

使用同步輻射光源的傅立葉變換紅外光譜顯微鏡技術及應用 (上)

台灣同步輻射研究中心 (Synchrotron Radiation Research Center, SRRC, 以下簡稱本中心) 利用同步輻射加速器產生之紅外光源所建立之紅外顯微光束線 (IR microscopy beamline) 實驗站可提供需要高亮度及超高空間解析率的傅立葉變換紅外顯微光譜之材料分析與鑑定。本文將介紹本中心最近所完成建造的 FTIR 顯微光譜光束線及實驗站等儀器之光學設計、製造及安裝使用情形。利用同步輻射紅外光源的傅立葉變換紅外光譜顯微鏡實驗技術可達到 10 μm 以下之空間解析度 (實際解析度受限於波長之繞射極限, 即 wavelength diffraction limited), 特別對微小樣品微區材料分析與鑑定提供極佳之研究工具, 此技術適合應用於需 FTIR 微小區域測量分析之材料, 包含了高分子有機物、生物細胞、半導體污染物等多種材料。

羅一中、陳慶日、張劍虹

一、導言

紅外顯微鏡是顯微技術 (microscopy) 和光譜技術 (spectroscopy) 相結合的現代微量分析儀器, 特別適用於樣品的微區及微量分析⁽¹⁾。用傳統一般的

羅一中先生為國立台灣大學材料科學博士, 現任行政院同步輻射研究中心副研究員。

陳慶日先生為國立台灣師範大學物理研究所碩士, 現任行政院同步輻射研究中心副研究員。

張劍虹先生為國立中興大學機械工程系學士, 現任行政院同步輻射研究中心助理工程師。

紅外光譜法測量微小樣品時, 由於大部分的紅外光並沒有通過微小樣品而直接到達紅外檢測器 (detector), 使得微小樣品之信噪比 (signal to noise ratio, SNR; S/N) 不好而過低, 定性分析困難且無法進行準確之定量分析, 雖然可採用微孔技術作遮擋並配合紅外聚光鏡, 以增加光強度通量, 但微孔法操作非常困難麻煩, 若樣品區域太小, 人眼很難看清, 根本無法工作; 聚光鏡之調整也十分困難與不便, 很難做到高倍聚焦。而紅外光顯微鏡能克服微孔法的缺點, 很方便地進行超細小樣品的微區分析, 故近年微小區域之量測工作都轉向應用紅外顯微鏡⁽²⁾。

利用紅外顯微鏡中的光學顯微鏡在可見光觀測條件下，調整可變光圈 (aperture) 的大小，有效的選擇待測樣品中某一微小區域，就可以讓干涉過後之紅外光經聚焦通過樣品之微區。由於高強度高光通量的 FTIR 光束，被高精度聚焦在樣品微小的面積上，若使用現在儀器廠商所能提供之先進紅外顯微鏡，則可獲得極佳的聚焦點，尤其是對於穿透式 (transmission) 紅外顯微鏡量測方法約能近于 90% 利用來自光學台的紅外干涉光能量，從而顯著提高了光譜的信噪比 SNR，因此樣品分析微區的分辨率提高得大，同時亦提高了儀器的靈敏度，一般檢測量可在 ng 級，最高可達 pg 的等級，使用極少量的樣品就能得到完好的光譜。如圖 1 所示為一樣品質量僅 6 ng 的 isotactic polypropylene 紅外顯微光圖譜，此樣品約 28 μm 直徑大小，掃描 64 次用 4 cm^{-1} 之光譜解析度得之。此圖譜並未經任何 flattened 或 smoothed 處理，故可清楚得知其為非常高品質具有參考等級 (reference spectrum quality) 之微區紅外圖譜⁽³⁾。

綜合以上所論述，可比較紅外光譜儀與紅外顯微鏡主要的差異即在對樣品分析測試區域的空間解析度要求的高低不同，尤其是對微量固體之微小區域樣品之化學成分測試或對均相的混合物樣品以及多種組成成分的樣品而言。圖 2 則是圖示此兩種測量法之不同，由圖 2(a) 可知紅外顯微光譜著重的

