

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。



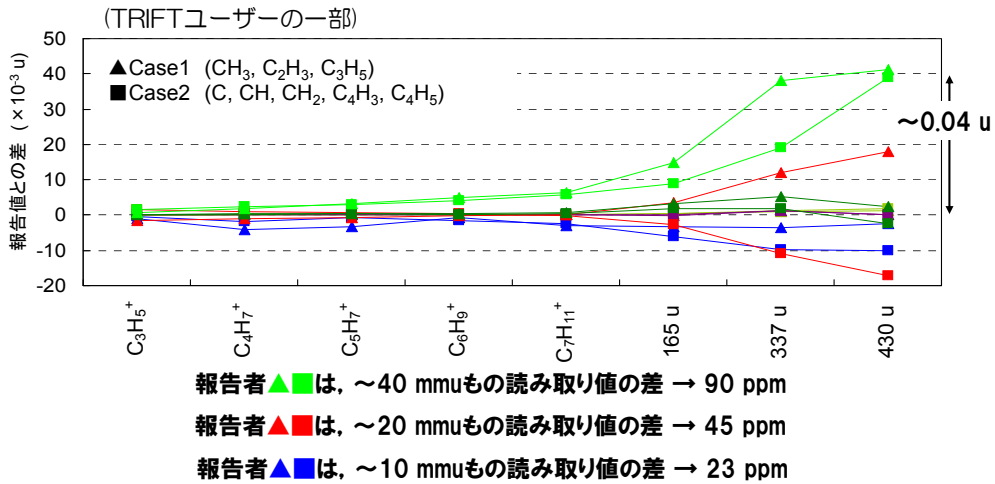
2010年6月
第36回表面分析研究会, 軽井沢, ナイトセッション

- 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

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

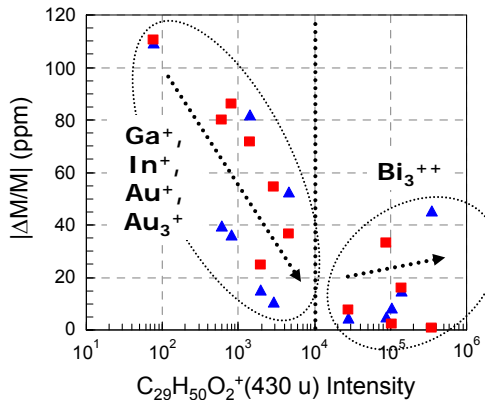


12機関間のばらつき比較 ～1次イオン種～

FURUKAWA ELECTRIC

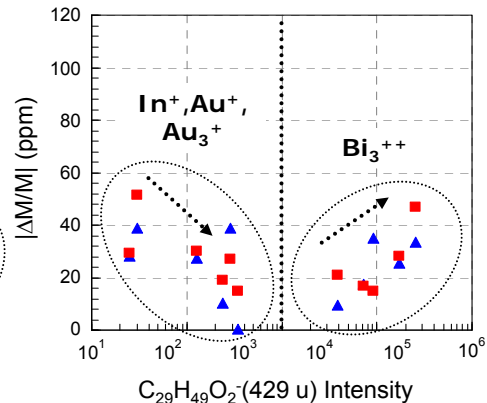
Positive Mass Spectra

▲ (case1) CH₃, C₂H₃, C₃H₅
 ■ (case2) C, CH, CH₂, C₄H₃, C₄H₅



Negative Mass Spectra

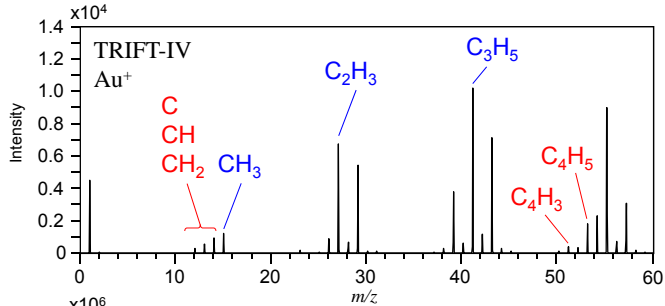
▲ (case1) CH, C₂H, C₄H
 ■ (case2) CH, CH₂, C₃H, C₄H



