

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 708 976 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**12.11.1997 Patentblatt 1997/46**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **H01J 49/40, H01J 37/252, G01N 23/225**

(21) Anmeldenummer: **95920015.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP95/01767**

(22) Anmeldetag: **10.05.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 95/31000 (16.11.1995 Gazette 1995/49)**

### (54) VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINES FLUGZEIT-SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETERS

PROCESS FOR OPERATING A TIME-OF-FLIGHT SECONDARY ION MASS SPECTROMETER

PROCEDE D'EXPLOITATION D'UN SPECTROMETRE DE MASSE POUR IONS SECONDAIRES  
FONCTIONNANT PAR MESURE DU TEMPS DE VOL

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**FR GB SE**

(74) Vertreter: **Hoffmeister, Helmut, Dr. Dipl.-Phys.**  
**Patentanwalt**  
**Goldstrasse 36**  
**48147 Münster (DE)**

(30) Priorität: **10.05.1994 DE 4416413**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.05.1996 Patentblatt 1996/18**

(56) Entgegenhaltungen:  
• **JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, Bd. 9, Nr. 6, 1.November 1991 Seiten 2864-2871, XP 000236839 SCHWIETERS J ET AL 'HIGH MASS RESOLUTION SURFACE IMAGING WITH A TIME-OF-FLIGHT SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY SCANNING MICROPROBE'**

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

(72) Erfinder: **NIEHUIS, Ewald**  
**D-48308 Senden (DE)**

**EP 0 708 976 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers für die Analyse von Massenspektren, bei denen mehrere feinstrukturierte Massenbereiche in größeren Abständen isoliert auftreten, mit folgenden Schritten:

- a) eine Materialproben-Oberfläche wird mit in regelmäßigen Abständen  $t_z$  (Zykluszeit) aufeinanderfolgenden Primärionenpulsen beschossen,
- b) die von den Primärionen aus der Materialproben-Oberfläche herausgelösten Sekundärionen verschiedener Massen  $m$  werden auf die gleiche Energie beschleunigt,
- c) die masseabhängige Flugzeit  $t$  wird über einen Weg  $l$  gemessen und daraus die Masse bestimmt.

Im vorgenannten Verfahren ist die Flugzeit  $t$  der Wurzel aus der Masse proportional ( $t$  proportional  $\sqrt{m}$ ). Die Zahl der Sekundärionen, die einer bestimmten Masse  $m$  entsprechen, ergeben innerhalb einer festgelegten Zykluszeit  $t_z$  in bestimmten Zeitabständen  $t_m$  Feinstruktur-Maxima in "Nominalmassen-Bereichen", wobei letztere jeweils einem ganzzahligen Atom- oder Molekulargewicht von Element- oder Molekularionen entsprechen. Die Amplituden der Feinstruktur-Maxima erlauben eine qualitative und quantitative Analyse der Zusammensetzung der Materialprobenoberfläche.

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie, auch TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry) genannt, ist bekannt (vgl. Analytical Chemistry, 1992, Vol. 64, S. 1027 ff und 1993, Vol. 65, S. 630 A ff.). Sie dient zur chemischen Analyse von Festkörperoberflächen.

Dabei wird die Probenoberfläche mit einem gepulsten Primärionenstrahl der Pulsdauer  $t_p$  beschossen. Durch den Primärionenstrahl werden Sekundärionen aus der Probenoberfläche herausgelöst. Die herausgelösten Sekundärionen werden in einem Extraktionsfeld auf eine gleiche Energie  $E$  beschleunigt (einige KeV). Danach durchlaufen sie eine Flugstrecke  $l$ , an deren Ende sie mittels eines zeitauflösenden Detektors nachgewiesen werden. Die Sekundärionen sind in ihrer überwiegenden Mehrzahl einfach geladen.

Für die Flugzeit der Sekundärionen gilt:

$$t = l/v = \frac{l}{\sqrt{2E}} \cdot \sqrt{m} = \text{const} \cdot \sqrt{m} \quad (1)$$

Somit kann aus der so bestimmten Flugzeit  $t$  bei gleicher Energie  $E$  die genaue Masse  $m$  eines Sekundärions ermittelt werden.

Die Registrierung der Sekundärionen erfolgt je nach gewünschtem Massenbereich innerhalb eines Zeitintervalles, genannt Zykluszeit  $t_z$ , nach dem Zeitpunkt des Auftreffens des Primärionenpulses, wobei

aus obiger Beziehung (1) folgt:

$$t_z = \text{const} \cdot \sqrt{m_{\max}} \quad (2)$$

$m_{\max}$  = größte Masse innerhalb des gewünschten Massenbereiches

Nach Ablauf dieser Zykluszeit kann der nächste Primärionenpuls auf die Probe treffen. Die Messung der Flugzeiten erfolgt demnach mit einer Wiederholfrequenz  $f = 1/t_z$ . Pro Zyklus werden nur sehr wenige Sekundärionen erzeugt und nachgewiesen, typisch 0,1 bis 10. Ein Massenspektrum mit einer ausreichenden Dynamik über mehrere Größenordnungen, d.h. einem ausreichenden Verhältnis von höchster zu niedrigster Intensität, entsteht durch Akkumulation der Zählereignisse über eine große Zahl von Zyklen. Die Meßzeit beträgt dann typischerweise etwa 100 bis 1000 s.

Aus der Probenoberfläche werden sowohl Elementionen als auch Molekülionen herausgelöst. Die genaue Masse einer Sekundärionenspezies, die ein Elemention oder Molekülion sein kann, ergibt sich aus der Summe der Atomgewichte. Die einzelnen Atomgewichte weichen aufgrund der Bindungsenergie der Atomkerne geringfügig von ganzzahligen Werten ab, so daß sich zu beiden Seiten eines ganzzahligen Wertes die vorgenannten Nominalmassen-Bereiche ergeben. Die genauen Massen von Element- und Molekülionen unterscheiden sich nur geringfügig. Als Beispiel für Sekundärionenspezies von 27 u: Aluminium<sup>+</sup>: 26,99154 u; C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>: 27,023475 u. Durch eine genügend hohe Massenauflösung können die verschiedenen Sekundärionenspezies voneinander getrennt, d. h. in Feinstruktur-Maxima aufgelöst werden und somit Elemente und Verbindungen getrennt nachgewiesen werden. Die Trennung solcher verschiedener Spezies ist eine wesentliche Voraussetzung für einen Spurennachweis von Verbindungen und Elementen.

Bei der TOF-SIMS beschreibt die Massenauflösung  $m/\Delta m$ , welche Massendifferenz  $\Delta m$  bei einer Masse  $m$  noch in zwei Feinstruktur-Maxima getrennt werden kann. Sie hängt entscheidend von der Primärionenpulsdauer  $t_p$  ab. Weitere Faktoren für die Auftrennung sind das Auflösungsvermögen des Flugzeitanalysators, sowie die Zeitauflösung von Detektor und Registrierelektronik, die jedoch nicht Gegenstand der Erfindung bilden.