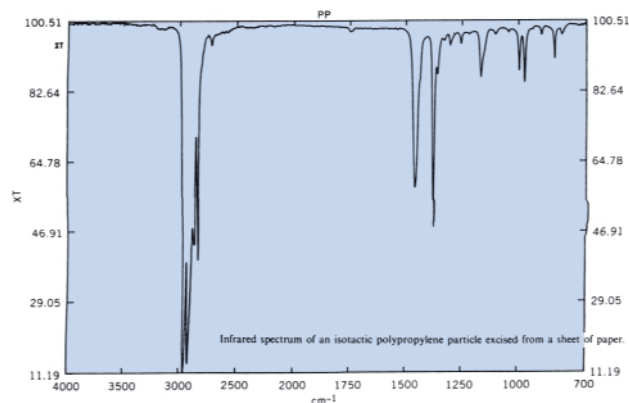
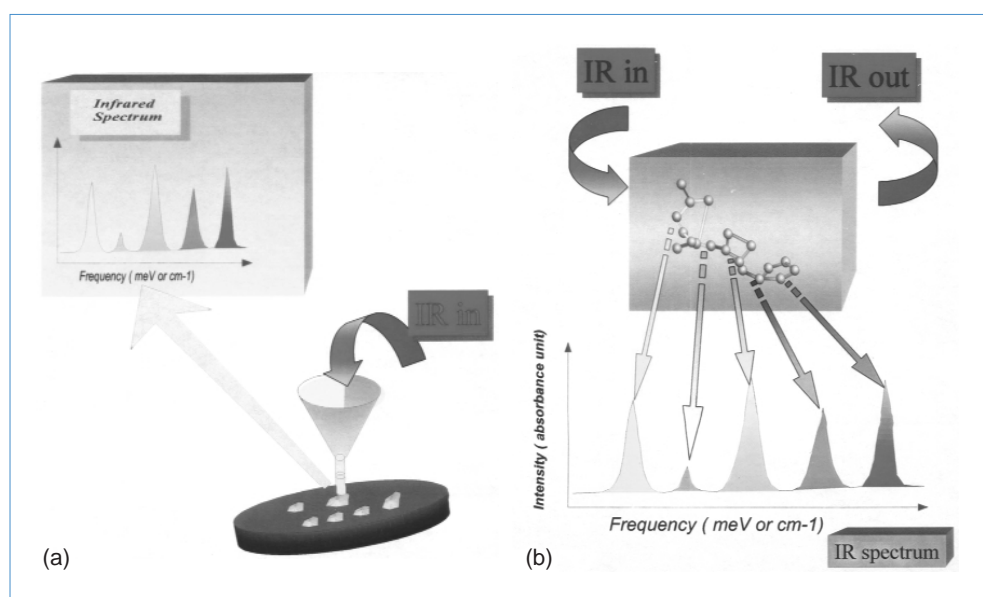


圖 1. 一樣品質量僅 6 ng 的 isotactic polypropylene 紅外顯微光圖譜⁽³⁾。

乃是樣品局部微小區域之量測，而紅外光譜儀則著重在整體 (bulk) 樣品之分析，見圖 2(b)。此外圖 3 則顯示了紅外顯微鏡還可從事二度空間化學影像 (chemical imaging) 的成像分析，不難得知紅外顯微光譜技術為近年來極受研究者重視之化學成分分析儀器。

本文的主要目的即是在介紹紅外光譜顯微鏡技術發展與應用，特別針對了使用同步輻射光源的傅立葉轉換紅外光顯微鏡技術作一闡述，並介紹最近新安裝完成於本中心儲存環 (storage ring) 之紅外光束線實驗站的儀器設備之光學設計原理、製造及使用情形。

圖 2. 紅外顯微鏡與紅外光譜儀此兩種不同測量法比較示意圖，圖 (a) 顯示紅外顯微光譜著重的乃是樣品局部微小區域之量測，圖 (b) 則顯示紅外光譜儀著重在整體 (bulk) 樣品之分析。



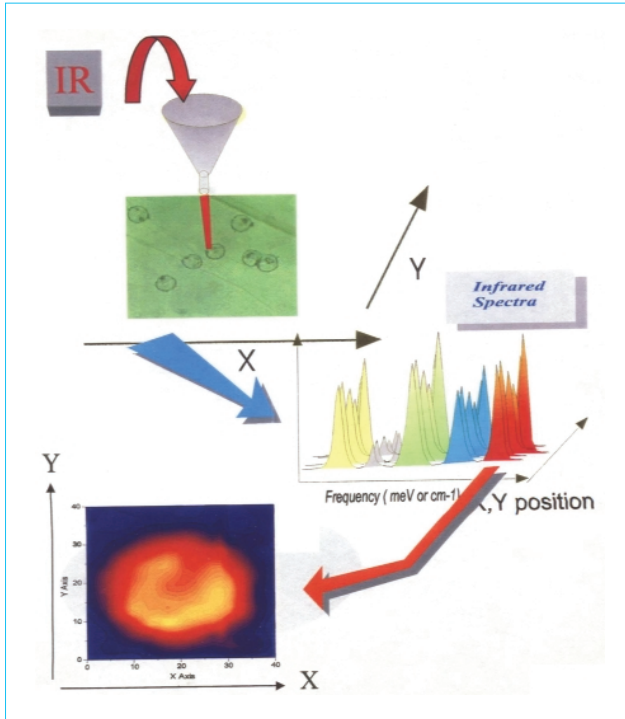
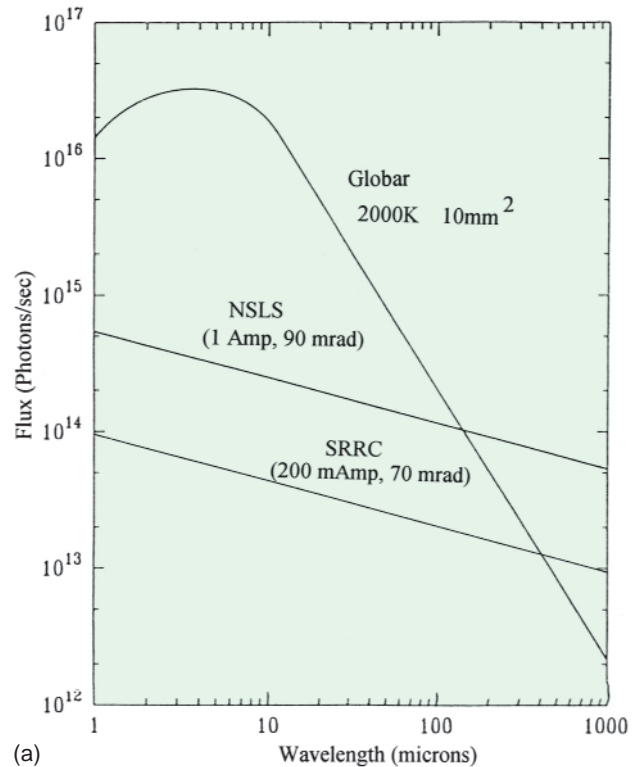


