

技術報告

## TOF-SIMS イメージングのための 曲面観察用試料ホルダーの開発

飯田 真一, 宮山 卓也, 田中 伊吹  
アルバック・ファイ株式会社  
〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500  
[shinichi\\_iida@ulvac.com](mailto:shinichi_iida@ulvac.com)

(2019年1月9日受理; 2019年2月5日掲載決定)

TOF-SIMSの最大の特長は高空間分解能を活かしたイメージングにあり、非常に高精細で高感度な元素や分子種のイメージを提供できる唯一の表面分析手法である。しかしながら、汎用のTOF-SIMS装置は、平坦な試料を前提としており、ワイヤや球など湾曲した試料では、非常に限られた一部の領域しか観察することができない。そのため、これまでワイヤや球状試料表面に存在する成分の正確な分布を議論することが困難であった。この問題を解決するために、いくつかの方法が提案されているが、いずれも欠点があった。そこで、著者らは湾曲した試料全面のイメージングを目的とした試料ホルダーの開発を行ってきた。その結果、従来に比べ、観察可能な領域を大きく拡大することに成功した。本稿では、曲面観察用試料ホルダーの詳細と、ホルダーの評価を行った結果について議論した後、応用事例を紹介する。

## Development of the Curved Surface Sample Holder for TOF-SIMS Imaging

Shin-ichi Iida, Takuya Miyayama, and Ibuki Tanaka  
ULVAC-PHI Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa, 253-8522, Japan  
[shinichi\\_iida@ulvac.com](mailto:shinichi_iida@ulvac.com)

(Received: January 9, 2019; Accepted: February 5, 2019)

The biggest advantage of TOF-SIMS is imaging capability. TOF-SIMS is the only surface analysis technique which can provide the elemental and molecular ion images with high spatial resolution and high sensitivity. However, it is difficult to deal with topographic samples such as wire or sphere, because TOF-SIMS is designed to do a spectrum and image analysis with flat samples. The observable region in wire and sphere samples was restricted, then it was impossible to discuss the accurate distributions of specific ions on the sample surface. Several methods to solve this problem have been proposed, but they had some disadvantages. Therefore, the authors have developed newly designed sample holder for the samples which have curved surface. The authors succeeded to expand the observable region dramatically without any significant drawbacks. In this article, the details of curved surface sample holder and its evaluation results will be discussed, and applications using this sample holder are also discussed.

### 1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS; Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry) は、パルス化したイオンを試料表面に照射し、試料から

放出された二次イオンを、飛行時間差を利用して質量分離する手法である。TOF-SIMSは、表面に非常に敏感で、高い検出感度を持ち、元素や分子種に関する知見が簡便に、短時間に得られることから、電

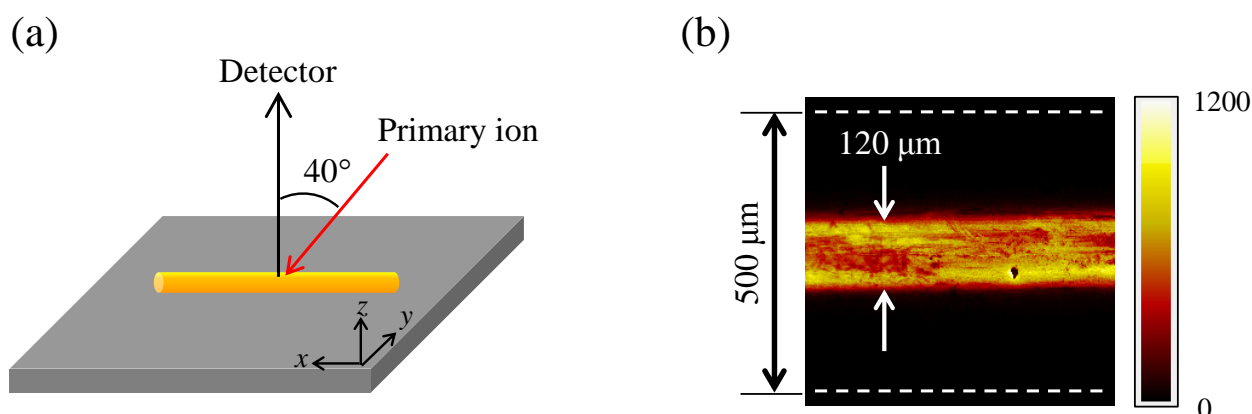
子デバイスの故障解析，金属・半導体材料などの微量不純物やドーパントの分析，高分子材料，薬剤，生体試料などのスペクトル解析など，試料の種類を問わない汎用の固体表面分析手法として広く利用されている．また，TOF-SIMS には，表面に存在する元素や分子種の分布を高空間分解能で可視化できるという他の分析手法にはない特長がある．現在では，100 nm 以下のプローブ径が容易に得られ，かつ，分子イオンに対して二次イオン化率の高い  $\text{Au}_n^+$  や  $\text{Bi}_n^+$  といった金属クラスターイオンが一次イオンとして用いられており，高精細なイメージングを可能にする[1]．

市販の TOF-SIMS 装置では，試料から放出された二次イオンは，試料と引込電極との間に形成された電場によりアナライザに導入される．実際には試料と引込電極間の距離は数 mm と狭く，その狭い空間に数 kV の電圧が印加されている．従って，試料形状に対する自由度は高くなく，また，二次イオンの取り込み立体角に制限がある[2]ことから，基本的に TOF-SIMS では，平坦な試料を取り扱うことを前提としている．そのため，ワイヤやファイバー，球，レンズなどの湾曲した試料のイメージングを行うと，観察領域は一部に限定され，大半の領域が影になる．影になった箇所の観察を行うためには，一旦試料を分析チャンバから取り出し，試料を設置し直す必要があり，非常に不便であった．TOF-SIMS では表面のシミや汚染，あるいはブリードアウトした成分のイメージングなど，イメージングに関する様々なニーズがあるが，湾曲した試料では，興味のある成分が，全体のどのくらいの領域を覆っているのかを議

