

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	200005
參展科別	環境工程
作品名稱	昆蟲翅膀 3D 仿生結構應用 SERS 檢測水污染 分子
得獎獎項	三等獎

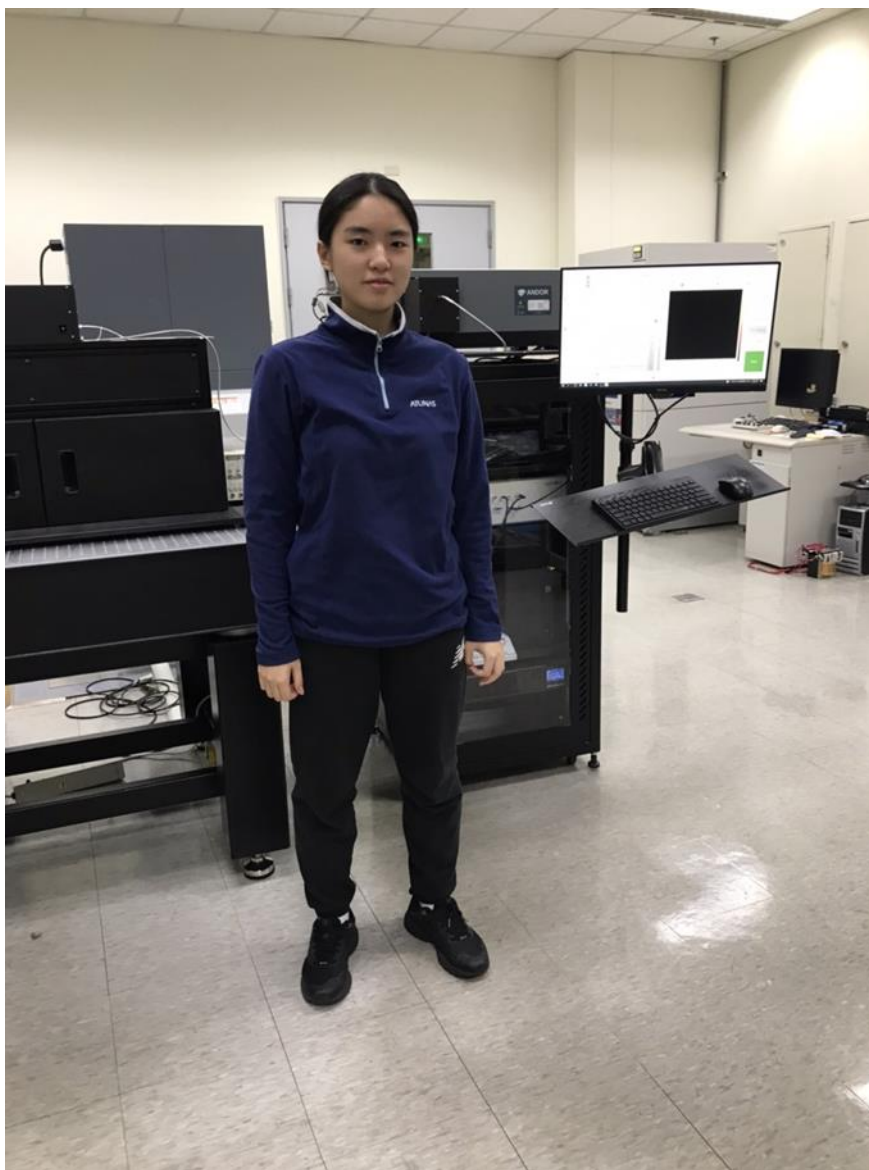
就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師 劉定宇、李柏翰

作者姓名 呂宸昕

關鍵詞 SERS、仿生結構、拉曼光譜

作者簡介



大家好，我是國立臺灣師範大學附屬高級中學的呂宸昕，目前是高二，在 2022 醫療科技展中認識了明志科大劉定宇教授，並進入材料工程系的實驗室開始做實驗，看到學長姊處理基材結構的時候，就也決定投入 SERS 的研究，而我是選用昆蟲翅膀的仿生結構去做實驗，也將初步結果投稿到了國際期刊 Polymers 並且被接受刊登出來，非常感謝老師和教授協助。

摘要

本研究將利用金龜子翅膀和蟬翼結構作為仿生結構模版，利用 PDMS(聚二甲基矽氧烷 polydimethylsiloxane)轉印形成仿生3D 結構，再以熱蒸鍍法將貴金屬銀共同鍍於 PDMS 奈米結構上，利用場發式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 觀察貴金屬銀在 PDMS 表面是否有形成類似奈米島的金屬陣列，如果成功佈署會因其結構形成非常強的三維熱點效應 (3D hot-spots)。同時也將比較平版狀及仿生結構 PDMS 之可撓式 SERS(表面增強拉曼光譜: Surface-enhanced Raman spectroscopy)效應，與檢測其 SERS 檢測之靈敏度及穩定性。我們為了尋找金龜子與蟬翼翅膀結構能達成 SERS 檢測能力的最佳條件，試驗金龜子25、30、35銀奈米粒子(Ag Nano-particles, AgNps)蒸鍍厚度於四種基板，試驗蟬翼用25、30、35、40 銀奈米粒子，代號分別是金龜子原翅(Beetle Wings: WS)、蟬翼原翅(Cicada Wings: CW)、轉印的金龜翅膀結構(PDMS-BWS)、轉印的蟬翼翅膀結構(PDMS-CW)、平面的 PDMS(PDMS-plate)、普通載玻片(Glass)。最後，我們以染料(Rhodamine 6G)和標準污染檢測分子(4-MBA)作為檢測對象，通過分辨拉曼增強訊號來解析最合適的汽化厚度，根據 SERS 放大後的拉曼訊號，我們可以看出 PDMS-BWS 和 PDMS-CW(或 CW)的結構是檢測污染分子的較好基底方法。另外我們還通過 AFM 測量了 PDMS-BWS 和 BWS 的粗糙度，並且發現粗糙度的因素與 3D 熱點效應是有關的，實驗結果顯示此方法在未來可應用於環境污染、工業廢水等水質汙染檢測之用。

Abstract

In this study, the bionic structures formed by transferring PDMS (polydimethylsiloxane) by using the beetle wing structure and cicada wing were utilized as the bionic structure template. Then to incorporate the technology of thermal vapor deposition, we use the precious metal silver to co-deposit on the PDMS nanostructure. Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) was used to observe whether the precious metal silver which forms a nano-island-like metal array on the PDMS surface in which its structure can form very strong 3D hot-spots effect. We also compare the flexibility and stability of SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) detection on flexible SERS substrates of lithographic and bionic PDMS. To find the best conditions for the SERS detection capability of the beetle wing structure, we have tested 25, 30 and 35 nm thicknesses of Ag vapor deposition on four substrates, namely the original beetle wing (BWS), cicada wings (CW) for 25, 30, 35 and 40 nm, the transferred beetle wing structure (PDMS-BWS), the transferred cicada wing structure (PDMS-CW), the flat PDMS (PDMS-plate or PDMS) and the plain slide (Glass). Finally, we use the dye (Rhodamine 6G) and standard contamination

detection molecule (4-MBA) as the detection objects by which we can distinguish the Raman signal enhancement to resolve the most suitable vaporization thickness and detect compounds for these substrates. According to the Raman signal enlarged by SERS, we can find out the base structure of PDMS-BWS and PDMS-CW (or CW) are the better one to detect the pollutant molecule. We also measure the roughness of PDMS-BWS and BWS by the AFM and find out the factor of roughness is related the 3D hot spot effect. The experimental results illustrate that such method can be used for water contamination detection of environmental pollution and industrial wastewater in the future.

壹、前言

一、研究動機

根據中華民國環境保護年報，民國 106 年 50 條重要河川 2,933.9 公里長度中，未（稍）受污染者 2,066.8 公里（占 70.4%），輕度污染 234.0 公里(8.0%)，中度污染 531.1 公里(18.1%)，嚴重污染 101.9 公里(3.5%)；其中嚴重污染比率以南崁溪 28.4 %最高，其次為新虎尾溪 27.6 %及北港溪 27.5%，均屬污染程度偏高之河川，[1]。

依據衛生署發布之「食品添加物使用範圍及限量暨規格標準」，國內食品添加物依其用途共分為 17 類，包括：防腐劑、殺菌劑、抗氧化劑、漂白劑、保色劑、膨脹劑、品質改良用、釀造用及食品製造用劑、營養添加劑、著色劑、調味劑、粘稠劑、結著劑、食品工業用化學藥品、溶劑、乳化劑、其他（分別具有消泡、過濾、防蟲、被膜等之物質，例如矽樹脂、矽藻土、胡椒基丁醚、蟲膠等），總數為 605 項，[2]。

隨著環境保護意識和食品安全意識提高，人們對於水質檢測和食品添加物檢測的需求也日益增加，但是目前普遍使用的拉曼光譜本身的訊號是來自於非彈性的散射光，因為分子訊號相當的微弱，需要大量時間和成本來完成檢測，於是我們想開發出一種成本低且快速的檢測方式，利用加強拉曼光譜的訊號(SERS)，以期減少檢測過程中需消耗的資源。

在國家圖書館所查到的相關報紙資料:



「玫瑰紅B」被環保署公告毒性化學物質，人體吃了可能會中毒。圖／花蓮縣環保局提供

湯圓染玫瑰紅B 驗鈔筆可檢視

【記者王思慧／花蓮報導】昨天是元宵節，許多人會選擇紅湯圓、紅龜糕，紅色帶來喜氣。但鮮豔的「紅色」可能是行政院環保署公告的毒性化學物質「玫瑰紅B」，吃了有可能會中毒。花蓮縣環保局提醒商家，需在容器包裝上標示「禁止用於食品」，以降低誤用的可能；民眾則可用驗鈔筆檢視，或盡量食用未染色的食品。

環保局指出，「玫瑰紅B」原先被實驗室用來作為細胞顯影染色劑，或當作水流方向、流速追蹤染劑。雖然目前對人體致癌性研究不夠充足，不足以證明該物質對人體致癌性程度，不過環保署仍將

「玫瑰紅B」公告為「第四類」毒性化學物質，避免人體中毒，以源頭管控方式把關。

環保局表示，現在「玫瑰紅B」已依毒性化學物質，列管為第四類毒化物，商家無論製造、輸入、使用、販賣等，都需申請核可才能運作，且必須定期申報運作情形，以了解其流向。

民眾為避免誤食添加玫瑰紅B紅湯圓或紅龜糕，除了可以儘量選擇吃原色系的食物，減少風險，或是利用玫瑰紅B放螢光的特性，使用驗鈔筆照食物，如果變成鮮紅螢光色，可能就有玫瑰紅B的存在，需要留意。

圖1(a) 聯合報(地方版) 20220216第 B2版出版，湯圓染玫瑰紅 B，驗鈔筆可檢視，由記者王思慧於花蓮報導。

耶誕老人糖霜 摻工業螢光色素

廖珮妤／台北報導

耶誕節將至，食藥署近期在邊境查獲，有業者為了讓耶誕老人糖霜公仔看起來鮮艷美麗，使用具螢光效果的工業色素「酸性玫瑰紅B」，這批來自越南的產品已被攔截，未輸入國內，但仍提醒民眾，目前我國准用的食用色素，都沒有螢光效果，若餅乾、果凍、糕點散發螢光色彩，應避免購買。

近年愈來愈多新興的非法著色劑，過去查獲包含食用油中違法添加銅葉綠素、豆干裡有不准用的二甲基黃、紅龜中也曾輸出違法的羅丹明B。食藥署研發新技術，可採用「網魚」的方式，揪出非法色素，今年已在邊境攔截9項違規使用著色劑的商品，統統來自東南亞，成功阻擋違法產品流入國內。

近來已陸續有業者進口耶誕節食用糖霜、應景食品，食藥署研檢組科長蔡佳芬說，上

一款耶誕老人糖霜公仔中，就被驗出違法的酸性玫瑰紅B，這款色素具螢光效果，使用後會讓產品看起來鮮艷美麗，但屬於工業染劑，不可當食品添加物。

台北榮總臨床毒物科主任楊振昌說，酸性玫瑰紅B屬於第3級致癌物，動物實驗有致癌可能，但人體致癌性不明確。

食藥署研檢組簡技高雅敏說，以往的檢驗方法，只能聚焦檢驗8種食品著色劑，但新的檢驗方式，能精準鑑別46種著色劑成分，且是採用非目標物篩檢技術，能更快速揪出非法產品。

高雅敏說，台灣食品添加物採正面表列管理，准用的食用色素只有8種，包含食用藍色1號、食用藍色2號、食用綠色3號、食用黃色4號、食用黃色5號、食用紅色6號、食用紅色7號及食用紅色40號，提醒民眾購買產品時，應詳閱標示。

蔡佳芬也提醒，目前沒有准用任何一款螢光效果的食用色素，因此民眾對於有螢光色彩的食品要特別留意，避免購買。



責任主編／王莫昀 編輯／許碩芸

圖1(b) 工商時報20161103第 A19版出版，耶誕老人糖霜，摻工業螢光色素，記者廖珮妤於台北報導。

查致癌染料 彩色口罩全過關

【記者楊雅棠、陳宛茜、黃有容／台北報導】彩色口罩含偶氮染料恐致癌引起社會關注。衛福部食藥署和消基會昨天不約而同公布相關抽檢結果，官方和民間都未檢出偶氮染料。但消基會廿件樣品中有六件防護效率低於八成，消基會呼籲，在當前口罩須大量生產的情況下，主管單位應定期抽驗市售產品，確保產品功效。

食藥署和經濟部標準局針對市面上醫用和非醫用口罩進行抽檢，逾百件有色醫用和非醫用口罩，在「禁用之偶氮染料」及「游離甲醛」兩項都符合國家標準規定；消基會抽檢廿件，八件彩色口罩也均未檢出偶氮染料。依規定，與皮膚接觸的「游離甲醛」限量每公斤紡織品七十五毫克以下，禁用的偶氮染料則每公斤紡織品不得超過卅毫克。

但消基會六件樣品防護效率低於八成。消基會建議主管機關應盡速將口罩材質的安全標準納入管理並制訂檢驗把關標準，因口罩為接觸口部產品，標準應較紡織品嚴格，且應視年齡分級標準。管理規定未公布前，要定期抽檢各項材質安全項目，全面掌握市售口罩材質安全狀況。

食藥署醫粧組研究員王兆儀說，食藥署將不定期查廠掌握製造品質、使用原物料，違規可依藥事法最高處兩百萬元。







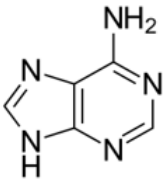
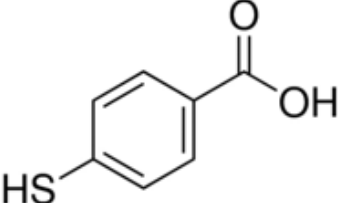

圖1(c) 聯合報20210119第 A6版出版，查致癌染料，彩色口罩全過關，記者楊雅棠、陳宛茜、黃有容於台北報導。

二、研究目的

本研究主要使用的檢測方式—拉曼散射 [3-4]是一種利用光散射的原理來測定對稱性分子振動的光譜學，常被運用於化學、生醫等領域的分析工具。而拉曼光譜可用水當作溶劑，有利於生化分子的檢測，非常符合我們測量水中物質的需求 [5]，但是因為拉曼光譜本身的訊號非常微弱且易受干擾，所以我們想研發出一種快速且低成本的檢測方法，搭配結合了貴金屬奈米陣列及拉曼光譜分析，所形成之「光譜指紋」快速檢測平台的表面增強拉曼光譜 (SERS)，並且結合仿生3D 結構，將貴金屬奈米陣列利用物理蒸鍍法，將金屬銀蒸鍍於可撓式 PDMS 基板上，藉由仿生轉印造成之3D 規則排列的結構，此奈米級的結構可造成雷射在3D 結構上多次反射，利用電漿振盪以增強 SERS 之強度，可以使微弱的水中分子訊號，不需經過螢光標定之下，就可以利用 SERS 放大訊號來達成快速與精準檢測污染物的目的。

貳、研究方法或過程

一、實驗藥品:

		
Ethanol [6]	Polydimethylsiloxane(PDMS) [7]	Acetone [8]
		
Rhodamine 6G [9]	銀錠[10]	malachite green(MG) [11]
		

Adenine [12]	4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) [13]	Norland Optical Adhesive 65 (photopolymer) [14]
--------------	--	--

(一) 實驗器材:

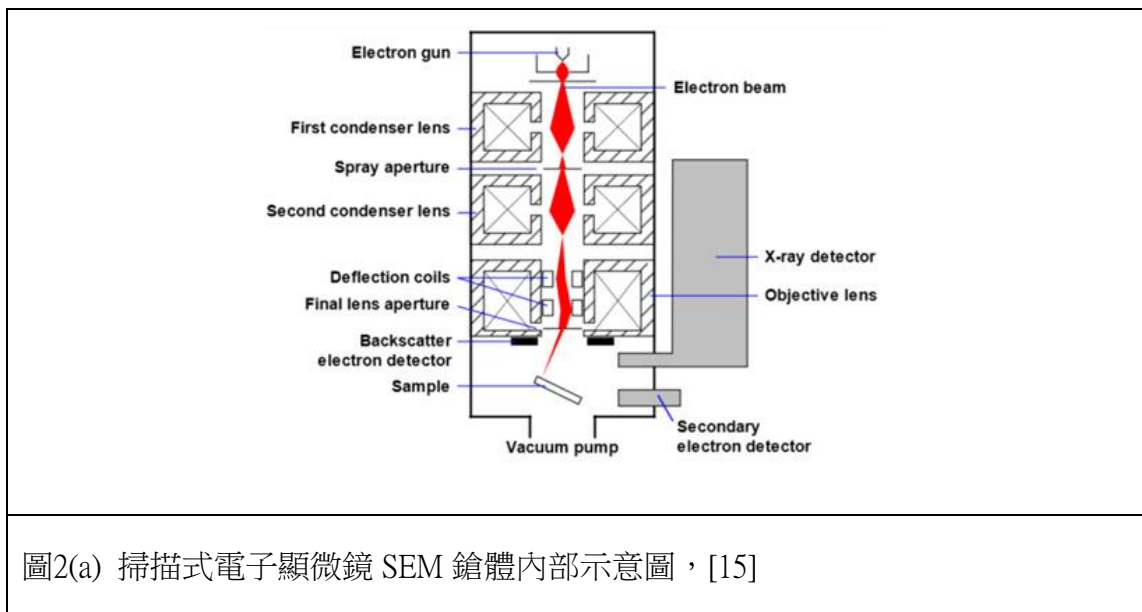
塑膠培養皿	鑷子	電子秤
真空球及其幫浦	烘箱	碳膠
實驗手套	耐熱膠帶	實驗衣

二、研究設備及其原理:

(一) 場發式電子顯微鏡(FESEM)觀察基板表面結構：

1. 原理:





SEM(電子顯微鏡)的主要工作原理就是電子鎗將會透過場發射原理或是熱游離來產生高能電子束，透過電磁透鏡組可以將電子束聚焦至試片上，利用掃瞄線圈偏折電子束，就能夠在試片表面上做二度空間的掃描，當電子束與試片作用時就會產生各種不同的訊號，經由不同分析後就能成像。



2. 可用的分析及其原理:

(1)二次電子: 當鎢燈通電並射出電子後，電子打到了待測物上的外層電子，原在外殼上的電子彈出到感測器上，藉此可知道物質表面相對的高低，進而知其結構、形狀。

- (2) 背向散射: 背向散射則是電子射出後，並沒有碰到任何電子，而電子繞行裡幾個原子後，因能量比二次電子大的多，會被另一個感測器接收，可用於了解其材料的分布。
- (3) X - R a y :X-Ray 是指鎢絲射出的電子並打到內層的電子，電子躍遷到外層在掉回內層，過程中將會以 X-Ray 的形式放出能階間的能量差，並被另一個感測器接收，和原子光譜的原理相似，主要用來偵測所含元素。

	
<p>圖2(b) 掃描式電子顯微鏡(SEM)機體</p>	<p>圖2(c) 場發式電子顯微鏡(FESEM)機體</p>
	
<p>圖2(d) 掃描式電子顯微鏡(SEM)控制台</p>	<p>圖2(e) 場發式電子顯微鏡(FESEM)控制台</p>

(二) 拉曼光譜儀測量分子訊號:

拉曼訊號是一種非常微弱的訊號，極其容易受到外界的干擾，尤其是螢光和磷光的干擾最為嚴重，所以收集拉曼訊號需要較長的時間。當在偵測低濃度的待測物之情況下，

收集訊號變得更加困難，所以需要有能夠增強訊號的方法，使得拉曼訊號可以更廣泛的使用。在 1974 年[5, 16]，由 Fleischmann 等人發現將 Pyridine 吸附於粗糙化的銀電極表面，Pyridine 的拉曼訊號獲得增強的效果，這是首次發現表面增強拉曼光譜(SERS)效應，Fleischmann 等人對此現象解釋是因銀電極表面的粗糙化，使得表面積增加，而讓更多的 Pyridine 分子吸附於其表面產生的結果[17]，從此開啟了表面增強拉曼散射研究的序章。隨後許多研究團隊發現，拉曼訊號增強不僅僅是因為粗糙結構表面積增加，還包含因許多貴重金屬(如金、銀)材質的奈米粒子與熱點效應的結構，都會使得拉曼訊號有明顯的增強，其訊號的增強甚至可以達到 10^{14} 倍，其原理是金屬奈米粒子在光照激發下影響表面電漿的振動，當兩個金屬奈米粒子非常靠近時(約 10 奈米以下)，奈米粒子與奈米粒子之間會產生巨大的誘發電場，這種相近耦合的電漿共振模式，我們就稱之為熱點(hot-spots)，熱點使得拉曼散射的機會也隨著電場的增強而增加。1997 年 Shuming Nie 發表於 Science 的文章[18]，更證明了利用熱點模型所增強的拉曼訊號[19]。

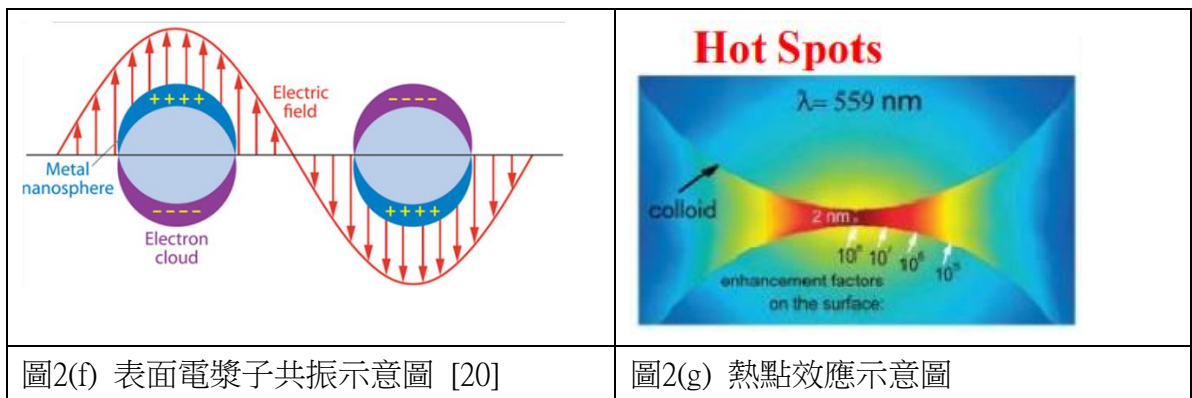


圖2(f) 表面電漿子共振示意圖 [20]

圖2(g) 熱點效應示意圖

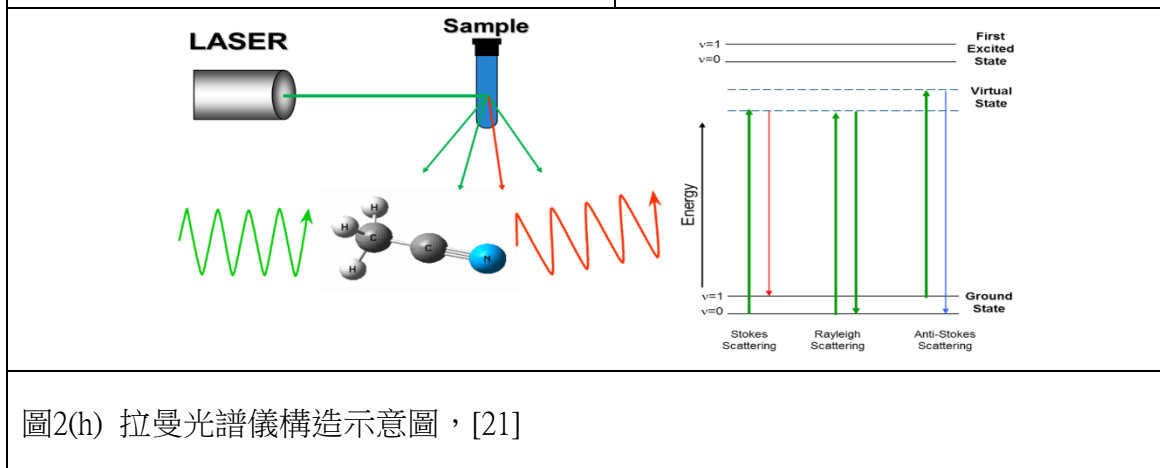


圖2(h) 拉曼光譜儀構造示意圖，[21]

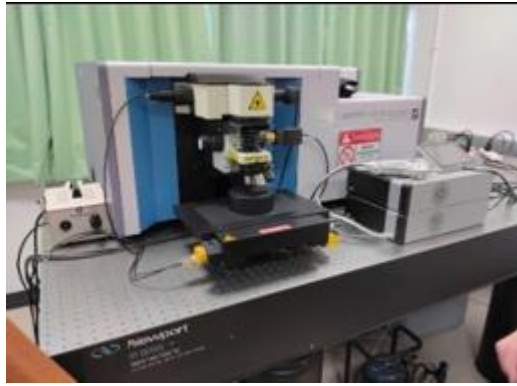


圖2(i) 本研究所使用的拉曼光譜儀器

(三) XRD 繞射分析儀器(X-Ray Diffractometer)分析金屬組成及結構:

在1912年時德國物理學家勞厄提出了一個重要的科學預測，那就是 X 光的波長和晶體內部原子面之間間距極度相近，所以晶體可以當作是 X 光的空間繞射光柵，就是當一束 X 射線照射到物體上時，受到物體中原子的散射，每個原子都產生散射波，這些波互相干涉，結果就產生繞射。繞射波疊加的結果使射線的強度在某些方向上加強，在其他方向上減弱，這也在後來的實驗中被證實。之後在1913年，英國物理學家布拉格父子使用了勞厄的發現，不僅成功的測定了 NaCl, KCl 等晶體結構，還提出了作為晶體繞射基礎的著名公式—布拉格方程式，最後在元素分析上，我們利用未知樣品的光譜圖和內建的光譜資料庫進行比對，進而了解其化合物結構，利用光譜圖的強度，來等比例地推算未知樣品內化合物濃度，稱之為 Relative Intensity Ratios (RIR)屬於半定量分析。



圖3(a) 我們使用的 XRD 繞射分析儀器機體

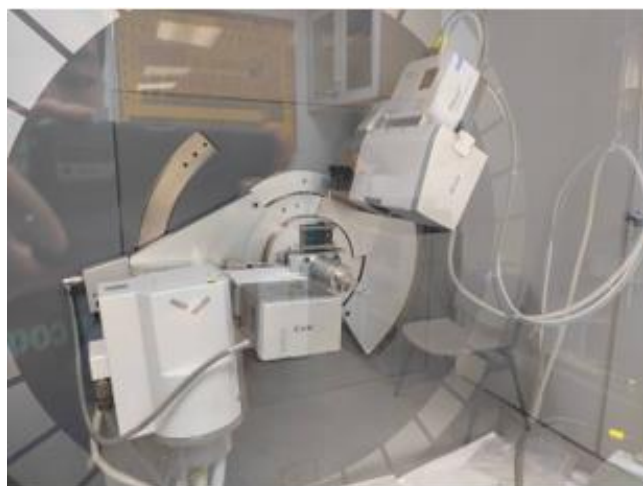


圖3(b) XRD 繞射分析儀器正在對式片進行分析

(四)PDMS 調製轉印結構:

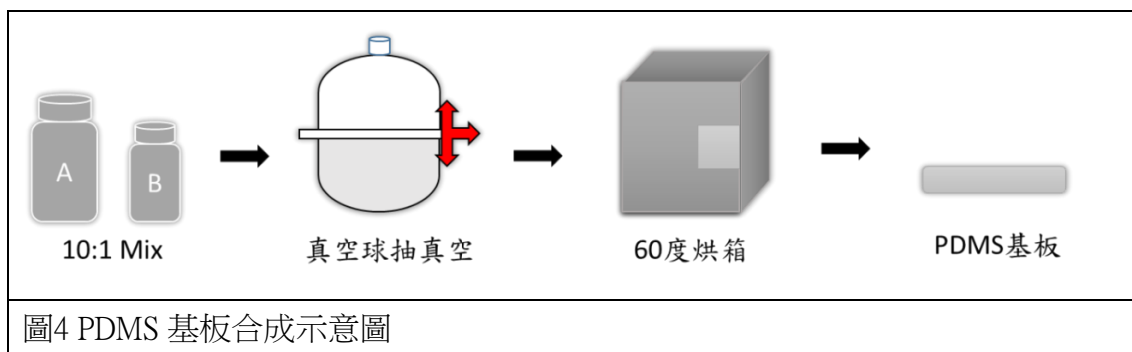
1. PDMS 介紹:

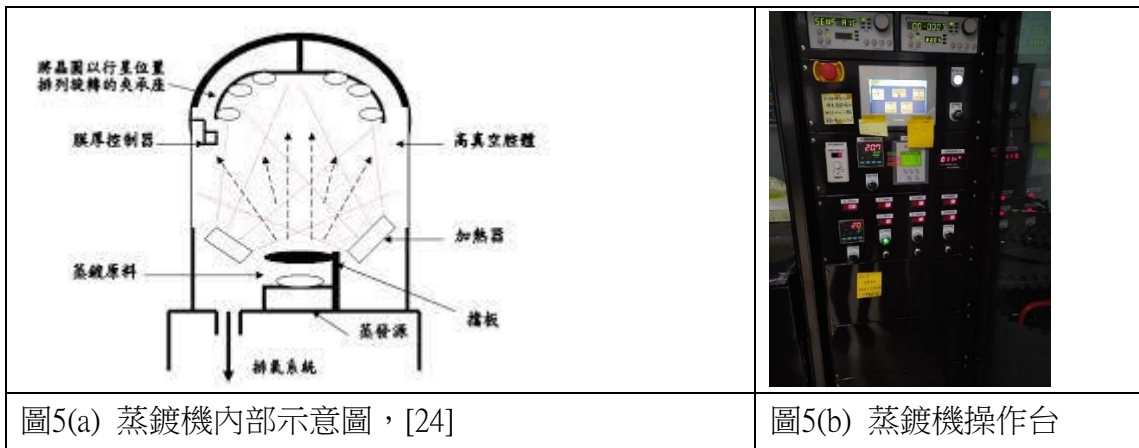
聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)矽水膠是一種高分子有機矽化合物，通常被稱為有機矽。具有光學透明，且在一般情況下，被認為是惰性，無毒，不易燃。PDMS 是一個使用最廣泛以矽為基礎的有機聚合物材料，固態的 PDMS 為一種矽膠，無毒並且疏水，是一種惰性物質，為非易燃性、透明彈性體 [22]。二甲基矽氧烷的製程簡便且快速，材料成本遠低於矽晶圓，且其透光性良好、生物相容性佳、易與多種材質室溫接合、以及因為低楊氏模量（Young's modulus）導致的結構高彈性（structural flexibility）等。2017年印度理工學院 Satinder K. Sharma 團隊於 Sensor and Actuators B 發表了利用芋頭葉轉印製備紋理化奈米/微結構 polydimethylsiloxane (PDMS)基板，並於基板表面塗佈銀金屬製備仿生 SERS 基板，其基板表面具有高附著性與疏水性，並用於增強分析物的拉曼訊號展現了高度靈敏度與再現性，[23]。

(五)熱蒸鍍機蒸鍍貴金屬銀:

原理:

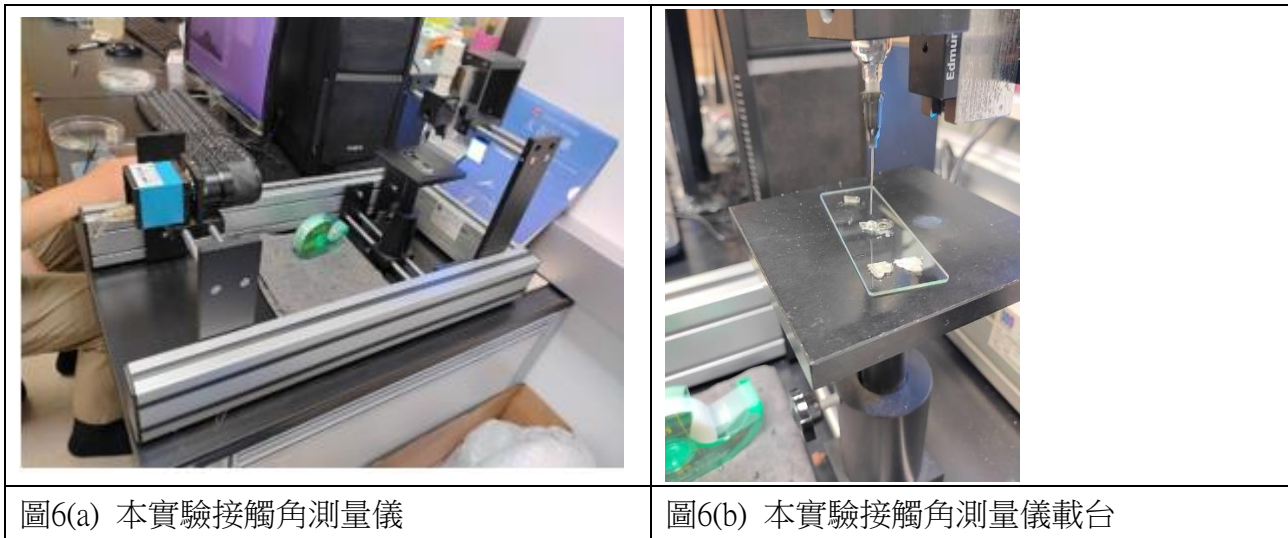
蒸鍍機的原理是將欲鍍物放置於鎢舟(熔點高，導電佳)上，並將其通高壓的電流，因為電流的能量，使的欲鍍物昇華並附著在被鍍物上，達成蒸鍍的效果，為避免被空氣中的氣體影響，蒸鍍時腔體必須完全的真空。除此之外，蒸鍍時的電壓大小也會影響到蒸鍍的均勻程度，若是電壓大會使鍍率變高，可能會鍍的不均勻，而電壓小會使鍍率變低，相對來說可以鍍的比較均勻，但缺點是蒸鍍的時間會比較長，且電壓一定要大於一定的值，才能成功將欲鍍物鍍到被鍍物上。為了避免一開始電壓不穩造成蒸鍍的不均勻，一般在開始蒸鍍前都會先關上大擋板，確認電壓穩定後，再關起大擋板開始蒸鍍，並且使被鍍物旋轉。蒸鍍機操作時也常會有許多的問題，如較不緊實易有空洞、在不平整處覆蓋性較差、每隔一陣子需清理附著在腔體的貴金屬。但蒸鍍機的方便快捷使其運用廣泛，常用於食品包裝(包裝上蒸鍍一層鋁膜)、電子零件、磁帶等。





(六)接觸角測量儀測量機板的水接觸角:

接觸角為衡量材料親水和疏水的重要指標，當物質與水滴的接觸角越大，疏水性越高；物質與水滴的接觸角越小，親水性越高。一般而言，水滴在表面所形成的接觸角度，若小於10度以下的表面，可稱為超親水性；接觸角介於10~90度之間為親水性；90~120度為疏水性，超過120度以上者，則稱為超疏水性，[25]。



三、研究過程

(一)基板製備

- 1.取得結構:拆解金龜子翅膀和蟬翅膀



2. 四種基板的初步製作:

(1) 平板狀 PDMS (PDMS-plate)製程:

主劑(A 劑)與硬化劑(B 劑)以10:1的比例調配而成，經過充分的混和均勻後將其抽真空，使 PDMS 內的氣泡浮至表面並破裂，即可傾倒平面容器之中，再次抽真空使液態 PDMS 能吃進金龜子和蝴蝶翅膀的結構，之後拿去60度的烘箱進行熱固化3小時，使 A 劑與 B 劑充分混和且固化後，即可完成平板狀 PDMS 基板。

(2) 含有結構的 PDMS(PDMS-BWS 和 PDMS-CW)製程:

主劑(A 劑)與硬化劑(B 劑)以 10:1 的比例調配而成，經過充分的混和均勻後將其抽真空，使 PDMS 內的氣泡浮至表面並破裂，即可傾倒於金龜子和蟬翅膀上，之後再抽一次真空使液態 PDMS 能吃進金龜子和蝴蝶的結構，之後拿去 60 度的烘箱進行熱固化 3 小時，使 A 劑與 B 劑充分混和且固化後，即可完成有轉印金龜子和蟬翅膀結構的 PDMS 基板。

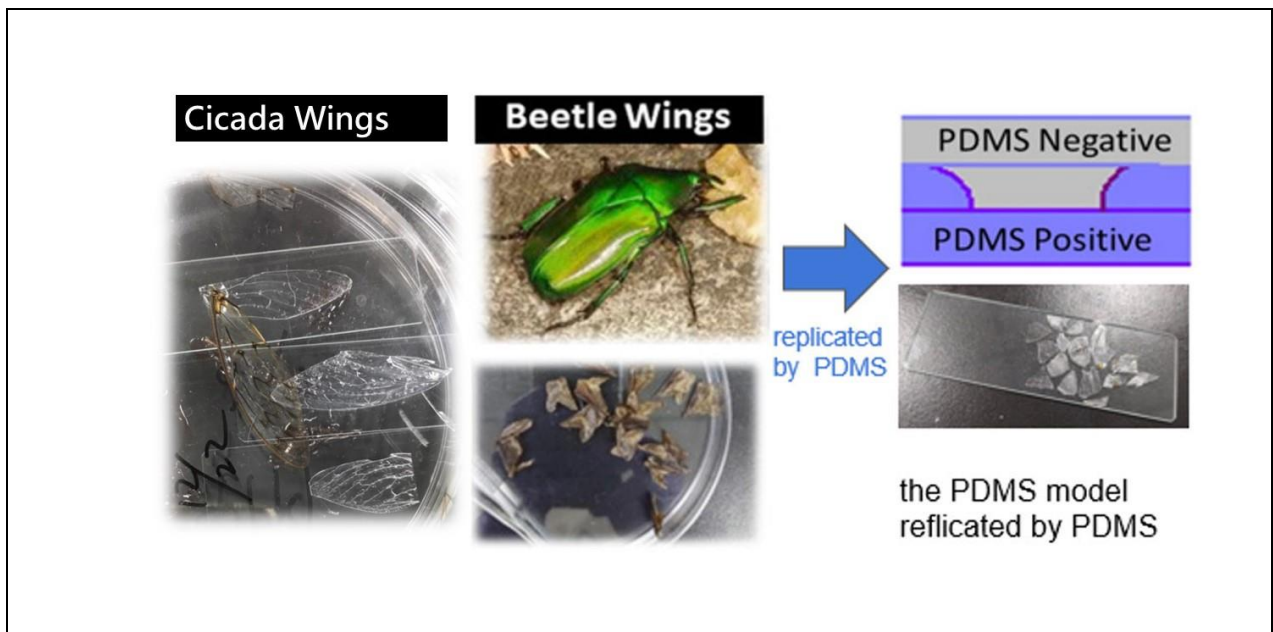


圖8 金龜子與蟬翅膀結構轉印示意圖

(3)原金龜子翅膀(BWS)和原蟬翅膀(CW)基板製程:

將金龜子原翅和蟬翅膀原翅用雙面膠貼於載玻片上，並使用超音波震盪對金龜子翅膀和蟬翼進行10分鐘的清潔。

(4)普通載玻片

3.蒸鍍貴金屬銀:

先將四種基板使用電漿機大氣電漿清洗，使其增加親水性，然後就是蒸鍍機的操作了，在蒸鍍機破真空後首先清理機台內部殘留的金屬碎屑，之後將製作好的 PDMS 基板用耐熱膠帶固定在載台上，避免在蒸鍍過程中因為膠帶融化而使 PDMS 基板脫離載台，抽完真空後要調整電流使機台先達成蒸鍍溫度，在這個過程中必需放下大擋板避免被鍍物在預熱過程中被鍍到金屬，當達到預定溫度和氣壓時就可以打開大擋板開始蒸鍍，我們通常把鍍率控制在0.3~0.6 之間，避免蒸鍍的不均勻，在達成指定厚度時需手動放下大擋板避免鍍到殘留的金屬。

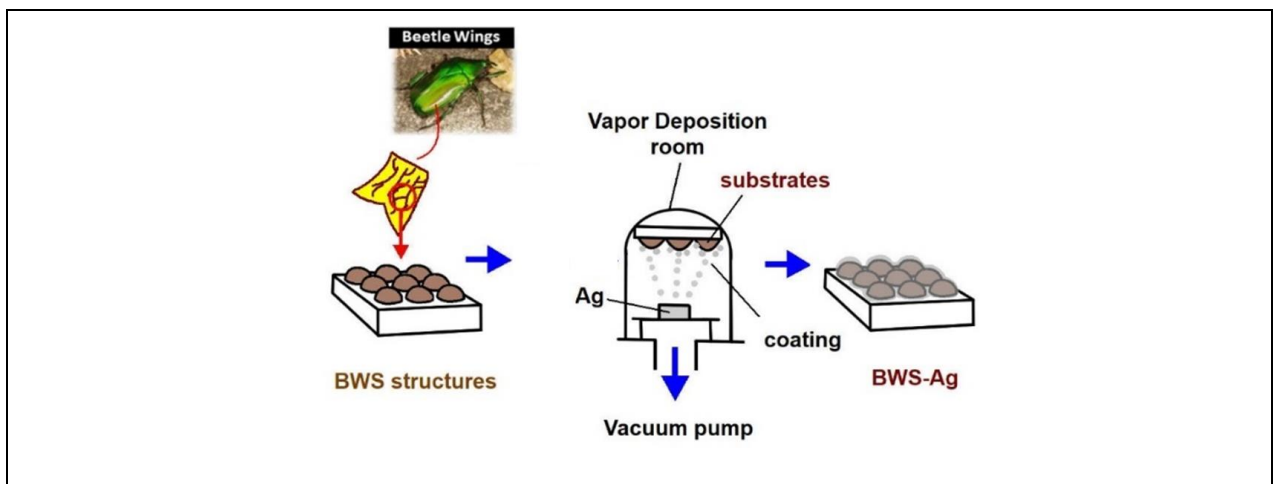


圖9 從拆解轉印到原翅(BWS)蒸鍍的示意圖，已金龜子原翅為例。(蟬翼步驟亦同)

(二)滴檢測物

1.調製藥品:

將 4-MBA、R6G、及其他檢測物的濃度調製成 10^{-4} 、 5×10^{-5} 、 10^{-5} 、 5×10^{-6} 、 10^{-6} M，調製完成後放入冰箱保存。

2.滴檢測物:

將要測的藥品滴在我們製成的四種基板上，之後將放置在加熱板上用 55 度烤乾，加上上蓋使接觸到的氧氣減少，減慢基板上銀的氧化速度。

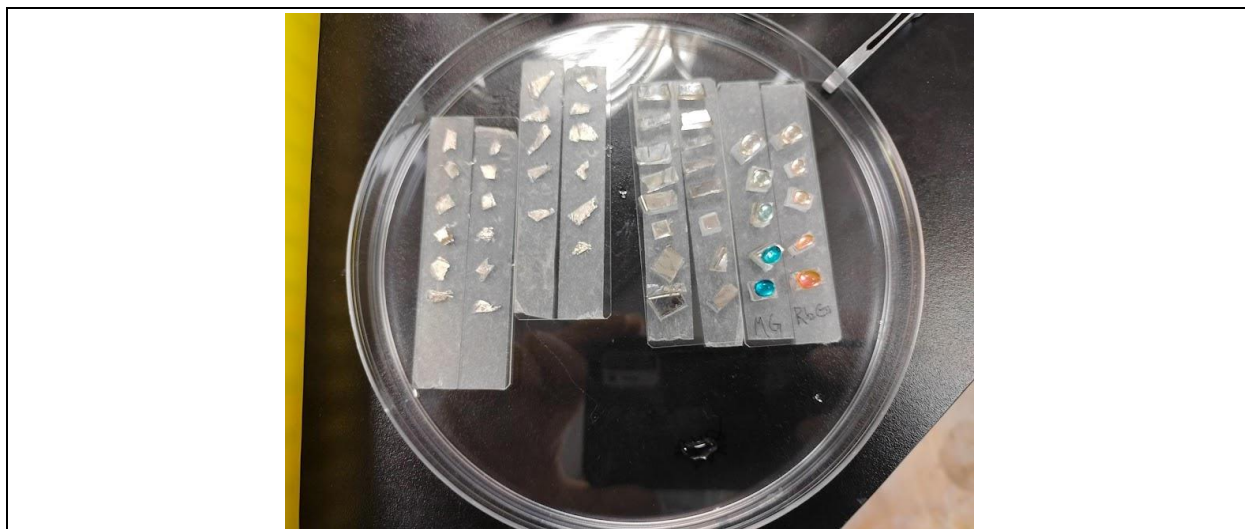


圖10 PDMS-BWS 和 PDMS-plate 滴上檢測物的樣品試片示意圖(由左到右依序為: 左邊4條 PDMS-BWS, 右邊4條 PDMS-plate)

(三) 拉曼光譜檢測:

拉曼光譜儀的功用主要是檢測物質，其原理是將固定波長的光束照射在樣品上，樣品分子與光子碰撞後，藉由檢測光子能量及頻率的改變，此變化稱拉曼位移(Raman Shift)。以拉曼位移製成圖表，整理後藉由觀察訊號較高的地方，可以知道物質分子鍵結及其結構，進而推測出物質的組成，達到檢測的效果。因為拉曼光譜在極化率較差的鍵結強度相對較弱，拉曼光譜儀通常較適合檢測水分較多的蛋白質生物，或是水溶劑的樣品，如檢測水污染、檢測病毒等。也因為拉曼光譜訊號較弱不明顯，現今也常使用表面奈米結構或貴金屬蒸鍍來增強其訊號。

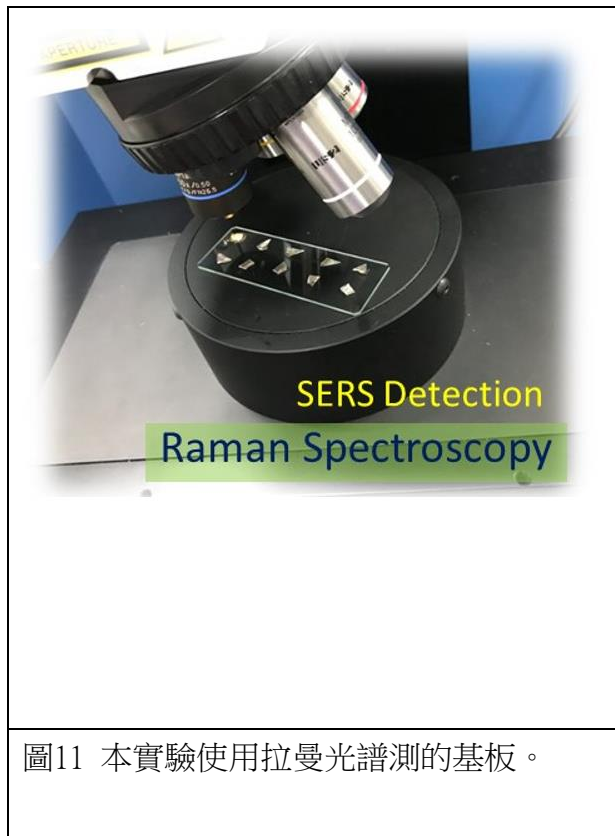


圖11 本實驗使用拉曼光譜測的基板。



圖12 滴上檢測物之後烘乾(打開上蓋以便拍照)。

(四)場發式電子顯微鏡(FESEM)表面分析:

由於場發式電子顯微鏡(FESEM)的成像原理是電子訊號源產生電子後與樣品表面產生交互作用，再由偵測器接收不同類型電子（像是背向散射電子或二次電子）進行成像。具導電性樣品可導出交互作用於樣品表面的電子，若是不導電或是導電性差的樣品，電子則會累積於樣品表面產生「電荷效應」，會無法看清楚 FESEM 的成像[15, 26]。所以在觀察不易導電的樣品時，通常會在表面濺鍍一層薄薄的導電性材料，而本實驗在觀察未被蒸鍍金屬銀的基板時會先使用鍍白金機鍍上一層白金，最後就是抽真空後開始對焦觀察。

