

## TOF-SIMS WG 参加者

6/25

|      |          |       |         |
|------|----------|-------|---------|
| 飯田真一 | アルバックファイ | 柳内克昭  | TDK     |
| 後藤敬典 | AIST     | 境悠治   | 山梨大     |
| 眞田則明 | アルバックファイ | 赤間誠司  | トヤマ     |
| 石川丈晴 | トヤマ      | 中村いずみ | ブリヂストン  |
| 平井綾子 | キヤノン     | 菅井健二  | 帝人      |
| 大友晋哉 | 古河電工     | 岩井秀夫  | NIMS    |
| 三原一郎 | クラレ      | 伊藤博人  | コニカミノルタ |
| 小林大介 | 旭硝子      | 青柳里果  | 島根大学    |

6/26

|      |          |       |     |
|------|----------|-------|-----|
| 川島知子 | パナソニック   | 伊藤 秀己 | 旭化成 |
| 宮山卓也 | アルバックファイ |       |     |

順不同 敬称略

## TOF-SIMS WG

6/25

### ◎ ピーク位置決定についての勉強

論文紹介 アルバックファイ 飯田さん

I社製ソフトのピーク位置決定について 旭硝子 小林さん

詳細は不明であるが指針は示された

原子状イオンを含めない

同じ不飽和度の系列を用いる

他成分と重なりのあるピークは選択しない

水素の数は奇数のものを使う

最終的には偏差が均等になるものを選ぶ

### ◎ データ整理した結果不飽和度の違う系列で偏差が変化していた

⇒新たな調査の提案

これまでのデータをもとに不飽和度が異なるフラグメント系列と

真の質量からの偏差の関連について調査し、質量較正ピーク選択

の指針を探る

## 議論および調査したいこと

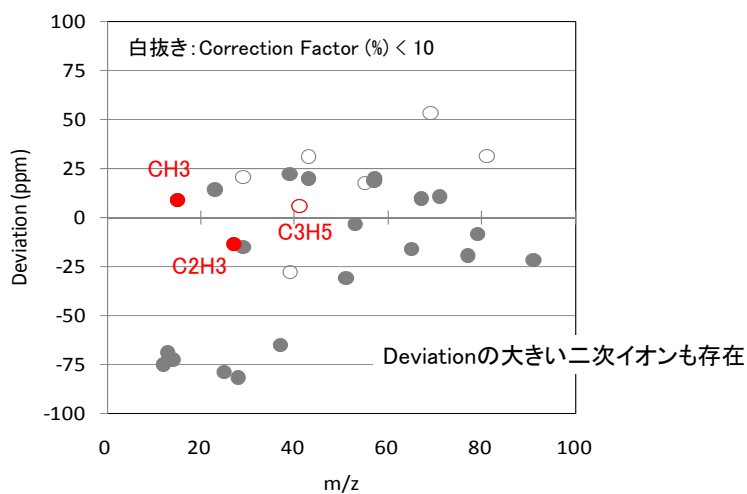
使用データ  
 RRT-10 Tinuvin 770  
 <Positive>

3

## パターン1によるマスキャリブレーション

| No. | Ion   | Mass |
|-----|-------|------|
| 1   | C     | 12   |
| 2   | CH    | 13   |
| 3   | CH2   | 14   |
| 4   | CH3   | 15   |
| 5   | Na    | 23   |
| 6   | C2H   | 25   |
| 7   | C2H3  | 27   |
| 8   | Si    | 28   |
| 9   | CHO   | 29   |
| 10  | C2H5  | 29   |
| 11  | C3H   | 37   |
| 12  | K     | 39   |
| 13  | C3H3  | 39   |
| 14  | C3H5  | 41   |
| 15  | C2H3O | 43   |
| 16  | C3H7  | 43   |
| 17  | C4H3  | 51   |
| 18  | C4H5  | 53   |
| 19  | C4H7  | 55   |
| 20  | C3H5O | 57   |
| 21  | C4H9  | 57   |
| 22  | C5H5  | 65   |
| 23  | C5H7  | 67   |
| 24  | C5H9  | 69   |
| 25  | C4H7O | 71   |
| 26  | C6H5  | 77   |
| 27  | C6H7  | 79   |
| 28  | C6H9  | 81   |
| 29  | C7H7  | 91   |

Deviation = 実測質量数 - 理論質量数

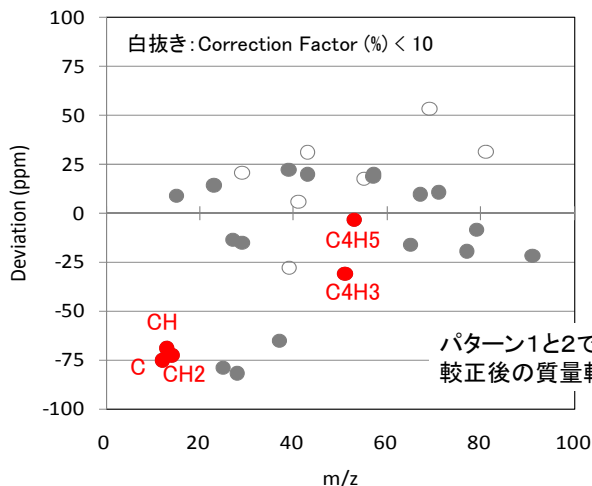


4

## パターン2によるマスキャリブレーション

| No. | Ion   | Mass |
|-----|-------|------|
| 1   | C     | 12   |
| 2   | CH    | 13   |
| 3   | CH2   | 14   |
| 4   | CH3   | 15   |
| 5   | Na    | 23   |
| 6   | C2H   | 25   |
| 7   | C2H3  | 27   |
| 8   | Si    | 28   |
| 9   | CHO   | 29   |
| 10  | C2H5  | 29   |
| 11  | C3H   | 37   |
| 12  | K     | 39   |
| 13  | C3H3  | 39   |
| 14  | C3H5  | 41   |
| 15  | C2H3O | 43   |
| 16  | C3H7  | 43   |
| 17  | C4H3  | 51   |
| 18  | C4H5  | 53   |
| 19  | C4H7  | 55   |
| 20  | C3H5O | 57   |
| 21  | C4H9  | 57   |
| 22  | C5H5  | 65   |
| 23  | C5H7  | 67   |
| 24  | C5H9  | 69   |
| 25  | C4H7O | 71   |
| 26  | C6H5  | 77   |
| 27  | C6H7  | 79   |
| 28  | C6H9  | 81   |
| 29  | C7H7  | 91   |