Das TOF-SIMS-Verfahren wird nicht nur zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung eingesetzt, sondern es erlaubt auch die Aufnahme von lateralen Verteilungen der verschiedenen Elemente und Verbindungen mit hoher Ortsauflösung im sub- $\mu\text{m}$  Bereich. Dazu wird der Primärionenstrahl auf einen sehr kleinen Punkt fokussiert und mit Hilfe einer Ablenkvorrichtung über die Probe gerastert. Für jeden Rasterpunkt wird ein Massenspektrum aufgenommen und ausgewertet. Anschließend kann aus den Ergebnissen für eine Vielzahl

von Rasterpunkten (typisch z.B. 256 x 256) ein Verteilungsbild erzeugt werden (abbildendes TOF-SIMS). Des weiteren kann durch Probenabtrag mittels des Primärionenstrahls oder mittels einer zusätzlichen Ionenquelle und einer Analyse in verschiedenen Erosionstiefen eine Tiefenverteilung der verschiedenen Spezies gemessen werden (Tiefenprofil).

Die für eine hohe Massenauflösung notwendige Primärionenpulsdauer beträgt bei typischer Driftstrecke  $l$  von ca. 2m nur wenige Nanosekunden. Die Primärionenpulse werden durch ein geeignetes Strahlpulsungsverfahren aus dem statischen Strahl einer Ionenquelle erzeugt. Die Anzahl der Primärionen pro Puls ergibt sich aus dem statischen Strom der Ionenquelle  $I_p$  und der Pulsdauer  $t_p$ :

$$N_p = I_p \cdot t_p / e \quad (e: \text{Elementarladung}) \quad (3)$$

Daraus wird ersichtlich, daß bei Verkürzung der Primärpulsdauer die Zahl der Primärionen pro Puls abnimmt. Dies hat zur Folge, daß dann mehr Primärionenpulse benötigt werden, um die gleiche Zahl von Sekundärionen zu erzeugen und nachzuweisen. Das bedeutet, daß die Meßzeit zunimmt. Diese Zunahme der Meßzeit wird vor allem bei feinfokussierten Ionenquellen für die Mikrobereichsanalyse zum Problem, da hier nur sehr kleine Ionenströme  $I_p$  zur Verfügung stehen. Die Aufnahme von Spektren mit einer hohen Dynamik, die Aufnahme von lateralen Verteilungsbildern sowie die Tiefenprofilierung mit hoher Dynamik führen dann häufig zu Meßzeiten von größer einer Stunde bis zu mehreren Stunden.

Eine Verkürzung der Meßzeit ist beim Stand der Technik nur möglich durch eine Verlängerung der Primärpulsdauer  $t_p$  mit entsprechendem Verlust an Massenauflösung, oder durch Erhöhung der Wiederholrate mit entsprechender Einschränkung des erfaßten Massenbereichs (s. Gl. 2).

Es stellt sich die Aufgabe, für das Betreiben eines Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometers ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe die Meßzeiten ohne Verlust an Massenauflösung und ohne Reduzierung des Massenbereichs verkürzt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst bei einem Verfahren der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- d) jeder Primärionenimpuls aus mehreren Teilimpulsen besteht,
- e) jeder Teilimpuls so schmal ist, daß er die Auflösung der feinstrukturierten Massenbereiche erlaubt,
- f) der Abstand  $t_B$  der Teilimpulse größer als die Breite der feinstrukturierten Massenbereiche ist,
- g) die Anzahl  $n$  der Teilimpulse so gewählt ist, daß

$$n \cdot t_B$$

kleiner als die Abstände zwischen den feinstrukturierten Massenbereichen ist,

h) die  $n$  zu den Teilimpulsen gehörenden Spektren jedes feinstrukturierten Massenbereiches addiert werden.

Mit anderen Worten: Die Oberfläche wird im Zeitintervall  $t_z$  (vgl. Gl. 2) nicht mit einem einzigen kurzen Primärionenpuls, sondern innerhalb der Zykluszeit  $t_z$  mit einer Folge von mehreren, im wesentlichen gleichen Teilimpulsen in kurzem zeitlichen Abstand beschossen. Der Abstand zweier Teilimpulse ist größer als die Flugzeitdifferenz von Element- und Molekülionen einer ganzzahligen Nominalmasse; außerdem ist der Abstand vom ersten zum letzten Primärionen-Teilimpuls kleiner als die Flugzeitdifferenz zwischen den Nominalmassen im erfaßten Massenbereich. Durch Addition der  $n$  sich ergebenden Feinmaxima läßt sich das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung wesentlich verbessern, ohne die Meßzeit zu erhöhen. Vorzugsweise besteht die Folge aus  $n = 3$  bis  $n = 20$  Teilimpulsen.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist demnach ein Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer, bei dem eine Materialproben-Oberfläche impulsartig mit Primärionen beschossen wird (Primärionenpulse) und die Primärionen aus der Materialproben-Oberfläche Sekundärionen verschiedener Massen  $m$  herauslösen. Diese werden mit derselben Energie  $E$  nach dem Herauslösen beaufschlagt. Die masseabhängige Flugzeit  $t$  wird über einen Weg  $l$  gemessen, wobei die Flugzeit  $t$  der Wurzel aus der Masse proportional ist und die Zahl der Sekundärionen, die einer bestimmten Masse  $m$  entsprechen, innerhalb einer festgelegten Zykluszeit  $t_z$  in bestimmten Zeitabständen  $t_m$  Feinstruktur-Maxima ergeben, wobei letztere jeweils etwa einem ganzzahligen Atom- oder Molekulargewicht von Element- oder Molekularionen entsprechen.

Die Amplituden der Feinstruktur-Maxima erlauben eine qualitative und quantitative Analyse der Zusammensetzung der Materialprobenoberfläche. Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch eine gepulste Primärionenquelle, mit der die Materialproben-Oberfläche im Zeitintervall  $t_z$  mit einer Folge von  $n$  im wesentlichen gleichen Primärionen in kurzem zeitlichen Abstand  $t_B$  beschießbar ist, wobei der zeitliche Abstand  $t_B$  zweier Primärionenpulse größer ist als die Flugzeitdifferenz von Element- und Molekülionen eines Nominalmassenbereiches und außerdem der Abstand

$$t_A = n \cdot t_B$$

vom ersten zum letzten Primärionenpuls kürzer ist als die Flugzeitdifferenz zwischen den Nominalmassen im erfaßten Massenbereich, wobei die  $n$  Feinstruktur-Ma-

xima, die zu derselben Sekundärionenspezies gehören, addierbar sind.

Ein Ausführungsbeispiel des Verfahrens und der Vorrichtung wird in der Zeichnung erläutert. Die Figuren der Zeichnung zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Anordnung eines Flugzeit-Massenspektrometers
- Fig. 2 ein Massenspektrum, das nach dem Stand der Technik gewonnen wurde
- a) Übersichtsspektrum im Massenbereich 1-50 u
- b) Detail im Massenbereich 26.5 - 28.5 u
- Fig. 3 ein Massenspektrum, das im Betriebsverfahren gemäß Erfindung gewonnen wurde
- a) Übersichtsspektrum im Massenbereich 1-50 u
- b) Detail im Massenbereich 26.5 - 28.5 u
- Fig. 4 Sekundärionenverteilungsbilder, die nach dem Stand der Technik gewonnen wurden
- Fig. 5 Sekundärionenverteilungsbilder, die im Betriebsverfahren gemäß Erfindung gewonnen wurden.

