

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4907348号
(P4907348)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 J 49/42 (2006.01) H O 1 J 49/42
 H O 1 J 49/06 (2006.01) H O 1 J 49/06

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-529459 (P2006-529459)	(73) 特許権者	503002042
(86) (22) 出願日	平成16年10月6日(2004.10.6)		アジレント・テクノロジーズ・オーストラ
(65) 公表番号	特表2007-507835 (P2007-507835A)		リア(エム)プロプライエタリー・リミテ
(43) 公表日	平成19年3月29日(2007.3.29)		ッド
(86) 国際出願番号	PCT/AU2004/001357		オーストラリア、ヴィクトリア 3170
(87) 国際公開番号	W02005/034169		、 ムルグレーブ、スプリングウェール
(87) 国際公開日	平成17年4月14日(2005.4.14)		ロード 679番地
審査請求日	平成19年9月10日(2007.9.10)	(74) 代理人	100087701
(31) 優先権主張番号	2003905485		弁理士 稲岡 耕作
(32) 優先日	平成15年10月8日(2003.10.8)	(74) 代理人	100101328
(33) 優先権主張国	オーストラリア(AU)		弁理士 川崎 実夫
		(74) 代理人	100103517
			弁理士 岡本 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 質量分析用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量分析計の領域で使用するためのロッド電極であって、この電極は、誘電体の付着を受けるものであり、

前記電極は、荷電粒子に作用するための電場の等電位境界を提供する表面部を有しており、

前記表面部には、前記表面部への誘電体の付着を減じるための凸部及び凹部が提供されており、前記凸部の頂上から前記凹部の底までの距離が、0.5 mm以上であることを特徴とするロッド電極。

【請求項 2】

前記凸部が前記表面部から離れる方向に先細りとなるような形状を有し、それによって、少なくとも1つの傾斜側面を有し、荷電粒子が角度を成して上記側面にあたる確率が高められていることを特徴とする請求項1に記載のロッド電極。

【請求項 3】

前記表面部に、前記凸部及び前記凹部が周期的に又は規則的に現れることを特徴とする、請求項1又は2に記載のロッド電極。

【請求項 4】

前記ロッドの前記表面部がねじ切りされており、それによって前記ロッドに沿ったねじ山の頂が前記凸部を提供し、前記ロッドに沿ったねじ山の谷底が前記凹部を提供することを特徴とする請求項3に記載のロッド電極。

10

20

【請求項 5】

前記表面部に、前記凸部及び前記凹部が非周期的に又は不規則に現れることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電極。

【請求項 6】

質量分析器と、

イオンを、前記質量分析器へと案内する四重極イオンガイドとを含む質量分析計であって、

前記四重極イオンガイドは、4つの電極のアセンブリを備えており、各電極が、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電極であることを特徴とする質量分析計。

【請求項 7】

四重極質量分析器を含む質量分析計であって、

前記質量分析器は、4つの電極のアセンブリを備えており、各電極が、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電極であることを特徴とする質量分析計。

【請求項 8】

各電極の前記表面部は、イオンが主に存在している、前記電極の間の空間に面している、湾曲した表面であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の質量分析計。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極が表面に誘電体の付着を受ける質量分析計の領域で使用するための電極に関する。一般的に、質量分析計のその領域は減圧領域となる。電極は、質量分析計の質量分析器の一部、イオン光学システムやイオンガイドの一部、又はイオン検出器やイオン源と分析計とのインターフェースの一部であってもよく、質量分析計は、例えば、誘導結合プラズマ、マイクロ波誘導プラズマ、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、又はレーザーアブレーションと一緒に使用する。

【背景技術】

【0002】

以下の本発明の背景の考察は、本発明の状況を説明するために含める。これは本出願の優先日において、言及する要素のいずれも、公表された、周知である、又は技術上共通の一般知識になっていたという自認と解釈してはならない。

