

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5629928号
(P5629928)

(45) 発行日 平成26年11月26日(2014.11.26)

(24) 登録日 平成26年10月17日(2014.10.17)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 J 49/40	(2006.01)	HO 1 J 49/40	
HO 1 J 49/06	(2006.01)	HO 1 J 49/06	
GO 1 N 27/62	(2006.01)	GO 1 N 27/62	K
GO 1 N 27/64	(2006.01)	GO 1 N 27/64	B

請求項の数 22 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2012-549822 (P2012-549822)	(73) 特許権者	000001993
(86) (22) 出願日	平成23年12月20日(2011.12.20)		株式会社島津製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/079471		京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(87) 国際公開番号	W02012/086630	(74) 代理人	110001069
(87) 国際公開日	平成24年6月28日(2012.6.28)		特許業務法人京都国際特許事務所
審査請求日	平成25年6月14日(2013.6.14)	(72) 発明者	絹川 亨
(31) 優先権主張番号	特願2010-283187 (P2010-283187)		兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大
(32) 優先日	平成22年12月20日(2010.12.20)	(72) 発明者	古橋 治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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
		審査官	桐畑 幸▲廣▼

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飛行時間型質量分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分析対象のイオンに一定のエネルギーを付与して加速するイオン射出部と、該イオン射出部から射出されたイオンを電場の作用により反射して折り返すためのイオンリフレクタと、該イオンリフレクタで反射され該イオンリフレクタを出て来たイオンを検出するイオン検出器と、前記イオンリフレクタの内部に反射電場を形成するために該イオンリフレクタを駆動するリフレクタ駆動手段と、を具備する飛行時間型質量分析装置において、前記リフレクタ駆動手段は、

前記イオンリフレクタの中心軸に沿った座標をXとしたとき、該イオンリフレクタの中心軸に沿って、該イオンリフレクタの全体に亘り電位が単調に変化し、その結果、逆関数 $X_A(U)$ も一意的に得られる所定の電位分布 $U_A(X)$ が該イオンリフレクタの中空領域に形成されるように該イオンリフレクタに電圧を印加することで、該イオンリフレクタ内部の座標 X_0 で電位 E_0 である位置にN次収束位置を形成するとともに、

座標 X_0 であるN次収束位置を始点とする奥側の空間において、前記座標 X_0 の近傍では $\{U(X) - E_0\}^{N+3/2}$ に比例する式で近似でき、且つ前記座標 X_0 から奥側において滑らかな関数となる所定の補正電位 $X_C(U)$ を、前記所定の電位 $X_A(U)$ に重畳させるように、前記イオンリフレクタ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。

【請求項2】

請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記イオン射出部と前記イオンリフレクタとの間に、該イオン射出部から出たイオンを

前方へ向けて飛行させるための前方イオンドリフト部を備え、前記イオンリフレクタは該前方イオンドリフト部を通過したイオンを次に電場の作用により反射して折り返し、

さらに、該イオンリフレクタと前記イオン検出器との間に、該イオンリフレクタで反射され該イオンリフレクタを出て来たイオンを次に前記前方イオンドリフト部とは逆方向に飛行させるための後方イオンドリフト部を備えることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記イオン射出部と前記イオンリフレクタとの間に、該イオン射出部から出たイオンを前方へ向けて飛行させるための前方イオンドリフト部を備え、前記イオンリフレクタは該前方イオンドリフト部を通過したイオンを次に電場の作用により反射して折り返し、前記イオンリフレクタと前記イオン検出器とは間に空間を介さずに接続されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記イオン射出部と前記イオンリフレクタとは間に空間を介さずに接続され、前記イオンリフレクタと前記イオン検出器との間には、該イオンリフレクタで反射され該イオンリフレクタを出て来たイオンを前記イオン検出器に向けて飛行させるための後方イオンドリフト部を備えることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

20

【請求項 5】

請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記前方イオンドリフト部又は後方イオンドリフト部の少なくともいずれか一方の一部に加減速部を設けたことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 6】

請求項 2 又は 3 に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記前方イオンドリフト部の一部に収束レンズを設けたことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記イオン射出部と前記イオンリフレクタとの間、及び、前記イオンリフレクタと前記イオン検出器の間は共に、空間を介さずに接続されていることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、

前記所定の電位分布 $X_A(U)$ となる電場は少なくとも前記座標 X_0 の近傍で一様電場であることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の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の中空領域にはグリッド電極が配設され、該グリッド電極により該イオンリフレクタが複数のステージに分割されてなることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

40

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の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の中空領域にはグリッド電極が無いグリッドレス構造であ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 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の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シングルステージ式であって、該イオンリフレクタ内部の 1 次収束位置を始点とする該始点の境界付近に、 $N = 1$ である $\{U(X) - E_0\}^{2.5}$ に比例する補正電位を重畳することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

50

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の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デュアルステージ式であって、該イオンリフレクタ内部の 2 次収束位置を始点とする該始点の境界付近に、 $N = 2$ である $\{U(X) - E_0\}^{3 \cdot 5}$ に比例する補正電位を重畳することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の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デュアルステージ式であって、該イオンリフレクタ内部の 1 次収束位置を始点とする該始点の境界付近に、 $N = 1$ である $\{U(X) - E_0\}^{2 \cdot 5}$ に比例する補正電位を重畳することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、前記イオン射出部は直交加速型であることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、前記イオン射出部は MALDI イオン源であることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、前記イオン射出部は収束レンズの機能を有することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

20

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、前記イオン射出部と前記イオンリフレクタとの間にイオンの通過範囲を制限するアパーチャ又はスリットを設置することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、前記イオンイオン射出部、又はイオンリフレクタの電極の一部は、イオンの通過範囲を制限する機能を有することを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の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イオン光軸に沿って配列された複数の薄型電極を含むことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

30

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の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イオン光軸に沿って電気抵抗が調整された抵抗体を含むことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の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プリント基板や微細加工基板を用いて構成されることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

40

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の飛行時間型質量分析装置において、複数のイオンリフレクタを対向して設置し、その複数のイオンリフレクタ間でイオンを複数回反射させる多重反射飛行時間型質量分析装置であって、その複数のイオンリフレクタのうちの少なくとも一つは、所定の補正電位 $X_C(U)$ が前記所定の電位 $X_A(U)$ に重畳された前記イオンリフレクタであることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

50

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、イオンリフレクタ（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）では、イオン源から射出されたイオン群が検出器に到達するまでの飛行時間を測定し、その飛行時間からイオン毎の質量（厳密には質量電荷比 m/z ）を算出する。質量分解能を低下させる大きな要因の一つが、イオンの初期エネルギーの広がりである。イオン源から射出されるイオンの初期エネルギーに広がりがあると、同一質量のイオンの飛行時間に広がりが生じて質量分解能が低下する。このイオンの初期エネルギー広がり起因する飛行時間広がり補償のため、イオンリフレクタが広く用いられている。以下の説明では、イオンリフレクタを利用したTOFMSを慣用に従ってリフレクトロンと称す。

10

【0003】

イオンリフレクタはイオンの進行方向に増加するポテンシャルを有し、無電場ドリフト空間を飛行してくるイオンを反射させる機能を持つ。大きな初期エネルギー（初期速度）を持つイオンほどイオンリフレクタの奥深くまで侵入するため、反射される際のイオンリフレクタ内部における飛行時間は長くなる。一方、大きな初期エネルギーを持つイオンほど速度は大きいため、距離一定のドリフト空間での飛行時間は短い。したがって、イオンリフレクタ内部での飛行時間の増加分とドリフト空間部での飛行時間の減少分とが相殺するように適切にパラメータを調整しておけば、イオン源から検出器までの総飛行時間は、或るエネルギー範囲において初期エネルギーに殆ど依存しなくなる（詳しくは非特許文献1参照）。このように初期エネルギーが異なる同種イオンを飛行時間軸上で収束させ、同時に検出器に到達させることを、慣用に従ってエネルギー収束と呼ぶ。

20

【0004】

リフレクトロンにはこれまでに様々なタイプのもが開発されているが、二つに大別できる。その一つは一樣電場（又は一定に近い電場）の領域を直列に接続するマルチステージ方式によるものであり、他の一つは電場の強さを距離の関数として連続的にポテンシャルを変化させる非一樣電場方式によるものである。まずマルチステージ方式について説明する。

【0005】

マルチステージ方式の構造を最も単純化したものがシングルステージ式リフレクトロンである。シングルステージ式リフレクトロンのポテンシャル概略を図23に示す（非特許文献1参照）。イオンリフレクタは一樣な電場（つまりポテンシャル U が距離 X に比例）を有し、無電場ドリフト部とイオンリフレクタとの境界には、イオンが通過可能なグリッド電極 G が配設される。図示するように、 $X=0$ をイオンの飛行開始位置及び検出位置とし、無電場ドリフト空間の長さを L 、イオンリフレクタへのイオン侵入の深さを a としたとき、次の(1)式を満たすような初期エネルギーのイオンに対して、飛行時間の広がりエネルギーの1次微分まで補償されて、その結果、1次のエネルギー収束（これ以降は単に、1次収束と称する）が成り立つ。

30

$$L = 2 \cdot a \quad \dots (1)$$

40

しかしながら、1次収束では、飛行時間の広がりエネルギーについて2次以上の高次微分が補償されないため、高い質量分解能が得られるのは比較的小さなエネルギー広がりを持つイオンに対してのみである。なお、以下の説明では、シングルステージ式リフレクトロンにおいて深さ a となる点を1次収束位置と呼ぶこととする。

【0006】

図24はデュアルステージ式リフレクトロンのポテンシャル概略図である。デュアルステージ式リフレクトロンはマミリン（Mamyrin）らにより最初に開発された（非特許文献2参照）ものであり、図24に示すように、イオンリフレクタは2段階の一樣電場により構成され、無電場ドリフト部と1段階の一樣電場（第1ステージ）との境界及び1段階の一樣電場と2段階の一樣電場（第2ステージ）との境界は、いずれもグリッド電極 G によ

50

り仕切られている。第1ステージの長さが十分に短く、第1ステージで初期エネルギーの2/3程度が失われる場合に、飛行時間の広がりエネルギーの2次微分まで補償されて、換言すると2次のエネルギー収束（これ以降は単に、2次収束と称する）が成り立つので、高い質量分解能が得られる。

【0007】

ボエスル(Boesl)らの解析によると、デュアルステージ式リフレクトロンでは、厳密には(2)式の条件が満たされるときに2次収束が達成される(非特許文献3参照、但し、原著論文で与えられている式は誤りであり、再計算すると(2)式のようになる)。

$$a = [(c - 2b) / 2(b + c)] \cdot \{ b + [(3) \cdot (c - 2b)^{3/2} / 9 - c] \}$$

$$p = 2(b + c) / 3c \quad \dots (2)$$

10

ここでaは第2ステージへのイオン侵入深さ、bは第1ステージの長さ、cは無電場ドリフト部の長さ、pは第1ステージで失われるイオンエネルギーの割合である。(2)式は、b、cの各長さが決まると2次収束条件を満たすaとpとが一意に決まることを示している。このデュアルステージ式リフレクトロンでは飛行時間の広がりイオンエネルギーの2次微分まで補償されるので、上記シングルステージ式リフレクトロンよりも比較的広いエネルギー広がりを持つイオンに対して高い質量分解能を得ることができる。なお、以下の説明では、デュアルステージ式リフレクトロンにおいて深さaとなる点を2次収束位置と呼ぶこととする。

【0008】

デュアルステージ式リフレクトロンの延長線上の構成として、一般にマルチステージ式リフレクトロンでは、一様電場(又は一定に近い電場)の段数を増やすと性能が向上すると期待され、飛行時間の広がりイオンエネルギーのより高次の微分まで補償されて(これ以降、N次の微分まで打ち消すことをN次収束と称する)、より広いエネルギー広がりを持つイオンに対して高い質量分解能が得られるものと予想される。実際に段数を増やす際の性能向上の可能性については非特許文献5において数値計算により検討されており、イオンリフレクタの段数を最高で4段まで増やしたときに、設計パラメータを実用的な許容範囲内に収めて高次微分まで補正した結果が報告されている。しかしながら、このように段数を増やしても高い質量分解能が得られるエネルギー範囲はそれほど大きくなるように改善されるわけではなく、またイオンの飛行軌道に設けるグリッド電極の数を増やすとイオン損失が大きくなって感度が下がることから、実用性には乏しいといえる。

20

30

【0009】

以上のようなマルチステージ式リフレクトロンの限界に対し、さらに広いエネルギー広がりを持つイオンについて飛行時間の広がりを小さくする試みが非一様電場方式であって、その理想極限が単振動を利用したリフレクトロンである。

【0010】

即ち、バネに繋がれた錘の運動で分かるように、ポテンシャルUが次の(3)式の調和関数で与えられる場合には、イオンの飛行時間TOFは単振動周期の1/2となり、(4)式に示すように与えられる。

$$U = (1/2) \cdot k \cdot X^2 \quad \dots (3)$$

$$TOF = \quad (m/k) \quad \dots (4)$$

40

ここで、mはイオンの質量、kは定数である。

即ち、飛行時間はイオンの初期エネルギーに依存せず、厳密に等時性が成り立つ。しかしながら、TOFMSとしては(3)式の調和関数のように、無電場ドリフト部が全く存在しないような電位分布は実用的にはかなり深刻な欠点である。何故なら、無電場ドリフト部が全く存在しない場合、イオン源及び検出器をポテンシャルの底以外に配置することができず、装置設計上の制約が大きすぎるからである。そこで、この欠点を解消するため、特許文献1及び非特許文献4では、無電場ドリフト部を傾斜電場を持つイオンリフレクタと連結した場合にも飛行時間の広がりを抑制することを目的として、イオンリフレクタ内部のポテンシャルを距離Xに比例するポテンシャルと距離Xの2乗に比例するポテンシャルとの和としている。これにより、比較的広いエネルギー範囲に亘って或る程度のエネルギー収束

50

性が確保される。その反面、厳密な等時性は崩れてしまうことになり、質量分解能の向上には限界がある。

【 0 0 1 1 】

一方、特許文献 2 には MS^2 分析を行うための TOF - TOF 装置の構成が記載されている。この構成では、衝突セルで生じるフラグメントイオンをエネルギー収束させる目的で、後段のイオンリフレクタに非一様電場型のポテンシャルを持たせている。また、特許文献 4 及び非特許文献 7 に記載のイオンリフレクタでは、イオンリフレクタ全体を前段の減速部と後段の（非一様な）補正電位部との二つに分けている。そして、補正電位部に適切な非一様電場を印加すると全飛行時間がイオンの初期エネルギーに（或る閾値以上で）全く依存しないようにできること、即ち、完全等時性が理論的に可能なこと、を明らかにしている。具体的には、補正電位部の中心軸上において理想的な（1次元）電位分布が積分式で決まることを示し、その積分結果が解析的な関数形になる例を与えている。

10

【 0 0 1 2 】

また、高い質量分解能と高いエネルギー収束性（即ち、高い感度）の両方を併せ持つリフレクトロンの実用化に大きく寄与したのは、特許文献 3 に記載の装置である。これはマルチステージ電場方式と非一様電場方式との折衷といえるものであり、デュアルステージ式リフレクトロンにおいて、第 1 ステージの全部と第 2 ステージの途中までは一定に近い電場を用いた一様電場部とし、そこから終端に向かって非一様電場を採用した補正電位部を構成して、中心軸上の電場強度が実質的に増加するよう補正を加えている。但し、イオン損失を避けるためにグリッド電極は用いておらず、イオンビームの収束性を改善するために第 1 ステージでの電場強度を小さくし、その分、質量分解能を犠牲にしている。第 2 ステージでの電場強度の補正量は一様電場強度の 10% 以下と小さいが、グリッドレスのリフレクタの等電位面は平面ではなく湾曲しているため、中心軸から離れた軌道を通るイオンに対しては、レンズ作用によるイオン軌道の発散が起きると説明されている。しかしながら、従来と比べてより広いエネルギー広がりを持つイオンに対してより高い質量分解能が得られるという利点があり、実用化もされている。

20

【 0 0 1 3 】

以上のような過去のリフレクトロン改良の経緯を踏まえて、ここでは理想リフレクトロンを、「非一様電場による電位分布を用いることで、或るエネルギー E_0 以上では飛行時間広がりについて無限の高次の項までエネルギー収束が可能なもの」と定義する。そして後述するように、理想リフレクトロンの実用化のためには、以下の 5 つの基本条件が満たされることが必要となるのである。

30

< 1 : 完全等時性 > 飛行時間について無限の高次の項までエネルギー収束が可能である。

< 2 : ビーム発散の抑制 > リフレクタにおけるビームの発散を抑えること。

< 3 : 軸外れ収差の抑制 > 中心軸を外したイオン軌道に対する時間収差、即ち、軸外れ収差を抑えること。

< 4 : 電位の実現性 > 有限枚数の電極群を用いて、実用的な理想電位を形成できること。

< 5 : 補正前の非一様電場許容性 > 後述するように、補正前に補正電位開始部付近に非一様電場が存在した場合であっても、実用的な理想電位を実現できること。

40

【 0 0 1 4 】

上記の < 1 : 完全等時性 > を式で表すと、初期エネルギー E であるイオンの飛行時間 $T(E)$ は次の(5)式となる。

$$T(E) = T(E_0) + (dT/dE)(E - E_0) + (1/2)(d^2T/dE^2) \cdot (E - E_0)^2 + (1/6)(d^3T/dE^3)(E - E_0)^3 + \dots \quad \dots(5)$$

前述したように、一様電場によるポテンシャルを用い、シングルステージ式リフレクトロンで上記(5)式中の 1 次の微分係数までを打ち消すような 1 次収束を利用するのがワイリー・マクラレン (Wiley-McLaren) 解である。また、デュアルステージ式リフレクトロンにより上記(5)式中の 2 次の微分係数までを打ち消すような 2 次収束を利用するのが

50

マミリン (Mamyrin) 解である。前者では 2 次以上の、後者では 3 次以上の微分係数は打ち消されずに残るため、いずれも理想リフレクトロンとはいえない。

【 0 0 1 5 】

また、< 2 : ビーム発散の抑制 > と < 3 : 軸外れ収差の抑制 > も理想リフレクトロンの実用化のために非常に重要である。ビーム発散と時間収差の原因はいずれも、真空中での非一様電場が $\text{div} E \neq 0$ であることによる。第一に、一様電場からのズレや電位分布の曲率が大きいと、イオンリフレクタが凹レンズとして作用するため、イオン軌道の発散が起きて信号強度の低下につながる。第二に、中心軸に沿って理想電位が実現できたとしても、中心軸を外れた軌道に対しては必ず電位のズレが生じる。すると時間収差が発生して質量分解能が低下することになる。以下の説明では、前者を発散問題、後者を軸外れによる時間収差、と称することにする。

