

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4065336号
(P4065336)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 25/48 (2006. 01)

GO 1 N 21/27 (2006. 01)

GO 1 N 21/35 (2006. 01)

GO 1 N 25/48

GO 1 N 21/27 E

GO 1 N 21/35 Z

請求項の数 24 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-523508	(73) 特許権者	クレイボーン, マイケル
(86) (22) 出願日	平成10年10月26日 (1998. 10. 26)		イギリス国, ヨーク ワイオー2 2エヌ
(65) 公表番号	特表2001-507464 (P2001-507464A)		ジー, ミドルソープ ドライブ 1 7
(43) 公表日	平成13年6月5日 (2001. 6. 5)	(73) 特許権者	ハミッチェ, アゼダイン
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/003184		イギリス国, ランカスター エルエー1
(87) 国際公開番号	W01999/022226		4ワイビー, ランカスター ユニバーシテ
(87) 国際公開日	平成11年5月6日 (1999. 5. 6)		ィ フィジックス キャンパス
審査請求日	平成17年8月18日 (2005. 8. 18)	(73) 特許権者	モンタグーポロック, ヒューバート マレ
(31) 優先権主張番号	60/063, 558		ィ
(32) 優先日	平成9年10月28日 (1997. 10. 28)		イギリス国, カーンフォース エルエー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		6 2エルイー, バーボン, ロウ ベック
			フォート
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分解能分光分析顕微方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) サンプル表面上の位置に向けられる電磁放射ビームと、
(b) 前記サンプル表面上の位置であって該表面の近接場において前記電磁放射ビームが照射される位置に配置される熱プローブと、
(c) 前記熱プローブの温度および位置を制御するための手段と、
(d) 前記熱プローブおよび前記照射する電磁放射ビームの位置に対して前記サンプルを走査するための手段と、
(e) 前記サンプルが走査されて前記熱プローブの温度が制御されている間に前記サンプル上の複数の位置で分光データを得るための手段と、
(f) 前記複数の分光データからサンプルの分光像を算出するための手段とを具備する分光像形成装置。

【請求項 2】

前記電磁放射ビームを提供するための干渉計を更に具備し、前記分光データを得るための手段がフーリエ変換干渉写真用の手段を具備する請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 3】

モノクロメータと変調器とを具備する請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 4】

前記変調器が機械式チョッパである請求項 3 に記載の分光像形成装置。

【請求項 5】

前記電磁放射源がレーザである請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 6】

前記熱プローブが受動熱プローブである請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 7】

前記熱プローブが能動熱プローブである請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 8】

前記熱プローブが点加熱源として機能する抵抗プローブであり、前記熱プローブは高周波でサンプル上の位置において温度を変調するのに用いられる請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 9】

10

基準熱プローブをさらに具備する請求項 1 に記載の分光像形成装置。

【請求項 10】

前記熱プローブが該熱プローブからの出力信号が示差信号となるように示差の形態で接続される請求項 9 に記載の分光像形成装置。

【請求項 11】

サンプル表面の像を得る方法であって、

(a) 走査熱顕微鏡内にサンプルを配置する工程と、
(b) 先端が前記サンプルの表面上にくるように熱プローブを位置決めする工程と、
(c) 前記熱プローブがサンプル表面の近接場にあるように位置決めされていて、電磁放射ビームを前記サンプル表面上の前記熱プローブの位置に向ける工程と、
(d) 前記熱プローブの先端の温度を制御し且つ測定し、前記サンプル上の熱プローブの位置における電磁放射の吸収による前記サンプル表面の温度上昇度合いの計測値を得る工程と、

20

(e) 前記サンプル表面の温度上昇度合いの計測値を記録する工程と、
(f) 前記サンプル表面に対して前記熱プローブと前記電磁放射ビームとを走査し、前記熱プローブの位置の関数として前記温度上昇度合いの計測値を記録する工程と、
(g) 前記サンプル表面の少なくとも一つの熱像を算出する工程であって、該熱像が前記サンプル表面での特性の違いに対応するコントラストを有する工程と、を具備する方法。

【請求項 12】

前記サンプル表面上に基準熱プローブを位置決めする工程をさらに具備し、前記温度上昇度合いの測定値が前記基準熱プローブに対する前記熱プローブの温度上昇差の計測値として記録される請求項 11 に記載の方法。

30

【請求項 13】

前記電磁放射ビームが干渉計により提供される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記電磁放射ビームがモノクロメータにより提供される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記電磁放射ビームがレーザにより提供される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

前記電磁放射ビームが変調される請求項 11 に記載の方法。

40

【請求項 17】

一つの電磁放射ビームが用いられ、連続して得られる基準走査の温度上昇度合いに対するサンプル走査の温度上昇度合いが計測される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】

サンプル表面の分光熱像を得る方法であって、

(a) 走査熱顕微鏡内にサンプルを配置する工程と、
(b) 走査鏡を有する干渉計からの電磁放射ビームを前記サンプル表面に向ける工程と、
(c) サンプル表面の近接場において熱プローブの先端を前記サンプル表面上の電磁放射ビームが照射される位置に位置決めする工程と、
(d) 前記熱プローブの先端の温度を制御し且つ計測し、前記走査鏡の位置の関数として

