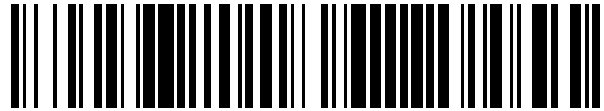


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 737**

51 Int. Cl.:

**H01J 49/02**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2002 E 02708999 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 1366505**

54 Título: **Detección directa de partículas cargada con baja energía usando circuitos semiconductores de óxido metálico**

30 Prioridad:

**16.01.2001 US 262020 P**  
**10.01.2002 US 683509**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2015**

73 Titular/es:

**CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY**  
**(100.0%)**  
**1200 EAST CALIFORNIA BOULEVARD, MAIL**  
**STOP 201-85**  
**PASADENA, CA 91125, US**

72 Inventor/es:

**SINHA, MAHADEVA P. y**  
**WADSWORTH, MARK V.**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 528 737 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Detección directa de partículas cargada con baja energía usando circuitos semiconductores de óxido metálico.

## 5 Antecedentes

[0001] Se conocen espectrómetros de masas sobre plano focal. Por ejemplo, un espectrómetro de masas de tipo plano focal popular es de la denominada geometría de Mattauch-Herzog. Estos dispositivos separan espacialmente iones que tienen diferentes masas a lo largo del plano focal. Una ventaja de este tipo de operación del espectrómetro es que es posible un ciclo de trabajo al 100 por cien junto con la alta sensibilidad para la detección de iones. Éste se compara con los sistemas previos, tales como placas fotográficas, que pueden resultar engorrosos y pueden carecer de sensibilidad.

[0002] Se describe un detector de iones electro-óptico (EOID) en la patente de Estados Unidos N° 5.801.380 para la medición simultánea de iones separados en el espacio a lo largo del plano focal del espectrómetro de masas. Este dispositivo puede operar convirtiendo los iones en electrones y después en fotones. Los fotones forman imágenes de las señales inducidas por iones. Los iones generan electrones incidiendo en un conjunto multiplicador de electrones de microcanal. Los electrones se aceleran hasta una placa de fibra óptica revestida de fósforo que genera imágenes de fotones. Estas imágenes se detectan usando un conjunto de fotodetector.

[0003] El EOID, aunque muy ventajoso en muchos sentidos, es relativamente complicado ya que requiere múltiples conversiones. Además, puede haber complicaciones por el uso necesario de fósforos, ya que pueden limitar el intervalo dinámico del detector. Un dispositivo de microcanal también puede ser complicado, puesto que requiere la aplicación de alta tensión, por ejemplo 1 Kv. Esto también puede requerir que algunas de las estructuras, tales como un dispositivo de microcanal, se coloquen en un entorno al vacío, tal como 10<sup>-6</sup> Torr. A estas presiones de funcionamiento superiores, el dispositivo de microcanal puede experimentar retroalimentación iónica y descarga eléctrica. Los campos magnéticos marginales pueden afectar a la trayectoria de los electrones. La emisión de fosforescencia isotrópica también puede afectar a la resolución. Por lo tanto, la resolución del analizador de masas puede verse comprometida debido a estos y otros efectos.

[0004] El documento WO 97/89474 desvela un conjunto de detectores de iones que comprende una pluralidad de electrodos de lectura. Las áreas de almacenamiento de carga almacenan la carga recibida por los electrodos de lectura y se determina la cantidad de carga recogida por cada área de almacenamiento de carga.

## 35 Resumen

[0005] La presente invención se define en las reivindicaciones independientes a las que ahora se dirige la referencia. Se exponen características preferidas en las reivindicaciones dependientes.

