

## 外部汚染成分などが共存する PEG・PMA 混合試料の TOF-SIMS データに対する多変量解析の適用

梶原 靖子,<sup>1,2</sup> 青柳 里果,<sup>2,3\*</sup>

三菱ガス化学株式会社 MGC 分析センター, 〒125-8601 葛飾区新宿 6-1-1

2 鳥取大学大学院 連合農学研究科, 〒680-8553 鳥取市湖山町南 4-101

3 島根大学 生物資源科学部, 〒690-8504 松江市西川津町 1060

\*aoyagi@life.shimane-u.ac.jp

(2012 年 10 月 10 日受理; 2013 年 5 月 8 日掲載決定)

基板や外部汚染成分などが共存する 2 種の高分子混合モデル試料より得られた TOF-SIMS データを有意な成分数の決定および純成分のスペクトルの分離という点で相補的な特徴をもつ主成分分析 (PCA) および多変量スペクトル分解 (MCR) にて解析し, 得られた結果を評価した. その結果, PCA は分布の違いなどの特徴的な傾向をもつ物質を把握し, MCR の成分数を推定するのに有用であること, MCR は純成分のスペクトルを分離し, 各純成分の由来を推定するのに有用であることが示唆された. 両多変量解析手法を用いるデータ解析法は未知成分を含む一般的な試料の TOF-SIMS データへの応用も期待される.

## Application of multivariate analysis to TOF-SIMS data of PEG/PMA mixed polymer sample coexisting with contaminants and impurities

Yasuko Kajiwara<sup>1,2</sup> and Satoka Aoyagi<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>MGC Chemical Analysis Center, Mitsubishi Gas Chemical Company, INC.,  
6-1-1 Katsushika-ku, Tokyo, 125-8601, Japan

<sup>2</sup>The United Graduate School of Agricultural Sciences, Tottori University,  
4-101, Tottori-shi, Tottori, 680-8553, Japan

<sup>3</sup>Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University,  
1060 Matsue-shi, Shimane, 690-8504, Japan

\*aoyagi@life.shimane-u.ac.jp

(Received: October 10, 2012; Accepted: May 8, 2013)

Principal component analysis (PCA) and multivariate curve resolution (MCR) were applied to TOF-SIMS data of a polyethylene glycol (PEG) and poly(methacrylic acid) (PMA) mixed polymer sample coexisting with Si wafer, contaminants and impurities. PCA and MCR have complementary features in regard to deciding the significant number of components and separating the pure component spectra. As a result, PCA provides useful information for elucidating the existence of characteristic components and estimating the number of components for MCR. On the other hand, MCR is useful for separating the pure component spectra and estimating the origin of each pure component. Combination of these multivariate analysis methods is expected to be applicable to TOF-SIMS data of a wide variety of samples including unknown constituents.

## 1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は, ppm レベルの高い検出感度と数 100 nm の高い空間分解能を有することから, 幅広い分野において, 材料, プロセス, デバイスなどの評価に用いられている. しかし, 有機物の高分子量体または生体高分子などの場合, 複雑なフラグメント化により, スペクトルの解釈は困難となる. そのため, 近年 TOF-SIMS 分野においても多変量解析を利用したスペクトル解析が行われている[1, 2].

多変量解析は, 複数の変量をもつデータが同時に得られるときにこれを一括して分析する方法であり, 複数の変量を少数の成分で解釈することができる. TOF-SIMS のデータ解析としては, 主成分分析 (PCA: principal component analysis) が最もよく応用されている[1, 2]. PCA は, 多変量の情報のばらつきが最大になるように元の情報を合成し, 主成分という新たな変量へ変換する手法であり, 試料に含まれる特徴的な傾向を引き出すことができる. 主成分のばらつきの大きさは, 分散・共分散行列の固有値として示され, 各主成分の固有値を全主成分の固有値の合計で割った寄与率から, 各主成分が元の情報をどの程度反映しているかが分かる. そして, 主成分数をどこまで取り上げるかについては, 固有値が急激に減少する直前までや各主成分の寄与率を足した累積寄与率が 80 % 以上となることなどが目安となる[3]. ただし, PCA で得られる主成分は統計的に重要な要素が抽出されたものなので, 直接物理的に意味のあるスペクトルに反映できるとは限らない. 一方, 純成分のスペクトルの分離を目的とする場合は, 多変量スペクトル分解 (MCR: multivariate component analysis) [4]が応用されている[5]. MCR は, あらかじめ成分数を決め, 負の値を含まないという拘束条件下で, 混合スペクトルから各純成分のスペクトルと相対濃度 (分布) を分離する手法である[4, 5]. そのため, MCR より得られる純成分は直接スペクトルを反映する可能性が高い. ただし, MCR では成分数を初期値として入力するため, 成分数の妥当性は分離されたスペクトルと実際の組成とを比較するなどして判断しなければならない.

