

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6255022号  
(P6255022)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int. Cl.

GO 1 N 21/65

(2006.01)

F I

GO 1 N 21/65

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-531562 (P2015-531562)	(73) 特許権者	502327850
(86) (22) 出願日	平成25年9月12日 (2013. 9. 12)		フォルシュングスフェアブント ベルリン
(65) 公表番号	特表2015-531874 (P2015-531874A)		エー ファウ
(43) 公表日	平成27年11月5日 (2015. 11. 5)		Forschungsverbund B
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/068938		erlin e. V.
(87) 国際公開番号	W02014/041089		ドイツ連邦共和国 ベルリン ルドヴェア
(87) 国際公開日	平成26年3月20日 (2014. 3. 20)		ショセー 17
審査請求日	平成28年4月19日 (2016. 4. 19)		Rudower Chaussee 17,
(31) 優先権主張番号	102012216164.3	(74) 代理人	110001139
(32) 優先日	平成24年9月12日 (2012. 9. 12)		S K 特許業務法人
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100130328
			弁理士 奥野 彰彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子の配置を有する装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

n個の励起放射線を放射する、 $n > 2$ である複数の励起光源( $A_1$  から  $A_n$  および  $B_1$  から  $B_n$ )と、

集光システムと、

を備える、光学素子の配置を有する装置であって、

前記励起放射線は、互いに等間隔の波数であって、それぞれ異なった発光を有し、それぞれ、n個である複数の異なる光路のうちの1つに沿って導かれ、

偏向装置( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ )は、全ての光ビームと関連づけられ、

前記偏向装置は、関連している前記光路であって前記励起放射線のそれぞれの第一波長( $\lambda 1$ )に対する前記光路上に形成され、それにより、それぞれの前記光路を共通光路上に偏向でき、

前記共通光路には、前記励起放射線を集光するために適用される光学システム( $O_1$ )を備え、

、

少なくともn-1個の前記偏向装置( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ )は、それぞれ

、第一透過率 (T1) および第二透過率 (T2) を備え、前記第一透過率は、前記第一波長( $\lambda 1$ )周辺の、それぞれ1つのスペクトル範囲を持つ波長に対するものであり、前記第二透過率は、それぞれ別の波長に対するものであり、前記第一透過率は、前記第二透過率よりも小さく、波長範囲は重ならず、

前記少なくともn-1個の前記偏向装置は、ノッチフィルターまたは体積ブラッググレーテ

イングとして形成され、

前記集光システムは、散乱された光ビーム成形用の光学システムおよび前記光学システム  
 に関連づけて焦点を共有するように配置された伝送光学システムを有し、

前記集光システムは、物体によって散乱された光を前記ウィンドウおよび前記光学システ  
 ムおよび前記共通光路を備えた集光経路により個々の光ビームから1つの焦点に集めて出  
 力するように適用され、前記偏向装置は、前記集光経路上に配置されている

ことを特徴とする、光学素子の配置を有する装置。

【請求項2】

前記スペクトルにおいて、前記励起放射線の互いに隣接する波長の間の差の量は、それぞ  
 れ互いに隣接するそれぞれの前記励起放射線の帯域幅の合計より大きいことを特徴とする  
 、請求項1に記載の装置。

10

【請求項3】

前記スペクトルにおいて、前記励起放射線の互いに隣接する波数の前記距離は、少なくと  
 も $10\text{cm}^{-1}$ であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の装置。

【請求項4】

最大1つの残りの前記偏向装置も、残りの前記偏向装置と関連する前記光路上に、前記励  
 起放射線に関連する第一波長( $\lambda_1$ )周辺の波長範囲の波長に対応する第一透過率と、関連  
 する別の波長に対応する第二透過率とを有し、  
 第一透過率は、最大1つの残りの前記偏向装置の前記第二透過率より小さいことを特徴と  
 する、請求項1から3のいずれかに記載の装置。

20

【請求項5】

少なくとも $n-1$ 個の前記偏向装置( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ )の前記第一透  
 過率 ( $T_1$ ) は、それぞれ、0.5よりも小さいことを特徴とする、請求項1から4のいずれか  
 に記載の装置。

【請求項6】

少なくとも $n-1$ 個の前記偏向装置( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ )の前記第二透  
 過率 ( $T_2$ ) は、0.5より大きいことを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載の装置  
 。

【請求項7】

$n$ は、3より大きいことを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の装置。

30

【請求項8】

前記光学システム( $O_1$ )が駆動されることができ、かつ前記光学システム( $O_1$ )の距離がウィ  
 ンドウ( $W$ ) から調整されることができ、それによって焦点位置または焦点領域が前記光学  
 システムを駆動することにより前記装置の外側で調整されることを特徴とする、請求項1  
 から7のいずれかに記載の装置。

【請求項9】

ビーム成形光学システムおよび/またはバンドパスフィルタがそれぞれ異なる光路に配  
 置されることを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載の装置。

