

(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
2021年3月4日(04.03.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/038743 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 21/33 (2006.01) **G02F 1/37** (2006.01)
H01S 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033652

(22) 国際出願日: 2019年8月28日(28.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (**NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤 景子 (**KATO, Keiko**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財

産センタ内 Tokyo (JP). 増子 拓紀 (**MASHIKO Hiroki**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 小栗 克弥 (**OGURI, Katsuya**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 後藤 秀樹 (**GOTO, Hideki**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP).

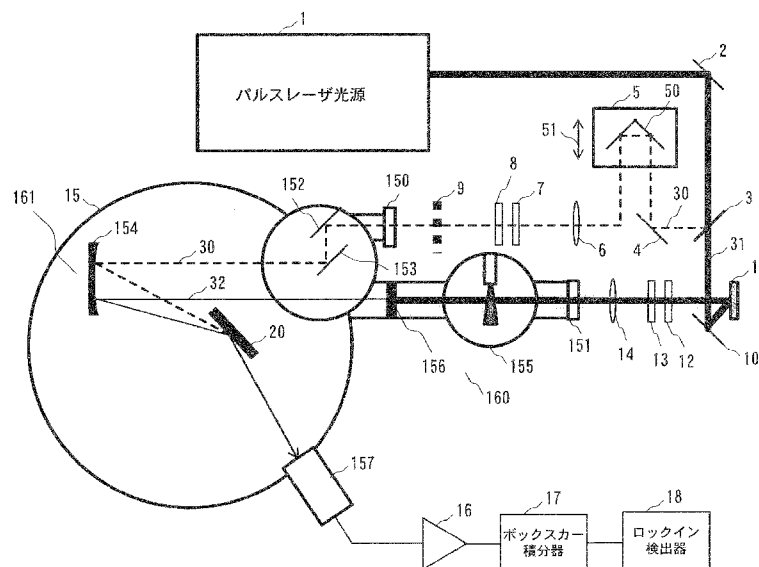
(74) 代理人: 山川 茂樹, 外 (**YAMAKAWA, Shigeki et al.**); 〒1006104 東京都千代田区永田町2丁目11番1号 山王パークタワー4階 山川国際特許事務所内 Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: SPECTROSCOPIC MEASUREMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 分光計測装置

[図1]



1 Pulsed laser light source
17 Boxcar integrator
18 Lock-in detector

(57) Abstract: This spectroscopic measurement device comprises: a pulsed laser light source (1) for emitting pulsed laser light, a beam splitter (3) for splitting the pulsed laser light into pump light (30) and probe light (31), a delay circuit (5) for changing the amount of time by which the pump light (30) is delayed in relation to the probe light (31), a chopper (9) for modulating the intensity of the pump light (30), a wavelength converter (160) for wavelength-converting the probe light (31) into vacuum ultraviolet light, an optical system (161) for guiding the pump light (30) and the wavelength-converted

[続葉有]

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, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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))

probe light (32) to a sample (20), and a detector (157) for detecting probe light (32) reflected by the sample (20).

(57) 要約: 分光計測装置は、パルスレーザ光を放射するパルスレーザ光源 (1) と、パルスレーザ光をポンプ光 (30) とプローブ光 (31) とに分けるビームスプリッタ (3) と、プローブ光 (31) に対するポンプ光 (30) の遅延時間を変化させる遅延回路 (5) と、ポンプ光 (30) を強度変調するチョッパー (9) と、プローブ光 (31) を真空紫外光に波長変換する波長変換器 (160) と、ポンプ光 (30) と波長変換されたプローブ光 (32) とを試料 (20) に導く光学系 (161) と、試料 20 によって反射されたプローブ光 (32) を検出する検出器 (157) とを備える。

明 細 書

発明の名称：分光計測装置

技術分野

[0001] 本発明は、真空紫外領域におけるテーブルトップの高エネルギー分解能分光計測装置に関するものである。

背景技術

[0002] 光と物質の相互作用は体系的に研究がなされ、広い波長域において原子と分子の光照射に対する応答が明らかにされている。

種々の量子状態（電子、振動、回転）を観測する装置としては、（I）エネルギー幅の狭い連続光源を用いた分散型の装置と、（II）エネルギー幅の広い光を用いた干渉型の装置とが挙げられる（非特許文献1参照）。図4は非特許文献1に開示された分散型の分光計測装置の構成を示すブロック図、図5は非特許文献1に開示された干渉型の分光計測装置の構成を示すブロック図である。

[0003] 図4に示すように、分散型の分光計測装置では、計測対象の試料100を透過した後の光を回折格子101により分散させ、各波長を順次、検出器102で検出する。図4の103は光源、104はリファレンス側の試料、105～109はミラー、110は試料100を透過した光とリファレンス側の試料104を透過した光とを交互に検出器102に送るためのセクターミラーである。試料から検出された信号（透過率または吸光度）を、波長または波数の関数としてプロットしてグラフ表示する。得られたグラフはスペクトルと呼ばれ、物質固有のパターンを示している。スペクトルのピーク周波数から量子状態の固有周波数を求めることができ、ピークの線幅から量子状態の寿命を求めることができる。また、分散型の分光計測装置におけるエネルギー分解能は、回折格子101によって決まる。

