



(10) **DE 11 2012 005 182 B4** 2021.01.21

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2012 005 182.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2012/075302**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/087732**
(86) PCT-Anmeldetag: **12.12.2012**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **20.06.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **28.08.2014**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.01.2021**

(51) Int Cl.: **H01J 49/06 (2006.01)**
H01J 49/10 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
1121291.7 12.12.2011 GB

(73) Patentinhaber:
Thermo Fischer Scientific (Bremen) GmbH, 28199 Bremen, DE

(74) Vertreter:
Stellbrink & Partner Patentanwälte mbB, 80538 München, DE

(72) Erfinder:
**Makarov, Alexander A., 28213 Bremen, DE;
Rottmann, Lothar, 27777 Ganderkesee, DE**

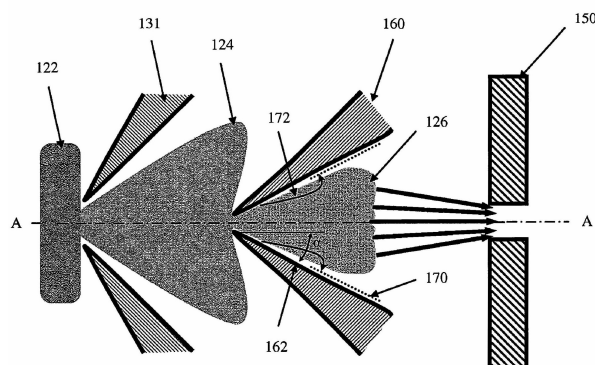
(56) Ermittelter Stand der Technik:

GB	2 293 482	A
US	7 119 330	B2
US	7 230 232	B2
US	7 872 227	B2
US	7 915 580	B2
US	2005 / 0 194 530	A1
US	5 756 994	A
JP	H11- 25 903	A

JP H11-25903 A (Maschinenübersetzung), AIPN [online] JPO [abgerufen am 27.04.2016]

(54) Bezeichnung: **Massenspektrometervakuumschnittstellen-Verfahren und -Vorrichtung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Bereitstellen einer Massenspektrometer-Plasma-Vakuumschnittstelle, die eine Skimmer-Vorrichtung mit einer Skimmer-Öffnung und einer Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung aufweist, wobei das Verfahren den Schritt des Aufbringens eines adsorbierenden Materials oder Gettermaterials auf die Innenfläche aufweist, wobei das adsorbierende Material oder Gettermaterial Stoffe einfängt oder sammelt, die auf der Innenfläche abgeschieden werden würden derart, dass eine anschließende Freisetzung verhindert oder zumindest erheblich behindert wird, und wobei die Skimmer-Öffnung dazu ausgebildet ist, stromabwärts der Skimmer-Öffnung geskimmtes Plasma bereitzustellen.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Atmosphäre-zu-Vakuum-Schnittstelle eines Massenspektrometers und ein Verfahren zur Verwendung hauptsächlich mit einer Plasmaionenquelle in der Art einer induktiv gekoppelten, mikrowelleninduzierten oder laserinduzierten Plasmaionenquelle. Eine solche Schnittstelle kann auch als Plasma-Vakuum-Schnittstelle bezeichnet werden. Die folgende Erörterung konzentriert sich auf Ausführungsformen, die eine induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) verwenden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die allgemeinen Prinzipien der ICP-MS sind wohlbekannt. ICP-MS-Instrumente stellen eine robuste und sehr empfindliche Elementanalyse von Proben bis in den Teile-pro-Billion-(ppt)-Bereich hinab und darüber hinaus bereit. Typischerweise ist die Probe eine flüssige Lösung oder Suspension, und sie wird durch einen Zerstäuber in Form eines Aerosols in einem Trägergas, im Allgemeinen Argon oder manchmal Helium, zugeführt. Die zerstäubte Probe läuft in einen Plasmabrenner, der typischerweise eine Anzahl konzentrischer Röhren aufweist, die jeweilige Kanäle bilden, und zum stromabwärts gelegenen Ende hin von einer helixförmigen Induktionsspule umgeben ist. Ein Plasmagas, typischerweise Argon, strömt im äußeren Kanal, und es wird eine elektrische Entladung darauf angewendet, um einen Teil des Plasmagases zu ionisieren. Ein hochfrequenter elektrischer Strom wird der Brennerspule zugeführt, und das sich ergebende magnetische Wechselfeld bewirkt, dass die freien Elektronen beschleunigt werden, um eine weitere Ionisation des Plasmagases zu bewirken. Dieser Prozess setzt sich fort, bis ein Gleichgewichtszustand typischerweise bei Temperaturen zwischen 5000 K und 10000 K erreicht wird. Das Trägergas und die zerstäubte Probe strömen durch den zentralen Brennerkanal und laufen in das zentrale Gebiet des Plasmas, wo die Temperatur hoch genug ist, um eine Atomisierung und anschließend eine Ionisation der Probe zu bewirken.

[0003] Die Probenionen im Plasma müssen als nächstes zur Ionentrennung und -detektion durch das Massenspektrometer zu einem Ionenstrahl geformt werden, wobei das Massenspektrometer unter anderem durch einen Quadrupolmassenanalysator, einen magnetischen und/oder elektrischen Sektoranalysator, einen Flugzeitanalysator oder einen Ionenfallenanalysator bereitgestellt werden kann. Dieser weist typischerweise eine Anzahl von Stufen zur Druckverringerung, zur Extraktion der Ionen aus dem Plasma und zur Ionenstrahlbildung auf und kann eine Kollisions-/Reaktionszellenstufe zum Entfernen möglicherweise störender Ionen aufweisen.

[0004] Die erste Stufe der Druckverringerung wird durch Erzeugung von Proben des Plasmas durch eine erste Öffnung in einer Vakuumschnittstelle erreicht, die typischerweise durch einen Probenerzeugungskegel mit einer mit einer Öffnung versehenen Spitze mit einem Innendurchmesser von 0,5 bis 1,5 mm bereitgestellt ist. Das Plasma, von dem Proben erzeugt wurden, dehnt sich stromabwärts des Probenerzeugungskegels in eine evakuierte Ausdehnungskammer aus. Der zentrale Teil des sich ausdehnenden Plasmas läuft dann durch eine zweite Öffnung, die durch einen Skimmer-Kegel bereitgestellt ist, in eine zweite Evakuierungskammer mit einem höheren Vakuumgrad. Wenn sich das Plasma durch den Skimmer-Kegel ausdehnt, verringert sich seine Dichte ausreichend, um die Extraktion der Ionen zur Bildung eines Ionenstrahls unter Verwendung starker elektrischer Felder, die durch Ionenlinsen stromabwärts des Skimmer-Kegels erzeugt werden, zu ermöglichen. Der sich ergebende Ionenstrahl kann durch einen oder mehrere Ionenablenker, Ionenlinsen und/oder Ionenführungen, die mit statischen oder zeitlich veränderlichen Feldern arbeiten können, abgelenkt und/oder zum Massenspektrometer weitergeleitet werden.

[0005] Wie erwähnt wurde, kann eine Kollisions-/Reaktionszelle stromaufwärts des Massenspektrometers bereitgestellt werden, um möglicherweise störende Ionen aus dem Ionenstrahl zu entfernen. Dies sind typischerweise argonbasierte Ionen (wie Ar^+ , Ar_2^+ , ArO^+), sie können jedoch auch andere einschließen, wie ionisierte Kohlenwasserstoffe, Metalloxide oder Metallhydroxide. Die Kollisions-/Reaktionszelle fördert Kollisionen/Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Teilchen, wobei die unerwünschten molekularen Ionen (und Ar^+) vorzugsweise neutralisiert und zusammen mit anderen neutralen Gaskomponenten abgepumpt werden oder zu Ionen niedrigerer Masse-Ladungs-Verhältnisse (m/z) dissoziiert und in einer stromabwärts gelegenen m/z -Diskriminierungsstufe unterdrückt werden. US 7 230 232 B2 und US 7 119 330 B2 stellen Beispiele von bei der ICP-MS verwendeten Kollisions-/Reaktionszellen bereit.

[0006] Das ICP-MS-Instrument sollte vorzugsweise eine Anzahl analytischer Anforderungen, einschließlich einer hohen Transmission, einer hohen Stabilität, eines geringen Einflusses von der Probenmatrix (der Grobzusammensetzung der Probe, einschließlich beispielsweise Wasser, organischer Verbindungen, Säuren, gelöster Feststoffe und Salze) im Plasma und eines geringen Durchsatzes von Oxidionen oder doppelt geladenen Ionen usw. erfüllen. Diese Parameter können stark von der Geometrie und der Konstruktion sowohl des Probenerzeugungskegels als auch des Skimmer-Kegels sowie nachfolgender Ionenoptiken abhängen.

Kurzfassung der Erfindung

[0007] Angesichts der zunehmenden routinemäßigen Verwendung der ICP-MS ist der Durchsatz des Instruments einer der wichtigsten Parameter geworden. Die Notwendigkeit der Wartung, des Reinigens und/oder des Austauschens von Teilen kann die Arbeitszeit des Instruments verringern und dadurch seinen Durchsatz beeinträchtigen. Dieser Parameter hängt stark von Gedächtniseffekten ab, die durch die Abscheidung von Material von vorhergehenden Proben entlang der gesamten Länge des Instruments vom Probeneingang bis zum Detektor, jedoch insbesondere auf dem Glasmaterial des Plasmabrenners und auf den Innen- und Außenflächen des Probenerzeugungskegels und des Skimmer-Kegels, hervorgerufen werden. Die Wirkung auf den Skimmer-Kegel wird in Instrumenten wichtiger, in denen stärker eingeschlossene oder lang gestreckte Skimmer-Kegel verwendet werden, wie beispielsweise in US 7 119 330 B2 und US 7 872 227 B2 und Thermo Fisher Scientific Technical Note Nr. 40705.

[0008] Es wäre daher wünschenswert, einen Weg bereitzustellen, um entweder solche Abscheidungen auf dem Instrument zu verringern oder die Wirkung solcher Abscheidungen auf dem Instrument zu verringern, so dass der sich ergebende Durchsatzverlust verringert werden kann. Die Erfindung zielt darauf ab, die vorstehenden und andere Aufgaben zu adressieren, indem eine verbesserte oder alternative Skimmer-Kegelvorrichtung und ein verbessertes oder alternatives Verfahren bereitgestellt wird.

[0009] Die JP H11-25903 A beschreibt eine Vakuumschnittstelle für Massenspektrometer, die einen Probennehmer und einen Skimmer umfasst, welche jeweils aus einem Metallteil und einem Keramikteil bestehen. Durch die Kombination von Metall und Keramik können das Auftreten von Sekundäremissionen und die Erzeugung einer Grenzschicht unterdrückt werden.

[0010] Die US 2005/0194530 A1 offenbart Systeme und Komponenten zur Verwendung beim Ionentransfer in einem Massenspektrometer, wobei die Komponenten einen Körper mit einer Öffnung umfassen, durch die Ionen hindurchtreten können und wobei mindestens ein Teil des Körpers Titanmetall umfasst.

[0011] Weiterhin beschreibt die GB 2 293 482 A ionenoptische Komponenten, wie Linsen, Blenden, Probennehmer und Skimmer für Massenspektrometer, insbesondere solche, die mit ICP- oder API-Quellen arbeiten, welche aus Kohlenstoff bestehen oder eine kohlenstoffhaltige Oberfläche haben, um das Sputtern zu minimieren. Dabei kann der Kohlenstoff in Form von Graphit oder Elektrographit vorliegen.

