

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6180779号  
(P6180779)

(45) 発行日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(24) 登録日 平成29年7月28日(2017.7.28)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N 27/62	(2006.01)	GO 1 N 27/62	V
HO 1 J 49/40	(2006.01)	GO 1 N 27/62	D
HO 1 J 49/10	(2006.01)	HO 1 J 49/40	
GO 1 N 23/225	(2006.01)	HO 1 J 49/10	
		GO 1 N 23/225	3 2 4

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2013-89059 (P2013-89059)  
 (22) 出願日 平成25年4月22日 (2013.4.22)  
 (65) 公開番号 特開2013-242302 (P2013-242302A)  
 (43) 公開日 平成25年12月5日 (2013.12.5)  
 審査請求日 平成28年1月22日 (2016.1.22)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-99032 (P2012-99032)  
 (32) 優先日 平成24年4月24日 (2012.4.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878  
 株式会社半導体エネルギー研究所  
 神奈川県厚木市長谷398番地  
 (72) 発明者 木村 肇  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社  
 半導体エネルギー研究所内  
 (72) 発明者 清村 俊介  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社  
 半導体エネルギー研究所内

審査官 伊藤 裕美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分析方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

T O F - S I M S を用いた分析方法であって、  
 試料に対して、第1の一次イオンを照射し、第1のスペクトルデータを得、  
 前記試料に対して、第2の一次イオンを照射し、第2のスペクトルデータを得、  
前記第1の一次イオン及び前記第2の一次イオンは、同時に照射され、  
 前記第2の一次イオンは、前記第1の一次イオンよりも、前記試料に照射されたときに  
 、前記試料が有する分子の分子構造を破壊する割合が低く、  
 前記第1のスペクトルデータと、前記第2のスペクトルデータとを比較して、前記第2のスペクトルデータのピークと前記第1のスペクトルデータのピークとが一致したピーク  
を前記試料由来の物質であると同定することを特徴とする分析方法。

## 【請求項2】

請求項1において、  
 前記第2の一次イオンが有する元素と同じ元素を有するイオンを用いて、前記試料の表面をエッティングすることを特徴とする分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の一態様は、分析方法、分析装置、分析技術、データ処理装置、又は、データ処理方法に関する。特に、有機化合物を対象とした分析方法、分析装置、分析技術、データ処

理装置、又は、データ処理方法に関する。特に、有機EL素子を用いた表示装置、発光装置、または、照明装置を対象とした分析方法、分析装置、分析技術、データ処理装置、又は、データ処理方法に関する。特に、TOF-SIMSに関する装置、方法に関する。特に、試料の表面の分析に関する装置、方法に関する。特に、イオンを試料の表面に照射する分析に関する装置、方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

近年、有機ELなどの有機化合物を用いた発光素子、さらに、その発光素子を用いた表示装置又は照明装置の開発が進められている。有機EL素子は、陰極と陽極との間に挟まれた有機材料を用いて構成されている。そのため、有機材料の分析方法として、TOF-SIMS (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry) などが行われている。10

**【0003】**

TOF-SIMSは飛行時間型二次イオン質量分析法を意味し、一次イオンを試料表面に照射し、試料から放出された二次イオンを検出する方法である。試料から検出器までは一定距離で、質量の軽いイオンは早く、重いイオンは遅く到達する。そこで、到達時間(二次イオンの飛行時間)を測定することによって、試料の中に含まれる分子の質量を分析することができる。(例えば、特許文献1乃至特許文献5、非特許文献1)。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0004】**

【特許文献1】特開2008-175654号公報

【特許文献2】特開2010-67960号公報

【特許文献3】特開2011-29043号公報

【特許文献4】特表2011-501367号公報

【特許文献5】特表2008-544231号公報

**【非特許文献】**

**【0005】**

【非特許文献1】工藤正博、相本健一、加藤信彦、青柳里果、飯田典子、山本 公：表面科学、Vol. 27, No. 9, pp. 518-522, 2006、「Au クラスター一次イオン源を用いたTOF-SIMS 測定における二次イオン強度増大効果」30

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0006】**

本発明の一態様は、試料の中に含まれる化合物を、より正確に分析することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物を、より正確に分析することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物のそれぞれの分子量を、より正確に分析することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる化合物の種類の数を、より正確に分析することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物について、それぞれの分子数(濃度)を出来るだけ正確に分析することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物について、分子数の比率(混合比)を出来るだけ正確に分析することを課題の一つとする。40

**【0007】**

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

**【課題を解決するための手段】**

**【0008】**

10

20

30

40

50

本発明の一態様は、第1のイオン源と、第2のイオン源とを有する分析装置であって、前記第1のイオン源は、試料に第1の一次イオンを照射する機能を有し、前記第2のイオン源は、前記試料を深さ方向にエッチングする機能と、前記試料に第2の一次イオンを照射する機能とを有することを特徴とする分析装置が提供される。

【0009】

または、前記構成において、前記第1の一次イオンは、第2の一次イオンよりも、前記試料が有する分子の分子構造をより多数の小片に破壊する割合が高いことを特徴とする分析装置が提供される。

【0010】

または、前記構成において、前記第1の一次イオンを用いたときに得られる第1のスペクトルデータと、前記第2の一次イオンを用いたときに得られる第2のスペクトルデータとを用いて、データ処理を行う機能を有することを特徴とする分析装置が提供される。 10

【0011】

または、前記構成において、前記データ処理は、前記第1のスペクトルデータと前記第2のスペクトルデータの積を求める処理を有することを特徴とする分析装置が提供される。

【0012】

または、本発明の一態様はTOF-SIMSを用いた分析法であって、試料に対して、第1の一次イオンを照射し第1のスペクトルデータを得、第2の一次イオンを照射して第2のスペクトルデータを得、第1の一次イオンは、第2の一次イオンよりも、試料が有する分子の分子構造を破壊する割合が高いことを特徴とする分析方法が提供される。 20

【0013】

または、本発明の一態様は、TOF-SIMSを用いた分析法であって、試料に対して、第1の一次イオンを照射し第1のスペクトルデータを得、第2の一次イオンを照射して第2のスペクトルデータを得、前記第1の一次イオンは、前記第2の一次イオンよりも、前記試料が有する分子の分子構造を破壊する割合が高く、イオンを用いて前記試料の表面をエッチングした後で、前記第1の一次イオン、または、前記第2の一次イオンを前記試料の表面に照射することを特徴とする分析方法が提供される。

【0014】

または、本発明の一態様は、TOF-SIMSを用いた分析法であって、試料に対して、第1の一次イオンを照射し第1のスペクトルデータを得、第2の一次イオンを照射して第2のスペクトルデータを得、前記第1の一次イオンは、前記第2の一次イオンよりも、前記試料が有する分子の分子構造を破壊する割合が高く、前記第2の一次イオンが有する元素と同じ元素を有するイオンを用いて、前記試料の表面をエッチングすることを特徴とする分析方法が提供される。 30

【0015】

または、前記構成において、前記第1の一次イオンを用いたときに得られる第1のスペクトルデータと、前記第2の一次イオンを用いたときに得られる第2のスペクトルデータとを比較して、分析結果を評価することを特徴とする分析方法が提供される。

【0016】

または、前記構成において、前記第1の一次イオンを用いたときに得られる第1のスペクトルデータと、前記第2の一次イオンを用いたときに得られる第2のスペクトルデータとを用いて、データ処理を行うことを特徴とする分析方法が提供される。 40

【0017】

または、前記構成において、前記データ処理は、前記第1のスペクトルデータと前記第2のスペクトルデータの乗算を求める処理を有することを特徴とする分析方法が提供される。

【0018】

なお、イオン源とは、一例としては、試料をイオン化するための元のもの（イオンソース）、イオンを発生させる部位、または、イオンを照射させる部位、のことを言う。よって、例えば、第1の一次イオン源は、第1の一次イオンを有している。または、第1の一次 50

イオン源は、一次イオンを生成するための元の材料を有している。または、第1の一次イオン源は、第1の一次イオンを発生する機能を有している。または、第1の一次イオン源は、第1の一次イオンを照射する機能を有している。ただし、簡易的に、イオン源のことを、単にイオンと呼んだり、イオンのことを、単にイオン源と呼ぶ場合もある。

【発明の効果】

【0019】

本発明の一態様は、試料の中に含まれる化合物を、より正確に分析することができる。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物を、より正確に分析することができる。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物のそれぞれの分子量を、より正確に分析することができる。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる化合物の種類の数を、より正確に分析することができる。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物について、それぞれの分子数（濃度）をより正確に分析することができる。または、本発明の一態様は、試料の中に含まれる複数の化合物について、分子数の比率（混合比）を出来るだけ正確に分析することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】TOF-SIMS装置を表す図。