[0006] La presente solicitud define un sistema de detección de carga que puede usarse, por ejemplo, en un sistema espectrómetro de masas, por ejemplo un sistema GCMS, con un sistema modificado que permite la medición directa de iones en un dispositivo espectrómetro de masas, sin conversión en electrones y fotones (por ejemplo, EOID) antes de la medición. Una realización puede usar un dispositivo de carga acoplada, tecnología "CCD". Esta tecnología CCD puede incluir semiconductores de óxido metálico. El sistema puede usar detección directa y recogida de las partículas cargadas usando el detector. Las partículas cargadas detectadas forman el equivalente de una carga de imagen que se acumula directamente en un registro de desplazamiento asociado a una parte del CCD. Esta carga de señal puede sincronizarse a través del CCD de una manera convencional, con respecto a un único amplificador de salida. Puesto que el CCD usa únicamente un amplificador de conversión carga a tensión para todo el detector, las ganancias de señal y la variación de la compensación de los elementos individuales en el conjunto de detector pueden minimizarse. Esto puede probar ser una ventaja sobre la tecnología CMOS.

## Descripción Detallada

[0007] La figura 1 muestra una realización. Un sistema espectrómetro de masas 98, que puede ser una combinación de cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas o un espectrómetro de masas en solitario, produce iones a lo largo de un plano focal 99. Los iones de diferentes masas se separan en el espacio a lo largo del plano focal. Estos iones deben medirse a lo largo del plano focal con detectores individuales con elevada resolución espacial. De acuerdo con la realización, la medición de los iones sobre el plano focal puede usar un detector

electrónico de conjunto lineal.

- [0008]** Un conjunto de elementos capacitivos acoplados a un registro de desplazamiento CCD forman un detector para las partículas cargadas a lo largo del plano focal. En la realización, se forma un conjunto lineal de píxeles del CCD 100, 105, 110, 115 a lo largo de un plano focal 99. Cada píxel se forma usando tecnología de proceso CCD de tres fases convencional. Cada píxel tiene una parte de elemento de detección capacitiva 130, formada por dos capas de material conductor aisladas entre sí. El material conductor puede ser, por ejemplo, aluminio u otro material de cableado conductor. Los elementos de detección capacitiva pueden acoplarse al registro de desplazamiento CCD usando una estructura de entrada de modo carga 135. La estructura de entrada de modo carga se conoce típicamente como una estructura de entrada de llenado y vaciado. Este elemento detecta la carga que se recoge en un elemento de detección capacitiva y crea un paquete de carga de señal que es proporcionar a la carga en el condensador. El llenado y vaciado se conoce bien en la técnica, y se describe, por ejemplo, en D.D. Buss y col., "Applications to Signal Processing", Charge Coupled Devices And Systems, 1979. El llenado y el vaciado pueden producir una linealidad de más de 100 db con niveles de compensación insignificantes. La estructura de llenado y vaciado también puede proporcionar de forma eficaz ganancia en el dominio de carga. Por ejemplo, el amplificador de modo carga en esta realización puede tener una ganancia de 10. La salida del amplificador de modo carga se envía a un área de recogida de señal 140, y después a un registro de desplazamiento CCD 145. En el presente documento se proporciona un detalle adicional sobre esta estructura.
- [0009]** La figura 2 muestra una representación de la celda unitaria que opera como un detector de partículas cargadas. Como se ha descrito anteriormente, los iones se capturan por un par de electrodos, incluyendo un electrodo de captura de iones 200, y un electrodo inferior 202. Las partículas cargadas incidentes se capturan por el par de electrodos.
- [0010]** Cada uno de los electrodos se conecta a un transistor respectivo; el electrodo 200 se conecta al transistor 205 y el electrodo 202 se conecta al transistor 206. Los transistores se accionan para reiniciar de forma periódica el potencial en los electrodos 200, 202 con respecto a un nivel de reinicio. Las puertas 210 se sitúan por debajo de los electrodos. Las puertas 210 comprenden la entrada de llenado y vaciado, las puertas de control de nivel y la parte de registro CCD. Un controlador 250, que puede formar parte del detector, o alguna unidad externa, puede controlar la producción de las señales descritas en el presente documento, en la secuencia que se describe en el presente documento.
- [0011]** La figura 3 ilustra el procedimiento de inicialización del dispositivo, en el que el condensador de detección 199 se inicializa y se restaura. La primera parte del funcionamiento del dispositivo requiere que los electrodos superior e inferior 200, 202 del condensador de detección 199 se reinicien a un potencial conocido. Por lo tanto, los transistores de efecto campo respectivos 205 se accionan para aplicar un potencial conocido a los electrodos 200, 202. La polarización en DD1 puede reducirse. También se aplica una polarización a través de la puerta "SIG".
- [0012]** La figura 4 ilustra la liberación de los condensadores desde el reinicio, y el llenado del área de "depósito", bajo la puerta de depósito 400, con carga, como parte del llenado y el vaciado. En primer lugar, la polarización aplicada a la región de diodo DD1 se eleva hacia tierra. Esto tiene el efecto de proporcionar una fuente de carga que se distribuye sobre la barrera formada por la puerta DC y en el área de depósito. Durante este tiempo, la puerta DDG se mantiene en el estado activo, lo que permite que la carga de desbordamiento se elimine directamente de la estructura a través del diodo de drenaje DDO.
- [0013]** En la figura 5, los FET de reinicio 205, 206 se apagan. El diodo DD1 también se vuelve a polarizar a su nivel positivo inicial. La puerta de salida DDG/TG se mantiene inactiva. Esto permite que la señal en el depósito llegue a equilibrarse. De esta manera, se elimina cualquier carga de reinicio residual.
- [0014]** Esta operación de llenado y vaciado como se ha descrito anteriormente, puede compensar sustancialmente la sensibilidad con respecto al nivel de tensión absoluta que se aplica a las placas del condensador. Por lo tanto, cualquier variación en el umbral FET, tanto el umbral FET inherente, como un umbral FET inducido por radiación, pierde importancia. Estas variaciones pueden no dar como resultado variaciones de compensación de señal en las celdas unitarias que forman el conjunto de detector. Esto también puede eliminar el ruido KTC que, de otro modo, puede estar presente como resultado de llenar un pocillo con carga a través de una fuente de diodo.
- [0015]** La figura 6 muestra el resultado cuando todas las operaciones de equilibrio están completas. Entonces, la estructura comienza a detectar partículas cargadas. Según se detectan las partículas en las placas del condensador, la carga procedente de aquellas partículas cambia el nivel de tensión en la puerta SIG. Este cambio de tensión