そこで本研究では, 複数成分を含む試料の TOF-SIMS データの解析法として, 有意な成分数の決定および純成分のスペクトルの分離という点で相補的な特徴をもつ PCA および MCR に着目した. PCA で推奨された成分数をそのまま MCR の成分数

とみなすことはできないが, PCA で特徴の異なる物質の種類が明確に分類されれば, PCA で分類された物質数を MCR の成分数の指標として用いることができると考えた. 一方, PCA で得られる主成分の由来を推定することが困難な場合でも, MCR で分離されたスペクトルを参考にすることで, 試料に含まれる複数成分の由来がより明確になると考えた. 複数成分を含むモデル試料には, 基板成分および外部汚染や不純物成分が共存する 2 種の高分子混合試料を用い, モデル試料の TOF-SIMS データに対する適用結果から, 両多変量解析手法を用いることの有用性について評価した.

## 2. 実験方法

高分子混合試料には, Si wafer (Kyodo international, Inc., Kawasaki) 上にスピコートした平均分子量 600 の Polyethylene glycol (PEG600, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Osaka) および Poly(methacrylic acid) (PMA, Polysciences, Inc., Warrington, PA) の混合物を用いた. また, PCA による負荷量結果および MCR による成分のスペクトル結果を評価するため, Si wafer 上に PEG または PMA のみスピコートした試料 (リファレンス) および基板として用いた Si wafer (ブランク) のスペクトル分析も行った.

### 2-1. 試料調整

リファレンス試料は, スピコートにて, 4000 rpm で回転する 1 cm 角の Si wafer 上に 0.01 g/mL の PEG のトルエン溶解液または 0.005 g/mL の PMA のトルエン分散液をそれぞれ 50  $\mu$ L 滴下して調整した. 高分子混合試料は, スピコートにて, 4000 rpm で回転する 1 cm 角の Si wafer 上に PEG の溶解液および PMA の分散液の混合液を 50  $\mu$ L 滴下して調整した.

### 2-2. TOF-SIMS 測定条件

各試料は TFS-2100 TRIFT (Ulvac-Phi, Inc., Chigasaki) を用いて測定した. 1 次イオン源は  $^{69}\text{Ga}^+$  を用い, 加速エネルギーは 12 keV, 電流値は 1.5 nA に調整した. 測定時の真空度は  $9.6 \times 10^{-9}$  Torr 以下, 質量測定範囲は  $m/z$  2 ~ 1000, 測定領域は 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  であり, いずれの測定時にも電子中和銃は使用しなかった. 高分子混合試料の RAW データは unbunch モード ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$  の質量分解能  $m/\Delta m=800$ ) で取得し, イオンドーズ量は  $1.3 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> とした.

### 2-3. 解析方法

多変量解析は, Matlab (The MathWorks, Inc., Natick,

MA)上で動作する PLS\_Toolbox および MIA\_Toolbox (Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, WA)を用いて実施した. PCA および MCR の解析に用いたスペクトルのピーク抽出範囲は  $m/z$  10 ~ 200 で, 解析に用いたピークの数 は 231 本であった.

データ前処理法には, データ群の重心を原点に変換する mean-centering, mean-centering の後に各変量の分散の大きさをそろえる auto scaling, square mean scaling と同義の Poisson scaling を用いて, 得られた解析結果を比較した. なお, TOF-SIMS データが Poisson 分布に従う場合は[6], TOF-SIMS データに Poisson scaling をかけることにより, ノイズの影響を低減させ, 解析結果に本来の化学的性質をより良く反映させる効果が期待される.

