

**APPLICATION DE TOF-SIMS A L'ETUDE DES SURFACES
DES POLYMERES : CAS DU POLYSTYRÈNE (PS),
DIBENZANTHRACÈNE (DBA) ET DU TRIACONTANE (TC)**

B. G. SEGDA *, A. DELCORTE et P. BERTRAND****

**Département de Physique, Faculté des Sciences et Techniques (FAST),
03 B.P.7021 Université de Ouagadougou.*

*** Unité Physico-Chimie et Physique des Matériaux (PCPM), Place Croix du Sud,
1B- 1348 Louvain-La-Neuve Belgique*

(Reçu le 07-06-1999 - Révisé le 14-12-1999)

Summary : Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) used in "static mode" is becoming a key technique for surface characterisation of organic and inorganic materials. In this mode, the surface damage can be negligible and the emitted secondary molecular ions are very characteristic of the unperturbed surface chemical composition. The static mode requires that the total ion fluence per analysis is kept limited to a value lower than 10^{12} ions/cm². This technique is in expansion with high performance time-of-flight mass spectrometers. These mass spectrometers combine high mass resolution allowing to resolve mass interferences between isobaric molecular secondary ions, unlimited mass range, high transmission allowing to reduce the total ion fluence per spectrum.

In this article, we will mainly focus on the applications of TOF-SIMS to the surface analyses of polymers and the kinetic energy distribution (KED) of most of secondary ions sputtered from dibenzanthracene (DBA) and polystyrene (PS). The influence of the molecular structure of the secondary ion production is studied for saturated aliphatic polymer triacontane (TC).

The influence of various phenomena, which may play an important role in the secondary ion emission from polystyrene surfaces is investigated : (1), emission of "original" fragments, reflecting the polymer structure; (2) emission with fragmentation, rearrangements or hydrogen losses ; (3) formation of molecular ions by hydrogen or proton capture ; and (4) unimolecular dissociation of the secondary ions.

Keywords : Ion emission; Polystyrene, Dibenzanthracene ; Triacontane , Secondary Ion Mass Spectrometry ; TOF-SIMS ; Surface Analysis.

1 - INTRODUCTION

Lorsqu'un ion de faible énergie (quelque keV) interagit avec un solide, il y pénètre en cédant son énergie cinétique. Le transfert de

cette énergie à la suite de la cascade de collisions dans la matière entraîne l'éjection des particules secondaires sous forme d'ions atomiques et/ou moléculaires [4].

La technique SIMS est connue comme une méthode destructive lorsqu'elle est utilisée en mode dynamique en vue d'obtenir le profil de concentration [4]. Quand on utilise le mode statique, la dégradation de la surface peut être négligeable et les ions secondaires moléculaires émis sont très caractéristiques de la composition chimique de la surface. C'est une méthode complémentaire aux techniques d'analyses de surface telle que XPS, etc. Le mode statique impose que la valeur du flux d'ions primaires soit inférieur à 10^{12} ions/cm². Dans ces conditions il y a un ion primaire pour 10^3 atomes de surface.

Dans ce travail, nous allons passer en revue plusieurs exemples montrant comment la détection des ions moléculaires caractéristiques des polymères permet d'établir une composition chimique de la surface. Nous nous intéressons également au phénomène de fragmentation d'ions moléculaires polyaromatiques hydrocarbonés (PAH) et plus particulièrement aux réactions de décomposition unimoléculaire qui affectent ces ions durant l'analyse SIMS. Afin de clarifier l'origine incertaine du second pic dans la distribution d'énergie cinétique des ions aromatiques émis par le polystyrène, l'analyse détaillée d'une molécule PAH pour laquelle l'ion parent est bien identifié dans le spectre de masse a été menée à bien [7].

La molécule dibenzanthracène, avec son ion parent (M^+) à la masse $m/z = 278$ dans le spectre de masse en mode positif, est un bon candidat pour cette étude.

II - PRINCIPE DE BASE

Le principe de base du spectromètre de masse à temps de vol est d'obtenir une séparation en temps des ions de même énergie cinétique et de masse différente. L'application de ce principe au SIMS entraîne la

production d'ions secondaires pulsés, obtenus par bombardement de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires pulsés également.

* Ces ions secondaires de charge Ze (où Z est le nombre de charge et e la charge élémentaire) décapés et/ou désorbés sont ensuite accélérés par un potentiel V_0 qui leur fournit une énergie cinétique constante E telle que :

$$ZeV_0 = E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

L_0 étant la longueur de l'analyseur, le temps t mis pour parcourir ce chemin sera différent selon la masse des ions et vaut :

$$t = \frac{L_0}{V} L_0 \left(\frac{m}{2ZeV_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

De cette équation on obtient la résolution en masse $\frac{m}{\Delta m}$ [5] par :

$$\left(\frac{\Delta m}{m} \right) = 2 \left[\frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta E}{E} - \left(2 \frac{\Delta L_0}{L_0} \right) \right] \quad (3)$$

Afin d'améliorer la résolution en masse, le terme relatif à l'énergie est compensé par celui du parcours de l'ion ($\frac{\Delta E}{E} \cong 2 \frac{\Delta L_0}{L_0}$) [8] et la résolution en masse se réduit à :

$$\left(\frac{\Delta m}{m} \cong 2 \frac{\Delta t}{t} \right) \quad (4)$$

avec $\Delta t = (\Delta t^2 \text{ faisceau} + \Delta t^2 \text{ détect} + \Delta t^2 \text{ MCA})^{1/2}$;

$\Delta t \text{ MCA}$ = durée de résolution du système de détection ;

$\Delta t \text{ détect}$ = temps de réponse du détecteur ;

$\Delta t \text{ faisceau}$ = durée de pulse du faisceau primaire.

La relation (4) ne prend pas en compte l'angle initial d'émission d'ions secondaires du spectromètre qui contribue aussi à la dégradation de la résolution en masse.

