

# ケモメトリクスによる薄膜材料の評価

Characterization of thin films with the use of Chemometrics.

西川 雄 司\*

Nishikawa, Yuji

Characterization of organic and/or inorganic thin films with the use of FT-IR/Chemometrics has been investigated. The separation of mixed spectra with several components has been achieved using factor analysis that is effective for analyzing unknown mixtures among chemometrics. This approach allows some overlapping spectra to isolate pure components (common factors), and has been successfully applied to the analysis of thin multi-layered organic films and SiO<sub>x</sub> thin inorganic films coated on glasses.

## 1 はじめに

有機高分子薄膜材料の分析における FT-IR、顕微/FT-IR の利用は、近年飛行時間型分光器の開発、各種イオン化法の開発など進展の著しい質量分析法の陰に隠れてやや精彩を欠いている感があるが、依然として有力な測定手段の一つである。

ところで、FT-IR で測定する試料の大半は、単一成分ではなく複雑な混合物であるため、得られたスペクトルの解析が困難となることが多い。通常は、市販のコンピューターライブラリー、または標準品の測定より得た単品の基準スペクトルを基に、差スペクトル法を利用して基準スペクトルには存在しない残留吸収成分を取り出し、その吸収成分について再検索を行うことで同定を行っている。しかし、基準スペクトルがない、標準品の入手が困難、等の場合には、このような手法が利用できないため混合スペクトルから類似物を推定する以外有効な手段がなかった。一方、顕微/FT-IR の測定でも空間分解能が不十分なため、しばしば周囲の吸収を取り込んだ混合スペクトルを呈し同様にその解析が難しくなる。

このような問題点を解決できる有力な手段として 21 世紀型の新しい分析手法である、ケモメトリクスが注目されつつある。これは、Fig.1 に示すような技術、あるいは学術体系を統合して解析する手法で、個々の技術はか

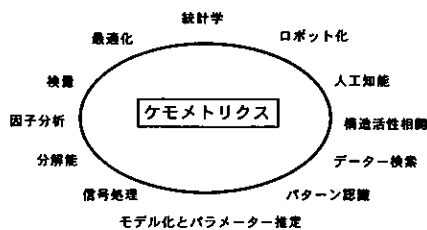


Fig. 1 ケモメトリクスの構成要素<sup>1)</sup>

なり古くから検討されてきたものも含まれている<sup>1)</sup>。またケモメトリクスは、得られたデータを客観的に評価できるので、主観を極力排除する必要がある科学捜査の分野では早くより取り入れられ実用されている<sup>2)</sup>。この中で、混合物の分析に有効な手法は、パターン認識と呼ばれるカテゴリーに含まれる方法である。Fig.2 にパターン認識手法の分類を示す。基本的には多変量解析法に属するもので、成分が既知の場合と成分未知の場合のパターン認識法がある。ここで FT-IR 測定で対象とする試料のほとんどは上述のように混合物であり、しかもその各成分が不明な未知物質であることを考えると、成分未知のパターン認識法を活用する必要があると考えられる。

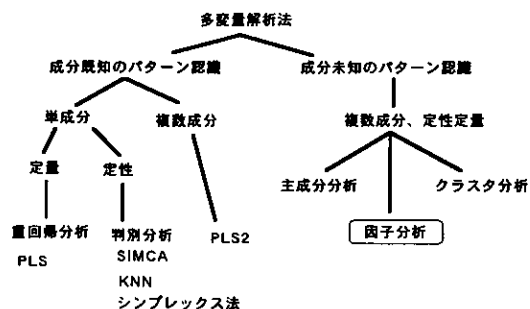


Fig. 2 パターン認識法の分類<sup>1)</sup>

そこで本報では、成分未知のパターン認識法のひとつである因子分析 (Factor analysis) 法に焦点をあてて、FT-IR スペクトル解析への応用例について紹介する。

