

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4136911号
(P4136911)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 21/27 (2006.01)

G O 1 N 21/27

C

G O 1 N 21/27

E

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-396524 (P2003-396524)
 (22) 出願日 平成15年11月27日(2003.11.27)
 (65) 公開番号 特開2005-156385 (P2005-156385A)
 (43) 公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)
 審査請求日 平成18年2月6日(2006.2.6)

(73) 特許権者 000001993
 株式会社島津製作所
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
 (74) 代理人 100085464
 弁理士 野口 繁雄
 (72) 発明者 土淵 毅
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
 株式会社島津製作所内

審査官 遠藤 孝徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外顕微鏡及びその測定位置確定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プリズムを試料ステージ上の試料に接触させ、赤外光を前記プリズムを介して試料表面に向けて全反射臨界角以上の入射角で照射して、試料表面で反射された赤外光の吸収スペクトルを測定する A T R 測定モードをもつ赤外顕微鏡において、

前記プリズムを介さない観測モードで、プリズムの空間分解能よりも幅の小さい線状試料を観測し、前記線状試料が観察視野中心を横切るように試料ステージを位置決めしたときの試料ステージの座標と、その状態から試料を 9 0 ° 回転させ、再び前記線状試料が観察視野中心を横切るように試料ステージを位置決めしたときの試料ステージの座標とから試料観測位置座標を求めるステップと、

A T R 測定モードで前記線状試料を測定し、前記線状試料をその幅方向に走査して線状試料が検出されたときの試料ステージの座標と、その状態から試料を 9 0 ° 回転させ、再び前記線状試料をその幅方向に走査して線状試料が検出されたときの試料ステージの座標とから A T R 測定モードでの試料の測定位置座標を求めるステップとを備えて、

前記試料観測位置座標と前記測定位置座標との間のずれ量を求め、A T R 測定モードでの試料測定時に試料観測位置座標とそのずれ量に基づいて試料の測定位置を確定する方法

。

【請求項 2】

プリズムを試料ステージ上の試料に接触させ、赤外光を前記プリズムを介して試料表面に向けて全反射臨界角以上の入射角で照射して、試料表面で反射された赤外光の吸収スペ

クトルを測定する A T R 測定モードをもつ赤外顕微鏡において、

前記プリズムを介さない観測モードでの試料観測位置と、A T R 測定モードでの試料測定位置とのずれ量を記憶しておく記憶部と、

A T R 測定モード時には前記試料観測位置と試料測定位置とが一致するように前記記憶部に記憶されているずれ量だけ前記試料ステージを移動させるステージ移動制御部とを備えたことを特徴とする赤外顕微鏡。

【請求項 3】

前記記憶部に記憶するずれ量として、請求項 1 に記載の方法における観測位置座標と測定位置座標との差を用いる請求項 2 に記載の赤外顕微鏡。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、試料に赤外光を照射し、その反射光又は透過光の吸収スペクトルから試料の分光分析を行なう赤外顕微鏡に関し、特にプリズムを試料に接触させ、赤外光をそのプリズムを介して試料表面に向けて全反射臨界角以上の入射角で照射して、試料表面で反射された赤外光の吸収スペクトルを測定する全反射吸収 (A T R : Attenuated Total Reflectance) による A T R 測定モードをもつ赤外顕微鏡に関する。

【背景技術】

【0002】

全反射吸収を利用した試料の分析法 (A T R 法) では、試料よりも大きい屈折率を有するプリズム (A T R プリズム) に試料を接触させ、赤外光を試料の表面に向けて全反射臨界角以上の入射角で照射する。赤外光は A T R プリズムに入射した後、A T R プリズムと試料との境界面で全反射される。この全反射の際、赤外光は境界面をわずかに (測定赤外光の波長の数分の 1) 越えて試料側へ侵入し、試料の表面部分で固有の吸収を受ける。このように試料表面で反射された赤外光の吸収スペクトルを測定することにより、試料表面の分析を行なうことができる。

20

【0003】

赤外顕微鏡 - A T R 法では、セレン化亜鉛、ダイヤモンド、ゲルマニウムなどの全反射プリズムを反射対物鏡の先端に取り付け、これに測定試料を押し付けることにより全反射スペクトルを測定する方法が主流である。

