

掲示板

## ToF-SIMS ワーキンググループの 2007 年度活動報告

阿部 芳巳,<sup>a,\*</sup> ToF-SIMS ワーキンググループ  
<sup>a</sup> (株) 三菱化学科学技術研究センター, 横浜分析センター  
〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000  
<sup>\*</sup>1105863@cc.m-kagaku.co.jp

(2008 年 7 月 29 日受理)

2007 年 6 月の第 30 回研究会 (軽井沢) で ToF-SIMS ワーキンググループが発足した。当日のアンケート調査結果を基に、まずは質量軸の校正精度に焦点を当てて活動を開始することとした。その端緒として、実用材料を用いたラウンドロビンテストを実施し、参加 9 機関の間での観測質量のばらつき度合いを調査した。

## 2007 Annual Report of ToF-SIMS Working Group

Yoshimi ABE<sup>\*</sup> and ToF-SIMS Working Group  
Yokohama Laboratory, Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.,  
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-8502, Japan  
<sup>\*</sup>1105863@cc.m-kagaku.co.jp

(Received: July 29, 2008)

Since the 30th meeting at Jun 2007 in Karuizawa, the ToF-SIMS Working Group has been kicked off. Based on the results of the survey of interests in ToF-SIMS among Surface Analysis Society of Japan (SASJ), the accuracy of the mass scale calibration is focused on. The first round robin test involving 9 laboratories has been performed to discuss the deviations of the observed mass among the laboratories.

### 1. ワーキンググループのキックオフとアンケート調査結果 (第 30 回研究会)

現在、産業界では、実用表面分析のツールとして飛行時間型質量分析計を備えた静的 SIMS (ToF-SIMS) の利用が広がっている。そこで表面分析研究会 (SASJ) でも、ToF-SIMS に興味のある会員を対象に小グループ活動を展開しようという機運が高まり、昨年 6 月に開催された第 30 回表面分析研究会 (軽井沢) で、“ToF-SIMS ワーキンググループ”を発足させた。その活動の端緒として、研究会の会場で ToF-SIMS に関する簡単なアンケート調査を実施した結果を以下に紹介する。ここでは、スコアが 1 に近いほど関心が薄く、スコアが 5 に近いほど関心が高いことを表す。

設問 1では、自身あるいは自身の近くでの ToF-SIMS

利用の有無を尋ねている。スコアは 2.7 で、身近な人もいれば身近でない人もいるという結果であった。設問 2では、ToF-SIMS に対する興味の有無を尋ねている。そのスコアは 4.1 で、身近でない人が相当数いる割には高いスコアであった。AES・XPS・EPMA に比べて ToF-SIMS の普及率はまだ高くないにもかかわらず、実用表面分析の場で ToF-SIMS の利用が広がってきていることを反映した結果と考えられる。設問 3では、興味のある試料分野を尋ねている。「ポリマー・有機材料」から「半導体材料」に至るまでスコアは 3.3 前後でほぼ一定しているが、「バイオマテリアル」だけは 2.4 で他よりも低いスコアであった。現在、SIMS 国際会議などでは、クラスターイオンビームの登場に触発されてバイオマテリアル分野での ToF-SIMS の活用がホットな話題になっている

状況を考えると、やや意外な感がある。SASJはもと  
もとAES・XPSなどの電子分光法に関心の高い人が  
多いため、バイオマテリアルとの接点が少ないの  
かもしれない。