[0004] 干渉型の分光計測装置では、図5に示すように干渉計を使用する。具体的には、光源200から出射した光をビームスプリッタ201を利用して2つ

の光路に分ける。ビームスプリッタ201で反射された光は可動ミラー202側に進み、ビームスプリッタ201を透過した光は固定ミラー203側に進む。可動ミラー202は、時間に伴って、矢印204の方向に移動する。可動ミラー202と固定ミラー203でそれぞれ反射した光がビームスプリッタ201に戻ることににより、光が干渉する。検出器206は、試料205を透過した後の干渉光を検出する。検出器206の出力をコンピュータによってフーリエ変換し、各波長成分を計算することにより、スペクトルを得ることができる。干渉型の場合、エネルギー分解能は干渉計の移動距離を伸ばすことで向上できる。

[0005] さらに、干渉型では、光源として時間幅の短い超短パルス光を用いたポンプ・プローブ法を採用することにより、各量子状態の固有周波数や時間情報（緩和時間や位相）を取得することができる（非特許文献2参照）。図6は非特許文献2に開示された分光計測装置の構成を示すブロック図である。

[0006] ポンプ・プローブ法とは、ポンプ光によって試料を励起した後に、プローブ光によって励起状態にある試料の光学定数を測定する手法である。図6に示す分光計測装置では、モードロックレーザ300からのパルス光をハーフミラー301によってポンプ光302とプローブ光303とに分ける。ポンプ光302は、ミラー304とシェーカー305とミラー306とレンズ307とを介して試料308に入射する。シェーカー305は、矢印309の方向に振動することにより、ポンプ光302の光路長を周期的に変化させる。一方、プローブ光303は、ステージ310と1/2波長板311とハーフミラー312とレンズ307とを介して試料308に入射する。試料308で反射されたプローブ光303は、ハーフミラー312を通過して検出器313に入射する。1/2波長板311を通過してハーフミラー312に入射したプローブ光303の一部は、ハーフミラー312を透過し、ミラー314を介して検出器315に入射する。

[0007] ポンプ・プローブ法では、試料に照射する光のエネルギー幅が隣り合った量子状態のエネルギー間隔 $h\Omega$ （ h はディラック定数、 Ω は角周波数）より

広い場合、ポンプ光によって重ね合わせ状態（波束）を生成することができる。波束は $h\Omega$ で決まる周期で試料の光学定数に変調を与えることから、試料から得られるプローブ光の振動構造を解析することで各量子状態の固有周波数（ $h\Omega$ ）と寿命を決定することができる（非特許文献3参照）。

[0008] 図4～図6に示した装置は、光源と光学素子が十分に揃う赤外・可視域で様々な物質の物性評価に用いられてきた。しかしながら、真空紫外（VUV : vacuum ultra violet）領域の場合、使用できる光学素子の制限があるために、分散型による計測がほとんどであった。VUV領域とは、200nm～10nmの波長を有する光のことであり、原子と分子の外殻励起、第一イオン化エネルギーから内殻励起、そして内殻イオン化に対応するエネルギー領域である。VUV領域では、リドベルグ（Rydberg）状態や二電子励起状態、自動電離状態、内殻励起状態等の電子励起状態を観測することができる。これらの高励起状態は高強度のVUV光を供給可能な放射光施設の登場により観測が可能となり、これまでに数多くの研究が行われてきた。

[0009] 分光計測の場合、スペクトルのエネルギー分解能は回折格子と分光器の大きさに依存している。例えば入射光20eVに対して、0.5meVのエネルギー分解能を得るためには10mの大型分光器が必要となる（非特許文献4参照）。さらに、このような高いエネルギー分解能で信号を得るためには、高強度のVUV光源が必須となり、実験室で容易に分光計測を行うことはできなかった。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1：“FTIRの基礎（2）FTIRの原理 分散型とフーリエ変換型（FTIR）の赤外分光光度計の違い”，日本分光株式会社，[令和1年8月13日検索]，インターネット<<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir2.html>>

非特許文献2：“ポンププローブ”，北海道大学理学部 光物性研究室，[令和1年8月13日検索]，インターネット<<http://phys.sci.hokudai.ac.jp>

/LABS/hikari/pump/pump.html>

非特許文献3：“超高速光化学反応におけるコヒーレント核運動の観測”，独立行政法人理化学研究所 田原分子分光研究室，[令和1年8月13日検索]，インターネット<http://www2.riken.jp/lab-www/spectroscopy/research_h_coherence.html>

非特許文献4：“Design of a high resolution and high flux beam line for VUV angle-resolved photoemission at UVSOR-II”，AIP Conference Proceedings, 879, 527, 2007

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、真空紫外領域で高いエネルギー分解能の分光計測を実現可能な小型の分光計測装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明の分光計測装置は、パルスレーザ光を放射するパルスレーザ光源と、前記パルスレーザ光を第1の光と第2の光とに分けるように構成されたビームスプリッタと、前記第2の光に対する前記第1の光の遅延時間を変化させるように構成された遅延回路と、前記第1の光を強度変調するように構成されたチョッパーと、前記第2の光を真空紫外光に波長変換するように構成された波長変換器と、強度変調された前記第1の光と波長変換された前記第2の光とを、真空チャンバ内に設置された計測対象の試料に導くように構成された光学系と、前記試料によって反射された第2の光または前記試料を透過した第2の光を検出するように構成された検出器とを備えることを特徴とするものである。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、実験室において構築可能な規模の装置によって、真空紫外領域で高いエネルギー分解能の分光計測を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図 1 は、本発明の実施例に係る分光計測装置の構成を示すブロック図である。

