

(19)



(11)

EP 4 187 574 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
31.05.2023 Bulletin 2023/22

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
H01J 49/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **22208991.4**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
H01J 49/0077

(22) Date de dépôt: **23.11.2022**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **ISNARD, Isabelle**
92160 ANTONY (FR)
• **GARCIA-CORTES, Marta**
75014 PARIS (FR)

(30) Priorité: **29.11.2021 FR 2112664**

(74) Mandataire: **Brevalex**
Tour Trinity
1 Bis Esplanade de La Défense
CS 60347
92035 Paris La Défense Cedex (FR)

(71) Demandeur: **Commissariat à l'énergie atomique
et aux énergies alternatives**
75015 Paris (FR)

(54) **SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF POUR LA
MESURE DE SILICIUM**

(57) L'invention concerne un procédé de mesure par spectrométrie de masse d'un échantillon comprenant du silicium, ledit procédé étant mis en œuvre à partir d'un spectromètre de masse (1) à source plasma à couplage

tandem, ou ICP-MS/MS. Le procédé de mesure comprenant une étape de mesure par spectrométrie de masse au moyen d'un gaz réactif, le procédé étant caractérisé en ce que le gaz réactif comprend du protoxyde d'azote.

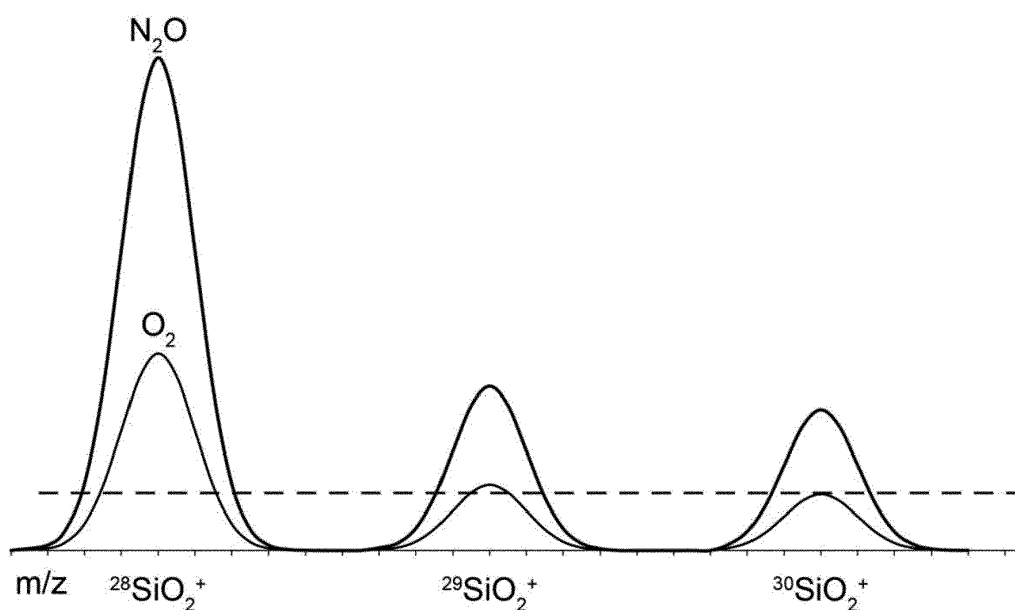


FIG. 3

EP 4 187 574 A1

Description**Domaine technique**

[0001] L'invention concerne le domaine de la mesure de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, plus connu sous son sigle anglais ICP-MS pour « Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ».

[0002] Ainsi l'invention a plus précisément pour objet un procédé de mesure de spectrométrie de masse et une utilisation du protoxyde d'azote N_2O dans le cadre d'une telle mesure de spectrométrie de masse.

État de l'art antérieur

[0003] Les mesures de spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif, ci-après ICP-MS, et en particulier lorsqu'il s'agit de mesurer les isotopes de silicium, peuvent être perturbées par la présence d'interférences isobariques. En effet, le silicium comprend trois isotopes : l'isotope 28 ^{28}Si , l'isotope 29 ^{29}Si et l'isotope 30 ^{30}Si pour lesquels on observe un nombre important d'interférences présentés dans le tableau suivant :

[Table 1]

Isotopes Si	Interférences
$^{28}Si^+$	$^{14}N^{14}N^+$; $^{12}C^{16}O^+$
$^{29}Si^+$	$^{14}N^{14}N^1H^+$; $^{14}N^{15}N^+$; $^{28}Si^1H^+$; $^{13}C^{16}O^+$; $^{12}C^{16}O^1H^+$; $^{12}C^{17}O^+$
$^{30}Si^+$	$^{14}N^{16}O^+$; $^{14}N^{15}N^1H^+$; $^{13}C^{17}O^+$; $^{12}C^{17}O^1H^+$; $^{15}N^{15}N^+$

[0004] En raison de ces interférences, l'obtention d'une mesure du silicium et de ces isotopes par ICP-MS avec une bonne précision est rendue particulièrement difficile. Or, pour certaines applications, notamment liées à l'industrie des semi-conducteurs, une telle mesure est nécessaire. On notera que ces besoins sont particulièrement présents pour les échantillons à fort enrichissement en l'isotope 28 ^{28}Si du silicium où en outre, une sensibilité élevée est nécessaire pour pouvoir détecter les isotopes minoritaires du silicium afin de quantifier l'enrichissement.

