



(11) **EP 1 658 632 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.09.2008 Patentblatt 2008/38

(21) Anmeldenummer: **04740521.2**

(22) Anmeldetag: **01.07.2004**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/007154

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/029532 (31.03.2005 Gazette 2005/13)

(54) **MASSENSPEKTROMETER UND FLÜSSIGMETALL-IONENQUELLE FÜR EIN SOLCHES MASSENSPEKTROMETER**

MASS SPECTROMETER AND LIQUID-METAL ION SOURCE FOR A MASS SPECTROMETER OF THIS TYPE

SPECTROMETRE DE MASSE ET SOURCE D'IONS A METAL LIQUIDE POUR SPECTROMETRE DE MASSE DE CE TYPE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR HU
IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **25.08.2003 DE 10339346**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.2006 Patentblatt 2006/21

(73) Patentinhaber: **ION-TOF Technologies GmbH
48149 Münster (DE)**

(72) Erfinder:
• **KOLLMER, Felix
48341 Altenberge (DE)**
• **HOERSTER, Peter
48149 Münster (DE)**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner GbR
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 13
80339 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 686 414 US-A- 6 002 128

- **S.S. JOHAR, D.A. THOMPSON: "Spike effects in heavy-ion sputtering of Ag, Au and Pt thin films" SURFACE SCIENCE, Bd. 90, 1979, Seiten 319-330, XP002366490**
- **J. VAN DER WALLE, P. JOYES: "Study of Bi(n) (p+) ions formed in liquid-metal ion sources" PHYSICAL REVIEW B, Bd. 35, Nr. 11, 15. April 1987 (1987-04-15), Seiten 5509-5513, XP002366516**
- **HEINRICH R ET AL: "Cluster formation under bombardment with polyatomic projectiles" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 164-165, April 2000 (2000-04), Seiten 720-726, XP004195249 ISSN: 0168-583X**
- **LE BEYEC Y: "Cluster impacts at keV and MeV energies: Secondary emission phenomena" INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 174, Nr. 1-3, März 1998 (1998-03), Seiten 101-117, XP004116637 ISSN: 1387-3806**

EP 1 658 632 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Massenspektrometer zur Analyse von Sekundärionen und nachionisierten neutralen Sekundärteilchen mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Primärionenstrahls zur Bestrahlung einer Probe und Erzeugung von Sekundärteilchen, welche Quelle einen heizbaren Ionenemitter besitzt, der im feldausgesetzten Bereich mit einer Flüssigmetall-Schicht überzogen ist, die ein ionisierbares Metall enthält, das als Primärionenstrahl emittiert und ionisiert wird, wobei der Primärionenstrahl Metallionen mit verschiedenen Ionisationsstufen und Clusterzuständen enthält, sowie mit einer Spektrometereinheit zur Massenanalyse der Sekundärteilchen. Die Erfindung betrifft auch die Ionenquelle für ein solches Massenspektrometer.

[0002] In der Beschreibung wird die Schreibweise "Bismut" statt "Wismut" gemäß IUPAC-Empfehlung gewählt (vergl. RÖMPP; CHEMIELEXIKON, 9. Aufl., Stichworte "Bismut" und "Wismut"). Weiterhin wird die übliche Bezeichnung für Ionen in Clustern bezüglich ihrer Masse und ihrer Ladung wie folgt verwendet:



wobei n die Zahl der Atome in einem Cluster und p+ die Ladung bezeichnen.

[0003] Es ist bekannt, in der Sekundärionen-Massenspektroskopie, die insbesondere als Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie betrieben wird (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy; TOF-SIMS), Flüssigmetall-Ionenquellen zu verwenden. Von der Anmelderin wird eine Flüssigmetall-Goldcluster-Ionenquelle für einen Spektrometer angeboten (vergl. Prospekt "Liquid Metal Gold Cluster Ion Gun for Improved Molecular Spectroscopy and Imaging", ohne Datum, veröffentlicht 2002), das den Stand der Technik gemäß zitiertem Oberbegriff darstellt.

[0004] Die Effizienz der TOF-SIMS-Messungen gegenüber Primärionenstrahlen aus monoatomaren Gallium-Ionen konnte mit Gold-Primär-Cluster-Ionen, zum Beispiel des Typs Au_3^+ , wesentlich gesteigert werden. Nachteilig bei der Verwendung von Gold als Material für den Primärionenstrahl ist allerdings, dass bei der Erzeugung von Goldionen die des Typs Au_1^+ überwiegen, während Cluster-Formate, wie Au_2^+ , Au_3^+ , nur mäßig geringe Anteile im Gesamt-Ionenstrom ausmachen.

