

## 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

### ④ 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

### ④ 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

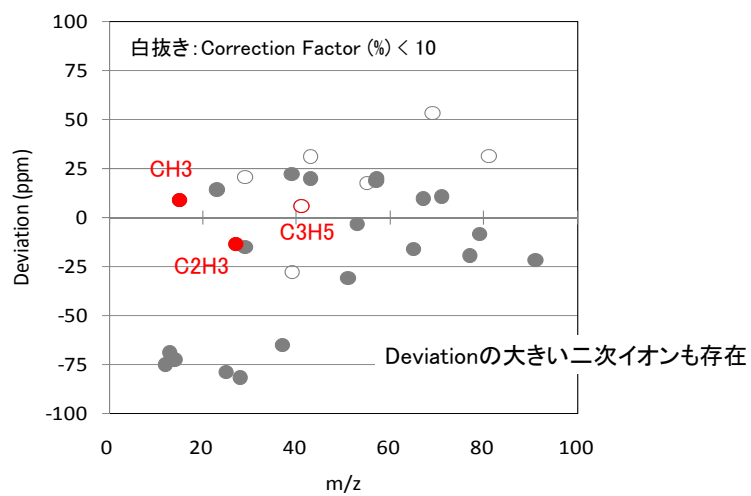
使用データ  
RRT-10 Tinuvin 770  
<Positive>

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	CH <sub>2</sub>	14
4	CH <sub>3</sub>	15
5	Na	23
6	C <sub>2</sub> H	25
7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	27
8	Si	28
9	CHO	29
10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	29
11	C <sub>3</sub> H	37
12	K	39
13	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	39
14	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	41
15	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	43
16	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43
17	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	51
18	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	53
19	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	55
20	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	57
21	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	57
22	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	65
23	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	67
24	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	69
25	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O	71
26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77
27	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	79
28	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	81
29	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	91

Deviation = 実測質量数 - 理論質量数

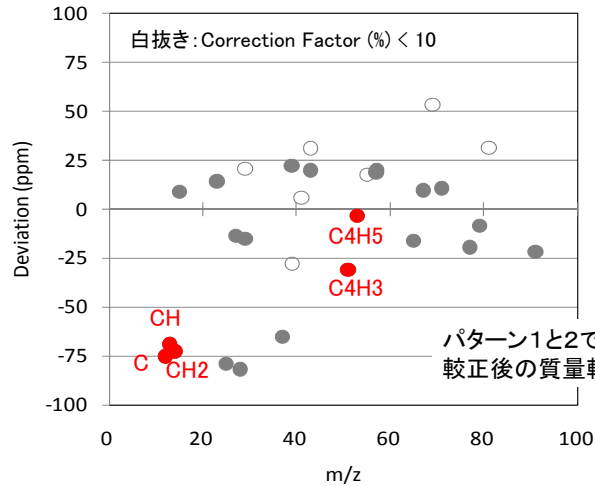


4

# 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

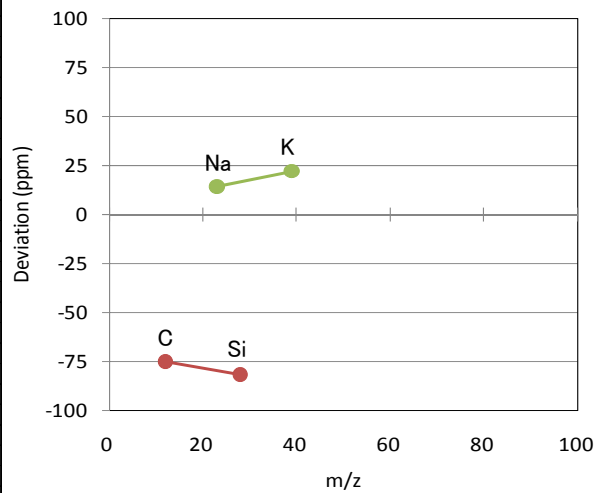


マスキャリブレーションに用いる二次イオンの選択は重要

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
CH群	C6H9	81
	CH	13
	C2H3	27
	C3H5	41
CH2群	C4H7	55
	C5H9	69
	CH2	14
	CH3	15
CH3群	C2H5	29
	C3H7	43
	C4H9	57
	C6H5	77
芳香族	C7H7	91
	CHO	29
CHO群	C2H3O	43
	C3H5O	57
	C4H7O	71

