(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
2016 年 6 月 9 日(09.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/088574 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/64 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082604

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)

(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 2014-243643 2014 年 12 月 2 日(02.12.2014) JP

(71) 出願人: 浜松ホトニクス株式会社(**HAMAMATSU PHOTONICS K.K.**) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ Shizuoka (JP).

(72) 発明者: 鈴木 健吾(**SUZUKI Kengo**); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 井口 和也(**IGUCHI Kazuya**); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

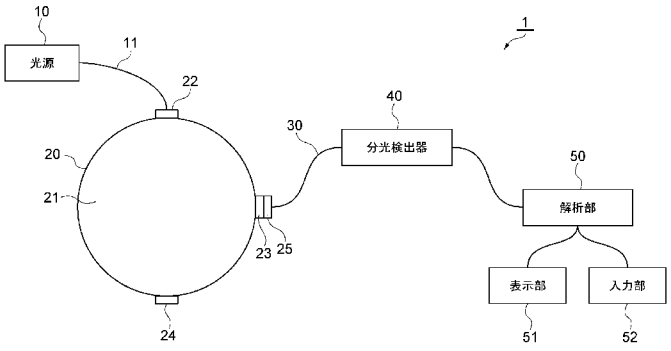
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: SPECTROMETRY DEVICE AND SPECTROMETRY METHOD

(54) 発明の名称 : 分光測定装置および分光測定方法



10 Light source
40 Spectroscopic detector
50 Analysis unit
51 Display unit
52 Input unit

(57) **Abstract**: This spectrometry device (1) is provided with: a light source (10); an integrator (20); a spectroscopic detector (40); and an analysis unit (50). The integrator (20) is provided with: an internal space (21) in which an object to be measured is disposed; a light input unit (22) which inputs light into the internal space (21); a light output unit (23) which outputs light from the internal space (21); a sample attachment unit (24) for attaching the object to be measured; and a filter attachment unit (25) for attaching a filter unit. The filter unit is provided with a transmission spectrum with which the attenuation factor of excitation light is greater than the attenuation factor of up-conversion light, and attenuates the light outputted from the light output unit (23). The analysis unit (50) analyses, on the basis of transmission spectrum data and spectroscopic spectrum data acquired by the spectroscopic detector (40), the light-emission efficiency of the object to be measured. As a result, a spectrometry device and a spectrometry method are achieved which are capable of measuring up-conversion-light generation efficiency with ease.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/088574 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

分光測定装置１は、光源１０、積分器２０、分光検出器４０および解析部５０を備える。積分器２０は、測定対象物が配置される内部空間２１と、光を内部空間２１に入力する光入力部２２と、内部空間２１から光を出力する光出力部２３と、測定対象物を取り付ける試料取付部２４と、フィルタ部を取り付けるフィルタ取付部２５と、を有する。フィルタ部は、励起光に対する減衰率がアップコンバージョン光に対する減衰率より大きい透過スペクトルを有し、光出力部２３から出力される光を減衰させる。解析部５０は、分光検出器４０により取得された分光スペクトルデータ及び透過スペクトルデータに基づいて測定対象物の発光効率を解析する。これにより、アップコンバージョン光発生効率を容易に測定することができる分光測定装置および分光測定方法が実現される。

明　細　書

発明の名称 ： 分光測定装置および分光測定方法

技術分野

[0001] 本発明の一側面は、分光測定装置および分光測定方法に関するものである。

背景技術

[0002] 積分器および分光検出器を用いて測定対象物の発光効率等を測定する分光測定技術が知られている。積分器は、測定対象物が配置される内部空間と、光源から出力された光を内部空間に入力する光入力部と、内部空間から被測定光を外部へ出力する光出力部とを有する。積分器の内部空間は、例えば球形状であり、反射率が高く且つ拡散性が優れた内壁面により覆われている。或いは、積分器の内部空間は例えば半球形状であり、この場合、半球部の内壁は、反射率が高く且つ拡散性が優れた壁面となっており、平面部は、反射率が高い平坦なミラーとなっている。

[0003] 積分器は、光源から出力される励起光を光入力部から内部空間に入力して、その励起光を内部空間内で多重拡散反射させることができる。また、積分器は、内部空間に配置された測定対象物に励起光が照射されたことにより生じた発生光（例えば蛍光等）をも内部空間内で多重拡散反射させることができる。そして、積分器は、内部空間から光出力部を経て外部へ被測定光を出力する。被測定光は励起光および／または発生光である。

[0004] 分光検出器は、積分器から外部に出力された被測定光を分光してスペクトルデータを取得する。分光検出器は、グレーティングやプリズム等の分光素子によって被測定光を各波長成分に分光し、その分光した各波長の光の強度を光センサにより検出する。この光センサは、複数の受光部が１次元配列されたもので、各波長に対応する受光部により当該波長成分の光の強度を検出することで、被測定光のスペクトルデータを取得することができる。そして、このスペクトルデータを解析することで、測定対象物の発光の角度特性等

に依存することなく、測定対象物の発光効率等を測定することができる。

[0005] 積分器を用いた分光測定技術における測定対象物として、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）材料や蛍光材料が挙げられる。また、測定対象物の形態は、溶液、薄膜および粉末など任意である。このような測定対象物では、発光量子収率（内部量子効率）の評価が重要である。発光量子収率は、測定対象物により吸収された励起光のフォトン数に対する測定対象物で生じた発生光のフォトン数の比である。積分器を用いた分光測定技術は、測定対象物の発光量子収率を評価する際に好適に用いられる。

[0006] このような分光測定技術を用いてアップコンバージョン発光材料の研究が行われている（非特許文献１参照）。アップコンバージョン発光現象では、励起光の波長より短い波長の光（アップコンバージョン光）が発生する。アップコンバージョンは、多光子吸収や第二次・第三次高調波発生などの非線形光学現象、希土類元素の多段階励起現象、三重項ー三重項消滅（triplet-triplet annihilation; TTA）を基盤とする現象などにより起きる。

[0007] 非特許文献１に記載された分光測定技術では、積分器と分光検出器との間の光路上に励起光測定時とアップコンバージョン光測定時とで互いに異なる透過特性を有するフィルタを配置して、測定対象物であるアップコンバージョン発光材料の発光効率を測定する。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Sven H. C. Askes et al., "Activation of a Photodissociative Ruthenium Complex by Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Liposomes", Angewandte Chemie International Edition, Volume 53 Issue 4 (2014) pp.1029-1033

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者は、アップコンバージョン発光効率測定が以下のような問題を有

していることを見出した。

[0010] アップコンバージョン光を発生させる為には、測定対象物に照射する励起光の強度密度を高める必要がある。一方、アップコンバージョン発光効率が小さいことから、吸収された励起光強度およびアップコンバージョン光強度の双方を取得する必要がある発光量子収率（内部量子効率）などの評価を行う場合、高強度の励起光により分光検出器が飽和することがあり、発光量子収率などを算出できないことがある。

[0011] また、アップコンバージョン発光材料の中には、照射する励起光の強度密度を高くすると発光量子収率も上がる材料がある。そのような材料では、高強度のアップコンバージョン光により分光検出器が飽和することがあり、発光量子収率などを評価できないことがある。

[0012] 非特許文献１に記載されたアップコンバージョン発光効率測定技術は、このような問題を解消し得るものであると考えられる。しかし、積分器と分光検出器との間の光路上に励起光測定時とアップコンバージョン光測定時とで互いに異なる透過特性を有するフィルタを交換して配置する必要があることから、積分器から出力される光を分光検出器により１度で測定することができず、測定の手間がかかり、測定時間が長くなる。また、励起光測定時とアップコンバージョン光測定時とで互いに異なる測定条件となることから、測定対象物の発光効率の測定の精度が悪くなる可能性がある。

