

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication : **2 960 975**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **10 02392**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 01 Q 60/22** (2013.01), G 01 Q 60/20, G 02 B 6/26

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 DISPOSITIF DE CARACTERISATION TOPOGRAPHIQUE ET DE CARTOGRAPHIE  
CHIMIQUE DE SURFACES.

②2 Date de dépôt : 07.06.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 09.12.11 Bulletin 11/49.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 10.05.13 Bulletin 13/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public*  
et *UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE AIX  
MARSEILLE II Etablissement public* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : TONNEAU DIDIER, PURANS JURIS,  
FAUQUET CAROLE, JANDARD FRANCK, ERKO  
ALEXEI et BJEOMIKHOV ANIOUAR.

⑦3 Titulaire(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public,*  
*UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE AIX  
MARSEILLE II Etablissement public.*

⑦4 Mandataire(s) : CABINET ORES Société anonyme.

FR 2 960 975 - B1



## DISPOSITIF DE CARACTERISATION TOPOGRAPHIQUE ET DE CARTOGRAPHIE CHIMIQUE DE SURFACES

L'invention porte sur un dispositif de caractérisation topographique et de cartographie chimique de surfaces. Le dispositif de  
5 l'invention permet d'acquérir simultanément des informations locales de nature spectroscopique (fluorescence, et notamment fluorescence X) et topographique avec une résolution spatiale élevée, typiquement micrométrique ou sub-micrométrique.

Plus particulièrement, le dispositif de l'invention permet  
10 d'acquérir, avec la résolution spatiale indiquée, des spectres de fluorescence induite par un rayonnement d'excitation X, ultraviolet ou visible, voire dans le proche ou moyen infrarouge. Cette information de nature spectrale est en outre couplée à une information topographique (relief de la surface) présentant une résolution spatiale – latérale – comparable.

15 Dans le cas où le rayonnement utilisé est de type X, sa grande profondeur de pénétration permet en outre de caractériser des couches et des interfaces enterrées.

Par « rayonnement X », ou « rayons X » on entend un rayonnement électromagnétique présentant une longueur d'onde comprise  
20 entre 0,01 nm et 10 nm ou, de manière approximativement équivalente, une énergie comprise entre 120 eV (electronvolts) et 120 keV. Par « rayonnement ultraviolet », ou « UV » on entend un rayonnement électromagnétique présentant une longueur d'onde comprise entre 10 nm et 400 nm (approximativement entre 3 et 120 eV). Par « rayonnement visible » on  
25 entend, conventionnellement, un rayonnement électromagnétique présentant une longueur d'onde comprise entre 400 nm et 780 nm (approximativement entre 1,5 et 3 eV). Par « proche ou moyen infrarouge » on entend un rayonnement électromagnétique présentant une longueur d'onde comprise entre 780 nm et 3  $\mu$ m (approximativement entre 0,4 et 1,5 eV).

30 La spectroscopie de rayons X est une technique d'analyse chimique des solides très puissante, permettant de connaître la composition chimique d'un échantillon et même les distances interatomiques dans cet

échantillon. Le principe d'une analyse conventionnelle de fluorescence de rayons X (XRF) est illustré sur la figure 6. Un faisceau d'excitation de rayons X (référence FEX), généré par un synchrotron ou une source de laboratoire de type anode tournante, focalisé ou non, est incident sur la surface SE d'un échantillon E à analyser. Le faisceau incident est souvent focalisé en utilisant des systèmes KB (Kirkpatrick-Baez) et/ou à base des lentilles de Fresnel (non représentés). La taille du faisceau excitateur est typiquement de l'ordre de  $5 \mu\text{m}^2$  dans le cas d'un faisceau synchrotron, et de  $100 \mu\text{m}^2$  avec une source de laboratoire. Cela limite la résolution latérale pouvant être obtenue.

Un système de détection D est placé en champ lointain, à une distance  $r$  (typiquement quelques centimètres) de la zone irradiée pour détecter le rayonnement électromagnétique de fluorescence émis par ladite zone irradiée. Ce rayonnement de fluorescence peut être un rayonnement X, ultraviolet, visible ou même dans le proche ou moyen infrarouge. La fluorescence, d'intensité  $I_0$ , est émise sur  $4\pi$  stéradians. Par conséquent, le signal collecté est proportionnel à  $I_0 S_D / 4\pi r^2$ ,  $S_D$  étant la surface du système de détection. La distance  $r$  entre la surface et le système de détection ne peut être diminuée arbitrairement pour des raisons d'encombrement stérique ; donc, pour améliorer le rapport signal sur bruit il est nécessaire d'augmenter  $I_0$  et donc de travailler à haut flux incident. Le flux maximal est cependant limité par la brillance de la source de rayonnement d'excitation, ainsi que par le seuil d'endommagement de la surface. La focalisation du faisceau d'excitation permet d'améliorer la résolution latérale de la mesure (dans les limites indiquées ci-dessus), mais pas d'améliorer le rapport signal sur bruit, car la surface irradiée diminue dans le même rapport que l'augmentation de la densité de puissance incidente.

Suivant le signal que l'on souhaite recueillir (rayons X, UV, visible voire infrarouge) le système de détection D peut être :

- soit un système de détection de rayons X à dispersion d'énergie (« EDX »), qui permet une analyse spectrale du rayonnement de fluorescence X ;

- soit un système de détection ponctuel, tel qu'une photodiode ou une caméra CCD, couplé à un système dispersif ou à un monochromateur.

Cette technique ne permet pas d'acquérir une information de nature topographique en même temps que des spectres de fluorescence. Bien entendu, il est possible d'acquérir une image de microscopie à force atomique (AFM) avant ou après l'analyse chimique, mais il est alors difficile de corrélérer les données acquises séparément.

