

表面分析研究会 第37回研究会

## ToF-SIMS WGの紹介

- 質量校正の標準化RRT-10の進捗
- 論文紹介
- 次のテーマについて

2011年6月20日  
 ユニカムテクノロジセンター(株)  
 材料技術研究所 分析技術室  
 伊藤 博人

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

## WGの活動概要

2007年6月 ワーキンググループのキックオフ(30回研究会, 軽井沢)  
 アンケート調査

「表面化学種の同定」・・・400-600 amu付近のピークの質量精度が重要。

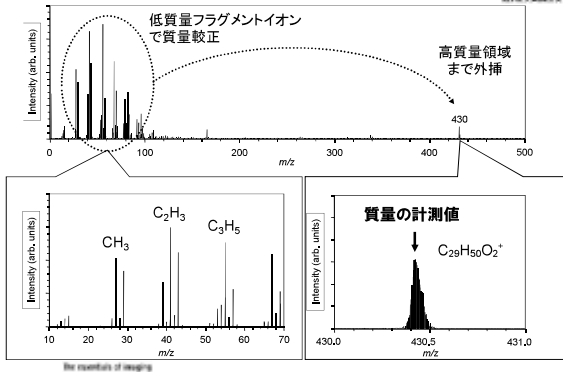
↓  
 質量軸の較正に焦点をあてる。

2007年7月	第1回ラウンドロビンテスト RRT-07 ・CD-R色素層, 反射層 ・Tinuvin770(光安定剤)	各機関独自の 測定条件と質量較正を 適用
2008年7月	第2回ラウンドロビンテスト RRT-08 ・PETボトル ・IJプリンターシアインク	各機関独自に 測定条件と質量較正を 変更
2009年11月	第3回ラウンドロビンテスト RRT-09 ・薬剤(ビタミンE)	可能な限り, 測定条件と質量較正を 統一

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

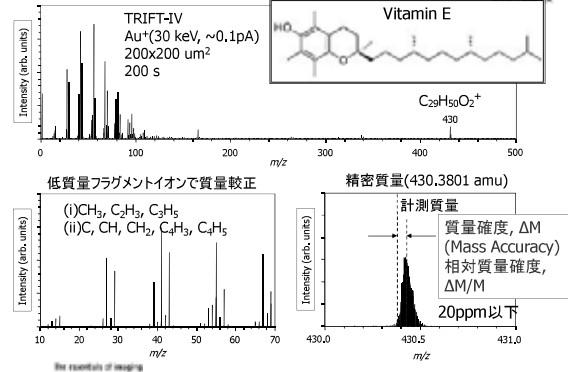
## 質量軸の較正



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

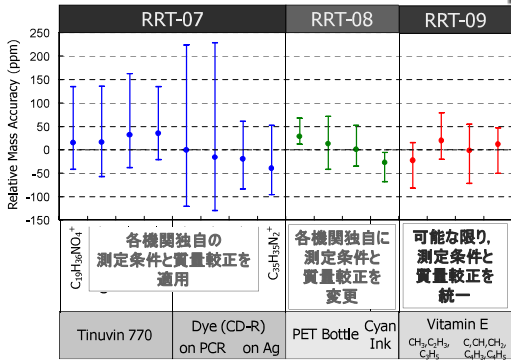
## RRT-09測定スペクトル例と質量軸の較正



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

## 報告値の平均とばらつき範囲の推移



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

## RRT-09結果

質量較正ピークと積算時間を統一しても、機関間でのばらつきは低減しなかった。

その他の要因が関与している可能性。

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量較正ピークや高質量側の分子イオン種ピークの強度

第35回研究会(軽井沢)ナイトセッションにて

RRT10の実施(ナレッジ共有化の表とめ): 最初(RRT07)に測定したTinuvin770を測定することに

阿部さん(MCR)、大友さん(古河電工)、伊藤でプレテスト(①、⑤の検討)