permite que fluyan paquetes de carga desde el depósito, a través de la puerta SIG y a los pocillos de recogida bajo las puertas W-2 y W-3. Mediante el uso de un depósito grande y una puerta SIG más pequeña, puede producirse una amplificación en el dominio de carga. Un cambio pequeño en la puerta SIG puede producir una mayor cantidad de flujo de carga desde el depósito. Al final de una parte deseada del ciclo, la puerta DDG/TG puede polarizarse para impedir una transferencia de carga adicional.

5  
10 **[0016]** La figura 7 ilustra el final del ciclo de integración. El nivel potencial en el pocillo de silicio definido por el potencial de la puerta SIG determina la cantidad de carga de señal integrada. La detección de carga y la integración de señal pueden continuar hasta que el potencial producido por la puerta SIG caiga por debajo del nivel de carga que se mantiene bajo el depósito. En realidad, la integración puede detenerse en cualquier momento usando los transistores de reinicio 205, 206.

15 **[0017]** Las figuras 8 y 9 muestran cómo la carga de señal recogida se transfiere desde los pocillos de almacenamiento bajo las puertas W-2, W-3 al registro de desplazamiento CCD S1, S2. La figura 8 muestra la transferencia de la carga desde la región de recogida hasta el registro de desplazamiento CCD. Después, la figura 9 muestra la operación completada, con la carga en el registro de desplazamiento CCD. La transferencia se realiza aplicando polarizaciones apropiadas a las puertas de control. Después, la carga se detecta a la salida del registro de desplazamiento CCD por una fase de conversión carga a tensión convencional.

20 **[0018]** Aunque únicamente se han desvelado en detalle algunas realizaciones anteriormente, son posibles otras modificaciones. Por ejemplo, la realización que se ha desvelado anteriormente describe usar un único condensador de detección grande formado a partir de dos placas continuas. Sin embargo, un sistema alternativo puede usar una serie de condensadores de detección más pequeños, conectados en serie a través de un segundo conjunto de registros CCD. El segundo conjunto de registros puede conectarse ortogonal al registro de desplazamiento CCD.  
25 Los registros pueden sumar los paquetes de carga de cada una de las capacidades pequeñas. Este sistema puede permitir una operación más rápida y un mejor rendimiento acústico en algunas condiciones.

