

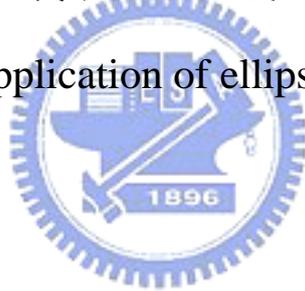
國立交通大學

光電工程研究所

博士論文

橢圓偏光儀在生物感測之擴展應用

The extended application of ellipsometry in biosensing



研究生：韓建遠

指導教授：趙于飛 教授

中華民國九十五年六月

橢圓偏光儀在生物感測之擴展應用

The extended application of ellipsometry in biosensing

研究生：韓建遠

Student : Chien-Yuan Han

指導教授：趙于飛

Advisor : Yu-Faye Chao

國立交通大學電機學院



A Dissertation

Submitted in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy in

The Department of Photonics & Institute of Electro-Optical Engineering

Electro-optical Engineering

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

# 橢圓偏光儀在生物感測之擴展應用

學生：韓建遠

指導教授：趙于飛 博士

國立交通大學光電工程研究所

## 摘要

為了擴展光彈調變式橢圓偏光儀之應用，我們結合了表面電漿共振技術 (SPR) 以量測生物反應之橢圓偏光參數，藉以提高偵測生物系統之靈敏度。本系統提供一種雙頻道的量測方法：(1) 運用鎖相放大技術可以量測即時反應；(2) 使用數據擷取卡 (DAQ) 擷取調變之光學訊號，事後以快速傅立葉轉換技術分析，此量測方法僅需  $40\mu\text{s}$ 。而雙頻道的即時頻道可提供生物變化的時間參考以作事後分析的基礎。

利用光彈調變器為時序基礎來調變半導體雷射光源而形成頻閃照射模式 (stroboscopic illumination)，此技術可藉由電荷耦合元件 (CCD) 拍攝四個調變相位的光強度而達成二維橢圓偏光影像儀。本實驗除了詳述系統的校正方法外，更進一步的展現蝕刻後之二氧化矽薄膜的三維影像與油滴在矽晶片上滑落的動態量測。此橢圓偏光影像儀可做較慢 (13 秒/面) 的變化。

# The extended application of ellipsometry in biosensing

Student: Chien-Yuan Han

Advisor: Yu-Faye Chao

Institute of Electro-Optical Engineering  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

This work is an extended application of photoelastic modulator (PEM) ellipsometry. This surface plasmon resonance technique combined with PEM ellipsometry provides higher sensitivity and temporal resolution to investigate the chemical activation and antibody immobilization process on thin gold films. We set up two detection channels in this configuration: one for real-time monitoring with a data rate of 1 set per second, and the other for post flight analysis with a data rate of 25000 sets per second. When a stroboscopic illumination technique is applied in a PEM ellipsometry, it can be conquered the slow imaging processing of charge-coupled device camera system and form a fast imaging ellipsometry. The synchronized ultrastable short pulse is used to freeze the intensity variation of the PEM modulated signal. The laser diode is modulated by a programmable pulse generator for triggering four short pulses at their specific temporal phase angle. The two-dimensional (2D) ellipsometric parameters can be deduced from those recorded four images. Therefore, the 2D thickness profile of a patterned sample can be measured.

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	V
圖目錄	VI
第一章、緒論	1
第二章、原理	5
2.1 橢圓偏極態理論	5
2.2 偏極態表示方法	8
2.2.1 瓊斯向量與瓊斯矩陣	8
2.2.2 史脫克向量與穆勒矩陣	9
2.3 橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的定義	12
2.4 光彈調變器	17
2.5 光彈調變式橢圓偏光術	19
第三章、系統校正	23
3.1 光彈調變式橢圓偏光術之量測原理	23
3.2 偏光片與析光片相對於入射面之方位角校正	25
3.3 光彈調變器之方位角校正	28
3.4 光彈調變器之調變振幅校正	30

第四章、表面電漿共振增強式橢圓偏光儀	31
4.1 表面電漿共振感測原理	31
4.2 表面電漿共振增強式橢圓偏光儀量測原理	34
4.3 表面電漿共振增強式橢圓偏光儀系統實驗架構	38
4.4 系統時間解析度測試	40
4.5 系統靈敏度測試	42
4.6 介面化學反應與生物分子固定化偵測實驗	45
第五章、影像式光彈調變橢圓偏光儀	51
5.1 量測原理	51
5.2 系統架構與同步化	54
5.3 時間相位之校正	56
5.4 臨界電壓的確認	60
5.5 靜態量測	64
5.6 動態量測	66
第六章、結論與未來展望	70



## 表目錄

表 3-1	不同入射角下所量測之方位角偏差結果	28
表 5-1	相位為 $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 與 $90^\circ$ 時光強度值比較圖	62
表 5-2	經補償處理過後，相位 $30^\circ$ 與 $90^\circ$ 的光強度值比較表	62



## 圖目錄

圖 2-1	橢圓偏極光示意圖	7
圖 2-2	線偏極光示意圖	7
圖 2-3	圓偏極光示意圖	7
圖 2-4	單次反射的塊狀物示意圖	13
圖 2-5	具有薄膜的多次反射型態示意圖	14
圖 2-6	光彈調變器構造示意圖	17
圖 2-7	單一光彈調變器橢圓偏光儀架構	20
圖 2-8	雙通道式光彈調變器橢圓偏光儀架構	21
圖 2-9	雙調變器式光彈調變橢圓偏光儀架構	22
圖 3-1	光彈調變式橢圓偏光儀架構	23
圖 3-2	PSA 橢圓偏光儀架構	26
圖 3-3	不同入射角下所量測之方位角偏差圖	28
圖 4-1	內反射與外反射下 $\Psi$ 隨入射角變化的關係圖	36
圖 4-2	內反射與外反射下 $\Delta$ 隨入射角變化的關係圖	36
圖 4-3	P 波與 S 波的反射光強隨入射角變化的關係圖	37
圖 4-4	P 波與 S 波的相位改變隨入射角變化的關係圖	37
圖 4-5	表面電漿共振增強式橢圓偏光系統實驗架構	39
圖 4-6	動態量測液晶樣品的 $\Psi$ 與 $\Delta$ 變化圖	41

圖 4-7	不同重量百分濃度的甘油-純水混合物隨 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的變化圖	43
圖 4-8	入射角為 $71^\circ$ 與 $73^\circ$ 時，不同重量百分濃度的甘油-純水混合物隨 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的變化圖	44
圖 4-9	胺類偶合法原理示意圖	46
圖 4-10	(a) 數位式波形擷取分析之 $\Psi$ 與 $\Delta$ 值隨時間的變化圖 (b)即時監測 $\Psi$ 與 $\Delta$ 值隨時間的變化圖	49
圖 4-11	流速為 0.1 ml/s 時， $\Psi$ 與 $\Delta$ 的變化圖	50
圖 5-1	影像強度擷取原理	53
圖 5-2	影像式光彈調變橢圓偏光儀實驗架構圖	54
圖 5-3	$\Psi = 45^\circ$ $\Delta = 0^\circ$ 時理論之光學調變波形圖	56
圖 5-4	$\Psi = 45^\circ$ $\Delta = 0^\circ$ 時由示波器觀察之光學調變波形圖	56
圖 5-5	鉑(Pt)試片之光學諧波訊號圖形	57
圖 5-6	$\Psi = 29.63^\circ$ $\Delta = 230.64^\circ$ 時光學調變波形與不同入射角之變化圖	58
圖 5-7	相位延遲後光強度大小之理論與實驗值擬合	59
圖 5-8	輸入 DC 電壓值與半導體雷射光強度變化之關係圖	61
圖 5-9	具有圖形的二氧化矽薄膜厚度分布圖 (a)實體照片圖 (b)距離與厚度關係的橫切面圖	65
圖 5-10	二氧化矽薄膜厚度分佈圖	66

圖 5-11	油滴薄膜之 $\Delta$ 隨時間變化的分佈圖	69
圖 6-1	表面電漿共振增強式影像橢圓偏光儀系統架構	71
圖 6-2	微流道系統示意圖	72
圖 6-3	產生表面電漿共振時 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的二維分佈圖	73



## 第一章 緒論

薄膜科學與技術的發展在近數十年來，在化學、能源、環保、生化、醫藥、食品、電子等許多近代工程方面均扮演著重要的角色，而橢圓偏光術(ellipsometry)是藉由分析自樣品材料表面反射光偏振態的改變，進而推算該材料光學特性的光學檢測技術，由於其具有非破壞性量測的特性再加上電腦科技的提升了資料處理的速度，故已被廣泛應用於半導體薄膜的檢測[1]。橢圓偏光術依設置可分為三類：反射式橢圓偏光術(Reflection Ellipsometry)、穿透式橢圓偏光術(Transmission Ellipsometry 或稱為 Polarimetry)以及散射式橢圓偏光術(Scattering Ellipsometry)，而運用橢圓偏光技術所發展出來的儀器即為橢圓儀(Ellipsometer)。根據運作方式的不同，橢圓儀大致上可分為歸零式橢圓儀 (Nulling ellipsometer)、亮度式橢圓儀 (Photometric ellipsometer)與偏光調變式橢圓儀(Polarization modulation ellipsometer)。歸零式橢圓儀是最早發展出來的橢圓偏光儀，因為早期的光電子技術並不發達，並沒有良好的光偵測器可偵測反射光強度，只能利用旋轉偏光片與析光片至適當角度，用眼睛觀察反射光強度，當觀察反射光強度為最暗時由偏光片與析光片所在之方位角即可換算出橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 值；由於此方法是尋找最暗點，所以需要一個極靈敏的偵測器才能達到準確量測的結果，此外歸零式橢圓儀量的測速度較慢且難以發展為頻譜式

橢圓儀。亮度式橢圓儀是利用旋轉偏光片或析光片使的光偵測器所偵測到光的強度成一週期變化，而正弦週期訊號的大小與自待測物表面反射後的橢圓偏極態有關，經由傅立葉分析 (Fourier analysis) 即可得到橢圓偏光參數  $\Psi$  與  $\Delta$  值，此方法架構簡單且易於用在光譜式架構，但因為轉動偏光片或析光片易產生寄生誤差[2]，故近來多用偏光調變式橢圓儀。偏光調變式橢圓儀利用一光彈調變器(Photoelastic Modulator，簡稱 PEM)來調變偏極光而產生各種不同橢圓偏極態(polarization states)，由於其極高的調變頻率(通常為 50 kHz)，故資料獲得也非常快速，適合作為即時量測工具，但缺點是需要校正之步驟比較繁雜且需在定溫的環境中操作[3]。

除了橢圓偏振術外，表面電漿共振技術過去也已廣泛的應用於薄膜的光學特性量測，是一種在許多學門中皆具應用性質的獨特光學表面感測技術。其主要的目的是偵測發生在感測器表面附近的折射率變化，因此任何發生在表面折射率改變的物理現象皆可透過表面電漿共振技術量測出來，近年來表面電漿共振技術則大量運用在生物感測技術方面，提供一個即時且高靈敏度的量測方法[4]。量測表面電漿共振現象的方法包括量測反射偏極光的強度與相位改變，一般說來量測反射偏極光的強度具有較大的線性動態(dynamic range)量測範圍，而量測相位改變則在特定情況下具有較高的靈敏度。橢圓偏光術如果結合表面電漿共振技術便可提供一個可同時量測反射偏極光的強度比( $\Psi$ )與相位( $\Delta$ )的方法。橢圓偏光參數除了可以得自兩台

鎖相放大器(lock-in amplifier)所擷取各倍頻光學訊號的比外；還同時可以藉由資料擷取卡 (Data Acquisition Card, DAQ card) 儲存因待測物表面折射率改變而造成的不同光學訊號波形，並於事後傅立葉分析獲得橢圓偏光參數，此種事後分析法僅需兩週(40 微秒) 即可計算出 $\Psi$  與  $\Delta$ ，故可以大幅增加量測的時間解析度(time resolution)。

本實驗室近年來一直致力於研究光彈調變式橢圓偏光儀的線上校正方法[5]，並發展出幾種校正方法，故已可即時且精確的量測電漿蝕刻之蝕刻速度與膜厚[6]。雖然光彈調變式橢圓儀具有量測速度較快的優點，但是一直無法突破電荷耦合元件 (Charge-Coupled Device, CCD) 取像速度的障礙，使的偏光調變式橢圓儀一直無法發展出具有二維偵測的能力。在本研究中，我們利用調變光源 (modulated laser diode)而研製成頻閃照射模式(stroboscopic illumination)，配合光彈調變器的頻率與相位，若配合閃爍脈衝的寬度則可以由電荷耦合元件取像；此系統的同步性(synchronous)是實現光彈調變式橢圓偏光儀成為影像式的基本條件。在實驗中我們先利用一具有圖形的二氧化矽( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ )晶圓做靜態的量測，藉以驗證系統量測的精確度，後監測油滴的流動過程來驗證本架構動態量測的能力。

本論文分為六個章節，第一章介紹目前橢圓偏光術量測方法的發展與瓶頸，進而陳述本論文的研究動機。第二章描述光彈調變式橢圓偏光儀的量測架構與工作原理，以提供後面章節理論演示的基礎。第三章說明了光彈

調變式橢圓偏光儀光進行量測前所需要進行的系統校正步驟，減少量測中的系統誤差以增加量測的精確度。第四章是闡述光彈調變式橢圓偏光儀與表面電漿共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 結合的一種量測技術，提供一個雙頻道的量測方法讓橢圓偏光儀的偵測靈敏度與時間解析度均有提高，且應用在生物分子結合與化學介面反應的量測。第五章說明如何調變光源使的光彈調變式橢圓偏光儀從事影像式二維偵測，並對量測原理與系統校正亦有詳細的說明。而後分別量測靜態與動態的待測物以討論本系統之量測能力。最後第六章闡釋的光彈調變式橢圓儀結合表面電漿共振與影像式偵測技術為未來研究方向。



## 第二章 原理

### 2.1 橢圓偏極態理論

光波實質上就是電磁波，完整描述光波要用向量。而我們通常以光波電場的時變分布來定義光波之偏振狀。假設光波沿  $z$  軸方向前進，則電場之振動方向將位於  $x$ - $y$  平面上，以電場可表示為  $\vec{E}(z,t)$  表示空間中光波某一點之電場時變關係式

$$\vec{E}(z,t) = E_x(z,t)\hat{i} + E_y(z,t)\hat{j}, \quad (2.1)$$

其中

$$E_x(z,t) = E_{ox} \cos(\omega t - kz + \delta_x), \quad (2.2a)$$

$$E_y(z,t) = E_{oy} \cos(\omega t - kz + \delta_y). \quad (2.2b)$$

$k$  : 波數 ( wave number )       $\omega$  : 角頻率 ( angular frequency )

$\delta_x$  :  $x$  方向的相位       $\delta_y$  :  $y$  方向的相位

將(2.2a)及(2.2b)兩式的三角函數展開可得

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}} = \cos(\omega t - kz)\cos(\delta_x) - \sin(\omega t - kz)\sin(\delta_x) \quad (2.3a)$$

$$\frac{E_y(z,t)}{E_{oy}} = \cos(\omega t - kz)\cos(\delta_y) - \sin(\omega t - kz)\sin(\delta_y) \quad (2.3b)$$

將(2.3a)及(2.3b)合併計算可得

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}} \sin(\delta_y) - \frac{E_y(z,t)}{E_{oy}} \sin(\delta_x) = \cos(\omega t - kz) \sin(\delta_y - \delta_x) \quad (2.4a)$$

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}} \cos(\delta_y) - \frac{E_y(z,t)}{E_{oy}} \cos(\delta_x) = \sin(\omega t - kz) \sin(\delta_y - \delta_x) \quad (2.4b)$$

將(2.4a)及(2.4b)式合併可得

$$\left(\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}}\right)^2 + \left(\frac{E_y(z,t)}{E_{oy}}\right)^2 - 2\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}}\frac{E_y(z,t)}{E_{oy}}\cos(\delta) = \sin^2(\delta) \quad (2.5)$$

其中  $\delta = \delta_x - \delta_y$ ，方程式(2.5)為橢圓方程式，也就是說在時間電場的傳播

軌跡為橢圓形。

一般來說，橢圓的長軸與短軸並不是在 x 軸和 y 軸上；所以必須藉由座標轉換才可將(2.5)式化成標準的橢圓方程式。如圖 2-1 所示，將座標(x,y)旋轉  $\theta$  角，則新座標(x',y')為

$$E_x = E'_x \cos\theta - E'_y \sin\theta \quad (2.6a)$$

$$E_y = E'_x \sin\theta + E'_y \cos\theta \quad (2.6b)$$

將(2.6a)和(2.6b)代入(2.5)式中計算可得

$$\frac{E_x'^2}{a^2} + \frac{E_y'^2}{b^2} = 1 \quad (2.7)$$

$$a^2 = E_{ox}^2 \cos^2\theta + E_{oy}^2 \sin^2\theta + 2E_{ox}E_{oy} \cos\delta \cos\theta \sin\theta \quad (2.8a)$$

$$b^2 = E_{ox}^2 \sin^2\theta + E_{oy}^2 \cos^2\theta - 2E_{ox}E_{oy} \cos\delta \cos\theta \sin\theta \quad (2.8b)$$

$$\tan 2\theta = \frac{2E_{ox}E_{oy} \cos\delta}{E_{ox}^2 - E_{oy}^2} \quad (2.9)$$

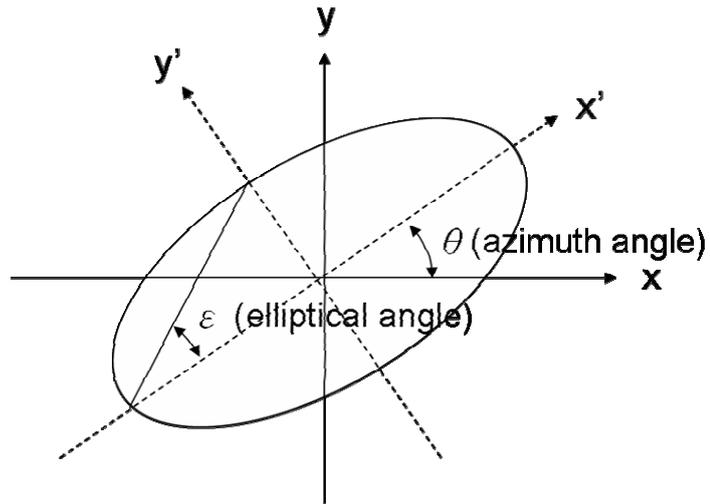


圖 2-1：橢圓偏極光示意圖

因光波在任一面之電場分布為橢圓型故稱橢圓偏振形式，接下來介紹幾種偏極態的特例：

(1) 當  $\delta = 0$  或  $\delta = \pm\pi$  時，電場為沿著固定方向振動，稱為線性偏極光

(圖 2-2)。

(2) 當  $\delta = \frac{\pi}{2}$  並且  $x$  與  $y$  方向之振幅相等時，電場在  $x$ - $y$  平面的振幅

永遠相同，稱為圓偏極光 (圖 2-3)。

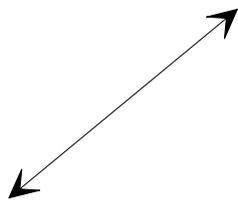


圖 2-2：線偏極光示意圖

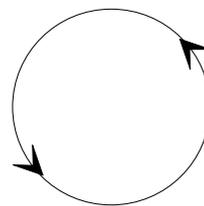


圖 2-3：圓偏極光示意圖

## 2.2 偏極態表示法

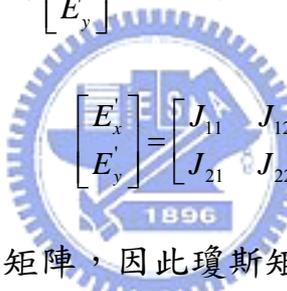
### 2.2.1 瓊斯向量(Jones vectors)與瓊斯矩陣(Jones matrices)

為了方便描述電場之偏振狀態，通常以 2 乘 1 階矩陣表示電場，此 2 乘 1 階矩陣稱為瓊斯向量 (Jones vector) [7]。

$$|E\rangle = \begin{bmatrix} E_{ox}e^{i\delta_x} \\ E_{oy}e^{i\delta_y} \end{bmatrix} e^{i(\omega t - \kappa z)} \quad (2.9)$$

利用瓊斯向量可以輕易的進行偏極光的運算。偏極光  $\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}$  通過一個偏光元

件，其出射的偏極態變成為  $\begin{bmatrix} E'_x \\ E'_y \end{bmatrix}$ ，其關係可用以下矩陣表示


$$\begin{bmatrix} E'_x \\ E'_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}$$

這個  $2 \times 2$  的矩陣稱為瓊斯矩陣，因此瓊斯矩陣表示了光學元件對偏極光的變換特性，如果瓊斯矩陣中的元素受到訊號的調製，則自該元件出射的偏極態也會發生改變，此為偏光檢測的基本原理。一般而言瓊斯向量只能表示純偏極光(pure polarized light)，不能表示非偏極光(unpolarized light) 或部份偏極光(partially polarized light)，但光波大部份為部份偏極光，故須用史脫克向量(Stokes vectors)來代表。

## 2.2.2 史脫克向量(Stokes vectors)與穆勒矩陣(Mueller matrices)

由於瓊斯向量只能表示純偏極光，但是不能表示非偏極光或部份偏極光，所以需要史脫克向量來表示非偏極光或部份偏極光。 $\vec{S}$  史脫克向量 (Stokes vectors) 定義如下：

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{ox}^2 + E_{oy}^2 \\ E_{ox}^2 - E_{oy}^2 \\ 2E_{ox}E_{oy}\cos(\delta) \\ 2E_{ox}E_{oy}\sin(\delta) \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

其中

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.11)$$

$$\frac{S_3}{S_0} = \sin 2\varepsilon \quad (2.12)$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \tan 2\theta \quad (2.13)$$