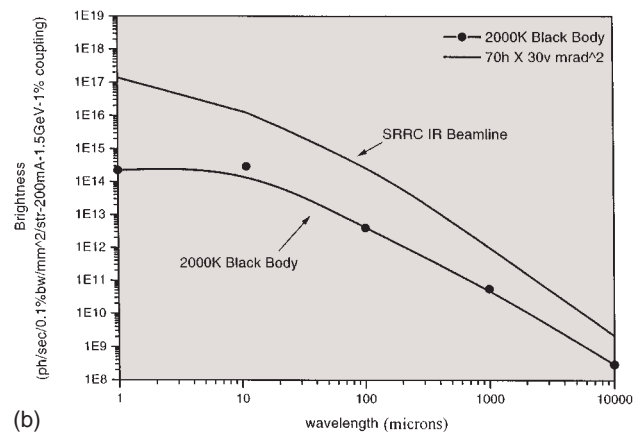
圖 3. 表示紅外顯微鏡可作二度空間化學影像 (chemical imaging) 的成像分析。

二、使用同步輻射光源之 FTIR 紅外顯微鏡

有關 FTIR 顯微鏡原理及儀器結構將在本文 (下) 篇中另行詳細討論，本節主要在探討使用同步輻射紅外光源相對於黑體輻射熱光源的 FTIR 顯微鏡之優勢。如上節導言所述，紅外顯微鏡特別有利於微小區域之微量分析，約在小於 $150\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 之尺寸範圍內。但現今分子光譜研究者測試樣品的種類及範圍均擴大許多，尤其對空間解析度的要求更高，希望能測量極微小區域樣品某特定部位的化學結構，得到該極微小區域物質的高品質紅外圖譜。如生物醫學領域的單一細胞 (single cell) 內的變化，或法庭科學領域在案發現場搜尋到的犯罪證據常常是極微小極微量的，因而有需要在 $20\ \mu\text{m}$ 以下至 $3\ \mu\text{m}$ 之尺寸大小下進行超高空間解析度之紅外顯微鏡測量。使用傳統紅外熱光源無法達到如此小的空間解析度 (約接近於光波長繞射極限值)，這是因為通常在將紅外顯微鏡可變光圈調到小於 $10\ \mu\text{m}$ 大小時，在試片位置上的紅外能量已經太小太弱而喪失了信號。然而使用同步輻射紅外光源則



(a)



(b)

圖 4. SRRC 同步輻射光源的輻射強度及亮度與黑體輻射光源之比較。圖 (a) 同步輻射紅外光源光強度與 2000 K 溫度黑體輻射光源的比較；圖 (b) 同步輻射紅外光源光亮度與 2000 K 溫度黑體輻射光源的比較，其亮度約比黑體輻射原高 3 個數量級，約一千倍。

可突破此限制⁽⁴⁾，可測量小於 $10\ \mu\text{m}$ 以下微小區域至波長繞射極限值大小約數個 μm ，且仍能有極佳的信噪比，從而得到高品質的紅外光譜。

近百年來紅外光譜儀，包括傅立葉變換紅外光譜儀 (FTIR) 等所使用的光源，如熱輻射型光源和

表 1. 現今世界上主要之同步輻射光源設施已建造完成使用中及正規劃中之紅外光束線實驗站。

地點	Numbers of IR ports	說明
SRC, Daresbury, UK	1	Several end stations, microscopy, surface science
LURE, Paris, France	2	One on undulator for spectroscopy, one on dipole for microscopy
ALS, Berkeley	1	2 spectrometers, one for microscopy, one for surface science
Aladdin, Wisconsin, USA	1	Edge and dipole radiation port, microscopy, surface science, spectroscopy
NSLS, Brookhaven	6	8 spectrometers, several end stations, microscopy, surface science, spectroscopy
NIST, Gaithersburg, USA	1	Not operating, new ring commissioning
Max-Lab, Lund, Sweden	1	Several end stations, microscopy, gas-phase, surface science
UVSOR, Okasaki, Japan	2	Spectroscopy, microscopy
SPRING-8, Japan	1	4 stations, microscopy, surface science, spectroscopy-laser, magneto-optical spectroscopy
SRRC, Taiwan	1	Microscopy
以下為建造中者		
DAΦE, Rome, Italy		
ANKA, Karlsruhe, Germany		
NSRC, Hefei, China		
BESSY-2, Berlin, Germany		
CAMD, Baton-Rouge, USA		
CLS, Saskatoon, Canada		

