

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106265 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 27/62 (2006.01) **H01J 49/04** (2006.01)
G01N 21/71 (2006.01)

Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE PAU ET DES
PAYS DE L'ADOUR** [FR/FR]; Avenue De L'université,
F-64012 Pau (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050298

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 4 avril 2006 (04.04.2006)

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DONARD,
Olivier** [FR/FR]; 2 Rue Du Vignemale, F-64230 Lescar
(FR). **PECHEYRAN, Christophe** [FR/FR]; Chemin Du
Lac, F-64450 Theze (FR). **CANY, Suzanne** [FR/BE];
50 Rue Du Batty, B-4000 Liege (BE). **CHABASSIER,
Patrick** [FR/FR]; 30 Avenue Gabrielle D'annunzio,
F-33600 Pessac (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0503383 5 avril 2005 (05.04.2005) FR

(74) Mandataires : **MICHELET, Alain** etc.; Cabinet HARLE
et PHELIP, 7 Rue De Madrid, F-75008 Paris (FR).

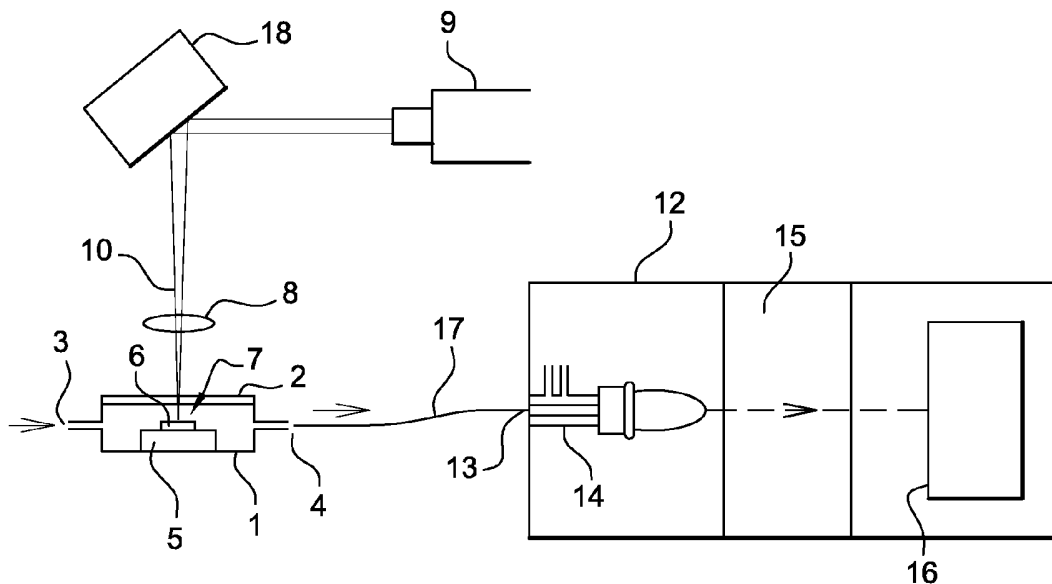
(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-
ENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 Rue Michel Ange, F-75794

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DIRECT ANALYSIS LASER MACHINE

(54) Titre : MACHINE LASER D'ANALYSE DIRECTE



(57) Abstract: The invention concerns a direct analysis laser machine for elementary microanalysis of samples, comprising an ablation chamber (1), and laser ablation means (9), focusing means (8), an analyzing assembly (12), gas transfer means (17) and means for moving a laser beam (18) arranged between the laser ablation means (9) and the sample-holder (5). The invention is characterized in that the laser moving means (18) is adapted to reflect the laser beam (10) of the laser ablation means (9) on at least one ablation zone (11) and the laser ablation means (9) comprises a low-energy femtosecond laser source so as to minimize thermal phenomena at the surface of the sample (6).

(57) Abrégé : L'invention concerne une machine laser d'analyse directe pour la microanalyse élémentaire d'échantillons comprenant une enceinte d'ablation (1), un moyen d'ablation laser (9), un moyen de focalisation (8), un ensemble d'analyse (12), un moyen de transfert de gaz (17) et un moyen de déplacement du faisceau laser (18) disposé entre

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/106265 A1



AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

le moyen d'ablation laser (9) et le porte échantillon (5). Selon l'invention, le moyen de déplacement du faisceau laser (18) est apte à renvoyer le faisceau laser (10) du moyen d'ablation laser (9) sur au moins une zone d'ablation (11) et le moyen d'ablation laser (9) comprend une source laser femtoseconde de faible énergie de façon à minimiser les phénomènes thermiques à la surface de l'échantillon (6).

MACHINE LASER D'ANALYSE DIRECTE

La présente invention concerne une machine laser d'analyse directe pour la microanalyse élémentaire d'échantillons.

Les techniques d'analyses et de microanalyses de métaux
5 traces dans des échantillons solides consistent pour la plupart en une mise en solution des solides (attaques chimiques), suivi d'une détection par spectrométrie (AAS, ICPAES, ICPMS). Ces techniques sont utilisées pour l'analyse des différentes couches d'oxydes métalliques de wafers dans l'industrie microélectronique,
10 analyse de poisons de catalyseurs, analyse de polymères, analyses d'alliages métalliques, analyse de produits pétroliers (fraction lourdes), analyse d'échantillons environnementaux, etc...

Un autre secteur analytique particulièrement sensible a trait à l'analyse de spéciation de protéines préalablement séparée sur
15 gel 1D ou 2D.

L'étape de mise en solution est d'une part très contraignante, longue, et parfois non quantitative (perte de certains éléments lors de la minéralisation) et d'autre part peut conduire à une contamination de l'échantillon.

20 Pour ces raisons, des techniques d'analyses directes, telle que celle du brevet WO 02068952, ont été développées dans le passé (ablation laser, décharge lumineuse, etc..., couplées à une spectrométrie ICPAES ou ICPMS).

Ces techniques permettent d'avoir une très haute résolution
25 spatiale (5 - 200 μm) et semblent bien adaptées à la microanalyse. Cependant, celles-ci sont relativement peu utilisées en comparaison des techniques de digestion par voie humide en raison des problèmes inhérents à ces techniques, notamment liés à l'étalonnage et à l'échantillonnage. Les dispositifs lasers
30 actuels ne permettent en effet pas toujours d'avoir un échantillonnage parfaitement représentatif de l'échantillon, ce qui est défavorable pour l'analyse ICPMS par ce qui est appelé un "fractionnement élémentaire". Le fractionnement élémentaire est lié aux processus d'ablation qui se traduisent par des

enrichissements de phase ou par la production de particules trop grosses qui induisent une analyse élémentaire biaisée en fonction des éléments et des matériaux analysés.

Ces dernières années, la tendance a été au développement
5 de lasers opérant à des longueurs d'onde dans l'UV (266, 213, 193 voire très récemment 157 nm) permettant un couplage rayonnement matière beaucoup plus efficace, favorisant les phénomènes explosifs au détriment des phénomènes thermiques. La qualité de l'ablation s'est ainsi nettement améliorée.
10 Cependant, les effets thermiques subsistent encore, conduisant toujours à des problèmes de fractionnement élémentaire.

Par ailleurs, les dispositifs lasers actuels sont limités à une résolution en profondeur de l'ordre du micron/pulse, ce qui ne permet pas d'envisager des analyses de couches telles qu'elles
15 sont requises.