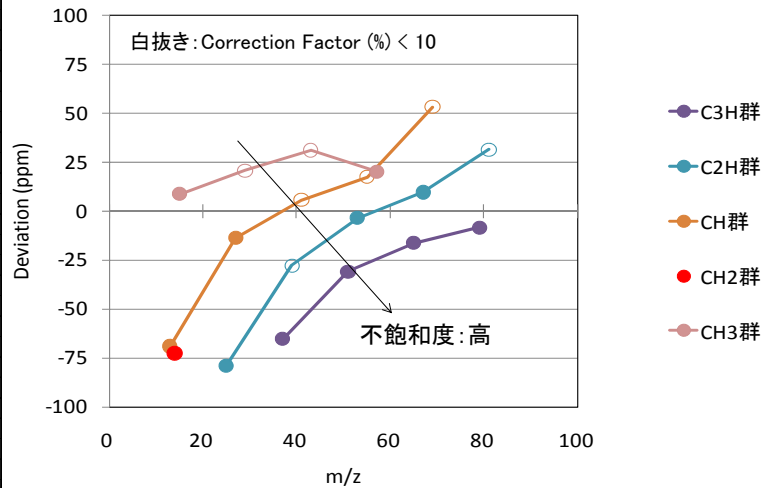


6

# グルーピング：分子

同じ(不)飽和度の成分でグルーピング  
 例) C3H群 = C3H + nCH2 (n = 0, 1, 2, ...)

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
CH群	CH	13
	C2H3	27
	C3H5	41
	C4H7	55
CH2群	CH2	14
	CH3	15
	C2H5	29
CH3群	C3H7	43
	C4H9	57
	C6H5	77
	C7H7	91
芳香族	CHO	29
	C2H3O	43
CHO群	C3H5O	57
	C4H7O	71



(不)飽和度に着目したグルーピングでデータ整理ができそう。

7

•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

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

### 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。



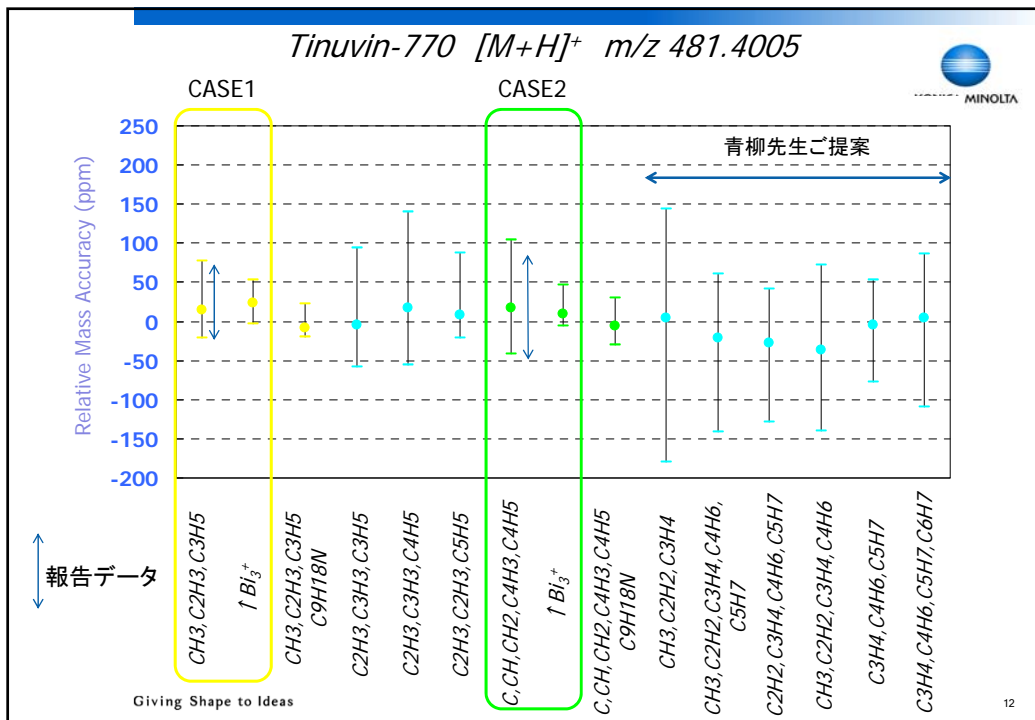
2010年6月  
第36回表面分析研究会, 軽井沢, ナイトセッション

- 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



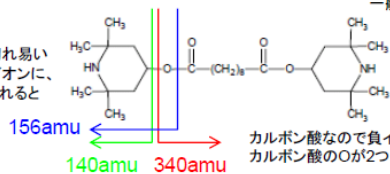
# 2008年阿部さん解説資料



Tinuvin 770 ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS)

アルキル直鎖(-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-の部分)では一般に切れにくい

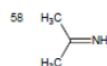
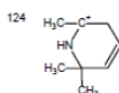
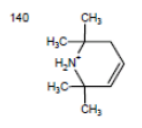
C-O単結合は一般に切れ易い  
アミン側で切れると正イオンに、  
カルボキシル基側で切れると  
負イオンになる



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

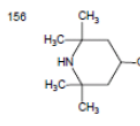
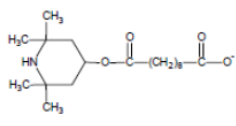
Positive Ions  
481 (M+H)

485 (M-CH<sub>3</sub>)



