



環境部環境管理署

113 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

結合斜向線超材料完美吸收體與分子官能基吸收達到土壤或水源污染物檢測並利用機器學習最佳化其感測靈敏度

期末報告定稿

主辦單位： 環境部環境管理署

專案執行單位：明志科技大學／材料工程系所

專案主持人：黃宗鈺 教授

專案執行期間：113 年 11 月 01 日起至

114 年 11 月 30 日止

中華民國 114 年 12 月 印製





土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	113 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他	主持人：黃宗鈺 NO：	
計畫名稱	結合斜向線超材料完美吸收體與分子官能基吸收達到土壤或水源汙染物檢測並利用機器學習最佳化其感測靈敏度		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 宜再詳細說明擬發展技術之應用場景(現地接觸式/非接觸式,數據準確度,適用環境),以及與現有方法之優缺點比較,以利評估。 2. p20 用銀製備元件之成本,對未來感測器成本之影響。 3. p6 圖五模擬與實測數值似有差異, p17 則似以模擬軟體之數據做為機器學習之輸入數據? (應詳細說明來源資料,筆數)實際應用恐有誤差,另目標之變數為何,文中未清楚說明? 4. 機器學習建議應以樣本污染物種類與濃度作為目標變數,並透過模型優化,探討實際應用之可能性與誤差範圍。		1. 感謝委員的建議,會於報告中加強應用場景和跟現有技術比較的內容。 2. 考量到成本以及感測器的表現,已於期末報告中將感測器金屬改為鋁,表現提昇的同時,成本也降低。 3. 由於實驗中斜向線的生長是為隨機成核後在生長,使得模擬無法完美預測實驗表現。故只讓其展現出趨勢。資料主要由數值模擬軟體得到,目標變數為特定極化方向的吸收對頻率的積分值,其值越大越好。 4. 感謝委員的建議,未來會與共同主持人討論,朝這個方向前進。	
委員二 本計畫已經投稿期刊 1 篇、參與國內外研討會發表論文各 1 篇,已有初步成果 2. 報告書中已說明執行現況與研究流程&方法 3. P. 8,報告書中說明: "...藉由以上實驗室所開發的技術,只要針對土壤或水源中常見的汙染物去進行機器學習的最佳化,我們相信我們可以快速地開發出一個適合實時實地的汙染物監控系統...",建議期末報告中能提出更具體的說明 4. 期末報告建議說明: 限制條件與適用情境 5. 本計畫後續的執行工作已在 P. 33 中簡要說明		1&2. 感謝委員的評論。 3. 感謝委員的建議,我們會於期末報告中加強敘述,把實際應用場域描寫出來。 4. 感謝委員的建議,我們會在期末報告加強此部份的論述。 5. 感謝委員的評論。	



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

委員三 1、場址中污染物濃度由背景值、低於管制標準、至高於管制標準數倍可能達 10^3 級距，目前實驗室傳統分析方法均有一檢量線範圍，若超過須將樣品預先稀釋，本計畫方法是否有此限制性？	1. 目前測試結果可以跨越 10^3 級距皆有表現，評估可能無此限制。
委員四 在本次期中報告中，整體研究主題兼具創新性與實用性，成功結合斜向線超材料、分子官能基吸收機制與機器學習建模，用以解決土壤與水源污染物檢測的精準性與現地可行性問題。針對目前成果及內容呈現，有以下建議：一、在 μ-FTIR 量測結果方面（第 26–27 頁），報告指出出現異常吸收數值，初步歸因於圖形區域過小，建議進一步釐清光斑尺寸與試片結構的比例關係，並說明後續改進措施如圖形放大、對焦調整等，以強化可信度。二、在機器學習建模部分（第 28–30 頁），目前僅展示 RANSAC 模型效能，建議補充與其他演算法（如 Random Forest、XGBoost、SVR）之比較結果與模型穩定性分析，並建議或可考量納入特徵重要性排序與誤差說明，以提升模型可解釋性與應用價值。三、本研究強調可攜式單晶片多重污染物偵測優勢，建議或可於第 3 頁與第 32 頁補充模擬或實測數據、檢測極限或靈敏度，並與傳統商用設備如 ICP-MS 進行對照分析。四、文字請勘誤「汙」為「污」。	一、 感謝委員的建議，在新的量測過程中，有針對建議量測進行確認。 二、 未來將納入其他演算法，並比較其結果。 三、 感謝委員的建議，將補充所提數據，並進行比較。 四、 感謝委員的勘誤，已將所有汙更改為污。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

委員五 1.本研究目前已初步建立結構試片製作步驟及其量測結果並初步建立機械學習模型和訓練等工作。2. 後續宜強化呈現所建立分析方法之再現性、準確度與偵測極限及所建構系統之穩定度和完整性等測試成果？3. 建議事項具體可行且可提升研究成效，宜納入下階段工作規劃與執行之參考。4. 少部分參考文獻未於本文中被引用；另參考文獻章節之文獻格式不一致？5. 宜量化目前工作進度完成率，並說明與研究計畫書所擬工作進度甘特圖之進度差異？6. 成果績效自評表三、對本署政策推動之助益，內容宜再強化，尤其是在政策面部分？7. 期末報告宜說明本研究成果的實場應用性和限制及後續具體可行的精進或優化的研究方向？	1. 感謝委員的評論。 2. 感謝委員的建議，未來會朝這些方向去進行感測器檢驗，以證實我們所提出感測器的應用性。 3. 感謝委員的建議，我們會將建議納入工作規劃與執行。 4. 感謝委員的建議，將統一文獻格式。 5. 感謝委員的建議，我們將量化工作進度並與預定工作進度進行比較。 6. 感謝委員的建議，但目前屬於初步研究成果，較難針對政策面有明顯的影響。 7. 感謝委員的建議，將於期末報告加入相關內容。
---	--



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☐申請計畫書 ☐期中報告 審查意見回覆對照表

☐修正計畫書 ☒成果報告

計畫年度	113 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他	主持人：黃宗鈺 NO：	
計畫名稱	結合斜向線超材料完美吸收體與分子官能基吸收達到土壤或水源污染物檢測並利用機器學習最佳化其感測靈敏度		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. P36 出現參照錯誤，另期中報告意見應補充。 2. 吸收體材料由銀改為鋁可降低成本，但鋁在酸鹼環境中較容易溶蝕、形成氧化層，或干擾官能基吸附與光譜吸收之再現性。建議補充鋁材在不同 pH 或污染物環境中的穩定性測試，或說明是否有表面處理與封裝策略，以確保量測結果可靠度。3. 有機污染物（如甲基環己烷、異戊二烯）的揮發性問題影響量測穩定度宜提出具體改善方向。4. 期中回覆中指出資料多來自模擬，但特徵參數、資料量、資料前處理方式均未呈現。建議補充 ML 流程細節，亦應確認模擬結果與實驗結果差異在可接受範圍。5. P44 表一顯示大部分模型測試資料之 R^2 皆為負值，表示模型大多尚未有效學習材料結構與吸收行為之關聯。建議補強資料品質、特徵選擇與驗證流程，並提供交叉驗證之結果，並說明模型效能可能提升之方式。		1. 感謝委員的提醒，已修正 p.36 頁的參照錯誤以及補足期中報告意見及回覆。 2. 感謝委員的建議。由於鋁表面有一層緻密的氧化鋁，使得其對於弱酸弱鹼有基本的抵抗能力，但若是強酸強鹼則需要進行測試來驗證其穩定性。未來會將進行酸鹼測試。 3. 感謝委員的意見。這邊可以考慮使用密閉系統進行量測，或在待測物中加入內標物質，藉由內標物質來反推待測物濃度。 4. 感謝委員的建議。感謝委員的建議。本研究之機器學習模型以 8 個結構與材料相關特徵參數作為輸入 (X)，吸收率作為單一輸出 (Y)，總計建構 50 筆由模擬所得之資料集；所有特徵在訓練前皆經由 Min-Max normalization 進行正規化，以確保模型收斂穩定性與特徵權重一致性。另針對模型所預測之最終最佳化結構進行實際製程與量測，其實驗吸收率相較於第一批試片具明顯提升，顯示模擬與實驗結果間之差異落於可接受範圍，驗證本 ML 最佳化流程具實際物理可行性與可靠性。 5. 感謝委員的建議。本研究目標為超材料完美吸收體之光學特性預測，其結構關係具高度非線性，因此本計畫納入七大類模型（包含集成樹模型、核方法等）共 50 種機器學習模型進行系統性評估；部分模型於測試集出現負 R^2，主因在於線性或弱非線性模型難以有效擬合高度非線性資料，使得 R^2 指標之解釋能力受限。現階段已完整導入訓練集、驗證集與測試集之標準驗證流	



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

	程以避免過擬合，後續將透過實驗設計提升資料覆蓋性與品質，並進一步結合特徵選擇與交叉驗證機制，以強化模型泛化能力並提升整體預測效能。
委員二 研究團隊於本期已依計畫目標完成斜向線超材料結構之製程建立與測試，並針對 Ag 與 Al 兩種金屬的吸收特性進行系統性比較；其中，Al 在本期量測中展現較佳吸收表現，顯示團隊能依據前期實驗問題進行合理調整，具備良好的科學推理能力與製程修正能力。於汙染物感測部分，團隊已成功量測甲基環己烷、異戊二烯等有機汙染物之官能基吸收特徵，並探討不同滴定量對光譜響應的影響，同時建立初步定量分析方式，對未來建構感測靈敏度模型具有重要意義。團隊亦清楚辨識量測過程中 IPA 稀釋造成訊號覆蓋、汙染物高揮發性導致值域偏移，以及 Ag 斜向線密度造成等效連續金屬膜等問題，並提出具體改善策略，包括更換適當溶劑、拓展不同汙染物與重金屬之感測測試、調整結構尺寸與金屬製程參數、以及啟動後續機器學習模型訓練與驗證作業。從成果內容觀之，本期研究整體完成度良好，技術路線清楚，成果具備科學性、合理性與後續擴充潛力，與計畫原訂目標相符，亦對環境感測科技之發展具正面助益；綜合研究進展、資料完整性、技術成熟度與後續可行性等面向，本案本期執行成果達到預期成果，爰本成果報告建議通過，並建請研究團隊於後續階段持續強化量測穩定度、優化感測解析度、拓展感測範圍並精進機器學習模型，以提升技術成熟度及實務應用效益。	感謝委員二的意見。我們後續將會持續精進，針對量測穩定度和感測解析度進行優化、拓展感測範圍並精進機器學習模型，以提升技術成熟度及實務應用效益。
委員三 1、本計畫在學術產出、人才培育及智財目標達成度符合預期。 2. 儘管本次研究成果與原先預期仍有落差，但文獻整理與作業程序皆已完備，研究團隊亦持續努力精進，這份堅持與投入的研究精神十分值得讚許。	1. 感謝委員的認同。 2. 在實作的時候遇到很多沒考慮到的因素，也感謝委員和環境部對於研究細節的修改都能給予支持。我們會持續精進土壤汙染物的檢測，希望能夠真正進入實用階段。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

委員四、 1. 研究方法論述完備，電子束微影與斜向蒸鍍製程步驟清晰。 2. 銀斜向結構吸收表現不佳，雖已改用鋁材，宜詳述根本技術障礙。 3. 高揮發性有機污染物，導致定量量測困難，宜再強化研析與提出因應對策。 4. 建議可再強化說明本研發技術與傳統方法相比的成本節省量化數據、檢測時間縮減幅度及靈敏度改善百分比等成果。	1. 感謝委員。 2. 感謝委員的建議。由於銀在斜向蒸鍍時，因傾斜角較小，對於入射電磁波而言形同連續的金屬薄膜，使得反射率提昇。未來可試著將種子層間距拉大，使其單位晶胞不與其他單位晶胞相鄰過近。 3. 感謝委員的意見。未來會朝向使用密閉系統進行量測，或在待測物中加入內標物質，藉由內標物質來反推特測物濃度。 4. 感謝委員的意見。這項研發技術相較於傳統的污染物檢測方法，在場域快速檢測方面展現出顯著的優勢。傳統的檢測方法通常需要繁瑣的樣品前處理過程，如乾燥、研磨、酸消解或萃取等，並且檢測儀器通常體積龐大且價格昂貴，這不僅增加了操作的複雜性，也使得整體成本和檢測時間大幅增加。此外，傳統方法在檢測過程中，還需依賴專業技術人員進行操作，對小型實驗室或基礎環境監測帶來挑戰。與此相比，這項新技術採用了微型化的光學感測系統，能夠在現場直接進行污染物的檢測，避免了傳統方法中樣品運輸和儲存的過程，從而大大縮短了檢測時間。由於感測系統的微型化，該技術不僅減少了硬體設備的需求，降低了系統的總體成本，還能實現實時的即時檢測，適用於應急監測和現場污染源追蹤。然而，雖然該技術在檢測成本和時間上的優勢明顯，但其靈敏度仍然無法與專業分析儀器（如 ICP-MS、GC-MS 等）相比。專業儀器通常擁有更高的檢測精度和靈敏度，能夠對低濃度的污染物進行準確分析。因此，這項新技術的主要優勢在於其快速、便捷和低成本，適合用於場域中的快速篩查和初步檢測，但在需要高靈敏度和準確度的應用場景中，仍需依賴傳統的專業分析儀器進行進一步確認。
委員五 1. 建議檢討量化不具體的部分的改善策略。 2. 已有研究成果(論文與專利(研擬中))。 3. 建議討論本計畫成果的適用條件與限制條件（排除適用的情境）	1. 感謝委員的建議。未來會朝向使用密閉系統進行量測，或在待測物中加入內標物質，藉由內標物質來反推特測物濃度，來達到量化的目標。 2. 目前台灣專利正在申請中，亦會申請美國專利。也預計將研究成果投稿至國際期刊。 3. 感謝委員的意見。根據本計畫的成果，該技術在場域快速檢測方面顯示出顯著的應用優勢，特別適用於需要即時反應和現場監測的情境。該技



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

術使用微型化的光學感測系統，能夠在現場進行污染物檢測，避免了傳統方法中繁瑣的樣品運輸和儲存過程，顯著縮短了檢測時間。此外，這項技術能夠使用單一感測器晶片檢測多種污染物，降低了設備成本並提升了操作效率。因此，在需要快速篩查的環境監測、農業土壤檢測和水源質量監測等場景中，該技術具有較高的應用價值。然而，儘管這項新技術具有顯著的優勢，但在一些高精度和高靈敏度的應用中仍存在一定的局限性。由於其靈敏度無法與專業儀器（如 ICP-MS、GC-MS 等）相提並論，因此在要求極高準確度的檢測環境中，例如痕量污染物的檢測或法規要求的監控，該技術可能無法完全取代傳統方法。專業儀器的高靈敏度和高準確度仍然是這些應用的標準。此外，該技術在處理高揮發性污染物時也存在挑戰。雖然可以通過密閉系統或內標物質的方式減少揮發性污染物對檢測結果的影響，但在某些情況下，如揮發性較高的有機污染物，仍可能無法進行準確的定量檢測。因此，這項技術在處理高揮發性污染物時的應用效果較為有限。最後，雖然該技術具有較好的應用潛力，但對於一些極端環境的適應性尚需進一步驗證。例如，鋁金屬在強酸或強鹼環境中可能會受到腐蝕，影響感測器的穩定性。這使得在極端的 pH 值環境下，該技術的應用可能受到限制。因此，未來需要針對這些極端環境進行更多的測試和優化。總結來說，這項新技術在場域快速檢測、成本效益和多污染物檢測方面具有顯著的優勢，但在高靈敏度需求、揮發性污染物檢測以及極端環境應用中，仍需依賴傳統方法來補充其不足。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		明志科技大學材料工程系					
機構地址		新北市泰山區工專路 84 號					
專案主持人		黃宗鈺		職等／職稱		副教授	
協同主持人		陳昆皇		職等／職稱		助理教授	
專案名稱	中文	結合斜向線超材料完美吸收體與分子官能基吸收達到土壤或水源污染物檢測並利用機器學習最佳化其感測靈敏度					
	英文	Integration of metamaterial absorbers and functional groups' absorption to achieve pollutant detection in soil or water and sensitivity optimization by machine learning					
	關鍵字	Oblique deposition, metamaterial absorbers, functional groups' absorption, pollutants, and machine learning					
執行期程		自民國 113 年 11 月 01 日起至民國 114 年 11 月 30 日止					
專案主持人		姓名：黃宗鈺 E-mail：huang.tsungyu@mail.mcut.edu.tw 專線：02-29089899#6316 手機：0981224560					
專兼任人員		姓名：許紘佺 E-mail：dsa82504222@gmail.com 專線： 手機：0905124360					
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專 案 預 估 經 費		第一年金額	第二年金額	編列說明		
	1.	人事費用	300,000		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	設備使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)		
	3.	耗材與主要費用	218,500		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用			(含差旅與租賃費用)		
	5.	行政管理費	91,500		(1~5 項相加之 15%為限)		
	6.	自籌款			(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~5 項)		610,000		總金額：610,000		
	計畫總金額(1~6 項)		610,000		總金額：610,000		

專案主持人 (簽名或蓋章)：_____

日期：2025/12/15



113 年度專案成果績效自評表

113 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期： 年 月 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☐ 整治 ☒ 調查 ☐ 其他		
執行機構	明志科技大學材料工程系	專案主持人	黃宗鈺
專案名稱	結合斜向線超材料完美吸收體與分子官能基吸收達到土壤或水源汙染物檢測並利用機器學習最佳化其感測靈敏度		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 成果		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達 成原因或學 術產出發表 名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0				
		(2)研討會論文	1	1	2		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1				
		(2)國際研討會論文發表	1		2		
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
7.技術獎項(項數)		1					
B 人 才 培 育	8.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1		
		(2)博士	0				
	9.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1		
		(2)跨機構團隊	1	1	1		
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產出發表名稱)
10.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

(二) 產業面

項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0				
			新型/設計	0				
			合計	0				
		申 請 中	發明	0				
			新型/設計	1		1		
			合計	1		1		
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		1				
		授權金(仟元)		200		0		
		衍生利益金 (仟元)		200		0		
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系 (件數)						
C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						



113 年度專案成果績效自評表

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半 年達成率	備註 (說明未達 成原因或專 利、技術轉 移相關詳細 資料)
項目							
		投資金額 (仟元)					
	8.促成取得業界科 專	件數					
		業界投資金額 (仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半 年 達成率	備註 (說明未達 成原因或其 他詳細資 料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、對本署政策推動之助益。(200 字為限)

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)
1.投稿期刊 1 篇、參與國內研討會發表論文 1 篇和參與國際研討會發表論文 1 篇。
2.培育 1 名碩士生。
產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

- 1.申請新型專利 1 件。
- 2.洽談產業合作開發新型感測器的量產。

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)

- 1.申請新型專利 1 件。
- 2.洽談產業合作開發新型感測器的量產。

四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
黃宗鈺	明志科技大學/材料工程系	副教授	規劃實驗內容、設計感測器、建立模擬範本、任務分配以及報告撰寫	50%
陳昆皇	明志科技大學/工業工程與管理系	助理教授	建立機器學習架構，運行感測器最佳化以及報告撰寫	30%



--	--	--	--	--

五、 產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	
2.人力	人月	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	(請自填)	





摘要

在此次的期末報告中，我們針對銀斜向結構數個可能造成低吸收表現的因素去進行製程改動並重新製備試片進行量測。結果顯示吸收表現上雖有提升，但仍然不佳，最終決定改以鋁金屬取代銀金屬去進行試片的製備，並在後續量測中確認了吸收強度的顯著增加。接著我們將此鋁斜向試片分別滴入甲基環己烷和異戊二烯兩種待測物，從而探討我們試片對有機污染物的檢測能力。結果顯示法諾共振的成功激發能讓我們有效對有機污染物進行檢測，可惜有機污染物的高揮發性使我們不能很好的進行有效的定量量測。接著我們改以滴入硫酸銅與 4-MBA 混合物，來確認對重金屬銅的檢測能力。結果顯示我們可以順利地對銅含量進行檢測，但待測物蒸發後溶質分佈不均以及特徵峰位置位於相對低吸收區段仍對我們在感測表現上造成了不良影響。在後續的機械學習中，我們以 x 極化吸收曲線積分為最佳化目標，結合粒子群最佳化演算法(particle swarm optimization, PSO)的全域探索與貝葉斯優化(Bayesian optimization, BO)的局部精修以尋找尺寸最優解。驗證證實最優解在可行域內、鄰域響應平滑且具重現性，並與資料分佈與可解釋性分析一致。此流程可有效縮短設計驗證迭代，並作為工程實務中的通用設計工具。





Abstract

In the final report of this project, we modified the fabrication process of our obliquely deposited silver structures to address several factors suspected of causing poor absorption, and we re-fabricated samples for measurement. Although absorption improved, the performance remained suboptimal. We therefore replaced silver with aluminum for sample fabrication and subsequently confirmed a marked increase in absorption strength. We then dispensed methylcyclohexane and isoprene onto the Al oblique samples to evaluate their capability for detecting organic pollutants. The results show that successful excitation of Fano resonances enables effective detection of organics; however, the high volatility of these analytes hindered reliable quantitative measurements. Next, we introduced a copper sulfate + 4-MBA (4-mercaptobenzoic acid) mixture to assess heavy-metal (Cu) sensing. While Cu content could be detected, post-evaporation non-uniform solute distribution and the characteristic peak falling in a relatively low-absorption region degraded sensing performance. In the subsequent machine-learning stage, we used the X-polarized absorption-curve integral as the optimization objective and combined particle swarm optimization (PSO) for global exploration with Bayesian optimization (BO) for local refinement to find the optimal geometric dimensions. Verification confirmed that the optimum lies within the feasible region, exhibits smooth neighborhood response, and is reproducible, consistent with the data distribution and interpretability analysis. Overall, the workflow effectively shortens the design-to-validation cycle and serves as a generalizable engineering tool for materials parameter design.