[0012] Gemäß einem Aspekt der Erfindung kann vorgesehen sein: ein Verfahren zum Betreiben einer Massenspektrometervakuumschnittstelle, die eine Skimmer-Vorrichtung mit einer Skimmer-Öffnung und einer stromabwärts gelegenen Ionenextraktionsoptik aufweist, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist: Skimmen eines sich ausdehnenden Plasmas durch die Skimmer-Öffnung und Abtrennen eines an die Skimmer-Vorrichtung angrenzenden Teils des geskimten Plasmas vom Rest des geskimten Plasmas innerhalb der Skimmer-Vorrichtung durch Bereitstellen von Mitteln zum Verhindern (d.h. Unterbinden oder Vermeiden), dass der abgetrennte Teil die Ionenextraktionsoptik erreicht, während ermöglicht wird, dass sich der Rest zur Ionenextraktionsoptik hin ausdehnt. Die Skimmer-Vorrichtung ist vorzugsweise ein Skimmer-Kegel mit einer Kegelöffnung.

[0013] Wie vorstehend erwähnt wurde, kann ein Teil des Materials, das in dem von der Skimmer-Vorrichtung geskimten Plasma enthalten ist, auf der Skimmer-Vorrichtung abgeschieden werden, insbesondere auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung, d.h. Flächen, welche die stromabwärts gelegene Oberfläche der Skimmer-Vorrichtung einschließen. Insbesondere wurde herausgefunden, dass eine erhebliche Abscheidung auf dem stromabwärts gelegenen Teil der Skimmer-Vorrichtung angrenzend an die Skimmer-Öffnung geschieht. Dieses abgeschiedene Material kann problematisch sein, wenn nachfolgende Plasmen durch die Skimmer-Vorrichtung geskimmt werden, falls das Material gestreut, entfernt oder auf andere Weise von der Oberfläche der Skimmer-Vorrichtung freigesetzt wird und mit diesem Plasma weiter durch die Vorrichtung laufen kann, weil die anschließende Analyse dadurch beeinträchtigt werden kann. Die Erfinder haben verstanden, dass von solchen Ablagerungen auf der Oberfläche der Skimmer-Vorrichtung ausgehende Ionen zunächst in einer Grenzschicht der Plasmaströmung in der Nähe der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung konzentriert werden (statt durch die Plasmaausdehnung in der Skimmer-Vorrichtung ausgebreitet oder dispergiert zu werden). Dementsprechend ermöglicht das Abtrennen eines an die Oberfläche der Skimmer-Vorrichtung angrenzenden Teils des geskimten Plasmas vom Rest des Plasmas innerhalb der Skimmer-Vorrichtung das Entfernen eines großen Anteils dieser Abscheidungsionen, um dadurch erheblich gegen solche Ionen abzugrenzen und verringerte Gedächtniseffekte zu bieten. Indem ermöglicht wird, dass sich der Rest des Plasmas weiter zur stromabwärts gelegenen Ionenextraktionsoptik hin ausdehnt, können die Wechselwirkung und die Mischung zwischen der Grenzschicht und dem Rest des Plasmas mit dem Ziel, die Anzahl der zuvor abgeschiedenen Ionen, die stromabwärts der Skimmer-Vorrichtung und in die Ionenextraktionsoptik gelangen, zu verringern.

nenextraktionsoptik laufen, zu verringern, vorteilhaft verringert oder minimiert werden.

[0014] Es wird verständlich sein, dass angesichts des Problems von Skimmern, die auf der Innenseite bei der Verwendung abgeschiedenes Material aufweisen, diese Erfindung anstrebt, es zu verhindern oder das Ausmaß davon zu verringern, dass diese Abscheidungen zu einer späteren Zeit in Kontakt mit dem Plasma gelangen können, das sich zur Ionenextraktionsoptik ausdehnt, und daher zu verhindern, dass sie zu den Gedächtniseffekten beitragen können. Das heißt, dass Ausführungsformen der Erfindung entweder Abscheidungs material am Ort der Abscheidung einfangen oder Abscheidungs material, das freigesetzt wird (durch verschiedene Prozesse in der Art der Wechselwirkung mit dem Plasma), von einem Abscheidungsgebiet in der Nähe der Öffnung der Skimmer-Vorrichtung oder knapp stromabwärts von dieser trennen, wo es die Öffnung blockieren könnte oder wieder in das Plasma eingebracht werden könnte, um es in einem weiter weg gelegenen stromabwärts gelegenen Gebiet zu entfernen oder einzusperren. Im stromabwärts gelegenen Gebiet kann das Material mit einem viel geringeren Verunreinigungsrisiko für das System abgeschieden werden: Es stört die Felder im Ionenextraktionsgebiet nicht (oder tut dies zumindest in einem geringeren Maße), Platzrandbedingungen sind ein kleineres Problem, was bedeutet, dass dort mehr Material abgeschieden werden kann, ohne das System zu verstopfen, und selbst wenn das Material wieder freigesetzt wird, ist das Potential, dass es „rückwärts“ (d.h. stromaufwärts oder radial nach innen) strömt und so Messungen beeinflussen könnte, stark verringert.

[0015] Der Teil des geskimmtten Plasmas, der dafür anfällig ist, mit zuvor auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung abgeschiedenem Material verunreinigt zu werden, wird vom Rest des innerhalb der Skimmer-Vorrichtung geskimmtten Plasmas getrennt. Die Trennung findet innerhalb des inneren Volumens der Skimmer-Vorrichtung selbst statt, so dass das potenziell verunreinigende Material stromaufwärts der Ionenextraktionsoptik entfernt werden kann, wodurch andernfalls unerwünschte Nicht-Probenionen zur stromabwärts stattfindenden Verarbeitung und Analyse hereingezogen werden könnten. Auf diese Weise wird die Möglichkeit, dass sich dieser abgeschiedene Stoff vor der Extraktion mit dem geskimmtten Probenplasma mischt, erheblich verringert.

[0016] Wie verständlich sein wird, hat das sich ausdehnende Plasma, das durch die Skimmer-Vorrichtung geskimmt worden ist, typischerweise zuerst eine Probenerzeugungsvorrichtung (beispielsweise einen Probenerzeugungskegel) durchlaufen. Die Probenerzeugungsvorrichtung ist die typische Komponente, die beim Atmosphärendruck oder einem ver-

hältnismäßig hohen Druck eine Schnittstelle mit der Plasmaquelle bildet. Der Druck des an der Skimmer-Vorrichtung ankommenden sich ausdehnenden Plasmas wird daher typischerweise auf wenige mbar verringert.

[0017] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung kann vorgesehen sein: eine Skimmer-Vorrichtung für eine Massenspektrometervakuumschnittstelle, wobei die Skimmer-Vorrichtung Folgendes aufweist: eine Innenfläche und eine Skimmer-Öffnung zum Skimmen von Plasma dadurch, um stromabwärts der Skimmer-Öffnung ein geskimmttes Plasma bereitzustellen, und ein Plasmaabtrennungsmittel, das auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung angeordnet ist, um einen an die Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung angrenzenden Teil des geskimmtten Plasmas innerhalb der Skimmer-Vorrichtung vom Rest des geskimmtten Plasmas abzutrennen, während ermöglicht wird, dass sich der Rest stromabwärts ausdehnt.

[0018] Das Plasmaabtrennungsmittel wird auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung angeordnet oder ausgebildet oder dieser zugeordnet, indem es darauf abgeschieden wird, daran anhaften gelassen wird, daran angebracht wird oder daran befestigt wird oder auf andere Weise physikalisch damit gekoppelt, in Eingriff gebracht oder verbunden wird. Auf diese Weise wird die vorbeilaufende Grenzschicht geskimmtten Plasmas, die unerwünschtes zuvor abgeschiedenes Material aufweist, einem adsorbierenden Gebiet innerhalb der Skimmer-Vorrichtung ausgesetzt, welches das Entfernen von Material von der Grenzschicht bewirkt. Diese Trennung findet innerhalb der Skimmer-Vorrichtung selbst statt, so dass das möglicherweise verunreinigende Material stromaufwärts der Ionenextraktionsoptik entfernt werden kann, wodurch die Möglichkeit verringert wird, dass sich dieses abgeschiedene Material mit dem geskimmtten Probenplasma mischt und dieses verunreinigt, bevor es extrahiert wird.

[0019] Die Skimmer-Vorrichtung ist vorzugsweise ein Skimmer-Kegel mit einer Kegelöffnung. Der Begriff „Kegel“ bezieht sich hier auf einen beliebigen Körper, der zumindest einen im Wesentlichen konischen Abschnitt an seinem stromaufwärts gelegenen Ende aufweist, unabhängig davon, ob der Rest des Körpers konisch ist. Der Begriff „Skimmer-Kegel“ ist daher als ein Körper zu verstehen, der eine Skimming-Funktion in einer Massenspektrometervakuumschnittstelle ausführt und zumindest in einem Gebiet seiner stromaufwärts gelegenen oder der Atmosphäre/dem Plasma zugewandten Seite eine konische Form aufweist.

[0020] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung kann ein Verfahren zum Betreiben einer Massenspektrometervakuumschnittstelle vorgesehen sein,

die eine Skimmer-Vorrichtung mit einer Skimmer-Öffnung und einer Innenfläche aufweist, wobei das Verfahren folgenden Schritt aufweist: Einrichten einer nach außen gerichteten Strömung entlang der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung. Vorzugsweise ist innerhalb der Skimmer-Vorrichtung ein Kanalbildelement vorgesehen, um die nach außen gerichtete Strömung einzurichten, die vorzugsweise eine laminare Strömung ist.

[0021] Hier bedeutet die nach außen gerichtete Strömung eine Strömung, die im Wesentlichen stromabwärts und/oder radial nach außen von einer Achse der Skimmer-Kegelvorrichtung gerichtet ist. Daher wird gemäß Ausführungsformen, bei denen die Skimmer-Vorrichtung eine Kegelöffnung aufweist, eine nach außen gerichtete Strömung sowohl stromabwärts als auch radial nach außen von einer Achse der Skimmer-Kegelvorrichtung eingerichtet, wenn die Strömung entlang der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung gerichtet ist. Gemäß anderen Ausführungsformen, bei denen die Skimmer-Vorrichtung eine Öffnung in einer planaren Fläche aufweist, wobei die planare Fläche im Wesentlichen senkrecht zu einer Achse der Skimmer-Kegelvorrichtung ist, wird eine nach außen gerichtete Strömung radial nach außen von einer Achse der Skimmer-Kegelvorrichtung eingerichtet, wenn die Strömung entlang der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung gerichtet ist.

[0022] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zum Bereitstellen einer Massenspektrometervakuumschnittstelle vorgesehen, die eine Skimmer-Vorrichtung mit einer Skimmer-Öffnung und einer Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung aufweist, wobei das Verfahren den Schritt des Aufbringens eines adsorbierenden Materials oder Gettermaterials auf die Innenfläche aufweist, wobei das adsorbierende Material oder Gettermaterial Stoffe einfängt oder sammelt, die auf der Innenfläche abgeschieden werden würden derart, dass eine anschließende Freisetzung verhindert oder zumindest erheblich behindert wird, und wobei die Skimmer-Öffnung dazu ausgebildet ist stromabwärts der Skimmer-Öffnung geskimmtes Plasma bereitzustellen. Vorzugsweise weist die Innenfläche ein Abscheidungsgebiet auf, wo Stoff von vorhergehenden oder gegenwärtigen Plasmaströmen abgeschieden werden kann und das Material auf zumindest einem Teil zumindest des Abscheidungsgebiets der Innenfläche (bevorzugter auf der gesamten Innenfläche) angeordnet wird. Der Anordnungsschritt kann intermittierend ausgeführt werden, um ein zuvor angeordnetes Material wiederaufzufrischen.

