

博士論文

二次イオン質量分析法による  
高分子材料の三次元分析に関する研究

平成26年12月 博士（工学）申請

東京大学大学院工学系研究科  
応用化学専攻

山崎 温子

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
<b>1.1 研究背景</b>	<b>1</b>
1.2 微小領域分析の必要性	4
1.2-1 固体表面のキャラクタリゼーション	4
1.2-2 高分子化合物	9
1.2-3 高分子材料分析	12
<b>1.3 本研究の意義と目的</b>	<b>14</b>
<b>1.4 本研究の概要と論文構成</b>	<b>16</b>
[参考文献]	19
<b>第2章 Dual FIB ToF-SIMS</b>	<b>20</b>
<b>2.1 概要</b>	<b>20</b>
<b>2.2 二次イオン質量分析法 (SIMS)</b>	<b>20</b>
2.2-1 原理	20
2.2-2 一次イオン	22
2.2-3 質量分析	25
2.2-4 ToF-SIMS	29
2.2-5 Static-limit	30
<b>2.3 Shave-off 断面加工法</b>	<b>31</b>
<b>2.4 Shave-off 断面加工法を利用した三次元分析</b>	<b>34</b>
<b>2.5 Dual FIB ToF-SIMS</b>	<b>36</b>
2.5-1 装置構成	36
2.5-2 装置制御系	43
[参考文献]	45

### **第 3 章 Shave-off 加工断面に関する実験的検討** **46**

---

<b>3.1 概要</b>	<b>46</b>
<b>3.2 緒言</b>	<b>46</b>
<b>3.3 試料</b>	<b>48</b>
<b>3.4 測定</b>	<b>49</b>
<b>3.5 結果と考察</b>	<b>50</b>
<b>3.6 結言</b>	<b>55</b>

[参考文献]	56
--------	----

### **第 4 章 数値解析** **57**

---

<b>4.1 概要</b>	<b>57</b>
<b>4.2 緒言</b>	<b>57</b>
<b>4.3 ケモメトリックス</b>	<b>58</b>
4.3-1 主成分分析(Principal Component Analysis : PCA)	60
4.3-2 多変量スペクトル分離法 (Multivariate Curve Resolution : MCR)	66
<b>4.4 模擬データ解析</b>	<b>68</b>
4.4-1 PCA	69
4.4-2 MCR	69
4.4-3 モデルスペクトルの設定	70
4.4-4 模擬データの計算	72
<b>4.5 測定データへの適用</b>	<b>77</b>
4.5-1 PCA 計算	78
4.5-2 MCR 計算	82
<b>4.6 実験データ精度の検討</b>	<b>85</b>
4.6-1 PCA	86
4.6-2 MCR	91
4.6-3 マップの定量的評価	94
4.6-3_1 評価手法	94
4.6-3_2 各評価手法の計算結果	96
4.6-3_3 考察	101
<b>4.7 測定データの再評価</b>	<b>112</b>
<b>4.8 まとめ</b>	<b>116</b>

[参考文献]	117
<b>第5章 3D MetA-SIMS</b>	<b>118</b>
5.1 概要	118
5.2 緒言	118
5.3 3D MetA-SIMS 法	119
5.3-1 MetA-SIMS	119
5.3-2 背面金板法	120
5.4 検証実験	121
5.4-1 目的と実験手法	121
5.4-1_1 評価手法	122
5.4-1_2 使用装置	122
5.4-1_3 実験条件	123
5.4-2 結果と考察	124
5.4-2_1 XPS 測定	124
5.4-2_2 ToF-SIMS 測定	127
5.4-3 まとめ	129
5.5 結言	129
[参考文献]	130
<b>第6章 3D MetA-SIMS の高精度化</b>	<b>131</b>
6.1 概要	131
6.2 緒言	131
6.3 金蒸着量分布シミュレーション	132
6.3-1 計算結果	132
6.3-2 二次イオン強度評価	134
6.3-2_1 目的と実験方法	134
6.3-2_2 金蒸着ビーム条件と ToF-SIMS 測定	135
6.3-2_3 結果と考察	135
6.3-2_4 まとめ	143
6.4 結言	143
[参考文献]	144

発表状況	148
謝辞	149
付録	150

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

本研究においては、近年急速に開発・普及の進む新規複合材料のための三次元分子分布分析手法の確立を目的とする。

材料開発に用いられる素材は、無機化合物、有機化合物、生物試料など多様化を極めている。加えて、これら素材が微小かつ低濃度で材料の特異的な機能発現に深く関与するために、さらには無機素材と有機素材を複合化した材料開発がなされているために、無機化学や有機化学といった枠組みを越えた議論がなされるようになってきている[1]。とりわけ、高分子材料は現代社会における不可欠な材料として広範囲に活用されている。更に新規材料の開発と機能・性能を一段と高める部材技術開発に伴い、高分子材料の特性評価や品質管理などに対する分析手法や技術の発展なくしては、有意な新規材料開発はあり得ない。図 1.1 は材料研究における開発と分析・評価の関係を示したものである。材料のキャラクタリゼーションは新規材料開発に必要不可欠であり、一方で新規材料が創出されれば、それに応える分析手法が要求される。

高分子材料の活用においてはバルク構造の制御だけではなく、極表面からナノメートル領域あるいはマイクロメートル領域にわたる表面・界面の制御が重要となる。高分子は、Å から $\mu\text{m}$  に及ぶ異なるスケールで秩序構造（階層構造）を形成することが知られているが、この階層構造を精密に制御することで、物性制御と新規機能の発現が可能となる[2]。また、高分子は構造材料だけではなく、有機 EL, 有機 FET, 有機メモリー材料などの電子材料分野、接着・塗装分野、印刷分野などの機能性材料における幅広い用途で薄膜としての応用が急速に展開されており、高分子科学にとっても新しい局面を迎えている。中でも高分子材料が用いられはじめている電子デバイス産業においては、近年、小型化、薄膜化に加え、低消費電力や環境配慮といったエコなものづくりが求められており、資源の有効活用という観点からもナノメートルオーダーでの原子・分子の制御が必要とされている。また結晶性高分子に対しては、薄膜状態における材料物性と密接に関連する「結晶構造、非晶状態の分子鎖の広がりなどの静的構造特性と、結晶化、熱処理、製膜過程における動的構造特性」を分子レベルで解明することが、結晶性高分子薄膜の構造・物性制御と新規機能性高分子薄膜の開発に必要不可欠である。

一方、これら新規高分子材料の性能、品質および寿命の改善もしくは制御する上で、分析技術の果たす役割もまた更に大きくなっている。特に、機器分析装置を用いたナノメートルオーダーでの材料解析・評価が日常的に行われており、表面分析においても、イオンスパッタリングによる深さ方向分析が幅広い材料開発・評価に適用され、その深さ分解能は容易にナノメートルオーダーが実現されていることから、薄膜の評価技術として幅広く応用されている。固体表面の微小領域分析法としては、オージェ電子分光法(AES)、電子線プローブマイクロアナリシス法(EPMA)、X線光電子分光法(XPS)などの方法が実用化されている。し

かし、これらの方法で得ることのできる情報は、試料表面における元素組成並びに元素分布に限られており、その情報深さを大幅には変えられないために、試料内部における詳しい情報、さらには有機材料の情報として重要な官能基や分子配列などの化学構造情報を取得することはできない。また、世の中に存在する多くが絶縁物質である有機材料においては測定が非常に困難となっている。

二次イオン質量分析法(SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry)は、真空中で変性しない試料表面の化学的な情報を取得できる特徴的な分析法で、現在、各種製品開発等の現場における有力な評価解析手法として確固とした地位を築いている。SIMS はアナライザーとして質量分析器を採用しており、分光学的な分析法である AES, EPMA, XPS と比較して検出下限が低く、微量成分に対する分析に適している。また質量分析器として飛行時間型(ToF : Time-of-Flight)を用いた SIMS (ToF-SIMS)は、元素だけでなく、分子、更には分子由来のフラグメントイオンを検出することができる、すなわち化学構造情報を得ることができる。これは分子構造解析への不適性という XPS の原理的な問題を克服し得るものである。このことから ToF-SIMS は、XPS に対する補完的手法として併用されることも多い[3]。

しかしながら、これら分析法はいずれも表面分析手法であるため、物質の内部を含めた組成分布情報を得るには、断面作製技術の併用が不可欠である。尾張らは、収束イオンビーム(FIB)による特長的な試料の微細加工技術(Shave-off 断面加工法)と、AES による微小領域の二次元マッピング手法を連携させた三次元分析法を開発した[4-6]。この加工技術によって、任意の形状・組成の試料に対して、任意の位置に平滑な断面を作製することが可能となり[7]、任意の固体材料に対する三次元分析法の概念が確立された。このマルチビーム三次元分析手法に対して、断面の分析法としてより高感度である ToF-SIMS を採用することとし、断面加工用 FIB に加え断面分析用に新たな FIB と二次イオン検出のための ToF MS を搭載した Dual FIB ToF-SIMS 装置を開発した。装置の概要については次章に詳述するが、これにより、元素だけでなく化学構造などの情報を得ることも可能となり、概念上は有機材料の微小領域分析が可能となった。さらに黒田らは無機物に対する三次元分析を実現した[8]。本研究においては、この Dual FIB ToF-SIMS 装置を用いた有機物に対する微小領域三次元分析について検討する。

有機物である高分子材料の三次元分析に向けて実現すべきこととして、次の 2 点が挙げられる。

- ① 一般に軟らかいとされている有機高分子材料の結合情報を破壊することなく深さ方向の情報を取得すること
- ② FIB の高い収束特性を活かした高空間分解能での二次元マップを取得するために高い二次イオン収率を確保すること

①については、ToF-SIMS と Shave-off 断面加工法を連携させた Dual FIB ToF-SIMS 装置に

よる技術としての三次元分析を確立したことで可能となった。有機物の原子間の共有結合エネルギーは数 eV 程度で、従来用いられている加工法の、直角あるいは斜入射の条件でのイオンビーム照射では簡単に結合が開裂してしまう。つまり、一般的に軟らかいとされている有機物高分子材料に対して、この三次元分析を適用する上で懸念されるのが、断面加工で生じると考えられる有機物結合情報の損失である。加工による有機物結合開裂のために断面からの構造（結合）情報が得られなければ、そもそも三次元分析自体が成り立たない。これは、本研究の分析手法が目的とする材料として想定しているブレンドポリマーにおいては、各ポリマーの識別がつかないと分布位置の取得等の目的が達せられず、その識別は構造（結合）情報によってもたらされるからである。しかしながらこの課題に対しては、断面加工に **Shave-off** 走査を用いれば、加工断面の有機物共有結合開裂は一定の割合で抑えられることが判明しており、有機材料の三次元分析の可能性を示唆している[9]。すなわち、**Shave-off** 断面加工法では指向性の高い **FIB** をほぼ水平に入射することによって、この有機物の結合開裂を抑えることができる。一方、②の高い二次イオン収率の確保の必要性は、分析サイズが微小となれば、その領域に存在する測定対象原子・分子の絶対量が少なくなることにある。これが絶対感度の大きな分析原理の必要性である。本研究でプローブとして用いる **FIB** はその高い収束特性を活かし、高空間分解能を達成することができ、同時に測定サイズの微小化も実現できるため、限られた被分析体積からいかにして二次イオン収率を確保するかが課題となってくる。さらに、二次イオンマップについて言えば、ビーム径が十分に小さい場合には、その空間分解能は **S/N** 比、言い換えると感度によって決定されるため、高い二次イオン収率の確保は追求すべきことである。この②については本研究で特に検討したことであり、実験的検討および数値解析的アプローチを行って判明した課題を解決するために新たな手法を提案した。

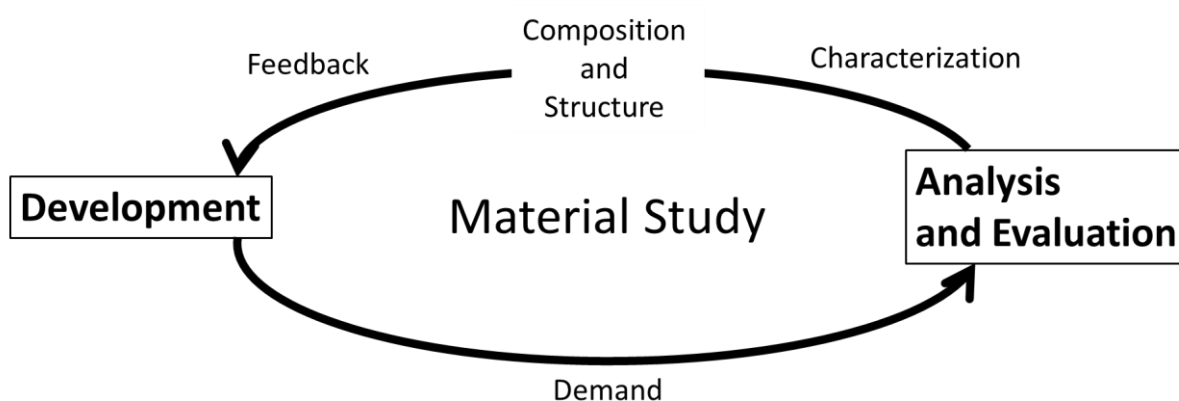


図 1.1 材料研究における開発と分析・評価の関係。



## 1.2 微小領域分析の必要性

### 1.2-1 固体表面のキャラクタリゼーション[3, 10]

表面分析とは物質の一部を分析する局所分析の一分野であり、通例では原子・分子単位で1層から10層程度の物質表面層の分析法と考えられている。ただし、より本質的には、固体におけるバルクとは異なった性質を示す表面に関して分析するための方法であるため、取り扱う物質もしくは物性によって、その表面の厚さは異なっていると考えるべきである。したがって固体表面上の原子1層を測定する必要がある反面、表面から100層以上に及ぶ表面層についてその深さ方向の分布を測定する方法が必要な場合もある。

キャラクタリゼーションという概念は、広く知られている通り1967年アメリカのNational Research Councilによって提案された材料研究の在り方に関するもので、『材料製造、物性研究および使用に際して重要で、かつその材料を再生産するために必要な、組成と構造（欠陥も含む）に関する特徴や知見を記述すること』である。そしてここで注意すべきは、物性はその材料の組成と構造により一義的に定まるが、この逆に物性が一致したからと言っても、必ずしも組成や構造は一致しないということである。したがって材料研究においては、その材料の組成と構造を明確にすることが出発点であり、極めて重要なことであると言える。

表面を分析する際に最初に得ようとする情報は、まず分析対象の形がどうなっているかということである。そのためには、光学顕微鏡や走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)が使われる。走査電子顕微鏡は細く絞った電子線を固体表面に走査しながら照射すると、試料の凹凸に応じて固体表面から反射・放出される電子の量が異なるため、その強度をCRT上に表示すれば、固体表面の形態が映し出されることになる。これが表面の形状観察である。

次に得ようとする情報は、表面の組成についてである。そこで、表面に電子線、X線やイオンなどを照射する。固体表面に照射されたこれらの線束(プローブ)は固体表面と相互作用をして、表面に存在する原子や分子に特有なX線や電子およびイオンを放出する。放出されたX線のエネルギーと強度、電子のエネルギーと数、イオンの質量と数を測定すると、固体表面にはどのような原子や分子がどれだけ存在しているか分かる。放出されたX線のエネルギーと強度を計測して表面組成を推定する方法としては、電子線マイクロアナリシス法(Electron Probe Microanalysis : EPMA)があり、電子のエネルギーと数を計測する方法としては、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy : AES)とX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)がある。また、イオンの質量と数を計測する方法としては、二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS)があり、この方法は本研究で使用する表面分析法である。

組成が分かると、次に要求するのは構造情報である。そのためにはプローブを固体表面に照射させ、プローブが固体表面の原子配列の規則性によって散乱されて回折現象を起こすことを利用する。エネルギーの小さな電子線を固体表面に照射すると、電子線は固体内部にはあまり入らず、ごく表面で回折され、表面の原子構造に特有な回折像を得ることができる。

これは低速電子線回折法(Low Energy Electron Diffraction : LEED)という。一方、高速の電子線でも固体表面すれすれに入射させれば、固体表面で回折されて回折像を得ることができる。この回折像は、表面近傍の原子配列を反映している。これを反射高速電子線回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)という。また、イオンの場合でも低エネルギーのイオンを固体表面に照射して、散乱されたイオンのエネルギーを解析すると、表面の原子配列を観察することができる。それをイオン散乱分光法(Low Energy Ion Scattering Spectroscopy : ISS)という。この方法は、低エネルギー (数 100 eV~数 keV) イオンの平行ビームを試料表面に入射し、散乱されたイオンのエネルギースペクトルの入射角度依存性を測定する方法である。この他に、表面の原子 1 個 1 個の配列までが観測できる走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)や、電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope : FIM)という方法がある。透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)も、高分解能の場合では格子像を得ることができ、薄膜界面の構造解析の観察に使われる[11]。

このように表面分析の方法には非常にたくさんの方が挙げられる。それぞれに特有な性質を有しており、測定する試料に応じて、最良の方法を選ぶ必要がある。種々の測定法の特徴は表 1-1, 1-2 に記した通りである。

表 1-1 : 代表的な表面局所分析法[10, 12-15].

分析法の正式名称 (略称)	探査子	検出信号	利用している現象	得られる表面情報
オージェ電子分光法 (AES)	電子	オージェ電子	電子放射に伴うオージェ電子放出	組成分析, 化学結合状態, 原子/分子の電子状態
高速電子回折法 (HEED)	電子	散乱電子	後方弾性散乱における放出電子の回折	面方向原子構造
低速電子回折法 (LEED)	電子	散乱電子	後方弾性散乱における放出電子の回折	原子構造分析, 原子/分子の動的状態
反射高速電子回折法 (RHEED)	電子	反射電子	表面から浅い角度で入射させた電子の Bragg 条件近傍での反射電子の回折	原子構造
走査オージェ電子顕微鏡法(SAM)	電子	オージェ電子	電子照射に伴うオージェ電子放出	面方向元素分布
走査電子顕微鏡法 (SEM)	電子	二次電子	電子照射に伴う二次電子放出	形状, 面方向元素分布
走査透過電子顕微鏡法(STEM)	電子	透過電子	薄片試料における入射電子の透過	面方向原子構造, 原子/分子の動的状態
透過電子顕微鏡法 (TEM)	電子	透過電子	薄片試料における入射電子の透過と回折	面方向原子構造, 原子/分子の動的状態
電子線マイクロアナリシス法(EPMA)	電子	特性 X 線	電子照射に伴う特性 X 線放出	面方向元素分布
イオン中和分光法 (INS)	イオン	二次電子	低速イオン照射時の二次電子エネルギーの電子状態依存性	原子/分子の電子状態
ラザフォード後方散乱分光法(RBS)	イオン	散乱イオン	高速入射イオンの表面最外層における後方弾性散乱	深さ方向元素分布
二次イオン質量分析法(SIMS)	イオン	二次イオン	イオン照射に伴うスパッタに基づく二次イオン放出	組成, 三次元元素分布
グロー放電分光分析法(GDS)	イオン	光	異常グロー放電の際に生成されたイオンによるスパッタに基づく原子放出ならびにプラズマ中電子との衝突による発光	深さ方向元素分布
スカニール法 (SCANIIR)	イオン	光	イオン照射に伴う全ての発光	組成, 原子/分子の電子状態
光電子顕微鏡法 (PEM)	軟 X 線	光電子	光電効果により放出された特定エネルギーを有する光電子位置情報による画像化	原子構造

X線光電子回折法 (XPED)	軟X線	光電子	光電子の周囲原子による散乱と回折	組成, 化学結合状態, 原子/分子の電子状態
X線光電子分光法 (XPS)	軟X線	光電子	光電効果による光電子放出	組成, 化学結合状態, 原子/分子の電子状態
レーザーマイクロ プローブ質量分析法 (LAMMA)	レーザー光	イオン	レーザー照射に伴う表面局所の気化に 基づくイオン化	面方向元素分布, 化学 状態
赤外分析法(IR)	赤外線	赤外線	赤外線照射の際の物質による選択的な 吸収と発光	組成, 化学結合状態
レーザーラマンマイ クロアナリシス法 (LRM)	レーザー光	ラマン散乱光	レーザー照射に伴うラマン散乱	面方向元素分布, 化学 状態
巨大ラマン散乱法 (SERS)	レーザー光	ラマン散乱光	入射励起光による金属内電子の表面プラ ズモン励起と電荷移動ならびに吸収エネ ルギー接近に伴う共鳴ラマン散乱様散乱	化学結合状態

表 1-2 : 主な局所分析法の特性と機能[10, 12-15].

測定法	分析面積	情報深さ	感度 (検知限度)	特徴
AES	0.1 ~ 1 mm φ	~ 1 nm	10 <sup>-3</sup> ML ~ 0.1 %	軽元素に感度大, 質量感度大, 重元素のスペクトルが複雑で同定難
EPMA	10 <sup>-3</sup> ~ 0.3 mm φ	~ 1 μm	0.01 ~ 0.1 %	定量補正法確立, 軽元素に低感度, μm 以下の深さ方向分解能は原理的に不可
GDS	~ 8 mm φ	~ 1 nm	ppm ~	元素分析(マトリックス効果小), 表面の元素分析・深さ方向分析が簡便で容易
LAMMA	~ 1 μm φ	~ 100 μm	< ppm	1 μm 以下の超薄片や数μm 径の微小粒子などに有効
ラマンマイクロ プローブ	~ 1 μm φ	~ 100 μm	10 <sup>-10</sup> ~ 10 <sup>-11</sup> g	局所領域の分子種の分析に有効
RHEED	~ 0.5 × 5 mm φ	数 10 ~ 数 100 Å	10 <sup>-2</sup> ML	表面構造・表面化合物組成情報
SAM	5 × 10 <sup>-4</sup> ~ 0.1 mm φ	~ 1 nm	0.1 ~ 1 %	μm 未満の分解能で表面元素分布が得られる, イオンスパッタ銃と組み合わせて三次元分析ができる
SCANIR	2 ~ 3 mm φ	ML ~ μm	1 ~ 100 ppm	イオン衝撃によって放出する光を情報源とする
SEM (SSD)	10 <sup>-3</sup> ~ 0.3 mm φ	~ 1 μm	100 ~ 1000 ppm	高濃度の微粒子で散在する重元素不純物に対する高質量感度, やや低い元素同定能力
SIMS	10 <sup>-3</sup> ~ 1 mm φ	0.1 ~ 10 nm	10 <sup>-3</sup> ~ 1 ML, ppb~ppm	元素の表面分析・深さ分布測定が容易, 全元素に適用可, 高感度, マトリックス効果大
XPS	1 ~ 3 mm φ	~ 1 nm	10 <sup>-2</sup> ML ~ 0.1 %	化学シフト測定による結合状態, 化合物の測定可, やや低感度

※MLは単分子（原子）吸着（monolayer）を意味する。

## 1.2-2 高分子化合物

高分子（ポリマー）材料の利用分野は高分子のもつ軽量性や成形加工の容易さおよび低コストを背景に年々拡大している。材料は構造材料と機能性材料とに大きく分けられるが、高分子材料はその両者において強力な役割を果たしており、特に電子デバイスや生体材料等の機能性材料の開発が進み、適用範囲が広がっているために、高分子材料に対する解析への要請も強く、そして複雑になっている。

分子量が 1 万以上の化合物、即ち高分子化合物の存在が分かったのは 1920 年頃である。そして 1930 年、H.Staudinger（独）によって高分子化合物は小さな分子の集合体ではなく、非常に多数の小分子が結合（重合）した化合物であるという説が、X 線構造解析や高分子化合物溶液の粘度測定などの結果から実証された。高分子物質を主原料とする人工的に有用な形状に形作られた固体をプラスチックと言うが、このプラスチックがこの世に現れたのは、1907 年のベークライト（フェノール樹脂）に端を発している。その後の発展は目覚ましく、日本の生産量はついに年 1500 万トンに迫り、容積換算で鉄のそれに拮抗するまでとなった。

プラスチックの分類を図 1.2 に示す。高分子化合物は分子の形状によって、線状高分子化合物の一次元構造のものと、三次元構造をもつ網目状高分子化合物の二つに大別される。前者には天然に産出する有機高分子や合成高分子の多くが当てはまり、熱可塑性樹脂の大半を占める。後者には、熱硬化性樹脂によって作られた成型品がこの構造をもっている。後者の高分子は三次元的に共有結合で結ばれた構造をもつため、不溶・不融で熱可塑性がない。熱可塑性樹脂は更に汎用プラスチックとエンジニアリングプラスチック（エンブラ）に大別でき、耐熱性が 100°C 以上、強度が 50 MPa 以上、曲げ弾性率が 2.4 GPa 以上であるものをエンブラとして、より耐熱性の低い汎用プラスチックと区別される。耐熱性が更に高く、150°C 以上の高温でも長期間使用できるものを特殊エンブラまたはスーパーエンブラとしている。

純粋な低分子物質は分子量の等しい分子の集合体と見なされているが、高分子物質は純粋と言われるものでも、一般に、色々な分子量をもった高分子化合物によって構成されている。したがって、測定される分子量は平均分子量である。高分子は最低 100 以上の構成単位の単分子が結合してできている。

高分子化合物は、高分子が規則正しく配列する状態と、高分子が糸玉状になったり絡まったりして存在する状態との二つの状態に大別することができる。前者は結晶状態、後者は無定形もしくは非晶状態と呼ばれる。このように、高分子の配列状態の違いにより、結晶性高分子化合物と非晶性高分子化合物に分けられるが、現実には存在する高分子化合物、即ちプラスチックは、全ての部分が結晶状態であるという訳ではなく、結晶部分と非晶部分とが混在している。プラスチック中の結晶部分の割合を結晶化度と呼び、式 1 が定義式である。

$$\text{結晶化度} = \text{結晶領域部分} / (\text{結晶領域部分} + \text{非晶領域部分}) \quad (\text{式 1})$$

この他に、液相ではあるがある温度範囲で一定方向に分子が配列し、物性に異方性を示すことがあり、これを液晶状態と呼ぶ。図 1.3 に各状態の配向構造モデルを示す。比較的結合力の小さい分子間力や水素結合も、高分子では原子や分子の数が多いので結合力が大きく累積される。結晶化度が増すと、単位体積当たりの結合数が増加し、エンブラとして必要な強靱さ、耐熱性、耐薬品性などが増すことになる。

高分子物質の性質は分子量に左右される。これは低分子物質には見られない大きな特長の一つであり、流動領域における粘弾性などが挙げられる。一方、分子量がある程度大きくなると、分子量の影響をほとんど受けない面も現れる。例えば融点、引っ張り強度、ガラス領域における粘弾性である。

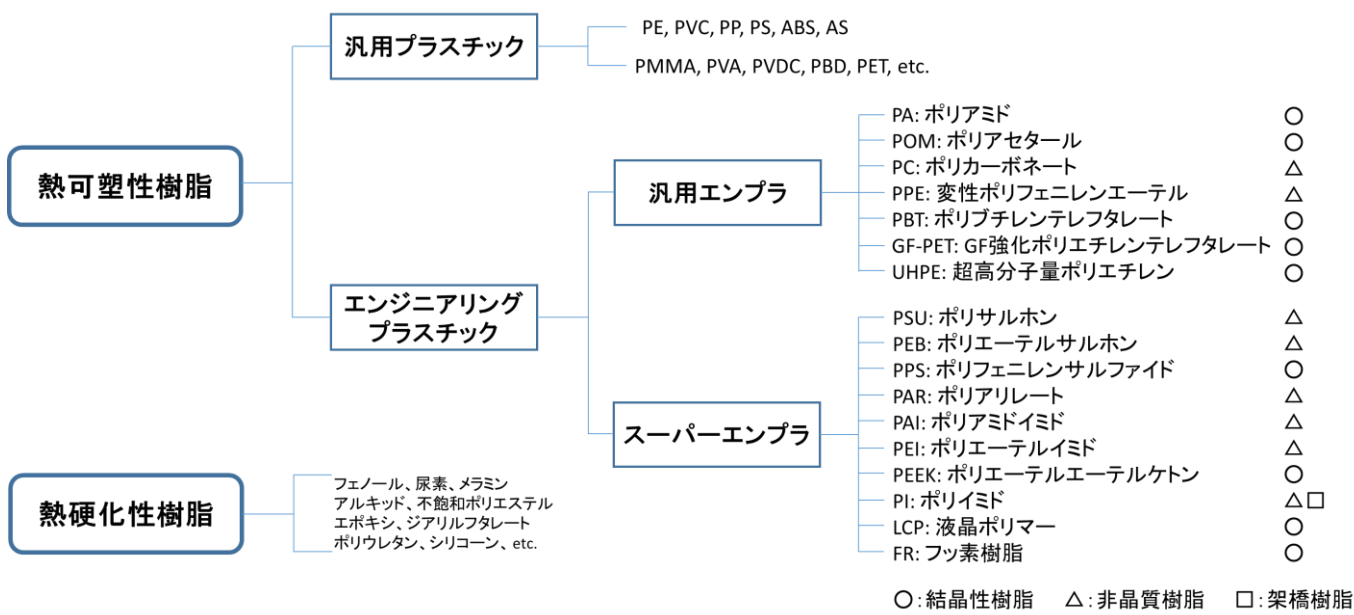


図 1.2 プラスチックの分類[16].

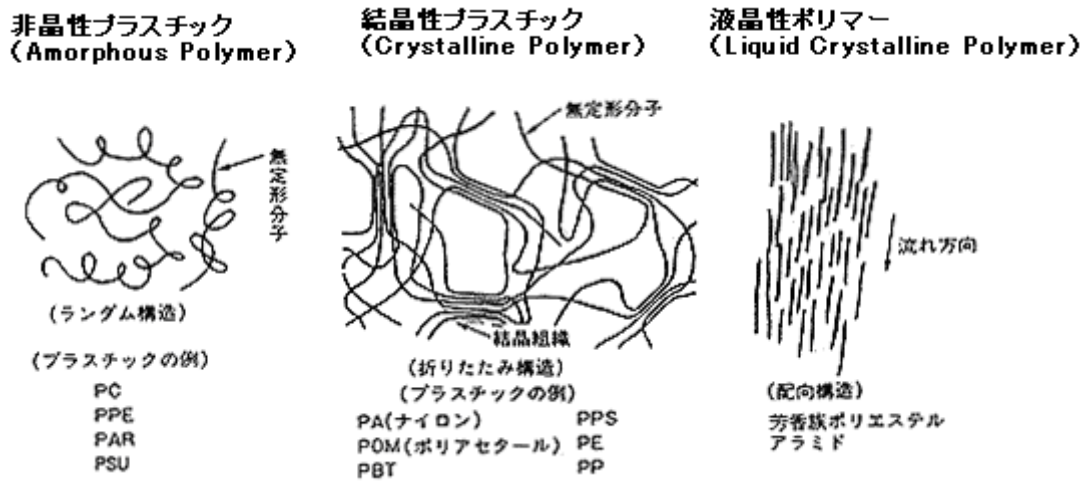


図 1.3 各状態における配向モデル[16].



### 1.2-3 高分子材料分析

新規高分子材料の開発には、高分子の構造解析技術が不可欠であり、その構造解析は多岐にわたっている。図 1.4 に高分子の構造解析として考えられる分析手法を示す。高分子の構造解析には大まかに、高分子材料を物質として捉えるものと、高分子材料を物体（固体）として捉えるものの、二つに分けられる[17]。前者には高分子材料の分子構造に関する分析・解析や、充填剤、添加剤の分析であり、組成分析や同定分析（一般に構造解析と総称されるもの）はここに分類される。後者には高分子材料の配向性、結晶性、相溶性などの分析であり、主に物性評価や形態観察がこれにあたる。

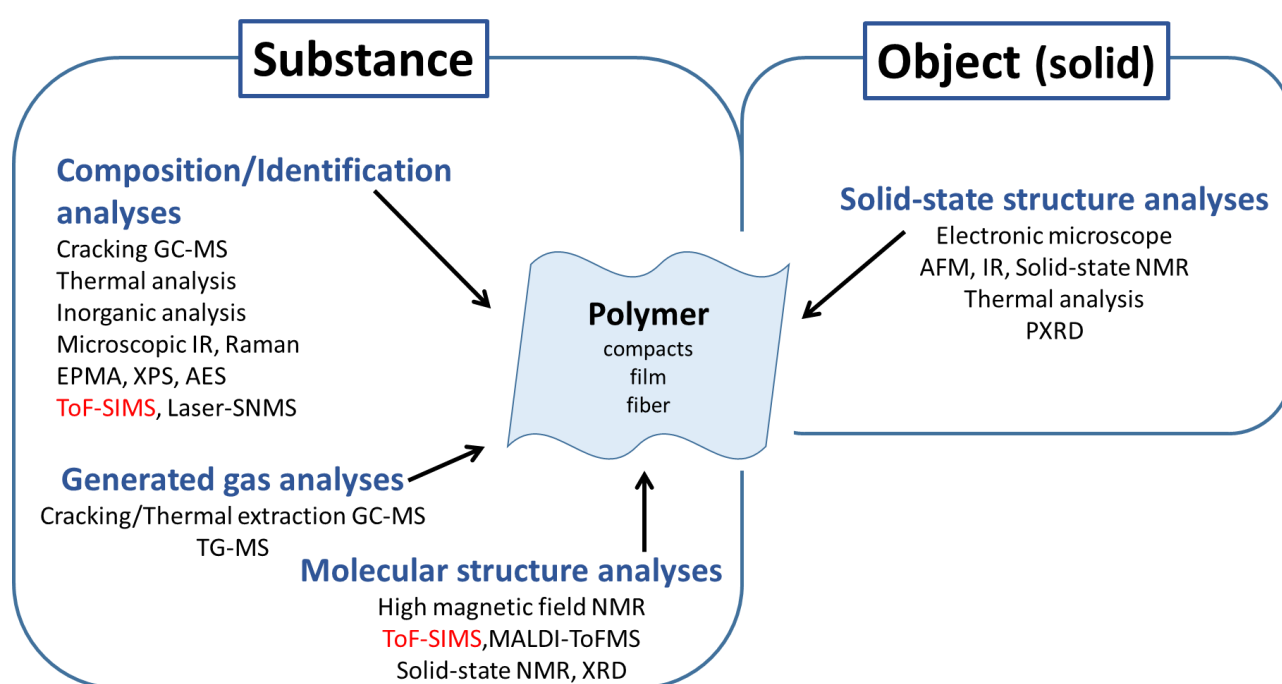


図 1.4 高分子材料の構造解析技術。

この分類によれば、本研究における主題である二次イオン質量分析法は、特に組成・同定分析に効力を発揮しており、高分子材料を物質として捉える解析法に含めることができる。表 1-3 は主な構造解析法を各テーマに沿って比較したものである。構造解析には走査電子顕微鏡、顕微ラマン分光法などが挙げられるが、これらは基本的に深さ方向分析（三次元分析）の手法はなく、感度や分解能・精度の点で不十分であると言える。レーザー・スパッタ中性分子質量分析法は、イオンビームによってスパッタされた中性分子をレーザーによってポストイオン化させたイオンを質量分析する手法である[18]。ToF-SIMS は分子が分解したフ

ラグメントピークが主であるのに対し、SNMSではモノマーのピークが得られる。しかしながら、ToF-SIMS装置に加え、レーザーと光学系が必要である。これより二次イオン質量分析法の中でも飛行時間型質量分析器を用いたToF-SIMSが高分子材料の分布ばかりでなく構造情報も取得できることから、高分子材料分析にとって非常に有効な手法であることが分かる。

表 1-3 各種構造解析法の比較[12, 14-17,19].

構造情報の取得	走査電子顕微鏡 SEM-EDS	顕微ラマン分光法	飛行時間型二次イオン 質量分析法 ToF-SIMS	レーザー・スパッタ中性分子 質量分析法Laser-SNMS
イメージング	○	○	○	○
空間分解能	1 nm	1 μm	sub μm以下	sub μm以下
検出感度	低	低	高	高
μm イメージング 表面分析	オージェ電子分光法 AES	電子線プローブマイクロ アナリシス EPMA	飛行時間型二次イオン 質量分析法 ToF-SIMS	レーザー・スパッタ中性分子 質量分析法Laser-SNMS
情報深さ	~20 Å	~μm (試料厚さ)	最表面原子1層以下	最表面原子1層以下
検出限界	0.1 %	~100 ppm	ppm ~ ppb	ppm ~ ppb
情報	元素	元素	元素+化学構造情報	元素+化学構造情報

### 1.3 本研究の意義と目的

本研究では、高分子材料の微小領域における三次元分析・化学構造分析を実現することを目的とする。Dual FIB ToF-SIMS 装置による高分子材料の三次元分析が実現されれば、材料の局所領域中における任意成分の形や大きさ、分布位置が把握でき、新規材料開発の強力なツールとなる。

Dual FIB ToF-SIMS 装置の効力が強く発揮される高分子材料は多く存在するが、ここでは一例として、イオン照射により構造が壊れやすいという、同様の問題点を抱えている低分子系有機半導体材料から成る、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (図 1.5) を取り上げる。有機薄膜太陽電池は、フレキシブル化ができる、軽い、さらには製造コストが安く大量生産が可能であるなど多くの利点を有しており、次世代太陽電池として世界中の注目を集めている。しかし現在主流であるシリコン太陽電池に比べると、性能を表す指標である変換効率が低いことが実用化への大きな課題となっている。この原因のひとつとして、有機物質どうしの接合界面における構造や性質がよく知られておらず、界面の制御が困難であることが挙げられる。有機薄膜太陽電池では、光吸収により発生した励起子が、主に 2 つの有機物質の接合界面において、電子と正孔 (ホール) に分離して電力を発生するため、この界面の性質が変換効率の向上に大きく影響する。したがって、この界面の性質を明らかにし、さらに精密に制御ができれば、有機太陽電池への変換効率向上への知見を得ることができると考えられる。しかし、従来の手法では、物質内部の界面の構造や性質を直接分析することは困難であり、また界面の状態を制御する手法がないことがさらなる性能向上を妨げる問題となっている[19]。

有機薄膜太陽電池は、シリコン電池と同様、p 型 (アクセプター) と n 型 (ドナー) の有機半導体を接触させた発電層と、それを挟む電極で構成されている。この p-n 接合の面積をできるだけ大きくすることで、より効率良く電荷分離を誘起させるために考えられたのが、バルクヘテロ結合構造である。バルクヘテロ構造は有機薄膜太陽電池の鍵となる技術であり、p 型半導体と n 型半導体を混合することで作製できる。その接触面積 (p-n 接合界面) を増やすことで、励起子発生した箇所から p-n 接合界面までの距離が近くなるため、効率的に電荷分離を起こすことができ、大きな光電流を得ることが可能となる。バルクヘテロ構造をもった混合膜の厚さはおよそサブミクロン程度であり、各半導体の最適ドメインサイズは 30 nm 以下である[20]。各半導体である 2 種ポリマーがどのように分布しているのか等、このバルクヘテロ構造を Dual FIB ToF-SIMS 装置により三次元的に直接分析することができれば、接合界面の性質理解に繋がるばかりでなく、その制御に対しても大きな知見を与えるのは言うまでもない。

このように、高分子材料の微小領域における三次元分子分布情報を提供することで、先端デバイスの開発・評価、さらには故障解析等に大きく貢献することが期待される。

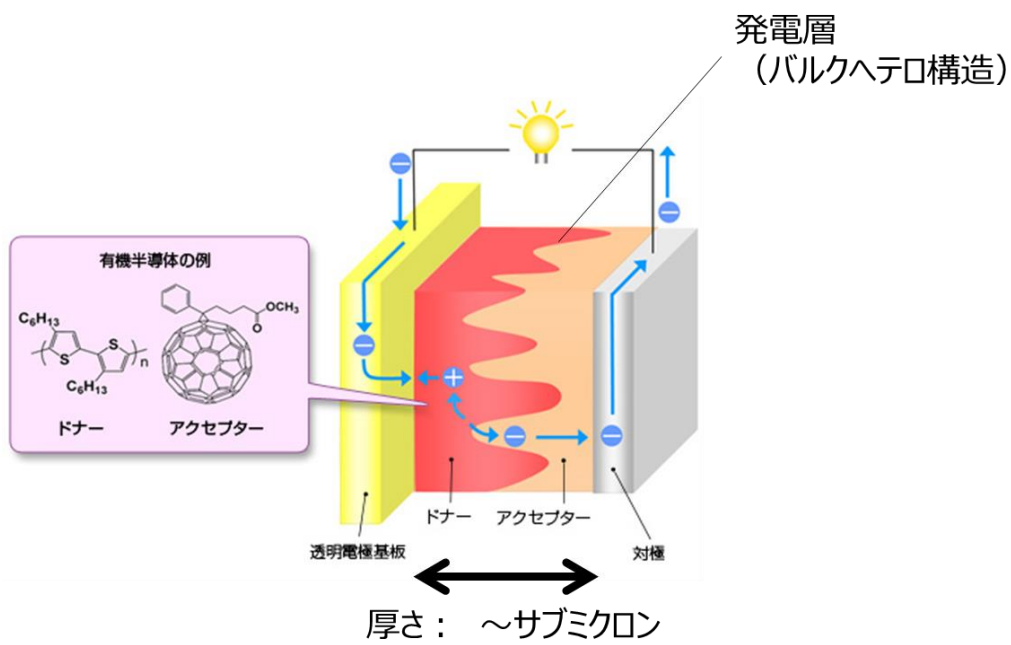


図 1.5 バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の概念図[21].

## 1.4 本研究の概要と論文構成

図 1.6 はテーマの軌跡と本研究の位置づけを示したものである。Dual FIB ToF-SIMS 装置の立ち上げから、高分子材料の三次元分析の実現に向かって、図で示したような道筋を辿ってきている。まず、FIB による特長的な試料の微細加工技術(Shave-off 断面加工法)と、AES による微小領域の二次元マッピング手法を連携させた装置から、飛行時間型(ToF)質量分析計を用いた ToF-SIMS による手法を連携させた装置へと転換した。そして装置動作のために必要となるビーム走査機構や、ToF-SIMS で鍵となるビームのパルス化機構などのハードおよび制御ソフトの実装を行った。また、情報処理技術の発達とともに、ToF-SIMS から得られる膨大な情報量(測定データ)を効率的かつ効果的に利用するために、アナログ動作であった制御系をデジタル化へと改良した。特に、測定ピクセルの情報と測定時間の情報を同時に得ることができるようになり、この 2 つの情報を組み合わせることによって特定の点でのスペクトルの情報、および特定の質量スペクトルの分布を得ることが可能となった。それに伴い、測定データ処理ソフトも独自に作成した。次に二次イオン収率(二次イオン信号強度)向上のため、試料台の改良が行われた。これは実装されている 2 本の FIB および ToF チューブと試料台のジオメトリーを考慮した機械的な改良、すなわち二次イオンの輸送効率を高めることを目的としたので、二次イオン化率もしくはスパッタ率を高めて二次イオン収率の向上を目的とする本研究とは異なっている。そして機械的な改良に対してアルミニウム (Al) の Useful Yield 計算することで、その効率を評価した。Useful Yield とは、一次イオンビームがスパッタリングを行った原子のうち、二次イオンとなり、さらに最終的に検出されるものの割合を示した値である。Useful Yield は以下の式によって求めることができる。

$$Y = \frac{B}{A} = \frac{e}{I_B \cdot t_p \cdot f \cdot t \cdot I} \cdot B \quad (\text{式 2})$$

$A$  : 全スパッタ原子数,  $B$  : 検出二次イオン数,  $e$  : 電気素量(C),  
 $I_B$  : 一次イオン電流値( $C \cdot s^{-1}$ ),  $t_p$  : パルス幅(ns),  $f$  : パルス周波数( $s^{-1}$ )  
 $t$  : 一次イオン照射時間(s) ,  $I$  : 試料のスパッタ率

この式 2 より算出した結果、旧試料台が  $5.0 \times 10^{-4}$  であるのに対し、新試料台は  $9.1 \times 10^{-4}$  とおよそ 1.8 倍の感度向上が得られた。これは市販の ToF-SIMS 装置の 80 % に迫る効率である。そして、高分子材料測定実験がはじまり、Shave-off 加工、そして ToF-SIMS 測定という一連の流れを実施することができ、ここにおいて、ToF-SIMS と Shave-off 断面加工法を連携させた Dual FIB ToF-SIMS 装置による技術としての三次元分析を確立した。本研究では、その高分子材料測定実験から関わっており、図 1.6 においては色づけした部分に示した通りである。そして、有機材料の微小領域における三次元分析・化学構造分析を実現することを目

的として、最終的な三次元像の取得に向けて必要となる Shave-off 加工後の断面の二次元マップ（二次イオン像，イメージングまたはケミカルマッピング）の取得について，実験と数値解析を用いて検討した。

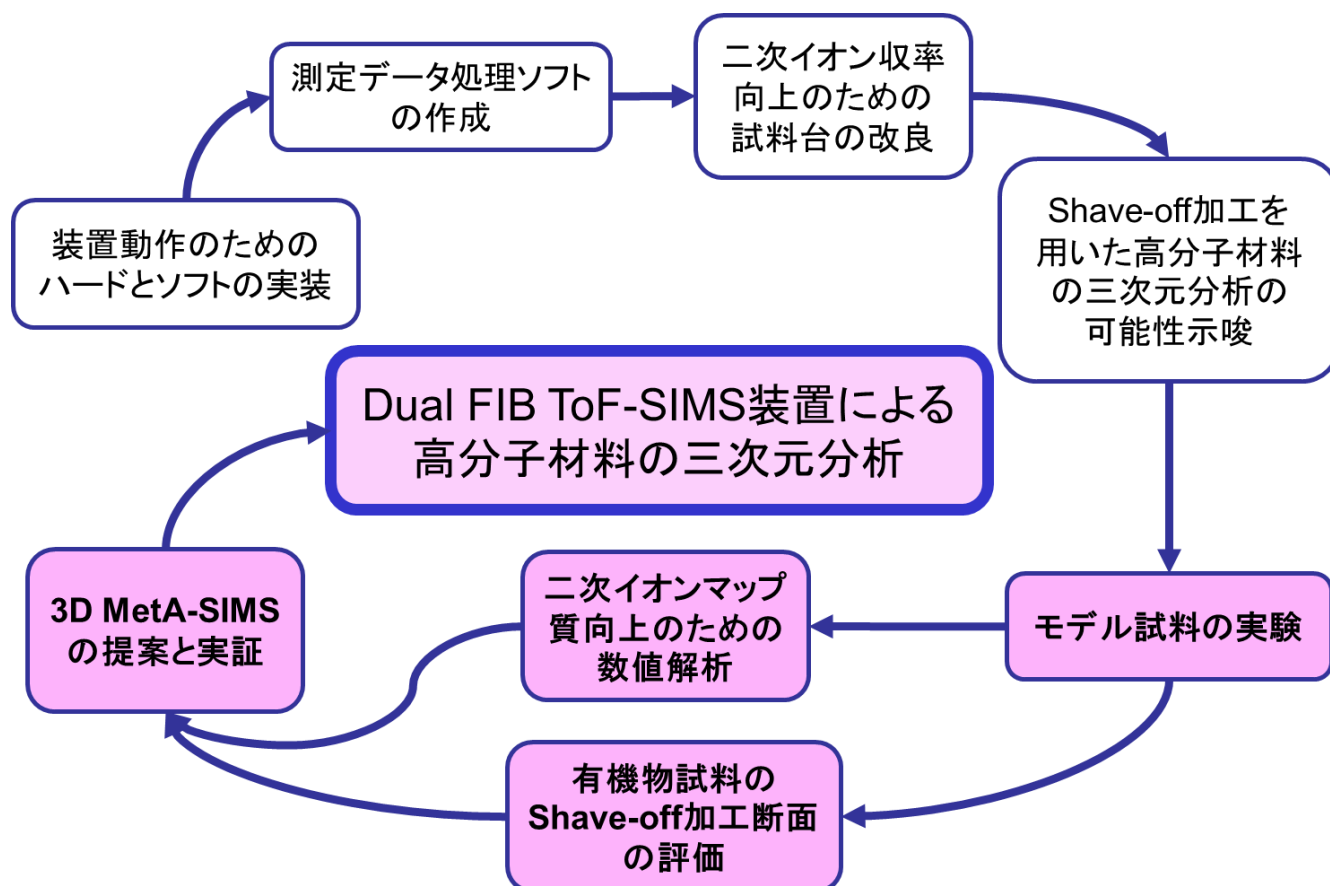


図 1.6 テーマの軌跡と本研究の位置づけ。

本論文は全7章により構成されている。図 1.7 に本研究の概要を示した。第1章では本研究の背景および意義と目的について述べた。第2章では二次イオン質量分析法（SIMS）について概観するとともに，Shave-off 断面加工法の原理を示し，本研究で主として用いた Dual FIB ToF-SIMS 装置について詳しく述べる。第3章では，モデル試料を用いた高分子材料の三次元分析実験を行い，深さ方向への Shave-off 断面加工と，断面から得られる二次イオン

マップの面分解能についての基礎的検討を行った。第 4 章では数値解析的アプローチにより二次元マップの空間分解能を保ったままで有意な分布情報を抽出することを図り、測定データに対して多変量解析法を適用した。第 5 章では第 4 章までで明らかとなった、二次イオン信号強度の向上という課題の解決策として、新規性と独創性の極めて高い 3D MetA-SIMS という手法を提案する。第 6 章ではその 3D MetA-SIMS の高精度化について基礎的な検討をする。第 7 章は本研究の結論であり、同時に将来の展望がまとめられている。

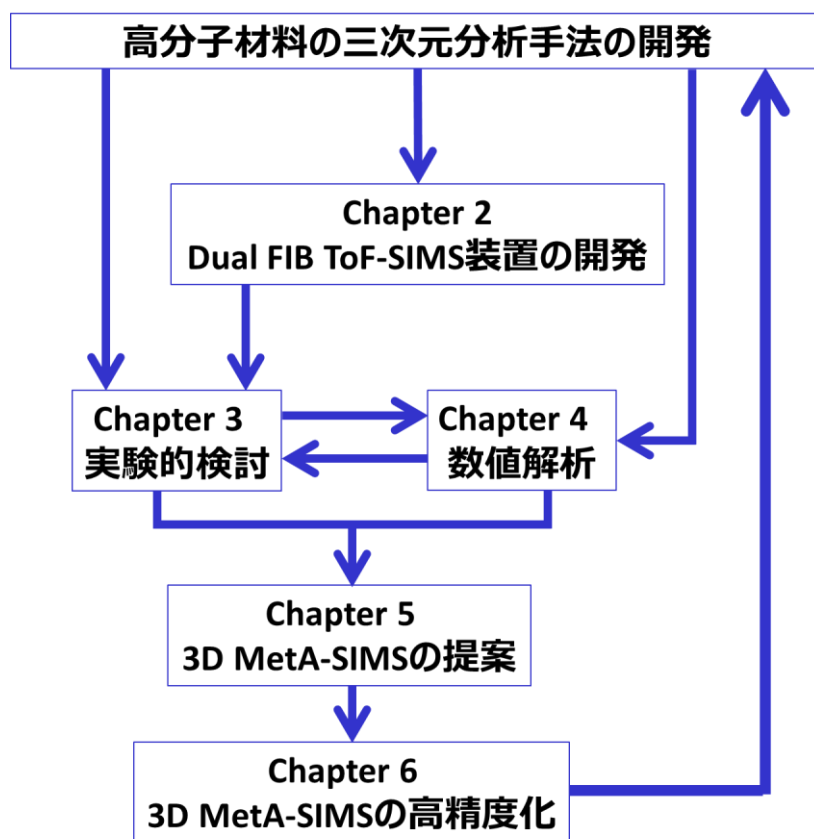


図 1.7 本研究の概要.

〔参考文献〕

- [1]M. L. Pacholski and N. Winograd, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2977.
- [2]高原 淳, 佐々木 園 : *Spring-8* 利用者情報 2007 年 7 月 329.
- [3]D. Briggs, M. P. Seah : 『表面分析 : SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用—』, アグネ承風社 (2003).
- [4]M. Owari, T. Sakamoto, Zh. H. Cheng, M. Takahashi and Y. Nihei, *ECASIA 97 (7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis)*, ed. by I. Olefjord, L. Nyborg and D. Briggs, John Wiley, Chichester (1997) 1085.
- [5]H. Satoh, M. Owari and Y. Nihei, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6** (1988) 915.
- [6]M. Owari, T. Sakamoto, M. Takahashi, Zh. H. Cheng, Y. Kuramoto and Y. Nihei, *J. Surf. Anal.* **5**, (1999) 356.
- [7]T. Sakamoto, Z. Cheng, M. Takanashi, M. Owari and Y. Nihei, *Jpn.J.Appl.Phys.* **37** (1998) 2051.
- [8]黒田 哲人 : 『デュアル収束イオンビームを用いた二次イオン質量分析法による微小領域三次元分析の開発に関する研究』, 東京大学大学院工学系研究科修士論文 (2009).
- [9]Y. Morita, A. Kuroda, T. Iwata and M. Owari, *Surf. Interface Anal.* **42** (2010) 1622.
- [10]二瓶 好正 : 『表面分析基礎講座-総合解析の考え方-』, 日刊工業新聞社.
- [11]富安 文武乃進, 尾張 眞則, 二瓶 好正 : 『分析化学』, **49 (8)** (2000) 593.
- [12]平坂 雅男, 朝倉 健太郎 : 『FIB・イオンミリング技法 Q&A』, アグネ承風社 (2002).
- [13]社団法人 日本分析機器工業会編 : 『分析機器の手引き』 (2010).
- [14]北森 武彦, 宮村 一夫 : 『分析化学 II—分光分析』, 丸善 (2003).
- [15]庄野 利之, 脇田 久伸 : 『入門機器分析化学』, 三共出版 (1988).
- [16] エンプラ技術連合会, <<http://www.enpla.jp/enpla/>> (2015 年 2 月).
- [17]岡田 明彦 : 『合成高分子材料の構造解析』, 住友化学, 2002-I (2002) 5.
- [18]石川 丈晴, 柏木 隆宏, 坂本 哲夫, 三澤 健太郎, 藤井 正明, 蜂谷 正樹, 野田 浩之, 遠藤 克己 : 『表面科学』, **35(7)** (2014) 383.
- [19]A. Tada, Y. Geng, Q. Wei, K. Hashimoto and K. Tajima, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 450.
- [20]平本 昌宏, *Mol. Sci.*, **6** (2012) A0052.
- [21] JX 日鉱日石エネルギー株式会社, <<http://www.noe.jx-group.co.jp/>> (2015 年 2 月).



## 第 2 章 Dual FIB ToF-SIMS

### 2.1 概要

Dual FIB ToF-SIMS 装置は、二つの FIB を用いて三次元分析を実現する。ここでポイントとなるのが、分析プローブである SIMS および ToF-SIMS の原理と、断面加工に用いる FIB の Shave-off 走査である。本章ではこれらの原理について詳述する。特に、Shave-off 走査は、非常に特長的な断面加工法である。

### 2.2 二次イオン質量分析法(SIMS) [1]

#### 2.2-1 原理

二次イオン質量分析法(SIMS)とは、イオン顕微鏡として 1960 年前半にフランスで開発が始まった手法で、固体表面にイオン(一次イオンビーム)を入射させ、イオンと固体との相互作用により放出された二次イオンを質量分析することを原理としている。数 100 eV から 20 数 keV のエネルギー領域においては、図 2.1 に示すような現象が引き起こされる。イオンを固体表面に照射すると、入射イオンは固体中の原子と衝突を繰り返し、エネルギーを失って、ある深さで止まり(カスケードミキシング、イオン注入過程)、衝突を受けた原子の一部は試料表面に向かい、更にその一部は真空中へ放出される(スパッタリング過程)。スパッタされた粒子のほとんどは中性の原子や分子、クラスターで、イオンとして放出されるのは数桁低いオーダーであると言われる(二次イオン生成過程)。試料を構成している元素イオンを直接検出するため、元素同定が正しく行えるとともに、更に同位体測定や軽元素、特に水素分析が可能である点が特徴的である。2010 年 6 月に惑星探査機はやぶさが太陽系小惑星イトカワから持ち帰った微粒子を分析するために用いられているのもこの手法である。SIMS が広い分野で用いられるのは、他の分析方法にはない、以下に示す優れた特徴を有するためである。

- 水素からウランまでの全元素およびその同位体の測定
- 高感度(ppm ~ ppb) な濃度測定
- 表面から数 10  $\mu\text{m}$  までの微量元素および化合物の濃度分布の測定
- 元素および化合物の深さ方向分析、二次元および三次元濃度分布の観察と測定
- フラグメントパターンからの有機化合物同定

欠点としては、原理的に破壊分析であること、元素間に数桁に及ぶ感度差があること、同一元素でも母材によって感度が異なることなどがある。

分析モードとして、ダイナミック SIMS (D-SIMS)とスタティック SIMS (S-SIMS)の二つが挙げられる。前者は高電流密度の一次イオンビームを用いて、表面から数 10  $\mu\text{m}$  までの深さ方向分析、およびバルクの極微量分析に利用される。一方後者は照射一次イオン電流密度を D-SIMS に比べて著しく低下させ、表面の損傷を可能な限り落として非破壊に近い状態で

測定する方法である。

D-SIMS の応用分野としては、極微量分析を必要とする半導体をはじめとする一般的固体材料における微量不純物の測定、微量元素および化合物の表面から深さ方向濃度分布の測定などが主に挙げられる。特に半導体材料における極微量不純物の深さ方向濃度分布の測定は他の分析法では困難であり、実用観点から、SIMS 測定の約 8 割以上がこの分野の応用に利用されている。

S-SIMS では、高感度および高分解能に特徴のある ToF-MS (飛行時間型質量分析計)を備えた SIMS 装置(ToF-SIMS)の開発により、S-SIMS 分析モードによるバイオ関連、触媒、生体、環境物質などへの応用分野が大きく拓けた。この ToF-MS を用いれば、一次イオン照射量が少ないために有機化合物は化学構造を保った状態でイオン化されるので、得られる質量スペクトルから有機化合物の構造に関する情報が取得できる。

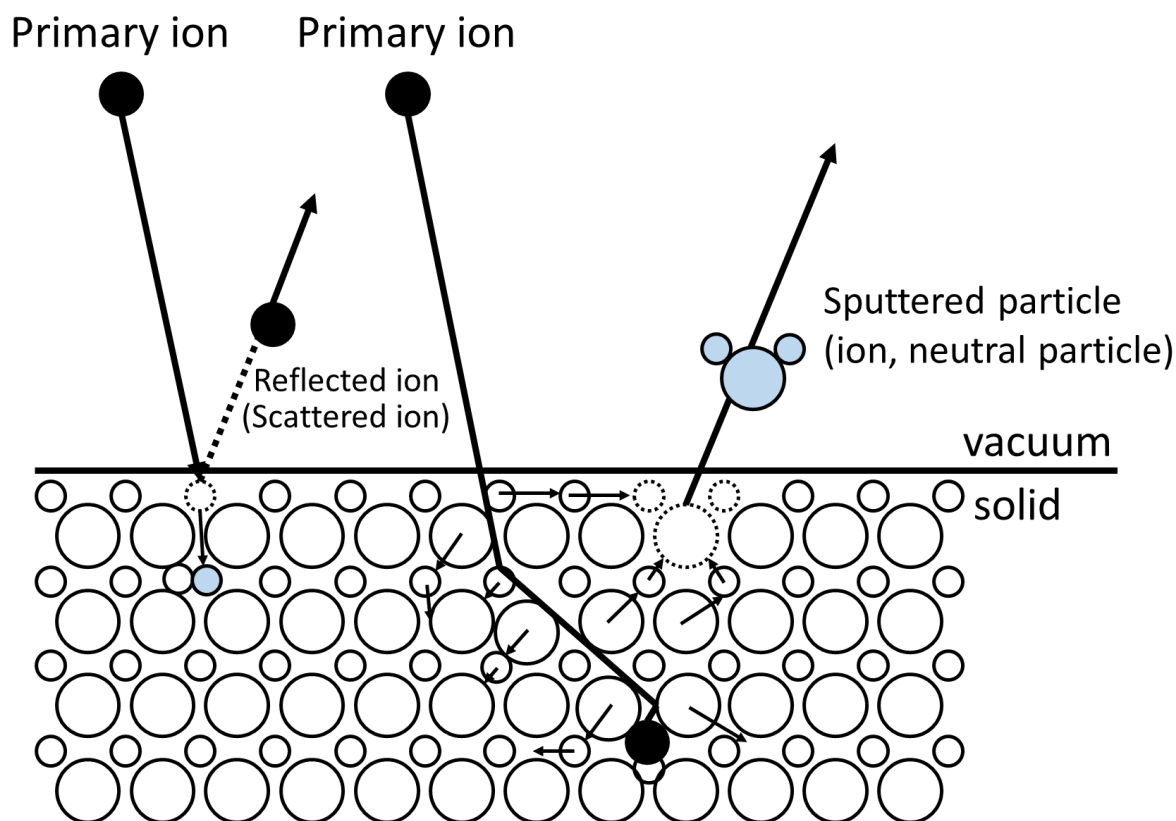


図 2.1 一次イオンと固体との相互作用概略図.

