

# 淺談奈米鑑識

## Forensic Applications of Nanotechnology – A Brief Discussion

陳用佛

Yung-Fou Chen

奈米科技對現代科技發展已產生重大的影響，正如同 DNA 技術發展對於近 50 年生物科技的貢獻。許多奈米科技已經被廣泛應用於各種纖維 (發熱衣、抗污衣)、化妝品 (防曬乳、膠原蛋白)、書寫工具 (長效墨水) 以及各式高分子材料等。為了分析這些於刑案現場可見，但常規鑑識工具只能部分鑑定或無法鑑定的新式奈米物證，又或於傳統物證上難以取樣、僅能以破壞性方法分析的物證。分析樣品的奈米層級表面，可以讓我們更瞭解物證的全貌。目前國際上鑑識科學相關領域研究方向主要朝文書鑑定、纖維與毛髮、血跡、潛伏指紋等方向邁進。期待我們能對於證物之細部形貌與結構進行分析，並協助解決目前鑑識工具或方法所無法分析之證物。

Nanotechnology for the development of modern science and technology have a significant impact, just as DNA technology for the past 50 years, the contribution of biotechnology. Many nanotechnology has been widely used in a variety of fiber (fever clothes, stain clothes), cosmetics (sunscreen, collagen), writing instruments (long-lasting ink) as well as a variety of polymer materials. In order to analyze the crime scene in the visible, but only partially identified conventional forensic tools or can not identify the new nano material evidence, or difficult sampling on traditional evidence, only destructive to analyze physical evidence, this lab to AFM non-destructive method of research as the main front entry of the sample. AFM principle of operation of nanoscale atomic force measurement between the fine probe sample using the instrument of the distance between the probe and thus presumably with the surface of the structure drawn by computer graphics and the sample surface, And enables researchers to explore the surface morphology of various samples of fine-nanometer level, and to help establish a variety of repositories. Nano-level surface analysis of the sample, Allows us to better understand the evidence of the whole picture. Currently forensic and academic research related to AFM major international instruments towards identification, fiber and hair, blood and other direction. AFM has a considerable potential for analyzing the morphology and structure of all kinds of detailed evidence, the future could become a powerful tool to aid the work of forensic trace evidence, and therefore previously been Evidence of the potential for all kinds of unconventional filing scan, more emphasis is to identify instruments with paper and ink samples and trace evidence analysis for identification of potential research paper on the sample, the closer to the general practice of traditional forensic analysis, and assist in resolving the current forensic tools or methods can not analyze the object.

## 一、前言

「鑑識科學」一詞可謂是廣為人知之中文譯名，其英文原文為「forensic science」，美國鑑識學者 Richard Saferstein 則將其簡單定義為「the application of science to law」。因此所謂的鑑識科學應可認為應用自然科學的知識與方法，對於證物予以鑑定、個化、評估，用以重建犯罪現場，提供偵查方向及法院判定刑期參考依據的學問。遂有鑑識考古學、鑑識人類學、鑑識植物學等，而奈米鑑識即運用奈米科技的知識及技術於鑑識科學上<sup>(1)</sup>。

## 二、奈米科技之介紹

談到奈米鑑識，我們必須了解何謂「奈米科技」，英文原文為「Nanotechnology」，查「Nano」一詞源自於希臘文的「dwarf」，原意是指「侏儒」，在此代表的是「Nanometer」（譯為奈米），奈米為  $10^{-9}$  公尺即十億分之一公尺的長度，一奈米長度 (1 nm) 大約是十個氫原子排列在一起的長度<sup>(2)</sup>。一般提及奈米科技的起源普遍認為源自西元 1959 年 12 月 29 日理查·費曼博士 (Dr. Richard Feynman) 於美國物理學會 (American Physical Society) 的年會中發表的「底下的空間還大的很 (There's Plenty of Room at the Bottom)」演講<sup>(3)</sup>，該演講史無前例地提出幾個有關奈米科技的概念，預言了奈米科技的發展。其中內容重點包括：只要我們能夠把電子顯微鏡用的放大功能反向使用來書寫微小字，就能將全套 24 冊的大英百科全書寫在直徑 1/16 英吋的大頭針針頭上，並以電子顯微鏡閱讀這些文字、製造解析度更高的電子顯微鏡、美妙生物系統中存在的奈米現象、微小電腦的製造、微小世界下的原子受到表面張力以及凡得瓦爾力 (van der Waals' force) 的影響遠大於重力等。

美國國家科學委員會國家奈米啟動計畫 (National Nanotechnology Initiative) 定義奈米科技為：the understanding and control of matter at dimensions of roughly 1 to 100 nanometers, where unique phenomena enable novel application，即奈米科技是瞭解及控制物質在 1 到 100 奈米下可用作新

穎應用的獨特現象之科學。物體奈米化後，其物理及化學特性產生巨大地變化，金元素即是著名的例子，在一般狀況下 (如金箔)，金的熔點為 1064 °C，但當金達到直徑 1.5 至 2 奈米之間，熔點降至約 300 °C，顏色亦不再是大家所熟知的閃亮金黃色，取而代之的是依大小不同呈粉紅到紫色。其他例子如不透明的銅元素在奈米等級下變透明、惰性的白金變成良好的催化劑、絕緣體的矽變為導體等，這些特殊的現象對於科技的發展皆帶來不可磨滅的影響。另外，近年來奈米材料，如奈米顆粒<sup>(3-10)</sup>、量子點 (quantum dot)<sup>(11-16)</sup>、奈米碳管 (carbon nanotubes)<sup>(8, 15, 17)</sup>、奈米自組裝肽管 (self-assembled peptide nanotubes)<sup>(18-22)</sup> 等，應用於醫學<sup>(23-26)</sup>、催化劑<sup>(5, 27)</sup>、環境科學<sup>(15)</sup>、通訊科學<sup>(28-30)</sup>、量子電腦<sup>(31,32)</sup> 及一般日常生活用品上亦廣為人知<sup>(33,34)</sup>。