L'article de Y. Hosokawa et al. « An X-Ray Guide Tube and a Desk-Top Scanning Analytical Microscope », *X-Ray Spectrometry*, Vol. 26, pages 280-387 (1997) décrit un microscope analytique à rayons X utilisant un capillaire pour diriger un faisceau collimaté de rayons X sur une région prédéterminée d'un échantillon à caractériser. Les rayons X transmis, ainsi que les rayons X secondaires émis par fluorescence sont détectés. Un microscope optique acquiert une image de la région de l'échantillon éclairée par les rayons X. Les données expérimentales présentées par cet article montrent une résolution spatiale de plusieurs micromètres, donc du même ordre de grandeur qu'en analyse XRF classique. En outre, comme dans la technique conventionnelle, aucune information topographique n'est acquise en même temps que les images optiques et les spectres de rayons X transmis et secondaires.

L'article de D. Pailharey et al. « Nanoscale x-ray absorption spectroscopy using XEOL-SNOM detection mode », *Functional Material and Technologies (FM&NT 2007)* ; *Journal of Physics : Conference Series* 93 (2007), 012038 décrit une technique de caractérisation de surfaces couplant luminescence optique excitée par rayons X (XEOL) et microscopie optique en champ proche. Un faisceau de rayons X provenant d'un synchrotron est focalisé sur une surface à caractériser. La pointe d'un microscope optique en champ proche balaye cette surface et collecte le rayonnement lumineux (visible) émis par la surface irradiée. Ainsi, des données spectroscopiques et topographiques sont acquises simultanément (ces dernières sont obtenues par le mécanisme d'asservissement qui maintient la pointe du microscope

optique en champ proche à une distance constante de la surface). La technique ne permet de détecter que le rayonnement émis par la surface dans la région visible du spectre électromagnétique (ou, tout au plus, comprise entre le proche infrarouge et le proche ultraviolet). Les données expérimentales présentées par cet article montrent que la résolution spatiale (latérale) des données spectroscopiques est supérieure au micromètre. En outre, la méthode est assez complexe à mettre en œuvre.

Le document US 7,095,822 décrit une micro-sonde pour fluorescence X en champ proche. Cette micro-sonde se base sur une pointe de microscope à force atomique conventionnelle, du type à levier encastré. Ce levier encastré présente une région formant une micro-anode génératrice de rayons X. Une source d'électrons dirige un faisceau électronique sur cette micro-anode, qui génère un faisceau (non collimaté) de rayons X. En raison de la grande proximité entre la micro-anode et la surface, seule une petite région de cette dernière est irradiée par les rayons X générés, et émet un rayonnement de fluorescence capté par un système de détection en champ lointain. Il est évident que cette technique est très complexe à mettre en œuvre, car la présence d'un faisceau d'électrons nécessite de travailler sous ultravide. Pour la même raison, elle ne convient pas à la caractérisation d'échantillons biologiques.

L'invention vise à remédier, en tout ou en partie, aux inconvénients de l'art antérieur. Plus précisément, l'invention vise à procurer un dispositif de caractérisation topographique et spectroscopique de surfaces simple dans sa structure et dans son utilisation, pouvant être utilisé avec des modifications minimales dans plusieurs plages spectrales (tant en ce qui concerne le rayonnement d'excitation que le rayonnement secondaire détecté) et présentant une résolution latérale élevée.

Conformément à l'invention, ce but est atteint par un dispositif de caractérisation de surfaces comprenant :

- un capillaire dit d'imagerie pour guider un rayonnement électromagnétique ultraviolet ou X depuis ou vers une surface à caractériser, ledit capillaire ayant une extrémité dite avant, orientée vers ladite surface et

présentant une ouverture de diamètre micrométrique ou sub-micrométrique ;  
et

- un oscillateur micromécanique pour induire un mouvement oscillatoire dudit capillaire par rapport à ladite surface.

5 Dans le dispositif de l'invention, le capillaire d'imagerie accomplit simultanément deux fonctions : il sert de guide d'onde pour un rayonnement électromagnétique (X, UV, visible ou proche/moyen infrarouge ; continu ou pulsé) d'excitation, et/ou pour un rayonnement de fluorescence (qui peut être également X/UV ou bien visible, voire infrarouge) ; et de  
10 « palpeur » pour déterminer la topographie de la surface analysée.

L'utilisation de capillaires comme guides d'onde dans le domaine des rayons X est connue de l'art antérieur ; voir par exemple les articles suivants :

- D. H. Bilderback, « Review of capillary x-ray optics from  
15 the 2<sup>nd</sup> International Capillary Optics Meeting », X-Ray Spectrom. 2003 : 32 : 195 – 207 ; et

- D. H. Bilderback et al. « Monocapillary Optics Developments and Applications », Advances in X-ray Analysis, Volume 46, 2002, pages 320 – 325.

20 Un capillaire est défini généralement comme un tube présentant un petit diamètre intérieur (typiquement, inférieur à 1 mm) ; par extension, il peut s'agir d'un faisceau de tels tubes, parallèles entre eux ; on distingue alors entre « monocapillaire » et « polycapillaire ». Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction change peu d'un matériau à un autre ; par  
25 conséquent, des capillaires en métal, silicium, verre, silice etc. peuvent être utilisés. En revanche, il est nécessaire que la surface interne soit lisse à une échelle nanométrique. Les capillaires utilisés dans l'optique des rayons X peuvent présenter une courbure et ne sont pas nécessairement cylindriques ; au contraire, une forme intérieure galbée et effilée (par exemple, avec un  
30 profil elliptique ou parabolique) est souvent requise pour focaliser les rayons X.

Il est aussi possible d'utiliser, en tant que capillaires à rayons X, des fibres à cristaux photonique à cœur creux. Ces fibres conviennent également pour le guidage du rayonnement infrarouge, visible ou ultraviolet. D'une manière générale, elles sont mieux adaptées à la captation du rayonnement de fluorescence qu'à l'amenée du rayonnement d'excitation.

Par « diamètre micrométrique » on entend un diamètre compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  environ ; par « diamètre sub-micrométrique » on entend un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , et notamment compris entre 10 nm et 1  $\mu\text{m}$ .

