

解説

多変量解析を用いた ToF-SIMS スペクトル解釈

横山 有太, 青柳 里果*

成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科
〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1
*aoyagi@st.seikei.ac.jp

(2015 年 2 月 25 日受理: 2015 年 4 月 21 日掲載決定)

飛行時間型 2 次イオン質量分析法(time of flight secondary ion mass spectrometry; ToF-SIMS)は, 試料最表面の化学分析において最も強力な計測手法の 1 つである. しかし, 得られるスペクトルには対象物質由来の分子イオンだけでなく, 分子が分裂して生じたフラグメントイオン, 基板や汚染に由来する 2 次イオンが多数含まれるため, 結果の解釈には困難が伴う. 近年, ToF-SIMS スペクトルデータの解析に多変量解析を用いる試みが広がりつつある. 適切な多変量解析を行うことで, 複雑な ToF-SIMS スペクトルデータから有用な情報を抽出できる場合がある. 本稿では, 高分子多層膜断面の ToF-SIMS データへ多変量解析を適用した結果を中心に, スペクトルデータへの多変量解析の具体的な適用方法や, 多変量解析によりどのような情報が得られるかについて解説する.

Extraction of Hidden Information of ToF-SIMS Data Using Different Multivariate Analysis

Yuta Yokoyama, Satoka Aoyagi*

Department of Materials and Life Science, Seikei University,
3-3-1, Kichijoji Kitamachi, Musashino, Tokyo, 180-8633, Japan
*aoyagi@st.seikei.ac.jp

(Received: February 25, 2015; Accepted: April 21, 2015)

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) is a powerful tool for determining surface information of complex systems such as polymers and biological materials. However, the interpretation of ToF-SIMS rawdata is often difficult. Especially the identification of all spectra of complex samples including large molecules is difficult, since the ToF-SIMS spectrum data of polymer samples includes many fragment ion peaks originating in polymers and other contamination peaks. Multivariate analysis has become effective methods for the interpretation of ToF-SIMS data. Some of multivariate analysis methods such as principal component analysis and multivariate curve resolution are useful for simplifying ToF-SIMS data consisting of many components to that explained by a smaller number of components. In this study, the ToF-SIMS data of four layers of three polymers was analyzed using these analysis methods. The information acquired by using each method was compared in terms of the spatial distribution of the polymers and identification. Moreover, in order to investigate the influence of surface contamination, the ToF-SIMS data before and after Ar cluster ion beam sputtering was compared. As a result, materials in the sample of multiple components, including unknown contaminants, were distinguished.

1. はじめに

飛行時間型 2 次イオン質量分析法(time of flight secondary ion mass spectrometry; ToF-SIMS)は、試料最表面の化学分析において最も強力な計測手法の 1 つである。ToF-SIMS は測定深さが 2 nm 以下ときわめて浅く、高い空間分解能 (100 nm 程度) での化学分布計測が可能であるため、金属や高分子、生体分子などを含んだ複雑な試料への応用が進んでいる[1-5]。しかし、2 次イオン生成過程の理論は未だ完成していないため、得られたスペクトルデータの解釈には多くの場合困難が伴う。一般に、ToF-SIMS 測定では特定の原子・分子イオンだけでなく、分子が分裂したフラグメントイオンが多数検出される。特に、有機分子や高分子、たんぱく質・ペプチドなどを含む複雑な試料の ToF-SIMS 測定では、多くのフラグメントピークが検出されるだけでなく、1 つのピークが、同質量だが異なる構造を持つ複数の 2 次イオンから形成されている可能性がある。さらに、基板物質や汚染物質に由来するピークが混在するため、スペクトルデータのみから元の分子構造を同定することは非常に困難である。

近年、複雑な ToF-SIMS データの解釈に多変量解析(multivariate analysis)を用いる試みが広がりつつある[6-15]。多変量解析を行うことで、多変数・多変量からなるスペクトルデータを数個の新たな成分で表すことができ、スペクトルデータからは直接読み取ることが困難な情報を抽出できる場合がある。本稿では、我々の最近の研究[15]を中心に、ToF-SIMS データの多変量解析の具体例や、多変量解析によりどのような情報が得られるかについて解説する。

2. ToF-SIMS の原理

ToF-SIMS は、試料表面へイオンビーム (1 次イオン) を照射し、スパッタリングにより最表面付近か

ら放出される粒子のうち、イオン化した粒子 (2 次イオン) を ToF 型の質量分析計で検出する手法である。ToF-SIMS は水素からウランまでの全元素およびそれらの同位体の質量スペクトルを ppm ~ ppb の範囲で同時に検出することが可能である。また、1 次イオンビーム径を絞ることで、100 nm 程度の空間分解能で測定を行うことができる。ToF-SIMS では通常数 kV ~ 数 10 kV の加速エネルギーで 1 次イオンを照射するが、パルスの照射することにより、非破壊的な計測が可能である。

1 次イオン源には従来、低融点金属の Ga イオンや、Au や Bi のクラスターイオンが広く用いられてきたが、近年ではさらに質量数の大きい C₆₀ イオンや Ar ガスクラスターイオンを用いることで、*m/z* 1000 以上の高質量分子の高感度計測が可能となっている。クラスターイオンを用いると、同エネルギーの単原子イオンビームに比べて 1 原子あたりの加速エネルギーが小さくなるため、試料へ与えるダメージを抑制でき、分子構造に近い構造を保った 2 次イオンをより多く検出することができる。特に、Ar ガスクラスターイオンは低損傷のスパッタリングを行うことができるため、有機分子や生体分子などの複雑で壊れやすい分子の測定が可能となる。

3. 多変量解析

多変量解析は、多変量からなるデータを統計的に扱う手法の総称であるが、主に、(1) 得られたデータからの成分量、特性などの予測、(2) 試料の特徴の分類、(3) 得られたデータのグループ分けなどの目的で用いられることが多い。本研究では、試料表面の高分子や汚染の分布を調べるため、特徴を分類する多変量解析手法である主成分分析(principal component analysis; PCA)[6, 8-11, 16]と多変量スペクトル分解(multivariate curve resolution; MCR)[7, 8,

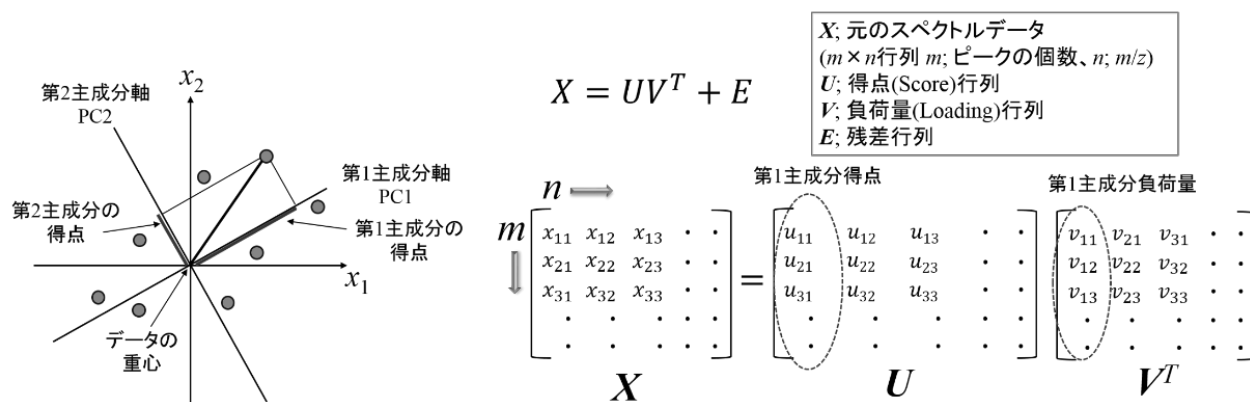


Figure 1. Concept of PCA.

