

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月9日(09.02.2023)



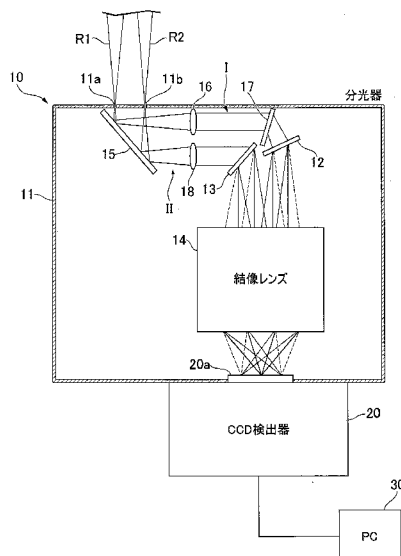
(10) 国際公開番号

WO 2023/013325 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/65 (2006.01) *G01J 3/44* (2006.01)
G01J 3/06 (2006.01) *G02B 21/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026204
- (22) 国際出願日: 2022年6月30日(30.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-127928 2021年8月4日(04.08.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 篠山 智生 (SASAYAMA Tomoki); 〒6048511 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 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 駒井 慎二 (KOMAI Shinji); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-6-7 田中衡機ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: RAMAN MICROSPECTROMETER

(54) 発明の名称: 顕微ラマン分光装置



10 Light disperser
14 Image formation lens
20 CCD detector

(57) Abstract: Provided is a Raman microspectrometer that makes it possible to achieve size and cost reduction through light disperser structure simplification and is capable of sustained highly accurate sample analysis. A Raman microspectrometer 1 comprises laser oscillators (excitation light sources) 2, 3 that emit excitation laser light (excitation light) L1, L2 of different wavelengths, a light disperser 10 that uses a diffraction grating 12 or 13 to disperse Raman scattered light R1 or R2 radiated from a sample S as a result of the emission of excitation laser light L1 or L2 from a laser oscillator 2 or 3, and a CCD detector 20 that detects and subjects to photoelectric conversion the Raman scattered light R1 or R2 dispersed by the light disperser 10. The light disperser 10 comprises input apertures 11a, 11b and a plurality of (two) optical systems I, II that guide the Raman scattered light R1 or R2 that enters from an input aperture 11a, 11b to a diffraction grating 12 or 13. The plurality of light beams dispersed by a diffraction grating 12 or 13 enter in tandem into a single image formation lens 14.



DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：分光器の構造単純化によって小型化と低コスト化を実現することができるとともに、試料を常に高精度で分析することができる顕微ラマン分光装置を提供すること。【課題】顕微ラマン分光装置 1 は、波長の異なる励起レーザ光（励起光）L 1，L 2 を出射するレーザ発振器（励起用光源）2，3 と、レーザ発振器 2 又は 3 からの励起レーザ光 L 1 又は L 2 の照射によって試料 S から放射されるラマン散乱光 R 1 又は R 2 を回折格子 1 2 又は 1 3 によって分光する分光器 1 0 と、該分光器 1 0 によって分光されたラマン散乱光 R 1 又は R 2 を検出して光電変換する CCD 検出器 2 0 を備え、分光器 1 0 は、入射開口 1 1 a，1 1 b と、入射開口 1 1 a，1 1 b から入射するラマン光 R 1 又は R 2 を回折格子 1 2 又は 1 3 へと導く複数（2 つ）の光学系 I，II を備え、回折格子 1 2 または 1 3 によって分光された複数の光束を 1 つの結像レンズ 1 4 にタンデムに入射させる。

明 細 書

発明の名称：顕微ラマン分光装置

技術分野

[0001] 本発明は、顕微鏡の対物レンズを用いて励起光を集光させることによって μm オーダの高い空間分解能を得ることができる顕微ラマン分光装置に関する。

背景技術

[0002] 物質（試料）に特定の波長の光（単色光やレーザ光など）を照射すると、その照射光が散乱され、その一部は、分子振動によって照射光の波長とは異なる微弱なラマン散乱光となる。このラマン散乱光の振動数は、分子の固有振動数に一致するため、試料を構成する分子の振動や回転に基づいた或る決まった波数（ラマンシフト）にラマン散乱光が現れる。このラマン散乱光を分光して得られるラマンスペクトルを検出することによって、試料の分子レベルの構造を解析する装置がラマン分光装置であって、このラマン分光装置は、励起光源と分光器及び検出器から構成されており、これについては今までに種々の提案がなされている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] また、ラマン分光装置の光学系に顕微鏡の対物レンズを用いて照射光（励起光）を集光させることによって、 μm オーダの高い空間分解能を得ることができる顕微ラマン分光装置についての提案もなされている（例えば、特許文献2参照）。

[0004] ところで、試料は、紫外線や可視光に対する大小様々な蛍光特性を有しているため、試料からは照射光に応じた蛍光が発せられる。ラマン分光法においては、試料の自家蛍光が強い場合には、ラマン散乱光と蛍光の波長同士が重なってしまい、ラマンスペクトルの非常に微弱なラマンピークが蛍光スペクトルに埋もれてしまうために試料の解析を高精度に行うことができないという問題が発生する。

