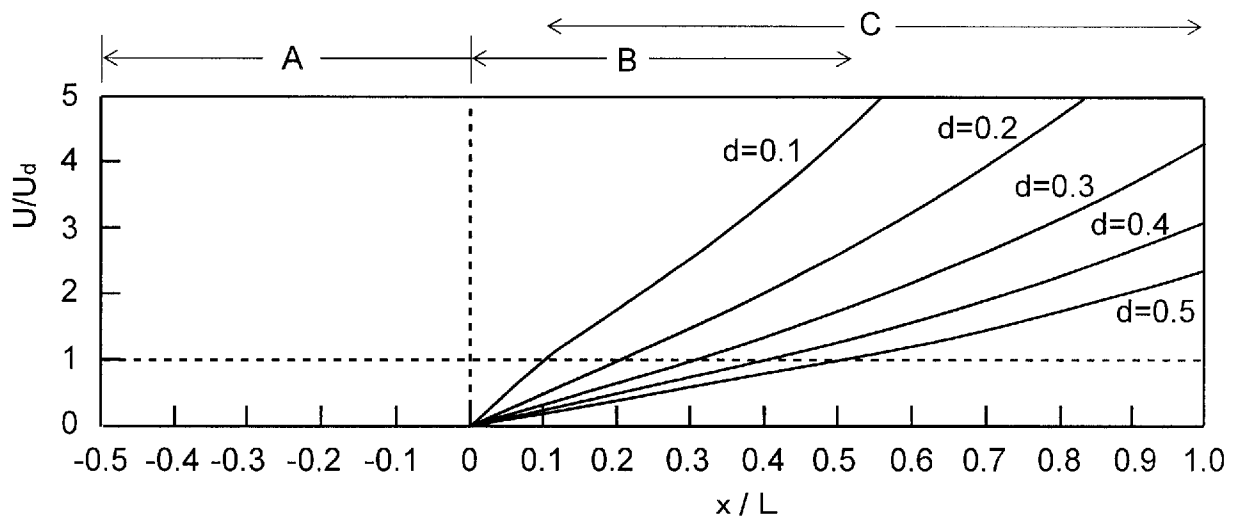


[図2]