10-12]を用いた。以下で、これらの手法の概略を示す。

3.1 主成分分析(PCA)

PCA は、多変量・多変数からなるデータを、元データの情報を最も反映した新しい軸に変換し、新たな変数（主成分）で表す手法である。図 1 に PCA の概念図を示す[16]。元データの情報を十分に含む主成分は最初の数個程度であるため、数百～数千個の変数を数個程度にまで低減することができる。

ToF-SIMS スペクトルデータに PCA を適用するには、スペクトルを $m \times n$ 行列 (m は 2 次イオンピークの個数, n は m/z) として表す。これを X とすると、PCA では

$$X = UV^T + E \quad (1)$$

のように、 X を得点(score)行列 U と負荷量(loading)行列 V に分解する操作を行う。ここで E は残差行列であるが、ほぼ 0 とみなす。

U および V は X の分散・共分散行列もしくはは相関行列の固有値と固有ベクトルから一意的に求めることができる。最も大きな固有値に対応する固有ベクトル、つまり元データの情報を最も多く抽出した成分を第 1 主成分と呼ぶ。第 1 主成分で説明しきれなかった残差に対して再度 PCA を行って得られたものが第 2 主成分となる。同様にして第 3 主成分、第 4 主成分・・・が得られる。主成分は元の変数と同

じ数だけ生成されるが、元データの情報を十分に含むものは最初の数個程度である。PCA では解が一意的に決定されるため、解析者の恣意的な要素が混入することはないが、得られる結果に必ずしも物理的・化学的意味があるとは限らないため、解釈には注意を要する。

PCA を適用することで数個の成分で元データを解釈することが可能となるが、適切な解釈のためには一般にデータの前処理が不可欠である。PCA の場合、データの平均が原点を通るような処理 (mean-centering) や、平均が原点を通り、かつ各データの分散の幅を揃える処理(auto-scaling)を行うことで、適切な結果が得られる場合が多い。

3.2 多変量スペクトル分解(MCR)

MCR は、複数の成分が混合したデータから純粋成分を抽出する手法である。図 2 に MCR の概念図を示す。MCR では行列を回転させるのではなく、得られたスペクトルが純粋成分のスペクトルの和であるとみなし、各純粋成分を以下のように分離する。

$$X = CS^T + E \quad (2)$$

ここで、 X は複数の成分が混在した元のスペクトルデータ、 C は純粋成分の濃度行列、 S は純粋成分のスペクトル (各ピークの強度) 行列、 E は残差行列である。MCR では、原理的に無数の解の組み合わせが存在するため、成分の数、解の収束の条件など

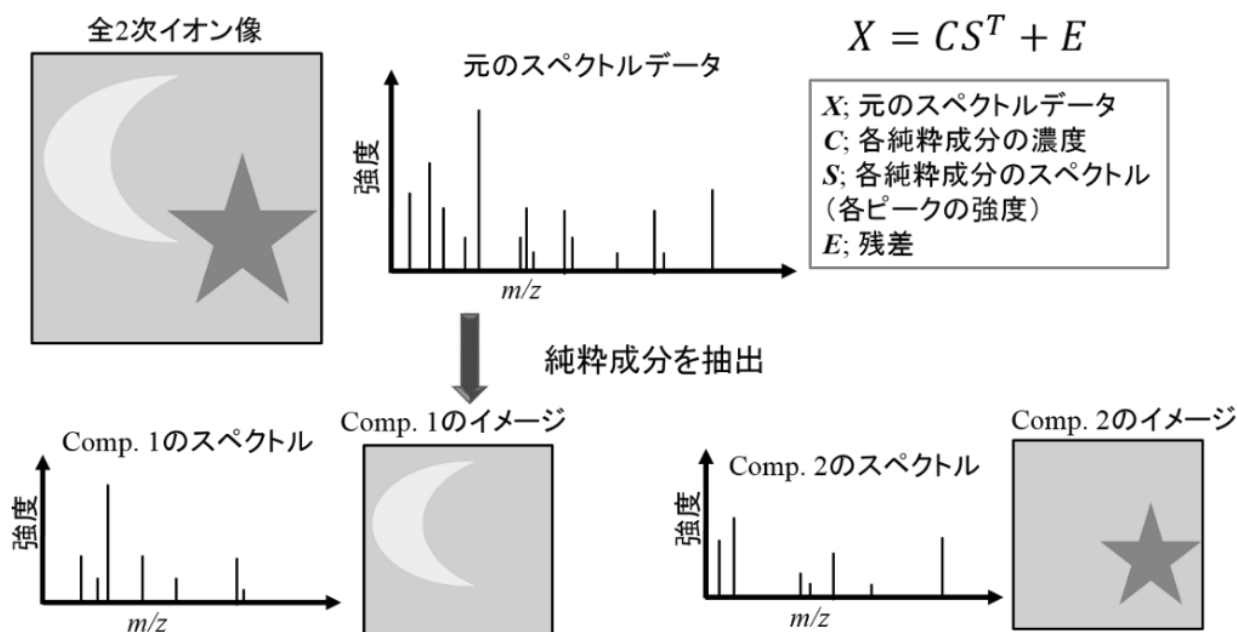


Figure 2. Concept of MCR.

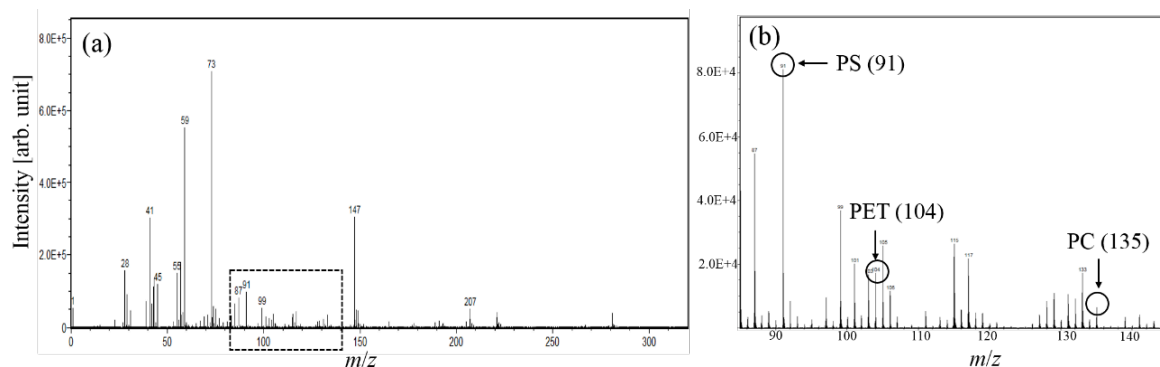


Figure 3. (a) ToF-SIMS spectrum obtained from the positive ion measurement, and (b) magnified spectrum of the range of m/z 85 to 145.