Le spectromètre TRIFTTM que nous avons utilisé, possède trois analyseurs hémisphériques électrostatiques et un angle de déflexion à 270° (fig. 1) [8].

Ces analyseurs se comportent comme des éléments dispersifs (fig. 1) qui allongent le trajet effectif des particules d'énergie élevée par rapport au trajet des particules plus lentes. Ce système de compensation permet une focalisation achromatique pour obtenir un faisceau homocinétique.

Les spectres de masse sont enregistrés en mesurant l'écart temporel entre l'impulsion primaire et l'arrivée sur le détecteur des ions secondaires à l'aide d'un convertisseur temps-digital (TDC) d'une résolution de 156 ps. Une anode résistive rapide (RAE) est placée derrière le détecteur afin d'encoder la position d'arrivée (x,y) des ions secondaires.

Le TOC utilise une horloge rapide et un nombre donné de registres (512 pour 156ps). Lorsqu'un ion arrive dans le détecteur, la lecture de l'horloge est sauvegardée dans l'un des registres disponibles (single ion counting mode). Il ne saurait y avoir plus d'ions secondaires par impulsion que de registres et aucun ion ne doit arriver durant le temps mort qui accompagne un enregistrement.

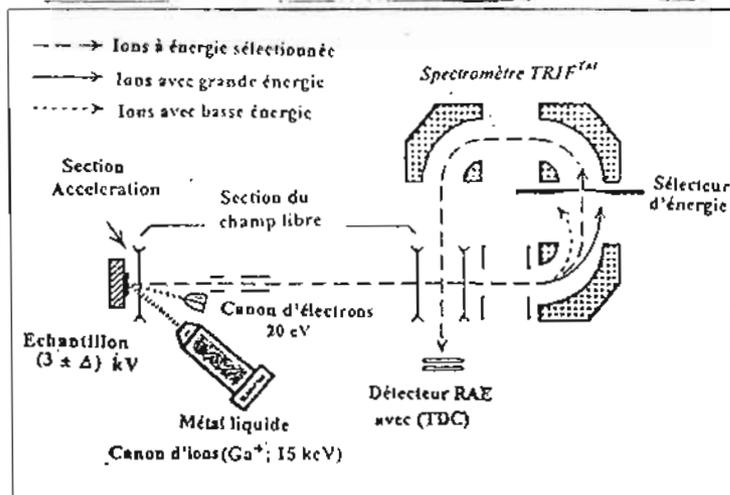
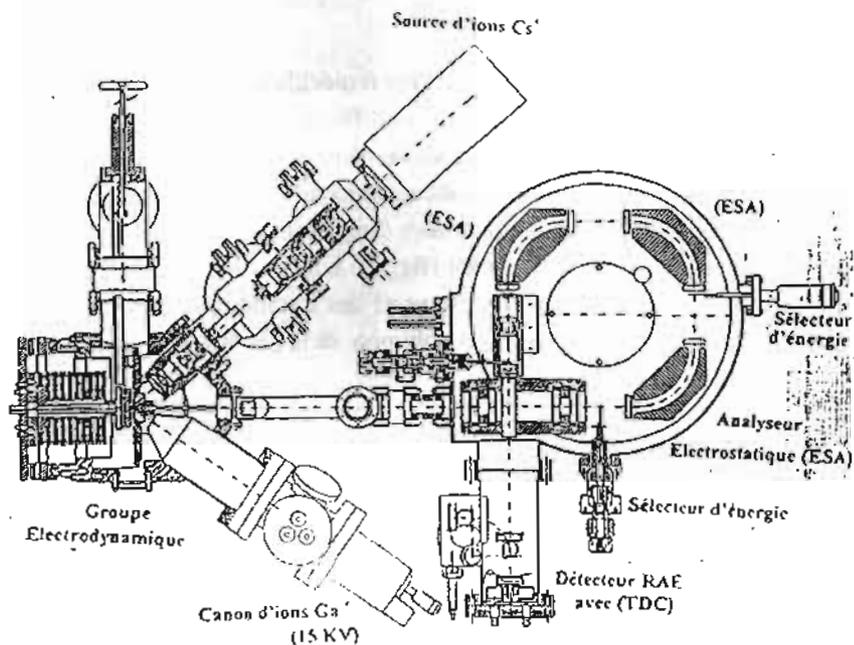


Figure 1 : Schéma du Spectromètre TRIFTTM en TOF-SIMS [8]

Le mécanisme d'émission des ions moléculaires ainsi que le processus d'ionisation sont mal connus et différents modèles ont tenté de les expliquer⁽¹⁻⁵⁾. On explique généralement que les grands ions moléculaires sont produits à une certaine distance du point d'impact de l'ion primaire⁽²⁰⁾. Les ions atomiques sont directement émis dans le voisinage immédiat du point d'impact (fig. 2). Une partie de l'énergie primaire déposée génère des vibrations et des excitations électroniques qui assurent la fragmentation du polymère et la cassure des liaisons.

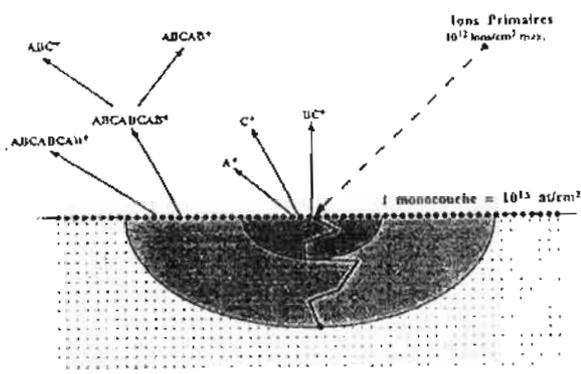


Figure 2 : *Principe de l'émission d'ions secondaires en SIMS statique, production d'ions moléculaires loin du point d'impact.*