(五) XRD 繞射分析儀器

此儀器必須取面積較大的基板去進行分析，這裡採用的是厚度 30 奈米的 PDMS-BWS 去進行檢測，首先將試片夾在瞄準點，關上防輻射玻璃，使用電腦設定參數，開始用作用之後大約等 10~15 分鐘，就會得到結果，圖表 X 軸是角度，Y 軸則是訊號的強度。

(六)原子力顯微鏡(AFM)表面形貌分析:

這裡選用 25、30、35 奈米 BWS 和 PDMS-BWS 去進行表面分析。

(七)接觸角測量儀測基板的親疏水性

使用載波片鍍銀以及原翅、平面 PDMS 和 PDMS-BWS 有鍍銀和沒鍍銀的基板去進行測試。

參、研究結果與討論

一、研究結果:

(一) 場發式電子顯微鏡(FESEM) :

1.金龜子原翅(BWS)的表面形貌:

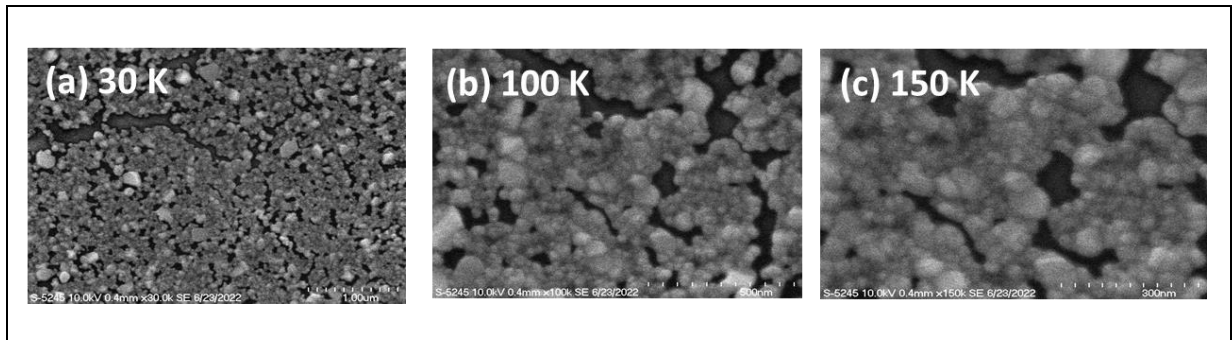


圖 13 不同倍率下(a)30K，(b)100K，(c)150K，金龜子原翅的表面形貌，屬於陽模結構。

在這邊我們可以看到金龜子原翅的表面有明顯的突起，而其結構是屬於奈米級的結構。

2.鍍銀的金龜子原翅表面形貌:

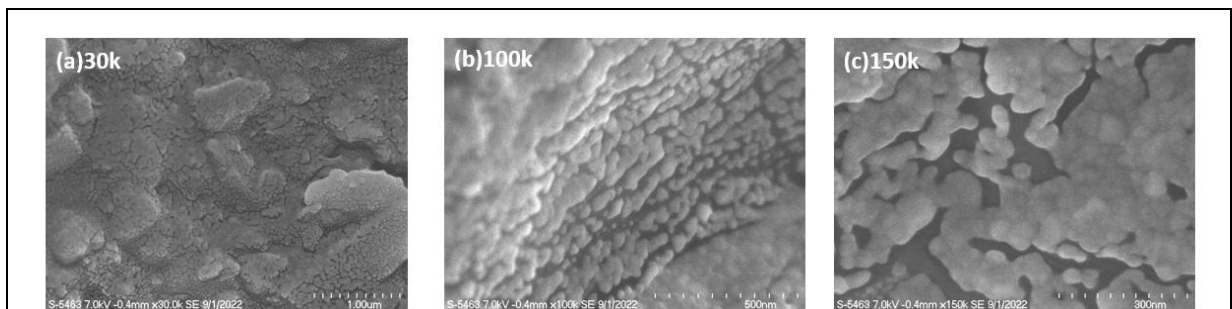


圖 14 不同倍率下(a)30K，(b)100K，(c)150K，鍍銀金龜子原翅的表面形貌。

在以上這張圖 14(a-c)我們可以得知金龜子原翅的結構蒸鍍上 30 奈米的銀之後，原本突起的地放成功被銀覆蓋並且保留部分結構，所以也能增強拉曼效應。

3.帶有結構的 PDMS 表面形貌:

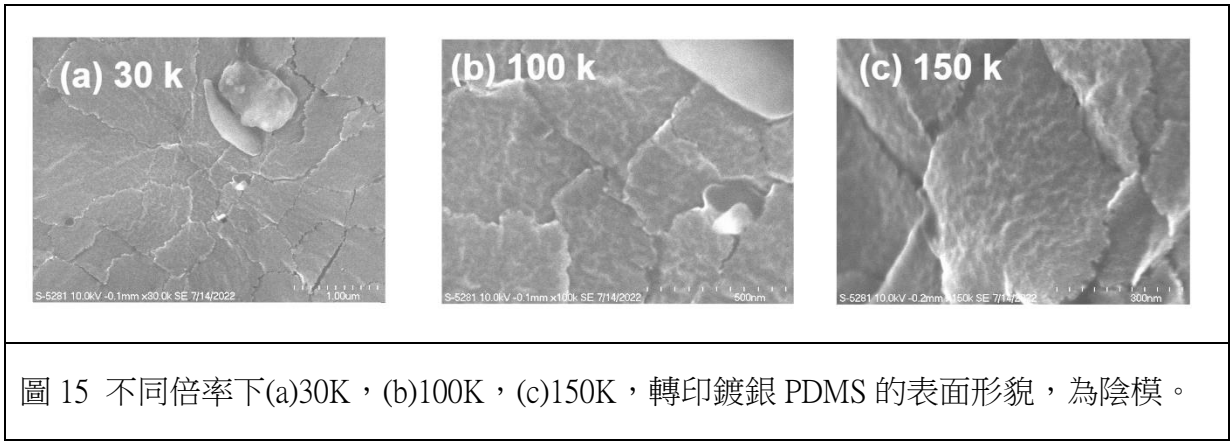


圖 15 不同倍率下(a)30K，(b)100K，(c)150K，轉印鍍銀 PDMS 的表面形貌，為陰模。

從上面這張圖 15 我們得知，我們想要轉印的結構都有被成功轉印，而基板上的裂痕則推測是在移動 PDMS 基板時動到蒸鍍上去的銀所造成的。

(二)XRD 繞射分析儀器

蒸鍍30奈米銀基板的 XRD 繞射分析數據結果圖:

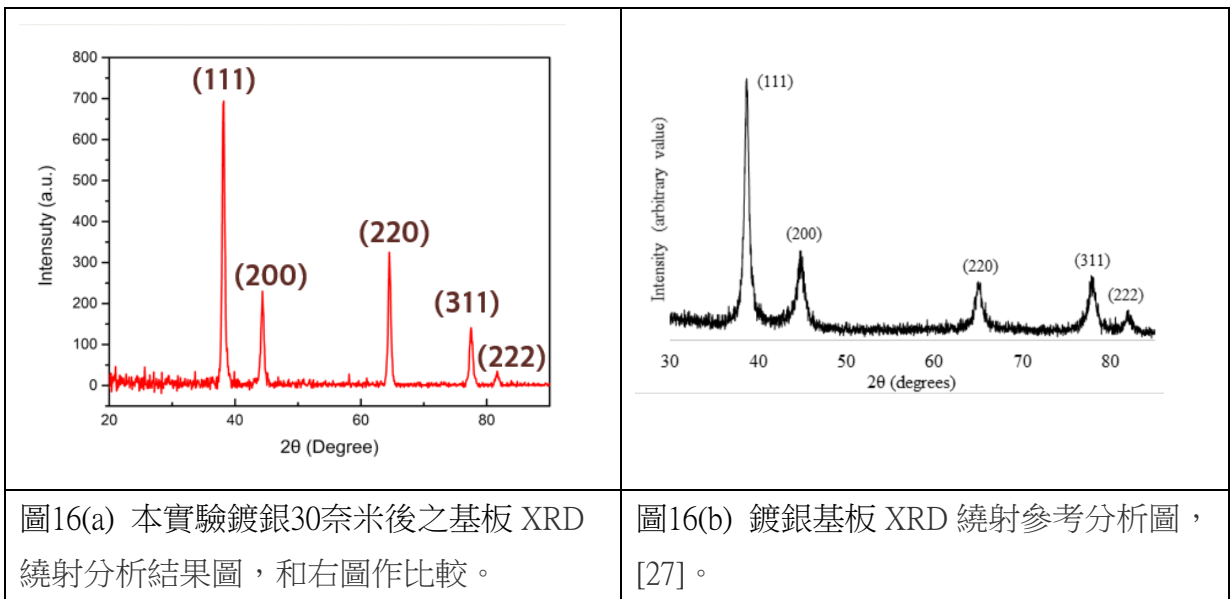


圖16(a) 本實驗鍍銀30奈米後之基板 XRD 繞射分析結果圖，和右圖作比較。

圖16(b) 鍍銀基板 XRD 繞射參考分析圖，[27]。

在這裡我們設定 2θ 掃描範圍為 0° 至 90° ，我們可以發現圖16(a)此處的銀金屬繞射訊號與參考值比較相同，證明我們在蒸鍍時成功鍍上的金屬銀，且具有銀金屬結晶的結構。

(三)原子力顯微鏡 AFM 測表面形貌及粗糙度:

1. 蒸鍍25奈米銀的基板

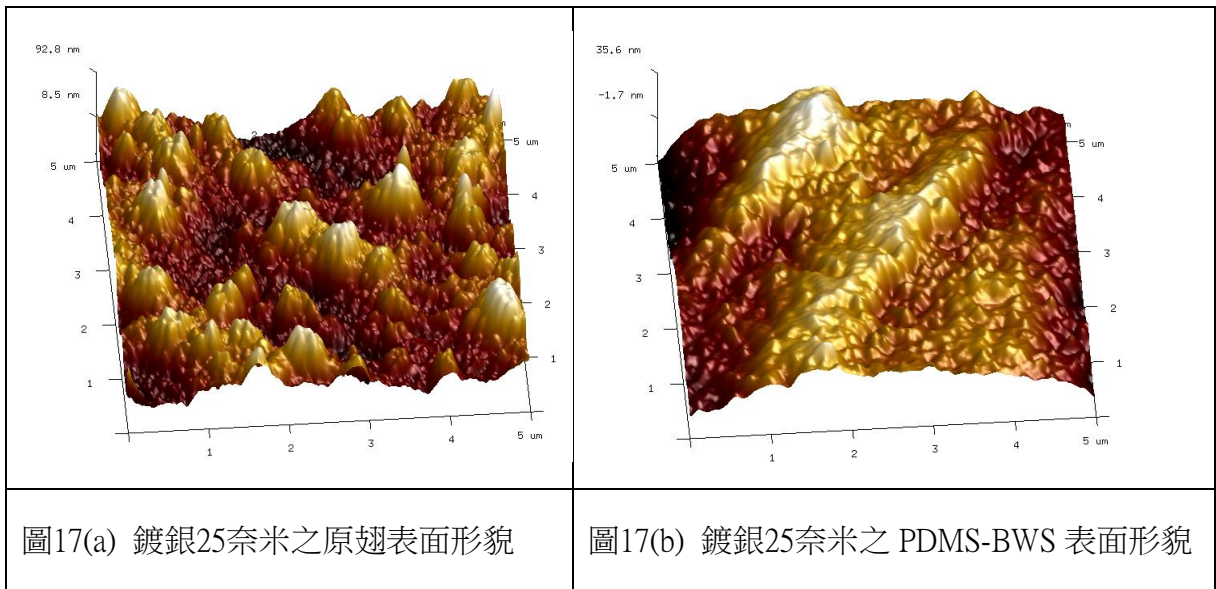


圖17(a) 的粗糙度($R_a = 0.0205$)，圖17(b) 的粗糙度($R_a = 0.00839$)。

2. 蒸鍍30奈米銀的基板

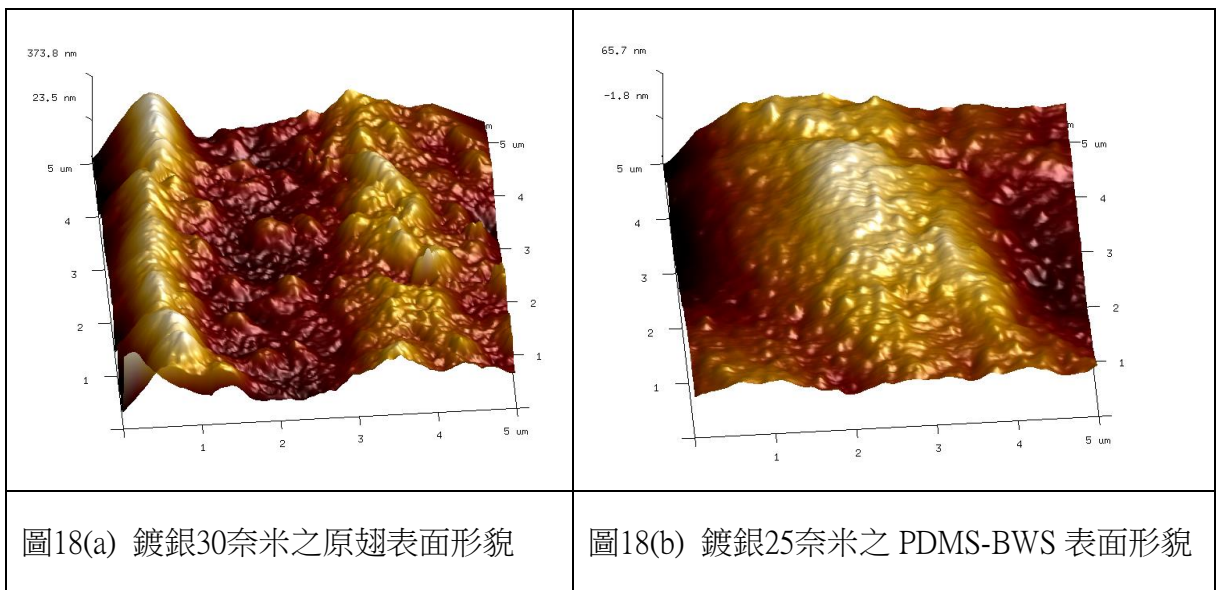


圖18(a) 的粗糙度($R_a = 0.0817$)，圖18(b) 的粗糙度($R_a = 0.0171$)。

3. 蒸鍍35奈米銀的基板

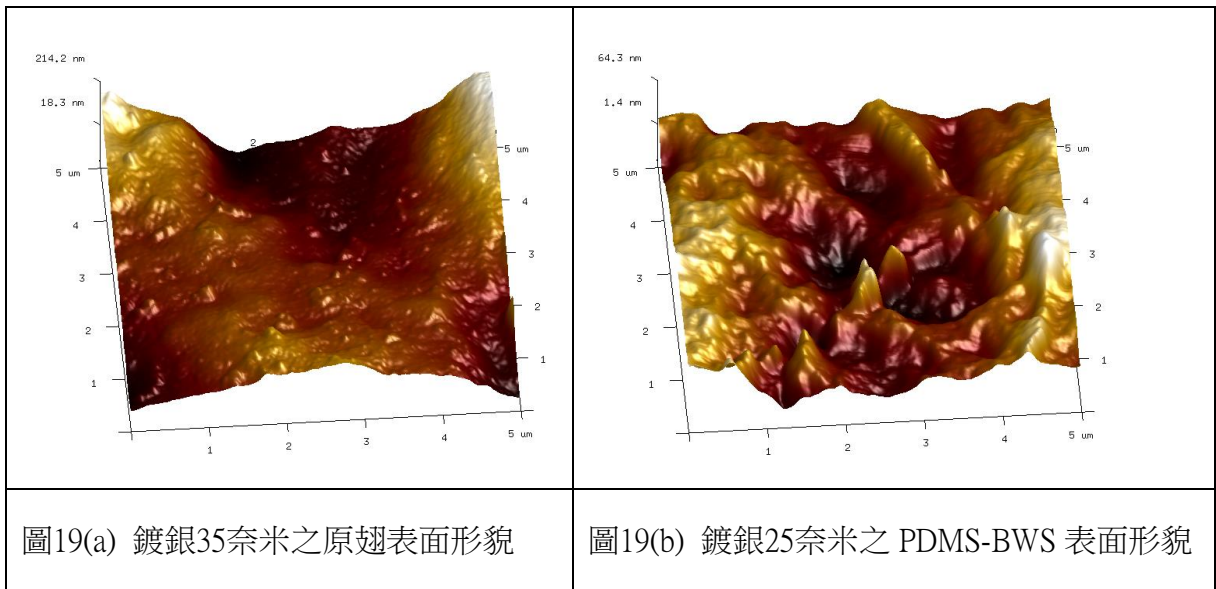
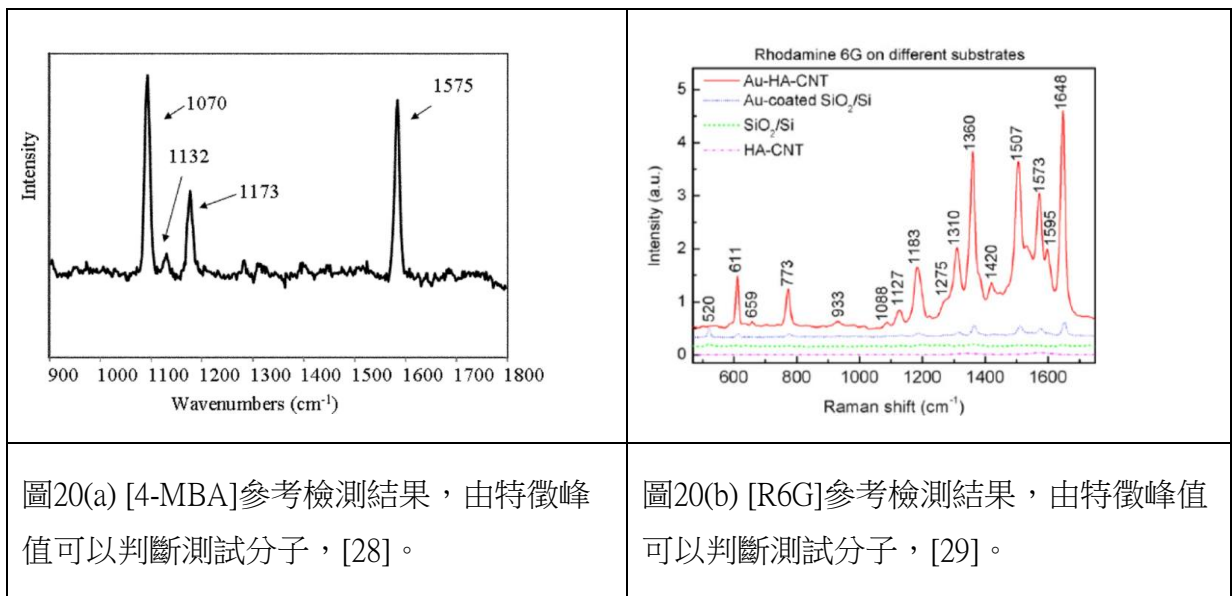


圖19(a) 的粗糙度($R_a = 0.0381$)，圖19(b) 的粗糙度($R_a = 0.0153$)。

(四) 1. 金龜子翅膀25奈米厚度之基板

實驗前先查找拉曼光譜儀[4-MBA]與[R6G]參考檢測結果如圖20(a, b)，參考[28, 29]。



(1)測量濃度[4-MBA]= 10^{-4} M 和[R6G] = 10^{-4} M 在不同基板上的檢測結果:

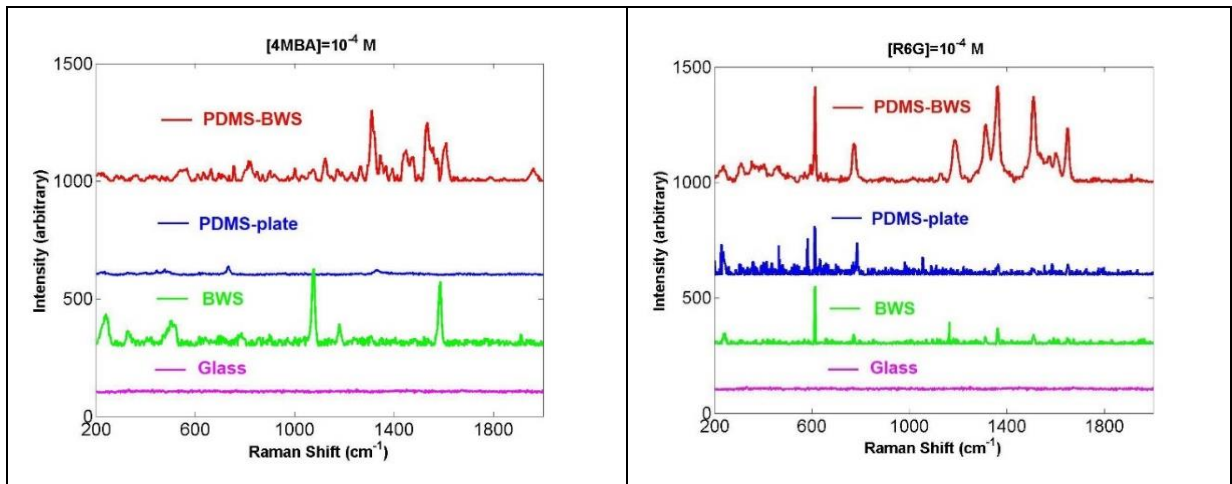


圖 21(a) $[4\text{-MBA}] = 10^{-4} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅(BWS)和鍍銀玻璃(Glass)的檢測結果。

圖 21(b) $[\text{R6G}] = 10^{-4} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅(BWS)和鍍銀玻璃(Glass)的檢測結果。

從上面圖21(a)和圖21(b)，我們得知鍍銀25奈米的基板的拉曼訊號增強能力：

PDMS-BWS > BWS > PDMS-plate > Glass。

(2)測量濃度 $[4\text{-MBA}] = 10^{-5} \text{ M}$ 和 $[\text{R6G}] = 10^{-5} \text{ M}$ 在不同基板上的檢測結果：

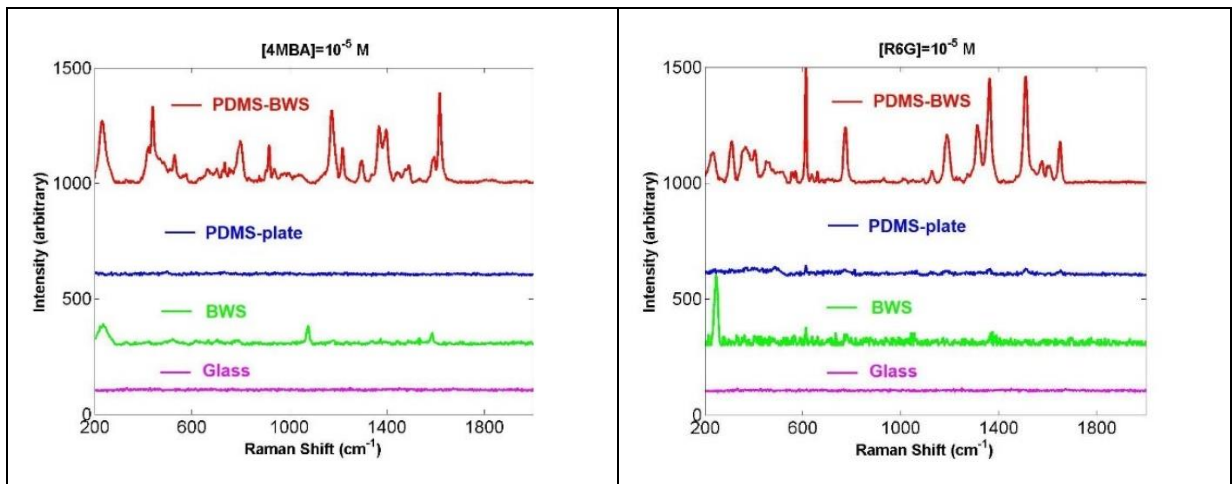


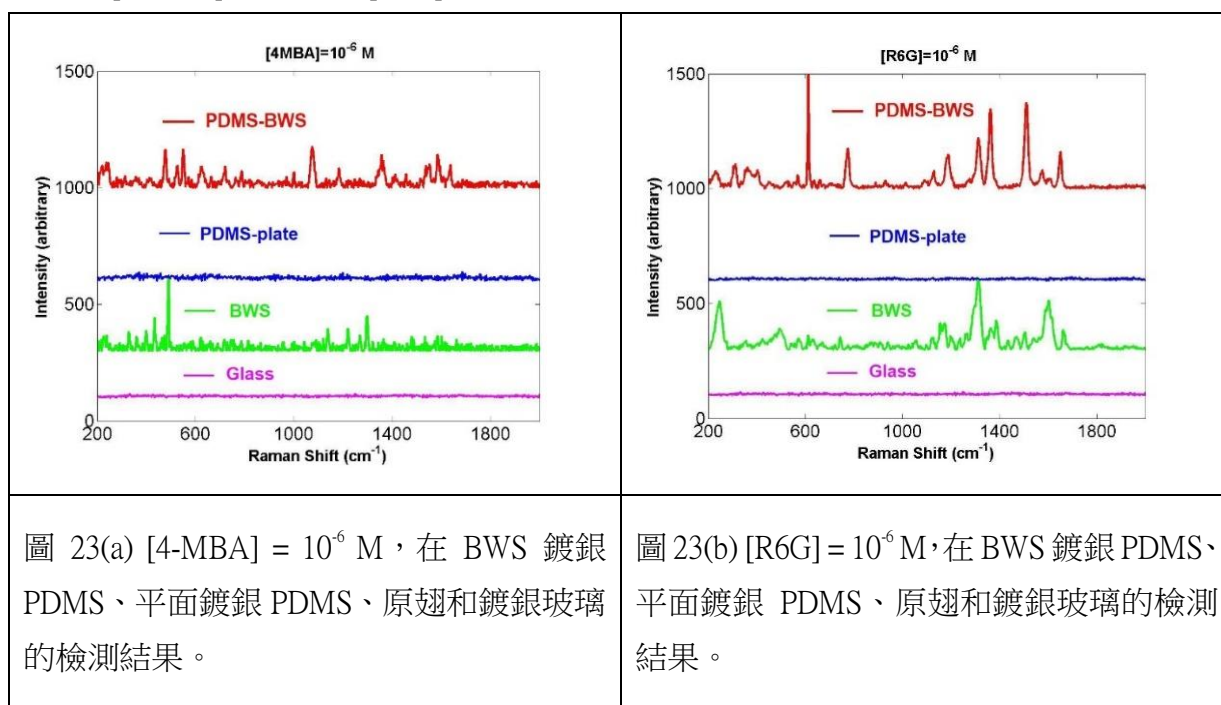
圖 22(a) $[4\text{-MBA}] = 10^{-5} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

圖 22(b) $[\text{R6G}] = 10^{-5} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

從上面圖22(a)和圖22(b)，我們得知鍍銀25奈米的基板的拉曼訊號增強能力：

PDMS-BWS > BWS > PDMS-plate > Glass。

(3)測量濃度[4-MBA]= 10^{-6} M 和[R6G] = 10^{-6} M 在不同基板上的檢測結果:

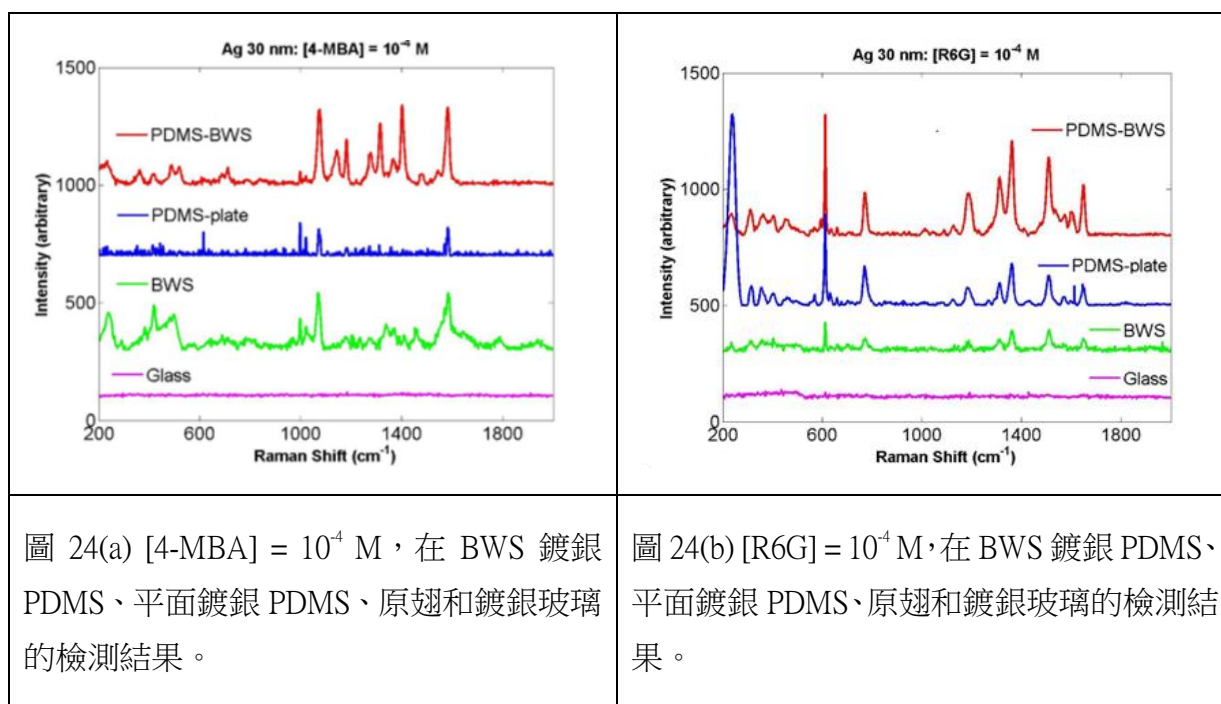


從上面圖23(a)和圖23(b)，我們得知鍍銀25奈米的基板的拉曼訊號增強能力:

PDMS-BWS > BWS > PDMS-plate > Glass，但是在[4-MBA]= 10^{-6} M 的部分訊號有明顯減弱的跡象。

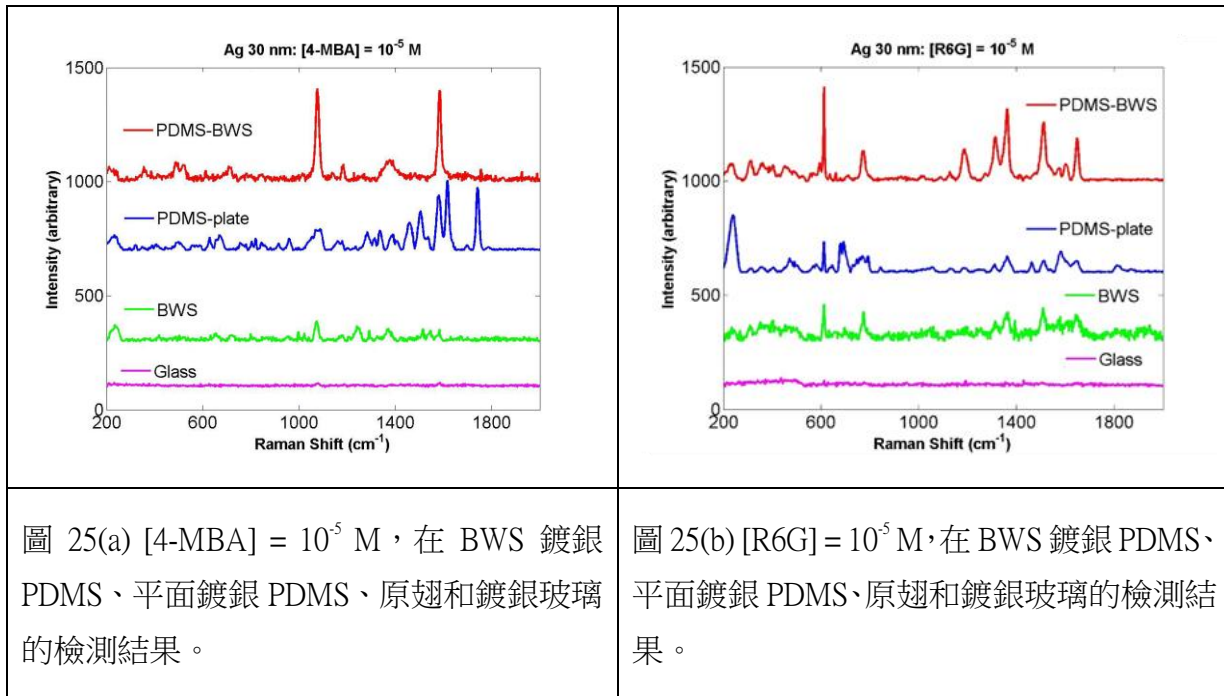
2. 金龜子翅膀30奈米厚度之基板

(1)測量濃度[4-MBA]= 10^{-4} M 和[R6G] = 10^{-4} M 在不同基板上的檢測結果:



從上面圖24(a)和圖24(b)，我們得知鍍銀30奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-BWS> PDMS-plate> BWS > Glass，而當[4-MBA]= 10^{-4} M，BWS 的部分訊號明顯出現了其他背景雜訊。

(2)測量濃度[4-MBA]= 10^{-5} M 和[R6G] = 10^{-5} M 不同基板上的檢測結果:



從上面圖25(a)和圖25(b)，我們得知鍍銀30奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-BWS> PDMS-plate> BWS > Glass，而當[R6G] = 10^{-5} M，BWS 的部分則出現了背景訊號。

(3)測量濃度[4-MBA]= 10^{-6} M 和[R6G] = 10^{-6} M 在不同基板上的檢測結果:

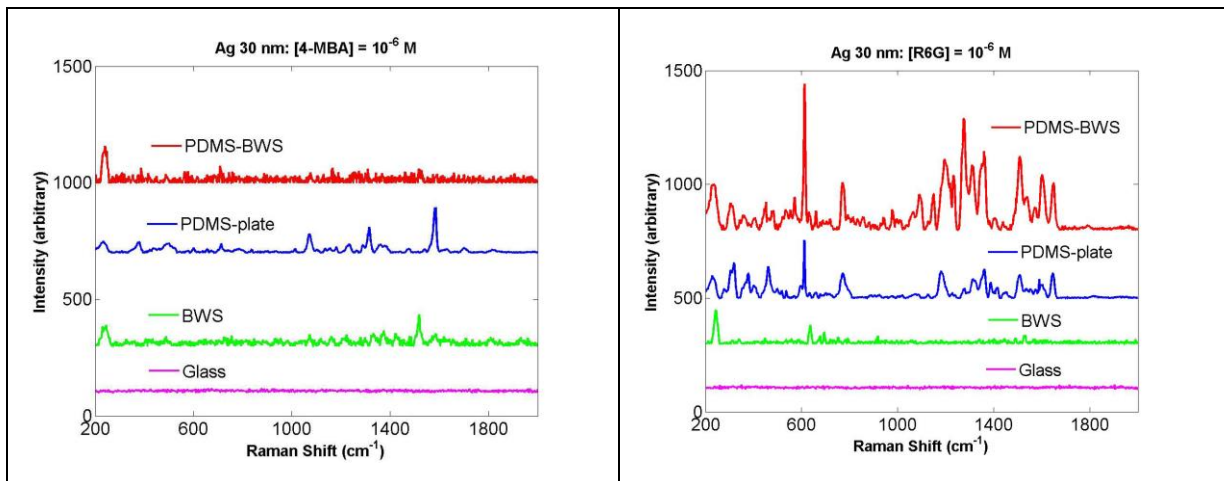


圖 26(a) [4-MBA] = 10^{-6} M，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

圖 26(b) [R6G] = 10^{-6} M，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

從上面圖26(a)和圖26(b)我們得知鍍銀30奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-BWS> PDMS-plate> BWS > Glass，而當[4-MBA]= 10^{-6} M，PDMS-BWS 的部分已經到了檢測極限。

3. 金龜子翅膀35奈米厚度之基板

(1)測量濃度[4-MBA]= 10^{-4} M 和[R6G] = 10^{-4} M 在不同基板上的檢測結果:

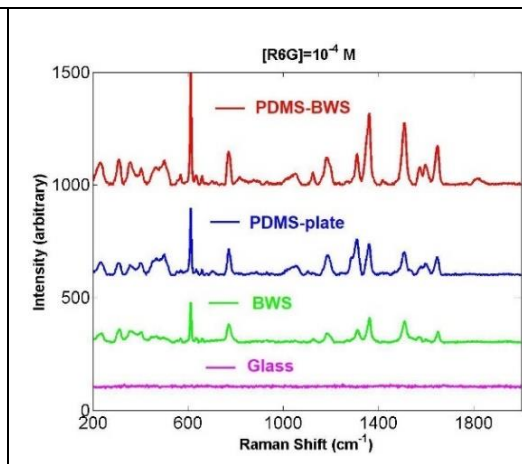
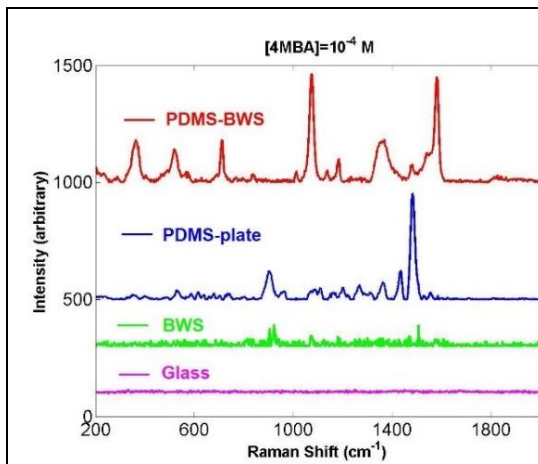


圖 27(a) [4-MBA] = 10^{-4} M，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

圖 27(b) [R6G] = 10^{-4} M，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

從上面圖27(a)和圖27(b)，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-BWS> PDMS-plate> BWS > Glass。

(2)測量濃度[4-MBA]= 10^{-5} M 和[R6G] = 10^{-5} M 在不同基板上的檢測結果:

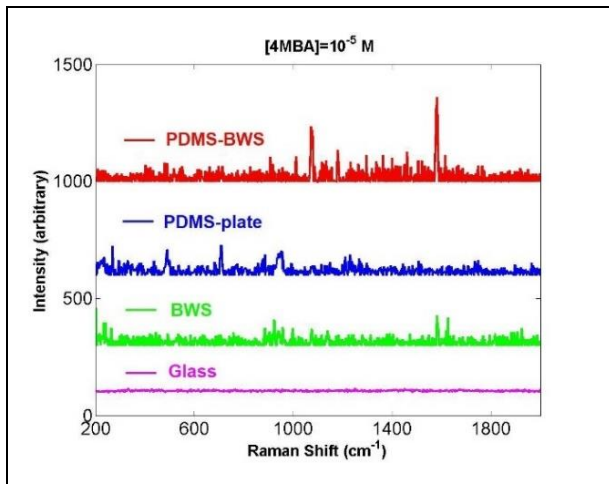


圖 28(a) $[4\text{-MBA}] = 10^{-5} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

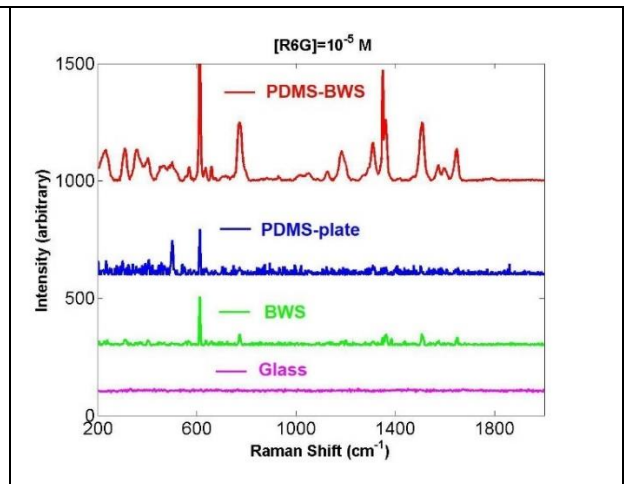


圖 28(b) $[\text{R6G}] = 10^{-5} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

從上面圖28(a)和圖28(b)，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 $\text{PDMS-BWS} > \text{PDMS-plate} > \text{BWS} > \text{Glass}$ ，而 $[4\text{-MBA}] = 10^{-5} \text{ M}$ 的部分則已經開始出現雜訊了。

(3)測量濃度 $[4\text{-MBA}] = 10^{-6} \text{ M}$ 和 $[\text{R6G}] = 10^{-6} \text{ M}$ 在不同基板上的檢測結果:

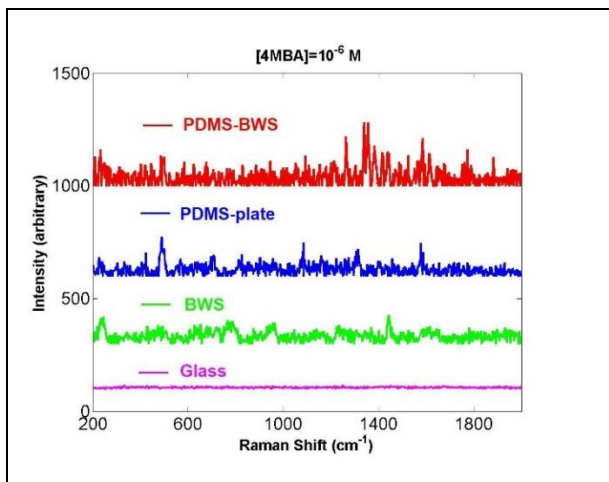


圖 29(a) $[4\text{-MBA}] = 10^{-6} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

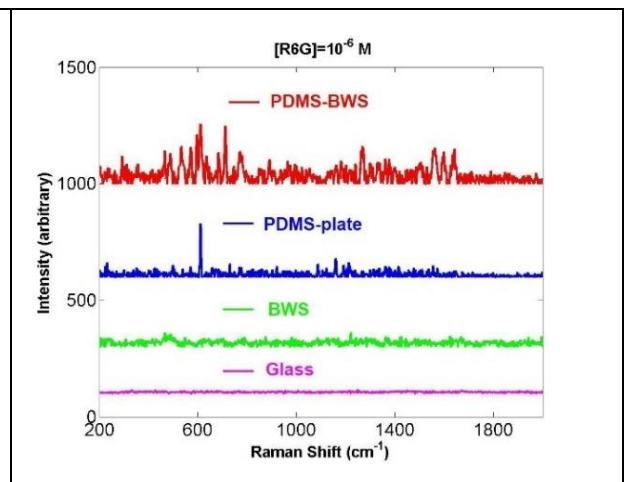


圖 29(b) $[\text{R6G}] = 10^{-6} \text{ M}$ ，在 BWS 鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果。

從上面這兩張圖，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 $\text{PDMS-BWS} > \text{PDMS-plate} > \text{BWS} > \text{Glass}$ ，而兩者都已經接近檢測極限了。

4. 鍍銀30奈米的四種基板蟬翅膀拉曼數據比較:

(1) 測量濃度 $[R6G] = 10^{-4} \text{ M}$ 在不同基板上的檢測結果:

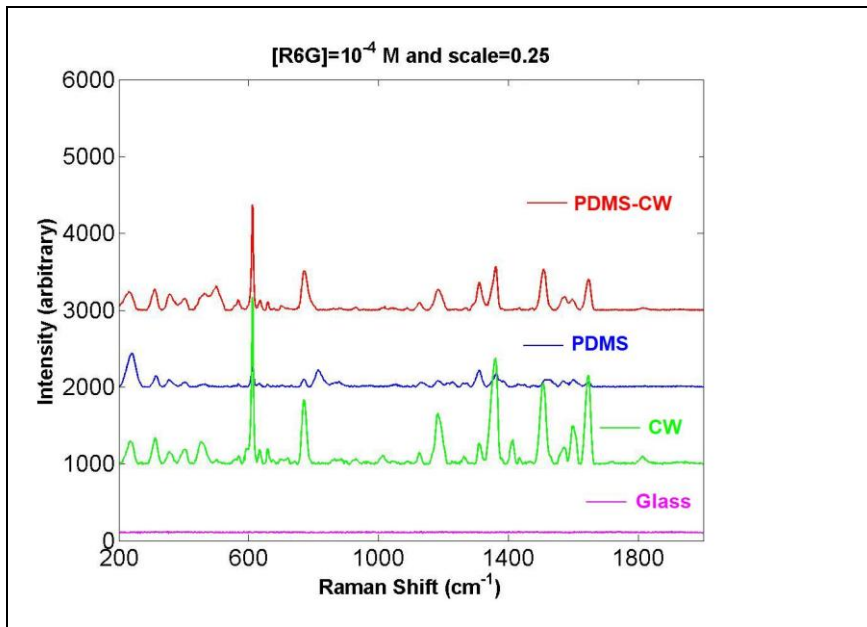


圖 30 $[R6G] = 10^{-4} \text{ M}$ ，在蟬翼鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅(CW)和鍍銀玻璃的檢測結果，scale = 0.25(縮小成 0.25 倍)。

從上面這張圖30，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力:

CW > PDMS-CW > PDMS > Glass。

(2) 測量濃度 $[R6G] = 10^{-5} \text{ M}$ 在不同基板上的檢測結果:

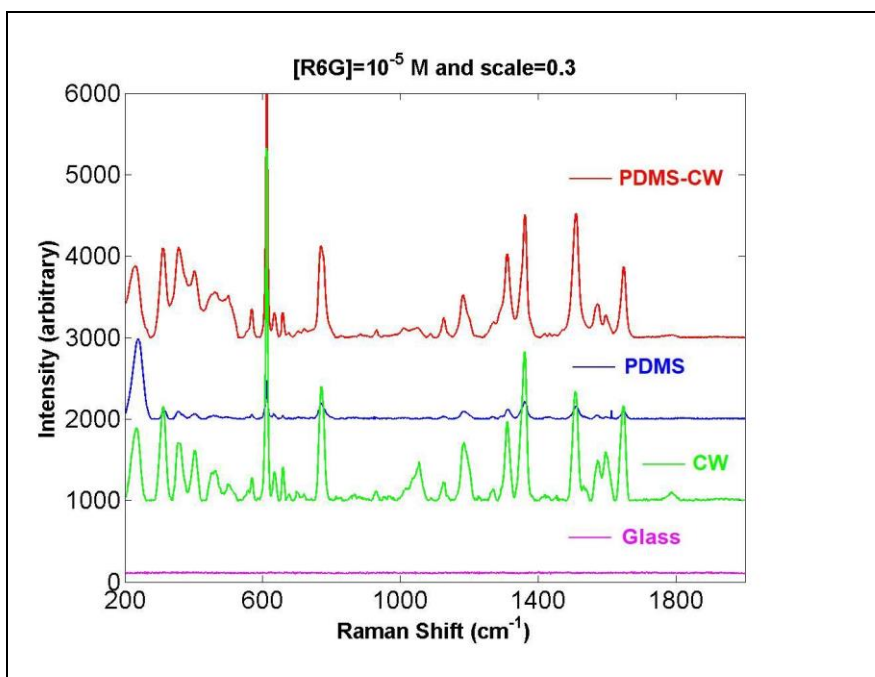


圖 31 $[R6G] = 10^{-5} M$ ，在蟬翼鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果，scale = 0.3(縮小成 0.3 倍)。

從上面這張圖31我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-CW ~ CW > PDMS-plate > Glass。

(3) 測量濃度 $[R6G] = 10^{-6} M$ 在不同基板上的檢測結果:

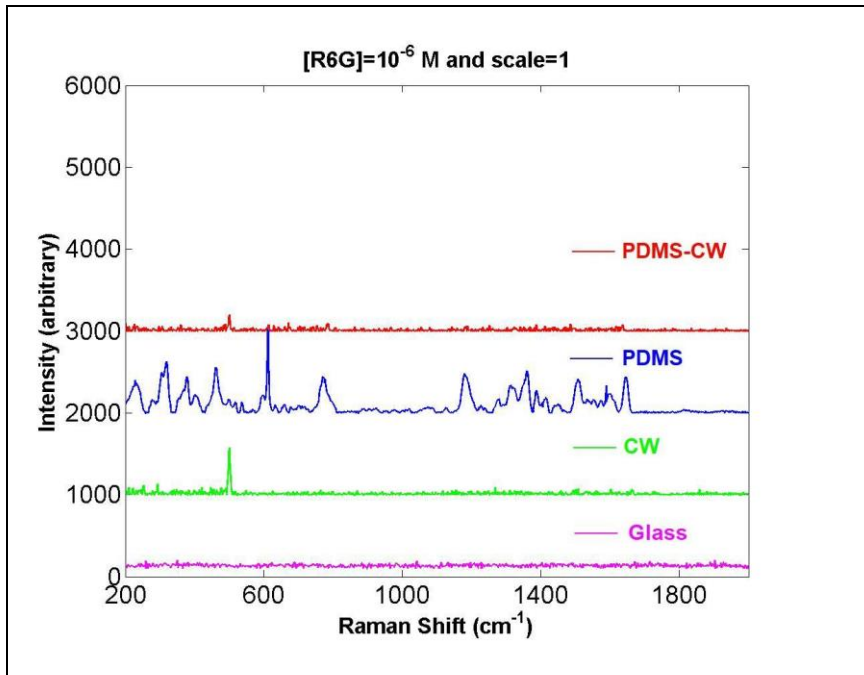


圖 32 $[R6G] = 10^{-6} M$ ，在蟬翼鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果，scale = 1(原訊號)。