[0005] Bei der intensiven Suche nach weiteren clusterbildenden, nur ein natürliches Isotop aufweisenden Substanzen für die Sekundärionen-Massenspektroskopie wurde erfolgreich Bismut getestet. Bismut ist ein anisotopisches Element mit einem Schmelzpunkt von $271,3^\circ\text{C}$. Daneben sind Bismut-Legierungen, wie Bi + Pb, Bi + Sn und Bi + Zn, bekannt, die einen niedrigeren Schmelzpunkt (46°C - 140°C) als reines Bismut aufweisen. Für eine Flüssigmetall-Ionenquelle wird jedoch reinem Bismut der Vorzug gegeben.

[0006] Das Dokument US 6 002 128 beschreibt ein Sekundärionen-Massenspektrometer bei dem der Primärstrahl von einer Gallium-Flüssigmetallionenquelle erzeugt wird. Als weitere mögliche Metallionen für den Primärstrahl werden Caesium, Indium, Bismut und Gold genannt.

[0007] Auch wird in der JP 03-084435 eine Kalibrierlegierung für ein Sekundärionen-Massenspektroskop angegeben, mit der Massenspektren mit hoher Auflösung erhalten werden können. Dabei werden als Elemente mit hoher negativer sekundärer Ionisation die Elemente V, Ge, Cd, Os und Bi genannt. Die Isotop-Kurven (patterns) mit den vorgenannten Elementen ergeben charakteristische, repetierbare Spektren. Jedoch wird in dieser Schrift nicht von einer Cluster-Bildung oder von einer Flüssigmetall-Ionen-Quelle gesprochen. Außerdem ist nicht angegeben, dass sich Bismut besonders gut für eine Cluster-Erzeugung eignet.

[0008] Für die Erfindung stellt sich damit die Aufgabe, für den Betrieb von Sekundärionen-Massenspektrometern eine Ionen-quelle mit verbesserter Ausbeute an Cluster-Ionen zu entwickeln, um eine hohe Effizienz der Sekundärionenbildung bei gleichzeitig hohen Datenraten und damit kurzen Analysezeiten zu erreichen. Die vorgeschlagene Verbesserung kombiniert eine hohe Effizienz E der Sekundärionenbildung von unveränderten Probeoberflächen mit hohen Clusterströmen und führt zu einer entsprechenden Verkürzung der Analysezeiten.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Sekundärionen-Massenspektrometer nach Ansprüchen 1 bzw. 6 and 9 bei dem die Flüssigkeitsmetallschicht aus reinem metallischen Bismut oder einer niedrigschmelzenden Bismut enthaltenden Legierung besteht, wobei mit dem Ionenemitter unter Einfluss eines elektrischen Feldes ein Bismutionen-Mischstrahl emittierbar ist, aus dem eine von mehreren Bismutionenarten, deren Masse ein Mehrfaches des monoatomaren, ein- oder mehrfach geladenen Bismutions Bi_1^{p+} beträgt, mit Hilfe einer Filtervorrichtung als massenreiner Ionenstrahl herauszufiltern ist, der ausschließlich aus Ionen einer Art Bi_n^{pk} besteht, bei denen $n \geq 2$ und $p \geq 1$ ist und n und p jeweils eine natürliche Zahl ist.

[0010] Da die Sekundärionen-Massenspektrometrie auf der Zerstäubung der analysierten Festkörperoberfläche beruht, wird ein Teil der Oberfläche zerstört. Von einer gegebenen Festkörperoberfläche kann daher nur eine begrenzte Anzahl an molekularen Sekundärteilchen generiert und nachgewiesen werden. Insbesondere die molekularen Bestandteile der Festkörperoberfläche zerfallen durch den Primärionenbeschuss und stehen der Analyse damit nicht mehr zur Verfügung. Ein breiterer Einsatz der TOF-SIMS zur Analyse molekularer Oberflächen erfordert eine Steigerung der bisher erreichbaren Nachweisempfindlichkeit für organische Materialien. Eine solche Empfindlichkeitssteigerung setzt

eine effizientere Bildung von Sekundärteilchen, insbesondere Sekundärionen, aus dickeren organischen Schichten voraus. Mit der vorgeschlagenen Verbesserung wird die Effizienz E der Sekundärionenbildung von unveränderten Probenoberflächen gesteigert.

[0011] Der Wert der Effizienz E entspricht der Anzahl der durch das Spektrometer nachgewiesenen Sekundärteilchen, die pro Oberflächeneinheit von einer vollständig konsumierten Monolage erfasst werden können. Aus der Effizienz lässt sich folglich berechnen, wie viele Sekundärionen bei einer kleinflächigen chemischen Analyse unter den gewählten Beschussbedingungen nachzuweisen sind.

