

國立臺灣大學電機資訊學院電子工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master Thesis

利用光柵結構以增強拉曼散射之研究

Study of Enhanced Raman Scattering with Grating

林暉凡

Lin, Hui-Fan

指導教授：管傑雄 博士

Advisor: Kuan, Chieh-Hsiung, Ph.D.

中華民國 96 年 7 月

July, 2007

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

利用光柵結構以增強拉曼散射之研究
Study of Enhanced Raman Scattering with Grating

本論文係林暉凡君 (R94943049) 在國立臺灣大學電子工程學所
完成之碩士學位論文，於民國 96 年 7 月 19 日承下列考試委員審查通
過及口試及格，特此證明

口試委員：

管傑雄

(指導教授)

謝子琪

林致廷

陳邦旭

孫允凱

系主任、所長

關克華

Study of Enhanced Raman Scattering with Grating

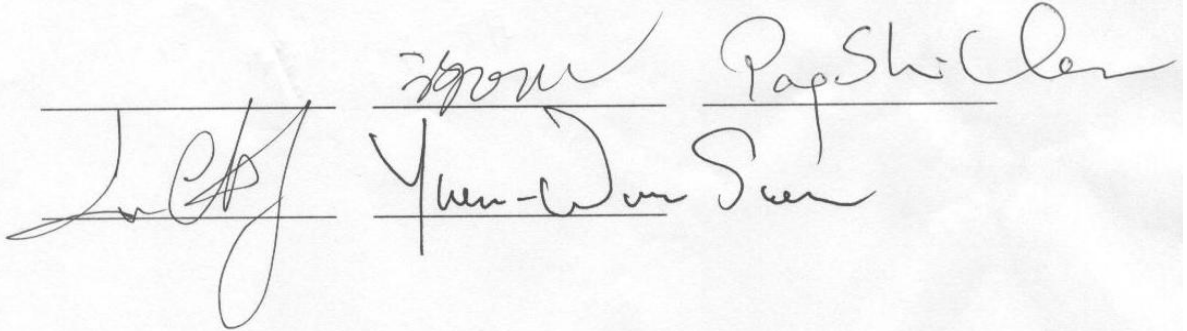
By
Lin, Hui-Fan

THESIS

Submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science in Electronics Engineering
at National Taiwan University
Taipei, Taiwan, R.O.C.

July, 2007

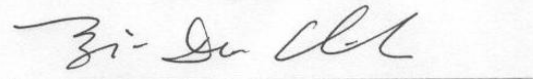
Approved by :



Advised by :



Approved by Director :



誌 謝

靈感來自於對周遭事物的洞悉。短短的三個月，從實驗構想到口試結束，一天當兩天用的日子很苦也很充實。這段時間短到我不敢跟人家說，深怕別人認為這是一篇急於生產的劣質品，卻又讓我驕傲的想告訴身邊的朋友，我還是做到了。即便如此，這篇論文絕對不是我一個人的功勞，而是我身邊有太多太多的貴人、朋友、家人支持，才讓我可以順利的完成，我永遠記得這幾個月的美好時光。

首先我要感謝我的指導教授管傑雄教授，當初我是抱著台大電子所最後一名而備取進來的，管教授願意收我為學生，真的是我的榮幸。在這兩年的時間裡，聽老師談起很多老師所領悟的道理，這比任何事情都讓我倍感受益，在畢業前的幾個月與老師的密切接觸，讓我感動的是他為學生著想，為我們好的心還是依舊，真的很謝謝管教授的栽培。也謝謝口試委員謝正雄教授、孫允武教授、林致廷教授、陳邦旭教授百忙之中參加口試，並給予我許多的建議和意見。

這三個月與我一起打拼的，也是這個論文最大的貢獻者，就是周麟昌學長，他對於這個領域的熱衷造就了他對於這整個計畫的熱情，給予我數不清的協助。很多話我都放在心裡，只能以說不盡的感謝聊表心意。

當然從一個呆瓜到碩士畢業，我很感謝同學學長們彼此間的鼓勵。碩一常常煩著王盈翔同學問問題，碩二與陳富權跟吳孟儒同學一起研究，真的是沒話說的同學，只能在此跟你們說聲謝謝。也謝謝陳彥儒學長指導 E-beam 與許多儀器操作，林銘洲學長在製程上義不容辭的相助，以及許多同學一路上相伴。

最後，感謝時常在我身邊鼓勵我的珍珍，你的才華，你的體貼，無論在我開心或是低潮時，都不曾離開，給了我無數的建議，我能有今天的成果，絕大部分都是因為有你，謝謝你！

謹將此論文獻給我的家人！你們辛苦了！將來換我來照顧你們了！

摘 要

本實驗利用電子束微影技術製作出高深度之一維奈米光柵結構，用以增強拉曼散射訊號。這是個前驅性之研究，應用結構的創新與良好的成果，相信可以為後續之研究帶來微薄之力。

元件之製作係利用電子束微影技術設計並曝光出奈米線寬與週期之光柵，再利用 ICP-RIE 之乾蝕刻技術，蝕刻出高深度之光柵結構。本論文分成兩個實驗進行，首先將製作出之樣品光柵量測矽 TO 模態的增強拉曼散射訊號，第二部分為將樣品光柵鍍上銀薄膜，滴上極稀薄濃度之腺嘌呤(Adenine)溶液，量測分子之增強拉曼散射訊號。

實驗中，我們針對元件的結構改變的參數為光柵之線寬與週期，實驗得知此兩參數對於拉曼增強的效應都有其影響。實驗結果共分成兩部分討論；第一部份的研究中，我們利用矽之奈米光柵結構增強矽基板之矽 TO 模態的拉曼散射訊號，而量測方式成為 TE 模態與 TM 模態。我們未歸納出線寬的大小對於拉曼訊號有無特定之線性關係，但在 TM 模態量測時，拉曼散射強度對線寬的改變較 TE 模態時影響更大，我們認為，這是由於當入射光進入光柵後會有橫向散射波，激發光柵側向拉曼散射訊號，且 TM 模態的影響比 TE 模態大。關於週期的影響，對於 TE 模態與 TM 模態有稍許的不同，雖然在改變週期的情況下，無論是 TE 或是 TM 模態都有一特定週期(P_0)有最高峰值之拉曼散射訊號，但於程度來說，TM 模態無論大小或是起伏都比 TE 模態來的大。在週期較大時，TM 與 TE 模態的影響較為接近，但是越接近峰值的週期 P_0 時，TM 模態所產生的效應比 TE 模態高出許多。當週期持續變小時，TM 模態甚至變得比 TE 模態所產生的訊號更小。許多的物理意義仍有待解答，在此研究中只能用簡單的圖像說明。

第二部分是利用鍍銀之奈米光柵以增強極稀薄濃度之分子溶液之拉曼散射

訊號。本次實驗獲得的最大成果即是我們能夠量測到比傳統之拉曼光譜量測方法所能檢測之濃度低 10 個數量級的濃度溶液。在能夠量測到最低濃度的樣品中，以線寬 120 nm 與 150 nm 的樣品所能量到的濃度為最低，約 10^{-13} 至 10^{-14} g/c.c.，而線寬增加或減少都無法再將可量測濃度往下推進，反而在量測上變得更弱。當週期變化時，強度與週期的關係非呈現一線性變化，預測若將週期參數範圍加大，才能更瞭解其趨勢。

利用光柵結構增強拉曼散射是一個前驅性的研究，許多原因我們仍然持續研究中，但是如此不錯的成果給了我們繼續研究的力量，未來我們希望能夠更明白其物理機制外，也希望能夠結合半導體製程製作出方便且精確性高之整合性光學量測元件，並能做更多的應用。



關鍵字：光柵，拉曼，奈米，電子束，光學檢測，腺嘌呤，稀薄濃度溶液檢測

Abstract

In the experiment, we use E-beam lithography to fabricate one-dimensional grating with deep nanostructure in order to enhance Raman scattering. This is a precursor research, and it is believed that the innovation of application and great result will benefit the following research.

The process to make the grating is first pattern-designing and exposure by E-beam lithography, and second etching by ICP-RIE. There are two experiments in the thesis. The first experiment is to measure the enhanced Raman scattering of silicon TO mode from silicon grating, and the second one is to measure the enhanced Raman scattering of rare concentration solution with grating deposited by silver thin film.

In this thesis, we modulate the line width and the period of grating. It can be verified by our experiment that both of the parameters has effects on the intensity of enhanced Raman scattering. I separate the results into two sections. In the first section, we fabricate silicon grating to enhance Raman scattering of silicon TO mode, and we supply TE and TM mode incident light sources for measurement. We don't generalize the linear relationship between the line width and the stimulated Raman scattering, but at TM mode the influences from the line width is greater than that at TE mode. It can be thought that the incident light into grating will scatter the transverse wave so that the wave will stimulate the Raman scattering of silicon TO mode from the wall of grating and moreover the effect of wave at TM mode is stronger than that at TE mode. By modulating the period of grating, we can observe some different results from TM mode and TE mode. Whether at TM or TE mode the Raman intensity has a peak value

(P_0), nevertheless the change of intensity at TM mode has strong degree than that at TE mode. For wider period, the influences from TM and TE mode are approximate. But decreasing the period of grating to P_0 , we can observe that the intensity from TM mode grows up faster. However, when the period is narrower than the P_0 , the signal from TM mode is smaller than that at TE mode.

The second section is the results and discussion of enhanced Raman scattering of rare concentration solution with grating deposited by silver thin film. The great result is that we get the Raman scattering of molecule solution of which the concentration is rarer by 10^{10} than that can be measured by the traditional Raman detection. Of all the samples with line width 120 nm and 150 nm can measure the lowest concentration which is about 10^{-13} to 10^{-14} g / c.c., however the samples with the wider or narrower line width will not measure the signal of such low concentration. With modulating the period, we observe that the intensity is not linear relevant to the periods.

To enhance the Raman scattering with grating is a forerunner research, and consequently there are lots of research are going to be done. The great result inspires us to continue. In the future, we hope to understand the mechanics, and to integrate the semiconductor process to fabricate the integrated optical detection devices.

Keywords: grating, Raman, e-beam, optical detection, adenine, nanotechnology, TM,

TE

目 錄

口試委員會審定書	i
誌謝	iii
摘要	iv
Abstract	vi
目錄	viii
圖表目錄	xi

第一章 緒論	1
1.1 研究動機與目的	1
1.2 電子束微影技術的發展	1
1.3 拉曼光譜檢測	3
1.3.1 拉曼效應之緣起	3
1.3.2 拉曼光譜簡介.....	3
1.3.3 受激拉曼的發展	6
1.4 論文設計與架構	8
第二章 矽奈米光柵的拉曼增強光譜	9
2.1 實驗設計	9
2.1.1 實驗參數設計	11
2.1.2 製程流程	11
2.2 元件製作.....	14

2.2.1 電子束微影技術	15
2.2.1-a 光阻塗佈.....	15
2.2.1-b 電子束曝光	17
2.2.1-c 顯影	20
2.2.2 乾蝕刻	20
2.2.3 光阻移除	21
2.2.4 熱蒸鍍	21
2.2.5 待測物配製	21
2.3 實驗量測	24
2.3.1 SEM	24
2.3.2 拉曼量測	25
第三章 結果分析與討論	29
3.1 矽奈米光柵的拉曼散射研究	29
3.1.1 TE 模態結果與討論	30
3.1.1-a 線寬影響之討論	30
3.1.1-b 週期影響之討論	32
3.1.1-c 總結討論	35
3.1.2 TM 模態結果與討論	36
3.1.2-a 線寬影響之討論	36
3.1.2-b 週期影響之討論	38
3.1.2-c 總結討論	40
3.1.3 總結	40
3.2 奈米光柵增強稀薄濃度分子之拉曼訊號研究	42
3.2.1 增強拉曼效	42
3.2.2 最稀薄濃度之量測	50

第四章 結論與未來展望	52
參考文獻	54
附錄	57



圖 表 目 錄

圖 1-1 拉曼效應之原理	4
圖 1-2 增強拉曼效應的化學效應	7
圖 2-1 本實驗所製作之光柵結構之一之 SEM 圖	10
表 2-1 本實驗所製作之樣品規格表	11
圖 2-2 實驗流程設計圖	13
圖 2-3 製程流程示意圖	14
圖 2-4 光阻 ZEP520A 之轉速與光阻厚度之關係曲線圖	16
圖 2-5 電子束微影設備簡圖與電子束內的電子槍之架構	17
表 2-2 電子束微影設備規格表	18
圖 2-6 純甲醇與腺嘌呤(Adenine)之拉曼光譜	22
圖 2-7 甲醇之揮發曲線	23
圖 2-8(a) SEM 所拍攝之光柵結構。此圖為正視圖，線寬 60 nm、週期 130 nm 之樣品光柵	24
圖 2-8(b) SEM 所拍攝之光柵結構。圖為剖面側視圖，此為線寬 180 nm、週期 400 nm、高度 250 nm 之樣品光柵	25
圖 2-9 量測矽光柵結構之增強拉曼散射實驗	26

圖 2-10 鍍銀奈米光柵用以增強稀薄濃度分子拉曼散射實驗	27
圖 3-1 TE 模態週期與歸一化拉曼散射強度之關係	30
圖 3-2 TE 模態線寬對單位線寬之歸一化強度關係	31
圖 3-3 TE 模態下歸一化強度除以週期數目對線寬之關係	32
圖 3-4 TE 模態每一週期所貢獻之強度與週期之關係圖	33
圖 3-5 TE 模態強度與週期之關係	34
圖 3-6 TM 模態歸一化強度與線寬之關係	36
圖 3-7 TM 模態歸一化強度與線寬之二次曲線圖	37
圖 3-8 TM 模態下週期對拉曼散射強度之影響	38
圖 3-9 TM 模態下歸一化強度除以週期數目對週期之關係	39
圖 3-10 TM 模態與 TE 模態之強度對週期之比較	41
圖 3-11 純甲醇與腺嘌呤(Adenine)之拉曼光譜	43
圖 3-12 Adenine 分子的各個模態之理論與實驗值	44
圖 3-13 Adenine 的 ring breath whole molecule 之震動模態示意圖 ...	44
圖 3-14 增強拉曼現象	46

圖 3-15 線寬 180 nm 以及週期 400 nm 結構的銀光柵所量測到的待測
模態散射光強度與分子溶液濃度之間的關係 47

圖 3-16 3 個樣品所量測之強度對濃度之關係 49

圖 3-17 最低可量測之濃度圖 50



第一章 緒論

1.1 研究動機與目的

拉曼光譜是用來檢測物質之良好工具，但是對於稀薄濃度之分子，由於拉曼散射的強度相對地弱，而使得應用性大大的降低。爾後，由於增強拉曼的發展，使得拉曼量測技術有了大幅度的進展，相關之研究也接踵而來。對於增強拉曼的機制眾說紛紜，相關之名詞也相繼出現，如表面增強拉曼散射(Surface enhancement Raman scattering, SERS)、尖端增強拉曼散射(Tip enhancement Raman scattering, TERS)等。在本論文中以增強拉曼效應作為代表。拉曼光譜檢測技術比利用電性檢測有更高的識別度，且為非侵入式量測法，因此非常適合檢驗物質的種類，以及稀薄濃度的物質。

由於半導體製程技術的進步，有鑑於電子束微影技術的高解析度曝光能力，以及光學檢測的應用逐漸受到重視，我們可以設計出奈米級的結構，在符合可見光波長雷射光源的要求下，與現行之半導體製程技術整合，製作出操作簡易、製程容易之稀薄濃度分子檢測之結構。並期望瞭解光柵結構下之拉曼增強訊號，以及達到增強受激拉曼訊號之目的，以達到極稀薄濃度的分子訊號量測之目的。進而希望能製作出體積小，可攜帶式，與高靈敏度兼具之整合性光學檢測元件。

1.2 電子束微影技術的發展

論微影技術(lithography) 在積體電路製程中扮演著舉足輕重的角色，倘若微影技術無法符合新一代電路設計的規範，則整個積體電路工業將面臨裹足不前的窘境。當今所使用的微影系統中，以光學微影設備為主流，主要是由於其產能大、良率高，因而成本較低。然而，以目前大量使用的深紫外光(deep ultra violet, DUV)

光源而言，所提供之解析度(resolution) 與光源的波長有關，因此有其極限存在。例如，以氟雷射為光源(波長為157 nm)，預估可適用至 $0.07\ \mu\text{m}$ ，對尺寸更微小的圖案製作，則必須尋求其他曝光源。事實上，一些適用於更小尺寸的曝光技術發展正如火如荼地展開，如電子束(electron beam)、X 光、極紫外光(extreme ultra violet, EUV)、離子束(ion beam)等，其中電子束與X 光是最早被開發的曝光能源 [1]。

電子束微影技術是應用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM) 的概念發展而來，其波長為深紫外光的數千分之一，因此具有極佳的解析能力，以往的電子束微影技術多用於光學微影系統所使用之光罩(mask)的製作，近年來為了彌補光學微影系統解析度之不足，也被應用於晶圓直寫(direct write)，將圖案直接繪製於晶圓表面的感光性材料。

本實驗室所用到的電子束直寫儀(E-beam writer)，型號 ELS-7500EX，最細小的曝光線寬可到達 10 nm。在電子束微影系統的架設之下，應用層面非常之廣，例如，奈米壓印頭之製作、光子晶體、量子點之成長、奈米電子元件之製作、電子自旋元件、光電元件、甚至於應用於物理原理研究之樣品也因為電子束微影系統之架設後，紛紛實現。

本論文的研究，結合了電子束微影技術與拉曼光譜量測技術，期望能以奈米尺寸下的結構，配合對應之可見光雷射光源，瞭解光柵結構之拉曼增強訊號，並且達到增強拉曼訊號之目的，以量測極稀薄濃度的分子訊號。進而期望能在未來製作出結合半導體製程之整合性元件，用以量測與分析稀薄的分子訊號作為應用。

1.3 拉曼光譜檢測

1.3.1 拉曼效應之緣起

1922年，印度物理學家拉曼（Chandrasekhara Venkata Raman）發表他在”Molecular Diffraction of Light”的研究，這也讓他與K. S. Krishnan在1928年發表了拉曼效應（Raman effect）[2]。散射乃是物質與光作用而產生，除了大多數的散射光波長與入射光波長相同外，尚有少部分的散射光波長有位移之現象，此波長位移和分子之結構式有關，而此種現象就稱為拉曼散射(Raman scattering)[3]。因為這個現象的發現，越來越多科學家投入這個效應的討論，不僅讓C.V Raman 在1930年獲得諾貝爾物理獎，並且確認了當時新的量子理論。1998年，拉曼效應被ACS National Historical Chemical Landmark認為是在分析液態、氣態、或固態成分的重要工具[4]。

拉曼光譜最早是應用於分子結構的研究，但訊號太弱，應用較少[3]。60年代，雷射發明後，才比較普遍應用。然而，1986年之前，大多為物理領域以及研究結構之研究團隊探討拉曼散射，而很少應用於生物醫學分析領域，此可能是因為拉曼散射強度低、常有螢光干擾訊號、且沒有有效偵測器來偵測此微弱訊號。一直到1986年之後，近紅外光波段雷射(NIR-laser)、charge couple device (CCD)的發明、電腦運算技術的增加，而使拉曼散射開始應用於化學分析領域[4]。

1.3.2 拉曼光譜簡介[5]

拉曼光譜利用拉曼效應做為材料分析的工具[2]。拉曼光譜的量測需要單色光源，如雷射，在垂直方向上觀測其散射光之波長，而其光譜上觀測到的散射光是由於分子中能階(states)改變所致。基於不同的分子鍵有不同的散射光頻率，每種物質的拉曼光譜都有它的特色，因此可以用來作為物質分析工具。