50

前記サンプル上における前記熱プローブの位置での電磁放射の吸収による前記サンプル表面の温度上昇度合いの計測値を得る工程と、

(e) 前記サンプル表面の温度上昇度合いの計測値を記録する工程と、

(f) 前記サンプル表面に対して前記熱プローブと前記電磁放射ビームとを走査し、前記サンプル表面上の複数の位置における前記走査鏡の位置の関数として温度上昇度合い干渉写真を記録する工程と、

(g) 前記干渉写真をスペクトルに変換する工程と、

(h) 前記サンプル表面の分光熱像を算出する工程であって、前記熱像が前記サンプル表面での電磁放射の吸収における違いに起因するコントラストを有する工程と、を具備する方法。

10

【請求項 19】

基準スペクトルを得る工程をさらに具備し、前記分光熱像を算出する工程が前記基準スペクトルに対する前記工程 (g) で得られたスペクトルの比を算出する工程を具備する請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

熱プローブを受動モードで用いて前記電磁放射の吸収を検出する工程を具備する請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

熱プローブを能動モードで用いて前記電磁放射の吸収を検出する工程を具備する請求項 18 に記載の方法。

20

【請求項 22】

サンプル表面の温度が対応して変調されるように前記熱プローブの先端の温度を変調する工程をさらに具備する請求項 18 に記載の方法。

【請求項 23】

前記サンプル表面の異なる組成相を区別する工程をさらに具備する請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

温度変調の周波数を選択することにより物質の容積を選択する工程をさらに具備する請求項 22 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

技術分野

本発明は不均質なサンプルの個々の部分の分光分析に関する。分析すべき領域は走査型プローブ顕微鏡を用いることにより高空間分解能で識別され、選択され、そしてその像が形成される。

背景技術

アーモンド (D.P.Almond) およびパテル (P.M.Patel) が『光熱科学および技術 (Photothermal Science and Techniques)』(Chapman Hall(London and New York,1996)) で発表している固体や薄いフィルムの光熱特性を分析する技術が広く用いられている。近年、これら技術に空間分解能を加えられることは様々な分野で技術的な関心事となっている。その一例は電子光学装置の一般分野である。しかしながら殆どの市販の方法には用いる検出システムの光学波長が有限であることから制限を受ける点で問題がある。例えば実際には人気はあるが高価なフーリエ変換赤外顕微鏡技術における空間分解能は 5 ~ 10 マイクロメートル以下である。

40

熱像を形成するための従来の多くの方法は小さな光源から発せられ、そして回折の法則に従って広がるエネルギービームを用いる。この広がり程度の程度は通常はエネルギー束に関連した波長により決まる。しかしながらサンプルが近視野領域内にあるとき、すなわち光源から一波長よりもかなり近いときにはビームの直径を非常に小さくできる。事実、サンプルが光源から一波長も離れていないときにはビームの直径は光源自身の大きさよりさほど大きくはない。この原則は走査プローブ顕微鏡において当てはまる。走査プローブ顕微鏡では尖ったプローブがサンプル表面近くに配置される。そしてプローブとサンプルとの相互作用

50

用が生じる。プローブがサンプル表面上を走査する間、この相互作用が監視される。そして像コントラストがコンピュータにより形成される。この像コントラストは走査域におけるサンプルでの幾つかの特性（例えば物理的、機械的、化学的特性）の違いを表している。このような走査プローブ顕微鏡の一つに原子間力顕微鏡（AFM）がある。従来の原子間力顕微鏡では走査されている表面上のプローブの高さをフィードバックシステムにより制御する。このフィードバックシステムはプローブとサンプルとの間の力を一定に維持する。プローブの高さが監視され、データが提供され、このデータが走査域の形状を表す像コントラストを形成するのに用いられる。

走査プローブ顕微鏡システムの一部として小型の熱電対プローブとその他の近視野装置とを用いることにより回折に起因する制限を克服できるので例えばウィリアムズ（C.C.Williams）およびウィックラマシンジ（H.K.Wickramasinghe）が『光音響理論および光熱理論（Photoacoustic and Photothermal Phenomana）』（P.Hess and J.Petal(eds)Springer(Heidelberg,1988)）で発表しているような近視野走査光熱分光計が調査技術として認識されるようになった。これら装置ではプローブは熱電対同志を非常に微細な形態で接合する特別に作製された同軸先端部品である。このプローブは数十ナノメートル単位の空間分解能を提供した。サンプルはレーザまたはプローブを用いて加熱されるか、或いはサンプルは電氣的に加熱される。フィードバックシステムは必要に応じてプローブの高さを変えることで（力を一定に維持する代わりに）プローブ温度を一定に維持する。ウェーバ（J.M.R.Weaver）、ウォルピタ（L.M.Walpita）およびウィックラマシンジは（一つの単電導体で形成された）走査トンネル顕微鏡プローブと電導体サンプルとを接触することにより熱電対が接合される点を除いて上記ウィリアムズおよびウィックラマシンジの研究に類似した研究を『Nature Vol342』（pp.783-5(1989)）に発表している。彼らはこの機構を用いてナノメートル単位の空間分解能を備えた吸光顕微および分光を実行した。得られた像のタイプとしては表面形状の違いに应答した電子トンネル像と、サンプル-基板系での吸光特性および熱特性の違いに应答した熱像とである。