設問 4では、興味のある技術分野を尋ねている。最  
多スコアを得たのは「表面化学種の同定解析」であ  
った。これに匹敵するスコアを得たのが「サブミク  
ロンの微小領域分析」と「XPSなど他手法との相補性」  
であったことには、SASJのAES・XPS指向性の高  
さが顕れている気がする。一方、「標準化の動向（質  
量軸校正など）」が最下位のスコアだったことは、  
やや残念である。ToF-SIMSの標準化に関しては、  
NPLのGilmoreらが中心となって、これまで数回に  
わたってVAMASラウンドロビンテストが企画・実  
行されてきている[1-3]。例えば2002年のVAMAS  
スタディには、13国から32機関が参加して行われ、  
日本では日立ハイテクトレーディング（&シーエー  
シーズ）、豊田中央研究所、東レリサーチセン  
ターの3機関が参加している。その後、2006年  
にも再び大々的なVAMASスタディが展開されて  
おり、まもなく論文が出てくる頃と思われる。こ  
れを参照してもらえると、ToF-SIMSの標準化に  
向けた世界的潮流の現状が理解できる。SASJ  
においても、NPLよりも実用分析寄りの視点から、  
ToF-SIMSワーキンググループを中心に標準化に  
資するような活動を展開していきたいと考えてい  
る。

#### ■ アンケート調査結果（2007年6月）

以下の設問に1~5で回答。回答総数36件の平均  
スコアを→に示す。

Q1. ご自身またはお近くでToF-SIMSを利用してい  
ますか？ → 2.7

Q2. ToF-SIMSに興味がありますか？  
→ 4.1

Q3. 興味がある方は、どの試料分野に興味がありま  
すか？

- ・ポリマー・有機材料 → 3.4
- ・無機材料 → 3.3
- ・金属材料 → 3.2
- ・半導体材料 → 3.3
- ・バイオマテリアル → 2.4

Q4. 興味がある方は、どの技術分野に興味がありま

すか？

- ・最新装置の技術動向 → 3.1
- ・Au, Bi, C<sub>60</sub>などのクラスターイオンによる高感度化  
→ 3.3
- ・表面化学種の同定解析 → 3.8
- ・表面化学種の定量的解析 → 3.3
- ・イメージング → 3.3
- ・デプスプロファイリング → 3.2
- ・C<sub>60</sub>スパッタによる低損傷デプスプロファイリング  
→ 3.4
- ・サブミクロンの微小領域分析 → 3.7
- ・標準化の動向（質量軸校正など） → 2.9
- ・XPSなど他手法との相補性 → 3.7

## 2. 質量の校正とは

アンケート調査で最多スコアを得た「表面化学種  
の同定解析」に焦点を当てると、解析の出発点とし  
て、観測ピークの質量精度は決定的に重要である。  
質量精度が低ければ、正確なイオン構造にたどりつ  
ける確率は低くなり、表面化学種の同定には成功し  
ない。

これまでSASJでは、AESやXPSで得られるエネ  
ルギースペクトルを構成するエネルギー軸や強度軸  
の校正について精緻な検討と議論が重ねられてき  
ているが、ToF-SIMSで得られるマスペクトルの質  
量軸の校正方法については馴染みのない会員がかなり  
を占めると思われる。そこで、まずはマスペクト  
ルにおける質量精度と質量分解能の定義を図1に示  
しておく。測定された質量を $M$  ( $m/z$ )、理論的に計  
算される質量を $M_T$  ( $m/z$ ) とすると、質量精度 $\Delta m_1$ は  
 $M_T$ と $M$ の差として定義され、 $M$ で相対化した $\Delta m_1/M$   
を“相対質量精度”と呼ぶ。一方、“質量分解能”は  
 $M$ をピークの半値全幅 $\Delta m_2$ で除した値で定義される。  
 $\Delta m_1$ や $\Delta m_2$ が小さければ小さいほど、同定解析時に吟  
味するイオン構造の候補を絞り込むことができるた  
め、表面化学種の同定に有利となる。

では、ToF-SIMSではどのようにして質量校正を  
行っているのであろうか。ToF-SIMSには飛行時間型  
の質量分析計が使用されており、計測される物理量  
は一次イオンの衝撃によって発生した二次イオンが  
検出器に到達するまでに要した飛行時間である。一  
般には、マスペクトル上でイオン構造が容易に同  
定できる低質量数の炭化水素のフラグメントイオン  
などのピークを2つ以上指定して、装置付属のソフ  
トウェアで観測した飛行時間を質量 ( $m/z$ ) に変換し  
ている。このときどのような組み合わせでピークを

