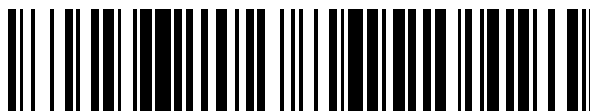


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 350**

51 Int. Cl.:

H01J 49/40 (2006.01)

B81B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2012** **E 12153896 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018** **EP 2485243**

54 Título: **Micro-reflectrón para espectrómetro de masas de tiempo de vuelo**

30 Prioridad:

07.02.2011 FR 1150971

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

10.07.2018

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:

**DANEL, JEAN-SÉBASTIEN;
DURAFFOURG, LAURENT;
PROGENT, FRÉDÉRIC y
TASSETTI, CHARLES-MARIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 675 350 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

Micro-refletrón para espectrómetro de masas de tiempo de vuelo

5 La invención se refiere a un micro-refletrón, realizado por micro-fabricación, utilizado en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo o en otro aparato, así como un conjunto que comprende tal micro-refletrón. Se aplica en primer lugar al análisis químico en sentido amplio, aplicado a las necesidades de la industria, a cuestiones de seguridad o a la vigilancia medio ambiental particularmente.

10 De manera general, hay disponibles muchas técnicas de análisis químico que permiten separar las especies constitutivas de una mezcla en función de diversas propiedades (tamaño, masa, propiedades químicas...). Entre estas tecnologías, la espectrometría de masas permite separar las especies en función de su masa. Para hacer esto, se lleva a cabo la ionización de la mezcla a analizar lo que permite a continuación separar los diferentes compuestos en función de su relación de masa sobre carga. Las especies ionizadas son inyectadas con una cierta velocidad en un campo electromagnético que puede ser fijo o variable en el tiempo y en el espacio. Las fuerzas que se ejercen sobre los iones modifican entonces su trayectoria en función de la relación masa sobre carga de estos. Esto puede conducir a una separación espacial o temporal de las diferentes especies químicas.

15 Más particularmente, el principio de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, es decir que identifica los compuestos químicos en función de la medida de un tiempo de recorrido específico de cada especie, es conocido desde los años 1950. El primer dispositivo de este género ha sido descrito por W. Stephens en la patente US - 2847576.

20 Con referencia a la fig. 1, que es un esquema de principio, las diferentes especies iónicas m_1 , m_2 y m_3 son aceleradas por un campo electrostático 10 después inyectadas en una zona de vuelo libre 20 (o tubo de vuelo, cuya longitud puede ser de 1 m en ciertos dispositivos), es decir una zona sin campo donde los iones se alejan entre sí («zona de deriva») en función de su relación masa sobre carga. Las masas más ligeras (m_1) llegan sobre el detector 30 colocado a la salida de esta zona de vuelo libre 20 antes que las masas más pesadas (m_2 , m_3).

La medida del tiempo de vuelo da el valor de la masa, como aparece a la derecha de la figura.

25 La ionización previa, que tiene lugar en una fuente 3, puede efectuarse por desorción-ionización con la ayuda de un láser 5, pero existen otras técnicas de ionización.

Se han desarrollado diferentes técnicas que permiten aumentar sensiblemente los rendimientos de este tipo de espectrómetro. Se refieren por ejemplo a la modificación de la arquitectura del dispositivo, y la adición de elementos que corrigen las dispersiones.

30 Así, un espejo electrostático 40, llamado refletrón, está presente en ciertos espectrómetros de masas en un lugar u otro de la zona de vuelo. Tal espejo 40, representado en la parte baja de la fig. 1, implementa un campo eléctrico estático para modificar la dirección de las trayectorias de las partículas cargadas. Está clásicamente compuesto de una serie de electrodos discretos 42 aislados entre sí y sobre los cuales se aplican potenciales electrostáticos que decrecen de un electrodo a otro, creando así un gradiente de potencial a lo largo de la trayectoria de los iones.

35 Este espejo 40 es necesario en la obtención de una buena resolución, particularmente para los dispositivos de dimensiones pequeñas en los cuales las dispersiones temporales y espaciales no pueden ser despreciadas.

Permite por una parte compensar la dispersión espacial de los iones unidos a la extensión geométrica de la fuente de iones 3. Iones de la misma masa pueden en efecto ser generados en diferentes lugares de la fuente 3 lo que provoca una dispersión temporal aleatoria que disminuye la resolución del sistema.

40 El espejo 40 permite por otra parte a iones dotados de la misma relación masa sobre carga, pero de energías cinéticas diferentes llegar al detector 30 al mismo tiempo. Existe una posición, aguas abajo del refletrón 40 donde la penalización en el tiempo impuesta a los iones más energéticos compensa exactamente la ventaja que éstos tenían inicialmente sobre los iones menos energéticos. Es en este plano de focalización temporal de los iones de la misma relación m/z donde se coloca el detector 30 (no representado en esta parte baja de la fig. 1).

45 Cada vez en más dominios, particularmente la vigilancia del medio ambiente, la seguridad civil y las industrias químicas y petroquímicas, se tienen necesidades crecientes de poder realizar mediciones de análisis del medio ambiente en sitios, en tiempo real y con fuertes exigencias en términos de rendimientos. Los espectrómetros de masas serían un medio de medición interesante para responder a esta necesidad de análisis, pero los dispositivos actuales son, o bien objetos de laboratorio voluminosos y caros, o bien instrumentos portátiles, rara vez autónomos, 50 con rendimientos degradados.

Se encuentran diferentes problemas en el camino de la miniaturización de los espectrómetros de masas. Por una parte, es necesario desarrollar técnicas de fabricación de los elementos específicos del espectrómetro fiables y que no sean demasiado caras. Por otra parte, es necesario disponer de una técnica de adquisición de las señales recogidas a la salida del dispositivo compatible con la característica en miniatura de las distancias, tiempos de viaje

y eventualmente cantidades de material inyectadas en el aparato. Finalmente, es necesario desarrollar soluciones a problemas encontrados específicamente a escalas micrométricas, particularmente en materia de distorsión de los campos electromagnéticos.

5 En lo que se refiere a los procedimientos de fabricación, los equipos trabajan sobre la miniaturización de los espectrómetros de masas que utilizan las tecnologías MEMS (acrónimo anglosajón de sistemas micro electromecánicos «MicroElectroMechanical Systems»). Estas técnicas han permitido la aparición de un nuevo tipo de componentes en miniatura, como sensores, activadores, o fuentes de energía.

10 Se han publicado patentes y artículos científicos estos últimos años sobre trampas iónicas, filtros cuádrupolos o filtros magnéticos en miniatura, algunos de los cuales han sido fabricados así en tecnología MEMS. Las patentes significativas en el dominio llevan los números US - 7402799, US - 6967326, US - 6469298 (correspondiente con EP - 1218921), US - 7208729 y US - 7217920. El artículo 'Complex MEMS: a fully integrated TOF micro mass spectrometer' de Eric Wapnelhorst y col., publicado en Sensors y Actuators, A 138 (2007) págs. 22-27 presenta en cuanto a éste un espectrómetro de masas en tecnología MEMS que comprende un filtro temporal monocromático que busca solamente una especie iónica. El espectro completo de las especies químicas presentes es obtenido aplicando una rampa de tensión sobre el filtro temporal. Son por tanto necesarias múltiples inyecciones lo que necesita de un tiempo importante. El documento «Fabrication of a novel micro time-of-flight mass spectrometer» de H J Yoon y col., publicado en Sensors y Actuators, A 97-98, (2002), págs. 41-447 presenta finalmente un espectrómetro de masas en tecnología MEMS de tiempo de vuelo rudimentario, cuya muy baja resolución no le permite distinguir iones de masas muy pequeñas. Particularmente, se puede remarcar que este espectrómetro no comprende reflectrones, cuya puesta a punto a pequeña escala es de una dificultad importante.

20 Los artículos «A miniature MEMS and MEMS enabled Time-of-flight Mass Spectrometer for Investigations in Planetary Science» de Roman y col., publicado en Proceedings of SPIE, Vol 6959, 1 de Enero de 2008, páginas 69590G1-G13 y "Simulation of a Miniature, Lower-Power Time-of-Flight Mass Spectrometer for In Situ Analysis of Planetary Atmospheres" de King y col. (Se trata sensiblemente de los mismos autores que para el artículo precedente, pero en un orden diferente), publicado en Proceeding of SPIE, Vol 6959, 1 de Enero de 2008, páginas 69590E1 a E15, describen espectrómetros que aunque incluyen elementos de pequeño tamaño de tipo MEMS, implican un ensamblaje complejo de diversas piezas lo que desemboca en un conjunto cuyas dimensiones no están en el dominio micrométrico, ya que el prototipo que se ha descrito tiene dimensiones de 5 cm de altura, 10 cm de anchura, y 30 cm de longitud; esta gran longitud es debida particularmente a la cámara de tiempo de vuelo.

30 Por otra parte, en lo que se refiere a los sistemas electrónicos de adquisición de señales, los progresos efectuados estos últimos años han llevado a la comercialización de aparatos portátiles que permiten el muestreo de señales con varias decenas de millones de muestras por segundo para una banda pasante de varias decenas de GHz.

35 En el marco de un espectrómetro de masas de tipo de tiempo de vuelo, para el cual la miniaturización conduce a prever diferencias de tiempo de vuelo entre partículas de masa cercanas inferiores al nanosegundo, estos sistemas de muestreo de nuevas generaciones hacen posible una medición fiable de las señales, siempre que se haya efectuado una separación eficaz.

40 Al final, aunque se hayan realizado progresos en las técnicas de fabricación de componentes específicos del espectrómetro y en los dispositivos de adquisición numérica, los sistemas que se han presentado tienen una extensión de análisis que se mantiene fiable e igualmente una resolución $m/\Delta m$ limitada (siendo m la masa del ion a la cual es expresada la resolución, Δm la diferencia de masa mínima mensurable al rango de masa m), del orden de 10 a 50 para iones que tienen una masa de solamente una centena de unidades de masa atómica.

Así, el análisis está limitado a los compuestos químicos de masa débil y la resolución y la sensibilidad son pequeñas. Además, los dispositivos son poco robustos.

45 La patente US - 7605377 describe un reflectrón de electrodos discretos que es de miniatura, pudiendo ser utilizado en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Comprende un sustrato, en la superficie del cual están presentes los electrodos individualmente enganchados por conectores formados en el sustrato o acoplados a éste.

Sin embargo, en tal dispositivo, la disminución de la relación entre las dimensiones de los electrodos discretos, incluida la distancia que lo separa entre sí, y el diámetro del haz de iones, tiene como consecuencia que la deformación del campo eléctrico en las zonas laterales del reflectrón afecta al haz de iones.

50 En efecto, como se ha esquematizado en la parte inferior derecha de la fig. 1, el campo eléctrico no es uniforme en el espacio comprendido entre dos electrodos. Este defecto de uniformidad es mantenido cuando las dimensiones lineales del reflectrón son modificadas (se especifica cuando en esta hipótesis, las diferencias de potencial entre los electrodos son modificadas de manera a conservar un gradiente de potencial constante).

55 Como el diámetro del haz de iones no se ha modificado, se deduce que el defecto de uniformidad del campo que no tuvo consecuencias en un dispositivo macroscópico resulta un inconveniente importante en un dispositivo microscópico. El componente del campo eléctrico según la dirección Z atrae los iones en la dirección Z, y hace por tanto divergir el haz iónico. Los iones que han divergido demasiado de su trayectoria golpean los electrodos del

reflectrón y por consiguiente se pierden para el análisis.