[0005] そこで、特許文献3には、試料に対する予備測定として蛍光観察を実行し

、試料がどの励起波長のレーザ光に対してどんな波長の蛍光を発するのかを予測し、蛍光の波長とラマン散乱光の波長とが重ならないような励起レーザ光を選択することによって、試料の分析を高精度に行うことができる顕微ラマン分光装置が提案されている。具体的には、この顕微ラマン分光装置は、複数の励起レーザ光源と、これらの励起レーザ光源を切り替えるためのレーザ自動切替機を備え、分光器には、複数のアパーチャの中から最適なものを選択するアパーチャ切替手段、複数の回折格子の中から励起レーザ光に応じた適切なものに切り替える回折格子切替手段、複数のCCD検出器の中から励起レーザ光に応じた適切なものに切り替える検出器切替手段などが設けられている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-113021号公報

特許文献2：特開2017-207522号公報

特許文献3：特許第6788298号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献3において提案された顕微ラマン分光装置においては、分光器に複数（励起レーザ光源の数と同数）のアパーチャ（入射開口）と回折格子及びCCD検出器を設け、これらを波長の異なる励起レーザ光に応じて切り替えるためのアパーチャ切替手段と回折格子切替手段及び検出器切替手段によって切り替える構成を採用しているため、分光器の構造が複雑化して大型化及び高コスト化を招くという問題がある。

[0008] また、アパーチャや回折格子、検出器をそれぞれ物理的に切り替えるための各切替手段には可動部位がそれぞれ設けられているが、これらの可動部位の位置再現性などの問題が試料の解析結果に悪影響を及ぼす可能性もある。

[0009] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたもので、その目的は、分光器の構造

単純化によって小型化と低コスト化を実現することができるとともに、試料を常に高精度で分析することができる顕微ラマン分光装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係る顕微ラマン分光装置は、前記分光器は、波長の異なる励起光をそれぞれ出射する複数の励起光源と、選択された1つの前記励起光源からの励起光の照射によって試料から放射されるラマン散乱光を回折格子によって分光する分光器と、前記分光器によって分光されたラマン散乱光を検出して光電変換する検出器と、を備えるものであって、複数の入射開口と、前記入射開口から入射するラマン散乱光を前記回折格子へと導く光学系と、前記回折格子によって分光された複数のラマン散乱光の光束を前記検出器に結像する結像レンズと、を備え、前記光学系は、前記入射開口の数だけ備えられ、前記結像レンズは、前記回折格子によって分光された複数の光束が入射され、前記検出器に結像することを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、分光器は、波長の異なる励起光を出射する複数の励起光源に対応して、これらの励起光源と同数の入射開口と、これらの入射開口の1つから入射するラマン光を回折格子へと導く複数（励起光源と同数）の光学系を備えているため、入射開口（アパーチャ）や回折格子を切り替えるための切替手段が不要となり、また、複数の光束を1つの結像レンズで検出器に結像できるため、分光器の構造が単純して当該分光器の小型化と低コスト化を実現することができる。

[0012] また、試料から発せられる蛍光の波長と重ならない波長の励起光を出射する励起光源を選択し、分光器においては、選択された励起光源に対応する光学系を用いてラマン散乱光をこれに対応する回折格子に導くことができる。このため、ラマン散乱光と蛍光の波長同士が重なってしまい、ラマンスペクトルの非常に微弱なラマンピークが蛍光スペクトルに埋もれてしまうという不具合の発生が防がれ、試料の解析を常に高精度に行うことができる。

[0013] さらに、従来必要であったアパーチャや回折格子、検出器をそれぞれ物理的に切り替えるための各切替手段が不要となるため、該切替手段の可動部位の位置再現性などの問題によって試料の解析結果に悪影響が及ぶことなく、このことによって試料の解析を常に高精度に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る顕微ラマン分光装置の全体構成を示す図である。

[図2]本発明に係る顕微ラマン分光装置の分光器の内部構成を示す断面図である。

[図3]シクロヘキサンのラマンスペクトルを示す図であって、(a)は励起波長532nmで励起した場合の図、(b)は励起波長785nmで励起した場合の図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。

[0016] 図1は本発明に係る顕微ラマン分光装置の全体構成を示す図であり、図示の顕微ラマン分光装置1は、励起レーザ光L1又はL2が照射された試料Sから放射される微弱なラマン散乱光R1又はR2を分光して得られるラマンスペクトルによって試料Sの分子構造や物性などを分析するものであって、特に顕微鏡の対物レンズ6によって励起レーザ光L1又はL2を集光させることによって数 μ mオーダの局所的な分析が可能なものであり、以下のように構成されている。