選ぶか、が質量較正の精度を左右する。質量較正に用いるピークの基本要件としては、(1) 帰属が正確であること、(2) 弱すぎず強すぎず適当な検出強度であること、(3) ピークの対称性が高いこと、(4) 試料に依存せず汎用性が高いこと、などが挙げられるが、試料への依存度が高いため、機関毎にやり方が著しく異なっているのが現状である。そこで、ToF-SIMS ワーキンググループの活動の端緒としては、同じ材料を参加機関に配布し、各機関のやり方で質量較正したときの観測質量のバラツキ度合いをラウンドロビン調査してみようという運びとなった。

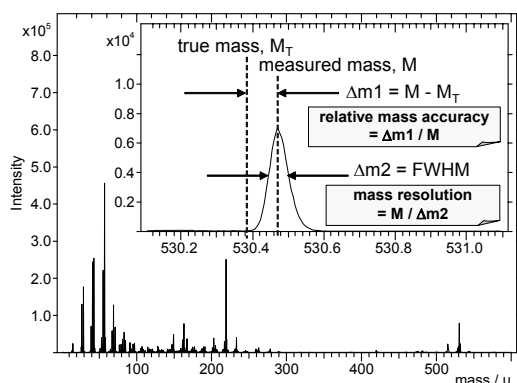


Fig. 1. Mass accuracy and mass resolution.

### 3. 第 1 回ラウンドロビンテスト結果

第 1 回目のラウンドロビンテストに参加した機関は、第 30 回表面分析研究会（軽井沢）の ToF-SIMS ワーキンググループキックオフミーティングに参加した以下の 9 機関である。2007 年 7 月に試料と簡単な手順書を配布し、2008 年 3 月までに全機関からデータが提供された。

調査に使用した試料は、(a)市販 CD-R の色素膜、(b)工業的に使用されている光安定剤の粉末、の 2 種である。

#### ■ラウンドロビンテスト（2007 年 7 月～2008 年 3 月）

##### □参加機関

- A) TDK
- B) コニカミノルタ
- C) 匿名希望
- D) アルバック・ファイ
- E) 三菱化学科学技術研究センター
- F) リコー
- G) 日立ハイテクトレーディング

- H) 古河電工
- I) 日本ガイシ

##### □使用した装置と一次イオン

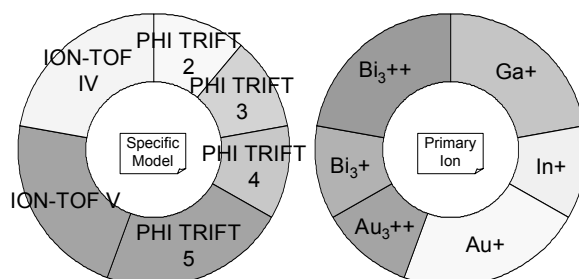


Fig. 2. Specific models and primary ions used in this study.

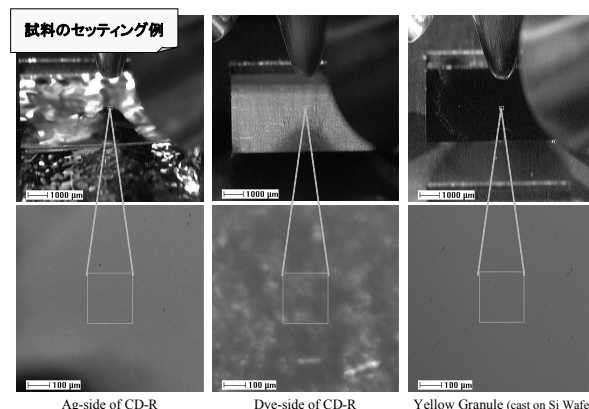


Fig. 3. Examples of the sample setting. (left) As-peeled surface of the Ag-side CD-R. (middle) As-peeled surface of the dye-side CD-R. (right) Yellow granule cast on the Si wafer.

