



(10) **DE 10 2013 201 499 A1** 2014.07.31

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 201 499.6**

(22) Anmeldetag: **30.01.2013**

(43) Offenlegungstag: **31.07.2014**

(51) Int Cl.: **G01N 27/62** (2006.01)
H01J 49/26 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Carl Zeiss Microscopy GmbH, 07745, Jena, DE;
Carl Zeiss SMT GmbH, 73447, Oberkochen, DE**

(72) Erfinder:

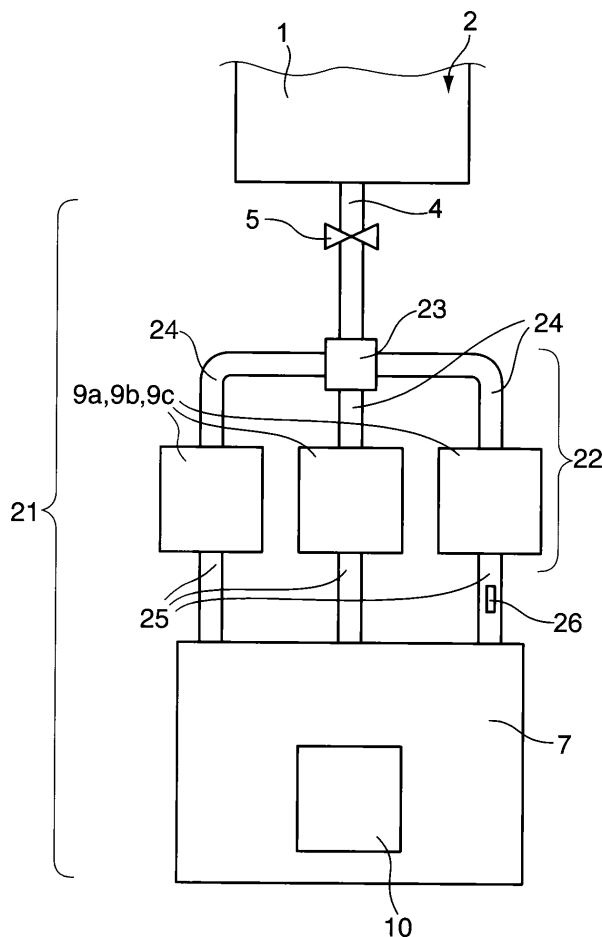
**Chung, Hin Yiu Anthony, 89075, Ulm, DE; Aliman,
Michel, 73447, Oberkochen, DE; Fedosenko,
Gennady, 73433, Aalen, DE; Ranck, Albrecht,
73431, Aalen, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung von Gasgemischen sowie
Massenspektrometer hierzu**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gasgemisches (2), umfassend folgende Verfahrensschritte: Paralleles oder serielles Ionisieren des zu untersuchenden Gasgemisches (2) durch Aktivieren von mindestens zwei mit unterschiedlichen Ionisierungsmethoden arbeitenden Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) und/oder Ionisieren des Gasgemisches (2) in einem Detektor (10), dem das Gasgemisch (2) und Ionen und/oder metastabile Teilchen (29) eines Ionisierungsgases (30) zugeführt werden, die von einer Ionisierungseinrichtung (9) erzeugt werden, sowie Detektieren des ionisierten Gasgemisches (2) im Detektor (10) zu dessen massenspektrometrischer Untersuchung. Die Erfindung betrifft auch ein Massenspektrometer (21) zur massenspektrometrischen Untersuchung von Gasgemischen (2), umfassend: eine Ionisierungs-Einheit (22) zur Ionisierung des Gasgemisches (2) und einen Detektor (10) zur Detektion des ionisierten Gasgemisches (2). Die Ionisierungs-Einheit (22) umfasst mindestens zwei parallel oder seriell angeordnete Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) zur Ionisierung des Gasgemisches (2) mittels unterschiedlicher Ionisierungsmethoden, wobei die Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) wahlweise einzeln oder gemeinsam aktivierbar sind und/oder die Ionisierungs-Einheit (22) weist eine Ionisierungseinrichtung (9) auf, die ausgebildet ist, dem Detektor (10) Ionen und/oder metastabile Teilchen (29) eines Ionisierungsgases (30) zuzuführen, um das Gasgemisch (2) im Detektor (10) zu ionisieren.



Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gasgemisches. Die Erfindung betrifft auch ein Massenspektrometer zur massenspektrometrischen Untersuchung von Gasgemischen, das eine Ionisierungseinheit und einen Detektor umfasst.

[0002] Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von gasförmigen Stoffen, die in unterschiedlichen technischen Bereichen Anwendung finden kann, wird die Masse bzw. das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von Atomen oder Molekülen bestimmt, um eine chemische Charakterisierung der gasförmigen Stoffe zu erhalten. Die zu untersuchenden Stoffe bzw. das zu untersuchende Stoffgemisch liegt entweder bereits in der Gasphase vor oder wird in die Gasphase überführt, um mittels einer Ionisierungseinheit ionisiert zu werden. Die auf diese Weise ionisierten Stoffe werden einem Analysator zugeführt und typischer Weise durch ein elektrisches und/oder magnetisches Feld geleitet, in dem die Ionen aufgrund unterschiedlicher Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse charakteristische Flugbahnen beschreiben und somit unterschieden werden können. Durch das Trennen bzw. Auffächern der ionisierten Stoffe in einem elektromagnetischen Feld ist ein Sortieren von unterschiedlichen Stoffen bzw. von Fragmenten der zu untersuchenden Stoffe nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in dem Analysator möglich. Schließlich wird eine Detektion der zuvor räumlich separierten Ionen mittels eines typischer Weise ortsauflösenden Detektors durchgeführt.

[0003] Herkömmliche Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung von gasförmigen Stoffen zeigen häufig den Nachteil, dass beispielsweise beim Auffächern im Analysator, insbesondere jedoch bei der Ionisierung in der Ionisierungseinheit, eine Fragmentierung bzw. ein Aufbrechen der Moleküle der zu untersuchenden Stoffe erfolgt. Eine solche Fragmentierung ist häufig unerwünscht, da sie die chemische Charakterisierung des zu untersuchenden Stoffes erschweren kann.

[0004] Zur Ionisierung von zu untersuchenden Stoffen sind unterschiedliche Ionisierungsmethoden bekannt. Herkömmliche Massenspektrometer weisen typischerweise eine einzige Ionisierungseinheit auf, die an die Art des zu untersuchenden Stoffes angepasst ist, d. h. mit der eine einzige Ionisierungsmethode durchführbar ist. Bediener eines Massenspektrometers müssen dementsprechend zur chemischen Charakterisierung des zu untersuchenden Stoffes bereits im Vorfeld eine relativ genaue Vorstellung davon haben, um was für einen Stoff bzw. Stoffgemisch es sich handelt, um ein entsprechendes Mas-

senspektrometer zur Untersuchung einzusetzen und die massenspektrometrische Untersuchung durchzuführen. Soll die Analyse an gänzlich unbekannten Stoffen durchgeführt werden, kann sich die massenspektrometrische Untersuchung mittels eines Massenspektrometers ggf. als ungeeignet erweisen. Weitere Untersuchungen sind jedoch in aller Regel mit Zeitverlust verbunden und sind gegebenenfalls aufgrund von nur in geringerer Menge zur Verfügung stehenden Proben des zu untersuchenden Stoffes problematisch.

[0005] Aus der WO 02/00962 A1 ist ein in-situ Reinigungssystem zum Entfernen von Ablagerungen bekannt geworden, die von Prozessgasen in einer Probenkammer eines Prozessmonitors einer Wafer-Herstellungsanlage erzeugt werden. Ein Prüfkopf eines Gasanalysators ist in der Probenkammer angeordnet, um eine mittels eines Plasmas ionisierte Gasprobe zu analysieren. Ablagerungen, die sich im Laufe einer oder mehrerer Analysen in der Probenkammer bzw. auf dem Probenkopf einstellen, können bei Bedarf mittels eines Reinigungsgases entfernt werden. Das Reinigungsgas bildet bei der Erzeugung eines Plasmas in der Probenkammer mit den Ablagerungen ein gasförmiges Reinigungsprodukt, welches aus der Probenkammer ausgetragen wird.

Aufgabe der Erfindung

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und ein Massenspektrometer bereitzustellen, die eine einfache und wirtschaftliche massenspektrometrische Untersuchung von Gasgemischen ermöglichen und insbesondere die eingangs erwähnten Nachteile beseitigen.

Gegenstand der Erfindung

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gasgemisches, umfassend folgende Verfahrensschritte: Paralleles oder serielles Ionisieren des zu untersuchenden Gasgemisches durch Aktivieren von mindestens zwei mit unterschiedlichen Ionisierungsmethoden arbeitenden Ionisierungseinrichtungen und/oder Ionisieren des Gasgemisches, insbesondere durch Ladungsaustauschionisierung, in einem Detektor, dem das Gasgemisch sowie Ionen und/oder metastabile Teilchen eines Ionisierungsgases zugeführt werden, die von einer Ionisierungseinrichtung, insbesondere einer Plasmaionisierungseinrichtung erzeugt werden, sowie Detektieren des ionisierten Gasgemisches im Detektor zu dessen massenspektrometrischer Untersuchung.

[0008] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich die Vorteile der unterschiedlichen Ionisierungsmethoden, die mittels der entsprechenden Ionisierungseinrichtungen anwendbar sind, in vorteilhaft-

ter Weise kombinieren und an die individuellen Gegebenheiten der massenspektrometrischen Untersuchung anpassen. Eine kombinierte Anwendung verschiedener Ionisierungsmethoden ist beispielsweise dann von Vorteil, wenn die Ionisierung von zu untersuchenden Gasgemischen aufgrund von Bestandteilen mit z. B. makromolekularer Größe nicht alleine durch eine einzige Ionisierungsmethode erreicht werden kann. Es ist ferner möglich, dass sich während der Untersuchung eines Gasgemisches die Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur) so ändern, dass bestimmte Ionisierungsmethoden nicht zeitlich durchgängig angewendet werden können, sondern durch andere ersetzt oder zumindest ergänzt werden müssen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Aussagen über die chemische Zusammensetzung bzw. die Struktur des untersuchten Gasgemisches getroffen werden und gegebenenfalls Rückschlüsse auf dessen Herkunft in einem Gesamtsystem (beispielsweise einer Lithographieanlage, einer Produktionsanlage der chemischen Industrie oder dergleichen) getroffen werden.

[0009] Insbesondere kann auf die individuellen Anforderungen reagiert werden, die sich für unterschiedliche in dem Gasgemisch enthaltene zu untersuchende Stoffe ergeben.

[0010] Die unterschiedlichen Ionisierungsmethoden der mehreren (mindestens zwei) Ionisierungseinrichtungen können je nach Bedarf (je nach der Art des zu untersuchenden Gasgemisches) frei gewählt werden. Die Ionisierungseinrichtungen können dabei zur Ionisierung des Gasgemisches parallel oder seriell angeordnet sein und wahlweise aktiviert werden. Im Falle einer parallelen Schaltung bzw. einer parallelen Ionisierung des Gasgemisches wird ein erster Teil des zu untersuchenden Gasgemisches mittels einer ersten Ionisierungseinrichtung ionisiert und ein zweiter Teil des zu untersuchenden Gasgemisches mittels einer zweiten Ionisierungseinrichtung, wobei die erste und die zweite Ionisierungseinrichtung räumlich getrennt nebeneinander angeordnet sind. Alternativ kann im Falle einer seriellen Schaltung bzw. seriellen Ionisierung des Gasgemisches das zu untersuchende Gasgemisch zunächst mittels einer ersten Ionisierungseinrichtung und anschließend mittels einer zweiten, von der ersten Ionisierungseinrichtung räumlich getrennten Ionisierungseinrichtung ionisiert werden. Sind drei oder mehr Ionisierungseinrichtungen vorhanden, kann auch eine Kombination aus serieller und paralleler Ionisierung des Gasgemisches erfolgen.