Deviation = 実測質量数 - 理論質量数

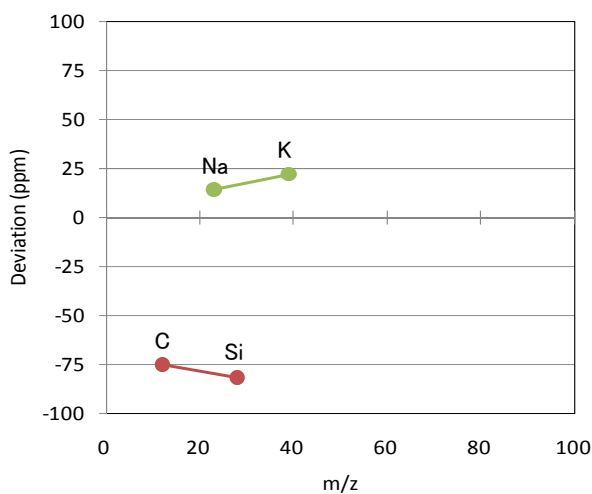


マスキャリブレーションに用いる二次イオンの選択は重要

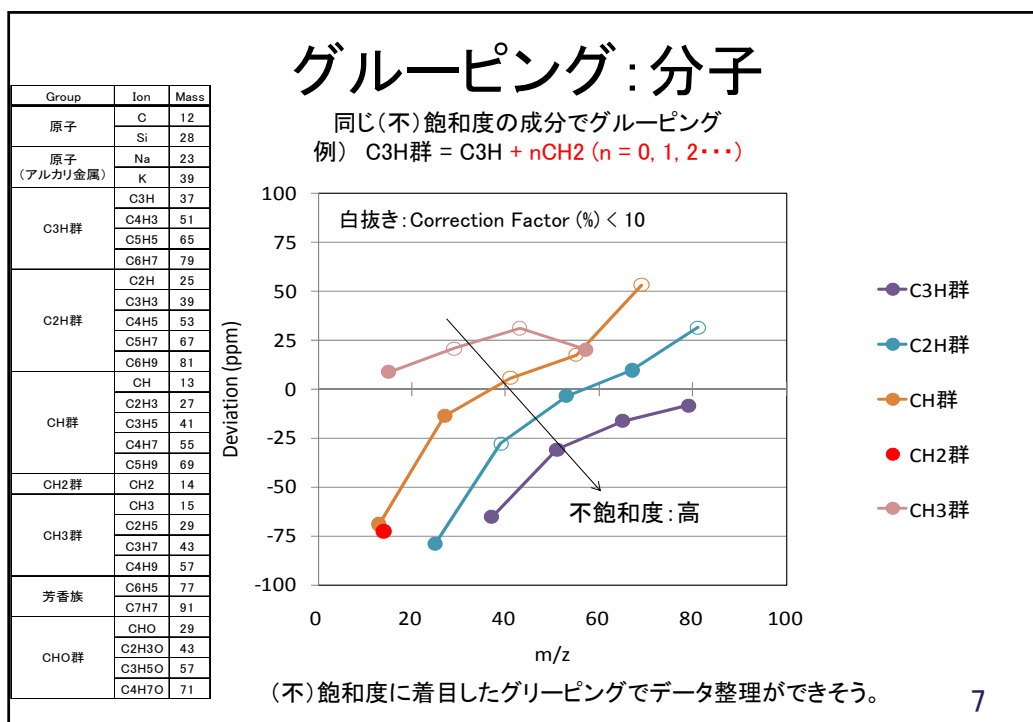
5

## グルーピング: 原子

| Group       | Ion   | Mass |
|-------------|-------|------|
| 原子          | C     | 12   |
|             | Si    | 28   |
| 原子 (アルカリ金属) | Na    | 23   |
|             | K     | 39   |
|             |       |      |
| C3H群        | C3H   | 37   |
|             | C4H3  | 51   |
|             | C5H5  | 65   |
|             | C6H7  | 79   |
|             |       |      |
| C2H群        | C2H   | 25   |
|             | C3H3  | 39   |
|             | C4H5  | 53   |
|             | C5H7  | 67   |
|             | C6H9  | 81   |
| CH群         | CH    | 13   |
|             | C2H3  | 27   |
|             | C3H5  | 41   |
|             | C4H7  | 55   |
|             | C5H9  | 69   |
| CH2群        | CH2   | 14   |
| CH3群        | CH3   | 15   |
|             | C2H5  | 29   |
|             | C3H7  | 43   |
|             | C4H9  | 57   |
|             |       |      |
| 芳香族         | C6H5  | 77   |
|             | C7H7  | 91   |
| CHO群        | CHO   | 29   |
|             | C2H3O | 43   |
|             | C3H5O | 57   |
|             | C4H7O | 71   |



6



•6/26

🕒 SIMS-XVIII SIMS school内容紹介 クラレ 三原さん

質問が出れば皆さんで勉強して解決できればと考えています  
 (今日解決しなくてもいいと思います)

帯電中和のダメージ

二次イオン種(分子、フラグメント、原子)種のエネルギーと

質量偏差について

トポグラフィーについて

⇒アドホックミーティングなどで持ち回りで勉強会を開催する予定

🕒 RRT-10の進捗 コニカミノルタ 伊藤

ISO規格に近いやり方(高質量側のピークを用いる)でばらつきが低減

⇒まとめを進めレポートとしてまとめる方向



## TOF-SIMS WG

古河電気株式会社 大友さん  
コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 伊藤

Giving Shape to Ideas

### RRT-09結果(大友さん)

FURUKAWA ELECTRIC

**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。



2010年6月  
第36回表面分析研究会, 軽井沢, ナイトセッション

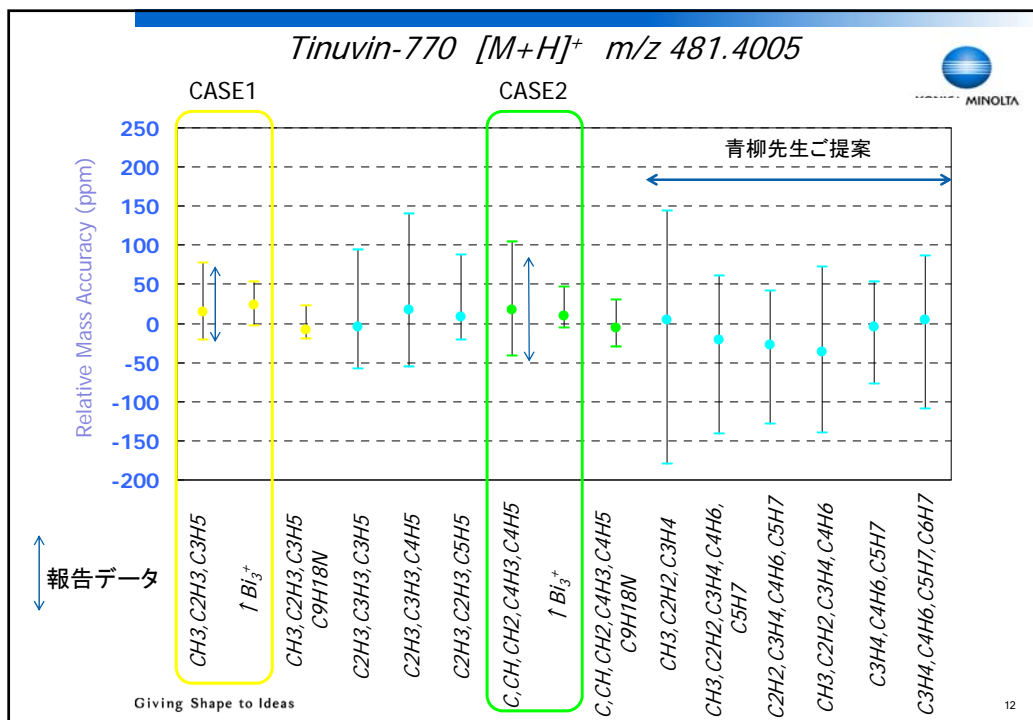
- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや  
高質量側の分子イオン種ピークの強度

