



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 35 803 T2 2007.09.13

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 948 741 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 35 803.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB98/03184

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 950 191.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1999/022226

(86) PCT-Anmeldetag: 26.10.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.05.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.10.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 06.09.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.09.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: G01N 25/48 (2006.01)

G01N 27/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

63558 P 28.10.1997 US

(74) Vertreter:

Dr. Weitzel & Partner, 89522 Heidenheim

(73) Patentinhaber:

Claybourn, Michael, York, GB; Hammiche,  
Azzedine, Lancaster, GB; Montagu-Pollock,  
Hubert Murray, Carnforth, GB; Reading, Michael,  
Milton Keynes, GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, LI

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR SPEKTROSKOPISCHEN MIKROSKOPIE MIT HOHER  
ÖRTLICHER AUFLÖSUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität der Patentanmeldung 60/063.558 (Provisional Patent Application), die am 28. Oktober 1997 eingereicht wurde.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft die spektroskopische Analyse individueller Bereiche von inhomogenen Proben. Die zu analysierenden Bereiche werden durch Rastersondenmikroskopie mit hoher örtlicher Auflösung identifiziert, ausgesucht und abgebildet.

**Beschreibung des Stands der Technik**

**[0003]** Verfahren zur photothermischen Charakterisierung von Festkörpern und Dünnschichten finden vielzählige Anwendungen, was durch die Monographie „Photothermal Science and Techniques“, Chapman and Hall (London und New York, 1996) von D. P. Almond und P. M. Patel beschrieben wird. In jüngerer Zeit entstand für die Möglichkeit, diese Verfahren mit hoher örtlicher Auflösung auszuführen, ein technisches Interesse in vielzähligen Bereichen, ein Beispiel ist allgemein der Bereich elektronischer und optischer Bauteile. Die meisten kommerziell erhältlichen Verfahren sind jedoch wegen der Limitierung nachteilig, welche durch die begrenzte optische Wellenlänge des verwendeten Detektionssystems verursacht wird. In der Praxis ist beispielsweise die örtliche Auflösung der sehr verbreiteten aber kostspieligen Technik der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie selten besser als fünf bis zehn Mikrometer.

**[0004]** Die meisten konventionellen Verfahren zur thermischen Bildgebung verwenden einen Energiesstrahl, welcher von einer kleinen Quelle ausgeht und sich entsprechend den Beugungsgesetzen ausbreitet. Der Grad der Ausbreitung ist normalerweise durch die Wellenlänge des Energiefusses bestimmt. Wenn sich jedoch die Probe innerhalb des Nahfeldbereichs befindet, d.h. im Wesentlichen weniger als eine Wellenlänge entfernt von der Quelle, kann ein stark reduzierter Strahldurchmesser erreicht werden. In der Tat ist bei einer Probe, die weniger als eine Wellenlänge von der Quelle entfernt ist, der Durchmesser des Strahls nicht größer als die Quelle selbst. Dieses Prinzip wird in der Rastersondenmikroskopie angewandt. Für die Rastersondenmikroskopie wird eine scharfe Sonde in unmittelbare Nähe zur Oberfläche der Probe gebracht, es entsteht eine Sonden-Proben-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung wird beim Abrastern der Oberfläche mit der Sonde aufgenommen. Dann wird mittels eines Computers ein Kontrastbild erzeugt. Das Kontrastbild re-

präsentiert Variationen einer bestimmten, beispielsweise physikalischen, mechanischen oder chemischen Eigenschaft auf der gerasterten Fläche der Probe. Eines dieser Rastersondenmikroskope ist das Rasterkraftmikroskop (AFM – atomic force microscope). Für ein konventionelles AFM wird die Höhe der Sonde über der zu rasternden Oberfläche durch ein Regelungssystem eingestellt. Das Regelungssystem hält die Kraft zwischen der Sonde und der Oberfläche der Probe konstant. Die Höhe der Sonde wird aufgenommen und erzeugt Daten, die zur Erstellung eines Kontrastbildes verwendet werden, welches die Topographie der zu rasternden Fläche repräsentiert.

**[0005]** Die Verwendung miniaturisierter Thermoelement-Sonden und weiterer Nahfeldsysteme in Rastersondenmikroskopsystemen erlauben die Begrenzungen, die durch die Beugung entstehen, zu überwinden, so dass die rasternde photothermische Spektroskopie im Nahfeld als Forschungsverfahren Anerkennung gefunden hat, was beispielsweise durch C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe in der Monographie „Photoacoustic and Photothermal Phenomena“, P. Hess und J. Petal, (Ed.), Springer (Heidelberg, 1988) beschrieben wird. In deren Messeinrichtung wird eine Sonde verwendet, die aus einer speziell hergestellten koaxialen Spitze besteht, welche eine Kontaktstelle eines Thermoelements bildet. Diese Sonde erzeugt eine örtliche Auflösung in der Größenordnung von einigen zehn Nanometern. Die Probe wird entweder mittels eines Lasers oder über die Sonde aufgeheizt oder die Probe wird elektrisch beheizt. Das Regelungssystem hält die Temperatur der Sonde konstant (anstatt die Kraft konstant zu halten), indem die Höhe der Probe entsprechend angepasst wird.

**[0006]** J. M. R. Weaver, L. M. Walpita und H. K. Wickramasinghe beschreiben in Nature, Vol. 342, S. 783-5 (1989) Experimente, die jenen von Williams und Wickramasinghe entsprechen, mit der Ausnahme, dass die Kontaktstelle eines Thermoelements als Kontakt zwischen einer Spitze eines Rastertunnelmikroskops, die als einzelner elektrisch leitfähiger Leiter ausgebildet war, und einer elektrisch leitfähigen Probe ausgebildet wurde. Sie verwenden diesen Aufbau, um optische Absorptionsmikroskopie und Spektroskopie mit einer örtlichen Auflösung auf der Nanometerskala durchzuführen. Die so erzielten Bilder umfassen ein Elektronentunnelbild, welches von Variationen der Oberflächentopographie abhängt und ein thermisches Bild, das von Variationen der optischen Absorptionseigenschaften und der thermischen Eigenschaften des Proben-Substrat-Systems abhängt.

**[0007]** In einem anderen Artikel, der in der Soc. Photo. Instrum. Engrs. Vol. 897, S. 129-134 (1988) von C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe erschienen ist, wird eine thermische Sonde im Nahfeld

im passiven Modus zur Messung von photothermisch induzierten Temperaturvariationen auf einer Gitterstruktur, die mittels Elektronenstrahlscheiben hergestellt wurde, beschrieben. Sie nahmen an, dass thermische und photothermische Mikroskopie im Nahfeld Anwendungen finden wird für die optische Absorptionspektroskopie mit einer örtlichen suboptischen Auflösung unterhalb der optischen Wellenlängen und für Messungen von exothermen und endothermen Prozessen auf einer geringen Größenskala.

**[0008]** Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet werden von E. Oesterschulze, M. Stopka und R. Kassing in Microelectronic Engineering Vol. 24, S. 107-112 (1994) beschrieben und das Forschungsgebiet wurde in einem Übersichtsartikel durch A. Majumdar, K. Luo, Z. Shi und J. Varesi in Experimental Heat Transfer, Vol. 9, S. 83-103 (1996) zusammengefasst. In dem Artikel „Thermal Imaging Using the Atomic Force Microscope“, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, S. 2501-3 (1993) beschreiben Majumdar et al. Verfahren zur thermischen Bildgebung für die Thermoelement-Spitzen mit einem einfacheren Design im Vergleich zu jenen von Williams und Wickramasinghe verwendet werden. Ebenfalls angewandt wurde das Regelungssystem aus einem Standardrasterkraftmikroskop, um den Spitzen/Probenkontakt aufrechtzuhalten. R. B. Dinwiddie, R. J. Pylkki und P. E. West beschreiben in „Thermal Conductivity Contrast Imaging with a Scanning Thermal Microscope“, Thermal Conductivity 22, T. W. Tsong (Ed.) (1994) die Verwendung einer Rastersonde in der Form eines winzigen Platinwiderstandsthermometers. Das US-Patent 5,441,343 für Pylkki et al. (im Folgenden „343-Patent“ genannt) offenbart die Anwendung der Temperatursonde zur Anwendung in einem Rastersondenmikroskop, in dem die Kontaktkraft der Sonde beim Abrastern der Oberfläche der Probe auf konstantem Niveau gehalten wird.