Este problema complica de manera singular la concepción de un espectrómetro de masas de tipo tiempo de vuelo de tamaño pequeño, que tenga una resolución y una sensibilidad satisfactorias, incorporando un reflectrón de este tipo con electrodos discretos.

- 5 Una lente de reflectrón es conocida para espectrómetros clásicos de gran tamaño utilizados en laboratorio y es descrita en las patentes US – 7154086 y US – 2010/0090098. Este dispositivo está constituido de un tubo de vidrio o un tubo de otro material sobre el cual se deposita una capa de vidrio, mantenida por una única extremidad al fondo de un tubo de vuelo del espectrómetro. Tal dispositivo que utiliza una lente que es mantenida en una única extremidad no es compatible con la utilización de un sustrato en la superficie del cual están presentes los electrodos individualmente enganchados por conectores formados en el sustrato o acoplados a éste, por ejemplo, por apilamiento.

- 10 Tal dispositivo que utiliza una lente no es tampoco compatible con un soporte que tiene una función de soporte mecánico para la manipulación del dispositivo por un usuario en cuyo volumen está integrado el reflectrón, por ejemplo, por apilamiento. Además, las técnicas de fabricación, las geometrías y materiales empleados no son compatibles con los procedimientos de micro-fabricación de la industria microelectrónica. Es por tanto necesario desarrollar otra tecnología de fabricación para este elemento indispensable para la puesta a punto del micro-espectrómetro de masas.

La invención descrita a continuación resuelve estos problemas y permite disponer de un micrón-reflectrón que se puede utilizar en un micro-espectrómetro de masas portátil, autónomo y eficaz, a un coste controlado.

- 20 Así la invención propone un micro-reflectrón, realizado por las técnicas de micro-fabricación y que se puede utilizar en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo que puede ser de tamaño pequeño.

La invención propone un micro-reflectrón según la reivindicación 1 y un procedimiento de fabricación de tal micro-reflectrón según la reivindicación 15.

- 25 Más precisamente la invención propone un micro-reflectrón para un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, que comprende un sustrato e, integrados al volumen del sustrato (por ejemplo, por apilamiento), medios de aplicación de un gradiente de potencial en un volumen adaptado para constituir una zona de vuelo de los iones, caracterizado por que dichos medios de aplicación comprenden al menos dos electrodos de polarización y una pared de al menos un material resistente adaptado para ser polarizado entre estos electrodos para generar un gradiente continuo de potencial que asegura a su vez la función del reflectrón; este micro-reflectrón, en particular la zona de vuelo, estos electrodos y esta pared son obtenidos por la tecnología de los sistemas micro electromecánicos (MEMS) y este micro-reflectrón tiene un espesor inferior a 5 milímetros mientras que sus otras dimensiones son inferiores a 10 veces este espesor.

- 30 El término «micro», cuando se trata del reflectrón, indica que al menos una de sus dimensiones, por ejemplo, el espesor medido desde el exterior del sustrato hasta el exterior del dispositivo opuesto al sustrato, es inferior a alrededor de 1 mm, o en todo caso a alrededor de 5 mm. Las otras dos dimensiones, en las cuales la trayectoria de los iones es llevada a inscribirse, pueden ser cada una superior al espesor en un factor de 10 (o menos). Según una definición alternativa, el término «micro» indica que el reflectrón es fabricado según las tecnologías de la microelectrónica.

- 35 Se recuerda que la tecnología de los sistemas micro electromecánicos reagrupa procedimientos de la microelectrónica (en el sentido amplio del término que incluye aspectos mecánicos) incluyendo diversas formas de grabado, de depósito, de litografía y de ensamblaje/apilamiento que son bien conocida s y controladas por el experto en la técnica. Así, el hecho de que la estructura del micro-reflectrón es obtenida por tal tecnología específica significativamente esta estructura en la cual se reconoce fácilmente que se ha utilizado esta tecnología. Se comprende que el hecho de que tal micro-reflectrón se ha realizado sobre un sustrato por tal tecnología ofrece particularmente la ventaja de permitir que otros elementos de un espectrómetro puedan ser realizados por la misma tecnología sobre este mismo sustrato.

- 40 Así, los electrodos discretos conocidos en los reflectrones clásicos (resalta de lo que precede que ninguno de ellos es realmente un «micro- reflectrón») son reemplazados por una pared resistente en la que se desarrolla un gradiente continuo de potencial que asegura un campo homogéneo en la zona de vuelo de los iones que sirven de reflectrón a pesar del tamaño pequeño de este último.

Según una característica ventajosa, dicha pared comprende al menos una capa de material resistente dispuesta sobre una superficie de un volumen de material de sustrato. Esta característica permite evitar un consumo eléctrico demasiado importante en la pared, pudiendo la capa ser fina.

- 55 Según una variante, la capa de material resistivo está aislada de tal volumen de material de sustrato sobre una pared de su superficie por un material aislante. Según otra variante, el volumen del material del sustrato comprende o está constituido esencialmente de un material aislante, por ejemplo, de vidrio.

Según una característica ventajosa, dicha pared comprende al menos una parte superficial de al menos un volumen de material de sustrato que es de material resistivo. Esta solución alternativa ofrece la ventaja de la simplicidad, ya que una sola pieza puede asegurar a la vez las funciones de soporte y de pared resistiva.

5 Según otra característica ventajosa, los electrodos, por ejemplo, metálicos, que polarizan dicha pared de al menos un material resistivo están en contacto directo con dicha pared. Esta característica permite controlar de manera precisa los potenciales aplicados sobre la pared resistiva.

10 Según una característica ventajosa, al menos dos electrodos en contacto directo con dicha pared son a su vez polarizados a distancia por medio de un volumen de material conductor que forma parte del sustrato. Esta solución permite, mientras que haya un buen control de la polaridad, disponer de un tubo cerrado, que se puede fabricar fácilmente.

15 Según una característica ventajosa alternativa (o combinada), al menos los dos electrodos en contacto directo con dicha pared tienen extremidades accesibles en el exterior del reflectrón, estando éste recubierto de un capó que puede ser un sustrato que tiene eventualmente una función de soporte, y los electrodos son polarizados por estas extremidades accesibles al exterior. Esta solución alternativa ofrece la ventaja de un excelente control de la polaridad aplicada.

Según diferentes modos de realización, dicha pared es una capa o una parte superficial de una masa de nitrato de titanio, silicio amorfo, poli silicio, germanio, u óxido metálico, pudiendo el material eventualmente ser dopado.

20 La invención trata igualmente sobre un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo que incorpora el micro-reflectrón. Una parte o partes del espectrómetro de masas distintas del reflectrón (particularmente la zona de inyección, pero también la cámara de ionización, el dispositivo de extracción y focalización de los iones y/o el detector) puede o pueden igualmente tener una dimensión o dimensiones micrométricas, y su fabricación puede ser simultaneada con la del micro-reflectrón, en el marco de una fabricación colectiva.

25 Más precisamente la invención trata igualmente sobre un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo que incluye un micro-reflectrón del tipo mencionado anteriormente que incluye además una fuente de ionización que genera iones y un dispositivo de inyección y de aceleración de los iones hacia el micro-reflectrón, siendo obtenido este dispositivo de inyección por la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos MEMS sobre el mismo sustrato que el micro-reflectrón.

Esta elección permite asegurar la continuidad del haz de los iones entre la fuente y el analizador: los diferentes módulos del espectrómetro son alineados por construcción.

30 Ventajosamente, la arquitectura del espectrómetro en lo que se refiere a la situación del dispositivo de inyección y de aceleración es elegida de manera que la inyección de los iones en el analizador se hace ortogonalmente a su trayectoria a la salida de la fuente de ionización de los iones. La sensibilidad y la resolución son así aumentadas con relación a una inyección directa.

35 Según una característica ventajosa, el dispositivo de inyección incluye una pared resistiva que es polarizada por al menos dos electrodos metálicos separados de dicha pared por un volumen de un material conductor. Esta solución es fácil de implementar.

40 Según una elección de construcción, el reflectrón está colocado en la salida del módulo de inyección, lo que permite disminuir las pérdidas de iones y por tanto aumentar la sensibilidad del dispositivo. Se especifica que el dispositivo puede comprender varias zonas de vuelo libre y varios reflectrones, así como varios dispositivos complementarios que permiten aumentar la resolución (filtros de energía y otros), colocados libremente según las necesidades.

De manera ventajosa, el espectrómetro, incluye además un detector de salida del micro-reflectrón, y la fuente de ionización y este detector son realizados en él por la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos sobre un mismo sustrato.

45 De manera igualmente ventajosa, esta fuente de ionización puede, en una variante o en combinación con el párrafo precedente, ser realizada por la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos (MEMS) sobre el mismo sustrato que el del micro-reflectrón.

Es evidente que, cuando varios elementos son realizados por la tecnología de los MEMS, se defiende que las mismas etapas de esta tecnología sean implementadas conjuntamente para los diversos elementos.

50 Tal fabricación monolítica garantiza un excelente posicionamiento de los diversos elementos unos con relación a los otros, contribuyendo todos a la miniaturización del conjunto, ya que no hay necesidad de prever elementos de unión.

De manera igualmente preferida, la fuente de ionización es fabricada por mecanización del volumen de la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos, e incluye una rejilla de atracción de los electrones y un conjunto de electrodos que constituyen una cámara de ionización, permitiendo atraer o repeler iones formados, estando formada esta fuente de ionización sobre el mismo sustrato que el micro-reflectrón.

- La invención se refiere así a un procedimiento de fabricación de un micro-espectrómetro, en particular de su micro-reflector, que comprende una etapa de grabado profundo. Se puede tratar de una etapa de grabado húmedo o una etapa de grabado seco, como por ejemplo, un grabado DRIE, de un sustrato para formar la cavidad de la zona de vuelo de los iones o de una plantilla que sirve a continuación a una etapa del depósito grueso permitiendo la formación de las paredes de la zona de vuelo de los iones.
- En ciertos modos de realización, el procedimiento comprende un depósito de una capa de dicho material resistivo o del material constitutivo de los electrodos.
- Según una característica, el procedimiento comprende una etapa de sellado de dos sustratos de manera que forme dicha zona de vuelo de los iones, siendo el sellado del tipo «unión directa», pegado eutéctico, unión anódica o pegado por resina.
- Así la invención propone un procedimiento de fabricación de un micro-reflector del tipo mencionado anteriormente que comprende una etapa de grabado húmedo o de grabado iónico reactivo profundo (DRIE) de un sustrato para formar dicha zona de vuelo de los iones, una etapa de depósito de una capa de al menos dicho material resistente, por ejemplo por epitaxia, o de un material constitutivo de electrodos, y una etapa de sellado de dos partes del sustrato de manera que forme dicha zona de vuelo de los iones, siendo el sellado del tipo «unión directa», pegado eutéctico, unión anódica o pegado por resina.
- El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo propuesto puede ser utilizado en sistemas de análisis o de detección química de los contaminantes o de compuestos tóxicos por ejemplo, portátiles o que se pueden transportar particularmente de los aparatos de tierra autónomos.
- Este espectrómetro de masas puede, por ejemplo, ser empleado para controlar continuamente la presencia o no de contaminantes o tóxicos en lugares públicos de acogida (redes de transportes comunes, estadios, aeropuertos o zonas industriales particularmente). Este aparato puede también ser utilizado como sistema de análisis rápido en laboratorios de análisis biológicos de la ciudad (en sistemas de identificación bacteriana por ejemplo). Puede también ser utilizado para el seguimiento de las cadenas de fabricación y distribución agroalimentarias.
- La invención será ahora descrita en detalle en relación con las figuras adjuntas.
- La fig. 1 representa un esquema de principio, conocido en sí mismo, de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.
- La fig. 2 representa un esquema de principio de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo provisto de un reflector conforme a la invención.
- La fig. 3 representa una vista general de un espectrómetro según la invención, representado sin sistema de detección.
- La fig. 4 presenta una variante de un primer modo general de realización de un espectrómetro según la invención.
- Las figs. 5 a 17 presentan etapas de fabricación de una segunda variante de un espectrómetro según el primer modo general de realización.
- Las figs. 18 a 21 presentan un segundo modo general de realización de un espectrómetro según la invención.
- Las figs. 22 a 33 presentan etapas de fabricación de un espectrómetro según un segundo modo general de realización, constituyendo la fig. 22 una sinopsis del conjunto del procedimiento.
- En la fig. 2, se ha representado la arquitectura general de un espectrómetro 1000 de masa según la invención.
- Tal espectrómetro 1000 es del tipo de tiempo de vuelo. En este aparato, los iones 1010 son creados continuamente en una cámara de ionización 1100 llamada fuente, y que funcionan por ejemplo sobre el principio de la ionización eléctrica. Un gas que contiene la muestra llega por un capilar 1005 en la cámara de ionización. El gas es a continuación bombardeado por electrones que son generados por un filamento.
- Otros modos de ionización pueden ser utilizados, particularmente la ionización por electrón-nebulizador (ESI para «Electrospray Ionization») para aplicaciones biológicas.
- Los iones son extraídos de la cámara de ionización y sus trayectorias están focalizadas en un haz de unos pocos cientos de micrones de diámetro por un dispositivo de extracción y de focalización 1200. Utiliza un potencial electrostático aplicado sobre un electrodo colocado a la salida de la cámara de ionización. En el ejemplo aquí representado, tres anillos, polarizados juiciosamente, que forman un conjunto llamado óptica de Einzel, permite focalizar el haz de iones (es decir disminuir su diámetro) antes de la inyección de éste en la zona de vuelo del espectrómetro. Los iones son también acelerados por un dispositivo de inyección 1300 donde reina un campo eléctrico 1310.