一般的拉曼光譜都是以對光源譜線的位移表示，在拉曼光譜中不連續的能量位移顯示有量子化的能量轉變存在，此解釋為當透射光的電場與樣品的電子相互作用造成週期性的極化作用與消極作用，結果輻射便暫時的保留在扭變而被極化的粒子裡，其能量變化可表示如圖1-1，此種作用不同於吸收，電子並未被躍遷到高量子能階態。約經過 10^{-4} 到 10^{-14} 秒，粒子回到基態，並向四面八方放出與光源波長相同的輻射，此種散射稱為瑞利散射（Rayleigh scattering），在某些情況下粒子從扭變態回到基態內的第一激發振動能階態所放出的能量就比回到基態所放出的少了一個量子化的量，這個量等於基態與第一激發振動態的能階差 ΔE ，即 $h\nu = h\nu_{source} - \Delta E$ 或 $\Delta\nu = \Delta E / h$ ；

ν 與 ν_{source} 為拉曼譜線與光源譜線的頻率， h 為蒲郎克常數。

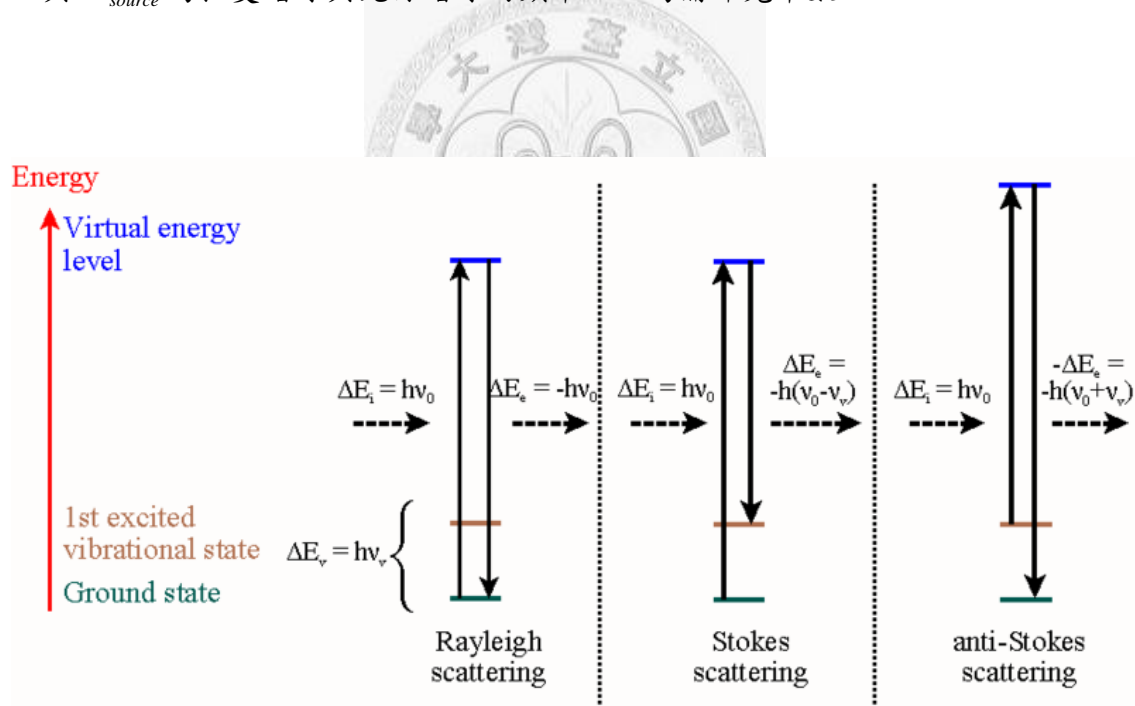


圖1-1 拉曼效應之原理

散射是分子內鍵結上電荷分布作短暫而有彈性的扭曲，當回到常狀態時向四面八方發出散射光，分子在扭變的狀態下有短暫的極化現象，也就是暫時呈現出

感應偶極，當遲緩或在發射後偶極立刻消失。而化學鍵對散射的有效性是電子分佈被扭曲的容易與否（極化度, polarizability）而定，電子密度增大或是鍵長縮短都會使極化度減小，所以拉曼散射的條件是振動模式極化度的變化，而非偶極發生變化。

一般說來拉曼光譜可分為三種，分別是傳統的拉曼光譜，共振拉曼光譜 (Resonance Raman spectrum) 以及表面增強拉曼散射光譜 (surface enhanced Raman scattering spectrum)。

1. 傳統的拉曼光譜：

簡單來說，當入射光子與分子作用後，電子會由基態躍遷到一個虛態 (virtual state)，但分子不吸收該能量，隨即以散射 (scattering) 方式釋出能量。此釋出的能量若恰等於入射光子的能量，則此散射光稱為瑞利散射 (Rayleigh scattering)。若散射光能量不等於入射光子的能量，則為拉曼散射 (Raman scattering)，其中散射光子能量減少的稱為史托克散射 (Stokes scattering)，能量增加的則稱為反史托克散射 (anti-Stokes scattering)。傳統的拉曼光譜即偵測散射光子與入射光子的頻率差 $\Delta\nu$ ，通常稱之為 Raman shift，其對應的能量即分子的振動能。入射光的光子約有百萬分之一會被樣品分子散射，其中大部份的散射光均為瑞利散射，而拉曼散射僅約瑞利散射強度的千分之一。1968年 Tobin 首次發表以雷射 (laser) 當激發光源，來偵測蛋白質的拉曼光譜，大幅增強了拉曼散射的訊號強度，此後以雷射為激發光源的拉曼光譜法即被廣泛地應用在生物及生化分子的研究上。

2. 共振拉曼光譜 (Resonance Raman spectrum)：

共振拉曼光譜與一般拉曼光譜 (Normal Raman spectrum) 的不同在於共振拉曼光譜是選擇激發光源能量接近於電子由基態躍遷到激態能階所需能量，此時因為共振效應會使某些與發色團吸收波峰有關的振動模式產生訊號的增強。

3.表面增強拉曼散射光譜(surface enhanced Raman scattering spectrum)：

主要是利用粗糙的金屬表面做為樣品的吸附基材，由於樣品與粗糙金屬表面基材之間作用因化學效應以及電磁場的作用使的樣品的拉訊號強度增強。

1.3.3 受激拉曼的發展

一般而言，拉曼散射的訊號很弱，因此在對於低濃度的量測時將很難量測到訊號，但由於拉曼光譜是一種測定分子結構的良好工具，因此嘗試想要改善拉曼光譜的訊號強度的研究不斷的進行著。1974年，Fleischmann等人在實驗時發現吡啶(pyridine)在銀電極表面有很強的拉曼訊號產生，這是表面增強拉曼散射(surface enhancement Raman scattering, SERS)第一次被發現[3]，當時他們只是推測因為pyridine在粗糙的電極表面的吸附量增加所致。之後，Jeanmaire、Van Duyne、Albrecht及Creighton等人也發現在pyridine粗糙銀電極的表面有很強的拉曼訊號，但在當時對於此現象的機制仍有爭議，而引起各界熱烈研究討論[6, 7]。後幾年，一些分子的拉曼增強散射訊號被證實之後，所謂具表面增強拉曼散射效應之活性載體(SERS-active substrate)才開始被重視，這類活性載體通常是由幾十個奈米大小的金屬結構所組成，最典型之活性載體大概就是粒徑大小在10 nm ~ 150 nm 之間的銀或金等這類金屬所組成的粗糙電極表面或是薄膜表面。

最主要影響表面增強拉曼效應的有兩個因素，電磁場增強(electromagnetic field enhancement)以及化學效應(chemical first layer effects)。電磁場增強使拉曼訊號增強其增強機制主要是分子與金屬產生電子耦合的所致。化學影響主要是分子與金屬形成一新的分子—金屬間的電荷轉移能階態或是一動態電荷轉移的狀態，動態電子轉移的步驟可能是包括下列四個步驟，如圖1-2：

- 1.吸收光子使電子到達熱電子態(hot electron state)
- 2.熱電子態之電子轉移至分子LUMO(最低非佔有能階, lowest unoccupied molecular level)
- 3.熱電子由分子LUMO轉移回金屬 (其間分子改變其震動型態)
- 4.電子回到最初的能階態且產生拉曼散射

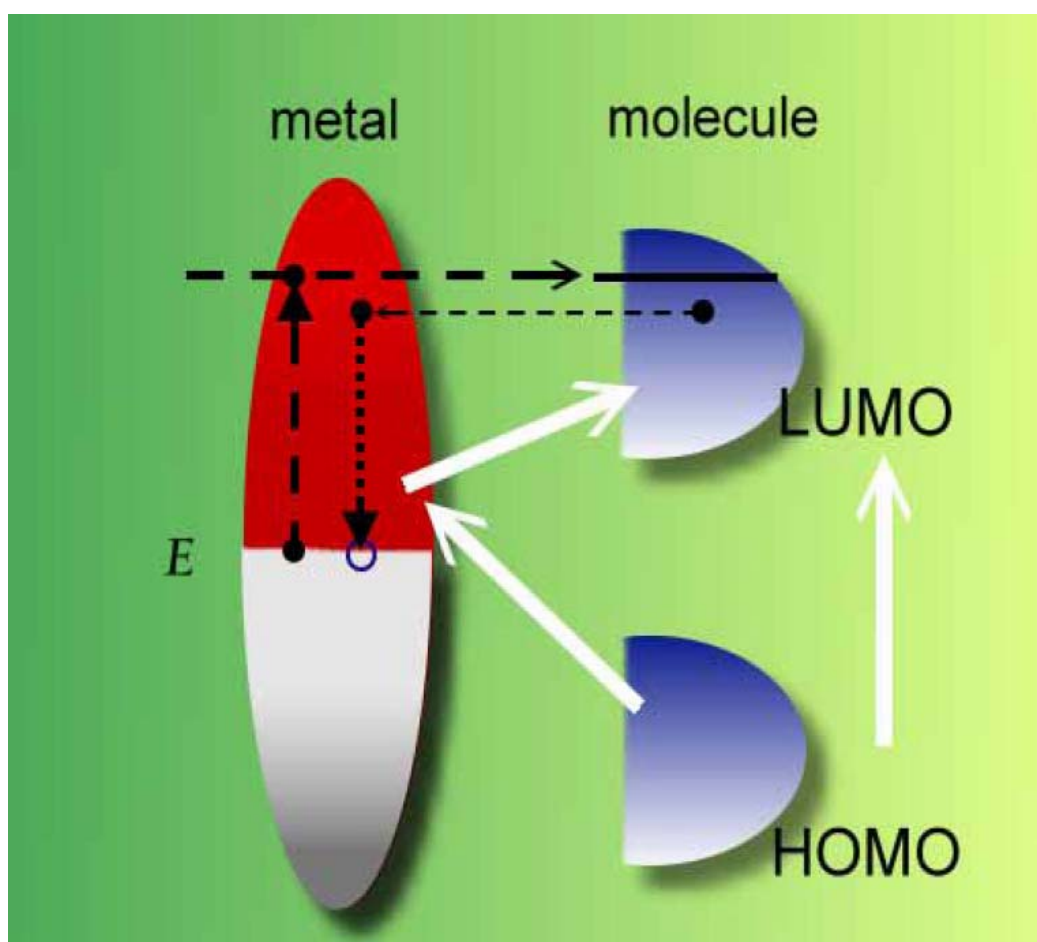


圖1-2 增強拉曼效應的化學效應。LUMO, lowest unoccupied molecular level, 最低非佔有能階；HOMO, highest occupied molecular level,最高電子佔有能階。

一般而言化學增強效應大約增強10~100倍左右。電磁場的效應主要增強因素是增強分子接近金屬表面之電場也就是激發金屬的表面電漿共振，而分散未聚集的金或銀的粒子電磁場的最大的增強效應一般約為 $10^6 \sim 10^7$ 倍，理論上，表面電漿共振增強效應會發生在兩個金屬粒子接觸處，而一般說來此處之SERS訊號會到達 10^8 ，理論上也指出增強效應與粒子的形狀、曲度均有關。

1.4 論文設計與架構

根據以上的討論，我們研究的結構以包含上述對於受激拉曼的論點而進行設計，亦即所謂的表面增強拉曼散射效應之活性載體(SERS-active substrate)。因此，實驗的設計上，會根據文獻的探討之理論設計出能增強拉曼訊號之活性載體，亦選擇合適的檢體作為稀薄濃度之待測分子，利用現行實驗室之設備，製作並量測，而分析量測之結果，並討論之。

在整篇論文架構上，本章為緒論，第二章為實驗設計以及方法，論述實驗構想與設計、樣品元件之製作流程、以及量測方法。

第三章為結果與討論，在此章將分為兩個主題，3.1 節為矽奈米光柵的拉曼散射研究，3.2 節為利用鍍銀之奈米光柵結構增強稀薄濃度分子之拉曼訊號研究，分別討論各種樣品參數與量測強度之比較，並且做現象上之分析。

第四章為結論與未來展望詳述未來計畫進行之研究，以及對於系列研究之期望。

第二章 實驗設計與方法

2.1 實驗設計

許多文獻中設計不同之表面增強拉曼散射效應之活性載體(SERS-active substrate)用以增強受激拉曼訊號，[8]目前在增強拉曼效應的研究中，最常使用的基板多為不規則的介質，包括懸浮金屬原子團 (aggregated metal colloids)[9, 10]、金屬島狀薄膜(metal island films)、電化學粗糙電極(electrochemically roughened electrodes)或是單層覆蓋的金或銀表面(gold and silver colloidal monolayers)。這些結構有很好的放大效率，但是由於這些表面的不規則粗糙的複雜度，較深入的物理意義就不容易由此分析。例如，凝體溶液在不同的實驗下，會因為溫度，化學反應，電解溶液等等，不容易再製造成完全相同的狀態，並且複雜的交互作用，而使得分析上變得困難。

相反地，若使用規則結構，將會比較適合研究增強拉曼效應的機制，在現有的文獻中，規則的結構多見為排列成二維陣列的金屬顆粒[11-14]。不同於以往，我們在此篇論文中，使用了電子束微影技術(E-beam lithography)以及乾蝕刻技術(ICP-RIE)，製造具有高深度之一維光柵，如圖2-1，為本實驗所設計的結構之一。這與以往之設計之不同，一來我們可以探討不同的極化方向之影響，二來在深度上之不同，也用以探討增強拉曼之現象。

對於元件的設計，我們調變了光柵結構的線寬以及週期，其中週期我們定義為一個線寬加上一個狹縫之寬度。文獻[15-18]提到，局域性表面電漿(Localized surface plasmon, LSP)的共振頻率與以下有關：(i)金屬顆粒的大小與形狀，(ii)基板與周遭介質的介電函數，以及(iii)金屬粒子之間的距離，而局域性表面電漿也可以與可見光到近紅外光之間的波段互相吻合。此篇論文並不圍繞著局域性表面電漿作為解釋，而只是藉著文獻中所探討之發現而作為設計樣品之依據。

因此，我們所設計的結構，包括了5種光柵線寬，以及13種週期光柵結構，分別類比於金屬顆粒大小與形狀、以及金屬粒子間的距離，而線寬大小分佈在80 nm-200 nm，週期分佈在130 nm-2000 nm。此系統化的分析設計，期望能在增強拉曼現象有微薄之貢獻。

待測分子的選擇為腺嘌呤(Adenine)，除了其為本實驗室另外一組研究人員之待測物外，此分子因在於增強拉曼上的訊號有預期之增強效果而受到廣泛的注意，因此選定此分子作為本實驗之待測分子。

本章 2.1 節為實驗設計，包括 2.1.1 實驗參數設計，以及 2.1.2 實驗流程。

2.2 節為元件製作之詳細步驟與流程，分為電子束微影、乾蝕刻、光阻移除、熱蒸鍍與待測物之配製。

2.3 節描述元件製作完後的量測方法與細節，分別為 SEM 與拉曼量測。

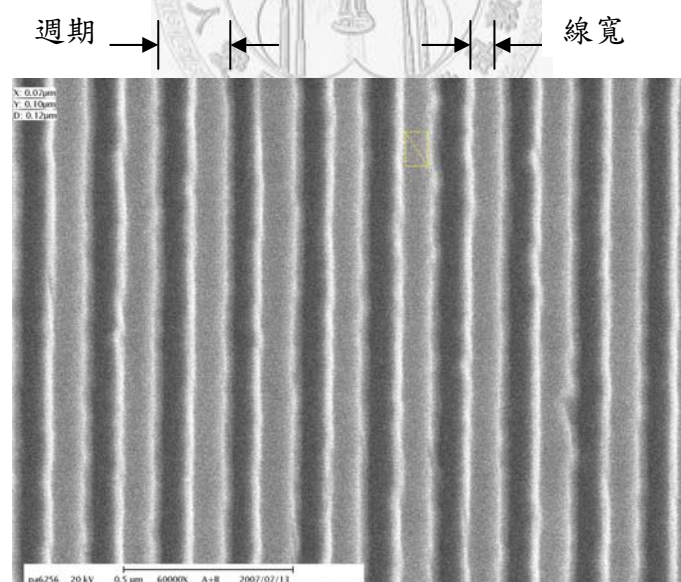


圖 2-1 本實驗所製作之光柵結構之一之 SEM 圖。圖中為週期 200 nm，線寬為 70 nm 之光柵樣品。

2.1.1 實驗參數設計

在實驗之前，我們設計了數個參數(a)-(c)做為我們樣品設計的方向。

(a)光柵取樣數：

本論文中，樣品的選擇有 45 種，共有 5 種線寬，13 種週期，各種線寬至少有 8 種週期的樣品。設計的線寬分別為 80、100、120、150、200 nm，週期由 130 nm 至 2000 nm，共 13 種。選擇以上參數的原因如上一節實驗設計所述，主要為類比文獻中所探討之金屬顆粒與金屬週期。以下表 2-1 列出各種樣品的詳細規格。

線寬 週期	80 nm	100 nm	120 nm	150 nm	200 nm
130 nm	●				
160 nm	●	●			
200 nm	●	●	●	●	
250 nm	●	●	●	●	●
300 nm	●	●	●	●	●
400 nm	●	●	●	●	●
500 nm	●	●	●	●	●
600 nm	●	●	●	●	●
800 nm	●	●	●	●	●
1000 nm	●	●	●	●	●
1200 nm			●		
1500 nm				●	
2000 nm					●

表 2-1 本實驗所製作之樣品規格表。

(b) 週期：

實驗選定的週期由 130 nm 至 2000 nm 之間，共有 13 組週期。由於實驗選定

的光源為 Nd-YAG 雷射，波長 532 nm，考量週期結構之間的狹縫寬度對於古典光學的繞射極限約為 1/2 波長（約 266 nm），因此設定此次實驗狹縫分佈須包含大於以及小於 266 nm 的範圍作為實驗與對照用。

(c) 線寬：

本論文中選定 5 種線寬，分別為 80、100、120、150 及 200 nm。設計的線寬皆為小線寬，由於小線寬在尖端有較強的電場，因此設計小線寬，以期望有好的拉曼增強效應。

2.1.2 實驗流程

圖 2-2 為此實驗的實驗流程圖。

圖中最左邊由元件製作到量測，分別為光阻塗佈、電子束微影(E-beam lithography)、乾蝕刻(dry etching)、光阻移除、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)與原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)的實際樣品尺寸觀測以及拉曼光譜(Raman spectrum)量測與分析。

