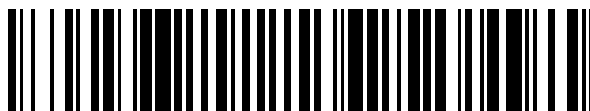


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 584**

51 Int. Cl.:

G01N 1/32 (2006.01)

C23F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009** **E 09775221 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012** **EP 2373973**

54 Título: **Célula de disolución de muestra sólida capa a capa**

30 Prioridad:

17.12.2008 FR 0858718

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CHARTIER, FRÉDÉRIC y
TABARANT, MICHEL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 400 584 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula de disolución de muestra sólida capa a capa.

5 Campo técnico general

La invención se refiere al campo del análisis de muestras sólidas, y más particularmente al campo del análisis de muestras sólidas capa a capa.

10 Estado de la técnica

Un procedimiento clásico para el análisis de una muestra sólida consiste en su puesta en disolución, y en el análisis de esta disolución.

15 No obstante, este procedimiento no permite un análisis capa a capa de la muestra sólida.

Se conoce a partir de los documentos US 2007/278 180 y US 2008/009 140 un recinto para el análisis capa a capa de una muestra sólida semiconductor. El recinto comprende una entrada de reactivo gaseoso, una fuente de electrones y un sistema de bombeo.

20 La muestra sólida semiconductor se coloca inicialmente en el interior del recinto. El recinto se pone a continuación al vacío. Se introduce el reactivo en el interior del recinto, y la fuente de electrones bombardea electrones hacia una parte determinada de la superficie de la muestra. La combinación del reactivo y los electrones permite un ataque de la superficie de la muestra. Las capas sucesivas se atacan hasta una profundidad dada.

25 El producto del ataque de la muestra se extrae a continuación mediante el sistema de bombeo antes de ser analizado para conocer su naturaleza.

30 Si bien la puesta en práctica de este procedimiento con la utilización del recinto permite determinar los diferentes componentes al nivel de la superficie del sólido o a diferentes profundidades, no permite sin embargo un análisis de muestras de un material distinto de un material semiconductor.

Asimismo, el recinto no presenta un volumen reducido, y la utilización del dispositivo es difícil ya que es necesario crear un vacío en el interior del recinto y utilizar una fuente de electrones.

35 Por tanto, este procedimiento y el recinto son relativamente costosos.

Se conocen otros dispositivos y procedimientos para el análisis de muestras sólidas, en particular por lo que respecta al análisis elemental y/o isotópico de una muestra sólida, véase también el documento US 2001/0023130.

40 Un ejemplo de un procedimiento de este tipo que no requiere la disolución del sólido para un análisis elemental con fines de determinación de la proporción y de la distribución de uno o varios elementos en una muestra sólida, es el análisis por espectrometría óptica, tal como la espectrometría de descarga luminiscente (SDL).

45 Un procedimiento para la determinación de la evolución de la composición isotópica en función de la profundidad utiliza por ejemplo la espectrometría de masas, y más particularmente la espectrometría de masas con descarga luminiscente (GDMS).

50 No obstante, estos procedimientos conocidos requieren unos equipamientos pesados, complejos, poco difundidos en el mercado y caros.

Asimismo, estos procedimientos de análisis directo en muestras sólidas adolecen del inconveniente de requerir patrones sólidos indispensables para efectuar la cuantificación isotópica o elemental. Ahora bien, existen muy pocas muestras sólidas certificadas según la concentración y/o la isotopía.

55 Además, en el caso de materiales de múltiples capas, no existen prácticamente patrones debido a la complejidad de fabricación de estos patrones y la falta de técnicas para certificarlos.

Presentación de la invención

60 La invención tiene como objetivo paliar por lo menos uno de los inconvenientes de las técnicas anteriores expuestas anteriormente.

65 Se propone según la invención una célula de disolución continua de una muestra sólida que se va a analizar tal como se define en la reivindicación 1.

Una primera ventaja de esta célula de disolución es que permite un análisis elemental e isotópico de muestras sólidas con ayuda de una técnica de análisis de muestras líquidas y permite evitar tener que recurrir a métodos de análisis directo de sólido.