質量分析計の減圧領域内の電極は、イオンビームを形成して若しくは含んで伝播させるため、又はイオンビームの特性を制御するため、又はイオンの質量濾過のため、又は質量分析計の安定した操作に関わるイオンビームの他の側面に影響を与えるため、電場を提供するが、これは通常電場の等電位境界を提供するために研磨面を有する。しかし、上記電極の表面には、非電導（誘電）体が付着する。一般に膜を形成する上記誘電性付着物は、分析のために質量分析計に導入される分析試料の組成に代表的な、イオンビーム内の汚染物質や化学活性種を含む、複数の源から生じうる。このため、質量分析計を通るイオンビームには、電極に衝突するとき、誘電体膜の付着を生じさせうる化学活性粒子が含まれることがある。さらに、誘電体膜は、荷電粒子がこの膜に接触すると、電極の表面に電荷を蓄積させることがある。この表面の電荷が質量分析計の不安定な動作を生じさせる。質量分析計の真空システムに存在する化学反応性の残留ガスは、ガスが真空システムの電極の表面に接触すると、膜付着プロセスを開始させる場合もある。例えば、真空ポンプからの残留油揮発成分（炭化水素）は、電極の表面に誘電体膜の成長を開始させることがある。上記膜の推積速度は、影響を受ける表面がイオン及び/又は電子及び/又は光子のボンバードメント（衝撃）によって付着プロセスが補足されると、大幅に増すことがある。上記状態は多くの質量分析計で存在し、例えば、イオン光学系や誘導結合プラズマ質量分析計の四重極質量分析器のフリンジロッドで非常によく見られる誘電体膜の付着の原因と考えられている。イオンボンバードメントに伴う残留油揮発成分はこれらの構成部品に炭化水素系の誘電体膜又は半誘電体膜を生じさせることがある。これら誘電体膜は計器の性能の安定性を大きく損なう可能性がある。

10

20

30

40

50

【特許文献1】国際公開第01/91159号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、電極への誘電体の付着の確率を低くする質量分析計の領域で使用するための電極を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によると、質量分析計の領域で使用するための電極であって、この電極はその表面に誘電体の付着を受けるものであり、

10

この電極は、荷電粒子に作用するために電場の等電位境界を提供する表面部を有しており、

この表面部は、この表面部への誘電体の付着を減じるための凹凸を提供するよう比較的粗くされており、前記凸部の頂上から前記凹部の底までの距離が、0.5mm以上であることを特徴とする電極を提供する。

【0005】

誘電体膜の付着は、電場の等電位境界を形成する電極の表面部を、先行技術の電極のように磨かず、代わりに介在物又は凸部と凹部とによって粗くする場合に発生する可能性が低くなることが分かった。

好ましくは、凸部は表面部の外側に向かってサイズが小さくなって、少なくとも1つの傾斜側面を有するような形状を有しており、荷電粒子が角度を成して側面に衝突する確率を高くされている。この特徴は、以下に説明するように、凸部への誘電体の付着を減じるのに役立つと考えられる。

20

【0006】

電極の表面部の粗さを提供する凹凸（凹部及び凸部）は周期的に又は規則的に現れてもよく、また例えば表面部に切り込み、ねじ山、溝、穴、又は同様なものによって提供してもよい。代替りの方法として、凹凸は非周期的に又は不規則に現れてもよく、また例えば、表面部にサンドブラスト処理、ストーニング処理、又はスクラッチ処理をして提供してもよい。

【0007】

30

本発明によると、表面の「粗度」は極めて大きくしてもよく、凸部の頂上から凹部の底まで0.5mm以上の距離を設けると、先行技術の研磨面の電極に比べて著しく改善された。