將(2.13)和(2.12)式代入(2.11)可得

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ P \cdot \cos 2\theta \cdot \cos 2\varepsilon \\ P \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\varepsilon \\ P \cdot \sin 2\varepsilon \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

其中  $I_0$ ：光波的總亮度 (Intensity)

$P$ ：偏光率 (Degree of Polarization)

$\theta$ ：橢圓偏極光的方位角 (Orientation angle)

$\varepsilon$  : 橢圓率 (Ellipticity Angle)

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}, P = \begin{cases} 0, & \text{unpolarized} \\ 1, & \text{pure polarized} \\ 0 < P < 1, & \text{partially polarized} \end{cases} \quad (2.15)$$

所以橢圓偏極光的方位角和橢圓率可以直接由 Stokes vectors 來表示。

在橢圓偏光量測中習用橢圓偏光參數  $\Psi$  與  $\Delta$  也可來表示史脫克向量(橢圓偏光參數定義見 2.3 節)，式中另可定義  $N = \cos 2\Psi$   $S = \sin 2\Psi \cdot \cos 2\Delta$

$C = \sin 2\Psi \cdot \sin 2\Delta$ ，則史脫克向量可表示成

$$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\Psi \\ \sin 2\Psi \cdot \cos 2\Delta \\ -\sin 2\Psi \cdot \sin 2\Delta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -N \\ S \\ -C \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

當一入射光進入偏光元件時，可由一個  $4 \times 4$  的穆勒矩陣 ( $M$ ) 表示入射光 ( $S$ )

和出射光 ( $S'$ ) 的關係

$$S' = M \cdot S \Rightarrow \begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

若入射光通依次過  $n$  個偏光元件，他們的穆勒矩陣分別為  $M_i (i=1, 2, \dots, n)$ ，則

從第  $n$  個偏光元件出射光( $S'$ )的史脫克向量表示成

$$\begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = M_n \cdot M_{n-1} \cdots M_2 \cdot M_1 \cdot \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

在橢圓偏光術中，一各向同性(isotropic)的光學材料其穆勒矩陣( $M_{iso}$ )如下

$$M_{iso} = \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix} \quad (2.17)$$



### 2.3 橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的定義

根據馬克斯威爾方程式(Maxwell equations)與邊界條件(boundary conditions)可導出介質表面的反射係數及穿透係數[7]為

$$r_p = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (2.18a) \quad r_s = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (2.18b)$$

$$t_p = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (2.18c) \quad t_s = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (2.18d)$$

其中

$r_p$  : 平行入射面之反射振幅係數       $r_s$  : 垂直入射面之反射振幅係數

$t_p$  : 平行入射面之穿透振幅係數       $t_s$  : 垂直入射面之穿透振幅係數

$n_0$  : 入射介質之折射率

$n_1$  : 待測物之折射率

$\theta_0$  : 入射角

$\theta_1$  : 折射角

若光自物體之反射係數(reflection coefficient)為 $\rho$ ，則橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 即可定為

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (2.19)$$

其中  $r_p = |r_p| e^{i\delta_p}$  而  $r_s = |r_s| e^{i\delta_s}$ ，故

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (2.20)$$

由式(2.20)則可以輕易的了解， $\tan\Psi$  為反射光在平行入射面與垂直入射面之振幅大小比值，而 $\Delta$ 為反射光在平行入射面與垂直入射面之相位差。這兩參數被稱為橢圓偏光參數(ellipsometric parameters)，橢圓儀所量測的即為此參數。如何藉此參數轉換為待測材料的光學特性則須先了解偏極光經介質反射時所遵循的物理模式方可推算，以下僅就(1)單次反射的塊狀物 (bulk medium)。 (2)具多次反射型態的薄膜 (thin film)兩種模式加以討論。

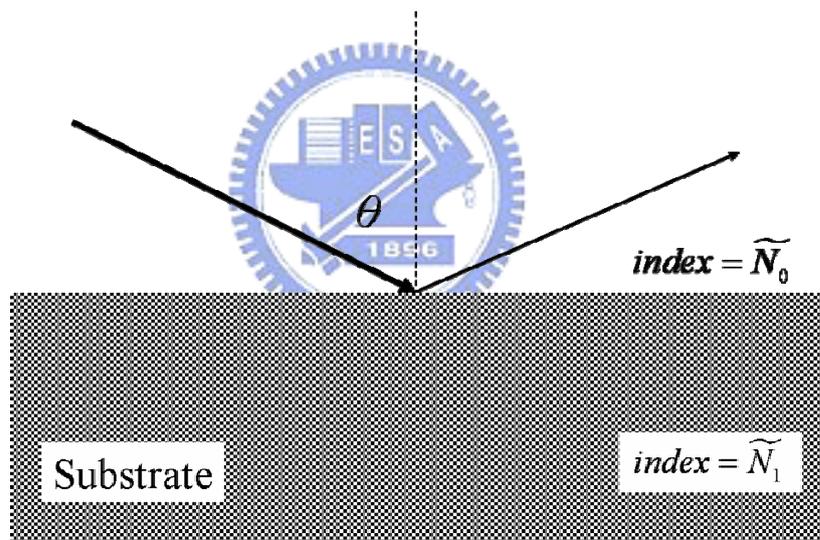


圖 2-4 單次反射的塊狀物示意圖

(1)塊狀物 (bulk medium)：單次反射型態 (如圖 2-4)

在量測光學薄膜特性時，我們必須先知道基材(substrate)之折射率為何，才能由量測出來之橢圓偏光參數反推出薄膜的厚度或折射率，量測基材折射率時可視為一塊狀物，即穿透進入基材的光並不會產生反射。由量

測到之橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 帶入式(2.19)，即可得到總反射係數 $\rho$ ，帶入式(2.21)可得基材之複折射率值如下

$$n_1 = n_0 \tan \theta \sqrt{1 - \frac{4\rho \sin^2 \theta}{(1 + \rho)^2}} \quad (2.21)$$

或可由解方程式(2.22)得到基材複折射率之實數項值與虛數項值

$$\begin{aligned} n_3^2 - k_3^2 &= n_1^2 \sin^2 \theta \left[ 1 + \frac{\tan^2 \theta (\cos^2 2\Psi - \sin^2 \Delta \sin^2 2\Psi)}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right] \\ 2n_3 k_3 &= \frac{n_1^2 \sin^2 \theta \tan^2 \theta \sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

(2) 薄膜型式 (thin film)：多次反射型態 (如圖 2-5)

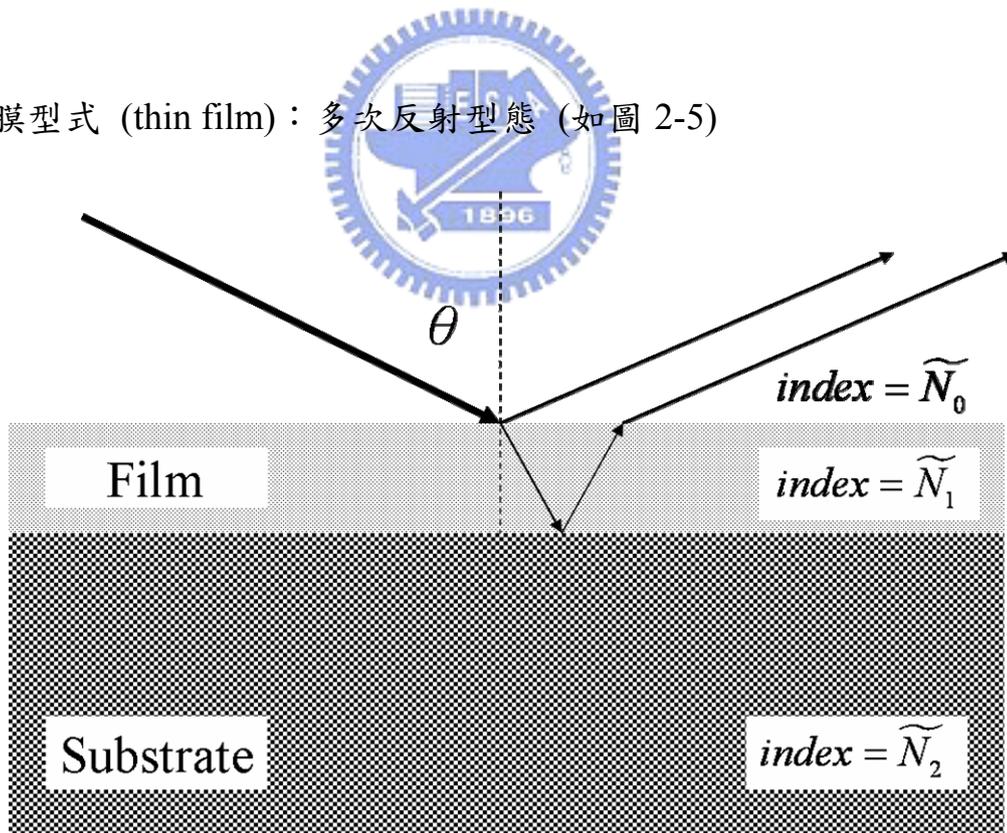


圖 2-5 具有薄膜的多次反射型態示意圖

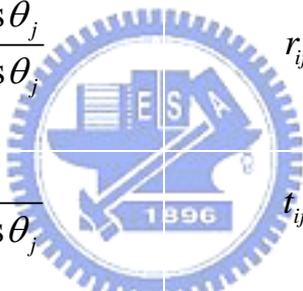
由圖 2-5 可以了解反射光是由很多光干涉出來的，假設第一道反射光和第二道反射光的相位差為  $2\gamma$ ，同理第二道反射光和第三道反射光的相位差也為  $2\gamma$ ，所以第  $n$  道反射光和第  $n+1$  道反射光的相位差都為  $2\gamma$ 。則反射係數為：

$$r_p = r_{01p} + t_{01p}t_{10p}r_{12p}e^{-i2\gamma} + t_{01p}t_{10p}r_{10p}r_{12p}^2e^{-i4\gamma} + t_{01p}t_{10p}r_{10p}^2r_{12p}^3e^{-i6\gamma} + \dots \quad (2.23a)$$

$$r_s = r_{01s} + t_{01s}t_{10s}r_{12s}e^{-i2\gamma} + t_{01s}t_{10s}r_{10s}r_{12s}^2e^{-i4\gamma} + t_{01s}t_{10s}r_{10s}^2r_{12s}^3e^{-i6\gamma} + \dots \quad (2.23b)$$

其中

$$r_{ijp} = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad r_{ijs} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j}$$

$$t_{ijp} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad t_{ijs} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j}$$


$$\text{其中 } \gamma = \frac{2\pi dn_1}{\lambda} \cos \theta_1 \quad (2.24)$$

$d$ ：待測物厚度

$\lambda$ ：雷射光的波長

$r_{ijp}$ ：光線從介質  $i$  入射到介質  $j$  並且平行入射面方向之反射係數

$r_{ijs}$ ：光線從介質  $i$  入射到介質  $j$  並且垂直入射面方向之反射係數

$t_{ijp}$ ：光線從介質  $i$  入射到介質  $j$  並且平行入射面方向之穿透係數

$t_{ijs}$ ：光線從介質  $i$  入射到介質  $j$  並且垂直入射面方向之穿透係數

若為無限多次反射，方程式(2.23a)和(2.23b)可簡化為

$$r_p = r_{01p} + \frac{t_{01p}t_{10p}r_{12p}e^{-i2\gamma}}{1 - r_{10p}r_{12p}e^{-i2\gamma}} \quad r_s = r_{01s} + \frac{t_{01s}t_{10s}r_{12s}e^{-i2\gamma}}{1 - r_{10s}r_{12s}e^{-i2\gamma}}$$

又因  $r_{10} = -r_{01}$ ， $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$  可得

$$\tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\gamma}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\gamma}} \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\gamma}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\gamma}} \quad (2.25)$$

由方程式(2.24)、(2.25)可知橢圓偏光參數 ( $\Psi$ 、 $\Delta$ ) 與物理參數 ( $n_0$ 、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $\theta_0$ 、 $d$ ) 之函數關係。因此可以藉由  $\tan\Psi$ 、 $\Delta$  和已知之  $n_0$ 、 $n_2$ 、 $\theta_0$  可求出待測物的折射率與厚度[2]。



## 2.4 光彈調變器 (photoelastic modulator)

光彈調變器是本論文中所使用之光學調變系統，通常由兩個部份所組成，如圖 2-6 所示。其中一個為各向同性(isotropic)之光學晶體，依照使用者所要調變光源之波長來做決定使用何種光學材料，通常為融石英(fused silica)或是氟化鈣(calcium fluoride)所組成之光學晶體。另一部份是產生共振之驅動器(driver)與換能器(transducer)，換能器通常由具有壓電(piezoelectric)特性的石英晶體所構成，並且在晶體兩端鍍上電極，當驅動器輸出一頻率為 $\omega$ 的高壓電場至晶體表面 z 方向時，則石英晶體因壓電效應使的形變方向會隨著電場的正、負半週做收縮、膨脹的交互變化，當此機械應力施加至黏合在旁邊的各向同性光學晶體時則產生雙折射效應，此現象即光彈效應(photoelastic effect)。驅動器輸出之高壓電場頻率需配合石英晶體與光學晶體之物理特性，讓兩晶體能達到最穩定的共振狀態，則輸入高壓電場的頻率與光學晶體產生光彈效應的頻率相同；此外並可藉由輸入高壓電場的大小來調整光學晶體產生雙折射效應的變化，達到改變調變深度的效果。

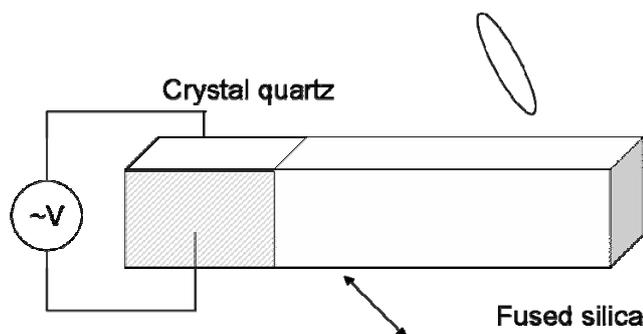


圖 2-6 光彈調變器構造示意圖

## 光彈調變器的數學表示法

當一偏極光之傳播方向為  $z$  軸，且通過受應力之光學晶體時，則在  $x$  與  $y$  兩方向上偏極分量的相位延遲( $\delta$ )大小可表示為[8]:

$$\delta = \frac{d}{\lambda} \pi n_{(\lambda)}^3 (q_{11} - q_{12}) (P_{xx} - P_{yy}) = \frac{d}{\lambda} \pi n_{(\lambda)}^3 Q_{(\lambda)} P \quad (2.26)$$

$d$  為光學晶體之厚度； $n_{(\lambda)}$  為在特定波長時，光學晶體之折射率； $P_{xx}$  與  $P_{yy}$  為  $x$  與  $y$  方向上應力之大小； $q_{11}$  與  $q_{12}$  為應力光學係數(strain-optic coefficients)。

而從光學晶體上一點來看，受應力大小是隨時變化的且可表示如下:

$$P(x, y, t) = P_0(x, y) + \sum_k P_k \sin(k\omega t + \phi_k) \quad (2.27)$$

$P_0$  是靜態應力(static strain)大小， $\omega$  為光學晶體的振蕩頻率， $\phi_k$  為第  $k$  階諧波的相位。經由適當之簡化後[9]，則光彈調變器的時變相位延遲可表示如下:

$$\begin{aligned} \Delta_p(\lambda, t) &= \frac{d}{\lambda} \pi n_{(\lambda)}^3 Q_{(\lambda)} [P_0 + P_1 \sin(\omega t + \phi^1)] \\ &= \delta_0(\lambda) \sin(\omega t + \phi^1) + \delta_i(\lambda) \end{aligned} \quad (2.28)$$

其中  $\delta_0(\lambda)$  為調變振幅(modulation amplitude)大小，可以藉由外加電壓大小來控制，而  $\delta_i(\lambda)$  為靜態相位延遲(static retardation)，是製造光學晶體過程中或光學晶體與石英晶體膠著時所產生殘餘應力的結果。根據文獻的記載，在一個良好設計與製造的光彈調變器中，此靜態相位延遲通常小於  $0.2^\circ$ ，所以大部份系統較少考慮此原因造成的量測誤差。

## 2.5 光彈調變式橢圓偏光術

光彈調變式橢圓偏光術是利用光彈調變器當作偏振態產生器 (Polarization state generator, PSG) 或是偏振態檢測器 (Polarization state analyzer, PSA) 來檢測帶測物表面物理參數之橢圓偏光術架構。此種橢圓偏光術架構與旋轉元件式相比，最大的好處是大幅提高量測的速度，且具有可以分辨左右手性 (handedness) 物質與去極化 (depolarization) 的能力，此外使用光彈調變器當作光學調變器的好處是具有較大之數值孔徑 (numerical aperture) 與只需較小的電壓即可驅動，可使用多種不同的光學晶體來配合不同的偵測波段 (如：硒化鋅 ZnSe  $2\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ，融石英 Fused silica  $170\text{nm} \sim 3.5\mu\text{m}$ ，氟化鈣 Calcium fluoride  $130\text{nm} \sim 8.5\mu\text{m}$ )，而缺點是光學訊號處理較為複雜與需要較多之校正程序才可達到快速精確的量測結果。本實驗室之前已提出些關於光彈調變器的線上 (*in situ*) 校正方法 [10]，這些方法也將會在第三章中做介紹，應用在之後的光學量測中。目前光彈調變式橢圓偏光儀之光學架構主要分為下面幾種：

### (1) 單一調變器式架構

此架構為最常使用的光學架構，如圖 2-7 所示。當一線偏極光經過光彈調變器後隨時變產生不同的偏極態，當其通過待測物後，偏極態再次改變後經過析光片 (analyzer)，最後用光偵測器來偵測光強度隨時間變化的大

小，而後進行訊號的擷取與處理，此架構之訊號分析方法有運用鎖相放大技術與波形分析技術兩種，運用鎖相放大技術是經由鎖相放大器來分析諧波光學訊號中各倍頻訊號的大小再經由計算來求出橢圓偏光參數[11]；而波形分析式是利用數位器(digitizer)將諧波光學訊號之波形記錄下來經由事後傅立葉分析來反推出橢圓偏光參數，因為光彈調變器的共振頻率約為 50 kHz，為求得精確的橢圓偏光參數值，則數位器之數位化速度至少要大於 1 MHz 才有可能達成[12]。

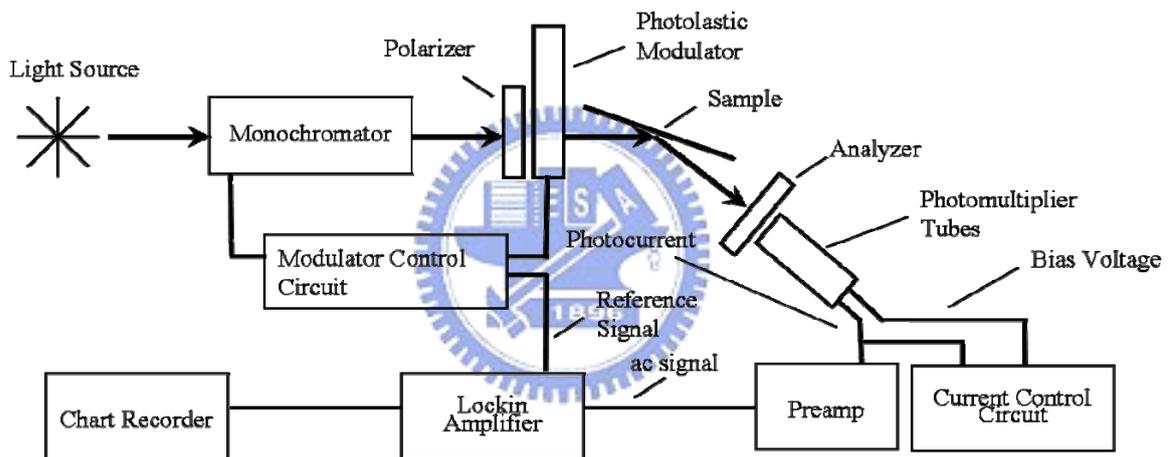


圖 2-7 單一光彈調變器橢圓偏光儀架構

## (2)雙通道式架構[13]

利用單一調變器架構只能測得兩組橢圓偏光參數相關值  $N$ ， $S$  或  $C$ ， $S$  值。如將後面的析光片(analyzer)換成光軸置在  $\pm 22.5^\circ$  的 Wollaston prism，讓光束分成兩道且分別由兩組光偵測器所接收，如圖 2-8 所示。兩組光偵測器所偵測之  $1f$  訊號皆為  $S$  值，而一組  $2f$  訊號通道為  $(N-C)$  值，另一組訊號通

道為(N+C)值，由此可解出 N，S，C 三個值。理論上由物體反射的光為完全偏極光，此時 $\sqrt{N^2+S^2+C^2}=1$ ，但當待測物為非均勻(nonuniformity)、透明(transparent)或表面具有粗糙特性(roughness)，造成自物體反射的光為部分偏極光稱為去極化(depolarization)效應，則此時 $\sqrt{N^2+S^2+C^2}<1$ ，使的橢圓參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 需另外修正，雙通道式架構具有量測材料去極化大小的能力。而此架構的缺點為需要四個鎖相放大器，增加儀器成本，此外 Wollaston prism 使光束分開的角度與波長有關，使的單光儀必須放置在光學系統前端，增加多波長量測的困難度。