5 Otra ventaja de esta célula de disolución es que permite acceder al núcleo de la muestra según una superficie plana (que podría denominarse "capa a capa"). Estos niveles son planos tal como habrían podido ser tras un mecanizado mecánico.

10 Otra ventaja de esta célula de disolución es que se puede controlar la velocidad de erosión de la muestra actuando sobre el caudal, la naturaleza y la concentración del reactivo.

Otra ventaja de esta célula de disolución es que permite prescindir de la necesidad de disponer de patrones sólidos.

15 Otra de las ventajas de esta célula de disolución es su volumen reducido.

Otra ventaja de esta célula de disolución es su facilidad de utilización.

Otra ventaja de esta célula de disolución es que no está limitada a un tipo particular de muestra sólida

20 Otra ventaja de esta célula de disolución es su coste de fabricación reducido.

Otras características opcionales y no limitativas de esta célula de disolución son:

25 - la entrada y la salida son distintas y son, cada una, un orificio mecanizado formado a través del cuerpo y que desemboca en la cavidad;

- la célula comprende además un dispositivo de apriete adaptado para aplicar el cuerpo contra la muestra mediante presión;

30 - el cuerpo comprende además una garganta en la periferia de la cavidad para el alojamiento de una junta tórica destinada a ser puesta en contacto con la superficie de la muestra y que garantiza la estanqueidad de la cámara en la periferia de la cavidad;

35 - el cuerpo comprende un dispositivo antiburbujas adaptado para contrarrestar los efectos de una producción de gas en la cámara de reacción, debiéndose la producción de gas al ataque químico de la muestra por el reactivo;

- el dispositivo antiburbujas es una hélice adecuada para ser puesta en rotación alrededor de un árbol;

40 - la célula comprende una junta adaptada para garantizar la estanqueidad de la célula al nivel del árbol de la hélice.

Se propone según la invención asimismo un procedimiento de disolución capa a capa de una muestra sólida que se va a analizar tal como se define en la reivindicación 8.

45 Eventualmente, el procedimiento comprende además la etapa que consiste en accionar el dispositivo antiburbujas para contrarrestar los efectos de una producción de gas en la cámara de reacción, debiéndose la producción de gas al ataque químico de la muestra por el reactivo.

50 **Presentación de las figuras**

Otras características, objetivos y ventajas se pondrán de manifiesto con la lectura de la descripción siguiente haciendo referencia a los dibujos proporcionados a título ilustrativo y no limitativo y entre los que:

55 - la figura 1 es un sección esquemática de una célula de disolución según la invención;

- la figura 2 es un esquema que representa la célula en situación de utilización con un depósito de reactivo y un dispositivo de inyección;

60 - la figura 3 es una gráfica que representa la profundidad atacada de la muestra sólida por el reactivo; y

- la figura 4 es un esquema que representa las etapas de un procedimiento según la invención.

65 **Descripción detallada**

Las figuras 1 y 2 representan esquemáticamente un modo de realización posible de una célula de disolución 1

continua, de una muestra 3 sólida que se va a analizar según la invención.

La célula de disolución 1 comprende un cuerpo 11, adaptado para entrar en contacto con una superficie 31 de la muestra 3 que se va a analizar.

El cuerpo 11 comprende principalmente una cavidad 12 adecuada para formar, en combinación con la superficie 31 de la muestra 3, una cámara 13 de reacción.

Asimismo, comprende por lo menos una entrada 14 para introducir un reactivo químico en la cámara 13 de reacción 1, siendo el reactivo químico adecuado para atacar químicamente la muestra 3 a partir del nivel de su superficie 31 en un espesor controlado y con una velocidad de ataque regulable y para formar un producto de reacción.

El espesor atacado depende entonces de la naturaleza de la muestra, de la naturaleza del reactivo y de la concentración del reactivo. A modo de ilustración, la figura 3 muestra un cráter obtenido en una muestra de acero atacada por ácido nítrico con una concentración de 0,1 mol/l durante 60 minutos a un caudal de 1 ml/min. Se puede observar la homogeneidad del ataque de la muestra. Las dimensiones del cráter en estas condiciones son de 11 mm de diámetro por una profundidad del orden de 40 µm. La velocidad de erosión depende, además, del caudal del reactivo. Se puede alcanzar entonces el material que se va a analizar en profundidad, por capas sucesivas.