[0017] すなわち、図1に示す顕微ラマン分光装置1は、励起光源としての2つのレーザ発振器2、3と、選択された一方のレーザ発振器2または3からの励起レーザ光L1またはL2の照射によって試料Sから放射されるラマン散乱光R1またはR2を分光する分光器10と、該分光器10によって分光されたラマン散乱光を波長（波数）ごとに検出して光電変換するCCD検出器20と、該CCD検出器20によって得られた信号をラマンシフト値（波数シフト値）に変換してラマンスペクトルとして表示するパーソナルコンピュータ（PC）30を基本的に備えている。また、この顕微ラマン分光装置1に

は、選択された一方のレーザ発振器 2 または 3 から出射する励起レーザ光 L 1 または L 2 を試料 S に照射するとともに、試料 S から放射される微弱なラマン散乱光 R 1 または R 2 を分光器 10 へと導く光学系 X が設けられている。

[0018] 前記 2 つのレーザ発振器 2, 3 は、波長の異なる励起レーザ光 L 1, L 2 をそれぞれ出射するものであって、一方のレーザ発振器 2 は、波長 532 nm の励起レーザ光 L 1 を出射し、他方のレーザ発振器 3 は、波長 785 nm の励起レーザ光 L 2 を出射するものである。そして、これら 2 つのレーザ発振器 2, 3 からそれぞれ出射する励起レーザ光 L 1 または L 2 を試料 S に照射するとともに、試料 S から放射されるラマン散乱光 R 1 または R 2 を分光器 10 へと導く光学系 X は、複数（7 つ）の反射ミラー（平面ミラー）M 1, M 2, M 3, M 4, M 5, M 6, M 7 と、2 つのロングパスフィルタ L P F 1, L P F 2 と、1 つのダイクロイックミラー D M と、2 つの集光レンズ 4, 5 及び 1 つの顕微鏡用の対物レンズ 6 を含んで構成されている。

[0019] 次に、分光器 10 の内部構造の詳細を図 2 に基づいて以下に説明する。

[0020] 図 2 は分光器の内部構成を示す断面図であり、図示の分光器 10 は、矩形ボックス状のケース 11 内に、2 つ（レーザ発振器 2, 3 と同数）の回折格子（グレーティング）12, 13 と、1 つの結像レンズ 14 と、該ケース 11 の天面に形成された 2 つ（レーザ発振器 2, 3 と同数）の入射開口 11 a, 11 b の一方から入射するラマン散乱光 R 1 または R 2 を一方の回折格子 12 または 13 へと導く 2 つの光学系 I, II を収容して構成されている。

[0021] ここで、一方の光学系 I は、反射ミラー 15 と、コリメータレンズ 16 と、折り返しミラー 17 を含んで構成されており、他方の光学系 II は、反射ミラー 15 とコリメータレンズ 18 を含んで構成されており、1 つの反射ミラー 15 は、光学系 I, II に共用されている。このように 1 つの反射ミラー 15 を 2 つの光学系 I, II に共用することによって、分光器 10 の構成を単純化して該分光器 10 の小型・コンパクト化と低コスト化を図ることができる。また、結像レンズ 14 は、1 つだけ設けられており、後述のように、光学系 I また

はIIによって回折格子12または13へと導かれて分光されたラマン散乱光R1またはR2を共通の1つの結像レンズ14によって集光してCCD検出器20の検出面20aに結像させる構成を採用することによっても分光器10の構造を単純化して該分光器10の小型・コンパクト化と低コスト化を図ることができる。

[0022] 次に、以上のように構成された顕微ラマン分光装置1の作用について説明する。

[0023] 図1において、例えば、短波長側の一方のレーザ発振器2が選択され、このレーザ発振器2が駆動（点灯）された場合、このレーザ発振器2からは図1に破線にて示す波長532nmの励起レーザ光L1が出射する。そして、この励起レーザ光L1は、反射ミラーM1、M2、M3によって順次反射してロングパスフィルタLPF1へと導かれ、このロングパスフィルタLPF1で反射して反射ミラーM4へと導かれ、この反射ミラーM4で反射した後にダイクロックミラーDMと反射ミラーM5、M6によって反射して試料Sに向けて照射される。ここで、試料Sに向かう波長532nmの励起レーザ光L1は、対物レンズ6によって集光され、これによって μm オーダの高い空間分解能を得ることができる。

[0024] 上述のように、一方のレーザ発振器2から出射する波長532nmの励起レーザ光L1が試料Sに照射されると、試料Sからは微弱なラマン散乱光R1が放射され、このラマン散乱光R1は、図1に実線にて示すように、反射ミラーM1、M2、M3によって順次反射してロングパスフィルタLPF1に至る。そして、このラマン散乱光R1は、ロングパスフィルタLPF1と反射ミラーM7で反射した後に集光レンズ4によって集光され、分光器10のケース11に開口する一方の入射開口11aから当該分光器10の内部へと導入される。

[0025] 他方、長波長側の他方のレーザ発振器3が選択され、このレーザ発振器3が駆動（点灯）された場合、このレーザ発振器3からは図1に破線にて示す波長785nmの励起レーザ光L2が出射する。そして、この励起レーザ光