[0023] Das Bereitstellen eines adsorbierenden oder Gettermaterials auf der Innenfläche hat eine Anzahl vorteilhafter Auswirkungen. Erstens dient es dazu, Abscheidungsstoff, der ohnehin abgeschieden werden könnte, einzufangen oder zu sammeln, jedoch in

einer solchen Weise, dass eine anschließende Freisetzung dieses Stoffs verhindert wird oder zumindest verringert wird. Zweitens dient das Material, wenn es während des Betriebs der Skimmer-Vorrichtung bereitgestellt wird, dazu, Stoff, der auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung bis zu diesem Punkt abgeschieden wurde, zu überdecken oder „zu vergraben“, um die anschließende Freisetzung dieses Stoffs in den Plasmastrom wirksam zu verhindern oder zumindest erheblich zu behindern. Drittens dient es, wenn eine zweite oder nachfolgende Aufbringung des Materials über einem zuvor angeordneten adsorbierenden oder Gettermaterial bereitgestellt wird, dazu, die ursprüngliche Bereitstellung von Material auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung wiederaufzufrischen oder zu verjüngen, um dabei zu helfen, die adsorbierende/einfangende Wirkung aufrechtzuerhalten.

[0024] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ist eine Skimmer-Vorrichtung für eine Massenspektrometer-Plasma - Vakuumschnittstelle vorgesehen, wobei die Skimmer-Vorrichtung Folgendes aufweist: eine Innenfläche und eine Skimmer-Öffnung zum Skimmen von Plasma dadurch, um ein geskimmtes Plasma stromabwärts der Skimmer-Öffnung bereitzustellen, und eine adsorbierende Material- oder Gettermaterialsicht, die auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung aufgebracht ist, wobei das adsorbierende Material oder Gettermaterial Stoffe einfängt oder sammelt, die auf der Innenfläche abgeschieden werden würden derart, dass eine anschließende Freisetzung verhindert oder zumindest erheblich behindert wird.

[0025] Andere bevorzugte Merkmale und Vorteile der Erfindung sind in der Beschreibung und in den abhängigen Ansprüchen dargelegt, die angehängt sind.

Figurenliste

[0026] Die Erfindung kann auf eine Anzahl von Arten verwirklicht werden, und einige Ausführungsformen werden nun nur als nicht einschränkendes Beispiel mit Bezug auf die folgenden Figuren beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 schematisch eine Massenspektrometer-vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 2 einen Teil einer Plasmaionenquelle, die eine Skimmer-Kegelvorrichtung gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung aufweist,

Fig. 3 eine schematische Darstellung der Strömung durch einen Skimmer-Kegel aus dem Stand der Technik,

Fig. 4 eine schematische Darstellung der Strömung durch einen Skimmer-Kegel gemäß einer Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 5 eine schematische Darstellung der Strömung durch einen Skimmer-Kegel gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung und

Fig. 6 einen Teil einer Plasmaionenquelle, die eine Skimmer-Kegelvorrückung gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung aufweist.

Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0027] **Fig. 1** zeigt schematisch eine Massenspektrometervorrichtung **1** gemäß einer ersten Ausführungsform. Ein Probeneingang **10** stellt eine zu analysierende Probe in einer geeigneten Form einem Plasmagenerator **20** bereit. Der Plasmagenerator stellt die Probe in ionisierter Form zur stromabwärts erfolgenden Verarbeitung und Analyse in einem Plasma bereit. Es werden Proben von dem Plasma erzeugt, und es wird durch eine Probenerzeugungs- und Skimming-Schnittstelle **30** in eine zunehmend druckreduzierte Umgebung eingebracht. Jenseits dieser Schnittstelle wird das Plasma durch eine Ionenextraktionsoptik **50** einem Ionenextraktionsfeld unterzogen, welches positive Ionen aus dem Plasma in einen Ionenstrahl zieht, wobei Elektronen abgestoßen werden und es ermöglicht wird, dass neutrale Komponenten abgepumpt werden. Der Ionenstrahl wird dann durch einen Ionen-transport **60** zur Massenanalyse stromabwärts transportiert, wobei der Ionen-transport **60** statische oder zeitlich veränderliche Ionenlinsen, Optiken, Ablenker und/oder Führungen aufweisen kann. Der Ionen-transport **60** kann auch eine Kollisions-/Reaktionszelle für die Entfernung unerwünschter, möglicherweise störender Ionen im Ionenstrahl aufweisen. Vom Ionen-transport **60** läuft der Ionenstrahl zu einem Massentrenner und Detektor **70** zur massenspektrometrischen Analyse.

[0028] Die vorstehend erwähnten Stufen der Massenspektrometervorrichtung **1** können im Allgemeinen wie im vorstehenden Abschnitt Hintergrund der Erfindung beschrieben bereitgestellt werden, insbesondere bei Ausführungsformen, bei denen die induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie verwendet wird. Der Plasmagenerator **20** kann jedoch alternativ durch eine mikrowelleninduzierte Quelle oder eine laserinduzierte Quelle bereitgestellt werden.

[0029] Gemäß dieser Ausführungsform ist stromabwärts des Eingangs zur Skimming-Schnittstelle, jedoch vor der Ionenextraktionsoptik **50**, ein Plasmatrener **40** zur innerhalb der Skimming-Schnittstelle erfolgenden Trennung des stromabwärts davon laufenden Plasmas bereitgestellt. Ein Teil des in einem Plasma enthaltenen Materials, das sich jenseits der Skimming-Schnittstelle ausdehnt, kann auf der Skimming-Schnittstelle selbst abgeschieden werden. Dies kann Probenionen sowie Material von der Probenmatrix und dem Plasmagenerator einschließen. Während der Analyse einer Probe kann abgeschiedenes Material von der Analyse einer vor-

hergehenden Probe (oder vorhergehenden Proben) von der Oberfläche der Skimming-Schnittstelle freigesetzt werden oder entweichen, typischerweise infolge eines Teilchenbeschusses des abgeschiedenen Materials durch das Plasma und andere Stoffe, die durch die Schnittstelle strömen, oder möglicherweise durch Elektronenbeschuss von stromabwärts der Skimmer-Vorrichtung freigesetzten Elektronen. Die Erfinder haben herausgefunden, dass die von vorhergehenden Abscheidungen freigegebenen Ionen (die Abscheidungsionen) dazu neigen, sich zumindest anfänglich in einer Grenzschicht der Plasmaströmung mit der Oberfläche der Skimming-Schnittstelle zu konzentrieren. Dabei ist der Plasmatrener **40** innerhalb der Skimming-Schnittstelle selbst bereitgestellt, um das sich stromabwärts der Skimming-Schnittstelle ausdehnende Plasma zu trennen, so dass ein an die Skimming-Schnittstelle angrenzender Teil anders als der Rest des innerhalb der Skimming-Schnittstelle geskimmtten Plasmas verarbeitet werden kann, der sich zur Ionenextraktionsoptik **50** hin weiter ausdehnen kann. Insbesondere wird der abgetrennte Teil des Plasmas bei der Grenzschichtentfernung **42** entfernt, so dass in diesem Teil enthaltene Abscheidungsionen nicht von der Ionenextraktionsoptik **50** aufgenommen werden können und die stromabwärts erfolgende Analyse stören können. Die Entfernung des Grenzschichtteils der Plasmaströmung stellt eine erhebliche Abgrenzung gegen die Abscheidungsionen bereit, so dass Gedächtniseffekte in der Skimming-Schnittstelle vorteilhaft verringert werden können.

[0030] Der Plasmatrener **40** kann so eingerichtet sein, dass er bewirkt, dass ein Grenzschichtteil der Plasmaströmung vom Rest der Plasmaströmung in der Skimming-Schnittstelle fortgeleitet wird, der sich weiter zur Ionenextraktionsoptik **50** hin ausdehnt. Alternativ kann der Plasmatrener **40** so eingerichtet sein, dass er Stoffe im Grenzschichtteil der Plasmaströmung oder zumindest die in diesem Teil enthaltenen Abscheidungsionen sammelt, um zu verhindern, dass das gesammelte Material stromabwärts weiterläuft. Andere Verfahren und Vorrichtungen zur Plasmatrenerung werden Fachleuten angesichts der vorliegenden Offenbarung verständlich sein.

[0031] **Fig. 2** zeigt einen Vakuumschnittstellenteil einer Plasmaionenquelle gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung. Diese Figur zeigt eine Ausführungsform, bei der ein Grenzschichtteil der Plasmaströmung vom Rest der Plasmaströmung fortgeleitet wird. Insbesondere sind ein Probenerzeugungskegel **131**, ein Skimmer-Kegel **133** und eine Extraktionslinse **150** dargestellt. Der Probenerzeugungskegel **131** weist eine konische Außenfläche und eine (stromabwärts gelegene) konische Innenfläche auf und stellt am Schnitt zwischen den Flächen eine Probenerzeugungsöffnung **132** bereit.

[0032] Der Skimmer-Kegel **133** weist einen ersten im Wesentlichen konischen Teil und einen zweiten im Wesentlichen zylindrischen Teil auf. Der konische Teil weist eine konische Außenfläche und eine (stromabwärts gelegene oder rückseitige) konische Innenfläche **135** auf, an deren Schnitt eine Skimmer-Öffnung **134** bereitgestellt ist. Der konische Teil mündet in den im Wesentlichen zylindrischen Teil ein (die Außenfläche des Skimmer-Kegels kann gemäß einigen Ausführungsformen konisch bleiben). Der im Wesentlichen zylindrische Teil weist eine darin ausgebildete im Wesentlichen zylindrische Aussparung auf, um ein im Wesentlichen ringartiges Element **140** in einem Abstand dazu aufzunehmen. Die Innenfläche des Skimmer-Kegels **133** an dem im Wesentlichen zylindrischen Aussparungsteil komplementiert im Wesentlichen das Oberflächenprofil des ringartigen Elements **140**. Ein Kanal **141** ist zwischen der Aussparung und dem ringartigen Element **140** ausgebildet, um einen getrennten Strömungsweg für durch den Skimmer-Kegel **133** strömendes Gas bereitzustellen.

[0033] Stromabwärts des Skimmer-Kegels **133** ist die Ionenextraktionslinse **150** dafür ausgelegt, Probenionen aus dem Plasma zur stromabwärts erfolgenden Analyse in einen Ionenstrahl entlang der Achse A zu ziehen, wie durch Pfeile **128** dargestellt ist. Der Kanal **141** öffnet sich an einem stromabwärts gelegenen Ende des Skimmer-Kegels **133** nach außen, um durch eine geeignet angeordnete Vakuumpumpe abgepumpt zu werden. Der Ort der stromabwärts gelegenen Kanalöffnung ist vorzugsweise zu einem peripheren Gebiet der Extraktionslinse **150** hin oder an diesem angeordnet, um es zu verringern oder zu verhindern, dass aus dem Kanal **141** austretende Ionen durch die Extraktionslinse **150** mittels ihres Extraktionsfelds herausgezogen werden.

[0034] Beim Betrieb werden Proben von einem Plasma **122** von einem stromaufwärts gelegenen Plasmagenerator durch die Probenerzeugungsöffnung **132** des Probenerzeugungskegels **131** erzeugt. Das Plasma, von dem Proben erzeugt wurden, bildet eine Plasmaausdehnung **124**, die dann durch die Skimmer-Öffnung **134** des Skimmer-Kegels **133** geskimmt wird. Die geskimte Plasmaausdehnung **126**, die manchmal, als eine sekundäre Plasmaausdehnung bezeichnet wird, ist stromabwärts der Skimmer-Öffnung **134** dargestellt. Wenn sich das Plasma in der Ausdehnung **126** dem stromabwärts gelegenen Ende des Skimmer-Kegels **133** nähert, wird das Plasma zunehmend ausgedünnt. Die Ionenextraktionslinse **150** erzeugt ein Extraktionsfeld, das zur Bildung einer stabilen Doppelschicht im Plasma führt, wodurch die Plasmagrenze oder der Plasmarand definiert wird, woraus Probenionen durch die Extraktionslinse **150** extrahiert und fokussiert werden.