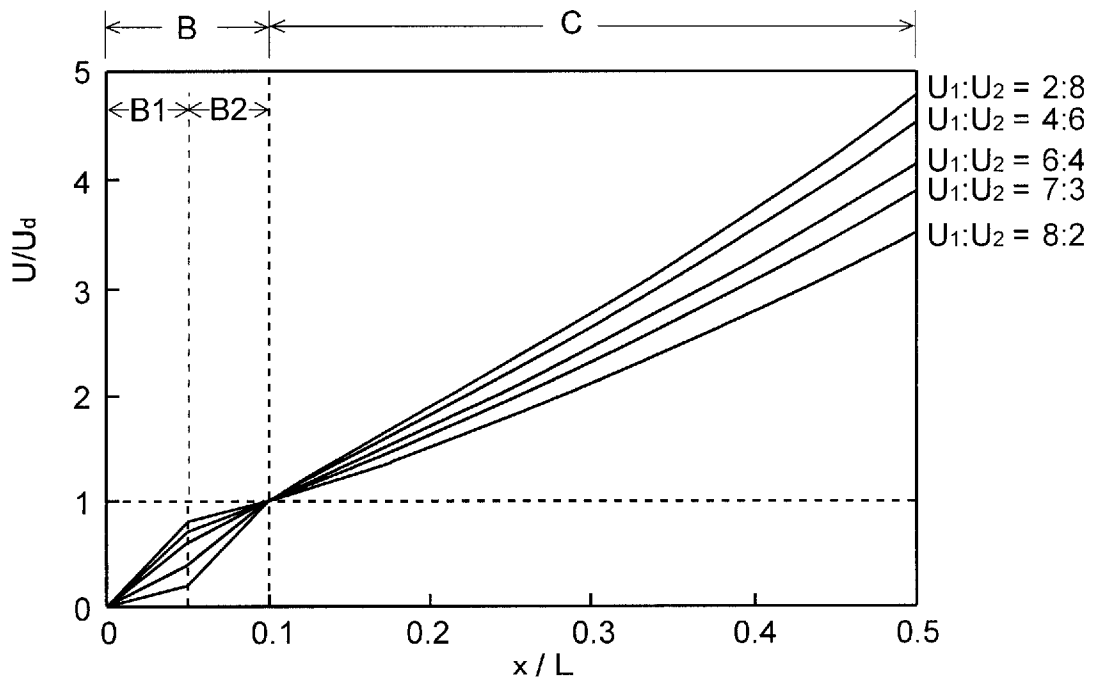
ポテンシャル



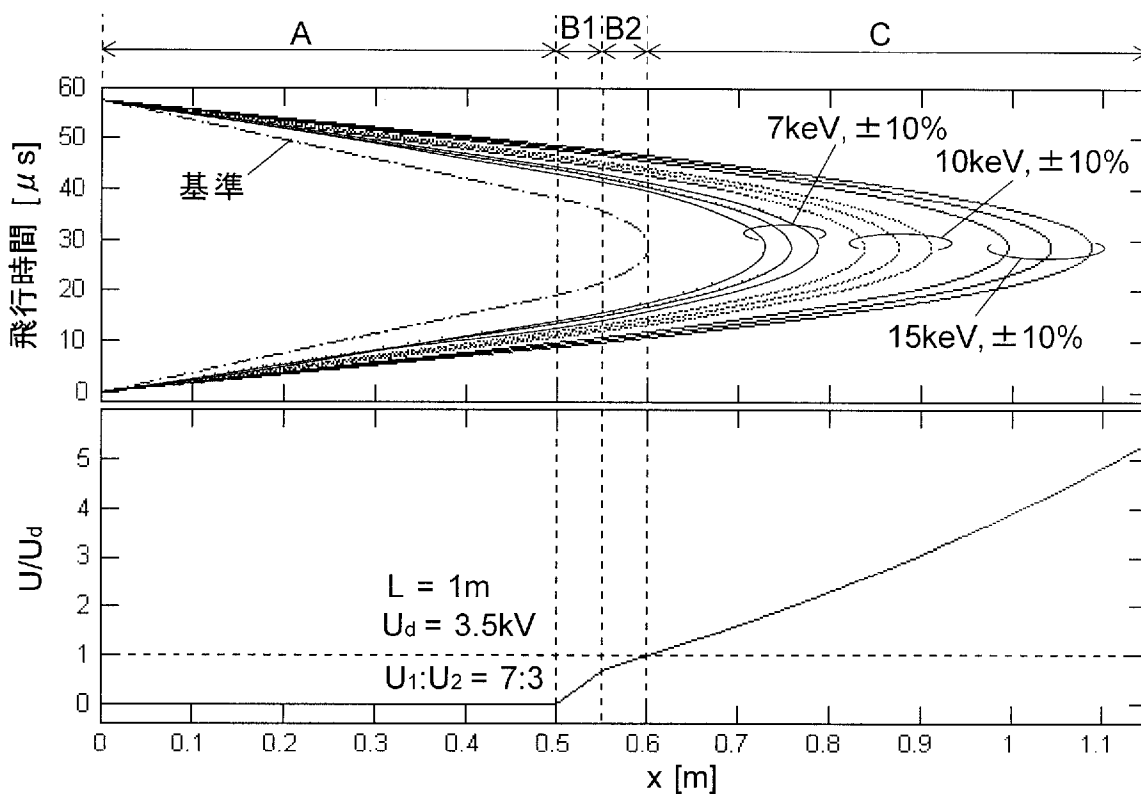
[図3]