### 3. 結果と考察

#### 3-1. TOF-SIMS 測定結果

高分子混合試料の TOF-SIMS スペクトルを Fig. 1, リファレンス試料およびブランク試料の TOF-SIMS スペクトルを Fig. 2 に示す. PEG のリファレンス試料からは, PEG 由来のフラグメントイオンとして  $C_2H_5O^+$ ,  $C_3H_7O^+$ ,  $C_4H_9O^+$ ,  $C_4H_9O_2^+$ , PMA のリファレンス試料からは PMA 由来のフラグメントイオンとして  $C_2H_3^+$ ,  $C_3H_5^+$ ,  $C_4H_9^+$  が特徴的な二次イオンとして検出された. 高分子混合試料からも各高分子に特徴的な二次イオンが検出されたが, Si wafer 由来の  $Si^+$  の他, 外部汚染や不純物由来と考えられる  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  も高強度で検出された. 高分子混合試料の全二次イオン像を Fig.3 (a), PEG に特徴的な二次イオンである  $C_2H_5O^+$ , PMA に特徴的な二次イオンである  $C_2H_3^+$ , Si wafer 由来の  $Si^+$ , 外部汚染や不純物由来と考えられる  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  の各二次イオン像を Fig.3 (b)~(g)に示す. 各二次イオン像から, PEG は Si wafer 上に広い範囲にわたって分布しているのに対し, PMA は局所的に分布していること, また,  $K^+$  は PEG,  $Ca^+$  は PMA とほぼ同じ箇所に分布し,  $Na^+$  は粒子状の塊として特異的な分布をしていることが分かった.

そこで本研究では, 基板成分 (Si wafer), 外部汚染や不純物成分 ( $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$ ) が共存する 2 種の高分子成分 (PEG, PMA) を含むモデル試料の TOF-SIMS データに PCA および MCR を適用し, 解析結果からそれぞれどのような情報が得られるのかを調べ, 両多変量解析手法を用いることの有用性について評価した.

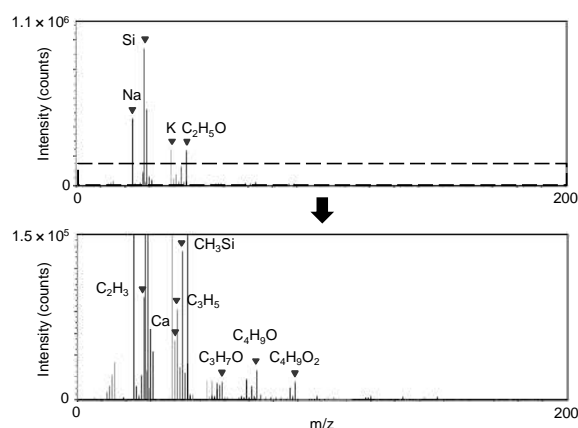


Fig. 1 A typical TOF-SIMS spectrum of the PEG/PMA polymer sample.

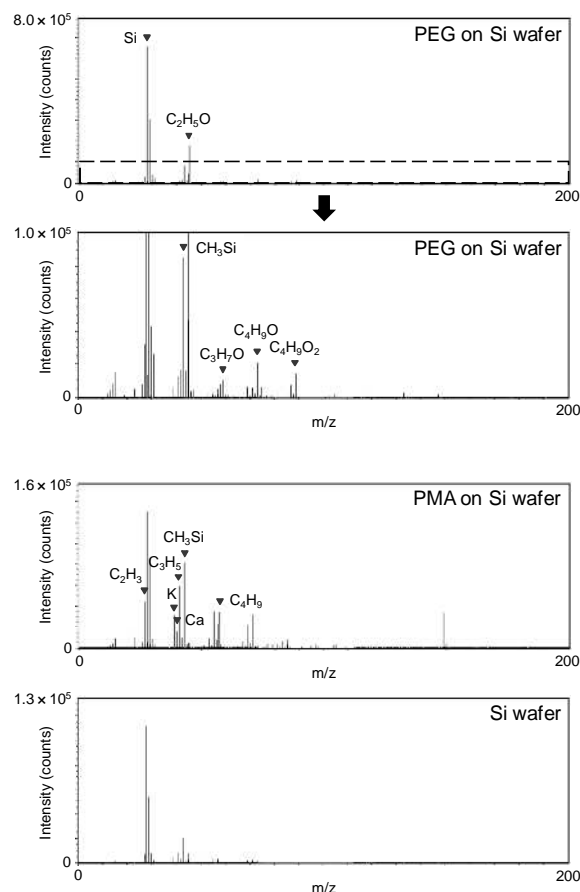


Fig. 2 Positive secondary ion mass spectra of reference and blank samples.

