



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94105292.3

[45]授权公告日 1998 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1037133C

[22]申请日 94.4.11 [24]颁证日 97.7.11

[21]申请号 94105292.3

[30]优先权

[32]93.5.11 [33]US[31]060,344

[73]专利权人 MKS仪器有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 P·V·福利

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张志醒 马铁良

[56]参考文献

EP156473 1985.10.2 H01J27/08

US3974380 1976.10.10 H01J37/08

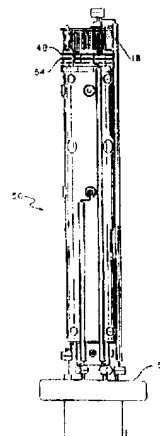
审查员 王文仁

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 四极质谱仪

[57]摘要

一种四极质谱仪包括用以测量总离子电流的测量装置，在电子源灯丝四周具有一个电子反射栅极。该电子反射栅极反射由电子源灯丝发射的电子，并推动电子离开反射板和灯丝，并吸引正离子。当正离子接触到电子反射栅极时，在电子栅极处测量到感应电流。测得的电流表示穿过质谱仪的总离子电流。因此不需要测量总离子电流的总压力测量板，由于电子反射栅极的离子暴露表面积大于总压力测量板的离子暴露表面积，本发明改进了总压力的测量灵敏度。



权 利 要 求 书

1.一种质谱仪，用于测量存在该质谱仪中气体的一种或多种组分的相对质量，所述质谱仪包括用以限定一个空间的装置，使所述质谱仪中气体的一代表性样品处于该空间的内侧和外侧；还包括置于所述空间外侧用以产生电子的电子源装置；其特征在于所述质谱仪进一步包括：

(a) 电子推进装置，用以将所述电子源装置产生的电子推进到所述空间，使在所述空间的内侧和外侧都产生每种所述组分的正离子；

(b) 第一离子电流产生装置，用以从所述空间内侧产生的离子中产生第一离子电流，使该第一离子电流代表所述空间内侧的所述组分的相对量；

(c) 离子收集装置，用以收集在所述空间外侧产生的所述离子；

(d) 信号发生装置，用以发出一个作为由所述离子收集装置收集的离子和代表所述第一离子电流的函数的信号。

2.如权利要求1所述的质谱仪，其特征在于，还包括气体分析装置，用以分析在所述空间内侧产生的离子。

3. 如权利要求2所述的质谱仪，其特征在于，所述气体分析装置包括一个四极滤质器。

4.如权利要求1所述的质谱仪，其特征在于，所述用以限定一个空间的装置包括一个离子源栅。

5. 如权利要求1所述的质谱仪，其特征在于，所述信号是表示所述气体压力的信号。

6. 如权利要求1所述的质谱仪，其特征在于，所述用以收集在所述空间外侧产生的离子的离子收集装置包括一个电子反射栅。

7. 如权利要求 1 所述的质谱仪, 其特征在于, 所述电子推进装置包括一个电子反射栅。

8. 如权利要求 1 所述的质谱仪, 其特征在于, 所述离子收集装置包括用以从所述空间外侧产生的所述离子中产生第二离子电流的第二离子电流产生装置。

9. 如权利要求 8 所述的质谱仪, 其特征在于, 所述第一离子电流趋向按第一方向流动, 而所述第二离子电流趋向按不同于所述第一方向的第二方向流动。

10. 如权利要求 9 所述的质谱仪, 其特征在于, 所述第一方向是与所述第二方向垂直的。

说明书

四极质谱仪

本发明总地说涉及质谱仪，更具体地说是涉及四极质谱仪。

四极质谱仪是公知的。图1中示出了现有技术的四极质谱仪一部分。接地盘10通过两个导电柱支承一个电子源灯丝12。该电子源灯丝12传送足够数量的电流，因此电子源灯丝12发射出具有负电荷的电子，也就是说电子源灯丝12用作阴极。被电子反射栅18和离子源栅16间的区域的静电场静电加速后的电子，朝向离子源栅16运动。当加速的电子轰击以原子和分子或它们的混合形式存在的中性气体粒子时，在离子源栅16中沿着电子通过的路径产生出正离子，在离子源栅16中的正离子通过聚焦盘（板极）30加速，朝四极滤质器20运动。该四极滤质器20包括由四个棒22构成平行对称四边形阵列。在正离子进入四极滤质器20内部以前，正离子通过下面将较详尽描述的总压力测试板26的一个孔24。