の初期条件を設定し、拘束条件（非負化）のもとで交互最小二乗法などにより、安定した解として得られる最適解を求めて各純粋成分の組み合わせを決定する。実際の試料の構成成分を反映した結果を得るためには、ノイズやピーク形状の乱れの少ないスペクトルを取得することや、解析条件（純粋成分の個数など）を適切に設定する必要がある。

4. 高分子試料の解析例

4.1 ToF-SIMS データ

3種類の高分子、polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), polycarbonate (PC)を、PET/PS/PC/PSの順に4層に重ねた試料のToF-SIMSデータの解析結果を例に示す。この試料はフーリエ変換型赤外分光(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)測定後、洗浄することなくToF-SIMS計測を行ったため、未知の汚染物質を含む。

図3に、30 kVの Bi_3^{++} を1次イオン源としてTRIFT V nanoTOF (ULVAC-PHI Inc., Chigasaki, Japan)で測定した試料のToF-SIMS正2次イオンスペクトルを示す。図3(b)は、 m/z 85 ~ 145の範囲を拡大したスペクトルである。ここで、 m/z 91 (C_7H_7^+)はPS、 m/z

104 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}^+$)はPET、 m/z 135 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$)はPCのフラグメントに主に由来するピークである。また、図4に全2次イオン像および各高分子に特徴的な2次イオン像を示す。

この試料に含まれる高分子の種類やその分布などの情報が未知であると仮定し、主成分分析と多変量スペクトル分解でToF-SIMSデータを解析した場合の結果を次に示す。

4.2 ToF-SIMS データの多変量解析

未知試料の解析においては、ToF-SIMSスペクトル上の全てのピークを解析に用いることが望ましいが、イメージングデータを対象とする場合、サンプル数にあたるピクセル数が大きい(1万以上)ため、変量にあたるピーク数が多すぎるとコンピュータのメモリ制限から解析できない場合がある。そこで、同定が困難となる高質量ピークは除外し、ピーク数が1000個以下になる範囲の全ての2次イオンピークを対象とした。また、全てのデータにおいて解像度は 128×128 ピクセルである。多変量解析には、Matlab (The MathWorks Inc., MA)上で作動するPLS_toolbox (Eigenvector Research Inc., WA)を用い、

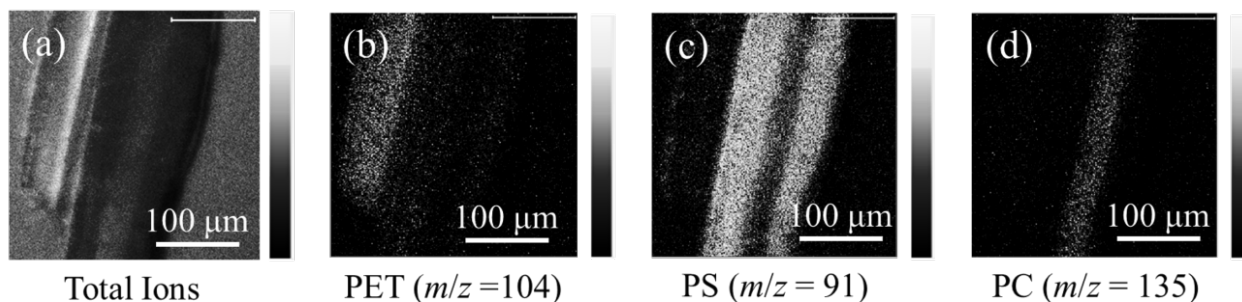


Figure 4. Positive secondary ion images of (a) total ions, (b) m/z 104 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}^+$) related to PET, (c) m/z 91 (C_7H_7^+) related to PS, and (d) m/z 135 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$) related to PC.

データ前処理として, PCA では mean-centering を, MCR では Poisson scaling を用いた.

4.3 PCA によるデータ解釈

本稿では, 多変量解析の結果として新たに提示される変数から示されるものを「成分 (主成分)」と記し, 試料本来の構成成分を「構成要素」と記す. 図 5 に, TRIFT V で得た ToF-SIMS データに PCA を適用して得られた主成分の分布にあたる得点プロットを, 主成分 1(PC1)から PC6 まで示す. 実際の試料構造との対応を分かりやすくするため, 各構成要素名を記入している. 試料の構造および 2 次イオン像との比較から, 各主成分が示す成分間の関係が推察できる.

主成分は元の変数と同じ数だけ生成されるが, 一般に累積の寄与率が 80 ~ 90 %程度まで, あるいは相関行列を用いて分析を行った場合, もしくは標準化を行ったデータに分散・共分散行列を用いて分析を行った場合に固有値が 1 以上の主成分が意味のある主成分であるといわれている. ただし, これはあくまで目安であり, より重要な判断基準としては, 主成分の持つ情報量 (寄与率や固有値) が, 前後の主成分に比べて大きく変化する所までを解析するこ

とが挙げられる.

図 5 中の括弧内の百分率は各主成分の寄与率を示す. 本解析結果では, PC2 の寄与率が 15 %であるのに対し, PC3 は 1.3 %である. また, PC4 以降は 1 %程度であり, ほとんど変化がない. そのため, 解析ソフト上では PC3 までが意味のある主成分として示唆された.

しかし, 本解析の場合, PC3 までの情報では試料に含まれる全ての構成要素を単離することはできず, PC6 まで確認することで, 本試料には少なくとも 6 つの構成要素 (基板, PET, PS, PC, 基板の縁, 汚染) が存在することが示唆された. このように, 解析ソフトの判断による解析では不十分な場合がある. 特に, 構成要素の数が不明な未知試料の解析を行う場合は, 解析ソフト上で示唆された主成分以降も確認し, どこまでの主成分を解析に用いるかを総合的に判断する必要がある.

図 6 に, 図 5 の PC1 ~ PC3 および PC6 の負荷量プロットを示す. 負荷量プロットでは, 得点プロットでコントラストが明るい部分に存在するピークの強度は正に強く, 暗い部分のピークは負に強く現れる. 例えば PC1 では, 得点プロットの明るい部分には m/z 41 や 59 の 2 次イオンが, 暗い部分には m/z 39