**[0009]** Ebenso relevant ist die kürzlich entwickelte Technik für einen lokalisierten chemischen Fingerabdruck mittels thermischer Analyse, die mit einem thermischen Rastersondenmikroskop durchgeführt würde. Dies wurde im US-Patent 5,248,199 für Reading et al. (im Folgenden das „199-Patent“) und der US-Patentanmeldung Nr. 08/837,547 für Hammiche et al. (im Folgenden die „574-Anmeldung“) beschrieben. Dies wurde ferner in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben: A. Hammiche, H. M. Pollock, M. Song und D. J. Hourston, Measurement Science and Technology 7, 142-150 (1996); A. Hammiche, H. M. Pollock, D. J. Hourston, M. Reading und M. Song, J. Vac. Sci. Technol. B14 (1996), 1486-1491; A. Hammiche, M. Reading, H. M. Pollock, M. Song und D. J. Hourston, Rev. Sci. Instrum. 67, 4268 (1996) und H. M. Pollock, A. Hammiche, M. Song, D. J. Hourston und M. Reading, Journal of Adhesion, Vol. 67, S. 193-205 (1998). Die Erfindung betrifft Messungen von thermischen Eigenschaften von Materialien mit

Hilfe miniaturisierter Sonden in der Form thermischer Widerstände und insbesondere die Durchführung lokalisierter thermischer Analyseexperimente, wobei kalometrische Information über ein Materialvolumen auf der Größenordnung einiger Kubikmikrometer erzielt wurde, wohingegen konventionelle kalometrische Daten für Festkörper üblicherweise von Materialvolumina von wenigen Kubikmillimetern gemessen werden. Im Laufe dieser Arbeit wurden ferner Mittel zur Durchführung von Tiefenprofilierungen unterhalb der Oberfläche und Bildgebung, die thermische Wellen verwendet, entwickelt.

**[0010]** Der weitere Aspekt der Erfindung betrifft die Modellierung der Temperatur der Sonde, um evanescente thermische Wellen in dem zu untersuchenden Material zu erzeugen, um auf diese Art und Weise Bilder von Bereichen unter der Oberfläche zu erzeugen. Dies erlaubt die Verwendung der üblicherweise zur Durchführung thermischer Analysen von makroskopischen Probenmaterialien verwendeten temperaturmodulierten differenziellen rasternden Kaliometrietechnik, wie sie durch das US-Patent 5,224,775 für Reading et al. (das „775-Patent“) beschrieben wurde, für die Mikroskopie, wobei zwei von der Firma Topometrix Corporation entwickelte, stark miniaturisierte Widerstandssonden, wie sie im „343-Patent“ beschrieben sind, in einer differenziellen Anordnung verwendet wurden. Die mit dem Rastersondennikroskop verbundene Rastersonde wird an der gewünschten Stelle innerhalb des abbildbaren Bereichs auf der Oberfläche positioniert. Daraufhin wird eine örtlich lokale Kaliometriemessung an dieser Stelle durchgeführt, indem örtlich lokale Phasenübergänge hervorgerufen und detektiert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass durch das Zuführen eines geeigneten Stromflusses zur Sonde an diese eine Temperaturrampe angelegt wird. Dieser Temperaturrampe ist eine kleine Temperaturossillation überlagert, indem der Sonde ein modulierter Stromverlauf zugeführt wird. Durch das Abrastern der Oberfläche der Probe kann ein den unterschiedlichen Bereichen auf der Probe zugeordnetes Kontrastbild erzeugt werden, um ein Abbild der thermischen Eigenschaften der Probe in diesen Bereichen zu erzeugen.

**[0011]** Die von der Firma Topometrix Corporation entwickelte Sonde umfasst eine Schlaufe aus Wolastondraht, die in Form eines Cantilevers ausgebildet ist, dessen Ende ein Widerstandselement darstellt. Der Widerstand dieses Widerstandselements hängt von der Temperatur ab. Umgekehrt kann dessen Temperatur durch die Einstellung eines durch diesen hindurchtretenden Stromflusses mit geeigneter Stärke eingestellt werden. Mit der Schlaufe ist ein Spiegel verbunden, der es erlaubt, die Kontaktkraft zur Probe wie in einem konventionellen Rastersondenmikroskop konstant zu halten, während die Sonde die Oberfläche der Probe ertastet.

**[0012]** Die Sonde wird als hochgradig lokale Wärmequelle verwendet, indem ein Strom durch diese durchgeleitet wird. Ihre Temperatur wird konstant und/oder zeitvariabel eingestellt. Wird die Sonde in unmittelbare Nähe zur Oberfläche gebracht, wird ein Wärmestrom von der Sonde zur Probe fließen. Die Stärke des Wärmefluxes wird in Abhängigkeit der Materialeigenschaften der unter der Sonde befindlichen Probenbereiche variieren. Dieser variierende Wärmestrom wird zu einer Temperaturveränderung des Widerstandelements führen, wodurch dessen Widerstand verändert wird. Ein geschlossener Regelkreis wird bevorzugt dazu verwendet, die Veränderungen des Widerstands der Sonde (und damit deren Temperatur) zu detektieren und um die durch die Sonde hindurchtretende Stromstärke zu erhöhen, um den ursprünglichen Widerstandswert wiedereinzustellen (und damit die Solltemperatur).

**[0013]** Es wird dann ein differenzielles Signal aufgenommen, entweder direkt oder mittels eines Lock-in-Verstärkers. Das differenzielle Signal wird (1) entweder dazu verwendet, ein ortsaufgelöstes Diagramm der Amplitude und Phase in Abhängigkeit von der Temperatur zu erzeugen, welches kaliometrische Daten zu den jeweiligen Oberflächenbereichen der Probe vermittelt, oder um (2) ein Bild zu generieren, dessen Bildkontrast Unterschiede der Wärmeleitfähigkeit und/oder der Temperaturleitfähigkeit im abgetasteten Bereich repräsentiert. In der zweiten Ausführung erzeugt ein zeitlich variierender Strom durch die Widerstandselemente thermische Wellen in der Probe. Die Modulationsfrequenz dieser zeitlich variablen Stromstärke ist verknüpft mit der Eindringtiefe unter der Probenoberfläche, bei der ein Bild erzeugt werden soll. Folglich wird ein Bereich unterhalb der Oberfläche abgebildet. Die Tiefe der Materialschicht unter der Oberfläche, die zur Erzeugung des Bilds beiträgt, wird durch eine geeignete Wahl der Modulationsfrequenz für die Temperatur eingestellt. Wie in der Monographie von Almond et al., „Photothermal Science and Techniques“, Seite 15, Chapman and Hall (London 1996) beschrieben, ist die Eindringtiefe proportional zur Quadratwurzel der Wärmeleitfähigkeit der Probe dividiert durch die Frequenz der angelegten Temperaturwelle.

**[0014]** Es wäre von Vorteil, in der Lage zu sein, diese Verfahren zur Erzeugung eines chemischen Fingerabdrucks auf echte chemische Analysen auszudehnen. Vorausgehende Arbeiten zur optischen Absorptionsspektroskopie waren entweder auf die Untersuchung elektrisch leitfähiger Proben oder auf einzelne Wellenlängen für das einfallende Licht beschränkt. Ferner wurde kein zuverlässiger Weg beschrieben, die örtliche Variation der thermischen Eigenschaften von den örtlichen Variationen der Infrarotabsorption zu entkoppeln, was den Schlüssel zu der ortsaufgelösten spektroskopischen Analyse darstellt. Folglich wurde bisher noch nicht über die An-

wendung dieser Verfahren zur chemischen Analyse mittels örtlich hoch aufgelöster Spektroskopie berichtet, was den Gegenstand der vorliegenden Erfindung darstellt.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0015]** Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung zur spektroskopischen Bildgebung gemäß Anspruch 1 anzugeben.

**[0016]** Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren beschrieben, um die Oberfläche der Probe gemäß Anspruch 8 abzubilden.

**[0017]** In der vorliegenden Erfindung werden örtlich hoch aufgelöste spektroskopische Bilder durch die Verwendung einer Sonde eines Rastersondenmikroskopsystems als Detektor eines Infrarotspektrometers erzeugt. Dies umgeht die Beugungsbegrenzung der konventionellen Infrarotmikroskopie und erzeugt so spektroskopische Bilder, welche die örtliche Auflösung wesentlich verbessern (möglicherweise auf einer Größenskala von einigen zehn Nanometern).

**[0018]** Der Strahl eines Infrarotspektrometers ist auf die Probe gerichtet. Die Probe wird in Abhängigkeit des Absorptiongrades der Infrarotstrahlung aufgeheizt, d.h. die Höhe des resultierenden Temperaturanstiegs eines individuellen Bereichs hängt von der jeweils vorliegenden molekularen Struktur ab (wie auch von der Wellenlänge des Infrarotstrahls). Diese individuellen Temperaturunterschiede werden durch eine miniaturisierte thermische Sonde detektiert und gemessen. Die thermische Sonde ist in ein thermisches Rastersondenmikroskop integriert. Das thermische Rastersondenmikroskop wird dazu verwendet, eine Mehrzahl von Bildern der Oberfläche und von Bereichen unterhalb der Oberfläche zu erzeugen, so dass der Bildkontrast Variationen der Wärmeleitfähigkeit, der Oberflächentopographie und der chemischen Zusammensetzung und weitere Fahreigenschaften des Oberflächenmaterials widerspiegelt.

#### Gegenstand der vorliegenden Erfindung

**[0019]** Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, thermische rastersondenmikroskopische Aufnahmen der Probe zu erzielen, in welchen der Bildkontrast von der absorbierten Wärmemenge im Infrarotbereich (oder weiterer elektromagnetischer Strahlung), die auf die Probe trifft, abhängt, d.h. von der Variation der chemischen Zusammensetzung.