【図2】一次イオンとしてアルゴンクラスターイオンを用いたTOF-SIMS分析結果。

【図3】一次イオンとして $\text{Bi}_3^+$ を用いたTOF-SIMS分析結果。

20

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、実施の形態について説明する。但し、実施の形態は多くの異なる態様で実施することが可能であり、趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って本実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、以下に説明する構成において、同様のものを指す符号は異なる図面間で共通の符号を用いて示し、同一部分又は同様な機能を有する部分の詳細な説明は省略する。

【0022】

なお、ある一つの実施の形態の中で述べる内容（一部の内容でもよい）は、その実施の形態で述べる別の内容（一部の内容でもよい）、及び／又は、一つ若しくは複数の別の実施の形態で述べる内容（一部の内容でもよい）に対して、適用、組み合わせ、又は置き換えなどを行うことが出来る。

30

【0023】

なお、実施の形態の中で述べる内容とは、各々の実施の形態において、様々な図を用いて述べる内容、又は明細書に記載される文章を用いて述べる内容のことである。

【0024】

なお、ある一つの実施の形態において述べる図（一部でもよい）は、その図の別の部分、その実施の形態において述べる別の図（一部でもよい）、及び／又は、一つ若しくは複数の別の実施の形態において述べる図（一部でもよい）に対して、組み合わせることにより、さらに多くの図を構成させることが出来る。

40

【0025】

なお、明細書の中の図面や文章において規定されていない内容について、その内容を除くことを規定した発明を構成することが出来る。または、ある値について、上限値と下限値などで示される数値範囲が記載されている場合、その範囲を任意に狭めることで、または、その範囲の中の一点を除くことで、その範囲を一部除いて発明を規定することができる。これらにより、例えば、従来技術が本発明の技術的範囲内に入らないことを規定することができる。

【0026】

別の具体例としては、ある積層構造について、例えば、「AとBとの間に、ある膜が設け

50

られている」と記載されているとする。その場合、例えば、その膜が、4層以上の積層膜である場合を除く、と発明を規定することが可能である。または、例えば、Aとその膜との間に、導電膜が設けられている場合を除く、と発明を規定することが可能である。

#### 【0027】

または、第1、第2などの序数は、構成要素の混同を避けるために付しており、各構成要素の数は、序数の数に限定されない。

#### 【0028】

##### (実施の形態1)

本実施の形態では、複数の一次イオン源(一次イオン)を用いて、複数回分析を行う場合の例を示す。一例として、2つのイオン源(イオン)として、第1の一次イオン源(一次イオン)と、第2の一次イオン源(一次イオン)とを用いて分析する場合の例を示す。ただし、本発明の実施形態の一態様は、これに限定されず、1つのイオン源(イオン)を用いたり、3個以上のイオン源(イオン)を用いることは可能である。

10

#### 【0029】

まず、ある1つの試料に対して、第1の一次イオン源を用いて、TOF-SIMS分析を行い、第1のスペクトルデータ(化学構造に由来する質量数に対応するピークを有するスペクトル)を取得する。次に、一次イオン源を変更して、同じ試料に対して、第2の一次イオン源を用いて、TOF-SIMS分析を行い、第2のスペクトルデータを取得する。

#### 【0030】

なお、測定の順序はこれに限定されない。第2の一次イオン源を用いて分析した後で、第1の一次イオン源を用いて分析したものでもよいし、逆の順序でもよいし、同時に行っても良い。

20

#### 【0031】

ここで、第2の一次イオン源(一次イオン)は、第1の一次イオン源(一次イオン)よりも、大きいもの、または、重いもの、クラスターイオンの場合は原子の数が多いもの、などを用いている。または、第2の一次イオン源(一次イオン)は、第1の一次イオン源(一次イオン)よりも、試料に含まれる分子の構造を壊しにくいものなどを用いている。または、第2の一次イオン源(一次イオン)は、第1の一次イオン源(一次イオン)よりも、イオン1個当たりのエネルギーが小さいものなどを用いている。または、第2の一次イオン源(一次イオン)は、第1の一次イオン源(一次イオン)よりも、クラスターサイズ(クラスターイオンが有する原子の数)の分布(ばらつき)が大きいものなどを用いている。

30

#### 【0032】

そして、第1のスペクトルデータと、第2のスペクトルデータとを比較する。または、第1のスペクトルデータと、第2のスペクトルデータとを比較して、分析結果を評価する。または、第1のスペクトルデータと、第2のスペクトルデータとを用いて、データ処理を行う。

#### 【0033】

まず、第2のスペクトルデータについて考えると、第2の一次イオン源(一次イオン)を用いる場合、試料の分子構造を破壊しにくいため、第1のスペクトルデータの中で検出されるピークの数に比べて第2のスペクトルデータの中で検出されるピークの数が少ない。または、第2のスペクトルデータにおいて、高質量数側のピークの大きさが大きくなる場合がある。しかし、例えば、一次イオンがクラスターイオンの場合、そのクラスターサイズの分布が大きい場合がある(クラスターイオンが有する原子の数のばらつきが大きい場合がある)ため、第2のスペクトルデータにおいて検出される分子の質量の分解能が悪い場合がある。または、イオン化率が悪い場合があるため、第2のスペクトルデータの中の各ピークの大きさが小さく、S/N比が十分ではない場合がある。または、第2のスペクトルデータにおいて、低質量数側のピークの大きさが小さくなり、ピークが存在するのか存在しないのかの判断に困る場合がある。

40

#### 【0034】

50

一方、第1のスペクトルデータは、試料の分子構造が破壊されている割合が高いため、あるピークが、試料の中に元来含まれていたものに起因するピークなのか、それとも、分子が破壊されたり、結晶構造が壊れたり、解離したフラグメントの一部に起因するピークであるのかが判別しづらい場合がある。または、第1のスペクトルデータにおいて、高質量数側のピークの大きさが小さくなる場合がある。しかし、一次イオンがクラスターイオンの場合、クラスターサイズの分布が小さいため（クラスターイオンが有する原子の数のばらつきが小さいため）、第1のスペクトルデータにおいて検出される分子の質量の分解能が良い場合がある。または、イオン化率が高い場合があるため、第1のスペクトルデータの中の各ピークの大きさが大きく、S/N比が十分な大きさである場合がある。または、第1のスペクトルデータにおいて、低質量数側のピークの大きさが大きくなり、有意なピークであることが判断しやすくなる場合がある。10

#### 【0035】

つまり、第1のスペクトルデータと、第2のスペクトルデータとは、互いに補完した関係となる場合があり、一方の短所を、他方の長所がカバーすることができる場合がある。例えば、第1のスペクトルデータの中に出現しているピークについて、第2のスペクトルデータにそのピークが出でていない場合には、そのピークは、分子構造が破壊されてフラグメント化したものに起因するピークである、と判断することが出来る。よって、一次イオンによって破壊される前の分子を同定したい場合には、第2のスペクトルデータにピークが出でないような第1のスペクトルデータのピークを、削除して考えればよい。これにより、試料の中に含まれている分子のみのデータ（親ピークデータ）を抽出することができる。20

#### 【0036】

逆に、第2のスペクトルデータの中に出現しているピークについて、第1のスペクトルデータにそのピークが出でない場合には、質量の分解能が悪かったり、S/N比が十分ではないことに起因するデータである、と判断することが出来る。よって、一次イオンによって破壊される前の分子の質量数を同定したい場合には、第2のスペクトルデータに出でているピークの中において、第1のスペクトルデータにも出でているピークを用いて、質量数を推定すればよい。

#### 【0037】

つまり、第2のスペクトルデータから、分子構造が壊れていない、または、壊れている量や割合が小さい場合のスペクトルデータが得られるため、試料の中に、複数種類の分子が入っていた場合であっても、何種類程度の分子が入っているかの情報を得ることが出来る。そして、第1のスペクトルデータから、ある程度は正確な分子の質量（m/z）を得ることができる。30

#### 【0038】

このように、第1のスペクトルデータと、第2のスペクトルデータとを用いることにより、試料の中に含まれる分子について、正確に質量数（m/z）を取得でき、かつ、一次イオンによって破壊されたことによって生じたフラグメントの分子のデータを除去して、試料本来のデータ以外のデータが紛れ込まないようにすることができる。

