

ノート

顕微赤外イメージング法における多変量解析手法の向上

藤巻 康人*¹⁾ 島田 勝広*²⁾

Improvement of the multivariate analysis technique in infrared microspectroscopic imaging

Yasuto Fujimaki*¹⁾, Masahiro Shimada*²⁾

キーワード：多変量解析，顕微赤外分光法

Keywords：multivariate analysis, infrared microspectroscopy

1. はじめに

工業製品における異物の付着や混入，接着や塗装の不良など，材料表面の状態に由来する製品のトラブル事例は数多い。通例，これらのトラブルを解決するために，材料表面に対してさまざまな化学分析を行っている。そうした材料表面の分析手法の一つに顕微赤外イメージング法が挙げられる。これは，顕微鏡などの観察技術と赤外分光法を組み合わせた手法で，二次元の化学情報（ケミカルマッピングデータ）を得ることができる。しかし，顕微赤外イメージング法によって得られたケミカルマッピングデータは，赤外分光法に基づく原理的な限界から，未知成分や多成分系の材料には適用しづらい面がある。そこで，こうした複雑なマッピングデータを解析するための一手段として，難解なアルゴリズムをもつ多変量解析（ケモメトリックス）がしばしば用いられている¹⁾。

本研究では，顕微赤外イメージング法によって得られたケミカルマッピングデータに対して，理解が比較的容易で単純な多変量解析手法であるPCA法を適用し，得られたデータを比較検討した結果を報告する。

2. 実験装置および方法

モーターを利用したコーティング装置と，実際にコーティングした試料ディスクを図1に示す。コーティング装置に設置した直径30mmの鏡面金属板を回転させながら，上から樹脂のアセトン溶液を滴下・乾燥した。得られた樹脂薄膜の一部をアセトンではがし，その境界部分に他の樹脂のアセトン溶液を滴下・乾燥することで，他成分系の樹脂薄膜試料ディスクを作製した。用いた樹脂は以下の3種である。

PVAc：ポリ酢酸ビニル

PMMA：ポリメタクリル酸メチル（アクリル樹脂）

PS：ポリスチレン



図1. (左) コーティング装置 (右) 試料ディスク

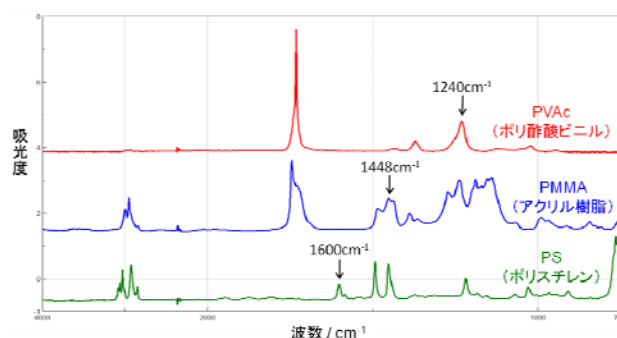


図2. 顕微赤外分光装置の観察部

顕微赤外分光装置の観察部を図2に示す。検出器はリニアアレイを用い，200μm×200μmの領域を256pixel（16pixel×16pixel）に区切って測定した。積算時間は16回積算/1測定のとときに約15分だった。

3. 実験結果および考察

3.1 ピーク強度によるイメージング（従来法） 測定している成分が既知のときや単成分のときは，各スペクトル

図3. 各樹脂の赤外吸収スペクトル
各樹脂に特徴的なピークがある(PVAc 1240cm⁻¹: PMMA 1448cm⁻¹: PS 1600cm⁻¹)*¹⁾ 城東支所*²⁾ 技術経営支援室

ル同士を比較し、特徴的なピーク（図3）の強度から成分分布のイメージを得ることができる。

例として、図3で選択した波数（ピーク）の強度分布を図4に示す。PMMAに由来するピークの強度分布は、実際のPMMAの分布と一致していた（図4（中））。しかしPVAcに由来するピークの強度分布では、PVAcに由来するピークがPMMAの持つ他のピークと重なってしまっているため、PVAcの分布がPMMAの分布と混同してしまっていることがわかる（図4（右））。