Fig. 1 zeigt das Meßprinzip des TOF-SIMS-Verfahrens. Eine kontinuierlich arbeitende Ionenquelle IQ wird mit Hilfe eines geeigneten Strahlpulsers PS gepulst, wobei sich die bereits genannten Primärionenpulse ergeben.

Anschließend wird der gepulste und mit einem Massenfilter MF gefilterte Primärionenstrahl mit einer Fokussierungseinheit FK und einer Rastereinheit RS auf die Probe P (Target) fokussiert und positioniert. Alle vom Primärionenstrahl erzeugten, einfach geladenen Sekundärionen werden mit Hilfe einer Absaugspannung  $U_{ac}$  auf die gleiche Energie E beschleunigt. Ihre Laufzeit wird anschließend in einem Flugzeitanalysator FZA mit räumlichen und zeitlichen Fokussierungseigenschaften vermessen. Für den Nachweis dient ein geeigneter zeitaufauflösender Ionendetektor ID. Die Ausgangspulse des Ionendetektors ID werden von der Registrierelektronik, bestehend aus einem Diskriminator DS und einem Time-to-Digital-Converter TDC in Verbindung mit einem schnellen Speicher, verarbeitet.

Ein typisches Meßergebnis, das nach dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik aufgenommen wurde, zeigen Fig. 2a und 2b. Hier wurde ein einziger Primärionenpuls pro Zykluszeit  $t_z$  mit einer Pulsdauer von 1,3 ns verwendet. Über die Zykluszeit von 100  $\mu$ s werden die ausgelösten Sekundärionen registriert und alle Ereignisse über insgesamt  $1695 \cdot 10^7$  Zyklen addiert. Die Meßzeit beträgt hier demnach  $1695 \text{ s} = 28 \text{ min}$ . Im vor-

liegenden Falle handelt es sich bei der Probe um einen Siliziumwafer mit einer Aluminiumteststruktur. Fig. 2a zeigt das Übersichtsspektrum im Massenbereich (Nominalmassen) von 1 bis 50 u.

Fig. 2b zeigt im Detail die Feinstruktur der Maxima im Massenbereich von 26,5 bis 28,5 u des Spektrums gemäß Fig. 2a. Hier wird die Trennung diverser Atom- und Molekülionen mit Hilfe der hohen Massenauflösung deutlich. Es ergibt sich bei der Nominalmasse 27 eine Trennung in  $\text{Al}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , bei der Nominalmasse 28 eine Trennung in  $\text{Si}^+$ ,  $\text{AlH}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Infolge der genauen Massen der Elemente des Periodensystems können sich zwischen den Maxima der Nominalmassen 27 und 28 keine weiteren Maxima befinden, z.B. zwischen  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  und  $\text{Si}^+$ .

Um die Meßzeit wesentlich zu verkleinern bzw. bei vorgegebener Meßzeit die Zahl der registrierten Sekundärionen und damit die Dynamik zu erhöhen, wählt man eine Betriebsweise, die der Erfindung entspricht und die in den Abbildungen Fig. 3a und 3b zum Ausdruck kommt. Hier sind statt eines einzigen Primärionenimpulses 12 Teilimpulse gleicher Pulsdauer mit einem zeitlichen Abstand von 25 ns eingesetzt worden bei einer unveränderten Zykluszeit  $t_z$  von 100  $\mu$ s.

Fig. 3a zeigt das Übersichtsspektrum im Massenbereich 1 bis 50 u. Klar erkennbar ist die Trennung der verschiedenen Nominalmassen. Die Flugzeitdifferenz zwischen  $m = 49$  und  $m = 50$  ist damit größer als

$$12 \cdot 25 \text{ ns} = 300 \text{ ns}.$$

In Fig. 3b ist die Feinstruktur desselben Massenspektrums im Massenbereich von 26,5 bis 28,5 u gezeigt. Klar erkennbar ist die 12fache Überlagerung der Peakstruktur aus Fig. 2b durch die Anwendung der Folge von 12 Teilimpulsen mit definiertem Abstand. Durch die Wahl des Abstandes von 25 ns wird eine Überlagerung der Maxima, die zu verschiedenen Primärionenimpulsen gehören, vermieden, so daß eine Zuordnung der Peakserie zu einer bestimmten Verbindung möglich ist. Es werden wie in Fig. 2b bei der Nominalmasse 27 die Maxima für  $\text{Al}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  nachgewiesen sowie bei der Nominalmasse 28 die Maxima für  $\text{Si}^+$ ,  $\text{AlH}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ .

Es wurden alle Ereignisse wiederum über insgesamt  $1695 \cdot 10^7$  Zyklen addiert. Die Meßzeit beträgt hier wie in Fig. 2a und 2b  $1695 \text{ s} = 28 \text{ min}$ . Das Beispiel zeigt, daß bei gleicher Meßzeit die 12fache Sekundärionenintensität registriert werden kann ohne Verlust an Massenauflösung und ohne störende Peakinterferenzen. Dementsprechend kann durch Addition der Intensitäten der jeweiligen Sekundärionenspezies die gleiche Information wie in Fig. 2a und 2b in einem 1/12 der Meßzeit gewonnen werden. Dies bedeutet hier beispielsweise eine Verkürzung der Meßzeit von 28 min auf 2,3 min.

Die der Erfindung entsprechende Betriebsart verkürzt ebenso die Aufnahmezeit für Sekundärionenbilder. Hier wird eine Analyse wie in Fig. 2 bzw. Fig. 3 für

jeden Bildpunkt (Pixel) durchgeführt und anschließend werden die Verteilungsbilder der verschiedenen Sekundärionenspezies konstruiert.

Fig. 4 zeigt Verteilungsbilder mit einer Betriebsweise gemäß dem Stand der Technik. Es wurde pro Zyklus ein einziger Primärionenpuls eingesetzt. Die Ereignisse für jeden Bildpunkt wurden über 200 Zyklen addiert und ausgewertet. Die Gesamtmeßzeit für 256 x 256 Bildpunkte beträgt 1310 s = 22 min.

Fig. 5 zeigt Verteilungsbilder der gleichen Probe mit einer Betriebsart gemäß Erfindung. Es wurde eine Pulsfolge von 12 Teilimpulsen pro Zyklus im Abstand von 25 ns eingesetzt. Die Ereignisse über 200 Zyklen wurden addiert und ausgewertet. Die gesamte Meßzeit beträgt wie in Fig. 4 1310 s = 22 min. Durch den Betrieb gemäß Erfindung ist die Intensität und die Dynamik in den Sekundärionenverteilungsbildern deutlich größer bei gleicher Meßzeit und gleichem Informationsgehalt. So werden in Fig. 4 nur 47 Sekundärionen  $Al^+$  im hellsten Bildpunkt registriert, während in Fig. 5 insgesamt 411 Sekundärionen im hellsten Bildpunkt enthalten sind. Ähnliche Verbesserungen der Bildqualität bei gleicher Aufnahmezeit zeigen auch die anderen Verteilungen von  $C_2H_3^+$ ,  $Si^+$  und  $AlH^+$ . Für gleiche Bildqualität ergibt sich eine entsprechende Verkürzung um einen Faktor 12 der Bildaufnahmezeit.