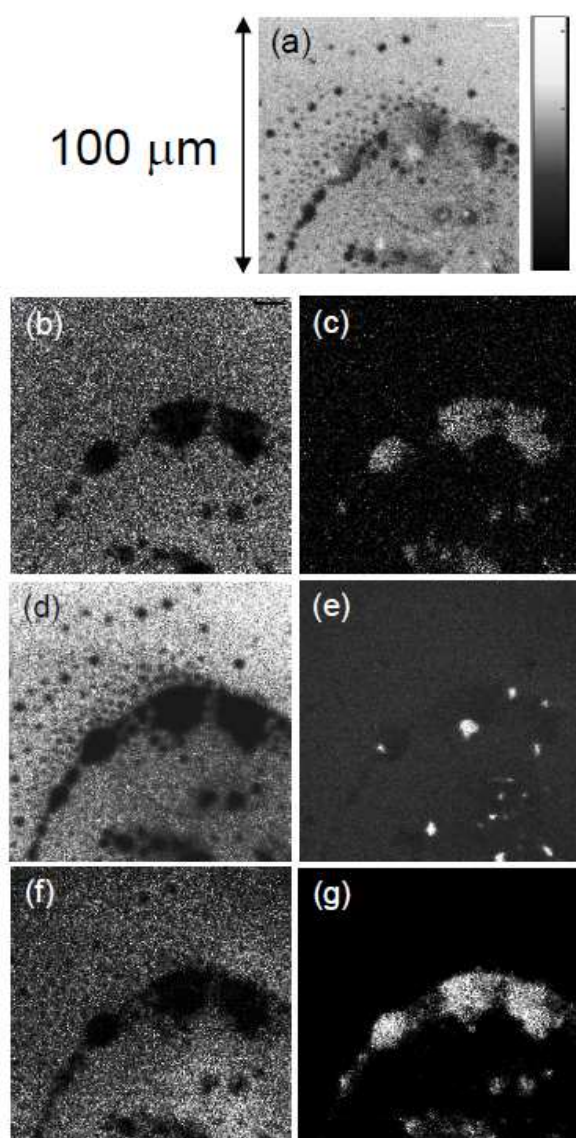


Fig. 3 Positive secondary ion images of PEG/PMA mixed polymer sample. (a) Total ion image, (b)  $C_2H_5O^+$  (PEG), (c)  $C_2H_3^+$  (PMA), (d)  $Si^+$ , (e)  $Na^+$ , (f)  $K^+$ , (g)  $Ca^+$ .

### 3-2. PCA 結果

PCA では、データ群の重心を原点に変換する mean-centering および auto scaling が、各変量のばらつきを最大化する主成分軸を定めて試料に含まれる特徴的な傾向を効果的に引きだすデータ前処理法として有効である。そこで今回は、mean-centering および auto scaling にて前処理をしたデータの PCA 結果を比較した。PCA の得点結果を Fig. 4、負荷量結果を Fig. 5 に示す。なお、PLS-Toolbox による主成分数の推奨値はいずれも 4 成分であったので、第四主成分までの結果を示した。

Mean-centering でデータの前処理をすると、Fig.3 (d), (f), (b)に示した  $Si$ ,  $K$ ,  $C_2H_5O$  (PEG) のような広範囲の分布をもつ物質が PC1 の正の成分、Fig.3 (g), (c)に示した  $Ca$ ,  $C_2H_3$  (PMA) のような局所的な分布をもつ物質が PC1 の負の成分に抽出され、PC2 には正の成分に外部汚染由来と考えられる  $Na$ 、負の成分に  $K$  や PEG 由来の物質が抽出された。一方、auto scaling でデータの前処理をすると、 $Ca$ , PMA のような局所的な分布をもつ物質が PC1 の正の成分、 $Si$ ,  $K$ , PEG のような広範囲の分布をもつ物質が PC1 の負の成分として抽出され、PC2 には正の成分に  $Si$  wafer および  $Ca$  や PMA 由来の物質、負の成分に  $K$  や PEG 由来の物質が抽出された。なお、PC1 の寄与率が 5.61% と極端に小さくなったのは、 $Si^+$  などの高強度の二次イオンの影響が抑えられたためだと考えられる。また、PC3 および PC4 は均一な分布を示すことから、いずれも主にノイズや全体に共通する要素を反映していると考えられる。