L 2は、反射ミラーM 2, M 3によって順次反射してロングパスフィルタLP F 2へと導かれる。その後、励起レーザ光L 2は、ロングパスフィルタLP F 2で反射し、ダイクロイックミラーDMを透過して反射ミラーM 5へと至り、この反射ミラーM 5と反射ミラーM 6で順次反射して試料Sに向けて照射される。ここで、試料Sに向かう波長785 nmの励起レーザ光L 2は、対物レンズ6によって絞られ、これによって μm オーダの高い空間分解能（本実施の形態では、直径5 μm ）を得ることができる。

[0026] 上述のように、他方のレーザ発振器3から出射する波長785 nmの励起レーザ光L 2が試料Sに照射されると、該試料Sからは微弱なラマン散乱光R 2が放射され、このラマン散乱光R 2は、図1に実線にて示すように、反射ミラーM 6, M 5で順次反射した後、ダイクロイックミラーDMとロングパスフィルタLP F 2を順次透過して反射ミラーM 7へと至る。そして、このラマン散乱光R 2は、反射ミラーM 7で反射した後に集光レンズ5によって集光され、分光器10のケース11に開口する他方の入射開口11 bから分光器10の内部へと導入される。なお、波長が異なる励起レーザ光L 1, L 2をそれぞれ出射する2つのレーザ発振器2, 3は、試料Sから発せられる蛍光の波長とラマン散乱光R 1またはR 2の波長とが重ならないような励起レーザ光L 1またはL 2を出射するものが選択され、選択された一方のレーザ発振器2または3が選択的に駆動（点灯）される。

[0027] 以上のようにしてラマン散乱光R 1またはR 2が入射開口11 aまたは11 bによって集光されて分光器10内へと導入されると、ラマン散乱光R 1またはR 2は、分光器10に設けられた図2に示す光学系IまたはIIによって回折格子12または13に導かれて波長ごとに分光される。

[0028] すなわち、図2に示すように、一方のピンホール11 aを通過した一方のラマン散乱光R 1が分光器10のケース11内へと導入されると、このラマン散乱光R 2は、光学系Iを構成する反射ミラー15によって反射した後、コリメータレンズ16を透過することによって平行化されて平行光束とされる。そして、この平行光束は、折り返し反射ミラー17によって方向を変えら

れて回折格子 12 へと導かれ、この回折格子 12 を透過することによって波長ごとに分光される。

[0029] 他方、他方の入射開口 11b を通過することによって集光された他方のラマン散乱光 R2 が分光器 10 のケース 11 内へと導入されると、このラマン散乱光 R2 は、光学系 II を構成する共通の反射ミラー 15 によって反射した後、コリメータレンズ 18 を透過することによって平行化されて平行光束とされる。そして、この平行光束は、回折格子 13 へと導かれ、この回折格子 13 を透過することによって波長ごとに分光される。

[0030] ところで、本実施の形態では、試料 S 上に直径 5 μm の空間分解能を達成する一方で、分光器 10 の波長分解能は、最低限必要な値と得たいエネルギーとの兼ね合いで 0.3 μm 程度を選択している。この 0.3 μm の波長分解能に相当する入射開口 11a, 11b の直径は、本実施の形態では、約 30 μm となるため、試料 S の直径 5 μm 領域からのラマン散乱光を入射開口 11a, 11b に入射させるには、試料 S の直径 5 μm の領域からのラマン散乱光 R1, R2 を入射開口 11a, 11b にそれぞれ入射させるためには、試料 S から放射されるラマン散乱光 R1, R2 の直径を約 6 倍に拡大して入射開口 11a, 11b に結像させれば良い。このため、分光器 10 に入射するラマン散乱光 R1, R2 の F 値はさほど小さくなくても良い（明るい光束を入射させる必要がない）。

[0031] 以上のように、ラマン散乱光 R1 または R2 が回折格子 12 又は 13 によって分光されると、分光されたラマン散乱光 R1 又は R2 は、結像レンズ 14 によって CCD 検出器 20 の検出面 20a に結像される。すると、CCD 検出器 20 は、分光されたラマン散乱光 R1 又は R2 を波長（波数）ごとに検出して光電変換し、この CCD 検出器 20 によって得られた信号がパーソナルコンピュータ（PC）30 によってラマンシフト値（波数シフト値）に変換されてラマンスペクトルとして表示される。

[0032] ところで、本実施の形態では、分光器 10 に入射するラマン散乱光 R1, R2 の F 値は、約 6 であって、一般的な明るいラマン分光装置における F 値

2. 3 の $6 / 2. 3 = 2. 6$ 倍であることを考慮すると、ラマン散乱光 R 1 , R 2 の平行光束は、 $1 / 2. 6 \div 0. 38$ と約 40% 弱程度と小さくて済む。このため、1つの結像レンズ 14 にラマン散乱光 R 1 , R 2 をタンデムに入射させることができ、結像レンズ 14 の径を小さく抑えて該結像レンズ 14 の小型・コンパクト化を図ることができ、延いては分光器 10 全体の小型・コンパクトを実現することができる。