『Soc.Photo.Instrum.Engrs.Vol.897』（pp.129-134(1988)）で公表された他の論文においてウィリアムズおよびウィックラマシンジは電子ビームにより発生せしめられた格子構造において光熱的に引き起こされた温度の違いを計測するのに近視野熱プローブを受動モードで用いた。彼らは近視野熱・光熱顕微鏡には準光学的な水平分解能での吸光分光計における応用や小さいスケールでの発熱・吸熱過程を測定するための応用があると提案した。

当該分野における更なる開発が『Microelectronic Engineering Vol.24』（pp.107-112(1994)）においてオエスターシュルツ（E.Oesterschulze）ソプカ（M.Stopka）およびカッシング（R.Kassing）により発表され、マジュンダ（A.Majumdar）、ロウ（K.Lou）、シー（Z.Shi）およびバレシ（Varesi）は『Experimental Heat Transfer vol.9』（pp.83-103(1996)）においてこの分野を追試した。またマジュンダ他は『Appl.Phys.Lett.vol.62』における『原子間力顕微鏡を用いた熱像形成（Thermal Imaging Using the Atomic Force Microscope）』（pp.2501-3(1993)）でウィリアムズおよびウィックラマシンジにより発表された熱電対よりも単純な構造の熱電対を用いる熱像形成技術を発表している。また彼らは先端部とサンプルとの接触を維持するために標準的な原子間力顕微鏡のフィードバックを実行した。

ディンウィディ（R.B.Dinwiddie）、ピルキー（R.J.Pylkki）およびウエスト（P.E.West）は『Thermal Conductivity 22』における『走査熱顕微鏡を用いた熱伝導率コントラスト像形成（Thermal Conductivity Contrast Imaging with a Scanning Thermal Microscope）』（T.W.Tsong(ed.)(1994)）で極めて小さいプラチナ抵抗温度計の形をしたプローブを用いることを発表している。またピルキー（Pylkki）他の米国特許第5,441,343号（'343特許）は走査プローブ顕微鏡に用いるための熱検出プローブを開示しており、ここではプローブがサンプル表面上を走査せしめられる間においてプローブの接触力が一定レベルに維持される。

また他の関連技術は走査熱顕微鏡で実行される熱分析により局所的な化学的指紋をとるた

10

20

30

40

50

めに近年開発された技術である。これは米国特許第5,248,199号('199特許)および米国特許出願第08/837,547号('547出願)に記載されている。なおこれら両文献は本願の一部を構成する。これは以下の刊行物にも掲載されている。すなわちハミッチ(A.Hammiche)、ポロック(H.M.Pollack)、ソング(M.Song)およびホルストン(D.J.Hourston)の『Measurement Science and Technology 7』(142-150(1996))、ハミッチ、ポロック、ホルストン、リーディング(M.Reading)およびソングの『J.Vac.Sci.Technol.B14』(1486-1491(1996))、ハミッチ、リーディング、ポロック、ソングおよびホルストンの『Rev.Sci.Instrum.67』(4268(1996))、ポロック、ハミッチ、ソング、ホルストンおよびリーディングの『Journal of Adhesion, Vol.67』(pp.193-205(1998))である。この発明は小型の抵抗熱プローブを用いた物質の熱特性の計測に関し、特に従来では数ミリメートル四方単位の体積の物質から容積の熱量データを得ていたが数ミクロン四方単位の体積の物質からでも熱量情報を得ることができる局部熱分析実験の実行に関する。またこの作業の間に熱波動を用いて表面下の深さの輪郭形成と像形成とを実行する手段が開発された。

この発明の他の特徴は消えていく熱波を研究対象の物質内に生成するためにプローブ温度を変調し、表面下の像を形成することに関する。これによりリーディング(Reading)他の米国特許第5,224,775号('775特許)に記載されているサンプル物質の容積熱分析実験を行うのに従来用いられてきた変調示差熱走査熱量計の技術をTopometrix社(Topometrix Corporation)により開発され且つ上記'343特許に記載された極めて小型の二つの抵抗プローブを示差の形態で用いる顕微鏡に応用することが可能となった。走査プローブ顕微鏡に取り付けられたサンプル用プローブは視野の範囲にある表面上の所望の場所に配置される。局部的な相転移を引き起こし、そしてこれを検出することによりその場所で局部熱量測定が実行される。このことはプローブ温度に勾配をつけることにより達成される。またプローブに変調された電流を加えることにより温度勾配に小さい温度振動が加えられる。特定の場所のサンプル熱特性の像を形成するためにサンプル表面上を走査することによりサンプル上の特定の場所に対応したコントラストが形成される。