#### 【0039】

したがって、試料の中に、複数種類の分子が入っていた場合であっても、それぞれの分子の数（濃度）や、それぞれの分子の比率（混合比）についても、ある程度は正確に得ることができる。

#### 【0040】

このようなデータ処理について、計算を用いて行う場合には、様々な手法を用いることができる。例えば、第1のスペクトルデータと第2のスペクトルデータとで、乗算（かけ算）をして、新たな処理済みデータを取得することができる。仮に、第2のスペクトルデータにおいて、値が出でない（値が非常に小さい）場合は、処理済みデータでは、ゼロになる（値が非常に小さくなる）ので、第1のスペクトルデータから、余計なピークを除去した処理済みデータを得ることができる。4050

**【 0 0 4 1 】**

なお、この場合、第1のスペクトルデータや、第2のスペクトルデータの、両方又は、片方に、規格化処理を行ってもよい。つまり、スペクトルデータの中の最大値がある値（例えば、1や100など）になるように、データ全体を規格化してもよい。例えば、データの値を、データの最大値で割り算することによって、1の大きさに規格化したデータを得ることが出来る。仮に、第1のスペクトルデータのピークの大きさと、第2のスペクトルデータのピークの大きさとが、大きく異なる場合、それぞれのデータを規格化したあとで、乗算（かけ算）をして、新たな処理済みデータを取得することにより、処理済みデータの解析がしやすくなる。

**【 0 0 4 2 】**

10  
例えば、第2のスペクトルデータのみを1に規格化して、そのデータと、第1のスペクトルデータとの積を求めることにより、第1のスペクトルデータから、フラグメントに起因するピークを除去しやすくなる。

**【 0 0 4 3 】**

または、第2のスペクトルデータについて、一旦、2値化の処理を行って、その後で、様々な処理をして、新たな処理済みデータを取得することも可能である。第2のスペクトルデータについては、質量分解能が悪い場合があり、必ずしも、最も値の大きなピークの質量が、分子の質量になるとは限らない。そこで、設定したしきい値以上か、それ未満かで値を2つに分ける、2値化処理を行う。これにより、処理済みデータの解析がしやすくなる。

20

**【 0 0 4 4 】**

例えば、第2のスペクトルデータを2値化して、そのデータと、第1のスペクトルデータとの積を求めることにより、第1のスペクトルデータから、フラグメントに起因するピークを除去しやすくなる。

**【 0 0 4 5 】**

なお、2値化の処理を行う場合、第1のスペクトルデータについても、2値化の処理を行っても良い。その場合、第1のスペクトルデータと第2のスペクトルデータとで、論理積（AND）をとることが可能である。つまり、第1のスペクトルデータと第2のスペクトルデータの両方で検出されたデータが、試料の中に含まれる分子のデータである、として推定することが出来る。

30

**【 0 0 4 6 】**

なお、処理済みデータを取得するデータ処理について、乗算（かけ算）を用いたが、本発明の実施形態の一態様はこれに限定されない。例えば、第1のスペクトルデータと第2のスペクトルデータとで、加算（足し算）や、論理和（OR）をして、新たな処理済みデータを取得することができる。仮に、第1と第2のスペクトルデータの両方において、値が出ている場合は、値が大きくなるので、分子構造が壊れる前の分子であることを推定できるような処理済みデータを得ることができる。

**【 0 0 4 7 】**

上記のようなデータ処理を行うことによって、試料の中に複数種類の分子が含まれている場合であっても、複数種類の分子として、何種類の分子が試料に含まれているかを分析することができる。または、複数種類の分子それぞれの分子の分子量を分析することができる。または、複数種類の分子それぞれの分子の分子数（濃度）を分析することができる。または、複数種類の分子それぞれの分子の分子数の比率（混合比）を分析することができる。

40

**【 0 0 4 8 】**

なお、このようなデータ処理は、専用のハードウェアを用いて行ったり、ソフトウェアを用いて行ったりすることができる。そのソフトウェアは、CD、DVD、フラッシュメモリ、ハードディスク、半導体メモリ、磁気メモリ、光磁気メモリ、有機メモリなどの記録媒体に保存しておくことが可能である。または、ネットワークを経由して、そのソフトウェアの配布（アップロード）や、取得（ダウンロード）をすることも可能である。

50

**【 0 0 4 9 】**

なお、データ処理として、各スペクトルデータから、各ピークのピーク強度を求める工程を行うことが可能である。さらに、次の工程として、そのピーク強度を变量とし、主成分分析を行うことも可能である。さらに、次の工程として、主成分分析結果から得られた主成分の主成分得点を求め、二次元平面上にプロットすることも可能である。

**【 0 0 5 0 】**

なお、第1の一次イオン源（一次イオン）と第2の一次イオン源（一次イオン）を用いて、TOF-SIMSを行うが、同じ試料を用いて分析を行うことが望ましい。これにより、より正確な分析を行うことが出来る。つまり、本実施の形態では、ある1つの同じ試料に対して、第1の一次イオン源（一次イオン）から第Mの一次イオン源（一次イオン）を用いて、複数回（例えばM回。ここで、Mは自然数である）のTOF-SIMSの分析をする場合について述べたが、本発明の実施形態の一様は、これに限定されず、それぞれ、別の試料に対してTOF-SIMSの分析をすることが可能である。例えば、M回のTOF-SIMSのうち、多くともM-1回以下は、試料Aに対してTOF-SIMSの分析を行い、少なくとも1回以上は、試料Aとは別の試料である試料Bに対して、TOF-SIMSの分析を行うことが可能である。この場合、試料Aと試料Bとは、出来る限り同じ材質を有していることが好適である。例えば、試料Aと試料Bは、元々は同じ試料であって、その試料を割ったり切ったりすることによって、2つに分離したものであることが好適である。または、試料Aと試料Bは、同時に製造されたものであることが好適である。または、試料Aと試料Bは、ほぼ同じ条件で製造されたものであることが好適である。または、試料Aと試料Bは、同じ製品番号、同じシリアル番号、または、同じ型番号を有するものであることが好適である。または、試料Aと試料Bは、同じ企業、または、同じ組織が製造したものであることが好適である。

10

20

**【 0 0 5 1 】**

なお、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合と、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合とで、同じ試料を対象にして分析する場合、同じ試料の中で、別々の領域で分析することが望ましい。これにより、分析によって試料が変化してしまった場合の影響を低減することが出来る。ただし、本発明の実施形態の一様は、これに限定されず、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合と、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合とで、同じ試料の同じ領域で分析することも可能である。その場合には、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いた分析を行った後で、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いた分析を行うことが好適である。第2の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合は、試料の分子構造を壊しにくく、試料に与える影響が小さいため、分析によって試料が変化してしまった場合の影響を低減することが出来る。

30

**【 0 0 5 2 】**

なお、本実施の形態では、第1の一次イオン源（一次イオン）と、第2の一次イオン源（一次イオン）とを用いて分析する場合について述べたが、本発明の実施形態の一様は、これに限定されない。例えば、一次イオン源（一次イオン）として、3個以上の一次イオン源（一次イオン）を用いて、3回以上のTOF-SIMSを行うことが可能である。または、1個の一次イオン源（一次イオン）を用いて、一次イオン源（一次イオン）の条件（強度、電流、照射時間など）等を変えて、複数回のTOF-SIMSを行うことが可能である。

40

**【 0 0 5 3 】**

例えば、M個の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合、第(N+1)の一次イオン源（一次イオン）は、第Nの一次イオン源（一次イオン）よりも、大きいもの、または、重いもの、または、クラスターイオンの場合は原子の数が多いもの、などを用いている。または、第(N+1)の一次イオン源（一次イオン）は、第Nの一次イオン源（一次イオン）よりも、試料に含まれる分子の構造を壊しにくいものなどを用いている。または、第(N+1)の一次イオン源（一次イオン）は、第Nの一次イオン源（一次イオン）よりも、イオン1個当たりのエネルギーが小さいものなどを用いている。または、第(N+1)の

50

一次イオン源（一次イオン）は、第Nの一次イオン源（一次イオン）よりも、クラスター サイズ（クラスターイオンが有する原子の数）の分布（ばらつき）が大きいものなどを用いている。ここで、Nは（M - 1）以下の自然数である。