[0012] Insbesondere ist vorteilhaft, wenn die für einen massereinen Ionenstrahl herausgefilterten Ionen zu einer der folgenden Art gehören: Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3^{2+} , Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_6^+ , Bi_5^{2+} oder Bi_7^{2+} . Es sollte vorzugsweise mit einer Ionenart gearbeitet werden, die einen relativ hohen Anteil an der Gesamtionenanzahl ausmacht.

[0013] Vorzugsweise wird das Massenspektrometer als Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer (TOF-SIMS) betrieben, da für diesen Typ viel Erfahrungen vorliegen und der Versuchsbetrieb gezeigt hat, dass hier das größte Anwenderpotential liegt.

[0014] Von der Benetzbarkeit, Standfestigkeit und Verarbeitbarkeit stellt für Bismutbeschichtungen ein Ionenemitter, der mit einer Nickel-Chrom-Spitze ausgerüstet ist, nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand eine günstige Lösung dar.

[0015] Als mittlere Stromstärke im Betrieb des Sekundärionen-Massenspektrometers wird für den Emissionsstrom eine solche zwischen 10^{-8} und 5×10^{-5} A gewählt.

[0016] Für den Fall, dass anstelle reinen Bismuts eine metallische Legierung von Bismut gewählt wird, wird vorzugsweise eine solche bestimmt, die einen niedrigen Schmelzpunkt bei hohem Bismutanteil besitzt. Hier kommen beispielsweise Bismut-Legierungen mit einem oder mehreren der folgenden Metalle als Flüssigmetall-Überzug in Frage: Ni, Ag, Pb, Hg, Cu, Sn, Zn, wobei vorzugsweise eine Legierung gewählt ist, deren Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Bismuts liegt.

[0017] Wesentliche Eigenschaften, Vorteile und Bauprinzipien werden anhand einer Zeichnung erläutert, deren Figuren zeigen:

Fig. 1 ein Schema des Aufbaues eines Erzeugungssystems einer Flüssigmetall-Ionenquelle;

Fig. 2 Vergleich der Emissionsstromanteile, normiert auf die atomaren, einfach geladenen Spezies Bi_1^+ bzw. Au_1^+ für entsprechende Emittoren bei $1 \mu\text{A}$ Emissionsstrom;

Fig. 3 verschiedene Aufnahmen einer lateralen Farbstoffverteilung (413u und 640u) eines Farbfilter-Arrays mit verschiedenen Primärionenspezies, wobei als Analysebedingungen 25 keV Primärionenenergie bei einem Gesichtsfeld von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ gewählt wurden.

[0018] Der generelle Aufbau eines TOF-SIMS ist allgemein bekannt, so dass hier nur auf die Figur 1 und die zugehörige Beschreibung der DE 44 16 413 A1 der Anmelderin verwiesen wird.

[0019] Eine für ein TOF-SIMS geeignete Flüssigmetall-Ionenquelle ist in Figur 1 dargestellt. Flüssigmetall-Ionenquellen werden sehr breit für die Materialbearbeitung und die Oberflächenanalyse eingesetzt. Diese Ionenquellen besitzen eine sehr geringe virtuelle Quellgröße von etwa 10 nm und eine hohe Winkelintensität. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen Flüssigmetall-Ionenquellen sich sehr gut fokussieren, wobei bis zu 7 nm Strahldurchmesser bei gleichzeitig relativ hohen Strahlströmen zu erreichen sind.

[0020] In Figur 1 ist schematisch das Erzeugungssystem für Ionen aus einer Flüssigmetall-Ionenquelle mit einer Emittereinheit 1 dargestellt. Die Trägereinheit 7 trägt an ihren beiden Enden je einen steifen Zuleitungsdraht 6, wobei über die Zuleitungsdrähte 6 ein in seiner Stärke einstellbarer Heizstrom zugeführt wird; beide Zuleitungsdrähte 6 sind mit einem Reservoir 5, in dem sich im Betrieb der Emittereinheit 1 ein Vorrat an geschmolzenem Bismut befindet, verbunden. Aus dem Reservoir 5 ragt zentrisch eine Emitter-Nadel 1. Die Emitter-Nadel 1 kann damit auf einer Temperatur gehalten werden, bei der das Bismut geschmolzen bleibt und die Nadel benetzt.