## 三、原子力顯微鏡在奈米鑑識上之運用

既然奈米科技係控制及應用物質在奈米等級下之特有性質，具有良好偵測或分析奈米等級材料能力之儀器便不可或缺，常見儀器有電子顯微鏡 (electron microscope, EM)、掃描探針顯微鏡 (scanning probe microscope, SPM) 等幾大類，而 Binnig 等人於 1986 年所發明的原子力顯微鏡 (AFM)<sup>(35)</sup> 即屬於掃描探針顯微鏡 (scanning probe microscope, SPM) 之一。

掃描探針顯微鏡使用一種探針 (probe) 來掃描樣品的表面，經由偵測探針與樣品表面之間如凡得瓦爾力、穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等特有的交互作用力，來形成具有原子層級解析度的影像。AFM 之探針一般由成份為 Si 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微懸臂系統 (microcantilever) 及系統上的針尖 (tip) 所組成。針尖尖端直徑約 20–100 奈米。其工作原理係藉由樣品以及針尖表面原子間的作用力，使微懸臂產生微細位移，然後使用一個具有互相垂直的三軸位移 ( $x, y, z$  軸) 的壓電陶瓷掃描器 (piezoelectric scanner)，當電壓施加於  $x$  及  $y$  軸時，可使針尖在樣品表面做左右前後掃描。而同時施加電壓於  $z$



圖 1. 原子力顯微鏡。

軸，可觀察因針尖與樣品間之交互作用而產生的垂直微細位移及迴饋電路並藉由電壓控制針尖與樣品的距離能在掃描中維持固定。只要記錄掃描面上每點的垂直微細位移，便能得到樣品表面之影像。前述位移的偵測以及記錄是由照射在微懸臂系統上的雷射光束，經由反射至四象限光電二極體，在將訊號處理後產生三度空間的樣品表面結構型態。AFM 微懸臂系統之操作模式可分為接觸式 (contact)、非接觸式 (non-contact) 及間歇接觸式 (或稱為輕敲式，intermittent contact or tapping) 三種<sup>(2)</sup>。

### 1. 運用於評估血跡遺留時間

這是原子力顯微鏡運用在鑑識科學上研究最多的領域，係由中國廣州暨南大學化學系及美國伊利諾大學芝加哥分校微生物暨免疫學系的研究團隊，分別運用原子力顯微鏡進行紅血球表面型態、彈性及黏性研究。

最早係由廣州暨南大學化學系研究團隊為替鑑識工作提供評估死亡時間的解決方法，以輕拍式 (tapping mode) 原子力顯微鏡，在大氣環境中針對雲母片上未經固定處理的紅血球表面進行分析

(36)。該團隊發現紅血球表面型態隨時間改變產生變化，在半天內樣品產生裂痕及細胞萎縮，二天半後萎縮的樣品產生小突起，而這些小突起隨紅血球暴露在空氣中的時間而增多，因此該團隊認為紅血球表面型態變化可以作為血跡遺留時間判定指標，並推論該小突起產生有幾個原因：細胞質內血紅素在細胞產生裂痕時流出、細胞萎縮時細胞膜上蛋白質 (band 3 蛋白質、血型糖蛋白 A 或細胞骨架) 等。

伊利諾大學芝加哥分校研究團隊同樣為替鑑識工作提供評估血跡遺留時間的方法，針對環境條件在室溫 20 °C、溼度 30% 下，玻璃載波片上的紅血球表面型態隨時間改變產生之變化進行研究<sup>(37)</sup>。惟這次研究不同於廣州暨南大學的研究，在時間分別 1.5 小時、1 週、2 週及 4 週下未發現紅血球表面型態隨時間明顯產生變化，推論可能原因係廣州暨南大學團隊以 EDTA 及緩衝液對於紅血球進行前處理，而本次研究未針對紅血球做任何的前處理及化學修飾，因此未獲得表面型態隨時間改變產生變化之結論。但是伊利諾大學研究團隊在本次研究中指出，雖然紅血球表面型態隨時間沒有明顯變化，但是在研究的三個時間階段 (1.5 hr、30 hr 以及 31 days) 中，觀察到紅血球彈性明顯隨時間產生改變，因此該團隊認為紅血球彈性變化可以作為血跡遺留時間判定指標，但仍然有許多限制需待進一步的研究闡明。

隨後廣州暨南大學團隊在評估血跡遺留時間的研究中，為模擬刑案現場，分別將玻璃及雲母片上的紅血球，在控制的室溫環境 (溫度：25 °C、濕度：76%)、非控制的戶外環境 (溫度：21.2–33.7 °C、濕度：38.4–87.3%) 及控制的低溫環境 (溫度：4 °C、濕度：62%) 下進行表面型態及紅血球黏性觀察<sup>(38)</sup>。經由該團隊研究發現，雲母片上的紅血球呈現典型的雙凹圓盤狀，而玻璃上的紅血球則有一半呈現平坦狀態，但紅血球黏性未發現明顯的差異，因此推論不同基質對於紅血球型態會產生影響但對於紅血球黏性則沒有影響；在控制的室溫環境下紅血球表面型態隨時間未觀察到明顯變化，這可能是因為控制的溫度及溼度條件有助於細胞表面型態維持，但是紅血球黏性發現明顯隨時間產生

改變；在非控制的戶外環境下，紅血球表面型態及紅血球黏性皆發現明顯隨時間產生改變；在控制的低溫環境下，玻璃上的紅血球在 4 天的暴露下皆發現崩潰，無論是表面型態或是黏性皆指出 4 天在這個實驗條件下是個關鍵的時間點；在這次研究下指出紅血球表面型態及黏性的改變，是受到基質形式、時間以及環境條件影響，這可能提供我們運用這項技術在刑案偵查上評估血跡遺留時間，但還必須建立更多的實驗數據才能落實使用。

## 2. 運用於潛伏指紋

2006 年 2 月份過世的 Dr. Roland Menzel 是採用螢光硫化鎘 (CdS) 半導體奈米晶體與二辛基硫琥珀酸 (dioctyl sulfosuccinate) 合用來強化潛伏指紋顯現研究的先驅。這些以螢光奈米顆粒來強化潛伏指紋的方法可應用於已經過氰丙烯酸酯法 (cyanoacrylate ester) 處理的物體上以及在不經過煙燻處理步驟，直接用於導電膠帶上<sup>(2)</sup>。