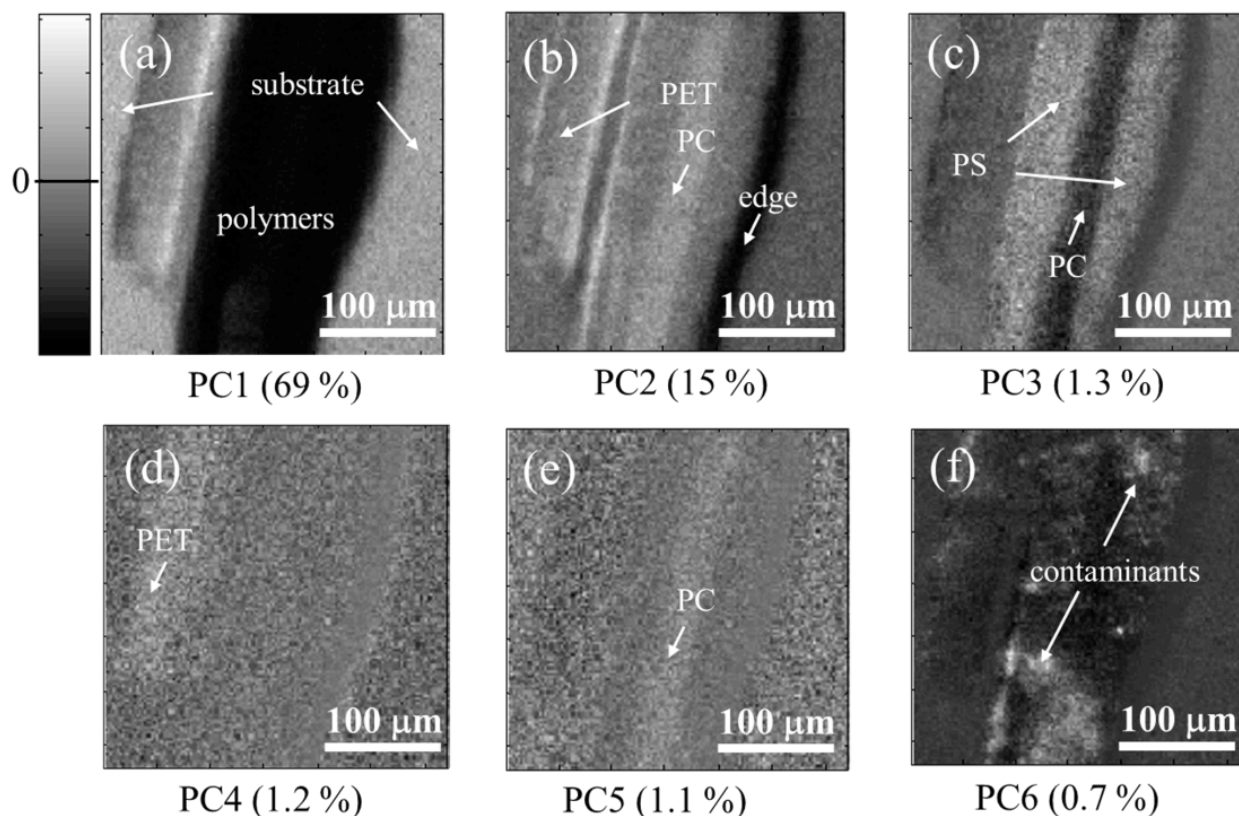


Figure 5. Score plots of principal components obtained using PCA with the mean-centered data.

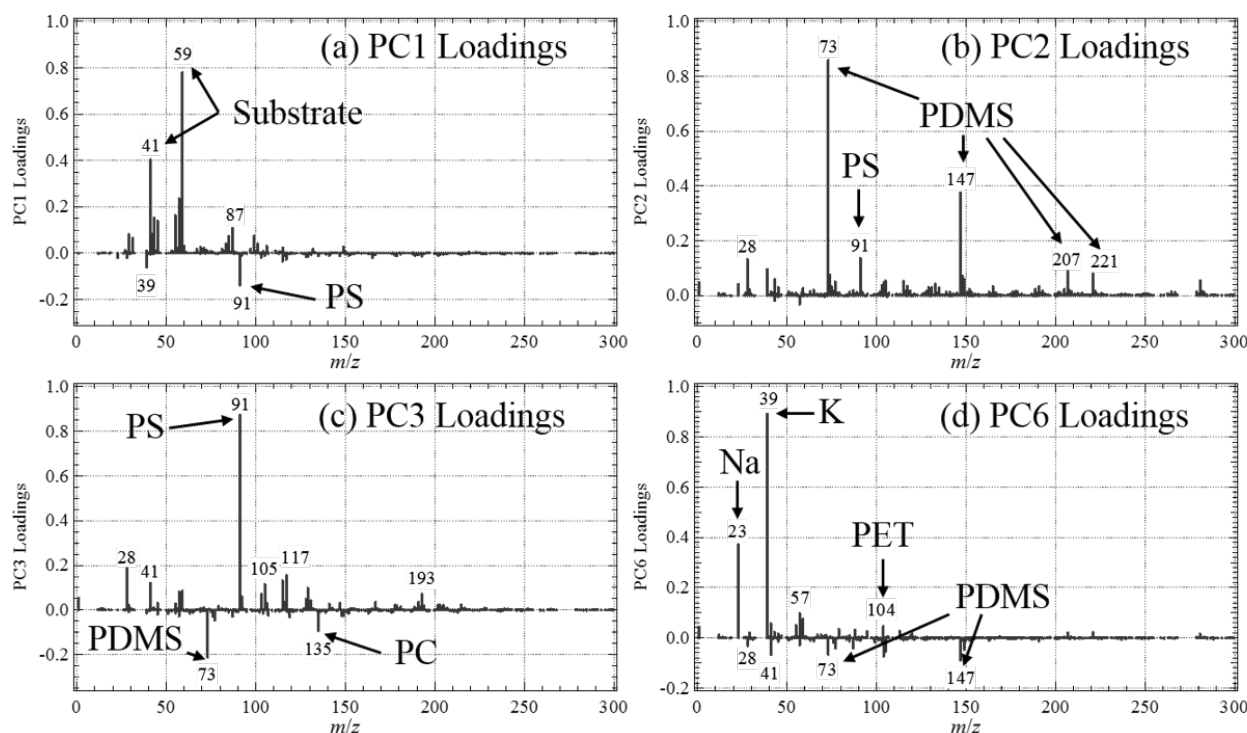


Figure 6. Loading plots of PCs1 to 3 and PC6 corresponding to Fig. 5.

や91の2次イオンが多く存在していることが分かる。また、PC6では主に m/z 23 と 39 が正に強く現れた。これらはそれぞれ Na^+ と K^+ による汚染であると考えられる。さらに、全ての負荷量プロットに polydimethylsiloxane (PDMS) に由来する汚染ピークが現れたことから、PDMS が表面全体に付着していることが示唆された。

PCA を行うことで、構成要素が未知の試料の場合でも主要成分の分布や m/z を得ることができ、複雑で大量の情報の中から有用な情報を抽出することが可能となる。しかし、各要素の分離に関しては必ずしも十分ではない場合があるため、より詳細に分析するためには MCR を行うことが有効である。

4.4 MCR によるデータ解釈

本研究では MCR の持つ結果の恣意性を低減するため、PCA の結果から試料の構成要素数を6個と仮定し、MCR を行った。図7に、得られた各成分の濃度プロットを示す。図5と同様、実際の試料構造に対応する各構成要素名を記入している。各要素が明確に分離できており、MCR では適切な成分数の選択、前処理を行うことで、構成要素の鮮明な分布が得られることが確認できた。

図8は、各高分子成分(成分1, 3, 4)と汚染成分(成

分5)に含まれるピーク強度である。高分子成分については、 m/z 91 (PS), 104 (PET), 135 (PC)といった各高分子に特徴的なフラグメントピークが確認できた。また、PCA同様、すべての高分子成分においてPDMSに由来する汚染ピークが現れた。ToF-SIMS データのようなイメージングデータに MCR を適用する場合、同じ場所(同じピクセル)に異なる物質(例えば PS と PDMS)が同時に存在していると、それらがまとめて1つの成分として抽出される。本試料では表面全体に PDMS が付着していたため、このような結果になったと考えられる。

一方、成分5に現れた汚染は m/z 23 (Na^+) と 39 (K^+) であった。 Na^+ と K^+ は他の成分にはほとんど現れておらず、高分子部分に局在していることが MCR から示唆された。

このように、PCA および MCR を行うことで、多成分試料のスペクトルデータから各構成要素を分離できるだけでなく、タイプの異なる表面汚染を分離して抽出することができた。この手法は、未知の汚染を含む未知試料の ToF-SIMS データ解析に有効である。