#### 【0054】

複数の一次イオン源（一次イオン）を用いることによって、各一次イオン源（一次イオン）のメリットを生かしたスペクトルデータを得ることが出来る。例えば、3個の一次イオン源（一次イオン）を用いた場合、第3の一次イオン源（一次イオン）として、分子構造を壊しにくい、というメリットは持っているが、質量分解能が悪く、イオン化率も悪いなどのデメリットがあるものを用いる（ただし、デメリットは出来るだけ少ないことが望ましい）。そして、第2の一次イオン源（一次イオン）として、分子構造を少しは壊すが、その割合は小さく、質量分解能もあるというメリットを持っているが、イオン化率はあまり良くない、というデメリットを持っているものを用いる（ただし、デメリットは出来るだけ少ないことが望ましい）。そして、第1の一次イオン源（一次イオン）として、質量分解能が高く、イオン化率が高いというメリットを持っているが、分子構造を壊しやすい、というデメリットを持っているものを用いる（ただし、デメリットは出来るだけ少ないことが望ましい）。このように、3個の一次イオン源（一次イオン）を用いることによって、3種類のスペクトルデータを得ることが出来る。そして、3種類のスペクトルデータに対して、様々なデータ処理（乗算、足し算、規格化、2値化など）を行うことによって、より正確なデータを得ることが出来る。

#### 【0055】

データ処理の例としては、第Mのスペクトルデータ（例えば、第3のスペクトルデータ）と、第M - 1のスペクトルデータ（例えば、第2のスペクトルデータ）とに対して、2値化処理を行い、M個（例えば、3個）のスペクトルデータの積を求めることが出来る。これにより、第1のスペクトルデータから、分子構造が壊れてフラグメント化したピークを適切に除去することが出来る。

#### 【0056】

このように、複数の一次イオン源（一次イオン）を用いて、複数のスペクトルデータを得て、データ処理を行うことにより、より正確に試料を分析することが出来る。

#### 【0057】

なお、分析対象の試料としては、有機材料、とくに、分子量が大きい有機材料に対して、好適に分析を行うことができる。その他にも、たんぱく質などの生体物質や、無機材料、絶縁体、導電体、半導体などに対しても、分析を行うことができる。または、それらが混ざっているもの、例えば、有機材料の中に、一部、金属が入っている場合などにも好適である。さらに、具体的な例としては、芳香族系有機化合物、複素環状系有機化合物、脂肪族系有機化合物、有機ハロゲン化合物、有機珪素化合物、エステル化合物、エーテル化合物、窒素含有化合物、アミノ酸、オレフィン系高分子、芳香族系高分子、アクリル系高分子、エステル系高分子、セルロース系高分子、フッ素系高分子、ウレタン系高分子、長鎖アルキル酸、または、それらを複数含むものなどにも好適である。例としては、有機EL素子が有する膜として、電子注入層、電子輸送層、発光層、電荷発生層（タンデム構造において使用する）、正孔輸送層、正孔注入層、陽極電極、陰極電極の上の有機層、などにも好適である。

#### 【0058】

EL素子の一例としては、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に挟まれたEL層と、を有する素子などがある。EL層の一例としては、1重項励起子からの発光（蛍光）を利用するものの、3重項励起子からの発光（燐光）を利用するものの、1重項励起子からの発光（蛍光）を利用するものと3重項励起子からの発光（燐光）を利用するものとの両方を含むものの、有機物によって形成されたもの、無機物によって形成されたもの、有機物によって形成されたものと無機物によって形成されたものとの両方を含むものの、高分子の材料の材料を含むものの、低分子の材料の材料を含むもの、又は高分子の材料と低分子の材料との両方を含むもの、などがある。

10

20

30

40

50

## 【0059】

半導体の一例としては、Si、化合物半導体（例えば、SiGe、GaAs、SiCなど）、又は酸化物半導体（例えば、ZnO、InGaZnO、インジウム亜鉛酸化物、ITO（インジウム錫酸化物）、SnO、TiO、AlZnSnO（AZTO）、In-Sn-Zn系酸化物（In-Sn-Zn-O）など）などがある。また、結晶状態としても、アモルファス状態、多結晶状態、単結晶状態など、さまざまなものに用いることが出来る。

## 【0060】

なお、本実施の形態では、TOF-SIMSを用いて分析する場合について述べたが、本発明の実施形態の一様は、これに限定されない。イオン源を用いて分析を行うような別の分析に対しても、適用することが可能である。例えば、ダイナミックSIMS、質量分析、表面分析、深さ方向分析などに、適用することが可能である。10

## 【0061】

本実施の形態は、基本原理の一例について述べたものである。したがって、本実施の形態の一部または全部について、他の実施の形態の一部または全部と、自由に組み合わせや、適用が可能であり、置き換えて実施することができる。

## 【0062】

## (実施の形態2)

本実施の形態では、一次イオン源（一次イオン）の例を示す。ただし、あくまでも、一次イオン源（一次イオン）の例であり、他の一次イオン源（一次イオン）を用いることも可能である。20

## 【0063】

一例として、2個の一次イオン源（一次イオン）（第1の一次イオン源（一次イオン）と第2の一次イオン源（一次イオン））を用いる場合について述べる。

## 【0064】

第1の一次イオン源（一次イオン）の例としては、 $\text{Ga}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Bi}^+$ 、 $\text{In}^+$ などの単原子や、 $\text{SF}_5^+$ 、 $\text{SF}_n^+$ 、 $\text{Au}_3^+$ 、 $\text{Au}_n^+$ 、 $\text{Bi}_2^+$ 、 $\text{Bi}_3^+$ 、 $\text{Bi}_n^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_n^+$ 、 $\text{ReO}_4^-$ 、 $\text{C}_{60}^+$ 、 $\text{C}_n^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{22}]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ 、 $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{100+}$ などの多原子、クラスターイオン、金属クラスター錯体、又は、帯電液滴（ここで、nは自然数）や、それらの混合物を用いることが出来る。なお、イオンは、一価の場合だけでなく、二価や三価などの場合もある。この場合、実効的な加速エネルギーが通常の2~3倍となるため、より空間分解能の高い分析（例えば、100nm以下）が可能となる。30

## 【0065】

第2の一次イオン源（一次イオン）の例としては、原子（例えば、Ar、Kr、Xe、Rn、Uuoなどの第18族元素（希ガス）、Au、C、）を複数個有するクラスターイオンを用いることが出来る。または、第2の一次イオン源（一次イオン）の例としては、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{22}]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ 、 $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{100+}$ などの金属クラスター錯体を用いることが出来る。または、第2の一次イオン源（一次イオン）の例としては、 $[\text{H}_2\text{O}]_{90000}^{100+}$ のような帯電液滴を用いることが出来る。40

## 【0066】

このとき、一例として、第1の一次イオン源（一次イオン）と第2の一次イオン源（一次イオン）とで、両方でクラスターイオンを用いる場合には、第2の一次イオン源（一次イオン）のクラスターイオンの原子数は、第1の一次イオン源（一次イオン）のクラスターイオンの原子数よりも、多いことが好適である。または、第2の一次イオン源（一次イオン）のクラスターイオンの原子の原子量は、第1の一次イオン源（一次イオン）のクラス50

ターイオンの原子の原子量よりも、大きいことが好適である。

**【0067】**

なお、第2の一次イオン源(一次イオン)として、複数個の原子を有するクラスターイオンを用いる場合、クラスターイオンによって、原子数が異なっていても良い。つまり、クラスターサイズが、数百から数千 atoms / cluster のように、幅広い分布(ばらつき)を有していてもよい。

**【0068】**

よって、一例としては、第1の一次イオン源(一次イオン)は、第2の一次イオン源(一次イオン)よりも、原子数のばらつきが少ないものが望ましい。

**【0069】**

なお、例えば、 $C_{60}^+$ のクラスターイオンは、第2の一次イオン源(一次イオン)のクラスターイオンの原子数が大きい場合には、第1の一次イオン源(一次イオン)として、用いることが出来る。逆に、第2の一次イオン源(一次イオン)が単原子の場合や、原子数の少ないクラスターイオンの場合は、 $C_{60}^+$ のクラスターイオンは、第2の一次イオン源(一次イオン)として、用いることが出来る。

**【0070】**

なお、 $C_{60}^+$ のクラスターイオン以外のイオンであっても、第2の一次イオン源(一次イオン)、または、第1の一次イオン源(一次イオン)として、用いることが出来る。例えば、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Ir_4(CO)_7^+$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $[Pt_9(CO)_{22}]^{2-}$ 、 $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$ 、 $[Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}]^{n-}$ などのような金属クラスター錯体や、 $[100H^+(H_2O)_{90000}]^{100+}$ などのような帯電液滴を、第2の一次イオン源(一次イオン)、または、第1の一次イオン源(一次イオン)として、用いることが出来る。