然而，環境裡殘留的潛伏指紋易隨著時間、溫度、鹽度及溼度等週遭環境的變化而被破壞。在 2009 年，英國學者除了成功地運用原子力顯微鏡觀察殘留在黃銅材質上的指紋殘跡之外，並發現即使在溫度曾升高至 300 °C 之後，黃銅上的潛伏指紋仍能予以識別。英國學者認為這現象為指紋上沾附的鹽類以及沉積物與黃銅之間的理化作用所致。

## 3. 運用於評估物質表面型態對指紋增顯之影響

這研究不同於上述研究，主要非運用原子力顯微鏡進行鑑定，而是運用其觀察現行鑑識科學技術的一些限制及影響成因，係由英國的 B.J.Jones 研究團隊針對不同材質之表面形態對於氧化鐵懸浮粉末指紋增顯法影響研究。該研究以 formica、PE 及 uPVC 三種塑膠材質做為標的物進行指紋增顯，以 Ra、Rmax、skewness、kurtosis 等參數計算出表示表面的粗糙程度，以及其影響指紋增顯的情形。

## 4. 運用於檢視纖維

該研究係由英國的研究團隊針對 2 種天然纖維 (棉、羊毛) 及 1 種再生纖維 (viscose)，研究其

暴露在不同的環境下及暴露時間長短對纖維表面型態之影響。該研究將上述 3 種纖維暴露在 2 種不同的土壤 (城鎮及河畔) 及 2 種不同的水質 (池塘及海水) 下 0 週、2 週、4 週及 6 週，針對其表面型態分別以 (1) 平均最大脊高 (average maximum peak heights, Hpm)、(2) 平均最大高度 (average maximum heights, Hz)、(3) 平均最大谷深 (average maximum valley depths, Hvm)、(4) 脊谷間距離 (peak-to-valley distances, Rz)、(5) 固定平均平方崎嶇度 (root mean square roughnesses, Rrms) 等參數變化予以量化其改變情形。首先針對 4 種環境在不同時間點的 pH 值進行量測，發現 pH 值的改變在 ± 0.5 之間，因此該研究團隊認為造成纖維表面結構改變的原因不來自於 pH 值的變化。隨後針對 3 種纖維在不同環境下表面型態參數改變的結果予以分析，發現棉的 Hz 值在不同時間點大小依序均為城鎮土壤 > 池塘水 > 河畔土壤 > 海水；而其粗糙程度則完全反之為海水 > 河畔土壤 > 池塘水 > 城鎮土壤；而再生纖維的 Hz 值在不同時間點大小依序均為池塘水 > 河畔土壤 > 城鎮土壤 > 海水；而其粗糙程度則完全反之為海水 > 城鎮土壤 > 河畔土壤 > 池塘水；同樣的，羊毛的 Hz 值在不同時間點大小依序均為池塘水 > 海水 > 河畔土壤 > 城鎮土壤；而其粗糙程度則完全反之為城鎮土壤 > 河畔土壤 > 池塘水 > 海水，而且隨者暴露時間越長，所有參數數值越高。因此該研究指出藉由原子力顯微鏡以參數量化纖維表面變化情形，成功評估纖維在不同環境下暴露的長短與表面型態的關係。但該次研究每種纖維只使用 1 種形式 (植物纖維、動物纖維及再生纖維各 1 種)，還有很多研究空間。且該次研究主要運用原子力顯微鏡 2D 高度及 3D 影像的功能，尚可以運用其力譜 (force spectroscopy) 功能量測纖維表面的彈性及黏性，說不定可以為纖維鑑定提供更有力的方法。

## 5. 運用於人類頭髮分析

有部分研究使用原子力顯微鏡針對人類頭髮進行分析<sup>(36, 39)</sup>，其中與鑑識科學較為相關的，是對於頭髮角質層之階層高度 (cuticle step height) 相關位置及高度進行統計學分析，判斷不同頭髮間的相

似度，除了與鑑識科學有關外，該研究成果亦適用於頭髮相關的化妝品配方及疾病的初步診斷。

## 6. 運用於文書鑑定

這是原子力顯微鏡在鑑識科學上最早的運用，係由瑞士的 Khanmy-Vital 團隊所進行的研究。以往判別文件中交錯筆畫之先後筆序多以光學顯微鏡 (OM) 及掃描式電子顯微鏡 (SEM)。以光學顯微鏡的放大功能搭配不同的照明方法為該鑑定的首選。然而所有筆序鑑定案件並非如此可以解決，受限於光源與物體的影響、低解析度、景深以及低放大倍率等，必要時需運用掃描式電子顯微鏡予以協助，結合此二項科技對於絕大部分的筆序鑑定提供強大的鑑定能力。然而掃描式電子顯微鏡係破壞性鑑定方法 (塗佈導電材料、真空操作環境、裁切樣品等)，必須在非破壞性方法用盡後方可使用。而原子力顯微鏡具有良好的 3D 表面結構掃描能力、不需在真空條件下操作…等特性，在該研究顯示，原子力顯微鏡在這類證物的分析能力不亞於掃描式電子顯微鏡，基於其非破壞性，具有取代掃描式電子顯微鏡成為新一代筆序鑑定的潛力。

## 7. 運用於各式紙張樣品之形態量化研究

由於紙張的泛用性，各式紙製品廣泛應用於日常生活中而與我們息息相關，並且各種不同性質的紙製品本身就做為具鑑別價值的現場證物存在著，而且紙張的兩大特性：易於分解拆分及老化更提升了其作為證物進行微物分析及表面形態鑑定的價值。而於藝術品鑑識領域上，紙張更是多數藝術品所使用之載體或外包裝，對於可能的高價藝術品贓物或海關查扣品，對其則無法進行常規的破壞性鑑識方法斷定其真偽或價值。是故如能使用 AFM 對各式紙張纖維本身作性質及來源的分析的話，則提供未來可能的案件證物鑑定及解決方法<sup>(40)</sup>。