Dans le domaine de l'analyse, les lasers les plus performants à l'heure actuelle sont des lasers excimères de type ArF opérant à 193 nm ou de type F2 opérant à 157 nm. Ils ont cependant de certaines limitations en plus de celles citées plus
20 haut: encombrement, appareillage pouvant difficilement être déplacé, nécessité de remplir la cavité laser avec du fluor gazeux (composé très toxique), mise en œuvre complexe, logiciel de pilotage/interface utilisateur relativement peu élaborés.

Un couplage laser femtoseconde/ICPMS a été développé.
25 Les résultats montrent les bénéfices de l'ablation en régime femtoseconde par rapport au laser UV fonctionnant en régime impulsif nanoseconde. Ceci réside dans le régime d'ablation.

On a alors une ablation dite « froide » dans la mesure où la température du plasma formé à la surface de l'échantillon est plus
30 faible que celle mesurée avec un laser nanoseconde. Par ailleurs la durée d'interaction entre le plasma et le matériau est très faible

Les phénomènes thermiques sont donc fortement atténués et les particules produites extrêmement fines. Le fractionnement élémentaire est donc quasiment éliminé.

De plus, la résolution spatiale en profondeur avec ce type de laser est de l'ordre de 10 nm/pulse, ce qui rend possible l'analyse de couches extrêmement fines.

Cependant, ce couplage a été développé à partir d'un laser
5 femtoseconde haute énergie (de l'ordre de quelque mJ/pulse, basse cadence de tir (environ 10Hz), très encombrant d'où une difficulté de mise en œuvre et de prix car les lasers femtosecondes sont très chers.

Certaines sources laser peuvent fonctionner à très haute
10 cadence de tir et faible énergie par pulse, en régime femtoseconde ou nanoseconde. Cependant, dans ces conditions, les cratères s'étalent sur une plage de 5 à 30 μm . La sensibilité du couplage laser/ICPMS qui est directement liée à la surface décapée, reste médiocre et l'échantillonnage n'est pas encore
15 assez représentatif.

Pour ces raisons, tout en restant dans le domaine de la microanalyse, il serait souhaitable, pour certaines applications, d'augmenter la taille des cratères formés jusqu'à 100 à 200 μm de diamètre, voire plus, tout en gardant la possibilité de travailler
20 avec des cratères de faible diamètre.

Un gain en signal sur bruit de l'ordre d'un facteur 40 serait possible en passant d'un diamètre de cratère de 15 à 100 μm .

Et une plus grande taille apparente de faisceau permet de moyenner plus facilement les résultats des analyses par unité de
25 surface.

Un autre problème se pose dans l'analyse par dilution isotopique qui est une technique analytique d'étalonnage exploitée dans l'analyse des liquides consistant à utiliser comme étalon interne un isotope de l'élément à analyser en spectrométrie
30 de masse. Il s'agit de mélanger à un échantillon à analyser, de composition isotopique connue, une quantité infime et parfaitement caractérisée d'une solution enrichie en un isotope de l'élément à analyser.

Au cours de la préparation de l'échantillon et de l'analyse,
35 l'isotope ajouté se comporte strictement de la même manière que

les isotopes de l'élément à analyser dans l'échantillon, ce qui permet de corriger très efficacement tous les biais analytiques liés à la préparation de l'échantillon et à la détection. La dilution isotopique permet donc de réaliser des analyses extrêmement
5 justes et précises.

Cette technique est réputée en spectrométrie de masse pour être la plus performante, mais est elle relativement fastidieuse à mettre en œuvre, car des pesées excessivement fines et des manipulations délicates doivent être mises en œuvre.

10 En ce qui concerne la dilution isotopique dans les solides, seules des études consistant à réduire l'échantillon en poudre et à le doper avec un isotope enrichi ont été réalisées car il est extrêmement difficile de doper de manière homogène un échantillon donné avec des isotopes enrichis. Cette procédure est
15 longue et fastidieuse.

Pour résoudre ce problème, selon l'invention on cherche à réaliser une dilution isotopique par ablation laser directement dans l'enceinte d'ablation, c'est-à-dire dans l'enceinte recevant les échantillons. Il s'agit ainsi d'ablater alternativement et très
20 rapidement l'échantillon à analyser et un échantillon de référence isotopiquement enrichi. Les aérosols provenant des deux échantillons se mélangent directement et quasi simultanément dans le volume de la chambre, balayée par un gaz vecteur.

Par conséquent, l'objectif de la présente invention est donc
25 de proposer une machine laser d'analyse directe pour la microanalyse élémentaire d'échantillons visant à fortement diminuer le fractionnement élémentaire, obtenir une meilleure sensibilité de détection avec un équipement compact et offrir la possibilité d'une quantification par dilution isotopique directement
30 dans la cellule d'ablation limitant ainsi les étapes de préparation de l'échantillon.

A cet effet, l'invention concerne une machine laser d'analyse directe pour la microanalyse élémentaire d'échantillons comprenant:

35 - une enceinte d'ablation comportant:

- une fenêtre optique,
- un orifice d'entrée et un orifice de sortie d'un gaz vecteur,
- un porte échantillon pouvant contenir au moins un échantillon, ledit échantillon présentant une surface à analyser,
- un moyen d'ablation laser de l'échantillon apte à renvoyer un faisceau laser à travers la fenêtre optique de l'enceinte d'ablation sur la surface de l'échantillon de façon à décaper une zone d'ablation pour produire des éléments ablatés à analyser,
- un moyen de focalisation disposé entre le porte échantillon et le moyen d'ablation laser apte à focaliser avec précision le faisceau laser sur la zone d'ablation de l'échantillon, ledit moyen de focalisation comprenant au moins une lentille,
- un ensemble d'analyse comportant :
 - une entrée d'éléments ablatés,
 - une source d'atomisation et d'ionisation apte à transformer les éléments ablatés à analyser en atomes et ions à analyser,
 - une interface de collimation des atomes et ions à analyser,
 - un moyen d'analyse analysant lesdits atomes et ions,
 - un moyen de transfert de gaz reliant l'orifice de sortie de l'enceinte d'ablation à l'entrée d'éléments ablatés permettant le transfert des éléments ablatés de l'enceinte d'ablation jusqu'à l'ensemble d'analyse par le flux de gaz vecteur,
 - un moyen de déplacement du faisceau laser disposé entre le moyen d'ablation laser et le porte échantillon.

Selon l'invention :

- le moyen de déplacement du faisceau laser est apte à renvoyer le faisceau laser du moyen d'ablation laser sur au moins une zone d'ablation et permet le déplacement du faisceau laser sur la surface d'au moins un échantillon à analyser dans deux directions parallèles à ladite surface de façon à réaliser un décapage rapide d'au moins une zone d'ablation et,

- le moyen d'ablation laser comprend une source laser femtoseconde de faible énergie de façon à minimiser les phénomènes thermiques à la surface de l'échantillon.