Topometrix社により開発されたプローブは片持ち梁の形をした長いループ状のウォラストンワイヤ(Wolaston wire)であり、この端部は抵抗要素を形成する。この要素の抵抗は温度で変わる。逆にこの抵抗要素に適量の電流を通すことで温度を設定することができる。従来の原子間力顕微鏡でそうしているようにループを横断してミラーを取り付けられ、プローブがサンプル表面上を走査している間にサンプル上の抵抗要素の接触力を一定に維持できるようにする。

プローブは該プローブに電流を通すことで非常に局部的な加熱源として用いられる。プローブの温度は一定および/または時間で変わるように設定される。プローブをサンプル表面に近づけると熱がプローブからサンプルに流れる。熱流量はプローブの下側の位置におけるサンプルの様々な特性に従って変わる。この熱流量の変化により抵抗要素の温度が変化せしめられ、その抵抗値が変化する。なおプローブの抵抗値変化(すなわち温度変化)を検出し、プローブを流れる電流の量を増加し、そして抵抗値を元の抵抗値(すなわち設定温度)に戻すためにフィードバック回路を用いることが好ましい。

次いで直接または固定型増幅器により示差信号が監視される。示差信号は(1)温度に対して振幅および位相データの局所分析プロットを実行し、サンプルの特定位置の熱量情報を提供するか、または(2)走査域での熱伝導率および/または熱拡散率の違いを表しているコントラストを有する像を構築するのに用いられる。第二の実施例では抵抗要素を通る時間に応じて変化する電流がサンプル内に熱波を生成する。この時間に応じて変化する電流の変調周波数は機能的には所望のサンプル像が位置するサンプル表面下方の深さに関連する。こうして表面下の像が形成される。像に与えるサンプル表面下の物質の深さは温度変調周波数を適切に選択することにより制御される。アルモンド(Almond)他が『Photothermal Science and Techniques』(page 15, Chapman and Hall(London 1996))で発表しているように浸透深さは適用された熱波の振動により分割されるサンプルの熱拡散率の平方根に比例する。なおこの内容は本願の一部を構成する。

本発明は化学的指紋技術を拡大し、真の化学分析を提供できるという点で利点がある。近

10

20

30

40

50

視野顕微鏡と組み合わせた吸光分光上の上記作業は電気伝導性サンプルの研究に制限され、または照射光の個別の波長の使用に制限されてきた。さらに局部分光分析の鍵となる赤外線吸収における局部変化から熱特性における空間的な変化のノイズを除去するための信頼できる方法は発表されていなかった。したがって今のところ高空間分解能での分光による化学分析に適用された上記技術の報告はなく、このことが本発明が関連する主題である。なお本願で参照する刊行物、特許および特許出願は本願の一部を構成する。

発明の開示

本発明によれば赤外分光計用の検知装置としてサンプルおよび走査プローブ顕微鏡を使用することにより高空間分解能の分光計像が得られる。これにより従来の赤外顕微鏡の回折制限が克服され、分光像に大きく改善された空間分解能（潜在的には数十ナノメートル程度）を提供する。

10

赤外分光計からのビームがサンプルに向けられる。サンプルはそれが赤外放射を吸収する程度、すなわち個々の領域の結果的な温度上昇が具体的な分子種の存在（および赤外線の波長範囲）に依存する程度まで加熱される。これら個々の温度差は小型の熱プローブにより検出され、計測される。熱プローブは走査熱顕微鏡内に設置される。そして走査熱顕微鏡はサンプルの多数の表面の像および表面下の像を形成するように作動せしめられる。像のコントラストは物質表面での熱拡散、表面形状、化学組成またはその他の特性の違いに相当する。

本発明の目的はサンプルの走査熱顕微鏡像を得ることにあり、ここでの像のコントラストはサンプルがさらされる赤外放射（または他の電磁放射）から吸収した熱量の違い、すなわち化学組成の違いにより決まる。

20

本発明の別の目的は分光的にサンプルの個々の領域を分析することにある。なお熱プローブを用いて、または別の方法を用いて得られる走査プローブ像から像を選択することができる。

本発明の別の目的は局所分光分析の鍵である赤外線吸収に起因する局部間の熱的な違いから熱特性における空間的違いのノイズを除去することにある。

本発明の別の目的は小型の温度検出プローブを用いて電磁放射にされされたサンプルの熱吸収速度を測定することにある。

本発明の別の目的は電磁スペクトルの赤外線領域内で選択された帯域に制限された波長の放射を用いて回折の制限のない高空間分解能で分散的な赤外顕微鏡を実行することにある。

30

本発明の別の目的は濾過されていない広帯域の放射を用いて回折の制限のない高空間分解能でフーリエ変換赤外顕微鏡を実行することにある。

本発明の別の目的は（温度を検出し、上記目的で挙げた機能を実行するのに加えて）点加熱源として機能する抵抗熱プローブを提供することにある、これによれば選択した個々の場所で分光分析されている物質の容積が使用者が選択するのに必要な高周波数温度変調が提供される。