從上面這張圖32，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-plate 稍稍比較強一點，其它則沒有訊號。

5. 鍍銀35奈米的四種基板蟬翅膀拉曼數據比較

(1)測量濃度 $[R6G] = 10^{-4} M$ 在不同基板上的檢測結果:

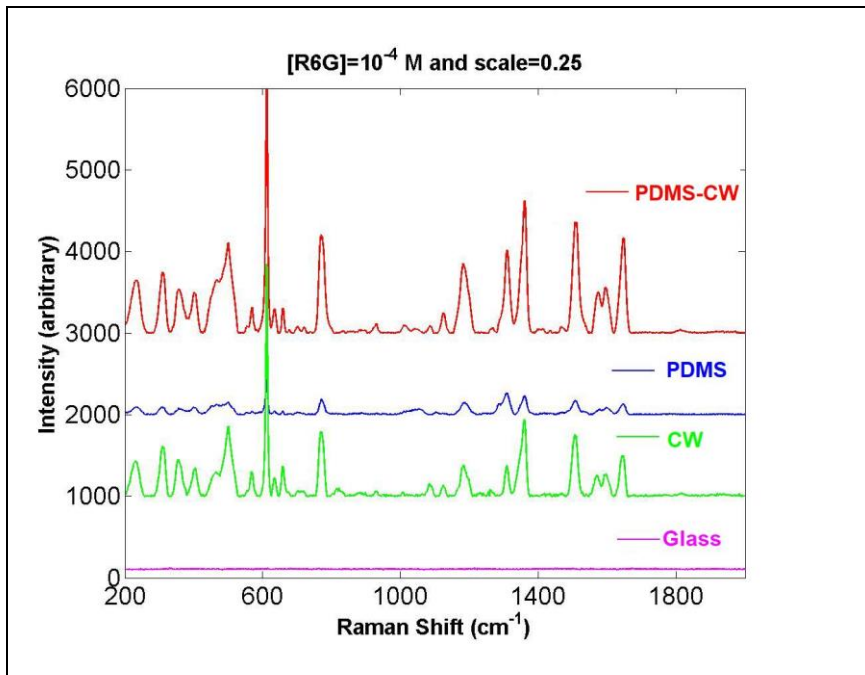


圖 33 [R6G] = 10^{-4} M，在蟬翼鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果，scale = 0.25(縮小成 0.25 倍)。

從上面這張圖33，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-CW > CW > PDMS-plate > Glass。

(2) 測量濃度[R6G] = 10^{-5} M 在不同基板上的檢測結果:

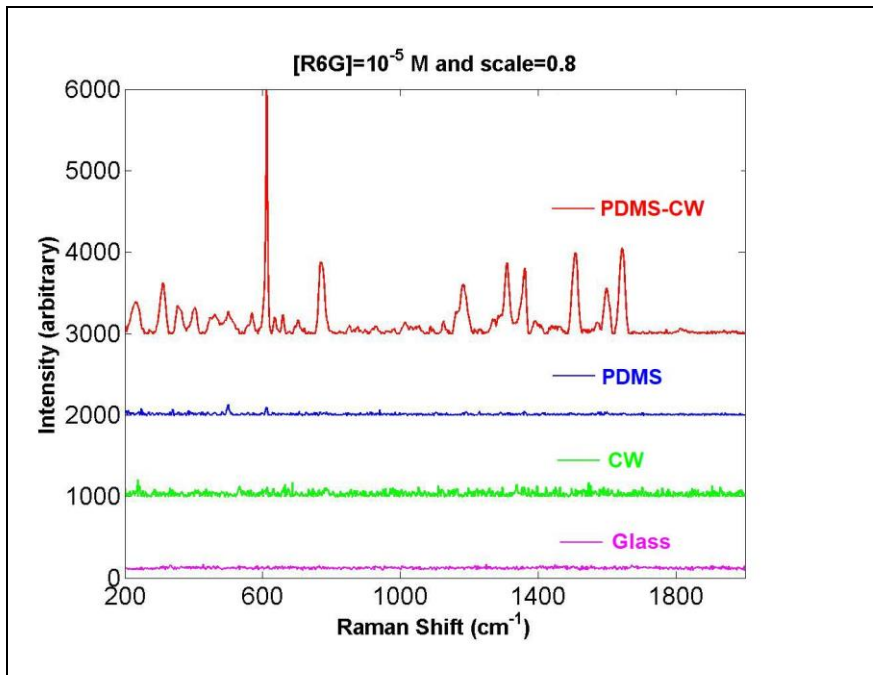


圖 34 [R6G] = 10^{-5} M，在鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅、和鍍銀玻璃的檢測結果，scale = 0.8(縮小成 0.8 倍)。

從上面這張圖34，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-CW 有訊號，其它則無。

(3) 測量濃度[R6G] = 10^{-6} M 在不同基板上的檢測結果:

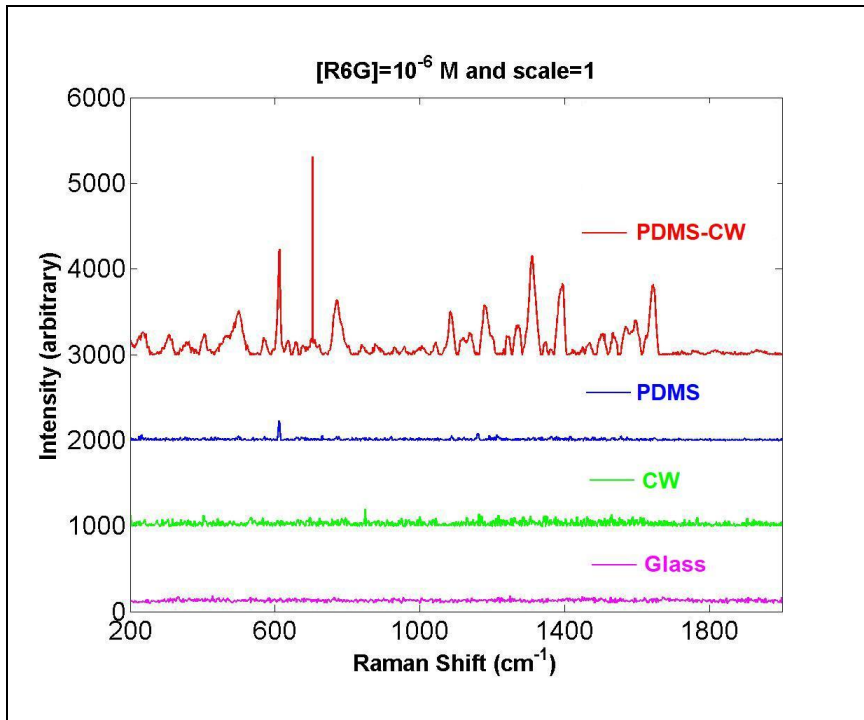


圖 35 [R6G] = 10^{-6} M，在鍍銀 PDMS、平面鍍銀 PDMS、原翅和鍍銀玻璃的檢測結果，scale = 1(原訊號)。

從上面這張圖35，我們得知鍍銀35奈米的基板的拉曼訊號增強能力 PDMS-CW 有訊號，其它則無。

6.不同鍍銀厚度的訊號增強能力比較:

(1)測量濃度[R6G] = 10^{-4} M 在 PDMS-CW 不同鍍銀厚度基板上的檢測結果:

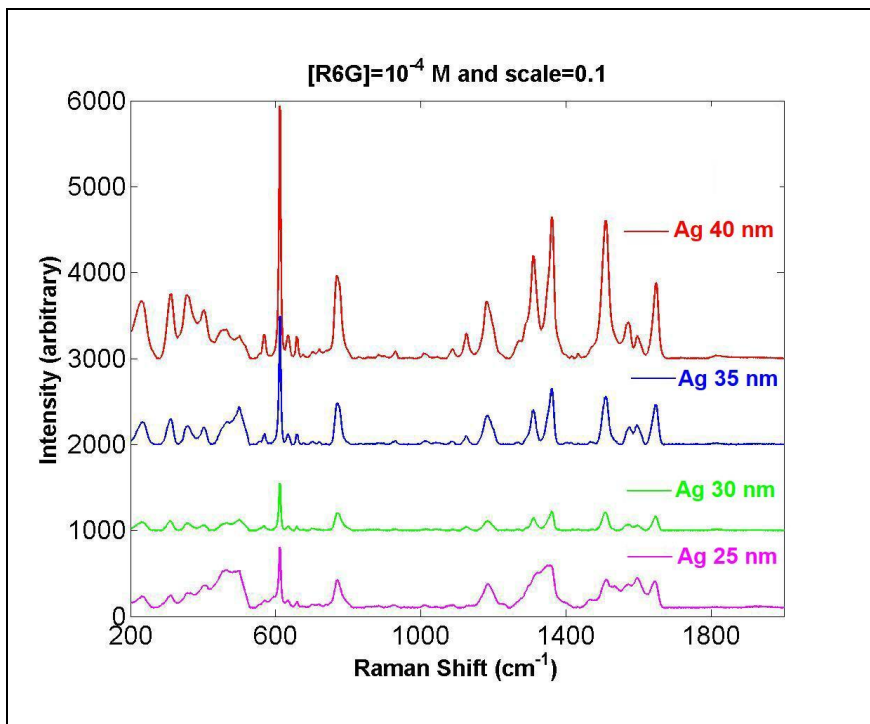


圖 36 [R6G] = 10⁻⁴ M，在蟬翼鍍銀厚度為 40nm、35nm、30nm 和 25nm 的檢測結果，因為訊號很強，所以用 scale = 0.1(縮小成 0.1 倍)呈現。

從上面這張圖36，我們得知不同奈米厚度的銀 PDMS-CW 基板的拉曼訊號增強能力 40nm > 35nm > 30nm，25nm 拉曼特徵峰訊號不明顯不列入比較。

(5) 測量濃度[R6G] = 10⁻⁵ M 在 PDMS-CW 不同鍍銀厚度基板上的檢測結果:

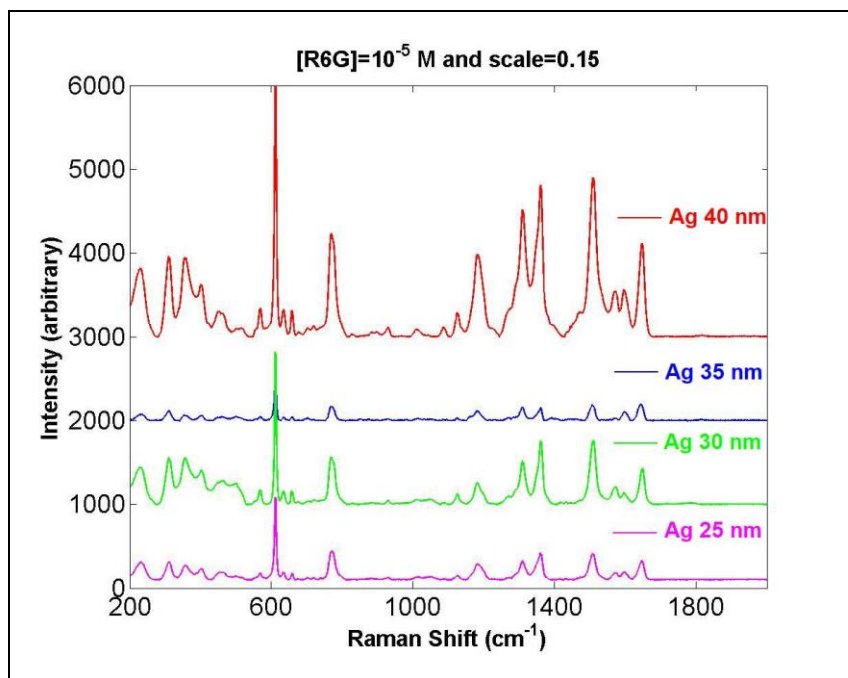


圖 37 $[R6G] = 10^{-5} M$ ，在鍍銀厚度為 40nm、35nm、30nm 和 25nm 的檢測結果，scale = 0.15(縮小成 0.15 倍)。