Selon différentes caractéristiques de l'invention, prises séparément ou en combinaison :

- Ledit capillaire d'imagerie peut être un mono-capillaire, son extrémité avant présentant de préférence une ouverture de diamètre compris entre 10 nm et 1  $\mu\text{m}$ .

- Le dispositif peut comporter également un mécanisme d'actionnement pour provoquer un déplacement relatif du capillaire et de la surface dans trois directions de l'espace, un asservissement étant prévu pour maintenir une distance constante entre l'extrémité avant du capillaire et la surface en exploitant un signal de rétroaction fonction de l'amplitude et/ou de la fréquence dudit mouvement oscillatoire. De préférence, ladite distance constante peut être comprise entre 1 et 100 nm, et en particulier être de l'ordre de 10 nm. De préférence, le déplacement relatif dans le plan de la surface peut être obtenu en déplaçant la surface de l'échantillon sous le capillaire ; le déplacement perpendiculaire à la surface, piloté par ledit asservissement, peut être réalisé par la surface ou par le capillaire.

- Le dispositif peut comporter également un ampèremètre susceptible d'être connecté à la surface à caractériser pour mesurer un courant électrique induit par un rayonnement ultraviolet ou X dirigé vers une région de ladite surface par ledit capillaire d'imagerie.

- Le dispositif peut comporter également un deuxième capillaire (mono- ou, de préférence, polycapillaire) ayant une extrémité dite avant présentant un diamètre supérieur à celui du capillaire d'imagerie et

orientée vers une région de la surface à caractériser située directement au-dessous de l'ouverture avant dudit capillaire d'imagerie. Dans ce cas, le dispositif peut comporter également un système d'analyse spectrale d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, visible, ultraviolet ou X, continu ou pulsé, couplé audit deuxième capillaire ; et/ou une source de rayonnement ultraviolet ou X couplé audit capillaire d'imagerie. En variante, le dispositif peut comprendre également un système d'analyse spectrale d'un rayonnement infrarouge, visible ultraviolet ou X couplé audit capillaire d'imagerie et/ou une source de rayonnement dans le proche ou moyen infrarouge, visible ultraviolet ou X couplé audit deuxième capillaire.

- En variante, le dispositif peut comporter également une lame séparatrice disposée à proximité d'une extrémité dite arrière dudit capillaire d'imagerie, opposée à ladite extrémité avant, ladite lame séparatrice étant adaptée pour séparer un premier faisceau de rayonnement électromagnétique, dirigé vers l'extrémité arrière dudit capillaire d'imagerie et présentant au moins une première longueur d'onde, d'un deuxième faisceau de rayonnement électromagnétique provenant de l'extrémité arrière dudit capillaire d'imagerie et présentant au moins une deuxième longueur d'onde différente de la première. Dans ce cas, le dispositif peut comporter également une source de rayonnement proche/moyen infrarouge, visible, ultraviolet ou X, continu ou pulsé, pour générer ledit premier faisceau de rayonnement électromagnétique, et/ou un système d'analyse spectrale dudit deuxième faisceau de rayonnement électromagnétique. En particulier, ladite lame séparatrice peut être une lame monocristalline adaptée pour laisser passer ledit premier faisceau et réfléchir ledit deuxième faisceau par diffraction de Bragg, ou inversement, lesdits premier et deuxième faisceaux étant des faisceaux de rayons X. Plus particulièrement encore, ladite lame séparatrice peut être adaptée pour réfléchir une composante spectrale dudit deuxième faisceau par diffraction de Bragg vers un système de détection de rayonnement, des moyens d'actionnement de ladite lame et dudit système de détection étant prévus pour sélectionner ladite composante spectrale de manière à analyser ledit deuxième faisceau. En variante, ladite lame

séparatrice peut être une lame monocristalline présentant un revêtement métallique, adaptée pour laisser passer ledit premier faisceau, de rayons X, et pour réfléchir ledit deuxième faisceau, proche/moyen infrarouge, visible ou ultraviolet.

5 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un dispositif tel que décrit ci-dessus pour acquérir simultanément une information topographique et une information spectroscopique résolue spatialement sur une surface à caractériser.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention  
10 ressortiront à la lecture de la description faite en référence aux dessins annexés donnés à titre d'exemple et qui représentent, respectivement :

- La figure 1, un schéma d'un dispositif selon un premier mode de réalisation de l'invention ;
- La figure 2, un schéma d'un dispositif selon un deuxième  
15 mode de réalisation de l'invention ;
- La figure 3, un schéma d'un dispositif selon une première variante dudit troisième mode de réalisation de l'invention ;
- La figure 4, un schéma d'un dispositif selon une deuxième variante dudit troisième mode de réalisation de l'invention ;
- 20 - La figure 5, un schéma d'un dispositif selon un quatrième mode de réalisation de l'invention ; et
- La figure 6, un schéma d'un analyseur de fluorescence de rayons X conventionnel.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, illustré  
25 sur la figure 1, un faisceau d'excitation FEX (rayons X ou UV), généré par une source de rayonnement SRE (synchrotron, source X de laboratoire, laser...) est dirigé sur la surface SE de l'échantillon E à caractériser par un polycapillaire C<sub>2</sub> ayant un diamètre de plusieurs  $\mu\text{m}$  (micromètres), de manière à irradier une région RI de ladite surface présentant un diamètre  
30 typiquement inférieur à 100  $\mu\text{m}$ , par exemple d'environ 1 à 50  $\mu\text{m}$ . Le polycapillaire C<sub>2</sub> est incliné par rapport à la surface de manière à ne pas empêcher d'approcher à la surface le monocapillaire d'imagerie C<sub>1</sub>, utilisé

pour recueillir le rayonnement secondaire de fluorescence RSF et le conduire jusqu'à un système de détection D, de préférence adapté pour réaliser une analyse spectrale de ce rayonnement (détecteur EDX, monochromateur...).