[図2]図 2 は、本発明の実施例の計測結果を示す図である。

[図3]図 3 は、フォノンの周波数をポンプ光の強度に対してプロットした結果を示す図である。

[図4]図 4 は、従来の分散型の分光計測装置の構成を示すブロック図である。

[図5]図 5 は、従来の干渉型の分光計測装置の構成を示すブロック図である。

[図6]図 6 は、ポンプ・プローブ法を用いた従来の分光計測装置の構成を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明では、VUV領域で高いエネルギー分解能の分光計測を、実験室で実現すべく、以下の手順で計測を行う。

(手順 1) 実験室で取り扱いが可能な高強度超短パルスレーザを用い、高次高調波過程 (HHG : high-order harmonics generation) によって得られる VUV 超短パルス光を用いる。

[0016] (手順 2) 手順 1 で得られた VUV 超短パルス光を用いたポンプ・プローブ分光により、各量子状態の固有周波数ならびに寿命を決定する。本発明では、分光器を使用しないので装置の小型化が可能である。なお、エネルギー分解能はポンプとプローブ光の遅延時間差の範囲によって決定される。また、検出可能なエネルギーの上限値はポンプ光とプローブ光のエネルギー幅 (フーリエ限界を仮定すると時間幅) によって決まる。

[0017] (手順 3) 信号の検出に当たっては、ボックスカー積分法とロックイン検出法を合わせて用いることで高感度検出を行う。ボックスカー積分法とロックイン検出法の組み合わせにより、放射光施設などの高強度光源に頼らずとも分光計測が可能となった。

[0018] 図 1 は本発明の実施例に係る分光計測装置の構成を示すブロック図である。分光計測装置は、高強度超短パルスレーザ光を放射するパルスレーザ光源

1 と、パルスレーザ光源 1 から出射したパルスレーザ光を反射するミラー 2 と、パルスレーザ光をポンプ光（第 1 の光）とプローブ光（第 2 の光）に分ける 2 % ビームスプリッタ 3 と、ポンプ光を反射するミラー 4 と、プローブ光に対するポンプ光の遅延時間を変化させる遅延回路 5 と、ポンプ光を集光するレンズ 6 と、1 / 2 波長板 7 と、偏光子 8 と、ポンプ光を強度変調するチョッパー 9 と、プローブ光を反射するミラー 10, 11 と、1 / 2 波長板 12 と、偏光子 13 と、プローブ光を集光するレンズ 14 と、計測対象の試料が内部に設置された真空チャンバ 15 とを備えている。

[0019] さらに、分光計測装置は、後述する検出器の出力を増幅する電流アンプ 16 と、パルスレーザ光源 1 の繰返しパルス列の同期信号をトリガー信号として、検出器の出力信号を積分するボックスカー積分器 17 と、ボックスカー積分器 17 によって積分された信号のうち、チョッパー 9 の変調周波数の信号を検出するロックイン検出器 18 とを備えている。図 1 の分光計測装置の全長は 5 m である。

[0020] 真空チャンバ 15 は、ポンプ光導入用の窓 150 と、プローブ光導入用の窓 151 と、ポンプ光を反射するミラー 152, 153 と、ポンプ光とプローブ光とを反射して真空チャンバ内 15 の試料 20 に導く凹面ミラー 154 と、希ガス導入部 155 と、金属薄膜フィルタ 156 と、試料 20 によって反射されたプローブ光を検出する検出器 157 とを備えている。希ガス導入部 155 と金属薄膜フィルタ 156 とは、プローブ光を真空紫外光に波長変換する波長変換器 160 を構成している。ミラー 152, 153 と凹面ミラー 154 とは、ポンプ光とプローブ光とを試料 20 に導く光学系 161 を構成している。

[0021] パルスレーザ光源 1 としては、繰返し周波数が 3 kHz、1 パルスあたりのエネルギーが 2.2 mJ / pulse、中心波長が 780 nm、時間幅が 20 fs の市販品を用いた。パルスレーザ光源 1 から出射したパルスレーザ光は、ミラー 2 を介して 2 % ビームスプリッタ 3 に入射し、2 % ビームスプリッタ 3 によってポンプ光 30 とプローブ光 31 に分割される。

[0022] ポンプ光30は、ミラー4と遅延回路5とレンズ6と1/2波長板7と偏光子8とを介してチョッパー9に入射する。遅延回路5は、リトロリフレクター50を備え、入射したポンプ光30を、入射方向と平行で、かつ反対の方向へと反射する。そして、遅延回路5は、リトロリフレクター50を矢印51の方向に沿って移動させることにより、ポンプ光30の光路長（遅延時間）を変化させることができる。遅延回路5により、ポンプ光30とプローブ光31に時間差をつけることができる。また、1/2波長板7と偏光子8により、ポンプ光30の偏光と強度を調整することが可能である。