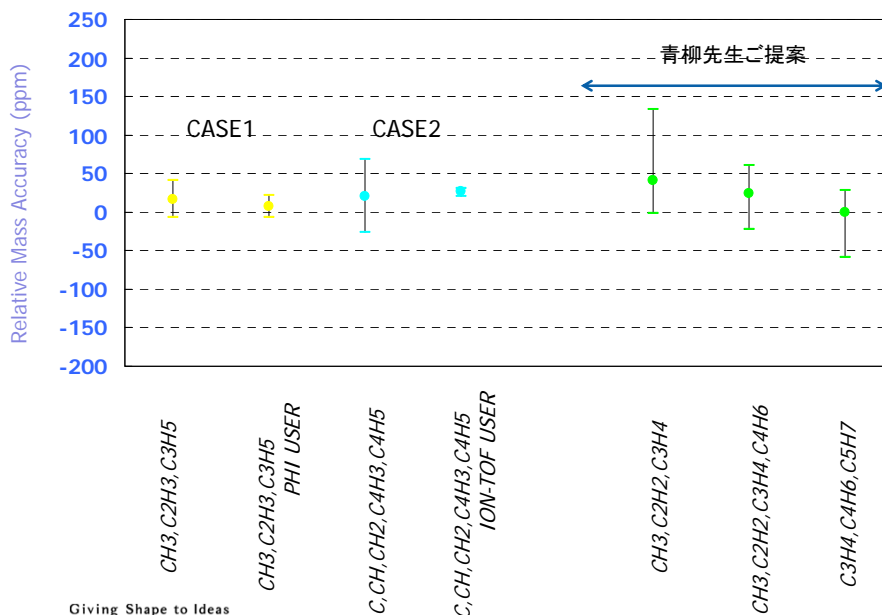
Negative Ions  
470 (M-H)

340

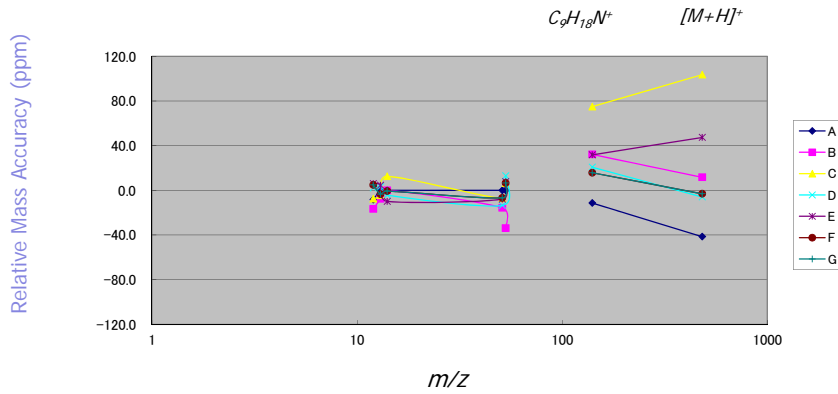


The Static SIMS Library  
© Surface Spectra Ltd., 1999-2002

## Tinuvin-770 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sup>+</sup> m/z 140.1439



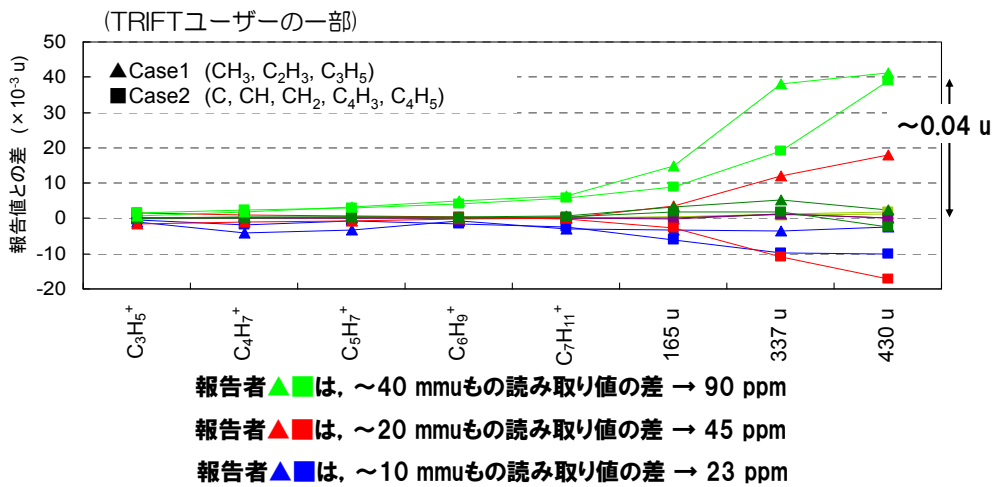
### Tinuvin-770 Case2 C, CH, CH2, C4H3, C4H5