- ✓ Ga, In, Auユーザーは低強度グループ, Bi₃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。

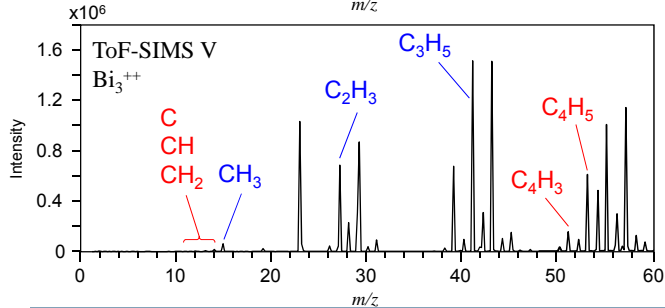
質量軸較正に用いるフラグメントイオン

FURUKAWA ELECTRIC



Au⁺ユーザー

CH₃, C₂H₃, C₃H₅
 ...適切強度ピーク
 C, CH, CH₂, C₄H₃, C₄H₅
 ...低強度ピーク



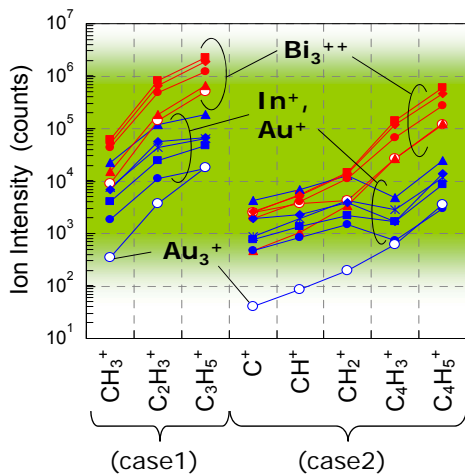
Bi₃⁺⁺ユーザー

CH₃, C₂H₃, C₃H₅
 ...飽和強度ピーク
 C, CH, CH₂, C₄H₃, C₄H₅
 ...適切強度ピーク

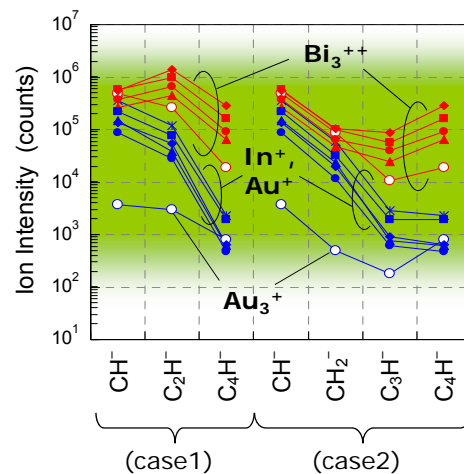
12機関間の質量較正イオンの強度ばらつき

FURUKAWA ELECTRIC

Positive Mass Spectra



Negative Mass Spectra

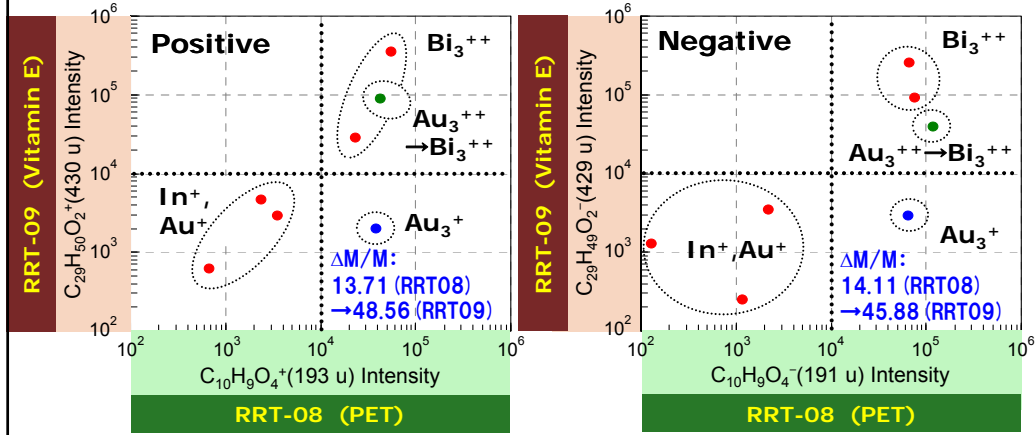


- ✓ Au₃ユーザーの正極性case2は、積算時間が足りず、明らかに低強度。
- ✓ 負極性のcase1とcase2に大きな差はない。
- ✓ 10³~10⁶ counts程度が適切な強度か？

