

(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  
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/103339 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01J 49/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/084033
- (22) 国際出願日: 2014年12月24日(24.12.2014)
- (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: 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: 古橋 治 (FURUHASHI, Osamu); 〒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恵王子町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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TIME-OF-FLIGHT TYPE MASS SPECTROMETRIC DEVICE

(54) 発明の名称: 飛行時間型質量分析装置

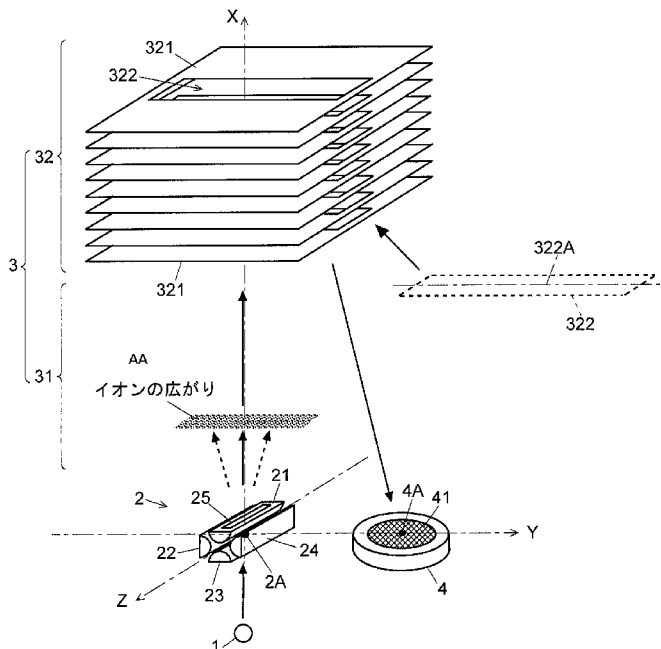


FIG. 1:  
AA Ion spread

(57) Abstract: In this invention, an ion reflector (32) has a configuration in which multiple flat electrodes (321) are aligned, each flat electrode having a rectangular opening (322). The arrangement of each portion is defined in such a manner that the central axis line (322A) of the opening (322) in the long edge direction is positioned in a plane containing a central axis line (X axis) in the ion emission direction, and a straight line (Y axis) linking a central position (4A) on the detection surface of the detector (4) to an ion distribution mass center position (2A) in an ion trap (2). In this manner, when the electric potential distribution along the central axis of an ion reflector (32) is such that a portion of the reflection electric field is turned into a non-uniform electric field so as to improve isosynchronism among an ion group to be detected, a region that is an ideal electric potential distribution for realizing isosynchronism spreads in the Y-axis direction, facilitating settling of an ion flight trajectory into a region that is an ideal electric potential distribution. In addition, while emitted ions spread widely in the Y-axis direction during flight, passage of the spread ion through the region that is an ideal electric potential distribution is also facilitated. This allows high isosynchronism and high mass resolution to be achieved.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/103339 A1



イオンリフレクタ(32)は、長形状開口(322)を有する平板電極(321)を多数並べた構成である。イオントラップ(2)のイオン分布の重心位置(2A)と検出器(4)の検出面上の中心位置(4A)とを結ぶ直線(Y軸)と、イオン射出方向の中心軸線(X軸)とを含む平面上に、開口(322)の長辺方向の中心軸線(322A)が位置するように各部の配置を定める。これにより、イオンリフレクタ(32)の中心軸に沿った電位分布を、検出されるイオン群の等時性が改善するよう反射電場の一部を非一様電場にしたときに、等時性を実現する理想的な電位分布となる領域がY軸方向に広がり、イオンの飛行軌道が理想的な電位分布である領域に収まり易くなる。また、射出されたイオンは飛行する間にY軸方向に大きく広がるが、広がったイオンも理想的な電位分布である領域を通過し易くなる。それにより、高い等時性が実現でき高い質量分解能を達成できる。

## 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、リニア型のイオントラップと、イオンリフレクタ（反射器）を用いた飛行時間型質量分析器と、を備えた飛行時間型質量分析装置に関する。

### 背景技術

[0002] 試料中の化合物の分子構造情報を取得するために、該化合物由来のイオンをプリカーサイオンとして選択したあとに衝突誘起解離（CID=Collision Induced Dissociation）などにより解離させるMS<sup>2</sup>分析や、その解離によって得られたイオン（プロダクトイオン）の中から特定のイオンをさらにプリカーサイオンとして選択した後に解離させて質量分析するMS<sup>3</sup>分析、さらにプリカーサイオン選択と解離のサイクルを繰り返すMS<sup>4</sup>分析、MS<sup>5</sup>分析などが広く利用されている。nが3以上の整数であるMS<sup>n</sup>分析を実施可能な質量分析装置として、イオンを空間内に保持するとともに保持したイオンを質量電荷比に応じて選別（プリカーサイオン選択）したり、選別したイオンに対する解離操作を行ったりすることが可能なイオントラップと、該イオントラップから射出されたイオンを質量電荷比に応じて分離して検出する飛行時間型質量分析器とを組み合わせた飛行時間型質量分析装置がよく知られている。

[0003] 高周波電場を利用するイオントラップには、大別して、円環状のリング電極と該リング電極を挟むように配置された一对のエンドキャップ電極とから成る3次元四重極型のイオントラップと、中心軸を取り囲むように複数本（一般的に4以上の偶数本）のロッド電極を配置した構成のリニア型のイオントラップとがある。リニア型イオントラップは3次元四重極型イオントラップに比べてイオンを保持可能な空間が広いため、イオンによる空間電荷の影響が相対的に小さく、より多くの量のイオンを保持することが可能である。

そのため、リニア型イオントラップは、質量分析に供するイオン量を増やし、分析感度を改善するのに有効である。

[0004] 一方、飛行時間型質量分析器には、大別して、イオンを一方向にのみ飛行させるリニア型と、イオンリフレクタを用いてイオンを往復飛行させる反射型（リフレクトロン型）とがある。反射型はリニア型に比べて、装置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ので質量分解能の向上に有効であるほか、イオンを折り返し飛行させる際にイオンの初期エネルギーの広がり（ばらつき）に起因する飛行時間広がりを補償することができるという利点がある。こうしたことから、最近では特に、高い質量分解能が要求される用途のために、反射型の飛行時間型質量分析器がよく用いられている。以下の説明では、イオンリフレクタを用いた反射型の飛行時間型質量分析器を単に飛行時間型質量分析器といい、該飛行時間型質量分析器を用いた飛行時間型質量分析装置を単に飛行時間型質量分析装置（TOFMS）という。

[0005] 現在、最も広く利用されているイオンリフレクタはデュアルステージ式リフレクタである。デュアルステージ式リフレクタでは、イオン光軸に沿った電位の傾きが相違する2段階の一樣電場により反射電場が構成される。通常、デュアルステージ式リフレクタでは、同一質量電荷比を有するイオンの飛行時間の広がりには初期エネルギーの2次微分まで補償され、それによって高い質量分解能が得られる。

[0006] さらに初期エネルギーの高次微分の成分まで飛行時間の広がりを補償して質量分解能を向上させるために、一樣電場の少なくとも一部を電位分布が非線形である非一樣電場とするとよいことが知られている。例えば本発明者らは、特許文献1、2等により、デュアルステージ式リフレクタの奥側の第2ステージ部の電位分布を僅かに補正して非一樣電場とした新規のイオンリフレクタを提案している。このイオンリフレクタによれば、所定の閾値以上の初期エネルギーを持ちイオンリフレクタの中心軸軌道上を飛行するイオンパケットに対し、飛行軌道上に理想状態に近い電位分布を実現することで、ほぼ完全な等時性（同一質量電荷比を有しながら初期エネルギー広がりがあるイオン

