

國立臺灣大學電機資訊學院生醫電子與資訊學研究所

碩士論文

Department of Electrical Engineering
College of Biomedical Electronics and Bioinformatics
National Taiwan University
Master Thesis

以銀光柵及金光柵

模擬與驗證拉曼增強效應



Simulation and Verification of Raman
Enhancement with Silver and Gold Grating

李承翰

Cheng-Han Lee

指導教授：管傑雄 博士

Advisor: Chieh-Hsiung Kuan, Ph.D.

中華民國 100 年 6 月

June, 2011

論文審定書

國立臺灣大學 (碩) 博士學位論文 口試委員會審定書

以銀光柵和金光柵模擬與驗證拉曼增強效應
Simulation and Verification Raman Enhancement with
Silver and Gold Grating

本論文係李承翰君 R98945045 在國立臺灣大學生醫電子與資訊學
研究所完成之碩士學位論文，於民國 100 年 6 月 18 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：

管傳雄

(指導教授)

孫允誠
田維誠

孫建文
林政廷

所長

賴希恩

1

6/18 7:50

I

誌謝

在研究所的兩年很快就過去了，碩一的修課加上學習製程儀器帶我進入了半導體的世界，由於大學是工程背景，所以中間過程花了很多時間適應及學習；碩二一開始很快就決定题目的方向要朝拉曼量測分析前進，但是過程跌跌撞撞，曾一度陷入有結果但無法繼續的窘境，不過最後還是撐過來了！在這兩年中，我認識了一起努力的夥伴以及開導解惑的學長們，是這些人讓我能過在最後畢業的關頭順利通過，我由衷的感激及感謝大家的鼎力幫助。

首先，我要謝謝我的指導教授管傑雄老師，老師總能在實驗遇到瓶頸時，適時的給予提醒以及理論上的支援，引導我往正確的方向前進。除了專業上的教導，老師也常常在實驗室開會中開導我們不同領域的道理，比如說：出社會後做人處世的學習比專業上的學習來的重要以及如何照顧自己的身體等，老師總有一套跟別人不一樣的理論，而且套用到日常生活中都相當受用，這讓我們實驗室的大家都受益匪淺。

接下來我要感謝博班的指導學長何恭竹何大人，他耐心的教我使用各種儀器，一次兩次三次不嫌煩的陪我這初入半導體界的菜鳥，在我真正敢自己操作儀器後，才放心的讓我自己操作，而且若實驗上遇到問題，和學長討論過後總能豁然開朗，最重要的一點，學長可以罩我很多地方(不能明講)。再來是李偕璋及蘇文生學長，他們是我理論的後盾，實驗結果不懂的無法解釋的，找他們一定能迎刃而解！最後是感謝一起努力的夥伴們，就是靠著這股力量一鼓作氣衝過口試的。實驗室的其他學長學弟們，謝謝你們陪伴我度過在 426 的時光，有你們真的很好耶！

最後要感謝家人以及女朋友，你們的陪伴一直是我最大的動力，我愛你們。

中文摘要

拉曼增強效應是目前理論上與研究上熱門的議題，並廣泛的被應用在各個領域，如生物上的蛋白質研究、醫藥領域的免疫檢測等，這都是因為拉曼增強效應具有快速且準確分析單分子的能力，也因此各種拉曼增強的技術不斷推陳出新，如表面增強拉曼效應、針尖拉曼增強效應等，但至目前為止，能夠將拉曼增強效應「量化」的研究尚無人能夠突破，即拉曼增強的倍數仍然無法定量。本篇論文的目的是透過實驗室新開發的光學模擬計算方法，並搭配合適的實驗環境及量測技巧，期望在拉曼量測下，可以得到訊號增強倍數量化的結果。

本實驗室光學計算方法主要針對週期性光柵結構做模擬，我們發現光柵會因其材質不同、線寬週期不同、深度不同或待測物之介電常數不同，而導致光柵周圍局部電磁場的分佈不一樣，透過模擬，我們找到一個能夠將能量放大的光柵環境，這個環境是設法將水這個物質引入光柵溝槽中，藉由水-介電常數大的特質，將垂直入射光柵的光侷限在水中，也就是說入射能量在水中會產生共振增強的現象，若待測物的分子存在水中，此分子即可得到訊號的放大，這個現象在論文本文中會詳細說明，而依據此模擬，我設計了拉曼即時(real-time)的量測方法來達成此模擬條件。在實驗過程中我們另外發現，在光柵表面有自組裝單層薄膜的產生對於拉曼訊號增強有一定的影響，因此，為驗證此現象，我分別在金光柵及銀光柵表面生成化合物，並加水覆蓋在其上，在此環境下做拉曼即時量測，我們確實得到了訊號增強的結果。在模擬和實驗的數據比較中，我們雖然無法精準預測實驗結果，但模擬和實驗兩者仍有一定的相依性存在。

關鍵詞：拉曼散射增強效應、週期性光柵、光學計算、共振、自組裝單層薄膜

英文摘要

Raman scattering enhancement has been a popular research topic and applied to various fields such as biological protein research and medical immune examination. Raman scattering have the character of rapidly and precisely analyzing molecular structure. Moreover, new techniques of Raman scattering have constantly been invented including surface-enhanced Raman scattering (SERS) and tip-enhanced Raman scattering (TERS) etc. However, there is no research dealing with quantifying the effect of Raman enhancement, that is to say that the enhancement of Raman signal cannot be quantitatively determined. Therefore, under proper experimental environment and gauging skills, the research aims to quantify the enhancement of Raman signal using our lab's newly developed Optical Computing Method.

The newly developed Optical Computing Method is to simulate periodic grating structure first. We found that grating due to their different materials, different line width period, depth, or different dielectric constant of measuring target, which lead to different local electromagnetic field distribution around grating. By simulating grating structure, we discover a grating environment which can enhance signal. Because of the large dielectric constant of water, making water into the trench of grating will restrict

the vertical incident light within the water. The incident energy will generate resonance in the water and thereby enhance signal. The more detailed phenomena are articulated in the thesis. Based on the simulation, I designed a real-time gauging method to create the simulated condition. During the experiment, I noticed that the self-assemble monolayer (SAM) on the surface of grating influences the effect of Raman enhancement. Therefore, I produced compound on the surface of golden grating and silver grating respectively and cover them by water. Doing the Raman real-time gauging in the aforementioned environment successfully generated the result of signal enhancement.

Key words : Raman scattering enhancement, grating, optical computing method, resonance, self-assemble monolayer

論文審定書	I
誌謝	II
中文摘要	III
英文摘要	IV
圖目錄	VIII
表目錄	XI
第一章 導論	1
1-1 前言	1
1-2 論文架構	2
第二章 基本原理介紹	3
2-1 光學模擬計算方法介紹	3
2-2 自組裝單層薄膜介紹	6
2-3 量測儀器及量測方法介紹	8
2-3-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)	8
2-3-2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopic, AFM)	9
2-3-3 聚焦離子束顯微 EDS 元素分析(Focused Ion Beam - Energy Dispersive Spectrometers)	10
2-3-4 拉曼光譜介紹(Raman Spectrum)	11
第三章 製程與量測方法介紹	13
3-1 晶片製作流程	13
3-1-1 基板清洗(Clean Wafer)	13
3-1-2 光阻塗佈(Spin coating)	14
3-1-3 電子束直寫(E-beam direct write)	15

3-1-4	顯影 (Develop)	16
3-1-5	反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching)製程	17
3-1-6	去光阻(PR-remove)	17
3-1-7	真空鍍膜(Evaporation)製程	18
3-2	樣品量測方法	19
3-2-1	純溶液定性量測方法	19
3-2-2	水溶液在晶片上量測方法	20
3-3	製備自組性單層薄膜	22
第四章	模擬結果與實驗結果討論	23
4-1	模擬計算模型分析	23
4-1-1	光柵能量分布的模擬結果	24
4-2	拉曼量測非固態材料實驗結果	26
4-3	拉曼量測實驗結果與模擬比較	30
4-3-1	拉曼即時量測(real-time)結果	30
4-3-2	發現自組性單層薄膜生成	32
4-3-3	自組性單層薄膜對拉曼訊號增強的影響	34
4-3-4	水、光柵、薄膜對拉曼訊號增強之影響	37
4-3-5	自組裝薄膜在銀光柵上之實驗與模擬比較	39
4-3-6	自組裝薄膜在金光柵上之實驗與模擬比較	42
第五章	結論	46
	參考文獻	47

圖目錄

圖 2-1	光學計算方法示意圖.....	4
圖 2-2	(a) FTIR 儀器實際圖 (b)量測示意圖.....	5
圖 2-3-1	掃描式電子顯微鏡原理.....	8
圖 2-3-2	原子力顯微鏡原理.....	9
圖 2-3-3	EDS 硬體示意圖.....	10
圖 2-3-4	T64000 光學系統.....	12
圖 3-2-1	壓克力基板剖面圖.....	19
圖 3-2-2	微流道示意圖.....	20
圖 3-2-3	即時量測示意圖.....	21
圖 4-1-1	光柵模擬設定圖.....	24
圖 4-1-2	具共振效果之模擬設定示義圖.....	25
圖 4-1-3	模擬之最佳化結果.....	25
圖 4-2-1	甲醇拉曼光譜.....	26
圖 4-2-2	乙醇拉曼光譜.....	27
圖 4-2-3	乙酸拉曼光譜.....	27
圖 4-2-4	乙腈拉曼光譜.....	28
圖 4-2-5	葡萄糖水溶液拉曼光譜.....	28
圖 4-3-1	銀光柵 AFM 圖.....	30
圖 4-3-2	醋酸量測光譜堆疊圖、即時強度圖.....	31
圖 4-3-3	化合物拉曼光譜圖.....	32
圖 4-3-4	化合物紅外線光譜圖.....	33
圖 4-3-5	醋酸訊號和增強訊號比較圖.....	33

圖 4-3-6 編號 1 光柵即時醋酸訊號強度圖.....	34
圖 4-3-7 編號 2 光柵即時醋酸訊號強度圖.....	34
圖 4-3-8 編號 3 光柵即時醋酸訊號強度圖.....	35
圖 4-3-9 編號 4 光柵即時醋酸訊號強度圖.....	35
圖 4-3-10 醋酸在光柵上等待時間與訊號增強關係圖.....	35
圖 4-3-11 醋酸在銀空地上等待時間與訊號增強關係圖.....	36
圖 4-3-12 去除自組裝薄膜之實驗比較圖.....	37
圖 4-3-13 去除自組裝薄膜之結果比較圖.....	37
圖 4-3-14 有自組裝薄膜之實驗比較圖.....	37
圖 4-3-15 有自組裝薄膜之結果比較圖.....	38
圖 4-3-16 加水之實驗比較圖.....	38
圖 4-3-17 加水之結果比較圖.....	38
圖 4-3-18 (a)自組裝薄膜在銀光柵 1 中的訊號 (b)利用水-能量共振效果得到 的薄膜增強訊號(c)光柵規格(d)實驗與模擬比較.....	39
圖 4-3-19 (a)自組裝薄膜在銀光柵 2 中的訊號 (b)利用水-能量共振效果得到 的薄膜增強訊號(c)光柵規格(d)實驗與模擬比較.....	40
圖 4-3-20 Cytosine-SH.....	42
圖 4-3-21 溶液訊號和薄膜增強訊號比較圖.....	42
圖 4-3-22 去除自組裝薄膜之實驗比較圖.....	43
圖 4-3-23 去除自組裝薄膜之結果比較圖.....	43
圖 4-3-24 有自組裝薄膜之實驗比較圖.....	43
圖 4-3-25 有自組裝薄膜之結果比較圖.....	43
圖 4-3-26 加水之實驗比較圖.....	44

圖 4-3-27 加水之結果比較圖.....44

圖 4-3-28 (a)自組裝薄膜在光柵中的訊號 (b)利用水-能量共振效果得到
的薄膜增強訊號(c)光柵規格(d)實驗與模擬比較.....44



表目錄

表 3-1-1 基板清洗流程.....	14
表 3-1-2 電子束微影各項參數列表.....	17
表 3-1-3 金屬蒸鍍參數.....	18
表 4-2 量測參數及光譜訊號對照表.....	29
表 4-3-1 光柵規格.....	31
表 4-3-2 銀光柵模擬與實驗比較.....	41
表 4-3-3 金光柵模擬與實驗比較.....	45



第一章 導論

1-1 前言

拉曼散射光譜用來研究晶格以及分子的振動模式已經行之有年，近幾年來由於多種拉曼光譜分析被開發完成，舉凡：表面增強拉曼效應（Surface-Enhanced Raman Scattering）、針尖增強拉曼效應（Tip-Enhanced Raman Scattering）等，拉曼光譜分析已經可以對拉曼訊號較微弱的生物分子進行量測，但上述的方法皆未能達到定量的量測結果。

本實驗室開發出一套異於主流光學計算的數值方法，此法利用數學和物理概念，增進計算準確度；且可減少計算所需資源而大幅縮短演算時間。我們利用此模擬計算方法發現，在特定條件下，次微米週期的銀光柵具備近場能量增強的效果，加上有機酸在銀表面的自組裝薄膜反應，我們得到薄膜在光柵溝槽產生後，能夠利用將水加入溝槽的方法，在拉曼量測下，可以獲得訊號增強的效果。而計算出來的訊號增強倍數和實驗得到的增強倍數我們期待會是一樣的。

1-2 論文架構

本篇論文主要是探討在銀光柵的近場能量場中，若待測溶液只存在光柵溝槽內，亦即溶液在光柵表面並無殘留，並配合適當週期及線寬的光柵結構，在此環境條件下，光進入銀光柵後，能量將會被侷限在光柵溝槽內而產生共振的增強效果，增強的幅度依光柵週期、線寬及深度的不同而有所差別，我們利用此一光學特性，對簡單常見的化學分子做量測，並得到一些初步的成果。

第二章將依序介紹在此論文中所用到的實驗原理以及各種儀器分析方法原理，其中包括：本實驗室開發之光學模擬計算方法、自組裝單層薄膜原理、拉曼光譜分析原理以及量測方法介紹。

第三章前半段將介紹我們的實驗製程步驟，並對各個流程中所使用的儀器及其參數做詳細的說明。我們的樣品首先經過電子束微影製程及反應式離子蝕刻製作出次微米級光柵結構，接著用真空蒸鍍技術鍍上銀，之後透過掃描式電子顯微鏡確認樣品的深度及線寬等資料，待數據確認後，我們再將待測分子以溶液的形式滴在樣品上，經過超音波振洗機將液體振入光柵溝槽中。完成樣品的製作後，我們利用連續量測的方式以 T64000 微光譜拉曼量測系統對溶液進行量測。

第四章前半段將提出本實驗室 T64000 拉曼系統可以對非固態材料做量測的證據，我們嘗試了簡單有機分子及生物分子的量測，並將結果與文獻比對，確認拉曼系統的正確性。本章後半段將列出一系列量測醋酸量化的結果，包括改變光柵深度線寬、改變量測等待時間等，由於在實驗過程中另外發現自組裝薄膜的產生將影響訊號增強效果，所以本章最後專注在金、銀光柵及其自組裝薄膜對拉曼增強影響的實驗及結果。

第五章將會比對我們理論計算的結果與實際實驗結果，並由此對照結果，針對自組裝薄膜在金、銀光柵下是否會因為水的影響而得到訊號的放大做一結論。

第二章 基本原理介紹

2-1 光學模擬計算方法介紹

本團隊開發出一套異於主流光學計算(有限元素法、有限差分時域法和嚴格耦合波分析法)的數值方法，此方法利用數學和物理的概念增加計算的準確度，並且因為減少計算所需的資源而大量縮短演算時間。我們已經製作許多週期性的光柵結構(包含銀光柵、金光柵、矽光柵)，並進行紅外線穿透率的實驗來證實此方法的正確性，其模擬與實驗的結果非常一致。除此之外，經由此方法所計算出來的近場不連續量也有效降低，表示更能吻合電磁邊界條件。本計畫將利用此套計算方法設計出正確的光柵結構以增強元件特性及提升光學量測準確性，並配合實驗結果加以驗證。