[0021] Die Emitter-Nadel 1 besteht aus einer Nickel-Chrom-Legierung und ist bis zu ihrer Spitze mit flüssigem Bismut 4 benetzt. Die Emitter-Nadel hat einen Drahtdurchmesser von etwa $200 \mu\text{m}$ und einen Krümmungsradius an der Spitze von 2 bis $4 \mu\text{m}$. Die Emitter-Nadel 1 ist zentrisch vor einer Extraktionsblende 2 positioniert und von einer Suppressioneinheit 3 umgeben.

[0022] Legt man eine Hochspannung zwischen der Extraktionsblende 2 und der benetzten Emitter-Nadel 4 an, so formt sich an der Nadelspitze ab einer bestimmten Spannung ein aus flüssigem Bismut geformter scharfer Konus, der sogenannte Taylor-Konus. Die damit verbundene Verjüngung der Spitze führt zu einem deutlichen Anstieg der Feldstärke. Ist die Feldstärke zur Felddesorption ausreichend, so setzt an der Spitze des Taylor-Konus die Emission von Metallionen ein. Der Emissionsstrom der Flüssigmetall-Ionenquelle der dargestellten Art liegt etwa zwischen $0,2$ und $5 \mu\text{A}$.

[0023] Figur 2 zeigt die Emissionsstromanteile bei Bismut und Gold, normiert auf die atomaren, einfach geladenen Ionen für AuGe- und Bi-Emittoren bei einem Emissionsstrom von $1 \mu\text{A}$.

[0024] Es ist zu erkennen, dass die normierten, relativen Emissionsanteile sich für Bismut deutlich besser ergeben als für Gold. Ein weiterer Vorteil gegenüber Gold, bei dem zur Erreichung niedriger Schmelzpunkte Legierungsbestandteile erforderlich sind, ist, dass Bismut als Reinmetall verwendet werden kann. Der Schmelzpunkt ist mit 271,3°C relativ niedrig. Hinzu kommt, dass bei Bismut der am Schmelzpunkt herrschende Dampfdruck geringer ist als bei Gold. Als weiterer Vorteil fällt ins Gewicht, dass bei Gold der emittierte Ionenstrom mit Legierungsbestandteilen, wie Germanium, vermischt ist, so dass sich eine höhere Anforderung an die Massenfilterung ergibt.

[0025] Die absoluten Emissionsströme von Au_1^+ und Bi_1^+ sind annähernd gleich. Während demnach die atomaren, einfach geladenen Strahlanteile Au_1^+ und Bi_1^+ vergleichbar groß sind, zeigt sich in der Clusterausbeute ein deutlicher Unterschied. Bei den einfach geladenen Ionen nimmt der Vorteil von Bi_n^+ gegenüber Au_n^+ mit der Größe der Cluster stetig zu. Doppelt geladene Cluster-Ionen werden nur bei Bismut mit nennenswerter Intensität emittiert.

[0026] Die in Figur 2 dargestellten Cluster-Anteile beziehen sich auf einen totalen Emissionsstrom von 1 μA . Da die Cluster-Anteile emissionsstromabhängig sind, kann der Clusterstrom abhängig von weiteren Parametern für Bismut noch erhöht werden.

[0027] Zum Vergleich der Erfindung mit dem Stand der Technik wurden mit demselben Flüssigmetall-Ionenmassenspektrometer gleiche organische Oberflächen mit verschiedenen Primärionen-Arten analysiert (vergl. Fig. 3). Bei der Probe handelt es sich um ein Farbfilter (colour filter array), das zum Beispiel in Digitalkameras vor eine lichtempfindliche CCD-Fläche geschaltet wird, um die Farbinformation zu liefern. Diese Probe ist als Vergleichsstandard sehr gut geeignet, da sie sehr homogen und reproduzierbar gefertigt wird. Zudem sind die erzielten Unterschiede zwischen den Primärionen-Arten durchaus typisch und lassen sich qualitativ auf andere molekulare Festkörperoberflächen übertragen.

[0028] Die in Figur 3 dargestellten Bilderreihen zeigen die laterale Verteilung zweier verwendeter Farbstoffe mit den Massen 413u und 641u. Durch die zunehmende Zerstörung der Oberfläche in Folge des Primärionenbeschusses nimmt die Signalintensität kontinuierlich ab. Dargestellt ist für alle Primärionenspezies der bezeichneten Art die auf summierte Signalintensität bei gleichem Schädigungsgrad der Oberfläche (1/e-Abfall der Signalintensität). Die erreichte Signalintensität ist somit ein Maß für die Effizienz der Analyse.