La velocidad de cada ion depende entonces de su relación masa sobre carga. La trayectoria de los iones pasa una o varias veces por una o varias zonas de vuelo libre 1400, sin campo (aquí, la zona de vuelo libre es única, pero es atravesada antes y después del paso por el reflectrón 1500). Cada ion tiene en esta zona un movimiento uniforme a velocidad constante que depende de su masa. Sobre una longitud suficiente todos los iones están separados en el tiempo en función de sus masas.

Además, los iones son desviados por el reflectrón 1500 en el que reina un campo electrostático intenso de dirección opuesta a su trayectoria. Esta región ralentiza los iones y luego provoca un cambio en su dirección.

El reflectrón 1500 comprende una única pared continua, que tiene aquí un fondo, polarizado por ejemplo en sus dos extremidades 1510 (borde libre a la izquierda en la fig. 2) y 1520 (fondo a la derecha en la fig. 2). Esta pared está constituida de materiales resistivos y por consiguiente, no hay discontinuidad de potencial a lo largo de la pared, variando éste de manera continua entre las extremidades 1510 por una parte y el fondo 1520, por otra parte. El gradiente de potencial creado a lo largo de la trayectoria de los iones es compatible con las necesidades de un espectrómetro de masas MEMS.

El reflectrón 1500 permite compensar las imperfecciones vinculadas a la fuente (dispersiones espaciales y energéticas particularmente). Todos los iones de la misma masa salen del reflectrón al mismo tiempo sobre la misma línea.

Un detector 1600 cuenta las llegadas sucesivas de cada paquete de iones de la misma masa. Se mide el tiempo empleado por los iones, desde su inyección en 1300 (véase desde su extracción de la cámara de ionización), para alcanzar el detector 1600 situado a una distancia conocida en el plano focal a la salida del espectrómetro. Como se menciona en la introducción, esta duración es llamada tiempo de vuelo, y la determinación de la relación masa sobre carga se deriva del tiempo de vuelo.

La cámara de ionización 1100, el dispositivo de extracción y de focalización de los iones (1200) y el detector (1600) pueden estar integrados, o no, en la tecnología MEMS, sobre un mismo sustrato o sobre sustratos de los que al menos uno es común a varios de los dispositivos del espectrómetro. El dispositivo puede comprender varias zonas de vuelo libre, y/o varios reflectrones. Eventualmente los dispositivos de filtrado suplementarios en energía o en masa están igualmente presentes. Es además ventajoso que el dispositivo de inyección (y de aceleración) 1300 sea fabricado en tecnología MEMS conjuntamente con el reflectrón, ya que suprime las etapas molestas de alineación del haz entre el dispositivo de inyección y el reflectrón (la alineación está asegurada por construcción).

De manera notable, la inyección es ortogonal: el campo eléctrico de aceleración 1310 es perpendicular a la dirección de extracción de los iones por el dispositivo de extracción 1200.

El detector 1600 es por ejemplo un amplificador de micro-canales asociado a un simple electrodo. El conjunto está conectado a una etapa de adaptación de impedancia y luego vinculado a un dispositivo de muestreo digital (no representados).

La longitud de los diferentes elementos depende de las características que se desean dar al espectrómetro. Las dimensiones características de este espectrómetro pueden estar próximas a (véase inferiores a) 1 cm de lado por 1,5 mm de espesor (transversalmente al plano de la fig. 2).

En el contexto de la invención, una dimensión próxima a 1 cm significa que es del orden de un centímetro, o de algunos centímetros (típicamente del orden de 2 a 3 centímetros).

En otro modo de realización (no representado) la detección es efectuada por una red de nano-vigas (MEMS o ventajosamente NEMS - «Nano Electro Mechanical System»). Estas estructuras mecánicas móviles son detectores gravimétricos puestos en oscilación sobre su frecuencia de resonancia. Cualquier adición de masa (de ion) a su superficie se traduce por un desfase de frecuencia por efecto de inercia. La masa añadida es por lo tanto evaluada por un dispositivo electrónico que permite leer este desfase de frecuencia.

Según otros modos de realización, la detección de los iones a la salida del espectrómetro se realiza utilizando diferentes técnicas como un canaltrón, o un amplificador de tipo galleta de micro-canales.

El dispositivo en miniatura descrito permite aprovechar los rendimientos intrínsecos de la arquitectura de los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo, a saber, una gama de masas analizadas importante, una buena sensibilidad, particularmente en razón de la inyección ortogonal, y la adquisición del espectro de masas a frecuencia elevada.

Siendo el dispositivo final de pequeñas dimensiones (del orden del centímetro como máximo, véase anteriormente), el libre recorrido medio de los iones es considerablemente reducido con relación al de un espectrómetro de masas clásico. Una de las consecuencias de la invención es por tanto poder utilizar este micro-espectrómetro a presiones mucho más altas (ganancia de un factor de 10 como mínimo).

Con referencia a la fig. 3 que representa en perspectiva un modo de realización del espectrómetro según la

invención (sin elemento de detección), la longitud de los diferentes elementos depende de las características que se desean dar al espectrómetro. Las dimensiones características de este espectrómetro, realizado en tecnología MEMS, pueden estar próximas de 1 a 3 cm de lado (de izquierda a derecha, o de delante hacia atrás en la figura) para 1,5 mm de espesor (de arriba hacia abajo en la figura). La zona de vuelo libre 1400 está aguas abajo del reflectrón 1500 en este modo de realización, y es seguida de un detector no representado (correspondiente a la referencia 1600 de la fig. 2), pero que debe ser posicionado en el lugar indicado por el punto de referencia correspondiente.

En ciertas formas de realización, el espectrómetro de masas está acoplado a una columna de cromatografía (líquida o gaseosa) y a diferentes cámaras de ionización en función del tipo de muestras a analizar (gas, líquido, muestra biológica).

El dispositivo está provisto de un sistema de acondicionamiento de la señal y de adquisición digital rápida (no representado, de cualquier tipo conocido apropiado). Es aún posible un margen de progresión importante sobre los sistemas de adquisición actuales, lo que permitirá en el futuro disminuir las dimensiones del espectrómetro de masas.

La gama de masas detectada es muy importante, siendo un factor limitante la resolución temporal del dispositivo de muestreo digital utilizado para la medición (al detector). Las mediciones pueden así extenderse fácilmente a los iones de 1 a 10.000 uma (unidad de masa atómica). La resolución es importante y es, por ejemplo, muy superior a 1000 para iones de 1000 uma.

Con referencia a la fig. 4, que representa un corte proximal de las partes 1200 y 1100 (en un plano de «x» constante), por ejemplo, a través del dispositivo de inyección 1300 que precede al reflectrón 1500 perpendicularmente al plano referenciado X en la fig. 3, el espectrómetro de masas es realizado, como se ha mencionado precedentemente, en tecnología MEMS. Un primer procedimiento de fabricación descansa sobre el grabado químico anisótropo profundo con potasa (KOH) de dos obleas (también llamados sustratos o plaquetas) de silicio 2100 y 2200.

Este grabado permite formar la cavidad 2300 en la cual los campos eléctricos necesarios para el funcionamiento del espectrómetro son aplicados, después del ensamblaje y la polarización. Esta cavidad 2300 es también llamada tubo. La trayectoria de los iones está confinada en el tubo. Las dos obleas 2100 y 2200 son ensambladas por soldadura. La dimensión representada de arriba hacia abajo es el espesor.

Una sucesión (transversalmente al plano de la fig. 4) de finas pistas metálicas 2400 y 2500 paralelas entre sí es depositada sobre cada una de las caras exteriores con el fin de aplicar los potenciales eléctricos deseados a lo largo de la trayectoria de los iones para su aceleración. Las obleas 2100 y 2200 consideradas en este modo de realización son de silicio con un dopaje suficiente para asegurar una buena polarización de la cavidad 2300. La superficie del silicio en la cavidad 2300 está descubierta, y es la parte superficial del silicio de las obleas 2100 y 2200 que constituye una pared de material resistivo que crea el campo eléctrico en la cavidad 2300. La parte superficial de la oblea 2100 está integrada con el volumen del soporte que constituye la oblea 2100. De la misma manera la parte superficial de la oblea 2200 está integrada con el volumen del soporte que constituye la oblea 2200. Los electrodos 2400 y 2500 son puestos al mismo potencial en el plano de la fig. 4. Como se ha indicado anteriormente, en un plano paralelo al de la fig. 4, pero desplazado con relación a éste, otros dos electrodos 2400 y 2500 son puestos a un segundo potencial, lo que crea un gradiente de potencial en la pared de material resistivo, perpendicularmente al plano de la fig. 4.

En el marco de una variante del modo de realización de la fig. 4, un ejemplo del procedimiento es descrito a propósito del reflectrón en las figs. 5 a 17, que, como la fig. 4, son vistas en corte del tubo en el que circulan los iones; más precisamente se trata de vistas en corte de la zona que está destinada a servir de reflectrón, siguiente o paralela al plano que está representado bajo la referencia X en la fig. 3.

La fig. 5 representa una capa dieléctrica 5100 de óxido de silicio y/o de nitruro de silicio, depositada de manera continua sobre la oblea 3100. En un modo de realización no representado, se utiliza una capa doble de óxido/nitruro de silicio.

La fig. 6 representa esta capa 5100 después de que haya sido estructurada por litografía y grabado. El grabado puede ser un grabado RIE (grabado iónico reactivo - «Reactive Ion Etching») por ejemplo. Algunas zonas de la capa 5100 han sido completamente suprimidas, lo que permite utilizar la capa 5100 para formar una máscara, que define un patrón horizontal de grabado. Se procede entonces a una etapa E1 de grabado, aquí en un baño de potasa (KOH).

