

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4826871号  
(P4826871)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 J 49/40	(2006.01)	HO 1 J 49/40	
GO 1 N 27/62	(2006.01)	GO 1 N 27/62	K
HO 1 J 3/16	(2006.01)	HO 1 J 3/16	

請求項の数 18 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-80821 (P2004-80821)	(73) 特許権者	504109768
(22) 出願日	平成16年3月19日(2004.3.19)		バーレ テクノロジーズ、インコーポレイテッド
(65) 公開番号	特開2004-288637 (P2004-288637A)		アメリカ合衆国、デラウェア州 1989
(43) 公開日	平成16年10月14日(2004.10.14)		9、ウイilmington、ノース マーケット
審査請求日	平成19年2月16日(2007.2.16)		ストリート 1105、ピー.オー.ボックス 8985
(31) 優先権主張番号	60/455,801	(74) 代理人	100077702
(32) 優先日	平成15年3月19日(2003.3.19)		弁理士 竹下 和夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ブルース ラブラデ
			アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 01512、ホランド、フォーレスト ドライブ 28
		審査官	石田 佳久
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リフレクトロンレンズとして用いられる導電性チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオンを含んだガラスチューブと、還元された形態である前記金属イオンを含有して前記チューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場を前記チューブの内部に提供するための、前記ガラスチューブの長さ方向に沿って連続した導電性面を提供している前記ガラスチューブの表面領域を含んだリフレクトロンレンズと、

前記電場を作るために前記チューブを通る電圧ポテンシャルを印加するべく前記チューブの両端に電気的に接続された電圧源を有していることを特徴とするリフレクトロンアナライザー。

【請求項 2】

前記導電性面が前記チューブの内側面に形成されている、請求項 1 に記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 3】

前記チューブのガラスが、ケイ酸鉛ガラスである、請求項 1 又は 2 に記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 4】

前記チューブが、円形、楕円形、長方形及び正方形の少なくともいずれか一つの横断面形状を有している、請求項 3 に記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 5】

前記チューブが、非円形の横断面形状を有している、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の

リフレクトロンアナライザー。

【請求項 6】

前記チューブが、長さ方向に沿って一定した横断面形状を有している、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 7】

前記チューブが単体構造のものである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 8】

前記チューブが単一のガラスチューブである、請求項 1 に記載のリフレクトロンアナライザー。

10

【請求項 9】

前記チューブが、積み重ねられた複数の導電性ガラスリングにて構成されている、請求項 1 に記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 10】

セラミックチューブと、  
金属イオンを含有して前記セラミックチューブ上に形成されたガラス被覆と、  
前記ガラス被覆において、還元された形態である前記金属イオンを含有して前記チューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場を前記チューブの内部に提供するための、前記チューブの長さ方向に沿って連続した導電性面を提供している表面領域と、  
前記電場を作るために前記チューブを通る電圧ポテンシャルを印加するべく前記チューブの両端に電気的に接続された電圧源を有していることを特徴とするリフレクトロンアナライザー。

20

【請求項 11】

前記ガラス被覆が、ケイ酸鉛ガラスの被覆である、請求項 10 に記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 12】

前記チューブが、円形、楕円形、長方形及び正方形の少なくともいずれか一つの横断面形状を有している、請求項 11 に記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 13】

前記チューブが、非円形の横断面形状を有している、請求項 10 又は 11 に記載のリフレクトロンアナライザー。

30

【請求項 14】

前記チューブが、長さ方向に沿って一定した横断面形状を有している、請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載のリフレクトロンアナライザー。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 9 の何れかに記載のチューブを用意する工程と、  
前記チューブの第一の端部内にイオンビームを導入する工程と、  
前記チューブを通る電位を印加して前記チューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場グラジエントを作り、それによりその電場がイオンの移動方向を反転させて前記チューブの前記第一の端部を介して外へ出させる工程を含んでいることを特徴とするイオンビームの方向反転方法。