10

【 0 0 1 6 】

また、実用性の上では < 4 : 電位の実現性 > も重要である。なぜなら、完全等時性を実現するためにリフレクタ内部に形成する補正電位が理論的に得られても、3次元電位分布として実現可能であるとは限らないからである。換言すると、中心軸上で理想的な値を持つ 1次元電位分布 (これ以降、1D - I D L と称する) が分かったとしても、それを 3次元でシミュレートした電位分布 (これ以降、3D - S I M と称する) はラプラス方程式の解であるという絶対的な制約があるので、3D - S I M が 1D - I D L の実用的な近似とは保証されないのである。具体的な強い懸念として、補正電位開始点では理想的な補正電位は後述するような特異性を持つこと、即ち、補正電位的位置に関する高次微分係数が必ず発散することが挙げられる。その結果、補正電位は静電的な制約下では近似的にしか再現できない筈なのである。そこで、有限の枚数のガードリング電極群を用いた近似的な電位分布により実用的な等時性を得られるかどうかの確認が、理想リフレクトロンの実用化のために不可欠となる。なお、この確認作業は、以下では専ら、理想値からのズレが数値的にもほぼゼロで得られる 1D - I D L からスタートし、その 3次元での近似解である 3D - S I M を具体的な電極群を指定した大規模な数値計算により得ること、に置き換えて行うようにしている。

20

【 0 0 1 7 】

また、後述するように従来の理想リフレクトロンの理論では、補正電位開始部付近で補正前のベースとなる電場が一様電場であることを前提として、補正電位を解析的に求めている。しかしながら現実には、電場の境界に設置されるグリッド電極においては電場の染み出しなどによる電場の乱れがあり、これが等時性を致命的に低下させるということが、本願発明者らの検討で明らかになった。また、グリッド電極を用いないグリッドレスのリフレクタの場合には電場の非一様性はさらに大きくなるので、問題はより大きくなる。そのため、理想リフレクトロンを実用化するには、より現実に近い系で補正電位を得る必要があり、補正前に補正電位開始部付近でベースとなる電場が非一様電場であっても適用が可能である上記 < 5 : 補正前の非一様電場許容性 > が満たされることが必要となる。

30

【 0 0 1 8 】

上記 5 つの基本条件の観点から前述の従来技術を見ると、< 1 : 完全等時性 > は例えば特許文献 4 及び非特許文献 7 (以下、「コターらの文献」という) において達成されている。即ち、それら文献により、無限に高次のエネルギー収束が可能である理想リフレクトロンの電位分布の一般解はすでに得られている。しかしながら、これら文献で述べられているのは 1次元 (イオンは中心軸上を運動) のみに限定されており、これら文献に記載の技術では、< 2 : ビーム発散の抑制 > 及び < 3 : 軸外れ収差の抑制 > といった 3次元での運動に関する基本条件をどのように満たすかについては全く言及されていない。それ故に、高い質量分解能と高い感度とを共に達成し得る理想リフレクトロンは実用に至っていない。即ち、現状のリフレクトロンは質量分解能又は感度の少なくとも一方が犠牲になっているといえる。

40

【 0 0 1 9 】

上述した特許文献 3 に記載の装置では、厳密には < 1 : 完全等時性 > は満たされていない

50

いものの、それまでに知られているリフレクトロンと比較すれば、より広いエネルギー帯域を持つイオンに対しより高い質量分解能が得られている。この点で理想リフレクトロンに近いといえる。しかしながら、問題となるのは、必要とされる質量分解能を実現するのに十分な電位分布を見つけるために、計算機シミュレーションにおいて試行錯誤を繰り返す必要があることである。こうした試行錯誤的な作業によって理想極限である厳密に等時性を満たす解に行き着くのは現実的ではない。また、実用的な等時性を満たすエネルギー帯域にも限界がある。

【 0 0 2 0 】

上述したコターらの文献に記載の技術では、理想ポテンシャルを実現するために以下の手順を採用している。

[ステップ1] 補正電位部での理想的な電位分布を、設計パラメータ(距離や電圧)を含んだ一般解として表す。

[ステップ2] ステップ1で得られた一般解を($U - E_0$)の半整数べき級数で展開する。

[ステップ3] ステップ2で得られる展開係数を個別にゼロにするように設計パラメータを調整する。

【 0 0 2 1 】

しかしながら、上記手順を採ることは現実的には困難であり、そもそも展開係数をゼロにするような解が存在するか否かも自明ではない。また前述の通り、理想ポテンシャルの一般解が求まっただけでは実用的には充分ではなく、理想リフレクトロンを装置として実現するための<2:ビーム発散の抑制>~<5:補正前の非一様電場許容性>を満たす特殊解を特定しないと意味がない。コターらの文献では、1次元の理想電位分布の曲率が小さく直線に近いほど実現し易いとの一般的な要請については述べられているものの、それを実現する具体的な手法は提案されていない。また、さらに重要なことは、コターらの文献に記載の方法でも、設計パラメータの取り方によっては電位分布の曲率が小さい実用的な解が存在しない可能性があるということである。実際にコターらの文献では、存在が自明である1次収束解までしか言及されていない。

【 0 0 2 2 】

また、これは本願発明者らの検討により判明したことであるが、N次収束が成り立つ位置(これ以降、単にN次収束位置と称する)がもともと存在しない場合には電位分布の曲率が小さい実用的な解は存在しない、ということが自動的に導かれる。ここでN次収束位置をさらに詳しく定義すると、全飛行時間がエネルギーの関数であるとして、1階からN階までの微分値が0となるようなエネルギーEを想定し、それと等しい電位値を持つ中心軸上での位置をいう。そして、非特許文献5等によるマルチステージ式リフレクトロンの研究によれば、任意の設計においてN次収束位置は必ずしも存在するというわけではなく、むしろN次収束位置が存在しないような設計パラメータの範囲がかなりあるということが知られている。つまり、設計パラメータの取り方如何では、N次収束位置がもともと存在しないような場合のほうがむしろ頻繁に起こり得るということである。

【 0 0 2 3 】

非特許文献8(以下、「ドロシェンコの文献」という)は、コターらの文献に記載の技術の継続的な研究であり、コターらの文献と同様に1次元が対象となっている。コターらの文献では、イオン源(又はイオン加速部)までも含めた全イオン飛行経路を往路(upstream部)、復路(downstream部)、及び補正電位反射部に分け、任意の電位分布を持つ往路、復路に対して、等時性を実現するための補正電位反射部の理想ポテンシャル分布を決める一般的な積分式を挙げている。一方、ドロシェンコの文献では、リフレクタでのイオン反射とイオン源からのイオン引出しにおけるアナロジーを説明した上で、イオン引出しにおいて等時性を実現するためのイオン源内部の理想的な電位分布を決める一般的な積分式について説明している。さらに、1次元の理想的な電位分布の曲率が小さく直線に近いほど設計が容易である又は実現が容易であるという理由から、特殊解について議論し、補正前には補正電位開始部付近では一様電場のみが存在するという前提の下で、理想的な補

10

20

30

40

50

正電位が $U - E_0$ の半整数べき級数で展開できること、1次収束又は2次収束が成り立つことで補正電位の曲率を小さく保てること、などを示している。即ち、このドロシェンコの文献においても、上記<5:補正前の非一様電場許容性>に反する「補正前に補正電位開始部付近では一様電場のみ存在」という前提を課しており、この点で実用上の問題は何ら解決されていない。

【0024】

以上のように、従来の研究・開発により1次元での理想ポテンシャル分布が得られているにも拘わらず理想リフレクトロンが未だに実現できない理由は、従来技術では上記の<1:完全等時性>から<5:補正前の非一様電場許容性>までの基本条件を完全には満たすことができないからである。<1:完全等時性>から<5:補正前の非一様電場許容性>までの全てを満たす3次元で実現性の高い理想リフレクトロンの実現は質量分析装置の性能改善の上で強く望まれているところであり、これを提供することが質量分析分野での大きな課題の一つである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0025】

【特許文献1】米国特許第4625112号明細書

【特許文献2】米国特許第5464985号明細書

【特許文献3】特許第3797200号公報

【特許文献4】米国特許第6365892号明細書

20

【非特許文献】

【0026】

【非特許文献1】コター(R.J. Cotter)、「タイム・オブ・フライト・マス・スペクトロメトリ: インストゥルメンテーション・アンド・アプリケーションズ・イン・バイオロジカル・リサーチ (Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research)」、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (American Chemical Society)、1997年

【非特許文献2】マミリン(B.A. Mamyrin)、ほか3名、「ザ・マス・リフレクトロン、ア・ニュー・ノンマグネティック・タイム・オブ・フライト・マス・スペクトロメータ・ウィズ・ハイ・リゾリューション (The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution)」、ソビエト・フィジックス (Soviet Physics) -JETP 37、1973年、p.45-48

30

【非特許文献3】ボエスル(U. Boesl)、ほか2名、「リフレクトロン・タイム・オブ・フライト・マス・スペクトロメトリ・アンド・レーザ・エキサイテーション・フォー・ジ・アナリシス・オブ・ニュートラルズ、イオナイズド・モレキュールズ・アンド・セカンダリ・フラグメンツ (Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments)」、インターナショナル・ジャーナル・オブ・マス・スペクトロメトリ・アンド・イオン・プロセスイズ (International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes)、112、1992年、p.121-166

40

【非特許文献4】吉田佳一、ほか4名、「非一様電場式イオンリフレクタによるTOF質量分析計の分解能の改善」、質量分析、Vol.36、No.2、1988年、p.49-58

【非特許文献5】シェイフェン(M.R. Scheifein)、ほか1名、「タイム・アベレイションズ・オブ・ユニフォーム・フィールド: アン・インプローブメント・リフレクトロン・マス・スペクトロメータ・フォー・アン・アトム・プローブ・フィールド・イオン・マイクロスコプ (Time aberrations of uniform field: An improvement reflectron mass spectrometer for an atom-probe field-ion microscope)」、レビュー・オブ・サイエンティフィック・インストゥルメンツ (Review of Scientific Instruments)、64、1993年、p.3126-3131

【非特許文献6】ランダウ(L.D. Landau)、ほか1名、「メカニクス、サード・エディ

50

ション：ポリューム 1・コース・オブ・セオレティカル・フィジクス (Mechanics, Third Edition: Volume 1 Course of Theoretical Physics)」、ペルガモン・プレス (Pergamon Press)、1976年

【非特許文献 7】ドロシェンコ (V.M. Doroshenko)、ほか 1 名、「イデアル・ベロシテイ・フォーカシング・イン・ア・リフレクトロン・タイム・オブ・フライト・マス・スペクトロメータ (Ideal Velocity Focusing in a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer)」、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ソサイエティ・フォー・マス・スペクトロメトリ (Journal of the American Society for Mass Spectrometry)、10、1999年、p.992-999

【非特許文献 8】ドロシェンコ (V.M. Doroshenko)、「イデアル・スペース・フォーカシング・イン・ア・タイム-オブ-フライト・マス・スペクトロメータ：アン・オブティマイゼイション・ユージング・アン・アナリティカル・アプローチ (Ideal space focusing in a time-of-flight mass spectrometer: an optimization using an analytical approach)」、ヨーロッパ・ジャーナル・オブ・マス・スペクトロメトリ (European Journal of Mass Spectrometry)、6、2000年、p.491-499

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

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、その目的とするところは、理想極限であるリフレクトロンを提供することである。それは具体的には、深刻なイオンの発散を引き起こすような一様電場からのズレを持たず、軸外れ時間収差の影響を抑え、且つ、中心軌道を通るイオンに対して実用的な等時性が得られる、といった条件を満たすリフレクトロンである。さらに詳しく言うと、上記< 1 : 完全等時性 > から < 5 : 補正前の非一様電場許容性 > までの全ての基本条件を満たす、3次元で実現性の高い理想リフレクトロンを提供することが本発明の目的である。

【0028】

本発明における一の課題は、無電場ドリフト空間部が存在する場合においても、従来技術よりも広いエネルギー範囲で等時性を満たし、且つ電位分布曲率が小さい実用的な電位分布を得ることである。何故なら、そのような電位分布が求めれば、装置設計及び実験パラメータの調整は容易であると推察されるからである。さらに本発明における他の課題は、質量分析装置の構成要素として必要不可欠である、イオン源までを含めた質量分析システム全体として、等時性を満たすようなリフレクトロンを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0029】

上記課題を解決するために本願発明者は、イオンリフレクタの段数に拘わらず、或るエネルギー値 ($E = 1$ 、詳細は後述) を超えたイオンに対して等時性を満たし、且つ電位分布の曲率が小さい実用的な解を得るための新たな手法を見いだした。本発明で採用したこの手法は、上述したコターらの文献に示されている理想的な電位分布の一般解を見いだすだけでなく、電位分布の曲率が小さくて実用的であり (つまり上記< 2 : ビーム発散の抑制 > から < 5 : 補正前の非一様電場許容性 > までを満たし) 且つ具体的な特殊解を求めることも可能なものである。

【0030】

この手法を実現する基本的な手順もコターらの文献に記載のものとは異なり、次のステップを踏む。

[ステップ 1 : ベース電位の設定] ワイリー・マクラレン解やマミリン解のようなマルチステージリフレクトロンなどを参考にして、近似的に等時性を満たすモデルを考える。具体的には、1次収束や2次収束などが達成されるように (即ち、 $d T / d E = 0$ 、 $d^2 T / d E^2 = 0$ などとなるように) 設計パラメータを調整する (1次収束位置や2次収束位置などを計算する)。このように最適化されたモデルの電位分布 $X_A(U)$ は補正を加えて改良する対象であり、以下の説明ではこれをベース電位と称する。

[ステップ2：補正電位の重畳] ステップ1において設定したベース電位 $X_A(U)$ に適切に算出した補正電位 $X_C(U)$ を重畳して、和の電位 $X_R(U) = X_A(U) + X_C(U)$ が<1：完全等時性>を満たすようにする。この和の電位 $X_R(U)$ こそが中心軸上にリアルに実現されるべき電位であって、以下の説明ではこれをリアル電位と称する。ここで補正電位を重畳させる始点は、ワイリー・マクラレン解における1次収束位置、マミリン解における2次収束位置などであって、この点よりリフレクタ奥側だけに補正電位 $X_C(U)$ を重畳する。

【0031】

上記ステップ1では、周知の事実（一様電場のみを用いて1次微分や2次微分をゼロとすることができ、1次収束位置や2次収束位置も一意に決まる）を基に、そこから最適化された補正電位 $X_C(U)$ を求める。これは、与えられた制限下で電位分布の曲率が小さい実用的な特殊解が得られることを、後述するように保証している。この手法は、上記(5)式における1次、2次などの低次の項をワイリー・マクラレン解やマミリン解などで打ち消しておき、残った高次の項を補正電位で打ち消すという全く新規な技術思想に基づくものである。したがって、補正電位開始点付近では低次の項の寄与は補正前にすでに無いので、大きな電位のズレは生じない。換言すると、イオンリフレクタ内部で補正が開始される位置の前後において電場が滑らかに繋がるという特徴をもつ。（厳密にいうと、電位分布の、位置に関する微分係数が或る程度の高次まで連続になっており、実用的な滑らかさが保証される。もちろん、無限の高次まで連続になるわけではない。）このように電場が滑らかに繋がることにより、<4：電位分布の実現可能性>が高まり、その結果、補正電位開始点におけるビーム発散と軸外れによる時間収差も抑制される。

【0032】

但し、より現実的な系では、電場の境界に設けられるグリッド電極を通しての電場の染み出しなどの影響のために、一様電場がベース電位であることを前提とした上記ステップ1及び2、並びにドロシェンコの文献に記載の方法では、等時性の低下を避けることが難しい。また、グリッド電極を用いないグリッドレスのリフレクタでは、電場の非一様性はさらに大きくなるので、問題はより大きくなる。そこで上記手法の改良として、シングルステージ式や2以上のマルチステージ式のリフレクタが一様電場のみからなるという条件を外し、非一様電場からなる場合も含むことにする。すると、ベース電位 $X_A(U)$ は一様電場による電位とは限らなくなるが、その場合でも補正電位を重畳させる始点は数値計算などで新規に得られたN次収束位置とする。

【0033】

本発明に係る飛行時間型質量分析装置は、上述した新規な手法により得られた理想的な電位分布を用いたものであり、分析対象のイオンに一定のエネルギーを付与して加速するイオン射出部と、該イオン射出部から射出されたイオンを電場の作用により反射して折り返すためのイオンリフレクタと、該イオンリフレクタで反射され該イオンリフレクタを出て来たイオンを検出するイオン検出器と、前記イオンリフレクタの内部に反射電場を形成するために該イオンリフレクタを駆動するリフレクタ駆動手段と、を具備する飛行時間型質量分析装置において、前記リフレクタ駆動手段は、

前記イオンリフレクタの中心軸に沿った座標を X としたとき、該イオンリフレクタの中心軸に沿って、該イオンリフレクタの全体に亘り電位が単調に変化し、その結果、逆関数 $X_A(U)$ も一意的に得られる所定の電位分布 $U_A(X)$ が該イオンリフレクタの中空領域に形成されるように該イオンリフレクタに電圧を印加することで、該イオンリフレクタ内部の座標 X_0 で電位 E_0 である位置にN次収束位置を形成するとともに、

座標 X_0 であるN次収束位置を始点とする奥側の空間において、前記座標 X_0 の近傍では $\{U(X) - E_0\}^{N+3/2}$ に比例する式で近似でき、且つ前記座標 X_0 から奥側において滑らかな関数となる所定の補正電位 $X_C(U)$ を、前記所定の電位 $X_A(U)$ に重畳させるように、前記イオンリフレクタに電圧を印加することを特徴としている。

【0034】

本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、前記イオン射出部と前記イオンリフレクタ

との間に、該イオン射出部から出たイオンを前方へ向けて飛行させるための前方イオンドリフト部を備え、前記イオンリフレクタは該前方イオンドリフト部を通過したイオンを次に電場の作用により反射して折り返し、さらに、該イオンリフレクタと前記イオン検出器との間に、該イオンリフレクタで反射され該イオンリフレクタを出て来たイオンを次に前記前方イオンドリフト部とは逆方向に飛行させるための後方イオンドリフト部を備える構成とすることができる。これらイオンドリフト部はイオンを自由に飛行させるための無電場ドリフト部とすることができる。

【 0 0 3 5 】

また、上記前方イオンドリフト部及び後方イオンドリフト部は必須ではなく、前記イオン射出部と前記イオンリフレクタ、及び該イオンリフレクタと前記イオン検出器が、それぞれ間にドリフト部のような空間を介さずに接続されている構成としてもよい。

10

【 0 0 3 6 】

また、本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、前記所定の電位分布 $X_A(U)$ となる電場は少なくとも前記座標 X_0 の近傍で一様電場であるものとしてすることができる。もちろん、座標 X_0 の近傍でのみならず、イオンリフレクタ全体に亘り一様電場であってもよい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明に係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の中空領域にはグリッド電極が配設され、該グリッド電極により該イオンリフレクタが複数のステージに分割されてなる構成とすることができる。この構成では、イオンリフレクタはシングルステージ式又は2段以上のマルチステージ式イオンリフレクタとして動作する。また、イオンリフレクタの中空領域にグリッド電極が無いグリッドレス構造とすることもできる。