[0035] Wie vorstehend erörtert wurde, kann Material von der geskimten oder sekundären Plasmaausdehnung **126** auf der Innenfläche **135** des Skimmers abgeschieden werden. Der Aufbau von Ablagerungen im Laufe der Zeit führt zu einer allgemeinen Notwendigkeit eines routinemäßigen Reinigens und/oder Austauschens des Skimmer-Kegels (und des Probenerzeugungskegels) in einem Plasmaionenquellenmassenspektrometer. In der Zwischenzeit kann zuvor abgeschiedenes Material, typischerweise infolge eines Teilchenbeschusses von Ionen, Gas oder Elektronen innerhalb der Plasmaausdehnung, in die Plasmaausdehnung **126** freigesetzt oder abgegeben werden, wodurch Verunreinigungen in das Plasma eingebracht werden. Diese Gedächtniseffekte können die Analyse der gegenwärtigen Probe möglicherweise stören, was natürlich unerwünscht ist.

[0036] Die Erfinder haben herausgefunden, dass diese Abscheidungen, sobald sie freigegeben wurden, dazu neigen, fortgetragen oder mitgerissen zu werden und daher in der im Wesentlichen unmittelbar an die Innenfläche **135** des Skimmers angrenzenden Strömung des sich ausdehnenden Plasmas, d.h. in einer Grenzschicht der Plasmaausdehnung mit dieser Fläche innerhalb des Skimmer-Kegels, konzentriert zu werden. Die Erfinder haben daher erkannt, dass das Entfernen dieser Grenzschicht vorteilhaft wäre, weil dadurch auch ein erheblicher Teil der Abscheidungen von der Plasmaausdehnung entfernt werden könnte.

[0037] Wie durch Pfeile **142a-c** angegeben ist, wird die Grenzschicht des Plasmas vom Rest der Plasmaausdehnung innerhalb des Skimmer-Kegels **133** getrennt, indem sie in den zwischen dem Skimmer-Kegel **133** und dem ringartigen Element **140** ausgebildeten Kanal **141** abgelenkt wird. Der abgetrennte Teil des Plasmas läuft entlang dem Kanal **141** zu seiner stromabwärts gelegenen Öffnung vom Gebiet fort, in dem das Extraktionsfeld der Ionenextraktionslinse **150** wirksam ist. Der abgetrennte Teil des Plasmas kann durch eine Vakuumpumpe von der Kanalöffnung fortgepumpt werden, wobei es sich vorzugsweise um die Vakuumpumpe handelt, die herkömmlich verwendet wird, um eine Druckverringerung stromabwärts der Skimming-Schnittstelle in einem Plasmaionenquellenmassenspektrometer bereitzustellen. Alternativ zum Fortpumpen könnte ein Teil des aus der Kanalöffnung austretenden Abscheidungsmaterials auf stromabwärts gelegenen Komponenten in der Art der Ionenextraktionslinse **150** abgeschieden werden, wird jedoch in jedem Fall im Wesentlichen daran gehindert, dem Extraktionsfeld der Ionenextraktionslinse **150** ausgesetzt zu werden.

[0038] Die Abtrennung und Entfernung der Grenzschicht der sekundären Plasmaausdehnung **126** sollten vorzugsweise stromabwärts des Gebiets gesche-

hen, in dem der größte Teil der Abscheidung auftritt, was gewöhnlich in etwa die ersten paar Millimeter der Innenfläche **135** des Skimmer-Kegels **133** sind. Zusätzlich sollten die Abtrennung und Entfernung vorzugsweise unter allen Betriebsbedingungen (beispielsweise für alle Proben und für alle Spannungen an der Extraktionsoptik) stromaufwärts der Plasmagrenze stattfinden, um es zu verringern oder zu verhindern, dass Ionen, die von den Abscheidungen ausgehen, in die Ionenextraktionsoptik gezogen und anschließend detektiert werden.

[0039] Bei einer alternativen Anordnung kann das im Wesentlichen ringartige Element **140** mit einer oder mehreren Öffnungen oder Kanälen versehen sein, die sich durch den Körper des Elements erstrecken. Auf diese Weise kann die Grenzschicht des Plasmas in den Kanal **141** abgelenkt werden, wie durch Pfeile **142a** dargestellt ist, und dann durch die Öffnungen im Element abgesogen werden. Das Element **140** kann so bemessen sein, dass zusätzlich zu den Öffnungen durch den Körper des Elements selbst ein Kanal noch zwischen ihm und der Aussparung des Skimmer-Kegels ausgebildet ist, wie durch Pfeile **142b** dargestellt ist. Alternativ kann das Element **140** bemessen sein, um innerhalb der Aussparung des Skimmer-Kegels aufgenommen zu werden, ohne einen solchen Zwischenkanal bereitzustellen, so dass nur die Öffnungen dadurch ein Absaugen bereitstellen. Alternativ oder zusätzlich kann der Absaugkanal zwischen einer oder mehreren in der Außenfläche des im Wesentlichen ringartigen Elements **140** gebildeten Mulden und der Aussparung des Skimmer-Kegels ausgebildet sein.

[0040] Wie in der Ausführungsform aus **Fig. 2** gezeigt, weist die Innenfläche **135** des Skimmer-Kegels **133** einen konischen Abschnitt auf, an dessen stromabwärts gelegenen Ende eine ringförmige Wand bereitgestellt ist, die im Wesentlichen quer zur Achse A verläuft. Am radialen Außenrand der ringförmigen Wand ist eine weitere Wand bereitgestellt, die verglichen mit jenem der Innenfläche **135** des Skimmer-Kegels **133** einen geringeren Winkel mit der Achse A aufweist. Gemäß einer Ausführungsform wie jener, die in **Fig. 2** dargestellt ist, ist die weitere Wand im Wesentlichen zylindrisch und im Wesentlichen koaxial mit der Achse A. Die weitere Wand und die ringförmige Wand bilden zusammen die Aussparung, in der das ringartige Element **140** angeordnet ist. Vorzugsweise ist der Innendurchmesser (hohle Durchmesser) des ringartigen Elements **140** größer als der Durchmesser des stromabwärts gelegenen Endes der konischen Innenfläche des Skimmer-Kegels **133**. Dies ermöglicht es, dass sich die sekundäre Plasmaausdehnung **126** durch den Skimmer-Kegel **133** ausdehnt, insbesondere ohne auf direkte Hindernisse, wie Prallplatten oder dergleichen, zu treffen.

[0041] Allerdings stört eine diskrete, stufenweise Verringerung des Kegelwinkels (d.h. des Winkels der Oberfläche des im Wesentlichen konischen inneren Gebiets des Skimmer-Kegels **133**, welche die Innenfläche **135** und die Innenfläche des Elements **140** umfasst) die Freistrahlausdehnung des geskimmt Plasmas. Dies führt zur Bildung einer Schockwelle stromabwärts des Kanals **141**, d.h. nach der Winkeländerung des inneren Gebiets, jedoch noch innerhalb des Elements **140**. Die Position dieser Schockwelle hängt vom Innendurchmesser der Öffnung **134** des Skimmer-Kegels, der Geometrie des Skimmer-Kegels usw. ab, und sie könnte sich mit der Zeit ändern, wenn der Skimmer-Kegel verunreinigt wird. Nichtsdestoweniger bleibt die Schockwelle auf das innere Volumen des Elements **140** begrenzt, und die Extraktionsbedingungen für Ionen aus dem Plasma bleiben daher im Wesentlichen gleich, wodurch eine hohe Stabilität der Schnittstelle gewährleistet wird.

[0042] Vorzugsweise liegt der Winkel α des konischen Teils der Innenfläche **135** des Skimmer-Kegels **133** zur Achse A zwischen 15° und 30° , am bevorzugtesten bei $23,5^\circ$ (die äußere konische Fläche des Skimmer-Kegels **133** kann auch innerhalb eines Winkelbereichs in Bezug auf die Achse A liegen, beträgt jedoch am bevorzugtesten 40°). Der Winkel β zwischen der Innenfläche des ringartigen Elements **140** und der Achse A liegt vorzugsweise im Bereich von $-\alpha/2 < \beta < \alpha$ (etwa zwischen -15° und $+30^\circ$), am bevorzugtesten bei 3° .

[0043] Herkömmliche Skimmer-Kegel haben gewöhnlich überall eine konische Innenfläche. Gemäß der Ausführungsform aus **Fig. 2** ist, wenn der konische Teil des Skimmer-Kegels **133** und das Gebiet innerhalb des ringartigen Elements **140** als das effektive Ausdehnungsgebiet angesehen werden, ersichtlich, dass das Ausdehnungsgebiet nicht mehr überall konisch ist, sondern dass es eine Winkeländerung von $\alpha - \beta$ gibt. Eine solche Winkeländerung kann dazu führen, dass eine Schockwelle durch die Plasmaausdehnung in der Skimmer-Schnittstelle gebildet wird. Es wird davon ausgegangen, dass dies kein Problem darstellt, falls die Breite des Kanals **141** ausreicht, um zu ermöglichen, dass jegliche in der Nähe der Innenfläche **135** des Skimmer-Kegels gebildete Wirbel abgepumpt werden, ohne die Strömung der Plasmaausdehnung im Wesentlichen entlang der Achse A zu unterbrechen. Unter diesen Bedingungen und wie vorstehend erörtert wurde, brauchen die Winkel α und β nicht gleich zu sein.

[0044] Vorzugsweise beträgt der Innendurchmesser der Öffnung **132** des Probenerzeugungskegels 0,5 bis 1,5 mm und am bevorzugtesten 1 mm. Vorzugsweise beträgt der Innendurchmesser d der Öffnung **134** des Skimmer-Kegels 0,25 mm bis 1,0 mm und am bevorzugtesten 0,5 mm. Diese Öffnung **134** kann sich in Längsrichtung erstrecken, um einen zylindri-

schen Kanal mit einer Länge von bis zu 1 mm zu bilden. Vorzugsweise beträgt die Breite des Kanals **141** das Ein- bis Zweifache des Innendurchmessers d und liegt daher im Bereich von 0,3 bis 1 mm, am bevorzugtesten bei 0,5 mm. Vorzugsweise liegt der Abstand von der Spitze des Skimmer-Kegels **133** (d.h. der Öffnung **134**) bis zum Kanal **141** im Bereich von 14 bis 20 Mal $d \cdot \tan(\alpha)$ oder zwischen 1 und 6 mm, am bevorzugtesten bei 3,5 mm. Vorzugsweise liegt der Abstand von der Spitze des Skimmer-Kegels **133** (d.h. der Öffnung **134**) zum stromabwärts gelegenen Ende des ringartigen Elements **140** im Bereich von 25 bis 40 Mal $d \cdot \tan(\alpha)$ oder zwischen 2 und 12 mm, am bevorzugtesten bei 7,5 mm.

[0045] Wenngleich die Ausführungsform aus **Fig. 2** den Kanal **141** als einen radial ganz offenen Kanal zeigt, ist zu verstehen, dass dieser durch eine Anzahl individueller Kanäle ersetzt werden könnte, die um die Innenfläche des Skimmer-Kegels verteilt sind.

[0046] Ein weiterer Vorteil des Bereitstellens des Kanals **141** oder mehrerer Kanäle besteht darin, dass hierdurch die Regelung von Wärmeflüssen entlang dem Skimmer-Kegel ermöglicht werden kann. Beispielsweise könnte sich der Kanal **141** der Außenfläche des Skimmer-Kegels **133** von innen so weit nähern, dass der Wärmefluss von der Skimmer-Spitze zur stromabwärts gelegenen Basis verringert werden kann.