## 2.2-2 一次イオン[2]

SIMS 装置は主として、イオン源と質量分析器の二つから構成される。イオンを固体の表面分析に用いるためには、多くの場合、真空中でその分析手法に相応しいイオンビームとして取り出す必要がある。SIMS のイオン源には様々なイオン化方法があり、分析対象元素によりイオン種を選択する必要がある、イオン源としては主に以下に示すものが採用されている。

### 電子衝撃型

気相でプラズマを生成することなく電子で直接イオン化する、正イオンをつくる最も簡単な方法である。したがって、この型のイオン源はクリーニング用の簡単な希ガスイオン銃などとして多く用いられている。Nier 型、クロスビーム型、Nielsen 型振動イオン源、引き出し電極型などがこれに含まれる。

### 気体放電型

この種のイオン源はイオン生成部に高密度プラズマを用いることが特徴である。カソードフィラメントから放出された電子が気体を電離してプラズマ（アーク放電）を形成し、高輝度でかつポイントソース状のイオン源となり得る。プラズマの励起と制御の方法、イオンの引き出し方、光学系などの点で異なる様々なプラズマイオン源が開発されてきた。中でも図 2.2 上段に示すデュオプラズマトロンイオン源は SIMS に広く用いられている。

### 表面電離型

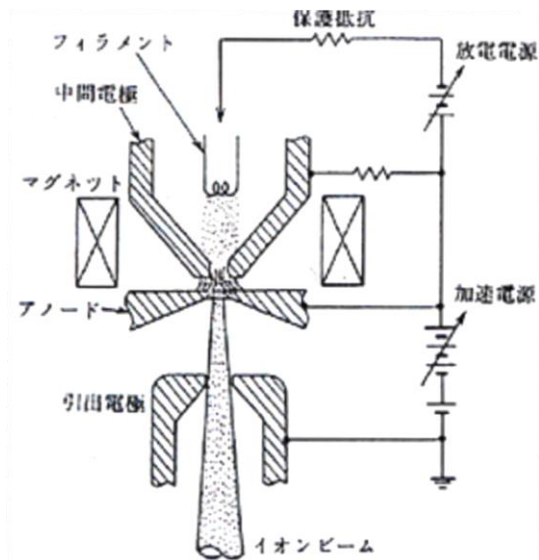
タンゲステン（多孔質状）などの仕事関数の高い金属を高温に保ち、その上に電離エネルギーの低い Na や Cs（アルカリ金属）などの原子を吸着脱離させ、正イオンとして放出させる方法である（図 2.2 中段）。SIMS による深さ方向分析のための装置において Cs<sup>+</sup> 表面電離型は以下に記す二つの理由により特に重要となる。

- 1) セシウムが分析試料表面に付着することにより、半導体分野で重要なリン、ヒ素、セレンや金、白金などの貴金属の負の二次イオン収率が著しく増加する。
- 2) 表面電離型イオン源の輝度はデュオプラズマトロン型イオン源より高く、さらに光学系の収差に繋がる初期エネルギー拡がり小さい。このため最終的なビーム径は 1 μm よりずっと小さくでき、ビーム電流も十分である。

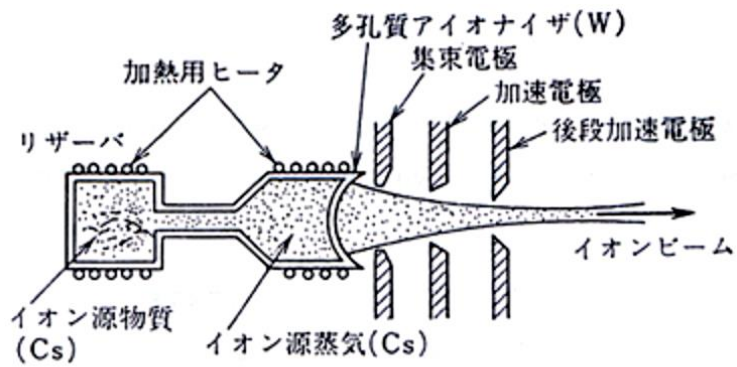
### 電界放出型

低融点金属（金属ガリウム、インジウム、金-シリコン合金）を針状に加工したタンゲステンエミッターに塗布したもの、あるいはキャピラリの中に保持し、加熱して溶液状態にして、高い電場中で電界放出させる方法である（図 2.2 下段）。SIMS において液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Sources : LMIS)は近年、微小プローブならびに二次元分析に大きな進歩

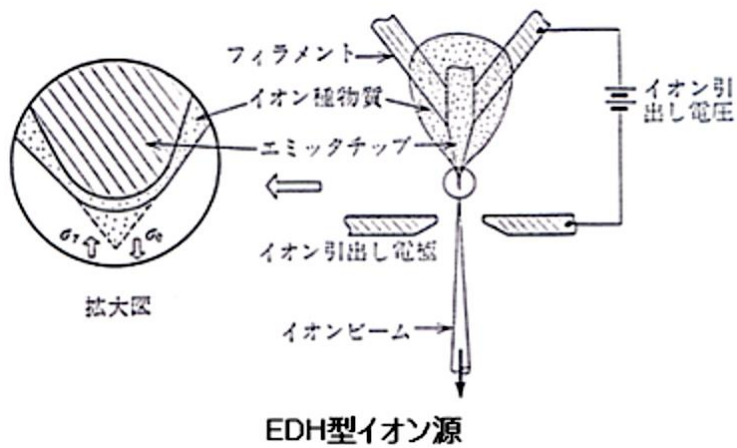
をもたらしした[3, 4]. この型のイオン源は仮想的イオン源が大変小さく, 極めて高い輝度を有する点が特徴的である. これによりビーム径は 20 ~ 数 100 nm で  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  程度の電流密度をもつマイクロビームを形成することが可能である.



デュオプラズマトロン型イオン源の構成図



表面電離型イオン銃の構成図



EDH型イオン源

図 2.2 主なイオン源の概略図 [2].

表 2-1 に各イオン源の特徴と用途などをまとめる。

表 2-1：主なイオン源とその特徴および用途。

イオン源の種類	イオン種	最小分析領域	用途
デュオプラズマトロン イオン源	気相成分元素による ( $O^{2+}$ , $O^-$ , Ar, $N_2$ )	0.5 ~ 1 $\mu\text{m}$	主に陽性元素分析
表面電離型イオン源	Cs	1 ~ 2 $\mu\text{m}$	主に陰性元素分析
液体金属イオン源	Ga, In, Bi, Au	20 ~ 100 nm	微小領域分析

また近年ではクラスターイオンのイオンビームも多く用いられてきている。はじめに注目を浴びたのが、 $C_{60}$ などの炭素系クラスターイオンであるが、近年その適用範囲が限定的であることが分かり、さらに広範囲の有機材料に適用可能な新たなイオンビームとしてアルゴンガスクラスターイオンビーム(Ar-GCIB)への期待が高まっている。クラスターに含まれる1原子あたりの平均エネルギーが数eV程度と極めて低速かつ高密度の原子輸送技術として、従来のイオンビームにはない特徴的なスパッタリング効果が得られる。このためGCIBは材料表面の平滑化を目的とした加工技術や半導体における浅い接合層形成のためのイオン注入などにも応用されている。また表面分析への応用においても、ToF-SIMSにおける高二次イオン収率や低試料損傷の深さ方向分析が可能であることが示されている[5, 6]。

### 2.2-3 質量分析[2, 7]

イオンを扱う際の特徴的な技術として、質量分析技術を挙げることができる。イオンはそれぞれ異なる質量を有しており、エネルギーの他にその質量も重要な情報を持っているからである。物質を質量の違いによって分ける方法として、イオン化した後、電磁場によって分ける方法が用いられている。質量分析装置は、試料導入部、イオン化部、質量分離部、イオン検出部に大別でき、それらの方法の組み合わせによって多様な質量分析装置が存在する。生成したイオンを分離する方法には、磁場型、四重極型、そして飛行時間型やシンクロトロン共鳴型がある。

SIMS で用いられている質量分析器は二重収束型、四重極型、飛行時間型の三つに大別できる。

### 磁場型

同じ価数 ( $z$ ) のイオンを電場  $V$  で加速すると、イオンの質量に応じて  $zeV = mv^2/2$  で決まる速度  $v$  になる。この速度  $v$  のイオンの進行方向に対して垂直方向に磁場  $B$  を印加するとローレンツ力  $zevB$  がはたらき、イオンは磁場と垂直な平面内で回転運動をするようになる。ローレンツ力と遠心力は釣り合いの関係にあるので回転半径を  $r$  とすると遠心力  $mv^2/r = zevB$  となる。これより次式が得られる。

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2V} \quad (\text{式 1})$$

したがって検出器を半径  $r$  の位置に固定して電圧  $V$  または磁場  $B$  を走査すれば質量スペクトルが得られる。同じ速さで同じ質量のイオンは同一半径で円運動するため、装置をうまく設計すれば磁場への入射角度が異なるイオンをほぼ同一の位置に収束させることができる。このような方向収束性を装置にもたせることによって、磁場型の質量分析器は高い質量分解能と感度を達成することができる。

実用的な質量分析器では、電場と磁場を組み合わせ、イオンを収束させ、質量分解能を向上させた二重収束型の分析器が用いられることが多い。この方式ではエネルギー（速度）分布をもつイオンをエネルギー収束性が特徴的な静電場中通過させて、一定範囲内の運動エネルギーのものだけを取り出し、次いで磁場中で質量分析する。±3/1000 au を識別でき、元素毎に固有である原子量と質量数の差以上の分解能をもつため、元素分析に用いることもできる。SIMS で用いられている質量分析器はこの二重収束型である。図 2.3 に二重収束型質量分析器の一例を示す。

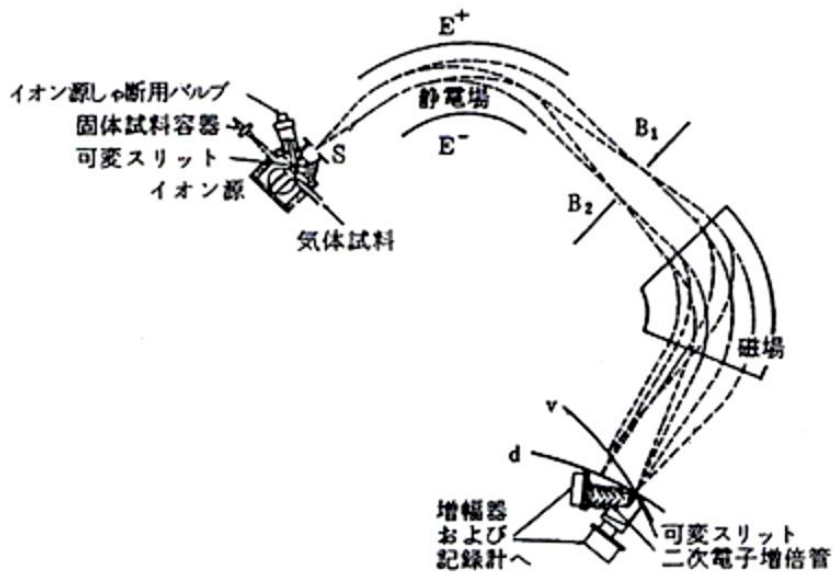


図 2.3 二重収束型質量分析器模式図。

### 四重極型

四本の棒状電極を平行に並べ、二組の対向する電極にそれぞれ直流と高周波電場とを重畳して ( $\pm(V_1 + V_2 \cos \omega t)$ ) 印加し、形成される電場中を、イオンを通過させることにより、特定の質量対電荷比をもつイオンが安定軌道となり、検出器上に入射する。  $V_1$  と  $V_2$  の大ききで決まる一定の質量数範囲内のイオンのみが出口に到達できる。対向する電極間距離を  $r$ 、交流電圧の周波数を  $f$  とし、電圧比 ( $V_1/V_2$ ) 一定の条件で  $V_2$  を掃引すると、  $V_2/r^2f^2$  に比例する  $m/z$  のイオンが検出される。四重極型は構造が単純で安価、小型かつ高い感度が容易に得られるが、一方で質量分解能があまり高くないため、高質量分解能で妨害イオンと検出するイオンを分離する目的には適していない。図 2.4 に四重極型質量分析器の模式図を示す。

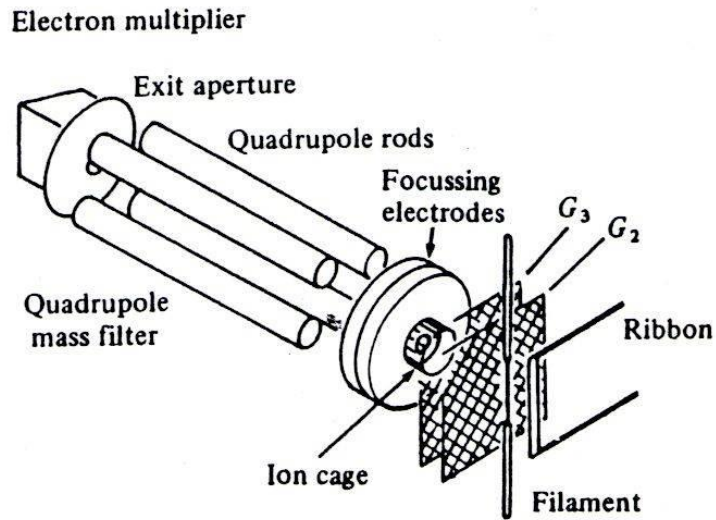


図 2.4 四重極型質量分析器模式図.



### 飛行時間型

生成したイオンを電場  $V$  で加速すると  $zeV = mv^2/2$  で決まる速度  $v$  で運動するようになる。速度は質量の平方根に反比例することが分かる。したがって、ある瞬間に大量のイオンを生成すれば検出器への到達時間がイオンの  $m/z$  の平方根に比例して変化することになる。同じ分解能で測定すれば、検出器までの距離を大きくすればするほど質量分解能が向上することも分かる。飛行時間型(Time-of-Flight)は、一定電場内で加速され、電荷にのみ比例するエネルギーを獲得する荷電粒子はその質量に応じた速度をもつことから、加速管中を飛行する時間を正確に計測することにより、質量電荷比の決定ができる。即ち質量電荷比の小さいものは飛行時間が短く、また大きいものは飛行時間が長くなるため、パルス状に照射される一次イオンの照射タイミングを基準にして飛行時間を計測し、質量数が決定される。ToF 型質量分析計(ToF Mass Spectrometer : ToF-MS)は以下のような特徴をもつ。

- ・ イオン透過率が大きく、分析計に導入されたイオンの大部分が検出器へ到達するために高感度である
- ・ 原理上測定質量範囲を無制限にすることができる
- ・ 高い質量分解能 ( $m/\Delta m > 10,000$ ) が得られる
- ・ 多元素同時測定が可能
- ・ 極めて短時間 (< 1 ms) で全域の質量スペクトルが得られる
- ・ 質量と飛行時間との関係が単純なため、質量校正における誤差が少ない

これにより、質量の大きいイオンの測定が可能であるため、親イオンを含めたフラグメントイオンを検出・パターン認識することで、有機物、特に高分子の質量分析を行うことが可能となる。

各質量分析器の比較を表 2-2 に示す。

表 2-2 : 各質量分析器のスペック。

	二重収束型	四重極型	飛行時間型
大きさ	大	小	大
質量分解能	10000	$\leq 1000$	10000
質量範囲	< 1000	< 500	< 10000 ( $\infty$ )
透過率	~ 30 %	0.5 ~ 5 %	~ 90 %

## 2.2-4 ToF-SIMS

飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)は1985年に Benninghoven らによって提案された[8]比較的新しい分析法である。材料の最表面(数 nm)を対象とした表面分析法であり、有機化合物の分子構造に関する情報を得ることが可能なことから、最表面の有機物を分析する手段としての応用が期待されている。他の SIMS との最も大きな違いは、一次イオンビームがパルス化されている点で、パルス化した高エネルギーの一次イオンビームを試料表面に照射し、それにより放出される二次イオンを ToF-MS により検出、質量分析を行う(図 2.5)。ToF-SIMS のパルスは、偏向板を用いてアパーチャー部に一定周期で一次イオンビームを通過させることによって生成する。パルス化を行う理由は、試料から放出される二次イオンの生成時間を決定し、飛行時間を測定するために必要となる。同一時間に放出された二次イオンは、電場によって同じ運動エネルギーを与えられる。この時、質量や電荷の違いによって二次イオンの速度が変化し、検出器までの飛行時間に差が生じる。この飛行時間の差は、次式に示すような関係となり、イオンの電荷が等しく、飛行距離、引き出し電位など装置の条件が同じである場合、飛行時間( $T$ )は  $m^{1/2}$  に比例することが分かる。

$$T = \frac{L}{v} = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2eU}} \quad (\text{式 2})$$

$T$  : 飛行時間,  $L$  : 飛行距離,  $v$  : 飛行速度

$m$  : 質量,  $e$  : 電荷素量,  $U$  : 加速電圧

この飛行時間を TDC(Time-to-Digital-Converter)によって計測し、質量換算したものが二次イオン質量スペクトルとなる。

ToF-SIMS の特徴を以下に挙げる。

- ・ 高い質量分解能をもつ
- ・ 測定可能な質量範囲が広い
- ・ 二次イオン透過率が高く、感度が良い
- ・ 多元素同時分析が可能
- ・ フラグメントパターンからの有機化合物同定が可能
- ・ イオンドーズによるダメージが少ない
- ・ 絶縁物の測定が可能

この中で、上から5つは主に ToF-MS によるところが大きい。特に感度の点では、従来の四重極型質量分析計を用いた S-SIMS 装置とは比較にならないほどの高感度の測定が可能となっている。これにより、広い質量範囲の測定を要求される高分子材料などの有機化合物構造解析のような、材料最表面を低ドーズ量で高感度に化学情報を測定することのできる S-SIMS 的な利用が行われている。一方、このような低ドーズ量の一次イオンビーム照射による特徴が残りの2つである。ドーズ量が少ないことからイオンドーズによるダメージが減少し、材料最表面の化学情報を取得することが可能となって、二次イオン化率の一次イオン種による依存性も減少する。更に絶縁物質の分析に対して、チャージアップのような電氣的な

悪影響を容易に補正することが可能となる。また高輝度なガリウム収束イオンビームを用いることで、より高い空間分解能で微小空間の分析が可能となる。

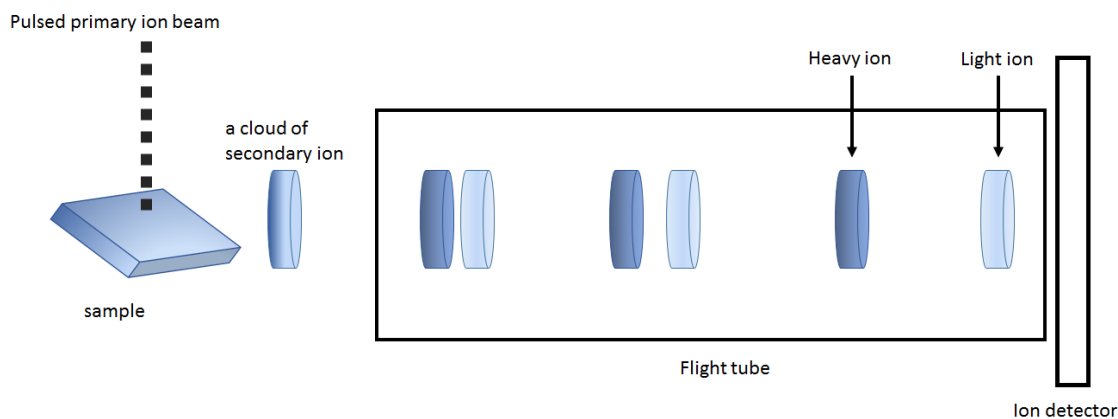


図 2.5 リニア型 ToF-SIMS の原理.

#### 2.2-5 Static-limit

ToF-SIMS は高分子などの有機材料の化学情報解析に有用であることは既に述べた通りだが、有機物質に収束イオンビーム(FIB)を照射すると、二次イオンの放出と共に有機物の共有結合の開裂が起こり、化学構造情報を得るために重要な親イオンやフラグメントイオンの取得がほぼできなくなってしまう。そのため、有機物質の化学情報を得ることのできる時間あたりのイオンドーズ量には限界が存在する。この限界のことを **static-limit** と呼び、有機物質測定の際には一次イオンドーズ量をそれ以内に抑える必要がある。**Static-limit** は試料表面に一次イオンが 1 粒子照射された時、スパッタリングによって破壊される試料面積を考え、一次イオンが完全にランダム照射された時に最表面に存在する試料が全て破壊されるドーズ量を計算することによって求めることができる。この方法で求められた **static-limit** はおよそ  $10^{12} \sim 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> となり、有機物測定ではこの範囲内でどれだけ多くの情報を得るかが重要となってくる。

## 2.3 Shave-off 断面加工法

断面観察や三次元分析において、得られる断面の元素情報に対する信頼性は、断面の汚染や荒れの度合いに大きく左右され、それらは断面加工法の特徴に負うところが多い。

半導体を断面加工する方法は大きく分けて機械研磨と FIB による加工の二種類ある。機械研磨で最も荒れと汚染が少ないとされるのは、化学機械研磨法(CMP : Chemical mechanical polishing)と呼ばれる手法である。図 2.6 に CMP の概要を示す。この方法の利点は、大掛かりな設備を必要とせず、手軽に広範囲を素早く加工できる点にある。通常はそれほど厳密な加工を行う機会が少なく、一般的にはこの手法が広く利用されている。しかし、研磨剤による汚染や過負荷による表面割れといった試料へのダメージの大きさが数 100  $\mu\text{m}$  オーダーであることや、断面形状や加工部位を限定することができないため、IC の断面観察や配線部の三次元分析のような極微小領域の分析を行う場合には適さない。

一方、FIB による断面加工は数  $\mu\text{m}$  程度の極微小領域の加工が可能であり、その形状や部位を任意に指定することが可能である。その上、汚染や破損が比較的小さいため、極微小領域分析の場合には主にこの手法が利用されている。しかし、従来法における FIB 断面加工には、致命的な欠点が存在する。図 2.7 に示すように、断面へのイオン注入や脱離イオンの再付着などの問題が生じ、必ずしも精確な断面情報を得ることができない。特に深さ方向の分析では、クレータボトムのポイントによってエッチング率の差による凹凸が生じるため、分析の対象範囲が大きくなるほど深さ方向のスケールが不正確になってしまう。

これらの問題を解決するために、尾張らは Shave-off 断面加工法(図 2.8)を開発した。Shave-off 走査とは、従来の SIMS 法において試料をラスタ走査する FIB に対して垂直方向の FIB を用いて、深さ方向を極めて低速に走査することで試料の任意の場所を削り出す手法である。これにより、試料の一端から連続的に断面加工していくと、断面を FIB 入射方向と平行、かつ平滑に削り出すことができる。更に、得られた断面がビーム入射方向と平行なため、一次イオン種の注入という断面に対する汚染を抑えることが可能である。また、加工断面には随時高電流密度の FIB が照射されているために、スパッタされた試料原子の再付着が起こりにくい。以上からこの手法は、凹凸の激しい形状をした試料や内部組成の異なる試料の三次元分析に適用することができる。

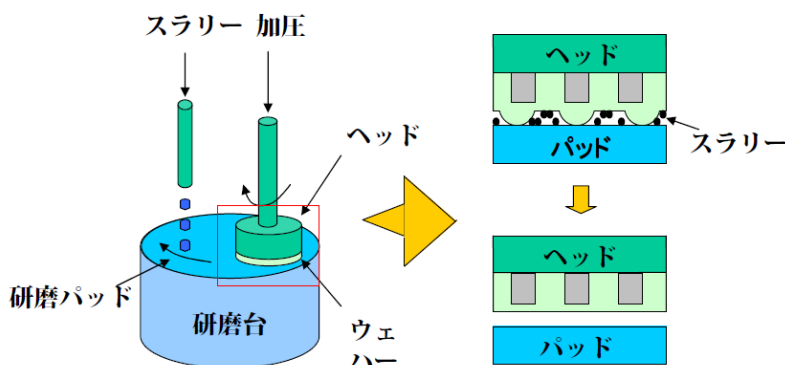


図 2.6 化学機械研磨 (CMP : Chemical mechanical polishing)。

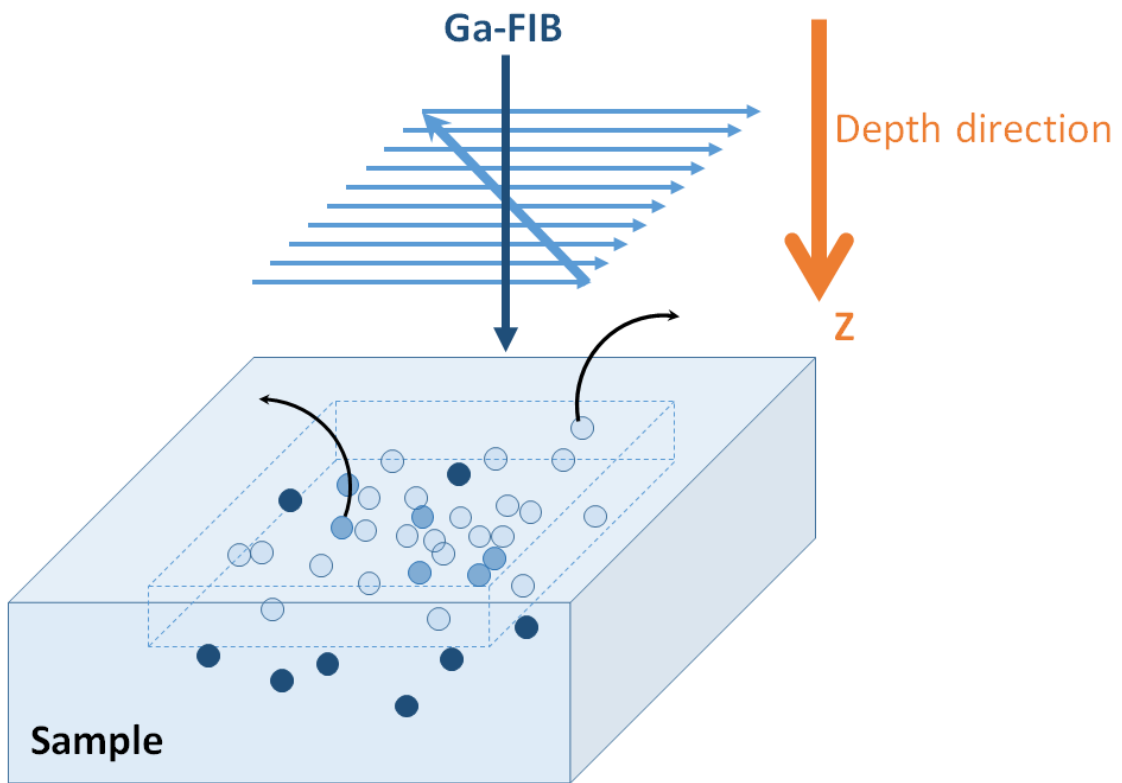


図 2.7 従来の FIB 断面加工法.

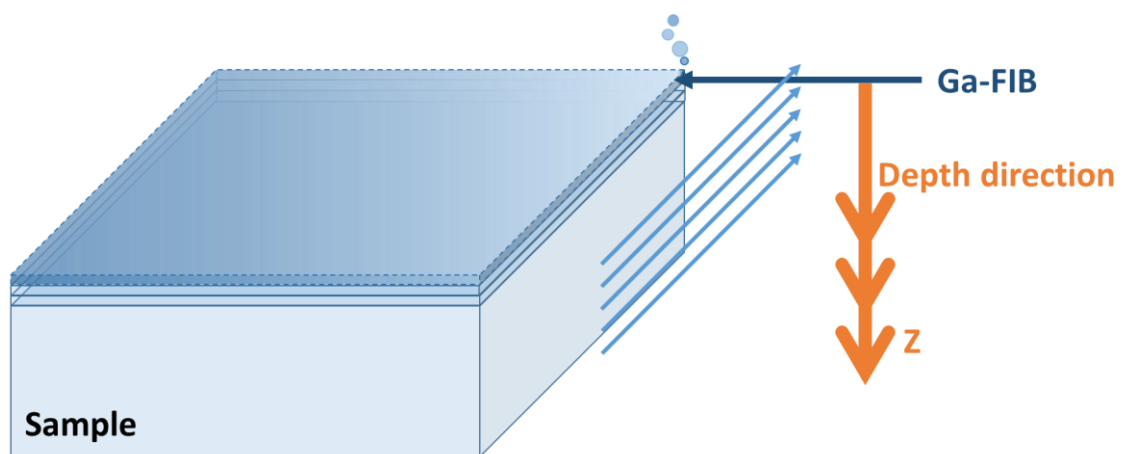


图 2.8 Shave-off 断面加工法.

## 2.4 Shave-off 断面加工法を利用した三次元分析法

SIMS を用いた従来の三次元分析法は、SIMS の特長である検出感度の高さを活かしたものが多く、特に半導体産業の中では濃度の低い不純物の検出などと密接な関係がある研究が盛んに行われてきた。しかしこうした研究のほとんどは、深さ方向元素分析をしながら、ラスタースキャンによる二次元のスパッタリングを行い、その途中段階で異なる深度の面のマッピングを行った画像を積み重ねるという方式で三次元マップを取得している。図 2.7 に従来法の概念を示したが、この様な方法で行う三次元分析は、試料として表面が平滑、内部の組成が均一などいくつかの条件を満たすものに限られる。これは、断面を削り出す手法として用いるラスター走査によるスパッタリングは、試料へのビーム入射角度や試料の組成によってそのスパッタ率が大きく変化するからである。すなわち表面の物理的な凹凸や、内部に空洞があるような試料では、その地形的な凹凸の影響を受けるため、マッピングする面が平滑に保たれなくなる。これにより三次元分析の精度を決める上の重要な要素である深さ方向のスケールが正確に定義できなくなり、深さ方向分解能はもちろんのこと面方向分解能までもが低下することになる。こうした試料に対する制約を減少させるため、得られたデータを原子間力顕微鏡のデータと比較することで最適化する研究も行われているが、断面内の歪みの近似が必要であり、加えて測定時間の増大が実用化に向けて大きな障害となっている。

尾張らは、過去に AES を元素分析の手法として用いる三次元元素分析法を開発した。この分析法と従来法との最も異なる点は、三次元元素分析のステップを、断面加工と表面元素分析の二段階に分けたことにある。本手法の概念を図 2.9 に示す。Ga-FIB で Shave-off 走査することで、試料に平滑な断面を削り出す。得られた断面に対して垂直方向に配置された電子ビームを用いて AES でマッピングを行う（図 2.9 の X-Y 平面）。この時、分析断面は任意の位置に削り出すことができ、その位置はサブミクロンオーダーで制御することができる。この操作を繰り返すことで深さ方向の座標を正確に定義でき（図 2.9 の Z 方向）、最終的に内部構造情報をも含んだ三次元マップが得られる。本手法を用いることで、試料の形状、および組成に関する制約を受けずに高い空間分解能をもつ三次元元素分析が可能となる。この元素分析の手法を ToF-SIMS に改装したのが Dual FIB ToF-SIMS であり、AES に比べて有利な点は、既に記した通り、測定質量範囲が無制限であり、高分子などの有機化合物の質量分析ができることである。

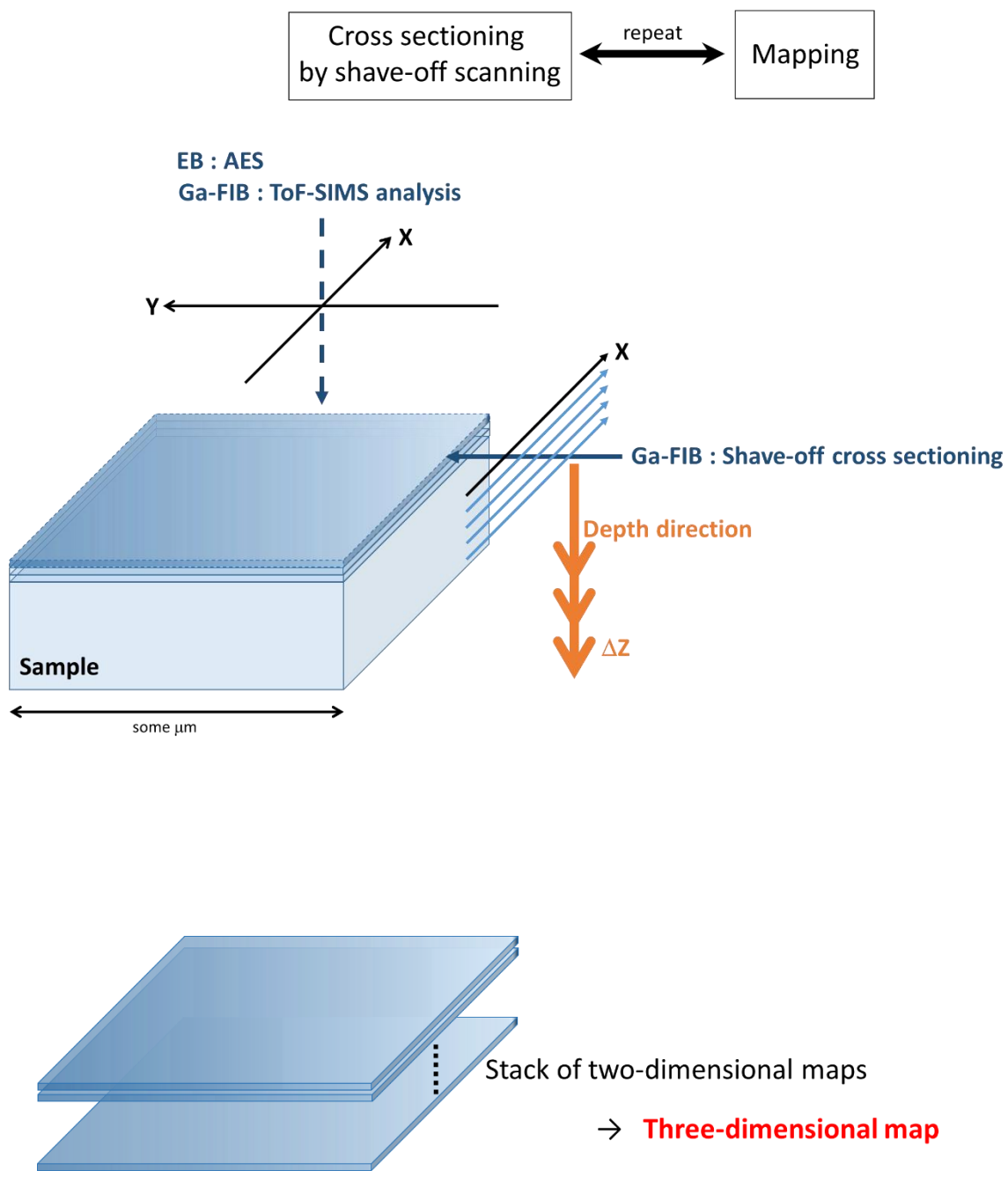


図 2.9 Dual FIB ToF-SIMS 装置を用いた三次元分析の概念図.



## 2.5 Dual FIB ToF-SIMS

### 2.5-1 装置構成

本研究で用いた SIMS 装置 (図 2.11) は、イオン源として電界放出型である液体金属イオン源(LMIS)のガリウム収束イオンビーム(Ga-FIB : Gallium Focused Ion Beam)を、質量分析器には飛行時間型を扱っており、高分子材料をターゲットとしているため、スタティック条件を採用している。そして極めて高い輝度を有した収束特性をもつ Ga-FIB を二本実装していることから、Dual FIB ToF-SIMS と名付けられている。二本の Ga-FIB のうち、鉛直方向のものは ToF-SIMS のプローブとして用い(EikoEngineeringFIB-1000)、 $\mu\text{m}$  からサブミクロンの分解能で表面や断面の二次元分析を行う。即ちパルス化機構を持ち合わせている。もう一方の水平方向のものは、後に述べる Shave-off 走査による断面加工用であり(IonopticalIOG25)、任意の形状・組成の試料に対して効果的に断面を生成する。以後、前者を“Pulse FIB”，後者を“Shave-off FIB”と呼ぶことにする。二本の Ga-FIB カラムは直交して配置してある。二つの FIB は最小で 100 nm 以下のスポット径が実現可能であり、微細加工・微小領域の分析を可能とする。

アナライザーとしての ToF-MS はリフレクトロン型で (図 2.10)、傾斜した状態で配置してある。この傾斜によって、ToF-MS の二次イオン取り込み口を試料面に近づけることが可能となっている。リフレクトロン型は、初期運動のエネルギー分散をリフレクターで打ち消すことによりエネルギー収束をさせる。すなわち、より高いエネルギーのイオンは低いエネルギーのイオンに比べてリフレクターの内部により深く進入するので、反射されるまでにより長い時間が経過する。試料からパルス状に放出され、ToF-MS チューブに引き込まれた二次イオンは、一定電位によって加速した状態で飛行した後、MCP (Micro Channel Plate)に衝突させることによって検出される。MCP はイオンを検出する平面が比較的広く取れ、かつ入射位置の違いによる飛行時間の誤差が極めて少ない。

同時に、二次電子検出のための SED (Secondary Electron Detector)を備えており、試料の SIM (Scanning Ion Microscope)像観察が可能である。SIM としての使用にはパルス化の必要はないため、Shave-off FIB をプローブとして用いることも可能である。これら 4 つのカラムは同じ一点を向くように配置されている (図 2.12)。

チャンバーは、分析室と試料準備室の二つから成っており、両者はゲートバルブによって仕切られている。準備室のみ大気開放が可能であるので、メインチャンバーを大気に曝さずに試料導入が可能である。それぞれに粗引き用のロータリーポンプと、高真空を得るためのターボ分子ポンプが備わっている。更に、Shave-off FIB エミッター付近およびリフレクトロン部の局所的な排気のために、各所イオンポンプが設置されている。特にエミッター付近の真空度は、ビームの安定的なエミッションのために重要である。Pulse FIB エミッター付近に関してはイオンポンプを設置してはいないが、メインチャンバーとのバイパスによって適切な真空度を保っている。これらの真空システムによって、メインチャンバーはおおよそ  $10^{-5}$  Pa の超高真空を達成している。

試料台は4軸のマニピュレーターを有し、X、Y、Z、チルト方向への自由度での試料移動が可能である。試料台は電氣的にチャンバーから絶縁された状態であり、マニピュレーター側のポートから試料電流を取り出すことが可能である。試料台は円柱を斜めに切った形状をしており、断面がToF-MSの引き込み口を向くように配置してある(図2.13)。この配置によって、試料台面からToF-MSの引き込み口まわりの電界が軸対称に均一になるため、発生した二次イオンの捕捉率を上げる効果がある。図2.14および15は各Ga-FIBの光学系を、図2.16はパルス化システムの概念図を、図2.17は装置スペックをそれぞれ示す。

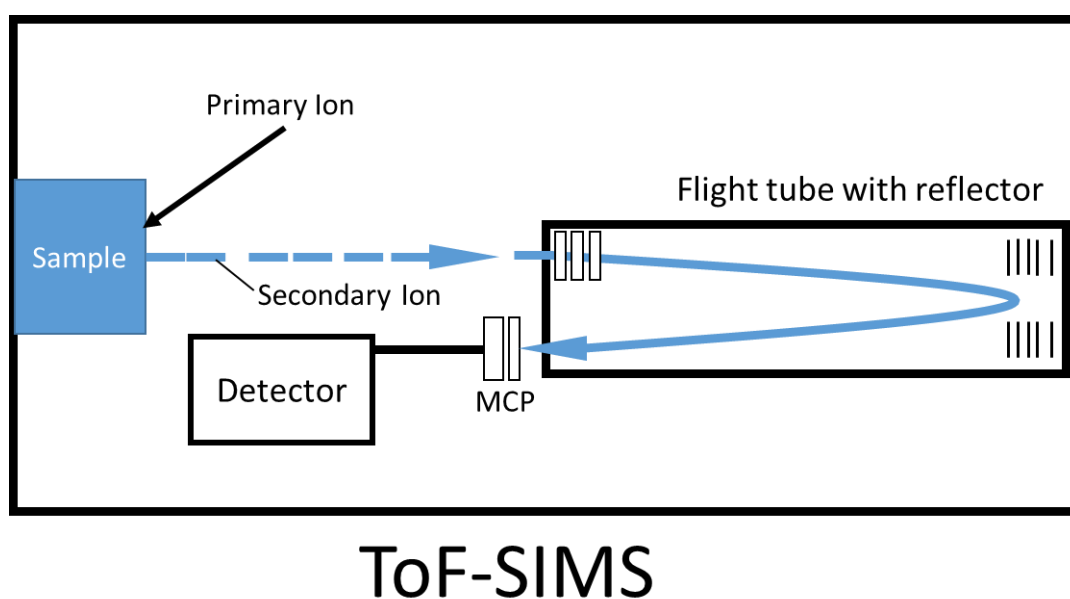
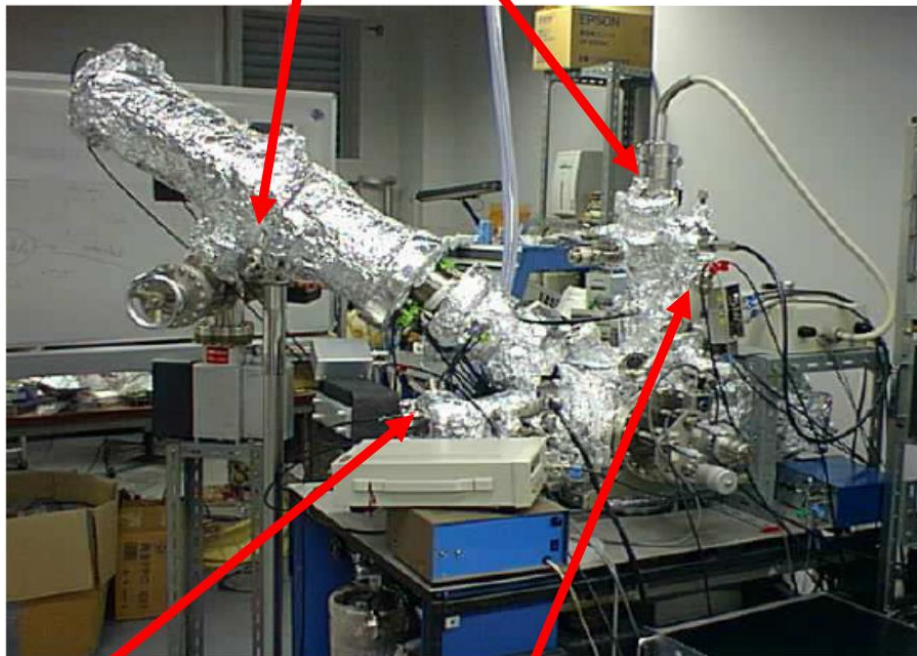


図 2.10 リフレクトロン型質量分析器.

**Flight tube with reflector  
(ToF-MS)**

**Ga-FIB (Pulse FIB)**



**Ga-FIB  
(Shave-off FIB)**

**Secondary Electron  
Detector**

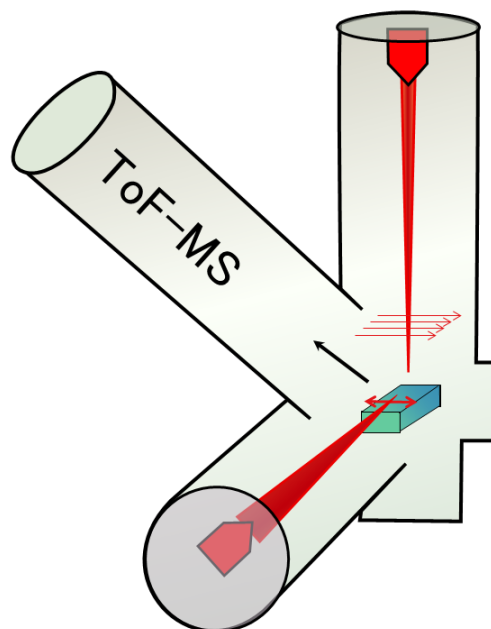


图 2.11 Dual FIB ToF-SIMS 装置.

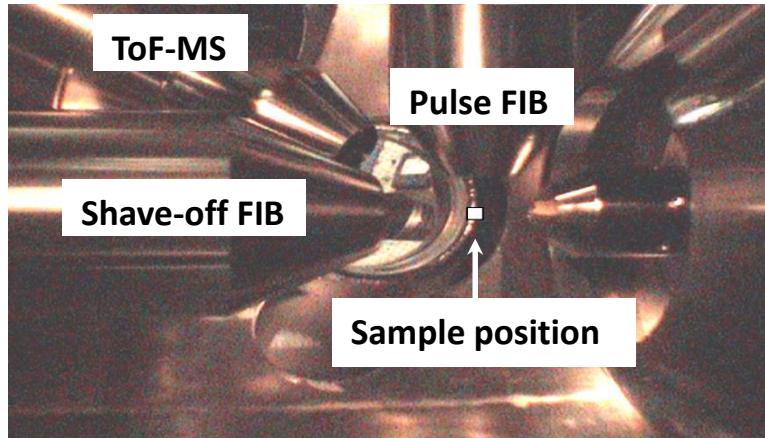


図 2.12 試料周辺部の機器配置図 (メインチャンバー内の様子).

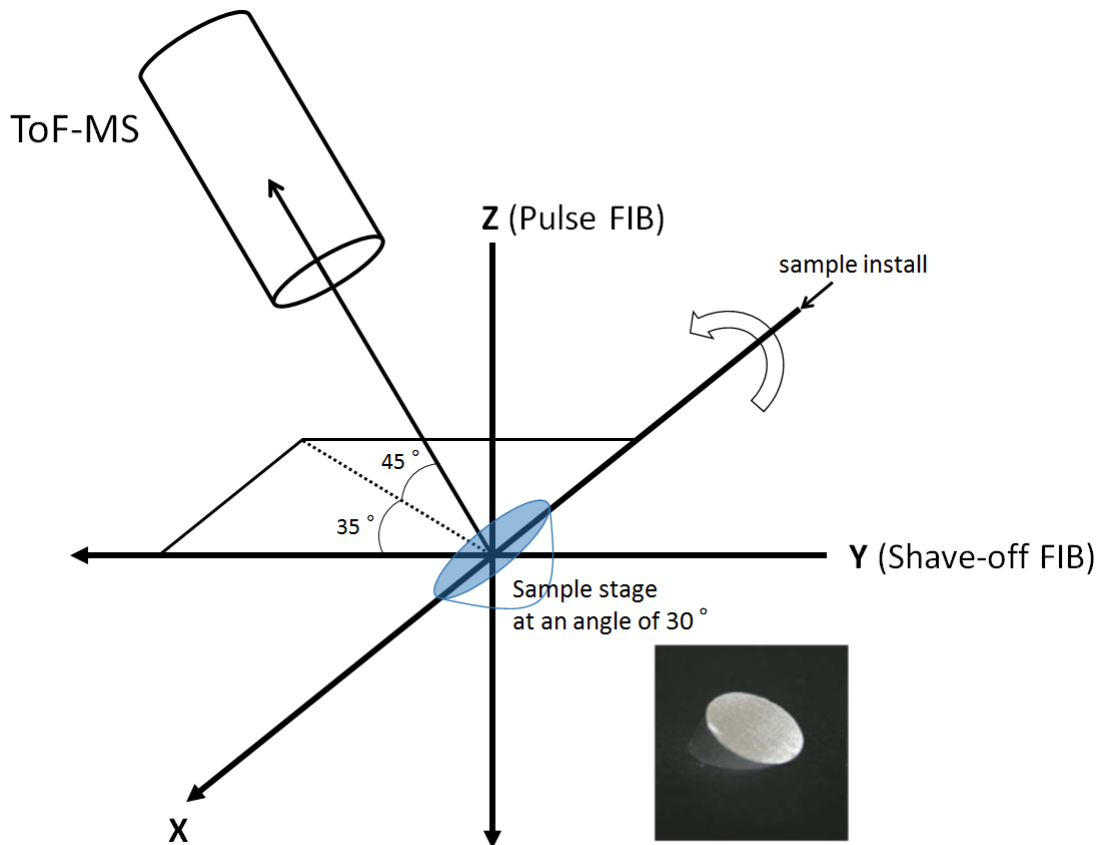


図 2.13 試料台概念図.

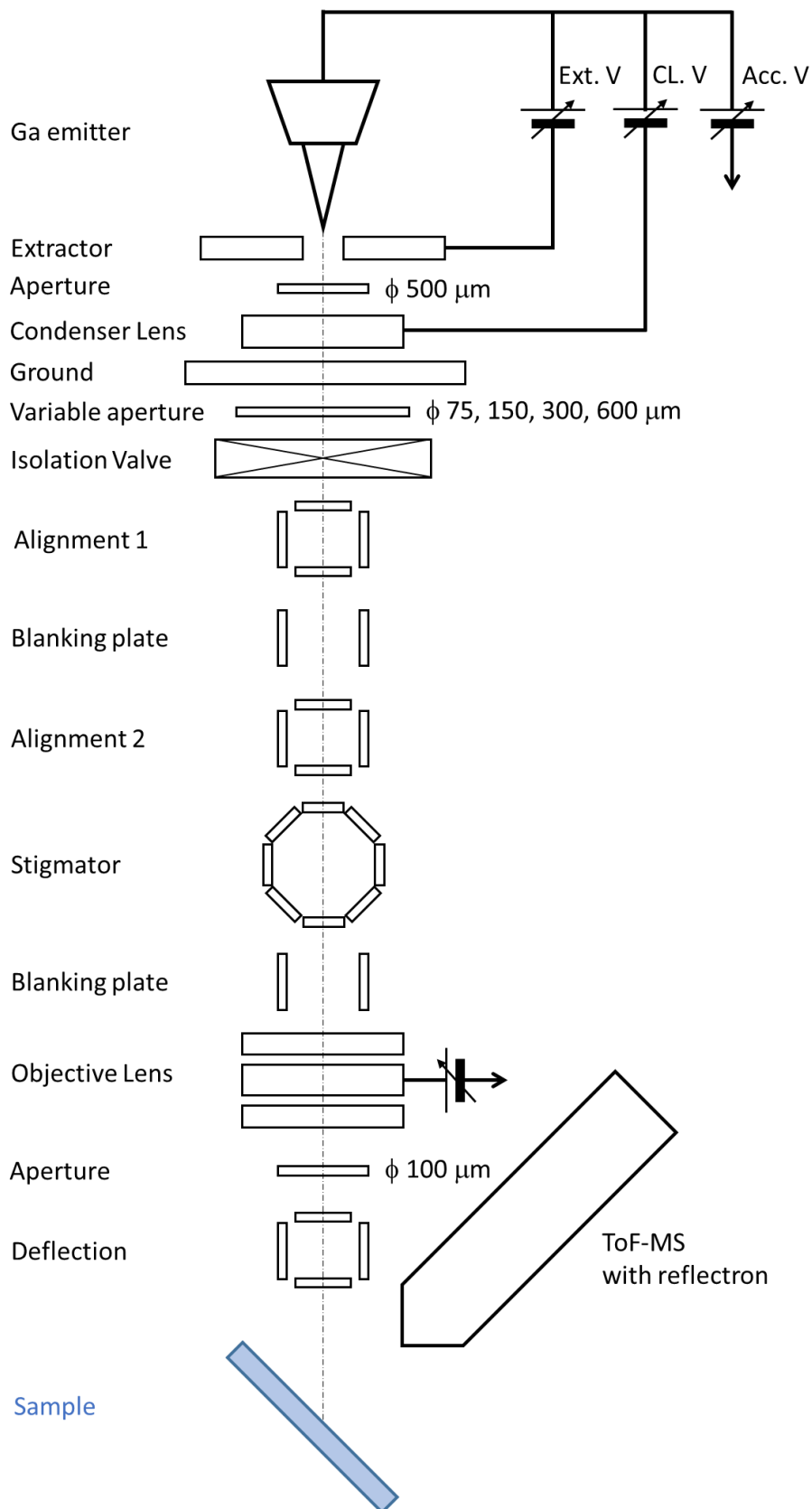


図 2.14 Pulse FIB の光学系.

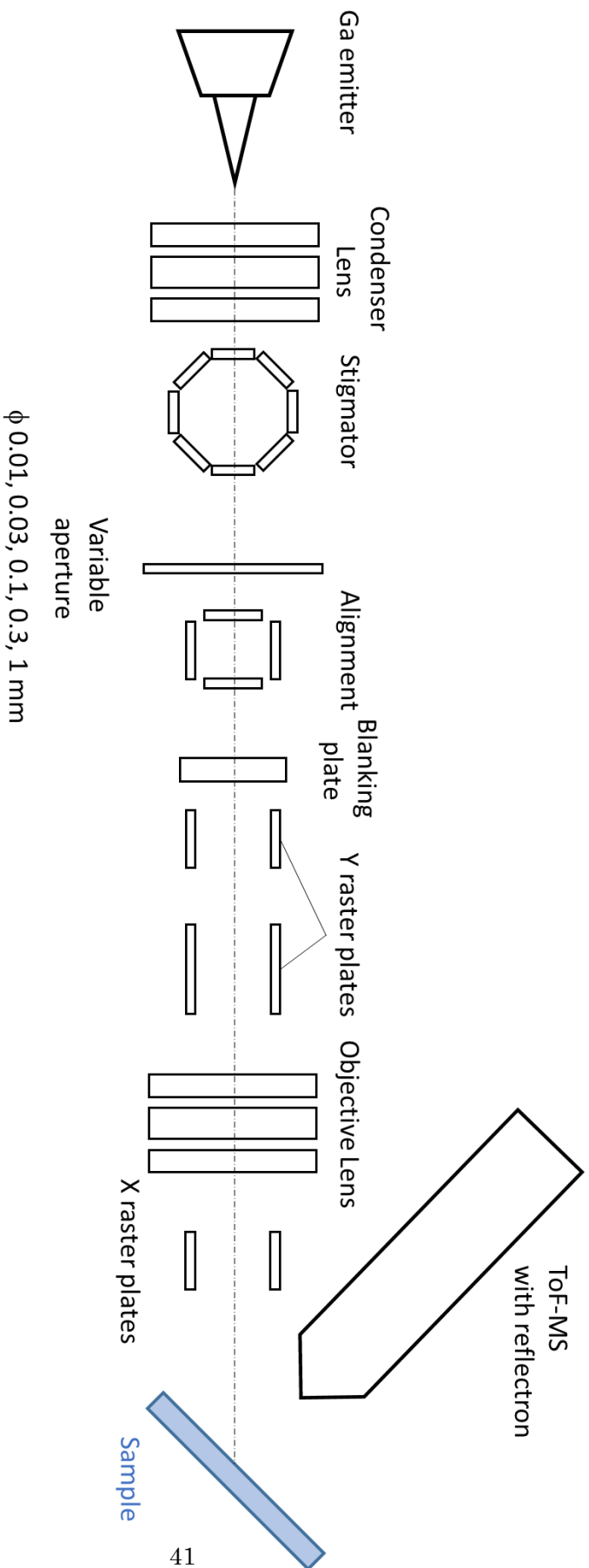


図 2.15 Shave-off FIB の光学系.

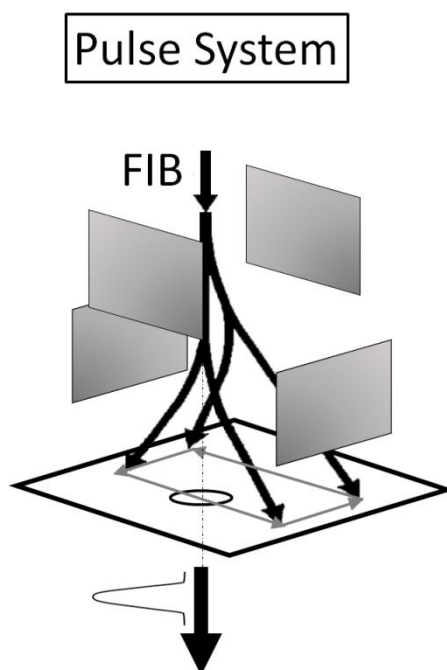


図 2.16 パルス化システムの概念図.

<b>FIB 1 Pulse FIB</b>	DC-mode ( 20 keV, ~ 0.5 $\mu\text{m}\phi$ with 1 nA)	<b>Imaging</b>
	Pulse-mode ( $\Delta t$ 30 ns, Rept. 5 kHz)	<b>ToF-SIMS analysis</b>
<b>FIB 2 Shave-off FIB</b>	DC-mode ( 20 keV, ~ 0.5 $\mu\text{m}\phi$ with ~ 10 nA )	<b>Cross-sectioning</b>
<b>ToF-MS</b>	Reflectron ToF-MS : 2 keV energy $m/\Delta m \sim 300$ at 107 amu	<b>ToF-SIMS analysis</b>

図 2.17 Dual FIB ToF-SIMS 装置のスペック.