[0033] ここで、ラマンスペクトルの一例を図 3 に示す。

[0034] 図 3 はシクロヘキサンのラマンスペクトルを示す図であって、(a) は励起波長 532 nm で励起した場合の図、(b) は励起波長 785 nm で励起した場合の図である。なお、図 3 (a) , (b) に示すラマンスペクトルの横軸はラマンシフト (cm^{-1})、縦軸はラマン強度である。

[0035] 図 3 (a) , (b) から明らかなように、励起波長 532 nm で励起した場合と励起波長 785 nm で励起した場合の何れにおいても、同ラマンシフト (波数) においてラマン強度のピークが現れるが、励起波長によって強度比が異なり、励起波長 785 nm で励起した方が励起波長 532 nm で励起したよりも高い強度ピーク値を示す。

[0036] 以上の説明で明らかなように、本実施の形態に係る顕微ラマン分光装置 1 によれば、分光器 10 は、波長の異なる励起レーザ光を出射する 2 つのレーザ発振器 2 , 3 に対応して、これらのレーザ発振器 2 , 3 と同数の 2 つの入射開口 11 a , 11 b と、これらの入射開口 11 a , 11 b の 1 つから入射するラマン散乱光 R 1 又は R 2 を回折格子 12 又は 13 へと導く複数 (レーザ発振器 2 , 3 と同数) の 2 つ光学系 I , II を備えているため、入射開口 11 a , 11 b や回折格子 12 , 13 を切り替えるための切替手段が不要となり、結果的に分光器 10 の構造が単純して当該分光器 10 の小型化と低コスト化が実現される。

[0037] また、試料 S から発せられる蛍光の波長と重ならない波長の励起レーザ光 L 1 , L 2 を出射するレーザ発振器 2 , 3 を選択し、分光器 10 においては、選択されたレーザ発振器 2 又は 3 に対応するは光学系 I または II を用いてラ

マン散乱光 R 1 又は R 2 をこれに対応する回折格子 1 2 又は 1 3 に導くことができる。このため、ラマン散乱光 R 1, R 2 と蛍光の波長同士が重なってしまい、ラマンスペクトルの非常に微弱なラマンピークが蛍光スペクトルに埋もれてしまうという不具合の発生が防がれ、試料 S の解析を常に高精度に行うことができる。

[0038] さらに、従来必要であった入射開口 1 1 a, 1 1 b や回折格子 1 2, 1 3、CCD 検出器 2 0 をそれぞれ物理的に切り替えるための各切替手段が不要となるため、該切替手段の可動部位の位置再現性などの問題によって試料 S の解析結果に悪影響が及ぶことがなく、このことによっても試料 S の解析を常に高精度に行うことができる。

[0039] なお、以上の実施の形態においては、波長の異なる励起レーザ光 L 1, L 2 をそれぞれ出射する 2 つのレーザ発振器 2, 3 を備える顕微ラマン分光装置 1 に対して本発明を適用した形態について説明したが、本発明は、波長の異なる励起レーザ光を出射する 3 つ以上のレーザ発振器を備える顕微ラマン分光装置に対しても同様に適用可能である。

[0040] また、以上の実施の形態では、波長の異なる励起レーザ光として、波長 5 3 2 n m の励起レーザ光 L 1 と波長 7 8 5 n m のレーザ光 L 2 を例として説明したが、レーザ光の波長としては他の任意の波長（例えば、4 8 8 n m、6 3 3 n m など）を選択することができる。

[0041] さらに、励起光源としては、励起レーザ光を出射するレーザ発振器の他、レーザ光以外の単色光を出射する他の任意の励起光源を用いることができる。

[0042] その他、本発明は、以上説明した実施の形態に適用が限定されるものではなく、特許請求の範囲及び明細書と図面に記載された技術的思想の範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

符号の説明

[0043] 1 顕微ラマン分光装置
2, 3 レーザ発振器（励起光源）

4, 5	集光レンズ
6	対物レンズ
10	分光器
11	分光器のケース
11 a, 11 b	入射開口
12, 13	回折格子
14	結像レンズ
15	反射ミラー
16, 18	コリメータレンズ
20	CCD検出器（検出器）
20 a	CCD検出器の検出面
30	パーソナルコンピュータ（PC）
I, II	光学系
DM	ダイクロイックミラー
L 1, L 2	励起レーザ光（励起光）
M 1～M 7	反射ミラー
R 1, R 2	ラマン散乱光
S	試料
X	光学系