【図面の簡単な説明】

図1 a はフーリエ変換赤外線分光計を用いる本発明の全体構成の概略図である。

図1 b はデュアル出力ビーム型のフーリエ変換赤外線分光計を用いる本発明のブロック線図である。

40

図1 c は単色放射源を用いる本発明のブロック線図である。

図1 d は電磁放射を提供するために分光計を用いる本発明のブロック線図である。

図2 はヘリウム・ネオンレーザから可視光を照射したシリコン/二酸化シリコン格子の光熱像である。

図3 は図1 に示したシステムを用い、 0.051cm/秒 のミラー速度で且つ 16cm^{-1} の分解能で得られたポリスチレンサンプルのインターフェログラムである。

図4 は従来のフーリエ変換赤外分光計を用いて得られたスペクトル（上側の線）と図3のデータを変換して得られたスペクトル（下側の線）とを比較した図である。

発明を実施するための最良の形態

図1 a のように本発明の第一の実施例はフーリエ変換赤外分光計（FTIR）の赤外源101お

50

よび干渉計102を用いる。干渉計102はマイケルソン干渉計 (Michelson interferometer) またはフーリエ変換赤外分光計に適した他のタイプの干渉計である。変調されていないビーム103は干渉計102により変調される。赤外線ビームは変調されたビーム104として干渉計102から出る。ビーム104はミラー105により走査熱顕微鏡110内のステージ108上に配設されたサンプル106の表面上に向けられる。赤外ビームが照射されたサンプル上の位置と同じ位置のサンプル106上に熱プローブ100の先端部107が配置される。モジュール109が上記'547出願に記載されているように熱プローブの温度および電流を制御し、そして計測し、また熱プローブの位置を制御する。プローブ100は受動的なプローブまたは能動的なプローブである。いずれの場合においても実行せしめられる測定が特性における示差となるように同じタイプの第二のプローブが基準プローブとして用いられる。

10

典型的な受動タイプのプローブは受動モードで用いられるウィックラマシンジ (Wickramasinghe)、マジュンダ (Majumdar) またはウェーバ (Weaver) により記載されているような熱電対プローブ、または上記'547出願あるいは上記'343特許に記載されているウォラストン (Wollaston) タイプの抵抗プローブのような小型温度計のみである。

能動タイプのプローブは温度計およびヒータの両方として用いられる。これには上記'547出願または上記'343特許に記載されているウォラストンタイプの抵抗プローブが用いられる。

例えば走査熱プローブ顕微鏡110はマジュンダにより上記'199特許および上記'547出願に記載されている。

図1bはデュアルビーム型干渉計を用いて実行される本発明の第一実施例のブロック線図である。ここでは干渉計112の出力は二本の出力ビーム114である。ビーム114Sは熱プローブに接触しているサンプルに向けられる。ビーム114Rは熱プローブに接触している対照に向けられる。モジュール119は熱プローブの温度を制御し、そして測定するために電気回路およびその他のハードウェアならびにソフトウェアを有する。熱プローブは出力信号が基準プローブに対するサンプルプローブの温度差を表す示差信号となるように示差の形態で接続される。

20

図1cに示したように電磁放射源131は単色のレーザまたは調整可能なレーザである。ビーム132が変調されているのが好ましく、すなわち電磁放射源131が変調電磁放射源であるのが好ましい。ビーム132はビームスプリッタ133によりサンプルビーム132Sおよび基準ビーム132Rそれぞれに分割される。フーリエ変換赤外分光計の実施例のようにサンプルビームはサンプル用の熱プローブの位置と同じ位置でサンプル134Sの表面に照射される。一方、基準ビーム132Rは対照用の熱プローブの位置と同じ位置で対照の表面に照射される。次いでサンプル電気信号と基準電気信号とが熱プローブモジュール136に入力され、そしてモジュール136は温度差信号を出力する。なお対照に対してサンプルからの示差信号を直接的に表している電氣的な示差信号を発生するようにサンプル用の熱プローブと対照用の熱プローブとを電氣的に接続してもよい。いずれの場合においても示差信号はサンプルが熱プローブに対して走査される間 (または熱プローブがサンプルに対して走査される間) に像コントラストを提供するのに用いられる。

30

図1cの装置を基準ビームなしで作動するように修正することもできる。この場合にはビームスプリッタ133は用いられず、一本のビームがサンプル上の一つの熱プローブに向けられ、そしてサンプルのデータを記録し、基準データを記録するために第二の計測が実行される。次いで対照に対するサンプルの空間走査が実行されている間に像を提供するために基準データに対するサンプルデータの比 (またはサンプルデータから基準データを引いた値) が熱プローブに対するサンプルの各位置について算出される。

40

図1dは本発明の分光装置を用いた時のブロック線図である。ここでの分光装置はビーム142を波長選択器および変調器143 (モノクロメータおよびチョッパー、音響光学変調器あるいは光電子変調器を備えた調整可能なフィルタ、調整可能な液晶フィルタまたはホログラフィックフィルタ等) に向ける光源141を具備する。