**[0020]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, individuelle Bereiche der Probe spektroskopisch zu analysieren. Die Bilder können aus Rastersondenaufnahmen ausgesucht werden, die

mittels thermischer Sonden oder durch andere Verfahren erzielt wurden.

**[0021]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, die örtliche Variation der thermischen Eigenschaften von den Temperaturvariationen zu trennen, welche auf die Infrarotabsorption zurückzuführen sind, was den Schlüssel zur lokalisierten spektroskopischen Analyse darstellt.

**[0022]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung miniaturisierter Sonden zur Temperaturmessung zur Bestimmung der Rate, mit der Wärme von einer Probe aufgenommen wird, die einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt ist.

**[0023]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, disperse Infrarotmikroskopie mit hoher örtlicher Auflösung durchzuführen, die nicht der Beugungsbegrenzung unterliegt, wobei die verwendete Wellenlänge auf ein ausgewähltes Band innerhalb des Infrarotbereichs des elektromagnetischen Spektrums beschränkt wird.

**[0024]** Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie bei hoher örtlicher Auflösung auszuführen, welche nicht beugungsbegrenzt ist und für die ungefilterte Breitbandbestrahlung verwendet wird. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine thermische Widerstandssonde anzugeben, die als punktförmige Wärmequelle dient (in Verbindung mit der Temperaturmessfunktion und den in den voranstehend genannten Zielen benannten Funktionen), so dass eine Temperaturmodulation mit hoher Frequenz erzeugt werden kann, die von einem Benutzer dazu verwendet wird, das Materialvolumen, welches spektroskopisch zu analysieren ist, an der jeweils ausgesuchten individuellen Stelle der Oberfläche auszuwählen.

#### Beschreibung der Figuren

**[0025]** [Fig. 1a](#) stellt ein schematisches Diagramm der Gesamtanordnung gemäß der Erfindung dar, welche ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer verwendet.

**[0026]** [Fig. 1b](#) stellt ein schematisches Blockdiagramm der Erfindung dar, welche ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer mit zwei Ausgangsstrahlen benutzt.

**[0027]** [Fig. 2](#) zeigt ein photothermisches Bild eines Gitters aus Silizium und Siliziumdioxid, das mit einem Helium-Neon-Laser im sichtbaren Wellenlängenbereich bestrahlt wird.

**[0028]** [Fig. 3](#) zeigt ein Interferogramm, das mit dem

in [Fig. 1a](#) gezeigten System für eine Polystyrenprobe mit einer Auflösung von  $16 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Spiegelgeschwindigkeit von  $0,051 \text{ cm/sec}$  erzielt wurde.

**[0029]** [Fig. 4](#) zeigt einen Vergleich des Polystyrenspektrums, das mit einem konventionellen FTIR erzielt wurde (obere Kurve) zu einem Spektrum, das durch die Transformation der Daten aus [Fig. 3](#) erzielt wurde (untere Kurve).

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG Vorrichtung

**[0030]** Wie in [Fig. 1a](#) dargestellt, verwendet eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine IR-Quelle **101** und ein Interferometer **102** eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR). Das Interferometer **102** kann ein Michelson-Interferometer oder jeder Interferometer-Typ sein, der sich für die FTIR-Spektroskopie eignet. Der unmodulierte Strahl **103** wird durch das Interferometer **102** moduliert. Der IR-Strahl tritt aus dem Interferometer **102** als modulierter Strahl **104** aus. Der Strahl **104** wird durch einen Spiegel **105** auf die Oberfläche **106** gerichtet, die auf einer Probenhalterung **108** eines thermischen Rastersondenspektrometers **110** aufgesetzt ist. Die Spitze **107** der thermischen Sonde **100** wird auf der Probe **106** an jener Stelle positioniert, auf welche der auf die Probe gerichtete Infrarotstrahl auftrifft. Das Modul **109** regelt und misst die Temperatur und den Stromdurchfluss durch die thermische Sonde und regelt die Lage der thermischen Sonde, wie in der „547-Anmeldung“ beschrieben. Die Sonde **100** kann entweder eine passive Sonde oder eine aktive Sonde sein. In beiden Fällen kann eine zweite Sonde desselben Typs wie die Referenzsonde verwendet werden, so dass eine differenzielle Messung ausgeführt wird.

**[0031]** Die passive Variante der Probe besteht typischerweise nur aus einem miniaturisierten Thermometer, eine solche wird beispielsweise durch die von Wickramasinghe, Majumdar oder Weaver beschriebene Thermoelement-Sonde realisiert oder diese besteht aus einem Widerstandselement vom Wollaston-Typ, was in der „547-Anmeldung“ oder dem „343-Patent“ jeweils in Zusammenhang mit dem Passivmodus beschrieben wird.

**[0032]** Die aktive Variante der Sonde wird sowohl als Thermometer wie auch als Heizelement verwendet. Verwendet wird eine Widerstandssonde vom Wollaston-Typ, die in der „547-Anmeldung“ oder dem „343“-Patent beschrieben wird.

**[0033]** Das verwendete thermische Rastersondenspektrometer **110** wird beispielsweise in Majumdar, dem „199-Patent“ und der „547-Anmeldung“ beschrieben.

**[0034]** [Fig. 1b](#) stellt ein schematisches Blockdia-

gramm einer ersten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung dar, welche ein zweistrahliges Interferometer verwendet. In diesem Fall ist der Ausgangsstrahl des Interferometers **112** ein Doppelstrahl **114**. Der Strahl **114S** wird auf die Probe geleitet, die sich in thermischem Kontakt mit der Sonde befindet. Der Strahl **114R** wird auf ein Referenzmaterial gelenkt, welches sich ebenfalls in Kontakt mit der thermischen Probe befindet. Das Modul **119** umfasst den Schaltkreis und weitere Hardwarekomponenten sowie die Software zur Regelung und Messung der Temperatur der thermischen Sonden. Die thermischen Sonden sind in einer differenziellen Konfiguration verschaltet, so dass das Ausgangssignal ein differenzielles Signal ist, das eine Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und der Referenzprobe darstellt.

#### Versuchsdurchführung

**[0035]** Eine bevorzugte Variante zur Ausführung der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Bildkontrast aus der gemessenen Variation der Wärmeabsorption im Infrarotbereich oder anderer elektromagnetischer Strahlung, die auf die Probe einwirkt, herzustellen, was ein Indiz für Variationen der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche darstellt. Das thermische Rastersondenmikroskop wird auf der Probe positioniert und die Strahlung wird auf jeden Bereich der Probe fokussiert, der abzubilden ist. Die Temperaturvariation von einem Punkt der Probenoberfläche zu einem anderen wird durch lokale Variation des Absorptionskoeffizienten, der Temperaturleitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Die Intensität der einfallenden Strahlung kann mittels einer mechanischen Strahlunterbrechung oder durch weitere Gestaltungen eines Modulators, entsprechend der voranstehend genannten Möglichkeiten, moduliert werden. Die jeweilige Ausführung der passiven thermischen Sonde wird dann in Kontakt zur Probe gebracht und die Kontaktkraft zwischen der Sonde und der Probe mittels einer Regelschleife für die Anziehungskraft eingestellt, was ein übliches Verfahren in der Rasterkraftmikroskopie darstellt. Die thermische Sonde und der IR-Strahl werden dann im Verhältnis zur Probe rasternd bewegt und aus der Differenz des Signals von der Probensonde, die als Thermometer wirkt, und (b) dem Signal der Referenzsonde wird ein Bildkontrast erstellt. In diesem Fall stellen die Rohdaten das Ergebnis einer differenziellen Messung dar. Die genannte Vorrichtung kann ferner dazu verwendet werden, die Rate, mit der die Wärme absorbiert wird, für eine Probe zu messen, die einer elektromagnetischen Bestrahlung ausgesetzt ist.

**[0036]** Ein Beispiel für einen solchen Bildkontrast ist in [Fig. 2](#) dargestellt. [Fig. 2](#) zeigt ein photothermisches Bild eines Gitters aus Silizium und Siliziumdioxid, welches mit sichtbarem Licht aus einem Heli-

um-Neon-Laser bestrahlt wird. Der Bildkontrast in der Aufnahme resultiert aus dem differenziellen Aufheizen von zwei Materialien auf zwei unterschiedliche Temperaturen, was von der differenziellen Absorption des He-Ne-Lichts der beiden Materialien abhängt, was wiederum durch die im passiven Modus verwendete thermische Widerstandssonde sichtbar gemacht wird.