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

目錄

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案	I
專案基本資料表	IV
113 年度專案成果績效自評表	IX
四、 主要研究人力	XII
五、 產業界資源投入表	XIII
摘要	
ABSTRACT	
目錄	X
圖目錄	XII
表目錄	XV
第一章 前言	1
第二章 研究目的	3
第三章 文獻探討	4
3-1 已發表之斜向超材料吸收體	4
3-1-1 結構設計與吸收表現	4
3-1-2 過去斜向超材料用於感測之效果探討	6
3-2 加入功能性分子提升對重金屬離子感測性能	9
3-3 機械學習模型建模與優化	13
第四章 研究方法與過程	15
第五章 結果與討論	20
5-1 模擬結構建立與吸收表現	20
5-1-1 銀斜向平板結構模擬	20
5-1-2 散亂斜向線結構模擬	22
5-2 銀斜向結構試片	23
5-2-1 銀斜向結構初步製備	23



5-2-3 修正後銀斜向試片製備	27
5-2-4 修正後銀斜向試片量測	28
5-3 鋁斜向結構試片	29
5-3-1 鋁斜向結構試片	29
5-3-2 鋁斜向試片量測	30
5-4 有機汙染物量測	32
5-4-1 甲基環己烷量測	32
5-4-2 異戊二烯量測	36
5-5 重金屬元素量測	38
5-6 機器學習初步訓練結果	41
5-6-1 模型特點與選擇	41
5-6-2 目前訓練結果	44
5-6-3 模型反推與結構最佳化	47
5-6-4 模擬驗證試算	49
5-7 結論與建議	50
第六章 參考文獻	52



圖目錄

圖一、(A)獨立傾斜平板超材料吸收體(B)平面超材料吸收體結構示意圖。[1]	4
圖二、完整傾斜平板超材料吸收體和平面超材料吸收體結構示意圖在(A)X 極化方向和(B)Y 極化方向的吸收表現。[1].....	5
圖三、(A, B) 斜向蒸鍍的示意圖。(C)四種經由斜向蒸鍍所得到的柱狀晶結構。[2]	5
圖四、實際製備出來的斜向線超材料完美吸收體。[1].....	6
圖五、斜向線超材料完美吸收體在(A)X 和(B)Y 極化方向入射光的量測結果。[1].....	6
圖六、(A) 傾斜線束 (OWB) 和(B) 平面超材料吸收器的示意圖。(C, D) 傾斜線束 (OWB) 和(E, F) 平面超材料吸收器在 X 和 Y 偏振入射下 (無 PMMA) 的測量與模擬吸收光譜。插圖顯示了製備的吸收器的掃描電子顯微鏡 (SEM) 圖像。值得注意的是, 在 OWB 超材料吸收器的光譜中, 於 70.5 THz 處測量結果出現了小峰, 這可能歸因於 C=O 的伸縮振動模式。這些峰表明了更強的場增強效應和更大的熱點區域, 從而促使 OWB 超材料吸收器比平面結構更易產生法諾共振。需注意, (C, D)中的吸收波谷可能源於背景和吸收器測量中 CO ₂ 濃度的波動。[3]	8
圖七、(A, B) OWB 和(C, D)平面超材料吸收器在 X 和 Y 偏振下, 覆蓋 PMMA 時的測量與模擬吸收光譜。OWB 超材料吸收器可以耦合所有四種分子振動模式並產生法諾共振, 而平面超材料吸收器只能耦合到 CO ₂ 的振動模式, 並對來自 PMMA 的其他三種模式產生疊加效應。[3].....	9
圖八、(A)為當溶液中加入目標汞離子 (Hg ²⁺) 時, DNA 探針中所含的 T 鹼基的變化過程。[4]	10
圖九、當加入多種金屬離子 (如 Li ⁺ 、Cr ³⁺ 、Mn ²⁺ 、Cu ²⁺ 等) 共存的環境中的專一性變化。[4].....	11
圖十、(A) Cu ²⁺ 與兩個 4-MBA 分子的-COO ⁻ (脫質子後) 發生配位反應(B)中, 0.....	12
圖十一、當加入多種金屬離子 (如 Hg ⁺ 、Cr ³⁺ 、Mn ²⁺ 、K ⁺ 等) 的環境中的專一性變化。[5].....	12
圖十二、甲基環己烷於紅外光的光學圖譜。[10].....	15
圖十三、異戊二烯紅外光吸收光譜。[11].....	16
圖十四、(A)88 度斜向蒸鍍實驗所得到的 AG 奈米線截面圖(B)文獻上進行 87 度斜向蒸鍍所得到的 AG 奈米線截面圖[12]。	20
圖十五、(A)完整斜向平板結構超材料吸收體之示意圖(B)單元放大圖, 尺寸參數:A ₁ =1500 NM、A ₂ =1180 NM、A ₃ =1300 NM、A ₄ =990 NM、T ₁ =150 NM、T ₂ =100 NM、W=1337 NM 和 $\Theta=23^\circ$ 。	21
圖十六、完整斜向平板結構超材料吸收體在垂直入射下(A)X 極化方向(B)Y 極化方向的吸收模擬表現。 21	
圖十七、隨機斜向線結構超材料吸收體(A)俯視示意圖(B)側視示意圖。	22



圖目錄

圖十八、隨機斜向線結構超材料吸收體在垂直入射下(A)X 極化方向和(B)Y 極化方向上的吸收模擬表現	23
圖十九、經電子束微影製程所製備出的種子層的 FE-SEM 影像(A)七個陣列區塊及 (B)260 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (C)290 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (D)320 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (E)350 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (F)380 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (G) 410 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$	24
圖二十、試片進行斜向蒸鍍後的 FE-SEM 影像(A)七個陣列區塊以及 (B)260 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (C)290 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (D)320 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (E)350 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (F)380 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (G)410 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (H)440 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的不同曝光劑量。	25
圖二十一、當電子束微影製程所得到的種子層邊緣不夠平整時，後續進行斜向蒸鍍所製的試片的 FE-SEM 影像。	25
圖二十二、陣列劑量 290 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	26
圖二十三、陣列劑量 350 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	27
圖二十四、陣列劑量 410 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	27
圖二十五、新製備銀斜向試片倍率(A) $\times 25000$ (B) $\times 70000$ 的 FE-SEM 影像。	28
圖二十六、新製備銀斜向試片 FTIR 量測結果(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	29
圖二十七、經電子束微影製程所製備出的 AL 斜向試片種子層的 FE-SEM 影像，曝光劑量分別為(A)140 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (B)160 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (C)180 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 。	30
圖二十八、AL 斜向種子層試片進行斜向蒸鍍後的 FE-SEM 影像，曝光劑量分別為(A)140 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (B)160 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ (C)180 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 。	30
圖二十九、AL 斜向試片陣列劑量 140 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	31
圖三十、AL 斜向試片陣列劑量 160 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	32
圖三十一、AL 斜向試片陣列劑量 180 $\mu\text{C}/\text{CM}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	32
圖三十二、AL 斜向試片滴入甲基環己烷後 FTIR 量測結果(A)X 極化方向(B)Y 極化方向。	33
圖三十三、AL 斜向試片滴入經稀釋甲基環己烷後 FTIR 於 X 極化方向量測結果。	34
圖三十四、AL 斜向試片滴入稀釋用異丙醇溶液後 FTIR 於 X 極化方向量測結果。	34
圖三十五、AL 斜向試片滴入(A)40 μL (B)20 μL (C) 10 μL 量甲基環己烷後，FTIR 於 X 極化方向量測結果。	35
圖三十六、滴入不同量之甲基環己烷後進行量測於 33 THz 位置處，所計算之 R 值做圖。	35
圖三十七、AL 斜向試片滴入異戊二烯後 FTIR 於 X 極化方向量測結果。	36
圖三十八、AL 斜向試片滴入(A)300 μL (B)200 μL (C) 150 μL (D)50 μL 量異戊二烯後，FTIR 於 X 極化方向量測結果。	37



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

圖三十九、滴入不同量之異戊二烯後進行量測於 33 THz 位置處，所計算之 R 值做圖。	38
圖四十、AL 斜向試片滴入 4-MBA 後 FTIR 於 X 極化方向的量測結果。	39
圖四十一、AL 斜向試片滴入不同濃度的硫酸銅與純 4-MBA 混合物後 FTIR 於 X 極化方向的量測結果。	40
圖四十二、滴入不同濃度的硫酸銅與純 4-MBA 混合物後於 41 THz 位置處的吸收值做圖。	41



表目錄

表一、調參結果45





第一章 前言

在當今社會，工業和農業活動的快速發展導致了土壤和水源中的污染問題越來越嚴重，尤其是有機污染物和重金屬污染物的積累。這些污染物不僅對生態環境產生長期的負面影響，也直接威脅人類的健康和生活質量。針對這些有害物質進行準確及有效的檢測已成為環境保護的關鍵環節。首先，土壤和水源污染物的檢測有助於保護生態系統的穩定性。土壤中存在的有機污染物，如農藥、除草劑和工業廢棄物中的化合物，會影響土壤的物理和化學性質，破壞土壤中的微生物群落結構，導致生態失衡。此外，重金屬污染物（如鉛、汞、鎘等）難以被土壤和水源中的生物降解，會長期滯留並逐漸積累。一旦這些污染物通過食物鏈被植物、動物攝取，就會逐步向高等生物轉移，最終威脅到整個生態系統的健康和生物多樣性。因此，檢測並控制這些污染物是保護生態系統和生物多樣性的必要手段。

其次，針對土壤和水源中有機和重金屬污染物的檢測對於農業和食品安全有著重要的影響。土壤中的污染物容易被農作物吸收和積累，使得農產品受到污染。這些含有有害物質的農產品通過消費進入人類體內，可能引發慢性中毒、神經系統損傷、癌症等健康問題，並會對下一代產生遺傳性影響。此外，水源污染會影響到灌溉用水的質量，從而進一步影響農業生產的可持續性。針對農業用土壤和水源中的污染物進行監測，能夠及時發現問題，防止有害物質在食物鏈中傳播，有助於保護食品安全，維護農業的可持續發展。此外，水源污染尤其會影響飲用水的安全。水源中的有機污染物（如工業有機溶劑和農藥殘留）以及重金屬污染物（如鉻、砷等）可能會通過地下水和地表水擴散到各個區域，對飲用水安全構成嚴重威脅。長期飲用含有這些污染物的水，可能引發腎臟損傷、神經損傷、癌症等健康風險，尤其是對兒童和老年人等易感人群的健康影響更為顯著。通過對水源污染物的檢測，可以早期發現並處理污染問題，防止其擴散到居民用水中，保障人們的飲水安全，從而保護公共健康。

接著我們講到現今進行污染物檢測的過程，一般來說，受測物在經過檢測後需要進行數據分析與結果解釋。其中包括了數據處理與校正、結果對比、污染風險評估和報告撰寫。然而，傳統土壤和水源重金屬及有機污染物的檢測方法雖然技術成熟、準確可靠，但在操作效率、靈敏度、環境影響和成本控制等方面存在一些不足。首先，傳統方法通常涉及繁瑣的樣品前處理步驟，包括乾燥、研磨、篩選、酸消解或萃取等，這些操作不僅耗時，而且增加了人為誤差的可能性，整個檢測流程從樣品採集到結果輸出需要多天，難以應對需要即時數據的情況。因此這類方法對於污染事件的應急處理並不理想，無法滿足快速響應的需求。其次，



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

在靈敏度和準確性方面，傳統檢測技術會受到樣品中雜質及其他干擾物質的影響，往往需要進行額外的淨化處理，增加了步驟和成本。儀器本身的檢測也有所限制，尤其是對低濃度、痕量污染物的檢測，靈敏度不足的儀器可能導致檢測偏差。此外，許多儀器（如 ICP-MS、GC-MS 等）操作複雜，需要專業技術人員進行操作和維護，對於基礎環境監測或小型實驗室不夠友好。另外傳統方法還需大量有機溶劑，尤其在液液萃取和索氏提取等處理過程中，溶劑揮發性和毒性較高，增加了操作人員的安全風險，也對環境產生潛在危害。大量化學廢液的產生需進行妥善處理，否則會形成二次污染，增加了整體檢測成本。最後，隨著工業活動和新型污染物（如微塑料、抗生素等）的出現，傳統方法難以涵蓋所有新興污染物，並且在檢測污染物的形態、結合態和生物效應等方面局限性明顯，無法滿足日益多樣化的檢測需求。總結來說，傳統土壤和水源重金屬及有機污染物檢測方法在靈敏度、便捷性、環境影響和成本控制方面存在不足。這些局限性促使研究人員和監測機構尋求更高效、便攜、環保的新型檢測技術，以彌補傳統方法的缺陷並適應現代環境監測的需求，基於以上理由，我們開發了寬頻且高入射角的斜向線超材料完美吸收體應用於化學物質的感測上，其為基於折射係數感測以及與分子官能基吸收耦合的法諾共振延伸而成的感測器，在實務需求，我們把系統定位在接觸式量測，將待測水樣或土壤滴在斜向超材料晶片上，用 FTIR 快速掃描進行檢測。而從過往經驗我們可以看出超材料完美吸收體具有寬頻吸收，因此可與分子官能基吸收耦合並形成法諾共振。由於分子官能基吸收本身就是分子的指紋，因此相比於光學感測器在有機污染物的感測，可以免除需要標定的過程。在重金屬方面，相較於需要針對不同的待測物進行特別的感測晶片設計，我們所提出的超材料吸收體感測器可以使用單一晶片搭配不同的化學分子侷限特定的重金屬離子，即可達到重金屬的感測。最後，由於光學量測設備大多可以進行微型化並可攜，因此可以達到實時實地檢測的目標，相較於傳統的檢測方法，我們可以使用可微型化的光學感測系統進行土壤和水源污染物的感測。除此之外，我們亦不需設計多種感測晶片，只需單一感測晶片就可應用於不同的有機或重金屬污染物。而相對於上述所提到的新穎的光學感測方式，感測器的靈敏度可以因為斜向線所提供的諸多熱點以及機器學習的最佳化而有所提升。

。



第二章 研究目的

本計畫之主要研究目的為開發一個新型的土壤或水源污染物的感測晶片，用以快速且準確地檢測土壤或水源中的污染物，以維護土地或水源的安全性並降低在環境保護、農業生產、人體健康和城市發展與土地利用等方面的對於人類族群的危害性。在本計畫中，會利用新型的超材料完美吸收體做為感測器的本體，並搭配化學分子特有的官能基吸收峰，與超材料的吸收峰進行交互作用，形成法諾共振，進而達到特定污染物的檢測。由於，所設計的超材料完美吸收體具有寬頻吸收，所以可以不須特別設計，即刻應用於各式的有機污染物檢測，大大提升了檢測便捷性。總得來說我們期待達成的三個目標為：

- 1.達到單一晶片的檢測：傳統的污染物感測需要針對有機或著重金屬污染物去選擇不同的感測晶片。且即便面對相同的污染物，不同的有機或著不同的重金屬離子需要選擇不同的量測機台或著感測晶片才可以得到最好的結果。這些都增加感測的困難度。因此，我們希冀在此計畫中可以開發出適用於不同污染物的感測晶片。
- 2.感測系統的微型化以達到實地感測：有鑑於傳統感測系統機台價格昂貴且體積龐大，使得我們必須在現場採集試片，並進行樣品的保存與運送。而這些步驟都會造成實驗的不確定性，以及大幅增加感測分析所需的時間。因此，我們希冀能開發出一個具有將感測機台帶到現場進行量測之系統。達到實地感測監控的功用。
- 3.感測系統的最佳化：對於感測系統而言，最重要的就是靈敏度和偵測極限。一個好的靈敏度和偵測極限可以用少量的樣品就可以測出其所含污染物濃度。然而，即便在此構想書我們已經使用數值模擬來預測超材料完美吸收體的表現。但要針對靈敏度跟偵測極限進行優化，仍需要花費相當的時間跟人力。因此為了避免試誤造成的資源浪費，我們引入機器學習來加速最佳化過程。

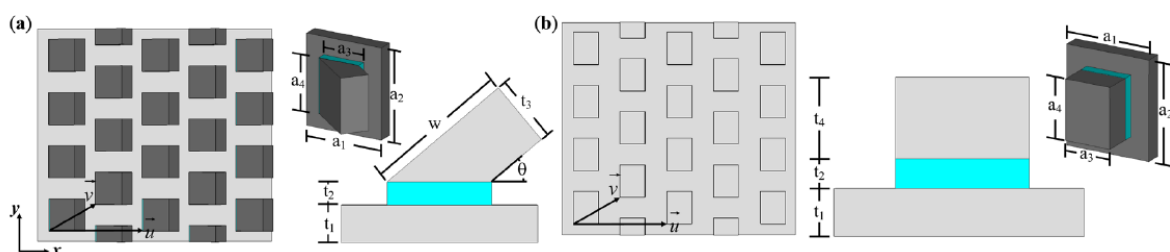


第三章 文獻探討

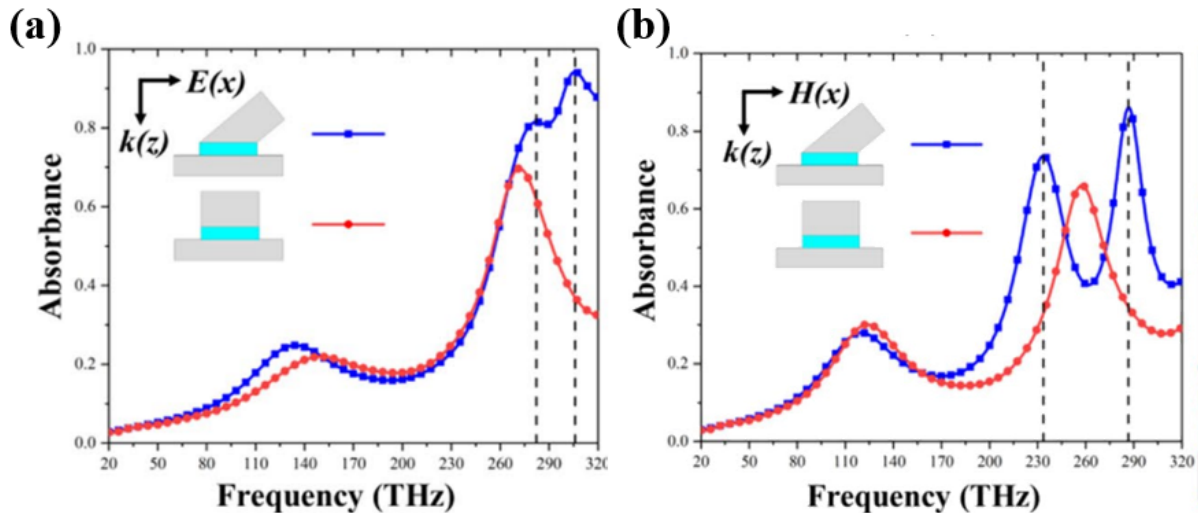
3-1 已發表之斜向超材料吸收體

3-1-1 結構設計與吸收表現

在過去的研究中，我們已經針對可以達成寬頻且高入射角的超材料完美吸收體進行了探討，並設計了一特殊的隨機斜向線超材料結構。如我們在 2021 年所發表的文章[1]，在此工作中，我們通過與傳統平面的超材料吸收體進行比較，確認了我們所設計的斜向線結構優異的吸收性能，在工作的一開始我們先是利用基於有限積分法的商業軟體來進行模擬。模擬中，我們使用頻域求解器和重複排列的邊界條件來計算超材料結構對應入射電磁波所響應的穿透和反射值，再經由能量守恆定律 $A=1-R-T$ 計算最終結構的吸收值，其中我們設計了一個傾斜平板以及做為對照組的平面結構超材料吸收體。如圖一所示，兩個結構其上層及下層皆為金屬 Al，中間介電層則為 MgF_2 ($\epsilon=2.0$ and $\tan \delta=0.00025$)，此兩個材料皆因有材料損耗小的特點而被選用，目的為顯著的放大單純由結構差異所造成的表現差異，同時縮小不易被操縱的材料本質吸收。另外在結構尺寸參數的設置上，有些參數需特別被注意，首先是斜向平板的傾斜角 θ ，其定義為傾斜平板的延伸方向和基板之間的角度，其值的大小取決於相對於放置基板座的法線的傾斜角度以及所沉積材料。更甚者，種子層 MgF_2 的厚度也格外重要，因厚度的多寡將會顯著的影響個別種子層方塊為後方區域所提供的遮蔽距離。在實驗中我們進行 86 度的基板角度傾斜並得到 40 度傾斜的斜向線以及 1144 nm 的遮蔽長度。在我們此篇的模擬工作中，除了提出的斜向結構，作為對照組的傳統平面超材料也進行了模擬優化以此來比較兩者的表現差異，最終也確認了傾斜平板結構確實在吸收表現上優於平面結構，如圖二所示，藉由這樣模擬軟體的輔助，我們可以快速的得到不同結構的吸收反應。

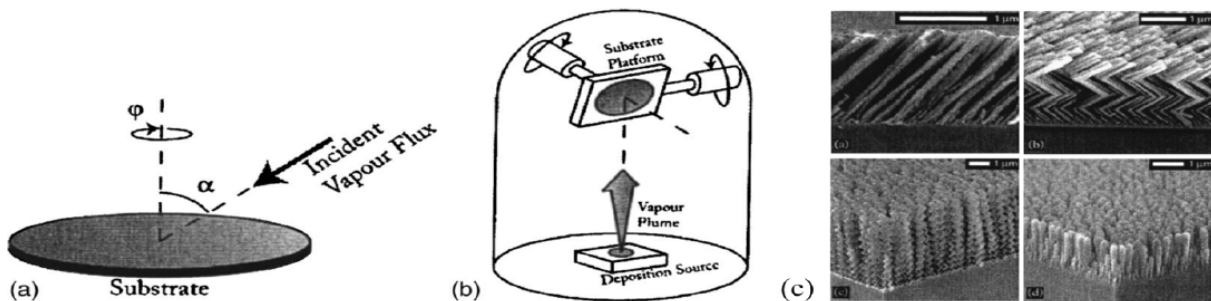


圖一、(a)獨立傾斜平板超材料吸收體(b)平面超材料吸收體結構示意圖。[1]



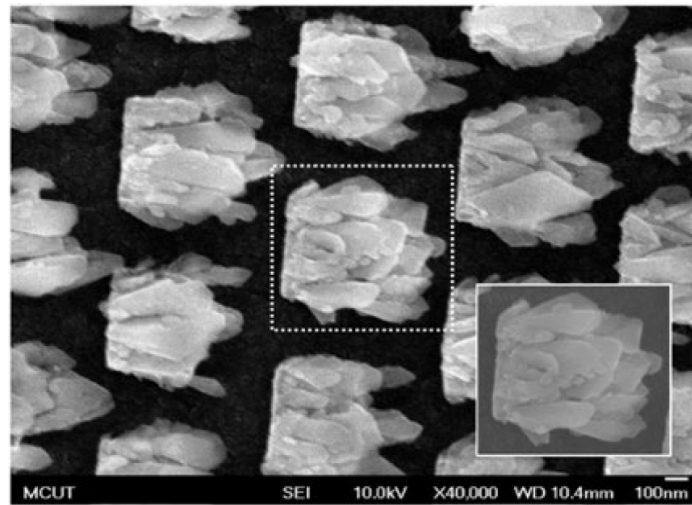
圖二、完整傾斜平板超材料吸收體和平面超材料吸收體結構示意圖在(a)x 極化方向和(b)y 極化方向的吸收表現。[1]

而在實驗上，主要可以包含了兩個大步驟，分別是電子束微影以及斜向蒸鍍製程。在過程中，我們首先使用電子束蒸鍍系統於 Si 基板上鍍上 150 nm 的 Al 連續薄膜，接著進行電子束微影系統(EBL)來得到圖形化的週期 MgF_2 種子層，其中包括了光阻的旋塗、烘烤、曝光、顯影、種子層的沉積以及最後的掀離。而在斜向線沉積方面，我們則是將經由前步驟得到 pattern 陣列的試片，進行 86 度的傾斜去進行蒸鍍，由於薄膜的微結構受到其自身陰影遮蔽效應的影響，通常呈現為傾斜的奈米線結構，如圖三所示，通過控制沈積方向、表面擴散速率、以及基板旋轉速率等參數來調控制程參數，我們可以依照需求來製備所需的奈米線結構[2]。最終我們將斜向蒸鍍與微影製程進行了結合，希冀可以達到一個具有寬頻的超材料完美吸收體。圖四為我們實際製備出來的斜向線超材料完美吸收體



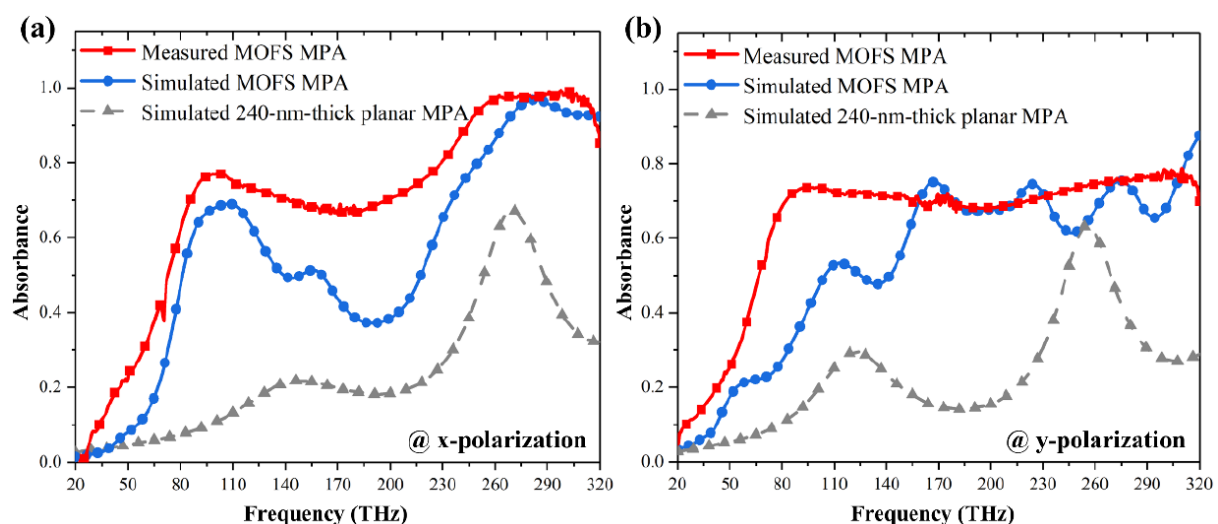
圖三、(a, b) 斜向蒸鍍的示意圖。(c)四種經由斜向蒸鍍所得到的柱狀晶結構。

[2]



圖四、實際製備出來的斜向線超材料完美吸收體。[1]

最終我們將製備出來的試片使用微傅立葉紅外線光譜儀進行量測。其量測圖譜如圖五所示。圖中可以看到模擬以及量測曲線有著相似的趨勢，在 x 極化方向入射時，顯示在頻率 250 THz 以前所量測的吸收值高於模擬的吸收曲線，在更高的頻率則有相近的吸收值；而 y 極化方向入射時，則顯示在頻率低於 160 THz 以前量測結果相比模擬有著更高的吸收值，在高的頻率則同樣有著相近的強度和趨勢。



圖五、斜向線超材料完美吸收體在(a)x和(b)y極化方向入射光的量測結果。[1]

