

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5895003号  
(P5895003)

(45) 発行日 平成28年3月30日(2016.3.30)

(24) 登録日 平成28年3月4日(2016.3.4)

(51) Int.Cl. F I  
GO 1 N 21/65 (2006.01) GO 1 N 21/65

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-545472 (P2013-545472)	(73) 特許権者	504458736
(86) (22) 出願日	平成23年12月20日 (2011.12.20)		オリバ ジョビン イボン エス. アー
(65) 公表番号	特表2014-501390 (P2014-501390A)		. エス.
(43) 公表日	平成26年1月20日 (2014.1.20)		フランス国 エフ-91160 ロンジュ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2011/053102		モー リュ ドゥ カナル 16-18
(87) 国際公開番号	W02012/085455	(74) 代理人	100074734
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012.6.28)		弁理士 中里 浩一
審査請求日	平成26年11月7日 (2014.11.7)	(74) 代理人	100086265
(31) 優先権主張番号	1060898		弁理士 川崎 仁
(32) 優先日	平成22年12月21日 (2010.12.21)	(74) 代理人	100076451
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 三嶋 景治
		(72) 発明者	フルワニュー アンマニユエル
			フランス国 エフ-59650 ヴィルヌ
			ーヴ ダスク リュ デ コント 29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラマン散乱を観察し測定するための装置と方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラマン分光分析のためとサンプル(7)を目視するための光学装置であって、  
波長  $\lambda_0$  にほぼ中心があるスペクトルバンド  $B_0$  を持つ励起レーザービーム(1)の光学通路と、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  から識別でき、測定するラマン散乱ビーム(3)のスペクトルバンド  $B_R$  から識別できるスペクトルバンド  $B_V$  を持つ可視ビーム(2)の光学通路とに位置するようになっており、サンプル(7)に向かう励起と可視を組み合わせた入射ビームを形成するための光学的重畳手段と、

サンプル上の励起と可視を組み合わせた入射ビームの散乱に由来する収集ビームの光路に置かれた光学分離手段を備え、

前記光学分離手段は、

(i) 前記収集ビームを第1および第2の二次ビームに空間分離するための第1フィルター手段(12、12a、12b、・・・、12r)であって、前記第1の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  とおよびラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  とから選定されるスペクトルバンドからなり、前記第2の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  およびラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  のうち、他の2つの残存スペクトルバンドを備える第1フィルター手段と、

(ii) 第2の二次ビームの光路に置かれ、前記第2の二次ビームを第1および第2の三次ビームに空間分離するための第2フィルター手段(13、13a、13b、・・・、

13r)であって、前記第1および第2の三次ビームは、それぞれ、レーザーのスペクトルバンド $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド $B_V$ およびラマン散乱バンドのスペクトルバンド $B_R$ のうち、2つの残存スペクトルバンドの1つからなる第2フィルター手段とを備えている光学装置であって、

レーザーのスペクトルバンド $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド $B_V$ 、およびラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペクトルバンド $B_R$ は、波長が以下のように特定されることを特徴とする光学装置。

$$B_V < B_R < B_0$$

または

$$B_R < B_0 < B_V$$

10

【請求項2】

請求項1記載の光学装置であって、前記光学的重畳手段は、前記第1フィルター手段(12e、12f、12g、12h、12k、12l、12m、12n、12o、12p、12s、12t)と合併していることを特徴とする光学装置。

【請求項3】

請求項1記載の光学装置であって、前記光学的重畳手段は、前記第2フィルター手段(13a、13b、13c、13d、13i、13j、13q、13r)と合併していることを特徴とする光学装置。

【請求項4】

請求項1ないし3項の1項に記載の光学装置であって、前記光学的重畳手段は、スペクトルバンド $B_0$ の前記励起レーザービームを反射しスペクトルバンド $B_V$ の前記可視ビームを透過するようになっている光学フィルターを備えていることを特徴とする光学装置。

20

【請求項5】

請求項1ないし3項の1項に記載の光学装置であって、前記光学的重畳手段は、スペクトルバンド $B_0$ の前記励起レーザービームを透過しスペクトルバンド $B_V$ の前記可視ビームを反射するようになっている光学フィルターを備えていることを特徴とする光学装置。

【請求項6】

請求項1ないし5項の1項に記載の光学装置であって、前記第1フィルター手段は、前記第1の二次ビームを反射するとともに前記第2の二次ビームを透過するようになっている光学フィルターを備えていることを特徴とする光学装置。

30

【請求項7】

請求項1ないし5項の1項に記載の光学装置であって、前記第1フィルター手段は、前記第1の二次ビームを透過するとともに前記第2の二次ビームを反射するようになっている光学フィルターを備えていることを特徴とする光学装置。

【請求項8】

請求項1ないし5項の1項に記載の光学装置であって、前記第2フィルター手段は、前記第1の三次ビームを反射するとともに前記第2の三次ビームを透過するようになっている光学フィルターを備えていることを特徴とする光学装置。

【請求項9】

請求項1ないし5項の1項に記載の光学装置であって、前記第2フィルター手段は、前記第1の三次ビームを透過するとともに前記第2の三次ビームを反射するようになっている光学フィルターを備えていることを特徴とする光学装置。

40

【請求項10】

請求項4ないし9項の1項に記載の光学装置であって、前記光学フィルターは、ハイパス、ローパス、バンドパス、またはノッチフィルターの中から選定されることを特徴とする光学装置。

【請求項11】

請求項1ないし10の1項に記載の光学装置であって、光学装置は、さらに、  
・波長 $\lambda_0$ のあたりを中心とするスペクトルバンド $B_0$ をもつ励起レーザービーム(1)を発生させるようになっている少なくとも1つの励起レーザー源(10)と、

50

- ・レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  とは区別されるスペクトルバンド  $B_V$  をもつ可視ビーム (2) を発生するようになっている可視光源 (11) と、
  - ・スペクトルバンド  $B_V$  の収集ビーム (22) を検知するようになっている目視手段 (17) と、
  - ・スペクトルバンド  $B_R$  のラマン散乱ビーム (3) を検知するようになっている検知手段 (18) と、
  - ・組み合わせた励起と可視の入射ビームをサンプル (7) に向けるようになっている光学システムと、
  - ・スペクトルバンド  $B_V$  の二次あるいは三次ビームを前記目視手段 (17) に向けるようになっている光学システムと、
  - ・スペクトルバンド  $B_R$  の二次あるいは三次ラマン散乱ビーム (3) を前記検知手段 (18) に向けるようになっている光学システムと
- を備えていることを特徴とする光学装置。

10

【請求項 12】

請求項 1 ないし 11 の 1 項に記載の光学装置であって、

- ・前記励起レーザービーム (1) は、波長約  $\lambda_0$  に中心をもつ少なくとも 1 つの第 2 スペクトルバンド  $B'_0$  を備え、スペクトルバンド  $B_0$  と  $B'_0$  は前記可視スペクトルバンド  $B_V$  (2) から区別され、前記励起ビーム (1) は、ラマン散乱スペクトルバンド  $B_R$  とラマン散乱スペクトルバンド  $B'_R$  を備えるラマン散乱ビームを発生するようになっており、前記バンド  $B_R$  と  $B'_R$  は、励起スペクトルバンド  $B_0$  と  $B'_0$  と可視スペクトル

20

前記装置は、

- ・前記収集ビームを分割して前記収集ビームを空間的に分離して複数の取出しビームにする光学フィルター手段を備え、

取出しビームは、

- ・前記可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  からなる第 1 取出しビーム (22) と、
- ・ラマン散乱スペクトルバンド  $B_R$  および / またはラマン散乱スペクトルバンド  $B'_R$  を備える少なくとも 1 本の第 2 取出し収集ビーム (3) と、さらに
- ・スペクトルバンド  $B_0$  および / またはレーザー励起ビームのスペクトルバンド  $B'_0$  を備える少なくとも 1 本の第 3 取出し収集ビームとを備えていることを特徴とする光学装置

30

【請求項 13】

請求項 1 ないし 12 の 1 項に記載の光学装置であって、さらに自動焦点調節手段を備えていることを特徴とする光学装置。

【請求項 14】

請求項 1 ないし 12 の 1 項に記載の光学装置であって、レーザー励起ビームに対して対象物を相対的に変位させる手段と結合する像安定化手段をさらに備えていることを特徴とする光学装置。

【請求項 15】

ラマン分光分析とサンプルを目視するための方法であって、以下の工程：

40

- ・波長  $\lambda_0$  にほぼ中心があるスペクトルバンド  $B_0$  をもつ励起レーザービーム (1) と、  
 $\lambda_0$  から識別でき、また測定するラマンビーム (3) のスペクトルバンド  $B_R$  から識別できる可視ビーム (2) を重畳して、組み合わせた励起と可視のビームをサンプル (7) に向ける工程と；