如圖 2.1.1(a)所示，考慮二維情況下，在空間 S 中有一任意形狀的物體 P ，物體上方有一平面波入射，求穩態時電磁波在空間中的分佈。物體 P 被分成三個區域，分別表示三種數值方法的工作原理：1. 有限元素法，利用三角形當作分割基礎；2. 有限差分時域法，利用正立方體當作分割基礎；3. 嚴格耦合波分析法，利用 slice 當作分割基礎。這些方法的共通點皆是利用基底(Triangle、Grid、Slice)來分割原來的結構。為了得到較高的準確度，需要較小的分割基底，所付出的代價就是需要較高的運算資源與計算時間。本團隊發展一套新的計算方法，由於此方法尚未發表在期刊論文上，一些重要的計算細節並未詳述，在此只概述其工作精神。我們提出一種不同於主流分割的方式來處理光學問題。如圖 2.1.1(b)所示，以一矩形 P' 將物體 P 包圍起來， P' 內所有的傳遞波和消散波都被一組完整的傅立葉級數展開，此組展開式用來描述物體 P 內的電磁波，我們把這種方法稱為大區域傅立葉級數展開法(Over-Size Fourier Series Expansion Method, OSFSEM)。矩形 S' 用來描述空間 S ， S' 內所有的傳遞波與消散波用另一組完整的傅

立葉級數展開，此組展開式用來描述物體 P 以外的電磁波行為。在物體 P 的邊界上取複數點滿足電磁邊界條件並求出展開式中的待定係數。

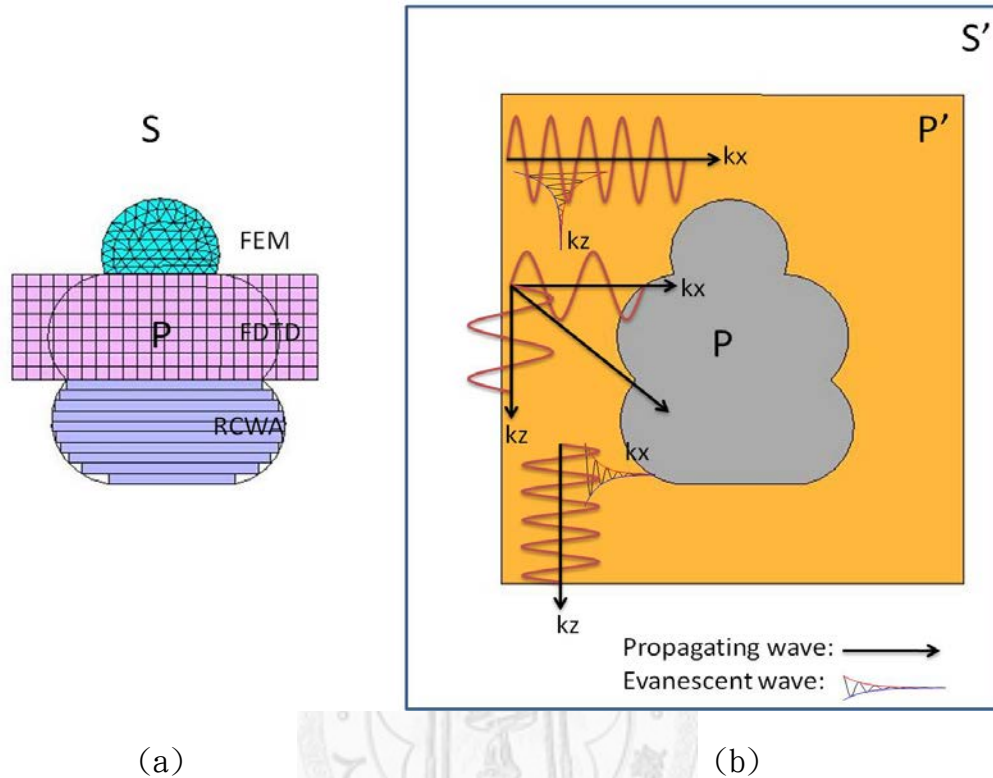
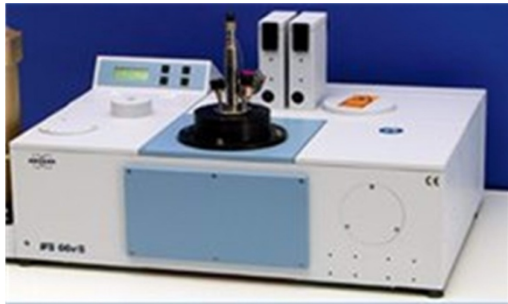


圖 2-1 光學計算方法示意圖

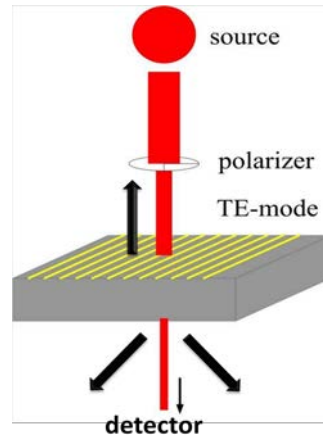
OSFSEM 數值方法的好處在於：1. 不需要分割基底，所需的運算資源與計算時間降低許多；2. 改善傳統傅立葉級數展開所產生的 Gibbs 現象，具有較佳的準確度和收斂性；3. 可以處理任何形狀的問題。這是一個非常強大的技術。一個光學問題用 FDTD 方法來計算須費時兩天，但我們可以在 20 秒內算出正確的遠場結果，以及符合電磁邊界條件的近場能量分佈。

實驗方面，主要利用微影技術、乾、溼蝕刻與蒸鍍技術製作超過 100 種不同的週期性光柵結構。週期性結構皆製作在矽基板上且週期皆為 $4\mu\text{m}$ ，主要分成四大類：銀光柵、金光柵、矽光柵與矽的三角形光柵結構。並利用 FTIR(Fourier Transform infrared Spectrometer，如圖 2-2(a)進行中紅外波段 $2.5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 穿透率的量測。我們定義 T1 為光穿透有製作結構的矽基板後所量測到的值；T2 為光

穿透完全沒有製作結構的矽基板。穿透率就等於 $T1/T2$ ，量測示意圖如圖 2-2(b)。製作微米級的結構並不困難，但我們以非常嚴謹的方式進行實驗，因為我們的理論模型完全建立在這些實驗結果上。



(a)



(b)

圖 2-2 (a) FTIR 儀器實際圖 (b) 量測示意圖



2-2 自組裝單層薄膜介紹

分子利用物理或化學吸附的方式吸附在具有活性界面的固態基材上形成一個穩定有次序的單分子薄膜，此即自組裝單分子薄膜(self-assembled monolayer, 簡稱 SAMs), 為自然界中自組裝的一個例子。分子的自組裝是自然界隨處可見的現象，小至雙股螺旋的 DNA，以致於一個細胞的形成皆為分子自組裝的範疇。生命體便是經由此方法自發性的建構所形成的一個超分子複雜結構的總集，而有機自組裝單分子薄膜便是近年來衍生出研究此現象的一個最簡單模型。自我組裝薄膜的發展起源於 1940 年代，1946 年 Zisman 發現長鏈狀的胺類可吸附在鉑的表面，形成單層分子薄膜，然而當時此現象並未引起重視。之後，Kuhn 發現利用三氯矽烷的衍生物，可吸附到親水性的玻璃上，開啟了此領域研究的契機。到了 1983 年，Nuzzo 及 Allara 發表了雙烷基硫化物可在金的表面形成一層自組裝薄膜，至此，自組裝薄膜漸漸受到科學家們的重視。之後陸續發現有機矽烷化合物可吸附在氧化物的表面(如三氧化二鋁、二氧化矽、玻璃等等)，烷基硫醇可吸附在金、銀、銅的表面，雙烷基硫化物可吸附在金的表面，醇類及胺類可吸附在鉑的表面，酸類可吸附在銀、銅、鋁的表面。自組裝單分子薄膜的形成，是由長碳鏈的有機分子在特定的基材表面進行自發性的化學吸附。

第一部分為頭基(headgroup)的部分，也就是分子利用特定的官能基和基材表面接觸的部分，主要是利用化學鍵結吸附到表面上，例如：有機矽烷利用 Si-O 共價鍵結吸附到二氧化矽的表面；雙烷基硫化物及硫醇分子利用 Au-S 的共價鍵結吸附到金的表面；而有機酸吸附到氧化金屬的表面(如：氧化銀、氧化銅等)主要是利用離子鍵結的方式。由於分子吸附到基材的表面為放熱的反應，能量為幾十個千焦耳/莫爾(如硫醇吸附到金的表面約為 10kcal/mol)，為達熱力學上的穩定，結果便會使分子盡可能的吸附到基材的表面上。

第二部分為飽和長碳鏈，鏈和鏈之間彼此具有微弱的凡得瓦引力存在，其能量大約只有幾千卡。自組裝分子薄膜要在特定的基材表面上形成一規則排列，並不能單獨利用分子烷鏈間作用力形成，只有當分子先吸附到基材表面上之後，再利用分子烷鏈間的作用力，才開始形成整齊、緊密的自組裝結構。

分子自組裝薄膜主要的應用有下列幾項：(1)應用於電路及半導體的保護膜；(2)利用特殊光電現象可作為非線性光學 (Nonlinear Optical) 薄膜；(3)阻抗材料；(4)利用表面修飾的官能基不同，使得薄膜有不同的性質，如：親水性、疏水性、黏滯性等等，可應用於一些特殊薄膜；(5)也可含有生物分子，可應用在生物感測器 (Biosensors)；(6)提供電極表面特殊的電化學反應或分析；(7)人造生化薄膜。雖然有機自組裝單分子薄膜有著上述的優點，然而這些應用仍存在著一些問題需要克服，例如：薄膜結構的微觀瞭解、薄膜在動力學及熱力學上的探討，包含相的轉變、電子在薄膜間的傳遞、分子或離子的轉移等等，而分子間的作用力目前只能以理論計算去推算。

2-3 量測儀器及量測方法介紹

2-3-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要分成兩個部分：一為電子槍(Electron guns)，電子槍主要是提供直徑小、亮度高、而且電流穩定的電子束。二為電子偵測器(Electron Detectors)，用來偵測反射電子以及二次電子。而其作用原理為利用電子槍產生電子束經柵極(Wehnelt cylinder)聚集而形成幾十 μm 大小的點光源，在陽極加速電壓(0.2~0.4kV)作用下，再經過包含三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚焦成一細小約幾個 nm 的電子束照射試片表面，由於末端透鏡上裝有掃描線圈，其主要是用來偏折電子束，使其在試片上能做二度空間的掃描，並且此掃描器與陰極射線(CRT)上掃描同步，當此電子束打至試片時會激發出二次電子(secondary electron)和反射電子。這些電子被偵測器偵測時，訊號經由放大器送至CRT，由於掃描線圈上的電流與顯像管的電流是同步的，所以，試片表面上任一點產生的訊號和顯像管相互對應，因此，試片表面的形貌、特徵等可藉由同步成像的方式而一一表現出來。對粗糙的表面而言，例如凹凸不平的金屬斷面顯示得很清楚，而立體感很強。所以，SEM是研究固體試片表面形貌的有力工具。

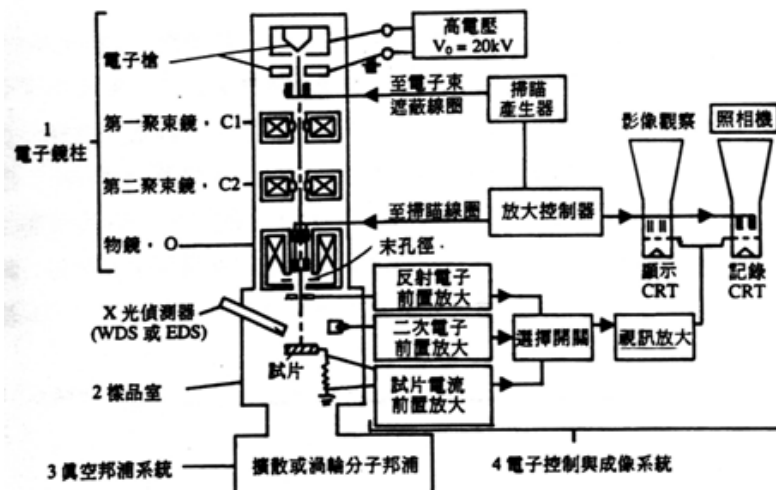


圖 2-3-1 掃描式電子顯微鏡原理

2-3-2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopic, AFM)

原子力顯微鏡的主要結構可分為探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分。探針是由針尖附在懸臂樑前端所組成，當探針尖端與樣品表面接觸時，由於懸臂樑的彈性係數與原子間的作用力常數相當，因此針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直方向移動，而藉著調整探針與樣品距離，便可在掃描過程中維持固定的原子力，此垂直微調距離通常對應於樣品的表面形態，一般稱為高度影像。AFM的操作模式可大略分為以下三種：

(a) 接觸式：在接觸式操作下，探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式AFM較容易得到原子解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} (Newton)。

(b) 非接觸式(Non-contact Mode)：利用原子間的長距離吸引力『凡德瓦爾力』來運作，不過因凡德瓦爾力對距離的變化非常小，因此須使用調變技術來增強訊號對雜訊比。一般非接觸式AFM只有約50nm(10^{-9} m)的解析度，不過在真空環境下操作，其解析度可達原子級的解析度，是AFM中解析度最佳的操作模式。

(c) 輕拍式(Tapping-Mode)：輕敲式AFM其原理係將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像。

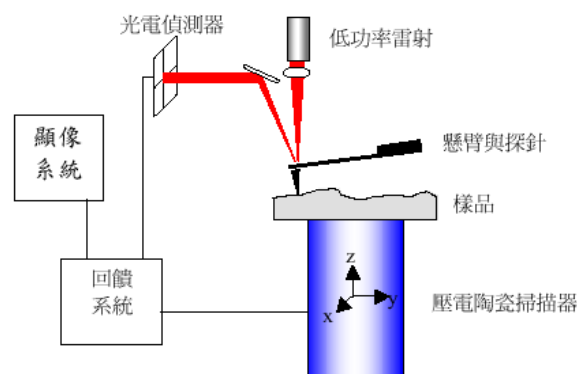


圖 2-3-2 原子力顯微鏡原理

2-3-3 聚焦離子束顯微 EDS 元素分析(Focused Ion Beam - Energy Dispersive Spectrometers)

EDS 之發展源自 1968 年由 Fitzgerald 等人提出矽(鋰)偵測器(silicon lithium solid state detector),應用在 X-ray 光譜分析上(energy spectrometer),讓 X-ray 微分析有了不一樣的進步,在 1970 年代更結合掃描電子顯微鏡(SEM)系統,加上同時具備 X-ray 能譜分析的 EDS,具有許多獨特的優點和半導體檢測的功能,故使用簡單快速,已是半導體工業必備的工具之一。

EDS 所偵測之訊號為基板所含元素之特性 X-rays(characteristic X-rays),為高能量電子與基板原子做非彈性碰撞而產生。特性 X-ray 為原子外層電子為維持最低能量狀態,而填入先前被入射電子擊出之內層電子之位置,並放出相當於該兩能階能量差之 X-ray,故測其能量或波長即可得其元素組成。

實驗室的 EDS 系統是架設在 Focus Ion Beam 的儀器上。

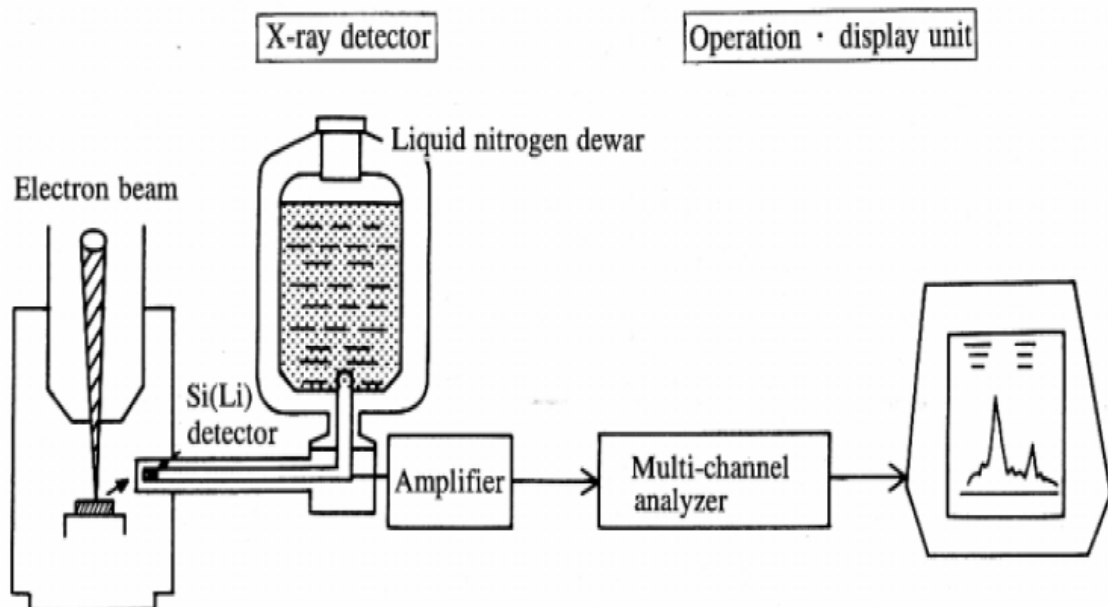


圖 2-3-3 EDS 硬體示意圖

2-3-4 拉曼光譜介紹(Raman Spectrum)