本實驗室曾針對多功能文件紙、藝術用手工紙、新聞紙等三種性質不同之紙張樣品進行 AFM 表面形態觀察進行分析發現除了進行樣品的溯源外，AFM 的微觀型態掃描例如分析可能的量化分析數據，其中包含表面形態統計、纖維直徑測量以及硬度分析，是否能夠有找出樣品個化特徵的能

力。根據 AFM 掃描結果計算而出的表面形態量化數據不如預期的能依據纖維種類作出理想的分類結果，推斷主因還是在於手工與機器造紙於製漿、去除雜質、壓制等工法的差異，造成手工紙張表面分布不如機器造紙的均勻，是故掃描結果未能忠實呈現不同植物纖維種類構成所造成的形態差異，並且於製造過程中添加的填充物影響也須一併考慮。

另在進行老化樣品實驗時發現由 105 度人工加熱三天後的樣品與未經處理的樣品比較，其表面形態有著明顯的變化，包含表面纖維明顯被降解、探針掃描圖像上下的 Z 值 (代表樣品表面高低差減小)、表面積變化由 8.46% 減少為 3.15%；此外 Rq、Ra、Rmax 三值也一同跟著減少，各數據減少幅度約為 30% 左右。然而於加熱六天的樣品，各項數值卻突然增加，甚至超過原本未加熱處理的樣品與加熱 17 天的樣品。由於填充物於加熱老化過程中的消滅使得表面形態量化數據本身無法作為單一判斷紙張老化程度差異的標準。

## 8. 運用於墨水微量物證粒徑鑑定

近年來因奈米科技的進步，許多國際廠牌的各式墨水，包含印表機、原子筆、染劑等，皆可以將原材料顏料顆粒利用相關技術研磨成奈米等級的墨水顆粒 (約 200 nm 以下)，其優點包含滲透率高、快乾、不易褪色等。因此利用 AFM 則可以便利的探測以上所述墨水顏料顆粒於待測樣品表面的形態與特徵，並進一步發展該方法於鑑識科學上的應用價值；包含文書物證原材料判斷、可能的墨水顆粒轉移、兩物品間相似性比對等等。實驗部份分別針對 5 種印刷用奈米墨水以及 3 種原子筆墨水測量其上顏料顆粒分佈型態及其粒徑大小。為求實驗精確性以及考慮奈米顏料於乾燥後缺乏分散劑而易於聚集的特性，將以  $2 \times 2 \mu\text{m}$  解析度範圍所測量到之最小粒徑做為標準進行平均計算。

### (1) 印刷用奈米墨水

五種不同型號之紅色奈米墨水用於此次實驗，詳細型號表格如表一所示。其中樣品 2 及樣品 4、樣品 3 及樣品 5，分別屬於同種原材料所製造，差別僅在於生產產線以及包裝大小不同。

表 1. 印刷用紅色奈米墨水型號資料。

sample	pigment C.I.N.O	solvent type	pigment content (%)	viscosity (cps)	D50 aprtical size (nm)
1. Red nano ink NW-NEA09	V-19	DI water	15	4.18	132
2. Red nano ink MN-M201A13 (大包裝)	M-122	ISODA	10	6.51	154.5
3. Red nano ink NS-MEA29 (大包裝)	ester	EBA	20	22.6	118.7
4. Red nano ink MN-M201A13 (小包裝)	M-122	ISODA	10	6.51	154.5
5. Red nano ink NS-MEA29 (小包裝)	ester	EBA	20	22.6	118.7

實驗用奈米墨水經專用分散劑處理後，平均塗抹於乾淨玻片上，待一星期墨水乾燥後，直接使用 AFM 進行測量，測量解析度範圍分作  $20 \times 20 \mu\text{m}$ 、 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 、 $2 \times 2 \mu\text{m}$  循序進行，並利用測量軟體內附測距程式測量顏料顆粒粒徑。

印刷用奈米墨水，AFM 掃描五種奈米墨水後，其圖像如圖 2 所示。

由圖  $20 \times 20 \mu\text{m}$  大範圍掃描圖像可見到因塗抹方式的不同，所造成的墨水分布不均，以及分散劑乾燥後的顏料顆粒聚集現象，因此雖然所有樣品於  $2 \times 2 \mu\text{m}$  於小範圍解析度之間的散佈及凝結方式看不出明顯差異，不過同樣原料製成的樣品 3 及 5 於顏料顆粒間有著較明顯的孔洞間隙。另外於  $2 \times 2 \mu\text{m}$  解析度下，各樣品的單顆顆粒外觀差異則無明顯區分，目測顆粒大小也相差無幾，顆粒間的聚集也一定程度的影響判斷。是故我們直接利用 AFM 軟體作十重複的直接測量該圖最小完整粒徑

大小並計算其平均值，方法如下圖 3 所示。

使用操作軟體對形狀完整、趨近於平躺之顏料顆粒進行量測，其結果如表 2 所示。由該表可以見到樣品 1、2、4 號的粒徑測量結果接近，其長寬均分別大於 160 與 200 nm；而 3、5 號的粒徑測量結果接近，長寬均為  $70 \times 100 \text{ nm}$  左右，並且與 1、2、4 號的粒徑長寬比有著明顯差異。因此儘管同樣顏料組成之 2、4 號樣品與不同顏料成分的 1 號樣品差異不大，然而另外一組相同顏料成分的 3、5 號樣品彼此間的差異極小，並且與前述一組的樣品長寬差距均為 100 nm 以上，足以將此兩組不同顏料組成之樣品區分開來。

## (2) 原子筆墨水

共三種原子筆墨水用於此次實驗，包含：pen1 - Misubishi uniball、pen2 - Pilot hi-tecC、pen3 - O.B office ball。試驗樣品製備方法為使用原子筆直接

表 2. 顏料樣品於  $2 \times 2 \mu\text{m}$  範圍解析度下之平均顆粒粒徑測量結果，樣品 2、4 與樣品 3、5 分別使用相同的顏料顆粒製造。