[0005] Pour obtenir une telle précision, il a été proposé [1, 2] l'utilisation de la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif multi-collecteur. Cette technique, si elle permet de résoudre le problème des interférences, reste compliquée à mettre en œuvre et est coûteuse.

[0006] De ce fait, il pourrait y avoir un intérêt de développer une technique de spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif plus simple, telle que la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif quadripolaire, plus connue sous le sigle anglais ICP- QMS, ou spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif en tandem, plus connu sous le sigle anglais ICP-MS/MS, afin de permettre une mesure du silicium et de ses isotopes qui soit compatible avec les échantillons à fort enrichissement en l'isotope 28 ^{28}Si du silicium. Néanmoins, les tentatives [2, 3, 4, 5] réalisées avec ces techniques, généralement basées sur l'utilisation d'oxygène [4, 5] en tant que gaz réactif, ne permettent d'obtenir une sensibilité adaptée.

Exposé de l'invention

[0007] L'invention a ainsi pour but de fournir un procédé de mesure de spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif qui soit adapté aux échantillons à fort enrichissement en l'isotope 28 ^{28}Si du silicium et qui soit plus simple à mettre en œuvre que la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif multicollecteur.

[0008] L'invention concerne à cet effet un procédé de mesure par spectrométrie de masse d'un échantillon comprenant du silicium, ledit procédé étant mis en œuvre à partir d'un spectromètre de masse à source plasma à couplage tandem, ou ICP-MS/MS,

[0009] Ledit procédé de mesure comprenant une étape de mesure par spectrométrie de masse au moyen d'un gaz réactif, le procédé étant caractérisé en ce que le gaz réactif comprend du protoxyde d'azote.

[0010] Les inventeurs ont découvert que le protoxyde d'azote N_2O en tant que gaz réactif présente une réactivité significativement supérieure au dioxygène qui est généralement utilisé en tant que gaz réactif dans l'art antérieur pour de telles mesures. De ce fait, il en résulte lors de l'utilisation du protoxyde d'azote N_2O en tant que gaz réactif dans le cadre de mesure ICP-MS/MS une sensibilité significativement supérieure à celle obtenue avec le dioxygène. Ainsi un tel procédé, comme l'on montré les inventeurs et comme cela est décrit ci-après, permet d'obtenir une précision dans la mesure de proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium inférieure à 0,01%.

[0011] Le gaz réactif peut être constitué par du protoxyde d'azote.

[0012] L'étape de mesure peut permettre de déterminer une valeur relative à une quantité d'un isotope 28 du silicium.

[0013] On notera que dans une configuration usuelle de l'invention, la mesure peut permettre d'également obtenir une valeur relative aux quantités des isotopes 29 et 30 du silicium.

5 [0014] La valeur relative à la quantité de l'isotope 28 du silicium peut être une proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium.

[0015] Une telle valeur permet d'estimer l'enrichissement de l'échantillon en l'isotope 28 du silicium. Cette valeur est particulièrement pertinente dans le cadre de certaines applications telles que celles de l'industrie des semi-conducteurs.

10 [0016] L'échantillon peut présenter une proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium supérieure à 99%.

[0017] Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour de tels échantillons puisqu'il permet, comme cela est montré dans la suite du présent document, d'obtenir une sensibilité compatible avec de telles proportions de l'isotope 28 du silicium.

15 [0018] Pendant l'étape de mesure par spectrométrie de masse, le gaz réactif peut être introduit dans une cellule de réaction du spectromètre de masse à un débit compris entre 0,03 et 0,28 mL.min⁻¹ et préférentiellement comprise entre 0,06 et 0,15 mL.min⁻¹.

[0019] Les inventeurs ont découvert qu'avec un tel débit, la sensibilité aux isotopes du silicium est maximisée.

20 [0020] L'invention concerne en outre une utilisation d'un gaz réactif comprenant du protoxyde d'azote pour une mesure par spectrométrie de masse d'un échantillon comprenant du silicium à partir d'un spectromètre de masse à source plasma à couplage tandem, ou ICP-MS/MS.