- ・前記サンプル (7) が散乱した光学ビームを収集する工程と；
- ・前記収集ビームを空間的かつスペクトル的に 2 本の二次ビームに分割する工程であって、第 1 の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$ 、そしてラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  から選択したスペクトルバンドを備え、第 2 の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  と、ラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペ

50

クトルバンド  $B_R$  の内の他の 2 本の残存スペクトルバンドを備える工程と；

- ・前記第 2 の二次ビームを 2 本の三次ビームに空間的かつスペクトル的に分割する工程であって、三次ビームのそれぞれは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  と、ラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  の内の 2 本の残存スペクトルバンドの 1 本を備える工程と；
- ・ラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  を備える二次か三次収集ビームを検出する工程と、さらに
- ・可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  を備える二次か三次収集ビームを検出する工程とを備えていることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラマン分光分析の分野に関する。より詳細には、本発明は、ラマンスペクトロメーター用の目視装置と方法に関する。

【背景技術】

【0002】

レーザー源の普及以来、ラマン分光分析は、急速な発展を遂げ、今日では、非常に広範囲の分野、基礎研究からプロセス制御の工業分野まで、その応用分野を拡げている。

【0003】

ラマン分光分析は、サンプル（気体、液体、アモルファスや結晶状態の固体）の物理状態がどうあれ、多原子、分子やイオン構造の振動状態間の遷移の測定（および気体の場合、回転状態）に基づいている。モノクロ光源（レーザー）で照射しているサンプルは、モノクロでなく、多様な周波数で散乱バンドをもつ光を散乱する。従って、得られるスペクトルは、3つの散乱源からなる。すなわち、レイリー（弾性散乱）、ストークスおよび反ストークス（非弾性散乱）バンドである。ラマン周波数は、各サンプルに特有のものであり、レーザー周波数から独立している。ラマン分光法は、こうして、固体、液体、粉体や気体の非破壊化学分析を可能にしている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

さらに最近では、光学要素の小型化に伴って、ラマン分光分析を標準的な光学顕微鏡検査と組み合わせて、ミクロの空間解像でサンプルの分析を可能にする。励起レーザービームは、対物レンズや光学レンズで一般的に合焦する。多様なラマン分光分析装置は、サンプルを照射しサンプルの像をスクリーンに形成することができる目視システムを備えている。目視システムは、測定器具の光路にある白色光源（従来のランプ）、目視カメラや、半透明板のような引込み可能な光学要素を使用することに一般的に基づいている。目視装置の配置は、例えば、自動焦点システムによって、測定前にサンプルに焦点を合わせることを可能にする。そうした装置において、ラマン分光分析を用いてサンプルの焦点測定をするため、照射と目視の装置は、例えば、半透明の板を光路から引き込ませることによって、光路から外さなければならない。しかし、そうした装置は操作が難しい可能性がある。実際、引込み式の光学要素を使用することは動作ボケの危険を招来する機械的動作を意味する。さらに、光学的機構移動の非再現性は、目視システムとラマン測定システムによって目視する際、サンプルに異なった焦点を結ばせる可能性がある。

40

【0005】

ある応用例にあっては、サンプルの監視を時間の関数として行うことが望ましく、一連のラマン測定の間サンプルを目視できるのが有用であることがわかる。ある特定の応用例では、測定と同時にサンプルの焦点を合わせるか調節することが必要でさえあるかもしれない。しかしながら、ラマン測定の間照射装置を使用することは、ラマン信号の測定邪魔になるかもしれない。第 1 に、励起レーザーは、カメラのセンサーのサチュレーションを招来しサンプルの正しい目視を妨害するような偽の光を目視カメラに向かって発生

50

してしまう。さらに、半透明板のような追加の光学要素が光路に常設されると、検知されるラマン信号が減少してしまう。最後に、照射源は、偽の散乱光をサンプル上のみならず装置の内部要素上に発生してしまい、従って、ラマン信号の測定を妨害してしまいがちである。さらに、ラマン信号を測定する困難性は、レイリー散乱の強度と比較してラマン散乱の強度が非常に低いことから本質的に派生する。従って、ラマン測定とサンプルの目視とを同時に行うことは、現存のシステムでは不可能である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の目的の1つは、目視用ラマン - 分光分析装置および方法を提供することである。

10

【0007】

本発明の1つの目的は、サンプルの目視と測定を同時にラマン分光分析で行う装置と方法を提供することである。本発明は、こうした欠点を矯正することを目的とし、さらに詳細には、ラマン分光分析のためとサンプルを目視するための光学装置であって、前記装置は、波長  $\lambda_0$  にほぼ中心があるスペクトルバンド  $B_0$  を持つ励起レーザービームの光学通路と、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  から識別でき、測定するラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  から識別できるスペクトルバンド  $B_V$  を持つ可視ビームの光学通路とに位置するようになっており、サンプルに向かう励起と可視を組み合わせた入射ビームを形成するための光学的重畳手段と、さらに、

サンプル上の励起と可視を組み合わせた入射ビームの散乱に由来する収集ビームの光路に置かれるようになっている光学分離手段とを備えており、

20

前記光学分離手段は、

(i) 前記収集ビームを第1および第2の二次ビームに空間分離するための第1フィルター手段であって、前記第1の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  およびラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  とから選定される一つのスペクトルバンドからなり、さらに、前記第2の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  およびラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  のうち、他の2つの残存スペクトルバンドからなる第1フィルター手段と、

(ii) 前記第2の二次ビームの光路に置かれる第2フィルター手段であって、前記第2の二次ビームを第1および第2の三次ビームに空間分離するための第2フィルター手段であって、前記第1および第2の三次ビームは、それぞれ、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  およびラマン散乱バンドのスペクトルバンド  $B_R$  のうち、2つの残存スペクトルバンドの1つからなる第2フィルター手段とを備えている。

30

【0008】

本発明の特定の実施例によれば、前記光学的重畳手段は、前記第1フィルター手段と合併している。

【0009】

本発明の他の特定の実施例によれば、前記光学的重畳手段は、前記第2フィルター手段と合併している。

40

【0010】

本発明の種々の特定の態様によれば、前記光学的重畳手段は、以下の構成要素を備えている：

- ・スペクトルバンド  $B_0$  の前記励起レーザービームを反射しスペクトルバンド  $B_V$  の前記可視ビームを透過するようになっている光学フィルター；
- ・スペクトルバンド  $B_0$  の前記励起レーザービームを透過しスペクトルバンド  $B_V$  の前記可視ビームを反射するようになっている光学フィルター；
- ・前記第1フィルター手段は、前記第1の二次ビームを反射するとともに前記第2の二次ビームを透過するようになっている光学フィルターを備えており；
- ・前記第1フィルター手段は、前記第1の二次ビームを透過するとともに前記第2の二次

50

ビームを反射するようになっている光学フィルターを備えており；

・前記第2フィルター手段は、前記第1の三次ビームを反射するとともに前記第2の三次ビームを透過するようになっている光学フィルターを備えており；

・前記第2フィルター手段は、前記第1の三次ビームを透過するとともに前記第2の三次ビームを反射するようになっている光学フィルターを備えており；

・前記光学フィルターは、ハイパス、ローパス、バンドパス、またはノッチフィルターの中から選定され；

・レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$ 、およびラマン散乱ビームのストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  は、波長が以下のように特定され；

$$B_V < B_0 < B_R$$

・レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$ 、およびラマン散乱ビームのストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  は、波長が以下のように特定され；

$$B_0 < B_R < B_V$$

・レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$ 、およびラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  は、波長が以下のように特定され；

$$B_V < B_R < B_0$$

・レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$ 、およびラマン散乱ビームの反ストークスラインのスペクトルバンド  $B_R$  は、波長が以下のように特定される。

$$B_R < B_0 < B_V$$

#### 【0011】

好ましい実施例によれば、本発明の装置は、さらに、波長  $\lambda_0$  のあたりを中心とするスペクトルバンド  $B_0$  をもつ励起レーザービームを発生させるようになっている少なくとも1つの励起レーザー源と、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と区別されるスペクトルバンド  $B_V$  をもつ可視ビームを発生するようになっている可視光源と、スペクトルバンド  $B_V$  の収集ビームを検知するようになっている目視手段と、スペクトルバンド  $B_R$  のラマン散乱ビームを検知するようになっている検知手段と、組み合わせた励起と可視の入射ビームをサンプルに向けるようになっている光学システムと、スペクトルバンド  $B_V$  の第2か第3のビームを前記目視手段に向けるようになっている光学システムと、さらに、スペクトルバンド  $B_R$  の二次あるいは三次ラマン散乱ビームを前記検知手段に向けるようにしてある光学システムとを備えている。