積算時間固定の影響

FURUKAWA ELECTRIC

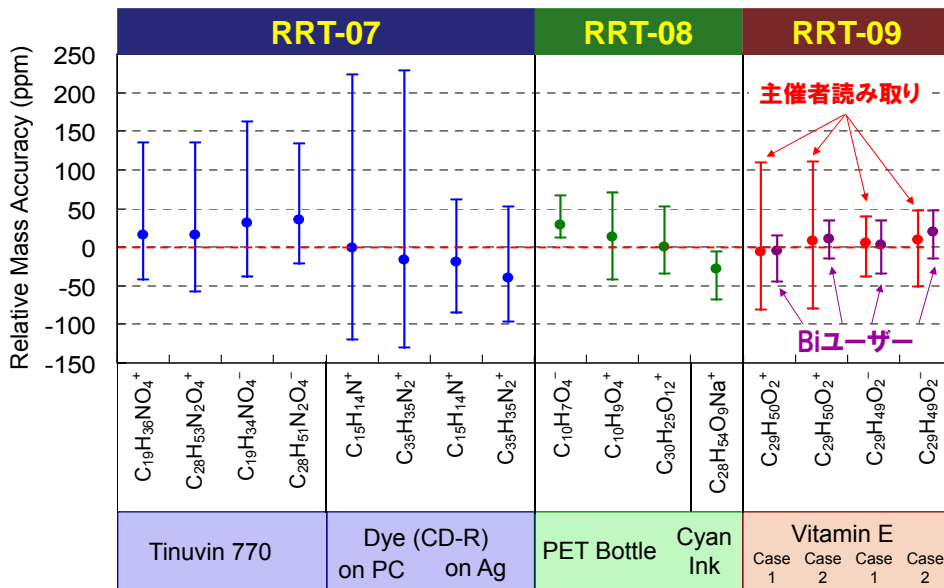
RRT-08とRRT-09のターゲットイオン強度比較



- ✓ RRT-08のAu₃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Au₃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