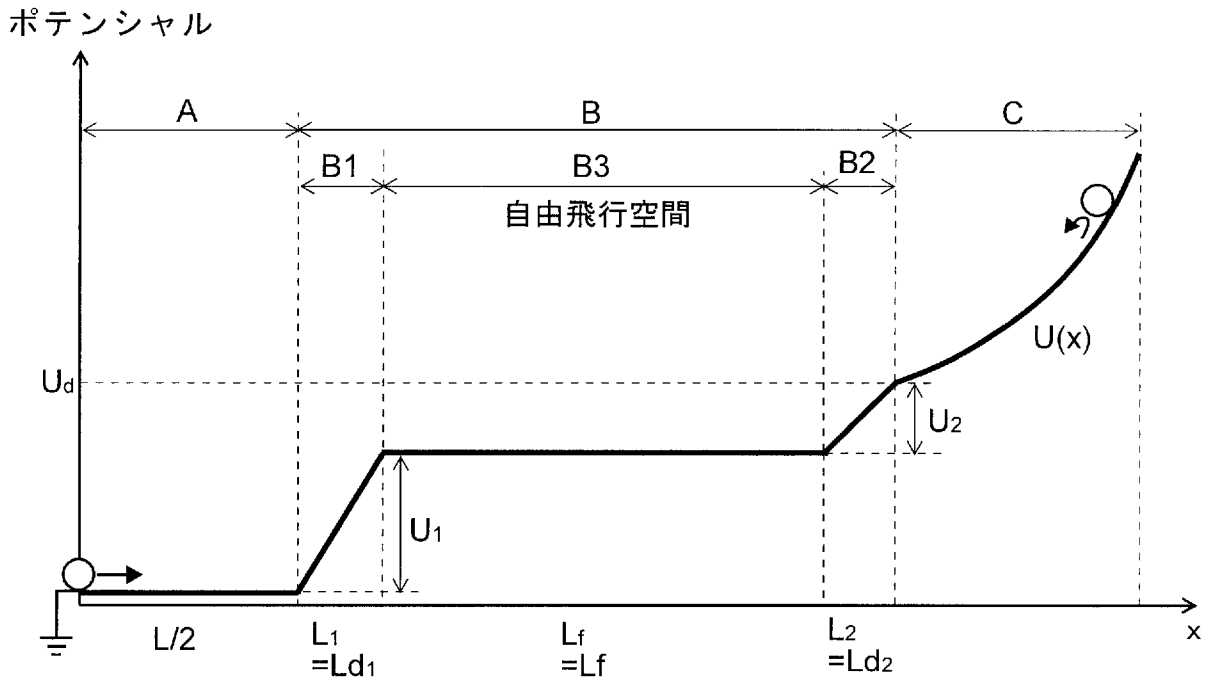
[図4]



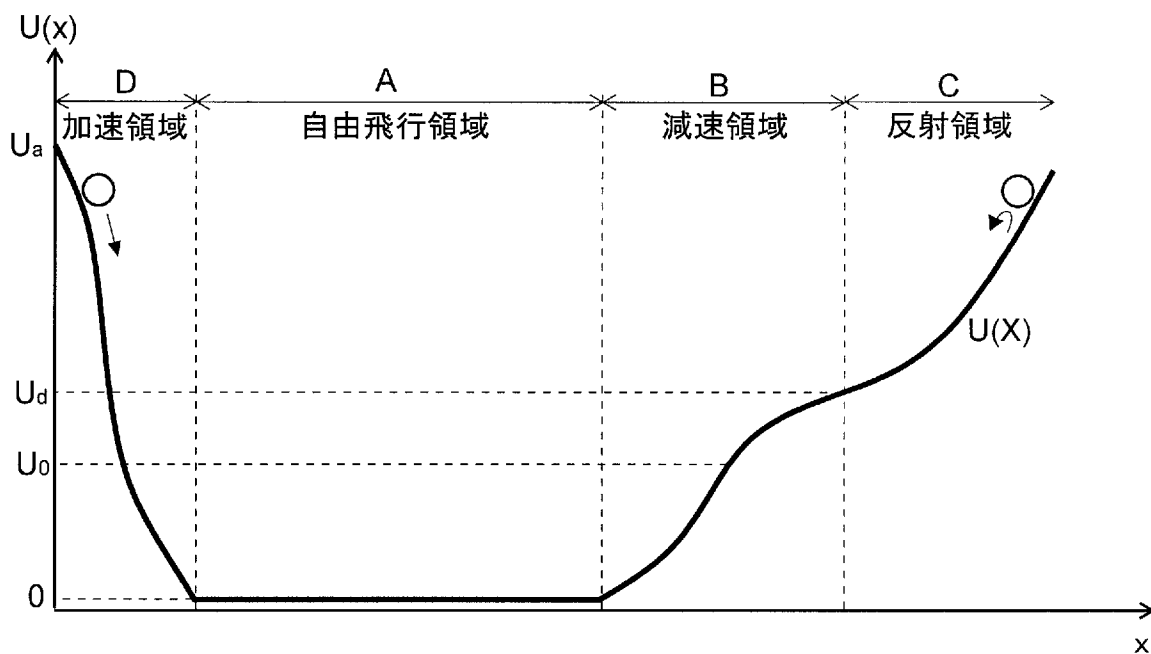
[図5]