#### 【0012】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記励起レーザービームは、波長約  $\lambda'_0$  に中心をもつ少なくとも1つの第2スペクトルバンド  $B'_0$  からなり、励起スペクトルバンド  $B_0$  と  $B'_0$  は前記可視スペクトルバンド  $B_V$  (2) から区別され、前記励起ビームは、ラマン散乱スペクトルバンド  $B_R$  とラマン散乱スペクトルバンド  $B'_R$  からなるラマン散乱ビームを発生するようになっており、前記バンド  $B_R$  と  $B'_R$  は、励起スペクトルバンド  $B_0$  と  $B'_0$  と可視スペクトルバンド  $B_V$  のそれぞれから区別されること、さらに、前記装置は、前記収集ビームを分割して前記収集ビームを空間的に分離して複数の取出しビームにする光学的フィルター手段からなり、取出しビームは、前記可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  からなる第1取出しビームと、ラマン散乱スペクトルバンド  $B_R$  および/またはラマン散乱スペクトルバンド  $B'_R$  からなる少なくとも1本の第2取出し収集ビームと、スペクトルバンド  $B_0$  および/またはレーザー励起ビームのスペクトルバンド  $B'_0$  の少なくとも1本の第3取出し収集ビームを備えている。

#### 【0013】

特別な態様によれば、本発明の装置は、さらに

・自動焦点の調節手段、および/または、

10

20

30

40

50

・レーザー励起ビームに対して対象物を相対的に変位させる手段と結合する像安定化手段を備えている。

【0014】

本発明は、また、ラマン分光分析とサンプルを目視するための方法に関しており、以下の工程を備えている：

・波長  $\lambda_0$  にほぼ中心があるスペクトルバンド  $B_0$  をもつ励起レーザービームと、 $\lambda_0$  から識別でき、また測定するラマンビームのスペクトルバンド  $B_R$  から識別されるスペクトルバンド  $B_V$  をもつ可視ビームとを重畳して、組み合わせた励起と照射のビームをサンプルに向ける工程と；

・前記サンプルが散乱した光学ビームを収集する工程と；

・前記収集ビームを空間的かつスペクトル的に2本の二次ビームに分割する工程であって、第1の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$ 、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$ 、そしてラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  から選択したスペクトルバンドからなり、第2の二次ビームは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  と、ラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  のうち、他の2本の残存スペクトルバンドからなる工程と；

・前記第2の二次ビームを2本の三次ビームに空間的かつスペクトル的に分割する工程であって、三次ビームのそれぞれは、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と、可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  と、ラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  のうち、2本の残存スペクトルバンドの1本からなる工程と；

・ラマン散乱ビームのスペクトルバンド  $B_R$  からなる二次か三次の収集ビームを検出する工程と、さらに

・可視ビームのスペクトルバンド  $B_V$  からなる二次か三次の収集ビームを検出する工程。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、ラマン分光分析装置に特に有利な応用を見出すものである。

【0016】

本発明は、また、以下の記載から明瞭になる特性にも関するものであって、単独にまたは技術的に可能な組合せで考慮すべきであろう。

【0017】

ここでの記載は、限定的でない実施例によるものであるが、添付の図面を参照すれば、どのように本発明を実施できるかは、より良く理解できるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、励起レーザービーム、照射と可視ビームおよびラマン散乱ビームの強度のスペクトル分布を図示している。

【図2】図2は、異なる入射と散乱ビームの光路を図解している発明の装置の図解的な例を模式的に図示している。

【図3】図3は、発明の好ましい実施例による装置を図示している。

【図4】図4は、図3の装置に使用される成分の強度スペクトルを模式的に図示している

。【図5】図5は、スペクトルバンドの分布の第1例を図示している。

【図6 - 9】図6ないし図9は、図5のスペクトルバンド分布を使用する種々の実施例を図示している。

【図10】図10は、スペクトルバンドの分布の第2例を図示している。

【図11 - 18】図11ないし図18は、図10のスペクトルバンド分布を使用する種々の実施例を図示している。

【図19】図19は、スペクトルバンドの分布の第3例を図示している。

【図20 - 23】図20ないし図23は、図19のスペクトルバンド分布を使用する種々の実施例を図示している。

10

20

30

40

50

【図 2 4】図 2 4 は、スペクトルバンドの分布の第 4 例を図示している。

【図 2 5 - 2 8】図 2 5 ないし図 2 8 は、図 2 4 のスペクトルバンド分布を使用する種々の実施例を図示している。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、ラマンを形成するため、および可動のパーツなしにそして可能なら同時にサンプルを目視するためのフィルターの配置を提案する。

【0020】

着想は、サンプルの照射および目視の特別なスペクトルレンジを用いることであり、このスペクトルレンジは、レーザーレンジと誘起するラマンレンジとからは離れている。

10

【実施例】

【0021】

図 1 は、種々の測定と可視ビームの強度のスペクトル分布を図示している。励起レーザービームは、波長  $\lambda_0$  と、波長  $\lambda_0$  に中心をもつスペクトルバンド  $B_0$  をもっており、スペクトルバンド  $B_0$  はとても幅が狭い。励起ビーム (1) は、ラマン散乱を介してサンプル上に、ラマン散乱ビームを発生し、このビームのラインは、図 1 に曲線 (3) で模式的に示したスペクトルバンド  $B_R$  に位置している。

【0022】

本発明の一態様は、レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  と測定する  $B_R$  から、識別されるスペクトルバンド  $B_V$  をもつ可視ビームを使用することにある。

20

【0023】

図 2 は、本発明の一実施例による装置の図解的な例を模式的に示しており、種々のビームのパスを図解している。図 2 の装置によって、入射レーザービームに入射照射ビームを重ねることができるとともに、これと同時に、サンプル (7) で散乱され、その種々のスペクトル成分の関数として、さらに正確にはスペクトルバンド  $B_0$ 、 $B_V$  および  $B_R$  の関数として対象物 (6) により収集されたビームを分割することができる。ビーム (21) は、スペクトルバンド  $B_0$  (レイリー散乱) をもつ励起レーザーの後方散乱ビームである。ビーム (3) は、ラマン散乱ビームであって、スペクトル成分  $B_R$  をもつ。可視ビーム (22) は照射ビーム (2) のレイリー後方散乱ビームで、照射ビーム (2) はスペクトル成分  $B_V$  をもつ。フィルター (12) は、ラマン散乱ビーム (3) を透過し、レイリー散乱ビーム (21) と (22) を反射する。フィルター (13) は、サンプル (7) が散乱した可視ビーム (22) を透過し、レーザーの波長でレイリー散乱ビームを反射する。分離プレート (16) は、サンプルが散乱した可視ビーム (22) を透過して、例えば、(図示しない) 目視カメラに向ける。ラマンビーム (3) は、ラマン - スペクトロメーターに向けて透過し、スペクトルバンド  $B_R$  にあるラマン線の測定をすることができる。このようにして、図 2 の装置は、可視ビーム (22) のおかげでサンプルの目視ができるようになり、これと同時に、ラマン散乱ビーム (3) のおかげでラマン測定を行える。ラマン散乱ビーム (3) は、レーザービームと照射ビームのレイリー散乱から分離される。

30

【0024】

図 3 は、本発明の好ましい実施例による装置を図示している。図 3 の装置は、ラマン - スペクトロメーターに直接結合してもよく、また、サンプルに最近接に置かれるラマン - スペクトロメーターに関してオフセットしていてもよい。その場合、装置は光ファイバーでラマン - スペクトロメーターに接続していてもよい。ケーシング (20) は、励起レーザービームと結合しそのビームを第 1 反射ミラー (14) に向けて入口 (10) を備えている。レーザービーム (1) は、フィルター (13) を透過して、フィルター (12) で反射されて、光学的合焦要素 (15) を通ってサンプルに向って透過される。ケーシング (20) は、可視源 (11)、すなわち、500 ~ 550 nm の波長域で放射する、例えば緑色 LED を備えている。可視源 (11) は、分離プレート (16) に向けられてフィルター (13) に向けて透過される可視ビーム (2) を発生する。フィルター (13) は可視ビーム (2) をフィルター (12) に向けて反射するが、このフィルター (12) も