## 2.5-2 装置制御系

図 2.18 に装置の制御系ブロックダイアグラムを示す。主な制御回路は装置全体のタイミングを決める Clock Generator (CG), スキャン波形を生成する Scan Generator (SG), ToF-SIMS 分析においてイオンの飛行時間を計測する Time to Digital Converter (TDC)の三つである。SG は二つの FIB で共用しており、ビームの切り替えは CG 回路からのブランキング信号を用いて行う。CG はこの他にも、SED が試料から検出した二次電子を PC にデジタル信号として取り込むカウンター機能を併せもつ。SED が検出した二次電子は、はじめ電圧信号として出力されるが、この強度を V-F Converter によって周波数へと変換し、デジタルカウンターによるカウントでデジタル化される。このカウンターはピクセル移動信号毎にリセットされるため、ピクセル毎の二次電子信号量が PC に取り込まれることになり、FIB 励起の二次電子像が取得できる。像取得にあたってはビームをパルス化する必要はないため、Pulse FIB だけでなく Shave-off FIB を用いた像観察も可能である。

TDC はトリガー信号からイベント信号までの時間を計測し、その時間をデジタル信号として利用するための回路である。本装置では、トリガー信号は FIB のパルス化信号、イベント信号には二次イオン信号を使用することで、二次イオンの飛行時間測定を行っている。さらに、ToF-SIMS 測定において、ToF スペクトル取得だけではなくイメージングも行うため、この TDC にはイメージを取得するための機能も付加してある。各信号には、その信号の位置情報を併せて記録する必要があるため、飛行時間の記録時にはスキャンのピクセル位置を取得する機能を有する。即ち、ひとつの信号に対してイオン質量と位置情報の両方を取得することができる。

また、スキャン（走査）モードとして測定・観察用のラスタースキャンモードの他に、断面加工用の Shave-off スキャンモードをもつ。スキャン信号はアンプで増幅した後、FIB の偏向電極に送られる。これらの回路は PC からのインターフェースボードを介した電気信号によって制御される。



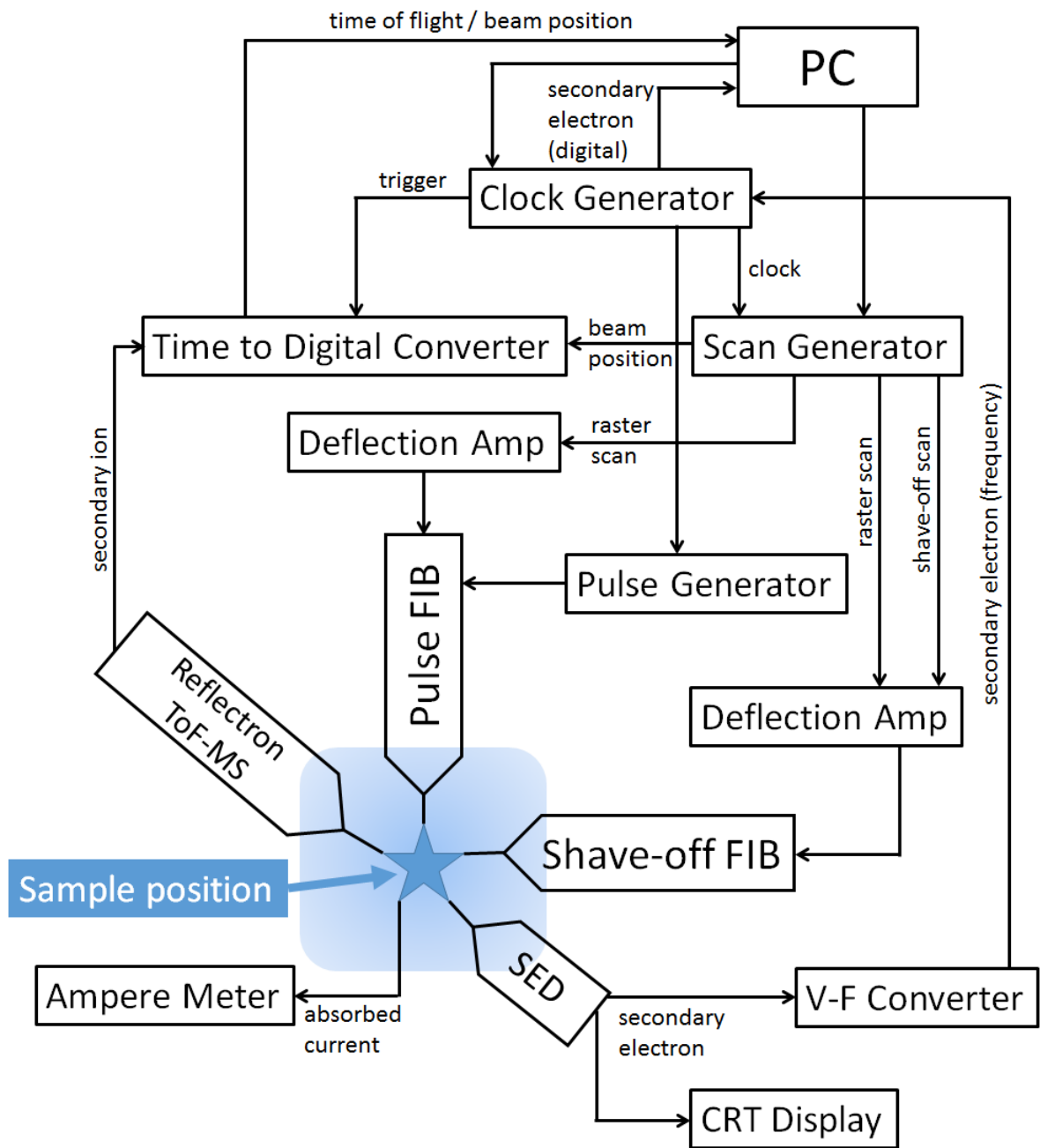


図 2.18 Dual FIB ToF-SIMS 装置の制御系ブロックダイアグラム。

〔参考文献〕

- [1]D. Briggs and M. P. Seah : 『表面分析 : SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用—』, アグネ承風社 (2003).
- [2]工藤 正博 : 『表面分析基礎講座—3.イオンを利用した表面分析法—』, 日刊工業新聞社.
- [3]J. Schwieters, H. G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, J. Zehnpfenning and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9** (1991) 2864.
- [4]R. Levi-Setti, G. Crow and Y. L. Wang, *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS V* ed. by A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons and H. W. Werner, Springer, Berlin (1986) 132.
- [5]宮山 卓也, 眞田 則明 : *ULVAC TECHNICAL JOURNAL* **75** (2011) 39.
- [6]アルバック・ファイ編 : 『技術講演会要旨集』 (2013).
- [7]北森 武彦, 宮村 一夫 : 『分析化学II—分光分析』, 丸善株式会社 (2002).

## 第3章 Shave-off 加工断面に関する実験的検討

### 3.1 概要

本章では、モデル試料に対して Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析を行い、深さ方向への Shave-off 断面加工と、断面から得られる二次元マップの面分解能について基礎的検討を行った。高分子材料について概観した後、実験について詳述する。Shave-off 加工断面に対する測定とともに、断面のダメージに関しても考察した。

### 3.2 諸言

液晶ディスプレイ、半導体などの情報エレクトロニクス分野において様々なポリマー薄膜が使われている。これらの分野ではポリマー薄膜表面および界面の制御が重要である。このような材料やその薄膜界面、そして複数成分練り合わせのブレンドポリマーに対して三次元 SIMS 分析が実現できれば、成分の形や大きさ、分析領域中の分布位置が把握でき、新規材料開発の一助となる。

ToF-SIMS では、原子、分子、フラグメントイオンに関する情報を含む質量スペクトルと、それぞれの二次イオンの分布を表す二次イオン像取得（マッピング）から固体表面に関する詳細な情報が得られる（図 3.1）。ただし、SIMS では物質や条件によってイオン化のしやすさが大きく異なるため（マトリックス効果）、質量スペクトルに現れた強度がそのまま試料表面の存在量に対応するとは限らない[1]。

高分子材料の微小領域三次元分析を行うためには、まず二次元断面のマッピングが必要である。一般的に軟らかいとされている有機材料に対して、この三次元分析手法を適用する上で懸念されるのが、断面加工でのイオンビーム照射により有機物の共有結合が開裂するために断面から構造情報が得られないことである。これまでの研究において、断面加工に Shave-off 走査を行えば、軟らかい有機材料の加工断面の共有結合開裂は一定の割合で抑えられることが判明しており、有機材料の三次元分析の可能性を示唆している[2]。本章では、二種ポリマーを用いて作製したモデル試料に対して、Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析を行い、深さ方向への Shave-off 断面加工と、断面から得られる二次元マップの面分解能についての基礎的検討を行った。

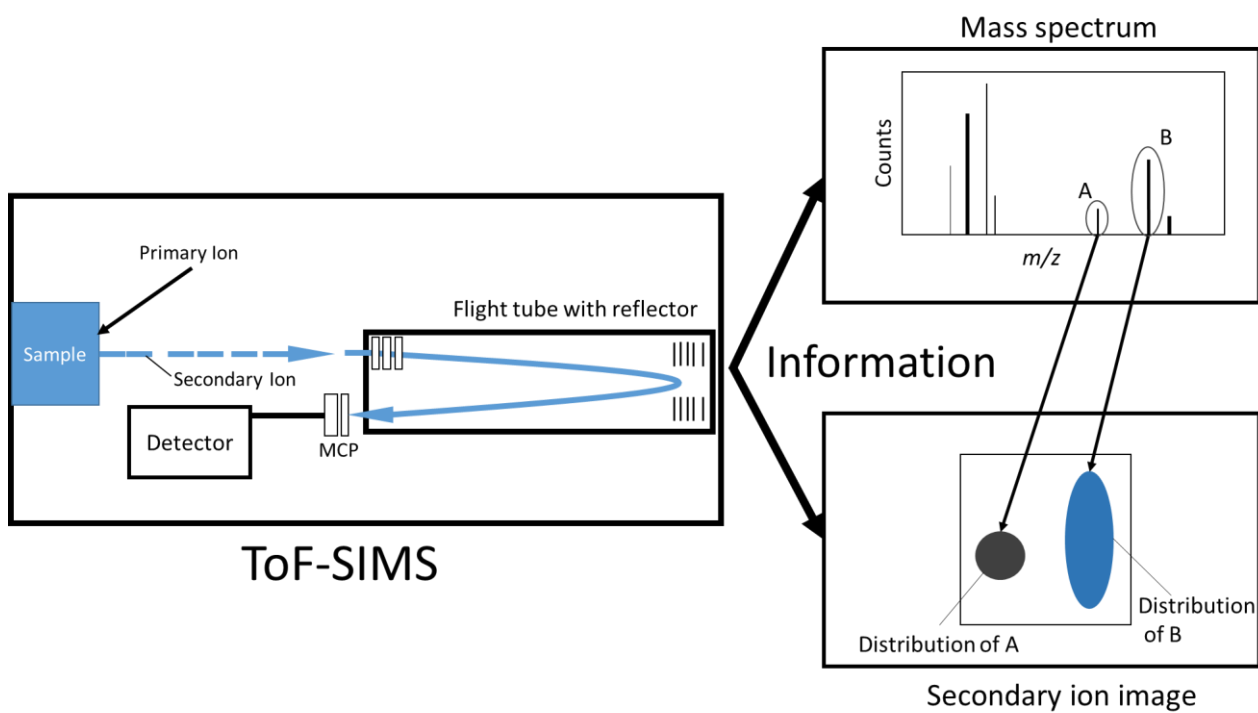


図 3.1 ToF-SIMS から得られる情報.

### 3.3 試料

高分子材料の試料を選定するにあたって、食品包装用ポリマーを想定し、実試料を測定する前段階としてモデル試料を作製した。具体的には、食品包装用ポリマーでよく用いられる二軸延伸ポリプロピレン(OPP)シートと、ポリアミドである二軸延伸 6-ナイロン(ONy)シートを $\alpha$ -シアノアクリレートで介した積層ポリマーを用いた。

#### ポリプロピレン (PP)

プラスチックフィルムの中で最も比重が軽く、透明性・機械適正・耐薬品性等に優れた、軟包装パッケージの中では現在最も多く使用されているフィルムである。OPP (Oriented Polypropylene : 二軸延伸ポリプロピレン) とは、ポリプロピレン材を伸ばさないで成型したものである CPP (Cast Polypropylene : 無軸延伸ポリプロピレン) の厚手フィルムを、縦・横の二軸に延伸し、引っ張った状態で熱をかけて固定したものである。ポリプロピレンの特徴的ピークは図 3.2 の通りである。

OPP :  $m/z$  27, 29, 39, 41, 43, 55, 57, 69, 71, etc.

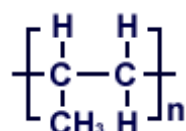


図 3.2 ポリプロピレンの特徴的ピークの質量対電荷比および構造式。

#### ポリアミド (PA)

ポリアミドは、その化学構造の違いで各種ある。6-ナイロン (ONy: 二軸延伸 6-ナイロン) はポリアミド系樹脂の一種である。ポリアミドは、機械的性質、特に耐衝撃性に優れた結晶性樹脂である。また、耐寒性、耐熱性やガスバリアー性等に優れている。6-ナイロンの特徴的ピークを図 3.3 に示す。

ONy :  $m/z$  30, 31, 41, 45, 55, 56, 98, 100, 114, etc.

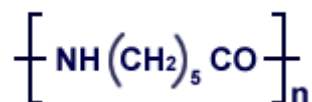


図 3.3 6-ナイロンの特徴的ピークの質量対電荷比および構造式。

### 3.4 測定

作製したモデル試料に対して **Shave-off** 断面加工を施し, その加工断面に対して **ToF-SIMS** による面分析を行った. 試料膜厚は **OPP** が  $20\ \mu\text{m}$ , **ONy** が  $15\ \mu\text{m}$ , **Ga-FIB** の加速電圧を  $20\ \text{kV}$ , **Shave-off** 走査はビーム電流  $10\ \text{nA}$  の条件で, 約  $90\ \mu\text{m} \times 72\ \mu\text{m}$  の範囲を加工, 面分析は直流モードで  $3\ \text{pA}$  のビームをパルス化して用い, 視野  $240\ \mu\text{m} \times 240\ \mu\text{m}$  の範囲で行った. イオンドーズ量は **Static limit** 以内である  $10^9\ \text{ion/cm}^2$  として, モデル試料の正二次イオン測定をした. パルス幅は  $40\ \text{ns}$ , パルス周波数は  $5\ \text{kHz}$  で, **ToF-SIMS** 測定時間は  $540\ \text{s}$  とした. 軸校正には  $\text{CH}_3^+$  と  $^{69}\text{Ga}^+$  を用いた. 本実験の分析概念を図 3.4 に示す.

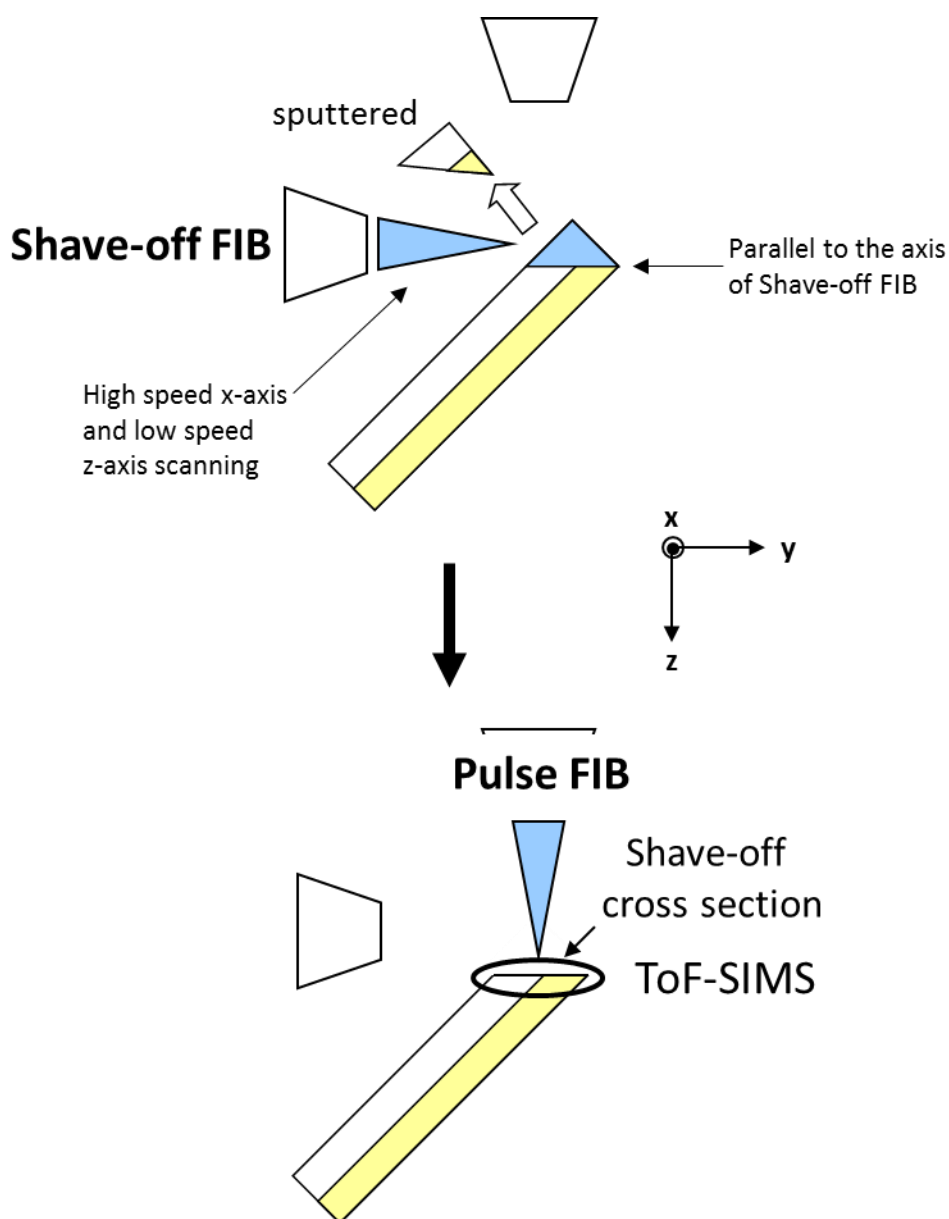


図 3.4 本研究の分析概念図.

### 3.5 結果と考察

得られた質量スペクトルおよび二次元マップを図 3.5 から図 3.9 に図示する. 図 3.5 は全測定範囲の質量スペクトルで, 図 3.6 は縦軸および横軸のレンジを変えたものである. 図 3.7 の(a)(b) は Shave-off FIB 方向から見た, それぞれ Shave-off 断面加工の前と後の二次電子像である. 図中に示した部分を削り飛ばした. 図 3.8 の (c) は Pulse FIB 方向から加工断面を見た, 二次電子像である. これより, Shave-off 断面加工による平滑な断面形成を確認した. 断面の中央辺りに見られる線は, 二種ポリマーを介した $\alpha$ -シアノアクリレート層であると思われる. すなわちその線から左下が OPP 層であり, 左上が ONy 層である (図 3.8 (d)). (e) (f) は二次イオンマップで, (e) は全二次イオンマップ, (f) は  $m/z$  69 のイオンマップである. (c) で観察された線が(f)において明るく出ていることから, この層に  $Ga^+$  の打ち込みがあったと考えられる. ただし  $m/z$  69 は OPP の特徴的ピークでもあるので, この層へのスパッタ再付着とも予想される.

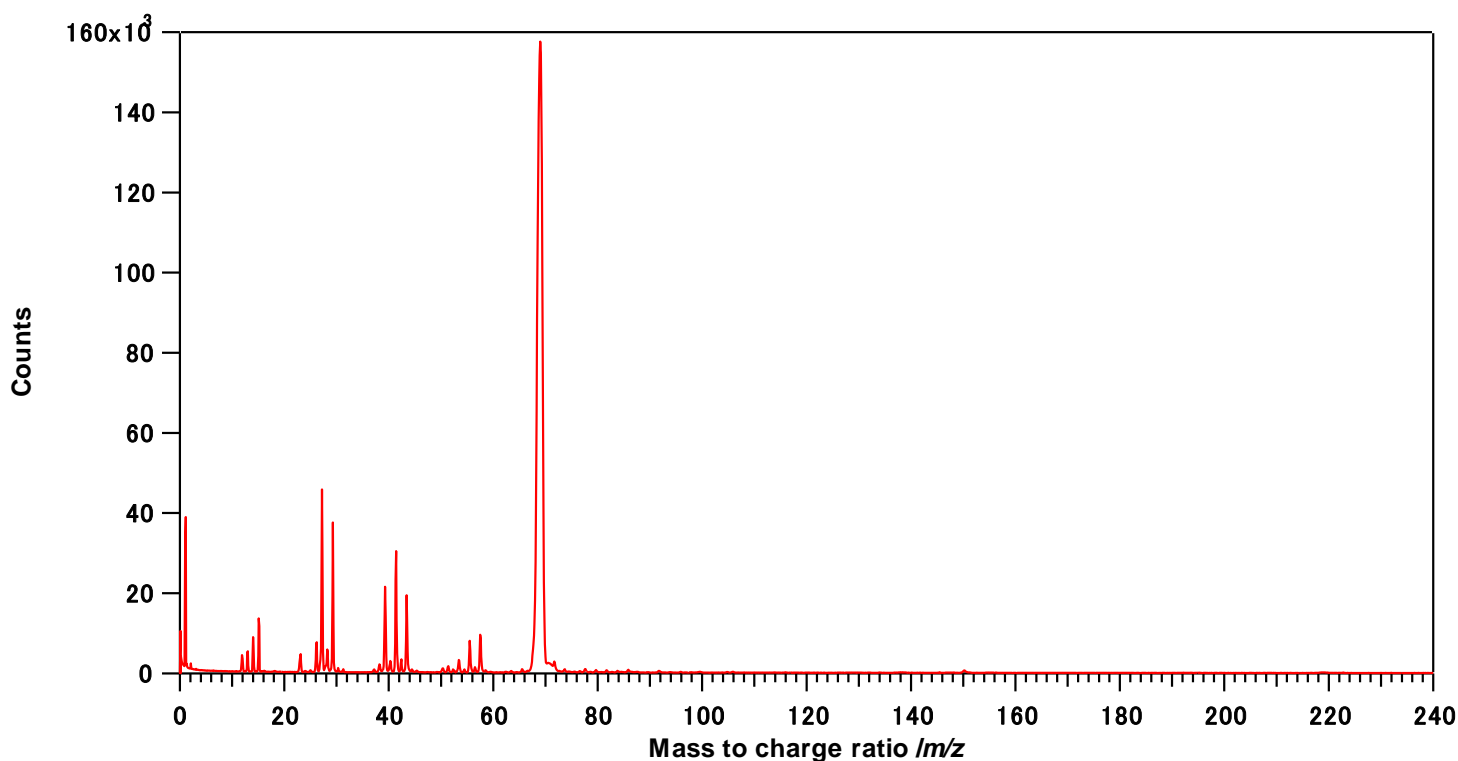


図 3.5 積層ポリマーモデル試料の Shave-off 加工断面近傍に対する質量スペクトル.

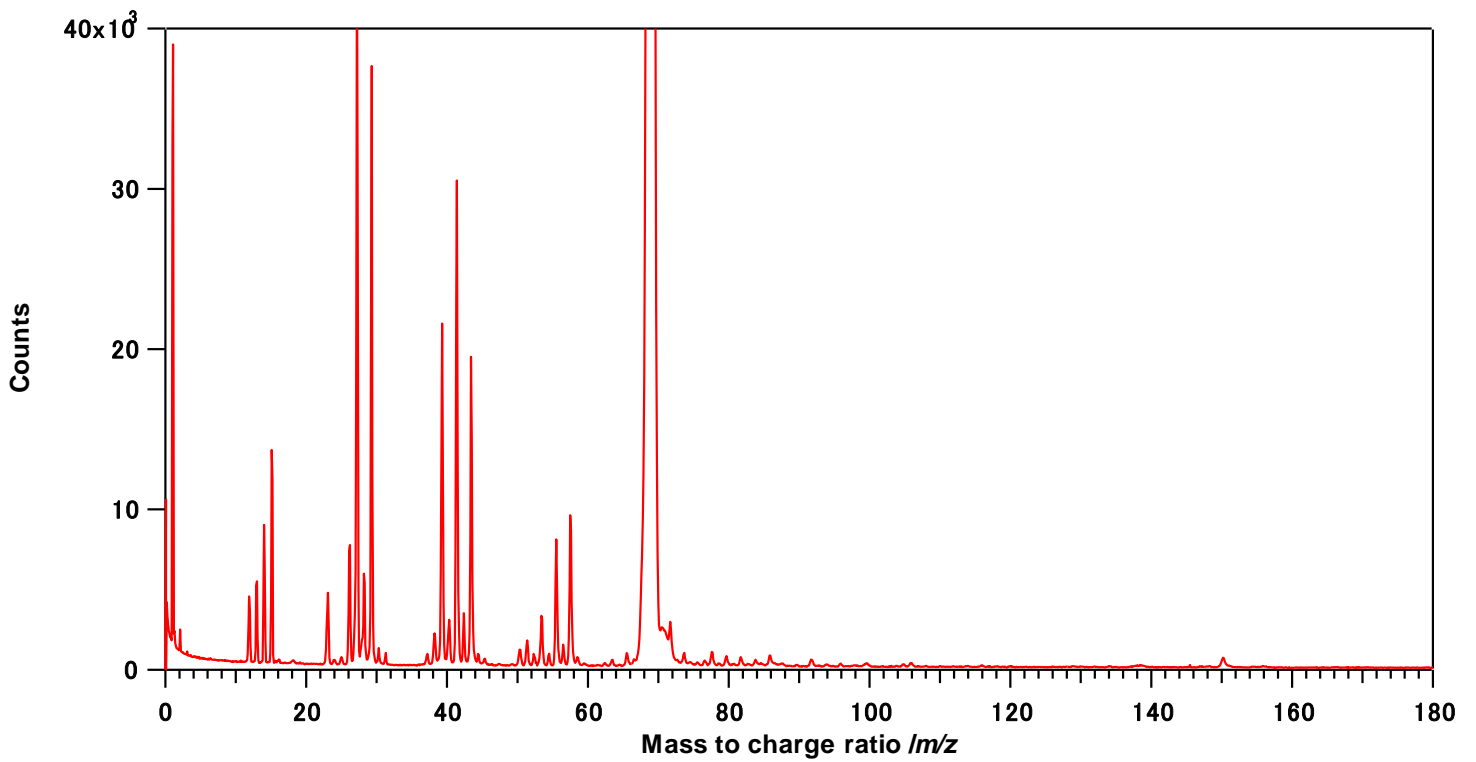


図 3.6 積層ポリマーモデル試料の Shave-off 加工断面近傍に対する質量スペクトル  
(図 3.5 の縦軸と横軸のレンジを変えたもの).

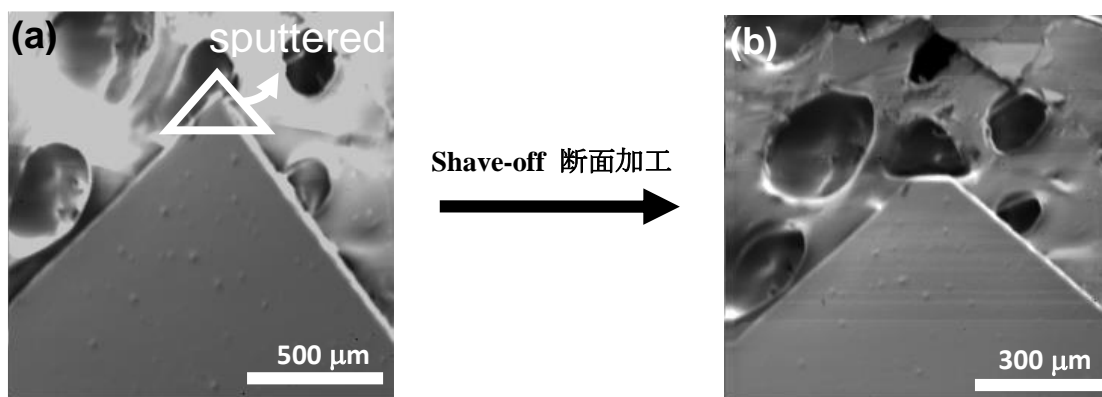


図 3.7 Shave-off FIB 方向から見た積層ポリマーの二次電子像：  
(a) FOV = 1400  $\mu\text{m}$ , (b) FOV = 900  $\mu\text{m}$ .



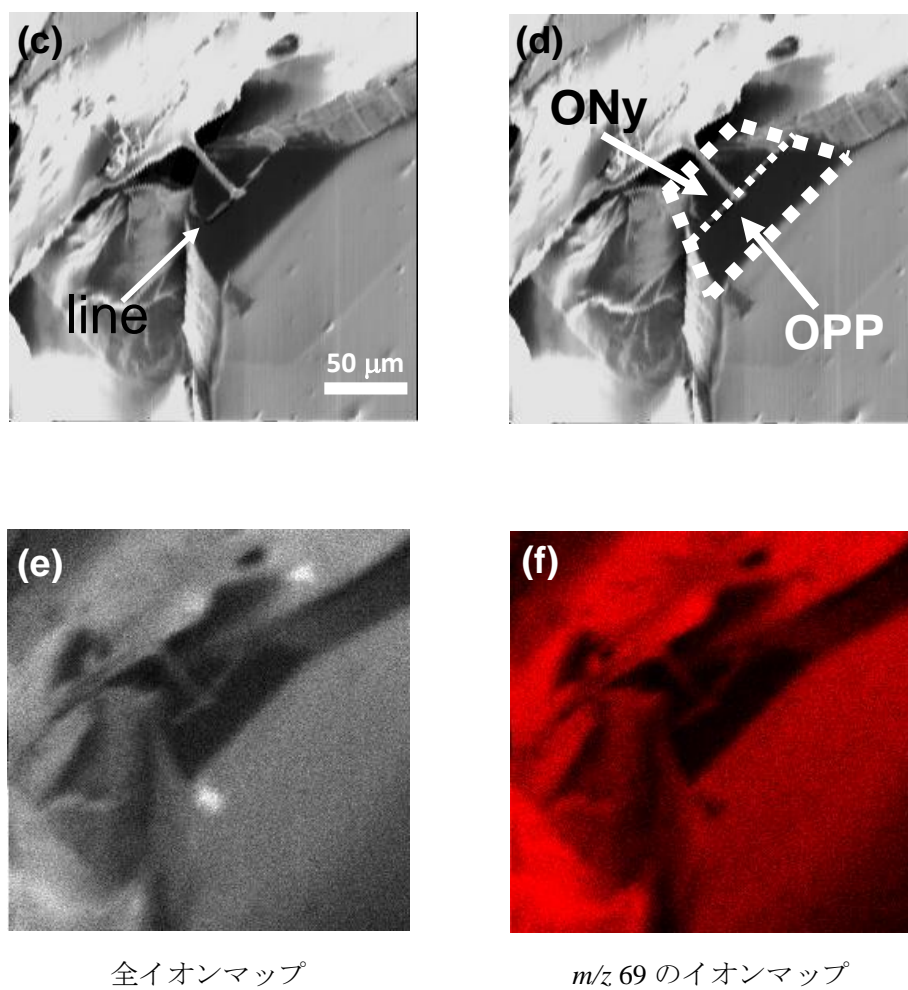


図 3.8 Pulse FIB 方向から見た Shave-off 断面の二次電子像 ((c), (d)) とイオンマップ ((e), (f)) ※ (c)と(d)は同じ二次イオン像 : 全て FOV = 240 μm.

図 3.8 (d)中の点線で囲った枠が加工面である。図 3.9 は、図 3.8 (d)のマップ上で、議論において最適と考えられる位置を選んで、 $18\ \mu\text{m} \times 18\ \mu\text{m}$  の範囲をそれぞれ抽出した質量スペクトルである。高質量側のピークは得られなかったが、低質量側からはいくつかのピークが観察された。これらのピークは炭素由来でと考えられるので、ポリマー由来の二次イオンピークが得られたことが示された。ただし、二次イオン強度が低く、二種ポリマーの識別は困難だった。

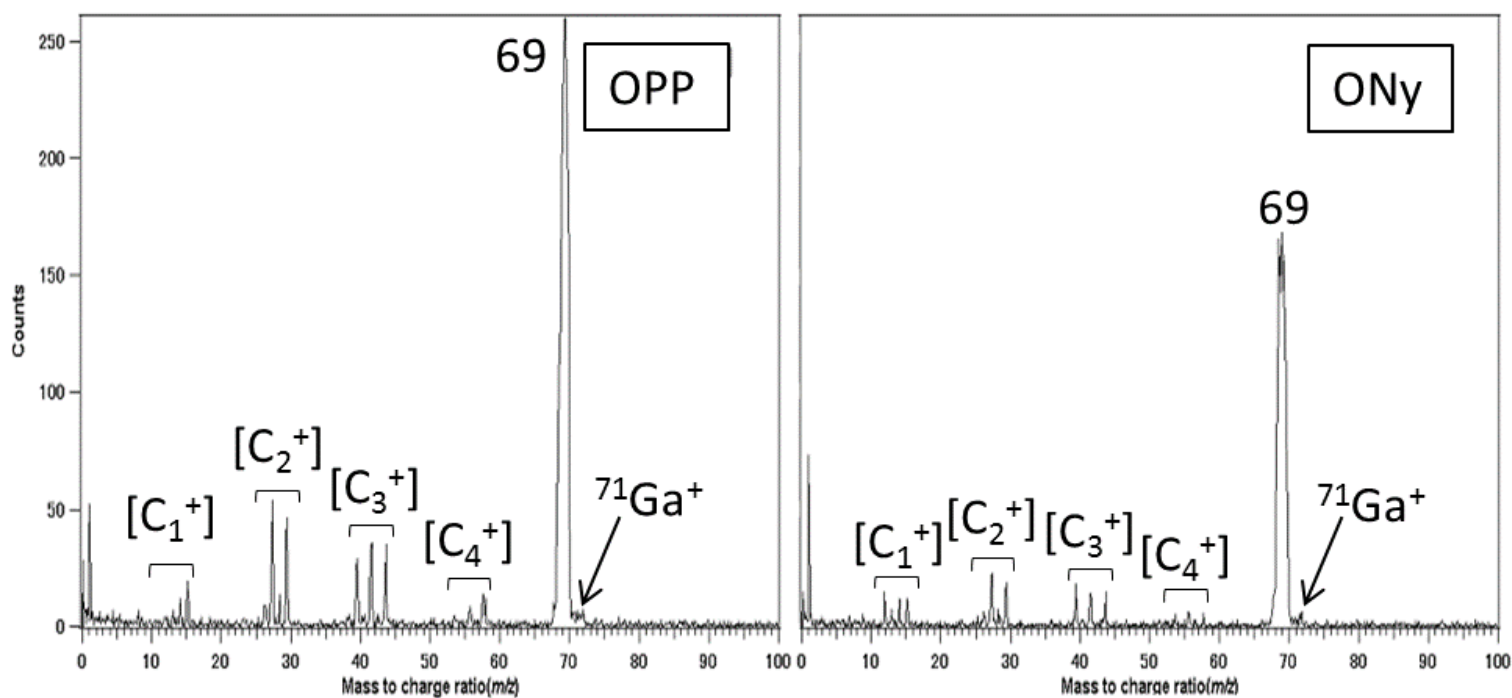
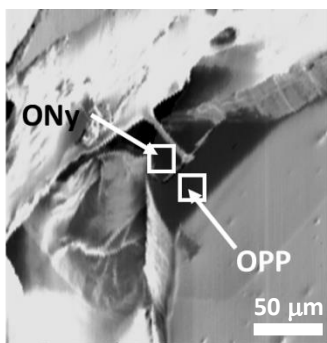


図 3.9 各ポリマーから抽出した Shave-off 断面の質量スペクトル (抽出サイズ： $18\ \mu\text{m} \times 18\ \mu\text{m}$ ) .

また、図 3.9 においても、 $m/z$  69 の強い信号が見られる。 $m/z$  69 をピークとしてもつのは FIB に用いられている Ga イオンと OPP である。もしこの信号が前者による寄与が大きい場合、Shave-off 断面加工の意義が大きく損なわれることになる。ところで、断面加工用の Shave-off FIB は  $^{69}\text{Ga}$  と  $^{71}\text{Ga}$  の天然同位体比 ( $m/z$  71/ $m/z$  69 : 0.664) で混合したものであるが、分析用の Pulse FIB は  $^{69}\text{Ga}$  だけを分離したものである。ここでこの事実を使って、 $m/z$  69 と  $m/z$  71 の二次イオンカウントを比較することで、加工断面の Ga イオンによるダメージに関する考察も行った。各ポリマーからの二次イオンカウントは、図 3.9 に示した断面部分の抽出質量スペクトルから算出した。

表 3-1 に算出結果を示す。この表から、 $m/z$  69 の二次イオンカウントは  $m/z$  71 のものに比べ、桁で多いことが分かる。ここで  $m/z$  71 の信号は Shave-off 由来のものであると考え、Shave-off FIB の打ち込みが、文献値で見積もった OPP の信号 (およそ 50 カウント) を考慮に入れたとしても、Pulse FIB の打ち込みに比べて 2 桁低いことが分かる。さらに、Pulse FIB の照射量は Static limit 以下なので、Shave-off FIB による打ち込みは Pulse FIB に比べて極端に低いことが言える。このことから、Shave-off 断面への加工による Ga イオン打ち込みは抑制されていると言え、また Shave-off 断面加工による有機物結合情報の損失を抑制していることが示唆された。さらにこの後、XPS による Shave-off 加工面に対する評価も行われており、有機物試料においても加工断面への Ga イオンの打ち込みを抑制しつつ、平滑な断面を作製することが可能であるという本実験結果を強く支持している[3]。

表 3-1 :  $m/z$  69, 71 の全二次イオンイオンカウントと各ポリマーから抽出したカウントの比較。

	OPP	ONy
$m/z$ 69	3256	2321
$m/z$ 71	64	noise level
$m/z$ 71 / $m/z$ 69	0.02	—

第1章 1.1において言及したことだが、ビーム径が十分に小さい場合には、その空間分解能は感度によって決定される。ここで二次イオン収率を定義する。二次イオン収率は、試料に一次イオンを1個照射した時に検出される目的の二次イオンの数で表される。すなわち式1に示す通りである。

$$\text{二次イオン収率 (SY)} = (\text{二次イオンの数}) / (\text{一次イオンの数}) \quad (\text{式 1})$$

質量スペクトルから抽出した  $18\mu\text{m} \times 18\mu\text{m}$  サイズにおいて、OPP の特徴的ピークの  $m/z$  57 について二次イオン収率は  $5 \times 10^{-6}$  と算出される。Static-limit を  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> であるとするれば、 $1\mu\text{m}^2$  あたり 0.05 カウントということになる。最低限、明るさが大・中・小で表されるマップにするには1ピクセルあたりのカウント数を平均10カウントにする必要がある。この場合、およそ  $200\mu\text{m}^2$  あたりで10カウントが取れる計算となり、ビーム径が極細のFIBにおいては、ピクセルサイズが空間分解能に相当すると近似すれば、本実験の空間分解能は  $14\mu\text{m}$  であったと言える。この空間分解能のサイズであると、目的の試料サイズからすれば3桁大きいことになり、FIBの高い収束特性を活かした高空間分解能分析が不可能となってしまふ。これより、二次イオン収率は少なくとも  $10^{-3}$  必要であり、すなわち3桁の大幅な二次イオン信号強度の増強が要求される結果となった。

### 3.6 結言

二種ポリマーにより作製したモデル試料に対して Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析を行い、深さ方向への Shave-off 断面加工と、断面から得られる二次元マップの面分解能について基礎的検討を行った。加工後の二次電子像より、Shave-off 断面加工による平滑な断面形成を確認した。また、作製した断面から、各ポリマーに対する質量スペクトルを抽出した。高質量側のピークは得られなかったが、低質量側のポリマー由来の二次イオンピークが得られた。ただし、二次イオン強度が低く、二種ポリマーの識別は困難であった。

また各ポリマー断面から抽出された質量スペクトルから <sup>69</sup>Ga と <sup>71</sup>Ga の二次イオンカウントを比較することで、断面のダメージに関する考察も行った。その結果、Shave-off 断面への加工による Ga イオン打ち込みは抑制されていると言え、また Shave-off 断面加工による有機物の共有結合の開裂が抑えられていることが示唆された。

さらに、本実験における二次イオン収率を算出することにより、二次イオン信号強度の大幅な (2~3 桁) 増強が必要であることが明らかとなった。

〔参考文献〕

- [1]青柳 里果 : *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **Vol. 55** No. 1 (2007) 33.
- [2] Y. Morita, A. Kuroda, T. Iwata and M. Owari, *Surf. Interface Anal.* **42** (2010) 1622.
- [3]戸部 輝彦 : 『二次イオン質量分析法による有機物試料三次元構造解析の高精度化に関する研究』, 東京大学大学院工学系研究科修士論文 (2012).

## 第4章 数値解析

### 4.1 概要

本章では、実用的な三次元分析のために必要となる二次イオン信号強度について検証するため、数値解析的アプローチを行った。二次元マップの空間分解能を保ったままで有意な分布情報を抽出することを企図し、第3章で得られた測定データに対して多変量解析法を適用した。そして、モデルスペクトルを用いた模擬データを設定し、数値解析法を適用し得る実験データの精度について検討した。はじめに分析化学における多変量解析であるケモメトリックスについて概観した後、ToF-SIMS で多く用いられている二つの多変量解析手法について詳述する。

### 4.2 緒言

デジタル制御技術の進展によって、設定した領域から極めて情報量の多いデータ（スペクトル）を自動的に収集することが比較的容易となってきた。そこで取得されたデータに含まれている情報をノイズと選別して抽出するために統計学の力を借りることは非常に有効であり、このような複数の結果変数からなる多変量データを統計的に扱う手法のことを多変量解析 (Multivariate Analysis) と呼ぶ。そしてこの多変量解析においても、コンピュータの発展により複雑な統計学的処理が可能となり、負荷の高い計算が容易に実行できるようになった。このような統計学的手法が、実際にスペクトル解析の分野で盛んに使用されはじめたのは1990年代に入ってからであり、まだそれ程広く普及しているとは言い難い。多変量解析は統計学において顕著な成果を挙げている一分野であり、元々社会科学において、比較的困難な量（人間の能力差など）からある種の有益な傾向を抽出するために考案された。

この多変量解析は分析化学においては「ケモメトリックス」と名付けられており、検量、スペクトル・クロマトグラム解析、実験計画法など多くの分野で応用されている。SIMS では2000年頃からToF-SIMS に対して応用され、その有用性が十分に示されている。特に高分子材料のToF-SIMS による測定では、試料に含まれる複数成分のフラグメントが重なり合い、スペクトル解析が困難になる場合が多い[1, 2]。この複雑なToF-SIMS スペクトル解釈に用いられる様々な特徴をもった数値解析法の中でも多く用いられる手法として、主成分分析法(Principal Component Analysis : PCA)と多変量スペクトル分離法(Multivariate Curve Resolution : MCR)の二手法が挙げられる[3, 4]。これら手法の大きな意義は、スペクトルから単一ピークの強度だけを拾い出すのではなく、関連する多数のピークの強度情報も取り込むことによって、スペクトルに含まれるその成分に関する情報を最大限利用することにある。PCA や MCR のように多変量を解析できる手法を用いるとタンパク質のような巨大分子のToF-SIMS スペクトルが容易に解析でき、微生物や細胞の測定などにも応用できると期待されている[5]。

第3章において、高空間分解では二次イオン強度が小さく、有意な二次元マップにならないことが判明した。本研究においては、数値解析手法を取り入れることで、空間分解能を保ったまま有意な二次元マップが取得できるのかを検討した。

### 4.3 ケモメトリックス[6]

ケモメトリックス(Chemometrics)とは、1971年にスウェーデンのS.Woldによって作り出された造語で、数学的手法や統計的手法を適用し、最適手順や最適実験計画の立案・選択を行うと共に、化学データから得られる化学情報量の最大化を目的とする化学の一分野である。ケモメトリックスは環境分析、科学捜査、法医学、食品、医薬品、バイオテクノロジー、合成化学などの幅広い分野で注目を集めている。

一番古典的な応用例は最小二乗法の化学への応用であるが、スペクトルデータを行列式で表し、それを統計学的に処理するという考え方が一般化したのは比較的最近のことである。スペクトル、クロマトグラム、融点、分子量など分析化学で扱うデータは非常に多様であり、それだけケモメトリックスが応用される分野も多い。ケモメトリックスは現在、検量、分類、スペクトル・クロマトグラム解析、構造-活性相関、セルフモデリングカーブレビューション、イメージング技術への応用、実験計画法、データの標準化などの分野で応用されている。ケモメトリックスの最適化、パターン認識、検量に用いられる手法としては、実験計画法、応答曲面法、シンプレックス法、主成分分析、クラスター分析、判別分析、KNN (K-Nearest Neighbor)、SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy)、重回帰分析、主成分回帰分析、PLS (Partial Least Squares Regression)、ニューラルネットワークなどがある。

多変量解析とは、複数の変数に関するデータをもとにして、これらの変数間の相互関連を分析する統計的技法の総称である。多変量解析で扱うデータにはまず、質的データと量的データの2つに分けられる。そしてそれぞれに対して以下の4種類の尺度があり、扱うデータの種類によって用いることのできる手法が変わる。

- ・ 名義尺度…質的データ；分類を目的とした尺度で、順序に意味がない。  
例) 職業, 居住地区
- ・ 順序尺度…質的データ；順序に意味があるが、間隔が等しいとは限らない。  
例) 長女・次女・三女, 1位2位3位
- ・ 間隔尺度…量的データ；順序尺度で、かつ間隔にも意味がある。ただし原点の位置はどこでもよい。例) 摂氏温度
- ・ 比率尺度…量的データ；間隔尺度で、かつ原点に意味がある。例) 間隔, 大きさ

多変量解析の目的としては、大きく分けて「予測：XYZという変数からAという結果を

予測する」と「要約：ABC という変数を X という新しい変数に要約する，多くの変数を少ない変数で説明する」の2つがある．この目的によって手法が異なる．また多変量解析は多くの変数を扱うのだが，その変数を「説明変数（独立変数）」と「目的変数（従属変数）」の2種類に分類する．説明変数とは原因となる事柄に関する変数であり，目的変数とは結果となる事柄に関する変数である．多変量解析はこれら変数間や変数どうしの関係を明らかにする．

以上を踏まえて，多変量解析には扱う変数の種類とその目的に応じて様々な手法がある．表 4.1 にまとめる．

表 4-1：多変量解析の手法.

目的変数		説明変数		多変量解析の目的	
		量的	質的		
あり	量的	回帰分析	数量化 1 類	量の推定	予測
	質的	判別分析	数量化 2 類	質の推定	
なし		主成分分析／因子分析	数量化 3 類	多変量の統合整理 変数の分類，代表変量の発見	要約
		多次元尺度構成法	数量化 4 類		

数量化 1～4 類は質的データをダミー変換して多変量解析できるようにした方法である．ダミー変数は質的データを量的データに変換し，数値解析を可能にする．

- \* 回帰分析：目的変数と説明変数の関係を式で表現する方法
- \* 判別分析：2つのグループがあった場合に，新たなデータがどちらのグループに近いのかを判断する方法
- \* 主成分分析：特徴を表す指標を作る方法
- \* 因子分析：説明変数に共通して影響を与えていると考えられる少数の変数（因子）によって説明変数を表す方法
- \* 多次元尺度構成法：個体間の類似度の高さに応じて，似ている個体を近い距離，似ていない個体を遠い距離に配置する方法



#### 4.3-1 主成分分析 (Principal Component Analysis : PCA)[7, 8]

主成分分析 (以下 PCA) とは, 多変量データのもつ情報を, 少数個の総合的指標を統計的に設定し, 変数間の関係を把握するための手法である. PCA は, 多変量の情報, 即ちスペクトル中の多数の二次イオンピーク強度を元の情報の特徴を損なわずに集約し, 主成分の得点という新しい変数に変換する解析法である. 得られた主成分の中で重要な数個を用いれば, 元のデータ解釈が可能となる場合が多く, 高分子材料の ToF-SIMS の場合は, 各スペクトルの比較だけでは困難であった多数のピークの動向を容易に解釈できる場合が多い.

ある 2 種類の変数  $x_1, x_2$  における測定値 (例えば  $x_1$  は身長,  $x_2$  は体重) が図 4.1-1 でプロットされたとする. この図から  $x_1$  が大きくなる程  $x_2$  も大きくなるという傾向が把握できる. この傾向を表現するためには, 新たに図 4.1-2 中  $z_1$  のような軸を考えればよい. しかし  $z_1$  だけでは表現しきれない要素もあり,  $z_1$  とは直交する  $z_2$  軸を導入する ( $z_1$  は体の大きさ,  $z_2$  は肥満の程度など). このように  $x_1, x_2$  を独立に扱うのではなく,  $z_1$  や  $z_2$  のといった指標を取り入れることによって, データに含まれる変数間の関係や特徴が容易に把握できるようになる. この時,  $z_1$  を第 1 主成分,  $z_2$  を第 2 主成分と呼ぶ.  $z_1$  は最も分散 (情報量) の大きい軸であり,  $z_2$  は次に分散の大きい軸である.  $z_1$  は  $x_1, x_2$  と相関が高く,  $z_2$  は  $z_1$  とは全く別の基準であって直交することから, この二つは無相関であることを意味する.

主成分分析ではデータのもつ特徴を最もよく表現するために, 情報損失量を最小化するという条件の下で主成分を決定するが, 分散が最大となる方向に主成分を設定したことで実現されている. 図 4.1-2 に示すように, 情報の損失量は各データ点から第 1 主成分  $z_1$  へおろした垂線の長さで表される. 図から式 1 のような関係式が導かれ, 元の情報量の二乗和はある定数であるから, 情報損失量の二乗和を最小にすることと新しい情報量の二乗和を最大にすることが等価であることが分かる.

$$(\text{元の情報量})^2 = (\text{新しい情報量})^2 + (\text{情報損失量})^2 \quad (\text{式 1})$$

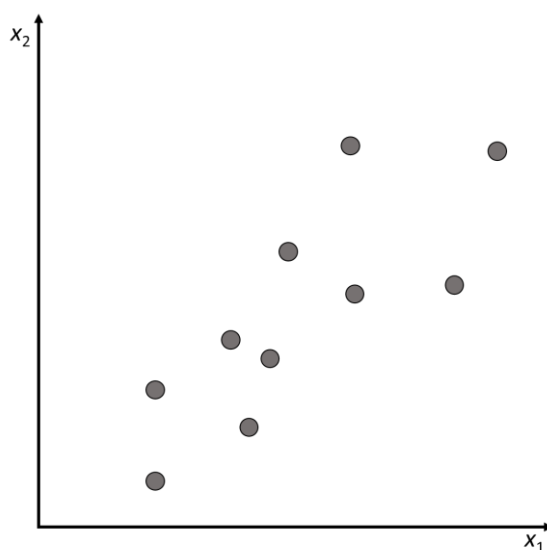


図 4.1-1 ある 2 種類の変数.

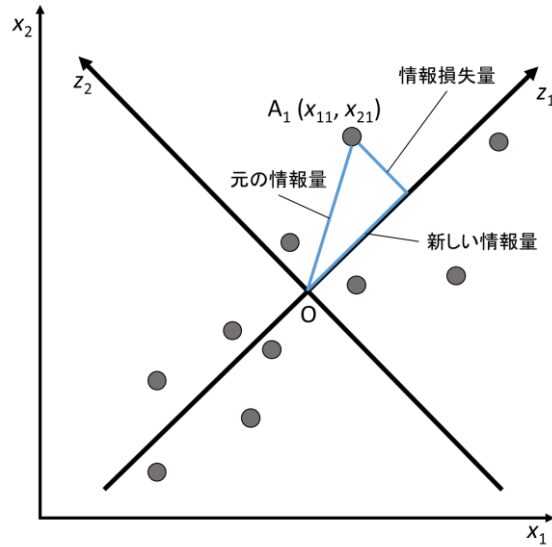


図 4.1-2 主成分分析による情報量.

この 2 変数を多変数に展開しても本質的な違いはなく、次の数式を用いて表現する手法がある。即ち、 $P$  個の変数において、

$$z_m = \sum_{p=1}^P w_{pm} s_p \quad (m = 1, 2, \dots, M) \quad (\text{式 2})$$

但し、

$$\sum_{p=1}^P w_{pm}^2 = 1 \quad (m = 1, 2, \dots, M) \quad (\text{式 3})$$

$z_m$  は第  $m$  主成分、 $\{s_p\}$  ( $p = 1, 2, \dots, P$ ) は分散、 $\{w_{pm}\}$  ( $p = 1, 2, \dots, P ; m = 1, 2, \dots, M$ ) は結合係数である。

### 主成分の求め方

図 4.2 において、第 1 主成分の方向ベクトル  $\mathbf{a} = (a_1 \ a_2)^T$  求めるために、原点と各点の垂線の足までの符号付き長さ

$$OA'_1, OA'_2, \dots, OA'_n$$

を考え、

$$f(a_1, a_2) = \frac{1}{n} \left( (OA'_1)^2 + (OA'_2)^2 + \dots + (OA'_n)^2 \right) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_1 x_{1i} + a_2 x_{2i})^2 \quad (\text{式 4})$$

を最大にするような  $a_1, a_2$  を求める。但し、 $a_1^2 + a_2^2 = 1$  である。

ラグランジュ未定乗数法より次式が書ける。

$$F(a_1, a_2, \lambda) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_1 x_{1i} + a_2 x_{2i})^2 - \lambda (a_1^2 + a_2^2 - 1) \quad (\text{式 5})$$

ここで  $\bar{x}_{1i} = 0, \bar{x}_{2i} = 0$  なので,  $x_{1i}$  の分散を  $s_{11} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{1i}^2$ ,  $x_{2i}$  の分散を  $s_{22} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{2i}^2$ ,  $x_{1i}$

と  $x_{2i}$  の共分散を  $s_{12} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{1i}x_{2i}$  とおくと, 以下の様に表すことができる.

$$F(a_1, a_2, \lambda) = s_{11}a_1^2 + 2s_{12}a_1a_2 + s_{22}a_2^2 - \lambda(a_1^2 + a_2^2 - 1) \quad (\text{式 6})$$

これを偏微分すれば,

$$\frac{\partial}{\partial a_1} F(a_1, a_2, \lambda) = 2a_1 s_{11} + 2a_2 s_{12} - 2\lambda a_1 = 0 \quad \dots i$$

$$\frac{\partial}{\partial a_2} F(a_1, a_2, \lambda) = 2a_1 s_{12} + 2a_2 s_{22} - 2\lambda a_2 = 0 \quad \dots ii$$

$$a_1^2 + a_2^2 = 1$$

ここで i, ii 式は行列を用いると

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{12} & s_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{式 7})$$

と表せる.  $(x_{1i}, x_{2i}), (i=1, 2, \dots, n)$  が標準化されたデータであれば  $s_{11} = s_{22} = 1, s_{12} = r$

( $r$  は相関係数) となるので, 主成分の係数  $a_1, a_2$  は相関行列  $R$  の大きさ 1 の固有ベクトルを求めればよいことが分かる. データが 2 変数の時は固有値, 固有ベクトルは 2 つ出てきて, 最も大きな固有値に対する固有ベクトルを第 1 主成分, 次に大きな固有値に対する固有ベクトルを第 2 主成分と定義する. 同様にすれば, 3 変数以上の場合においても求めていくことができる.

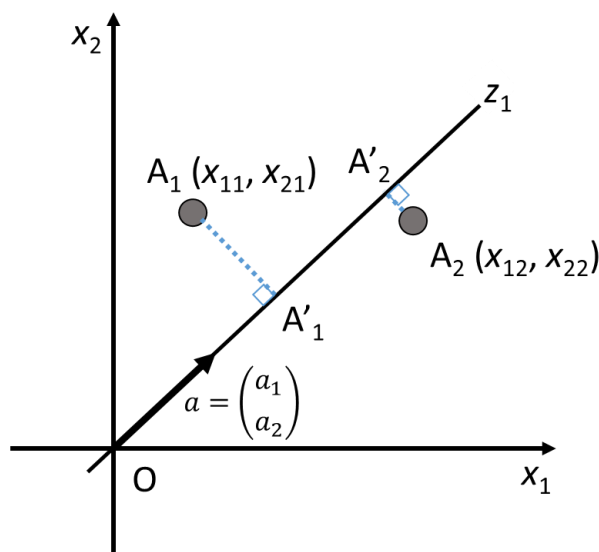


図 4.2 第一主成分の方向ベクトル.

## 相関行列と分散共分散行列

各変数が異なる単位で測定されている場合には、単位の取り方によって異なる主成分が得られることになる。また、単位が同じだとしても、大きく分散の異なる変数に対してそのまま主成分分析を適用すれば、その結果は分散の大きな変数の影響を受けることになり、変数間の関係を正しく把握することができない。最も簡単で広く利用されているのは、各変数を平均 1、分散 1 となるように標準化する方法である。P 個の変数について N 個のサンプルがある場合、その測定値  $x_{np}^*$  ( $n = 1, 2, \dots, N; p = 1, 2, \dots, P$ ) を用いる代わりに、

$$\tilde{x}_{np} = \frac{x_{np}^* - \bar{x}_p}{\sigma_{x_p}} \quad (\text{式 8})$$

を用いる。ここで  $\bar{x}_p$ ,  $\sigma_{x_p}$  はそれぞれ p 番目の変数  $x_p$  の平均値および標準偏差である。この場合、標準化された変数間の共分散は相関係数に等しくなるので、標準化されたデータ行列の  $\tilde{X}$  相関行列を

$$R = \frac{1}{N-1} \tilde{X}^T \tilde{X} \quad (\text{式 9})$$

とおくと、第 m 主成分  $z_m$  の分散は  $\sigma_{z_m}^2$  は相関行列 R の m 番目に大きな固有値に等しくなり、第 m 主成分  $z_m$  の結合係数  $w_m$  はその固有値に対応する固有ベクトルとして求めることができる。つまり相関行列は標準化したデータの分散共分散行列である。主成分を決定する方法として、共分散行列に基づくか、もしくは相関行列 (R) を用いるかの二通りがあると言える。上述のように標準化を施すことによって、単位に依存しない分析を行うことが可能になるが、実際の測定データは大きさや性質の異なる様々な誤差を含むため、誤差の影響を強く受けている変数を用いた分析は誤った結果を導く恐れがある。ToF-SIMS スペクトルに対して適用する場合は、各二次イオンの二次イオン化率が異なり、単位が異なる物理量を比較すると考えられるので、基本は相関行列に基づいた方法で解析するのが一般的であると言える。ただ、データを標準化するという事は、データの性質を変えてしまうこともあり、サンプルやデータの状態によっては最適な方法ではない。本来は計算毎に解析やサンプルの目的に合った手法を選択するべきである。また、他の規格化法として Poisson スケーリングがあり、SIMS と XPS のデータに対して有効な場合があることが知られている。

## 寄与率(proportion)

各主成分が元のデータに含まれる特徴を表現している程度や、それを十分に説明できる主成分の数の指標として、寄与率および累積寄与率がある。寄与率は主成分が元のデータの情報をもどの程度保持しているかを考えるが、これは情報の損失という観点から定義される。図 4.2 における第 1 主成分に対応する固有ベクトルを  $\mathbf{a}^* = (a_1^* \ a_2^*)^T$ , 固有値を  $\lambda^*$  とする。

この時、第 1 主成分の寄与率は次式で定義する。

$$\text{主成分 } \mathbf{a}^* \text{ の寄与率} = \Sigma [( \text{新しい情報量} )^2] / \Sigma [( \text{元の情報量} )^2] \quad (\text{式 10})$$

これより、寄与率  $C_1$  は式 11 の通りとなる。

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{(OA'_1)^2 + \dots + (OA'_n)^2}{(OA_1)^2 + \dots + (OA_n)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (a_1^* x_{1i} + a_2^* x_{2i})^2}{\sum_{i=1}^n (x_{1i}^2 + x_{2i}^2)} \\ &= \frac{\begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{12} & s_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^* \\ a_2^* \end{pmatrix}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{1i}^2 + x_{2i}^2)} \quad (\because R \mathbf{a}^* = \lambda^* \mathbf{a}^*) \\ &= \frac{\begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \lambda^* \begin{pmatrix} a_1^* \\ a_2^* \end{pmatrix}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{1i}^2 + x_{2i}^2)} \quad (\because a_1^2 + a_2^2 = 1) \\ &= \frac{\lambda^*}{2} \quad (\text{式 11}) \end{aligned}$$

大きな固有値をもつ主成分は、即ち大きな寄与率をもつ主成分であることが分かる。寄与率  $C_m$  は通常%を用いて表される。

一方累積寄与率  $P_m$  は

$$P_m = \sum_{i=1}^m C_i \quad (\text{式 12})$$

であり、採用する主成分の数は一般的に、累積寄与率が 80%程度となるように決定される。しかし 80% という数値に深い意味はなく、常にこの基準が妥当であるとは限らない。したがって、累積寄与率を参考にしながら、主成分分析の目的や適用対象に応じて採用する主成分数を適切に決める必要がある。

### 因子負荷量(factor loading)

主成分分析の結果を解釈するということは、主成分のもつ意味を解釈するということである。主成分は各変数の線形結合として与えられるので、その解釈のためには、主成分と各変数との相関を把握することによって主成分に強く影響を及ぼす変数を特定することが有効である。このための指標が因子負荷量であり、主成分と変数との相関係数として定義される。第  $m$  主成分  $z_m$  と  $p$  番目の変数  $x_p$  との間の因子負荷量は以下の式で与えられる。

$$r_{z_mx_p} = \frac{\sigma_{z_mx_p}^2}{\sigma_{z_m} \sigma_{x_p}} \quad (\text{式 13})$$

$\sigma_{z_m}$  ,  $\sigma_{x_p}$  はそれぞれ  $z_m$  と  $x_p$  の標準偏差であり,  $\sigma_{z_mx_p}^2$  は共分散を表す. なお, 標準化されている場合には, 因子負荷量は次式となる.

$$r_{z_mx_p} = \sqrt{\lambda_m} w_{pm} \quad (\text{式 14})$$

### 主成分得点(score)

新しく得られたサンプルが, 既に得られているサンプルと比較してどのような特徴をもつのか知りたい場合, 既存のサンプルから得られる主成分に基づいて新しいサンプルの主成分得点を求め, 各サンプルの主成分得点を比較することが有効である. この際, 主成分得点の計算は以下の手順で行われる.

1. 既存のサンプルの主成分の結合係数からなる行列(**loading matrix**)  $P$  を求める  
(但し, 第  $M$  ( $M \leq P$ ) 主成分までを考慮)

$$P = (w_1 \ w_2 \ \dots \ w_M) \quad (\text{式 15})$$

2. 既存のサンプルの主成分得点を次式により計算する

$$T = X P \quad (\text{式 16})$$

$X$  は  $P$  個の変数を含む標準化されたデータ行列

$T$  は主成分得点からなる行列  $T = (t_1 \ t_2 \ \dots \ t_M)$

3. 新しく得られたサンプルの主成分得点を以下の式を用いて計算する

$$t_{\text{new}} = x_{\text{new}} P \quad (\text{式 17})$$

既存のサンプルの主成分得点に対する新しいサンプルの主成分得点の特徴 (大きい, 平均値 0 に近いなど) を各主成分について検討することにより, 新しいサンプルの特徴を把握することができる.