群が同時に検出器に到達するために飛行時間広がりなくなる)を達成することができる。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0007] 特許文献1：国際公開第2012/086630号  
特許文献2：国際公開第2014/057777号  
特許文献3：特開2014-135248号公報  
特許文献4：米国特許第5763878号明細書

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] こうした少なくとも反射電場の一部において非一様電場を利用したイオンリフレクタは、一様電場のみを利用したリオンフレクタにはない、次のような問題を有する。
- [0009] イオンリフレクタは一般に、円形状の開口が形成された板状の電極板を所定間隔離して多数並べた構造を有し（特許文献3等参照）、各電極板にそれぞれ所定の直流電圧を印加することによって、イオンを折り返すための反射電場を円形状開口の内部空間に形成する。この反射電場が一様電場である場合には、中心軸付近での全ての等電位面がイオンリフレクタの中心軸に直交する平面となるため、該中心軸に直交する平面内でその径方向に電位差は生じない。これに対し、反射電場が非一様電場である場合には、等電位面がイオンリフレクタの中心軸上に頂部を有し膨出する曲面状となるため、該中心軸に直交する平面上では径方向に電位差が生じる。そのため、イオンリフレクタの中心軸上においてはほぼ完全な等時性を実現するための理想的な電位分布であったとしても、その中心軸から径方向に離れた位置を通過するイオンに対しては電位分布が理想的とはならず、そのために等時性が低下してしまい質量分解能が低下する。

このように従来のイオンリフレクタでは、高い等時性が得られるイオンの

軌道が空間的にかなり限られることになる。

[0010] 上述したようにリニア型イオントラップは3次元四重極型イオントラップに比べて保持可能なイオンの量が格段に多いため、高い分析感度と高い質量分解能とを同時に実現するには、リニア型イオントラップと非一様電場を利用した反射型飛行時間型質量分析器との組み合わせが好ましい。通常、リニア型イオントラップの内部空間に保持したイオンを飛行時間型質量分析器の飛行空間に向けて射出する際には、特許文献4に開示されているように、リニア型イオントラップの中心軸に沿って延伸する細長い空間に保持したイオンを、該中心軸に直交する方向に射出する。こうした場合、イオンが射出される直前に、イオンはリニア型イオントラップの中心軸に沿った方向（便宜上、これをZ軸方向という）に広い範囲に存在しているから、射出されたあとにもイオンはZ軸方向に比較的大きな空間的な広がりを持って飛行すると推測される。

[0011] そこで本発明者は、リニア型イオントラップから射出されるイオンの飛行軌道を計算機シミュレーションを用いて検討した。その結果、イオンはリニア型イオントラップから射出された直後から、その射出方向（便宜上、これをX軸方向という）とZ軸方向との両方に直交する方向（便宜上、これをY軸方向という）に大きく広がりながら進むことが確認された。その理由は、リニア型イオントラップを構成するロッド電極の内周面は湾曲状であるため、イオンを射出する際にその内部空間に形成される直流電場によってイオンが受ける力の方向がX軸-Y軸平面内でX軸に対し或る程度の角度範囲を有した方向であるからであると考えられる。通常、飛行時間型質量分析器においてイオンリフレクタ手前の無電場ドリフト領域はかなり長いため、上述のようにY軸方向に広がりつつ進むイオンの広がり、イオンリフレクタへ入射する時点ではZ軸方向の広がり比べてかなり大きくなる。その結果、かなりの割合のイオンがイオンリフレクタの中心軸から大きく離れた位置を通過することになり、そのために、等時性を改善するべく非一様電場を使用したにも拘わらず、それを活かせずに等時性が低下してしまう。

[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、リニア型イオントラップをイオン射出源とする飛行時間型質量分析装置において、3次元四重極型イオントラップに比べてより多くのイオンを質量分析に供することによる分析感度の高さを活かしつつ、イオンの等時性を改善することで高い質量分解能を実現することをその目的としている。

### 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なされた本発明は、中心軸を囲むように複数のロッド電極が配置されてなり、該複数のロッド電極で囲まれる空間にイオンを捕捉するリニア型のイオントラップ、イオンを飛行させる無電場領域とイオンを反射するイオンリフレクタとを有する飛行時間型質量分析器、及び、イオンを検出する検出器、を具備し、前記イオントラップの内部空間に捕捉したイオンを該イオントラップの中心軸に直交する方向に射出して前記飛行時間型質量分析器に導入し、該飛行時間型質量分析器により質量電荷比に応じて分離されたイオンを前記検出器に導入して検出する飛行時間型質量分析装置において、

前記イオンリフレクタは、長形状又はスリット状の開口を有する平板電極をその電極の広がり面に直交する軸に沿って複数並べた構成を有し、

前記イオントラップのイオン捕捉空間におけるイオン分布の重心位置と前記検出器の検出面上の所定位置とを結ぶ直線と、前記イオン分布の重心位置に存在するイオンの射出方向の中心軸線と、を含む平面上に、前記平板電極の開口の長辺方向に沿った該開口の中心線が含まれるように、前記イオントラップ、前記イオンリフレクタ、及び前記検出器が配置されてなることを特徴としている。

[0014] ここで、長形状の開口とは開口の対向する二つの短辺が平板電極の縁部により形成されているものであり、スリット状の開口とは開口の対向する二つの短辺が開放状態となっている（ただし、開口の長辺方向のサイズは理論的には無限であってもよいが、実際には有限である）ものをいう。

[0015] いま、イオンリフレクタを用いて高いレベルの等時性を実現するため、少

なくともイオンリフレクタの一部で、その中心軸上の電位分布が非線形形状を呈する非一様電場が使用される場合について考える。何故なら、イオンリフレクタにおける反射電場が一様電場である場合には、上述したように、イオンリフレクタの中心軸に直交する平面内で電位差が生じない。

[0016] 本発明者は、長方形状又はスリット状の開口を有する平板電極を並べた構成のイオンリフレクタにおいて、反射電場を非一様電場とした場合の、イオンリフレクタの中心軸に直交する平面での電位分布を計算機シミュレーションにより求めた。その結果、長方形状の開口面において同電位である領域は長辺方向に長く延伸していることが確認された。これは、完全な等時性が達成できるような理想的な電位分布をイオンリフレクタの中心軸上に形成した場合に、その中心軸の周囲の開口の長辺に沿った方向に延伸する広い空間で、理想的な電位分布が形成されることを意味している。

[0017] リニア型イオントラップから射出されたイオンは、イオンリフレクタで折り返され、イオントラップから或る程度離れた位置に置かれた検出器の検出面に到達する、という飛行軌道を有する。したがって、イオンの射出点と検出面上の到達点とを結ぶ直線の延伸方向は、イオンの射出方向に直交する面内でみるとイオンの移動量が最も大きい方向である。本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、このイオンの移動量が最も大きい方向にイオンリフレクタを構成する平板電極の長方形状開口又はスリット状開口の長辺の方向が揃えられている。しかも、イオンはイオンリフレクタに到達した際に、平板電極の開口の長辺方向に沿った該開口の中心線付近に達する。したがって、イオンリフレクタの反射電場中を通過するイオンの折り返し軌道は、上述したように平板電極の開口の長辺に沿った方向に広がっている理想的な電位分布が形成されている領域に収まり易くなる。

[0018] また、リニア型イオントラップからイオンが射出される方向は該イオントラップの中心軸に直交する方向であり、その射出のためにイオントラップ内部空間に形成される直流電場の等電位面はロッド電極の内周面形状に沿った曲面状となる。そのために、射出されたイオンは、その射出方向とイオン