1 號樣品	2 號樣品	3 號樣品	4 號樣品	5 號樣品
$170 \times 223 \text{ nm}$	$164 \times 258 \text{ nm}$	$75 \times 106 \text{ nm}$	$172 \times 310 \text{ nm}$	$71 \times 101 \text{ nm}$

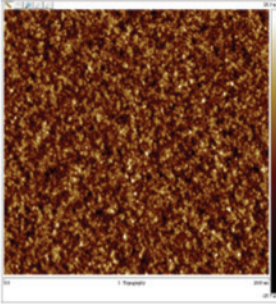
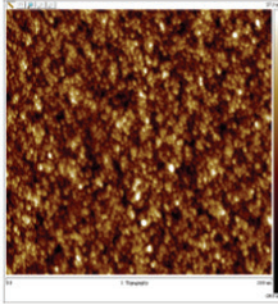
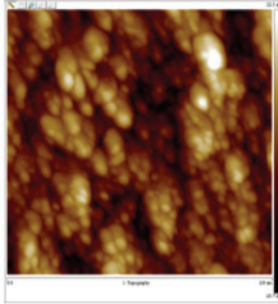
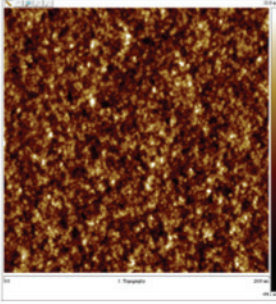
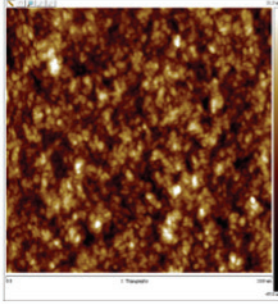
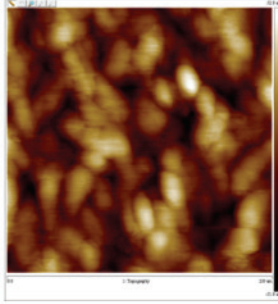
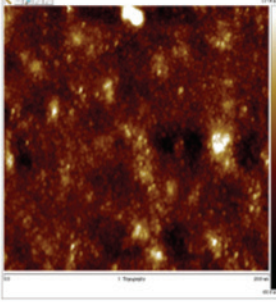
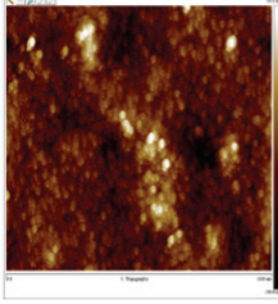
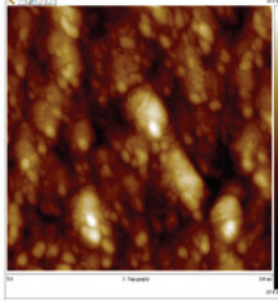
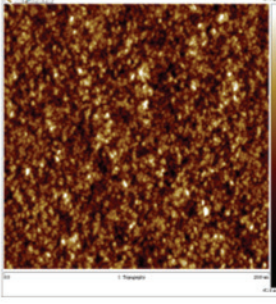
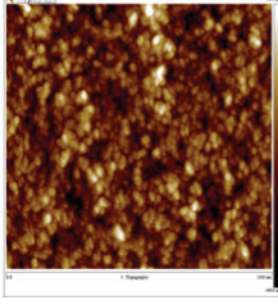
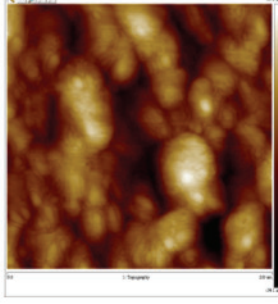
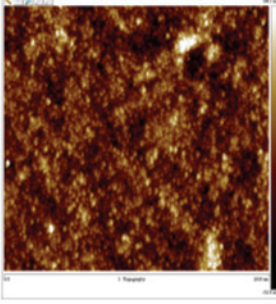
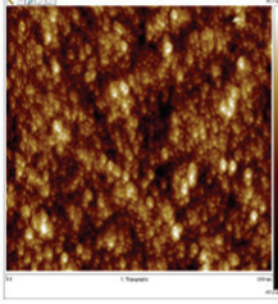
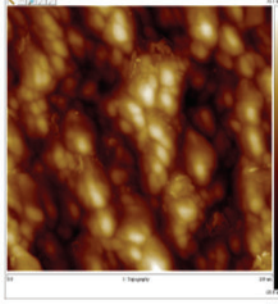
名稱	$20 \times 20 \mu\text{m}$	$10 \times 10 \mu\text{m}$	$2 \times 2 \mu\text{m}$
1. Red nano ink NW-NEA09			
2. Red nano ink MN-M201A13 (大)			
3. Red nano ink NS-MEA29 (大)			
4. Red nano ink MN-M201A13 (大)			
5. Red nano ink NS-MEA29 (小)			