RRT-10に望ましい条件




- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差  
 → 各機関の調整方法に依存しない試料, 形態 ⇒ 一機関で作成
- 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  
 → ピーク読み取り法の固定 ⇒ 青柳先生のご協力をいただき整理中
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響  
 → Tinuvin770を使用
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価  
 → 可能であれば, 7回繰り返し精度を評価 ⇒ n=4でのばらつきは少ない
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響  
 → 積算時間ではなくイオンドーズ量で揃えるか, 一定強度(目安)を超えたところまで積算
- 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  
 → 質量校正ピークを選択方法 ⇒ ある程度目安ができた
- ⑦ 帯電中和銃は使わない

Giving Shape to Ideas ピーク形状、位置の因子 11

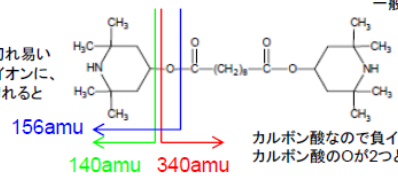


### 2008年阿部さん解説資料



**Tinuvin 770** ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS)      アルキル直鎖  $-(CH_2)_8-$  の部分では一般に切れにくい

C-O単結合は一般に切れ易い  
 アミン側で切れると正イオンに、  
 カルボキシル基側で切れると  
 負イオンになる

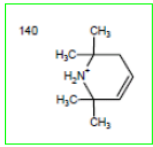


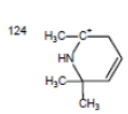
カルボン酸なので負イオンになる  
 カルボン酸のOが2つともOHになると正イオンになる

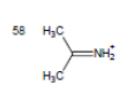
---

**Positive Ions**

481 (M+H)      485 (M-CH<sub>3</sub>)      140



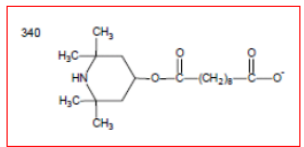


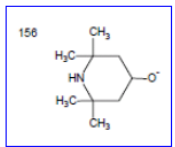


---

**Negative Ions**

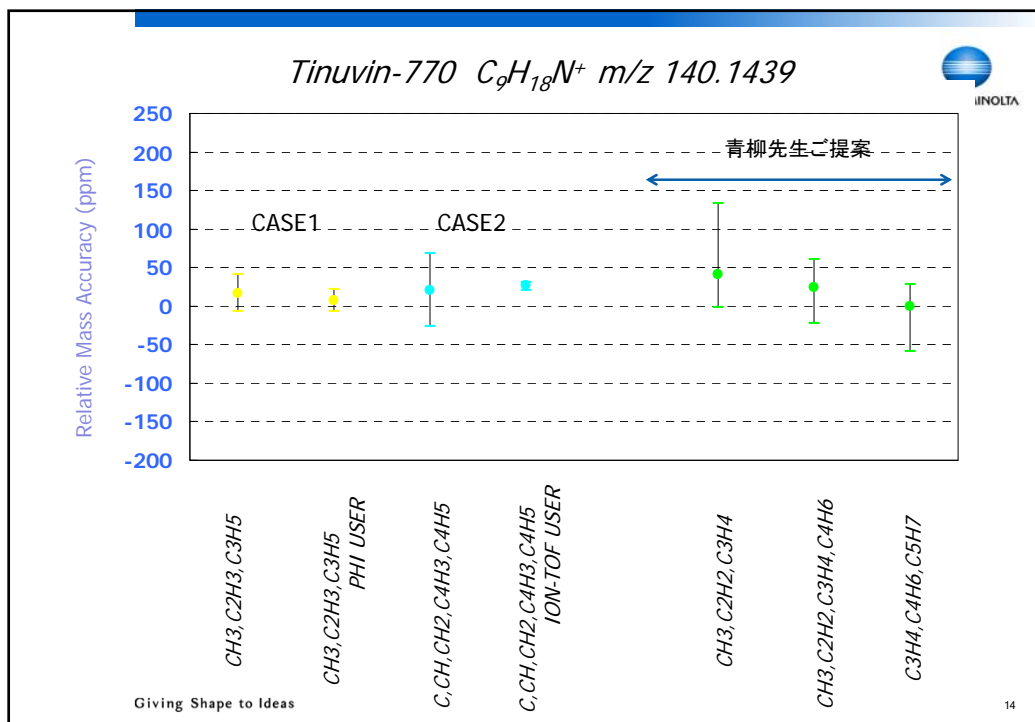
470 (M-H)

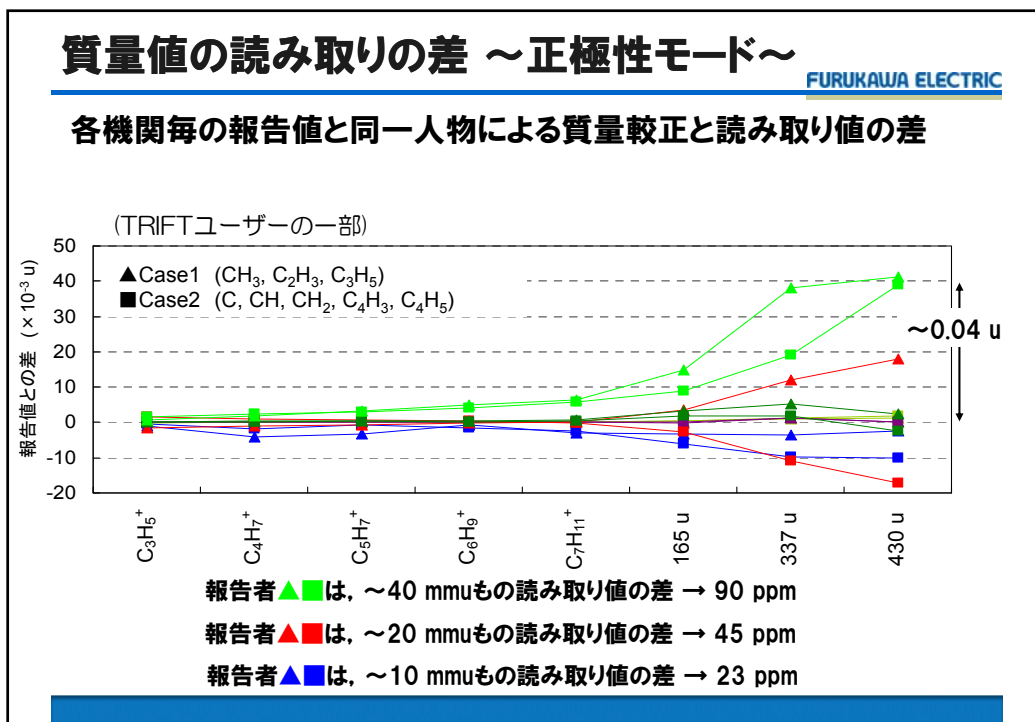
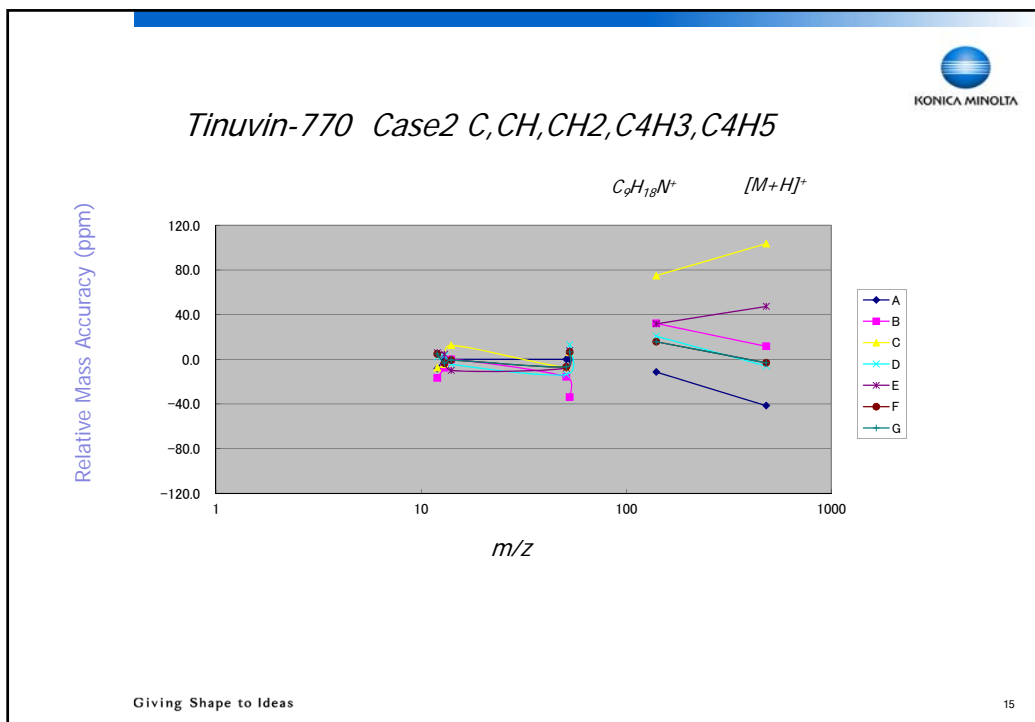