30

【0004】

セレン化亜鉛やダイヤモンドをプリズムとしている場合はこれらが可視光を透過するため、プリズム越しに試料の顕微鏡観測が行なえるが、ゲルマニウムなど可視光を透過しないプリズムを用いた場合は、プリズムを移動させたり、他の観測レンズなどで試料の顕微鏡観測を行なったりする (特許文献 1 参照。)。

【0005】

また、反射対物鏡としてカセグレン鏡を使用した場合、反射対物鏡に対するプリズムの位置は、試料がプリズムと接触していない状態での反射光量が最も多くなる位置に調整されるのが一般的である。

【特許文献 1】特開平 10 - 325792 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ゲルマニウムなど可視光を透過しないプリズムを用いた A T R 反射対物鏡では観測した試料位置とプリズムが接触し実際に測定する試料測定位置とに差異が生じる。

また、反射対物鏡としてカセグレン鏡を使用した場合は、カセグレン鏡の構造上、反射光量による調整で両者のずれはある程度小さくすることができるが、完全に一致させることは困難であり、通常、10 ~ 100 μm もしくはそれ以上のずれが生じる。

このため、この差異よりも小さい試料を測定しようとした際に別の位置の測定をすることになり、有用な結果が得られないことになる。

50

また、測定した位置を正確に把握できない。

【 0 0 0 7 】

本発明の第 1 の目的は、A T R 法で実際に測定する試料測定位置を確定できる方法を提供することである。

本発明の第 2 の目的は、A T R 法以外で観測した試料観測位置と A T R 法でプリズムが接触し実際に測定する試料測定位置とのずれをなくすことのできる赤外顕微鏡を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

第 1 の目的を達成するための本発明の方法は、線状の微小物を走査し測定することにより、実際に測定する試料位置を検知する。すなわち、本発明の方法は、プリズムを試料ステージ上の試料に接触させ、赤外光を前記プリズムを介して試料表面に向けて全反射臨界角以上の入射角で照射して、試料表面で反射された赤外光の吸収スペクトルを測定する A T R 測定モードをもつ赤外顕微鏡において、次の第 1 と第 2 のステップを備えて試料の測定位置を確定する方法である。

10

【 0 0 0 9 】

第 1 ステップは、プリズムを介さない観測モードで、プリズムの空間分解能よりも幅の小さい線状試料を観測し、前記線状試料が観察視野中心を横切るように試料ステージを位置決めしたときの試料ステージの座標と、その状態から試料を 9 0 ° 回転させ、再び前記線状試料が観察視野中心を横切るように試料ステージを位置決めしたときの試料ステージの座標とから試料観測位置座標を求めるステップである。

20

【 0 0 1 0 】

第 2 ステップは、A T R 測定モードで前記線状試料を測定し、前記線状試料をその幅方向に走査して線状試料が検出されたときの試料ステージの座標と、その状態から試料を 9 0 ° 回転させ、再び前記線状試料をその幅方向に走査して線状試料が検出されたときの試料ステージの座標とから A T R 測定モードでの試料の測定位置座標を求めるステップである。

【 0 0 1 1 】

ここで、プリズムの空間分解能とは実際に測定した部分の大きさをいう。仮に試料との接触面が直径 1 0 0 μm のプリズムを用い、得られたスペクトルがプリズムと接触した試料部分全てからの情報であった場合は、プリズムと接触した大きさ、すなわち 1 0 0 μm が空間分解能となるが、プリズムと接触した試料部分の特定の一部からの情報であった場合はその一部の大きさが空間分解能となる。この空間分解能は、プリズムの形状、赤外光束の大きさ（アパーチャサイズ）などにより決まる。

30

【 0 0 1 2 】

第 2 の目的を達成する本発明の赤外顕微鏡は、プリズムを試料ステージ上の試料に接触させ、赤外光を前記プリズムを介して試料表面に向けて全反射臨界角以上の入射角で照射して、試料表面で反射された赤外光の吸収スペクトルを測定する A T R 測定モードをもつ赤外顕微鏡であり、前記プリズムを介さない観測モードでの試料観測位置と、A T R 測定モードでの試料測定位置とのずれ量を記憶しておく記憶部と、A T R 測定モード時には前記試料観測位置と試料測定位置とが一致するように前記記憶部に記憶されているずれ量だけ前記試料ステージを移動させるステージ移動制御部とを備えている。