La fig. 7 representa el resultado del grabado KOH del silicio. Las zonas conservadas de la capa 5100 han protegido las zonas de silicio durante el grabado (el material constitutivo de esta capa ha sido elegido en consecuencia).

Una mitad del futuro tubo del espectrómetro (aquí al nivel del reflectrón) toma así una forma de V que comprende un fondo plano. La pendiente y la profundidad del grabado son fijadas por la orientación cristalina del silicio y por la duración del grabado. En función de la intensidad del grabado, (que es siempre sin embargo del tipo grabado

profundo), el fondo plano puede ser reducido a una muy pequeña longitud, incluso a no estar presente, como se ha representado en la fig. 4 a propósito de la zona de inyección.

En función del patrón horizontal de grabado definido en la etapa precedente, se ha formado el conjunto de elementos del espectrómetro fabricados en la tecnología MEMS, particularmente la zona del reflectrón 1500, la zona de inyección 1300, y eventualmente las zonas de ionización y focalización 1100 y 1200, habiendo podido cambiar de dirección las zonas de grabado en un sustrato ventajosamente común a estos diversos elementos, transversalmente al espesor, de una zona a otra. Se retira en esta etapa la máscara de óxido o de nitruro 5100.

Las figs. 8 y 9 representan el depósito de electrodos 5200 y 5210 en el canal grabado, al nivel del reflectrón. Este depósito no es efectuado en todo el tubo del espectrómetro, y no es implementado más que en el marco de un ejemplo de realización. No es particularmente implementado en el marco del modo de realización de la fig. 4 a propósito de la zona de inyección. El depósito puede ser efectuado a través de una plantilla, por ejemplo. En un modo de realización, se utiliza un procedimiento de retirada particularmente sobre la pendiente suave. Los electrodos 5200 y 5210 pueden estar constituidos de una capa de oro, de oro con Cr/Au o más generalmente de una o varias capas de un material conductor.

La fig. 8 muestra la forma de un electrodo 5200. El conjunto de la superficie de la V, que incluye las dos superficies inclinadas de los bordes y la superficie plana del fondo, está recubierto por el metal del electrodo. Puede ser en particular el caso de la extremidad del reflectrón.

La fig. 9 muestra en cuanto a ella la forma, en un modo de realización, de un electrodo 5210 en la zona que será utilizada más tarde como reflectrón. El silicio 3100 se deja en esta última zona al descubierto sobre la mayor parte de la V.

Se deposita a continuación una capa de aislante 5300 sobre la superficie del silicio dejado al descubierto. Este depósito es efectuado por ejemplo por PECVD («plasma enhanced chemical vapor deposition» depósito químico en fase de vapor mejorado por plasma) después estructurado por litografía. La fig. 10 muestra la capa aislante 5300 depositada así sobre las paredes de silicio de la V en la zona destinada a servir de reflectrón (el plano de corte es el mismo que el de la fig. 9), entre los electrodos 5210.

Se deposita a continuación una capa 5400 resistiva en la zona que será utilizada más tarde como reflectrón, sobre la capa de aislante 5300 y sobre los electrodos 5210. El depósito (etapa E2) puede ser hecho por epitaxia. Se pueden utilizar diferentes procedimientos de depósito para la etapa E2: CVD («chemical vapor deposition» depósito químico en fase de vapor), PECVD, PVD («physical vapor deposition» depósito físico en fase de vapor), pulverización, vaporización al vacío, depósito electrolítico, particularmente. Se utiliza igualmente una plantilla o etapas de litografía/grabado. Esta capa 5400 puede estar constituida particularmente de silicio amorfo, de nitruro de titanio o de óxido metálico y puede tener un espesor comprendido entre 10 nm y unos 100 nm.

La fig. 11 muestra la forma final de la capa resistiva 5400 depositada en la zona del reflectrón. Esta capa 5400 forma una pared integrada al volumen compuesto del apilamiento 3100-5300-5400-5210.

Se especifica en este estadio que la etapa del depósito del electrodo 5010, representada a propósito de la zona del reflectrón, es opcional en otras zonas del tubo, incluso cuando se procede al depósito de una capa resistiva 5400, ya que depende de la elección que se hace o no de aislar sobre su superficie más grande de la capa resistiva 5400 del silicio, de la cual se recuerda que es conductora.

De manera ventajosa, la capa 5300 permite aislar la película resistiva 5400 del silicio conductor 3100 sobre la superficie más grande de la película 5400, pero sus extremidades están en contacto con el electrodo 5010 si está presente, o el sustrato 3100. Así, no hay cortocircuito de la película resistiva 5400.

Se procede a continuación al ensamblaje cara a cara de dos estructuras similares a la que acaba de ser preparada en la fig. 11 (etapa E3). La fig. 12 da un ejemplo de sellado por unión o pegado directo («direct bonding») silicio sobre silicio de estas dos estructuras, donde las obleas de silicio son referenciadas como 3100 y 3200. Un sellado eutéctico (oro/estaño Au/Sn por ejemplo) es utilizado también en un modo de realización alternativo. Éste sellado permite realizar el tubo 3300 del espectrómetro, aquí representado en su zona de reflectrón. La dimensión representada de arriba hacia abajo es el espesor.

La fig. 13 representa el depósito de un electrodo 3600 que permite polarizar la zona de interés (un electrodo similar ha sido ya mencionado en relación con la fig. 4). Este electrodo 3600 es una capa metálica (oro o aleación de aluminio-silicio por ejemplo). En un modo de realización, se deposita por PVD (depósito físico por fase de vapor) después grabado a través de una máscara de resina. Esta etapa es indicada como etapa E4.

Otras etapas de grabado son a continuación practicadas sobre el apilamiento para extraer el dispositivo del conjunto constituido por la parte exterior de las obleas de silicio.

La fig. 14 representa el depósito de una máscara física 5500 (un óxido o un nitruro, por ejemplo) sobre la superficie de la oblea de silicio 3200, para proteger las zonas que no deben ser grabadas, entre las cuales está el electrodo

3600. Un grabado es practicado entonces sobre el exterior de la oblea 3200. El grabado es aquí un grabado KOH. Es también posible practicar un grabado DRIE. La fig. 15 da el resultado de esta etapa, después de que la máscara 5500 haya sido retirada.

5 La fig. 16 representa una máscara física 5600 sobre la superficie exterior de la oblea de silicio 3100, protegiendo las zonas de la oblea 3100 que no deben ser grabadas. La fig. 17 representa el tubo final cuando un segundo grabado KOH ha sido practicado sobre la cara trasera (inferior) del apilamiento. Allí también, el grabado puede ser un grabado DRIE a título de variante.

10 Además, un electrodo similar al electrodo 3600 puede ser depositado sobre la superficie de la oblea 3100 con el fin de obtener, después del ensamblaje y la polarización, capas presentes a los dos lados de la estructura, asegurando así una mejor homogeneidad de los campos eléctricos en el tubo 3300 (como en el modo de realización representado en la fig. 4).

15 Se comprende que, ya que las capas 5400 son de material resistivo, la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos metálicos 5210 provoca una variación continua de potencial en el seno de estas capas 5400 yendo de uno a otro de estos electrodos (por ejemplo, un aumento de izquierda a derecha, como entre las zonas 1510 y 1520 de la fig. 2), de donde se obtiene el efecto del reflectrón deseado.

20 Según un segundo modo general de realización, la técnica de grabado RIE profundo (DRIE para «Deep-reactive ion etching» en inglés) es empleado para la fabricación del dispositivo. Se trata aún de un grabado anisótropo. La fig. 18 presenta el dispositivo resultante del procedimiento según esta segunda forma de fabricación. En esta figura, se han utilizado las mismas referencias numéricas que en la fig. 3. Como en la fig. 3, la zona de vuelo libre 1400 es colocada aguas abajo del reflectrón 1500, y el detector 1600 no está representado, pero debe ser posicionado en el lugar indicado por el punto de referencia correspondiente. La fig. 19 presenta otra vista del dispositivo final, sobre la cual se ha indicado un plano de corte x-x transversalmente al cual las diferentes etapas del procedimiento de fabricación van a ser descritas a continuación en lo que se refiere al reflectrón.

25 La fig. 22 presenta las grandes etapas del proceso de fabricación. Una primera fase F1 comprende una etapa de grabado de un sustrato de silicio que permite realizar el canal en el que los iones transitarán. Una fase paralela F1' comprende una etapa de depósito sobre un sustrato de vidrio de una película resistiva que va a constituir una parte del reflectrón.

Los dos sustratos son a continuación soldados entre sí en el curso de una fase F2, lo que permite constituir el tubo del espectrómetro, y más particularmente el tubo del reflectrón.

30 Una fase de grabado F3 es a continuación efectuada para definir los contornos del espectrómetro de masas y formar el nivel de focalización 1200 (no representado). A la salida de esta etapa, el micro-espectrómetro está disponible, aislado sobre su soporte de vidrio.

35 A título no limitativo, las dimensiones del dispositivo final en su espesor (en z) y de las dimensiones típicas en el plano (x, y) son indicadas en las figs. 20 y 21 (espesores de vidrio de unos pocos cientos de micrómetros, por ejemplo 100 micrómetros, separados de un tubo de 650 micrómetros de espesor; una longitud de inyección de 5 mm sobre un espesor de 900 micrómetros, una longitud de la zona de aceleración de 10 mm, de donde, habida cuenta de las proporciones, una longitud del reflectrón del orden de 20 mm para una anchura global del orden de 15-20 mm); las dimensiones del espectrómetro en anchura y longitud son típicamente inferiores a 3 cm en total, para un espesor inferior a 5, incluso 3 mm o incluso 2 mm. A título de orden de magnitud las dimensiones de un ejemplo de micro espectrómetro según la invención valen alrededor del diámetro de una moneda de dos euros (2,5 cm), con una aproximación del 20%.

45 Con referencia a la fig. 23, se elige en primer lugar una oblea 7000 de silicio pulido sobre las dos caras sobre las cuales una capa de óxido de silicio (SiO_2) 7100 es depositada (por ejemplo, por procedimiento PECVD - «plasma enhanced chemical vapor deposition» en inglés para depósito químico en fase de vapor asistida por plasma o alternativamente por oxidación térmica) sobre un espesor de 5 a 10 μm por ejemplo como se ha representado en la fig. 23. Esta capa de óxido 7100 es utilizada en lo que sigue como máscara física que protege las zonas que no deben ser grabadas.

El resultado de un grabado seco (por ejemplo, RIE) de la capa de óxido 7100 está representado en la fig. 24. Permite suprimir el óxido sobre las zonas de la oblea 7000 que deben ser grabadas durante la etapa de DRIE.

50 La fig. 25 representa la etapa de grabado profundo F1 que sirve para vaciar el silicio de la oblea 7000 para permitir el paso de los iones del futuro espectrómetro. El grabado es profundo sobre un espesor de varios cientos de micrones.

La capa de óxido 7100 es a continuación retirada, por ácido fluorhídrico (HF) por ejemplo (no representada).

55 La parte superficial del volumen de silicio 7000 constituye una pared de material resistivo integrado en el volumen del sustrato constituido por el silicio 7000. Si se conserva en éste un espesor suficiente durante todo el

procedimiento de fabricación, este volumen tiene una función de soporte mecánico. Sin embargo, como se ha presentado en las figuras siguientes, la función de soporte mecánico puede ser confiada a un soporte de vidrio.

