



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 520 849 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92401554.8**

(51) Int. Cl.⁵ : **H01J 49/10, H01J 27/02**

(22) Date de dépôt : **05.06.92**

(30) Priorité : **25.06.91 FR 9107796**

(43) Date de publication de la demande :
30.12.92 Bulletin 92/53

(84) Etats contractants désignés :
DE GB

(71) Demandeur : **CAMECA**
103, Boulevard Saint-Denis
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Migeon, Henri-Noel**
THOMSON-CSF, SCPI, Cédex 67
F-92045 Paris la Défense (FR)
Inventeur : **Schumacher, Michel**
THOMSON-CSF, SCPI, Cédex 67
F-92045 Paris la Défense (FR)

(74) Mandataire : **Lincot, Georges et al**
THOMSON-CSF SCPI B.P. 329
F-92402 COURBEVOIE CEDEX (FR)

(54) Procédé de renforcement de l'émission d'ions secondaires positifs dans des matrices oxydées.

(57) Pour effectuer le renforcement de l'émission d'ions secondaires positifs dans une matrice de matériau oxydé bombardée (2) par un faisceau primaire de particules, le procédé consiste à insuffler de l'oxygène (8) au-dessus du matériau oxydé (1) en même temps qu'est effectué une pulvérisation des atomes dans la couche superficielle du matériau.

Les applications vont à l'utilisation de spectromètres de masse de type SIMS.

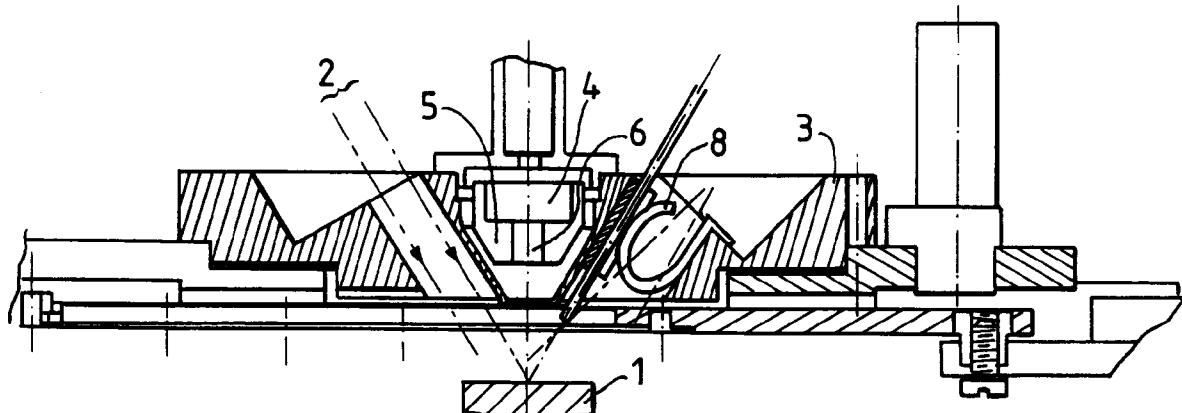


FIG.1

EP 0 520 849 A1

Elle s'applique à l'utilisation de spectromètres de masse notamment aux spectromètres de masse à haute transmission des types connus sous l'abréviation anglo-saxonne "SIMS" de " Secondary ions mass spectrometer" dont des descriptions peuvent être trouvées par exemple dans le livre intitulé "Secondary ions mass spectrometry" ayant pour auteurs A. BENNINGHOVEN, F. G. RÜDENAUER et H. W. WERNER publié par Wiley Intersciences 1987.