40

50

ビーム(2)をサンプルに向けて反射して、そのビームを励起レーザービーム(1)に重ねる。窓(15)を通して集められる散乱ビームは、ラマン・スペクトロメーターやファイバーコネクターであってもよいモジュール(18)に向って、フィルター(12)で透過されるラマン散乱ビーム(3)からなり、ラマンビーム(3)をオフセットラマン・スペクトロメーターに向けて透過する。レーザーの波長 $\lambda_0$ でサンプルによって散乱されたビームは、フィルター(12)により反射され、フィルター(13)により透過され、入口/出口(10)に再び向けられる。収集ビームもまた、可視源のスペクトルバンド $B_V$ の成分からなる。後方に散乱された可視ビーム(22)は、フィルター(12)とフィルター(13)とで反射され、分離プレート(16)で透過される。この可視ビーム(22)は、目視カメラ(17)により方向づけされる。

10

## 【0025】

図3の図表に基づくオフセットのファイバークローブのプロトタイプは、660nmの波長 $\lambda_0$ をもつ励起レーザー用に作られているが、この原理はどんな装置にも当てはまる。フィルター(12)は、レーザー(660nm)、低周波領域の照射(660nmより低い)、およびサンプルで反射された光を反射する。フィルター(12)は、665nmからの波長のラマン散乱ビーム、波数で400から3500 $\text{cm}^{-1}$ の間に広がるラマン範囲を透過する。フィルター(13)は、660nmで励起レーザーを透過し、低周波領域の照射ビームを反射する。分離プレート(16)は、照射源からサンプルまで行く照射ビーム(2)を、サンプルから目視カメラまで行く可視ビーム(22)から分離することができる。図3の装置は、共焦点のビデオシステムと併存できる。励起レーザーは、直径5~6ミクロンのオプティカルファイバーを介して入口コネクター(10)に結合してある。プローブは、約100ミクロンのコア直径をもつオプティカルファイバーを介してラマンスペクトロメーターに接続してある。照射源は開口15°の緑色LEDであり、その光強度は約6,800 $\text{mcd}$ である。

20

## 【0026】

図4は、異なった源と使用するフィルターの相対的なスペクトルレスポンスを図示している。レーザービーム(1)は、波長 $\lambda_0$ と非常に狭いスペクトルバンド $B_0$ をもっている。ここで、可視源(11)の放射スペクトル曲線(2)を参照する。目視カメラ(17)のスペクトル検知曲線は、可視源のスペクトルバンド $B_V$ あたりの最大感度をもつ非常に広いスペクトルをもっている。フィルター(12)は、レーザーの波長 $\lambda_0$ より少し大きいカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。これに対して、フィルター(13)は、レーザーの波長を透過し、可視スペクトルバンド $B_V$ の波長を反射する。

30

## 【0027】

図1ないし図4は、本発明の特定の実施例に関連してその原理を説明している。しかしながら、同じ原理に基づく変形例は、可能であり、図5ないし図28の詳細な実施例のように展開していく。これらの展開において、関数としているのは、可視 $B_V$ 、レーザー励起 $B_0$ およびラマン散乱 $B_R$ という異なったスペクトルバンドのそれぞれの位置である。

## 【0028】

図5は、第1例を図示しており、この第1例によれば、励起波長 $\lambda_0$ がスペクトルバンド $B_0$ を特定している。ストークスラインに対応している、すなわちレーザーの励起波長 $\lambda_0$ より高い波長をもつスペクトルバンド $B_R$ にあるラマン散乱線を測定することが探求されている。可視スペクトルバンド $B_V$ は、励起波長 $\lambda_0$ より低い波長にある。例えば、レーザーは660nmの波長をもっていてよく、目視は、可視スペクトルの青 緑 黄のドメインで実施してよい。

40

## 【0029】

図6ないし図9において、励起レーザービーム(1)は、実線で図示してあり、ストークス・ラマン散乱ビーム(3)は、鎖線で図示してある。本明細書の以下において、不図示の分離プレート(16)までの丸いトリップパスに重畳される、サンプルに入射する照射ビームと、サンプルが散乱する可視ビームとは、共通の破線で図示してある。

## 【0030】

50

図6は、図5のスペクトルバンドの分布を用いる第1実施例を図示している。レーザー励起ビーム(1)は、フィルター(13a)で透過し、合焦対象物(6)に向けてフィルター(12a)で反射される。可視ビーム(2)は、対象物(6)に向けてフィルター(13a)で、次いでフィルター(12a)で反射される。収集ビームは、フィルター(12a)が透過するラマン散乱ビーム(3)を含んでいる。集めて分散させたビームも、フィルター(12a)で次いでフィルター(13a)で反射した可視ビームからなる。フィルター(13a)は、可視バンド $B_V$ とレーザーバンド $B_0$ との間に位置するカットオフ波長をもつハイパスやバンドパスフィルターである。フィルター(12a)は、レーザーの波長 $\lambda_0$ とラマン散乱のバンド $B_R$ との間に位置するカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。このようにして、フィルター(13a)は、レーザー励起ビームとサン

10

#### 【0031】

図7は、本発明による装置の第2実施例を図示しており、図5のダイアグラムによるスペクトル分布を使用している。図6とは異なり、レーザービーム(1)は、フィルター(12b)で反射される前に、フィルター(13b)で最初に反射される。対照的に、照射ビーム(2)は、フィルター(13b)で最初に反射されてから、フィルター(12b)で反射される。散乱され集められたビームは、第1フィルター(12b)に向けられる。この第1フィルター(12b)は、ラマン散乱ビーム(3)を透過して、レーザーのスペクトルバンド $B_0$ 中および可視ビーム(2)のスペクトルバンド $B_V$ 中の散乱ビームの成分を反射する。フィルター(13b)は、レーザーの波長で散乱させたビームから散乱させた可視ビームを分離する。図6に図示したように、フィルター(12b)は、レーザーの波長 $\lambda_0$ とラマン・スペクトルバンド $B_R$ との間にカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。フィルター(13b)は、可視スペクトルバンド $B_V$ とスペクトルバンド $B_0$ の間に位置するカットオフ波長をもち、可視スペクトルバンド $B_V$ のビームを透過し、スペクトルバンド $B_0$ の波長をもつビームを反射するローパスフィルターもしくはノッチフィルターである。

20

#### 【0032】

図8は、図5のダイアグラムのスペクトル分布に基づく第3実施例を模式的に図示している。励起レーザービーム(1)は、フィルター(13c)によって、次いでフィルター(12c)によって対象物(6)に向けて透過される。照射ビーム(2)は、フィルター(13c)で反射されフィルター(12c)で透過される。ラマン散乱ビーム(3)はフィルター(12c)で反射される。可視スペクトルバンド $B_V$ の散乱ビーム(2)は、フィルター(12c)で透過されフィルター(13c)で反射される。フィルター(13c)は、スペクトルバンド $B_V$ とバンド $B_0$ の間に位置するカットオフ波長をもち、バンド $B_0$ を透過し、バンド $B_V$ を反射するハイパスかバンドパスフィルターである。フィルター(12c)は、バンド $B_0$ とラマンバンド $B_R$ 間のカットオフ波長をもち、スペクトルバンド $B_V$ とスペクトルバンド $B_0$ の波長を透過し、スペクトルバンド $B_R$ に波長をもつ

30

40

#### 【0033】

図9は、図5のダイアグラムのスペクトル分布による第4実施例を図示している。この装置はフィルター(12d)、フィルター(13d)および対象物(6)から構成される。励起レーザービーム(1)は、フィルター(13d)で反射され、フィルター(12d)で対象物(6)に向けて透過される。照射と可視ビーム(2)は、フィルター(13d)およびフィルター(12d)で透過される。収集したラマン散乱ビーム(3)は、フィルター(12d)で反射されるが、可視ビームのスペクトルバンド $B_V$ の散乱ビームは、フィルター(12d)とフィルター(13d)によって透過される。フィルター(13d)は、可視バンド $B_V$ とレーザーのバンド $B_0$ との間に位置するカットオフ波長をもち、

50

可視ビーム  $B_V$  を透過しバンド  $B_0$  を反射するローパスフィルターかノッチフィルターである。フィルター (12d) は、バンド  $B_0$  と  $B_V$  を透過し、ラマン散乱バンド  $B_R$  を反射するローパスフィルターである。フィルター (12d) は、バンド  $B_0$  とバンド  $B_R$  の間にあるカットオフ波長をもっている。

【0034】

図10は、スペクトルバンドの分布の第2例、すなわち、レーザー励起スペクトルバンド、ストークス-ラマン(スペクトルバンド  $B_R$ ) および反ストークス-ラマン(スペクトルバンド  $B_{R^a S}$ ) バンド、および可視バンド  $B_V$  を図示している。

【0035】

例えば、励起レーザーの波長  $\lambda_0$  は、473nmであり、それに対し、可視スペクトルバンド  $B_V$  は、可視スペクトルの黄-赤部分、例えば、600nmを超える可視スペクトルにある。