Con referencia la fig. 26, se utiliza a continuación una placa de vidrio 7300 pulida sobre las dos caras sobre las que se deposita un electrodo 7400. Este está constituido de una capa de metal (por ejemplo, aleación de aluminio-silicio AlSi, tungsteno W, aluminio Al o titanio Ti) de espesor de algunos cientos de nanómetros, por ejemplo 500 nm, que es depositado por pulverización (PVD para «Physical vapor deposition» o depósito físico en fase de vapor). Se puede utilizar también una técnica de evaporación.

La placa de vidrio 7300 tiene un papel de capó protector en el dispositivo final y soporta igualmente los electrodos de polarización 7400.

Las etapas de grabado 7400 son realizadas a continuación y el resultado es mostrado en la fig. 27. El grabado es hecho ventajosamente por vía húmeda (con un baño de grabado adaptado al metal elegido) pero puede ser realizado por plasma. Esta etapa permite retirar el metal en la zona del reflectrón entre dos electrodos sucesivos con el fin de que la superficie de la película resistiva depositada a continuación sea aislada del metal.

Una película resistiva 7500 fina es a continuación depositada como se ha representado en la fig. 28 (etapa F1'). Puede estar constituida de un material semiconductor, como por ejemplo, de silicio amorfo, de poli-silicio o de germanio o de otro material. La técnica de depósito puede ser la epitaxia. El espesor depende de la resistividad del material elegido y puede estar comprendido entre algunos nanómetros y algunos cientos de nanómetros, ya sea por ejemplo entre 5 y 500 nm. La resistividad de la película 7500 puede ser modulada también dopando si se presenta el caso el material utilizado.

Las etapas de grabado de la película resistiva 7500 son a continuación realizadas. La película resistiva 7500 es retirada de todas partes fuera del tubo. El resultado es mostrado en la fig. 29. El grabado es de preferencia seco por plasma pero podría ser realizado por un método húmedo.

Una última serie de etapas de grabado del conjunto de electrodo 7400 y película resistiva 7500 es realizada para definir la forma de los electrodos. El resultado es mostrado en la fig. 30. De manera importante, el electrodo 7400 sobrepasa lateralmente la película resistiva 7500.

En las figs. 28, 29 y 30, la película resistiva 7500 constituye una pared integrada en el volumen constituido del apilamiento 7300-7400-7500.

Finalmente, la placa de vidrio 7300 y la oblea de silicio 7000 son selladas entre sí (etapa F2). La técnica elegida es la de la soldadura anódica («anodic bonding» unión anódica) que induce enlaces químicos en la interfaz entre el vidrio de la placa 7300 y el silicio de la oblea 7000 comprimiendo, calentando y polarizando el apilamiento de silicio/vidrio. La temperatura puede ser de 500 °C para un potencial del orden de 1 kV. El pegado puede también ser realizado por otras técnicas como el pegado por resina, o pegados eutécticos (estaño-plomo SnPb, oro-estaño AuSn...). Esta etapa está representada en la fig. 31.

La oblea de silicio 7000 es a continuación grabada durante una segunda etapa DRIE (etapa F3) a través de una máscara de resina u óxido (no representada). Esta etapa cuyo resultado es representado en la fig. 32 permite finalizar el tubo 7700 en el que se desplazarán los iones (perpendicularmente al plano de la figura) y aislar las partes del espectrómetro que deben ser aisladas. A título de ejemplo, la óptica de focalización (punto de referencia 1200 en la fig. 18) está constituida de anillos de silicio colocados sobre vidrios separados en un espacio del orden de 1 mm por ejemplo. De manera importante, el electrodo queda accesible desde el exterior del tubo, mientras que la película resistiva 7500 es esencialmente enterrada.

Un último depósito metálico es a continuación realizado para formar electrodos 7600 de revestimiento alrededor del tubo del espectrómetro. En el ejemplo, una técnica llamada de «retirada» es utilizada para estructurar el depósito. El resultado de esta última etapa es presentado en la fig. 33.

Se obtiene este estadio un conjunto integrado llevado por un soporte constituido de la placa de vidrio 7300. Tal fabricación colectiva permite fabricar un lote que comprende un gran número de espectrómetros que se presenta en forma de chips. Los chips «espectrómetro» son entonces cortados.

Los electrodos 7400 y 7600 son polarizados al mismo potencial en el plano de la fig. 33. Otros dos electrodos 7400 y 7600, en un segundo plano, paralelo al de la fig. 33 pero desplazado con relación a éste, son polarizados a un segundo potencial. Los potenciales son transmitidos a la película resistiva 7500 y a la masa de silicio 7000, respectivamente. La película resistiva 7500, que es fina, y la parte superficial (en el interior del dispositivo) de la masa de silicio 7000, crean un campo eléctrico en la cavidad 7700, desarrollándose un gradiente de potencial entre el plano de la fig. 33 y el plano paralelo desplazado con relación a éste. Esto permite obtener una aceleración en el tubo representado. En la zona que forma el reflectrón, la diferencia de potencial puede ser establecida entre los electrodos derecho e izquierdo, siendo obtenido un gradiente continuo de potencial entre estos electrodos derecho e izquierdo.

A título de variante, la placa de vidrio 7300 puede ser reemplazada por una placa de silicio. Se favorece en este caso un sustrato de silicio de alta resistividad de manera que los electrodos 7400 no se cortocircuiten. Igualmente, el pegado entre las placas 7000 y 7300 puede hacerse por una técnica de «direct bonding» unión directa silicio/silicio asegurando un sellado de alta resistencia. La última etapa del grabado DRIE del silicio, entre las figs. 31 y 32, puede ser también reemplazada por un grabado con potasa (KOH).

5 De manera general, los procedimientos de fabricación están así basados en las tecnologías de grabado de volumen (DRIE, KOH, o incluso grabado con hidróxido de tetrametilamonio TMAH). El grabado profundo del sustrato permite la definición de la cavidad en la que los iones se desplazan y sufren el campo electrostático del reflectrón.

10 Alternativamente, el grabado profundo puede ser utilizado para estructurar en volumen una plantilla, que es utilizada a continuación para una o varias etapas de depósito espeso que permite definir las paredes del reflectrón. Una vez que la plantilla es alejada, la cavidad del reflectrón aparece entre estas paredes.

En los diferentes modos de realización, las etapas de pegado de placas pueden ser reemplazadas por un procedimiento de fabricación por transferencia chip a chip.

15 En todos los modos de realización presentados, la pared de material resistivo que forma el reflectrón está a nivel con la superficie de un sustrato de un apilamiento sostenido sobre un sustrato que sirve de soporte durante algunas etapas de fabricación, incluso una vez que el dispositivo es ensamblado. La pared está a nivel con la cavidad que sirve de zona de vuelo de los iones, en la que crea un campo electrostático.

20 En variantes no representadas, la pared de material resistivo puede ser también enterrada en el sustrato o en un apilamiento sostenido sobre el sustrato, por ejemplo, bajo una capa o un volumen de material de permisividad próxima a la del vacío o a la del aire, o de pequeño espesor. Crea entonces un campo electrostático a la vez en la capa o el volumen de material de permisividad próxima a la del vacío o a la del aire y en la cavidad que sirve de zona de vuelo de los iones.

En todas estas variantes, la pared está integrada en el volumen de un sustrato.

25 En resumen, las vías de fabricación presentadas permiten la miniaturización del espectrómetro de tiempo de vuelo y de su reflectrón. Así, la arquitectura de tiempo de vuelo asociada con el procedimiento de fabricación descrito permite integrar los diferentes elementos del espectrómetro sobre un único chip, y proponer un aparato en miniatura, que se puede fabricar en serie y que tiene una resolución importante para gamas de masa extensas.

La invención no se limita a los modos de realización presentados y engloba todas las variantes en los límites de las reivindicaciones independientes.

30

REIVINDICACIONES

- 1.- Un micro-refletrón para espectrómetro de masas de tiempo de vuelo que comprende un sustrato (2100; 3100, 5300, 5400; 7300, 7400, 7500; 7000) e, integrados al volumen del sustrato, medios (2100; 5400; 7500; 7000) de aplicación de un gradiente de potencial en un volumen adaptado para constituir una zona de vuelo de los iones (2300; 3300; 7700), caracterizado por que el sustrato está formado del ensamblaje de dos obleas en una al menos de las cuales un canal está formado por grabado de manera que se conforme la zona de vuelo en un tubo, dichos medios de aplicación comprenden al menos dos electrodos de polarización (5210, 7400) extendiéndose a lo largo del tubo y el tubo tiene una pared de al menos un material resistivo adaptado para ser polarizado entre estos electrodos de manera que genere un gradiente continuo de potencial asegurando a su vez la función del reflectrón, siendo obtenidos esta zona de vuelo, estos electrodos y esta pared por la tecnología de grabado/depósito/ensamblaje de los sistemas micro-electromecánicos MEMS y teniendo este micro-refletrón un espesor inferior a 5 milímetros, mientras que sus otras dimensiones son inferiores a 10 veces este espesor.
- 2.- Un micro-refletrón según la reivindicación 1, en la que dicha pared comprende al menos una capa de material resistivo (5400; 7500) depositada sobre una superficie de una de dichas obleas, la cual constituye un volumen del sustrato (3100, 3200, 5300; 7300).
- 3.- Un micro-refletrón según la reivindicación 2, en el que la capa de material resistivo (5400) está aislada de este volumen del sustrato (3100, 3200) sobre una parte de su superficie por un material aislante (5300).
- 4.- Un micro-refletrón según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que dicho volumen del sustrato comprende un material aislante (7300).
- 5.- Un micro-refletrón según la reivindicación 1, en el que dicha pared comprende al menos una parte superficial de al menos una de dichas obleas, la cual constituye un volumen del sustrato (2100, 2200; 7000) siendo esta al menos de un material resistivo.
- 6.- Un micro-refletrón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los electrodos (5210; 7400) que polarizan la pared (5400; 7500) de al menos de un material resistente están en contacto directo con dicha pared.
- 7.- Un micro-refletrón según la reivindicación 6, en el que al menos uno de los dos electrodos (5210) en contacto directo con dicha pared (5400) son, a su vez, polarizados (3600) al menos en una distancia, por un electrodo exterior, por medio de un volumen del material conductor (3100, 3200) que forma parte del sustrato.
- 8.- Un micro-refletrón según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que al menos los dos electrodos (7400) en contacto directo con dicha pared (7500) tiene extremidades accesibles al exterior del reflectrón, estando éste recubierto de un capo (2100, 2200; 3100, 3200; 7000, 7300), estando polarizados al menos los dos electrodos al menos por estas extremidades accesibles al exterior.
- 9.- Un micro-refletrón según una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha pared (2100, 2200; 5400; 7000, 7500) es de nitruro de titanio, de silicio amorfo, de poli silicio de germanio o de óxido metálico.
- 10.- Un espectrómetro de masas que comprende un micro-refletrón según una cualquiera de las reivindicaciones de micro-refletrón 1 a 9, que comprende además una fuente de ionización (1100, 1200 que genera iones y un dispositivo de inyección y de aceleración de los iones hacia el micro-refletrón, siendo obtenido este dispositivo de inyección por la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos MEMS sobre el mismo sustrato que el micro-refletrón.
- 11.- Un espectrómetro de masas según la reivindicación 10, en el que el dispositivo de inyección y aceleración está dispuesto de tal manera que la inyección de los iones (1300) se hace ortogonalmente con relación a su trayectoria a la salida de la fuente de ionización de los iones (1200).
- 12.- Un espectrómetro de masas según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el dispositivo de inyección incluye una pared resistiva polarizada por al menos dos electrodos (2400, 2500) separados de dicha pared por un volumen de un material conductor (2100, 2200).
- 13.- Un espectrómetro de masas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que incluye además un detector (1600) a la salida del micro-refletrón, y en el que la fuente de ionización (1100) y este detector son realizados por la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos sobre un mismo sustrato.
- 14.- Un espectrómetro de masas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la fuente de ionización es fabricada por mecanizado volumétrico de la tecnología de los sistemas micro-electromecánicos, e incluye una rejilla de atracción de los electrones y un conjunto de electrodos que constituyen una cámara de ionización, permitiendo atraer o repeler iones formados, estando formada esta fuente de ionización sobre el mismo sustrato que el micro-refletrón.
- 15.- Un procedimiento de fabricación de un micro-refletrón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende una etapa de grabado húmedo (E1) o de grabado iónico reactivo profundo (DRIE) (F1) de una oblea de

- 5 un sustrato (2100, 2200; 3100, 3200; 7000) para formar un canal de manera que se forme al menos una parte de una zona de vuelo de los iones (2300; 3300; 7700), una etapa de depósito (E2; F1') de una capa (5400; 7500) de al menos un material resistivo, por ejemplo por epitaxia, y de un material constitutivo de electrodos de polarización, y una etapa de sellado (E3; F2) de esta oblea a otra oblea del sustrato de manera que se forme un tubo que define dicha zona de vuelo de los iones (2300; 3300; 7700) cuya pared es de al menos un material resistivo y a lo largo de la cual se extienden los electrodos de polarización, siendo el sellado del tipo «unión directa», pegado eutéctico, unión anódica o pegado por resina.