3-1-2 過去斜向超材料用於感測之效果探討

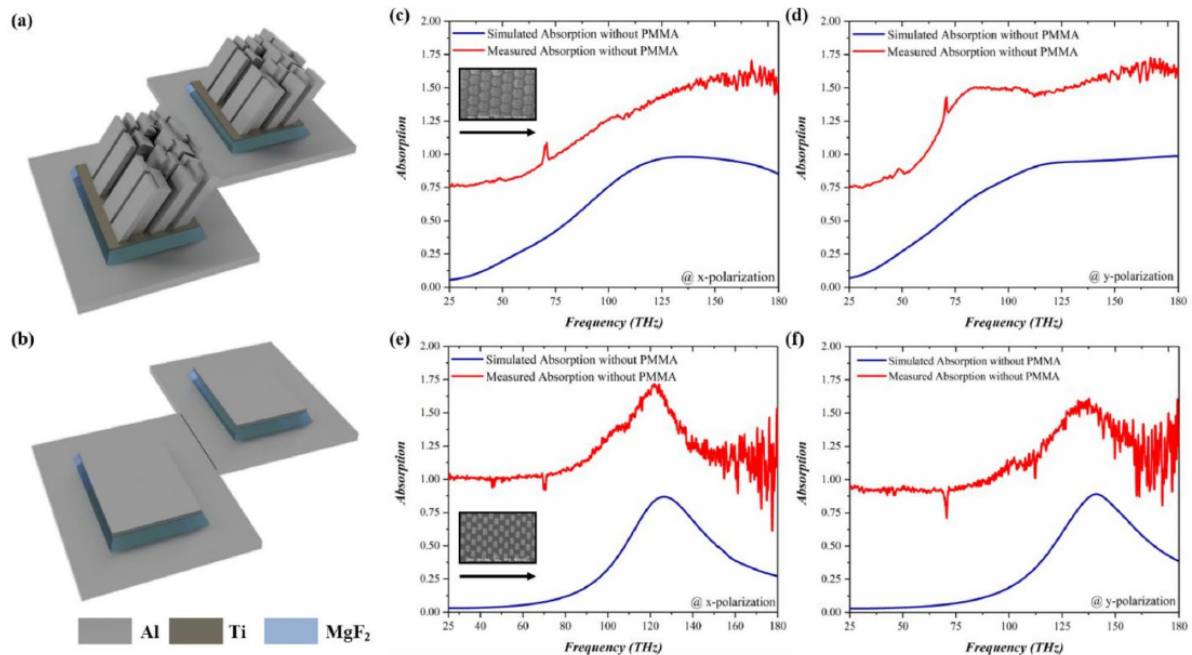
基於之前的研究成果，我們在後續的研究中[3]，設計了一種基於矽基底的斜



線線 (oblique wire bundle, OWB) 超材料吸收器並實際應用於待測物感測上。我們首先在矽基底上，通過同樣的電子束微影技術和電子槍蒸鍍技術沉積了一層 150 nm 厚的鋁和一層 550 nm 寬、740 nm 長、100 nm 厚的 MgF_2 種子層。隨後，將樣品放置在電子槍蒸鍍設備中，以 86 度傾斜角進行蒸鍍，以實現了 1430 nm 的遮蔽長度，使得金屬奈米線可以順利的僅在種子層上生長。另外，為了可以進行比較，如圖六(a)和(b)所示，我們還製備了具有相同週期性和尺寸的平面超材料吸收器，且將金屬厚度減至 50 nm，而 OWB 超材料吸收器中的鋁厚度為 460 nm，以提高微影製程的產量。值得一提的是，OWB 超材料吸收器具有寬帶吸收光譜，我們預期其可以在無需特定設計的情況下展示出強烈的法諾共振。為了比較，我們展示了 OWB 和平面超材料吸收器在 μ -FTIR 測試下 x-和 y-偏振入射條件下的結構和吸收光譜，如圖六(c)~圖六(f)所示，結果 OWB 超材料吸收器在 x 偏振下的吸收帶範圍為 100 到 180 THz，在 y 偏振下更寬，為 69 到 180 THz (111 THz 寬)。相對而言，平面超材料在 x 偏振下吸收峰為 0.72，帶寬為 15.6 THz；在 y 偏振下吸收峰為 0.6，帶寬為 15.65 THz。值得注意的是，在 OWB 和平面超材料吸收器的光譜中，70.5 THz 處出現了小的吸收波谷，這可能歸因於 CO_2 的 C=O 伸縮振動模式。在 OWB 吸收器的光譜中該位置表現為吸收峰，而在平面吸收器中為波谷，可能是由於背景和設備測量中 CO_2 濃度的變化所致。由於更大的熱點區域和更強的場增強效應，OWB 超材料吸收器增強了 CO_2 的振動模式，因此相比於平面超材料吸收器顯示出更強的吸收效果。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

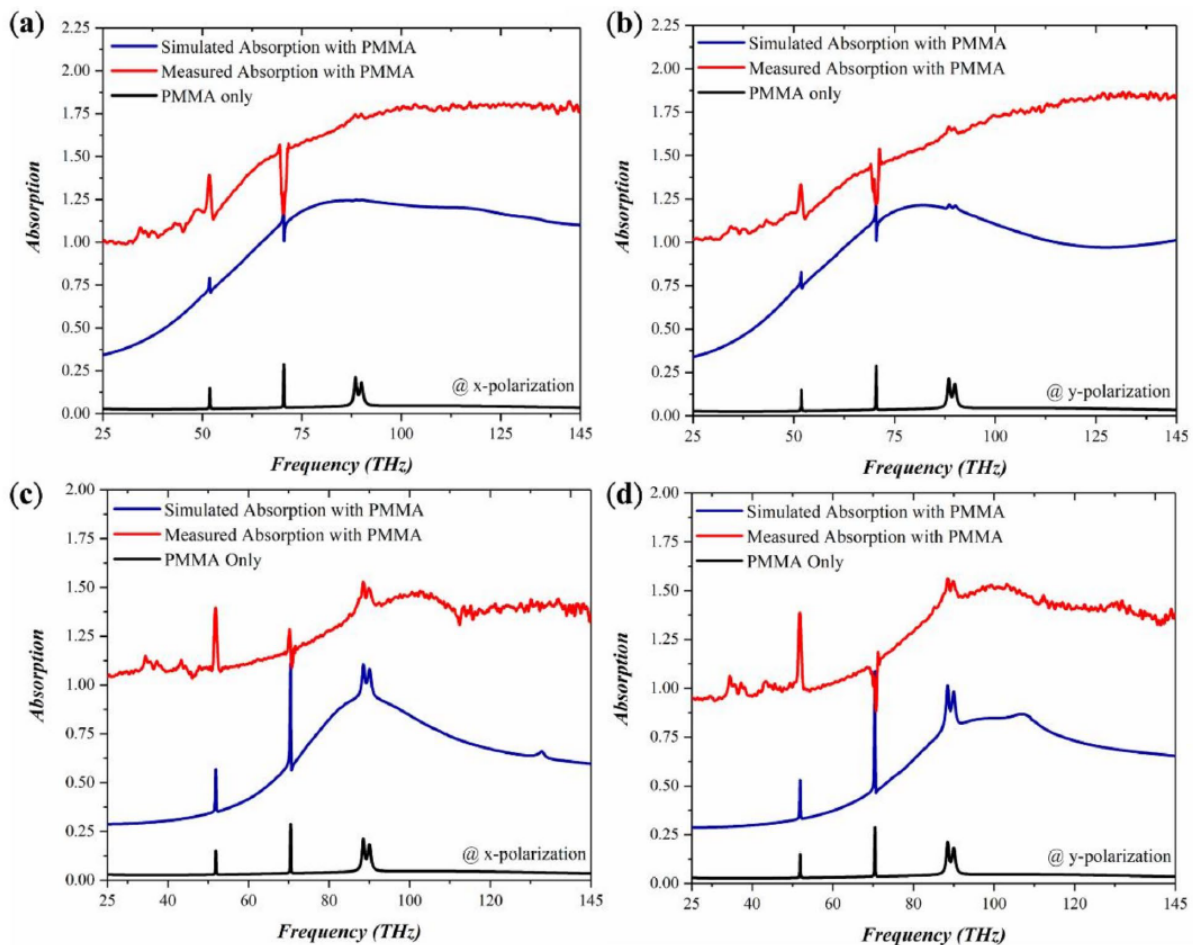


圖六、(a) 傾斜線束 (OWB) 和 (b) 平面超材料吸收器的示意圖。(c, d) 傾斜線束 (OWB) 和 (e, f) 平面超材料吸收器在 x 和 y 偏振入射下 (無 PMMA) 的測量與模擬吸收光譜。插圖顯示了製備的吸收器的掃描電子顯微鏡 (SEM) 圖像。值得注意的是, 在 OWB 超材料吸收器的光譜中, 於 70.5 THz 處測量結果出現了小峰, 這可能歸因於 C=O 的伸縮振動模式。這些峰表明了更強的場增強效應和更大的熱點區域, 從而促使 OWB 超材料吸收器比平面結構更易產生法諾共振。需注意, (c, d) 中的吸收波谷可能源於背景和吸收器測量中 CO₂ 濃度的波動。[3]

接著我們利用 PMMA 作為待測物進行實驗量測。如圖七所示, PMMA 的三個官能基吸收跟 CO 的一個官能基吸收, 總共所有四種分子振動模式都能與 OWB 超材料吸收器相互作用, 在 x 和 y 偏振下顯示出強烈的法諾共振。值得注意的是, 當 PMMA 應用於超材料吸收器後, OWB 超材料吸收器的共振頻率下移至更低範圍, 從而促進了與 CO₂ 的 O=C=O 伸縮振動模式之間更強的耦合, 這可以通過法諾共振的激發來表明。相比之下, 平面超材料吸收器難以觀察到法諾共振的不對稱線形; 相反, 光譜中出現了吸收疊加現象, 且在分子振動頻率處的吸收值更大。這邊我們可以看出, 藉由設計寬頻的斜向線超材料完美吸收體, 我們可以跟一個待測物多個官能基產生法諾共振, 進行待測物的檢測。反之, 也由於所設計的寬頻吸收, 我們相信所提出的吸收體, 可以跟多個不同化學分子的官能基吸收耦合, 形成法諾共振。因此, 使用我們所設計的吸收體, 我們可以達到單一晶片的不同污染物檢測。所研發的感測器可以做為初步的篩測工具。可藉由設計, 提升其靈敏度, 使所提出的感測器具有一定的可信度。藉由以上實驗室所開發的技術, 只要針對土壤或水源中常見的污染物去進行機器學習的最佳化, 我們相信我們可以快速地



開發出一個適合實時實地的污染物監控系統。



圖七、(a, b) OWB 和(c, d)平面超材料吸收器在 x 和 y 偏振下，覆蓋 PMMA 時的測量與模擬吸收光譜。OWB 超材料吸收器可以耦合所有四種分子振動模式並產生法諾共振，而平面超材料吸收器只能耦合到 CO₂ 的振動模式，並對來自 PMMA 的其他三種模式產生疊加效應。[3]

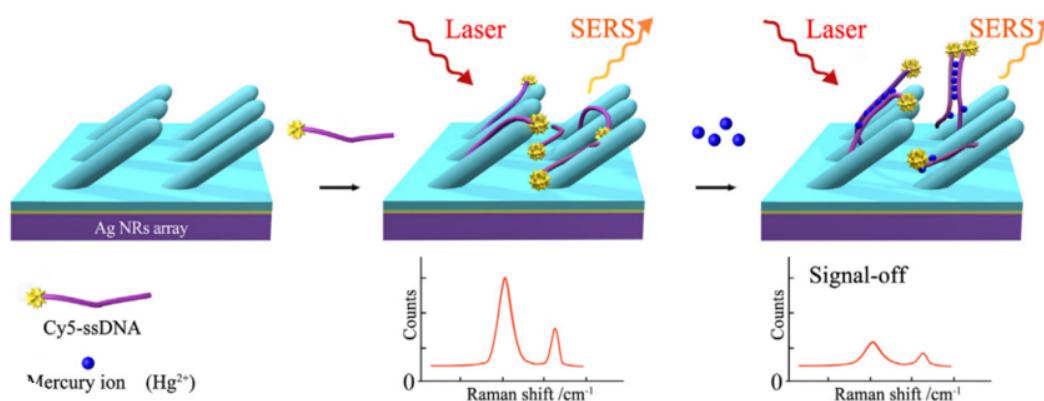
3-2 加入功能性分子提升對重金屬離子感測性能

另外，為了提升我們超材料結構對於重金屬元素的檢測能力，我們將在基於所設計的斜向線超材料結構，另外在引入功能性識別分子，對我們結構表面進行功能化來增加我們對特定重金屬元素檢測的靈敏度以及專一性。其中一個要介紹的功能性識別分子就是核酸適體（DNA aptamer），近年來，DNA aptamer 因具備高專一性結合能力與化學穩定性，逐漸成為生物感測領域中極具潛力的分子辨識元件。適體是一段經由體外篩選技術（systematic evolution of ligands by exponential enrichment, SELEX）所獲得的單股 DNA 或 RNA 序列，能與特定目標物（如離子、蛋白質、小分子）以立體構型進行專一性結合。

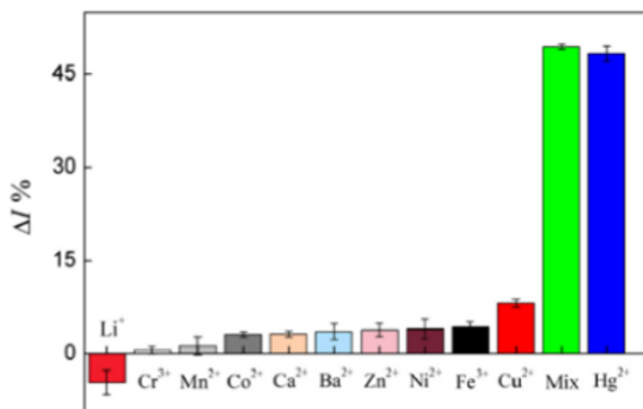


土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

與傳統抗體相比，適體具備合成容易、可重複使用、儲存穩定性高與修飾彈性強等優點，因此廣泛應用於重金屬離子、生物標誌物與小分子污染物的檢測平台上。在光學感測應用中，Aptamer 常與金屬奈米粒子、奈米孔洞或超材料吸收體等奈米結構材料結合，藉由其具備專一辨識目標的能力，能有效提升感測器的選擇性與靈敏度。如Chunyuan Song等人提出針對 Hg^{2+} 離子進行檢測的研究[4]。如圖八所示，Aptamer中的胸腺嘧啶（T）鹼基可與汞離子形成T- Hg^{2+} -T 錯配結構。這樣的配位作用會造成 DNA 結構構型的改變，或導致其與Ag金屬表面之間的距離變化，進而影響拉曼訊號下降或吸收峰漂移。此一機制已成功應用於表面增強拉曼散射（SERS）平台，顯示出其在環境污染物（如重金屬）檢測中的高度潛力。研究中使用的 DNA探針為5'-thiol-TTTTTTTTTTTTTT-Cy5-3'此單鏈 DNA（ssDNA）於銀奈米線表面進行修飾。因其5'端帶有硫醇基（-SH），可迅速與銀表面形成Ag-S 共價鍵結。這種銀-硫鍵結具有良好的化學穩定性與高度自組裝能力，有助於 DNA 分子在銀奈米線表面形成緊密且有序的單分子層（Self-Assembled Monolayer, SAM）。當系統中加入 Hg^{2+} 離子時，探針中多個T鹼基與 Hg^{2+} 結合形成T- Hg^{2+} -T結構，導致 DNA 架構扭曲、螢光基團（Cy5）位置改變，進而造成SERS 訊號變化。這種訊號變化可作為是否存在 Hg^{2+} 的指標，提供靈敏且具選擇性的檢測手段。另外研究團隊為了進一步進行干擾測試，將探針暴露於含有多種金屬離子（如 Li^+ 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等）共存的环境中，重新對檢測性能進行檢視。結果如圖九顯示，感測器顯示對 Hg^{2+} 具有高度專一性，即使在其他金屬離子存在的情況下，仍能準確辨識並產生明確響應，且未出現明顯干擾現象，展現其良好的選擇性與應用潛力。

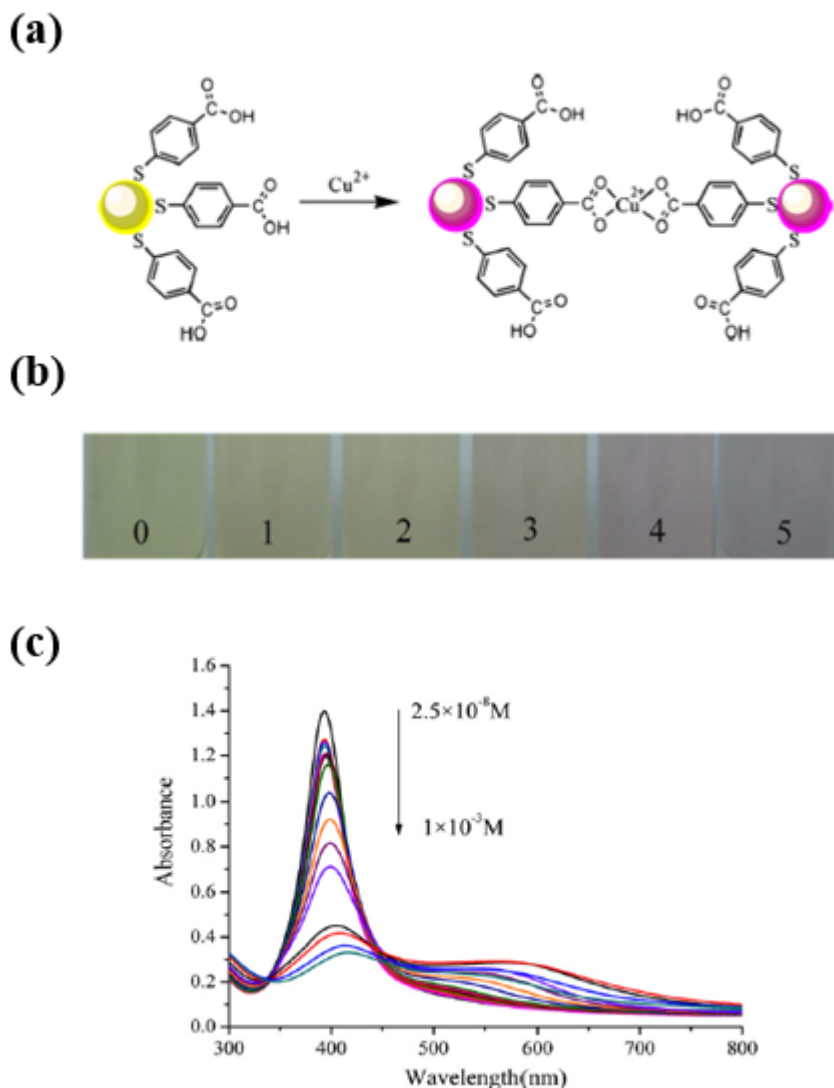


圖八、(a)為當溶液中加入目標汞離子（ Hg^{2+} ）時，DNA 探針中所含的 T 鹼基的變化過程。[4]

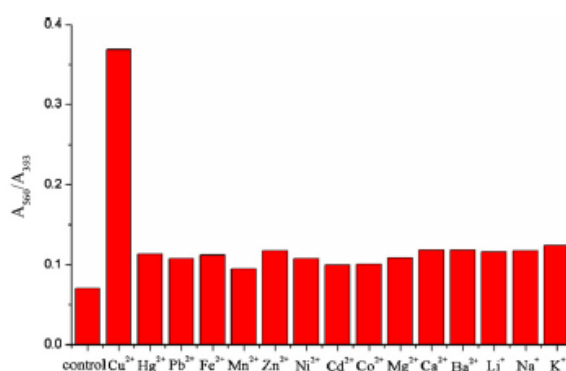


圖九、當加入多種金屬離子（如 Li^+ 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等）共存環境中的專一性變化。[4]

上述的例子主要是加入功能性識別分子 DNA aptamer 加強結構對汞離子的檢測能力。與此機制相呼應，Zhou 等人的研究中則採用了另一種策略，使用 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) 修飾銀奈米粒子 (AgNPs) 實現了對銅離子 (Cu^{2+}) 的比色檢測[5]。如圖十(a)所示，4-MBA 分子具有兩個關鍵官能基： $-\text{SH}$ 與 $-\text{COOH}$ ，其中 $-\text{SH}$ 可與 AgNPs 表面形成穩定的 Ag-S 鍵，而 $-\text{COOH}$ 則具有與 Cu^{2+} 配位的能力。如圖十(b)所示，當 Cu^{2+} 存在於溶液中時，會與兩個 4-MBA 分子上的 $-\text{COOH}$ 基團形成 $\text{COO}^- - \text{Cu}^{2+} - \text{COO}^-$ 鍵橋，進而導致 AgNPs 間聚集，並伴隨顏色從黃色轉變為紫色的明顯變化。如圖十(c)所示，表現在光學上則為吸收光譜由原本的 393 nm 紅移至 560 nm，顯示這種基於奈米粒子聚集所引起的比色變化，不僅可透過 UV-vis 光譜量測吸收峰比值 (A_{560}/A_{393}) 進行定量，亦可由肉眼直接觀察，達到簡便且具高靈敏度的檢測目的。另外圖十一可以看到在多種重金屬離子的環境下，此方法也具備專一辨識目標的能力。



圖十、(a) Cu^{2+} 與兩個 4-MBA 分子的 $-\text{COO}^-$ (脫質子後) 發生配位反應(b)中，0 表示未加入銅離子，溶液呈現淡黃色；1 至 5 則代表銅離子濃度由 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 增加至 $1 \times 10^{-3} [5]$



圖十一、當加入多種金屬離子 (如 Hg^+ 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 等) 的環境中的專一性變化。[5]



綜合上述兩種機制，雖然前者 Aptamer 機制著重於分子構型變化對拉曼或螢光訊號的影響，後者 4-MBA-AgNPs 則強調粒子間聚集行為對吸收光譜的轉變，但兩者皆以金屬離子誘導的結構重排或聚集行為為核心，展現了奈米材料在重金屬離子檢測中的高效應用價值。未來預期我們也會使用 Aptamer 以及 4-MBA-AgNPs 功能性識別分子去增加我們斜向線超材料結構對汞及銅兩種重金屬的檢測能力。

3-3 機械學習模型建模與優化

為得到預測精確度高的機械學習模型，在訓練過程中我們必須引入許多訓練方法及設置來達成這項目的，我們將這此進行介紹並說明我們實際使用之設定。首先是特徵工程的引入，其核心目的在於自原始資料中萃取具備高度預測價值之變數集合，以提升模型之學習效率與預測精度。就超材料完美吸收體而言，其吸收率與結構參數之間呈現高度非線性且蘊含複雜物理意涵，僅依賴原始參數進行建模往往難以揭示其中潛在模式與機制。有鑑於此，本研究於資料前處理完成後，導入主成分分析(principal component analysis, PCA)進行特徵選擇，藉由辨識與吸收性能具潛在相關性之輸入變數，有效提升模型解釋力與運算效率[6]。PCA 為一種常用之降維技術，尤適用於高維度且特徵間存在高度共線性之資料情境。其透過線性轉換方式萃取主要變異軸(principal components)，在保留最大資訊量的同時實現維度簡化。此外，本研究亦根據材料結構設計特性與模擬響應行為進行特徵構造，納入層厚比值、結構尺度與波長之相對關係、材料光學常數等具物理代表性之衍生變數，進一步增強輸入特徵對吸收行為之描述能力與物理解釋基礎。

接著要介紹的是資料分割作業，在機器學習模型開發過程中，資料分割策略為影響模型穩定性與泛化能力之關鍵因素，對於評估模型在不同階段之學習表現與預測準確性尤為重要。有鑑於此，本研究採行三段式資料分割法，將建構完成之特徵資料集劃分為訓練集(training set)、驗證集(validation set)與測試集(testing set)，以實現訓練過程之系統性監控與客觀評估。訓練集用於模型參數學習，作為其掌握結構特徵與吸收率關聯性的依據；驗證集則於訓練階段同步使用，協助調整模型超參數與選擇最適模型架構，並有效抑制過度擬合現象；測試集則完全獨立於訓練流程之外，僅於模型訓練完成後使用，作為評估模型對未知資料之預測能力的依據[7]。此一結構化之資料分割設計，特別契合本研究所處理之高維、非線性且資料筆數相對有限之超材料吸收率預測問題，能有效提升模型開發之可靠性與結果之可解釋性。

於資料分割實施過程中，在我們的研究中將採用常見之比例配置策略，將整



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

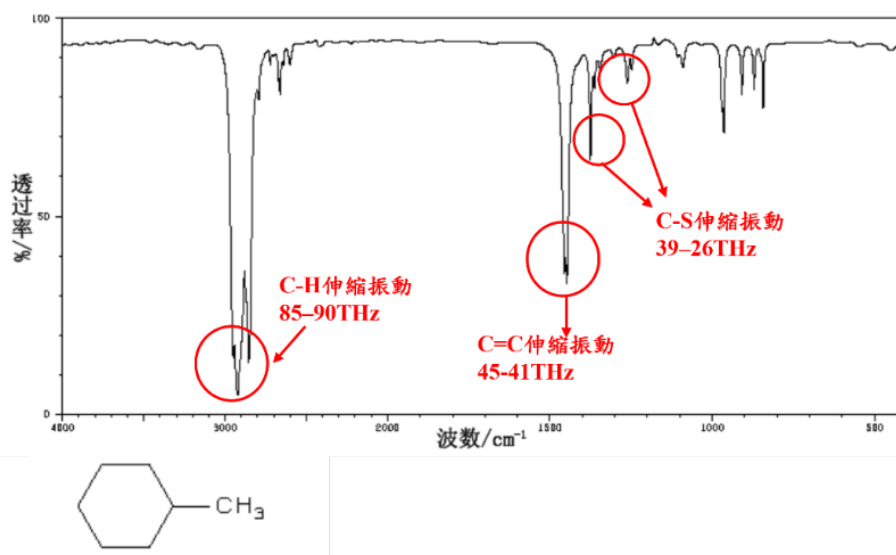
體資料集依 70%：20%：10%分別劃分為訓練集、驗證集與測試集，兼顧模型學習所需之樣本數量與評估過程之準確性。此分配方式可在確保模型獲得充分訓練資料的同時，保留具代表性之獨立樣本以進行參數調整與效能驗證。然而，僅依比例分配仍可能導致特定輸入特徵或目標變數於各子集中呈現不均，進而影響模型泛化能力與預測穩定性。為避免此情況，本研究結合隨機取樣(random sampling)與統計檢核，確保各資料子集中之變數分布趨於一致，進而維持資料集整體之代表性與統一性。此外，為確保實驗流程之科學性與結果之可再現性，資料處理階段即導入完整之流程紀錄與控制機制，包含設定固定隨機種子(random seed)以執行分割程序，並詳細紀錄每次分割之樣本配置結果，確保後續不同模型架構與訓練回合間可進行公平且一致之比較。