ラップの中心軸の方向との両方に直交する方向に広がりながら進み、そのイオンの空間的な広がりはいオントラップの中心軸方向の広がり比べて遙かに大きいものとなる。本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、このイオンの広がりが大きい方向にイオンリフレクタを構成する平板電極の長方形開口又はスリット状開口の長辺の方向が揃えられている。そのため、上述のような要因により空間的にイオンが広がっていても、そうした広がったイオンがイオンリフレクタの反射電場中を通過する際の折り返し軌道は、平板電極の開口の長辺に沿った方向に広がっている理想的な電位分布が形成されている領域に収まり易くなる。

[0019] このようにして本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、リニア型イオントラップから射出された多くの量のイオンについて、イオンリフレクタにおいて理想的な電位分布が形成されている領域を通過させて最終的に検出器に到達させることができる。それによって、多くのイオンについて高い等時性を以て質量分析することができ、高い質量分解能を達成することができる。

[0020] 上述した理由により、本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、好ましくは、前記イオンリフレクタの中心軸上の電位分布の少なくとも一部が非線形形状であるものとするよい。

[0021] なお、本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、検出器の検出面上の所定位置とは典型的には検出面上の中心点であるが、厳密に中心点である必要はない。また、平板電極の開口の長辺方向に沿った該開口の中心線は、イオン分布の重心位置と検出器の検出面上の所定位置とを結ぶ直線と、イオン分布の重心位置に存在するイオンの射出方向の中心軸線と、を含む平面上であることが好ましいが、必ずしも厳密に該平面上に載っている必要はない。即ち、イオントラップから射出され広がりつつ進むイオンはそれぞれ異なる飛行軌道を通ることになるが、そうした異なる飛行軌道を通して最終的に検出器に到達するイオンの殆どが、イオンリフレクタにおいて理想的な電位分布が形成されている領域を通過するように、イオントラップ、イオンリフ

レクタ、及び検出器の配置が決められてさえいればよい。

## 発明の効果

[0022] 本発明に係る飛行時間型質量分析装置によれば、試料成分に由来する多くのイオンを質量分析に供することで高い分析感度を達成しつつ、それら多くのイオンの等時性を改善することによって高い質量分解能を実現することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明の一実施例による飛行時間型質量分析装置の概略構成図。  
[図2]本実施例の飛行時間型質量分析装置におけるリニア型イオントラップの概略斜視図。  
[図3]図2に示したリニア型イオントラップのX軸-Y軸平面での断面図。  
[図4]本実施例の飛行時間型質量分析装置においてイオンリフレクタを通過するイオンの飛行軌道の一例を示す概略図。  
[図5]本実施例の飛行時間型質量分析装置における計算機シミュレーションの際の想定モデルを示す構成図。  
[図6]イオンリフレクタの開口面における電位分布の計算機シミュレーション結果を示す図。  
[図7]図5に示した構成において、イオンの相対エネルギー広がり $dE/E$ に対する相対飛行時間広がり $dT/T$ をシミュレーションした結果を示す図。  
[図8]開口が円形状である従来のイオンリフレクタを用いた場合の、イオンの相対エネルギー広がり $dE/E$ に対する相対飛行時間広がり $dT/T$ をシミュレーションした結果を示す図。

## 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の一実施例である飛行時間型質量分析装置（以下「TOFMS」と略す）について、添付図面を参照して説明する。

図1は本実施例のTOFMSの概略構成図、図2は本実施例のTOFMSにおけるリニア型イオントラップの概略斜視図、図3はこのリニア型イオントラップのX軸-Y軸平面での断面図である。

- [0025] 本実施例のTOFMSは、化合物由来のイオンを生成するイオン源1と、高周波電場の作用によってイオンを捕捉するリニア型イオントラップ2と、イオンを質量電荷比に応じて分離する反射型の飛行時間型質量分析器3と、イオンを検出する検出器4と、を備える。便宜上、これら各構成要素が配置される3次元空間に、図示するように、互いに直交するX軸、Y軸、Z軸の三軸を設定する。
- [0026] イオン源1は試料中の化合物をイオン化するものであれば、そのイオン化手法を問わない。例えば試料が液体試料である場合には、エレクトロスプレーイオン化法、大気圧化学イオン化法などのイオン化法が利用される。また、試料が気体試料である場合には、電子イオン化法、化学イオン化法などのイオン化法が利用される。
- [0027] リニア型イオントラップ2は、図2、図3に示すように、Z軸方向に延伸する中心軸を取り囲むように配置された4本のロッド電極21、22、23、24から構成され、それらロッド電極21～24は中心軸を向いた面の断面が円形状（理想的には双曲面状）である。1本のロッド電極21には、ロッド電極21～24で囲まれるイオン捕捉空間から外部にイオンを射出するために、Z軸方向に細長いイオン射出開口25が形成されている。イオン源1で生成されたイオンをイオン捕捉空間に導入するために、他のロッド電極22～24の一つにイオン入射開口を設けてもよいし、或いは、両縁端部からイオン捕捉空間にイオンを導入するようにしてもよい。
- [0028] なお、図示しないが、4本のロッド電極21～24にはそれぞれ、イオンを捕捉するための高周波電圧と、イオン射出開口25を通してイオンを射出するための直流電圧とが、電圧源から印加されるようになっている。そのほか、リニア型イオントラップ2においてプリカーサイオンの選択やそうして選択されたプリカーサイオンに対する解離（例えば衝突誘起解離）操作を行う場合には、そうした操作のための電圧も選択的に4本のロッド電極21～24に印加されるようになっている。
- [0029] 飛行時間型質量分析器3は、無電場ドリフト領域31とイオンリフレクタ

32とを含む。ここでは記載していないが、通常、これらはドリフトチューブの内部に設置される。イオンリフレクタ32は、円形状開口を有する平板電極を積層させた従来の一般的なイオンリフレクタとは異なり、長形状開口322を有する平板電極321を所定間隔離して、該電極321の広がり面に直交する軸線に沿って複数枚（図1では9枚であるが、通常、より多くの数）並べたものである。

図示しないが、各平板電極321の長形状開口322を積み重ねたことで形成される直方体状の開口空間に反射電場を形成するために、各平板電極321にはそれぞれ異なる直流電圧が電圧源から印加されるようになっている。

[0030] 検出器4は例えばマイクロチャンネルプレート又は二次電子増倍器を用いた検出器であり、空間的に或る程度広がったイオンを効率良く検出するために広い検出面41を有する。

[0031] 本実施例のTOFMSでは、イオンリフレクタ32が上記構成であるほか、リニア型イオントラップ2、イオンリフレクタ32、及び検出器4が特徴的な配置となっている。

リニア型イオントラップ2では、4本のロッド電極21～24で囲まれる、Z軸方向に延伸する細長い空間がイオン捕捉空間となる。通常、そのイオン捕捉空間において中心軸上で且つZ軸方向のイオン広がり中央が、イオン分布の重心位置2Aである。このイオン分布の重心位置2Aと検出器4の検出面41の中心位置4Aとを結ぶ直線（図1の例では、この直線はY軸に一致している）と、リニア型イオントラップ2においてイオン分布の重心位置2Aに存在するイオンの射出方向の中心軸線（図1の例では、この中心軸線はX軸に一致している）との両方を含む平面上に、平板電極321の長形状開口322の長辺方向に延びる中心軸線322Aが載るように、各構成要素の配置が定められている。