**【0071】**

また、上記以外の一次イオン源(一次イオン)を用いることも可能である。

**【0072】**

2個の場合と同様に、3個の一次イオン源(一次イオン)(第1の一次イオン源(一次イオン)と第2の一次イオン源(一次イオン)と第3の一次イオン源(一次イオン))を用いる場合についての例を示す。例えば、第1の一次イオン源(一次イオン)としては、 $Ga^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Au^+$ 、 $Bi^+$ 、 $In^+$ 、 $SF_5^+$ 、 $SF_n^+$ 、 $Au_3^+$ 、 $Au_n^+$ 、 $Bi_3^+$ 、 $Bi_n^+$ 、 $O_2^+$ 、 $O_n^+$ 、 $ReO_4^-$ などの1つまたは複数を用いる。第2の一次イオン源(一次イオン)としては、 $SF_5^+$ 、 $SF_n^+$ 、 $Au_3^+$ 、 $Au_n^+$ 、 $Bi_3^+$ 、 $Bi_n^+$ 、 $O_2^+$ 、 $O_n^+$ 、 $ReO_4^-$ 、 $C_{60}^+$ 、 $C_n^+$ などのクラスターイオンの1つまたは複数を用いる。第3の一次イオン源(一次イオン)としては、 $C_{60}^+$ 、 $C_n^+$ 、 $Ar$ ( $Ar$ が100以上、より好ましくは数百から数千、さらに好ましくは、1400から1600個)、 $Au$ ( $Au$ が100以上、より好ましくは数百から数千、さらに好ましくは、1400から1600個)、または、 $Kr$ 、 $Xe$ 、 $Rn$ 、 $Uuo$ などの第18族元素(希ガス)のクラスターイオンを用いる。

**【0073】**

よって、一例としては、第1の一次イオン源(一次イオン)は、第2の一次イオン源(一次イオン)や第3の一次イオン源(一次イオン)よりも、原子数のばらつきが少ないものが望ましい。または、第2の一次イオン源(一次イオン)は、第3の一次イオン源(一次イオン)よりも、原子数のばらつきが少ないものが望ましい。

**【0074】**

したがって、例えば、第1の一次イオン源(一次イオン)は、单原子、または、10個以下の原子を有するクラスターイオンを用い、第2の一次イオン源(一次イオン)は、10個以上、100個以下の原子を有するクラスターイオンを用い、第3の一次イオン源(一次イオン)は、100個以上の原子を有するクラスターイオンを用いることができる。その場合、第2の一次イオン源(一次イオン)のクラスターサイズの分布(ばらつき)は、第3の一次イオン源(一次イオン)のクラスターサイズの分布(ばらつき)よりも、小さ

10

20

30

40

50

いことが好適である。

#### 【0075】

このように、第2の一次イオン源（一次イオン）として、第1の一次イオン源（一次イオン）よりは、試料の分子構造を壊しにくいイオン源を用い、かつ、第3の一次イオン源（一次イオン）よりは、試料の分子構造は壊しやすいが、クラスター・サイズの分布（ばらつき）が小さいため、質量分解能が高いものをつかうことによって、より正確な分析を行うことが出来る。

#### 【0076】

なお、第3の一次イオン源（一次イオン）や、第2の一次イオン源（一次イオン）において、クラスター・サイズの分布（ばらつき）を、出来るだけ小さくすることは、好適である。例えば、偏向電極に適切な遅延時間を設けてパルス電圧を印加することにより、幅広い分布を持つクラスターイオンビームから、任意のサイズのクラスターイオンを選別することができる。一例としては、半値幅を1/10程度に小さくすることが可能である。例えば、二つの偏向電極を開放にする遅延時間（飛行時間）を設定することにより、運動エネルギーを有する範囲で制御することが可能である。

10

#### 【0077】

なお、3個以上の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合であっても、 $\text{Ga}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Bi}^+$ 、 $\text{In}^+$ 、 $\text{SF}_5^+$ 、 $\text{SF}_n^+$ 、 $\text{Au}_3^+$ 、 $\text{Au}_n^+$ 、 $\text{Bi}_3^+$ 、 $\text{Bi}_n^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_n^+$ 、 $\text{ReO}_4^-$ 、 $\text{C}_{60}^+$ 、 $\text{C}_n^+$ 、 $\text{Ar}$ （ $\text{Ar}$ が100以上、より好ましくは数百から数千、さらに好ましくは、1400から1600個）、 $\text{Au}$ （ $\text{Au}$ が100以上、より好ましくは数百から数千、さらに好ましくは、1400から1600個）、または、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Rn}$ 、 $\text{Uuo}$ などの第18族元素（希ガス）のクラスターイオン、などから、適宜選択して、第Nの一次イオン源（一次イオン）を用いることができる。また、上記以外の一次イオン源（一次イオン）を用いることも可能である。

20

#### 【0078】

同様に、一次イオン（一次イオン源）は10ns程度のパルス幅で試料に照射されるが、質量分解能を上げるために、それぞれの一次イオン（一次イオン源）に対して、バンチングを行っても良い。特に、第3の一次イオン（一次イオン源）や、第2の一次イオン（一次イオン源）において、バンチングを行うことが好適である。バンチングでは、パルス化されたイオンが二枚のプレート間を通過する瞬間にプレートに電圧をかけてイオンを加速させることによって、パルス幅を1/10程度に圧縮することができる。

30

#### 【0079】

次に、一次イオン源（一次イオン）の条件の一例について示す。例えば、加速エネルギーは1keV以上80keV以下である。例えば、15keV程度である。一次イオン電流としては、100pA（DC換算）以上、1000pA（DC換算）以下である。例えば、600pA（DC換算）程度または、 $10^9 \text{ A/cm}^2$ である。照射面積は $1 \mu\text{m}$ 角以上、 $1000 \mu\text{m}$ 角以下の範囲が好ましい。一次イオンのドーズ量は、例えば $10^8 \text{ ions/ns/cm}^2$ 以上、 $10^{15} \text{ ions/ns/cm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $10^{10} \text{ ions/ns/cm}^2$ 以上、 $10^{13} \text{ ions/ns/cm}^2$ である。

#### 【0080】

40

本実施の形態は、他の実施の形態の一部または全部について、変更、追加、修正、削除、応用、上位概念化、又は、下位概念化したものに相当する。したがって、本実施の形態の一部または全部について、他の実施の形態の一部または全部と自由に組み合わせや、適用が可能であり、置き換えて実施することができる。

#### 【0081】

##### （実施の形態3）

本実施の形態では、深さ方向（デプスプロファイル）の分析を行う場合の例を示す。

#### 【0082】

深さ方向で材料の量や質などが異なっていたり、多層膜になっている場合、深さ方向（デプスプロファイル）の分析を行うことが好適である。その場合の一つとしては、例えば、

50

斜め切削技術を用いて、試料を加工した後で、TOF-SIMSを行う方法がある。例えば、SACAS（精密斜め切削装置）や、ダイヤモンドの刃などを用いて、精密に、直線的かつ非常に浅い角度で斜め方向に試料を切削して、その切削断面（傾斜面）の表面に対して、TOF-SIMSのライン分析を行うことで、深さ方向の分布を確認することが可能である。

#### 【0083】

例えば、斜め方向に切削することにより、擬似的に深さ方向の距離を数十倍以上、より好ましくは、数百倍以上、例えば500倍以上に拡大した切削面を形成する。そして、得られた切削膜の表面に対して、測定領域を変えていくながら、TOF-SIMSで分析する。これにより、深さ方向（デプスプロファイル）の分析を行うことができる。

10

#### 【0084】

なお、切削断面（傾斜面）の表面に対して、複数の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合、例えば、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合と、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合、切削断面（傾斜面）の同じ深さ且つ異なる領域で分析することが望ましい。これにより、分析によって試料が変化してしまった場合の影響を低減することが出来る。なお、別々の領域の場合においても、出来るだけ、近くの領域で分析することが好適である。これにより、試料のばらつきや、切削断面（傾斜面）の表面のばらつきの影響を低減することができる。

#### 【0085】

ただし、本発明の実施形態の一態様は、これに限定されず、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合と、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合とで、一部、または、全部が同じ領域で分析することも可能である。その場合には、第2（第N+1）の一次イオン源（一次イオン）を用いた分析を行った後で、第1（第N）の一次イオン源（一次イオン）を用いた分析を行うことが好適である。第2（第N+1）の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合は、試料の分子構造に与える影響が小さいため、分析によって試料が変化してしまった場合の影響を低減することが出来る。