Le capillaire  $C_1$  est fixé à un bras d'un diapason piézoélectrique DP, l'axe du capillaire étant parallèle à celui dudit bras et perpendiculaire à la surface SE de l'échantillon à caractériser. Ainsi, le capillaire  $C_1$  oscille dans une direction parallèle à la surface, comme une pointe de microscope à force de cisaillement ; l'amplitude de l'oscillation est à l'échelle nanométrique (1 – 100 nm, et typiquement de l'ordre de 30 nm), et de préférence inférieure au diamètre de l'ouverture de l'extrémité avant  $EA_{C_1}$  du capillaire.

Comme dans un microscope de ce type, le capillaire balaye une région prédéterminée de la surface SE, qui coïncide avec – ou est incluse dans – la région irradiée par le faisceau d'excitation amené par  $C_2$ . Un mécanisme d'actionnement est prévu à cet effet. Dans les modes de réalisation des figures 1 et 2, ce mécanisme déplace l'échantillon dans le plan de sa surface, alors que les capillaires sont maintenus fixes, pour ne pas perdre leur alignement réciproque.

Le mécanisme d'actionnement est également prévu pour déplacer l'échantillon dans une direction verticale (perpendiculaire à la surface et/ou parallèle à l'axe du capillaire  $C_1$ ) ; ce déplacement est piloté par un système d'asservissement qui maintient constante l'amplitude et/ou la fréquence d'oscillation du diapason. D'une manière connue, cela revient à assurer une distance constante (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, par exemple entre 5 et 50 nm) entre ladite extrémité avant du capillaire et la surface ; on parle alors de « champ proche », ou « champ proche mécanique », pour distinguer cette condition du « champ proche optique », notion qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement considéré.

L'enregistrement des déplacements verticaux de l'échantillon permet d'obtenir un profil de la surface SE. La résolution latérale de mesure dépend essentiellement de l'ouverture de l'extrémité avant  $EA_{C_1}$  du capillaire.

Le diamètre de cette ouverture est de préférence inférieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ , et peut être aussi faible que 10 – 20 nm. La limite inférieure actuelle est à la fois technologique et liée à la nécessité de recueillir un flux de rayonnement secondaire suffisant.

5 Pour améliorer la résolution latérale de la caractérisation topographique de la surface, il est possible de disposer à l'extrémité avant du capillaire C1 une fine pointe en matériau organique (polymère), transparent aux rayons X. La technologie de fabrication d'une telle pointe est décrite par les documents WO03012504 et FR2734914, ainsi que dans les articles  
10 suivants :

- R. Bachelot et al. « Integration of micrometer-sized polymer elements at the end of optical fibers by free-radical photopolymerization », Applied Optics, Vol. 40, No. 32, pages 5860 – 5871, 10 novembre 2001.

15 - M. Hochine et al. « End-of-fiber polymer tip : manufacturing and modeling », Synthetic Metals 12 (2003), pages 313 – 318.

Le procédé a été mis à point pour des fibres optiques conventionnelles, mais peut être transféré à des fibres à cristaux photoniques à cœur creux ou à d'autres types de capillaires.

20 Le mécanisme d'actionnement et son asservissement sont représentés de manière schématique sur la figure 2 (référence MA) ; ils peuvent être ceux d'un microscope optique en champ proche de type conventionnel.

25 Concrètement, il est possible d'obtenir une cartographie tridimensionnelle de la surface avec une résolution latérale inférieure ou égale à 100 nm.

En variante, le mécanisme d'actionnement peut déplacer horizontalement l'échantillon (c'est à dire dans le plan de sa surface) et verticalement le capillaire C<sub>1</sub>. En effet, ce déplacement vertical n'affecte pas,  
30 ou faiblement, l'alignement entre les capillaires. Dans les modes de réalisation « auto-alignés » (figures 3 et 4) on peut même envisager de

déplacer l'unique capillaire dans les trois directions de l'espace et maintenir fixe l'échantillon.

L'ouverture avant, effilée et galbée, du capillaire  $C_1$  permet de recueillir en champ proche (au sens mécanique) le rayonnement secondaire émis par la portion de la surface SE qui se trouve directement au-dessous dudit capillaire, pour l'amener à un spectromètre ou monochromateur déporté. La petite taille du capillaire  $C_1$  minimise les problèmes d'encombrement stérique, et permet de rapprocher l'ouverture de collecte du rayonnement de la surface. Il en résulte une grande efficacité de collection et une résolution spatiale élevée. En fonction de la brillance de la source de rayonnement couplée au capillaire  $C_2$ , la résolution spatiale en spectroscopie est de l'ordre du diamètre de l'ouverture avant du capillaire  $C_1$ . Si on utilise une source d'excitation à brillance élevée, il est possible de réduire la taille de l'ouverture du capillaire  $C_1$  pour obtenir des résolutions latérales inférieures à 100 nm. Dans le domaine UV, une telle source peut être obtenue, par exemple, en focalisant un faisceau laser à femtosecondes sur une surface solide ; voir par exemple G. Kazutaka al, « Picosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-shocked semiconductors » *Laser and Particle Beams* (2004), 22:3:285-288. Des lasers à femtosecondes ou à picosecondes, dans le visible, proche UV voire proche ou moyen infrarouge, peuvent aussi être utilisés directement en tant que source d'excitation, notamment de marqueurs dans des applications à la biologie. Dans ce cas, l'utilisation d'un capillaire est avantageuse, par rapport à celle d'une fibre optique, car elle permet d'éviter les effets non linéaires tels que l'automodulation de phase, ainsi que l'allongement des impulsions à cause de la dispersion du matériau de la fibre.