[0032] 本発明者が行った計算機シミュレーションについて説明しつつ、本実施例のTOFMSにおける上記配置の作用及び効果を説明する。

図5は本実施例のTOFMSにおける計算機シミュレーションの際の想定モデルを示す構成図である。ここでは、検出器4はY軸上ではないが、X軸-Y軸平面上に配置されている。したがって、リニア型イオントラップ2の重心位置2Aと検出器4の中心位置4Aとを結ぶ直線はX軸-Y軸平面上に位置し、各平板電極321の長方形状開口322の中心軸線CがこのX軸-Y軸平面上に載るようにイオンリフレクタ32は配置されている。

[0033] 図5中に示すように、リニア型イオントラップ2において対向するロッド電極21と23、22と24の離間距離は5mmであり、その中心軸（つまりはZ軸）から各ロッド電極21～24の内面までの距離は2.5mmである。

また、イオンリフレクタ32はデュアルステージ式リフレクタで、第1ステージ部と第2ステージ部とに分かれており、長さが100mmである第1ステージ部の前後には、図示しないものの、 $\phi 20\mu\text{m}$ の平行ワイヤでグリッド間隔が $250\mu\text{m}$ であるグリッド状電極が設けられている。このグリッド状電極が、無電場ドリフト領域31と第1ステージ部との境界面、及び第1ステージ部と第2ステージ部との境界面となっている。特許文献1に開示されている技術を用い、第2ステージ部におけるイオンの2次収束位置よりも奥側の電場を一様電場ではなく、奥に進むに向かって電位勾配の傾斜が徐々に大きくなる非一様電場とするように、各平板電極321に印加する直流電圧を設定している。これによって広いエネルギー広がりを持つイオンに対する等時性を改善している。イオンリフレクタ32の中心軸上の電位分布は、該中心軸上で反射されるイオン群に対し完全等時性が確保されるような非一様電場による理想的な電位分布である。なお、特許文献2に開示されている技術を用い、第1ステージ部と第2ステージ部とでは平板電極の厚さを変えている。

[0034] 軸対称な電位分布を持つイオンリフレクタ、つまりは開口が円形状である平板電極から構成される従来のイオンリフレクタにおいては、イオンリフレクタ内部空間での電位分布 $U(r, x)$ は以下の(1)式で与えられることが知られている。

$$U(r, x) = \phi_0(x) - (1/4) \cdot r^2 \cdot \phi_0''(x) \quad \dots(1)$$

ここで、 $x$ 及び $r$ はそれぞれイオンリフレクタの対称軸上の座標及び径方向の座標である。また、 $\phi_0(x)$ は中心軸上での電位分布、 $\phi_0''(x)$ は $\phi_0(x)$ の2次微分である。中心軸上での電位分布が一様電場による直線状である場合には $\phi_0''(x)$ はゼロとなり、等電位面は中心軸に直交した平面となるため径方向に電位分布の差は存在しない。しかしながら、本実施例のTOFMSのように等時性を改善するために電場を補正している場合には、中心軸上の電位分布は僅かに曲がった曲線状となる。この場合には、等電位面は中心軸を中心として膨出した曲面状となるため、中心軸に直交する平面内では径方向に電位分布の差が存在する。

[0035] 本実施例のように、平板電極321の開口の形状が長方形である場合、イオンリフレクタ32内で電位分布を与える式は開口の長辺方向の座標及び短辺方向の座標という二つの変数に依存する複雑な関数になるが、開口形状が円形である従来装置と同様に等時性を改善するため、中心軸上の電位分布が曲線状である場合には、平板電極内部において中心軸に直交する面内で電位分布の差が生じることになる。開口サイズが $40 \times 120\text{mm}$ である長形状開口322の開口面における電位分布をシミュレーション計算した結果を図6に示す。図6では電位をグレイスケールで示しており、白に近いほど電位が高い。

[0036] 図6から分かるように、電位が略同一である領域が長形状開口の長辺（図6における左右方向に延びる辺）の方向に延伸するように形成される。即ち、イオンリフレクタの中心軸上の $(60, 20)$ の座標位置Pで理想的な電位分布が形成されているとすると、その周辺の領域Qにおいても理想電位が形成されていることになる。このように、開口の形状を長方形とすると、理想電位が形成される領域をその長辺の方向に拡大できることが分かる。これは開口を、短辺が開放状態であるスリット状とした場合でも同様である。したがって、イオンリフレクタ32の各平板電極321の長形状開口322によって形成される略直方体形状の内部空間において、図4に示すような略楕円柱形状の領域324が理想的な電位分布である領域となる。

[0037] 上述したように本実施例のTOFMSでは、イオン分布の重心位置2Aと検出器4の検出面41の中心位置4Aとを結ぶ直線と、イオン分布の重心位置2Aに存在するイオンの射出方向の中心軸線との両方を含む平面上に、平板電極321の長方形開口322の長辺方向に延びる中心軸線322Aが載る。重心位置2Aから射出されたイオンはイオンリフレクタ32で折り返されて検出器4の検出面41に至る、略U字状又は略V字状の飛行軌道を辿るが、この飛行軌道は、重心位置2Aと中心位置4Aとを結ぶ直線とイオンの射出方向の中心軸線との両方を含む平面上に載る。つまり、ここでは、この飛行軌道はX軸-Y軸平面上に載っており、上述したように理想的な電位分布である略楕円柱形状の領域324はY軸方向に広がった形状であるから、図4に示したように、イオンリフレクタ32におけるイオンの飛行軌道は略楕円柱形状の領域324内に収まる。このように、折り返し飛行する飛行軌道の全体が確実に、電位分布が理想的である略楕円柱形状の領域324内に収まるようにすることで、イオンの等時性を確保し易くなる。これが、本実施例のTOFMSにおいて上述したような特徴的な構成を採用したことの効果の一つである。

[0038] また、本発明者のシミュレーション計算によれば、図3に示すように、イオン射出開口25を通してリニア型イオントラップ2内の捕捉空間から射出されるイオンは、イオントラップ2の中心軸（ここではZ軸）と直交する方向、つまりY軸方向に大きく広がりながら進む。これは、イオンを射出する際にはイオントラップ2の中心軸を挟んで対向するロッド電極21、23にそれぞれ所定の直流電圧が印加されるが、図3に示すように、ロッド電極21～24の内周面は略円筒状であるためにイオン射出開口25と中心軸との間に形成される直流電場の等電位面は湾曲状となり、その直流電場によってイオンが受ける力の方向はX軸-Y軸平面内でX軸に対して所定の角度範囲を有するからである。即ち、こうしたイオンの広がり、上記構成のリニア型イオントラップ2からその中心軸に直交する方向にイオンを射出する際に必然的に生じるものである。

[0039] なお、リニア型イオントラップ2においてイオンはZ軸方向に広がった状態で捕捉されているが、該イオントラップ2からイオンが射出される際にZ軸方向にイオンは大きく広がることはない。そのため、リニア型イオントラップ2から射出される時点ではイオンの広がりにはY軸方向よりもZ軸方向のほうが大きい。自由ドリフト領域31中をイオンが飛行する間にY軸方向のイオンの広がりには拡大し、イオンリフレクタ32に到達する段階では、Y軸方向のイオンの広がりにはZ軸方向のイオンの広がりには比べて格段に大きくなる。

[0040] 本実施例のTOFMSでは、このようにイオンの大きな広がり方向であるY軸方向に、上述したように理想的な電位分布である略楕円柱形状の領域324の広がり方向が一致している。それによって、イオン射出時の射出方向のばらつきによってイオンが広がった場合でも、その広がったイオンの飛行軌道ができるだけ略楕円柱形状の領域324内に収まるようにしている。

