



國立中山大學機械與機電工程系

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical
Engineering National Sun Yat-sen University

Master Thesis

創新線微流體系統於電化學式電泳檢測之應用

Novel Thread-based Microfluidic System and Its
Applications in Capillary Electrophoresis Electrochemical
(CE-EC) Detections

研究生：魏翊旂

Yi-Chi Wei

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 101 年 8 月

August 2012



國立中山大學機械與機電工程系

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical
Engineering National Sun Yat-sen University

Master Thesis

創新線微流體系統於電化學式電泳檢測之應用

Novel Thread-based Microfluidic System and Its
Applications in Capillary Electrophoresis Electrochemical
(CE-EC) Detections

研究生：魏翊旂

Yi-Chi Wei

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 101 年 8 月

August 2012

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生魏翊旂（學號：M993020029）所提論文

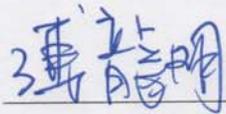
創新線微流體系統於電化學式電泳檢測之應用

Novel thread-based microfluidic system and its applications in capillary electrophoresis electrochemical (CE-EC) detections

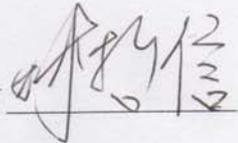
於中華民國 年 月 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 傅龍明



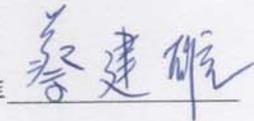
委員 林哲信



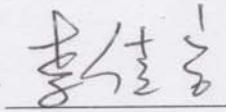
委員 王耀男



委員 蔡建雄

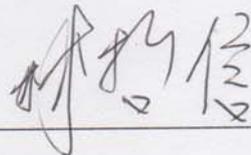


委員 李佳言



委員

指導教授(林哲信)



(簽名)

致謝

在中山大學碩士班這兩年光陰中，首先，感謝我的指導教授 林哲信博士細心指導下，讓我這碩士生涯中獲得不少寶貴的知識與積極的人生觀，讓學生在面對問題時能獨立思考如何解決困難，累積自己的經驗及處事的態度，以期增進自己未來在職場的競爭力。另外，感謝屏東科技大學傅龍明老師、李佳言老師、蔡健雄老師以及王耀男老師在百忙中抽空前來擔任學生的口試委員，提供寶貴的建議使學生的論文更加完善。

在兩年的日子裡遇到重重困難，感謝學長姐世偉、雅婷、書銘、伯堯、峻維、和政、翊航各方面的指導，讓我獲益良多；歆宇、信德、浚屹、政鴻、辰勳、庭毅、冠維、俊傑因為有你們的陪伴和打氣，陪我度過漫漫長夜，讓沉悶的實驗室生活更加有趣。除了實驗室同儕之外，也感謝多位曾落腳於高雄的四年同窗之大學同學在我卡關時、情緒低落時，適時的安慰我、陪伴我，我只能說認識你們真好。

還有我最親愛的家人們，爸爸、媽媽因為有你們的支持和放手，讓我在求學期間自由自在，無後顧之憂，還有我的哥哥及弟弟們的關心和陪伴，以及相繼在這兩年去世的阿嬤跟外婆，我相信你們一定很以我為傲。

目前為止，這兩年是我遇過最多挫折和悲傷的時光，但種種的挫折與逆境總讓人能瞬間成長，相信不管生活的好與壞都是成長的契機，總之一切的感恩與感謝盡在不言中，沒有你們的支持與鼓勵就沒有今天的我。

摘要

隨著微機電系統技術的發展，毛細管電泳晶片已逐漸發展成熟，其可在玻璃、壓克力及高分子材料等基材中，製作微型化的電泳晶片。然而，此類電泳晶片主要採用封閉型的管道設計，其製程包括微流道成形、晶片接合等，因此成本較高。此外，若重複使用此種晶片，亦將面臨封閉型管道所造成的，阻塞或清洗困難等污染問題。因此，製作一非封閉式微流體晶片系統，能將上述所列問題一併解決。

本研究成功發展一方便且低成本的線微流體系統，其以聚酯纖維線取代傳統封閉型分離管道，成為電泳分離時樣品之載台，並可隨時利用捲取設備進行線之更換，以取得新的電泳分離通道，避免樣品交互污染的缺點。線微流體系統可利用毛細力作動，為一次性使用的層析流道，且可施加電場於此系統，進行電泳分離並於後端進行電化學檢測。此外，本研究開發一創新的製程技術，其利用壓克力熱壓成型技術，進行凹模壓印及金屬鍍膜程序，可在壓克力板上製作出具有凸出枕型結構的電極，之後於該凸出的電極結構上架設聚酯纖維線，以該聚酯纖維線作為電泳分離通道，而樣品於後端進行電化學偵測。

本研究以電漿處理，提高了聚酯纖維線的潤濕性和表面平整度，同時增加線微流體系統之操作效能，並透過循環伏安法量測 $K_3Fe(CN)_6$ 樣本，結果顯示經電漿處理後之線微流體系統，性能大幅增加，其測量電流值是未經電漿處理的 10 倍，且偵測 $K_3Fe(CN)_6$ 樣本之濃度極限可達 $6.25 \mu M$ 。此外，經電漿處理之線微流體裝置，可成功分離及檢測 0.3 mM 之氯、溴和碘離子混合樣本，而其訊號之訊雜比(S/N ratio)比未經電漿處理者高 6 倍，電泳分離之理論板數也提升 28%。

此外，為進一步提升該線微流體系統之偵測靈敏度，本研究設計及製作枕型之凹狀立體電極結構，以求得更大的線與電極接觸面積。經電漿處理之線微流體系統，分別於凹狀和平面電極進行偵測，當樣本濃度為 $6.25 \mu M$ 時，凹狀電極測得之電流值為平面電極的 10 倍，且多巴胺和兒茶酚之混合樣本進行電泳分離時，

凹狀電極所量測之 S/N ratio 值較平面電極量測值高 5 倍，且電泳分離之理論板數是二維電極的 1.5 倍。

本研究所開發的創新線微流體系統，可提供一製程簡單和成本低廉的微流體架構，並可解決傳統電泳晶片其封閉式管道的缺點。未來，本研究所發展之線微流體系統架構，將對快速電泳分離檢測有所貢獻。

關鍵字：線微流體系統、聚酯纖維線、電泳晶片、電漿處理、電化學偵測、電泳分析



Abstract

Capillary electrophoresis chip has gradually ripe along with the development of MEMS technology. However, such these electrophoresis chips was design closed-channel form whose process including the micro-channel forming and chip bonding and so on, so the cost is higher. In addition, if these chips use repeated will cause some pollution problems such as obstruction or difficult to clean in the closed-channel. Therefore, to fabricate a non-closed microfluidic chip system will resolve the issues above listed.

In this study has successful developed a convenient and low-cost thread microfluidic system, the thin polyester thread is instead of the traditional closed separation channel. And to avoid the cross contaminations that the separation channel can free replace a new electrophoresis separation channel by the roller equipment. Thread microfluidic systems can take advantage of capillary action to move, as a disposable chromatography flow channel, and the electric field is applied to this system for electrophoresis separation and electrochemical detection in the backend. This research develop an novel process technology, the hot embossing technology shape from concave embossing and metal coating procedure in PMMA, the salient pillow-electrode structure has be produced in PMMA board, the salient electrode structure set up the polyester fiber thread, the polyester fiber thread is as the electrophoresis separation channel, and electrochemical detect samples in back-end.

In this study take plasma treatment to improve wettability and surface roughness of the polyester fiber thread, in order to improve the operational effectiveness of the thread microfluidic systems. The cyclic voltammetry measure potassium ferricyanide samples and the results showed that the performance of thread microfluidic system

significantly increase after the plasma treatment, the measuring current value is 10 times greater than without the plasma treatment, and the estimated detection limit of potassium ferricyanide is around 6.25 μM in the plasma treatment one. In addition, the thread microfluidic devices with plasma treatment has successful separation and detection the mixing samples of 0.3 mM chlorine, bromine and iodine ions, and the signal of the S/N ratio is 6 times higher than the without plasma treatment one, and the number of theoretical plates of electrophoresis separation also enhance to 28% in the plasma treatment one.

In addition, in order to further enhance the detection sensitivity of the thread microfluidic systems, the study design and fabricate the concave-shaped three-dimensional electrode structure, and to achieve greater contact area between thread and the electrode. Thread microfluidic system with plasma treatment detect in concave-shaped three-dimensional electrode and flat electrode respectively, the results showed that concave-shaped electrodes in the potassium ferricyanide detection limit that measured current value is 10 times greater than flat electrode, and a mixture of dopamine and catechol sample are electrophoresis separated that concave-shaped 3D electrode whose measured S/N ratio is 5 times higher than flat electrode, and the number of theoretical plates is 1.5 times higher than the flat electrode.

This study develops a novel thread microfluidic system that will provide a simple process and low-cost, and can solve the shortcomings of conventional closed-channel electrophoresis chips. In future, in this study develop the thread microfluidic system architecture will have contribute for fast electrophoresis separation and detection.

Keywords: Thread-based microfluidic system, Polyester thread, Electrophoresis chip, Plasma treatment, Electrochemical detection, Electrophoresis analysis

目錄

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iv
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x
符號表.....	xi
簡寫表.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 毛細管電泳.....	1
1-2-1 電泳基本原理.....	1
1-2-2 毛細管電泳晶片之發展.....	6
1-2-3 電泳晶片偵測方式.....	7
1-3 電化學.....	8
1-3-1 電化學電極系統.....	9
1-3-2 毛細管電泳之電化學檢測法.....	11
1-4 微流體晶片基材與製作方式.....	13
1-4-1 紙微流體之發展.....	13
1-4-2 線微流體之發展.....	15
1-5 動機與目的.....	16
1-6 論文架構.....	18
第二章 原理及材料特性.....	19

2-1 紙與線之毛細作用力.....	19
2-2 紙與線之親水性.....	20
2-3 聚酯纖維之特性.....	21
2-4 電漿表面改質技術.....	23
第三章 實驗方法與架構.....	25
3-1 線微流體於電化學電泳晶片之設計.....	25
3-1-1 平面電化學電泳晶片.....	26
3-1-2 凹狀立體電化學電泳晶片.....	28
3-2 線微流體表面改質.....	30
3-3 實驗溶液配製.....	31
3-4 實驗架構流程.....	31
第四章 結果與討論.....	35
4-1 線微流體系統經電漿表面處理後之效能探討.....	35
4-1-1 線微流體系統吸溼性測試.....	36
4-1-2 線微流體系統之電滲遷移率.....	38
4-1-3 線微流體系統焦耳熱效應評估.....	40
4-2 線微流體系統於電化學檢測之穩定性.....	44
4-3 線微流體於電化學電泳分離偵測.....	45
4-4 線微流體於凹狀立體電極晶片之偵測效能評估.....	47
第五章 結論與未來展望.....	51
5-1 結論.....	51
5-2 未來展望.....	52
參考文獻.....	55
自述.....	62

圖目錄

圖 1-1 毛細管電泳裝置示意圖，在高壓電場作用下，粒子往偵測端移動。.....	2
圖 1-2(A)一般壓力流推動之剖面圖(B)電滲流推動之剖面圖 [14].....	4
圖 1-3 玻璃毛細管電泳晶片，結合 PCR 反應槽系統之示意圖 [24]。.....	6
圖 1-4 電化學的三電極系統.....	10
圖 1-5 安培偵測法改善方式(A)End-channel(on-chip)：工作電極於儲液槽處； (B)End-channel(off-chip)：外接工作電極於出口端；(C)In-channel：工作電極置於 毛細管末端；(D)Off-channel：工作電極前置一去耦介面 [49]。.....	12
圖 1-6 紙微流體應用於商業血糖計試紙 [62].....	14
圖 1-7 親水與疏水絲線編織的微流道，(A)樣品滴入於絲線中(B)樣品滴入絲線編 織成的微流道 [73]。.....	15
圖 2-1 聚酯纖維合成之化學反應式.....	21
圖 3-1 中國傳統弦樂器揚琴的結構.....	25
圖 3-2 電化學電泳分離離子樣品於線微流體之示意圖.....	26
圖 3-3 平面電化學電泳晶片之製程示意圖.....	27
圖 3-4 線微流體於平面電化學電泳晶片圖.....	28
圖 3-5 凹狀立體電化學電泳晶片之製程示意圖.....	29
圖 3-6 線微流體於凹狀立體電化學電泳晶片圖.....	29
圖 3-7 量測線微流體 EOF 之系統架設圖.....	32
圖 3-8 電化學電泳偵測之實驗架設示意圖.....	34
圖 4-1 聚酯纖維線染上 Rhodamine B 螢光染劑後，於螢光顯微鏡下放大 400 倍 率觀察，(A)未經電漿處理(B)經電漿處理後。.....	35
圖 4-2 於 SEM 觀察聚酯線之表面形貌，(A)未經電漿處理(B)經電漿處理後。.....	36
圖 4-3 不同線張力之單位電阻值。.....	37

圖 4-4 傳統的玻璃晶片，與有無經氧電漿處理的聚酯線，充滿 0.1 mM MES，測量其單位長度之電阻值。.....	37
圖 4-5 量測線微流體經電漿處理後，於電場 100 V/cm 之電滲流速。.....	38
圖 4-6 經電漿處理的線微流體，無經電漿處理的線微流體，及典型的玻璃微流道，於不同電場下之電滲流速量測。.....	39
圖 4-7 不同高壓電場下，200 μm 聚酯線之溫度分佈圖。.....	41
圖 4-8 在不同高壓電場下，測得不同線徑之溫度。.....	41
圖 4-9 電場強度為 300 V/cm，量測線微流體(200 μm)於不同濃度之 MES 緩衝液，其溫度變化值。.....	42
圖 4-10 不同施加電場於線微流體系統(有無經電漿處理)，相比玻璃晶片之焦耳熱效應，(A)電流響應及(B)溫度測量。.....	43
圖 4-11 有無電漿處理的線微流體，檢測 100 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之電流訊號圖。.....	44
圖 4-12 有無電漿處理之線微流體，檢測不同濃度的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。.....	45
圖 4-13(A)無經電漿處理(B)有電漿處理之線微流體，於電化學電泳檢測混合之氯、溴和碘離子樣品。.....	46
圖 4-14 經電漿處理的線微流體架設於凹狀立體電泳晶片之電極上。.....	47
圖 4-15 電漿處理之線微流體，於平面及凹狀立體電泳晶片檢測檢測 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。.....	48
圖 4-16 電漿處理後之線微流體於平面及凹狀立體電極，檢測不同濃度的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。.....	48
圖 4-17 電漿處理之線微流體於凹狀立體電極進行電泳檢測，混合樣品為多巴胺(DA)和兒茶酚(CA)。.....	50
圖 4-18 電漿處理之線微流體，分別於(A)平面及(B)凹狀立體電泳晶片，進行多巴胺(DA)和兒茶酚(CA)電化學電泳檢測。.....	50

表目錄

表 2-1 人造纖維特性比較	20
表 3-1 電泳晶片之各電極參數	30

符號表

A	電極面積(cm^2)
Br^-	溴離子
Cl^-	氯離子
cm	公分
cN	厘牛頓
-COOH	羧基
D	分析物擴散係數(cm^2/s)
E	電場強度(V/cm)
F^-	氟離子
F	法拉第常數
He	氦氣
I	碘離子
K^+	鉀離子
KCl	氯化鉀
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	鐵氰化鉀
M	莫耳濃度
MES	緩衝液
ml	毫升
mm	毫米
$\text{M}\Omega$	兆歐姆
n	電子數
N_2	氮氣
Na^+	鈉離子

NaI	碘化鈉
NaBr	溴化鈉
nm	奈米
O ₂	氧氣
OH ⁻	氫氧離子
-OH	氫氧基
pH	酸鹼值
Si-O ⁻	矽氧基
Si-OH	矽與氫氧基鍵結
Tex	1000 公尺長的纖維質量
W	功率
ϵ	電解質溶液之介電常數
ζ	介面電位(V)
μ_{e0}	電泳遷移率(cm ² /V·min)
μm	微米
ν	分析物遷移速率(cm/min)
Δc	分析物的濃度差
Δx	距離

簡寫表

AKD	烷基烯酮二聚體(Alkenyl ketene dimer)
Bio-MEMS	生醫微機電系統(Biological micro electro mechanical system)
CA	兒茶酚(Catechol)
CE	毛細管電泳(Capillary electrophoresis)
CEEC	毛細管電泳電化學(Capillary electrophoresis electrochemical)
CNC	計算機數字控制(Computer numerical control)
CV	循環伏安法(Cyclic voltammetry)
DA	多巴胺(Dopamine)
EOF	電滲流(Electroosmosis flow)
EP	電泳(Electrophoresis)
MEMS	微機電系統(Micro electro mechanical system)
Micro-TAS	微全自動化分析(Micro-total analysis system)
PAHs	多苯環芳香烴(Polycyclic aromatic hydrocarbons)
PC	聚碳酸酯(Polycarbonate)
PCR	聚合酵素鏈鎖反應(Polymerase chain reaction)
PDMS	聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane)
PECVD	化學氣相沉積(Plasma-enhanced chemical vapor deposition)
PET	聚酯纖維(Polyester fiber)
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate)
PS	聚苯乙烯(Polystyrene)
RF	無線射頻(Radio frequency)
S/N	訊雜比(Signal-to-noise)
UV	紫外光(Ultraviolet)
XPS	X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy)

第一章 緒論

1-1 研究背景

科技產業的進步，使全球經濟快速成長，而自然資源也逐漸消耗殆盡，且對環境造成嚴重污染，因此全球致力改變產業的生產模式，尋求簡單且微型化的產品設計，因應這股世界潮流，使微機電系統(Micro electro mechanical system, MEMS)順勢壯大。MEMS 意指將元件微小化的製程技術，能整合微電子元件與系統，建立於微控制器或感測系統中，是目前新興的整合型科技。此感測系統能涵蓋所有檢測步驟，如樣品注入、混和、輸送、化學反應、分離與檢測等，皆可在此系統中完成。感測系統微型化後，可量產，以縮減製造成本，成為近年來最具發展性的研究。

而生醫微機電系統(Bio-MEMS)利用微機電製程技術，應用於生醫領域，製作生醫檢測裝置，包括生醫微流體晶片、生醫微感測器等，而此類生醫微流體晶片可應用於，毛細管電泳分離檢測裝置，檢測混合的生醫藥品。此檢測裝置成本低廉、操作簡單、分析時間短、樣品需求量少，且一次性使用，若此裝置能應用於居家的醫療檢測系統，將成為未來生醫檢測的發展趨勢。

1-2 毛細管電泳

1-2-1 電泳基本原理

帶電粒子在電場中泳動，稱為電泳(Electrophoresis, EP)，在電場的作用下，粒子朝相反電性的電極移動。電泳主要分成兩種形式，一是平板電泳(Slab electrophoresis)，另一則為毛細管電泳(Capillary electrophoresis, CE) [1-2]。平板電泳將樣品置於多孔性半固態凝膠(Porous semisolid gel) [3]，而此片狀凝膠含有電解質溶液，給予高電壓後能進行樣品分離。此法能有效分離高分子量的樣品，是

生化分析上最常使用的分離技術，但此法散熱效率差、分離時間長、操作程序複雜，且量測步驟難以自動化，也無法精準定量分析物。

高壓電場作用下，毛細管中的帶電粒子，以不同的遷移速度移動，而達到分離效果，稱為毛細管電泳，其遷移速度和遷移方向受電泳和電滲流(Electroosmosis flow, EOF)影響，此兩效應加成後，使粒子能在短時間內，產生極高的分離效率，是簡單且方便的分離裝置 [4-5]。毛細管電泳裝置如圖 1-1，於充滿緩衝溶液的毛細管兩端施加高電壓，在外部高壓電場作用下，產生電泳和電滲流，使毛細管內的帶電粒子往偵測端移動，因粒子的電荷密度(帶電量/粒徑大小的比值)不同，導致粒子遷移速率不同，使粒子分別抵達偵測端，達到分離的目的。