40

【 0 0 1 3 】

すなわち、観測した試料位置とプリズムが接触し実際に測定する試料位置とのずれを赤外顕微鏡にフィードバックすることにより、観測し設定した位置が測定位置にくるように試料ステージを自動的に移動させる。

【 0 0 1 4 】

観測した試料位置とプリズムが接触し実際に測定する試料位置とのずれをあらかじめ求めておく。例えば、観測位置の中心を原点 (0 , 0) とし、プリズムが接触し実際に測定する試料位置を (X , Y) とした場合、この X と Y の値を赤外顕微鏡に記憶させておく。

50

赤外顕微鏡を観測モードから A T R 測定モードに切り替えた際や補正機能を動作させる指示を赤外顕微鏡に与えた際に、試料ステージはあらかじめ記憶されている X、Y の値分だけ移動することにより観測位置中心と測定位置とが一致するようになる。

前記記憶部に記憶するずれ量はどのような方法で求めたものでもよいが、その 1 つの方法は本発明の方法における観測位置座標と測定位置座標との差を用いることである。

【発明の効果】

【0015】

本発明の方法によれば、A T R 測定モードで実際に測定する位置を明確にすることにより、測定位置を正確に把握することができるため、測定結果に対する信頼性が向上するとともに、これまで測定が困難であった観測位置と測定位置のずれ量よりも小さな材料又は領域の測定が簡便に行なえるようになる。

10

【0016】

本発明の赤外顕微鏡によれば、観測位置と測定位置とが一致することにより赤外顕微鏡 - A T R 測定的位置精度が向上し、これまで測定の困難であった微小物や微小領域の測定が簡便かつ容易に行なえるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

図 1 に一実施例の赤外顕微鏡の全体の光学系を示す。ただし、ここでは、A T R プリズムの図示は省略し、後の図 2 で説明する。

2 は赤外測定を行なう際の測定モードを透過モードか反射モードかに切り換える透過 / 反射切換え鏡であり、透過 / 反射切換え鏡 2 には図示されていない F T I R (フーリエ変換赤外分光光度計) の干渉計から赤外光が導かれる。赤外反射分光測定モードのために切換え鏡 2 からの赤外光をカセグレン鏡からなる反射対物鏡 10 の光軸上に導くために、平面鏡 4、球面鏡 6 及びハーフミラー 8 が設けられている。反射対物鏡 10 の焦点が試料上の位置 14 にくるように、反射対物鏡 10 の下部には試料ステージ 12 が設けられている。

20

試料ステージ 12 はステージ移動制御部 50 により水平面内での X、Y 方向に移動させられる。

【0018】

赤外透過分光測定モードのために切換え鏡 2 からの赤外光を試料の下面から透過させるために、顕微鏡下部に平面鏡 28、球面鏡 30、ピンホール 31、平面鏡 32 及びコンデンサ鏡 34 が設けられている。

30

【0019】

反射対物鏡 10 で試料上に照射された赤外光による反射赤外光又は試料を透過した赤外光は再び反射対物鏡 10 で集光される。反射対物鏡 10 で集光された赤外光を赤外検出器の M C T 検出器 26 に導くために、反射対物鏡 10 の上部に可変アパーチャ 16、平面鏡 20、22、及び軸外し楕円面鏡 24 が設けられている。

【0020】

可視反射観測モードで試料に可視光を照射するために、上部にハロゲンランプ 36、レンズ系 38、反射照明光導入用ハーフミラー 40 が設けられており、ハーフミラー 40 から平面鏡 18、反射対物鏡 10 を経て可視光が試料に入射する。可視透過観測モードで試料に可視光を透過させるため、下部にハロゲンランプ 42、透過照明光導入用平面鏡 43 が設けられており、平面鏡 43 から平面鏡 32、コンデンサ鏡 34 を経て可視光が試料を透過する。

40

【0021】

試料ステージ 12 及び反射対物鏡 10 の部分を図 2 に示す。試料ステージ 12 上に載置された試料 54 上に A T R プリズム 60 が配置されている。A T R プリズム 60 は試料側に球面状接触面をもち、プリズムホルダ 62 に保持されている。A T R プリズム 60 の直径は 2 ~ 5 mm 程度である。プリズムホルダ 62 は水平方向にスライドできるようになっており、A T R プリズム 60 を試料 54 から外した可視観測モード又はプリズムを使用し