[0023] チョッパー9は、パルスレーザ光源1の繰返し周波数の半分の周波数でポンプ光30を強度変調（オンオフ変調）する。そして、ポンプ光30は、窓150から真空チャンバ15内に導入され、ミラー152、153と凹面ミラー154とを介して計測対象の試料20に入射する。凹面ミラー154の焦点距離は250mmである。

[0024] 一方、プローブ光31は、ミラー10、11と1/2波長板12と偏光子13とレンズ14とを通過する。1/2波長板12と偏光子13により、プローブ光31の偏光と強度を調整することが可能である。プローブ光31の偏光方向は、例えばポンプ光30の偏光方向に対して垂直になるように調整される。レンズ14によって集光されたプローブ光31は、窓151から真空チャンバ15内に導入される。

[0025] 真空チャンバ15の希ガス導入部155内には、希ガスが導入される。本実施例では、希ガスとしてArガスを用いる。プローブ光31が希ガス導入部155内の希ガスに入射すると、HHG現象によってプローブ光31が波長変換され、高次高調波であるVUV超短パルス光が発生する。発生したVUV超短パルス光は、金属薄膜フィルタ156を通過することにより、波長780nmの基本波と分離される。本実施例では、金属薄膜フィルタ156として膜厚300nmのAlを用いる。金属薄膜フィルタ156を通過したVUV超短パルス光をプローブ光32として用いる。

[0026] プローブ光32は、真空チャンバ15内の凹面ミラー154を介して試料

20に入射する。試料20によって反射されたプローブ光32は、真空チャンバ15内に設置された検出器157に入射し、電気信号に変換される。本実施例では、検出器157として電子増倍管を用いる。電流アンプ16は、検出器157から出力された光電流を増幅して電圧に変換する。

[0027] ボックスカー積分器17は、パルスレーザ光源1の繰返しパルス列の同期信号をトリガー信号として、電流アンプ16の出力信号を積分する。ロックイン検出器18は、チョッパー9の駆動信号を参照信号とする。ロックイン検出器18は、ボックスカー積分器17によって積分された信号のうち、参照信号の周波数（チョッパー9の変調周波数）の信号を検出する。こうして、ボックスカー積分器17によって得られた積分信号を、チョッパー9と同期したロックイン検出器18によって処理することで、ポンプ光の変調成分のみを遅延回路5で生成した遅延時間の関数として検出することができる。図示しないコンピュータは、遅延回路5を制御すると共に、ロックイン検出器18の信号を遅延時間の関数として取り込む。

[0028] 試料20として膜厚200nmのビスマス（Bi）を用いた場合の計測結果を図2に示す。図2の縦軸はプローブ光32の反射率の時間変化であり、横軸はポンプ光30とプローブ光31、32の時間差（遅延回路5で生成した遅延時間）である。プローブ光32の反射率は、ロックイン検出器18の出力が示す反射光の強度と試料20に入射するプローブ光32の既知の強度とに基づいて算出することができる。図2の丸印Aはロックイン検出器18の出力から得られた計測結果を示し、曲線Bはフィッティングによって得られた結果を示している。計測結果の周期的な振動成分は、BiのA1g光学フォノンモードに由来するものである。プローブ光32の反射率の時間変化 ΔR は、式（1）によって表すことができる。

[0029] [数1]

$$\Delta R = A_{ph} \exp(\Gamma_{ph} t) \cos(\omega_{ph} t + \phi_{ph}) \quad \dots (1)$$

[0030] 式（1）のtはポンプ光30とプローブ光31、32の時間差、 A_{ph} はフォ

ノンの初期振幅、 ω_{ph} はフォノンの周波数、 Γ_{ph} はフォノンの緩和時間、 ϕ_{ph} はフォノンの位相である。式（１）が計測結果と適合するようにフィッティングを行うことにより、フォノンの初期振幅 A_{ph} と周波数 ω_{ph} と緩和時間 Γ_{ph} と位相 ϕ_{ph} とが得られた。

[0031] フォノン周波数をポンプ光30の強度に対してプロットした結果を図3に示す。図3により、11 meVのエネルギー（周波数）のフォノンを観測できていることが分かる。さらに、図3に示したフォノン周波数のポンプ光強度依存性によると、0.2 meV程度の周波数シフトが系統的に観測できることが分かる。

[0032] 本実施例では、プローブ光32のエネルギー20 eVに対して、0.2 meVのエネルギーの変化を定量的に評価することができた。すなわち、本実施例によれば、VUV領域で高いエネルギー分解能の分光計測を実現することができる。

[0033] また、本実施例と同様の結果を、従来の分光器を用いた分散型の装置で得ようとする、10 mの大型分光器ならびに高強度の光源（放射光施設）が必要であった。これに対して、本実施例では、実験室において構築可能な規模の装置で高いエネルギー分解能の分光計測を実現することができる。

[0034] なお、本実施例の適用対象は、量子状態を形成する系（電子、振動、回転）に対して2つ以上の量子状態の重ね合わせ状態をポンプ光によって形成することができれば観測可能となる。本実施例のエネルギー分解能は、遅延回路5の長さ（遅延時間）によって決まる。従来は、分光器に用いられる例えば回折格子等の光学素子によってエネルギー分解能が決まるため、プローブ光のエネルギーが高くなると、分光計測装置が大きくなってしまいうという問題点があった。これに対して、本実施例では、分光計測装置の全長が5 mで収まり、装置の小型化に成功している。