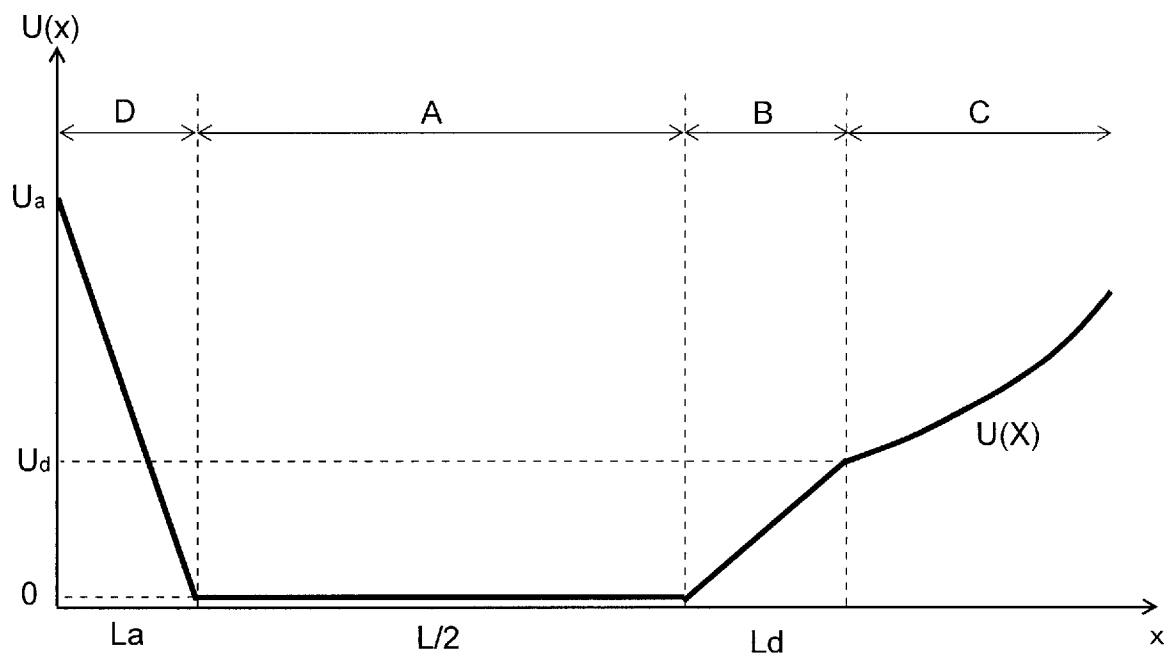
[図6]



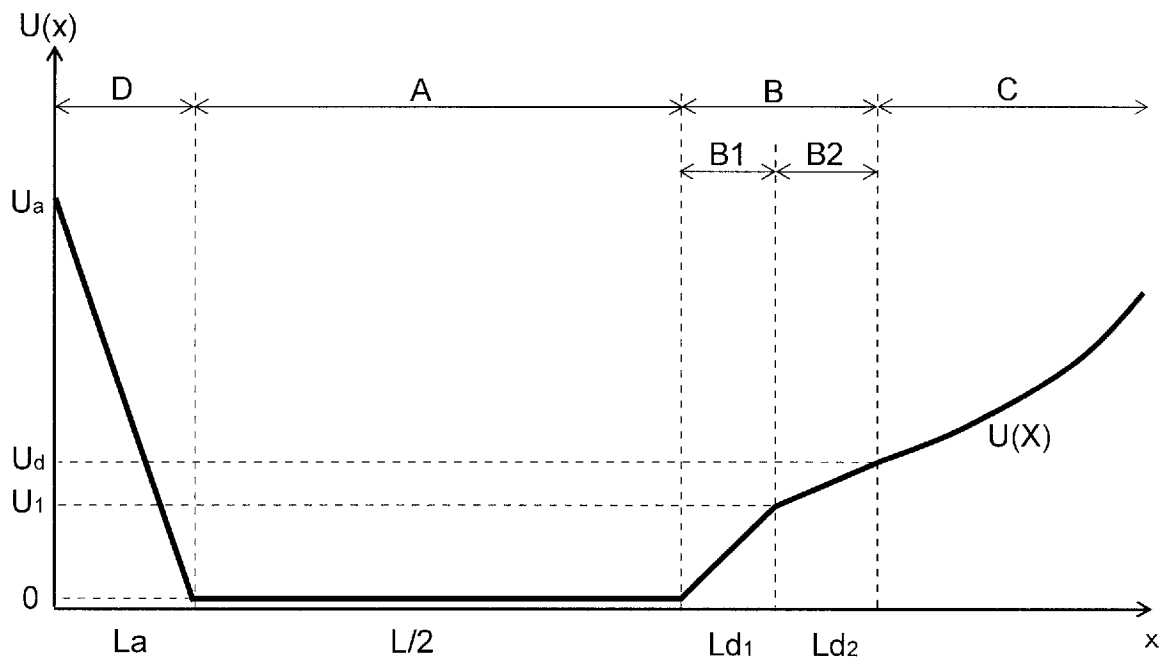
[圖7]