Dans différents modes de réalisation possibles, la présente invention concerne également les caractéristiques qui ressortiront au cours de la description qui va suivre et qui devront être considérées isolément ou selon toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

- le moyen de déplacement du faisceau laser comprend au moins un miroir galvanométrique,

- le moyen de déplacement du faisceau laser comprend un module acousto optique,

- le moyen de déplacement du faisceau laser comprend au moins un prisme en rotation,

- le faisceau laser décape alternativement au moins deux zones d'ablation sur la surface d'au moins un échantillon,

- le faisceau laser décape au moins une zone d'ablation à la surface d'au moins un échantillon en décrivant des cercles,

- le faisceau laser décape au moins une zone d'ablation à la surface d'au moins un échantillon en décrivant des cercles concentriques,

- le moyen d'ablation laser comprend un laser infrarouge,

- le moyen d'ablation laser comprend un laser visible,

- le moyen d'ablation laser comprend un laser ultraviolet,

- la machine laser d'analyse directe comprend une interface de contrôle de l'interaction du faisceau laser avec au moins une zone d'ablation comprenant :

- un dispositif de visualisation de la zone d'ablation en interaction avec le faisceau laser,

- un moyen de déplacement motorisé du porte échantillon dans les trois directions apte à contrôler la position de la zone d'ablation par rapport au faisceau laser,

- le dispositif de visualisation comprend une caméra CCD reliée à une carte d'acquisition vidéo intégrée dans une unité centrale, ladite unité centrale comprenant un logiciel de

représentation à trois dimensions pour visualiser au moins une zone d'ablation,

- l'unité centrale comprend un logiciel de commande du faisceau laser,

5 - le moyen d'analyse est un spectromètre de masse,

- le moyen d'analyse est un analyseur optique.

L'invention sera décrite plus en détail en référence aux dessins annexés dans lesquels:

10 - la figure 1 est une représentation schématique d'un laser couplé avec un ensemble d'analyse selon l'art antérieur ;

- la figure 2 représente le décapage d'un point sur la surface d'un échantillon par le laser selon l'art antérieur ;

15 - la figure 3 est une représentation schématique d'une machine laser d'analyse directe selon un mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 4 est une représentation des différentes possibilités de décapage par ablation laser sur la surface d'au moins un échantillon ;

20 - la figure 5 représente le décapage de deux zones d'ablation à la surface d'un échantillon selon un mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 6 représente le décapage d'une zone d'ablation à la surface de deux échantillons selon un mode de réalisation de l'invention ;

25 - la figure 7 est une représentation schématique plus complète d'une machine laser d'analyse directe selon un mode de réalisation de l'invention ;

La figure 1 représente un système de couplage laser/analyseur selon l'art antérieur comprenant une enceinte
30 d'ablation 1 qui comporte une fenêtre optique 2, un orifice d'entrée 3 et un orifice de sortie 4 d'un gaz vecteur. Le volume de l'enceinte d'ablation 1 est de l'ordre de 50 ml et le débit de gaz vecteur est compris entre 0,1 l/min et 2 l/min, avantageusement de l'ordre de 1 l/min. Ce gaz est un gaz inerte du type Argon et
35 Hélium.

L'enceinte d'ablation 1 comporte également un porte échantillon 5 pouvant contenir au moins un échantillon 6. C'est la surface 7 de l'échantillon 6 qui est analysée.

Le système de couplage laser/analyseur comprend un moyen
5 d'ablation laser 9 de l'échantillon 6 apte à renvoyer un faisceau laser 10 à travers la fenêtre optique 2 de l'enceinte d'ablation 1 sur la surface de l'échantillon 7 de façon à décaper une zone d'ablation 11. Ce décapage entraîne l'éjection d'éléments ablatés qui sont mélangés au gaz vecteur. On entend par « éléments
10 ablatés » un ensemble de particules et de vapeurs. Cet ensemble est destiné à être analysé.

Le système de couplage laser/analyseur comprend un moyen de focalisation 8 disposé entre le porte échantillon 5 et le moyen d'ablation laser 9 apte à focaliser avec précision le faisceau laser
15 10 sur la zone d'ablation de l'échantillon 11. Le moyen de focalisation 8 comprenant au moins une lentille.

Sur la figure 2 représentant un dispositif d'ablation selon l'art antérieur, une seule zone d'ablation 11 est décapée, formant un cratère s'étalant sur une surface d'environ 5 à 30 μm avec une
20 source laser basse énergie et 5 à 200 μm généralement avec une source laser de plus grande énergie.

Le système de couplage laser/analyseur comprend un ensemble d'analyse 12 comportant une entrée d'éléments ablatés 13 reliée à l'orifice de sortie 4 de l'enceinte d'ablation 1 par un
25 moyen de transfert de gaz 17.

Le moyen de transfert de gaz 17 permet le transfert d'éléments ablatés de l'enceinte d'ablation 1 jusqu'à l'ensemble d'analyse 12 par le flux de gaz vecteur.

Une source d'atomisation et d'ionisation 14 transforme les
30 éléments ablatés à analyser en atomes et ions à analyser. La source utilisée est généralement une torche à plasma qui génère un plasma à haute température (4000-10000 K). L'entrée d'éléments ablatés 13 peut être l'injecteur de la torche à plasma.

Une interface de collimation 15 permet d'obtenir un faisceau parallèle d'atomes et d'ions à analyser et de le diriger vers un moyen d'analyse 16.

Selon l'invention telle que représentée sur la figure 3, la machine laser d'analyse directe comprend un moyen de déplacement du faisceau laser 18 disposé entre le moyen d'ablation laser 9 et le porte échantillon 5. Ce moyen de déplacement 18 permet de renvoyer le faisceau laser 10 du moyen d'ablation laser 9 sur au moins une zone d'ablation 11. Il permet le déplacement du faisceau laser 10 sur la surface 7 d'au moins un échantillon 6 dans deux directions parallèles à cette surface 7 de façon à réaliser un décapage rapide d'au moins une zone d'ablation 11.

Le faisceau laser 9 peut décaper la surface 7 d'au moins un échantillon 6 à une vitesse allant de quelques millimètres par seconde à plus de 449 mm/s.

L'utilisation d'un moyen de déplacement du faisceau laser 18 permet de maîtriser au mieux la géométrie des cratères et leur disposition sur l'échantillon 6.

Le moyen de déplacement du faisceau laser 18 a pour fonction de modifier la direction du faisceau 10 émergent à partir d'une consigne externe, analogique ou numérique. Le résultat est un déplacement du spot focalisé dans le plan de l'objectif de focalisation.

Le moyen de déplacement du faisceau laser 18 peut être réalisé de différentes façons avec au moins un miroir galvanométrique ou un module acousto optique ou une rotation de prismes, etc... L'invention peut être mise en œuvre avec des moyens de déplacement du faisceau laser 18 très variés.

Les avantages de la méthode sont d'autant plus importants que la vitesse de balayage est grande. Le moyen d'ablation laser 9 peut comprendre un laser pulsé de fréquence élevée. L'association du mouvement du moyen de déplacement du faisceau laser 18 avec le laser 9 est réglée pour produire des spots jointifs qui réalisent des cratères de forme voulue sur

l'échantillon. Ce système permet de délimiter précisément des zones analysées sur l'échantillon 6 et de produire des zones ablatées 11 en forme de cratères parfaitement définis, exempts de bords issus de la recondensation de matière ayant fusionnée. Il est aussi possible de former des zones d'ablation 11 en forme de puit à fond plat.

Le moyen d'ablation laser 9 peut comprendre une source laser de type Nd-YAG femtoseconde générant des impulsions de courte durée (< 400 fs) à une longueur d'onde de 1030 nm et présentant une fréquence d'impulsion comprise entre 1 Hz et 10 kHz, voire plus.

Le diamètre du faisceau laser 10 sur la surface 7 de l'échantillon 6 est avantageusement de 15 à 40 μm . Au-delà, et avec une source laser de 100 μJ /pulse, la densité d'énergie est trop faible.