El cuerpo 11 comprende asimismo por lo menos una salida 15 para extraer el reactivo químico y el producto de reacción fuera de la cámara 13 de reacción, para el análisis capa a capa de la muestra 3, tal como se explicará a continuación en la presente descripción.

La célula 1 y en particular su cuerpo 11 presentan unas dimensiones adaptadas a la muestra 3 sólida que se va a analizar, así como al tipo de análisis que se desea efectuar.

Por ejemplo, el cuerpo 11 es cilíndrico de revolución. Puede ser de este modo un cilindro recto de diámetro exterior de 23 mm y cuya cavidad es igualmente circular de 15 mm de diámetro.

El cuerpo 11 de la célula 1 de análisis está realizado en un material inerte con respecto al reactivo utilizado para el ataque de las muestras 3 sólidas. Por ejemplo, si el reactivo es un ácido inorgánico o comprende por lo menos un ácido inorgánico, se puede utilizar plexiglás para la fabricación del cuerpo.

El reactivo puede corresponder a un único compuesto químico. El reactivo puede corresponder también a una mezcla de compuestos químicos.

La entrada del reactivo en la cámara 13 de reacción puede estar garantizada por un dispositivo de inyección 5 que permite inyectar un flujo continuo y de caudal constante. El dispositivo de inyección 5 puede ser una bomba peristáltica.

La salida del reactivo de la cámara 13 de reacción se puede conectar a un dispositivo de extracción de la cámara de reacción de la célula 1 y de introducción de líquido en un dispositivo de análisis. Este dispositivo de extracción y de introducción se puede conectar a un nebulizador para un espectrómetro óptico, un espectrómetro de masas de fuente de plasma o un espectrómetro de absorción atómica.

Puede estar previsto un tubo 41 de conexión de entrada para conectar un depósito 4 de reactivo a la entrada 14. Puede estar previsto un tubo 42 de conexión de salida para conectar la salida 15 al dispositivo de extracción y de introducción. El tubo 41 de conexión de entrada y/o el tubo 42 de conexión de salida son ventajosamente de sección reducida con el fin de no degradar la resolución espacial obtenida por ataque progresivo de la muestra sólida, en particular durante de la entrada del reactivo en la cámara 13 de reacción.

Se puede controlar el ataque de la muestra 3 sólida por el reactivo. Es decir que es posible, con una célula de disolución 1 de este tipo, controlar en cada instante el espesor de la capa de muestra atacada, por ejemplo, regulando el dispositivo de inyección con el fin de determinar un caudal de reactivo dado y/o seleccionando el reactivo adecuado así como su concentración.

La célula de disolución 1 se puede utilizar ventajosamente en el campo del análisis fisicoquímico. Permite la caracterización de la composición elemental y/o isotópica de la muestra 3 sólida. Esta caracterización se puede efectuar o bien en superficie, o bien en profundidad.

El análisis de la composición elemental permite determinar los elementos que componen la muestra sólida así como su proporción y/o su distribución según las capas de la muestra 3. Esto es posible, por ejemplo, asociando la utilización de la célula de disolución 1 según la invención con un método de análisis en fase líquida, como la espectrometría óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, la absorción atómica y la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

El análisis de la composición isotópica permite determinar el o los isótopos de uno o más elementos presentes en la muestra 3 sólida, para determinar por ejemplo la evolución de la proporción en uno o más isótopos de un elemento dado en función de la profundidad en la muestra sólida a partir de la superficie. Para este análisis, la utilización de la célula según la invención se acopla ventajosamente con un método de análisis isotópico en fase líquida, tal como por ejemplo la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

Esta célula también permite el estudio del comportamiento reactivo de la muestra sólida cuando se utiliza la célula en combinación con un análisis del producto de reacción. Este análisis del producto de reacción se puede efectuar en fase líquida.