[0041] 上述のようにイオンがY軸方向に広がることの影響を確認するために、図5に示した構成において、リニア型イオントラップ2内部でのイオンの初期位置を変更しつつ、検出器4に到達するまでの飛行時間の変化をシミュレーション計算した。図7(a)は、Y軸方向に初期位置のずれを与えたときのイオンが持つエネルギーの広がり( $dE/E$ )と飛行時間の時間差( $dT/T$ )との関係である。また、図5(b)は、Z軸方向に初期位置のずれを与えたときのイオンが持つエネルギーの広がり( $dE/E$ )と飛行時間の時間差( $dT/T$ )との関係である。エネルギー広がり( $dE/E$ )はX軸方向の $-0.5\sim+0.5\text{mm}$ のイオンの初期位置のばらつきに対応するものであり、これは自由ドリフト領域31では $7000\text{eV}\pm 700\text{eV}$  ( $\Delta E/E=\pm 10\%$ )のエネルギー広がりとなる。また、例えば図7(a)中の $(Y, Z) = (0, 0)$ はY軸方向、Z軸方向に初期位置のずれがない、つまりは重心位置Aが初期位置であることを示し、例えば $(Y, Z) = (0.1, 0)$ はY軸方向に $+0.1\text{mm}$ の初期位置のずれがあることを示す。

[0042] 図7から、エネルギー広がりが $\pm 10\%$ であっても、飛行時間の広がり( $dT/T$ )は $2E^{-5}$  ( $=2\times 10^{-5}$ )未満に収まることが分かる。この飛行時間広がりには、



質量分解能では  $R = T / 2 d T = 25,000$  の高分解能に相当する。図 7 (a) と図 7 (b) とを比較すると分かるように、イオンの初期位置が Y 軸方向にずれた場合には Z 軸方向にずれた場合に比べて、飛行時間には比較的大きな変化が現れる。これが上述したリニア型イオントラップ 2 からのイオン射出時のイオン広がりの影響である。イオンの初期位置が変化すると検出器 4 に至るまでのイオンの飛行軌道がずれるが、その飛行軌道のずれによって等時性が低下すると、飛行時間広がり悪化する。これに対し、図 7 を見ると、Y 軸方向のイオンの広がり影響があっても、飛行時間広がりそれほど低下していない、つまり高い等時性が達成されていることが分かる。

[0043] 本実施例の TOFMS との比較のために、図 5 に示した構成で開口が円形状（開口径は  $50 \phi \text{ mm}$ ）である従来のイオンリフレクタを用いた場合の、イオンの相対エネルギー広がり  $dE/E$  に対する相対飛行時間広がり  $dT/T$  もシミュレーションにより調べた。その結果を図 8 に示す。図 8 (b) で分かるように、イオンの初期位置が Z 軸方向にずれても性能の低下は殆どみられない。これに対し、図 8 (a) に示すように、イオンの初期位置が Y 軸方向にずれた場合には、エネルギー広がりに対する許容性が非常に低くなり、エネルギー広がりがあったときに飛行時間広がり著しく大きくなる。これは、イオンの初期位置が重心位置 2 A から Y 軸方向にずれ、それに伴いイオンの飛行軌道がずれたときに、イオンが理想的な電位分布でない領域を通過するためであると推測される。

[0044] 上記シミュレーション結果からも、本実施例の TOFMS では、イオン射出時の射出方向のばらつきによってイオンが広がった場合であっても、そのイオンについて高い等時性を実現でき、それ故に、高い質量分解能を達成できることが確認できる。

[0045] なお、上記実施例は本発明の一例であり、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特許請求の範囲に包含されることは当然である。

例えば上記実施例の TOFMS では、リニア型イオントラップにおいて 1

本のロッド電極に設けたイオン射出開口を通してイオンを射出したが、例えば特許文献4に記載の装置のように、周方向に隣接する2本のロッド電極の間からイオンを射出する構成とすることもできる。また、リニア型イオントラップは4本のロッド電極から成るもの以外に、4以上の偶数本のロッド電極から成るものとする事ができる。

### 符号の説明

- [0046] 1…イオン源  
2…リニア型イオントラップ  
2 1～2 4…ロッド電極  
2 5…イオン射出開口  
2 A…イオン分布の重心位置  
3…飛行時間型質量分析器  
3 1…無電場ドリフト領域  
3 2…イオンリフレクタ  
3 2 1…平板電極  
3 2 2…長方形開口  
3 2 2 A…開口の中心軸線  
3 2 4…略楕円柱形状の領域  
4…検出器  
4 1…検出面  
4 A…検出面の中心位置

## 請求の範囲

### [請求項1]

中心軸を囲むように複数のロッド電極が配置されてなり、該複数のロッド電極で囲まれる空間にイオンを捕捉するリニア型のイオントラップ、イオンを飛行させる無電場領域とイオンを反射するイオンリフレクタとを有する飛行時間型質量分析器、及び、イオンを検出する検出器、を具備し、前記イオントラップの内部空間に捕捉したイオンを該イオントラップの中心軸に直交する方向に射出して前記飛行時間型質量分析器に導入し、該飛行時間型質量分析器により質量電荷比に応じて分離されたイオンを前記検出器に導入して検出する飛行時間型質量分析装置において、

前記イオンリフレクタは、長方形状又はスリット状の開口を有する平板電極をその電極の広がり面に直交する軸に沿って複数並べた構成を有し、

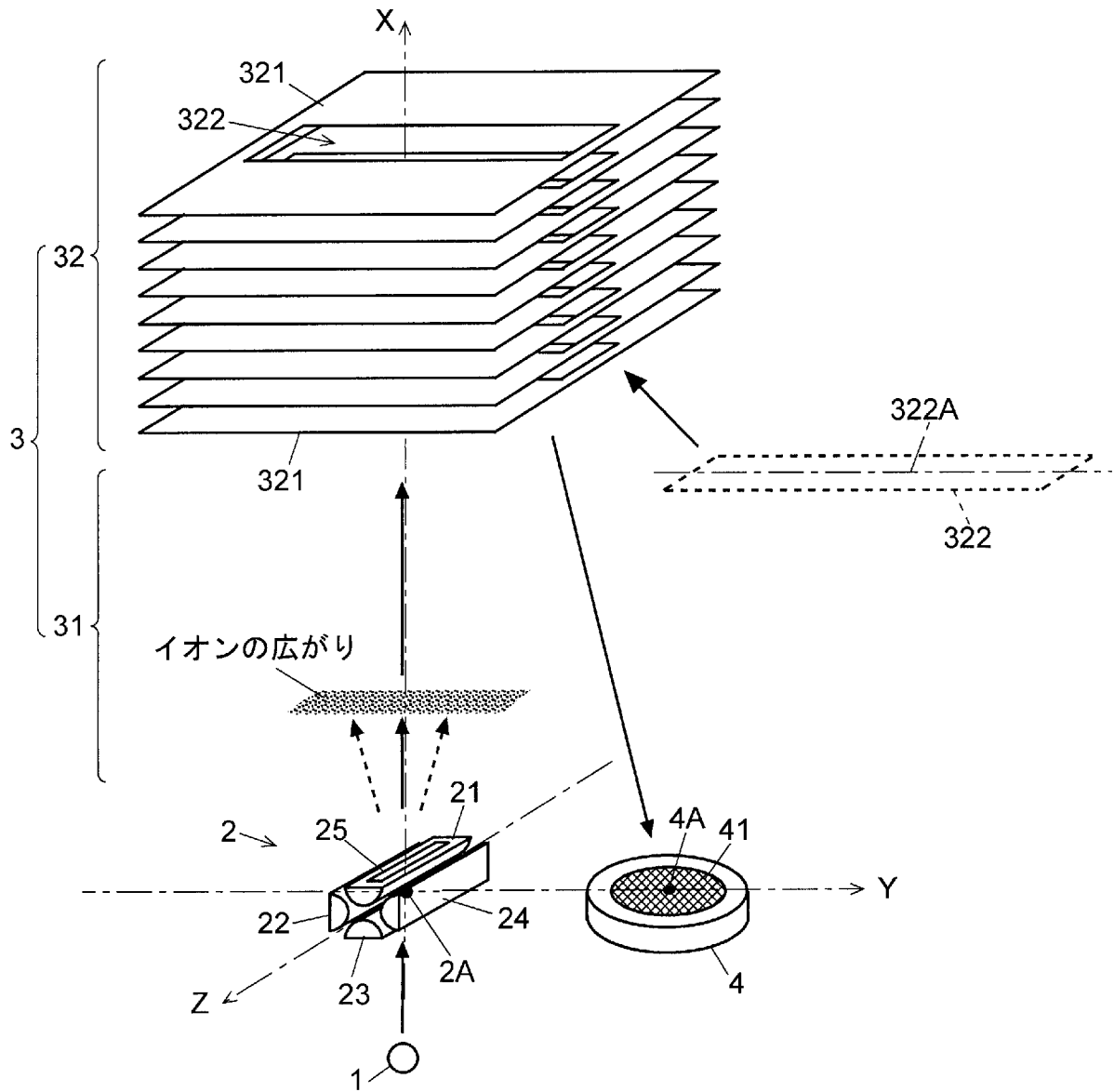
前記イオントラップのイオン捕捉空間におけるイオン分布の重心位置と前記検出器の検出面上の所定位置とを結ぶ直線と、前記イオン分布の重心位置に存在するイオンの射出方向の中心軸線と、を含む平面上に、前記平板電極の開口の長辺方向に沿った該開口の中心線が位置するように、前記イオントラップ、前記イオンリフレクタ、及び前記検出器が配置されてなることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