A titre d'exemple non limitatif, le faisceau exciteur peut présenter une énergie comprise entre 20 et 25 keV, et le spectromètre de détection peut être alors sensible dans la plage 2 – 20 keV. Le faisceau exciteur peut être à bande étroite, notamment s'il s'agit d'un faisceau X, mais cela n'est nullement nécessaire. En fonction de la nature de l'échantillon, de l'énergie des photons d'excitation et de la brillance de la source, la profondeur de pénétration desdits photons peut varier d'environ

100 nm à plusieurs dizaines de micromètres (avec une source synchrotron). Dans certains modes de réalisation, le dispositif de l'invention permet donc de caractériser chimiquement la sous-surface de l'échantillon (couches et interfaces enterrées), en plus de la surface au sens propre.

5 Dans une variante du mode de réalisation de la figure 1, le deuxième capillaire  $C_2$  pourrait être omis. Dans ce cas, le faisceau d'excitation serait un faisceau focalisé en propagation libre.

Le diapason piézoélectrique DP peut être remplacé par tout autre oscillateur micromécanique, et en particulier microélectromécanique, approprié. Cela est vrai pour tous les modes de réalisation de l'invention.

10 Le mode de réalisation de la figure 2 se différencie de celui de la figure 1 en ce que le capillaire d'imagerie  $C_1$  est utilisé pour amener sur l'échantillon le faisceau d'excitation (excitation en champ proche, au moins au sens mécanique), et le deuxième capillaire  $C_2$  est utilisé pour collecter le signal (détection en champ lointain). Le principal avantage de ce mode de réalisation alternatif est de permettre, simultanément à l'analyse chimique et topographique, de réaliser une mesure du courant électrique  $I_{XBIC}$  de l'échantillon sous irradiation X (« XBIC », pour « X-Beam Induced Current », c'est à dire courant induit par faisceau X). Ceci apporte des renseignements supplémentaires sur l'écoulement des charges au voisinage des défauts au-dessous de la surface ou sur le comportement électrique de nanoparticules incluses dans une matrice. Etant donné que le courant est généré seulement par la très petite région irradiée RI', un ampèremètre AM relié à la surface permet de réaliser une mesure XBIC avec une résolution spatiale sub-

15

20

25

micrométrique.

Dans une variante du mode de réalisation de la figure 2, le deuxième capillaire  $C_2$  pourrait être omis. Dans ce cas, la détection du signal de fluorescence se ferait comme dans le cas de la figure 6.

Le premier et le deuxième mode de réalisation de l'invention posent le problème de l'alignement entre le capillaire d'excitation et celui de détection. Le troisième mode de réalisation, dont deux variantes font l'objet des figures 3 et 4, résout ce problème en utilisant le seul capillaire d'imagerie

30

C<sub>1</sub> tant comme source d'excitation que comme sonde de collecte du rayonnement secondaire (ainsi qu'en tant que sonde de topographie de la surface de l'échantillon). Cela permet un auto-alignement du dispositif.

5 Ce mode de réalisation nécessite une lame séparatrice pour séparer le faisceau d'excitation FEX, provenant de la source et devant être injecté dans le capillaire C<sub>1</sub> par son extrémité arrière ouverte, et le rayonnement secondaire de fluorescence RSF qui sort de ladite extrémité arrière en direction du système de détection.

10 Si le rayonnement d'excitation est de type ultraviolet, on peut utiliser une lame séparatrice de type conventionnel, susceptible d'opérer dans cette plage spectrale ; dans ce cas, le faisceau d'excitation peut traverser la lame et le rayonnement de fluorescence être réfléchi, ou inversement.

15 Dans le cas d'un rayonnement d'excitation de type X et d'une détection de fluorescence X, il est préférable d'utiliser une lame monocristalline LM susceptible de produire une diffraction de Bragg dudit rayonnement d'excitation ou du rayonnement de fluorescence. Par exemple, à 20 keV on peut utiliser une lame de HOPG (Graphite Pyrolytique Hautement Orientée), qui est pratiquement transparente à cette longueur d'onde. Comme le montre la figure 3, le faisceau d'excitation FEX traverse la lame LM. Le  
20 faisceau de fluorescence RSF est dévié par la lame seulement si la condition de Bragg est respectée, c'est à dire si la lame LM forme avec la surface SE un angle  $\theta$  tel que  $2d\sin(\theta) = n\lambda$  où  $d$  est la distance entre les plans atomiques de la lame monocristalline,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement de fluorescence (ou plutôt d'une de ses composantes spectrales) et  $n$  est un  
25 entier différent de zéro. On comprend que la lame LM ne constitue pas seulement une lame séparatrice, mais également un élément de sélection spectrale. Si elle est motorisée pour tourner à une vitesse angulaire  $\omega$ , et le système de détection D tourne à une vitesse angulaire  $2\omega$ , on réalise un monochromateur en configuration  $\theta - 2\theta$ . Il n'est donc plus nécessaire  
30 d'utiliser un détecteur EDX une simple jonction PIN suffit.

Si on est intéressé par la détection d'une fluorescence infrarouge, visible ou ultraviolette, il suffit de déposer une couche métallique CM mince (environ 200 nm d'épaisseur) sur la lame LM, fonctionnant comme un miroir (figure 4) pour réfléchir ce rayonnement de fluorescence infrarouge, visible ou UV vers un spectromètre optique SM. Si l'on souhaite revenir à une analyse de fluorescence X, comme les rayons X traversent la couche mince métallique, il suffit de changer le système de détection – en remplaçant le spectromètre par simple jonction PIN – et motoriser la lame (et le système de détection) pour retrouver la configuration de la figure 3.

10 L'oscillateur microélectromécanique couplé au capillaire  $C_1$  a été omis des figures 3 et 4 dans un souci de clarté.

Jusqu'ici on a considéré uniquement le cas d'un capillaire d'imagerie  $C_1$  monté de manière à osciller dans une direction parallèle à la surface SE. Il ne s'agit pas là d'une limitation de l'invention, qui peut fonctionner également en faisant osciller le capillaire d'imagerie dans une direction perpendiculaire à la surface, comme une pointe de microscope à force atomique (AFM). La figure 6 montre une telle configuration, dans laquelle le capillaire  $C_1$  est très court, et en fait constitué par une pointe d'AFM percée.