20

#### 【0086】

なお、深さ方向（デプスプロファイル）の分析を行う場合、斜め切削技術とは別の方法を用いることも可能である。例えば、まず、TOF-SIMSを行う。次に、試料の表面をスパッタイオンによりエッチングする。そして、エッチング後に、一次イオン（一次イオン源）を照射して、TOF-SIMSを行う。そしてまた、スパッタイオンによりエッチングして、その後で、一次イオン（一次イオン源）を照射して、TOF-SIMSを行う。このように、エッチングとTOF-SIMSを繰り返していくことによって、深さ方向（デプスプロファイル）の分析を行うことが出来る。

30

#### 【0087】

なお、深さ方向にエッチングしていく領域は、一次イオン（一次イオン源）を当てる領域よりも大きいことが望ましく、より望ましくは、1.5倍以上、さらに望ましくは、3倍以上の面積になっていることが望ましい。これにより、エッチングしていく領域の側面から、分子が混ざってしまうことを防ぎ、より正確な分析を行うことが出来る。

#### 【0088】

40

なお、試料の表面に対して、複数の一次イオン源（一次イオン）、例えば、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合と、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合、別々の領域で分析することが望ましい。これにより、分析によって試料が変化してしまった場合の影響を低減することが出来る。なお、別々の領域の場合においても、出来るだけ、近くの領域で分析することが好適である。これにより、試料のばらつきや、表面のばらつきの影響を低減することができる。

#### 【0089】

なお、複数の一次イオン源（一次イオン）を用いて分析する場合、それぞれの測定領域の合計の面積は、深さ方向にエッチングしていく領域の面積よりも小さいことが好適である。深さ方向にエッチングしていく領域の面積は、測定領域の合計の面積に対して、1.5

50

倍以上、さらに望ましくは、3倍以上の面積になっていることが望ましい。

#### 【0090】

具体例としては、TOF-SIMSで分析する面積（一次イオン（一次イオン源）を照射する面積）は、1回当たり $150 \mu\text{m}^2$ であり、M個の一次イオン（一次イオン源）を用いて、M回のTOF-SIMSを行う場合、エッティングしていく領域の面積は $150 \times (M+1) \mu\text{m}^2$ 以上、または、 $150 \times M \times 2 \mu\text{m}^2$ 以上である。

#### 【0091】

ただし、本発明の実施形態の一態様は、これらに限定されない。例えば、第1（第N）の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合と、第2（第N+1）の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合とで、一部、または、全部が同じ領域で分析することも可能である。  
10 その場合には、第2（第N+1）の一次イオン源（一次イオン）を用いた分析を行った後で、第1（第N）の一次イオン源（一次イオン）を用いた分析を行うことが好適である。第2（第N+1）の一次イオン源（一次イオン）を用いる場合は、試料の分子構造に与える影響が小さいため、分析によって試料が変化してしまった場合の影響を低減することが出来る。

#### 【0092】

次に、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）の例を示す。このイオン（イオン源）としては、 $\text{C}_{60}^+$ や、Ar（Arが100以上、より好ましくは数百から数千、さらに好ましくは、1400から1600個）などのクラスターイオンを用いることが望ましい。または、第Mの一次イオン源（一次イオン）と同様なイオン源（イオン）を用いることが望ましい。これにより、試料の分子構造を出来るだけ破壊せずに、試料の表面を除去していくことが出来る。  
20

#### 【0093】

なお、M個の一次イオン（一次イオン源）を用いる場合、第Mの一次イオン（一次イオン源）（より大きいもの、重いもの、クラスターイオンが有する原子の数が多いもの、試料に含まれる分子の構造を壊しにくいもの、または、イオン1個当たりのエネルギーが小さいものクラスターサイズの分布が大きいもの）は、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）と同等のものを用いることが好適である。または、第Mの一次イオン（一次イオン源）の方が、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）よりも、少し大きいもの、少し重いもの、クラスターイオンが有する原子の数が少し多いもの、試料に含まれる分子の構造を少し壊しにくいもの、または、イオン1個当たりのエネルギーが小さいものクラスターサイズの分布が少し大きいものであってもよい。  
30

#### 【0094】

ただし、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）の場合、表面を除去していく必要があるため、その点で、第Mの一次イオン（一次イオン源）とは、異なる点を有している場合がある。

#### 【0095】

例えば、第Mの一次イオン（一次イオン源）と比較して、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）の方が、エネルギーが少し大きい場合がある。または、第Mの一次イオン（一次イオン源）と比較して、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）の方が、イオン（イオン源）を照射する時間が長い場合がある。または、第Mの一次イオン（一次イオン源）と比較して、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）の方が、イオン（イオン源）を照射する時間が長く、エネルギーが少し大きい場合がある。これらにより、深さ方向にエッティングしていくことが可能となる。  
40

#### 【0096】

なお、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）のエネルギーを高くする場合には、電流密度を高くすることなどにより実現できる。

#### 【0097】

なお、第Mの一次イオン（一次イオン源）と、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）とで、同じイオン（または、同じ元素を有するイオン）を用いる場合には、深さ  
50

方向にエッティングしていく作業と、第Mの一次イオン（一次イオン源）を用いてTOF-SIMSを行う作業とは、連続して行うことが好適である。これにより、イオン源（イオン）の切り替え作業が簡便に出来るため、迅速に測定することができる。

#### 【0098】

したがって、例えば、Arのクラスターイオンを用いて、試料の表面をエッティングして、第2の一次イオン源（一次イオン）として、Arのクラスターイオンを用いてTOF-SIMSを行い、第1の一次イオン源（一次イオン）として、Biイオンを用いてTOF-SIMSを行う、ということが可能である。この場合、試料の表面をエッティングする場合は、Arのクラスターイオンのエネルギーが高いか、又は／及び、イオンを照射する時間が長いことが好適である。

10

#### 【0099】

本実施の形態は、他の実施の形態の一部または全部について、変更、追加、修正、削除、応用、上位概念化、又は、下位概念化したものに相当する。したがって、本実施の形態の一部または全部について、他の実施の形態の一部または全部と自由に組み合わせや、適用が可能であり、置き換えて実施することができる。

#### 【0100】

##### (実施の形態4)

本実施の形態では、分析装置の例を示す。

#### 【0101】

TOF型質量分析計としては、一例としては、その飛行経路の構成が異なる数種類の装置がある。例えば、リフレクトロン型装置、TRIFT型の装置、螺旋軌道型の装置などである。このように、様々な装置を用いて、分析を行うことが出来る。

20

#### 【0102】

なお、TOF-SIMSの分析装置や、TOF-SIMSの分析装置に接続されたコンピュータには、実施の形態1で述べたデータ処理を行うソフトウェアが、インストールされていることが好ましい。例えば、TOF-SIMSの装置、または、TOF-SIMSの装置に接続されたコンピュータの中の半導体メモリ（又はフラッシュメモリ）、磁気メモリ（又はハードディスク）などに、インストールされていることが好ましい。ただし、本発明の実施形態の一様は、これに限定されない。実施の形態1で述べたデータ処理を行うソフトウェアを、別のコンピュータにインストールすることにより、TOF-SIMSの分析装置には、ソフトウェアをインストールしないことも可能である。例えば、TOF-SIMSの分析装置は、分析機関が所有し、ソフトウェアは、その分析機関に分析を依頼した顧客のコンピュータにインストールすることも可能である。

30

#### 【0103】

次に、TOF-SIMS装置に搭載されている一次イオン源（一次イオン）や、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）について述べる。

#### 【0104】

TOF-SIMS装置には、複数のイオン源（イオン）を設けることが可能である。例えば、2つのイオン源（イオン）を設け、デュアルビーム構成にすることが可能である。その場合、1つ目を、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）と、第2の一次イオン（イオン源）として用い、2つ目を、第1の一次イオン（イオン源）として用いることが出来る。そして、1つ目のイオン（イオン源）において、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）として用いるときには、エネルギーを高くして（及び／または照射時間を長くして）、第2の一次イオン（イオン源）として用いるときには、エネルギーを低くして（及び／または照射時間を短くして）用いればよい。

40

#### 【0105】

よって、例えば、1つ目のイオン源（イオン）として、Arのクラスターイオンを用い、2つ目のイオン源（イオン）として、Biイオンを用いるとする。その場合、まず、最表面の分析として、Arのクラスターイオン（エネルギー小）を用いて、TOF-SIMSを行い、次に、Biイオンを用いて、TOF-SIMSを行う。次に、Arのクラスター