为了获得由离子源栅16所限定的空间中的离子的质谱指示，一个叠加了正弦调制射频（RF）电压的直流电压（DC）加到四极滤质器20的棒22上，并且一前一后地检测该电压以使它们间的比率保持恒定。更具体地说，直径方向上相对一对棒连接在一起。一对棒上加一个包含正的直流（DC）分量（ V ）和一具射频（RF）分量（ $V\cos\omega t$ ）的一个信号（ $V+V\cos\omega t$ ），而同时另一对棒上加包含一个负的直流分量 $-V$ 和一个上述第一个信号的RF分量呈反相位（ 180° ）的射

频 (RF) 分量。检测DC和RF信号分量以使它们的幅值比 U/V 保持恒定。存在于四极滤质器20中的总离子流的一部分是根据离子电流中的每个离子的质荷比分配的。通过从低至高地检测RF电压分量, 有许多离子, 每个离子均具有具体的质荷比, 并同时到达四极滤质器20的入口, 这些离子将按质荷比顺序而有序地到达四极滤质器20的出口。一般地说, 通过从低至高地检测RF电压分量, 具有较低质荷比的离子先于具有较高质荷比的离子到达四极滤质器的端点, 通过一个例如法拉第 (Faraday) 杯 (未示出) 的检测器检测从滤质器20流出的离子电流。

图1描述的现有技术装置, 总压力板26用来测量装置内的气体总压力。由于压力测量板26的孔24小于聚焦板30的孔28, 提供给滤质器20的总离子电流的已知部分由总压力测量板26聚集。一个电流测量装置29连接到压力测量板26, 于是提供了一个电流信号, 该电流信号是由总压力测量板26聚集的离子电流的函数, 并代表进入四极滤质器20的总离子电流。一旦总离子电流已知, 总压力 P_T 便由一个按经验确定的恒定倍数乘以离子电流而获知。然而由于四极滤质器20入口处的边缘场效应, 会在总压力 P_T 中引入误差。在离子通过孔24后, 将会产生例如朝板26反向的离子"反射"; 由于边缘场导致的排斥力, "反射"是原离子轨道的一种偏离。

因此, 开发了另一种已公知的测量总压力 P_T 的方法, 该方法除去了总压力板26, 从而消除了在四极滤质器20入口处的边缘场效应所产生的问题。用这种现有技术的方法, 规定加在四极滤质器20的直流电压为零电压, 通过聚焦板30的所有离子将进入四极滤质器20, 而且将在一个检测器中 (在图1中未示出) 聚焦和测量那些

从四极滤质器 20 中流出的离子流。从四极滤质器 20 中流出的在检测器处测量的离子电流代表总离子电流，从该总离子电流能够计算出总压力 P_T 。然而，实际上由于较轻的离子，诸如氢和氦气离子不能到达在四极滤质器 20 出口处的检测器（未示出），所以测量出现了不精确。因此，获得的总压力 P_T 的值非常不精确。