【請求項10】

前記励起光源 ( $A_1$  から  $A_n$  および  $B_1$  から  $B_n$ ) は、レーザダイオードであり、それぞれ  
 少なくとも二つの異なる波長の前記励起放射線を生成するために少なくとも二つの異なる  
 励起条件で駆動することができることを特徴とする、請求項1から9のいずれかに記載の装  
 置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、励起光源を備える光学素子の配置において特徴のある装置に関する。特に、本  
 発明は、励起光源を備える光学部品の配置に特徴のある装置に関するものであり、励起光  
 源は、励起の結果としてサンプルによる後方散乱光をラマン分光解析に利用できるように  
 、サンプルを励起する波長がそれぞれ異なる波長を有している。

50

**【背景技術】****【0002】**

一般的に知られているように、化学的、物理的および生物学的サンプルはラマン分光法により同定され、解析されることができる。サンプルが、光、例えば単色レーザー光で励起されたとき、極一部の光は、吸収および発光に加えて非弾性的に散乱される。各々のサンプルの特性に対して得られた信号は、ラマン信号と呼ばれる。これらは、長い波長（ストークス範囲）および、より短い波長（反ストークス範囲）の両方の励起波長に向けて、スペクトル的にシフトされる。室温下、ラマン信号の強度は、通常はストークス範囲において高いので、ストークス範囲が、サンプルの同定および解析のために使用されることが好ましい。

10

**【0003】**

一般的に、ラマン分光法における励起波長として、レーザー光は、紫外線（UV）スペクトル領域、例えば260nmから、近赤外（NIR）スペクトル領域、例えば1500nmまで使用されている。励起波長は、サンプルの特性または用途の種類に応じて選択される。

**【0004】**

ラマン信号を生成するための断面積は、 $\lambda^{-4}$ に比例し、励起波長 $\lambda$ に依存する。それゆえ、より短い波長での励起は、より高いラマン強度をもたらすことができる。

**【0005】**

特殊なサンプルに対しては、特に紫外線および可視光（VIS）スペクトル領域における励起は、共振効果（共鳴ラマン分光法）をもたらし、弱いラマン信号を桁違いに増幅できる。

20

**【0006】**

それでも、蛍光発光信号が、ラマン信号に加えて生成されるかもしれない。通常は、それらは、弱いラマン信号をマスクし、サンプルのラマン分光解析を不可能または困難にする。サンプルのこの特性が、検査前に分かっている場合には、励起波長（例えばNIRスペクトル範囲における）を適切に選択することにより、蛍光発光信号の同時励起を回避することができる。

**【0007】**

したがって、励起波長の選択は、測定されたラマンスペクトルの品質を決定する。故に、特に未知のサンプルの場合には、光学測定システムの大部分では予め定められている励起波長を適切に選択するために予備試験を必要とする。

30

**【0008】**

光学測定システムまたは伝送光学システム、すなわち、スペクトル解析を目的として、サンプルを励起し、サンプルのラマン信号を収集するための要素は、オプトードとも呼ばれる。

**【0009】**

適切なオプトードにより、励起光をサンプルに導く。特に励起波長に適用されるバンドパスフィルタは、励起光源から放射された干渉光、例えば、ガスレーザーでのプラズマ線、またはダイオードレーザーでの自然放射増幅光（ASE）、のような、干渉光を抑制する。

40

励起光がオプトードに運ばれるのに用いられるシリカファイバーからの不要な信号でさえ、この手段でフィルタリングすることができる。これらのバンドパスフィルタは、狭い透過曲線を有し、励起波長に応じて選択される。

**【0010】**

サンプルからの後方散乱光は、集光経路に収集され、適切な光学システムにより、スペクトル選択検出システムに画像化される。この目的のために、スペクトル分離およびマルチチャンネル検出器（例えばCCD）するための分散素子が大抵用いられる。

**【0011】**

励起レーザーの強度と生成されたラマン信号の強度の間に数桁ほどの違いがある。CCD画素を過度に駆動または飽和状態にすることは、ここでは避けなければならない。なぜなら、

50

過剰電荷が隣接する画素に運ばれ（「焦点ぼけ（ブルーミング）」）、ラマンスペクトルが人為的な結果につながる可能性があるためである。したがって、ラマン信号は、検出器に到達する前に集光経路内の弾性的散乱レーザ光からスペクトル的に分離されなければならない。これは、通常は、例えばモノクロメータまたは光学フィルタのようなスペクトル選択要素で行われる。ロングパスフィルタまたはノッチフィルタが、ストークス線の検出のために選択される。これらは、励起経路に位置するバンドパスフィルタと同様に、励起光源の波長とスペクトル調査範囲に適合している。

#### 【0012】

レンズ、ミラー、フィルタ、ガラスファイバーなどのさらなる光学素子は、オプトード内に配置され、通常は、保護用ハウジングによって囲まれている。レーザ光およびラマン信号は、光学ウィンドウを通過することによって、サンプルへたどり着く、またはオプトードに戻る。

10

#### 【0013】

例えば、空港および国境チェックポイントにおけるセキュリティ関連の用途として、医療または警察関連の用途として、更には私有地において関心のある未知の物質の検査は、光源、光学システムおよびフィルターセットが予め定められた単一設定であることから非常に困難である。これは、上記用途として好ましいものであるオンサイト測定用ポータブル装置に特に当てはまる。