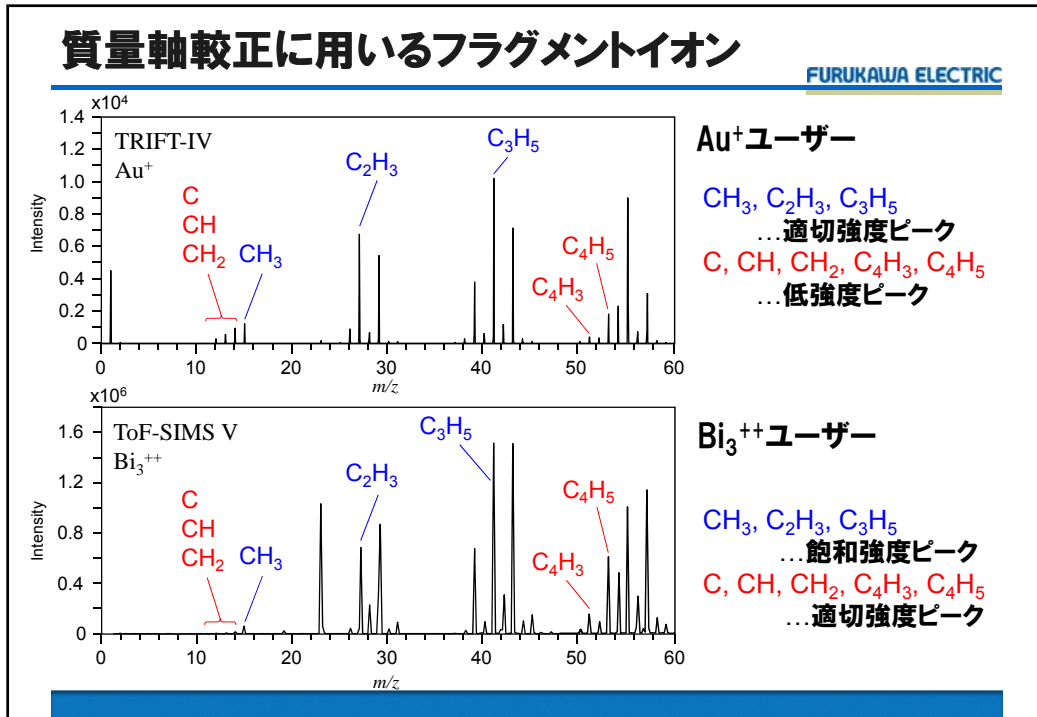
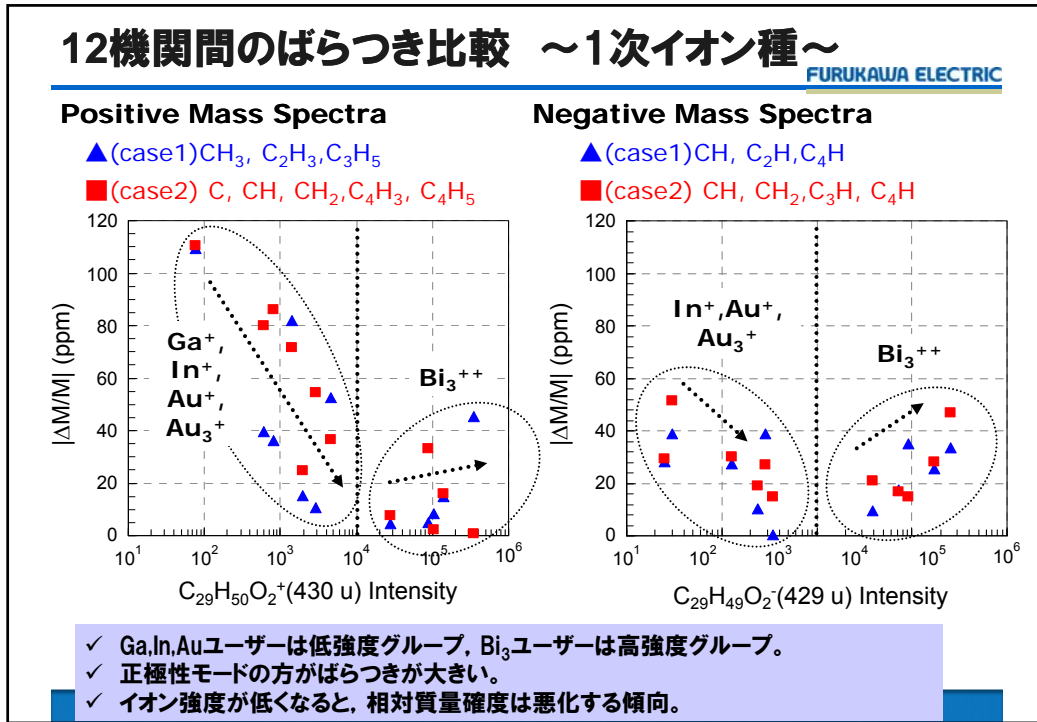
The Static SIMS Library  
 © Surface Spectra Ltd., 1999-2002