La cavidad 12 es de profundidad relativamente reducida con respecto a una dimensión más grande característica de la superficie 31 atacada de la muestra 3. Se entiende por una dimensión más grande característica de la superficie, la distancia más grande entre dos puntos de la superficie 31. Por ejemplo, si la superficie es un disco, la dimensión más grande característica es el diámetro del círculo que delimita el disco. La relación entre la dimensión más grande y la profundidad de la cavidad está comprendida entre 20 y 100. Así, el reactivo está concentrado en la proximidad de la superficie que se va a atacar.

Según un primer modo de realización, la entrada 14 y la salida 15 son distintas y son, cada una, un orificio mecanizado formado a través del cuerpo 11 y que desemboca en la cavidad 12. La célula puede entonces funcionar en modo estático.

Según una variante, la entrada 14 y la salida 15 se confunden y corresponden a un único orificio mecanizado formado a través del cuerpo 11 y que desemboca en la cavidad 12

El cuerpo 11 puede comprender además una garganta 16 en la periferia de la cavidad 12 para el alojamiento de una junta tórica 17 destinada a ser puesta en contacto con la superficie 31 de la muestra 3 y que garantiza la estanqueidad de la cámara 13 en la periferia de la cavidad 12.

Esta garganta 16 puede mecanizarse en el cuerpo 11.

Con el fin de mejorar adicionalmente la estanqueidad, la célula 1 comprende además un dispositivo de apriete 20 adaptado para aplicar el cuerpo 11 contra la muestra 3 mediante presión. Con este fin, el cuerpo 11 puede comprender un rebaje 25 a nivel de su periferia para el alojamiento del dispositivo de apriete 20.

El dispositivo de apriete 20 puede comprender unas placas, de las que por lo menos una 21 se alojará en el rebaje 25 y por lo menos otra 22 está colocada sobre la muestra 3, así como unos vástagos roscados 23 que unen estas placas 21, 22 y que garantizan un apriete por atornillado.

El cuerpo 11 puede comprender también un dispositivo antiburbujas 18 adaptado para contrarrestar los efectos de una producción de gas en la cámara 13 de reacción, debiéndose la producción de gas al ataque químico de la muestra 3 por el reactivo.

El dispositivo antiburbujas 18 puede ser una hélice adecuada para ponerse en rotación alrededor de un árbol. Esta hélice está realizada en un material inerte al reactivo utilizado. Está insertada en la cavidad 12.

Un motor conectado al árbol de la hélice 18 permite ponerla en movimiento de rotación. La rotación de la hélice 18 permite evitar la formación de burbujas debida al ataque químico de la muestra 3 sólida. También permite garantizar un ataque homogéneo de la muestra.

Cuando el cuerpo 11 comprende una hélice 18, puede comprender una junta 19 adaptada para garantizar la estanqueidad de la célula a nivel del árbol de la hélice. Esta junta 19 se utiliza como prensaestopas.

Un procedimiento de disolución, capa a capa, de una muestra sólida que se va a analizar posible según la invención comprende las etapas que consisten en (véase la figura 4):

- colocar E1 una célula 1, en la que está insertado eventualmente un dispositivo antiburbujas 18, sobre una superficie 31 de una muestra 3 sólida que se va a analizar, estando la cavidad 12 girada hacia la muestra 3;
- mantener E2 la célula 1 con, dado el caso, el dispositivo antiburbujas 18, sobre la muestra 3 mediante presión;
- introducir E4 el reactivo en la cámara 13 de reacción por la entrada 14, atacando el reactivo, una vez en la cámara 13 de reacción, de manera continua E5 la muestra 3 a partir del nivel de su superficie 31 y formando un producto de reacción;
- extraer E6 el reactivo y el producto de reacción fuera de la cámara 13 de reacción por la salida 15,

- analizar E7 el reactivo y el producto de reacción, para analizar capa a capa la muestra 3.