[0013] 本発明の一側面は、上記問題点を解消する為になされたものであり、アップコンバージョン光発生効率を容易に測定することができる分光測定装置および分光測定方法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

[0014] 本発明の一側面による分光測定装置は、励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する測定対象物の発光効率を測定する装置であって、（１）測定対象物が配置される内部空間と、外部から励起光を内部空間に入力する光入力部と、内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器と、（２）励起光に対する減衰率がアップコンバージョン光に対する減衰率

より大きい透過スペクトルを有し、光出力部から出力される光を透過スペクトルに従って減衰させるフィルタ部と、（３）フィルタ部により減衰されて出力される光を分光して分光スペクトルデータを取得する分光検出器と、（４）透過スペクトルデータ及び分光スペクトルデータに基づいて、測定対象物の発光効率を解析する解析部と、を備える。

[0015] 本発明の一側面による分光測定方法は、測定対象物が配置される内部空間と、外部から励起光を内部空間に入力する光入力部と、内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器を用いて、励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する測定対象物の発光効率を測定する方法であって、（１）測定対象物が配置される内部空間と、外部から励起光を内部空間に入力する光入力部と、内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器を用い、（２）励起光を積分器の光入力部から内部空間に入力させ、（３）励起光に対する減衰率がアップコンバージョン光に対する減衰率より大きい透過スペクトルを有するフィルタ部により、光出力部から出力される光を透過スペクトルに従って減衰させ、（４）分光検出器により、フィルタ部により減衰されて出力される光を分光して分光スペクトルデータを取得し、（５）解析部により、透過スペクトルデータ及び分光スペクトルデータに基づいて、測定対象物の発光効率を解析する。

発明の効果

[0016] 本発明の一側面によれば、アップコンバージョン光発生効率を容易に測定することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、分光測定装置１の構成を示す図である。

[図2]図２は、積分器２０のフィルタ取付部２５に取り付けられるフィルタ部の透過スペクトルの例を示す図である。

[図3]図３は、積分器２０のフィルタ取付部２５に取り付けられるフィルタセット６０の例を示す図である。

[図4]図４は、測定対象物の発光量子収率を評価する手順を説明するフローチ

ャートである。

[図5]図５は、ステップＳ１４で補正された後の分光スペクトル$S_{R1}(\lambda)$、および、ステップＳ１７で補正された後の分光スペクトル$S_{S1}(\lambda)$の例を示す図である。

[図6]図６は、分光測定装置２の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、添付図面を参照して、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。本発明は、これらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0019] 図１は、分光測定装置１の構成を示す図である。分光測定装置１は、光源１０、入力用ライトガイド１１、積分器２０、出力用ライトガイド３０、分光検出器４０、解析部５０、表示部５１および入力部５２を備える。

[0020] 光源１０は、積分器２０の内部空間２１に入力するべき光を出力する。光源１０が出力する光は、既知のスペクトルを有し装置全体の感度校正を行なうための標準光、および、積分器２０の内部空間２１に配置される測定対象物に照射されるべき励起光、等である。光源１０が出力する励起光は、測定対象物においてアップコンバージョン発光現象を発現させることができる波長とされる。光源１０が出力する光の波長は、可変であってもよい。光源１０は、例えば波長９８０ｎｍのレーザ光を出力するレーザーダイオードである。また、光源１０は、ＮＤフィルタやリレー光学系を含んでいてもよい。入力用ライトガイド１１は、光源１０から出力された光を積分器２０の光入力部２２へ導く。

[0021] 積分器（光積分器）２０は、測定対象物が光学的に配置される内部空間２１と、光源１０から出力されて入力用ライトガイド１１により導かれた光（入力光）を内部空間２１に入力する光入力部２２と、内部空間２１から光（出力光）を外部へ出力する光出力部２３と、測定対象物を取り付ける試料取

付部２４と、フィルタ部を取り付けるフィルタ取付部２５と、を有する。内部空間２１は、球形状であり、反射率が高く且つ拡散性が優れた内壁面により覆われている。試料取付部２４は、光入力部２２を経て内部空間２１に入力された光が入射する位置に測定対象物を配置する。フィルタ取付部２５は、光出力部２３に設けられ、光出力部２３から出力される光を減衰させるフィルタ部を配置する。

[0022] 積分器２０は、光源１０から出力される光を光入力部２２から内部空間２１に入力して、その光を内部空間２１内で多重拡散反射させることができる。また、積分器２０は、内部空間２１に配置された測定対象物で生じた発生光（本実施形態ではアップコンバージョン光）をも内部空間２１内で多重拡散反射させることができる。そして、積分器２０は、内部空間２１から光出力部２３を経て外部へ被測定光を出力する。被測定光は、光源１０から内部空間２１に入力された光、および／または、測定対象物で生じたアップコンバージョン光である。

[0023] 試料取付部２４には、励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する測定対象物を保持した試料容器が取り付けられる。例えば、測定対象物が液体である場合、光を透過する透明材料（例えば、石英ガラスやプラスチックなど）で構成される溶液サンプル用セルが試料容器として試料取付部２４に取り付けられる。また、測定対象物が粉末や薄膜などの固体である場合、光を透過する透明材料（例えば、石英ガラスやプラスチックなど）または金属で構成される固体サンプル用セルや固体サンプル用容器が試料容器として試料取付部２４に取り付けられる。

[0024] なお、測定対象物は、積分器２０の内部空間２１に完全に配置されることに限らず、測定対象物の一部が積分器２０の内部空間２１に配置されていればよい。試料取付部２４に取り付けられた光学アタッチメントを用いて、積分器２０の内壁外に配置された試料を積分器２０の内部空間２１に光学的に配置してもよい。

[0025] 出力用ライトガイド３０は、積分器２０の光出力部２３から出力されてフ

ィルタ部により減衰された光を分光検出器４０へ導く。分光検出器４０は、出力用ライトガイド３０により導かれた光を受光して、その光を分光してスペクトルデータを取得する。分光検出器４０は、グレーティングやプリズム等の分光素子によって入力光を各波長成分に分光し、その分光した各波長の光の強度を光センサにより検出する。この光センサは、複数の受光部が１次元配列されたもので、各波長に対応する受光部により当該波長成分の光の強度を検出することで、被測定光のスペクトルデータを取得することができる。

[0026] 例えば、分光検出器４０の光センサは、シリコン基板上に形成されたＣＣＤリニアイメージセンサやＣＭＯＳリニアイメージセンサであり、波長３５０ｎｍ～１１００ｎｍの光に対して感度を有する。また、例えば、分光検出器４０の光センサは、ＩｎＧａＡｓリニアイメージセンサであり、波長９００ｎｍ～１６５０ｎｍの光に対して感度を有する。分光検出器４０は、測定時間（露光時間）を可変に設定することができるのが好適であり、光センサの感度に応じて露光時間を適切に設定するのが好適である。

[0027] 解析部（アナライザ）５０は、分光検出器４０により取得されたスペクトルデータを入力して、このスペクトルデータを解析する。解析内容については後述する。解析部５０は、入力したスペクトルデータや解析結果等を記憶する記憶部（ストレージ）を含む。また、解析部５０は、光源１０および分光検出器４０を制御してもよい。解析部５０は、プロセッサおよびメモリを備えるコンピュータである。解析部５０は、プロセッサにより、各種解析および制御を実行する。このようなコンピュータとしては、例えばパーソナルコンピュータやタブレット端末などがある。また、解析部５０は、表示部５１および入力部５２とともに一体とすることができる。