本发明的总的目的是提供能显著地克服现在技术中的问题的已描述过的类型的四极质谱仪。

本发明的更具体的目的是提供具有简化的离子源的一种四极质谱仪。

本发明的另一个目的是提供一种四极质谱仪，它能克服对总压力测量产生有害影响的在四极边缘场处的离子反射问题。

本发明的另一个目的是提供一种四极质谱仪，它对部分压力测量的灵敏度增加。

本发明的另一个目的是提供一种四极质谱仪，它测量的总离子电流的明显增加。

本发明的另一个目的是提供一种四极质谱仪，它能够使通过质谱仪的四极滤质器的离子电流增至最大。

本发明的另一个目的是提供一种四极质谱仪，它能使测量的总离子电流的稳定度增至最大。

本发明的其他的目的是在下文中将详细说明。因此根据本发明的装置所具有的部件的配置，元件的结构以及组合，在下面将举例详细描述，这些装置的应用范围将包括在权利要求中。

所提供的四极质谱仪包括一个用来测量由位于电子源灯丝附近的电子反射栅所聚集的总离子电流的测量装置。该电子反射栅

反射由电子源灯丝发射的电子，它促使电子离开该反射栅和灯丝，同时还吸引正离子，与电子反射栅接触的正离子感应出可测量的电流。在电子反射栅处测量出的电流与穿越质谱仪的总离子电流成比例。因此，不需要测量总离子电流的总压力测量板，因而不存在由于将四极滤质器的棒上的电压规定为零带来的不足。另外，由于电子反射栅极的离子曝露(ion-exposed)表面区比典型的现有技术中的总压力测量板的离子曝露表面区大，本发明改进了总压力测量灵敏度。此外，通过将离子源栅外面产生的离子吸引到电子反射栅，使其与用于加到四极滤质器的离子电流部分相反抗，使总压力的测量几乎不影响加到该滤质器的离子电流。

正如通常所知道的，电子反射栅极有助于离子源栅促使电子源灯丝发射出的电子进入离子源栅。例如可从Kuo-chin 等人发明的美国专利4,579,144和4,689,574中看到。然而，根据本发明可以明白，发射的电子随机地轰击离子源栅极内外以原子和分子或它们的混合形式存在的带电荷气体粒子，产生正离子。将电子反射极连接一个适当的电位，最好是系统的地电位，能使电子反射器吸引离子源栅外面的正离子。在离子源栅内部，一个聚焦电极加速位于其中的正离子，进入四极滤质器内而不通过总压力测量板，因为总压力是测量电子射栅处的电流而获得的。

结合附图，通过下面的详尽描述将更全面的理解本发明。

图1是现有技术四极质谱仪的四极滤质部分，离子源组件，聚焦板的分解透视图，该离子源组件具有一个总压力测量板；

图2是本发明的四极质谱仪的径向侧剖面图；

图3是本发明的四极质谱仪的四极滤质器部分，离子源组件，聚焦板的分解透视图；

图4是包含有离子检测组件的本发明的四极质谱仪的透视图；
图5A是用于本发明的安置在安装板上的电子反射栅的一个实施例的顶视图；

图5B是图5A所示实施例的侧视图；和

图6是安装在真空法兰盘上的本发明四极质谱仪的图象。

凭借四极质谱仪所限定的进一步的基础知识，中性的或电离的粒子的气体总压力 P_T 是由具有不同组分的每一种气体的或微量元素的分压力 P_N 的和所构成，所述的粒子可以是原子，分子或其混合。数学表达式如下：

$$P_T = P_1 + P_2 + \cdots \cdots P_N。 \quad (1)$$

例如，实质上由双原子氢 H_2 和氦 He 构成的一种气体，具有的总压力等于双原子氢的分压力与氦的分压力的和。了解总压力和分压力对于检测真空系统的泄露是有益的。为了这样和那样的原因，更希望总压力和分压力的测量尽可能地精确和准确。

总压力和分压力二者均与相应的容积数量密度 (Volumetric number density) 成比例。因此它遵循每立方厘米具有的原子或分子数给出的总容积数量密度 N_T ，等于各种成分痕量元素的分容积数量密度的和。数学表达式如下：

$$N_T = N_1 + N_2 + \cdots \cdots N_T。 \quad (2)$$

电子与中性原子或分子碰撞的概率以及由此产生的正的离子与沿电子飞行路径的中性原子或分子的容积数量密度成比例。因此，当正电离粒子与电流测试装置的测试表面接触时，感应电流与中性原子或分子的总容积数量密度成比例，因此与中性原子或分子的总压力 P_T 成比例。因此，可以从离子与电流测量装置的测