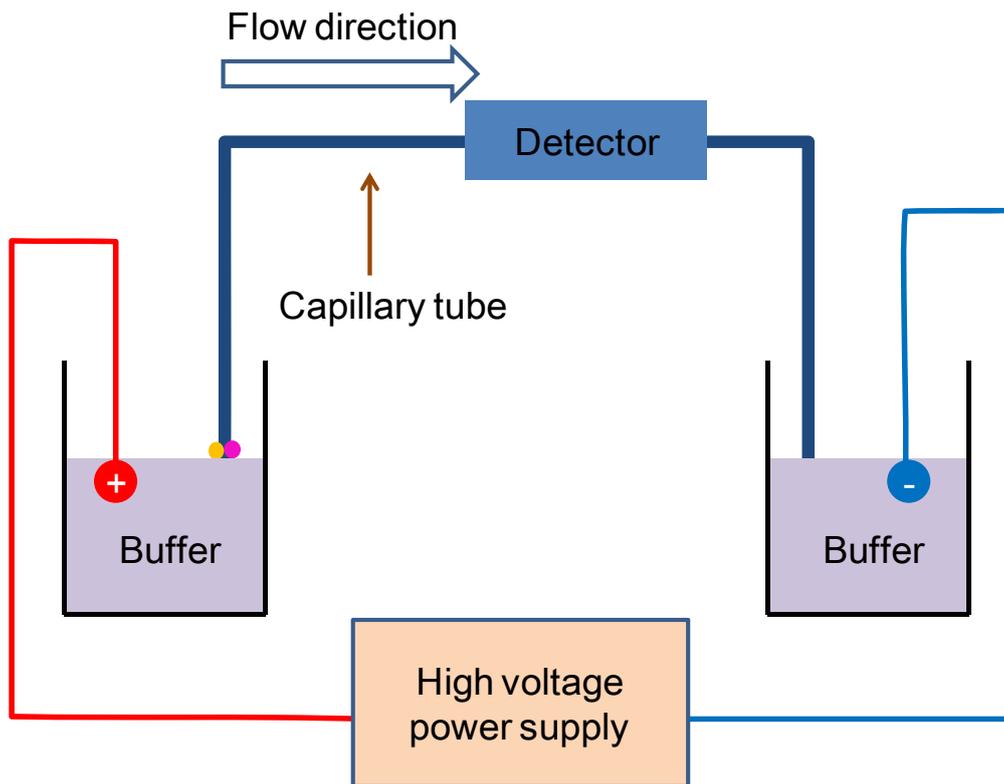


圖 1-1 毛細管電泳裝置示意圖，在高壓電場作用下，粒子往偵測端移動。

電泳是分析物於電場作用下，帶正電荷的粒子往負極方向移動；反之，帶負電荷的粒子則往正極移動；而溶液中的中性粒子，不受電場的作用影響，無移動

情形發生。帶電荷粒子的移動速率，又根據其電荷密度大小而定，故在相同的電場作用下，粒子產生不同的遷移速率，而達到分離的目的，分析物的電泳遷移速率公式:由下式表示

$$v = \mu_{e0}E \cdots \cdots \cdots (1)$$

v 為遷移速率(cm/min)

E 為電場強度(V/cm)

μ_{e0} 為電泳遷移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{min}$)

電泳系統可分為自由電泳及區帶電泳，電聚焦電泳、等速電泳屬於自由電泳 [6-7]，支持物形成的區帶電泳，包括濾紙電泳、凝膠電泳等 [8-9]，自由電泳構造復雜，價格昂貴，應用較不廣泛。區帶電泳的支持物，帶有可解離的化學基團，且能吸附溶液中的正或負離子，使溶液帶相反的電性，且在電場影響下，對固態支持物作相對移動，稱為電滲現象 [10]。在濾紙電泳中，濾紙吸附 OH^- 離子，使濾紙帶負電荷，而水溶液則帶正電荷，且同時攜帶液體向負極方向移動。電滲流之流速比電泳遷移速度快 [11]，在標準正接電場狀況下，粒子大部分都往負極移動，帶正電荷的粒子其電泳和電滲流移動方向相同，故流速較快。中性粒子流速會和電滲流之速度相等；而負電荷流速最慢。

玻璃毛細管形成電滲流之因素是，大部分毛細管皆由氧化矽製成，因此毛細管表面會帶有 Si-OH ， Si-OH 的解離程度取決於溶液的 pH 值，在 pH 值大於 3 的電泳介質中， Si-OH 將會離子化變成帶負電的 Si-O^- ，使毛細管帶負電。帶負電的毛細管壁表面，會吸引電解質中帶正電的陽離子，使毛細管形成電雙層 [12-13]。

電雙層主要分兩層，當溶液中帶正電荷的陽離子，牢固吸附在帶負荷的管壁表面，形成電雙層中的第一層，稱為固定層(Stern layer)。距管壁稍遠處，管壁對陽離子吸引力逐漸減弱，使得電荷密度隨管壁的距離呈指數下降，且易擴散於溶

液中，稱為擴散層(Diffusion layer)，而此擴散層厚度稱為 Debye length，其厚度大小與電荷分佈密度有關 [14]。而此電雙層造成管壁和緩衝液間，產生界面電位(Zeta potential)，在電場作用下，擴散層中的陽離子，受庫倫靜電力作用影響，而向負極移動，並拖曳周圍的水合分子，使管中溶液產生電滲流。一般壓力推動流體時，其剖面呈拋物線狀，如圖 1-2(A)；而電滲推動流體時，電場使擴散層中的正電荷離子，牽引周圍的離子一起朝陰極移動，使其流動剖面如圖 1-2(B)。而緊貼管壁的薄層液體，受到管壁摩擦力影響，而導致此層流速較管柱中央流體慢，但管柱中其他液體，自身的摩擦力和電場的庫倫力相等，因此管徑內各截面的淨流速，幾乎一致，在管徑截面呈現平面流動，但實際上流動剖面是一淺倒置的拋物線。電滲流使流速分佈平坦，可使偵測訊號更明顯，分離效能也相對提高。

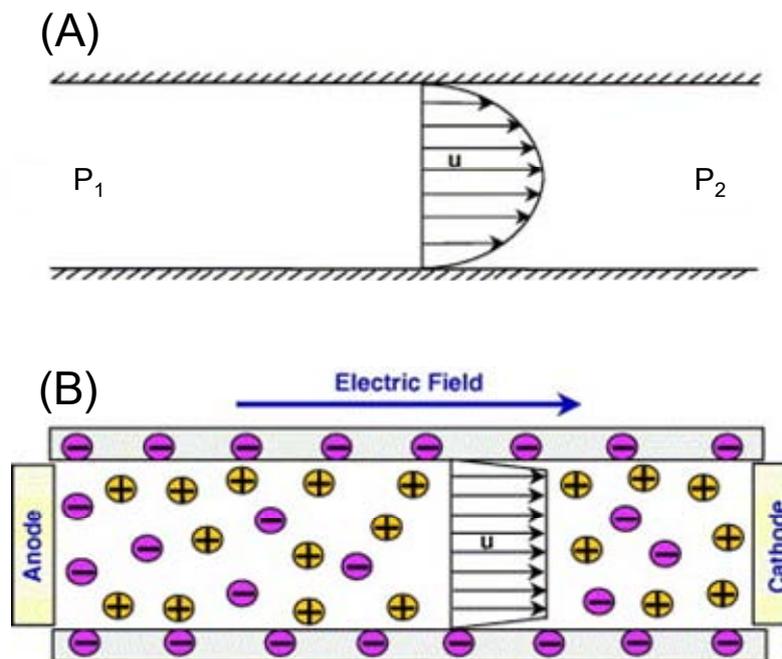


圖 1-2(A)一般壓力流推動之剖面圖(B)電滲流推動之剖面圖 [14]

一般而言，除了電荷密度較大的小離子之外，如 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 等，其餘離子的電滲流速大多比電泳速度大，因此電滲流和電泳兩者相加成後，離子皆會被電滲流帶至電壓的負端。電滲流由公式(2)表示，得知電滲流的流速正比於電場強

度，而電場會使流道內產生焦耳熱(Joule heating)，造成管內溶液溫度升高，液體黏度發生改變，且隨著電場強度增加，將產生更大的焦耳熱效應。電滲流速會影響溫度分佈，及熱量傳遞，而焦耳熱效應也會牽制電滲流速，故當電場改變時，電滲流並非呈線性比例增加或減少 [15]。

$$v_{e0} = \mu_{e0} E = \left(\frac{\varepsilon \zeta}{n} \right) E \dots \dots \dots (2)$$

v_{e0} 為遷移速率(cm/min)

E 為電場強度(V/cm)

μ_{e0} 為電泳遷移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{min}$)

ε 為電解質溶液之介電常數

ζ 為介面電位(V)

n 為與分子和電極交換的電子數

進行電泳偵測時，高壓電流通過電泳介質後，電解溶液的密度改變，並產生熱對流現象，造成所謂的焦耳熱現象，此現象導致電泳分離解析度(Resolution)降低。為減緩焦耳熱所造成的問題，長期在介質中加入固態支持物，如濾紙、瓊膠糖(Agarose)、醋酸纖維素薄膜(Cellulose acetate membrane)等，增加電泳介質的電阻值，達到降低電流，並抑制熱對流的目的。在介質中加入固態支持物，雖可抑制熱對流現象，但也造成待測物與支持物間作用力的問題。因此 Virtanen (1974) [16]使用內徑 200~500 μm 的玻璃管，分離金屬離子，發現分離管柱內徑越小，管徑內所造成的熱對流效應也就越小，其原因是管徑截面積減少，使得電泳介質的電阻值增加，再加上管柱外徑小、管壁薄易散熱，使焦耳熱的影響大幅降低。

1-2-2 毛細管電泳晶片之發展

Manz 等人 (1989) [17]提出微全自動化分析(Micro-total analysis system, Micro-TAS)，希望將生化反應，整合在一微小的晶片上，達到減少劑量、全自動分析的目的。即利用微機電製程技術，在基材上蝕刻，形成微管道，並與另一微管道或平面基材接合，形成微流體晶片。

Woolley 和 Mathies [18]發展連續式的毛細管電泳晶片，將龐大的毛細管電泳系統，利用微機電技術微小化，以蝕刻的製程方式，於玻璃基材上製作出電泳晶片，具有微流道的電泳晶片，接合另一平面玻璃，晶片接合時，玻璃必須加熱至熔融態再壓合，當溫度降回室溫後，即完成封閉式的電泳晶片。

傳統的毛細管電泳晶片，多採用鈉玻璃與石英作為晶片基材，並利用微影蝕刻製程技術(Photolithography)，於玻璃晶片上製作毛細管微結構，但此晶片製程與接合較為複雜，且成本高、易脆裂。為了改善玻璃晶片的缺點，近年來晶片製程廣泛利用成本低廉，且不易脆裂的高分子材料，例如聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate, PMMA) [19-20]，聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS) [21-22]，與聚碳酸酯(Polycarbonate, PC) [23]等。此類材料皆屬於高分子材料，其透光性佳、質量輕、抗腐蝕，且材料表面改質簡易，適合製作生醫晶片。

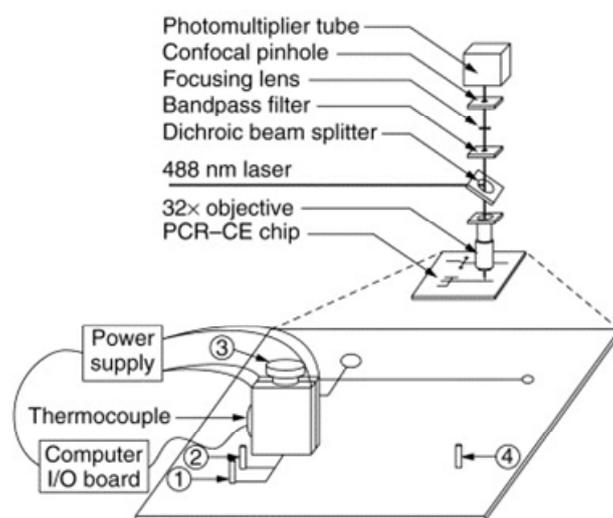


圖 1-3 玻璃毛細管電泳晶片，結合 PCR 反應槽系統之示意圖 [24]。

1-2-3 電泳晶片偵測方式

電泳晶片其微管道內徑小，所需樣品量也小，對微量的樣品進行分析檢測時，其偵測系統之靈敏度非常重要。電泳晶片現有的檢測法，如：紫外光/可見光吸收偵測法(UV/Vis absorption detection)、螢光偵測法(Fluorescence detection)、質譜偵測法(Mass spectrometry detection)、電化學檢測法(Electrochemical detection)。

紫外光/可見光吸收偵測法，是將毛細管裝在 UV/Vis 光徑上，而毛細管表面含有高分子保護膜，增加毛細管的韌性，但也使管壁的透光性變差，因此以高溫燒去出口端的保護膜，露出該段之熔矽(Fused silica)材質，而露出之部分即為偵測窗口，入射光源穿越此窗口，偵測毛細管內樣品溶液的吸光度。而此偵測靈敏度受限於毛細管內徑大小，且毛細管出口端無高分子保護膜，較脆弱，組裝與操作時易斷裂 [25-26]。

螢光偵測法之靈敏度，較紫外光/可見光吸收偵測法高，此兩種偵測槽的設計相似，但螢光偵測法是量測樣品被光激發後，所放射的螢光強度，而不具螢光發光基團的樣品，需做前處理，使之具有螢光性質，屬於高選擇性的量測方式。此螢光偵測法，其放射螢光的強度，與激發光源的強度成正比，而目前多使用雷射光為激發光源 [25, 27]。

質譜偵測法是目前為止，可提供多樣化學訊號的分析技術，能偵測分析物的分子量、分子結構等 [28-29]。樣品注入毛細管電泳系統與質譜儀的游離介面中，最常使用的方法為，電噴灑游離法 [30-31]，及快速原子撞擊游離法 [32-33]。電噴灑游離法主要是，將液態分析物轉變成氣態的帶電離子，可應用於帶有極性、不易揮發之有機物。質譜儀能鑑定複雜的生化分子，是毛細管電泳中重要的檢測方式，但質譜檢測設備昂貴，推廣不易。

電化學是伴隨電荷轉移的化學反應，而毛細管電泳電化學(Capillary electrophoresis electrochemical, CEEC)檢測法，是量測分析物的電化學性質，如電流、電位及電導度等，與化學性質有相對關係，如濃度、氧化還原態比例等。將

此分析物的物理量或化學量，轉變為訊號，用以分析，其檢測方法可分為電導度偵測法(Conductivity detection)、電位量測(Potentiometric detection)、安培偵測法(Amperometric detection) [34]，其不同檢測法於下節詳述。電化學檢測法雖不及質譜檢測法靈敏，但其檢測成本低廉、設備簡單，且晶片可微型化，使之便於攜帶 [35]，因此近來電化學檢測法，成為微型電泳晶片的發展趨勢之一。

1-3 電化學

電化學主要是利用不同高低的電位，達到進行反應的目的。所謂的電化學反應不僅牽扯到電子轉移，也代表電荷轉移前後，產生的一連串化學反應，而發生電化學反應過程中，可能會有新相的產生，如氣體的產生或氧化物的形成等，但也有可能是相的消失。而這些反應常牽涉到複雜的程序，必須考慮電化學反應，產生的吸附、脫附、吸收等現象。

電化學反應中最常量測的訊號，分別是電位、電流、電量，而電流大小最易檢測，其可代表反應物的消耗速率，或產物的生成速率，是量測電化學反應的一大優勢。因此電化學分析是一門可快速、簡單，且隨即偵測的技術。電化學利用電位來驅動反應的進行，探討化學反應與電荷轉移之間的關係，可利用電位調整電極表面的電子能量，使得電活性物種與電極發生轉移 [36]。

溶液內(Solution bulk)的電活性物質，以質量傳遞(Mass transfer)的方式進入電極表面薄層，抵達電極表面後，進行氧化還原反應。質量傳遞的方式有三種，分別是遷移、擴散與對流。遷移是因電場造成離子移動，帶正電的離子受到陰極吸引；反之帶負電的離子則受陽極吸引。擴散使物種朝濃度梯度方向移動，電極表面進行電化學反應時，反應物的消耗，形成濃度梯度，濃度差使分子從高濃度向低濃度移動。對流則是因溶液本身為動態，陽極表面物消耗，如：陽極溶解成陽離子，並沉積於陰極處，改變溶液密度，造成自然對流，或經由攪拌引起對流稱為強制對流。

電活性物質接近電極表面，可能發生化學反應或物理吸附、脫附作用，最後分析物接觸電極，導致氧化還原反應產生反應電流。其公式如下：

$$I = nFAD(\Delta c/\Delta x) \dots \dots \dots (3)$$

A 為電極面積大小(cm^2)

D 為分析物擴散係數(cm^2/s)

F 為法拉第常數

n 為分子與電極交換的電子數

Δc 為分析物的濃度差

Δx 為與電極表面距離

電化學分析可因控制方法的差異，區分為電位測定法(Potentiometry)、恆電流(Galvanostatic method)或稱控制電流法(Controlled-current method)、定電位(Potentiosatic method)或控制電位法(Controlled-potential method)。

在電位測定法中，系統必須維持一段時間，使之處於平衡狀態，才能反應出系統精確的平衡電位。而電位測定法量測耗時 [37]，為了改善此缺點，發展電流控制法和電位控制法。電流控制法或電位控制法，在傳統電極上，必須有電流通過，當顯著的電流通過電極時，將產生極化現象，為了去除此缺陷，而採用電化學的三極系統，此三極系統分別是，參考電極(Reference electrode)、輔助電極(Counter electrode)、工作電極(Working electrode)。

1-3-1 電化學電極系統

電化學量測中主要的電極，分別為參考電極、輔助電極、工作電極，工作電極是分析物進行氧化還原的位置，並無限定其為陰極或陽極，而視分析物在電極所發生的反應而定，在工作電極發生氧化為陽極，反之則為陰極。而為了維持電化學反應的電中性，利用輔助電極相輔相成，即工作電極產生氧化反應時，則輔助電極必然為還原反應，輔助電極是相對於工作電極，可為陰極或陽極。輔助電

極最大功能是，維持溶液的電中性，因此該電極以不影響工作電極為準則。為準確設定工作電極的電位，而設置參考電極，此電極需滿足下列條件，有近似理想的非極化電極，穩定性好，遵守能士特(Nernst)方程式，且溫度效應不大，也易校正等。通常進行電化學檢測僅需工作和輔助電極，參考電極只提供工作電極之參考電位值 [38]。

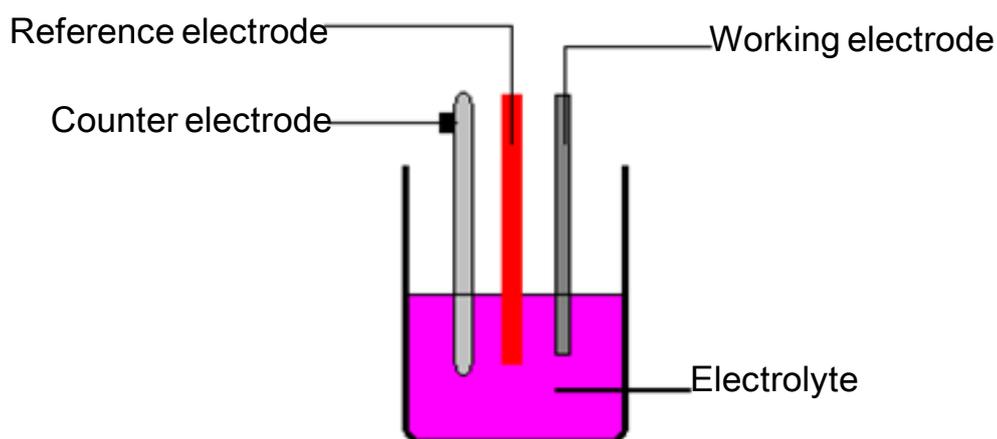


圖 1-4 電化學的三電極系統

一般電極材料主要劃分兩大類，分別是碳電極和金屬電極。碳材料應用在電化學檢測範圍非常廣，例如碳黑(Carbon ink)、碳糊(Carbon paste)、碳纖維(Carbon filter) [39-40]等，雖然其成本低，較無電極損耗問題，但此類電極仍有缺陷，如電子傳遞速率較金屬電極慢，無法長期接觸有機溶劑...等。而金屬電極常見有金 [34, 41]、白金與鈀 [21, 42]，一般皆以蒸鍍或濺鍍的沉積方式製備，並在電極與基板間增加黏著層，增進金屬電極層的附著效果，使薄膜結晶性更好，金屬電極較不易剝落；而壓克力有良好附著性，若是以壓克力為基板，可省略黏著層，直接鍍上金屬電極層。

1-3-2 毛細管電泳之電化學檢測法

電化學偵測應用於毛細管電泳中，主要分有電導度量測、電位量測、安培量測等。電導度量測方法是，分析離子的電導度，離子於相同電解質溶液中，有不同的電導度，分別偵測相對於背景電導度的訊號，可知離子之成份。偵測方式有 Off-column 和 End-column [43-44]，分別使用不同設計介面，將一對白金電極置於管道外出口端，或毛細管內末端，量測導電度變化。電導度的偵測訊號，與分析物的移動能力有關，故偵測時須以標準法校正實驗結果。而電導度僅與帶電荷粒子數目相關，無法辨識粒子種類，且偵測槽製作不易，毛細管電泳所產生之電泳電流，會對量測造成干擾，故此法不多見 [45]。

分析物流過離子選擇性電極，或金屬指示電極時，量測電極表面的能斯特電位，為電位量測法，而此離子選擇性薄膜，僅允許同性電荷離子通過。離子選擇性電極屬於電化學半電池，能藉由參考電極，組成完整的電化學電池，以利整個量測系統。但選擇性薄膜電極製造不易，偵測訊號易受電泳的分離電壓干擾，且不同的離子，必須使用不同的專用電極，也無法偵測多種混合物，故此法應用於電泳檢測上仍受限制，未被普及使用 [46]。