## 質量値の読み取りの差 ~正極性モード~

FURUKAWA ELECTRIC

### 各機関毎の報告値と同一人物による質量較正と読み取り値の差



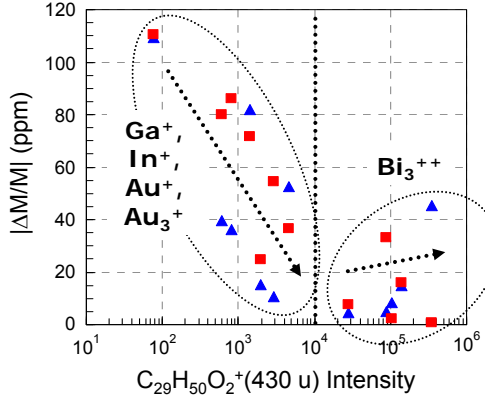


# 12機関間のばらつき比較 ~1次イオン種~

FURUKAWA ELECTRIC

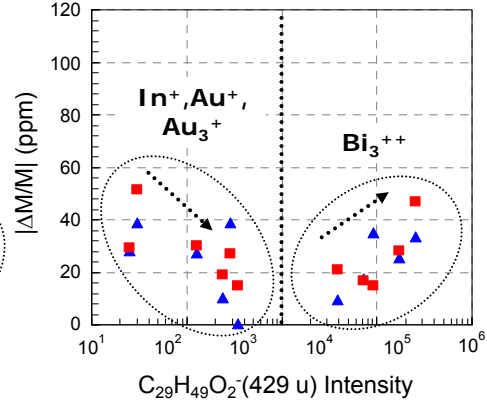
## Positive Mass Spectra

- ▲(case1) CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>
- (case2) C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>



## Negative Mass Spectra

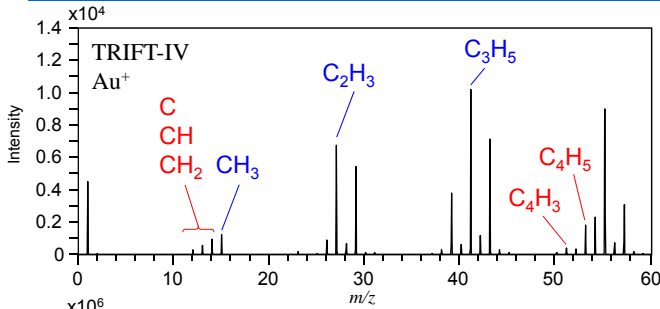
- ▲(case1) CH, C<sub>2</sub>H, C<sub>4</sub>H
- (case2) CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H, C<sub>4</sub>H



- ✓ Ga, In, Auユーザーは低強度グループ, Bi<sub>3</sub>ユーザーは高強度グループ。
- ✓ 正極性モードの方がばらつきが大きい。
- ✓ イオン強度が低くなると, 相対質量精度は悪化する傾向。

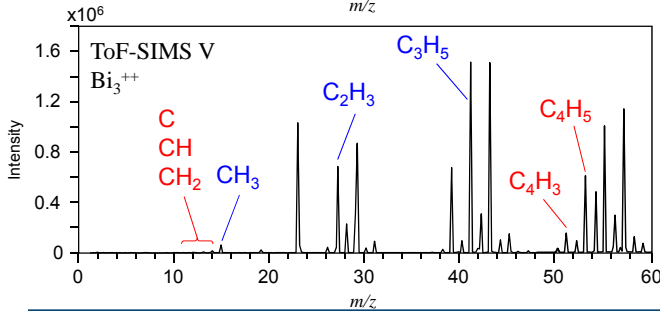
# 質量軸較正に用いるフラグメントイオン

FURUKAWA ELECTRIC



## Au<sup>+</sup>ユーザー

- CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> ... 適切強度ピーク
- C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> ... 低強度ピーク



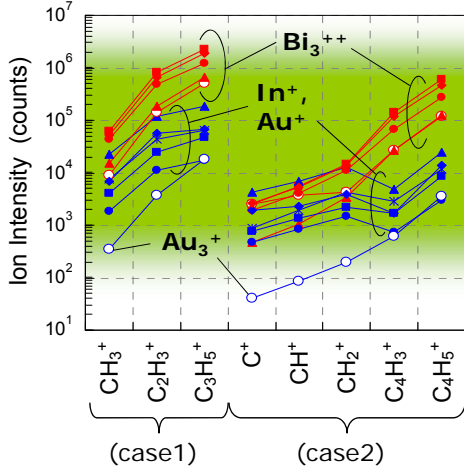
## Bi<sub>3</sub><sup>++</sup>ユーザー

- CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> ... 飽和強度ピーク
- C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> ... 適切強度ピーク