### [請求項2]

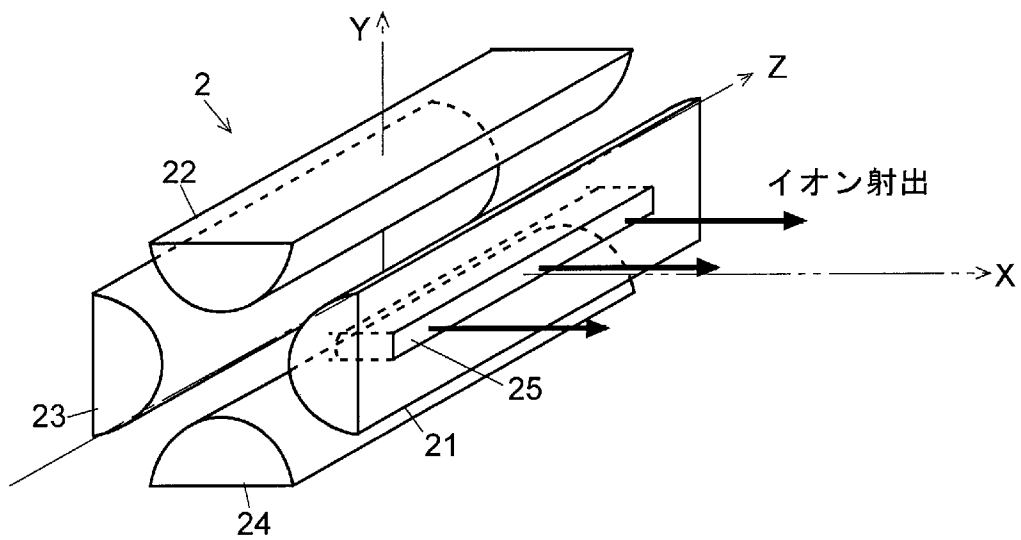
請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置であって、

前記イオンリフレクタの中心軸上の電位分布の少なくとも一部は非線形形状であることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

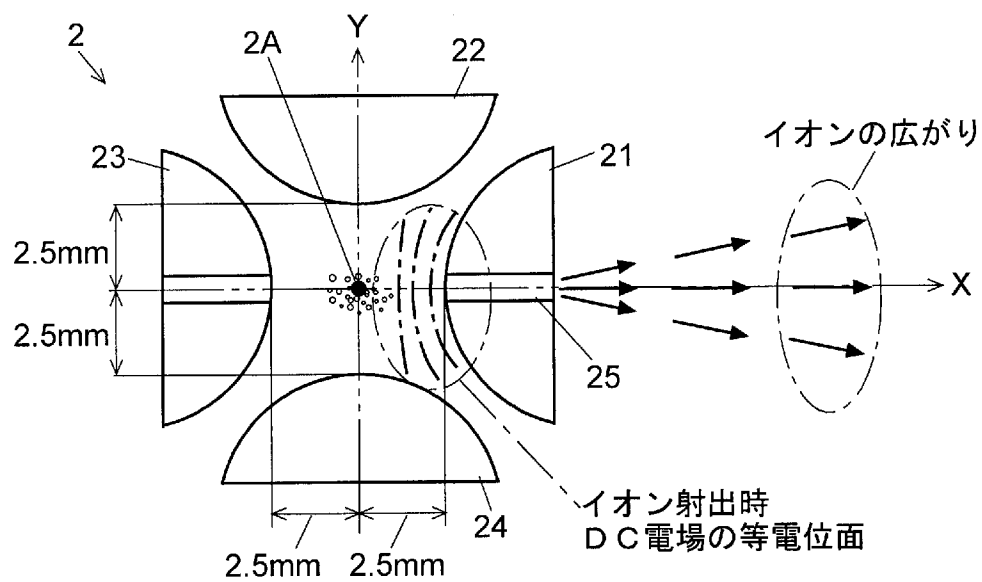
[図1]



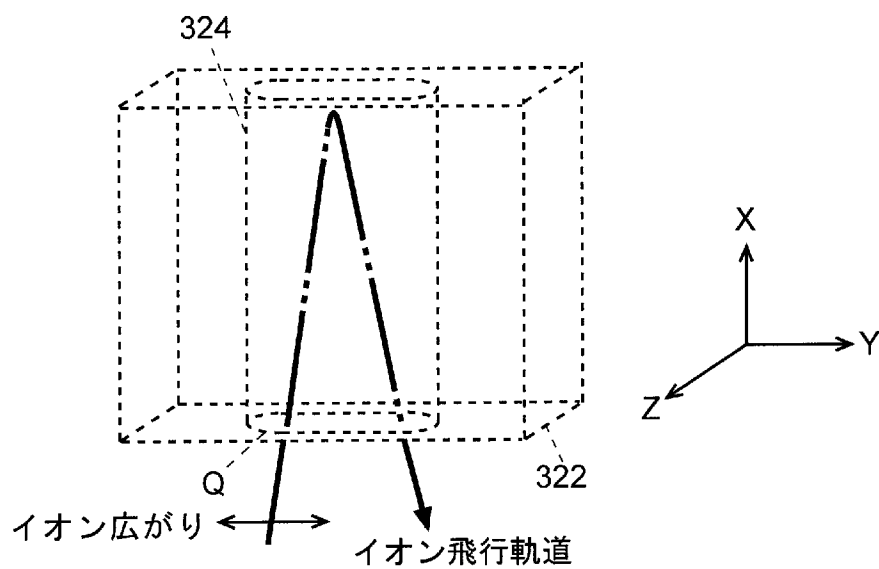
[図2]