[0021] Le gaz réactif peut être constitué de protoxyde d'azote.

[0022] L'échantillon peut présenter une proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium supérieure à 99%.

25 [0023] Comme démontré à la suite de ce document, une telle utilisation est particulièrement avantageuse puisqu'elle autorise l'obtention d'une sensibilité aux isotopes du silicium particulièrement importante vis-à-vis de l'art antérieur.

Brève description des dessins

30 [0024] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation, donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- Fig. 1 illustre schématiquement les différents étages d'un spectromètre de masse tel qu'utilisé dans le cadre de la mise en œuvre de l'invention.
- Fig.2A illustre graphiquement le profil de réactivité pour l'isotope 28 du silicium en fonction du débit de dioxygène introduit dans une cellule de réaction du spectromètre en tant que gaz réactif pour un échantillon de silicium de référence.
- Fig.2B illustre graphiquement le profil de réactivité pour l'isotope 28 du silicium en fonction du débit de protoxyde d'azote introduit dans la cellule de réaction du spectromètre en tant que gaz réactif pour ce même échantillon de silicium de référence.
- Fig. 3 illustre graphiquement la sensibilité obtenue pour respectivement le dioxygène et le protoxyde d'azote ceci pour les différents isotopes du silicium.

[0025] Des parties identiques, similaires ou équivalentes des différentes figures portent les mêmes références numériques de façon à faciliter le passage d'une figure à l'autre.

45 [0026] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.

[0027] Les différentes possibilités (variantes et modes de réalisation) doivent être comprises comme n'étant pas exclusives les unes des autres et peuvent se combiner entre elles.

50 Description des modes de réalisation

[0028] Comme cela est décrit ci-après en lien avec la figure 1, les inventeurs ont découvert que la spectrométrie de masse 1 à source plasma à couplage tandem, ou

55 [0029] ICP-MS/MS lorsqu'elle est mise en œuvre avec du protoxyde d'azote en tant que gaz réactif, permet d'obtenir une mesure d'échantillon comprenant du silicium avec une sensibilité améliorée vis-à-vis des mesures obtenues selon l'art antérieur.

[0030] Pour rappel, un spectromètre de masse 1 à source plasma à couplage tandem comprend, comme illustré sur la figure 1 les éléments suivants :

- un système de générateur de plasma 10 apte à atomiser et ioniser les espèces de l'échantillon E en un plasma,
- une optique ionique 20 afin de focaliser les ions créés lors de l'ionisation des atomes de l'échantillon,
- un premier filtre électromagnétique 31, tel qu'un analyseur quadripolaire, afin de réaliser un premier filtrage parmi les ions du plasma après que ceux-ci ont été focalisés par l'optique ionique 20, le premier filtre permettant de sélectionner les ions correspondant à l'atome cible et ses interférents,
- une cellule de réaction 40 afin de faire réagir avec un gaz réactif les ions sélectionnés lors du filtrage effectué par le premier filtre quadripolaire 30 et ainsi produire des molécules ionisées dont font partie des molécules produites formées par réaction de l'atome ou molécule cible ionisée avec le gaz réactif,
- un deuxième filtre électromagnétique 32, tel qu'un analyseur quadripolaire, afin de réaliser un deuxième filtrage parmi les molécules ionisées, le deuxième filtre permettant de sélectionner uniquement les molécules produites, qui comprennent donc l'atome cible, formées dans la cellule de réaction,
- un détecteur apte à intercepter les molécules produites après le deuxième filtrage réalisé par le deuxième filtre et fournir un signal relatif auxdites interceptions.

[0031] On notera que par « l'atome ou la molécule cible », il est entendu, ici et dans le reste de ce document, l'isotope ou la molécule comprenant l'isotope qui est cible de la mesure par spectrométrie, c'est-à-dire qui fait l'objet de la quantification dans l'échantillon à mesurer. Dans le présent exemple concernant les isotopes du silicium, ledit atome cible correspond tout à tout à chacun des isotopes du silicium comme cela est décrit ci-après en lien avec la figure 3.

[0032] De même, comme indiqué ci-dessus, par molécule-produit(s) il est entendu ici et dans le reste de ce document, la molécule-produit obtenue lors de la réaction entre l'atome ou molécule cible ionisée et le gaz réactif. Dans le cadre de la présente invention, à savoir la mesure des isotopes naturels ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si du silicium par l'utilisation du protoxyde d'azote N_2O , les molécules produites sont respectivement $^{28}\text{SiO}_2^+$, $^{29}\text{SiO}_2^+$ et $^{30}\text{SiO}_2^+$. Il est à noter que pour l'utilisation du dioxygène O_2 , les molécules-produites sont identiques.