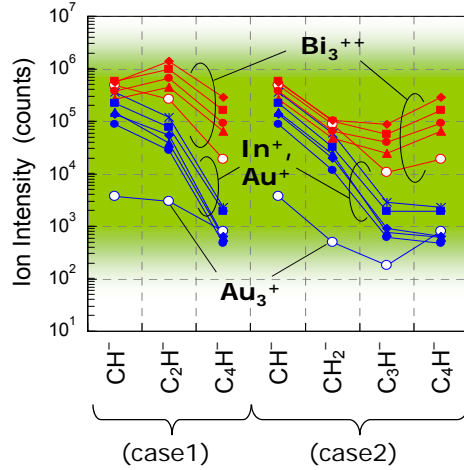
# 12機関間の質量較正イオンの強度ばらつき

FURUKAWA ELECTRIC

## Positive Mass Spectra



## Negative Mass Spectra

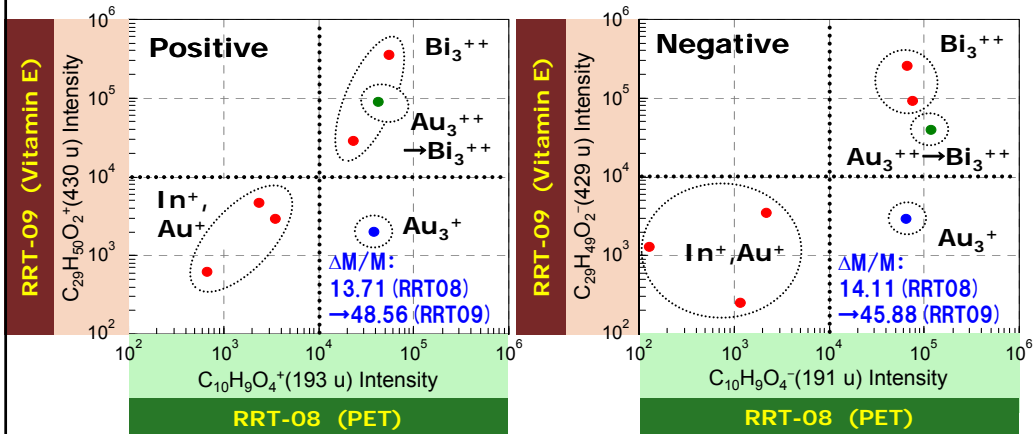


- ✓ Au<sub>3</sub>ユーザーの正極性case2は、積算時間が足りず、明らかに低強度。
- ✓ 負極性のcase1とcase2に大きな差はない。
- ✓ 10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup> counts程度が適切な強度か？

# 積算時間固定の影響

FURUKAWA ELECTRIC

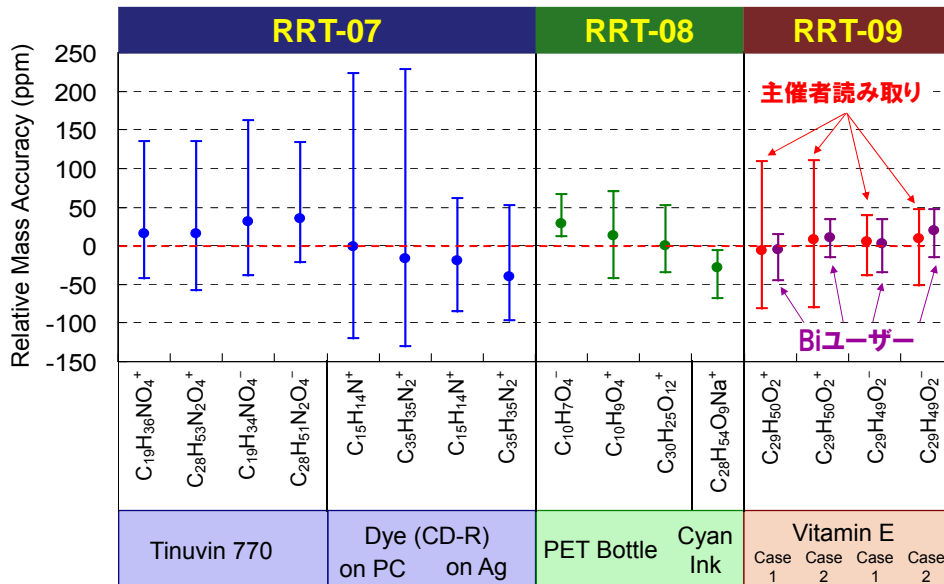
## RRT-08とRRT-09のターゲットイオン強度比較



- ✓ RRT-08のAu<sub>3</sub>ユーザーは、積算時間が十分であるので、高強度グループ。
- ✓ RRT-09のAu<sub>3</sub>ユーザーは、積算時間が足りず、低強度グループへ。
- ✓ Biユーザーは、ION-TOF, TRIFT問わず、高強度グループ。