Die verfahrensmäßige Verwendung einer Zeitimpulsfolge anstelle eines Einzelpulses läßt sich auch auf analoge Verfahren anwenden, insbesondere auf die Gasphasenanalyse mit der Flugzeit-Massenspektroskopie. Die Ionenerzeugung erfolgt hier mit einem Elektronenpuls; die erzeugten Gasionen werden beschleunigt und ihre Massen mittels einer Flugzeitmessung bestimmt. Wird anstelle eines einzelnen Elektronenpulses eine Folge von Elektronenpulsen eingesetzt, so läßt sich wie bei der TOT-SIMS - mutatis mutandis - eine Verkürzung der Meßzeit bei der hochauflösenden Flugzeit-Massenspektroskopie erreichen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers für die Analyse von Massenspektren, bei denen mehrere feinstrukturierte Massenbereiche in größeren Abständen isoliert auftreten, mit folgenden Schritten:

- a) eine Materialproben-Oberfläche wird mit in regelmäßigen Abständen  $t_z$  (Zykluszeit) aufeinanderfolgenden Primärionenpulsen beschossen,
- b) die von den Primärionen aus der Materialproben-Oberfläche herausgelösten Sekundärionen verschiedener Massen  $m$  werden auf die gleiche Energie beschleunigt,
- c) die masseabhängige Flugzeit  $t$  wird über einen Weg  $l$  gemessen und daraus die Masse be-

stimmt,

dadurch gekennzeichnet, daß

- d) jeder Primärionenimpuls aus mehreren Teilimpulsen besteht,
- e) jeder Teilimpuls so schmal ist, daß er die Auflösung der feinstrukturierten Massenbereiche erlaubt,
- f) der Abstand  $t_B$  der Teilimpulse größer als die Breite der feinstrukturierten Massenbereiche ist,
- g) die Anzahl  $n$  der Teilimpulse so gewählt ist, daß

$$n \cdot t_B$$

kleiner als die Abstände zwischen den feinstrukturierten Massenbereichen ist,

- h) die  $n$  zu den Teilimpulsen gehörenden Spektren jedes feinstrukturierten Massenbereiches addiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Folge aus  $n = 3$  bis  $n = 20$  Primärionenpulsen besteht.

3. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem

- a) eine Materialproben-Oberfläche mit in regelmäßigen Abständen  $t_z$  (Zykluszeit) aufeinanderfolgenden Primärionenpulsen beschossen wird,
- b) die von den Primärionen aus der Materialproben-Oberfläche herausgelösten Sekundärionen verschiedener Massen  $m$  auf die gleiche Energie beschleunigt werden,
- c) die masseabhängige Flugzeit  $t$  über einen Weg  $l$  gemessen und daraus die Masse bestimmt wird,

gekennzeichnet durch

eine gepulste Primärionenquelle, mit der die Materialproben-Oberfläche im Zeitintervall  $t_z$  mit einer Folge von  $n$  im wesentlichen gleichen Primärionen in kurzem zeitlichen Abstand  $t_B$  beschießbar ist, wobei der zeitliche Abstand  $t_B$  zweier Primärionenpulse größer ist als die Flugzeitdifferenz von Element- und Molekülionen eines Nominalmassenbereiches und außerdem der Abstand

$$t_A = n \cdot t_B$$

vom ersten zum letzten Primärionenpuls kürzer ist

als die Flugzeitdifferenz zwischen den Nominalmassen im erfaßten Massenbereich, wobei die n Feinstruktur-Maxima, die zu derselben Sekundärionenspezies gehören, addierbar sind.

5

## Claims

1. A method of operating a time-of-flight secondary-ion mass spectrometer for analysing mass spectra, wherein several finely structured ranges of mass appear in isolation and at relatively large intervals, comprising the following steps:

10

a) the surface of a sample of material is bombarded with primary-ion pulses which succeed one another at regular intervals  $t_z$  (cycle times),

15

b) the secondary ions of different masses m released by the primary ions from the surface of the sample of material are accelerated to the same level of energy,

20

c) the mass-dependent time of flight t is measured over a path 1 and the mass is determined therefrom,

25

characterised in that

d) each primary-ion pulse consists of several subsidiary pulses,

30

e) each subsidiary pulse is short enough to allow resolution of the fine-structured ranges of mass,

35

f) the interval  $t_B$  between the subsidiary pulses is longer than the fine-structured ranges of mass are wide,

40

g) the number n of the subsidiary pulses is selected such that

$$n \cdot t_B$$

45

is smaller than the intervals between the fine-structured ranges of mass, and

h) the n spectra associated with the subsidiary pulses of each fine-structured range of mass are added together.

50

2. A method according to Claim 1, characterised in that the series consists of  $n = 3$  to  $n = 20$  primary-ion pulses.

55

3. A time-of-flight secondary-ion mass spectrometer

for carrying out the method according to Claim 1 or 2, wherein

a) the surface of a sample of material is bombarded with primary-ion pulses which succeed one another at regular intervals  $t_z$  (cycle times),

b) the secondary ions of different masses m released by the primary ions from the surface of the sample of material are accelerated to the same level of energy,

c) the mass-dependent time of flight t is measured over a path 1 and the mass is determined therefrom,

characterised by

a pulsed source of primary ions with which the surface of the sample of material can be bombarded within the time interval  $t_z$  with a series of n substantially identical primary ions at brief time intervals  $t_B$ , wherein the time interval  $t_B$  between two primary-ion pulses is greater than the time-of-flight difference between the elemental and molecular ions of a nominal mass range, and furthermore the interval

$$t_A = n \cdot t_B$$

between the first and last primary-ion pulse is shorter than the time-of-flight difference between the nominal masses in the detected range of masses, wherein the n fine-structure maxima which are associated with the same species of secondary ions can be added together.

## Revendications

1. Procédé d'exploitation d'un spectromètre de masse pour ions secondaires fonctionnant par mesure du temps de vol pour l'analyse de spectres de masses dans lesquels plusieurs domaines massiques finement structurés apparaissent de façon isolée à des intervalles importants l'un de l'autre, qui comprend les étapes suivantes:

a) une surface d'échantillon de matière est bombardée par des impulsions successives d'ions primaires à intervalles de temps réguliers  $t_z$  (temps de cycle);

b) les ions secondaires de diverses masses m, extraits de la surface de l'échantillon de matière par les ions primaires, sont accélérés à la même

me énergie,

c) le temps de vol  $t$  qui dépend de la masse est mesuré sur un trajet  $l$  et la masse est déterminée à partir de cette mesure;

5

caractérisé en ce que,

d) chaque impulsion d'ions primaires se compose de plusieurs impulsions partielles,

10

e) chaque impulsion partielle est suffisamment petite pour permettre la résolution des domaines massiques finement structurés,

15

f) l'intervalle de temps  $t_B$  entre impulsions partielles est supérieur à la largeur des domaines massiques finement structurés,

g) le nombre  $n$  des impulsions partielles est choisi d'une manière telle que le produit

20

$$n \cdot t_B$$

25

est plus petit que les intervalles de temps entre les domaines massiques finement structurés,

h) les  $n$  spectres qui appartiennent aux impulsions partielles de chaque domaine massique finement structuré sont additionnés.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séquence se compose de  $n = 3$  à  $n = 20$  impulsions d'ions primaires.