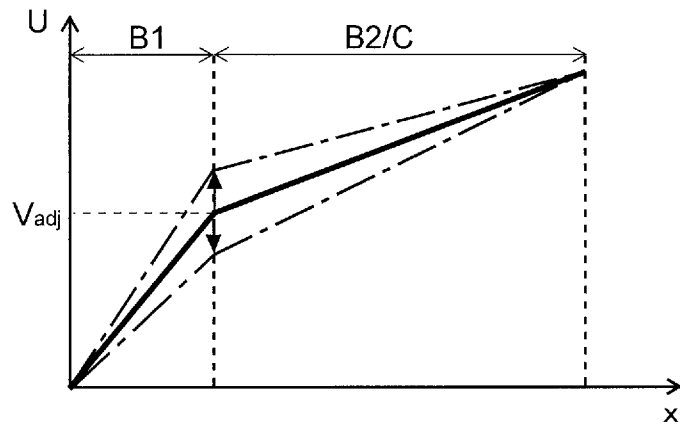
[圖8]



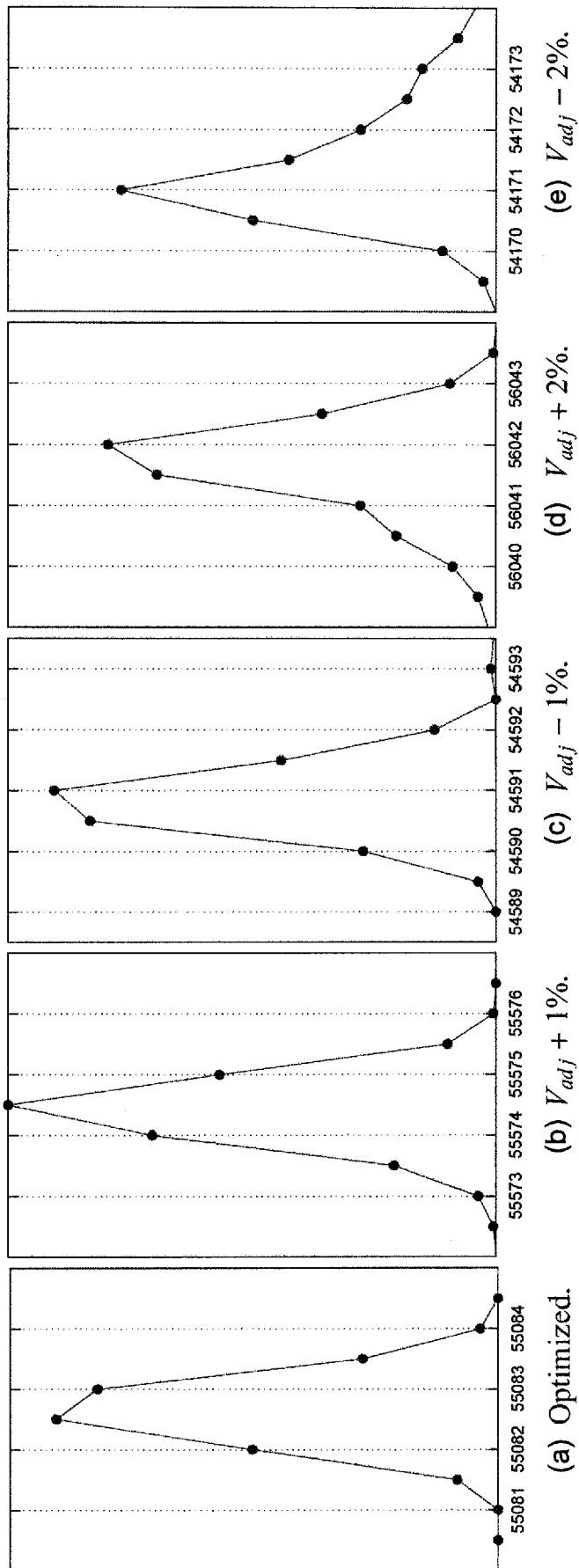
[図9]