Dans ces spectromètres la sensibilité et la précision de toute analyse dépend directement du rapport R existant entre le nombre d'ions collectés par un bombardement d'ions primaires appliqués sur un échantillon de matériau déterminé et le nombre d'atomes Na appartenant au matériau pulvérisé. R dépend naturellement des caractéristiques du matériau analysé et il est égal au produit du rendement de ionisation Ri par le coefficient T de transmission de l'optique secondaire du spectromètre. Ri se compte en nombre d'ions pulvérisés Np divisé par le nombre d'atomes pulvérisés Na et T est égal au nombre d'ions collectés (Ni) divisé par le nombre d'ions pulvérisés (Np). Pour bien optimiser une analyse de type SIMS les deux paramètres Ri et T précédents doivent également être bien optimisés. Le coefficient de transmission T de l'optique est optimisé grâce à une optique électrostatique qui tient compte de la dispersion énergétique et de la dispersion angulaire de la source d'ions secondaires. Le coefficient Ri est optimisé en utilisant la source d'ions primaires qui pulvérise l'échantillon préférentiellement sous la forme d'ions au dépend de la pulvérisation d'atomes neutres. Ainsi par exemple, un faisceau d'ions primaires césum renforcera une émission d'éléments électronégatifs sous forme d'ions négatifs et de façon complémentaire le renforcement d'éléments électro-positifs sera plus sensible en utilisant un bombardement d'ions primaires oxygène et en effectuant une analyse des ions secondaires positifs. En ce qui concerne l'analyse des éléments électropositifs, le bombardement d'un matériau par des ions d'oxygène sous incidence oblique ne permet généralement pas de saturer la surface en oxygène. Il faut dans ces conditions pour renforcer l'émission de ces éléments sous forme d'ions positifs adjoindre un gaz d'oxygène qui permet de saturer la surface de l'échantillon en oxygène. Ce phénomène de renforcement d'émission d'ions positifs a été mis en évidence dans de nombreuses matrices non oxydées telles que le silicium, l'arsénure de gallium et des descriptions correspondantes de ce procédé de renforcement d'émission d'ions positifs peuvent être trouvées par exemple à la page 211 et aux pages 218 à 225 du livre de A. BENNINGHOVEN, F.G. RÜDENAUER ET H.W. WERNER cité précédemment. Lorsqu'il s'agit de matériau oxydé l'utilisation d'un jet d'oxygène apparaît illusoire puisque l'échantillon est naturellement saturé en oxygène. Dans ce cas le renforcement de la sensibilité ne peut être obtenu qu'en augmentant le coef-

ficient de transmission T. Cependant ce renforcement du coefficient de transmission ne peut être obtenu qu'en augmentant proportionnellement les dimensions de l'optique attachée au spectromètre. Cela devrait conduire, par exemple, pour l'appareil de type IMS4F commercialisé par la Demanderesse, à augmenter proportionnellement la dimension du rayon de l'aimant qui est déjà pour ces appareils assez importante de l'ordre de 60 cm. Dès lors pour obtenir, par exemple, un gain de transmission de 5 par rapport à celui déjà existant dans ces appareils il faudrait modifier le rayon de l'aimant pour le porter à environ 3 mètres. Cela montre qu'il n'est pas possible d'augmenter indéfiniment le rapport de transmission des spectromètres sans arriver à des dimensionnements exagérés de ces appareils.

Le but de l'invention est de pallier les inconvénients précités.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de renforcement de l'émission d'ions secondaires positifs dans des matrices oxydées composées de matériau ayant au moins deux éléments de numéros atomiques différents, un lourd et un léger, par un faisceau de particules primaires caractérisé en ce qu'il consiste à insuffler de l'oxygène au-dessus du matériau oxydé en même temps qu'est effectué la pulvérisation dans la couche superficielle des atomes composant la matrice oxydée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront ci-après à l'aide de la description qui suit faite en regard des dessins annexés qui représentent :

- La figure 1 une vue en coupe d'une lentille électromagnétique de tête d'un spectromètre de masse à laquelle est adjoint un dispositif d'aménée d'oxygène au-dessus d'un échantillon à analyser.
- La figure 2 un graphique montrant l'influence sur des matrices oxydées de zircon d'un jet d'oxygène dans le renforcement de l'émission d'ions positifs.