主成分の解釈に特別な決まりがある訳ではなく, 解析者に任されている. データを解釈するには, ある程度経験が必要であると言える.

#### 4.3-2 多変量スペクトル分離法 (Multivariate Curve Resolution : MCR)[6, 9-12]

多変量スペクトル分離法 (以下 MCR) とは, 得られたスペクトルが純成分のスペクトルの和となると考えて, 各純成分のスペクトルを分離する方法である. 今, 二つの化学種  $a, b$  が混合している物質を扱い, ToF-SIMS 測定することを考える. 様々な割合で  $a, b$  が混合している  $m$  個のサンプル (測定データ) は着目する質量電荷比 ( $m/z$ ) のピーク  $n$  本に対応する強度の数値列として次のような行列の形で書くことができる.

$$X = AB \quad (\text{式 18})$$

ここで  $X$  は一つのサンプルを行ベクトルとして強度を横に並べたものを, 縦に束ねた  $n \times m$  行列,  $A$  は化学種  $a, b$  それぞれから取得した純粋なスペクトルを並べた  $n \times 2$  行列, そして  $B$  は化学種  $ab$  がそれぞれの測定スペクトルにどれだけの割合で混じっているかを表す  $2 \times m$  濃度行列である. ここで, もし濃度  $B$  が判っていれば, これは単純な一次元連立方程式である.  $A$  が正方行列のときは未知数の数と方程式の数が一致するために逆行列  $B^{-1}$  を左辺の右から掛ければ純スペクトル行列  $A$  を求めることができる. しかし多くの場合, 測定スペクトルは数百以上のデータから成る細長いデータ列であるので, このままでは逆行列  $B^{-1}$  は計算できない. そこで式 18 の右から行列  $B$  の転置行列  $B^T$  を掛けて

$$XB^T = ABB^T \quad (\text{式 19})$$

とすると  $BB^T$  は正方行列となって逆行列が計算できるようになる. したがって,

$$A = (XB^T)(BB^T)^{-1} \quad (\text{式 20})$$

同様にして  $A$  行列から  $B$  行列が計算でき, 次のようになる.

$$B = (A^T A)^{-1} (A^T X) \quad (\text{式 21})$$

式 20, 21 を妥協解といい, 厳密解を持たない連立方程式の一般解法である. 実際の測定スペクトルは測定誤差やノイズを含むため, 一般的には式 19 ではなく次のような形で書かれる.

$$X = AB + R \quad (\text{式 22})$$

$R$  は誤差やノイズを表す行列である. これより

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^2 A_{ik} B_{kj} + R_{ij} \quad (\text{式 23})$$

式 23 は三次元空間の直線 (変数  $B_{kj}$ , 傾き  $A_{ik}$ , 切片  $R_{ij}$ ) の集まりを表している. 今  $i$  を固定し, 残差を  $S$  とすれば

$$S = \sum_j \left( X_j - R_j - \sum_k A_k B_{kj} \right)^2 \quad (\text{式 24})$$

となり, 三次元空間における  $j$  個の点 ( $B_{1j}, B_{2j}, X_j$ ) と直線  $X = R + \sum_k A_k B_k$  との差の二乗を総和したものとして表される. この  $S$  を最小にする  $A, R$  を決めるためには, 式 24 を  $R_j, A_k$ , でそれぞれ偏微分した式をゼロとおいた連立方程式を解けばよい. これは  $j$  個の点

$(B_{1j}, B_{2j}, X_j)$  の最も近くを通る直線  $X = R + \sum_k A_k B_k$  を決めることであり、この一連の手続きは最小二乗法による最適化である。つまり行列  $X$  で表されるデータに最もよくフィットするスペクトル形状とその混合割合を見つけることが、MCR の趣旨である。特に、上述したスペクトル分解の方法は Self-modeling curve resolution (SMCR) と呼ばれ、これまで様々な方法が考案されている。その代表的な SMCR として Alternating least squares (ALS) 法があり、本研究ではこのアルゴリズムを用いた。以下にそのステップを示す：

1.  $X, A^{\text{old}}$  の値を設定
2. 新たな  $B$  行列を  $X, A^{\text{old}}$  から計算する
  - 2a. 行列  $A$  の各列をユークリッドノルムに規格化する
  - 2b.  $A = \max(A, 0)$  ; 負の値をゼロに置き換える
  - 2c.  $B^{\text{new}} = ((A^{\text{old}})^T A^{\text{old}})^{-1} ((A^{\text{old}})^T X)$  ; 行列  $B$  の新しい最小二乗解を求める
3.  $X, B^{\text{old}}$  から新たな  $A$  を計算する
  - 3a.  $B^{\text{old}} = \max(B^{\text{old}}, 0)$  ; 負の値をゼロに置き換える
  - 3b.  $A^{\text{new}} = ((B^{\text{old}})^T X) ((B^{\text{old}})^T B^{\text{old}})^{-1}$  ; 行列  $A$  の新しい最小二乗解を求める
  - 3c.  $A = A^{\text{new}} ; B^{\text{old}} = B$  に設定
4. ステップ 2.-3.を収束条件に達するまで繰り返す

この手法は式 20, 21 を繰り返し適用するだけなので、数学的構造が単純である。また、適当に  $B$  を決めても、それに対応した解  $A$  は必ず計算可能なため、無数に  $A$  と  $B$  の組み合わせができてしまう。これはフィッティングの拘束条件を設けることで分解がある程度一意的に達成できる。即ち、純スペクトルおよび濃度行列は絶対に負の要素をもたない、という非負条件であり、妥協解計算の過程で負の値が現れたとき、強制的にこれをゼロに置き換えて回帰計算を繰り返す。



#### 4.4 模擬データ解析

上述のように、PCA では特異行列分解によって得られた固有値の大きさが対応する成分のデータへの寄与に対応するので、ノイズレベルより有意に大きな成分のみをデータ解釈に採用すれば良い。また、各主成分は一意的に決まる。これに対し、MCR では成分数をあらかじめ決めなければならない上に、原理的に解は一つではない。逆に、元データの情報を多く取り込んでいる（分散が大きい）ことに基づいて得られる PCA の主成分には必ずしも物理・化学的意味があるとは限らない。即ち PCA は常にスペクトル情報を与えるとは言えない。一方で、MCR で分離される純成分のスペクトルは、適切に得られれば物理・化学的意味をもつ。MCR では、純粋成分もしくはより単純な成分のスペクトル情報を引き出せると言える。

本章の目的は二次元マップの質向上である。よって、今回計算にはイメージングデータを用いる。図 4.3 に ToF-SIMS データの多変量解析の概念を示す。イメージングに関しては、生データを 1 ピクセル毎のスペクトル情報に分解することによって、多変量解析を有効に利用できる。この場合、イメージングデータの 1 ピクセルを一つのサンプルと考えるため、Dual FIB ToF-SIMS 装置から得られる二次イオンマップはサンプル数  $256 \times 256 = 65536$  個のデータと見なすことができる。  $256 \times 256$  データをピーク毎に一行に直し、  $65536 \times$  (ピーク数) の行列にして計算にかける。

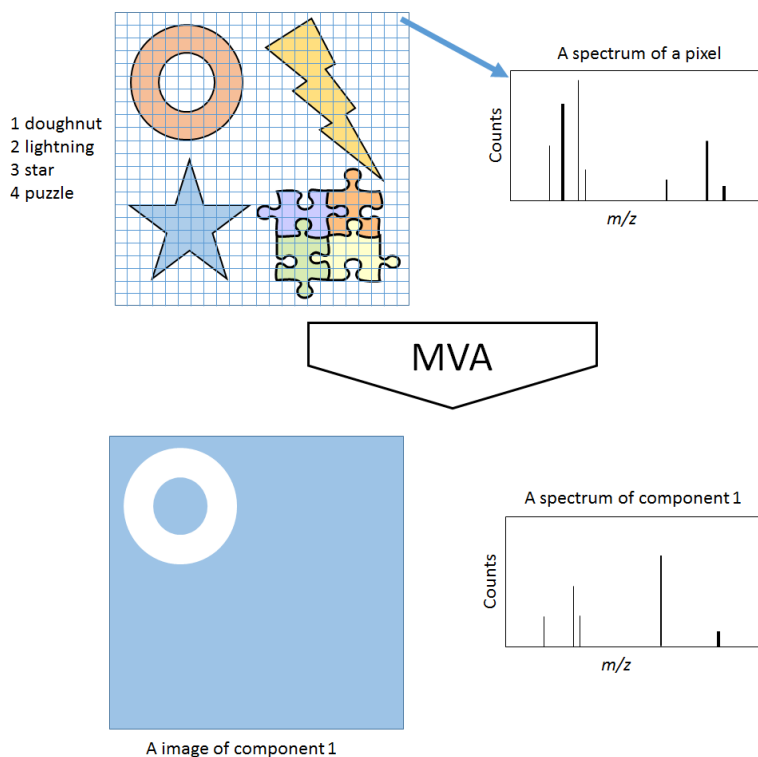


図 4.3 ToF-SIMS データの多変量解析の概念図。

測定データを数値解析する前に、モデルスペクトルを設定して模擬データとし、PCA と MCR 計算を行うことで、計算の性質を確かめた。

#### 4.4-1 PCA

一般的に PCA を行う前処理として、ToF-SIMS で得られた正二次イオンの中から、ポリマー由来のフラグメントイオンを選出し、各測定における総イオン強度で規格化したピーク強度を得る。その相対ピーク強度値を主成分分析し、各主成分の得点をグラフ化して、各試料の特徴を明らかにする。また、主成分に対する各ピークの関わり方を表す因子負荷量を用いて、各主成分が代表する特徴を考察することも可能である。

PCA 計算は統計解析フリーソフト<R>[13]を用いて行った。

#### 4.4-2 MCR

本研究では Tauler グループが配布している、MATLAB 上で動く汎用フリーウェア[14, 15]MCR-ALS2004 を用いて計算を行った。一般に、MCR を実施する場合には、純成分の個数と初期値を設定する必要があるが、この MCR-ALS では初期値に PCA の結果である主成分得点データを用いる。

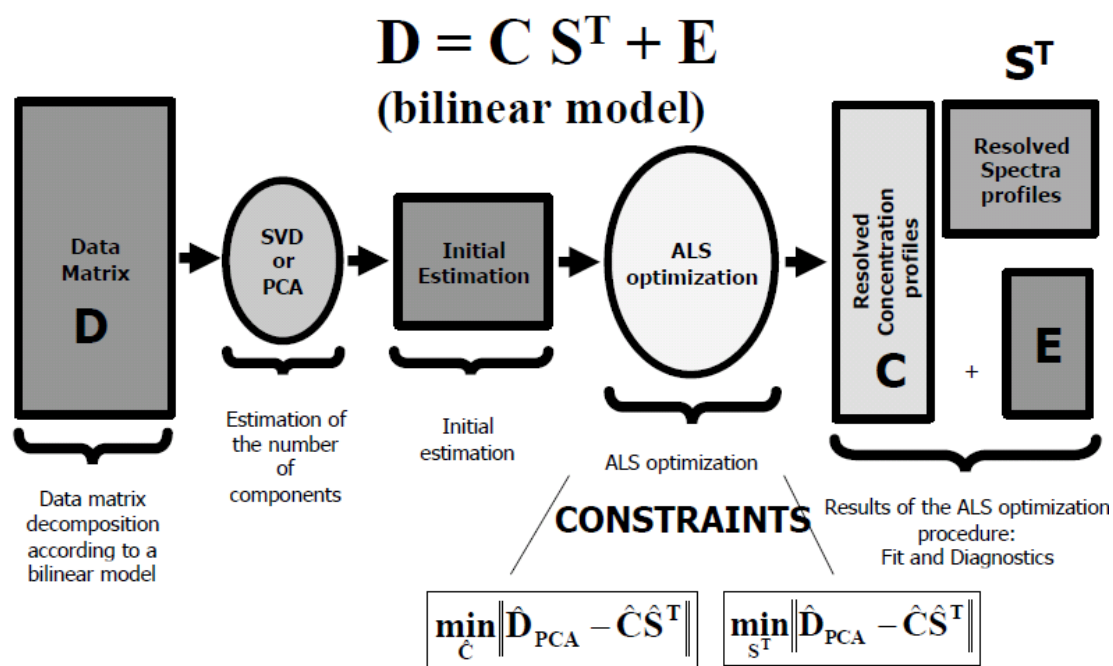


図 4.4 MCR-ALS フローチャート[15].

図 4.4 の式  $X = C S^T + E$  における  $E$  はデータに含まれるノイズ成分で、 $C$  は各試料にお

ける分離された純成分の強度， $\mathbf{S}$  は各純成分における各ピーク強度を表す．本研究ではイメージングデータに対して計算を行うので， $\mathbf{C}$  は各ピクセルにおける各純成分の分布を， $\mathbf{S}$  は各純成分におけるスペクトルデータを表すことになる．Dual 装置から得られる二次イオンマップはピクセル数  $256 \times 256$  のものであるが，65536 個のデータは重く，計算段階でメモリーオーバーになる可能性が高いことが予想されるため，データはあらかじめ  $128 \times 128 = 16384$  個に落として解析に用いた．

#### 4.4-3 モデルスペクトルの設定

均一である成分 A と成分 B からなる試料を仮定し，模擬データを作成した．A 成分と B 成分のモデルはそれぞれポリスチレン(PS)とポリプロピレン(PP)で，質量電荷比と二次イオン信号強度は文献値[16]を用い，その中から表 4-2 に示すように各 5 つを選択した．

表 4-2 : モデルスペクトルに用いた質量電荷比と信号強度．

質量電荷比 / $m/z$	二次イオン信号強度 / counts	
	A 成分	B 成分
27	2500	10000
39	2000	6000
41	1000	11500
55	—	9000
69	—	7000
77	700	—
91	2400	—

表 4-2 から分かるように，A 成分と B 成分両方に存在するピーク 3 本を意図的に選んだ．これら二次イオン信号（ピーク）強度を，図 4.5 の絵の各オブジェクトに表 4-3 のように割り振って，各成分に特徴を与えた．これにより得られたマップを図 4.6 に示す．

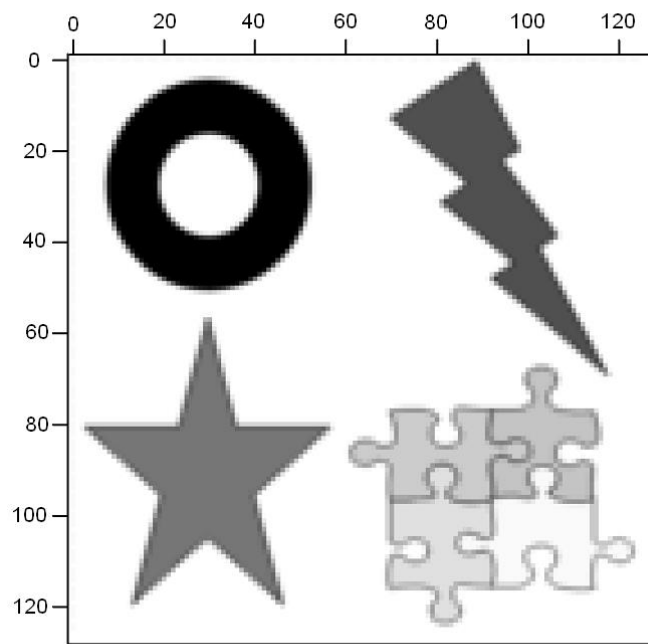


図 4.5 模擬データに用いた絵.

表 4-3 : 各オブジェクトに対するピクセル毎のイオンピーク強度.

	オブジェクトのイオンピーク強度 / counts / pixel				
	ドーナツ	稲妻	星	パズル	
ピクセル数	1489	1112	1396	①277 ②237 ③285 ④309 ⑤982	
A 成分	2	3	1	① 1.4 ④ 0.8 ⑤ 0.5	
B 成分	20	1.5	1	② 14 ③ 10 ④ 5 ⑤ 3	

※ パズルは ①左上 ②右上 ③左下 ④右下 ⑤縁 の強度を表す.

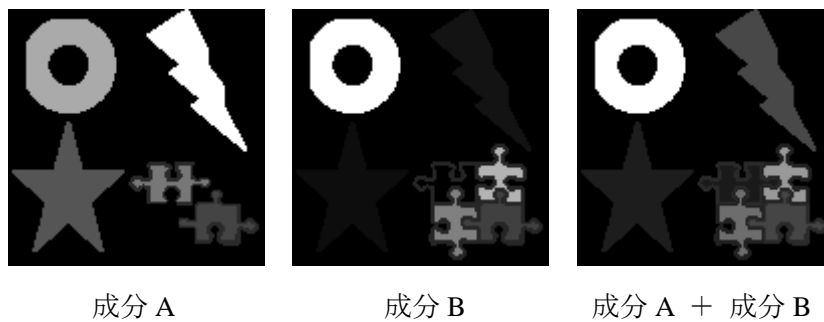


図 4.6 モデルスペクトルのマップ.

図 4.6 におけるグレースケールは、各オブジェクトの色が白に近い程、信号強度が高いことを表している。これより、成分 A には図右下のパズルは 2 ピースしかなく、成分 B はパズルの左上ピースが枠だけしかないことが分かる。また成分 B は稲妻と星の強度が成分 A よりも低い。

各マップは、全ピクセルの、最大強度と最小強度の間を 256 分割して、コントラストを出している。そのため、成分 A と成分 B のピクセル毎の強度が同じであるはずの星の明るさが異なって見える。

#### 4.4.4 模擬データの計算

設定した模擬データを用いて、PCA と MCR 計算を行った。はじめに PCA 計算を行い、次にその結果として得られた主成分得点データを用いて MCR 計算を行った。PCA は相関行列と分散共分散行列に基づく二種の計算過程があり、その両者に対して計算を行った。つまり、それによって得られる主成分得点データも二種あるので、MCR に対しても二種の計算過程が存在することになる。これより先では便宜的に、相関行列に基づく計算過程および結果を R-PCA, R-MCR, 分散共分散行列に基づくものを V-PCA, V-MCR と称することにする。各手法の計算結果を図 4.7 から図 4.10 に示す。

・ R-PCA

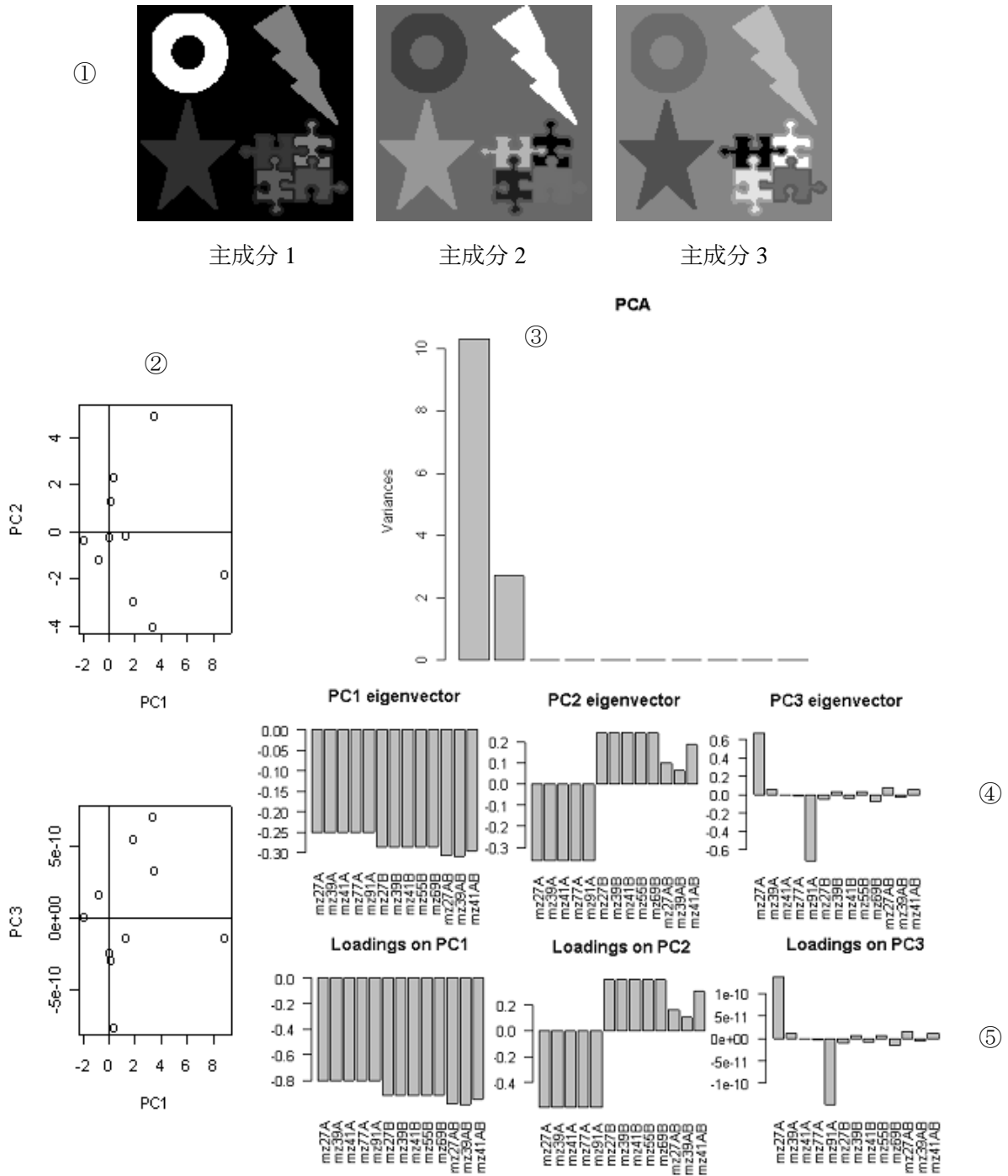


図 4.7 模擬データの計算結果 (R-PCA) :

- ①計算より得られたマップ, ②主成分得点プロット, ③寄与率
- ④各主成分に対する固有ベクトル, ⑤各主成分に因子負荷量.

上部三枚の画像が第一主成分から第三主成分のマップである。画像の下に示した数種のグラフは、左は主成分得点プロット、右上が寄与率で、棒グラフのうち左から第一主成分、第二主成分、…、を示す。右下上段が固有ベクトルを、下段が因子負荷量を表している。固有ベクトルと因子負荷量は比例関係にあり、形状は相似である。寄与率のグラフから、この模擬データに対しては第二主成分までを考慮すれば十分であることが分かる。

主成分 1 と 2 の両方とも、両成分を取り込んだマップであるように見えるが、モデル成分 A は稲妻が最も明るいマップであり、モデル成分 B はドーナツが最も明るいマップであることから判断すると、主成分 1 は B 成分の、主成分 2 は A 成分の傾向を示していると考えられる。ここで因子負荷量においてその絶対値の大きさを比較すれば、主成分 1 は両成分を成分 A よりも成分 B が大きく、主成分 2 はその逆であることから、そのように判断できる。

結果として成分 A と成分 B の 2 成分に分けられたマップを取得することはできなかった。これは PCA がスペクトル中の多数の二次イオンピーク強度を元情報の特徴を損なわずに集約し、主成分の得点という新しい変数に変換する解析法だからである。つまり、ばらつきの少ない方向に第一主成分をとるため、各成分間でのばらつきの大きい要素が含まれている場合には、その要素が含まれている成分の種類にかかわらず、その要素を第一主成分の信号量として取り込んでしまうのである。

• V-PCA

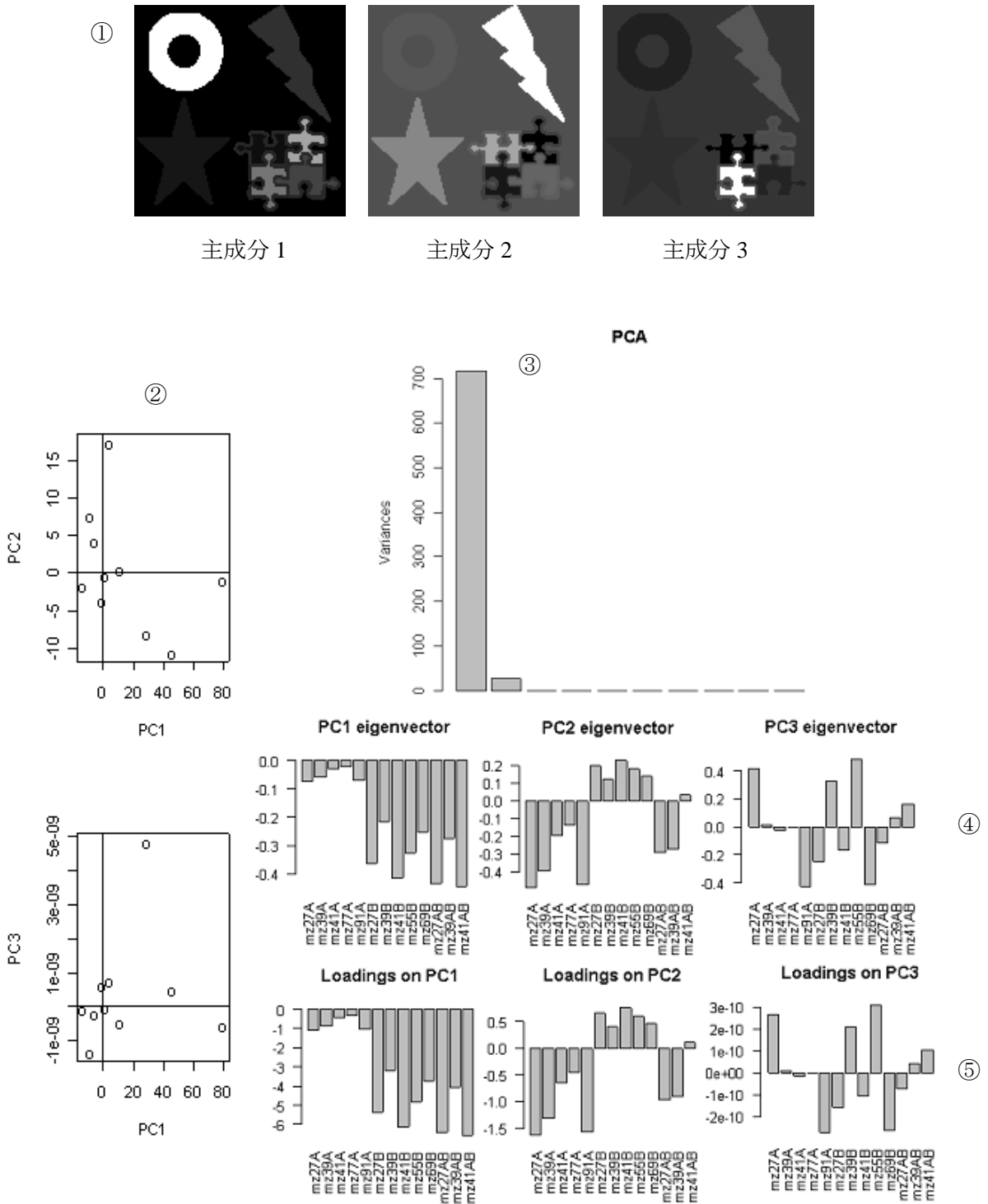


図 4.8 模擬データの計算結果 (V-PCA) :

- ①計算より得られたマップ, ②主成分得点プロット, ③寄与率
- ④各主成分に対する固有ベクトル, ⑤各主成分に因子負荷量.



一方 V-PCA においても、計算の結果得られたマップは完全に識別されたものではなかったが、主成分 1 のマップは B 成分、主成分 2 のマップは A 成分を反映していると言える。因子負荷量を見ても、その傾向が示されている。寄与率においては、R-PCA と同様で、第二主成分までを採用すればよいことが分かる。ただ、V-PCA の方が、第一主成分の寄与が第二主成分よりも相対的に大きい計算結果となっている。これは、V-PCA という手法自体がデータのばらつきをそのまま見ているのに対し、R-PCA がそのばらつきを標準偏差で割ることで標準化していることに由来している。

以上より、模擬データの PCA 計算結果は、完全に分離されていない部位もあるものの、成分 A、成分 B の傾向をもったマップが取得された。第 3 章の測定データに対して PCA 計算をすれば、ポリプロピレンと 6-ナイロンを反映したマップが得られると予想される。

・ R-MCR

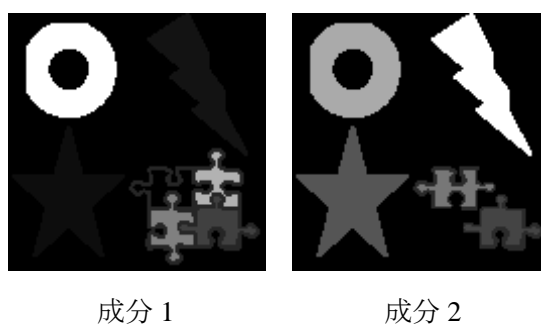


図 4.9 模擬データの計算結果 (R-MCR).

・ V-MCR

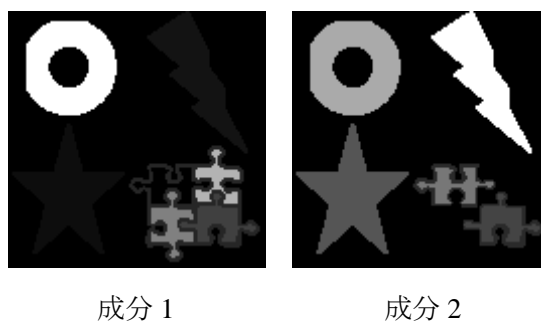


図 4.10 模擬データの計算結果 (V-MCR).

MCR では成分 1 と成分 2 の 2 成分に分離された。模擬データと比較すると、成分 1 が B 成分を、成分 2 が A 成分を示していることが分かる。これは MCR が、得られたスペクトルが純成分のスペクトルの和となると考えて各純成分のスペクトルを分離する方法であることに由来する。この結果より、第 3 章の測定データに対して MCR 計算を適用すれば、ポリプロピレンおよび 6-ナイロンを識別したマップが得られると予想される。

#### 4.5 測定データへの適用

この数値解析二手法を第 3 章で得られた Shave-off 加工断面の二次イオンマップに対して適用した。解析に用いた質量電荷比は、OPP、ONy および $\alpha$ -シアノアクリレートに固有の特徴的ピークを、得られた質量スペクトルの範囲内で選定した。計算結果を図 4.11 から図 4.16 に示す。そのうち、マップの縦および横に付した数字はピクセル数を表しており、各マップが  $128 \times 128$  のデータ数からなることを示している（図 4.44, 4.45 についても同様）。

OPP :  $m/z$  27, 29, 39, 43, 55, 57, 69, 71

ONy :  $m/z$  30, 31, 41, 45, 55, 56

$\alpha$ -シアノアクリレート :  $m/z$  53

## 4.5-1 PCA 計算

### • R-PCA

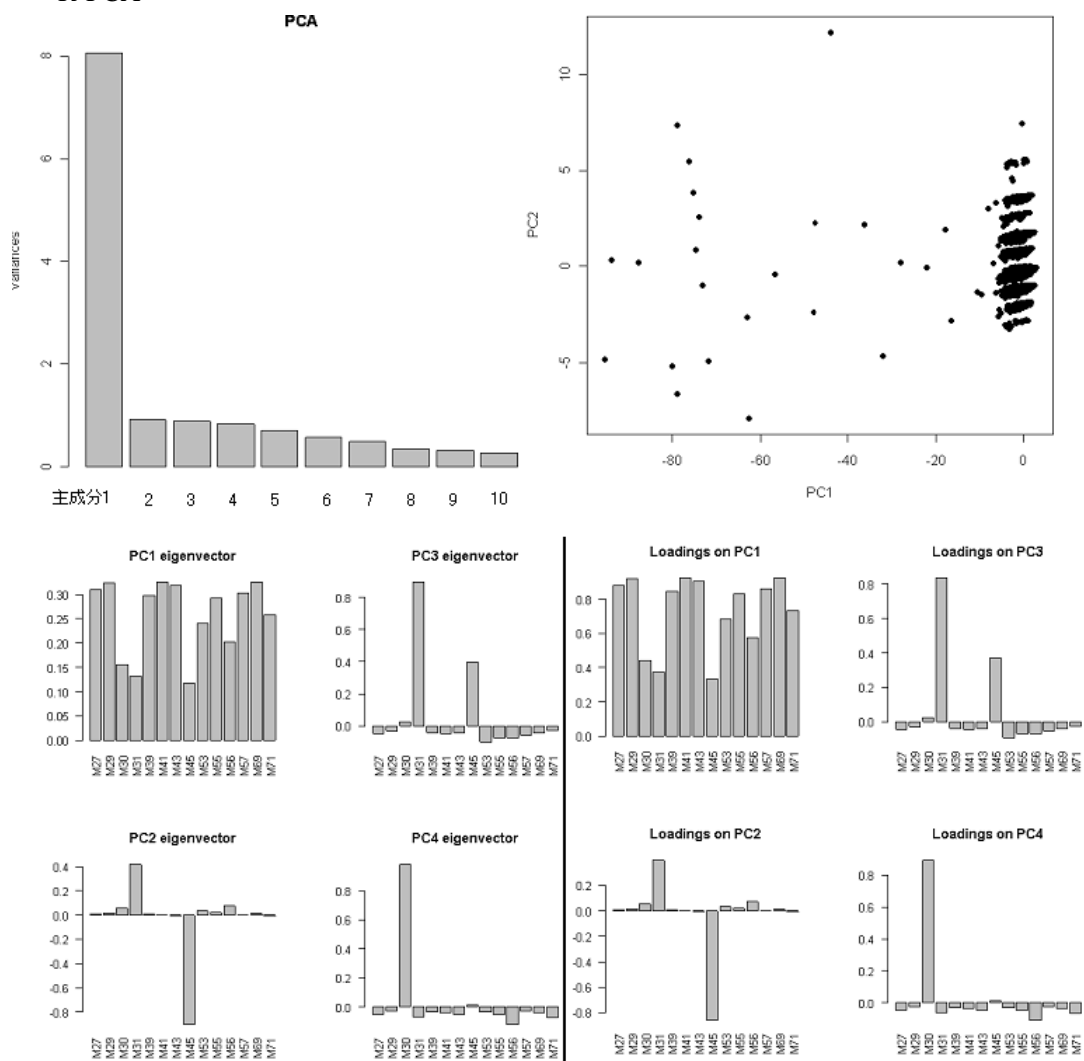


図 4.11 測定データの R-PCA 計算結果：  
 左上：寄与率，右上：主成分得点プロット，  
 左下：固有ベクトル，右下：因子負荷量。

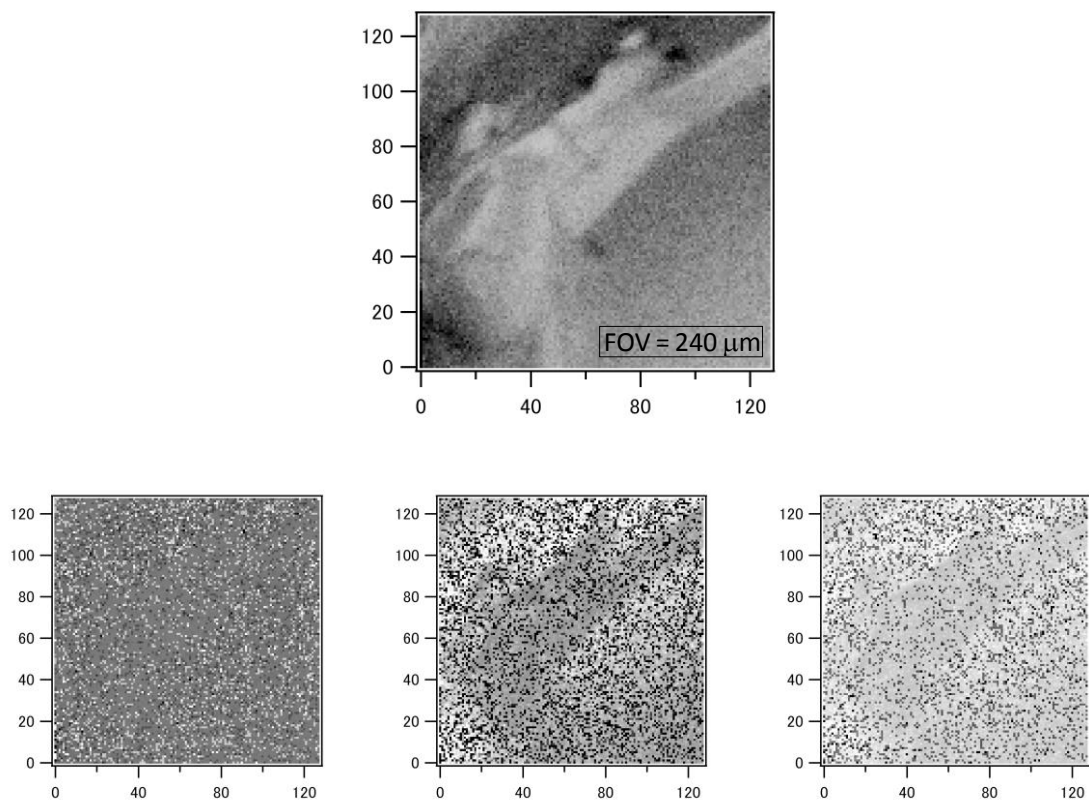


図 4.12 測定データの R-PCA 計算結果により得られたマップ：  
 上：第一主成分，  
 下：第二主成分・第三主成分・第四主成分.

因子負荷量のグラフを見ると，第一主成分のマップはほとんどの質量電荷比を反映しており，第二，三主成分は  $\text{ONy}$  を表していると言えるかもしれない．しかし寄与率のグラフから，この計算結果に対しては第一主成分に多くの情報が集約されているため，第二主成分以下はノイズレベルのマップであると判断される．

• V-PCA

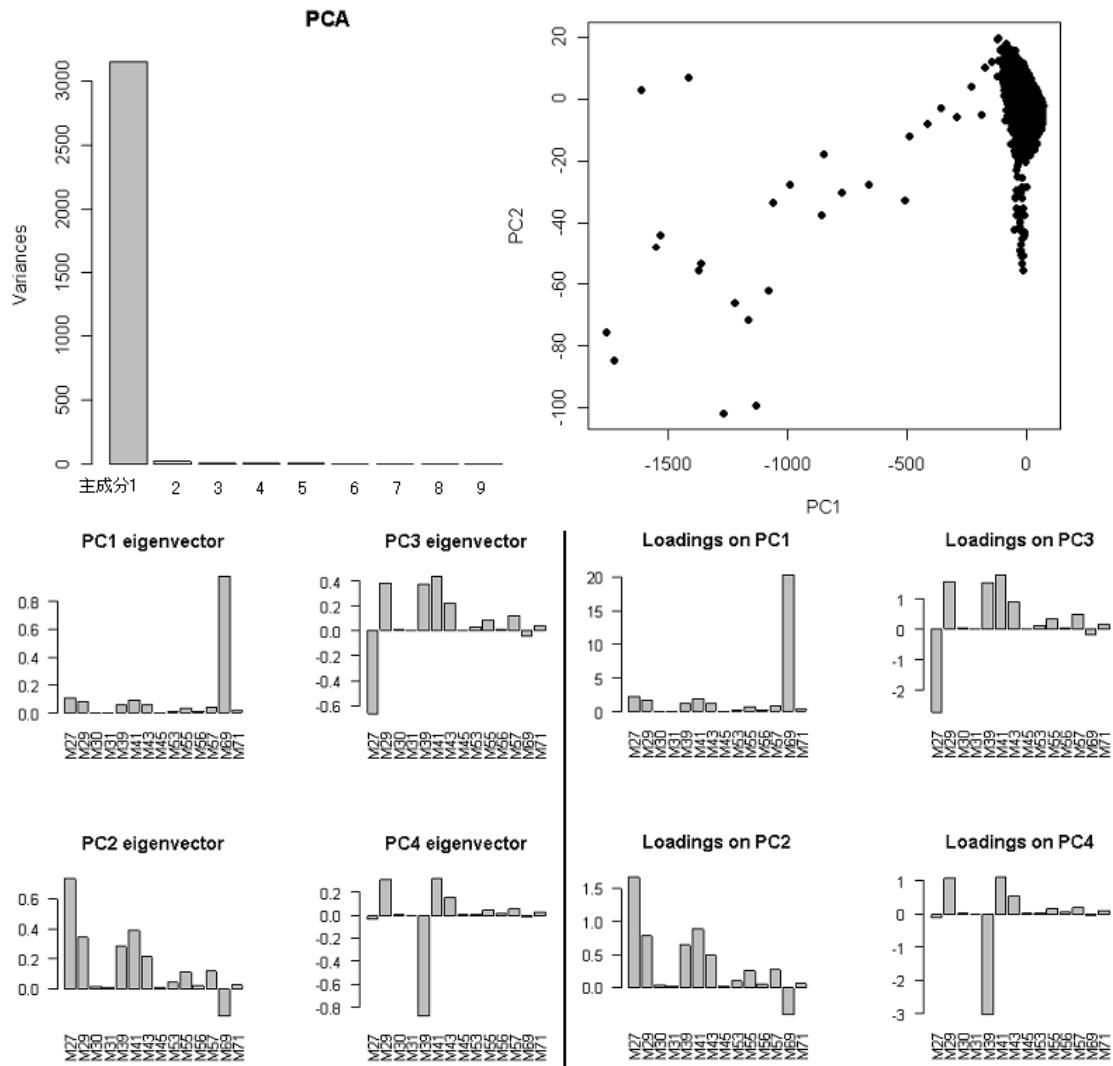


図 4.13 測定データの V-PCA 計算結果：  
 左上：寄与率，右上：主成分得点プロット，  
 左下：固有ベクトル，右下：因子負荷量.

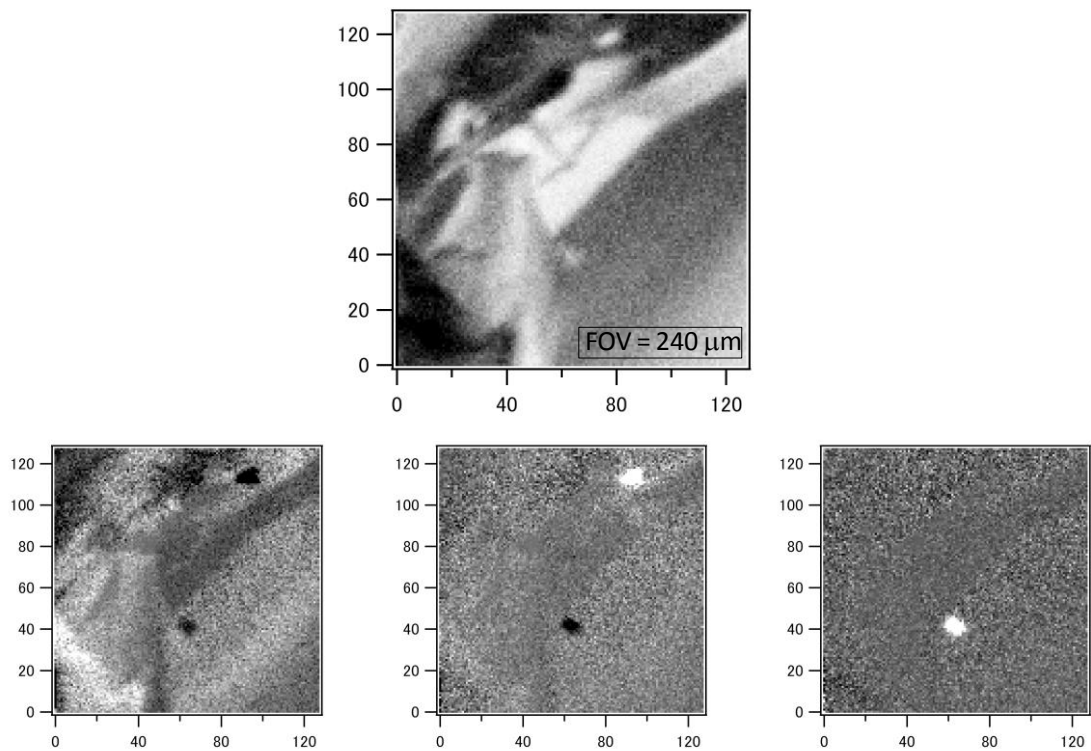


図 4.14 測定データの V-PCA 計算結果により得られたマップ：

上：第一主成分，

下：第二主成分・第三主成分・第四主成分．

V-PCA の計算結果についても、寄与率のグラフから、マップのもつ情報の大部分を第一主成分で説明してしまっている。その第一主成分は因子負荷量を見ると、質量電荷比 69 であることが分かり、主成分は信号レベルの高いピークを反映する傾向にあることが分かる。第二主成分の因子負荷量のグラフだけを見ると、この主成分は OPP を反映したものでありそうだが、マップからは判断できない。

また、分散共分散行列に基づく計算手法は、生データを解析するため、得られる固有ベクトルも生データの形に近く、主成分は解釈しやすいと言える。

#### 4.5-2 MCR 計算

- R-MCR

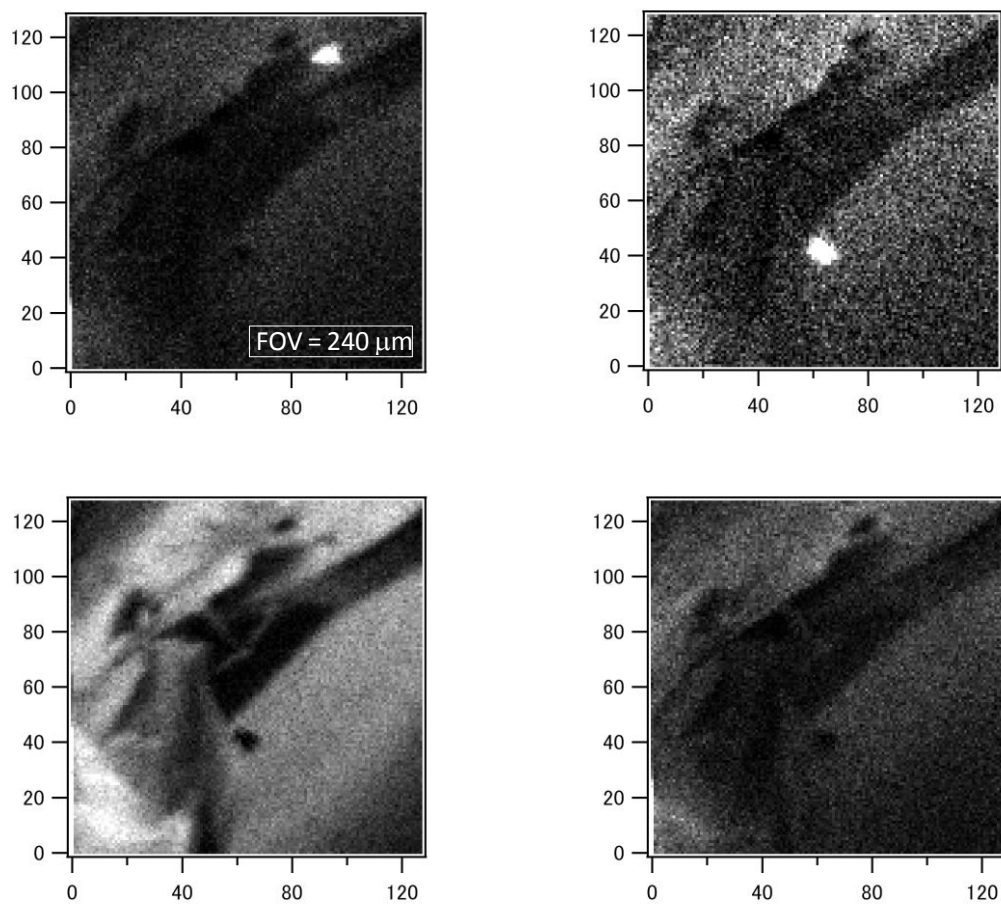


図 4.15 測定データの R-MCR 計算結果より得られたマップ。

• V-MCR

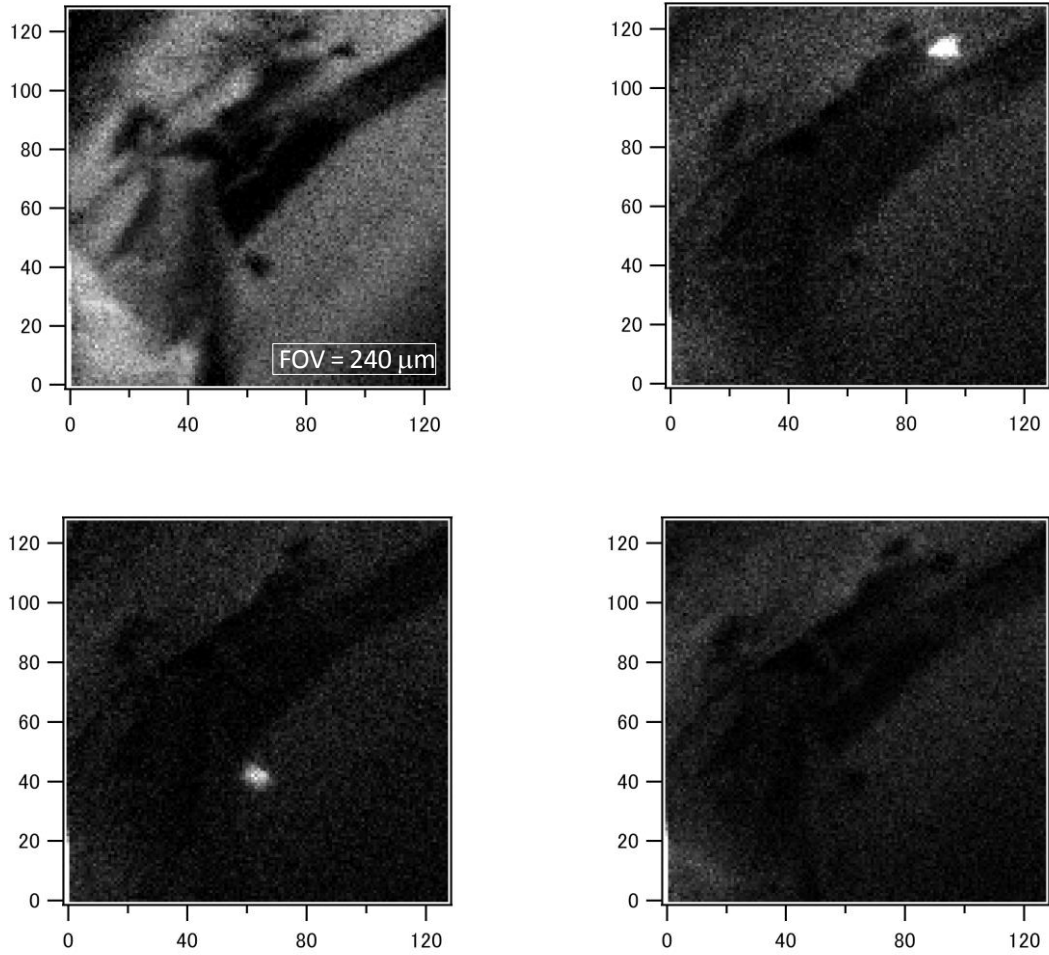


図 4.16 測定データの R-MCR 計算結果より得られたマップ.

図 4.15 および 4.16 より，二種ポリマーの積層構造を識別できるようなマップデータは得られなかった．本章で用いている MCR 計算は PCA 計算結果の主成分得点データを使用するため，PCA においてある程度適切な情報が得られないのであれば，MCR 計算においても有意な結果が得られないと考えられる．



測定データの数値解析適用では、二種ポリマーの積層構造を反映しているような有意なマップデータを得ることができなかった。この原因として、S/N比の悪さ、加工断面の構造情報損失、妨害成分の存在、の三点が挙げられる。即ち、Shave-off 加工断面からの二次イオン信号強度が極めて低いため、相対的にノイズレベルが上がってしまった。次に、Shave-off 走査による加工断面のダメージから、断面における有機物の結合情報が失われてしまった。そして最後に、第3章の図3.5の質量スペクトルにおけるGa<sup>+</sup>ピークに見られるような、妨害的信号強度の存在である。この三点目の妨害成分ピークは、試料の特徴的ピークと近く、分離の難しい質量電荷比であり、数値解析に対して特に悪影響を及ぼしている可能性がある。そこで、4.5では4.3-3で用いたモデルスペクトルを利用して、これらの原因について検討する。

#### 4.6 実験データ精度の検討

モデルスペクトルに対してノイズ成分を付与していくことで、数値解析法を適用し得る実験データの精度について検討した。4.3-3 で設定した模擬データに意図的にノイズ成分を付与して PCA と MCR 計算を行った。ノイズ成分は、強度と頻度を、各成分のスペクトル中のあるひとつのピークに付与した。頻度はピクセルの  $x$  % に、強度はマップ  $128 \times 128$  のピクセルのうち最大の二次イオン強度値を基準として、その  $y$  % に付与する、という条件をそれぞれ定めた。また、ノイズ成分を付与するスペクトルについては、A 成分のみに特徴的ピークをもっている質量電荷比、同様に B 成分のみのもの、そして A 成分と B 成分両方に特徴的ピークをもつものの三通り（以下成分 A、成分 B、成分 AB と呼ぶ）とした。さらにその中で、ピーク強度の高いもの、低いもの、その中間のものを念頭に置いて選定した。次表にまとめる。

表 4-4 : ノイズ成分付与に対する条件設定.

成分	質量電荷比	相対的イオンピーク強度
A 成分	$m/z$ 77	低
B 成分	$m/z$ 55	高
AB 成分	$m/z$ 27	中

表 4-5 : 設定した頻度と強度.