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

## RRT-10概要

- ① 各機関の調整方法に依存しない試料、形態、高感度  
 ⇒伊藤が作成  
 (シリコンウエハ上にスピコートにて製膜したTinuvin770)
- 校正ピークは固定  
 ⇒ RRT-09と同じ
- ② ピーク読み取りを固定  
 ⇒一人に固定
- ⑤ 積算時間  
 ⇒最低ピーク強度を決める  
 測定時間:200秒あるいはTinuvin770の分子イオンピークの  
 強度が500カウントを超えるまで積算
- ④ 繰り返し性評価  
 ⇒n=4で測定

The essentials of imaging

## 文献紹介

アルバック・ファイ(株) 飯田 真一

Surf. Interface Anal. **42** (2010) 129-138

Static SIMS-VAMAS interlaboratory study for intensity repeatability,  
 mass scale accuracy and relative quantification

F. M. Green, + I. S. Gilmore, J. L. S. Lee, S. J. Spencer and M. P. Seah

### Reference

J. Am. Soc. Mass Spectrom. **17** (2006) 514-523.

TOF-SIMS: Accurate Mass Scale Calibration

F. M. Green, I. S. Gilmore, and M. P. Seah

Surf. Interface Anal. **39** (2007) 817-825.

Static TOF-SIMS. A VAMAS interlaboratory study.

Part II – accuracy of the mass scale and G-SIMS compatibility

I. S. Gilmore, + F. M. Green and M. P. Seah

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS

## アウトライン

- (1) 背景
- (2) RRT
- (3) RRTの結果
- (4) 考察  
 キャリブレーションの方法  
 装置パラメータの最適化
- (5) まとめ

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS

## 背景

TOF-SIMSスペクトルにおいて、個々のピークの正しい同定は、  
 表面の化学組成を正しく理解する上で極めて重要である。

分析者はその重要性を認識しつつも、正しく同定するためのルーチン化  
 された手順がなく、また、質量精度そのものに関してもほとんど研究が  
 なされていないのが現状である。



実際、どのくらいの質量精度で同定が行われているのか、  
 RRTを通して調査を行った。

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS

## RRT

### サンプル

- シリコンウエハ上にポリカーボネートをスピコート。
- 電子中和を不要にするため、薄く(10 nm)コーティングしている。
- ポリカーボネートにはIrgafos168が添加されている。

### 方法

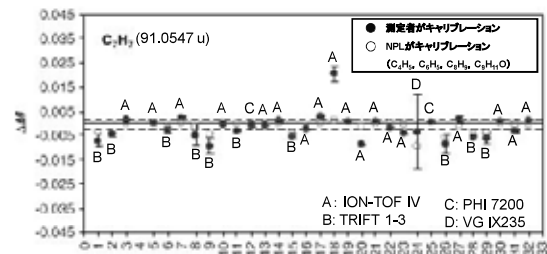
- 洗浄などの処理はせず、As receivedで測定する。
- 電子中和は使わない。
- 測定は5回行う。
- キャリブレーション(質量較正)に用いるピークは測定者に一任する。
- $C_7H_7^+$ 、 $C_9H_7^+$ 、 $C_{42}H_{84}O_3P^+$ の3つのピークの質量精度を評価。