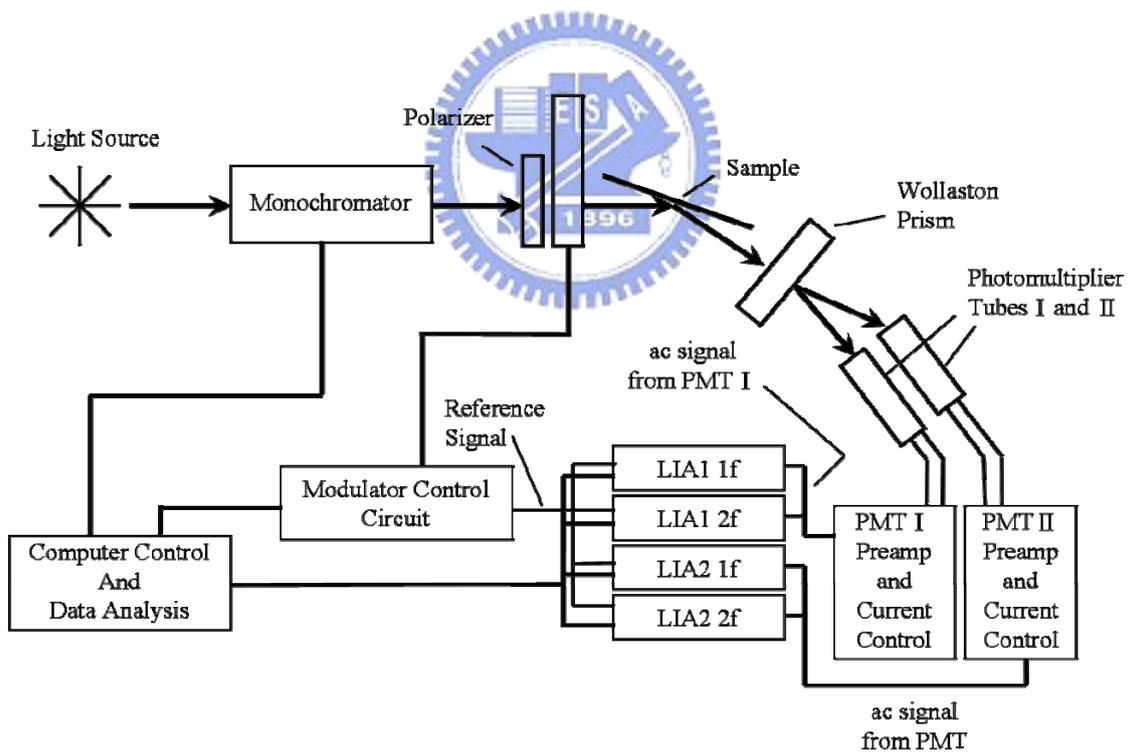


圖 2-8 雙通道式光彈調變器橢圓偏光儀架構

### (3) 雙調變器式架構[14]

使用雙通道架構的光彈調變式橢圓偏光儀雖然可以量測到材料的  $N$ ， $S$ ， $C$  三個值，但此三值只是適用在各向同性(isotropic)的光學材料，對於非各向同性(anisotropic)材料的光學特性則需要用雙調變器式架構才可量測出來，如圖 2-9 所示。此外利用改變兩個光彈調變器的方位角至適當角度，則穆勒矩陣(Mueller matrix)中 16 個參數皆可量測出來，可對材料的光學特性有更加深入的瞭解。雖然雙調變器式架構具有許多量測上的優點，但此架構校正過程與訊號分析較為複雜等缺點使的實際上的應用並不容易達成。

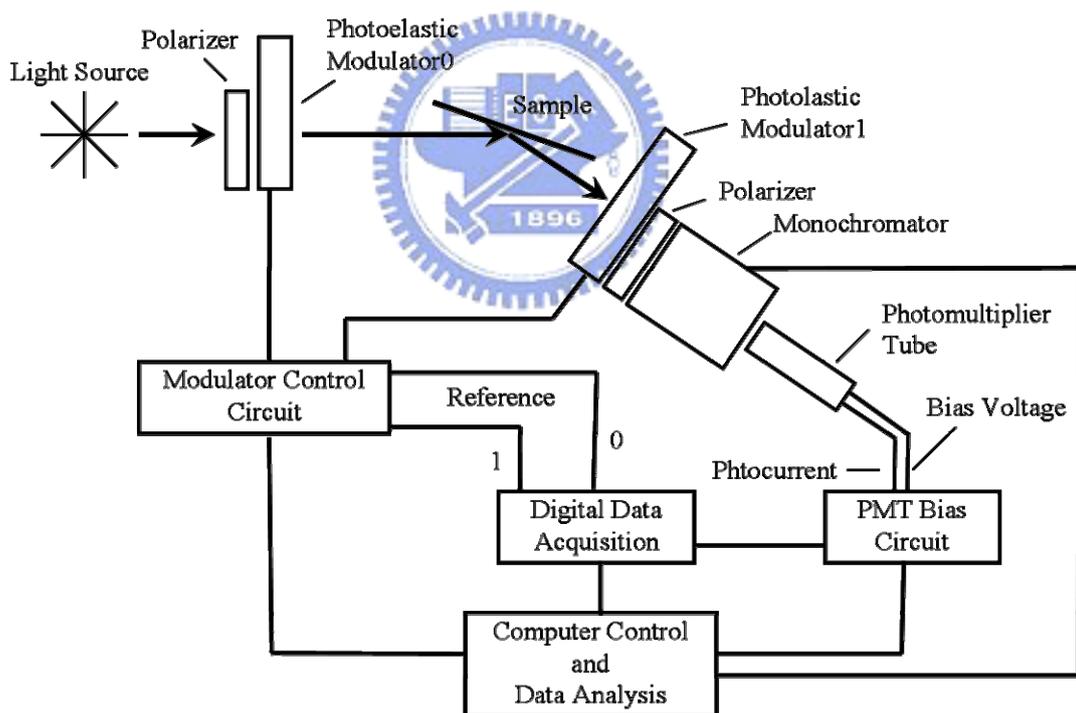


圖 2-9 雙調變器式光彈調變橢圓偏光儀架構

### 第三章 系統校正

#### 3.1 光彈調變式橢圓偏光術之量測原理

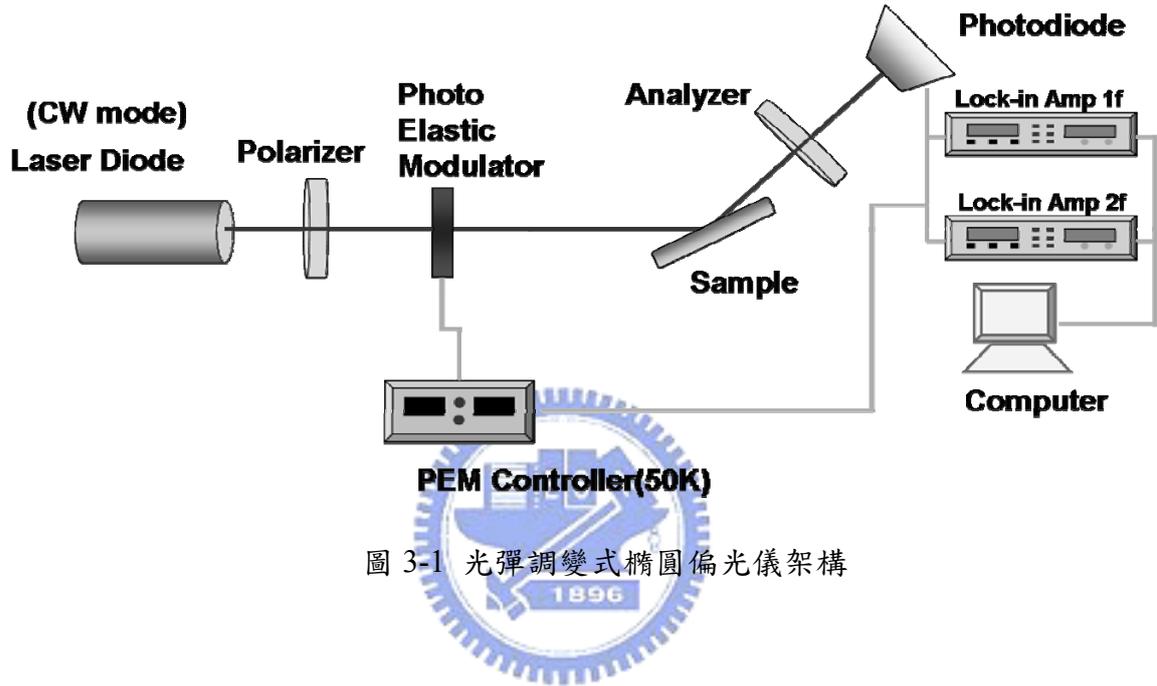


圖 3-1 光彈調變式橢圓偏光儀架構

光彈調變器提供一角頻率為 $\omega$ 的時變相位延遲 $\Delta_p$ ，如式(2.28)所示。

當待測物的法線方向和入射光線所構成的平面為參考平面，將光彈調變器之方位角調整至與入射面平行的位置，偏光片或析光片之穿透軸與參考平面的夾角即為偏光元件的方位角，如圖 3-1 所示。首先，通過偏光片的入射光史脫克向量為 $S_p$ ，後經過光彈調變器 $M_{PEM}(\theta, \Delta_p)$ 並入射至待測物 $R_{SAM}(\Psi, \Delta)$ 反射後再通過析光片 $M_A(A)$ ，則出射光之史脫克向量可表示為：

$$S_f = M_A(A) \cdot R_{SAM}(\Psi, \Delta) \cdot M_{PEM}(C, \Delta_p) \cdot S_p \quad (3.1)$$

各偏光元件的穆勒矩陣(Mueller matrix)乘積可表示為

$$S_f = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \frac{I_0}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2A & \sin 2A & 0 \\ \cos 2A & \cos^2 2A & \cos 2A \cdot \sin 2A & 0 \\ \sin 2A & \cos 2A \cdot \sin 2A & \sin^2 2A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2C & -\sin 2C & 0 \\ 0 & \sin 2C & \cos 2C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \Delta_p & -\sin \Delta_p \\ 0 & 0 & \sin \Delta_p & \cos \Delta_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2C & \sin 2C & 0 \\ 0 & -\sin 2C & \cos 2C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2P \\ \sin 2P \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

若將偏光片、光彈調變器與析光片之方位角分別置於 $-45^\circ$ 、 $0^\circ$ 、 $45^\circ$ ，則由光偵測器所偵測到之時變訊號為：

$$I = \frac{I_0}{2} (1 + \sin 2\Psi \cdot \cos(\Delta - \Delta_p)) \quad (3.3)$$

由式(2-3)知，光彈調變器之時變相位延遲為 $\Delta_p = \delta_0 \cdot \sin \omega t + \delta_i$ ，假設光彈調變器為理想狀態，不考慮靜態相位延遲 $\delta_i = 0$ 則 $\Delta_p = \delta_0 \cdot \sin \omega t$ ，我們利用傅立葉展開式

$$\begin{aligned} \sin \Delta_p &= 2J_1(\delta_0) \sin \omega t + 2J_3(\delta_0) \sin \omega t + \dots \\ \cos \Delta_p &= J_0(\delta_0) + 2J_2(\delta_0) \cos \omega t + 2J_4(\delta_0) \cos \omega t + \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

將式(3.4)帶入(3.3)，可得偵測到的時變訊號表示如下：

$$\begin{aligned} I = I_0 \left[ \frac{\tan^2 \Psi + 1}{2} + J_0(\delta_0) \tan \Psi \cos \Delta - 2J_1(\delta_0) \tan \Psi \sin \Delta \sin(\omega t) \right. \\ \left. - 2J_2(\delta_0) \tan \Psi \cos \Delta \cos 2(\omega t) + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

當設定調變振幅 $\delta_0$ 為 2.405 時，則 $J_0(\delta_0) = 0$ ，此時 $I_{DC}$ 唯一常數

$$I_{DC} = I_0 \left( \frac{\tan^2 \Psi + 1}{2} \right) \quad (3.6)$$

其餘各倍頻訊號可表示如下

$$\begin{aligned} I_{(2m-1)f} &= -I_o [J_{2m-1}(\delta_0) \tan \Psi \sin \Delta] \sin(2m-1)(\omega t); \\ I_{2mf} &= -I_o [J_{2m}(\delta_0) \tan \Psi \cos \Delta] \cos 2m(\omega t), \text{ where } m=1,2 \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

最後可使用鎖相放大器擷取各倍頻訊號大小，並經運算後即可獲得待測物之橢圓偏光參數：

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{2} \sin^{-1} \left\{ \left[ \frac{I_{1f}}{2J_1(\delta_0)I_{DC}} \right]^2 + \left[ \frac{I_{2f}}{2J_2(\delta_0)I_{DC}} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ \Delta &= \tan^{-1} \left[ \frac{I_{1f}J_2(\delta_0)}{I_{2f}J_1(\delta_0)} \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

由式(3.2)可知，我們所求出之橢圓偏光參數是與偏光片、析光片與光彈調變器方位角相關的函數，因此各偏光元件的方位角位置與是否能求出準確的橢圓偏光參數息息相關，所以我們以樣品的法線方向和入射光線所構成的平面為參考平面，用亮比式[15]量測方法確定偏光片與析光片的相對位置，之後在置入光彈調變器並校正其方位角與調變振幅大小，當各參數皆調整至正確值後才開始進行量測，而各偏光元件的校正方法敘述如下。

### 3.2 偏光片與析光片相對於入射面之方位角校正

我們先利用一個已知折射率樣品，先將入射角調整至布魯斯特角位置，再旋轉入射偏光片並量測反射光強最小時的偏光片位置即為偏光片的穿透軸，以此方法先做粗調。先粗調偏光片與析光片至適當位置，之後我

們以 PSA(polarizer-sample-analyzer)式橢圓偏光術進行偏光片與析光片方位角之精確校正[15]。

當線性偏振雷射光  $S_i$ ，經過偏振片  $M_p(P)$  與樣品  $R_{SAM}(\Psi, \Delta)$ ，最後至析光片  $M_A(A)$  而構成 PSA 橢圓偏光量測系統，如圖 3-2 所示。

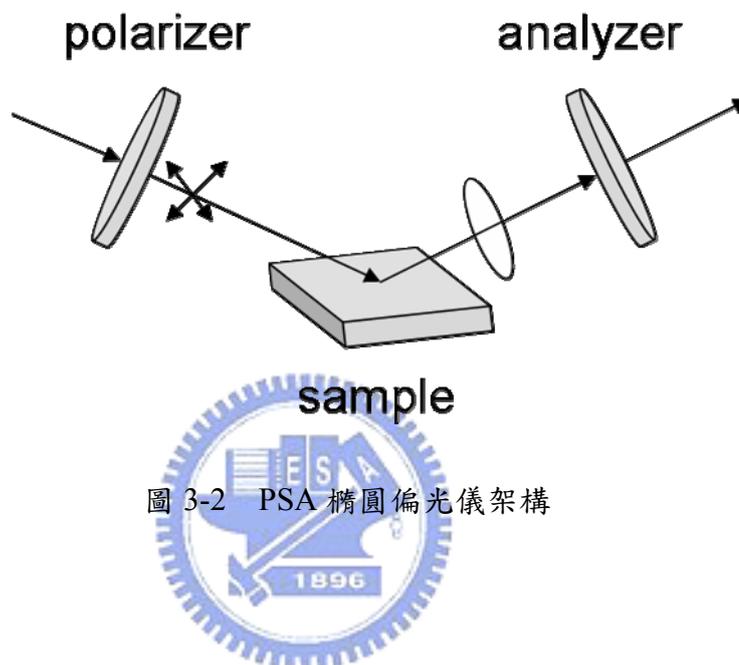


圖 3-2 PSA 橢圓偏光儀架構

入射光經過偏振片、樣品與析光片，則出射光之史脫克向量可表示為

$$S_f = M_A(A) \cdot R_{SAM}(\Psi, \Delta) \cdot M_p(P) \cdot S_i \quad (3.9)$$

而由光偵測器所得到的光強度可表示為

$$I(P, A) = I_0(\sin^2 P \cdot \sin^2 A + \tan^2 \Psi \cdot \cos^2 P \cdot \cos^2 A + 0.5 \tan \Psi \cdot \cos \Delta \cdot \sin 2P \cdot \sin 2A) \quad (3.10)$$

假設偏光片與析光片方位角偏差分別為  $\alpha$  與  $\beta$ ，將偏光片擺在粗調後的  $45^\circ$  和  $-45^\circ$  附近轉  $\alpha^\circ$ ，而析光片擺在粗調後的  $90^\circ$  和  $0^\circ$  附近轉  $\beta^\circ$ ，帶入式(3.10) 可得兩亮度比為

$$E = \frac{I(45^\circ + \alpha, \beta)}{I(45^\circ + \alpha, 90^\circ + \beta)}; \quad (3.11)$$

$$F = \frac{I(-45^\circ + \alpha, \beta)}{I(-45^\circ + \alpha, 90^\circ + \beta)}.$$

當  $\alpha, \beta < 10^\circ$ ，則 (3.11) 式一階近似可寫成

$$E \approx \tan^2 \Psi - 2(2 \tan^2 \Psi \cdot \alpha - \sec^2 \Psi \cdot \tan \Psi \cdot \cos \Delta \cdot \beta) \quad (3.12)$$

$$F \approx \tan^2 \Psi + 2(2 \tan^2 \Psi \cdot \alpha - \sec^2 \Psi \cdot \tan \Psi \cdot \cos \Delta \cdot \beta) \quad (3.13)$$

當  $\beta = \beta_i$  (實驗過程中是固定  $\beta$  角度， $\alpha$  為變數) 不變時，由上式可知  $E$  與  $F$  對

$\alpha$  成線性關係，而且兩者斜率相反。當  $2 \tan^2 \Psi \alpha - \sec^2 \Psi \tan \Psi \cos \Delta \beta = 0$  時

$E = F = \tan^2 \Psi$  交於  $\alpha_i$  點，單次反射模式之  $\tan \Psi$  僅與折射率及入射角有關，我

們以厚度 105nm 的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  薄膜為樣品，調整入射角為  $45^\circ$  與  $70^\circ$ 。當入射

角為  $45^\circ$  時先將析光片固定於粗調之  $0^\circ$  位置，偏光片從  $40^\circ$  轉到  $50^\circ$  與  $-50^\circ$

轉到  $-40^\circ$ ，每  $1^\circ$  取一亮度值，再將析光片轉至  $90^\circ$ ，同樣讓偏光片從  $40^\circ$  轉

到  $50^\circ$  與  $-50^\circ$  轉到  $-40^\circ$  每  $1^\circ$  取一亮度值即完成第一步。此時再將析光片由

$89^\circ$  轉至  $91^\circ$  每  $1^\circ$  重複上述第一步驟，如此即完成在入射角等於  $45^\circ$  的部

份。接下來將入射角調  $70^\circ$ ，繼續執行與在入射角為  $45^\circ$  時所做的實驗步

驟，最後以內插法可推算出所須微調角度，並將偏光片與析光片調整至正

確位置。表一為  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  薄膜在入射角分別為  $45^\circ$  與  $70^\circ$  下相對於  $\beta =$

$-1^\circ$ ， $\beta = 0^\circ$  及  $\beta = 1^\circ$  所測得之  $\alpha$  值，圖 3-3 所示為  $\alpha$  對  $\beta$  在兩入射角下

在零點間之線性關係，利用內插法可得其交點  $(-0.08, 0.03)$ ，此即為所需校

正之角度。

Sample: SiO <sub>2</sub> /Si	$\beta = -1^\circ$	$\beta = 0^\circ$	$\beta = 1^\circ$
入射角45° 所得 $\alpha$	0.98	0.01	-1.15
入射角70° 所得 $\alpha$	-0.52	0.05	0.71

表一 不同入射角下所量測之方位角偏差結果

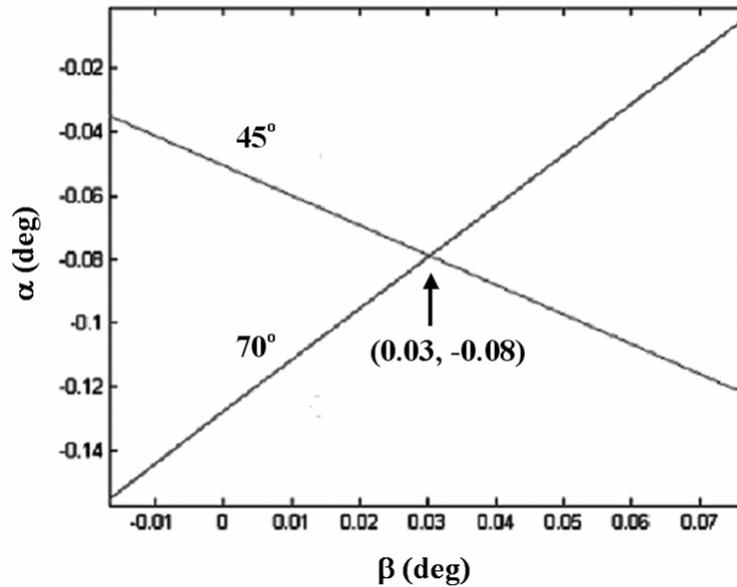


圖 3-3 不同入射角下所量測之方位角偏差圖

### 3.3 光彈調變器之方位角校正

光彈調變器與偏光片之方位角通常相差  $45^\circ$ ，如果光彈調變器之方位角有偏差的話，則對倍頻訊號大小產生影響，使的橢圓偏光參數產生量測誤差。如果機械轉動偏光元件之誤差在  $\pm 0.01^\circ$ ，則所引起之橢圓偏光參數量測值誤差約為  $0.04\sim 0.4\%$  之間。其方位角校正方法如下，我們將光彈調變器

視為一波片(wave plate)，利用三個亮度比的方法將光彈調變器之方位角求出並加以修正。

$$S_f = M_A \cdot M_{PEM}(C, \Delta_p) \cdot S_p \quad (3.14)$$

經過計算由光偵測器所偵測到的光強度為

$$I = I_0 \left( 1 + \cos 2(A - C) \cdot \sin(2C) + \cos(\Delta_p) \cdot \cos(2C) \cdot \sin 2(A - C) \right) \quad (3.15)$$