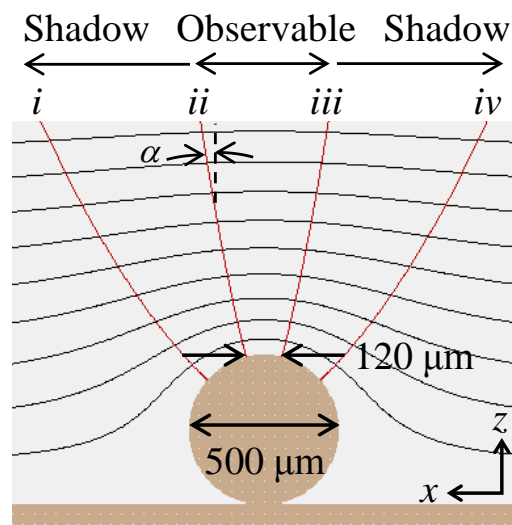
論することができないという弱点があった．これは TOF-SIMS 特有の問題として広く知られており[3]，これまでに試料形状の影響を低減する方法がいくつか提案されている．例えば，Lee らは平板上に深さ 450  $\mu\text{m}$  の V 字型の溝を掘った試料ホルダー (V-groove sample holder) を製作し，溝の底に直径 125  $\mu\text{m}$  の Au ワイヤを設置し，イメージングを行った．その結果，観察可能な領域が，単に平板上に設置した Au ワイヤに比べ，2 倍以上向上したと報告している[4]．しかしながら，それでもなお，影の部分が半分以上を占めていた．また，同じく Lee らが考案した遅延引出法 (Delayed Extraction) [5]では，直径 60  $\mu\text{m}$  の Au ワイヤの全面観察に成功している．ただし，質量分解能が犠牲となる，二次イオンの透過率が低下する，取得できるスペクトルの質量範囲が限定される[4-6]，といったデメリットも報告されている．そこで，著者らは，ワイヤや球状試料の広立体角観察が可能で，かつ，高精度なスペクトル解析も可能な試料ホルダーを開発した．本稿では，新たに開発した曲面観察用試料ホルダーの詳細と，ホルダーの評価を行った結果について述べた後，応用事例を紹介する．

## 2. 実験

本実験に用いた TOF-SIMS 装置はアルバック・ファイ社製 PHI nanoTOF II で，今回開発した曲面観察用試料ホルダーの評価には，市販の Au ワイヤ及び PET ファイバーを用いた (Goodfellow Cambridge Ltd. より購入)．いずれも表面のクリーニングは行わず，そのまま使用した．また，応用事例では，厚さ 12.5



**Fig. 1.** (a) Illustration of conventional sample mounting of wire sample, and (b) total ion image of an Au wire with a diameter of 500  $\mu\text{m}$  on the Si wafer. Field of view of the image was 550  $\mu\text{m}$   $\times$  550  $\mu\text{m}$ . The white dashed lines show the edge of an Au wire. (color online)



**Fig. 2.** Simulation results of equipotential line (black) and secondary ion trajectory (red) from a conductive wire of 500  $\mu\text{m}$  diameter. Due to the steep potential gradient, the trajectory of secondary ions was affected significantly.  $\alpha$  denotes the ejection angle of secondary ions from the edge of the observable region, and it was 10 deg at  $z=0.5$  mm.

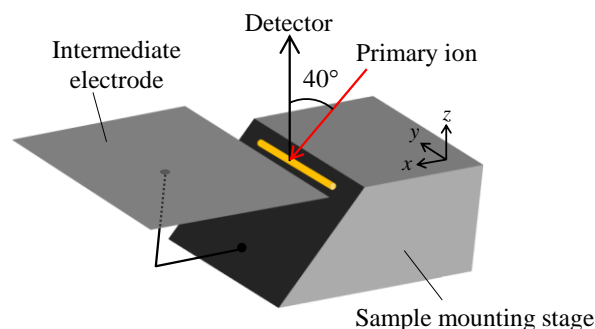
$\mu\text{m}$  の絶縁被膜がコーティングされた 400  $\mu\text{m}$  径の銅線（エナメル線，ホームセンターで購入）のデプスプロファイリング及び，直径 500  $\mu\text{m}$  の金属球（0.5 mm ボールペンのペン先を分解）のイメージングを行った．測定には 60 keV の  $\text{Bi}_3^{++}$  を用い，絶縁物の測定時には 15 eV の電子線を併用して帯電中和を行った．今回の実験では，全て 256 $\times$ 256 のピクセルサイズでデータを取得した．試料周辺の電場及び二次イオン軌道のシミュレーションには SIMION 8.0 (Scientific Instrument Services, Inc.) を用いた．