En TOF-SIMS, nous pouvons observer la détection des grands ions moléculaires qui donnent une information chimique de la surface. En pratique, On observe par exemple des ions formés par protonation $(M + H)^+$ ou par déprotonation $(M - H)^-$ à partir de la molécule d'origine M ⁽²⁰⁾, ainsi que des fragments résultant de la rupture de liaisons chimiques dans la molécule (fig. 2 et fig. 3). Dans le cas des polymères massiques, seule la région du "Fingerprint" ($0 \leq m/z \leq 200$) est accessible lors de mesure TOF-SIMS, et cela à cause de l'imbrication des pelotes

de polymères [1,3]. Des molécules fragmentées sont également observées et nous pensons que ce mécanisme d'émission est bien différent de celui à partir de la matrice du polymère. Nous reviendrons sur ce point plus loin. Suivant l'épaisseur de la couche du polymère sur le substrat métallique, nous observons également des cations Me^+ , dans la partie $100 < m/Z < 200$ (fig. 3) ou des cations $(M + Me)^+$ dans la partie $500 < m/Z < 600$ avec Me la molécule du métal (fig. 3).

En ce qui concerne le principe de base de la mesure de distribution d'énergie cinétique, on applique un potentiel de $(3000 - \Delta)V$ à l'échantillon et on fait varier D pour balayer une gamme de l'énergie cinétique et $3000 V$ correspond au potentiel nominal d'extraction. L'acquisition du spectre de masse pour différents potentiels de l'échantillon permet l'obtention de la distribution d'énergie cinétique. L'élévation d'un volt du potentiel de l'échantillon correspond à une décroissance d'un électron volt dans la distribution de l'énergie cinétique. Une autre manière de mesurer la distribution de l'énergie cinétique est de fixer le potentiel nominal de l'échantillon et de faire varier la position du filtre pour sélectionner les ions de différente énergie.

III - EXPERIENCE

3.1. Préparation des échantillons

Pour l'étude de la structure tout comme de la distribution de l'énergie cinétique (KED ou DEC) on n'a utilisé les polymères insaturés qui sont le polystyrène (PS) et le dibenzanthracène (DBA) et un polymère saturé en hydrogène, le triacontane (TC). Le triacontane ($C_{30}H_{62}$) et le 1,2 : 5,6 - dibenzanthracène ($C_{22}H_{14}$) ont été fournis par la compagnie Aldrich Chimie tandis que le polystyrène a été reçu de l'Université de Liège. Le TC et la Poudre de DBA ont été dissouts dans l'acétone et le PS dans du toluène (1 mg/ml). Ils ont été tous déposés sur des substrats en argent de $0,25 \text{ cm}^2$ [6,7]. Avant de déposer une goutte de chaque solution,

les substrats ont été découpés à l'acide nitrique (25 % vol.) et rincés à l'eau distillée.

De manière générale, la faible concentration des solutions permet d'obtenir de films très minces, assurant un meilleur contact électrique entre le substrat et la surface supérieure du polymère.

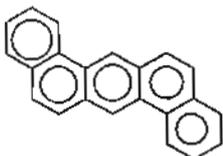
Triacontane	Dibenzanthracène (DBA)	Polystyrène (PS)
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{28} \cdot \text{CH}_3$		$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}}-)_n$

Tableau 1 : Structures des polymères étudiés

3.2. Conditions d'analyses SIMS

Les analyses en masse des ions secondaires et les mesures de distribution de l'énergie cinétique (KED ou DEC) sont faites à l'aide d'un spectromètre de masse en temps de vol des ions secondaires (encore appelé TOF-SIMS) de la société (Charles Evans & Assoc.). Ce spectromètre utilise un faisceau d'ions Ga^+ pulsés à la fréquence 5 kHz à 15 V, 400 pA dc [8, 3]. L'angle d'incidence est de 35° entre la source et la normale au spectromètre (fig.1). Pour l'acquisition d'un spectre, la dose (D) d'ions est inférieure à 10^{12} ions/cm².

Pour l'étude de la dégradation de la surface des polymères on utilise de façon alternée une dose normale pour une analyse TOF-SIMS et des doses continues $10^{12} < D < 2 \cdot 10^{14}$ ions/cm². Un canon à électrons est utilisé dans ce cas pour la compensation des charges [7].

Pour l'étude en KED, le faisceau primaire couvre une surface de ($97 \times 97 \mu\text{m}^2$) et la dose est inférieure à $5 \cdot 10^{12}$ ions /cm² pour un spectre afin d'éviter la dégradation de la surface du polymère. Par conséquent, sur une

même surface de l'échantillon au moins 20 spectres peuvent être enregistrés à différentes énergies et la dose totale reste très inférieure à 10^{13} ions / cm^2 . Durant la période d'extraction des ions secondaires, un potentiel (3000 -D) V est appliqué à l'échantillon où D est une tension ajustable pour sélectionner les différentes énergies cinétiques de la KED. Les ions au départ sont accélérés par le potentiel nominal avant la première lentille après laquelle ils sont focalisés dans la zone de champ libre. Ils sont défléchis dans les trois (3) analyseurs électrostatiques hémisphériques (ESA) de 270° avant leur détection.

IV - RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. La structure moléculaire

Les figures 3 et 4 montrent des spectres positifs en TOF-SIMS obtenus par bombardement d'un faisceau primaire de $1,1 \times 10^{12}$ ions / cm^2 de Ga^+ sur des échantillons TC, et PS. Ces spectres sont très proches de ceux décrits dans la littérature^[1, 3,9,21]. L'observation de ces spectres montre au moins deux choses :

- les structures moléculaires des monomères diffèrent seulement par la présence du méthyl des groupes pendants,

- les spectres sont très différents en intensités relatives pour les ions de groupe de carbone C_x . Un groupe C_x concerne les ions ayant même nombre x d'atomes de carbone avec un nombre d'atomes d'hydrogène variant de 0 à $(2x + 1)$. Sur la figure 3, on voit nettement les ions caractéristiques saturés du type $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ ainsi que les ions parents $(\text{M}-2\text{H})^+$ à la masse 420 Da et les ions dimères $(2\text{M}-3\text{H})^+$ à la masse 842 Da. Toutes les observations d'un spectre sont possibles et montrent la sensibilité de la technique de TOF-SIMS à la chimie des surfaces ^[21]. Leurs structures proposées ont fait l'objet de discussion par Van Ooij et Briggs^[3,10,12]. Une autre distinction ou différence significative entre ces spectres est la contribution du groupe C_8 qui augmente avec le branchement ^[5].