其中  $\Delta_p$  為 PEM 的時變相位延遲，如(2.28)所示 將代入(3.15)可得

$$I = I_0 \left( 1 + \cos 2(A - C) \cdot \sin(2C) + \cos(\delta_0 \cdot \sin(\omega t)) \cdot \cos(2C) \cdot \sin 2(A - C) \right) \quad (3.16)$$

將 式中的三角函數用 Bessel 函數展開，取得交流訊號為

$$I_{dc}(0) = I_0 \left( 1 + \cos(2C) \cdot \sin(2C) - J_0(\delta_0) \cdot \cos(2C) \cdot \sin(2C) \right) \quad (3.17)$$

$$I_{dc}(60) = I_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \cos(2C) \cdot \sin(2C) + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \sin^2(2C) + J_0(\delta_0) \cdot \cos(2C) \cdot \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \cos(2C) + \frac{1}{2} \cdot \sin(2C) \right) \right) \quad (3.18)$$

$$I_{dc}(120) = I_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \cos(2C) \cdot \sin(2C) - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \sin^2(2C) + J_0(\delta_0) \cdot \cos(2C) \cdot \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \cos(2C) + \frac{1}{2} \cdot \sin(2C) \right) \right) \quad (3.19)$$

所以  $I_0 = \frac{1}{3} (I_{dc}(0) + I_{dc}(60) + I_{dc}(120))$

將(3.18)及(3.19)做相加與相減的運算可得

$$I_+ = I_{dc}(60) + I_{dc}(120) = I_0 \left( 2 - \cos(2C) \cdot \sin(2C) + J_0(\delta_0) \cdot \cos(2C) \cdot \sin(2C) \right) \quad (3.20)$$

$$I_- = I_{dc}(60) - I_{dc}(120) = \sqrt{3} \cdot I_0 \left( \sin^2(2C) + J_0(\delta_0) \cdot \cos^2(2C) \right) \quad (3.21)$$

根據(3.20)及(3.21)解聯立方程式可得

$$C = \frac{1}{2} \tan \left( \frac{I_+ - 2I_0}{\frac{I_-}{\sqrt{3}} - I_0} \right) \quad (3.22)$$

由上式可以得到光彈調變器的方位角。

### 3.4 光彈調變器調變振幅之校正

調變振幅(modulation amplitude)的大小是光彈調變器中隨著波長與溫度變化相關的參數。在本實驗中使用雷射光源均為單一波長，所以調變振幅的變化只與溫度有關，在長時間的實驗中，有可能因溫度造成調變振幅的飄移，而我們可即時監測調變振幅的變化來做修正以減少量測誤差。由式(3.5)知，通常將調變振幅 $\delta_0$ 設定為 2.405，如果 $\delta_0 \neq 2.405$ 則直流項多一項 $J_0(\delta_0)\tan\Psi\cos\Delta$ ，而其他各倍頻的 Bessel 函數值也需修正而影響到量測的橢圓偏光參數值。

而即時量測調變振幅大小的方法是利用鎖相放大器即時監測各倍頻訊號的大小，並經運算即可得當時情況之調變振幅值，如式(3.23)所示。如經過量測發現調變振幅 $\delta_0 \neq 2.405$ ，則可藉由調節輸入電壓大小來修正至理想值。

$$\frac{I_{1f}}{I_{3f}} = \frac{J_1(\delta_0)}{J_3(\delta_0)} \text{ 或 } \frac{I_{2f}}{I_{4f}} = \frac{J_2(\delta_0)}{J_4(\delta_0)} \quad (\delta_0) = 2\pi \cdot \Delta_0 \quad (3.23)$$

## 第四章 表面電漿共振增強式橢圓偏光儀

本實驗是利用光彈調變式橢圓偏光儀與表面電漿共振技術所結合而成的量測技術，由於表面電漿共振技術可以增強生物反應之橢圓偏光參數，故可以提高其偵測靈敏度。本系統提供一種雙頻道的量測方法，運用鎖相放大技術可以即時量測生物分子抗原抗體反應之交互作用，此法可直接監控藉以了解交互作用隨時間的動態變化；使用 DAQ 卡擷取調變之光學訊號，可以紀錄較快速度的生物反應，並由事後快速傅立葉轉換技術分析可以使用的量測橢圓偏光參數所需之時間縮短為  $40\mu\text{s}$ ，此技術量測之時間解析度是一般習用鎖相放大技術的 25,000 倍。



### 4.1 表面電漿共振感測原理

近年來，表面電漿共振技術已引起許多學者的研究興趣且廣泛地應用在生物化學檢測、薄膜特性分析以及控制光束極化方向等。表面電漿波 (Surface Plasmon Wave, SPW) 可藉由外加電子或光子來激發薄金屬層及含有待測物介電層界面間之縱向表面自由電子共振運動，此共振運動會沿著介電質與金屬層間之界面進行傳播。表面電漿波之電磁場在界面處由於共振而增強的強度，沿著垂直於界面方向進入介質中並呈現指數形式衰減 (exponentially decay)。當入射光波平行於界面之波向量分量等於表面電漿波

之波向量時，表面電漿波才會被激發出來。此激發條件與介質之介電常數、入射光波長以及入射角度相關，當入射光波滿足相位匹配條件時，才能使入射光波能量被耦合至表面電漿波，並導致反射光之光強度有一相當大的衰減，而反射光強度最低時的入射角稱為表面電漿波共振角。由上可知，當感測介質之介電常數產生變動時，因為表面電漿共振的相位匹配條件也發生變化，使得反射光強度或相位也發生改變，經由下列幾種量測方法可以分析介質之介電常數變化

#### (1)入射角度的量測[16]

當待測物的折射係數或厚度發生變化時，皆會造成共振角之平移，經由量測共振角之平移量即可反推出待測物的折射係數變化，此方法需要有一較易旋轉入射角的機制，方能得到較佳之解析度，一般來說此方法之靈敏度約為 $5 \times 10^{-7} RIU$  (refraction index unit)\*。

#### (2)波長量測[17]

因表面電漿波的傳播常數與待測物的介電常數皆是波長的函數，所以待測物改變時，最適當激發表面電漿波的波長也隨之改變。根據文獻記載此方法之靈敏度約為 $2 \times 10^{-5} RIU$ 。

\* $RIU_{sensitivity}$  (refractive-index unit 靈敏度)定義如下：

$$RIU_{sensitivity} = \frac{Phase \ resolution}{Phase \ shift / reflection \ index \ change}$$

### (3)強度量測[18]

在固定入射角為表面電漿共振角附近時，量測反射光強度隨著待測物變化的情況，此方法之靈敏度約為 $5 \times 10^{-5} RIU$ 。

### (4)相位量測[19]

當反射光強度隨著待測物變化而發生改變時，反射光的相位也同時產生劇烈的變化，而量測相位變化的方法較其他量測方法靈敏度高出許多，一般來說此方法之靈敏度約為 $5 \times 10^{-8} RIU$ 。

用於激發表面電漿共振現象的方式很多，最常使用的為衰減全反射法 (Attenuated Total Reflection, ATR)，是 Otto 於 1968 年發明的耦合結構，他所提出的是一種稜鏡-空氣-金屬薄膜結構，入射光經由稜鏡耦合，而稜鏡與金屬薄膜之空氣間隙保持約一個光波長的距離，當入射光調整至適當角度時，進入空氣的衰逝波(Evanescent Wave)會在空氣間隙與金屬薄膜表面之介面上產生表面電漿現象。此架構的缺點是稜鏡與金屬薄膜的間隙距離無法輕易均勻控制。到了 1971 年 E. Kretschmann 發現利用光學稜鏡為耦合元件，在其底部鍍上一適當厚度的金屬薄膜(如金、銀或鋁)，在大於全反射角後的一特定入射角時表面電漿波會被激發。此方法只需控制金屬薄膜的厚度即可得到最佳化的偵測靈敏度，所以幾乎目前所有的檢測方法皆用此種架構。

傳統表面電漿共振系統主要調整入射角於共振角附近時，以一具有偏極化的光源照射在金膜與樣品組合的耦合稜鏡上，經由光偵測器讀取因表面電漿共振現象而產生反射光強度變化的資料。這種系統雖然具備快速篩檢能力，然而利用偵測反射光強度變化的方法靈敏度卻不高，難以偵測於低濃度下，或較低分子量的分析物。根據理論及文獻上的研究分析，表面電漿共振感測器在各種耦合及量測方式中以使用稜鏡耦合方式量測表面電漿共振之相位變化具有最高之靈敏度[20]。

近來利用干涉方法來探討因表面電漿共振現象而產生相位變化的論文大幅增加，然而利用干涉式方法需要有參考光束與訊號光束產生干涉才能解析相位的變化，此方法的光學架構通常較為複雜，且易受環境的干擾而降低靈敏度。而橢圓偏光儀也具有解析相位變化的能力，架構簡單且系統穩定度高，已是一般量測薄膜光學特性的基礎工具，所以利用橢圓偏光儀來探討因表面電漿共振現象所造成光強度與相位的變化，是一種簡單且實用的光學檢測方法。

#### 4.2 表面電漿共振增強式橢圓偏光儀系統架構與原理

通常橢圓偏光術是在外反射(external reflection)的情況下操作，即光源是從疏介質入射到密介質。但是光源從疏介質入射到密介質而產生內全反射的情況下，利用橢圓偏光術量測薄膜的光學參數也是可以實現的，此種

技術通稱為全反射橢圓偏光術(Total Internal Reflection Ellipsometry)[21]，而此技術也與一般橢圓偏光術相同是遵守 Fresnel Equation，但最大的優點是可以偵測液相的介面反應，且入射光不經過液體所以不易受液體擾動與不透明的影響，如果配合表面電漿共振技術則靈敏度可大幅提高。我們模擬稜鏡-金膜-水的三層結構來說明全反射與外反射橢圓偏光術的橢圓偏光參數變化，此時金膜的厚度設定為表面電漿共振感測中的最佳厚度 50nm，折射率為  $0.18+3.32i$ 。經由比較可以發現當內反射時 $\Psi$ 在入射角為  $65^\circ$  至  $85^\circ$  區間時有劇烈變化，如圖 4-1 所示，當入射角約為  $73^\circ$  時 $\Psi$  達到最低點即所謂共振角的位置，但在外反射情況下 $\Psi$  的變化有限，並不如內反射情況明顯。圖 4-2 所示為  $\Delta$  隨入射角的變化，與 $\Psi$  相同在共振角附近時有明顯的變化，且較 $\Psi$  的變化更為劇烈。圖 4-3 與圖 4-4 所示為進一步分析 P 波與 S 波的光強度與相位變化的結果，由圖中我們可以發現在不同的入射角下，P 波之反射光強度與相位變化均比 S 波變化劇烈。由此可知觀測共振角下，P 波之相位因表面電漿共振特性改變是量測介面微量折射率改變的最佳感測區域。

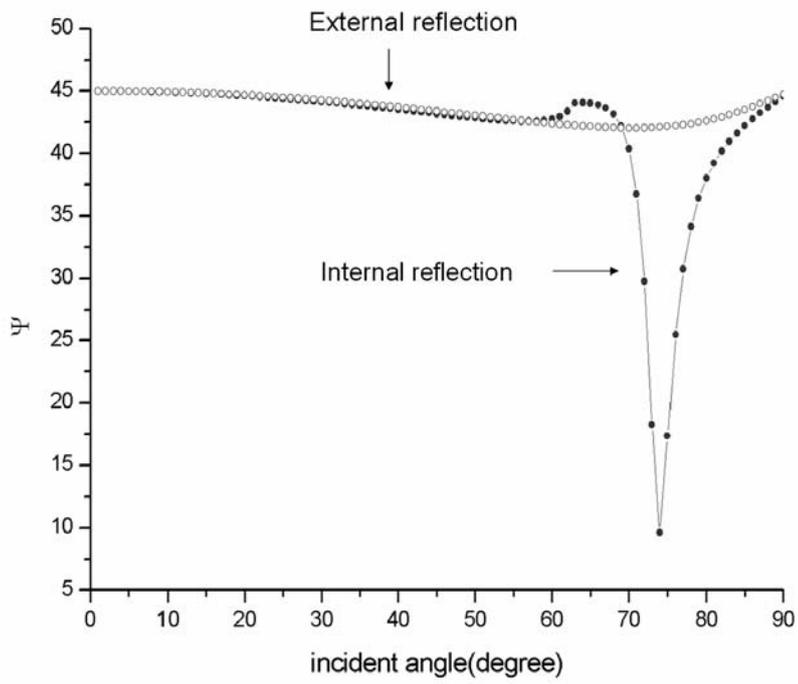


圖 4-1 內反射與外反射下  $\psi$  隨入射角變化的關係圖

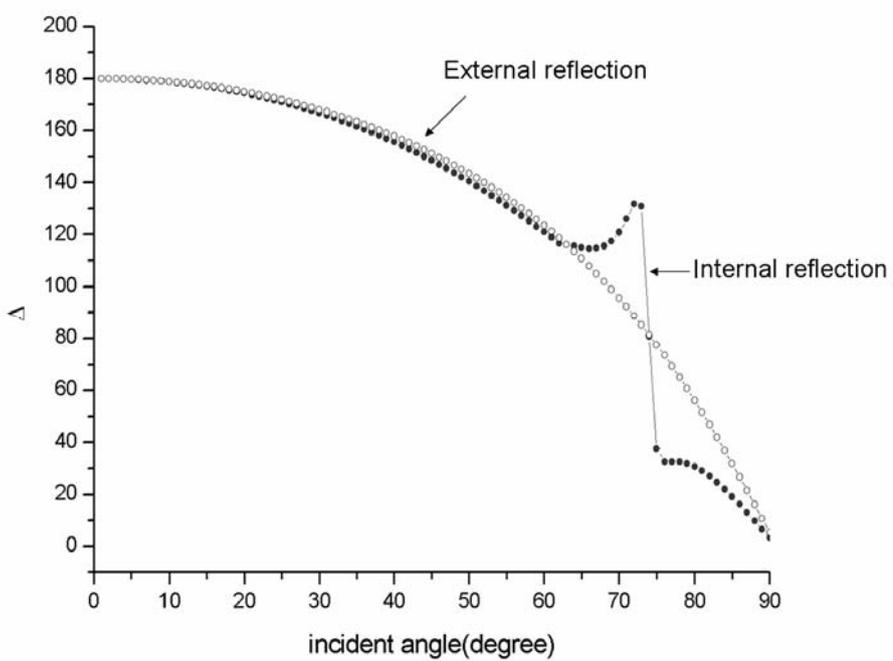


圖 4-2 內反射與外反射下  $\Delta$  隨入射角變化的關係圖

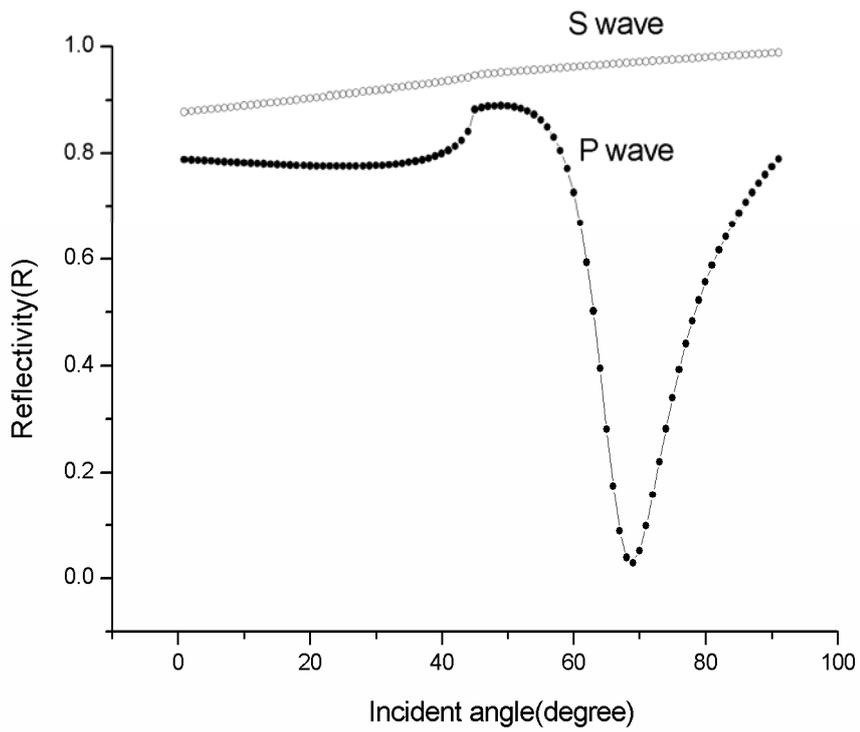


圖 4-3 P 波與 S 波的反射光強隨入射角變化的關係圖

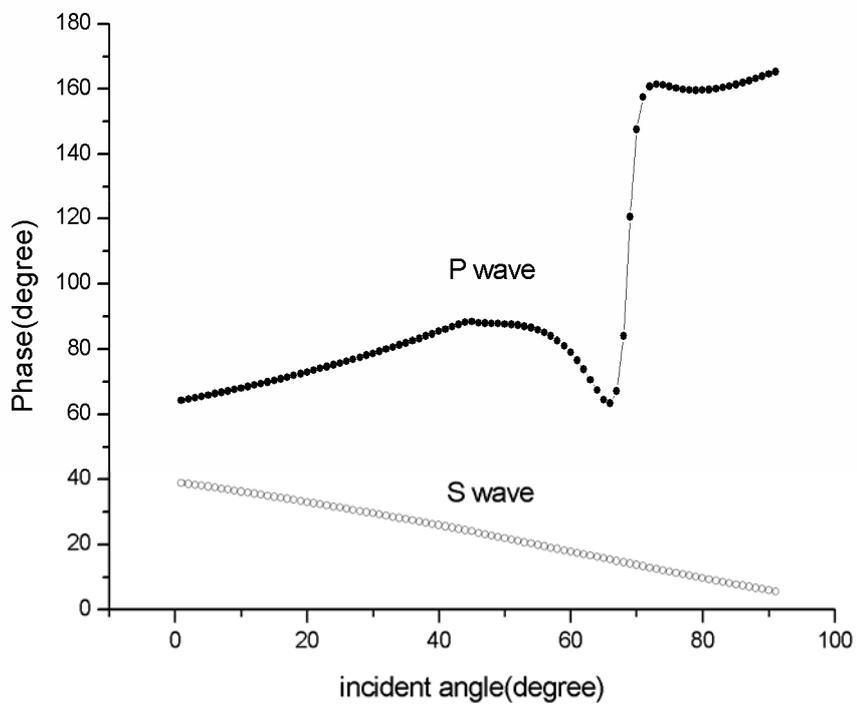


圖 4-4 P 波與 S 波的相位改變隨入射角變化的關係圖

### 4.3 表面電漿共振增強式橢圓偏光系統實驗架構

表面電漿共振增強式橢圓偏光系統之實驗架構如圖 4-5 所示。使用波長為 632.8nm 的 He-Ne 雷射為光源，經過方位角為 $-45^\circ$ 之偏光片與方位角為 $0^\circ$ 之光彈調變器，入射光而後進入提供耦合作用的三角稜鏡且在感測晶片上產生全反射，再經過方位角為 $45^\circ$ 之析光片，光學系統中各偏光元件方位角的校正方法如第三章所述，最後光學訊號由一光二極體所偵測。光學訊號經放大後分為兩枝，一枝訊號進入由兩個鎖相放大器所構成的訊號擷取系統，分別處理一倍頻、二倍頻與直流訊號大小，再經由電腦運算可及時求得橢圓偏光參數值。另一枝訊號則輸入 DAQ 卡中，利用運用鎖相放大技術可觀測即時反應的變化，若需要放大時間解析度，可利用 DAQ 擷取訊號，將波形的變化記錄下來並轉換成數位訊號儲存，之後作非即時運算，以獲得較高時間解析度。在實驗中之擷取訊號頻率設定為 5MS/s，由傅立葉轉換可分辨各個倍頻訊號的大小[22]，但在此高速的擷取實驗中，所擷取的資料量過大以致於無法即時儲存在電腦硬體中，所以所擷取的訊號需暫存在擷取卡上的記憶體中，由此可知擷取訊號的時間長短與內建記憶體大小有關。本架構是使用 National instruments 的 DAQ 卡(PCI-6115)擷取訊號，其最大擷取速度為 10 MS/s，且內建的記憶體為 64 MS，但是一半的內建記憶體專用於類比輸入，另一半則用於類比輸出，所以只有 32 MS 的記憶體容量可供記錄。而我們設定的擷取頻率為 5 MS/s，所以利用數位波形擷取的

方法能記錄的最長時間為 6.4 秒。利用傅立葉轉換以求得橢圓偏光參數時，我們需要 2 個光彈調變器的調變週期(擷取頻率是 5 MS/s 且光彈調變器的調變頻率約 50 kHz，所以 2 個約擷取 200 個資料點)才能計算出一組準確的橢圓偏光參數值，依此計算每組橢圓偏光參數的時間解析度為  $40\mu\text{s}$ 。