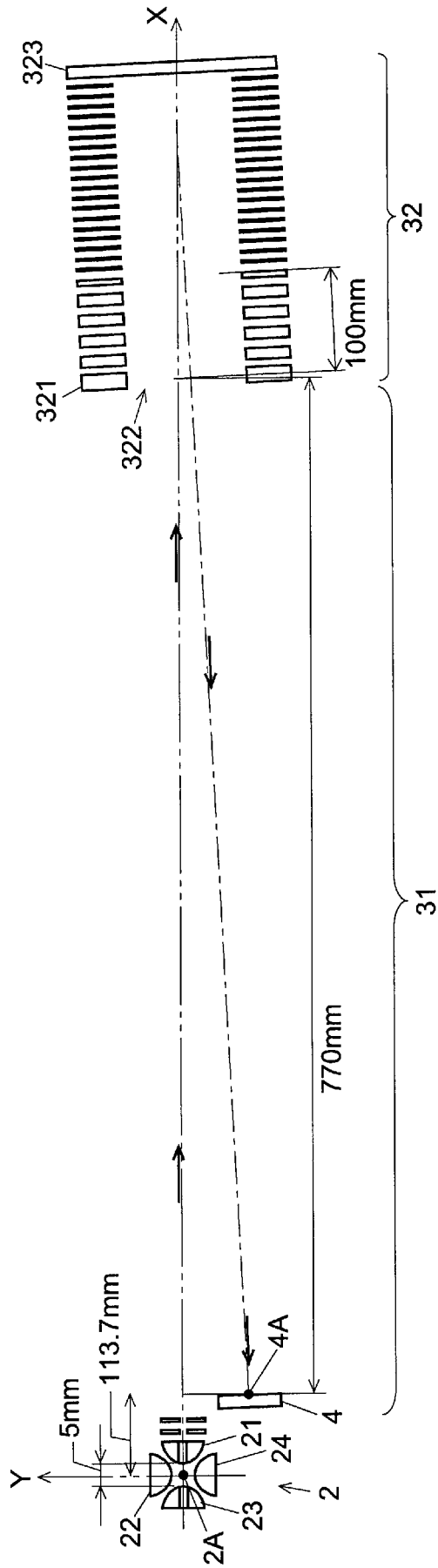
[図3]



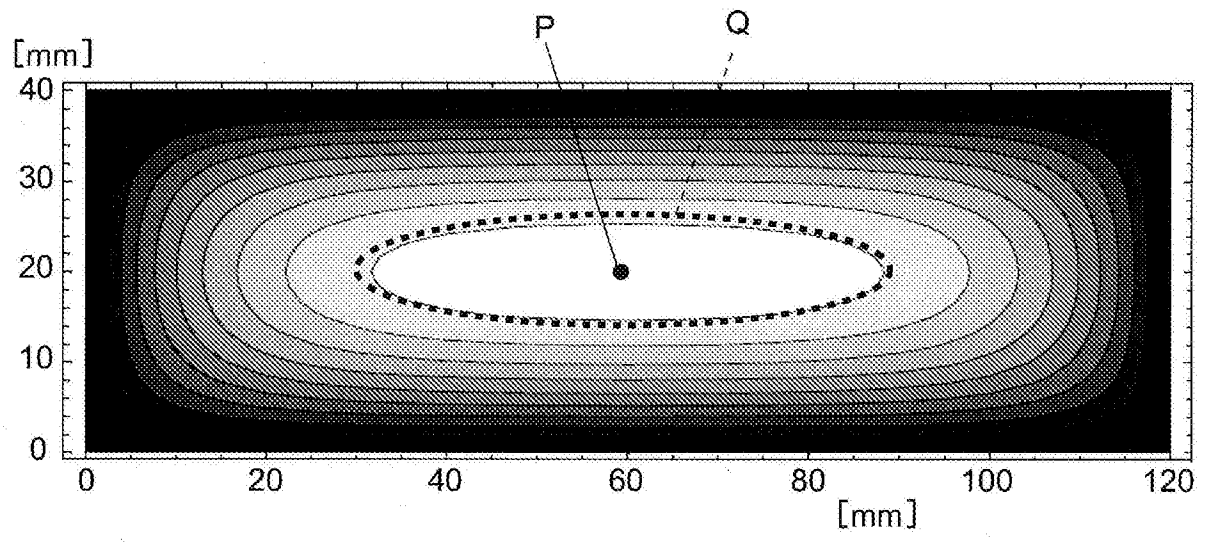
[図4]



[図5]

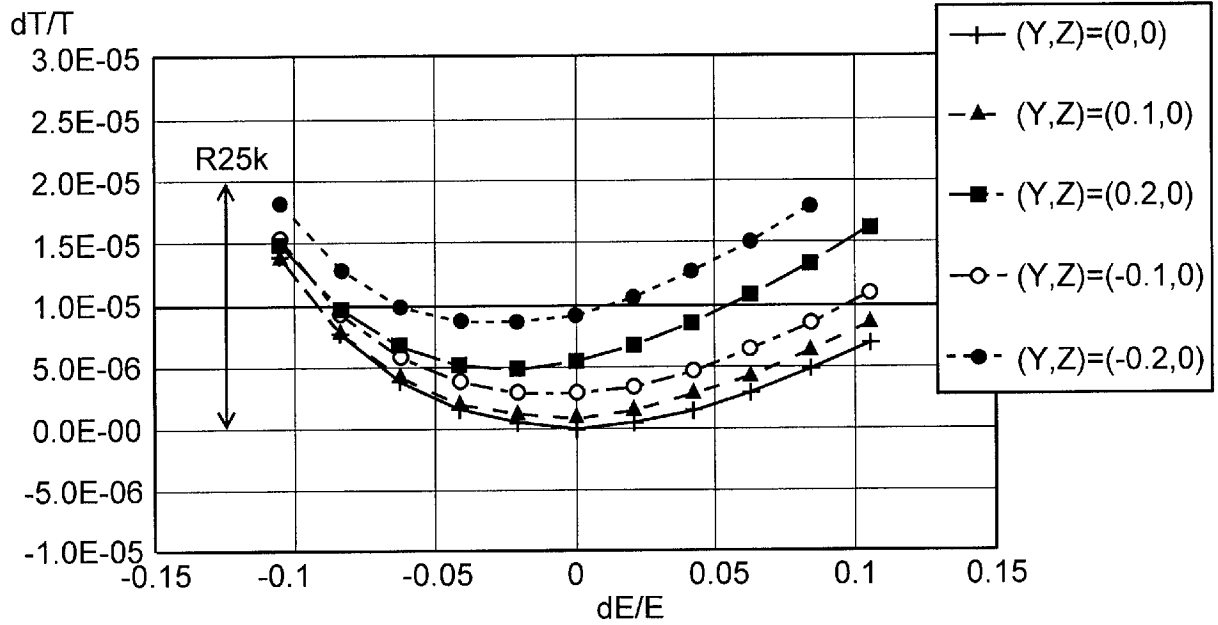


[図6]