非彈性碰撞散射光理論早在 1923 年 Smekal 就已經提出，直到 1928 年才由 Raman 架設的第一套實驗裝置確認了 Smekal 理論，並於 1930 年拿到了諾貝爾獎。拉曼光譜(Raman Spectrum)與分子的振動能(vibration energy)有關，當入射光與分子作用後，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。若釋出能量若恰等於入射光子的能量，則為彈性散射，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，則為非彈性散射，即 Raman scattering，其中散射光子能量減少的稱為 Stokes scattering，能量增加的則稱為 anti-Stokes scattering。一般的拉曼光譜即偵測散射光子與入射光子的頻率差，通常稱之為 Raman shift，其對應的能量即分子的振動能。我們假設入射光能量為 $h\omega$ ，動量為 hk ，散射光能量為 $h\omega_2$ ，動量為 hk_2 ，散射的聲子能量為 $h\omega$ ，動量為 hq ，因此根據能量及動量守恆，我們可以得到

$$h\omega_1 = h\omega_2 \pm h\Omega$$

$$hk_1 = hk_2 \pm hq$$

拉曼光譜就是在量測入射光和散射光的能量差值，也就是聲子能量對光譜強度分佈。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 Rayleigh scattering，而 Raman scattering 僅約 Rayleigh scattering 強度的千分之一。拉曼光譜是直接量測分子結構的振動光譜，可對物質進行定性認證。物質結構的任何微小變化會非常敏感反映在拉曼光譜中，因而可用來研究物質的物理化學等各方面性質隨結構的變化。

本光譜系統係採用由 Jobin Yvon, Horiba group divisio 所生產的 T64000 三重分光光譜儀搭配 Olympus 的光譜用顯微系統聚焦雷射光源至 1um 以下的光點

再由原物鏡聚焦訊號光譜傳至光譜儀，搭配液氮冷卻的 CCD 及 TE Cooler 冷卻的 InGaAs detector，分析訊號光強度，可在同一 0.5um 大小的採樣點上，同時進行 Micron Raman 及 Micron PL。

圖 2-3-4 所示，本系統可概分為幾個部分：

T64000 主機，電腦及訊號處理系統，光偵測器，顯微鏡系統，以及雷射光源。

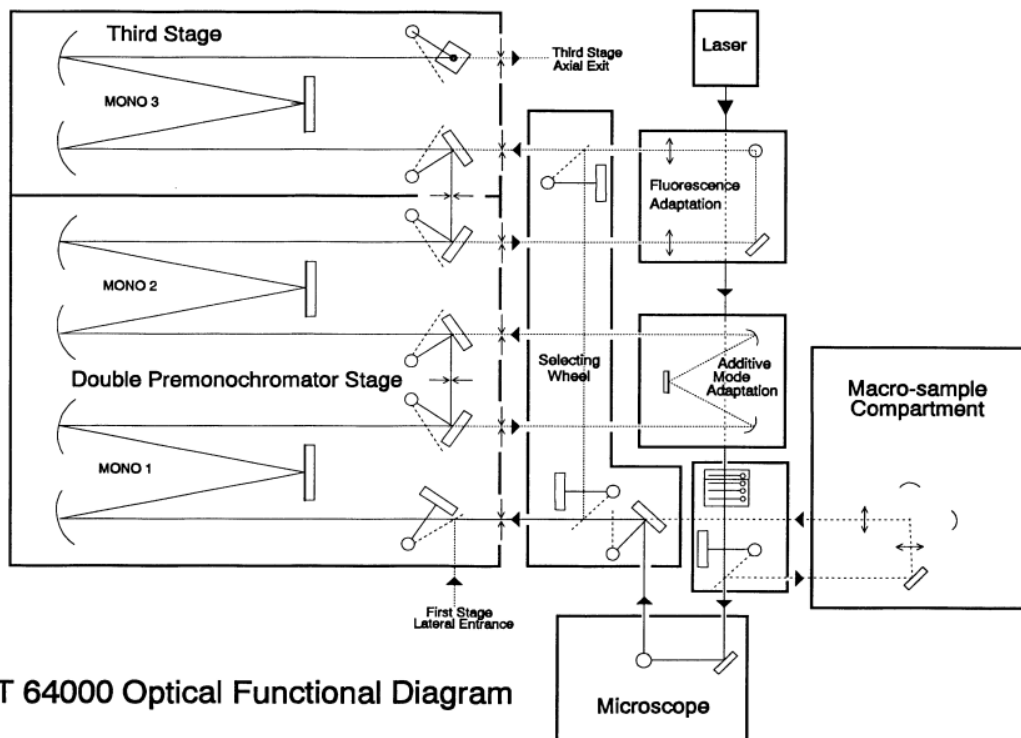
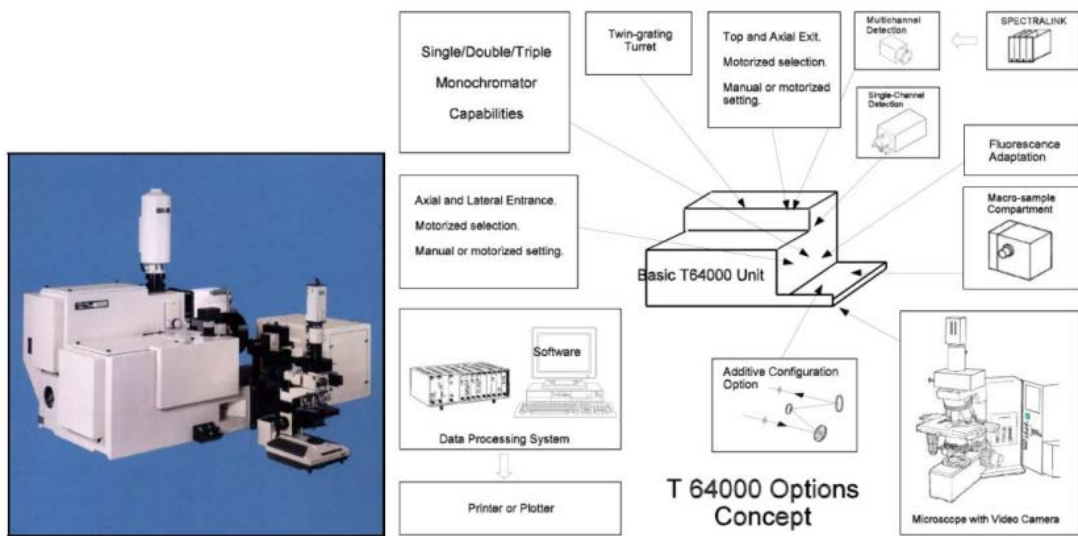


圖 2-3-4 T64000 光學系統

第三章 製程與量測方法介紹

為了瞭解金屬光柵結構對於拉曼訊號的放大是否有直接的關係，我們進行了一系列的實驗來驗證我們的理論；在本章節中，首先我將依序介紹製作量測晶片的製程步驟，並對各個步驟的參數及方法做說明；在第二個部分則是討論我們對於樣品的量測方法，包括純溶液定性的量測方法以及溶液在晶片上的量測方法。

3-1 晶片製作流程

傳統的黃光製程受限於汞燈波長以致於只能達到微米等級的晶片製作，由於我們的目的是製作奈米等級的光柵結構，所以在製程中我們採用電子束微影技術來達到我們的目的。

3-1-1 基板清洗(Clean Wafer)

在進行一連串的製程步驟前，我們必須先清洗矽晶圓基板，以防止表面有微小的粉塵、有機物或金屬粒子等，這些外來的物質只要有些微的數量就會影響後面製程的品質，所以清洗的步驟相當重要，不可忽略。以下是我們清洗基板的流程：

- (a) 將基板放入裝有丙酮(CH_3COCH_3)的燒杯中，置入超音波震盪器中隔水震盪清洗 5 分鐘。這道步驟可以去除樣品表面的粒子及有機物。
- (b) 接著把樣品放入裝有甲醇(CH_3OH)的燒杯中，同樣置入超音波震盪器中隔水震盪清洗 5 分鐘。這道步驟可以去除基板上殘留的丙酮。
- (c) 最後用去離子水(De-ionize water)沖洗基板，可以把甲醇清洗掉，並用氮氣槍吹乾基板，完成清洗步驟。

溶液	清洗時間	功用
丙酮	5 分鐘	去除有機及粉塵
甲醇	5 分鐘	去除丙酮
去離子水	30 秒	去除甲醇

表 3-1-1 基板清洗流程

3-1-2 光阻塗佈(Spin coating)

良好的光阻劑必須擁有(1)高解析度、(2)高感度、(3)優良的抗乾式蝕刻能力 (dry etching resistance)、(4)高製程條件容許度 (process latitude) 方能使微影技術發揮最大的功效。在電子束微影製程中我們採用的阻劑是 ZEP520A，ZEP520A 是電子束微影系統中的正光阻，採用此種光阻的原因是其厚度較厚，並且較穩定不容易起反應，可以抵抗接下來的製程對其的蝕刻。

光阻塗佈的流程如下：

- (a) 將基板先用氮氣槍吹過後，放在旋轉塗佈機(Spin Coater)上，此時必須確認兩件事情：1.基板的旋轉中心必須要對準轉盤的旋轉中心、2. Pump 必須吸穩基板，以防旋轉時基板脫離轉盤。接著在基板表面滴上光阻劑 ZEP520A，然後設定旋轉速度的流程：1. 每分鐘 500 轉 10 秒鐘、2. 中間加速間隔 5 秒、3. 每分鐘 5000 轉 90 秒鐘。依照此參數我們可以得到厚度約 300 奈米的光阻層。
- (b) 將已塗佈好光阻的基板放在 180°C 加熱板上軟烤 2 分鐘，此步驟的目的是為了讓光阻變堅硬，並使光阻層對晶片表面的附著能力加強。
- (c) 將軟烤完的基板放置在鐵盤上散熱，散熱完，裝進盒中用保鮮膜包好，完成塗佈光阻的步驟。

3-1-3 電子束直寫(E-beam direct write)

不同於傳統光學微影技術，電子束微影並不是利用製作光罩將所設計的圖形，配合光學微影轉印至基板上，而是利用電子束對光阻層進行改質，將圖案轉印至基板上，故不會受到光源波長的限制，因此電子束微影技術能達到更小更精密的解析度。

電子束直寫的流程如下：

(a) 圖形繪製

與傳統 AutoCAD 繪製光罩圖形相同，我們必須透過電腦輔助系統並運用軟體設計圖形，繪圖前先定義整體掃描範圍，並確定每個格點(Resolution)的大小，接著利用繪圖工具繪製我們預設圖形的線寬與週期，最後輸入各自線寬對應最佳的曝光劑量，完成圖形繪製步驟。由於圖形的線寬、疏密度以及曝光劑量皆會有鄰近效應的產生，所以在繪製圖形前必須要提前做好前置的測試工作，建立每個參數相互關係的完整資料。

(b) 電子束電流調整

調整電子束電流大小是每次微影前必須要校正的步驟。在電子束微影系統的移動平台上有設計一組法拉第杯(faraday cup)供使用者量測電流大小。首先我們將電子束位置移到法拉第杯之上，Cross Mark 找到中心後，先粗調、後細調至我們預設的電流大小，接著進行消磁，消磁後再調整一次電流，這步驟是確保電流計的指標能達到穩定的狀態，然後系統根據量測到電流的大小，以及光阻劑所需要的曝光電子量，計算出每一點的停留時間，在此我們使用的電流大小為 100 pA。

(c) 電子束聚焦

調整完電流大小後，接著是調整電子束的聚焦，首先把電子束移動到機器內

建的金粒子處，接著試著改變焦距及像差，直到能清晰分辨每一顆金粒子為止，若製作的圖形越小，這個步驟就必須調整的越精確。而調整電子束的焦距，將有可能對之前電子束電流的設定造成些微的影響，因此需再回頭確認電子束電流的設定值，如此反覆循環設定，直到電流與焦距都到達我們的設定值。

(d) 座標校正

電子束微影系統內有偏折器的設置，也就是利用靜電場的作用來偏折電子束進行掃描。在本機台中我們的設定範圍為 600 微米見方，若定義掃描的範圍大於設定範圍，系統就必須要移動樣品所在的平台。由於圖形的線寬非常微小，為了使圖形不會發生圖像銜接不佳的現象，平台的移動技術需要仰賴精密的定位能力。校正的方法很簡單，只需手動將其內建的標記(mark)移至中間，並執行 filed-correction，其餘步驟電腦會自行去計算並做調整。

(e) 電子束曝光掃描(exposure)

將基板上欲進行曝光的區域移動到電子束下打開電子束，讓電子束微影系統自動控制電子束的掃描與精密平台的移動，依照設計完成的圖形進行電子束掃描曝光。

3-1-4 顯影 (Develop)

因接受過電子束微影的區域其光阻與電子已產生反應而發生改質，這時我們將電子束掃描曝光完成的樣品，置入顯影液 ZED-N50 中，浸泡約 5 分鐘，發生改質的光阻將與顯影液產生作用並脫離樣品表面，接著將樣品取出用異丙醇沖洗表面，去取殘留的顯影液，最後用氮氣槍將樣品吹乾，完成整個電子束微影步驟。

電子阻	ZEP-520A
光阻塗佈速度	Step1 初速度 500 rpm = 10 seconds
	Step2 5 秒內從 500 rpm =>5000 rpm
	Step3 末速度 5000 rpm = 90 seconds
光阻厚度	約 300 nm
區塊大小(Field size)	600 μm
區塊點數(Field dots)	60000 dots
曝光電流	100pA
曝光時間	7 μs /dot
顯影劑	ZEP-N50
顯影時間	5 minutes

表 3-1-2 電子束微影各項參數列表

3-1-5 反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching)製程

顯影完後，光阻上已呈現出設定的光柵圖形，接著我們用乾蝕刻技術將圖形轉印到矽基板上，有光阻的地方可以抵擋 RIE 的蝕刻，沒有光阻的地方矽基板會被往下蝕刻。RIE 乾蝕刻有良好的非等向性(anisotropic)及選擇性(selectivity)等優點，使基板蝕刻下去的角度可以控制在 90°左右，和我們的實驗設定及模擬設定相符合。我們設定的參數能夠控制蝕刻的速率達到固定的值。

3-1-6 去光阻(PR-remove)

待乾蝕刻完後，基板上已經呈現設定的光柵結構，接下來就是將光阻清除，我們將基板浸泡在 ZDMAC 約 5 分鐘後，再依序利用丙酮、甲醇、異丙醇等溶液沖

洗基板，就達成光阻去除的步驟。

3-1-7 真空鍍膜(Evaporation)製程

所謂物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD)，就是以物理現象的方式，來進行薄膜沉積的一種技術。在半導體製程中主要的 PVD 技術，有蒸鍍 (Evaporation) 及濺鍍 (Sputtering) 等兩種。我們選擇的是蒸鍍系統，藉著對被蒸鍍物體加熱，利用被蒸鍍物在高溫 (接近其熔點) 時所具備的飽和蒸氣壓，來進行薄膜的沉積。

此蒸鍍系統一般背景壓力可抽至 3×10^{-6} Torr，在高真空的腔體內我們將蒸鍍源銀錠放入導電材料所組成的鎢舟，鎢舟將與外界的直流電源相接。當適當的電流通往鎢舟之後，藉著鎢舟因電阻效應所產生的熱，置於鎢舟內的蒸鍍源將被加熱，一直到接近蒸鍍源的熔點附近。這時，原本處於固態的銀錠的蒸發能力將非常強，利用這些被蒸發出來的銀原子，我們可以在腔體上方不遠處的基板表面上進行薄膜的沉積。