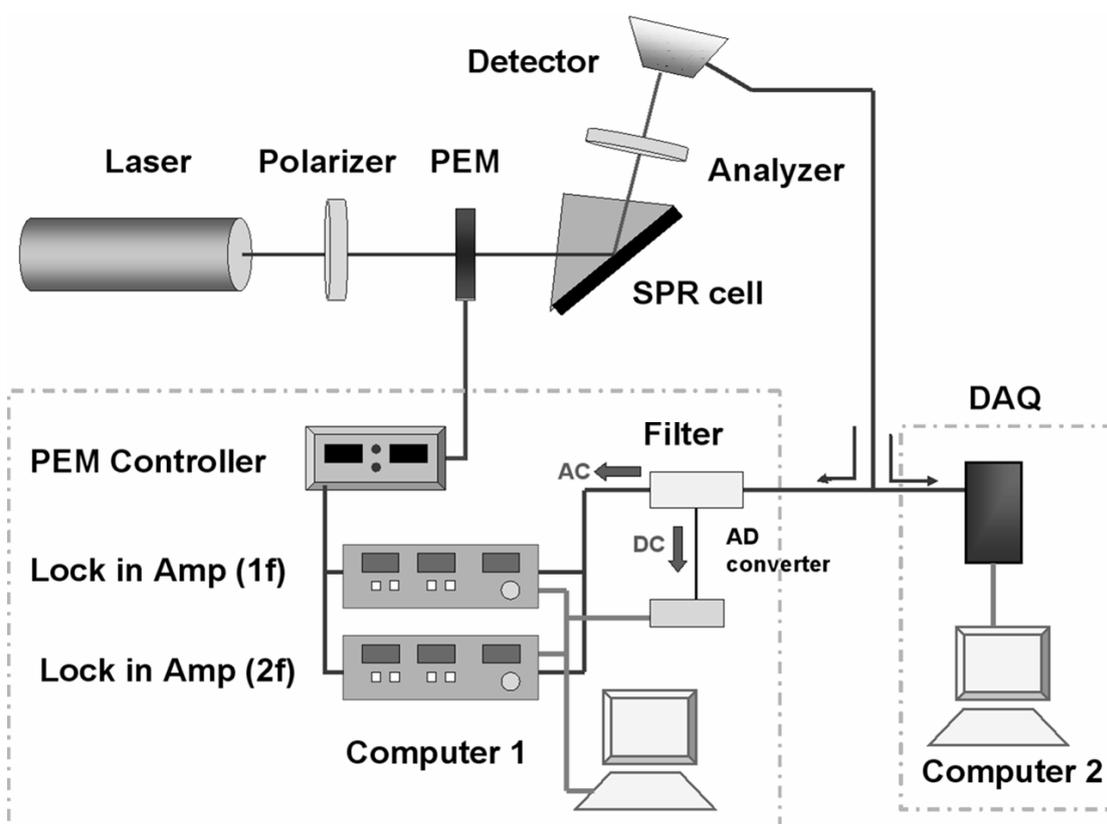


圖 4-5 表面電漿共振增強式橢圓偏光系統實驗架構

#### 4.4 系統時間解析度測試

我們用快速電場的轉換來調製 TNLC ( Twist Nematic Liquid Crystal ) 分子的扭曲狀況, 使的出射光之偏極狀態也發生改變, 利用光彈調變器與 DAQ Card 的快速量測特性, 可求出橢圓偏光參數  $\Psi$  和  $\Delta$ , 進而觀察出射光偏極狀態的變化。我們利用訊號產生器(functional generator)輸出一 1 KHz, 5V 方波至液晶待測標本, 其目的是為防止液晶因恆定電場而產生解離。TNLC 為具有電控雙折射特性的材料, 當一線偏極光入射液晶分子時, TNLC 可利用外加電場來控制液晶的雙折射效應, 若外加一臨界電壓以上的電壓時, 除電極面附近以外的液晶分子外, 其他液晶分子之長軸將傾斜一固定角度(此傾斜角度與外加電壓大小相關), 使的入射線偏極光會因雙折射影響而變成不同狀態的偏極光, 故可利用此原理將液晶 cell 當作一時間光學訊號調製器(temporal light modulator)。如 4.3 節所述, 當出射光的橢圓偏極態改變時量測到的橢圓偏光參數也會發生改變, 則由示波器上觀察波形的變化也會隨之改變, 我們使用 DAQ 卡(National instruments PCI-6115, 10M samples)來擷取訊號, 經過數位轉換後將波形資訊記錄下來後做訊號處理, 我們將取樣長度定為 PEM 周期的 2 倍, 也就是兩週來做一次傅立葉轉換, 可得到  $I_{DC}$ 、 $I_{1f}$ 、 $I_{2f}$  與其他各倍頻訊號大小, 再由式(2.19)可算出待測物的橢圓偏光參數  $\Psi$  與  $\Delta$ 。

圖 4-6 所示即為由計算後所得到的液晶調製入射光偏極態隨時間變化的結果，當液晶分子未加電壓時為一相位延遲片，此時穿透過的線偏極光變為橢圓偏極光，所以此時 $\Psi = 22.5^\circ$   $\Delta = 160^\circ$ ，當外加電場於液晶分子上時，液晶分子開始傾向平行於外加電場的方向，而漸漸變成為光學各向同性 (isotropic) 材料，此時 $\Psi = 45^\circ$   $\Delta = 0^\circ$ ，當電場消失後，液晶分子又回復成原來扭曲狀態。由此可以測得液晶的反應時間，由圖形估計液晶待測物之上昇時間約為 7.5ms，而下降時間由於液晶分子間的內聚力所致，和外加電壓無關且速度較慢約為 19ms。

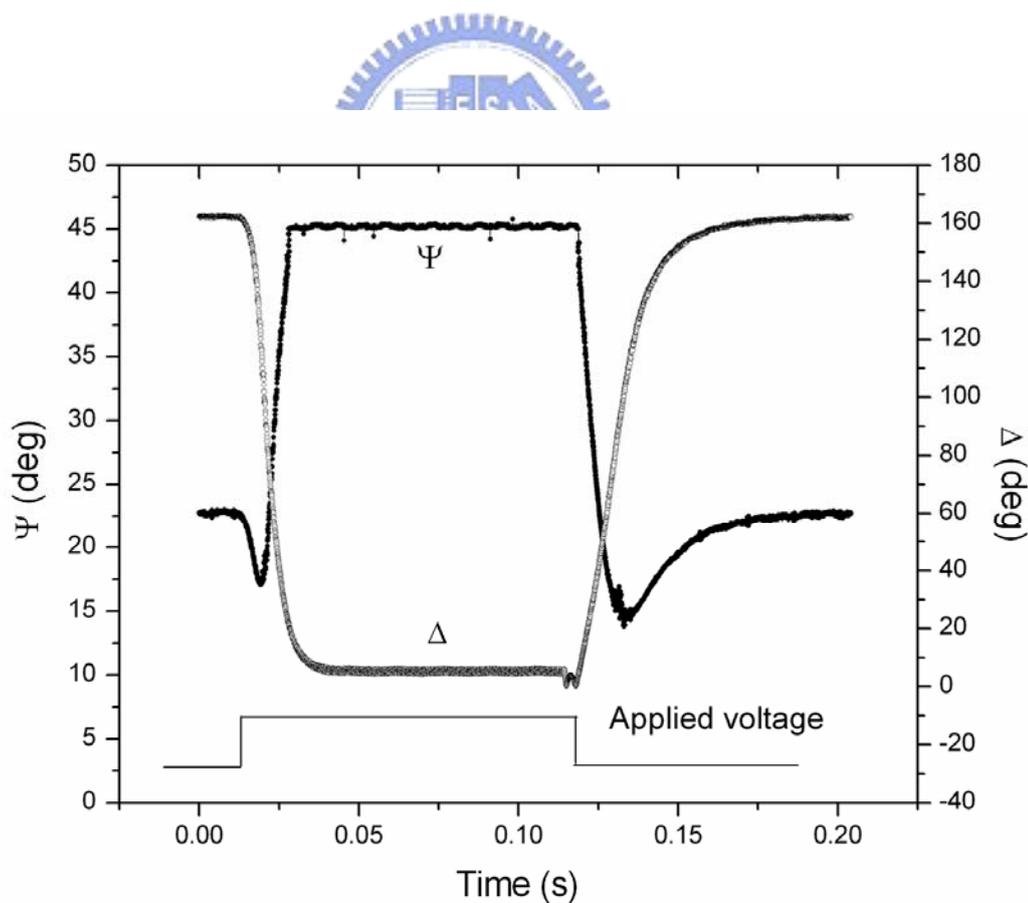


圖 4-6 動態量測液晶樣品的 $\Psi$ 與 $\Delta$ 變化圖

#### 4.5 系統靈敏度測試

當入射光波滿足相位匹配條件，即調整入射角產生表面電漿波共振角時，感測表面微小的折射率改變皆會造成反射光強度與相位的劇烈變化，我們即利用此一最敏感的區域來調整感測表面的折射率變化，將偵測到的光學諧波訊號利用兩個鎖相放大器所構成的訊號擷取系統，分別處理一倍頻、二倍頻與直流訊號大小，再經由電腦運算可求得橢圓偏光參數，由此我們可得到折射率改變隨橢圓偏光參數變化的圖形，並可計算出本系統之靈敏度。

本實驗是利用 GenTel™ 出產的試片 SPRgold™，此試片以 BK7 玻璃為基材並且先鍍有一層 1nm 厚的鉻(Chromium)當作緩衝層(buffer layer)來增加金屬薄膜與基材之間吸附力，之後再於鉻膜上鍍 47.5nm 的金膜使之能產生表面電漿波。稜鏡(BK7)與基材間利用折射率匹配油(index matching oil)使之耦合，感應區域後接一個 0.6ml 大小的反應槽提供液相反應使用，並且連接蠕動幫浦提供穩定之流速與精確之流量。此整個耦合系統是架設在一個電腦控制的旋轉平台上(最小轉度為  $0.01^\circ$ )以方便提供精確之入射角。我們使用甘油(Glycerin)當作溶質，因為甘油為無色、透明(折射率為 1.473)且易溶於水的醇類，然後將甘油依不同的重量百分濃度(從 0.1%到 4%)，溶於純水中使之成為不同折射率的溶液(從 1.333 到 1.338)[23]。先將反應槽內注入純水並將入射角調至共振角位置( $73^\circ$ )，即開始量測橢圓偏光參數值。經過五

分鐘系統穩定度測試後用蠕動幫浦注入不同重量百分濃度的甘油-純水混合物，每種不同重量百分濃度的混合物約在反應槽內停留三分鐘，之後注入更高濃度之混合物，最後再注入純水回復至最初狀態。

即時量測到之橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 顯示在圖 4-7，我們可發現在共振角附近時， $\Psi$ 的變化並不如 $\Delta$ 變化來的明顯，其結果與理論模擬趨勢相近，而最後注入純水後，橢圓偏光參數皆會回到原點附近，顯示本系統的穩定度良好，不會因為時間的變化直造成相位的飄移。

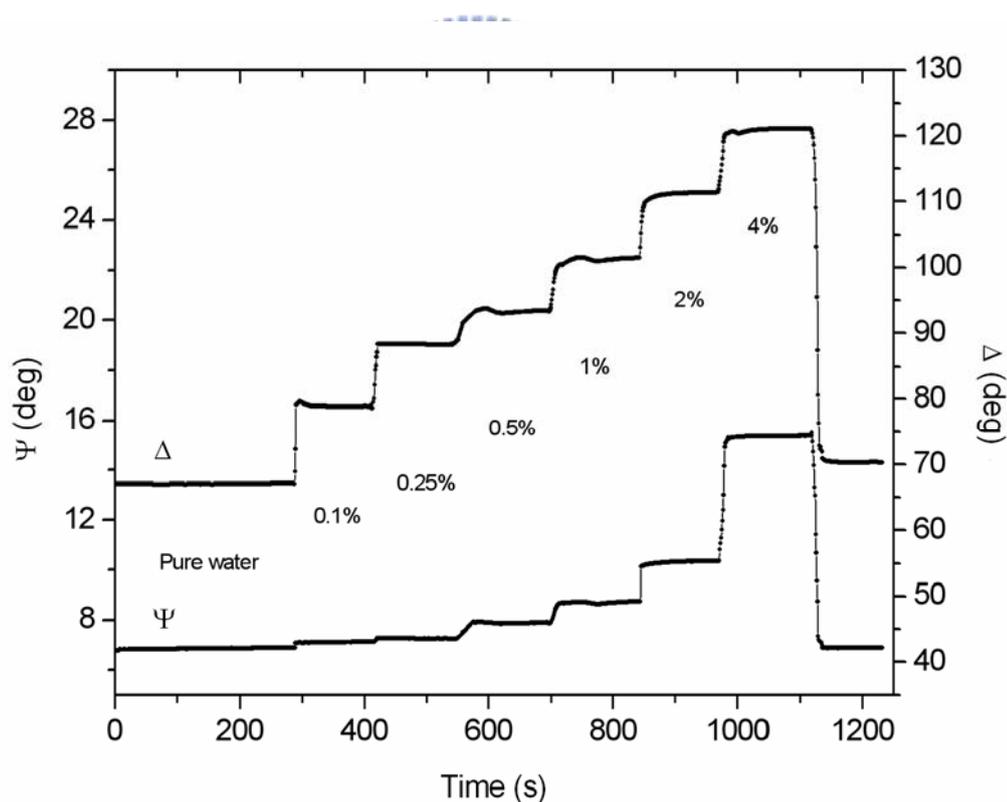


圖 4-7 不同重量百分濃度的甘油-純水混合物隨 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的變化圖

進一步調整入射角使之遠離共振角  $2^\circ$  (入射角為  $71^\circ$  時)，再重複本實驗並將橢圓偏光參數的變化量與不同重量百分濃度的甘油-純水混合物之關係做比較，如圖 4-8 所示。我們可以發現在共振角時 ( $73^\circ$ )， $\Delta$  的變化量遠大於非共振角時 ( $71^\circ$ )，而  $\Psi$  的變化量則大致相同，但在非共振角時的變化量較為線性，與結果理論模擬值相同。我們可由在共振角時  $\Delta$  的變化量來計算本系統之靈敏度，當注入 0.1% 的甘油時相對的折射率變化為 0.00012，所得到的  $\Delta$  變化為  $12.18^\circ$ ，而光彈調變式橢圓偏光儀所能量測到最小的  $\Delta$  變化量為  $0.02^\circ$ ，由此可推得本系統的靈敏度約為  $2 \times 10^{-7}$  RIU (refractive-index unit)，與利用外差干涉量測方法或是元件旋轉式橢圓儀量測的靈敏度幾近相同

[24]。

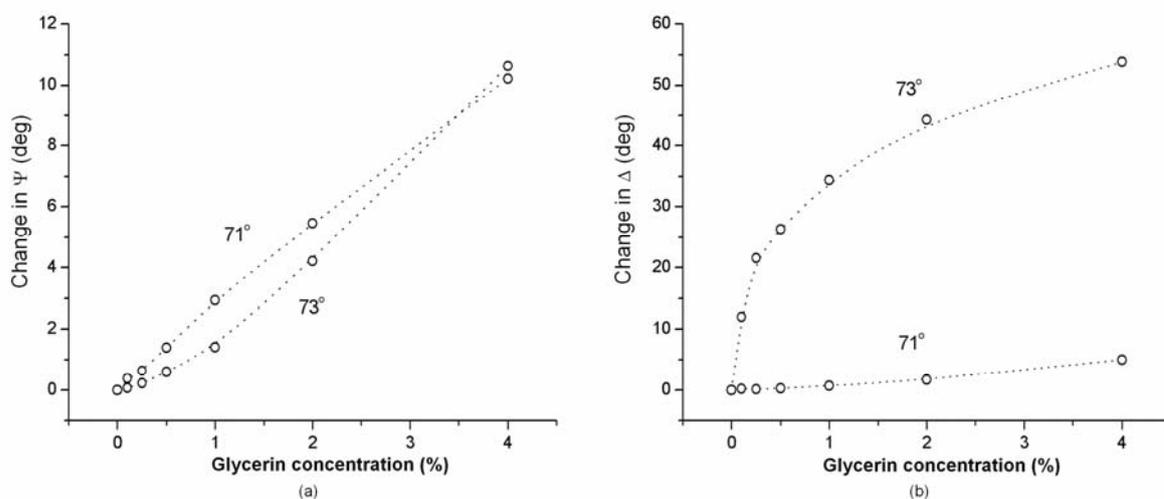


圖 4-8 入射角為  $71^\circ$  與  $73^\circ$  時，不同重量百分濃度的甘油-純水混合物隨  $\Psi$  與  $\Delta$  的變化圖

#### 4.6 介面化學反應與生物分子固定化實驗

表面電漿共振量測技術具有快速、靈敏度高故可作動態分析且無須對待測分子做任何的標記及具有可以定性和定量分析生物分子交互作用之優點，所以自 1992 年來便被廣泛地應用在判斷檢體來源、種類、濃度、生理活性及酵素動力學等蛋白質相關研究，但大部分蛋白質不易複製，通常在檢測時的濃度很低或是反應速度很快，此時則需要較靈敏的檢測方法，雖然表面電漿共振之相位變化具有最高之靈敏度，但目前檢測相位變化的方法皆是使用時間干涉方法與鎖相放大技術來做訊號解析。但利用干涉方法的量測速度只能達到秒(s)等級，對於毫秒(ms)與微秒( $\mu$ s)等級的反應則無法達成相位量測的能力。而本實驗利用數位波形記錄的方法，使的時間解析度可以達到約  $40\mu$ s，能偵測較快速度的生物分子反應且不失去高靈敏度的特性。

本實驗是利用表面電漿共振增強式橢圓偏光系統來監測晶片表面的化學反應與蛋白質分子吸附的過程，實驗中所使用的是 CM5 sensor chip(amersham pharmacia biotech)，它具有經由 hydrogel matrix 修飾過的金膜表面，提供適合的環境使蛋白質或其他 ligand 利用共價鍵快速且簡單的接上感應器表面，而本實驗所要固定的分子為中性免疫球蛋白 IgG ( $pI = 6\sim 8$ )，所以採用胺類偶合法共價鍵結上感應片，其過程可分為活化-偶合共兩個步驟，如圖 4-9 所示

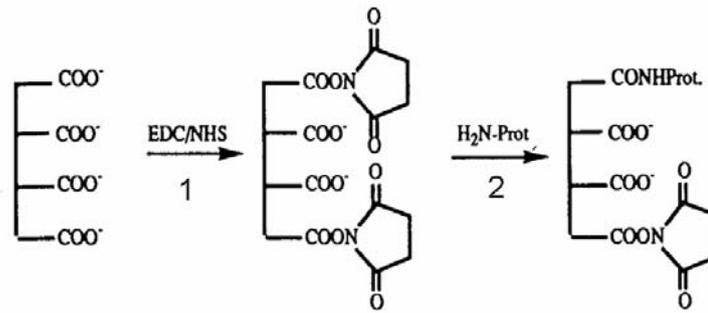


圖 4-9 胺類偶合法原理示意圖

利用胺類偶合法共價鍵結上感應片的過程分為活化(activation)、偶合(coupling)共兩個步驟[25]。

1.活化晶片表面：將 $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  EDC及 $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  NHS一比一混合溶液注入反應盒，使自我吸附層(Self Assembled Monolayer, SAM)上的carboxyl group被活化成N-hydroxysuccinimide (NHS) ester。過程約七分鐘。

2.蛋白質的耦合：將 $80 \mu\text{g/ml}$ 的免疫球蛋白溶於低於本身等電位點的低離子性緩衝液(low-ionic-strength buffer) 10mM sodium acetate，使蛋白質變成帶正電的狀態，當帶正電的蛋白質通過第一步驟中被活化帶負電的carboxyl group，蛋白質就會以靜電力相吸的作用靠近自我吸附層，而蛋白質上的親核基(nucleophilic group)就會與被活化的NHS ester反應，產生親核取代作用(nucleophilic displacement)，使蛋白質能產生共價鍵結(covalent bond)。此固定時間為七分鐘。

實驗過程如同系統靈敏度測試，我們先將反應槽內注入 500 $\mu$ l 的 PBS(Phosphate Buffered Saline)溶液，後將入射角調整至共振角位置 (72.8 $^{\circ}$ )，之後開始用運用鎖相放大技術即時監測橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 值。由圖 4-10 可觀察出當在共振角時， $\Psi$ 值幾乎趨近於 0 $^{\circ}$ 。我們先靜置十分鐘觀察系統穩定度，之後利用蠕動幫浦以流速 0.2 ml/s 注入 EDC/NHS 溶液使的晶片表面活化，在活化的過程中我們除了運用鎖相放大技術時監測橢圓偏光參數外，在我們有興趣的時區內，若需增加時間解析度以觀察微觀的時間變化時，則可以利用數位式波形記錄方法將波形的變化記錄下來，再利用事後傅立葉轉換計算出橢圓偏光參數，如圖 4-10(a)所示。放大時間解析度的結果如圖 4-10(b)。利用即時監測方法時只顯示為一條直線，但利用數位式波形記錄方法經過事後分析，將中間反應過程的時間解析度放大後，可發現中間反應有轉折變化，這可能是蠕動幫浦注入速度過快，造成液體在晶片表面產生擾流的結果。利用同一晶片重複此實驗，將幫浦注入速減慢為 0.1 ml/s 時，則可發現此擾流現象消失，與即時監測的趨勢相同，其中並未有轉折變化出現，如圖 4-11 所示。當晶片表面經過活化反應七分鐘後，再將 PBS 溶液注入反應槽中靜置六分鐘，此時 $\Psi$ 又回到原點且更接近於 0 $^{\circ}$ 的位置；而 $\Delta$ 還有慢慢增加的趨勢，可能是此時更接近於共振角位置， $\Delta$ 的變化至最靈敏區域，仍有殘餘反應的現象即可在此表現出來。本實驗最後將 anti-mouse IgG 溶於 Acetate (PH 5.0)中使之成為分子濃度為 80  $\mu$ g/ml 的溶

液注入反應槽中，觀察親合力相吸引而結合之動態過程。

由上述實驗可知，利用橢圓偏光儀結合表面電漿共振技術可以增強反應之橢圓偏光參數變化量而提高偵測生物分子間較互作用之靈敏度，運用鎖相放大分析技術，可同時量測多個倍頻訊號的大小並相互對比，此方法可以濾除非同倍頻訊號的雜訊，提高訊號雜訊比以增加量測之靈敏度；另利用數位波形紀錄與事後利用傅立葉轉換，則量測橢圓偏光參數所需之時間約為  $40\mu\text{s}$ ，可對於快速反應作短時間的紀錄與分析。



