

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5340878号
(P5340878)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.

G 0 1 J 3/36 (2006.01)
G 0 1 J 3/02 (2006.01)

F 1

G 0 1 J 3/36
G 0 1 J 3/02

C

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2009-236267 (P2009-236267)
 (22) 出願日 平成21年10月13日 (2009.10.13)
 (65) 公開番号 特開2011-39024 (P2011-39024A)
 (43) 公開日 平成23年2月24日 (2011.2.24)
 審査請求日 平成24年10月12日 (2012.10.12)
 (31) 優先権主張番号 12/541,586
 (32) 優先日 平成21年8月14日 (2009.8.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 512041089
 ローパー サイエンティフィック インコ
 ーポレイテッド
 R o p e r S c i e n t i f i c , I n
 c.
 アメリカ合衆国 08619 ニュージャ
 ージー州 トレントン クエーカーブリッ
 ジ ロード 3660
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イメージングスペクトログラフのキャリブレーションを行う方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の物理的性質と、所定数の水平面画素を有する検出器とを備え、光を水平面に分散させるように構成されたツェルニー・ターナーイメージングスペクトログラフのキャリブレーションを行う方法において、

既知のソースのスペクトルを観測するステップと、

既知の輝線波長と相対輝度とのテーブル、既知のラマン振動数と相対輝度とのテーブル、またはNIST校正輝度標準の既知の輝度スペクトルのテーブルを参照するステップと、

前記ツェルニー・ターナーイメージングスペクトログラフの物理的性質に基づくモデルパラメータにより、輝度関数を導出するステップと、

観測したスペクトルの輝度と前記輝度関数に基づき計算したスペクトルの輝度との残差を最小化する残差関数を用いて、前記モデルパラメータを精密化するステップと、を含み

前記モデルパラメータは、ミラーの焦点距離 (f)、第1の集束ミラーとコリメータミラーとの間の挾角 (θ)、および像面への傾斜 (φ) を含む、方法。

【請求項 2】

前記ツェルニー・ターナーイメージングスペクトログラフは焦点面アレイ検出器を備える、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

スペクトルを観測するステップは、水平面画素数と常に同数の観測物を測定するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記残差関数は、前記残差を最小化する前記モデルパラメータを得るために解かれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記輝度関数は波長対輝度の相関関係を表す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記既知のソースは、輝線ソースと、以前にキャリブレーションを行ったラマンスペクトルと、NIST 校正輝度標準のスペクトルとから選択される、請求項 1 に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学スペクトログラフ、特に焦点面アレイ検出器を備えた光学スペクトログラフのキャリブレーションを行う方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スペクトログラフは、入射スリットで集束された光を出口焦点面に向かって空間的に分散させる。この光は、出口焦点面において検出器によって検出され得る。分散した光の様々な波長成分について、出口焦点面におけるその空間的位置がある程度正確に分かっている場合、スペクトログラフのキャリブレーションが行われる。焦点面アレイ検出器を備えたスペクトログラフのキャリブレーションは、既知の複数の発光波長を有する光源を入射スリットの前に配置し、回折格子を所定の角度だけ回転させ、検出器が照射されるアレイの位置を記録することにより行われる。 20

【0003】

従来のキャリブレーション方法は、ユーザ側に素養があると想定しており、ユーザ入力をかなり必要とし、スペクトル領域におけるキャリブレーションの正確さについて、限られたフィードバックしか供給しない。加えて、従来のルーチンでの正確さは、波長空間のキャリブレーションを定量化した結果（たとえば、波長対検出器画素の座標の直接的な相関関係）として所定の回折格子角度で観測される輝線（本明細書において、「観測物」と呼ぶ）の数によって部分的に制限される。さらに、ユーザがキャリブレーションの行われていない機器でデータ収集を行うことも容易に起こる。最良の場合でも、取得後のスペクトルのキャリブレーションは面倒であるし、最悪の場合には、データは無効であり、実験を繰り返さなければならない。本分野の特許および出版物は、特許文献 1 乃至 5 である。特許文献 1 には、分光輝度計の波長及び感度の校正について記載されている。特許文献 2 には、分光感度の波長シフト補正方法について記載されている。特許文献 3 には、波長のキャリブレーションの最適化について記載されている。特許文献 4 には、多点での波長キャリブレーションについて記載されている。特許文献 5 には、分光装置の波長校正方法について記載されている。本明細書に引用される参照文献はすべて、参照として援用される。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 7,339,665 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6,876,448 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6,700,661 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 6,362,878 号明細書