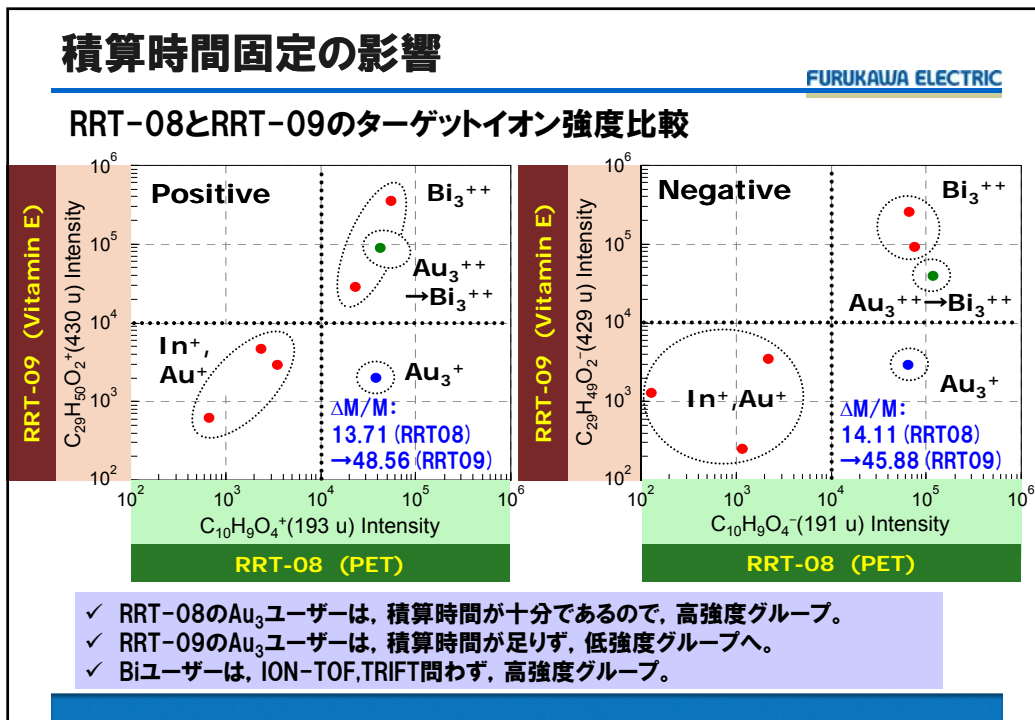
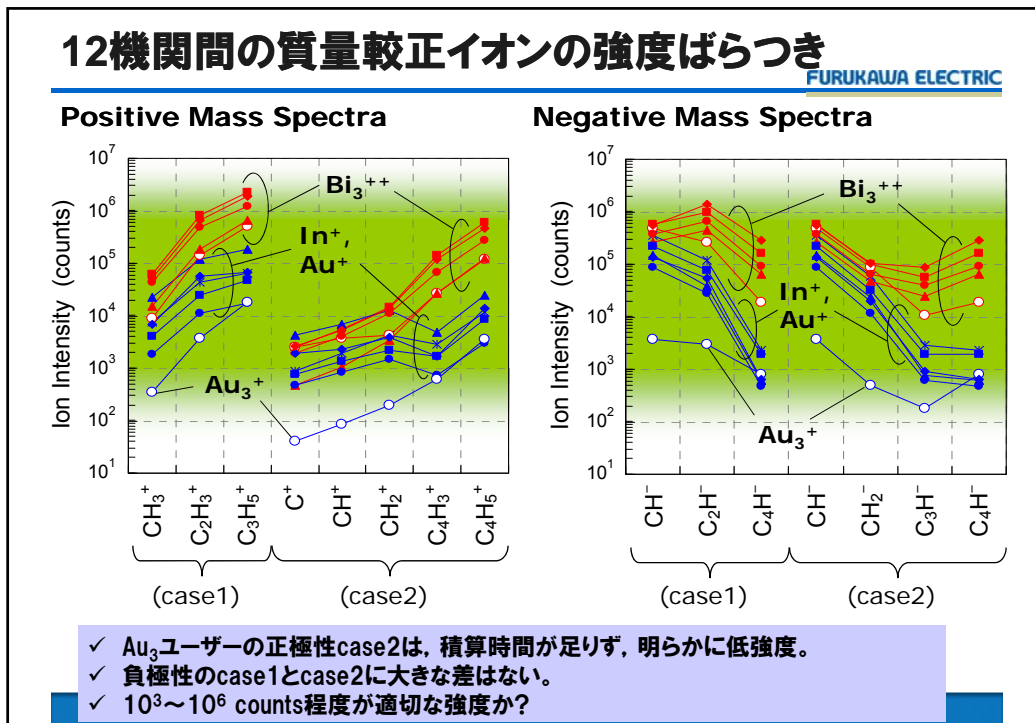
13

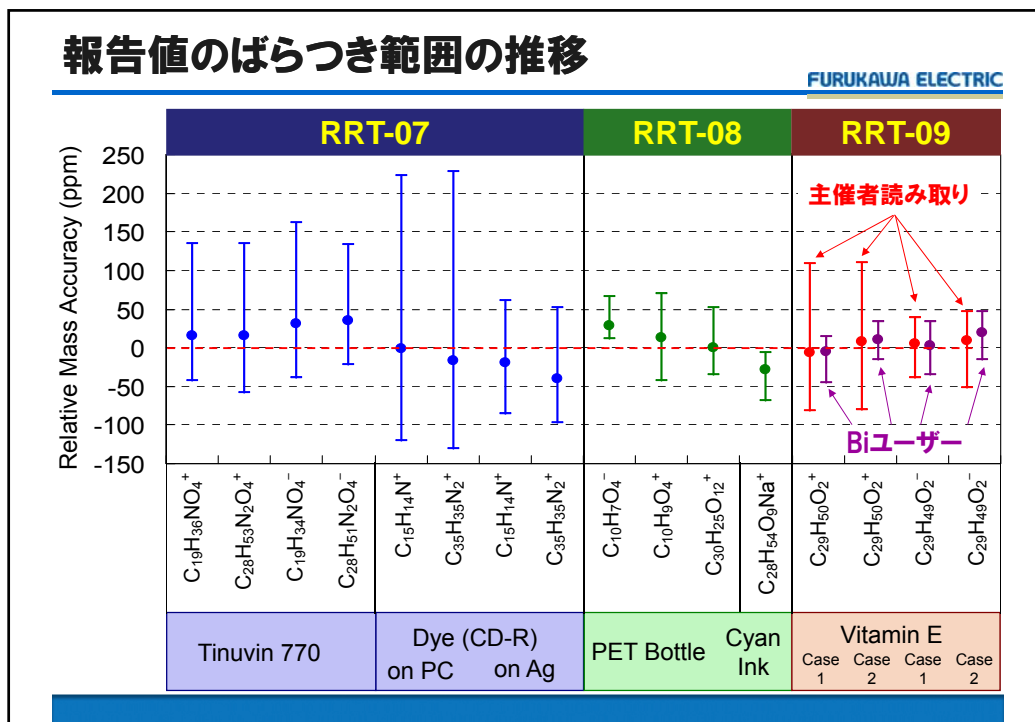












### RRT-09のまとめ

FURUKAWA ELECTRIC

**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ため、その要因の洗い出しを行った。**

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差  
→ 正しくサンプリングされていないと思われるスペクトルあり。
- 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  
→ ばらつきの低減はならなかったが、報告ミスを防げる。
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価  
→ 装置状態の確認のため、繰り返し測定は必要。
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- 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  
→ 質量校正ピーク、ターゲットイオンの選択方法