中間為實驗參數，顯示為了達到要求的設計，需因而調整的參數，而這些參數對於製程研究而言，將會是必要且值得研究的議題。

右邊欄表示在上一節所描述之實驗設計條件，在此流程圖中與各項製程與量測結合，以利瞭解本論文之實驗過程。

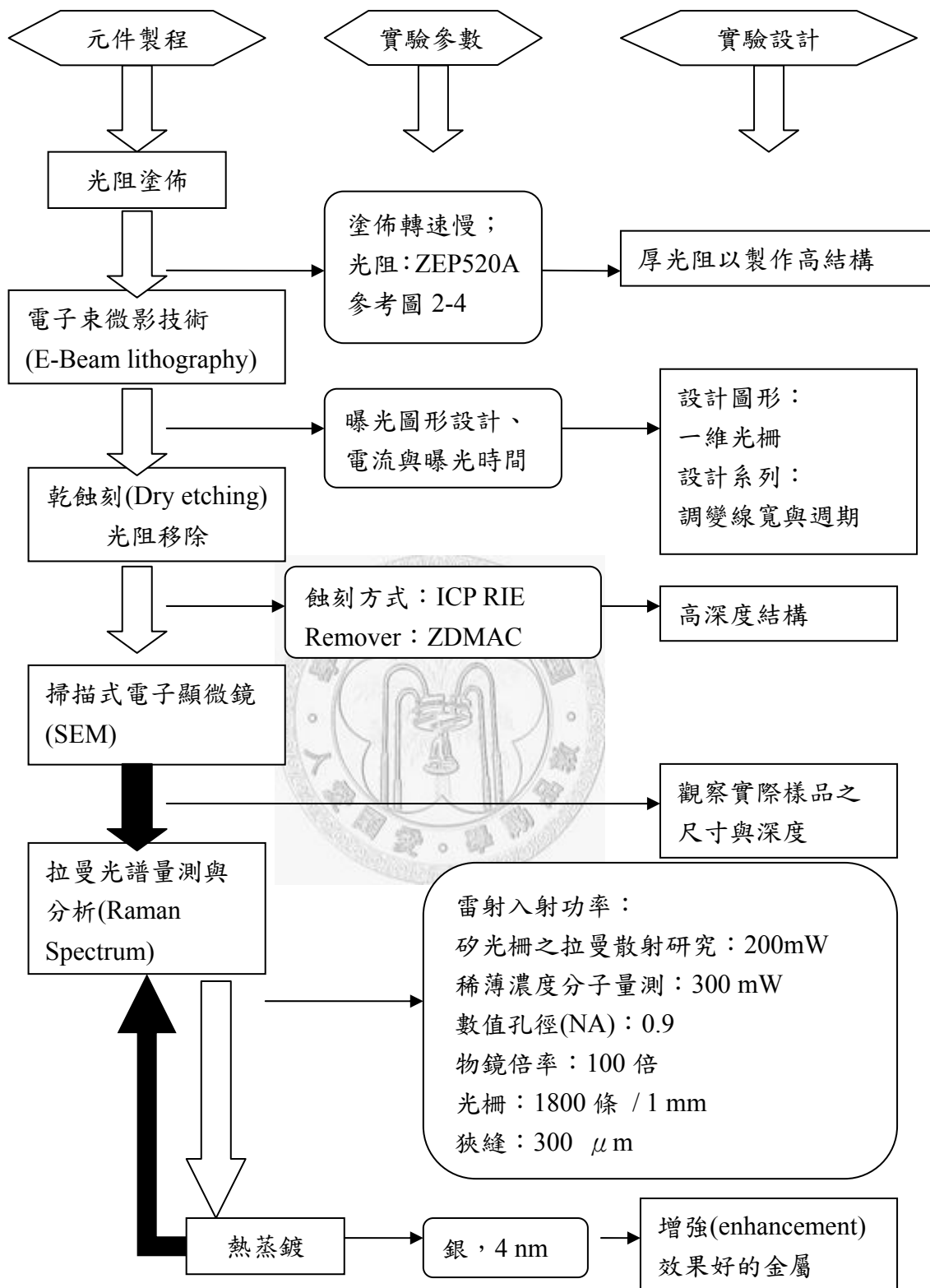


圖 2-2 實驗流程設計圖。其中黑色實心箭頭上與下分別表示矽光柵拉曼散射研究與稀薄濃度分子量測實驗之流程。

2.2 元件製作

本章節首先介紹第一個研究主題之樣品的製程，所進行的製程皆為標準之半導體製程。圖 2-3 為樣品元件製作的流程示意圖。

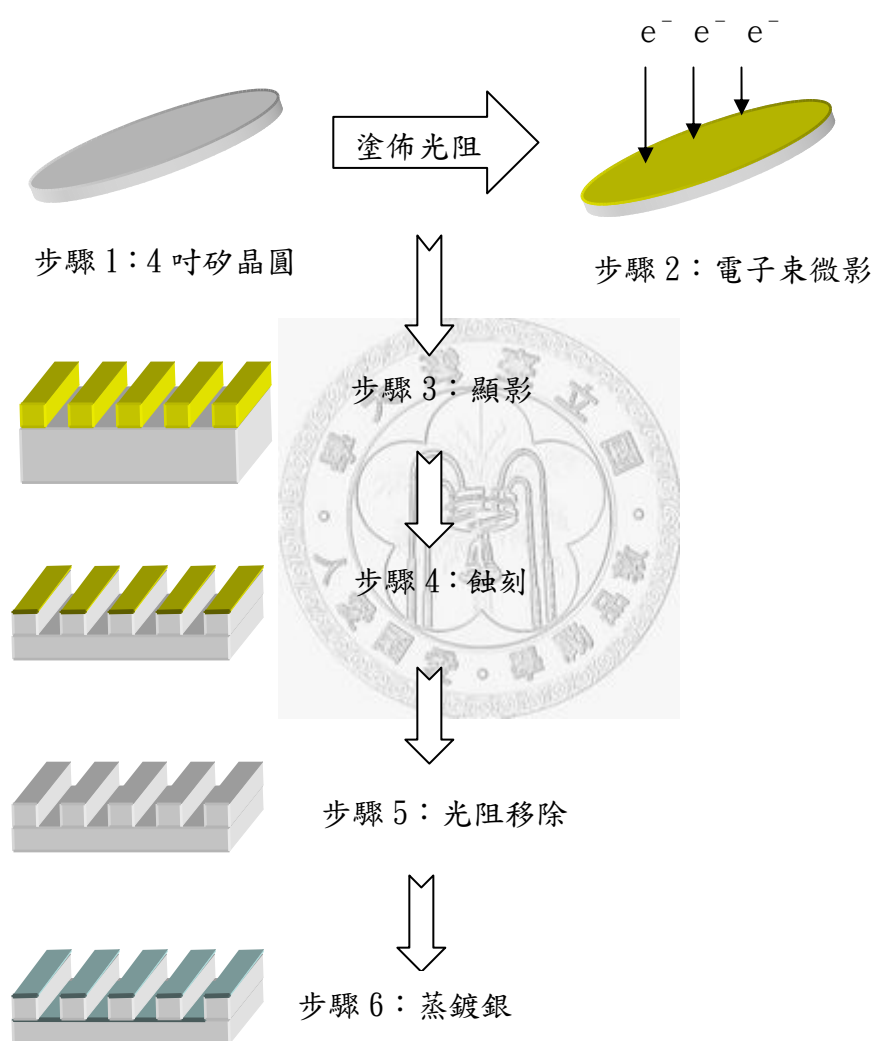


圖 2-3 製程流程示意圖

首先準備好 4 吋矽晶圓，受體摻雜(p-type doping)Boron，阻值 7-13 Ω -cm，晶格方向為(1,0,0)，單面拋光。

清潔晶圓表面後，塗佈光阻，以旋轉塗佈(spin coating)的方式將光阻均勻的塗佈在晶圓上，再接著預烤(pre-bake)。詳細參數參考 2.2.1-1 光阻塗佈。

塗佈完光阻之後，接著以電子束微影技術進行曝光，曝光時的所需參數分別為曝光電流，曝光時間(dose time)，與圖形設計。各個參數的配合與樣品尺寸密切相關。詳細參考 2.2.1 電子束微影(E-beam lithography)。

曝光完之後的樣品，靜置入顯影液中浸泡，待顯影後，進行乾蝕刻(Dry etching)，最後再將光阻移除，進行完矽光柵拉曼增強散射研究後，進行銀之熱蒸鍍。請參考 2.2.2 至 2.2.5 章節之製程細節。

2.2.1 電子束微影技術(Electron beam lithography)

2.2.1-a 光阻塗佈

我們使用ZEONREX Electronic Chemicals公司所生產的ZEP 520A(正型光阻)做為電子束曝光時的光阻(electron beam resist)。ZEP 520A有很高的解析度，靈敏度與良好的抵抗乾蝕刻能力[19]。而溶劑則為同一公司所生產的ZEP A，成分為Anisol。

塗佈時最重要的參數就是轉速，轉速會直接影響到光阻的厚度線寬，如原廠所附圖2-4[19]所示，為光阻之厚度與旋轉塗佈時的關係曲線。本實驗考慮之光阻厚度除了搭配曝光線寬外，另外考慮微影製程後之蝕刻製程所需之深度。

一般而言，光阻越厚，有越強的抗蝕刻能力，但是相對的，所能曝光之線寬將有其限制。經過實驗所得到之結果，若要得到100 nm以下線寬且小週期大面積

的圖樣，一般使用300 nm厚之光阻將會因為電子散射(Scattering)以及鄰近效應(Proximity effect)[20-22]的關係，造成圖樣的失真或是過度曝光，或是因為高深寬之光阻在顯影之後溶液倒下，而使得圖形完全破壞。但在選擇薄光阻的同時，也需考量高深寬比的設計，因此會有一最理想之光阻厚度。

本實驗光阻的選擇是經過實驗而求得之最佳厚度，分別為150 nm與500 nm。光阻150 nm之樣品為表2-1中之所有樣品，而光阻500 nm之樣品為週期大於400 nm之全部樣品。如圖2-4所示，光阻經過ZEP 520A比ZEP A為1：1的稀釋，轉速為2000 rpm，可得到150 nm厚度之光阻；而500 nm之光阻為ZEP 520A不經稀釋，轉速2000 rpm。

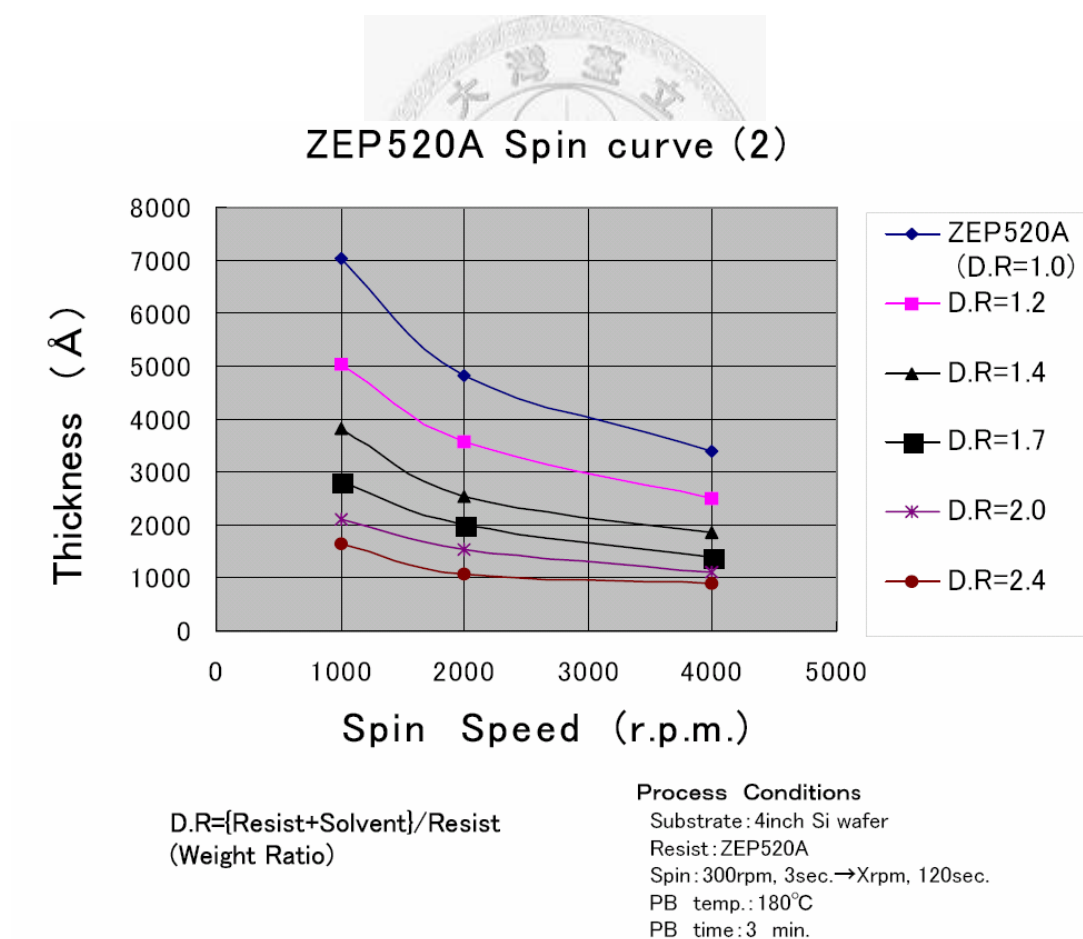


圖 2-4 ZEONREX Electronic Chemicals 所提供之光阻 ZEP520A 之轉速與光阻厚度之關係曲線圖。

2.2.1-b 電子束曝光

本實驗中所用到的電子束直寫儀(E-beam writer)，型號ELS-7500EX，為日本 ELIONIX Inc. 公司所生產，[20] 裝備 ZrO/W thermal field emission (Schottky emission) electron gun。實驗中以 ELS-7500EX 可輸出之最高加速電壓—50kV 進行曝光，調整所需的電流後再調整電子束之焦距(focus)與光點(stigma)，搭配電子束直寫儀大尺寸的物鏡，可以有效地控制球面像差造成的影響。ELS-7500EX 的設備概圖與電子束系統圖如圖2-5所示，規格如表2-2。

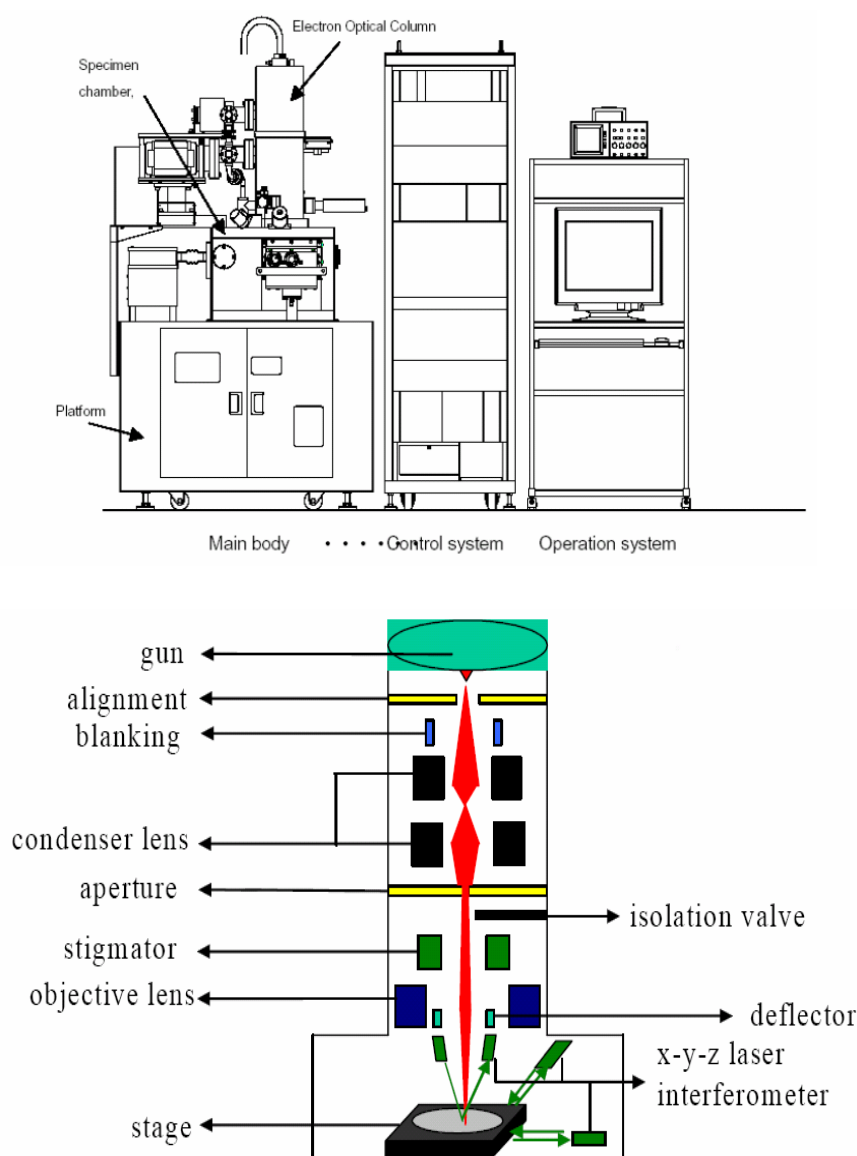


圖 2-5 上圖為電子束微影設備簡圖，下圖為電子束內的電子槍之架構[22]。

表 2-2 電子束微影設備規格表

Drawing method	Vector scan Raster scan (optional)
Stage shift	Step & Repeat
Electron beam type	Spot beam Gaussian
Acceleration voltage	50kV、30kV、20kV
Beam current	$1 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-8} \text{A}$ (at 50kV)
Minimum beam diameter	2nm ϕ (at 50kV)
Minimum line width	10nm (at 50kV, $75\mu\text{m}^2$)
Beam position stability	0.1 μm / 0.5H (at ultra fine exposure conditions)
Beam current stability	1% / 0.5H (at ultra fine exposure conditions)
Beam current fluctuation over the writing field	within 1% when changing the beam deflection (at 50kV)
Blanker	Electrostatic type Rise time、fall time: 25ns Beam current decrement 1 / 1000
Exposure field size	2,400 μm × 2,400 μm (available only at 20kV)、 1,200 μm × 1,200 μm 、600 μm × 600 μm 、 300 μm × 300 μm 、150 μm × 150 μm 、75 μm × 75 μm
Beam positioning	by 18bit DAC (1 field / 240,000 × 240,000 positions (max))
Beam positioning resolution	0.31nm (for a 75 μm × 75 μm writing field) 2.5nm (for a 600 μm × 600 μm writing field)
Scanning steps	Positioning using a 16bit DAC. (1 field / 60,000 × 60,000 positions (max)、interlacable)
Scan rate	0.1 μsec / step ~ 3,200 μsec / step (variable in 0.05 μsec / steps)
Exposure area	X-direction: 100nm × Y-direction: 110mm
Stitching accuracy	50nm
Overlay accuracy	60nm Note: the overlay accuracy is guaranteed only for systems with the registration option
Vacuum degree at the specimen chamber	$7 \times 10^{-4} \text{Pa}$
Maximum specimen	4" ϕ wafer or 4" mask

調整好電子束的執行參數之後，將欲得到的圖形先用搭配的繪圖軟體 ECA 設計好，再輸入曝光時間，即可進行曝光。

電子束微影的步驟是此實驗之製程中最重要的一環，也是最困難的步驟。要得到高解析度，小線寬與週期，並且製作大面積的樣品，有非常多的因素需要考慮，包括光阻厚度、曝光電流、曝光時間(dose time)、圖形之設計、圖形之設計與曝光電流及時間的搭配、顯影時間等等，各參數之間環環相扣，除了有電子束微影技術的相關知識外，還必須有電子束微影實際經驗的累積，以期能於有限的實驗時間完成設計之樣品。

參考上圖2-3的製作流程，我們希望得到的結構是矽的光柵結構，因此將會曝光的部分不是線寬本身，而是狹縫的部分，如此一來才能進行乾蝕刻製程而留下光柵的線寬結構。以此種電子束侷限法(confinement)而得到線寬的的曝光方式，對於狹小的線寬(100 nm以下)，因曝光面積大與樣品的面積亦大（本實驗樣品為 $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ ），電子散射(Scattering)以及鄰近效應(Proximity effect)[20-22]將會變得嚴重，曝光後的圖形容易失真，因此需要薄光阻，以減少電子散射與鄰近效應。選擇電流時，大電流曝光快，但解析度差，小電流解析度好，但耗時，亦容易有鄰近效應，因此需衡量而使用，並搭配特定的曝光時間來完成所需的圖形設計。

本實驗使用的曝光電流有100 pA與600 pA，曝光時間依據要求線寬而有所微調，100 pA電流曝光時間從4.7 μs 到6.5 μs ，電流600 pA曝光時間為0.17 μs ，根據不同線寬，亦有不同之設計圖形。

2.2.1-c 顯影(Develop)