50

イオン（エネルギー大、及び／または照射時間が長い）を用いて、試料の表面をエッティングし、次に、Arのクラスターイオン（エネルギー小、及び／または照射時間が短い）を用いて、TOF-SIMSを行い、次に、Biイオンを用いて、TOF-SIMSを行う。さらに、Arのクラスターイオン（エネルギー大、及び／または照射時間が長い）を用いて、試料の表面をエッティングし、Arのクラスターイオン（エネルギー小、及び／または照射時間が短い）を用いて、TOF-SIMSを行い、Biイオンを用いて、TOF-SIMSを行う。さらに、同様に、深さ方向の分析を進めていく。この作業により、迅速、かつ、正確に、分析を行うことが出来る。ただし、本発明の実施形態の一態様は、これに限定されない。

## 【0106】

10

なお、TOF-SIMS装置に、深さ方向にエッティングしていくイオン源（イオン）と、一次イオン源（一次イオン）とを別々に設けることも可能である。例えば、深さ方向にエッティングしていくイオン源（イオン）と、第1の一次イオン源（一次イオン）と、第2の一次イオン源（一次イオン）との合計3つのイオン源（イオン）を設け、トリプルビーム構成にすることが可能である。なお、トリプルビーム構成の場合、1つのイオン源（イオン）を、深さ方向にエッティングしていくイオン源と第3の一次イオン源（一次イオン）の共用として、用いることも可能である。なお、3個以上のイオン源（イオン）をTOF-SIMS装置に設けることも可能である。

## 【0107】

20

ここで、一例として、3個のイオン源（イオン）を搭載したTOF-SIMS装置を図1に示す。TOF-SIMS装置100には、イオン源（イオン）101、イオン源（イオン）102、イオン源（イオン）103が設けられている。各イオン源（イオン）は、深さ方向にエッティングしていくイオン源（イオン）、及び／又は、一次イオン源（一次イオン）として用いることが出来る。

## 【0108】

30

なお、イオン源（イオン）を変更しながら、同じTOF-SIMS装置を用いて分析することが望ましい。これにより、装置に依存したばらつきの影響を低減することができる。ただし、本発明の実施形態の一態様は、これに限定されず、別々のTOF-SIMS装置を用いて分析することも可能である。例えば、第1の一次イオン源（一次イオン）を用いたTOF-SIMS装置と、第2の一次イオン源（一次イオン）を用いたTOF-SIMS装置とは、別の装置であることも可能である。これにより、装置の導入コストを低減することができる。

## 【0109】

本実施の形態は、他の実施の形態の一部または全部について、変更、追加、修正、削除、応用、上位概念化、又は、下位概念化したものに相当する。したがって、本実施の形態の一部または全部について、他の実施の形態の一部または全部と自由に組み合わせや、適用が可能であり、置き換えて実施することができる。

## 【0110】

（実施の形態5）

本実施の形態では、試料の取り扱いの例を示す。

40

## 【0111】

試料の一例として、基板の上に、測定対象の膜が設けられている場合について考える。基板の上側から、深さ方向に分析していく場合には、測定対象の膜の上側に、余計な膜がある場合には、その膜を除去してから、深さ方向にエッティングしていくイオン（イオン源）や一次イオン（一次イオン源）を照射することが好適である。つまり、上側から下側に向かって、深さ方向の分析が進んでいく。なお、余計な膜を除去したときに、測定対象の膜の一部も一緒に除去されてしまう場合がある。その場合には、余計な膜についている測定対象の膜についても、深さ方向のTOF-SIMSを行うことも可能である。これにより、測定対象の膜の全体を分析することが出来る。

## 【0112】

50

ただし、本発明の実施形態の一態様は、これに限定されない。例えば、基板の上側から分析するのではなく、まず、基板の下側（裏側）を、研磨を行ったり、エッチングを行ったり、削ったりすることにより、基板の一部、または、全部を除去する。その後、その面から、深さ方向にエッチングしていくイオンや一次イオン源を照射して、分析することも可能である。つまり、下側から上側に向かって、深さ方向の分析が進んでいく。これにより、測定対象の膜の上の余計な膜を除去する必要がなくなり、より正確な分析を行うことが出来る。

#### 【0113】

本実施の形態は、他の実施の形態の一部または全部について、変更、追加、修正、削除、応用、上位概念化、又は、下位概念化したものに相当する。したがって、本実施の形態の一部または全部について、他の実施の形態の一部または全部と自由に組み合わせや、適用が可能であり、置き換えて実施することができる。10

#### 【0114】

なお、本明細書等において、Xの上にYが形成されている、あるいは、X上にYが形成されている、と明示的に記載する場合は、Xの上にYが直接接して形成されていることに限定されない。直接接してはいない場合、つまり、XとYと間に別の対象物が介在する場合も含むものとする。ここで、X、Yは、対象物（例えば、装置、素子、回路、配線、電極、端子、導電膜、層、など）であるとする。

#### 【0115】

従って例えば、層Xの上に（もしくは層X上に）、層Yが形成されている、と明示的に記載されている場合は、層Xの上に直接接して層Yが形成されている場合と、層Xの上に直接接して別の層（例えば層Zなど）が形成されていて、その上に別の層と直接接して層Yが形成されている場合とを含むものとする。なお、別の層（例えば層Zなど）は、単層でもよいし、複層（積層）でもよい。20

#### 【0116】

さらに、Xの上方にYが形成されている、と明示的に記載されている場合についても同様であり、Xの上にYが直接接していることに限定されず、XとYとの間に別の対象物が介在する場合も含むものとする。従って例えば、層Xの上方に、層Yが形成されている、という場合は、層Xの上に直接接して層Yが形成されている場合と、層Xの上に直接接して別の層（例えば層Zなど）が形成されていて、その上に直接接して層Yが形成されている場合とを含むものとする。なお、別の層（例えば層Zなど）は、単層でもよいし、複層（積層）でもよい。30

#### 【0117】

なお、Xの上にYが形成されている、X上にYが形成されている、又はXの上方にYが形成されている、と明示的に記載する場合、Xの斜め上にYが形成される場合も含むこととする。

#### 【0118】

なお、Xの下にYが、あるいは、Xの下方にYが、の場合についても、同様である。

#### 【0119】

例えば、本明細書等において、明示的に単数として記載されているものについては、単数であることが望ましい。ただし、これに限定されず、複数であることも可能である。同様に、明示的に複数として記載されているものについては、複数であることが望ましい。ただし、これに限定されず、単数であることも可能である。40

#### 【0120】

例えば、本明細書等において、第1、第2、第3などの語句は、様々な要素、部材、領域、層、区域を他のものと区別して記述するために用いられる。よって、第1、第2、第3などの語句は、要素、部材、領域、層、区域などの数を限定するものではない。さらに、例えば、「第1の」を「第2の」又は「第3の」などと置き換えることが可能である。

#### 【0121】

例えば、本明細書等において、「上に」、「上方に」、「下に」、「下方に」、「横に」50

、「右に」、「左に」、「斜めに」、「奥に」、「手前に」、「内に」、「外に」、又は「中に」などの空間的配置を示す語句は、ある要素又は特徴と、他の要素又は特徴との関連を、図によって簡単に示すために用いられる場合が多い。ただし、これに限定されず、これらの空間的配置を示す語句は、図に描く方向に加えて、他の方向を含むことが可能である。例えば、Xの上にY、と明示的に示される場合は、YがXの上にあることに限定されない。図中のデバイスは反転、又は $180^\circ$ 回転することが可能なので、YがXの下にあることを含むことが可能である。このように、「上に」という語句は、「上に」の方向に加え、「下に」の方向を含むことが可能である。ただし、これに限定されず、図中のデバイスは様々な方向に回転することが可能なので、「上に」という語句は、「上に」、及び「下に」の方向に加え、「横に」、「右に」、「左に」、「斜めに」、「奥に」、「手前に」、「内に」、「外に」、又は「中に」などの他の方向を含むことが可能である。つまり、状況に応じて適切に解釈することが可能である。10

#### 【0122】

なお、本明細書等においては、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、その一部分を取り出して、発明の一態様を構成することは可能である。したがって、ある部分を述べる図または文章が記載されている場合、その一部分の図または文章を取り出した内容も、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能であるものとする。そのため、例えば、能動素子（トランジスタ、ダイオードなど）、配線、受動素子（容量素子、抵抗素子など）、導電層、絶縁層、半導体層、有機材料、無機材料、部品、装置、動作方法、製造方法などが単数又は複数記載された図面または文章において、その一部分を取り出して、発明の一態様を構成することが可能であるものとする。例えば、N個（Nは整数）の回路素子（トランジスタ、容量素子等）を有して構成される回路図から、M個（Mは整数で、M < N）の回路素子（トランジスタ、容量素子等）を抜き出して、発明の一態様を構成することは可能である。別の例としては、N個（Nは整数）の層を有して構成される断面図から、M個（Mは整数で、M < N）の層を抜き出して、発明の一態様を構成することは可能である。さらに別の例としては、N個（Nは整数）の要素を有して構成されるフローチャートから、M個（Mは整数で、M < N）の要素を抜き出して、発明の一態様を構成することは可能である。20

