

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

光子晶體光纖生物感測器之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2215-E-216-001-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中華大學機械工程學系

計畫主持人：馬廣仁

共同主持人：簡錫新

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 30 日

光子晶體光纖生物感測器之製作

Fabrication of Photonic Crystal Fibers Based Biosensors

計畫編號：N S C 94-2215-E-216-001

執行期限：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

主持人：馬廣仁 中華大學機械工程系

計畫參與人員：簡錫新、王信偉 中華大學機械與航太研究所

一、中文摘要

光子晶體光纖或稱微結構光纖，在過去幾年受到極大的關注。最近，一些研究提出光子晶體光纖在氣體及生醫感測的應用也深具潛力。以光子晶體光纖製作生物感測器最大的優勢在於提供了極佳的環境，僅需微量的試樣即可獲得高靈敏度測試結果，因光與待測氣體或液體發生作用的長度及重疊作用的機會增加了。光子晶體光纖的孔洞結構也提供了氣體或液體流動的微小通道，不需要再製作額外的生物微流道系統。

我們已成功的製作出週期孔洞 PMMA 材質的光子晶體光纖。基於過去的成果，本研究探討了濕氣對光子晶體光纖光學損失之影響，並選用 Poly-L-lysine 為感測對象。實驗證明因光子晶體光纖具空孔結構增加表面積，有利水氣及 Poly-L-lysine 之吸附，對光學損失反應十分敏感。研究中也探討了水氣吸附時的動態反應行為。

Abstract

Photonic crystal fibers (PCFs) or called micro-structured fibers, has drawn much attention in the past several years. Recently, a few studies proposed that the PCFs are also promising in gas and biomedical sensing. The advantages of using PBFs as gas or liquid sensors include large overlap and long optical path interaction between the gas (or liquid) and light mode field, and require only a small sample volume. The hole structure in PCFs also provides microchannels for the air or liquid flow without extra microfluid system.

The PMMA based PCFs with periodical air holes were successfully fabricated in our laboratory. Based on the previous experience, this study investigated the effects of gas adsorption on the optical loss of PCFs. The Poly-L-lysine was also selected for this study. The results showed the sensitivity of water vapor sensing is superior than that of conventional plastic optical fiber sensors by means of optical loss measurement, which is due to the increase of the absorption area in the porous structure of PCFs. The dynamic responses of vapor absorption in PCFs were also investigated in this study.

二、緣由與目的

光子晶體光纖是近幾年才發展出來的[1~10]，以光子晶體光纖做為生物或氣體感測的文獻相當有限[11~14]。光子晶體光纖的傳輸模式耦合入空氣

孔的強度與其結構及空氣孔中的介質有關，意味著它可以應用在有關消逝場的元件，如用作微量氣體感測器。通過改變結構，纖蕊中的光傳輸模式耦合入空氣孔的消逝波強度甚至可以提升到 40%。若在空心的光子晶體光纖空孔內填充氣體或低折射係數的液體，在傳輸模式下，即使氣體濃度稀薄亦可能會發生非常顯著的反應。光子晶體光纖亦可用於多成分氣體感測環境，因為不同氣體成分的特徵吸收峰可能截然不同。

傳統光纖感測器最大的困境是在於光的模場與氣體作用區域太小，吸收太微弱，影響感測訊號強度。空心孔洞的光子晶體光纖正可解決此一問題，目前研究指出光能隙的光子晶體光纖，超過百分之九十八的能量可進入空心蕊中傳播並與氣體發生作用；由於增加了與氣體反應的體積，因此靈敏度顯著的提高[11]。由於光能隙光纖具有較大的空氣蕊，且填充氣體時間短，因此也使得感測反應時間縮短。氣體填充的光能隙光纖未來在氣體光譜儀，以及由於非線性效應延伸的應用潛力無限。

Ritari 等人[12]的研究發現光子晶體光纖對於一些難以吸附的氣體，如 methane 及 ammonia 氣體的檢測靈敏度很高，實驗中發現光纖最佳的長度和待檢測分子物質及濃度有關，對於有較弱的吸收峰及濃度較低的氣體需要較長的光纖以做檢測。光能隙光纖波長可使用的範圍為 400 到 2550nm，由於波長範圍寬廣，十分有利於多樣氣體同時偵測。Ritari 等人也強調實驗時須先將裁剪後的光子晶體光纖放入真空腔體，去除原先空孔內吸附的水氣，接著在較高壓下填充待感測之氣體以避免雜訊。