在經電子束曝光完的樣品，直接以 ZEONREX Electronic Chemicals 公司所生產的 ZED-N50 進行顯影。

ZED-N50 成分為乙酸戊酯(n-Amyl acetate)[19]，有高解析度的特性。

一般而言，顯影時間與光阻厚度與曝光線寬有適合的參數，3 至 5 分鐘或是 10 秒鐘（若線寬小至 10 nm 時）[20]。顯影不足留下不平整的殘餘層，過度顯影嚴重破壞結構形狀，影響圖形之精確性。

本實驗顯影條件控制在定溫 23°C，時間 3 分鐘，直接將樣品靜置在顯影液 (developer) 中。進行完顯影完後，須立刻清洗液(rinse)清除顯影液之殘留，以免過度顯影。實驗中所使用的清洗液為異丙醇 (Isopropyl Alcohol, IPA)，直接淋洗樣品十秒鐘。



2.2.2 乾蝕刻(Dry etching)

顯影完之後的樣品，進行乾蝕刻的製程。本實驗所使用之蝕刻儀器為中研院物理所之感應耦合電漿反應離子蝕刻機(Inductively Coupled Plasma Reactive ion Etching system, ICP-RIE)，為 ELIONIX Inc. 公司之 EIS-700 機型之 ICP-RIE。

蝕刻反應決定於電漿內之氟原子；電漿內的碳原子則會於蝕刻壁上沉積一層高分子薄膜，提升非等向性蝕刻之能力。利用週期性的SF₆ 解離氟原子進行蝕刻及C₄F₈ 形成高分子薄膜保護側壁，防止側向蝕刻，可以得到高深寬比。

本實驗所使用之參數為：反應氣體 C₄F₈：SF₆=3：5，功率 300W，蝕刻時間分別為 100 秒與 350 秒，得到之深度約為 250 nm 與 800 nm。第一部份使用的樣品為深度為 250 nm，第二部分所使用的樣品為深度 800 nm 之樣品。

2.2.3 光阻移除

將樣品元件進行完乾蝕刻後，接著要進行光阻移除的動作。

光阻移除藥品 (remover) 為 ZEONREX Electronic Chemicals 公司所生產的 ZDMAC，成分為二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide)[19]。

將光阻移除時，直接將樣品置入 ZDMAC 中，浸泡時間約為一天以上，避免殘留於樣品上，造成光譜量測時的雜訊。

2.2.4 熱蒸鍍

本實驗所使用之真空熱蒸鍍設備為 ULVAC 公司所生產之 CRTM-6000。蒸鍍時真空度控制在 4×10^{-6} torr 以下，在儀器晶體(crystal)的量測下以每秒 0.02 nm 之速率熱蒸鍍銀，設計鍍銀之厚度為 4 nm。

2.2.5 待測物配製

待測物為腺嘌呤(Adenine)，溶劑為甲醇(Methanol)。圖 2-6 所示為甲醇與腺嘌呤之拉曼光譜，腺嘌呤在拉曼光譜中之 720 cm^{-1} 處有一個明顯的峰值(peak)，而在甲醇在 720 cm^{-1} 處沒有相對之峰值，因此我們可以由此訊號做為我們增強拉曼效應之依據。根據 Ichimura, T. 及 Watanabe, H.[23, 24] 等人之研究指出，Adenine 分子在 720 cm^{-1} 模態有很強的增強拉曼散射效果，因此可以用來支持本實驗所觀測的模態的正當性。

腺嘌呤的溶解度不佳，在甲醇溶液中大約 10^{-3} 莫耳濃度(M)才能溶解，本實驗所配製之腺嘌呤甲醇溶液濃度自 10^{-3} 到 10^{-13} 莫耳濃度，相對應約為 10^{-4} 到 10^{-14} (g/lc.c.)，是非常稀薄之濃度。

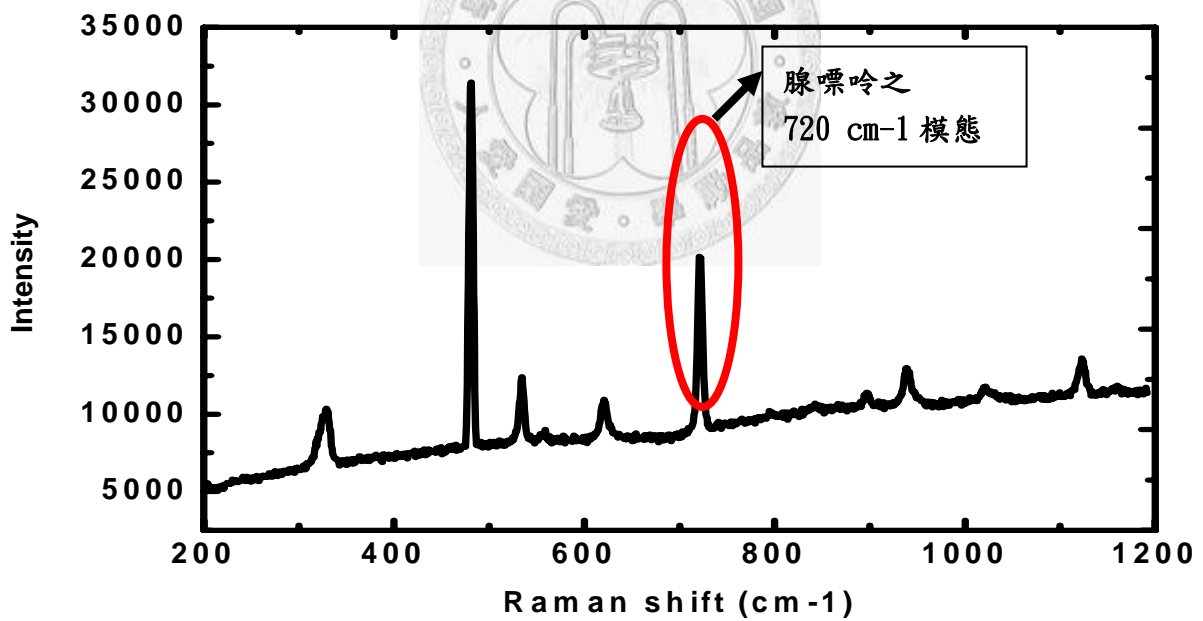
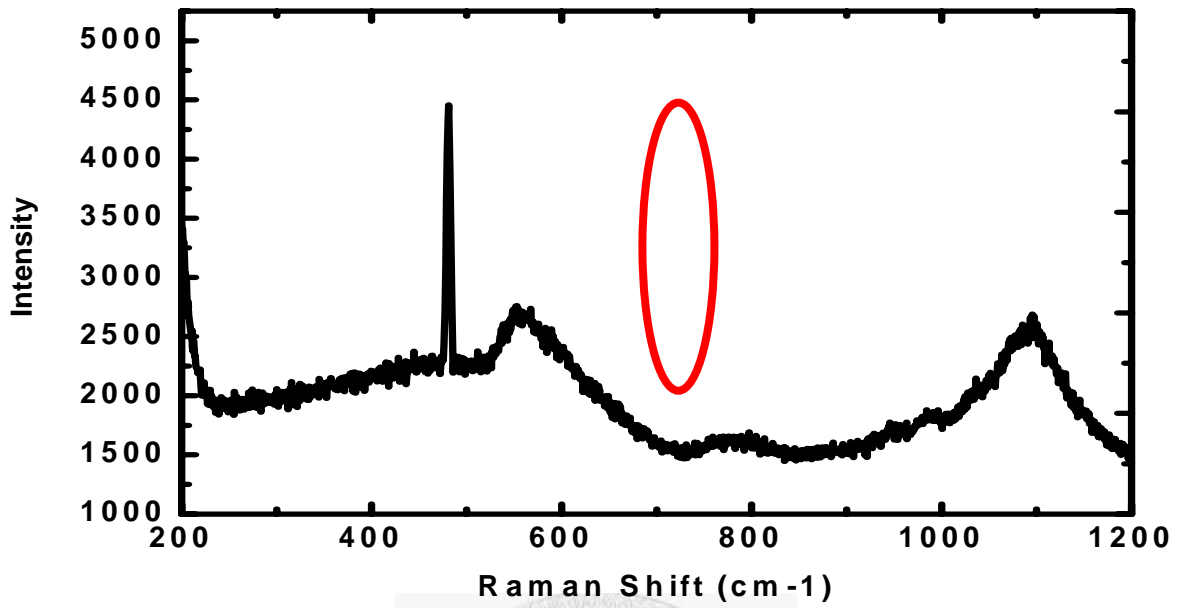


圖 2-6 上圖為純甲醇之拉曼光譜，下圖為腺嘌呤(Adenine)之拉曼光譜，可以看到 Adenine 在 720cm-1 左右有一明顯的峰。

圖 2-7 表示為相同條件下甲醇之揮發關係，實驗中每次量測時間不超過 10

分鐘，因此因揮發所造成的濃度變化可以忽略不記。

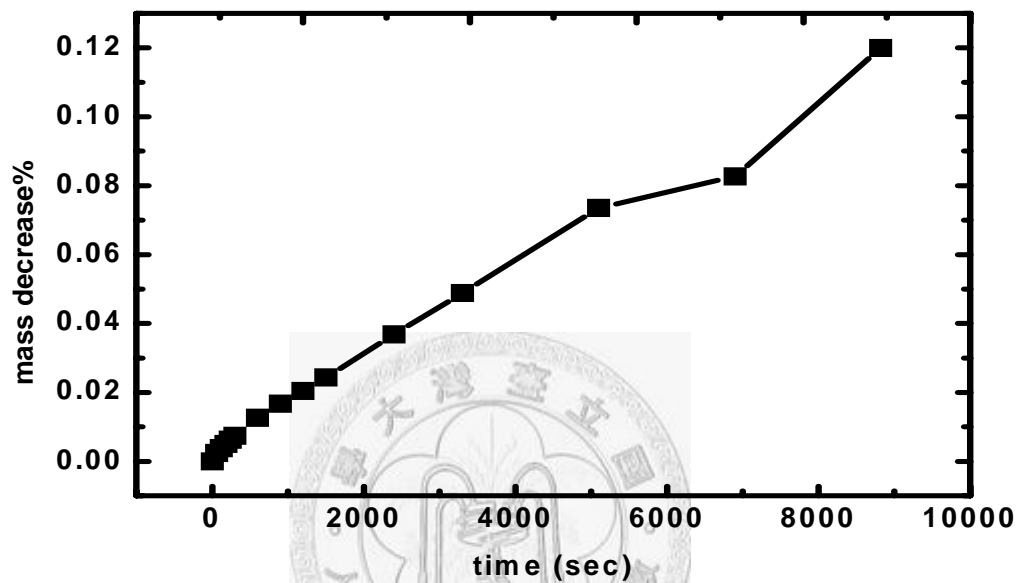


圖 2-7 甲醇之揮發曲線。橫軸為時間，縱軸為揮發百分比。

2.3 實驗量測

2.3.1 SEM(掃描式電子顯微鏡，scanning electron microscope)

此實驗所使用的掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)為 ELIONIX Inc.公司之 ERA-8800FE 機型之 SEM。用以量測樣品之結構。下圖 2-8(a) 與圖 2-8(b)分別顯示本實驗中之不同之兩種樣品在 SEM 下所拍攝到之結構圖。

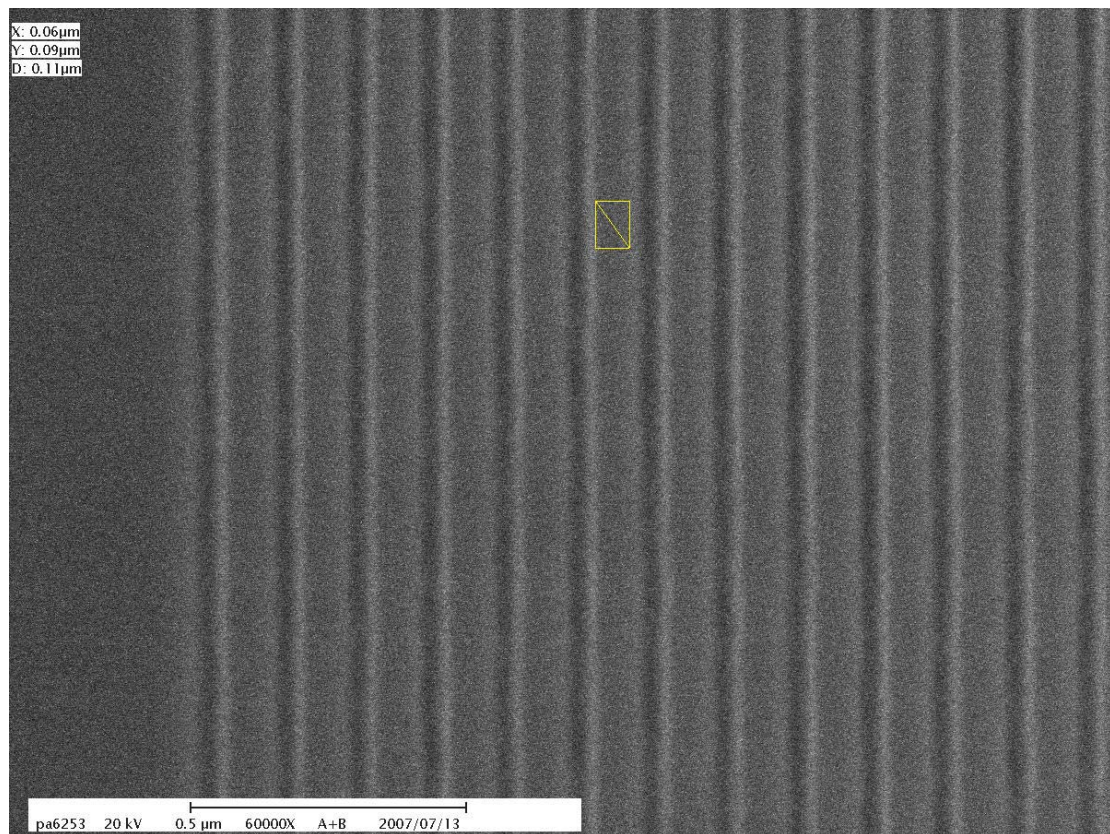


圖 2-8(a) SEM 所拍攝之光柵結構。此圖為正視圖，線寬 60 nm、週期 130 nm 之樣品光柵。

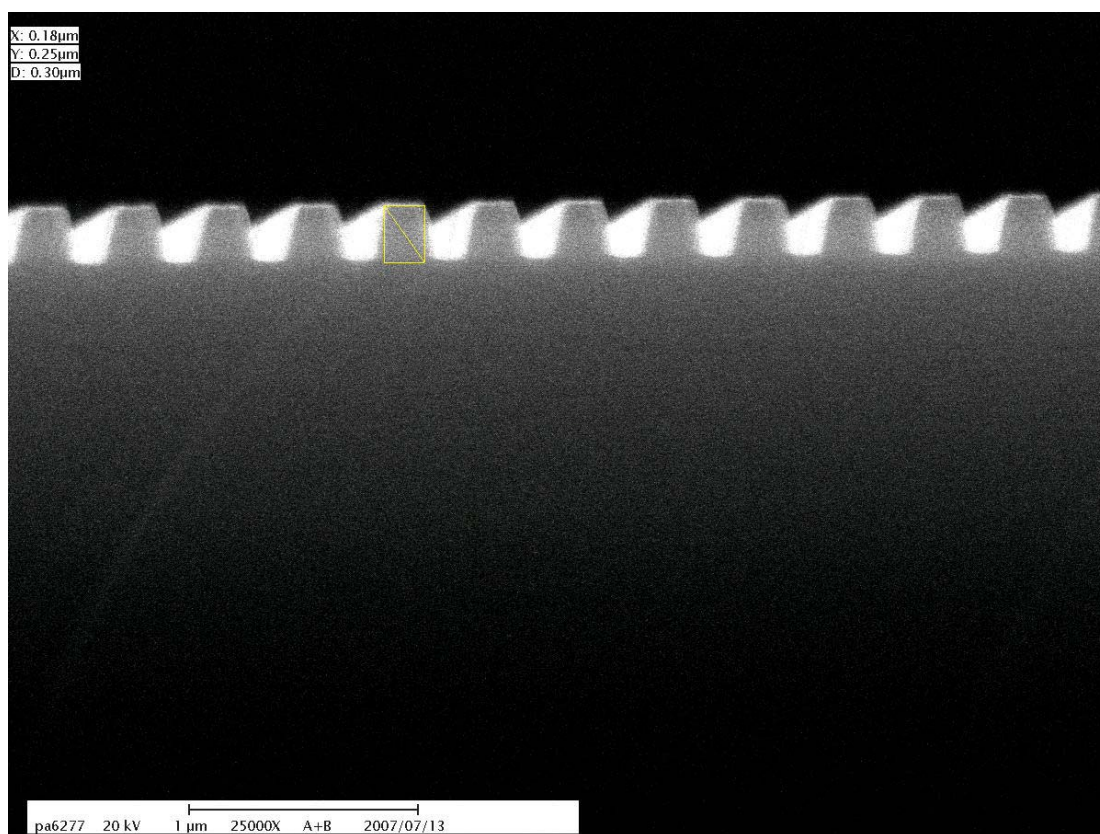


圖 2-8(b) SEM 所拍攝之光柵結構。圖為剖面側視圖，此為線寬 180 nm、週期 400 nm、高度 250 nm 之樣品光柵。

2.3.2 拉曼量測

此實驗所使用的拉曼光譜量測儀器為 JOBIN YVON-SPEX 公司之 T 64000 型光譜儀，CCD detector 為 JOBIN YVON 公司所生產的 CCD 3000，外部光路為 OLYMPUS 的 BX 41 微光路。

本實驗的量測分為兩個部分。第一部份為矽光柵結構之拉曼散射訊號，第二部分為利用鍍銀之光柵結構增強稀薄分子溶液之量測。

在此兩個不同之量測實驗中，拉曼量測中，所使用的參數：數值孔徑(N.A.)為 0.9，物鏡倍率為 100 倍，使用光柵為 1800 條 / 1 mm，狹縫寬度(slit width)為

300 μm ，雷射光源為 Nd-YAG 雷射，波長為 532 nm 綠光雷射，光束直徑為 1 μm 。

唯一不同的是，在第一部份矽光柵結構之拉曼散射訊號量測中，雷射使用之功率為 200 mW。而在第二部分鍍銀之光柵結構增強稀薄分子溶液之量中，雷射的使用功率為 300mW。