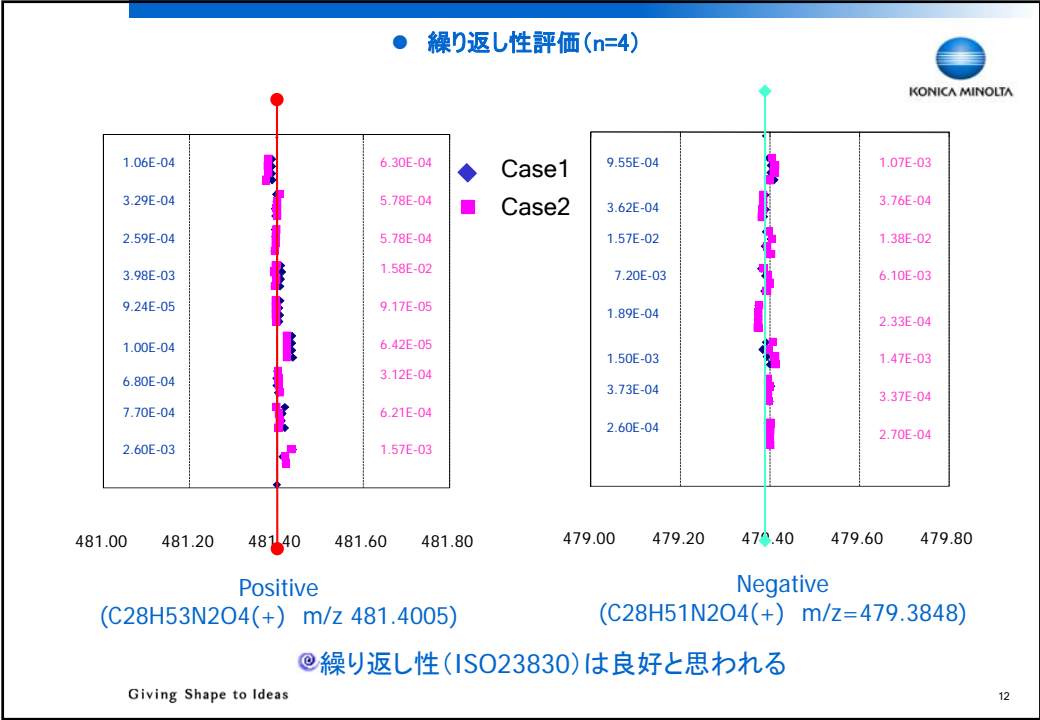
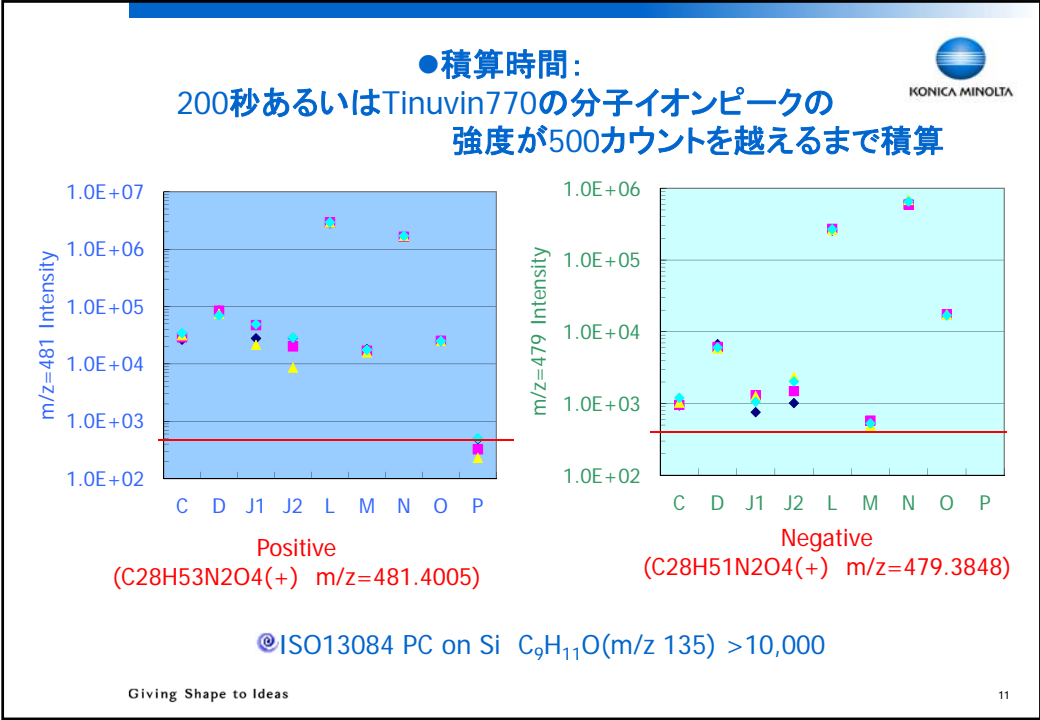
スクリーニング的な要素