高壓汞燈，都一直沿用至今而無重大變革。同步輻射光源的發展已為傅立葉變換光譜學的光源變革提供一個很好機會。在紅外波段 (IR)，儘管目前同步輻射光源的總輻射強度並不比黑體輻射源強 (除了波長大於 100 μm 的遠紅外波段)，見圖 4(a)，但其亮度約比黑體輻射源高 2 - 3 個數量級 (圖 4(b))，這是因為同步輻射光源面積小且自然輻射張角極小所致⁽⁵⁻¹¹⁾。因此近幾年來利用同步輻射產生的紅外光源從事需要高亮度、超高分辨率、精細定向光束的傅立葉變換光譜儀之紅外光譜學 (IR spectroscopy)⁽⁵⁻⁷⁾ 及紅外顯微術 (IR microscopy)⁽⁶⁻¹¹⁾ 等方面的研究已漸趨普遍。在 1987 年，美國 Brookhaven 國家同步輻射光源中心 (NSLS) 首先建造第一條使用同步輻射光源的紅外光束線，而且利用它從事很多的相關研究計畫^(5,11)。目前在世界各地的同步輻射光源中心，例如美國 (NSLS, ALS, SRC, NIST, CAMD)、歐洲 (LURE, MAX-I, DAΦE, Daresbury)、日本等地，亦將陸續建造多條新的 IR 光束線，表 1 則整理出現今世界上主要之同步輻射光源設施已建造完成使用中及正規劃中之紅外光束線實驗站。未來在紅外線光譜區的實驗研究，從近紅外 (near IR) 光譜到遠紅外 (far-IR) 光譜區，將由同步輻射光源取代傳統的 (global source) 光源。

三、同步輻射研究中心之紅外光束線實驗站

本中心於 2000 年開始建造 SRRC 的第一條紅外光束線，現已於 2001 年內完成安裝並出光，緊接著為試車的工作。配合目前儲存環 B1 真空腔的規格尺寸，此光束線將可引出水平張角 70 mrad，垂直張角 30 mrad 的紅外光束，主要光譜波長涵蓋 2 μm 至 20 μm ，是屬於中紅外波段 (mid-IR) 的範圍。圖 4(b) 所示的是本中心目前儲存環轉彎段所產生的紅外光譜亮度與 2000 K 黑體輻射光源的比較結果，在中紅外光 (mid-IR) 波長範圍，其亮度高於黑體輻射光源至少數百倍以上。配合 FTIR 光譜儀及 FTIR 顯微鏡等實驗站的建立，此光束線將可進行基礎科學與半導體材料、生物及法醫採證等多方面應用上的分析與研究。在未來儲存環 B1 真空腔更換後，將可引出更大的垂直截取張角，可用的波長將延伸至 far-IR (> 50 μm) 區，擴展更多的實驗研究領域。

配合本中心儲存環轉彎段 (bending) 的安排以及可資利用的空間，利用 Shadow⁽¹²⁾ 光束追蹤程式的模擬，我們得到一功能優異的紅外光束線光學系統，如圖 5 所示。此光學系統設計係採用一平面鏡

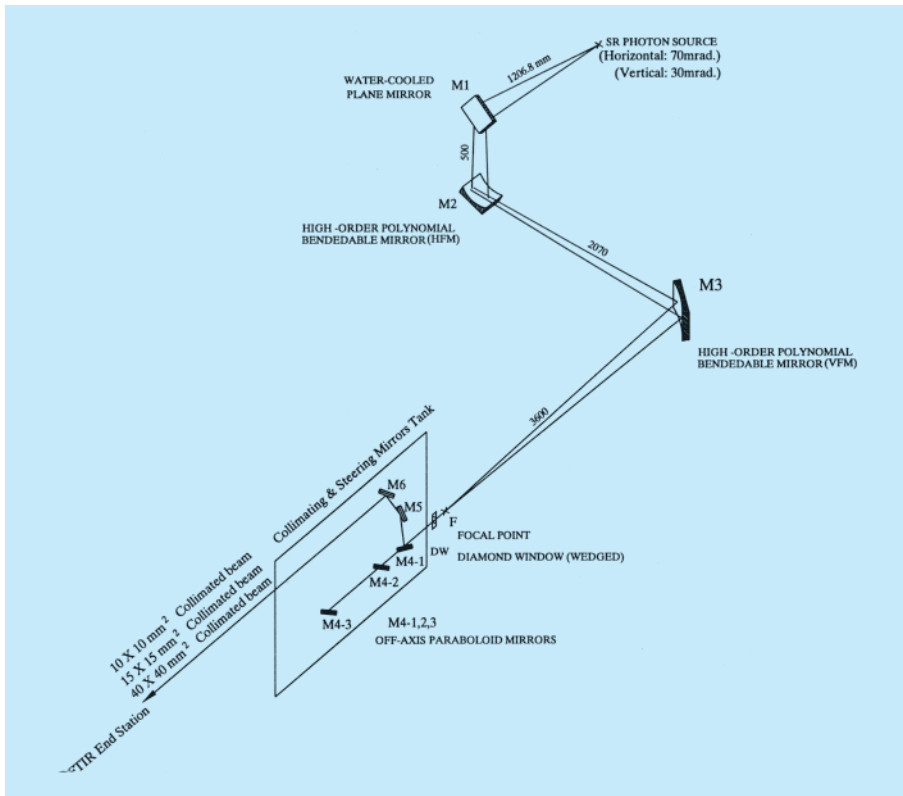


圖 5. 同步輻射紅外光束線光學元件佈局示意圖，為採用平面鏡與雙圓柱面鏡的組合，M2 及 M3 分別為多項式 (polynomial) 修正圓柱面鏡。

與雙圓柱面鏡組合，可將 $70 \text{ mrad} \times 30 \text{ mrad}$ 的紅外光束聚焦至約 $2.5 \times 0.8 \text{ mm}$ 的大小。其中，雙圓柱面鏡的鏡面是採用多項式曲線 (polynomial curve) 修正，可得到較為對稱且低像差的聚焦影像。此兩面聚焦鏡為 Kirkpatrick-Baez 形式之光學安排，由本中心自行設計研發與製造⁽¹³⁾，如圖 6 所示為成功製作完成的一對水平和垂直聚焦鏡。在光束聚焦點