[0028] 表示部（ディスプレイ）５１は、解析部５０が入力したスペクトルデータを表示し、また、解析部５０による解析結果を表示する。入力部５２は、例えばキーボードやマウスなどであり、分光測定装置１を用いて分光測定を行なう操作者からの入力指示を受け付け、その入力情報（例えば測定条件や表

示条件など）を解析部５０に与える。

[0029] 図２は、積分器２０のフィルタ取付部２５に取り付けられるフィルタ部の透過スペクトルの例を示す図である。このフィルタ部の透過特性は、励起光波長域（９８０ｎｍを含む波長域）での減衰率が、アップコンバージョン光波長域での減衰率より大きい。フィルタ部は、このような透過スペクトルに従って、光出力部２３から出力される光を減衰させる。このフィルタ部は、例えば、励起光およびアップコンバージョン光のうち長波長側の励起光を選択的に減衰させる第１フィルタと、励起光およびアップコンバージョン光の双方を減衰させる第２フィルタと、を含んで構成され得る。

[0030] 第１フィルタは、ショートパスフィルタまたはバンドパスフィルタであってもよい。第２フィルタは、ＮＤフィルタであってもよいし、光反射物質で構成されたものであってもよい。後者の場合、光反射物質として、積分器２０の内壁面に設けられる反射率が高く且つ拡散性が優れた材料であるスペクトラロン（登録商標）を用いることができる。スペクトラロンは、可視域から近赤外域までの広い波長域に亘って略一定の反射率を有する。スペクトラロンをシート状にしたスペクトラロンフィルタを第２フィルタとして用いることができる。このようなスペクトラロンフィルタは、第２フィルタとして用いられるだけでなく、積分器２０の内壁面の一部として光を拡散反射させるものとしても用いられ得る。つまり、第２フィルタは、積分器２０の内壁面に設けられた光反射物質と同じ材料で構成されてもよい。

[0031] 積分器２０のフィルタ取付部２５は、図２に示されるような透過スペクトルを有するフィルタ部の他、他の透過スペクトルを有するフィルタと、光路上で交換自在であるのが好適である。図３は、積分器２０のフィルタ取付部２５に取り付けられるフィルタセット６０の例を示す図である。このフィルタセット６０は、図２に示されるような透過スペクトルを有するフィルタ部６１と、励起光およびアップコンバージョン光のうち励起光を選択的に減衰させるショートパスフィルタ６２と、開口部（フィルタ無し）６３と、を並列に配置したものである。フィルタ取付部２５においてフィルタセット６０

をスライドさせることで、開口部６３または何れかのフィルタを光路上に配置することができる。なお、フィルタセット６０は、フィルタ部６１とショートパスフィルタ６２と開口部６３とが円周上に配置され、回転することで、開口部６３または何れかのフィルタを光路上に配置することができる構成としてもよい。

[0032] なお、フィルタ取付部２５およびフィルタセット６０は、積分器２０の光出力部２３に設けられてもよいし、また、分光検出器４０の光入力部に設けられてもよく、積分器２０の光出力部２３と分光検出器４０の光入力部との間の光路上に設けられていればよい。

[0033] 次に、本実施形態の分光測定装置１の動作および本実施形態の分光測定方法について説明する。本実施形態の分光測定方法は、上記の分光測定装置１を用いて分光測定を行なう。本実施形態の動作例では、図４に示されるフローに従う手順により、測定対象物であるアップコンバージョン発光材料の発光量子収率を求める。

[0034] ステップＳ１１では、光源１０として標準光源を用いて、スペクトルが既知である標準光を積分器２０に入力させて、そのときに積分器２０から出力される光を分光検出器４０により分光してスペクトルを取得することで、分光検出器４０の感度校正を行う。以降の各ステップでは、この感度校正をした後のスペクトルが得られる。この感度校正をした後のスペクトルは、縦軸がフォトン数で横軸が波長のスペクトルとなる。

[0035] ステップＳ１２では、フィルタ部６１の透過スペクトルを測定する。このとき、積分器２０の内部空間２１に測定対象物を配置しない状態とする。フィルタ取付部２５において光路上にフィルタ部６１または開口部（フィルタ無し）６３を配置した場合において、標準光を積分器２０に入力させて、そのときに積分器２０から出力される光を分光検出器４０により分光してスペクトルを取得する。

[0036] 光路上にフィルタ部６１を配置したときに分光検出器４０により取得されたスペクトルデータを$S_1(\lambda)$とし、光路上に開口部６３を配置したときに分

光検出器４０により取得されたスペクトルデータを$S_0(\lambda)$とし、露光時間が同じであるとすると、フィルタ部６１の透過スペクトルデータ$T(\lambda)$は下記（１）式で求められる。λは波長である。この透過スペクトルデータ$T(\lambda)$は、解析部５０の記憶部に記憶される。

$$T(\lambda)=S_1(\lambda)/S_0(\lambda) \quad \cdots (1)$$

[0037] ステップＳ１３では、光源１０として励起光源を用いて、積分器２０の内部空間２１に測定対象物を配置しない状態でリファレンス測定を行なう。後述するステップＳ１６のサンプル測定の際に測定対象物が容器に入れられた状態で内部空間２１に配置される場合には、ステップＳ１３のリファレンス測定の際には該容器が内部空間２１に配置される。フィルタ取付部２５において光路上にフィルタ部６１を配置した状態とし、励起光を積分器２０に入力させる。そして、積分器２０から出力されてフィルタ部６１を透過した光を分光検出器４０により受光して分光スペクトルデータ$S_{R0}(\lambda)$を取得する。

[0038] ステップＳ１４では、解析部５０により、ステップＳ１３で取得された分光スペクトルデータ$S_{R0}(\lambda)$を、ステップＳ１２で取得された透過スペクトルデータ$T(\lambda)$で割ることにより（下記（２）式）、補正後の分光スペクトルデータ$S_{R1}(\lambda)$を求める（図５）。この補正後の分光スペクトルデータ$S_{R1}(\lambda)$は、フィルタ部６１による減衰前の分光スペクトルデータである。

$$S_{R1}(\lambda)=S_{R0}(\lambda)/T(\lambda) \quad \cdots (2)$$

[0039] なお、ステップＳ１２で取得された透過スペクトルデータ$T(\lambda)$の逆数を補正係数$K(\lambda)$として算出し、ステップＳ１３で取得された分光スペクトルデータ$S_{R0}(\lambda)$に補正係数$K(\lambda)$を掛けることにより、補正後の分光スペクトルデータ$S_{R1}(\lambda)$を求めてもよい。また、補正係数$K(\lambda)$は、解析部５０の記憶部に記憶されてもよい。

[0040] ステップＳ１５では、解析部５０により、ステップＳ１４で求めた分光スペクトルデータ$S_{R1}(\lambda)$に基づいて、励起光波長域のフォトン数I_{R1}およびアップコンバージョン光波長域のフォトン数I_{R2}を求める。

[0041] 励起光波長域のフォトン数I_{R1}は、励起光波長域に亘る分光スペクトルデー

タ$S_{R1}(\lambda)$の積分値として求めることができる。アップコンバージョン光波長域のフォトン数I_{R2}は、アップコンバージョン光波長域に亘る分光スペクトルデータ$S_{R1}(\lambda)$の積分値として求めることができる。以降で求めるフォトン数も、同様にして所定波長域に亘るスペクトルデータの積分値として求めることができる。

[0042] ステップＳ１６では、光源１０として励起光源を用いて、積分器２０の内部空間２１に測定対象物を配置した状態でサンプル測定を行なう。フィルタ取付部２５において光路上にフィルタ部６１を配置した状態とし、励起光を積分器２０に入力させる。そして、積分器２０から出力されてフィルタ部６１を透過した光を分光検出器４０により受光して分光スペクトルデータ$S_{S0}(\lambda)$を取得する。