20

【 0 0 3 8 】

上記のようにグリッド電極を利用した構成では該グリッド電極によりステージが区切られるが、グリッド電極の開口部を通した電場の染み出しは避け難いため、少なくともその境界近傍では電場は一様電場にならない(つまり非一様電場となる)。また、グリッドレス構造で複数ステージを実現しようとする、電場の非一様性は一層顕著である。しかしながら、本発明に係る飛行時間型質量分析装置では、所定の電位分布 $X_A(U)$ は非一様電場によるものであってもよい。

30

【 0 0 3 9 】

また本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、理論的には上記の N の数に上限はないが、実用的には N を大きくするほど N 次収束位置の計算が困難になる。また、補正電位による高次の項の打ち消しという点でも、 N は1又は2程度で実用的に充分である。

【 0 0 4 0 】

そこで、本発明の好ましい一態様として、前記イオンリフレクタはシングルステージ式であって、該イオンリフレクタ内部の1次収束位置を始点とする該始点の境界付近に、 $N = 1$ である $\{U(X) - E_0\}^{2 \cdot 5}$ に比例する補正電位を重畳する構成とするとよい。

【 0 0 4 1 】

また本発明の好ましい別の態様として、前記イオンリフレクタはデュアルステージ式であって、該イオンリフレクタ内部の2次収束位置を始点とする該始点の境界付近に、 $N = 2$ である $\{U(X) - E_0\}^{3 \cdot 5}$ に比例する補正電位を重畳する構成とするとよい。

40

【 0 0 4 2 】

また、イオンリフレクタがデュアルステージ式であっても上記シングルステージ式と同様に、イオンリフレクタ内部の1次収束位置を始点とする該始点の境界付近に、 $N = 1$ である $\{U(X) - E_0\}^{2 \cdot 5}$ に比例する補正電位を重畳する構成としてもよい。

【 0 0 4 3 】

また、本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、イオン射出部は様々な構成を採ることができ、例えば直交加速型イオン源、MALDIイオン源などとしてすることができる。

50

【0044】

また、本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、軸はずれ収差の影響を抑えるため、イオン射出部とリフレクタとの間にイオンの通過範囲を制限するアパーチャ又はスリットを設置してもよい。或いは、イオン射出部又はリフレクタ部の電極の一部にイオンの通過範囲を制限する機能を持たせてもよい。

【0045】

また、本発明に係る飛行時間型質量分析装置において前方イオンドリフト部及び後方イオンドリフト部を設ける場合、それらイオンドリフト部は多くの場合電場を持たないが、その一部に加減速部を設けるようにしてもよい。また、前方イオンドリフト部の一部に、軸外れ収差の影響を抑えるための収束レンズを設置してもよいし、イオン射出部そのものに収束レンズの効果を持たせてもよい。

【0046】

また本発明に係る飛行時間型質量分析装置において、イオンリフレクタも様々な構成を採り得る。典型的には、イオンリフレクタはイオン光軸に沿って配列された複数の薄型電極を含むものとする事ができる。この場合、リフレクタ駆動手段は複数の薄型電極にそれぞれ個別に所定の直流電圧を印加する電圧源とすることができる。或いは、複数の薄型電極をそれぞれ抵抗ネットワークに含まれる各抵抗器に接続する構成とし、その抵抗ネットワークの両端間に所定の電圧を印加することで各薄型電極にそれぞれ適当に分割された電圧が印加されるようにしてもよい。

【0047】

また、イオンリフレクタはイオン光軸に沿って電気抵抗が調整された抵抗体を含む構成とすることもできる。このような抵抗体を用いた場合には、イオン光軸に沿って連続的に電位を変化させることができるため、複数の薄型電極を用いた場合に比べてより理想的なポテンシャルを形成することが可能である。さらにまた、イオンリフレクタはプリント基板や微細精密加工技術による基板を用いて構成されるようにしてもよい。プリント基板や微細加工基板上に複数の電極をエッチングなどにより形成すれば、複数の薄型電極を用いた場合と比べて、廉価で高い電極位置精度を達成できる。プリント基板では数十ミクロン程度、微細加工基板では数ミクロンからサブミクロンの精度で加工が可能である。

【0048】

また、本発明に係る飛行時間型質量分析装置は、単一のイオンリフレクタから成るTOFMSのみならず、複数のイオンリフレクタを対向して設置し、その複数のイオンリフレクタ間でイオンを複数回反射させる多重反射飛行時間型質量分析装置であって、その複数のイオンリフレクタのうちの少なくとも一つは、所定の補正電位 $X_C(U)$ が所定の電位 $X_A(U)$ に重畳された前記イオンリフレクタである構成とすることもできる。この構成によれば、飛行距離を非常に長くすることができるので、質量分解能の向上に特に有効である。

【発明の効果】

【0049】

本発明に係る飛行時間型質量分析装置によれば、従来実現できなかった真の意味での理想リフレクトロンを用いることにより、従来よりも広いエネルギー広がりを持つイオンに対して高いエネルギー収束性が得られる。このため、例えばイオン源(イオン射出部)内部でイオン射出時にイオンが広い空間範囲に広がって分布しており、付与されるエネルギーのばらつきが大きい場合においても、高い質量分解能を達成することができる。さらにイオンリフレクタ内部でのイオンの発散も防止できるため、結果としてイオンの検出感度の向上に寄与する。即ち、質量分解能と感度とがトレードオフの関係であるという従来のリフレクタ型TOFMSの制約を覆し、高質量分解能で且つ高感度であるリフレクトロンを提供することができる。また、電位分布の理想極限が一意に決まるので、装置パラメータの煩雑な調整の困難さからも解放され、それ故に、装置設計のコスト低減も可能である。さらにまた、高いエネルギー収束性を持つということはイオンの初期エネルギーが変わってもTOFピーク位置が変動しないことを意味するので、質量精度の改善にも大きく貢献する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 0 】

【図 1】シングルステージ式リフレクトロンについて理想的なリアル電位を求める際の前提となるベース電位の概略図。

【図 2】図 1 に示した構成において $L = 1000$ [mm] としたときのエネルギー E と 1 周分の飛行時間 $T_s(E)$ との関係を示す図。

【図 3】図 1 に示した構成におけるリアル電位 $X_R(U)$ とベース電位 $X_A(U)$ の計算結果 (1D - IDL) (a)、及び補正電位 $X_C(U)$ の計算結果 (1D - IDL) (b) を示す図。

【図 4】図 1 に示した構成における飛行時間のズレの相対値 T/T と初期エネルギーとの関係に対する計算結果 (1D - IDL) を示す図。

10

【図 5】シングルステージ式リフレクトロンの中心軸から外れた軌道をイオンが飛行したときの、検出器に到達したイオンの中心軸からのズレ R_{det} と相対エネルギー広がり U/U との関係の計算結果 (a)、及び相対エネルギー広がり U/U と相対時間広がり T/T との関係の計算結果 (3D - SIM) (b) を示す図。

【図 6】シングルステージ式リフレクトロンについて、理想的なリアル電位 (1D - IDL) と対応する 3 次元での近似的な電位分布 (3D - SIM) との誤差を示す図。

【図 7】デュアルステージ式リフレクトロンについて理想的なリアル電位を求める際の前提となるベース電位の概略図。

【図 8】図 7 に示した構成において $c = 1400$ mm、 $b = 30$ mm としたときのエネルギー E と 1 周分の飛行時間 $T_D(E)$ との関係を示す図。

20

【図 9】図 7 に示した構成においてリアル電位 $X_R(U)$ とベース電位 $X_A(U)$ の計算結果 (1D - IDL) (a) 及び補正電位 $X_C(U)$ の計算結果 (1D - IDL) (b) を示す図。

【図 10】図 7 に示した構成においてベース電位とリアル電位との関係を示す概念図 (a)、及び全飛行時間へのベース電位とリアル電位の寄与を示す概念図 (b)。

【図 11】図 7 に示した構成における飛行時間のズレの相対値 T/T と初期エネルギーとの関係の計算結果 (1D - IDL) を示す図。

【図 12】イオンリフレクタ中心軸上をイオンが飛行する場合の、相対エネルギー広がり U/U と相対時間広がり T/T との関係の計算結果 (3D - SIM) を示す図。

【図 13】デュアルステージ式リフレクトロンにおいてイオンリフレクタ中心軸から外れた軌道上をイオンが飛行する場合の、相対エネルギー広がり U/U に対する、検出器に到達したイオンの中心軸からのズレ R_{det} 及び相対時間広がり T/T の計算結果 (3D - SIM) を示す図。

30

【図 14】デュアルステージ式リフレクトロンに対する理想的なリアル電位 (1D - IDL) と対応する 3 次元での近似的な電位分布 (3D - SIM) との誤差を示す図。

【図 15】一様電場のみによるベース電位からなるデュアルステージ式リフレクトロンにおける初期エネルギー E と相対時間広がり dT/T との関係を示す図 (a)、及びリフレクタ内部のベース電位を示す図 (b)。

【図 16】非周期的運動に対する完全等時性を検討する際のモデル化した構成図。

【図 17】一様電場からなる一段加速部を有する直交加速型リフレクトロンを想定したシミュレーションで用いた電極形状と電位形状の模式図。

40

【図 18】図 17 に示した構成においてグリッド電極が理想グリッド電極であるとしたときのシミュレーション結果 (3D - SIM) を示す図。

【図 19】電場境界に平行ワイヤグリッド電極を用いた構成において $Y = 0$ に対するシミュレーション結果 (3D - SIM) を示す図。

【図 20】電場境界に平行ワイヤグリッド電極を用いた構成における理想的なリアル電位 (1D - IDL) 及び対応する 3 次元での近似的な電位分布 (3D - SIM) の理想値からのズレを示す図。

【図 21】図 17 に示した構成において現実的なグリッド電極を用い且つグリッド電極での電場の染み出しを考慮したときのシミュレーション結果 (3D - SIM) を示す図。

50

【図22】本発明の一実施例によるTOFMSの概略構成図。

【図23】一般的なシングルステージ式リフレクトロンのポテンシャルの概略図。

【図24】一般的なデュアルステージ式リフレクトロンのポテンシャルの概略図。

【図25】ベース電位と補正電位との識別方法の説明図。

【発明を実施するための形態】

【0051】

[理想系での検証]

まず、本発明に係るTOFMSにおいて特徴的なイオンリフレクタにおけるポテンシャルの設計手法を理想系に適用した場合について詳述する。ここでいう理想系とは、以下の状況である。

10

(1)装置の構成要素にはイオン源(イオン射出部)を含めず、無電場ドリフト部内の或る点から、異なる初期エネルギーを持って飛行を開始したイオン群がリフレクタで反射されて検出器に到達するものとする。

(2)シミュレーションでは、電場を仕切るグリッド電極において電場の染み出しが無く、イオンの偏向も起こらない理想グリッド電極を用いるものとする。

(3)シミュレーションに用いるガードリング電極(電極厚み0.2[mm])は円形開口(内径40[mm])を有し、電極間隔は5[mm]で電極枚数に制限を設けないものとする。

(4)イオンリフレクタ内部での電場は一様電場であるとする。

以下、本発明に係るTOFMSのイオンリフレクタの設計手法を、シングルステージ式リフレクトロンとデュアルステージ式リフレクトロンの二つの具体例に沿って順に説明する。

20

【0052】

[シングルステージ式リフレクトロンの場合]

まず、1段の一様電場を有するシングルステージ式リフレクトロンのモデルについて、前述のベース電位 $X_A(U)$ や補正電位 $X_C(U)$ の算出方法を詳しく述べる。後の考察のため、図23に示した電位分布を座標原点 $X=0$ に関して左右対称とした、図1に示すようなベース電位 $X_A(U)$ を想定し、この電位分布内でのイオンの周期運動を考える。(ここで U は電位値、 X_* は中心軸に沿った座標、 $*$ は区別のための任意の下付文字、をそれぞれ表すものとする、 $X_*(U)$ は通常では電位分布の逆関数を意味するが、これ以降はこの逆関数 $X_*(U)$ も単に電位と呼ぶことにする。)具体的には、ベース電位 $X_A(U)$ は一様な電場を表す次の(6)式の直線式で表される。

30

$$X_A(U) = L + (a / U_a) U \quad \dots (6)$$

但し、この(6)式は $X_A(U) \geq 0$ において有効であって、 $X_A(U) < 0$ については左右対称性から自ずと決まる。

【0053】

$X=0$ でのイオンの初期速度は、エネルギーを E 、質量を m として、 $(2E/m)$ であるから、シングルステージ式での1周分の飛行時間 $T_S(E)$ は以下の(7-1)式で与えられる。

$$T_S(E) = 4 \{ [L / (2E/m)] + (a / U_a) (2mE) \} \quad \dots (7-1)$$

質量 $m=1$ 、エネルギー $U_a=1$ を基準として(7-1)式を簡略化すると以下の式が得られる。

40

$$T_S(E) = 4 (T_{free}(E) + T_{ref-a}(E)) \quad \dots (7-2)$$

$$T_{free}(E) = L / (2E) \quad \dots (7-3)$$

$$T_{ref-a}(E) = a / (2E) \quad \dots (7-4)$$

ここで、 $T_{free}(E)$ は無電場ドリフト部をイオンが通過する時間、 $T_{ref-a}(E)$ はイオンリフレクタの一様電場中をイオンが飛行するのに要する時間であって、1次収束の条件、つまり $(dT_S/dE)_{E=1} = 0$ のときによく知られた上述の(1)式が得られる。計算例として、 $L=1000$ [mm]としたときのエネルギー E と1周分の飛行時間 $T_S(E)$ との関係を図2に示す。エネルギー $E=1$ で1次の微分係数がゼロ($T_S(E)$ が極小)になっており、1次の補正(5)式における1次の項の打ち消し)がなされていることが確認できる。ここまでは従来技術であるワイリー・マクラーレン解そのものである。

50

【0054】

本発明で採用した手法では、上記(6)式で表される一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ に補正電位を重畳させることで、完全等時性を満たす解を探る。理想形は、図2において、 $E = 1$ の範囲での1周分の飛行時間 $T_s(E) = T_s(1)$ (定数) として、 $E < 1$ と $E = 1$ での1周分の飛行時間 $T_s(E)$ を滑らかに繋ぎながら、 $E = 1$ の(非一様電場が重畳された)補正電位部で完全なエネルギー等時性を満たす解が最良である、と予想される。電位分布についても、 $|X| = (L + a)$ の範囲で微少な補正電位 $X_C(U)$ を一様電場による電位 $X_A(U)$ に付け加えるだけで等時性が実現でき、最終的なリアル電位 $X_R(U) = X_A(U) + X_C(U)$ も $X_R = L + a$ で滑らかに繋がるのなら最良である。このような理想極限を満たす解が実際に一意的に得られることを以下に示す。

【0055】

非特許文献6には、任意の1周分の飛行時間 $T(E)$ から、そのような飛行時間を与える電位分布 $U(X)$ の逆関数、即ち、前述したリアル電位 $X_R(U)$ を逆算する方法が述べられている。非特許文献6の(12.2)式を再掲すると次の(8)式である。

【数1】

$$X_R(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T(E)dE}{\sqrt{U-E}} \quad \dots (8)$$

この(8)式を用いると、いまの場合、次の(9-1)式と書き換えることができ、積分計算によって理想的な電位分布は一意的に決まることが分かる。

【数2】

$$\begin{aligned} X_R(U) &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_0^U \frac{T(E)dE}{\sqrt{U-E}} \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \left[\int_0^1 \frac{T_s(E)dE}{\sqrt{U-E}} + \int_1^U \frac{T_s(1)dE}{\sqrt{U-E}} \right] \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \left[\int_0^U \frac{T_s(E)dE}{\sqrt{U-E}} + \int_1^U \frac{(T_s(1)-T_s(E))dE}{\sqrt{U-E}} \right] \\ &= X_A(U) + X_C(U) \quad \dots (9-1) \end{aligned}$$

但し、一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ 及び補正電位 $X_C(U)$ は次の(9-2)式及び(9-3)式である。

【数3】

$$X_A(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_0^U \frac{T_s(E)}{\sqrt{U-E}} dE \quad \dots (9-2)$$

$$X_C(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_1^U \frac{T_s(1)-T_s(E)}{\sqrt{U-E}} dE \quad \dots (9-3)$$

【0056】

(9-2)式は、 $T_s(E)$ が $E = 1$ よりも高いエネルギーまで延長されたと仮定した場合の電位分布を意味する。したがって、低エネルギー側(1次収束位置より手前の部分)の一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ が $U > 1$ まで延長されることになり、その結果、一様電場からのズレはすべて補正電位 $X_C(U)$ に集約されることになる。すると、実用的に重要な一様電場からのズレが最小になるような完全等時性解とは、補正電位 $X_C(U)$ を最小に保つような完全等時性解と換言することができる。その条件が満たされない場合には、レンズ効果によってイオン軌道は発散してしまう。コターらの文献ではそのような解の重要性は指摘されていたものの、補正電位 $X_C(U)$ を確実に小さく保つ必要十分条件は見いだされていなかった。

【0057】

これに対し、本願発明者が導出した上記(9-3)式は、積分の中に入っている $T_s(1) - T_s(E)$ 自体を小さくすることで補正電位 $X_C(U)$ も小さく保てることを示している。これに

10

20

30

40

50

より、当初の予想通り、E = 1 の範囲での1周分の飛行時間 $T_S(E) = T_S(1)$ (定数) という選択が改めて正当化されることになる。またこの知見は、一様電場によるマルチステージ式リフレクトロンと非一様電場式リフレクトロンとの自明ではない接点も示唆している。即ち、次の(9-4)式に示すテイラー展開式において、右辺にある微分係数を低い次数から順にゼロとなるようにして補正電位 $X_C(U)$ も小さく保つといった手法を採用することができ、非特許文献5からそのような解が存在することが保証される。

$$T_S(1) - T_S(E) = - (dT_S/dE)_{E=1}(E - 1) - \{1/(2!)\}(d^2T_S/dE^2)_{E=1}(E - 1)^2 - \dots - \{1/(n!)\}(d^nT_S/dE^n)_{E=1}(E - 1)^n - \dots \quad \dots (9-4)$$

【0058】

具体的にシングルステージ式リフレクトロンの場合には、(9-3)式の右辺にある $T_S(1) - T_S(E)$ は1次の収束条件 $(dT_S/dE)_{E=1} = 0$ を課すことで $E = 1$ の近傍でエネルギー差 $(E - 1)$ について2次の微小量になり、その結果、補正電位 $X_C(U)$ も微小になることが導かれて、 $X_C(U = 1) = 0$ となる。計算により得られたリアル電位 $X_R(U)$ の結果 (1D - IDL) を図3(a)に示す。U = 1では一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ であり、U > 1では同じ強さの一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ に微小な補正電位 $X_C(U)$ が加わった形となっている。図3(a)の1D - IDL結果から分かるように、リアル電位 $X_R(U)$ は $U = 1$ ($X_R(1) = L + a = 1500$ に対応) で滑らかに接続されており、補正電位 $X_C(U)$ は一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ と比べて圧倒的に小さい。このため複数の、グリッドレスガードリング電極群にそれぞれ適切な電圧を与えることで、実用的な精度で以て補正電位 $X_C(U)$ を実現できることが推測される。さらに補正電位の絶対値は小さいことから、著しいイオンの発散も起こらないと見込まれる。また図3(b)は、補正電位 $X_C(U)$ を $U - 1$ に対して両対数プロットした結果 (1D - IDL) であり、今回の場合にはほぼ直線に乗って $U - 1$ の小さい範囲では $X_C(U) \propto (U - 1)^{2.5}$ となっていることが分かる。