40

【請求項 16】

電位を印加する前記工程が、イオンを前記チューブに接触させずに反転させる電場グラジエントを作り出す工程を含んでいる、請求項 15 に記載のイオンビームの方向反転方法。

【請求項 17】

請求項 10 ~ 14 の何れかに記載のガラス被覆を有するチューブを用意する工程と、  
前記チューブの第一の端部内にイオンビームを導入する工程と、  
前記チューブを通る電位を印加して前記チューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場グラジエントを作り、それによりその電場がイオンの移動方向を反転させて前記チューブ

50

ブの前記第一の端部を介して外へ出させる工程を含んでいることを特徴とするイオンビームの方向反転方法。

【請求項 18】

電位を印加する前記工程が、イオンを前記チューブに接触させずに反転させる電場グラジエントを作り出す工程を含んでいる、請求項 17 に記載のイオンビームの方向反転方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、飛行時間型質量分析計のリフレクトロンレンズとして用いられる誘電体チューブに関し、より詳述すると、飛行時間型質量分析計のリフレクトロンレンズとして用いられる、導電性面を備えたガラスチューブに関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

飛行時間型質量分析 (TOF - MS) は、分析化学の分野において、質量分離の最もポピュラーな方法に急速になりつつある。この技術は簡単に実施され、非常に高い質量分解能が得られ、サンプルの導入及びイオン化という多くの形態で用いるのに適している。飛行時間型質量アナライザーは、四重極子やイオントラップと相違して、非常に大きい質量のものにおいてよく機能する。飛行時間型アナライザーに関する記述は、ウィレイ (Wiley) とマックラレン (McLaren) との共著である 1950 年版「*Rec. Sci. Instrum.*, 26, 1150」, コッター (Cotter) 著の 1992 年版「*Anal. Chem.*, 1027A」及びウォールニック (Wollnik) 著の 1993 版「*Mass Spectrom Rev.*, 12, 89」に見られる。 20

【0003】

飛行時間型質量分析計としては、主に、線形型とリフレクトロン型との二つのタイプのものが実施されている。これら質量分析計のいずれのタイプのものにおいても、操作中に、未知のサンプルがイオン化される。例えば、図 1 に示したような MALDI (マトリックス支援レーザー脱離イオン化) 器具 100 を用いてサンプルをイオン化することができる。サンプルのレーザーイオン化によって作り出されるイオンはフライトチューブ 10 に注ぎこまれ、そこにおいてイオンは検出器 20 に向かって移動し始める。フライトチューブ 10 内におけるイオンの運動は、次の式によって表わすことができる。 30

【0004】

(式 1)

$$t^2 = m / z (d^2 / 2 V_{s_e})$$

【0005】

式 1 中で、 $m / z$  はイオンの質量 / 電荷数を示し、 $d$  は検出器 20 までの距離を示し、 $V_{s_e}$  は加速ポテンシャルを示す。軽いイオン (小さい質量) は、大きい質量のイオンよりは速く移動し、従って、大きい質量のイオンよりは速く検出器 20 に到達する。もしフライトチューブ 10 が十分長ければ、図 2 に示したように、イオンの全てが検出器に到達する時間は、最初に到達する最も小さい質量のイオンで質量に従って分けられる。 40

【0006】

イオンが、例えば、マルチチャネルプレート検出器の如き検出器 20 に到達した時に、イオンは、二次電子の縦続 (cascade of secondary electrons) を開始し、その結果、イオンの到達と相互に関連する非常に速い電圧パルスを発生させることとなる。到達時間を記録するためには、高速度オシロスコープやトランジェントレコーダ (transient recorder) を用いることができる。正確な到達時間を知る際には、式 1 を用いてイオンの質量 / 電荷数 ( $m / z$ ) を解明する。

【0007】

別のタイプの飛行時間型質量分析計は、図 3 に示したようなリフレクトロン器具 300 である。このリフレクトロンは、イオンが遠くへ移動させられればさせられるほど、異な 50