接著是超參數調整設置，在機器學習模型開發過程中，超參數(hyperparameters)設定對模型效能具有關鍵性影響。與透過訓練自動學習之模型內部參數不同，超參數須由使用者預先設定，其配置直接影響模型之學習行為與結構特性。以本研究採用之模型為例，神經網路中之學習率(learning rate)、隱藏層層數與啟動函數類型，或隨機森林中之決策樹深度與樹數量，皆屬於決定模型表現與收斂速度之核心超參數[8]。若未妥善調整，易導致模型陷入學習停滯、過擬合或預測不穩等問題，影響整體預測品質。有鑑於此，本研究針對各類模型架構設計個別化之超參數搜尋策略，並於調整過程中特別關注模型穩定性、訓練效率與泛化能力等關鍵評估指標，期能在多樣結構與非線性條件下，均獲致一致且具可信度之預測結果。為有效探索高維超參數空間並提升搜尋效率，在我們的研究中將採用網格搜尋(grid search)結合交叉驗證(k-fold cross-validation)之策略，系統性掃描所有可能組合，並量化各組設定對模型效能之影響[9]。於每組超參數組合完成訓練後，均以驗證集作為效能評估依據，避免模型對訓練資料產生過擬合問題。評估指標涵蓋平均絕對誤差(mean absolute error, MAE)、均方誤差(mean squared error, MSE)與決定係數(coefficient of determination, R^2)等，並對結果進行統計彙整與趨勢分析，以輔助優化方向之判斷。超參數調整不僅為提升模型預測表現之重要技術手段，亦構成建立穩健模型流程之核心環節。透過本研究所導入之多重調整策略，實現多模型架構下之並行搜尋與效能比較，為後續模型訓練精度控制與逆向設計應用奠定一致且可控之基礎條件。

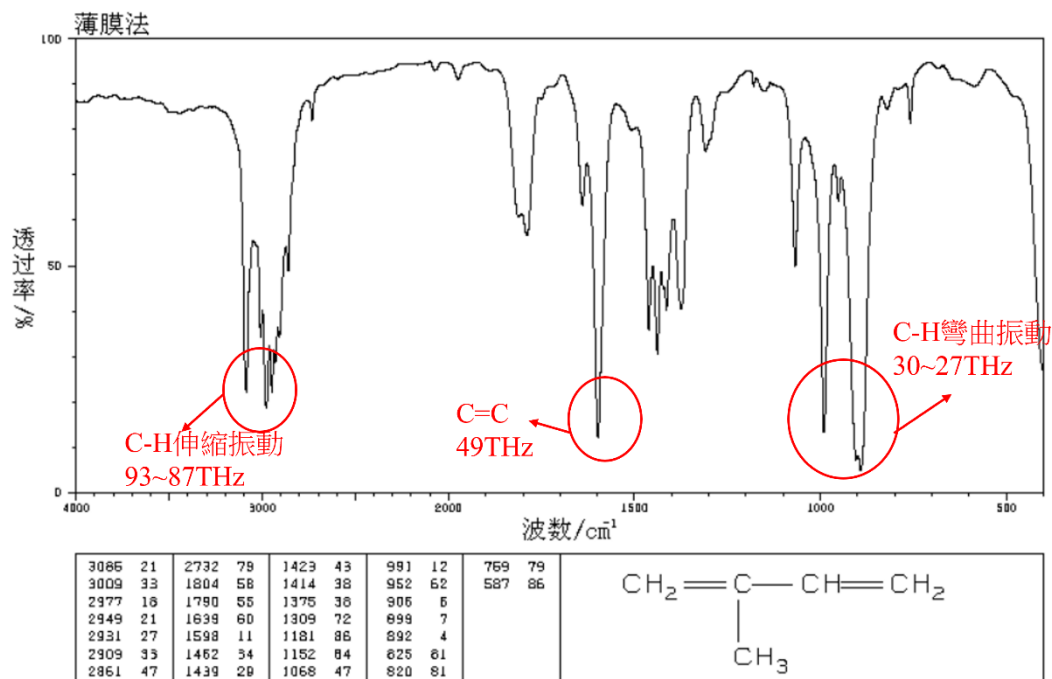


第四章 研究方法與過程

在此計畫中，為了有利於未來吸收體結構尺寸的設計，我們先是針對了哪些有機污染物在土壤中較為常見進行了搜尋及探討，這些有機污染物不僅難以降解，而且具有毒性、持久性和生物累積性，對環境和人類健康構成威脅，有著加強監測和治理的急迫性。我們從中考量取得容易性以及在近紅外光是否有明顯的官能基吸收兩大因素去選取兩個最適合用於後續量測的有機污染物。最終我們決定選用了甲基環己烷和異戊二烯兩種有機污染物，其中在光學圖譜出處方面，我們參考了網站 Chemical Book，並以此圖譜為依據在各個吸收峰位置所對應的官能基吸收出處進行了標示。如圖十二及圖十三所示，從圖中可以看到設置工作頻率在10~100 THz 的量測範圍已經足夠涵蓋3個以上的主要官能基吸收。



圖十二、甲基環己烷於紅外光的光學圖譜。[10]



圖十三、異戊二烯紅外光吸收光譜。[11]

而另一方面，在選擇重金屬元素污染的檢測目標上，我們則是選擇了汞和銅兩個較為常見的重金屬污染元素，主要是考慮到這兩種元素在檢測上已有許多的文獻資料可供我們參考及後續比較。而在斜向超材料結構尺寸設計方面的工作，我們將首先通過完整斜向平板對結構的尺寸設計做初步確認，接著再用更接近實驗結果的隨機斜向線結構再次對吸收表現做二次確認，來完成整個過程。在試片的製備上，我們預期有兩個方案，第一個是使用我們過去還未確認過表現的金屬銀做為斜向線材料，第二個方案則是改使用我們較熟悉的金屬鋁去製備斜向線，其兩方案在實驗流程上皆相同，主要是通過電子束微影製程先行在已鍍有連續金屬薄膜的基板上去製造一個呈現交錯週期排列的矩形圖案作為種子層控制斜向線的生長位置，後續進行 86 度傾斜的斜向蒸鍍實驗來生長金屬斜向奈米線完成試片的製備。在光學表現的量測上，則由 FTIR 傅立葉轉換紅外光譜儀來達成，過程中我們將根據此量測出來的吸收圖譜去判斷其試片光學表現是否可以滿足未來量測，若不滿足的話，我們將比較與模擬表現的差異去進行結構或材料參數的修正，在結合我們所訓練出來的機械學習模型進行尺寸的最佳化，重新斜向超材料試片的製作，當最終結果滿足量測未來進行檢測的光學表現條件時，我們將進行各個有機物污染物及重金屬元素的實際檢測效果，並進行後續檢測能力的相關探討。



最後是有關機械學習模型建立所需之資料蒐集與準備方法，為建構一套可應用於預測超材料完美吸收體光學特性之機器學習模型，我們首先須建立具物理意涵且數據品質穩定之結構與性能對應資料集。鑒於超材料完美吸收體之吸收能力依賴其幾何構型與材料配置，所蒐集資料需涵蓋多元結構參數，包括單元格尺寸、金屬與介電層厚度、材料常數及入射角度等，藉以呈現其高度非線性之物理行為。為此，在我們的研究將採行模擬資料建置策略：利用物理性質模擬軟體，模擬 20 - 300 THz 頻段下之吸收率、反射率與穿透率，增進資料來源之多樣性與真實性。此外，也採用系統性參數掃描與均勻取樣設計，確保資料分布具全面性與統計代表性，為後續機器學習模型之訓練與驗證提供堅實基礎。其中在目前的研究中，我們初步先將目標優化變數設定為 X ，其為我們超材料結構在 x 極化方向電磁波入射下所得到之吸收曲線的積分值，其值越大則表現好。

另外在資料取得後，為進一步提升建模品質與數據穩定性，我們首先會先進行系統性之資料清理與前處理。儘管模擬資料生成過程中不會出現缺漏值，惟受限於數值解法之準確度、邊界條件設置及網格劃分方式，仍可能產生物理不合理或數值不穩定之樣本點，若未妥善處理，將對後續機器學習模型之訓練構成偏誤與雜訊干擾。針對此一問題，研究採取雙重檢驗與優化策略以確保數據品質。首先，以物理合理性為篩選標準，剔除吸收率超出理論界限(如小於零或大於一)之數據點，並檢視結構參數變動與對應光學響應之趨勢一致性(例如材料厚度遞增時吸收峰位是否呈系統性偏移)，藉以排除因數值震盪所造成之失真樣本。其次，針對模擬頻譜中常見之尖峰或鋸齒狀不連續現象，採用滑動平均法以抑制高頻雜訊，同時保留共振響應之主要訊號特徵，如公式(1)所示。給定一個時間序列 $x=x_1, x_2, \dots, x_n$ ，選定一個滑動視窗長度 w ，則第 t 時間點的滑動平均值定義為：

$$SMA_t = \frac{1}{w} \sum_{i=0}^{w-1} x_{t-i}, \text{ for } w \leq t \quad (1)$$

資料清理完成後，本研究針對輸入特徵之尺度差異進行正規化處理，以提升機器學習模型之訓練效率與穩定性。由於輸入變數涵蓋範圍廣泛，包含奈米尺度的層厚(5 - 200 nm)、角度變化範圍大的入射角(0° - 90°)，以及數值跨度顯著的相對介電常數(1 - 12)等，若未經處理直接輸入模型，易導致特徵主導性失衡，進而造成模型偏誤或學習效能下降。有鑑於此，本研究對所有連續數值特徵採用 Z-score 標準化方法，使各變數具備平均數為 0、標準差為 1 之性質，有效提升如支持向量機(SVM)與人工神經網路等對特徵尺度敏感之演算法的收斂速度與穩定性。Z-score 標準化公式如(2)所示。



$$z_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma} \quad (2)$$

其中 z_i 是第 i 筆資料的 Z-score 標準化後數值； x_i 是原始資料中的第 i 筆值； μ 是該變數的樣本平均值； σ 是該變數的樣本標準差(standard deviation)。

在完成資料蒐集、清理與標準化後，我們預期能夠成功建構一套具高品質、代表性及物理意涵之結構化資料集。統一且規範的資料格式不僅有助於後續特徵工程與模型訓練，亦能確保不同機器學習演算法(如隨機森林、支持向量機、神經網路等)在相同輸入條件下進行公平比較，使效能評估更具客觀性與可解釋性，進而精確篩選最適之模型架構。整體而言，此一資料集之系統性準備不僅為模型開發之必要前提，更是確保研究成果具備可信度、再現性與科學價值之核心基礎。

為進一步強化模型對超材料吸收機制之理解與預測能力，在我們的研究中於特徵構造階段將納入多項源自電磁理論之關鍵物理參數，作為補充原始幾何變數之重要依據。包括表面電漿子共振(Surface Plasmon Resonance)、電容-電感等效模型、品質因子(Q-factor)、模態重疊程度及能量損耗分布等，皆為影響吸收行為之核心物理指標，能有效提升模型對於吸收峰位置與強度變化之感知能力。針對具特定結構條件之樣本點，本研究進行諧振頻率分析並計算對應理論參數，以數值形式納入模型輸入特徵中。同時，基於材料之複數折射率與光學常數，進一步建構一系列反映材料性質之相對指標，以彌補純幾何參數所難以涵蓋之資訊缺口。此種融合資料驅動與理論導向之混合式特徵設計策略，不僅能增進模型之物理解釋能力，亦有助於提升模擬與實驗結果間之一致性，從而為後續進行超材料吸收體之逆向設計提供具高可信度之理論基礎與資料支持。

在最後的性能評估方面，我們的研究採用多項統計指標以全面檢視各預測模型之準確度與穩健性，建構具廣度與深度之效能評估框架。平均絕對誤差作為衡量預測值與實際觀測值偏差程度的基礎指標，具有直觀性且不易受極端值影響；均方誤差則透過對誤差平方加權方式，強化對大幅偏差樣本之懲罰效果，反映模型對離群或高變異輸入的敏感性；決定係數則評估模型對整體變異的解釋能力，為衡量預測一致性與解釋力的常用標準[12]。在特定模型間效能表現相近之情況下，亦輔以平均絕對百分比誤差(mean absolute percentage error, MAPE)進行細部比較，提升辨別力。上述指標在評估面向上互為補充，有助於避免單一量測維度之偏誤，使模型選擇與調整具備更高的客觀性與決策支持力。全程計畫的預期甘特圖如下所示。而在實際的執行中，工作項目的前三項-斜向吸收體的模擬、製備和量測，我們如預定地約在 6 月前皆已完成，達成總工作進度約 35%，可惜做出



研究方法與過程

的初步 Ag 銀斜向表現並不好，即使在 6 月期間，我們不斷針對可能的製程因素進行改善仍無法有效提升表現，所以遲遲無法進入到下個有機分子的靈敏度感測作業，最終我們在七月時決定改用 Al 進行實驗並完成試片的製備，並在八月時才完成了兩個有機污染物的量測，總計畫工作進度來到約 60%，在九月時進行了重金屬離子的購買與合成加上機械學習的同步進行，總計畫工作進度來到約 70%，最後我們在 10 月時進行並完成了單一重金屬銅的感測實驗，另一個重金屬汞則因為調配時出現狀況，而無法完成量測，總計在 10 月底時，總工作進度約達成 85%。

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
斜向線吸收體的模擬													
斜向線吸收體的製備													
斜向線吸收體的量測													
斜向線吸收體對於兩種有機分子的感測靈敏度檢測													
查詢/合成/購買捕抓重金屬離子所需兩種化學分子													
斜向線吸收體對於兩種重金屬離子的感測靈敏度檢測													
機器學習最佳化表現													
工作進度估計百分比 (累積數)	10 %	25 %	35 %	40 %	45 %	50 %	60 %	70 %	75 %	85 %	95 %	100 %	

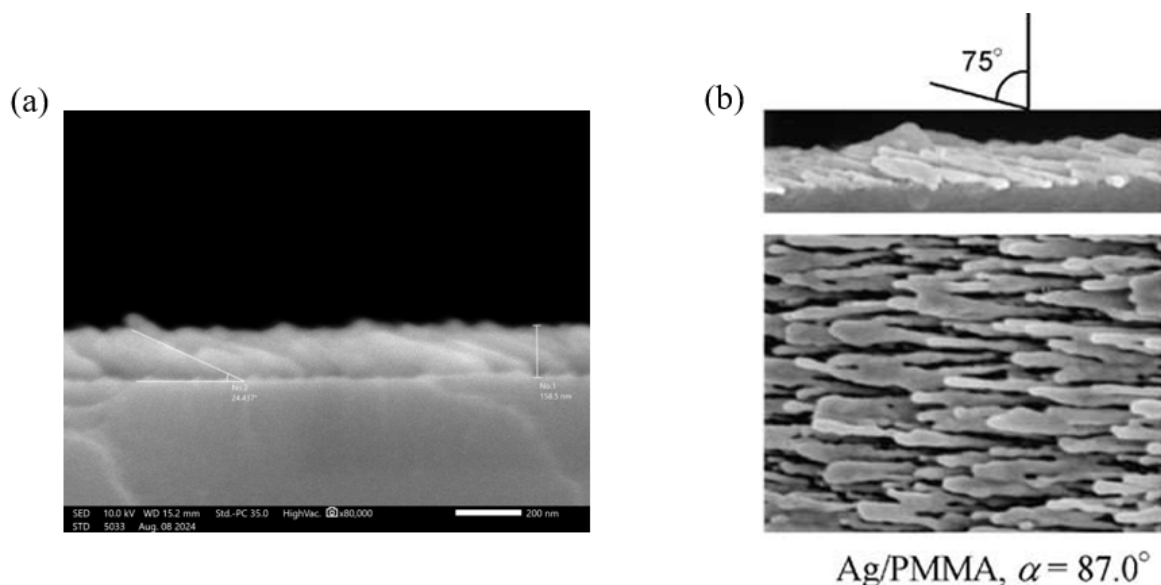


第五章 結果與討論

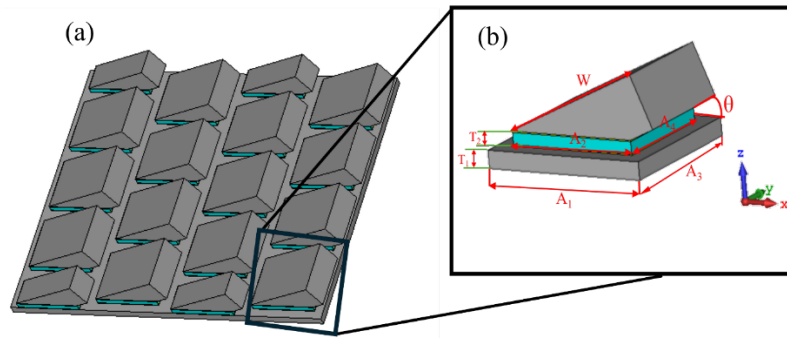
5-1 模擬結構建立與吸收表現

5-1-1 銀斜向平板結構模擬

在此次針對污染物檢測的斜向線超材料吸收體元件的製備中，不同於以往底部連續金屬層與斜向線皆採用鋁金屬，此次我們先改使用銀金屬去進行元件的製備。此原因主要是基於銀用於檢測重金屬系統上已有眾多文獻發表，其銀金屬優秀的 SERS 增強效應與硫醇、胺等分子鍵結能力，都使其在應用成熟度上高於鋁金屬，更適合用來做為超材料的金屬材料使用。而我們此次結構位於中間的介電層同樣使用我們過去常使用的 MgF_2 。除了材料以外，此次結構設計上較為不同的還有最上方斜向結構的角度設置，不同於以往鋁斜向線的 40 度傾斜角，如圖十四所示，此次經由我們 SEM 截面影像以及後續文獻資料[13]的二次確認都顯示，經由大角度 85 度斜向蒸鍍所製備出來的銀斜向其傾斜角約為 25 度。其他針對此次設計的斜向線超材料結構完整示意圖與個別尺寸數值，可參考圖十五。另外值得一提的是在此使用完整傾斜平板的初始模擬中，其目的僅是初步為我們的結構確認其吸收峰的中心頻率位置是否在我們所設定的 10~100 THz 工作波段之中，而強度與否則相對較為不重要，因未來實驗所得之斜向結構並非平板狀而是多個散亂的斜向線所組成。

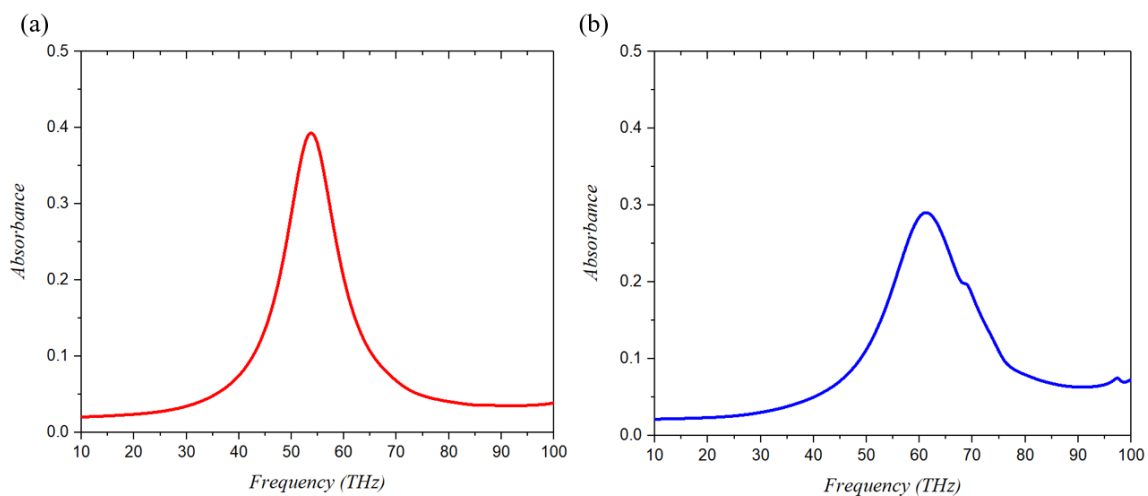


圖十四、(a)88 度斜向蒸鍍實驗所得到的 Ag 奈米線截面圖(b)文獻上進行 87 度斜向蒸鍍所得到的 Ag 奈米線截面圖[13]。



圖十五、(a)完整斜向平板結構超材料吸收體之示意圖(b)單元放大圖，尺寸參數： $A_1=1500\text{ nm}$ 、 $A_2=1180\text{ nm}$ 、 $A_3=1300\text{ nm}$ 、 $A_4=990\text{ nm}$ 、 $T_1=150\text{ nm}$ 、 $T_2=100\text{ nm}$ 、 $W=1337\text{ nm}$ 和 $\theta=23^\circ$ 。

我們模擬出來的完整傾斜結構吸收結果如圖十六所示，可以看到當入射光為 x 極化方向時，我們斜向平板結構約在 53 THz 有一個強度約 0.4 的吸收峰；而當入射光為 y 極化方向時，則吸收峰位置稍移至低頻約 63 THz，吸收強度約為 0.3。雖說 y 極化方向入射時，在吸收強度上不如 x 極化方向入射時的表現，但在吸收帶寬上卻要比 x 極化方向入射更加優異。接著我們結合這兩個模擬結果來看，可以看到其吸收峰位置皆接近我們理想工作頻段的中心位置 50~60 THz 附近，但是強度吸收強度皆不足 0.5。如我們前面所述，最終通過斜向蒸鍍所得到的奈米線結構在我們的介電層上是多條散亂且隨機分布的斜向線，並非是這裡的完整平板結構，因此在這步驟中達成於中心頻率在 50~60 THz 附近的吸收峰已經達成了此階段模擬的初步目的。

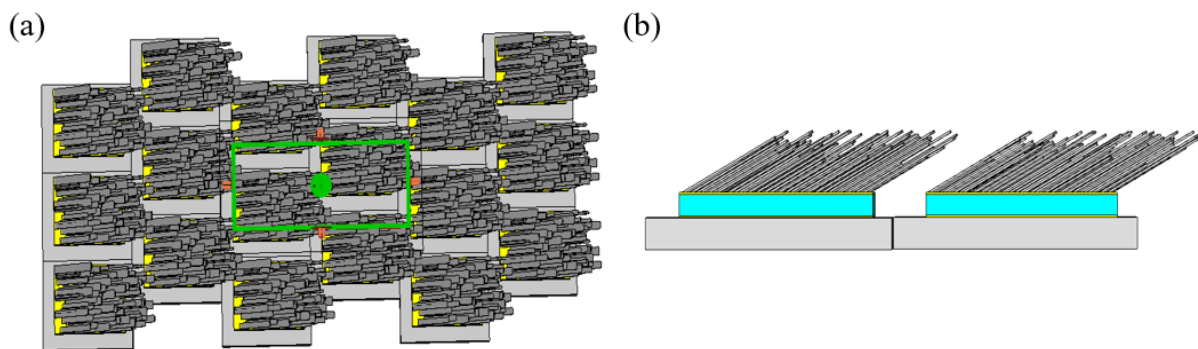


圖十六、完整斜向平板結構超材料吸收體在垂直入射下(a)x 極化方向(b)y 極化方向的吸收模擬表現。



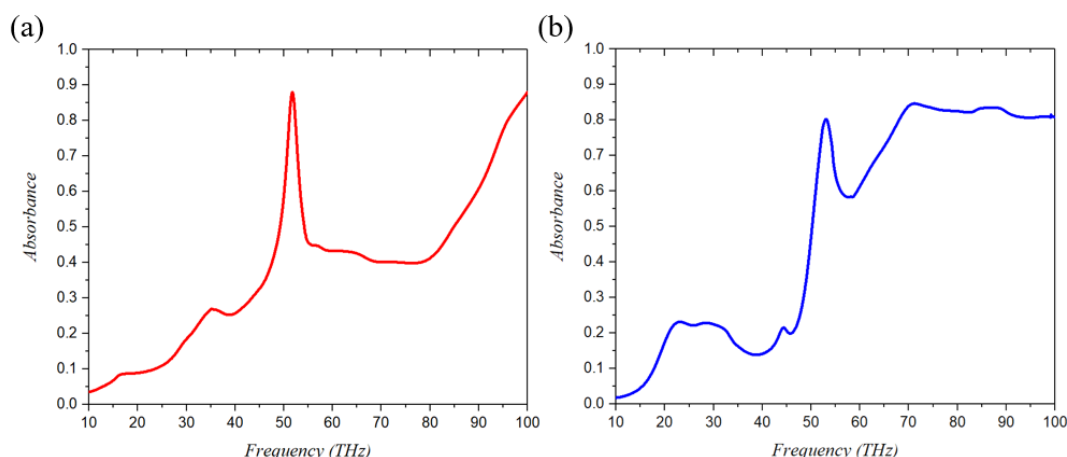
5-1-2 散亂斜向線結構模擬

在後續的工作中，我們嘗試在模擬中結合隨機斜向線結構生成程式，在我們的介電層上去產生位置隨機與長寬略有差異的多條銀金屬斜向線，進一步更準確的預測未來實際實驗所得到的結構的吸收表現。在此程式中，我們將介電層進行格數劃分，並使每次生成的斜向線平均分布在每個格數的隨機位置中，以此來避免發生斜向線密集生成在局部區域的極端狀況與實驗產生差距，詳細生成程式碼可參考附錄，最終我們藉由程式所得到的隨機斜向線結構如圖十七所示。