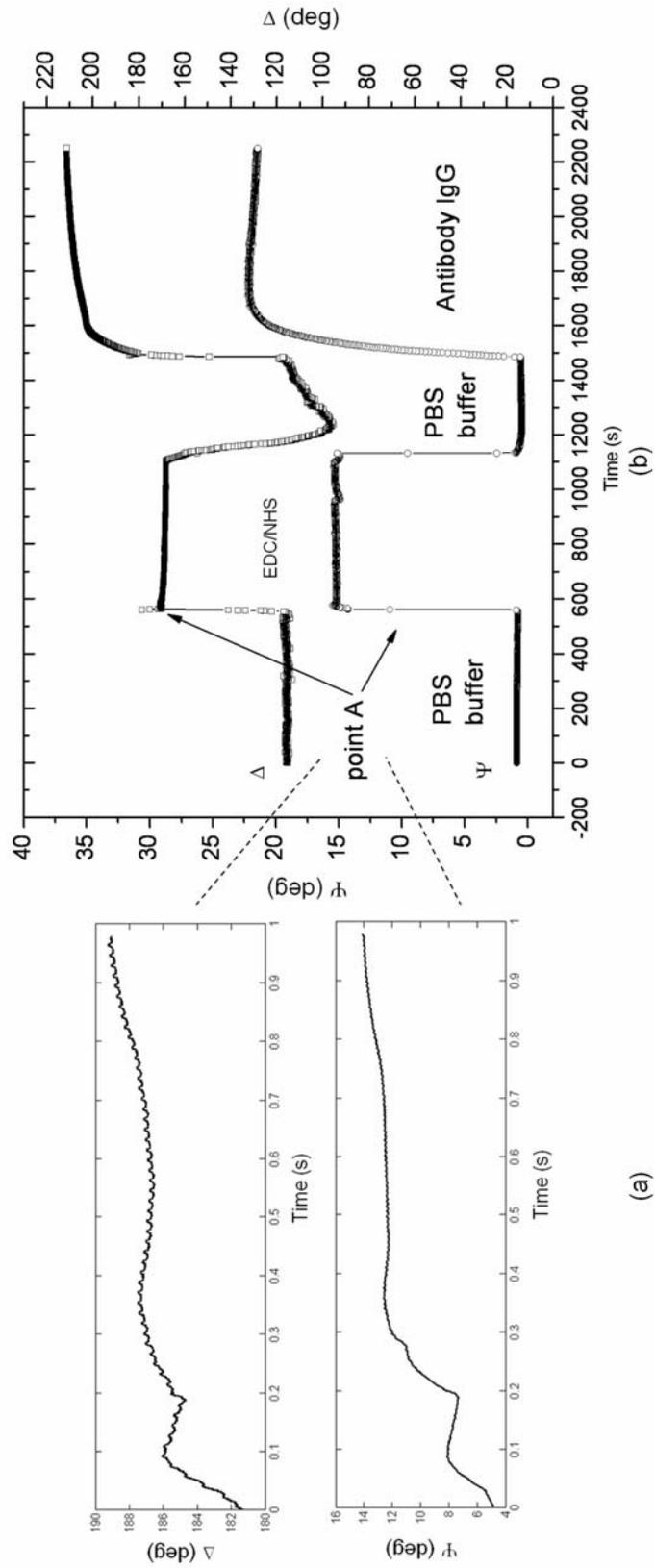


圖 4-10 (a)數位式波形擷取分析之 $\Psi$ 與 $\Delta$ 值隨時間變化的關係圖

(b)即時監測 $\Psi$ 與 $\Delta$ 值隨時間變化的關係圖

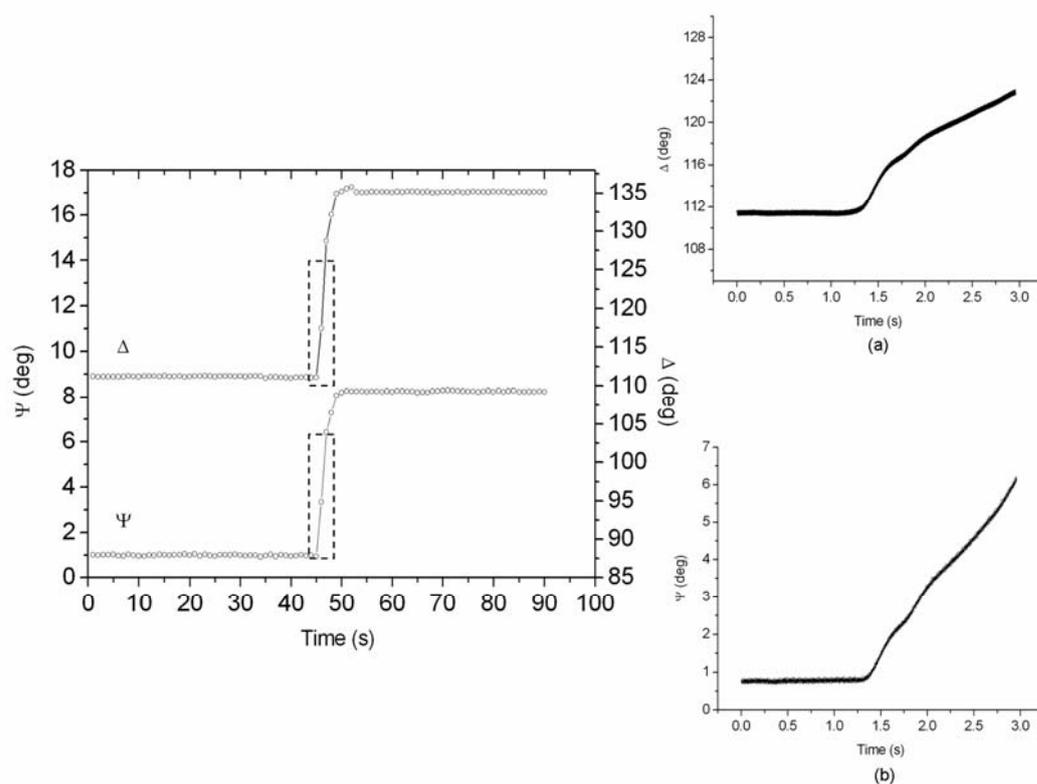


圖 4-11 流速為 0.1 ml/s 時， $\Psi$  與  $\Delta$  的及時監測變化圖

(a) 數位式波形擷取分析之  $\Delta$  值隨時間變化的關係圖

(b) 數位式波形擷取分析之  $\Psi$  值隨時間變化的關係圖

本量測方法之特色為具有快速量測的能力，量測橢圓偏光參數所需之時間約為  $40\mu\text{s}$ ，是現有利用表面電漿共振技術量測方法無法達到的。表面電漿共振技術近年來在研究蛋白質分子間相互作用扮演重要的角色，我們想以此為基礎來探討蛋白質之間相互作用或蛋白質折疊的結構變化，以上兩種較快速的蛋白質反應作用時間常數約在毫秒(millisecond)與至次微秒(sub- microsecond)之間[26]，本實驗建立的量測架構和方法可以滿足此時間常數反應區間得的量測需求，本實驗未來亦將尋找其它適合的蛋白質分子模型來進行此方面之研究。

## 第五章 影像式光彈調變橢圓偏光儀

本實驗的架構是利用光彈調變器內部的參考訊號來觸發源(trigger source)，來控制可程式化脈衝產生器(programmable pulse generator)產生脈衝訊號來驅動二體雷射產生一極短之脈衝光，使得本架構形成頻閃式照射模式。此可程式化脈衝產生器可延遲脈衝光產生的時間，以配合光彈調變器參考訊號調變週期內之特定時間相位產生照射。利用上述頻閃照射系統經由電荷耦合元件偵測照射在待測物表面上特定相位的反射光強，則可推算出二維的橢圓偏光參數分布。



### 5.1 量測原理

由式(3.3)知，若將偏光片、光彈調變器與析光片之方為角分別置於 $-45^\circ$ 、 $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 時，由光偵測器所偵測到之時變訊號為：

$$I = \frac{I_0}{2}(1 + \sin 2\Psi \cdot \cos(\Delta - \delta_0 \cdot \sin(\omega \cdot t))) \quad (5.1)$$

此時令 $\omega \cdot t$ 為 $\theta$ ， $\delta_0 = \pi$ ，可得

$$I = \frac{I_0}{2}(1 + \sin 2\Psi \cdot \cos(\Delta - \pi \cdot \sin \theta)) \quad (5.2)$$

若當相角 $(\omega t)$ 為 $0^\circ$ 與 $90^\circ$ 時，則式(5.2)可分別表示為：

$$\begin{aligned} \theta = 0^\circ \quad I_{0^\circ} &= \frac{I_0}{2}[1 - \sin 2\Psi \cos \Delta] \\ \theta = 90^\circ \quad I_{90^\circ} &= \frac{I_0}{2}[1 - \sin 2\Psi \cos(\Delta - \pi)] = \frac{I_0}{2}[1 + \sin 2\Psi \cos \Delta] \end{aligned}$$

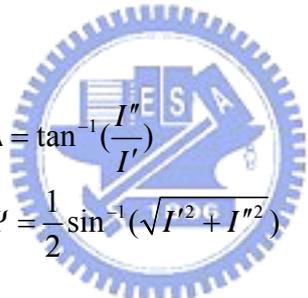
經運算後可得：

$$I' = \frac{I_{90^\circ} - I_{0^\circ}}{I_{90^\circ} + I_{0^\circ}} = \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (5.3)$$

當相角為  $30^\circ$  與  $210^\circ$  時，同理可得：

$$\begin{aligned} \theta = 30^\circ \quad I_{30^\circ} &= \frac{I_0}{2} [1 - \sin 2\Psi \cos(\Delta - \frac{\pi}{2})] = \frac{I_0}{2} [1 - \sin 2\Psi \sin \Delta] \\ \theta = 210^\circ \quad I_{210^\circ} &= \frac{I_0}{2} [1 - \sin 2\Psi \cos(\Delta + \frac{\pi}{2})] = \frac{I_0}{2} [1 + \sin 2\Psi \sin \Delta] \\ I'' &= \frac{I_{210^\circ} - I_{30^\circ}}{I_{210^\circ} + I_{30^\circ}} = \sin 2\Psi \sin \Delta \end{aligned} \quad (5.4)$$

如能擷取四個相角的光強度值，並由式(5.3)與(5.4)則可求出橢圓偏光參數如下



$$\begin{aligned} \Delta &= \tan^{-1}\left(\frac{I''}{I'}\right) \\ \Psi &= \frac{1}{2} \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{I'^2 + I''^2}}{I_0}\right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

由上面的推導可知，若取得光彈調變器時間相位分別為  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $90^\circ$  與  $210^\circ$  之光強度值，經運算後就可得到橢圓偏光參數  $\Psi$  與  $\Delta$ 。

但是要如何鎖定調變中的光彈調變器其時間相位分別為  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $90^\circ$  與  $210^\circ$  之光強度值將藉由下圖 5-1 加以說明。由於本系統中光彈調變器之調變速度遠快於電荷耦合元件取像速度，所以利用電荷耦合元件在特定時間相位下開啟快門來擷取影像的方法無法實現。根據頻閃效應(Stroboscopic effect)原理，當高速脈衝的頻率與對象的運動同步時，在觀察者的眼中對象是靜止的。所以我們為獲得高速調變的光彈調變器瞬時狀態，採用調製光

源照明的方法，使之成為高速脈衝照射模式，設定光源在調變週期內的特定時間開啟照明，持續一段很短的時間後熄滅(本系統中約為 110ns，相當於光彈調變週期中的  $2^\circ$ )，由於光源照明的時間非常短，剩下大部分的時間中並沒有光源照明，所以一次頻閃照明並不能使電荷耦合元件獲得足夠的光強形成圖像，我們即設定電荷耦合元件之曝光時間為一定值，如此頻閃照明則重複過若干次調變週期，電荷耦合元件即可累積足夠的電荷完成擷取光彈調變器中某特定相位的光強訊息，其次分別改變開起照明的時間相對於調變週期內時序的位置(如時間相位在  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $90^\circ$  與  $210^\circ$ )以獲得不同相位的光強訊息[27]。

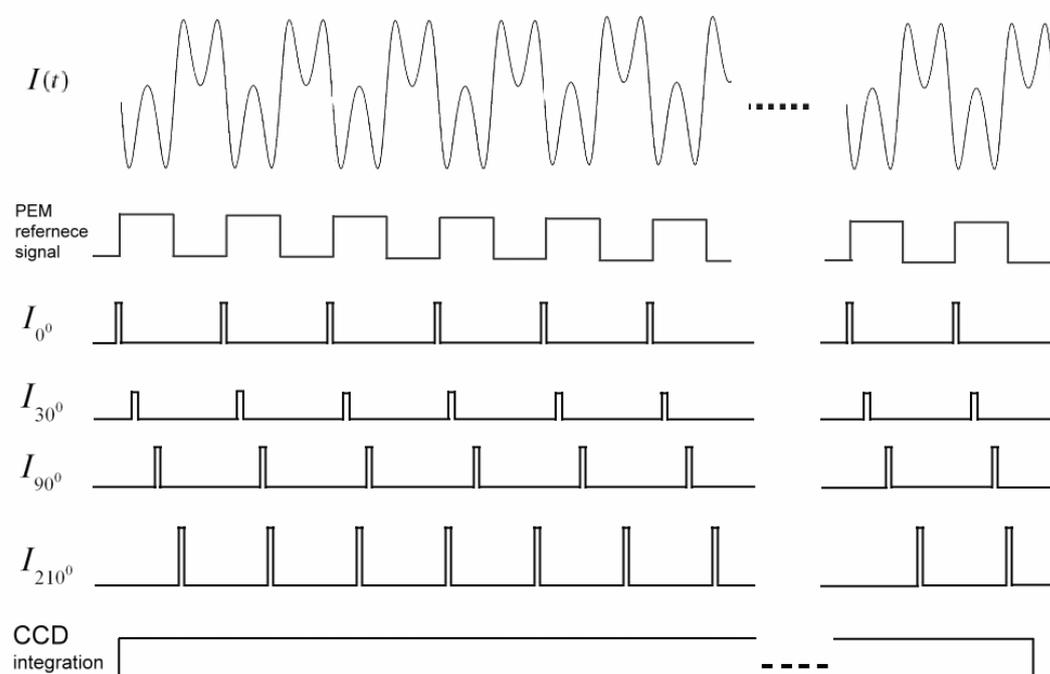


圖 5-1 影像強度擷取原理

## 5.2 系統架構與同步化

本實驗基本光學架構與光彈調變式橢圓偏光儀相同，如圖 5-2 所示，將光偵測器改為具有二維偵測能力的電荷耦合元件，且雷射照明模式由連續照射改為調變的脈衝照射。為符合高速光交換開關需求，在半導體雷射前利用一 Bias Tee 混合 AC 和 DC 訊號，DC 訊號提供順向偏壓電流使半導體雷射工作於臨界電流( $I_{th}$ )附近，AC 訊號為輸入之調變訊號使半導體雷射激發。使用之光束擴大器(beam expander)為伽利略式擴束方法，依據待測物大小之不同，可置放在待測物前端以增加照射區域的面積或是置放在待測物後端以放大被照射的區域的影像。

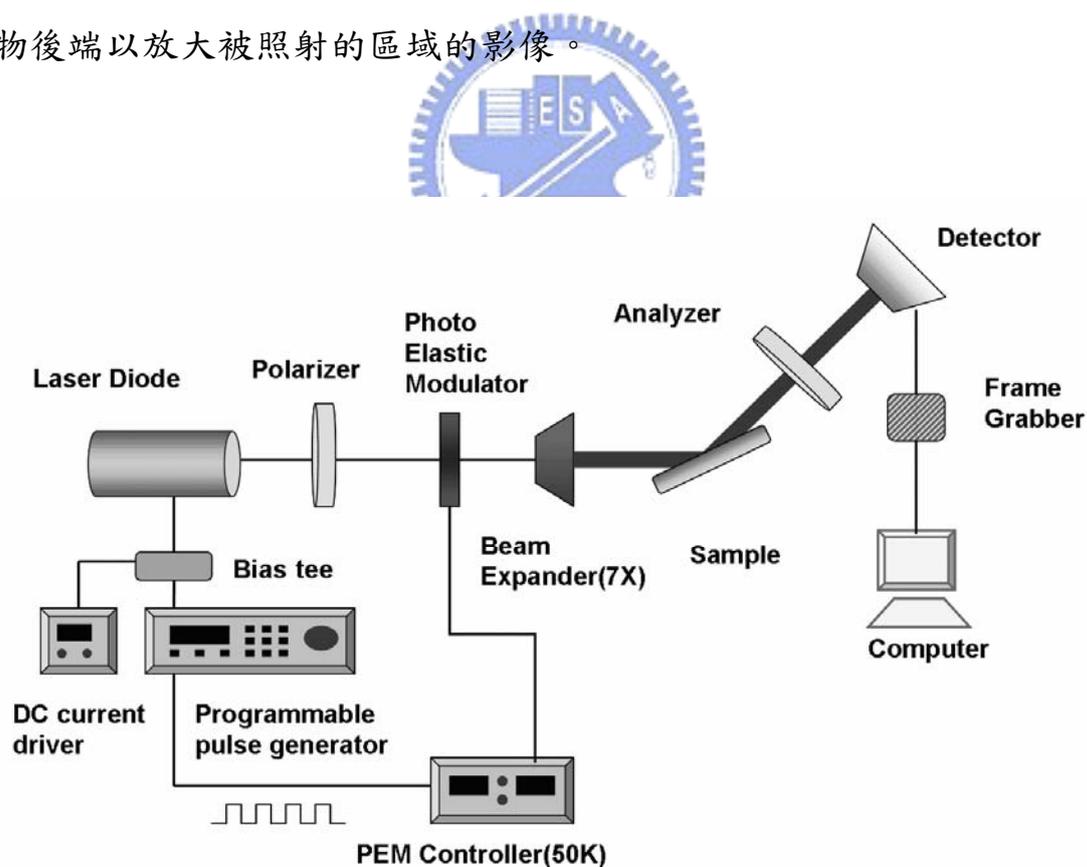


圖 5-2 影像式光彈調變橢圓偏光儀實驗架構圖

在傳統的光彈調變式橢圓儀中，我們藉由光彈調變器控制器所輸出的一方波訊號(square wave)，將其送入鎖相放大器中當參考訊號才可將各倍頻訊號的強度與相位解析出來。而本實驗以方波訊號輸入可程式化脈衝延遲產生器當作觸發訊號來驅動半導體雷射激發，如此一來則半導體雷射之激發時間則與光彈調變器建立了同步的時間關係，而我們所需要的不同時間相位則可藉由改變可程式化脈衝延遲產生器中延遲脈衝激發的時間功能來達成。經由本方法光彈調變訊號的時間相位則被鎖定，除非改變脈衝激發的時間，系統所偵測光強度的大小不因光彈調變器是時變的訊號而有所改變，由此可知系統中偵測速度則決定在光偵測器上。如電荷耦合元件曝光時間為 0.5 秒時，所偵測到的光強度大小是 25000(=50 kHz/2)次雷射脈衝強度之合，我們控制每次曝光時間相同並配合不同的脈衝激發時間，則可以藉由偵測到四個時間相位( $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $90^\circ$ 與 $210^\circ$ )的光強度大小經由計算得到二維的橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 。

### 5.3 時間相位之校正

由式(2.28)知  $\Delta_p(\lambda, t) = \delta_0 \sin(\omega t + \phi^1) + \delta_i(\lambda)$ ，式中的  $\phi^1$  為光彈調變器光學調變訊號與參考訊號之間相位差。而在穿透式架構中我們利用示波器觀察到此時理論的橢圓偏光參數  $\Psi = 45^\circ$   $\Delta = 0^\circ$  時的波形與理論值相符，如圖 5-3 與 5-4 所示。