### 3. 結果

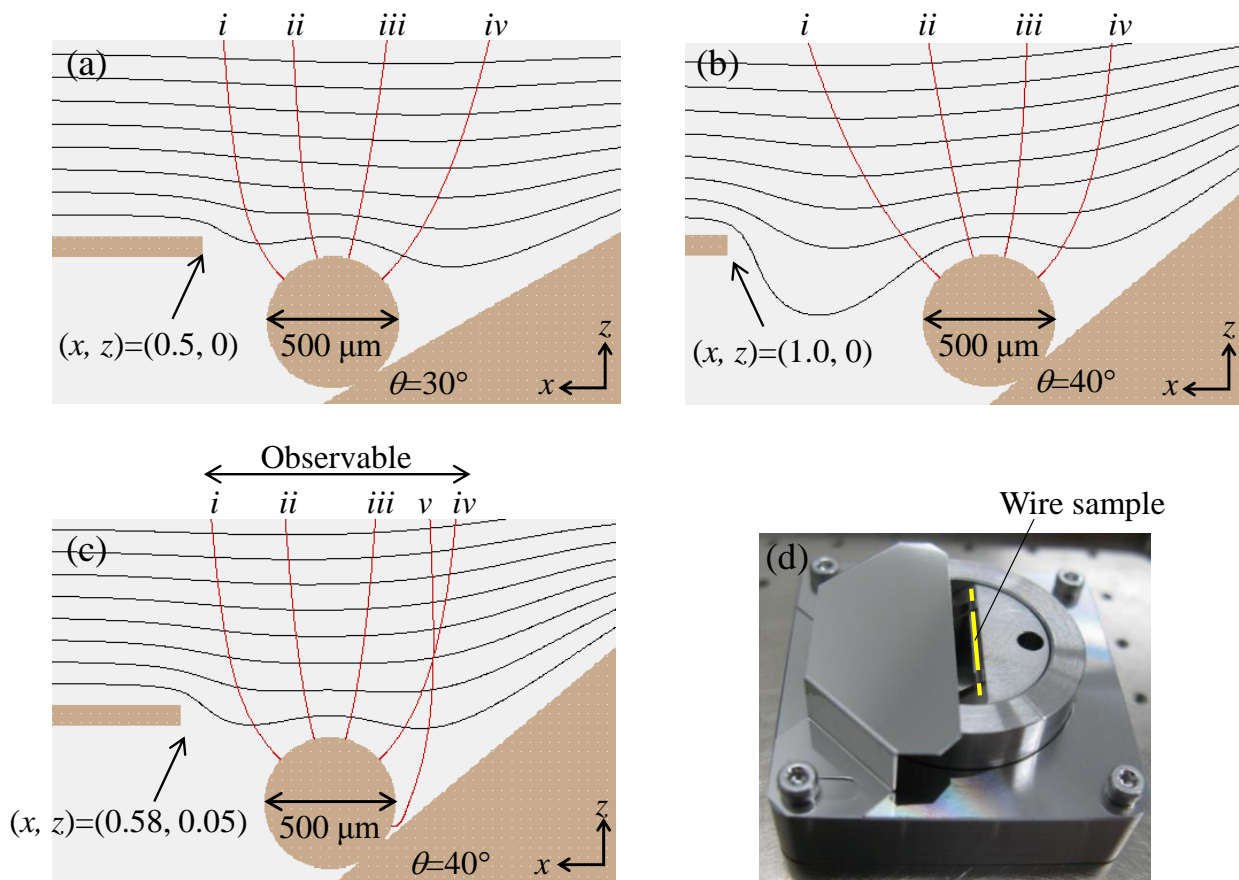
#### 3.1 従来のワイヤ試料表面のイメージング

TOF-SIMS では，ワイヤ表面の観察を行う際，電場の影響を最小限に抑えるために，図 1(a) のようにワイヤの長手方向を一次イオンの入射方向に揃えることが推奨されている[3]．この方位に設置した直径 500  $\mu\text{m}$  の Au ワイヤの総イオンイメージを図 1(b) に示す．観察視野は 550  $\mu\text{m}$  角である．一次イオンの入射角はシリコンウェハの鉛直方向 ( $z$  軸) に対して 40 度である．試料から放出された二次イオンは，試料直上に位置する引込電極を通して，アナライザに導入される．従って，図 1 はワイヤを真上から見たイメージ，つまり，俯瞰図に相当する．しかしながら，実際にはワイヤの頂上を中心とした 120

$\mu\text{m}$  幅の領域からの信号しか検出されず，大半の領域は影となる（参考のため，観察されるべき領域を白の点線で示した）．これは，試料と二次イオン引込電極との間に形成された急峻な電位勾配（約  $1.5 \times 10^6$  V/m）により，試料周辺の電場が歪み，その結果，試料表面から放出される二次イオンの軌道が曲げられ，二次イオンが検出器に到達できなくなるためである．また，冒頭で述べたように，汎用の TOF-SIMS 装置では，スペクトルの質（質量分解能や質量確度）を確保するために，二次イオンの取り込み立体角を制限する設計となっていることも主な理由となる．図 2 に試料周辺の電場と二次イオン軌道のシミュレーション結果を示す．図中の黒線は等電位線を示しており，線間の間隔は 200 V に相当する．また，赤線は二次イオン軌道を表しており，今回のシミュレーションでは，二次イオンの初期エネルギーをゼロとして計算を行った．ここで，ワイヤの頂上を座標の原点（つまり， $(x, z)=(0, 0)$ ）としたときに，ワイヤの頂上から  $x$  方向に 60  $\mu\text{m}$  の位置から放出された二次イオン（図中  $ii$  及び  $iii$ ）の  $z$  軸に対する放出角  $\alpha$  をシミュレーション結果から求めたところ， $z=0.5$  mm の地点において， $\alpha=10$  度であった．二次イオン検出の可否は，その放出角が 10 度よりも大きいかどうかで予測できる[7]．図中  $i$  や  $iv$  で示した二次イオンの放出角は 28 度と， $ii$  や  $iii$  のそれよりも遥かに大きいため，二次イオンが検出器に到達できず，その結果，イメージ上では影となる．このように従来は，ワイヤ試料から得られる信号は，電場の歪みにより，二次イオン軌道が発散してしまうため，一部の領域に限定され，全体像を掴むことが困難であった．



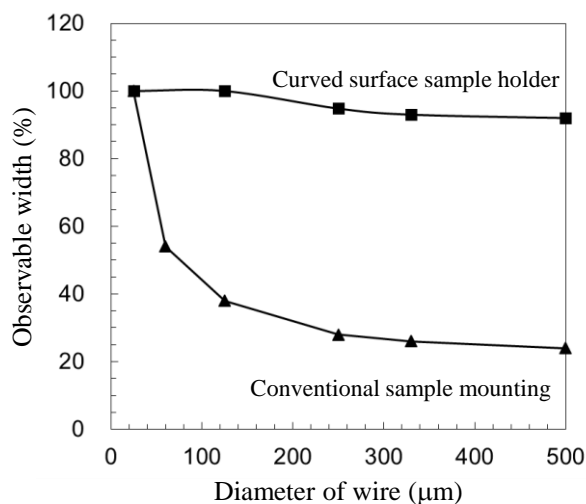
**Fig. 3.** Illustration of curved surface sample (CSS) holder. The direction of the primary ions was perpendicular to the longer direction of wire. Sample, sample mounting stage and intermediate electrode have the same electrical potential.