圖 2. 五種印刷用奈米墨水於 AFM 不同解析度範圍掃描下之情形。

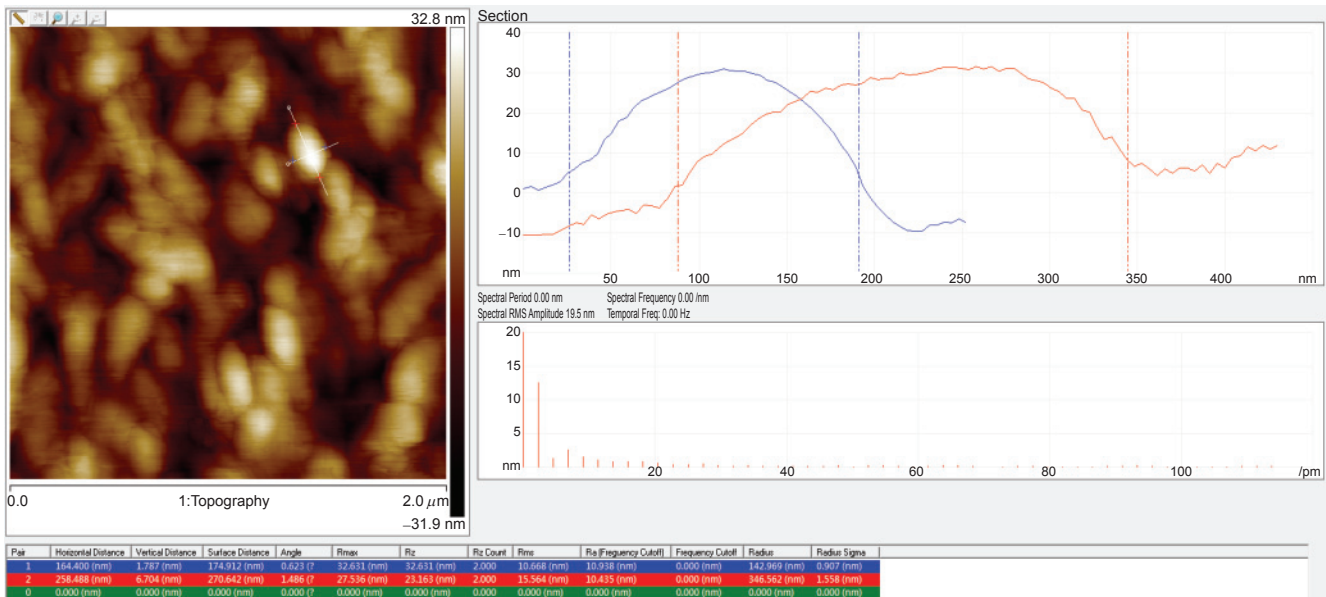


圖 3.  $2 \times 2 \mu\text{m}$  解析度下，AFM 奈米顏料顆粒粒徑測量。

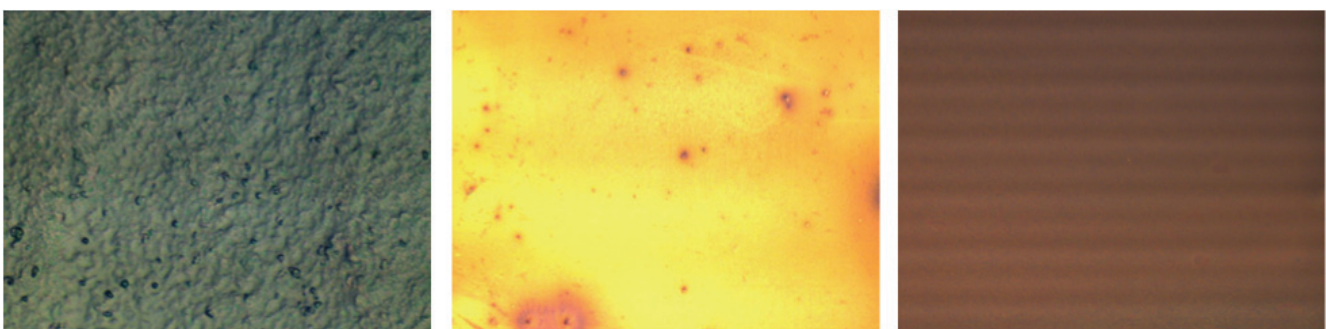
於載玻片上劃記，待墨水乾燥後直接使用 AFM 進行測量，測量解析度範圍分作  $20 \times 20 \mu\text{m}$ 、 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 、 $2 \times 2 \mu\text{m}$  循序進行，並利用測量軟體內附測距程式測量顏料顆粒粒徑。

共三種不同廠牌之藍色原子筆墨水用於此次實驗，於 500X 放大倍率之光學顯微鏡鏡檢直接觀察劃記於載玻片上之樣品，可發現樣品 1 有明顯的顆粒聚集形態，樣品二則明顯較少，樣品三則無觀察到任何顆粒 (圖 4 (a)、(b) 及 (c))。

使用 AFM 對樣品進行  $20 \times 20$ 、 $10 \times 10$ 、 $2 \times 2 \mu\text{m}$  三種範圍解析度的掃描，其中樣品 1 與樣品 2 於  $10 \times 10 \mu\text{m}$  解析度即可發現明顯的顏料顆粒存在，而樣品 3 則無。而於  $2 \times 2 \mu\text{m}$  樣品解析度

時，顏料顆粒剛好落於掃描範圍內，是故最後主要放大到  $2 \times 2 \mu\text{m}$  解析度做粒徑細部測量，並以圖形橙黃色為主做邊界判斷測量長寬，如圖 5 所示。最後三種樣品的粒徑測量結果如表 3 所示。

三種原子筆樣品均經四次不同的掃描區域測量其個別粒徑，並平均其測量結果以計算標準差及 CV 值。其中樣品 1 的長度測量 CV 值達到 15%，其原因可能為測量次數不夠導致誤差又或者為該顏料顆粒樣品於長度上變異量較大。但是總的來說，樣品 1 以及樣品 2 之四次測量值仍保持於一定的範圍區間，並且兩樣品間的粒徑大小差異較大。樣品 1 的平均值為  $1972 \times 1066 \text{ nm}$ ，樣品 2 則為  $634 \times 456 \text{ nm}$ ，約為樣品 1 的一半左右；至於樣品 3 除