#### 【0014】

ラマン分光法用の光学部品の従来の配置においては、光学素子がオプトード内に固定で取り付けられている。しかしながら、それらのスペクトル特性により、フィルタ（バンドパスフィルタと、例えばロングパスフィルタ）が、励起波長の変化に応じて交換されなければならない。これには、オプトードの再構築が必要となる。

20

#### 【0015】

オプトード内の光学素子は、固定位置に調整され、取り付けられているので、励起レンズ又は集光レンズとオプトードの光学ウィンドウとの間の距離は、測定システムにおいて変化されることはない。この距離により、オプトード外でのレーザ焦点の位置（または集光スポット）が決定される。距離が固定の場合には、これらの位置は、例えば、透明または混濁したサンプルにおける、光学特性に対して調整はできない。ここでも、オプトードの高価な再構築が必要とされる。

30

#### 【0016】

OPTICS EXPRESS VOL16 no15、2008年7月21日における「Multi-excitation Raman spectroscopy technique for fluorescence rejection」で、マケインらは、8つの隣接した（782.6 nmから794.3nm）波長安定化ダイオードレーザを有するレーザシステムについて記述している。8つのそれぞれ異なる励起波長が、この場合使用されているが、それらは、特にラマン散乱の特性に関する上記指摘と同等であると見なされるべきである。これらの波長は、ラマン効果に最適である励起の選択には役に立たないが、それぞれ異なる波長で励起させた際のスペクトルを測定することにより、干渉している蛍光発光からラマン信号を選択するのに役に立つ。「シフト励起ラマン差分分光法」（SERDS）として知られているこの方法においては、スペクトルは、わずかに異なる励起波長でのみ測定される。両方の励起に関するラマンスペクトルにおいて、ラマン信号は、励起シフトによってシフトされるが、（例えば、蛍光発光による）同じ種類のバックグラウンド信号を含んでおり、サンプルのラマン信号は、スペクトル間の差分によって、バックグラウンド信号（例えば、蛍光発光信号）から分離することができる。

40

#### 【0017】

バンドパスフィルタは、8つのレーザ範囲に対して、市販されていなかった。それゆえ、ショートパスフィルタが、ストークス範囲でASEを抑制するために使用されている。ロングパスフィルタ（図3のF2）は、レーザ光をブロックする。この場合にも、ラマン強度の著しい変化を導く励起波長（例えば488nm）へ変更すると、バンドパスフィルタとロングパスフィルタの適合性が関わってくるため、記載されている測定システムの高価な再構築

50

を伴う。

#### 【0018】

米国特許7982869もSERDSの用途に言及している。それには、従来のレーザおよび検出器と三次元のブラッグ要素とを組み合わせることによって、選択された対象物質の存在を検出できるラマン解析装置の記載があり、装置は安価で数立方メートルの大きさで製造され、ポータブル装置として使用することができる。特に、より複雑なラマン解析は、蛍光発光バックグラウンドが励起波長から独立しているため、2つの励起波長が近距離で隣接するレーザ光源手段を用いて実施することができ、スペクトル線の励起波長の変化に伴ってシフトする。

この場合、ラマン散乱の結果は、両方のレーザ光源がサンプルを連続的に励起する時、同一の光学システムにより収集することができる。さらに、蛍光発光バックグラウンドを除去するための2つの励起スペクトルの減算、および、スペクトルの差分を解析するための回路が開示されている。しかし、ラマン信号のための励起波長（単数または複数）の制御、最適化または多様性については開示されていない。

10

#### 【0019】

励起スポットの位置の調整は、ポータブルおよび/またはハンディな解析装置での使用として、低いスペクトル分解能を有するラマン分光装置の特許出願US2004/0160601に記載されている。ここで、励起ビームの焦点は光学および機械的な部品（「エンドキャップ」）を交換することにより調整することができる。しかし、この調整は、予め定められた個々の段階でのみ実施することができる。

20

#### 【発明の開示】

#### 【0020】

本発明の目的は、光学部品の配置において特徴のある装置を提供することである。それにより、スペクトル的に幅広い間隔の波長を有する2つ以上の励起光源の実装を可能にし、任意の調整または設置作業をすることなく、ポータブルおよび/またはハンディ装置に、ラマン分光解析用の励起光源を実装できる。さらに、本発明はまた、SERDSベースシステムにも適用することができるが、そのような用途に限定されない。

#### 【0021】

従って、本発明では、請求項1に関する、光学素子の配置において特徴を有する装置が提案されている。

30

本発明は、それぞれ異なる波長を有する個々の光ビームを放射する励起光源を備え、そのスペクトル距離は、波数において互いに均等に離間されている。波数における距離は、未知の物質を同定するため、すべての必要十分となるラマン信号の一般的なスペクトルウィンドウより大きいことが好ましい。本発明における観点でのスペクトルウィンドウにより、対象となるラマン信号のスペクトル範囲を生成することができる。