圖十七、隨機斜向線結構超材料吸收體(a)俯視示意圖(b)側視示意圖。

圖十八所顯示的則是我們使用隨機斜向線結構進行模擬所得到的吸收表現結果。可以看到在兩個極化方向上，原本使用完整斜向平板結構所得到的50~60THz 出現的吸收峰，在改用此亂數斜向結構後在接近的位置上皆出現了一個強度更高的吸收峰，x 極化方向上其強度接近 0.9，y 極化方向則略低約為 0.8，接著也可以注意到在兩個極化方向上，60 THz 以後的吸收強度也有了較大幅的提升，x 極化方向入射時吸收強度平均皆有 0.5 以上，y 極化方向則可以平均達至 0.75 左右，顯示 y 極化方向入射時雖在吸收峰最高強度上不如 x 極化方向，但在帶寬上更優於 x 極化方向，與我們前面模擬斜向傾斜平板所得到的模擬結果呈現相同的趨勢一致性。此外也從模擬中確認了我們所設計的斜向超材料結構可以順利的對甲基環己烷和異戊二烯來自於 C-H 和 C=C 伸縮振動所造成的官能基吸收加以利用進行檢測。



圖十八、隨機斜向線結構超材料吸收體在垂直入射下(a)x 極化方向和(b)y 極化方向上的吸收模擬表現

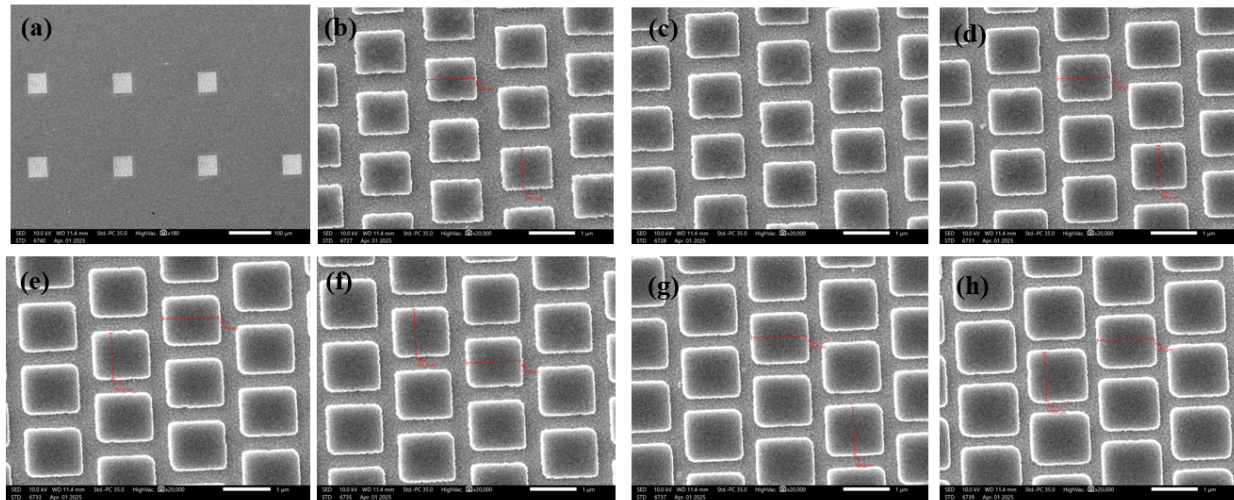
5-2 銀斜向結構試片

5-2-1 銀斜向結構初步製備

確認了結構的模擬吸收表現有達到預期，接著我們便開始進行結構製作相關的實驗部分，在過程中，我們先藉由 E-gun 蒸鍍機於 Si 基板上蒸鍍一層 5 nm 的 Cr 作為附著層來提高薄膜與基板的附著能力。接著再沉積結構中所需的 150 nm 連續金屬銀。後續光阻的塗佈工作上，我們則是採用了過去文獻用於提高 lift off 成功率所使用雙光阻製程。在操作順序上，我們先是塗佈型號為 LOR-5B 的正光阻，接著塗佈同樣為正光阻的 495K-PMMA-A6。在轉速設置上，不同型號的兩個光阻皆設置初轉 1000 rpm 持續 10 s，二段轉速為 4000 rpm 持續 60s。接著我們放入 SEM 中，在加速電壓設置 30keV 的狀態下進行圖形的寫入曝光作業。由於機台本身的變動性，我們同一圖形會使用不同的七個劑量去進行陣列圖形的寫入。此步驟完成後我們針對兩個光阻進行兩道的顯影步驟，接著放入蒸鍍機中去沉積 MgF_2 介電層。最後我們分別泡入丙酮以及 REMOVE-PG 分別將兩層光阻完整移除，從而得到我們的種子層結構。其經由 FE-SEM 所得到的大倍率表面影像如圖十九所示。首先從圖十九(a)中，我們可以看到七個劑量的陣列皆成功的被掀離，其陣列整體也皆十分完整。接著我們看圖十九(b)~圖十九(h)各劑量陣列表面影像，可以看到得到的矩形結構如預期的隨著劑量的增加逐漸變大伴隨相互的間距變小，其中劑量 350~380 $\mu\text{C}/\text{cm}$ 最符合我們模擬所設定的結構尺寸。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

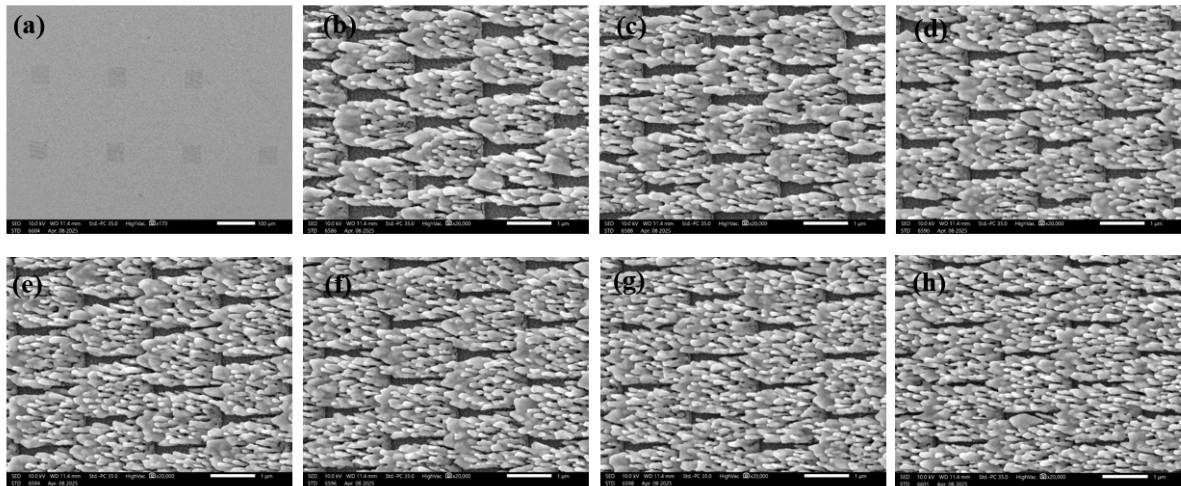


圖十九、經電子束微影製程所製備出的種子層的 FE-SEM 影像(a)七個陣列區塊及 (b)260 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(c)290 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(d)320 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(e)350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(f)380 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(g)410 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和(h)440 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的不同曝光劑量。

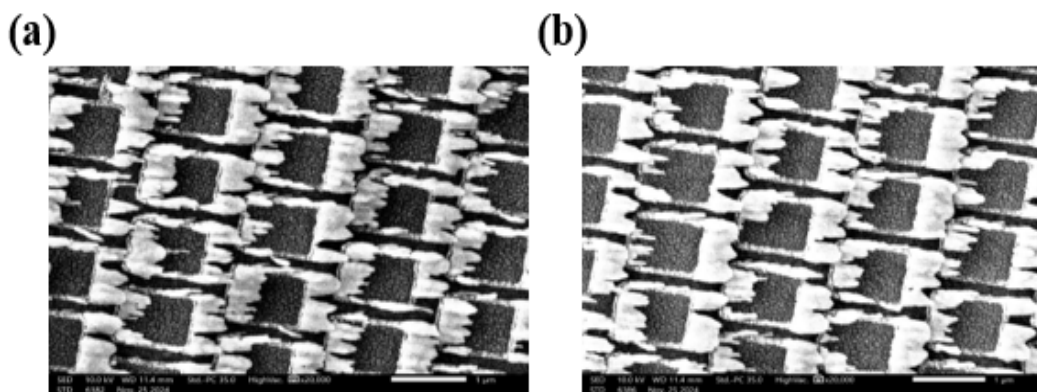
從 FE-SEM 確認了我們的種子層成功製備出來後，接著我們將此試片進行 86 度的傾斜放置並鍍製銀金屬來獲得我們的隨機斜向線分布結構。在過程中，種子層會先提供最一開始的遮蔽效應，阻止銀的成核點發生在種子層以外的地方上，而是僅僅發生在種子層上。接著成核點之間會再提供二次的遮蔽效應，使得生長出來的銀斜向線呈現散亂隨機且數量眾多分佈狀態。如圖二十所示，最終試片所得之結構的 FE-sem 影響。這裡可以看到在低劑量如曝光劑量為 260 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ~320 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 時，由於種子層的尺寸要比預期小很多，使得種子層方塊之間的間距相應的增加，導致了遮蔽效應的不足，因此在方塊的前沿乃至於側壁出現了明顯大塊的斜向銀附著，影響了斜向線的隨機分布。而劑量較高的劑量則沒有這方面的影響，可以做為後續量測作業來使用。特別要說明的是若要讓斜向線順利的生長在種子層上，必須要求前面所製備出來的矩形種子層必須足夠的平整，如圖二十一所示，邊緣的突起會直接提供額外的遮蔽效應影響斜向線的初始生長位置，傾向在邊緣突起的地方優先成長。為了避免這種情況，在實驗中要求電子束微影製程的蒸鍍步驟要有極佳的垂直方向性亦或是使用雙光組製程得來到較佳的掀離輪廓。



結果與討論



圖二十、試片進行斜向蒸鍍後的 FE-SEM 影像(a)七個陣列區塊以及(b)260 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(c)290 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(d)320 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(e)350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(f)380 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(g)410 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和(h)440 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的不同曝光劑量。



圖二十一、當電子束微影製程所得到的種子層邊緣不夠平整時，後續進行斜向蒸鍍所製的試片的 FE-SEM 影像。

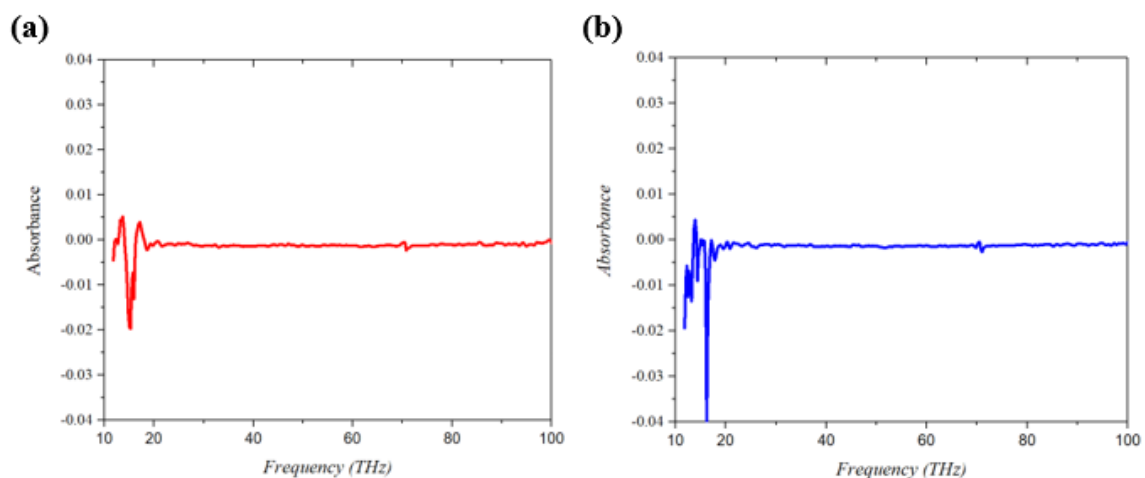
5-2-2 銀斜向試片初步量測結果

這裡我們將前面實驗所得到的斜向線試片去進行，並將得到的反射值，通過能量守恆定律 $A=1-R-T$ 得到相應的吸收值。為了了解種子層大小對後續所得到吸收值表現的影響，我們做出來的七個陣列中，並非只量測最接近模擬尺寸的單一陣列，而是一共挑選了三個不同劑量的陣列進行量測。結果圖二十二~圖二十四所示，從圖中可以看到不同的劑量的陣列皆得到不如預期的吸收結果。不論是 x 極化方向還是 y 極化方向，在整個量測頻段 10~100 THz 皆得到強度近乎為 0 的吸收強度，這與我們的模擬結果差距甚大。我們認為此吸收表現不佳的原因來自於兩個可能，其一為圖形寫入時 pattern 區域設置過小，這主因來自於我們此次製作的單一劑量的 Pattern 區域僅為 50 微米×50 微米。在我們的電子束微影的製程

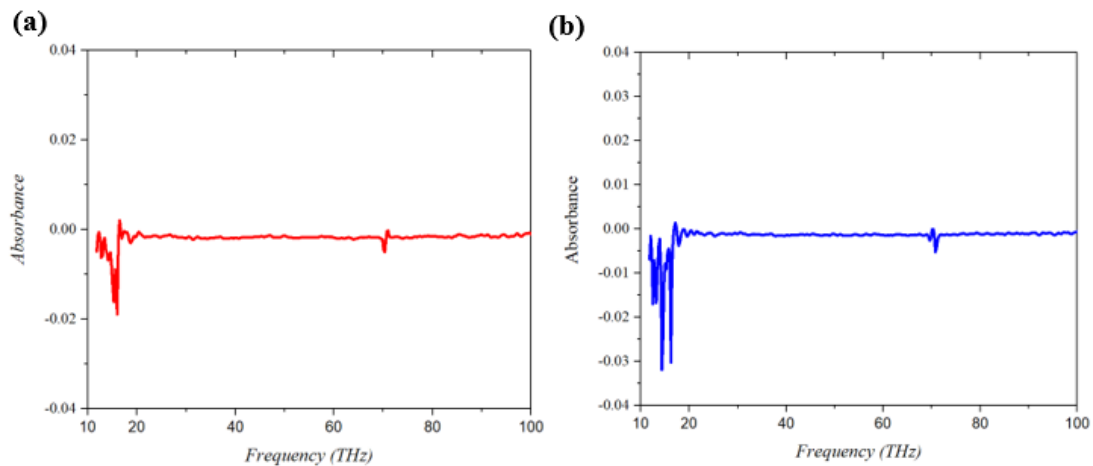


土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

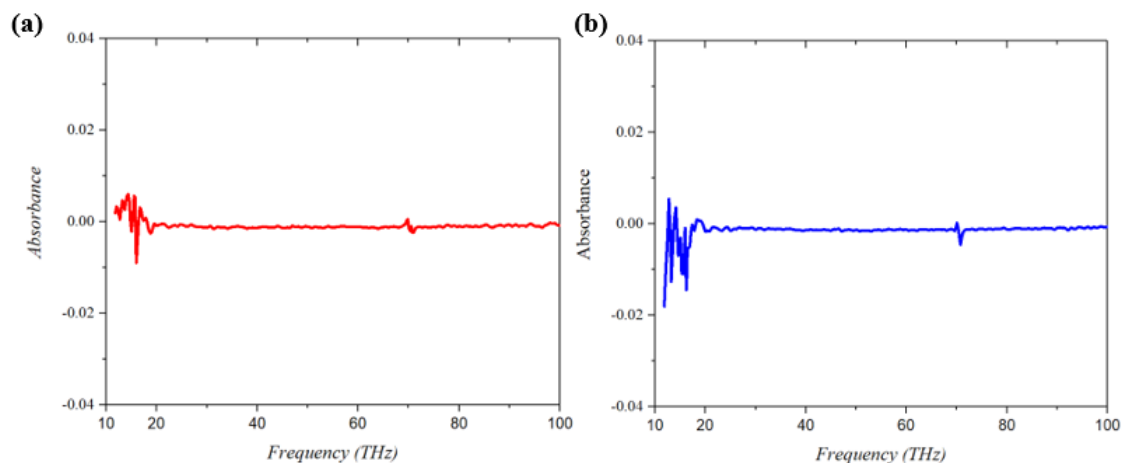
中，不論是圖形尺寸、機台當下狀況、光阻的均勻程度皆會對電子束寫入曝光的最佳劑量產生影響，尤其是在初次的製作中，我們通常都會一次性寫入較多的劑量，但考慮到機台長期工作的不穩定性，我們僅能通過縮小寫入的區域大小來縮短機台工作的時間，這樣在最後的量測上也就出現了相應的風險，第一個風險是 Pattern 區域太小時，FTIR 的入射光斑（尤其在低頻，如 $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ 時）會覆蓋到周邊非結構區，此時 sample 實際反射的是 pattern+基底的混合區域，造成反射值過高；風險二是 Pattern 太小時光強分布不均，斑邊因高斯光束特性偏亮（或偏暗），再加上 pattern 區域非理想均勻，導致反射分布偏離參考的理想情況。除了上述 pattern 寫入區域過小的隱憂，第二個我們推測造成低吸收強度的原因為銀斜向線的長度過長且過於密集致使填充因子過高，在這種情況下，我們本該得到高吸收的斜向結構將有可能等效為高密金屬網，光學上接近連續銀膜，而得到高反射特性而非我們所需的高吸收表現。我們認為就是這兩點原因造成了此次量測上所得到的異常數值。通過這次製作試片的經驗，我們已經能較好掌握到圖形尺寸所需的曝光劑量，後續我們將採用曝光陣列數量少而區域較大的寫入方式來修正第一個問題。



圖二十二、陣列劑量 $290 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(a)x 極化方向(b)y 極化方向。



圖二十三、陣列劑量 $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(a)x 極化方向(b)y 極化方向。



圖二十四、陣列劑量 $410 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(a)x 極化方向(b)y 極化方向。

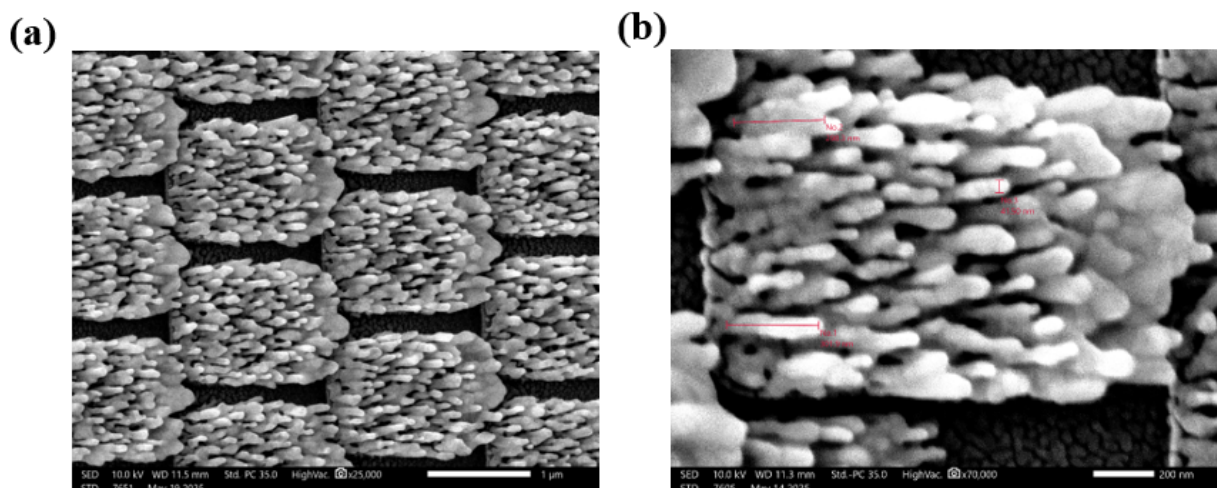
5-2-3 修正後銀斜向試片製備

根據前述的猜測，我們對新一批銀斜向試片的製備進行了參數上的改動。首先通過上次經驗，我們已經能較好掌握到圖形尺寸所需的曝光劑量，所以我們此次採用將劑量數量區塊減少而區塊大小增加去進行 E-beam 圖案的寫入，將原本 pattern 的寫入區域從 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 增大至 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ，藉此解決量測時蓋到周邊非結構區及光強分布不均的兩個潛在性風險問題。而在填充因子過高致斜向結構等效為高密金屬網的問題，我們則是針對斜向線長度進行了修正，這是因為斜向線隨著蒸鍍厚度的增加，銀斜向線將不斷的增長增寬，最終相鄰的線有機會彼此橋接，這現象也可在我們的過去的結構中觀察到，這將使得結構填充



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

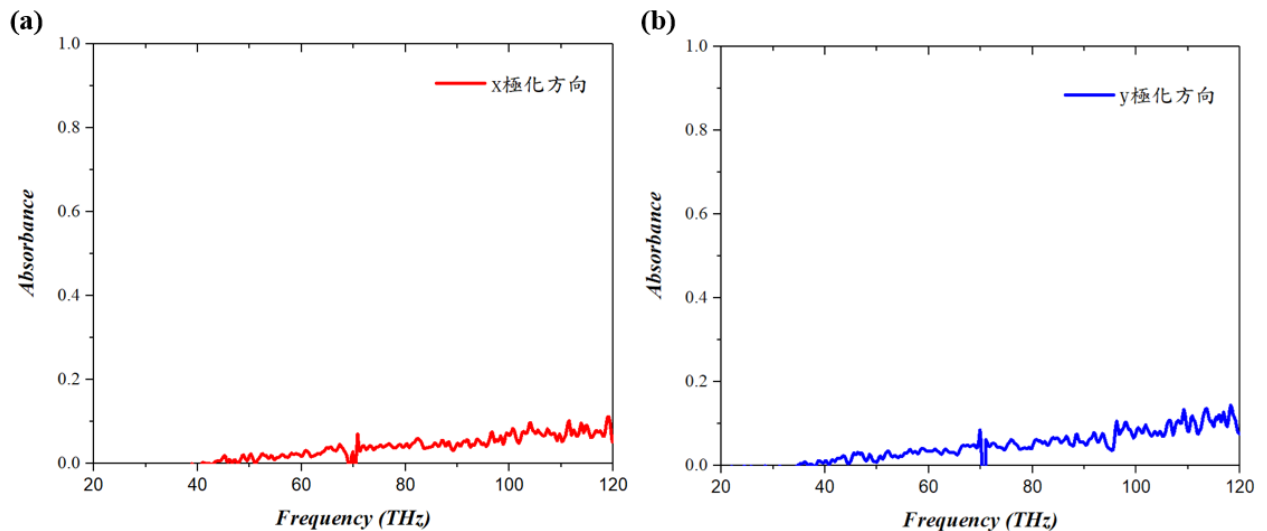
因子急速升高，但要注意的是通過降低斜向線長度而使橋接可能性降低的同時，又可能導致其尺寸不滿足於工作波長而達不到降低反射的目的，因此須找到一個平衡點去進行製程，最終我們決定將原本的銀蒸鍍厚度從原本的 800nm 降至 550nm 去進行實驗。新製備的銀斜向試片 FE-SEM 表面影像結果，如圖二十五所示，從圖中可以看到通過將銀蒸鍍厚度降低，確實有效的減少橋接的現象，斜向線結構整體相對較疏散，而不致使斜向結構等效為高密金屬網。



圖二十五、新製備銀斜向試片倍率(a)×25000(b)×70000 的 FE-SEM 影像。

5-2-4 修正後銀斜向試片量測

同樣的，我們將製備好的斜向試片進行了 FTIR 反射值量測，並將結果通過能量守恆定律 $A=1-R-T$ 來得到最終的試片的吸收表現。結果如圖二十六所示，從圖中我們可以看到通過我們對製程參數的修改，與原銀斜向試片量測得到圖二十二所顯示的完全反射相比，確實有了吸收表現的增加，但可惜的是吸收強度仍不如預期，並沒有帶來顯著的提升。我們推測這樣的結果可能來自於我們縮短了斜向線長度，而使結構大幅偏離了工作波段所致，從圖中越高頻吸收強度也逐漸遞增也凸顯了這一事實。到這裡，可以認為我們陷入了一瓶頸，將銀斜向線鍍的太長將可能因為橋接而使結構整體偏向為高密金屬網，得到近乎全反射的光學表現，但太短卻又因脫離工作波長，使吸收強度表現不佳，經過再三思考，我們最終決定將整個結構的銀金屬全部更換為鋁金屬，包括底部的連續金屬以及上層的斜向線部分。