L'énergie des pulses du moyen d'ablation laser 9 sont de faible énergie, avantageusement de l'ordre de 100 μJ par pulse avec peu de variation ($< 2.5\%$ sur 24h). Cette énergie peut être inférieure à 100 μJ par pulse, voire supérieure. Les sources lasers de faible énergie sont de dimensions plus petites et moins chères que les sources usuellement utilisées à haute énergie. Le moyen d'ablation laser 9 consiste donc en un appareil extrêmement compact (1,4 m de long) par rapport aux lasers femtosecondes "classiques" utilisés en chimie fondamentale ou en micro usinage (environ 5-6 m). Il est monté sur roulette ce qui permet une mobilité d'un poste à l'autre.

Avec l'utilisation d'une source laser femtoseconde, la qualité de l'ablation est nettement améliorée en évitant les phénomènes de fractionnement élémentaire liés aux effets thermiques.

En effet, avec des pulses de courtes durées, la matière s'échauffe beaucoup moins.

Le moyen d'ablation laser 9 peut aussi comprendre une source laser nanoseconde ou picoseconde.

Le moyen d'ablation laser 9 peut aussi comprendre une source laser ultraviolet, visible et infrarouge.

Il est possible de décaper une surface 7 plus grande qu'un simple cratère de 5 à 30 μm de diamètre, en déplaçant très rapidement l'échantillon 6 et en travaillant à une cadence de tirs élevée. On tend ainsi vers l'ablation quasi simultanée d'une surface 7 donnée, plus importante que la taille du faisceau 10 focalisé sur l'échantillon 6. Comme la source laser 9 permet de travailler à des cadences de tirs très importantes (par exemple 10 kHz), la vitesse de déplacement du porte échantillon 5 est trop lente pour satisfaire des conditions de quasi simultanéité d'ablation de la surface 7 considérée. L'intégration d'un moyen de déplacement du faisceau laser 18 de type scanner galvanométrique dans le trajet optique du faisceau laser 10 permet de déplacer très rapidement le faisceau 10 (à l'échelle microscopique de l'analyse). Les particularités de ce type de moyen de déplacement du faisceau laser 18 résident effectivement dans sa rapidité de déplacement (par exemple 449 mm/s avec un objectif de 80 mm), sa précision de positionnement (22 μrad), son champ (14 mm) et sa résolution (1 μm) pour un objectif de 80 mm de focale.

Pour obtenir un meilleur résultat, la fréquence du moyen de déplacement du faisceau laser 18 et la fréquence du moyen d'ablation laser 9 doivent être optimisées.

Les vapeurs et aérosols de l'échantillon 6 se mélangent dans le volume de l'enceinte d'ablation 1 par le biais du gaz vecteur (Argon ou Hélium avec un débit d'environ 0,1 à 2 L/min). Le diamètre de l'injecteur de la source d'atomisation et d'ionisation 14 est fixé. La vitesse d'introduction du mélange dépend essentiellement du débit. La dimension de l'enceinte d'ablation 1 est avantageusement la plus faible possible.

A titre d'exemple, il est ainsi possible de réaliser des zones d'ablation 11 en forme de cratères de 100 μm de diamètre ablatant successivement des disques de 100 μm de diamètre comme le montre la figure 4 B) et de faible profondeur (< à 10 nm). La cadence d'ablation peut être de 71 fois par seconde suivant une direction d'ablation 23 donnée. Sur la figure 4 C), la

direction d'ablation 23 est rectiligne. Elle peut être circulaire ou autre.

Il est également possible d'obtenir des cratères ayant un diamètre allant jusqu'à 300 μm dans des conditions de quasi
5 simultanéité, voire plusieurs millimètres dans un temps plus long (de l'ordre de la seconde). Les zones d'ablation peuvent ainsi former des cratères de diamètre généralement compris entre 5 et 300 μm voire plus sur une profondeur pouvant être inférieure à 10 nm. La profondeur de surface ablatée peut être comprise entre 10
10 nm et quelques millimètres.

Le faisceau laser 10 peut donc décaper au moins une zone d'ablation 11 à la surface 7 d'au moins un échantillon 6 en décrivant des cercles.

Il est aussi possible de réaliser des cercles concentriques 25
15 comme le montre la figure 4 C). Sur cet exemple, on commence par former des cercles de plus grand diamètre puis des cercles de plus petit diamètre comme le montre la direction de progression du décapage 24.

Les possibilités ne sont bien évidemment pas limitées à
20 l'ablation de cercles pour former des cratères. Le faisceau 10 peut décaper la surface 7 de l'échantillon 6 en progressant par rangées successives et alternées sur la surface 7 de l'échantillon 6 en progressant suivant une direction 23 qui est dans cet exemple linéaire.

25 Sur la figure 4 D), le faisceau laser 10 décape alternativement deux zones d'ablation 11 sur la surface 7 d'un échantillon 6 en envoyant des impacts.

Le faisceau laser 10 peut aussi décaper alternativement plus
30 que deux zones d'ablation 11 sur la surface 7 d'au moins un échantillon 6 en envoyant des impacts.

Ces exemples représentent d'autres fonctionnalités qui permettent également d'augmenter la surface d'ablation.

Sur la figure 5, le faisceau laser 10 décape deux zones
35 d'ablation 11 à la surface 7 d'un échantillon 6 en décrivant des cercles concentriques 25.

La figure 6 représente un autre exemple d'application de l'invention pour la dilution isotopique.

Il est possible de réaliser une dilution isotopique par ablation laser directement dans l'enceinte d'ablation 1. Il s'agit ainsi de
5 décaper alternativement et très rapidement la surface de l'échantillon à analyser 27 et la surface 28 d'un échantillon de référence 29, isotopiquement enrichi. Les vapeurs et aérosols des deux échantillons 27 et 29 se mélangent dans le volume de l'enceinte d'ablation 1 par le biais du gaz vecteur (Argon ou
10 Hélium à environ 1L/min).

Plus la fréquence d'ablation et le déplacement du faisceau laser 10 de façon alternative sont rapides et plus le mélange est homogène. De même que précédemment, la vitesse de déplacement des platines est insuffisante. On ne peut pas
15 décaper alternativement la surface des deux échantillons 27 et 29 suffisamment vite pour que le mélange se fasse quasi simultanément dans le flux de gaz vecteur. Le volume de l'enceinte d'ablation 1 est en effet de l'ordre de 50 ml et le débit de gaz vecteur est de l'ordre de 1 L/min. Ce volume doit être
20 optimisé afin de minimiser les volumes morts. Seule l'intégration d'un moyen de déplacement du faisceau laser 18 du type scanner galvanométrique permet de réaliser un balayage suffisamment rapide.

Les deux échantillons 27 et 28 sont placés côte à côte dans
25 l'enceinte d'ablation 1. Une amplitude de déplacement du faisceau laser 10 de l'ordre de 8 mm est réalisée.

Les performances du scanner permettent de réaliser un balayage en aller retour (1 tir par échantillon) de l'ordre de 6 à 20 Hz ce qui est suffisant pour assurer une bonne homogénéité du
30 mélange. A titre d'exemple les lasers nanosecondes commerciaux (pour couplage ICPMS) fonctionnent à basse fréquence (5- 10-20 voire 100 Hz) et assurent une bonne homogénéité de l'écoulement des vapeurs et des aérosols dans l'enceinte d'ablation 1.

La machine laser d'analyse directe comprend également une
35 interface de contrôle de l'interaction du faisceau laser 10 avec au

moins une zone d'ablation 11. Cette interface de contrôle comprend un dispositif de visualisation 19 de la zone d'ablation 11 en interaction avec le faisceau laser 10, comme le montre la figure 7.