(a) 樣品 1 Mitsubishi niball

(b) 樣品 2 Pilot hi-tec

(c) 樣品 3 O.B office ball

圖 4. 原子筆墨水樣品於 500X 光學顯微鏡觀察下外觀形態



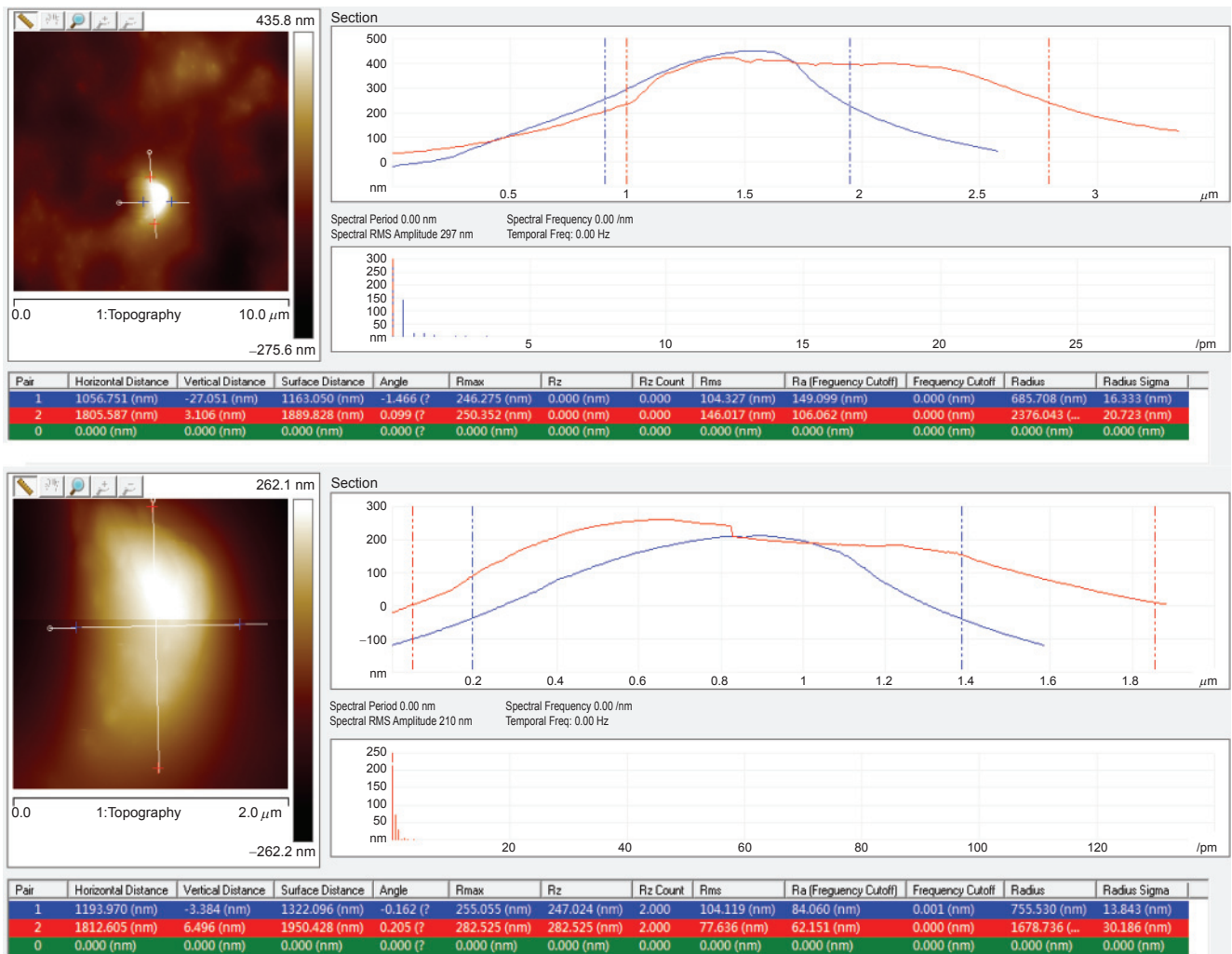


圖 5. 樣品 1 分別於 10 × 10 μm (上) 2 × 2 μm (下) 範圍解析度下的粒徑測量結果。

表 3. 原子筆顏料顆粒於 2 × 2 μm 範圍解析度下所得之粒徑測量結果。

name		1st (nm)	2ed (nm)	3 <sup>rd</sup> (nm)	4 <sup>th</sup> (nm)	AVG (nm)	STD	CV
PEN1	width	1193	1249	1033	1066	1135.25	102.5098	0.090297
	length	1812	2419	1731	1928	1972.5	308.4504	0.156375
PEN2	width	549	649	629	N/A	456.75	52.91503	0.115851
	length	817	846	874	N/A	634.25	28.50146	0.044937
PEN3	width	N/A	N/A	581	N/A	N/A	N/A	N/A
	length	N/A	N/A	707	N/A	N/A	N/A	N/A

於第三次掃描有發現顆粒並測量之外，於其他次測量則全部均未於 AFM 掃描圖像上發現顆粒，因此三種樣品顏料顆粒的分佈密度狀況與圖 4 光學顯微鏡直接鏡檢結果相符，並且相信樣品 1 於 AFM 圖像測量其顆粒測量結果較大之結果也與 500X 顯微鏡鏡檢觀察到影像留有許多可見大顆粒有關，其原因推測是原廠於研磨較大顏料顆粒時會殘留較大的顏料殘渣。

是故由實驗結果可得知，AFM 於奈米等級的墨水樣品鑑定，有著成為同異性比較的強力輔助工具的潛力。但由於受制於可能的誤差，包含顆粒邊緣的主觀判定、顏料聚集或融合使單顆顆粒難以判斷、顆粒形狀不為圓形而有包埋於基質情形、AFM 掃描時間較長造成分析樣品總數過少、不同成分但具相同粒徑長寬級距的樣品顆粒之間無法分辨等問題，因此此方法不搭配其他成分分析儀器而要達成單獨進行奈米顏料顆粒粒徑資料庫建立的目標仍有諸多困難。然而隨著科技的進步，近年有著 AFM 加裝拉曼光譜儀套件的出現 (AFM-Raman imaging system)，其關係有如 SEM-EDX 之元素分析功能，使 AFM 進一步具備進行分辨不同成分組成但具相似粒徑顆粒的能力；未來如能添購相關套件，則相信 AFM 將也有能力單獨進行顏料顆粒的相關鑑識工作。

#### 四、結論

原子力顯微鏡具有極佳的 3D 表面結構掃描能力，可以觀察許多平日我們難以觀察的超微特徵，可提供奈米等級的彈性、黏性量測，並輔以其非破壞性特質，不但在生物科學領域被廣泛運用，更是適合運用在鑑識科學的各種分析上。我們在此大膽假設，許多在現行方法下無法觀察到明顯差異的鑑驗標的，運用原子力顯微鏡可能得到不同以往的鑑驗結果。例如運用在墨水年份鑑定 (ink dating)<sup>(37)</sup>，觀察墨水隨時間表面結構、彈性或黏性的改變，或許可以得到突破性的成果；亦或運用在來自不同廠牌，但相同原料及外觀產品鑑定，如纖維、紙張、塑膠袋...等，雖然其市售產品原料大同小異，但其製造過程中所添加的微量添加物、所受機械力或生