[0011] Alternativ oder zusätzlich kann das Gasgemisch direkt im Detektor, d. h. in der Messzelle, ionisiert werden, die beispielsweise als Ionenfalle ausgebildet sein kann bzw. eine Ionenfalle enthalten kann. In diesem Fall wird typischer Weise das Gasgemisch im nicht ionisierten Zustand dem Detektor zugeführt

und die Ionisierung erfolgt erst direkt im Detektor. Hierdurch können alle in der Messzelle bzw. im Detektor erzeugten Ionen direkt analysiert werden. Weiterhin kann diese Ionisierungsmethode allein, d. h. ohne das Vorsehen von anderen Ionisierungsmethoden durchgeführt werden. Es ist aber auch bei dieser Variante ggf. möglich, einen Teil des Gasgemisches bereits vor dem Detektor zu ionisieren. Die Ionisierung kann durch Ionen des Ionisierungsgases und/oder durch metastabile Teilchen des Ionisierungsgases erfolgen. Unter metastabilen Teilchen werden Atome bzw. Moleküle des Ionisierungsgases verstanden, die bei der Ionisierung in einen angeregten Elektronenzustand versetzt werden.

[0012] Die Ionisierung im Detektor kann z. B. durch eine Plasmaionisation realisiert werden. Das Plasma bzw. die Ionen eines Ionisierungsgases werden in diesem Fall in einer Plasmaquelle außerhalb des Detektors generiert und die Ionisierung erfolgt durch eine Stoßionisierung bzw. Ladungsaustauschionisierung des Gasgemisches im Detektor. Als Ionisierungsgas kann eine große Anzahl von Gasen bzw. Gasgemischen dienen, z. B. He, H₂, Ar, N₂, Xe, Kr, CH₄ etc.

[0013] Unter dem zu untersuchenden Gasgemisch werden vorliegend Gemische aus gasförmigen Stoffen verstanden, in denen insbesondere auch Partikel enthalten sein können. Die Messkammer, in der die Detektion des bzw. der ionisierten Stoffe erfolgt, kann grundsätzlich eine beliebige Kammer eines Massenspektrometers, insbesondere eine Detektorkammer (zum Beispiel eine Detektorkammer mit einer darin angeordneten Ionenfalle) sein, die z. B. in einer Lithographieanlage, einer (chemischen) Produktionsanlage oder dergleichen vorgesehen ist.

[0014] Bei einer vorteilhaften Variante des Verfahrens umfasst das Gasgemisch Partikel, die eine atomare Massenzahl zwischen 100 und 20000 oder zwischen 20000 und 2000000 aufweisen. Herkömmliche Gase weisen in der Regel eine atomare Massenzahl von weniger als 100 auf. Mit dem hier vorgeschlagenen Verfahren können auch Partikel (d. h. gasförmige Stoffe mit Massenzahl > 100) auf deren chemische Zusammensetzung hin überprüft werden, die ggf. eine makromolekulare Struktur aufweisen. Partikel, die eine atomare Massenzahl („amu“ – engl. für „atomic mass unit“) von mehr als 100 bzw. eine atomare Massenzahl zwischen 1000 und 20000 aufweisen, können Partikelgrößen von ca. 0,01–10 µm oder darüber aufweisen. Durch die (Plasma-)ionisation im Detektor bzw. durch die Kombination von mehreren Ionisierungsmethoden können sowohl verhältnismäßig kleine als auch verhältnismäßig große Partikel (mit Massenzahlen größer als 20000) detektiert werden. Insbesondere in Kombination mit einer FTIT-Messzelle (s. u.) kann in-situ eine quantitative Aussage über das Partikel-Masse-Ladungsverhältnis und insbesondere

über die Partikelanzahl in einem zu überwachenden Volumen z. B. in einer Prozesskammer, einer Kammer einer EUV-Lithographieanlage oder dergleichen erfolgen.

[0015] Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante wird die für die Ionisierung bereitgestellte Energie in Abhängigkeit vom zu ionisierenden Gasgemisch eingestellt. Die Möglichkeit einer (im Idealfall kontinuierlichen) Einstellung bzw. Abstimmung der Energie, welche bei der Ionisierung bereitgestellt wird, auf die zu ionisierenden (und zu detektierenden) gasförmigen Stoffe bzw. Partikel, genauer gesagt auf deren Ionisierungsenergie, hat sich als günstig erwiesen, da hierdurch sowohl eine (gemeinsame) Ionisierung aller Arten von gasförmigen Stoffen und Partikeln (Breitbandionisierung) als auch eine selektive, schmalbandige Ionisierung ausgewählter Stoffe ohne die Ionisierung von anderen Umgebungsstoffen (z. B. eines Trägergases) unterstützt wird. Somit lassen sich ausgewählte Arten von Partikeln (z. B. kontaminierende Stoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffe) gezielt ionisieren und detektieren. Die bereitgestellte Energie kann wie oben beschrieben gezielt in Abhängigkeit vom zu ionisierenden Gasgemisch eingestellt werden, es ist aber auch eine kontinuierliche Durchstimmung der Energie möglich. Die Einstellung der für die Ionisierung bereitgestellten Energie in Abhängigkeit vom zu ionisierenden Gasgemisch ist insbesondere bei der so genannten Ladungsaustauschionisierung (engl. „Charge Exchange“-Ionisierung (s. u.) vorteilhaft möglich.

[0016] Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante ist mindestens eine der Ionisierungsmethoden ausgewählt aus der Gruppe: Ladungsaustauschionisierung, Elektronenstoßionisierung, Ionisierung mittels eines Filaments, Feldionisation, Ionisierung mittels eines gepulsten Lasers, Photonenionisation, insbesondere UV-Licht-Ionisierung, VUV-Licht-Ionisierung, oder EUV-Licht-Ionisierung.

[0017] Bei der Ladungsaustauschionisation wird typischer Weise ein Elektron eines neutralen gasförmigen Stoffes auf einen ionisierten gasförmigen Stoff übertragen. Der Ladungsaustausch kann z. B. durch ein Plasma angeregt werden. Bei der Elektronenstoßionisation werden aus einem elektrisch geheizten Filament Elektronen ausgelöst und durch ein elektrisches Feld auf eine kinetische Energien von in der Regel zwischen 5 eV und 200 eV (aus Stabilitätsgründen meist ca. 70 eV) beschleunigt und durch das zu ionisierende Gasgemisch geleitet. Beim Zusammenstoßen der Elektronen mit den Molekülen bzw. Atomen des zu untersuchenden Stoffes erfolgt deren Ionisierung. Bei der Feldionisation werden Elektronen durch ein genügend starkes elektrisches Feld aus ihrer Bindung gelöst. Die Feldionisation kann im Hochvakuum und im Ultrahochvakuum eingesetzt werden und führt im Vergleich zur Ionisierung mittels eines

Filaments nicht zu einer ggf. unerwünschten Temperaturerhöhung. Bei der Feldionisation werden Moleküle ferner nur wenig fragmentiert, wodurch sich auch gut Gemische mehrerer Stoffe untersuchen lassen. Auch die Ionisierung mit Hilfe von Strahlung, die so genannte Photonenionisation, ist möglich. Hierbei wird typischer Weise Strahlung im UV-Wellenlängenbereich, im VUV-Wellenlängenbereich (mit Wellenlängen unter 200 nm) und/oder im EUV-Wellenlängenbereich (mit Wellenlängen zwischen ca. 5 nm und ca. 20 nm) verwendet, die eine ausreichend hohe Energie aufweist, damit ein einziges Photon dieser Strahlung die Ionisierungsenergie des zu untersuchenden gasförmigen Stoffes überwinden kann.

[0018] Es versteht sich, dass auch weitere als die oben beschriebenen Ionisierungsmethoden eingesetzt werden können, um die zu untersuchenden Stoffe zu ionisieren, wobei jede dieser einzelnen, unterschiedlichen Ionisierungsmethoden individuelle Vorteile bei der Ionisierung von Gasgemischen (gasförmigen Stoffen und/oder Partikeln) zeigt, auf die bei Bedarf ohne Zeitaufwand und/oder Umrüstungsaufwand zugegriffen werden kann.

[0019] Bevorzugt ist auch eine Variante des Verfahrens, bei der das Gasgemisch zumindest teilweise durch das Plasma mindestens einer als Plasmaionisierungseinrichtung ausgebildeten Ionisierungseinrichtung ionisiert wird. Die Ionisierung des Gasgemisches kann in diesem Fall sowohl direkt im Detektor (der Messzelle/Ionenfalle) durch Stoßionisierung bzw. Ladungsaustauschionisierung erfolgen, es kann aber auch eine Ionisierung des Gasgemischs in einer externen Plasmaquelle erfolgen und das Gasgemisch bzw. Teile des Gasgemisches wird/werden dem Detektor im ionisierten Zustand zugeführt. Bei der Plasmaionisation werden in vorteilhafter Weise unterschiedliche Stoffe mit gleicher Massenzahl bzw. mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgrund ihrer typischer Weise unterschiedlichen Ionisierungsenergien unterschiedlich häufig bzw. unterschiedlich stark durch das Plasma ionisiert, so dass eine Unterscheidung unterschiedlicher Stoffe mit gleicher Massenzahl durch analytische Vergleiche möglich ist. Auch kann die Ionisierung ggf. durch die Erzeugung eines schonenden Plasmas erfolgen, welches die zu untersuchenden Stoffe nicht in mehrere Fragmente aufbricht, sodass diese bei der Ionisation in ihrer chemischen Struktur (nahezu) unverändert bleiben. Im Falle dass bei der Plasmaionisierungseinrichtung die für die Ionisierung bereitgestellte Energie in Abhängigkeit des zu ionisierenden Gasgemisches eingestellt wird, kann die Plasmaionisierungseinrichtung eine Steuereinrichtung aufweisen, welche die oben genannte Abstimmung z. B. durch eine Variation der Amplitude oder ggf. der Frequenz eines in der Plasmaionisierungseinrichtung erzeugten elektrischen oder elektromagnetischen Feldes ermöglicht.

[0020] Bevorzugt ist ferner eine Variante des Verfahrens, bei der die Plasmaionisierungseinrichtung das Plasma durch eine dielektrisch behinderte Entladung erzeugt. Durch diese besonders sanfte Ionisierung (z. B. in Form eines Ladungsaustauschs „Charge Exchange“) können ganze zusammenhängende makromolekulare Strukturen (Partikel) und nicht nur einzelne Moleküle oder Molekülfragmente besonders einfach ionisiert werden. Die Ionisierung durch eine dielektrisch behinderte Entladung (DBE) kann ferner in vorteilhafter Weise bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von z. B. 10°C bis 200°C erfolgen. Insbesondere ist die Ionisierung von Gasgemischen möglich, die neben gasförmigen Stoffen mit einer Massenzahl zwischen 1 und 100 auch Partikel mit einer atomaren Massenzahl zwischen 100 und 200, einer atomaren Massenzahl zwischen 200 und 2000 oder sogar einer atomaren Massenzahl zwischen 20000 und 2000000 aufweisen. Bei der dielektrisch behinderten Entladung befindet sich zwischen zwei Elektroden ein dünnes Dielektrikum, das als dielektrische Barriere dient, um ein Plasma in Form einer Vielzahl von Funkenentladungen zu erzeugen und auf diese Weise einen zwischen den Elektroden befindlichen Gasstrom zu ionisieren. Der Einsatz einer dielektrisch behinderten Entladung ist mit unterschiedlichen Anregungsfrequenzen wie z. B. einer Gleichspannung, Mittelfrequenz oder einer Hochfrequenz möglich.