#### 【0022】

特に挙げられる利点としては、本発明の装置を用いることによって、複数の励起光源を有するラマンスペクトルが、未知のサンプルに対して幅広いスペクトル範囲にわたって生成される。それゆえ、有効な波長を、おそらく未知であろうサンプルのラマンスペクトルの評価のために使用することができる。特に有利であるのは、光学素子を波長間の切り替えのために動かす必要がない点である。

40

#### 【0023】

本目的は、以下により達成される。本装置は、 $n$ 個 ( $n > 2$ ) の励起放射線を放射する、複数の励起光源を備え、励起放射線は、それぞれ異なる発光を有し、波数において互いに均等に離間し、 $n$ 個の異なる光経路のうちの1つに沿ってそれぞれ導かれ、偏向装置は全ての各光ビームと関連づけられ、励起放射線のそれぞれの第一波長に対する光路上に形成され、それぞれの光路を共通光路上に偏向し、共通光路には、光学システムを備え、本装置の外部に配置されたサンプルに励起放射線を集束するように適用される。少なくとも $n-1$ 個の偏向装置は、第一透過率および第二透過率をそれぞれ備え、第一透過率は、それぞれの第一波長周辺の1つのスペクトル範囲の波長に対するものであり、第二透過率は、それぞ

50

れ別の波長に対するものである。ここで、第一透過率は、第二透過率よりもそれぞれ小さく、波長範囲は重ならない。

**【0024】**

これにより、それぞれ異なる波長の励起放射線は、それぞれ、幅広い波長領域上でサンプルに集束でき、後方散乱光（ラマン信号）が、検出ユニット（好ましくは、分光計、CCDカメラを有する）に、その後導かれる。偏向装置の選択的トランスミッションにより、励起放射線を、検出ユニットに向けられる集光経路から、効率的に排除することができ、しかし、スペクトル的に励起放射線の波長にそれぞれ近いラマン放射線（特に好ましくは、ストークスバンド）を、集光経路に沿う偏向装置のすべてを通過させて、通過させることができる。

10

$n$ 個の励起光源が互いに均等に離間しているので、励起波長に対する対象スペクトルを、それぞれ異なるスペクトル範囲から特に効率的な方法で検出することができる。

好ましくは、サンプルにより散乱されたラマン信号は、光学システムによって集められ、共通光路において反対方向に向けられる。

好ましくは、それぞれの第一波長に対して、少なくとも $n-1$ 個の偏向装置の反射率は、0.5よりも大きく、より好ましくは0.6よりも大きく、さらに一層好ましくは0.7よりも大きく、さらに一層好ましくは0.8よりも大きく、さらに一層好ましくは0.9よりも大きい。

好ましくは、それぞれ、スペクトルで互いに隣接する励起放射線の波長間の差の量は、互いに隣接するそれぞれの励起放射線の帯域幅の合計よりも大きい。ここで、それぞれの第一波長（中心波長が最も高い強度を有する）周辺にある帯域幅の区間には、好ましくは90%、より好ましくは95%、及びさらに一層好ましくは99%の励起放射線のエネルギーが存在することが示される。

20

**【0025】**

スペクトルにおいて互いに隣接する励起放射線の間の波数の距離は、好ましくは、少なくとも $10\text{ cm}^{-1}$ 、より好ましくは少なくとも約 $1000\text{ cm}^{-1}$ 、さらに一層好ましくは少なくとも約 $2000\text{ cm}^{-1}$ である。

好ましくは、最大1つの残りの偏向装置も、その残りの偏向装置に関連付けられた光路上に、励起放射線の第一波長付近の波長域にある波長に対する第一透過率と、それぞれの別の波長に対する第二透過率を備え、

ここで、第二偏向装置の第二透過率は、最大1つの残りの偏向装置の第一透過率よりも大きい。

30

**【0026】**

好ましくは、第一偏向装置および/または第二偏向装置は、ノッチフィルタとして、または、体積ブラッグ格子として形成されている。

好ましくは、偏向装置の第二透過率は、0.5よりも大きく、より好ましくは0.6よりも大きく、さらに一層好ましくは0.7よりも大きく、さらに一層好ましくは0.8よりも大きく、さらに一層好ましくは0.9よりも大きい。

**【0027】**

そのように選択された透過率により、サンプルに対して弾性的後方散乱する放射線が、偏向装置により、集光経路から、対応する波長の各励起光源に向けられる、ことが保障される。ここで、サンプルに対して非弾性的後方散乱する放射線（励起光源に関係なく）は、全ての偏向装置を通過でき、それゆえ、検出に利用可能となる。

40

したがって、それぞれ異なる励起波長（励起光源）のラマンスペクトルは、光学素子を移動させることなく、同時に、または1つずつ時間的順序で、同じ検査用検出器に向けることができる。

**【0028】**

透過率の低い偏向装置のエッジ幅は、励起光源のそれぞれの帯域幅によって下方に制限されている。それぞれの励起光源の波長の間には、選択されたスペクトル検査の範囲内で、対応するラマン信号が、（励起光源に関して）隣接する波長の偏向装置により、集光経路から外側へ向くことがないように、十分な距離となるように選ばれるべきである。