量表面相接触产生的总电流而得到总压力 P_T 。

对照图 2, 3 和 4, 运载电流的电子源灯丝 12 发射很多电子。电子反射栅 18 的偏置电压低于灯丝 12 的电压。例如, 电子反射栅与质谱仪系统的地电极电连接而使偏置电位为 0。而且灯丝偏置电压为 +125 伏。此外, 离子源栅 16 的偏置电压比灯丝电压要高, 即 +205 伏。因此, 由灯丝 12 发射的电子从电子反射栅 18 加速离去。而由于电子与中性组分或痕量元素碰撞导致的正离子被吸向电子反射栅 18。当正离子接触电子反射栅时, 在这里就感应出可测量的电流, 这个电流由电流测量装置 21 测量。该电流测量装置 21 能测量 10^{-13} 安培至 10^{-7} 安培范围内的电流。该由装置 21 测量的电流与总离子电流成比例。

在电子反射栅处测得的电流和总离子电流的比例常数是气体种类或组分以及电子能量的函数, 例如具有 3×10^{-4} 安培/毛的典型值。这个值是从经验中得出的。这必须在工厂校准, 而且在用户处最好定期地反复校准。

源栅 16 最好是安置在电子源灯丝 12 和电子反射栅 18 二者所限定的空间内, 并且和二者是同轴的。灯丝 12 发射的电子进入电源栅 16 所包围的容积中并在这里产生正离子 19。该正离子 19 由聚焦板 30 拉向四极滤质器 20, 聚焦板偏置电压例如为 +180 伏。正离子 19 通过聚焦板 30 的小孔 28, 然后进入四极滤质器 20, 与现有技术一样, 没有由总压力测量板所实现的部分截获。因此, 与现有技术不同, 通过聚焦板 30 的所有离子 19 进入四极滤质器 20, 以便由安置在滤质器 20 的末端的分压力检测器 32 检测。用电流测试装置 33 在检测器处测量离子电流。为了校正边缘场在滤质器 20 的末端的影响, 最好在分压力检测器 32 和滤质器 20 间插入场校正板 34。

检测加在四极滤质器 20 上的 RF 和 DC 电压以便提供所说的质量谱。在这里离子的特征是当 RF 电压较高时, 到达检测器 32 的离子有较高的质荷比, 而当 RF 电压较低时, 其离子特征是在到达检测器 32 处时有较低的质荷比。由于施加的 RF 电压 V_{RF} 与在检测器 32 处聚焦离子的质量成比例, 在检测器 32 处由测试装置 33 测量的离子电流被描绘成为所加的 RF 电压的函数, 所加 RF 电压使在离子源栅板 16 中产生的离子 19 的质谱。

特别是施加的 RF 电压 V_{RF} 等于在原子质量单元中的具体种类或组分质量 " m "、施加的以 MHz 为单位的 RF 电压的频率 " f " 的平方、四极滤质器 20 的内接半径 r_0 (以厘米为单位) 的平方和常数 7.219 的积。数学表达式如下:

$$V_{RF} = 7.219 \times m \times r_0^2 \times f^2。 \quad (3)$$

参照图 5A 和图 5B, 电子反射栅 18 包括筛网区域 40, 该筛网区域 40 既允许中性气体颗粒以高的飞越速率进入它的内部区域 42, 也维持足够强的电场强度以排斥电子和吸引正离子。最佳的开口面积系数是 60%, 即, 电子反射栅 18 的 60% 的表面积应当允许驻留在栅极 18 外面的区域 44 中的中性气体粒子自由通过而进到栅极 18 内部区域 42 中, 虽然该面积系数能够变化。使用导电柱 46 实现电流测量装置的电连接。安装该栅极 18, 并与电子反射器支承板 48 电气耦合。

对照图 6, 整个四极质谱仪 50 安装在一个真空法兰盘 52 上, 并且密封在一个例如能够保持小于 10^{-4} 托的真空的真空室中。电子反射栅 18 在图的上方可以看到。离子源栅 16 (在图 6 中未表示出来

1) 由一个离子源栅极支承板54支承。离子源栅16位于其中, 由于在图中电子反射栅极18的"遮挡", 以致其大部分看不清楚。因此, 图2至图6所述的四极质谱仪提供了一种对现有技术的改进。