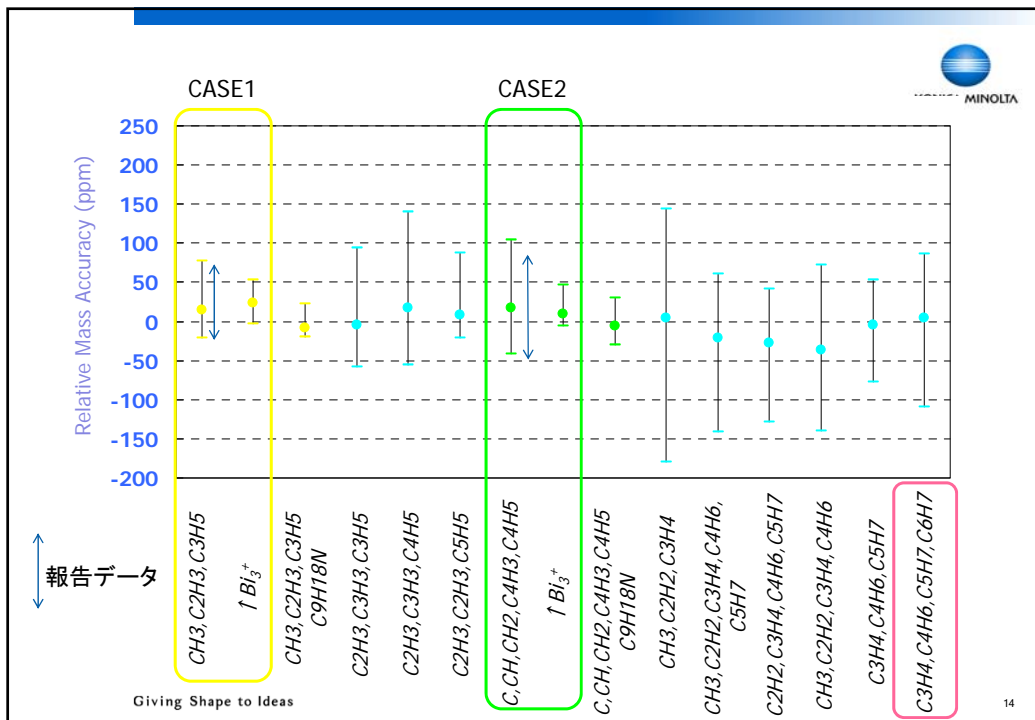
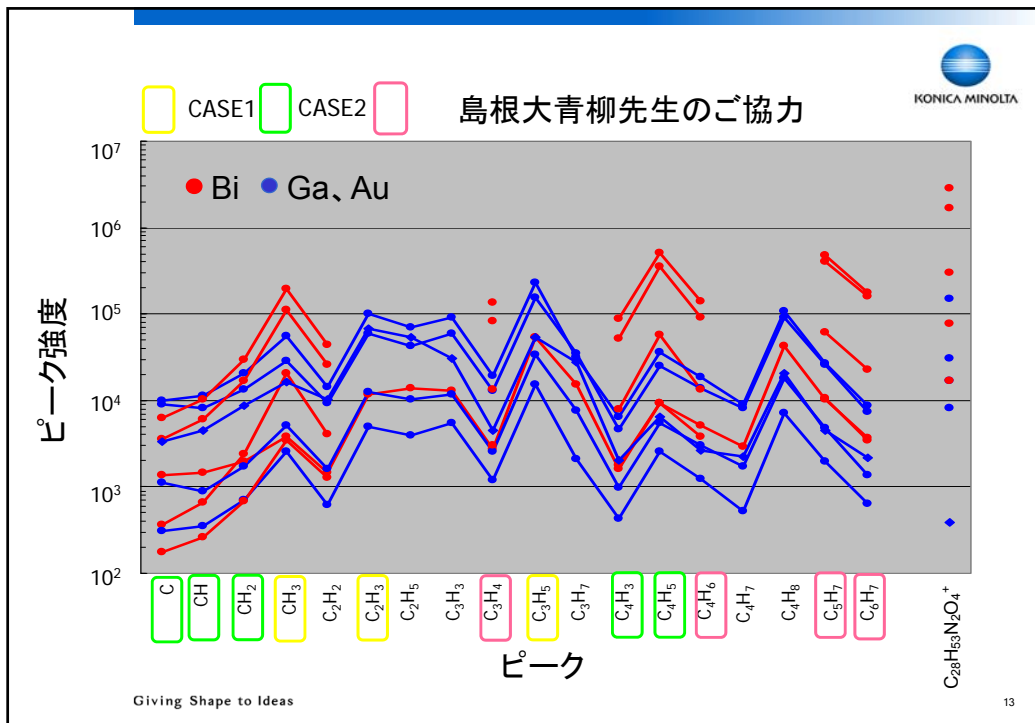
強く関連している。