50

**【0029】**

好ましい実施形態の変形例では、本発明による装置は、ラマンスペクトルを検出する装置のオプトードとして使用される。特に好ましい方法では、ラマンスペクトルが、励起波長毎に生成され、その後、好ましい励起波長が選択され、次いで、サンプルの実測定は、少なくとも1つのラマンスペクトルによって行われる。

**【0030】**

好ましくは、 $n$ は3より大きく、より好ましくは5より大きく、さらに一層好ましくは7より大きく、およびさらに一層好ましくは9より大きい。

これらの光源は、それぞれ異なる光路に重ね合わされ、個々の光ビームを共通光路に偏向させるため装置と関連づけられ、ここで、共通光路は、同じ光学システムを備え、励起経路において被検体に光ビームを集束する。

10

**【0031】**

ここで、個々の光源は、各励起をオンオフすることによって対応される。適切な励起光源を選択することにより、ラマン信号に対する最良の波長を選択することができる。このようにして、解析にとって必要十分となる信号を、部品を変更することなく、測定システムによって、未知の物質に対して、生成することができる。好ましくは、最良の波長が選択され、ラマン信号または最大信号対雑音比の強度が最大となる。

**【0032】**

本発明による装置のそれぞれ異なる波長の切り替えは、任意の機械的な可動部品なしで実行される。従って、特に安定し、同時に、コンパクトな装置が提供される。特に、本発明にかかる装置は、任意の調整や設置作業をせずに動作させることができる。

20

別の可能な実施形態では、個々の光ビームは、偏向前に、ビーム成形光学システムによって形成され、バンドパスフィルタでフィルタされる。

**【0033】**

別の可能な実施形態では、ビーム成形光学システムとバンドパスフィルタは、それぞれ異なる光路に配置されている。

個々の光ビームが、それぞれの偏向装置に入射する前に、個々の光ビームの各々が、ビーム成形を行うことができるように、共通光路にビーム成形光学システムを配置することも可能である。

**【0034】**

30

コンパクト構造のために特に好ましい一実施形態では、励起光源は、追加で備わっている集光システムの両側に配置され、集光システムは、散乱光のビーム成形光学システムと伝送光学システムを備え、集光システムは、同様の光学システムにより、および、共通光路を備えた集光経路により、物体によって散乱した光を、個々の光ビームから1つの焦点に集めて出力するように適応されている。また、それぞれ異なる光路は、共通光路に対して平行でありつつ離間しており、集光経路上に配置されたノッチフィルタ上に個々の光ビームを偏向するミラーを備える。

**【0035】**

2つの接近した間隔の波長で電氣的に放射するレーザ（それらはSERDSのために必要とされる）が、励起光源として用いられる場合、蛍光発光バックグラウンドからのラマン信号の分離を実現できるものを、測定システムに実装することもできる。

40

2つの接近した間隔の波長で電氣的に放射するレーザダイオードを用いてSERDSを実装する場合には、このレーザダイオードは、2つの異なる励起条件でレーザダイオードに印加される電流によって交互に駆動される。それにより、交互にそれぞれ異なる励起波長を生成できる。ここで、励起状態の前後でのスイッチングは、好ましくは0.1ヘルツより大きい周波数で、好ましくは1 kHzより小さい周波数で行われる。

**【0036】**

検査媒体によって散乱された電磁放射のスペクトル解析は、例えば、散乱放射線を分光計内にカップリングすることによって、成される。

ここで、それぞれ少なくとも1つのラマンスペクトルが散乱放射線からのそれぞれ異なる

50

励起波長に対して検出され、かつ、検査媒体に対する1つのラマンスペクトルはそれぞれ異なる励起波長の少なくとも2つの検出されたラマンスペクトルから識別され、そこでは蛍光発光バックグラウンドが計算によって除去されている。

ここで、レーザダイオードの交互の駆動と、それぞれ異なる励起波長の個々のラマンスペクトルの検出を同期させることが好ましい。この場合、ラマンスペクトルの検出をその間にそれぞれ実施することができ、レーザダイオードに印加される電流の強さが一定に維持される。

#### 【0037】

励起光源がレーザダイオードである場合に、蛍光発光バックグラウンドを抑制することは、特に効果的となりえ、レーザダイオードは、それぞれ、少なくとも2つの異なる励起条件で駆動され、それにより、少なくとも2つの異なる波長の励起放射が生成される。

10

可能な実施形態では、さらに、励起経路上であって、測定対象である物体上に集束することを実現する光学システムが、モバイル移動保持装置上に取り付けられ、その装置によって、測定に必要とされる焦点または焦点領域に（例えば、光学システムを交換すること無く、電気機械的に連続して）調整される。