下圖 2-9，2-10 分別為討論之第一部份與第二部分之拉曼量測示意圖。

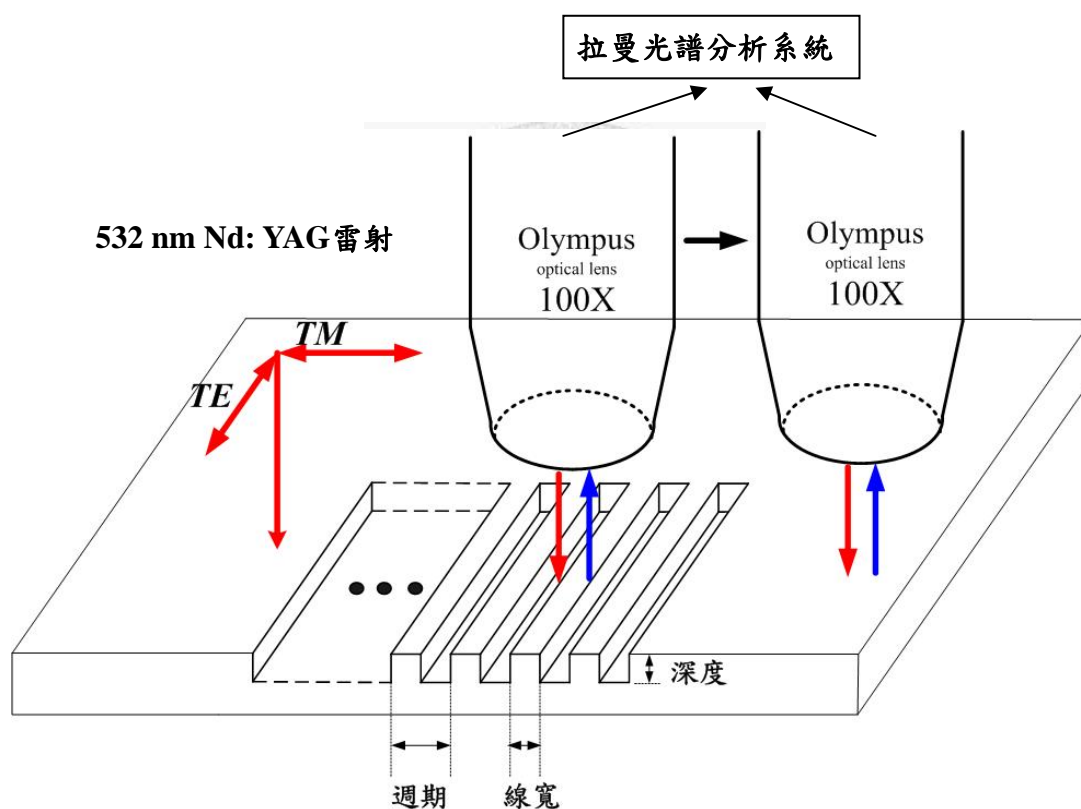


圖 2-9 量測矽光柵結構之增強拉曼散射實驗。

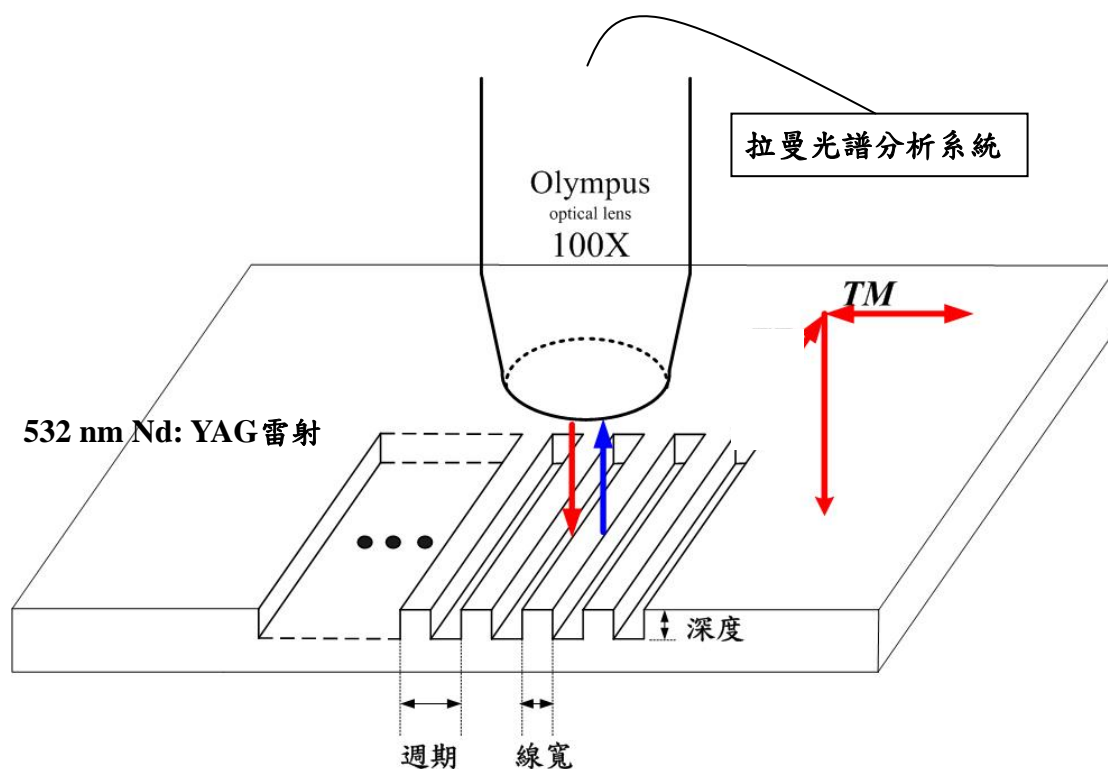


圖 2-10 鍍銀奈米光柵用以增強極稀薄濃度分子拉曼訊號實驗示意圖。

本實驗所定義的 TM 模態為入射光雷射電場偏振方向與光柵線條垂直，如圖所示，而 TE 模態為入射光雷射電場偏振方向平行光柵線條方向。實驗中，雷射與散射光皆為正向入射與正向收光，第一部份的量測分為 TE 與 TM 模態，第二部分只針對增強效果較強的 TM 模態進行量測。

實驗數據經由拉曼光譜儀量測到訊號，因此可以得到特定震動模態的峰值。在實驗分析中，此峰值的強度我們以積分 CCD 所接收到的訊號強度作為此實驗所定義的強度(Intensity)。另外為了尋求更準確的量測，實驗中除了量測標的的拉曼訊號外，會同時量測該樣品的基板強度作為歸一化(normalized)以消除光路上些許變化造成之影響。

在第一部份，量測時先在光柵部分聚焦後，量得矽 520cm^{-1} 模態的拉曼散射光強度 I_{si} ，再固定焦距量測周圍矽基板平面的 520cm^{-1} 模態 I_{ref} ，最後取歸一化(normalized)的強度為 $I_{nol.} = I_{si} / I_{ref}$ 。

在第二部分，量測時滴入待測分子溶液在鍍銀之光柵結構上，並聚焦在光柵表面，量得分子訊號 $I_{adenine}$ ，並同時得到基板訊號 I_{si} 做為參考強度，而得到的 $I_{nol.} = I_{adenine} / I_{si}$ 作為分子訊號的可靠依據。



第三章 結果分析與討論

本章中分別針對兩個主題進行討論，第一部份為矽奈米光柵的拉曼散射訊號研究，第二部分為奈米光柵增強稀薄濃度分子之拉曼訊號研究，因此 3.1 節為第一部份之討論，3.2 節為第二部分之討論。

如上一章所描述，此兩個量測實驗有部分之不同處，簡述如後：

在樣品結構上，第一部份的深度為 250 nm，且為矽光柵，沒有鍍上其他金屬，第二部分所使用的深度為 800 nm，但是光柵上蒸鍍一層 4 nm 之銀薄膜。在量測上，第一部份使用的雷射為 200 mW，積分時間 1 秒，切分別針對不同的偏振方向（定義為 TE 與 TM）進行量測，而第二部分的實驗使用之雷射功率為 300 mW，積分時間 90 秒，並且只針對增強效果較佳之 TM 模態進行量測。

3.1 矽奈米光柵的拉曼散射研究

本節將討論矽奈米光柵結構在不同的入射光偏振方向下，量測到的拉曼訊號強度(normalized intensity)與元件週期(period)、線寬(line width)等結構參數之關係圖，並分析關係圖中所看見的現象與趨勢，作為簡單的關係思考。特殊的是，我們的雷射光束直徑為 1 μm ，我們可看到的週期有限，因此特別定義一個參數為週期數(defined as # of period)，週期數等於光束直徑除以週期，即每一光束所能看到的週期數目。此參數也有助於我們在結果上的討論。

本實驗定義電場偏振方向垂直光柵的入射光稱為 TM 模態，而把由偏振方向平行光柵的入射光稱為 TE 模態。量測時先在光柵部分聚焦後，量得矽 520 cm^{-1} 模態（TO 模態）的拉曼散射光強度 I_{si} ，再固定焦距量測周圍矽基板平面的 520 cm^{-1} 模態 I_{ref} ，最後取歸一化(normalized)的強度為 $I_{nol.} = I_{si} / I_{ref}$ 。由於歸一化的強度才有意義，因此底下的討論將簡化歸一化強度為強度來討論。又我們所採用的基板為晶格方向[0, 0, 1]的矽基板，故其散射光與入射光之偏振方向無關。

3.1.1 TE 模態結果與討論

3.1.1-a 線寬影響之討論

下圖 3-1 為歸一化拉曼散射強度與線寬的關係，不同的符號代表不同之週期。我們可以觀察到，各個不同的週期，在變化線寬的同時，拉曼散射強度是呈現平緩的變化，因此，我們可以想像成不同的線寬所貢獻出的拉曼散射訊號強度接近。

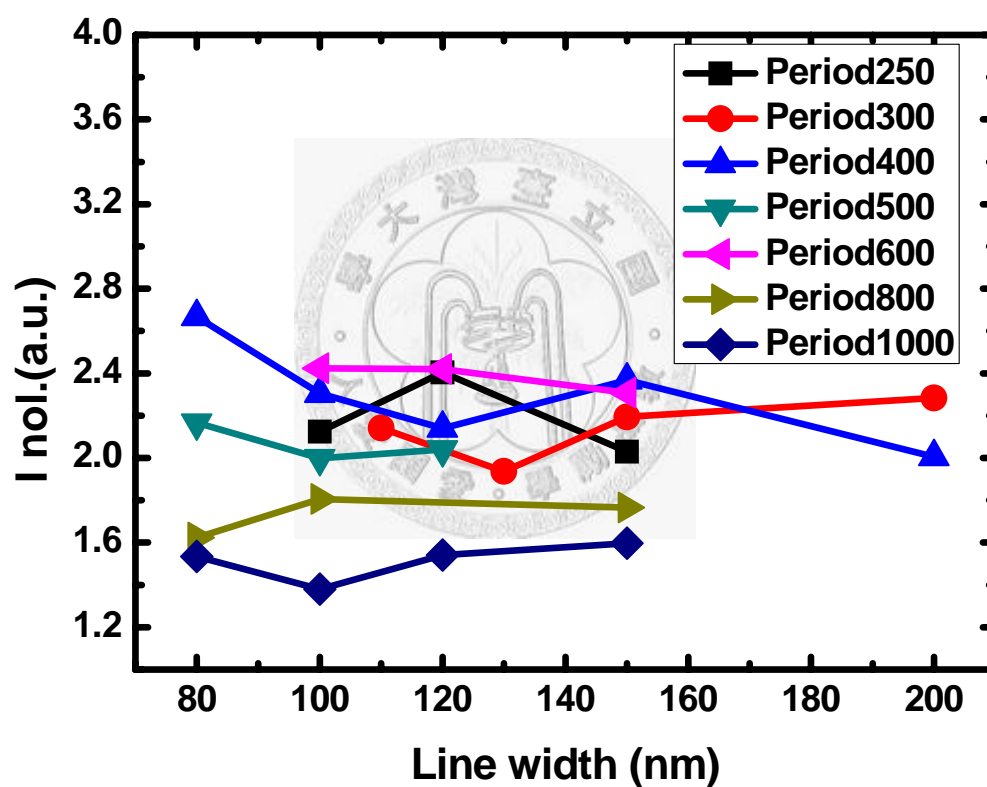


圖 3-1 TE 模態週期與歸一化拉曼散射強度之關係。

由於各個線寬在相同週期下所貢獻的拉曼散射強度有接近的趨勢，但能有高低起伏之差異，因此我們將圖做些變化：將縱軸所呈現的強度以強度除以線寬來表示。這意味著探討每一單位線寬所能貢獻之拉曼散射訊號之趨勢，如圖 3-2 所示，隨著線寬的變小，每一單位線寬所能貢獻的拉曼散射訊號越強，我們認為，這樣的結果並不來自線寬與正向入射光之直接激發拉曼散射訊號，而是在入射光進入光柵結構之後會產生側向之散射波分量，此散射波將會造成光柵側向壁之矽被激發出拉曼散射訊號，因此在改變光柵線寬時，強度上並無太大的變化。

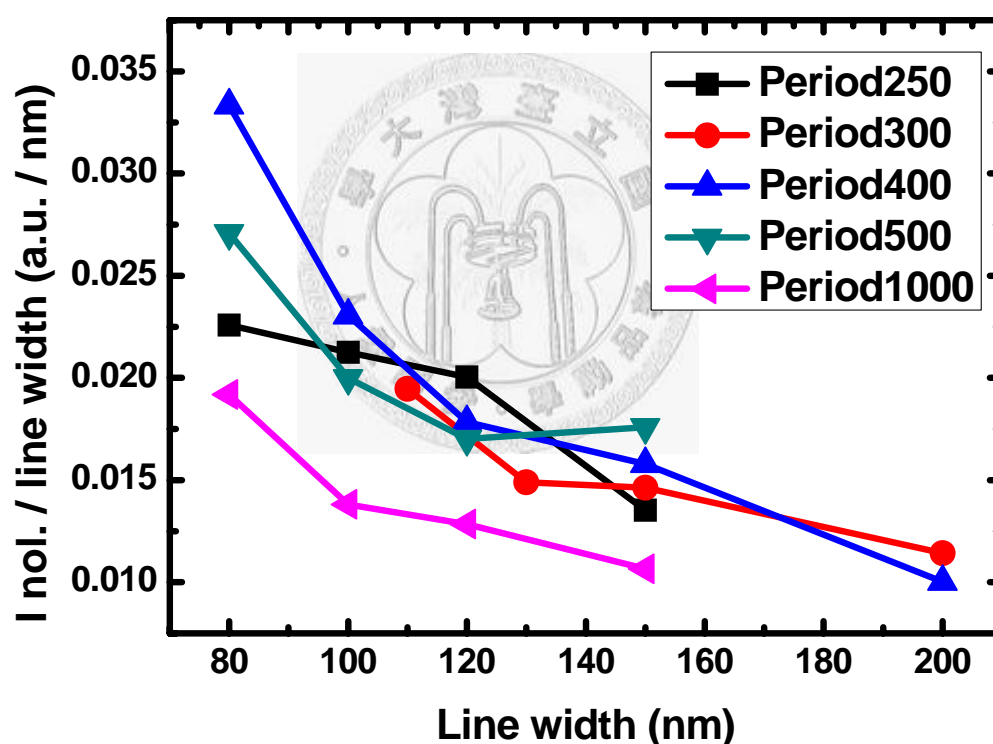


圖 3-2 TE 模態線寬對單位線寬之歸一化強度關係。圖中同一符號代表同一週期。

3.1.1-b 週期影響之討論

從週期之角度觀察，我們將圖 3-1 中縱軸的強度除以週期數，試著瞭解每一個週期(一個線寬加上一個狹縫)對於拉曼散射之貢獻，如圖 3-3 所示。由於每一種符號代表著同一種週期，因此每一曲線會同時的位移，但是有趣的是，位移之後的曲線，我們可以由圖觀察到，週期越大，強度除以週期數所對應的值越大。既然週期與強度除以週期數有一定關係，因此試著將週期作橫軸，將圖改變成如圖 3-4 所示。

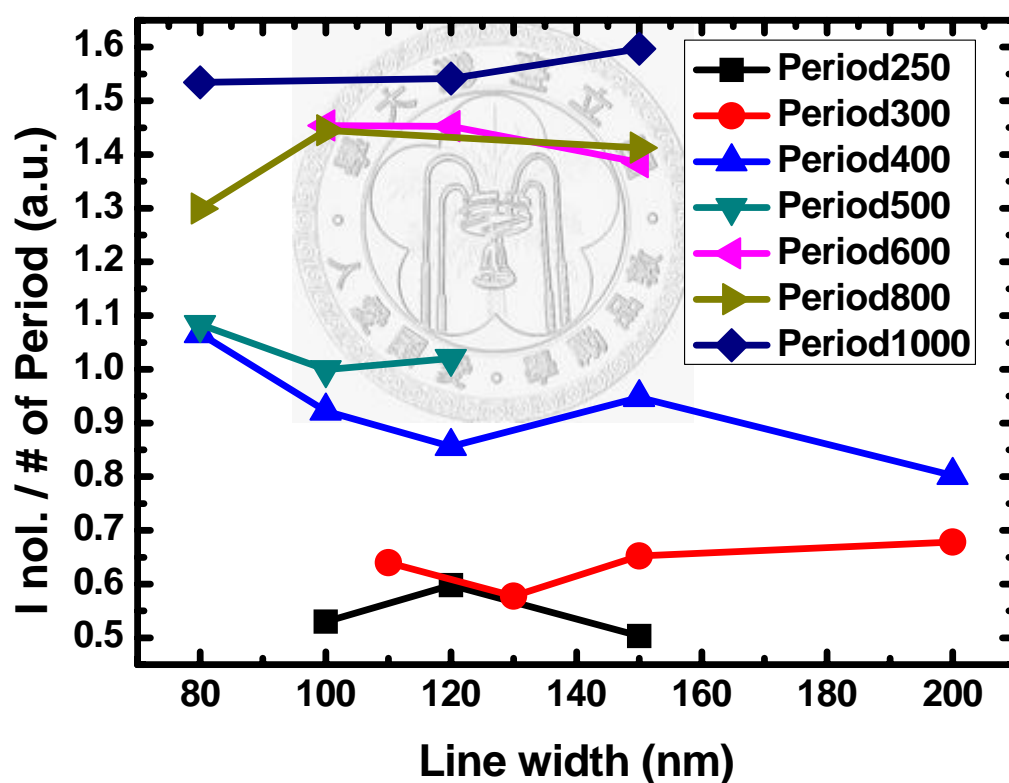


圖 3-3 TE 模態時，縱軸表示歸一化強度除以週期數目，橫軸為線寬。週期數目的定義為入射雷射光束下所看見之週期之數目。

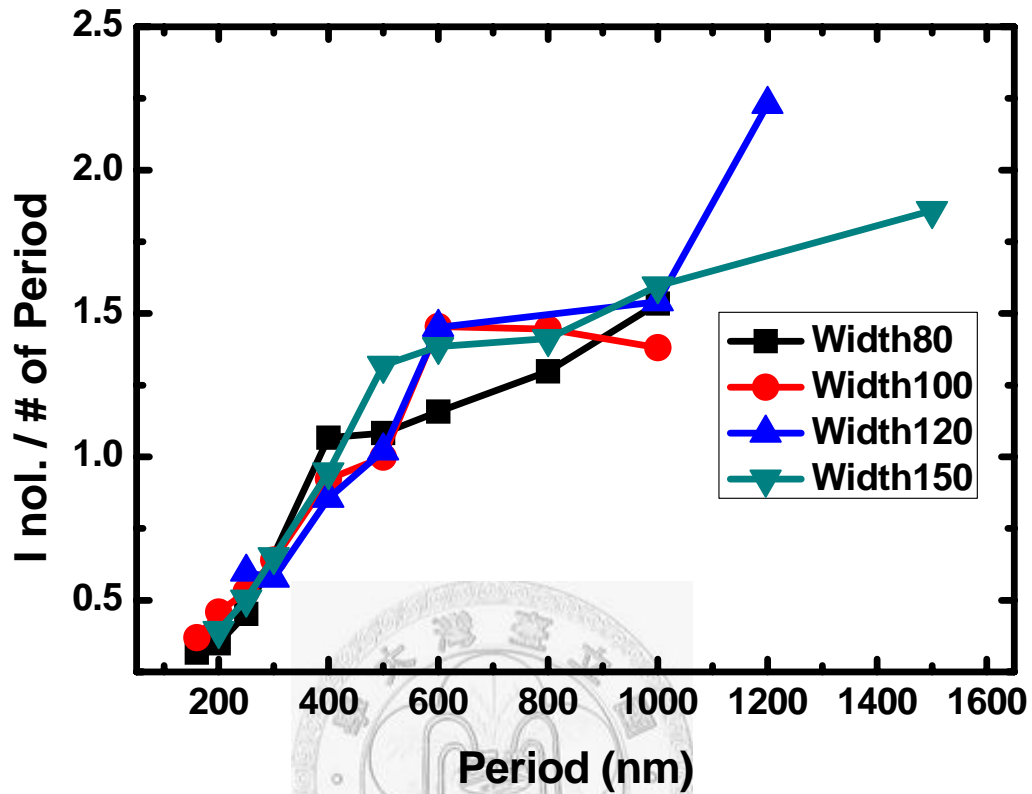


圖 3-4 TE 模態每一週期所貢獻之強度與週期之關係圖。

因此對於相同線寬，不同週期下，強度除以週期數所呈現的數據就會呈現有趣的趨勢，如圖 3-4，圖中每一符號代表同一種線寬之樣品。我們可以觀察到，對於強度除以週期數，越大的週期，即看見越少的週期，反而有較大的貢獻度。而在週期 400 nm 至 600 nm 之間似乎有轉折點。要注意的是，在週期 500 nm 以上的樣品中，入射雷射光束所見到的週期（線寬加上狹縫寬）只有 2 個以下，在這段曲線上，呈現較平緩的趨勢，亦即在光束見到少數週期時，量測到的單位週期數目的拉曼散射強度有彼此相似的情況。