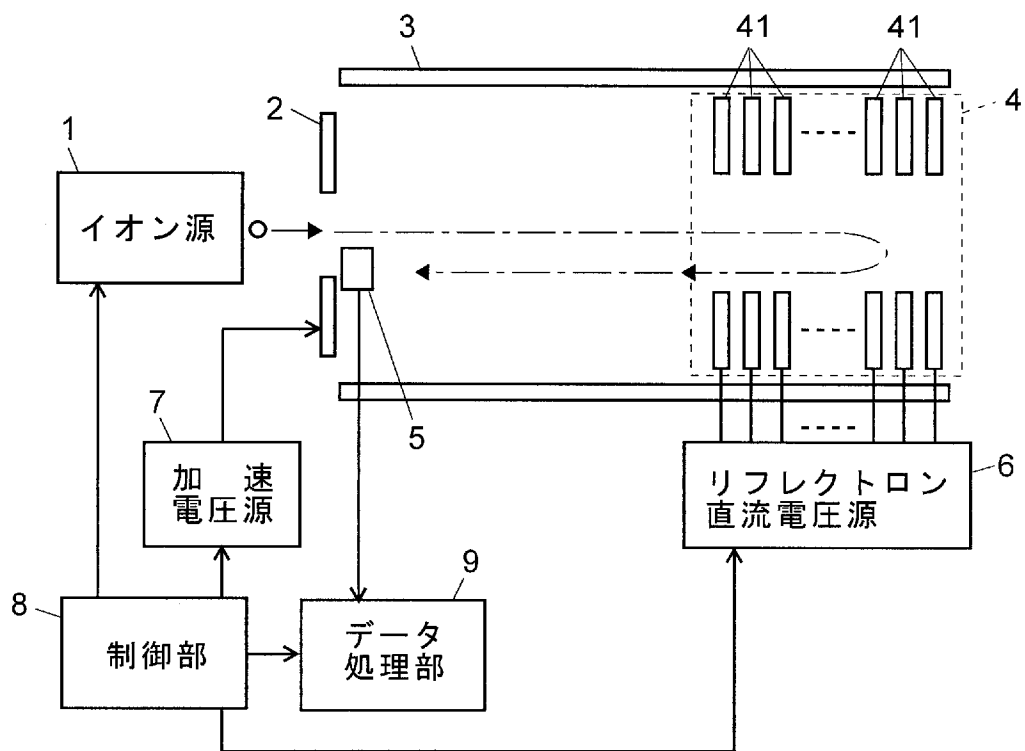
[図10]