**[0037]** Die vorliegende Erfindung kann ferner zur Fourier-Transformations-Infrarot-Mikroskopie bei hoher örtlicher Auflösung verwendet werden, die nicht durch das Beugungslimit begrenzt ist. Für die FTIR wird eine nicht gefilterte Breitbandbestrahlung verwendet. Das thermische Rastersondenmikroskop wird über den zu analysierenden Bereich der Probe positioniert und die Sonde wird mittels einer Kraftregelschleife in Kontakt mit dieser gebracht. Das Infrarotlicht aus dem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer wird auf den Kontaktpunkt zwischen der Probe und Sonde fokussiert; wobei der in [Fig. 1a](#) gezeigte Apparat zur Fokussierung und Führung des Strahls verwendet wird. Das Licht wird durch das Interferometer moduliert. Es führt zu einer lokalisierten Aufheizung der Probe aufgrund der Absorption an funktionalen chemischen Gruppen. Die erzeugte thermische Quelle wird unmittelbar durch die im Passivmodus verwendete Sonde detektiert. Die thermische Zeitkonstante der Sonde ist so hinreichend kurz, dass die Sonde auf das durch das Interferometer erzeugte Modulationsmuster reagiert. Diese Zeitkonstante hängt davon ab, welcher Anteil der Sonde selbst, unabhängig von der Probe durch den Infrarotstrahl direkt aufgeheizt wird. Die zugrunde liegenden physikalischen Effekte entsprechen jenen, welche bei der photoakustischen Infrarotspektroskopie auftreten. Das thermische Interferogramm, das vom Messsignal und der Referenzsonde in differenzierter Form aufgenommen wurde, wird in der Datenverarbeitung gespeichert. Die Interferogramme werden dann wie bei der konventionellen Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie transformiert, um ein Frequenzspektrum zu erzielen.

**[0038]** Die geringe Größe der thermischen Sonde, die so ausgewählt wird, dass eine kurze thermische Zeitkonstante und eine hohe örtliche Auflösung resultiert, kann in einigen Fällen zu einem im Vergleich zur konventionellen Infrarotspektroskopie relativ geringen Signal-Rausch-Verhältnis führen. In diesen Fällen wird eine Mittelwertbildung aus einer mehrfachen Abrasterung notwendig sein. Jede einzelne Abrasterung ist so schwach, dass der Maximalwert (centerburst) des Interferogramms unterhalb des Rauschpegels liegt, in diesem Fall ist die allgemein zur Mittlung von FTIR-Daten verwendete dynamische Justage (dynamic alignment principle) nutzlos. Jedoch kann auch in dieser Situation eine Mittelwertbildung sukzessiver Abrasterungen durchgeführt werden, unter der Voraussetzung, dass das FTIR-Instrument sol-

chermaßen gestaltet ist, dass die Abrasterung im Verhältnis zu einer absoluten Referenz justiert wird, welche nicht von der Ermittlung des Maximalwerts einer einzelnen Abrasterung abhängt.

**[0039]** Ein Beispiel für ein Interferogramm, welches durch dieses Verfahren erzielt wurde, ist in [Fig. 3](#) dargestellt. Das durch Datenverarbeitung resultierende Spektrum ist in der unteren Kurve in [Fig. 4](#) gezeigt. Die mit S bezeichneten Signalspitzen resultieren vom Hintergrundrauschen bei der Netzfrequenz. Die verbleibenden Maxima sind konsistent mit jenen, die in dem Spektrum dargestellt sind, das mit einem konventionellen FTIR-Verfahren erstellt wurde, was durch die obere Kurve in [Fig. 4](#) dargestellt ist.

**[0040]** Die vorliegende Erfindung kann dazu verwendet werden, spektroskopische Analysen auf einzelnen Bereichen einer Probe durchzuführen, wobei diese mit Hilfe von Rastersondenaufnahmen ausgesucht werden, welche mit der gleichen thermischen Sonde oder einer anderen erzeugt wurden. Die Probe wird mittels eines Rastersondenmikroskops abgebildet, welches mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer in der voranstehend beschriebenen Art und Weise verbunden ist. Die Sonde wird im Aktivmodus verwendet, so dass zusätzlich zu den topographischen Bildern sowohl nicht modulierte wie modulierte thermische Bilder erzeugt werden, die es erlauben, unterschiedliche chemische oder morphologische Komponenten zu unterscheiden. Die Sonde wird dann mittels Computersteuerung, wie in der „547-Anmeldung“ beschrieben, an den Punkt von Interesse zur Durchführung von Infrarotmessungen zurückgeführt, welche wie in (3) beschrieben durchgeführt werden. In diesem Fall ist die Ortsauflösung des erzielten Bilds von der Ausdehnung der Sonden spitze abhängig sowie von der Reaktionszeitkonstante der Sonde, der thermischen Diffusionslänge der Probe, der optischen Absorptionstiefe der Probe und der Modulationsfrequenz des Interferometers.

**[0041]** Die Temperaturempfindlichkeit der thermischen Rastersonden ist höher als 10 mK. Die berechneten Werte des Temperaturanstiegs bei der für die vorliegenden Erfahrung herrschenden experimentellen Bedingungen übersteigt diesen Wert in einer Mehrzahl unterschiedlicher Fälle von Interesse, die im Anhang A zusammengefasst sind. Für diese Berechnungen wurde der Wert des in der Praxis erzielbaren Strahlungsflusses für den Beleuchtungsstrahl berücksichtigt und sie beziehen sich auf Proben, deren thermische und adsorptive Eigenschaften typisch für eine Vielzahl von Polymermaterialien sind. Berücksichtigt sind Fälle, in welchen der oberflächennahe Bereich der Probe (i) schwach wärmeleitfähig und optisch undurchlässig ist, (ii) schwach wärmeleitfähig und entweder optisch transparent oder optisch undurchsichtig, aber photothermisch transparent ist; (iii) optisch transparent und gut wärmeleitfähig ist.

**[0042]** Eine weitere Art und Weise zur Ausführung der Erfindung besteht darin, eine thermische Widerstandssonde zur Verfügung zu stellen, die als punktförmige Wärmequelle und zusätzlich zur Bestimmung der Temperatur und zur Ausführung der voranstehend genannten Zielsetzungen geeignet ist. Dies erzeugt die hochfrequente Temperaturmodulation, die notwendig ist, um (a) es dem Benutzer zu ermöglichen, dass spektroskopisch zu analysierende Material an jedem der individuell ausgesuchten Bereiche auszuwählen, und (b) die modulierte thermische Bildgebung dazu zu verwenden, die lokale Variation der Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Dies erlaubt es, örtliche Variationen der thermischen Eigenschaften von lokalen Temperaturvariationen, die mit Unterschieden in der Infrarotabsorption verbunden sind, zu trennen, was den Schlüssel zur lokalisierten spektroskopischen Analyse darstellt.

**[0043]** So ist zu verstehen, dass wie in der „547-Anmeldung“ und weiteren Publikationen beschrieben, die Tiefe innerer Bereiche unterhalb der Oberfläche, welche zur Erzielung eines Bildkontrasts bei der thermischen Rastersondenmikroskopie beitragen, durch die Verwendung der Temperaturmodulation bestimmt werden kann. Die Tiefe ist proportional zur Quadratwurzel des Verhältnisses der Wärmeleitfähigkeit zur Modulationsfrequenz.

**[0044]** Die vorliegende Erfindung kann ferner mit den Techniken der modulierten thermischen Analyse, die durch die „547-Anmeldung“ offenbart werden, verbunden werden, um chemische Komponenten oder Phasen an oder in der Nähe der Oberfläche des Materials zu bestimmen.

**[0045]** Die vorliegende Erfindung kann entweder im Doppelstrahlmodus – wie in [Fig. 1b](#) dargestellt – oder im Einzelstrahlmodus verwendet werden. Wird lediglich ein Einzelstrahl verwendet, so wird ein Referenzspektrum aufgenommen (welches entweder vor oder nach dem Messspektrum aufgenommen wird) und es wird ein Relativverhältnis zwischen dem Messspektrum und dem Referenzspektrum gebildet oder die Referenz wird vom Messspektrum abgezogen. Ein einzelnes Referenzspektrum kann für eine Vielzahl von Messspektren verwendet werden oder das Messspektrum und das Referenzspektrum werden jeweils sequentiell gemessen, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, so dass das Referenzspektrum unmittelbar vor (oder unmittelbar nach) einem Messspektrum ermittelt wird.

## ANHANG A

(siehe D.W. van Krevelen „Properties of Polymers“, Elsevier 1990) Für die Berechnungen wurde angenommen, dass das Material die Materialeigenschaften von Polyethylen aufweist.

## Materialparameter:

Wärmeleitfähigkeit:  $k = 0,15 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Dichte  $\times$  Wärmekapazität:  $\rho C_p = 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ Diffusionskonstante:  $D = k / (\rho C_p) = 1,6 \times 10^{-7}$  thermische Diffusionslänge  $\mu$  mit  $\mu^2 = D / (\pi v)$ , wobei  $v$  die Frequenz darstellt.**[0046]** Optische Absorptionslänge für das IR innerhalb eines typischen Absorptionsbands: $I_\beta = 2,5 \text{ } \mu\text{m}$  (der Absorptionskoeffizient von  $= 4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  kann von einer „Kante“ zur anderen innerhalb von zwei Größenordnungen variieren. Für sichtbares Licht gilt:  $I_\beta = 10^{-4}$ .Ausgewähltes IR-Band ( $\Delta\lambda$ ): 200 nm.