[0021] Bei einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante ist das Plasma der Plasmaionisierungseinrichtung ein Hochfrequenz-Plasma (HF-Plasma) oder ein Gleichspannungs-Plasma (DC-Plasma). Durch eine besonders sanfte Ionisierung mittels eines HF-Plasmas oder DC-Plasmas können ebenfalls Gasgemische ionisiert werden, ohne dass es zu einer Fragmentierung kommt. Die Ionisierung durch ein HF-Plasma bzw. DC-Plasma kann ebenfalls bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 10°C bis 200°C erfolgen und erfordert somit keine umfangreichen Schutzmaßnahmen. Insbesondere ist auch die Ionisierung von Stoffen bzw. von Partikeln möglich, die eine atomare Massenzahl zwischen 100 und 200, eine atomare Massenzahl zwischen 200 und 2000 oder zwischen 20000 und 2000000 aufweisen. Zur Erzeugung des HF-Plasmas kann z. B. zwischen zwei Elektroden eine Hochfrequenzentladung gezündet werden. Es versteht sich, dass die Erzeugung bzw. Anregung eines HF-Plasmas auch auf andere als auf die oben beschriebene Weise erfolgen kann. Bei dem HF-Plasma kann es sich auch um ein Plasma handeln, das in einem Druckbereich erzeugt wird, der auch im Bereich des Atmosphärendrucks bzw. über dem Atmosphärendruckbereich liegt.

[0022] Bevorzugt ist auch eine Verfahrensvariante, bei der in einem der Ionisierung des Gasgemisches vorausgehenden (und/oder nachfolgenden) Verfahrensschritt ein von der Plasmaionisierungseinrich-

tung erzeugtes Plasma zum Reinigen des Detektors, einer Messkammer, in welcher der Detektor angeordnet ist, und/oder zum Reinigen der weiteren Ionisierungseinrichtungen verwendet wird. Durch die Verwendung des von der Plasmaionisierungseinrichtung erzeugten Plasmas zur Reinigung des Detektors, der Messkammer und/oder der weiteren Ionisierungseinrichtungen ist in vorteilhafter Weise eine Selbstreinigung möglich. Diese Selbstreinigung ist mittels der zur Ionisierung des Gasgemisches vorgesehenen Plasmaionisierungseinrichtung durchführbar, was besonders einfach und wirtschaftlich für das Gesamtsystem ist. Herkömmliche Reinigungsverfahren wie die Filament-Ausgasung, welche in der Regel bei einer Ionisierung mittels eines geheizten Filaments angewendet wird, oder die Ausheizung des Gesamtsystems, die grundsätzlich in der Lage sind, das Kontaminationsniveau der Messkammer eines Massenspektrometers zu senken, verringern entweder die Lebensdauer des Filaments und damit die potentielle Einsatzzeit des Massenspektrometers oder sind sehr zeitaufwändig. Das hier beschriebene Reinigungsverfahren weist diese Nachteile dagegen nicht auf. Auf eine Reinigung der Messkammer bzw. der Ionisierungseinrichtung(en) durch solche herkömmliche Mittel bzw. Verfahren kann bei dem hier beschriebenen Reinigungsverfahren verzichtet werden und es kann die bereits vorhandene Plasmaionisierungseinrichtung wirtschaftlich sinnvoll in zweierlei Hinsicht (sowohl zur Ionisierung von Gasgemischen im eigentlichen Untersuchungs- bzw. Detektionsbetrieb als auch zur Selbst-Reinigung) eingesetzt werden. Insbesondere kann die Plasmaionisierungseinrichtung zur Reinigung einer als Filament ausgebildeten weiteren Ionisierungseinrichtung dienen.

[0023] Bei einer weiteren bevorzugten Variante umfasst das Reinigen folgende Verfahrensschritte: Erzeugen des Plasmas mittels eines Plasmagases zum Überführen von im Detektor, in der Messkammer und/oder an den (weiteren) Ionisierungseinrichtungen abgelagerten Kontaminanten in die Gasphase, sowie Entfernen der (in die Gasphase überführten) Kontaminanten aus dem Detektor, der Messkammer und/oder den Ionisierungseinrichtungen. Das Reinigungs-Plasma reagiert mit den Kontaminanten bzw. Kontaminationen (zum Beispiel in der Kammer abgelagerten Partikeln), wodurch flüchtige Verbindungen entstehen, die aus der Messkammer ausgetragen werden können (beispielsweise durch Entlüften oder Abpumpen). Das Entfernen der Kontaminanten erfolgt bevorzugt mittels einer Pumpeinrichtung. Zum Entfernen der Kontaminanten kann entweder eine eigens für diesen Zweck vorgesehene Pumpeinrichtung verwendet werden, wodurch ein besonders effektives Entfernen der Kontaminanten aus der zu reinigenden Messkammer erfolgen kann. Alternativ oder zusätzlich kann auch eine Pumpeinrichtung genutzt werden, die ohnehin dem Massenspektrome-

ter zugeordnet ist, beispielsweise zur Evakuierung von vorhandenen (Mess-)Kammern. In letzterem Fall ergibt sich eine wirtschaftlichere Betriebsweise des Verfahrens.

[0024] Die Überführung von Kontaminanten in die Gasphase kann durch eine chemische Reaktion des Plasmagases bzw. des Plasmas mit den Kontaminanten zu flüchtigen Verbindungen erfolgen. Kontaminanten können beispielsweise Kohlenstoffwasserbindungen oder Fluoride oder Teflon sein. Das Plasmagas wird zur Erzeugung des Plasmas in der Regel in der Messkammer gezündet. Grundsätzlich kann das bei der Erzeugung des Plasmas zur Selbstreinigung genutzte Plasmagas der gasförmige Stoff (d. h. das Gas bzw. Gasgemisch) selbst bzw. ein Trägergas für diesen gasförmigen Stoff sein, das massenspektrometrisch untersucht wird. Typischer Weise wird jedoch ein speziell für die Selbstreinigung vorgesehenes Plasmagas verwendet.

[0025] Als Plasmagas kann ein inertes Gas, beispielsweise Helium und/oder Argon eingesetzt werden, die sich als Plasmagase mit besonders guter Reinigungswirkung erwiesen haben. Es versteht sich, dass auch Gemische aus diesen oder ggf. anderen Gasen, wie beispielsweise Wasserstoff und/oder Sauerstoff, die eine chemische Reaktion mit den Kontaminanten eingehen, als Plasmagase verwendet werden können.

[0026] Bevorzugt ist des Weiteren eine Verfahrensvariante, bei der die Reinigung der Messkammer bei einem Betriebsdruck zwischen 1 bar und 1×10^{-10} mbar, insbesondere zwischen 10 mbar und 1×10^{-3} mbar, erfolgt. Zur Erzielung einer besonders gründlichen Reinigungswirkung wird die zu reinigende Messkammer mit dem Plasmagas (Gas zur Plasmaerzeugung) bis zu einem Betriebsdruck zwischen 1 bar und 1×10^{-10} mbar, insbesondere im Plasmabereich zwischen 10 mbar und 1×10^{-3} mbar gefüllt. Nach dem Entfernen der Kontaminanten aus der Messkammer wird wieder der normale Betriebsdruck aufgebaut, der z. B. bei der Verwendung eines Filaments als Ionisierungseinrichtung im Hochvakuum liegen kann. Die entsprechenden Drücke können beispielsweise durch eine Vakuumerzeugungseinrichtung eingestellt werden, die zum Beispiel als Pumpeneinrichtung ausgebildet sein kann.

[0027] Bevorzugt ist ferner eine Variante des Verfahrens, bei dem in dem Verfahrensschritt zum Reinigen des Detektors, der Messkammer und/oder zum Reinigen der Ionisierungseinrichtungen zusätzlich zum Erzeugen des Plasmas mindestens eine weitere Ionisierungsmethode zur Überführung der abgelagerten Kontaminanten in die Gasphase eingesetzt wird. Der zusätzliche Einsatz weiterer Ionisierungsmethoden (beispielsweise zeitgleich zur Plasmaionisierung) ist dann von Vorteil, wenn die zu entfernenden Konta-

minanten nicht alleine durch die Plasmaionisierung in flüchtige Verbindungen umgewandelt werden können. Dies kann beispielsweise bei besonders großen (und/oder kompakt strukturierten) Kontaminanten erforderlich sein. Die weiteren Ionisierungsmethoden können demgemäß bei Bedarf jeweils einzeln zeitlich nacheinander oder gemeinsam zusätzlich zur Plasmaionisierung angewendet werden.

[0028] Die weitere Ionisierungsmethode ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe: Elektronenstoßionisation, insbesondere Ionisierung mittels eines Filaments, Feldionisation, und Ionisierung mittels eines gepulsten Lasers. Es versteht sich, dass diese weitere(n) Ionisierungsmethode(n) zusätzlich zur Plasmaionisierung eingesetzt werden können, um die zu untersuchenden Stoffe zu ionisieren.

[0029] Bevorzugt ist auch eine Variante des Verfahrens, bei der das ionisierte Gasgemisch zur Detektion, genauer gesagt zur Analyse und Detektion, in einen herkömmlichen Detektor, beispielsweise einen Quadrupol-Detektor (bzw. ein Quadrupol-Massenspektrometer) geleitet wird oder in einer Ionenfalle gespeichert bzw. akkumuliert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Fouriertransmutations-Ionenfalle, insbesondere Fouriertransmutations-Ionenzyklotronresonanz-Falle, Penning-Falle, Toroid-Falle, Paul-Falle, lineare Falle, Orbitrap, EBIT und RF-Buncher. Als Ionenfalle kann auch eine herkömmliche Quadrupol-Ionenfalle eingesetzt werden. Werden die ionisierten Gasgemische zu ihrer Detektion in einer Ionenfalle akkumuliert, so ist in vorteilhafter Weise eine „in-situ“-Partikelmessung möglich. Es muss somit nicht in herkömmlicher Weise ein Analysator zur massen- und ladungsspezifischen Trennung der ionisierten Stoffe (weitere Baugruppe) zwischen der Ionisierungseinrichtung und einem herkömmlichen Detektor angeordnet sein, sondern die Detektion/Messung der ionisierten Stoffe kann grundsätzlich in unmittelbarer Nachbarschaft zur Ionisierungseinrichtung, d. h. in-situ, vorgenommen werden. Insbesondere bei dieser Variante ist es vorteilhaft, wenn die Ionisierung des Gasgemisches direkt in der Ionenfalle erfolgt, in der auch die Speicherung bzw. die Akkumulation und die Detektion durchgeführt wird.