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS

## RRT結果



測定の再現性及び質量精度が悪い。

【質量精度】 57 ppm(約0.005 uに相当)→主催者がキャリブレーションすると、26 ppm

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

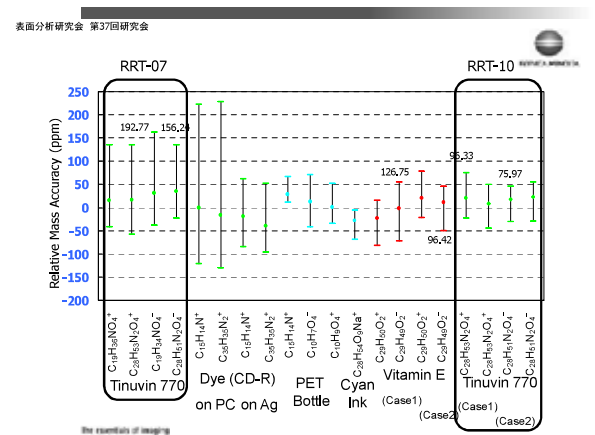
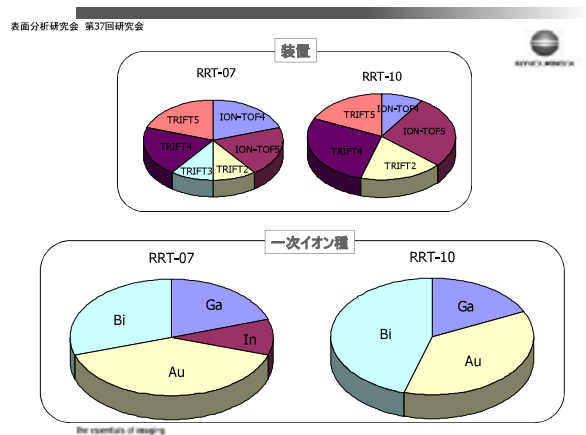
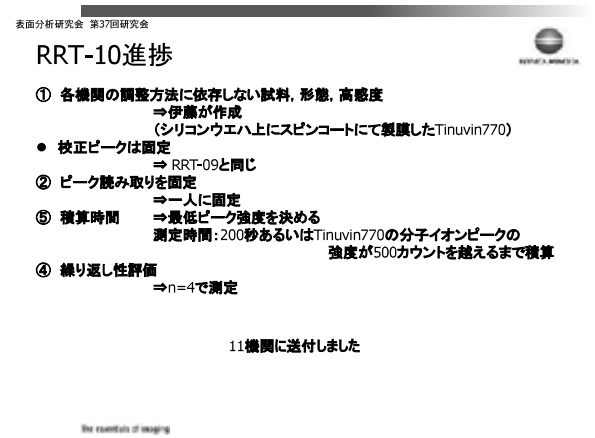
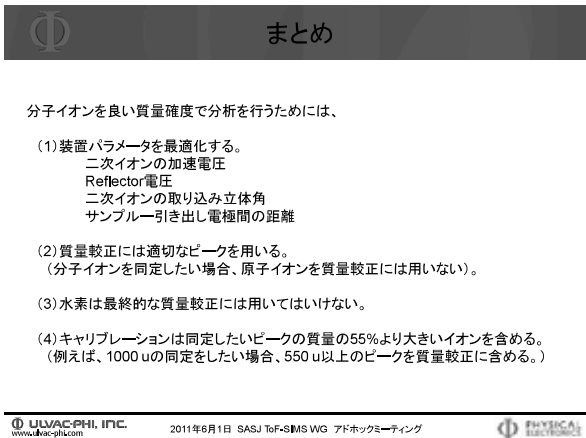
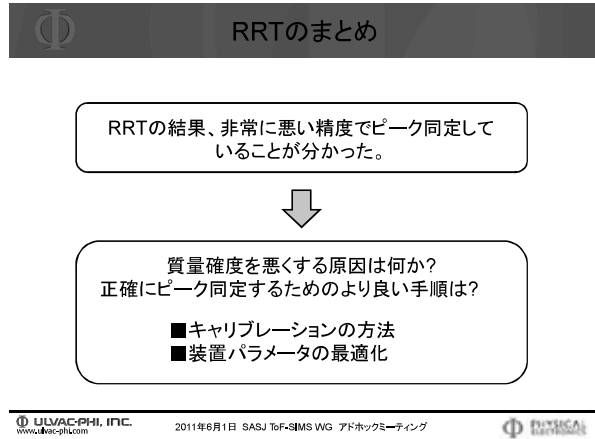
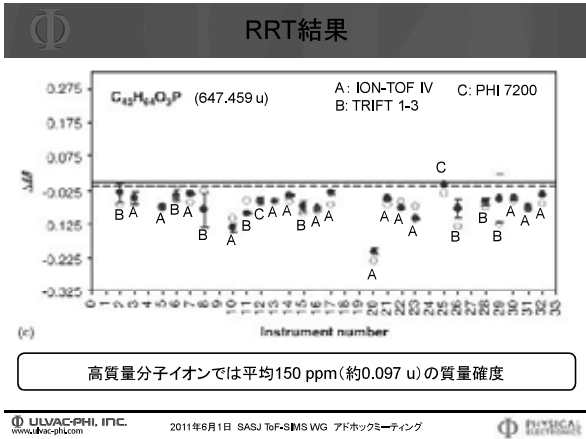
2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS

ULVAC-PHI, INC.  
www.ulpac-phi.com

2011年6月1日 SASJ ToF-SIMS WG アドホックミーティング

PHYSICAL ELECTRONICS



表面分析研究会 第37回研究会

## WGの今後の活動予定



- 質量校正について  
提出していただいたデータのまとめ(実用的な質量校正の指針を提示)  
NPLの研究との比較: 論文勉強会とシンクロサセまとめ方を検討  
ISO規格との比較

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



- 今後のターゲットを決める  
WG内でのヒヤリング  
定量: 面密度に興味あり ただし共通の題材を探すのが難しいかもしれない  
たとえばSiの水酸基、その他表面処理の官能基  
シリコン上の金属、有機物はICPやGC/MSと比較した例がある  
XPSでは難しいもの(微量)  
10μmレベルの繊維上の官能基、一本でみたい  
絶縁物測定のスピンコート  
データの読み取り方(ピーク位置)、相対質量精度が低質量側と高質量側で異なるのは?  
装置のパラメータを最適化する  
リフレクトロンの電圧  
装置、人による傾向  
デッドタイムコレクション(現実の分析で原理まで?)  
帯電補正(のダメージ)  
デブスプロファイル  
形状因子  
などに興味があることが分かった。

● 当初のアンケート見直し  
● 現在の関心⇒アンケートにご協力お願いいたします

● 学正式な研究会のほかに議論できる場を作りたい  
⇒6月1日東京にてアドホックミーティング開催(出席13名)

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



## ToF-SIMS WG 報告

- 質量校正の標準化RRT-10の進捗 (報告)
- 次のテーマについて

2011年6月21日  
 コニカミノルタテクノロジーセンター(株)  
 材料技術研究所 分析技術室  
 伊藤 博人

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



## WG討議参加者

- 阿部芳巳 (三菱化学科学技術研究センター)
- 伊藤博人 (コニカミノルタ)
- 猪又宏之 (日本板硝子テクノロジー)
- 岩井秀夫 (NIMS)
- 大友晋哉 (古河電工)
- 川島知子 (パナソニック)
- 真田則明 (アルバックファイ)
- 菅井健二 (帝人)
- 中村いつみ (ブリヂストン)
- 原英司 (菱電化成)
- 平井綾子 (キヤノン)
- 本間芳和 (東理大)

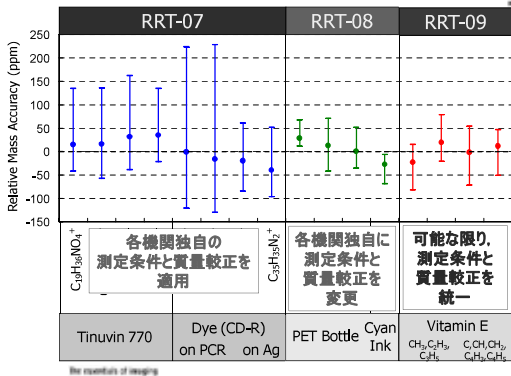
12名 敬称略

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



## 報告値の平均とばらつき範囲の推移



The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



## RRT-09結果

質量校正ピークと積算時間を統一しても、  
 機関間でのばらつきは低減しなかった。

その他の要因が関与している可能性。

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや高質量側の分子イオン種ピークの強度

### 第35回研究会(梶井沢)ナイトセッションにて

RRT10の実施(ナレッジ共有化のため): 最初(RRT07)に測定した  
 Tinuvin770を測定することに

阿部さん(MCR)、大友さん(古河電工)、伊藤でプレテスト(①、⑤の検討)