これより、mean-centering 処理後の PCA 結果から、広範囲の分布をもつ成分、局所的な分布をもつ成分、外部汚染成分由来の  $Na$  を主体とする成分、 $Si$  wafer 以外の広範囲の分布をもつ成分の 4 つ成分の存在が示された。一方、auto scaling 処理後の PCA 結果からは、局所的な分布をもつ成分、広範囲の分布をもつ成分、 $Si$  wafer と局所的な分布をもつ物質からなる成分、 $Si$  wafer 以外の広範囲の分布をもつ成分の 4 つの成分の存在が示された。

本モデル試料の TOF-SIMS データにおいては、mean-centering 処理後の PCA 結果に  $Na$  といった特異的な分布をもつ物質の差異が明確に示された。また、広範囲の分布をもつ物質の中から  $K$ , PEG のような  $Si$  wafer 以外の成分が PC2 に分離されたことから、広範囲の分布をもつ物質のうち、 $Si$  を主体とする成分と  $K$ , PEG のような  $Si$  wafer 以外の成分とが異なる成分として MCR で分離される可能性が示唆された。よって、mean-centering 処理後の PCA 結果から、 $Si$  を主体とする成分、 $Na$  を主体とする成分、 $Ca$ , PMA のような局所的な分布をもつ成分、 $K$ , PEG のような  $Si$  wafer 以外の広範囲の分布をもつ成分の 4 つの成分が MCR で分離される可能性があると考えた。ただし、低強度の二次イオンに由来する成分に着目する場合は、高強度の二次イオンの影響を抑えた auto scaling 処理後の PCA 結果が MCR の成分数の推定に有用な情報を与える可能性もあると考えられる。

以上の結果から、PCA は複数成分を含む試料の

TOF-SIMS データから分布の違いなどの特徴的な傾向をもつ物質の存在を把握するのに有用なことが確認された。一方, MCR では, 同一の分布を示す成分であっても, 成分数を増やすことにより, 別の純成分のスペクトルとして分離されることがある。そのため, 別の手法で適切な成分数を推定するための指標を求め必要があるが, 本 PCA 結果は MCR の成分数を決定する際の指標としても有用なことが確認された。

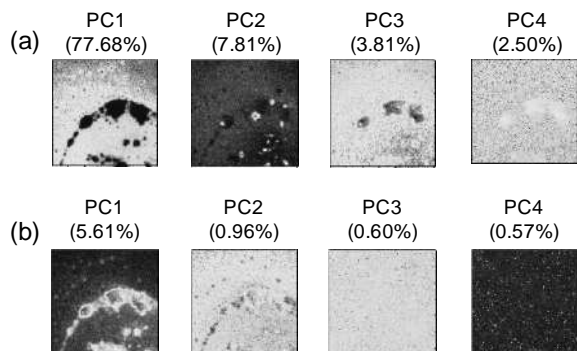


Fig. 4 PCA scores. (a) Mean-centering, (b) auto scaling.