圖二十六、新製備銀斜向試片 FTIR 量測結果(a)x 極化方向(b)y 極化方向。

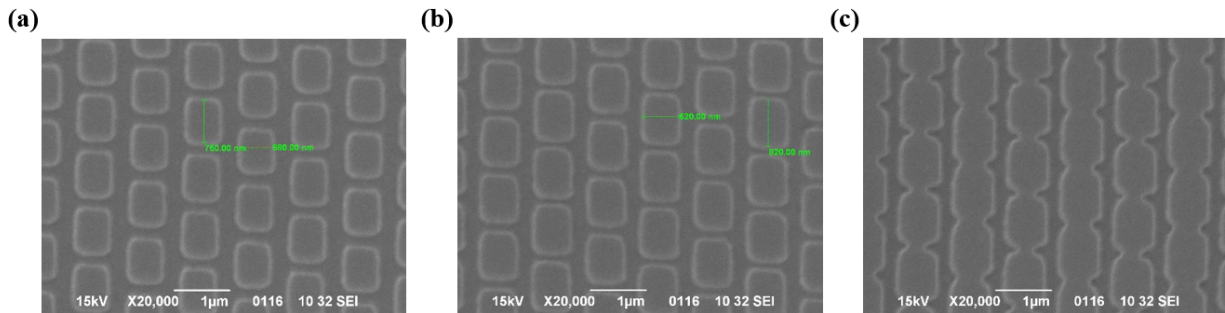
5-3 鋁斜向結構試片

5-3-1 鋁斜向結構試片

在鋁斜向試片種子層的製備中，我們並沒有沿用前面章節中銀斜向試片的種子層尺寸參數，而是使用我們過去已經製備過且後續量測表現良好的鋁斜向線種子層尺寸參數[3]進行再次製備。另外要注意的是，此次為了降低製程的流程，我們僅使用 PMMA 495K A6 單層光阻來取代原本的雙光阻製程。但為了避免種子層因蒸鍍時光阻側壁覆蓋導致邊緣不平整，而得到如圖二十一不均勻的斜向線分佈結果，我們將原本進行電子束曝光作業中的加速電壓從 30 keV 下降至 15 keV，這是因為曝光時所使用的加速電壓越低，在 PMMA 或其他正光阻劑中時散射角度則較大，束斑 (spot) 在光阻劑內擴散範圍也會更寬，因此顯影後側壁自然帶有向內收的斜度 (約 3–6° off-vertical)，幫助後續 lift off 步驟的成功以及種子層邊緣平整度。但相對的，使用較低加速電壓時，散射角度的擴大也會使圖形解析度下降，不易形成精準尺寸的窄線寬圖形結構，但由於我們種子層尺寸普遍皆高於 500 nm，相對影響不大。因此我們可以有效通過降低加速電壓來達成圖形邊緣平整的目的。結果如圖二十七所示，可以看到相較於前面製備銀斜向試片所使用的雙光組在這裡使用單層光組所需的曝光劑量明顯的下降，其中在劑量為 180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 時，種子層的 y 軸方向由於過曝的關係已經有相連的情形發生。

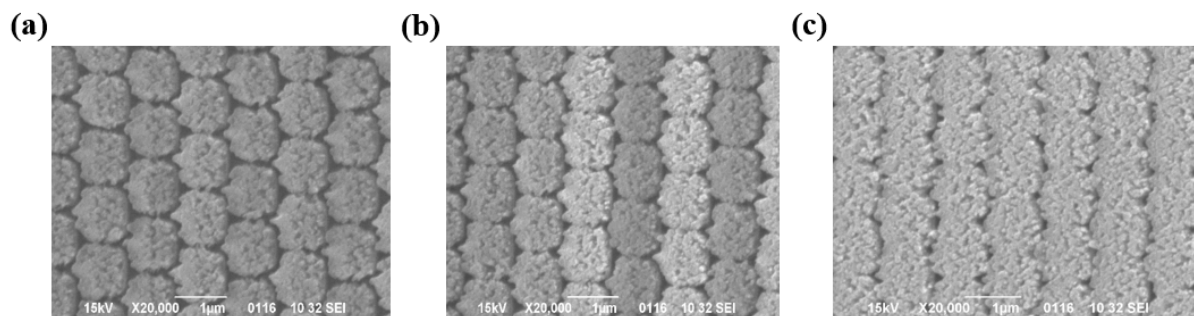


土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案



圖二十七、經電子束微影製程所製備出的 Al 斜向試片種子層的 FE-SEM 影像，曝光劑量分別為(a)140 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(b)160 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和(c)180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

同樣的，接下來我們將製備好的種子層試片，以約 86 度傾斜去進行鋁金屬的斜向蒸鍍沉積，最終得到斜向結構之 FE-SEM 照片。如圖二十八所示，可以看到得益於將曝光時的加速電壓降低至 15 keV，斜向線在種子層上的分布均勻，並沒有過去使用單層光組時斜向線僅在種子層邊緣生長的情況發生。另外，若與前面章節的銀斜向線所得到之 FE-SEM 圖比較，也可以看到在這裡的 Al 斜向線相對較粗且傾斜角也明顯高於銀斜向線，這樣結果也符合我們過去實驗以及網路所查詢之文獻，我們認為較高的傾斜角可以較避免斜向結構由於過度密集被等效的視為高密金屬網而產生顯著反射。



圖二十八、Al 斜向種子層試片進行斜向蒸鍍後的 FE-SEM 影像，曝光劑量分別為(a)140 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(b)160 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和(c)180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

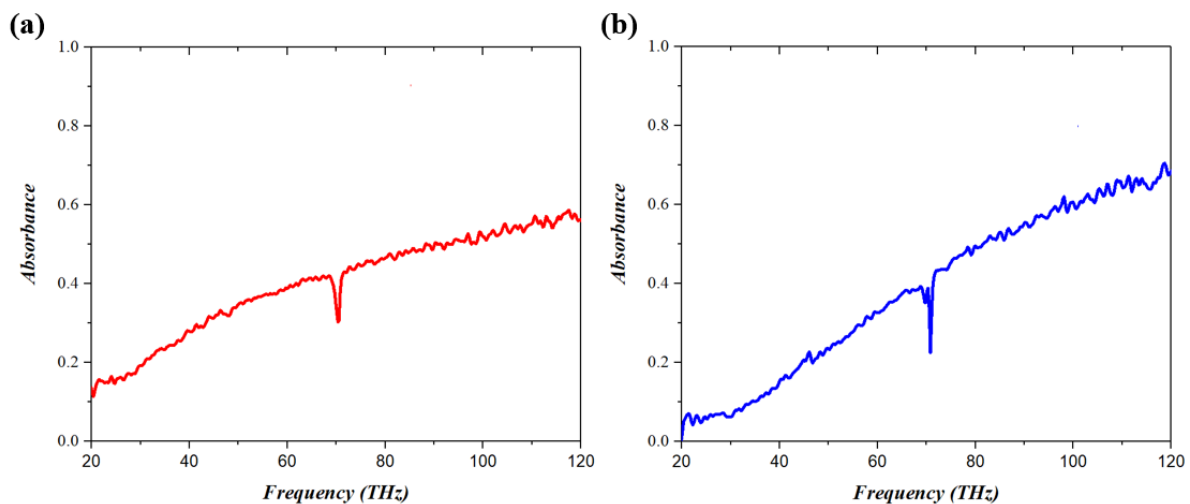
5-3-2 鋁斜向試片量測

我們將製備好的鋁斜向試片進行 FTIR 量測。結果如圖二十九~圖三十一所示，可以看到相比之前 Ag 銀斜向試片的吸收表現，改用鋁金屬做為斜向線材料後，不論是 x 極化方向和 y 極化方向都有顯著吸收表現的提升。尤其是我們量測波段的較高頻區域，在 x 極化方向上，吸收強度最高的位置在 120 THz 吸收強度約在 0.5，而 y 極化方向則略高，強度約為 0.6，另外一方面，在我們量測波段的



結果與討論

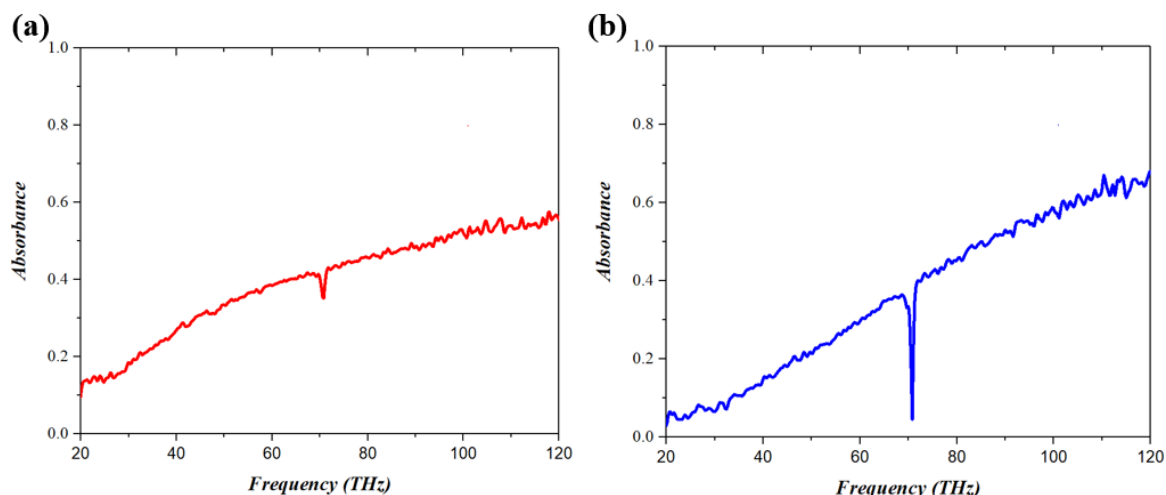
相對低頻處，x 極化方向上則有著更好的吸收表現，這顯示在我們斜向線的結構中，線的生長方向與電磁波極化方向相同時，則有較寬頻且強度較平均的吸收表現，但生長方向與電磁波極化方向垂直時，則在特定波段會有較強的吸收強度，但隨著波段的轉換將呈較快速的遞減，而在不同劑量間的比較中，則顯示三個參數並沒有明顯吸收表現上的差異，顯示我們的斜向結構的吸收表現對於種子層的尺寸差異並不是很敏感。我們為減少後續量測工作的總體時間，我們將僅以劑量 $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 這個參數為主體進行後續不同待測物的量測和分析工作。總結來說，此次的量測結果，顯示了我們的 Al 斜向試片擁有一定吸收表現，這達成了我們後續進行有機污染物量測的先決條件。



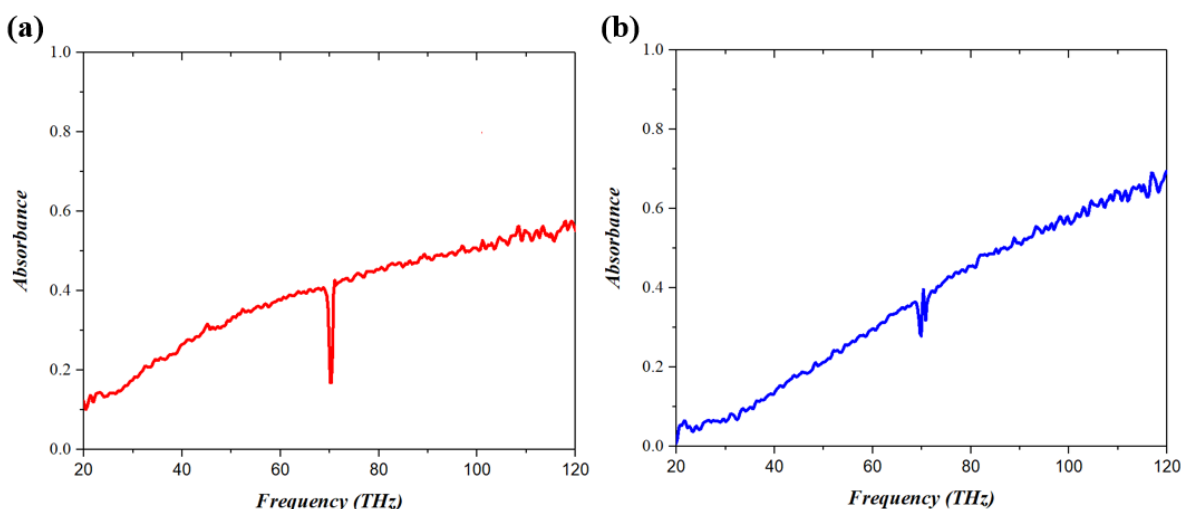
圖二十九、鋁斜向試片陣列劑量 $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(a)x 極化方向和(b)y 極化方向。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案



圖三十、鋁斜向試片陣列劑量 $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(a)x 極化方向和(b)y 極化方向。



圖三十一、鋁斜向試片陣列劑量 $180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的 FTIR 反射值量測結果。(a)x 極化方向和(b)y 極化方向。

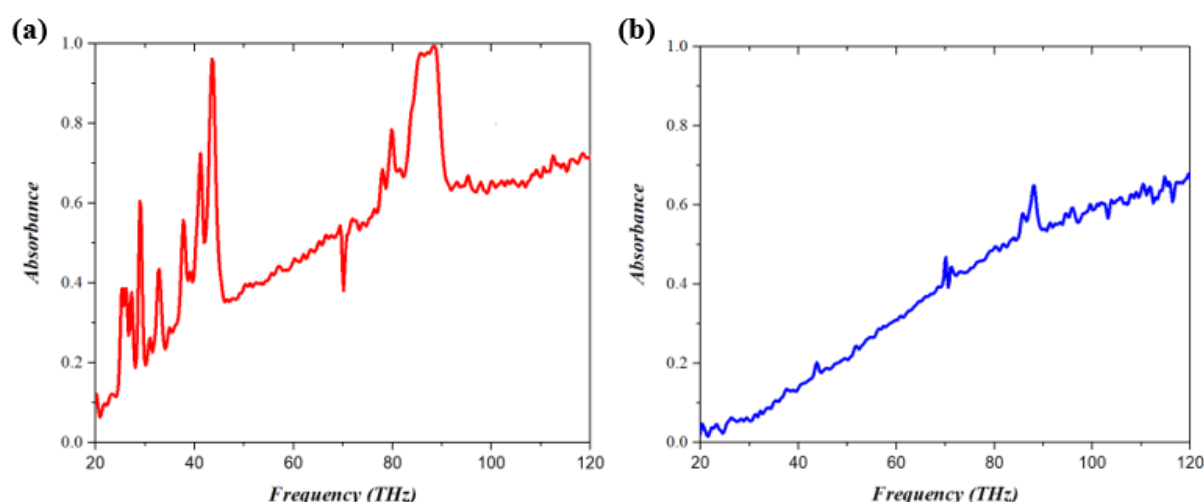
5-4 有機污染物量測

5-4-1 甲基環己烷量測

在確認了鋁斜向試片的吸收表現後，我們接著將進行一連串有機污染物的量測工作。首先是 100 %濃度的甲基環己烷於我們斜向試片的吸收表現確認。在過程中，我們先使用移液器以佈滿整個試片為原則，將溶液滴在試片上，並立即進行 FTIR 光譜量測。結果如圖三十二所示，可以看到在 x 極化方向上，原本平滑的吸收曲線，在滴入甲基環己烷後多了許多尖銳的吸收峰。我們將這些吸收峰與圖十二所顯示甲基環己烷的主要吸收官能基去比對，可以發現兩者在位置上能夠

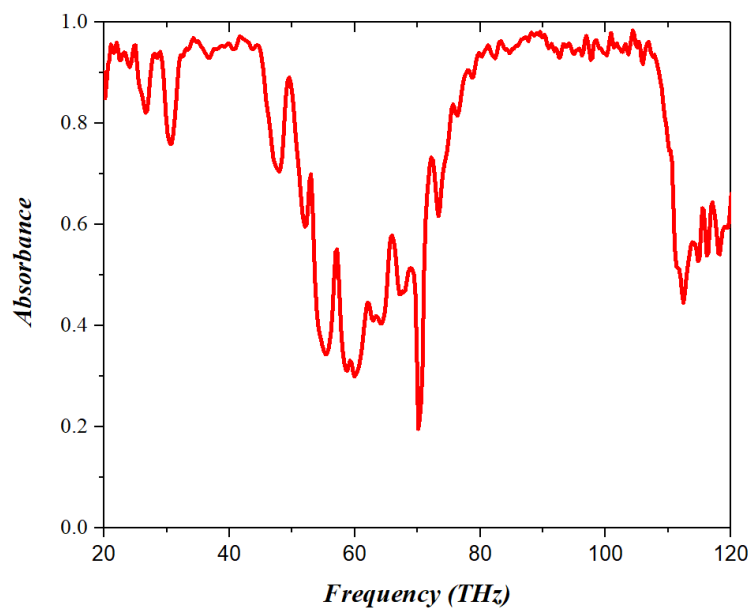


很好的符合，這意味著我們的試片能夠順利的量測到甲基環己烷的特徵訊號。另外一方面，在 y 極化方向上，這些特徵訊號相比 x 極化方向上則變弱很多，其大多數皆不明顯，我們認為這並非是使用 y 極化方向無法進行量測，而是因為此有機污染物的揮發性以及我們在量測上的順序所致，由於 x 極化方向是我們滴入溶液後較先進行量測的方向，此時甲基環己烷還沒揮發可以很好的進行量測，但隨著時間以及 FTIR 光源的照射，甲基環己烷將迅速的揮發，致使後續切換至 Y 極化方向進行量測時，甲基環己烷的訊號已所剩無幾。有鑑於此，為了簡化量測作業並縮短整體的量測時間，我們後續將僅進行 x 極化方向的吸收表現量測。

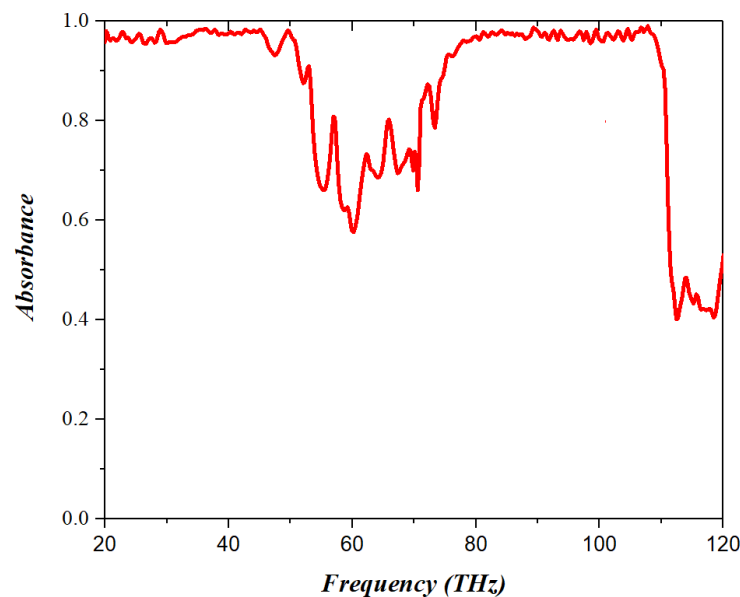


圖三十二、鋁斜向試片滴入甲基環己烷後 FTIR 量測結果(a)x 極化方向和(b)y 極化方向。

確認了我們的斜向試片可以量測到 100 %濃度的甲基環己烷特徵訊號後，我們接著進一步去確定經稀釋後的甲基環己烷是否還能被順利的量測到。這裡我們通過在甲基環己烷中混入異丙醇去進行稀釋，最終得到 30 %的甲基環己烷。接著我們同樣使用移液器將稀釋後的甲基環己烷滴於斜向試片上進行量測，結果如圖三十三所示，可以看到與沒稀釋的甲基環己烷相比較，兩者的量測光譜呈現相當大的差異，稀釋後的甲基環己烷分別在 90 THz 和 40 THz 附近產生了吸收強烈的寬頻吸收，這裡出現的寬頻吸收，基本覆蓋了原本未經稀釋前甲基環己烷的官能基吸收特徵峰，我們推測這兩個區段所出現的強寬頻吸收，來自於用於稀釋的異丙醇溶液，為了確認這一事實，我們單獨對純 IPA 進行了量測。結果如圖三十四所示，從這張圖中可以看到上述所提及的兩個波段寬頻吸收皆在這裡被觀察到，所以確認了異丙醇本身對我們稀釋有機污染物的量測上會有極大的干擾，並不適合作為稀釋溶劑來使用。



圖三十三、鋁斜向試片滴入經稀釋甲基環己烷後 FTIR 於 x 極化方向量測結果。



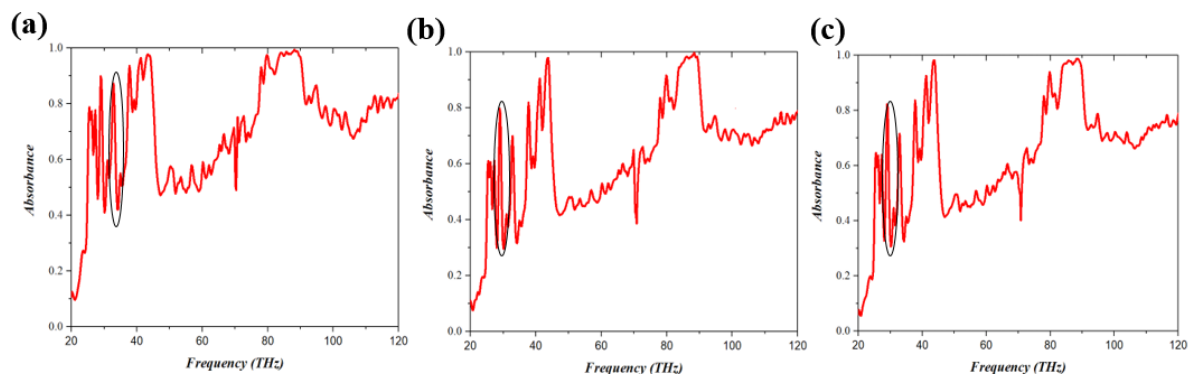
圖三十四、鋁斜向試片滴入稀釋用異丙醇溶液後 FTIR 於 x 極化方向量測結果。

由於我們還未能找到適合能取代異丙醇的稀釋溶液，因此目前我們僅能通過更換測量方式進行簡易的定量量測。在這裡，我們通過使用移液器去吸入不同量的 100 % 甲基環己烷，嘗試進行簡單的定量測試。結果如圖三十五所示，在圖中我們根據吸收峰曲線是否符合非對稱形態，並對照甲基環己烷的官能基吸收位置，去查看法諾共振現象出現的可能位置，最終我們判斷大約 33 THz 附近(黑色圈起位置)有法諾共振現象的發生，我們將通過此位置區域之 ΔR 值也就是吸收高點及



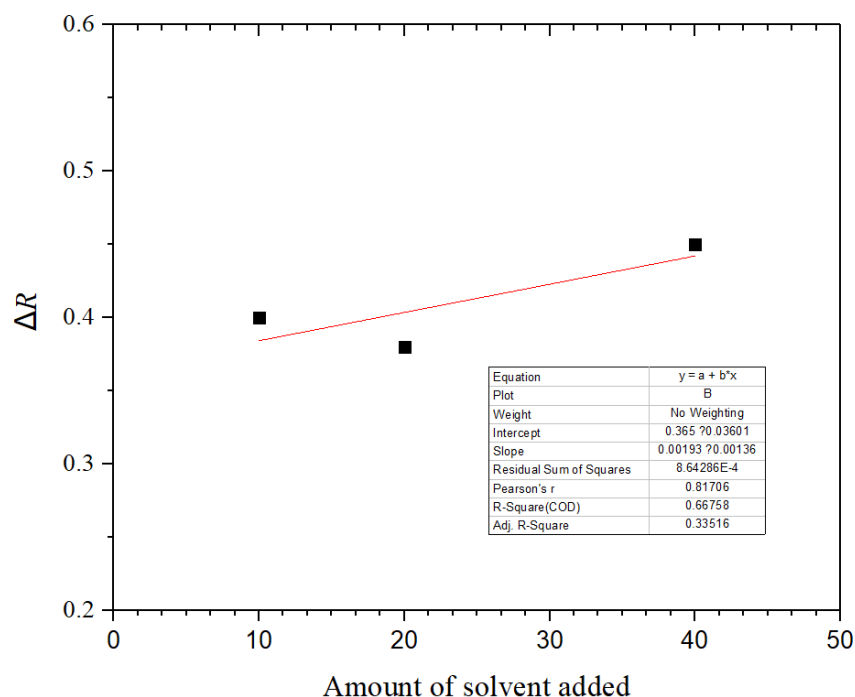
結果與討論

吸收低點之差值，來判斷我們的斜向試片是否可以進行定量，在一般的情況下，此差值將會隨著待測物濃度的增加而增大。



圖三十五、鋁斜向試片滴入(a)40 μl 、(b)20 μl 和(c) 10 μl 量甲基環己烷後，FTIR 於 x 極化方向量測結果。

我們將不同甲基環己烷滴入量的 ΔR 值進行做圖，並通過線性擬合做為依據判斷我們的量測靈敏度。如圖三十六所示，從圖中可以看到隨著我們滴入量的增加，所得之 ΔR 值並沒有呈線性增大，這種沒有特定趨勢的現象，我們認為主因來自於所使用有機污染物甲基環己烷過強的揮發性所致，隨著我們將待測溶液滴入試片的瞬間，甲基環己烷便以很快的速度進行揮發，而我們量測動作和量測時間卻無法做到精準固定，這樣的結果就導致了量測上極大的誤差和不準確性。

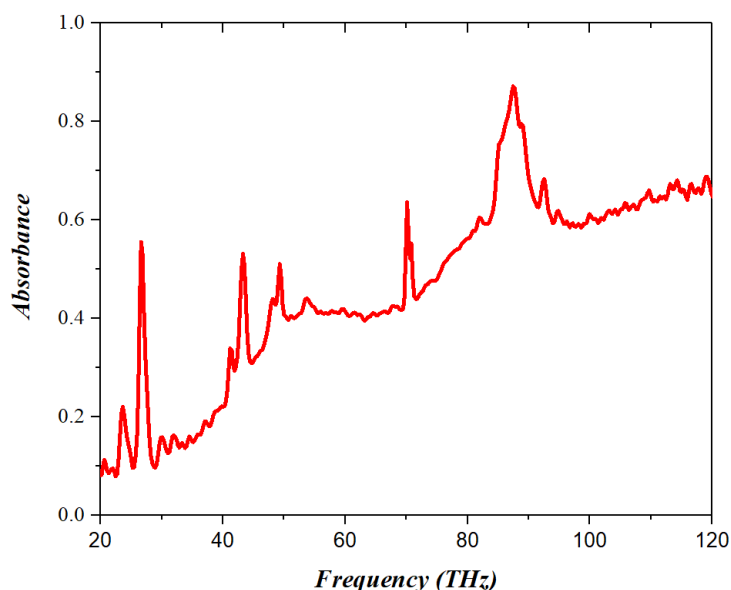


圖三十六、滴入不同量之甲基環己烷後進行量測於 33 THz 位置處，所計算之 ΔR 值做圖。



5-4-2 異戊二烯量測

接下來用同樣的試片，我們改滴入 100 % 的異戊二烯進行量測。結果如圖三十七所示，從圖中同樣可以看到許多尖銳吸收峰。我們同樣將這些吸收峰，與圖十三所顯示的異戊二烯吸收官能基位置去進行比對，可以看到再主要的幾個吸收官能基位置也都有相應的吸收峰產生，這意味著我們試片能夠良好的量測到異戊二烯訊號。