好ましくは本発明による電極の当該表面部に、粗さを提供するためにねじ山などのらせん状の構成を備える。

【0008】

本発明は、本発明による電極を含む質量分析計、又はイオンガイドやマスフィルタなどのその構成部品の提供にまで適用される。

本発明をよりよく理解するとともに、本発明を実施する方法を提示するために、ここで添付図面を参照しながら、単なる非制限的な例としてそのいくつかの実施形態を説明する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

誘電体膜が質量分析計の真空システムの電極に付着すると、影響を受ける表面に電荷が蓄積することがあるのは周知である。これにより電極の周りの電場が変化し、質量分析計の動作特性が変化する。本発明は、膜付着は表面を磨かずに粗くすると発生する可能性が低くなるという観察に基づいている。潜在的に汚染を引き起こす粒子の束に曝される電極の表面が凹凸の組合せからなる場合（微小キャビティ及び微小尖塔状のものの場合もある）、この表面は、凸部の周りの汚染膜の初期の付着物を、少なくとも凸部が比較的きれいな状態であるように分散するために有利な状態であると考えられている。凸部が比較的き

50

れいである限り、電極の周りの電場は安定した状態を保ち、質量分析計の動作に変化を生じさせない。

【0010】

図1A及び図1Bは、質量分析計の減圧領域で使用する電極20の表面部22を図示する。表面部22は粗く（でこぼこであり）、それによって凸部24と凹部26とを提供する。表面22の凸部24と凹部26とは、汚染膜の蓄積を分散するのに役立つと考えられる複数の状態を提供する。これらの状態には、表面の静電場の勾配、表面の分子拡散、局部的電子放出（二次的な電子放出を含む）、凸部24に対する一次汚染物質束の衝撃角度（「フラッシング」効果）、凸部24へのイオン衝突密度勾配を含む。これらの現象のすべてが電極表面22の凸部24をよりきれいに保つのに役立つ、そのため使用状態を維持できる。図1A及び図1Bは、電極20の粗い表面22に近づく潜在的に汚染を引き起こすイオンの束28を図示する。粗い表面22の近傍に生じる電場は電気力線30で示すように均一ではなく、電場密度勾配をもつよう歪んでいる（等電位の点線31と比較する）。凸部24はより高い密度の電場をもつ。この場合は凸部24付近のイオン衝突の軌道若しくはエネルギー又はその両方を変える。凸部24は、イオン衝突と過剰な電場との結果、過剰な電子放出を生じ、そのため電子刺激脱離によって表面から粒子を脱離するのに役立つ。このことが、電極20の表面22を、凸部24及び凹部26をもたない表面、すなわち表面を磨いた場合よりもきれいに保つのに役立つであろう。凸部24は表面部22のサイズが外側に向かって小さくなるような形状で、それによって図1Bに示すように勾配のついた側面34を有する。高エネルギーイオン28が32で凸部24の傾斜面又は角度のついた面34にぶつかると、これにより表面34に沿って凹部26まで「フラッシング」効果を生じ、凸部24をよりきれいに保つのに役立つ。このフラッシング効果は、凸部24 - 凹部26に伴う表面電場勾配の影響下で、一次汚染物質イオンの斜めの衝突と作用電極電圧とから生じる表面の汚染物質の分子拡散により高められるであろう。凸部24の傾斜側面34は、イオン束28の荷電粒子が図1Bに示すように角度を成して傾斜側面34に当たる確率を高め、そのため前述したフラッシング効果により、凸部24への誘電体の付着を減じるのに役立つと考えられる。

【0011】

図2A、図2B及び図3は、凸部33と凹部35とを含む比較的粗い表面部34を有する円筒形電極32を図示する。図2A及び図2Bはそれぞれ、ロッド電極32の（図2Bの切断線A-Aの）横断面及び（図2Aの切断線B-Bの）縦断面の一部を示す。図4は4本のロッド32から構成される四重極イオンガイド36を示しており、比較的粗い表面部34が、イオン40が主に存在しており汚染物質混入の原因となりうる電極32の間の空間38に面している。