安培偵測法是電化學偵測中，最靈敏的量測方式，將微電極深入毛細管內 (Off-column)，或將電極放置毛細管出口端 (End-column)，並在電極上施加一固定電位，使毛細管分離出的分析物，在電極表面產生氧化或還原電流，再定電位偵測這些反應訊號。分離電壓產生電泳電流，會干擾工作電極之偵測，須將分離電壓與安培偵測器分開。目前已有三種改善方法被發展出來，分別為 End-channel、In-channel、Off-channel 偵測模式 [47-48]。

End-channel 偵測模式，依其電極擺放位置不同，分為 On-chip 和 Off-chip，增加工作電極與毛細管出口端的距離，降低分離電壓對工作電極，及偵測器造成的干擾。但在 On-chip 模式，分析物於出口端的工作電極，發生擴散效應，使得背景電流值增加，降低的偵測靈敏度。Off-chip 將工作電極垂直於出口端，雖不

會產生擴散，但電極對位的難度極高，且此設計不利於攜帶，因此不普遍使用。

In-channel 偵測模式是，將工作電極直接放置於分離管道中，藉由具絕緣效果的穩壓器，阻隔分離電壓帶來的雜訊干擾，此模式偵測分析物時，並不會有擴散情形產生，故可改善 End-channel 中樣本帶變寬的問題。

為改善 End-channel 造成的樣本擴散，發展 Off-channel，Off-channel 之工作電極位置與 In-channel 相似，不同點在於，置一去耦介面(Decoupler)於 Off-channel 之工作電極前，去耦介面可有效，將電泳分離電壓轉至接地端，降低背景電流值。而分析物靠著慣性作用，流至工作電極偵測處。此系統的去耦介面可分成兩類，一為多孔性介面，另一為鈇金屬去耦介面。

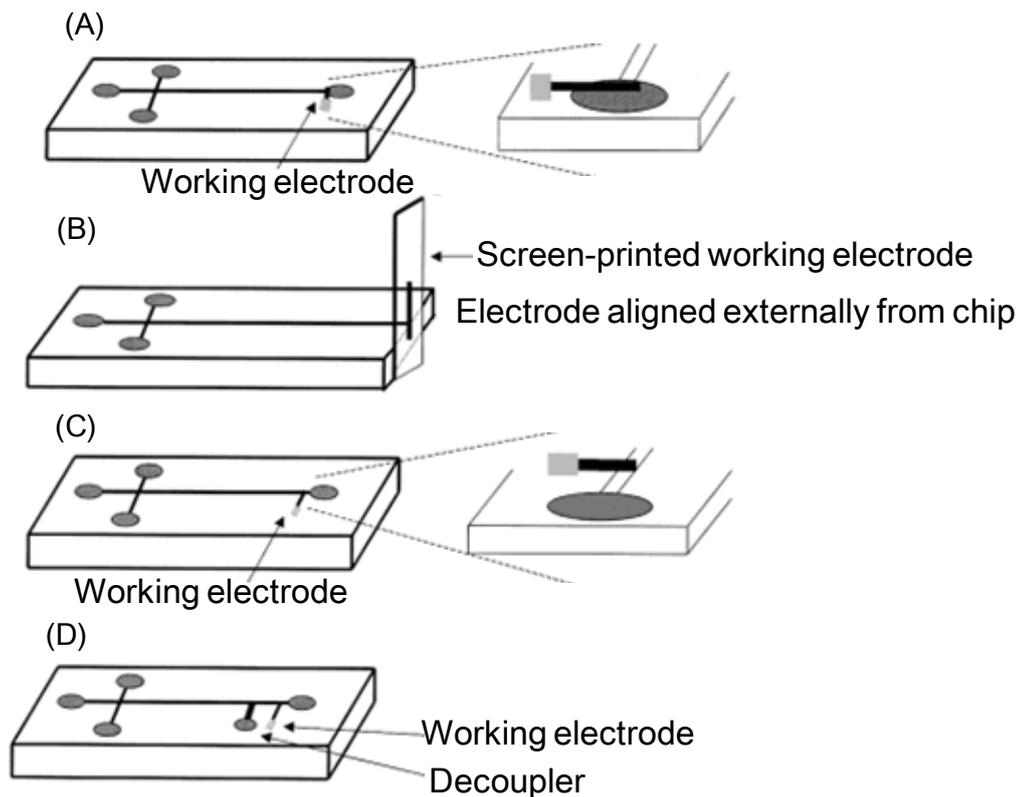


圖 1-5 安培偵測法改善方式(A)End-channel(on-chip)：工作電極於儲液槽處；(B)End-channel(off-chip)：外接工作電極於出口端；(C)In-channel：工作電極置於毛細管末端；(D)Off-channel：工作電極前置一去耦介面 [49]。

1-4 微流體晶片基材與製作方式

因高分子材料製程簡單，碰到接合問題也較易解決，因此近年來大部分微流體晶片，皆利用高分子材料取代玻璃為基材。常見的高分子晶片製程技術，包含熱壓成型法(Hot embossing) [50]、射出成型法(Injection-compression) [51]及雷射剝離法(Laser ablation) [52]。其中熱壓成型及射出成型法，主要是製作出母模，再以不同翻模方式，完成微管道的製作，且重複此步驟，可大量製作出微流體晶片。雷射剝離法屬於乾式蝕刻，是利用雷射光能量於高分子材料上，刻出微管道，此製程步驟簡單，但微管道粗糙度大、不精細，應用上容易受限制。

微流體晶片已廣泛應用於生化分析，而目前微流體材料，多是由玻璃或高分子聚合物製成。此類材料之製程，需潔淨的無塵室，昂貴的光刻顯影蝕刻技術，且製作過程繁複費時，因此開發便宜且快速的微流體製程，將是未來研究趨勢。

1-4-1 紙微流體之發展

紙微流體系統是前景十分看好的技術，不僅製作成本低廉，製程簡單，且可大量生產，使用上攜帶方便，用完即可拋棄。紙大部分皆為親水性材料，製作紙微流體系統，需在紙上定義微細的流道結構，因此紙微流體系統，主要利用光顯影 [53-56]、蠟打印 [57-60]或 PDMS [61]等技術，在紙張上創造出疏親水區域。

光顯影製程有兩大缺點，一是硬化光阻易彎曲、折疊損害；其二是設備及材料昂貴，且製造過程緩慢。Bruzewicz 等人 (2008) [61]提出將 PDMS 打印到紙上，形成疏水層，但 PDMS 在紙張上的滲透速率控制不易，且製作出的隔離層不直，也無法大量製作。蠟打印技術主要訴求，成本低、製作快速且可以大量印製，其優點更勝於光顯影法和 PDMS 打印法。Nie 等人 [62]利用蠟打印和網版印刷技術，製作電化學分析晶片，此一體成型的可撓式紙微流體晶片，可隨意扭曲，且晶片上的電極不受破壞，仍可量測到良好的偵測訊號，非常適合應用於商業血糖計試紙，對發展居家醫療檢測是一大福音。

大部分文獻提及的紙微流體材料，多是吸水力較強的濾紙，然而 Chitnis 等人 (2011) [63]卻利用 CO₂ 雷射，在疏水性的羊皮紙或蠟紙，創造出微流道，表面平滑的羊皮紙或蠟紙，經過 CO₂ 雷射處理過後，表面粗糙度增加，且紙上的親水官能基數目也增加。疏水性的紙張使用 CO₂ 雷射，製造親水區域有兩大優勢，一是可製造出精準刻度的流道，其二為結構強度優於普通紙。但缺點是，利用雷射製造出的微流道，不允許待測液體順著流道擴散，須在流道上，塗佈高度親水的二氧化矽微粒(Silica microparticle)，改善此缺陷。

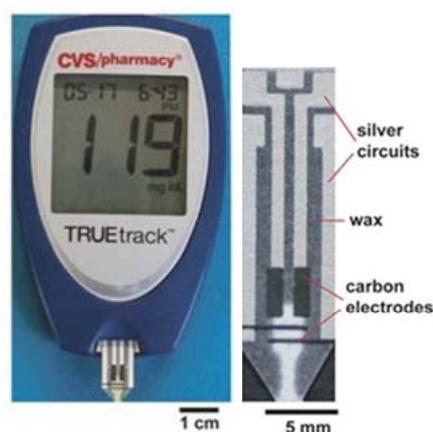


圖 1-6 紙微流體應用於商業血糖計試紙 [62]

Delaney 等人 (2011) [64]將烷基烯酮二聚體(Alkenyl ketene dimer, AKD)溶入正庚烷溶液中，使用商用的噴墨式印表機，將含有 AKD 的正庚烷溶液噴印至濾紙上，經噴墨印表機印刷後的濾紙，仍保有紙張可撓性，然後於 100°C 的加熱器上烘烤 8 分鐘，讓烷基烯酮二聚體滲入濾紙纖維中，烷基烯酮二聚體固化後，含有烷基烯酮二聚體的濾紙，已由親水性質轉變為疏水性質，製造出紙微流體之電化學發光傳感器。

紙微流體系統因其紙張厚度不同，有不同的線性流速、樣本容量和分離效率 [65]。而在製作紙微流體系統時，幾個技術必須有效解決，一是須控制好滲透在紙張上的液體樣本，其二是能快速量產低成本製品 [66-67]。

1-4-2 線微流體之發展

Shen 等人 (2010) [68]提出以線微流體系統，取代紙微流體系統，線和紙本身皆具有親水特性，但線和紙還是有些微的結構差異，如纖維長度、纖維間的連結方式，及孔洞的差異。線本身具有毛細作用力，因此不需任何親疏水性處理，即作為微流道。此外，為增加線材之吸濕性，利用電漿產生具有高能量、高化學活性之游離氣體，此游離氣體對線材表面進行撞擊，使線材表面產生活化，親水官能基增加，而線對液體的吸濕能力也增加。

目前線微流體系統正新興發展，其優勢足以將紙微流體系統取代 [69-73]，如圖 1-7 所示。以線當作微流體材料，有以下幾個優勢：

1. 非常便宜，且取得容易。
2. 可任意撓曲，且質量輕不易被撕裂，適於運輸和儲存分析物。
3. 本身有細窄的毛細管特性，不需再經任何處理，即可當微管道。
4. 不需任何專業人員即可操作，和製造線微流體系統。
5. 線微流體之製程不產生工業污染問題，符合環保趨勢。

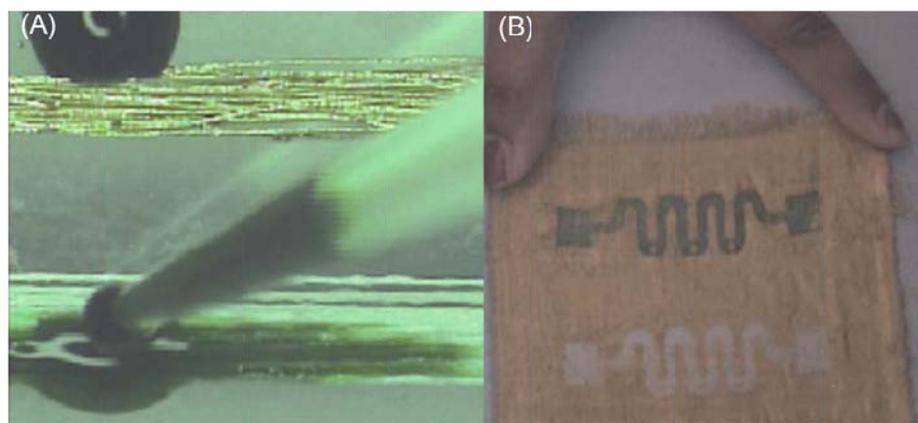


圖 1-7親水與疏水絲線編織的微流道，(A)樣品滴入於絲線中(B)樣品滴入絲線編織成的微流道 [73]。

1-5 動機與目的

微機電製程技術早已發展多年，可在一般玻璃或高分子基材上，蝕刻微管道結構，將傳統毛細管電泳之架構，微型化成單一晶片。而毛細管電泳整合成一微型晶片，應用於生醫檢測方面越來越受矚目，微型化晶片其樣本進量少、攜帶方便。晶片微型化也使得檢測成本大幅降低，因此成為近年來發展的重點。

儘管毛細管電泳晶片已經成功微型化，但目前微型化的電泳晶片，仍以玻璃、壓克力及高分子材料為基材，製作封閉式微流道。而重要的是，利用此類材料製成的封閉式微流道晶片，其所要面臨的挑戰，包括微流道成形和晶片接合等。而此類晶片重複使用後，微流道內易造成阻塞和樣品交叉污染問題，因此如何解決上述所有問題，並大量製作一次性使用的微流體晶片，為其未來發展的關鍵。

藉由上述微流體晶片之製程問題，以及因應成本方面考量，因此在 2008 年起逐漸發展紙微流體系統，以此類纖維素材料，作為微流體之基材，需額外經過親疏水性處理，完成微流體結構製作。而此類纖維素材料具有許多優點，可與無機及有機試劑相容，濾紙的孔隙率高，可濾除樣品中的雜質干擾，且具有毛細現象，能增加樣品的傳導優勢，可謂拋棄式微流體晶片發展的一大福音。

2010 年起線微流體系統崛起，企圖取代紙微流體系統，線基除了具有紙基的特點優勢外，在相同的流道寬度，立體的線微流體系統，其表面積比平面的紙微流體系統大，且結構強度也比紙微流體系統高，更有利的是，線微流體不需經過任何親疏水處理，即可成為一微流體系統。但目前線微流體檢測分析方式，皆選用比色法，此法是先將線微流體經前處理後，分析樣品溶液流過線微流體，產生顏色的變化，而依顏色變化的程度，判斷樣品種類及濃度。此分析方式雖簡單、便利，但分辨樣品濃度的準確性有限。

本研究以聚酯纖維線作為線微流體系統，取代傳統封閉型微管道，成為電泳分離時的分離通道，並可隨時利用捲取設備進行線之更換，以取得新的線微流體通道，避免發生樣品交互污染。而在線微流體的應用上，希望能結合一個快速、低

成本，且判讀簡易的電泳檢測系統，期望此套檢測系統能像市售驗孕棒，或血糖計試紙，普及於社會中。在電泳檢測方式的文獻中，電化學分析法其靈敏度不及質譜檢測法高，但檢測設備較低廉，也可搭配電泳晶片，發展成攜帶型的檢測系統，適於商業化發展。因此如何設計出適用於線微流體系統之電泳晶片，並於晶片上直接進行樣本偵測，也是本研究極需解決的問題之一。

新穎的設計概念，往往從日常生活中觀察發現而來。中國古典弦樂器中的揚琴，其琴枕與琴弦之架構，如同電極與線微流體，因此設計出線微流體專屬的電泳晶片，其琴枕彷彿是凸出的枕型電極，而其琴弦恰似線微流體。鋁板母模覆蓋於壓克力板上，以熱壓成型的方式進行晶片翻模，接著個別撕除晶片上的電極遮罩，分別鍍上金屬膜，即完成晶片的製程，接著將聚酯纖維線架設在電極上，即可進行電化學分析檢測。

本研究採用本質為疏水的聚酯纖維線作微流體通道，為了提高聚酯纖維線的潤濕性和表面平整度，以提高線微流體之操作效能，本研究對聚酯纖維線進行電漿處理，以增加其表面能及親水特性。由於聚酯纖維線具有毛細作用力，分析樣品可於線微流體及纖維孔隙間流動，並於後端電極偵測樣品的氧化還原訊號。混合樣品進行電泳分析時，需在線微流體兩側加上高電壓，利用電場將不同遷移率的樣品，於線微流體進行電泳分離。

在此研究中，首先觀察線微流體經電漿處理後，其基本特性有無變化，而其變化值是否有利於電泳分離系統，以及經過電漿處理後，是否提升電化學電泳偵測之訊雜比與理論板數。更探討在相同條件下，當偵測電極與線微流體的接觸面積增加時，其訊雜比與理論板數與平面電極晶片之差異。因此，本研究又在枕型電極上，設計出數個凹槽結構，此凹槽結構即為凹狀電極。

本研究提出製程簡單、成本低廉之線微流體，已成功地結合電泳晶片，並應用於電化學電泳檢測法中，此系統足以取代傳統的毛細管電泳晶片，對未來快速電泳分離檢測將有所貢獻。

1-6 論文架構

本論文架構如下：

第一章 緒論

本章節主要介紹毛細管電泳原理，微型化毛細管電泳晶片之發展，電泳晶片之偵測方式，微流體晶片之基材與製作方式，其中詳述本研究所使用之電化學電泳偵測法。為解決傳統毛細管電泳晶片之製作缺點，於本文中提出研究之動機與目，最後簡述本論文各章節之概要。

第二章 原理及材料特性

此章節提出，紙與線此類纖維材料之特性，纖維排列方式對液體吸收度的影響，液體於紙或線中之運輸方式，以及不同原料或紡製結構對水的吸濕性。並說明聚酯纖維的基本特性，目前應用的表面改質技術，並介紹電漿表面改質技術。

第三章 實驗方法與架構

此章節詳細介紹，本研究發展的線微流體裝置，包括其晶片設計概念、製作方式、實驗架構、線微流體表面改質技術，以及實驗中所需樣本溶液配製。在實驗流程架構中，詳述線微流體系統的實驗架構，以及如何利用線微流體系統進行電化學檢測及電泳分析。

第四章 結果與討論

首先，對線微流體進行電漿表面改質，探討電漿處理後之聚脂纖維線特性差異，並評估線微流體經電漿處理後，應用於電化學電泳系統之偵測效能。另外，再評估當電極接觸面積增加時，同樣應用於電化學電泳系統中，凹狀電極較平面電極增之偵測效能差異。

第五章 結論與未來展望

經由上個章節討論之結果，於此章節作總結歸納，並根據結果，作為未來改進與發展之目標。

第二章 原理及材料特性

2-1 紙與線之毛細作用力

液體和固體皆有表面特性，液態樣本具有表面張力，其影響毛細作用和潤濕能力...等，固態表面則具有表面能及物理和化學吸附的特性，固體表面能與液體表面張力之關係，則為一般習知之接觸角。

內聚力與吸附力相互競爭造成毛細現象，液體的吸附現象，是因液體表面水分子與固體形成氫鍵，造成吸附力大於內聚力；反之，內聚現象則是，水分子無法與固體形成氫鍵，而使得內聚力大於吸附力產生。毛細作用力活躍，則具有理想的滲透蔓延優勢，可沿著材料的孔隙移動，或滲透傳遞至材料末端 [74]。

紙與線皆是纖維交錯排列形成的結構，而纖維的排列或編織方式，會影響其表面平滑性，且纖維間形成的多孔隙結構，將決定材料透氣性、吸溼性、吸收性和可壓縮性的程度。毛細現象不只發生在細管狀的物體中，液體也會沿著像紙類、布類等，這種具有細小纖維的物體表面進行擴散，因這些材料的細小孔隙，會彼此相互連接，形成細長的管道，而透過這些細長管道，液體可以藉由附著力向兩旁擴散，這就是紙與線此類纖維材料，能吸收液體物質的基礎。

多孔隙材料能吸收液體，並讓液體在多孔性材料中流動，是因為纖維結構佈滿孔隙，雖其表面凹凸不平，但卻有著極高表面積，且多孔性特徵可有效提升材料的吸水率，如海綿有非常多細小孔隙，而此孔隙相當於多個毛細管，使得海綿可大量吸收液體。

2-2 紙與線之親水性

紙的主要原料是植物纖維，纖維素上的主要親水基團，分別有-OH 基和-COOH 基。紙的纖維親水性很強，一旦纖維吸水後，體積會膨脹增大，使纖維一方面變軟，另一方面充斥於纖維間的水分子，會使氫氧原子距離變大，使得纖維間結合的氫鍵遭破壞，造成大部分的纖維僅能由凡得瓦力相結合。而氫鍵的鍵能遠大於凡得瓦力的鍵能，鍵結力的改變使結構強度明顯下降，所以一旦紙類受潮後，其纖維會因吸水而離散，紙張結構變得更脆弱。

絲線的主原料分別是天然纖維和人造纖維，天然纖維如棉、羊毛具有親水性基團，所以吸濕性佳，但液體之移動與放濕性差；反之人造纖維，如聚酯纖維不具親水基團，所以吸濕性差，但水份之移動、放濕性效果佳。為了使人造合成纖維趨向親水化，在紡製階段使具多孔結構的纖維，製造中空構造，或者讓纖維形成縱向多溝槽結構，藉由物理性的毛細作用力，使液體透過這些纖維的芯吸效應，增加纖維吸濕功效 [75]。

中空多孔纖維是利用纖維表面之微細孔洞，吸收液體，而合成纖維的吸濕功效，與溝槽深度、形狀有關，纖維溝槽越深越窄，其導濕性能也越佳。為了增加合成纖維的吸濕性，除了改變合成纖維的空隙結構外，也利用含有親水基團的聚合物，與合成纖維混合紡製，或利用接枝共聚的化學改質法，在合成纖維的大分子結構中，增加親水基團。

表 2-1 人造纖維特性比較

人造纖維	種類	特性
再生纖維	螺縲	吸溼性佳，遇水強度變弱
合成纖維	聚酯纖維、尼龍、壓克力纖維	吸溼性差，耐酸鹼，較耐用
半合成纖維	醋酸纖維	吸溼性佳，耐用性差