#### 【0123】

なお、本明細書等においては、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念を導き出すことは、当業者であれば容易に理解される。したがって、ある一つの実施の形態において述べる図または文章において、少なくとも一つの具体例が記載される場合、その具体例の上位概念も、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。30

#### 【0124】

なお、本明細書等においては、少なくとも図に記載した内容（図の中の一部でもよい）は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。したがって、ある内容について、図に記載されていれば、文章を用いて述べていなくても、その内容は、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。同様に、図の一部を取り出した図についても、発明の一態様として開示されているものであり、発明の一態様を構成することが可能である。40

#### 【実施例1】

#### 【0125】

本実施例では、本発明の一態様である分析方法を用いてTOF-SIMS分析を行った結果を示す。

#### 【0126】

試料は成分未知の有機EL素子を用いた。装置はTOF-SIMS5（ION TOF社製）を用いた。一次イオン源としてはGCB（ガスクラスターイオンビーム）を用い、アルゴンクラスターイオンを用いて分析を行った。なお、一次イオンはパルス状に照射し50

、そのパルス幅は  $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}$  とした。また、電流密度（照射量）は  $3.3 \times 10^{-10} \text{ ions/cm}^2$  、加速電圧は  $10 \text{ keV}$  、電流値は  $0.02 \text{ pA}$  とした。測定結果を図 2 に示す。

#### 【0127】

また、同じ試料を用いて、一次イオン源として  $\text{Bi}_3^+$  を用い、ビスマスクラスターイオン（ $\text{Bi}_3^{++}$ ）を用いて、同様に測定した結果も図 3 に示す。なお、測定条件は、パルス幅  $1.5 \times 10^{-6} \text{ s}$  、電流密度（照射量） $3.3 \times 10^{-11} \text{ ions/cm}^2$  、加速電圧は  $25 \text{ keV}$  、電流値は  $0.2 \text{ pA}$  とした。

#### 【0128】

図 3 ( A ) より、一次イオンに  $\text{Bi}_3^+$  を用いた分析では、 $m/z = 200$  以下に多数のシグナルが表れている他、 $m/z = 901.45$  及び  $m/z = 1096.54$  に大きなシグナルが表れている。

#### 【0129】

未知の試料を分析した際、この  $m/z = 901.45$  のシグナルと  $m/z = 1096.54$  のシグナルとが、同一の成分におけるプレカーサイオンとプロダクトイオンの関係にあるのか、異なる成分由来のシグナルであるのかの判別はつけることができない。

#### 【0130】

ここで、同じ試料の分析において、一次イオンにアルゴンクラスターイオンを用いた分析の結果である図 2 ( A ) を参照すると、 $m/z = 900$  付近にはシグナルは殆ど現れず、 $m/z = 1097.76$  に大きなシグナルが表れている。

#### 【0131】

この結果、一次イオンに  $\text{Bi}_3^+$  を用いた分析における  $m/z = 901.45$  のシグナルは、 $\text{Bi}_3^{++}$  により分解されたプロダクトイオン由来のシグナルであることがわかる。

#### 【0132】

続いて、図 2 ( B ) を参照する。図 2 ( B ) は、図 2 ( A ) における  $m/z = 1094$  乃至  $1104$  を拡大して示したチャートである。このチャートから、アルゴンクラスターイオンによる測定は、測定対象物の破壊は少ないが、分解能は低いことがわかる。そこで、 $\text{Bi}_3^+$  を用いた分析結果である図 3 ( A ) における  $m/z = 1094$  乃至  $1104$  を拡大して示した図 3 ( B ) を参照すると、同位体ピークがきれいに分離されたチャートを得ることができており、メインのピークが  $m/z = 1096.52$  であることがわかる。

#### 【0133】

このように、試料に含まれる分子を壊しにくい一次イオンにアルゴンクラスターイオンを用いた分析結果と、分解能の良い一次イオンに  $\text{Bi}_3^+$  を用いた分析結果との両方の結果を参考することによって、未知の試料においても、含まれる物質の分子量を正確に予測することが可能となった。

#### 【符号の説明】

#### 【0134】

100 TOF - SIMS 装置

101 イオン源（イオン）

102 イオン源（イオン）

103 イオン源（イオン）

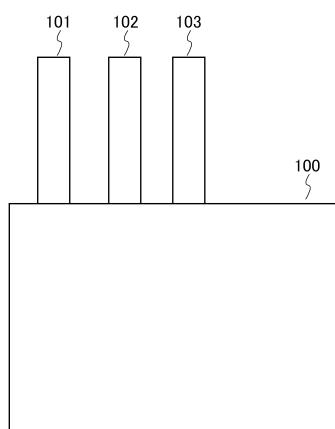
10

20

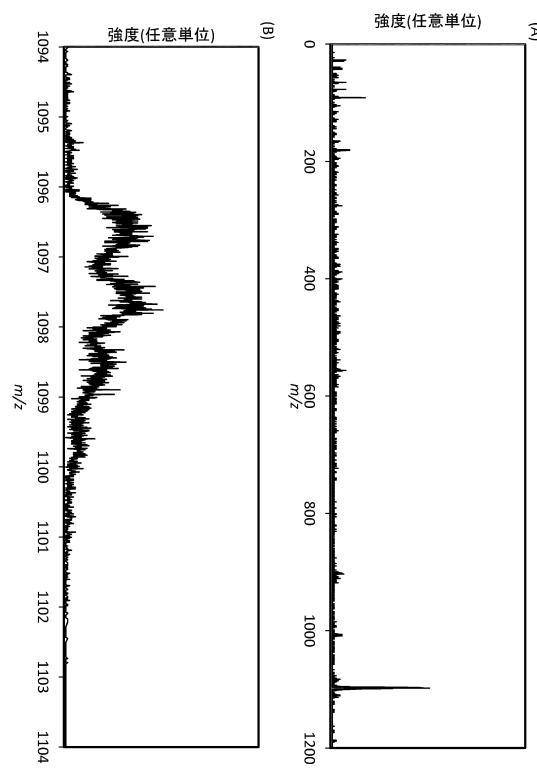
30

40

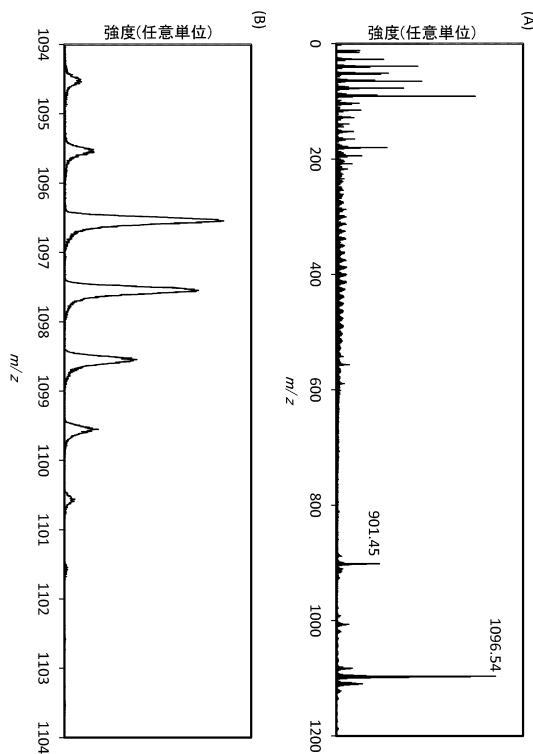
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭58-087743(JP,A)  
特開2008-032685(JP,A)  
米国特許出願公開第2010/0237234(US,A1)  
特開2004-085546(JP,A)  
国際公開第2009/131022(WO,A1)  
米国特許出願公開第2011/0264190(US,A1)  
米国特許出願公開第2008/0001081(US,A1)  
特表2011-501367(JP,A)  
特開2011-029043(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 01 N      2 7 / 6 2  
G 01 N      2 3 / 2 2 5  
H 01 J      4 9 / 1 0  
H 01 J      4 9 / 4 0