った質量のイオン間の間隔が大きくなるという事実を利用するものである。異なった質量のイオン間の間隔が大きくなると、そのイオン間での到達時間の差異が増大し、それにより同じ  $m/z$  のイオンを区別する分解能が増大する。更に、このリフレクトロンは、イオン源から出発するイオンのエネルギー分散を修正する。

【0008】

リフレクトロン器具300は、フライトチューブ310と、リフレクトロンレンズ330と、検出器320とを有するリフレクトロンアナライザー350を含んでいる。フライトチューブ310は、検出器320が配置された第一の入口端315と、リフレクトロンレンズ330が配置された第二のリフレクトロン端317とを有している。イオンは、線形型器具と同様に入口端315の所でフライトチューブ310内に導入される。然し、イオンは、フライトチューブ310の反対側の第二の端317の所で検出されるというよりはむしろ、リフレクトロンレンズ330によってフライトチューブ310の入口端315の方向へ転向させられて、そこで検出される。図3に示したように、イオンは、実際にフライトチューブ310の長さの2倍である経路Pに沿って移動する。

10

【0009】

レンズ軸に沿ってリフレクトロンレンズ330によって作り出される電場グラジエント (electric field gradient) の作用によってイオンの転向が実行される。フライトチューブ310を通して移動するイオンは、リフレクトロンレンズ330の第一の端部340の所でリフレクトロンレンズ330内に入る。図4に示したレンズ330の一連の金属リング332の各々に別個の高電圧ポテンシャルを印加することにより生じる静電場が、イオンの前進を遅らせ、最終的に、イオンをレンズ330の第一の端部340の方向へ逆戻りさせる。そして、イオンは、レンズ330を出て、フライトチューブ310の第一の端部315の所に位置する検出器320へ導かれる。複数の精密なみがき金属リング332は、それらの間に絶縁スペーサ334を介在させた状態で層となって積み重ねられている。リング332とスペーサ334とはネジ付きロッドで一体に保持されている。このレンズ組立体は、クリーンで塵埃のない環境中で(通常は、手で)注意深く組み立てなければならぬ何百もの部品を有している。

20

【非特許文献1】WileyとMcLarenとの共著「Rec. Sci. Instrum. , 26, 1150」1950年

【非特許文献2】Cotter著「Anal. Chem. , 1027A」1992年

30

【非特許文献3】Wollnik著「Mass Spectrom Rev. , 12, 89」1993年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、多くの別個の部品を有するそのようなレンズ組立体は、組み立てるのに、コストが掛かるばかりでなく、構造が複雑である。更に、イオンの移動方向を反転させるのに必要な静電場グラジエントを生じさせるために、個別の金属リング332を用いるには、各リング332の層の所に分圧器を用いることが必要となる。

【0011】

40

従って、技術の現状においては、連続した導電性面を備え、複数の分圧器を用いることなく電場グラジエントを取り入れることのできるリフレクトロンレンズを提供することが技術の進歩につながる。本発明は、構造が簡単で安価に製造することができ、しかも、分圧器を用いる必要のない、リフレクトロンレンズとして用いられる導電性チューブ及び同チューブを用いてイオンビームを転向させる方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上述した必要性に応じて、本発明は、リフレクトロンアナライザーで用いられるリフレクトロンレンズを提供するものである。このリフレクトロンレンズは、チューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場をチューブの内部に提供するための、チューブの長さ方向