具体地说本发明的四极质谱仪包括一个简化的离子源, 它不需要一个总压力测量板。此外, 由于不使用总压力测量板, 避免了在四极边缘场的离子反射问题。而且, 由于在电子反射栅处的优异的离子电流聚集, 总压力测试的灵敏度增加了, 测试的离子电流的稳定性增至最大。因此, 由于本发明不依赖于总压力测试板, 在离子源栅内产生的离子基本全部进入四极滤质器, 因此, 提供了一种四极质谱仪, 使穿过四极滤质器的离子数量明显增加。这就能较灵敏地测量分压力。而且, 由于曝露在离子源栅外面产生的离子中的电子反射栅的表面积明显地大于曝露在离子源栅内部产生的离子中的压力测量板的表面积, 因此, 通过为电子反射栅设置测试仪以测量总离子电流, 可以获得较大的总离子电流信号, 整个省去了压力测量板。此外, 提供给四极滤质器的离子电流是由离子源栅中产生的正离子获得的。而从电子反射器提供的总压力电流是由离子源栅外面产生的正离子获得的, 因此, 彼此互不影响。再有, 由于总离子电流的测量方法不涉及滤质器, 完全避免了由于不能捕获轻的离子而产生的现有技术缺陷。

在不离开本发明要求的权利范围和发明实质前提下, 本领域的普通技术人员能进行其他的改进和改型。因此, 上述说明不能使本发明局限于下面权利要求所指出的内容范围内。

由于上述的装置在不离开这里所涉及的本发明的范围的情况

下可以做某些变化，因此前述的说明或附图所示的所有内容只是给予举例性的解释，并不限定本发明的构思。

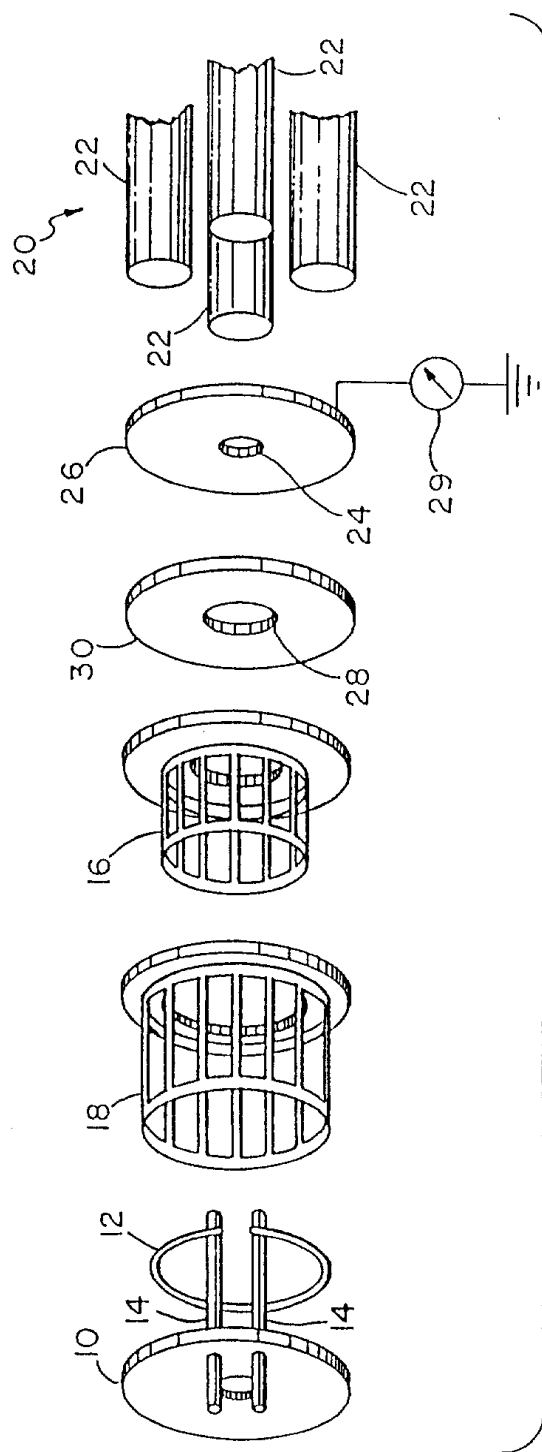
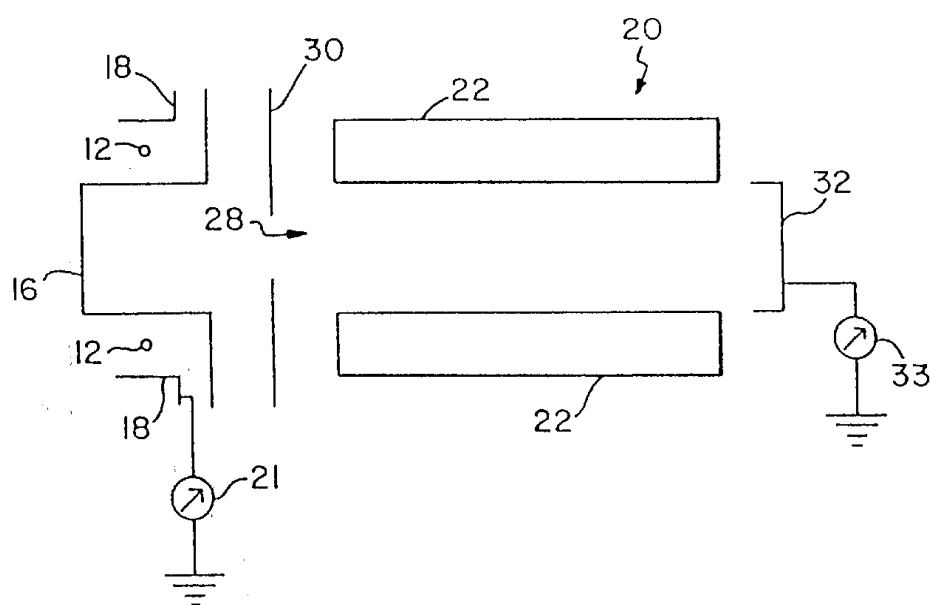