我們選擇直接在矽光柵上鍍上和光柵深度相同的銀薄膜 (thin film)，若光柵深度是 100 奈米，鍍上去的銀薄膜也是 100 奈米，為了讓銀在蒸鍍時皆能順利進入光柵溝槽中，所以我們的鍍率大約控制在每秒 0.3~0.5 埃。下列表格為蒸鍍進行時的參數設置。

蒸鍍材料	Density	Z-ratio	電流(A)
金	19.3	0.381	100-110
銀	10.492	0.529	100-110

表格 3-1-4 金屬蒸鍍參數

3-2 樣品量測方法

3-2-1 純溶液定性量測方法

由於本實驗室 T64000 拉曼光譜系統以往所量測的物質幾乎都是固態材料，為了確定此系統可以正確的量測溶液類型的物質，我們做了一系列化學分子及生物分子的實驗量測。

首先，我們設計了一個專門量測水溶液的基板，此基板以壓克力為基材，基板上利用機械加工方式雕刻出十個長、寬、深為 $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的方形凹槽，凹槽中可以容納 13.5 微升的水溶液，基板使用前皆會浸泡在去離子水中並放入超音波振洗機清洗 5~10 分鐘，並用氮氣槍將之吹乾。接下來以微型滴管(Pipette)吸取 14 微升的待測溶液滴入凹槽中，此時可以發現液面會超出凹槽，為了讓拉曼顯微鏡能正確對焦在液體中，我們在凹槽上方蓋上石英蓋玻片(Quartz)，放置石英蓋玻片時需注意不可讓凹槽中有氣泡產生。完成上述步驟後，便可將樣品拿到拉曼光譜顯微鏡下量測。量測時，雷射光束從上往下調整的過程中會有兩次的聚焦，第一次發生在空氣及石英蓋玻片界面，第二次發生在石英蓋玻片及待測液界面，透過觀察二次聚焦，我們可以確切知道雷射目前聚焦的位置，量測時，我們把聚焦位置對在溶液的內部。

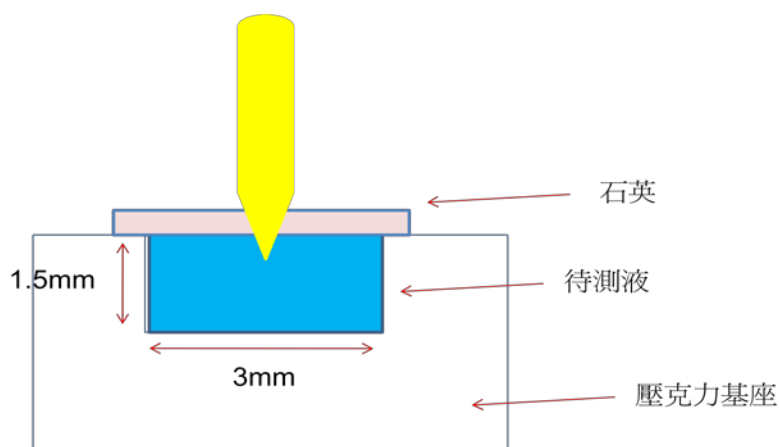


圖 3-2-1 壓克力基板剖面圖

3-2-2 水溶液在晶片上量測方法

為了要驗證模擬計算中，光柵溝槽內的水溶液可以得到能量共振增強效應的正確性，我們另外設計了一套實驗量測方法。考慮我們最終想要的環境條件是「只有光柵溝槽內有溶液存在，光柵上方只存在空氣」，這樣的環境設定在奈米尺寸的光柵結構中不易達成，因為光柵溝槽本身容量狹窄，溶液要進去溝槽已屬不易，再加上除了溝槽外其他地方皆不能存在溶液，更是難上加難。

為了解決這道難題，我們考慮了兩個方法：1. 用微流道 (microchannel) 的方式，將待測溶液利用毛細管現象引入光柵溝槽內；2. 溶液直接滴在光柵上，等待溶液快乾時，做即時 (real-time) 的量測，期望在溶液乾掉的過程中，我們可以得到模擬中設定的環境條件。

微流道在微機電元件的應用廣泛，在精密製造技術的蓬勃發展下，微機電技術應用在製作奈微米尺寸之奈微機電元件技術亦不斷推陳出新。為了製作微流道，我們的製程需稍作改變，也就是在完成矽光柵後，利用黃光製程在光柵區域 ($600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$) 的上下製作方形水槽 ($1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$)，完成後再將基板鍍上銀的薄膜。

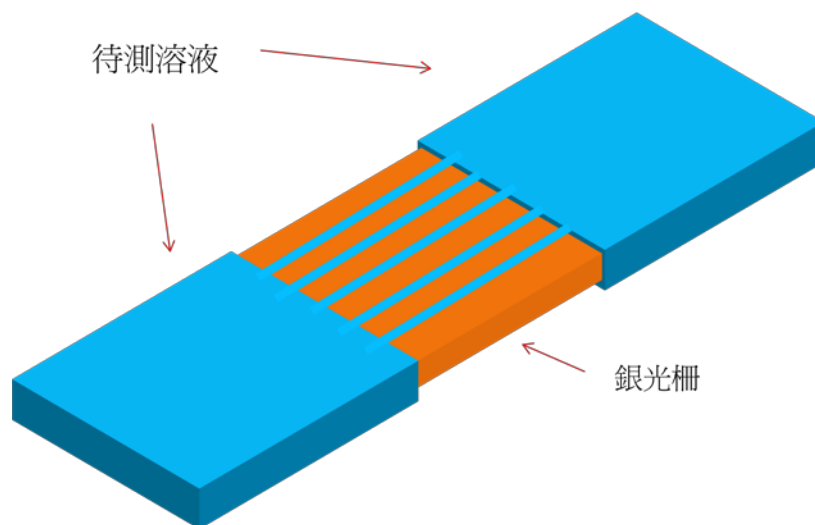


圖 3-2-2 微流道示意圖

第二種量測方法不需要增加製程步驟，但量測的方式較為複雜繁瑣。我們直接在銀光柵滴上待測溶液，由於液體本身有內聚力，無法順利填滿整個奈米級的光柵溝槽，所以滴上溶液後必須將基板放進空燒杯中在超音波振洗機裡震盪 5 分鐘，此道步驟可讓液體進入光柵溝槽中；接著等待水溶液蒸發，待液面漸漸下降至光柵平面時，開始做即時的量測，量測至液體整個乾掉且沒有訊號為止。拉曼雷射聚焦位置我們設定在光柵表面。

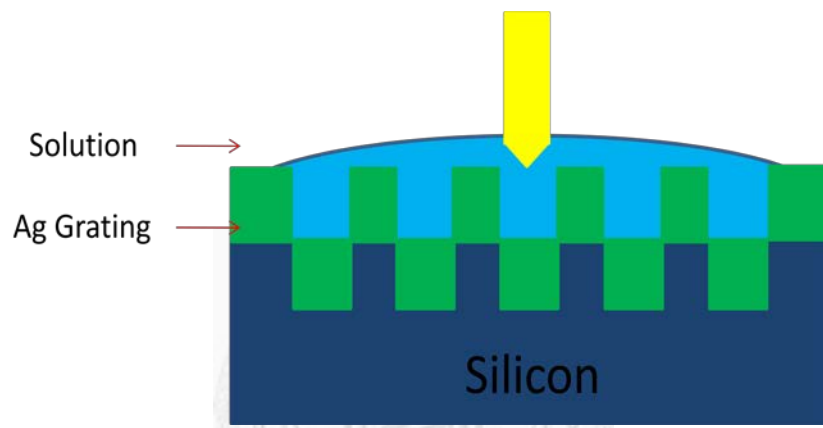


圖 3-2-3 即時量測示意圖

3-3 製備自組性單層薄膜

在實驗過程中發現自組性薄膜的產生可能會對拉曼增強造成影響，為了驗證此現象，我們分別在銀光柵及金光柵上製備自組裝薄膜，製備過程如下：

(a) 銀光柵

選定具有特殊官能基羧基(-COOH)的有機化合物-醋酸，用 Pipette 吸取 5~10 μ L、0.1M 的醋酸直接滴在光柵結構上，再將整片晶片放在燒杯中拿到超音波振洗機中振 5 分鐘，此時醋酸溶液可順利進入光柵溝槽中，最後靜置 1-2 小時等待自組裝薄膜的生成，期間為了避免醋酸揮發，我們將晶片移至小玻璃瓶中密封，待表面薄膜產生後，用氮氣槍將多餘醋酸吹除。之後再用 AFM 確定光柵的線寬、週期以及深度。

(b) 金光柵

選擇具有特殊官能基：硫醇(-SH)修飾過的腺嘌呤(Adenine)、鳥嘌呤(Guanine)、胞嘧啶(Cytosine)和胸腺嘧啶(Thymine)，將四種鹼基分別用去離子水稀釋成 0.001M，接著用 Pipette 吸取 5~10 μ L、0.001M 的溶液直接滴在光柵結構上，再將整片晶片放在燒杯中拿到超音波振洗機中振 5 分鐘，此時溶液可順利進入光柵溝槽中，最後靜置 1-2 小時等待自組裝薄膜的生成，期間為了避免溶液揮發，我們將晶片移至小玻璃瓶中密封，待表面薄膜產生後，用氮氣槍將多餘溶液吹除。之後再用 AFM 確定光柵的線寬、週期以及深度。

第四章 模擬結果與實驗結果討論

4-1 模擬計算模型分析

在設計新的光學元件時會碰到不少光學的問題，這時就會需要模擬軟體的幫忙，讓我們可以依循計算結果找到最佳的設計規格。目前研究市場上主流的計算軟體有三套：1. 有限元素法 (FEM, 起源自 1940 年)，原理是利用三角形當作分割基礎。2. 有限差分時域法 (FDTD, 起源自 1966 年)，利用正立方體當作分割基礎。3. 嚴格耦合波分析法 (RCWA, 起源自 1981 年)，利用 slice 當作分割基礎。這些方法的共通點是利用較小的基礎來分割原來的結構。為了得到較高的準確度，需要較小的分割基礎，所付出的代價就是需要較高的運算資源與計算時間。而我們的計算方法則是選擇比計算範圍稍大的區域，用傅立葉級數展開此較大區域的傳遞波 (Propagating Wave) 和消散波 (Evanescent Wave)，我們直接用此組電磁波展開式描述原本要計算的區域。

以下是近場光學的模擬設定：

首先，我們設定光柵的一個週期即是一個單位，接著將一個單位再細分為四個區域，釋義圖如圖 4-1-1.，假設空間為三維空間，入射向內的方向為 y 軸， x 軸及 z 軸分別為橫座標及縱座標，在這個環境中我們可以看到有四個界面 (interface) 存在，分別是第一區和第二區界面、第一區和第四區界面、第二區和第三區界面、第三區和第四區界面，在計算中，每個界面傳遞波及衰減波必須要是連續的，假設電磁波的入射方向是正上方 90° 入射，接著，利用傅立葉級數分別定義出第一區域電場 E_1 、第二區域電場 E_2 、第三區域電場 E_3 、第四區域電場 E_4 與該光柵結構晶格大小、晶格排列與邊界長度之間的關係，最後利用滿足邊界條件，將 E_1 、 E_2 、 E_3 與 E_4 中的傅立葉係數一一求出，利用上述之方法，可以準確取得光柵結構表面的電場與磁場分佈，進而利用取得之結果，設計出最佳奈米表面結構。

此外，本方法對於空間中不同區域的電場與磁場的傅立葉級數又可分為兩類：
 第一類：在某一區域中(長度 d)的電場或磁場被視為可微分週期性函數時，用正確的區域大小 d 展開，如下所示：

$$F(x) = a_0 + \sum_{n=1}^N (a_n \cos \frac{2n\pi}{d} x + b_n \sin \frac{2n\pi}{d} x)$$

第二類：在某一區域中(長度 d)的電場或磁場被視為不可微分週期性函數時，用大於區域大小 d 展開，如下所示：

$$F(x) = a_0 + \sum_{n=1}^N (a_n \cos \frac{2n\pi}{d + \Delta d} x + b_n \sin \frac{2n\pi}{d + \Delta d} x)$$

該傅立葉級數利用滿足邊界條件，產生具有傅立葉係數之係數矩陣，並藉由計算出該係數矩陣中的傅立葉係數，以求出該電磁場的波形；或者，當該係數矩陣為非方陣時，可使用最小平方近似法(Least Square Error Method)求得各個傅立葉係數，以求出該電磁場的波形。

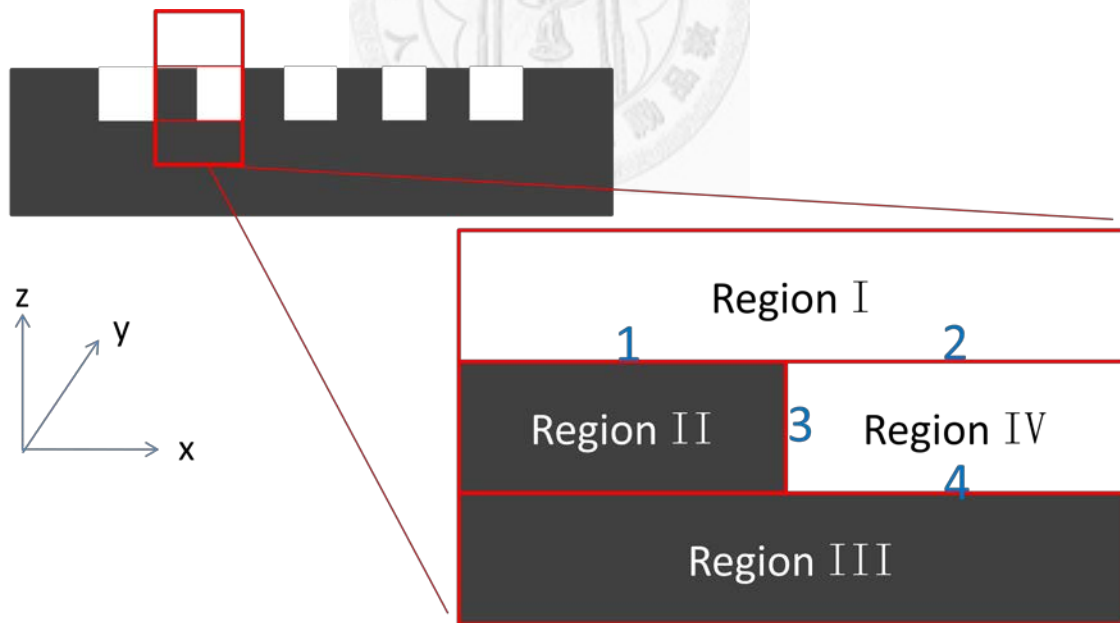


圖 4-1-1 光柵模擬設定圖，數字 1、2、3、4 為各區之間界面

4-1-1 光柵能量分布的模擬結果

本光學計算模擬方法找到了一種利用水-介電常數大的特質，來引發能量聚集

增強的效果，圖 4-1-2 即說明此法的釋義圖，A、B、C 分別表示光柵的線寬、週期以及深度，設法將水引入光柵溝槽中，也就是模擬環境的第四區域，而第一區域只有空氣，第二、四區域分別是金屬-銀。在此環境下搭配適當的線寬、週期和深度，入射光的能量將會在區域四的水中產生共振，圖 4-1-3 即為最佳化的模擬結果。依照這個模擬結果，我們利用半導體製程技術去逼近這個最理想的放大環境，希望能夠得到拉曼增強的效果。