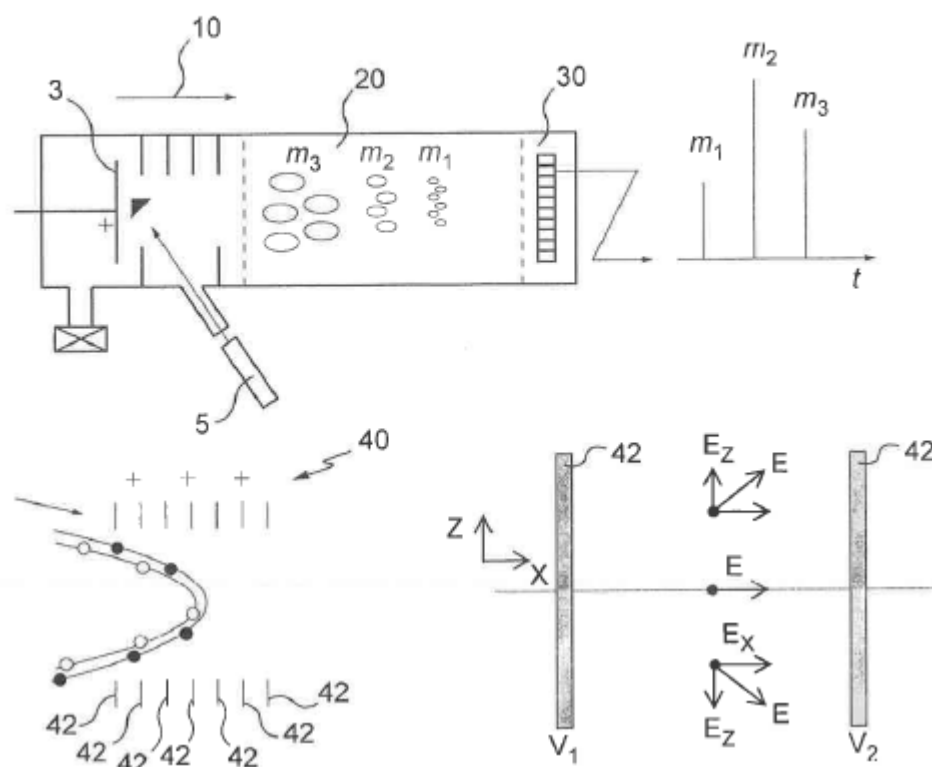


Fig. 1

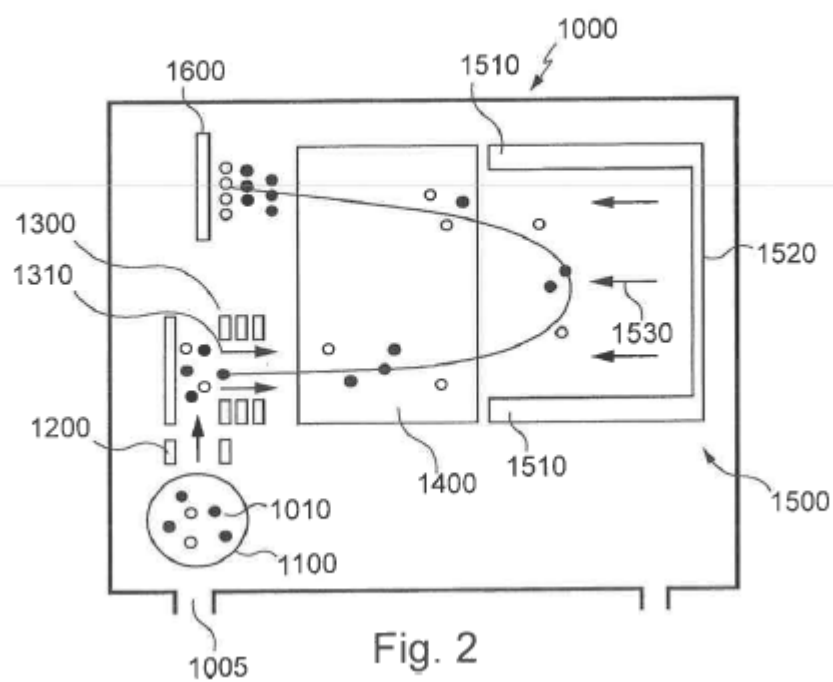
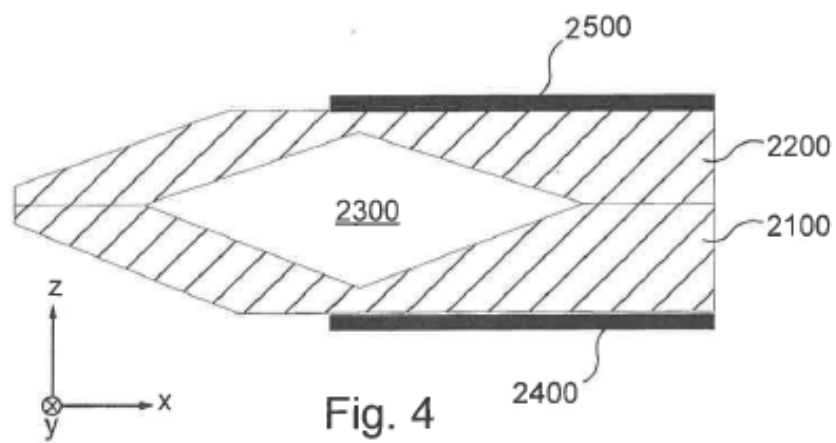
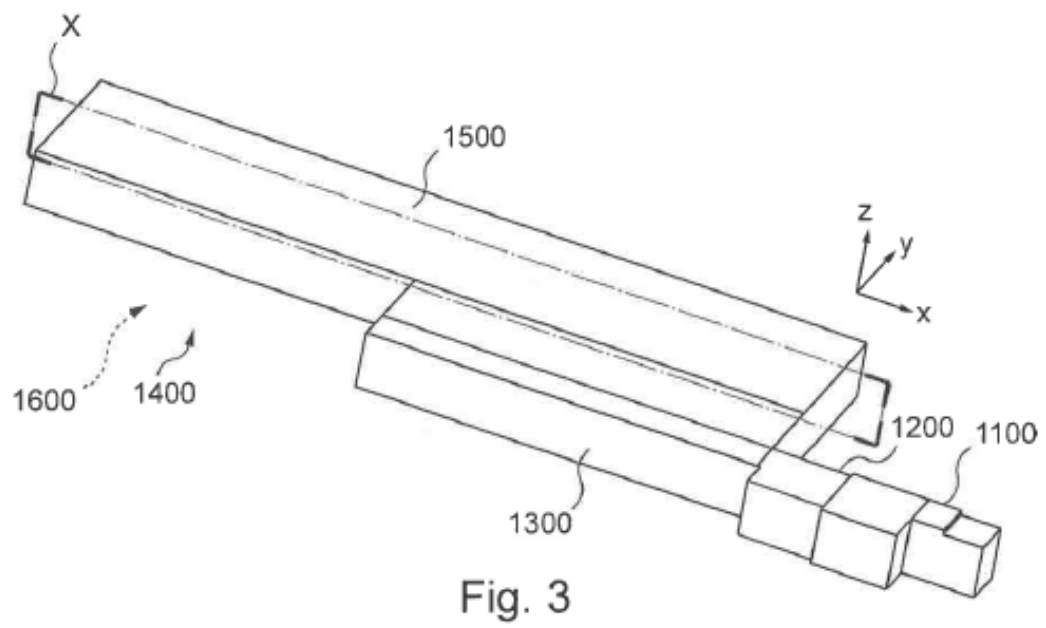
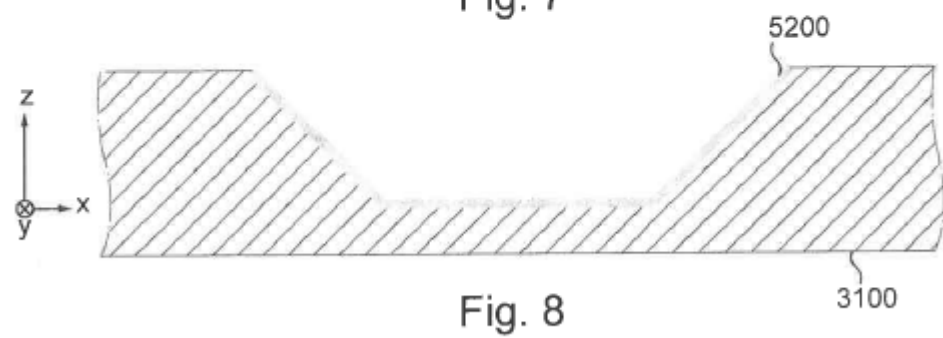
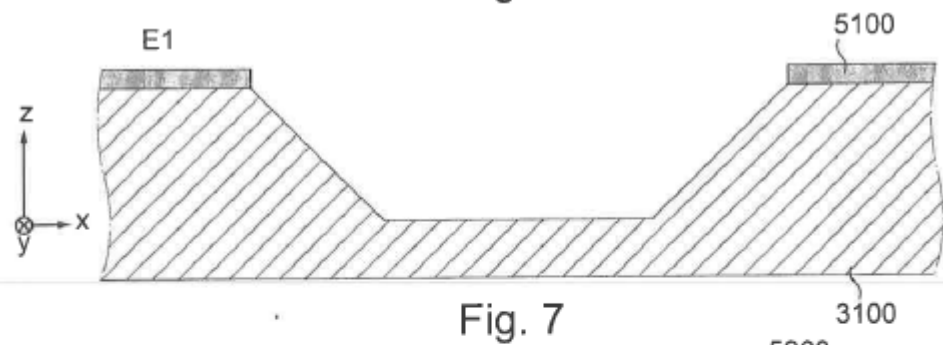
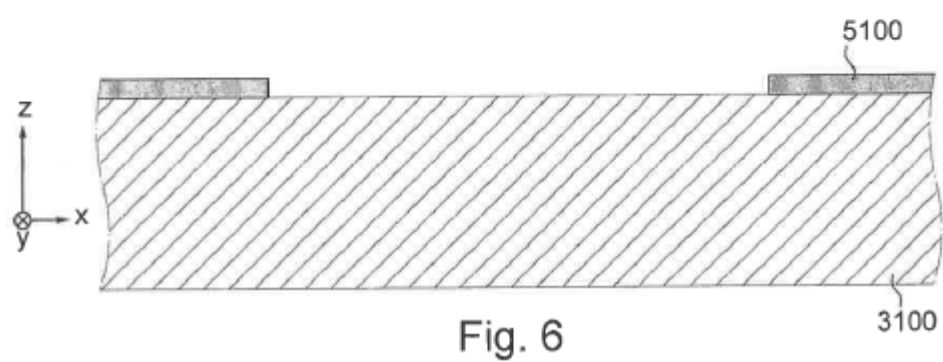
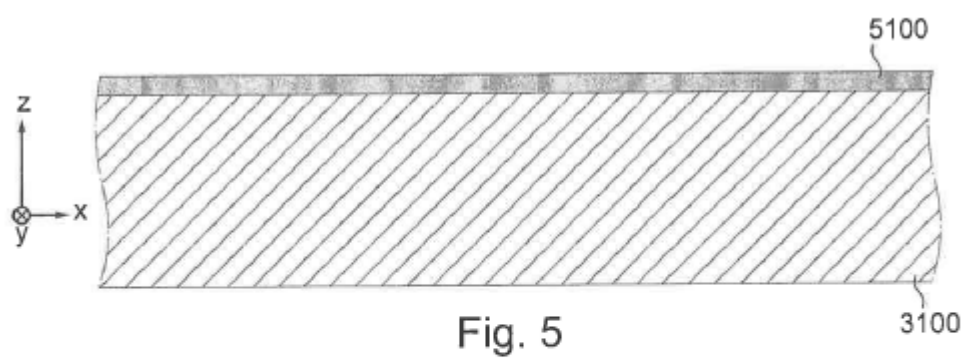