回到基本的強度對週期關係圖，如圖 3-5，圖中相同的符號代表相同的線寬。我們可以由圖觀察到線寬 80 nm 與線寬 150 nm 的圖形在週期大約 400 nm 至 500 nm 時有稍明顯的峰值（定義此點的週期為 P_0 ），拉曼散射光的強度最大。而當週期逐漸增加，散射光強度則逐漸隨之減弱。大致上其他的線寬樣品(線寬 100 nm 與 120 nm)也有相同的趨勢，雖然沒有明顯的最高峰值。

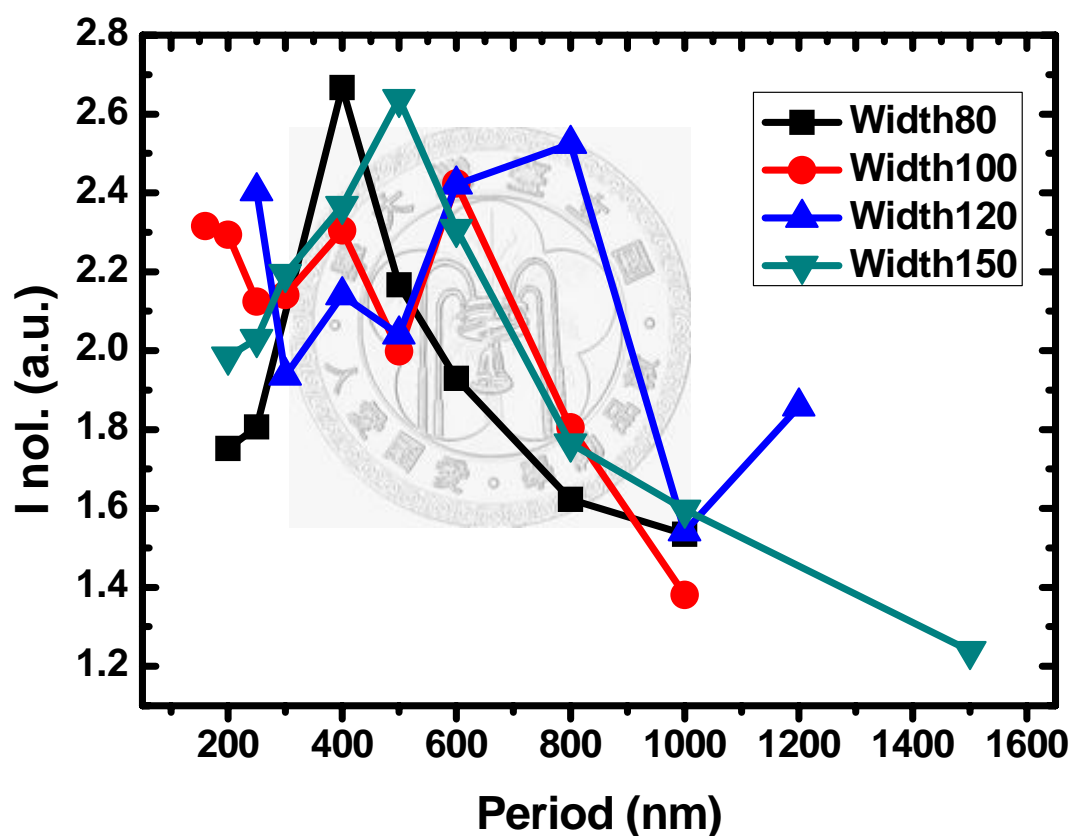


圖 3-5 TE 模態強度與週期之關係。

3.1.1-c 總結討論

總結以上矽光柵結構之 TE 模態拉曼散射之討論，在樣品設計上，線寬的大小對於矽光柵的拉曼訊號影響較小，而週期的變化影響拉曼散射訊號，最主要有一峰值的出現（為在週期為 P_0 時），因此在此高點會有較強的矽光柵拉曼訊號。特定的線寬與週期組合才能提供最強的拉曼散射訊號。

而討論各個參數對於強度的關係，我們可以發現，小的線寬對於矽光柵拉曼散射的貢獻與大線寬所貢獻的接近，因此我們認為是由於入射光進入光柵結構後，產生的橫向散射波，激發側向光柵壁面之矽拉曼散射光所致。

對於週期，雖然在某定值有最強的拉曼散射強度，但是針對單位週期所能貢獻的拉曼散射訊號而言，在比 P_0 大的週期呈現平緩趨勢，而在比 P_0 小的週期成急遽下降的趨勢。我們認為在大週期時，入射光對於量測之強度與所見到的週期數目有關係，而小週期時，入射光會受限於小週期，而使得激發之拉曼散射訊號變得弱，並當週期變小時，量測到的拉曼散射訊號隨之變小。因此我們預測大週期與小週期分別有不同的機制。

3.1.2 TM 模態結果與討論

3.1.2.-a 線寬影響之討論

圖 3-6 為線寬與矽光柵拉曼散射歸一化強度的關係。TM 模態與 TE 模態相較起來複雜許多，且趨勢並不如 TE 模態來得平緩。週期 250 nm 的光柵增強效果很差，且與線寬沒有太大的關係；週期 300 nm、400 nm、與 800 nm 所量測到的歸一化強度與線寬成反比，另外週期 500 nm 與 600 nm 所量得的訊號與線寬成正比。而週期 400 nm 與 500 nm 的結構有較強的歸一化強度。

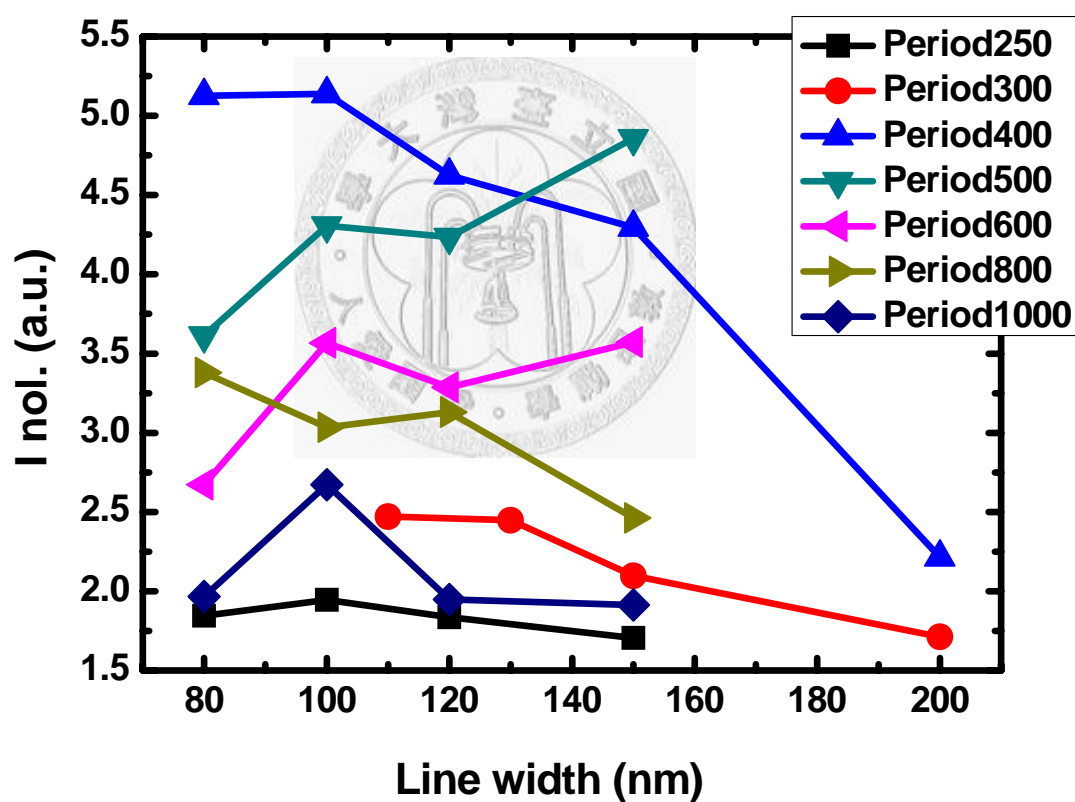


圖 3-6 TM 模態歸一化強度與線寬之關係。

若將歸一化強度除以線寬，再對線寬做圖，數學上來說是二次曲線圖，如圖 3-7 所示。意外的發現，同一週期不同線寬可以得到一近似直線的規律，也就是說，歸一化強度，對於線寬，有一二次關係式：

$$I_{\text{no.}} = -m \times w^2 + y$$

其中 $I_{\text{no.}}$ 表示歸一化強度， m 表示斜率， w 表示線寬， y 為常數。

我們同樣認為，入射光在進入光柵後，會產生橫向散射波，但是對於 TM 模態，橫向散射波會更強，因此會激發更強的拉曼散射訊號。

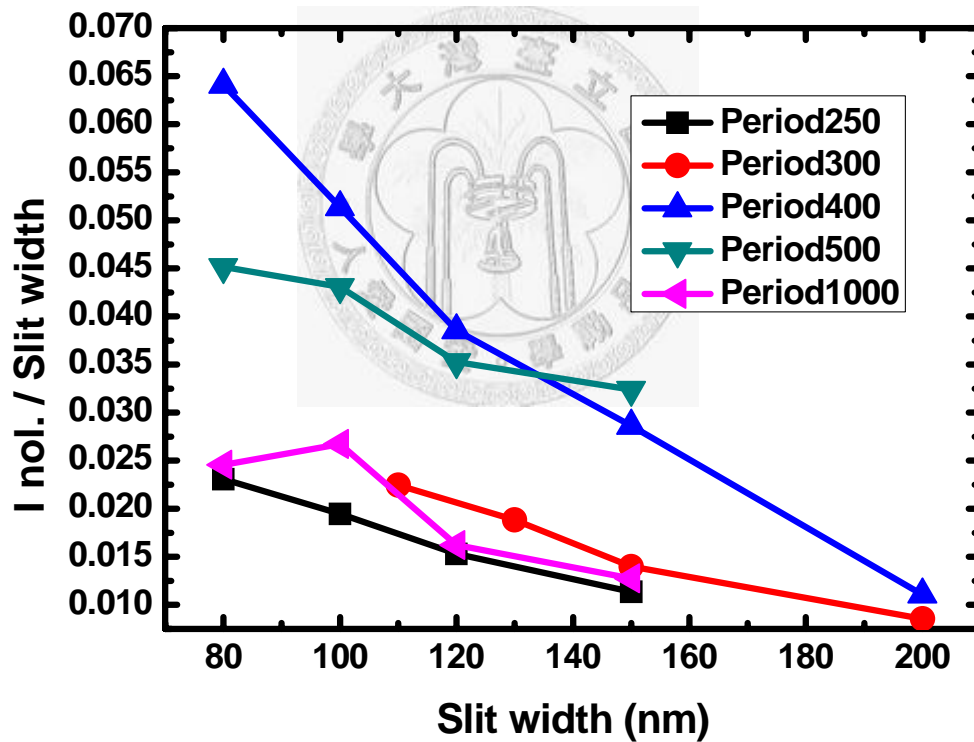


圖 3-7 TM 模態歸一化強度與線寬之二次曲線圖。

3.1.2.-b 週期影響之討論

圖 3-8 為週期對拉曼散射強度之影響。我們可以發現，在 400 nm 週期時，小線寬 80 nm、100 nm、120 nm 有最強的拉曼散射訊號，而線寬 150 nm 的樣品在附近的 500nm 週期有最強的訊號，相信這樣的結果對於設計元件來說是很有幫助的。

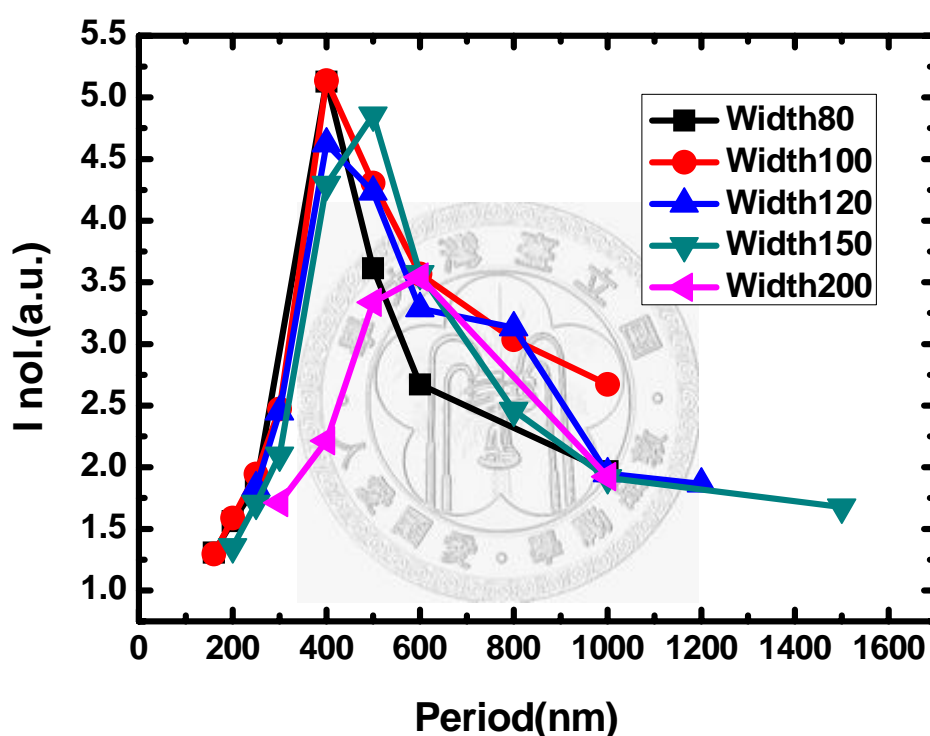


圖 3-8 TM 模態週期對拉曼散射強度之影響。

圖 3-8 的結果，我們可以見到兩側的趨勢會接近於 1，我們解釋為當週期極大或是極小時，可以接近為一平面，因此得到的訊號將與平面矽的拉曼訊號無異。

在峰值的地方，小線寬的峰值在 400 nm，大線寬的峰值在 500 nm-600 nm。

參考圖 3-9，縱軸為歸一化強度除以入射雷射光束所能見到之週期數目，橫軸為週期。我們可以觀察到在週期 400 nm-500 nm 左邊的趨勢是迅速下滑的，而右邊的趨勢是較平緩的。我們可以觀察到，相同於 TE 模態，對於強度除以週期數，越大的週期，即看見越少的週期，反而有較大的貢獻度。而在週期 400 nm 附近有轉折點。仍要注意的是，週期大於 500 nm 的樣品中，入射雷射光束所見到的週期(線寬加上狹縫寬)只有 2 個以下，在這段曲線上，呈現較平緩的趨勢，亦即在光束見到少數週期時，量測到的單位週期數目的拉曼散射強度有彼此相似的情況。在圖 3-9 所見得趨勢較 TE 模態來得更明顯。

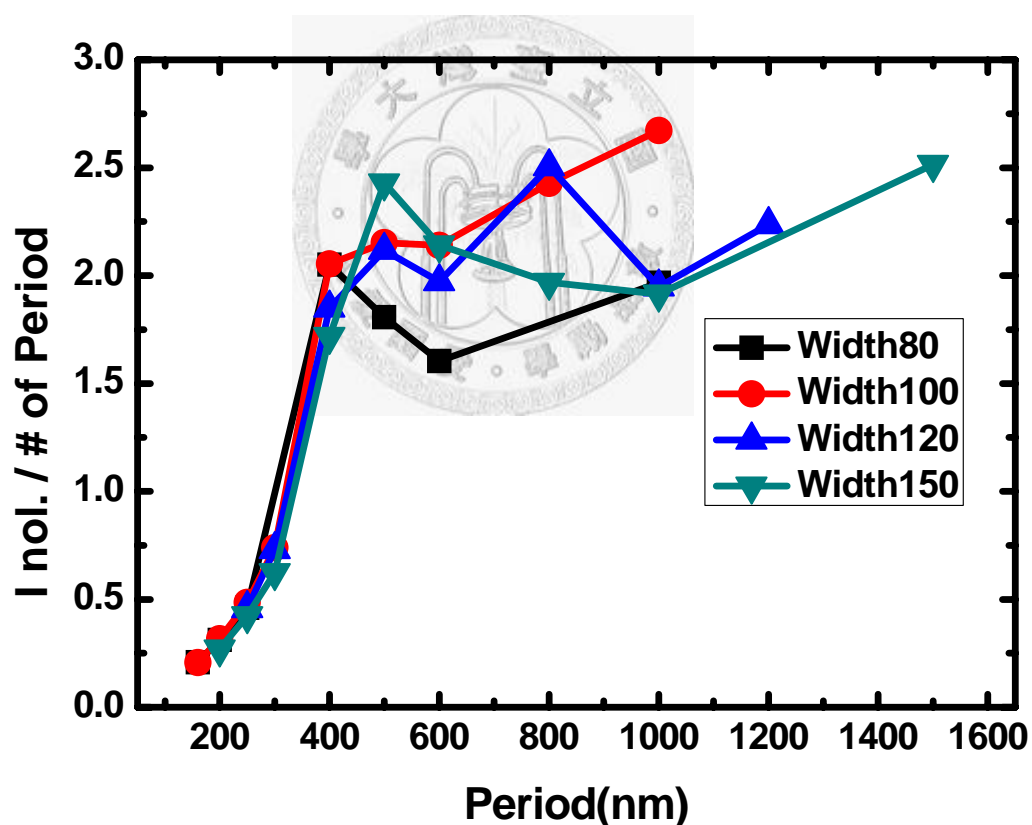


圖 3-9TM 模態下，縱軸為歸一化強度除以入射雷射光束所能見到之週期數目，橫軸為週期。

3.1.2.-c 總結討論

TM 模態中，對於設計而言，線寬大小與歸一化拉曼強度沒有特別趨勢之關係，但週期與歸一化拉曼強度的關係特別密切，對於一線寬而言，特定週期（如前節所定義，簡稱為 P_0 ）會有特別強大的拉曼散射訊號。

線寬對於歸一化之拉曼訊號強度有類似二次曲線之關係，當線寬越大，其單位線寬在拉曼散射訊號之貢獻越少。而對於單位週期所能貢獻的拉曼散射訊號，週期越大，貢獻度越大，大至 P_0 後，趨勢變得緩慢。

因此，在週期由大變小至 P_0 時，必然有些機制會變得明顯，而使得訊號變強，當週期由 P_0 變小之後，訊號會急速變弱，此點應該有另一強大的機制主導。

3.1.3 總結

以設計而言，在 TE 與 TM 模態中，我們可以發現，線寬對於拉曼強度的貢獻並不比週期來得顯著，亦即週期對於強度的影響非常明顯，因此在設計上週期對於元件而言，是個非常重要的參數。如圖 3-10，圖中縱軸表示 TM 模態的強度除以 TE 模態的強度，橫軸為週期。由圖中我們可以觀察到，相除之後的強度，TM 模態的效應比 TE 模態更大。

在圖 3-10 中，在相對大與相對小之週期，TM 與 TE 強度之相除會小於 1，代表 TE 在這兩處有較強的拉曼訊號。而慢慢地向 P_0 改變週期，在某些週期時 TM 訊號會與 TE 相同，看起來似乎沒有了偏振的效果。若由此觀點出發，我們認為應該分為大週期與小週期討論。

在大週期的情況下，週期慢慢縮小至 P_0 ，雖然強度變大，但是對於單位週期所提供的強度並沒有太大的變化，參考圖 3-4 與圖 3-9，因此偏振方向所影響

的並不那麼大，最主要是週期數的增加。當週期慢慢小的一個程度時，TM 偏振的影響變得很大，如圖 3-10，直到到達峰值時的週期。這時 TM 模態的影響變得比 TE 模態的影響大得多。