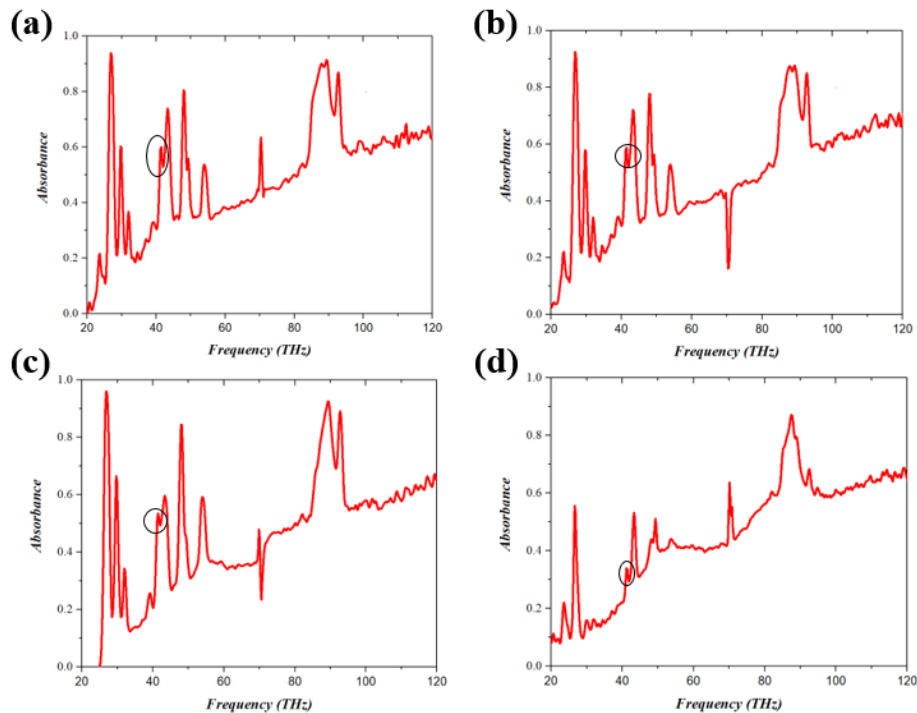


圖三十七、鋁斜向試片滴入異戊二烯後 FTIR 於 x 極化方向量測結果。

在後續定量量測上，由於當下我們同樣使用了異丙醇進行不同濃度的稀釋作業，所以同樣遇到了訊號覆蓋的問題，因此最終也採用滴入量作為簡易的定量量測。結果如圖三十八所示，在這裡我們對照異戊二烯吸收官能基特徵峰位置以及四個不同濃度的圖譜上是否在同一頻率皆顯示出非對稱形態的兩個判斷標準，推測在頻率 41.42 THz 位置處(黑色圈起)有法諾共振的出現，通過此位置 ΔR 值之計算，我們能了解製備出來的鋁斜向試片對異戊二烯的量測是否有定量能力。



結果與討論

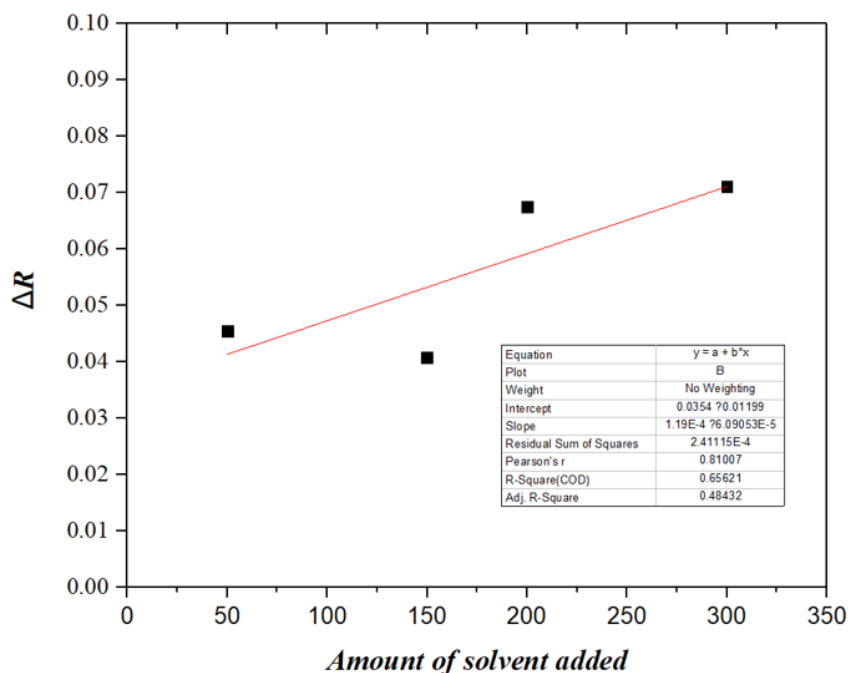


圖三十八、Al 斜向試片滴入(a)300 μl 、(b)200 μl 、(c) 150 μl 和(D)50 μl 量異戊二烯後，FTIR 於 x 極化方向量測結果。

我們將量測得到的吸收圖譜，於頻率 41.42 THz 處計算得到的 ΔR 值與滴入量去進行做圖。結果如圖三十九所示，在圖中我們可以看到不同滴入量對應計算得到的 ΔR 值並沒有如希望的呈線性關係，進行線性擬合所得到的數值並不佳，這樣的結果我們同樣歸因於異戊二烯的高揮發性所致，由於我們還是採用滴入量這種簡易的定量方式進行量測，更是放大了高揮發性對量測所導致的不穩定影響，但從訊號以及法諾共振的出現，皆顯示鋁斜向試片對有機污染物仍有極大的應用潛力。



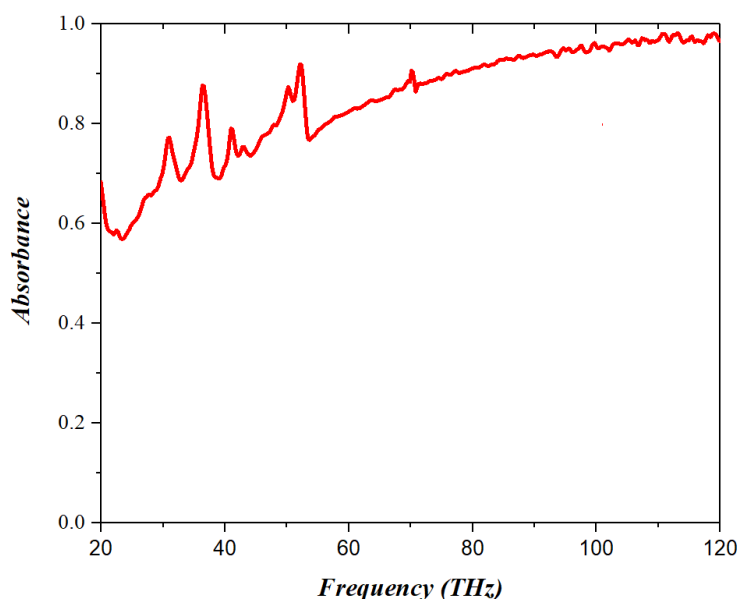
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案



圖三十九、滴入不同量之異戊二烯後進行量測於 33 THz 位置處，所計算之 ΔR 值做圖。

5-5 重金屬元素量測

除了前面有機污染物的量測，我們還另外進行了重金屬元素-銅的 FTIR 量測，探討我們的 Al 斜向試片對於重金屬元素的檢測效果。在過程中我們使用 4-MBA（4-巰基苯甲酸）做為銅離子的指示劑。這是因為當溶液裡有 Cu^{2+} 時，4-MBA 將由原本的 $-\text{COOH}/-\text{SH}$ 轉成與銅配位的 $-\text{COO}^- / \text{Cu-S}$ 形態。這個轉換會讓 FTIR 的幾個特徵峰此消彼長。只要把配位前後的峰強度對比拿來比對，就能回推 $[\text{Cu}^{2+}]$ ，從而知道其 Cu 含量。為達這個目的，我們先將純 4MBA 溶液滴入在我們的鋁斜向試片上去進行 FTIR 量測，來得到配位前的吸收值曲線。結果如圖四十所示，可以看到與原本未滴入 4-MBA 的圖二十九吸收曲線相比，在相對低頻 30~55 THz 多了許多吸收峰，至於哪些吸收峰未來可以被拿來用做測定 Cu 含量，我們會在後續混入硫酸銅的待測物的實驗量測中確認。

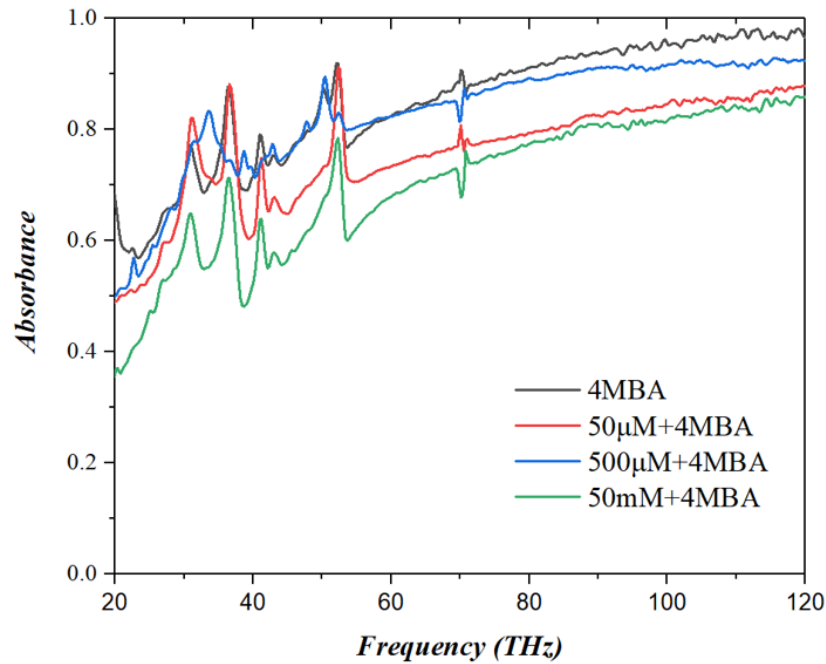


圖四十、鋁斜向試片滴入 4-MBA 後 FTIR 於 x 極化方向的量測結果。

在銅元素的測定實驗中，我們將準備好的硫酸銅溶液進行稀釋從而得到三個不同濃度的硫酸銅溶液，接著我們將得到的這三個不同濃度硫酸銅去與純 4MBA 去進行充分混合，最終得到 50 μM 、500 μM 和 50 mM 三個不同濃度的硫酸銅混合物。在量測中，我們將三個濃度依序滴入在我們的鋁斜向試片上進行 FTIR 量測。結果如圖四十一所示，可以看到除了 500 μM 濃度量測出的結果較奇怪以外，幾個主要位置處的特徵峰如 36.561、40.958、52.065 THz，幾乎都可以看到其吸收強度隨著硫酸銅濃度的增加而下降，這說明了硫酸銅與純 4MBA 在混合過程中發生了我們所預期的反應。其硫酸銅中的 Cu^{2+} 與 4-MBA (4-mercaptobenzoic acid) 的官能基進行配位或發生氧化，使分子狀態與選擇定則改變，導致特定吸收峰吸收變小或消失。至於 500 μM 濃度的量測結果較為異常，我們認為主要是來自我們的待測物滴入且蒸發後，其最後留存的溶質沒有很好的均勻分布在試片上，尤其是我們的鋁斜向試片所製備的種子層位置上，這為量測帶來了明顯不準確性，這也說明我們其他濃度的量測中，為何也同樣或多或少也出現了一些較不符合強度趨勢或有異常位移的吸收峰變化。

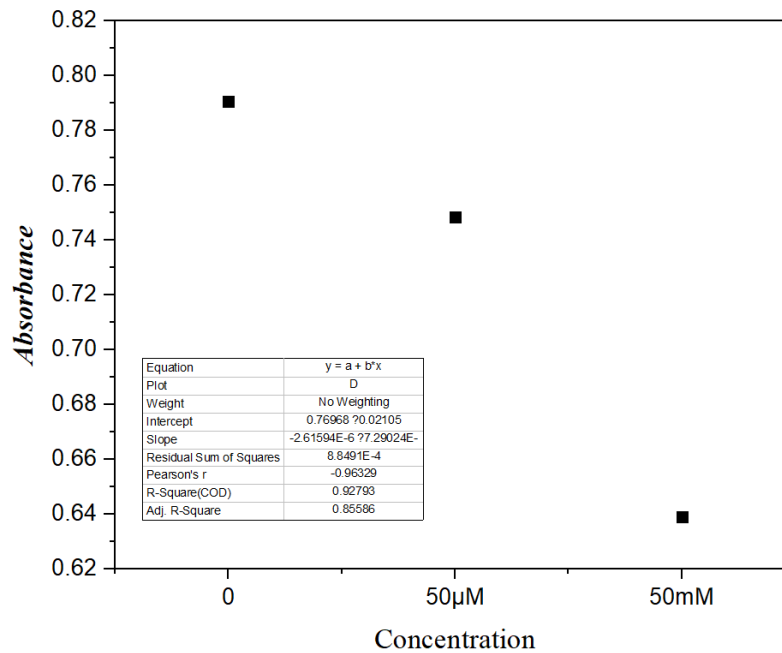


土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案



圖四十一、Al 斜向試片滴入不同濃度的硫酸銅與純 4-MBA 混合物後 FTIR 於 x 極化方向的量測結果。

為了對鋁斜向試片進行重金屬銅的量測靈敏度進行檢視，我們排除了較有問題的 500 μM 濃度量測結果，並選擇了看起來較沒有被溶質分佈問題影響到的 41 THz 位置處的特徵吸收峰進行靈敏度的計算。結果如圖四十二所示，從圖中可以看到代表量測靈敏度的斜率數值並不算高，其值為 $2.6 \times 10^{-6} \text{ Abs}/\mu\text{M}$ ($2.6 \times 10^{-3} \text{ Abs}/\text{mM}$)，我們認為主因是加入待測物後特徵峰位置幾乎皆位於我們鋁斜向試片相對低吸收強度區段，這會大大影響我們試片與待測物交互作用的情形而影響最終的靈敏度計算，這部分我們需要後續通過機器學習去對結構尺寸設計進行最佳化來加以改善。



圖四十二、滴入不同濃度的硫酸銅與純 4-MBA 混合物後於 41 THz 位置處的吸收值做圖。

5-6 機器學習初步訓練結果

5-6-1 模型特點與選擇

為建立一套能有效預測超材料吸收性能之機器學習模型，我們首先針對資料特性與預測任務之複雜性進行模型選型評估。考量超材料吸收行為與其結構參數間具有高度非線性與多變項交互影響，傳統線性模型在擷取潛在關聯方面往往表現有限，故本研究以具備非線性擷取能力、結構靈活性及良好表達能力之模型架構為主要選擇依據。初步選型納入共計 50 種監督式學習模型作為候選，涵蓋七大類常見架構，包含線性回歸(如 Ridge 與 Lasso)、樹狀集成方法(如隨機森林與梯度提升樹)、支持向量法(SVR 等)、神經網路架構(包括淺層與深度神經網路)、貝葉斯推論模型、基於距離的鄰近法(如 KNN)，以及結合降維方法之複合模型。此一多樣化模型選型策略，有助於全面探討各類演算法於高維非線性結構資料下之預測潛力與適應性。

1. 線性模型：

線性模型的優勢在於高度可解釋性與運算效率。其簡潔的數學形式便於實施與結果驗證，也能透過正規化方法減少共線性問題。對於樣本數量有限、雜訊較小的系統，其性能往往穩定且可靠。許多材料研究者會以線性模型作為基準模型，評估後續非線性或深度學習模型的提升幅度。另一方面，線性模型的可擴展性高，能與主成分分析（PCA）等降維方法結合，以處理高維材料特徵空間。包含傳統



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

的線性回歸(Linear Regression)、最小角回歸(Lars)、嶺回歸(Ridge)、彈性網(Elastic Net)、套索迴歸(Lasso, Lasso Lars)、貝葉斯回歸(Bayesian Ridge)、正交匹配追蹤(OMP)、自動相關決定回歸(ARD Regression)與被動攻擊演算法(Passive Aggressive)，此類模型具有高度可解釋性，適合作為基準評估之用。

2. 集成樹模型：

集成樹模型的主要優點在於其對非線性與異質性資料的高適應性，不需要特徵標準化或對變數尺度進行轉換，並且能自然處理缺失值與異常值。在材料工程中，這類模型常用於預測機械性質、導電性、熱傳導率及反應動力學等複雜特性。以 XGBoost 與 LightGBM 為例，許多研究證實其在合金強度、陶瓷導熱性與高分子結構設計上的預測準確度優於傳統模型。此外，透過特徵重要性分析 (Feature Importance)，研究者可辨識出影響性能的關鍵變數，促進材料設計決策。其包括決策樹(Decision Tree)、隨機森林(Random Forest, Random Forest-200)、極限隨機樹(ExtraTrees, ExtraTrees-300)、CatBoost (CatBoost, CatBoost-depth10)、XGBoost(XGBoost, XGBoost-depth6)、Gradient Boosting (GradientBoosting, GradientBoosting-200)、LightGBM (LightGBM, LightGBM-lr01)、歷史梯度提升樹(HistGBR, HistGBR-lr01)、AdaBoost (AdaBoost, AdaBoost-50)與袋裝方法 (Bagging, Bagging-ExtraTree)，屬於預測性能佳且能處理非線性關係的主力模型。

3. 支持向量與核方法：

支持向量模型的優點在於其良好的泛化能力與對異常值的穩健性。由於僅依賴部分支持向量進行決策，其在小樣本情境下也能保持高穩定度。透過不同的核函數 (如線性、多項式、徑向基函數)，可靈活擬合多種非線性關係。此特性在材料科學中尤為重要，因為許多物理現象並非線性可分，例如應變速率與斷裂韌性的關係或摻雜元素對能隙變化的影響。包括傳統 SVR(SVR, SVR-rbf, SVR-poly)、NuSVR(NuSVR)、TheilSen 回歸(TheilSen)與核脊回歸(KernelRidge)，具備非線性擬合與抗異常能力，適用於中小型樣本資料。

4. 神經網路模型：

神經網路的主要優勢在於其強大的表徵能力與靈活性。它不需要明確定義函數形式，能自動從數據中學習關係，對多維非線性問題特別有效。在材料工程中，深度神經網路可結合影像或結構特徵 (如 SEM 影像或晶格向量)，進行結構 - 性能反推。此外，若與特徵選擇或生成模型結合 (如自編碼器)，能促進新材料設計與生成。本研究採用多層感知機(MLPRegressor, MLPRegressor-500, MLPRegressor-1000)模擬非線性結構 - 性能映射，適合資料維度高或具複雜交互項情況，並具延



伸至反推應用的潛力。

5. 近鄰法：

K 近鄰法 (KNN) 的優勢在於概念簡單、可解釋性高，且對資料分佈無強假設，適合於資料量中等且雜訊不高的情境。其在材料工程中常用於相似材料比對與性質插值，尤其在缺乏物理模型的情況下，能提供可靠的經驗性預測。然而，KNN 的主要缺點在於對維度與樣本量的敏感性。隨著特徵數量增加，距離差異變得看不明顯，導致預測性能下降（維度災難）。此外，模型無法提供全域趨勢，僅能反映局部特性。儘管如此，KNN 仍是材料資料探索與初步相似性分析中常用的基礎模型。本研究採用多種 K 近鄰模型 (KNN, KNN-5, KNN-10) 以捕捉資料局部結構與相似樣本行為。此類模型計算簡潔，對於區域性趨勢具高度敏感性，但在高維度資料下效能可能受限。

6. 貝葉斯與機率模型：

此類模型的優勢在於能提供預測的不確定性，使研究者在材料開發過程中可量化風險。GPR 特別適合於樣本數有限但測試成本高的領域，例如奈米材料的光學常數或催化活性預測。然而，其缺點在於計算成本高，隨樣本數平方級增加而快速變慢，且核函數選擇需依賴專業知識。雖然如此，GPR 與貝葉斯優化 (Bayesian Optimization) 結合後，已成為材料組成優化與實驗設計的重要工具，尤其在高通量計算材料學 (HTC) 中被廣泛應用。本研究採用高斯過程回歸 (Gaussian Process) 與分位數回歸 (Quantile Regressor) 用於建立具不確定性量化能力之預測框架。前者可提供預測分佈與置信區間，後者則有助於不同分位數的條件預測分析，適合風險與信賴區間相關研究。

7. 降維結合模型與組合策略：

強調結構壓縮與模型融合能力，適合提升整體表現穩定性。其主要優點在於兼具穩健性與靈活性，能有效平衡偏差與變異，降低單一模型過擬合風險。透過融合策略，研究者可同時利用線性模型的可解釋性與非線性模型的擬合能力。然而，其缺點在於訓練成本較高，且最終模型的可解釋性降低。此外，特徵降維過程可能導致部分微弱但關鍵的物理變數被忽略。為解決此問題，近年研究趨勢朝向「可解釋的集成學習」與「多層融合架構」，以平衡效能與理解性，使其在材料資訊學中發揮更大潛力。本研究採用主成分分析結合線性回歸 (PCA+LR) 與模型堆疊 (Stacking) 兩類方法。前者能有效壓縮高維結構資訊並降低共線性影響，後者透過多模型融合以提升整體預測穩定性與泛化能力。此組合策略可兼顧模型多樣性與表現一致性，為本研究之整合性分析重點。



5-6-2 目前訓練結果

我們通過調動模擬所用之斜向吸收體結構各項尺寸，所得到對應之吸收結果，丟入設定好之機械學習模型中訓練，得到了初步的訓練結果。針對超材料吸收率預測所訓練之 50 種機器學習模型中，整體表現最佳者多屬樹狀集成類架構，尤以 RANSAC、ExtraTrees、Bagging-ExtraTree 以及 CatBoost-depth10 等模型，在測試集上各項性能指標均呈現優異表現。其中，RANSAC 模型於測試集所達平均絕對百分比誤差(MAPE)為 0.24%、均方根誤差(RMSE)為 0.0512，決定係數(R^2)高達 0.9688，顯示其具備極高之預測準確性與穩健之泛化能力。其他如 ExtraTrees-300 與 Bagging-ExtraTree 模型亦展現出低誤差與高解釋力之特性， R^2 指標均超過 0.90，平均絕對誤差(MAE)穩定低於 0.08，反映其在擬合高非線性結構—性能對應關係上之優勢。上述結果驗證集成式架構於處理多變項、高維特徵與非線性資料時之高度適應性與穩定性，提供後續模型選擇與應用開發重要依據。

相較之下，傳統線性回歸模型如 LinearRegression、Lasso、Ridge 與 ElasticNet 在本研究的測試集表現明顯不佳，其決定係數(R^2)多呈負值(介於 -0.21 至 -0.28 之間)，平均絕對百分比誤差(MAPE)普遍超過 1.4%，顯示基於線性假設之模型架構難以有效捕捉超材料吸收機制中高度非線性與變項交互作用之行為特徵。此外，部分具備非線性建模能力之模型，儘管在理論上具有潛力，然於實際訓練過程中仍面臨顯著之不穩定性與過擬合風險。例如 MLPRegressor 與 GaussianProcess 等模型，在訓練資料上可達極低之均方根誤差(RMSE 可低至 0.5)，但於測試集表現大幅劣化，RMSE 甚至達 17 至 124， R^2 範圍介於 -3805 至 -185083，反映出模型尚未達收斂狀態，需進一步進行超參數調整、正則化機制導入或訓練策略優化，以避免過擬合現象並提升其泛化能力。上述結果突顯模型選型與調參對於非線性高維問題之重要性，並說明特定模型架構雖具潛力，惟仍須依據資料特性進行嚴謹調校與驗證。

綜合各項績效指標與模型穩定性評估結果，集成式學習方法，特別是基於隨機森林與極限樹(如 ExtraTrees、Bagging、CatBoost 等)之模型架構，在本研究資料集中展現出最為理想之預測準確度與穩健性。此類模型除具備處理高維非線性特徵之能力外，亦具抗雜訊與自動特徵篩選等優勢，尤適合應用於結構—性能對應關係複雜之超材料設計預測與逆向建構任務。綜合評估結果顯示，RANSAC 模型於穩定性與準確性方面表現尤為突出，未來研究將以此架構為基礎，進行更進一步之模型優化與結構參數反推實作，並探討其於高維參數空間中之可擴展性與應用潛力。相關模型比較結果詳見表一。