[0047] Der Kanal **141** braucht keine Kreissymmetrie aufzuweisen. Beispielsweise könnte die Funktion der Grenzschichtentfernung implementiert werden, indem eine Anzahl kleiner Pumplöcher (in der Art eines „Pfefferstreuers“) eine Anzahl von Schlitzen oder eine Verwendung eines porösen Materials usw. vorgesehen wird. Wenngleich eine Entfernung der Grenzschicht vorteilhaft ist, um Gedächtniseffekte zu verringern, könnten andere Funktionen auch unter Verwendung von Teilen der gleichen Konstruktion erreicht werden. Wenngleich beispielsweise einige der Pumplöcher für das Abpumpen von Gas verwendet werden können, könnten andere für das Austauschen entfernten Gases durch anderes Gas, beispielsweise Reaktionsgase zum Erzeugen von Ionen-Molekül-Reaktionen (beispielsweise Helium, Wasserstoff usw.) oder um die Plasmastrahlausdehnung näher an der Achse A zu fokussieren und dadurch die Effizienz der Ionenextraktion zu verbessern, verwendet werden. Im erstgenannten Fall kann das Reaktionsgas von einer zweckgebundenen Gaszufuhr zugeführt werden, was auch für den letztgenannten Fall geschehen kann, oder es könnte alternativ vom vorhergehenden Druckbereich zugeführt werden.

[0048] Vorzugsweise befindet sich dieser Gas-einlass etwas stromabwärts der Pumplöcher, so dass Reaktionsgas in der Schockwelle stromabwärts gut gemischt werden kann. Anders als in

US 7 119 330 B2 oder US 7 872 227 B2 ermöglicht dieses frühe Einbringen von Reaktionsgas vor der Schockwelle, dass eine umschlossene Kammer mit einem erhöhten Druck unnötig ist, so dass es bei dieser Anordnung nicht erforderlich ist, die Plasmaausdehnung zu beschränken, so dass eine ganz oder teilweise umschlossene Kollisionskammer nicht erforderlich ist. Eine weitere Verwendung solcher Gas-einlässe besteht darin, eine „Rückwärtsströmung“ von Gas durch den Skimmer für Reinigungszwecke, insbesondere wenn ein Probenplasma nicht verarbeitet wird, bereitzustellen.

[0049] Vorzugsweise ist das ringartige Element **140** elektrisch neutral (in Bezug auf den Skimmer-Kegel **133**, mit dem es typischerweise in leitendem Kontakt steht), so dass es keine Auswirkung auf das durch die Ionenextraktionsoptik **150** erzeugte Extraktionsfeld hat und dadurch nicht beeinflusst wird. Dies ist vorteilhaft, um dabei zu helfen, die Wirkung der Ionenextraktionsoptik auf das ringartige Element **140** in Bezug auf seine Funktion, den Kanal (die Kanäle) zu bilden, wodurch Abscheidungsionen entfernt werden können, zu minimieren.

[0050] Wie vorstehend erörtert wurde, wird jeglicher abgeschiedene Stoff, der freigesetzt wird, zumindest anfänglich in einer Grenzschicht mit der Innenfläche des Skimmer-Kegels konzentriert. Beim Betrieb stellt das Bereitstellen des ringartigen Elements zum Erzeugen eines Kanals im Skimmer-Kegel eine laminare Strömung über der Innenfläche des Skimmer-Kegels her. Die laminare Strömung ist eine radial nach außen gerichtete Strömung von der Eintrittsöffnung des Skimmer-Kegels zum Kanal hin. Diese laminare Strömung stellt einen Mechanismus zum Forttragen freigesetzten Materials in der Grenzschicht, das zuvor an der Innenfläche abgeschieden worden war, bereit.

[0051] Ein weiterer Vorteil, der durch diesen Mechanismus bereitgestellt wird, ist jedoch an erster Stelle eine Verringerung der Abscheidung von Material auf der Innenfläche. Die Erfinder haben verstanden, dass die Abscheidung von Material an der Innenfläche eines herkömmlichen Skimmer-Kegels zumindest teilweise auf eine Zone einer turbulenten Strömung und/oder eine Zone einer verhältnismäßigen „Stille“ oder „Ruhe“ innerhalb des Skimmer-Kegels zurückzuführen ist, wobei die turbulente Strömung typischerweise einen Rückstrom von Material an oder in der Nähe der Innenfläche von der Achse fort einschließt. **Fig. 3** zeigt eine schematische Darstellung hiervon. Diese Figur zeigt einen Skimmer-Kegel **33** und eine Ionenextraktionsoptik **51** mit einer im Wesentlichen axialen/paraxialen Strömung von Probenplasma **35** dazwischen. Entlang der stromabwärts gelegenen Innenfläche des Skimmer-Kegels **33** kann ein Teil der Strömung, der nicht durch die Ionenextraktionsoptik **51** hindurchtritt, eine turbulente Strömung **37** oder ei-

ne verhältnismäßig tote Strömung **39** sein. Es wurde verstanden, dass sich die Abscheidung von Stoff an der Innenfläche zumindest teilweise daraus ergibt, dass der Stoff in diesen Strömungen **37**, **39** während eines verhältnismäßig langen Zeitraums in der Nähe der Innenfläche des Skimmer-Kegels bleibt.

[0052] Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung der Strömungen mit einem Skimmer-Kegel gemäß einer Ausführungsform der Erfindung. Gemäß dieser Ausführungsform sind ein Skimmer-Kegel **133**, eine Ionenextraktionsoptik **150** und ein Kanalbildungselement **144** bereitgestellt. Es sei bemerkt, dass der Skimmer-Kegel **133** und das Kanalbildungselement **144** andere Formen als die Ausführungsform aus Fig. 2 aufweisen. Hier bleibt die Innenfläche des Skimmer-Kegels **133** überall konisch und ist das Kanalbildungselement **144** ringartig mit konischen inneren und äußeren Profilen am stromaufwärts gelegenen Ende. Es sei bemerkt, dass die Funktion des Kanalbildungselements darin besteht, das Gebiet innerhalb der Skimmer-Vorrichtung in ein zentrales Gebiet, durch das Probenplasma hindurchtreten soll, und ein sich nach außen erstreckendes Kanalgebiet angrenzend an die Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung, wodurch freigesetzter Abscheidungsstoff hindurchtreten soll, zu unterteilen.

[0053] Die Bildung eines Kanals führt zu einer radial nach außen gerichteten laminaren Strömung **145**. Diese Strömung **145** trägt freigesetztes Material fort, wie vorstehend erklärt wurde. Mit der laminaren Strömung **145** wurden jedoch die Zonen einer turbulenten Strömung und/oder einer verhältnismäßig toten Strömung beseitigt oder zumindest weiter stromabwärts auf der Innenfläche des Skimmer-Kegels versetzt (abhängig davon, wie weit sich das Kanalbildungselement stromabwärts erstreckt, und abhängig von seiner Geometrie). Die laminare Strömung führt dazu, dass die Gelegenheit, dass Material an der Innenfläche des Skimmer-Kegels abgeschieden wird, beseitigt oder erheblich verringert wird, insbesondere in der Nähe der Kegeleintrittsöffnung oder knapp stromabwärts von dieser. Dies verringert wiederum die Möglichkeiten, dass abgeschiedenes Material von diesem Gebiet freigesetzt wird und sich mit dem Probenplasma mischt.

[0054] Diese laminare Strömung kann sich stromabwärts über die ersten 0,1 mm, 0,2 mm, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm oder 5 mm von der Eintrittsöffnung des Skimmer-Kegels erstrecken. Dieser Abstand kann durch Ändern des Orts des Kanalbildungselements innerhalb des Skimmer-Kegels und/oder durch Einstellen des Pumpgrads der Vakuumpumpe in dem Gebiet eingestellt werden. Es sei bemerkt, dass die Geometrie des Skimmer-Kegels, die Geometrie des Kanalbildungselements und die Pump-/Strömungsraten durch Fachleute optimiert werden können. Fig. 5 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung,

wobei das Kanalbildungselement durch zwei Kegel **146a**, **146b** bereitgestellt ist, die in Achsenrichtung innerhalb des Skimmer-Kegels **133** getrennt sind. Ein erster Kanal **147a** ist dabei zwischen der Innenfläche des Skimmer-Kegels und dem ersten Kanalbildungselement **146a** ausgebildet, und ein zweiter Kanal **147b** ist zwischen dem ersten Kanalbildungselement **146a** und dem zweiten Kanalbildungselement **146b** ausgebildet. Der zweite Kanal stellt eine zweite laminare Strömung für ein zusätzliches Entfernen unerwünschten Materials bereit.

[0055] Fig. 6 zeigt eine alternative Anordnung für die Skimmer-Kegelvorrichtung gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung. Diese Figur zeigt eine Ausführungsform, bei der der Plasmatrekker dafür eingerichtet ist, Material vom Grenzschichtabschnitt der Plasmaströmung oder zumindest die innerhalb dieses Abschnitts enthaltenen Abscheidungen innerhalb des Skimmer-Kegels zu sammeln. Der in Fig. 6 dargestellte Abschnitt des Instruments gleicht im Wesentlichen dem in Fig. 2 dargestellten, so dass gleiche Bestandteile mit den gleichen Bezugswerten bezeichnet sind. Gemäß der Ausführungsform aus Fig. 6 ist der Plasmatrekker durch einen Sammelmechanismus an Stelle eines Ablenkmechanismus bereitgestellt. Insbesondere weist der Skimmer-Kegel **160** eine im Wesentlichen konische Innenfläche **162** auf, und an oder zu einem stromabwärts gelegenen Ende hin ist ein adsorbierendes Material **170** verteilt. Ein poröses Material, wie Metall (vorzugsweise ein Titangetter, insbesondere wenn er durch Titansublimation oder Sputtern aufgebracht wird), verdampfbar oder nicht verdampfbar, Glas oder Keramik, wird vorzugsweise als das adsorbierende Material verwendet. Andere geeignete Materialien umfassen Zeolite, möglicherweise mit einem Gettermaterial, mit einem Getter bedeckte Schwämme, einen Aluminiumschwamm und, falls in Abwesenheit von Sauerstoff betrieben, sogar Kohlenstoff oder aktivierten Kohlenstoff. Es wird verständlich sein, dass das adsorbierende Material **170** in einer Anzahl von Weisen, insbesondere abhängig vom eingesetzten Materialtyp, auf der Innenfläche **162** angeordnet werden kann. Das Material kann eine Schicht oder Beschichtung auf der Innenfläche bilden, beispielsweise durch Sintern, chemische oder physikalische Dampfabscheidung oder andere chemische oder elektrochemische Techniken. Alternativ kann das Material mechanisch an der Innenfläche angeklebt, daran befestigt oder daran gebondet werden.

[0056] Ähnlich der vorhergehenden Ausführungsform werden durch den Probenerzeugungskegel **131** Proben eines Plasmas **122** erzeugt und wird stromabwärts davon eine Plasmaausdehnung **124** gebildet. Das Plasma wird dann durch den Skimmer-Kegel **160** geskimmt und bildet stromabwärts davon eine geskimte oder sekundäre Plasmaausdehnung **126**. Die Ionenextraktionsoptik **150** erzeugt ein Extrakti-

onsfeld, das Ionen aus dem Plasma herauszieht, um einen Ionenstrahl zur nachfolgenden Analyse zu erzeugen.

[0057] Materialabscheidungen von vorhergehenden Probenanalysen können auf der Innenfläche **162** des Skimmer-Kegels **160** aufgebaut werden, was zum Problem von Gedächtniseffekten führt. Es wurde verstanden, dass die Ablösung zuvor abgeschiedener Ionen oder Abscheidungsionen aus diesem Gebiet in einer Plasmagrenzschicht der geskimmtten oder sekundären Plasmaausdehnung **126** konzentriert ist. Das innerhalb dieser Grenze enthaltene Abscheidungs material trifft daher auf das adsorbierende Material **170** und wird darauf oder darin gesammelt, wodurch das Abscheidungs material aus der Plasmaausdehnung innerhalb des Skimmer-Kegels entfernt wird. Dies ist schematisch durch Pfeile **172** dargestellt. Es wird erlaubt, dass sich das restliche Plasma über den Skimmer-Kegel **160** ausdehnt, und die in diesem Rest enthaltenen Probenionen werden dann zur Weiterübertragung durch das Instrument durch die Ionenextraktionsoptik **150** extrahiert.