Dicke der oberflächennahen Schicht von Interesse:

 $z_s$  = entweder Filmdicke oder das voranstehend für makroskopische Proben genannte  $\mu$ .Ausgeleuchteter Bereich der Probe:  $1 \text{ mm}^2$ 

Leistung der Quelle: 100 mW

Leistung pro nm des Absorptionsbandes:  $0,7 \times 10^{-6}$  (mit den zugrunde liegenden Verhältnis  $R = 1,4 \times 10^4$ )Bestrahlungsstärke:  $I_0 = 1 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$ Bestrahlungsstärke pro nm des Absorptionsbands:  $I_1 = I_0 / R = 7$ Bestrahlungsstärke für ein Band mit einer Weite von 200 nm:  $I_2 = I_1 \times 200 = 1400 \text{ Wm}^{-2}$ **[0047]** Es wird ein einfaches theoretisches Modell verwendet und Beispiele des erwarteten Temperaturanstiegs quantitativ bestimmt, wobei dessen Größenordnung abgeschätzt wird. Im Folgenden werden numerisch kleine Werte weggelassen:

1. Probe mit schlechter Wärmeleitfähigkeit, die optisch undurchsichtig ist (Rosencwaig's Fall 2b:  $\mu < z_s$ ,  $\mu > I_\beta < z_s$ ):

$$T = \frac{I_2 \mu}{k}$$

## Beispiel:

Probe mit schlechter Wärmeleitfähigkeit:

$v(\text{Hz})$	$\mu (\mu\text{m})$	$\Delta T (\text{mK})$
100	22	20
1000	7	6

variierend mit  $1/\sqrt{\text{Frequenz}}$ 

2. Probe mit schlechter Wärmeleitfähigkeit ( $\mu < z_s$ ), die entweder optisch transparent ist (Rosencwaig's Fall 1c:  $I_\beta > z_s$ ) oder optisch undurchsichtig, jedoch photothermisch transparent ist (Rosencwaig's Fall 2c:  $\mu < I_\beta$ ):

$$T = \frac{I_2}{I_\beta \rho C_p} \times 1 / v$$

## Beispiel:

makroskopische Probe, Dünnschicht mit  $\leq 2 \mu\text{m}$ :

$v(k\text{Hz})$	$\mu (\mu\text{m})$	$\Delta T (\text{mK})$
30	1,2	20
30	1,2	20

variierend mit  $1/\sqrt{\text{Frequenz}}$ 3. Probe, die optisch transparent und gut wärmeleitfähig ist (Rosencwaig's Fall 1a und 1b:  $I_\beta > z_s$ ,  $\mu > z_s$ ):

$$T = I_2 (z_s / I_\beta) (\mu / k)_{\text{Substrat}}$$

$$T = I_2 (z_s / I_\beta) \cdot 1 / \sqrt{(\rho C_p k)}_{\text{Substrat}} \times 1 / \sqrt{v}$$

## Probe:

Dünnschicht mit 100 nm

$v(\text{Hz})$	$\Delta T (\text{mK})$
100	15
1000	5

variierend mit  $1/\sqrt{\text{Frequenz}}$ 

## Patentansprüche

1. Vorrichtung für die spektroskopische Bildgebung, umfassend:

a) Mittel (**101, 102, 105**) zur Bereitstellung eines Strahls elektromagnetischer Strahlung, umfassend ein Band verschiedener Wellenlängen, und zum Führen des Strahls zu einem Bereich auf der Oberfläche der Probe (**106**);b) eine thermische Sonde (**100**), die an jenem Bereich positioniert wird, an dem der Strahl der elektromagnetischen Strahlung auf die Probenoberfläche trifft;c) Mittel (**108, 109**) zur Regelung der Temperatur und der Position der thermischen Sonde;d) Mittel (**110**) zum Abrastern der Probe relativ zur Lage der thermischen Sonde und des auftreffenden elektromagnetischen Strahls;e) Mittel (**119**) zum Ermitteln spektroskopischer Daten für eine Vielzahl von Positionen auf der Probe während die Probe abgerastert und die Temperatur der thermischen Sonde geregelt wird;f) Mittel (**119**) zur Bestimmung äquivalenter spektroskopischer Daten für eine Vielzahl von Positionen einer Referenz, die abgerastert wird, so dass die äquivalenten Daten unmittelbar mit den spektroskopischen

schen Daten zu vergleichen sind, die beim Abrastern der Probe ermittelt werden und

g) Mittel (136) zur Berechnung spektroskopischer Bilder für die Probe aus den spektroskopischen Daten der Probe und der Referenz.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, ferner umfassend Mittel (112, 114) zur Bereitstellung eines weiteren elektromagnetischen Strahls und zu dessen Führung zu einem Bereich auf der Oberfläche der Referenz, wobei die Mittel zum Bestimmen der äquivalenten spektroskopischen Daten von der Referenz eine weitere Sonde (100), deren Lage und Temperatur beim Abrastern der Referenz im Verhältnis zum weiteren elektromagnetischen Strahl geregelt wird, umfasst und wobei die Sonden differenziell verschaltet sind und einem Computer ein Messsignal zugeführt wird, welches die Differenz zwischen der Probe und der Referenztemperatur darstellt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Mittel (119) zum Bestimmen der äquivalenten spektroskopischen Daten von der Referenz eine Rastersonde (100) ist, der Mittel zur Regelung und zum rasternden Bewegen (108, 109, 110) zugeordnet sind, welche für die Probe und die Referenz in Sequenz arbeiten.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei das Interferometer (102) einen Strahl oder Strahlen elektromagnetischer Strahlung zur Verfügung stellt und wobei das Mittel zum Bestimmen der spektroskopischen Daten eine Vorrichtung zur Erzeugung von Fourier-Transformations-Interferogrammen umfasst.

5. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die oder jede der thermischen Sonden (100) eine passive thermische Sonde ist.

6. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die oder jede der thermischen Sonden (100) eine aktive thermische Sonde ist.

7. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die oder jede der thermischen Sonden (100) ein Widerstandselement ist, welches als punktförmige Lichtquelle dient, wobei die thermische Sonde dazu verwendet wird, die Temperatur der Probe oder der Referenz an einer Stelle mit hoher Frequenz zu modulieren.

8. Verfahren zum Ermitteln eines Bildes der Oberfläche der Probe (106), umfassend:

- a) Einführen der Probe in ein thermisches Rastersondenmikroskop (110);
- b) Positionierung der thermischen Sonde (100), die eine Spitze (107) aufweist, auf der Oberfläche der Probe;
- c) Leiten des Strahls (104) der elektromagnetischen Strahlung, welcher einen Wellenlängenbereich um-

fasst, an die Stelle auf der Oberfläche der Probe, an der sich die thermische Sonde befindet;

d) Regelung und Messung (109) der Temperatur der Spitze der thermischen Probe, um den Grad des Temperaturanstiegs auf der Oberfläche der Probe, welche durch die Absorption der elektromagnetischen Strahlung am Ort der thermischen Sonde verursacht wird, zu messen,

e) Aufnahme der Messung des Grads des Temperaturanstiegs auf der Oberfläche der Probe;

f) Abrastern der Probenoberfläche mit der thermischen Sonde und dem elektromagnetischen Strahl und Aufnahme der Messung des Grads des Temperaturanstiegs als Funktion der Position der thermischen Sonde; und

g) Berechnung wenigstens eines thermischen Bildes der Probenoberfläche, wobei das thermische Bild die Variation der Oberflächeneigenschaften der Probe wiedergibt.

9. Verfahren zum Erzielen eines Oberflächenbilds nach Anspruch 8, umfassend das Wiederholen der Verfahrensschritte c, d, e und f für die Oberfläche einer Referenz und Berechnung der Wärmebilder von Daten, die von der Referenz und der Probe ermittelt wurden.

10. Verfahren nach Anspruch 8, umfassend den Schritt der Positionierung einer thermischen Referenzsonde auf der Oberfläche der Probe, wobei die Messung des Grads des Temperaturanstiegs als differenzieller Temperaturanstieg der thermischen Sonde im Verhältnis zur thermischen Referenzsonde gemessen wird.

11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei der elektromagnetische Strahl durch ein Interferometer erzeugt wird.

12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei lediglich ein einzelner elektromagnetischer Strahl verwendet wird und wobei der Grad des Temperaturanstiegs beim Abrastern der Probe im Verhältnis zum Grad des Temperaturanstiegs beim sequentiellen Abrastern einer Referenz ermittelt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Strahl der elektromagnetischen Strahlung aus einem Interferometer stammt und das Interferometer einen Scannspiegel umfasst und wobei der Verfahrensschritt d die Regelung und die Messung der Temperatur der Spitze der thermischen Sonde umfasst, um den Grad des Temperaturanstiegs auf der Oberfläche zu bestimmen, welche auf die Absorption der elektromagnetischen Strahlung an der Position der thermischen Sonde auf der Probe als Funktion der Stellung des Scannspiegels bestimmt wird; und wobei der Verfahrensschritt f das Abrastern der Probenoberfläche mit der thermischen Sonde und dem

elektromagnetischen Strahl umfasst und das Erstellen eines Interferogramms aus dem Grad des Temperaturanstiegs als Funktion der Position des Scanspiegels für eine Vielzahl von Positionen auf der Probenoberfläche;

Umwandlung der Interferogramme in Spektren; und Berechnung spektroskopischer Bilddaten der Probenoberfläche, wobei die Bilddaten einen Bildkontrast aufweisen, welcher die Variation der Absorption der elektromagnetischen Strahlung auf der Probenoberfläche widerspiegelt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, ferner umfassend das Aufnehmen eines Referenzspektrums, wobei der Schritt der Berechnung der spektroskopischen Bilddaten die Berechnung des Verhältnisses des im Verfahrensschritt g erhaltenen Spektrums zum Referenzspektrum umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 13, ferner umfassend die Bestimmung der Absorption der elektromagnetischen Strahlung, wobei die thermische Sonde im passiven Modus verwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, ferner umfassend die Bestimmung der Absorption der elektromagnetischen Strahlung, wobei die thermische Sonde im aktiven Modus verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 13, ferner umfassend die Modulation der Temperatur der Spitze der thermischen Sonde derart, dass die Temperatur auf der Probe entsprechend moduliert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, ferner umfassend die Unterscheidung unterschiedlicher Phasen der Komponenten auf der Oberfläche der Probe.