【0012】

図5A及び図5Bは発明の好適な実施形態を示しており、ロッド電極42に制御された粗い表面を提供する比較的単純な方法に関わり、すなわちロッド電極42の周りにらせん状のねじ山44を切り込む。図5Aは図5Bの切断線A-Aにおけるロッド42の横断面である。このようにロッド電極42は凸部43（ねじ山44の頂）と凹部45（ねじ山44の谷底）とを含む。ねじ山の切り込みによって可能な粗い表面及びよく制御された機械的な許容差を提供するこの方法は本質的に簡便なため、周期的に粗い表面を提供する好適な方法である。

【0013】

結果として得られた図5A及び図5Bの電極構造は、上記特許文献1において、ねじ山なしで開示されている種類の1セットの四重極フリンジ電極にあたる。このセットの4本の電極は各々直径が9mmであった。入射するイオンに面する各電極の端に、ねじ山を12mmの長さにならって切り込んだ。ねじ山のピッチは0.5mmとした。各ねじ山の断面は等辺三角形に近いので、頂点の角度は60度であった。ねじ山の頂点は機械加工で可能な限り尖らせた。誘導結合プラズマ質量分析計の四重極質量分析器で使うために、電極を上記特許文献1に記載されるように組み立てた。以前は、ねじ切りしていない同様な電

10

20

30

40

50

極のセットを、同じ機器で使っていた。ねじ切りした電極を取り付けた後は、電極をねじ切りしなかったときに観察されるものと比べ、機器の分析性能は安定性の向上を示した。ねじ切りしていない電極は解析信号の段階的な損失を伴い、通常の無線周波数（高周波）電圧に加えて、電極アセンブリにマイナスの直流電位を与えることによって、一時的に回復できた。しかし最終的には電極アセンブリを取り外さなければならず、付着した誘電体膜を取るために各電極を徹底的にきれいにしなければならなかった。ねじ切りしたロッドであれば、電極のセットにマイナスの直流電位を与える必要がなく、このような電位が与えられても、解析信号には何の影響もなかった。このことは、誘電体膜の蓄積及び荷電に伴う干渉がなく、電極のセットが四重極質量分析器の質量分離部にイオンを導入するという所望の効果をもっていたことを示す。さらに、ねじ切りしたロッドは、ねじ切りしていないロッドをきれいにしなければならなくなるまで機器を使っていた期間の少なくとも15倍の期間、運転していたにも関わらず、掃除は必要なかった。

10

【0014】

本発明に従い電極に粗い表面部を提供するために他に考えられる構造には、ロッド電極48に溝46などの環状溝を提供することが含まれる（図6A及び図6Bを参照。図6Bは図6Aの切断線B-Bにおける断面である）。上記溝は、鋸歯状50及び52（図7及び図8を参照）やスカラップ状54（図9を参照）などの様々な形状を提供するように切断できよう。平らな先端58を有する凸部56（図10を参照）や、任意に設けた凸部60及び凹部62（図11を参照）、又は間に凹部66を成形した凸部64（図12を参照）、凸部69の先端68を特別な形状にしたもの（図13を参照）にしても、図5A及び図5Bの実施形態の性能があれば汚染防止の機能を果たすと思われる。図は、表面がどのように不規則な形であっても、誘電体膜の蓄積を予防するのに有利な状態を作ることを行っている。図11は、サンドブラスト、ストーンランプリング、又は不規則に粗くした表面を提供する他の機械的なプロセスによって安価に製造できる比較的粗い表面を図示する。レーザーによって、又は間に「凸部」を残しながら電極78の表面（図14A及び図14Bを参照）に凹部若しくは穴76を作ることのできる（又はその他穴のあいた表面を作ることのできる）他の非機械的な手段によって、比較的粗い表面を作って所望の誘電体付着防止効果を生むことも可能である。