然而在週期小的情況變得複雜，如圖 3-10 我們依然可以看到當週期由 P_0 慢慢的變小，縱軸的強度會趨近變小，甚至小於 1，但這部分的機制可能更複雜，因此我們還需設計更多的實驗去研究。

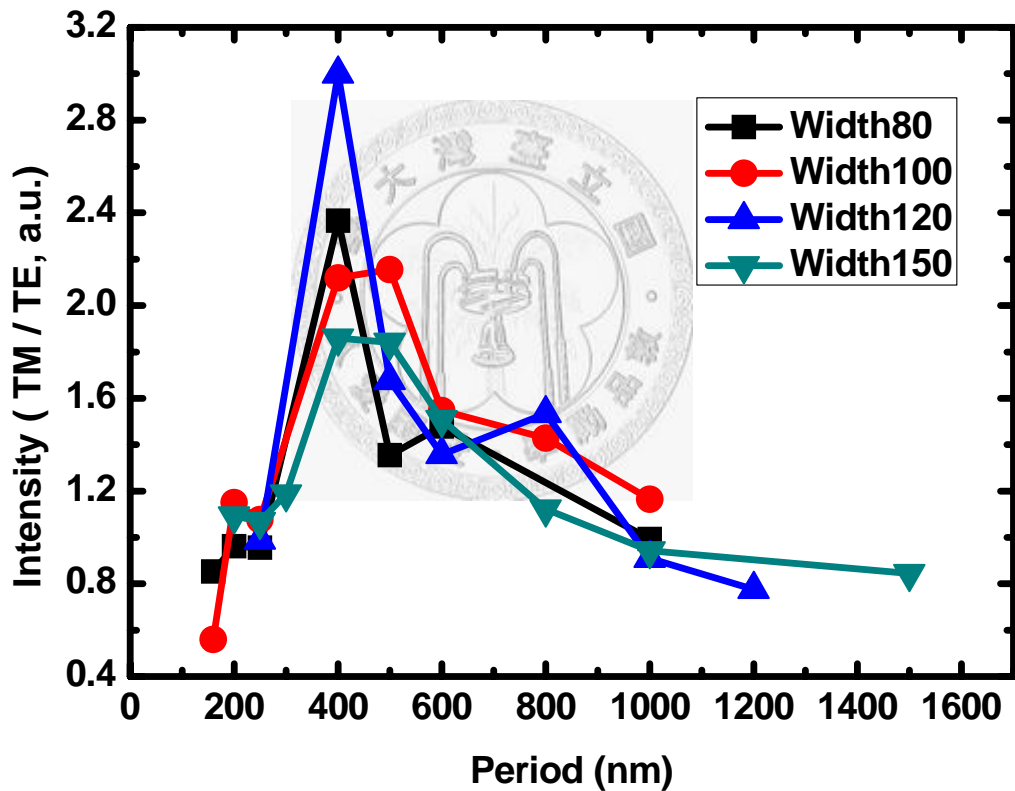


圖 3-10 TM 模態與 TE 模態之強度對週期之比較。縱軸為 TM 模態下的強度除上 TE 模態下的拉曼散射強度，橫軸為週期。

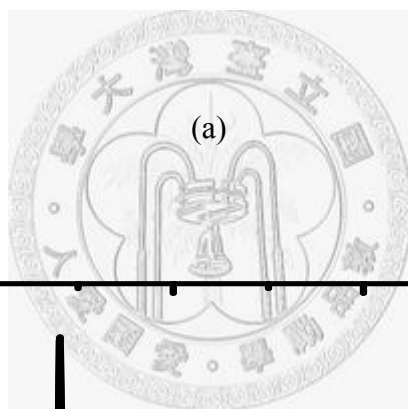
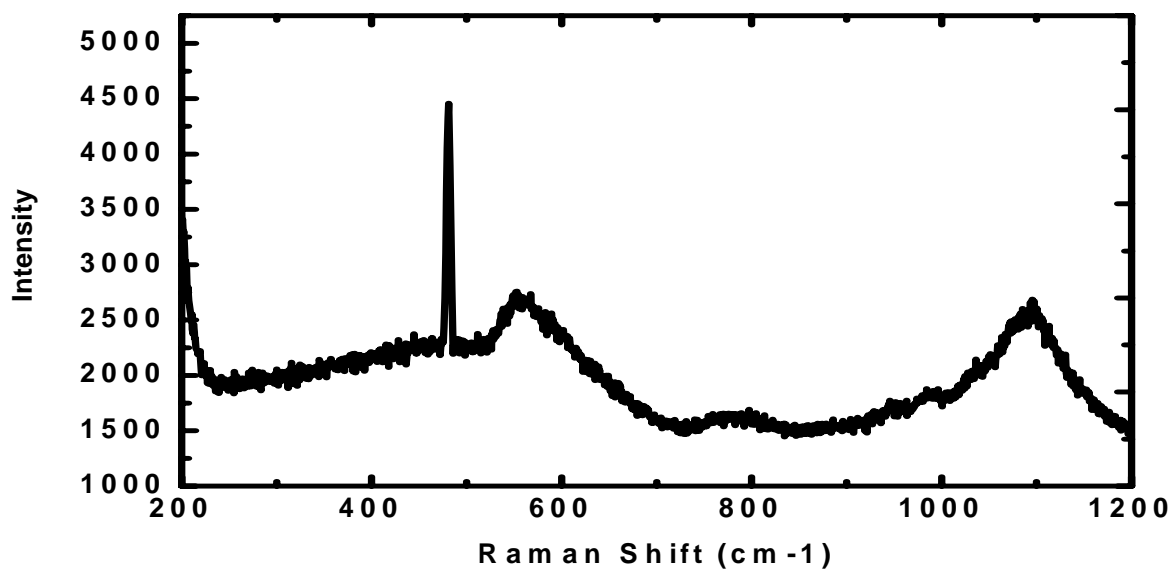
3.2 奈米光柵增強稀薄濃度分子之拉曼訊號研究

3.2.1 增強拉曼效應

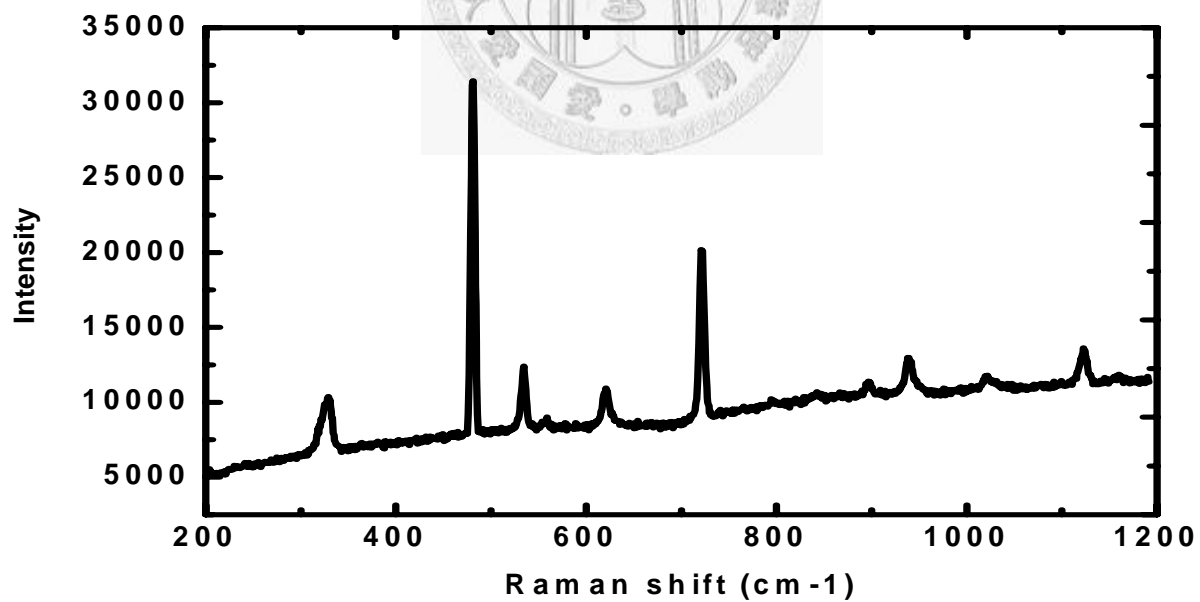
此章節的實驗，與第一部份之結構深度 250 nm 不同，第二部分樣品之結構深度為 800 nm，且在矽光柵上鍍上一層 4 nm 的銀薄膜。而量測實驗也有不同，本章節的實驗是利用上述的鍍銀之奈米光柵結構來增強極稀薄濃度分子之增強拉曼訊號。

金屬銀的選擇，最主要是許多文獻中提到銀有優越的增強(enhancement)效果，有增強效果的還有金、鉑等等，由於金的吸收頻譜在波長 500 nm 左右有吸收峰，與我們實驗所使用的 Nd:YAG 雷射的波長 532 nm 相近，因此不予考慮。

圖 3-11 為我們所使用的溶劑甲醇(methanol)與溶質腺嘌呤(adenine)之純質拉曼(Raman)光譜，其中圖 3-11-a 為純質甲醇的拉曼光譜，而圖 3-11-b 為純質腺嘌呤的拉曼光譜。在實驗的過程中希望能偵測到圖 3-11-b 中由紅線圈起來的譜線($\sim 722 \text{ cm}^{-1}$)藉以證明我們的方法可以用來作稀薄分子容易之光學檢測。而藉由圖 3-11 我們可以了解到整個溶液在這個待測譜線的位置上並沒有觀察到其他的模態存在。由於我們的銀光柵是製作於矽的基板之上，因此，我們將同時量測到的 Si 520 cm^{-1} 譜線作為參考譜線(reference)，自此而下本章節之中所討論的譜線強度皆為歸一化強度。



(a)



(b)

圖 3-11 上圖(a)為甲醇之拉曼光譜，下圖(b)為 Adenine 之拉曼光譜。

Giese, B.等人在文獻上提出關於 Adenine 分子之研究，如圖 3-12 所示，(a) 圖為理論值，(b)圖為實驗值，在 720 cm^{-1} 左右有一個模態，也是我們用來識別增強訊號的模態。Giese, B.等人認為， 720 cm^{-1} 的模態來源是因為 ring breath whole molecule 所造成的，此震動(vibration)模態的示意圖如圖 3-13 所示。

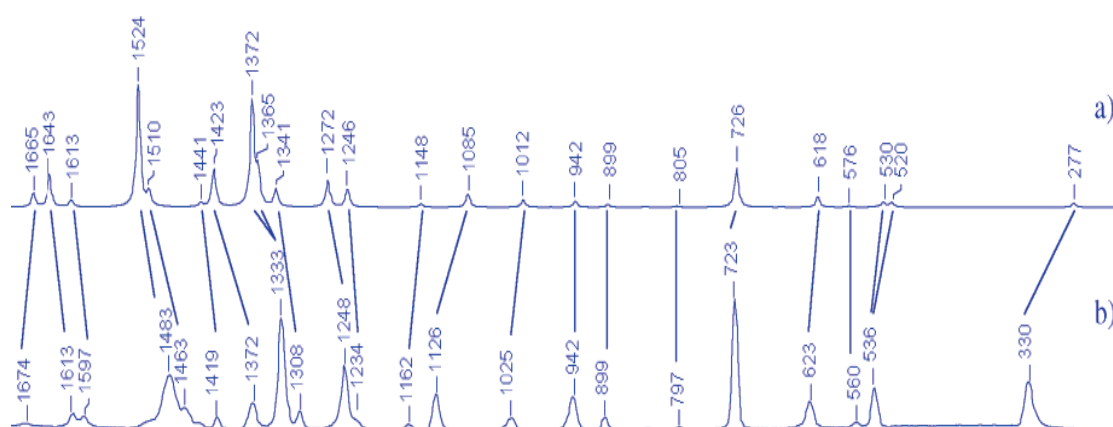


圖 3-12 Adenine 分子的各個模態之理論與實驗值[25]。

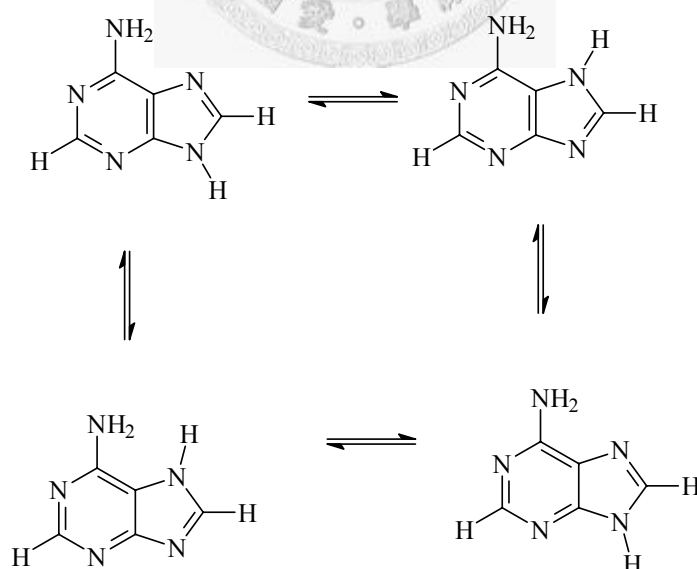
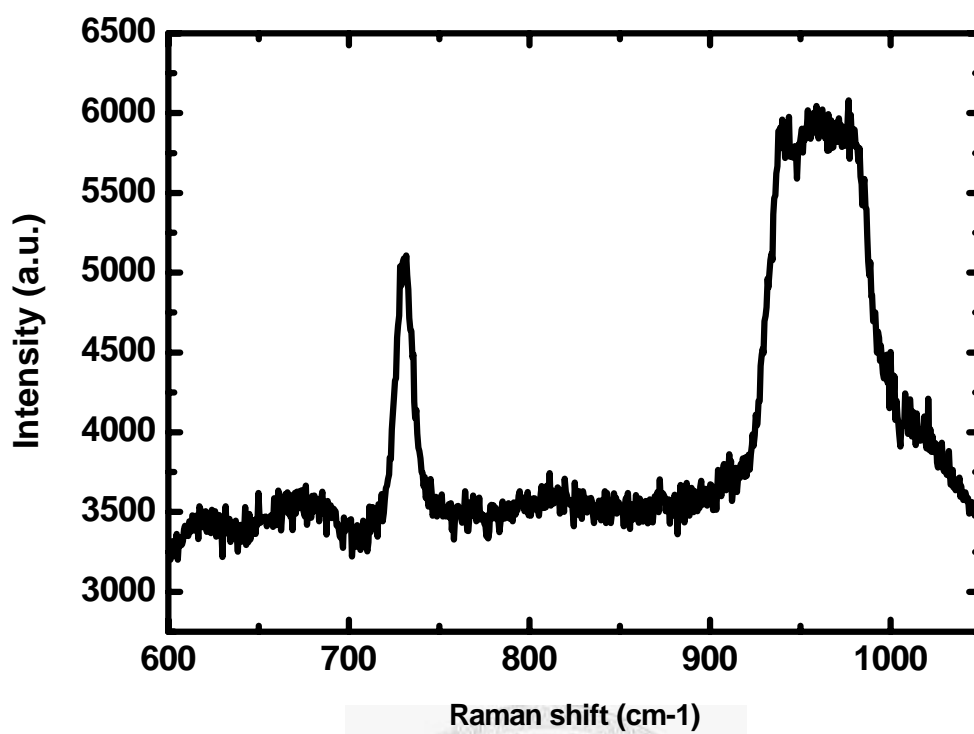


圖 3-13 Adenine 的 ring breath whole molecule 之震動模態示意圖。

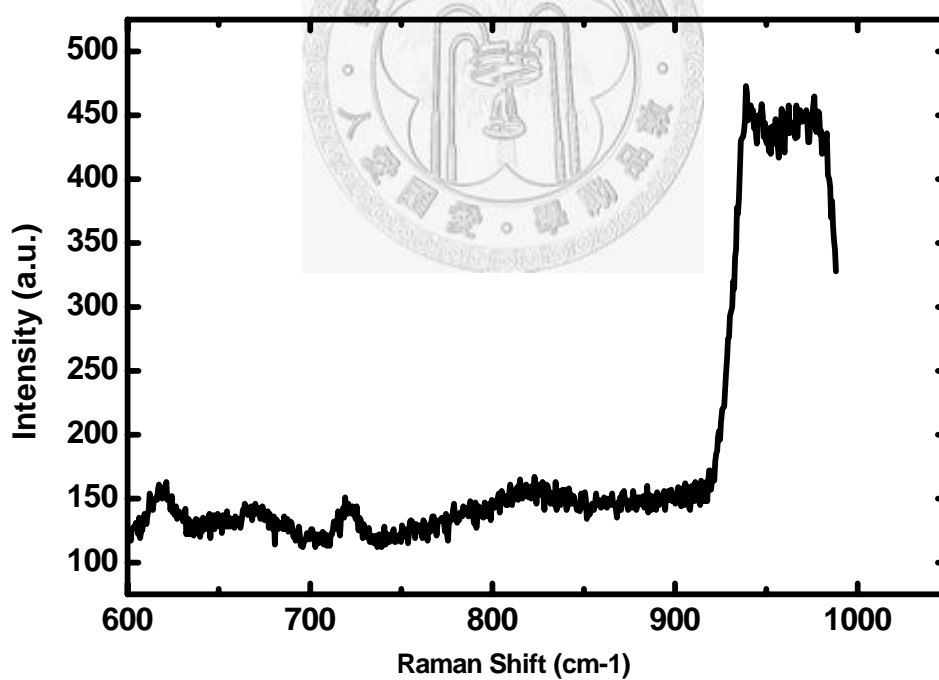
對於此模態的說法還有很多，在此非為本研究之重點，故僅做為參考。

首先，我們所使用的實驗方法的效果必然是所應該關心的第一個問題。圖 3-14 的兩個光譜圖分別是：圖 3-14-a 為在我們所設計的實驗架構之下針對溶液濃度為 0.1 pg/c.c.的拉曼光譜以及圖 3-14-b 為光滑平面矽基板上針對溶液濃度為 1 mg/c.c.所量測到的的拉曼光譜；其中處於光譜右方類似於「 Γ 」的譜線來自於日光燈。很明顯地，前者待測溶液的散射光強度要比後者之強上許多。不僅如此，圖 3-14(a)的濃度只有圖 3-14(b)的十個數量級分之一，這是非常驚人的成果。顯然當溶液濃度改變時，我們的實驗會使得待測溶液的散射光強度減弱的速度不若溶液濃度所降低的速度快。

為了更加清楚地表示這件事情，我們可以透過圖 3-15 來作圖了解。圖 3-15 表示的是在具有線寬 180 nm 以及週期 400 nm 結構的銀光柵上所量測到的待測模態散射光強度與分子溶液濃度之間的關係，其中分子濃度採用的是 g/c.c.。圖 3-15-a 的縱軸為待測譜線強度，而其橫軸則為分子溶液濃度的對數座標。我們可以看到當分子溶液濃度每更加稀薄一個數量級時，散射光強度並未隨之等速變弱如圖 3-15-a 之虛線所示。為了更加方便觀察起見，我們將待測譜線強度同樣取對數作為縱軸(圖 3-15-b)，並且作線性 fitting，由這條 fitting 直線所計算出來的斜率大約為 0.54 而不是 1，表示量測到的分子訊號減弱的程度比正常預期的慢，從這個觀點就可以知道我們的元件有一定的增強訊號效果。目前我們初步認為這條直線的斜率可以代表光柵結構對於增強散射光強度的能力。