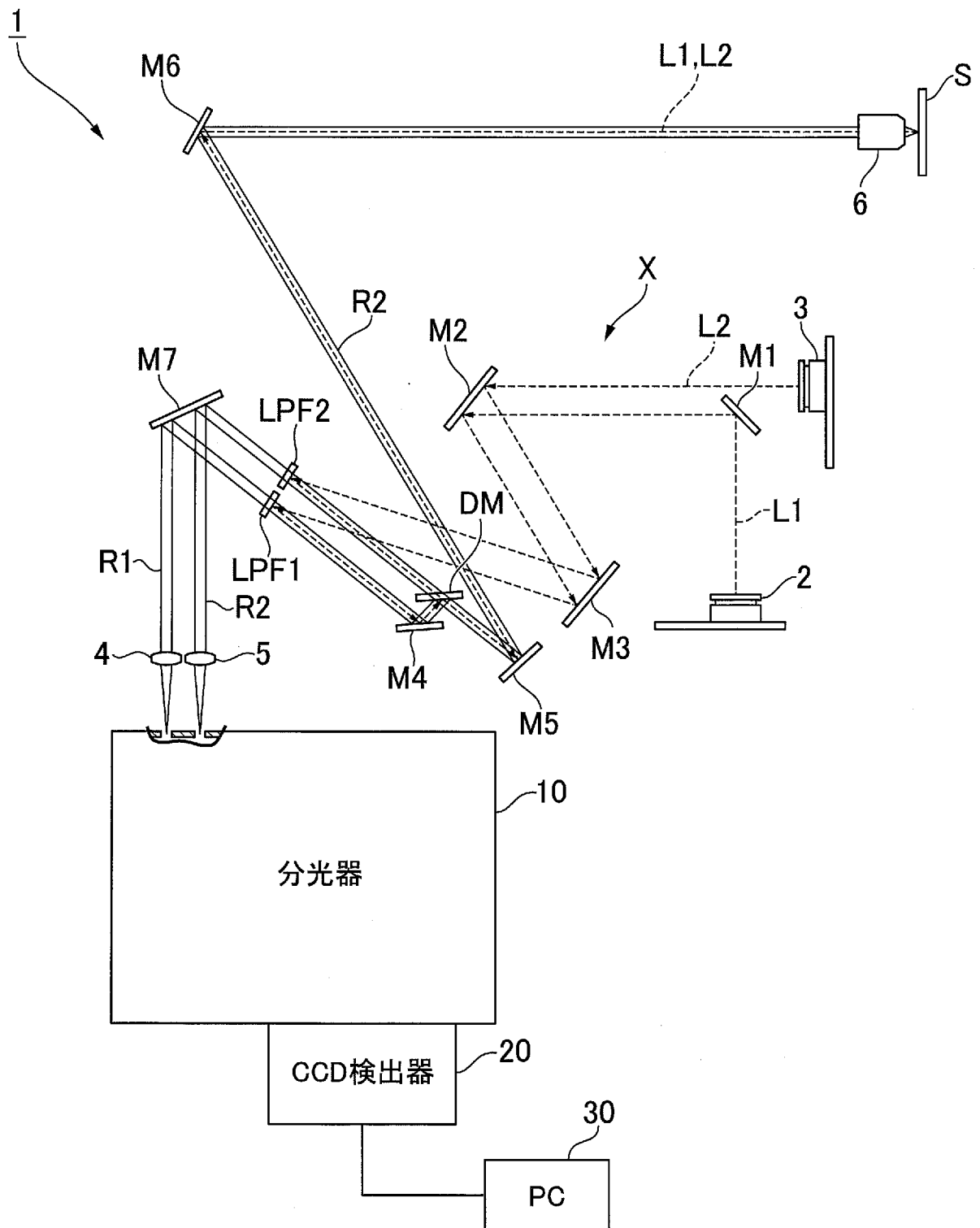
請求の範囲

- [請求項1] 波長の異なる励起光をそれぞれ出射する複数の励起光源と、
選択された1つの前記励起光源からの励起光の照射によって試料から放射されるラマン散乱光を回折格子によって分光する分光器と、
前記分光器によって分光されたラマン散乱光を検出して光電変換する検出器と、
を備える顕微ラマン分光装置であって、
前記分光器は、
複数の入射開口と、
前記入射開口から入射するラマン散乱光を前記回折格子へと導く光学系と、
前記回折格子によって分光された複数のラマン散乱光の光束を前記検出器に結像する結像レンズと、を備え、
前記光学系は、前記入射開口の数だけ備えられ、
前記結像レンズは、前記回折格子によって分光された複数の光束が入射され、前記検出器に結像することを特徴とする顕微ラマン分光装置。
- [請求項2] 前記入射開口と前記光学系及び前記回折格子は、前記励起光源と同数設けられていることを特徴とする請求項1に記載の顕微ラマン分光装置。
- [請求項3] 前記結像レンズによって集光した光束を共通の前記検出器の検出面に結像させることを特徴とする請求項1または2に記載の顕微ラマン分光装置。
- [請求項4] 前記各光学系は、前記入射開口から入射するラマン散乱光を反射させる反射ミラーと、該反射ミラーによって反射した光を平行化させて前記各回折格子にそれぞれ導くコリメータレンズを備えることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の顕微ラマン分光装置。
- [請求項5] 前記反射ミラーを1つとして複数の前記光学系に共用したことを特