[0043] ステップＳ１７では、解析部５０により、ステップＳ１６で取得された分光スペクトルデータ$S_{S0}(\lambda)$を、ステップＳ１２で取得された透過スペクトルデータ$T(\lambda)$で割ることにより（下記（３）式）、補正後の分光スペクトルデータ$S_{S1}(\lambda)$を求める（図５）。この補正後の分光スペクトルデータ$S_{S1}(\lambda)$は、フィルタ部６１による減衰前の分光スペクトルデータである。

$$S_{S1}(\lambda)=S_{S0}(\lambda)/T(\lambda) \quad \cdots (3)$$

[0044] なお、ステップＳ１６で取得された分光スペクトルデータ$S_{S0}(\lambda)$に補正係数$K(\lambda)$を掛けることにより、補正後の分光スペクトルデータ$S_{S1}(\lambda)$を求めてもよい。

[0045] ステップＳ１８では、解析部５０により、ステップＳ１７で求めた分光スペクトルデータ$S_{S1}(\lambda)$に基づいて、励起光波長域のフォトン数I_{S1}およびアップコンバージョン光波長域のフォトン数I_{S2}を求める。

[0046] なお、ステップＳ１５，Ｓ１８における励起光波長域およびアップコンバージョン光波長域は、分光測定装置１の利用者が入力部５２によって設定してもよいし、ステップＳ１４やＳ１７で求めた分光スペクトルデータに基づいて解析部５０が自動的に設定してもよい。ステップＳ１５における励起光波長域と、ステップＳ１８における励起光波長域とは、互いに同じ波長域で

ある。ステップＳ１５におけるアップコンバージョン光波長域と、ステップＳ１８におけるアップコンバージョン光波長域とは、互いに同じ波長域である。

[0047] ステップＳ１９では、解析部５０により、ステップＳ１５で求めた励起光波長域のフォトン数I_{R1}およびアップコンバージョン光波長域のフォトン数I_{R2}、ならびに、ステップＳ１８で求めた励起光波長域のフォトン数I_{S1}およびアップコンバージョン光波長域のフォトン数I_{S2}に基づいて下記（４）式で発光量子収率PLQY（Photoluminescence Quantum Yield）を求める。また、解析部５０により、測定対象物の吸収率と内部量子収率PLQYとの積により外部量子効率を求めることもできる。

$$PLQY = (I_{S2} - I_{R2}) / (I_{R1} - I_{S1}) \quad \cdots (4)$$

[0048] なお、ステップＳ１２（透過スペクトル測定），ステップＳ１３（リファレンス測定）およびステップＳ１６（サンプル測定）の順は任意である。ただし、ステップＳ１２で光路上にフィルタ部６１を配置した状態でスペクトルデータ$S_1(\lambda)$を取得した後にステップＳ１３，Ｓ１６を行なえば、光路上にフィルタ部６１を配置した状態のままとすることができるので、測定条件を同一として容易に測定をすることができる。

[0049] ステップＳ１１，Ｓ１２は分光測定装置１が工場から出荷される前に行われ、ステップＳ１３～Ｓ１９は工場出荷後に分光測定装置１の利用者によって行われてもよい。ステップＳ１１，Ｓ１２により得られた結果は、その後の測定の度に用いられてもよい。ステップＳ１１，Ｓ１２は、ステップＳ１３～Ｓ１９に先立って毎回行われてもよい。

[0050] 本実施形態では、リファレンス測定およびサンプル測定の双方において、積分器２０から出力される励起光およびアップコンバージョン光それぞれに対して同じフィルタ部６１により適切な減衰を与えて分光検出器４０に入力させ、分光検出器４０により取得された分光スペクトルデータに基づいて励起光波長域のフォトン数およびアップコンバージョン光波長域のフォトン数を求める。したがって、少ない測定回数で、同じ測定条件で、アップコンバ

ージョン光発生効率を容易に測定することができる。

[0051] また、フィルタ部６１は、励起光およびアップコンバージョン光のうち励起光を選択的に減衰させる第１フィルタ、及び、励起光およびアップコンバージョン光の双方を減衰させる第２フィルタを含む。そのため、フィルタ部６１は、光出力部２３から出力される光を第１フィルタおよび第２フィルタの両方によって減衰させるので、励起光もアップコンバージョン光も減衰させることができ、アップコンバージョン光発生効率を精度よく測定することができる。

[0052] また、フィルタ部６１と開口部６３とを有するフィルタセット６０により、フィルタ部６１または開口部６３の何れか一方が光出力部２３から出力される光を受けるように切替可能となり、フィルタの透過スペクトル測定やアップコンバージョン光発生効率測定を容易に行うことができる。さらに、第２フィルタが積分器２０の内壁に設けられた光反射物質と同じ材料で構成されているので、アップコンバージョン光発生効率の測定に影響を与えにくい。

[0053] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は、上記実施形態に限られるものではなく、様々な変形が可能である。また、本発明は、各請求項に記載した要旨を変更しない範囲で変形し、又は他のものに適用してもよい。

[0054] 例えば、図６は、分光測定装置２の構成を示す図である。図１に示された分光測定装置１の積分器２０が積分球であったのに対して、図６に示される分光測定装置２の積分器２０は積分半球である点で相違している。この積分器２０の内部空間２１は半球形状であり、半球部の内壁は、反射率が高く且つ拡散性が優れた壁面となっており、平面部は、反射率が高い平坦なミラーとなっている。光入力部２２および光出力部２３は半球部および平面部の何れの箇所に設けられてもよい。この分光測定装置２を用いる場合にも、上記と同様にしてアップコンバージョン光発生効率を容易に測定することができる。

[0055] また、透過スペクトルデータに基づいて分光スペクトルデータを補正し、当該補正後の分光スペクトルデータに基づいて発光効率を測定することに限らず、分光スペクトルデータに基づいて量子収率（内部量子効率）や外部量子効率など発光効率を求め、当該発光効率を透過スペクトルデータに基づいて補正してもよい。また、分光スペクトルデータは、それぞれの波長に対するフォトン数を示すデータに限らず、それぞれの波長に対する検出強度を示すデータでもよい。この場合、それぞれの波長に対する検出強度を示すデータから励起光波長域のフォトン数I_{S1}やI_{R1}およびアップコンバージョン光波長域のフォトン数I_{S2}やI_{R2}を求めればよい。

[0056] 上記実施形態による分光測定装置では、励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する測定対象物の当該発光効率を測定する装置であって、（１）測定対象物が配置される内部空間と、外部から励起光を内部空間に入力する光入力部と、内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器と、（２）励起光に対する減衰率がアップコンバージョン光に対する減衰率より大きい透過スペクトルを有し、光出力部から出力される光を透過スペクトルに従って減衰させるフィルタ部と、（３）フィルタ部により減衰されて出力される光を分光して分光スペクトルデータを取得する分光検出器と、（４）透過スペクトルデータ及び分光スペクトルデータに基づいて測定対象物の発光効率を解析する解析部と、を備える構成としている。

[0057] 上記実施形態による分光測定方法では、励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する測定対象物の当該発光効率を測定する方法であって、（１）測定対象物が配置される内部空間と、外部から励起光を内部空間に入力する光入力部と、内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器を用い、（２）励起光を積分器の光入力部から内部空間に入力させ、（３）励起光に対する減衰率がアップコンバージョン光に対する減衰率より大きい透過スペクトルを有するフィルタ部により、光出力部から出力される光を透過スペクトルに従って減衰させ、（４）分光検出器により、フィルタ部により減衰されて出力される光を分光して分光スペクトルデータを取得し、