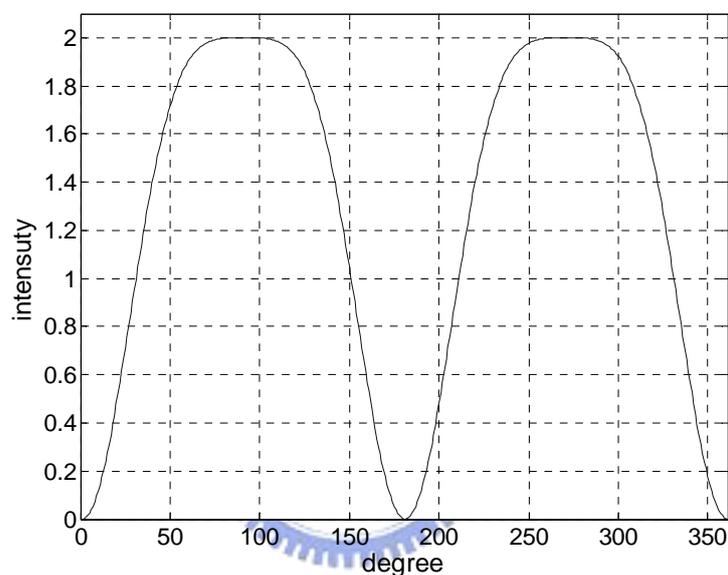


圖 5-3  $\Psi = 45^\circ$   $\Delta = 0^\circ$  時理論之光學諧波訊號圖

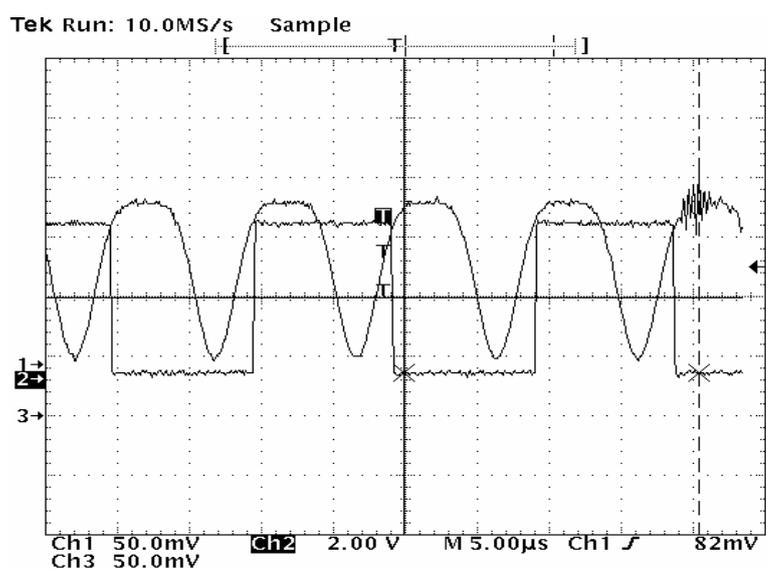
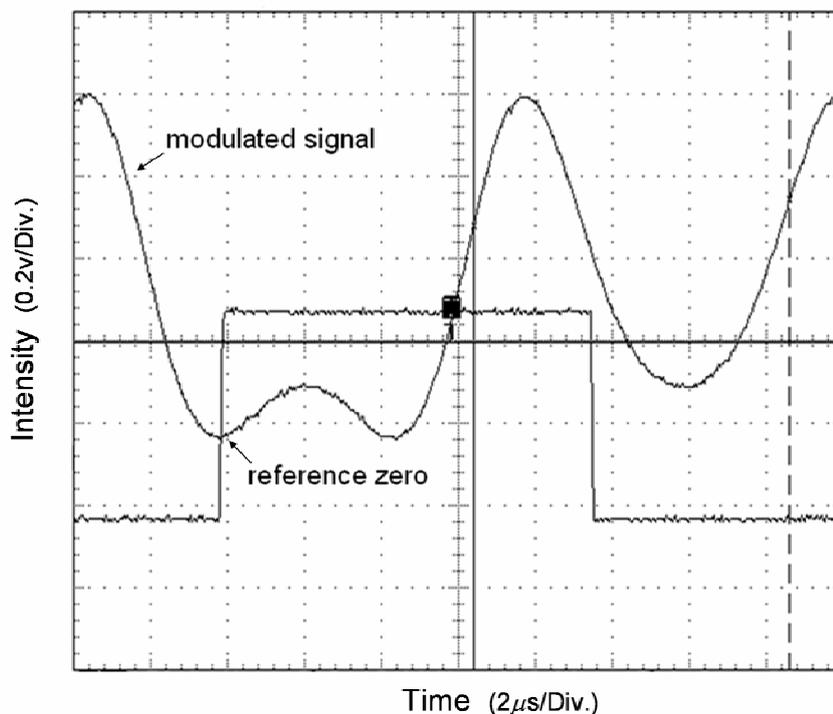


圖 5-4  $\Psi = 45^\circ$   $\Delta = 0^\circ$  時由示波器觀察之光學諧波訊號圖

但進一步觀察可發現，光彈調變器參考訊號之起始點與理論上調變訊號之起始點並不為同一位置，如圖 5-4 所示，然而在此狀況下參考訊號起始點並不是位於調變波形的極點，並不容易判斷出正確的起點位置。本實驗利用一厚的鉑(Pt)試片為待測物，利用不同入射角會造成不同橢圓偏光參數與不同波形的特性，調整入射角使得參考訊號起點與調變波形的極點重合，進而尋找出系統參考訊號與調變訊號之相位差值且加以校正。

實驗中將半導體雷射調整為連續照射模式，並利用鉑試片當作反射物，調整入射的角度，並由示波器觀察調變訊號波形的變化至參考訊號與調變訊號波形的極點重合的結果，顯示如圖 5-5。



5-5 鉑(Pt)試片之光學諧波訊號圖形

此此時利用傳統雙鎖相放大器量測方法量測橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ ，量測的結果為 $\Psi = 29.63^\circ$   $\Delta = 230.64^\circ$ ，代入式(3.3)中則可得理論波形如圖 5-6 所示。

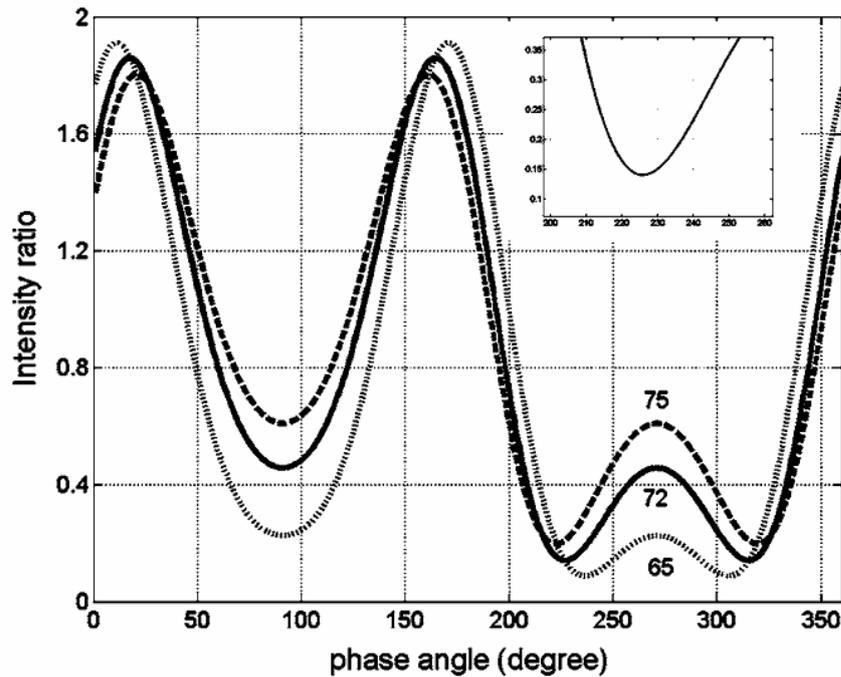


圖 5-6  $\Psi = 29.63^\circ$   $\Delta = 230.64^\circ$  時光學諧波訊號與不同入射角之變化圖

由圖 5-6 可以看出光彈調變器的參考訊號之起始點是位於理論圖上的  $226^\circ$  的位置。由此可知，脈波產生器的時間相位若在不移動的情況下，就是在其數學理論圖上的  $226^\circ$ 。因此，若量測值要與理論值相等則必須將時間相位提前  $226^\circ$  或是延遲  $134^\circ$ ，因為時間相位一開始就是在  $226^\circ$ ，在此情況脈波產生器無法如此操作，故只能將時間相位延遲  $134^\circ$  至下一個週期的起始點處當作時間相位  $0^\circ$  的位置。若光彈調變器共振頻率為  $51.08 \text{ kHz}$

時，需將時間相位延遲至  $0^\circ$  的位置時所需延遲的時間為  $7.287\mu\text{s}$ ，其餘時間相位所需延遲的時間依此類推。

為了驗證本時間相位的校正是否正確，本實驗先將時間相位延遲至下一個週期的起始點處，再以  $10^\circ$  為間隔延遲時間相位至  $270^\circ$  為止，每延遲一次則用電荷耦合元件拍攝光強度大小度一次，並與理論曲線擬合，結果如圖 5-7 所示。結果顯示每一個相位的光強度大小與理論值十分吻合，如此可確定相位延遲的度數是正確的。

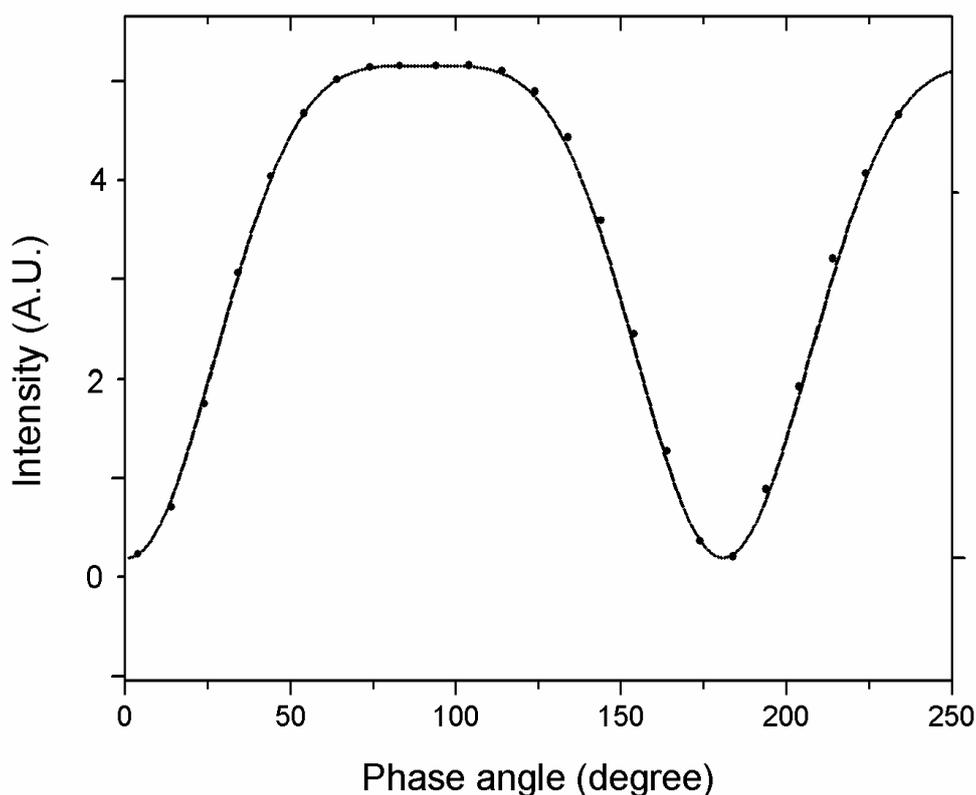


圖 5-7 相位延遲後光強度大小之理論與實驗值擬合

## 5.4 臨界電壓的確認

半導體雷射的特色之一是能直接利用電流調制其輸出光的強弱，且其輸出光功率與輸入電流之間多為線性關係，所以雷射二極體可以經由改變電流大小直接調制輸出光的強弱，如此一來可省掉昂貴的光學調制器，為本實驗使用半導體雷射當光源的原因。

由脈衝訊號控制來控制半導體雷射的開或關時，其工作點是偏壓在臨界電流( $I_{th}$ )附近，在高於臨界電流時半導體雷射才為真正的激發(lasing)，所輸出的光強才會與輸入電流成正比，在低於臨界電流時則為自發放射(spontaneous emission)，而此自發放射會影響到偵測時的光強度值，所以我們把自發放射的光子當作電荷耦合元件偵測的自然背景光加以消去補償處理。半導體雷射的臨界電流隨溫度和各別個體改變並非定值，應用上需依各半導體雷射和環境溫度加以補償調整。又本實驗所用的電荷耦合元件為具有電熱制冷(thermo-electric cooling)的裝置可予以降溫控制，大幅降低偵測時的熱雜訊使其灰階可以達到 16bit，也因如此微小電流所造成的光強度變化皆會影響偵測值，進而使的橢圓偏光參數的運算出現誤差，所以調整半導體雷射的臨界電流至適當的工作值也為本實驗的重要校正過程。

以下本實驗利用電荷耦合元件當作光偵測器，來了解此半導體雷射的 I-V 特性，進而找出適合本實驗系統的實際臨界電流值，以便消去做補償處理。

圖 5-8 是由電荷耦合元件直接量測到雷射二極體隨著改變電流大小而得到的光強度值，其中間不加任何樣品、偏光片或析光片與光彈調變器。由於是直接由 CCD 量測雷射二極體發光強度，故將曝光時間調為最小，為 0.001 秒，由於實驗室的電源供應器電流輸出只顯示到小數點第二位，而電流大小的改變須小至小數點第三位變化(mA)才可做精密量測，而因半導體雷射之內阻於超過臨界電流後約為定值，改變雷射二極體電流可對應改變電壓，所以我們使用改變電壓與光強度變化作為特性模型，獲得特性值如圖 5-8 所示。

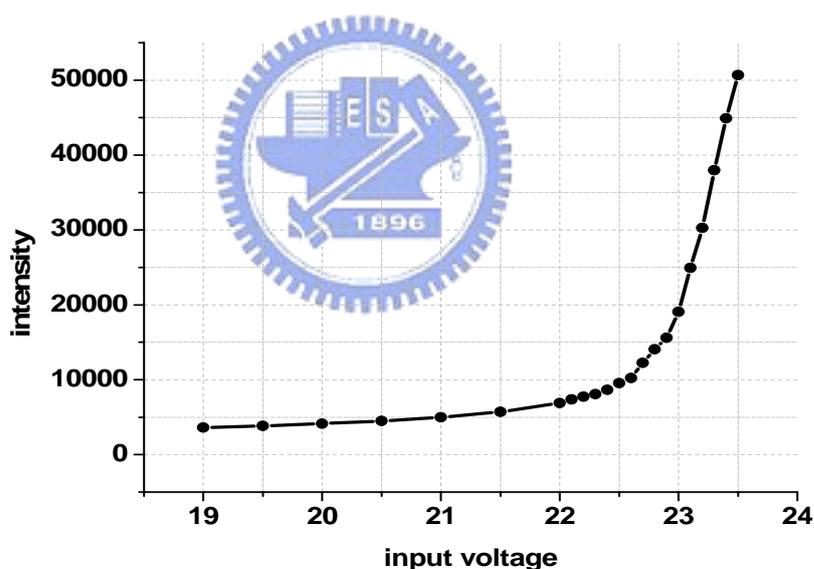


圖 5-8 輸入 DC 電壓值與半導體雷射光強度變化之關係圖

上圖中可以看出，當輸入 DC 電壓約為 22~23 伏特時光強度值迅速升高，但是由圖中並不容易確認真正的臨界電壓，所以再以空氣為待測物的實驗來驗證臨界電壓的正確性。當橢圓偏光儀量測以空氣為待測物時，其

橢圓偏光參數的理論值為 $\Psi = 45^\circ$   $\Delta = 0^\circ$ ，且理論波型如圖 5-3 所示。

由圖形可以明顯觀察到當時間相位在  $0^\circ$  時光強度為 0，而當時間相位在  $30^\circ$ 、 $90^\circ$  時，其光強度的比例為 1：2，我們則以此作為依據來校正精確的臨界電流大小。

首先設定脈波產生器的輸出電壓為 5V 且 CCD 曝光時間為一定值，之後以 22V 為起點並以 0.1V 為間隔調整輸入 DC 電壓值，拍攝時間相位為  $0^\circ$ 、 $30^\circ$  以及  $90^\circ$  所量測到的光強度值。經由實驗發現當輸入 DC 電壓值為 22.5V 時各時間相位的光強度如表 5-2 所示。

相位	$0^\circ$	$30^\circ$	$90^\circ$
光強度	12203	33449	53493

表 5-1 相位為  $0^\circ$ 、 $30^\circ$  與  $90^\circ$  時光強度值比較表

經由消去背景值的補償處理後，可發現此時間相位在  $30^\circ$ 、 $90^\circ$  時之光強度比例值最接近 1:2，經補償處理過後的光強度直與比值大小列於表 5-2。

相位	$30^\circ$	$90^\circ$
光強度	21336	41420
實際比例	1	1.98
理論比例	1	2

表 5-2 經補償處理過後，相位  $30^\circ$  與  $90^\circ$  的光強度值比較表

由上表可知當輸入DC電壓值為22.5V時所得到的數據是相對於其他電壓值所得到的最為接近比例值，所以則將此DC電壓值當作半導體雷射的臨界電壓值。

由上可知若要進行量測，則須設定輸入DC電壓為22.5V，此時半導體雷射因自發放射使的CCD偵測到光強度值我們可以當作是背景光強，然後輸入AC訊號使半導體雷射至真正的激發狀態，且調整不同的延遲時間來偵測不同時間相位下的光強度大小，各時間相位( $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $90^\circ$ 與 $210^\circ$ )的光強度值必須減去背景光強度值，之後才可計算橢圓偏光參數 $\Psi$ 與 $\Delta$ 且進一步反推欲知的光學參數。



## 5.5 靜態量測

經過以上系統校正後，則利用具有二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )薄膜圖形的矽晶圓當作靜態量測樣品，以驗證本系統之光學橫向解析度與縱向厚度值是否符合理論值。

矽晶圓是先經過標準的 RCA 清洗步驟以有效去除晶圓上的塵粒、有機物與金屬離子污染，之後利用熱氧化法將矽晶圓置放在  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  的爐管中，矽晶圓在爐內高溫環境下，晶圓表面會與通入爐管內之氧氣作用而形成二氧化矽薄膜，根據經驗控制通入氧氣的濃度與置放在爐管內時間使晶圓表面長成約  $50\text{nm}$  的二氧化矽薄膜，之後在晶圓上塗上一層光阻層，透過硬烤與 UV 平行光源照射之曝光步驟後進行顯影過程，以化學方式處理晶圓上曝光與未曝光的光阻劑，即可將光罩上的圖形完整地轉移到晶片上，再利用 BOE(Buffer Oxide Etch)蝕刻溶液( $100\text{nm}/\text{min}$ )去除未被光阻覆蓋的二氧化矽薄膜，最後利用丙酮將光阻移除而留下具有圖形化的二氧化矽晶圓。

圖 5-9 為利用量測出的二維橢圓偏光參數  $\Psi$  與  $\Delta$  後反推厚度的結果，而左上角為利用照相機拍攝的實際圖形與右上角為一橫切面上厚度與距離的變化圖。我們也利用光譜式反射儀 Spectroscopic Reflectometer (AM-001C) 量測二氧化矽薄膜上幾個位置的厚度，厚度分佈約為  $48\text{nm}\sim 50\text{nm}$ ，與本實驗量測的厚度相當。但是因為橢圓偏光儀為斜向入射，在入射至具有圖形

化的待測物時，因為在高處反射與在低處反射的路徑差易產生側向干涉或是陰影效應的影響使的量測發生誤差，而造成具有圖形的區域底部無法為理想的直角圖形。

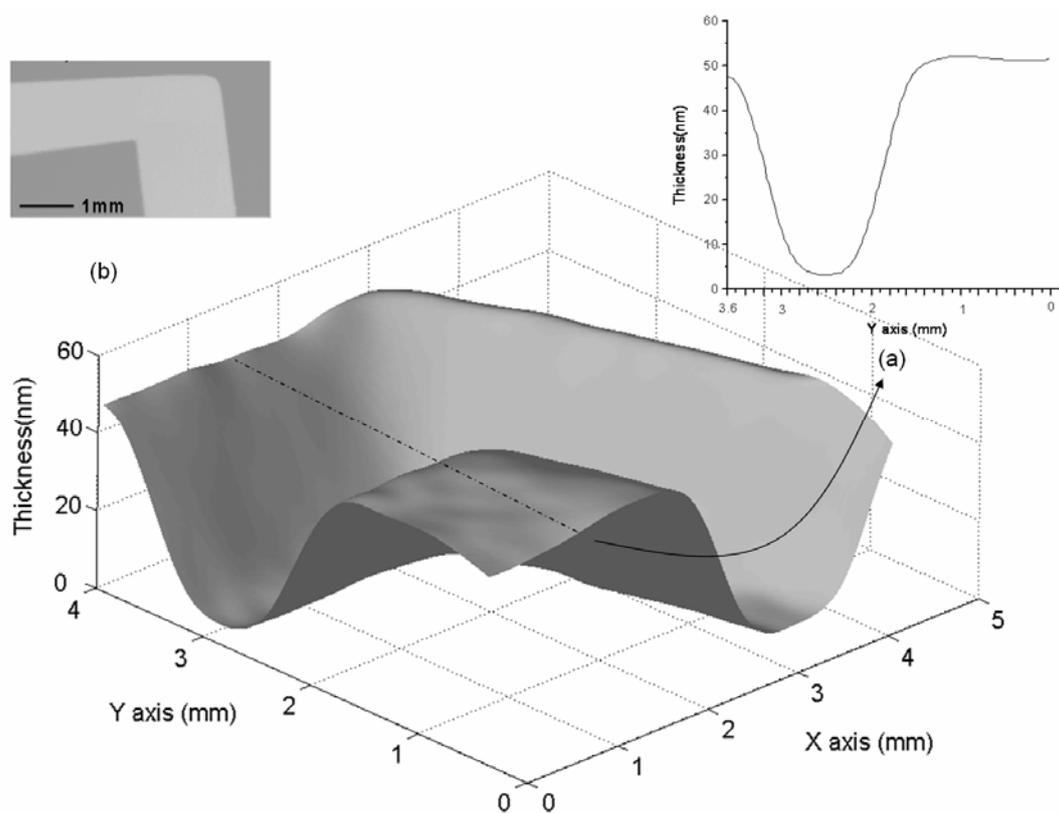


圖 5-9 具有圖形的二氧化矽薄膜厚度分布圖

(a) 實體照片圖

(b) 距離與厚度關係的橫切面圖

## 5.6 動態量測

本光彈調變式橢圓偏光儀最主要優點是不需旋轉任何光學元件而具有快速量測之優點，我們利用一已知折射率的顯微鏡折射率匹配油當作待測物來驗證本系統動態量測的能力。

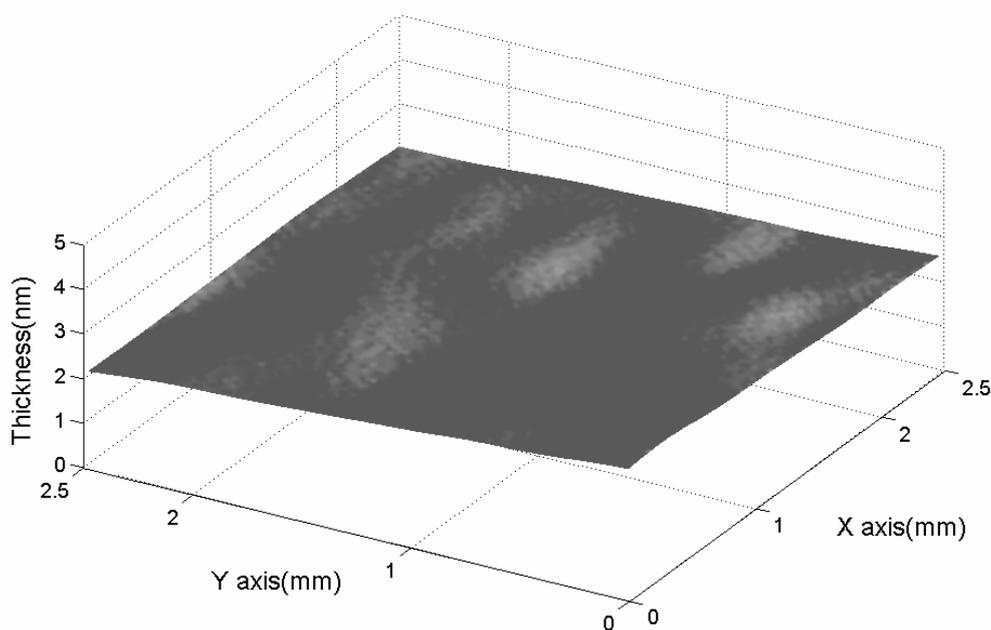


圖 5-10 二氧化矽薄膜厚度分佈圖

矽原子非常容易在含氧氣及水的環境下氧化形成氧化層，稱為原生氧化層(native oxide)，因為本試片未放在真空或充滿氮氣的容器中，所以矽晶圓上必有一層原生氧化層，我們先利用本影像式橢圓偏光儀量測矽晶圓上原生氧化層的厚度。結果如圖 5-9 所示，我們發現此原生氧化層的厚度約為 2nm，與在一般室溫狀況下的經驗值相同，但厚度分佈略微不均勻。之後我