20

【0015】

本発明による粗い表面部を有する電極は、その表面をどのように作るかに関係なく、質量分析計において、先行技術の研磨した電極よりも誘電体膜の蓄積を阻止する能力があり、そのため、潜在的に汚染を引き起こす物質の存在下でより安定した電気特性を提供する。質量分析計（誘導結合プラズマ質量分析計など）の上記電極は、普通であれば汚染を促す状況（真空不良、ポンプオイルからの炭化水素の存在、腐食性試料）で操作するとき、より安定で再現性のある電場を提供する。これにより質量分析計の検出限界の向上、安定性の向上、信号ドリフトの低下、及び保守の減少を提供する。

30

【0016】

本発明の別の利点は、イオンガイド又はマスフィルター（質量分離）の電極表面を、光子又はエネルギー粒子が入射角よりも大きい角度で反射でき、それによってイオン検出器から拡散できるほど十分に粗くできることである。このように、従来の高研磨面を提供する代わりに、電極の表面を粗くすることで、検出器に入るエネルギー中性粒子又は光子の反射を減らし、検出器から出る高エネルギー中性粒子及び光子の散漫散乱を増やし、それによって解析感度の損失なしに連続バックグラウンドを減らし、その結果解析の検出限界が高まる。

40

【0017】

本発明は四重極質量分析器のフリンジロッドだけでなく、数多くの種類の多重極イオンガイド、多重極質量分析器、及び双曲形ロッドを含む周知のロッド形状にも適用できる。また、イオン光学系、検出器、及びソース界面電極を含む周知の荷電粒子電極にも適用できる。イオン光学素子、界面及び検出器の部品の表面を粗くして、誘電体膜の蓄積を防ぎ、その結果安定で再現性の高い計器の動作を提供するとともに、保守を少なくできる。

50

【 0 0 1 8 】

ここに説明する本発明は、具体的に説明した以外の変更、修正及び／又は追加することができ、本発明は以下の特許請求項の範囲に含まれる上記変更、修正、及び／又は追加、を含むことは理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1 A】本発明の基礎となった観察の考えうる説明を補足するための線図である（すなわち、質量分析計の真空システムの比較的粗い電極の表面は、研磨した電極の表面と比べたときにどうして表面に誘電体膜が付着する可能性が低くなるか）。

【図 1 B】発明の基礎となった観察の考えられうる説明を補足するための線図である（すなわち、質量分析計の真空システムの比較的粗い電極の表面は、研磨した電極の表面と比べたときにどうして表面に誘電体膜が付着する可能性が低くなるか）。

【図 2 A】本発明の一実施形態による、円筒形の電極（すなわち、ロッド電極）の概略断面図である。

【図 2 B】本発明の一実施形態による、円筒形の電極（すなわち、ロッド電極）の概略断面図である。

【図 3】図 2 A 及び図 2 B の電極の概略斜視図である。

【図 4】それぞれ、四重極マスフィルター構成に配列した本発明の一実施形態による 4 本の円形ロッド電極の概略図である。

【図 5 A】ねじ切りした円形ロッド電極である、本発明の好適な実施形態の概略図であり、図 5 の断面図である。

【図 5 B】ねじ切りした円形ロッド電極である、本発明の好適な実施形態の概略図である。

【図 6 A】粗い表面を提供できる円形ロッド電極の周期的構造の概略図であり、ロッドの半体を示す断面図である。

【図 6 B】粗い表面を提供できる円形ロッド電極の周期的構造の概略図であり、図 6 A の断面図である。

【図 7】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 8】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 9】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 1 0】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 1 1】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 1 2】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 1 3】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 1 4 A】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