50

ない通常の赤外測定モード（a）と、ATRプリズム60を試料54に接触させたATR測定モード（b）とに切り替えることができるようになっている。

【0022】

図1に戻って説明すると、52は記憶部で、プリズム60を介さない観測モードでの試料観測位置と、ATR測定モードでの試料測定位置とのずれ量を記憶しているものである。ステージ移動制御部50は、ATR測定モード時には試料観測位置と試料測定位置とが一致するように記憶部52に記憶されているずれ量だけ試料ステージ12を移動させるように、試料ステージ12の移動を制御する。

【0023】

次に、図3により本実施例の動作を説明する。

10

通常の赤外顕微鏡測定（透過、正反射）では測定対象を顕微鏡視野の中央に移動させ、測定対象の大きさに合わせてアパーチャ16を開閉、回転させる。それにより、アパーチャ開口部にある測定対象を透過又は反射した光のみが検出器26に到達し、それ以外の光は遮蔽されるため、測定対象のスペクトルが得られる。アパーチャ16の開口中心と観測視野の中心とにずれがあっても、観測においてアパーチャ16の状態を確認できるため、それに合わせて測定対象の位置を調整することができる。

【0024】

それに対し赤外顕微鏡 - ATR測定では、図3（A）に示されるように、アパーチャ16の設定とは別にプリズム60と接触した位置のスペクトルが得られるため、観測視野S中心又はアパーチャ開口中心（図中で符号Tで示された位置）とプリズム60の接触位置中心（図中で符号Aで示された位置）とが一致している場合は測定対象を正確に測定することができるが、両者に測定対象以上のずれがある場合は測定対象と異なった位置の測定をすることになり、正確なスペクトルが得られない。

20

【0025】

本発明では、あらかじめ確認しておいた両者のずれ（X，Y）を記憶部52に記憶させておき、試料ステージ12を自動的に移動させて、（B）に示されるように補正するため、常に観測視野S中心又はアパーチャ開口中心Tとプリズム60の接触位置中心Aとが一致した状態を実現し、その結果、測定対象の正確な測定が行なえるようになる。

【0026】

図4に、本実施例により、ガラス上に直径10 μ mの樹脂ビーズ（スチレン系）を乗せた試料を測定したスペクトルを示す。測定に用いたATR対物鏡は試料との接触面が曲面のゲルマニウムプリズムを搭載したもので、その空間分解能は約20 μ mのものである。このため、ビーズの測定結果はガラスによる影響を受けてはいるものの、はっきりとスチレン系のATRスペクトルを表している。

30

【0027】

ATRプリズムによる測定位置を確定する方法の実施例を説明する。

図5（A）に示すように、プリズムの空間分解能よりも幅の小さい線状の試料70を顕微鏡の試料ステージ12上に固定し、試料ステージ12を動かすことによりその線状試料70の幅方向に移動させ、各位置でのATRスペクトルを測定していく。図で四角の枠は観察視野を表わしており、試料ステージ12の移動により線状試料70が矢印の方向に移動していく。移動量は線状試料70の線幅と同じかそれよりも小さくする。移動と測定を繰り返すことにより線状試料のATRスペクトルが得られる位置を探す。線状試料のATRスペクトルが得られる位置が確認できたら、そのときの線状試料のある位置（線上）70aに実際に測定する位置が存在する。そのときの試料ステージ12の座標を求めておく。

40

【0028】

次に、（B）に示されるように、試料54を90°回転させることにより線状試料70を90°回転させ、同様の操作を繰り返して再度線状試料70のATRスペクトルが得られる位置70bを確認し、そのときの試料ステージ12の座標を求めておく。

以上の結果、得られた2つの線70aと70bの交わる点がプリズム60が試料と接触

50

し実際に測定するポイントである。その位置は上の (A) , (B) の 2 つのステップで得られた試料ステージの座標から求めることができる。

【 0 0 2 9 】

線状試料としては、ラップフィルム (厚さ約 $10\ \mu\text{m}$) や厚さ $10\ \mu\text{m}$ 前後の層を持つ多層フィルムをエポキシなどの樹脂で包埋し、ミクロトームなどで切断して作製したフィルム断面を用いることができる。フィルムの種類は特に問わない。フィルムのスペクトルと隣り合った物質のスペクトルとの違いが明確なものであればよい。また、フィルターなどの上にプレスされた繊維でも同様に使える。