[0035] 本実施例では、従来の分光器を用いた分散型の装置と異なり、蛍光やレイリー散乱の影響を受けないため、観測できるエネルギーの下限値は、遅延回路5の長さによって決まる。具体的には、遅延回路5の遅延時間を長くする

と、観測できるエネルギーの下限值が低くなる。また、観測できるエネルギーの上限値は、ポンプ光のエネルギー幅（フーリエ限界を仮定すると時間幅）によって決まる。具体的には、ポンプ光のパルス幅を短くすると、観測できるエネルギーの上限値が高くなる。

[0036] また、本実施例では、試料からの反射光を検出器で検出する構成としているが、試料からの透過光を検出器で検出する構成に適用することも可能である。試料から反射光または透過光を得ることができれば、試料の状態（気体、液体、固体）を問わず計測できる汎用性を実現することができる。

[0037] 試料からの光を分光しない場合は、試料に対してプローブ光32の偏光を自由に設定することができる。従来の分光器を用いた分散型の装置では、回折格子に対して回折強度が高くとれるようにプローブ光の偏光を設定しなければならない。なお、本実施例において、試料からの光を回折格子などで分光した後検出することも可能である。

[0038] また、本実施例では、HHGに用いるガス種（He, Ne, Ar, Kr, Xeなど）と金属薄膜フィルタ156の種類（Al, Ti, Beなど）を変えることにより、プローブ光のエネルギーを選ぶことができる。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明は、真空紫外領域の分光計測に適用することができる。

符号の説明

[0040] 1…パルスレーザ光源、2, 4, 10, 11, 152, 153…ミラー、3…2%ビームスプリッタ、5…遅延回路、6, 14…レンズ、7, 12…1/2波長板、8, 13…偏光子、9…チョッパー、15…真空チャンバ、16…電流アンプ、17…ボックスカー積分器、18…ロックイン検出器、20…試料、30…ポンプ光、31, 32…プローブ光、150, 151…窓、154…凹面ミラー、155…希ガス導入部、156…金属薄膜フィルタ、157…検出器、160…波長変換器、161…光学系。

請求の範囲

[請求項1]

パルスレーザ光を放射するパルスレーザ光源と、
前記パルスレーザ光を第1の光と第2の光とに分けるように構成されたビームスプリッタと、
前記第2の光に対する前記第1の光の遅延時間を変化させるように構成された遅延回路と、
前記第1の光を強度変調するように構成されたチョッパーと、
前記第2の光を真空紫外光に波長変換するように構成された波長変換器と、
強度変調された前記第1の光と波長変換された前記第2の光とを、真空チャンバ内に設置された計測対象の試料に導くように構成された光学系と、
前記試料によって反射された第2の光または前記試料を透過した第2の光を検出するように構成された検出器とを備えることを特徴とする分光計測装置。

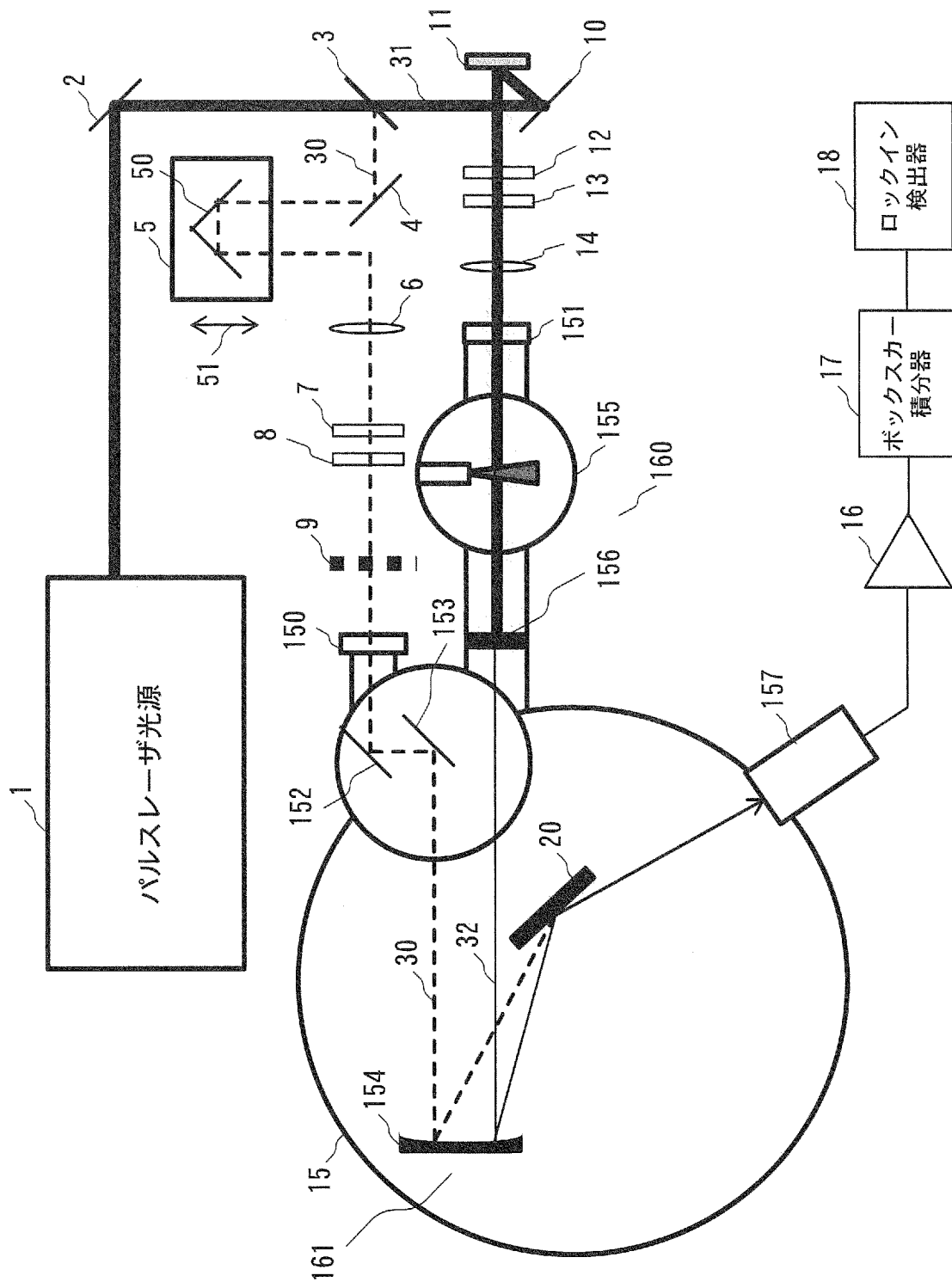
[請求項2]