スクリーニング的な要素  
強く相関している。

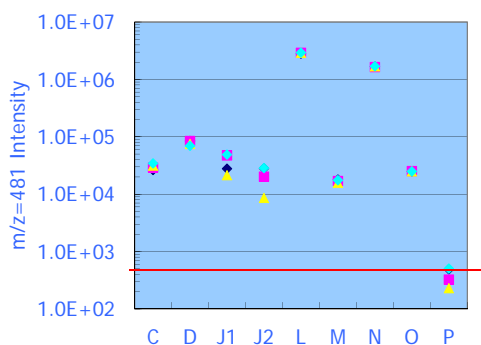
## RRT-10に望ましい条件

FURUKAWA ELECTRIC

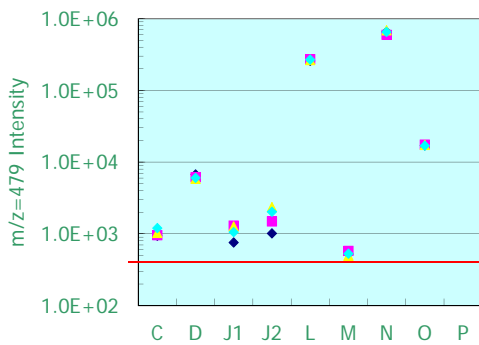
- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差  
→ 各機関の調整方法に依存しない試料, 形態
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性  
→ ピーク読み取り法の固定
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響  
→ Tinuvin770を使用
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価  
→ 可能であれば, 7回繰り返し精度を評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響  
→ 積算時間ではなくイオンドーズ量で揃えるか,  
一定強度(目安)を超えたところまで積算
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや  
高質量側の分子イオン種ピークの強度  
→ 質量校正ピークを選択方法
- ⑦ 帯電中和銃は使わない

### ●積算時間:

200秒あるいはTinuvin770の分子イオンピークの  
強度が500カウントを越えるまで積算

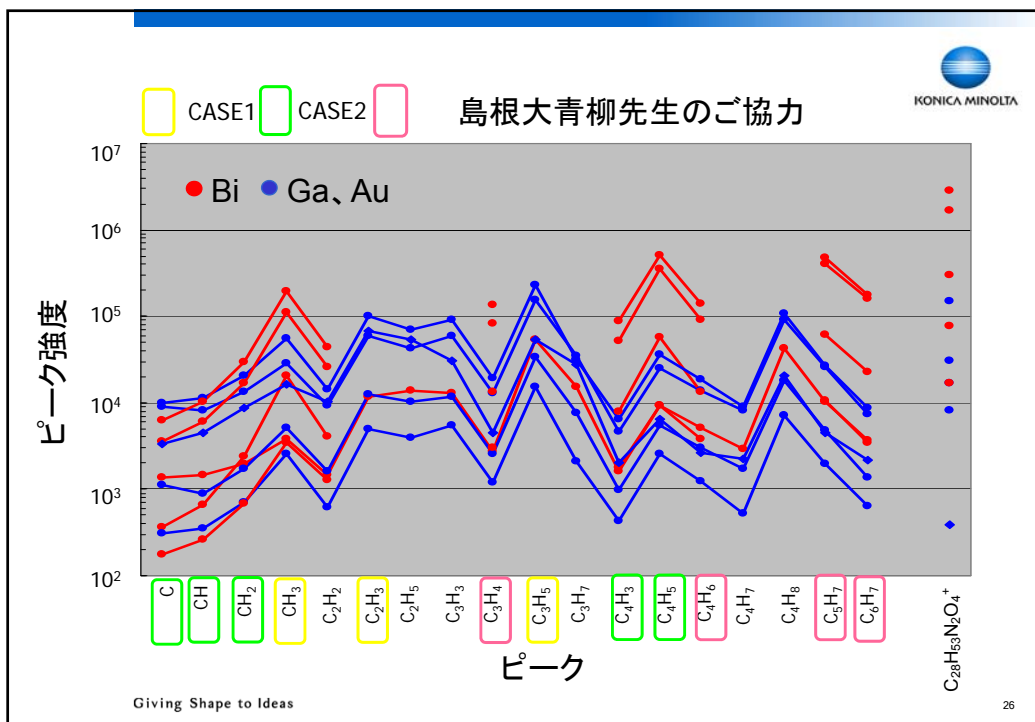
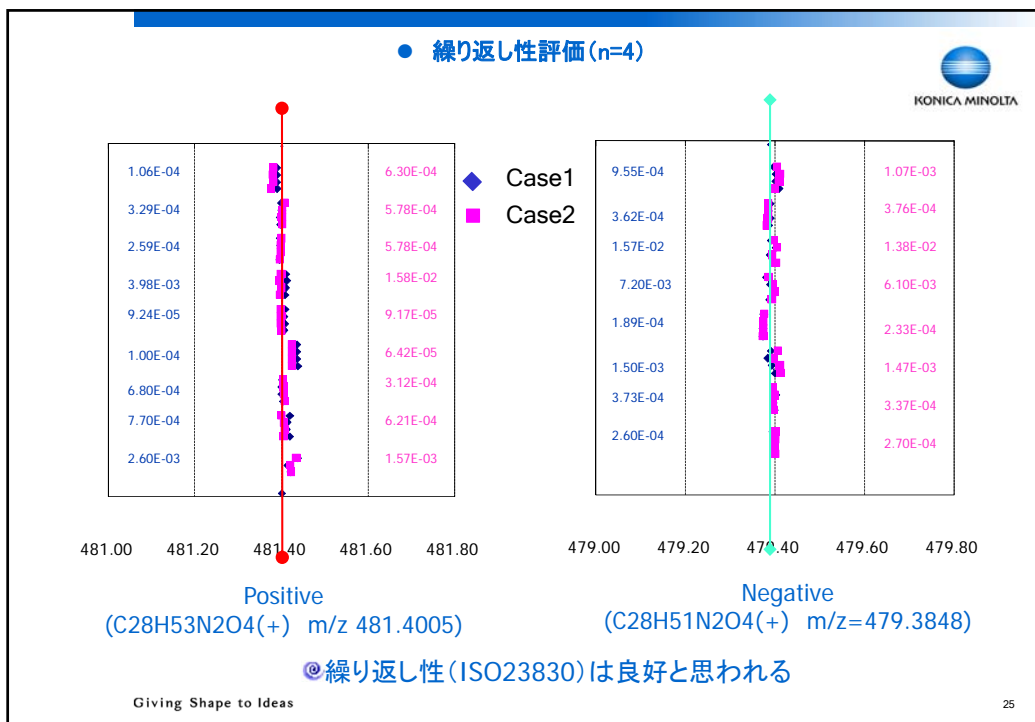