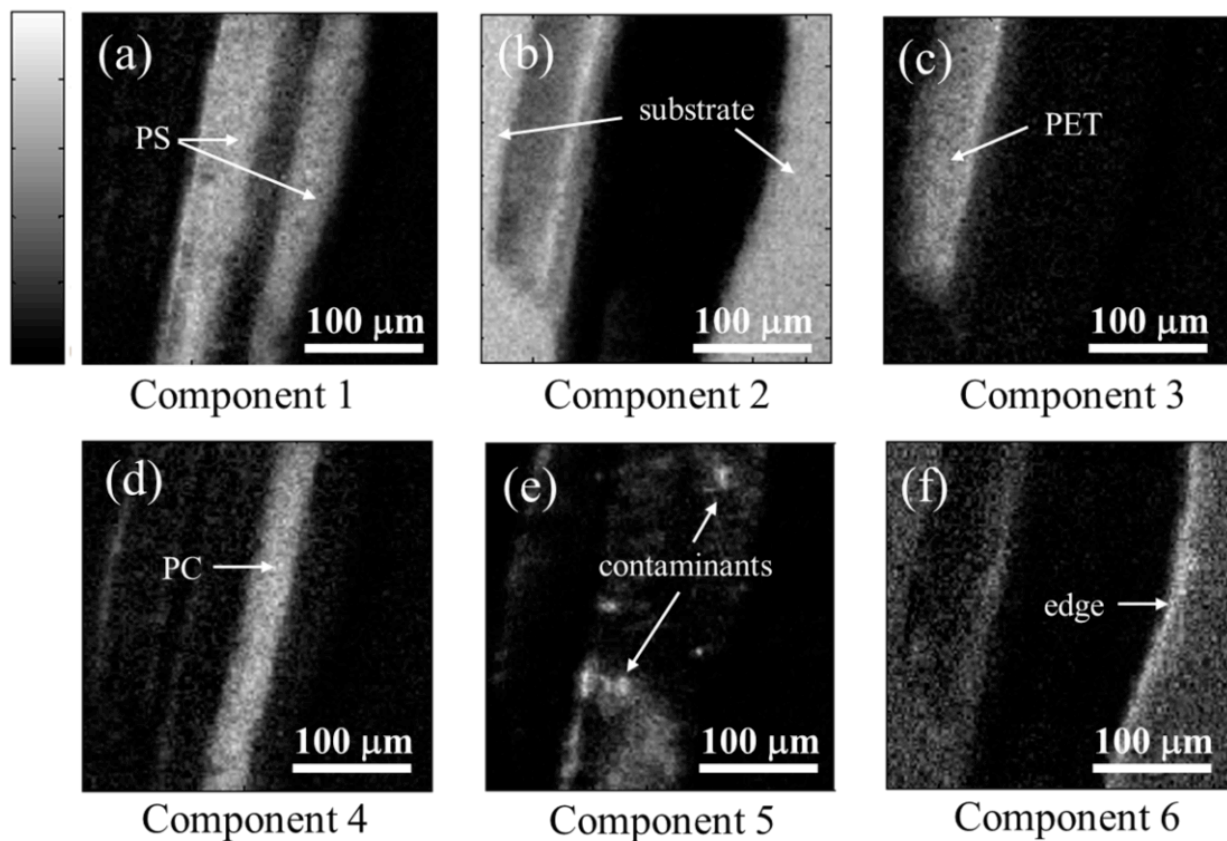


Figure 7. MCR results for Poisson scaled data.

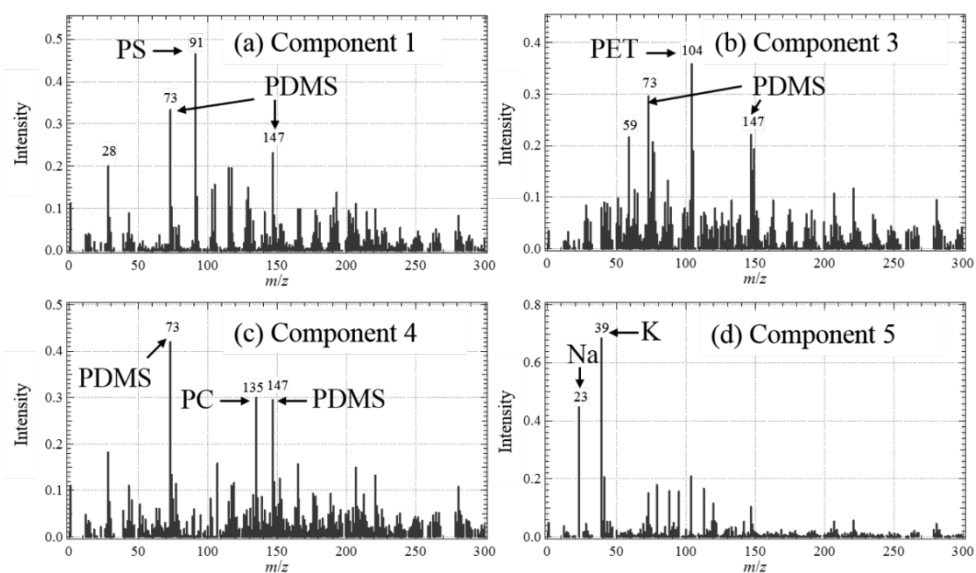


Figure 8. Peak intensity of each component.

4.5 表面汚染状況による PCA と MCR の違い

本研究では FT-IR 測定後の試料を清浄化することなく ToF-SIMS 計測を行ったため、試料表面には主に PDMS や Na, K といった高分子以外の汚染が存在することが確認された。4.3, 4.4 節では、表面が

汚染された状態でも PCA および MCR を行うことで、実際の構成要素に関する情報を引き出すことが可能であることを示した。一方、汚染の少ない試料の ToF-SIMS スペクトルデータに多変量解析を適用すれば、より詳細な情報の抽出が期待される。

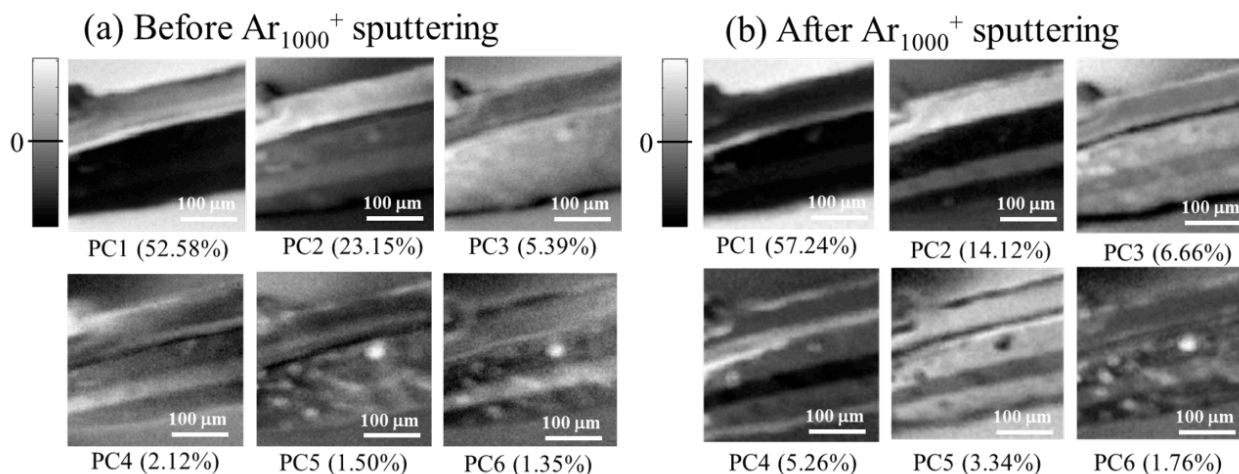


Figure 9. Score plots of principal component obtained by PCA using the mean-centered data. (a) Before Ar cluster sputtering treatment, and (b) after sputtering treatment.