5 El procedimiento se puede realizar con unos caudales de reactivo diferentes, por ejemplo de algunas decenas de $\mu\text{l}/\text{min}$ a varios ml/min . El caudal se selecciona en función del tamaño de la célula de disolución 1 utilizada, de la naturaleza y de la concentración del reactivo utilizado.

10 Es posible analizar entonces unas muestras 3 sólidas de algunos micrómetros a varias centenas de micrómetros de profundidad según la naturaleza de los materiales y de los líquidos de ataque utilizados.

El procedimiento también se puede realizar de manera estática mediante inyección manual del reactivo de ataque en la cámara 13 de reacción y toma de muestras del reactivo y del producto formado tras el ataque para el análisis.

15 El procedimiento puede comprender además la etapa que consiste en accionar E3 un dispositivo antiburbujas 18 para contrarrestar los efectos de una producción de gas en la cámara 13 de reacción, debiéndose la producción de gas al ataque químico de la muestra 3 por el reactivo.

20 Las aplicaciones de la célula 1 y del procedimiento según la invención se refieren a la caracterización de los elementos principales, secundarios y al estado de trazas comprendidas en la muestra 3 sólida (concentración, masa, distribución, por ejemplo) así como al análisis isotópico de los elementos constitutivos de la muestra 3 sólida. También pueden servir:

- para el estudio del comportamiento de la superficie de la muestra;
- 25 - para el seguimiento de la cinética de disolución de la muestra sólida;
- para el análisis de la resistencia de la muestra sólida a la corrosión por un reactivo químico agresivo; y
- 30 - para el seguimiento de la migración de elementos a través de la muestra 3 sólida durante la fabricación de esta muestra.

Permiten el análisis de muestras sólidas de materiales de múltiples capas (tales como los revestimientos de múltiples capas), hacer un seguimiento de los tratamientos de superficie y/o de limpieza y de descontaminación de superficie.

35 Por último, también se pueden aplicar a la caracterización de moléculas unidas o injertadas sobre unos sustratos sólidos.

REIVINDICACIONES

1. Célula de disolución (1) continua de una muestra (3) sólida que se va a analizar, que comprende un cuerpo (11), adaptado para entrar en contacto con una superficie (31) de la muestra (3), que comprende
 - una cavidad (12), adecuada para formar, en combinación con la superficie (31) de la muestra (3), una cámara (13) de reacción;
 - por lo menos una entrada (14) para introducir un reactivo químico en la cámara (13) de reacción, siendo el reactivo químico adecuado para atacar químicamente la muestra (3) a partir del nivel de su superficie (31), en un espesor controlado, con una velocidad de ataque regulable, y para formar un producto de reacción;
 - por lo menos una salida (15) para extraer el reactivo químico y el producto de reacción fuera de la cámara (13) de reacción;
 caracterizada porque la cavidad (12) presenta una profundidad relativamente reducida con respecto a una dimensión más grande característica de la superficie (31) atacada de la muestra (3),