## 2 因子分析法と解析方法

### 2.1 因子分析の概要

因子分析は、多くの変数の変動を少数個の因子と呼ばれる潜在 (仮説) 変数で説明することであり<sup>3)</sup>、以下のような式で代表される。

$$X = VF + E$$

\* 材料技術研究所

ここで、Xは変数行列（混合スペクトル）、Fは共通因子行列（純成分のスペクトル）、Eは特殊因子行列（測定ノイズなど）、Vは因子負荷量行列である。

実際の共通因子、特殊因子、因子負荷量を求める手順はかなり複雑で難解であるが、その概略をFig.3に示す。

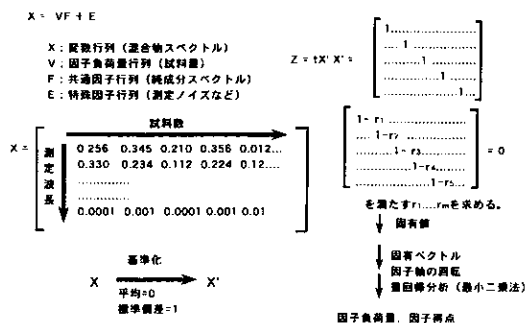


Fig. 3 因子分析計算手順の概略

まず、測定したスペクトルを、試料数、測定波数（データポイント）ごとの吸光度の行列データに変換する。このデータを平均値 = 0、標準偏差 = 1 となるように基準化を行い、この行列データに対して、対角が 1 となるような正方行列（共分散行列）を作り、さらに Figure に示すような固有値を算出する。この固有値の大きさで、対象とする変数行列の成分数が把握できる。さらに、最小二乗法、因子軸の回転等を行い、共通因子のスペクトル、各因子の負荷量等を求めるものである。

## 2.2 解析方法

測定した FT-IR スペクトルは、そのままでは因子分析を行うことは困難でデータの変換が必要である。まず、ニコレー社製 FT-IR/740 で測定したスペクトル（分解能：4 cm<sup>-1</sup>）を、JCAMP テキスト形式のデータに変換した。この形式は、メーカー間のスペクトルデータ形態の不整合を改善する目的で開発されたもので、Joint Committee on Atomic and Molecular Physical data の略であり、NMR および MS スペクトルでも採用されている国際規格の汎用データフォーマットである。次にこのテキストデータを、市販の通信ソフト（Jterm v. 2.0）の XMODEM プロトコルを用いてマッキントッシュ（Power Book 180c）に転送した。このマッキントッシュに取り込んだデータを、上述のような行列データに変換するため、FT-IR プログラムソフト Mac FIRST（Mattson）を用いて、データを ASC II 形式に変換した。このデータを市販の汎用ケモメトリクスソフトである SYSTAT（バージョン 5.2）に行列データとして取り込み実際に因子分析による解析を行った。なお、SYSTAT における各種パラメータは、以下の設定で行った。

解析 = Principal Component Analysis

Matrix Type : Correlation

因子軸の回転 : Varimax

## 3 顕微/FT-IR/因子分析による高分子多層薄膜の分析

顕微/FT-IR の空間分解能は、その回折限界により実験的には 10 μm 程度と言われている<sup>4)</sup>。さらに、実験的な工夫（対物レンズの最適化、ダブルアパーチャーの使用等）により 5 μm 程度まで回折限界を改善できる可能性が示唆されている<sup>5)</sup>。しかしながら実際には、例えば 5 μm の層を有する多層構成薄膜測定した場合、その 5 μm の層のみをアパーチャーで最小限に絞って測定してもその近接層の吸収を拾ってしまうため、近接層との混合スペクトルが得られ、そのままでは該当部分の解析は困難である。このような微小領域を測定する手段として官能基マッピング法があるが、隣接層と重複しない単独の吸収帯を探す必要があり、類似構造を持った物質が隣接する場合には、単独吸収帯を探すことすら困難である。このような場合には、パターン認識でスペクトルを分離する手法との併用が有効と考えられる。そこで因子分析によるスペクトル分離法を併用して、顕微/FT-IR の空間分解能を改善する方法を検討した。