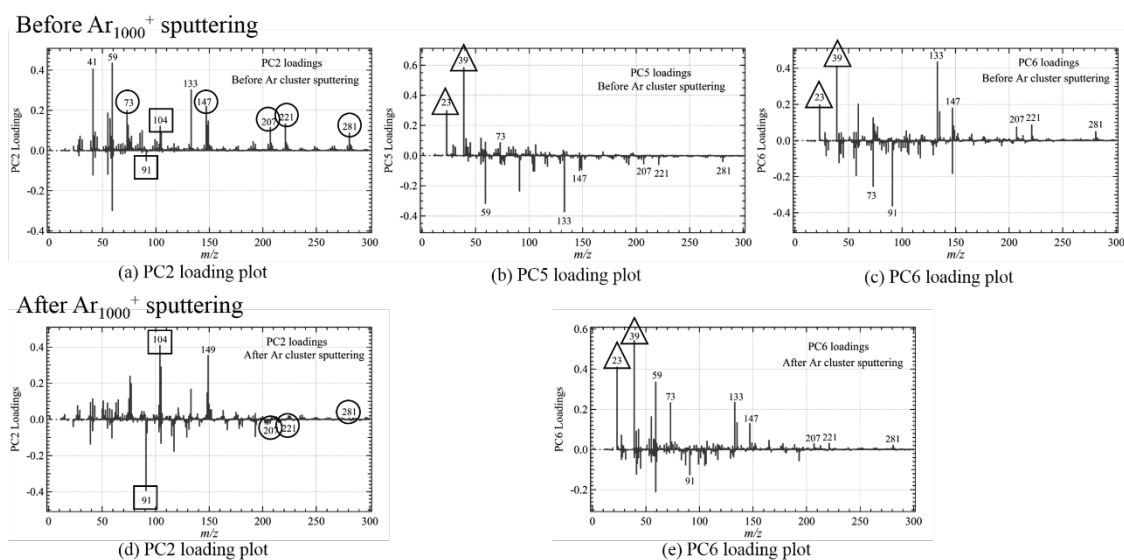


Figure 10. Loading plots before and after Ar cluster sputtering of PC2, PC5, and PC6.

そこで次に、同じ試料を 5 kV の Ar_{1000}^+ ガスクラスターイオンによりスパッタリングすることで表面汚染物質の除去を試みた。この実験では 30 kV の Bi_3^{++} を 1 次イオン源とする TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Muenster) を用いた。

図 9 に、Ar クラスタースパッタ前後の ToF-SIMS スペクトルに PCA を適用して得た得点プロットを示す。ただし、これまでに示した結果とは試料の向きが異なる。スパッタ後の得点プロットではコントラストが鮮明になり、各成分の境界がはっきりと示された。しかし、PC4 や PC5 では、スパッタ前後でコントラストが反転していたり、異なる分布が現れた。これは、Ar クラスタースパッタにより表面汚染が取り除かれ、表面の状態が変化していることを示唆する。

スパッタにより表面の状態が変化しているため、スパッタ前後の結果を直接比較することは注意を要するが、スパッタ前後の PC2 は同構成要素間（主に PET と PC）の関係を示していると考えられる。また、スパッタ前の PC5、PC6 と、スパッタ後の PC6 は主に汚染の分布を示していると考えられる。これらの主成分の負荷量プロットを図 10 に示す。PC2 の負荷量プロットからは、丸で示した PDMS に由来するピークがスパッタ後に大きく減少する一方、四角で示した PET、PC に由来するピーク強度が増大していることが確認できる。一方、スパッタ前の PC5、PC6 では、三角で示した Na^+ と K^+ の汚染が主に現れているが、これらのピーク強度はスパッタ後でもほとんど変化がない。

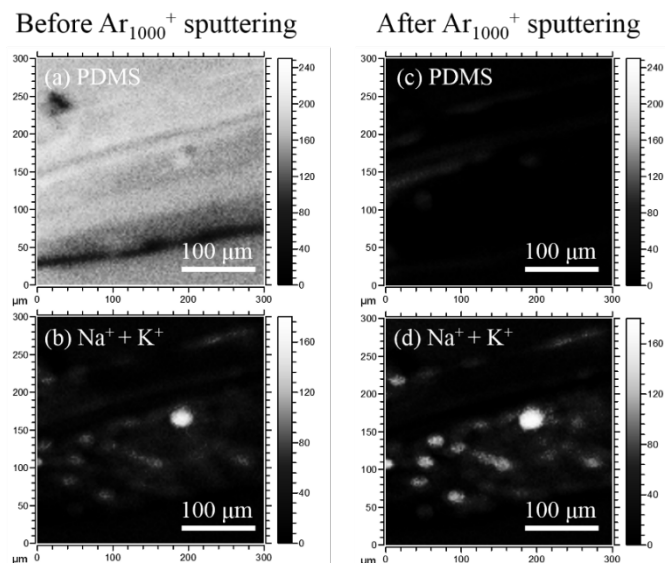


Figure 11. Secondary ion images of PDMS fragments (m/z , 73, 147, and 207) and $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. (a), (b) before Ar cluster sputtering treatment. (c), (d) after sputtering treatment.

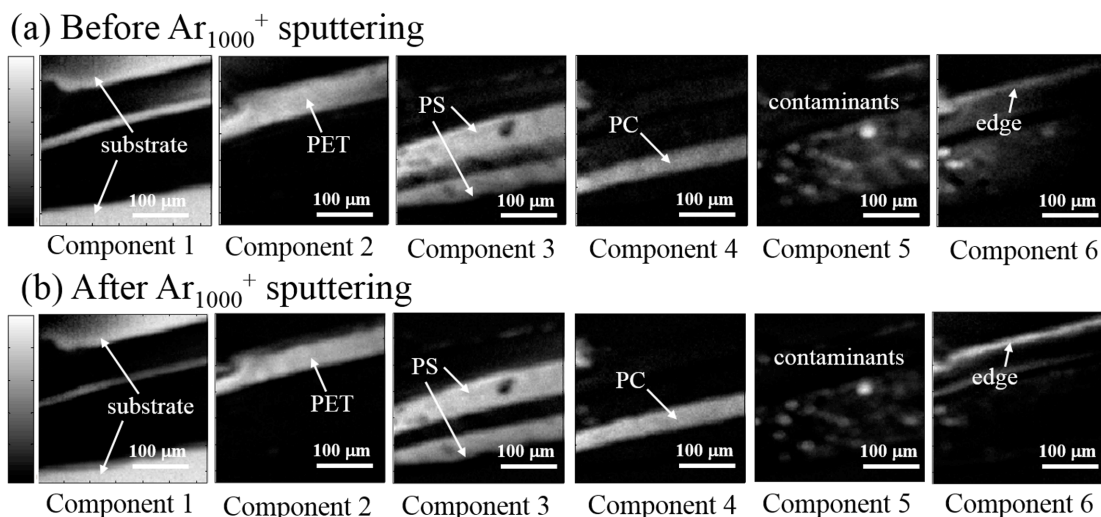


Figure 12. MCR results for Poisson scaled data. (a) Before Ar cluster sputtering treatment, and (b) after sputtering treatment.