5 Elle comprend un moyen de déplacement motorisé 20 du porte échantillon dans les trois directions XYZ apte à contrôler la position de la zone d'ablation 11 par rapport au faisceau laser 10. Ce moyen de déplacement motorisé 20 peut être commandé par un joystick 30 permettant un microcontrôle avec des courses de
10 50 x 50 x 25 mm (en XYZ) et une précision de 10 µm.

Le dispositif de visualisation 19 comprend une caméra CCD reliée à une carte d'acquisition vidéo 21 qui est intégrée dans une unité centrale 22. L'unité centrale 22 comprend un logiciel de représentation à trois dimensions pour visualiser au moins une
15 zone d'ablation 11.

Selon un mode de réalisation particulier, l'unité centrale 22 peut comprendre un logiciel de commande du faisceau laser 10.

L'ensemble composé du moyen d'ablation 9, de l'interface de contrôle et de l'enceinte d'ablation 1 peut comprendre un
20 capotage complet, étanche à la lumière avec des portes d'accès, des contacts de sécurité et des hublots filtrants.

Différentes dimensions d'enceinte d'ablation 1 permettent de recevoir des échantillons de taille variable.

La focalisation du faisceau laser 10 peut être asservie à la
25 visualisation sur caméra CCD.

Les différents objectifs de focalisation permettent de contrôler les tailles de cratères en ajustant la quantité d'énergie par pulse qui est variable de 100% à 0.1%. Ceci est extrêmement important afin de pouvoir travailler à proximité du seuil d'ablation.
30 C'est la condition qui permet d'obtenir une résolution en profondeur de 10 nm environ.

Le moyen d'analyse 16 selon l'invention peut être un spectromètre de type spectromètre de masse, un analyseur optique ou tout autre dispositif d'analyse permettant une analyse
35 élémentaire.

L'invention peut être appliquée à la microanalyse directe de surface de type analyse de métaux traces ou à l'analyse de spéciation.

5 En effet, en couplant un moyen d'ablation laser avec une séparation de protéines sur gel, des analyses de spéciation de métaux sont possibles. Cet outil de spéciation présente un potentiel considérable dans le secteur de la protéomique.

Les échantillons analysés peuvent être sous forme solide, de gel ou liquide.

10 L'invention permet ainsi de fortement minimiser le fractionnement élémentaire et d'obtenir une meilleure sensibilité de détection grâce à une plus grande surface directement analysée dans le moyen d'analyse.

15 L'invention permet la microanalyse en profondeur de couches minces de matériaux avec une résolution en profondeur de l'ordre de 10 nm.

REVENDICATIONS

1. Machine laser d'analyse directe pour la microanalyse élémentaire d'échantillons comprenant:

- 5 - une enceinte d'ablation (1) comportant:
 - une fenêtre optique (2),
 - un orifice d'entrée (3) et un orifice de sortie (4) d'un gaz vecteur,
 - un porte échantillon (5) pouvant contenir au moins un
- 10 échantillon (6), ledit échantillon (6) présentant une surface (7) à analyser,
 - un moyen d'ablation laser (9) de l'échantillon (6) apte à renvoyer un faisceau laser (10) à travers la fenêtre optique (2) de l'enceinte d'ablation (1) sur la surface de l'échantillon (7) de
- 15 façon à décaper une zone d'ablation (11) pour produire des éléments ablatés à analyser,
 - un moyen de focalisation (8) disposé entre le porte échantillon (5) et le moyen d'ablation laser (9) apte à focaliser avec précision le faisceau laser (10) sur la zone d'ablation de
- 20 l'échantillon (11), ledit moyen de focalisation (8) comprenant au moins une lentille,
 - un ensemble d'analyse (12) comportant :
 - une entrée d'éléments ablatés (13),
 - une source d'atomisation et d'ionisation (14) apte à
- 25 transformer les éléments ablatés à analyser en atomes et ions à analyser,
 - une interface de collimation (15) des atomes et ions à analyser,
 - un moyen d'analyse (16) analysant lesdits atomes et ions,
- 30 - un moyen de transfert de gaz (17) reliant l'orifice de sortie (4) de l'enceinte d'ablation (1) à l'entrée (13) d'éléments ablatés permettant le transfert des éléments ablatés de l'enceinte d'ablation (1) jusqu'à l'ensemble d'analyse (12) par le flux de gaz vecteur,

- un moyen de déplacement du faisceau laser (18) disposé entre le moyen d'ablation laser (9) et le porte échantillon (5), caractérisée en ce que :

- le moyen de déplacement du faisceau laser (18) est apte à renvoyer le faisceau laser (10) du moyen d'ablation laser (9) sur au moins une zone d'ablation (11) et permet le déplacement du faisceau laser (10) sur la surface (7) d'au moins un échantillon (6) à analyser dans deux directions parallèles à ladite surface (7) de façon à réaliser un décapage rapide d'au moins une zone d'ablation (11) et,

- le moyen d'ablation laser (9) comprend une source laser femtoseconde de faible énergie de façon à minimiser les phénomènes thermiques à la surface de l'échantillon (6).

2. Machine laser d'analyse directe selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen de déplacement du faisceau laser (18) comprend au moins un miroir galvanométrique.

3. Machine laser d'analyse directe selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen de déplacement du faisceau laser (18) comprend un module acousto optique.

4. Machine laser d'analyse directe selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen de déplacement du faisceau laser (18) comprend au moins un prisme en rotation.

5. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le faisceau laser (10) décape alternativement au moins deux zones d'ablation (11) sur la surface (7) d'au moins un échantillon (6).

6. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le faisceau laser (10) décape au moins une zone d'ablation (11) à la surface (7) d'au moins un échantillon (6) en décrivant des cercles.

7. Machine laser d'analyse directe selon la revendication 6, caractérisée en ce que le faisceau laser (10) décape au moins une zone d'ablation (11) à la surface (7) d'au moins un échantillon (6) en décrivant des cercles concentriques (25).

8. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le moyen d'ablation laser (9) comprend une source laser infrarouge.

5 9. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le moyen d'ablation laser (9) comprend une source laser visible.

10. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le moyen d'ablation laser (9) comprend une source laser ultraviolet.

10 11. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend une interface de contrôle de l'interaction du faisceau laser (10) avec au moins une zone d'ablation (11) comprenant :

15 - un dispositif de visualisation (19) de la zone d'ablation (11) en interaction avec le faisceau laser (10),

- un moyen de déplacement motorisé (20) du porte échantillon dans les trois directions apte à contrôler la position de la zone d'ablation (11) par rapport au faisceau laser (10).