附近安裝一具有高透光率的真空楔型鑽石薄膜窗 (wedged diamond window)，將整條光束線隔離成上游與儲存環直接相連的超高真空區 (UHV)，及下游的一般真空區域 (HV)。聚焦後的光束進入一般真空區，經由準直鏡組 (collimating box) 使光束密度均勻分佈且近於平行準直後，再進入 FTIR 光譜儀等實驗站。為了收集更多的光束，第一面的光學

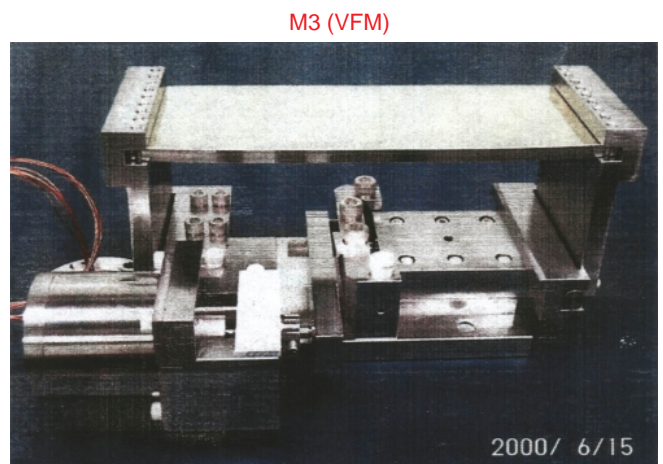
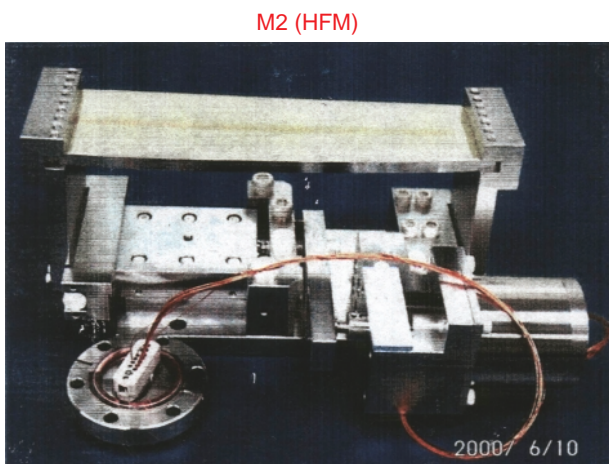


圖 6. 本中心自行設計研發並成功製造完成的一對紅外水平和垂直聚焦鏡，即圖 5 中 M2 及 M3 多項式修正圓柱面鏡，此兩面聚焦鏡為 Kirkpatrick-Baez 形式之光學安排，可得到較為對稱且低像差的聚焦影像。

平面鏡 M1 座落於非常靠近光源的儲存環真空腔內，它的鏡座直接安裝於可遙控微調的光學鏡調整機構上。為了確保光束被反射後的品質，我們特別設計了此平面鏡 M1，M1 是水冷式的 Glidcop 銅材質，表面鍍金 (Au)。平面鏡 M1 可吸收同步輻射光譜中的高能量光束所產生的熱量，以提高下游光學元件的聚焦品質。光束經 M1 向下偏折後其下游緊接為一真空閥門，在光束線不使用時，可藉由調整機構將 M1 移開後關下此閥門，將光束線與儲存環真空區隔開，以增加儲存環真空腔的使用安全。

圖 7 所示為此光束線的第一面光學平面鏡 M1 組裝於鏡面調整機構之實體照片，M1 組裝於自行設計鏡子載台與龍頭調整機構，並完成安裝於新分配 (assigned) 給 IR beamline 儲存環 R4BM1 段之新製作大張角 B-chamber 內 (此 B-chamber 由真空組製作)，M1 經試車使用情況良好，達成設計目標之超高熱負載運轉及 ring 超高真空中照射使用。圖 8 所示為我們特別自行設計之準直鏡箱，collimating & steering mirrors chamber 之電動 28 軸調整機構，成功安裝於 IR beamline 上並完成控制功能測試。此複雜電動鏡面調整機構為本中心首次於光束線上使用，本人僅提供概念設計，其中機構與控制線路為本中心同仁張劍虹與劉金炎協助完成。目前並無法達到 closed-loop control，但穩定性極佳。表 2 則列出所有使用於紅外光束線上之光學元件的詳細規