[0030] Im Gegensatz zu herkömmlichen Prozess- bzw. Restgasanalysatoren, bei denen die ionisierten Stoffe nur kurzzeitig elektromagnetische Felder passieren, ohne in diesen Feldern gespeichert zu werden, ist es durch das Vorsehen der Ionenfalle möglich, die Nachweisempfindlichkeit (Massenauflösung) zu erhöhen, da die zu analysierenden Stoffe für längere Zeit (typischer Weise für mehr als 1 ms) zur Vermessung zur Verfügung stehen. Durch die Akkumulation mittels einer Ionenfalle ist ferner eine hohe Dynamik (d. h. eine besonders schnelle und empfindliche Auswertung der Partikelzusammensetzung bzw.

eine besonders schnelle zeitliche Aussage über die ionisierten Gasgemische) möglich.

[0031] Bevorzugt ist die Ionenfalle zur Detektion der in der Falle gespeicherten bzw. akkumulierten Ionen ausgebildet. Die Verwendung einer solchen Ionenfalle, beispielsweise einer FT-Ionenfalle, ermöglicht die Realisierung schneller Messungen (mit Scanzeiten im Sekundenbereich oder darunter, z. B. im Millisekunden-Bereich). Bei diesem Fallentyp wird der durch die gefangenen Ionen auf den Messelektroden generierte Induktionsstrom zeitabhängig detektiert und verstärkt. Anschließend wird diese Zeitabhängigkeit über eine Frequenztransformation wie z. B. über eine Fast-Fourier-Transformation in den Frequenzraum überführt und die Massenabhängigkeit der Resonanzfrequenzen der Ionen genutzt, um das Frequenzspektrum in ein Massenspektrum umzuwandeln. Eine Massenspektrometrie mittels einer Fourier-Transformation kann zur Durchführung schneller Messungen grundsätzlich mit unterschiedlichen Typen von Ionenfallen (z. B. mit den oben beschriebenen Typen) durchgeführt werden, wobei die Kombination mit der so genannten Ionenzyklotronresonanz-Falle am gebräuchlichsten ist. Die FT-ICR-Falle stellt eine Abwandlung der Penning-Falle dar, bei der die Ionen in elektrische Wechselfelder und ein statisches Magnetfeld eingeschlossen werden. In der FT-ICR-Falle (magnetische oder elektrische ICR-Falle) kann mittels Zyklotronresonanzanregung Massenspektrometrie betrieben werden. In einer Abwandlung hiervon kann die Penning-Falle auch mit einem zusätzlichen Puffergas betrieben werden, wobei durch das Puffergas in Kombination mit einer Magnetronanregung mittels eines elektrischen Dipolfeldes und einer Zyklotronanregung mittels eines elektrischen Quadrupolfeldes eine Massenselektion durch räumliche Separation der Ionen erzeugt werden kann, so dass die Penning-Falle auch zur Separation des zu detektierenden Stoffes von anderen Stoffen eingesetzt werden kann. Da das Puffergas bei diesem Fallentyp auf die eingeschlossenen Ionen im Allgemeinen bewegungsdämpfend und somit „kühlend“ wirkt, wird dieser Fallentyp auch als „Kühlerfalle“ bezeichnet. Die so genannte Toroid-Falle ermöglicht gegenüber einer herkömmlichen Quadrupolfalle eine kompaktere Bauweise bei im Wesentlichen identischer Ionen-Speicherkapazität. Bei der linearen Falle (engl. „linear trap“) handelt es sich um eine Abwandlung der Quadrupol-Falle bzw. Paul-Falle, bei der die Ionen nicht in einem dreidimensionalen Quadrupol-Feld, sondern mittels eines zusätzlichen Randfeldes in einem zweidimensionalen Quadrupol-Feld gehalten werden, um die Speicherkapazität der Ionenfalle zu erhöhen. Die sog. Orbitrap weist eine zentrale, spindelförmige Elektrode auf, um die herum die Ionen durch die elektrische Anziehung auf Kreisbahnen gehalten werden, wobei durch eine dezentrale Injektion der Ionen eine Schwingung entlang der Achse der Zentralelektrode erzeugt wird, die in den De-

tektorplatten Signale erzeugt, die ähnlich wie bei der FT-ICR-Falle (durch FT) nachgewiesen werden können. Eine EBIT (Electron Beam Ion Trap – Elektronenstrahl-Ionenfalle) ist eine Ionenfalle, bei der die Ionen durch Stoßionisation mittels einer Ionenkanone erzeugt werden, wobei die auf diese Weise erzeugten Ionen durch den Elektronenstrahl angezogen und von diesem eingefangen werden. Die Ionen können auch in einem RF („radio frequency“-Hochfrequenz)-Buncher, z. B. einem sog. RFQ (Quadrupol)-Buncher gespeichert werden. Es versteht sich, dass neben den oben aufgeführten Fallentypen auch andere Typen von Ionenfallen zur Restgasanalyse verwendet werden können, die ggf. mit einer Auswertung unter Verwendung einer Fourier-Transformation kombiniert werden können.

[0032] Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Massenspektrometer der eingangs genannten Art, bei dem die Ionisierungs-Einheit mindestens zwei parallel oder seriell angeordnete Ionisierungseinrichtungen zur Ionisierung des Gasgemisches mittels unterschiedlicher Ionisierungsmethoden umfasst, wobei die Ionisierungseinrichtungen wahlweise einzeln oder (mindestens zwei der Ionisierungseinrichtungen) gemeinsam aktivierbar sind. Alternativ oder zusätzlich kann die Ionisierungs-Einheit eine Ionisierungseinrichtung, insbesondere eine Plasmaionisierungseinrichtung, aufweisen, die ausgebildet ist, dem Detektor Ionen und/oder metastabile Teilchen eines Ionisierungsgases zuzuführen, um das Gasgemisch im Detektor zu ionisieren, und zwar typischer Weise durch Ladungsaustauschionisierung bzw. Stoßionisierung.

[0033] Die Stoßionisierung bzw. Ladungsaustauschionisierung direkt in der Messzelle bzw. dem Detektor kann allein, d. h. ohne das Vorsehen von zusätzlichen Ionisierungseinheiten in dem Massenspektrometer, erfolgen, es ist aber auch möglich, die Ionisierungseinrichtung zur Ladungsaustausch- bzw. Stoßionisierung des Gasgemisches im Detektor als eine von mehreren Ionisierungseinrichtungen in dem Massenspektrometer vorzusehen. Durch das erfindungsgemäße Massenspektrometer ergeben sich die im Wesentlichen dieselben Vorteile wie durch das erfindungsgemäße Verfahren.

[0034] Unter der gemeinsamen Aktivierbarkeit der Ionisierungseinrichtungen ist zu verstehen, dass z. B. für den Fall, dass drei Ionisierungseinrichtungen vorgesehen sind, zu einem bestimmten Zeitpunkt z. B. zwei oder drei dieser Ionisierungseinrichtungen gemeinsam aktiviert sind. Die Ionisierungseinrichtungen können parallel oder seriell geschaltet sein, so dass bei der deren gemeinsamer Aktivierung die Ionisierungseinrichtungen zeitgleich oder nacheinander zur Ionisierung desselben gasförmigen Stoffes bzw. Stoffgemisches genutzt werden können. Alternativ oder zusätzlich können zwei oder mehr der lo-

nisierungseinrichtungen mit einem gemeinsamen Zuführungskanal verbunden sein, um eine Zuführung der zu untersuchenden Stoffe zu einer oder ggf. zu mehreren Ionisierungseinrichtungen für die gleichzeitige Ionisierung mit Hilfe von mehreren unterschiedlichen Ionisierungsmethoden zu ermöglichen. Die zu untersuchenden ionisierten Stoffe können über eine Rohrverbindung der Messkammer bzw. dem Detektor zugeführt werden oder es kann eine Stoßionisierung bzw. Ladungsaustauschionisierung des Gasgemisches direkt im Detektor (insbesondere einer Ionenfalle) erfolgen.

[0035] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Massenspektrometers sind die Ionisierungseinrichtungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Ladungsaustauschionisierungseinrichtung, Plasmaionisierungseinrichtung, Elektronenstoßionisierungseinrichtung, insbesondere Filament-Ionisationseinrichtung, Feldionisationseinrichtung, Laserionisationseinrichtung, Photonenionisationseinrichtung, insbesondere UV-Licht-Ionisierungseinrichtung, VUV-Licht-Ionisierungseinrichtung und EUV-Licht-Ionisierungseinrichtung. Bei der Plasmaionisation mittels induktiv gekoppeltem Plasma („inductively coupled plasma“, ICP) werden die meisten Stoffe bzw. Verbindungen in ihre Elemente aufgebrochen, wobei vorwiegend einfach positiv geladene Ionen entstehen, so dass diese Methode im Wesentlichen in der anorganischen Elementanalytik und Spurenanalytik eingesetzt wird. Die schonenden Plasmen bestimmter anderer Plasmaionisierungseinrichtungen (z. B. dielektrisch behinderte Entladung, HF-Plasma, Glimmplasma, Plasma bei Atmosphärendruck) brechen die meisten zu untersuchenden Stoffe aufgrund einer Ladungsaustausch („Charge Exchange“-) Ionisierung nicht in ihre Elemente auf, wodurch der zu untersuchende Stoff in seiner Struktur nahezu unverändert bleibt und eine vereinfachte chemische Charakterisierung möglich ist.

[0036] Darüber hinaus werden bei der Plasmaionisierung in vorteilhafter Weise unterschiedliche Gase mit gleicher Massenzahl bzw. mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgrund ihrer typischer Weise unterschiedlichen Ionisierungsenergien unterschiedlich häufig durch das Plasma ionisiert, so dass eine Unterscheidung unterschiedlicher Stoffe mit gleicher Massenzahl durch analytische Vergleiche möglich ist. Bei der Elektronenstoßionisation werden in der Regel aus einem elektrisch geheizten Filament Elektronen ausgelöst und durch ein elektrisches Feld auf hohe kinetische Energien beschleunigt, um den zu untersuchenden Stoff zu ionisieren. Bei der Feldionisation werden Elektronen durch ein genügend starkes elektrisches Feld aus ihrer Brandung gelöst. Die Feldionisation kann im Hochvakuum und im Ultrahochvakuum eingesetzt werden und führt im Vergleich zur Ionisierung mittels eines Filaments nicht zu einer ggf. unerwünschten Tempe-

raturerhöhung. Bei der Feldionisation werden Moleküle ferner nur wenig fragmentiert, wodurch sich auch Gasgemische untersuchen lassen. Es versteht sich, dass als Ionisierungseinrichtungen auch Einrichtungen zur chemischen Ionisation, zur Elektrospray-Ionisation, zur „Atmospheric Pressure Chemical Ionization“, zur Ein-Photonen-Ionisation, zur resonanzverstärkten Mehrprotonenionisation, zur matrix-unterstützten Laser-Desorption/Ionisation, zur Ionisation mittels induktiv gekoppeltem Plasma oder zur Ionisation mittels Glimmplasma durch eine „Charge Exchange“-Ionisierung vorgesehen sein können.