【特許文献 5】米国特許出願公開第 2006/0290929 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

したがって、光学スペクトログラフの改善されたキャリブレーション方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

光学スペクトログラフ、特に焦点面アレイ検出器を備えた光学スペクトログラフのキャリブレーションを行う方法を開示する。本方法は、既知のソース（たとえば、輝線ソース）について観測したスペクトル、以前にキャリブレーションを行ったラマンスペクトルもしくは蛍光スペクトル、またはNIST校正輝度標準のスペクトルを検出するステップと、既知の輝線波長と相対輝度とのテーブル、既知のラマン振動数と相対輝度とのテーブル、またはNIST校正輝度標準の既知の輝度スペクトルのテーブルを参照するステップと、観測したスペクトルに近似させるために、スペクトログラフの物理的性質に基づき機器パラメータのスペクトログラフモデルを導出するステップと、アレイ検出器の各画素のスペクトル輝度を与えるモデルスペクトログラフパラメータに基づき輝度関数を形成するステップと、観測したスペクトル輝度と輝度関数に基づき計算したスペクトル輝度との残差を最小にする残差関数を用いて、スペクトログラフモデルパラメータを精密化するステップと、を含む。一実施形態において、光学スペクトログラフは焦点面アレイ検出器を備える。

10

【0007】

他の実施形態において、観測したスペクトルを検出するステップは、水平面画素数と常に同数の観測物を測定するステップを含む。

20

他の実施形態において、スペクトログラフモデルパラメータを精密化するステップは、輝度空間で機能する関数フィッティング法を使用することを含む。

【0008】

他の実施形態において、スペクトログラフ可変モデルパラメータは、スペクトログラフ焦点距離と、挾角と、検出器の傾斜角度とを含む。

他の実施形態において、残差関数は、観測したスペクトルにおける残差を最小にするモデルパラメータを得るために解かれる。

【0009】

他の実施形態において、輝度関数は波長と画素位置との相関関係を表す。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】イメージングスペクトログラフの概略図。

【図2】図1の像面の拡大図。

【図3】イメージングスペクトログラフのキャリブレーションを行う方法の一例を示すフローチャート。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明を、以下の図面と共に説明する。図面において、類似した参照番号は類似した要素を示す。

40

光学スペクトログラフ、特に焦点面アレイ検出器を備えた光学スペクトログラフのキャリブレーションを行う方法を開示する。本方法は、既知のソースのスペクトルを検出するステップと、既知の波長と既知の相対輝度とのテーブルを参照するステップと、観測したスペクトルに近似させるために、スペクトログラフの物理的性質に基づきスペクトログラフモデルを導出するステップと、を含む。本方法では、非線形最適化法により理論モデルパラメータを精密化することにより、続くスペクトル取得のキャリブレーション用のモデル化スペクトログラフを最もよく説明する一式の物理モデルパラメータを生成する反復処理において、観測したスペクトルと計算したスペクトルとの残差を最小にする。

【0012】

物理的な機器について最もよく説明するモデルパラメータを決定するステップは、観測

50

物の数が検出器の水平面内の画素数と常に等しい輝度空間において働く、関数フィッティング法を用いて行われる。画素数（数百から数千）は可変モデルパラメータの数（1桁）よりも常に大きいため、観測したスペクトルのより正確なモデル化が可能になる。これは、最大の観測物数が1つのスペクトルにおいて観測される輝線の数と等しい、従来の方法とは異なる。結晶構造モデル化の分野で用いられる同様の方法として、リートベルト（Rietveld）精密化法がある。これについては、米国特許出願第7,184,517号明細書を参照されたい。リートベルト法および本方法のいずれも、輝度空間を通じて精密化を行う。いずれの方法も同様の理由、すなわち可変パラメータに対する観測物の数を最大にするために精密化を行う。

【0013】

10

機器により（スペクトログラフの焦点面に置かれたアレイ検出器によって取得されるものとして）測定されるスペクトル全体を説明する、輝度関数が導出される。輝度関数は、スペクトログラフをモデル化するために用いられる数々のパラメータを含む。たとえば3つのこのようなパラメータは、検出器画素幅、散乱度、および回折格子の溝間隔であってもよい。残差関数は、輝度関数を用いて各画素で計算した輝度と、観測した実際の輝度との輝度差に関係する。残差関数がモデルパラメータに対して最小にされることにより、計算したスペクトルと観測したスペクトルとの間の残差を低減する一式のモデルパラメータが与えられる。計算したモデルパラメータを輝度関数に挿入した場合、輝度関数は、その後スペクトロメータで行う測定の補正に用いられる波長対画素の相関関係を含む。