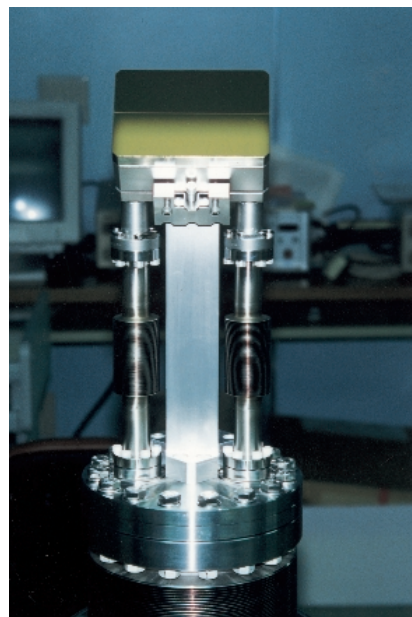


圖 7. 紅外光束線平面鏡 M1 完成組裝於鏡面調整機構之實體照片圖，M1 是水冷式的 Glidcop 銅材質，表面鍍金 (Au)。平面鏡 M1 可吸收同步輻射光譜中的高能量光束所產生的熱量，經 M1 試車使用情況良好，達成設計目標之超高熱負載運轉及 ring 超高真空中照射使用。

格及使用材質，這些所使用之光學元件之品質及定位相當重要，會對導入光束線末端之 FTIR 紅外顯微鏡量測具決定性之影響。

表 2. 所有使用於本中心紅外光束線上之光學元件的詳細規格及使用材質。

Mirror Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
Source-element distance (mm)	1206.8	1706.8	3776.8	7981	8345
Deviation angle (°)	90	90	100	9.5	99.5
Facing	Downward	Upward	Horizontal	Upward	Downward
Type	Plane, water-cooled	Polynomial (corrected cylinder)	Polynomial (corrected cylinder)	Off-axis paraboloid	Plane
Coating	Au	Au	Au	Ag (or Au)	Ag (or Au)
Substrate	Glidcop	17-4PH S.S.	17-4PH S.S.	glass	glass
Curvature (mm)	∞	3710.7	5734.8	1200 (2f)	∞
Distance (mm)	-	r1 = 1706.8 r2 = 5670	r1 = 3776.8 r2 = 3600	r1 = 604.2 r2 = ∞	-
Slope error (rms. arc sec.)	1	1	1	-	-
Roughness (\AA)	5	5	5	-	-
Clear aperture (mm^2)	90 × 55	180 × 60	80 × 185	20 × 25	18 × 22
Mirror size (mm^2)	100 × 70	220 × 90	90 × 220	40 × 40	40 × 40

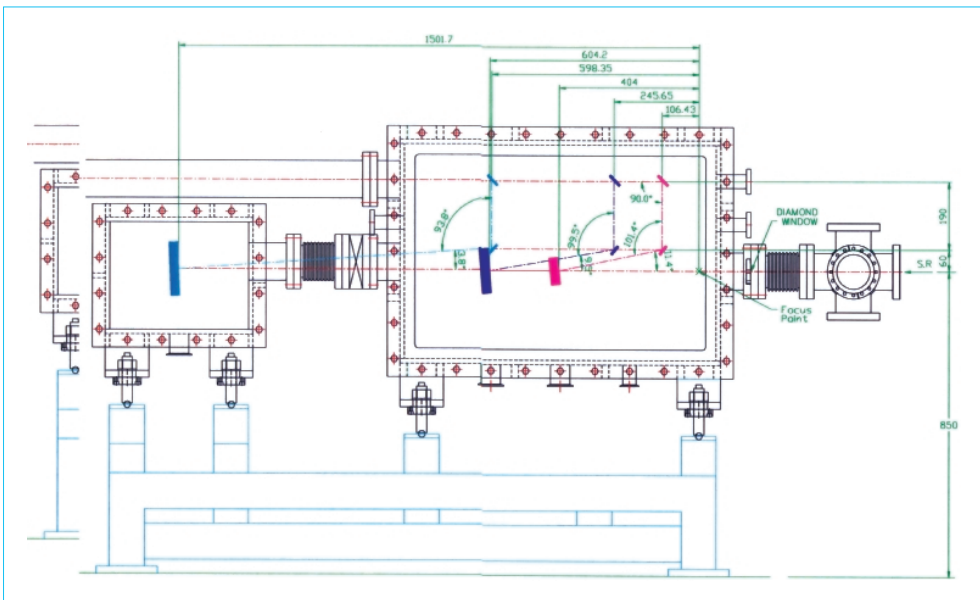
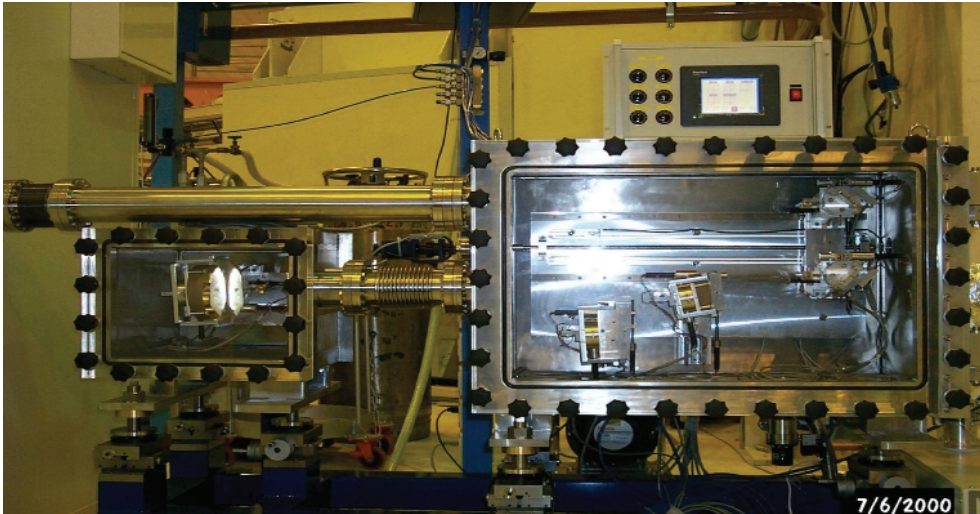