## 報告値のばらつき範囲の推移

FURUKAWA ELECTRIC



## 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

強く関連している。

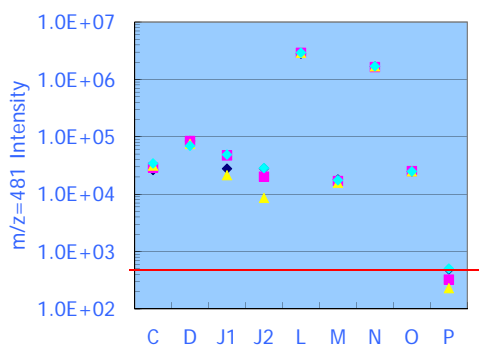
## RRT-10に望ましい条件

FURUKAWA ELECTRIC

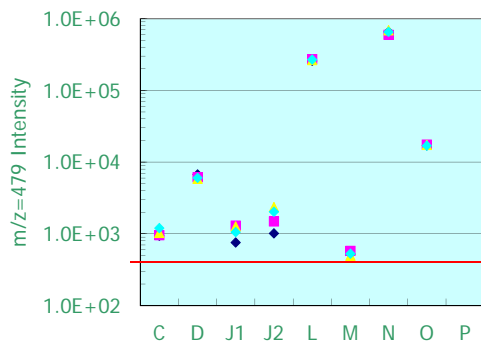
- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差  
→ 各機関の調整方法に依存しない試料, 形態
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性  
→ ピーク読み取り法の固定
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響  
→ Tinuvin770を使用
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価  
→ 可能であれば, 7回繰り返し精度を評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響  
→ 積算時間ではなくイオンドーズ量で揃えるか,  
一定強度(目安)を超えたところまで積算
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや  
高質量側の分子イオン種ピークの強度  
→ 質量校正ピー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

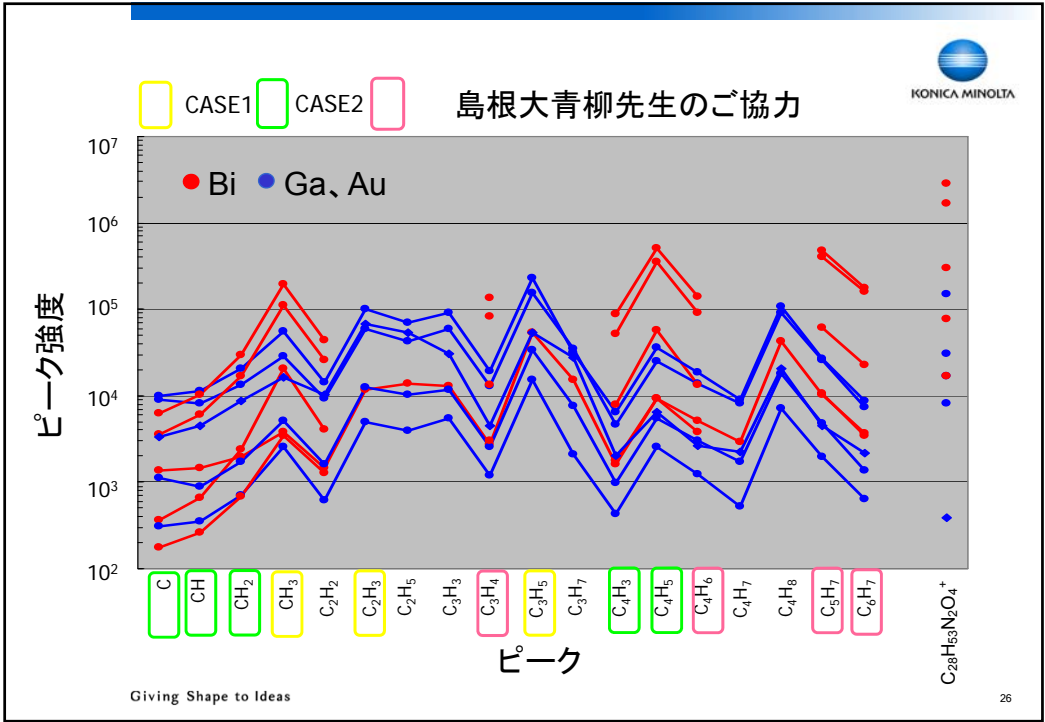
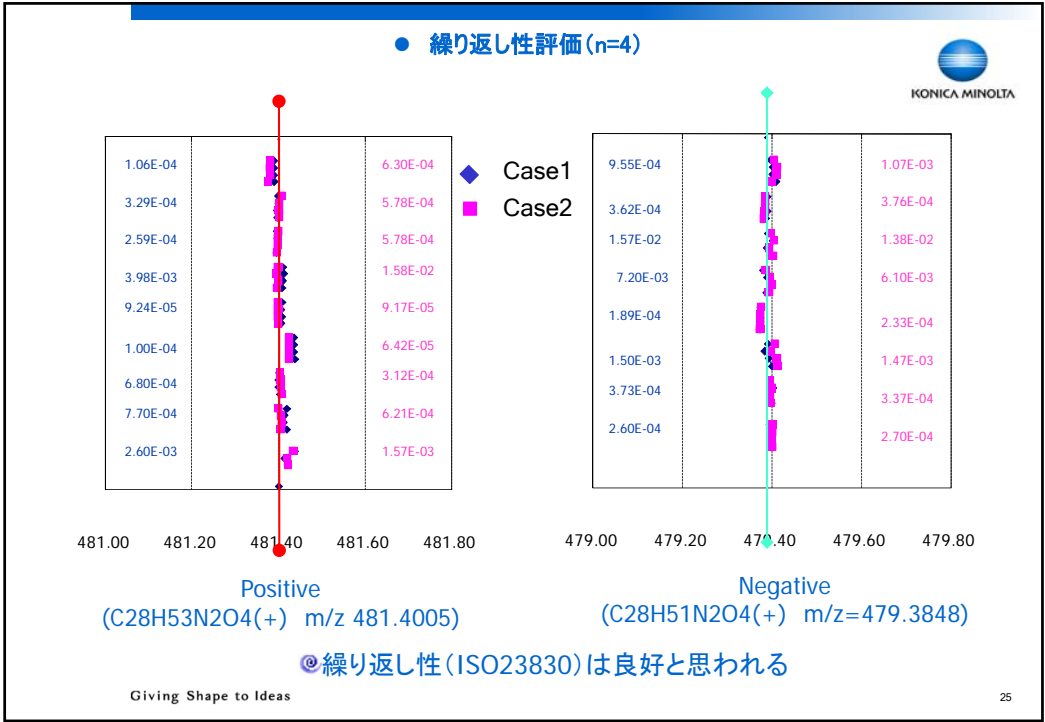