作動モード

本発明を実施する一つの好適なモードではサンプルがさらされる赤外放射またはその他の

50

電磁放射から吸収される熱量の違いから像コントラストが得られ、この像コントラストは表面での化学組成の違いを示している。走査熱顕微鏡をサンプル上に配置し、像をとるべきサンプルの範囲に放射の焦点を合わせる。サンプル上の或る点から別の或る点での温度の違いは吸収係数、熱伝達率および熱拡散率の違いで決まる。放射の入射強度は機械式チョッパーまたは上述した別のタイプの変調器の一つにより変調される。次いで能動タイプの熱プローブをサンプルに接触するように配置し、プローブとサンプルとの間の接触力を原子間力顕微鏡での標準的な手順である原子間力フィードバック制御により設定する。次いで熱プローブおよび赤外線ビームでサンプルを走査し、そして像コントラストが温度計として働いているサンプル用の熱プローブからの信号と対照用の熱プローブからの信号との差により決まる。この場合、全ての生データは差を表す測定値の形をとる。この装置は電磁放射にさらされたサンプルに吸収される熱の吸収速度を計測するのにも用いられる。このような像コントラストの例を図2に示す。図2はヘリウム-ネオンレーザから可視光を照射したシリコン/二酸化シリコン格子の光熱像である。能動モードで用いられる抵抗熱プローブにより明らかであるが像のコントラストは二つの異なる材料のヘリウム-ネオンレーザの吸収率に差があることに起因して二つの材料の二つの異なる温度への異なる加熱から生じる。

10

本発明は回折の制限のない高分解能でのフーリエ変換赤外分光装置にも用いられる。フーリエ変換赤外分光は濾過されていない広帯域の放射を用いる。走査熱顕微鏡を分析すべきサンプルの範囲上に配置し、上述した原子間力フィードバックの下でプローブを接触させる。ビームの焦点を合わせ且つビームを方向付ける図1aに示した装置を用いてフーリエ変換赤外分光計からの赤外線の焦点をプローブとサンプルとの間の接触点に合わせる。赤外線は干渉計で変調される。これにより官能基による吸収に起因してサンプルが局所的に加熱される。発生せしめられた熱波を受動モードで用いるプローブにより直接検出する。プローブの熱時定数はプローブが干渉計による変調に応答できるように十分に短い。この熱時定数はサンプルではなくプローブ自体が赤外線ビームにより直接どの程度加熱されたかに依存する。基礎技術は赤外光音響分光計の技術と同様である。出力信号および対照用のプローブから差の形で得られた熱インターフェログラムは赤外線ワークステーションに保存される。インターフェログラムはフーリエ変換赤外分光計で変換されるように変換され、周波数スペクトルが提供される。

20

短い熱時定数と高空間分解能を提供するように選択された小型の熱プローブにより幾つかの場合では標準の赤外分光計に比べてノイズに対する信号の割合が比較的小さくなる。この場合、繰り返し実行するデータ走査を平均化することが必要となる。個々の走査が弱くてインターフェログラムの凸部がノイズレベルより低いとフーリエ変換赤外分光データの平均化に一般的に用いられている動的整列理論は役に立たない。しかしながらこの状況においてもフーリエ変換装置が個々の走査の凸部の認識に依存しない絶対的な基準に対して走査を整列するタイプであれば連続した走査が平均化される。

30

この方法により得られるインターフェログラムの例は図3に示されており、最終的に処理されたスペクトルは図4の下側の線で示されている。Sで示されているピークはライン周波数ノイズから生じている。残りのピークは図4の上側の線で示した標準的なフーリエ変換赤外分光計の走査から得られるスペクトルで示されるピークと一致している。

40

本発明はサンプルの個々の範囲における分光分析を実施するのに用いられ、該サンプルは同じ熱プローブの使用で得られる走査プローブ像から選択される。サンプルは上述したようにフーリエ変換赤外分光計に接続された走査プローブ顕微鏡によりその像を形成される。プローブは能動モードで用いられ、非変調熱像および変調熱像の両方が得られ、形状の像に加えて異なる組成面(化学的または組成的)を区別できる。次いで上記(3)での測定のように実行される赤外線測定を所望する点に上記'547出願に記載されているようなコンピュータ制御の下でプローブを再び位置決めする。この場合では像の空間分解能はプローブ先端部の寸法、プローブ応答時間定数、サンプルの熱拡散速度、サンプルの吸光深さおよび干渉計の変調周波数により決まる。

図1dに示した本発明の実施例では照射される電磁放射の波長はモノクロメータやフィル

50

タを用いて電磁スペクトルの赤外範囲内の選択された帯域に制限される。スペクトルを得るためにデータをフーリエ変換することはないが装置の作動は本発明のフーリエ変換赤外分光計の実施例に対して上述した作動と同様である。このことは光音響分光計の確立された原理に基づいた計算により確かめられる。

走査用熱プローブで用いられるタイプの熱プローブの温度感度は10 mKより高い。本発明の実験条件下では算出された温度上昇値は添付資料Aに要約されているように興味のある別の多数の場合においてこの値を越える。これら計算は実際に得られるビームフラックス値を考慮し、多くの高分子材料では典型的な熱特性および吸収特性を有するサンプルに当てはまる。またこれら計算はサンプルの表面付近の領域が(i)熱的に厚く、光学的に不透明である場合、(ii)熱的に厚く、光学的に透明または光学的には不透明であるが光熱的に透明である場合、(iii)光学的に透明で熱的に薄い場合を考慮している。