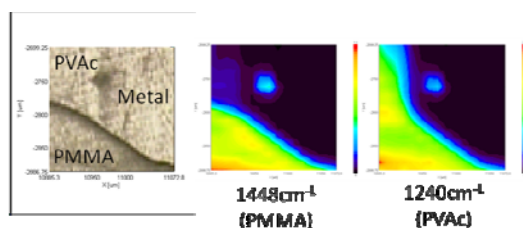


図4. CCD画像および特徴的なピークの強度分布
単波数の強度分布だと、実際の分布とは一致しない場合がある

3.2 PCA 解析モデルの作成 3種の樹脂の参照スペクトル（各32スペクトル）を用いて主成分分析を行い、マッピングデータを解析するためのPCA解析モデルを求めた。スペクトル前処理やデータ変換等の数学的処理条件を比較検討することで、各成分がPC1およびPC2スコア値のみで分類できる解析モデルが得られた（図5）。これをPCA解析に最適なモデルと考え、以下マッピングデータの解析に用いることとした。



図5. PCA解析に最適と考えられたモデル
正規化処理によって全体のスペクトル強度を同等にするとともに、ベースライン変動やスペクトルノイズを低減させる処理を経ている

3.3 マッピングデータの解析 3.2で作成されたPCA解析モデルのデータセットにマッピングデータ（ $16 \times 16 = 256$ スペクトル）を加えて、再び主成分分析を行った。PCA解析モデル上にプロットされた各スペクトルをPCスコア値によって領域判定し、「1: PVAc, 2: PMMA, 3: PS, 4: その他の成分」に帰属した。

図6および図7では、3種の樹脂およびその他の成分として、各成分の分布状態が適切に示されていることがわかる。

また図8に示すように、未知成分としてポリエステル的一种PBTをベース成分としてPVAcとPSを滴下・乾燥した試料では、PBT膜の部分に他の成分と混同することなく、その他の成分として分類できていた。さらに実際のスコアプロット上でも、PBT部分とMetal部分が異なる成分として分類できていることが確認できた。

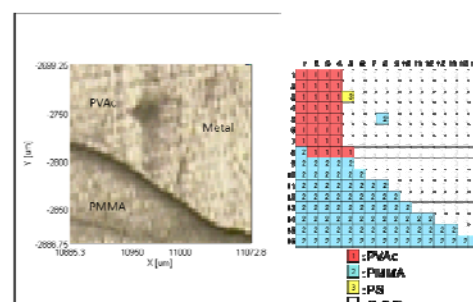


図6. CCD画像（左）と解析結果（右）の比較1
PVAcとPMMAを適切に見分けられていることがわかる

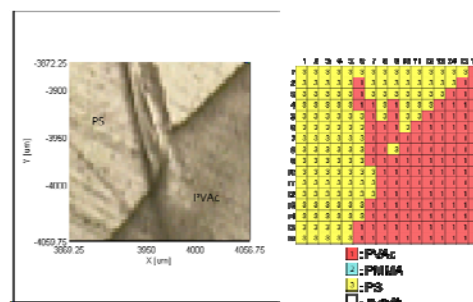


図7. CCD画像（左）と解析結果（右）の比較2
PVAcとPSを適切に見分けられていることがわかる

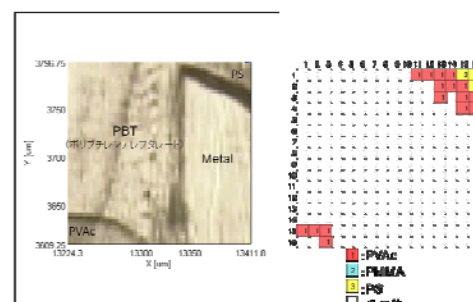


図8. CCD画像（左）と解析結果（右）の比較3
PVAcとPSおよびPBTを適切に見分けられていることがわかる

4. まとめ

多変量解析を用いることにより、従来法では困難だった多成分系の成分分布を容易に視覚化することができた。また、解析モデルに含まれていない未知成分でも誤認することなく見分けることができた。本実験では既知の限られた成分のみを用いたため、比較的容易に最適なPCA解析モデルが得られたが、参照スペクトルの選び方や未知成分の数によっては頑健な解析モデルが得られにくくなる上、モデルの科学的な裏付けも慎重に行う必要が出てくる。また、実用に耐えうる汎用性を持たせるためには膨大なデータセットが必要になるなど、運用面での問題も多いが、多変量解析は今まで得られなかった情報を得るための有用な手法として研究を進めていく必要があると考えられる。

（平成21年7月10日受付，平成21年11月2日再受付）

文 献

- (1) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: 「化学者のための多変量解析」, (2002年)