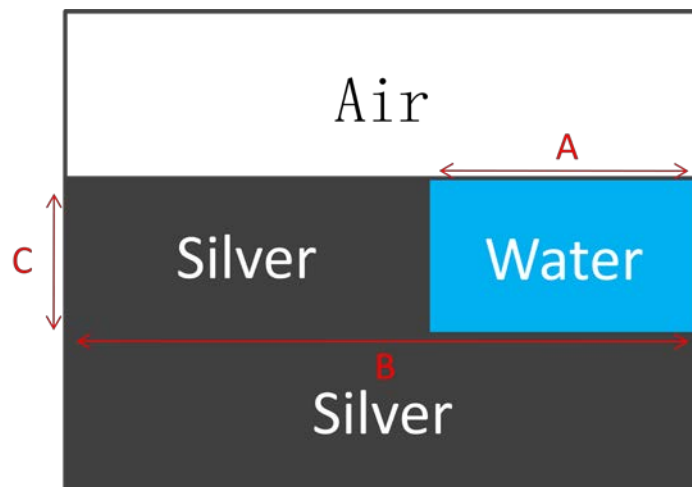


圖 4-1-2 具共振效果之模擬設定釋義圖

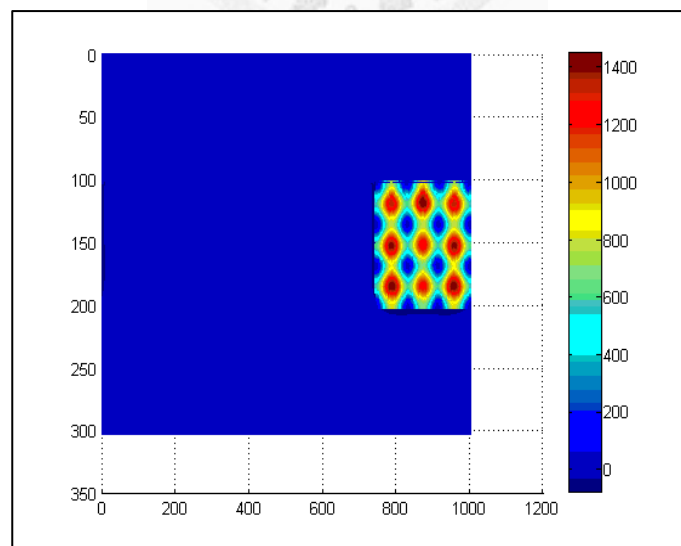


圖 4-1-3 模擬之最佳化結果，線寬 149 奈米、週期 532 奈米、深度 40 奈米

區域四總能量增強 954.93 倍

4-2 拉曼量測非固態材料實驗結果

本實驗室所使用的 T64000 拉曼光譜系統搭配波長 532nm 綠光雷射，以往的研究項目皆專注於固態材料的量測，如：鍺(Ge)、砷化鎵(GaAs)等，今天我的研究目的是想利用水-介電常數大的特性，讓處於光柵溝槽底部的能量被侷限在水中形成共振，若分子在溝槽中就能達到訊號放大的效果。所以在實驗開始前，我必須先確定實驗室的拉曼光譜系統在量測水溶液時，能夠得到穩定的訊號。因此，我選擇了五種有機化合物做測試，分別是甲醇(CH₃OH)、乙醇(C₂H₅OH)、乙酸(CH₃COOH)、乙腈(CH₃CN)以及葡萄糖溶液(C₆H₁₂O₆)，除了葡萄糖需加水泡成溶液外，其他化合物皆是液體狀態，可直接進行量測。我們使用的是拉曼光學系統 T64000，其拉曼之雷射光源為波長 532 nm 的綠光，量測波段(cm⁻¹)依各分子特徵訊號位置不同而改變。

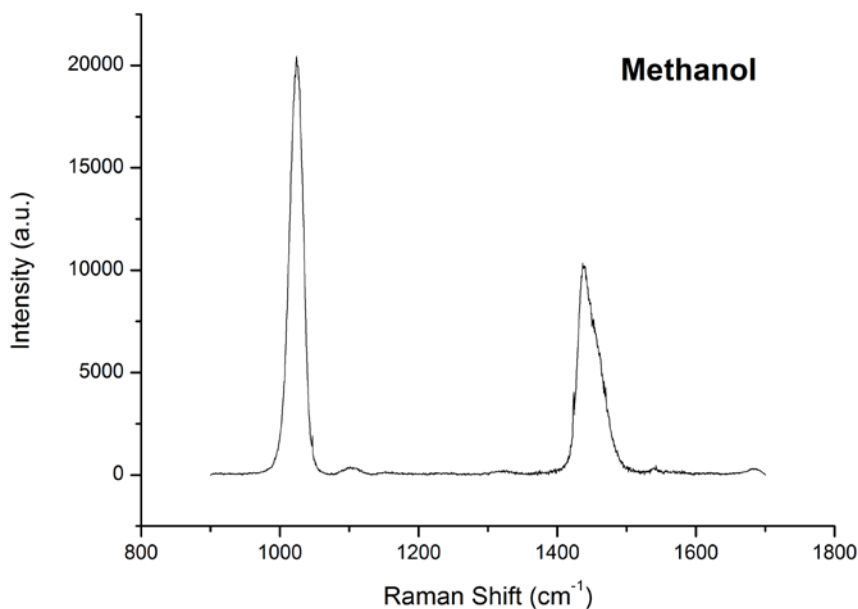


圖 4-2-1 甲醇拉曼光譜，雷射功率 0.3 Watt，
積分時間 60 seconds，波段 900-1700cm⁻¹

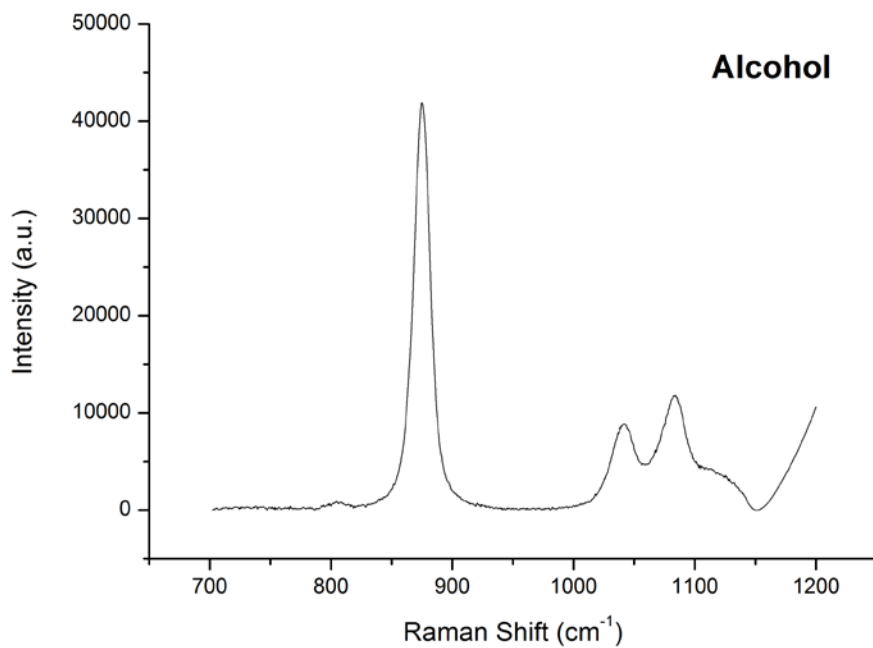


圖 4-2-2 乙醇拉曼光譜，雷射功率 0.1 Watt，
積分時間 20 seconds，波段 700-1200cm⁻¹

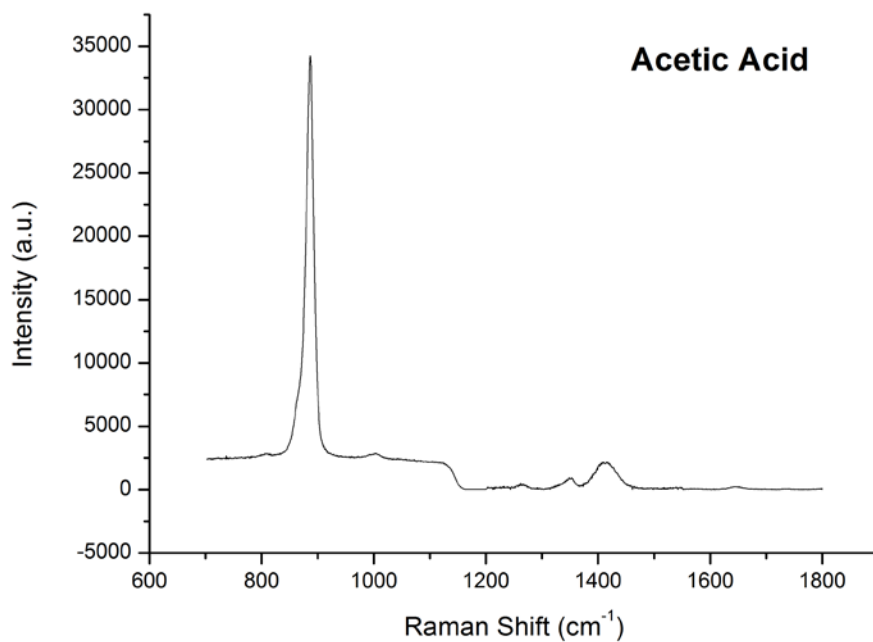


圖 4-2-3 乙酸拉曼光譜，雷射功率 0.1 Watt，
積分時間 10 seconds，波段 700-1800cm⁻¹

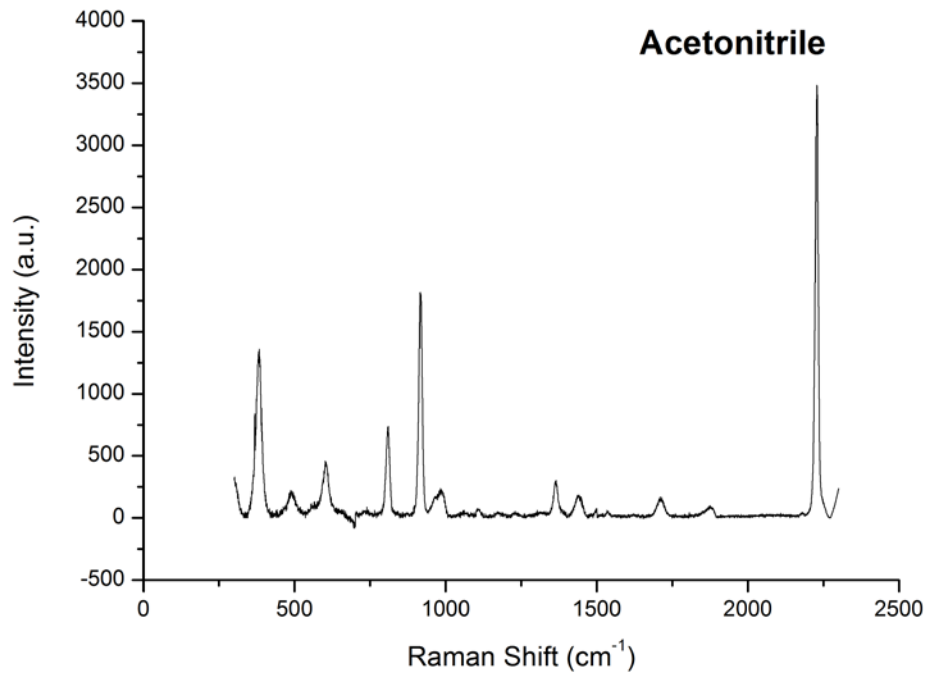


圖 4-2-4 乙腈拉曼光譜，雷射功率 0.3 Watt，
積分時間 30 seconds，波段 300-2300cm⁻¹

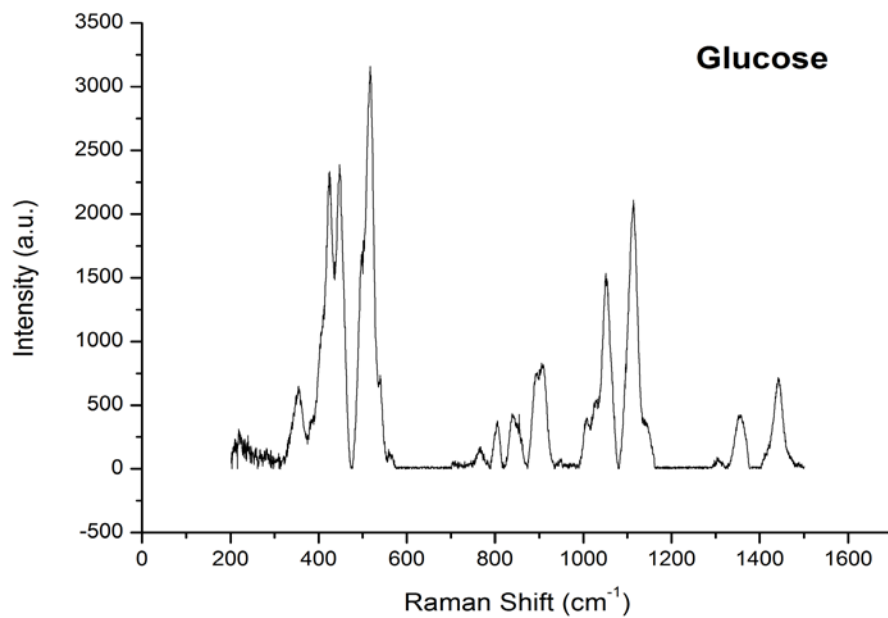


圖 4-2-5 葡萄糖水溶液拉曼光譜，雷射功率 0.1 Watt
積分時間 60 seconds，波段 200-1900cm⁻¹

標的物	雷射功率(Watt)	積分時間(Second)	光譜訊號位置(cm^{-1})
甲醇	0.3	60	1037、1453
乙醇	0.1	20	874、1041、1084
乙酸	0.1	10	886、1414
乙腈	0.3	30	383、809、915、2226
葡萄糖水溶液	0.1	60	424、447、516、1051、 1113、1351、1441

表格 4-2 量測參數及光譜訊號對照表

將以上量測的結果和文獻上的拉曼光譜比較，我們可以確定 T64000 光學系統搭配 532nm 綠光雷射可以量測溶液狀態的有機分子訊號。



4-3 拉曼量測實驗結果與模擬比較

4-3-1 拉曼即時量測(real-time)結果

為了達成章節 4-1-1 所敘述的模擬環境，我們利用一連串製程完成了銀光柵的結構，並利用 AFM 量測其線寬、深度和週期，AFM 量測圖如圖 4-3-1。再來就是如何將水引入光柵溝槽這個問題，在章節 3-2-2 提及兩種方法，我們分別進行了嘗試，不幸的是，第一種方法因為銀光柵的材質是「銀」，所以將溶液滴在兩邊蓄水池時，溶液因為銀表面的不親水性，溶液本身內聚力大於對基版的附着力，所以不易流入溝槽，加上溝槽的寬度（光柵線寬）僅 100-200 奈米、深度僅 40 奈米，若要靠毛細管現象讓水緩緩吸入溝槽也是一件難事，所以最後我們採用章節 3-2-2 所述的第二種方法，將溶液滴在光柵上，用超音波振洗機將溶液振入溝槽內，然後待溶液快乾(即光柵上只剩一層薄薄的水膜)時，做即時的量測，量測時間(即積分時間)控制在每次 5 秒鐘，過程中我們期望會產生符合模擬環境的狀態，溶液最終會完全揮發乾淨，從量測開始到結束即為我們完整的一次實驗。

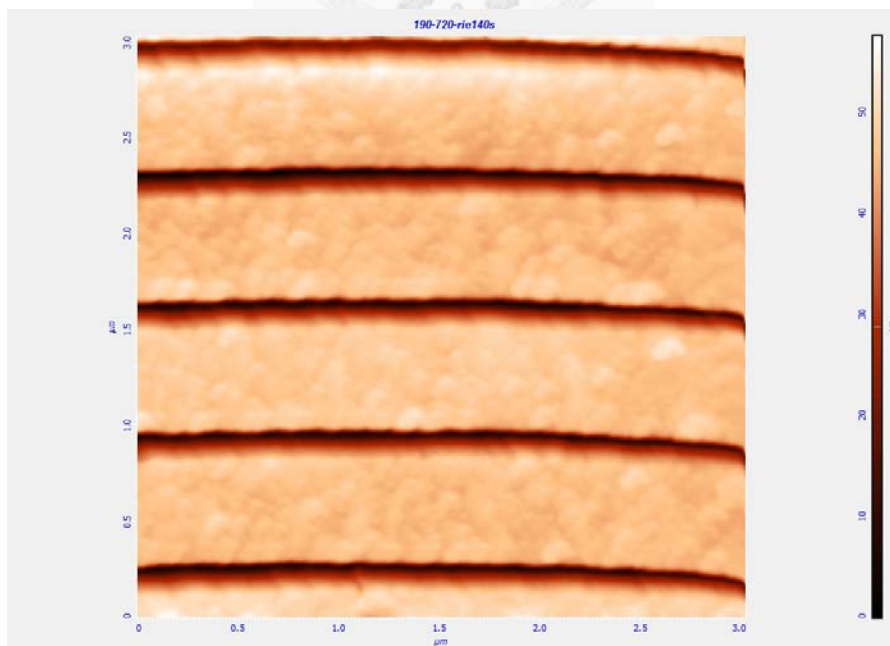


圖 4-3-1 銀光柵 AFM 圖

以下是我們針對醋酸的量測結果，醋酸的拉曼主要訊號為 448cm^{-1} 、 623cm^{-1} 、 887cm^{-1} 、 2944cm^{-1} ，由於要做即時量測，我們只能選擇其中一個訊號做觀察量測。量測使用雷射為 532nm 綠光雷射，雷射功率 0.1 瓦特，每次量測積分時間 5 秒，波段選擇為 $700\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ ，醋酸濃度 0.1M ，由於醋酸在稀釋成 0.1M 後介電常數接近水的介電常數，所以能夠符合我們的模擬環境。光柵規格由 AFM 中取出 20 個線寬、深度、週期做統計，規格如表 4-3-1。圖 4-3-2 就是即時量測的結果，其中圖 4-3-2(a) 為總計 39 次量測的全部光譜圖，圖 4-3-2(b) 則是將 887cm^{-1} 這個訊號的強度跟時間作圖，所得到的即時強度資料。從光譜圖我們可以看到在 927cm^{-1} 也有一個 Raman shift，我們猜想是銀光柵的製作有瑕疵，導致出現矽基版的二次訊號。回過頭來看即時強度圖，溶液在第 190 秒的時候完全沒有訊號，我們可以得知此時溶液已完全揮發，而在第 165 秒處訊號的增強，我們預估是溶液快乾時恰巧出現符合模擬條件的環境，導致醋酸受到能量共振的影響而得到訊號放大的效果。