2-3 聚酯纖維之特性

台灣天然資源不豐富，天然纖維也較缺乏，但人造纖維的成本低廉，因此人造紡織纖維成為台灣重要產業之一，且台灣在人造纖維方面，有完整的上、中、下游供應鏈。我國較偏重於聚酯絲與尼龍絲的發展，特別在聚酯絲方面，研發新纖維的種類較尼龍多，且聚酯絲產量在全球紡織產業排名第三，代表台灣紡織業在國際上的地位與實力。聚酯絲在紡織纖維的開發上，主要圍繞著機能性纖維，高技術差別化纖維，環保纖維，工業及產業用纖維等。聚酯纖維主要分有，長纖聚酯絲和短纖聚酯棉兩種，而長纖特性優於短纖，且多變化性，在台灣的聚酯絲主要供應衣著用料，而部分高強力的聚酯絲提供給工業應用 [76]。

台灣紡織業界除了，專注於差異化產品的量產外，更結合當前熱門的奈米技術，生物科技，表面改質技術等，以增加附加價值為目標，配合整體紡織產業朝向機能性，多樣化，產業用紡織品與跨領域應用等方向前進。

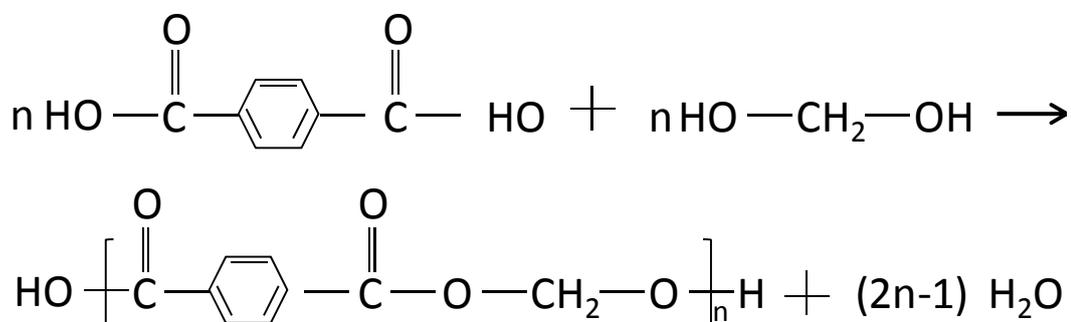


圖 2-1 聚酯纖維合成之化學反應式

二元酸和二元醇產生聚合反應，形成長鏈狀的聚酯纖維(Polyester, PET)，聚酯纖維的熔點為 260°C，軟化點為 205°C，比重為 1.38 g/cm，吸濕性為 0.4%。聚酯纖維結晶化程度高，構造緻密，染色性不佳，但易吸著汙物，且對化學藥品抵抗力良好。人造纖維可因製作成分、配方及製程方式不同，而造成纖維擁有不同的特性及功能。聚酯纖維為疏水性纖維，會產生靜電，表面摩擦時易起毛球，雖

然天然纖維也易起毛球，但摩擦時毛球也易脫落，反之聚酯纖維之毛球則不易脫落。聚酯纖維於紡織用複絲，強度約為 39.74~45.57 CN/tex；若為工業用複絲，則強度為 52.98~79.47 CN/tex，短纖強度介於紡織用複絲與工業用複絲之間。

聚酯合成的纖維，擁有優異的機械性質，在衣料纖維市場佔有很大的優勢。近年來隨著科學技術的進步，導入其它聚合物，發展聚酯纖維的表面改質法，研發化學改質、物理改質和表面處理加工等，使聚酯纖維提高附加價值，且更多樣化使用。聚酯纖維的應用，不僅於紡織產業，也可擴展與其他產業相結合，如醫療業、科技業、生技業、包裝業等。然而聚酯纖維在其他產業的應用，其表面性質扮演非常重要的角色，如濕潤性、化學反應性、粘著性、相容性等。纖維表面性質與加工、產品用途，都具有高度密切關係，為了改善聚酯纖維表面性質，增廣其應用層面，因此對缺乏活性及親水基團的聚酯纖維進行加工，氣體電漿加工為一種常用的改質技術。

聚酯纖維本身缺乏親水基團及活性基團，親水性分子不易進入纖維內部，市場上吸溼排汗衣物，多採用特殊化學藥品接枝鍵結，改善疏水性質，但此種化學藥品排放不當，易對環境造成污染。而利用電漿對纖維表面進行改質 [77-78]，改質後的聚酯纖維，擁有良好的吸濕性，與一般傳統加工法比較，其優點包括節時、降低成本、減少廢棄物產生，且任何形貌的材料均可處理，可重複加工等，對提倡綠色生產的現今社會，具備產業競爭力及實用化的價值。電漿加工處理應用在聚酯纖維，其表面將呈現四種效果：

1. 表面清潔效果：去除纖維表面殘留物質。
2. 活化纖維表面：對纖維表面進行改質，使表面形成官能基，改善材料表面親水性、相容性、染色性、化學反應性等，使人造纖維不需特殊化學藥品處理。
3. 表面接枝聚合作用：在材料表面接枝單體，形成交聯的高分子層。
4. 表面沉積作用：在纖維表面沉積，形成活化分子層，改善材料表面的反應性，進一步改善與其他物質的結合性。

2-4 電漿表面改質技術

萬物皆以粒子狀態存在宇宙空間中，這些密集粒子若不施加外力，將以穩態存在空間中；若施加極高的溫度，或加速電子能量時，這些粒子將被解離成電子、離子，或富含氧的自由基(Oxygen-rich free radical)。單一氣體分子解離成，帶電電子、中子及離子，且帶電電子繼續碰撞下個氣體分子，再形成另一組帶電電子、中子及離子，不間斷的做此連鎖反應，而此方式解離的物質稱為電漿。

氣體在高溫的環境裡游離或解離，此時氣體內帶電荷之離子、粒子，均帶相同高溫，在解離過程中，系統內部與外部達到熱平衡時，稱此電漿為熱電漿或平衡電漿(Equilibrium plasma)。倘若高電位差產生高電荷、高電壓，促使氣體游離而產生電漿，其帶電荷粒子溫度高，甚至高於氣體內部之溫度，使得氣體內部與外部無法達到熱平衡，而此法產生之電漿，稱之冷電漿或非平衡電漿(Non-equilibrium plasma) [79]。非平衡電漿中，大部分被解離之離子，均是電子直接撞擊形成的，而此碰撞過程又稱為，氣體放電(Gas discharge)，此放電過程，離子周圍常會產生輝光現象(Glow)，又稱為輝光放電(Glow discharge)。

一般傳統電漿產生之原理，是利用真空系統將電漿產生反應器，抽至高真空狀態，然後電源供應器通入直流電或交流電，提供電子，此時電子與氣體之中性粒子產生碰撞，並產生游離化粒子，而此法的電漿設備較昂貴耗時，在講求工作效率的工業製程上，較不符合經濟效率。大氣電漿與一般傳統比較，可發現大氣電漿屬於低溫電漿，其工作溫度低於一般傳統真空電漿，且不需真空系統的周邊相關元件，可省去耗時的抽真空步驟，且工作溫度低，對熱塑性材料，或對高溫敏感之材料較無影響，在講求效率的工業製程上，較具有商業價值。

大氣電漿最早應用於材料的沉積，傳統的薄膜沉積製程，是利用電漿輔助化學氣相沉積(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) [80]。高真空腔體將真空度調至常壓狀態，利用電位差維持電子平均碰撞路徑，稱為常壓電漿沉積。除此之外，電漿技術還可配合，不同氣體、功率及電壓對材料進行蝕刻。電漿使

用的氣體皆為非聚合性，產生低溫冷電漿，能有效地清潔材料表面，且對材料表面不會有太大的缺陷與傷害。Cui 等學者利用大氣電漿系統，對耐綸(Nylon6-6)進行活化，經大氣電漿處理後，耐綸呈現親水性之表面 [81]。

電漿處理高分子材料，可使材料表面，產生交聯(Cross-linking)與活化(Activation)的效果，可改善材料表面的黏著性與接合效果，提高其表面能，也達到材料均勻性等特點。電漿表面改質之優點是，可針對材料表面，進行選擇性的強化，且材料本質保持不變。相較於其他表面處理技術，電漿表面改質技術簡單、成本低，過程中不需有機溶劑，對環境也不會造成任何污染，是非常優良且有潛力的表面改質技術。

第三章 實驗方法與架構

3-1 線微流體於電化學電泳晶片之設計

本研究設計了一個簡單的線微流體裝置，並應用於電化學電泳檢測系統，而此電化學電泳晶片的設計概念，來自於中國傳統弦樂器揚琴，琴枕結構恰似晶片上凸出的枕型電極結構，而線微流體如同琴枕上的琴弦，如圖 3-1。此種仿造揚琴設計的電化學電泳偵測裝置，無須額外製作毛細管微流道，只需以市售聚酯纖維線作為微流體系統，並將此微流體系統架設於凸出的枕型電極結構上。

首先，將壓克力基板以熱壓方式，擠壓出凸起的枕型電極結構，並將金屬膜濺鍍於電極結構的表面上，即完成電化學電泳晶片的製作，當進行電化學偵測時，將聚酯線懸掛於晶片上凸起的電極結構。聚酯線為樣品溶液之載台，而凸出的壓克力結構是和聚酯線相接觸的電極。聚酯線被懸掛在凸出的電極上，可輕易定義疏水性和親水性的區域，且易利用捲取設備更換樣品的分離通道。

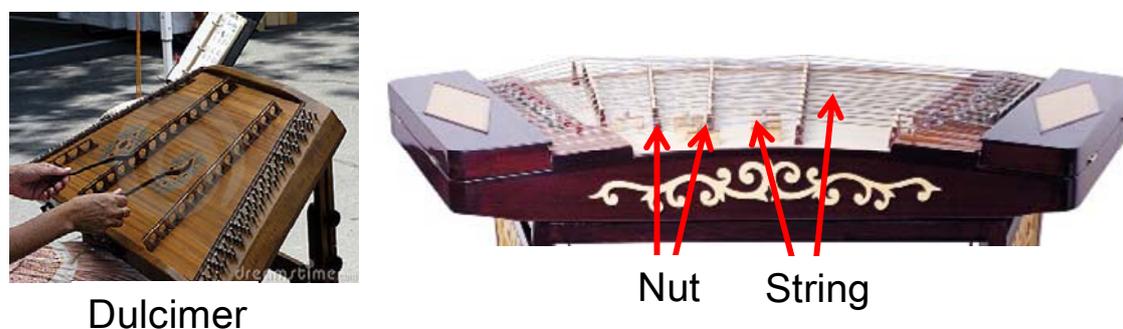


圖 3-1 中國傳統弦樂器揚琴的結構

圖 3-2 為離子樣品於線微流體，進行電化學電泳分離之示意圖，聚酯線懸掛在凸出的枕型電極結構上，線體於電泳晶片上呈現懸空狀，整個晶片只有線微流體為親水區域。與傳統的微流體裝置相比，此線微流體於電化學檢驗完畢後，可在幾秒鐘內更換新的分離通道，並進行下個樣品的偵測，但傳統的微流體晶片，

使用後需反覆清洗，方可再次使用，然而重複使用的微流體晶片，容易因前次分析樣品殘留，影響下次檢測的結果。且本研究開發的線微流體應用於電化學電泳晶片，非常有利於電化學電泳分析檢測，其晶片優勢包括生產成本低、製程簡單快速、可重複使用，而線微流體可一次性使用，而無污染物干擾、攜帶方便和樣品需求量小等。

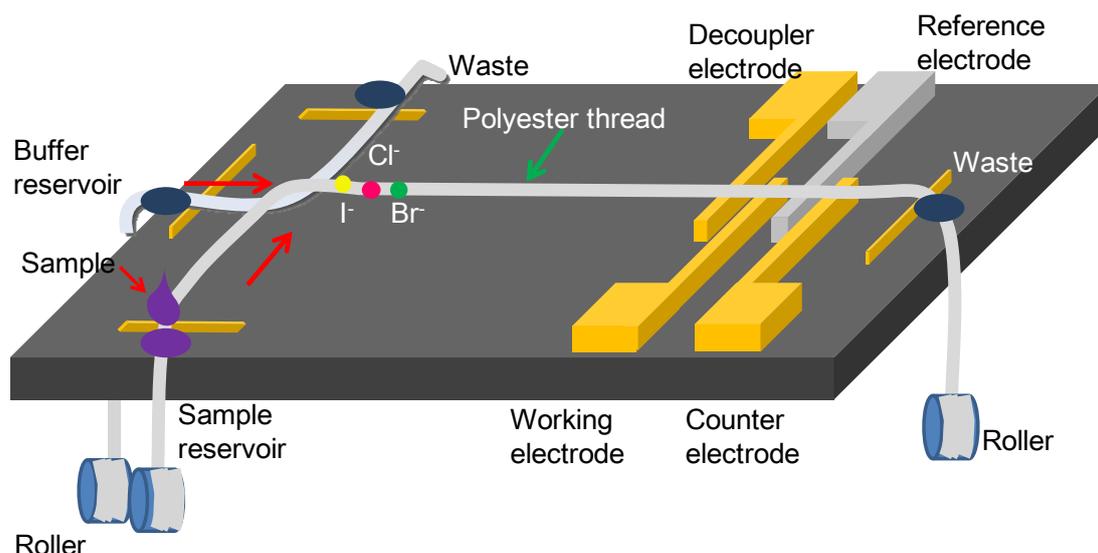


圖 3-2 電化學電泳分離離子樣品於線微流體之示意圖

3-1-1 平面電化學電泳晶片

圖 3-3 為平面電化學電泳晶片的製程示意圖，首先，使用微型精密 CNC 雕刻機於 2 mm 厚鋁板銑出鋁板母模，母膜上的電極凹槽結構深度為 700 μm ，其他接觸結構深度則為 500 μm (圖 3-3(A))。約 50 μm 厚的鋁箔紙覆蓋於潔淨壓克力基板上，在熱壓成型過程中，母模、鋁箔紙及壓克力板按順序排列，其熱壓參數為溫度 140°C，壓力 40 kg/cm^2 ，經持溫持壓 15 分鐘後，再緩慢降溫脫膜。脫模後，壓克力基板上形成凸起的枕型電極結構(圖 3-3(B))。且在熱壓成型的過程中，其所施加的壓力，將依母模結構裁切壓克力板上的鋁箔，使鋁箔形成電極的鋁箔遮罩。鋁箔遮罩主要保護電極表面，使表面進行鍍膜時不受其他金屬汙染。

進行濺鍍時，首先撕下參考電極之鋁箔遮罩，將此電極表面暴露在外，然後利用濺鍍系統，鍍上 350 nm 厚的鉑(Pt)薄膜，為參考電極(圖 3-3(C))。

隨後在含有鉑(Pt)膜的電極，覆蓋一層不含膠的紙貼紙，隔離其他濺鍍的金屬層，再撕下其他電極和接觸區域之鋁箔遮罩，並於工作電極、輔助電極和其他接觸電極之表面上，濺鍍 350 nm 厚的金(Au)薄膜(圖 3-3(D))。最後撕除晶片上殘留的遮罩(圖 3-3(E))，並將聚酯線架設於此電極晶片上，完成線微流體的電化學電泳分析檢測系統(圖 3-3(F))。

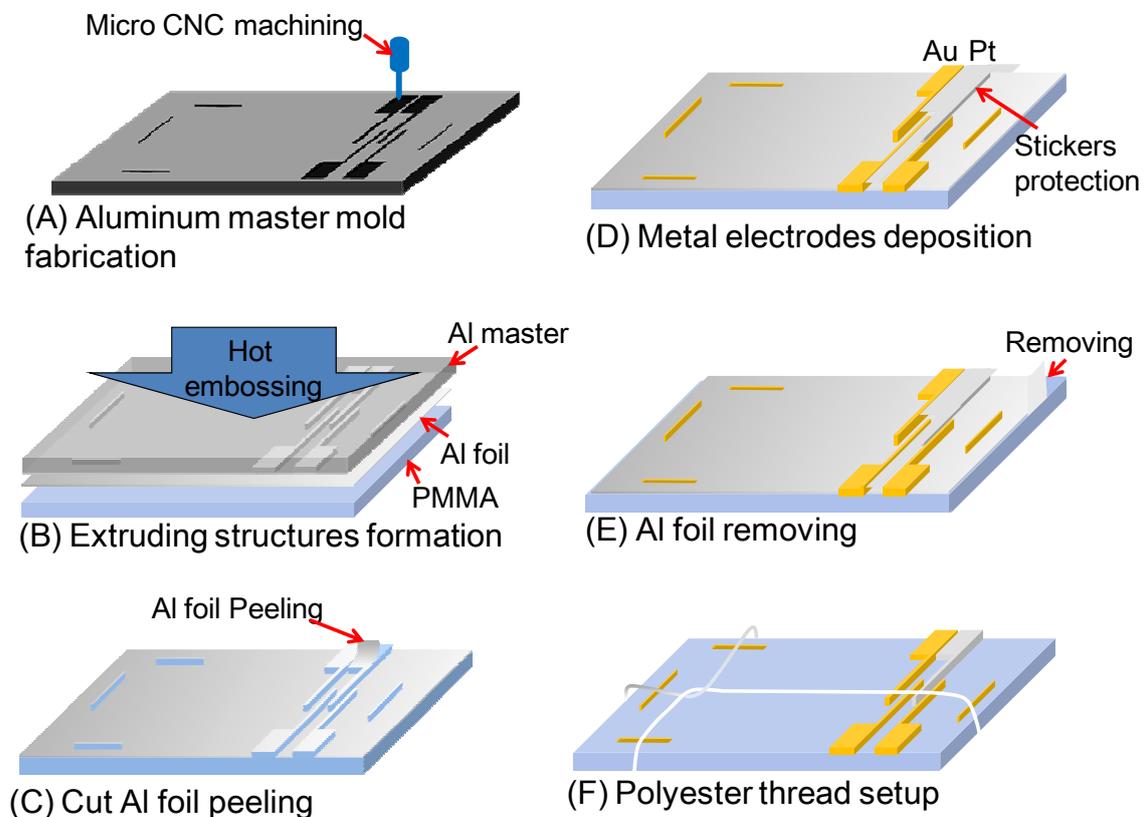


圖 3-3 平面電化學電泳晶片之製程示意圖

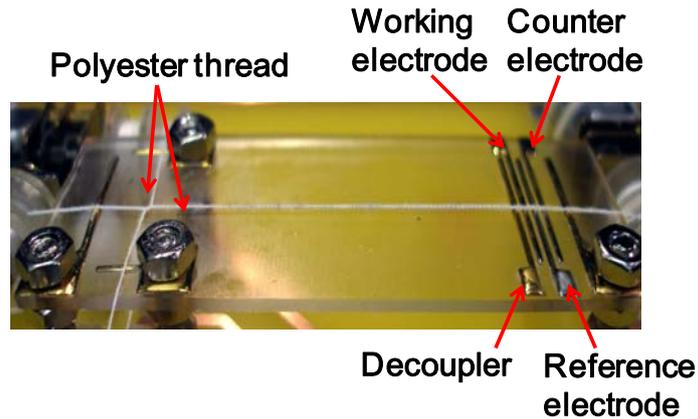


圖 3-4 線微流體於平面電化學電泳晶片圖

3-1-2 凹狀立體電化學電泳晶片

為了增加電極與線的接觸面積，以提升量測靈敏度，在枕型的電極結構上設計數個凹槽結構，圖3-5為凹狀立體電化學電泳晶片的製程示意圖。此立體的凹槽結構，恰可容納寬200 μm 的線微流道，且其製程方式與平面電極大致相同。於2 mm厚的鋁板銑出鋁板母模，母膜上的電極凹槽結構，深度分別為700 μm 和500 μm 交叉於其中，形成凹凸狀的鋸齒結構，經熱壓成型後，枕型電極結構將呈現數個深度200 μm 的凹槽，其凹槽恰與聚酯纖維線同高，而其他接觸結構深度則為300 μm (圖3-5(A))。約50 μm 厚的鋁箔紙覆蓋於壓克力基板上，在熱壓成型過程中，母模、鋁箔紙及壓克力基板的排列順序，依然呈現三明治結構。而此凹狀立體的電極結構較平面電極結構精細，因此使用熱壓參數較大，溫度提升至160°C，壓力也增加至55 kg/cm^2 ，持溫持壓30分鐘。冷卻脫膜後形成凹凸狀的立體電極結構(圖3-5(B))。其濺鍍過程與平面電極晶片相同，最後將聚酯纖維線架設於凹槽的電極結構上，使線微流體表面皆與電極相接觸(圖3-5(F))。