香港科技大學 Hoo 等人[13]已經開始探討氣體在光子晶體光纖孔隙內的擴散行為並計算擴散係數。

Jensen[14]等人以光子晶體光纖偵測在纖殼區的微米球，其表面已固定了經螢光標識的 DNA 分子，發現有很大比率的光已擴散至纖殼區域。雖然體積僅 1 μ L，最低的感測濃度可達 0.1 μ M，主要是因為光子晶體光纖結構有效作用長度長所致。

過去我們已可抽製出空孔比率已可達 65%以上纖芯實心的塑膠光子晶體光纖，以不同的波長的雷射光 ($\lambda = 632.8 \text{ nm} \sim 1550 \text{ nm}$) 射入光纖時，可看到光被侷限在纖芯傳播並維持單模行為。本研究中我們抽製纖芯實心的塑膠光子晶體光纖，並探討相關的製程參數對微結構的影響。研究中探

討了濕氣對光子晶體光纖光學損失之影響。本研究也選用 Poly-L-lysine 為感測對象，因其用途廣泛，未來可以 Poly-L-lysine 修飾後的微流道或光子晶體光纖將可做更多的應用，

三、研究方法

1. 預形體的製作：

先將外徑 10 mm、內徑 8 mm 的 Teflon AF1600 管材裁切所需之長度後，將各單管以最密堆積方式堆疊，並在外層以適當方式緊束，以防止光子晶體光纖預型體鬆脫。

2. 預形體的燒結：

將預型體放置燒結爐內，以 0.5°C/min 升溫至 110°C，於 110°C 持溫 3hr 去水氣，再升溫至 140°C 進行燒結 3.5hr。

3. 光纖抽製：

將預型體置入管形爐內，以 0.5°C/min 升溫至 110°C，於 110°C 持溫 3hr 去水氣，再升溫至 170°C 持溫 1.5 hr 進行抽製；先抽製成外徑 1cm 的初步預型體，取出並裁切公分長度後再置入管形爐內進行最後的抽絲，抽製溫度設在 160~175°C，持溫時間 1.0 hr。

預型體抽製速度初期為每分鐘 3-4 公分，直到頸縮的預形體外徑為 1cm，再調整速度為每分鐘 8-12 公分，即可獲得外徑為 1mm 預形體。最後光纖絲抽製速度設定為每分鐘 12-15 公分。

4. 試片觀查：

為了避免冷鑲埋後，試片研磨時磨屑堵塞空孔妨礙觀察，所以直接以薄刀刃切斷。最後置入 SEM 中觀察其斷面微結構。

光子晶體光纖生物感測試樣準備及量測過程

(1) 將實心蕊光子晶體光纖裁切 10 公分，先將裁剪後的光子晶體光纖放入真空腔體，抽真空一小時以去除原先空孔內吸附的水氣，接著迅速將光纖置於稀釋的 poly-l-lysine 溶液中，藉毛細作用將 poly-l-lysine 吸入光子晶體光纖內之孔洞，於室溫下靜置 2 小時自然風乾。此時帶正電胺基 (NH_3^+) 的結構的 poly-l-lysine 即可沉積在光子晶體光纖孔壁上。

(2). 將吸附 poly-l-lysine 的光子晶體光纖置於 V 型定位槽上，接著將雷射光耦合至光子晶體光纖，進行光學損失分析。

四、結果與討論

光子晶體光纖製作

(1). 水氣對預形體的影響

製作過程當中應保持 PMMA 毛細管表面清潔，避免灰塵污染或水氣吸附，以免 PCF 預型體於高溫燒結時受 OH 基吸附或其他雜質與預型體反應，導致預型體光學性質改變。接著進行預形體預熱處理以去除水氣避免製程中氣泡的產生，並且可以防止預型體結構開裂。預型體施以 110°C 持溫 3 hr 的預熱燒結，可有效去除水氣的

吸附。

(2). 溫度分佈對預形體微結構的影響

由於空心的微結構形成熱絕緣層，導致熱不易傳導到纖蕊，實驗中測得預形體欲達到內外均溫所需時間為 90 分鐘。若是預形體的內外溫度不均時進行抽製會造成微結構內的空孔直徑大小不均現象。

(3). 燒結時間對預形體微結構的影響

為增進毛細管的堆積密度及消除間隙，對預形體施以 140°C 的燒結處理。擴散燒結的時間對各毛細管間的縫隙大小有極大的影響，經過 3.5 小時的燒結處理，當時間不足或是溫度未達 140°C，抽製出的預型體將造成開裂。為確保毛細管間結合強度及抽製品質，實驗中也嘗試了兩段製程，先以 155°C 進行 9 小時預形體之燒結，再降溫至 145°C~150°C 進行預形體之抽製，可獲得空孔比率較大 (> 80%) 的光子晶體光纖。