**[0019]** Todas estas modificaciones pretenden incluirse dentro de las siguientes reivindicaciones, en las que:

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema para detectar iones, que comprende:
  - 5 una porción de entrada de iones; y  
un conjunto lineal de elementos eléctricos de detección de iones (100, 105, 110, 115) para detectar iones procedentes de la porción de entrada, estando cada elemento (100, 105, 110, 115) del conjunto lineal situado en una ubicación diferente a lo largo de un plano focal de iones (99), que comprende un elemento de detección capacitiva (130) formado por dos capas de un material conductor aisladas entre sí, y
  - 10 detectando directamente cada elemento de detección (100, 105, 110, 115) del conjunto lineal una carga producida por un ión, que comprende adicionalmente:  
  
un amplificador de modo carga que recibe una señal indicativa de una carga y amplifica la señal de carga, teniendo el amplificador de modo carga un depósito de carga para llenarse con una cantidad predeterminada de carga y una  
15 puerta (210) para vaciar la carga llenada en el depósito de carga, acumulando el amplificador de modo carga la carga vaciada para restituir la carga acumulada; y  
un controlador (250) para llenar el depósito de carga y después para controlar la puerta (210) para vaciar la carga llenada en el depósito de acuerdo con una señal indicativa de carga procedente del elemento de detección capacitiva (130);
  - 20 en el que una señal indicativa de la carga procedente del elemento de detección capacitiva (130) se amplifica para restituirse.
2. Un sistema como en la reivindicación 1, el que cada uno de dichos elementos de detección (100,105, 110, 115) del conjunto lineal incluye una estructura formada usando tecnología CCD.  
25
3. Un sistema como en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un espectrómetro de masas, produciendo dichos iones a lo largo de dicho plano focal.
4. Un sistema como en la reivindicación 1, en el que cada uno de dichos elementos iónicos (100, 105, 30 110, 115) incluye un elemento de detección capacitiva.
5. Un sistema como en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un registro de desplazamiento CCD, que recibe la carga amplificada de dicho amplificador de modo carga.
- 35 6. Un sistema como en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un elemento de reinicio para dicho elemento electrónico de detección de iones (100, 105, 110, 115).
7. Un procedimiento de funcionamiento de un espectrómetro de masas que produce iones separados, que comprende:  
40 proporcionar un conjunto de dispositivos electrónicos (100, 105, 110, 115) que reciben respectivamente iones; reiniciar dichos dispositivos electrónicos (100, 105, 110, 115), y llenar y vaciar dichos dispositivos electrónicos (100, 105, 110, 115);  
recibir iones en dichos dispositivos electrónicos (100, 105, 110, 115) cuyos iones son indicativos de un elemento que  
45 se está analizando;  
amplificar la carga producida por dichos iones recibiendo una señal indicativa de una carga, llenar un depósito de carga con una cantidad predeterminada de carga y vaciar la carga llenada en el depósito de carga usando una puerta (210), acumulando el amplificador de modo carga la carga vaciada para restituir la carga acumulada; y transferir la carga producida por dichos iones a un registro de desplazamiento CCD.  
50
8. Un procedimiento como en la reivindicación 7, en el que dicho suministro de un conjunto comprende un conjunto de elementos de detección capacitivos que reciben carga de dichos iones.
9. Un procedimiento como en la reivindicación 8, en el que dicho conjunto es un conjunto lineal con  
55 diferentes elementos de detección capacitiva situados en diferentes ubicaciones lineales.
10. Un procedimiento como en la reivindicación 9, en el que dicho reinicio comprende aplicar potenciales conocidos a ambos electrodos de los elementos de detección capacitiva.

11. Un procedimiento como en la reivindicación 9, en el que dicho llenado y vaciado comprende llenar un depósito de carga con carga de un nodo que contiene una carga, permitiendo dicho depósito equilibrar, y después integrar una carga de señal en dicho depósito.