頻度 / %	強度 / %
10	10
50	50
70	100
100	200

ただし、MCR に関しては頻度 70 % は行わなかった。

#### 4.6-1 PCA

ここでは、多数得られたマップの中から一部を例示して、他の計算結果は付録において示す。

#### R-PCA

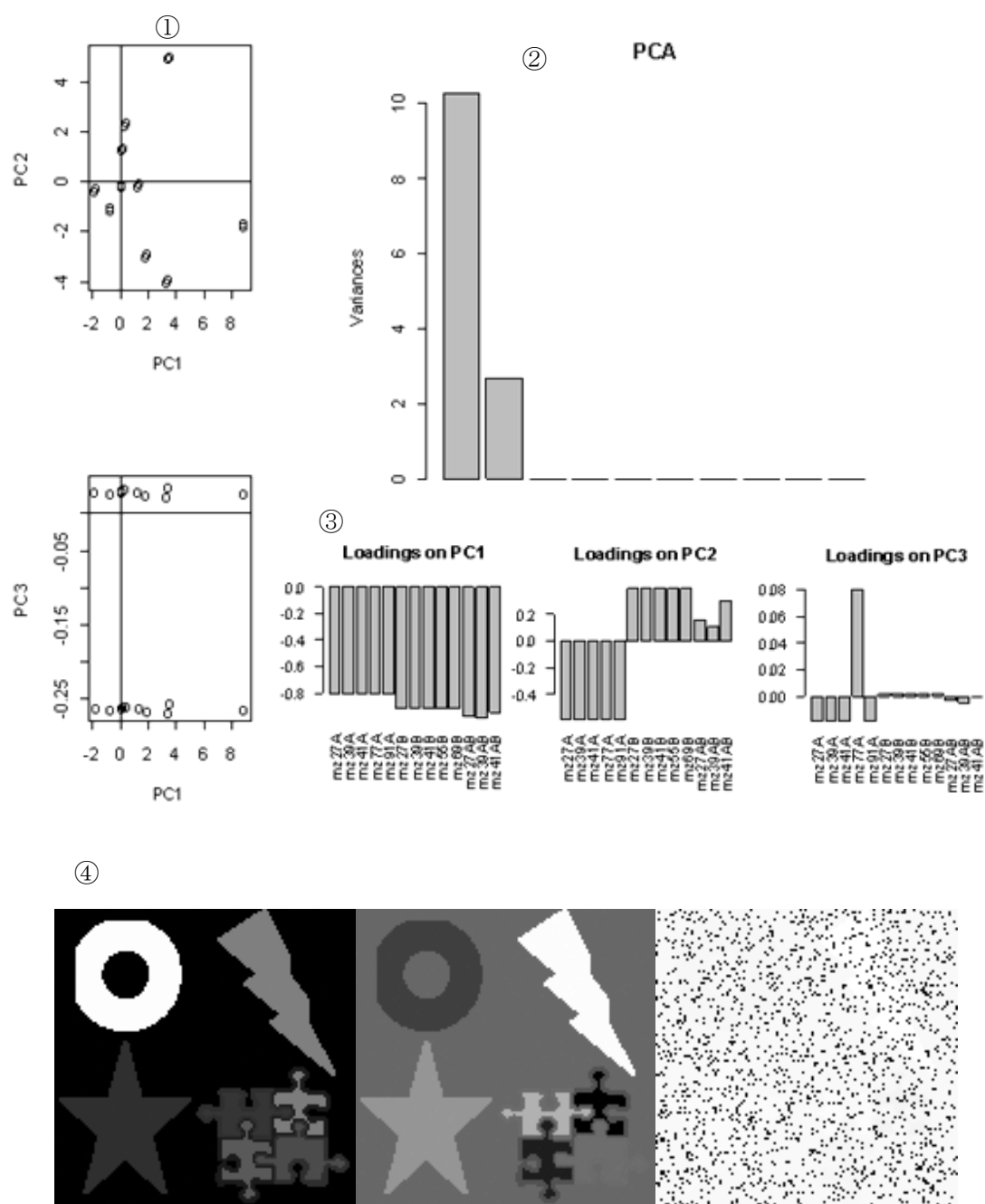


図 4.17 ノイズ成分頻度 10 強度 10 成分 A の R-PCA 計算結果：  
①主成分得点プロット，②寄与率，③因子負荷量，④計算より得られたマップ。

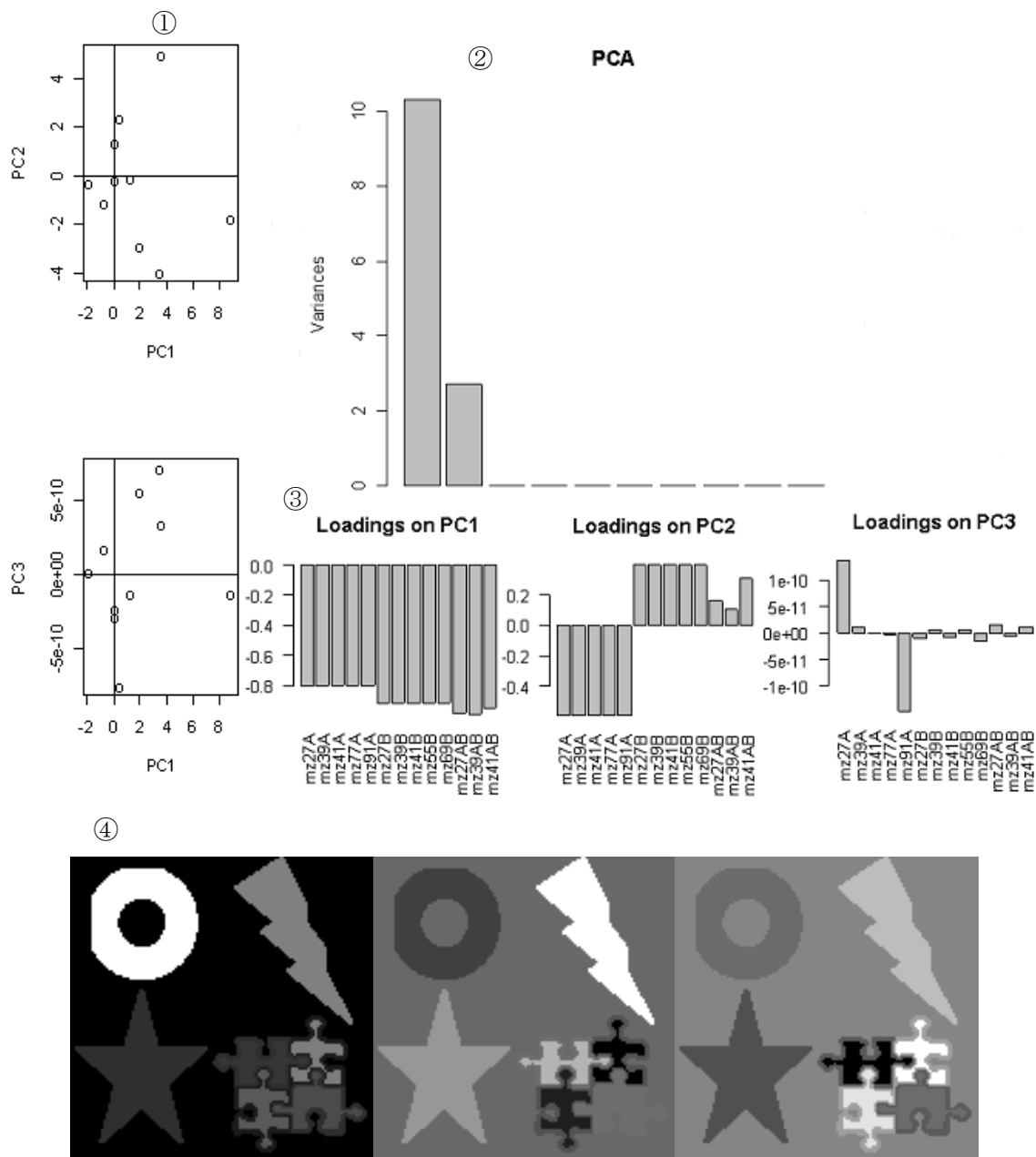


図 4.18 ノイズ成分頻度 100 強度 10 成分 B の R-PCA 計算結果：  
 ①主成分得点プロット，②寄与率，③因子負荷量，④計算より得られたマップ。

V-PCA

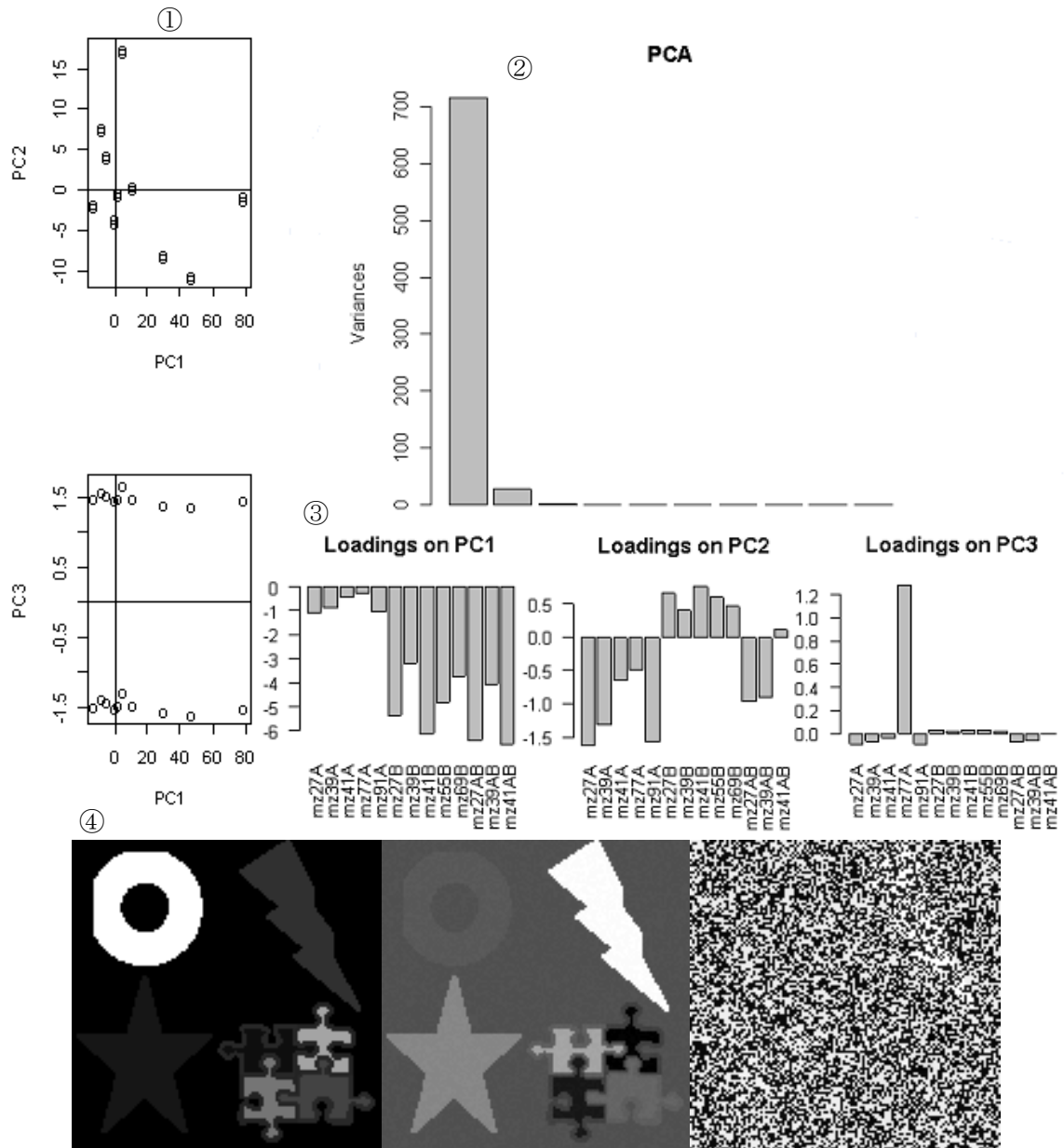


図 4.19 ノイズ成分頻度 50 強度 100 成分 A の V-PCA 計算結果：  
 ①主成分得点プロット，②寄与率，③因子負荷量，④計算より得られたマップ。

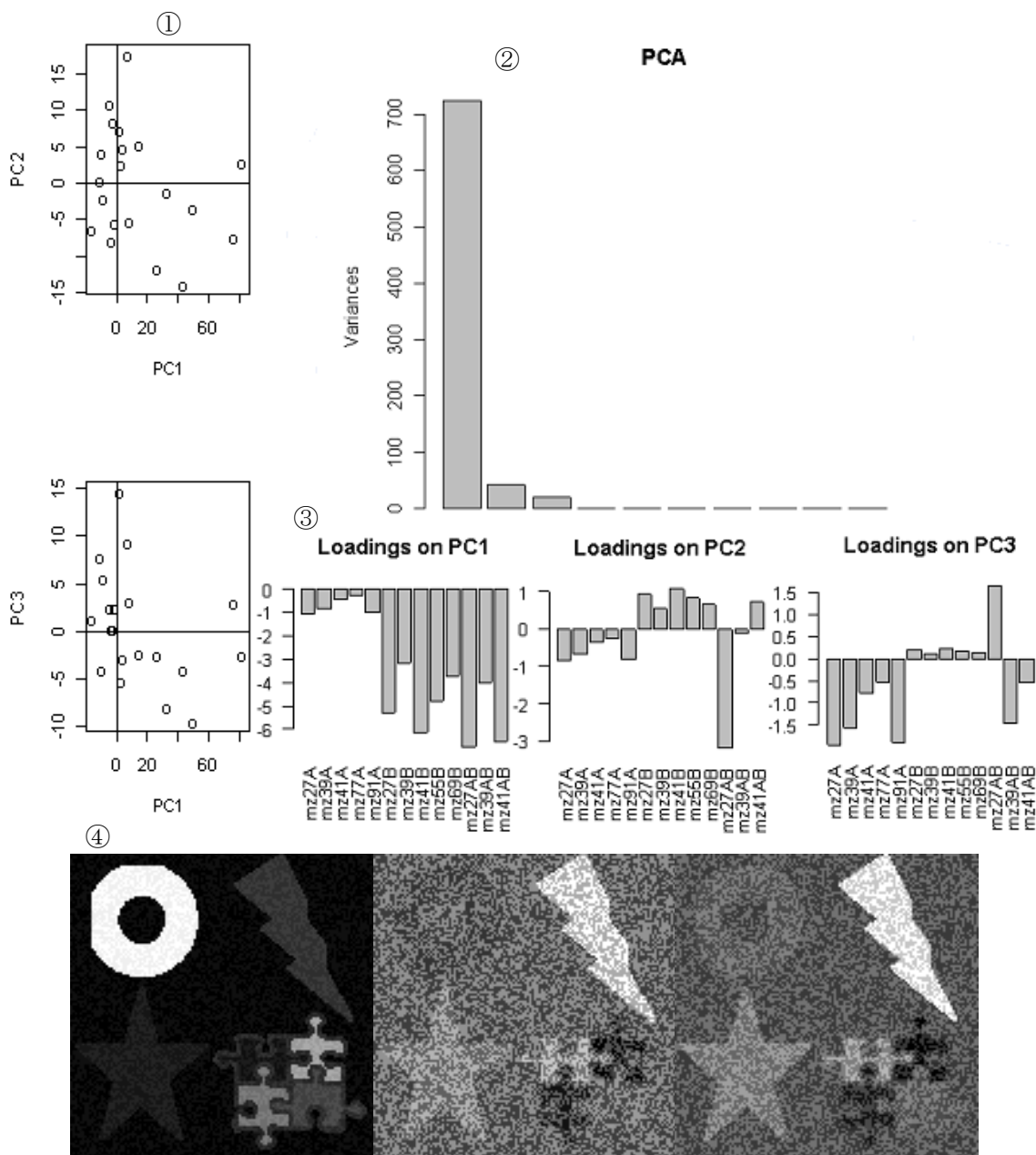


図 4.20 ノイズ成分頻度 50 強度 100 成分 AB の V-PCA 計算結果：  
①主成分得点プロット，②寄与率，③因子負荷量，④計算より得られたマップ。

頻度 100% を除く計算結果で，PCA はノイズ成分を第三主成分として弾き出した。しかし第一主成分と第二主成分それぞれに成分 B や成分 A と見られる傾向は表れてはいるものの，ノイズ成分を付与しないデータにおける計算結果と同様，区別できるまでには至らなかった。また分散共分散行列に基づく計算の方が元データをより強く反映しているが，強度

100 から、成分 AB において第二主成分で集約されなかったオブジェクトの情報が第三主成分に残り始め、相関行列に基づく計算手法よりもノイズ成分の影響を受けやすいことが分かった。このことは、図 4.21 に示すように、第一主成分に対する第三主成分の主成分得点プロットの変化を見ても明らかである。相対的イオンピーク強度が中程度の成分 AB にそのような影響が強く表れたのは、成分 A にも成分 B にもノイズがのったために、結果的に強度が低い成分 A のみにノイズがのったものよりも強いピーク強度となってしまったからである。また、頻度 100 においては、ノイズ成分を第三成分として扱うため、予想通り、低頻度とは異なった傾向を示した。

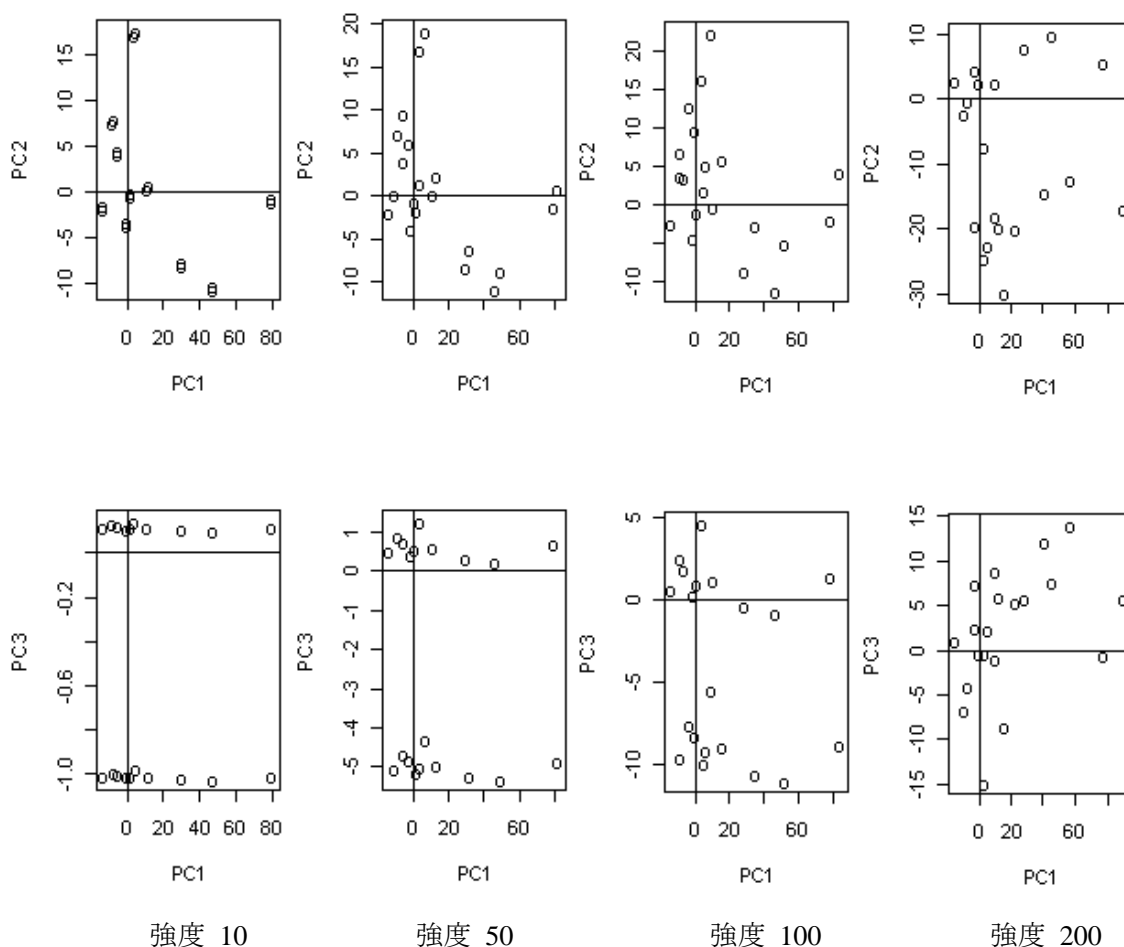


図 4.21 成分 AB のノイズ頻度 10 における、各強度に対する主成分得点プロット (V-PCA) の比較。

#### 4.6-2 MCR

ここでも、多数得られたマップの中から一部を例示して、他の計算結果は付録において示す。

#### R-MCR

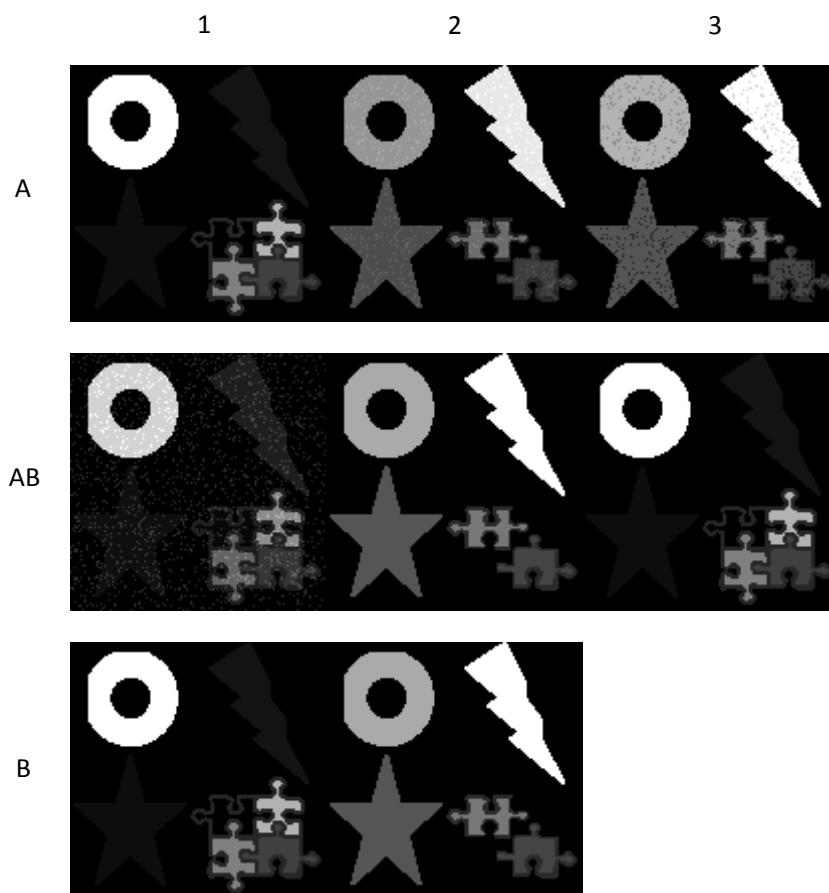


図 4.22 頻度 10 強度 10, R-MCR 計算結果  
(左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B).



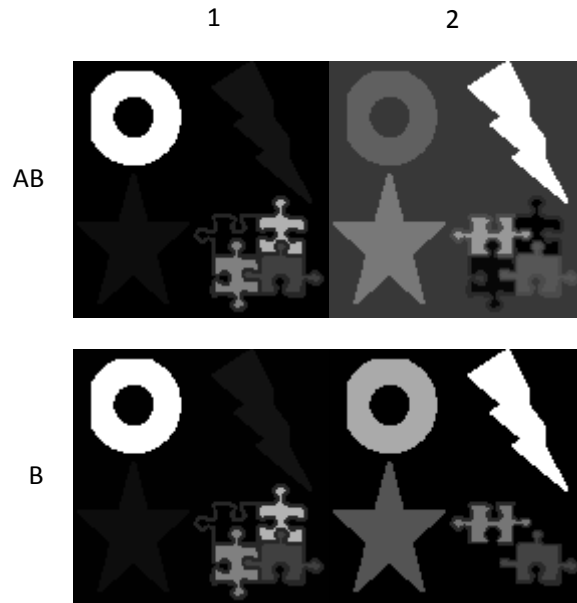


図 4.23 頻度 100 強度 50, R-MCR 計算結果  
 (左から成分 1, 2 / 上から成分 AB, B)  
 成分 A については収束しなかった.

V-MCR

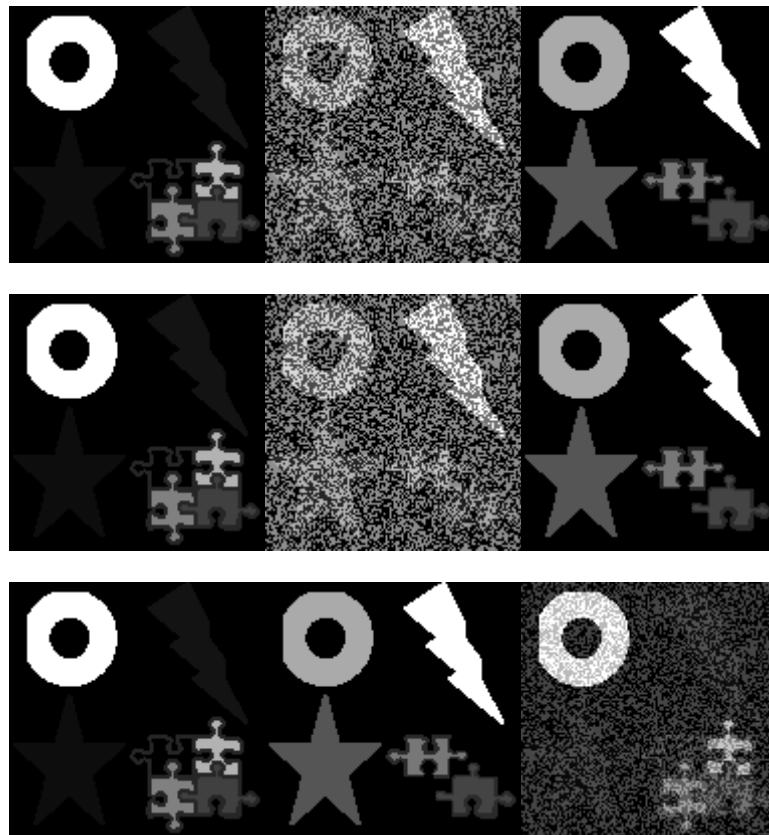


図 4.24 頻度 50 強度 100, V-MCR 計算結果  
 (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B).

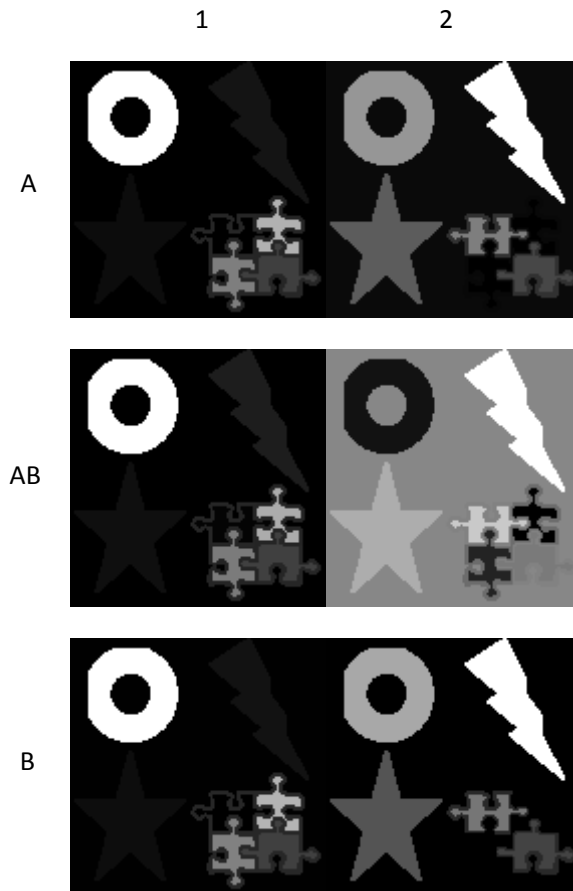


図 4.25 頻度 100 強度 100, V-MCR 計算結果  
(左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B).

MCR では計算結果の多くが、主成分 1 に成分 B, 主成分 2 に成分 A といった具合で 2 成分に分離された。ノイズ成分がマップとして現れなかったものがいくつかあるが、これは MCR が原理的にノイズ成分を分けて計算するからである。この MCR においても、PCA の主成分得点データを用いるため、分散共分散行列に基づく計算結果において元データを強く反映したマップが得られた。また頻度 100 を除けば、強度 100 以上は、ノイズ成分を 1 成分と見なし、計算結果のほとんどが 3 成分に分かれた。頻度 100 でも、その多くが成分 A と成分 B に分かれたが、強度 50 からは意図した 2 成分に分離できない例がいくつか見られた。それに加えて、このプログラムを用いた MCR 計算は、結果として収束しないこともあり、解が得られないこともあった。この原因としては、初期値として計算に用いた PCA 主成分得点データが、MCR 計算にとっては適切ではなかったことが考えられる。

### 4.6-3 マップの定量的評価

4.6-1, 2 では得られたマップから考察してきたが、ここでは人の感覚によらず、そのマップの評価を定量的に行う手法を三種提案する。はじめに提案する手法は、一つのピクセルにどれだけノイズがのったかを見るもので、これによりノイズをどれくらい除去できているのかを判定するものである（評価法Ⅰ）。次に、A が B の、もしくは B が A の影響をどれだけ受けているかを計るもので、A と B がどの程度混ざってしまったのかを数値的に表すものである（評価法Ⅱ）。最後に、元データからのずれを計算するもので、この評価法はノイズ成分をのせたデータの計算結果がノイズをのせた計算前のデータにどれだけ近いかを評価する（評価法Ⅲ）。

#### 4.6-3\_1 評価手法

ここでは提案する評価手法の具体的計算方法について述べる。またその計算を行うにあたって必要となってくる、PCA や MCR 計算で得られたマップがどちらの成分をより強く反映したものであるかを、数値的に判定する方法についても示す。

#### 評価法Ⅰ：ノイズ成分除去の度合い

これは、ノイズ成分を付与したデータの計算結果の合計値 ( $N_{\text{付与}}$ ) からノイズ成分を付与していないデータの計算結果の合計値 ( $N_{\text{なし}}$ ) を引いたものを、ピクセル数で割って得られた数値で評価する。

$$\left| \frac{N_{\text{付与}} - N_{\text{なし}}}{\text{ピクセル数}} \right| = \alpha \quad (\text{式 25})$$

具体的には、模擬データのオブジェクトのうちドーナッツに対して上記の式を適用した。評価基準は、計算式によって得られた数値  $\alpha$  が小さい程、ノイズ成分を除去している度合いが高いということである。

この評価法は成分 A と成分 AB に対して適用した。これはノイズ分量を増加させていった際に得られる各計算結果の傾向がそれぞれの成分において同じであると考えられるからである。つまり、その 2 成分に関して評価法Ⅰの計算を行えば、成分 B にノイズがのった時の成分 A、成分 A にノイズがのった時の成分 A、成分 AB にノイズがのった時の成分 A について評価することができる。

## 評価法Ⅱ：成分 A と成分 B の分離

評価法Ⅱでは、成分 A にあって成分 B がないオブジェクト，および成分 B にあって成分 A がないオブジェクトにおけるピクセル強度を用いて，それらと成分 A も成分 B もないはずの背景の強度とを比較することで，成分 A と成分 B の分離の程度を評価する．以下にその計算式を記す．

➤ A の混ざり度合い（結果 A）に対して…

$$(\text{成分 B だけにあるオブジェクトのピクセル強度平均値}) - (\text{背景の強度の平均値}) = \beta \quad (\text{式26})$$

➤ B の混ざり度合い（結果 B）に対して…

$$(\text{成分 A だけにあるオブジェクトのピクセル強度平均値}) - (\text{背景の強度の平均値}) = \gamma \quad (\text{式27})$$

本来なら，計算式の全ての項が 0 なので， $\beta$  および  $\gamma$  の理想値は 0 である．背景の強度平均値を差し引く理由は，PCA の計算結果として最小値が 0 ではない場合が多いためである．これによって各成分のピクセル強度平均値を 0 からの変位量として扱うことができる．計算に用いたオブジェクトはパズルの左上と右上（表 4-3 における①と②）である．例えば，結果 A に対して，0 よりも大きい数値が得られるとなると，本来ならば信号の存在しないオブジェクト上に，成分 B に由来する信号が現れているということになり，成分 A が成分 B の影響を受けていると言える．よって  $\beta$  および  $\gamma$  値は小さい程，互いの影響が小さいと見なせる．

## 評価法Ⅲ：元データとの比較

ここではノイズをのせた，計算処理をする前のデータに対するある二つのオブジェクトの各強度平均値の比と，計算した後の各強度平均値の比を用いる．オブジェクトには稲妻と星を用いた．ノイズを付与した計算前の稲妻と星の強度平均値の比を  $K_{前}$ ，計算後の稲妻と星の強度平均値の比を  $K_{後}$  とすれば，計算式は次のように表せる．

$$\frac{|K_{前} - K_{後}|}{K_{前}} \times 100 = \delta \quad (\text{式 28})$$

算出される値は% 表示である．

### マップの成分判定

上で挙げた評価法には、PCA や MCR 計算によって得られたマップの強度データを用いる。その際、得られたマップから、各成分を最も反映しているものをそれぞれ決定する必要があるため、人の目による恣意的な判断ではなく、数値によるより正確な判断基準を提案する。具体的には、ノイズを付与していない元データの強度比からの変化の度合いを、マップの成分判定の材料とした。算出方法は次の通り。マップ中のいくつかのオブジェクトのピクセル強度値の合計値の比をとって、PCA、MCR 計算結果から元データのものを引いた値を、得られたマップに対して算出し、その値を足したものを判定材料の数値とした。その数値が、成分 A の元データに対して最小の値をとったものを成分 A、成分 B の元データに対して最小の値をとったものを成分 B と判定する。

#### 4.6-3\_2 各評価手法の計算結果

各評価法で算出された値を表 4-6 から表 4-9 にまとめた。評価法の仮定に基づいて、表は、PCA と MCR の計算結果についての成分 A に対する評価と、同様に成分 AB に対するもの、計 4 枚である。

表 4-6：成分 A に対する PCA 計算結果に各評価法を適用した結果.

手法	強度	頻度 10				頻度 50			
		評価法 I	評価法 II		評価法 III	評価法 I	評価法 II		評価法 III
			結果 A	結果 B			結果 A	結果 B	
R-PCA	10	0.00230	3.65	2.25	20.9	0.00760	3.64	2.25	21.0
	50	0.0595	3.57	2.18	21.2	0.133	3.49	2.12	24.0
	100	0.167	3.45	2.06	22.6	0.270	3.33	1.98	32.5
	200	0.300	3.30	1.94	27.5	0.362	3.24	1.90	51.1
R-PCA		頻度 70				頻度 100			
	10	0.00578	3.64	2.25	21.1	0	3.65	2.26	25.5
	50	0.115	3.50	2.13	24.7	0	3.65	2.26	42.0
	100	0.250	3.35	2.00	34.9	0	3.65	2.26	58.6
	200	0.352	3.24	1.91	57.2	0	3.65	2.26	83.0
V-PCA		頻度 10				頻度 50			
	10	8.20e-5	8.77	5.18	7.39	0.000108	8.77	5.18	8.98
	50	0.000467	8.77	5.18	9.31	0.000405	8.76	5.18	16.7
	100	0.00109	8.76	5.18	11.6	0.0144	8.76	5.18	25.0
	200	0.00284	8.76	5.18	16.0	0.0405	8.72	5.18	37.8
R-PCA		頻度 70				頻度 100			
	10	4.04e-5	8.77	5.18	9.82	0	8.77	5.18	11.1
	50	0.000326	8.76	5.18	20.3	0	8.77	5.18	25.7
	100	0.000964	8.75	5.18	31.2	0	8.77	5.18	40.4
	200	0.00295	8.73	5.18	46.6	0	8.77	5.18	61.9

表 4.7 : 成分 AB に対する PCA 計算結果に各評価法を適用した結果.

手法	強度	頻度 10				頻度 50			
		評価法 I	評価法 II		評価法 III	評価法 I	評価法 II		評価法 III
			結果 A	結果 B			結果 A	結果 B	
R-PCA	10	9.11e-5	3.65	2.26	21.3	0.000161	3.65	2.26	23.0
	50	0.00168	3.65	2.26	23.0	0.00401	3.65	2.27	31.3
	100	0.00616	3.65	2.25	26.0	0.0144	3.66	2.27	40.8
	200	0.0206	3.66	2.25	31.1	0.0405	3.67	2.28	57.8
R-PCA		頻度 70				頻度 100			
	10	0.000236	3.65	2.26	23.9	0	3.65	2.26	25.5
	50	0.00387	3.65	2.26	35.1	0	3.65	2.26	42.0
	100	0.0133	3.66	2.27	47.2	0	3.65	2.26	58.6
	200	0.0376	3.67	2.27	67.6	0	3.65	2.26	83.0
V-PCA		頻度 10				頻度 50			
	10	0.00336	8.77	5.17	6.88	0.00504	8.76	5.21	6.78
	50	0.0707	8.80	5.15	6.66	0.199	8.80	5.34	4.98
	100	0.0368	8.82	5.13	5.30	1.19	5.51	5.55	20.6
R-PCA	200	4.50	7.01	5.13	46.8	0.660	7.66	6.17	13.6
		頻度 70				頻度 100			
	10	0.00624	8.76	5.20	6.72	0	8.77	5.18	11.1
	50	0.172	8.78	5.28	4.69	0	8.77	5.18	25.7
	100	1.33	4.72	5.42	26.2	0	8.77	5.18	40.4
200	8.63	8.39	5.84	5.31	0	8.77	5.18	61.9	

表 4.8 : 成分 A に対する MCR 計算結果に各評価法を適用した結果.

手法	強度	頻度 10				頻度 50			
		評価法 I	評価法 II		評価法 III	評価法 I	評価法 II		評価法 III
			結果 A	結果 B			結果 A	結果 B	
R-MCR	10	0.196	2.53e-5	0	7.02	0.565	0.00605	0	2.10
	50	0.553	1.08e-16	0.000288	11.9	1.01	7.93e-16	2.57e-11	14.6
	100	2.31	2.35e-16	3.48e-11	0.0348	0.499	8.53e-16	2.80e-11	26.4
	200	2.10	9.83e-17	3.25e-11	6.88	2.03	2.39e-16	2.96e-11	31.0
		頻度 100							
R-MCR	10	0.0466	0.0110	0	5.17				
	50	—	—	—	—				
	100	—	—	—	—				
	200	1.41	1.33	0.139	70.1				
		頻度 10				頻度 50			
V-MCR	10	0.725	0.000882	0.00105	1.58	0.705	0.0178	0.00224	0.0660
	50	0.688	0.00372	0.00580	0.262	9.63	7.67e-16	2.25e-10	16.9
	100	761	3.64e-7	4.34e-15	28.5	8.78	9.19e-16	2.32e-10	6.58
	200	8.76	2.07e-16	2.55e-10	13.8	6.49	7.93e-16	2.31e-10	14.0
		頻度 100							
R-MCR	10	0.00339	0.0352	0	1.35				
	50	0.0338	0.264	0	14.4				
	100	0.488	0.815	0	30.6				
	200	5.59	3.69	1.00	58.3				



表 4.9 : 成分 AB に対する MCR 計算結果に各評価法を適用した結果.

手法	強度	頻度 10				頻度 50			
		評価法 I	評価法 II		評価法 III	評価法 I	評価法 II		評価法 III
			結果 A	結果 B			結果 A	結果 B	
R-MCR	10	1.11	0	1.60e-18	22.7	0.917	0	1.47e-18	24.8
	50	0.128	0	9.98e-19	25.3	1.28	0	1.14e-18	34.4
	100	0.144	0	1.07e-18	28.1	2.39	0	1.27e-18	44.9
	200	0.493	0	1.16e-18	33.6	3.62	0	0	6.58
		頻度 100							
R-MCR	10	0.206	0.155	0.0345	10.1				
	50	0.339	2.01	0.0159	32.8				
	100	3.65	6.11	0.221	50.9				
	200	2.37	10.6	1.587	16.2				
		頻度 10				頻度 50			
V-MCR	10	12.1	3.96e-18	0	36.6	12.3	0	0	37.0
	50	11.8	9.15e-18	0	34.0	10.3	0	2.71e-16	20.1
	100	11.5	1.44e-17	2.36e-16	29.9	8.78	9.19e-16	2.32e-10	6.58
	200	25.0	3.32e-16	3.34e-17	32.0	1.12	0	3.34e-16	24.7
		頻度 100							
R-MCR	10	0.169	0.485	0.212	0.0633				
	50	—	—	—	—				
	100	10.9	10.6	1.56	27.1				
	200	12.3	1.60e-7	0	52.7				

### 4.6-3\_3 考察

各結果に対して，評価法 I では横軸に頻度，縦軸に $\alpha$  値をとってグラフ化した．評価法 II と III に対しては，横軸に強度，縦軸に $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  値をそれぞれとって図示した．

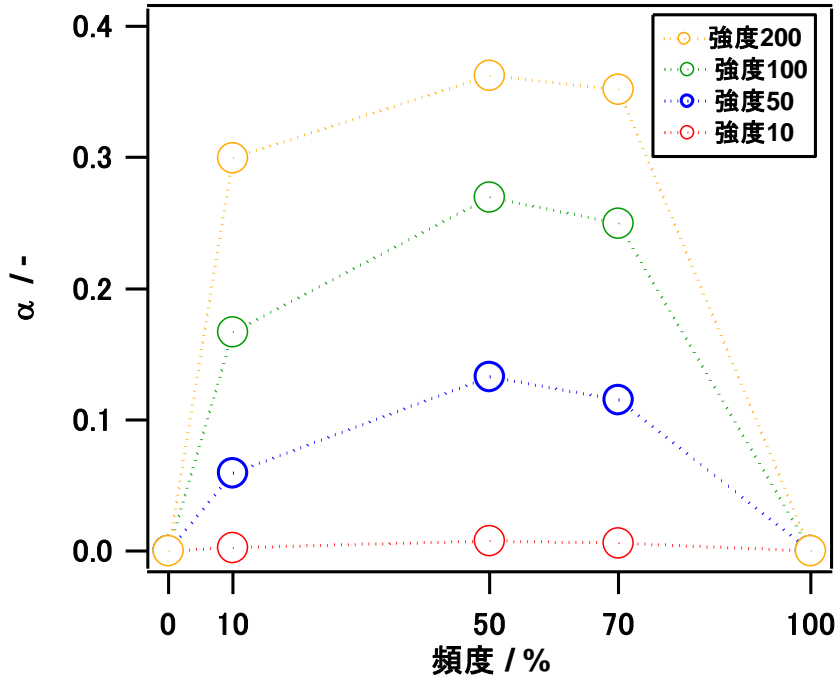


図 4.26 R-PCA の成分 A に対して評価法 I を適用した結果.

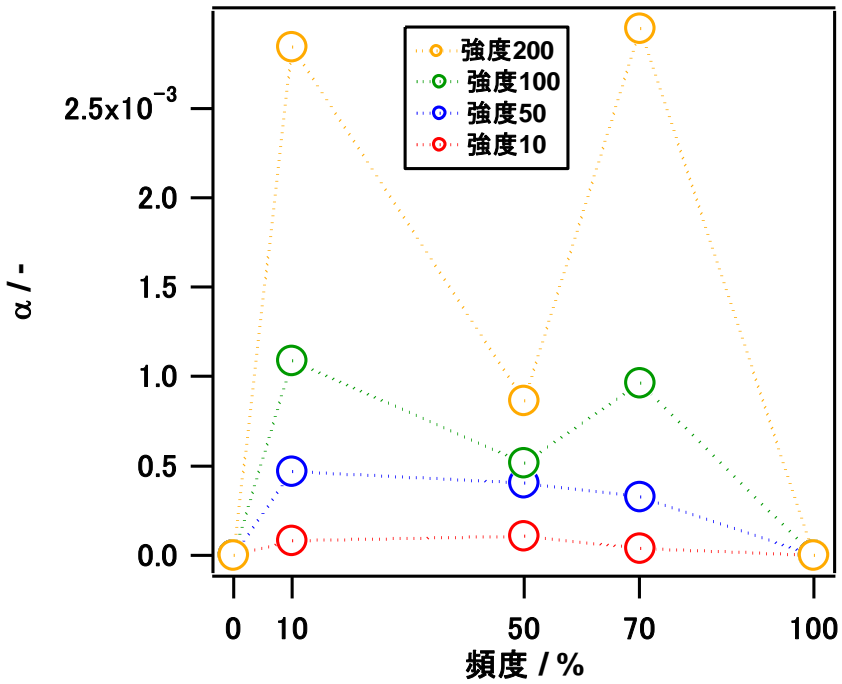


図 4.27 V-PCA の成分 A に対して評価法 I を適用した結果.

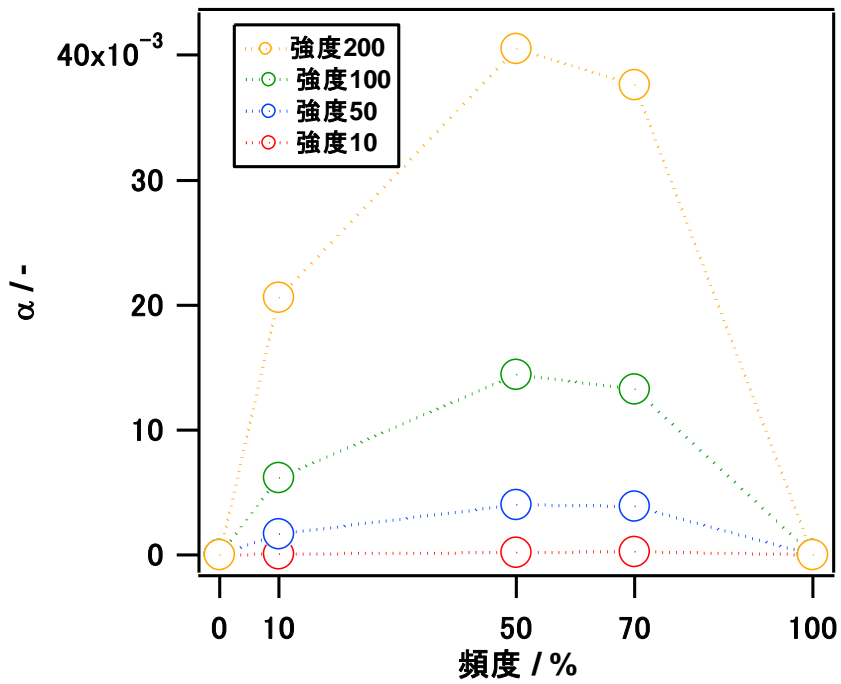


図 4.28 R-PCA の成分 AB に対して評価法 I を適用した結果.

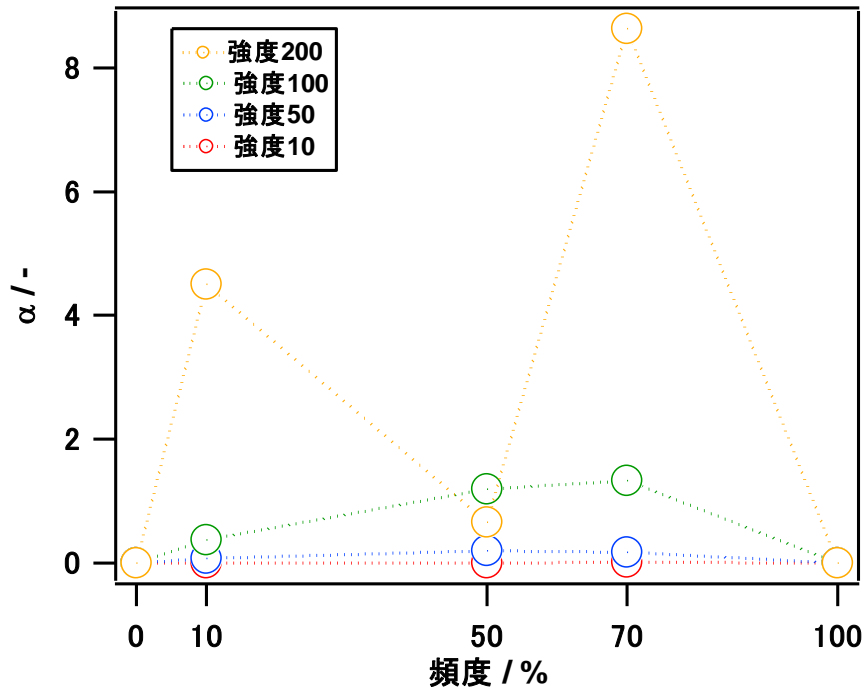


図 4.29 V-PCA の成分 AB に対して評価法 I を適用した結果.

このグラフ化は PCA 計算結果に対して評価したもののみに行った。その理由は、MCR が PCA の影響を受けることと、原理的な問題に由来する。即ち、MCR は PCA の主成分得点を初期値として計算に用いることから、PCA の計算結果の影響を直接的に受ける。また MCR

はこれまで見てきたように、原理的に解は一つではなく、一般的には試行錯誤のような方法で解を探す手法である。したがって初期値などが適切でなければ、計算は収束しない。今回行った計算でも、いくつかの頻度と強度においては収束せず、解が得られなかった。つまり傾向を見極めるには、1回の計算では充分でないためである。ただし、評価法に対する計算結果の表を見ると評価法Ⅱの $\beta$ や $\delta$ 値が非常に小さいため、MCRは他成分の影響を相対的には受けにくいことが分かった。

図4.26-29に示したグラフは、評価法Ⅰに対するものである。本来適当ではないが、傾向が見えやすいようにあえてプロット間を直線的に結んだ。R-PCAについて言えば、両者とも頻度50%を極大に、およそ山型の形状を描いている。一方で、V-PCAにおいては、成分Aに対する評価法を用いた算出結果（以下結果aとする）については、強度100と200において、頻度50%の時に $\alpha$ 値が急激に下がっている。同様に成分ABに対しては（以下結果abと呼ぶ）、強度200において $\alpha$ 値の急降下が見られた。この評価法はノイズをどの程度除去できているのかを定量的に見たものであるから、R-PCAにおける強度については、その値が大きくなるにつれ、ノイズを除去しきれなくなっていると言える。また頻度100で0になることから、ノイズがピクセル全てにのってしまえば、ノイズ成分に由来するピクセル毎の強度のばらつきがなくなるので、PCAの計算にとっては大きな影響を与える因子とはなりにくいと言える。即ち、ベースラインの高いデータに対して、PCAでは大きな影響を受けることなく解析することができる。逆に、ある測定範囲にまんべんなく二次イオン信号強度の高い成分があると、適切な解釈ができない可能性を含んでいる。このことは、PCAが、R-PCA、V-PCAとも計算の初期段階で値どうしの分散を取ることに由来する足し算（もしくは引き算）の性質をもっているからであり、この結果に関しては頻度50を折り返し点とした解釈ができる。例えば頻度70は頻度30と同様の結果が得られることが予想される。ばらつきという観点からは頻度100は頻度0と変わらない。ここでもう一度原理に立ち返ると、V-PCAについては、標準化される前の、即ち生データのばらつきをそのまま見ていると言うことができる。頻度50の時のデータ自体のばらつきは小さいが、データのばらつき0からの変位が最大になるため、ばらつきに対し標準偏差を分母にとるR-PCAでは極大値になっており、V-PCAにおいては生データのままだに小さい値を取っていると考えられる。

次に評価法Ⅱの結果 a について、以下図 4.30-33 に示す。評価法Ⅱは成分 A と成分 B の分離度合いを見るものである。

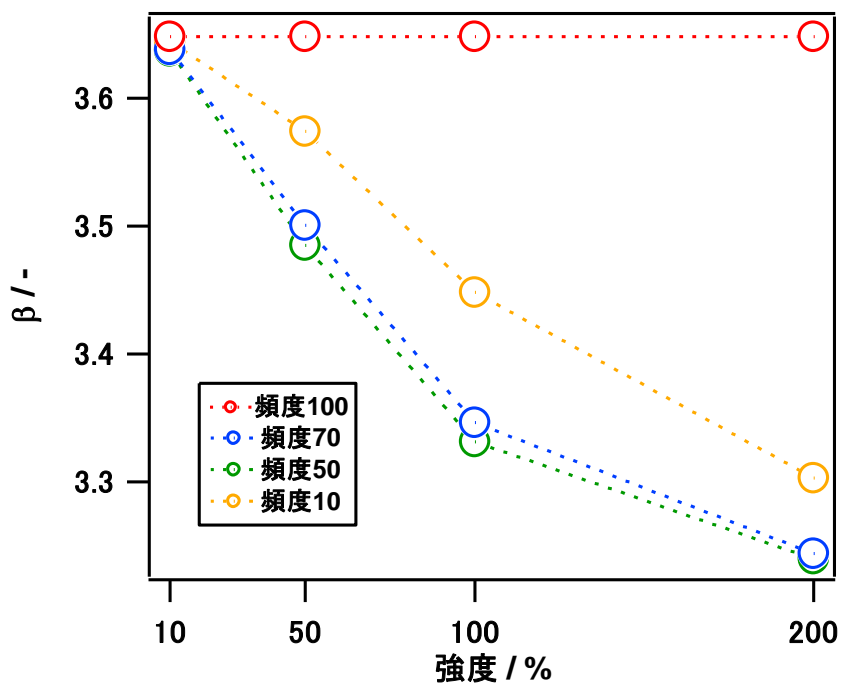


図 4.30 R-PCA の成分 A に対して評価法Ⅱを適用した時の結果 A.

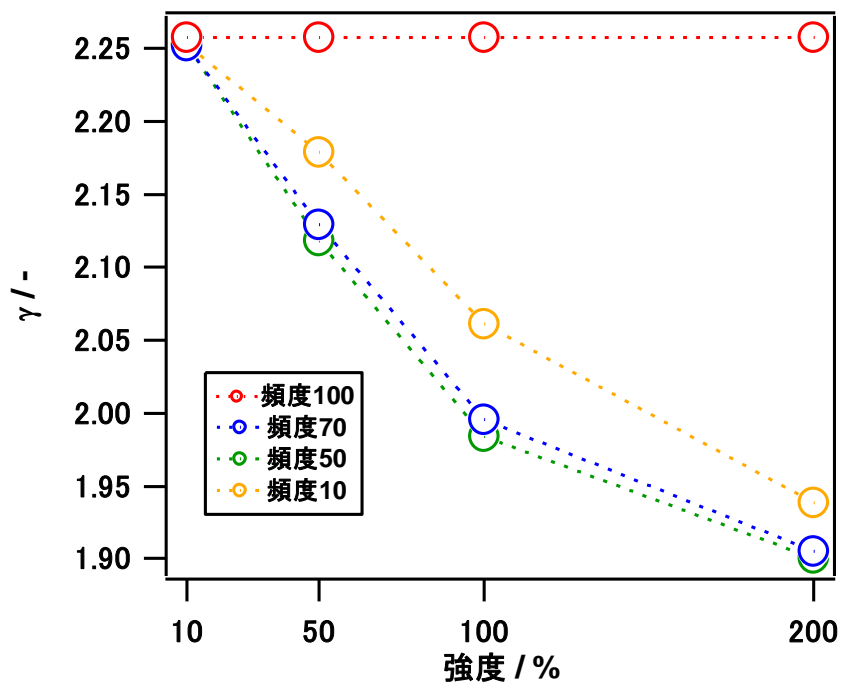


図 4.31 R-PCA の成分 A に対して評価法Ⅱを適用した時の結果 B.

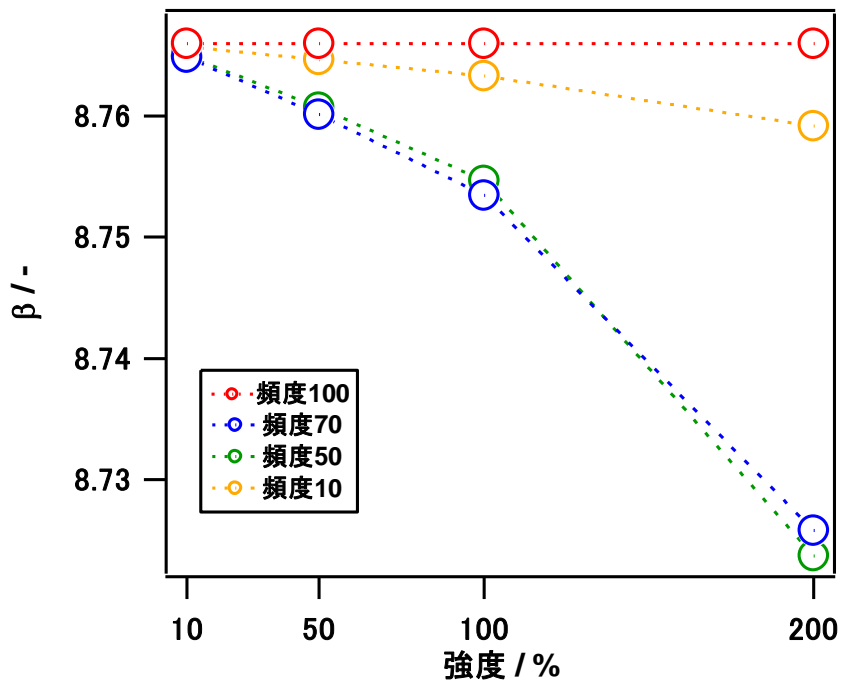


図 4.32 V-PCA の成分 A に対して評価法 II を適用した時の結果 A.

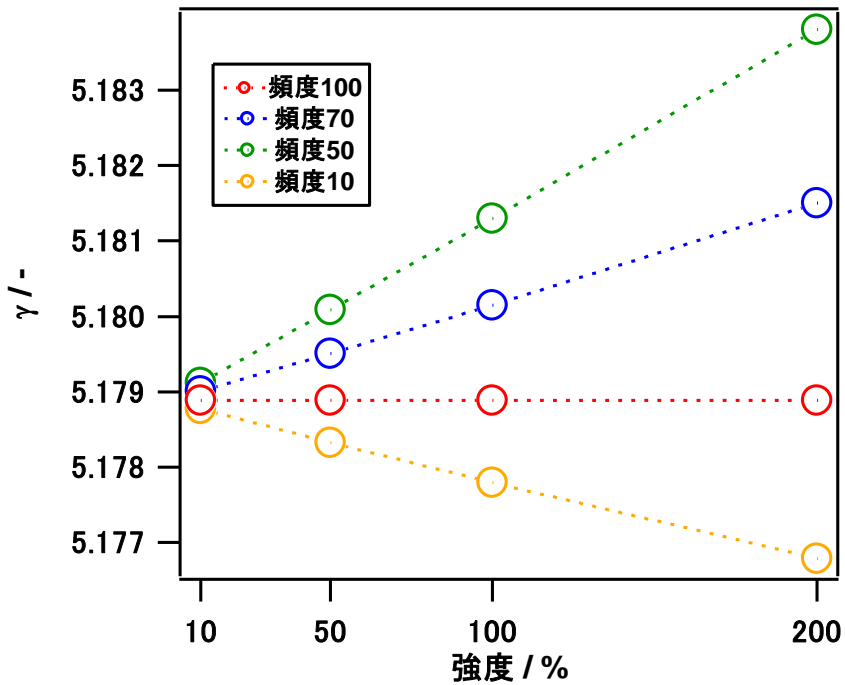


図 4.33 V-PCA の成分 A に対して評価法 II を適用した時の結果 B.

結果 a に対しては、V-PCA の結果 B 以外は似たような傾向を示した。強度が強くなるにつれ、 $\beta$  および  $\delta$  値は減少する。即ち、成分 A と成分 B の分離が進んでいると言える。減少の幅は頻度 10, 70, 50 の順で大きくなる。これは前述の通り、R-PCA では頻度 50 でデータのばらつきが最大になるため、ノイズがのっていないもう片方の成分との分離が果たされやすくなると考えられる。一方 V-PCA の結果 B はそれとは異なる傾向を示した。つまり、頻度 10 は R-PCA と同様の傾向を示したが、頻度 50, 70 では、頻度 100 のものより分離が困難になっている。

以上から、成分 A と成分 B の分離を決定するファクターが 2 つ存在することが予想される。即ち、

ファクター1：ばらつきが大きくなると分けやすくなる

ファクター2：ばらつきが大きくなると分けにくくなる

である。ファクター1 は上記のように、一成分のみ大きなばらつきが存在する程、他成分との分離が容易になることに起因するものである。ファクター2 に関しては、数値解析における本来の妨害要因であるデータのばらつきが解析を困難にするものである。V-PCA の結果 B はファクター2 が顕著に現れた例で、R-PCA の結果 A はファクター1 の序列である。V-PCA の結果 B が、ファクター2 の影響を大きく受けたのは、データのばらつきをそのまま見る V-PCA であることと、ノイズがのっているのは成分 A であるのに、着目しているのが成分 B であることが理由として挙げられる。つまり、着目している成分ではないもう一方の成分にばらつきがあったと考えられる。R-PCA の結果 B と V-PCA の結果 A はその中間例とみなすことができ、強度 100 を超えた後、頻度 50 と 70 の位置が逆転していて、強度が大きい程、ファクター2 の影響が小さくなり、頻度 50 が分けやすくなっていることが見て取れる。

次に結果 ab について以下の図 4.34-37 に示す。

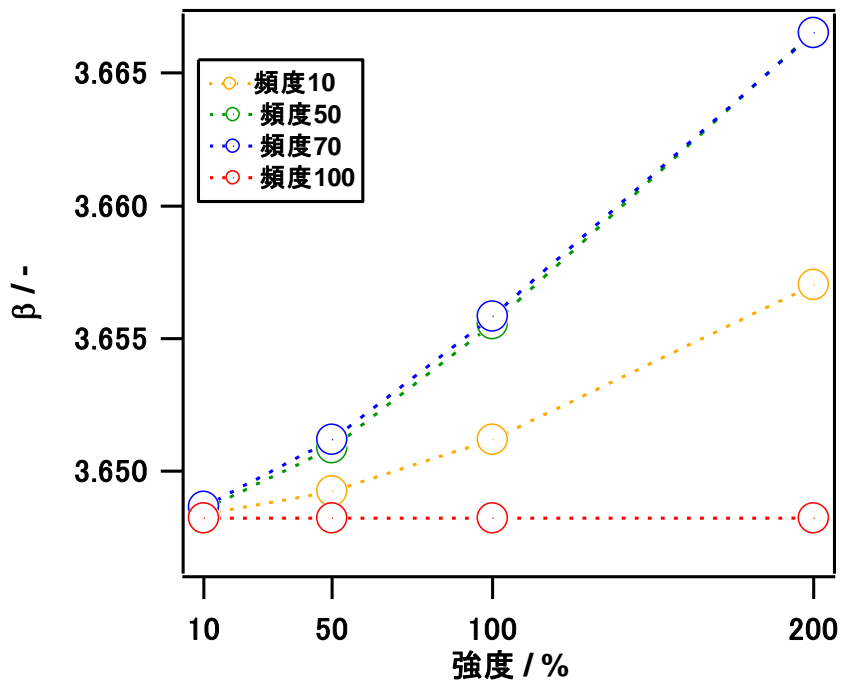


図 4.34 R-PCA の成分 AB に対して評価法 II を適用した時の結果 A.

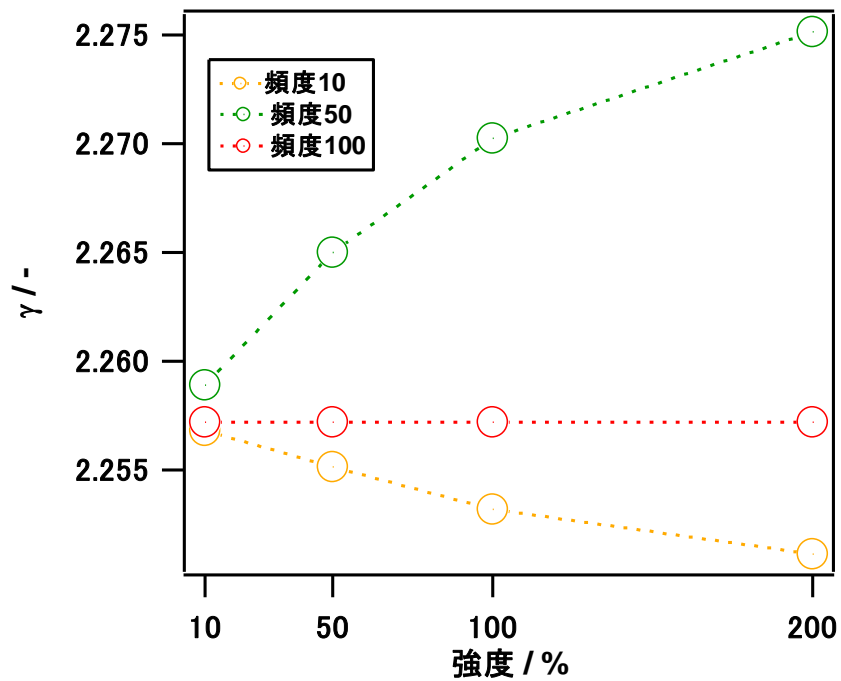


図 4.35 R-PCA の成分 AB に対して評価法 II を適用した時の結果 B.



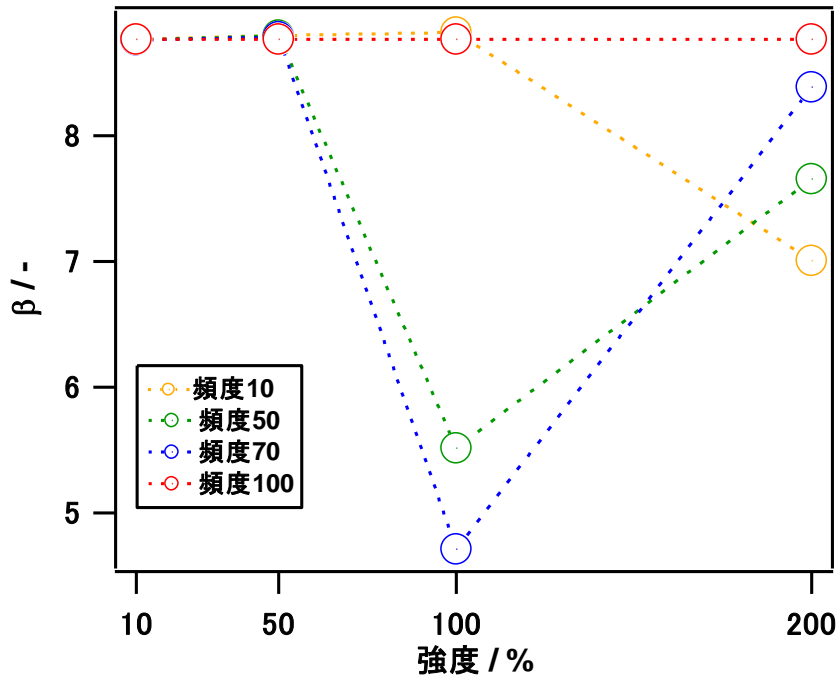


図 4.36 V-PCA の成分 AB に対して評価法 II を適用した時の結果 A.