[0037] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Plasmaionisierungseinrichtung ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Hochfrequenz-Plasmaquelle, Mittelfrequenz-Plasmaquelle, Gleichspannungs-Plasmaquelle, dielektrisch behinderte Entladungs-Plasmaquelle, Atmosphärendruck-Plasmaquelle, und Korona-Entladungs-Plasmaquelle. Die Anregung eines Plasmas kann durch eine Gleichspannung erfolgen, es ist aber auch möglich, zur Anregung ein elektromagnetisches (Wechsel-)Feld zu verwenden, z. B. ein hochfrequentes Wechselfeld (mit Frequenzen von 1 MHz bis 30 MHz) oder ein mittelfrequentes Wechselfeld (mit Frequenzen von 3 KHz bis 1 MHz). Bei der Plasmaionisierung durch eine dielektrische HF-Entladung kann eine besonders sanfte Ionisierung erreicht werden und es können zusammenhängende makromolekulare Strukturen (Partikel) und nicht nur einzelne Moleküle oder Molekülfragmente ionisiert werden. Die Ionisierung durch eine HF-Entladung kann in vorteilhafter Weise bei Temperaturen von 10°C bis 200°C erfolgen. Insbesondere ist die Ionisierung von Partikeln möglich, die eine atomare Massenzahl zwischen 100 und 20000 oder zwischen 20000 und 2000000 aufweisen. Auch die Verwendung einer dielektrisch behinderten Hochfrequenzentladung ist möglich. Bei der Ionisierung mittels einer Atmosphärendruck-Plasmaquelle kann ebenfalls eine besonders sanfte Ionisierung erreicht werden, durch die ganze zusammenhängende makromolekulare Strukturen (Partikel) und nicht nur einzelne Moleküle oder Molekülfragmente ionisiert werden. Zur Erzeugung von Atmosphärendruckplasmen kann z. B. zwischen zwei Elektroden eine Hochfrequenz- oder Mittelfrequenzentladung gezündet werden.

[0038] In einer weiteren Ausführungsform weist das Massenspektrometer zur Speicherung bzw. zur Akkumulation des ionisierten Gasgemischs eine Ionenfalle auf, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Fouriertransformations-Ionenfalle, insbesondere Fouriertransformation-Ionenzyklotronresonanz-Falle, Penning-Falle, Toroid-Falle, Paul-Falle, lineare Falle, Orbitrap, EBIT und RF-Buncher. Die Ionenfalle kann in der Messkammer angebracht sein, in welcher der Detektor angeordnet ist. Die Ionenfalle kann insbesondere auch in den Detektor integriert sein. Auch

kann die Ionenfalle selbst den Detektor bilden, wie dies beispielsweise bei der Verwendung einer Ionenfalle in Form einer FT-ICR-Falle oder Orbitrap der Fall ist, bei denen zusätzlich zur Speicherung auch eine Detektion der in der Ionenfalle gefangenen Ionen möglich ist.

[0039] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung, anhand der Figuren der Zeichnung, die erfindungswesentliche Einzelheiten zeigen, und aus den Ansprüchen. Die einzelnen Merkmale können je einzeln für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination bei einer Variante der Erfindung verwirklicht sein.

Zeichnung

[0040] Ausführungsbeispiele sind in der schematischen Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Es zeigen:

[0041] Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers zur massenspektrometrischen Untersuchung von Gasgemischen,

[0042] Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers, an dem eine Selbst-Reinigung einer Messkammer durchgeführt wird,

[0043] Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit einer Ionisierungseinheit, die mehrere Ionisierungseinrichtungen umfasst, sowie

[0044] Fig. 4 eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit einer Ionisierungseinheit, die eine Ionisierungseinrichtung zur Durchführung einer Ladungsaustauschionisierung des Gasgemisches unmittelbar im Detektor aufweist.

[0045] In der folgenden Beschreibung der Zeichnung werden für gleiche bzw. funktionsgleiche Bauteile identischen Bezugszeichen verwendet.

[0046] In Fig. 1 ist ein Ausschnitt einer Kammer 1 dargestellt, die im vorliegenden Beispiel eine Prozesskammer ist, welche einen Teil einer Industrieanlage bildet, in der ein industrieller Prozess durchgeführt wird. Bei der Kammer 1 kann es sich alternativ beispielsweise um ein (Vakuum-)Gehäuse einer Lithographieanlage handeln. Im Inneren der Prozesskammer 1 befindet sich eine Gas-Atmosphäre, welche mindestens ein zu untersuchendes Gasgemisch 2 enthält. Im gezeigten Beispiel weist das Gasgemisch 2 einen in der Gasphase vorliegenden Stoff 3a (d. h. ein Gas) mit atomarer Massenzahl < 100 und Partikel 3b auf, deren Massenzahl bei 100 oder darüber liegt. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei dem Gasgemisch 2 um Restgas 3a, in dem eine

Mehrzahl von in der Kammer 1 befindlichen Partikeln 3b aufgenommen sind. Die Kammer 1 weist einen Auslass 4 auf, der über ein Ventil 5 mit dem Einlass 6 einer Messkammer 7, insbesondere direkt mit einem Einlass 8 einer innerhalb der Messkammer 7 angeordneten Plasmaionisierungseinrichtung 9 verbunden ist. Im Inneren der Messkammer 7 ist des Weiteren ein als Ionenfalle 10 ausgebildeter Detektor angeordnet. An Stelle einer Ionenfalle 10, welche sowohl als Analysator als auch als Detektor dient, kann auch ein herkömmlicher Detektor bzw. ein herkömmliches Spektrometer verwendet werden, welcher die Funktionen der Analyse und Detektion erfüllt, beispielsweise ein herkömmliches (Quadrupol-)Spektrometer.

[0047] Zur massenspektrometrischen Untersuchung des Gasgemisches 2 aus der Prozesskammer 1 wird das Ventil 5 zwischen der Prozesskammer 1 und der Messkammer 7 geöffnet, so dass sich ein Fluss des Gasgemisches 2 von der Prozesskammer 1 in die Plasmaionisierungseinrichtung 9 einstellt. Das demgemäß in die Plasmaionisierungseinrichtung 9 gelangte Gasgemisch 2 wird sodann mittels eines von der Plasmaionisierungseinrichtung 9 erzeugten und in Fig. 1 nicht dargestellten Plasmas ionisiert. Das Plasma der Plasmaionisierungseinrichtung 9 ist in Fig. 1 ein Hochfrequenz-Plasma (HF-Plasma), das eine besonders sanfte Ionisierung des Gasgemisches 2 ermöglicht, so dass Gasgemische 2, welche Partikel 3b mit einer atomaren Massenzahl zwischen 100 und 20000, insbesondere zwischen 20000 und 2000000 aufweisen, als zusammenhängende makromolekulare Struktur ionisiert werden können, die durch das HF-Plasma nicht weiter fragmentiert wird. Bei den Partikeln 3b kann es sich beispielsweise um makromolekulare Konglomerate mit einer Partikelgröße von ca. 0,01–10 µm oder darüber handeln.

[0048] Die für die Ionisierung durch die Plasmaionisierungseinrichtung 9 bereitgestellte Energie kann abhängig von dem zu ionisierenden Gasgemisch 2, insbesondere in Abhängigkeit von der Art der zu ionisierenden Partikel 3b, eingestellt werden. Es ist somit zum einen sowohl eine Ionisierung des Gasgemisches 2 (Breitbandionisierung) möglich, zum anderen wird auch eine selektive, schmalbandige Ionisierung einzelner Arten von gasförmigen Stoffen 3a bzw. von Partikeln 3b unterstützt. Zur Einstellung der Ionisierungsenergie kann die Plasmaionisierungseinrichtung 9 eine nicht dargestellte Steuereinrichtung aufweisen, welche diese Abstimmung ermöglicht, z. B. indem die Feldstärke (ggf. die Frequenz) eines elektrischen oder elektromagnetischen Feldes geeignet gewählt wird.

[0049] Alternativ zu einer Plasmaionisierungseinrichtung 9, die ein HF-Plasma erzeugt, kann auch eine Plasmaionisierungseinrichtung vorgesehen sein, die das Plasma durch eine dielektrisch behinderte Entladung erzeugt. Bei dieser Form der Anregung

befindet sich zwischen zwei (in **Fig. 1** nicht dargestellten) Elektroden ein Dielektrikum, das als dielektrische Barriere dient, um ein Plasma in Form einer Vielzahl von Funkenentladungen zu erzeugen und auf diese Weise einen zwischen den Elektroden befindlichen gasförmigen Stoff **3a** bzw. die Partikel **3b** zu ionisieren. Auch die Verwendung von weiteren Arten von Plasmaionisierungseinrichtungen **9** wie z. B. ein Glimmplasma oder ein Plasma bei Atmosphärendruck (Atmosphärendruckplasma) ist möglich.

[0050] Das in der Plasmaionisierungseinrichtung **9** ionisierte Gasgemisch **2** gelangt über einen Auslass **11** der Plasmaionisierungseinrichtung **9** in die Messkammer **7**. Die Detektion des Gasgemisches **2** erfolgt anschließend durch den in **Fig. 1** als Ionenfalle **10** ausgebildeten Detektor in Form einer FT-ICR-Falle oder in einem herkömmlichen, kontinuierlich betriebenen Detektor, beispielsweise einem Quadrupol-Detektor bzw. einem Quadrupol-Massenspektrometer. Zur Zuführung des Gasgemisches **2** von der Plasmaionisierungseinrichtung zu dem Detektor **10** kann eine (nicht gezeigte) Zuführungseinrichtung z. B. in Form einer Ionenoptik dienen. Des Weiteren ist es möglich, die Ionisierungsquelle direkt in bzw. an dem Detektor **10** zu platzieren, wie weiter unten anhand von **Fig. 4** näher beschrieben wird.

[0051] Es ist grundsätzlich günstig, die massenspektrometrische Untersuchung möglichst schnell, im Idealfall in Echtzeit, d. h. in wenigen Sekunden bzw. Millisekunden durchzuführen und das Massenspektrum „dynamisch“ auszuwerten. Um dies zu erreichen, ist die elektrische FT-ICR-Ionenfalle **10** besonders geeignet, wie die nachfolgende Beschreibung zeigt. Die elektrische FT-ICR-Falle **10** umfasst eine Ringelektrode, an der eine hochfrequente Hochspannung anliegt und zwei Deckelektroden, die sowohl als Spiegelladungsdetektoren als auch als Anregungselektroden dienen können. In der bevorzugten kompakten elektrischen Variante einer FT-ICR-Falle werden Ionen durch eine hochfrequente Hochspannung gefangen gehalten. Erfahren die Ionen eine Impuls-Anregung, führen sie im Hochvakuum je nach Masse/Ladung-Verhältnis (m/z) charakteristische Schwingungen aus, die durch Spiegelladungsdetektion an den Deckelektroden aufgenommen werden. Durch Differenzbildung aus den Spiegelladungssignalen an den beiden Deckelektroden wird ein verzerrungsarmes Ionensignal gewonnen. Durch einen (hier nicht dargestellten) rauscharmen Verstärker und eine (ebenfalls nicht dargestellte) schnelle Fourier-Analyse (FFT) des Ionenausgangssignals werden die charakteristischen Ionenfrequenzen und deren Intensität dargestellt. Das Frequenzspektrum kann anschließend in ein Massenspektrum umgerechnet werden, welches zur chemischen Charakterisierung des Stoffgemisches **2** einbezogen werden kann. Die FT-ICR-Falle **10** ermöglicht somit eine direkte Detektion bzw. die direkte Aufnahme ei-

nes Massenspektrums ohne die Verwendung eines zusätzlichen Analysators, so dass eine schnelle Untersuchung des ionisierten Gasgemisches **2** ermöglicht wird. Im Gegensatz zu herkömmlichen Massenspektrometern, bei denen die ionisierten Moleküle des Gasgemisches **2** nur ein einziges Mal zur Massenanalyse auf einen Detektor geführt werden, ist es durch das Vorsehen der Ionenfalle **10** möglich, die Nachweisempfindlichkeit durch mehrfache Messung derselben Ionenpopulation zu erhöhen. Dabei stehen die ionisierten Moleküle des Gasgemisches **2** für längere Zeit zur Vermessung zur Verfügung, da nur die Spiegelladungen und nicht die Ionen selbst für die Massenanalyse herangezogen werden.