50

に沿って連続した導電性面を備えたチューブを有している。このチューブは、ガラス、特に鉛の如き金属イオンを含んだガラスにより構成されていてもよく、ガラスを還元させて導電性面を形成することができる。本発明の一形態においては、導電性面はチューブの内側面であってもよい。チューブはセラミック材料により構成されていてもよく、導電性面はセラミック材料を被覆するガラスにより構成されていてもよい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、イオンビームの移動方向を転向させる方法を提供するものである。この方法は、チューブの長さ方向に沿って連続した導電性面を有する誘電体チューブの第一の端部にイオンビームを導入する工程を含んでいる。更に、その方法は、チューブを通る電位を印加してチューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場グラジエントをつくり、それにより電場が移動するイオンを転向させてイオンをチューブの第一の端部を介してチューブより外へ出させる工程を含んでいる。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明に係るリフレクトロンレンズは、チューブを有し、そのチューブが、チューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場をチューブの内部に提供するための連続した導電性面をチューブの長さに沿って有するよう構成されているので、極めて簡単な構造で、安価に製造することができ、しかも、感度と分解能とを向上させることができる。また、本発明に係るイオンビームの方向反転方法は、チューブの長さ方向に沿って連続した導電性面を有する誘電体チューブの第一の端部内にイオンビームを導入し、チューブを通る電位を印加してチューブの長さ方向に沿って強さが変化する電場グラジエントを作り、その電場を介してイオンの移動方向を反転させるようにするものであり、極めて簡単な構成でイオンの移動方向を反転させることができる。

20

【 0 0 1 5 】

課題を解決するための上述した手段及び発明を実施するための後述する最良の形態については、添付図面を参照することにより明確に理解できるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

図5及び6を参照すると、本発明による静電気リフレクトロンレンズ500, 600, 650が示されている。特に図5を参照すると、略チューブ状に形成されたリフレクトロンレンズ500が示されている。そのチューブは内側面510と外側面520とを有し、それら面510, 520の少なくとも一方は電氣的導電性面となっている。茲で用いた用語「導電性面」は、抵抗性面や半導電性面を含む。リフレクトロンレンズ500は、図示されているように、横断面形状が円形の筒状チューブであってもよい。また、リフレクトロンレンズ500は、例えば、楕円形、正方形又は長方形のような円形でない横断面形状を有するものであってもよい。更に、リフレクトロンレンズ500をチューブの長さ方向に沿って一定した横断面形状を有するものとして図示したが、本発明によるリフレクトロンレンズは、チューブの長手方向に沿って横断面形状が変形したものであってもよい。

30

【 0 0 1 7 】

本発明によるリフレクトロンレンズは、望ましくは、誘電材料、セラミック材料から作ることができる。例えば、リフレクトロンレンズ500はケイ酸鉛ガラスのようなガラスにより構成することができる。本発明のリフレクトロンレンズで用いられる好適なガラスの例としては、アメリカ合衆国、ニューヨーク州、コーニングに住所を有するコーニングガラスワークス社(Corning Glass Works)製のガラス合成物8161やジェネラルエレクトリック社(General Electric)製のガラス合成物821に加えて、アメリカ合衆国、マサチューセッツ、スターブリッジに住所を有するパーレエレクトロ-オプティクスインコーポレイテッド社(BURLE Electro-Optics Inc.)製のガラスMCP-10, MCP-12, MCP-9, RGS 7412, RGS 6512及びRGS 6641を挙げることができる。その他アルカリ混合ケイ酸鉛ガラス(alkali doped lead sili

40

50

cate glass)も好適な材料である。更に、非ケイ酸塩ガラスも用いることができる。概して、ガラスチューブに導電性面を形成するためにガラスチューブの少なくとも一面を変化ための処理、例えば、水素還元処理などを施し易い何らかのガラスが本発明において利用するには好適である。ガラスが、ガラスチューブに導電性面を提供することができるように変化させることの可能な少なくとも一つの成分を含んでいる限り、非鉛ガラスも用いることができる。これに代えて、リフレクトロンレンズ500は、ガラス以外の、例えば、セラミック材料にて構成された非ガラスチューブにガラス層を析出させて形成したものであってもよい。そのようなガラス層はリフレクトロンレンズ500の導電性を持たせる面に析出させる。チューブは上述したような単体構造のものに限らず、複数の導電性ガラスリングを積み重ねることにより構成したものであってもよい。