10

【0036】

ストークス-ラマンバンドは、レーザー励起波長  $\lambda_0$  より高く波長  $\lambda_1$  より低い、可視バンド  $B_V$  より低い波長にある。

【0037】

反ストークス-ラマン散乱バンドは、レーザー励起波長  $\lambda_0$  より低い波長にある。

【0038】

図11、12、13、14、17および18に図示した構成によって、ストークス-ラマン測定を単独か、ストークス-ラマン測定と反ストークス-ラマン測定を同時に、以下に述べるように、できるようにしている。

20

【0039】

図11は、図10のスペクトル分布による第1実施例を図示している。

【0040】

ストークスラインを単独で測定し、次にストークスラインと反ストークスラインを測定するための図11の実施例を最初に説明する。

【0041】

ストークスモード用の図11の構成

励起レーザービーム(1)は、フィルター(13e)で透過されフィルター(12e)で反射される。照射と可視ビーム(2)は、可視バンド  $B_V$  で散乱したビームを再透過するフィルター(12e)で透過される。

30

【0042】

フィルター(12e)はラマン散乱ビーム(3)を反射する。フィルター(13e)はラマン散乱ビーム(3)を反射する。

ストークス構成では、フィルター(13e)はバンド  $B_0$  を透過し、バンド  $B_R$  を反射するローパスフィルターである。従って、このフィルターは、バンド  $B_0$  とバンド  $B_R$  の間に位置するカットオフ波長をもつ。

【0043】

フィルター(12e)は、可視バンド  $B_V$  を透過し、スペクトルバンド  $B_0$  と  $B_R$  を反射するハイパスフィルターである。

40

【0044】

フィルター(12e)は、ラマンバンド  $B_R$  と可視バンド  $B_V$  の間にカットオフ波長をもつフィルターである。

【0045】

ストークスと反ストークスモード用の図11の構成

図11の構成において、ストークス線と反ストークス線の両方の測定が模索されており、フィルター(13e)は、バンド  $B_0$  を透過し、ストークス-ラマンバンド  $B_R$  と反ストークス-ラマンバンド  $B_{R^a S}$  を反射するバンドパスフィルターである。

【0046】

図12の構成

50

図12は、図10のダイアグラムのスペクトル分布に基づく第2実施例を図示している。図12の装置は、レーザー励起ビーム(1)を反射するフィルター(13f)を備えている。照射と可視ビーム(2)は、散乱されたラマンビーム(3)を反射し、可視バンド $B_V$ で散乱されたビームの一部を透過するフィルター(12f)で透過される。フィルター(13f)は、レーザー波長でレイリー散乱ビームからラマンビーム(3)を分離する。フィルター(12f)は、可視バンド $B_V$ を透過しスペクトルバンド $B_0$ と $B_R$ を反射するハイパスフィルターであって $B_R$ と $B_V$ の間に位置するカットオフ波長をもつ。

【0047】

フィルター(13f)は、ラマン散乱スペクトルバンド $B_R$ を透過しレーザーバンド $B_0$ を反射する。ストークス-ラマン散乱バンドを測定することだけが探索された場合、フィルター(13f)は、スペクトルバンド $B_0$ と $B_R$ 間に位置するカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。ストークスと反ストークス-ラマン散乱ラインを同時に測定することを探索する場合、フィルター(13f)は、励起ビームのスペクトルバンド $B_0$ を反射しストークスと反ストークスの散乱バンド $B_R$ および $B_R^{aS}$ を透過するノッチフィルターである。

10

【0048】

図13は、図10のスペクトル分布による第3実施例を図示している。

【0049】

フィルター(12g)は、レーザー励起ビーム(1)と、照射と可視ビーム(2)とを、レーザービーム(1)を反射しスペクトルバンド $B_V$ の照射と可視ビーム(2)を透過することにより重畳する。フィルター(12g)は、スペクトルバンド $B_V$ の可視ビームとラマン散乱ビーム(3)とを透過し、スペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱ビームを反射する。

20

【0050】

フィルター(13g)は、スペクトルバンド $B_V$ の可視ビーム(2)を透過し、ラマン散乱ビーム(3)を反射する。フィルター(13g)は、ラマン-スペクトルバンド $B_R$ と可視バンド $B_V$ との間にあるカットオフ波長をもち、可視バンド $B_V$ を透過しスペクトルバンド $B_R$ を反射するハイパスフィルターである。

【0051】

ストークスラインのラマン-スペクトルバンドだけを測定したい場合、フィルター(12g)は、スペクトルバンド $B_R$ とスペクトルバンド $B_V$ を透過しスペクトルバンド $B_0$ を反射するハイパスフィルターである。

30

【0052】

ストークスラインと反ストークスラインの両方を測定したい場合、フィルター(12g)は、スペクトルバンド $B_0$ を反射し、反ストークス-ラマンスペクトルバンド、ストークス-ラマンスペクトルバンドおよび可視スペクトルバンド $B_V$ を透過するノッチフィルターである。

【0053】

図14は、図10のスペクトル分布による第4実施例を図示している。

【0054】

フィルター(12h)は、サンプルに向う励起レーザービーム(1)と照射と可視ビーム(2)とを重畳することを可能にする。

40

【0055】

散乱し収集したビーム上に、フィルター(12h)は、スペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱により散乱される信号を反射し、スペクトルバンド $B_V$ の可視ビームとスペクトルバンド $B_R$ か $B_R^{aS}$ のレイリー散乱ビームを透過する。

【0056】

フィルター(13h)は、ラマン散乱バンド $B_R$ を透過し可視スペクトルバンド $B_V$ を反射するローパスフィルターである。

【0057】

50

ストークスラインのみの測定の場合、フィルター(12h)は、スペクトルバンド $B_0$ とスペクトルバンド $B_R$ との間にあるカットオフ波長もつハイパスフィルターであって、スペクトルバンド $B_0$ を反射しスペクトルバンド $B_R$ と $B_V$ を透過する。

【0058】

ストークスラインと反ストークスラインを測定したい場合、フィルター(12h)は、スペクトルバンド $B_0$ を反射し可視スペクトルバンド $B_V$ の線だけでなくストークスと反ストークススペクトルバンドと $B_R$ 、 $B_R^a$ とを透過するノッチフィルターである。

【0059】

図15は、図10の分布に従うストークス-ラマン線を測定するための第5実施例を図示している。

10

【0060】

フィルター(13i)は、対象物(6)とサンプルに向う励起レーザービーム(1)と照射と可視ビーム(2)とを重畳することを可能にする。

フィルター(12i)は、レーザー励起ビーム(1)と可視ビーム(2)の両方を透過する。

【0061】

収集した散乱ビームに対しては、フィルター(12i)は、ラマン散乱ビーム(3)を可視ビーム(2)から分離する。フィルター(13i)は、可視ビーム(2)を反射し、レーザー波長でレイリー散乱ビームを透過する。

【0062】

20

フィルター(13i)は、バンド $B_0$ を透過しバンド $B_V$ を反射するローパスフィルターである。

【0063】

フィルター(12i)は、バンド $B_0$ を透過しラマンバンド $B_R$ を反射し、可視バンド $B_V$ を透過する幅広のノッチフィルターである。

【0064】

図16は、図10のスペクトル分布によるストークスラマンラインの単独での測定の別の実施例を示す。

図16の装置は、励起レーザービーム(1)と可視ビームとを重畳することを可能にするフィルター(13j)からなり、この重畳は、スペクトルバンド $B_0$ のレーザービームを反射し、スペクトルバンド $B_V$ の可視ビームを透過することにより行う。

30

【0065】

フィルター(12j)は、励起ビームと照射と可視のビーム(2)とを同時に透過する。

【0066】

フィルター(12j)は、スペクトルバンド $B_R$ のラマン散乱ビーム(3)を反射し、スペクトルバンド $B_V$ のサンプルにより散乱する可視ビーム(2)だけでなく、スペクトルバンド $B_0$ のレーザー波長でのレイリー散乱ビームを透過する。

【0067】

フィルター(13j)は、スペクトルバンド $B_V$ の可視ビーム(2)をスペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱ビームから分離する。

40

【0068】

フィルター(12j)は、スペクトルバンド $B_0$ を透過し、ラマンスペクトルバンド $B_R$ を反射し可視バンド $B_V$ を透過する幅広のノッチフィルターである。

【0069】

フィルター(13j)は、スペクトルバンド $B_0$ と可視バンド $B_V$ 間のカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。