(4). 抽拉溫度對光子晶體光纖微結構的影響

抽製溫度對於微結構光子晶體光纖中的空孔所佔比率有很大影響(圖一)，當抽製溫度達 220 °C 時，空孔比率約佔 50 %；抽製溫度為 180 °C 時，空孔比率可達 66~70 % 以上，空孔比率隨著抽製溫度的增加而降低。

6. 目前所製作的高分子光子晶體光纖即使彎曲至曲率半徑 5 mm 仍可維持極佳的機械強度。

光子晶體光纖光學特性量測及感測結果

(1). 實心蕊光子晶體光纖光學特性量測結果可觀察到實心蕊導光現象(圖二)，若出現缺陷，則心蕊導光強度明顯減弱。

(2). 傳統實心塑膠光纖與塑膠光子晶體光纖抽製後於大氣中(溫度 28°C、濕度 65%)靜置約 160 小時後，在不同波長下量測光學損失結果如圖三所示，可看出在波長 1550 及 632 nm 時，由於對 OH 基之吸收較敏感，光學損失較嚴重，光子晶體光纖又較傳統實心塑膠光纖損失較大，主要係因空孔結構增加表面積，有利水氣吸附所致。

圖四實心纖蕊塑膠光子晶體光纖的長度對光學損失之影響。實驗證明光纖長度愈長，光與 OH 基作用距離增加，光學損失隨著光纖長度呈現線性增加。以波長 632 雷射光導入實心纖蕊塑膠光子晶體光纖，經過 18 cm 傳輸距離，相對光學損失已達 18 dB。相較之下，傳統實心塑膠光纖的長度對光學損失之影響較不嚴重(圖五)。

(3). 本研究也探討了水氣吸附的時效特性，將實心蕊光子晶體光纖裁切 10 公分，先將裁剪後的光子晶體光纖放入真空腔體，抽真空一小時以去除原先空孔內吸附的水氣，接著迅速將光纖取出開始量測水氣吸附對光學損失的動態行為，如圖六所示。可看出在最初的 200 sec，雷射光能量損失達 35 %，經過 720 sec，水氣吸附已達飽和，因此能量損失也達到穩定值，不再隨時間增加。

(4). 在生物感測部分，將光子晶體光纖放入真空腔體，抽真空一小時以去除原先空孔內吸附的水氣，接著迅速將光纖置於稀釋的 poly-l-lysine 溶液中，藉毛細作用將 poly-l-lysine 吸入光子

晶體光纖內之孔洞，於室溫下靜置 2 小時自然風乾。實驗發現光子晶體光纖產生嚴重變形，應係風乾溶液，poly-l-lysine 沉積在光子晶體光纖孔壁上，造成殘留應力所致。量測 poly-l-lysine 吸附或沉積管壁後對光學損失的動態行為，如圖六所示。可看出 poly-l-lysine 沉積管壁使得 632 雷射光之光學損失遠較單純的水氣吸附嚴重，此結果意味塑膠光子晶體光纖也極有潛力做為薄膜沉積或污染監控感測器。

五、結論與建議

在波長 1550 及 632 nm 時，由於對 OH 基之吸收較敏感，光學損失較嚴重，光子晶體光纖又較傳統實心塑膠光纖損失較大，主要係因空孔結構增加表面積，有利水氣吸附所致。光纖長度愈長，光與 OH 基作用距離增加，光學損失隨著光纖長度呈現線性增加。poly-l-lysine 沉積管壁使得 632 雷射光之光學損失遠較單純的水氣吸附嚴重，此結果意味塑膠光子晶體光纖也極有潛力做為薄膜沉積或污染監控感測器。

本研究並未對吸附氣體或固體對光傳輸模態之影響做分析，未來將與光電背景之研究團隊合作進行完整的分析，與實驗結果相互驗證。在近期內將探討不同氣體在光子晶體光纖孔隙內的擴散行為並計算擴散係數。