#### 【0038】

これにより、検査されるべきサンプルの位置とその特性に対する、オプトード外にある焦点の位置を個々に調整することができる。

それにより、生成されたラマン信号の最適な収集が得られる。

また、これにより、光学的に混濁したまたは透明な、サンプルまたはパッケージサンプルにおける、焦点の外側にある信号が抑制され、かつ改善された分光信号が検出される。

20

#### 【0039】

本発明の別の態様によれば、検査媒体のラマンスペクトルを検出するための装置であって、オプトードのような本発明による装置を使用するものが開示されている。この場合には、オプトードは、放射された励起放射線を、検査媒体にカップリングする手段を備える。さらに、オプトードは、その散乱放射線を、検査媒体から、分光光学システムへカップリングする手段を備える。ここで、分光光学システムに接続するデータ処理装置が設けられる。データ処理装置は、分光光学システムによって検出された、それぞれ異なった励起波長の少なくとも2つのスペクトルから、検査媒体のラマンスペクトルを計算することに適用される。そこで、蛍光発光バックグラウンドは計算によって分けられる。好ましくは、分光光学システムは、4つのチャンネル検出器を有する分光器（例えば、CCDライン）などによって形成されている。

30

#### 【0040】

それぞれ異なる励起波長を生成するレーザダイオードが、変調器によって変調された電流源に接続されていることが好ましく、変調器は、交互に電流源を変調する。好ましくは、スイッチを前後することによって0.1ヘルツを超える周波数をもたらされる。好ましくは、装置は、分光光学システムに接合されている。好ましくは、データ処理装置は、変調器に接続されている。好ましくは、それぞれ異なる励起波長のラマンスペクトルの検出は、レーザダイオードの交互駆動と同期している。

#### 【0041】

40

さらに、共通光路上に配置される光学システムは、励起放射線をサンプルの上に集束させるように駆動できることが好ましく、光学システムの距離は、ウィンドウ（または、励起放射線の出口を通してその装置の外側の面）から調節でき、さらにそれゆえ、焦点または焦点領域の位置は、光学システムを駆動することにより、装置外部で調整可能である。したがって、それは、簡単な方法で、例えば、透明または混濁したサンプルの光学特性にオプトード内のビーム成形を適用させるのに有効となりえる。特に好ましい実施形態の変形例において、本発明による装置は、ラマンスペクトルを検出する装置のためのオプトードとして使用され、ラマンスペクトルは、各々の励起波長用に、およびそれぞれ異なる焦点深度用にそれぞれ、生成され、その後、より好ましい励起波長と、より好ましい焦点深度の選択がなされ、サンプルの実測定が、少なくとも1つのラマンスペクトルの手段によ

50

て達成される。

【図面の簡単な説明】

【0042】

本発明の実施の形態について図面を参照し、以下の説明を具体的に説明する。

【0043】

【図1】図1は、本発明が実施される第一の一般的なオプトードを示す。

【0044】

【図2】図2は、本発明が実施される第二の一般的なオプトードを示す。

【0045】

【図3】図3は、本発明が実施される第三の一般的なオプトードを示す。

10

【0046】

【図4】図4のAからEは、サンプルの位置決めに関するそれぞれ異なる構成を示し、本発明の実施形態にかかる、例示的なオプトードの一般的光学システムの焦点距離に関するものである

【0047】

【図5】図5は、図3の実施形態の変形であって、複数の偏向装置の波数に応じた透過率を示す。

【0048】

【図6】図6は、図3の実施形態の変形であって、複数の偏向装置の波長に応じた透過率を示す。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0049】

本明細書に例示的に提示する、光学素子の配置に特徴を有する装置は、幅広いスペクトル範囲（例えば、NIR（785nm）からUV（266 nm））にわたって励起波長を変化させることのできる、ラマン分光法用のオプトードの新しい概念を示している。また、光学システムを交換することなくレーザの焦点または集光スポットの調整可能な位置を示している。励起波長および関連する集光経路におけるこの変化は、可動部品（モバイル部品）なしで達成される。

【0050】

図1は、本発明に係る光学素子の配置に特徴を有する装置の一実施例を示す。装置122は、二つのレーザ光源101、115を備える。レーザ光源101と115は、それぞれ異なる波長を有するレーザ光ビーム102、116を生成するように適用されている。ここで、生成されたレーザ光102、116は、光学ビーム成形装置103、117のある個々の光路に導かれ、例えば、レンズ、光学アイソレータ104、118及びバンドパスフィルタ105、119が配置されている。

30

【0051】

光ビームは、ミラー106、120によって、ノッチフィルタ107、121上に、偏向され、ここで、ノッチフィルタ107、121は、共通光路上に、配置されており、それにより、光ビームがノッチフィルタ107、121を通過して偏向された後、共通光路を進む。

追加ビーム成形光学システム108と、ウィンドウ109は、この共通光路に配置され、追加ビーム成形光学システム108は、焦点に光ビームを集光し、それにより、焦点に位置するサンプル110は、ラマン解析を利用できるようになる。

40

サンプル110からの後方散乱光111は、ウィンドウ109と追加ビーム成形光学システム108によって、共通光路に結像される。

その後、散乱光は、反対方向に、ノッチフィルタ107、121を通過する。ノッチフィルタは、レーザ光および散乱光の弾性的散乱部分をブロックする。ラマン信号は、ノッチフィルタを通過し、別のビーム成形光学システム113に到達する。このシステムは、伝送光学システム（例えば、ガラスファイバー）に、ラマン光子を集束し、結合し、ラマン信号を解析ユニット（例えば、CCD等の4チャンネル検出器を含む分光計）へ搬送する。