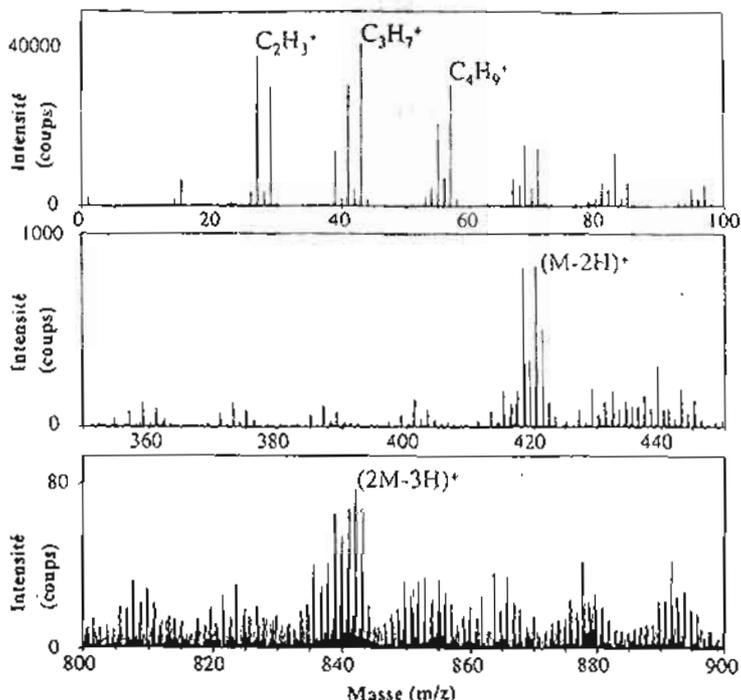


Figure 3 : Spectre de masse des ions positifs du triacontane (TC) ($C_{30}H_{62}$) déposé sur un substrat d'argent.

La figure 4 montre le spectre positif du PS déposé sur de l'argent et expose les pics classiques de son empreinte digitale tels qu'ils sont connus dans la littérature^[7,9]. Elle donne les ions caractéristiques insaturés de type C_xH_x et le monomère déprotoné $[CH=CH(C_6H_5)]^+$. La plupart de ces pics correspondent aux ions (poly) cycliques, aromatiques hydrocarbonés (PAH). Des pics relatifs à l'argent (substrat) sont également présents dans ce spectre de masse, indiquant ainsi la très faible épaisseur de la couche de PS. Ces spectres peuvent facilement se distinguer avec ceux des polymères hydrocarbonés saturés comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polyisobutylène (PIB) [5] qui ressemblent plus au triacontane (TC). Cependant, on peut aussi reconnaître le TC du PE car il a un ion parent.

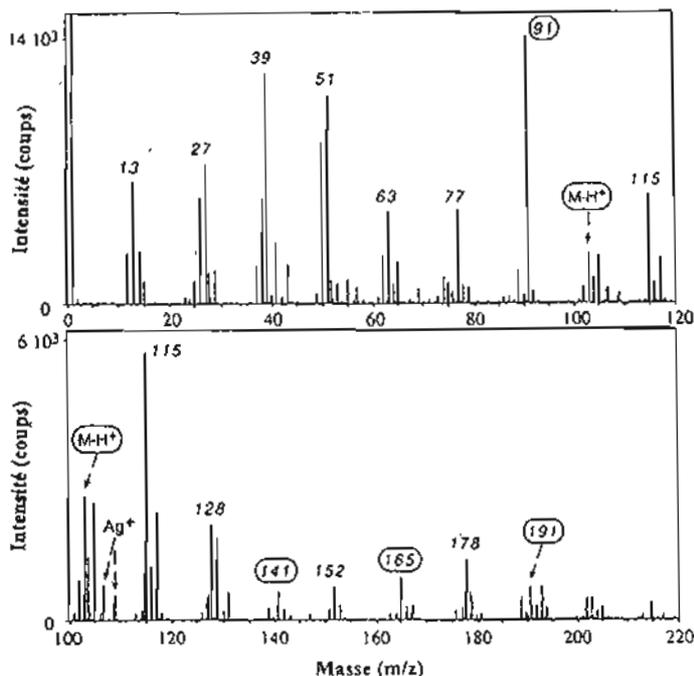


Figure 4 : *Spectre de masse des ions positifs du polystyrène $[CH=CH(C_6H_5)]_n$ déposé sur un substrat d'argent¹⁷¹.*

La figure 5 est un spectre positif partiel de masse des ions secondaires du DBA ($200 \leq m/z \leq 300$). Des ions de grande taille apparaissent aux masses $m/z = 276$ ($C_{22}H_{12}^+$), 277 ($C_{22}H_{13}^+$), 265 ($C_{21}H_{13}^+$) et 279 ($C_{22}H_{15}^+$) résultant de la perte de H_2 , H , CH et de la capture de H .

L'intensité des autres fragments dans cette région est très faible (moins de 20% que l'ion parent). Au delà de $m/z = 280$ on distingue deux séries de pics qui possèdent des intensités significatives : la série $C_{23}H_y^+$ ($m/z = 289$ et 291) et la série $C_{22}H_yO^+$ ($m/z = 293$ et 294). Les pics relatifs aux hydrocarbures oxygénés sont dus certainement à l'oxydation de la molécule.