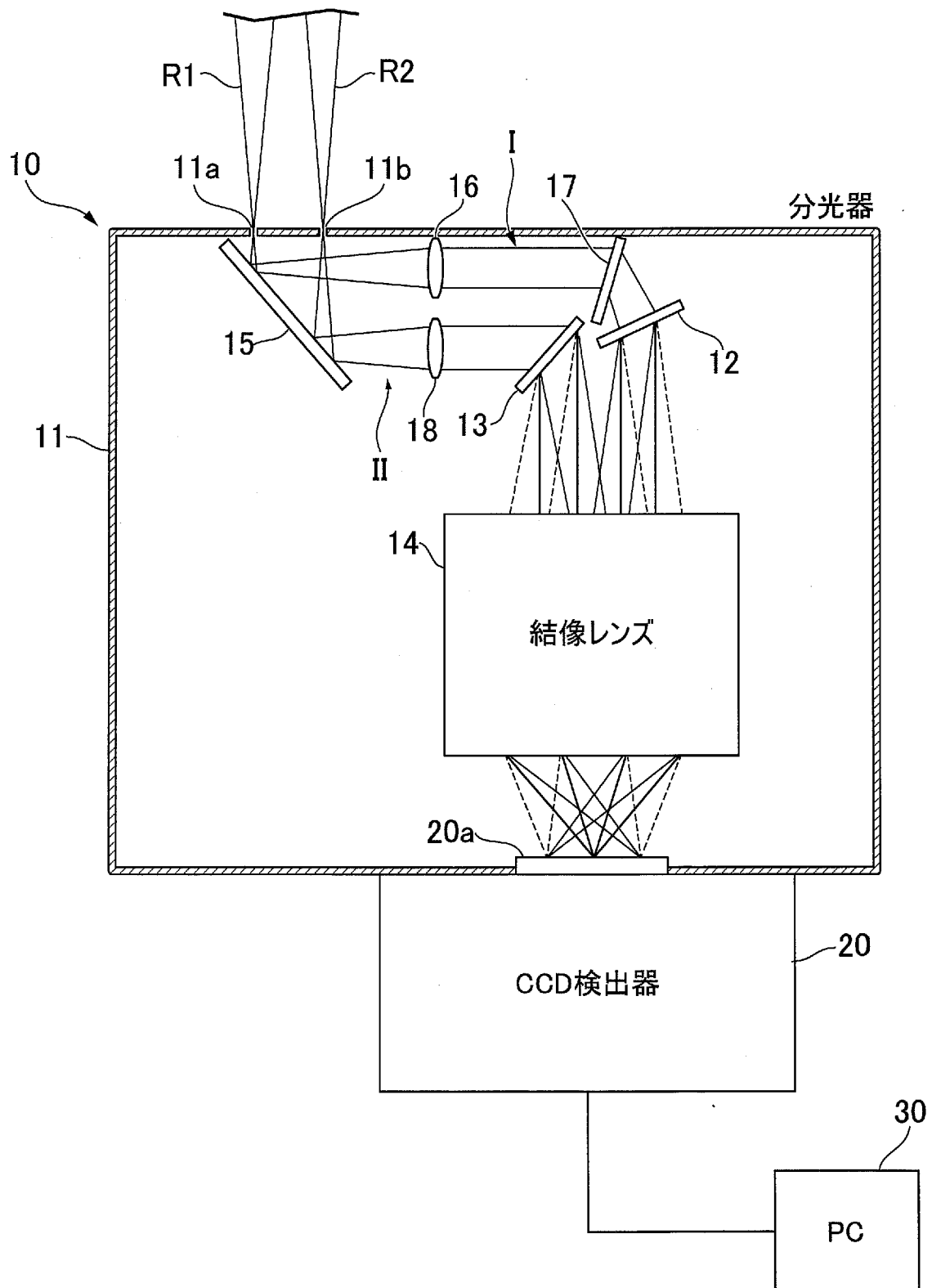
徴とする請求項 4 に記載の顕微ラマン分光装置。

[請求項6] 前記励起光源として、波長 5 3 2 n m の励起レーザ光を出射するレーザ発振器と、波長 7 8 5 n m の励起レーザ光を出射するレーザ発振器を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の顕微ラマン分光装置。

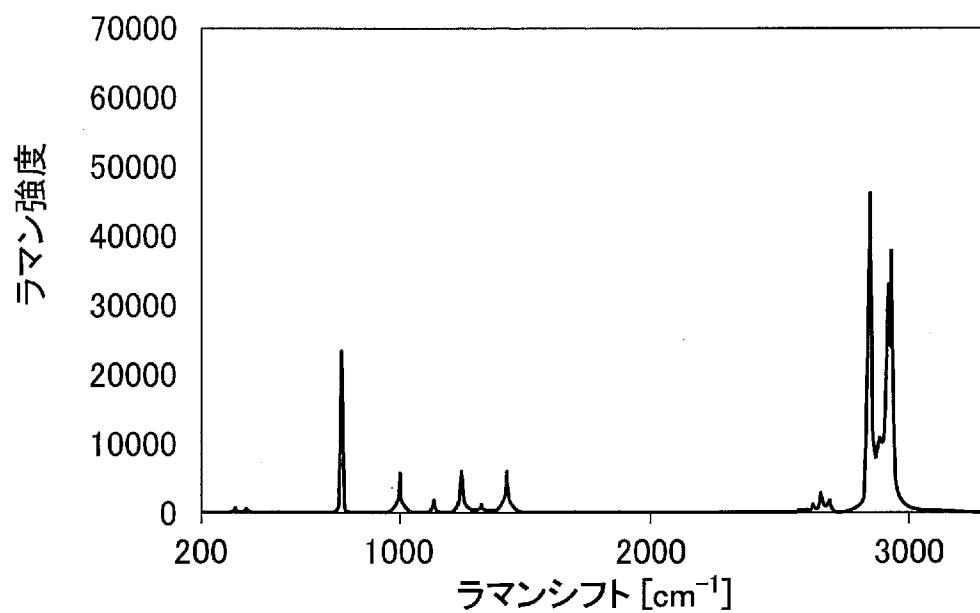
[図1]