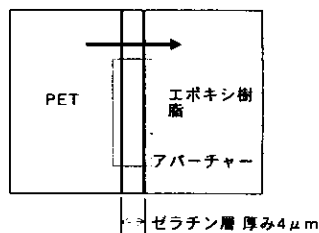


Fig. 4 PET/ゼラチン/エポキシ樹脂切片の顕微/FT-IR/マッピング法によるライン分析

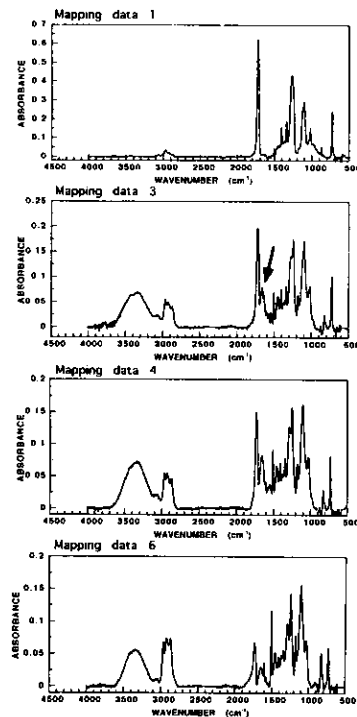


Fig. 5 顕微/FT-IRによるPET/ゼラチン/エポキシ樹脂切片のライン分析スペクトル（抜粋）

厚み約4 $\mu$ mのゼラチン層をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムとエポキシ樹脂(ビスフェノールA型)でラミネートした試料を用い、マイクロームで厚み約2 $\mu$ mの切片を作成し検討した。この試料上を、アパーチャーで6 $\times$ 50 $\mu$ m領域相当に絞り、2 $\mu$ mステップでPET層方向から順次ライン分析を行った。

Fig.4に測定時の状態を模式的に示す。このようにして得られたスペクトルの一部をFig.5に示す。マッピングデータに4 $\mu$ mのゼラチン層に該当すると考えられるアミドの吸収が認められるが(図中矢印)、PETとエポキシ樹脂層の吸収が多量に混合しており、このままではこのゼラチン層の同定はほとんど困難であった。そこで因子分析を行い成分ピークの変換を行った。因子分析による成分因子の再構築スペクトルをFig.6に示す。

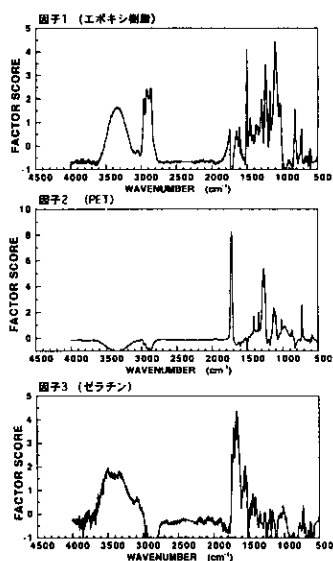


Fig. 6 因子分析による共通因子の再構築スペクトル

因子3にゼラチンのポリアミド吸収(アミドIおよびII)が明瞭に確認できた。また、因子1は、エポキシ樹脂、因子2はPETにほぼ一致した。つぎに、各因子の因子負荷量の測定ポジションに対する変化状態をプロットした結果をFig.7に示す。因子3のゼラチン層は、mapping

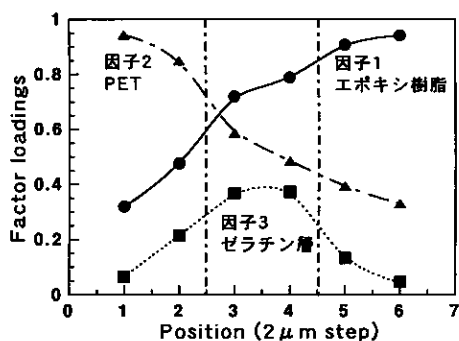


Fig. 7 測定ポジションに対する各因子負荷量の変化

ポジション3~4で最大となっていた。これは、この付近にゼラチン層が存在していることを示している。さらに特徴的な点は、ゼラチン層を境として、因子2(PET)と因子1(エポキシ樹脂)の因子負荷量の変化曲線は左右対称となっていないことである。PET層の因子負荷量はポジションの変化に伴い指数関数的に減衰しているのに対して、エポキシ樹脂層では、因子3のゼラチン層のポジション内でも因子負荷量が期待されるほど減衰していない。この結果は、エポキシ樹脂層は、ゼラチン層内部にかなり染み込んでいることを示唆している。