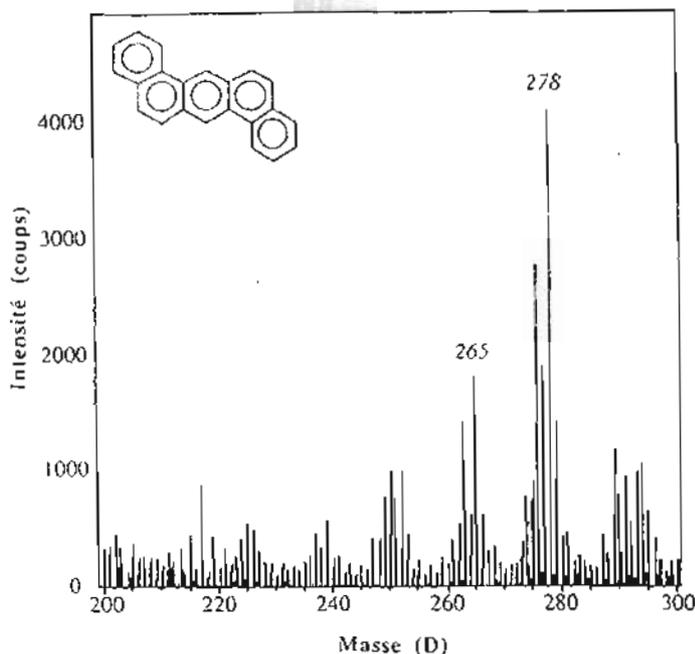


Figure 5 : Spectre partiel de masse des ions secondaires du DBA déposé sur l'argent [7].

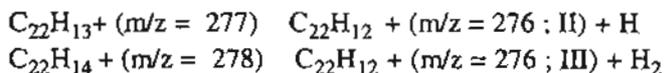
4.2. Distribution de l'énergie cinétique (KED ou DEC)

4.2. 1. Dibenzanthracène

Le spectre de la figure 6 dans la gamme des masses $200 \leq m/z \leq 300$ montre quelques distributions en énergie typiques des ions secondaires du DBA. Lorsqu'on regarde de très près ces distributions on peut les classer en trois catégories : (a) des distributions mal définies dans la partie des énergies négatives ; (b) des distributions à deux pics dont le second correspond à la perte d'énergie de 10 ev ($m/z = 265, 278, 279$) ;

des distributions à trois pics dont le deuxième pic correspond à la perte d'énergie de 10 ev et le troisième pic à la perte de 20 ev ($m/z = 263$ et $m/z = 276$). Ces pics qui apparaissent dans la partie négative de l'énergie apparente correspondent à des fragments résultant de la dissociation unimoléculaire des ions métastables parents. La structure complexe de la distribution de l'énergie peut s'expliquer qualitativement par deux voies de formation d'ions : (i) le pic d'émission directe des ions de la surface due à un réarrangement rapide et l'ionisation de la molécule lors de la cascade de collision ; (ii) les autres types de pics sont dus à la décomposition loin de la surface des gros ions moléculaires métastables. Les différents pics provenant de la décomposition des ions métastables correspondent à deux différentes réactions donnant le même ion fils.

La contribution au spectre d'énergie pour certains ions par la partie métastable est plus importante que celle de l'émission directe de la surface. C'est le cas des ions caractéristiques $C_{22}H_{12}^+$ ($m/z = 276$) et $C_{22}H_{10}^+$ ($m/z = 274$). Dans d'autres cas, cette contribution dépasse à 30% de l'intensité totale de l'ion ($m/z = 250 ; 263 ; 277$), ce qui montre l'importance du processus. Plusieurs travaux utilisant des techniques différentes ont montré que les réactions les plus fréquentes pour les ions PAH sont celles relatives aux pertes d'hydrogène et d'acétylène [11,13-19]. Il est impossible de penser dans le cas du DBA que les intensités dues à la dégénérescence métastable dans les séries $C_{22}H_y^+$ soient produites par des ions $C_{24}H_{y+2}$ qui n'existent pas dans le spectre de masse. Donc, les réactions les plus probables sont les pertes de H et H_2 . Dans le cas de $C_{22}H_{12}^+$ ($m/z = 276$) on a les réactions suivantes :