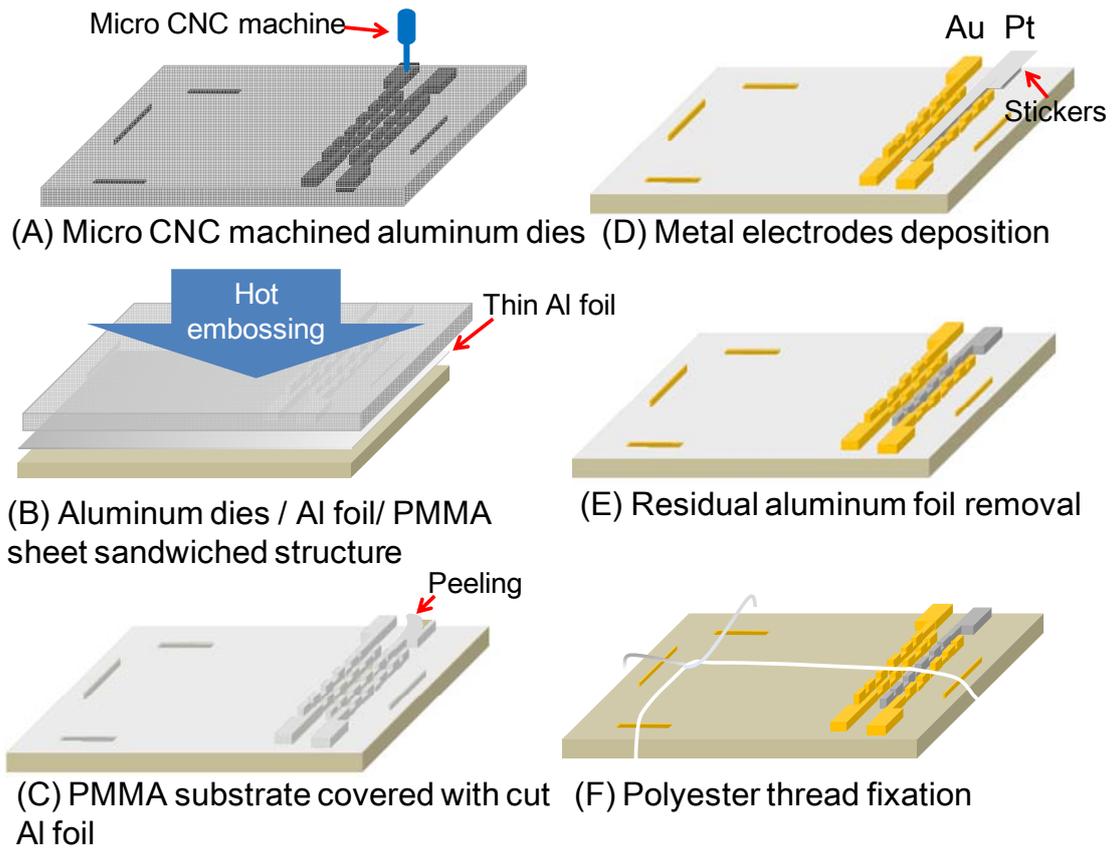


圖 3-5 凹狀立體電化學電泳晶片之製程示意圖

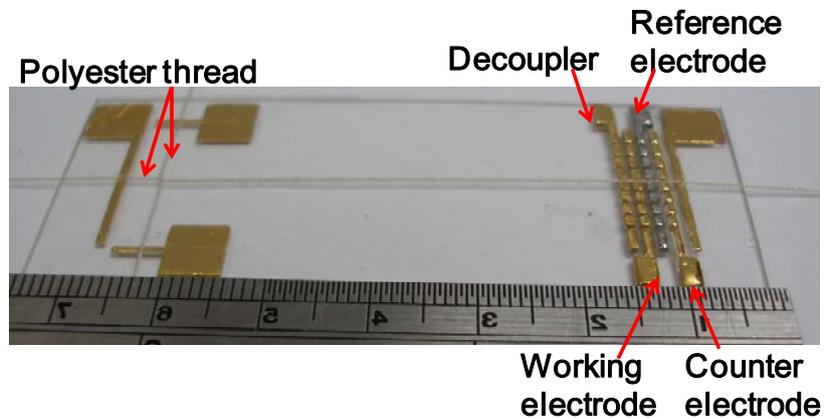


圖 3-6 線微流體於凹狀立體電化學電泳晶片圖

本研究所鍍之電極厚度，皆參考先前文獻之平均參數，不同金屬其每秒沉積速率也不同，而本研究使用的濺鍍參數如表 3-1，參考電極為鉑，厚度為 350 nm，另外工作、輔助電極及其他接觸電極厚度也皆為 350 nm。

表 3-1 電泳晶片之各電極參數

電極-金屬	濺鍍功率-時間	厚度
參考電極-鉑	100 W-300 s	350 nm
工作及輔助電極-金	100 W-180 s	350 nm
去耦介面-金	100 W-180 s	350 nm

3-2 線微流體表面改質

Paynter [82-83]以 XPS 研究高週波電漿，並分別施加不同反應氣體，如氦氣(He)、氧氣(O₂)、氮氣(N₂)以及其混合氣體，處理聚苯乙烯(Polystyrene, PS)與聚酯纖維表面，材料經電漿處理後，表面對水分的接觸角發生變化。聚苯乙烯與聚酯纖維經處理後，表面新增碳和氮、碳和氧之鍵結，其接觸角的改變和氮、氧原子於鍵結中所佔之比例高度相關。Yang 等人 [84]先利用 RF 電漿施加氬氣(Ar)，對聚酯纖維進行表面改質後，再照射 UV 光使聚酯纖維具有親水性及抗菌性。

由文獻資料得知，聚酯纖維線表面利用電漿改質後將產生親水反應，不管是施加惰性氣體(氬氣)，反應性氣體(氮氣、氧氣)，或者是混合氣體，皆能活化其材料表面，將原本疏水的材料轉變為親水性。在電漿加工過程中，電子或離子撞擊纖維材料表面，破壞纖維表面結構，增加纖維表面的微細凹凸構造(微細孔)，而此微細孔有利於毛細作用力，使材料的吸濕、擴散性能增加。

聚酯纖維價格便宜，在市面上應用範圍也廣泛，因此本研究採用聚酯纖維線，作為線微流體之材料，並利用電漿對聚酯纖維線進行表面改質。為了改善聚酯纖維線之疏水性質，以氧氣通入電漿系統之真空腔體進行表面改質。表面改質後，驗證聚酯纖維經電漿處理，與未經電漿處理之差異性，進而評估經電漿處理後的線微流體系統，是否提升電化學分析檢測之效能，以及進行電泳分離時是否也增加其分離效能。

3-3 實驗溶液配製

1. 實驗所用之緩衝液為 MES (2-(N-morpholino) ethanesulfonic acid, Sigma-aldrich, USA), 以純水配置濃度分別為0.1 mM、0.5 mM、1 mM、5 mM 及10 mM備用。
2. Rhodamine B (479.01 g/mole, Acros organics, USA) 螢光染劑, 以純水配置0.25 mM, 方便觀察線微流體於螢光顯微鏡下之表面形貌及量測其溫度。
3. 電化學偵測效能評估, 使用標準氧化還原偵測物 $K_3Fe(CN)_6$ (Potassium hexacyanoferrate(III), Showa, Japan), 以純水配置各樣品濃度, 分別從6.25 μ M~100 mM。
4. 電化學電泳分析離子樣本為, KCl (Potassium chloride, Showa, Japan)、NaI (Sodium iodide, Showa, Japan)、NaBr (Sodium bromide, Showa, Japan), 分別稀釋濃度0.3 mM備用。另外生醫樣本使用多巴胺(Dopamin, Sigma-aldrich, USA)和兒茶酚(Catechol, Sigma-aldrich, USA), 分別稀釋濃度0.5 mM備用。

3-4 實驗架構流程

1. 聚酯纖維線經電漿處理後之效能探討
本研究所使用之電漿系統設備, 為本實驗室自行架設組裝, 施加反應氣體為氧氣, 進氣量為8 ml, 功率為115 W, 施加時間持續10分鐘。聚酯線進行電漿處理時, 線體在真空腔體內為懸空狀, 使整個線體進行電漿表面改質。
 - a. 本研究利用螢光顯微鏡(E400, Nikon, Japan), 分別觀察聚酯纖維線經電漿處理前後之表面形貌。
 - b. 電漿處理後以0.1 mM MES浸潤聚酯線, 利用4.5位數手持式數位萬用電錶(U1252B, Agilent, USA), 量測聚酯線張力與電阻值之關係, 並比較經氧電漿改質後隨吸溼率而變的電阻值, 及隨電場大小而變的電流值。
 - c. 量測此線微流體的電滲流採取Current monitoring, 實驗架構如圖3-7,

首先此線微流體填入緩衝液，而晶片上的電極連接至電化學分析儀 (Model CHI 611C, CH instrument, USA)，此時工作電位設為0 V，而在線微流體兩端啟動高壓電源供應器(MP-3500-250P, Major science, Taiwan)，穩定20秒後注入端滴入低濃度的緩衝液，當電場驅動液體時，流道內電阻值發生變化，而電流值逐漸變小，當電流反應達平衡後以此反應時間代入公式(2)，即可知EOF大小。

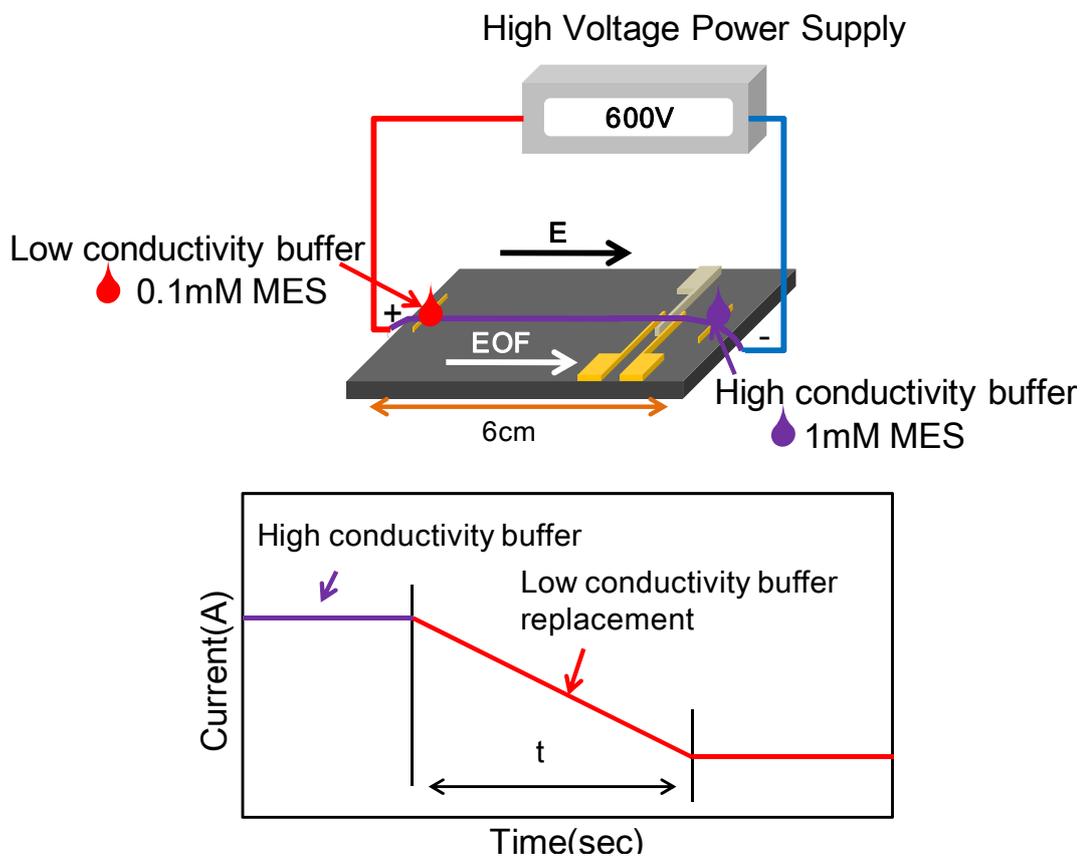


圖 3-7 量測線微流體 EOF 之系統架設圖

- d. 當線微流體充滿0.1 mM MES緩衝溶液，利用紅外線攝影機(A320, FLIR systems, USA)，偵測線微流體於高電場下之表面溫度，及200 μm 寬之線微流體，於不同濃度緩衝液中之溫度變化量。
- e. 除了紅外線攝影機外，本研究也利用實驗室開發的先進光學溫度感測法，

利用此法分別量測玻璃與線微流體的溫度變化量。首先將對溫度敏感之 Rhodamine B 染於聚酯線上，利用螢光顯微鏡搭配汞燈(LH-M100C-1, Nikon, Japan)來觀察，汞燈激發線基上的螢光物質，偵測不同電場其螢光強度的變化，得知電場對線微流體造成的溫度改變。

2. 線微流體裝置於電化學檢測之效能探討

在電化學實驗架設，利用線微流體結合晶片偵測不同濃度 $K_3Fe(CN)_6$ 的氧化還原反應，偵測時需將工作、參考及輔助電極，連接至電化學分析儀，以循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)，量測分析物的氧化還原電流大小。首先設定其掃描電位範圍為1 V~-1 V，掃描速率為0.1 V/s。探討有無電漿處理過之線微流體，及其電化學偵測效能，以及線微流體於平面和凹狀立體電極結構之偵測效能。

3. 線微流體裝置於電化學電泳分析檢測之效能探討

電化學電泳實驗架設如圖3-8，在進行電化學電泳偵測時，先將0.1 mM MES 液浸潤線體，並使用高壓電源供應器，在線微流體注入端施加300 V/cm電場，持續20秒；而分離端施加400 V/cm電場，持續80秒，驅策離子遷移至電極偵測端。

在電化學分析儀施加固定電位，而此固定電位為分析物的氧化還原電位。分析物因電場作用，離子以不同的遷移率流經偵測端，電化學分析儀量測其電流訊號大小，探討有無經電漿處理之線微流體，其電泳分離偵測效能，以及平面和凹狀立體電極之電泳分離效能。

此外為避免樣品殘留於分離管道中，造成樣品交互汙染，因此在線微流體末端，分別裝設小型直流馬達及線軸，以直流電源供應器(DP-3630S, HILA, Taiwan)，施加3 V電壓，轉動線軸，更換新的線分離通道，也因有此捲取設備，使整個流道更換過程更加自動化。

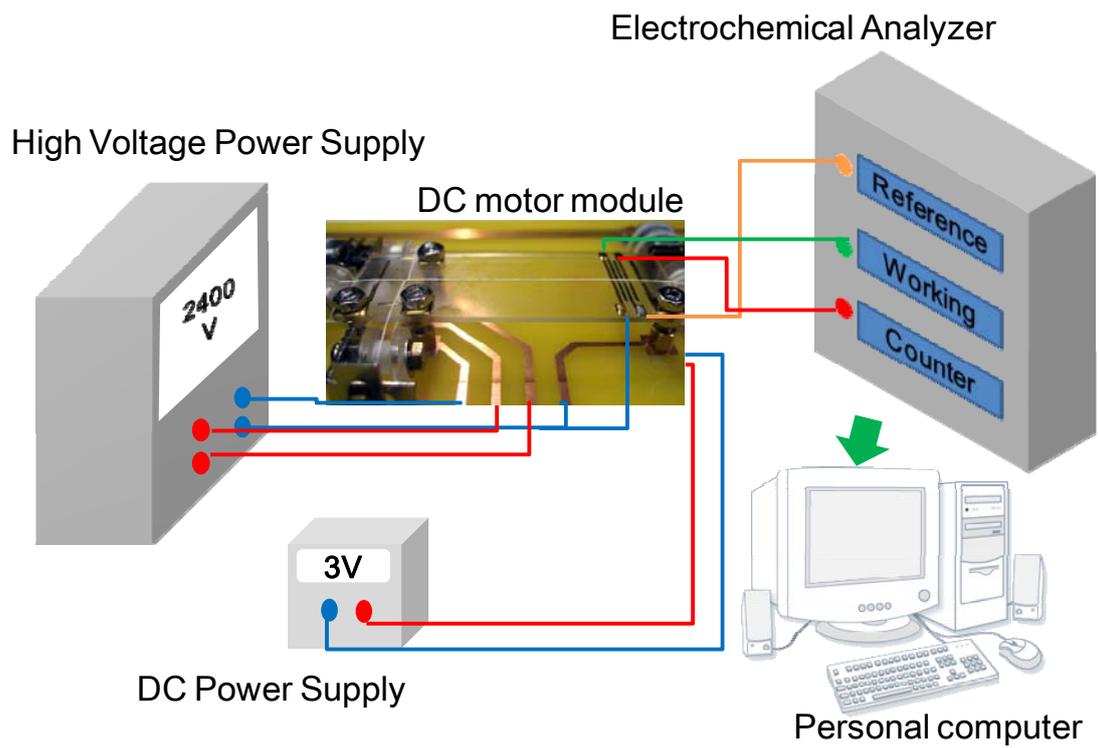


圖 3-8 電化學電泳偵測之實驗架設示意圖

第四章 結果與討論

4-1 線微流體系統經電漿表面處理後之效能探討

本研究採取耐酸鹼的聚酯線作為線微流體系統，但疏水性的合成纖維不易充分潤濕，為提高聚酯纖維線的吸濕效能，選取電漿表面改質法去改善聚酯纖維的疏水特性。使用實驗室自組裝的電漿設備，對聚酯纖維線進行表面處理，施加反應電漿之功率為 115 W，氧氣進氣量為 8 ml，反應時間 10 分鐘。

經電漿處理及無電漿處理的聚酯纖維線(線徑 200 μm)，同時在螢光顯微鏡及 SEM 觀察其表面形貌，如圖 4-1 與圖 4-2。圖 4-1 中染有 Rhodamine B 的聚酯線，經氧電漿處理後的線表面，較無毛絮，表面也較為平整，猶如髮絲上的毛鱗片經負離子吹風機吹整後，使毛鱗片能伏貼的附著在髮絲上。此外經電漿處理後，聚酯纖維線的表面極性增加，表面的污染物可移除，且平整的表面使疏水阻力減少，有利液體的毛細作用力，並擴散至線微流體系統的末端。

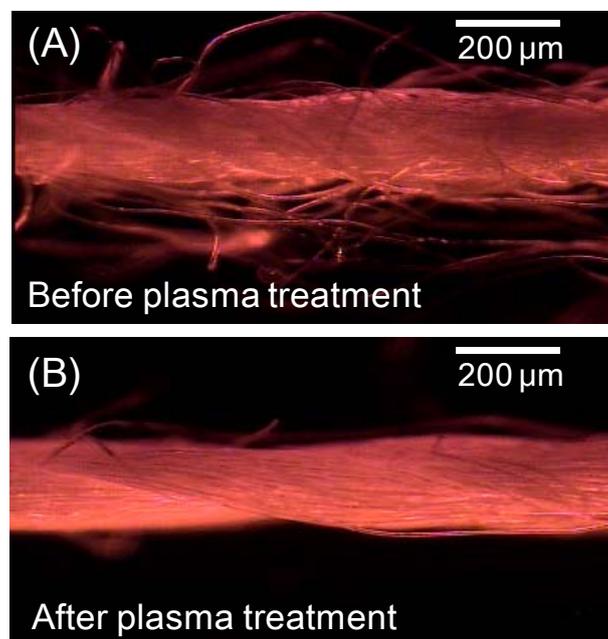


圖 4-1 聚酯纖維線染上 Rhodamine B 螢光染劑後，於螢光顯微鏡下放大 400 倍率觀察，(A) 未經電漿處理 (B) 經電漿處理後。

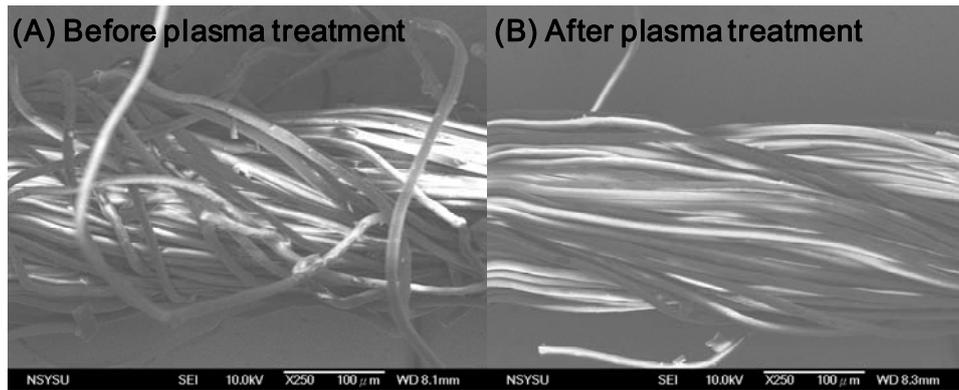


圖 4-2於SEM觀察聚酯線之表面形貌，(A)未經電漿處理(B)經電漿處理後。

4-1-1 線微流體系統吸溼性測試

線體中的孔隙易相接形成細小管道，有利於液體的吸濕擴散現象，且線微流體系統之纖維與孔隙皆能當成微流體使用。而線微流體系統於不同的張力下，將影響單位電阻值。如圖 4-3 探討線體不同張力下之單位電阻值，先將聚酯線浸潤於 0.1 mM MES 緩衝液，而量測結果得知各線徑承受之張力越大，則線體之截面積與孔隙將因張力增加而變小，導致電阻值變高，使得線體不利於電化學偵測。