【0070】

図17は、図10のダイアグラムのスペクトル分布と関連して他の実施例を示す。この装置は、レーザー励起ビーム(1)と可視ビーム(2)とを重畳することを可能にするフ

50

フィルター(12k)を備え、この重畳は、スペクトルバンド $B_0$ のレーザービームを透過し、スペクトルバンド $B_V$ のビームを透過することにより行う。

【0071】

収集した散乱ビームは、フィルター(12k)で反射した可視バンド $B_V$ のスペクトル成分をもつ。フィルター(12k)はスペクトルバンド $B_0$ とラマン散乱スペクトルバンド $B_R$ を透過するとともに、スペクトルバンド $B_V$ を反射するローパスフィルターである。

【0072】

フィルター(13k)は、ラマン-スペクトルバンドのラマン散乱ビーム(3)を透過するとともに、スペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱ビームを反射する。ストークスラインの測定のために、フィルター(13k)は、スペクトルバンド $B_0$ とストークス-ラマンスペクトルバンド $B_R$ との間にカットオフ波長をもつハイパスフィルターであってもよい。ストークスラインと反ストークスラインを同時に測定するために、フィルター(13k)は、スペクトルバンド $B_0$ を反射しストークスと反ストークスのラマン散乱スペクトルバンド $B_R$ および $B_R^{aS}$ を透過するノッチフィルターである。

【0073】

図18は、図10のパスに従うスペクトル分布の他の実施例を図示している。

【0074】

装置はフィルター(12l)を備え、このフィルターは、レーザー励起ビーム(1)を透過し可視ビーム(2)を反射することにより、レーザー励起ビームと可視ビーム(2)を重ねることができる。

【0075】

散乱ビームについては、フィルター(12l)によって、可視スペクトルバンド $B_V$ の可視ビームを導出することができ、スペクトルバンド $B_0$ 中のレイリー散乱信号と同様にバンド $B_R$ 中のラマン散乱信号を透過する。フィルター(12l)は、ローパスフィルターであって、バンド $B_0$ とバンド $B_R$ を透過しバンド $B_V$ を反射する。このようにして、フィルター(12l)は、ラマンバンド $B_R$ と可視スペクトルバンド $B_V$ 間に波長 $\lambda_0$ を超えるカットオフ波長をもっている。

【0076】

フィルター(13l)は、ラマン散乱信号を反射しスペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱信号を透過する。ストークス-ラマン線のみを測定するためには、フィルター(13l)は、スペクトルバンド $B_0$ を透過しラマン-スペクトルバンド $B_R$ を反射するローパスフィルターである。ストークスと反ストークスのラマン散乱ラインを同時に測定したい場合、フィルター(13l)は、スペクトルバンド $B_0$ のみを透過し、ストークスと反ストークスのラマン散乱スペクトルバンド $B_R$ と $B_R^{aS}$ を反射するバンドパスフィルターである。

【0077】

図19は、反ストークスとストークス-ラマンラインが測定される場合におけるレーザー励起可視バンドのスペクトル分布の第3例を図示している。この場合、可視バンド $B_V$ は、反ストークス-ラマンライン散乱バンド $B_R^{aS}$ より低い波長のところにある。図20ないし図23に関連して記載した配置は、ストークス-ラマンライン単独かストークスと反ストークスのラマンライン同時かの測定を可能にする。

【0078】

図20において、フィルター(12m)によって、励起レーザービーム(1)と可視ビーム(2)の重畳が可能になる。励起ビーム(1)は透過され、可視ビーム(2)はフィルター(12m)で反射される。散乱したビームについては、フィルター(12m)は、可視バンド $B_V$ の散乱したビームを導出し、可視バンド $B_0$ 中のレイリー散乱ビームと同様にラマン散乱ビーム(3)を透過することができる。フィルター(12m)は、可視バンド $B_V$ と反ストークス-ラマン散乱バンドとの間に位置するカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。フィルター(12m)は、バンド $B_0$ と $B_R^{aS}$ そして多分スト

10

20

30

40

50

ークスバンド  $B_R$  の信号を透過し、可視バンド  $B_V$  を反射する。反ストークスラインだけを測定したい場合、フィルター (13 m) は、スペクトルバンド  $B_0$  を透過し反ストークス - ラマン散乱スペクトルバンドを反射するハイパスフィルターである。ストークスラインと反ストークスラインを同時に測定したい場合、フィルター (13 m) は、スペクトルバンド  $B_0$  を透過しストークスと反ストークス - ラマン散乱バンドを反射するバンドパスフィルターである。

【0079】

図21は、図19に模式的に示した分布に対応する他の実施例を図示する。この装置はフィルター (12 n) とフィルター (13 n) を備えている。このフィルター (12 n) は、可視ビーム (2) を反射し、励起レーザービーム (1) を透過することによって、励起レーザービーム (1) と可視ビーム (2) とを重畳することを可能にする。収集した散乱ビームについては、フィルター (12 n) は、散乱したビームを可視バンド  $B_V$  で導出することを可能にし、散乱ビームをラマン散乱バンドだけでなくバンド  $B_0$  で透過することを可能にする。フィルター (13 n) は、ラマン散乱ビーム (3) から励起レーザーのスペクトルバンド  $B_0$  の散乱ビームを分離することを可能にする。フィルター (12 n) は、スペクトルバンド  $B_0$  と  $B_{R^a S}$  (反ストークス - ラマン) を透過し可視スペクトルバンド  $B_V$  を反射するハイパスフィルターである。反ストークスラインのみを測定したい場合、フィルター (13 n) は、反ストークス散乱バンド  $B_{R^a S}$  を透過しスペクトルバンド  $B_0$  を反射するローパスフィルターである。ストークスと反ストークスのラマンラインを測定したい場合、フィルター (13 n) は、スペクトルバンド  $B_0$  を反射しストークスと反ストークス - ラマン散乱スペクトルバンド  $B_R$ 、 $B_{R^a S}$  を透過するノッチフィルターである。

【0080】

図22は図19のダイアグラムによる別の実施例をさらに図示している。ここで、フィルター (12 o) は、レーザービーム (1) を反射しスペクトルバンド  $B_V$  で照射と可視ビーム (2) を透過することによって、励起レーザービーム (1) と照射と可視ビーム (2) を重畳することが可能になる。散乱ビームについては、フィルター (12 o) は、散乱したビームを可視バンド  $B_V$  で透過し、ラマン散乱バンドとレイリー散乱バンド  $B_0$  で、散乱したビームを反射する。フィルター (12 o) は、可視バンド  $B_V$  を透過し、反ストークス散乱バンド  $B_R$ 、バンド  $B_0$  そしてたぶんストークス - ラマン散乱バンドを反射するローパスフィルターである。フィルター (13 o) は、ラマン - スペクトルバンドの散乱ビームを透過し、レーザースペクトルバンド  $B_0$  で散乱したレイリービームを反射する。反ストークスバンドのみを測定したい場合、フィルター (13 o) は、反ストークス - ラマン散乱バンドを透過しスペクトルバンド  $B_0$  を反射するローパスフィルターである。ストークスラインと反ストークスラインを同時に測定したい場合、フィルター (13 o) は、スペクトルバンド  $B_0$  を反射しストークスと反ストークス - ラマン散乱スペクトルバンド  $B_R$ 、 $B_{R^a S}$  を透過するノッチフィルターである。

【0081】

図23は、図19のスペクトル分布に関連した第4実施例を記載している。フィルター (12 p) は、励起レーザービーム (1) と照射と可視ビーム (2) とを重畳させることができる。この重畳は、レーザービームを反射し、スペクトルバンド  $B_V$  で照射と可視ビームを透過することで可能になる。収集した散乱ビームについては、フィルター (12 p) は、スペクトルバンド  $B_V$  の可視ビーム (2) を透過し、スペクトルバンド  $B_R$  中のラマン散乱信号とスペクトルバンド  $B_0$  中のレイリー散乱で散乱したビームとを反射する。このようにして、フィルター (12 p) は、可視ビーム (2) の取出しを可能にする。フィルター (13 p) は、スペクトルバンド  $B_0$  のレイリー散乱ビームとラマン散乱ビーム (3) を分離することを可能にする。フィルター (12 p) は、可視バンド  $B_V$  を透過し反ストークス - ラマン散乱バンドとスペクトルバンド  $B_0$  を反射するローパスフィルターである。反ストークスラインのみを測定したい場合、フィルター (13 p) は、スペクトルバンド  $B_0$  を透過し反ストークス - ラマン散乱バンド  $B_{R^a S}$  を反射するハイパスフィ

10

20

30

40

50

ルターである。ストークスラインと反ストークスラインを同時に測定したい場合、フィルター(13p)は、スペクトルバンド $B_0$ を透過し、ストークスおよび反ストークス-ラマン散乱スペクトルバンド $B_R$ および $B_R^{a S}$ を反射するバンドパスフィルターである。