**Fig. 4.** Simulation results from gradient of the sample stage  $\theta$  and position of the intermediate plate  $(x, z)$  of (a)  $\theta=30$  deg,  $(x, z)=(0.5, 0)$ , (b)  $\theta=40$  deg,  $(x, z)=(1.0, 0)$ , and (c)  $\theta=40$  deg,  $(x, z)=(0.58, 0.05)$ . (d) Photo of the CSS sample holder with optimized  $\theta$  and  $(x, z)$ . (color online)

### 3.2 曲面観察用試料ホルダー[8]

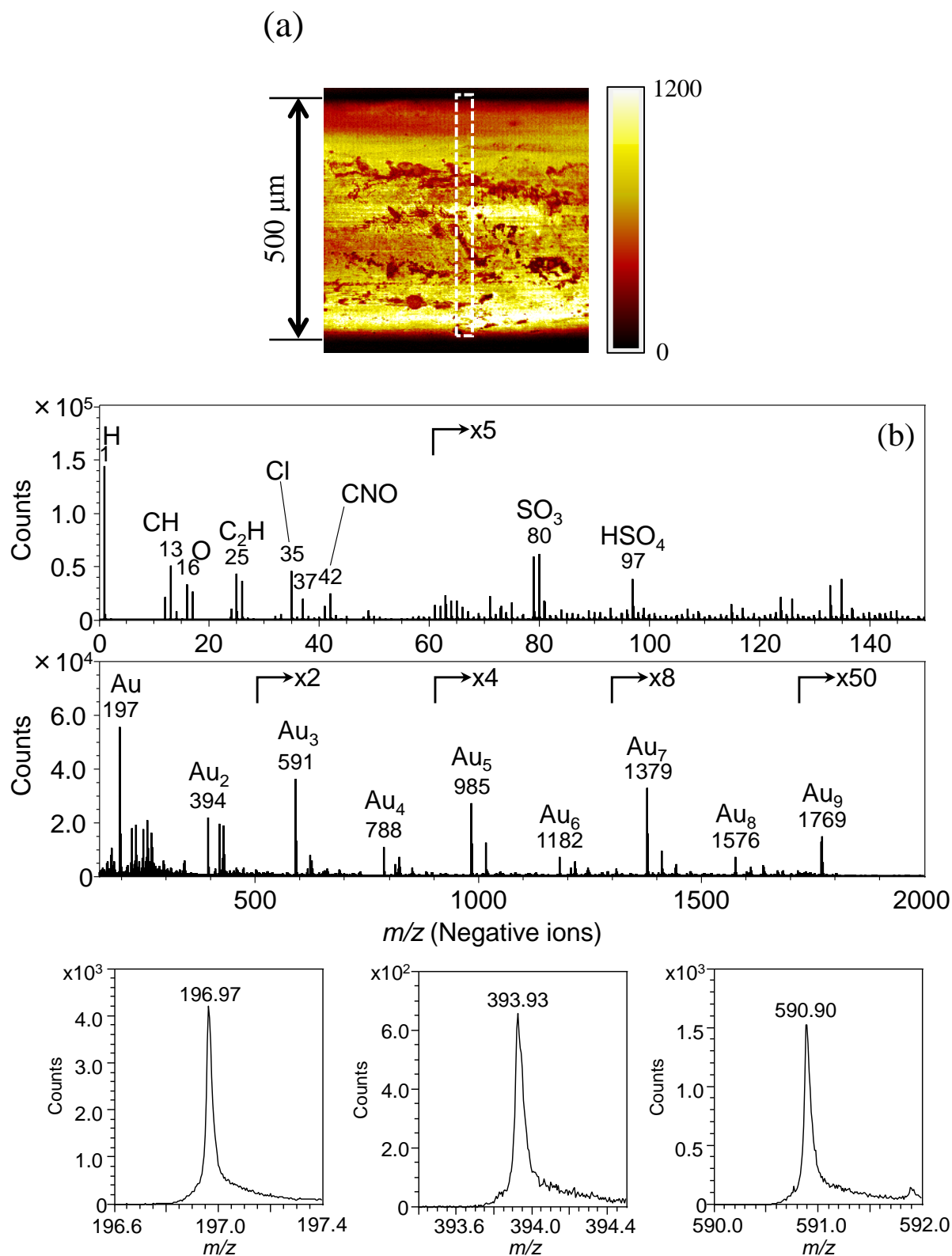
図3に今回開発した試料ホルダーの模式図を示す。試料ホルダーは、傾斜を有する試料台と、中間電極から構成される。ワイヤは斜面上に固定され、一次イオンはワイヤの長手方向に対して垂直に入射される。なお、試料、試料台及び中間電極は同電位である。シミュレーション結果から、二次イオン検出の可否が予測できることを利用して、まず、250~500 μm 径のワイヤを対象とした、試料ホルダーの設計を行った。設計に当たり、試料台の傾斜角及び中間電極端の位置 $(x, z)$ を最適化した。3.1と同様に、ワイヤの頂点を座標の原点とした。図4にシミュレーション結果の一例を示す。まず、図4(a)に示すように試料台の傾斜角が30度の場合、図中ivで示した二次イオンが検出器に到達しないことが示唆された。一方、図4(b)では、傾斜角を40度とすることで、上述の二次イオンの検出条件を満たすようになったが、中間電極の位置がワイヤから遠く離れ過ぎてい



**Fig. 5.** Observable width with respect to the diameter of Au wire. Observable width was normalized by the diameter. The observable region was drastically enhanced by CSS holder.

るため、図中 *i* 及び *ii* の二次イオンが検出器に到達しない。以上のシミュレーション結果から、250～500  $\mu\text{m}$  径のワイヤを測定するために必要な試料台

の傾斜角は 35 度以上で、かつ、中間電極端の位置  $(x, z)$  は、 $z > 0.85x - 0.5$  を満たす位置に設置すべきであることが示唆された。図 4(c) 及び (d) に上述の 2 つの



**Fig. 6.** (a) Total ion image obtained from an Au wire with 500  $\mu\text{m}$  diameter with the CSS holder, and (b) negative ion spectrum of the Au wire surface. The spectrum was extracted from white dashed region. (color online)