（５）解析部により、透過スペクトルデータ及び分光スペクトルデータに基づいて測定対象物の発光効率を解析する構成としている。

[0058] 上記構成の分光測定装置では、フィルタ部と開口部とを有するフィルタセットを更に備え、フィルタセットは、フィルタ部または開口部が光出力部から出力される光を受けるように切替可能に構成されても良い。また、上記構成の分光測定方法では、フィルタ部と開口部とを有するフィルタセットにより、フィルタ部または開口部が光出力部から出力される光を受けるように切替えるように構成されても良い。

[0059] また、分光測定装置及び方法では、フィルタ部が、励起光およびアップコンバージョン光のうち励起光を選択的に減衰させる第１フィルタと、励起光およびアップコンバージョン光の双方を減衰させる第２フィルタと、を含む構成としても良い。また、この場合、光出力部から出力される光を第１フィルタおよび第２フィルタの両方によって減衰させる構成とすることが好ましい。

[0060] 上記構成において、第２フィルタは、ＮＤフィルタであってもよいし、光反射物質で構成されたものであってもよい。また、光反射物質は、積分器の内壁に設けられた光反射物質と同じ材料であってもよい。

[0061] また、上記構成において、第１フィルタは、ショートパスフィルタまたはバンドパスフィルタであってもよい。

[0062] また、分光測定装置では、解析部が、透過スペクトルデータに基づいて分光スペクトルデータを補正し、当該補正後の分光スペクトルデータに基づいて測定対象物の発光効率を解析する構成としても良い。また、分光測定方法では、解析部により、透過スペクトルデータに基づいて分光スペクトルデータを補正し、当該補正後の分光スペクトルデータに基づいて測定対象物の発光効率を解析する構成としても良い。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、アップコンバージョン光発生効率を容易に測定することができる分光測定装置および分光測定方法として利用可能である。

符号の説明

[0064] １，２…分光測定装置、１０…光源、１１…入力用ライトガイド、２０…積分器、２１…内部空間、２２…光入力部、２３…光出力部、２４…試料取付部、２５…フィルタ取付部、３０…出力用ライトガイド、４０…分光検出器、５０…解析部、５１…表示部、５２…入力部、６０…フィルタセット、６１…フィルタ部。

請求の範囲

[請求項1] 励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する測定対象物の発光効率を測定する装置であって、

前記測定対象物が配置される内部空間と、外部から前記励起光を前記内部空間に入力する光入力部と、前記内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器と、

前記励起光に対する減衰率が前記アップコンバージョン光に対する減衰率より大きい透過スペクトルを有し、前記光出力部から出力される光を前記透過スペクトルに従って減衰させるフィルタ部と、

前記フィルタ部により減衰されて出力される光を分光して分光スペクトルデータを取得する分光検出器と、

前記透過スペクトルデータ及び前記分光スペクトルデータに基づいて前記測定対象物の発光効率を解析する解析部と、

を備える分光測定装置。

[請求項2] 前記フィルタ部と開口部とを有するフィルタセットを更に備え、前記フィルタセットは、前記フィルタ部または前記開口部が前記光出力部から出力される光を受けるように切替可能に構成される、請求項１に記載の分光測定装置。

[請求項3] 前記フィルタ部が、前記励起光および前記アップコンバージョン光のうち前記励起光を選択的に減衰させる第１フィルタと、前記励起光および前記アップコンバージョン光の双方を減衰させる第２フィルタと、を含み、前記光出力部から出力される光を前記第１フィルタおよび前記第２フィルタの両方によって減衰させる、請求項１または２に記載の分光測定装置。

[請求項4] 前記第２フィルタがＮＤフィルタである、請求項３に記載の分光測定装置。

[請求項5] 前記第２フィルタが光反射物質で構成されたものである、請求項３に記載の分光測定装置。

[請求項6] 前記光反射物質は、前記積分器の内壁に設けられた光反射物質と同じ材料である、請求項５に記載の分光測定装置。

[請求項7] 前記第１フィルタがショートパスフィルタまたはバンドパスフィルタである、請求項３～６の何れか一項に記載の分光測定装置。

[請求項8] 前記解析部は、前記透過スペクトルデータに基づいて前記分光スペクトルデータを補正し、当該補正後の分光スペクトルデータに基づいて前記測定対象物の発光効率を解析する、請求項１～７の何れか一項に記載の分光測定装置。

[請求項9] 測定対象物が配置される内部空間と、外部から励起光を前記内部空間に入力する光入力部と、前記内部空間から光を外部へ出力する光出力部とを有する積分器を用いて、前記励起光の入力によりアップコンバージョン光を出力する前記測定対象物の発光効率を測定する方法であって、

前記励起光を前記積分器の前記光入力部から前記内部空間に入力させ、

前記励起光に対する減衰率が前記アップコンバージョン光に対する減衰率より大きい透過スペクトルを有するフィルタ部により、前記光出力部から出力される光を前記透過スペクトルに従って減衰させ、

分光検出器により、前記フィルタ部により減衰されて出力される光を分光して分光スペクトルデータを取得し、

解析部により、前記透過スペクトルデータ及び前記分光スペクトルデータに基づいて前記測定対象物の発光効率を解析する、

分光測定方法。

[請求項10] 前記フィルタ部と開口部とを有するフィルタセットにより、前記フィルタ部または前記開口部が前記光出力部から出力される光を受けるように切替える、請求項９に記載の分光測定方法。

[請求項11] 前記フィルタ部が、前記励起光および前記アップコンバージョン光のうち前記励起光を選択的に減衰させる第１フィルタと、前記励起光

および前記アップコンバージョン光の双方を減衰させる第２フィルタと、を含み、前記光出力部から出力される光を前記第１フィルタおよび前記第２フィルタの両方によって減衰させる、請求項９または１０に記載の分光測定方法。