RRT-10に望ましい条件

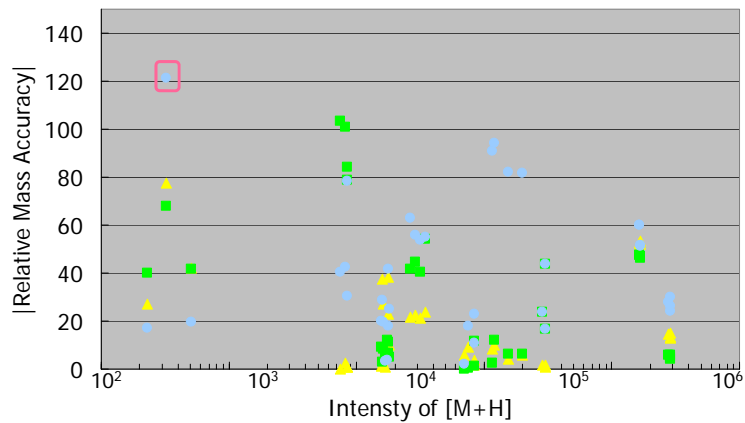
FURUKAWA ELECTRIC

- 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
→ Tinvin770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





□ CASE1 □ CASE2



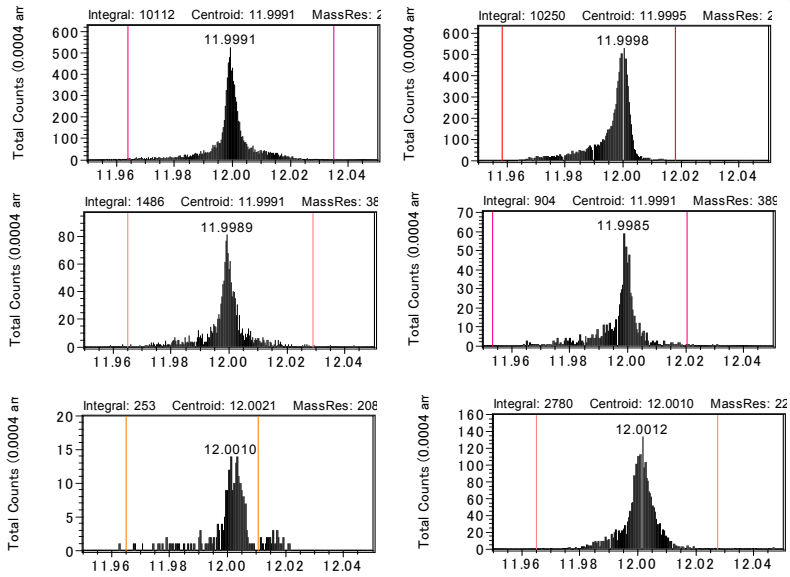
強度と相対質量精度の関係
(よい領域が存在する?)