們將一  $2\mu\text{l}$  的油滴輕輕附著在矽晶圓表面，油滴由於重力的關係會漸漸向下流動擴散，當擴散至偵測區域時，我們即利用本光彈調變式橢圓偏光儀連續拍攝不同時間相位的光強度影像，並算出其二維橢圓偏光參數  $\Psi$  與  $\Delta$ ，結果如圖 5-11 所示。由於本實驗所使用的電荷耦合元件取像速度為  $0.3\text{Hz}$ ，但是一幅圖像的傳輸與儲存時間需要 3 秒，而計算一組橢圓偏光參數需要四個光強度影像，所以目前需要 13 秒才能完全擷取出一組橢圓偏光參數，但是只要使用具有快速視訊擷取頻率(frame rate)與儲存能力的電荷耦合元件，則量測速度可大幅提高，顯示本系統還有增加速度的潛力。

本系統目前的校正方法只做初步的探討，仍有以下幾項因素是需要做進一步的分析才能達到精確量測的目的。

- 
- (1) 相位起始點的判斷：目前所使用的方法是利用示波器觀察，與波形比較法得到的結果，難免會有誤差存在。在一般量測中我們皆忽略式(2.28)中的  $\phi^1$  這項，經由數學計算與訊號分析應該可解出此項係數，而能較精確的推算出光彈調變器的光學調變相位與參考訊號相位的差值。

- (2) 脈衝光的寬度值：實驗中所使用的脈衝光的寬度是  $110\text{ns}$ ，約為調變週期的  $2^\circ$ ，使用本寬度的原因是脈衝光寬度太小會使的單位時間內光強度減弱，而電荷耦合元件的偵測時間則需拉長；但是脈衝光寬度太大則會造成經過調變後的出射光有去極化(depolarization)現

象，更容易造成量測誤差，需要經過誤差分析計算來估算適當的寬度值。

(3)光彈調變器的靜態相位延遲：雖然文獻上記載此靜態相位延遲通常小於  $0.2^\circ$ ，但是本實驗室所量測出來的結果遠大於此數值[28]，此結果對於較薄的薄膜量測會造成較大的誤差，仍需要利用更複雜的光學模型來推算此值。



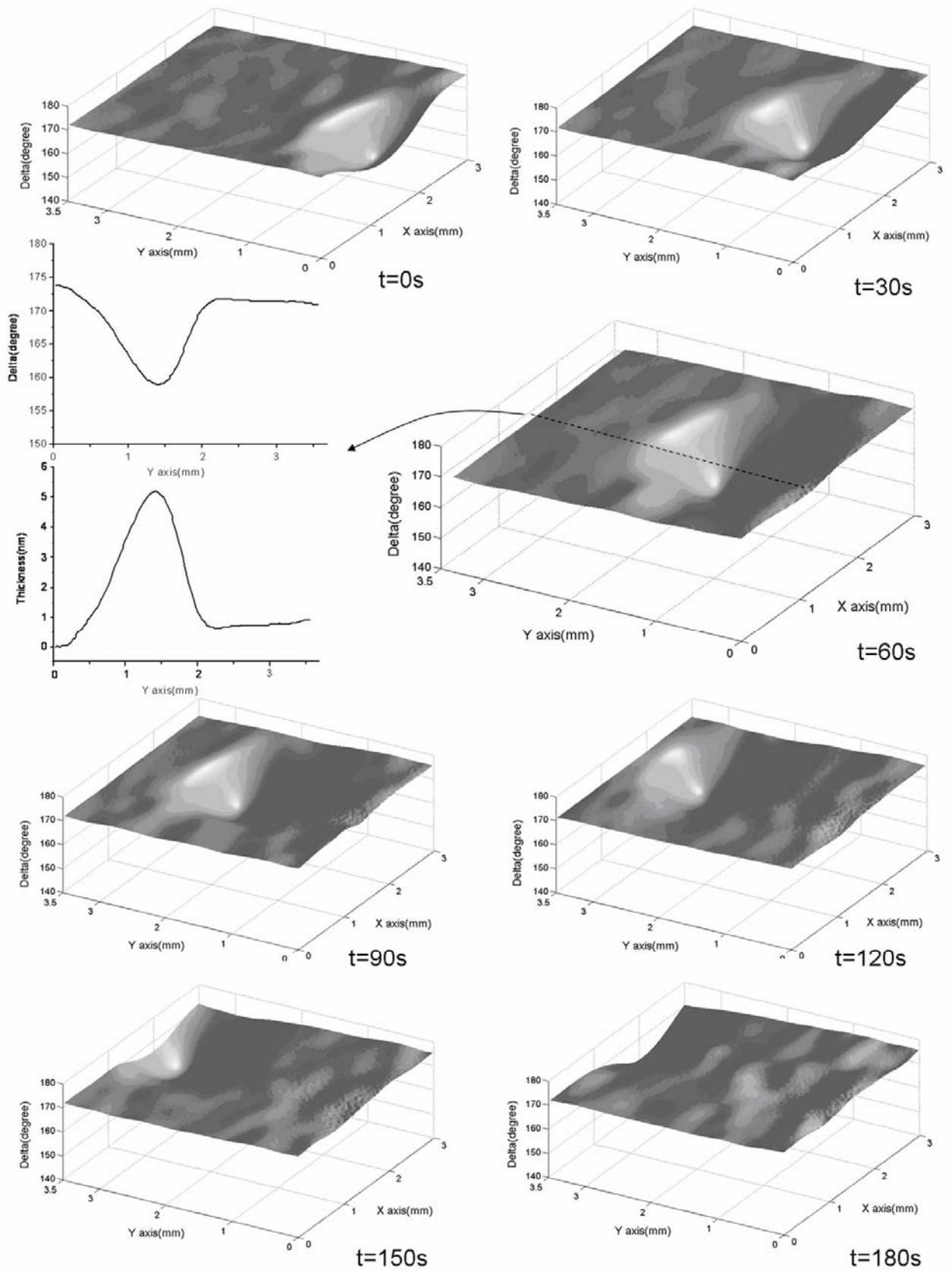


圖 5-11 油滴薄膜之 $\Delta$ 隨時間變化的分佈圖

## 第六章 結論與未來展望

本研究是以習用之光彈調變式橢圓偏光儀為基礎，改變訊號擷取方法與光源調制方式，除了傳統的即時量測方式外，我們也可在特定的時間點利用波形記錄和事後分析的方式，可大幅增加時間解析度到  $40\mu\text{s}$ ，另外增加光源的調製，則本系統可以進行二維影像式偵測，此方法的偵測速度較目前其他已知的影像式橢圓偏光儀快速很多，我們將利用本研究之基礎來探討表面電漿共振影像系統的研究。

而傳統表面電漿共振影像系統主要是在入射角度於共振角附近時，以一平行且準直的單色光源照射在金膜與樣品組合的耦合稜鏡上，經由電荷耦合偵測器取得因表面電漿共振現象而產生反射光強度變化的影像資料。這種系統雖然具備大量平行篩檢能力，然其利用偵測反射光強的方法其解析度卻大幅降低，難以偵測較低濃度或較低分子量的分析物。目前檢測二維相位變化的方法皆是使用干涉圖形來做解析，然而要產生干涉圖形則需讓參考光束與訊號光束產生干涉現象，此方法的光學架構較為複雜，且需要利用特殊之移相方法與解纏繞處理才能得到二維的相位變化的資訊 [29]。橢圓偏光儀也具有偵測二維相位變化的能力，但具有架構簡單與直接運算解析的優點，目前已有商用橢圓偏光儀公司與機構進行此方面研究，但受限於量測速度仍無法達成快速的二維目標。本論文所發展的光彈調變

式橢圓偏光儀，目前已結合表面電漿共振技術做二維的影像分析，為結合第四章、第五章實驗所拓展之原理和技術，其實驗架構如圖 6-1 所示。

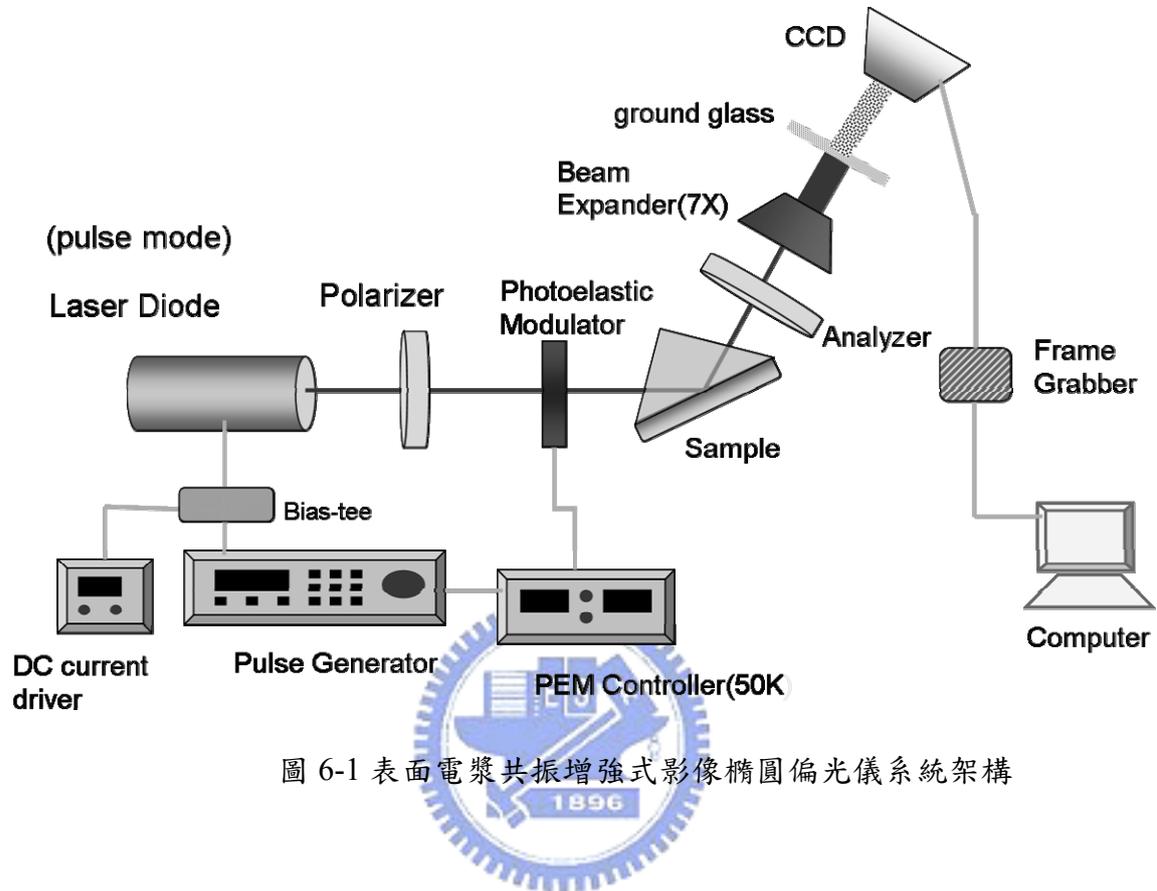


圖 6-1 表面電漿共振增強式影像橢圓偏光儀系統架構

我們利用微流道技術將蛋白質 A (protein A) 固定在生物晶片表面，其原理如第四章所述相同，而微流道系統是由四個微小流道所構成，可以大批次且定量地將生物分子固定在通道中，微流道系統大小如圖 6-2 所示。為了配合微流道系統之偵測區域，我們將光束擴大器放置在待測物之後面，以達到影像放大的效果，實驗結果如圖 6-2 所示。

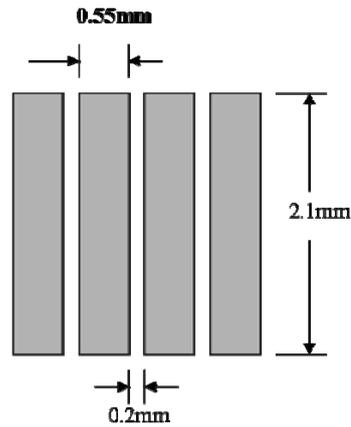


圖 6-2 微流道系統示意圖

本次實驗只有將一濃度相同的蛋白質流過兩個微流道到中，所以在圖形中可以經由 $\Psi$ 值明顯分辨兩個具有蛋白質固定的區域，其寬度與理論值相近， $\Delta$ 值雖然變化較大但不如 $\Psi$ 可輕易分辨蛋白質固定的區域，其原因可能是晶片表面具有其他有機化學材料，其均勻性尚未做仔細分析。對於動態的二維量測能力已經在第五章加以敘述，此技術可以對特定的生物分子進行廣泛的研究，這些課題都是下一個階段發展的重點。

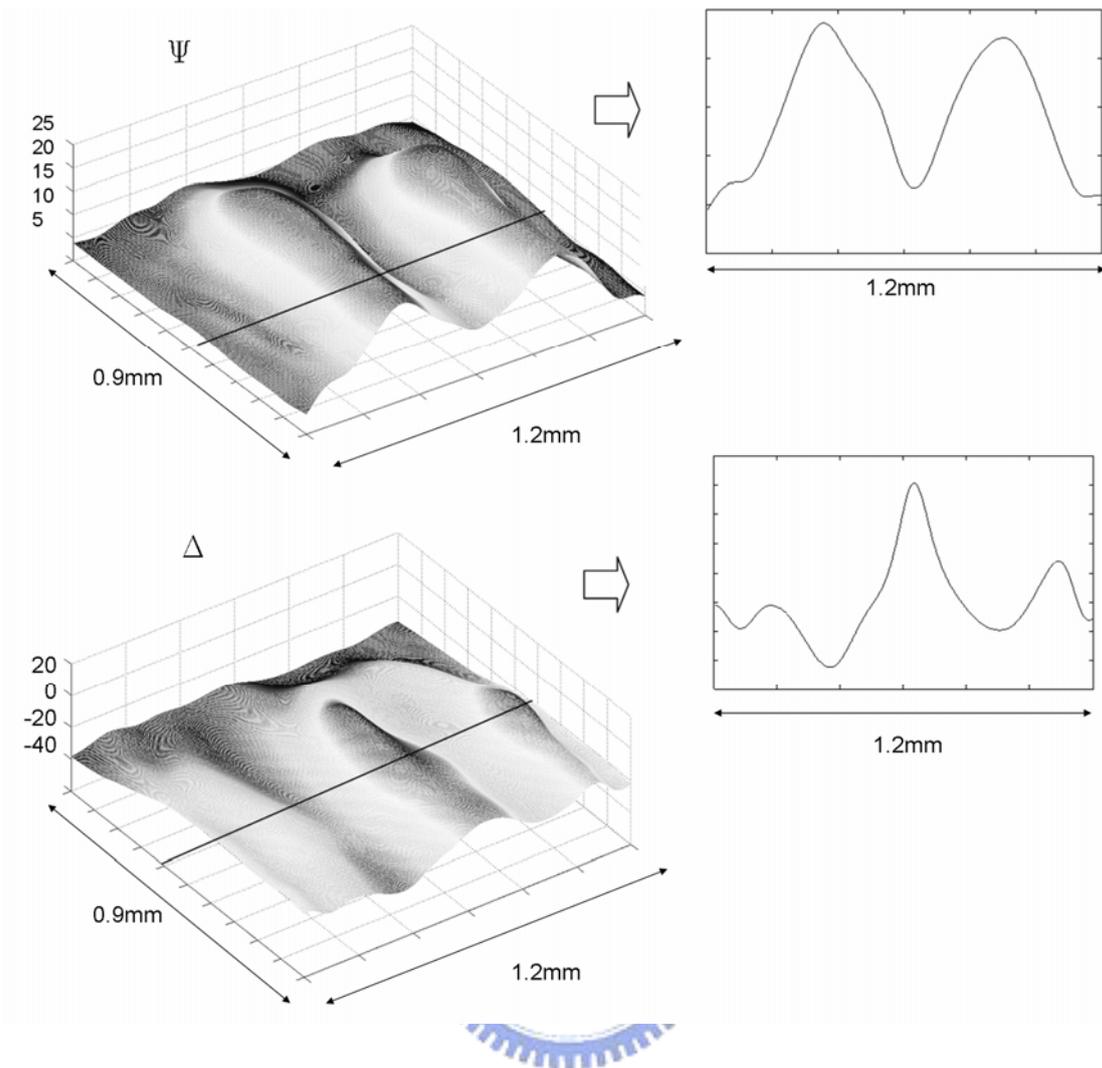


圖 6-3 產生表面電漿共振時 $\Psi$ 與 $\Delta$ 的二維分佈圖

## 參考文獻

1. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: Ellipsometry and Polarized Light. (Amsterdam: North-Holland 1992)
2. Harland G. Tompkins: A User's Guide to Ellipsometry. (Academic Press, INC 1993)
3. S. N. Jasperson and S. E. Schnatterly, Rev. Sci. Instrum. **40**, 761 (1969)
4. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, Sens. Actuators B **54**, 3 (1999)
5. M. W. Wang, Y. F. Chao, K. C. Leou, F. H. Tsai, T. L. Lin, S. S. Chen and Y. W. Liu, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 827 (2004)
6. G. E. Jellison Jr., Thin Solid Films **313-314**, 33 (1998).
7. Edward Collett: Polarized Light ( Marcel Dekker, Inc. 1993).
8. M. Born and E. Wolf: Principles of Optics (Pergamon Press 1999).
9. G. E. Jellison Jr. and F.A. Modine, Proc. Soc. Photo-Opt Instru. Eng. **1166**, 231 (1989)
10. M.W. Wang, F. H. Tsai, and Y.F. Chao, Thin Solid Films **455-456**, 78 (2004)
11. W. M. Duncan and S.A. Henck, Appl. Surf. Sci. **69**, 9 (1993)
12. B. Drevillon, J. Y. Parey, M. Stchaskovsky, R. benferhat, Y. Josserand, and B. Schlayen, SPIE Symp. Proc. **1188**, 174 (1990)
13. G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, Appl. Opt. **29**, 959 (1990)
14. G. E. Jellison and F. A. Modine, Appl. Opt. **36**, 8184 (1997)
15. Y. F. Chao, W. C. Lee, C.S. Hung, and J. J. Lin, J. Phys. D. Appl. Phys. **31**, 1968 (1998)
16. C. Nylander, B. Liedberg and T. Lind, Sens. Actuators B **3**, 79 (1982)
17. R. C. Jorgenson and S.S. Yee, Sens. Actuators B **12**, 213 (1993)
18. M. M. B. Vidal, R. Lopez, S. Alegret, J. Alonso-Chamarro, I. Garces and J. Mateo, Sens. Actuators B **11**, 455 (1993)
19. S.G. Nelson, K.S. Johnston and S.S Yee, Sens. Actuators B **54**, 89 (1999)
20. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, Sens. Actuators B **54**, 3 (1999)

21. H. Arwin, M. Poksinski, and K. Johansen, Appl. Opt. **43**, 3028 (2004)
22. 柯凱元”雙波長光彈調變式橢圓偏光儀及波形量測法”國立交通大學光電研究所九十三年碩士論文年碩士論文,2004
23. S. Y. Wu, H. P. Ho, W. C. Law, C. L. Lin, Opt. Lett. **29**, 2378 (2004)
24. Naraoka R.,and Kajikawa K., Sens. Actuators B **107(2)**, 952 (2005)
25. Bo Johnsson, Stefan Lofas and Gabrielle Lindquist, Analy. Biochem. **198**, 268 (1991)
26. Clarke D. T., Doig A. J., Stapley B. J., and Jones G. R., Proc Natl Acad Sci. **96**, 7232 (1999)
27. A. Dubois, L. Vabre, A. C. Boccara, and E. Beurepaire, Appl. Opt. **41**, 805 (2002).
28. Charn-Kuo Wang and Yu-Faye Chao, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 941 (1999)