10

#### 【0018】

リフレクトロンレンズ500の選択されたガラス面或いはガラス全面をそのガラス面に導電性を持たせるために処理する。一つの望ましい形態においては、リフレクトロンレンズ500の内側面510に水素還元処理を施す。この処理においては、ガラス中の酸化鉛のような金属酸化物を化学的に還元させて半導電性形態にさせる。アルカリ混合ケイ酸鉛ガラス導電性面を形成するために用いられる水素還元処理は、例えば、1971年版ACTA Electronica(14巻、第1号、41~77頁)中で発表された記事にトラップ(Trap(HJL))によって述べられている。還元処理のパラメータを変えることによって電氣的導電性を変えることができる。

#### 【0019】

20

水素還元処理は、ガラスチューブを純粋水素或いは水素と酸素とのコントロールされた混合物を通じて清浄された閉塞炉内にガラスチューブを入れる工程を含んでいる。温度を典型的には毎分1~3の割合で徐々に高める。約250で開始した時に、ガラス中の酸化鉛のような金属酸化物が導電性状態に変化する(還元する)という化学反応がガラス中で起こる。この反応は、典型的には、その表面の最初の数百オングストロームで起こる。継続加熱し、水素に暴露させることにより、より還元された金属酸化物が生成され、それはリフレクトロンレンズ500に沿って抵抗性をより低下させる。温度、時間、圧力及びガス量は、全て、導電性面の抵抗性を所望の応用に適合させるために用いられる。浸漬温度(soak temperature)は、金属酸化物を還元させるために十分高く選択する。最大浸漬温度は、ガラスのサグポイント(sag point)以下に選択する。必要ならば、導電性面の不必要な部分を化学的又は機械的手段で取り除くことができる。

30

#### 【0020】

操作中に、リフレクトロンレンズ500の端から端を通る電圧が印加される。リフレクトロンレンズ500の導電性内側面510がリフレクトロンレンズ500の長さ方向の軸に沿って電場グラジエントを発生させる。連続した導電性内側面510によって発生させられる電場グラジエントによって、イオンビームは、従来のリフレクトロンレンズによってもたらされる段階的な方向反転とは対照的に徐々に方向反転させられる。本発明に係るリフレクトロンレンズ500の円滑で、段階的でない作用によってビームの閉じ込め(confinement)を向上させることができ、それにより小さい面積の検出器の使用を可能にする。また、イオンをリフレクトロンレンズに接触させることなくイオンの移動方向を反転させることができる。本発明によるリフレクトロンレンズ500を用いた器具においては、イオンエネルギー分散の減少と向上したイオンビームの閉じ込めにより、感度と質量分解能とが向上する。

40

#### 【実施例】

#### 【0021】

図6に示した本発明に係るリフレクトロンレンズ600, 650を、BURLE社のMCP-10ガラスから作った。第一のリフレクトロンレンズ600は、長さが9.809cm(3.862インチ)、内径が6.096cm(2.40インチ)、外径が7.422cm(2.922インチ)の寸法を有している。第二のリフレクトロンレンズ650は

50

、長さが15.875 cm (6.250インチ)、内径が3.048 cm (1.200インチ)、外径が4.153 cm (1.635インチ)の寸法を有している。

【0022】

リフレクトロンレンズ600, 650を34 psiの圧力と40 l/mの水素流量の水素雰囲気中に置いた。リフレクトロンレンズ600, 650を次のスケジュールに従って水素雰囲気中で加熱した。温度を3時間以上室温から200 まで徐々に上昇させた。次に、温度を1時間以上300 まで徐々に上げて、次に、12時間30分以上445 まで上昇させた。そのチューブを3時間445 に維持した。第一のリフレクトロンレンズ600の端から端の測定された抵抗は、 $2.9 \times 10^9$  オームで、第二のリフレクトロンレンズ650の端から端の測定された抵抗は、 $3.0 \times 10^9$  オームであった。