19. Verfahren nach Anspruch 17, ferner umfassend das Auswählen des Materialvolumens durch eine Auswahl der Frequenz der Temperaturmodulation.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

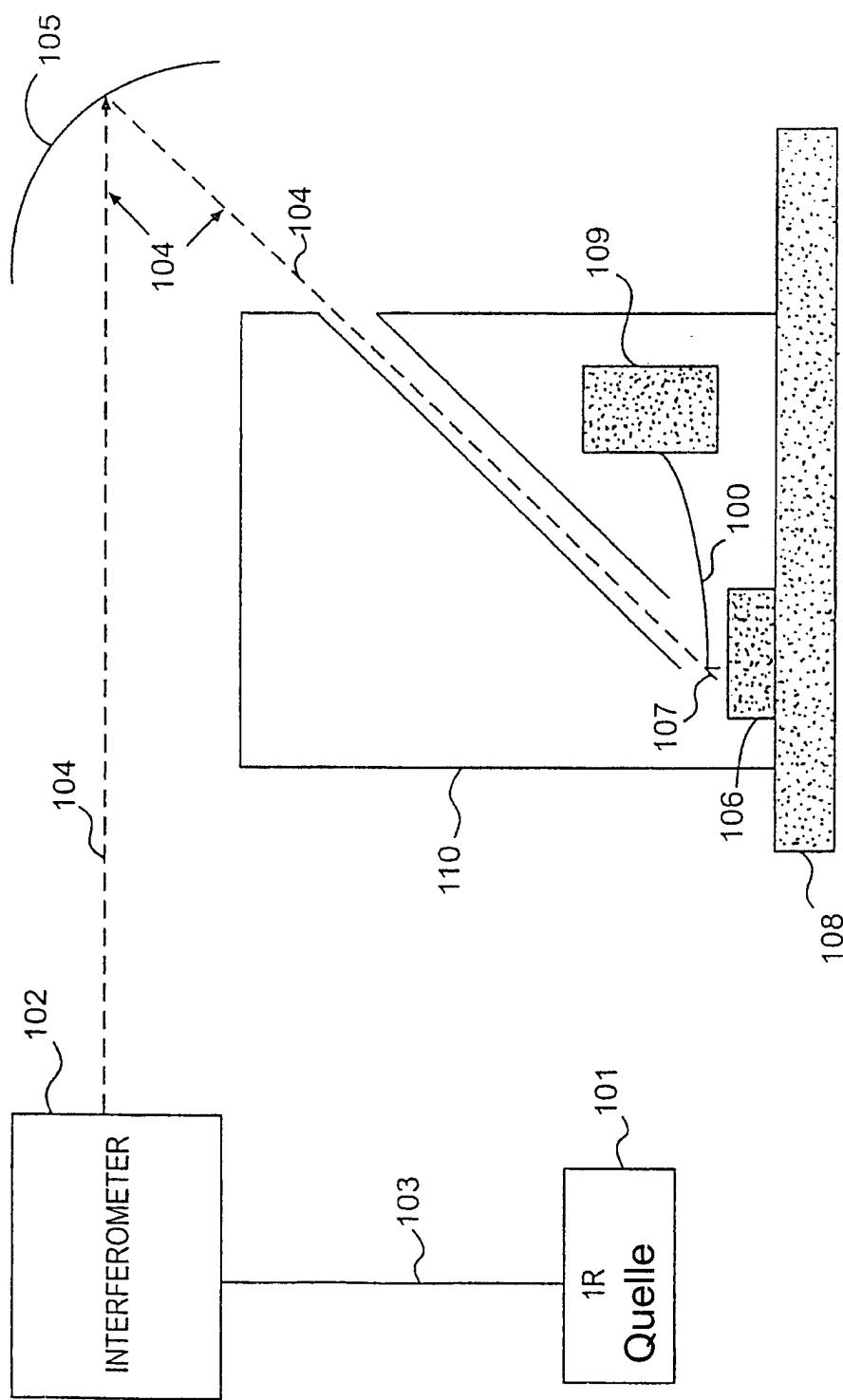


FIG. 1a

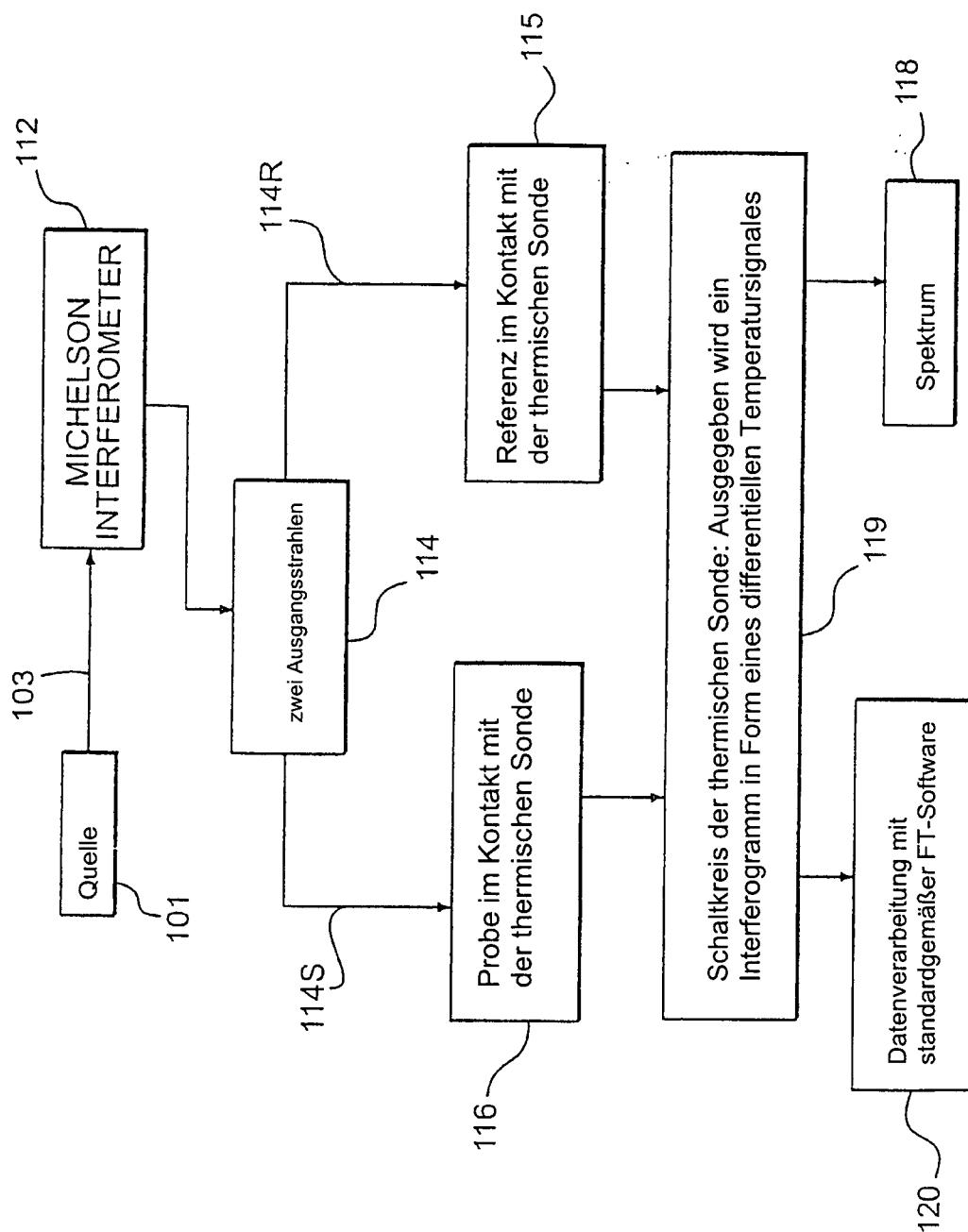
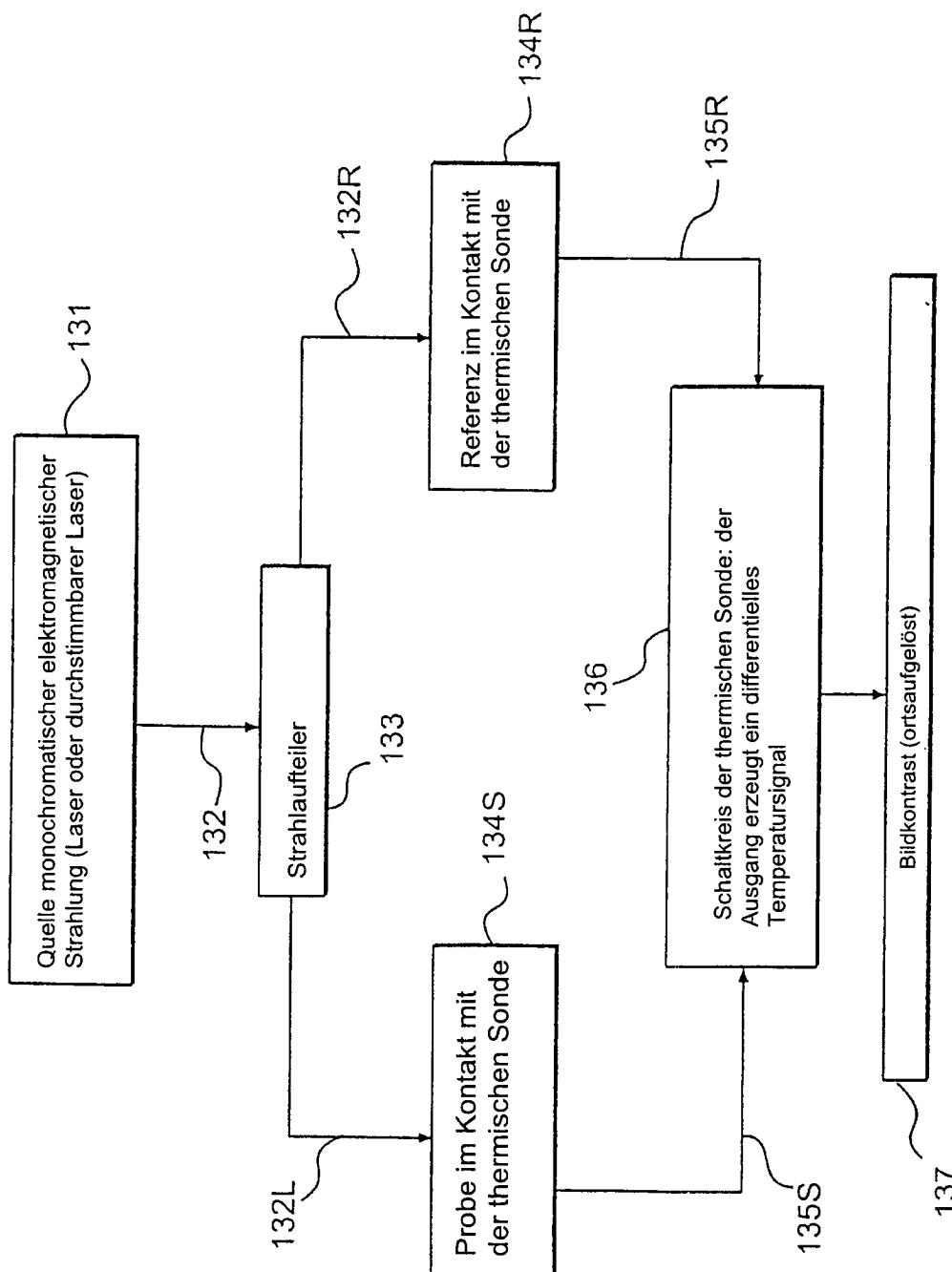
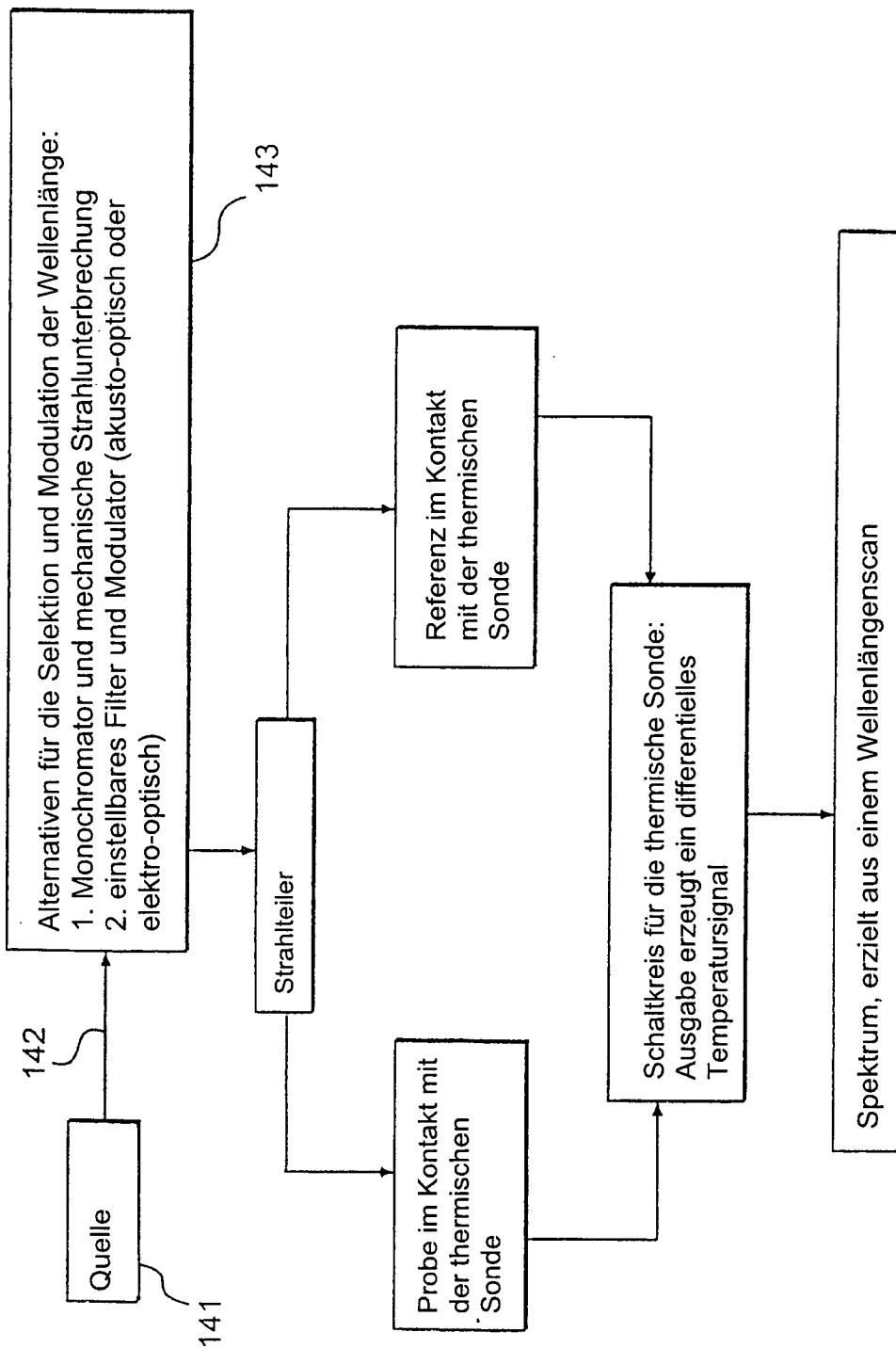