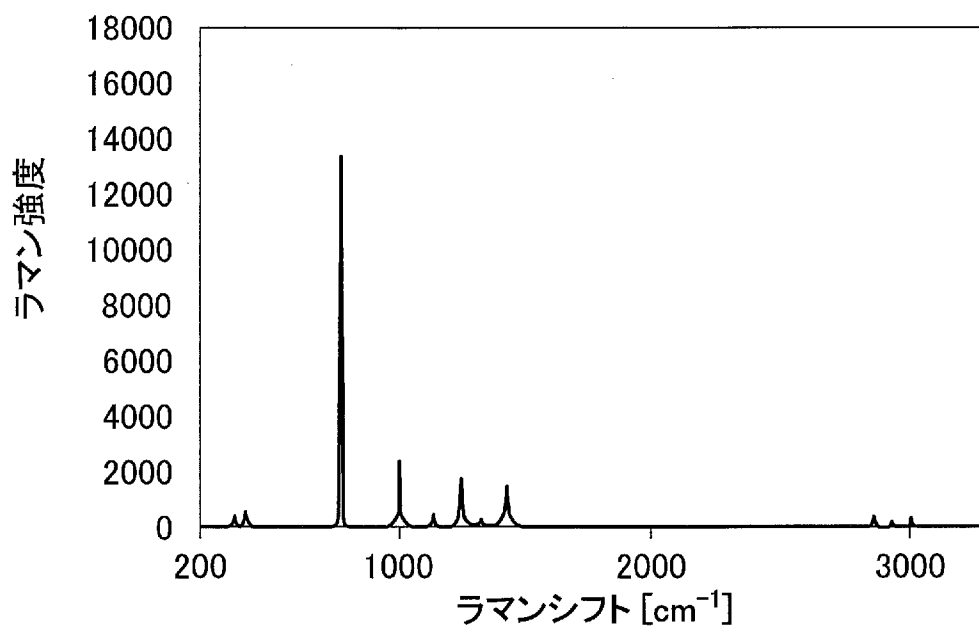
[図2]



[図3]



(a) 励起波長 532nm



(b) 励起波長 785nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 21/65**(2006.01)i; **G01J 3/06**(2006.01)i; **G01J 3/44**(2006.01)i; **G02B 21/00**(2006.01)i

FI: G01N21/65; G02B21/00; G01J3/06; G01J3/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/00-21/74; G01J3/00-3/52; G02B21/00-21/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-003198 A (OLYMPUS CORP.) 05 January 2012 (2012-01-05) paragraphs [0041]-[0049], fig. 8, 10	1-6
A	JP 6788298 B1 (JASCO CORP.) 25 November 2020 (2020-11-25) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2021/106772 A1 (SONY GROUP CORP.) 03 June 2021 (2021-06-03) entire text, all drawings	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2022

Date of mailing of the international search report

13 September 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026204

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-003198	A	05 January 2012	(Family: none)	
JP	6788298	B1	25 November 2020	US 2021/0190692 A1 entire text, all drawings	
WO	2021/106772	A1	03 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 21/65(2006.01)i; G01J 3/06(2006.01)i; G01J 3/44(2006.01)i; G02B 21/00(2006.01)i FI: G01N21/65; G02B21/00; G01J3/06; G01J3/44		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N21/00-21/74; G01J3/00-3/52; G02B21/00-21/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-003198 A (オリンパス株式会社) 05.01.2012 (2012 - 01 - 05) 段落 [0041] - [0049]、図8、10	1-6
A	JP 6788298 B1 (日本分光株式会社) 25.11.2020 (2020 - 11 - 25) 全文、全図	1-6
A	WO 2021/106772 A1 (ソニーグループ株式会社) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 全文、全図	1-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.08.2022		国際調査報告の発送日 13.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 越柴 洋哉 2W 1945 電話番号 03-3581-1101 内線 3226

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/026204

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-003198	A	05.01.2012	(ファミリーなし)	
JP	6788298	B1	25.11.2020	US 2021/0190692 A1	
				全文、全図	
WO	2021/106772	A1	03.06.2021	(ファミリーなし)	