[0029] Die sehr geringen Au_3^+ -Clusterströme führen zu relativ langen Messzeiten. Durch die Verwendung von Bi_3^+ -Clustern lassen sich die Primärionenströme gegenüber Au_3^+ um einen Faktor 4 bis 5 steigern. Durch die geringfügig erhöhte Ausbeute liegt die Steigerung in den Datenraten sogar noch darüber. Der 1/e-Abfall der Signalintensität wird mit Au_3^+ -Primärionen nach 750s und mit Bi_3^+ -Primärionen bereits nach einer deutlich verkürzten Analysezeit von 180s erreicht. Die Reduktion in der Messzeit ist dabei wesentlich auf die erhöhten Bi_3^+ -Clusterströme zurückzuführen. Auch die Wahl von Bi_3^{++} führt zu ähnlich kurzen Messzeiten. Eine Steigerung der Effizienz kann durch die Verwendung von größeren Clustern, wie zum Beispiel Bi_7^{++} , erreicht werden, allerdings sind diese Clusterströme nur relativ gering, so dass die Analysezeiten sich insgesamt verlängern.

[0030] Da die Messzeit den wesentlichen Anteil an der Analysezeit ausmacht, führt die Steigerung der Datenraten durch die Verwendung von Bi_3^+ bzw. Bi_3^{++} zu einem entsprechend erhöhten Probendurchsatz.

[0031] Zusätzlich zu den beschriebenen Vorteilen hinsichtlich der Messzeit weisen Bismut-Emitter gegenüber Gold-Emittern Vorteile hinsichtlich der Stabilität der Emission bei kleinen Emissionsströmen und der Massenseparation der emittierten Ionenarten auf. Die beschriebenen Vorteile lassen daher erkennen, dass Bismut-Emitter wesentliche wirtschaftliche und analysentechnische Vorteile aufweisen, die nicht ohne weiteres zu erwarten waren.

Patentansprüche

1. Massenspektrometer zur Analyse von Sekundärionen und nachionisierten neutralen Sekundärteilchen mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Primärionenstrahls zur Bestrahlung einer Probe und Erzeugung von Sekundärteilchen, welche Ionenquelle einen heizbaren Ionenemitter besitzt, der im feldausgesetzten Bereich mit einer Flüssigmetallschicht überzogen ist, die ein ionisierbares Metall enthält, das als Primärionenstrahl emittiert und ionisiert wird, wobei der Primärionenstrahl Bismut-Metallionen mit verschiedenen Ionisationsstufen und Clusterzuständen enthält, sowie mit einer Spektrometereinheit zur Massenanalyse der Sekundärionen und Sekundärteilchen, wobei die Flüssigmetallschicht aus reinem metallischen Bismut oder einer niedrigschmelzenden, Bismut enthaltenden Legierung besteht, wobei mit dem Ionenemitter unter Einfluss eines elektrischen Feldes ein Bismutionen-Mischstrahl emittierbar ist, **gekennzeichnet dadurch, dass** das genannte Massenspektrometer eine Filtervorrichtung, mit welcher aus dem Bismutionen-Mischstrahl eine von mehreren Bismutionenarten, deren Masse ein Mehrfaches des monoatomaren, ein- oder mehrfach geladenen Bismutions Bi_1^{p+} beträgt, als massenreiner Ionenstrahl, der ausschließlich aus Ionen einer Art Bi_n^{p+} besteht, bei denen $n \geq 2$ und $p \geq 1$ ist und n und p jeweils eine natürliche Zahl ist, herausfilterbar ist enthält.

2. Massenspektrometer nach Anspruch 1,

EP 1 658 632 B1

dadurch gekennzeichnet, dass die für einen massenreinen Ionenstrahl herausgefilterten Ionen zu einer der folgenden Art gehören: Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3^{2+} , Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_6^+ , Bi_5^{2+} oder Bi_7^{2+} .