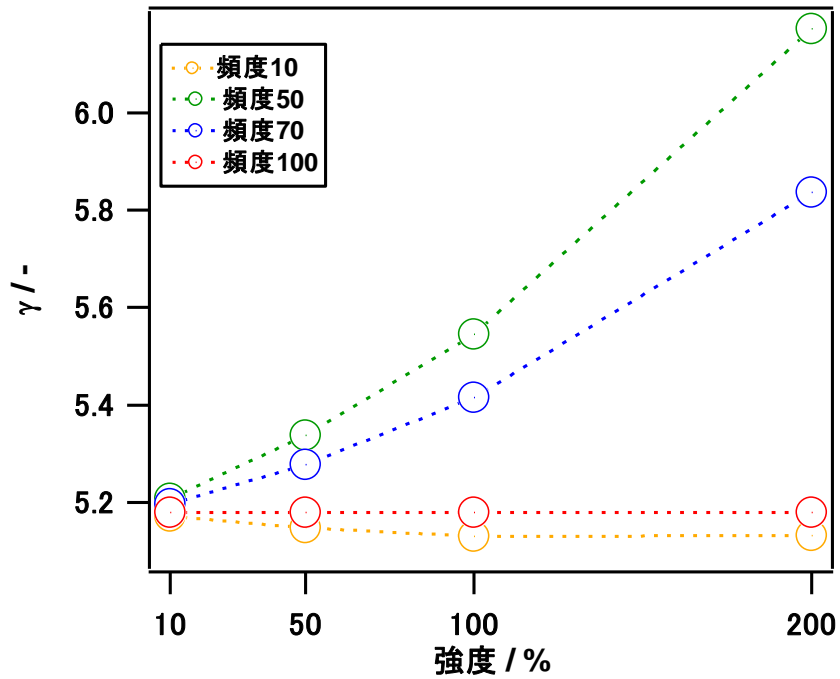


図 4.37 V-PCA の成分 AB に対して評価法 II を適用した時の結果 B.

結果 ab は、両成分に存在するピークにノイズ成分が付与されているが、成分 B のピークの方が強度が大きいため、ノイズはほぼ成分 B に載っていると見なすことができる。つまり、着目していない方の成分にノイズがのっているので、結果 a とは逆の傾向を示すのは当然であると考えられる。上述のファクターに関して言えば、結果 a と同様に、R-PCA の結果 A はファクター1、V-PCA の結果 B がファクター2、R-PCA の結果 B と V-PCA の結果 A はその中間である。

最後に評価法Ⅲについて考察する。評価法Ⅲでは、概して予想通りのグラフが得られた。すなわち強度を上げていくにつれ、加えて頻度が増すにつれて $\delta$  値も上昇した。これらグラフからノイズ成分の解釈にあたっては、その強度よりも頻度の方が重要因子となることが分かる。つまり、強度よりも頻度高くノイズがのってしまった方が、解析に悪影響を及ぼすことが予想される。ただし、図 4.41 に示すように、結果 ab における V-PCA では頻度 10, 50, 70 について異なる傾向を示している。この原因として挙げられるのは、分散と標準偏差によって平均化する R に比べて、V の計算結果にはより直接的に値のばらつきが反映される点と、成分 A にも成分 B にもノイズがのっていることで、仮想的な第一主成分にも第二主成分にも大きなばらつきが現れてしまったために、PCA の計算結果に大きな影響を与えてしまった点の二点である。

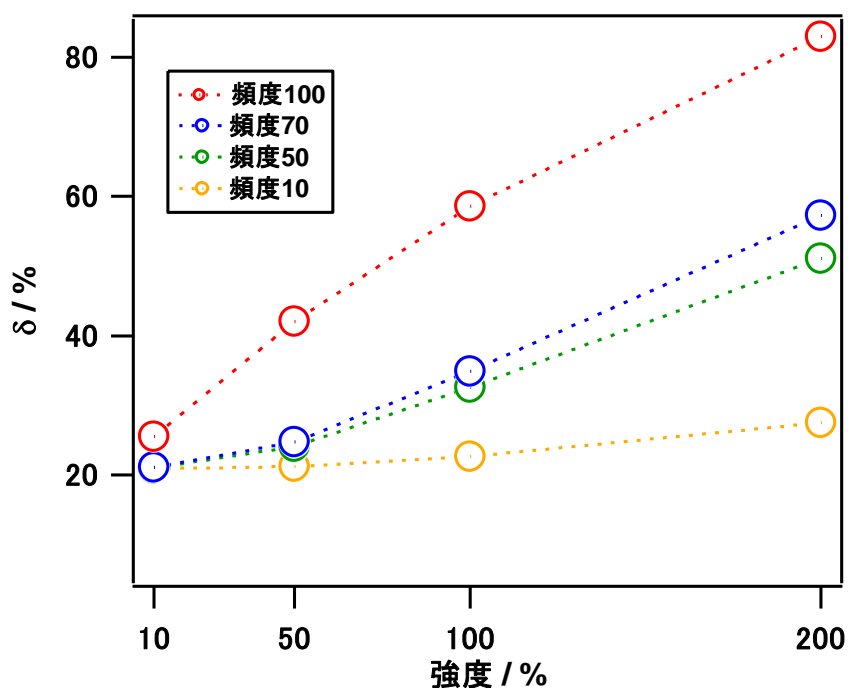


図 4.38 R-PCA の成分 A に対して評価法Ⅲを適用した結果。

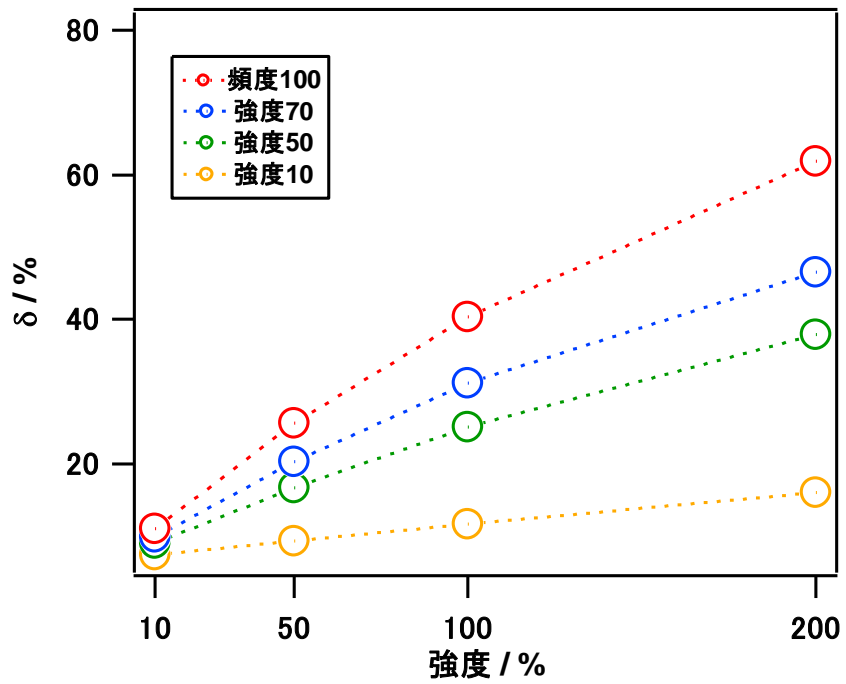


図 4.39 V-PCA の成分 A に対して評価法 III を適用した結果.

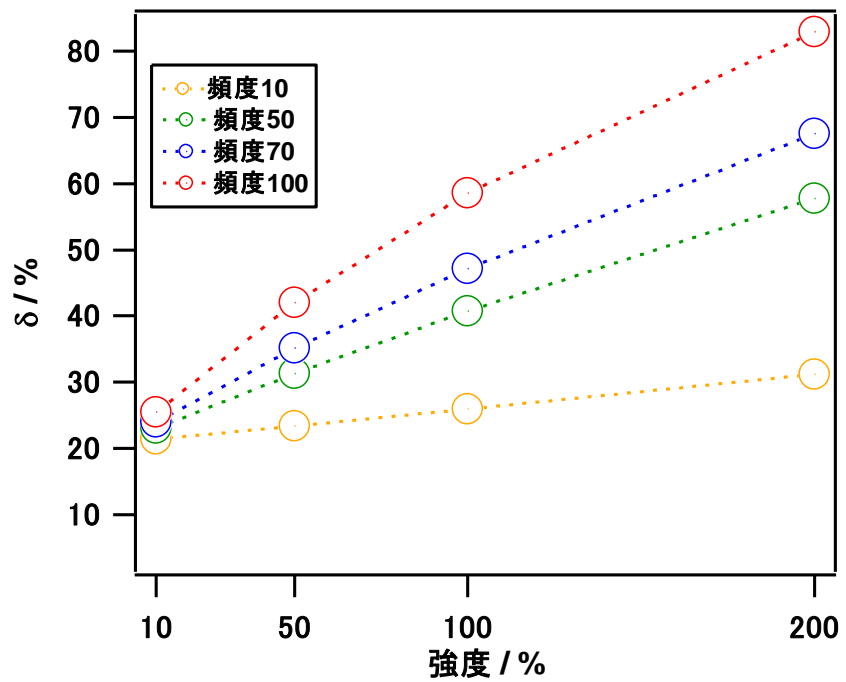


図 4.40 R-PCA の成分 AB に対して評価法 III を適用した結果.

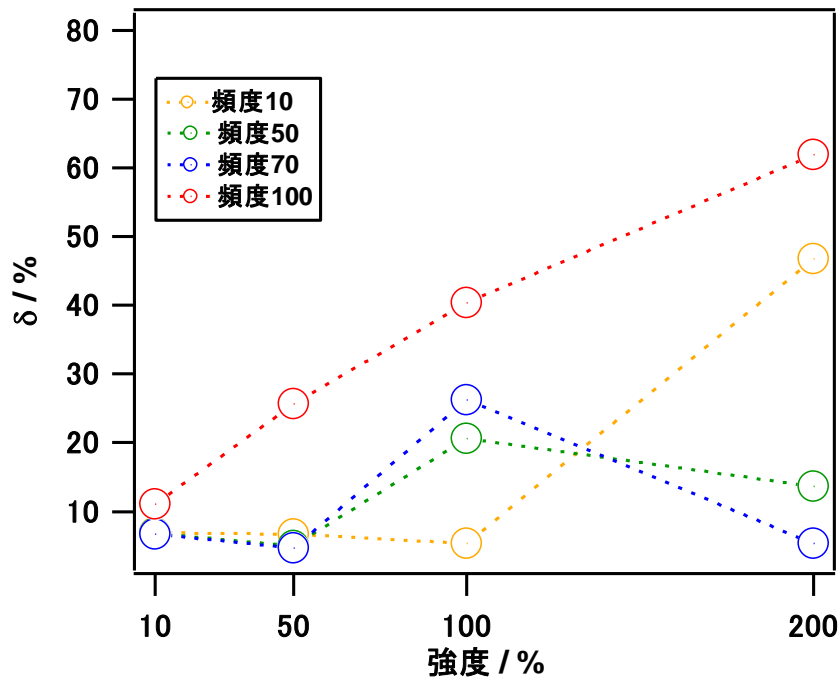


図 4.41 V-PCA の成分 AB に対して評価法 III を適用した結果.

以上の知見を基に、当初の目的であった、抑えるべきノイズ量について検討する。この検討に際して、マップの成分判定で得た情報を基準にした。マップの成分判定では、成分 A の元データに対して最小の値をとったものを成分 A 成分 B の元データに対して最小の値をとったものを成分 B と判定する。この手法で算出した値が著しく大きく、かつ得られたマップが目で見ても明らかに成分 A と成分 B を反映した成分に分かれていない主成分得点のマップを基準に、信号に対して抑えるべきノイズの量を見積もった。その基準として用いた主成分得点のマップは成分 A と B 両方にノイズがのった場合が多かったため、図 4.29 V-PCA の成分 AB に対して評価法 I を用いた算出結果のグラフを利用した。以下に抑えるべきノイズ量の範囲（点線より下の部分）を示した。プロットに付けた黒丸は、基準とした主成分得点マップで、黒丸の下限が許容できるノイズの上限であると判定した。図 4.42 より、強度が著しく大きいノイズの場合は頻度が 10 % でも有意な計算結果を与えない。一方で、ノイズの強度が信号強度の 10 % 程度である場合には、高い頻度でノイズがのっていても、数値解析によって、その影響を取り除くことができるということが示された。

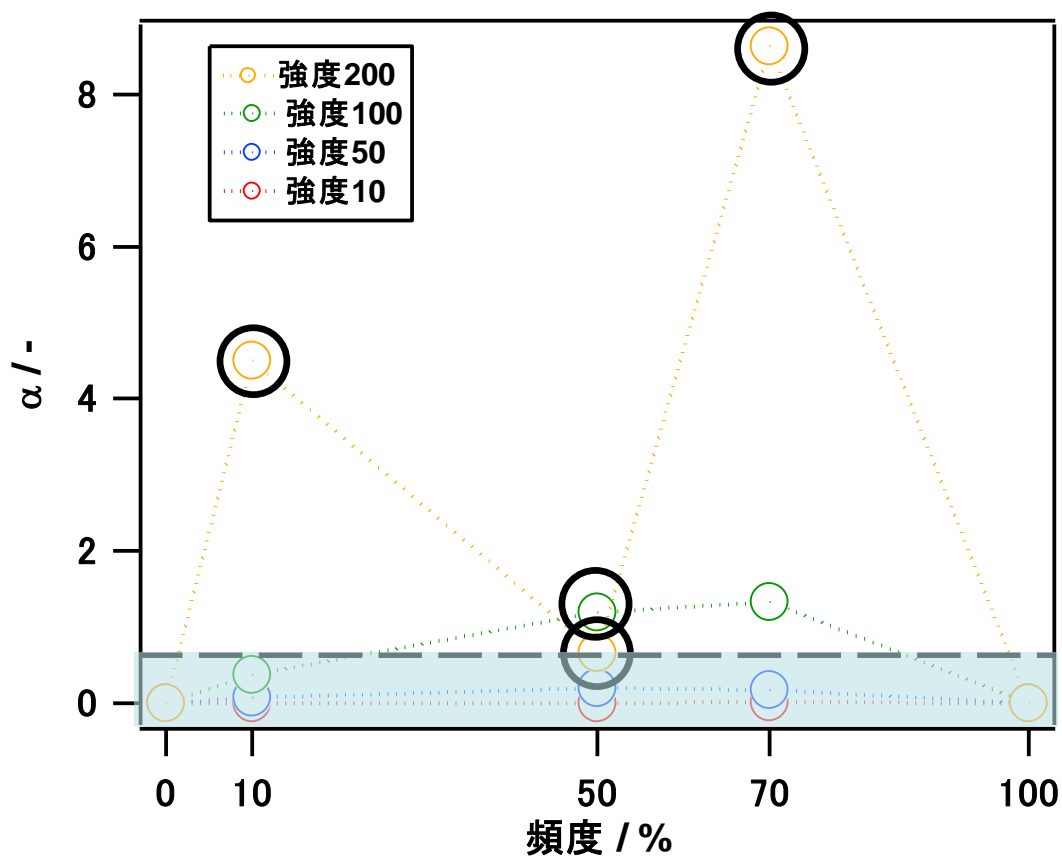


図 4.42 抑えるべきノイズ量の範囲：  
V-PCA の成分 AB に対して評価法 I を適用した結果（図 4.29）において  
水色で示した範囲を信号に対して抑えるべきノイズ量とした。

#### 4.7 測定データの再評価

これまで得られた数値解析に対する知見を基に、第 3 章で取得したデータに対してもう一度計算を試みた。今回は、計算結果に大きな影響を及ぼすことが明らかとなったノイズ成分である  $m/z$  69 の二次イオンピーク強度を、PCA と MCR 計算にかける元データから外した。また、生データをより直接的に反映して解析する分散共分散行列に基づく計算についてのみ行った。

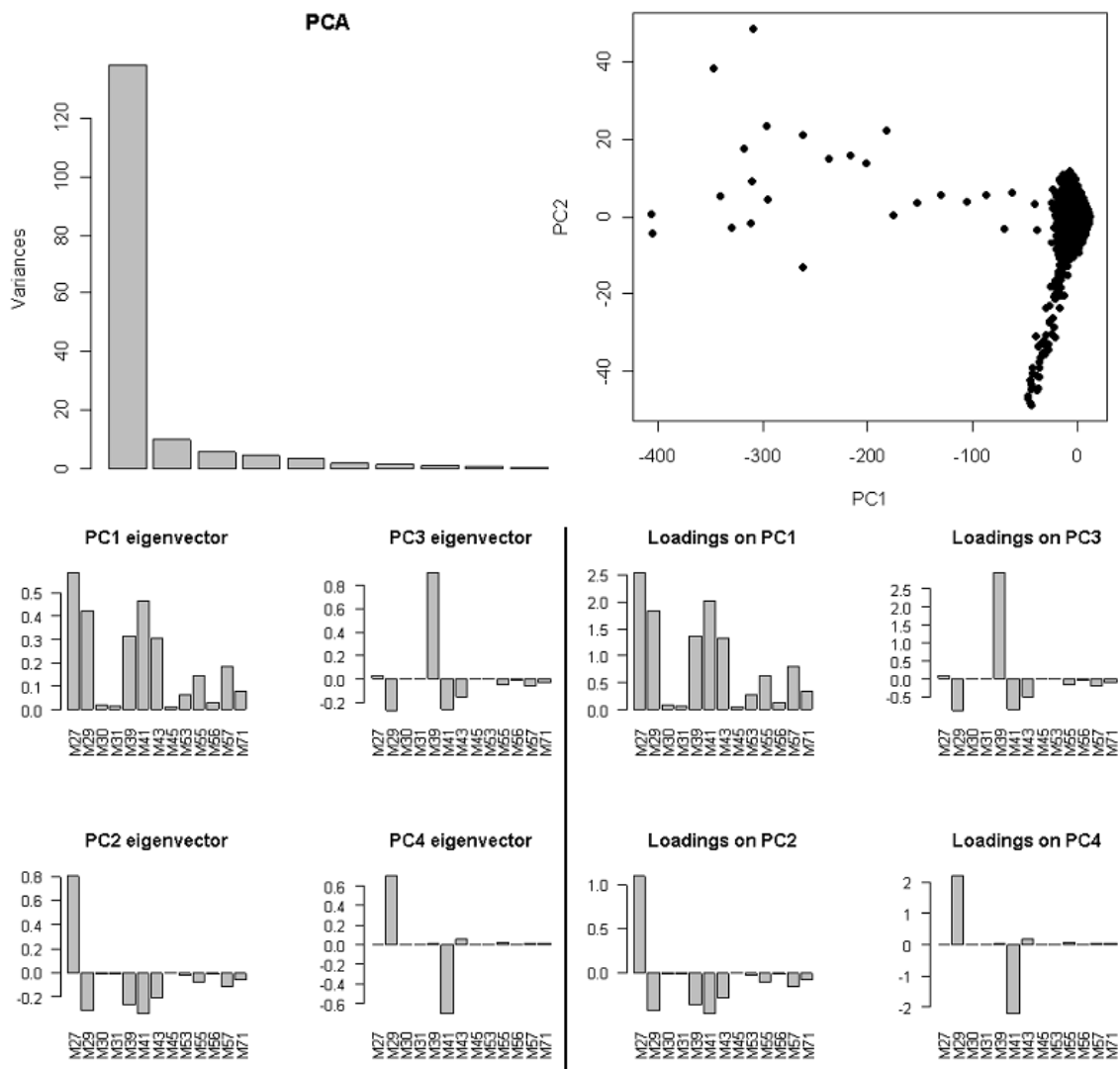


図 4.43 測定データの V-PCA 計算結果 (再適用) :  
 左上 : 寄与率, 右上 : 主成分得点プロット,  
 左下 : 固有ベクトル, 右下 : 因子負荷量.

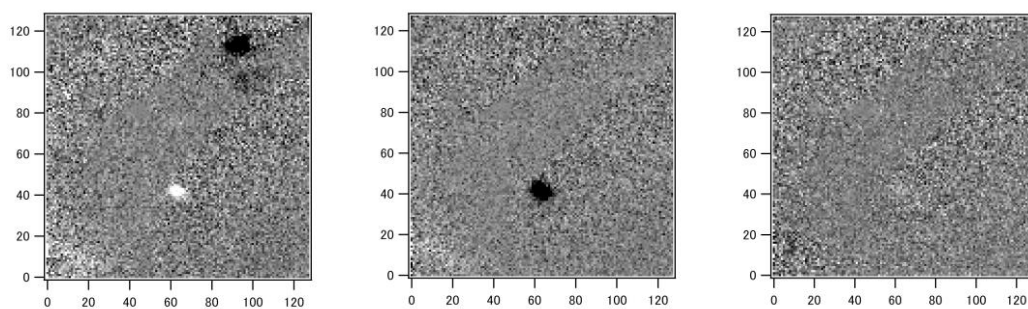
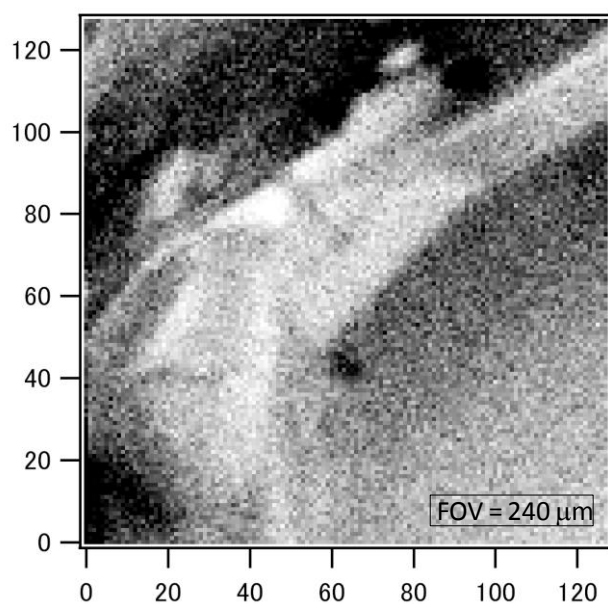


図 4.44 測定データの V-PCA 計算結果により得られたマップ (再適用) :

上 : 第一主成分,

下 : 第二主成分・第三主成分・第四主成分.

計算の結果, 第一主成分において, 試料の断面付近に OPP を反映していると考えられる分布の存在するマップが得られた. 寄与率のグラフからも分かるように, 第一主成分にほとんどの情報が集約されてしまったため, 第二主成分以降はノイズレベルのマップしか得られなかった.

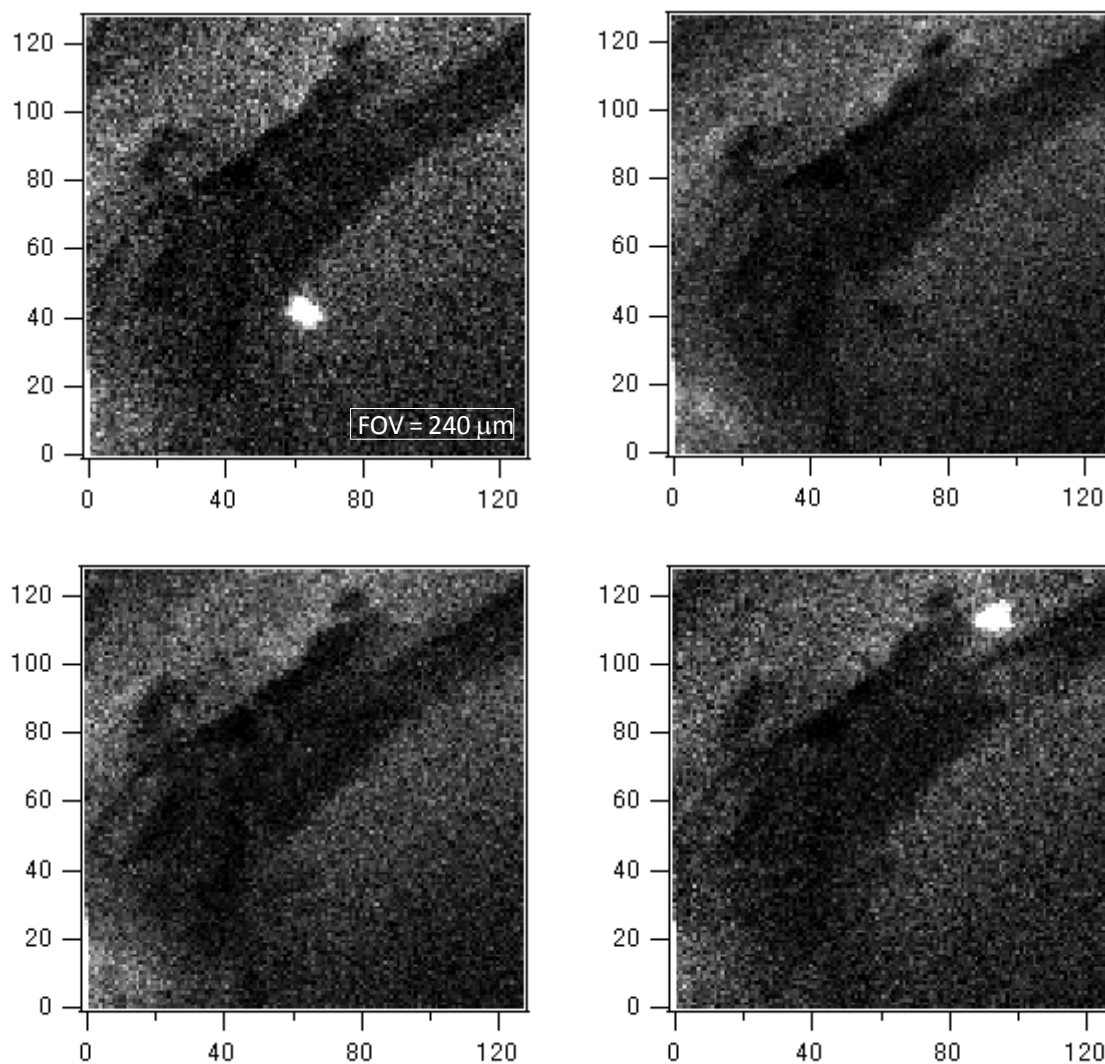


図 4.45 測定データの V-MCR 計算結果より得られたマップ (再適用).

MCR の結果からは、断面の各ポリマーに由来する分布が見られるような有意なマップは得られなかった。

$m/z$  69 のピークを除いて、再度数値解析を行うことでマップに多少の改善が見られたが、各ポリマーの層を反映した分布が得られなかった。 $m/z$  69 が妨害的信号強度として悪影響を及ぼしていたことは明らかであるが、それ以上にポリマー断面からの信号強度の絶対的な不足の影響が大きかった。



#### 4.8 まとめ

数値解析的アプローチにより二次元マップの空間分解能を保ったままで有意な分布情報を抽出することを企図し、測定データに対して多変量解析の PCA と MCR の数値解析を適用した。しかし、有意な分布を示す計算結果は得られなかった。この原因として、S/N 比不良、加工断面の構造情報損失、妨害成分の存在、の三点が挙げられた。この三点目の妨害成分ピークは、試料の特徴的ピークと近く、分離の難しい質量電荷比であり、数値解析に対して特に悪影響を及ぼしている可能性があった。そこで模擬データを利用して、これら原因について検討し、各解析手法の原理および計算過程を反映したマップを取得した。更に、数値解析により得られたマップの評価を定量的に行う手法を新たに提案し、その結果、信号に対して抑えられるべきノイズ量が明らかとなり、二次イオン信号強度に対するノイズ強度が高いことが、分布情報の抽出を阻害する主たる要因であることが判明した。模擬データのモデルスペクトルに適用した結果から、数値解析手法は高分子の ToF-SIMS マップの解析に有用な手法であることは明らかとなったが、一方で、実際の測定データに適用するにあたっては、まだいくらかの問題がある。特に、第 3 章で挙げられた二次イオン収率の革新的な向上の必要性が強まった結果となった。

〔参考文献〕

- [1] J. L. S. Lee, B. J. Tyler, M.S. Wagner, I. S. Gilmore and M. P. Seah, *Surf. Inter. Anal.* **41** (2009) 76.
- [2] 青柳 里果：『飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)データ解析へのケモメトリクスの応用』.
- [3] M.S. Wagner, D. J. Graham, B. D. Ratner and D. G. Castner, *Surf. Sci.*, **570** (2004) 78.
- [4] B. J. Tyler, *Appl. Surface Sci.*, **252** (2006) 6875.
- [5] 青柳 里果： *J.Mass.Spectrom.Soc.Jpn.* **Vol. 55** No. 1 (2007) 33.
- [6] 長谷川健, 尾崎幸洋：『分析化学』, **Vol. 54** No. 1, (2005) 1.
- [7] 加納 学：『主成分分析』 (1997-2002).
- [8] 宮田 庸一：『R を用いた主成分分析』 (2010).
- [9] TRAC-TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY. **Vol 12** Issue 8, (1993) 319.
- [10] J.-H. Wang, P.K. Hopke, T.M. Hancewicz, and S.L. Zhang, *Anal. Chimi. Acta* **476** (2003) 93.
- [11] 武藤 俊介：『分光スペクトルおよびエネルギーフィルター像への多変量解析の応用』.
- [12] 武藤 俊介：『多変量スペクトル分解法の基礎とスペクトラムイメージングへの応用』.
- [13] GNU project, The R Project for Statistical Computing, available from <<http://www.r-project.org/>> (2015.2.).
- [14] J. Jaumot, R. Gargallo, A.d. Juan and R. Tauler, *Chemomet. Intel. Lab. Systems*, **76** (2005) 101.
- [15] R. Tauler, Multivariate Curve Resolution Homepage, available from <<http://www.mcrals.info/>> (2015.2.).
- [16] K. Endo, N. Kobayashi, M. Aida and T. Hoshi, *Polym. J.*, **Vol. 28** No.10 (1996) 901.

## 第5章 3D MetA-SIMS

### 5.1 概要

本章では、第4章の4.6でその必要性を述べた「二次イオン（信号）強度の向上」を主たる目的として、特にGa-FIBで強度増強が確認されているMetA-SIMS[1]を、第2章で述べた三次元分析に取り入れ、新規性と独創性の極めて高い3D MetA-SIMSという手法を提案する。3D MetA-SIMSは、後述する通り、一般的なMetA-SIMSの二次元マッピングに実験操作的な工夫のみを加えることで、その適用範囲を三次元分析に拡張した手法であり、装置的な改良が一切必要ないことから、市販のSIMS装置においても用いることのできる汎用性の高い手法である。以下に、本手法の概要に関して記述した上で、実施した検証実験に基づく詳細な評価結果について記述し、本研究によりDual FIB ToF-SIMS装置を用いた高分子材料の三次元分析の実現性が高まったこと、ならびに方法論の確立がなされたことに関して記述する。

### 5.2 緒言

二次イオンマップの質の向上を図るため、多変量解析のPCAとMCRの数値解析を行った。しかし、有意な分布を示す計算結果は得られなかった。この原因として、S/N比不良、加工断面の構造情報損失、妨害成分の存在、の三点を挙げたが、中でもS/N比は最たる要因だと予想され、すなわち二次イオン収率の低さによる分析感度の低さは、SIMSによる高分子材料分析の最大の課題のひとつである。Ga-FIBを用いて高分子材料を分析した場合、高分子の構成分子は高いエネルギーをもつGaイオンの衝突によりフラグメント化を起し、試料の化学構造情報を多くもつ高質量分子イオンの強度が相対的に低くなってしまう。ここで、一原子あたりのエネルギーが低いクラスターイオンビームは、分子のフラグメント化を大幅に抑制し、SIMSによる有機物分析の感度を大きく向上させた。ところが、クラスターイオンビームは原理的に収束特性が悪く、空間分解能が最良でも10  $\mu\text{m}$ とGa-FIBには及ばないのが現状である[2]。一方で、Ga-FIBにおいても高感度な有機物分析（高質量分子イオンの高感度検出）が実現できる手法が存在する。それはMetal Assisted-SIMS、通称MetA-SIMSであり、分析面に金などの仕事関数が高い金属を蒸着させることで高質量の二次イオンを取得することができる[1]。ただし、このMetA-SIMSも、分析面へ、その都度金蒸着の必要性があることから三次元分析への適用は困難とされてきた。つまり、分析したい断面を削り出す度に、その断面に対する金蒸着のため真空装置からその都度取り出すという実験手順の手間が加わる上、一度装置外に取り出すため三次元分析の精確性に欠けてしまうこともあり得る。そこで本章では、Ga-FIBによる有機物分析で高感度化を可能とするMetA-SIMSを三次元分析に応用することで、高分子材料における高感度・高分解能を同時に実現する手法を提案し、その方法論的開発を行った。

### 5.3 3D MetA-SIMS

#### 5.3-1 MetA-SIMS

MetA-SIMS は 2002 年にベルギーの A. Delcorte と P. Bertrand のグループが開発した手法である [1, 3-9]. 以前からイオン化効率を高めようとする研究はなされてきたが, 従来法としては, 仕事関数の高い金属である金や銀などを基板とし, その上に分析したい試料をサブモノレイヤー程の非常に薄い膜を準備して測定していた. この方法であると, 試料作製の難しさに加え, 難溶性の物質や実試料表面の分析に対しては向かないものである. そのような問題を解決するにあたって開発された MetA-SIMS は, 従来法とは逆に, 分析したい試料の上に金などの金属を蒸着させることで二次イオン分析の高感度化を図ったものであり, 従来法とは変わらない効果が得られた.

MetA-SIMS の仕組みは, 基本的には解明されていないのだが, 構造の効果とイオン化剤としての効果の二点が考えられている. ポリマー上に, 二次イオン化効率が高く発揮される厚さの金属が蒸着された時, その形は島状構造を取ることが知られている. 構造の効果は, この島状構造によって, 一次イオンによるエッチングレートが上がるために, 結果として二次イオンの検出量が増加することに由来する. 一方, イオン化剤としての効果は, 分析対象物近傍に仕事関数の高い金属が存在することで, イオン化されやすくなるために二次イオン収率が向上する. MetA-SIMS によく用いられている金属である金 (Au) や銀 (Ag) のうち, Au は構造の効果が強く, Ag はその両方の効果の寄与があるという報告もある.

図 5.1 に示した概念図の通り, 金蒸着によって有機物の特徴的なピークの検出や感度増強が起こることで, 試料に対する情報が増えるため, 実試料測定に対して強力なツールとなりえる.

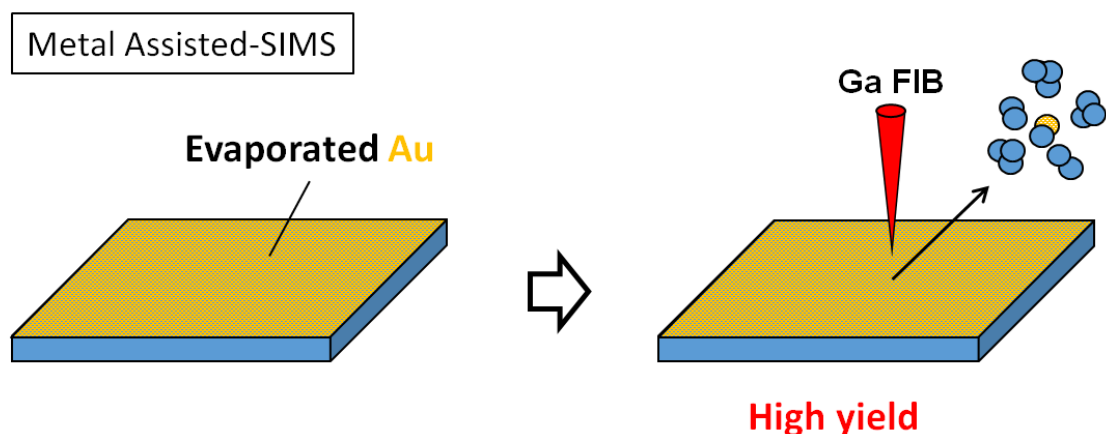


図 5.1 MetA-SIMS の概念図.

### 5.3-2 背面金板法

背面金板法とは、すなわち本章で提案する 3D MetA-SIMS の要素技術であり、申請者らが開発した手法である[10]。本手法の萌芽時期にはこの名で呼んでおり、英語名を付けるにあたって 3D MetA-SIMS と呼称した。

背面金板法は試料の背面に金板を配置することで実現する。材料内部の任意の面を精確に削り出す Shave-off 断面加工の操作と同時に、加工用の Ga-FIB がその試料背面の金板をスパッタし、加工した分析面に金蒸着が施される (図 5.2)。これはつまり、断面加工の度に分析面へメタルアシスト源が付与されるので、Shave-off 断面加工法によるダメージの少ない平滑な断面加工と、その断面に対する金スパッタ蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御とを同時に実現するものである。この背面金板法、すなわち 3D MetA-SIMS は、金板を試料の近辺に設置するだけで実現する、大変簡便で低コストかつユニークな手法である。更には市販の SIMS 装置においても簡単に応用することが可能であると考えられ、本手法の要素技術としての価値は非常に高いと言っても過言ではない。

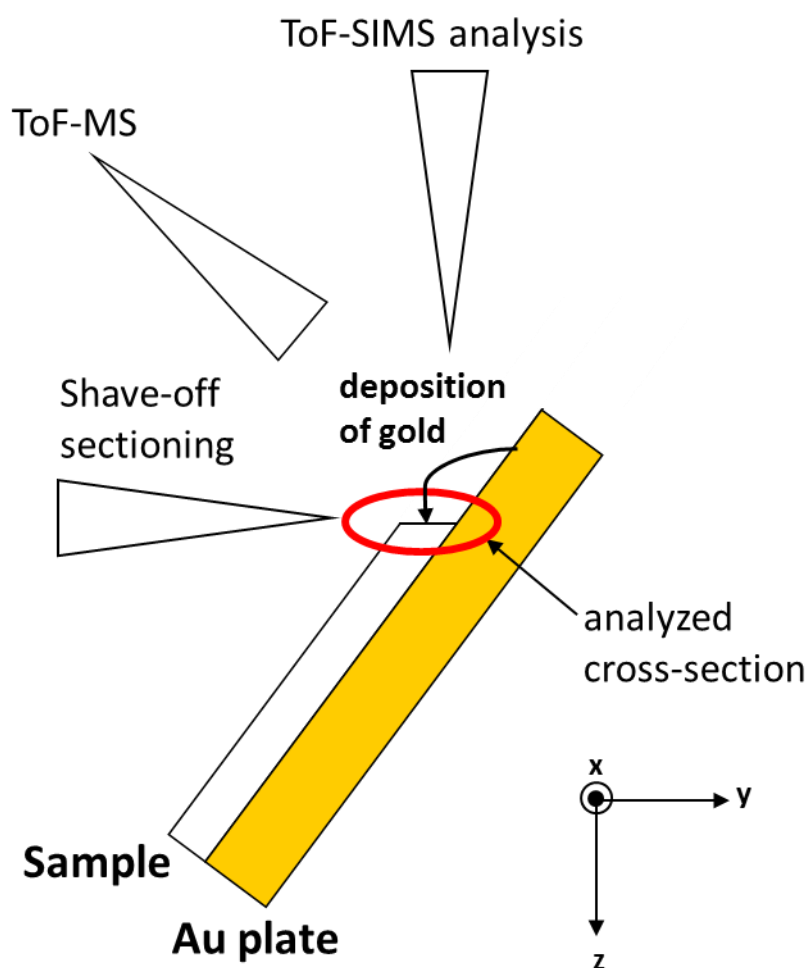


図 5.2 3D MetA-SIMS の概念図。

## 5.4 検証実験

ここでは提案した本手法に対して、検証実験を行うことで、3D MetA-SIMS の実現性を検討する。

### 5.4-1 目的と実験手法

本実験では、Ga-FIB による有機物分析で高感度化を可能とする MetA-SIMS を三次元分析に応用することで、高分子材料において高感度と高分解能を同時に実現することを目的とする。具体的には、電子回路材料の絶縁基材として多く用いられるカプトンフィルム (poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide) : PMDA-ODA (図 5.3), 厚さ 100 $\mu$ m) を試料として、背面に金板 (約 1 $\times$ 1 cm<sup>2</sup>, 厚さ 0.2 mm, Nilaco 社製) を配置し、試料一端を Shave-off 断面加工した。そして作製した断面に対して、XPS 測定および ToF-SIMS 測定を行った。

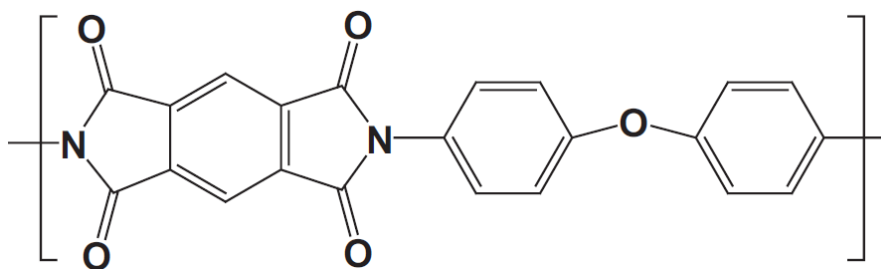


図 5.3 PMDA-ODA :

無水ピロメリト酸 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) から合成される。商品名 : Kapton-H.

#### 5.4-1\_1 評価手法

##### XPS 測定

Shave-off 断面加工を行って金が蒸着されたはずの断面に対して、XPS 測定をし、金の蒸着量を評価した。測定誤差の影響を排除するため、測定結果のピーク面積と相対強度から算出された金 (Au 4f) の濃度を、同様に算出された炭素 (C 1s) の濃度で割ることで規格化した。また、その相対強度から蒸着した金の平均膜厚を見積もった。

##### ToF-SIMS 測定

MetA-SIMS の効果を確認するために、ToF-SIMS 測定によって加工断面の二次イオン強度を評価した。測定条件は、ビーム加速電圧 20 keV、吸収電流 1 nA (パルス化前)、パルス幅 40 ns、パルス周波数 5 kHz で行った。測定時は金板を取り外し、また帯電補償のため、試料を銅板で挟みこんで  $320 \times 320 \mu\text{m}^2$  の範囲を測定した。二次イオン強度評価は、加工断面から  $35 \times 116 \mu\text{m}^2$  部分の測定データを抽出して行った。測定場所や ToF-MS にかける引き込み電圧等によって得られる二次イオン強度が変化するため、各測定前に、最も二次イオン強度が高くなるように、試料と ToF-MS の引き込み口の位置関係および ToF-MS にかける電圧等の測定条件の最適化を行った。

#### 5.4-1\_2 使用装置

##### FIB 加工および FIB による金蒸着

Shave-off 断面加工には SII ナノテクノロジー株式会社 (現: 株式会社日立ハイテクサイエンス) 製の SMI3050SE を用いた。ビーム加速電圧 30 kV、ビーム電流 10 nA、ビーム径  $2 \mu\text{m}$  の条件で加工した。加工体積は約  $38 \times 28 \times 70 \mu\text{m}^3$  である。

##### XPS による金蒸着量評価

走査型 X 線光電子分光装置は、ULVAC-PHI 社製の PHI Quantera SXM™ を使用した。用いた X 線は単色化した Al K $\alpha$  線 (15 kV, 1.25 W)、分析領域は  $10 \mu\text{m} \phi$ 、分析時間は 83 分、取得したスペクトルは C1s および Au4f である。

##### ToF-SIMS による二次イオン強度評価

ToF-SIMS 測定は、当研究室自作の Dual FIB ToF-SIMS 装置で行った。

### 5.4-1\_3 実験条件

実験条件は図 5.4 に示す 3 パターンを設定した。すなわち、照射 FIB から見て試料の背面に金板を配置し加工を行い、試料を通過した FIB により金板がスパッタされ加工断面へ金蒸着が施されたもの（条件 b）、断面加工および金蒸着させた後、その断面上部の金板を一定時間スキャンして追加の金蒸着を施したもの（条件 c）、そして対照実験（条件 a）である。追加加工における（条件 c）ビーム照射条件は次の通り。加工断面から約 10  $\mu\text{m}$  上部を、およそ 34（幅） $\times$ 16（高さ） $\mu\text{m}^2$  を 1800 秒程度照射した。

試料：カプトンフィルム 70 $\mu\text{m}$ 厚 Au板は取り外し可能  
加工体積：約 38  $\times$  28  $\times$  70  $\mu\text{m}^3$   
加工：SMI3050SE装置  
条件：30 keV, 10 nA

各分析ではAu板を取って測定

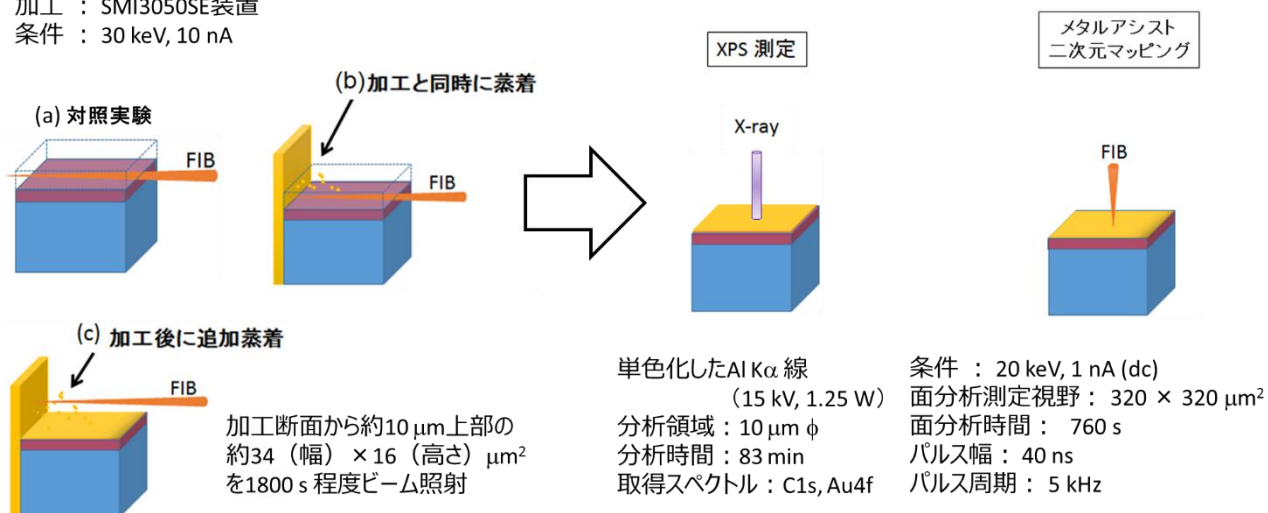


図 5.4 本実験条件.



## 5.4-2 結果と考察

### 5.4-2\_1 XPS 測定

図 5.5 に加工断面の XPS 測定結果 (ワイドスペクトル) を, 図 5.6 に各断面の金蒸着量の比較を示す. 図 5.6 は各条件における Au 4f のピーク面積を C 1s のピーク面積で割ることで規格化した. これより, 背面金板から加工断面へ金が蒸着されたことが確認された. そして断面加工の後, その断面上部の位置にあたる金板をスキャンした場合 (条件 c) においては, 金蒸着量が大幅に増加することが示された. より詳細には, 図 5.6 より断面加工だけ行ったもの (条件 b) の約 10 倍の金が蒸着されていた. そこで, この相対強度を用いて蒸着した金の平均膜厚を見積もった.

XPS でのスペクトル強度を表す基本式は次式で表される [11-12].

$$dN = I_0 F(E) \sigma(\alpha) \rho(z) (A / \cos \theta) \exp(-z / \lambda(E) \cos \theta) dz \quad (\text{式 1})$$

$N$ : 検出される光電子の数,  $I_0$ : X 線強度,  $F(E)$ : 検出効率,  $\sigma(\alpha)$ : 光イオン化断面積,  $\rho(z)$ : 密度,  $A$ : 試料表面法線から角度  $\theta$  の法線方向にある開口面積,  $\lambda(E)$ : 平均自由行程

対象元素の濃度が一定値  $\rho$  である場合は  $z = 0$  から  $\infty$  まで簡単に積分ができ次式が得られる.

$$N = I_0 A F(E) \lambda(E) \sigma(\alpha) \rho \quad (\text{式 2})$$

深さ  $z$  を境とする表面層と下地の 2 層からなる試料について, 表面層のみに含まれる成分 S と下地にのみ含まれる成分 B のそれぞれから得られる光電子ピークの強度を  $N_S$ ,  $N_B$  とすると, それらの強度比は

$$\frac{N_S}{N_B} = \frac{F(E_S) \lambda(E_S) \sigma_S \rho_S \{1 - \exp(-z / \lambda(E_S) \cos \theta)\}}{F(E_B) \lambda(E_B) \sigma_B \rho_B \exp(-z / \lambda(E_B) \cos \theta)} \quad (\text{式 3})$$

で表される. ここで, 両光電子の平均自由行程がほぼ等しいと仮定すれば, 平均膜厚は光イオン化断面積, 密度, そして金 (Au 4f) と炭素 (C 1s) の強度比から見積もることができる. これより, 断面加工のみ (条件 b) の場合は 0.12 nm, 加工後に追加蒸着 (条件 c) した場合は 0.96 nm と算出された. この値は, 蒸着された金が均一ではなく, 島状成長していることを示唆しており, さらに蒸着金は Volmer-Weber 成長に沿って三次元的なナノ構造を作っていると考えられる [6].

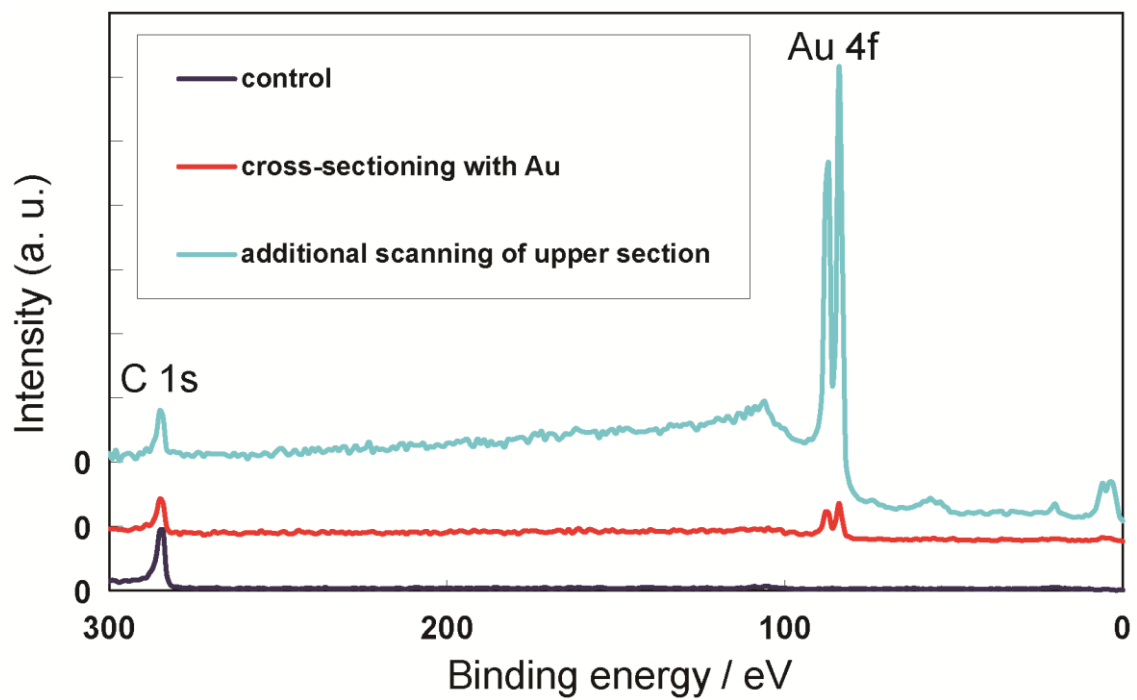


図 5.5 カプトンフィルムの Shave-off 加工断面に対する XPS 測定結果 (ワイドスペクトル) :  
 青線 : 対照実験 (条件 a), 赤線 : 加工と同時に金蒸着した時 (条件 b),  
 水色線 : 断面加工後に追加蒸着した時 (条件 c).

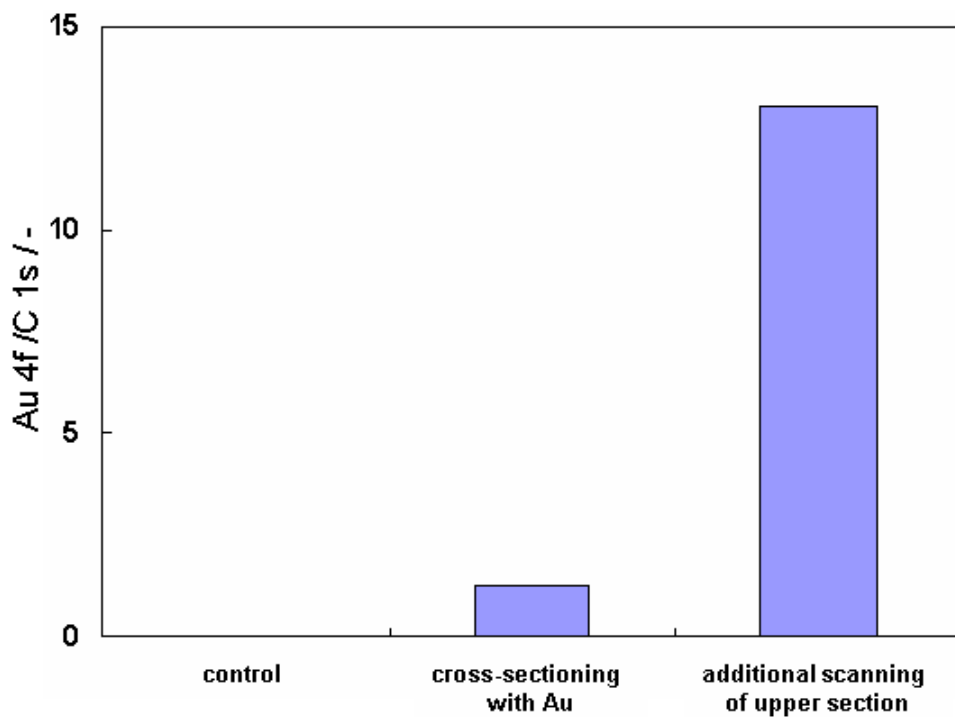


図 5.6 各条件における Shave-off 加工断面の金蒸着量の比較：  
各条件における Au 4f のピーク面積を C 1s のピーク面積で割ることで規格化した、  
左から条件 a, b, c.

#### 5.4-2\_2 ToF-SIMS 測定

図 5.7 に得られた質量スペクトルを示す。金蒸着のない場合（条件 a）のスペクトルは質量電荷比 ( $m/z$ ) 70 以下のフラグメントイオンが僅かに見られるのみであった。 $m/z$  70 以上においては、ノイズと区別できない程度のピークしか得られていない。一方、金蒸着がある場合（条件 b および c）は、二次イオン強度の大幅な向上が確認された。特に、 $C_7H_7^+$  ( $m/z$ 91) のピークを例にとると、およそ 10 倍の感度増強が見られた。また、二次イオン収率を計算すると、 $4 \times 10^{-5}$  であり、第 3 章 3.5 において算出された  $5 \times 10^{-6}$  と比較すると、1 桁向上している。しかし、背面金板を設置した時、断面加工をただけの場合（条件 b）と断面加工後に上部の金板をスキャンして追加の金蒸着をした場合（条件 c）を比較しても、二次イオン強度に大きな変化は見られなかった。ここでひとつ考慮すべきことは、加工と同時に金蒸着を行った場合、金蒸着される瞬間は「Shave-off 断面加工走査における加工操作の、指定した加工断面位置である最後の一行のみ」ということである。つまり、断面加工と同時に蒸着された金は、次の瞬間には加工のビームによって削り飛ばされてしまう。この事実は、背面の金からの蒸着量が常に一定であるという、利点としても考えられるが、二次イオン強度を増強するだけの金の量が断面にのらないという問題点でもある。A. Prabhakaran らの報告によれば、蒸着金の膜厚相当が 1–8 nm の間では膜厚の増加と共に二次イオン強度も増強し、膜厚相当 8 nm で最大値を迎えた後、その二次イオン強度は定常となるか、あるいは減少するという [7]。さらに最大値をとる二次イオン強度は、金蒸着を施さない場合に比べておよそ 2 桁増加する。最適な金の蒸着膜厚が 8 nm であるとすれば、本実験の ToF-SIMS 測定結果では、まだ強度向上の飽和に達する前であり、蒸着膜厚（相当）が不十分であると考えられ、少なくともこれ以上の二次イオン強度の感度増強が見込めるはずである。また、ここで予想される金の膜厚は、XPS の項で算出した平均膜厚結果とも良く一致している。したがって、加工のみ（条件 b）では金の蒸着量は不十分であり、しかし、本実験における追加加工（条件 c）による金の蒸着量でも不足であったと考えられる。

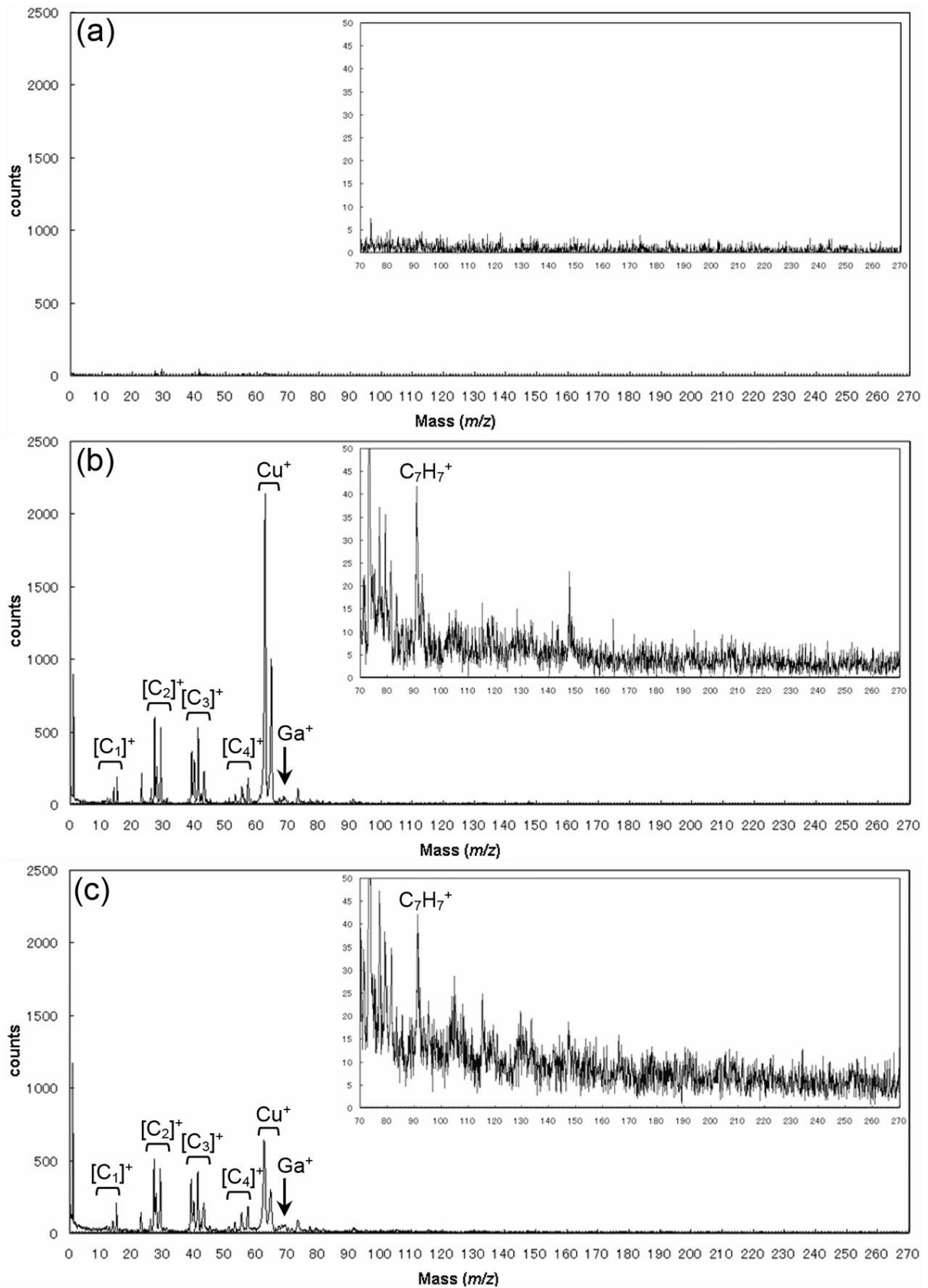


図 5.7 カプトンフィルムの Shave-off 加工断面に対する質量スペクトル：上から条件 a, b, c.