Fig. 2





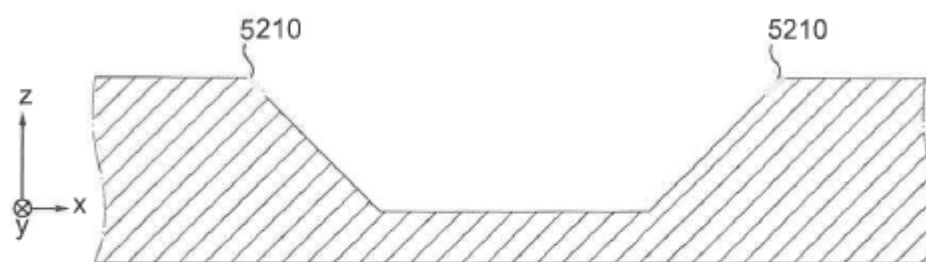


Fig. 9

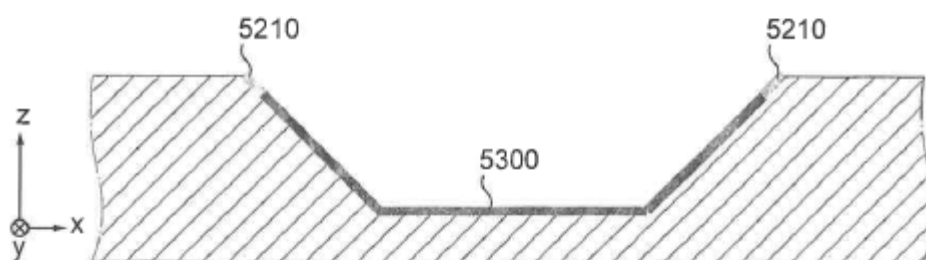


Fig. 10

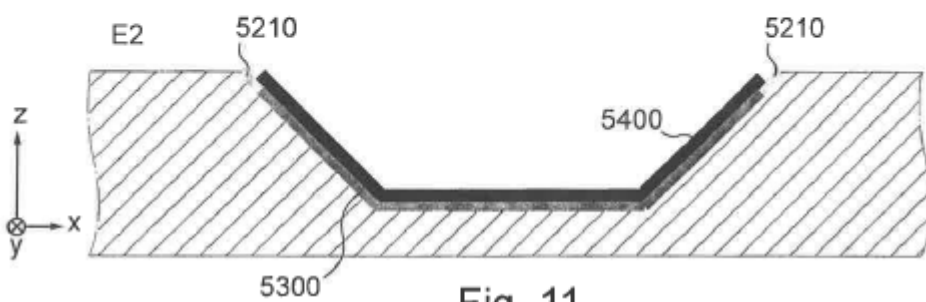


Fig. 11

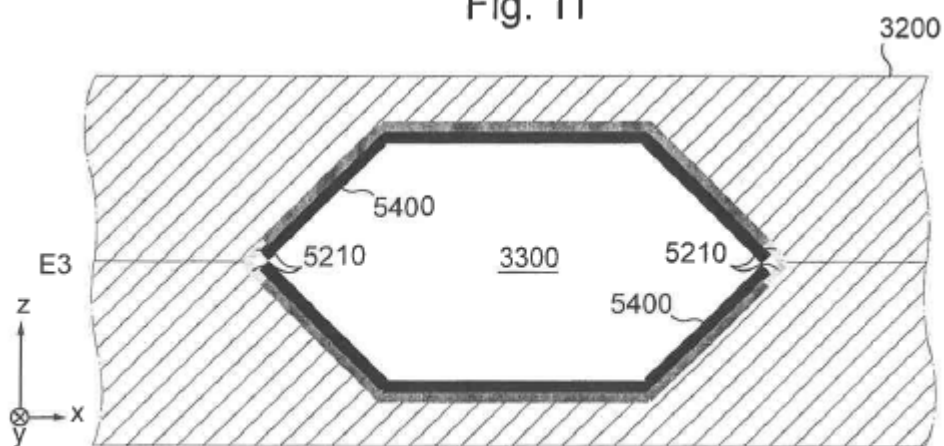


Fig. 12

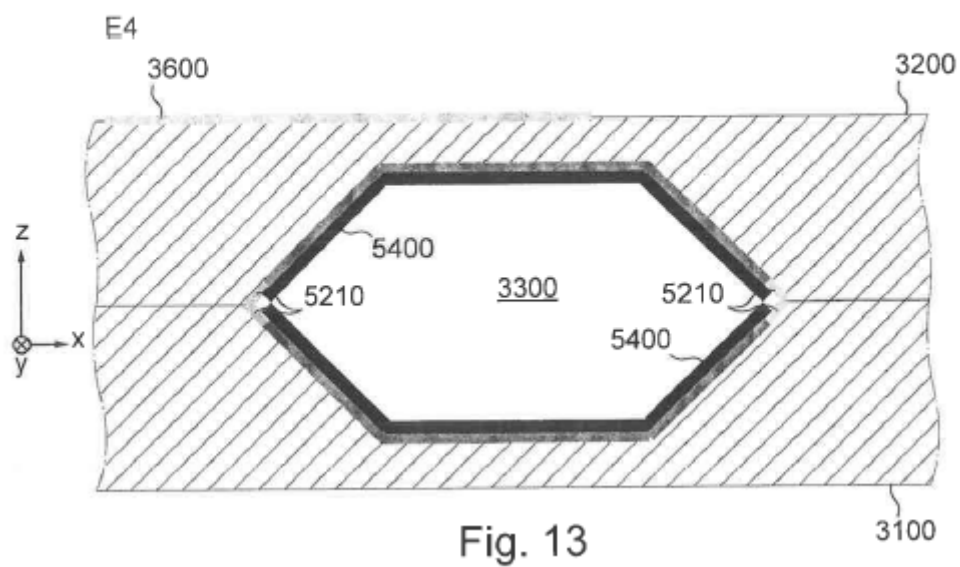


Fig. 13

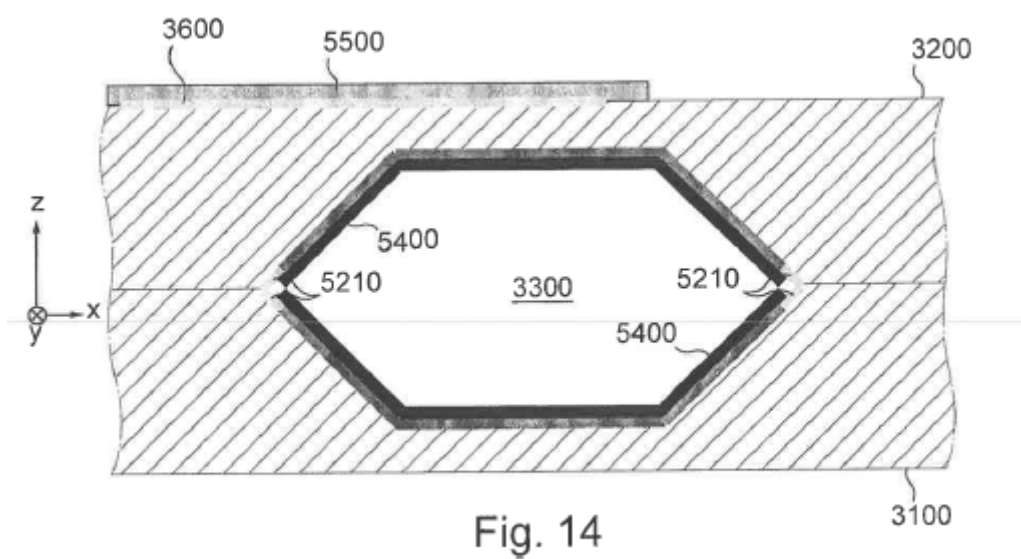


Fig. 14

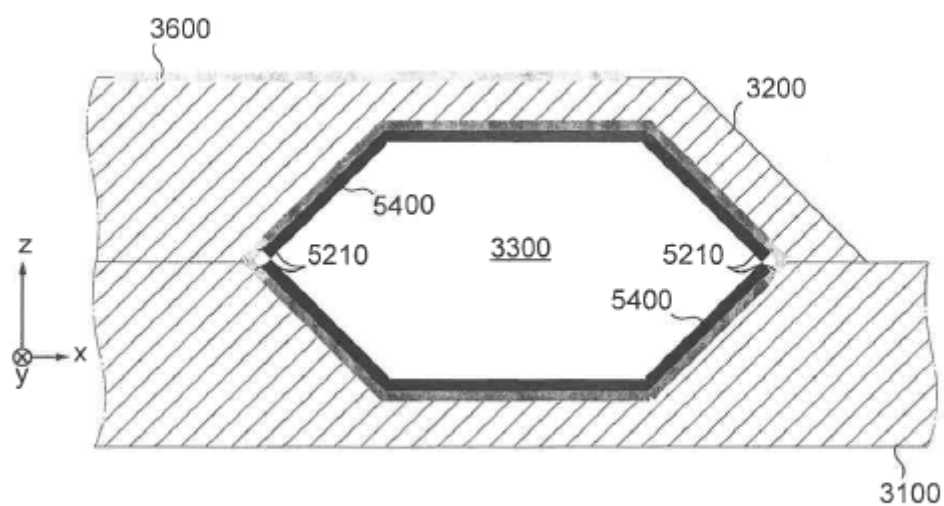


Fig. 15

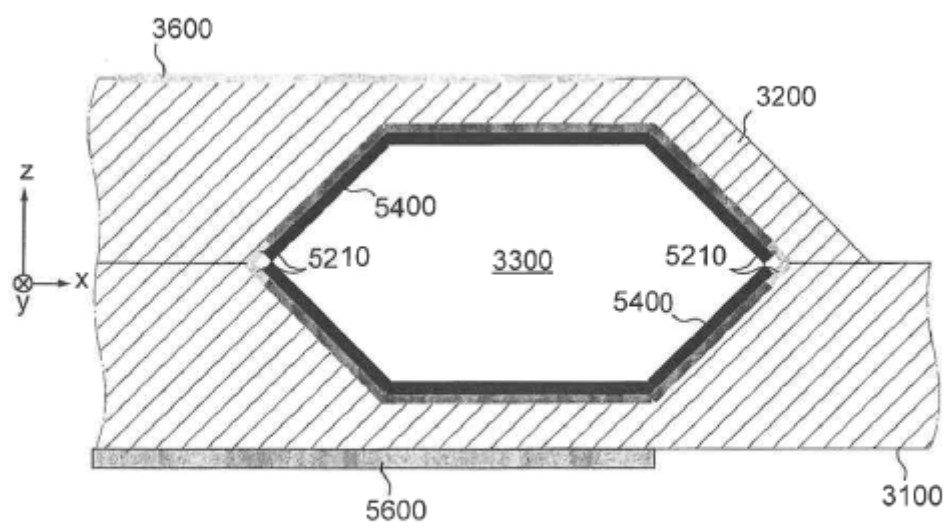


Fig. 16