図 11 に、スパッタ前後の PDMS 由来のピーク (m/z ; 73, 147, 207) を足し合わせた 2 次イオン像と、 Na^+ と K^+ を足し合わせた 2 次イオン像を示す。スパッタ前は表面全体に分布していた PDMS 由来の汚染はスパッタにより著しく減少しているが、 Na^+ と K^+ の分布や強度はほとんど変化がない。この結果から、 Na^+ や K^+ などの無機物は、本研究のようにソフトな条件下での Ar クラスタースパッタではスパッタ収率が低く、除去しにくい汚染であることが示唆された。

次に、MCR を行って得た各成分の濃度分布を図 12 に示す。PCA の得点プロット同様、スパッタ後では全体的にコントラストが鮮明になり、輪郭が明確になった。それぞれの成分のピーク強度からも、ス

パッタ後では PDMS 由来のピーク強度が減少していることが確認された。しかし、各成分の濃度分布はスパッタ前後でほとんど変化することはなかった。この結果は、MCR では適切な前処理および適切な構成要素数を選ぶことで、表面が多少汚染されていても各構成要素を分離・抽出できることを示唆する。このように、多成分からなる複雑な試料の分離に関しては、MCR はより有効な手法である。

5. おわりに

3 種 4 層高分子試料の ToF-SIMS スペクトルを例に、PCA と MCR という異なる多変量解析を用いることで、単純な解析からでは得ることが困難な情報

を抽出する手法について解説した。PCA は、解析者の恣意的な要素が混入することなく試料の概観や構成要素数を見積もることができるが、表面の汚染状況によっては得られる結果が変化することがある。

MCR は、PCA に較べて汚染の影響を受けにくく、各構成要素の分布が得やすいが、正しい分布を得るためには適切な構成要素数の設定が必要である。そのため、まずは PCA を行い、次に MCR を行うことで解析の精度を上げることが望ましい。

本稿で紹介した PCA と MCR を用いた ToF-SIMS スペクトル解釈手法は、汚染を含めた未知の構造・成分からなる試料の解釈に有効である。1 つの多変量解析手法だけでなく、異なる手法を組み合わせることで総合的に解析することは、高分子や生体分子などのより複雑な試料の解析において非常に効果的である。今後、高分子・生体分子分野の ToF-SIMS スペクトル解析において、多変量解析の利用が一層進むと考えられる。

6. 謝辞

ここで紹介した研究は、試料作製および測定でパナソニック株式会社デバイスソリューションセンターの川島知子氏、大川真弓氏の協力を得た。また、本研究の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の1つとして、独立行政法人物質・材料研究機構材料分析ステーションの岩井秀夫氏の協力の下行われた。ここに記し、謝意を表す。

7. 参考文献

- [1] T. Kono, E. Iwase, Y. Kanamori, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 997 (2008).
- [2] H. Ito, T. Kono, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1044 (2008).
- [3] T. Miyasaka, T. Ikemoto, T. Kohno, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1576 (2008).
- [4] D. J. Graham, D. G. Castner, *Biointerphases* **7**, 49 (2012).
- [5] A. Karen, N. Man, T. Shibamori, K. Takahashi, *Appl. Surf. Sci.* **203-204**, 541 (2003).
- [6] M. S. Wagner, D. G. Castner, *Langmuir* **17**, 4649 (2001).
- [7] R. Tauler, *J. Chemometrics* **15**, 627 (2001).
- [8] M. S. Wagner, D. J. Graham, D. G. Castner, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6575 (2006).
- [9] D. J. Graham, M. S. Wagner, D. G. Castner, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6860 (2006).
- [10] B. J. Tyler, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6875 (2006).
- [11] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, I. W. Fletcher, M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **41**, 653 (2009).
- [12] S. Muto, T. Yoshida, K. Tatsumi, *Mater. Trans.* **50**, 964 (2009).
- [13] S. Aoyagi, I. Mihara, M. Kudo, *Surf. Interface Anal.* **44**, 789 (2012).
- [14] S. Aoyagi, N. Kodani, A. Yano, T. Asao, H. Iwai, M. Kudo, *Surf. Interface Anal.* **46**, 131 (2014).
- [15] Y. Yokoyama, T. Kawashima, M. Ohkawa, H. Iwai, S. Aoyagi, *Surf. Interface Anal.* **47**, 439 (2015).
- [16] 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄 「化学者のための多変量解析—ケモメトリックス入門」講談社 (2002).

査読コメント、質疑応答

査読者 1. 吉原一紘 (オミクロンナノテクノロジー ジャパン)

本稿は複雑な ToF-SIMS スペクトルデータから PCA により構成成分数を見積もり、その結果を基に MCR を行うという両者の特徴を活かしたスペクトル解析法について書かれた解説で、大変実用的であり、掲載の価値があると判断します。ただし、以下3点、ご検討頂ければ幸いです。

[査読者 1-1]

4.3 PCA によるデータ解釈 (3 段落目)

本試料には少なくとも 6 つの成分が存在することが示唆されるとありますが、何をもちて“6 成分”と判断されたのか、詳しくご説明頂けないでしょうか。総合的に判断する必要があるとのことですが、解析者は何をベースに判断したら良いのか、ご教授頂ければと思います。また、6 成分の中に基板の縁とありますが、エッジ効果のようなものを指しているのでしょうか？ それとも基板とは別成分 (例えば汚染) でしょうか？

[著者]

有用なコメントありがとうございます。いただいたコメントを考慮して本文を修正しました。下記に回答を記します。

Fig. 5 の PCA の得点プロットでは、PC1 から、まず 2 成分 (コントラストの明るい基板部分と暗い高分子部分) の存在が示唆されます。同様に PC2 から、高分子と基板の境界 (縁) が分かります。PC3 からは、PC1 で暗く見える高分子部分が 2 つの成分からなることが分かります。また、PC4 では、左上部分のコントラストが異なっており、独立の成分であると考えられます。PC6 には不規則な分布が現れており、汚染成分であると考えられます。PCA から示唆された分布から、本試料には少なくとも基板、3 種類の有機物 (高分子)、基板と有機物 (高分子) の縁、汚染の 6 成分が存在すると判断しました。

基板と高分子の縁についてですが、本試料は基板上に高分子膜を圧着しているため、縁の部分では高さが異なることから、ご指摘のようなエッジ効果が生じていると考えられます。試料作製法や試料の概観については、参考文献[15]を御参照ください。

また、PCA において意味のある主成分数の判断基準として、累積寄与率が 80 % を超えるまでの主成分

や、相関行列を用いた場合に 1 以上の固有値を持つ主成分を用いるといったことがよく行われます。ただし、あくまでおおよその目安であり、実際には、固有値の値が大きく変化 (ある主成分で固有値が大きく減少し、その後は同程度の小さな値が続くなど) する所がより重要な目安となります。しかし、試料によっては小さな固有値の主成分が有用な情報を持つこともあるため、機械的に判断するだけではなく、PCA を行う目的によって試行錯誤することが必要であると考えます。

[査読者 1-2]

4.5 表面汚染状況による PCA と MCR の違い

[1-1]とも関連しますが、スパッタ前後では成分数が変わって然るべきと考えられますが、本実験ではどうだったのででしょうか？ 成分数に変化はなかったと判断された理由について言及頂けますでしょうか？

[著者]