[0052] Um den Zufluss des Gasgemisches **2** aus der Prozesskammer **1** in die Plasmaionisierungseinrichtung **9** zu erleichtern, kann im Bereich des Ventils **5** oder im Bereich des Auslasses **4** aus der Prozesskammer **1** oder in dem Bereich des Einlasses **6** in die Messkammer **7** bzw. im Bereich des Einlasses **8** in die Plasmaionisierungseinrichtung **9** eine Transporteinrichtung, z. B. in der Art eines Gebläses vorgesehen sein. Für den Transport von Gasgemischen **2** zum Detektor **10** kann die Messkammer **7** auch mit einer (in **Fig. 1** nicht gezeigten) Pumpeinrichtung in Verbindung stehen.

[0053] In **Fig. 2** ist ein Massenspektrometer **21** gezeigt, welches zur Durchführung einer Selbst-Reinigung der Messkammer **7** ausgebildet ist. Bei der Plasmaionisierungseinrichtung **9** handelt es sich um eine Ionisierungseinrichtung, die ein Plasma erzeugt. Hierzu wird zwischen zwei Elektroden **13**, **14** eine Hochfrequenzentladung gezündet. Zur Erzeugung des Plasmas kann das aus der Prozesskammer **1** zugeführte Gas (mit dem zu untersuchenden Gasgemisch **2**) dienen, welches einem in **Fig. 2** nicht gezeigten Detektor zugeführt wird.

[0054] Die Plasmaionisierungseinrichtung **9** steht über eine weitere rohrförmige Verbindung **15** mit einem Vorratsbehälter **16** für ein Plasmagas **17** in Verbindung, welches der Plasmaionisierungseinrichtung **9** über ein weiteres Ventil **5a** zugeführt werden kann. Als Plasmagas **17** kann beispielsweise Wasserstoff (H_2), Helium (He), Argon (Ar) oder Sauerstoff (O_2) vorgesehen sein. Im Bereich der Messkammer **7** ist ferner eine Pumpeinrichtung **18** zum Evakuieren der Messkammer **7** oder zum Entfernen einer (Restgas-)Atmosphäre sowie ggf. darin enthaltener Kontaminanten **19** (s. u.) angeordnet.

[0055] Zur Durchführung der Selbst-Reinigung der Messkammer **7** wird in einem ersten Verfahrensschritt das Ventil **5** geschlossen und die Messkammer **7** wird von der Prozesskammer **1** getrennt. Nachfolgend wird der Plasmaionisierungseinrichtung **9** das Plasmagas **17** aus dem Vorrats-Behälter **16** zugeführt, bis sich in der Messkammer ein Druck zwischen

ca. 1 bar und 1×10^{-10} mbar, bevorzugt zwischen 10 mbar und 1×10^{-3} mbar einstellt. Dadurch ist die Reinigungswirkung des Selbstreinigungsverfahrens besonders wirksam.

[0056] Nach der Zuführung des Plasmagases **17** wird in der Plasmaionisierungseinrichtung **9** zwischen den Elektroden **13**, **14** ein Plasma **20** erzeugt. Die Plasmaionisierungseinrichtung **9** ist hierbei innerhalb der Messkammer **7** so ausgerichtet, dass das Plasma **20** in den Bereich von Kontaminanten **19** gelangt, die sich beispielsweise an einer Innenstruktur **27** der Messkammer **7** abgelagert haben. Bei der Innenstruktur **27** kann es sich um eine weitere Ionisierungseinrichtung z. B. in Form eines Filaments handeln, an dem sich Kontaminanten z. B. in Form von Kohlenwasserstoffen abgelagert haben. Die Kontaminanten **19** können sich auch an einem in der Fig. 2 nicht dargestellten in der Messkammer **7** befindlichen Detektor abgelagert haben. Es versteht sich, dass die Plasmaerzeugungseinrichtung **9** ggf. anders als in Fig. 2 dargestellt derart ausgebildet sein kann, dass in (nahezu) der gesamten Messkammer **7** ein Plasma erzeugt wird.

[0057] Dadurch, dass die Kontaminanten **19** (z. B. auf einem Filament abgelagerte Partikel) dem erzeugten Plasma **20** (vorliegend einem HF-Plasma) ausgesetzt werden, setzt eine Umwandlung bzw. Zersetzung der Kontaminanten **19** ein, welche die Kontaminanten **19** in flüchtige Verbindungen umwandelt, wobei die Zersetzung bzw. Umwandlung durch eine chemische Reaktion mit dem Plasmagas **17** oder ggf. lediglich durch eine Aufspaltung der Kontaminanten **19** in mehrere leichtflüchtige Fragmente erfolgen kann.

[0058] In einem gleichzeitig oder nachfolgend durchgeführten Verfahrensschritt werden die in die Gasphase übergeführten Kontaminanten **19** aus der Messkammer **7** entfernt, in dem die Pumpeinrichtung **18** aktiviert wird und die Kontaminanten **19** abgesaugt werden. Nach dem Abschluss des Reinigungsvorgangs wird das weitere Ventil **5a** geschlossen und in der Messkammer **7** der Betriebsdruck wiederhergestellt. Wenn der Betriebsdruck erreicht ist, kann das Massenspektrometer **21** wieder für die Durchführung einer massenspektroskopischen Untersuchung von in der Prozesskammer **1** vorhandenem Gasgemisch eingesetzt werden.

[0059] Es versteht sich, dass die in Fig. 2 dargestellte Struktur **27** (Bauteil) der Messkammer **7** lediglich beispielhaft einen Ort einer möglichen Ablagerung der Kontaminanten **19** zeigt und dass die Struktur **27** in ihrer Gestalt variieren kann. Handelt es sich bei der Struktur **27** um ein Filament, kann dieses während der Reinigung abgeschaltet sein, es ist ggf. aber auch möglich, dass das Filament zusätzlich aktiviert wird, um die Kontaminanten **19** in die Gasphase

überzuführen. Bei der Struktur **27** kann es sich auch um eine weitere Ionisierungseinrichtung handeln, die nicht als Filament ausgebildet ist, sondern beispielsweise als Feldionisationseinrichtung ausgebildet ist oder die zur Ionisierung mittels eines gepulsten Lasers dient. Es versteht sich ebenso, dass die Ausbildung der Plasmaionisierungseinrichtung **9** von der Fig. 2 gezeigten Bauform abweichen kann, um das Plasma **20** in den Bereich der an der Innenstruktur **27** abgelagerten Kontaminanten **19** zu bringen.

[0060] In Fig. 3 ist ein Massenspektrometer **21** mit einer Ionisierungs-Einheit **22** dargestellt, die eine erste, zweite und dritte Ionisierungseinrichtung **9a**, **9b**, **9c** sowie eine Auswahleinrichtung **23** umfasst. Das Massenspektrometer **21** dient der massenspektrometrischen Untersuchung des Gasgemischs **2**, das gasförmige Stoffe **3a** sowie in einem Restgas enthaltene Partikel **3b** umfasst. Das Gasgemisch **2** wird durch die Ionisierungs-Einheit **22**, genauer gesagt durch die erste bis dritte Ionisierungseinrichtung **9a** bis **9c**, ionisiert und mittels eines als Ionenfalle oder als Quadrupol **10** ausgebildeten Detektors detektiert bzw. ausgewertet.

[0061] Das Massenspektrometer **21** ist in der Fig. 3 an eine Prozesskammer **1** angeschlossen, in der das zu untersuchende Gasgemisch **2** zunächst gespeichert sein kann. Die Prozesskammer **1** ist über einen Auslass **4** und ein Ventil **5** an die Auswahleinrichtung **23** angeschlossen. Die Auswahleinrichtung **23** ist mit jeweils einer der ersten bis dritten Ionisierungseinrichtung **9a** bis **9c** über Rohrleitungen **24** verbunden bzw. verbindbar. Ausgehend von den einzelnen Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** sind weitere Rohrverbindungen **25** vorgesehen, die in eine Messkammer **7** münden, in der die Ionenfalle oder ein herkömmlicher (Quadrupol-)Detektor **10** (mit Analysator) zur Detektion der ionisierten Gasgemische **2** angeordnet ist.

[0062] In Fig. 3 ist die erste Ionisierungseinrichtung **9a** als eine Plasmaionisierungseinrichtung, die zweite Ionisierungseinrichtung **9b** als z. B. eine Filamentionisationseinrichtung und die dritte Ionisierungseinrichtung **9c** als eine Feldionisationseinrichtung ausgebildet, wobei die einzelnen Ionisierungseinrichtungen **9a**, **9b**, **9c** parallel zueinander angeordnet bzw. geschaltet sind. Dadurch kann das in die erste bis dritte Ionisierungseinrichtung **9a** bis **9c** eingebrachte Gasgemisch **2** mittels jeweils unterschiedlichen Ionisierungsmethoden ionisiert werden. Alternativ können die Ionisierungseinrichtungen **9a**, **9b**, **9c** auch seriell bzw. räumlich nacheinander angeordnet sein, so dass das zu untersuchende Gasgemisch **2** vor dem Erreichen der Messkammer **7** durch alle Ionisierungseinrichtungen **9a**, **9b**, **9c** hindurchtritt. Es versteht sich, dass auch Mischformen zwischen serieller und paralleler Anordnung der drei Ionisierungseinrichtungen **9a**, **9b**, **9c** möglich sind.

[0063] Durch die Auswahleinrichtung **23** (z. B. in Form eines schaltbaren Ventils) der Ionisierungseinheit **22** sind die einzelnen Ionisierungseinrichtungen **9a**, **9b**, **9c** wahlweise einzeln oder gemeinsam aktivierbar. Unter einer gemeinsamen Aktivierung von Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** ist auch der Fall zu verstehen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt nur zwei der Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** aktiviert werden. Es versteht sich, dass die Auswahleinrichtung **23**, mit der die Zuführung von zu detektierenden Stoffen **2** zu den Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** gesteuert bzw. geregelt wird, auch die Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** selbst individuell aktivierbar bzw. abschaltbar sind. Beispielsweise kann wahlweise das Filament der Filament-Ionisationseinrichtung **9b** geheizt oder die Heizung des Filaments deaktiviert werden, je nachdem, ob der Filament-Ionisationseinrichtung **9b** das zu untersuchende Gasgemisch **2** zugeführt wird oder nicht. Die Auswahleinrichtung **23** kann von einem Bediener manuell oder ggf. mit Hilfe einer (nicht gezeigten) Steuerungseinrichtung bedient werden. Gegebenenfalls kann die Auswahleinrichtung **23** auch z. B. mittels einer Steuereinheit in Abhängigkeit vom Ergebnis der Detektion des Gasgemisches **2** geschaltet werden, z. B. wenn die Menge eines detektierten ionisierten Stoffes pro Zeiteinheit zu gering ist.