[0033] Lors de la mise en œuvre d'une mesure par spectrométrie de masse avec un spectromètre de masse ICP-MS/MS, le choix d'un gaz réactif doit être adapté aux atomes qui seront ciblés pour la mesure. Ainsi dans le cadre des isotopes du silicium, les gaz réactifs [2, 3, 4, 5] utilisés dans l'art antérieur, que ce soit dans le cadre de mesure de spectrométrie de masse ICP-MS/MS ou de mesure de spectrométrie de masse ICP-QMS, comprennent soit de l'ammoniac NH_3 , soit le méthane CH_4 , soit du dioxygène O_2 . Plus spécifiquement, en ce qui concerne la spectrométrie de masse ICP-MS/MS [4,5], c'est le dioxygène O_2 qui est généralement utilisé pour le gaz réactif. De ce fait, dans le présent document, les inventeurs ont choisi de comparer les résultats obtenus dans le cadre de l'invention, c'est-à-dire lorsque le gaz réactif est à base de protoxyde d'azote N_2O , avec ceux obtenus pour un gaz réactif à base dioxygène O_2 .

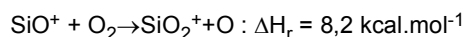
[0034] Les inventeurs ont découvert, sur la base de calcul d'enthalpie de réaction (connu sous la référence ΔH_r), que la réaction des cations du silicium Si^+ avec le protoxyde d'azote N_2O est significativement exothermique alors que la réaction des cations du silicium Si^+ avec le dioxygène O_2 est endothermique. Il en résulte que les inventeurs ont estimé que l'utilisation d'un gaz réactif à base de protoxyde d'azote N_2O devrait permettre d'obtenir une réactivité optimisée et donc l'obtention d'une mesure de spectrométrie de masse ICP-MS/MS particulièrement sensible.

[0035] En effet, voici, en parallèle de l'enthalpie de réaction calculée pour ces dernières, les réactions susceptibles d'être obtenues pour les isotopes du silicium sous forme cationique dans la cellule de réaction 40 avec respectivement le dioxygène et le protoxyde d'azote N_2O :

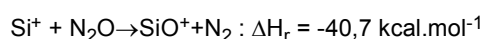
(1)



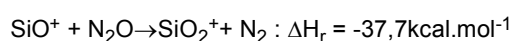
(2)



(3)



(4)



[0036] Les réactions avec le protoxyde d'azote sont donc favorables et doivent présenter un rendement particulière-

ment important vis-à-vis des réactions avec le dioxygène. De ce fait les inventeurs ont considéré que le protoxyde d'azote devrait permettre, dans le cadre de mesure par spectrométrie de masse ICP-MS/MS du silicium et de ses différents isotopes, d'atteindre une sensibilité significativement améliorée vis-à-vis de celle obtenue avec le dioxygène.

[0037] Afin de vérifier cela les inventeurs ont réalisé des mesures de sensibilité en spectrométrie de masse ICP-MS/MS à partir d'un même échantillon de silicium en tant que source d'isotope 28 du silicium ^{28}Si pour respectivement des gaz réactif à base de dioxygène (débit d'oxygène D_{O_2} comprise entre 0 et 0,78 mL.min⁻¹), correspondant aux mesures de l'art antérieur, et pour des gaz réactif à base de de protoxyde d'azote (débit de protoxyde d'azote $D_{\text{N}_2\text{O}}$ comprise entre 0 et 0,28 mL.min⁻¹). La figure 2A montre l'intensité $I(\text{Si}^{28})$ du signal en coups par seconde obtenue pour cet échantillon à partir de gaz réactif à base de dioxygène O_2 ceci en fonction du débit de dioxygène D_{O_2} . On peut voir sur ce graphique que le maximum est obtenu aux alentours du 0,19 mL.min⁻¹ de dioxygène pour lequel on obtient environ 20 000 cps.

[0038] La figure 2B montre l'intensité du signal en coups par seconde obtenue pour cet échantillon à partir de gaz réactif à base de protoxyde d'azote N_2O ceci en fonction du débit de protoxyde d'azote $D_{\text{N}_2\text{O}}$. On observe que pour le protoxyde d'azote, le maximum est obtenu aux alentours de 0,09 mL.min⁻¹ de protoxyde d'azote pour lequel on obtient environ 132 000 cps, soit plus de 6 fois la valeur obtenue à partir du dioxygène. On notera de plus que ce maximum est obtenu pour un débit de protoxyde d'azote N_2O moindre que celle en dioxygène O_2 , confirmant que le protoxyde d'azote N_2O présente une efficacité de réaction plus importante que celle du dioxygène O_2 .