(a)については、工業的量産品で品質が一定していること、容易に入手しやすいこと、ToF-SIMS 分析に適当な分子量であること、剥離面が容易に得られること、などの理由から選定している。各機関で、測定の前直前に Ag 反射層/色素層界面を強制剥離し、両側の剥離面で比較測定を実施した。ここで、Ag 反射層側剥離面は導電性があるが、色素層側の剥離面は導電性がないため、試料帯電を中和する必要がある。スペクトルの測定例を Fig. 4 に示す。

(b)については、ToF-SIMS 分析で出会うことの多い汎用の添加剤であること、アセトンやエタノールなどの一般的な溶媒に溶解しやすいこと、装置の超

高真空環境下で揮発しないこと（装置を汚染しないこと）、ToF-SIMS 分析に適当な分子量であること、などの理由で選定している。各機関で、測定の前直前にアセトン溶液を Si ウェハに滴下し、乾固膜で正イオンと負イオンの比較測定を実施した。正側には [M+H] 型、負側には [M-H] 型の分子イオンが出現するため、正と負の比較に好適である。スペクトルの測定例を Figs. 5(a), (b) に示す。

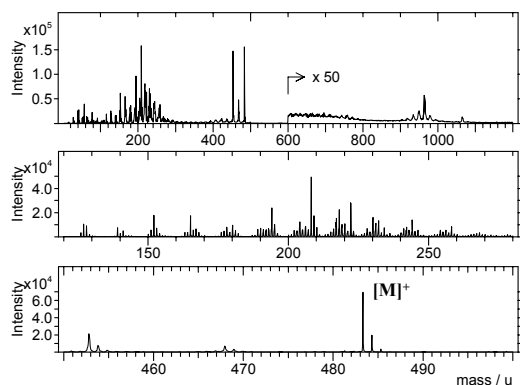


Fig. 4. An example of the positive ion mass spectrum obtained from the dye of CD-R.

各機関毎に、随意の測定条件でマススペクトルを測定してもらい、随意のやり方で質量較正した後、指定したピークの質量と検出強度を報告してもらった。

一例として、試料(b)の正イオンマススペクトルを質量較正する際に、各機関が使用したピークの組み合わせを Table 1 に示す。このように実用分析の現場では、3~5 個のピークを使用している場合が多い。質量較正後の指定ピークの質量に対する質量精度を Fig. 6 に示す。[M+H] 型の分子イオンが出現する 481 amu では、9 機関の質量精度は -0.028 amu から 0.065 amu までの範囲にばらついている。質量の大きさに相対化した相対質量精度でプロットすると、9 機関の相対質量精度は -58 ppm から 135 ppm までの範囲にばらついている。「表面化学種の同定解析」を目的にする場合、相対質量精度は少なくとも 100 ppm 以下に抑えるような工夫が必要であろう。