請求項1記載の分光計測装置において、
前記パルスレーザ光源の繰返しパルス列の同期信号をトリガー信号として、前記検出器の出力信号を積分するように構成されたボックスカー積分器と、
前記ボックスカー積分器によって積分された信号のうち、前記チョッパーの変調周波数の信号を検出するように構成されたロックイン検出器とをさらに備えることを特徴とする分光計測装置。

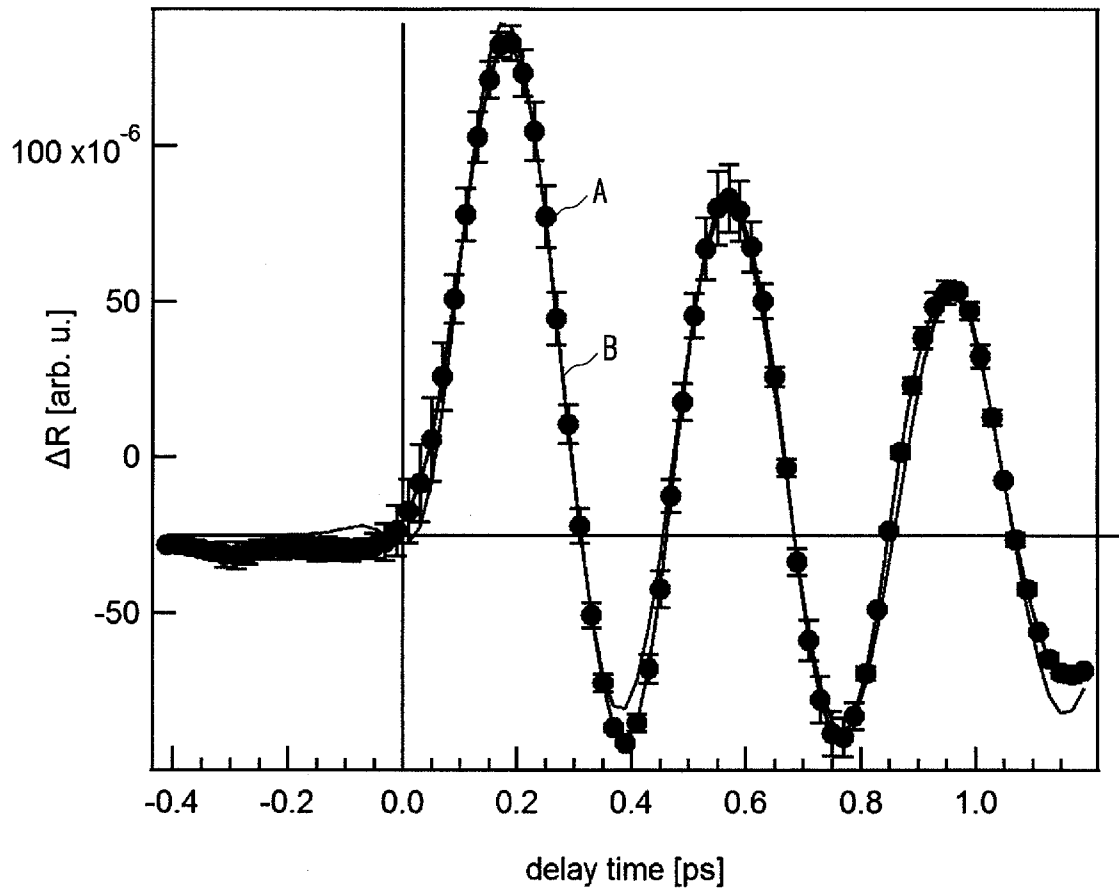
[請求項3]