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



## RRT-10進捗

- ① 各機関の調整方法に依存しない試料、形態、高感度  
 ⇒ 伊藤が作成 (シリコンウエハ上にスピコートにて製膜したTinuvin770)
- 校正ピークは固定  
 ⇒ RRT-09と同じ
- ② ピーク読み取りを固定  
 ⇒ 一人に固定
- ⑤ 積算時間  
 ⇒ 最低ピーク強度を決める  
 測定時間: 200秒あるいはTinuvin770の分子イオンピークの強度が500カウントを超えるまで積算
- ④ 繰り返し性評価  
 ⇒ n=4で測定

11機関に送付しました

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



- 各機関の調整方法に依存しない試料



アセトンに溶解  
 ⇒ 滴下、自然乾燥

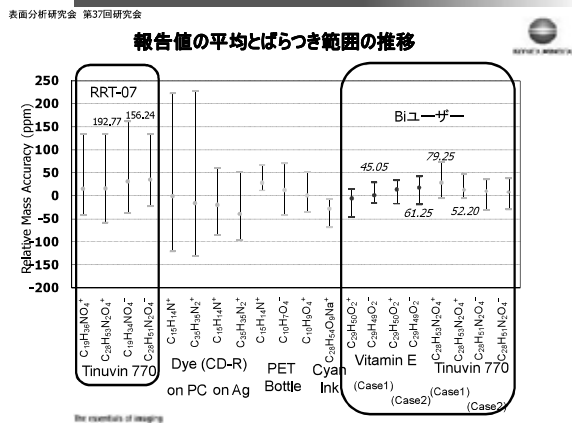
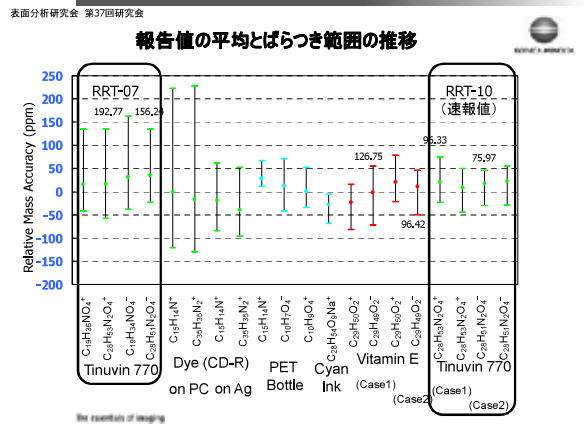
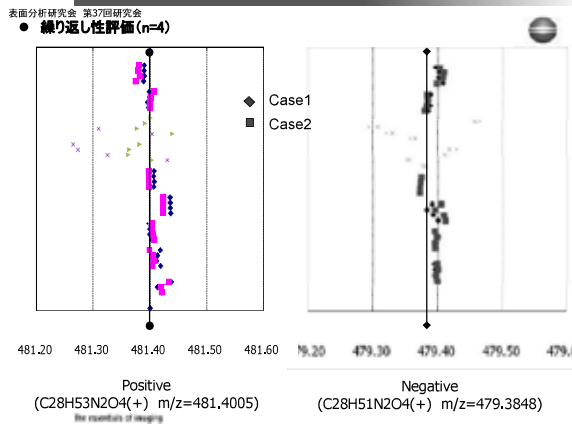
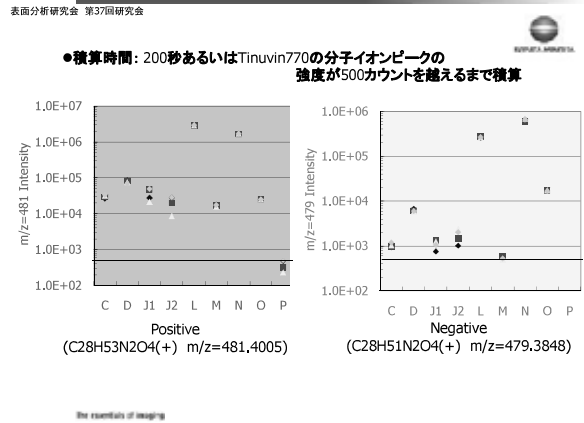
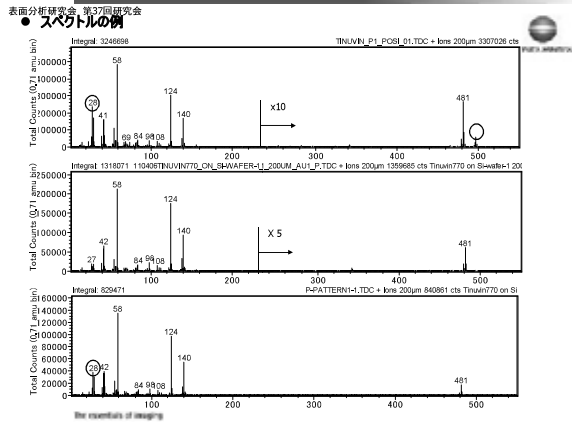