35

3. Spectromètre de masse pour ions secondaires fonctionnant par mesure du temps de vol, destiné à mettre en oeuvre le procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel:

40

a) une surface d'échantillon de matière est bombardée par des impulsions successives d'ions primaires à intervalles de temps réguliers  $t_z$  (temps de cycle);

45

b) les ions secondaires de diverses masses  $m$ , extraits de la surface de l'échantillon de matière par les ions primaires, sont accélérés à la même énergie,

50

c) le temps de vol  $t$  qui dépend de la masse est mesuré sur un trajet  $l$  et la masse est déterminée à partir de cette mesure;

55

caractérisé par

une source pulsée d'ions primaires au moyen

de laquelle la surface d'échantillon de matière peut, dans un intervalle de temps  $t_z$ , être bombardée par une séquence de  $n$  ions primaires sensiblement égaux séparés par un bref intervalle de temps  $t_B$ , l'intervalle de temps  $t_B$  entre deux impulsions d'ions primaires étant supérieur à la différence entre les temps de vol d'ions élémentaires et moléculaires d'un domaine de masses nominales et l'intervalle de temps

$$t_A = n \cdot t_B$$

de la première à la dernière impulsion d'ions primaires étant en outre plus court que la différence entre les temps de vol des masses nominales du domaine massique détecté, les  $n$  maxima finement structurés qui appartiennent à la même espèce d'ions secondaires pouvant être additionnés.