la relación entre la dimensión más grande y la profundidad de la cavidad está comprendida entre 20 y 100, lo cual permite un análisis capa a capa de la muestra.
2. Célula (1) según la reivindicación 1, en la que la entrada (14) y la salida (15) son distintas y son, cada una, un orificio mecanizado formado a través del cuerpo (11) y que desemboca en la cavidad (12).
3. Célula (1) según una de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende además un dispositivo de apriete (20) adaptado para aplicar el cuerpo (11) contra la muestra (3) mediante presión.
4. Célula (1) según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el cuerpo (11) comprende además una garganta (16) en la periferia de la cavidad (12) para el alojamiento de una junta tórica (17) destinada a ser puesta en contacto con la superficie (31) de la muestra (3) y que garantiza la estanqueidad de la cámara (13) en la periferia de la cavidad (12).
5. Célula (1) según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el cuerpo (11) comprende un dispositivo antiburbujas (18) adaptado para contrarrestar los efectos de una producción de gas en la cámara (13) de reacción, debiéndose la producción de gas al ataque químico de la muestra (3) por el reactivo.
6. Célula (1) según la reivindicación 5, en la que el dispositivo antiburbujas (18) es una hélice adecuada para ser puesta en rotación alrededor de un árbol.
7. Célula según la reivindicación 6, que comprende además una junta (19) adaptada para garantizar la estanqueidad de la célula a nivel del árbol de la hélice.
8. Procedimiento de disolución capa a capa de una muestra (3) sólida que se va a analizar, caracterizado porque comprende las etapas que consisten en:
 - colocar (E1) una célula (1) según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que está insertado eventualmente un dispositivo antiburbujas (18), sobre una superficie (31) de una muestra (3) sólida que se va a analizar, estando la cavidad (12) girada hacia la muestra (3);
 - mantener (E2) la célula (1), con dado el caso el dispositivo antiburbujas (18), sobre la muestra (3) mediante presión;
 - introducir (E4) el reactivo en la cámara (13) de reacción por la entrada (14), atacando el reactivo, una vez en la cámara (13) de reacción, de manera continua (E5) la muestra (3) a partir del nivel de su superficie (31) y formando un producto de reacción;
 - extraer (E6) el reactivo y el producto de reacción fuera de la cámara (13) de reacción por la salida (15),
 - analizar (E7) el reactivo y el producto de reacción, para analizar capa a capa la muestra (3).
9. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además la etapa que consiste en accionar (E3) el dispositivo antiburbujas (18) para contrarrestar los efectos de una producción de gas en la cámara (13) de reacción, debiéndose la producción de gas al ataque químico de la muestra (3) por el reactivo.

FIG. 1

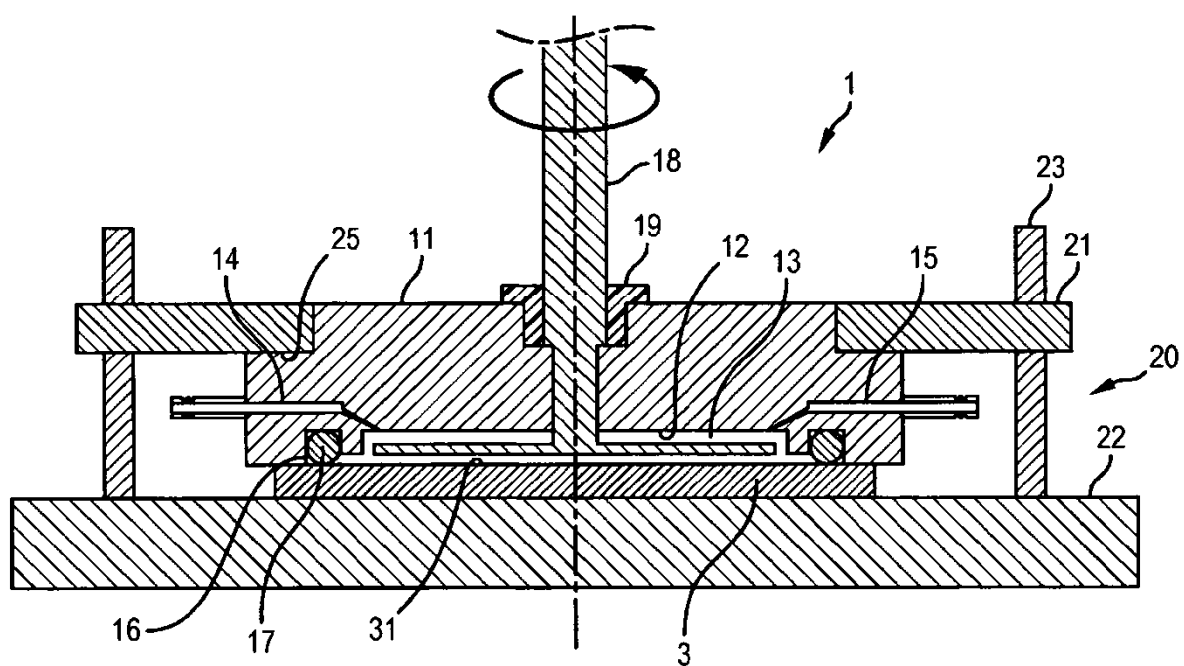
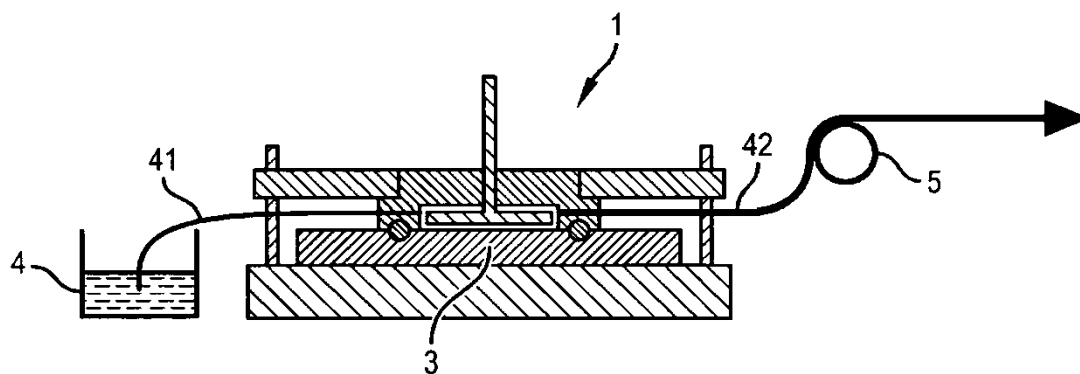