Positive  
(C28H53N2O4(+)) m/z=481.4005

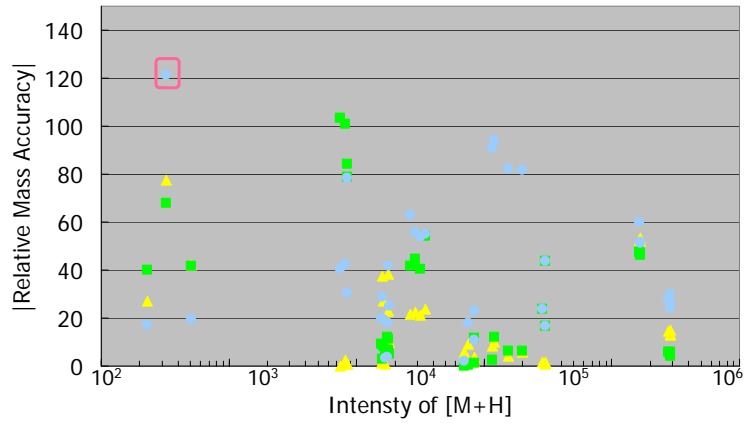


Negative  
(C28H51N2O4(+)) m/z=479.3848

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



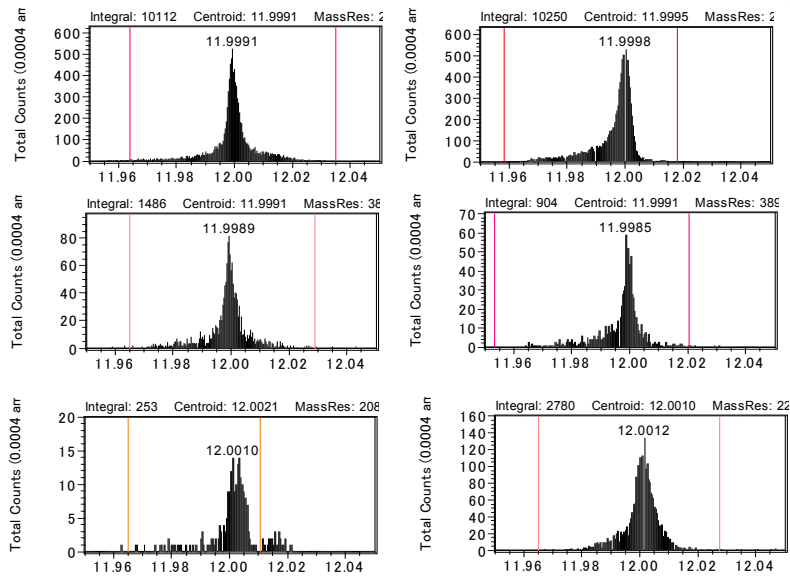
CASE1
   CASE2



強度と相対質量精度の関係  
 (よい領域が存在する?)