圖 8. 所示為本中心特別自行設計之準直鏡箱，collimating & steering mirrors chamber 以及其電動控制 28 軸調整機構實體照片及示意圖，此鏡箱共含 3 面拋物面鏡作準直用，另尚有 3 面平面鏡作導引同步輻射紅外光進入干涉儀中。

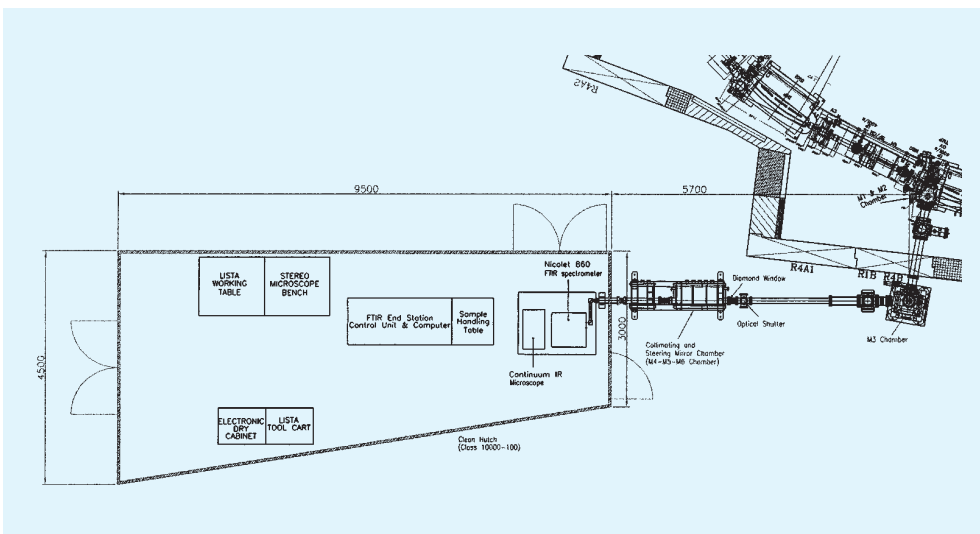


圖 9. 所示為紅外光束線實驗站整體規劃及相關組件的空間配置分佈。本中心興建了一座 clean hutch (為 class 1000 等級)，並將 FTIR 分光儀和顯微鏡置於潔淨室內且需精密之定位校正安裝。

此光束線亦可將水平張角 70 mrad 的光束分為二個支線，提供執行二組不同的實驗。第一個建立的實驗站將以執行紅外光譜顯微技術相關的研究為主，而真空紅外光譜儀的實驗站將視使用者需求於往後建立。圖 9 所示為該光束線實驗站整體規劃及相關組件的空間配置分佈。我們在此光束線實驗區興建了一座 clean hatch (為 class 1000 等級)，並將紅外顯微光束線之實驗站 end station (即 FTIR 分光儀和顯微鏡) 遷移入內且完成設立並經初步之定位校正，測試通過光束線設計規格要求，圖 10 所示為該光束線實驗站購自美國 Nicolet 公司所生產製造之 FTIR 紅外顯微鏡與其光譜儀。此 FTIR 紅外顯微鏡具備電動試片載台，可作 $1\ \mu\text{m}$ 之掃描成像 (scanning mapping) 實驗。此外並配置有多種內反射式 ATR (attenuated total reflection) 及掠角式 GAO (grazing angle incidence objective) 目鏡等附件，供不同取樣 (sampling) 實驗選擇所使用。本套設備為當今最精密與先進的紅外顯微鏡 (Continuum IR microscope)，可得到極高信噪比的紅外光譜，並採用無限遠補正反射光學系統 (infinity corrected reflection optics)，以致力於極大化影像品質同時又能夠提供干涉對比 (interference contrast)。圖 11 所示為使用本中心同步輻射紅外光源於此套先進的 FTIR 紅外顯微鏡 (Continuum IR microscope) 上，以 $10\ \mu\text{m}$ 之針孔 (pinhole) 掃描所得到的同步輻射紅外



圖 10. 所示為紅外光束線實驗站購自美國 Nicolet 公司所生產製造之 Continuum FTIR 紅外顯微鏡與其 Magna 860 FTIR 光譜儀光學平台 (optical bench)。

光源分佈圖 (beam spot profile)，有關其詳細的測試評估資料 (performance test) 與 Continuum 紅外顯微鏡細部的功能介紹將留待本文 (下) 篇時再詳加報告。

四、結論

使用同步輻射 (synchrotron radiation) 紅外 (infrared) 光源的傅立葉變換紅外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光譜顯微鏡，比傳統傅立葉變換紅外光譜顯微鏡有高 2 至 3 個數量級約 100 - 1000 倍的信噪比及極高空間解析度 (spatial resolution)。台灣同步輻射研究中心利用同步輻射加速器產生之紅外光源所建立之紅外顯微光束線 (IR microscopy beamline) 實驗站，可提供需要高亮度及超高空間解析率的傅立葉變換紅外顯微光譜之材料分析與鑑