[0039] Ainsi dans le cadre de l'invention, le débit de gaz réactif utilisé pour la mesure par spectrométrie de masse est avantageusement compris entre 0,03 et 0,28 mL.min⁻¹ et préférentiellement comprise entre 0,06 et 0,15 mL.min⁻¹.

[0040] Sur la base de cette étude, les inventeurs ont pu optimiser les paramètres instrumentaux afin de maximiser la sensibilité pour les isotopes de silicium ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si pour les gaz réactifs à base de dioxygène O_2 et à base de protoxyde d'azote N_2O et d'estimer la sensibilité et la concentration équivalente de fond, plus connu sous son sigle anglais BEC pour « Background Equivalent Concentration ». Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant.

[0041] On notera que le présent document ne décrit pas une telle optimisation de paramètre. Cette optimisation fait en effet partie de la pratique usuelle de l'homme du métier et étant dépendante de l'appareillage utilisé pour la mesure de spectrométrie de masse. La description d'une telle optimisation n'a donc pas d'intérêt dans le présent document.

[Table 2]

Gaz réactif	N_2O	O_2
Sensibilité $^{28}\text{SiO}_2$ (cps ppb-1)	$4,0 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^2$
BEC (ppb Si)	2	3

[0042] On peut voir que le protoxyde d'azote N_2O permet d'aboutir à une sensibilité presque 10 fois supérieure à celle du dioxygène O_2 avec un signal sur bruit réduit de 50%. Avec un gaz réactif à base de protoxyde d'azote N_2O les inventeurs ont donc estimé pouvoir réaliser des mesures sur des échantillons comprenant une forte proportion en un isotope du Silicium avec une sensibilité optimisée. La figure 3 montre que cette sensibilité améliorée obtenue dans le cadre d'une telle méthode de mesure l'est aussi bien pour l'isotope majoritaire du silicium Si, qui est l'isotope 28 ^{28}Si , que pour les isotopes minoritaires du silicium Si que sont les isotopes 29 ^{29}Si et 30 ^{30}Si .

[0043] Afin de le démontrer, les inventeurs ont effectué 3 campagnes (indiqués comme session) de 6 mesures de spectrométrie de masse ICP-MS/MS à partir d'un gaz réactif à base de protoxyde d'azote N_2O à partir d'un échantillon de Silicium présentant un enrichissement en l'isotope 28 du silicium ^{28}Si . Les résultats de ces campagnes de mesure sont résumés dans le tableau suivant avec pour chacune des mesures une estimation de la proportion de l'isotope 28 du silicium ^{28}Si (%mol ^{28}Si) et l'incertitude estimée U avec un facteur d'élargissement k égale à 2 (un tel facteur d'élargissement correspond à niveau de confiance de 95%). Sur les lignes « moyenne » et « écart type » sont figurées respectivement la moyenne et l'écart -type obtenues pour chacune des campagnes (englobant donc les 6 mesures) et, pour la colonne globale, obtenues pour l'ensemble de ces mesures.

[Table 3]

	Session 1		Session 2		Session 3		Global
Réplique	%mol ^{28}Si	U(k=2)	%mol ^{28}Si	U(k=2)	%mol ^{28}Si	U(k=2)	
1	99,836	0,002	99,843	0,003	99,841	0,003	
2	99,839	0,003	99,844	0,003	99,842	0,003	
3	99,840	0,002	99,843	0,004	99,842	0,003	

(suite)

	Session 1		Session 2		Session 3		Global
Réplique	%mol ^{28}Si	U(k=2)	%mol ^{28}Si	U(k=2)	%mol ^{28}Si	U(k=2)	
4	99,841	0,003	99,844	0,003	99,843	0,003	
5	99,842	0,002	99,844	0,003	99,842	0,003	
6	99,842	0,003	99,845	0,003	99,841	0,003	
moyenne	99,840		99,844		99,842		99,842
écart-type	0,0024		0,0008		0,0007		0,002

[0044] On peut voir que les valeurs mesurées lors de ces différentes campagnes et ces différentes mesures ne diffèrent pas significativement et que l'écart-type est inférieure à 0,004%. Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir une mesure plus sensible que celles de l'art antérieur et est parfaitement adaptée pour la mesure d'échantillons à fort enrichissement en l'isotope ^{28}Si du silicium.

[0045] On notera que la présente description, si elle se focalise sur le procédé, couvre bien entendu également l'utilisation d'un gaz réactif comprenant du protoxyde d'azote dans le cadre de mesures par spectrométrie de masse d'échantillons comprenant du silicium.