10
20

【0059】

また、上述のようにして得られた補正後のリアル電位 $X_R(U)$ を用い、座標 $X = 0$ から X 軸の正の向き (図1では右向き) に飛行したイオンがイオンリフレクタで反射されて再び座標 $X = 0$ に配置された検出器に到達する場合について、飛行時間のズレの相対値 $\Delta T / T$ を初期エネルギーに対して計算した。飛行時間TOF(E)は以下の(10)式から求まる。

【数4】

$$\begin{aligned} \text{TOF}(E) &= 2 \int_0^{X_E} \frac{dX}{v} = 2 \int_0^{X_E} \frac{dX}{\sqrt{2(E - U(X))}} \\ &= 2 \left[\int_0^L \frac{dX}{\sqrt{2E}} + \int_L^{L+a} \frac{dX}{\sqrt{2(E - U_1(X))}} + \int_{L+a}^{X_E} \frac{dX}{\sqrt{2(E - U_2(X))}} \right] \quad \dots (10) \end{aligned}$$

30

ここで X_E はイオンの転回点 (折返し位置) の X 座標、 $U_1(X)$ と $U_2(X)$ はそれぞれ、 $L < X < L + a$ と $X > L + a$ での電位分布である。

【0060】

補正電位有りの場合と無しの場合とに対する計算結果 (1D - IDL) を図4に示す。補正電位が無い場合 (つまり従来技術のワイリー・マクラーレン解の場合) には、飛行時間のズレが小さくなるエネルギー範囲はかなり狭く、 $\Delta T / T \approx 10^{-4}$ となるエネルギー範囲は高々 $\pm 3\%$ 程度である。質量分解能RSは $RS = T / (2 \Delta T)$ で与えられることから、エネルギーが $\pm 3\%$ まで広がったときには質量分解能RSは5000しか得られないことになる。これに対し、補正電位 $X_C(U)$ を加えた場合には、E = 1 の範囲でかなり厳密に等時性が成り立っていることが分かる。ここでは $E = 1.5$ の範囲を示したが、この場合でも $E = 1.25 \pm 0.25$ 、即ち初期エネルギーの $\pm 20\%$ の広いエネルギー範囲に対して完全にエネルギー収束を (中心軸上では) 達成できることが確認できる。もちろん、E = 1.5 の場合でもエネルギー収束は厳密に成り立つので、イオンリフレクタの長さを必要に応じて長くすれば、より広いエネルギー広がりを持つイオンに対しても完全にエネルギー収束を達成することができる。

40
50

【 0 0 6 1 】

また、図 4 に示した補正ありと補正無しのグラフを比べたときの最大の違いは、 $E = 1$ を境界として低エネルギー側と高エネルギー側とで曲線が対称か否か、という点である。補正なしの結果 (1 D - I D L) は $E = 1$ を対称軸とする放物線様の偶な線対称性を示すのに対して、補正ありでは全く対称性が崩れている。このような対称性の消失はマルチステージ式リフレクトロンでは不可能であって、その実現には $X_c(U) = (U - 1)^{2.5}$ といった低エネルギー側 ($U < 1$) には延長不可能な補正電位の付加が必要である。換言すれば、このような非対称な状態を生じさせるには半整数のべき乗が必要とされるのである。

【 0 0 6 2 】

上述したように、等時性を実現するリフレクタの理想的な電位分布は理論的に得られたものの、補正電位開始点付近での補正電位 $X_c(U)$ は半整数 (2 . 5) のべき乗で近似されるので、この関数形では位置に関する高次微分係数が必ず発散する。このため、真空雰囲気中の電位分布として厳密に実現することは不可能である。しかも、補正電位開始点は $E = 1$ の全イオンが通過する点であるため、その影響を定量的に把握することが必要である。そこで、有限の枚数のガードリング電極群を用いた近似的な電位分布でも実用的な等時性が得られるか否かをシミュレーション (3 D - S I M) により検証した。なお、以下にシングルステージ式リフレクトロンにおけるシミュレーション結果を説明し、さらにデュアルステージ式リフレクトロンにおけるシミュレーション結果を後述するが、シミュレーションでは、両者の比較が明確になるよう、補正電位開始点 (N 次収束位置) でベースとなる一様電場の強度が等しくなるように装置パラメータを調整した。

【 0 0 6 3 】

ここで述べるシミュレーションでは、 $L = 829.123$ [mm]、 $a = L / 2 = 414.5615$ [mm] とし、リフレクトロンの全長は 670 [mm] とした。ガードリング電極は、1 枚の電極のサイズを内径 40 [mm]、厚さ 0.2 [mm] とし、 5 [mm] 間隔で 134 枚の電極板を配置した。この構成ではエネルギー広がり 7 [keV] $\pm 20\%$ のイオンをエネルギー収束できるように、ポテンシャルが 5600 [V] 以上の範囲で補正が施されている。また、リフレクトロンの中心軸上に理想的なリアル電位が形成されるように、ガードリング電極にはそれぞれ最適な電圧を印加した。

【 0 0 6 4 】

リフレクトロンの中心軸と平行に、中心軸から外れた軌道 (変位量を R とする) をイオンが飛行したときの、検出器に到達したイオンの中心軸からのズレ R_{det} と相対エネルギー広がり U / U_0 との関係の計算結果 (3 D - S I M) を図 5 (a) に、相対エネルギー広がり U / U_0 と相対時間広がり T / T_0 との関係の計算結果 (3 D - S I M) を図 5 (b) に示す。 $R = 0$ [mm]、 $U / U_0 = 0$ の飛行時間を基準とし、それからのズレを T とした。図 5 (a) をみると、 $U / U_0 < -0.2$ の範囲では、イオンは補正電位部まで辿り着くことができずに一様電場からなる 1 次収束位置より手前部分で反射されるため、発散は起こらない。補正電位部でイオンが反射される $-0.2 < U / U_0 < 0.2$ の範囲においては発散がみられるが、一様電場からのズレは小さいので等電位面は平行に近く、発散は最小限に抑制されている。発散の程度は変位量 R が大きいほど大きくなっている。

【 0 0 6 5 】

また、シングルステージ式リフレクトロンにおける理想的なリアル電位 (1 D - I D L) と対応する 3 次元で近似した電位分布 (3 D - S I M) との誤差を図 6 に示す。前述の通り、補正電位開始点 ($X = 0$) 付近での補正電位 $X_c(U)$ は半整数 (2 . 5) のべき乗で近似されており、この関数形では位置に関する高次微分係数が発散するため、 $R = 0$ [mm] の場合に対しても補正電位開始点で大きなズレを生じていることが分かる。このため、図 5 (b) をみると、この補正電位開始点において大きな相対時間広がりが発生している。この軸外れ時間収差は変位量 R の二乗にほぼ比例しており、軸外れ時間収差を抑えるには変位量 R の小さい中心軸付近の空間領域を使用する必要がある。この例の場合、 $-0.2 < U / U_0 < 0.2$ の範囲で質量分解能 50000 を達成するには、変位量 R を 3 [mm] 程度に制限すればよいことが分かる。もちろん、質量分解能を犠牲にすれば、より広いイ

10

20

30

40

50

オンの空間広がりを許容し得る。このような結果から、有限枚数のガードリング電極を用いた近似的な電位分布であっても、実用的な等時性が得られることが確認できた。

【 0 0 6 6 】

以上述べたシングルステージ式リフレクトロンは、イオンリフレクタを或る程度長くする必要があるので後述のデュアルステージ式リフレクトロンに比べると全長が長くなるものの、必要とされるグリッド電極の数が少なく済むため、グリッド電極との衝突によるイオン損失が比較的少なく感度を上げ易いという利点がある。しかしながら、1次収束条件、 $(dT/dE)_{E=1} = 0$ しか満たすことができないので、当然のことながら2次収束条件、 $(dT/dE)_{E=1} = 0$ 且つ $(d^2T/dE^2)_{E=1} = 0$ を満たす場合よりも一様電場からのズレ、即ち、電位分布の曲率が大きくなってしまふ。コターらの文献などで述べられている従来の理想リフレクトロンでは1次収束条件までしか考慮されていないが、本発明では以下に述べるように、デュアルステージ式リフレクトロンにおける2次収束条件についても新たに考慮する。

10

【 0 0 6 7 】

[デュアルステージ式リフレクトロンの場合]

次に、本発明に係るTOFMSの設計手法を、2段の一様電場を備えるデュアルステージ式リフレクトロンに適用した例を説明する。前述のシングルステージ式リフレクトロンと同様に、ベース電位 $X_A(U)$ は図7に示す通り、 $X = 0$ に関して左右対称な形状(図24に示したポテンシャルを $X = 0$ に関して左右対称に展開した形状)である。具体的には一様電場を持つ二つの領域をつないだ電位分布として、次の(11)式を考える。

20

$$X_A(U) = c + b(U/U_b) \quad (\text{但し } 0 \leq U \leq U_b \text{ である場合})$$

$$X_A(U) = c + b + a\{(U - U_b)/U_a\} \quad (\text{但し } U_b \leq U \text{ である場合}) \quad \dots(11)$$

【 0 0 6 8 】

上記(11)式は $X_A(U) \geq 0$ で有効であって、 $X_A(U) < 0$ については左右対称性から自ずと決まる。このときデュアルステージ式リフレクトロンでの1周分の飛行時間 $T_D(E)$ は以下の(12-1)式で与えられる。

$$T_D(E) = 4 \left[c / \sqrt{(2E/m) + (b/U_b)} \left[\sqrt{(2mE) - (2m(E - U_b))} \right] + (a/U_a) \sqrt{2m(E - U_b)} \right] \quad \dots(12-1)$$

ここで質量 $m = 1$ 、エネルギー $U_a + U_b = 1$ を基準とし、 $U_b = p$ として(12-1)式を簡略化すると次の各式が得られる。

30

$$T_D(E) = 4 (T_{free}(E) + T_{ref-a}(E) + T_{ref-b}(E)) \quad \dots(12-2)$$

$$T_{free}(E) = c / \sqrt{(2E)} \quad \dots(12-3)$$

$$T_{ref-a}(E) = \{a / (1 - p)\} \sqrt{2(E - p)} \quad \dots(12-4)$$

$$T_{ref-b}(E) = (b/p) \left[\sqrt{(2E) - \{2(E - p)\}} \right] \quad \dots(12-5)$$

ここではシングルステージ式リフレクトロンと同様に、 $T_{free}(E)$ は無電場ドリフト領域をイオンが通過する時間、 $T_{ref-a}(E)$ は一様電場からなる第2ステージ中をイオンが飛行するのに要する時間、 $T_{ref-b}(E)$ は一様電場からなる第1ステージを通過するのに要する時間、を表している。ここで、2次の収束条件である $(dT_D/dE)_{E=1} = 0$ 及び $(d^2T_D/dE^2)_{E=1} = 0$ を課すと、上述した(2)式の条件が得られる。 $E = p$ の条件の下ではイオンは第1ステージで反射されるので、全エネルギー領域での1周分の飛行時間 $T(E)$ は以下の(12-6)式の通りになる。

40

$$T_D(E) = 4 \{ T_{free}(E) + (b/p) \sqrt{(2E)} \} \quad (\text{但し } 0 \leq E \leq p \text{ である場合})$$

$$T_D(E) = 4 \{ T_{free}(E) + T_{ref-a}(E) + T_{ref-b}(E) \} \quad (\text{但し } p \leq E \text{ である場合})$$

$$\dots(12-6)$$

【 0 0 6 9 】

一例として、 $c = 1.400$ [mm]、 $b = 3.0$ [mm]としたときのエネルギー E と1周分の飛行時間 $T_D(E)$ との関係の計算結果を図8に示す。図8に示したグラフでは、カーブは $E = p (= 0.68)$ において滑らかに接続されていない。そして、エネルギー $E = 1$ のときに2次の微分係数までがゼロになっており、2次収束条件の成立(5式における1次及び2次の項の打ち消し)が確認できる。ここまでは従来技術のマミリン解そのものである。

50

【 0 0 7 0 】

ここで一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ に微小な補正電位 $X_C(U)$ を加えて、等時性を厳密に満たすリアル電位 $X_R(U)$ が得られる可能性を探る。理想形としては、図 8 において、 $E = 1$ で $T_D(E) = T_D(1)$ (定数) として 1 周分の飛行時間 $T_D(E)$ を $E = 1$ で滑らかに繋ぎ、 $E = 1$ の範囲で完全なエネルギー等時性を満たす解が最良である、と予想される。このときに、 $|X|$ ($a + b + c$) の範囲でベース電位 $X_A(U)$ に補正電位を重畳することになり、リアル電位 $X_R(U) = X_A(U) + X_C(U)$ も $X_R = a + b + c$ で滑らかに繋がるのならば最良である。シングルステージ式リフレクトロンの場合と同様に(8)式より、以下のように(9)式と同じ関係式が 1 周分の飛行時間 $T(E)$ の相違にも拘わらず成り立つ。

10

【 数 5 】

$$\begin{aligned} X_R(U) &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_0^U \frac{T(E)dE}{\sqrt{U-E}} \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \left[\int_0^1 \frac{T_D(E)dE}{\sqrt{U-E}} + \int_1^U \frac{T_D(1)dE}{\sqrt{U-E}} \right] \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \left[\int_0^U \frac{T_D(E)dE}{\sqrt{U-E}} + \int_1^U \frac{(T_D(1)-T_D(E))dE}{\sqrt{U-E}} \right] \\ &= X_A(U) + X_C(U) \quad \dots (13-1) \end{aligned}$$

20

$$X_A(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_0^U \frac{T_D(E)}{\sqrt{U-E}} dE \quad \dots (13-2)$$

$$X_C(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_1^U \frac{T_D(1)-T_D(E)}{\sqrt{U-E}} dE \quad \dots (13-3)$$

ここでベース電位 $X_A(U)$ は、(11)式において第 2 ステージの一様電場を $U > 1$ まで延長したものを表し、補正電位 $X_C(U)$ はその一様電場からのズレを表している。

【 0 0 7 1 】

2 次の収束条件、 $(dT_D/dE)_{E=1} = 0$ 及び $(d^2T_D/dE^2)_{E=1} = 0$ より、 $T_D(1) - T_D(E)$ がエネルギー差 $(E - 1)$ について 3 次の微量になることから、補正電位 $X_C(U)$ はシングルステージ式リフレクトロンと比べてさらに微量になる。これは、デュアルステージ式リフレクトロンのほうが不所望のイオンの発散の影響が抑えられることを意味する。リアル電位 $X_R(U)$ の計算結果 (1D - IDL) を図 9 (a) に示す。シングルステージ式リフレクトロンと同様に、 $U = 1$ では一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ であり、 $U > 1$ では同じ強度の一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ に微小な補正電位 $X_C(U)$ が加わっている。図 9 (a) から分かるように、リアル電位 $X_R(U)$ は $U = 1$ ($X_R(1) = a + b + c = 1562.3$ [mm] に対応) で滑らかに接続されており、補正電位 $X_C(U)$ は一様電場によるベース電位 $X_A(U)$ と比べて圧倒的に小さい。このため、複数のグリッドレスガードリング電極にそれぞれ適切な電圧を与えることで、実用的な精度で以て補正電位 $X_C(U)$ を実現できると予想される。また同様の理由で、著しいイオンの発散も起こらないと見込まれる。

30

40

【 0 0 7 2 】

また図 9 (b) は、 $U - 1$ を横軸として補正電位 $X_C(U)$ を両対数プロットした結果 (1D - IDL) を示す。今回の場合、ほぼ直線に乗って U の小さい範囲で補正電位 $X_C(U)$ ($U - 1$)^{3.5} となっていることが分かる。これはワイリー・マクラーレン解の $X_C(U)$ ($U - 1$)^{2.5} よりも小さい補正量であることを示している。

【 0 0 7 3 】

図 10 (a) は、デュアルステージ式リフレクトロンにおける一様電場によるベース電位とリアル電位との関係を示す概念図である。即ち、イオンがイオンリフレクタに進入する方向から見て、2 次収束位置を始点として、さらにその奥側において補正電位 $X_C(U)$

50

が加わっている。

【0074】

上述のようにして得られたベース電位 $X_A(U)$ とリアル電位 $X_R(U)$ とを用い、 $X = 0$ から X 軸の正の向きに飛行したイオンが、イオンリフレクタで反射されて再び $X = 0$ に配置された検出器に到達する場合について、飛行時間のズレの相対値 (T/T) を初期エネルギーに対して計算した。飛行時間は以下の(14)式から求まる。

【数6】

$$\begin{aligned} \text{TOF}(E) &= 2 \int_0^{X_E} \frac{dX}{v} = 2 \int_0^{X_E} \frac{dX}{\sqrt{2(E-U(X))}} \\ &= 2 \left[\int_0^c \frac{dX}{\sqrt{2E}} + \int_c^{b+c} \frac{dX}{\sqrt{2(E-U_1(X))}} + \int_{b+c}^{a+b+c} \frac{dX}{\sqrt{2(E-U_2(X))}} \right. \\ &\quad \left. + \int_{a+b+c}^{X_E} \frac{dX}{\sqrt{2(E-U_3(X))}} \right] \quad \dots (14) \end{aligned} \quad 10$$

ここで X_E はイオンの転回点 (折返し位置)、 $U_1(X)$ 、 $U_2(X)$ 、 $U_3(X)$ はそれぞれ、 $c < X < b+c$ 、 $b+c < X < a+b+c$ 、及び $X > a+b+c$ の範囲での電位分布である。

【0075】

補正電位 $X_C(U)$ ありの場合と無しの場合とにおける、飛行時間のズレの相対値 T/T を初期エネルギーに対して計算した結果 (1D-IDL) を図11に示す。補正電位 $X_C(U)$ が無い場合 (つまり従来のマミリン解である場合) には、飛行時間のズレが小さいエネルギー範囲は狭く、 $T/T = 10^{-4}$ (質量分解能 5000) となるエネルギー範囲は $\pm 8\%$ 程度、 $T/T = 10^{-5}$ (質量分解能 50000) となるエネルギー範囲は $\pm 4\%$ 程度となる。これに対し、補正電位 $X_C(U)$ を加えた場合には、 $E = 1$ の範囲で厳密に等時性が得られていることが分かる。ここでは $E = 1.5$ の範囲で計算したが、この場合でも $E = 1.25 \pm 0.25$ 、即ち $\pm 20\%$ の広いエネルギー範囲に対して完全にエネルギー収束が (中心軸上では) 達成できることが確認できた。 $E = 1.5$ の場合でもエネルギー収束は厳密に成り立っているので、イオンリフレクタの長さを必要に応じて長くすれば、より広いエネルギー広がりを持つイオンに対しても完全にエネルギー収束を達成することができる。