图 1

图 2



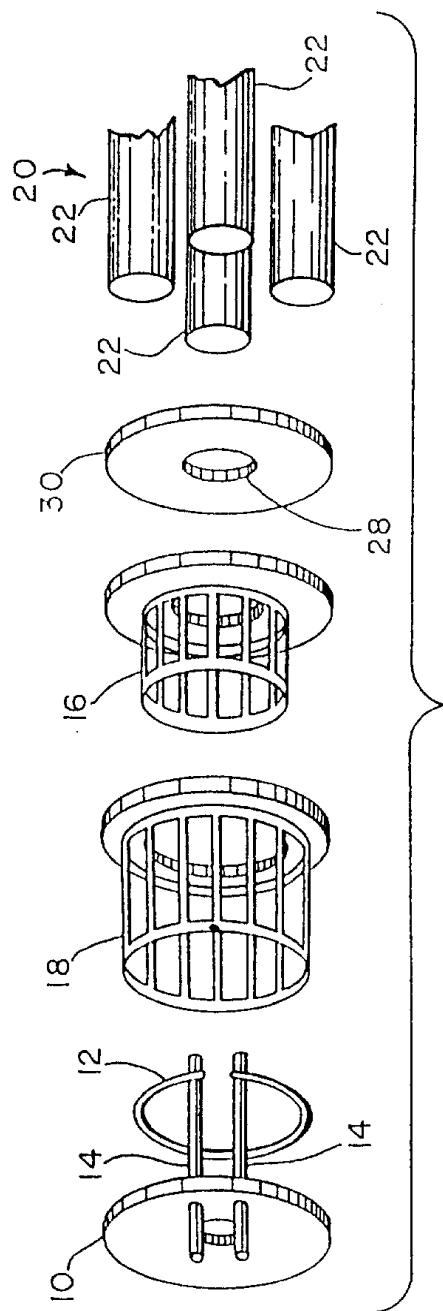


图 3

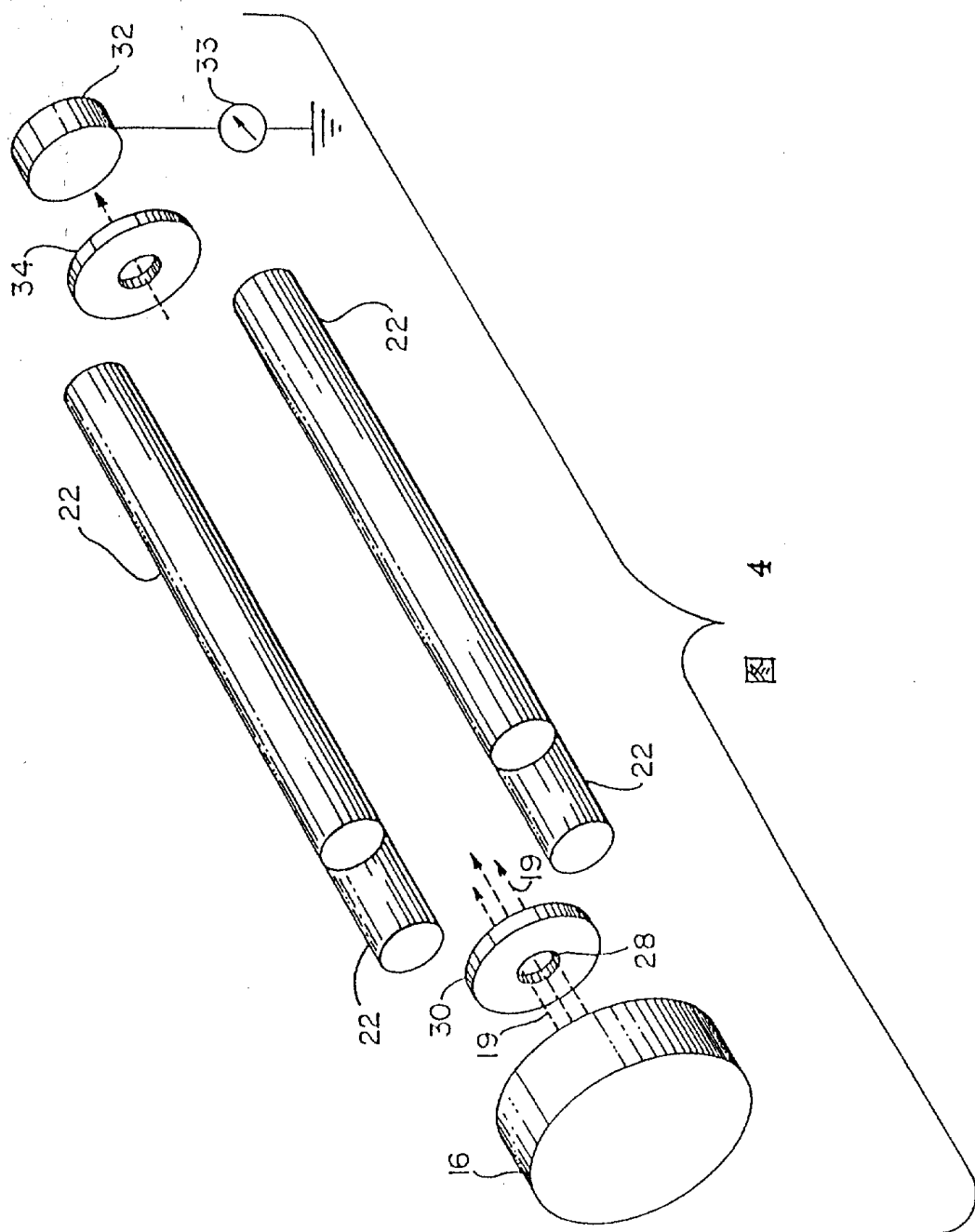