為評估線微流體系統，是否足以代替傳統玻璃毛細管晶片，因此在進行電化學偵測前，做了一連串相關的性能檢測，而此性能檢測先將聚酯線浸潤於 0.1 mM MES 緩衝液，再分別做各種不同量測。首先量測不同微流道的阻抗值，比較傳統玻璃晶片，未經電漿處理的聚酯線，及經電漿處理的聚酯線。檢測結果如圖 4-4，得知未經電漿處理的線微流體系統，當線徑大於 150 μm 時，其阻抗值比同寬之玻璃流道大。而 200 μm 寬之聚酯線經電漿處理後，其單位長度之電阻值從 6.97 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ 減少至 3.5 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ ，且經電漿處理後之聚酯纖維線，其阻抗值比傳統玻璃微流道小。而聚酯線是由多條聚酯纖維絞成，其纖維間的空隙也能當微流道使用，因此聚酯線經過電漿處理後，線體吸濕性增加，且孔隙間充滿液體，使得線體中可導電的截面積增大，導致電阻值降低。由此結果更可證實，聚酯纖維經電漿處理後線體吸溼率增加，將提高線微流體系統之操作效能。

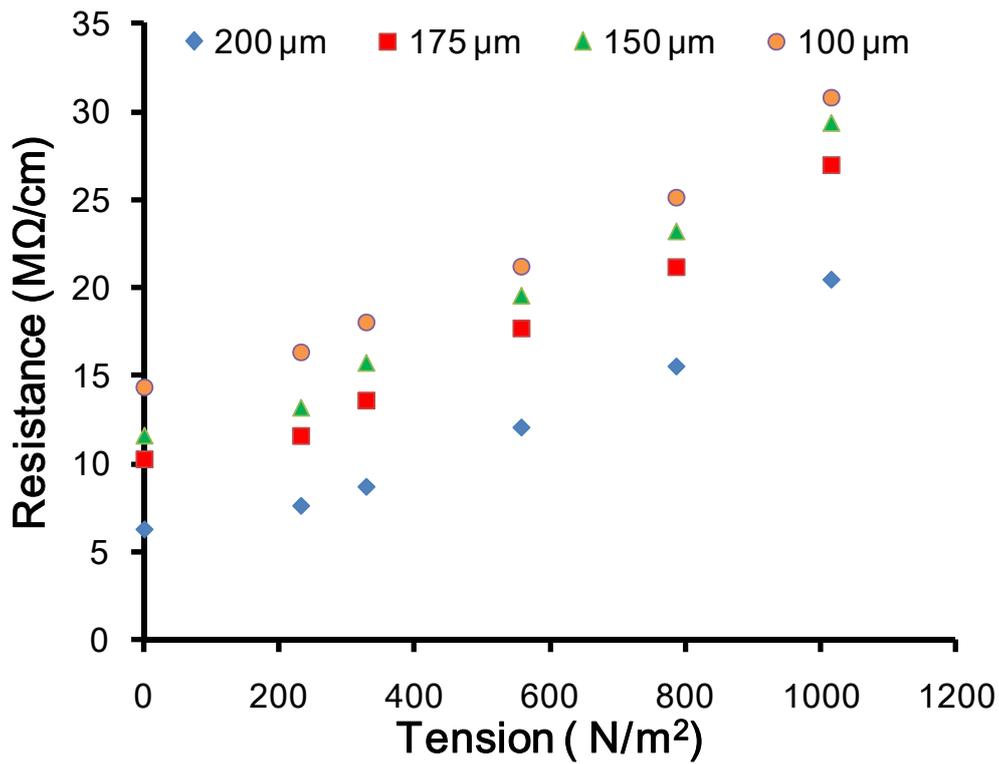


圖 4-3不同線張力之單位電阻值。

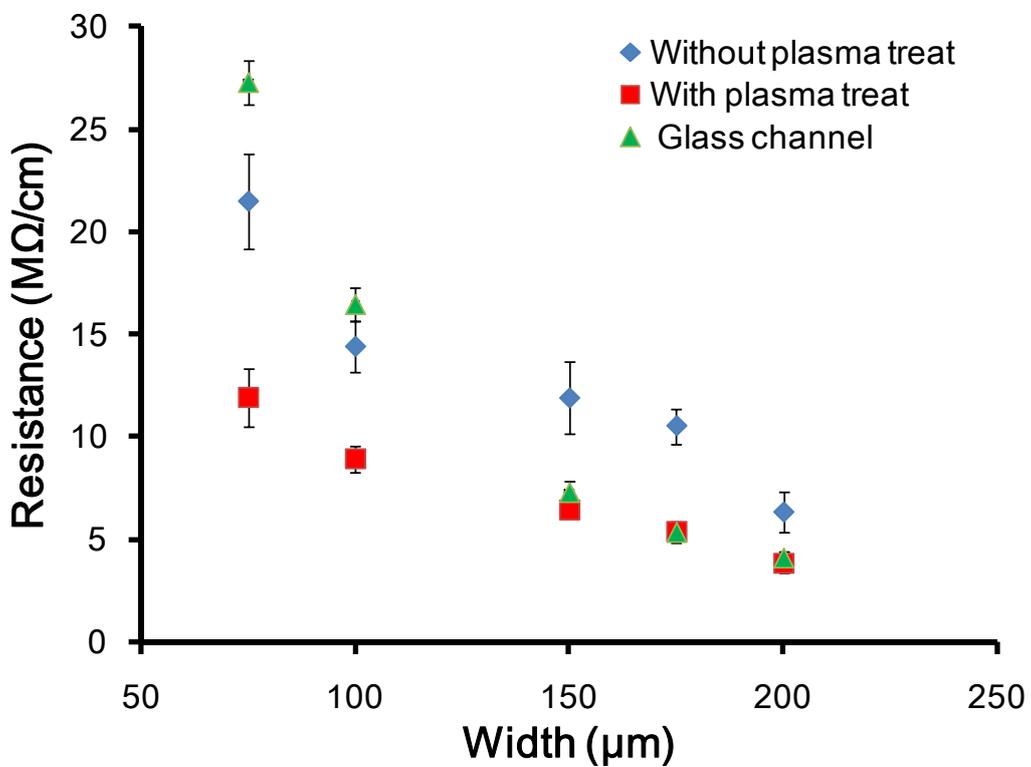


圖 4-4傳統的玻璃晶片，與有無經氧電漿處理的聚酯線，充滿0.1 mM MES，測量其單位長度之電阻值。

4-1-2 線微流體系統之電滲遷移率

進行電泳實驗時，利用電場分離混合離子，施予電場越大，越能顯示出離子間移動速度的快慢，且電場會影響電泳和電滲流的強度。進行電泳分離檢測時，對樣品而言電滲遷移率是一個重要的問題。為量測線微流體之電滲遷移率，利用低電導率溶液取代線體中的高電導率溶液，並於電極偵測端量測其電流變化，而利用濃度差的量測方式，可屏除線體部分毛細作用力之影響。

圖 4-5 顯示線微流體之電流反應時間，經電漿處理之線微流體系統(線徑 200 μm)，於電場 100 V/cm 時注入 0.1 mM MES，此時注入端中的低濃度 MES 溶液被高電場驅動，使得線體中的導電度逐漸改變。當電流達平衡時，其反應時間即為液體的電滲遷移時間，並將所量測的移動時間，透過公式(2)得知線微流體之電滲流大小。

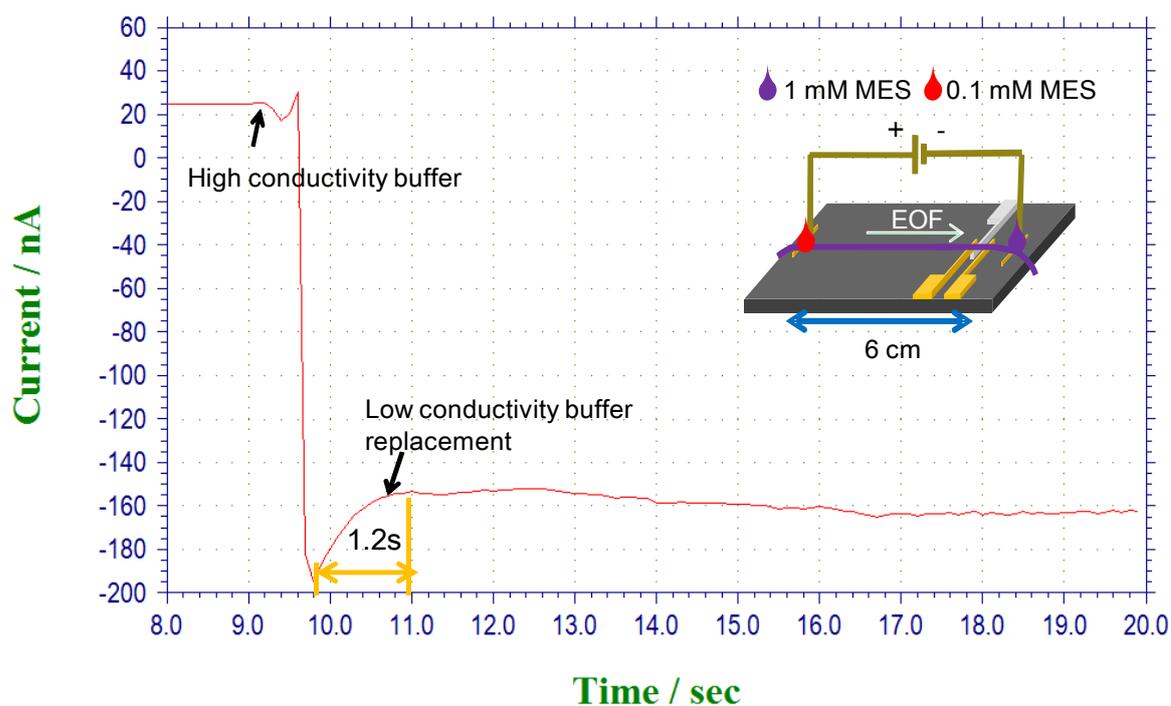


圖 4-5 量測線微流體經電漿處理後，於電場 100 V/cm 之電滲流速。

以此量測方式分別對電漿處理前後之線微流體系統，以及典型的玻璃微流道，於不同電場下進行電滲流的測量。圖 4-6 為線微流體於不同電場之電滲流速量測結果，經氧電漿處理的線微流體系統，其電滲遷移速度比未經電漿處理的快約 1.5 倍，證明當線微流體經電漿處理後，纖維之吸水率與線體孔隙之滲透率皆增加，使得液體中的離子在強電場的狀況下，電滲流速變得更大。且經氧電漿處理的線微流體系統，其電滲遷移速度比玻璃微流道快約 4 倍。玻璃微流道與線微流體系統相較之下，其線微流體與液體間的接觸面積較大，且線體間孔隙能互相串連成眾多微流道，因此在高電場下有更快的傳輸速度。而此線微流體系統的高電滲流速，將有機會發展一廉價且能快速運輸液體的系統。

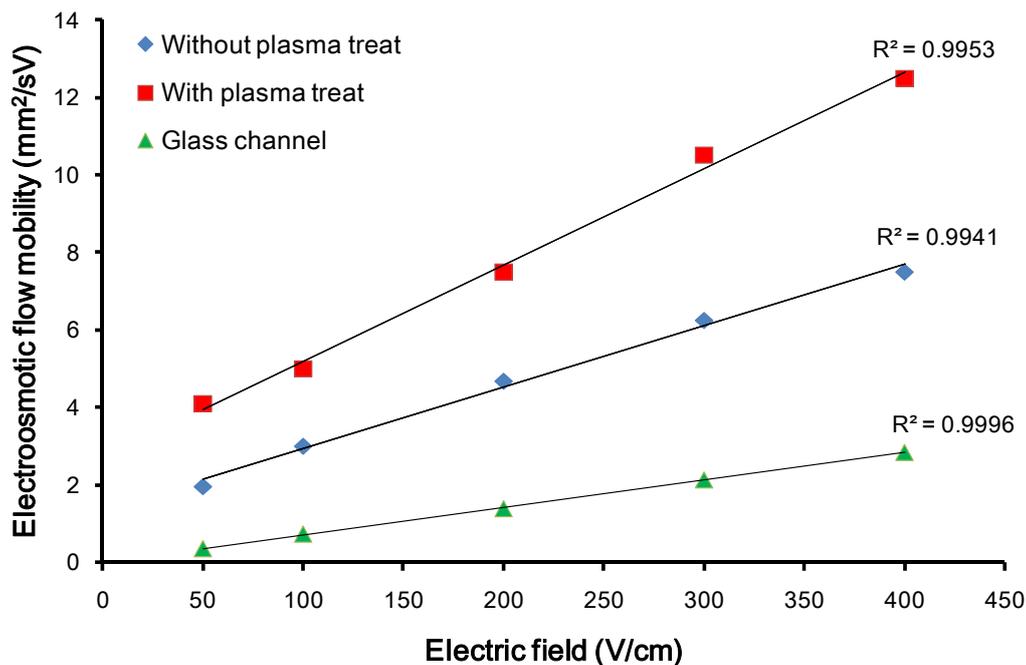


圖 4-6 經電漿處理的線微流體，無經電漿處理的線微流體，及典型的玻璃微流道，於不同電場下之電滲流速量測。

4-1-3 線微流體系統焦耳熱效應評估

進行電泳分離實驗時，須施加高壓電場作為動力來源，此時微流道內會有焦耳熱效應產生，而此焦耳熱會改變液體的密度，降低電泳分離的解析度，影響量測的結果。且管道內徑小於 200 μm 時，給予電子活動的空間較小，微流道的電阻值也較大，電泳分離時，產生的焦耳熱也會相對減少。另外在電泳分離時施加小電場，也是有效的降低電泳焦耳熱的方法之一。

線微流體系統相較傳統玻璃毛細管晶片，其流道屬於開放式結構，而非封閉式管柱，是由多條聚酯纖維絞成的，因此線微流體系統具有較大的比表面積，更有利於分散電泳產生的焦耳熱。線微流體系統本身為多孔性纖維，能利用纖維表面之微細孔洞對液體進行吸收擴散，且高電滲遷移率現象也能使電泳實驗產生的熱氣，輕易透過纖維孔隙快速帶走並擴散至大氣中。

在此章節分別以兩種不同量測方式，偵測線微流體於不同高電壓下的表面溫度，以 0.1 mM MES 浸潤線微流體裝置，利用紅外線熱像儀量測線微流體表面的溫度變化，圖 4-7 為 200 μm 聚酯線於電場下的溫度分佈圖，並將所有線徑的溫度量測結果，統整於圖 4-8。施加電場從 0 V/cm 到 200 V/cm 間，不同線徑的表面溫度上升約 6°C 以上，且在相同電場下，200 μm 聚酯線之表面溫度較其他線徑小 1.6°C，由此可知，當線徑越大則表面積也較大，電流產生之焦耳熱更易散失，故開放式之線微流體系統，有利於降低焦耳熱。且當施加電場於 200~400 V/cm 時，各種線徑的溫度變化趨向平緩，但電場高於 500 V/cm 時，線微流體系統將因高溫毀損，因此在進行電泳實驗時，注入端電場設定為 300 V/cm，而分離端則為 400 V/cm。而在此檢測結果得知，線徑 200 μm 於高電場下所產生的焦耳熱效應最小，因此本研究選取 200 μm 的聚酯線作為分離通道。

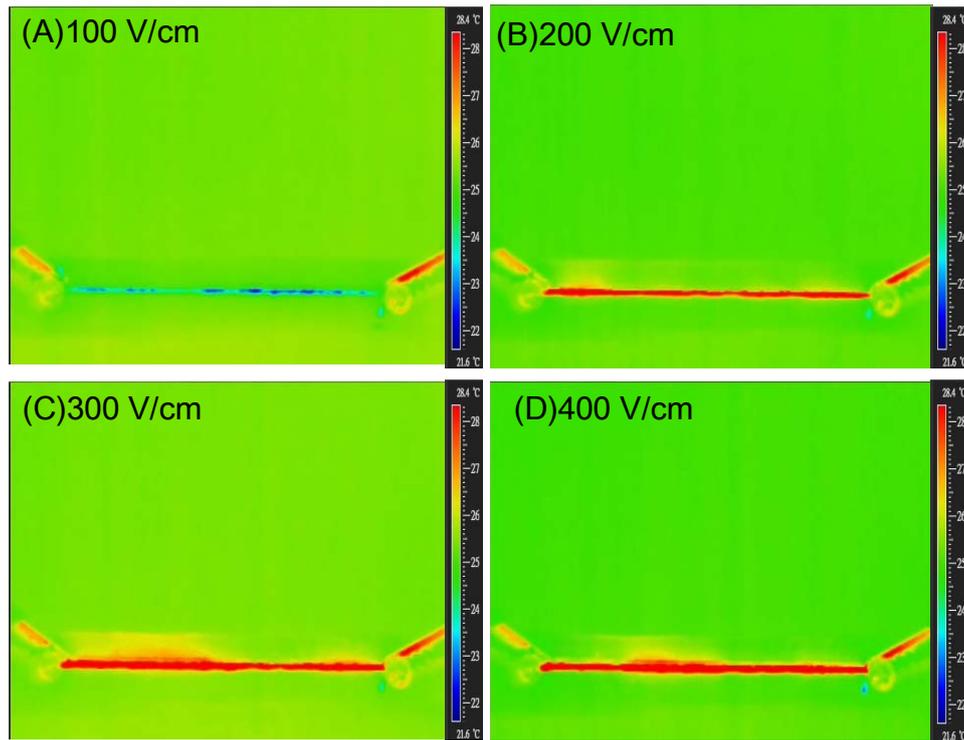


圖 4-7 不同高壓電場下，200 μm 聚酯線之溫度分佈圖。

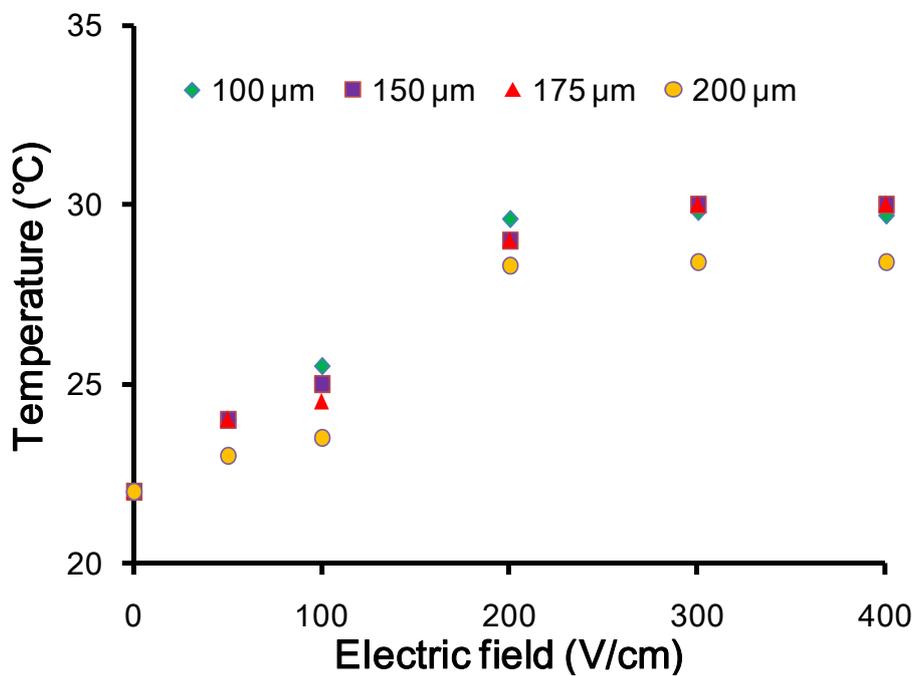


圖 4-8 在不同高壓電場下，測得不同線徑之溫度。

在毛細管電泳中，緩衝液的濃度與電流值高度相關，當液體的離子強度增加時，則電流強度隨之增加，而焦耳熱效應與電流成平方正比，因此較高的離子強

度產生較大的焦耳熱效應。圖 4-9 為線徑 200 μm 在不同緩衝濃度中量測之溫度，在相同電場強度下(300 V/cm)，MES 濃度從 0.1 mM 到 0.5 Mm 間，其表面溫度增加約 1.2 $^{\circ}\text{C}$ ，且在緩衝液濃度為 10 mM 時，其表面溫度升高至 29.8 $^{\circ}\text{C}$ ，而此表面溫度值與小線徑的表面溫度逼近，且電場高於 400 V/cm 時進行電泳實驗，MES 濃度高於 0.1 mM 易使線體過熱燒毀。故本研究利用線微流體進行量測時，皆選取 0.1 mM MES，當作緩衝液的最佳濃度參數。