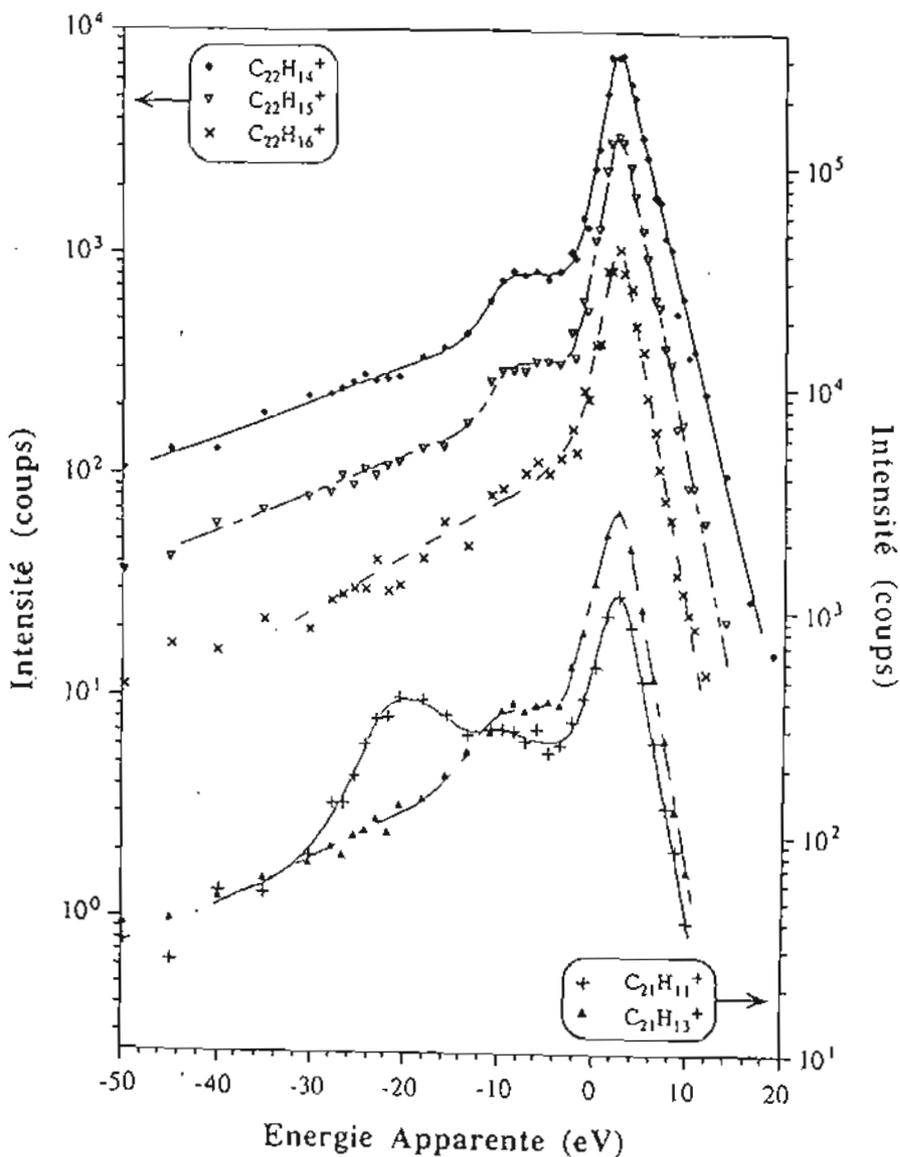


Figure 6 : Distribution de l'énergie cinétique de quelques ions pulvérisés du DBA (7).

4.2.2 Polystyrène

La figure 7 indique la distribution de l'énergie cinétique (KED ou DEC) de plusieurs ions positifs polyaromatiques hydrocarbonés pulvérisés d'un échantillon polystyrène.

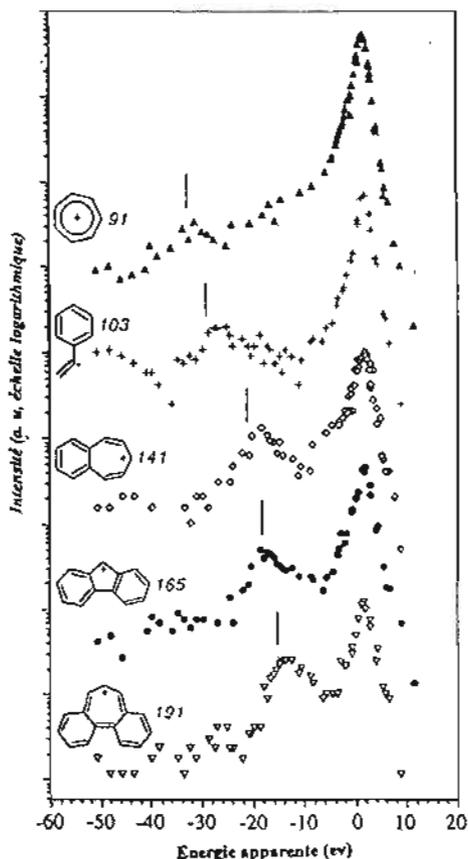


Figure 7: Distribution de l'énergie cinétique de quelques ions polycycliques aromatiques caractéristiques du polystyrène déposé sur l'argent

Ces distributions montrent clairement des pics intenses indiquant que le processus de l'émission principale ou directe de ces ions ont lieu dans la région de la surface du polymère avant toute accélération dans le spectromètre. On voit aussi la queue d'énergie apparente négative correspondant à la dissociation dans la section d'accélération.

Les formes des pics principaux dans la figure 7 ne sont pas différentes significativement l'une de l'autre et la décroissance rapide des intensités quand l'énergie augmente, indique un processus d'émission moins énergétique que dans le cas d'ions atomiques. Un second pic peu prononcé est aussi présent dans la partie négative du KED, montrant la formation d'ions par la dégénérescence d'un ion métastable (diminuant son énergie interne). Le KED de $C_8H_7^+$ ($m/Z = 10^3$) montre même un troisième pic sur lequel nous reviendrons plus tard. Comme dans le cas du DBA, la formation de ce pic est due à un transfert d'énergie d'un ion parent durant l'émission. L'explication de la formation des seconds et troisièmes pics est la même que dans le cas du DBA. La contribution métastable correspondant à l'existence du second pic excède de 30% par rapport à l'émission directe dans les deux cas suivants :

$C_{12}H_8^+$ ($m/z = 152$) et $C_{15}H_{11}^+$ ($m/z = 191$), et c'est très important pour $C_7H_5^+$ ($m/z = 89$), $C_{10}H_8^+$ ($m/z = 128$), $C_{11}H_9^+$ ($m/z = 141$) et $C_{13}H_9^+$ ($m/z = 165$) [7].

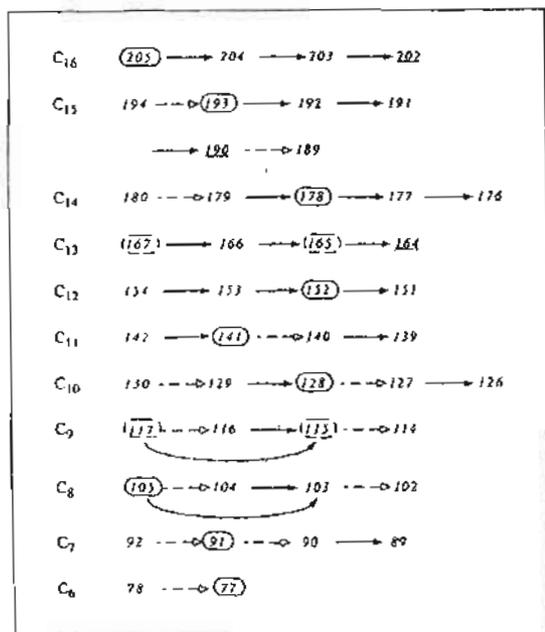
Nous basant sur le cas du DBA, le second pic est attribuable à la perte de H et le troisième à la perte de H_2 . Dans le cas du PS nous n'observons que seuls les ions $C_8H_7^+$ ($m/z = 10^3$) et $C_9H_7^+$ ($m/z = 115$) possèdent un triple pic dans la distribution de l'énergie cinétique [7]. Leggett et ses collaborateurs [11,7], ont proposé un schéma de formation d'ions à la surface. Nous, nous proposons un schéma pour les ions métastables.