图 4

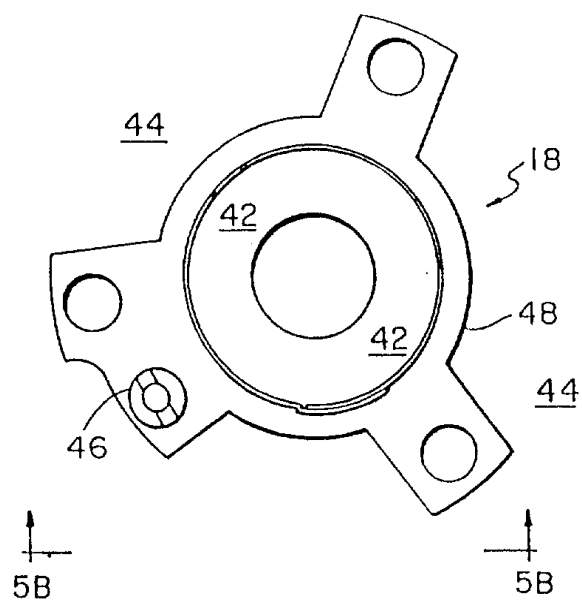


图 5A

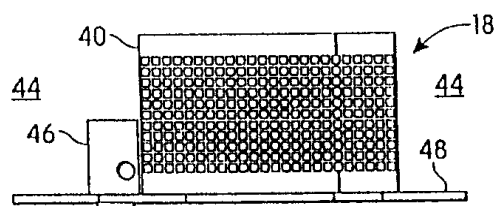


图 5B

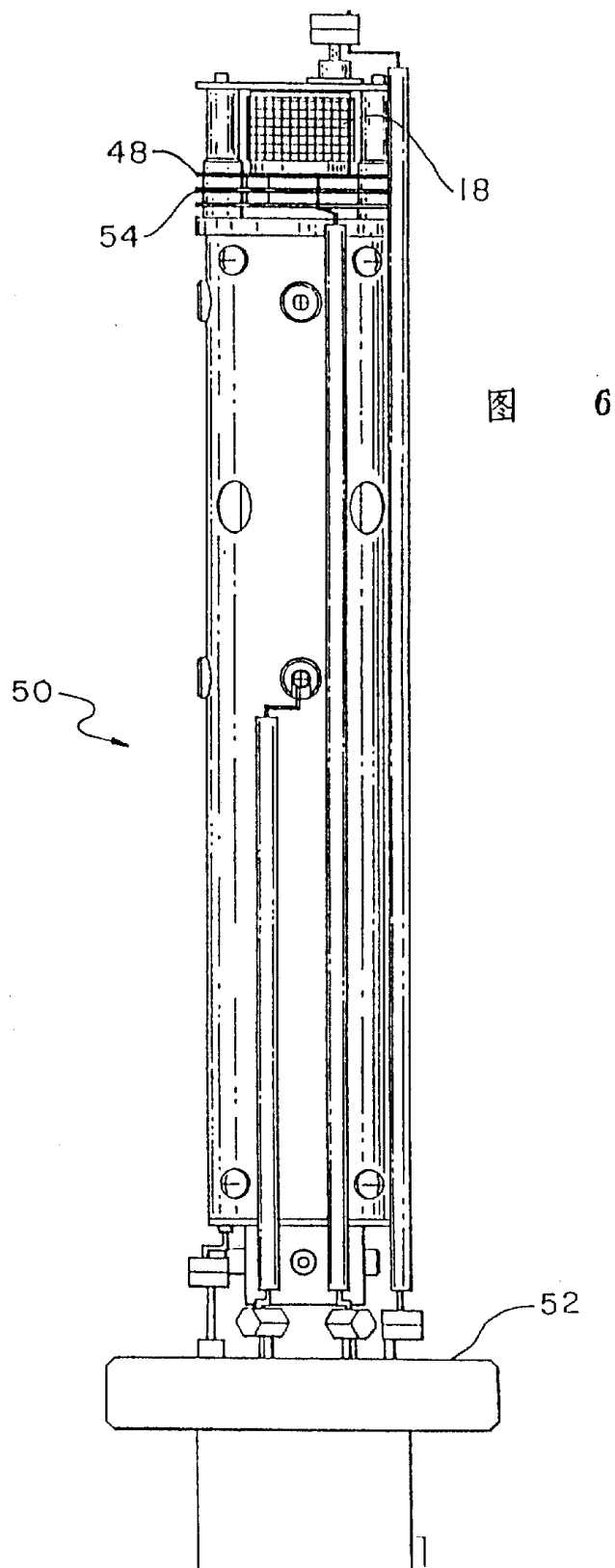


图 6