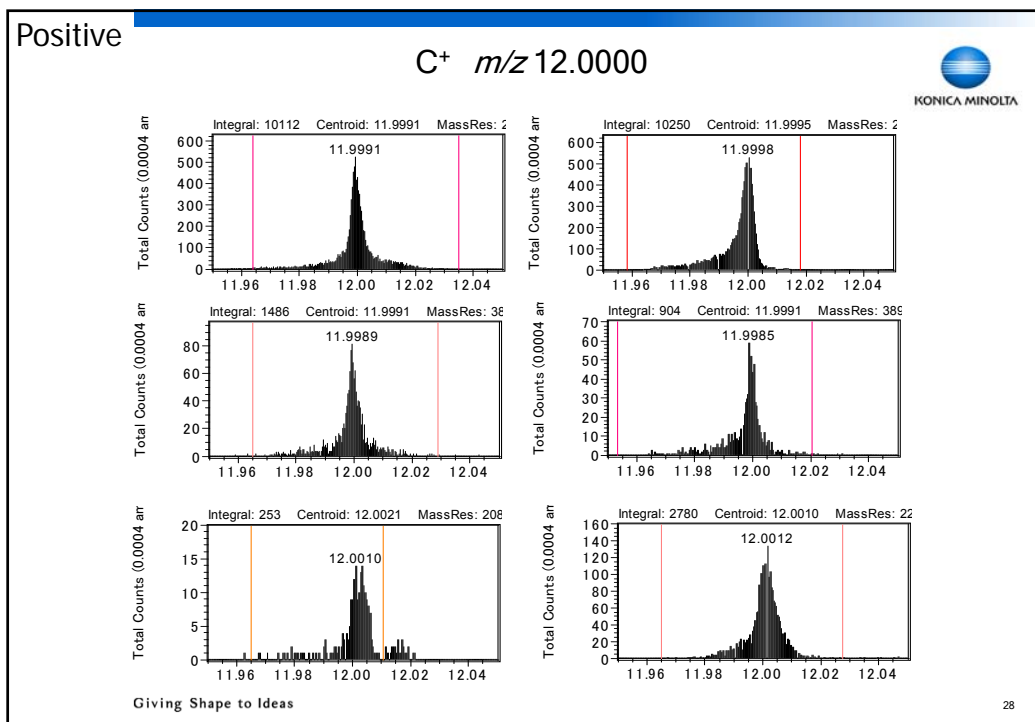
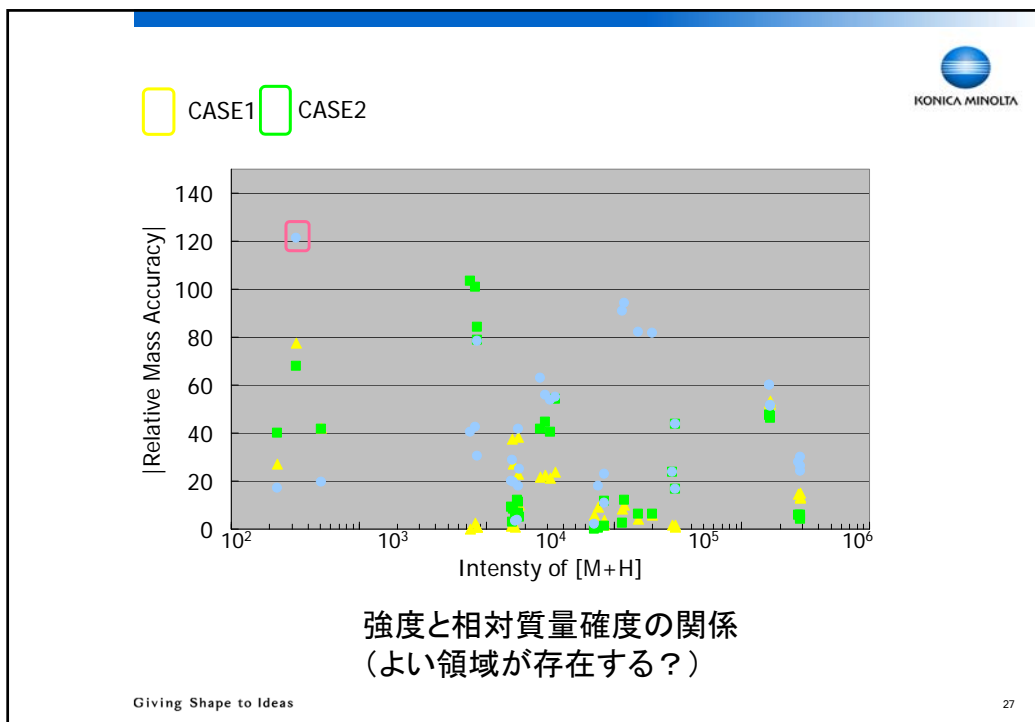
Positive  
(C<sub>28</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(+) m/z=481.4005)

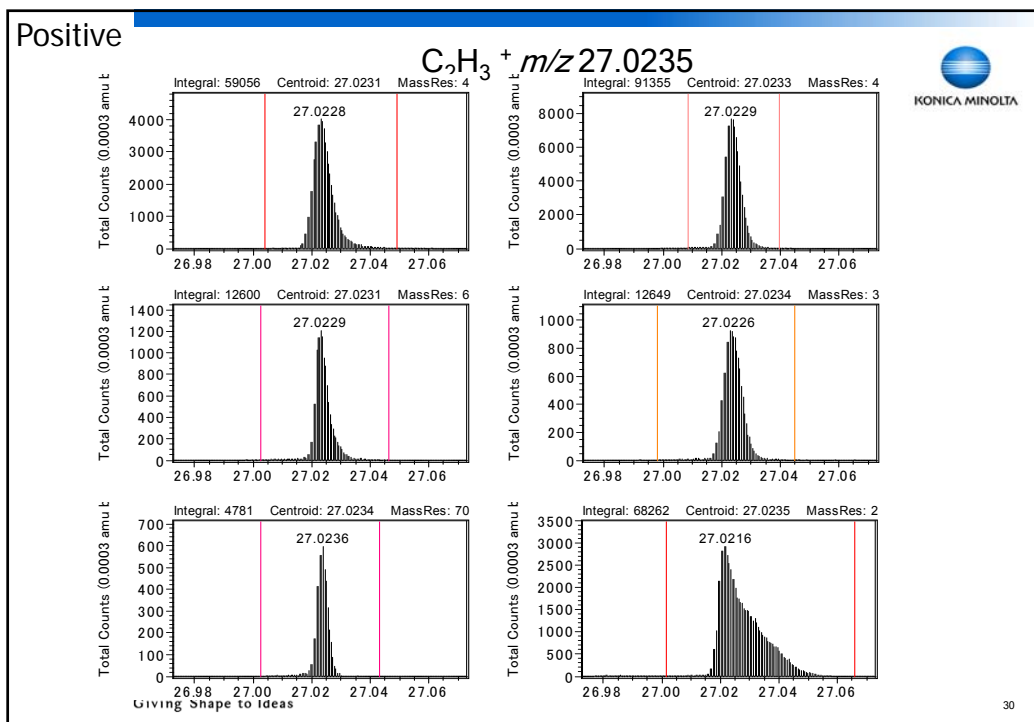
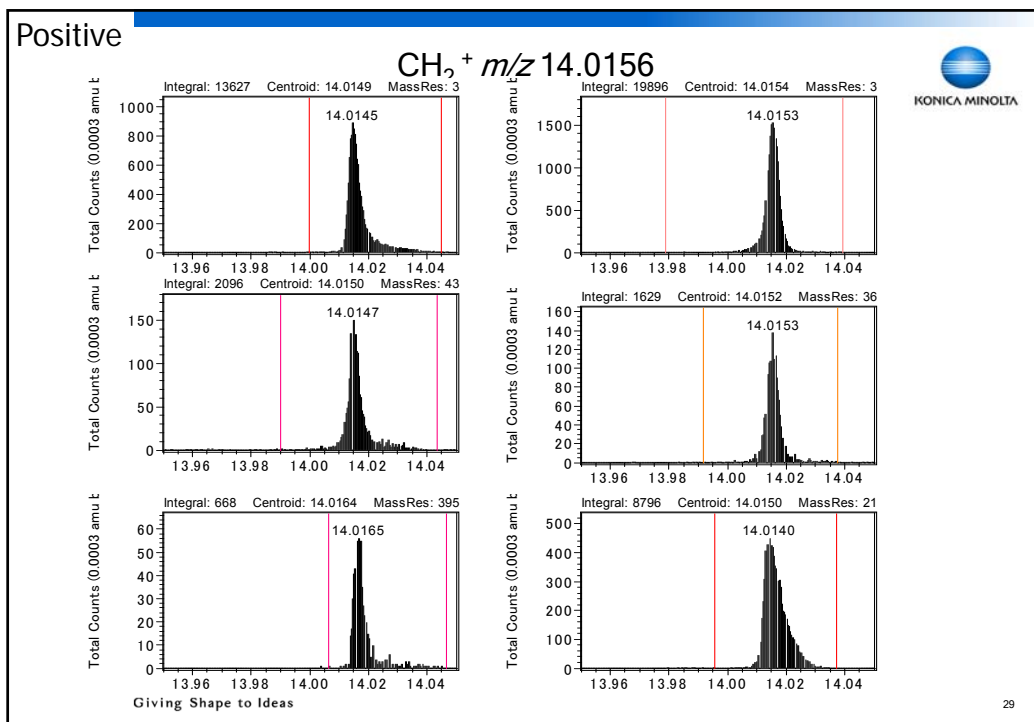