請求項1または2記載の分光計測装置において、
前記波長変換器は、
容器内に希ガスが導入されるように構成された希ガス導入部と、
前記ビームスプリッタからの第2の光が前記希ガスに入射することによって発生した真空紫外光のみを通過させるように構成された金属薄膜フィルタとから構成されることを特徴とする分光計測装置。

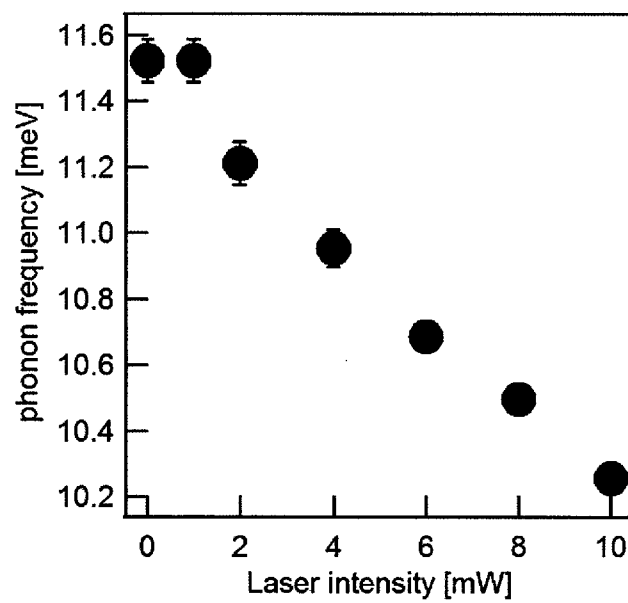
[図1]



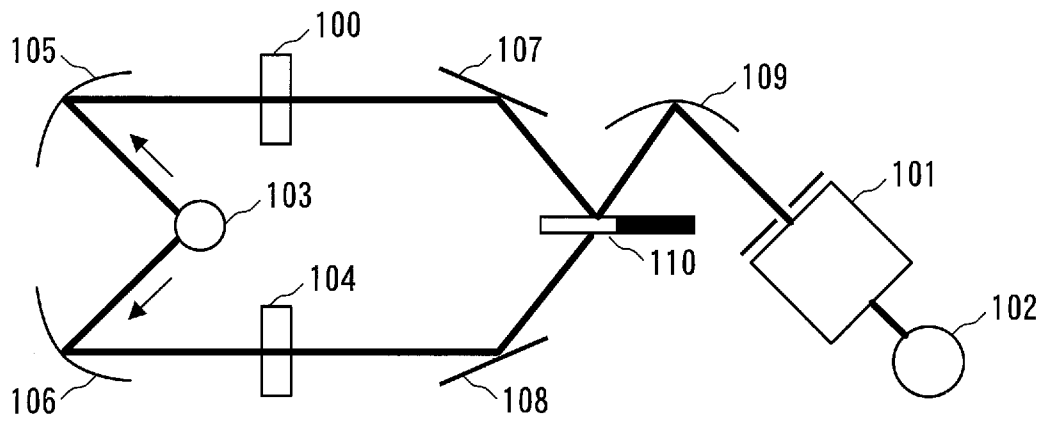
[図2]



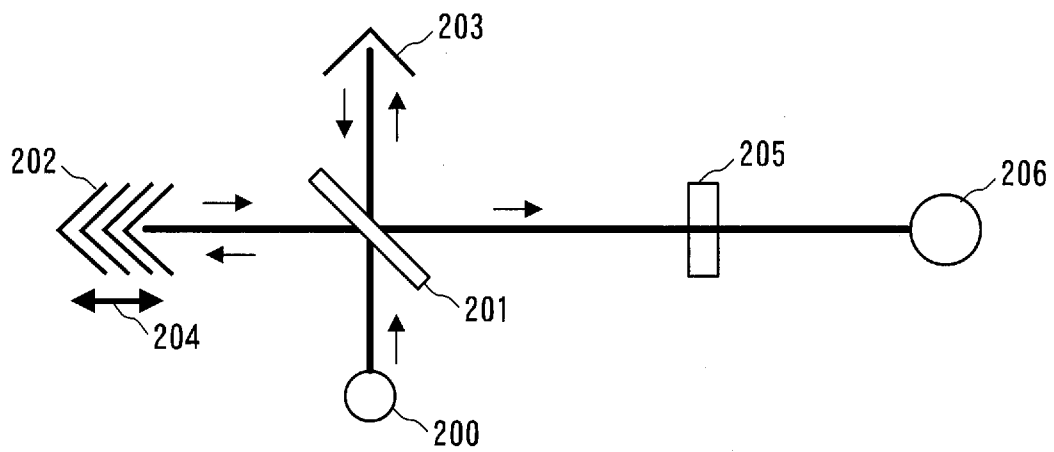
[図3]