[請求項12] 前記第２フィルタがＮＤフィルタである、請求項１１に記載の分光測定方法。

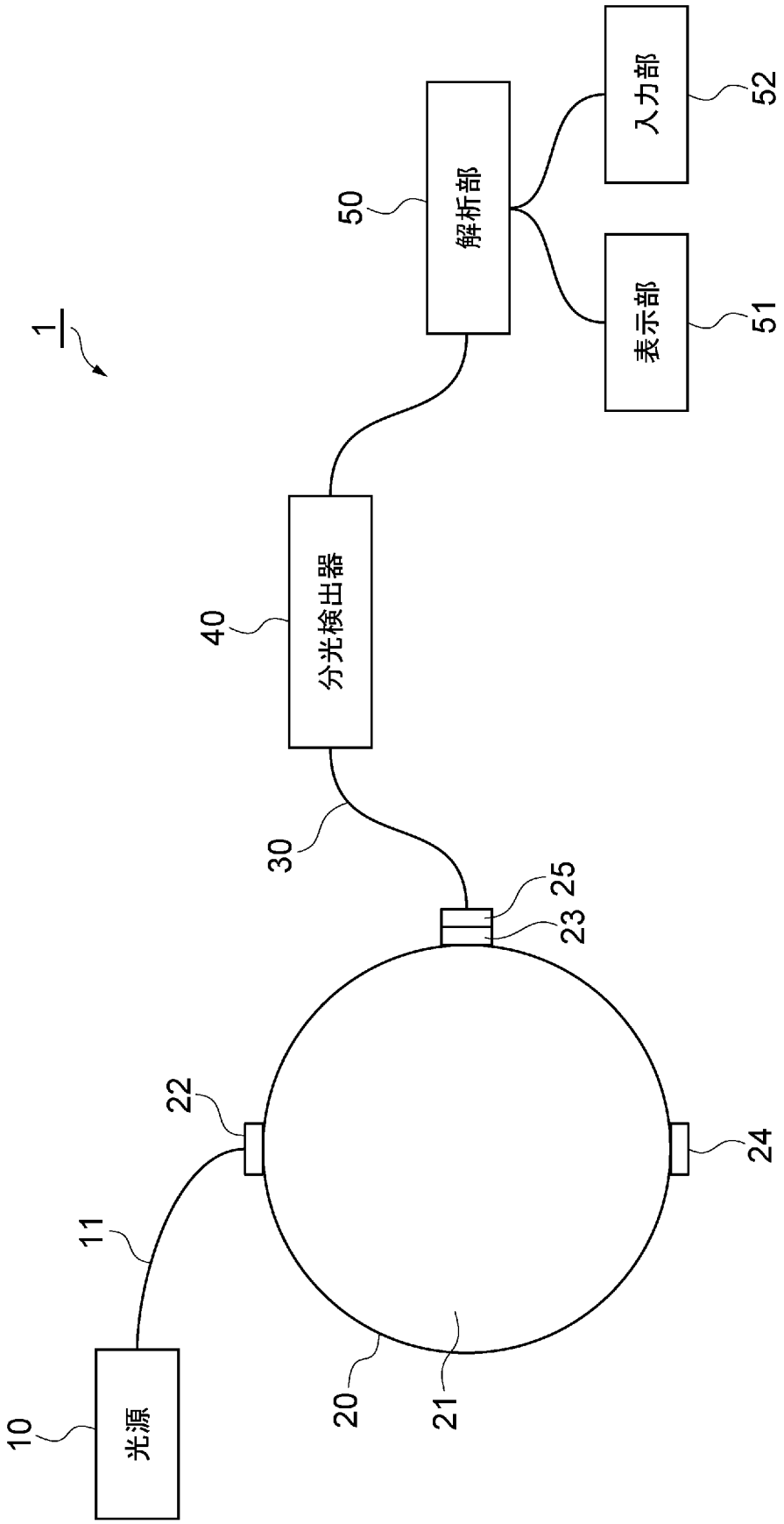
[請求項13] 前記第２フィルタが光反射物質で構成されたものである、請求項１１に記載の分光測定方法。

[請求項14] 前記光反射物質は、前記積分器の内壁に設けられた光反射物質と同じ材料である、請求項１３に記載の分光測定方法。

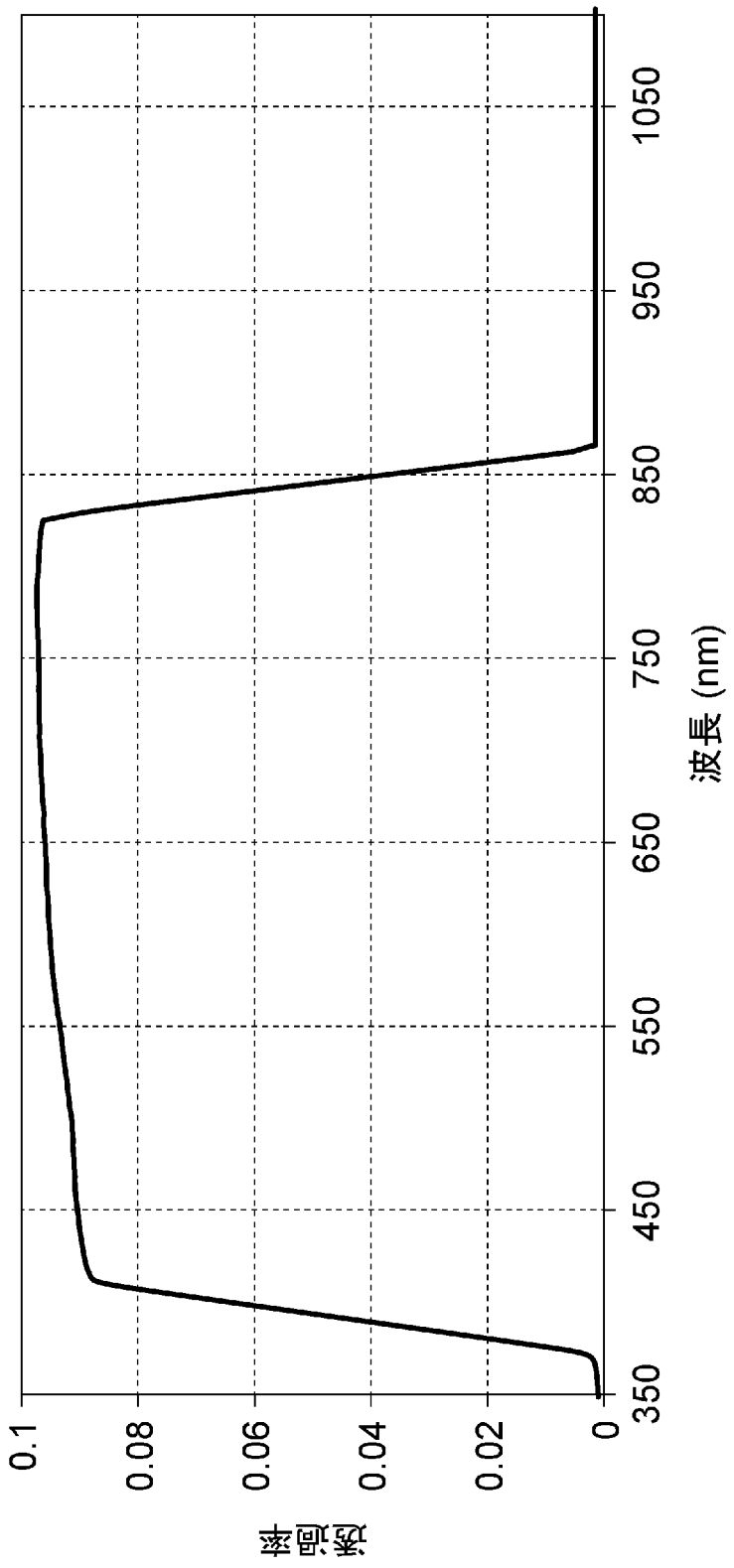
[請求項15] 前記第１フィルタがショートパスフィルタまたはバンドパスフィルタである、請求項１１～１４の何れか一項に記載の分光測定方法。

[請求項16] 前記解析部により、前記透過スペクトルデータに基づいて前記分光スペクトルデータを補正し、当該補正後の分光スペクトルデータに基づいて前記測定対象物の発光効率を解析する、請求項９～１５の何れか一項に記載の分光測定方法。

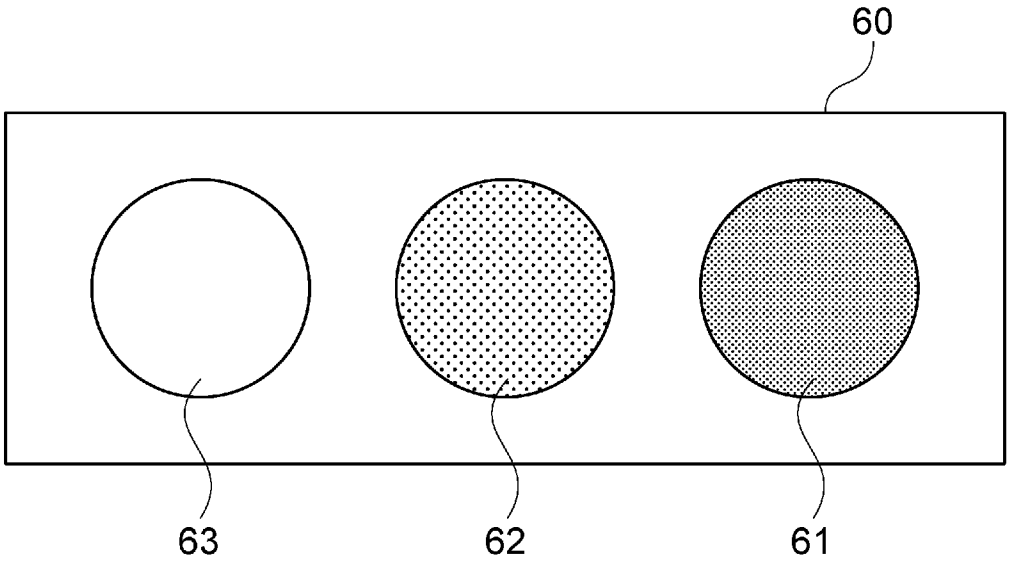
[図1]