【図 1 4 B】様々な周期的及び非周期的な構造によって粗さを提供する、本発明の実施形態による電極の粗い表面部の概略図である。

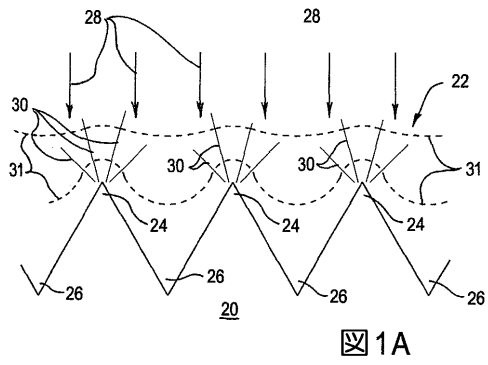
10

20

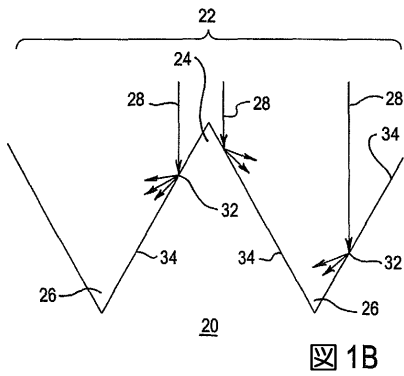
30

40

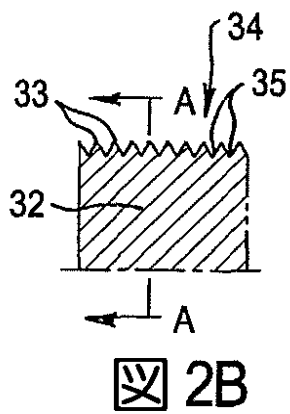
【図 1 A】



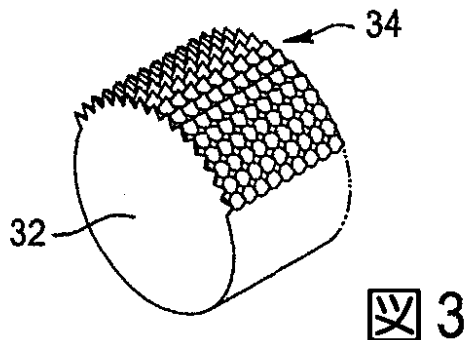
【図 1 B】



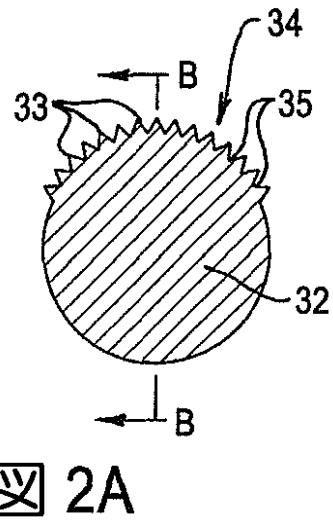
【図 2 B】



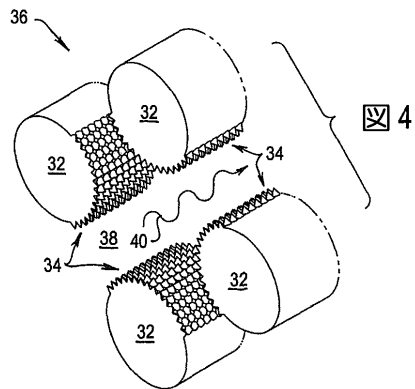
【図 3】



【図 2 A】



【図 4】



【図 5 A】

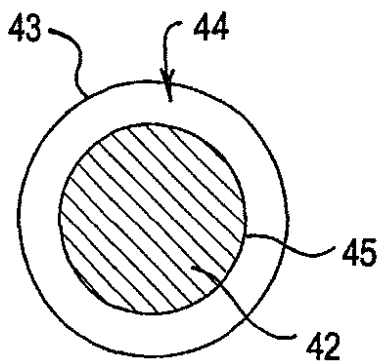


図 5A

【図 5 B】

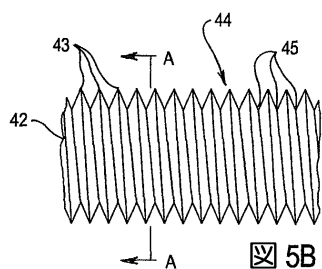


図 5B

【図 6 A】

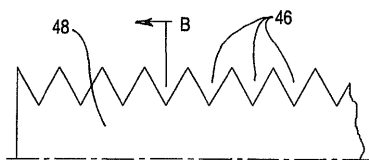


図 6A

【図 6 B】

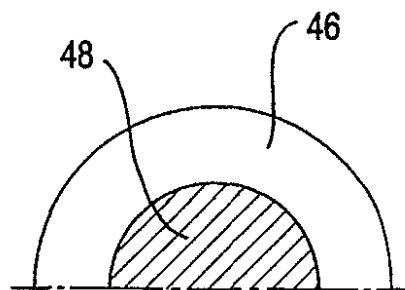


図 6B

【図 7】

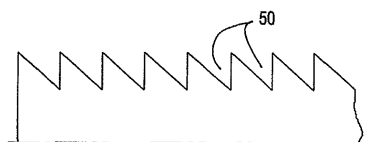


図 7

【図 8】



図 8

【図 9】