10

【0023】

本発明のこれらの利点及びその他の利点は、上記した内容から当業者が容易に理解できるであろう。従って、本発明の主要な発明思想から逸脱することなく、上述した実施例に変更や変形を加えてもよいことは当業者なら認識できるであろう。それ故、本発明は、上述した特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載されている発明の範囲及び趣旨内にある変更や変形を含むものと理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】線形型飛行時間質量分析器具の概略的な断面図である。

【図2】図1に示した器具を通るイオンの経路上の質量に従ったイオンの分布を示した概略図である。

20

【図3】リフレクトロン型飛行時間質量分析器具を示した概略図である。

【図4】従来のリフレクトロンレンズの概略的な断面図である。

【図5】本発明によるリフレクトロンレンズの概略的な斜視図である。

【図6】本発明により組立てられたケイ酸鉛リフレクトロンレンズを示した図である。

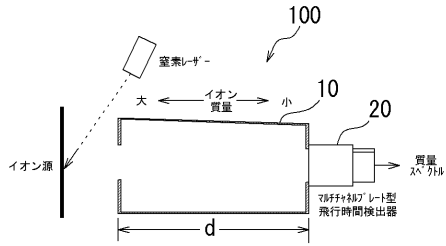
【符号の説明】

【0025】

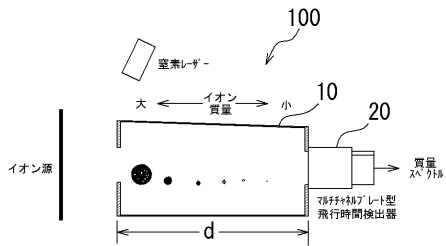
500, 600, 650	リフレクトロンレンズ
510	リフレクトロンレンズの内側面
520	リフレクトロンレンズの外側面

30

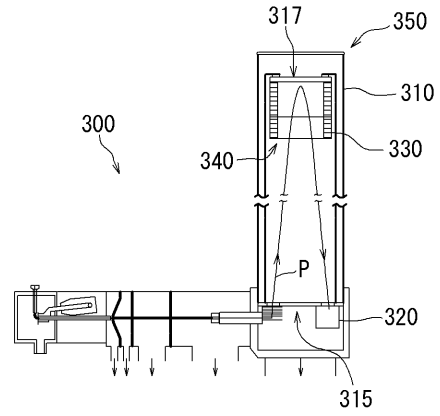
【図1】



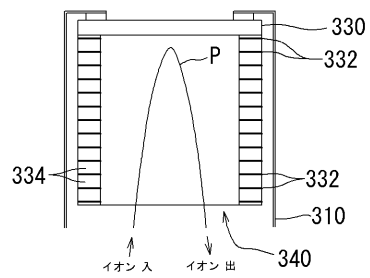
【図2】



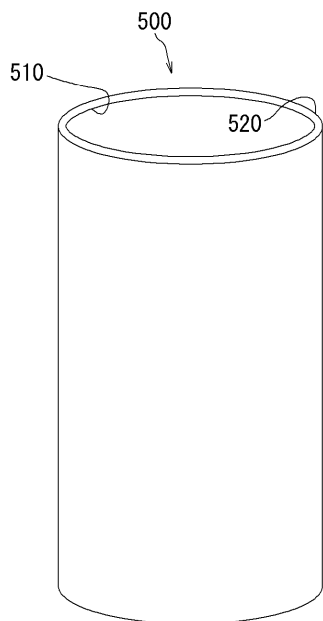
【図3】



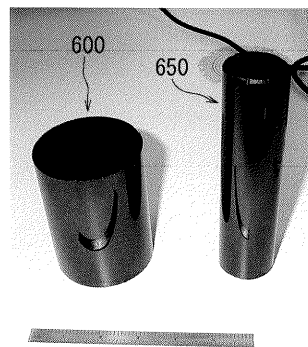
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08 - 111205 (JP, A)  
特開平08 - 250051 (JP, A)  
特開2000 - 011947 (JP, A)  
米国特許第04390784 (US, A)  
米国特許第03914517 (US, A)  
特表2003 - 533851 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01J 49/40  
G01N 27/62  
H01J 3/16