3. Massenspektrometer nach Anspruch 1 oder 2,
5 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sekundärionen-Massenspektrometer als Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer betreibbar ist.
4. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 **dadurch gekennzeichnet, dass** im Betrieb der Emissionsstrom des Primärionenstrahls zwischen 10^{-8} und 5×10^{-5} A beträgt.
5. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 **dadurch gekennzeichnet, dass** eine metallische Legierung von Bismut mit einem oder mehreren der folgenden Metalle als Flüssigmetall-Überzug gewählt ist: Ni, Ag, Hg, Cu, Sn, Zn, wobei vorzugsweise eine Legierung gewählt ist, deren Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Bismuts liegt.
6. Verfahren zur Analyse von Proben oder Oberflächen,
20 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probe oder Oberfläche mit einem massenreinen Ionenstrahl aus Bismutionen einer Art Bi_n^p , bei denen $n \geq 2$ und $p \geq 1$ ist und n und p jeweils eine natürliche Zahl ist, bestrahlt wird, so dass Sekundärteilchen und/oder Sekundärionen gebildet werden, und wobei die Masse der Sekundärteilchen und/oder Sekundärionen analysiert wird.
7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,
25 **dadurch gekennzeichnet, dass** der massenreine Ionenstrahl erzeugt wird, indem die Bismutlonen einer Art aus einem in einer Flüssigmetall-Ionenquelle erzeugten Ionenstrahl herausgefiltert werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probe oder Oberfläche organische Materialien aufweist.
9. Verwendung eines Massenspektrometers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Analyse von Proben und/oder Oberflächen.
30
10. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch,
35 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Proben oder Oberflächen organische Materialien aufweisen.

Claims

1. A mass spectrometer for the analysis of secondary ions and post-ionized neutral secondary particles with an ion source to produce a primary-ion beam for irradiating a sample and to produce secondary particles, which ion source comprises a heatable ion emitter which is coated in the region exposed to a field with a liquid-metal layer which contains a metal which is capable of being ionized and which is emitted as a primary-ion beam and is ionized, wherein the primary-ion beam contains bismuth metallic ions with different stages of ionization and cluster states, and with a spectrometer unit for the mass analysis of the secondary ions and secondary particles, wherein the liquid-metal layer consists of pure metallic bismuth or a low-melting alloy containing bismuth, wherein a bismuth-ion mixed beam is capable of being emitted by the ion emitter under the influence of an electrical field, **characterized in that** the said mass spectrometer contains a filter apparatus by which one of a multiplicity of types of bismuth ions - the mass of which amounts to a multiple of the monatomic, singly or multiply charged bismuth ion Bi_1^p as a mass-pure ion beam which consists exclusively of ions of a type Bi_n^p in which $n \geq 2$ and $p \geq 1$ and n and p are in each case a natural number - is capable of being filtered out from the bismuth-ion mixed beam.
40
2. A mass spectrometer according to Claim 1, **characterized in that** the ions filtered out for a mass-pure ion beam belong to one of the following type: Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3^{2+} , Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_6^+ , Bi_5^{2+} or Bi_7^{2+} .
45
3. A mass spectrometer according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the secondary-ion mass spectrometer is capable of being operated as a flight-time secondary-ion mass spectrometer.
50
4. A mass spectrometer according to any one of the preceding Claims, **characterized in that** the emission current of
55

the primary-ion beam during operation amounts to between 10^{-8} and 5×10^{-5} A.

- 5 5. A mass spectrometer according to any one of the preceding Claims, **characterized in that** a metallic alloy of bismuth with one or more of the following metals is selected as a liquid-metal covering: Ni, Ag, Hg, Cu, Sn, Zn, wherein it is preferable to select an alloy of which the melting point is below the melting point of pure bismuth.
- 10 6. A method of analysing samples or surfaces, **characterized in that** the sample or surface is irradiated with a mass-pure ion beam of bismuth ions of a type Bi_n^{p+} in which $n \geq 2$ and $p \geq 1$ and n and p are in each case a natural number, so that secondary particles and/or secondary ions are formed, and wherein the mass of the secondary particles and/or secondary ions is analysed.
- 15 7. A method according to the preceding Claim, **characterized in that** the mass-pure ion beam is generated by the bismuth ions of one type being filtered out from an ion beam generated in a liquid-metal ion source.
- 18 8. A method according to Claims 6 and 7, **characterized in that** the sample or surface has organic materials.
- 20 9. Use of a mass spectrometer according to any one of Claims 1 to 5 for the analysis of samples and/or surfaces.
- 22 10. Use according to the preceding Claim, **characterized in that** the samples or surfaces have organic materials.