【0076】

また、図11に示した補正ありと補正無しのグラフを比べたときの最大の違いは、 $E = 1$ を境界として低エネルギー側と高エネルギー側とで曲線が対称か否か、という点である。補正無しの結果 (1D-IDL) は $E = 1$ を中心とする点対称性を示すのに対して、補正ありでは全く対称性が崩れている。このような対称性の消失の実現はマルチステージ式リフレクトロンでは不可能であって、その実現には $X_C(U) = (U-1)^{3.5}$ という低エネルギー側 ($U < 1$) には延長不可能な補正電位 $X_C(U)$ の付加が必要である。換言すれば、このような非対称な状態を生じさせるには半整数、具体的には 3.5 のべき乗が必要とされるのである。

【0077】

以上述べたデュアルステージ式リフレクトロンでは、必要とされるグリッド電極の数が2枚であるため、シングルステージ式リフレクトロンと比較するとグリッド電極との衝突によるイオン損失が増えるものの、イオンリフレクタが短くて済むため全長が小さくなるという利点がある。さらに重要なことは、補正電位量が小さいことで、不所望のイオンの発散問題の影響をさらに一層抑えられることである。

【0078】

上述したように、本発明に採用されたリフレクトロンの設計手法により理想ポテンシャル分布が得られることは理論的に確かであるものの、補正電位開始点付近での補正電位 $X_C(U)$ は半整数 (3.5) のべき乗で近似されるので、理想的なリアル電位 $X_A(U)$ の位置に関する高次微分係数が必ず発散する。そのため、こうしたリアル電位が実用的なハードウェアにより形成可能であるか否かを確認する必要がある。そこで、本願発明者は、現実

10

20

30

40

50

的な枚数のガードリング電極により上記理想的なリアル電位を形成することが可能か否かをシミュレーション(3D-SIM)により検討した。ここで説明する例では、デュアルステージ式リフレクトロンで $c = 1400$ [mm]、 $b = 30$ [mm]とし、第2ステージの長さを 370 [mm]とした。ガードリング電極は、内径 40 [mm]、厚さ 0.2 [mm]、 5 [mm]間隔で 80 枚である。この構成においてエネルギー広がりが 7 [keV] $\pm 20\%$ のイオンをエネルギー収束できるように、ポテンシャルが 5600 [V]以上の範囲で補正が施されている。また、リフレクトロンの中心軸上に理想的なポテンシャルが形成されるよう、ガードリング電極にはそれぞれ最適な電圧を印加した。

【0079】

リフレクトロンの中心軸上をイオンが飛行したときの、相対エネルギー広がり U/U に対する相対時間広がり T/T のシミュレーション結果(3D-SIM)を図12に示す。図中には、補正電位がないときのマミリン解のレベル(図11の補正無しの状態を再掲)、及び、既存技術のレベルとして特許文献3を用いた場合のシミュレーション結果も併記した。特許文献3による従来技術を用いると、補正無しの状態に比べれば遥かに広いエネルギー広がりに対して高い質量分解能を得ることはできる。しかしながら、それでもエネルギー広がりが $10 \sim 15\%$ を超えると時間広がりは大くなり、質量分解能は低下してしまう。これに対し、本発明に係る手法に基づく補正によれば、エネルギーが $\pm 20\%$ まで広がっていても相対時間広がり T/T は 10 のマイナス6乗のオーダーという高いレベルで等時性が(中心軸上では)達成されている。これにより、有限の枚数のガードリング電極を用いても上記手法が有効であることが確認できた。

【0080】

また、リフレクトロン中心軸から外れた軌道上をイオンが飛行した場合にどの程度質量分解能が低下するのか、という軸外れによる時間収差についても、シミュレーションにより調べた。イオンの初期位置を中心軸からずらしたとき(変位量を R とする)の、相対エネルギー広がり U/U に対する、検出器に到達したイオンの中心軸からのズレ R_{det} 及び相対時間広がり T/T のシミュレーション結果(3D-SIM)を図13(a)及び(b)に示す。ここでは、 $R = 0$ [mm]、 $U/U = 0$ の飛行時間を基準とし、それからのズレを T とした。図中には、比較のため、シングルステージ式リフレクトロンのときの結果(3D-SIM)も破線で示している。

【0081】

図13(a)によれば、 $U/U < -0.2$ の範囲ではイオンは補正電位部まで辿り着くことはできず一様電場からなる2次収束位置より手前部分で反射されるため、発散は起こらない。補正電位部でイオンが反射される $-0.2 < U/U < 0.2$ の範囲では発散がみられるが、一様電場からのズレは小さいので等電位面は平行に近く最小限に抑制されている。発散の程度は、変位量 R が大きいほど大きくなっている。シングルステージ式リフレクトロンと比べるとデュアルステージ式リフレクトロンのほうが発散の程度は抑えられていることが分かる。

【0082】

デュアルステージ式リフレクトロンにおける理想的なリアル電位(1D-IDL)と対応する3次元で近似した電位分布(3D-SIM)との誤差を図14に示す。補正電位開始点付近での補正電位 $X_c(U)$ は半整数(3.5)のべき乗で近似され、理想的なリアル電位 $X_r(U)$ の位置に関する高次微分係数は発散するので、 $R = 0$ [mm]である場合に対して補正電位開始点で大きなズレを生じていることが分かる。しかしながら、シングルステージ式リフレクトロンと比べて、デュアルステージ式リフレクトロンのほうが補正電位開始点でのズレは小さくなっている。

【0083】

図13(b)をみると、 $U/U < -0.2$ の範囲のイオンは補正電位部にまで辿り着くことはできず一様電場からなる2次収束位置よりも手前部分で反射されてしまうため、飛行時間の変位量 R 依存性は無い。一方、補正電位部でイオンが反射される $-0.2 < U/U < 0.2$ の範囲では、イオンの軌道が中心軸からずれるに従い、軸外れによる時間

収差によって質量分解能は低下する。この軸外れ収差は変位置量 R の二乗にほぼ比例しており、軸外れ収差を抑えるには変位置量 R の小さい中心軸付近の空間領域を用いる必要があるといえる。それでも、シングルステージ式リフレクトロンに比べれば軸外れ収差の影響は小さく、中心軸からのズレ $R = 10$ [mm]程度の範囲にイオン軌道を限定しさえすれば、現在実用化されている TOFMS の上限である質量分解能 $40000 \sim 50000$ をクリアできることがシミュレーションにより確認できる。このデュアルステージ式リフレクトロンの結果 (3D-SIM) をシングルステージ式リフレクトロンの結果 (3D-SIM) と比較すると、リフレクタでの発散も軸はずれ収差もデュアルステージ式リフレクトロンのほうが小さく、2次収束条件を利用するほうが望ましいといえる。これら結果 (3D-SIM) から、有限枚数のガードリング電極を用いた近似的な電位分布でも、実用的な等時性が得られることを確認した。

10

【0084】

ここで軸外れ収差について補足説明する。軸外れ収差の主たる原因は実際の電位分布の理想的な電位分布からの誤差である。リフレクタ内部での電位分布 $U(R, X)$ は次の(15)式で与えられる。

$$U(R, X) = (X) - A \cdot R^2 \cdot \ddot{(X)} \quad \dots(15)$$

ここで (X) は中心軸上での電位、 A はガードリング電極の開口形状で決まる定数、 $\ddot{(X)}$ は (X) の2次微分である。(15)式から、軸外れ収差の影響を抑える方法として、変位置量 R を小さくする、電位の2次微分 $\ddot{(X)}$ を小さくする、の二つを採り得ることが分かる。したがって、完全等時性を満たすようなリアル電位 $X_R(U)$ が一様電場に近いほど $\ddot{(X)}$ は小さくなるので、実用的にもより好ましい解であるといえる。つまり、マルチステージ式リフレクトロンで、補正電位の開始点を N 次収束位置とし、その次数 N を大きくするほど一様電場に近くなるので、軸外れ収差を小さくする上で好ましい。

20

【0085】

さらに軸外れ収差の影響を小さくするため、リフレクタの前段にアパーチャやスリットなど、イオンの通過領域を制限する部材を設置し、中心軸からの変位置量 R が大きいイオンを除去するという方法がある。但し、この場合、イオン量が減少することになるので感度の点で不利である。このようなイオン量の減少を避けるには、イオン源とリフレクタとの間に収束レンズ(凸レンズ)を挿入したりイオン源そのものに収束レンズの効果を持たせたりして、リフレクタに入射するイオンの空間広がりを小さくすることで変位置量 R を小さくするとよい。

30

【0086】

なお、上記の計算機シミュレーションでは、ガードリング電極の開口形状が丸穴形状であると仮定したが、開口形状はそれに限らず、開口形状がスリット形状又は長穴形状であるガードリング電極を利用することも可能である。イオン射出部と検出器とを空間的に離して配置するために、リフレクトロンの中心軸に対して斜めにイオンを入射する構成の場合には、開口形状がスリット形状又は長穴形状であるガードリング電極を用いたほうが、高質量分解能を達成できる空間領域を一方向に広く確保できるので都合がよい。この場合においても、開口形状が丸穴形状であるガードリング電極と同様の、良好な性能を達成できる。

40

【0087】

[補正電位関数の検討]

次に、上記実施例において補正電位関数 $X_C(U)$ に2.5乗、3.5乗等の半整数のべき乗が出てきた理由について説明する。ここで基礎となるのは、リアル電位 $X_R(U)$ と1周分の飛行時間 $T(E)$ との間で成り立つ重ね合わせの原理である。

上記(8)式が意味するところは、関数 $X_R(U)$ と関数 $T(E)$ とが線形な積分変換で結ばれていることにより、解には重ね合わせの原理が成り立つということである。即ち、 $X_{R1}(U)$ に対する1周分の飛行時間を $T_1(E)$ 、 $X_{R2}(U)$ に対する1周分の飛行時間を $T_2(E)$ とすると、 $X_{R1}(U) + X_{R2}(U)$ という電位分布に対する1周分の飛行時間は $T_1(E) + T_2(E)$ となり、1周分の飛行時間 $T(E)$ とリアル電位 $X_R(U)$ の立場を逆転させた重ね合わ

50

せの原理も当然成り立つことになる。

【0088】

上記実施例ではシングルステージ式リフレクトロン及びデュアルステージ式リフレクトロンのみについて述べたが、一般化すれば、本発明の基本手順は、まず第1にシングルステージ式又はマルチステージ式リフレクトロンの装置構成を近似的な等時性を満たす参考モデルとし、イオンリフレクタ内部にベース電位 $X_A(U)$ を形成してN次収束位置を作り出す。次に、そのN次収束位置を始点とする奥側の空間において、非一様な補正電位 $X_C(U)$ をベース電位 $X_A(U)$ に重畳して最終結果であるリアル電位 $X_C(U)$ を得るのである。このため、前述したシングルステージ式リフレクトロンの場合には、補正電位 $X_C(U)$ が無い状態で1次の微分係数がゼロとなっている。したがって、 $E = 1$ 付近でテイラー展開すると、1周分の飛行時間 $T(E) \sim T(1) + a(E - 1)^2$ となっており、 $E = 1$ で補正電位 $X_C(U)$ をベース電位 $X_A(U)$ に重ね合わせることで、1周分の飛行時間 $T(E)$ の2次の項 $a(E - 1)^2$ を打ち消すようにしている。(8)式を用いるとこの補正電位は次の(16)式となり、一様電場のベース電位からのズレ $X_C(U)$ が $(U - 1)^{2.5}$ にほぼ比例している図3(b)の結果(1D-IDL)を説明している。

10

【数7】

$$X_C(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_1^U \frac{a(E-1)^2}{\sqrt{U-E}} dE \propto (U-1)^{5/2} \quad \dots (16)$$

【0089】

同様にデュアルステージ式リフレクトロンの場合には、補正電位 $X_C(U)$ が無い状態で1次及び2次の微分係数がゼロになっており、 $E = 1$ 付近でテイラー展開すると1周分の飛行時間 $T(E) \sim T(1) + b(E - 1)^3$ となっている。 $E = 1$ で補正電位 $X_C(U)$ をベース電位 $X_A(U)$ に重ね合わせることにより、1周分の飛行時間に現れる3次の項 $b(E - 1)^3$ を打ち消すが、このポテンシャルは次の(17)式となり、一様電場のベース電位からのズレ $X_C(U)$ が $(U - 1)^{3.5}$ にほぼ比例している図9(b)の結果(1D-IDL)を説明している。

20

【数8】

$$X_C(U) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \int_1^U \frac{b(E-1)^3}{\sqrt{U-E}} dE \propto (U-1)^{7/2} \quad \dots (17)$$

30

【0090】

一般化すると、(5)式における $(d^n T / dE^n)(E - E_0)^n$ を打ち消すには、補正電位 $X_C(U)$ に半整数のべき乗 $(U - E_0)^{n+1/2}$ が必要なのである。つまり、補正電位 $X_C(U)$ を半整数のべき級数展開した次の(18)式を用いることで、1周分の飛行時間 $T(E)$ におけるエネルギーについてのn次までの補正を行う(つまり、n次までの微分係数をゼロにすることができ、エネルギーEがE = 1であるイオンに対し高い等時性を実現することができる)。

$$X_C(U) = \sum_k a_k (U - 1)^{k+1/2} \quad \dots (18)$$

但し、 \sum_k は $k = 1$ から n までの総和である。

40

【0091】

また、本願発明者の検討で明らかなのは、補正電位の半整数のべき乗(上述の2.5乗や3.5乗など)にズレがある場合に、(5)式において対応する項(2次や3次など)を完全に打ち消すことができず、質量分解能の低下を引き起こすことである。べき乗のズレの影響を定量的に見積った結果、デュアルステージ式リフレクトロンにおいては、べき乗の指数が3.5から0.1程度ズレると、10%のエネルギー幅で約10000の質量分解能を維持できなくなることが判明した。但し、イオンリフレクタの段数が大きくなるほど指数のズレの影響を受けにくくなる。また収束させるイオンのエネルギー広がりが狭いほど、指数のズレに対する許容度は大きくなる。こうした結果を踏まえると、本明細書でいうところの「半整数のべき乗」又は「 $N + 3/2$ 」という指数の許容範囲は0.1の2倍

50

程度の 0.2 程度の範囲であり、指数で記すと「 $N + 1.5 \pm 0.2$ 」、つまり $N + 1.3 \sim N + 1.7$ 程度の範囲であると捉えることができる。

【0092】

また、補正電位 $X_c(U)$ の分布が上述した半整数のべき乗で以てよく表されるのは、補正電位の始点である境界の近傍の範囲に限定される。上記実施例によれば（図3（b）及び図9（b）参照）、 $0 < U - 1 < 0.01$ の範囲では補正電位 $X_c(U)$ は半整数のべき乗で以てよく表され、この範囲が広くなるに従い指数は半整数値からずれていく。例えばデュアルステージ式リフレクトロンにおいては、 $0 < U - 1 < 0.01$ の範囲では指数が 3.48 であるのに対し、 $0 < U - 1 < 0.1$ まで範囲を広げると指数は 3.30 となる。そこで、こうした結果を踏まえ、且つ、上述した 0.2 程度の指数の許容範囲と対応を考慮すると、本明細書でいうところの「始点の境界付近」とは、 $0 < U - 1 < 0.1$ 程度を満たすような空間的範囲である。

10

【0093】

ここで、上記の「 N 次収束位置」の範囲について説明する。いま、等時性を実現するための補正電位 $X_c(U)$ が重畳される前の、一様電場のみのベース電位からなるシングルステージ式又はマルチステージ式のイオンリフレクタを参考モデルとして考える。実用上の目標とする質量分解能を RSa としたとき、このリフレクタで N 次収束条件を用いて質量分解能 RSa を実現できるイオン反射空間領域を S とし、このイオン反射空間領域 S を補正電位重畳の始点である「 N 次収束位置」の範囲とする。具体例として、デュアルステージ式リフレクトロンで 2 次収束条件を用いる場合を例示する。

20

【0094】

補正電位を重畳しないとき（即ち従来技術のマミリン解であるとき）、初期エネルギー E に対する相対時間広がり dT/T の関係は図15（a）に示すようになる。但し、無電場ドリフト長 $c = 1000$ [mm]、第1ステージ長 $b = 100$ [mm]、である。目標とする質量分解能 RSa を 10000 とするとき、 $RSa = T / (2 \cdot T)$ より、目標の質量分解能に相当する時間広がり dT/T は 5×10^{-5} となる。図15（a）より、目標の質量分解能に相当するエネルギー範囲は $E = 0.955 \sim 1.05$ であることが分かる。

【0095】

図15（b）はこのリフレクタ内部におけるベース電位を示す図である。 $E = 1$ のエネルギーを持つ入射イオンは 2 次収束位置（ $X = 1186.4$ [mm]）で反射され、図15（a）より 2 次収束が得られる。このように目標の質量分解能に相当するエネルギー範囲（ $E = 0.955 \sim 1.05$ ）のイオンが反射する領域 S （ $X = 1171.9 \sim 1202.6$ [mm]）を、本明細書でいうところの「 2 次収束位置」の空間的範囲とする。補正電位の始点がこの空間的範囲を超えてしまうと、補正電位開始点（ N 次収束位置）付近での電位分布の誤差が大きくなり、大きな時間収差を生じて目標とする質量分解能の実現は難しい。

30

【0096】

[非周期的運動への適用可能性の証明]

続いて、上述したベース電位への補正電位の重畳による等時性実現手法で、非周期的な運動を取り扱う場合について説明する。

上記(8)式は明瞭な積分式であるため、理想リフレクトロンについて新たな知見が得られ、これに基づいて上記手法に想到することが可能であったが、(8)式の適用は周期運動に限定されていて非周期的な運動は一切取り扱えないという難点がある。一方、現実の $TOFMS$ では、イオン源等のイオン射出部はイオン飛行経路の往路だけに存在し、往路と復路とを比較するとイオンレンズやデフレクタ等のイオンビーム光学素子の有無が異なるなど、周期運動から外れる重要な構成要素が存在する。コターらの文献ではそのような非周期的な運動を取り扱える形式に理論がまとめられてはいるものの、本願発明者が得た、 N 次収束位置を始点としてベース電位に補正電位を重畳するのが適切であるという知見が非周期運動まで適用できるのか否かは自明ではない。そこで以下に、ベース電位が一様電場である場合について、その厳密な証明を示す。

40

【0097】

50

いま、TOFMSのモデル的な構成として図16に示す構成を考える。即ち、座標値 $X = X_0$ 、電位値 $U(X_0) = E_0$ を境界として、その前段部には上述したような非周期的な要素も存在する領域を考え、境界付近には通常のマルチステージ式イオンリフレクタによる一様電場からなるベース電位が存在するものとする。一方、後段部は、一様電場に何らかの補正電位を重畳したような補正電位部を設け、イオン源から検出部に至る全体の飛行時間を一定に保つような構成とする。そして、この後段部は前段部とは異なり、往路と復路の完全な対称性を保証するものとする。

【0098】

全体の飛行時間を $T(E)$ 、往路と復路とを合わせた前段部中の飛行時間を $T_{A-1}(E)$ 、往路と復路とを合わせた後段部中の飛行時間を $T_B(E)$ とすると、当然のことながら、次の(19-1)式が成り立つ。

$$T(E) = T_{A-1}(E) + T_B(E) \quad \dots (19-1)$$

但し、ここでは $E = E_0$ のエネルギーのみを考えているので $T_B(E) = 0$ である。エネルギー E での転回点を X_E とすると、後段部中の飛行時間 $T_B(E)$ と補正電位部での電位分布 $U_B(E)$ との関係は次の(19-2)式となる。但し、ここでは $q = m = 1$ と規格化している。