【0052】

体積ブラッググレーティングが、ミラー106、120の代わりに用いられてもよい。さらに、

50

または代替的に、ノッチフィルタ107、121も、体積ブラッググレーティングによって置き換えることができる。

図2は、図1に示した本発明の実施形態とは別の実施形態を示す。図2に示す本実施形態において、レーザ光源101、115、関連する光学ビーム成形装置103、117、関連する光学アイソレータ104、118及び関連する光学バンドパスフィルタ105、119は、モジュールA、Bに配置されており、機械的構造に関して、レーザ光源101及び115のレーザ波長以外で同一である。

#### 【0053】

図3では、本発明の例示的な実施形態に係るオプトードは、複数のレーザ光源に拡張される。モジュール ( $A_1$  から  $A_n$  および  $B_1$  から  $B_n$ ) は、平行光路と平行に配置され、それぞれ異なる波長の光を、共通光路から離れている平行光路に放射するように適用される。ミラー ( $M_{A_1}$  から  $M_{A_n}$  および  $M_{B_1}$  から  $M_{B_n}$ ) は、平行光路にある光ビームをノッチフィルタ ( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ ) の方へ向ける。ノッチフィルタ ( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ ) は、共通光路上に配置され、個々のレーザ光ビームが放射される個々の光路に平行に配置されている。

10

この共通光路上で、ノッチフィルタにより偏向された光ビームが、ビーム成形光学システム  $O_1$  により、ビーム成形されて、ウィンドウWにより、焦点および焦点領域に集光される。焦点または焦点領域に位置しているサンプルPは、ウィンドウWおよびビーム成形光学システム  $O_1$  (ここで、 $O_1$  は、集光システムとして機能する) を通って、励起光を後方に散乱する。そして、後方に散乱した光は、ノッチフィルタ ( $F_{A_1}$  から  $F_{A_n}$  および  $F_{B_1}$  から  $F_{B_n}$ ) を通って、逆方向に共通光路を進行する。

20

レーザ光と弾性散乱光は、ノッチフィルタによりブロックされる。スペクトル的にシフトしたラマン信号は、ノッチフィルタを通過し、別のビーム成形光学システム  $O_2$  により、ファイバF上に集束される。ここで結合されたラマン信号はこのファイバFを經由して評価ユニットに搬送される。

#### 【0054】

図4のAからEは、サンプルの位置決めに関するそれぞれ異なる構成を示し、本発明の実施形態にかかる、例示的なオプトードの一般的に調整可能な光学システムの焦点距離に関するものである。

図4Aは、図1のビーム成形ユニット108に相当する光学ビーム成形ユニット02を通り、図1のウィンドウ109に相当するウィンドウ03を通り、焦点または焦点領域に集束された励起光01を示し、ビーム成形ユニット02とウィンドウ03との間の距離aを有している。

30

焦点または焦点領域に位置されるサンプル04は、光05のように、励起光01を後方散乱する。光05は、ビーム成形装置02によって、図1のビーム成形装置113に相当するビーム成形装置07上に投影される。次に、ビーム成形装置07は、ガラスファイバー08上に光を集束する。図4Bで示されるケースは、図4Aに類似しているが、サンプル04は、もはや焦点上にはない。それにより、サンプルからのラマン信号の最大カップリングインは、もはや不可能である。図4Cにおいて、サンプル04の外部焦点位置は、サンプルとオプトードの間に配置された、透明または混濁した材料09の中間層が存在する結果として実現され、焦点のシフトを引き起こす。

40

図4Dおよび図4Eに示すように、ビーム成形ユニット02とウィンドウ03の間の距離を長さbに変更することによって、

長さaの焦点距離により以前は焦点の外側にあった、又は、透明または混濁の中間層により焦点の外側にもたらされた、物体を、焦点に戻すことができ、それゆえ、解析が可能となる。

#### 【0055】

図5および図6は、図3の好ましい実施形態の変形例として、16個の偏向装置の透過率Tを示し、絶対波数(図5)または波長(図6)に応じたものである。以下の波長  $\lambda_1$  から  $\lambda_{14}$  は、本件の場合に使用されたものである。 $\lambda_1 = 230 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 242 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 256 \text{ nm}$ ,  $\lambda_4 = 271 \text{ nm}$ ,  $\lambda_5 = 288 \text{ nm}$ ,  $\lambda_6 = 307 \text{ nm}$ ,  $\lambda_7 = 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_8 = 355 \text{ nm}$ ,  $\lambda_9 = 386 \text{ nm}$ ,

50

$\lambda_{10} = 421\text{nm}$ ,  $\lambda_{11} = 464\text{nm}$ ,  $\lambda_{12} = 517\text{nm}$ ,  $\lambda_{13} = 583\text{ nm}$  および  $\lambda_{14} = 669\text{ nm}$

図から分かるように、230 nmおよび669 nmの範囲のラマンスペクトルは、14個の励起光源を用いて測定することができる。このように、ラマンスペクトルを、14個の励起光源により、特に未知のサンプルのために生成することができ、励起波長は、ラマンスペクトルとサンプルの特性に基づいて適切に選択される。スペクトルをカバーするために、絶対波数に対応する励起光源の中心波長が、スペクトルにわたって均一に分布していることが好ましく、それは互いに等間隔に離間されていることを意味している。