[0058] Einer der Mechanismen zum Entfernen des abgeschiedenen Materials ist die beschleunigte Diffusion, beispielsweise durch ein poröses Material in der Art von Zeolithen oder anderen nanostrukturierten Materialien aus Metall, Glas oder Keramik. Diese Diffusion wird durch die erhöhte Temperatur des Skimmer-Kegels im Betrieb erleichtert.

[0059] Gemäß einer Ausführungsform kann die Nutzungsdauer der Sammeleinrichtung (oder die Zeit, bevor die Skimmer-Vorrichtung gereinigt oder ausgetauscht werden muss) durch intermittierendes Wiederauffrischen oder Verjüngen des Sammelmechanismus zwischen Probenanalysen verlängert werden. Das heißt, dass die Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung, wo das Sammelmaterial bereitgestellt ist, um freigesetzten abgeschiedenen Stoff einzufangen, in gegebenen Intervallen mit frischem Sammelmaterial bedeckt werden kann. Die zusätzliche Abdeckung ist vorzugsweise ein dünner Materialfilm, entweder als Monoschicht oder als eine Schicht, die sich Monoschichtdicken nähert. Das Abdeckungs material wird vorzugsweise durch Sputtern oder durch Sublimation, durch Anwenden einer lokalen Erwärmung auf einen oder mehrere Fäden, Stäbe oder Pellets des Materials innerhalb der Skimmer-Vorrichtung oder durch mechanische Einbringung der letztgenannten in das sich ausdehnende Plasma eingebracht. Diese Aufbringung wird vorzugsweise während einer Nicht-Probenerzeugungsphase oder zwischen Analysen, beispielsweise während der Aufnahmezeit einer Probe oder während einer Reinigungsphase, ausgeführt. Viele Gettermaterialien/-absorbierende Materialien können hierfür verwendet werden, Titan ist für diesen Zweck jedoch besonders geeignet, weil es nicht mit Argon reagiert, das typi-

scherweise als das Trägergas und/oder das Plasmagas in ICP-Quellen verwendet wird. Die vorstehende Technik ist in der Vakuumtechnologie bekannt, es ist jedoch nicht bekannt, dass sie für die Verringerung von Gedächtniseffekten in dieser Weise angewendet wurde.

[0060] Diese Abdeckungsschicht hat zwei vorteilhafte Wirkungen. Erstens dient sie dazu, jegliches Material, das auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung abgeschieden wurde, zu überdecken oder „zu vergraben“, um die anschließende Freisetzung dieses Materials in die Plasmaströmung wirksam zu verhindern oder zumindest erheblich zu behindern. Zweitens dient sie dazu, die ursprüngliche Bereitstellung des adsorbierenden Materials oder Gettermaterials auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung aufzufrischen oder zu verjüngen, um dabei zu helfen, die adsorbierende/einfangende Wirkung aufrechtzuerhalten.

[0061] Wenngleich die Ausführungsform aus **Fig. 6** das Bereitstellen eines adsorbierenden Materials oder Gettermaterials **170** an einem oder zu einem stromabwärts gelegenen Ende der Innenfläche des Skimmer-Kegels beschreibt, ist gemäß anderen Ausführungsformen der Erfindung alternativ oder zusätzlich ein adsorbierendes Material oder Gettermaterial weiter stromaufwärts an der Innenfläche des Skimmer-Kegels nahe bei der Eingangsöffnung des Skimmer-Kegels oder angrenzend daran bereitgestellt. Tatsächlich kann ein adsorbierendes Material oder Gettermaterial auf der gesamten Rückseite (Innenfläche) des Skimmer-Kegels bereitgestellt werden. Es ist ersichtlich, dass das Bereitstellen dieses Materials in der Nähe der Eingangsöffnung erhebliche Vorteile haben kann, weil es wirksam sein kann, um Stoff, der dort abgeschieden werden würde, wirksam einzufangen oder zu sammeln und zu verhindern oder es von vorneherein zumindest zu behindern, dass er davon freigesetzt wird (und daher stromabwärts entfernt werden muss).

[0062] Tatsächlich ist bei einem Aspekt der Erfindung zumindest ein erstes Gebiet der Innenfläche einer Skimmer-Vorrichtung mit einem adsorbierenden Material oder Gettermaterial bedeckt. Das erste Gebiet umfasst zumindest einen Teil des Abscheidungsgebiets oder das gesamte Abscheidungsgebiet, wo Stoff von vorhergehenden oder gegenwärtigen Plasmaströmungen abgeschieden werden kann. Die Materialbedeckung oder Materialschicht kann vor der ersten Verwendung der Skimmer-Vorrichtung und/oder intermittierend während des Betriebs der Skimmer-Vorrichtung aufgebracht werden.

[0063] Wenngleich die vorstehenden Ausführungsformen beschrieben wurden, wobei die verschiedenen Komponenten im Wesentlichen konzentrisch um die Achse A oder eine Entsprechung angeordnet wa-

ren, braucht dies nicht der Fall zu sein. Es gibt keine Notwendigkeit, dass der Probenerzeugungskegel, der Skimmer-Kegel, der Kanal (die Kanäle) oder die Linse (die Linsen) achsensymmetrisch sind, und die gleiche Wirkung könnte auch für andere Querschnittsanordnungen erreicht werden. Beispielsweise könnten sich die Anordnungen, statt die Ausführungsformen aus den **Fig. 2, Fig. 4, Fig. 5** und/oder 6 rotationssymmetrisch um die Achse A zu machen, entlang einer Richtung senkrecht zur Ebene der Zeichnung erstrecken (so dass der gleiche Querschnitt über einen Bereich von Abständen in die Ebene der Zeichnung hinein und aus dieser heraus bereitgestellt werden würde), was dazu führen würde, dass die „Kegel“, stattdessen beispielsweise Schlitze oder „elliptische Kegel“ bilden würden. Wenngleich die bevorzugten Abmessungen bei einer solchen Anordnung verschieden sein könnten, bleiben die Konzepte der Erfindung anwendbar, wie Fachleute leicht verstehen werden.

[0064] Wenngleich die Erfindung, wie erörtert, hauptsächlich mit Bezug auf Ausführungsformen beschrieben wurde, welche die induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) verwenden, findet die Erfindung mit einer Anzahl von Ionenquellen Anwendung. Beispielsweise können Ausführungsformen mit Atmosphärendruckionenquellen implementiert werden, bei denen in Gebieten eines hohen Probenstroms/-flusses Membranen (Skimmer, mit Öffnungen versehene Platten, Elektroden, Linsen usw.) vorhanden sind, wie Ionenquellen für die Plasmaionisation, einschließlich Argon-ICP, Helium-ICP, mikrowelleninduziertes Plasma und laserinduziertes Plasma, und für die Elektrosprayionisation und die chemische Atmosphärendruckionisation. Beispiele umfassen jene in US 5 756 994 A und US 7 915 580 B2. Ausführungsformen können auch mit Ionenquellen unter Verwendung einer Laserdesorption, vorzugsweise MALDI (matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation) bei Atmosphärendruck, bei reduzierten Drücken oder bei Vakuumdrücken implementiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bereitstellen einer Massenspektrometer-Plasma-Vakuumschnittstelle, die eine Skimmer-Vorrichtung mit einer Skimmer-Öffnung und einer Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung aufweist, wobei das Verfahren den Schritt des Aufbringens eines adsorbierenden Materials oder Gettermaterials auf die Innenfläche aufweist, wobei das adsorbierende Material oder Gettermaterial Stoffe einfängt oder sammelt, die auf der Innenfläche abgeschieden werden würden derart, dass eine anschließende Freisetzung verhindert oder zumindest erheblich behindert wird, und wobei die Skimmer-Öffnung dazu ausgebildet ist, stromabwärts der Skimmer-Öffnung geskimmtes Plasma bereitzustellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Innenfläche ein Abscheidungsgebiet aufweist, wo Stoff von vorhergehenden oder gegenwärtigen Plasmaströmen abgeschieden werden kann und das Material auf zumindest einem Teil zumindest des Abscheidungsgebiets der Innenfläche aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Aufbringungsschritt vor einer ersten Verwendung der Skimmer-Vorrichtung ausgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Aufbringungsschritt nach zumindest einer ersten Verwendung der Skimmer-Vorrichtung ausgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Aufbringungsschritt intermittierend ausgeführt wird, um ein zuvor angeordnetes Material wiederaufzufrischen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Material als ein dünner Film bereitgestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der dünne Film eine Monoschicht- oder annähernd Monoschichtdicke aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Material durch Sputtern oder Sublimation auf der Innenfläche aufgebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Material durch Anwenden einer lokalen Erwärmung auf einen oder mehrere Fäden, Stäbe oder Pellets des Materials innerhalb der Skimmer-Vorrichtung aufgebracht wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Material durch mechanische Einbringung des Materials in das sich ausdehnende Plasma aufgebracht wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Material Titan ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Material eines oder mehrere von einem Metall, vorzugsweise Titan, Glas, verdampfbaaren Gettern, nicht verdampfbaaren Gettern, Keramikmaterial, Zeolithen, Zeolithen mit einem Gettermaterial, einem getterbedeckten Schaumstoff, einem Aluminiumschaumstoff und Kohlenstoff oder aktiviertem Kohlenstoff umfasst.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren ferner folgende Schritte umfasst:

Skimmen eines sich ausdehnenden Plasmas durch die Skimmer-Öffnung und
 Abtrennen eines an die Skimmer-Vorrichtung angrenzenden Teils des geskimmtten Plasmas vom Rest des geskimmtten Plasmas innerhalb der Skimmer-Vorrichtung durch Sammeln des Teils mit dem adsorbierenden Material oder Gettermaterial.

14. Verfahren zum Durchführen von Plasmamassenspektrometrie, umfassend die Verfahrensschritte eines der vorhergehenden Ansprüche mit dem zusätzlichen Schritt des Skimmens eines Plasmas durch die Skimmer-Öffnung, extrahieren von Ionen aus dem Plasma in einen Ionenstrahl und Transportieren des Ionenstrahls stromabwärts zur Massanalyse.

15. Skimmer-Vorrichtung für eine Massenspektrometer-Plasma-Vakuumschnittstelle, wobei die Skimmer-Vorrichtung Folgendes aufweist:
 eine Innenfläche und eine Skimmer-Öffnung zum Skimmen von Plasma dadurch, um stromabwärts der Skimmer-Öffnung geskimmttes Plasma bereitzustellen; und eine adsorbierende Material- oder Gettermaterialschiicht, die auf der Innenfläche der Skimmer-Vorrichtung aufgebracht ist, wobei das adsorbierende Material oder Gettermaterial Stoffe einfängt oder sammelt, die auf der Innenfläche abgeschieden werden würden derart, dass eine anschließende Freisetzung verhindert oder zumindest erheblich behindert wird.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, wobei die Innenfläche ein Abscheidungsgebiet umfasst, wo Stoff von vorhergehenden oder gegenwärtigen Plasmaströmen abgeschieden werden kann und das Material auf zumindest einem Teil zumindest des Abscheidungsgebiets der Innenfläche aufgebracht ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 16, wobei das adsorbierende Material oder Gettermaterial auf der Innenfläche einer verwendeten Skimmer-Vorrichtung angeordnet ist, und ferner umfassend Mittel zum intermittierenden Aufbringen eines adsorbierenden Materials oder Gettermaterials auf die Innenfläche, um ein zuvor aufgebrachtes Material wiederaufzufrischen.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei das Material ein dünner Film ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, wobei der dünne Film eine Monoschiicht- oder annähernd Monoschiichtdicke aufweist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, wobei das Material Titan ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei das Material eines oder mehrere von ei-

nem Metall, vorzugsweise Titan, Glas, verdampfba-ren Gettern, nicht verdampfba-ren Gettern, Keramikmaterial, Zeolithen, Zeolithen mit einem Gettermaterial, einem getterbedeckten Schaumstoff, einem Aluminiumschaumstoff und Kohlenstoff oder aktiviertem Kohlenstoff umfasst.