アセトンに溶解  
 ⇒ スピコート

比較的均一な試料ができそう

だったのですが

The essentials of imaging



- 表面分析研究会 第37回研究会  
**RRT-10今後**
- 各機種の調整方法に依存しない試料、形態、高感度  
 ⇒伊藤が作成(シリコンウエハ上にスピコート)  
 標準物質の作成は課題
  - 校正ピークは固定  
 ⇒ RRT-09と同じ
  - ピーク読み取りを固定  
 ⇒一人に固定  
 これから提出していただいたデータを読み取ります(島根大 青柳先生のご協力)  
 m/z=481、479、校正に用いたイオンの状況
  - 積算時間 ⇒最低ピーク強度を決める  
 測定時間:200秒あるいはTinuvin770の分子イオンピークの強度が500カウントを超えるまで積算
  - 繰り返し性評価 ⇒n=4で測定
- 質量校正の指針

表面分析研究会 第37回研究会

## WGの今後の活動予定



### ● 質量校正について

提出していただいたデータのまとめ(実用的な質量校正の指針を提示)

NPLの研究との比較:論文勉強会とシンクロナサ化まとめ方を検討

ISO規格との比較

### 質量校正の実用的な指針

RRT-10までの標準化に関する知見をまとめ、普段の業務(未知物質)の同定について検証を行ったらどうか

### ● 標準化、規格化に対して

クリアしなければならない条件(の指針、目安)をクリアにする

校正イオン

積算時間(ピーク強度)

積算範囲など

このような形でやれば相対質量精度を±50ppm以下になる、という形

より精度を上げるためにはどうすればいいか

このくらいの精度で行うためには〇〇をおさえる

周囲を埋める補助的な規格、ISOのテクニカルレポートなど

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会



### ● SASJ以外の場で発表(PSA、SIMS国際会議、SC6の会議)

● 規格案件、RRTの情報をいただき、現状を知る

### ● TC201では海外からバイオマテリアルの声が強い

イオンビーム以外(MALDIなど)の手法

バイオイメージング

The essentials of imaging

表面分析研究会 第37回研究会

### ● 今後のターゲットを決める

WG内でのヒヤリング

定量:面密度に興味あり ただし共通の題材、僅付けされた標準試料

を探すが難しいかもしれない⇒**次回アイデアを持ち寄る**

たとえばSiの水酸基、その他表面処理の官能基

シリコン上の金属、有機物はICPやGC/MSと比較した例がある

XPSでは難しいもの(微量)

10 $\mu$ mレベルの繊維上の官能基、一本でみたい

絶縁物測定最適化

データの読み取り方(ピーク位置)、相対質量精度が低質量側と高質量側で異なってくるのは?

装置のパラメータを最適化する

リフレクトロンの電圧

装置、人による傾向

デッドタイムコレクション(現実的分析で原理まで?)

帯電補正(のイメージ)

デプスプロファイル

形状因子

未知物質のスペクトル解析法の議論、データベース

などに興味があることが分かった。

### ●当初のアンケート見直し

### ●現在の関心⇒アンケートにご協力ください(受付に回収ボックスあり)

ご協力いただいた方、ありがとうございました

The essentials of imaging