	週期(nm)	線寬(nm)	深度(nm)
平均值	532	146.5	40.855
標準差		7.923981	2.333523

表 4-3-1 光柵規格

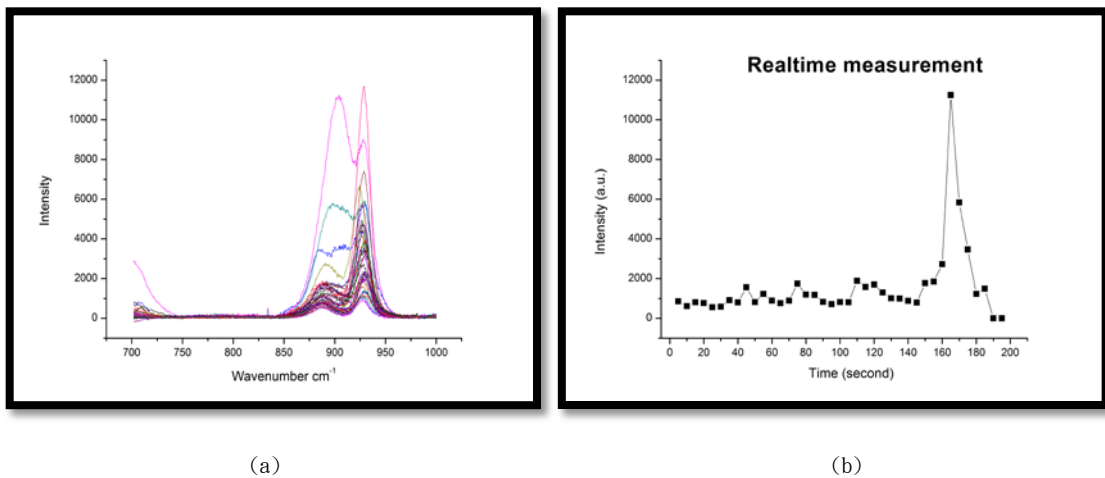
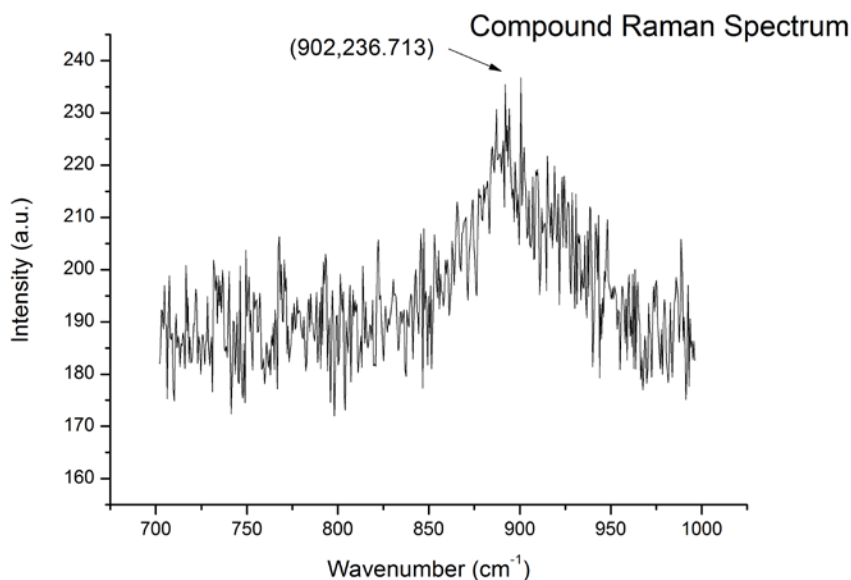


圖 4-3-2 (a)醋酸 39 次量測光譜堆疊圖，波段 $700\text{--}900\text{cm}^{-1}$
 (b) 887cm^{-1} 訊號強度與時間作圖所得即時強度圖

4-3-2 發現自組性單層薄膜生成

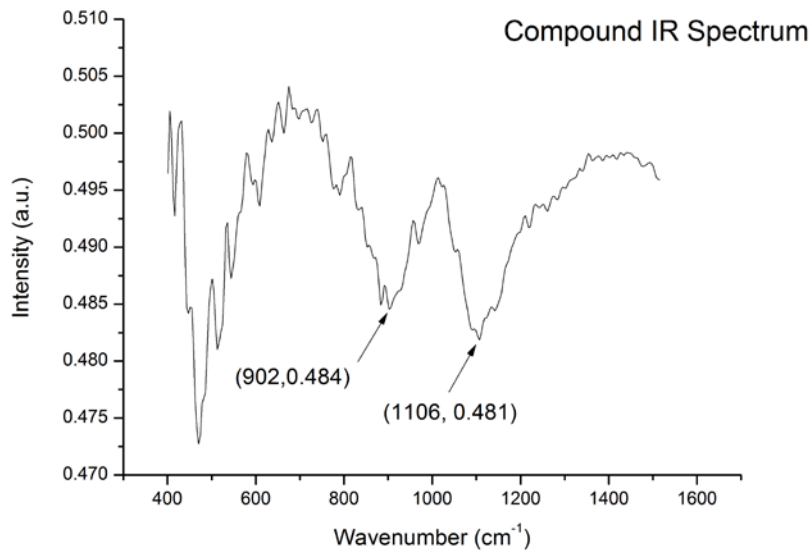
在重複驗證實驗與模擬是否具一致性的過程中，我們發現在量測時並不是每次溶液快乾前，都有訊號的增強現象，歸咎其原因，我們另外發現，醋酸在銀光柵的表面若放置一段時間後，會有白色的化合物生成，為了確認「白色化合物的在銀光柵表面生成」這個現象是否對訊號增強帶來影響，我們另外做了一系列的驗證。

首先，我們必須確認此白色化合物到底是何物，我們分別從拉曼散射光譜、紅外線吸收光譜以及聚焦離子束 EDS 系統獲得一些數據資料，利用這些資料和文獻比對，我們發現醋酸的頭基官能基為羧基(-COOH)，而銀的表面會有一層 native oxide 氧化銀，當羧基遇到氧化銀會產生酸鹼反應，造成羧基的兩個氧原子皆會鍵結在銀表面上，產生白色化合物。



Wavenumber	Bond
902 cm ⁻¹	C-CO ₂ Stretch

圖 4-3-3 化合物拉曼光譜圖



Wavenumber	Bond
902 cm ⁻¹	C-CO ₂ Stretch
1106 cm ⁻¹	C-O Stretch

圖 4-3-4 化合物紅外線光譜圖

除此之外，我們也可以從連續量測醋酸的實驗結果看到，醋酸的訊號是在 887cm⁻¹，而當訊號突然增強的時候，訊號偏移到 902cm⁻¹ 的位置，由此可見，我們量到的訊號來自於表面的生成物。

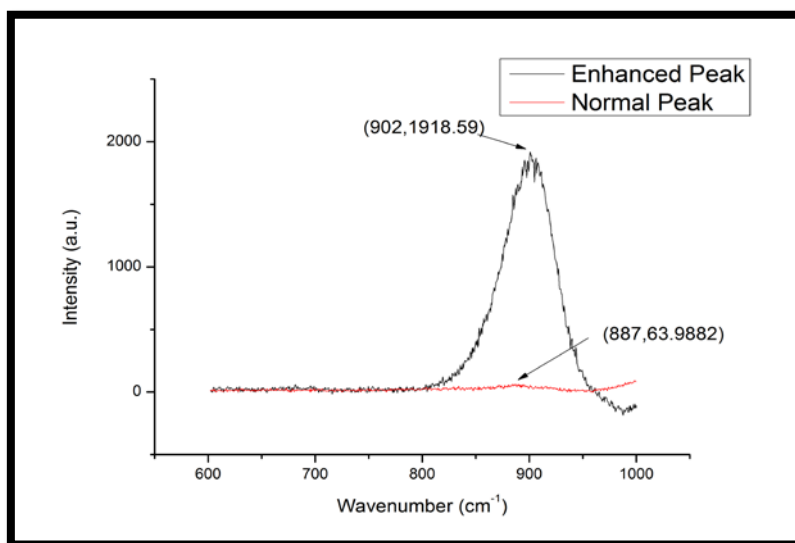
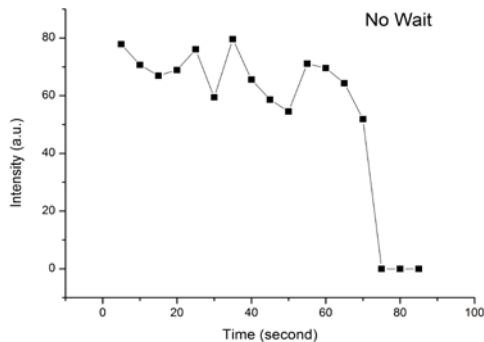


圖 4-3-5 醋酸訊號和增強訊號比較圖

4-3-3 自組性單層薄膜對拉曼訊號增強的影響

為了確認「白色化合物在銀表面生成」這個現象是否對訊號增強帶來影響，我另外做了一系列的驗證。白色化合物的生成需要一段時間，約 1-2 個小時，所以我在相同規格的四個銀光柵上(編號 1. 2. 3. 4)，同時滴上 0.1M 醋酸溶液，並開始計時。編號 1 的光柵無需等待直接進行連續量測，編號 2 的光柵等待 20 分鐘後開始連續量測，編號 3 的光柵等待 40 分鐘開始連續量測，編號 4 的光柵等待 60 分鐘開始連續量測。以下是我的量測結果。



(a)

mean	66.7907
stdev	8.4030
max	79.5845
max/mean	1.191

(b)

圖 4-3-6 (a)編號 1 光柵即時醋酸訊號強度圖

(b)訊號強度統計數據-平均、標準差、增強倍數

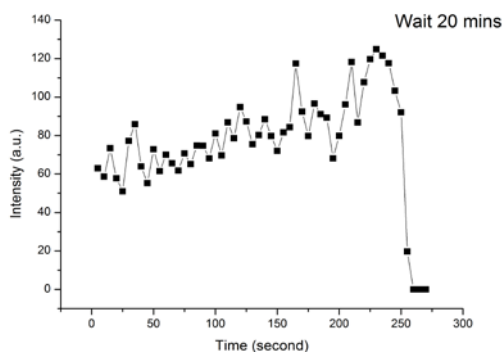
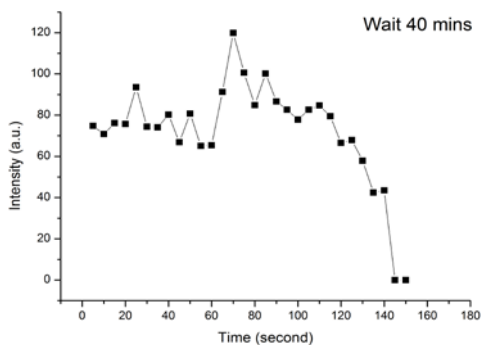


圖 4-3-7 (a)編號 2 光柵即時醋酸訊號強度圖

(b)訊號強度統計數據-平均、標準差、增強倍數

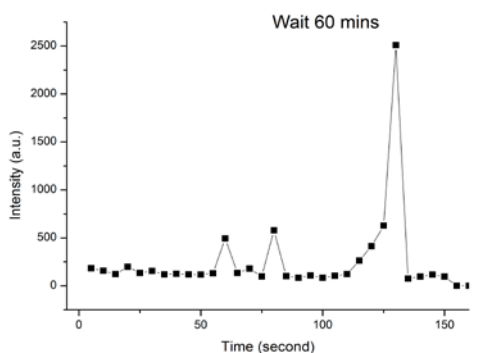
mean	86.49111
stdev	19.39114
max	127.315
max/mean	1.472



mean	77.39856
stdev	16.13344
max	119.857
max/mean	1.54857

圖 4-3-8 (a)編號 3 光柵即時醋酸訊號強度圖

(b)訊號強度統計數據-平均、標準差、增強倍數



mean	169.16215
stdev	120.65496
max	2509.13
max/mean	14.83269

圖 4-3-9 (a)編號 4 光柵即時醋酸訊號強度圖

(b)訊號強度統計數據-平均、標準差、增強倍數

接著我把四片訊號增強的最大倍數跟等待時間作圖，發現若等待時間較長，訊號增強的強度越大，反之，若沒有等待，則訊號幾乎沒有增強。由此可推論，表面白色化合物的生成對訊號增強似乎有一定的影響。

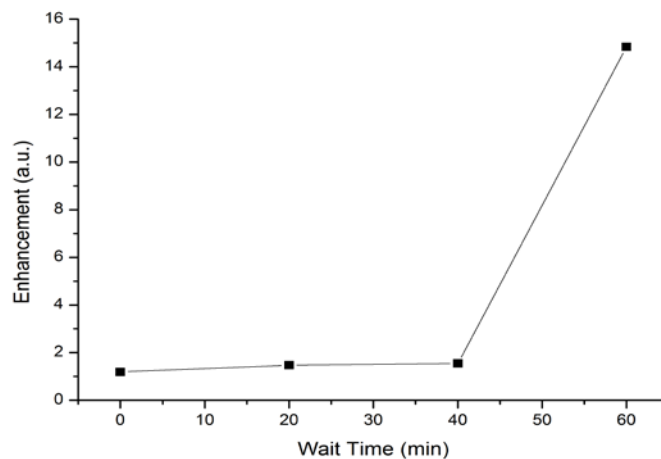


圖 4-3-10 醋酸在光柵上等待時間與訊號增強關係圖

實驗到這個階段，我們不禁懷疑是否表面生成白色化合物是主要的增強要件，而不是光柵產生共振的效果，為了回頭驗證這個疑問，我直接將醋酸滴在銀的空地(Space)上，此處空地表示只有銀的薄膜，即去除光柵結構這個要件，重複上述的實驗步驟。最後得到以下實驗結果。

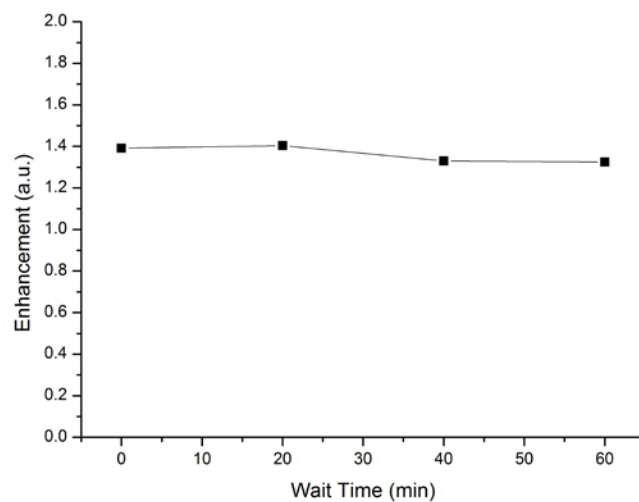


圖 4-3-11 醋酸在銀空地上等待時間與訊號增強關係圖

我們從實驗結果可推斷，訊號的增強仍需要有光柵的結構才能產生，而表面自組性單層薄膜的存在也是訊號增強的條件之一。因此，我們目前推斷，在光柵溝槽中的溶液能夠將能量聚集在溶液中達到共振增強，但增強的標的物不是溶液本身，而是溶液與金屬產生的自組裝薄膜受到能量增強。接下來，我就要針對實驗中幾個變因作改變，反覆驗證我目前實驗結果的推斷。