【数9】

$$T_B(E) = 2 \int_{X_0}^{X_E} \frac{dX}{\sqrt{2(E - U_B(X))}} \quad \dots (19-2)$$

【0099】

(19-2)式の両辺に $1 / \sqrt{2(E - U_B(X))}$ を乗じてエネルギー E について E_0 から E まで積分すると、次の(19-3)式に示すように補正電位部での電位分布 $X_B(\alpha)$ が導出される。

【数10】

$$\int_{E_0}^{\alpha} \frac{T_B(E)}{\sqrt{\alpha - E}} dE = \sqrt{2} \pi \{X_B(\alpha) - X_0\} = \sqrt{2} \pi \cdot \Delta X_B(\alpha) \quad \dots (19-3)$$

同様に、補正電位部での電位分布が $U_B(X)$ ではなく境界近傍の一様電場からなるベース電位が補正電位部まで延伸しており、それに伴って補正電位部でのイオンの所要時間も $T_B(E)$ の代わりに $T_{A-2}(E)$ である、と仮定して(18-3)式に代入すると、次の(19-4)式が得られる。

【数11】

$$\int_{E_0}^{\alpha} \frac{T_{A-2}(E)}{\sqrt{\alpha - E}} dE = \sqrt{2} \pi \cdot \Delta X_A(\alpha) \quad \dots (19-4)$$

ここで $X_A(\alpha)$ は境界近傍の一様電場からなるベース電位が補正電位部まで延伸した電位分布である。

【0100】

(19-3)式と(19-4)式との差を求めると、補正電位部の電位分布が一様電場からどの程度ずれているのかの目安、即ち $X_B(\alpha) - X_A(\alpha)$ が、以下の(19-5)式のように求まる。

【数12】

$$\begin{aligned} \sqrt{2} \pi \cdot (\Delta X_B(\alpha) - \Delta X_A(\alpha)) &= \int_{E_0}^{\alpha} \frac{T_B(E) - T_{A-2}(E)}{\sqrt{\alpha - E}} dE \\ &= \int_{E_0}^{\alpha} \frac{T(E) - T_{A-1}(E) - T_{A-2}(E)}{\sqrt{\alpha - E}} dE \quad \dots (19-5) \end{aligned}$$

上記最後の等式を導くために(19-1)式を用いている。

【0101】

$E = E_0$ において、全飛行時間 $T(E) = T(E_0) = \text{一定}$ 、の完全等時性を満たすとすると次の(19-6)式となる。

10

20

30

40

【数 1 3】

$$\begin{aligned} \sqrt{2} \pi \cdot (\Delta X_B(\alpha) - \Delta X_A(\alpha)) &= \int_{E_0}^{\alpha} \frac{T(E_0) - T_{A-1}(E) - T_{A-2}(E)}{\sqrt{\alpha - E}} dE \\ &= \int_{E_0}^{\alpha} \frac{T(E_0) - T_A(E)}{\sqrt{\alpha - E}} dE \quad \dots (19-6) \end{aligned}$$

ここで、 $T_A(E) = T_{A-1}(E) + T_{A-2}(E)$ であって、この $T_A(E)$ は前段部から後段部にかけて一様電場からなるベース電位が仮に続いているとした場合の全飛行時間である。(19-6)式から、積分式の中の $T(E_0) - T_A(E)$ が小さいほうが一様電場からのズレ $X_B(\alpha) - X_A(\alpha)$ も小さくなるのが容易に理解できる。

10

【0 1 0 2】

そして、 $T(E_0) = T_A(E_0)$ であることに注意してテイラー展開を導入すると次の(19-7)式が得られる。

$$T(E_0) - T_A(E) = - (dT_A/dE)(E - E_0) - (1/2)(d^2T_A/dE^2)(E - E_0)^2 - (1/6)(d^3T_A/dE^3)(E - E_0)^3 - \dots \quad \dots (19-7)$$

この式から、非周期運動に対してもN次収束位置が一様電場からの電位のズレを小さくする最良の始点である、ということを厳密に証明することができる。

【0 1 0 3】

以上の説明をまとめると、イオン源など周期運動とはならない重要構成要素が含まれる場合においても、こうした構成要素全てを含めたシステム全体としてイオンリフレクタ内部でのN次収束位置を計算し、そのN次収束位置から奥側の空間において適切な非一様電場からなる補正電位を重畳すれば、システム全体としての完全等時性を実現できるということが、一様電場をベース電位とする場合について証明されたわけである。これは、従来広く用いられている非特許文献3に記載の、イオン源から射出されたイオンを一度時間収束させ、その収束位置をリフレクトロンの仮想イオン源とするという手法とは対照的である。何故なら、このような従来の手法では、無電場ドリフト部とイオンリフレクタとで完全等時性を実現できても、イオン源での時間収束の収差が必然的に最後まで残り、高い質量分解能を実現することができないからである。

20

【0 1 0 4】

なお、上記説明では、マルチステージ式リフレクトロンの各ステージの境界にグリッド電極が配設される構成を前提としていたが、グリッドレス構造のイオンリフレクタを想定し、その内部において電位分布とN次収束位置とを数値計算により求めれば、グリッド電極を用いない構成においてもグリッド電極を用いた構成と同様に、理想リフレクトロンを構成することが可能である。グリッド電極を用いない構成では、グリッド電極との衝突によるイオンの損失が無く高感度化に有利であるという利点がある。

30

【0 1 0 5】

以上説明した非周期的運動の一実施例として、現実に近い系を考える。具体的には、イオン源として、一様電場からなる一段加速部を有する直交加速型リフレクトロンを考える。ガードリング電極の形状はスリット型(幅40[mm]、厚さ0.4[mm])であり、リフレクタの全長は $L = 400$ [mm]、製作の容易性を考えて電極間隔は10[mm]、電極枚数は40枚とした。また、イオン加速部の長さを $d = 4$ [mm]、無電場ドリフト長 $c = 1000$ [mm]、リフレクタの第1ステージ長 $b = 100$ [mm]とした。シミュレーション(3D-SIM)で用いた電極形状とポテンシャル形状の模式図を図17に示す。

40

【0 1 0 6】

図17で示される、イオン加速部を含み、一様電場からなるベース電位を持つ構成の場合、簡略化された飛行時間は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} T_{ID}(E) &= T_{is}(E) + T_{free}(E) + T_{ref-a}(E) + T_{ref-b}(E) \\ T_{is}(E) &= d / (2E) \\ T_{free}(E) &= 2c / (2E) \\ T_{ref-a}(E) &= \{2a / (1 - p)\} \{2(E - p)\} \end{aligned}$$

50

$$T_{ref-b}(E) = (2b/p)[(2E) - \{2(E-p)\}]$$

ここで $T_{is}(E)$ はイオン加速部をイオンが飛行する時間、 $T_{free}(E)$ は無電場ドリフト領域をイオンが飛行する時間、 $T_{ref-a}(E)$ 及び $T_{ref-b}(E)$ はそれぞれリフレクタの第2ステージ及び第1ステージをイオンが飛行する時間である。イオン源を含む場合でも、2次の収束条件である、 $(dT_{ID}/dE)_{E=1} = 0$ 、且つ $(d^2T_{ID}/dE^2)_{E=1} = 0$ を課すことで、(2)式よりも遥かに複雑な結果になるものの、(2)式に対応する2次収束条件 (a 、 p) を解析的に得ることが可能である。つまり、パラメータ b 、 c 、 d が与えられれば、2次収束条件を満たす (a 、 p) は一意に決まることになる。

【0107】

上記のパラメータを用いると、2次収束条件は (a 、 p) = (85.732231, 0.734312) となる。そして、これまでと同様に、エネルギー $E = 1$ であるイオンに対して等時性が得られるよう、2次収束位置よりも奥の領域で補正電位を重畳する。(19)式を用いて理想的な補正電位を計算し、リフレクタの中心軸上で理想的なリアル電位が形成されるよう、ガードリング電極にはそれぞれ適当な電圧を印加した。グリッド電極が理想グリッド電極(電場の染み出しがなくイオンの偏向も起きない)であるとしたときのシミュレーション結果(3D-SIM)を図18に示す。 $U/U < -0.2$ の範囲のイオンは補正電位部に辿り着くことはできず一様電場からなる2次収束位置より手前部分で反射されるため、飛行時間のY方向位置依存性はない。一方、補正電位部でイオンが反射される $-0.2 < U/U < 0.2$ の範囲では、イオンの軌道が中心からずれるに従い、軸外れによる時間収差は大きくなり質量分解能は低下する。それでも、中心軸からのズレ $Y = 5$ [mm] 程度の範囲にイオン軌道を限定しさえすれば、質量分解能 $40000 \sim 50000$ をクリアできることになる。

【0108】

さらに一層現実に近付けた系として、リフレクタの電場境界に用いるグリッド電極として平行ワイヤグリッド電極(間隔 0.25 [mm])を用いた場合についてシミュレーションを行った。ガードリング電極に印加する電圧値は上記シミュレーションと同じである。 $Y = 0$ におけるシミュレーション結果(3D-SIM)を図19に示す。この図から明らかのように、平行ワイヤグリッド電極を用いた場合に等時性は大きく損なわれ、高質量分解能を達成することはできない。この理由は、グリッド電極での電場の染み出しによって2次収束条件が変化したためである。

【0109】

このときの、理想的なリアル電位 V_{ideal} と、対応する3次元での近似的な電位分布(3D-SIM)の理想値からのズレ V とを図20に示す。グリッド電極を通しての電場の染み出しによって、形成される電位分布が大きく変化していることが分かる。また、電場の染み出しは補正電位開始点(2次収束位置)付近まで達しており、補正電位開始点付近では一様電場になっていないことが分かる。これは、現実性を考えた場合に、補正電位開始点付近において一様電場を仮定している従来技術(コターらの文献及びドロシェンコ文献)では限界があることを意味している。上記例のように 0.25 [mm] 間隔という現実的に使用可能である微小開口のグリッド電極を用いても、電場の染み出しの影響を受けることは避けられない。グリッドレス構造のリフレクタに関して上述したが、グリッドレス構造の場合には電場の非一様性はさらに大きくなるので、問題はより大きくなる。そこで、現実的には、前述した < 5 : 補正前の非一様電場許容性 $>$ を満たすべく、補正電位開始点付近でベースとなる電場が非一様電場である場合でも適用可能な電場補正方法が必要となる。

【0110】

そこで、上述した手法の改良として、補正電位開始点付近においてベース電位の勾配が直線的ではない非一様電場においても等時性を実現する方法を考える。上述の説明では、デュアルステージ式リフレクタの前段部(2次収束位置より手前側)と後段部(2次収束位置よりも奥側)の境界(補正電位開始点、即ち2次収束位置)付近において一様電場のみが補正前に存在し、後段部ではその一様電場からなるベース電位に何らかの補正電位を

10

20

30

40

50

重畳させる、としていた。しかしながら、実は、後述する通り、境界付近においてベース電位が非一様電場であっても同様の手法が適用可能である。即ち、一様電場を仮定することで得られた、非周期運動に対してもN次収束位置が補正電位量を最小にする最良の始点である、或いは、イオン源など周期運動とはならない重要構成要素が含まれる場合においても、こうした構成要素全てを含めたシステム全体としてイオンリフレクタ内部でのN次収束位置を計算し、その位置から奥側の空間で補正電位を重畳すれば、システム全体としての完全等時性を実現することができる、といった結論は、非一様電場をベース電位とする場合にも成り立つのである。

【 0 1 1 1 】

以下に具体的な結果を示す。図20に示した通り、グリッド電極を通しての電場染み出しによる電位は指数関数的に変化するから、これを含めてシステム全体としての2次収束条件を求める。但し、このときの式は煩雑になり解析的には解けないため、数値計算により解を求めた。今回の例では、電場の染み出しを考慮しない場合、2次収束条件は $(a, p) = (85.732231, 0.734312)$ であったが、電場の染み出しを考慮することで2次収束条件 (a, p) は $(85.959433, 0.733742)$ に変化した。こうして得られた新たな2次収束条件とシステム全体の電位分布とを用いて、リフレクタ内部の補正電位分布、即ち、ガードリング電極群への新たな印加電圧値を計算した。グリッド電極での電場の染み出しを含めた場合におけるシミュレーション結果(3D-SIM)を図21に示す。この図21の結果と図18、図19とを比べると、電場の染み出しを考慮した再計算により、再び高いレベルの等時性が実現されていることが分かる。

【 0 1 1 2 】

次に、軸外れ収差の影響を抑える方法について述べる。図17に示したように、イオン源(直交加速部)にはイオンのターンアラウンドタイムを小さくするため、比較的大きな電場が形成されている。このため、イオン源の出口に設置されたグリッド電極によってイオンビームは大きく発散し、広い空間広がりを持ってリフレクタに入射することになり、これが質量分解能の低下を引き起こす。先に述べた通り、軸外れ収差を小さくする方法は二つある。第1の方法は中心軸上での電位の2次微分 $\frac{d^2V}{dx^2}$ (X)を小さくすることであり、既述のように、これはできるだけ一様電場に近い電位分布を用いることで達成される。

【 0 1 1 3 】

第2の方法は、補正電位開始点付近におけるイオンビームの空間広がりを小さくすることである。このための簡単な方法としては、リフレクタとイオン源との間などにイオンビーム広がりを制限するアパーチャやスリットなどを設置する、或いはリフレクタやイオン源の電極にイオンビーム広がりを制限する機能を持たせることであり、これらによって中心軸から大きく離れて入射するイオンを除去(遮蔽)する。必要な質量分解能と感度とに応じて、アパーチャ径やスリット幅を調整するとよい。例えば高い質量分解能を得たいときには、アパーチャ径やスリット幅を狭くする。これにより、イオン量が減少して信号強度を犠牲にすることになるが、時間収差の小さい成分だけを用い質量分解能を高めることができる。一方、イオン量を犠牲にすることなく軸はずれ収差の影響を抑えるには、補正電位開始点付近でイオンビームの空間広がりが小さくなるように、イオン源(直交加速部)とリフレクタとの間のイオン経路上に収束レンズを設置することが考えられる。或いは、イオン源そのものに収束レンズの効果を持たせてもよい。これら収束レンズに印加する電圧を調整することにより、リフレクタに入射するイオンの空間広がりを小さくことができ、イオンビームの発散や時間収差を小さくすることができる。

【 0 1 1 4 】

[< 5 : 補正前の非一様電場許容性 > が成り立つことの理論的説明]

上記説明において、理想リフレクトロンの実用化には前述した < 5 : 補正前の非一様電場許容性 > が必要であることをシミュレーション結果に基づいて示したが、この < 5 : 補正前の非一様電場許容性 > の理論的な根拠を提示する。

【 0 1 1 5 】

まず、上述した非周期的な運動についての説明を整理する。非周期的な運動の取り扱い

で中心となるのは(19-3)式である。この(19-3)式は、任意の領域(ここでは「後段部」と称する)での飛行時間 $T_B(E)$ からその領域での電位分布 $X_B(U)$ を逆に導出する最も一般的な式である。その理由は、 $T_B(E)$ は単に後段部における飛行時間としか定義されておらず、全体の飛行時間は厳密に一定値 $T(E_0)$ になるという条件しか課されていないからである。より具体的に説明すると、前段部で費やされる飛行時間は往路と復路とを合わせて $T_{A-1}(E)$ であると定義されているため、完全等時性を満たす場合に、 $T_B(E) = T(E_0) - T_{A-1}(E)$ となる筈である。しかしながら、 $T_{A-1}(E)$ はエネルギー E の関数として物理的に正值となるという制約しかなく、その結果、 $T_B(E)$ も正值であるという制約のみを課せば(19-3)式も成り立つ筈である。実際に、(19-3)式において E_0 を0、 X_0 を0と置き換える、つまり、エネルギーと座標の原点とを平行移動して $X < 0$ と $X > 0$ とで対称な電位分布を想定するだけで、周期運動において重要な(8)式が特殊な例として再び得られることになる。

10

【0116】

ここで特筆すべきことは、(19-3)式と周期的な運動である場合についての対応する一般式である(8)式とを比較すると、両者が共に $1 / (\text{定数} - E)$ という積分核を持つような、エネルギーについての定積分であることである。したがって、(19-3)式もやはり重ね合わせの原理を満たすことになる。即ち、後段部での飛行時間 $T_{B1}(E)$ に対して後段部での電位分布を $X_{B1}()$ 、後段部での飛行時間 $T_{B2}(E)$ に対して後段部での電位分布を $X_{B2}()$ とすると、後段部での飛行時間が上記飛行時間の和 $\{T_{B1}(E) + T_{B2}(E)\}$ であるならば、それに対する後段部の電位分布は $\{X_{B1}() + X_{B2}()\}$ になる。

20

【0117】

次に、重ね合わせの原理に基づいて、非周期的な運動についてもベース電位である一様電場からのズレ $X_B() - X_A()$ 、つまり補正電位が、半整数べき展開で表せることを再整理して示す。何故なら、それによって前述の<5:補正前の非一様電場許容性>が導出できるからである。

【0118】

上記(19-5)式では二つの場合を想定している。即ち、一つは、後段部での飛行時間 $T_B(E)$ に電位分布 $X_B()$ が対応して全体として完全等時性を満たす場合である。他の一つは、後段部にも前段部から連続的に同じ一様電場 $X_A()$ を用い、後段部での飛行時間 $T_{A-2}(E)$ が得られる場合である。この二つの場合について重ね合わせの原理を適用すると、後段部での飛行時間の差 $\{T_B(E) - T_{A-2}(E)\}$ に対して電位分布の差、つまりベース電位である一様電場からのズレが $\{X_B() - X_A()\}$ になることが自ずと結論付けられる。そして、(19-6)式は、(19-5)式に次の(20)式を代入すると得られる。

30

$$T_B(E) - T_{A-2}(E) = \{T_{A-1}(E) + T_B(E)\} - \{T_{A-1}(E) + T_{A-2}(E)\} = T(E_0) - T_A(E) \quad \dots(20)$$

【0119】

上記(20)式は、[全体の飛行時間] = [前段部の飛行時間] + [後段部の飛行時間]との関係や、完全等時性であることから全飛行時間 $T(E) = T(E_0) = \text{一定}$ である、といったことから容易に得られる。さらに、(19-7)式は、全飛行時間の差 $T(E_0) - T_A(E)$ に対してマルチステージ式リフレクトロンでしばしば用いられる手法、つまりエネルギー E_0 の近傍でのテイラー展開、を適用すると、 $T(E_0) - T_A(E)$ が $(E_0 - E)$ の整数べき展開項の和として表されることを示している。したがって、周期的な運動の場合と同様に非周期的な運動の場合にも、 N 次収束条件を課すと、 $T(E_0) - T_A(E)$ がエネルギー E_0 の近傍で小さくなって $X_B() - X_A()$ も自ずと小さくなる、という結論が導かれる。