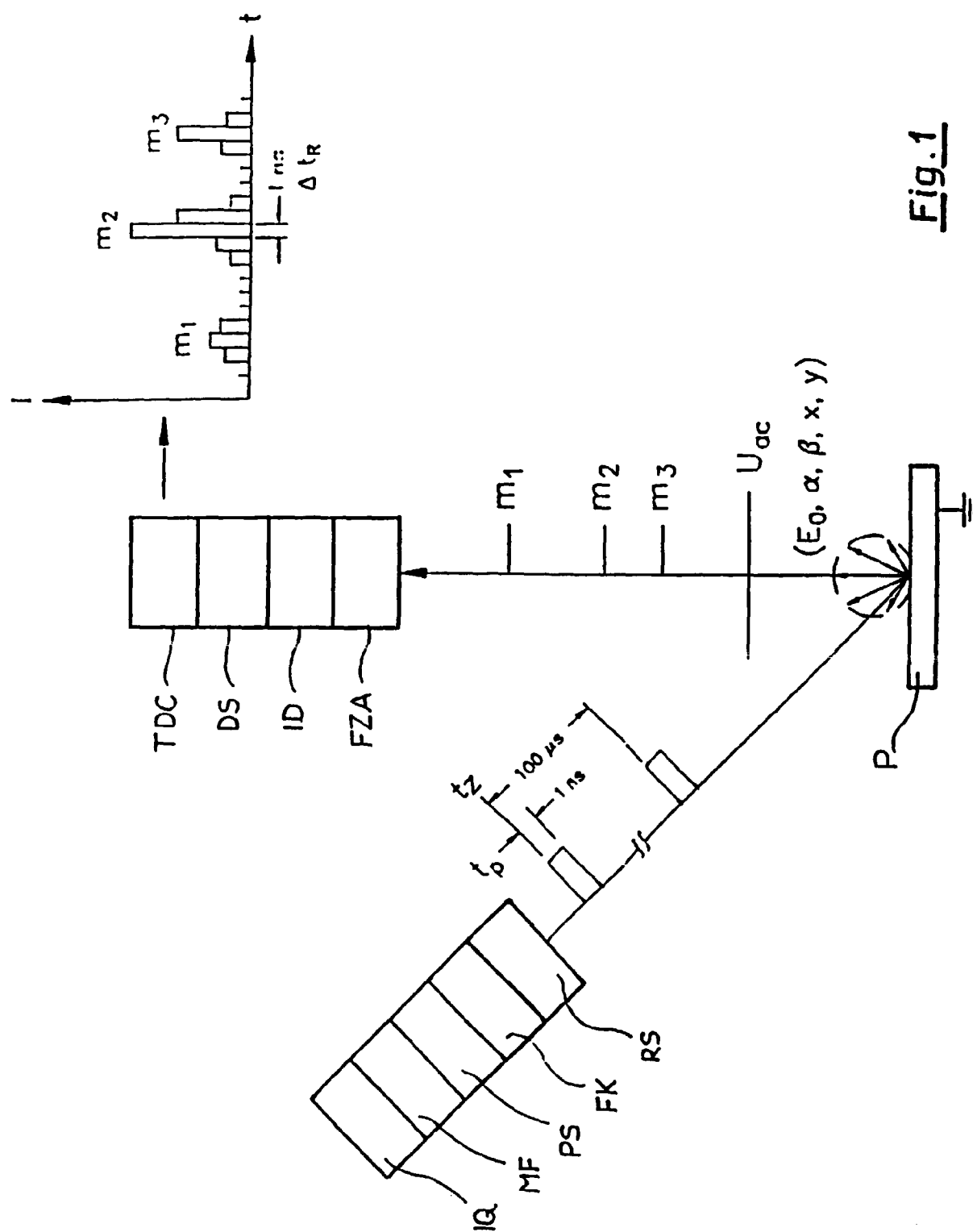
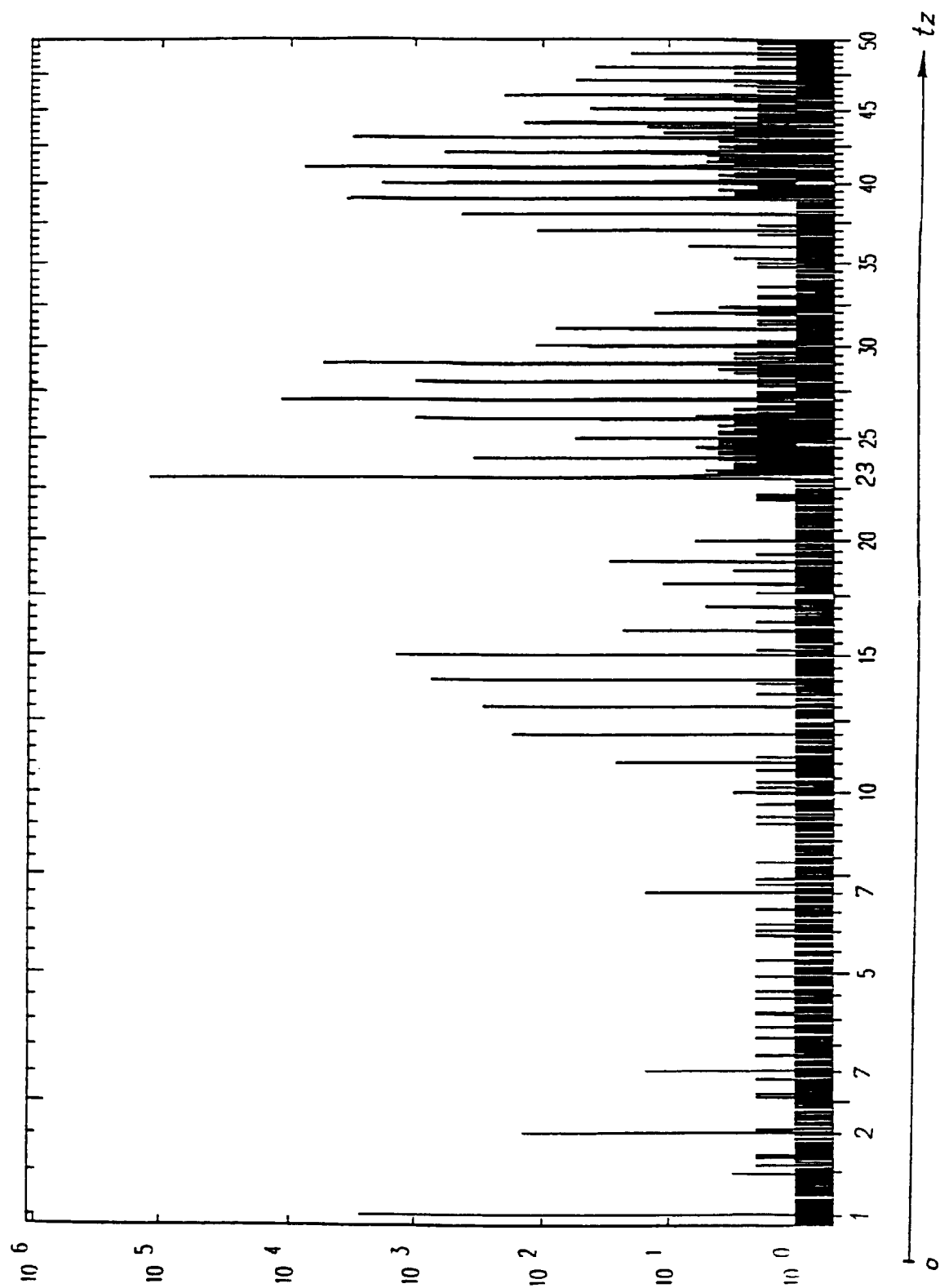