ここで、本発明の観点での波数の違いとは、波数の違いが互いに5%未満ほどである場合に、等しいとみなされるとし、それゆえ、その関連する波数は、均等に離間されていると考えられる。

均等間隔の場合に、距離は、例えば、最小距離であり、それは、約 $10\text{cm}^{-1}$ 、 $1000\text{cm}^{-1}$  または  $2000\text{cm}^{-1}$ でありえる。

この最小距離により、隣接する励起光源の波数の間に、検出ウィンドウがあることが確実となる。検出ウィンドウ内へ非弾性的に散乱された放射線は、ノッチフィルタにより、弾性的に散乱された放射線から分離することができる。絶対波数に対応する励起光源の中心波長が不均一な分布である場合には、隣接する励起光源の波数間最小距離が維持されることが好ましい。中心波長が不均一に分布されている別の例示的な実施形態では、隣接する励起光源との間の距離が最小距離又は最小距離の倍数に等しい。好ましくは、ノッチフィルタとして形成された偏向装置の幅は、励起光源の弾性的な散乱放射線の少なくとも99%が、集光経路から導かれるように選択される。14個のノッチフィルタのエッジの幅は、できるだけ小さく保たれ、それにより、光（ストークスの範囲と反ストークスの範囲）の非弾性的な散乱に相当する別の波長に対する高い透過率が、ノッチフィルタ間でもたらされる。

10

20

【図 1】

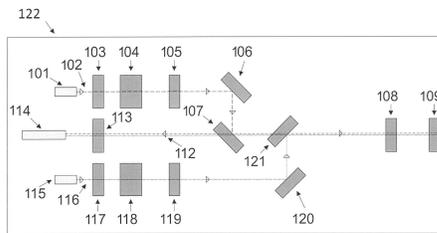


Figure 1

【図 2】

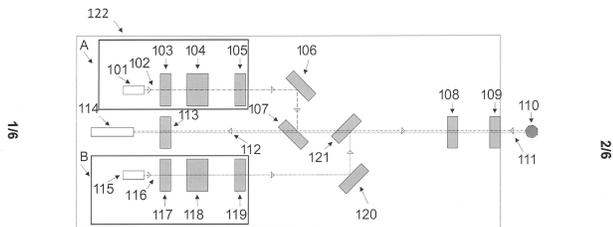
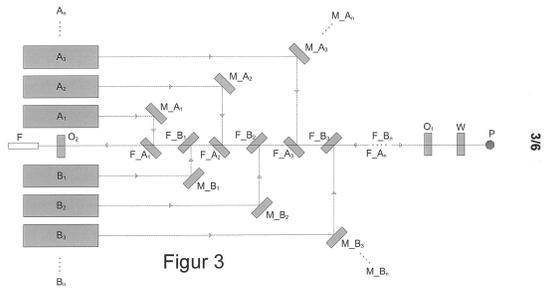


Figure 2

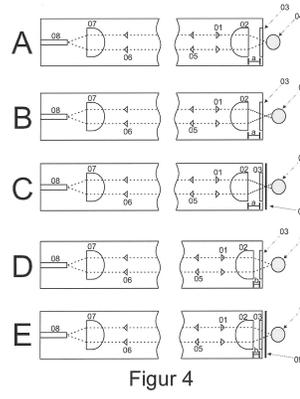
1/6

2/6

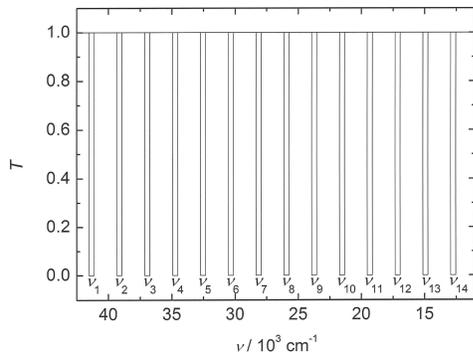
【図 3】



【図 4】

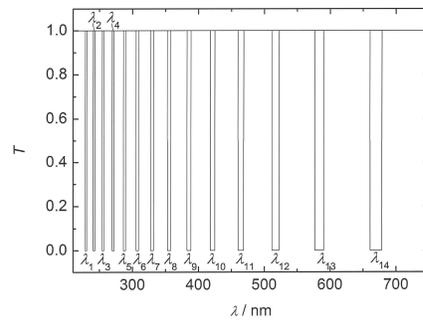


【図 5】



Figur 5

【図 6】



Figur 6

---

フロントページの続き

(74)代理人 100130672

弁理士 伊藤 寛之

(72)発明者 マイヴァルト, マーティン

ドイツ, 12045 ベルリン, ゾンネンアレー 114

(72)発明者 スンプフ, ベルント

ドイツ, 12527 ベルリン, アム ゼディンゼー 41

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開2011-112686 (JP, A)

特開2010-160043 (JP, A)

米国特許出願公開第2009/0121154 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00-21/73

G01J 3/00-3/52