Références bibliographiques

[0046]

- [1] P. Becker (2003) «Metrologia » volume 40 numéro 6 pages 366 à-375
- [2] A. Pramann et al. (2011) « International Journal of Mass Spectrometry » volume 299 numéro 2-3 pages 78-86, 2011
- [3] H.T. Liu et al. (2003) « Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy » volume 58, numéro 1, pages 153-157,
- [4] F. Aureli et al. (2012) « Journal of Analytical Spectroscopy » volume 27, pages 1540-1548
- [5] A. Virgilio et al. (2016) « Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy » Volume 116 pages 31-36

Revendications

1. Procédé de mesure par spectrométrie de masse d'un échantillon comprenant du silicium, ledit procédé étant mis en œuvre à partir d'un spectromètre de masse (1) à source plasma à couplage tandem, ou ICP-MS/MS, ledit procédé de mesure comprenant une étape de mesure par spectrométrie de masse au moyen d'un gaz réactif, le procédé étant **caractérisé en ce que** le gaz réactif comprend du protoxyde d'azote.
2. Procédé de mesure par spectrométrie de masse selon la revendication 1, dans lequel le gaz réactif est constitué par du protoxyde d'azote.
3. Procédé de mesure par spectrométrie de masse selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape de mesure permet de déterminer une valeur relative à une quantité d'un isotope 28 du silicium.
4. Procédé de mesure par spectrométrie de masse selon la revendication 3, dans lequel la valeur relative à la quantité de l'isotope 28 du silicium est une proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium.
5. Procédé de mesure par spectrométrie de masse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'échantillon présente une proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium supérieure à 99%.
6. Procédé de mesure par spectrométrie de masse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel pendant l'étape de mesure par spectrométrie de masse, le gaz réactif est introduit dans une cellule de réaction du spectromètre de masse à un débit compris entre 0,03 et 0,28 mL.min⁻¹ et préférentiellement comprise entre 0,06 et 0,15 mL.min⁻¹.

EP 4 187 574 A1

7. Utilisation d'un gaz réactif comprenant du protoxyde d'azote pour une mesure par spectrométrie de masse d'un échantillon comprenant du silicium à partir d'un spectromètre de masse à source plasma à couplage tandem, ou ICP-MS/MS.
8. Utilisation d'un gaz réactif selon la revendication 7, dans laquelle le gaz réactif est constitué de protoxyde d'azote.
9. Utilisation d'un gaz réactif selon la revendication 7 ou 8, dans laquelle l'échantillon présente une proportion molaire de l'isotope 28 du silicium vis-à-vis de l'ensemble des atomes de silicium supérieure à 99%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