【0014】

20

開示の方法によると、典型的には、特定の機器に対し従来方法よりも1桁分よいキャリブレーションを行える。

図1は、イメージングスペクトログラフの概略図である。図に示す要素は、以下のように定義される。

【0015】

図に示すイメージングスペクトログラフの光路については、以下のテーブルに挙げた物理的要素の点から説明する。入射スリットESへの入射光は、回折格子Gに対し焦点距離fを有するコリメータミラーM1によって平行にされる。回折格子Gからの散乱光線は、焦点距離fを有する集束ミラーM2で反射され、像面IPにおいて入射スリットの波長分散像が形成される。

30

【0016】

像面IPにおいて形成された像は、一式の機器パラメータによりモデル化される。コリメータミラーM1からの平行光は、回折法線に対して角度 α をなす。回折格子角度 θ は、スペクトログラフを二分する線と回折法線とに対して測定される。中心散乱波長 λ_c を有する回折格子Gによって散乱された光は、回折法線に対して角度 β をなし、IPの中心に入射する。および β を関連させた角度は挿角 γ として、 $\gamma = \alpha + \beta$ で表される。 λ_c 以外の波長で散乱された光は γ' と表され、回折法線に対して角度 γ' をなし、角度 γ とは角度 γ' だけ異なる。以下の数式1で示されるように、角度 γ は検出器画素座標n、画素幅x、IP角度 θ 、およびミラー焦点距離fに関係する。

【0017】

40

物理的要素：

- ES：入射スリット
- M1：コリメータミラー
- M2：集束ミラー
- G：回折格子
- IP：像面
- 精密化法に関する機器パラメータ
 - ：入射光の角度
 - ：回折格子角度
 - ：挿角*

50

：中心散乱角度
 '：分散した散乱角度
 : 中心散乱光と分散光との角度
 : 像面の角度 *
_c : 中心散乱光波長
 ' : 画素座標 n における散乱光波長
 f : 機器焦点距離 *
 n : 検出器画素座標数
 x : 検出器画素幅

アスタリスク (*) 付きの項目は、輝度関数の可変モデルパラメータを示す。これは以下の数式 2 で表され、精密化法で調整される。 10

【0018】

キャリブレーション方法の一例では、非線形最適化法を用いて、ツェルニー (Czerny) - ターナー (Turner) イメージングスペクトログラフの一般化モデルを精密化する処理を適用する。スペクトログラフモデルパラメータは、機器の物理的性質、たとえばミラーの焦点距離 (f)、第 1 の集束ミラーとコリメータミラーとの間の挾角 () 、および像面に対する傾斜 () に関連する。分散光の波長 (') と画素座標 (n) との関係は、数式 1 で導かれる。計算したスペクトル輝度と観測したスペクトル輝度との最もよい一致が見られるまで、非線形最適化法を用いて特定のモデルパラメータ (たとえば、 f , , ,) を変化させる。 20

【0019】

【数1】

$$(1) \quad \lambda'(n, \psi; f\gamma\delta) = \left(\frac{d}{m} \right) \left\{ \sin\left(\psi - \frac{\gamma}{2}\right) + \sin\left(\psi + \frac{\gamma}{2} + \xi\right) \right\}$$

ここで: $\psi_i = \sin^{-1} \left(\frac{m\lambda_i}{2d \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \right)$ かつ $\xi = \tan^{-1} \left(\frac{nx \cos \delta}{f + nx \sin \delta} \right)$ 30

【0020】

特定の回折格子角度 ψ_j のスペクトログラフの焦点面に配置したアレイ検出器により取得したスペクトル全体を説明する輝度関数が導出される。数式 2 に示した輝度関数は、スペクトログラフについて説明する上述の物理モデルパラメータをすべて含んでいる。輝度関数で用いられる波長 (λ_i) および相対輝度 (I_{rel_i}) は、既知のソースの波長および相対輝度に対応し、ルックアップテーブルに格納される。

【0021】

【数2】

$$(2) \quad I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f\gamma\delta)) = I_o + \sum_{i=1}^n I_{rel_i} e^{-(\lambda'(n) - \lambda_i)^2 / 2\sigma^2}$$