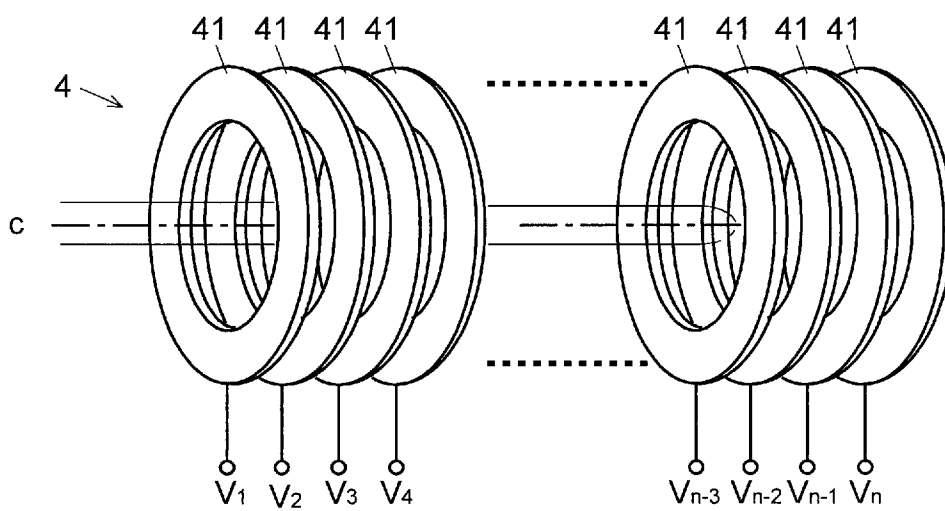
[図11]



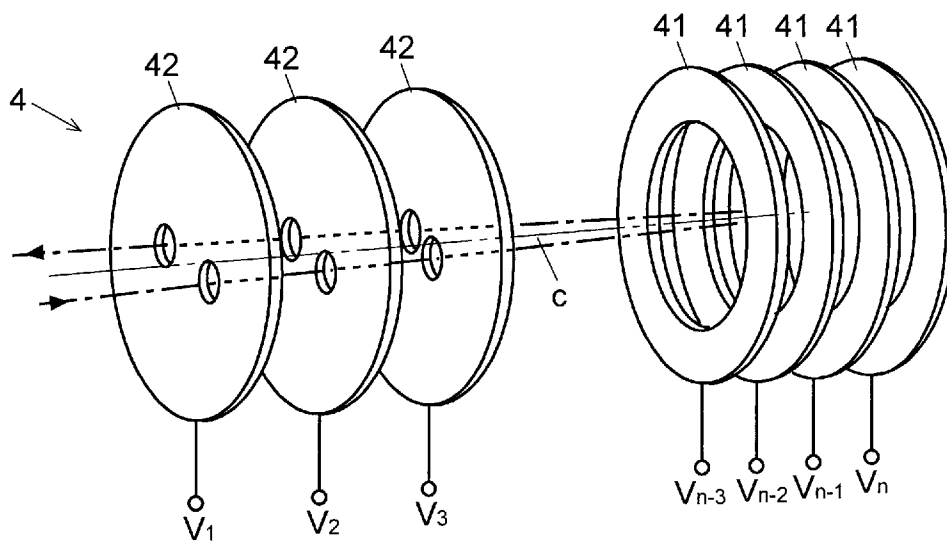
[図12]



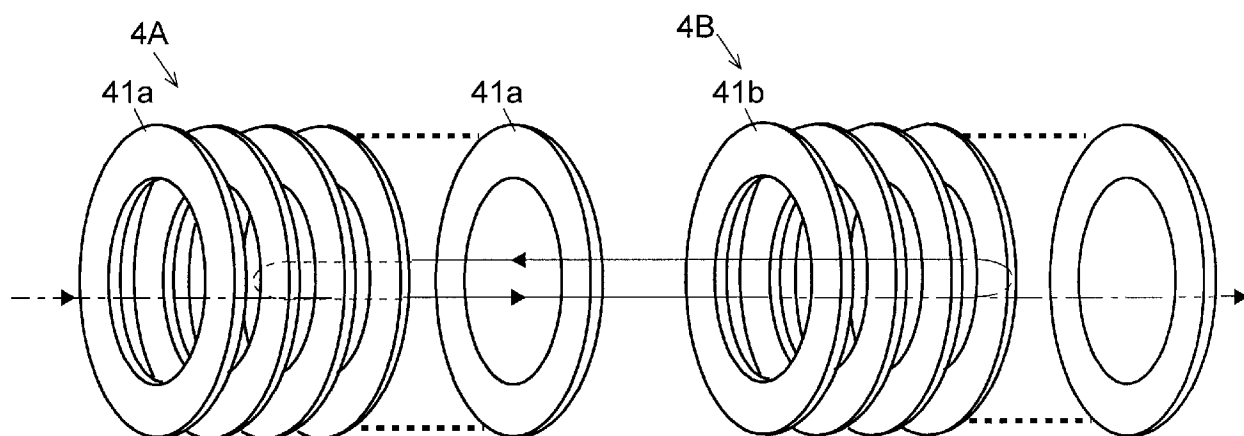
[図13]