【0082】

図24は、第4例を図示している。第4例では、反ストークス-ラマンラインの散乱のみを測定したい場合、および、可視スペクトルバンド $B_V$ が励起レーザーバンド $B_0$ の上に位置している場合である。

【0083】

図25ないし図28は、図24のスペクトル分布に従う種々の実施例を示している。

【0084】

図25において、フィルター(13q)によって、フィルター(13q)が反射する励起ビームとフィルターが透過する可視ビーム(2)とが重畳することができる。散乱ビームについては、フィルター(12q)が、反ストークス-ラマンバンドの散乱ビームを反射するとともに、可視バンドとスペクトルバンド $B_0$ の散乱ビームを透過する。フィルター(13q)は、可視バンド $B_V$ の散乱信号を透過するとともにスペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱ビームを反射することができる。フィルター(12q)は、反ストークス-ラマンスペクトルバンド $B_R^{a S}$ とスペクトルバンド $B_0$ との間にカットオフ波長を備えているハイパスフィルターであって、従って、このハイパスフィルターは、スペクトルバンド $B_0$ と可視バンド $B_V$ を透過し反ストークス-ラマンスペクトルバンドを反射する。フィルター(13q)は、可視バンドとバンド $B_0$ との間にカットオフ波長を備えているハイパスフィルターかノッチフィルターであって、スペクトルバンド $B_V$ を透過しスペクトルバンド $B_0$ を反射する。

【0085】

図26は、図24のスペクトル分布に関連する第2実施例を図示している。フィルター(13r)によって、透過した励起レーザービーム(1)とフィルター(13r)が反射した照射と可視ビーム(2)とを重畳することができる。フィルター(12r)は、組み合わせた励起と可視ビームを透過する。散乱したビームについては、フィルター(12r)が反ストークス-ラマン散乱ビーム(3)を反射し、スペクトルバンド $B_0$ と可視バンド $B_V$ の散乱ビームを透過する。フィルター(13r)は、可視ビーム $B_V$ に散乱しているビームを、バンド $B_0$ に散乱しているビームから分離する。フィルター(12r)は、反ストークス-ラマン散乱バンドとバンド $B_0$ との間にカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。このようにして、フィルター(12r)は、反ストークス-ラマンバンドを反射してスペクトルバンド $B_0$ と $B_V$ を透過する。フィルター(13r)は、スペクトルバンド $B_0$ を透過し可視バンド $B_V$ を反射するローパスもしくはバンドパスフィルターである。

【0086】

図27は、図24のスペクトル分布に関連する第3実施例を図示している。フィルター(12s)によって、反射したレーザー励起ビーム(1)と透過した照射と可視ビーム(2)とを重畳することができる。収集した散乱ビームについては、フィルター(12s)は、可視バンド $B_V$ の散乱ビームを透過し、スペクトルバンド $B_0$ と反ストークス-ラマン散乱バンド $B_R^{a S}$ の散乱ビームを反射する。フィルター(12s)は、ハイパスフィルターであって、そのカットオフ波長はスペクトルバンド $B_0$ と可視バンド $B_V$ との間にある。フィルター(13s)は、反ストークス-ラマン散乱バンド $B_R^{a S}$ のラマン散乱ビーム(3)を反射し、スペクトルバンド $B_0$ のレイリー散乱ビームを透過する。フィルター(13s)は、ハイパスかバンドパスフィルターであって、そのカットオフ波長は、反ストークス-ラマン散乱バンドとバンド $B_0$ との間にあり、バンド $B_0$ を透過し反ストークス-ラマン散乱バンドを反射する。

【0087】

最後に、図28は、図24のスペクトル分布に関連する第4実施例を図示している。フィルター(12t)によって、レーザー励起ビーム(1)と可視ビーム(2)とを重畳す

10

20

30

40

50

ることができる。散乱ビームについては、フィルター（12t）は、反ストークス-ラマン散乱バンドとスペクトルバンド $B_0$ の散乱ビームを反射し、可視バンド $B_V$ の散乱ビームを透過する。フィルター（13t）は、反ストークス-ラマン散乱バンドの散乱ビームを透過し、スペクトルバンド $B_0$ の散乱ビームを反射する。フィルター（12t）は、スペクトルバンド $B_0$ と可視バンド $B_V$ との間にカットオフ波長をもつハイパスフィルターである。このようにして、フィルター（12t）は、可視バンド $B_V$ を透過し、反ストークス-ラマン散乱バンドのみならずスペクトルバンド $B_0$ を反射する。フィルター（13t）は、反ストークス-ラマン散乱バンドを透過し、スペクトルバンド $B_0$ の散乱バンドを反射するローパスあるいはノッチフィルターである。

【0088】

本発明は、これまでいくつかの実施例で説明してきた。しかしながら、この説明は限定的なものでなく、本発明の他の実施例は、発明の範囲を（特に、実施例にものとは異なるタイプのフィルター）を逸脱することなく案出することができる。

【0089】

特に、図2、図6～図8、図11～図18、図20～図23および図25～図28に関連して説明した以外の種々の実施例は、すべて後方散乱の配置に関連している。しかしながら、同じ原理がラマン散乱（すなわち、前方か側方の散乱）の他の配置にも該当する。この場合、レーザー励起ビームと照射ビームを重畳する手段が散乱ビームのフィルター手段から切り離されている。それにもかかわらず、切り離しのスペクトルレンジを用いる原理が同じように当てはまる。このようにして、当業者なら本発明の装置と方法をラマン分光分析の種々の実験構成に適用するであろう。

【0090】

さらに特に有利な実施例によれば、同時でのいくつかのレーザー励起波長、レーザー励起波長のそれぞれに関連された種々の励起スペクトルバンド、可視スペクトルバンドおよびラマン-スペクトルバンドを分離する多ノッチフィルターで、同じ原理が用いられる。

【0091】

図1ないし図28に関連して実施例で使用するフィルターの種々の例では、ノッチフィルターがハイパスフィルター機能とローパスフィルター機能とを同時に果たすことを考慮し得る。従って、ノッチフィルターによってハイパスフィルターとローパスフィルターとを交換することは均等であることに相当する。

【0092】

フィルターは、誘電体スタックやVGB（容量ブラッググレーティング）技術で作ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明は、可動部材をもたないフィルターの配設を開示しており、この配設は、ラマン測定を行いサンプルを見ることを可能にしており、このサンプルでは、目視と測定を同時に行うことが可能になる。

本発明の目視装置は、コンパクトで、光路上の引込み可能な光学要素に基づく従来の目視システムの全体寸法の半分の寸法をもっている。

装置と方法は、モーターや可動部分を要しないので使用が簡単である。可動部分がないため、装置は強固にもなる。

最後に、装置は、ラマン信号の損失がほとんど（数%の極端に小さい損失しか）ない。

【0094】

フィルターの減光度は、励起レーザービームのレイリー散乱に由来するビームの極めて少量がサンプル目視システムに向かって透過されるように、選定してよい。このようにして、目視システムによって、サンプルとサンプル上の励起レーザービームの位置とを同時に目視することが有利にできるのである。レイリー散乱ビームは、非常に減衰されるので、目視センサー、例えばCCDカメラが飽和する危険を招来しない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 5 】

ラマン測定の実行によってサンプルを同時に目視できることから、サンプルイメージの処理に基づいて操作が可能になる。従って、ラマン測定の間サンプルイメージにリアルタイムで自動焦点調節を行うことが可能になる。本発明で可能になるもう一つの応用例は、ラマン測定やイメージ安定化の間の対象物のモニタリングである。（このモニタリングは、発明の装置を、対象物やサンプルを - キャリヤを移動するシステムに結合することによって行う）。例えば、イメージ処理に基づく他の自動化の応用例は、ラマン測定と組み合わせても可能である。

## 【 0 0 9 6 】

本発明の装置は固定した要素から構成される。この装置は、光学強度の高損失を誘発することなくサンプルを目視することおよびこのサンプルのラマン測定を実施することを同時に可能にする。

10

## 【 0 0 9 7 】

有利なことに、重畳の光学手段が第 1 または第 2 のフィルター手段と合併しているので、よりコンパクトでより効率的な光学組立品になる。

## 【 0 0 9 8 】

従来技術の装置は、順次の目視と測定か、あるいは随伴の目視と測定かを暗示しているが、これには光学強度の高い損失が伴っている。1 台または 2 台のビーム分離器（分離板型または分離キューブ型の）に基づく従来装置は、6 % と 2 5 % との間に制限される効率しかもたない。