【 0 0 3 0 】

図 6 は塩化ビニリデンフィルム F (厚さ約 $10\ \mu\text{m}$ 、幅約 $50\ \mu\text{m}$) を 2 種類のエポキシ系樹脂 R 1 , R 2 で包埋し、ミクロトームで幅方向に切断して断面が出るように作製した線状試料の顕微鏡写真であり、枠で囲まれた試料 (包埋されている塩化ビニリデンフィルム断面) のサイズは $10\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ である。

【 0 0 3 1 】

図 7 はこの線状試料をフィルムの幅方向に移動させて得られる A T R スペクトルを示したものである。包埋樹脂 1 , 2 とフィルムで識別できるスペクトルが得られており、この線状試料を用いることにより、図 5 に示した方法で A T R 測定モードでの測定位置を求めることができる。

プリズムを介さない観測モードで、可視光により、又は赤外光により試料観測位置を求める方法も、図 5 と同様に行なうことができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 2 】

本発明赤外顕微鏡を用いた赤外分光分析は、物質の同定分析のために広く利用することができる。例えば化学物質、医薬品、電子材料など、有機物に限らず、無機物に対しても広く利用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 一実施例の赤外顕微鏡を示す構成図である。

【 図 2 】 同実施例における試料ステージ及び反射対物鏡の部分を示す正面断面図である。

【 図 3 】 同実施例の動作を説明する図である。

【 図 4 】 同実施例で得られたスペクトルを示す図である。

【 図 5 】 測定位置を求める実施例の動作を説明する図である。

【 図 6 】 実施例で使用する線状試料を表わす画像である。

【 図 7 】 同線状試料を幅方向に移動させて得られる A T R スペクトルを示す図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 4 】

- 1 0 反射対物鏡
- 1 2 試料ステージ
- 1 4 反射対物鏡の焦点位置
- 1 6 アパーチャ
- 2 6 赤外検出器
- 4 6 , 4 8 接眼レンズ
- 5 0 ステージ移動制御部
- 5 2 記憶部
- 7 0 線状試料