ご指摘のように、スパッタ前後では表面の状態が変化するため、解析結果が変化します。PCA の場合 (図 9)、PC4 や PC5 では、スパッタ前後で異なる分布が現れています。これはスパッタにより PDMS が除去され、成分数が変化したためであると考えられます。一方、MCR の場合 (図 12)、スパッタ前後で結果はほとんど変化せず、同じ成分 (構成要素) が抽出されました。

また、[1-1]とも関連しますが、本文中において多変量解析の結果としての成分ではない部分での、「成分」や「成分数」という言葉の意味が分かりにくい記述となっております。多変量解析の結果として得られる成分と実際に試料を構成する成分が区別できるように表現を修正するとともに、説明を追記しました。

[査読者 1-3]

全体を通して

本稿では「MCR では純粋成分を抽出できる」という表現がいくつかありますが、実際のスペクトルを見ると汚染ピークも含まれているため (例えば、図 8 の(a), (b), (c),) 誤解を招くかと思えます。単に、成分の一つを抽出できる、あるいは、多成分から各成分を分離できるとすべきではないでしょうか？

[著者]

本試料のように汚染ピークが含まれる結果についても「純粋成分」という言葉を使用していたため、誤解を招きました。ご指摘に基づき表現を修正するとともに、説明を追記しました。

査読者 2. 飯田真一 (アルバック・ファイ)

TOF-SIMS の面分布データに対して多変量解析を適用する方法を解説した論文であり、この分野に広く利用される解析手法になると思われますので、掲載を薦めます。若干、基礎的事項の説明が省略され、誤解を招きかねないと思われる箇所がありますので、以下の点について、簡単な補足説明を書いていただければと思います。

[査読者 2-1]

p.39 : 「ただし、MCR では解の組み合わせが無数に存在するため、一意的な解を得ることが出来ない。」とありますが、通常の Factor Analysis ですと、数学的に得られる無数の解の組み合わせの中から、「物理的に意味がある (target) スペクトル」と合致するように回転行列を求め、それによりデータ行列を回転させて一つの組み合わせを特定します。MCR では、無数の解の組み合わせの中から物理的に意味のある組み合わせをどのように特定するかを付記していただくと理解が深まると思います。

[著者]

有用なコメントありがとうございます。いただいたコメントを考慮し、本文を修正しました。下記に回答を記します。

因子分析は PCA を出発点として解析を行います。MCR は PCA を出発点とすることなく解析します (初期値に PCA の解を用いることがありますが、必ずしもその必要はありません)。MCR では行列を回転させるのではなく、得られたスペクトルが純粋成分のスペクトルの和であるとみなし、各純粋成分を分離します。そのため、原理的に無数の解の組み合わせが存在しますので、その中から最適解を求める方法としては、成分の数、解の収束の条件など初期条件を設定し、拘束条件 (非負化) のもとに、交互最小二乗法などにより安定した解として得られる各純粋成分の組み合わせを決定します。

本文中 (3.2 多変量スペクトル分解(MCR)) に、上述の内容を追記しました。

[査読者 2-2]

p.41, 中程 : 「一般に、・・・, あるいは固有値が 1 以上の主成分が意味のある主成分である。」とありますが、細かい話ですが、この判定基準はデータを相関行列化などした場合に限られ「一般に」という条件では言えないと思いますので、この判定基準の適用条件を付記していただけないでしょうか。

[著者]

ご指摘のように、固有値が 1 以上の主成分が重要となる条件は、得られたデータに相関行列を用いて分析を行った場合、もしくは標準化を行ったデータに分散・共分散行列を用いて分析を行った場合ですので、本文にその説明を加えました。

また、累積寄与率が 80 %を超えるまでの主成分や、相関行列を用いた場合に 1 以上の固有値を持つ主成分を用いるといったルールは、あくまでおおよその目安となるものであり、理論的な根拠があるわけではありません。実際には、固有値の値が大きく変化する所 (ある主成分で固有値が大きく減少し、その後は同程度の小さな値が続くなど) までを意味のある主成分として解釈します。

上述の内容を本文中に追記しました。

[査読者 2-3]

図 5 は、各ピクセル上の主成分得点がグレイスケールで表示されています。同時に分子名も表示されています。図 5 は主成分得点のピクセル間の相関を示しているわけですから、同じ色調のピクセルは、当該ピクセルの質量スペクトルが類似していることを示しており、必ずしも分子名とは 1 対 1 には対応しないと思います。図 5 の表示方法ですと、主成分得点分布は分子の分布と 1 対 1 に対応すると思われかねませんので、(もちろん分子名を付記していただく方が分かりやすいのですが) 誤解を招かないように、何らかの注記をしていただけないでしょうか。

[著者]

ご指摘のように、PCA 得点分布のみからでは実際の分子との対応付けが行えるとは限りません。ここで図中にこれらの要素名を記入したのは、PCA 得点分布と実際の試料構造の対応関係をわかりやすくするためです。これは図 7, 図 12 についても同様です。誤解を招かないよう、要素名の表記についての説明を追記しました。

本解析では、各主成分の負荷量 (図 6) や試料の顕微鏡写真、各高分子に特徴的な 2 次イオン像 (図 4) などから判断して成分を特定しております (詳細は参考文献[15]を御参照ください)。

[査読者 2-4]

図 8 の Component スペクトル (d を除く) には、PDMS 由来のピークが含まれており、普通に思いつく“純粋”成分のスペクトルではありません。3.2 の MCR の説明文には「純粋成分を抽出する手法」とありますので混乱します。何らかの注記をしていただけないでしょうか。また、図 5 と同じですが、図 7 にも分子名が併記されています。例えば、図 7 の (a) では、Component 1 は PS と PDMS の混合体ですが、“純粋”分子名だけが付記されています。誤解を招かないように、何らかの注記をしていただけないでしょうか。

[著者]

本試料のように高分子と汚染が同じ場所に存在する場合、MCR ではそれらをまとめて 1 つの純粋成分として抽出することになります。複数の成分が混在しているにもかかわらず、「純粋成分」と記述していたため、誤解を招きました。誤解を招かないよう、表現を修正しました。

図 7 についても、図 5 と同様他の結果から判断して成分を特定していますが、PDMS は試料表面全体に分布していることから、各 Component に特徴的な成分として PDMS 以外の成分を記入しました。

[査読者 2-5]

図 12 はスパッタリング前後の MCR の結果ですが、図 7 とは異なり、図は全て分子種ごとに表示されています。スパッタリングにより PDMS が除去されますので、MCR で求められる Components のスペクトルはスパッタリング前後で同一ではないと推定されます。したがって、図 12 の各図に併記されている分子名の特定方法はスパッタリング前後で異なっているのではないのでしょうか。図 7 の説明の中に含めていただいても結構ですが、分子名の特定方法を記述していただけると理解が深まると思います。

[著者]

[2-3]と同様に、MCR の結果と実際の試料構造の対応関係をわかりやすくするために高分子名を記しましたが、図 7 と図 12 では表記が異なり分かりにくく

なっていたため、表記を統一しました。

また、ご指摘のように、スパッタ後では PDMS が除去されるため、MCR で得られるスペクトルは、スパッタ後では PDMS 由来のピーク (m/z 73, 147 など) 強度が減少しましたが、各 Component に特徴的な PDMS 以外の成分はスパッタ前後でほとんど変化がありませんでした。そのため、スパッタ前後の MCR では同一の成分が抽出されていると判断し、PDMS を除いて最も強度の強いピークから構成要素が判断できました。