FIG. 2



Profundidad
erosionada (μm)

FIG. 3

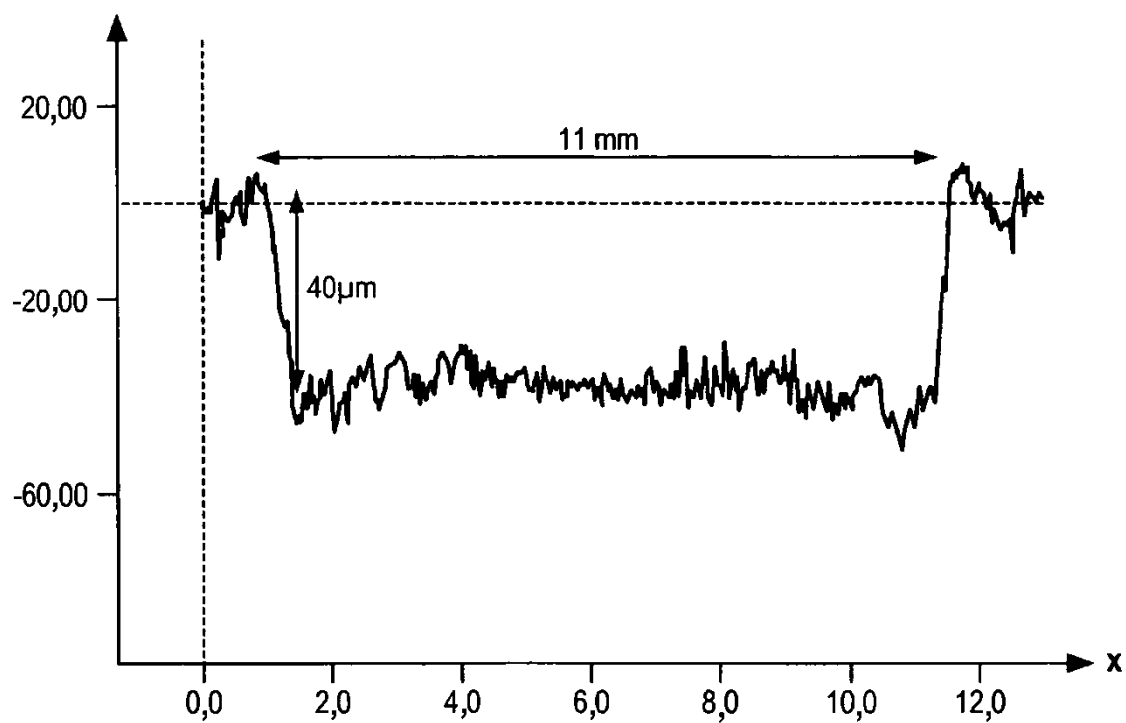


FIG. 4