六、計畫成果自評

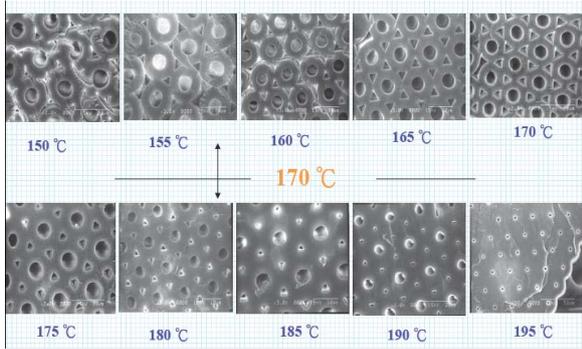
抽製光子晶體光纖需特殊的技巧與設備，經過多年的努力，我們已成功抽製出纖芯實心的塑膠光子晶體光纖，空孔比率已可達 65% 以上，以不同的波長的雷射光 ($\lambda = 632.8 \text{ nm} \sim 1550 \text{ nm}$) 射入光纖時，可看到光被侷限在纖芯傳播並維持單模行為。我們也可抽製出難度較高、纖芯空心的塑膠光子晶體光纖，目前已抽製出空孔比率高達 80% 的光子晶體光纖，就塑膠光子晶體光纖而言，該結果已屬世界第一。塑膠光子晶體光纖也極有極大潛力做為氣體、液體、薄膜沉積或污染監控感測器。本研究已對水氣及 poly-l-lysine 吸附行為做了初期研究，證明光子晶體光纖做為感測器是值得努力的方向，未來在定量感測及光學模擬部分須特別加強。

六、參考文獻

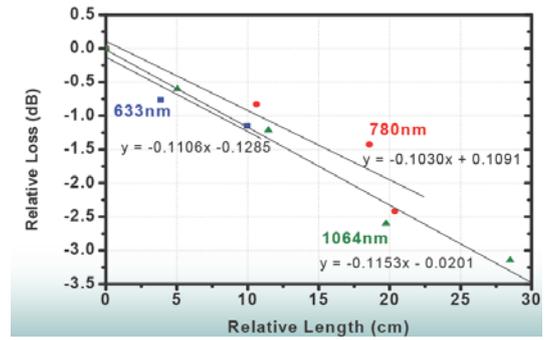
1. J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, D. M. Atkin, Opt. Lett. 21, 1547, 1996; Erratum, ibid. 22, 484, 1997.
2. T. A. Birks, J. C. Knight, and P. St. J. Russell, "Endlessly single-mode photonic crystal fiber", Opt. Lett., 22, 961, 1997.
3. P. St. J. Russell, T. A. Birks, F. D. Lloyd-Lucas, in Confined Electrons and Photons: New Physics and Application, E. Burstein and C. Weisbuch, Eds. (Plenum, New York, 1995), pp. 585-633.
4. J. C. Knight, J. Broeng, T. A. Birks, P. St. J.

Russell "Photonic Band Gap Guidance in Optical Fibers", Science, 282, 1476, 1998.

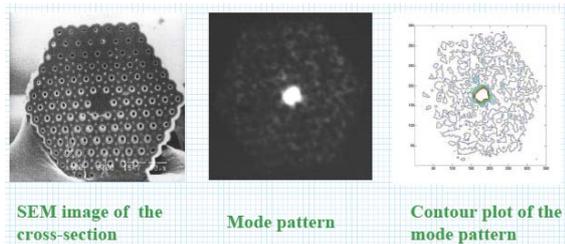
5. R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, P. J. Roberts, D. C. Allan, "Single-mode photonic band gap guidance of light in air", Science, 285, 1537, 1999.
6. J.C. Knight, P. St. J. Russell, "Photonic Crystal Fibers: New Ways to Guide Light," Science, 296, 276, 2002.
7. J.C. Knight, T.A. Birks, B.J. Mangan, P. St. J. Russell, "Photonic crystal fibers: New solutions in fiber optics," Optics and Photonics News, 13 (26-30) 2002.
8. J. Herrmann, U. Griebner, N. Zhavoronkov, A. Husakou, D. Nickel, J.C. Knight, W.J. Wadsworth, P. St. J. Russell, G. Korn, "Experimental evidence for supercontinuum generation by fission of higher-order solitons in photonic fibers," Phys. Rev. Lett., 88, 173901, 2002.
9. T. T. Larsen A. Bjarklev, D. S. Hermann and J. Broeng, "Optical devices based on liquid crystal photonic bandgap fibers", Optics Express, 11, 2589, 2003.
10. F. Benabid, J. C. Knight, G. Antonopoulos, P. St. J. Russell, "Stimulated raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fiber", Science, 298.399, 2003.
11. Ihtesham H. Chowdhury, "Photonic Crystal Fiber: A new Host for Nonlinear Optical Phenomena", ECE695S Class Presentation-12/09/2004, Purdue University.
12. T. Ritari, J. Tuominen, H. Ludvigsen, J. C. Petersen, T. Sørensen, T. P. Hansen, and H. R. Simonsen, "Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers", Optics Express 12, 4080, 2004.
13. Hoo YL, Jin W, Shi C, Ho HL, Wang DN, Ruan SC., "Design and modeling of a photonic crystal fiber gas sensor," Appl Opt. 42, 3509, 2003.
14. Jesper B. Jensen, Lars H. Pedersen, Poul E. Hoiby, Lars B. Nielsen, T. P. Hansen, J. R. Folkenberg, J. Riishede, Danny Noordegraaf, Kristian Nielsen, A. Carlsen, A. Bjarklev, "Photonic crystal fiber based evanescent-wave sensor for detection of biomolecules in aqueous solutions", Optics Letters, 29, 1974, 2004.