本発明を実施するその他のモードは熱を検出し且つ上記目的に挙げた機能を実行するのに加えて点加熱源として機能する抵抗熱プローブを提供することにある。これにより使用者が(a)選択された個々の局部において分光分析される物質の体積を選択するため、そして(b)局部間での熱拡散率の違いを決定するために変調熱像を使用するために必要である高周波温度変調が生成される。これにより局部分光分析の鍵である赤外吸収における温度の違いから熱特性における空間的な違いのノイズを除去することが可能となる。

なお上記'547出願および他の刊行物に記載されているように走査熱顕微鏡において像コントラストに寄与する表面下の深さは熱変調を使用することにより制御される。この深さは変調周波数に対する熱拡散率の比の平方根に比例する。

本発明は物質表面または物質表面付近の化学種または相を認識するために上記'547出願に開示されている変調熱分析技術と共に用いられる。

本発明は図1bから図1dに示したようにデュアルビームモードまたはシングルビームモードで使用可能である。シングルビームのみを用いる時には基準スペクトルを(サンプルスペクトルの前または後に)保存し、基準スペクトルに対するサンプルスペクトルの比をとり、または基準スペクトルをサンプルスペクトルから引く。シングル基準スペクトルを多数のサンプルスペクトルと共に用いてもよく、再生を増大するために各サンプルスペクトルの直後(または直前)に一つの基準スペクトルを得るためにサンプルスペクトルと基準スペクトルとが連続して得られる。

添付資料

(ポリマーの特性(D.W. van Krevelenの"Properties of Polymers"Elsevier 1990)参照)

以下の計算では材料がポリエチレンのパラメータ値を有するものと仮定している。

注解

熱伝導率 $k = 0.15 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

密度×熱容量 $C_p = 10^6 \text{ J m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$

拡散率 $D = k / (C_p) = 1.6 \times 10^{-7}$

熱拡散長さ μ は次式で与えられる。

$\mu^2 = D / (\quad)$ ここで \quad は周波数である。

典型的な吸収帯内での赤外線的光学的吸収長

$l_B = 2.5 \text{ } \mu\text{m}$

(吸収係数 $= 4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ であるが或る吸収端から別の吸収端までの大きさは二桁の間で変化する。可視光では $l_B = 10^{-4}$)

選択した赤外線帯幅 : 200 nm

対象の近視表面層の厚さ : $Z_s = \text{フィルム厚または} = \mu \text{ である。}$ 上記参照("バルク"サンプル)

サンプルの照射領域 : 1 mm^2

光源出力 : 100 mW

吸収帯の1 nm当たりの出力 : 0.7×10^{-6} (暗黙の比 $R = 1.4 \times 10^4$)

フラックス $I_0 = 1 \times 10^5 \text{ W m}^{-2}$

吸収帯の1nm当たりのフラックス $I_1 = I_0 / R = 7$

200nmの帯域幅のフラックス $I_2 = I_1 \times 200 = 1400 \text{ W m}^{-2}$

簡単な理論を用い、定量的な例の温度上昇を予定した。これらは大きさの評価値である。
幾つかの小さな数値ファクターは式からは排除した。

1. 熱的に厚く、光学的に不透明のサンプル

(Rosencwaigの場合 2 b、 $\mu < z_s$ 、 $\mu > l_B$ 、 $l_B < z_s$)

$$T = I_2 \mu / k$$

例：厚いサンプル	ν (Hz)	μ (μm)	ΔT (mK)	
	100	22	20	10
	1000	7	6	

周波数の平方根分の1で変わる。

2. 熱的に厚く ($\mu < z_s$)、光学的に透明 (Rosencwaigの場合 1 c、 $l_B > z_s$) または
光学的には不透明であるが光熱的には透明 (Rosencwaigの場合 2 c、 $\mu < l_B$)

$$T = I_2 / (l_B C_p) \times 1 / \nu$$

例：バルクサンプル	ν	μ (μm)	ΔT (mK)	
$\leq 2 \mu\text{m}$ のフィルム	30 kHz	1.2	20	20
	30 kHz	1.2	20	