22. Plasmamassenspektrometer, welches die Skimmer-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 21 aufweist.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

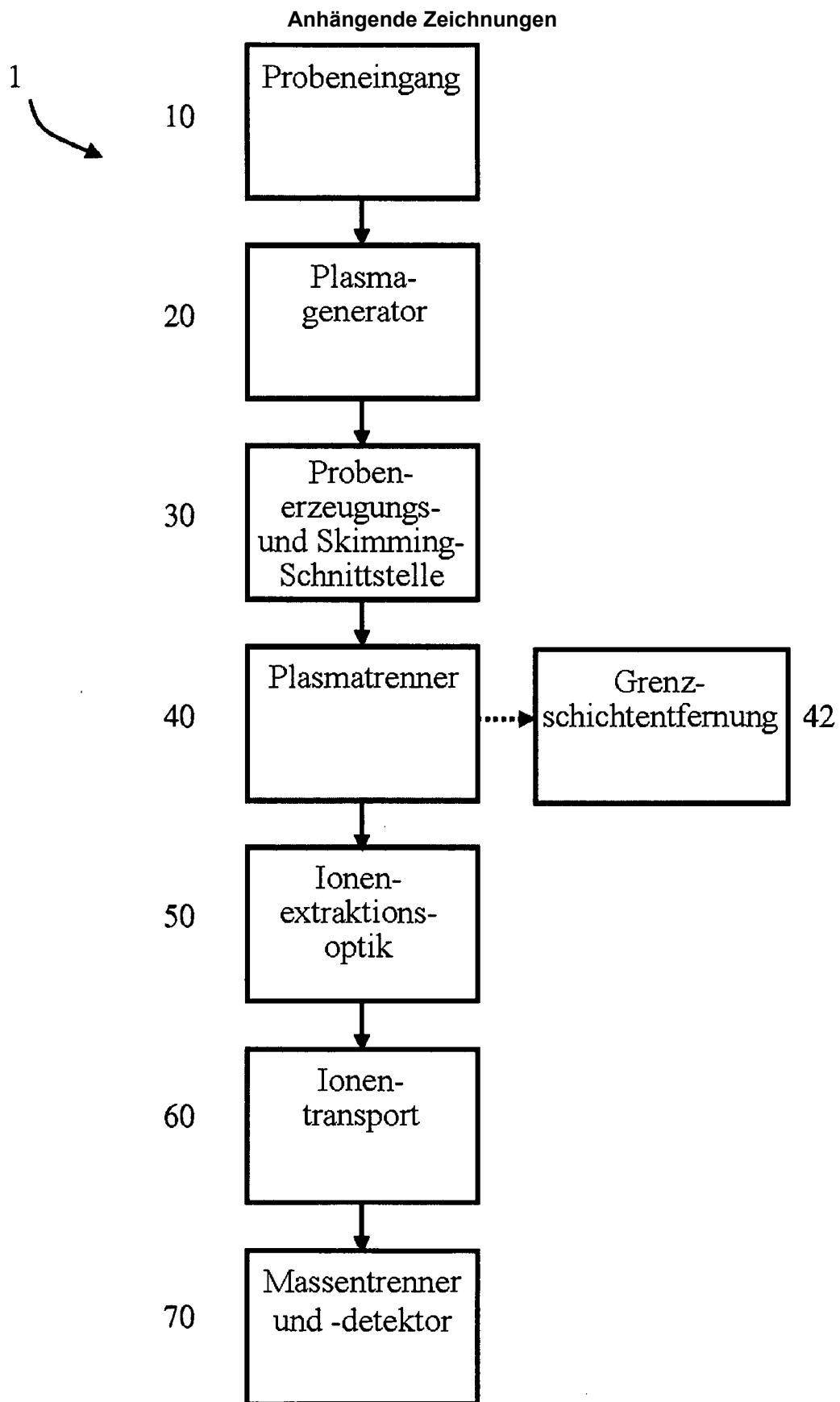


Fig. 1

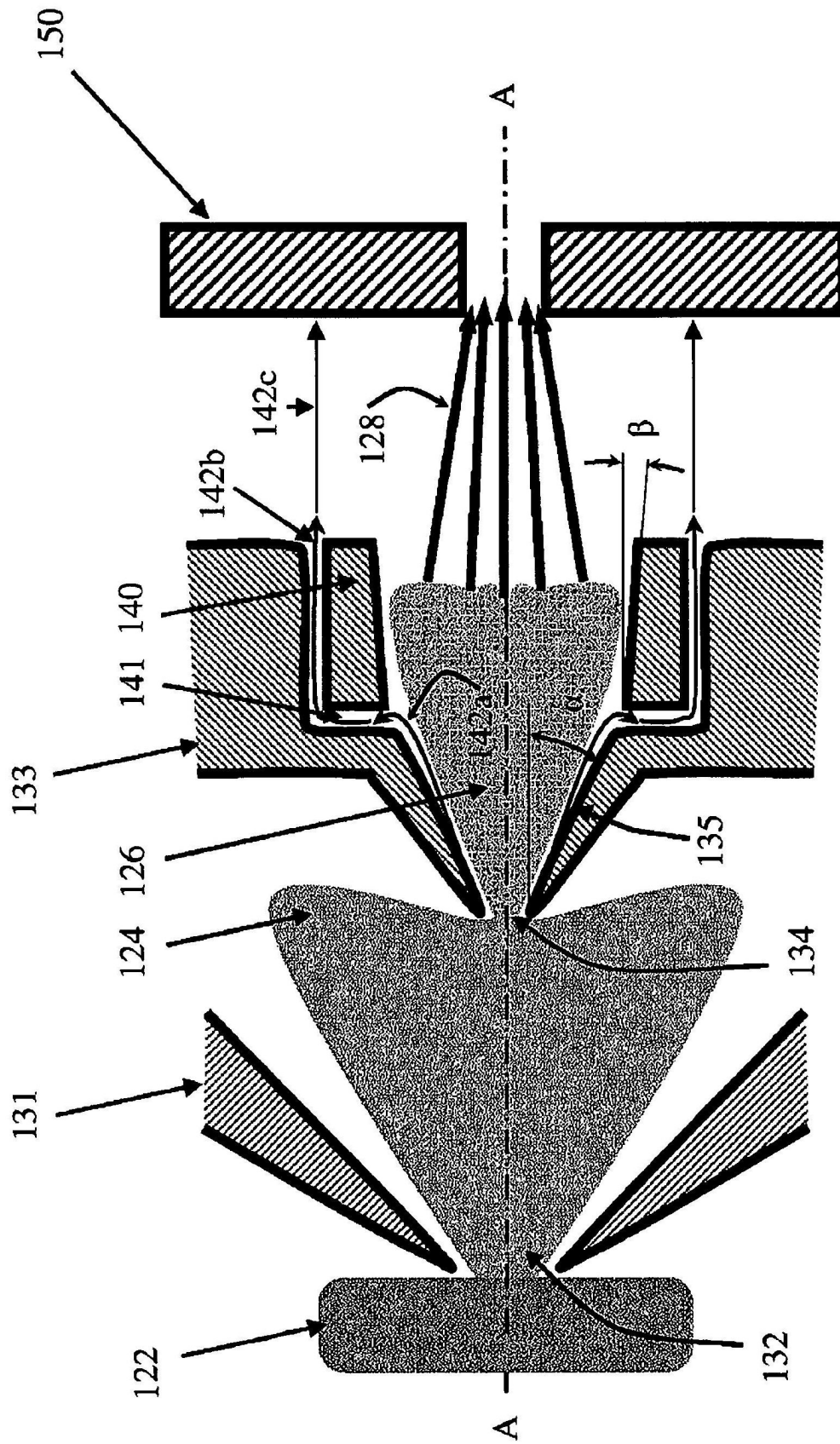