20 Comme le mode de réalisation de la figure 2, ceux des figures 3 à 5 permettent une mesure du courant  $I_{XBIC}$ .

### REVENDEICATIONS

1. Dispositif de caractérisation de surfaces caractérisé en ce qu'il comprend :
  - un capillaire ( $C_1$ ) dit d'imagerie pour guider un rayonnement électromagnétique X depuis ou vers une surface (SE) à caractériser, ledit capillaire ayant une extrémité dite avant ( $EA_{C_1}$ ), orientée vers ladite surface et présentant une ouverture de diamètre micrométrique ou sub-micrométrique ; et
  - un oscillateur micromécanique (DP) pour induire un mouvement oscillatoire dudit capillaire par rapport à ladite surface.
2. Dispositif selon la revendication 1 dans lequel ledit capillaire d'imagerie est un mono-capillaire et son extrémité avant présente une ouverture de diamètre compris entre 10 nm et 1  $\mu$ m.
3. Dispositif selon l'une des revendications précédentes comportant également un mécanisme d'actionnement (MA) pour provoquer un déplacement relatif du capillaire et de la surface dans trois directions de l'espace, un asservissement étant prévu pour maintenir une distance constante entre l'extrémité avant du capillaire et la surface en exploitant un signal de rétroaction fonction de l'amplitude et/ou de la fréquence dudit mouvement oscillatoire.
4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes comportant également un ampèremètre (AM) susceptible d'être connecté à la surface à caractériser pour mesurer un courant électrique ( $I_{XBIC}$ ) induit par un rayonnement X dirigé vers une région de ladite surface par ledit capillaire d'imagerie.
5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes comportant également un deuxième capillaire ( $C_2$ ) ayant une extrémité dite avant présentant un diamètre supérieur à celui du capillaire d'imagerie et orientée vers une région de la surface à caractériser située directement au-dessous de l'ouverture avant dudit capillaire d'imagerie
6. Dispositif selon la revendication 5 comprenant également un système (D) d'analyse spectrale d'un rayonnement électromagnétique

proche ou moyen infrarouge, visible, ultraviolet ou X couplé audit deuxième capillaire.

7. Dispositif selon la revendication 6 comprenant également une source (SRE) de rayonnement X couplé audit capillaire d'imagerie.

5 8. Dispositif selon la revendication 5 comprenant également un système d'analyse spectrale d'un rayonnement proche ou moyen infrarouge, visible, ultraviolet ou X couplé audit capillaire d'imagerie.

9. Dispositif selon la revendication 8 comprenant également une source de rayonnement X couplé audit deuxième capillaire.

10 10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4 comportant également une lame séparatrice (LM, CM) disposée à proximité d'une extrémité dite arrière dudit capillaire d'imagerie, opposée à ladite extrémité avant, ladite lame séparatrice étant adaptée pour séparer un premier faisceau de rayonnement électromagnétique X, dit faisceau excitateur, dirigé vers  
15 l'extrémité arrière dudit capillaire d'imagerie et présentant au moins une première longueur d'onde, d'un deuxième faisceau de rayonnement électromagnétique, dit faisceau secondaire, émis par ladite surface et ressortant par de l'extrémité arrière dudit capillaire d'imagerie et présentant au moins une deuxième longueur d'onde différente de la première.

20 11. Dispositif selon la revendication 10 comportant également une source de rayonnement X pour générer ledit premier faisceau de rayonnement électromagnétique.

25 12. Dispositif selon l'une des revendications 10 ou 11 comportant également un système d'analyse spectrale dudit deuxième faisceau de rayonnement électromagnétique.

30 13. Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel ladite lame séparatrice est une lame monocristalline (LM) adaptée pour laisser passer ledit premier faisceau et réfléchir ledit deuxième faisceau par diffraction de Bragg, ou inversement, lesdits premier et deuxième faisceaux étant des faisceaux de rayons X.

14. Dispositif selon les revendications 12 et 13 dans lequel ladite lame séparatrice est adaptée pour réfléchir une composante spectrale dudit deuxième faisceau par diffraction de Bragg vers un système de détection de rayonnement, des moyens d'actionnement de ladite lame et dudit système de détection étant prévus pour sélectionner ladite composante spectrale de manière à analyser ledit deuxième faisceau.

15. Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel ladite lame séparatrice est une lame monocristalline présentant un revêtement métallique (CM), adaptée pour laisser passer ledit premier faisceau de rayons X, et pour réfléchir ledit deuxième faisceau, proche ou moyen infrarouge, visible ou ultraviolet.

16. Utilisation d'un dispositif selon l'une des revendications précédentes pour acquérir simultanément une information topographique et une information spectroscopique résolue spatialement sur une surface (SE) à caractériser.