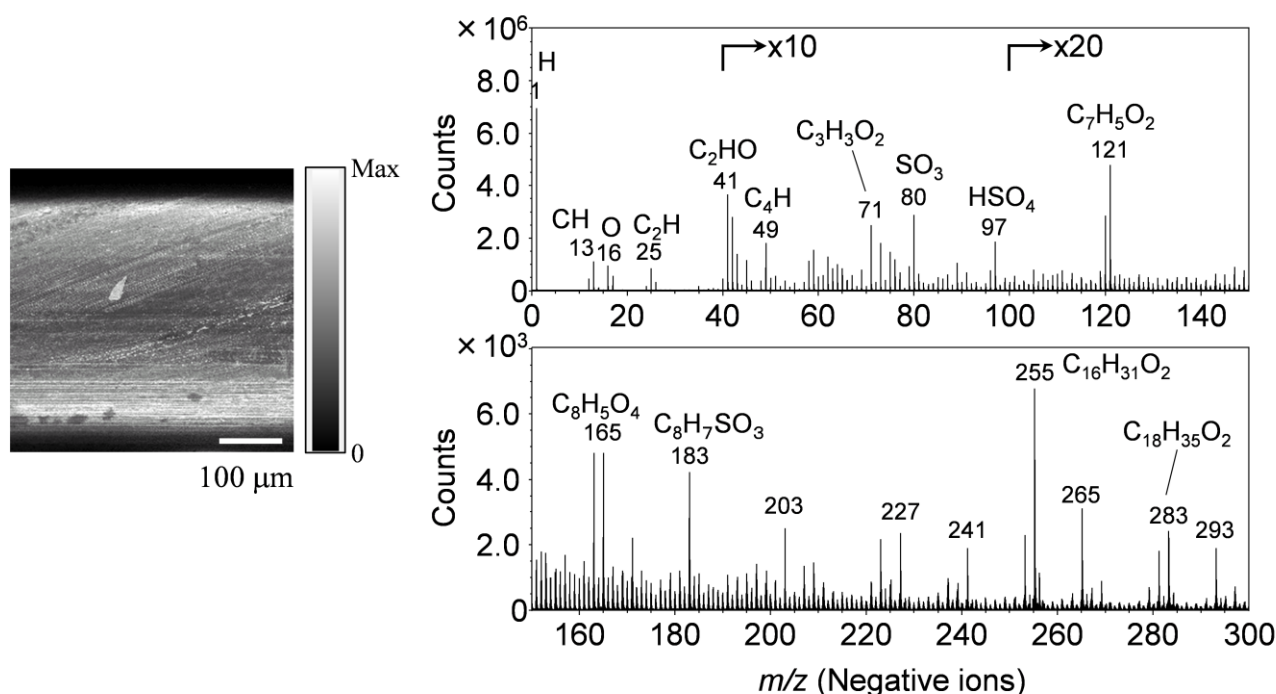


Fig. 7. Total ion image and negative ion spectrum of a polyethylene terephthalate (PET) fiber with a diameter of 400  $\mu\text{m}$ . Field of view of the image was 450  $\mu\text{m} \times 450 \mu\text{m}$ .

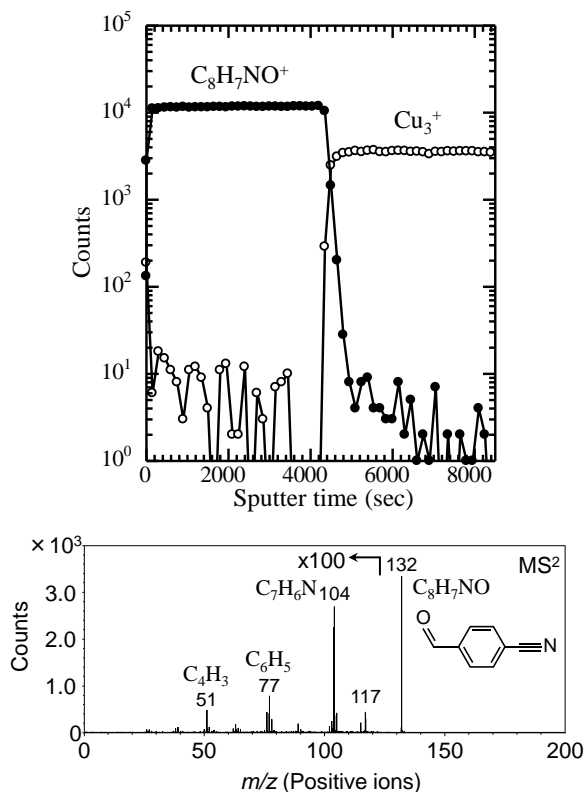
条件を満たした曲面観察用試料ホルダーのシミュレーション結果と写真を示す。図 2 の  $i$  及び  $iv$  で示した二次イオン軌道と見比べると、軌道の広がり方が抑制されていることが分かる。さらに、図 4(c)中に  $i \sim v$  で示した二次イオンの放出角は、いずれも 10 度以下の条件を満たしており、一次イオンが照射される領域の約 90 % をカバーしている。また、本試料ホルダーは、試料台の傾斜角や中間電極の位置を変更することなく、ワイヤ試料のみを簡便に着脱できる構造となっている。

### 3.3 曲面観察用試料ホルダーの評価

次に、25, 60, 125, 250, 330, 500  $\mu\text{m}$  径の Au ワイヤ表面の TOF-SIMS イメージを取得し、実際に観察可能であった幅を評価した。その結果を図 5 に示す。観察可能幅の算出には、 $\text{C}_2\text{H}^-$  イメージを用い、二次イオン強度のラインプロファイルから、その半値全幅で決定した。従来の設置方法では、ワイヤ径の増加に伴い、観察可能幅が急激に減少し、500  $\mu\text{m}$  径ではワイヤ全体に対して約 20 % の領域しか観察できなかった (図 1(b) 参照)。一方、曲面観察用試料ホルダーを用いた場合は、500  $\mu\text{m}$  径まで 90 % 以上の観察領域を確保できることが分かった。図 6(a) は、曲面観察用試料ホルダーを用いて取得した

500  $\mu\text{m}$  径の Au ワイヤの総イオンイメージである。一次イオン及びアナライザのパラメータ、測定視野、測定時間、イメージのグラデーションは図 1(b) の条件と全く同じである。ただし、比較を容易にするために、ワイヤの長手方向を揃えて表示した。両者の比較から、二次イオンの感度を低下させることなく、観察可能な領域が大きく拡大していることが分かる。次に、図 6(a) の白枠で示した領域から抽出した負イオンスペクトルを図 6(b) に示す。これは、試料高さの違いによるピークシフトを補正した後のスペクトルで、実際には、分析領域を  $128 \times 128$  分割し、それぞれの区画で検出されたピークの位置を揃えたものである。 $\text{Au}^-$ ,  $\text{Au}_2^-$ ,  $\text{Au}_3^-$ ,  $\text{Au}_4^-$  のピークの質量分解能 ( $M/\Delta M$ ) はいずれも 7,000 を超えており、また、質量軸校正後の各ピークの質量精度は 2 ppm 以下であった。本試料ホルダーは、湾曲した試料の広立体角観察と同時に、高精度なスペクトル解析を可能にする。

次に、400  $\mu\text{m}$  径の PET ファイバーを用い、絶縁物試料についても検証した。図 7 は、400  $\mu\text{m}$  径の PET ファイバーの総イオンイメージと負イオンスペクトルで、観察視野は 450  $\mu\text{m}$  角である。PET ファイバーについても Au ワイヤ同様、90 % 以上の観察視野を確保することに成功し、絶縁物試料への応用



**Fig. 8.** Depth profile of Cu wire which was covered by 12.5  $\mu\text{m}$ -thick insulating layer. MS/MS spectrum derived from unknown peak detected at  $m/z$  132.05 was analyzed.