以上のように、因子分析とマッピング法を組み合わせることにより、顕微鏡/FT-IRの空間分解能の限界が改善され、さらに単なる点分析では判別困難な各層間の状態分析等のより高度な情報も得られることが明らかとなった。

#### 4 因子分析によるSiO<sub>x</sub>薄膜の評価

SiO<sub>x</sub>薄膜層は、光学レンズの反射防止膜等に利用され、その性能、耐久性評価は非常に重要である。一方、SiO<sub>x</sub>薄膜の特性は、膜の作製条件、温度等に左右される。そこでその条件の一つである、SiO<sub>x</sub>薄膜の加熱処理における影響をFT-IR/高感度反射法で測定し、その薄膜状態の評価を行った。試料はアルミ蒸着を施したガラス基板上に、約100nmのSiO<sub>x</sub>薄膜を形成させ加熱処理による影響を検討した。

Fig.8にSiO<sub>x</sub>薄膜のFT-IRスペクトルを示す。加熱

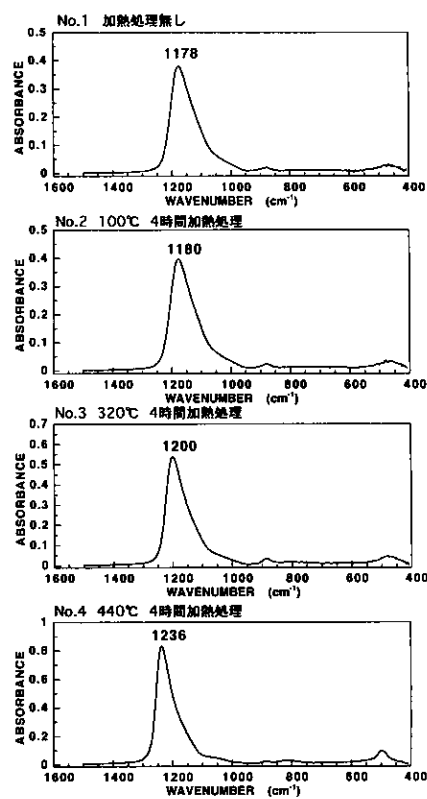
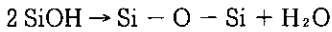


Fig. 8 加熱処理の相違によるSiO<sub>x</sub>薄膜のFT-IRスペクトル

処理により明らかにスペクトルに変化が認められ、薄膜の状態に変化が起きていることが分かった。まず、加熱処理により  $3500\text{cm}^{-1}$  の吸収の減少が認められた。この吸収は  $\text{SiOH}$  に帰属され、つぎのような反応が進行していることを示している。



さらに、 $1178\text{cm}^{-1}$  付近に認められる  $\text{Si}-\text{O}$  の吸収帯が、加熱処理により  $1236\text{cm}^{-1}$  へ高波数シフトし、吸収の幅もシャープになっていることが分かる。この  $\text{Si}-\text{O}$  吸収帯の変化をより明確に解析するため、因子分析による分離を行った。その結果、 $\text{SiO}$  吸収帯の変化は、 $1240\text{cm}^{-1}$  に極大を持つ吸収と  $1176\text{cm}^{-1}$  の吸収とに分離された (Fig.9)。さらに、因子負荷量の変化を調べたところ (Fig.10)、加熱処理により  $1240\text{cm}^{-1}$  の吸収は顕著に増大し、 $1176\text{cm}^{-1}$  の吸収は逆に減少していることが明らかとなった。