Contrairement à l'enseignement fourni par le livre de A. BENNINGHOVEN, F.G. RÜDENAUER et H.W. WERNER concernant le renforcement d'émissions secondaires par soufflage d'oxygène au-dessus d'un échantillon non oxydé tel que le silicium ou l'arsénure de gallium qui montre qu'à priori, il n'y a pas d'intérêt à utiliser un jet d'oxygène pour traiter une matrice déjà oxydée puisque l'échantillon est par nature déjà saturé en oxygène, le procédé selon l'invention consiste à aller à l'encontre de cet enseignement pour l'appliquer également sur les matrices de matériau déjà oxydé. Contre toute attente une amélioration de sensibilité due au jet d'oxygène sur une matrice de matériau déjà oxydé peut en effet être constatée. Sur des matériaux tels que l'uraninite (UO_2) ou le zircon ($ZrSiO_4$), des émissions d'ions montrant la trace de plomb par exemple peuvent être renforcée considérablement d'un facteur 10 dans l'uraninite et d'un fac-

teur 4 dans le zircon lorsqu'un jet d'oxygène suffisant est appliqué sur ces échantillons en même temps qu'est réalisée par le faisceau primaire une pulvérisation préférentielle des éléments constituant l'échantillon en fonction de leur masse dans sa couche superficielle. De la sorte la couche superficielle n'a plus la composition donnée par la formule chimique du matériau analysé. Il en résulte un appauvrissement en éléments légers tel que l'oxygène et un enrichissement en éléments lourds tel que le zirconium, le plomb ou l'uranium. De ce fait la couche superficielle n'est plus saturée en oxygène et le jet d'oxygène qui est apporté au-dessus de l'échantillon permet de renforcer alors l'émission des ions positifs. Naturellement pour avoir un bon compromis la quantité d'oxygène apportée au-dessus de l'échantillon doit être suffisante pour saturer la couche superficielle. Cependant plus l'intensité du faisceau primaire utilisée pour pulvériser la couche superficielle est grande plus l'arrivée à saturation exige un flux d'oxygène important. Comme selon les matériaux le taux d'érosion de la couche superficielle est variable il faut prévoir un ajustement pour chaque matériau du flux du faisceau primaire et du flux d'oxygène pour rechercher le maximum d'émission secondaire.

Un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est représenté à la figure 1. Dans ce dispositif l'échantillon 1 à analyser est placé sous le bombardement d'un faisceau primaire 2 d'un appareil SIMS. Une pièce support 3 supporte l'objectif de tête 4 de l'appareil formé par une lentille électrostatique 5 comportant un canal central 6 par lequel remonte les ions secondaires arrachés de l'échantillon 1 par le bombardement du faisceau primaire 2 et canalisés au travers de la lentille 5 en direction d'une colonne 7.

Un tube capillaire 8 est fixé en appui sur la périphérie de la lentille 5 par un ressort 9, ce tube 8 étant alimenté par une réserve d'oxygène extérieure non représentée. L'extrémité du tube capillaire 8 est placée en regard de l'échantillon 1 de façon à appliquer un jet d'oxygène au-dessus de la surface de l'échantillon bombardé par le faisceau primaire 2.

Le graphique de la figure 2 fait apparaître l'influence du jet d'oxygène appliqué par le tube capillaire 8 sur la surface d'un échantillon de zircon ($ZrSiO_4$). Il montre que l'intensité du faisceau d'ions émis par l'échantillon et remontant dans le canal central 6, à la suite du bombardement par le faisceau primaire 2, passe de 30 ions par seconde à 135 ions par seconde correspondant à un renforcement de 4,5 lorsque la pression en oxygène passe d'environ 10^{-8} à -10^{-7} Torr à $2,5 \times 10^{-5}$ Torr.

Pour des échantillons d'uraninite UO_2 le gain en performance est encore supérieur, puisqu'un facteur 10 peut être obtenu.

Revendications

1. Procédé de renforcement de l'émission d'ions secondaires positifs dans des matrices oxydées (1) composées de matériau ayant au moins deux éléments de numéros atomiques différents, un lourd et un léger, par un faisceau de particules primaires (2), caractérisé en ce qu'il consiste à insuffler de l'oxygène (8) au-dessus du matériau oxydé en même temps qu'est effectué la pulvérisation dans la couche superficielle des atomes composant la matrice oxydée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau composant la matrice oxydée (1) est du zircon.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la pression en oxygène est réglée fonction du débit de particules primaires (2).
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau composant la matrice oxydée (1) est de l'uraninite.
5. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend un tube capillaire (8) d'arrivée en oxygène fixé en appui sur la lentille (4) composant l'objectif d'extraction et focalisation des ions secondaires.