產機械 (同型不同台) 等不同，就有可能運用原子力顯微鏡在微觀下 (奈米等級) 觀察到明顯差異，進而達到個化的可能。總而言之，隨者科技的發展，以往技術無法獲得有價值的鑑驗結果，藉由原子力顯微鏡奈米等級的分析能力，將可能獲得有別比往的成就，相信鑑識科學在奈米科技的幫助下，可以突破以往許多瓶頸，更上一層樓。

#### 參考文獻

1. C. Chan, J. Shyu, Y. Chen., 原子力顯微鏡在奈米鑑識上之展望 (2011).
2. 陳用佛, 刑事科學, **61**, 89 (2006).
3. J. Chen, G. Lu., Nanotechnology, **17**, 2891 (2006).
4. G.Q. Ding, W.Z. Shen, M.J. Zheng, and Z.B. Zhou., Nanotechnology, **17**, 2590 (2006).
5. C. Femoni, M.C. Iapalucci, F. Kaswalder, G. Longoni, and S. Zacchini, Coordination Chemistry Reviews, 1580 (2006).
6. T. Nozaki, and K. Okazaki, Pure Appl. Chem., **78**, 1157 (2006).
7. C.P. Reis, R.J. Neufeld, S. Vilela, A.J. Ribeiro, and F. Veiga, J. Microencapsul. **23**, 245 (2006).
8. K. Thomas, P. Aguar, H. Kawasaki, J. Morris, J. Nakanishi, and N. Savage. Toxicol. Sci., **92**, 23 (2006).
9. M.A. Trunov, S.M. Mmbrajkar, M. Schoenitz, J.T. Mang, and E.L. Dreizin, J. Phys. Chem. B., **110**, 13094 (2006).
10. E. a Yates, C.J. Terry, C. Rees, T.R. Rudd, L. Duchesne, M. a Skidmore, et al., Biochem. Soc. Trans., **34**, 427 (2006).
11. P. Grodzinski, M. Silver, and L.K. Molnar, Expert Rev. Mol. Diagn., **6**, 307 (2006).
12. D. a Groneberg, M. Giersig, T. Welte, and U. Pison, Curr. Drug Targets, **7**, 643 (2006).
13. S. Jung, J. Yoo, Y. Kim, K. Kim, S.K. Dhungel, and J. Yi, Mater, Sci. Eng. C., **26**, 813 (2006).
14. S. Pedroso, and I.A. Guillen, Comb. Chem. High Throughput Screen, **9**, 389 (2006).
15. L. Sweet, and B. Strohm, H  $\mu$  m. Ecol. Risk Assess. An Int. J., **12**, 528 (2006).
16. R. Venugopal, P.I. Lin, and Y.T. Chen, J. Phys. Chem. B., **110**, 11691 (2006).
17. A.L. Dicks, Journal of Power Sources, **159**, 128(2006).
18. I.A. Banerjee, L. Yu, and H. Matsui, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **100**, 14678 (2003).
19. J.F. Graveland-Bikker, and C.G. de Kruijff, Trends in Food Science and Technology, **17**, 196 (2006). 196-203.
20. P. Kohli, and C.R. Martin, Curr. Pharm. Biotechnol., **6**, 35 (2005).
21. S. Matsumura, S. Uemura, and H. Mihara, Mol. Biosyst., **1**, 146 (2005).

22. M. Reches, and E. Gazit, *Phys. Biol.*, **3**, S10 (2006).
23. S.P. Leary, C.Y. Liu, and M.L.J. Apuzzo, *Neurosurgery*, **58**, 1009 (2006).
24. W.H. Moos, and S. Barry, Nanobiotechnology: It's a small world after all. *Drug Development Research* (2006).
25. G.M. Patel, G.C. Patel, R.B. Patel, J.K. Patel, and M. Patel, *J. Drug Target.*, **14**,63 (2006).
26. B.J. Culliton, Extracting knowledge from science: A conversation with Elias Zerhouni, *Health Affairs* (2006).
27. G Hamm, C Becker and C R Henry, *Nanotechnology*, **17**, 1943 (2003).
28. K. Jeffery, *Beyond the Horizon: Planning Future European ICT R& D*, **3831**, 49 (2006).
29. S. Kohjiya, *Materials Science Forum*, **514**, 353 (2006).
30. M. Riguidel, *Transactions on Computational Systems Biology Iv.*, **3939**, 83 (2006).
31. C.H.W. Barnes, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **361**, 1487 (2003).
32. J. Ng, D., *Microelectronics Journal*, **33**, 171 (2002).
33. H.K. Liu, G.X. Wang, Z. Guo, J. Wang, and K. Konstantinov, *J. Nanosci. Nanotechnol*, **6**,1 (2006).
34. P. Vettiger, and G. Binnig, *Sci.Am.*, **288**, 46 (2003).
35. G. Binnig, and C.F. Quate, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
36. J.R. Smith, *J. Microsc.*, **191**, 223 (1998)
37. M. Ezcurra, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, and R. Alonso. *Forensic Sci. Int.*, **197**, 1 (2010)
38. S. Kasas, A. Khanmy-Vital, and G. Dietler, *Forensic Sci. Int.*, **119**, 290 (2001).
39. S.P. Gurden, V.F. Monteiro, E. Longo, and M.M.C. Ferreira, *J. Microsc.* **215**, 13 (2004).
40. 詹承勳, 徐健國, 彭元興, 陳用佛, 台灣法醫學誌, 7, 1 (2015).



陳用佛先生為紐約市立大學研究生學院化學研究所奈米科技暨材料科學組博士。現任中央警察大學鑑識科學學系副教授。

Yung-Fou Chen received his Ph.D. in Chemistry (Subdiscipline: Nanotechnology and Material Science) from the Graduate Center, City University of New York. He is currently an Associate Professor in the Forensic Science Department, Central Police University.