Revendications

- 25 1. Spectromètre de masse pour l'analyse d'ions secondaires et de particules secondaires neutres post-ionisées comprenant une source d'ions pour générer un faisceau d'ions primaires pour l'irradiation d'un échantillon et pour la production de particules secondaires, laquelle source d'ions présente un émetteur d'ions pouvant être chauffé, lequel est revêtu dans la zone exposée au champ d'une couche de métal liquide, qui contient un métal ionisable, lequel est émis sous forme de faisceau d'ions primaires et est ionisé, le faisceau d'ions primaires contenant des ions métalliques de bismuth avec différents niveaux d'ionisation et états de cluster, et comprenant une unité de spectromètre pour l'analyse de masse des ions secondaires et des particules secondaires, la couche de métal liquide étant à base de bismuth métallique pur ou d'un alliage à faible point de fusion et contenant du bismuth, un faisceau mixte d'ions de bismuth pouvant être émis avec l'émetteur d'ions sous l'influence d'un champ électrique, **caractérisé en ce que** ledit spectromètre de masse contient un dispositif de filtre qui permet de filtrer à partir du faisceau mixte d'ions de bismuth une sorte parmi plusieurs sortes d'ions de bismuth, dont la masse est un multiple de l'ion de bismuth Bi_n^{p+} monomère, chargé une ou plusieurs fois, sous forme de faisceau d'ions pur au niveau de la masse, qui contient exclusivement des ions d'un type Bi_n^{p+} , avec lesquels $n \geq 2$ et $p \geq 1$ et n et p représentent chacun un nombre naturel.
- 35 2. Spectromètre de masse selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les ions filtrés pour un faisceau d'ions pur au niveau de la masse appartiennent à l'un des types suivants : Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3^{2+} , Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_6^+ , Bi_5^{2+} ou Bi_7^{2+} .
- 40 3. Spectromètre de masse selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le spectromètre de masse à ions secondaires peut être exploité sous forme d'un spectromètre de masse à ions secondaires à temps de vol.
- 45 4. Spectromètre de masse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** pendant le service, le flux d'émission du faisceau d'ions primaires se situe entre 10^{-8} et 5×10^{-5} A.
- 50 5. Spectromètre de masse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**un alliage métallique de bismuth avec un ou plusieurs des métaux suivants est choisi comme revêtement de métal liquide : Ni, Ag, Hg, Cu, Sn, Zn, sachant qu'on choisit de préférence un alliage dont le point de fusion se situe autour du point de fusion du bismuth pur.
- 55 6. Procédé pour l'analyse d'échantillons ou surfaces, **caractérisé en ce que** l'échantillon ou la surface est irradiée avec un faisceau d'ions pur au niveau de la masse à base d'ions de bismuth d'un type Bi_n^{p+} , avec lesquels $n \geq 2$ et $p \geq 1$ et n et p sont chacun un nombre naturel, de sorte que des particules secondaires et/ou des ions secondaires sont formés, et la masse des particules secondaires et/ou des ions secondaires étant analysée.
7. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le faisceau d'ions pur au niveau de la masse

EP 1 658 632 B1

est généré en filtrant les ions de bismuth d'un type à partir d'un faisceau d'ions généré dans une source d'ions à métal liquide.

- 5
8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, **caractérisé en ce que** l'échantillon ou la surface présente des matériaux organiques.
9. Utilisation d'un spectromètre de masse selon l'une des revendications 1 à 5 pour l'analyse d'échantillons et/ou de surfaces.
- 10
10. Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** les échantillons ou surfaces présentent des matériaux organiques.