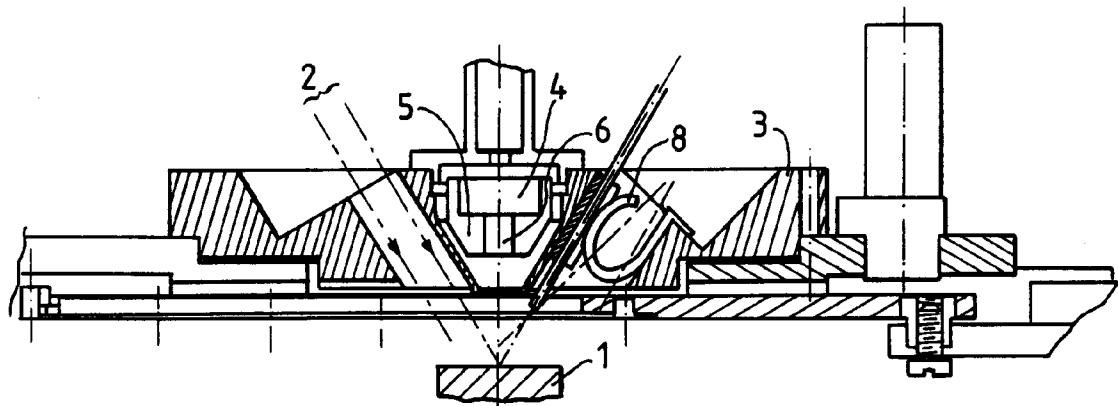


FIG.1

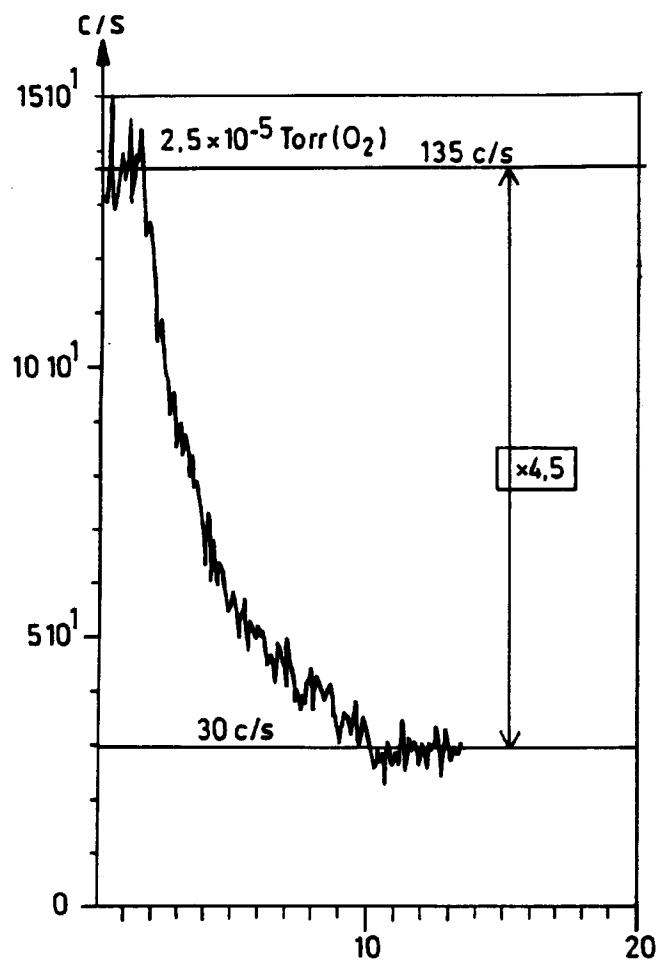


FIG.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 1554

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	US-A-4 687 930 (TAMURA ET AL) * Colonne 2, lignes 35-40 * ---	1	H 01 J 49/10 H 01 J 27/02
Y	INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY AND ION PHYSICS. vol. 45, 1982, AMSTERDAM NL pages 35 - 49 B. BLANCHARD 'ANALYSIS OF SURFACE AND BULK MATERIAL WITH MASS SPECTROSCOPY' * Page 39; figure 3 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			H 01 J G 01 N
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	06-10-1992	HULNE S.L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			