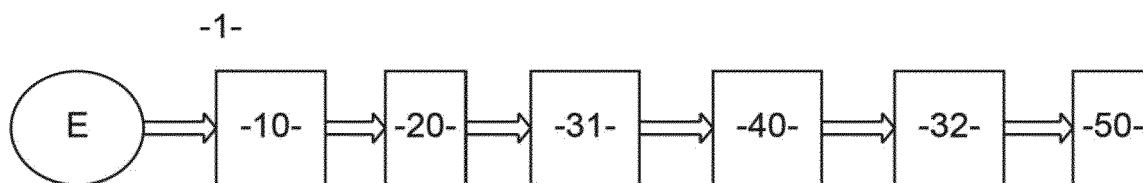


FIG. 1

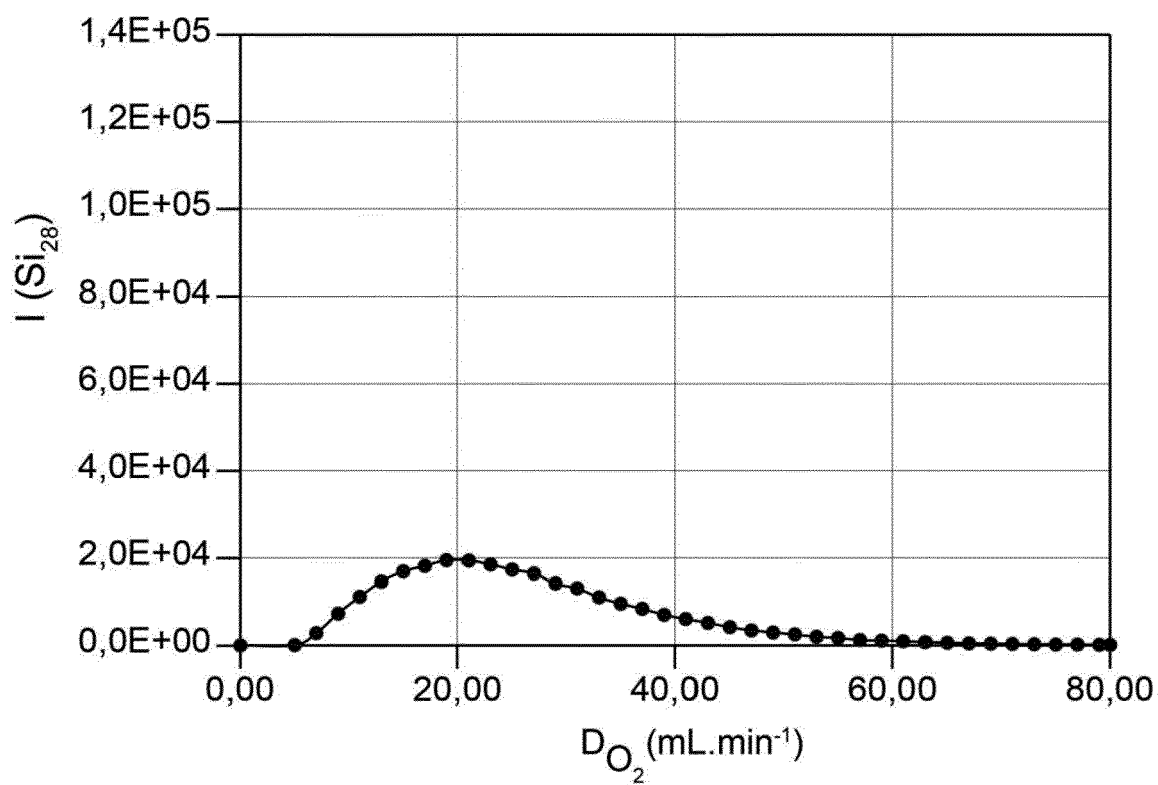


FIG. 2A

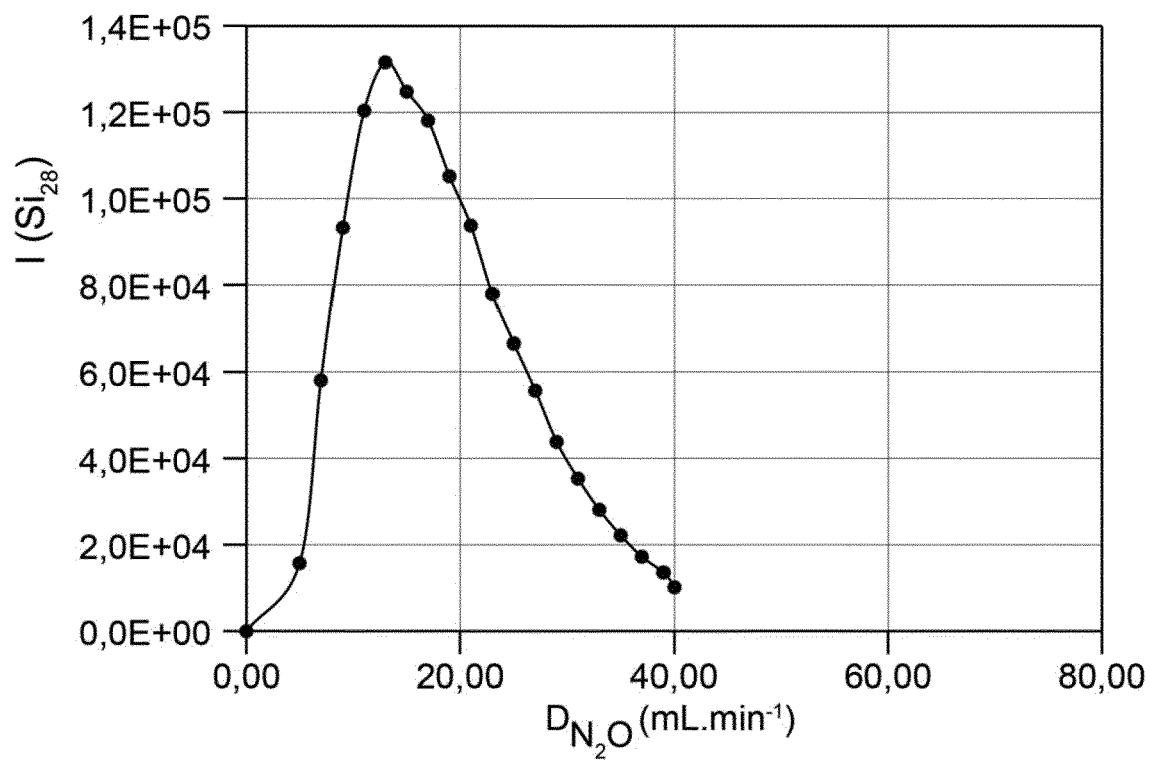


FIG. 2B

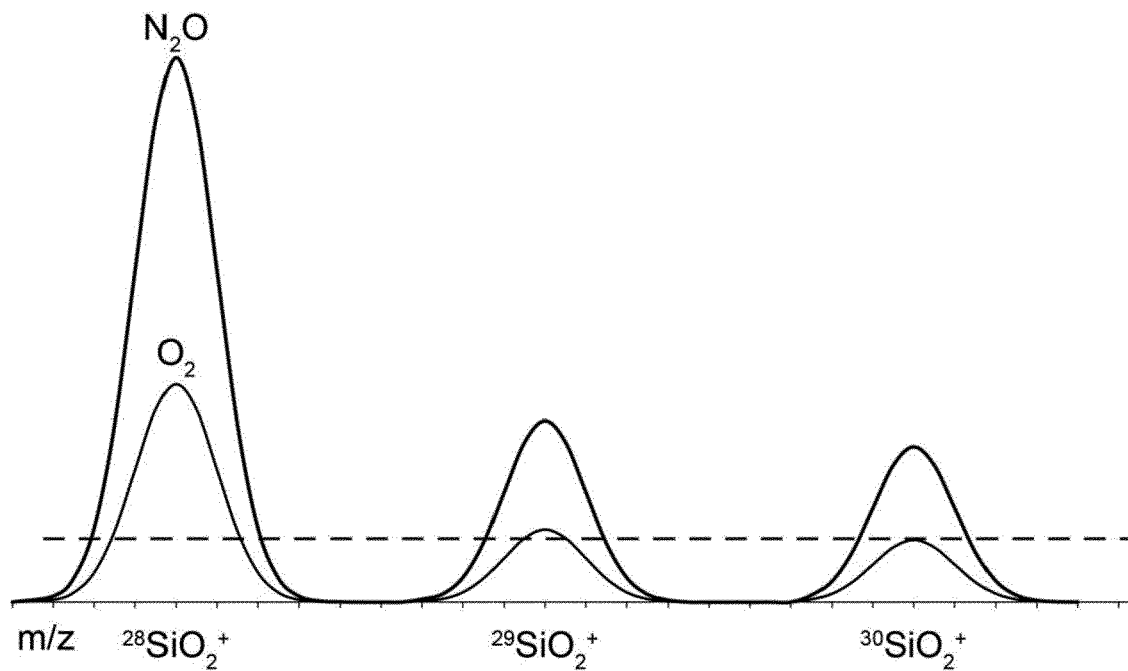


FIG. 3



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 22 20 8991

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	BALCAEN LIEVE ET AL: "Inductively coupled plasma - Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements - A tutorial", ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 894, 3 septembre 2015 (2015-09-03), pages 7-19, XP029280958, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/J.ACA.2015.08.053 * page 14; tableau 1 * * page 10, section 2.2.1 * * page 12, colonne de gauche * -----	1-9	INV. H01J49/00
Y	US 2019/287776 A1 (YAMADA NORIYUKI [JP] ET AL) 19 septembre 2019 (2019-09-19) * abrégé; figure 1 * * alinéa [0057] * * alinéas [0118] - [0123]; figure 10 * * alinéas [0051], [0076] * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	S TANNER: "Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review", SPECTROCHIMICA ACTA PART B: ATOMIC SPECTROSCOPY, vol. 57, no. 9, 13 septembre 2002 (2002-09-13), pages 1361-1452, XP055003386, ISSN: 0584-8547, DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00069-1 * page 1383, colonne de droite * ----- -/--	1-9	H01J G01N
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 14 avril 2023	Examineur Loiseleur, Pierre
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 22 20 8991