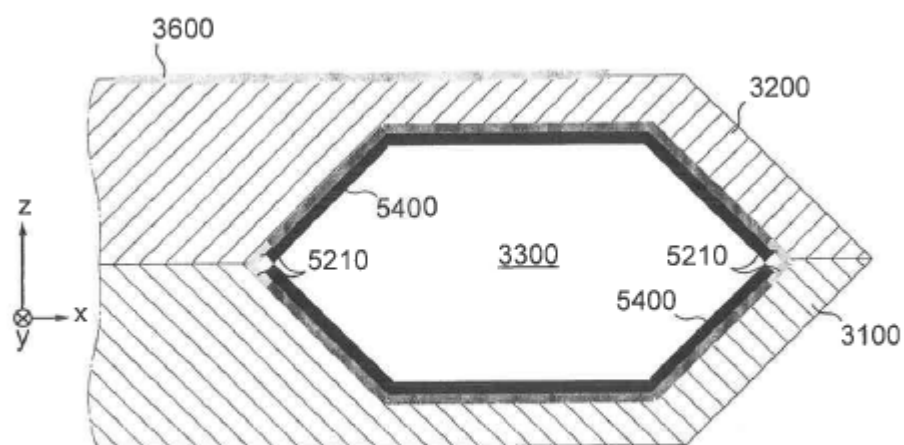


Fig. 17

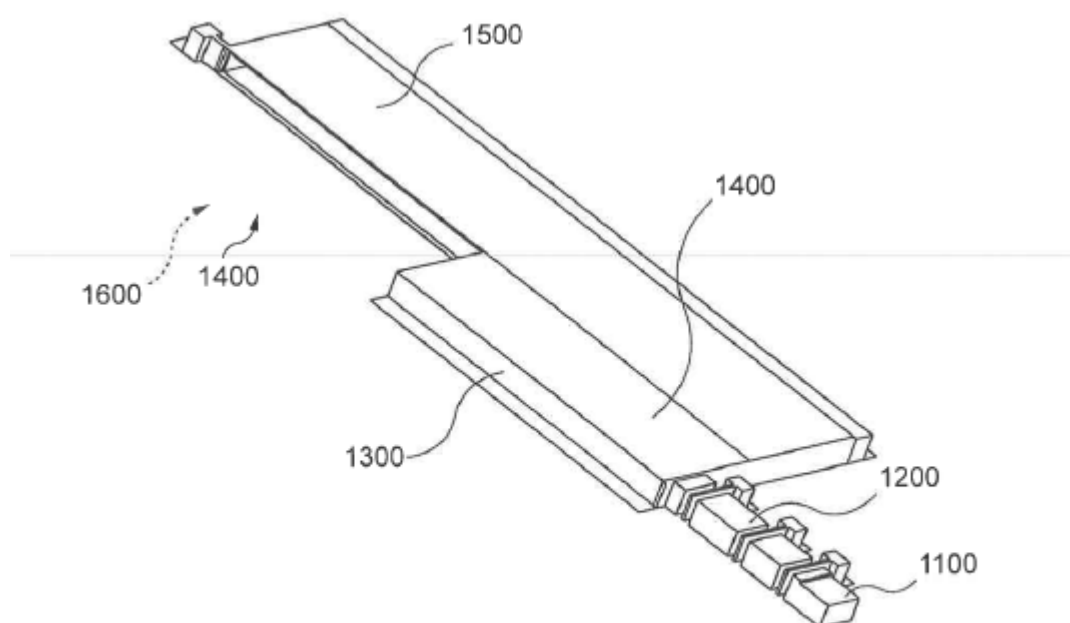


Fig. 18

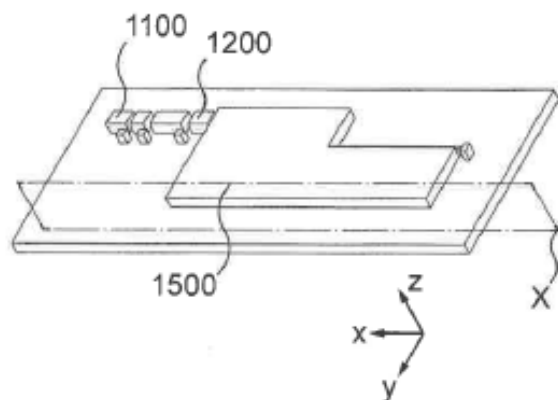


Fig. 19

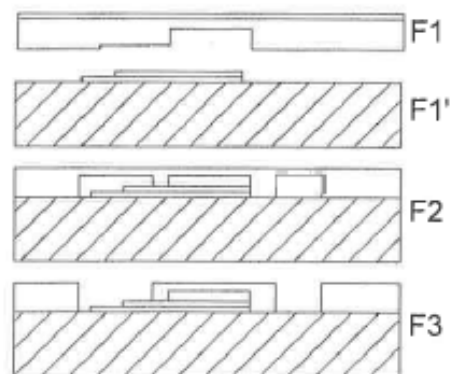


Fig. 22

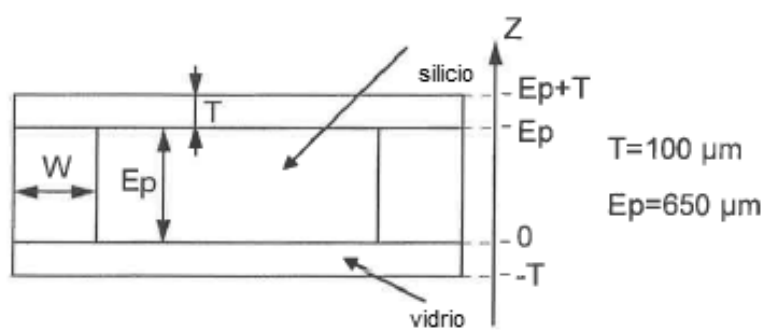


Fig. 20

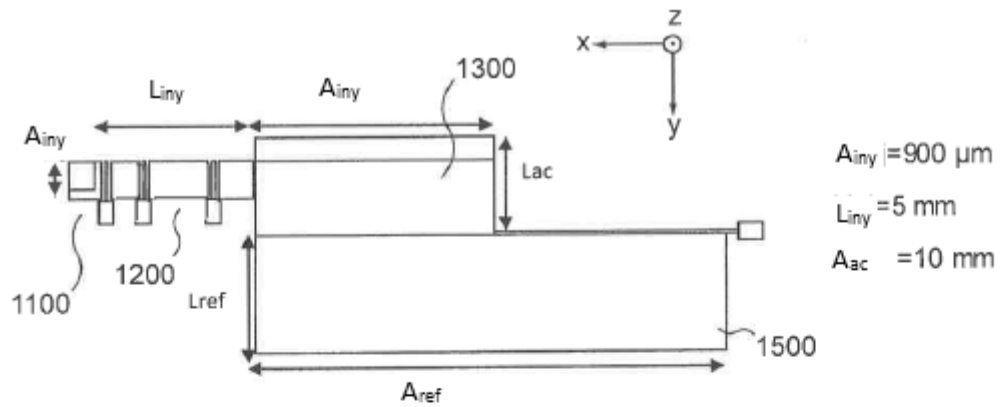


Fig. 21

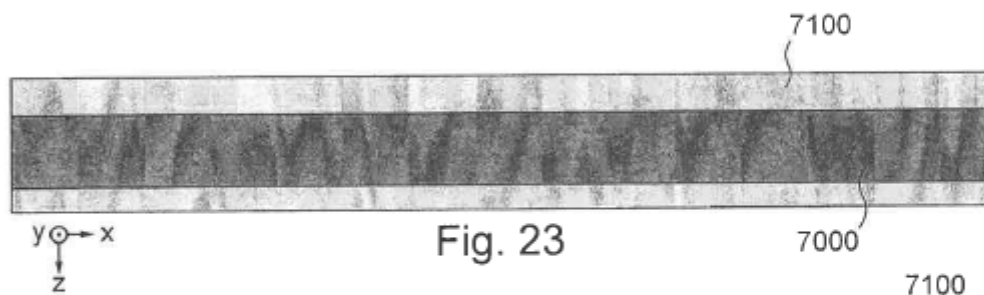


Fig. 23

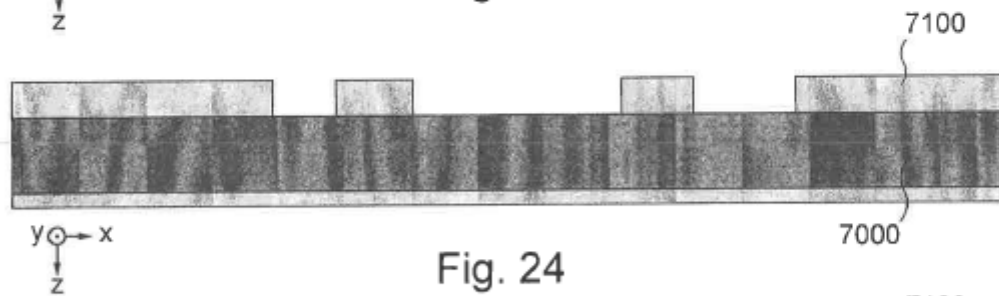


Fig. 24

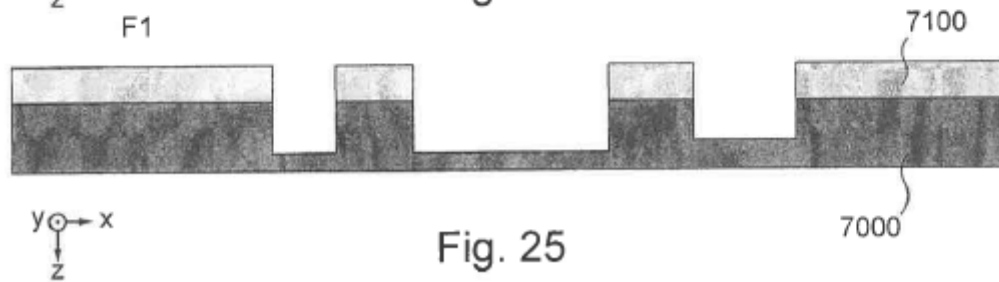


Fig. 25