從上面這張圖37，我們得知不同奈米厚度的銀 PDMS-CW 基板的拉曼訊號增強能力
 $40nm > 30nm > 25nm > 35nm$ 。

(五)接觸角測量儀

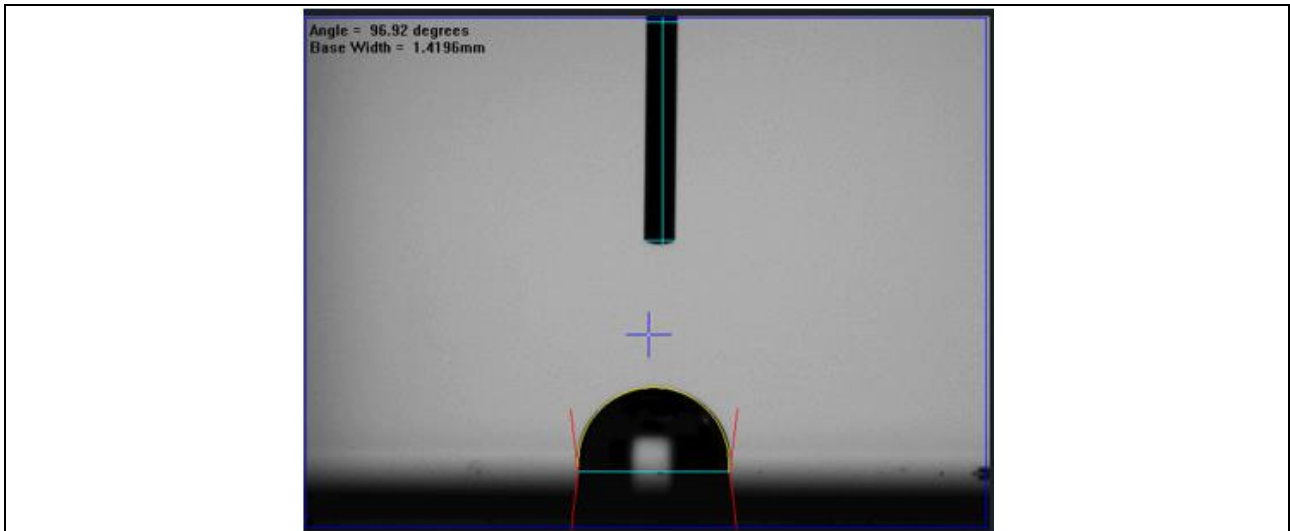


圖38(a) 鍍銀載玻片的水接觸角為 96.92度

以普通載玻片的水接觸角對比以原翅(BWS)和 PDMS 為基底的基板水接觸角。

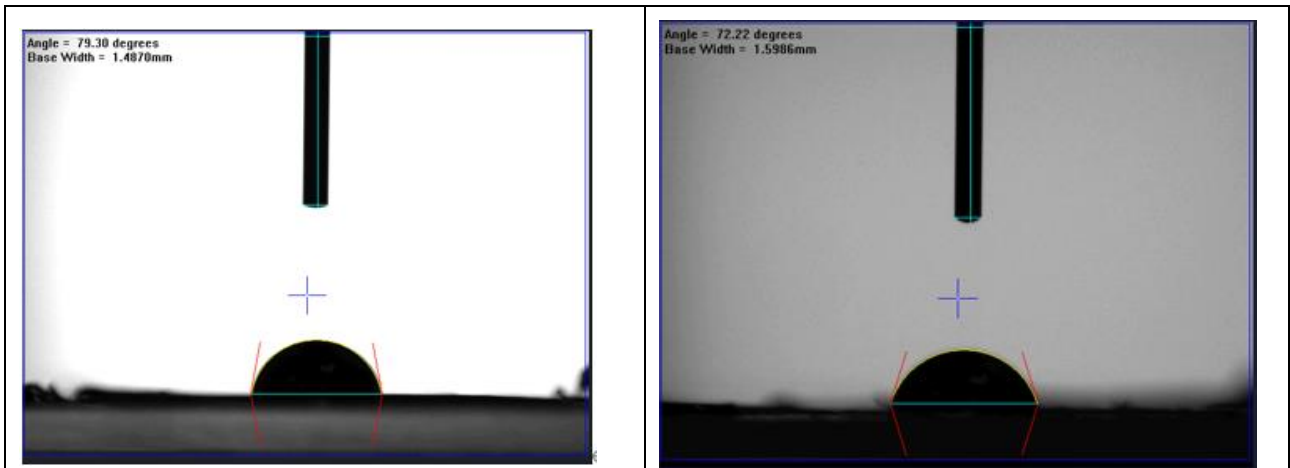


圖38(b) 金龜子原翅的水接觸角為 79.30度

圖38(c) 鍍銀原翅的水接觸角為 72.22度

比較圖 38(b)和圖 38(c)可以發現金龜子原翅(BWS)鍍銀後親水性會增加。

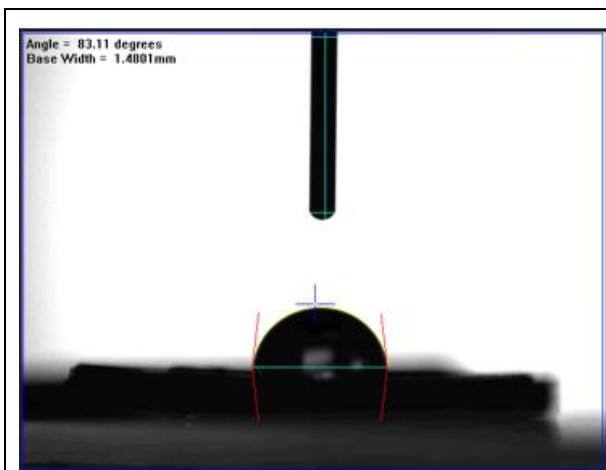


圖38(d) 平面 PDMS 的水接觸角為 83.11度

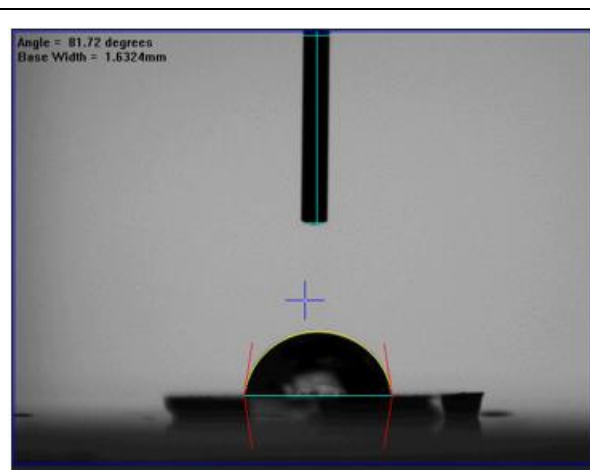


圖38(e) 鍍銀平面 PDMS 接觸角為 81.72度

比較圖 38 (d)和圖 38 (e)可以發現平面 PDMS 鍍銀後親水性會增加。

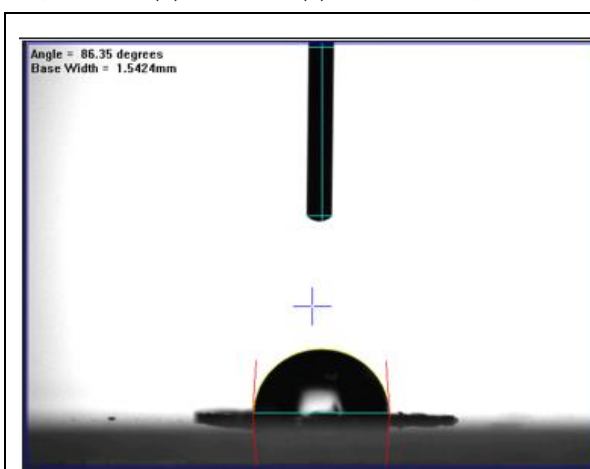


圖38 (f) 未鍍銀的 PDMS-BWS 的水接觸角為 85.35度

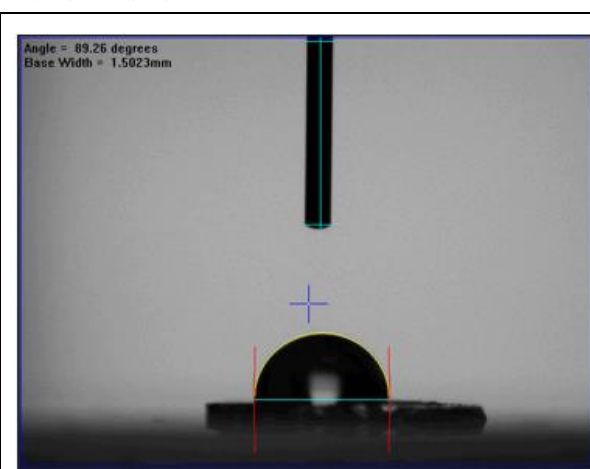


圖38 (g) 鍍銀的 PDMS-BWS 的水接觸角為 89.26度

比較圖 38 (f)和圖 38 (g)可以發現 PDMS-BWS 鍍銀後水接觸角變大會增加，推測是因為此結構會使基板疏水性增大。

二、討論

由於學術界已經有利用 PDMS 轉印測試鯊魚皮及蟬翼結構[17, 30-36]，發現其可以形成相似度頗高的轉印圖形，顯示此項技術是可以利用推廣，因此我們也試著將此仿生轉印之 PDMS 基材，利用大氣電漿做一個表面處理，使其形成一層微奈米厚度的玻璃化層，接著利用熱蒸鍍機，將銀奈米島奈米陣列鍍於仿生轉印之基板上，並利用羅丹明 6G (R6G)、4-巰基苯甲酸(4-MBA)來測試此仿生轉印 3D 結構之 SERS 檢測能力。結果顯示，相對於平版 PDMS，具仿生結構的 SERS 基板具有較強之 SERS 訊號。由 FESEM 得知，所轉印的金龜子翅膀結構介於 150-300 μm 。我們也希望未來能進一步嘗試利用時域有限差分法 (FDTD) 軟

體模擬其表面電漿子造成之熱點效應，利用 SEM 圖直接轉成 FDTD 圖，不規則奈米顆粒也可以模擬。

肆、結論與應用

一、結論

(一)根據拉曼光譜分析，能列出以下幾點:

- 1.由不同鍍銀厚度(25、30 和 35nm)的金龜子翅膀結構基板得出，四種基板的訊號增強能力為: (PDMS-BWS)>(PDMS-plate)>(BWS)>(Glass)。
- 2.由不同鍍銀厚度 30nm 和 35nm 的蟬翅膀結構基板得出，四種基板的訊號增強能力為: (PDMS-CW)~ (CW) >(PDMS)> (Glass)，(PDMS-CW)與(CW)強弱，視鍍銀厚度而定，當 30nm (CW) > (PDMS-CW)，當 35nm (PDMS-CW) >(CW)，蟬翅膀結構基板和金龜子翅膀結構拉曼測試還是有所不同，一般而言蟬翅膀拉曼訊號 (CW) >(PDMS)，金龜子翅膀拉曼訊號(PDMS)> (BWS)。
- 3.PDMS-BWS 在鍍銀 35 奈米的時候有最強的增強效果。
- 4.PDMS-CW 在鍍銀 40 奈米的時候有最強的增強效果，因為蟬翼只做到 40 nm，我們還沒找到趨勢的最高點，以後會想再繼續探索下去，而且蟬翅膀的拉曼訊號有時候會過強，以後也會想往更低的濃度的分子檢測去作探索。

(二)根據 XRD 結果分析顯示，我們蒸鍍上去基板的銀有形成一定的結構，證明我們的基板在蒸鍍上銀之後確實會有熱點效應進而使拉曼訊號增強。

(三)根據 SEM 以及 FESEM 的結果顯示，我們轉印的基板在原翅上(BWS)有顆粒突起表示其結構(陽模)，而轉印的鍍銀 PDMS 有些凹下去的小洞(陰模)，表示我們的轉印有成功將原翅上的結構轉印到 PDMS 基板上。

(四)根據原子力顯微鏡發現 BWS 的粗糙度比 PDMS-BWS 大，推測是因為陰模與陽模的關係影響。

(五)根據水接觸角的分析結果發現，以 PDMS 和金龜子原翅為基底的基板比普通載玻片來的好，而鍍銀之後也能進一步加強其親水性，但是 PDMS-BWS 的親水性比未鍍銀的差，推測是因為其為陰模的鍍銀結構會增強其疏水性。

二、實際應用

由於我們所製作的基板能有效增強拉曼訊號，所以可以將其運用在水污染、食品安全或是其他可溶於水的分子檢測之中，我們目前基板的製作流程的耗材成本分析如下:

耗材成本:

項目	價位	每次使用	每次成本
PDMS	6000元/升	20克	約120元
銀錠	1000元/71克	約1克	約14元
金龜子	30元/隻	X	30x 幾隻
其他			

$(120+14+30)/10$ 約等於 16 元/塊

每一塊基板約為 16 元加上電費，比較全國法規資料庫之中陰離子界面活性劑檢測費用為 2000 元/次的收費標準[29]，我們本實驗的檢測方式更為簡易且製作簡單成本低廉，極具經濟價值。

未來希望通過一次次的試驗來找出此基板最適合的檢測分子的條件與蒸鍍厚度，並進一步簡化我們的製作流程，找出最符合經濟效益的基板條件，來達成高經濟效應的檢測污染物方的目的。

伍、參考資料及其他

- [1] 中華民國環境保護統計年報，卷期編次：中華民國 107 年，GPN：2007800042
ISSN：1680-4384。
<https://www.epa.gov.tw/DisplayFile.aspx?FileID=71D9060F53D70A19&P=5023d7c5-fb4e-4fd9-bc66-7fa724cf2148>
- [2] 監察院 程仁宏、楊美鈴、趙昌平、洪昭男，「食品用添加物安全管制與規範 專案調查研究報告」，中華民國 99 年 5 月。<https://www.cy.gov.tw/public/Data/011269585071.pdf>
- [3] Kim, H. T., Jeong, O. C. (2011) PDMS surface modification using atmospheric pressure plasma, *Microelectronic Engineering*, 88(8), 2281-2285.
- [4] Singh, R. (2002) C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect, *Physics in Perspective*. 4(4), 399-420.
- [5] Fleischmann, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J. (1974) Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chemical Physics Letters*, 26, 163-166.
- [6] Ethanol: <https://www.ecochem.co.nz/order-chemicals/uncategorised/ethanol-ethyl-alcohol-potable-spirit/>
- [7] Polydimethylsiloxane(PDMS): https://www.bio-cando.com.tw/product/pro_old_7_b
- [8] Acetone: <https://www.melbournsolvents.com.au/products/acetone-100>
- [9] Rhodamine 6G: <https://dir.indiamart.com/ahmedabad/industrial-dyes.html?biz=10>
- [10] 銀錠: <https://www.umat.com.tw/index.php/products/coating/evaporation-consumables>

- [11] malachite green(MG): <https://www.indiamart.com/proddetail/malachite-green-f-60ml-13854685255.html>
- [12] Adenine: <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%85%BA%E5%98%8C%E5%91%A4>
- [13] 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA): <https://www.sigmaaldrich.com/TW/en/product/aldrich/706329>
- [14] Norland Optical Adhesive 65 (photopolymer): <https://www.bag-distribution.com/nordland-noa65-in-28-gr-bottle-c2x28062863>
- [15] SEM構造示意圖
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-Scanning-Electron-Microscope_fig2_317059429
- [16] R. L. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley, Canada (2000).
- [17] Cheng, Y.-W., Hsiao, C.-W., Lin, C.-H., Huang, L.-Y., Chen, J.-S., Yang, M.-C., Liu, T.-Y. (2022). Bionic 3D periodic nanostructures by Ag nano-islands deposited on cicada wings for rapid SERS detection, *Surface and Coatings Technology*, 436, 128323.
- [18] Kneipp, K., Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari and M. S. Feld (1997). Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters*, 78(9), 1667-1670 and Nie, Huming, Emory, Steven (1997) Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering, *Science* 275(5303):1102-6.
- [19] Xu, H., E. J. Bjerneld, M. Käll and L. Börjesson (1999) Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 83(21), 4357-4360.
- [20] 表面電漿子共振示意圖
<http://www.irla.cn/cn/article/doi/10.3788/IRLA20211014>
- [21] 拉曼光譜分析儀
https://www.righstek.com.tw/product_detail.php?id=186
- [22] Wolf, M. P., Salieb-Beugelaar, G. B., and Hunziker, P. (2018) PDMS with designer functionalities – properties, modifications strategies, and applications, *Progress in Polymer Science*, 83, 97-184.
- [23] Kumar, P., Khosla, R., Soni, M., Deva, D., and Sharma, S. K. (2017) A highly sensitive, flexible SERS sensor for malachite green detection based on Ag decorated microstructures PDMS substrate fabricated from Taro leaf as template, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246, 477-486.
- [24] 蒸鍍機內部結構示意圖
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-Scanning-Electron-Microscope_fig2_317059429
- [25] 接觸角原理 https://www.amtech.com.tw/custom_61349.html
- [26] 濺鍍機介紹
<https://www.kctech.com.tw/applications-how-to-choose-a-sputtering-machine/>
- [27] XRD pattern of the nanosilver particles https://www.researchgate.net/figure/XRD-pattern-of-the-nanosilver-particles-The-overwhelmingly-intensive-peak-located-at-2-th_fig7_234840473

- [28] Hunyadia, Simona E. and Murphy, Catherine J. (2006) Bimetallic silver-gold nanowires: fabrication and use in surface-enhanced Raman scattering, *J. Mater. Chem.* 16, 3929-3935.
- [29] He, X. N. et al. (2012) Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-coated horizontally aligned carbon nanotubes, *Nanotechnology* 23, 205702.
- [30] Nair, S., Gomez-Cruz, J., Ascanio, G., Docoslis, A., Sabat, R.G., Escobedo, C. (2021) Cicada Wing Inspired Template-Stripped SERS Active 3D Metallic Nanostructures for the Detection of Toxic Substances, *Sensors*, 21, 1699. <https://doi.org/10.3390/s21051699>.
- [31] Sun, C., Chen, T., Ruan, W., Jung, Y.M., Cong, Q.; Zhao, B. (2019) A simple strategy to improve the sensitivity of probe molecules on SERS substrates. *Talanta* 195, 221-228.
- [32] Wu, D.Y., Liu, X.M., Duan, S., Xu, X., Ren, B., Lin, S.H., Tian, Z.Q. (2008) Chemical Enhancement Effects in SERS Spectra: A Quantum Chemical Study of Pyridine Interacting with Copper, Silver, Gold and Platinum Metals. *J. Phys. Chem. C* 112, 4195-4204.
- [33] Gabudean, A. M., Biro, D., Astilean, S. (2011) Localized surface plasmon resonance (LSPR) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) studies of 4-aminothiophenol adsorption on gold nanorods, *J. Mol. Struct.* 993, 420-424.
- [34] Liu, G.; Li, Y., Duan, G., Wang, J., Liang, C., Cai, W. (2012) Tunable Surface Plasmon Resonance and Strong SERS Performances of Au Opening-Nanoshell Ordered Arrays., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 1-5.
- [35] Camden, J. P., Dieringer, J. A., Wang, Y., Masiello, D. J., Marks, L. D., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P. (2008) Probing the Structure of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Hot Spots, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12616-12617.
- [36] Pilot, R., Signorini, R., Durante, C., Orian, L., Bhamidipati, M., Fabris, L. (2019) A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering. *Biosensors* 9, 57.
- [37] 全國法規資料庫，<https://law.moj.gov.tw/News/NewsList.aspx>

【評語】 200005

本研究利用金龜子翅膀結構做為仿生結構模版，利用 PDMS(聚二甲基矽氧烷)轉印形成仿生 3D 結構，再以熱蒸鍍法將貴金屬銀共同鍍於 PDMS 奈米結構上，利用場發式電子顯微鏡觀察貴金屬銀在 PDMS 表面是否有形成類似奈米島的金屬陣列，並比較平版狀仿生結構 PDMS 之可撓式 SERS(表面增強拉曼光譜)效應，與檢測其 SERS 檢測之靈敏度及穩定性。最後以染料(羅丹明 6G)及 4-MBA 等做為檢測物分析。整體而言本作品算是品質很好的研究，建議對所開發的仿生結構模版應用於環境檢測的部分可再加強。