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	GOURGIOTIS ALKIVIADIS ET AL: "Silicon isotope ratio measurements by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry for alteration studies of nuclear waste glasses", ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 954, 2 décembre 2016 (2016-12-02), pages 68-76, XP029879088, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/J.ACA.2016.11.063 * le document en entier * -----	1-9	
A	Anonymous: "Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS", , 21 juillet 2015 (2015-07-21), XP055936943, Extrait de l'Internet: URL:https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5991-0079EN_8800_ICPQQQ_Brochure.pdf [extrait le 2022-06-29] * le document en entier * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		14 avril 2023	Loiseleur, Pierre
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 22 20 8991

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-04-2023

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
15	US 2019287776 A1	19-09-2019	CN 110289201 A	27-09-2019
			JP 2019164135 A	26-09-2019
			US 2019287776 A1	19-09-2019
			US 2021050199 A1	18-02-2021

20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0460

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **P. BECKER.** *Metrologia*, 2003, vol. 40 (6), 366-375 [0046]
- **A. PRAMANN et al.** *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, vol. 299 (2-3), 78-86 [0046]
- **H.T. LIU et al.** *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 2003, vol. 58 (1), 153-157 [0046]
- **F. AURELI et al.** *Journal of Analytical Spectroscopy*, 2012, vol. 27, 1540-1548 [0046]
- **A.VIRGILIO et al.** *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 2016, vol. 116, 31-36 [0046]