が可能であることが確認できた。

これまでワイヤ状試料の TOF-SIMS イメージは、例えば、直径 500  $\mu\text{m}$  のワイヤの場合、ワイヤ径に対して 20 % 程度の観察視野しか得られなかったが、新たに開発した試料ホルダーにより、90 % 以上の観察視野を確保することに成功した。また、本試料

ホルダーは、導電物だけではなく、絶縁物にも適応可能であることを示した。

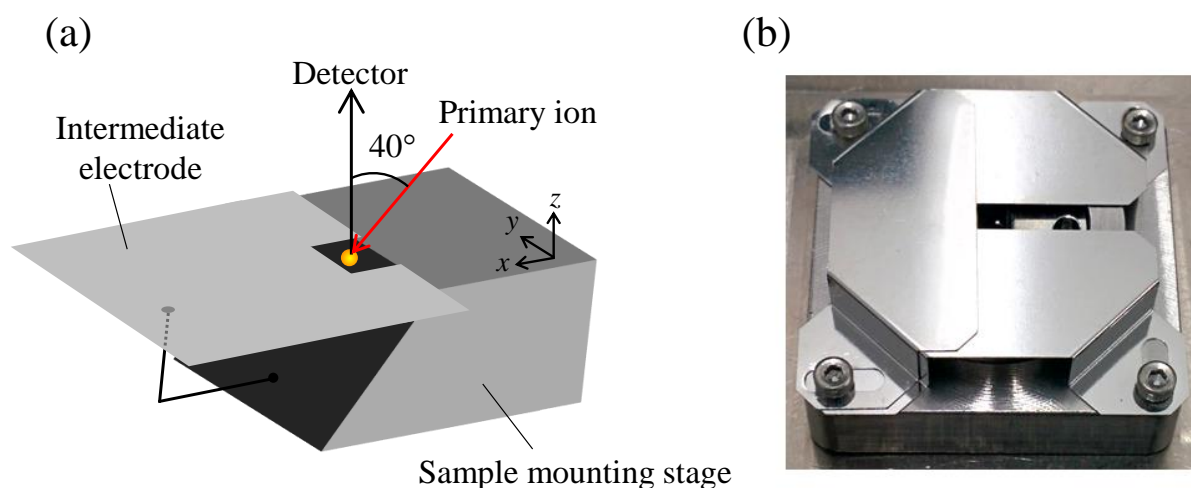
#### 4. 応用事例

##### 4.1 絶縁被膜銅線の深さ方向分析

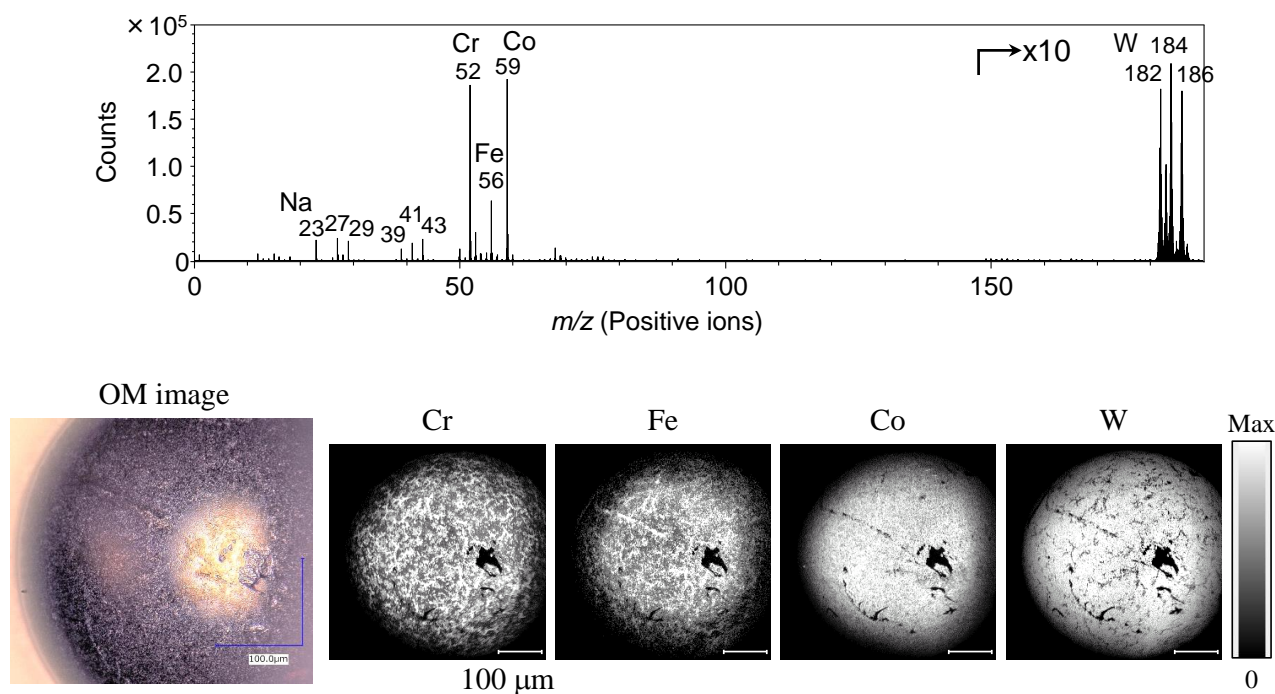
厚さ 12.5  $\mu\text{m}$  の絶縁被膜がコーティングされている 400  $\mu\text{m}$  径の銅線の深さ方向分析を行った。ワイヤの頂上付近の 100  $\mu\text{m}$  角の領域を  $\text{Bi}_3^{++}$  イオンで測定し、それを中心とした 400  $\mu\text{m}$  角の領域を 20 keV  $\text{Ar}_{2500}^+$  イオンでスパッタした。スパッタイオンビームはワイヤの長手方向に対して平行に入射した。測定とスパッタを交互に行い得られたデプスプロファイルを図 8 に示す。また、絶縁膜中で検出された  $m/z$  132.05 の不明なピークをプリカーサーイオンとして得られた MS/MS スペクトルも併せて示す。NIST 質量スペクトルデータベース[9]によるスペクトル解析により、絶縁被膜には 4-ホルミルベンゾニトリル (4-Formylbenzotrile) が含まれることが分かった。本試料ホルダーは、湾曲した試料に関しても、平坦な試料同様の深さ方向分析が可能であることが示された。