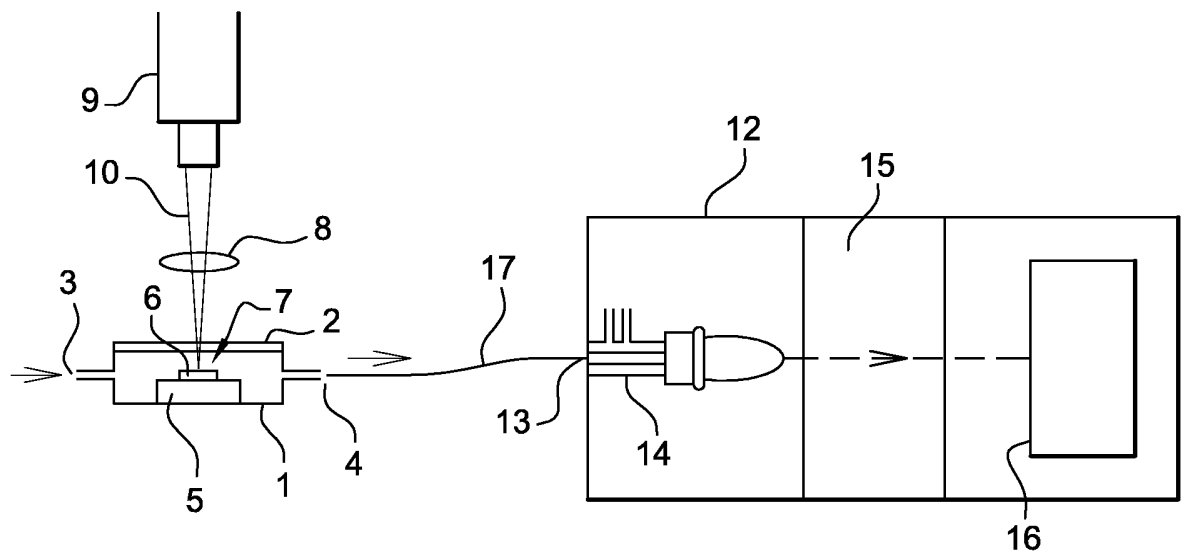
20 12. Machine laser d'analyse directe selon la revendication 11, caractérisée en ce que le dispositif de visualisation (19) comprend une caméra CCD reliée à une carte d'acquisition vidéo (21) intégrée dans une unité centrale (22), ladite unité centrale (22) comprenant un logiciel de représentation à trois dimensions pour visualiser au moins une zone d'ablation (11).

25 13. Machine laser d'analyse directe selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'unité centrale (22) comprend un logiciel de commande du faisceau laser (10).

30 14. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le moyen d'analyse (16) est un spectromètre de masse.

15. Machine laser d'analyse directe selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le moyen d'analyse (16) est un analyseur optique.

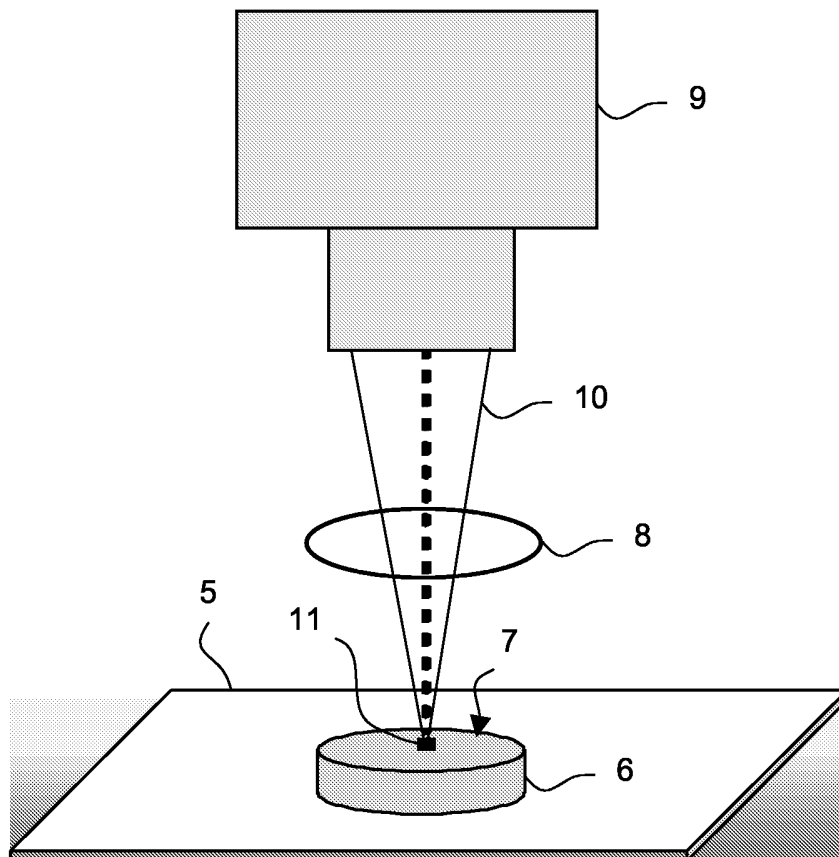
1/7



ART ANT.