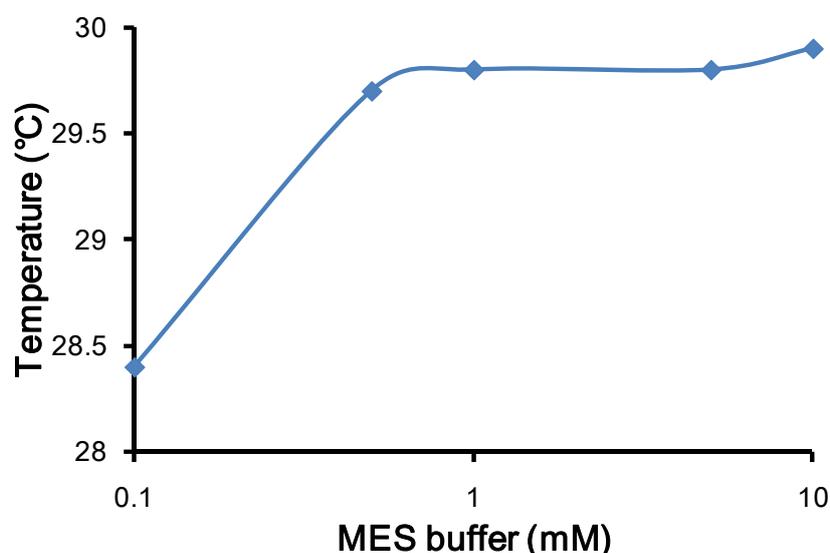


圖 4-9 電場強度為 300 V/cm，量測線微流體(200 μm)於不同濃度之 MES 緩衝液，其溫度變化值。

因線微流道在線徑 200 μm 時，其電阻值接近傳統玻璃毛細管，且有較小的焦耳熱效應，因此在圖 4-10(A)與(B)量測線微流體系統，與傳統玻璃晶片之電流值與溫度值。而此溫度量測利用本實驗室開發的先進光學系統分析法，將感溫的 Rhodamine B 螢光染劑注入微流道中，量測螢光強度變化得知其溫度。

分別量測經電漿處理前後之線微流體，與玻璃晶片於不同電場下之電流值，圖 4-10(A)表明經電漿處理後的線微流體，其電流響應值與同寬玻璃毛細管相近，然而線微流體的散熱表面積比玻璃晶片大，因此於相同電場條件下，線微流體的溫度較玻璃晶片低(4-10(B))。開放式線微流體相比封閉式的玻璃毛細管晶片，線

微流體系統可直接與空氣接觸而散熱，且高電滲流能快速帶走熱氣，使焦耳熱效應大幅降低。線微流體系統可改善電泳偵測的焦耳熱效應，但其施加電場大於 500 V/cm 時，會使線微流體系統因過熱而燒毀。

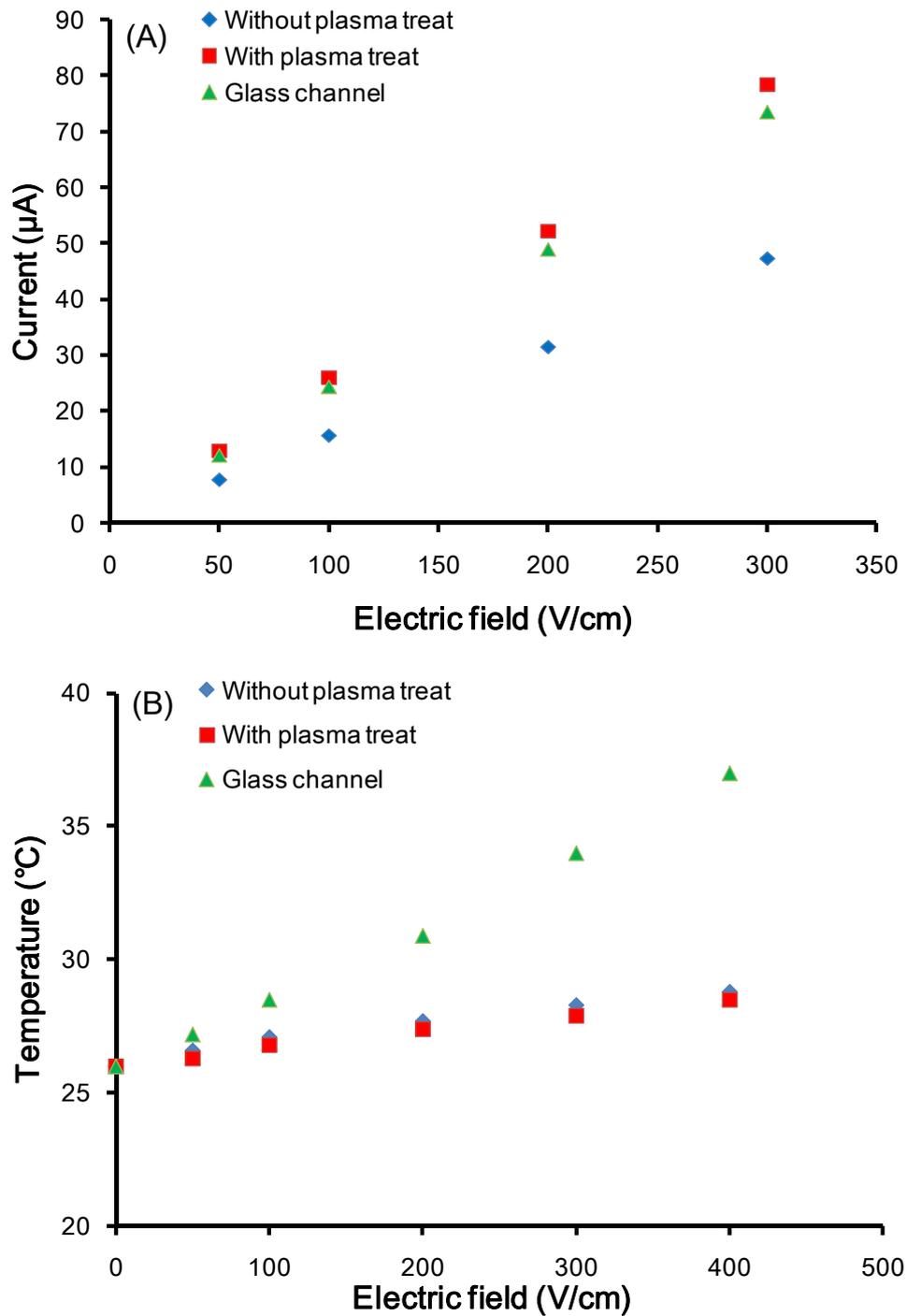


圖 4-10 不同施加電場於線微流體系統(有無經電漿處理)，相比玻璃晶片之焦耳熱效應，(A)電流響應及(B)溫度測量。

4-2 線微流體系統於電化學檢測之穩定性

線微流體裝置在進行電化學電泳測試之前，須先進行電化學訊號分析，方可評估其進行電化學電泳偵測之可行性。本檢測試劑為標準樣品 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液，使用 $200\ \mu m$ 的線微流體為載台。利用循環伏安法量測 $100\ mM$ 的樣品，圖 4-11 為氧化還原時產生之電流訊號，而由此氧化還原信號證實，生物樣品可經線微流體結構進行電化學檢測。而線微流體系統經氧電漿處理後，對液體的吸濕性增加，使纖維及孔隙間充滿樣品溶液。線體表面含有較多溶液，與電極接觸時能產生更大的電化學反應，因此可偵測之氧化還原訊號增加。

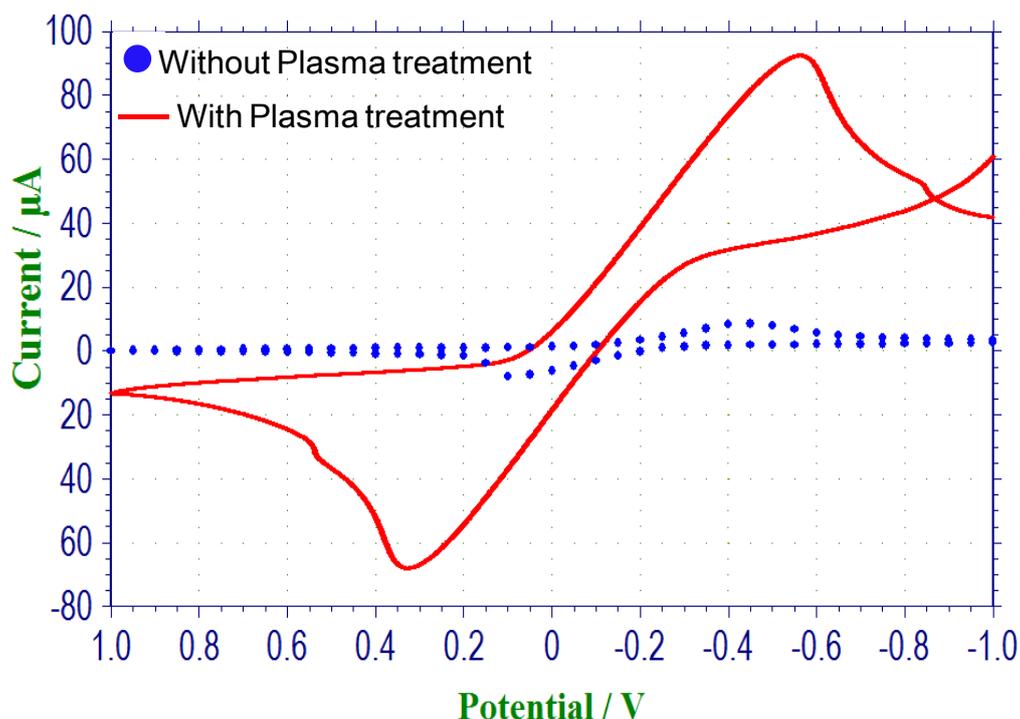


圖 4-11 有無電漿處理的線微流體，檢測 $100\ mM\ K_3Fe(CN)_6$ 之電流訊號圖。

此外量測濃度於 $6.25\ \mu M \sim 100\ mM$ 間的 $K_3Fe(CN)_6$ ，其電流響應結果如圖 4-12 顯示，經氧電漿處理後之線微流體，其電流響應比未經處理的大 10 倍，且 $K_3Fe(CN)_6$ 在未經電漿處理之線微流體，其偵測極限只能達到 $50\ \mu M$ ，但經氧電

漿處理後，其偵測極限值能下修至 6.25 μM 。且在此架構下可量測 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 漂亮的線性圖，證實線微流體系統應用於電化學檢測，能實現高性能的檢測結果。

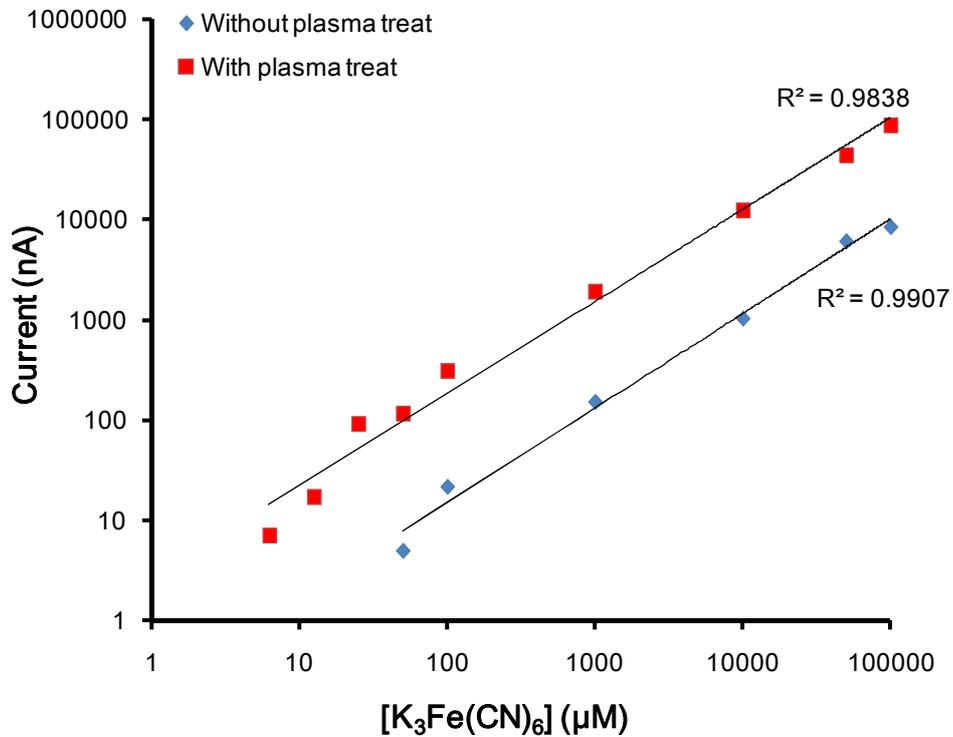


圖 4-12 有無電漿處理之線微流體，檢測不同濃度的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

4-3 線微流體於電化學電泳分離偵測

首先 0.1 mM 的 MES 緩衝溶液浸潤線微流體，並將濃度 0.3 mM 的氯、溴和碘離子混合樣品滴入注入端，設定固定電位 +0.78 V，並在注入端和分離端分別施加高電壓，其電場強度分別是 300 V/cm 和 400 V/cm，進行電泳分離檢測。圖 4-13(A) 顯示未經電漿處理的線微流體，雖成功地分離氯、溴與碘離子，但偵測之訊號值微弱；而當線微流體經電漿處理後，以相同偵測方式對樣品進行分離，圖 4-13(B) 為其偵測結果，因電漿處理後聚酯線對樣品的吸濕性增加，線體內的樣品溶液含量較多，所以進行電泳分離時，可偵測到更大的電流訊號值。

線微流體系統無經電漿處理，仍有能力分離混合的氯、溴和碘離子，但其偵

測訊號值較小，訊雜比(S/N ratio)分別是 6、10 和 6；然而線微流體系統經電漿處理後，氯、溴和碘離子之偵測訊雜比分別高達 56、60 和 36。可知經電漿處理後，線微流體系統對氯離子的 S/N 有明顯提昇，且其 S/N 值是未經電漿處理的 9 倍大，此外溴、碘離子 S/N 值比未處理的線微流體高 6 倍。且經電漿處理後的線微流體，其分離之理論板數也比未處理的高 28%。混合離子的分離檢測結果證實，線微流體利於建立一低成本的電化學電泳檢測系統。

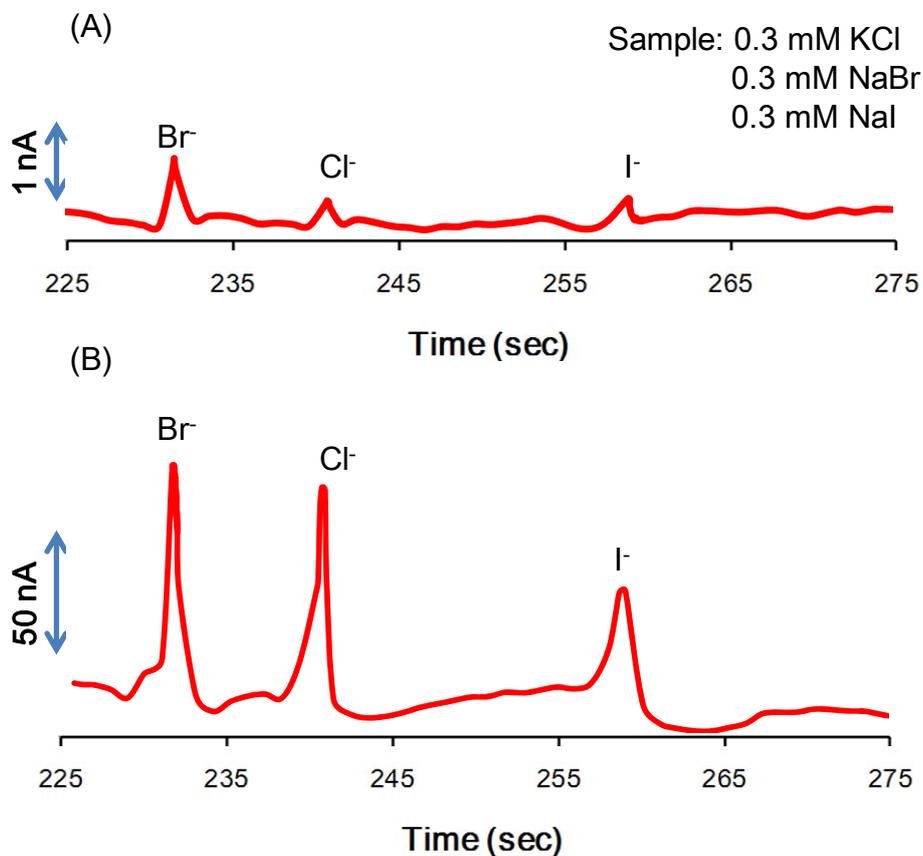


圖 4-13(A)無經電漿處理(B)有電漿處理之線微流體，於電化學電泳檢測混合之氯、溴和碘離子樣品。

4-4 線微流體於凹狀立體電極晶片之偵測效能評估

進行電化學安培量測法時，其測得之電流為法拉第電流，而法拉第電流與電極幾何面積大小有關(如公式(3))，電極的幾何面積越大，測得之電流越大。為提升線微流體的偵測靈敏度，改良平面的枕型電極，並在平面電極上設計數個凹槽結構，發展凹狀立體電極。凹狀立體電極晶片之電極凹槽，其間隙寬度約為線徑大小，能使線微流體置於此凹槽中，讓線微流體緊貼凹槽側壁(如圖 4-14)，增加電極接觸面積，提昇電流訊號值。且工作電極與輔助電極在進行電泳實驗時，兩電極為並聯迴路，而凹狀立體電極有三面接觸電極，故其並聯的總電阻值較平面電極小，量測之電流也較大。

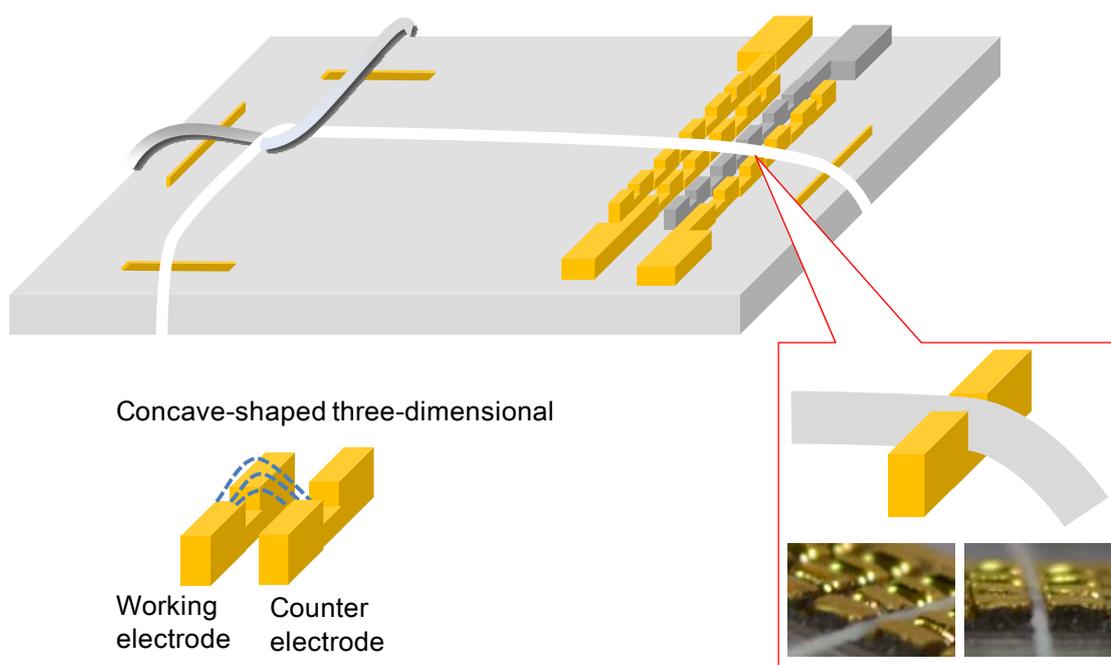


圖 4-14 經電漿處理的線微流體架設於凹狀立體電極晶片之電極上。

凹狀立體電極晶片進行循環伏安法檢測，試劑仍為 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液，使用電漿處理後之線微流體為載體。5 mM 的 $K_3Fe(CN)_6$ 分別於平面與凹狀立體電極晶片進行氧化還原反應，而此反應結果顯示如圖 4-15，凹狀立體電極晶片於電化

學檢測時，其產生之電流訊號比平面電極大 1.75 倍。證實樣品溶液與電極接觸的面積越大，能產生更大的氧化還原電流訊號。

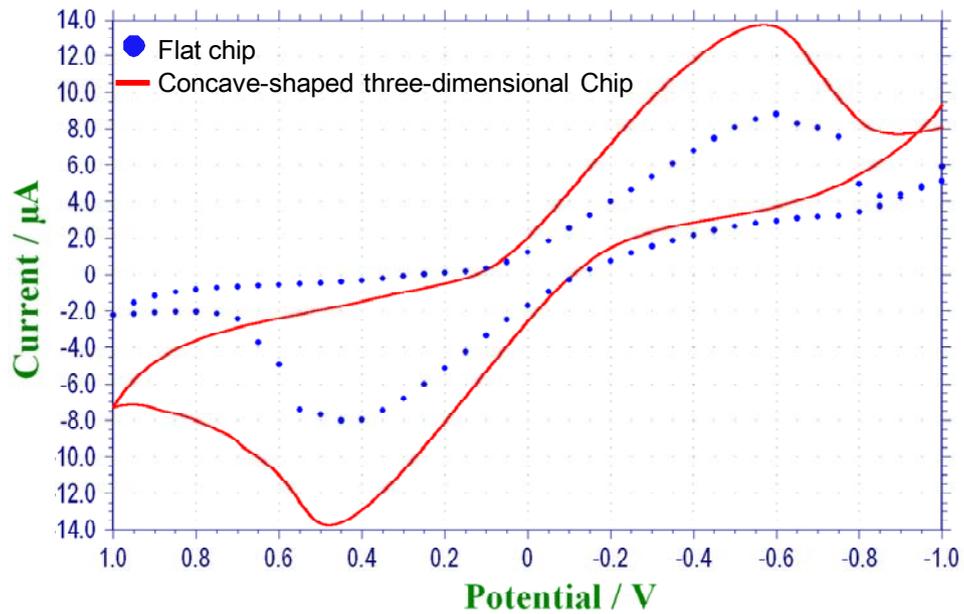


圖 4-15 電漿處理之線微流體，於平面及凹狀立體電泳晶片檢測檢測 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ 。