##### 4.2 金属球のイメージング

以上、ワイヤ状試料について述べてきたが、次に、本試料ホルダーを球状試料に応用した結果について述べる。ただし、球状試料の場合、 $x$  軸方向だけではなく、 $y$  軸方向についても二次イオン軌道の広がりを抑えなければならない。本実験では、 $y$  軸方向にも中間電極を設置することで、電場の歪みを修整した (図 9 参照)。一次イオンの入射方位はワイヤ



**Fig. 9.** (a) Illustration and (b) Photo of CSS holder which is applied to sphere samples. The electric field was modified in  $x$  direction as well as  $y$  direction. (color online)



**Fig.10.** Positive ion spectrum and TOF-SIMS images of metal sphere with a diameter of 500  $\mu\text{m}$  using the CSS holder. In addition to the TOF-SIMS images, optical microscope image is also shown. (color online)

試料と同じである。この試料ホルダーを用いて直径 500  $\mu\text{m}$  の金属球表面を TOF-SIMS で観察した結果を図 10 に示す。観察視野は 500  $\mu\text{m}$  角である。また、図 10 に TOF-SIMS の観察領域を光学顕微鏡で撮影した写真も併せて示した。両者の比較により、TOF-SIMS では広範囲で球状試料表面の観察が行えることを確認した。本試料ホルダーは、球状試料にも応用できることが示された。

## 5. まとめ

近年、高性能な一次イオン源の実用化により、二次イオンイメージの質が飛躍的に向上したものの、イメージングに関しては、試料による制約を受けるケースが多くなってきた。そこで、著者らは、ワイヤや球状試料を対象とした、曲面観察用試料ホルダーの開発を行ってきた。さらに、電場と二次イオン軌道のシミュレーション結果を利用し、直径 250~500  $\mu\text{m}$  のワイヤの観察に対応できる試料ホルダーを設計した。この試料ホルダーにより、二次イオンの透過率やスペクトルの質を低下させることなく、250~500  $\mu\text{m}$  径のワイヤに対して 90% 以上の観察領域を確保することに成功した。また、本稿では、ワイヤ試料のデプスプロファイル解析への応用事例や、球状試料の応用事例も紹介した。

## 6. 参考文献

- [ 1 ] 飯田真一, 顕微鏡, **48**, 3 (2013).
- [ 2 ] B. W. Schueler, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **3**, 119 (1992).
- [ 3 ] I. Gilmore, in *TOF-SIMS: MATERIALS ANALYSIS BY MASS SPECTROMETRY 2nd Edn*, ed. by J.C.Vickerman, and D. Briggs, Chap. 13, pp. 336~342, IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Charlton (2013).
- [ 4 ] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, M.P. Seah, I.W. Fletcher, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **22**, 1718 (2011).
- [ 5 ] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, I.W. Fletcher, M.P. Seah, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1560 (2008).
- [ 6 ] Q. P. Vanbellingen, N. Elie, M. J. Eller, S. Negra, D. Touboul, A. Brunelle, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29**, 1187 (2015).
- [ 7 ] S. Iida, T. Miyayama, G. L. Fisher, J. S. Hammond, S.R. Bryan, N. Sanada, *Surf. Interface Anal.* **46**, S1, 83 (2014).
- [ 8 ] 飯田, 宮山, 田中, 二次イオン質量分析装置, 特許出願中(2018).
- [ 9 ] NIST MS Search Program (Version 2.2).



## 査読コメント、質疑応答

### 査読者 1 岩井 秀夫 (物質・材料研究機構)

TOF-SIMS の欠点の一つである曲面表面の測定が視野狭窄に陥ることが、曲面観察用試料ホルダーにより大幅に改善されることが分る技術報告で、興味深く読ませていただきました。気になる点を下記に記しましたので、ご対応いただければ幸いです。

#### [査読者 1-1]

2. 実験に、「TOF-SIMS 測定には 60 keV の  $\text{Bi}_3^{++}$  を用い、絶縁物の測定時には 15 eV の電子線を併用して帯電中和を行った。」と記述がありますが、何故、PET ファイバーでなく絶縁物と記述したのかと思いました。読み進んでいくと、応用例で、金属球表面とエナメル線表面の深さ方向分析の測定例が記載されていたので、分かりました。この章で、応用例として、説明を追加した方が良くありませんか？

#### [著者]

御多忙の中、有益な御助言、コメントに大変感謝しております。以下の通り、加筆・修正し、本文中に赤字で記載致しました。ご確認のほど宜しくお願い申し上げます。

実験の章に、応用事例で用いた試料の説明を加えました。

#### [査読者 1-2]

Fig.2 中の角度  $\alpha$  の説明がありません。本文の 3.2 章で図 2 の説明が記載されていますが、ワイヤ表面の  $60\ \mu\text{m}$  より外側から放出されるイオンは、たぶん表面に垂直に放出されたイオンは角度  $\alpha$  が大きすぎて、分析管の検出器まで到達しないのでしょうか。図 6 の説明が始まると、いきなり図 2 の  $\alpha$  の説明が出てきて (図 6 に  $\alpha$  の記載は無し)、 $\alpha < 10$  度でないと検出できないことが分かりました。これは、ホルダー形状の最適化の説明のために記載されています、分かりにくいです。