Dans le schéma 1 [7] les plus importantes réactions sont indiquées par des flèches pleines, alors que les réactions secondaires, correspondant

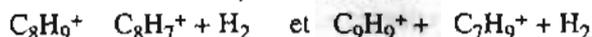
aux intensités faibles des ions fils, sont désignées par des flèches en pointillées.

Les ions pour lesquels le taux d'intensité du pic métastable par rapport à l'intensité du pic d'émission directe est plus élevé, sont soulignés. Ces ions montrent une intensité totale faible et ne sont pas considérés comme des pics caractéristiques du spectre PS ($m/z = 164; 190; 202$). En général, les réactions de la dégénérescence métastable affectent presque tous les ions C_xH_y dans la gamme $m/z = 100-200$ du spectre du PS.

Schéma 1 : La décroissance métastable par perte d'hydrogène. Synthèse des réactions donnant les ions C_xH_y du PS. Les flèches pleines indiquent les réactions importantes ; les flèches en tirets correspondent aux réactions secondaires avec des intensités faibles des ions fils [7].



Par ailleurs, les réactions métastables entraînant la perte de H sont plus importantes pour les grosses molécules. Les seules réactions évidentes dans la perte de H sont :



4.2.3. - Triacotane

La figure 8 indique la distribution d'énergie cinétique des ions argentés Ag^+ et $C_2H_3^+$ émis à partir du triacotane déposé sur l'argent. On voit que les ions moléculaires sont émis avec beaucoup moins d'énergie que les ions atomiques. En effet, les ions moléculaires qui reçoivent trop d'énergie se fragmentent et ne peuvent donc plus être détectés à cette masse.

Par contre, la distribution des ions atomiques est en accord avec le modèle simple de cascades de collisions développé par Sigmund.

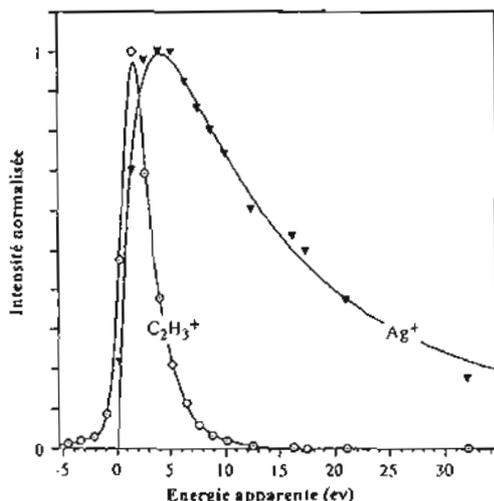


Figure 8 : *Distribution d'énergie cinétique des ions Ag^+ et $C_2H_3^+$ émis à partir d'un film mince de triacotane (TC) déposé sur l'argent*

La figure 9 qui montre la distribution d'énergie cinétique des ions hydrocarbonés $C_3H_y^+$ émis d'un film mince de triacontane déposé sur l'argent révèle que plus l'ion a perdu de l'hydrogène par rapport à la structure initiale de la molécule; plus il a une énergie cinétique élevée en moyenne ou encore on peut dire que le pic de l'énergie est davantage plus étroit quand l'ion $C_3H_y^+$ gagne des protons.

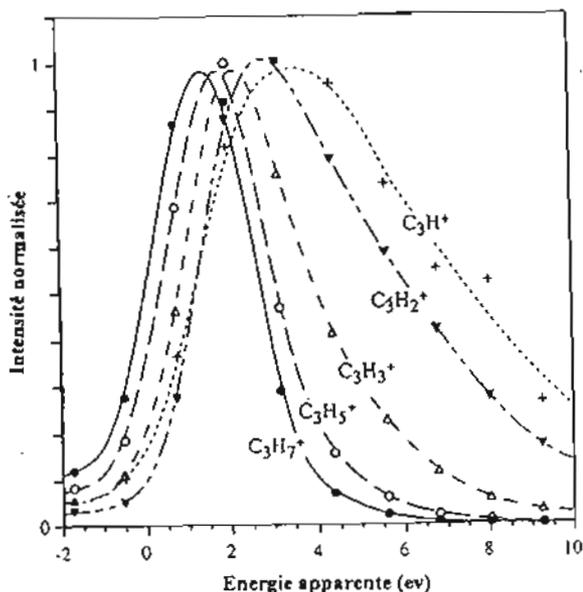


Figure 9 : Distribution d'énergie cinétique des ions hydrocarbonés $C_3H_y^+$ émis à partir d'un film mince de triacontane (TC) déposé sur l'argent

Cette figure illustre de manière générale l'évolution du KED des ions $C_xH_y^+$ avec une diminution de y c'est -à-dire de l'hydrogène. On attribue ce phénomène à l'effet d'insaturation. Notons que ce phénomène est peu prononcé lorsque le x du carbone augmente.

La figure 10 donne la largeur à mi-hauteur des distributions d'énergie cinétique des ions hydrocarbonés $C_xH_y^+$ du triacontane. La modi-

fication de la forme de la distribution de l'énergie cinétique (KED) avec le degré d'insaturation (et de sa taille) se reflète avec les valeurs de l'énergie à mi-hauteur FWHM [21].