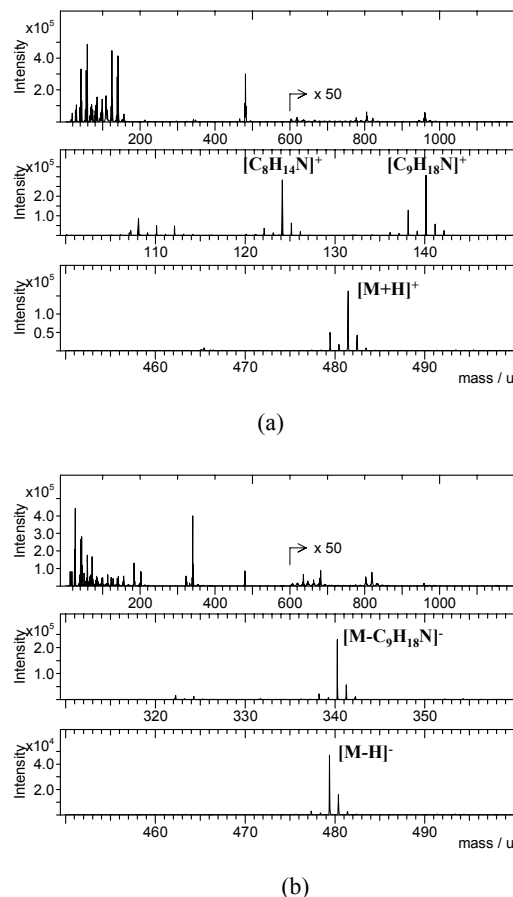


Fig. 5. An example of the (a) positive and (b) negative ion mass spectra obtained from the yellow granule cast on the Si wafer.

Table 1. Peaks used for mass calibration of the positive ion mass spectrum obtained from the yellow granule.

Instrument	Peaks
A	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
B	CH, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
C	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
D	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
E	C, CH, CH <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
F	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
G	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
H	C, CH, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
I	C, CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

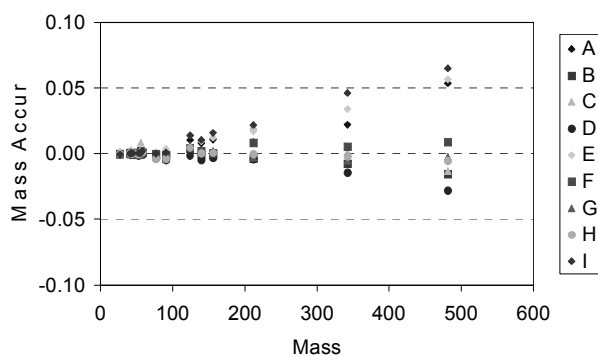


Fig. 6. Mass Accuracy of each instrument for the positive ion mass spectrum obtained from the yellow granule.

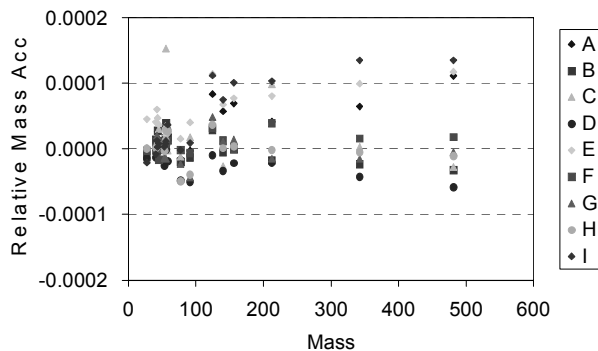


Fig. 7. Relative mass Accuracy of each instrument for the positive ion mass spectrum obtained from the yellow granule.

例に取り上げた試料(b)の正イオンマススペクトルの結果を他の結果と比較すると、試料(a)では導電性がある方がない場合よりもバラツキが小さい傾向が見えており、質量精度の改善には帯電補正の最適化の問題も含まれてくると予想している。こうした議論をワーキンググループ内で深め、次の活動に展開していく予定である。

#### 4. 今後の予定

まず、取得したラウンドロビンデータの検討を深める。例えば、各機関で随意に選定した質量校正のピークを統一した場合にバラツキがどの程度変化するのか、調査する予定。その結果は今秋の PSA08 で発表する方向で進める。

その後は新たな試料について第 2 回目のラウンドロビンテストを計画するなど、活動を活発化させていく予定である。ToF-SIMS ワーキンググループに興味のある方は、是非、参加願う。

#### 5. 参考文献

[1] I. S. Gilmore, M. P. Seah, and F. M. Green, *Surf. Interface Anal.* **37**, 651 (2005).  
 [2] I. S. Gilmore, F. M. Green, and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **39**, 817 (2007).  
 [3] F. M. Green, I. S. Gilmore, and M. P. Seah, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **17**, 514 (2006).