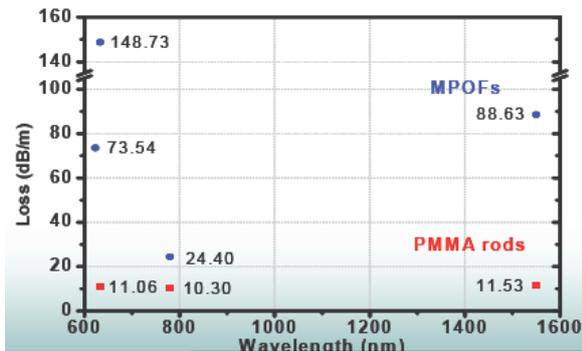
圖一 抽製溫度對實心纖蕊塑膠光子晶体光纖顯微組織之影響。



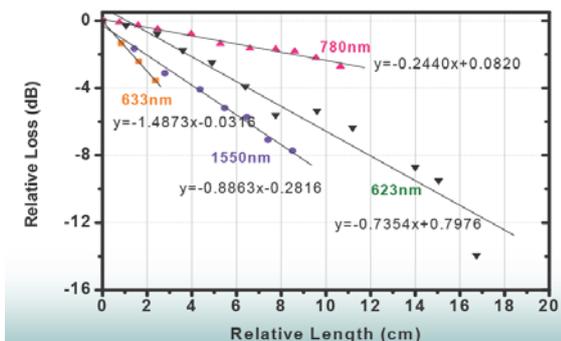
圖五 傳統塑膠光子晶体光纖的長度對光學損失之影響。



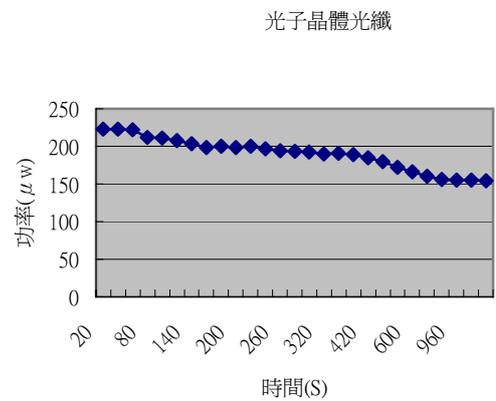
圖二 實心纖蕊塑膠光子晶体光纖在 632 波長下的光學模態量測及模擬結果。



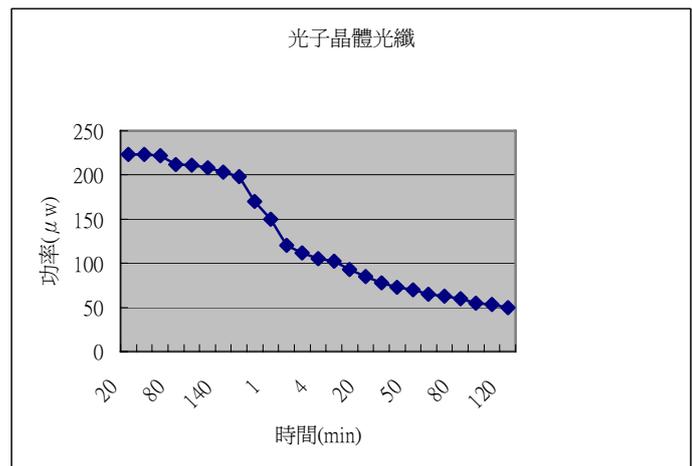
圖三 傳統塑膠光纖與實心纖蕊塑膠光子晶体光纖在不同波長下的光學損失之比較。



圖四 實心纖蕊塑膠光子晶体光纖的長度對光學損失之影響。



圖六 與時間有關的水氣吸附對光子晶体光纖光學損失之影響。



圖七 poly-l-lysine 沉積吸附管壁對光子晶体光纖光學損失之影響