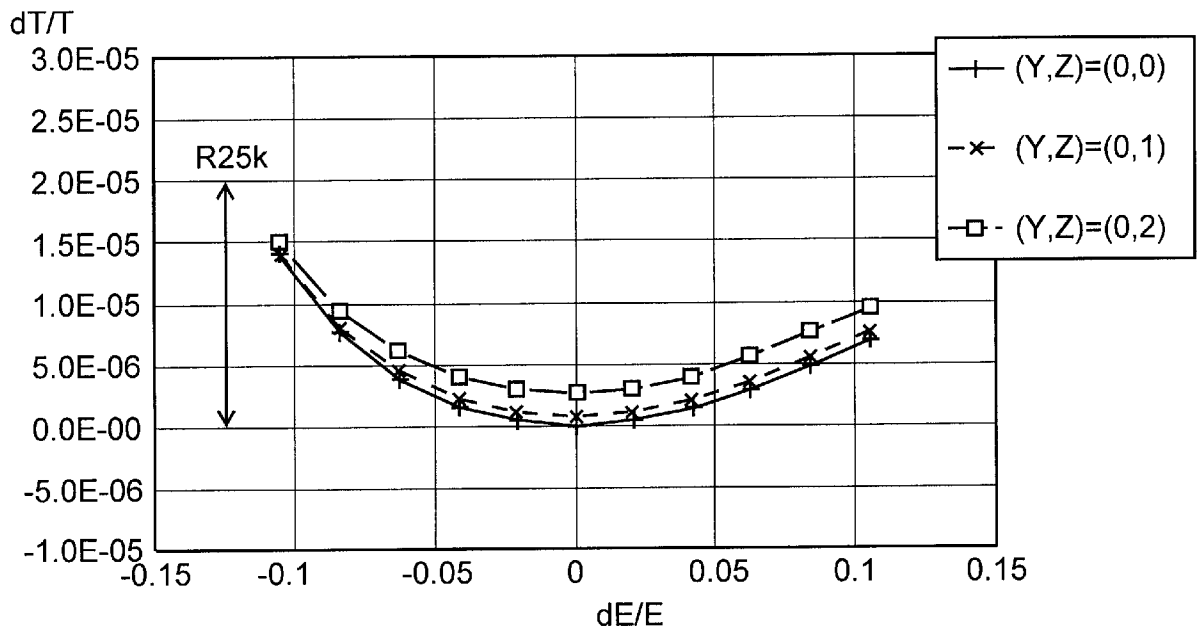


[図7]

(a) Y軸方向広がり



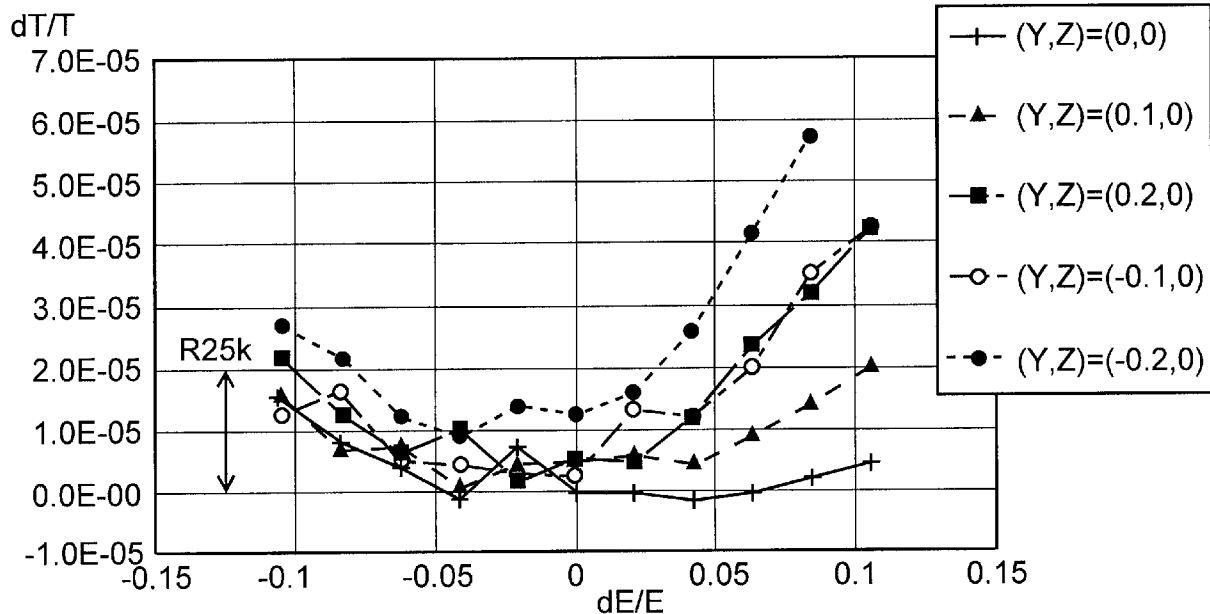
(b) Z軸方向広がり



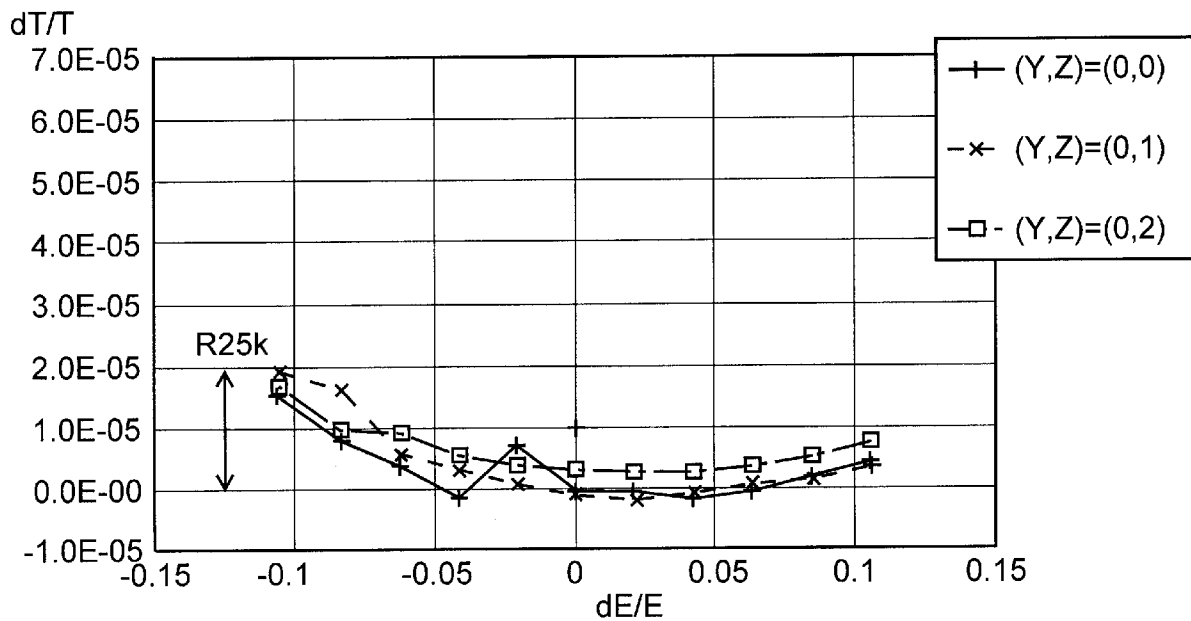


[図8]

(a) Y軸方向広がり



(b) Z軸方向広がり



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/084033

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01J49/40(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

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	WO 2012/086630 A1 (Kobe University), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0073] to [0075], [0086], [0105], [0130], [0132]; fig. 10, 16 to 17, 22 & US 2014/0054456 A1 & EP 2669930 A1	1-2
Y	JP 2009-540500 A (Thermo Finnigan, L.L.C.), 19 November 2009 (19.11.2009), entire text; all drawings & US 2009/0122492 A1 & EP 2027604 A & DE 102006027104 B & CA 2653024 A	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 February 2015 (19.02.15)	Date of mailing of the international search report 17 March 2015 (17.03.15)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

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		
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		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
Y	WO 2012/086630 A1 (国立大学法人神戸大学) 2012.06.28, 段落【0073】-【0075】、【0086】、【0105】、【0130】、【0132】、図10、16-17、22 & US 2014/0054456 A1 & EP 2669930 A1	1-2
Y	JP 2009-540500 A (サーモ フィニガン リミテッド ライアビリ ティ カンパニー) 2009.11.19, 全文、全図 & US 2009/0122492 A1 & EP 2027604 A & DE 102006027104 B & CA 2653024 A	1-2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 19.02.2015	国際調査報告の発送日 17.03.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 遠藤 直恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	2G 3701