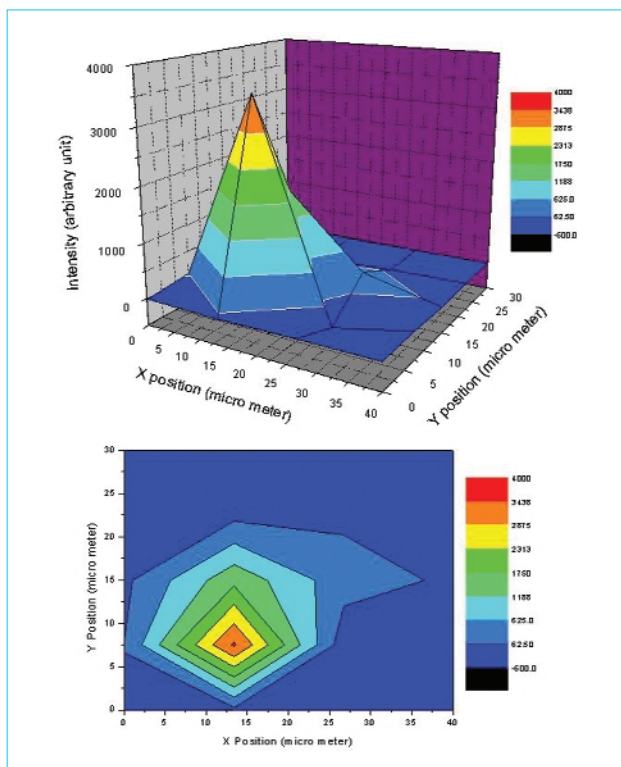


圖 11. 所示為使用本中心同步輻射紅外光源於 FTIR 紅外顯微鏡 (Continuum IR microscope) 上 32 倍目鏡作 area mapping，以 $10\ \mu\text{m}$ 之針孔 (pinhole) 所掃描得到的同步輻射紅外光源分佈圖。

定。本文介紹本中心最近所完成建造的 FTIR 顯微光譜光束線及實驗站等儀器之光學設計、製造及安裝使用情形，目前此套設備可操作於中紅外光譜區 (mid-IR) 並具備電動試片載台，可作 $1\ \mu\text{m}$ 之掃描成像 (scanning mapping) 實驗。此外本實驗站亦有多種內反射式 ATR (attenuated total reflection) 及掠角式 GAO (grazing angle incidence objective) 目鏡等附件，供不同取樣 (sampling) 實驗選擇所使用。利用同步輻射紅外光源的傅立葉變換紅外光譜顯微鏡實驗技術可達到 $10\ \mu\text{m}$ 以下之空間解析度 (實際解析度受限於波長之繞射極限，即 wavelength diffraction limited)，特別對微小樣品微區材料分析與鑑定提供極佳之研究工具。此技術適合應用於需 FTIR 微小區域測量分析之材料，包含了高分子有機物、生物細胞、半導體污染物等多種材料上。

誌謝

此紅外光束線實驗站得以順利的完成設計及建造成功，是得力於本中心多位同仁在不同方面的協助，包括陳建德主任、梁耕三副主任及曾金榮組長的支持及指導；王兆恩、郭錦城、林明泉於紅外光源特性的計算；光束線組同仁在 M1 之設計、製圖

及組裝的全力支援；陳顯禎、何西洲、曾澤川、王端正、熊高鈺等儀發組同仁對於 M1、M2 及 M3 的量測與安裝；劉金炎、曾平忠、陳政祺、莊瑞明等光束線組同仁於光學系統設計的討論與協助；簡玉成、許火順、江素玉、鄭炳銘的鼓勵與資料提供。而美國 BTC 公司全力配合我方的安裝時程，以極短的時間完成高品質 M1 的製作，在此一並誌謝。

參考文獻

1. D. Wetzel and S. LeVine, *Science*, **285**, 1224 (1999).
2. H. Humecki, *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*, New York: Marcel Dekker, Inc., 41 (1995).
3. J. E. Katon and A. J. Sommer, *Anal. Chem.*, **64**, 931 (1992).
4. G. L. Carr, J. Reffner, and G. P. Williams, *Rev. Sci. Instr.*, **66**, 1490 (1995).
5. G. P. Williams, *Nucl. Instr. and Meth.*, **8**, 291 (1990).
6. C. J. Hirshmuigl and G. P. Williams, *SRN*, **8** (5), 10 (1995).
7. C. A. Melendres, *SRN*, **11** (3), 39 (1998).
8. J. A. Reffner *et. al.*, *Rev. Sci. Instr.*, **66**, 1298 (1995).
9. G. L. Carr *et. al.*, *1996 Activity Report*, BNL, NSLS, A21 (1997).
10. G. P. Williams *et. al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A246**, 165 (1986).
11. G. P. Williams *et. al.*, *Applications of Infrared Synchrotron Radiation*, 1998 annual users' meeting and workshop.
12. B. Lai and F. Cerrina, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A246**, 337 (1986).
13. S. J. Chen *et. al.*, *Proceedings of SPIE*, **3775**, 29 (1999).