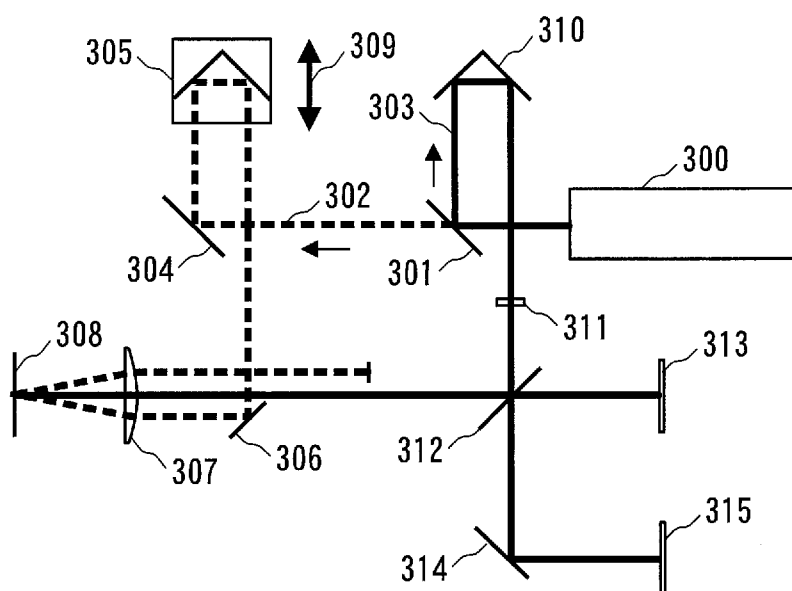
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/33 (2006.01) i; H01S 3/00 (2006.01) i; G02F 1/37 (2006.01) i
FI: G01N21/33; G02F1/37; H01S3/00 A

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)

G01N21/33; H01S3/00; G02F1/37

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CIRRI, A. et al., "Achieving Surface Sensitivity in Ultrafast XUV Spectroscopy: M2,3-Edge Reflection-Absorption of Transition Metal Oxides", The Journal of Physical Chemistry C, 28 June 2017, vol. 121, pp. 15861-15869, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05127, in particular, pp. 15862-15863, fig. 2	1, 3
Y	JP 11-511240 A (BROWN UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 28.09.1999 (1999-09-28) page 23, line 25 to page 30, line 3, fig. 1B, 2	1, 3
A	JP 2001-324477 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 22.11.2001 (2001-11-22) entire text, all drawings	1-3

☒ 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

"I" 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
23 January 2020 (23.01.2020)

Date of mailing of the international search report
04 February 2020 (04.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 9030733 B2 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 12.05.2015 (2015-05-12) entire text, all drawings	13
A	當銘賢人、外 7 名《公：注意》，サブ 10 fs 極端紫外領域高次高調波による時間分解 ARPES の実現， 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会， 17 March 2018， 2018， 19p-B301-2， entire text, all drawings, (TOUME, Kento et al., <Public : Attention>"Time-resolved ARPES based on sub-10-fs high-harmonic source in the extreme ultraviolet region", The 65th JSAP Spring Meeting, 2018)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/033652

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-511240 A	28 Sep. 1999	US 5706094 A column 6, line 45 to column 11, line 40, fig. 1A, 2 WO 1997/008536 A1 DE 19882660 B KR 10-0443856 B TW 447062 B (Family: none)	
JP 2001-324477 A	22 Nov. 2001	WO 2012/139744 A1	
US 9030733 B2	12 May. 2015	entire text, all drawings EP 2511751 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 21/33(2006.01)i; H01S 3/00(2006.01)i; G02F 1/37(2006.01)i FI: G01N21/33; G02F1/37; H01S3/00 A		
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）） G01N21/33; H01S3/00; G02F1/37		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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/JMEDPlus/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
Y	CIRRI A, et al., Achieving Surface Sensitivity in Ultrafast XUV Spectroscopy: M2,3-Edge Reflection-Absorption of Transition Metal Oxides, The Journal of Physical Chemistry C, 2017.06.28, Vol.121, pp.15861-15869, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05127 特にpp.15862-15863, Figure2	1, 3
Y	JP 11-511240 A (ブラウン ユニバーシティー リサーチ ファウンデーション) 28.09.1999 (1999-09-28) 第23頁第25行-第30頁第3行、図1B、図2	1, 3
A	JP 2001-324477 A (科学技術振興事業団) 22.11.2001 (2001-11-22) 全文、全図	1-3
A	US 9030733 B2 (Max-Planck-Gesellschaft zur Foerderung der Wissenschaften e.V.) 12.05.2015 (2015-05-12) 全文、全図	1-3
A	當銘賢人、外7名《公:注意》, サブ10f s 極端紫外領域高次高調波による時間分解ARPESの実現, 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018.03.17, 2018年, 19p-B301-2 全文、全図	1-3
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “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 23.01.2020		国際調査報告の発送日 04.02.2020
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） 横尾 雅一 2W 3716 電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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/JP2019/033652

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-511240	A	28.09.1999	US 5706094 A 第 6 コラム第 4 5 行 ー第 1 1 コラム第 4 0 行、FIG. 1A、FIG. 2	
				WO 1997/008536 A1	
				DE 19882660 B	
				KR 10-0443856 B	
				TW 447062 B	
JP	2001-324477	A	22.11.2001	(ファミリーなし)	
US	9030733	B2	12.05.2015	WO 2012/139744 A1 全文、全図	
				EP 2511751 A1	