20

## 【 0 0 9 9 】

2 台のフィルターからなる本発明の装置の（光学的透過度における）効率は、9 0 % 以上、9 5 % に達するほど高い。本発明の装置は、光学的損失をかなり下げる効果と、常時非常に低いラマン信号を測定することができる効果をもっている。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 0 0 】

- 1 励起ビーム
- 2 照射ビーム
- 3 ラマン散乱ビーム
- 6 目標
- 7 サンプル
- 1 0 入口
- 1 1 可視源
- 1 2 フィルター
- 1 3 フィルター
- 1 4 第 1 反射ミラー
- 1 5 光学的合焦要素
- 1 6 分離プレート
- 1 7 目視カメラ
- 1 8 モジュール
- 2 0 ケーシング
- 2 1 ビーム
- 2 2 可視ビーム

30

40

【 図 1 】

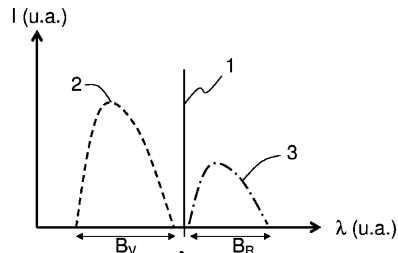


Figure 1

【 図 3 】

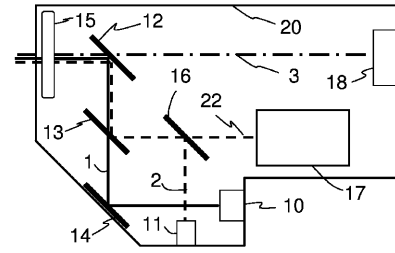


Figure 3

【 図 2 】

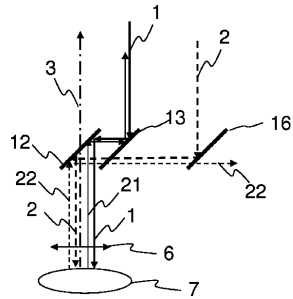


Figure 2

【 図 4 】

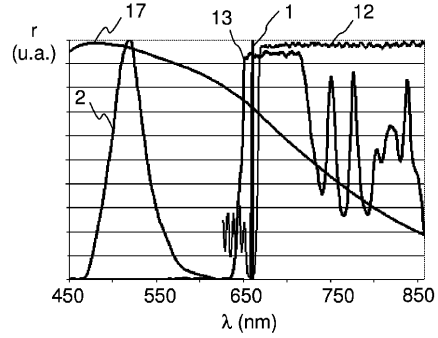


Figure 4

【 図 5 】

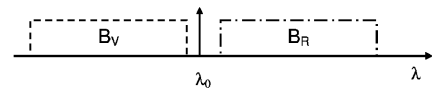


Figure 5

【 図 8 】

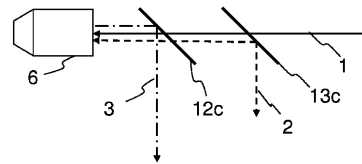


Figure 8

【 図 6 】

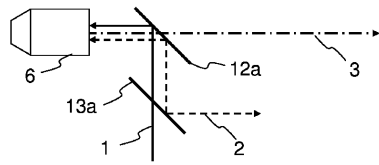


Figure 6

【 図 9 】

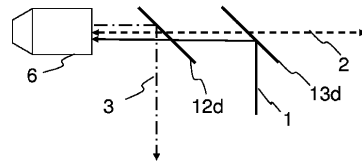


Figure 9

【 図 7 】

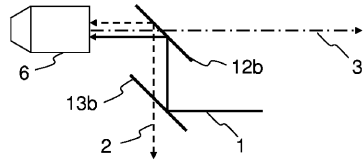


Figure 7

【 図 10 】

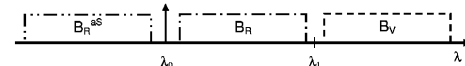


Figure 10

【 図 1 1 】

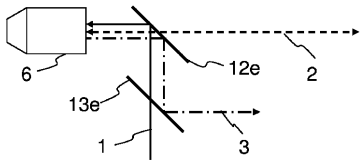


Figure 11

【 図 1 4 】

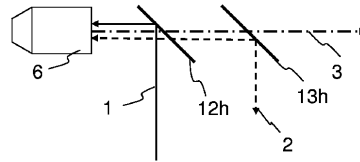


Figure 14

【 図 1 2 】

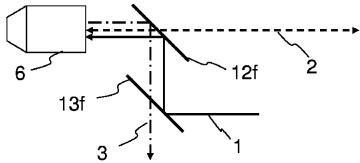


Figure 12

【 図 1 5 】

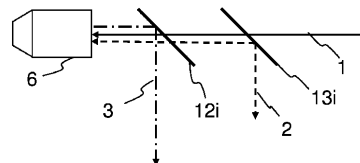


Figure 15

【 図 1 3 】

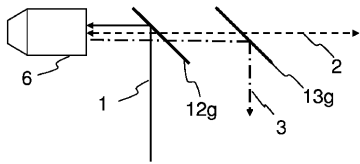


Figure 13

【 図 1 6 】

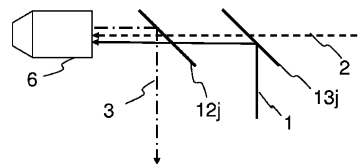


Figure 16

【 図 1 7 】

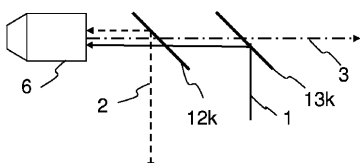


Figure 17

【 図 2 0 】

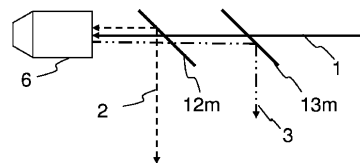


Figure 20

【 図 1 8 】

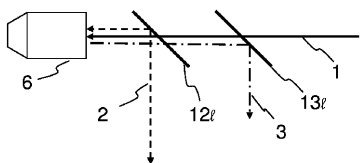


Figure 18

【 図 2 1 】

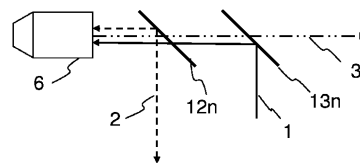


Figure 21

【 図 1 9 】

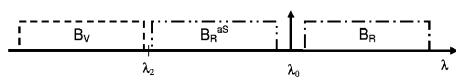


Figure 19

【 図 2 2 】

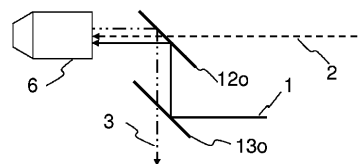


Figure 22

【 2 3 】

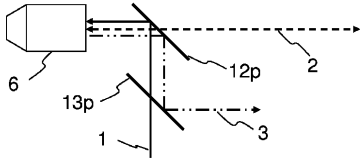


Figure 23

【 2 6 】

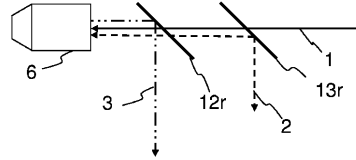


Figure 26

【 2 4 】

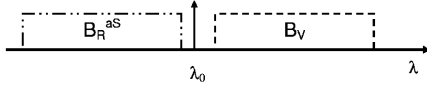


Figure 24

【 2 7 】

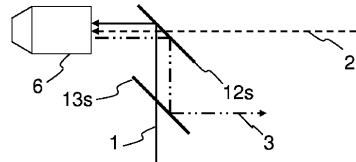


Figure 27

【 2 5 】

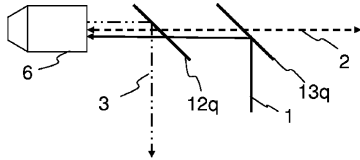


Figure 25

【 2 8 】

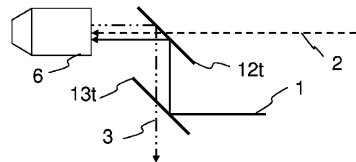


Figure 28

---

フロントページの続き

(72)発明者 ドゥ ベティグニエ フィリップ

フランス国 エフ - 5 9 1 3 0 ランベルサル アヴニュー デ マニョリヤ 14

審査官 横尾 雅一

(56)参考文献 特表2006-520900(JP,A)

特表2004-518125(JP,A)

特表2006-512575(JP,A)

特開2005-233928(JP,A)

国際公開第2010/024397(WO,A1)

特開平06-003203(JP,A)

米国特許出願公開第2008/0117416(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/62 - 21/74

G01J 3/00 - 3/52

G02B 21/00 - 21/36

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)