1 / 3

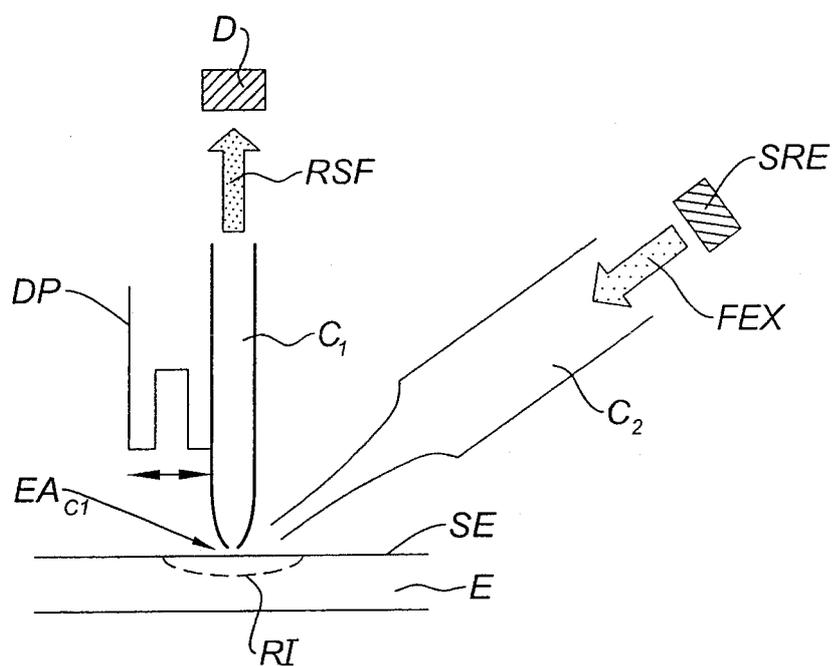


Fig. 1

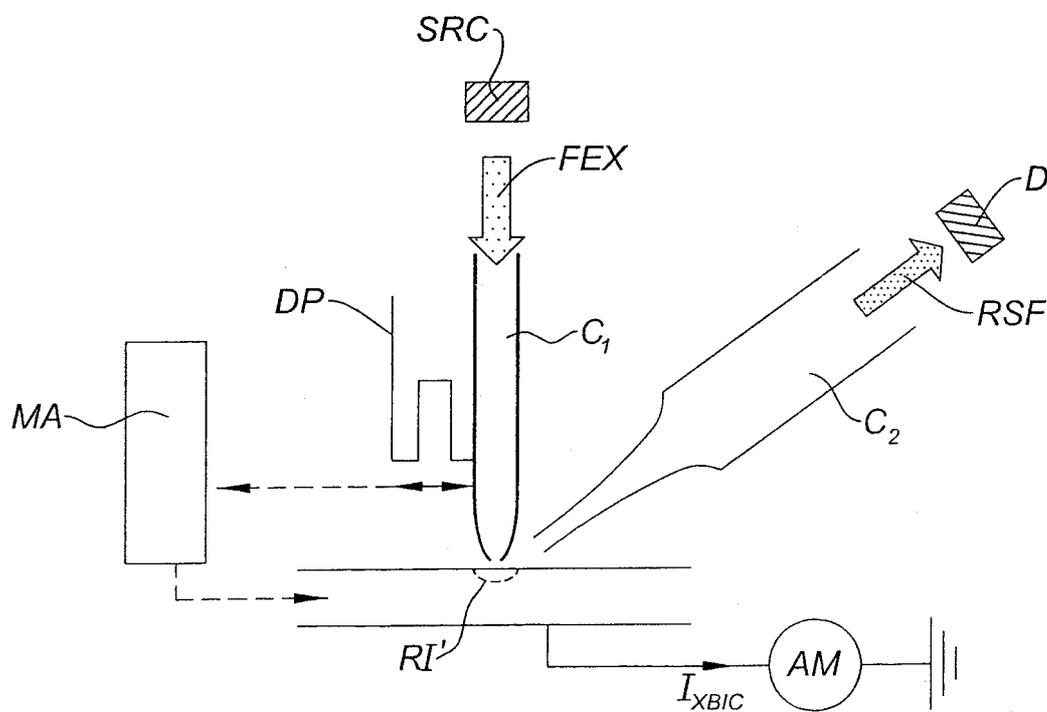


Fig. 2

2 / 3

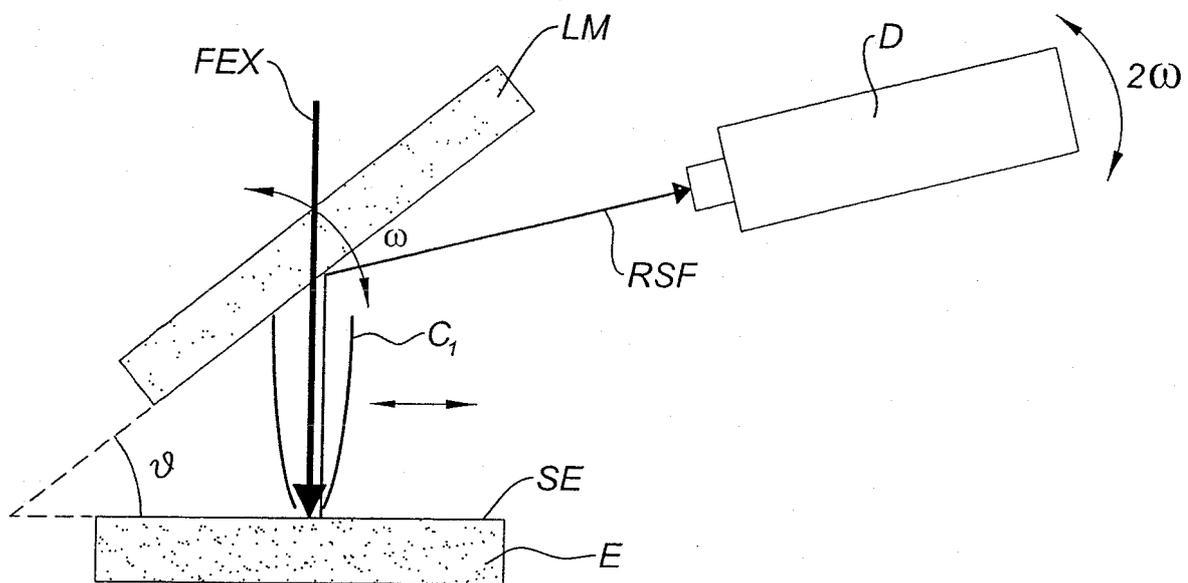


Fig. 3

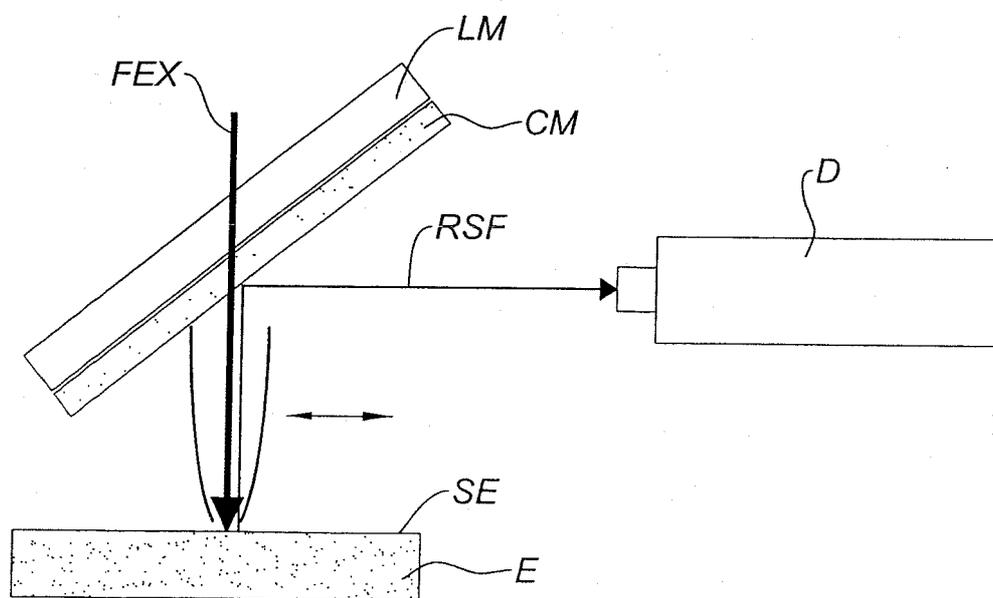


Fig. 4

3 / 3

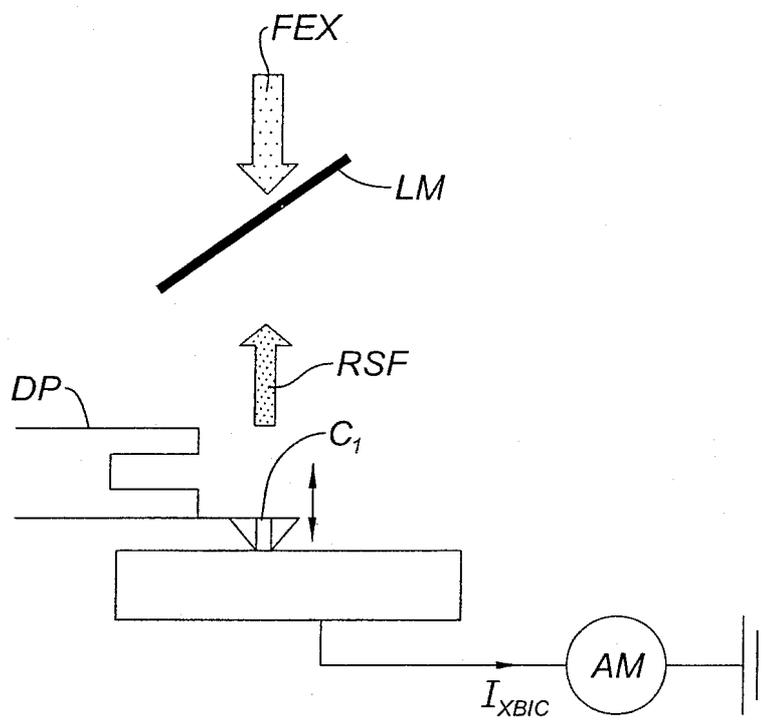


Fig. 5

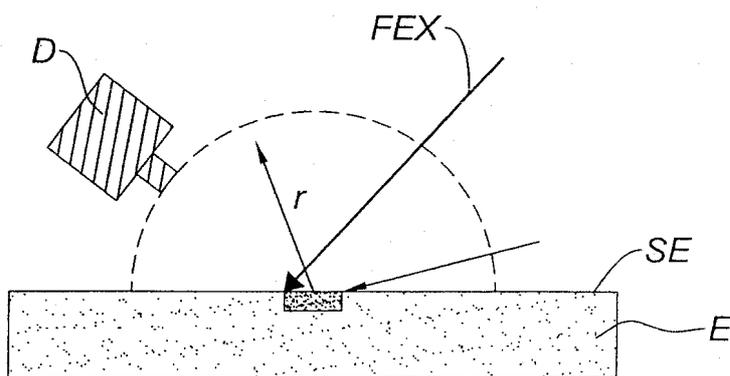


Fig. 6

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 0 938 012 A1 (SEIKO INSTR INC [JP])  
25 août 1999 (1999-08-25)

CRAMER R M ET AL: "Advanced scanning near-field optical microscopy of semiconducting materials and devices", MICROSCOPY OF SEMICONDUCTING MATERIALS 1997. PROCEEDINGS OF THE ROYAL MICROSCOPICAL SOCIETY CONFERENCE INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING BRISTOL, UK, 1997, pages 685-688, XP8130490, ISBN: 0-7503-0464-2

US 4 917 462 A (LEWIS AARON [US] ET AL)  
17 avril 1990 (1990-04-17)

US 6 430 324 B1 (MURAMATSU HIROSHI [JP] ET AL)  
6 août 2002 (2002-08-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

PAILHAREY D ET AL: "Nanoscale x-ray absorption spectroscopy using XEOL-SNOM detection mode", JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES:042029, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 93, no. 1, 1 décembre 2007 (2007-12-01), page 12038, XP020131927, ISSN: 1742-6596

BILDERBACK D: "Review of capillary x-ray optics from the 2nd International Capillary Optics Meeting", X-RAY SPECTROMETRY, WILEY-HEYDEN, US, vol. 32, no. 3, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 195-207, XP007916240, ISSN: 0049-8246, DOI: DOI:10.1002/XRS.623 [extrait le 2003-06-10]

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT

<b>3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES</b>