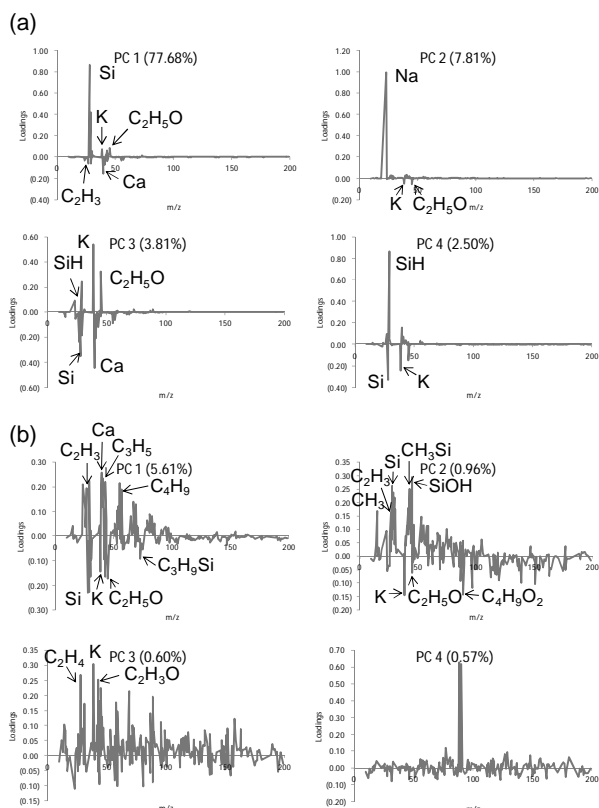


Fig. 5 PCA Loadings. (a) Mean-centering: PC1 (77.68 %), PC2 (7.81 %), PC3 (3.81 %), PC4 (2.50 %), (b) auto scaling: PC1 (5.61 %), PC2 (0.96 %), PC3 (0.60 %), PC4 (0.57 %).

### 3.3. MCR 結果

MCR では, TOF-SIMS データの前処理として Poisson scaling が一般に推奨されている[4]。そのため, 本研究では Poisson scaling 処理前後のデータの MCR 結果を比較した。成分数は, PCA の結果を基に Si を主体とする成分, Na を主体とする成分, Ca, PMA のような局所的な分布をもつ成分, K, PEG のような Si wafer 以外の広範囲の分布をもつ成分の 4 つとした。Poisson scaling 処理前後の成分の分布結果を Fig. 6 に, 成分の分布結果の類似したものを対応させて示す。Poisson scaling 処理前後で各成分の分布に違いは見られなかったが, スペクトルを比較したところ, Poisson scaling で前処理をしたデータでは, 特に成分 2 および成分 4 において, 強度の小さい二次イオンが相対的に強調されていた (Fig. 7)。

MCR はデータ前処理の影響を受けにくい手法と言われており[5], 本研究においても, Poisson scaling 前後の解析結果はほぼ同様の傾向を示した。ただし, TOF-SIMS データが Poisson 分布に従う場合は, 強度の小さい二次イオンピークほどノイズの影響は大きくなる[6]。このような場合, Poisson scaling は低強度の二次イオンピークにおけるノイズの影響を低減するとともに, 当該二次イオンを強調して示すのに有用だと考えられる。本研究においても, Poisson scaling により低強度の二次イオンが相対的に強調されたことから, Poisson scaling は低強度の二次イオンをより明確に示すのに有用であることが確認された。

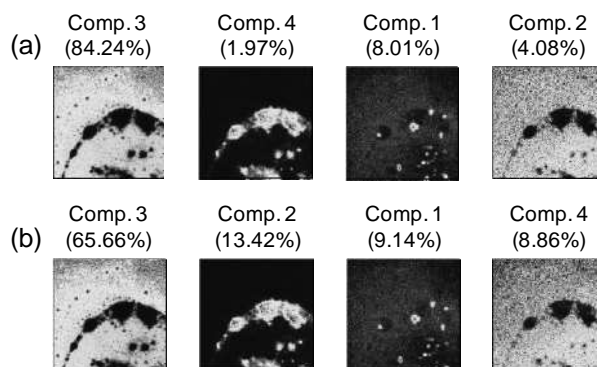


Fig. 6 Images of components by MCR with no scaled and scaled data. (a) No scaling, (b) Poisson scaling.

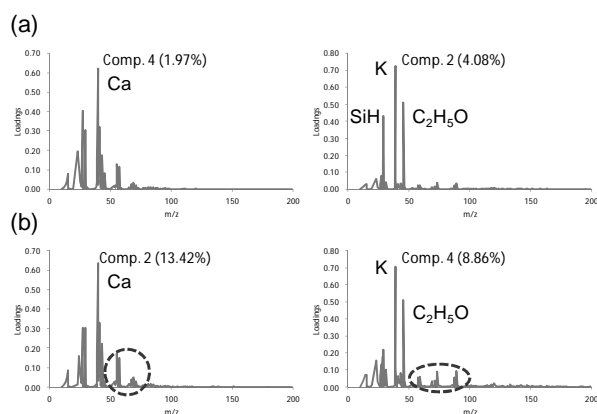


Fig. 7 Comparison of spectra obtained by MCR between no scaling (a) and Poisson scaling (b). (a) No scaling: Comp.4 (1.97 %), Comp.2 (4.08 %), (b) Poisson scaling: Comp.2 (13.42 %), Comp.4 (8.86 %). The peaks marked with circles were enhanced after preprocessed with Poisson scaling.