5 12. Un sistema como en la reivindicación 1, en el que;

el área de plano focal está situada en una ubicación para recibir iones procedentes de un sistema de espectrómetro de masas;

10 estando cada uno de dichos elementos (100, 105, 110, 115) en el conjunto lineal formado por primeros y segundos electrodos que reciben dichos iones.

13. Un sistema como en la reivindicación 12, en el que cada uno de dichos elementos de detección de carga incluye elementos de reinicio que reinician los elementos de detección de carga a un nivel específico.

15 14. Un sistema como en la reivindicación 13, en el que los elementos de reinicio incluyen un primer elemento de reinicio asociado al primer electrodo y un segundo elemento de reinicio asociado al segundo electrodo.

20 15. Un sistema como en la reivindicación 12, en el que dicho amplificador de modo carga está formado por la primera y segunda puertas (210) de diferentes tamaños, correspondiendo la primera puerta (210) al depósito de carga, siendo la segunda puerta (210) la puerta para vaciar la carga reservada, y una relación entre el tamaño de dicha primera y segunda puertas (210) establece una cantidad de amplificación de carga.

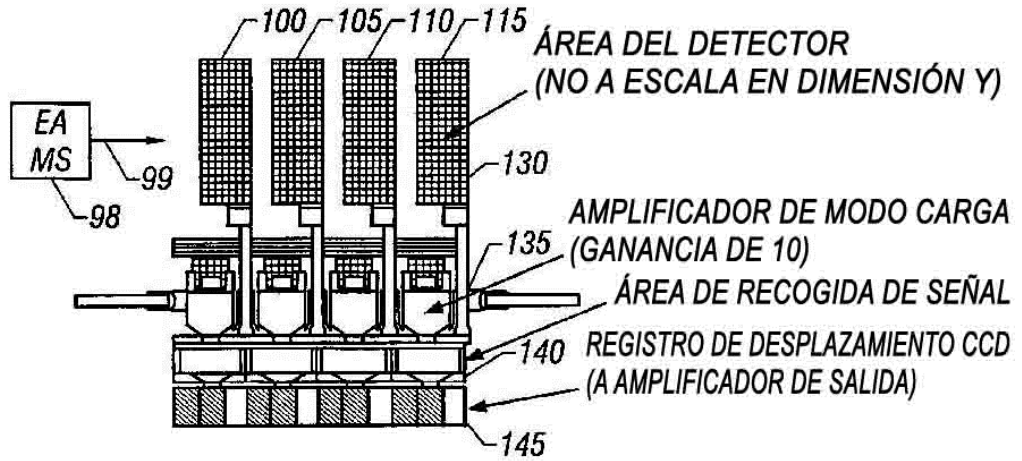


FIG. 1

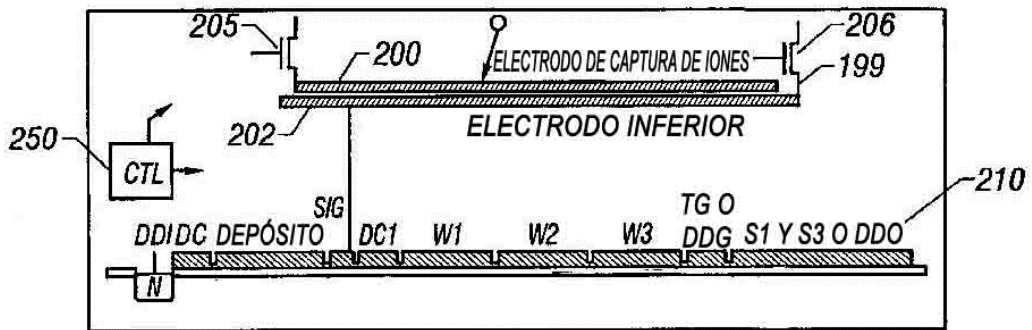


FIG. 2

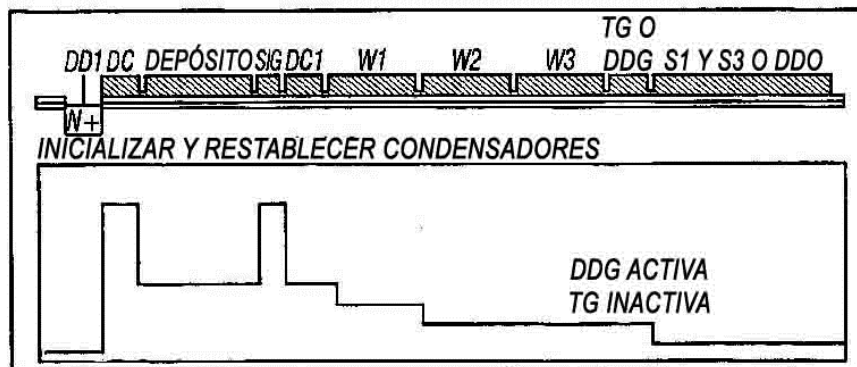


FIG. 3

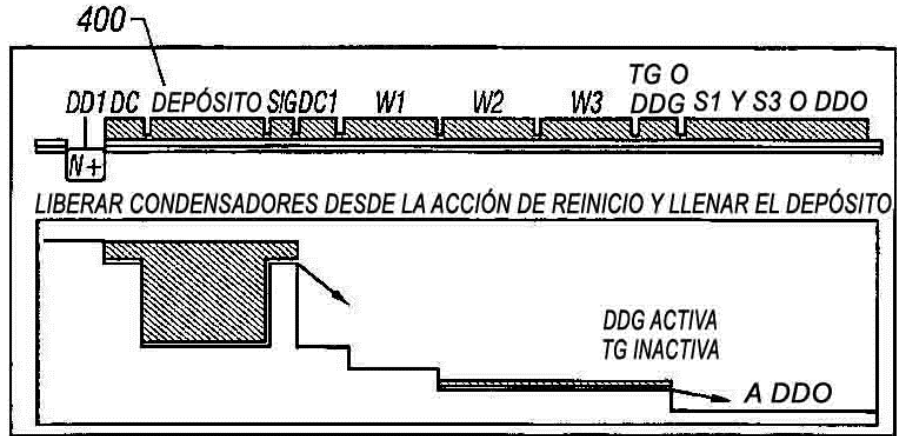


FIG. 4

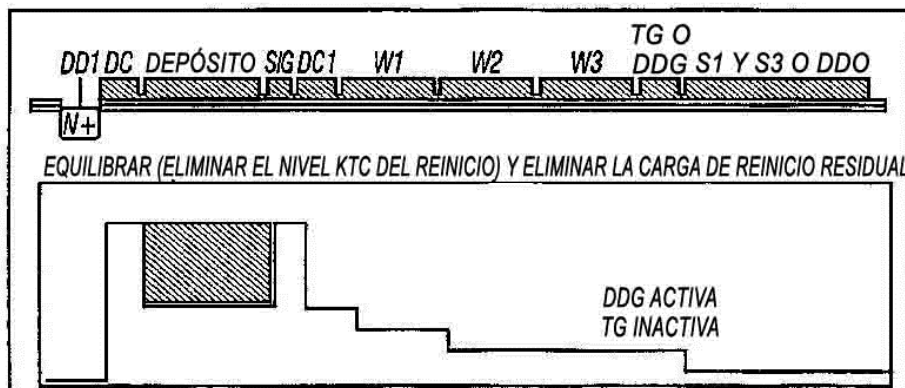


FIG. 5

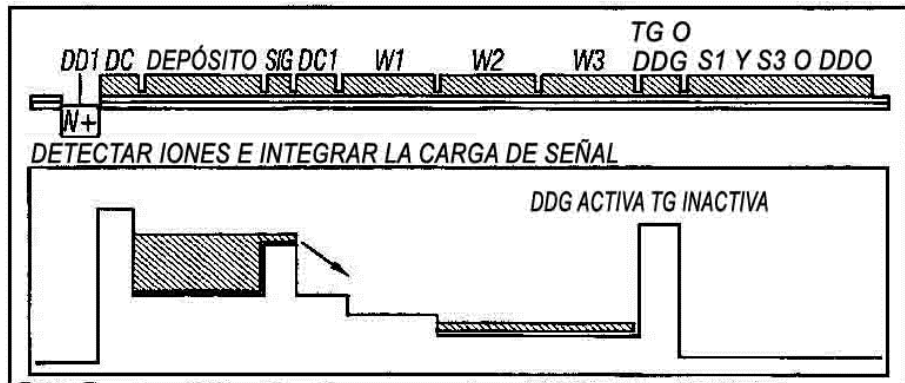


FIG. 6



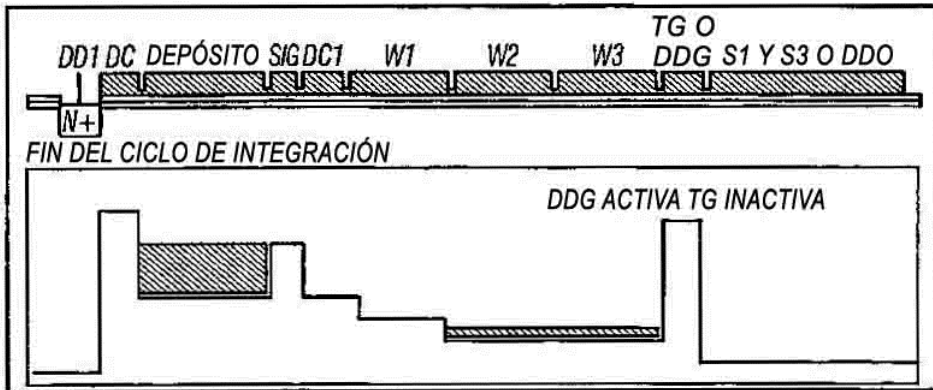


FIG. 7

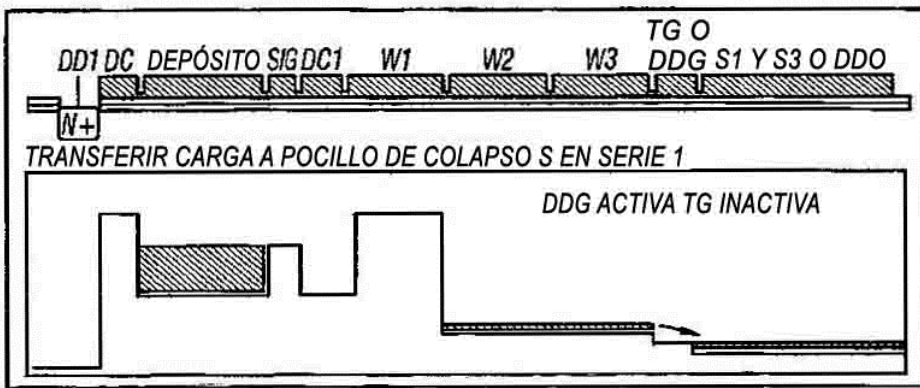


FIG. 8

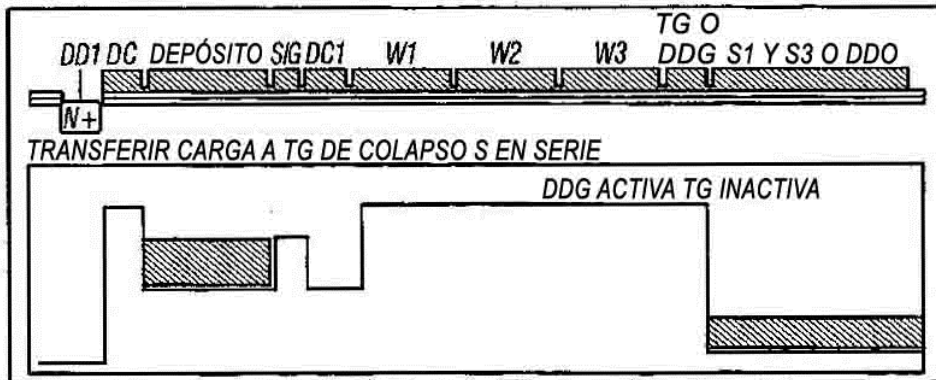


FIG. 9