### 5.4-3 まとめ

**Shave-off** 断面加工ビームから見て、試料後方に金板を配置して断面を作製すると、加工断面に金板からの金蒸着が確認された。さらに、加工断面位置よりも上部の金板をスキャンすることで、より多くの金を断面に蒸着することが可能であることが分かった。また断面への金蒸着により、**MetA-SIMS** による二次イオン強度の向上が示された。しかし、**XPS** 測定結果より見積もった平均膜厚からも、本実験において断面に蒸着された金の量は不十分であると考えられ、更なる二次イオン強度の向上が見込まれる。膜厚条件が最適化されれば、第3章で述べている、二次イオン信号強度の2~3桁の向上という目標に大きく近づける。背面金板と試料との距離やビーム照射条件、特に追加加工をする場合のビーム照射位置やビーム条件等を最適化することで、メタルアシスト源の付与効率が向上し、さらなる高感度化となることが期待される。

## 5.5 結言

**Ga-FIB** による有機物分析で高感度化を可能とする **MetA-SIMS** を三次元分析に応用することで、高分子材料における高感度・高分解能を同時に実現する手法を提案した。その手法の効果を確かめるために、**Shave-off** 断面加工ビームから見て、試料後方に金板を配置して断面を作製すると、その加工断面に金蒸着されていることが確かめられ、また二次イオン強度の向上が示された。このことは、**MetA-SIMS** を三次元分析に応用可能であることを強く示唆しており、**3D MetA-SIMS** の実現性が高いことが分かった。

〔参考文献〕

- [1] A. Delcorte, N. Medard and P. Bertrand, *Anal. Chem.* **74** (2002) 4955.
- [2] 松尾 二郎：『戦略的創造研究推進事業 CREST（平成 19—25 年）研究終了報告書』.
- [3] A. Delcorte and P. Bertrand, *Appl. Surf. Sci.*, **231-232** (2004) 250.
- [4] A. Delcorte, S. Yunus, N. Wehbe, N. Nieuwjaer, C. Poleunis, A. Felten, L. Houssiau, J. J. Pireaux and P. Bertrand, *Anal. Chem.*, **79** (2007) 3673.
- [5] N. Wehbe, A. Heile, H. F. Arlinghaus, P. Bertrand and A. Delcorte, *Anal. Chem.*, **80** (2008) 6235.
- [6] L. Nittler, A. Delcorte, P. Bertrand and H. N. Migeon, *Surf. Interface Anal.*, **43** (2011) 103.
- [7] A. Prabhakaran, S. Yunus, N. Wehbe, P. Bertrand and A. Delcorte, *Interface Anal.*, **43** (2011) 74.
- [8] L. Nittler, A. Delcorte, P. Bertrand and H. N. Migeon, *Surf. Interface Anal.*, **45** (2013) 18.
- [9] J. D. DeBord, A. Prabhakaran, M. J. Eller, S. V. Verkhoturov, A. Delcorte, E. A. Schweikert, *I. J. Mass Spectrometry*, **343-344** (2013) 28.
- [10] A. Yamazaki, T. Tobe, S. Akiba and M. Owari, *Surf. Interface Anal.* **46** (2014) 1215.
- [11] 日本表面科学会 編：『X 線光電子分光法』, 丸善 (1998).
- [12] 尾張 真則：『表面分析基礎講座－4. X 線を利用した表面分析法－』, 日刊工業新聞社.

## 第 6 章 3D MetA-SIMS の高精度化

### 6.1 概要

前章で 3D MetA-SIMS の実現性が高まったところで、本章では 3D MetA-SIMS の高精度化について基礎的な検討をした。Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的とした実験を行った。特に、メタルアシスト源である金の付与効率を向上させるために、背面金板と試料との距離やビーム照射条件、追加加工をする場合のビーム照射位置やビーム条件等の最適化をシミュレーションおよび実験によって目指した。

### 6.2 緒言

前章において、Ga-FIB による有機物分析で高感度化を可能とする MetA-SIMS を三次元分析に応用することで、高分子材料における高感度・高分解能を同時に実現する、3D MetA-SIMS という手法を提案した。そしてその手法の有効性を示したことで、Dual FIB ToF-SIMS 装置による Shave-off 断面加工法を用いた高分子材料の三次元分析の実現に近づいた。しかし、まだいくつか課題が残っている。まず、質量電荷比 70 以上の二次イオン強度に関してまだ増強の余地があり、これよりメタルアシスト源の付与効率を高めるべき金板と試料（加工断面）との距離やビームの電流量や照射位置・時間の最適値を求める必要がある。次に、Shave-off 断面加工を、Dual FIB ToF-SIMS 装置で行っておらず、ビームと試料の位置や角度等、未知な部分がある。そして、断面加工と同時の金蒸着による二次イオン強度の増強は確認されたが、ピークの同定が不十分であることは否めず、さらに同定されたピークに対する二次イオンマップが取得できていないということである。そこで本章では、Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的として、断面加工後の金の追加蒸着を想定して、最適な Shave-off 断面加工ビームの照射条件を決定し、3D MetA-SIMS の高精度化を図る。



### 6.3 金蒸着分布シミュレーション

Shave-off 加工断面に対する、追加金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的として、Shave-off FIB を背面金板のみに短時間照射して断面に金蒸着した場合のシミュレーションを行い、その妥当性を確かめるために共焦点顕微鏡によって実測した。次に、そこで得られた照射条件を基に、Dual FIB ToF-SIMS における Ga-FIB カラムと背面金板ならびに加工断面の機械的な位置関係を考慮した実験を計画し、ToF-SIMS 測定によって、二次イオン強度の増強確認とピークの同定、そして二次イオンマップによって分布を観察する。

#### 6.3-1 計算結果

ビームを金板に照射した時、金がスパッタされてビームの方へ蒸着分布する形は角度分布 (cos 則) に従うとして、シミュレーションをした。そして実測として、図 6.1 に示すような条件を設定し Ga-FIB を照射、Si 基板上に金を蒸着させて共焦点レーザー顕微鏡 (高さ分解能 0.5 nm, 測定レーザー波長 408 nm) を用いて観察した。シミュレーションの結果と共焦点レーザー顕微鏡による実測結果を図 6.2 に示す。

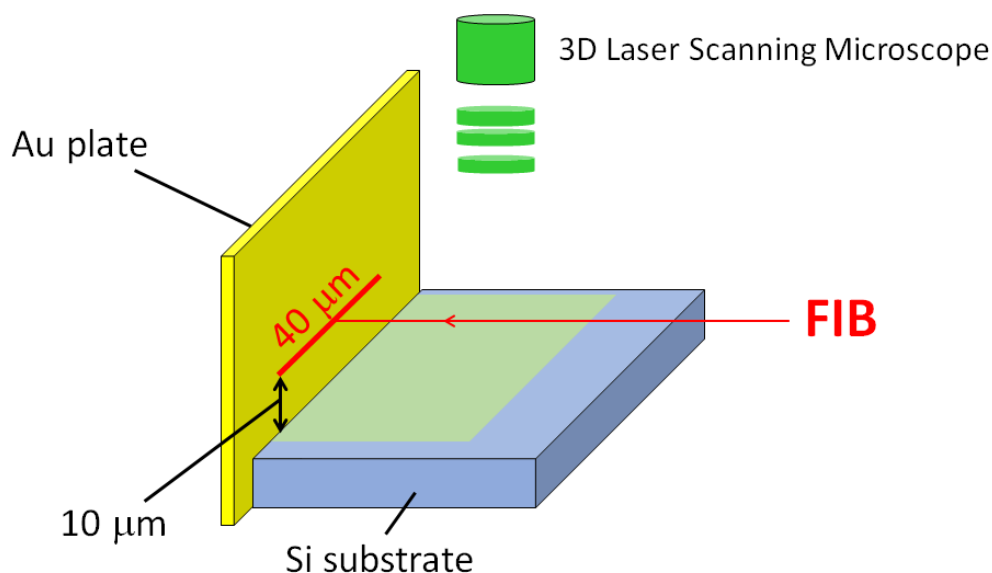
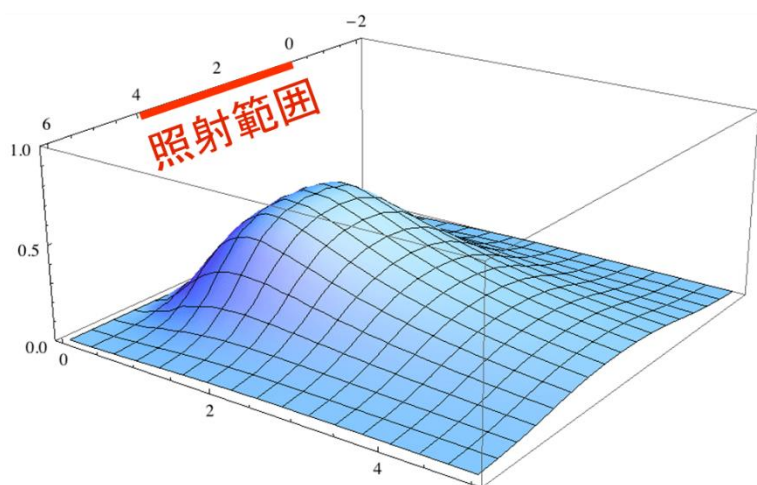
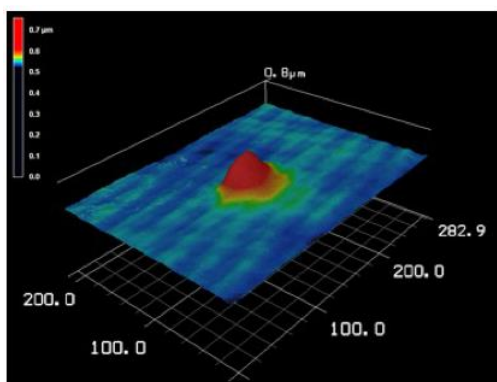
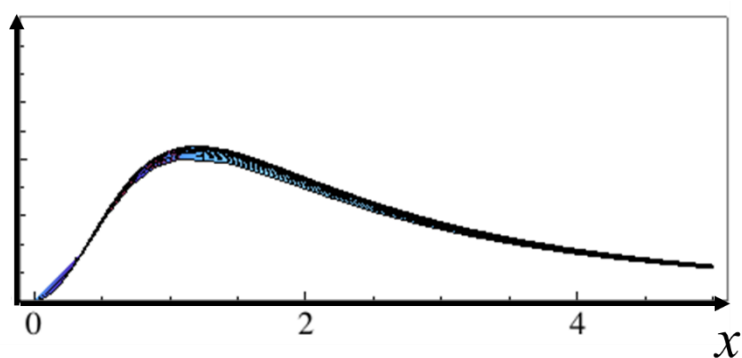


図 6.1 共焦点レーザー顕微鏡を用いた実測に対して設定した FIB 照射条件。



計算結果



実測結果

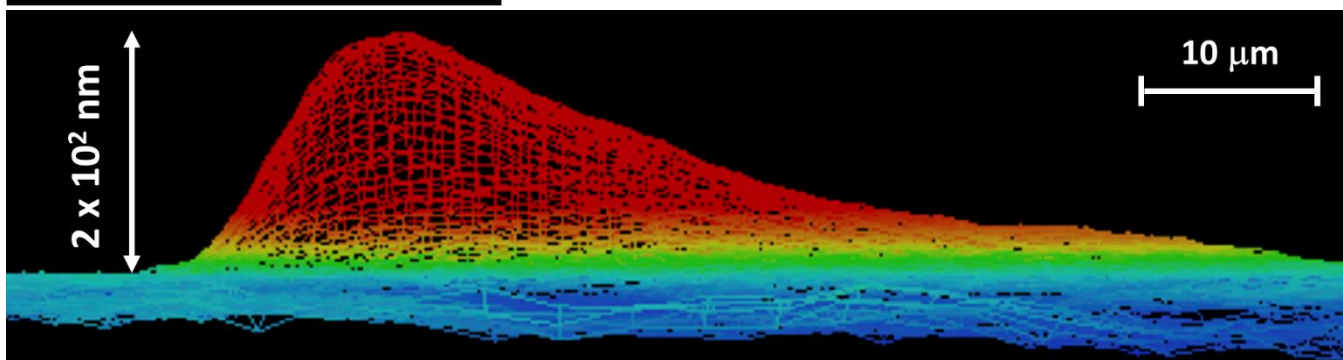


図 6.2 シミュレーションの結果（上 2 図）と共焦点レーザー顕微鏡による実測結果（下 2 図）。

シミュレーション結果と実測結果を比較すると、分布の形がよく一致した。この結果、シミュレーションの妥当性が確かめられた。

### 6.3-2 二次イオン強度評価

Dual FIB ToF-SIMS 装置における試料台周辺の機械的位置関係は、第 2 章 2.5 に記した通りだが、中でも最も考慮すべきなのは、試料台と ToF チューブの位置関係である。水平面から  $30^\circ$  に傾いた試料台は ToF の引き込み口とほぼ正対しているが、ゴニオメータを  $45^\circ$  にあおった時、本装置においては機械的に最も感度が良くなる。しかし、シミュレーションの実測で用いた条件の試料 (図 6.1) だと、ToF-SIMS 測定の際に背面に配置した金板が、Pulse ビームの陰になってしまう可能性がある。そこで、以下に記述する通り、本装置に適するように試料を作製した。

#### 6.3-2\_1 目的と実験方法

本実験ではシミュレーション結果の有効性を検討することを目的とする。具体的には、図 6.3 のような試料を作製し、シミュレーション結果を基に割り出した条件で Ga ビームを金板に照射してスパッタ蒸着させ、ポリスチレン (PS : 図 6.4) の二次イオン強度の増強の確認とイオンマップの取得を目指す。Shave-off ビーム照射の際には、シミュレーションの状況に近づけるため、図 6.5 に示すように  $30^\circ$  の傾きをなくした。しかし ToF-SIMS 測定においては、感度を最大限得るために、本来の試料台の角度で、かつゴニオメータで  $45^\circ$  にあおって行った。PS は Si 基板 (半径約 6 mm の円盤状) に 0.1 wt% の PS トルエン溶液をマイクロシリンダーで  $10 \mu\text{L}$  滴下した。PS の厚さは最大で  $10 \mu\text{m}$  と見積もられる。

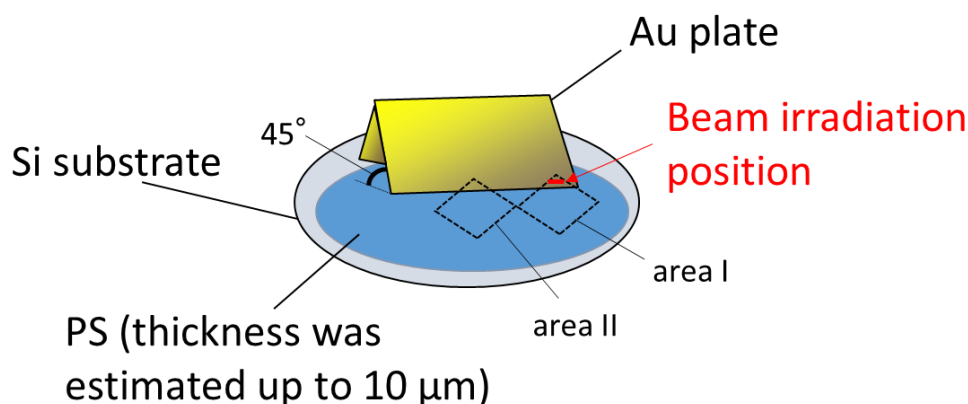


図 6.3 本実験の試料概念図。

PS :  $m/z$  27, 29, 39, 41, 43, 51, 63, 77, 91, 103, 115, 128, 152, etc.

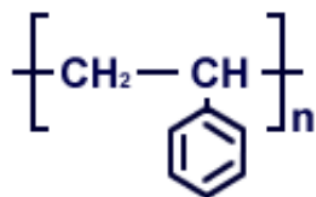


図 6.4 ポリスチレンの特征的ピークの質量対電荷比および構造式.

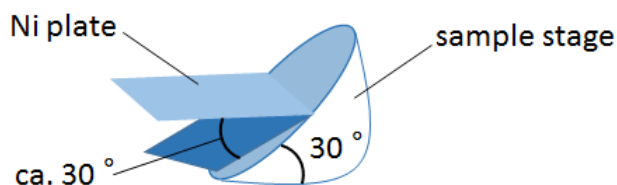


図 6.5 試料台の角度補整 :

Ni 板を折り曲げて設置して試料台の傾きを補整した.

### 6.3-2\_2 金蒸着のビーム条件と ToF-SIMS 測定

Shave-off ビームの照射条件は、金板と試料のある面の角度がおよそ  $135^\circ$  であり、その角度を考慮して決定した。PS 表面から  $50 \mu\text{m}$  上部の金板を、 $100 \mu\text{m}$  幅で 1500 秒、電流値およそ  $1.2 \text{ nA}$  にて照射し金蒸着させた (area I)。

ToF-SIMS 測定はビーム加速電圧  $20 \text{ kV}$ 、吸収電流  $750 \text{ pA}$  (パルス化前)、パルス幅  $30 \text{ ns}$ 、パルス周波数  $5 \text{ kHz}$ 、 $750 \times 750 \mu\text{m}^2$  の範囲を 600 秒測定した。対照実験も行い、測定場所は金蒸着させたところのすぐ隣を (area II)、area I の測定から時間をおかずに、できるだけ同じビーム条件・測定範囲・時間で測定した。

### 6.3-2\_3 結果と考察

得られた質量スペクトル (トータル) を図 6.6 に示す。質量電荷比 250 までに、両条件において PS の特徴的なピークが観察された [2-4]。そしてこの質量スペクトルから取得できる二次イオンマップを図 6.7 に示す。第 3 章の 3.5 で説明した通り、分析用の Pulse FIB は  $^{69}\text{Ga}^+$  のみであるのに対して、Shave-off FIB は  $^{69}\text{Ga}^+$  と  $^{71}\text{Ga}^+$  の天然同位体比で混合

したものを用いている。すなわち二次イオンマップの  $m/z$ 71 は、Shave-off FIB 由来の  $\text{Ga}^+$  である。図 6.8 は area I において、金蒸着がされた部分 (Part A) と金が確実にのっていない部分 (Part B) から  $234 \times 234 \mu\text{m}^2$  の範囲を抽出した質量スペクトルである。

図 6.6 のトータルの質量スペクトルを比較すると、金をのせた area I はバックグラウンドが低く、 $m/z$ 1 付近において 2 カウントぐらいで、一番高いピークの  $m/z$ 28 は 20000 カウント強であった。一方金をのせていない対照実験の area II のバックグラウンドは  $m/z$ 1 付近において約 40 カウントあり、同様に  $m/z$ 28 は 40000 弱であった。先に記したように、両者はすぐ近くの場所で、あまり時間をおかずに連続して測定した。ここで area I における確実に金が蒸着されていない領域 (領域 I) と area II (領域 II) の単位面積あたりのカウント (強度) を比較すると、実験条件が同じであれば、同じようなスペクトルと同じようなトータルイオン像になるはずである。そうならない理由は、ひとつに area II の測定の際、パルス化が十分にできていないためにバックグラウンドが上がってしまったからである。それに加えて、各 ToF-SIMS 測定毎に二次イオンカウントが最大になるように ToF の調整を行ったため、ToF チューブへの引き込み効率が area I の方が低かったことも挙げられる。この引き込み効率などの違いを補正せずに、バックグラウンド込みの単位面積あたりの強度を比較しても正確な議論とならないため、はじめに一番高い  $m/z$ 28 のピークと二次イオンマップに注目した。領域 I (area I) の  $m/z$ 28 ピークの単位面積あたりの (1 ピクセルあたりの) ピーク強度は 1.45 であったのに対し、同様に領域 II (area II) においては 1.94 であった。したがって area I での引き込み効率は、area II での効率に比べて約  $1/1.34$  悪いと算出された。これより引き込み効率の補正は、area I に対して 1.34 倍すればよいと結論した。一方で、area II のバックグラウンドの原因は、連続的に入ってくるパルス化が不十分な一次イオンビームの影響であるので、その連続ビームで励起された二次イオン強度を見積もればよい。先にピーク強度を基に補正した area I のデータと、area II のデータの各領域 I および II のトータルイオンマップにおける単位面積あたりのピーク強度を比較すれば、area II の単位面積あたりのバックグラウンドが見積もれる。area II の領域 II における単位面積あたりのピーク強度は 13.10 であり、同様に area I の領域 I においては 6.98 であった。したがって area I の単位面積あたりの連続ビームによるバックグラウンドの信号強度は  $13.10 - 6.98 = 6.12$  であると結論付けた。この補正は area II のピクセル毎にトータル二次イオン強度からこの 6.12 を引けば達成される。以上の補正が確からしいことを確認するために、補正後の金板 (各マップの右上部分) とその位置の金 ( $m/z$ 197) のスペクトルならびに分布を比較してほぼ同じ傾向であることを確認した。同時に、領域 I および II のトータルスペクトル並びに単位面積あたりのピーク強度を比較して、同じぐらいの値であることを確認した。以上の結果、トータルイオンマップを比較する際には各ピクセルにおいて、“area I  $\times$  1.34” かつ “area II  $-$  6.12” によって補正したマップを比較すればよい。図 6.9 に補正後の二次イオンマップを示す。

一方で、 $m/z$ 71 ( $\text{Ga}^+$ )、PS の特徴的なピークの 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ )、197 (Au) の二次イオンマ

ップを比較する時には、area I は 1.34 倍して問題ない。そして area II についても同様にその質量電荷比のバックグラウンドを引きたいところだが、ランダムに発生するノイズのレベルであるため補正がかけられない。しかしながら、area II は分布のないところを取っているため、全体的に出ている信号を議論しなくても構わないため、これ以上の補正はしなかった。結果的に、area II の  $m/z$  71 や 91, 197 の二次イオンマップを見れば、金が蒸着したところは信号が強く出ていてかつ分布が確認でき、特に  $m/z$  71, 91 では area II の全体的に出ているノイズを考慮しなくても分布があることを有意に議論できる。また  $m/z$  197 (Au) はそもそもピークの高さが低いため S / B 比が小さく、比較するには少し見づらけれども、area II に全体的なノイズがのっていることを考慮すれば、area I の分布が明確に見て取ることができる。結果として本実験において、背面金板を叩いた一次イオンにより金が PS 上に予定されている領域にのっていることが判明し、この分布はシミュレーションで予想されたものと大きく食い違うことはないと言える。さらに  $m/z$  71 は Shave-off ビームの  $Ga^+$  であり、金の分布と一致しているのが分かる。その分布位置と  $m/z$  91 の分布が一致しているため、PS のフラグメント二次イオン強度が増強されていると結論した。加えて、図 6.8 の抽出したスペクトルを比較すれば、明らかに  $m/z$  90 以降のピーク強度が高くなっているのが観察され、金が蒸着されている部分の PS フラグメンテーションパターンを確認することができる。

以上を踏まえると図 6.10 の概略図に示すように、本実験のビーム条件で、金板からの距離 85  $\mu m$  位置のおよそ 80  $\mu m$  幅は確実に金蒸着され、二次イオン強度が増強される。このレンジに Shave-off 加工断面があるように条件設定すれば、感度増強されるのに十分な金量が断面にのり、その部分からマップになるだけの二次イオン信号を取得することができる。換言すれば、スパッタされた金の付着領域は、のせたい断面のスケールに基づいて Shave-off ビームの照射条件を決定することで制御できる。本実験によって、追加加工のビーム照射条件に関わるパラメータ、すなわち照射位置（断面からの高さ）、照射幅、照射時間もしくはビーム電流値が決定でき、その妥当性が確認できた。金板から離れた断面の部分に金蒸着させたい場合は、照射位置を高くすればよく、広く金蒸着させたい場合は照射幅を長く取ればよい。そして蒸着金の膜厚は、ビームの照射時間もしくはビーム電流値によって決まり、厚く金をのせたい場合は、時間を長くするかビーム電流を大きくすればよい。これによって高分子材料の精確な三次元分析ができることを示唆している。

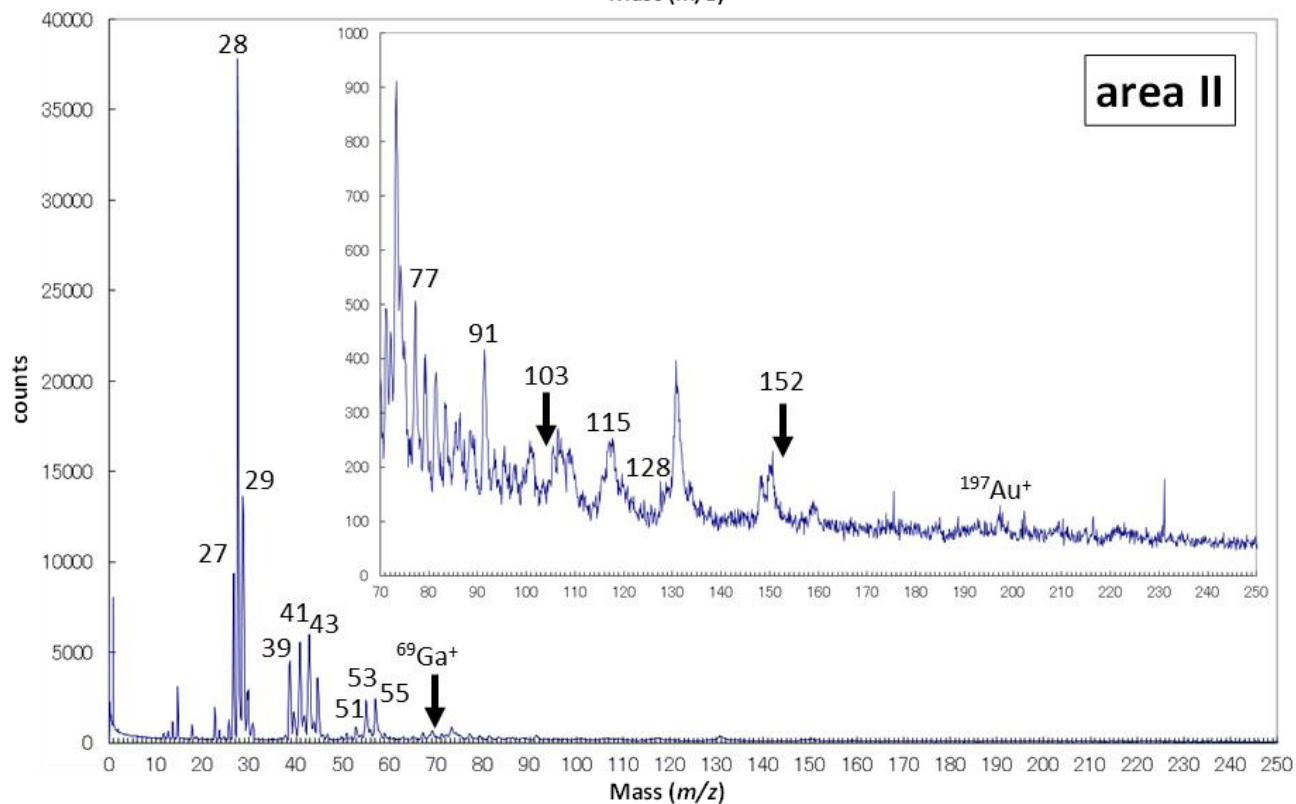
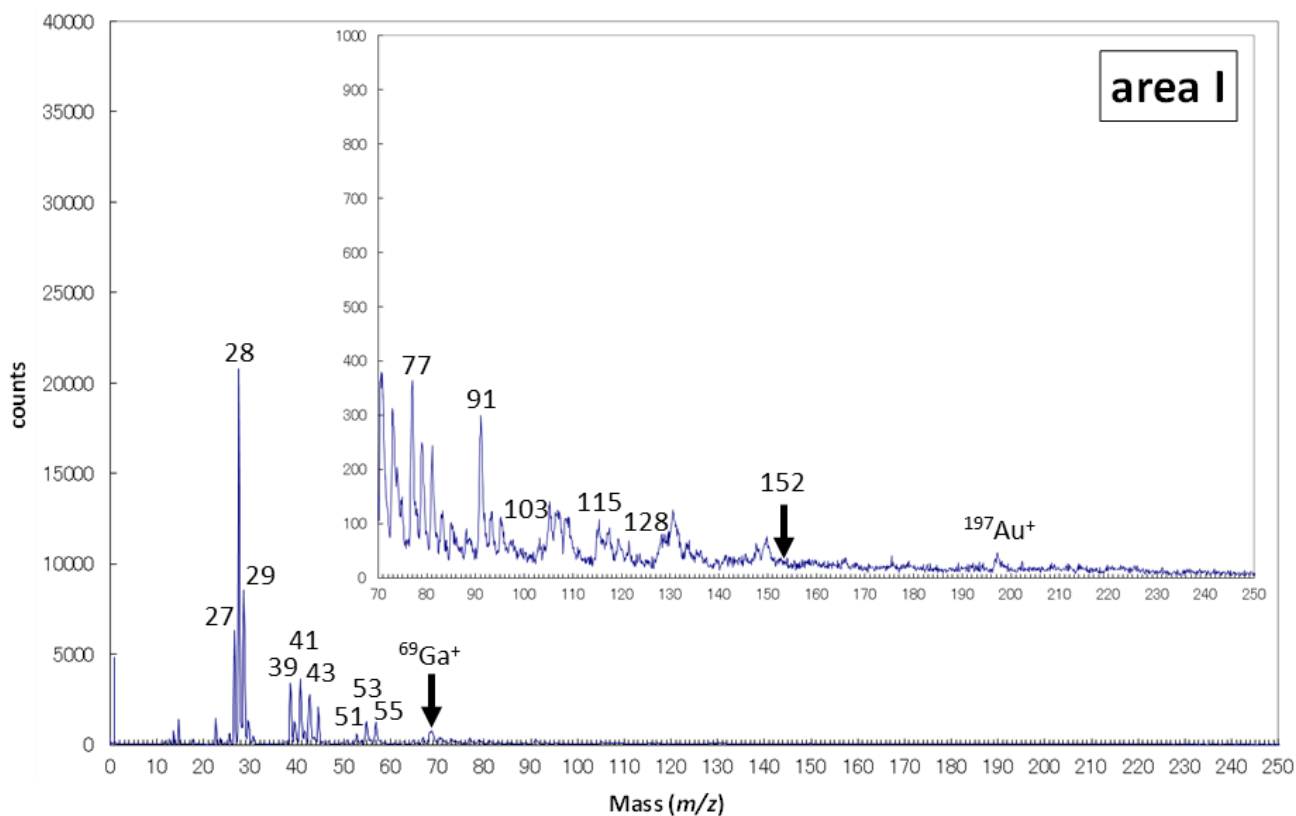
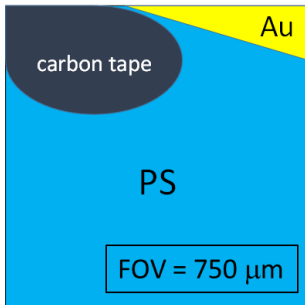
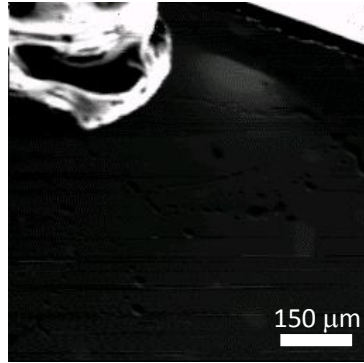


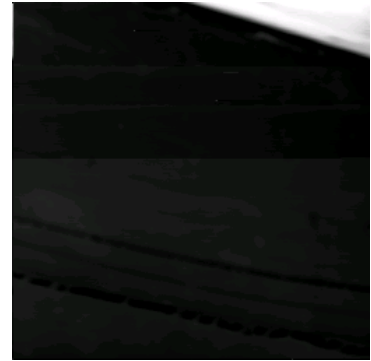
図 6.6 area I と area II の PS 質量スペクトル：  
 右上のスペクトルは、質量電荷比 70 以上の範囲で縦軸レンジを変えたもの。



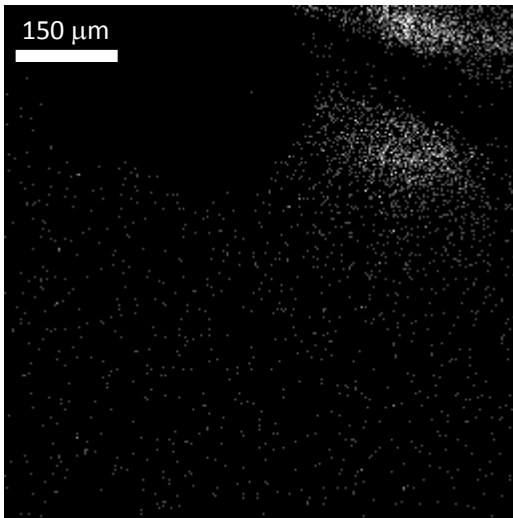
area I の模式図



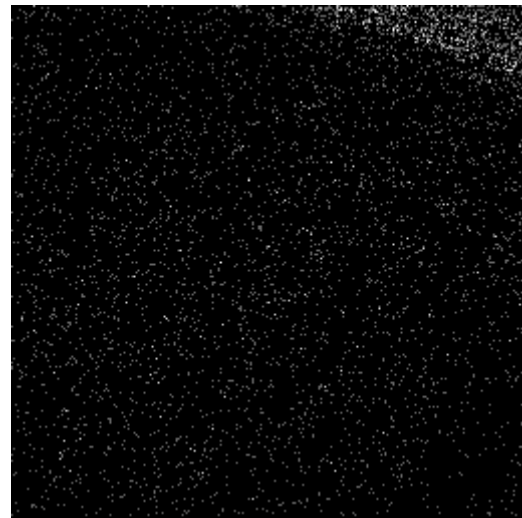
area I SE 像



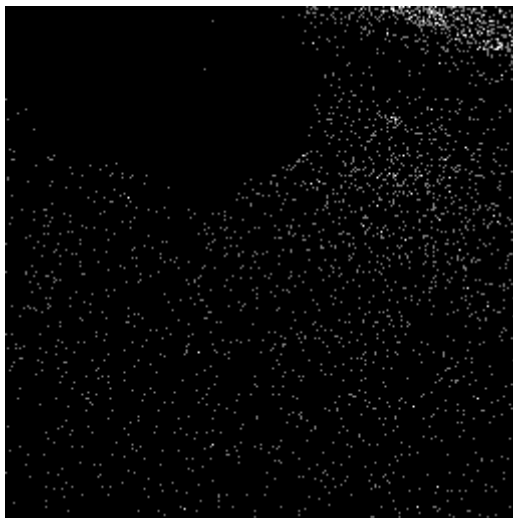
area II SE 像



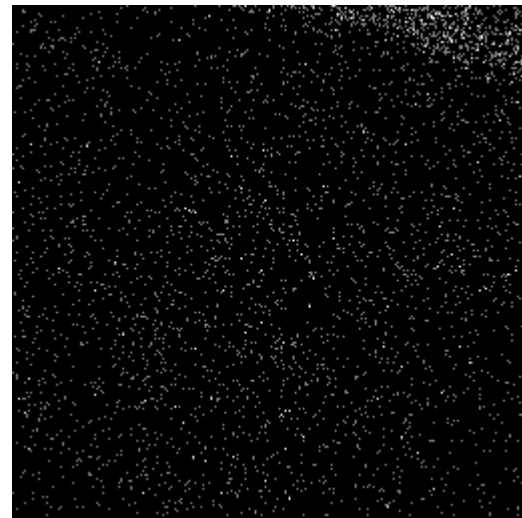
$m/z$  71 ( $\text{Ga}^+$ )\_area I



$m/z$  71 ( $\text{Ga}^+$ )\_area II

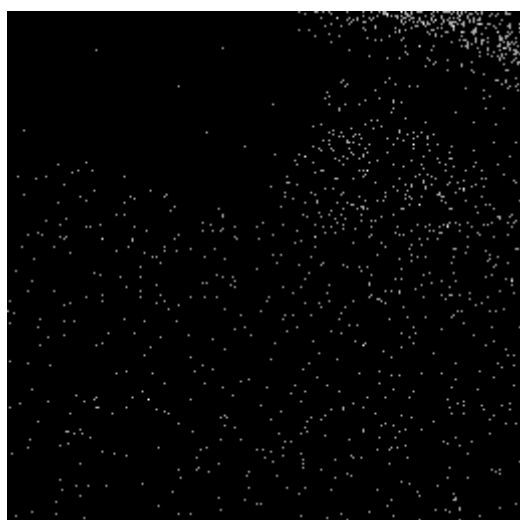


$m/z$  91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ )\_area I

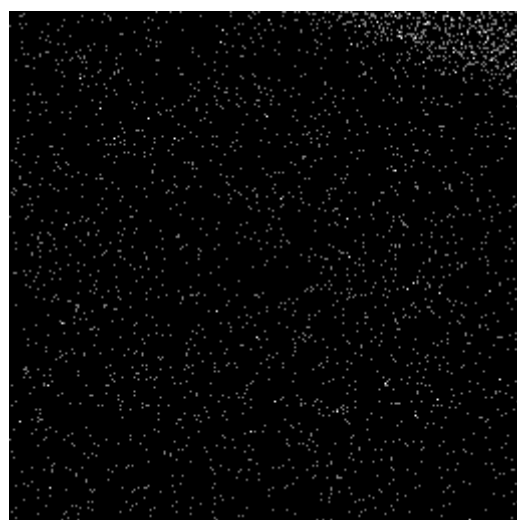


$m/z$  91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ )\_area II

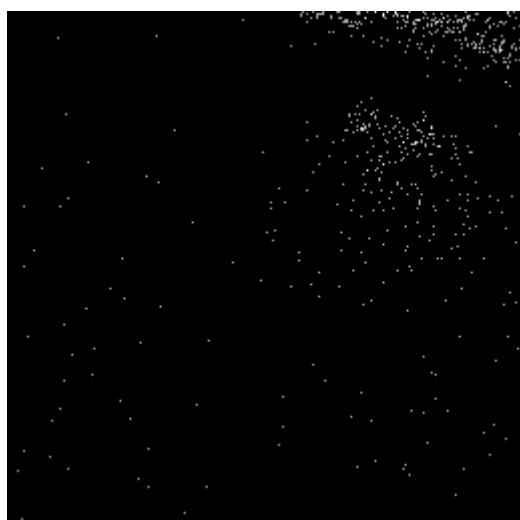




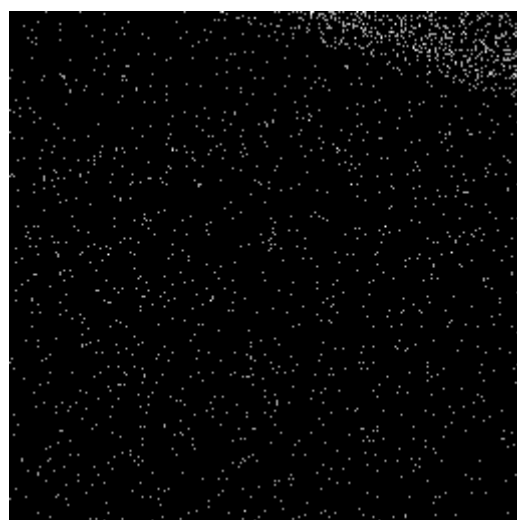
$m/z$  115 ( $C_9H_7^+$ )\_area I



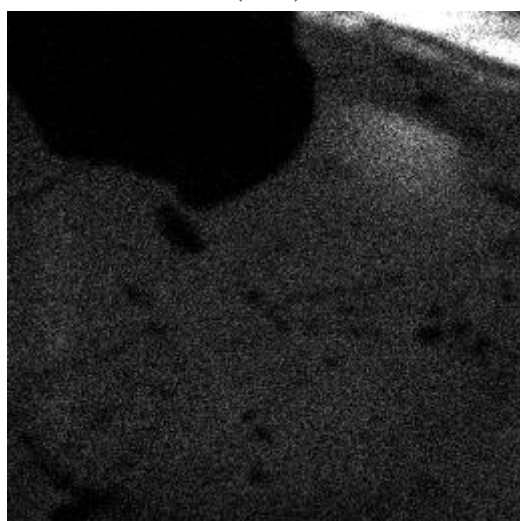
$m/z$  115 ( $C_9H_7^+$ )\_area II



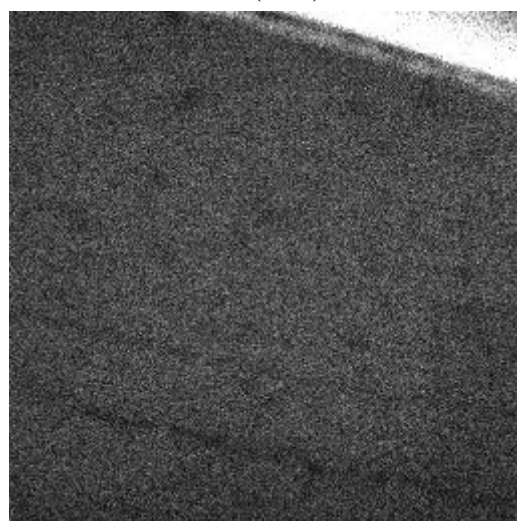
$m/z$  197 ( $Au^+$ )\_area I



$m/z$  197 ( $Au^+$ )\_area II



total ion map\_area I



total ion map\_area II

図 6.7 area I と area II の二次電子像と ToF-SIMS 測定で得られた二次イオンマップ (pp139-140) .

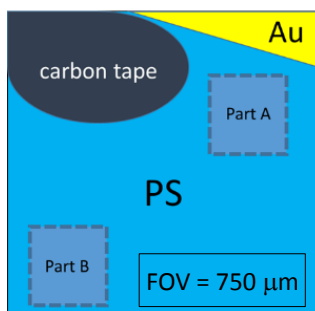
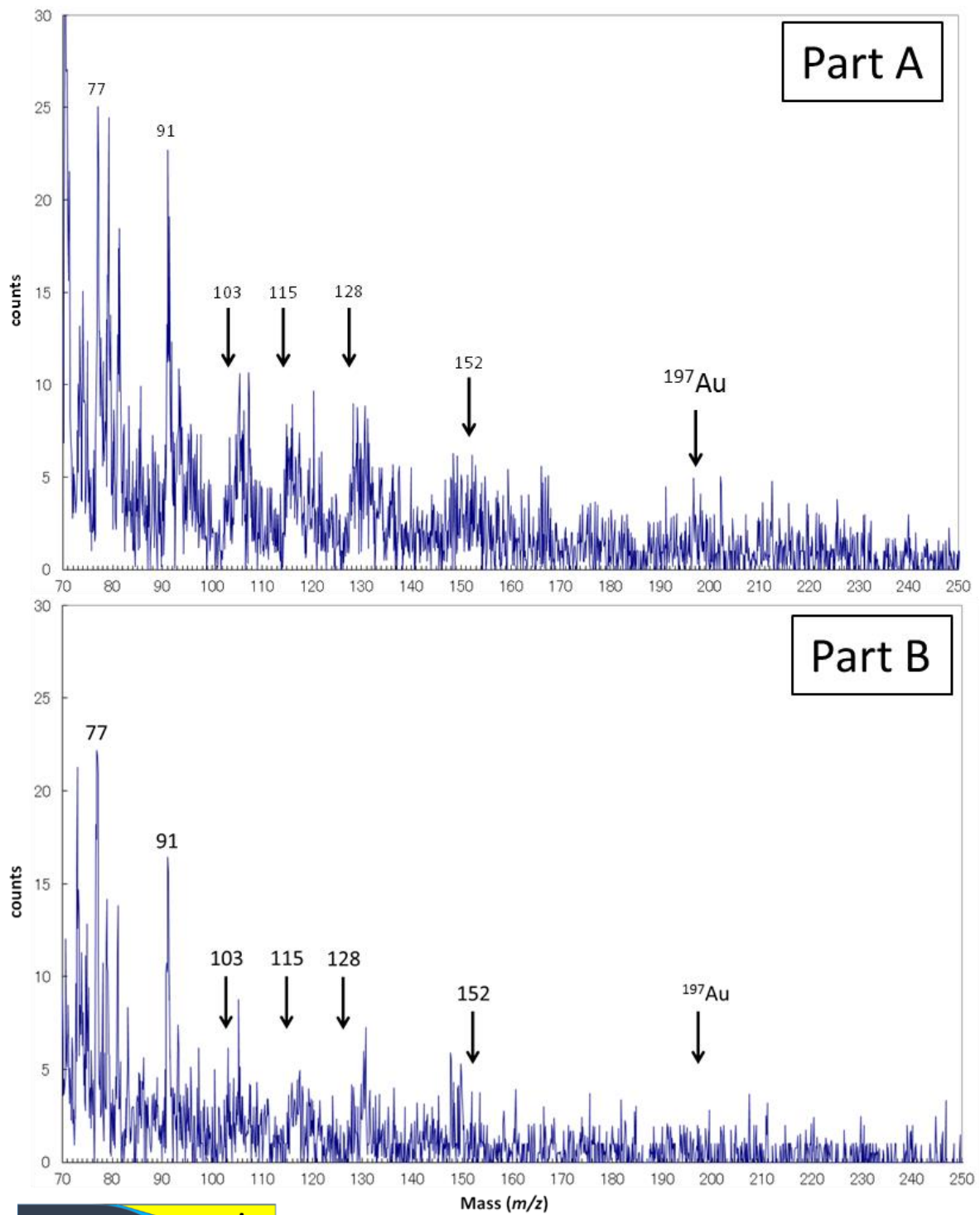


図 6.8 area I から抽出した部分の PS 質量スペクトルと抽出範囲の模式図：

金が蒸着されている部分 (Part A:  $234 \times 234 \mu\text{m}^2$ )  
と蒸着されていない部分 (Part B:  $234 \times 234 \mu\text{m}^2$ ).

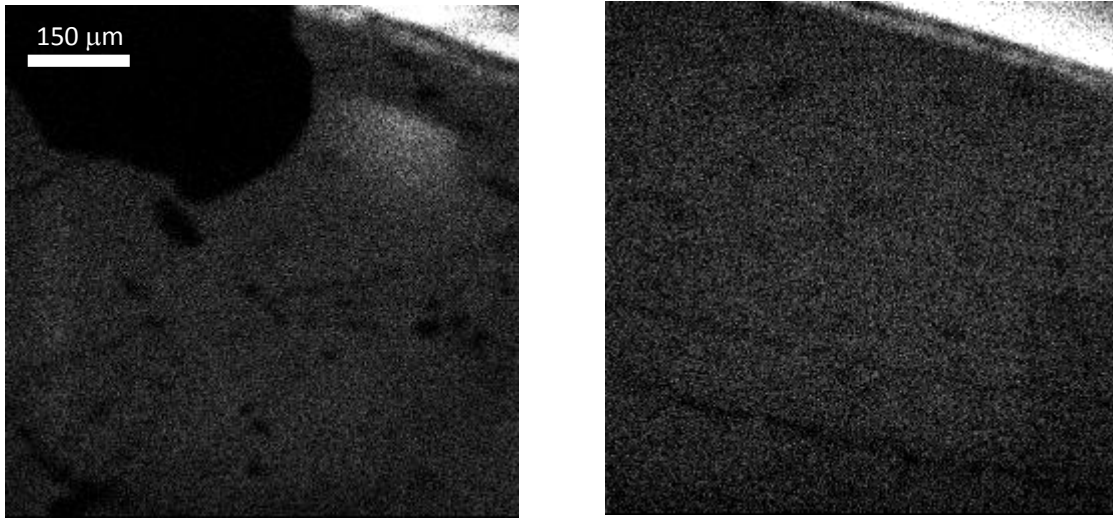


図 6.9 ToF への引き込み効率とバックグラウンドについて補正した後のトータル二次イオンマップ：  
左図：area I, 右図：area II.

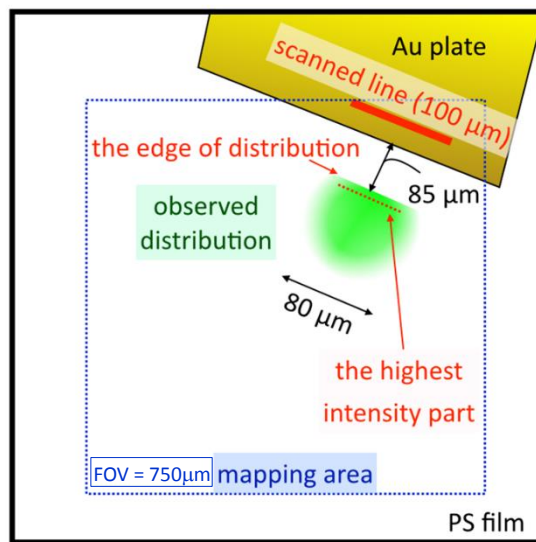


図 6.10 本実験条件における蒸着金分布の area I 概略図.

#### 6.3-2\_4 まとめ

Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的として、断面加工後の金の追加蒸着における最適な Shave-off 断面加工ビームの照射条件をシミュレーションによって決定した。その妥当性を確かめるために共焦点レーザー顕微鏡によって実測し、形がよく一致していることが確認された。次に、そこで得られた照射条件を基に、Dual FIB ToF-SIMS 装置における Ga-FIB カラムと背面金板ならびに加工断面の機械的な位置関係を考慮した実験を計画し、ToF-SIMS 測定を行った。その結果、質量スペクトルから二次イオンピークの同定および二次イオン強度の増強を確認し、分布をもった二次イオンマップを取得した。さらに、追加加工のビーム照射条件に関わるパラメータ、すなわち照射位置（断面からの高さ）、照射幅、照射時間もしくはビーム電流値を決定することができ、その妥当性を確認した。

#### 6.4 結言

3D MetA-SIMS の高精度化を図るため、本実験では Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的とし、シミュレーションや共焦点レーザー顕微鏡観察ならびに Dual FIB ToF-SIMS 装置の ToF-SIMS 測定を行った。その結果、緒言において指摘した課題の解決、すなわち追加加工ビーム照射条件の最適化、ポリスチレンのフラグメントピークパターンの確認および同定されたピークに対する二次イオンマップの取得を達成した。これにより Dual FIB ToF-SIMS 装置による Shave-off 断面加工法を用いた高分子材料の精密な三次元分析の実現性が俄然高まった。

〔参考文献〕

- [1]S. Akiba, A. Yamazaki, D. Shirakura, B. Tomiyasu and M. Owari, abstracts of ISSS-7 (2014).
- [2]G. J. Leggett, D. Briggs, M. J. Hearn and J. C. Vickerman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (3) (1992) 297.
- [3]K. Endo, N. Kobayashi, M. Aida and T. Hoshi, *Polymer Journal*, **Vol. 28** No. 10 (1996) 901.
- [4]A. Deslandes, M. Jasieniak, M. Ionescu, J. G. Shapter, C. Fairman, J. J. Gooding, D. B. Hibbert and J. S. Quinton, *Surf. Interface Anal.*, **41** (2009) 216.

## 第7章 結論

本研究では、高分子材料の微小領域における三次元分析・化学構造分析を実現することを目的として、最終的な三次元像の取得に向けて必要となる、Shave-off 断面加工法による加工断面の二次イオンマップの取得について、実験と数値解析を用いて検討した。

二種ポリマーにより作製したモデル試料を用いて三次元分析実験を行い、深さ方向への Shave-off 断面加工と、断面から得られる二次元マップの面分解能について基礎検討を行った。加工後の二次電子像より、Shave-off 断面加工による平滑な断面形成を確認した。また、作製した断面から、各ポリマーに対する質量スペクトルを抽出した。高質量側のピークは得られなかったが、低質量側のポリマー由来の二次イオンピークが得られた。ただし、二次イオン強度が低く、二種ポリマーの識別は困難であった。

また各ポリマー断面から抽出された質量スペクトルから  $^{69}\text{Ga}$  と  $^{71}\text{Ga}$  の二次イオンカウントを比較することで、断面のダメージに関する考察も行った。その結果、Shave-off 断面への加工による Ga イオン打ち込みは抑制されていると言え、また Shave-off 断面加工による有機物の共有結合の開裂が抑えられていることが示唆された。

そして二次イオン収率を算出することにより、二次イオン信号強度の大幅な (2~3 桁) 増強が必要であることが明らかとなった。

数値解析的アプローチにより二次元マップの空間分解能を保ったままで有意な分布情報を抽出することを企図し、測定データに対して多変量解析の PCA と MCR の数値解析を適用した。しかし、試料の積層構造を反映するような分布を示す計算結果は得られなかった。この原因として、S/N 比不良、加工断面の構造情報損失、妨害成分の存在、の三点が挙げられた。この三点目の妨害成分ピークは、試料の特徴的ピークと近く、分離の難しい質量電荷比であり、数値解析に対して特に悪影響を及ぼしている可能性がある。そこで模擬データを利用して、これら原因について検討し、各解析手法の原理および計算過程を反映したマップを取得した。その結果、信号に対して抑えられるべきノイズ量が明らかとなり、二次イオン信号強度に対するノイズ強度が高いことが、分布情報の抽出を阻害する主たる要因であることが判明した。この知見に基づき  $m/z$  69 のピークを除いて、再度数値解析を行うことでマップに多少の改善が見られたが、各ポリマーの層を反映した分布が得られなかった。模擬データのモデルスペクトルに適用した結果から、数値解析手法は高分子の ToF-SIMS マップの解析に有用な手法であることは明らかとなったが、一方で、実際の測定データに適用するにあたっては、まだいくつか問題があり、特に、ポリマー断面からの二次イオン信号強度の絶対的不足の影響が大きかったことが決定的となった。

二次イオン信号強度の絶対的な不足が明らかとなったところで、次に二次イオン（信号）強度の向上を主たる目的として、特に Ga-FIB で強度増強が確認されている MetA-SIMS を、Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析に取り入れ、新規性と独創性の極めて高い 3D MetA-SIMS という手法を提案した。この手法は高分子材料分析における高感度・高空間分解能を同時に実現する。その手法の効果を確かめるために、試料後方に金板を配置して Shave-off 断面を作製した。その結果、加工断面に金蒸着されていることが確かめられ、また二次イオン強度の約 10 倍の、二次イオン収率では 1 桁の向上が観察された。このことは、MetA-SIMS を三次元分析に応用することができることを強く示唆しており、3D MetA-SIMS の実現性が高いことが分かった。しかし、XPS 測定結果より見積もった平均膜厚からも、本実験において断面に蒸着された金の量は不十分であると考えられ、更なる二次イオン強度の向上が見込まれる。膜厚条件が最適化されれば、二次イオン信号強度の 2~3 桁の向上という目標に大きく近づける。

3D MetA-SIMS の実現性が高まったところで、3D MetA-SIMS の高精度化を図るため、Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的とした実験を行った。それまでに残っている課題は、質量電荷比 70 以上の二次イオン強度に関してまだ増強の余地があって、メタルアシスト源の付与効率を高めるべき金板と試料（加工断面）との距離やビームの電流量や照射位置・時間の最適値を求める必要があること、Shave-off 断面加工を、Dual FIB ToF-SIMS 装置で行っておらず、ビームと試料の位置や角度等、未知な部分があること、そして断面加工と同時の金蒸着による二次イオン強度の増強は確認されたが、ピークの同定が不十分であることは否めず、さらに同定されたピークに対する二次イオンマップが取得できていないということである。これら課題に対してはじめに、断面加工後の金の追加蒸着における最適な Shave-off 断面加工ビームの照射条件をシミュレーションによって決定した。その妥当性を確かめるために共焦点レーザー顕微鏡によって実測し、形がよく一致していることが確認された。次に、シミュレーションで得られた照射条件を基に、Dual FIB ToF-SIMS 装置における Ga-FIB カラムと背面金板ならびに加工断面の機械的な位置関係を考慮した実験を計画し、ToF-SIMS 測定を行った。その結果、質量スペクトルから二次イオンピークの同定および二次イオン強度の増強を確認し、分布をもった二次イオンマップを取得した。さらに、追加加工のビーム照射条件に関わるパラメータ、すなわち照射位置（断面からの高さ）、照射幅、照射時間もしくはビーム電流値を決定することで、その妥当性を確認した。

以上をもって 3D MetA-SIMS の方法論的開発を達成した。

3D MetA-SIMS は、一般的な MetA-SIMS の二次元マッピングに実験操作的な工夫のみを加えることで、その適用範囲を三次元分析に拡張した手法であり、金板を試料の近辺に設置するだけで実現する、大変簡便で低コストな手法である。さらには装置的な改良が一切必要ないことから、市販の SIMS 装置においても簡単に応用することのできる汎用性の高いものであると考えられ、本手法の要素技術としての価値は非常に高いと言える。

高分子材料に対する Shave-off 低ダメージ断面加工および ToF-SIMS 測定 (3D MetA-SIMS) に、数値解析を併用すれば、高感度・高分解能・高精度な三次元分析手法の確立となり、SIMS における技術的發展に大きく寄与するものである、と結論付ける。

本研究では、MetA-SIMS による二次イオン収率は最大でも  $10^{-5}$  であった。これは、 $10\ \mu\text{m}$  オーダーの空間分解能と言え、Dual FIB ToF-SIMS 装置が目標とする高分子試料を分析するにはあと 2 桁ほど足りない。蒸着金の膜厚の最適化が実現されれば、あと 1~2 桁感度が向上すると考えられ、目標とする試料分析が達成される。また、装置自体の抜本的改良、例えば ToF チューブの設置する位置を変え、二次イオンの輸送効率をさらに高めるといったことも、ひとつの案である。試料を動かすことなく加工と分析ができる Dual FIB ToF-SIMS 装置は、非常に高精度な三次元分析が可能という、最大の利点であり、唯一無二の装置であるその存在意義はこれからも発揮されなければならない。



## 発表状況

### [査読付き論文]

- A. Yamazaki, Y. Morita, Y. Kim, M. Owari, “Cross-section Analysis of a laminated film by Dual FIB ToF-SIMS”, *e-J Surf. Sci. Nanotech.* **Vol. 9** (2011) 426.
- A. Yamazaki, T. Tobe, S. Akiba, M. Owari, “Metal-assisted SIMS for three-dimensional analysis using Shave-off section processing”, *Surf. Interface Anal.* **46** (2014) 1215.
- A. Yamazaki, S. Akiba, B. Tomiyasu and M. Owari, “Development of 3D Meta-SIMS for organic materials using Dual FIB ToF-SIMS”, *e-J Surf. Sci. Nanotech.* (to be published)

### [国際学会発表]

- A. Yamazaki, Y. Morita, Y. Kim, M. Owari; “Cross-section Analysis of a laminated film by Dual FIB ToF-SIMS”, 8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, Seoul, Republic of Korea, May 24 (Tue), 2011.
- A. Yamazaki, T. Tobe, S. Akiba, M. Owari; “Metal-assisted SIMS for three-dimensional analysis using Shave-off section processing”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, Hawaii, U.S.A., Dec 5 (Thu), 2013.
- A. Yamazaki, S. Akiba, B. Tomiyasu and M. Owari; “Development of novel three-dimensional analysis for organic materials based on the enhancement effect by Au deposition using Dual FIB ToF-SIMS I – Study of 3D metal-assisted SIMS using shave-off section processing–”, The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, Japan, Nov 6 (Thu), 2014.