Fig. 8 に Poisson scaling で前処理をしたデータの MCR 結果を寄与率の大きい方から順に示す。

MCR により抽出された成分のスペクトルを Fig. 2 に示したりファレンス試料の TOF-SIMS スペクトルと比較すると、成分 3 には Si wafer 由来の Si、成分 2 には不純物由来と考えられる Ca と PMA に特徴的な二次イオン、成分 1 には外部汚染由来と考えられる Na、成分 4 には不純物由来と考えられる K と PEG に特徴的な二次イオンが抽出されていた。

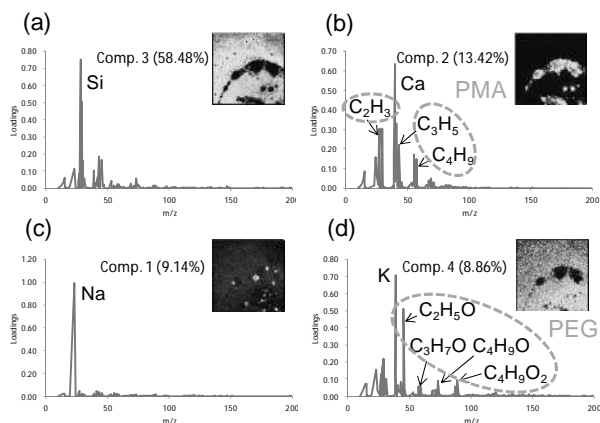


Fig. 8 MCR results after preprocessed with Poisson scaling. (a) Comp.3 (58.48 %), (b) Comp.2 (13.42 %), (c) Comp.1 (9.14 %), (d) Comp.4 (8.86 %).

以上の結果から、モデル試料の TOF-SIMS データより得られた MCR 結果には、Si wafer、外部汚染由来成分、不純物成分を含んだ PEG および PMA の各

成分を反映したスペクトルが分離されていると判断した。

これより、MCR は複数成分を含む試料の TOF-SIMS データから純成分のスペクトルを分離し、各純成分の由来を推定するのに有用であると考えられた。

#### 4. まとめ

基板や外部汚染成分などが共存する 2 種の高分子混合試料の TOF-SIMS データに PCA および MCR を適用し、両多変量解析手法を用いることの有用性について評価した。

その結果、PCA 結果から分布の違いといった特徴的な傾向をもつ物質を明確に把握できること、PCA で示唆された成分数を基に Poisson scaling でデータの前処理をして得られた MCR 結果には、基板成分、外部汚染、不純物成分を含む 2 種の高分子成分に由来するスペクトルが分離されていることが分かった。

これより、複数成分を含む試料の TOF-SIMS データにおいて、PCA は分布の違いなどの特徴的な傾向をもつ物質を把握し、MCR の成分数を推定するのに有用であり、MCR は純成分のスペクトルを分離し、純成分の由来を推定するのに有用であると考えられた。

未知成分を含む一般的な試料の TOF-SIMS データに対しても本手法を汎用的に用いるためには、本モデル試料と類似した系やその他様々な系に対しても検討を行って本手法の信頼性や拡張性を検証する必要があり、これは今後の課題である。

#### 5. 参考文献

- [1] M. S. Wagner, D. J. Graham, B. D. Ratner and D. G. Castner, *Surf. Sci.* **570**, 78 (2004).
- [2] B. J. Tyler, *Appl. Surface Sci.* **252**, 6875 (2006).
- [3] 尾崎幸洋・宇田明史・赤井俊雄, 化学者のための多変量解析, 鈴木俊男編, 第 2 章, pp. 24, 講談社 (2002).
- [4] S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi, *Mater. Trans.* **50**, 964 (2009).
- [5] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, I. W. Fletcher and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **41**, 653 (2009).
- [6] M. R. Keenan and P. G. Kotula, *Surf. Interface Anal.* **36**, 203 (2004).