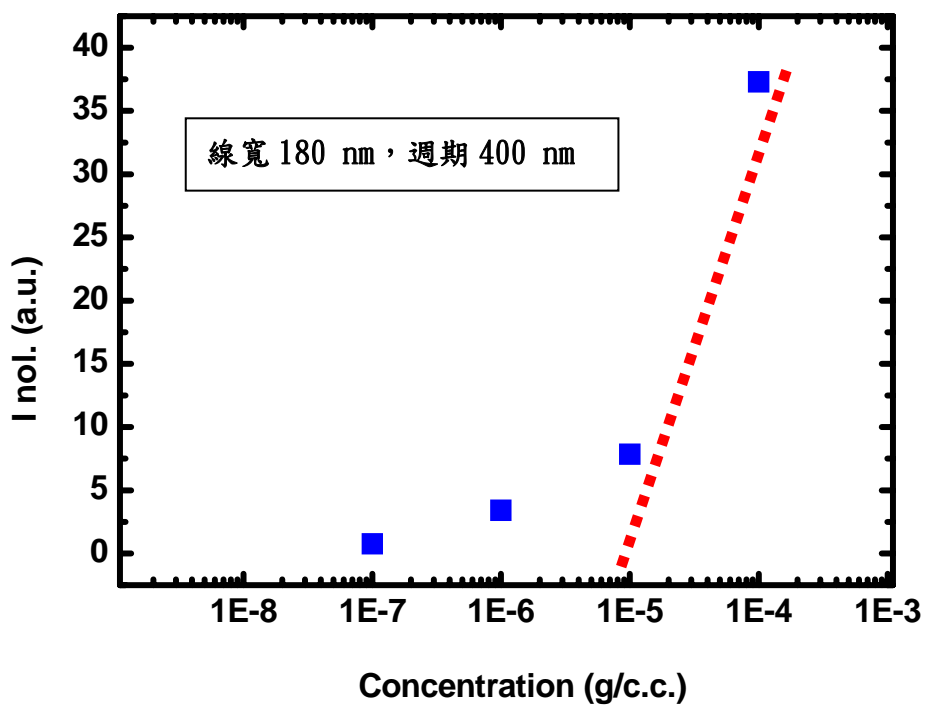
(a)



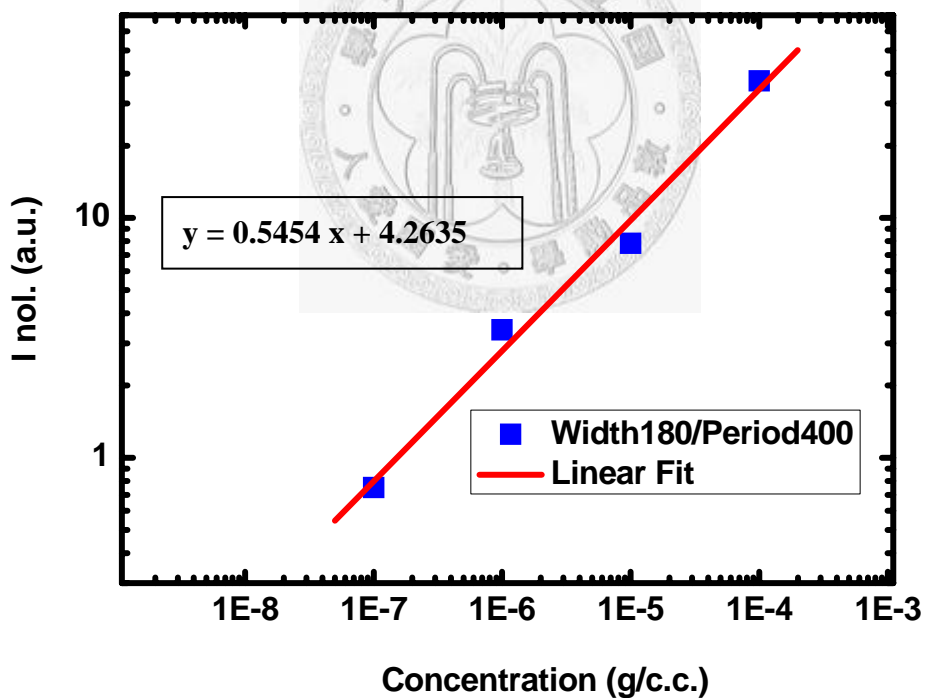
(b)

圖 3-14 增強拉曼現象。(a)為鍍銀光柵下之分子拉曼訊號，濃度為 0.1pg/c.c.，(b)

為一般情況下所量測之分子拉曼訊號，濃度為 1mg/c.c.。



(a)



(b)

圖 3-15 線寬 180 nm 以及週期 400 nm 結構的銀光柵所量測到的待測模態散射光強度與分子溶液濃度之間的關係，其中分子濃度採用的是 g/c.c.。(a)的強度為線性座標，(b)中的強度為對數座標。

下圖 3-16 顯示三種樣品在各個濃度所量到的強度，圖(a)的縱軸為量測到的強度，圖(b)為將縱軸座標取對數後的情形。由上圖可以看見線寬 140 nm，週期 600 nm 的樣品(●)增強效果最佳，其次為線寬 100 nm，週期 800 nm(■)，再者為線寬 200 nm，週期 1000 nm(▲)。取對數之後的縱軸，圖形很明顯為一線性趨勢，各樣品之方程式可以估算為

W140P600(●)：

$$y = 0.33853 x + 3.55635$$

W200P1000(▲)：

$$y = 0.946367 x + 5.7529$$

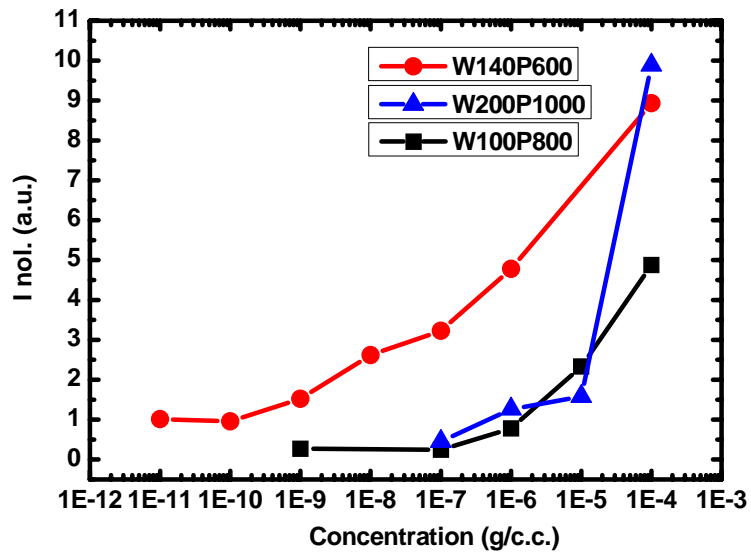
W100P800(■)：

$$y = 0.62608 x + 3.77322$$

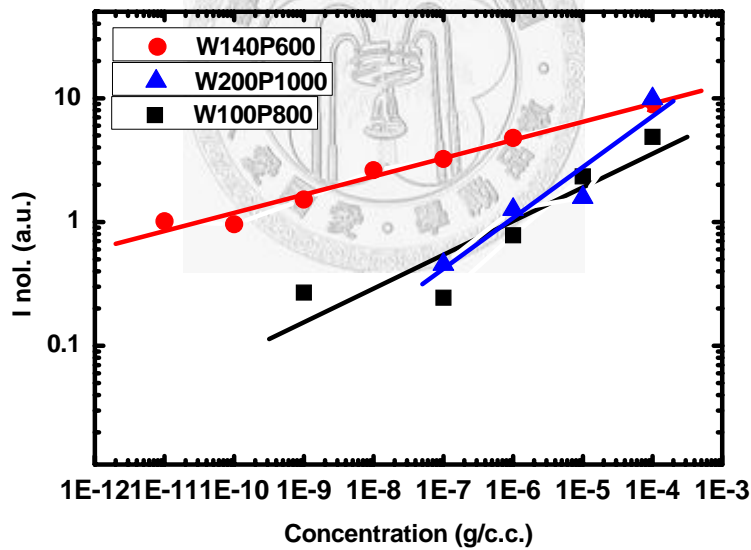


其中 y 代表取過對數後的強度，x 代表取過對數後的濃度。

可以發現增強效果最佳的為 W140P600(●)，其斜率 0.33853 也是最低的，而 W200P1000(▲)的效果最差，斜率為 0.946367，接近於 1。



(a)



(b)

圖 3-16 (a)為 3 個樣品所量測之強度對濃度之關係，(b)為(a)橫軸取對數座標後之作圖。由(b)圖知，(●)線寬 140 nm，週期 600 nm，斜率 0.33853 增強效果最佳，其次(■)線寬 100 nm，週期 800 nm，斜率 0.62608，再者為(▲)線寬 200nm，週期 1000nm，斜率 0.946367。

3.2.2 最稀薄濃度之量測

根據實驗，每種樣品能夠量測到的最低濃度皆不相同，強弱亦有差異，圖 3-17 顯示目前所量測到的樣品所能偵測到的最低濃度圖，縱軸為該樣品所能量測之最低濃度，橫軸為週期，相同的符號代表相同的線寬。

大致上我們可以觀察到線寬 120 nm 與 150 nm 都有不錯的效果，但是對於線寬 100 nm 與線寬 200 nm 而言，除了線寬 100 nm 週期 400 nm 與線寬 200 nm 週期 500 nm 之樣品有特別大的增強效果之外，其他週期的樣品的增強效果則不強。

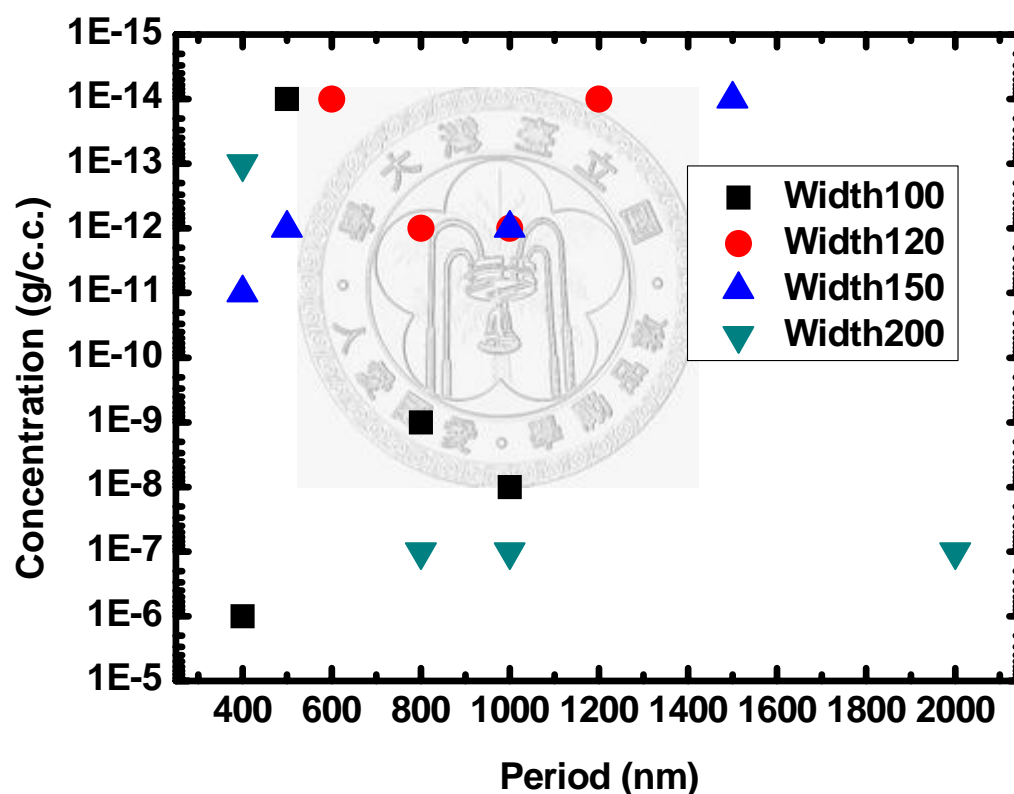


圖 3-17 最低可量測之濃度圖。縱軸為該樣品所能量測之最低濃度，橫軸為週期，相同的符號代表相同的線寬。

此次實驗得到的效果很好，最主要是我們的樣品元件可以放大訊號 10^{10} 倍的稀薄濃度分子溶液，超出原本所預期的結果。

但在設計實驗之初，原本認為 80 nm 以下的線寬會有越強的增強拉曼散射效果，再搭配特定週期會得到最強的增強效果，這也是出乎意料之外的，在線寬 120 nm 到 150 nm 之間有很好的增強效果，不過 200 nm 線寬的微弱增強效果卻是預期之中的結果。

實驗設計的週期的確是最難解決的問題，往往很多研究都與週期的變化有很大的關係，但是並沒有令大眾信服之證據能夠說明奈米光柵許多現象的成因，因此設計之初是以線寬比上週期的特定比例來製作元件。但在這個方面我們仍然沒有得到特別的趨勢與結論。

作為前驅研究，此次的結果尚可令人滿意，需要改進的地方仍然很多，期望後進能夠繼續深入的研究，相信將會有不錯的成果。

最後再與 3-1 節之結果(歸一化強度)與本節之結果(能量測之最低濃度)做一個比較，由於樣品深度不盡相同，且第二部分之樣品鍍了 4 nm 銀薄膜，因此機制更為複雜，在此只做為參考，故列表於附錄 1。我們可以發現能夠量測到較強強度之矽光柵，在相同線寬與週期的元件，未必可以量測到最低濃度，相同地，能夠量測到極低濃度之樣品元件也未必能夠在相同線寬與週期的矽光柵元件上量測到較強的矽拉曼散射訊號。

第四章 結論與未來展望

本論文中，我們針對元件的結構改變的參數為光柵之線寬與週期，實驗得知此兩參數對於拉曼增強的效應都有其影響。實驗結果共分成兩部分討論；第一部份的研究中，我們利用矽之奈米光柵結構增強矽基板之矽 TO 模態的拉曼散射訊號，而量測方式分成為 TE 模態與 TM 模態。我們未歸納出線寬的大小對於拉曼訊號有無特定之線性關係，但在 TM 模態量測時，拉曼散射強度對線寬的改變較 TE 模態時影響更大，我們認為，這是由於當入射光進入光柵後會有橫向散射波，激發光柵壁側向拉曼散射訊號，且 TM 模態的影響比 TE 模態大。關於週期的影響，對於 TE 模態與 TM 模態有稍許的不同，雖然在改變週期的情況下，無論是 TE 或是 TM 模態都有一特定週期(P_0)有最高峰值之拉曼散射訊號，但於程度來說，TM 模態無論大小或是起伏都比 TE 模態來的大。在週期較大時，TM 與 TE 模態的影響較為接近，但是越接近峰值的週期 P_0 時，TM 模態所產生的效應比 TE 模態高出許多。當週期持續變小時，TM 模態甚至變得比 TE 模態所產生的訊號更小。許多的物理意義仍有待解答，在此研究中只能用簡單的圖像說明。

第二部分是利用鍍銀之奈米光柵以增強極稀薄濃度之分子溶液之拉曼散射訊號。本次實驗獲得的最大成果即是我們能夠量測到比傳統之拉曼光譜量測方法所能檢測之濃度低 10 個數量級的濃度溶液。在能夠量測到最低濃度的樣品中，以線寬 120 nm 與 150 nm 的樣品所能量到的濃度為最低，約 10^{-13} 至 10^{-14} g/c.c.，而線寬增加或減少都無法再將可量測濃度往下推進，反而在量測上變得更弱。當週期變化時，強度與週期的關係非呈現一線性變化，預測若將週期參數範圍加大，才能更瞭解其趨勢。

利用光柵結構增強拉曼散射是一個前驅性的研究，許多原因我們仍然持續研究中，但是如此不錯的成果給了我們繼續研究的力量，未來我們希望能夠更明白其物理機制外，也希望能夠結合半導體製程製作出方便且精確性高之整合性光學

量測元件，並能做更多的應用。



參 考 文 獻

1. 林彥君, 奈米級探針編碼技術之研究. 國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文, 2004.
2. Harris and Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*. Dover Publications, 1989.
3. 王翠蓮, 表面增強拉曼光譜技術應用於單分子偵測及生物分子定量分析. 國立陽明大學醫學工程研究所碩士論文, 2005.
4. McCreery, R.L., *Raman Spectroscopy for chemical analysis*. New York : Wiley Interscience, 2000.
5. 張仕欣, 特殊結構金奈米材料. 國立中正大學化學研究所博士論文, 2000.
6. Campion, A. and P. Kambhampati, *Surface-enhanced Raman scattering*. *Chemical Society Reviews*, 1998. **27**(4): p. 241-250.
7. Vo-Dinh, T., *Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures*. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998. **17**(8-9): p. 557-582.
8. Felidj, N., et al., *Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering*. *Physical Review B*, 2002. **65**(7).
9. 周麟昌, 溶凝膠拉曼光譜研究暨 Benzoic Acid 及 Pyridine 溶液表面增強拉曼散射之分析. 逢甲大學光電物理研究所碩士論文, 2004.
10. J. A. Creighton, C.G.B., and M. G. Albrecht, *J. Chem., Soc., Faraday Trans.*, 1980. **2**(75): p. 790.
11. Baia, L., et al., *Gold films deposited over regular arrays of polystyrene nanospheres as highly effective SERS substrates from visible to NIR*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(47): p. 23982-23986.

12. Grimault, A.S., A. Vial, and M.L. De La Chapelle, *Modeling of regular gold nanostructures arrays for SERS applications using a 3D FDTD method*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. **84**(1-2): p. 111-115.
13. Kahl, M., et al., *Periodically structured metallic substrates for SERS*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1998. **51**(1-3): p. 285-291.
14. Felidj, N., et al., *Gold particle interaction in regular arrays probed by surface enhanced Raman scattering*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(15): p. 7141-7146.
15. M. Salerno, N.F.I., J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Near-field optical response of a two-dimensional grating of gold nanoparticles*, Phys. Rev. B, 2001. **63**: p. 165422.
16. Huffman, C.F.B.a.D.R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 1983.
17. Kerker, M., *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiations*. Academic, San Diego, 1969.
18. Volner, U.K.a.M., *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, New York, 1995.
19. Chemicals, Z.E., *Technical Report of ZEP 520A*. 2003. **Ver.1.01**.
20. 王湧鋒, 奈米直寫儀光學頭之奈米壓印製作方法的先導性研究. 國立臺灣大學應用力學研究所碩士論文, 2004.
21. 陳冠舟, 利用電子束微影製作奈米結構. 國立東華大學應用物理研究所碩士論文, 2005.
22. 陳彥儒, 電子束顯影技術與其應用在幫助在鍺量子點的成長. 國立台灣大學電子工程學研究所碩士論文, 2004.
23. Ichimura, T., et al., *Local enhancement of coherent anti-Stokes Raman*

- scattering by isolated gold nanoparticles.* Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34**(9): p. 651-654.
24. Watanabe, H., et al., *Tip-enhanced near-field Raman analysis of tip-pressurized adenine molecule.* Physical Review B, 2004. **69**(15).
25. Giese, B. and D. McNaughton, *Surface-enhanced Raman spectroscopic and density functional theory study of adenine adsorption to silver surfaces.* Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(1): p. 101-112.
26. Bertolucci, H.a., *Symmetry and Spectroscopy.* Dover Publications, 1989.



附 錄

附錄 1 樣品銀薄膜奈米光柵所能量測之最低濃度，與相同線寬週期之矽光柵結構所量得的矽 520cm-1 歸一化強度之對照列表。

線寬 (nm)	週期 (nm)	所能量測之最低濃度(g/c.c.)	矽光柵量測之歸一化強度(a.u.)
100	400	1E-6	5.137372772
100	500	1E-14	4.306142405
100	800	1E-9	3.033659918
100	1000	1E-8	2.672743101
120	600	1E-14	3.287464921
120	800	1E-12	3.130929804
120	1000	1E-12	1.947794686
120	12000	1E-14	1.863772258
150	400	1E-11	4.293956863
150	500	1E-12	4.857202648
150	1000	1E-12	1.913584444
150	1500	1E-14	1.677078606
200	400	1E-13	2.214553636
200	1000	1E-7	1.921684369

我們可以發現能夠量測到較強強度之矽光柵，在相同線寬與週期的元件，未必可以量測到最低濃度，相同地，能夠量測到極低濃度之樣品元件也未必能夠在相同線寬與週期的矽光柵元件上量測到較強的矽拉曼散射訊號。