Fig. 2

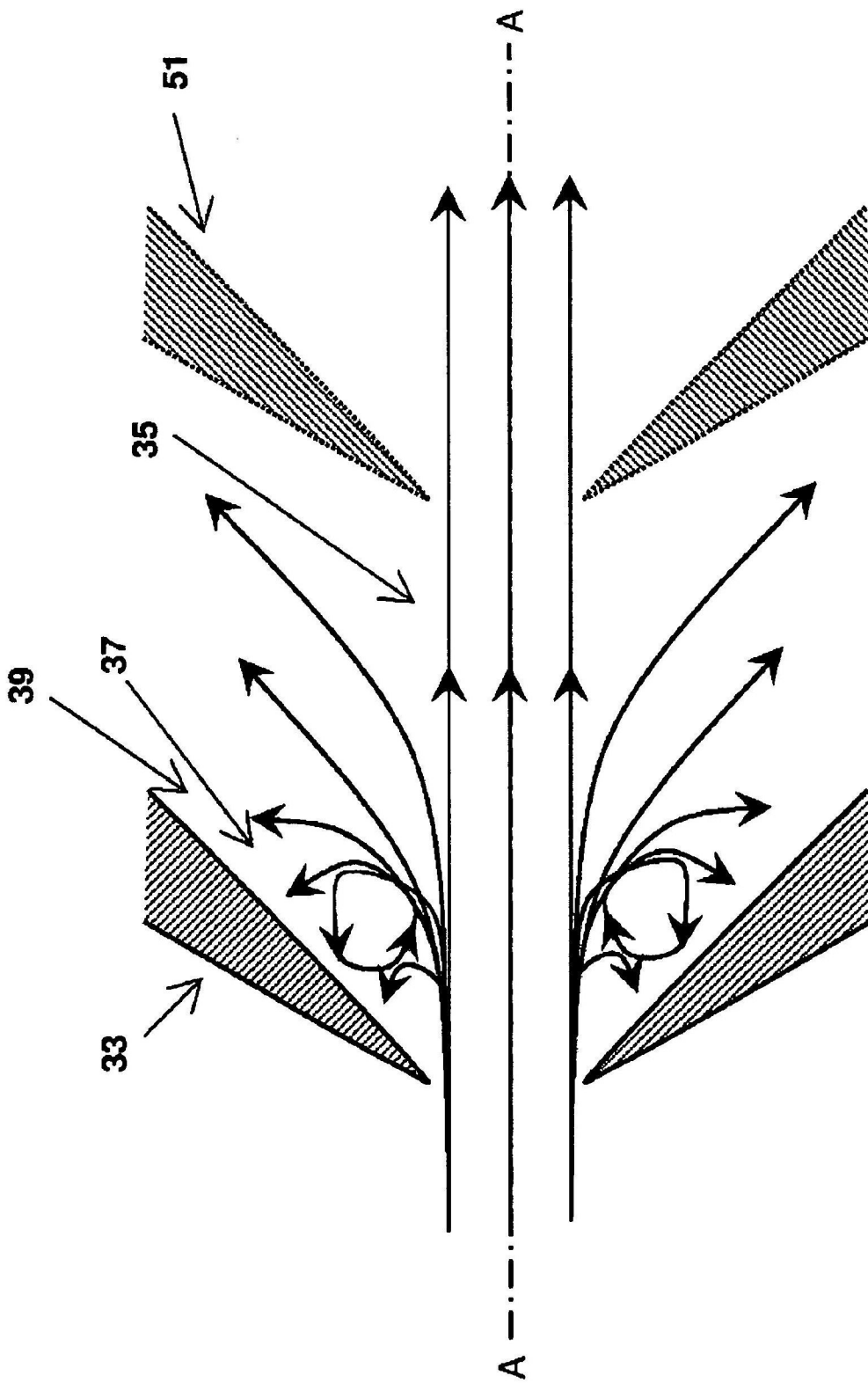


Fig. 3

Stand der Technik

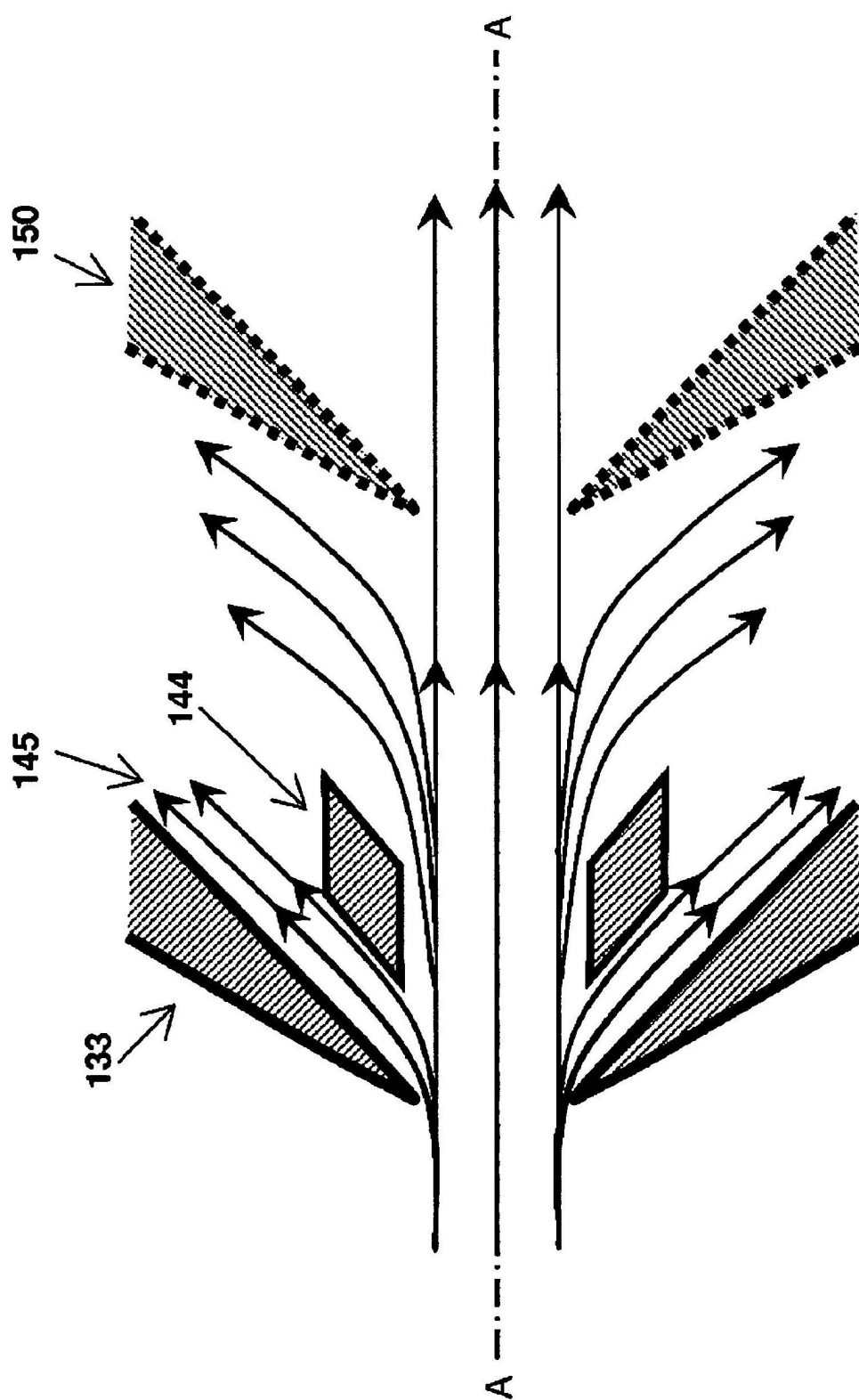


Fig. 4

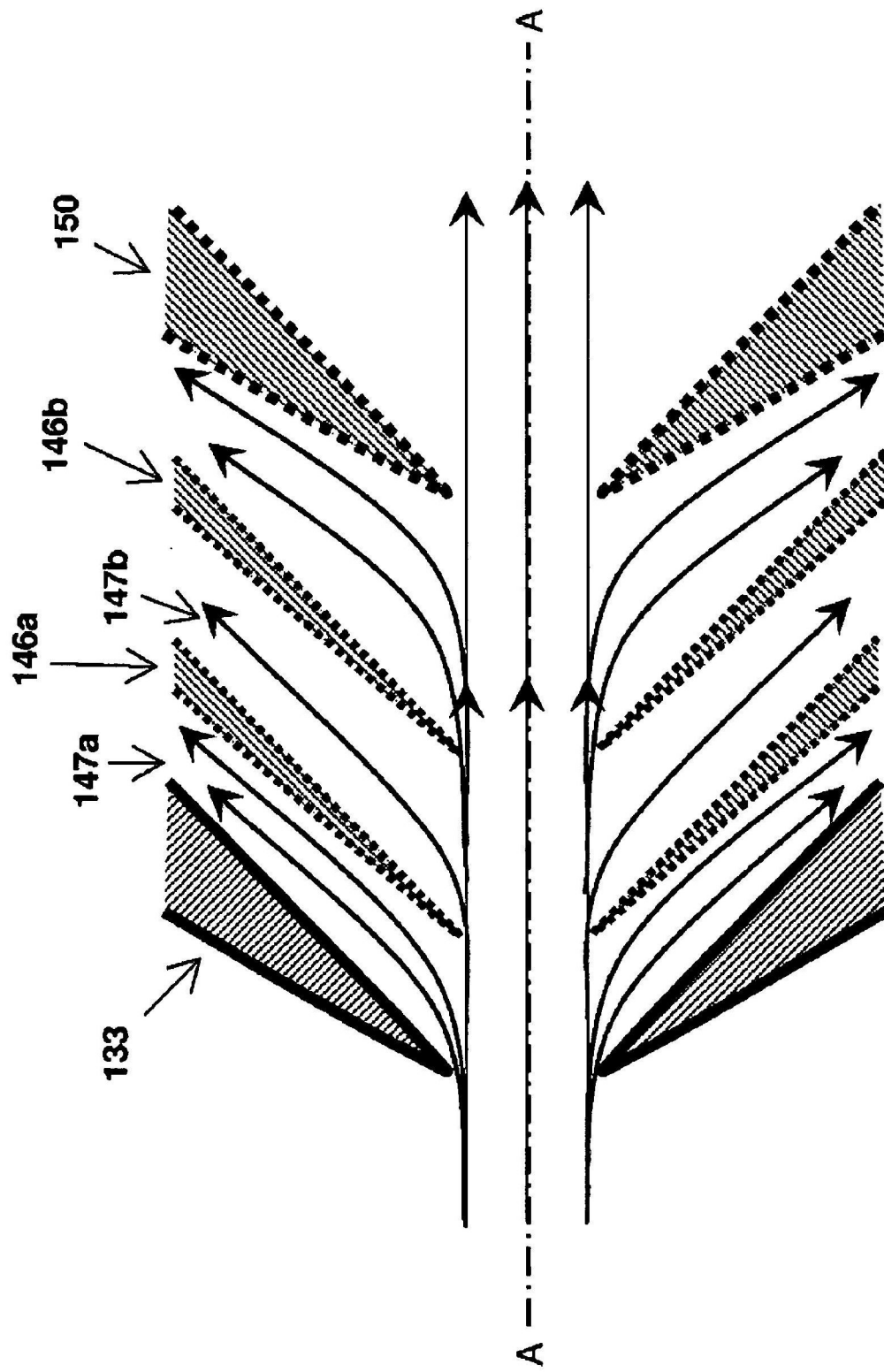


Fig. 5.

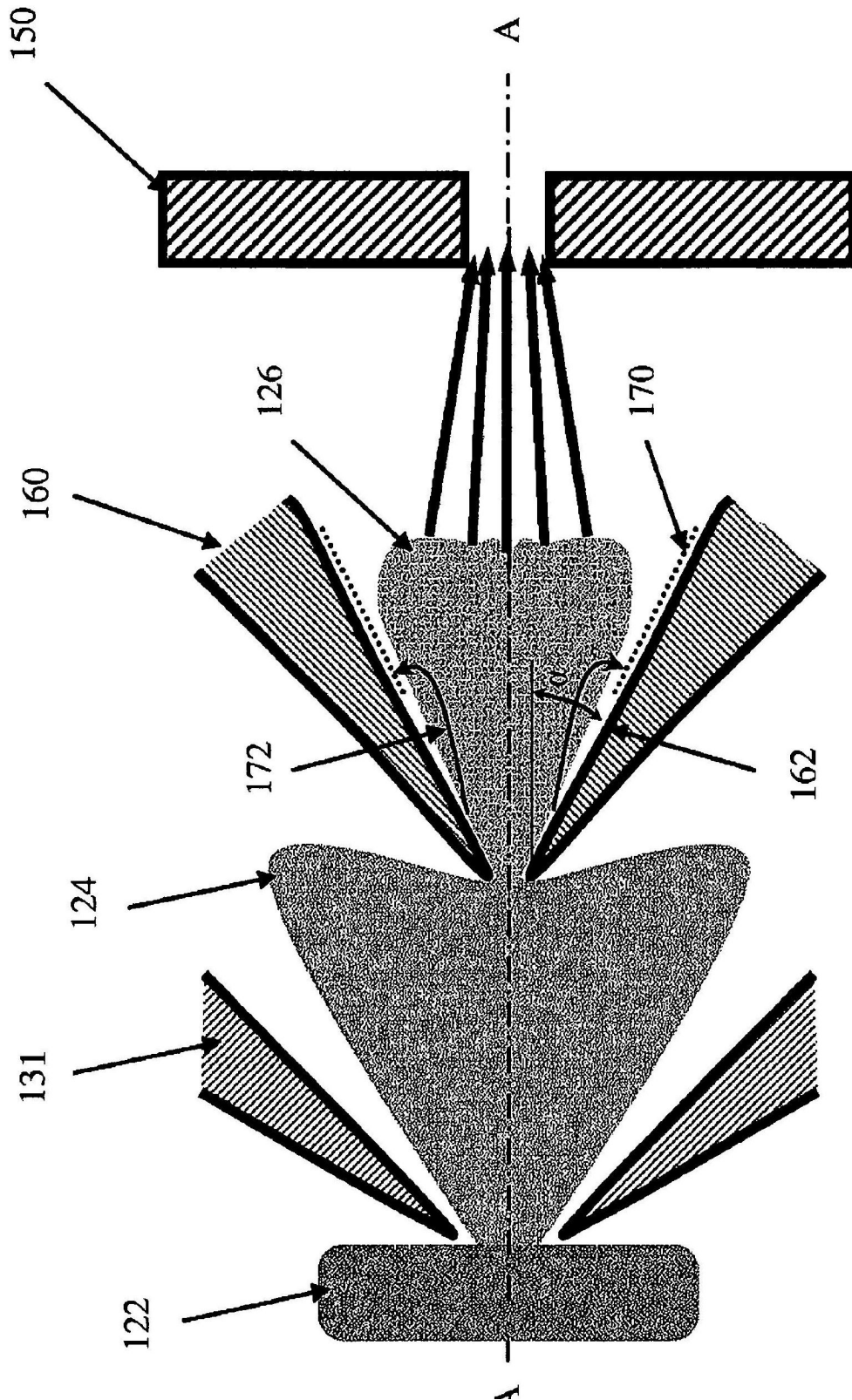


Fig. 6