## 謝辞

本論文は、多くの方々に支えられてまとめることができました。

指導教官としてご指導賜りました尾張眞則教授には、研究をする者としての覚悟とプライド、そして知恵を教わりました。正しい道に導いてくださりありがとうございました、そして大変お世話になりました。先生の教えが分かるまで研究室に残って好運でした。心から感謝いたします。

本論文を審査してくださいました、立間徹教授、野口祐二准教授、馬渡和真准教授、工学院大学の坂本哲夫教授に心より感謝申し上げます。

東京大学環境安全研究センターの富安文武乃進助教には、研究に対する熱いおもいを教わりました。研究に行き詰る度に快く相談に乗っていただき、そして励ましていただき、先生のご指導なくしては、ここまで到達することはなかったと思います。感謝の念とともに心からお礼申し上げます。

尾張研究室先輩で、現在京都大学にて日本学術振興会特別研究員をされている藤井麻樹子博士には、ご卒業後も気にかけてくださり、困難に陥ったときはいつもそばにいて助けてくださいました。藤井さんのあたたかさに感動します。感謝の気持ちでいっぱいです。誠にありがとうございました。

4階 Dual グループで苦楽を共にした、森田能弘先輩、戸部輝彦さん、秋葉翔太さん、そして戻ってこられた金潤さんに強く感謝いたします。皆さまには幾度となく支えていただき、そしてそのやさしさに救われていました。今後益々のご活躍をお祈りしております。

この5年間、研究生生活をともにした尾張研究室の皆さま、本当にありがとうございました。特に今年度尾張研の、森田真人さん、古島弥来さん、白倉大地さん、湯川豪さんには感謝しております。とても刺激的でキラのある議論とともに楽しく充実した時を過ごすことができました。

他にも感謝の念を表すべき方が多数おり、ここに明記はできませんが、さまざまな方々のご協力やご支援があって研究が成り立ったのだと思います。このご恩は、今後の私の仕事を通して、少しずつお返しできばと強く感じております。

最後に、私の研究生生活に理解を示し、全面的に応援してくれた家族に深く感謝いたします。

山崎 温子

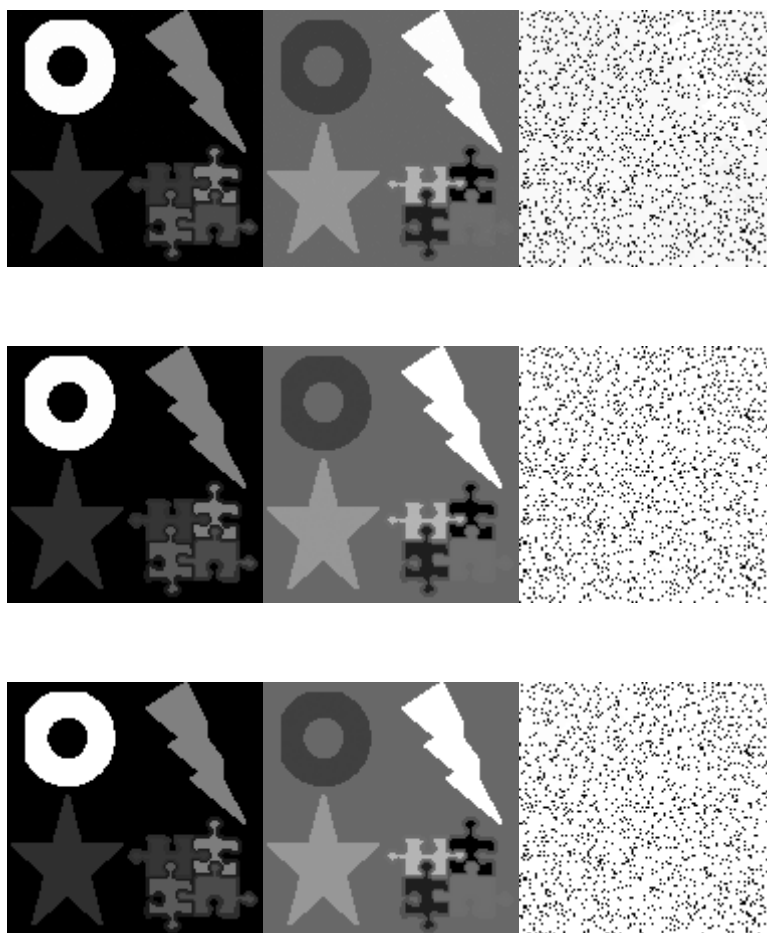
# 付録

## 実験データ精度の検討

第4章の4.6以降において、モデルスペクトルに対してノイズ成分を付与していくことで、数値解析法を適用し得る実験データの精度について検討した。模擬データに意図的にノイズ成分を付与して、PCA と MCR の計算を行った。この付録では、本編で割愛した計算結果を示す。頻度  $x$  % は  $128 \times 128$  ピクセルのうちノイズがのっている割合を、強度  $y$  % はのせるノイズ量を示しており、ピクセル中の最大の強度値を基準としている。成分 A (AB, B) とは、ノイズ成分を付与するスペクトルのことを示しており、この場合、A (AB, B) 成分のみに特徴的のピークをもつ質量電荷比に付与したことを表している。以下から計算によって得られたマップを示す。はじめに PCA の計算結果を、続いて MCR の計算結果を記載する。各マップに付したキャプションは「頻度  $x$  強度  $y$  , 計算種類」を示す。

### PCA 計算結果

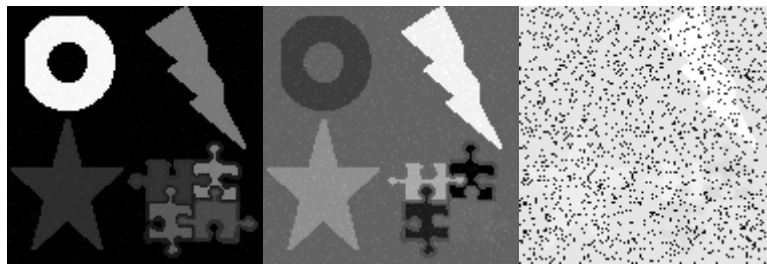
頻度 10 強度 10, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



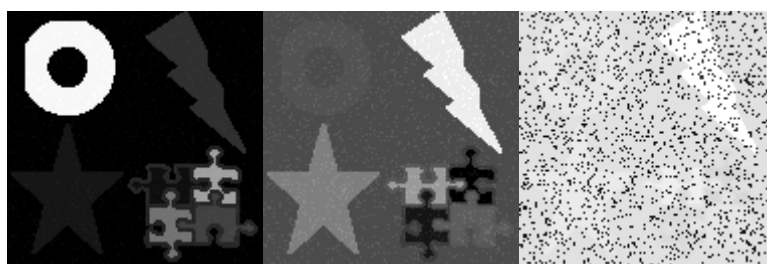
頻度 10 強度 10, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



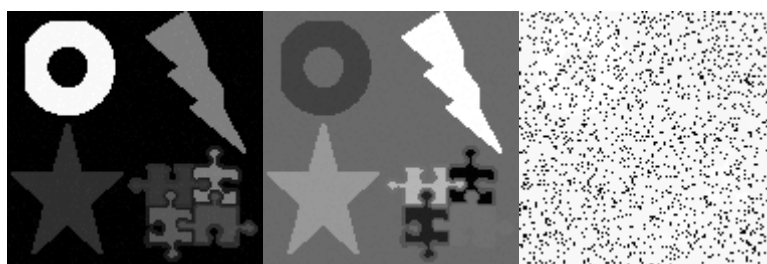
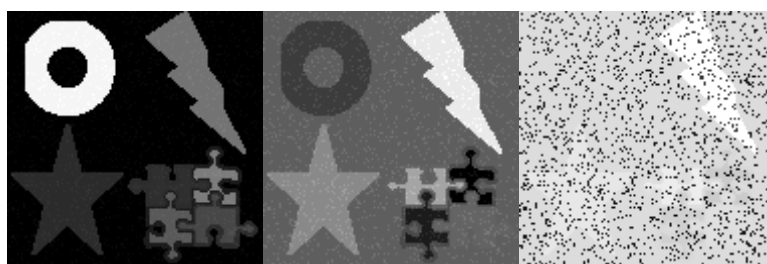
頻度 10 強度 50, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 10 強度 50, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

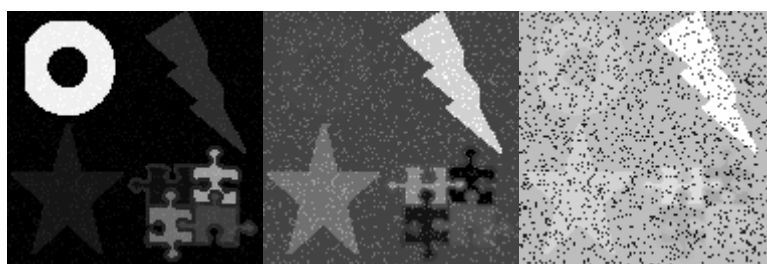


頻度 10 強度 100, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

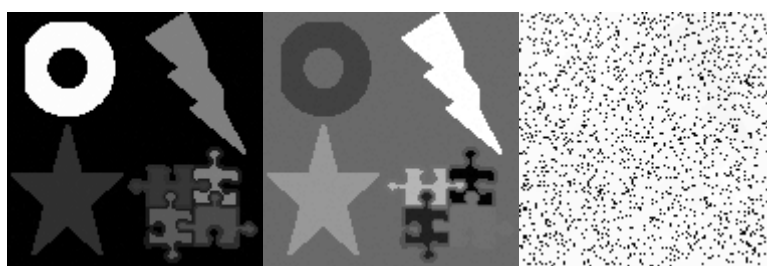
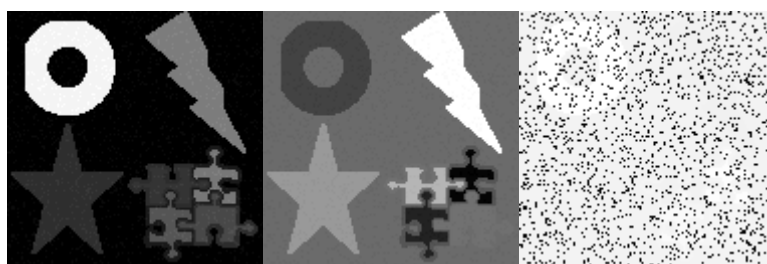
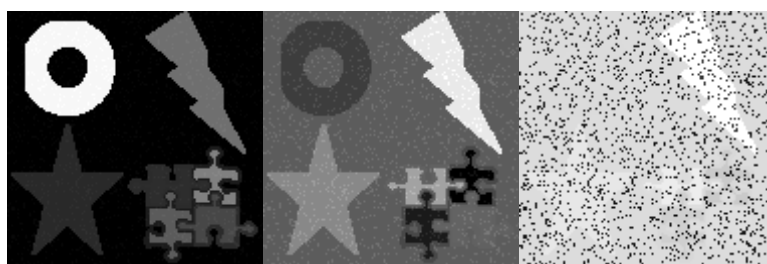




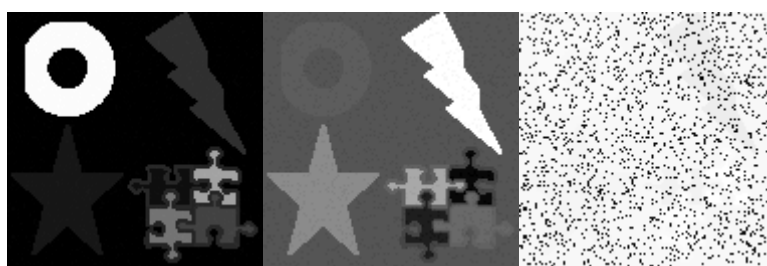
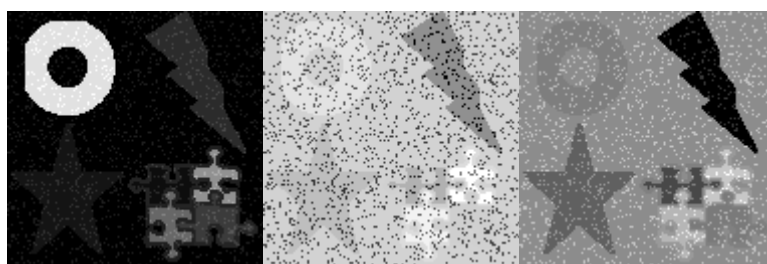
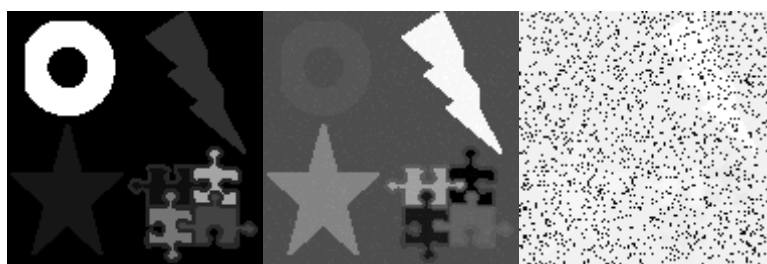
頻度 10 強度 100, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



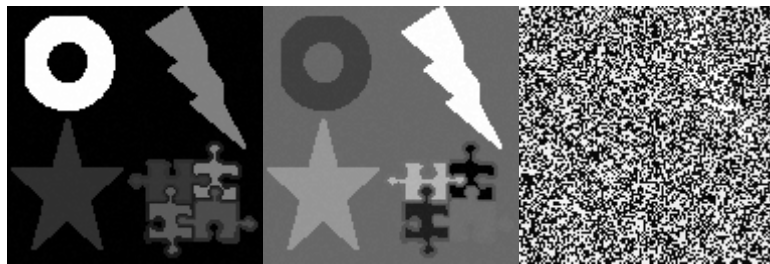
頻度 10 強度 200, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



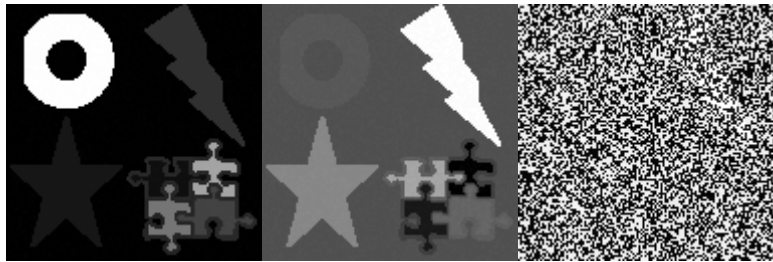
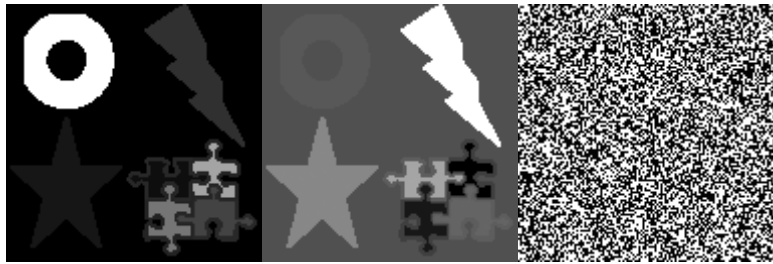
頻度 10 強度 200, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



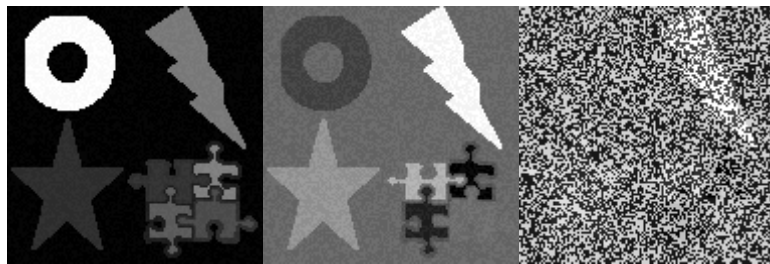
頻度 50 強度 10, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



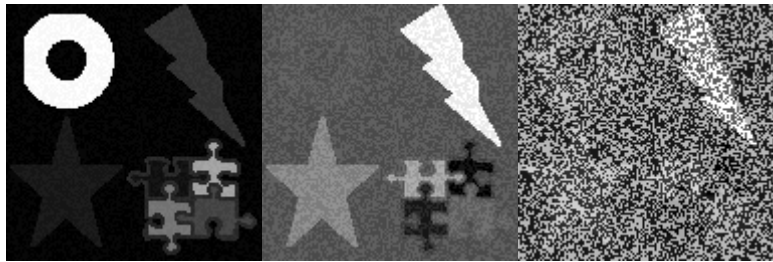
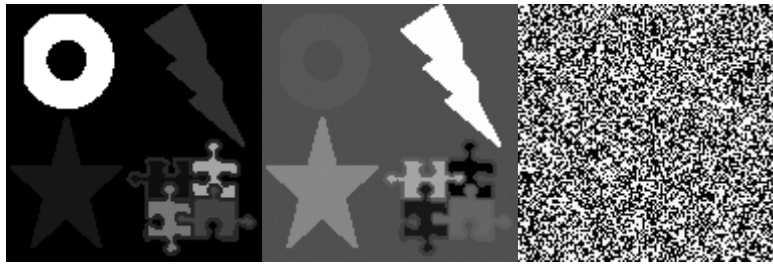
頻度 50 強度 10, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



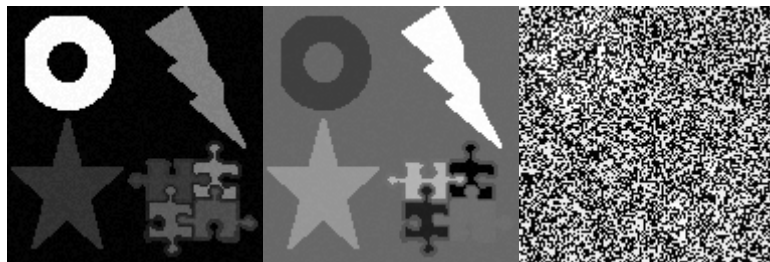
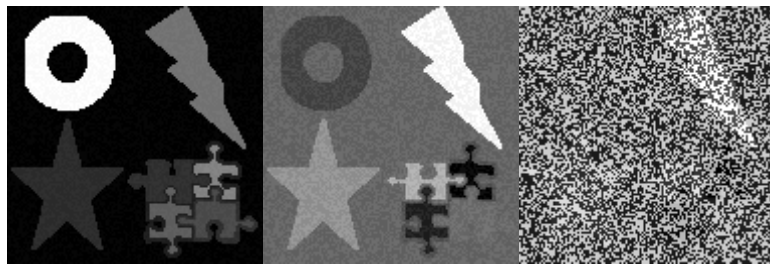
頻度 50 強度 50, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 50 強度 50, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

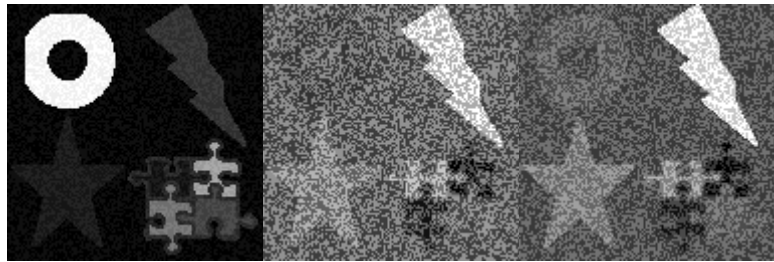
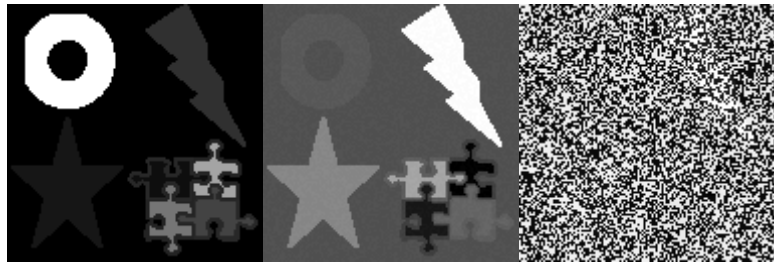


頻度 50 強度 100, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

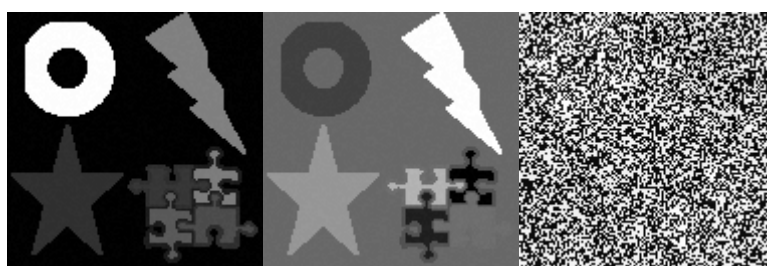
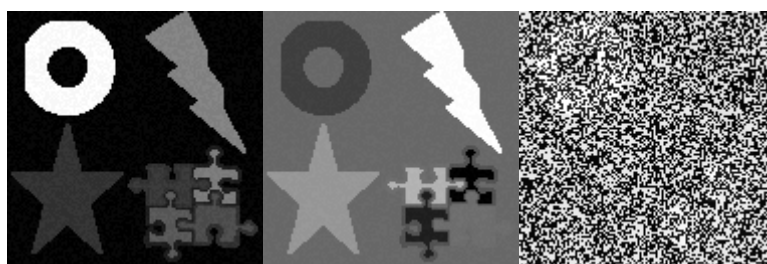
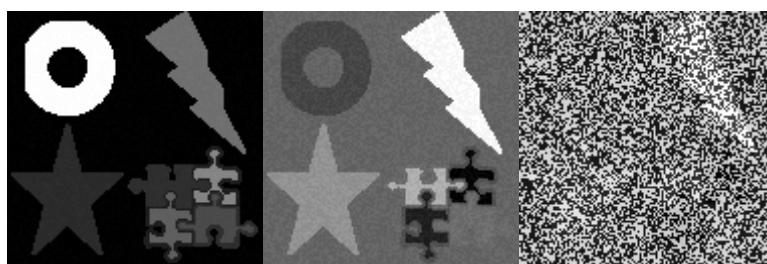




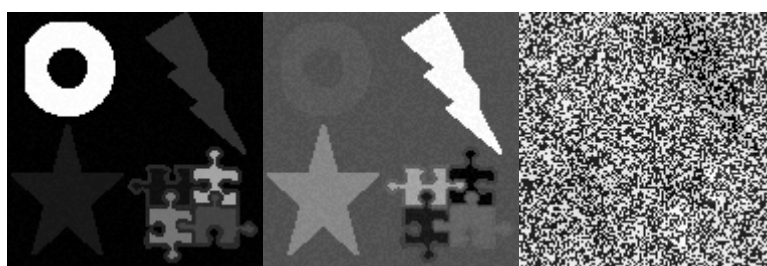
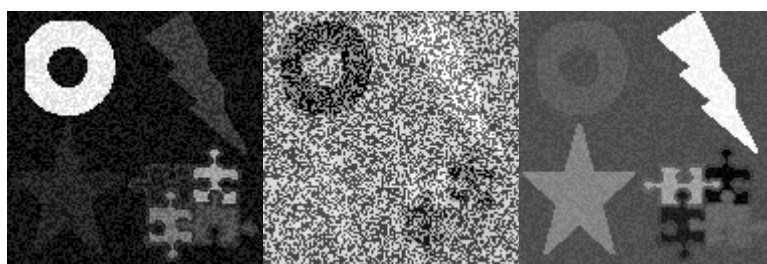
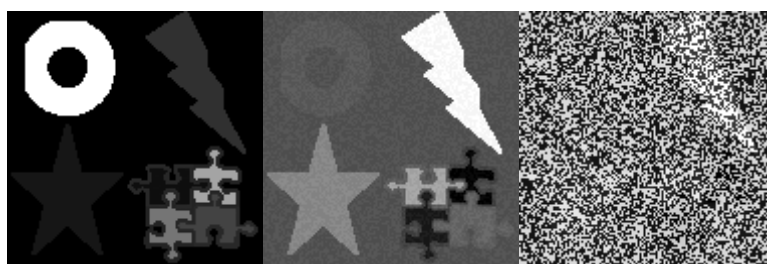
頻度 50 強度 100, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



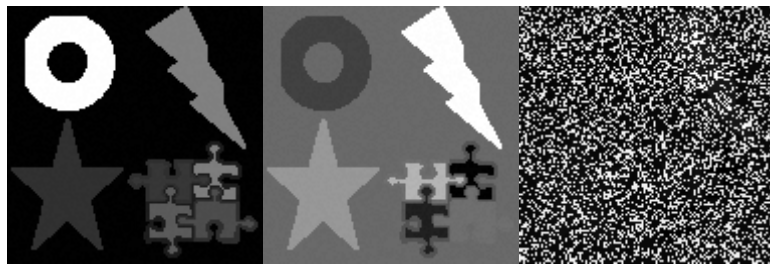
頻度 50 強度 100, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



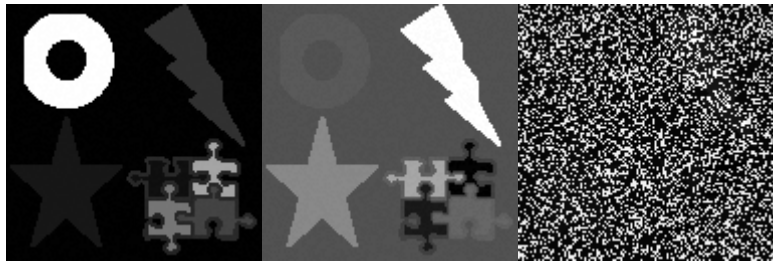
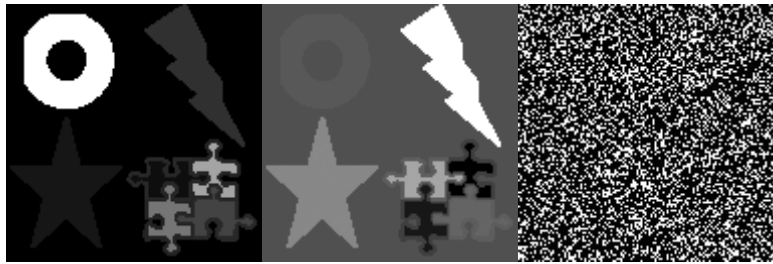
頻度 50 強度 200, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



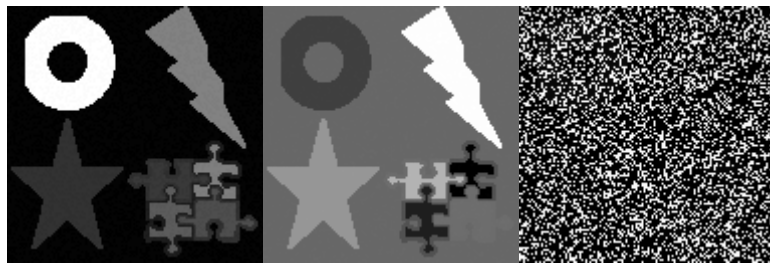
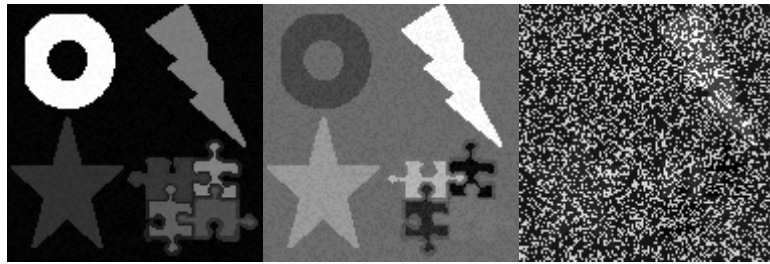
頻度 70 強度 10, R-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



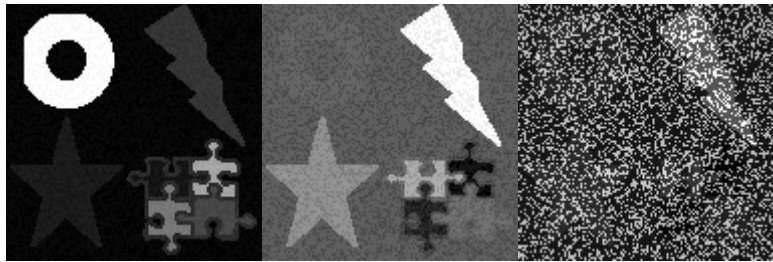
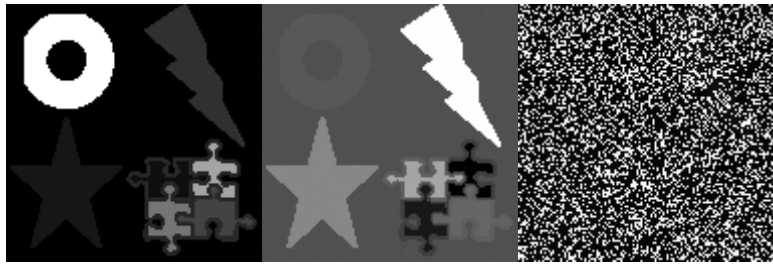
頻度 70 強度 10, V-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



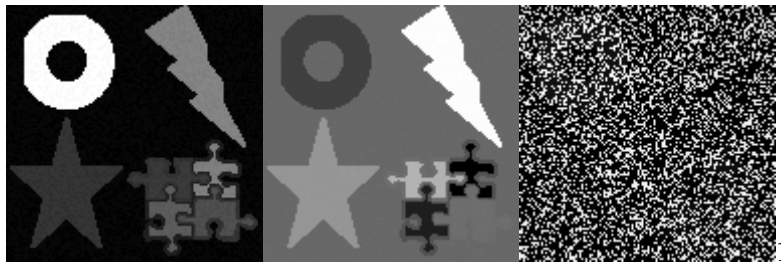
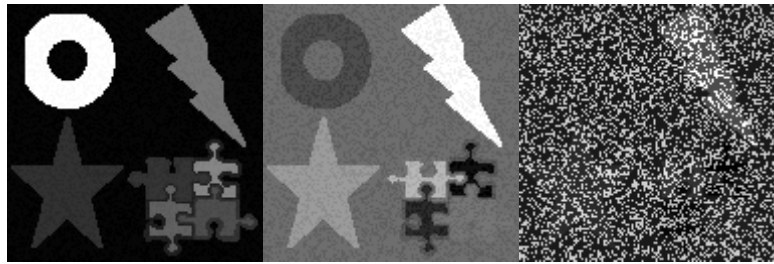
頻度 70 強度 50, R-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 70 強度 50, V-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

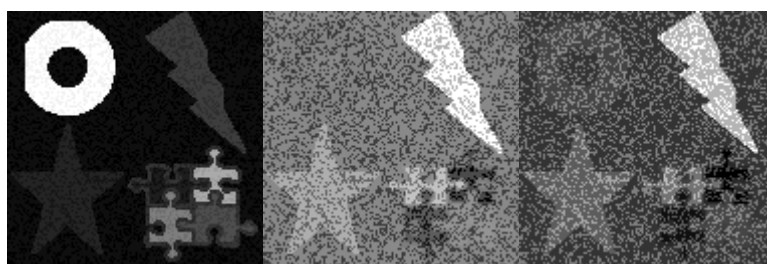
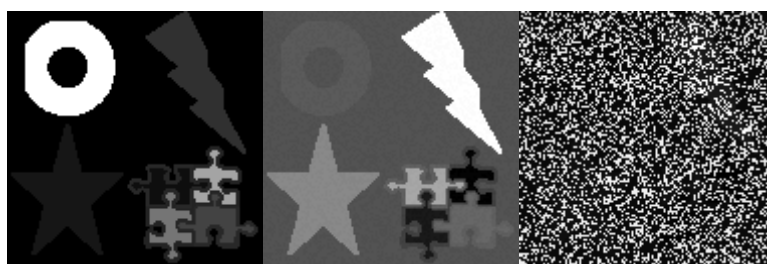


頻度 70 強度 100, R-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

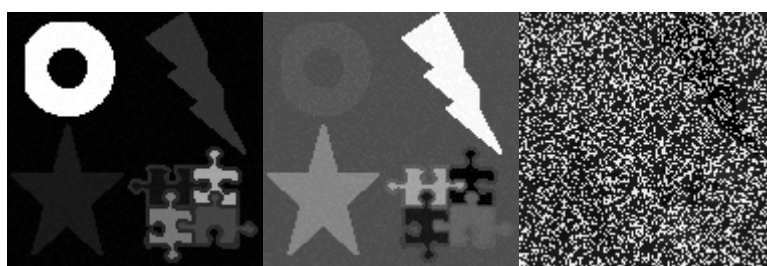
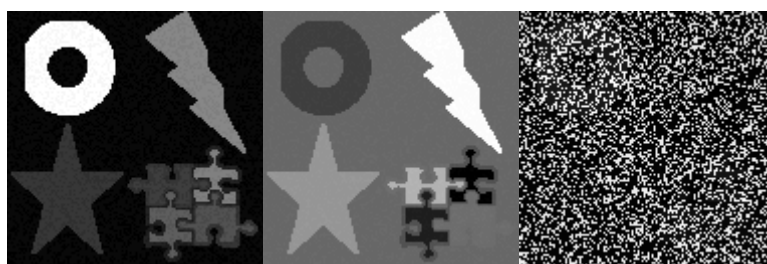
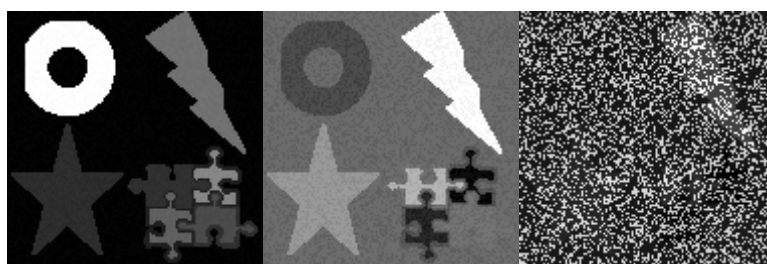




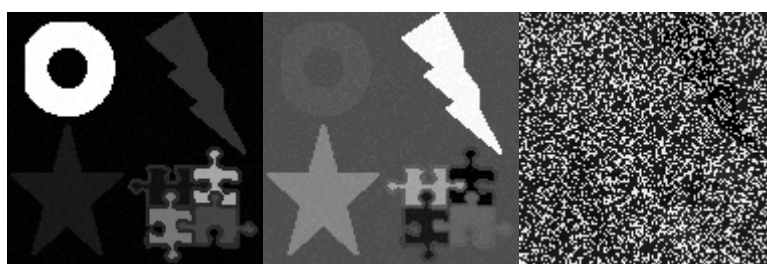
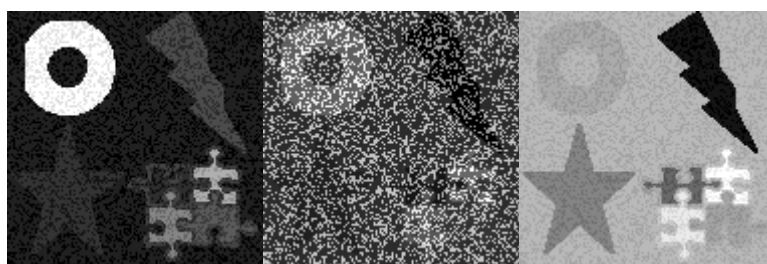
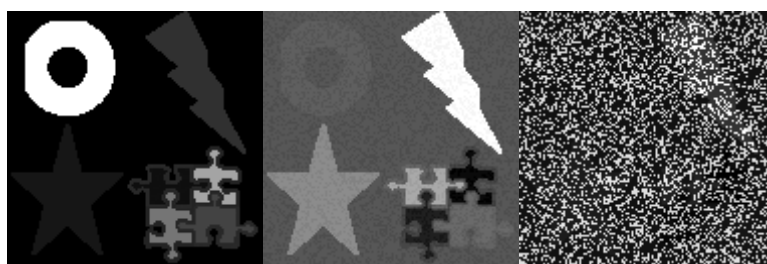
頻度 70 強度 100, V-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 70 強度 200, R-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 70 強度 200, V-PCA (右から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 10, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 10, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 50, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 50, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

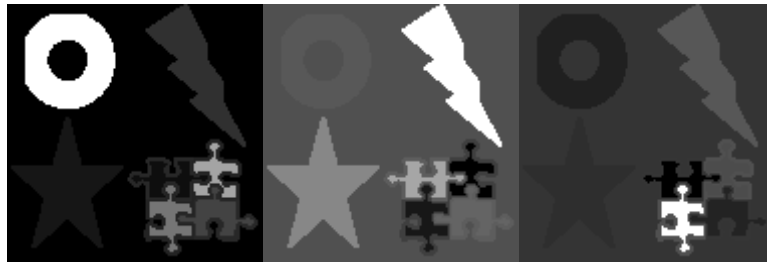


頻度 100 強度 100, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)





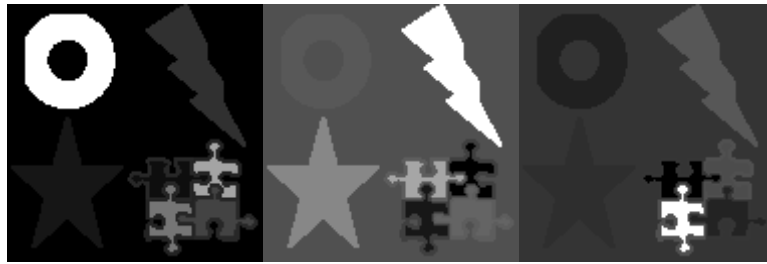
頻度 100 強度 100, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 200, R-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



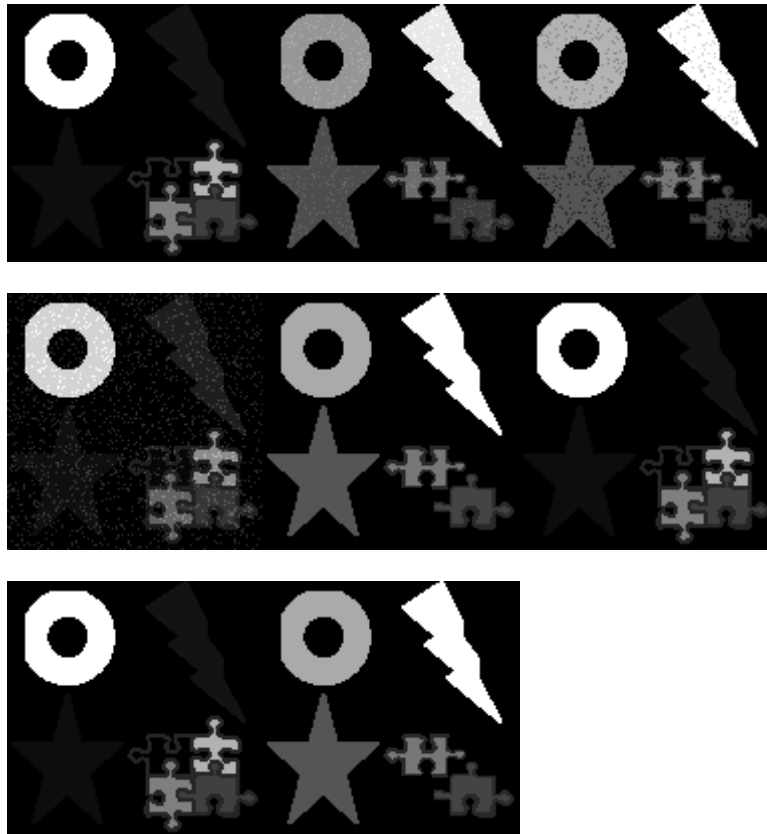
頻度 100 強度 200, V-PCA (左から主成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



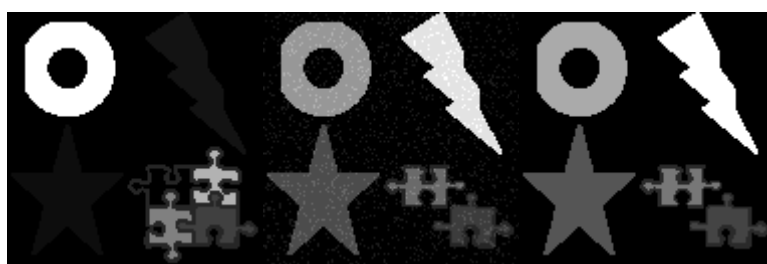
## MCR 計算結果

続いて MCR 計算によって得られたマップを記載する。MCR ではノイズ成分がマップとして現れなかった場合がいくつかあったが、これはこの手法が原理的にノイズ成分を分けて計算することに由来する。中には、結果として計算が収束せず解が得られない場合もあった。この原因としては、初期値として計算に用いた PCA 主成分得点データが適切ではなかったことが考えられた。

頻度 10 強度 10, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 10 強度 10, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 10 強度 50, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 10 強度 50, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

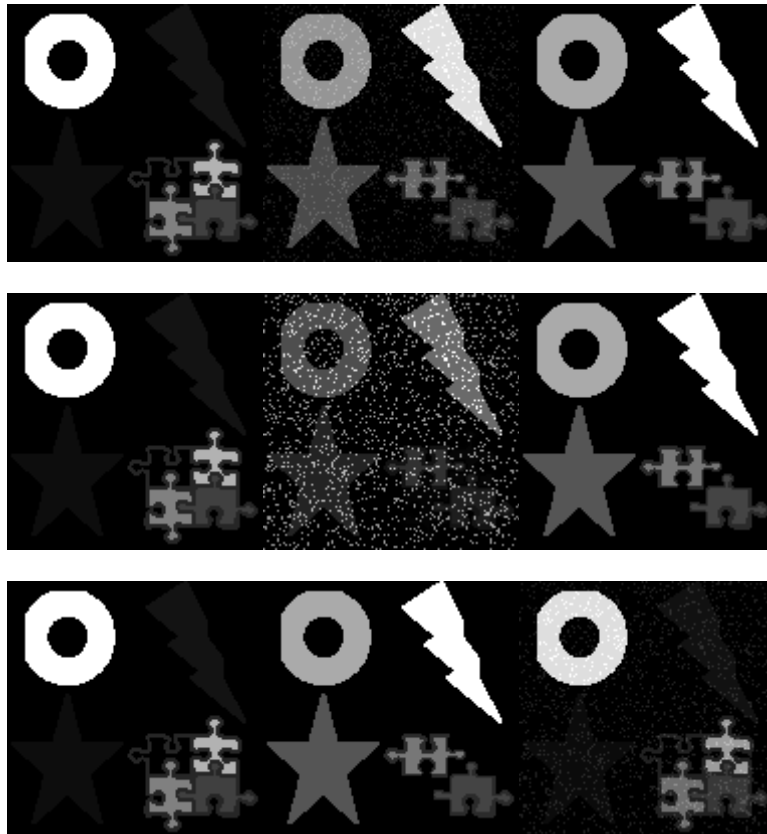


頻度 10 強度 100, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

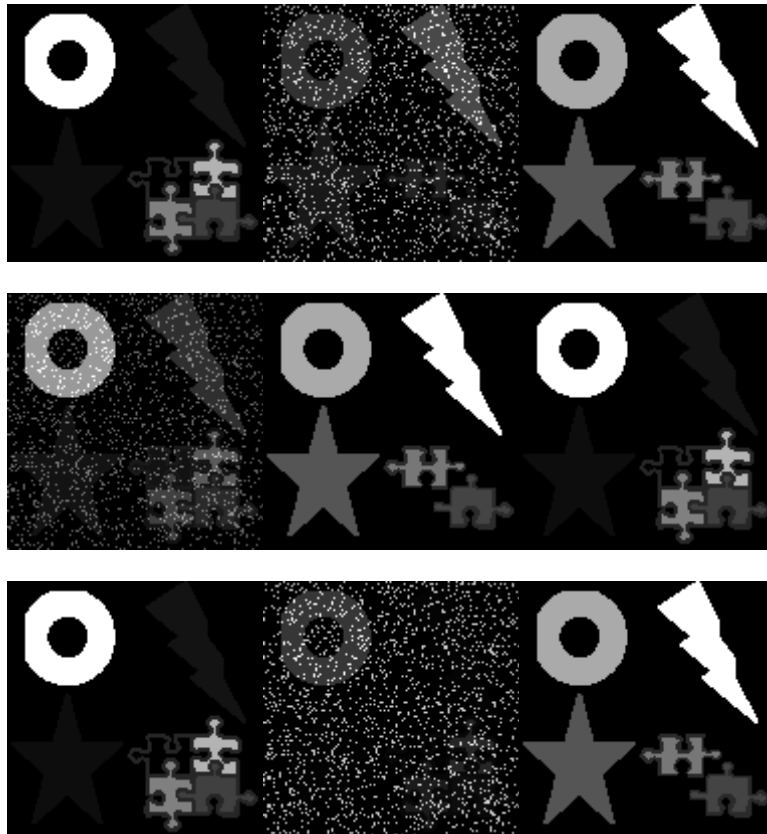




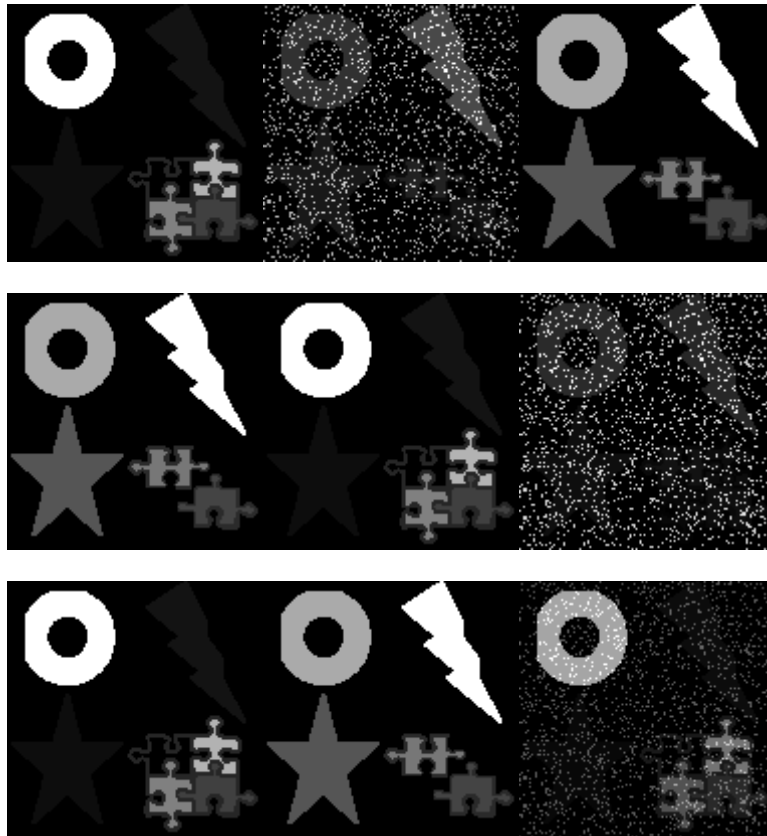
頻度 10 強度 100, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 10 強度 200, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 10 強度 200, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



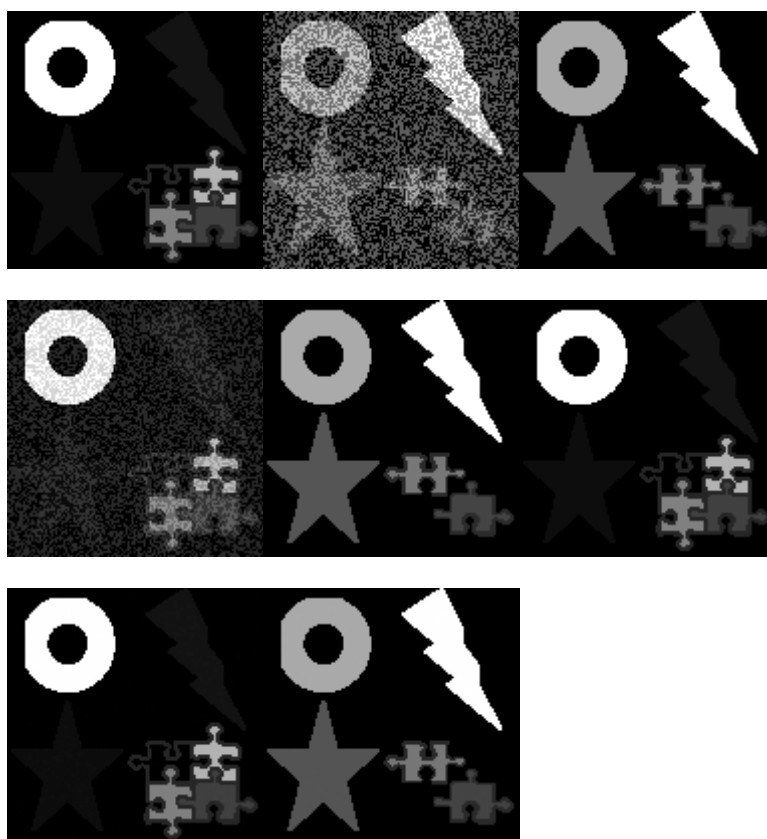
頻度 50 強度 10, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



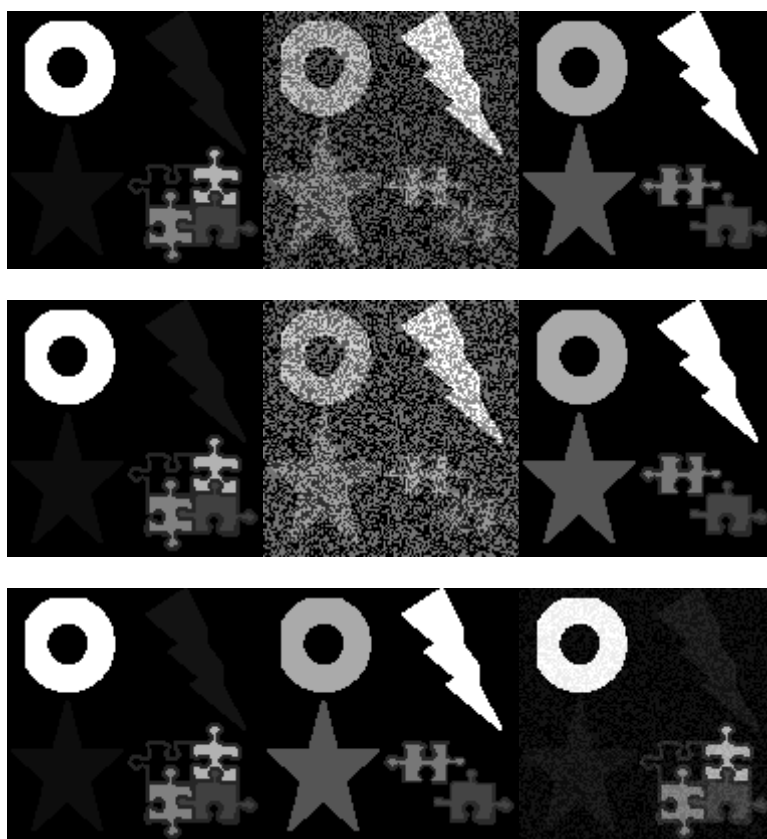
頻度 50 強度 10, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



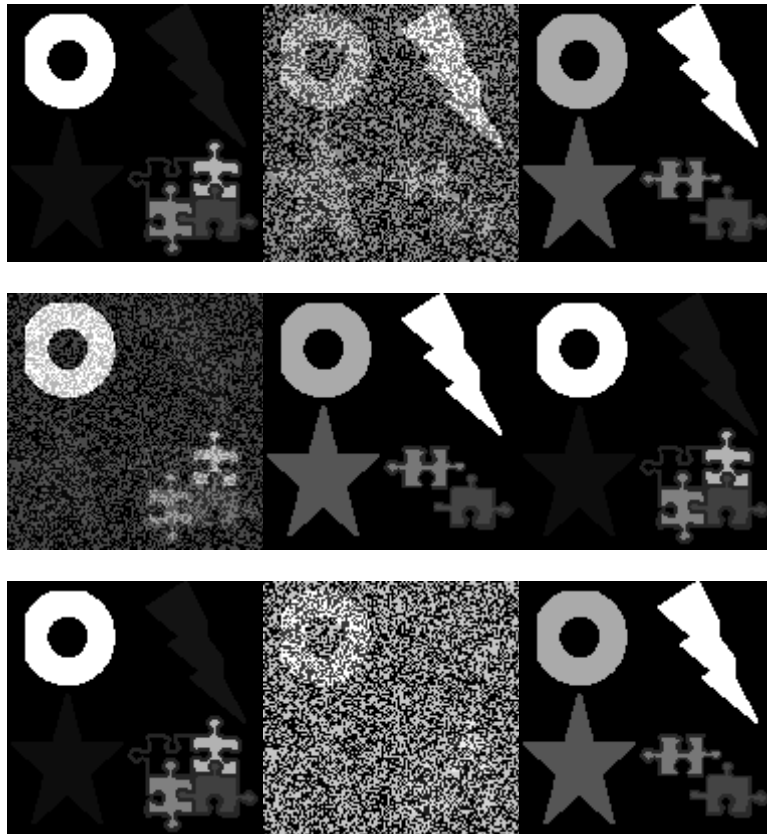
頻度 50 強度 50, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 50 強度 50, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

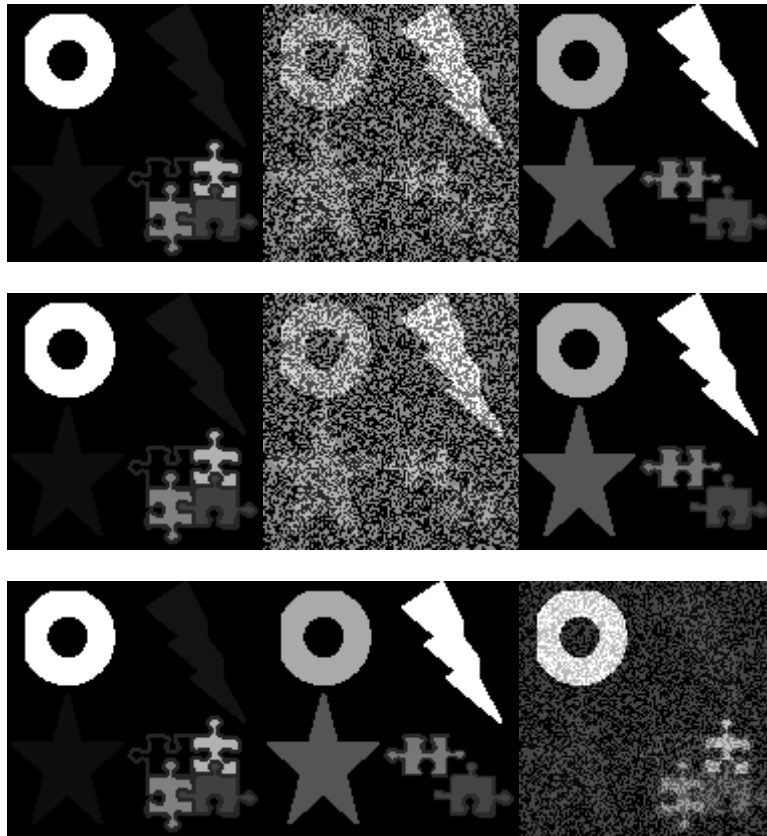


頻度 50 強度 100, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

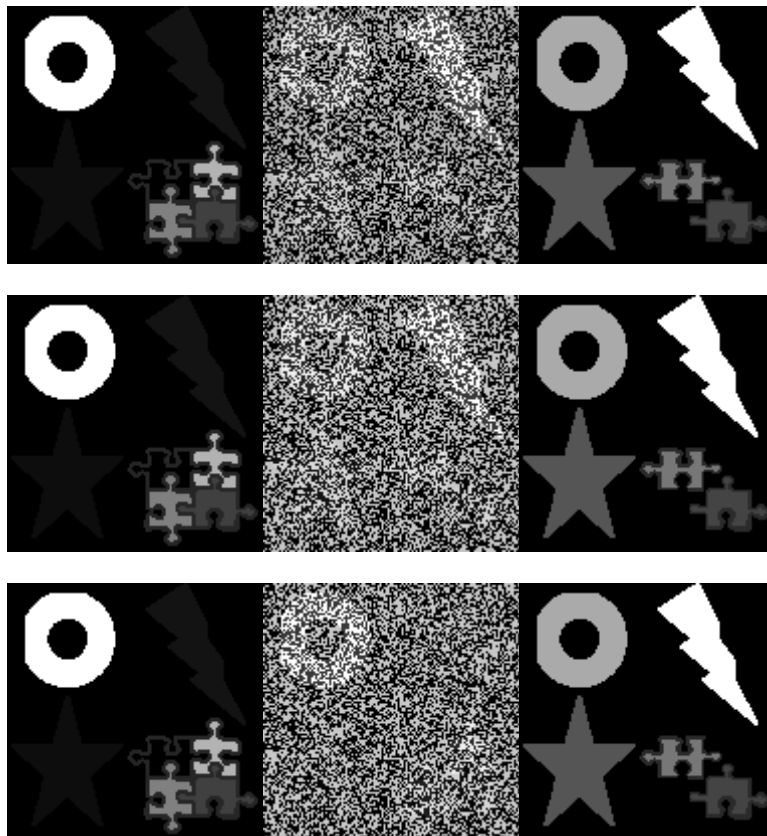




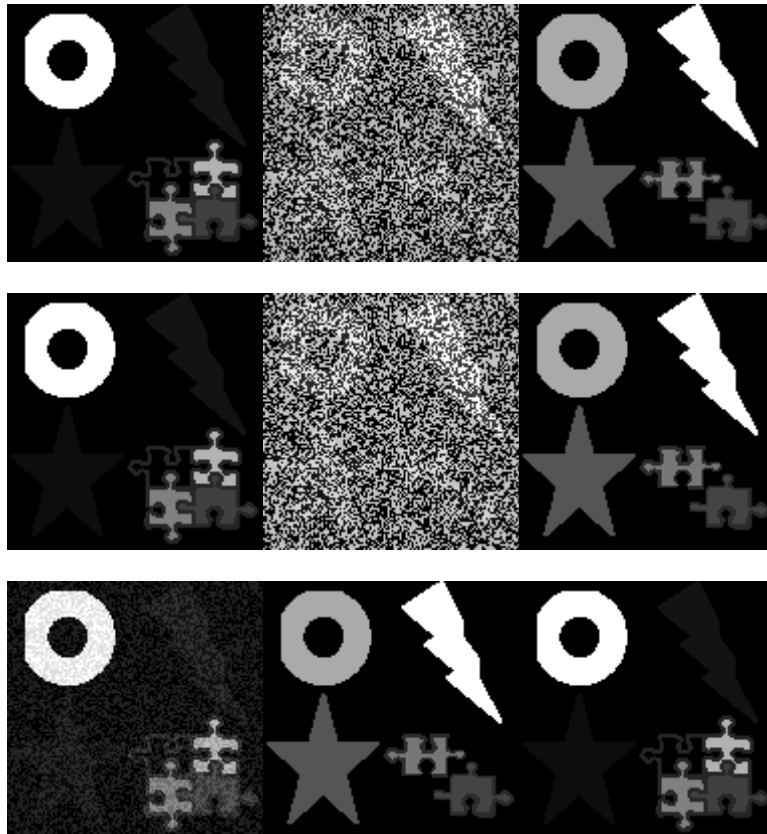
頻度 50 強度 100, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 50 強度 200, R-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 50 強度 200, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 10, R-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)

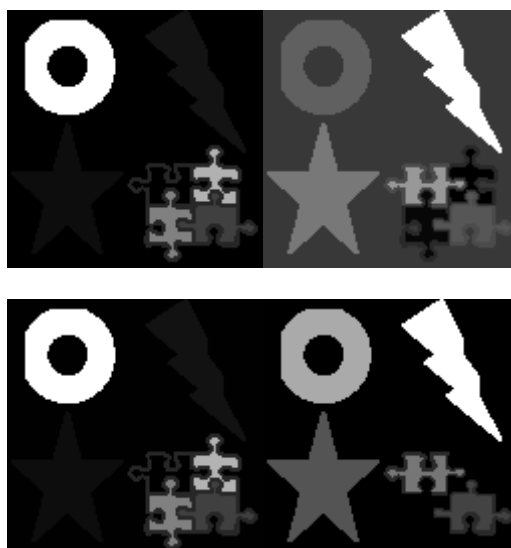


頻度 100 強度 10, V-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 50, R-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)

成分 A については収束しなかった



頻度 100 強度 50, V-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)



成分 AB については収束しなかった



頻度 100 強度 100, R-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)

成分 A については収束しなかった



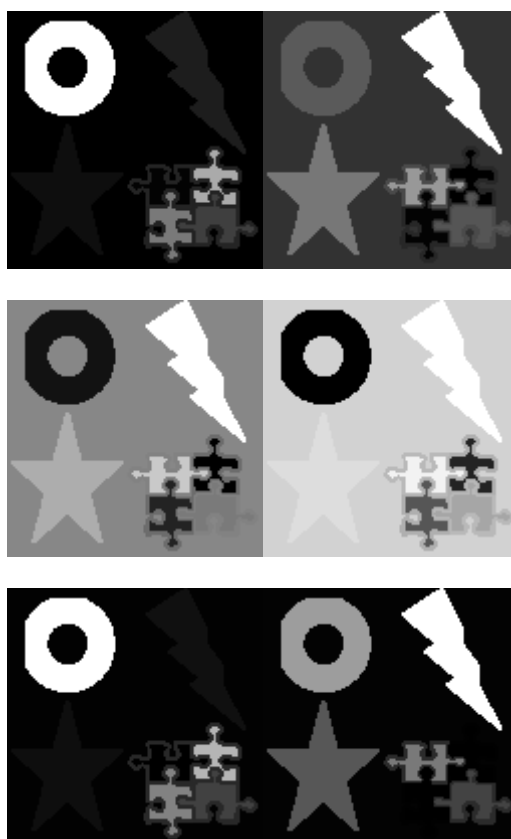
成分 B については収束しなかった



頻度 100 強度 100, V-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 200, R-MCR (左から成分 1, 2 / 上から成分 A, AB, B)



頻度 100 強度 200, V-MCR (左から成分 1, 2, 3 / 上から成分 A, AB, B)