Fig. 1

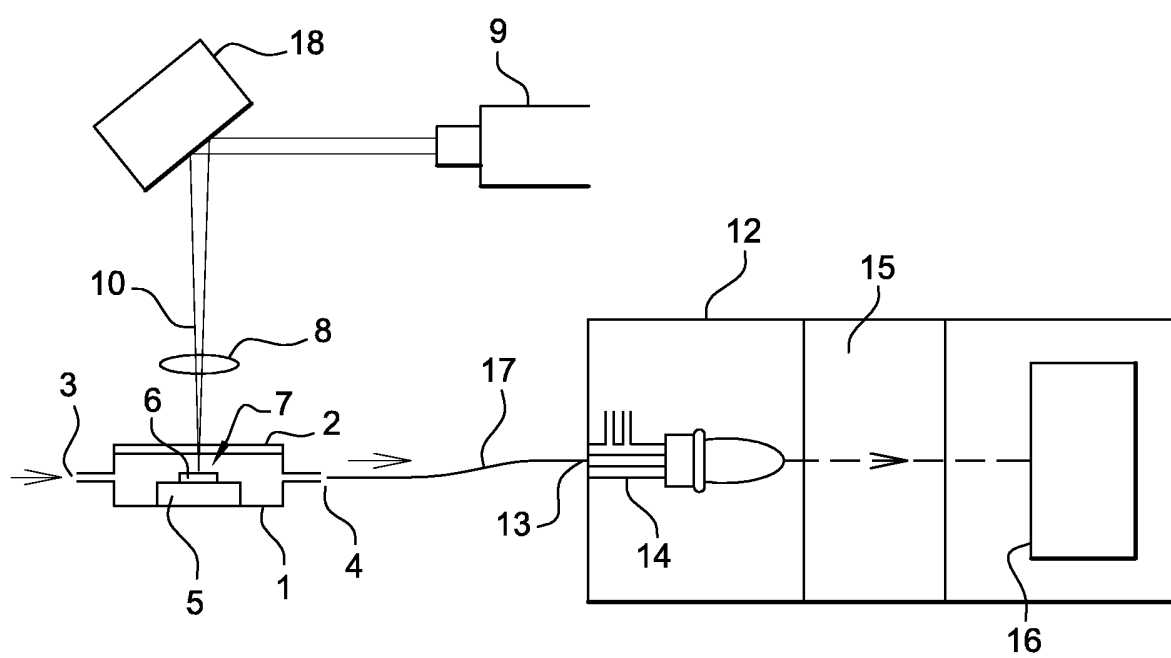
2/7

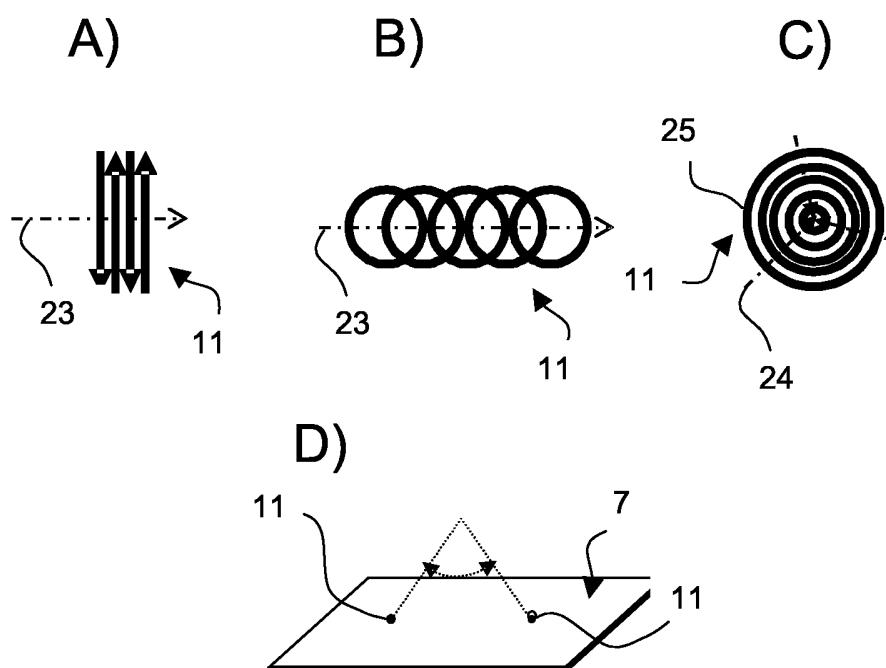


ART ANT.