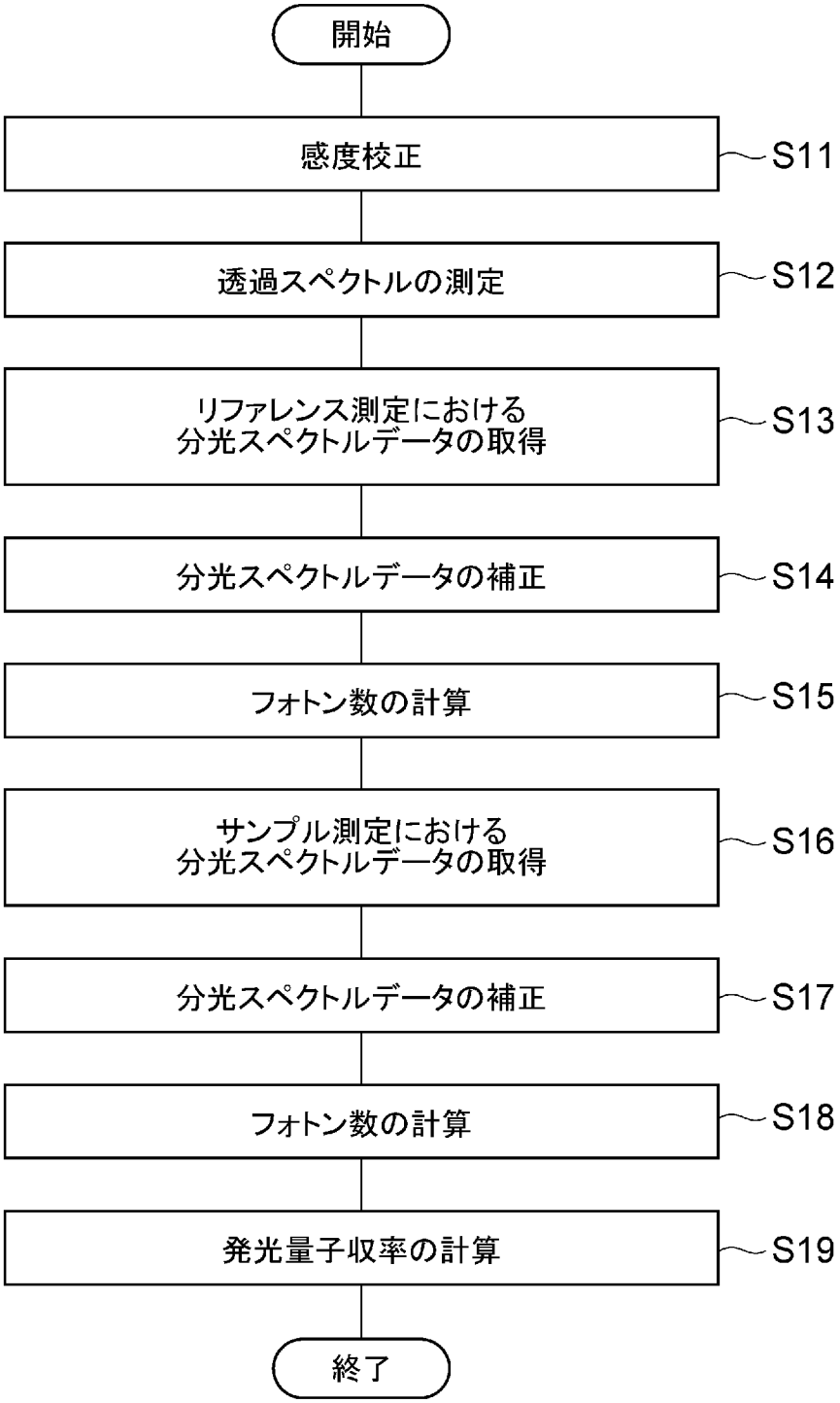
[図2]



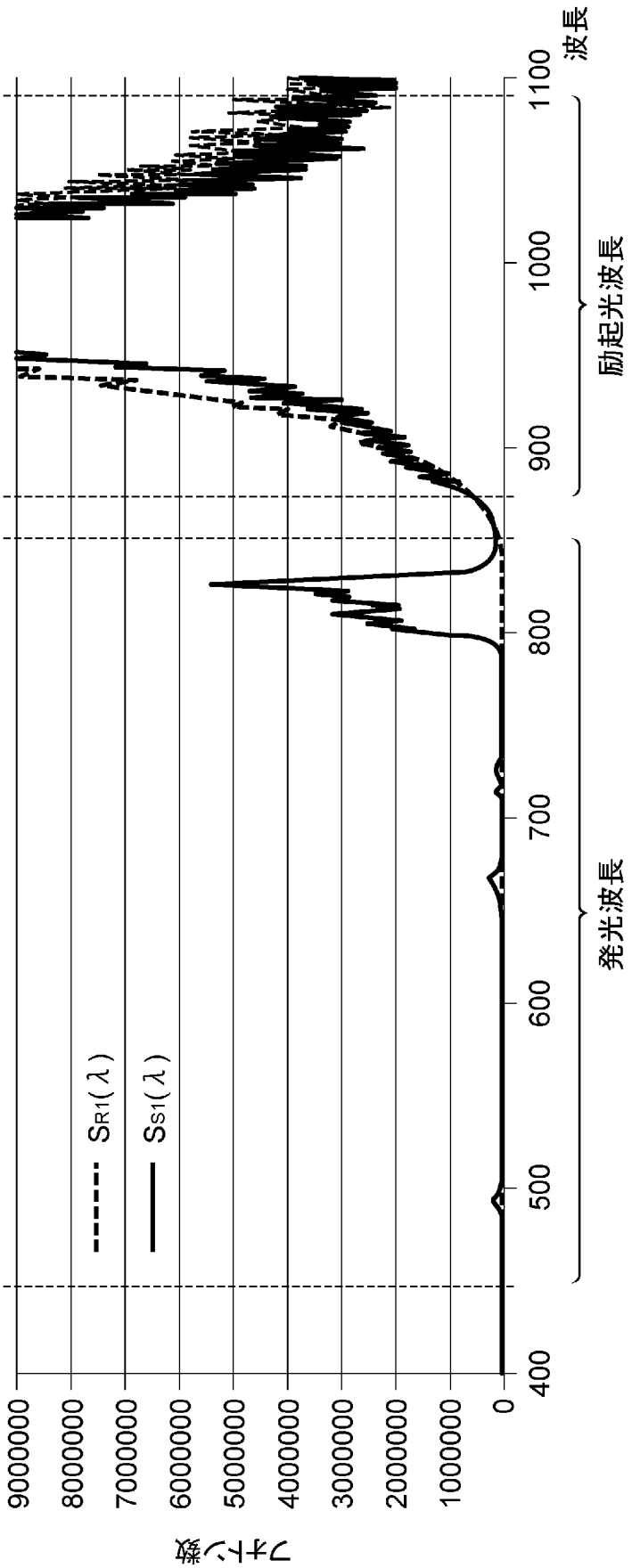
[図3]