周波数分の1で変わる。

3. 光学的に透明であり、熱的に薄い (Rosencwaigの場合 1 a および 1 b、 $l_B > z_s$ 、 $\mu > z_s$)

$$T = I_2 (z_s / l_B) (\mu / k)_{\text{substrate}}$$

$$= I_2 (z_s / l_B) \times 1 / \sqrt{(\rho C_p k)_{\text{substrate}}}$$

$$\times 1 / \sqrt{\nu}$$
30

例：100nm フィルム	ν (Hz)	ΔT (mK)	
	100	15	40
	1000	5	

周波数の平方根分の1で変わる。

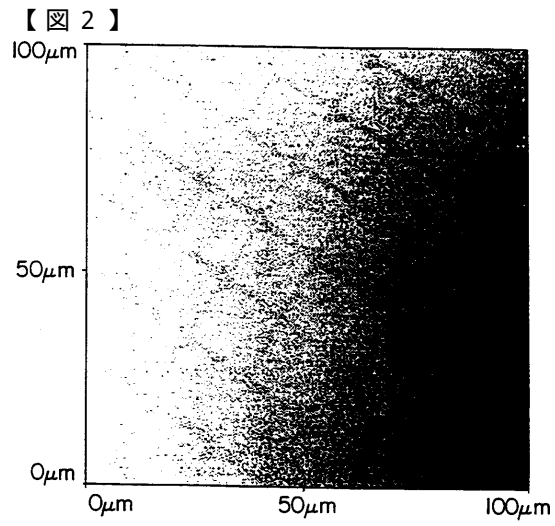


FIG. 2

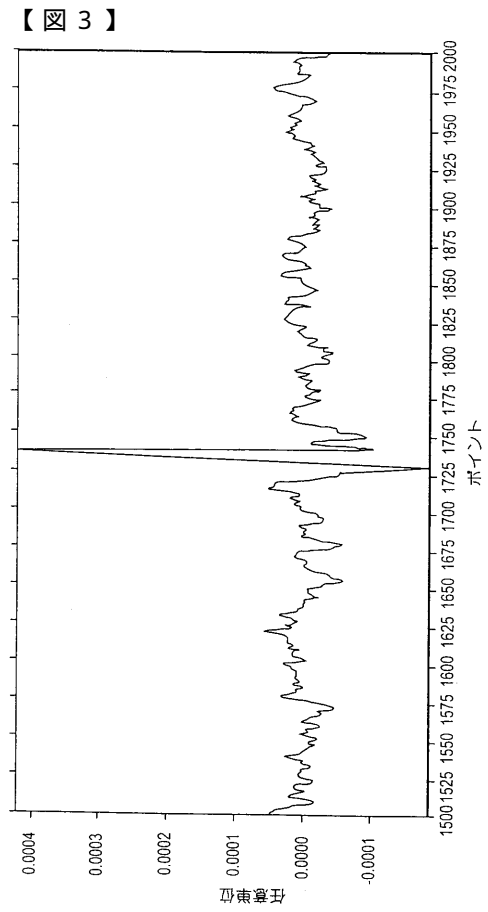


FIG. 3

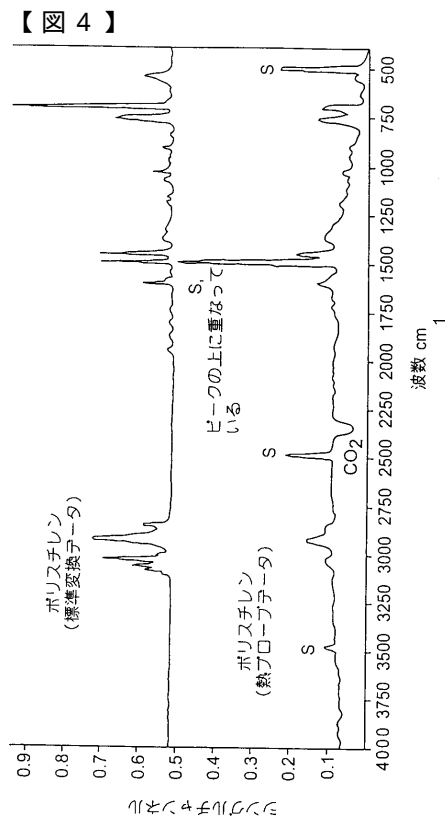


FIG 4

フロントページの続き

(73)特許権者

リーディング, マイケル
イギリス国, ミルトン ケインズ エムケー5 8エイチユー, ロウトン, スネイス クレッセン
ト 11

(74)代理人

弁理士 石田 敬

(74)代理人

弁理士 鶴田 準一

(74)代理人

弁理士 西山 雅也

(74)代理人

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 クレイボーン, マイケル

イギリス国, ヨーク ワイオー2 2エヌジー, ミドルソープ ドライブ 17

(72)発明者 ハミッチェ, アゼダイン

イギリス国, ランカスター エルエー1 4ワイビー, ランカスター ユニバーシティ フィジッ
クス キャンパス

(72)発明者 モンタグ ボロック, ヒューバート マレイ

イギリス国, カーンフォース エルエー 6 2エルイー, パーボン, ロウ ベックフォート

(72)発明者 リーディング, マイケル

イギリス国, ミルトン ケインズ エムケー5 8エイチユー, ロウトン, スネイス クレッセン
ト 11

審査官 高 見 重雄

(56)参考文献 欧州特許出願公開第0391040 (EP, A2)

米国特許第5248199 (US, A)

欧州特許出願公開第0721101 (EP, A2)

米国特許第5441343 (US, A)

米国特許第5198667 (US, A)

米国特許第5270214 (US, A)

米国特許第7023622 (US, B2)

米国特許第7113651 (US, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 25/00 - 25/72

G01N 21/00 - 21/958