【0022】

ここで、 σ は観測したスペクトル特性の FWHM であり、 λ_i はルックアップテーブルにおける第 i 番目のスペクトル特性の波長であり、 I_{rel_i} はルックアップテーブルにおける第 i 番目のスペクトル特性の相対輝度である。

【0023】

モデルパラメータを変化させると、輝度関数全体が影響を受けるため、計算したスペクトル特徴のすべてのピーク位置も同様に影響を受ける。この点から、観測したスペクトル全体を利用してスペクトログラフのキャリブレーションを行う方法が実現される。

【0024】

数式3に示す残差関数 d_k は、計算したスペクトルと観測したスペクトルとの輝度差に関連し、特定の回折格子角度 ψ_j において、アレイ検出器の各画素 k について評価が行われる。

【0025】

【数3】

$$(3) \quad d\beta_k = I_{obs} - I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f\gamma\delta))$$

$$\text{ここで: } d\beta_k = A_{kl} d\phi$$

【0026】

精密化の反復毎に、 d_k を最小にすべくモデルパラメータを調整する量および方向を計算する必要がある。数式4に示す輝度関数のヤコビ行列 $A_{k,1}$ は、すべての可変モデルパラメータについて導出され、検出器アレイ内のすべての画素を通じて評価が行われた。

【0027】

【数4】

$$(4) \quad A_{kl} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial f} \right)_{n_1} & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \gamma} \right)_{n_1} & \dots & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \phi} \right)_{n_1} \\ \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial f} \right)_{n_2} & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \gamma} \right)_{n_2} & \dots & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \phi} \right)_{n_2} \\ \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial f} \right)_{n_k} & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \gamma} \right)_{n_k} & \dots & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \phi} \right)_{n_k} \end{vmatrix}$$

$$\text{ここで: } I_{calc} = I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f\gamma\delta))$$

【0028】

最後に、数式3の残差関数は、数式5に示す反復毎に、モデルパラメータに必要な調整を与える d について解かれる。

【0029】

10

20

30

40

【数5】

$$(5) \quad \begin{bmatrix} df \\ d\gamma \\ \vdots \\ d\phi \end{bmatrix} = \left(A'_{kl} \cdot A_{kl} \right)^{-1} A'_{kl} \begin{bmatrix} \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_1)) \\ \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_2)) \\ \vdots \\ \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_k)) \end{bmatrix}$$

ここで: $\Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_1)) = I_{obs} - I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f\gamma\delta))$ 10

【0030】

得られた輝度関数は、後に行うスペクトル測定のキャリブレーション用に抽出される波長対検出器画素の相関関係を非明示的に含む。さらに、観測したスペクトルを任意の回折格子角度でモデル化するために用いられる正確なモデルパラメータが決定される。

【0031】

スペクトログラフの回折格子を異なる角度だけ移動させることで異なる波長範囲の標準化を可能とするした場合、機械駆動系の不確定要素のために、既知の中心波長（数式1の_c）の精度が低減される。さらに、精密化処理は計算した中心波長を変化させ、中心波長は、各精密化サイクル後に補正される必要がある。この問題は、物理的な回折格子角度の決定（したがって、中心波長_cの決定）を行う探索処理／マッチング処理によって回避される。 20

【0032】

探索処理／マッチング処理において、輝度関数（数式2）は、スペクトログラフによってアクセス可能な波長空間全体を張る正規直交ベクトルとして扱われる。特定の回折格子角度_jに対して正規化を行うと、輝度関数は数式6のように導かれる。

【0033】

【数6】

$$(6) \quad I_o + \sum_{i=1}^n I_{rel_i} e^{-(\lambda'(n) - \lambda_i)^2 / 2\sigma^2} \Rightarrow |I\rangle_{\psi_j}$$

ここで: $\langle I_{\psi_j} | I_{\psi_j} \rangle = 1$
 $\langle I_{\psi_j} | I_{obs} \rangle = P(\psi)$ 30

【0034】

輝度関数と観測したスペクトルとの内積は、所与の回折格子角度_jでの確立Pを表す。この演算は考えられる回折格子角度の全範囲にわたり行われ、最も可能性の高い回折格子角度を中心とする確率分布が得られる。回折格子角度_jの最確値が取得され、この値がモデルにおいて更新される。 40