40

【0120】

そこで、(19-7)式を(19-6)式に実際に代入して補正電位 $X_B() - X_A()$ がどのような展開式になるのかを、次の(21)式に具体的に示す。

【数 1 4】

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{2} \pi \cdot \{ \Delta X_B(\alpha) - \Delta X_A(\alpha) \} \\
 &= \int_{E_0}^{\alpha} dE \frac{1}{\sqrt{\alpha - E}} \left[-\frac{1}{1!} (dT_A / dE) (E - E_0)^1 - \frac{1}{2!} (d^2T_A / dE^2) (E - E_0)^2 \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{3!} (d^3T_A / dE^3) (E - E_0)^3 - \dots \right] \\
 &= -\int_{E_0}^{\alpha} dE \frac{(dT_A / dE) (E - E_0)}{1! \sqrt{\alpha - E}} - \int_{E_0}^{\alpha} dE \frac{(d^2T_A / dE^2) (E - E_0)^2}{2! \sqrt{\alpha - E}} \\
 & \quad - \int_{E_0}^{\alpha} dE \frac{(d^3T_A / dE^3) (E - E_0)^3}{3! \sqrt{\alpha - E}} - \dots \\
 &= -\frac{1}{1!} \frac{2}{1} \frac{2}{3} (dT_A / dE) (\alpha - E_0)^{3/2} - \frac{1}{2!} \frac{2}{1} \frac{2}{3} \frac{2}{5} (d^2T_A / dE^2) (\alpha - E_0)^{5/2} \\
 & \quad - \frac{1}{3!} \frac{2}{1} \frac{2}{3} \frac{2}{5} \frac{2}{7} (d^3T_A / dE^3) (\alpha - E_0)^{7/2} - \dots \quad \dots (21)
 \end{aligned}$$

10

【0 1 2 1】

ここで $(d^N T_A / dE^N)$ (但し $N = 1, 2, 3, \dots$) は、一様電場からなるベース電位中での全飛行時間 $T_A(E)$ を補正電位開始点でのエネルギー E_0 近傍でテイラー展開すると得られる N 次微分係数である。即ち、この(21)式は、一様電場からのズレ $X_B(\) - X_A(\)$ が半整数べき展開 $(\) - E_0)^{(N+1/2)}$ で表され、 $(N + 1/2)$ 乗の展開係数が N 次微分値 a_N に比例することを示している。換言すれば、補正電位開始点が N 次収束位置であるとすると、 $a_1 = a_2 = \dots = a_N = 0$ となるので、半整数べき展開は自ずと $(\) - E_0$ の $(N + 3/2)$ 乗で近似できることになる。まとめると、重ね合わせの原理に基づいて全積分をテイラー展開して求まる項毎に分けて処理をすれば、非周期的運動の場合についても周期的運動と同様に補正電位が半整数べき展開で表されるということが導き出されることになる。

20

【0 1 2 2】

次いで、補正電位を加える前のベース電位 $X_A(\)$ が一様電場でなくても、つまり非一様電場であっても、同じ結論が導けることを説明する。まず、(19-5)式は重ね合わせの原理より導かれるので、 $X_A(\)$ が一様電場でなくても成立する。(19-6)式は、(19-5)式に $T_B(E) - T_{A-2}(E) = T(E_0) - T_A(E)$ 、という飛行時間についての自明な関係式を代入したものであるので、やはり $X_A(\)$ が一様電場でなくても成立する。さらに、(19-7)式は全飛行時間の差 $T(E_0) - T_A(E)$ に対してテイラー展開が成り立つ場合に正しいが、この制約条件は、 $X_A(\)$ が補正電位開始点の前後で滑らかに接続されるような(つまり、無限階の高次微分が可能であるような)関数であるならば、やはり一様電場でなくても成り立つ筈である。実際にこの制約条件は、ガードリング電極として薄板開口電極などを使用して真空領域に形成される電位分布をベース電位とすると自動的に成り立つ。何故なら、そのような電位分布はラプラス方程式の解であり、ガードリング電極やグリッド電極が全くなく電荷が存在しないような真空領域では、空間座標について無限階の微分が可能である滑らかな関数となることが理論的に知られているからである(例えば、吉田耕作、「微分方程式の解法 第2版」(岩波全書)、§87 Poisson方程式、Newtonポテンシャルの説明からそれに続く定理2を参照)。

30

40

【0 1 2 3】

上記説明をまとめると、ラプラス方程式を満たすような真空領域における任意の電位分布を考えた場合、当然のことながら非一様電場も含まれることになるが、それをベース電位 $X_A(\)$ としても、やはり補正電位が半整数べき展開で表されること、及び、 N 次収束位置を補正電位開始点とすると補正電位が $(N + 3/2)$ 乗で近似できること、という二つの重要な結論が一様電場の場合と同様に導かれることになる。これは上記の < 5 : 補正前の非一様電場許容性 > が満たされることの理論的な根拠そのものである。

50

【 0 1 2 4 】

[ベース電位と補正電位との識別]

続いて、リフレクタの中心軸に沿って形成されるリアル電位 $X_R(U)$ が与えられたときに、ベース電位 $X_A(U)$ と補正電位 $X_C(U)$ の寄与を識別する一つの方法について述べる。なお、ここで述べる方法は、ベース電位 $X_A(U)$ と補正電位 $X_C(U)$ とが共に非一様電場によるものであってもよく、グリッド電極での電場の染み出しがある場合や、グリッド電極を用いない場合においても適用可能である。

【 0 1 2 5 】

いま、図 2 5 (a) に示すように、リアル電位 $X_R(U)$ が判明したものとす。この $X_R(U) = X_A(U) + X_C(U)$ を数値的に微分することで $d^{N+2} X_R / d U^{N+2}$ を調べると、図 2 5 (b) に示すように、特異的なピークが $U = E_0$ に現れる。 $d X_R / d U$ 、 $d^2 X_R / d U^2$ 、...、 $d^{N+1} X_R / d U^{N+1}$ では、このような特異的なピークは見られないので、 $X = X_0 (U = E_0)$ が N 次収束位置であることが分かる。この理由は、和の微分 ($d^{N+2} X_R / d U^{N+2}$) = ($d^{N+2} X_A / d U^{N+2}$) + ($d^{N+2} X_C / d U^{N+2}$) において、右辺第 1 項目は何回微分しても発散しないが、右辺第 2 項目は ($N + 1$) 階微分までは発散せず、 ($N + 2$) 階微分で発散に転じるからである。

【 0 1 2 6 】

以下、図 1 0 を参照して $N = 2$ の場合を例に説明する。なお、図 1 0 (a) ではベース電位 $X_A(U)$ を一様電場によるものとして描いてあるが、ベース電位 $X_A(U)$ は非一様電場であってもよい。

まず、エネルギー E に対する全飛行時間 $T(E)$ を調べる。これは図 1 0 (b) 中に実線で示した「リアル電位による全飛行時間」である。 $E = E_0$ では飛行時間は理想的には一定となる。次に、 $E = E_0$ でのベース電位による全飛行時間 $T_D(E)$ を、 $E < E_0$ での関数形から外挿により決める。これは、2 次収束点 $E = E_0$ における飛行時間のエネルギーに関する微分係数が無限に高次の項まで連続であるという条件から求まる。つまり、 $E = E_0$ の低エネルギー側から近付いたときの微分係数 ($d T / d E$) $_{E = E_0-}$ 、 ($d^2 T / d E^2$) $_{E = E_0-}$ 、 ($d^3 T / d E^3$) $_{E = E_0-}$ 、... を用いて、 $T_D(E)$ の $E = E_0$ での関数形を予測する。そして、(13-3) 式の右辺に $T_D(E_0) - T_D(E)$ を代入することにより補正電位 $X_C(U)$ が求まる。また、リアル電位 $X_R(U)$ から補正電位 $X_C(U)$ を差し引くことで、ベース電位 $X_A(U)$ を求めることができる。

【 0 1 2 7 】

[本発明の一実施例の TOFMS]

次に、上述した特徴的なイオンリフレクタを備えた本発明の一実施例である TOFMS について説明する。図 2 2 は本実施例の TOFMS の概略構成図である。

【 0 1 2 8 】

図 2 2 において、イオン源 (本発明におけるイオン射出部に相当) 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 内にはイオン光軸に沿って配設された複数枚のガードリング電極 4 1 からなるイオンリフレクタ 4 が設置され、このイオンリフレクタ 4 により形成される電場により各イオンは反射される。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。

【 0 1 2 9 】

イオンリフレクタ 4 を構成する各ガードリング電極 4 1 にはそれぞれリフレクタ直流電圧源 (本発明におけるリフレクタ駆動手段に相当) 6 から所定の直流電圧が印加され、それによりイオンリフレクタ 4 の内部空間には所定の電位分布を有する静電場 (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、リフレクタ直流電圧源 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、つまり飛行出発時刻の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、飛行時間を質量電荷比 m/z に換算してマススペクトルを作成する

10

20

30

40

50

。

【0130】

イオン源1は例えばMALDIイオン源とすることができる。また、試料が液体試料である場合にはイオン源としてESIやAPCI等の大気圧イオン源を用い、試料が気体試料である場合にはイオン源としてEIやCI等を用い、その場合には、図22のイオン源1の代わりにイオントラップを設け、該イオントラップ内に一旦イオンを捕捉した後、フライトチューブ3に向けてイオンを射出するとよい。また、イオンがもつ初期エネルギーのばらつきを抑えるには、イオン源1から引き出されたイオンを加速電場により、そのイオン引出し方向と直交する方向に加速してフライトチューブ3に投入するとよい。

10

【0131】

上記実施例のTOFMSでは、リフレクタ直流電圧源6から各ガードリング電極41に印加される直流電圧 V_1 、 V_2 、...、 V_n を予め計算した所定値に設定することにより、ガードリング電極41で囲まれる空間に、上述したようにイオン飛行経路においてN次収束位置までは一様電場であり、N次収束位置より奥側では所定の補正電位が一様電場に重畳されるようなポテンシャルが形成される。前述したように、イオンリフレクタ4の各ガードリング電極41に印加すべき電圧とそれにより形成される電位分布はシミュレーション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電位分布が定めれば、これを実現するような電圧値は計算により予め(装置の設計段階で)求めることができる。

20

【0132】

なお、イオンリフレクタ4を構成する各ガードリング電極41は全体として一つの空間を囲む構造となっていればよく、具体的な形態には自由度がある。即ち、上述したように、イオンリフレクタ4の中心軸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、スリット形状などであってもよく、また1枚のガードリング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。

【0133】

また、各ガードリング電極41に印加する電圧をそれぞれ別個にリフレクタ直流電圧源6から与えるのではなく、一つの電圧を抵抗分割して各ガードリング電極41に印加するようにしてもよい。その場合には、抵抗分割のためのネットワーク抵抗の抵抗値の調整により各ガードリング電極41への印加電圧が調整可能であることは言うまでもない。さらにまた、電極自体を例えば円筒状等の抵抗体とし、その電気抵抗をイオン光軸に沿って調整することにより、上述したようなポテンシャルを内部に形成できるようにしてもよい。或いは、プリント基板上にエッチングなどにより電極群を描画し、複数のプリント基板で囲まれた空間内に反射電場を形成することでリフレクタを製作してもよい。

30

【0134】

また、イオンリフレクタ4に対するイオンの入射方向については、図22に示すようにイオンの往路・復路が略同一線上となるように中心軸Cに対し略平行に入射させてもよいが、例えば図17に示したように、中心軸Cに対して所定の角度を持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。

40

【0135】

また、前述のように、本発明に係るTOFMSでは周期運動とはならない構成要素が含まれる場合であっても、イオンリフレクタによる電場を適切に設定することにより完全等時性を実現することができるから、フライトチューブ3内空間でイオンリフレクタ4とイオン源1又は検出器5との間(つまり無電場ドリフト部)に、イオンを収束させるイオンレンズ、電場又は磁場によりイオンを加速又は減速する加減速器、或いはイオンの軌道を曲げるデフレクタなどのイオン光学素子を配置してもよい。

【0136】

さらにまた、上記実施例のTOFMSでは、上述した特徴的なイオンリフレクタを用いてイオンを往復飛行させた後に検出しているが、このような単純な反射型の構成ではなく

50

、無電場ドリフト部を挟んで上述したイオンリフレクタを対向設置し、そのイオンリフレクタの間で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。

【0137】

また、上記実施例で説明したデュアルステージ式リフレクトロンでは、2次収束条件を用い、補正電位開始点を2次収束位置に定めるようにしていた。しかしながら、デュアルステージ式リフレクトロンにおいて1次収束条件を用いることで、補正電位開始点を1次収束位置に定めることも可能である。

【0138】

2次収束条件を課した場合には(2)式により (a, p) が一意に求まるが、1次収束条件を課した場合には a と p との関係式が得られ、解 (a, p) は無限に存在する。つまり、1次収束条件を用いる場合には、1次収束位置を任意の位置に設定することが可能である。1次収束条件を使用した場合には、補正電位開始点付近での補正電位は2.5のべき乗で近似され、補正電位開始点付近に形成される電位の理想値 $(1D-IDL)$ からのズレも2次収束条件を使用した場合と比べて比較的大きくなる。そのため、最良の性能は得られないものの、シングルステージ式リフレクトロンの実施例で述べた通り、十分に実用に耐えうるものである。当然のことながら、1次収束位置を2次収束位置に近付けるほど性能は高まる。特に、1次収束位置を前述の2次収束位置範囲内に設定した場合には、1次収束であっても2次収束とほぼ同等の性能を達成できる。

【0139】

一般化すれば、 N 段のマルチステージ式イオンリフレクタにおいて、イオンリフレクタ内部の N 次収束位置 $(N, N = 1, 2, \dots)$ を始点とする奥側の空間に、該始点の境界付近で $\{U(X) - E_0\}^{N+3/2}$ に比例する補正電位を重畳させるような構成は、本願特許請求の範囲に包含される。

【0140】

また、上記実施例ではマルチステージ式リフレクタを参考モデルとして説明したが、本発明に係るTOFMSは、ステージの段数やグリッド電極の有無など、リフレクタの形状に全く依存しないものである。即ち、本願特許請求の範囲により規定される本発明に係るTOFMSの特徴は以下のように整理できる。

【0141】

まず、完全等時性を得るような補正電位を重畳する前段階として、従来技術などを基にした近似的に等時性を満たすような、ベースとなる仮想的なリフレクトロンを考える。このベースとなるリフレクトロンは以下の3条件を満たすこととする。

(i) ステージの段数やグリッド電極の有無など、リフレクタの形状は一切問わない。

(ii) リフレクタ内部は中空であって、イオンを反射させるための単調に変化する(分析対象が正イオンである場合は単調増加する、分析対象が負イオンである場合は単調減少する)傾斜電位さえあればよく、その傾斜電位が一様電場によるものか或いは非一様電場によるものかは問わない。

(iii) 或るエネルギー範囲でエネルギー収束(飛行時間が初期エネルギーに依存しない)が達成されるべく、 M 次収束条件を満たすように調整が施されている。例えば上記実施例での説明の通り、ワイリー・マクラーレン解のときは1次収束条件、マミリン解のときは2次収束条件などである。この延長で、 M 段式リフレクタを用いる場合には、最大で M 次収束条件を満たすように調整することができる。グリッドレス構造のリフレクトロンの場合には、マルチステージ式の場合とは異なり収束条件を解析的に求めることはできないが、数値計算などにより M 次収束条件を求めればよい。一般化すれば、ベースとなるリフレクトロンでは、解析的に又は数値計算により M 次収束条件を求め、これをエネルギー収束に利用している。

【0142】

そして、本発明に係るTOFMSでは、上記のベースとなる M 次収束条件を満たすイオンリフレクタにおいて、 N 次収束位置を補正電位の開始点として定め $(N > M, N = 1,$

10

20

30

40

50

2, ...)、この開始点の近傍では $(N + 3 / 2)$ 乗で近似され、その奥側まで電位が滑らかに延長されるような関数に従う補正電位をベースとなる電位に重畳する。これにより、補正電位開始点 (N 次収束位置) よりも奥側の領域において反射されるイオンについて等時性が実現でき、またイオンビームの発散と軸外れ収差を最小に抑えることができ、さらには、補正電位開始点の前後で電位が滑らかに接続されることになる。上述したように、これはイオン源を含むような非周期的な運動を扱う場合にも適用できる。

【 0 1 4 3 】

なお、以上の説明した以外の様々な点について、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特許請求の範囲に包含されることは当然である。

【 符号の説明 】

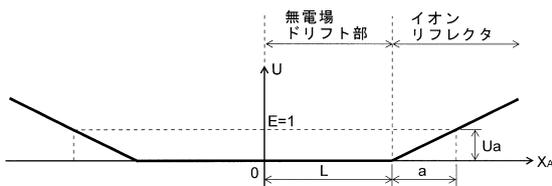
【 0 1 4 4 】

- 1 ... イオン源
- 2 ... 加速電極
- 3 ... フライトチューブ
- 4 ... イオンリフレクタ
- 4 1 ... ガードリング電極
- 5 ... 検出器
- 6 ... リフレクタ直流電圧源
- 7 ... 加速電圧源
- 8 ... 制御部
- 9 ... データ処理部