4-3-4 水、光柵、薄膜對拉曼訊號增強之影響

在這個章節中，我把水、光柵、薄膜三個變因交叉分析，試圖找出一個組合能夠讓拉曼的訊號得到增強。首先，我們討論在沒有薄膜的情況下，有無光柵是否影響實驗結果。實驗仍舊是將醋酸滴在銀薄膜以及銀光柵上，然後使用拉曼即時連續量測。實驗環境如圖 4-3-12。



圖 4-3-12 去除自組裝薄膜之實驗比較圖

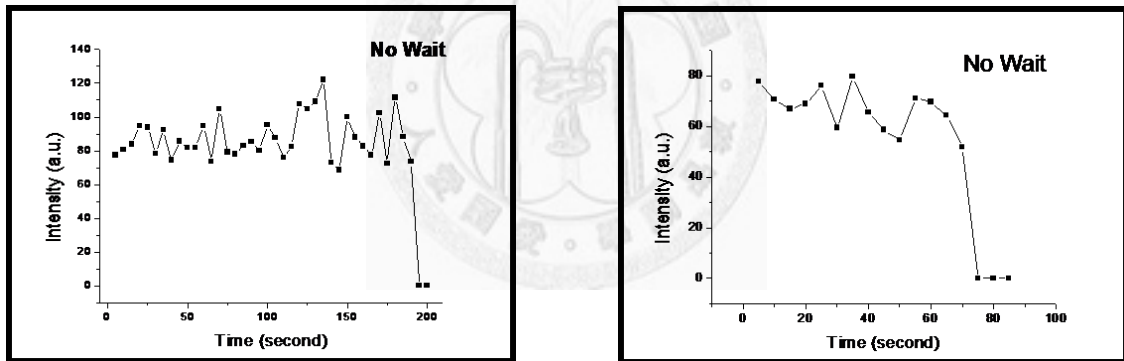


圖 4-3-13 去除自組裝薄膜之結果比較圖

從實驗結果發現，在沒有自組裝薄膜產生的情況下，溶液的拉曼訊號並沒有得到增強。接下來，則是讓自組裝薄膜先產生，在滴上溶液作拉曼即時量測。



圖 4-3-14 有自組裝薄膜之實驗比較圖

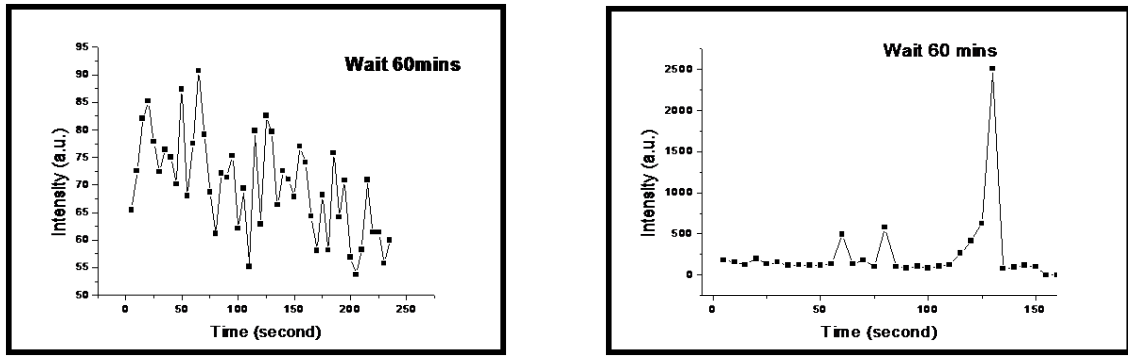


圖 4-3-15 有自組裝薄膜之結果比較圖

實驗結果可發現，在有光柵、薄膜、溶液的環境中，當溶液蒸發乾的前一刻，薄膜訊號可以得到增強。接下來我將溶液改成水，重複實驗。

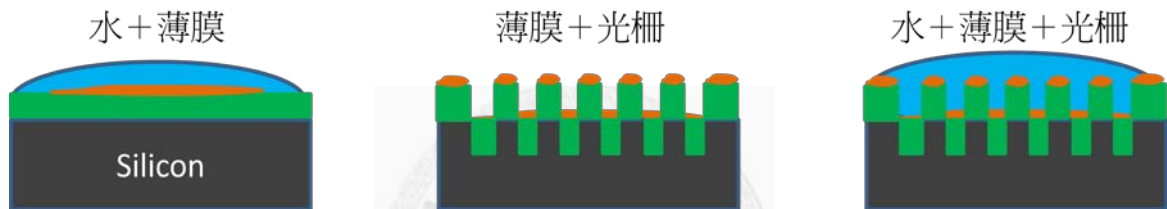


圖 4-3-16 加水之實驗比較圖

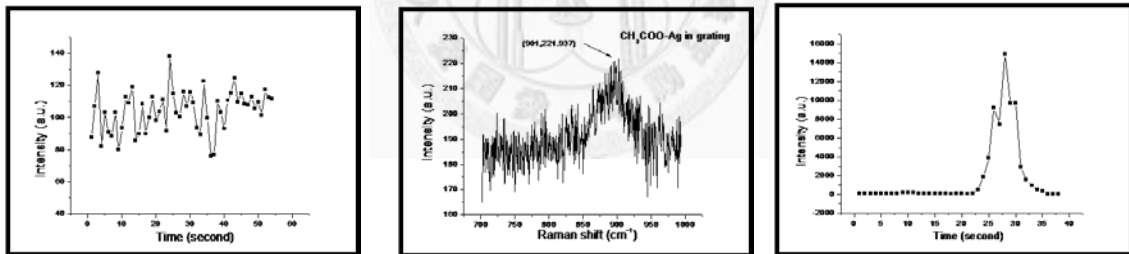
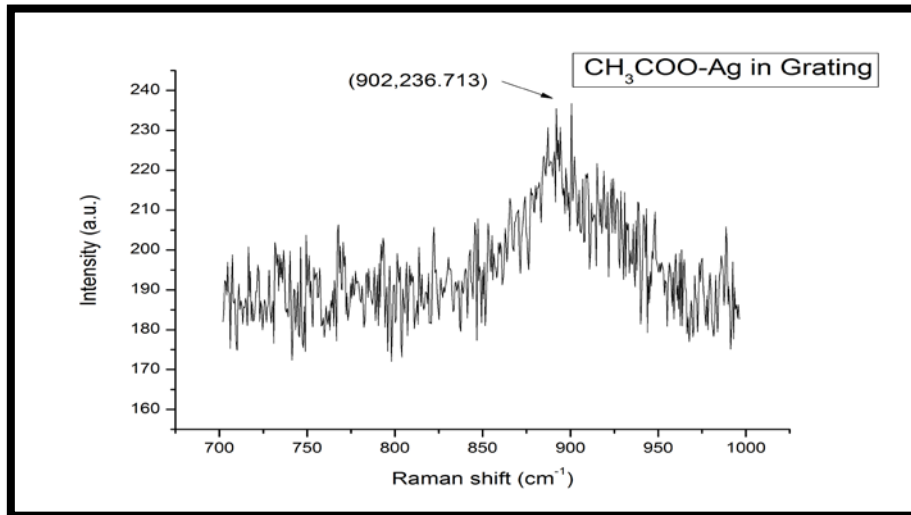


圖 4-3-17 加水之結果比較圖

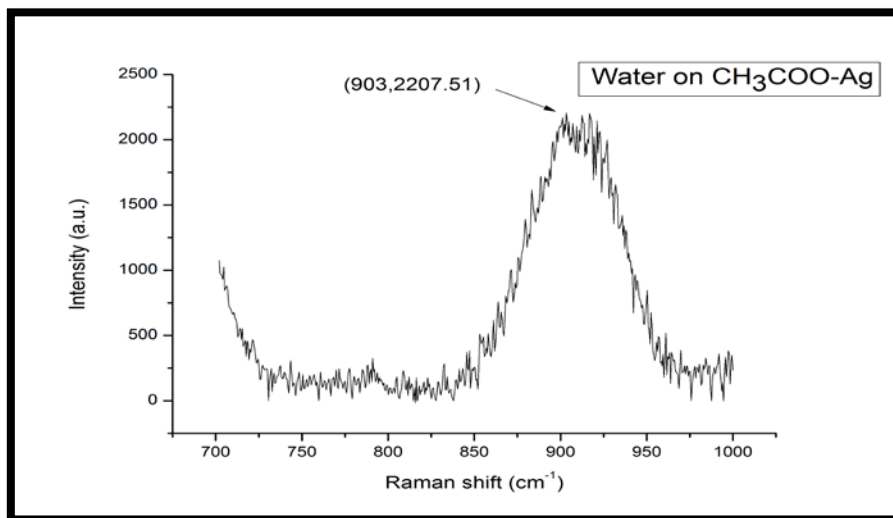
從實驗結果我們看到，在已經產生薄膜的狀態下做分析，在無光柵的環境下加水連續量測，訊號沒有明顯的增強，在沒有加水的情況下，光柵上的薄膜訊號則是跟平面的薄膜訊號差不多，而最後一個水、薄膜、光柵都具備的實驗環境下，我們可以順利且確定可以得到薄膜的拉曼增強訊號。

4-3-5 自組裝薄膜在銀光柵上之實驗與模擬比較

由前面一連串的實驗結果檢視，我們更可以確定自組裝薄膜在銀光柵上是讓訊號增強的主要原因。回歸到模擬，模擬的假設是利用水-介電常數大的特質，設法將水只存在於光柵溝槽中，則能量會在水中產生共振，只要在水中的分子都可得到數倍能量的增強。於是，我們的實驗設計轉變成：先在銀光柵上利用醋酸和氧化銀的作用成長自組裝單層薄膜，成長完後多餘的醋酸用氮氣槍吹除，接著直接滴上 5 μ L 水在光柵表面，無需等待時間，直接做即時(real-time)量測。當水快揮發乾前，我們都可以得到訊號增強的效果。



(a)



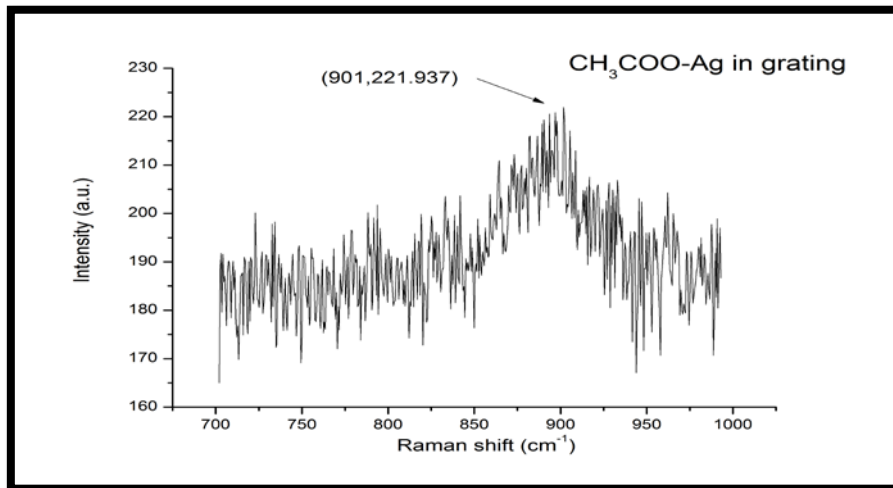
(b)

光柵參數	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	118.58	40.321	38.92423	40.93982
標準差	9.875627	3.146774		

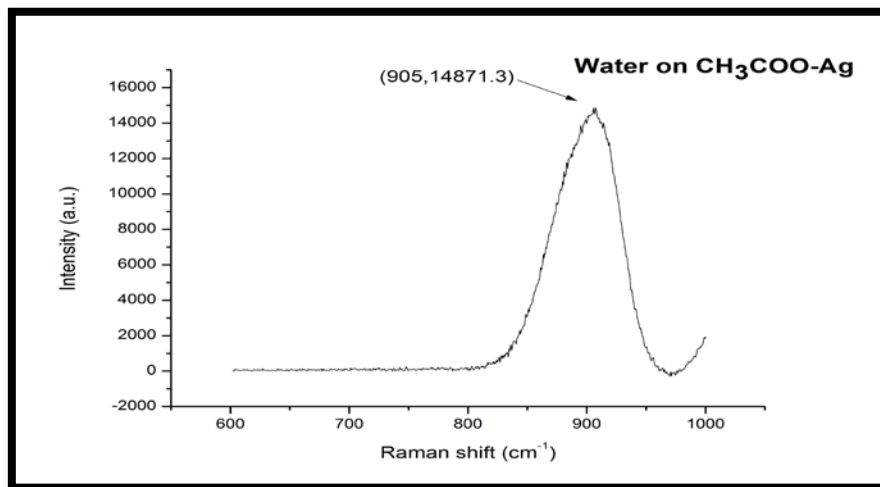
(c)

(d)

圖 4-3-18 (a)自組裝薄膜在光柵中的訊號 (b)利用水-能量共振效果得到的薄膜增強訊號(c)光柵規格(d)實驗與模擬比較



(a)



(b)

光柵參數	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	147.4	46.1415	240.1037	264.4177
標準差	10.69383	2.960754		

圖 4-3-19 (a)自組裝薄膜在光柵中的訊號 (b)利用水-能量共振效果得到的薄膜增強訊號(c)光柵規格(d)實驗與模擬比較

由以上兩組不同光柵規格的實驗結果和模擬結果比較，我們發現在實驗增強的倍數方面，沒辦法和模擬增強的倍數相符，但有一定的相依性在，我們推測原因有可能是實際實驗量測的環境可能和模擬環境有不同之處，例如：水的表面有可能高出光柵表面或低於光柵表面，另一個原因則是在 AFM 量測下，我們只能選擇部分區域的光柵結構做量測，無法將整區光柵做統計，導致統計結果上跟真實量測環境上有些許差異。下表是更多的實驗及模擬比較。

Silver1	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	116.38	42.368	10.353	12.82267
標準差	11.61105	3.296648		
Silver2	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	98.405	45.642	2.78222	8.368
標準差	7.336317	2.023167		
Silver3	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	118.58	40.321	14.83269	26.7177
標準差	9.875627	3.146774		
Silver4	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	146.5	40.855	80.23005	101.1404
標準差	7.923981	2.333523		

表 4-3-2 銀光柵模擬與實驗比較

4-3-6 自組裝薄膜在金光柵上之實驗與模擬比較

在金光柵方面，我們也嘗試在其上產生自組裝單層薄膜，我們選用的化合物是 Cytosine-SH，這個化合物結構是胞嘧啶在其氧原子上修飾一個硫醇鍵，當硫醇鍵碰到金光柵表面時，其硫原子會和金鍵結，使得胞嘧啶固定在金表面上，形成單層薄膜。



圖 4-3-20 Cytosine-SH

此薄膜的在拉曼量測下有兩個較明顯的訊號，分別在 782cm^{-1} 以及 1577cm^{-1} 左右，我們選擇 1577cm^{-1} 當作我們的標的訊號。實驗一開始，我也是在金光柵上直接滴上 Cytosine-SH 溶液，並用拉曼作即時連續量測，直到溶液乾掉為止，實驗結果如同醋酸滴在銀光柵上，訊號在最後溶液快乾的時候有增強的現象，從圖 4-3-20 可以看出，溶液的訊號和增強的薄膜訊號有一個位移。