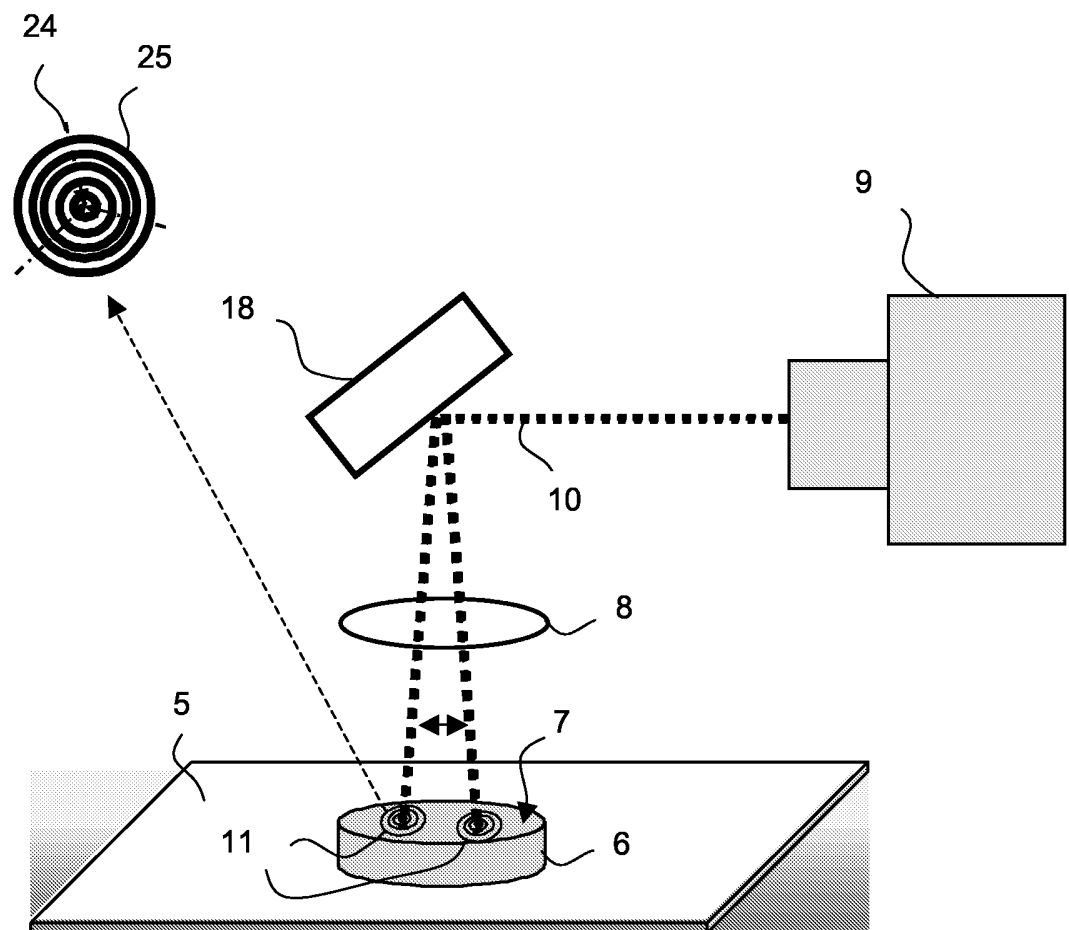
Fig. 2

3 / 7

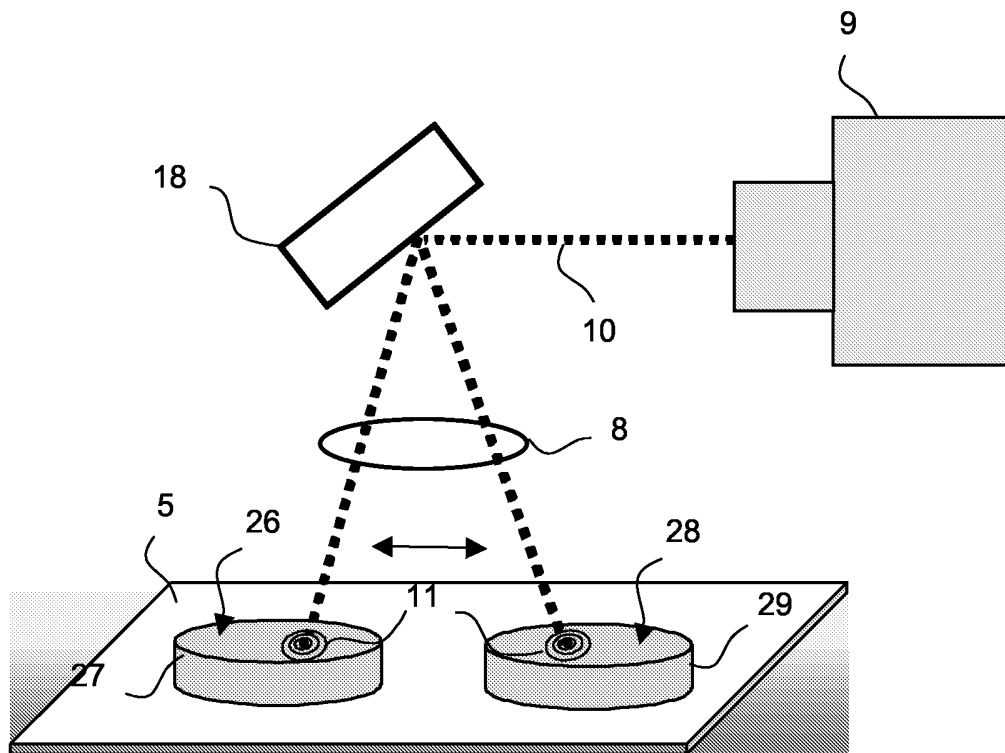
**Fig. 3**

**Fig. 4**

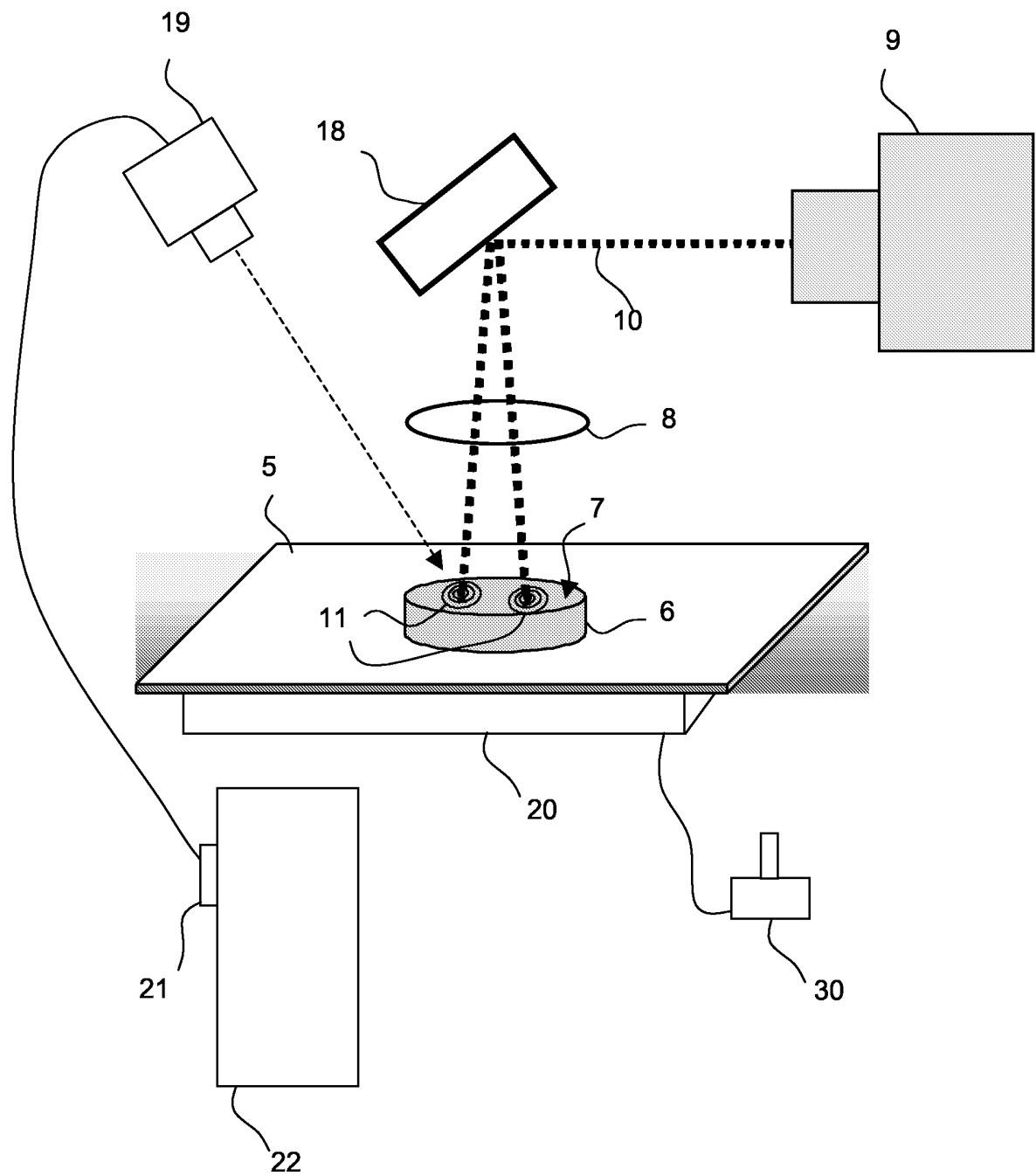
5/7

**Fig. 5**

6/7

**Fig. 6**

7/7

**Fig. 7**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/050298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N27/62 G01N21/71 H01J49/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TIBI M ET AL: "Multi-element trace determinations in pure alkaline earth fluoride powders by high-resolution ICP-MS using wet-chemical sample preparation and laser ablation" ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 377, no. 1, September 2003 (2003-09), pages 126-131, XP002366646 ISSN 1618-2642 the whole document	1-15
Y	US 6 414 320 B1 (ISHIKAWA M Y ET AL) 2 July 2002 (2002-07-02) column 4, line 28 - column 6, line 10; figure 1 ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2006

Date of mailing of the international search report

04/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Johnson, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050298

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 831 319 A (NKK CORPORATION) 25 March 1998 (1998-03-25) page 7, line 3 - page 10, line 49 page 12, line 15 - line 44 figures 1,6; table 3 -----	1-10,15
A	REINHARDT H ET AL: "Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores" FRESENIUS JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 370, no. 5, July 2001 (2001-07), pages 629-636, XP002366647 ISSN 0937-0633 the whole document -----	1,5-14
A	DE 199 34 561 A1 (STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG) 8 February 2001 (2001-02-08) column 4, line 30 - column 7, line 39 column 8, line 39 - column 9, line 2; figures 1,7 -----	1,5-14
A	WO 01/33202 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 10 May 2001 (2001-05-10) page 14, line 8 - page 24, line 28; figures 1,2 -----	1,8-13, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/050298

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6414320	B1	02-07-2002	NONE
EP 0831319	A	25-03-1998	CN 1177100 A 25-03-1998 KR 225775 B1 15-10-1999 US 5844149 A 01-12-1998
DE 19934561	A1	08-02-2001	NONE
WO 0133202	A	10-05-2001	CA 2359010 A1 10-05-2001 EP 1147403 A1 24-10-2001 FR 2800466 A1 04-05-2001 JP 2003513273 T 08-04-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050298

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. G01N27/62 G01N21/71 H01J49/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	TIBI M ET AL: "Multi-element trace determinations in pure alkaline earth fluoride powders by high-resolution ICP-MS using wet-chemical sample preparation and laser ablation" ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 377, no. 1, septembre 2003 (2003-09), pages 126-131, XP002366646 ISSN 1618-2642 le document en entier	1-15
Y	US 6 414 320 B1 (ISHIKAWA M Y ET AL) 2 juillet 2002 (2002-07-02) colonne 4, ligne 28 - colonne 6, ligne 10; figure 1 ----- -/--	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 août 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/09/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Johnson, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050298

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 831 319 A (NKK CORPORATION) 25 mars 1998 (1998-03-25) page 7, ligne 3 - page 10, ligne 49 page 12, ligne 15 - ligne 44 figures 1,6; tableau 3 -----	1-10,15
A	REINHARDT H ET AL: "Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores" FRESENIUS JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 370, no. 5, juillet 2001 (2001-07), pages 629-636, XP002366647 ISSN 0937-0633 le document en entier -----	1,5-14
A	DE 199 34 561 A1 (STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG) 8 février 2001 (2001-02-08) colonne 4, ligne 30 - colonne 7, ligne 39 colonne 8, ligne 39 - colonne 9, ligne 2; figures 1,7 -----	1,5-14
A	WO 01/33202 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 10 mai 2001 (2001-05-10) page 14, ligne 8 - page 24, ligne 28; figures 1,2 -----	1,8-13, 15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050298

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6414320	B1	02-07-2002	AUCUN
EP 0831319	A	25-03-1998	CN 1177100 A 25-03-1998
		KR 225775 B1	15-10-1999
		US 5844149 A	01-12-1998
DE 19934561	A1	08-02-2001	AUCUN
WO 0133202	A	10-05-2001	CA 2359010 A1 10-05-2001
		EP 1147403 A1	24-10-2001
		FR 2800466 A1	04-05-2001
		JP 2003513273 T	08-04-2003