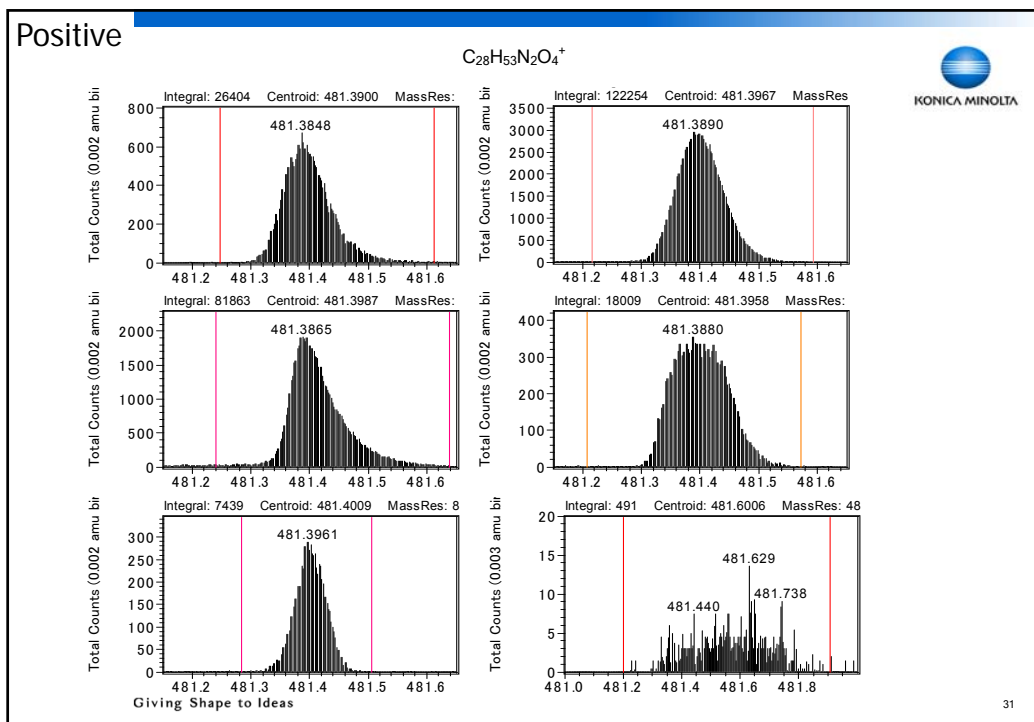
Negative  
(C<sub>28</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(+) m/z=479.3848)

©ISO13084 PC on Si C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O(m/z 135) >10,000









ピーク位置、形状. KONICA MINOLTA

◎FWHM内のデータポイントの重心:PHI  
 ◎ISO13084(質量較正), *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17 (2006) 514-523.

*Optimizing Parameters*

Before characterizing the instrumental performance we need a reliable method for the measurement of the mass values of the peaks. We have found that an asymmetric Gaussian function,  $C_A$ , gives a good fit to a wide range of peak shapes where  $M_0$  is the peak centre,  $M$  is the mass, and  $C_0$  is a scaling term

$$C_A = C_0 \exp\left(\frac{-(M - M_0)^2}{2[\sigma - \alpha(M - M_0)]^2}\right) \quad (6)$$

and

$$\sigma = \frac{FWHM(\alpha = 0)}{2\sqrt{2 \ln 2}} \quad (7)$$

Where  $FWHM(\alpha = 0)$  is the full width at half maximum of the base Gaussian width  $\alpha = 0$ . The term  $\alpha$  gives the asymmetry and for  $\alpha = 0$  the function is pure Gaussian. For each peak, we fit eq 6 only to those intensities above 50% of the maximum intensity to avoid interference from neighboring peaks. Typically, the asymmetric Gaussian is an excellent description of the peak down to 15% of the maximum although the fitting only covers to 50%.

Giving Shape to Ideas 32





To define the calibration parameters for the mass scale [21], consider a time-of-flight mass spectrometer with an effective flight path of length  $L$  and of mass of an ion,  $M$ , with energy  $E$ , along the flight path. The measured arrival time referenced to the beam chopper  $t$  is simply given by

$$M = \frac{2E(t - t_0)^2}{L^2} \quad (8)$$

where  $t_0$  is a delay offset to allow for the time taken for the primary ion to travel from the beam chopper to the sample. For a TOF system, two calibration coefficients  $A$  and  $B$  are now defined, where

$$A = \frac{2E}{L^2} \quad (9)$$

and

$$B = t_0 \quad (10)$$

such that

$$M = A(t - B)^2 \quad (11)$$

We have ignored the extraction and reflection slopes in this simple explanation although they are included in our SIMION calculations. These change the calibrated values of  $A$  and  $B$  but as we calibrate  $A$  and  $B$  for our present purposes this is sufficient. The coefficients  $A$  and  $B$  are determined using least-squares fitting of the measured mass position  $M_o$  (from the fit of eq 6 to the mass peak) and the true mass  $M_T$  with the loss or gain of an electron depending on the ionization state. We shall discuss the choice of calibration ions later.

Giving Shape to Ideas



| 質量校正ファクター   | 影響       | 対応策            |
|---|----------|----------------|
| 帯電  | ピーク形状    | ピーク形状を確認       |
| 質量分解能   | ピーク形状    | 下限値設定          |
| 電位  | ピーク形状    | ピーク形状確認        |
| 非対称ピーク<br>ベンゼン環、Si、金属など   | ピーク形状、位置 | キャリブレーションに入れない |
| 妨害ピーク<br>(Al <sup>+</sup> とC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> など) | ピークカウント  | キャリブレーションに入れない |
| 試料の凹凸   | ピーク形状    | イオン像で強度分布確認    |

| 質量   | 妨害ピーク                           | キャリブレーション                     |
|------|---------------------------------|-------------------------------|
| posi |                                 |                               |
| 27   | Al                              | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> |
| 29   | SiH                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 41   | 41K                             | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> |
| 55   | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> |
| 57   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| 43   | SiCH <sub>3</sub>               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| nega |                                 |                               |
| 37   | 37Cl                            | C <sub>3</sub> H              |

Giving Shape to Ideas