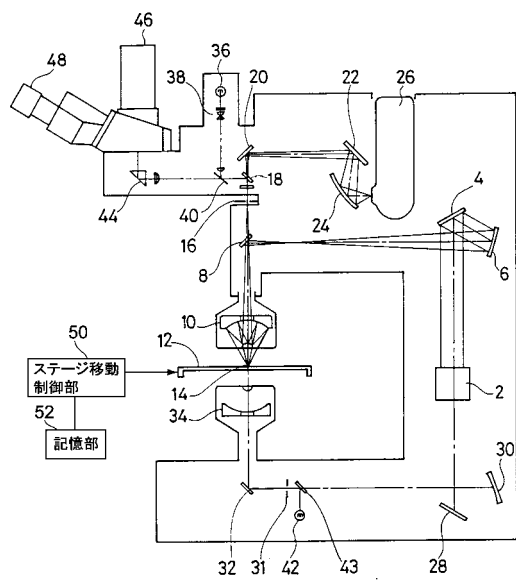
10

20

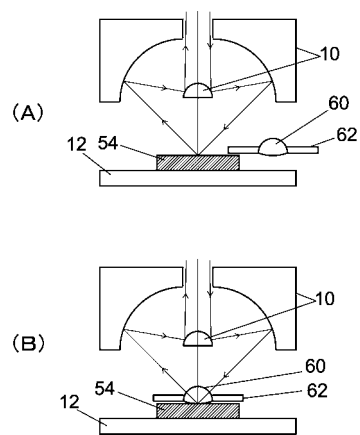
30

40

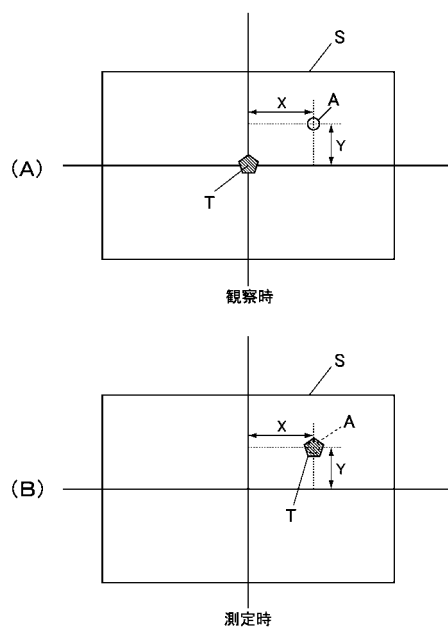
【図 1】



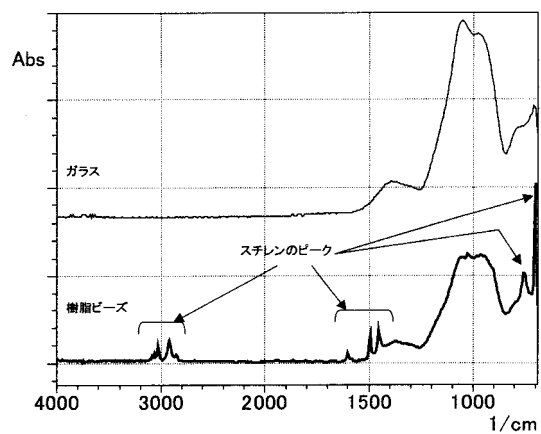
【図 2】



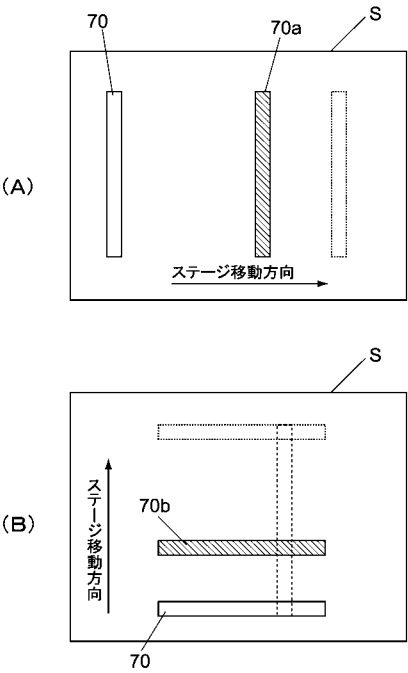
【図 3】



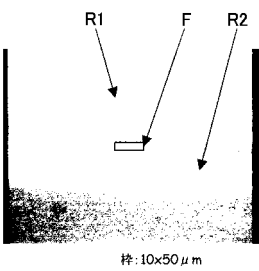
【図 4】



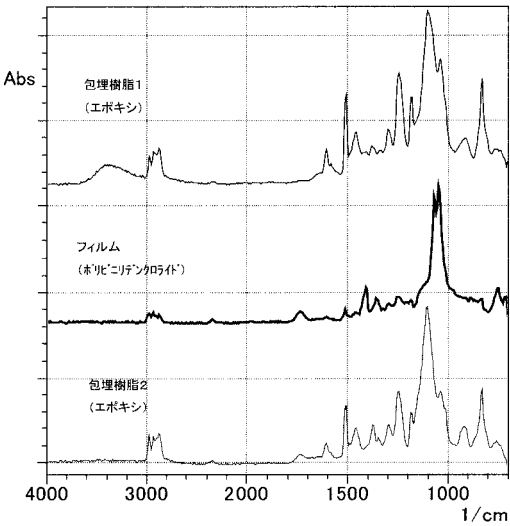
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平4 - 65656 (JP, A)

特許第3381777 (JP, B2)

特開平10 - 325792 (JP, A)

特開平8 - 233728 (JP, A)

特開平9 - 318527 (JP, A)

特開平11 - 190694 (JP, A)

特開2001 - 91452 (JP, A)

特開2001 - 311685 (JP, A)

実開平4 - 96050 (JP, U)

特許第3136576 (JP, B2)

特公平6 - 10653 (JP, B2)

特開平10 - 10042 (JP, A)

田島孝博・武内誠治・鈴木康志・土淵毅・和田潔, “顕微FTIR法によるマッピング測定の検討”, 島津評論, 日本, 島津評論編集部, 1996年 6月20日, 第53巻, 第1号, p. 55 - 59

鈴木康志 土淵毅 田島孝博 武内誠治, “FTIR - 赤外顕微鏡とオートステージ機能を用いた、微小部分測定の検討”, 日本分析化学会年会講演要旨集, 日本, 社団法人日本分析化学会, 1994年 9月29日, 第43、2E02, p. 208

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/17 - 21/61

JSTPlus (JDreamII)

JST7580 (JDreamII)