[0064] Zur Nutzung des Massenspektrometers **21** wird zunächst das zu untersuchende Gasgemisch **2** in die Prozesskammer **1** eingebracht oder das Gasgemisch **2** hat sich bereits in der Prozesskammer angesammelt. Durch das Öffnen des Ventils **5** wird das zu untersuchende Gasgemisch **2** der Auswahleinrichtung **23** zugeführt, was ggf. durch eine (nicht gezeigte) Pumpeinrichtung bzw. eine Zuführungseinrichtung in Form eines Gebläses oder dergleichen unterstützt werden kann.

[0065] Durch die Auswahleinrichtung **23** kann das zugeführte Gasgemisch **2** entweder nur einer der drei Plasmaionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** (beispielsweise nur der ersten als Plasmaionisierungseinrichtung ausgebildeten Ionisierungseinrichtung **9a**) oder mehreren (hier zwei oder drei) Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** zur Verfügung gestellt werden. Durch die Möglichkeit, die Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** individuell zu aktivieren bzw. während der Untersuchung zuzuschalten, kann ein in seiner chemischen Struktur noch unbekanntes Gasgemisch **2** in vorteilhafter Weise massenspektrometrisch untersucht werden. Bei der in der Messkammer **7** angeordneten Ionenfalle **10** kann es sich um eine im Zusammenhang mit den **Fig. 1** und **Fig. 2** beschriebene Ionenfalle **10**, vorzugsweise um eine elektrische FT-ICR-Falle handeln.

[0066] Um eine Zuführung des ionisierten Gasgemisches **2** in die Messkammer **7** zu erleichtern, können beispielsweise auch in den Rohrverbindungen

25 zwischen den einzelnen Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** und der Messkammer **7** Transporteinrichtungen **26** vorgesehen sein, bei denen es sich beispielsweise um Ionenoptiken handelt.

[0067] Durch das in **Fig. 3** gezeigte Massenspektrometer **21** lassen sich die Vorteile der jeweiligen Ionisierungsmethoden, die sich aus dem Einsatz der entsprechenden Ionisierungseinrichtungen **9a** bis **9c** ergeben, in vorteilhafter Weise kombinieren und zur individuell angepassten massenspektrometrischen Untersuchung nutzen.

[0068] Die weiter oben in Zusammenhang mit **Fig. 2** dargestellte Selbst-Reinigung kann auch bei dem in **Fig. 3** dargestellten Massenspektrometer **21** erfolgen, und zwar indem die Plasma-Ionisierungseinrichtung **9a** zur Erzeugung eines Plasmas genutzt wird, welches der Messkammer **7** zur Reinigung zugeführt wird. Das in der Plasma-Ionisierungseinrichtung **9a** erzeugte Plasma kann über die Rohrverbindungen **24** oder ggf. weitere (nicht gezeigte) direkte Rohrverbindungen den beiden anderen Ionisierungseinrichtungen **9b**, **9c** zugeführt werden, um diese zu reinigen. Es versteht sich, dass der Plasma-Ionisierungseinrichtung **9a** zu diesem Zweck ein Plasmagas aus einem Vorratsbehälter zugeführt werden kann (vgl. **Fig. 2**). Bei dem Plasmagas kann es sich beispielsweise um ein Inertgas, z. B. Argon oder Helium, aber auch um ein reaktives Gas, beispielsweise um Wasserstoff oder um Sauerstoff handeln. Die in die Gasphase überführten Kontaminanten können über die Rohrverbindungen **25** in die Messkammer **7** gelangen und von dort abgeführt werden.

[0069] In **Fig. 4** ist ein Massenspektrometer **21** gezeigt, welches ähnlich wie das in **Fig. 1** gezeigte Massenspektrometer **21** aufgebaut ist. Das Massenspektrometer **21** dient der massenspektrometrischen Untersuchung des Gasgemisches **2**, welches gasförmige Stoffe **3a** sowie in einem Restgas enthaltene Partikel **3b** umfasst. Das Massenspektrometer **21** weist eine Ionisierungseinheit **22** mit einer Plasmaionisierungseinrichtung **9** auf, die eine Ladungsaustauschionisierung direkt im Detektor **10** ermöglicht. Der Detektor **10** ist im vorliegenden Beispiel als Ionenfalle, insbesondere als FT-ICR-Falle oder als Orbitrap, ausgebildet. Als Detektor **10** kann aber auch eine herkömmliche Messzelle bzw. ein herkömmliches Massenspektrometer dienen, welches zur Detektion einen Photomultiplier, einen Sekundärelektronenvervielfacher oder dergleichen aufweist und in dem typischer Weise zusätzlich ein Analysator zur Massen-selektion untergebracht ist, d. h. der Detektor **10** entspricht einem herkömmlichen (Quadrupol-)Massenspektrometer, in dem sowohl eine Analyse als auch eine Detektion vorgenommen wird.

[0070] Bei dem in **Fig. 4** gezeigten Massenspektrometer **21** wird das Gasgemisch **2** direkt, d. h. ohne

eine vorherige Ionisierung, in den Detektor **10** (d. h. in die Messzelle/Ionenfalle) eingebracht. Dem Detektor **10** werden von der Plasmaionisierungseinrichtung **9** erzeugte Ionen und/oder metastabile bzw. angeregte Teilchen **29** zugeführt, um einen Ladungsaustausch mit dem Gasgemisch **2** bzw. eine Stoßionisation zu ermöglichen. Um mittels der Plasmaionisierungseinrichtung **9** die Ionen **29** zu erzeugen, wird ein (neutrales) Ionisierungsgas **30** über ein Dosierventil **31** und eine Gaszuleitung **32** aus einem Gasreservoir **33** entnommen und der Plasmaionisierungseinrichtung **9** zugeführt.

[0071] In der Plasmaionisierungseinrichtung **9** wird das Ionisierungsgas **30** ionisiert bzw. angeregt und die hierbei erzeugten Ionen bzw. metastabile/angeregte Teilchen **29** werden dem Detektor **10** zugeführt, in dem die Ladungsaustauschionisierung bzw. Stoßionisierung des Gasgemisches **2** stattfindet. Auf diese Weise kann das zu analysierende Gasgemisch **2** direkt in der Messzelle (Detektor **10**) ionisiert, akkumuliert und vermessen werden, ohne dass ein Transport des ionisierten Gasgemischs in den Detektor **10** erforderlich ist.

[0072] Als Ionisierungsgas **30** kann eine große Anzahl von Gasen und Gasgemischen verwendet werden, z. B. He, H₂, Ar, N₂, Xe, Kr, CH₄ etc. Als Plasmaionisierungseinrichtung **9** kann eine Plasmaquelle dienen, die als Hochfrequenz-Plasmaquelle, Mittelfrequenz-Plasmaquelle, Gleichspannungs-Plasmaquelle, dielektrisch behinderte Entladungs-Plasmaquelle, Atmosphärendruck-Plasmaquelle, Korona-Entladungs-Plasmaquelle oder dergleichen ausgeführt sein kann. Es versteht sich, dass an Stelle einer Plasmaquelle auch eine andere Ionisierungseinrichtung eingesetzt werden kann, die eine Stoß- bzw. eine Ladungsaustauschionisierung des Gasgemisches **2** im Detektor **10** erzeugen können.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 02/00962 A1 [0005]

Patentansprüche

1. Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gasgemisches (2), umfassend folgende Verfahrensschritte:

Paralleles oder serielles Ionisieren des zu untersuchenden Gasgemisches (2) durch Aktivieren von mindestens zwei mit unterschiedlichen Ionisierungsmethoden arbeitenden Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) und/oder

Ionisieren des Gasgemisches (2) in einem Detektor (10), dem das Gasgemisch (2) und Ionen und/oder metastabile Teilchen (29) eines Ionisierungsgases (30) zugeführt werden, die von einer Ionisierungseinrichtung (9) erzeugt werden, sowie

Detektieren des ionisierten Gasgemisches (2) im Detektor (10) zu dessen massenspektrometrischer Untersuchung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Gasgemisch (2) Partikel (3b) umfasst, die eine atomare Massenzahl zwischen 100 und 20000 oder zwischen 20000 und 2000000 aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die für die Ionisierung bereitgestellte Energie in Abhängigkeit vom zu ionisierenden Gasgemisch (2) eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem mindestens eine Ionisierungsmethode ausgewählt ist aus der Gruppe:

Ladungsaustauschionisierung, Elektronenstoßionisierung, Ionisierung mittels eines Filaments, Feldionisation, Ionisierung mittels eines gepulsten Lasers, Photonenionisation, UV-Licht-Ionisierung, VUV-Licht-Ionisierung, und EUV-Licht-Ionisierung.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Gasgemisch (2) zumindest teilweise durch das Plasma mindestens einer als Plasmaionisierungseinrichtung ausgebildeten Ionisierungseinrichtung (9, 9a) ionisiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Plasmaionisierungseinrichtung (9, 9a) das Plasma durch eine dielektrisch behinderte Entladung erzeugt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Plasma der Plasmaionisierungseinrichtung (9, 9a) ein Hochfrequenz- oder Gleichspannungs-Plasma (20) ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei dem in einem der Ionisierung des Gasgemisches (2) vorausgehenden Verfahrensschritt ein von der Plasmaionisierungseinrichtung (9) erzeugtes Plasma (20) zum Reinigen des Detektors (10), einer Messkammer (7) und/oder zum Reinigen mindestens einer der Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Reinigen folgende Verfahrensschritte umfasst:

Erzeugen des Plasmas (20) mittels eines Plasmagases (17) zum Überführen von in dem Detektor (10), in der Messkammer (7) und/oder an den Ionisierungseinrichtungen (9b, 9c) abgelagerten Kontaminanten (19) in die Gasphase, sowie Entfernen der Kontaminanten (19) aus dem Detektor (10), der Messkammer (7) und/oder den Ionisierungseinrichtungen (9b, 9c).

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, bei dem das Reinigen der Messkammer (7) bei einem Betriebsdruck zwischen 1 bar und 1×10^{-10} mbar erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem in dem Verfahrensschritt zum Reinigen des Detektors (10), der Messkammer (7) und/oder zum Reinigen der Ionisierungseinrichtungen (9b, 9c) zusätzlich zum Erzeugen eines Plasmas (20) mindestens eine weitere Ionisierungsmethode zur Überführung der Kontaminanten (19) in die Gasphase eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das ionisierte Gasgemisch (2) zur Detektion in einen Quadrupol-Detektor (10) geleitet wird oder in einer Ionenfalle (10) akkumuliert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Fouriertransformations-Ionenfalle, insbesondere Fouriertransformation-Ionenzyklotronresonanz-Falle, Penning-Falle, Toroid-Falle, Paul-Falle, lineare Falle, Orbitrap, EBIT und RF-Buncher.

13. Massenspektrometer (21) zur massenspektrometrischen Untersuchung von Gasgemischen (2), umfassend: eine Ionisierungs-Einheit (22) zur Ionisierung des Gasgemisches (2), und einen Detektor (10) zur Detektion des ionisierten Gasgemisches (2),

dadurch gekennzeichnet,

dass die Ionisierungs-Einheit (22) mindestens zwei parallel oder seriell angeordnete Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) zur Ionisierung des Gasgemisches (2) mittels unterschiedlicher Ionisierungsmethoden umfasst, wobei die Ionisierungseinrichtungen (9a, 9b, 9c) wahlweise einzeln oder gemeinsam aktivierbar sind und/oder

dass die Ionisierungs-Einheit (22) eine Ionisierungseinrichtung (9) aufweist, die ausgebildet ist, dem Detektor (10) Ionen und/oder metastabile Teilchen (29) eines Ionisierungsgases (30) zuzuführen, um das Gasgemisch (2) im Detektor (10) zu ionisieren.