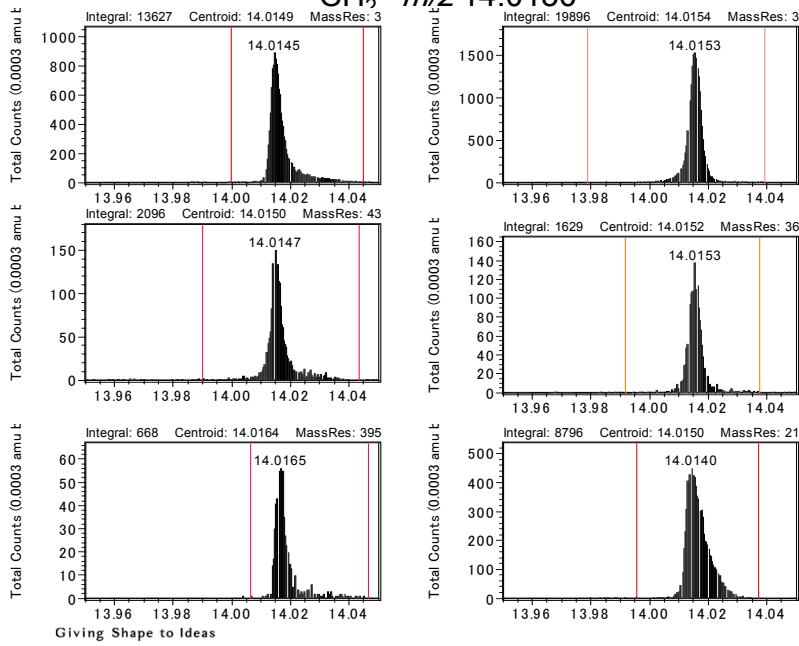
Positive

$C^+$   $m/z$  12.0000



Positive

$\text{CH}_3^+$   $m/z$  14.0156

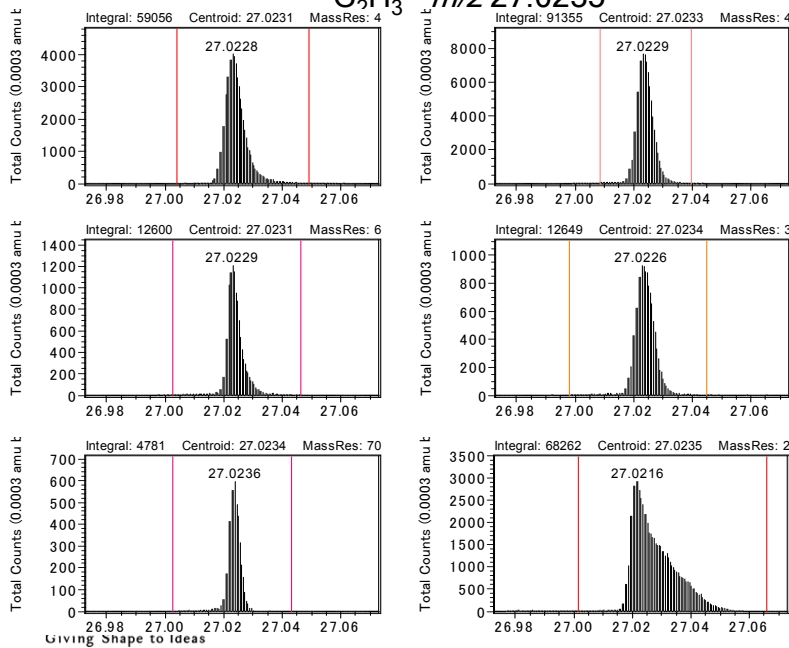


Giving Shape to Ideas

29

Positive

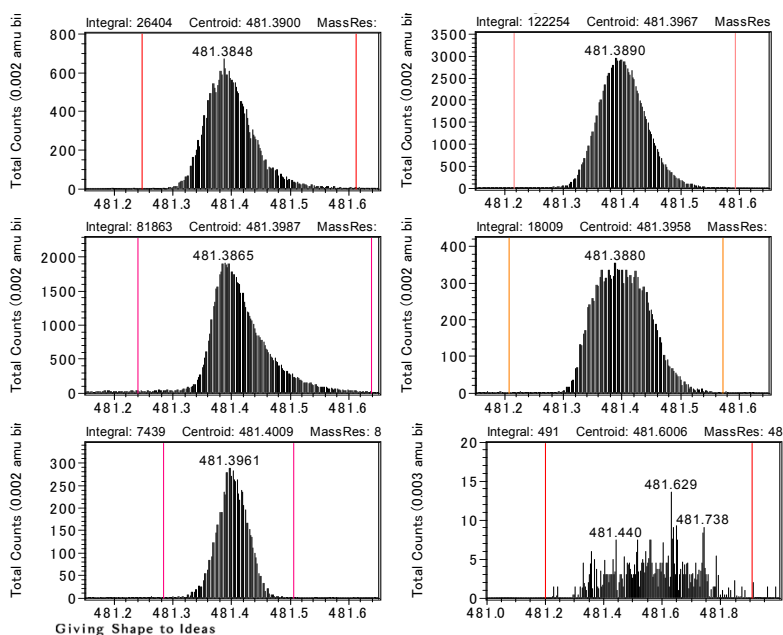
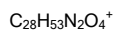
$\text{C}_2\text{H}_3^+$   $m/z$  27.0235



Giving Shape to Ideas

30

## Positive



31

## ピーク位置、形状.



◎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,  $G_A$ , gives a good fit to a wide range of peak shapes where  $M_0$  is the peak centre,  $M$  is the mass, and  $G_0$  is a scaling term

$$G_A = G_0 \exp\left(\frac{-(M - M_0)^2}{2[\sigma - \alpha(M - M_0)]^2}\right) \quad (6)$$

and

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

Where  $\text{FWHM}(\alpha = 0)$  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 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 (Al+とC2H3+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	C2H3
29	SiH	C2H5
41	41K	C3H5
55	C3H3O	C4H7
57	C3H5O	C4H9
43	SiCH3	C3H7
nega		
37	37Cl	C3H

Giving Shape to Ideas