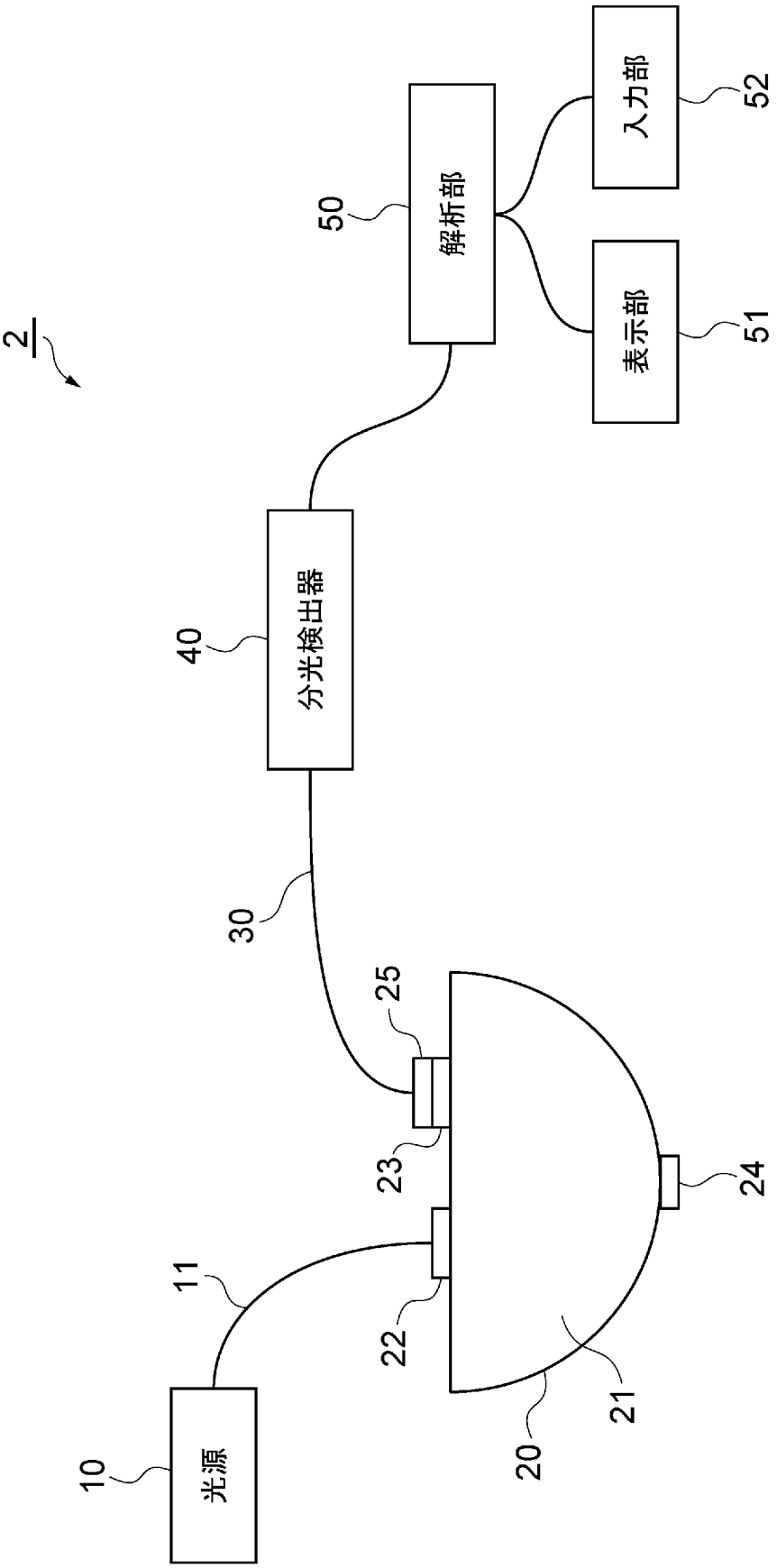
[図4]


開始
感度校正
S11
透過スペクトルの測定
S12
リファレンス測定における
分光スペクトルデータの取得
S13
分光スペクトルデータの補正
S14
フォトン数の計算
S15
サンプル測定における
分光スペクトルデータの取得
S16
分光スペクトルデータの補正
S17
フォトン数の計算
S18
発光量子収率の計算
S19
終了

[図5]


カウント数
9000000
8000000
7000000
6000000
5000000
4000000
3000000
2000000
1000000
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
波長
発光波長
励起光波長
$S_{R1}(\lambda)$
$S_{S1}(\lambda)$

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N21/64(2006.01)i

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)
G01N21/62-21/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
X Y	Askes S H C, et.al., "Activation of a Photodissociative Ruthenium Complex by Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Liposomes", Angewandte Chemie International Edition, 2013.12.11, Vol.53, p1029-1033, Supporting Information p1-8	1-16 2-8,10-16
Y	Page R H, et.al., "Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium, J. Opt. Soc. Am. B, 1998.03, Vol.15, No.3, p.996-1008	1-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 February 2016 (02.02.16)	16 February 2016 (16.02.16)
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/JP2015/082604

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Jun HORIGOME et al., "A Simple Correction Method for Determination of Absolute Fluorescence Quantum Yields of Solid Samples with a Conventional Fluorescence Spectrophotometer", BUNSEKI KAGAKU, 2009.06, vol.58, no.6, pages 553 to 559	1-16
A	WO 2014/119038 A1 (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 07 August 2014 (07.08.2014), & US 2015/0346096 A1 & WO 2014/119038 A & EP 2952881 A1 & KR 10-2015-0090149 A & CN 104969061 A & TW 201432247 A	1-16
A	JP 2011-196735 A (Otsuka Electronics Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), & US 2011/0226961 A1 & CN 102192786 A & KR 10-2011-0105349 A & TW 201135197 A	1-16
A	JP 2010-151632 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 08 July 2010 (08.07.2010), & US 2011/0255085 A1 & WO 2010/073778 A1 & EP 2381240 A1 & CN 102187203 A & KR 10-2011-0102866 A	1-16
A	JP 9-292281 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２６０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N21/64(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G01N21/62-21/74

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
X	Askes S H C, et.al., "Activation of a Photodissociative Ruthenium Complex by Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Liposomes", Angewandte Chemie International Edition, 2013.12.11, Vol.53, p1029-1033, Supporting Information p1-8	1-16
Y		2-8, 10-16
Y	Page R H, et.al., "Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium, J. Opt. Soc. Am. B, 1998.03, Vol.15, No.3, p.996-1008	1-16

☑　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
０２．０２．２０１６	１６．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　2W　3716
横尾　雅一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５０

Ｃ（続き）．　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	堀込　純、外２名，汎用型分光蛍光光度計を用いる固体蛍光体の絶対蛍光量子収率測定を可能にする簡易補正方法，BUNSEKI KAGAKU, 2009.06, Vol.58, No.6, p.553-559	1-16
A	WO 2014/119038 A1（浜松ホトニクス株式会社）2014.08.07, & US 2015/0346096 A1 & WO 2014/119038 A & EP 2952881 A1 & KR 10-2015-0090149 A & CN 104969061 A & TW 201432247 A	1-16
A	JP 2011-196735 A（大塚電子株式会社）2011.10.06, & US 2011/0226961 A1 & CN 102192786 A & KR 10-2011-0105349 A & TW 201135197 A	1-16
A	JP 2010-151632 A（浜松ホトニクス株式会社）2010.07.08, & US 2011/0255085 A1 & WO 2010/073778 A1 & EP 2381240 A1 & CN 102187203 A & KR 10-2011-0102866 A	1-16
A	JP 9-292281 A（松下電器産業株式会社）1997.11.11,（ファミリーなし）	1-16