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

Positive

C^+ m/z 12.0000

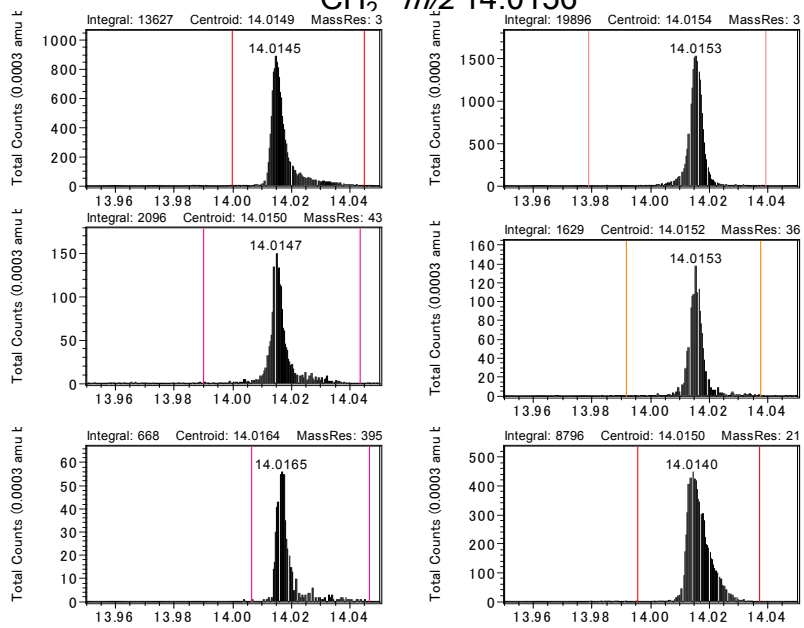


Giving Shape to Ideas

17

Positive

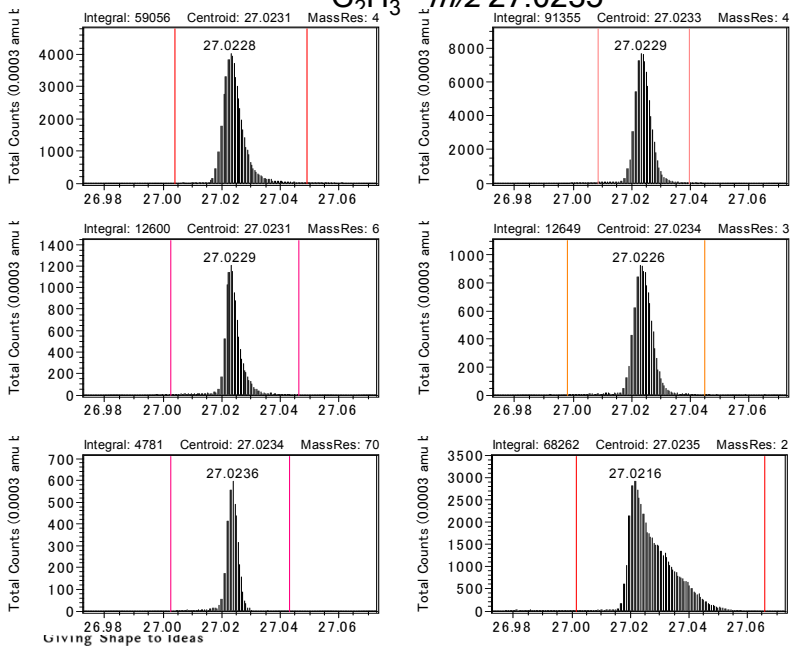
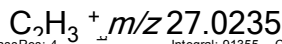
CH_2^+ m/z 14.0156



Giving Shape to Ideas

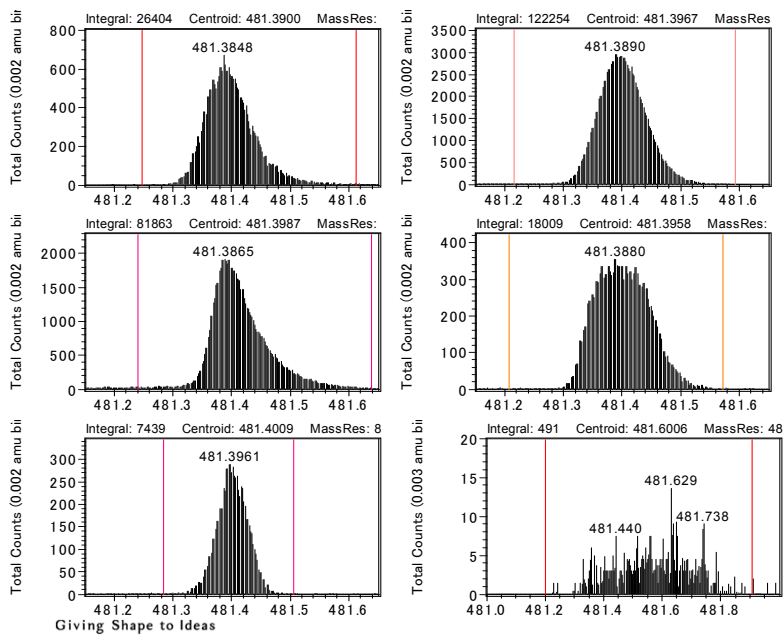
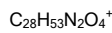
18

Positive



19

Positive



20

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 α 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

21

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_0 (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



22

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C ₂ H ₃ ⁺ 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 ₂ H ₃
29	SiH	C ₂ H ₅
41	41K	C ₃ H ₅
55	C ₃ H ₃ O	C ₄ H ₇
57	C ₃ H ₅ O	C ₄ H ₉
43	SiCH ₃	C ₃ H ₇
nega		
37	37Cl	C ₃ H