15

20

25

30

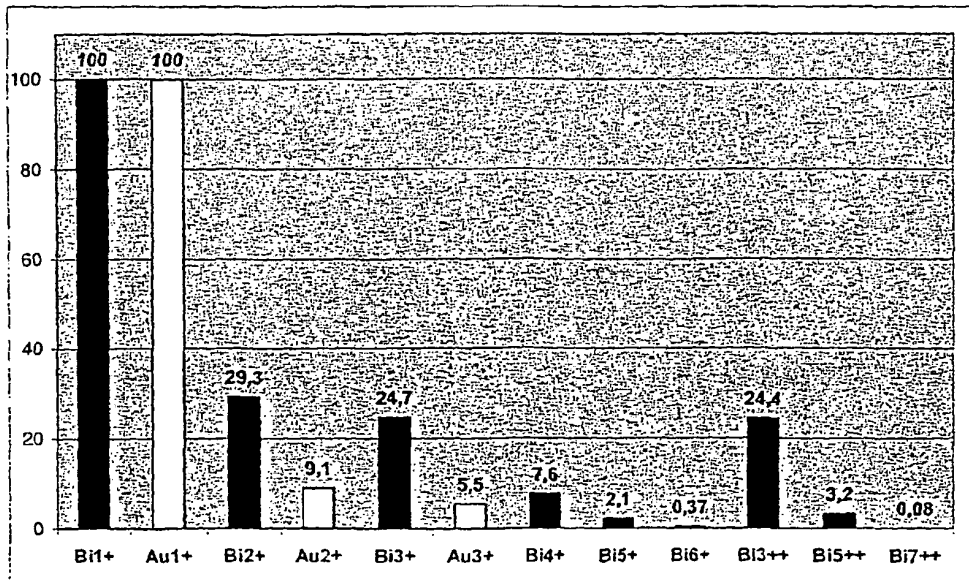
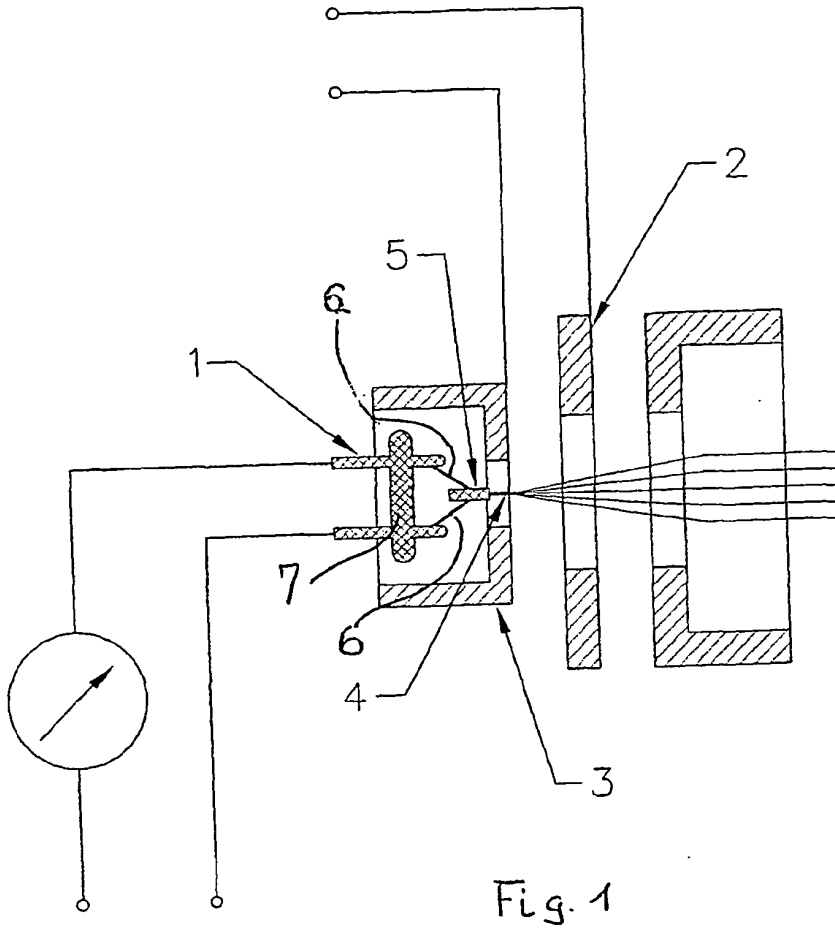
35

40

45

50

55



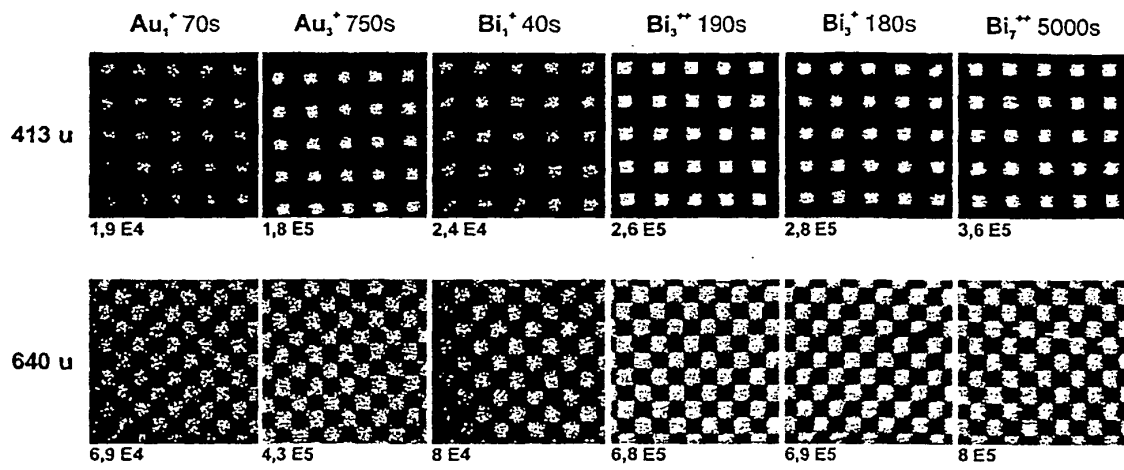


Fig 3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6002128 A [0006]
- JP 3084435 A [0007]
- DE 4416413 A1 [0018]