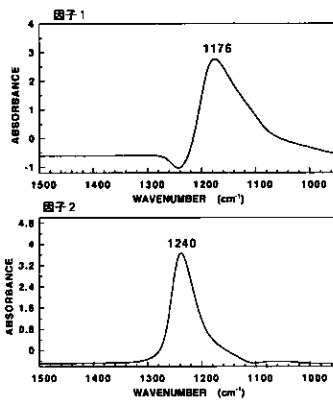


Fig. 9 因子分析による共通因子の再構築スペクトル

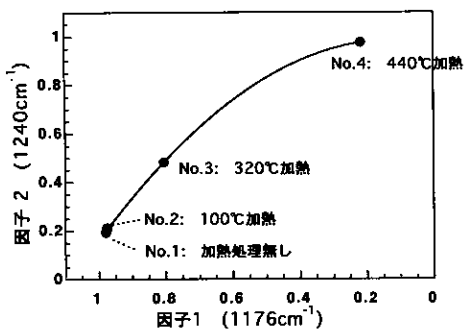


Fig. 10  $\text{SiO}_x$  薄膜の加熱処理による因子負荷量変化

この  $1240\text{cm}^{-1}$  の吸収の帰属は、シリコン半導体酸化膜に関する研究で解明されており、 $\text{SiO}_x$  結晶の縦光学フォノン (LO: Longitudinal optical phonon) モードの格子振動ピークと考えられる<sup>6)</sup>。本振動は縦波のため通常は赤外不活性なモードであるが、波長よりも非常に薄い完全な板状結晶となると、その結晶の分極率変化と赤外

光との間で相互作用を引き起こすようになるため、赤外活性な振動に変化する特殊なものであることが分かった。またこれは、球状あるいは針状微粒子が多数集合した不完全な薄膜では観測されないと、さらに、 $1240\text{cm}^{-1}$  の吸収の有無、および波数シフトの程度により  $\text{SiO}_x$  薄膜の状態が推定できることが示されている<sup>7)</sup>。以上の結果は、 $\text{SiO}_x$  薄膜が加熱処理により不完全な状態から、より完全な板状の結晶性薄膜に変化したことを示唆している。

## 5 結 論

以上本研究により、因子分析では次のような利点を有することが確認された。

- 1) 特定の吸収をモニターせずにパターン認識で混合成分の分離が可能である。すなわち、スペクトルの吸収がお互いに重なっていても分離可能である。
- 2) 分離のための基準スペクトルは原則として不要である。
- 3) 混合成分の分離は多種類の混合物でも可能である。
- 4) 混合物の量的な相対比較が可能であり、混合物の成分比率の相違による試料の分類ができる。
- 5) 顕微/FT-IR/マッピングとの併用により有機材料の染み込みの有無などの分布状態の変化を可視化できる。
- 6) 顕微/FT-IRの空間分解能 ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) の限界以下 ( $\geq 3\sim 4\mu\text{m}$ ) の微小な部分の分離が可能である。
- 7) 薄膜の加熱処理等による状態変化を抽出分離し、数値的に変化の度合いを評価できる。

以上のように、市販の汎用のソフト (SYSTAT) を用いて検討したが、予想以上に良好な結果が得られた。複雑な混合スペクトルを示す FT-IR スペクトル解析の強力な補助手段のひとつであることが確認された。

### ●参考文献

- 1) 相島謙郎, “ケモメトリクス-新しい分析化”, 丸善, (1992).
- 2) 三井利幸, “コンピューターによる科学捜査”, ぶんせき, 10, 843 (1995).
- 3) 竹内啓編, “統計学辞典”, 東洋経済新聞社, (1990).
- 4) R.J.Pell, M.L.Mckelvy, M.A.Harthcock, “Effective Resolution Enhancement of Infrared Microspectroscopic Data by Multiresponse Nonlinear Optimization”, Appl. Spectrosc., 47, 634 (1993).
- 5) “Infrared Microspectroscopy - Theory and Applications -”, R.G.Messerschmidt, M.A.Harthcock Eds. (Marcel Dekker, INC., New York, 1988).
- 6) J.E.Olsen, F.Shimura, “Infrared reflection spectroscopy of the  $\text{SiO}_2$ -silicon interface”, J. Appl.Phys., 66, 1353 (1989).
- 7) S. M. Hu, “Infrared absorption spectra of  $\text{SiO}_2$  precipitates of Various Shapes in Silicon: calculated and experimental”, J. Appl. Phys., 51, 5954 (1981).