#### [著者]

御指摘ありがとうございました。まず、3.1 章に放出角  $\alpha$  の説明を加えました。次に、3.2 章の一部を残し、3.3 章と入れ替えました。

#### [査読者 1-5]

ホルダーの写真を見れば分かりますが、図 2、4、6、の茶色い電極は同電位と分かるよう、図中に電圧等記載下さい。

#### [著者]

御指摘ありがとうございます。本文及び figure caption に、「試料、試料台、中間電極は同電位である」と書き加えました。また、模式図に試料台と中間電極が同電位であることを示しました。

#### [査読者 1-6]

広角 (一部では放出角とも記述) と広立体角は意味が違います。広角の方を分かりやすい言葉で統一下さい。

#### [著者]

全て放出角と言い換え、統一しました。

#### [査読者 1-7]

「試料高さの違いから生じるピークシフトを補正した後のもの」と記述がありますが、TOF-SIMS を使用しない人は、何をしたのか分かりません。分析領域を、例えば  $8 \times 8$  分割して、それぞれの位置で質量校正をやり直してから合成したのですね。

蛇足ですが、「 $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}_2^+$ ,  $\text{Au}_3^+$ ,  $\text{Au}_4^+$  のピーク質量分解能 ( $M/\Delta M$ ) はいずれも 7,000 を超えており」と記述がありますが、スペクトルが見たいです。曲面の中央と周辺では質量分解能も異なると思いますが、位置と質量分解能グラフもできそうですね。

#### [著者]

今回、 $128 \times 128$  ピクセルに分割し、それぞれの区画でピーク位置を補正しました。その旨、本文に追記致しました。また、ピークを拡大したスペクトルを追加しました。

#### [査読者 1-8]

図のキャプションで  $\text{MS}^2$  と記述されていますが、本文では  $\text{MS}/\text{MS}$  と書かれています。後者が一般的だと思いますので、統一して下さい。

#### [著者]

$\text{MS}/\text{MS}$  と修正しました。

**[査読者 1-9]**

図9のホルダーの写真からは、傾斜した電極がどうなっているのかわかりません。

**[著者]**

図9に模式図を追加すると共に、本文にも「本実験では、y軸方向にも中間電極を設置することで、電場の歪みを修整した。」と一文追加しました。

**査読者 2 小泉 健二 (スリーエムジャパン)**

曲面や球面の試料形状により、TOF-SIMS のイメージングの観察可能範囲が制限される問題に対して、開発した曲面観察用の試料ホルダーを使用することで、その観察可能範囲を大きく広げること成功している。TOF-SIMS のイメージングでは曲面や球面の測定は困難であり、また非平面のサンプルの測定も多く苦労しているため、大変興味深く拝読いたしました。以下の点を検討していただくと、誤解が少なくより理解しやすい、またより有用な情報を提供する技術報告になると思います。

**[査読者 2-1]**

図2の説明において「図中に赤線で示した二次イオン軌道は、等電位線に対して垂線を引いたものである。」とありますが、等電位線に対して垂直になっていないように思います。これは文献4の図2(a)と同様に、試料表面から垂直にある運動エネルギー（文献4では2eV）で放出された二次イオンが、黒線の等電位線で示された電場中を動く軌跡を示したものでないでしょうか？

**[著者]**

御多忙の中、有益な御助言、コメントに大変感謝しております。以下の通り、加筆・修正し、本文中に青字で記載致しました。ご確認のほど宜しくお願い申し上げます。

御指摘ありがとうございます。今回のシミュレーションでは、二次イオンの初期エネルギーをゼロとして計算しております。したがって、二次イオンはワイヤ近傍に形成された等電位面に対して垂直に放出されます。誤解を招く表現であったため、修正致しました。

**[査読者 2-2]**

図1(b)では像が上下で非対称に見えます。像の下方は幅広く強度がありコンタミと思われる像も観測されていますが、上方100 μm程度は強度が小さくコンタミ由来と思われる像も確認できないため、影になっているように思います。これはワイヤの長手方向に対して垂直に一次イオンを入射されているためでしょうか？それともサンプルホルダーの形状による電場の非対称性のためでしょうか？また、ワイヤの長手方向を一次イオンの入射方向に揃えて測定するとどうなりますか？

**[著者]**

この曲面観察用試料ホルダーでは、一次イオンをワイヤの長手方向に対して垂直な方向から入射しているところがポイントになります。図3、図4からもわかりますように、一次イオンが照射される領域は、アナライザの中心軸に対して左右非対称になります。なお、曲面観察用試料ホルダーにおいて、一次イオンをワイヤの長手方向に対して平行に入射すると、本文中で述べたV字型の溝を掘った試料ホルダー（V-groove sample holder）と同様の結果になると推測されます。つまり、図1のイメージに比べると改善はするものの、今回示した90%の観察領域は確保できなくなると考えられます。

また、像の上下で見え方が異なる理由については、Auワイヤの表面形状を反映したものではないかと推測しております。

**[査読者 2-3]**

図7のTOF-SIMS像の測定条件はワイヤの長手方向を一次イオンの入射方向に揃えて測定されているのでしょうか？この像では上記図1のTOF-SIMS像のような影はなく、上下で対称に見えます。これは測定の配置の違いによるものでしょうか？それとも金属と絶縁物というような試料の違いのためでしょうか？

**[著者]**

2-2でも述べた通り、全ての実験において、一次イオンはワイヤやファイバーの長手方向に対して、垂直に入射しております。導電性の違いではなく、試料表面の形状を反映したものであると考えています。

**[査読者 2-4]**

図 1 と図 6、図 7 の TOF-SIMS 像に関して、上記の点も含めたイメージングの質に大変興味があります。そこで今回の手法で得られる像の質を SIMION との比較だけでなく、実際に規定された表面との比較で議論していただけるとより理解しやすいと思います。光学顕微鏡や SEM で測定されたワイヤや球表面の像との比較により、TOF-SIMS 像のゆがみや実際の観察範囲などの評価はされていますか？特に実際に観察されているのは狭い範囲であるが、試料周辺の電場によってレンズのように拡大されて広く見えていないかという懸念があり、そこをクリアにしていただけるとより有用な情報になると思います。

**[著者]**

有益な御助言ありがとうございます。金属球に関して、完全に同じ視野ではありませんが、光学顕微鏡写真を追加しました。