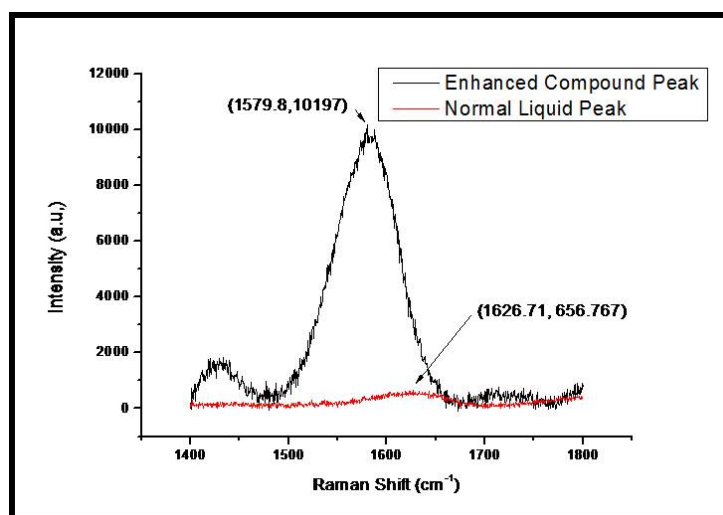


圖 4-3-21 溶液訊號和薄膜增強訊號比較圖

接下來，重複和銀光柵相同的實驗分析步驟，探討水、光柵、薄膜對拉曼訊號增強的影響。首先去除薄膜這個變因進行實驗。



圖 4-3-22 去除自組裝薄膜之實驗比較圖

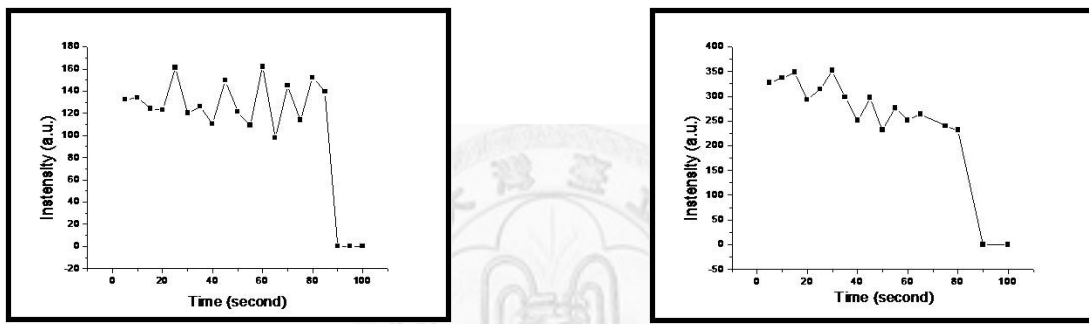


圖 4-3-23 去除自組裝薄膜之結果比較圖

從實驗結果發現，在沒有自組裝薄膜產生的情況下，溶液的拉曼訊號並沒有得到增強。接下來，則是讓自組裝薄膜先產生，在滴上溶液作拉曼即時量測。

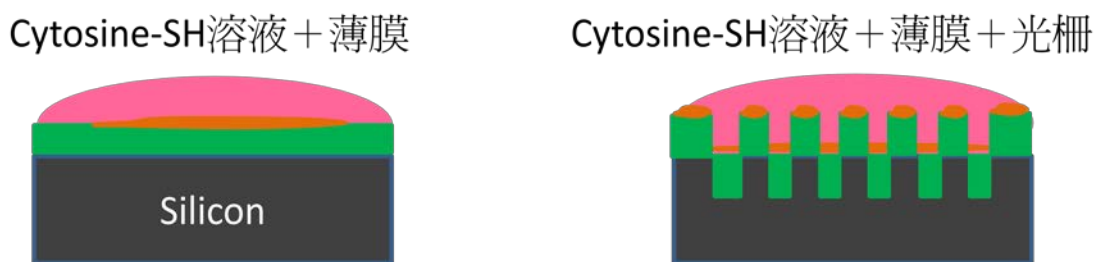


圖 4-3-24 有自組裝薄膜之實驗比較圖

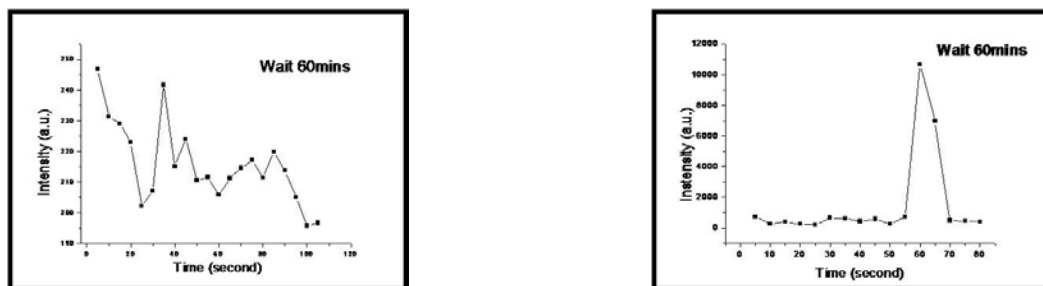


圖 4-3-25 有自組裝薄膜之結果比較圖

實驗結果可發現，在有光柵、薄膜、溶液的環境中，當溶液蒸發乾的前一刻，薄膜訊號可以得到增強。接下來我將溶液改成水，即當薄膜完成後，將表面多餘的溶液以氮氣槍吹乾，直接滴上 5 μ L 水在金光柵上，無需等待時間，直接做即時 (real-time) 量測。

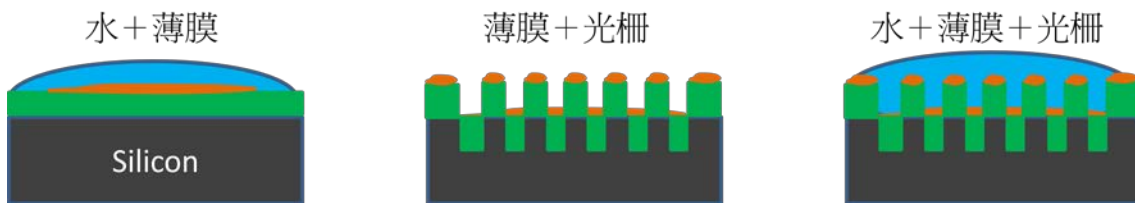


圖 4-3-26 加水之實驗比較圖

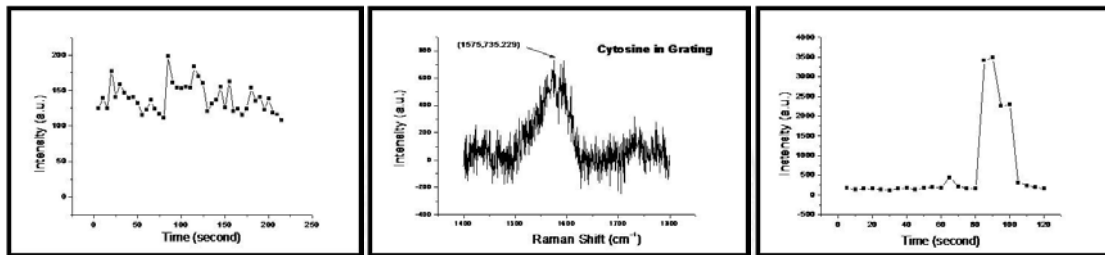
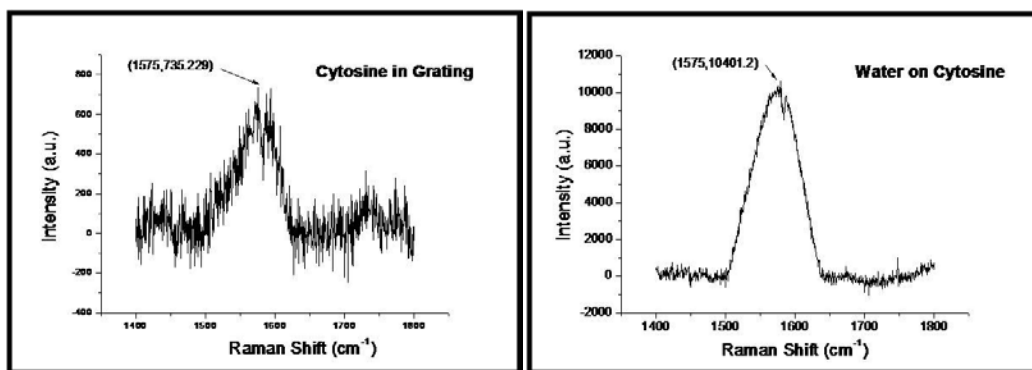


圖 4-3-27 加水之結果比較圖

從實驗結果我們看到，在已經產生薄膜的狀態下做分析，在無光柵的環境下加水連續量測，訊號沒有明顯的增強，在沒有加水的情況下，光柵上的薄膜訊號則是跟平面的薄膜訊號差不多，而最後一個水、薄膜、光柵都具備的實驗環境下，我們可以順利且確定可以得到薄膜的拉曼增強訊號。這和醋酸在銀光柵上的實驗結果完全相同。接下來，便是實驗和模擬的比較。



(a)			(b)	
光柵規格 週期532nm	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	151.5	40.6875	14.14688	38.3687
標準差	7.790007	2.015884		

圖 4-3-28 (a)自組裝薄膜在光柵中的訊號 (b)利用水-能量共振效果得到的薄膜增強訊號(c)光柵規格(d)實驗與模擬比較

上面這個實驗結果是我金光柵目前量測到最好的增強倍數，跟銀光柵比起來相差很多，原因探討可能是金光柵最佳增強的參數規格和銀光柵不一樣，而我們的基板是根據銀光柵的規格設計，導致無法得到最好的增強效果。而如果單純就實驗倍數和模擬倍數探討，我們可以發現，模擬無法確實準確預測實驗結果，但有一定的相依性在，下列表格是更多的實驗模擬比較。

Gold 1	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	152.75	22.095	11.30302	20.194
標準差	7.02533	1.286175		
Gold 2	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	89.1	30.9205	7.05018	14.93122
標準差	5.079474	1.85234		
Gold 3	線寬	深度	實驗增強倍數	模擬增強倍數
平均	131.5	30.864	13.51734	19.33264
標準差	9.439558	1.158917		

表 4-3-3 金光柵模擬與實驗比較

第五章 結論

在驗證光學計算方法的實驗過程中，我們發現了自組裝薄膜成長在光柵表面上會對拉曼訊號的增強帶來影響，而若是只有單純成長薄膜沒有水加上光柵結構，並不會出現訊號增強，因此我們可推論，若要達到拉曼訊號增強，環境條件必須具備：1. 水在光柵結構的溝槽(光柵區域 4)中，2. 光柵溝槽表面有薄膜的生成。

根據上一段結論，我們回歸到光學模擬計算的思考，週期性光柵結構是造成垂直入射光會有橫向衰減波的主要原因，沒有週期性結構就沒有橫向衰減波，只有單純的垂直傳遞波，這是造成空地上有薄膜成長的拉曼即時量測沒有辦法得到訊號增強的原因。光學模擬中，出現在水中(光柵區域 4)的能量共振現象，主要是來自傳遞波和衰減波的共同效應，但在實驗中量測醋酸時，醋酸在區域 4 並沒有得到訊號增強，反而是成長在表面的醋酸和銀鍵結的化合物得到訊號增強。所以我們專注於衰減波的思考，衰減波發生的位置是在兩個不同介質的交界面上，也就是模擬情況中的四個界面，薄膜的成長剛好是發生在溶液和金屬的界面，因此我們可推斷，訊號增強的主要原因主要來自於衰減波在溶液和銀界面的影響。

水-介電常數大的特性在實驗模擬中扮演著關鍵的角色。當入射光以 TM mode 方式垂直進入金屬光柵時，電場會沿著入射方向進入光柵溝槽的水中，進入後由於四周都是厚度大於 40nm 的銀或金，光無法穿透，於是只能在水中反射，此時反射光有機會向外穿透水-空氣介面，但光由水進入空氣是從密介質進入疏介質，若入射角超過 critical angle 便會產生全反射，critical angle 和兩介質折射係數的比值有關，而折射係數又和介電常數有關，於是我們得到當量介質介電常數相差越大，則 critical angle 的角度越小，即越容易產生全反射，所以當光進入水中後，較不易再透射出水面，因此能量能聚集在水中。

參考文獻

- [1] Yu-Tai Tao, “Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum”, J. Am. Chem. SOC. 1993,115, 4350-4358
- [2] M. Kahl and E. Voges, “Analysis of plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering on periodic silver structures”, PHYSICAL REVIEW B 15 VOLUME 61, NUMBER 20MAY 2000
- [3] Gang L. Liu and Luke P. Lee, “Nanowell surface enhanced Raman scattering arrays fabricated by soft-lithography for label-free biomolecular detections in integrated microfluidics”, APPLIED PHYSICS LETTERS 87, 074101 (2005)
- [4] ANDREAS OTTO, “Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection”, Zeitschrift für Physik 216, 398--410 (1968)
- [5] H. Fujimaki, Y. , Suzuki and A. Hatta, “Enhanced Raman Scattering from Silver Metal Gratings Coated with p-Nitrobenzoic Acid Films”, JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, VOL. 25, 303-306 (1994)
- [6] GUAN ZhiQiang , HÅKANSON Ulf , ANTTU Nicklas , WEI Hong , XU HongQi , MONTELIUS Lars & XU HongXing, ” Surface-enhanced Raman scattering on dual-layer metallic grating structures” , Chinese Sci Bull Vol.55 No.24 August (2010)
- [7] 吳民耀、劉威志, “表面電漿子理論與模擬”, 物理雙月刊(廿八卷二期)2006 年 4 月
- [8] Yu-Tai Tao,* Geoffrey D. Hietpas, † and David L. Allara, “HCl Vapor-Induced

- Structural Rearrangements of n-Alkanoate Self-Assembled Monolayers on Ambient Silver, Copper, and Aluminum Surfaces”, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6724-6735
- [9] Mustafa Culha, David Stokes, Leonardo R. Allain, and Tuan Vo-Dinh, ” Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Based on a Self-Assembled Monolayer for Use in Gene Diagnostics”, Anal. Chem. 2003, 75, 6196-6201
- [10] NORIO KANEKO, MIHARU KANEKO and HIROAKI TAKAHASHI, “Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of some metal tartrates”, Specnochimico Acto, Vol. 40A. No. I. pp. 3342. (1984)
- [11] 邱宗凱,錢正浩,連偉男,林奇宏 ”全反射螢光顯微術於生物物理的應用” 物理雙月刊 (廿四卷三期) 2001 年 6 月
- [12] 高書燕,張數霞,楊恕霞,張洪杰 “表面增强拉曼散射活性基底” 《化学通报》 2007 年
- [13] Martin J. Mulvihill, Xing Yi Ling, Joel Henzie, and Peidong Yang “Anisotropic Etching of Silver Nanoparticles for Plasmonic Structures Capable of Single-Particle SERS” J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 268–274
- [14] Cheng Yang, Yu-Tao Xie, Matthew M. F. Yuen, Xiaomin Xiong and C. P. Wong “A facile chemical approach for preparing a SERS active silver substrate” Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 14459–14461
- [15] G. MATTEI, L.G. QUAGLIANO and M. PAGANNO, “Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) on Silver Surfaces Activated by a Simple Chemical Treatment.” Europhys. Lett., 11 (4) pp. 373-378 (1990)
- [16] David L. Allara, Ralph G. Nuzzo, “Spontaneously Organized Molecular Assemblies Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium

- Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface” Langmuir, Vol. 1, No. 1, 1985
- [17] N.E.SCHLO’ITER, Marc D.PORTER’, T.B. BRIGHT and David L.ALLARA, “FORMATION AND STRUCTURE OF A SPONTANEOUSLY ADSORBED MONOLAYER OF ARACHIDIC ON SILVER” CHEMICAL PHYSICS LETTERS Volume 132, number 1, 28 November 1986
- [18] Nobuyuki Nishi, Takakazu Nakabayashi and Kentaroh Kosugi, “Raman Spectroscopic Study on Acetic Acid Clusters in Aqueous Solutions: Dominance of Acid-Acid Association Producing Microphases” J. Phys. Chem. A 1999, 103, 10851-10858
- [19] NORIO KANEKO, MIHARU KANEKO and HIROAKI TAKAHASHI, “Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of some metal tartrates” Specnochimico Acto, Vol. 40A. No. I. pp. 3342. 1984
- [20] 柯富祥, “奈米製造之化學反應及分子元件應用” CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI) June. 2006 Vol. 64, No.2, pp.273~284
- [21] 陳俊顯, 蔡東谷 “硫醇自主分子薄膜的形成機制” CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI) SEP. 2002 Vol. 60, No. 3, pp.391~397
- [22] Li-Li Bao, Shannon M. Mahurin, Cheng-Du Liang and Sheng Dai “Study of silver films over silica beads as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for detection of benzoic acid” J. Raman Spectrosc. 2003; 34: 394–398
- [23] Alan Campion and Patanjali Kambhampati “Surface-enhanced Raman scattering” Chemical Society Reviews, 1998, volume 27
- [24] Jeffrey L. Perry & Satish G. Kandlikar “Review of fabrication of nanochannels for

single phase liquid flow” *Microfluid Nanofluid* (2006) 2: 185–193 DOI

10.1007/s10404-005-0068-1

[25] Wen-Pin Shih and Chung-Yuen Hui, “Collapse of microchannels during anodic bonding: Theory and experiments” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* VOLUME 95, NUMBER 5 1 MARCH 2004