【0035】

図3は、上記の方法の一例を示すフローチャートである。精密化処理と共に進行なわれる手順を破線で示す。精密化の開始前に、デフォルト・モデルパラメータをスペクトロメータのファームウェアまたはロックアップテーブルから読み出し（10）、現在の回折格子角度を取得し（20）、輝線テーブルまたはキャリブレーション済みのスペクトルを読み込む（30）。この処理で最初のステップとして、輝度関数の構築を行う（40）。このステップは、数学的には、先に導出した数式1および数式2に対応する。次にスペクトル 50

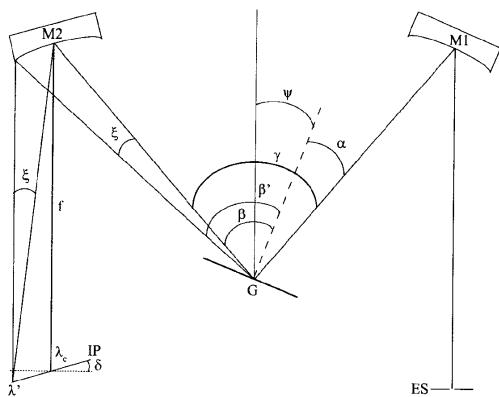
を取得する（50。精密化処理群（破線）の外に隣接した処理ブロックとして示す）。その後、残差関数の計算を行う（60）。残差関数から、モデルパラメータを調整する大きさおよび方向を決定する（70）。調整（数式4と数式5）後、全体的なフィッティング精度を決定するために確認を行う（80, 85）。この時点において、最も一致が見られた一式のモデルパラメータで精密化処理を終了して（100）スペクトログラフのキャリブレーションを更新する（110）か、あるいはモデルパラメータを更新して（90）精密化処理を探索処理／マッチング処理まで継続させる（95）。このステップ95は、精密化処理時のモデルパラメータの変化に伴い、計算した中央散乱波長が変化することに対する補償として追加される。ステップ95に続き、精密化された回折格子角度を決定し、輝度関数を再構築し、処理を繰り返す。

10

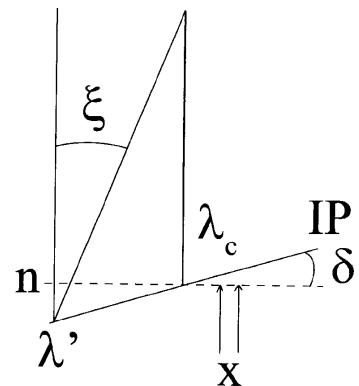
【0036】

本発明について、特定の実施形態を参照しながら詳細に説明してきたが、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、様々な変更および修正が可能であることを当業者には理解されたい。

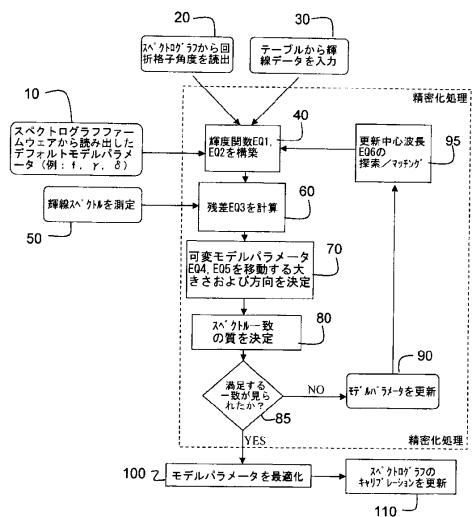
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ジェイソン マクルーア

アメリカ合衆国 01720 マサチューセッツ州 アクトン アバロン ドライブ 5223

審査官 高 場 正光

(56)参考文献 国際公開第98/053284 (WO, A1)

特開平08-210915 (JP, A)

特開平06-082307 (JP, A)

特開昭63-249028 (JP, A)

特開2009-052978 (JP, A)

特開2000-241245 (JP, A)

RAKESTRAW,D.J. , "Use of a charge-coupled device camera for broadband coherent anti-Stokes Raman scattering measurements" , APPLIED OPTICS , 1989年10月 1日 , Vol.28, No.19 , pp.4116-4120

OHNO,N 他 , "Validity of Electron Temperature Measurement by Using Boltzmann Plot Method in Radio Frequency Inductive Discharge in the Atmospheric Pressure Range" , Plasma and Fusion Research , 2006年 , Volume 1 , Article 028, 9p.

CHO,J. , "Wavelength Calibration Method for a CCD Detector and Multichannel Fiber-Optic Probes" , APPLIED SPECTROSCOPY , 1995年 , Vol.49, No.12 , pp.1841-1845

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G01J3/00 - 3/52

G01N21/00 - 21/83