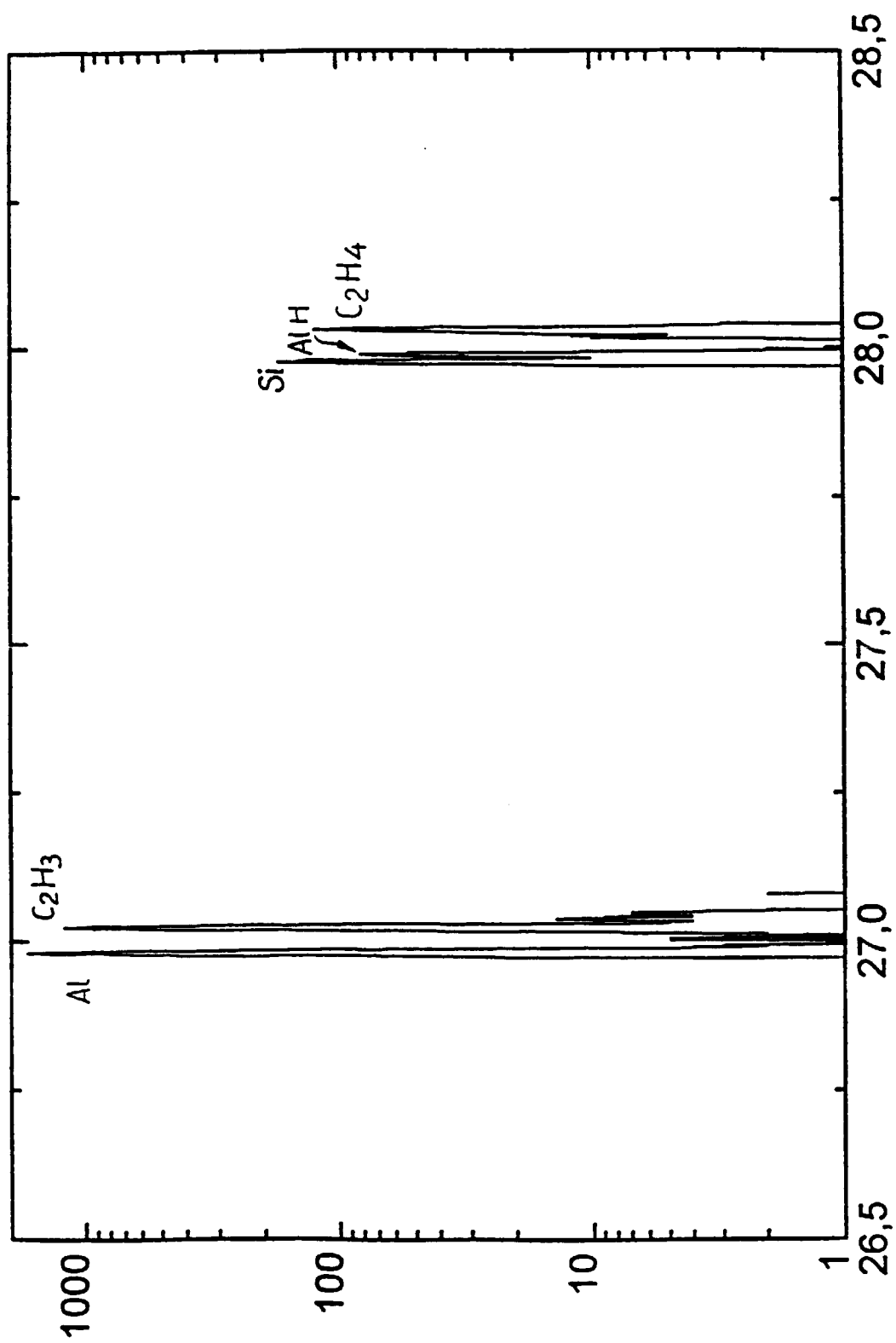
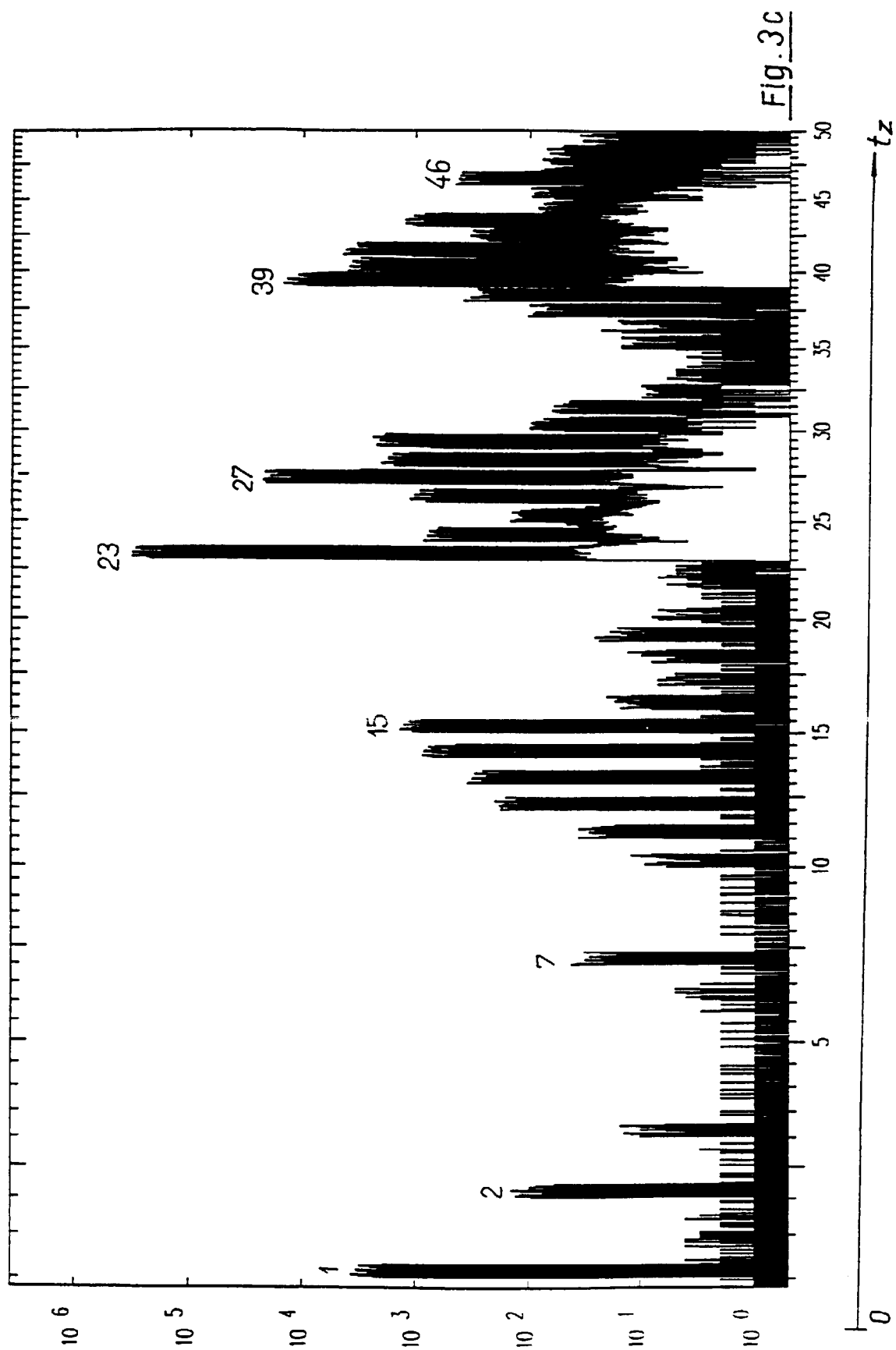