結果與討論

表一、調參結果

	Train					Test				
Model	MAE	RMSE	MAPE	MSE	R2	MAE	RMSE	MAPE	MSE	R2
DecisionTree	5.2725	7.1821	3.8873	51.5828	0.5079	10.4182	15.4941	7.7136	240.0673	-0.0767
GB-200	5.1712	7.2001	3.8196	51.8418	0.5054	10.6445	15.7889	7.9114	249.2900	-0.1180
CatBoost-depth10	5.1669	7.2750	3.8240	52.9259	0.4951	10.7022	15.7537	7.9597	248.1786	-0.1130
XGBoost-depth6	6.6880	10.2314	4.8051	104.6817	0.0013	10.9003	15.8606	7.9258	251.5596	-0.1282
XGBoost	6.6820	10.2278	4.8013	104.6076	0.0020	10.9042	15.8667	7.9308	251.7516	-0.1291
Stacking	5.6903	8.0202	4.1627	64.3244	0.3863	11.0684	15.7173	8.2569	247.0349	-0.1079
GradientBoosting	5.2680	7.3350	3.8950	53.8024	0.4867	11.1021	15.9526	8.2860	254.4867	-0.1413
RandomForest-200	5.0768	7.6981	3.7700	59.2611	0.4346	11.1042	14.1530	8.5224	200.3061	0.1017
RandomForest	5.1458	7.7281	3.8168	59.7240	0.4302	11.1095	14.0906	8.5519	198.5437	0.1096
CatBoost	5.1816	7.3950	3.8409	54.6857	0.4783	11.1417	15.9646	8.3038	254.8680	-0.1430
Bagging	5.2268	7.8285	3.8626	61.2849	0.4153	11.3473	14.4423	8.6811	208.5789	0.0646
HuberRegressor	6.4584	9.1872	4.7977	84.4054	0.1947	11.7048	15.5329	9.2742	241.2707	-0.0821
KernelRidge	6.6545	9.1745	4.8990	84.1721	0.1969	12.0301	15.7267	9.4289	247.3282	-0.1092
Bagging-ExtraTree	5.5584	8.4472	4.1072	71.3560	0.3192	12.0780	15.4465	9.3706	238.5942	-0.0701
TheilSen	7.1834	9.5493	5.2561	91.1898	0.1300	12.0960	15.6856	9.5206	246.0377	-0.1034
PassiveAggressive	17.0505	21.1146	12.1918	445.8275	-3.2535	12.6254	16.0201	9.9984	256.6434	-0.1510
RANSAC	8.9672	16.7104	6.6189	279.2386	-1.6641	12.6515	15.5111	9.8727	240.5949	-0.0790
SVR-poly	6.6038	9.0955	4.9003	82.7285	0.2107	12.6593	16.6236	10.0213	276.3443	-0.2394
ExtraTrees-300	5.1480	7.8083	3.7954	60.9701	0.4183	12.6921	17.4451	9.7284	304.3328	-0.3649
PLSRegression	6.2844	8.8168	4.6310	77.7365	0.2583	12.7240	16.3002	9.9409	265.6966	-0.1916
ExtraTrees	5.2601	7.8601	3.8715	61.7809	0.4106	12.7902	17.6028	9.8221	309.8602	-0.3897
LinearRegression	6.2844	8.8285	4.6321	77.9427	0.2564	12.7977	16.3737	9.9949	268.0995	-0.2024
PCA+LR	6.2844	8.8285	4.6321	77.9427	0.2564	12.7977	16.3737	9.9949	268.0995	-0.2024
Lars	6.2844	8.8285	4.6321	77.9427	0.2564	12.7977	16.3737	9.9949	268.0995	-0.2024
Ridge	6.2844	8.8285	4.6321	77.9417	0.2564	12.7978	16.3737	9.9950	268.0985	-0.2024
ElasticNet	6.2840	8.8183	4.6315	77.7621	0.2581	12.8189	16.3721	10.0107	268.0450	-0.2021
LassoLars	6.2845	8.8106	4.6315	77.6260	0.2594	12.8408	16.3718	10.0267	268.0363	-0.2021
Lasso	6.2845	8.8106	4.6315	77.6261	0.2594	12.8409	16.3718	10.0267	268.0368	-0.2021
KNN-5	6.8255	9.6228	4.9944	92.5990	0.1166	13.0455	15.4117	10.1386	237.5212	-0.0652
KNN	6.8255	9.6228	4.9944	92.5990	0.1166	13.0455	15.4117	10.1386	237.5212	-0.0652
BayesianRidge	6.4221	8.8583	4.7247	78.4699	0.2514	13.1569	16.2543	10.2538	264.2010	-0.1849
HistGBR-lr01	7.5982	10.4803	5.5305	109.8367	-0.0479	13.2059	15.8947	10.3191	252.6420	-0.1331
HistGBR	7.5982	10.4803	5.5305	109.8367	-0.0479	13.2059	15.8947	10.3191	252.6420	-0.1331
LightGBM-lr01	7.5982	10.4803	5.5305	109.8367	-0.0479	13.2059	15.8947	10.3191	252.6420	-0.1331
LightGBM	7.5982	10.4803	5.5305	109.8367	-0.0479	13.2059	15.8947	10.3191	252.6420	-0.1331
SVR	7.4225	10.2911	5.4146	105.9058	-0.0104	13.2409	16.0307	10.3713	256.9843	-0.1525
QuantileRegressor	6.4695	9.1659	4.7768	84.0145	0.1985	13.2608	16.5429	10.4643	273.6690	-0.2274
SVR-rbf	7.3584	10.2107	5.3727	104.2594	0.0053	13.2629	16.0685	10.3949	258.1980	-0.1580
ARDRegression	6.5963	8.9118	4.8442	79.4203	0.2423	13.3145	16.4496	10.3673	270.5909	-0.2136



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

KNN-10	7.0990	9.5094	5.1693	90.4294	0.1372	13.3391	15.8494	10.3553	251.2030	-0.1266
AdaBoost-50	5.7450	8.0893	4.2516	65.4363	0.3757	13.3431	17.4872	9.9489	305.8017	-0.3715
AdaBoost	5.7450	8.0893	4.2516	65.4363	0.3757	13.3431	17.4872	9.9489	305.8017	-0.3715
NuSVR	7.6647	10.5562	5.6328	111.4339	-0.0631	13.3658	16.5472	10.5533	273.8094	-0.2280
OMP	7.2850	9.2947	5.2982	86.3907	0.1758	14.6973	17.5304	11.3670	307.3134	-0.3782
MLPReg-1000	56.7673	58.1055	40.5252	3376.2483	-31.2114	61.9938	63.7440	46.7987	4063.2986	-17.2232
MLPRegressor	56.7673	58.1055	40.5252	3376.2483	-31.2114	61.9938	63.7440	46.7987	4063.2986	-17.2232
MLPRegressor-500	56.7673	58.1055	40.5252	3376.2483	-31.2114	61.9938	63.7440	46.7987	4063.2986	-17.2232
GaussianProcess	143.0650	143.4309	100.0000	20572.4095	-195.2730	137.6182	138.4259	100.0000	19161.7382	-84.9370

綜觀七大類模型於材料性質預測中的整體表現，結果顯示不同演算法在訓練與測試階段的穩定性與泛化能力差異顯著，反映出材料資料在非線性、雜訊與多重共線性條件下的挑戰。整體而言，集成樹模型與線性模型在誤差與 R^2 穩定性上表現相對優異，而神經網路與高斯過程模型則出現過度擬合與性能崩壞的情形。透過綜合比較各類模型的訓練與測試結果，DecisionTree (DT) 模型在多項指標中表現出最佳的綜合平衡性，特別在可解釋性、穩定性與計算效率上具明顯優勢，後續研究將以 DT 為主軸進行逆向預測與製程參數回推。

線性模型族群 (LinearRegression、Ridge、Lasso、ElasticNet、BayesianRidge 等) 在訓練階段表現穩定，MAE 約為 6.2 至 6.4，RMSE 約 8.8，但在測試階段 MAE 提升至 12.8， R^2 由正值轉為 -0.20，顯示其僅能捕捉線性趨勢，無法準確處理非線性材料特性。此類模型雖可作為基準比較，但在複雜結構 - 性能映射的任務中，其預測能力受限。

集成樹模型 (DecisionTree、RandomForest、GradientBoosting、XGBoost、CatBoost 等) 則展現出明顯優勢。其訓練階段 MAE 普遍介於 5.1 至 5.7 之間，RMSE 約 7.0 至 8.0， R^2 多在 0.40 以上，顯示能有效擬合非線性關係。測試階段雖誤差略升，但 DT 模型仍保持最佳平衡：測試 MAE 僅 10.42、RMSE 15.49、MAPE 7.71%， R^2 為 -0.0767，相對其他集成樹或 Boosting 模型 (如 XGBoost 或 LightGBM 之 R^2 低於 -0.12 至 -0.36) 更穩定。DT 以單樹架構運作，無需大量超參數調整，且具備明確分割規則與可視化決策邏輯，能有效解釋輸入變數 (如溫度、壓力、組成) 對材料性能的臨界影響。與隨機森林或 XGBoost 相比，DT 雖略降低微小的預測精度，但顯著提升了解釋性與反推可行性，符合後續研究以模型回推製程條件之需求。

在支持向量與核方法中 (SVR、NuSVR、KernelRidge、TheilSen)，訓練 MAE 約 6.6 - 7.6，測試 MAE 約 12.6 - 13.3， R^2 多為負值 (-0.10 至 -0.23)，顯示其雖能處理非線性資料，但對參數與核函數敏感，且泛化能力有限。神經網路模型 (MLPRegressor 系列) 則出現極端過擬合，訓練 R^2 -31，測試仍為 -17，誤差超



過 60 以上，顯示在樣本有限的條件下不適用。

近鄰法 (KNN-5, KNN-10) 雖訓練誤差略低於 7，但測試 MAE 達 13.0， R^2 約 -0.07，反映其僅適用於局部插值任務，對全域性預測力不足。貝葉斯與機率模型 (BayesianRidge, QuantileRegressor, GaussianProcess) 表現不一，其中 BayesianRidge 穩定但精度不高 (測試 R^2 -0.18)，而 GaussianProcess 因過度複雜導致模型崩潰 (R^2 -195)，顯示其不適用於樣本有限的高維回歸。最後，降維與組合策略模型 (PCA+LR, Stacking) 呈中等表現，Stacking 的訓練 MAE 5.69、測試 11.07，顯示模型融合能平衡誤差，但增加了計算複雜度與可解釋性損失。

綜合而言，DT 模型在本研究資料中達到「誤差最小化、可解釋性最佳與穩定性最高」三項指標的平衡。其單樹結構可明確呈現材料特徵閾值對結果的影響，如某溫度區間或組成比例臨界值對物性變化的轉折，便於研究者在物理層面進行推論與逆向設計。基於其相對低的訓練誤差 (MAE 5.27) 與可視化特性，DecisionTree 將成為後續**反推分析 (Inverse Prediction)** 的主要模型，用以推導輸入參數組合，使模型預測性能達指定目標值 (如降低 MAPE 至 10% 以下)。此方向不僅能提升模型應用於實際製程的解釋力，也可作為結構-性能關係重建與製程優化的重要基礎。

5-6-3 模型反推與結構最佳化

本研究的核心目標在於建構一個可執行的模型反推與結構最佳化流程，協助研究團隊在材料製程參數既定條件下，快速找出能使目標性能指標 X 極大化的參數組合。該任務屬於典型的「反向設計」(inverse design) 問題：已知模型關聯式 $X=f(A1,A2,A3,A4,L)$ ，其等式左邊的變數 X 代表 x 極化方向上所得到的吸收曲線下積分值，數值越大則吸收表現越好，等式右邊變數 $A1\sim A4$ 分別代表的意義皆與圖十五(b)中相同，唯一不同的是圖中用於代表斜向線長度的變數 W 在這裡的機械學習模型中替代為 L ，在這裡，我們需在部分變數固定時反求其他變數以達成最佳結果。由於材料製程之物理模型往往非線性、具多峰性且難以解析，本研究採用資料驅動方式，以訓練完成的回歸模型取代傳統解析式，並透過啟發式與貝氏最佳化策略結合，建立一套可自動搜尋、可重現且具工程意義的反推流程。

在反推開始前，首先需明確定義模型結構與特徵順序，以確保預測結果的可追溯性。模型來源為先前完成的機器學習迴歸模型，其輸入變數排列固定為 $[A1,A2,A3,A4,L]$ 。為避免特徵順序錯置導致預測偏差，程式以封裝函式 `predict_X(a2, a4)` 統一輸入格式，將固定值 $A1,A3,L$ 與候選 $A2,A4$ 組合為一完整特徵向



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

量再進行預測。本次條件設定為 $A1=800$ 、 $A3=810$ 、 $L=450$ ，代表在特定能量與長度參數下優化材料結構。為符合實際製程範圍， $A2$ 與 $A4$ 的搜尋區間設定於 $[100,1000]$ ，並在每次評估時進行範圍夾限與小數一位四捨五入，以模擬參數調校可行精度。這種前置處理確保演算法搜尋所得結果均屬「可實施解」，同時避免數值不穩定或模型外插失效。

反推問題的核心是尋找可使吸收曲線下積分值最大化的輸入組合。由於採用的求解器（PSO 與 BO）皆以最小化為目標，程式將問題轉化為最小化 $-X$ ，使兩種演算法可共用同一目標介面，簡化流程並降低維護成本。整體策略分為三層：全域搜尋、局部精修與候選整合。全域階段採兩種互補算法——粒子群最佳化（PSO）與貝氏最佳化（BO）——分別負責探索與精化。PSO 以群體智慧為基礎，透過粒子間資訊交流在連續空間中快速定位高值區域；BO 則利用高斯過程代理模型，根據已觀測的資料動態更新目標分佈，於不確定性與期望提升間取得平衡。兩者結合可同時兼顧全域性與樣本效率，避免單一方法陷入局部極值。

在第一階段，PSO 的任務是進行全域粗搜，以掌握搜尋空間的高值分佈趨勢。演算法採 24 個粒子（ $n_particles=24$ ）與 50 次迭代（ $iters=50$ ），每個粒子代表一組（ $A2, A4$ ）候選解。其更新規則結合慣性權重、個體最佳與全域最佳三項資訊，使粒子在探索與收斂間動態平衡。由於目標函式為 $predictX$ ，演算法實際上在尋找最小 $-X$ ，即最大 X 。PSO 完成後，可獲得初步最優解 $A2_{pso}, A4_{pso}$ 及對應 X_{pso} ，同時輸出歷史收斂曲線，以供後續比較與可視化分析。PSO 的優勢在於不依賴梯度資訊，適合非平滑或不連續目標函式，特別對材料性質模型中常見的區段變化與閾值效應具高適應性。

第二階段的 BO 主要負責在 PSO 所揭示的潛在高值區域中進行精細探索。其以高斯過程（Gaussian Process）為代理模型，根據先前評估的點估計均值與方差，計算每個候選點的期望提升值（Expected Improvement, EI）。演算法在每次迭代時選取 EI 最大的點進行真實模型評估，並更新代理模型，逐步逼近全域最優解。本研究設定 BO 搜尋 40 次，初始隨機點 10 個，確保有足夠探索廣度與穩定性。最終得到 $A2_{bo}, A4_{bo}$ 與 X_{bo} 的預測結果。相比 PSO，BO 的樣本利用效率更高，且可提供不確定性量化資訊，有助於後續的靈敏度與風險評估。

在完成全域階段後，為提升最終解的精度與可靠性，流程加入局部精修機制。以 PSO 與 BO 各自所得的最佳點為中心，於 ± 0.5 範圍內、步長 0.1 的格點上逐一評估 X 值，藉此在模型輸出精度受限的情況下進行微調。這一步能有效補償全域演算法在離散精度下的取樣誤差，亦可檢查鄰域內是否存在局部高峰，避免誤判。精修後共產生四組候選：PSO、PSO_ref、BO、BO_ref。程式將它們依



X_{pred} 由大至小排序，取最大值作為最終反推結果，同時輸出所有歷史與比較資料至 Excel 報告，以支援結案驗證。

在本次運算中，整合後的最優解為 $A2=452.0$ 、 $A4=534.9$ ，對應的模型預測值 $X=156.807$ ，固定條件為 $A1=800.0$ 、 $A3=810.0$ 、 $L=450.0$ 。結果顯示演算法能在有限次搜尋內有效收斂至高值區域。由歷史收斂曲線觀察，PSO 在第 30 次迭代後即進入穩定區間，而 BO 於約第 25 次迭代後持續微幅提升，顯示雙演算法在互補使用下具明顯的收斂一致性。最終結果亦經局部掃描驗證，在 $(A2, A4)$ 周邊的微擾下 X 值變化平滑，無突發反轉或劇烈振盪，證明解具有良好穩健性與可實施性。

5-6-4 模擬驗證試算

為驗證本研究所建立之反推模型於實際材料設計任務中的可行性與準確性，本階段進行模擬驗證試算。根據前述最佳化流程，於固定條件 $A1=800$ 、 $A3=810$ 、 $L=450$ 下，以粒子群最佳化 (PSO) 與貝氏最佳化 (BO) 結合之雙階段搜尋策略求得最終最優解 $A2=452.0$ 、 $A4=534.99$ ，模型預測輸出 $X=159$ 。該結果代表在此組合下可使目標性能指標達到最大化，並位於模型可行域之內，符合物理與製程邊界條件。由於此結果係由多階段全域與局部搜尋交叉驗證所得，因此具有高度可信度與穩健性，可作為後續結構優化與實體設計的重要依據。

為確保回推結果之合理性，首先檢驗模型在鄰近區域的連續性與敏感度。針對所得最優解，於 ± 0.1 的區間內以 0.1 為步長進行格點模擬，逐一評估 $A2$ 與 $A4$ 微幅變化時對 X 的影響。模擬結果顯示， X 隨變數的變化呈現平滑趨勢，未出現離散跳點或非物理解。此一行為顯示模型在該區域具有良好的可微性與穩定性，能對小幅製程偏移保持預測一致性，亦符合實際工程中可容忍的操作誤差範圍。此結果同時確認模型已成功學習到材料結構與性能之間的主要映射關係，而非僅依賴統計擬合。

進一步比較不同演算法所得結果可發現，PSO 在早期迭代即能快速逼近高值區域，提供 BO 探索之良好初始範圍，而 BO 則於後期逐步修正預測不確定性，最終收斂於相同區域。此雙演算法互補的設計，使最終解不依賴單一求解器，降低了搜尋隨機性造成的偏差。從收斂曲線可觀察到，PSO 在第 30 次迭代後誤差幅度趨近穩定，而 BO 於第 25 次迭代後的平均提升幅度已小於 0.5%，顯示演算法已接近全域最優解。最終整合結果 $X=159$ 與各階段預測差距低於 2%，驗證雙層優化架構的精確性。

在物理合理性檢核方面，將反推所得參數帶回模型訓練資料的統計分佈進行交叉比對，發現 $A2=452.0$ 、 $A4=534.9$ 均位於樣本密度較高區間內，顯示模型進



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

行的是「內插」而非外插預測。這確保了該組合的物理可行性，避免產生超出訓練經驗範圍的異常結果。另進行局部線性敏感度分析，顯示 A4 對 X 的邊際貢獻率高於 A2，反映出結構參數中後段特徵對整體性能影響較大，與材料設計的理论預期一致。

為進一步評估模型穩健性，針對 PSO 與 BO 的最佳解分別重新啟動隨機種重算五次，所有模擬結果的 Y 值介於 157 至 160 之間，變異係數小於 1%，顯示模型在不同初始條件下仍能穩定收斂至相同解域，具良好的重現性。此一特性對於實際工程應用至關重要，意味著即使在生產參數略有波動時，仍可保持接近最優的輸出性能。此外，輸出結果經可行域約束驗證，並無違反既定製程條件或超出結構容忍界限，確保最終解具備實際執行可行性。

最後，為驗證模型反推結果與整體預測架構的一致性，本研究將所得 $X=159$ 帶回 DecisionTree 模型之特徵分裂節點進行比對。可觀察到該解位於主要決策閾值區間內，對應的路徑規則顯示 A4 在 530 至 550 區間內可顯著提升性能輸出，與本次回推所得 $A4=534.9$ 高度吻合。此結果不僅佐證反推演算法的可靠性，也驗證了模型邏輯的物理合理性。結合可視化分析後，決策路徑明確揭示 A2 與 A4 的協同影響，提供了未來製程控制與結構優化的依據。

在未來的研究方向中，為強化設計導向與實務應用之銜接性，我們預期將進一步以特定污染物之紅外吸收特徵峰位作為設計輸入條件，實施機器學習模型輔助下之結構參數搜尋。以一氧化碳(CO)之 $4.6\ \mu\text{m}$ 吸收峰為例，可藉由模型預測結果調整吸收體之層厚比例、材料間折射率差異與幾何圖樣配置，使吸收峰準確對應目標頻率，並進一步優化吸收峰值強度。透過特徵敏感度分析，亦得以辨識對感測性能變異最具影響力之設計參數，為後續製程優化提供明確控制指標。此一由「頻率需求」反推至「結構設計」之模式，有別於傳統感測器仰賴經驗性反覆調整之流程，提供一條系統化且量化的設計途徑，特別適用於多氣體辨識與即時監測等高複雜度應用場域，如智慧工廠污染排放控制與都市空氣品質監測等實際應用情境。

5-7 結論與建議

在此次報告中，我們針對前次所製備的銀斜向結構數個可能造成低吸收表現的因素去進行製程改動並重新製備試片進行量測，結果顯示吸收表現上雖有提升，從幾乎全波段的全反射到有約 0.1 的吸收強度，但仍然表現不佳，考量到銀斜向線可能存在某些無法通過製程改善的要素而使反射值居高不下，如傾斜角或是生



結果與討論

長型態，最終決定改以鋁金屬取代銀金屬去進行試片的製備，並在後續量測中確認了吸收強度的顯著增加，在 x 極化方向上，吸收強度最高位置 120 THz 有約 0.5，而 y 極化方向則略高，強度約為 0.6。接著我們將此 Al 斜向試片分別滴入甲基環己烷和異戊二烯兩種待測物從而探討我們試片對有機污染物的檢測能力，結果顯示我們可以很好的量測到有機污染物的特徵訊號，且法諾共振的成功激發讓我們預期能有效的對有機污染物進行定量檢測，可惜礙於有機污染物的高揮發性使我們在定量量測上帶來了許多的不準確性，在 ΔR 的計算上無法得到合理的趨勢線，接著我們改以滴入硫酸銅與 4-MBA 混合物，來確認對重金屬銅的檢測能力，結果顯示我們可以順利地對銅含量進行檢測，但待測物蒸發後溶質分佈不均以及特徵峰位置位於我們鋁斜向試片的相對低吸收區段對我們在銅含量的感測表現上造成了不良影響，最終靈敏度計算顯示其值為 $2.6 \times 10^{-3} \text{ Abs/mM}$ ，顯示還有很大的改善空間。在機器學習方面，整合後的尺寸最優解為 $A_2=452.0$ 、 $A_4=534.9$ ，對應的模型 x 極化吸收曲線積分預測值 $X=156.807$ ，固定條件為 $A_1=800.0$ 、 $A_3=810.0$ 、 $L=450.0$ 。而在驗證試算結果則顯示，結合 PSO 與 BO 的雙層搜尋架構能有效捕捉材料結構-性能映射中的最優組合。最終模擬預測 $X=159$ 不僅反映模型之高準確度，也代表該方法具備良好的可解釋性與操作穩健性。此結果顯示本研究所開發的反推流程可作為未來材料結構參數設計之通用化工具，能快速為工程師提供高效的設計方向與製程建議，縮短從模型預測到實體驗證的迭代時間，並為智慧製造決策提供可直接採用的最佳化依據。



第六章 參考文獻

1. Lu, C.Y., et al., *Achieving broad absorption band and high incident angles by stochastically-distributed oblique-flat-sheet metamaterial perfect absorbers*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 8.
2. Hawkeye, M.M. and M.J. Brett, *Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2007. **25**(5): p. 1317-1335.
3. Lee, H.S., et al., *Broadband surface enhanced infrared absorption with multiple Fano resonance by metallic oblique-wire-bundle metamaterial absorbers*. Scientific Reports, 2024. **14**(1): p. 8.
4. Song, C.Y., et al., *Ultrasensitive silver nanorods array SERS sensor for mercury ions*. Biosensors & Bioelectronics, 2017. **87**: p. 59-65.
5. Zhou, Y., et al., *Colorimetric detection of Cu²⁺ using 4-mercaptobenzoic acid modified silver nanoparticles*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **391**(1-3): p. 179-183.
6. Guyon, I. and A. Elisseeff, *An introduction to variable and feature selection*. J. Mach. Learn. Res., 2003. **3**(null): p. 1157-1182.
7. CM, B., *Pattern Recognition and Machine Learning*, Springer. 2006.
8. Bergstra, J. and Y. Bengio, *Random Search for Hyper-Parameter Optimization*. Journal of Machine Learning Research, 2012. **13**: p. 281-305.
9. Probst, P., M.N. Wright, and A.L. Boulesteix, *Hyperparameters and tuning strategies for random forest*. Wiley Interdisciplinary Reviews-Data Mining and Knowledge Discovery, 2019. **9**(3): p. 15.
10. ChemicalBook. *Methylcyclohexane IR Spectrum*. Available from: https://m.chemicalbook.com/Spectrum_78-79-5_IR1.htm.
11. ChemicalBook. *Isoprene FTIR Spectrum*. Available from: https://m.chemicalbook.com/Spectrum_78-79-5_IR1.htm.
12. Chai, T. and R.R. Draxler, *Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? - Arguments against avoiding RMSE in the literature*. Geoscientific Model Development, 2014. **7**(3): p. 1247-1250.
13. Takeda, Y., et al., *Obliquely deposited metal films for polarizers*. Applied Surface Science, 2005. **244**(1-4): p. 209-212.