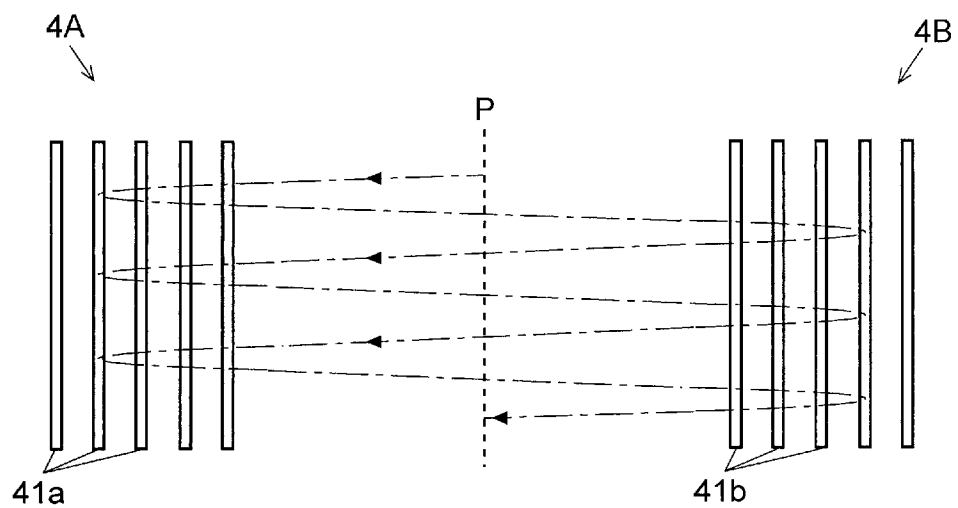
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J49/40(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(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)

H01J49/40, G01N27/62, H01J49/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-196216 A (JEOL Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2002-532845 A (JEOL USA, Inc.), 02 October 2002 (02.10.2002), entire text; all drawings & US 6674069 B1 & EP 1153414 A & WO 00/36633 A1	1-14
A	JP 60-119067 A (Shimadzu Corp.), 26 June 1985 (26.06.1985), entire text; all drawings & US 4625112 A1 & GB 2153139 A & DE 3423394 A1	1-14

 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
06 December, 2011 (06.12.11)Date of mailing of the international search report
13 December, 2011 (13.12.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-500683 A (The Johns Hopkins University), 08 January 2004 (08.01.2004), entire text; all drawings & US 6518568 B1 & EP 1227875 A & WO 00/76638 A1 & AU 6197900 A	1-14
A	JP 8-507640 A (Kore Technology Ltd.), 13 August 1996 (13.08.1996), entire text; all drawings & US 5563410 A1 & GB 9304462 D & EP 687381 A & WO 94/20978 A1 & DE 69419014 D & AU 6146194 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01J49/40(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(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. H01J49/40, G01N27/62, H01J49/06

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 Science Direct

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 2006-196216 A (日本電子株式会社) 2006. 07. 27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-532845 A (ジェー・イー・オー・エル・ユー・エス・エー, インコーポレーテッド) 2002. 10. 02, 全文, 全図 & US 6674069 B1 & EP 1153414 A & WO 00/36633 A1	1-14

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	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、一般的な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 06. 12. 2011	国際調査報告の発送日 13. 12. 2011
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) 石田 佳久 電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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 60-119067 A (株式会社島津製作所) 1985.06.26, 全文, 全図 & US 4625112 A1 & GB 2153139 A & DE 3423394 A1	1-14
A	JP 2004-500683 A (ザ ジョンズ ホプキンス ユニバーシティ) 2004.01.08, 全文, 全図 & US 6518568 B1 & EP 1227875 A & WO 00/76638 A1 & AU 6197900 A	1-14
A	JP 8-507640 A (コア テクノロジー リミテッド) 1996.08.13, 全文, 全図 & US 5563410 A1 & GB 9304462 D & EP 687381 A & WO 94/20978 A1 & DE 69419014 D & AU 6146194 A	1-14