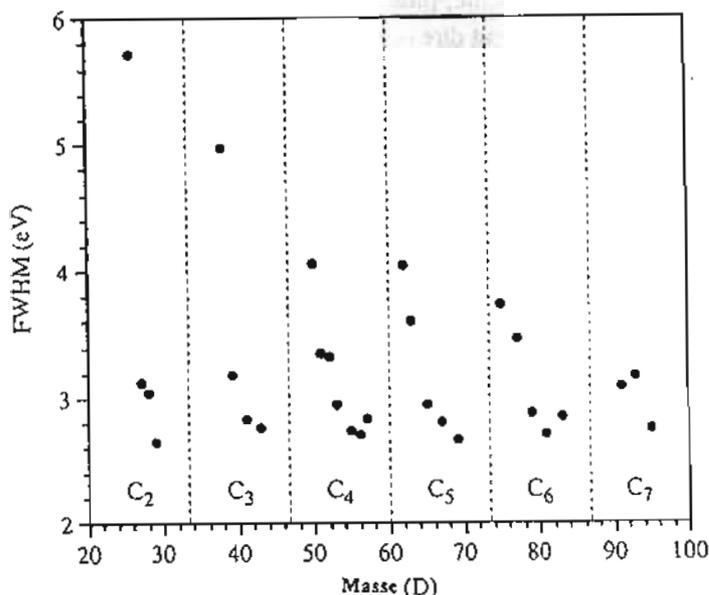


Figure 10 : Largeur à mi-hauteur des distributions d'énergie cinétique des ions hydrocarbonés $C_xH_y^+$ émis à partir d'un film mince de triacontane déposé sur l'argent.

Dans cette figure 10, on voit que pour chaque série $C_xH_y^+$, les ions hydrocarbonés saturés caractéristiques de la molécule du triacontane possèdent la distribution la plus fine possible et que la hauteur des FWHM diminue quand x augmente. Au contraire, les ions les moins caractéristiques et les plus insaturés ont les distributions les écartées.

V - CONCLUSION

L'étude des surfaces des polymères par TOF-SIMS nous permet de connaître la composition chimique de la surface à partir des ions secondaires détectés. On peut suivre également la dégradation de l'état de la surface analysée en utilisant des faibles doses d'ions primaires mais par un bombardement prolongé.

Les spectres d'énergie mesurés pour les ions moléculaires pulvérisés à partir du triacontane, du polystyrène ou du DBA sont interprétés sur la base de la structure chimique de la cible, en incluant le concept même de l'énergie interne. Cette énergie interne provoque la fragmentation des ions secondaires durant leur temps de vol jusqu'au détecteur.

A l'aide de TOF-SIMS, nous avons essayé de mettre en évidence et de comprendre le phénomène de fragmentation des ions secondaires métastables issus des polymères tels que du triacontane, polystyrène et du dibenzanthracène. Nous avons pu proposer un schéma de mécanisme de réaction de fragmentation des ions caractéristiques.

La technique TOF-SIMS est une technique de pointe et en pleine expansion dans le domaine de la caractérisation des propriétés de surface en physico-chimie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - G.J. LEGGETT AND J. C. VICKERMAN, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 122 (1992) 281.
- [2] - S. J. PACHUTA and R. J. COOKS, *Chem. Rev.* 87 (1987) 647.
- [3] - A. DELCORTE, L. T. WENG, P. BERTRAND, *Nuclear Inst. and Methods in Physics research B* 100 (1995) 213-216
- [4] - A. BENINGHOVEN, F. G. RÜDENAUER, H. W. WERNER, *Secondary Ion Mass Spectrometry, Basic concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, Wiley, Chichester, 1987.
- [5] - PATRICK BERTRAND and LU-TAO WENG, *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 13, 167-182 (1996).
- [6] - L. R. HITTLE, A. PROCTOR and D. M. HERCULES, *Anal. Chem.* 66 (1994) 108.
- [7] - A. DELCORTE, B. G. SEGDA and P. BERTRAND, *Surface Sciences* 38 (1997) 18-32.
- [8] - B. W. SCHUELER, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 3 (1992) 119.
- [9] - D. BRIGGS, A. BROWN, J. C. VICKERMAN, *Handbook of static Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)* (Wiley, Chichester, 1989).
- [10] - D. BRIGGS, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 734.
- [11] - G. L. LEGGETT, J. C. VICKERMAN, D. BRIGGS AND M. J. HEARN, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 88 (1992) 297.
- [12] - W. J. VAN OOI AND R. H. G. BRINKHUIS, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 430.
- [13] - L. P. HILLS, J. H. FUTRELL, A. L. WAHRHAFTIG, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5255.

- [14] - R. C. LAO, R. S. THOMAS, J. L. MONKMAN, R. F. POTTIE, in : A. R. West (Ed.), *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 6, Applied Science, Essex, 1974, P. 129.
- [15] - B. SHUSHAN, S. H. SAFE, R. K. BOYD, *Anal. Chem.* 51 (1979) 156.
- [16] - H. W. JOCHIMS, H. RASEKH, E. RÜHL, H. BAUMGÄRTEL, S. LEACH, *Chem. Phys.* 168(1992)159.
- [17] - Y. GOTKIS, M. OLENIKA, M. NAOR, C. LIFSHTIZ, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12282.
- [18] - T. ALLAIN, S. LEACH, E. SEDLMAYR, *Astron. Astrophys.* 305 (1996) 602.
- [19] - S. J. PACHUTA, H. I. KENTTÄMAA, T. M. SACK, R. L. Cerny, *J. Am. Chem. Soc.* 110(1988) 657.
- [20] - A. BENNINGHOVEN, in *ion formation from organic solids*, Ed. A. Benninghoven, (Springer Verlag, Berlin 1983) p. 64.
- [21] - A. DELCORTE, Thèse PhD, Janvier 1999. UCL (Belgique).