14. Massenspektrometer nach Anspruch 13, bei dem die mindestens eine Ionisierungseinrichtung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Ladungsaustauschionisierungseinrichtung, Plasmaionisierungseinrichtung (9, 9a), Elektronenstoßionisationseinrichtung, insbesondere Filament-

Ionisationseinrichtung (**9b**), Feldionisationseinrichtung (**9c**), Laserionisationseinrichtung, Photonenionisationseinrichtung, UV-Licht-Ionisierungseinrichtung, VUV-Licht-Ionisierungseinrichtung, EUV-Licht-Ionisierungseinrichtung.

15. Massenspektrometer nach Anspruch 13 oder 14, bei dem die Plasmaionisierungseinrichtung (**9**, **9a**) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Hochfrequenz-Plasmaquelle, Mittelfrequenz-Plasmaquelle, Gleichspannungs-Plasmaquelle, dielektrisch behinderte Entladungs-Plasmaquelle, Atmosphärendruck-Plasmaquelle, Korona-Entladungs-Plasmaquelle.

16. Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 13 bis 15, welches zur Akkumulation des ionisierten Gasgemischs (**2**) eine Ionenfalle aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Fouriertransformations-Ionenfalle, insbesondere Fouriertransformation-Ionenzyklotronresonanz-Falle, Penning-Falle, Toroid-Falle, Paul-Falle, lineare Falle, Orbitrap, EBIT und RF-Buncher.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

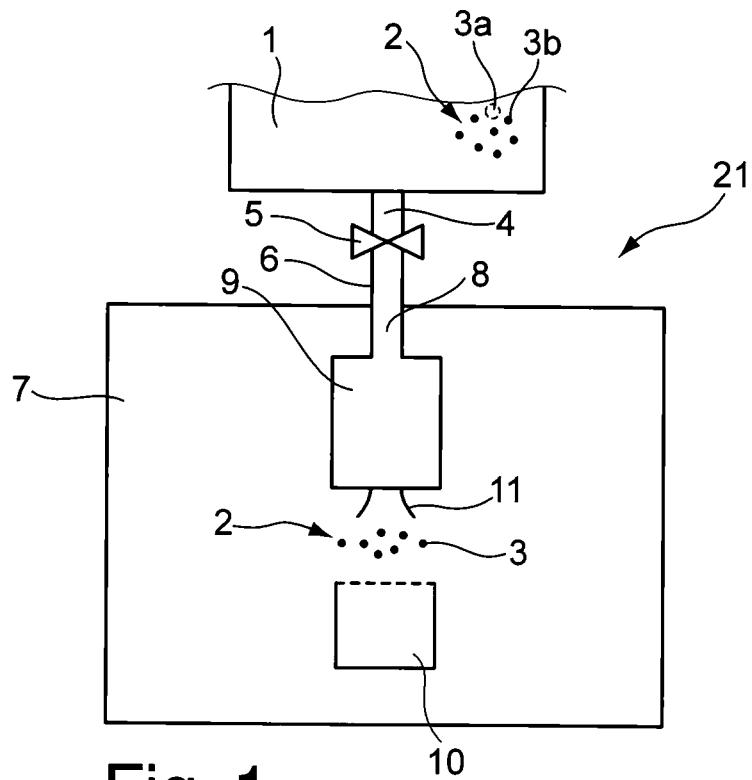


Fig. 1

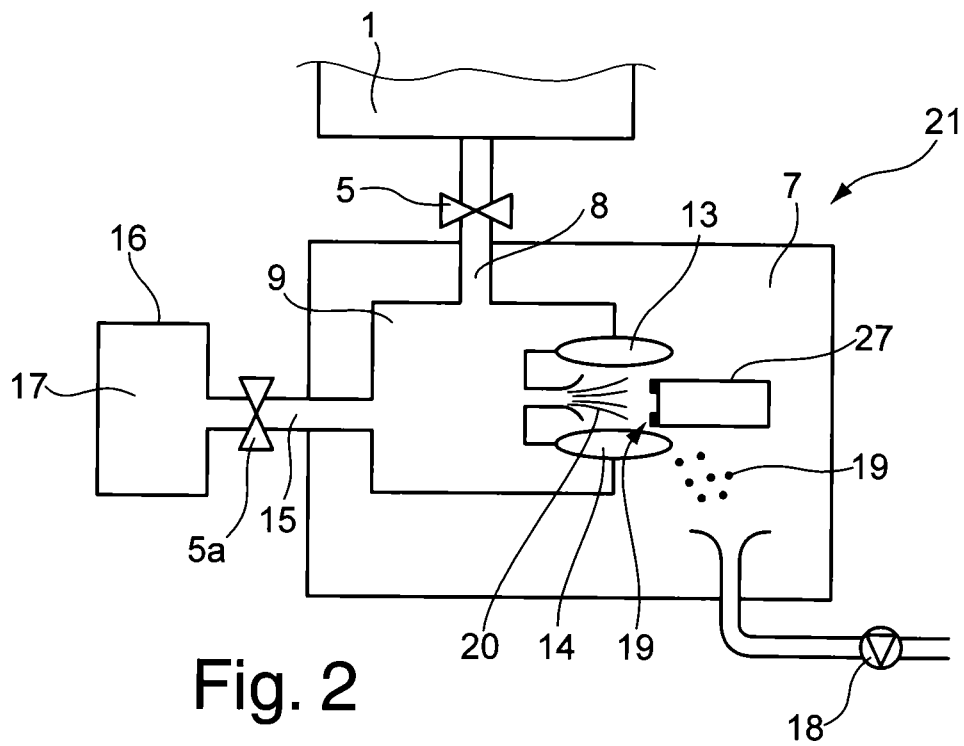


Fig. 2

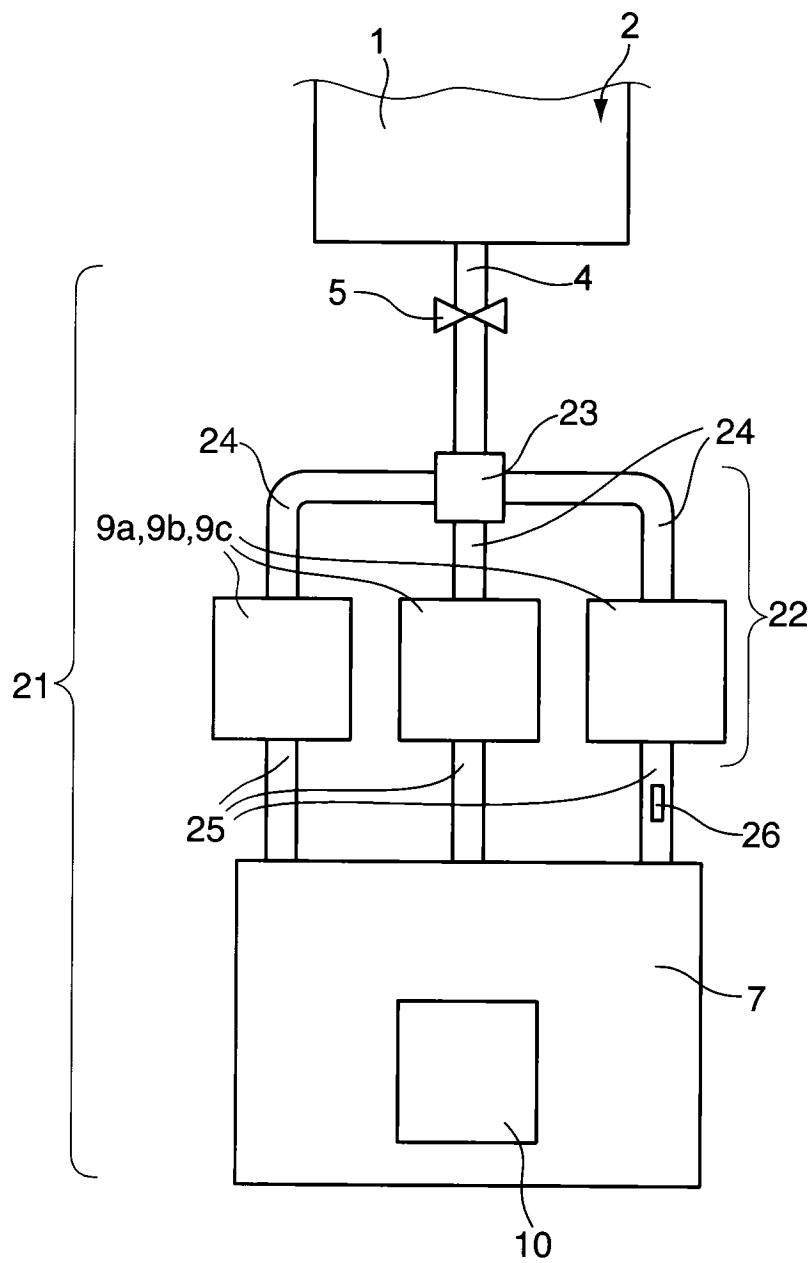


Fig. 3

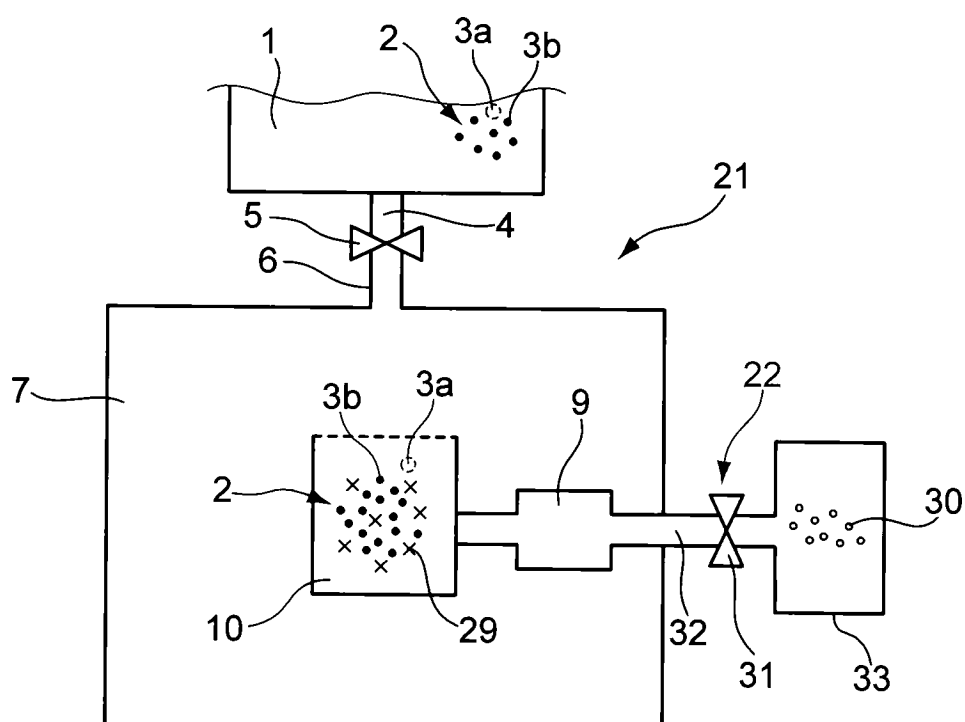


Fig. 4