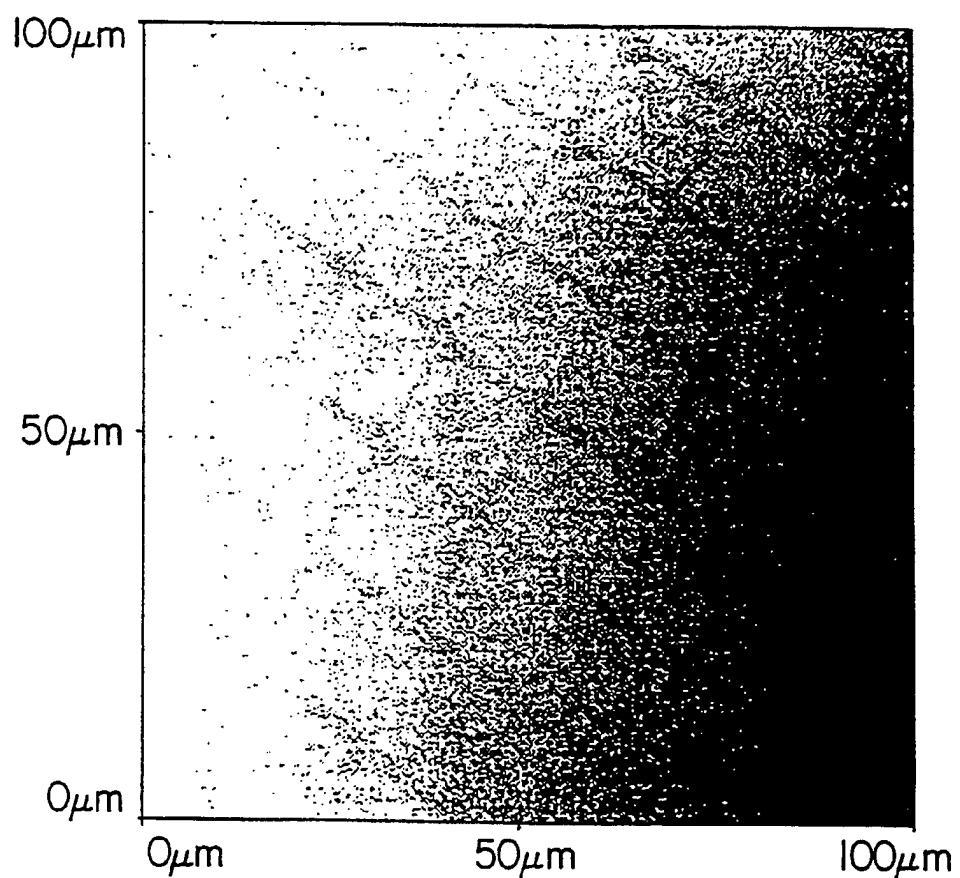
FIG. 1b



**FIG. 1c**



**FIG. 1d**



*FIG. 2*

6 / 7

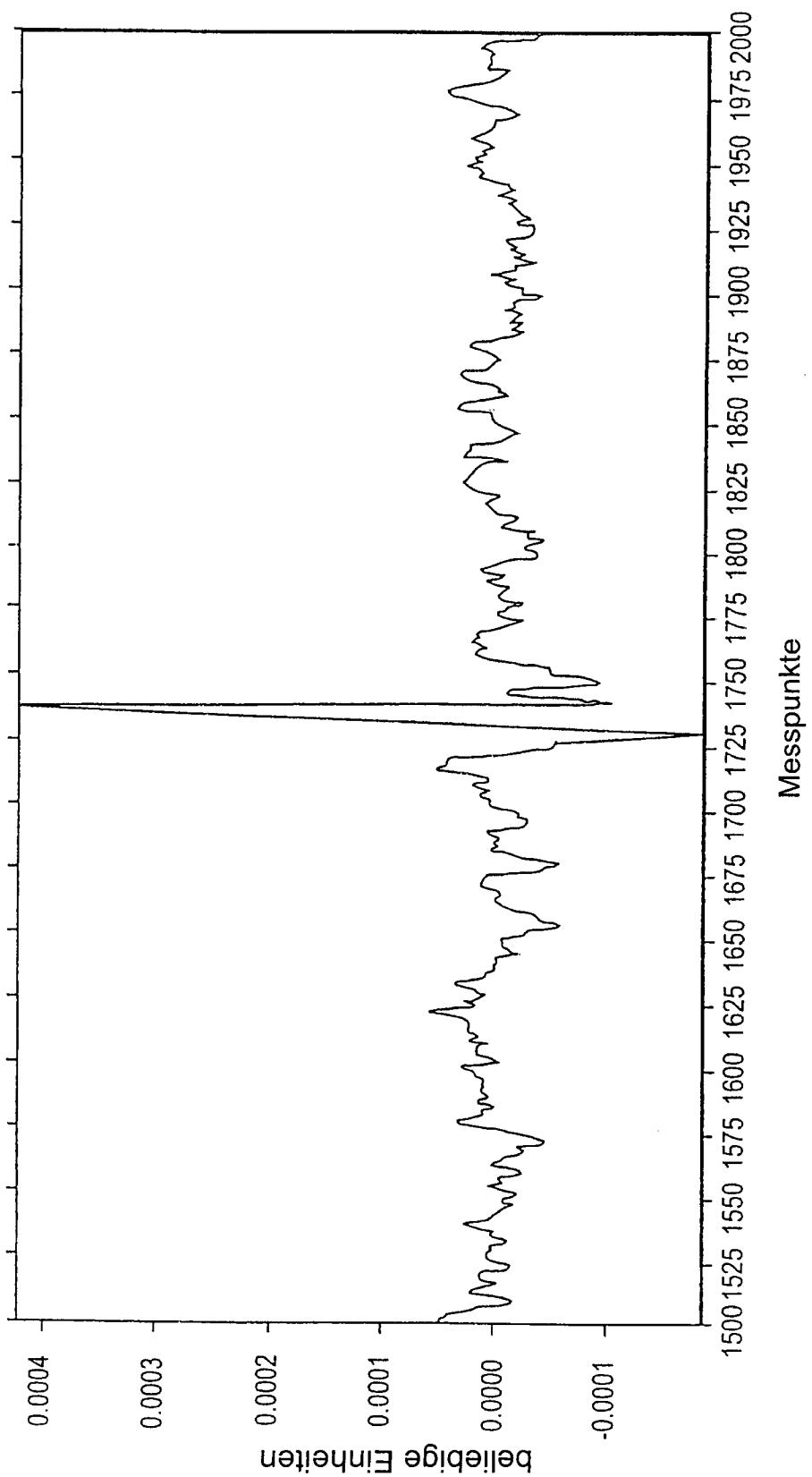
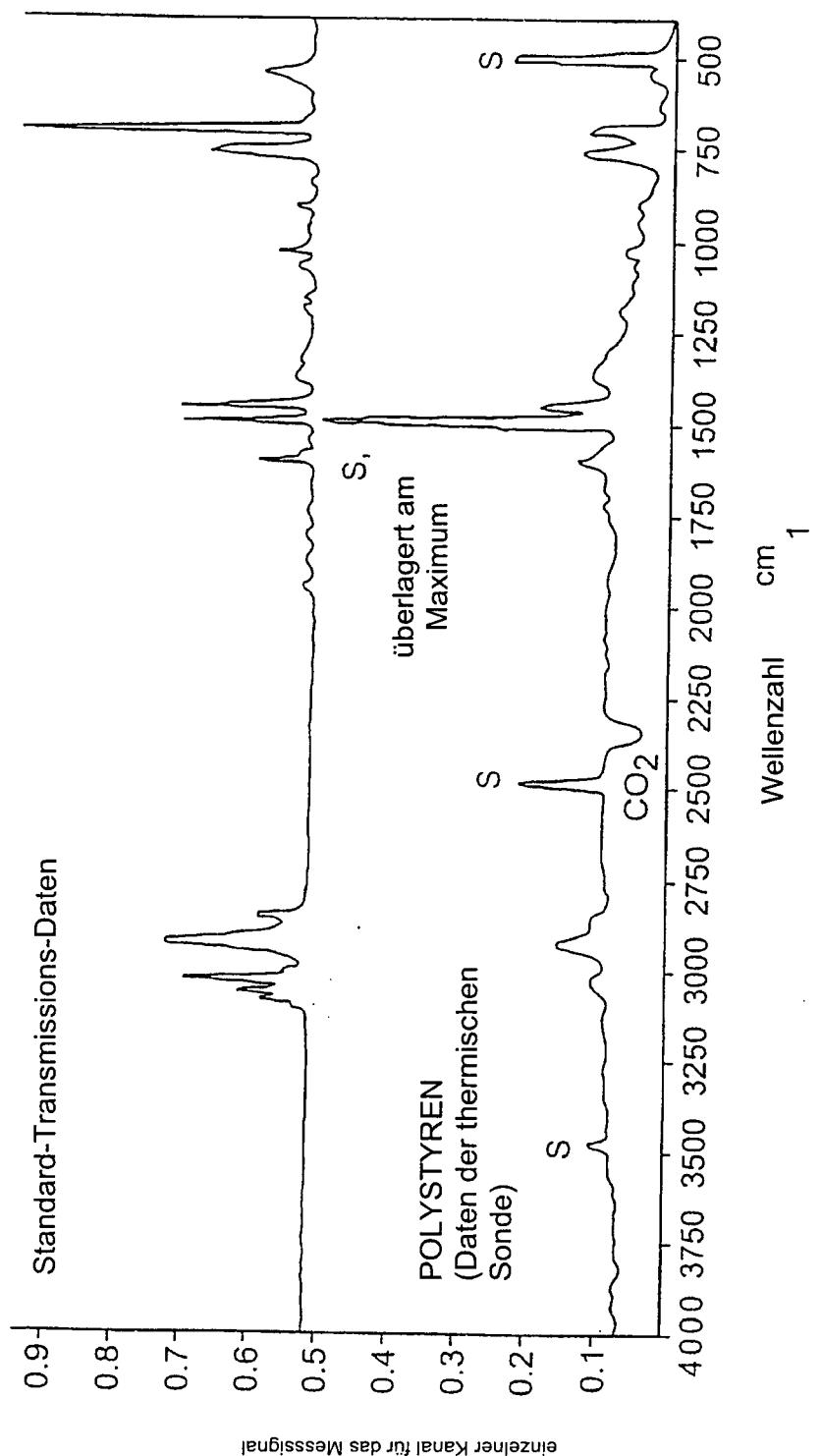


FIG. 3

7 / 7



**FIG 4**