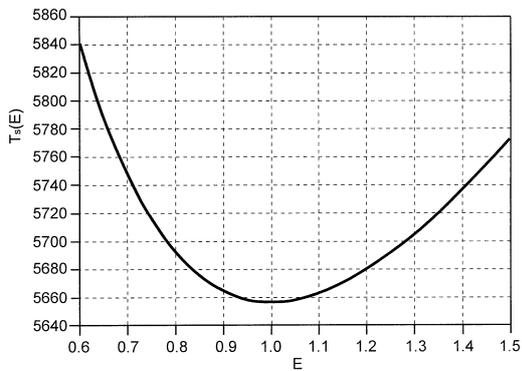
10

20

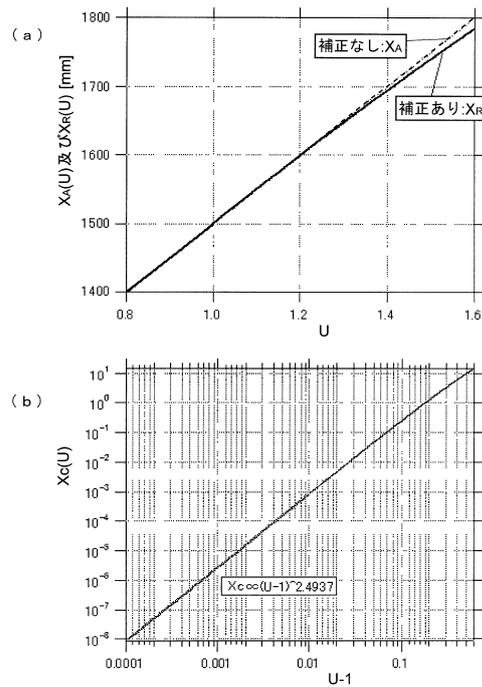
【 図 1 】



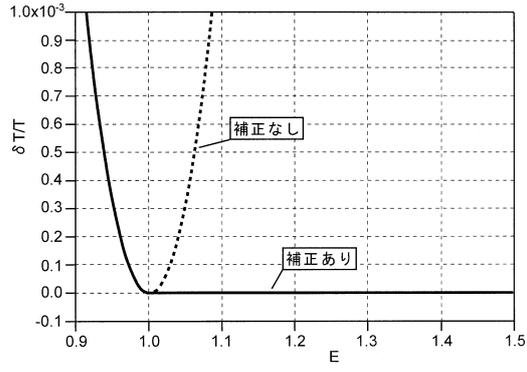
【 図 2 】



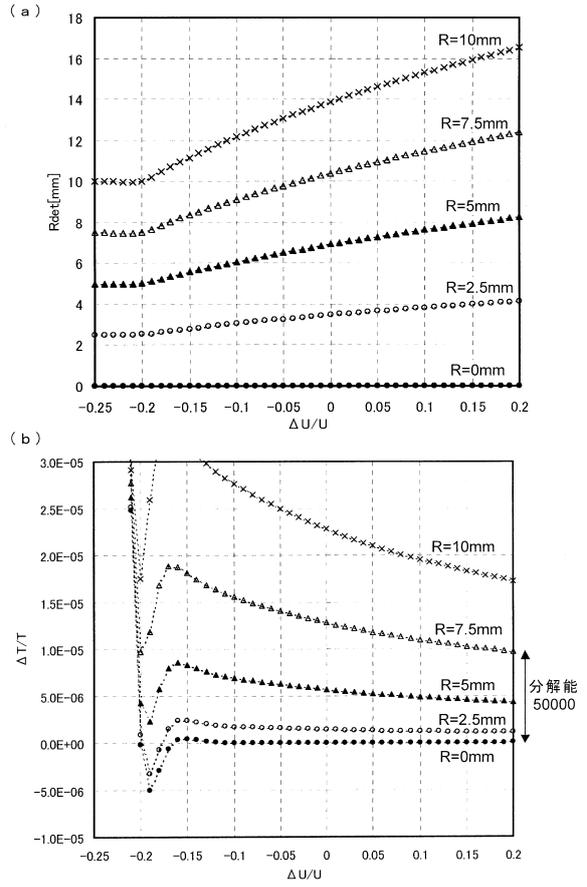
【 図 3 】



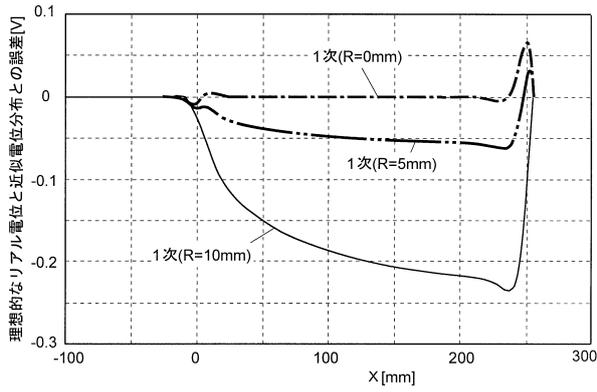
【 図 4 】



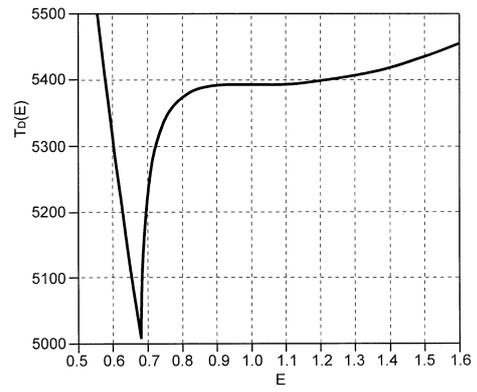
【 図 5 】



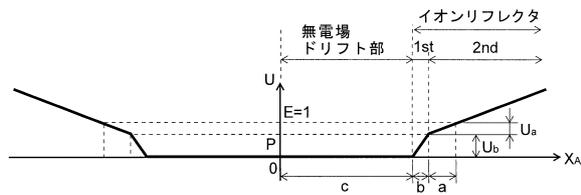
【 図 6 】



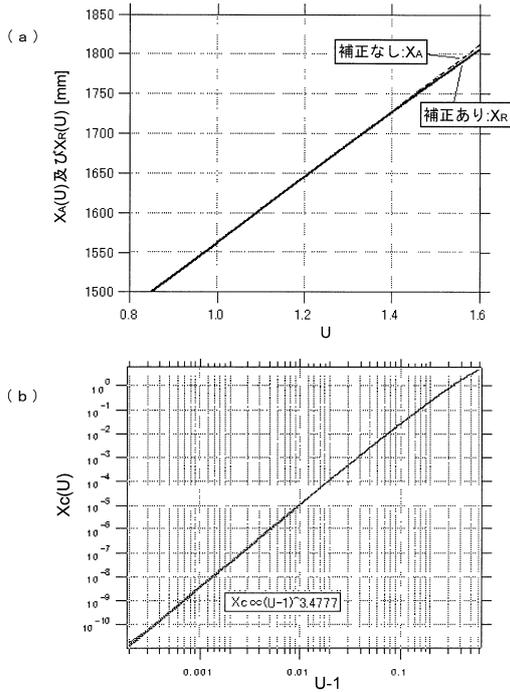
【 図 8 】



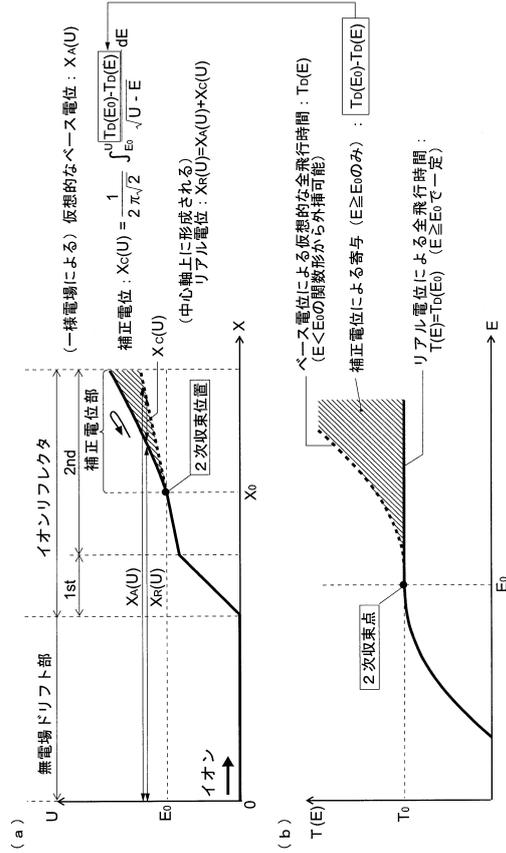
【 図 7 】



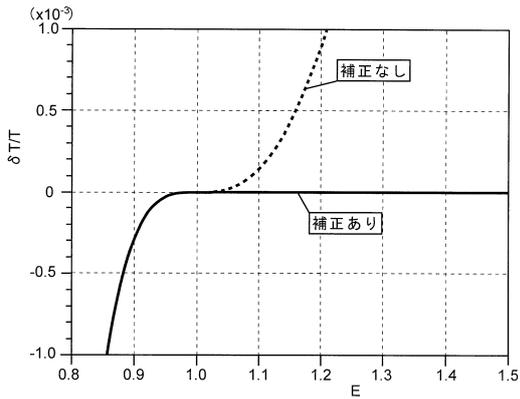
【 図 9 】



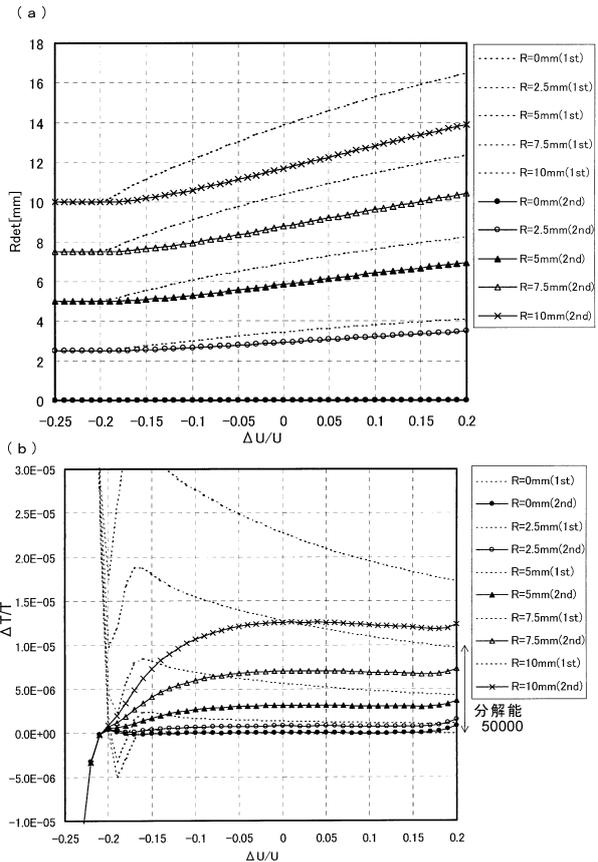
【 図 10 】



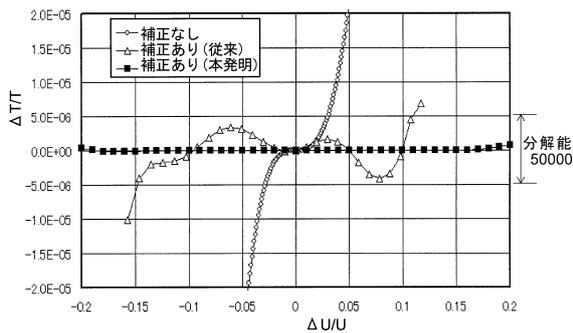
【 図 11 】



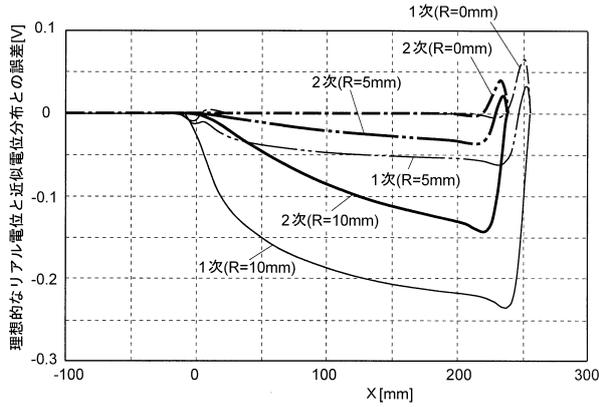
【 図 13 】



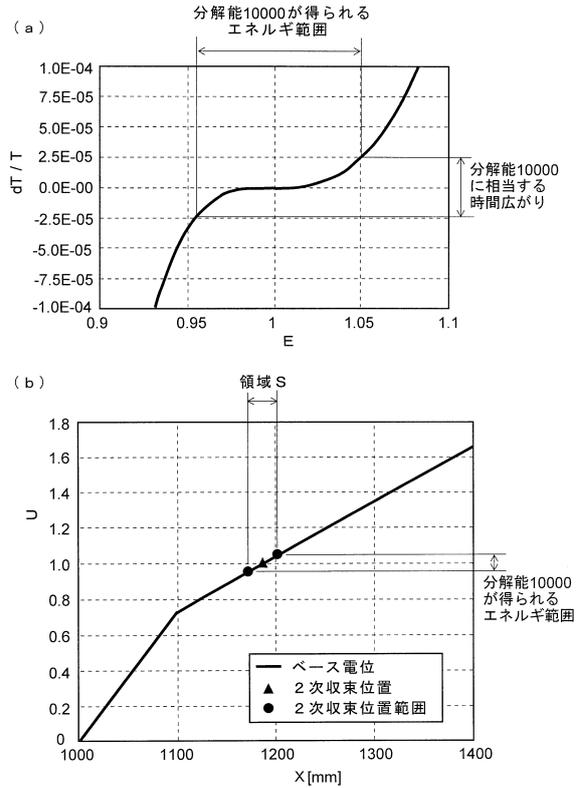
【 図 12 】



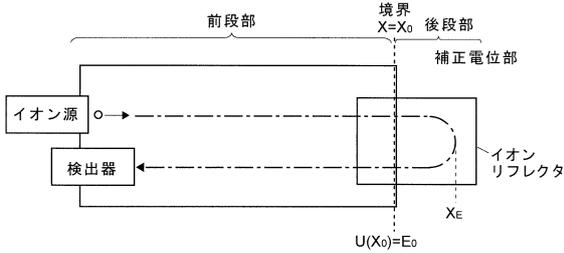
【図14】



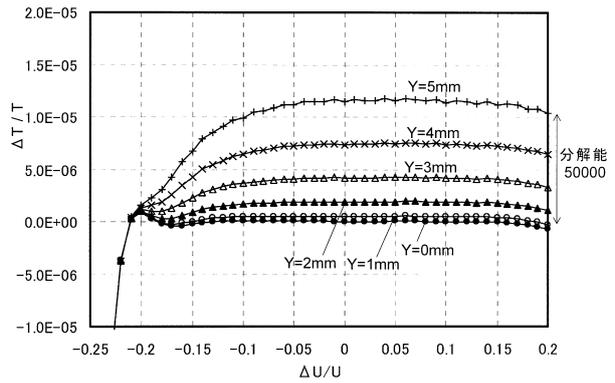
【図15】



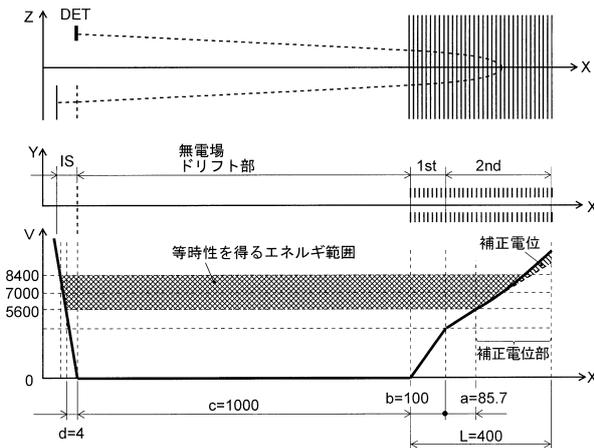
【図16】



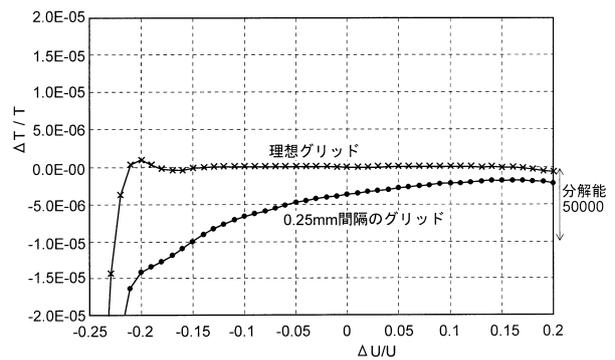
【図18】



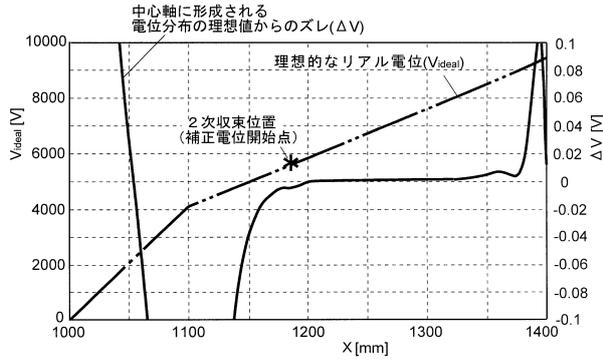
【図17】



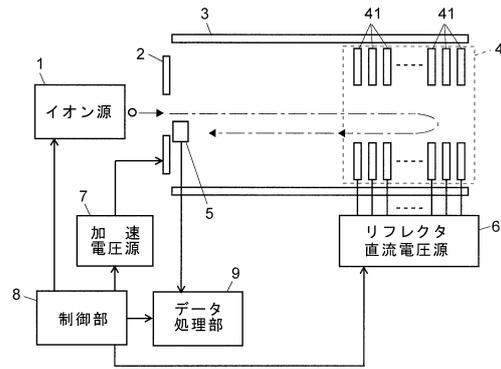
【図19】



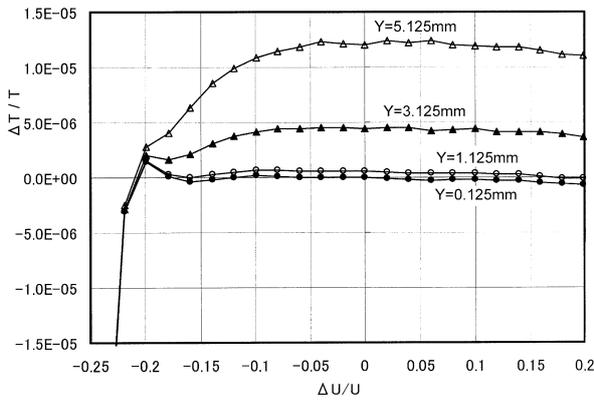
【図20】



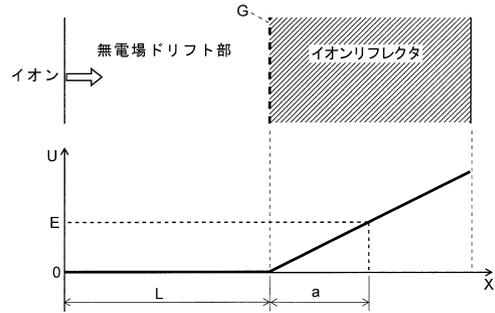
【図22】



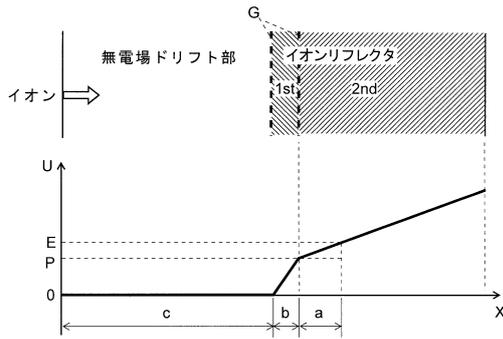
【図21】



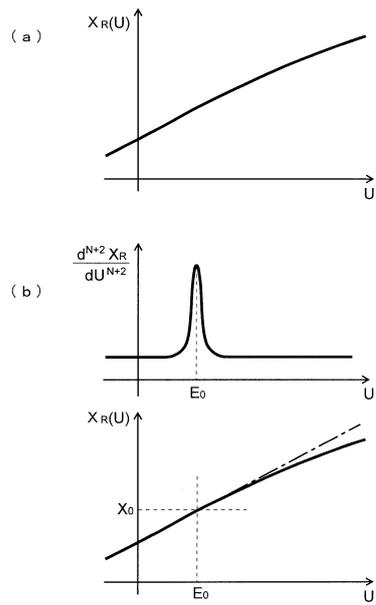
【図23】



【図24】



【図25】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第06365892 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01J 49/40

H01J 49/06

G01N 27/62

G01N 27/64