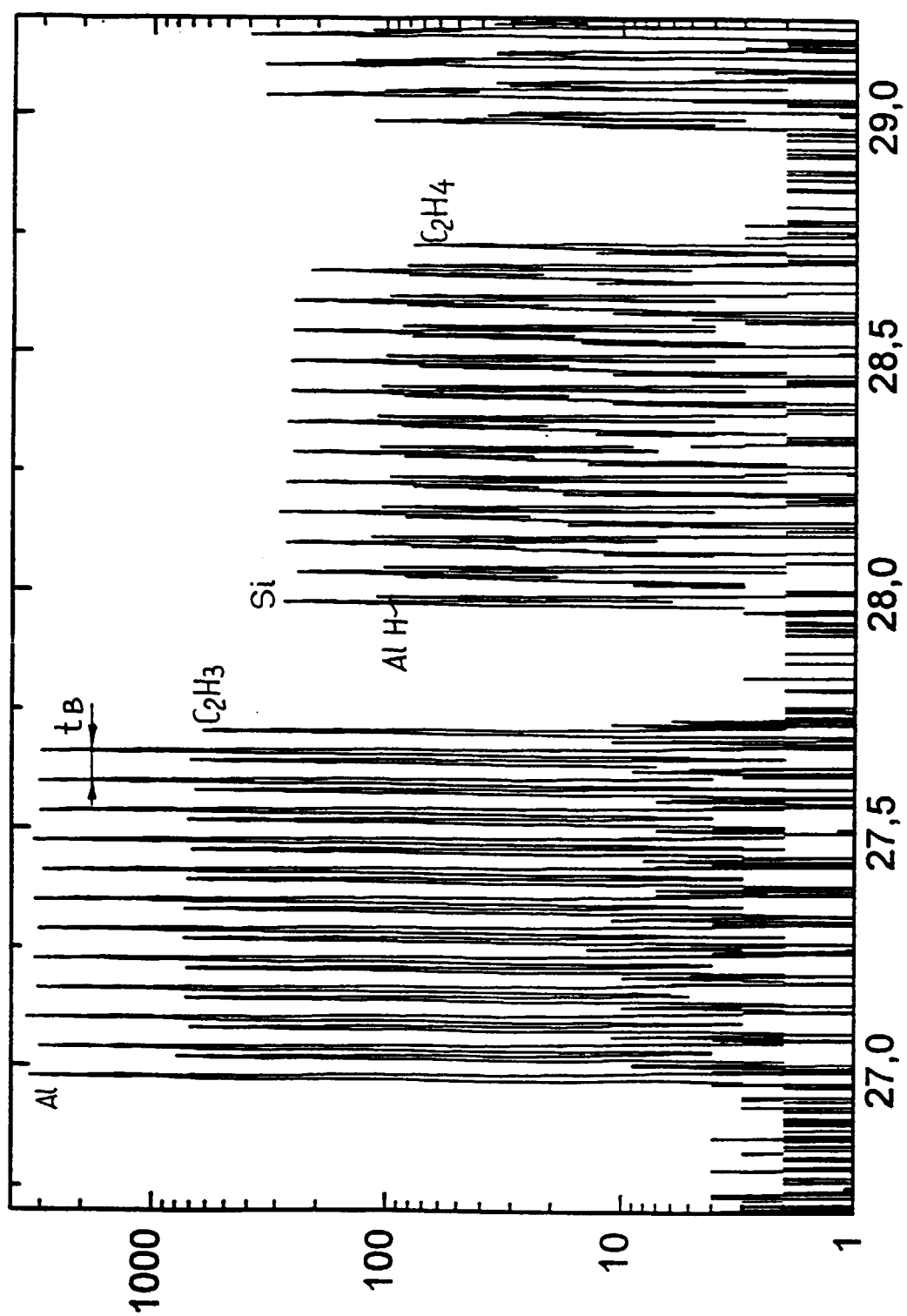
Fig. 1



Fig. 2a

Fig. 2 b



Fig. 3b

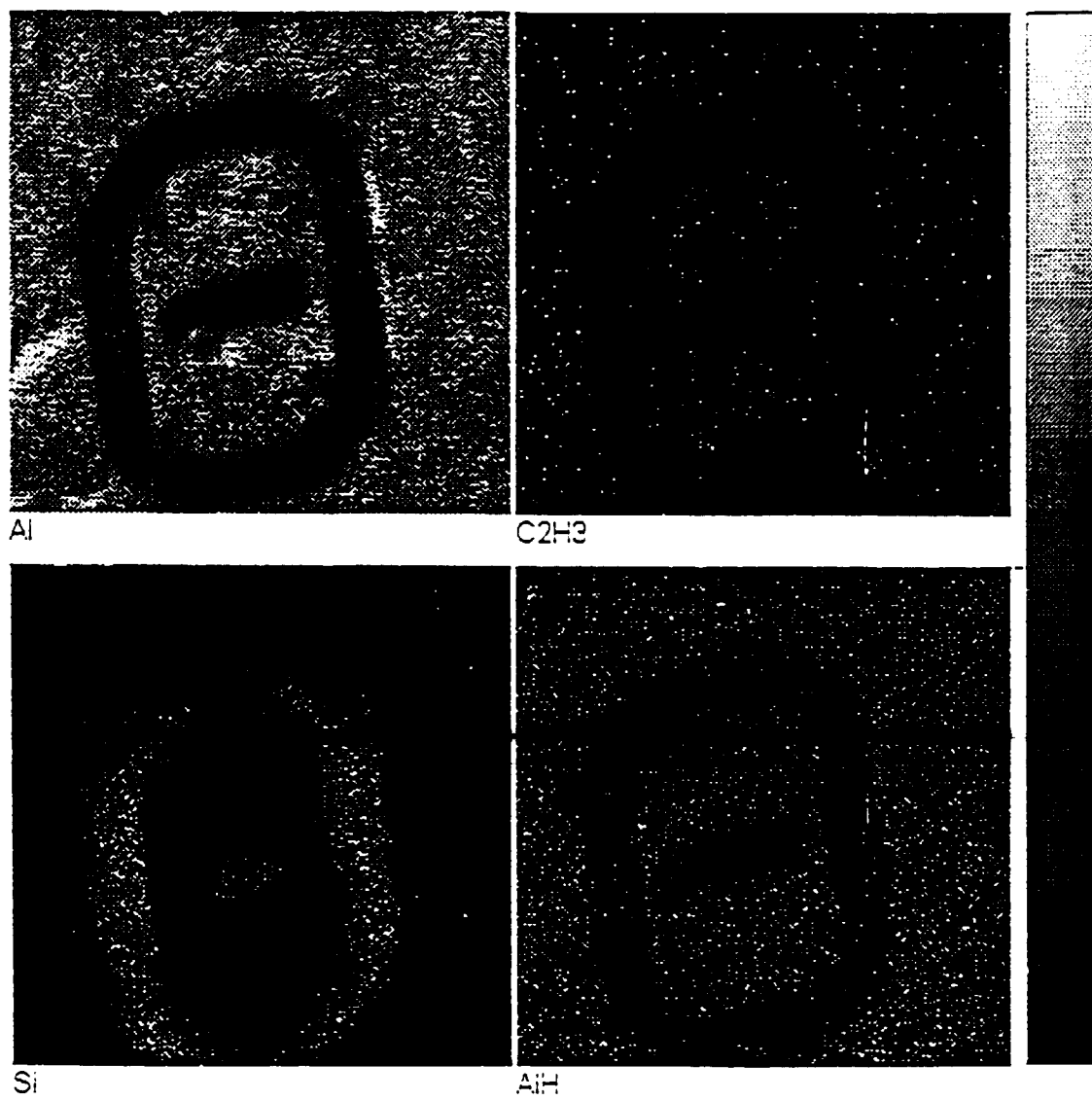


Fig.4

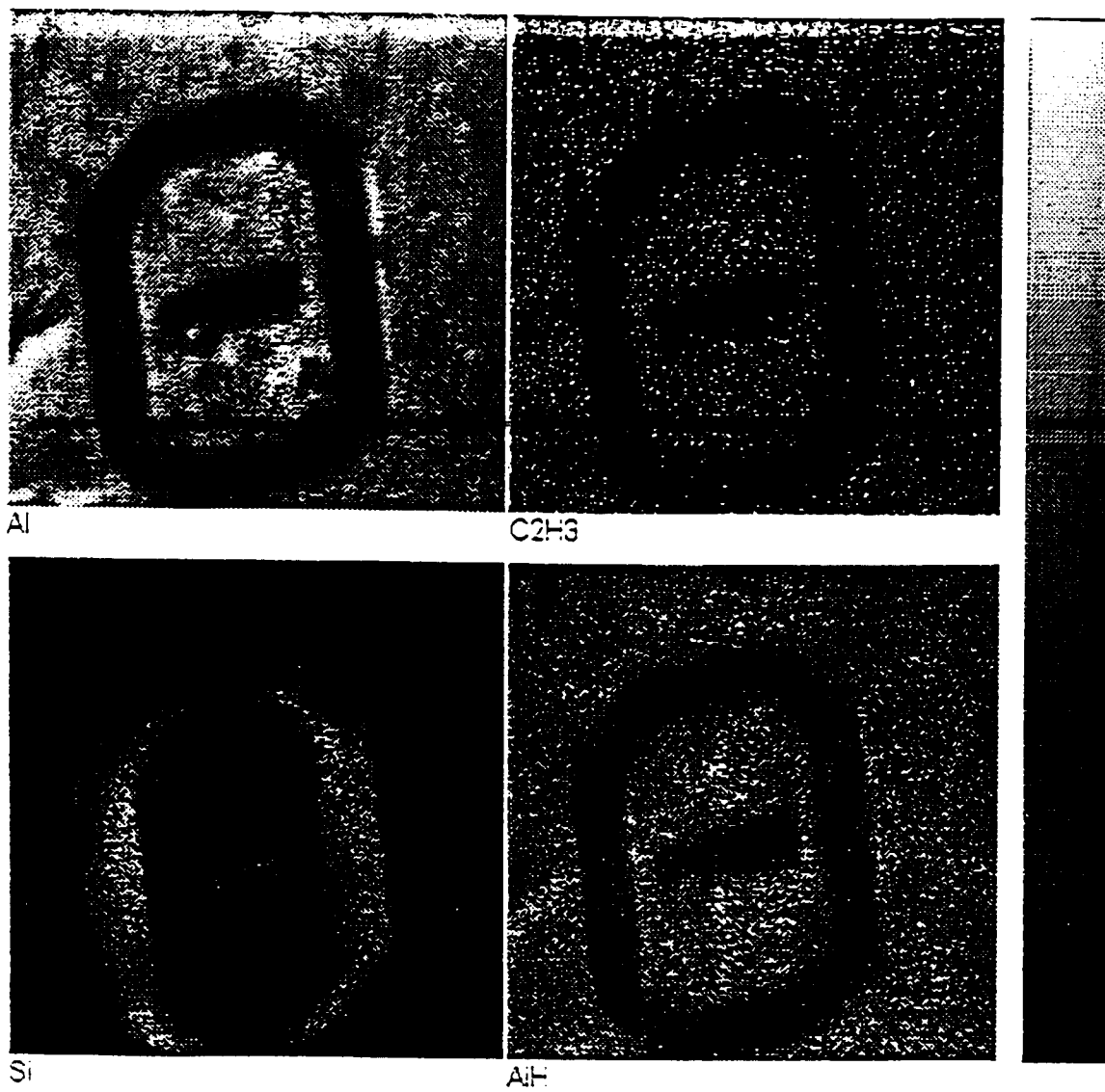


Fig. 5