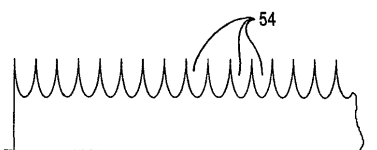


図 9

【図 10】

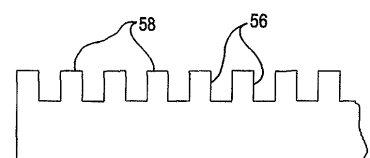


図 10

【図 11】

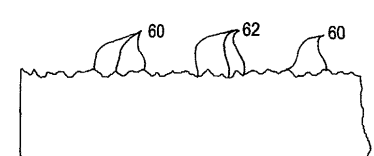


図 11

【図 12】

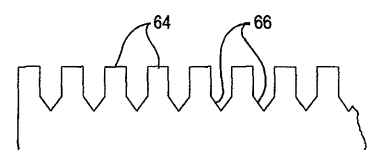


図 12

【図13】

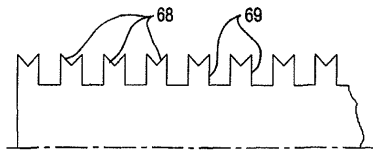


図13

【図14A】

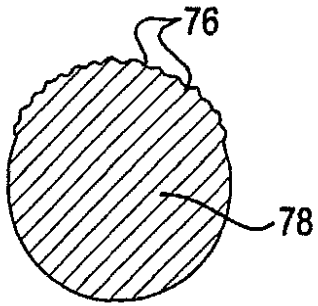


図14A

【図14B】

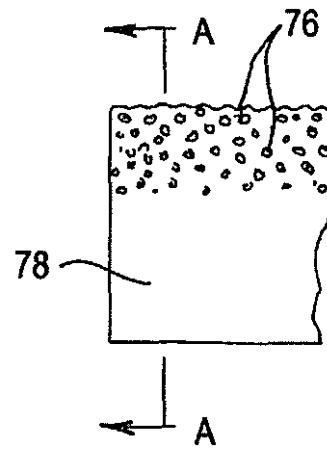


図14B

フロントページの続き

(72)発明者 カリニチェンコ, イオウリ
オーストラリア, ヴィクトリア 3170, ムルグレーブ, ハリファックス ストリート 5番地

審査官 佐藤 仁美

(56)参考文献 特開平07-254384(JP, A)
特開昭63-271858(JP, A)
特開平10-188882(JP, A)
特開平10-330939(JP, A)
実開平03-008857(JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/60-27/70、27/92、
H01J 37/00-37/02、37/05、37/09-37/21、
37/24-37/244、37/252-49/48