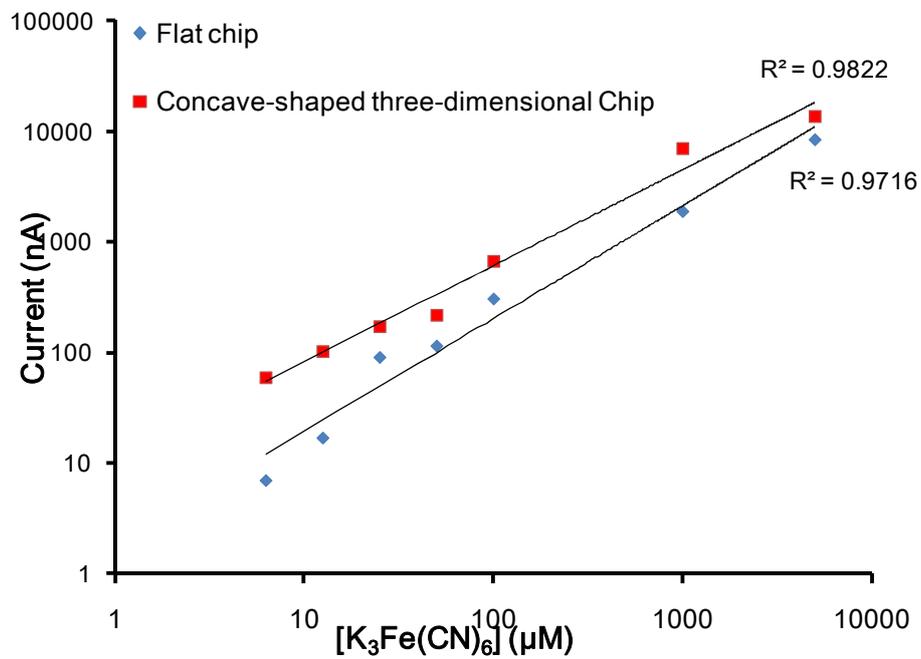


圖 4-16 電漿處理後之線微流體於平面及凹狀立體電極，檢測不同濃度的 $K_3Fe(CN)_6$ 。

圖 4-16 表 5 mM~6.25 μ M $K_3Fe(CN)_6$ 的量測結果，並比較平面與凹狀立體電泳晶片，進行氧化還原時產生之電流值。而量測結果表明，當偵測樣品濃度越低，凹狀立體電極量測之電流訊號明顯優於平面電極，且在樣品濃度最低偵測極限時(6.25 μ M)，凹狀立體電極所量測之電流值比平面電極大 10 倍，且在此濃度偵測範圍，其 $R^2=0.9822$ 也優於平面電泳晶片，證實線微流體系統於凹狀立體電極，進行電化學量測有較佳的檢測結果。

由先前電泳實驗結果得知，線微流體系統一旦經過電漿處理後，其靈敏度大增，故採電漿處理後之線微流體為分析樣品載台，分別於凹狀立體與平面電泳晶片進行電泳偵測。注入端滴入 0.5 mM 的多巴胺和兒茶酚混合液，施加電位設為 +0.6 V，而注入端和分離端的電場強度分別為 300 V/cm 和 400 V/cm。圖 4-17 為凹狀立體電泳晶片的電泳檢測結果，進行多巴胺和兒茶酚的電化學電泳分離偵測時，發現其電流訊號值明顯，並截取其中一段電泳訊號，比較凹狀立體晶片與平面晶片之偵測效能。

圖 4-18(A)當線微流體經電漿處理後，以相同樣品、載體及量測方式，在平面電極上分離了多巴胺和兒茶酚，其量測之訊雜比分別是 8.6 和 4，而圖 4-18(B)為凹狀立體電極的量測結果，其結果表明凹狀立體電極於線微流體系統上，能提供更大的電極接觸面積，使訊雜比明顯提升分別高達 48 和 20，比平面電極增加了 5 倍以上，此外理論板數也是平面電極的 1.5 倍高。目前線微流體相比本實驗室開發的封閉式電泳晶片，因線微流體有微殘留現象，故其分離效能只是封閉式晶片的 0.7 倍。雖然線微流體之分離理論板數低於封閉式電泳晶片，但架設於改良後的凹狀立體電泳晶片上，仍可有效提升電化學電泳之偵測靈敏度，且線微流體製程簡單快速且便宜，未來將可取代傳統的封閉式電泳晶片。

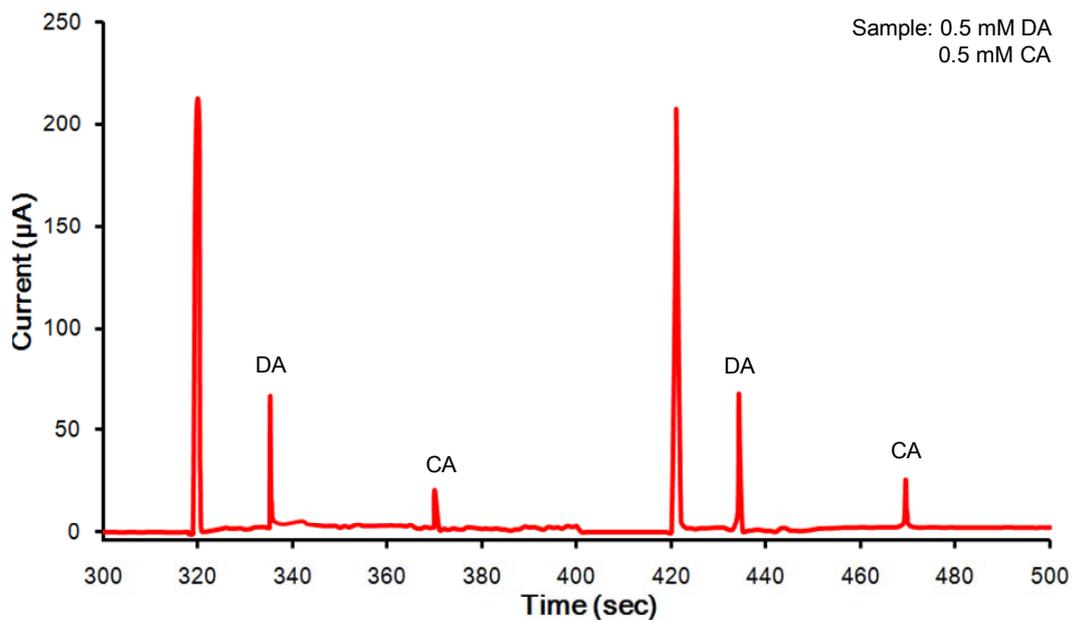


圖 4-17 電漿處理之線微流體於凹狀立體電極進行電泳檢測，混合樣品為多巴胺 (DA)和兒茶酚(CA)。

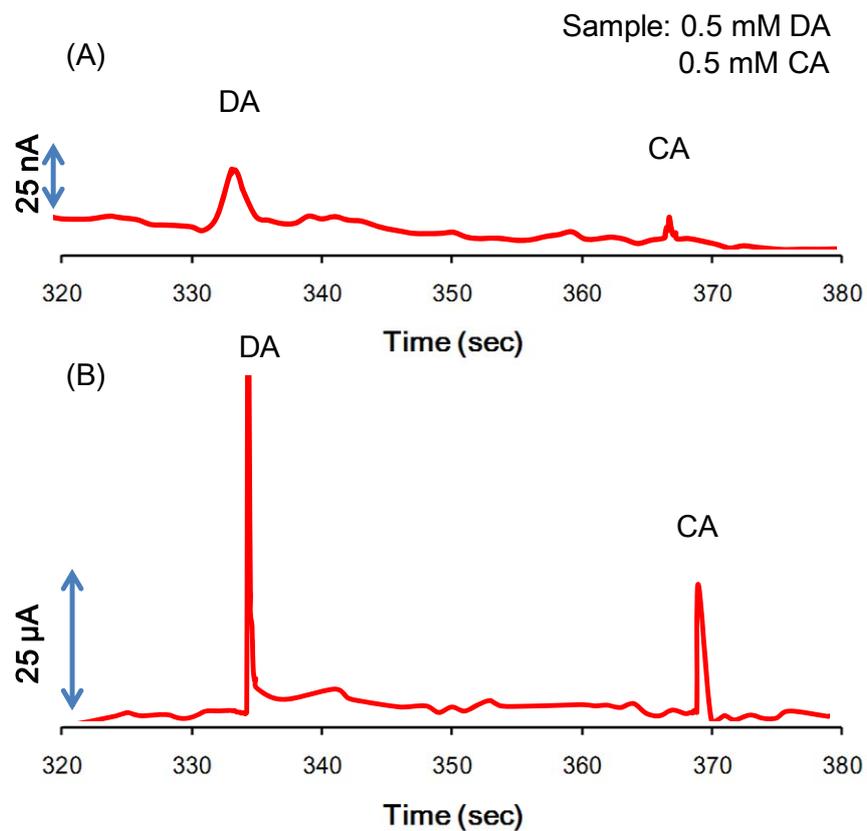


圖 4-18電漿處理之線微流體，分別於(A)平面及(B)凹狀立體電泳晶片，進行多巴胺(DA)和兒茶酚(CA)電化學電泳檢測。

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

本研究以創新的設計概念，成功發展低成本的線微流體系統，以聚酯線取代傳統晶片上的封閉型管道，成為電泳分離樣品時之載台，並利用捲取設備隨時進行線之更換，以取得新的線微流道，而無分析物交互污染之缺點。而原為疏水性之聚酯纖維，經電漿處理後提升其親水性能，使液體能充斥於線纖維的孔隙中，使聚酯纖維線成為良好的運輸管道，並應用於電化學電泳檢測系統中。

線微流體系統需架設於創新的電泳晶片上，方可進行電化學電泳檢測。本研究利用熱壓成型技術製作電泳晶片，並於壓克力上熱壓製出具有凸出枕型結構的晶片，而此枕型結構經金屬鍍膜程序後成為電極。在凸出的電極架構上架設聚酯纖維線，作為電泳分離通道，並於晶片的電極端進行電化學偵測。

在電泳檢測中對結果影響最大的兩個缺點，分別是焦耳熱效應和電滲遷移率，但線微流體系統比表面積高且佈滿孔隙，因此不管在焦耳熱效應或電滲遷移率，以及其他基本性能，其量測結果皆比傳統的玻璃微流道佳。且聚酯纖維線經電漿處理後，提高了潤濕性和表面平整度，增加線微流體系統之操作效能，線微流體系統透過循環伏安法，成功地偵測到 $K_3Fe(CN)_6$ 樣本的電化學訊號，而訊號結果顯示，經電漿處理後之線微流體系統其偵測性能大幅增加，電流訊號值是未經電漿處理的 10 倍大，且 $K_3Fe(CN)_6$ 樣本能測到之最小極限可下探至 $6.25 \mu M$ 。

此外利用電漿處理之線微流體系統，可成功電泳分離及檢測， 0.3 mM 之氯、溴和碘離子混合樣本，且量測之訊雜比是未經電漿處理者的 6 倍高，電泳分離之理論板數也較未經電漿處理者提升 28%。雖然線微流體系統已能在平面電泳晶片，進行電化學偵測，但為進一步提升該系統之偵測靈敏度，因此設計及製作凸起之凹狀立體電極結構，使線體能與周圍電極緊密相接觸，增加線與電極間的接觸面積。凹狀立體電極其接觸面積較大，因此在同寬的電極上其電阻值低 0.5 倍。

電漿處理之線微流體，分別於凹狀立體和平面電極進行電化學偵測，量測 $6.25 \mu\text{M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之氧化還原訊號，凹狀立體電極測得訊號值為平面電極的 10 倍。且對多巴胺和兒茶酚之混合樣本進行電泳分離時，凹狀立體電極所量測之訊雜比是平面電極的 5 倍高，且理論板數也是平面電極的 1.5 倍。

由以上結論可知，經電漿處理後的線微流體系統，架設於凹狀立體電泳晶片上能獲得最大效能，且此研究所開發的創新線微流體系統，提供了一個製程簡單和成本低廉的架構，且可解決傳統電泳晶片上封閉式管道的缺點，能一次性使用。未來本研究發展之線微流體系統，將對快速電泳分離檢測系統有所影響。

5-2 未來展望

此線微流體系統的應用，現今尚處於開發階段，雖大部分的國際研究，曾利用化學比色法作為應用，或利用本身具有的毛細作用力特性，當作液體微混合器。而在本研究中，線微流體系統雖已成功地，應用於電化學電泳偵測，但當中仍有些缺點可以精進及改善，以及如何將線微流體系統，廣泛應用於其他檢測層面。

1. 目前使用的線微流體系統為疏水的聚酯纖維線，需多條纖維絞成線，並利用纖維間孔隙增加線體中的液體含量，因此希望以親水性的天然纖維蠶絲取代，縮小線微流體之流道大小，但天然纖維較不耐酸鹼，若未來以蠶絲為線微流體基材需改善此缺點。
2. 開放式的微流體系統易受外在環境干擾，而本研究提出的線微流體，是否有方法成為封閉式的管道，以杜絕外來的干擾因素，且仍保有其良好的散熱特性。而為了延續本製程所提倡的低成本策略，不禁思考在紙微流體系統文獻中，曾提出的蠟打印法，此法可輕易制定濾紙的親疏水區域，而是否也有機會，使線微流體形成封閉式的毛細管結構。仿照其製程，保留線微流體與電極接觸的位置，其餘部份皆以疏水性質的蠟，塗佈整個線材表面，希望此方

式製做出的封閉式微管道結構，也能擁有良好的散熱能力，進行電泳偵測時不受焦耳熱效應干擾。

3. 在電化學量測方面，如何有效再降低偵測極限值，及在進行電化學電泳分離檢測時，如何降低背景雜訊的干擾，提升量測的訊雜比和理論板數等，或是能否分離生物樣本的 DNA 序列。現階段的毛細管電泳在 DNA 分析檢測方面，仍配合光學法為主要偵測趨勢，偵測螢光釋出的能量，不易受背景電流干擾，但一套光學儀器，設備昂貴且龐大，因此需尋求一便宜且方便的偵測方法，未來希望能以此線微流體裝置，配合電化學偵測，取代需以 EtBr 染色 DNA 之電泳分析法。但 DNA 於毛細管電泳晶片之檢測，有幾個問題待解決，如進行 DNA 分離時，DNA 易吸附於流道管壁，有殘留問題產生，或 DNA 滯留造成訊號的飄移，與雜訊干擾，以及如何提升 DNA 樣品於系統的解析度。未來希望找出一種 DNA 不易吸附之線材，解決 DNA 殘留產生的問題，並應用於電化學電泳檢測法，達到減低分離 DNA 的檢測成本。
4. 線微流體系統是便宜易取得的基材，在生醫檢測方面，總希望發展一可同時進行多樣檢測之設計。而先前的文獻中，曾提及應用於紙微流體系統的比色法，若想利用比色法和電化學電泳分離法，於一線微流體系統做多重檢測，須將不同區段的線，進行設定和前處理作業，讓許多簡易的生物樣品檢測法，在此線段同時進行。例如：一線微流體分別區分成 A、B、C 三個區段，A、B 兩區線段，可利用簡易比色法進行樣品的判讀，因此在 A、B 兩線段，可利用對 pH 值及蛋白質，有明顯顏色變化的藥品，對線材進行前處理作業。當樣品於注入端流進 A 段時，A 段可進行 pH 值的變色檢測，判定其酸鹼值；當樣品從 A 段流到 B 段，於 B 段區域進行蛋白質檢測，判斷其種類；樣品從 B 段流到 C 段，可於 C 段進行濃度檢測，電泳分離檢測等。若以此設計，

線微流體系統將可一線多用，這種多重檢測裝置將會是未來的研究趨勢。

此類線微流體也適合檢測，重工業廢水汙染和生化樣品檢測，在開發中國家，各式資源較不便捷，可應用此類廉價材料，進行醫療檢測和環境汙染檢測，如此一來，便可以降低高額檢測費，預防喝到重金屬廢水。台灣紡織業在全球紡織產業排名第三，以線的基本特性，妥善利用及開發，相信可應用在更廣泛的地方，造福社會大眾。

參考文獻

- [1] J. Kerckaert, "Highly simplified analytical or preparative slab gel electrophoresis," *Analytical Biochemistry*, vol. 84, pp. 354-360, 1978.
- [2] C. Gelfi, M. Perego, S. Morelli, A. Nicolini, and P. G. Righetti, "Analysis of antisense oligonucleotides by capillary electrophoresis, gel-slab electrophoresis, and HPLC: a comparison," *Antisense and Nucleic Acid Drug Development*, vol. 6, pp. 47-53, 1996.
- [3] S. Ahuja, "A. supercriticalfluid chromatography," *Chromatography and separation science*, vol. 4, p. 211, 2003.
- [4] D. J. Harrison, A. Manz, Z. H. Fan, H. Ludi, and H. M. Widmer, "Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip," *Analytical Chemistry*, vol. 64, pp. 1926-1932, 1992.
- [5] C. S. Effenhauser, A. Manz, and H. M. Widmer, "Glass Chips for High-Speed Capillary Electrophoresis Separations with Submicrometer Plate Heights," *Analytical Chemistry*, vol. 65, pp. 2637-2642, 1993.
- [6] P. K. Jensen, L. Paia-Tolić, K. K. Peden, S. Martinović, M. S. Lipton, G. A. Anderson, N. Tolić, K. K. Wong, and R. D. Smith, "Mass spectrometric detection for capillary isoelectric focusing separations of complex protein mixtures," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 1372-1380, 2000.
- [7] G. Schmitz, C. Möllers, and V. Richter, "Analytical capillary isotachopheresis of human serum lipoproteins," *Electrophoresis*, vol. 18, pp. 1807-1813, 1997.
- [8] H. G. Kunkel and A. Tiselius, "Electrophoresis of proteins on filter paper," *The Journal of general physiology*, vol. 35, pp. 89-118, 1951.
- [9] A. M. Crestfield and F. W. Allen, "Improved apparatus for zone electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 27, pp. 422-423, 1955.
- [10] S. Ghosal, "Lubrication theory for electro-osmotic flow in a microfluidic channel of slowly varying cross-section and wall charge," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 459, pp. 103-128, 2002.
- [11] C. L. Copper, "Capillary electrophoresis: part i. theoretical and experimental background," *Journal of chemical education*, vol. 75, p. 343, 1998.
- [12] T. Kaneta, S. Tanaka, and H. Yoshida, "Improvement of resolution in the capillary electrophoretic separation of catecholamines by complex formation with boric acid and control of electroosmosis with a cationic surfactant," *Journal of Chromatography A*, vol. 538, pp. 385-391, 1991.
- [13] C. S. Lee, D. McManigill, C. T. Wu, and B. Patel, "Factors affecting direct control of electroosmosis using an external electric field in capillary

- electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 63, pp. 1519-1523, 1991.
- [14] T. Bayraktar and S. B. Pidugu, "Characterization of liquid flows in microfluidic systems," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, pp. 815-824, 2006.
- [15] D. Maynes and B. Webb, "Fully developed electro-osmotic heat transfer in microchannels," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 46, pp. 1359-1369, 2003.
- [16] R. Virtanen, "Zone electrophoresis in a narrow-bore tube employing potentiometric detection - theoretical and experimental study," *Acta Polytechnica Scandinavica-Chemical Technology Series*, pp. 1-67, 1974.
- [17] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer, "Miniaturized total chemical-analysis systems - a novel concept for chemical sensing," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 1, pp. 244-248, 1990.
- [18] A. T. Woolley and R. A. Mathies, "Ultra-high-speed DNA fragment separations using microfabricated capillary array electrophoresis chips," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 91, pp. 11348-11352, 1994.
- [19] M. Castano-Alvarez, M. T. Fernandez-Abedul, and A. Costa-Garcia, "Amperometric PMMA-microchip with integrated gold working electrode for enzyme assays," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 382, pp. 303-310, 2005.
- [20] X. Yao, H. X. Wu, J. Wang, S. Qu, and G. Chen, "Carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) (CNT/PMMA) composite electrode fabricated by in situ polymerization for microchip capillary electrophoresis," *Chemistry-A European Journal*, vol. 13, pp. 846-853, 2007.
- [21] R. S. Martin, A. J. Gawron, S. M. Lunte, and C. S. Henry, "Dual-electrode electrochemical detection for poly(dimethylsiloxane)-fabricated capillary electrophoresis microchips," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 3196-3202, 2000.
- [22] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, "Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 27-40, 2000.
- [23] Y. R. Wang, H. W. Chen, Q. H. He, and S. A. Soper, "A high-performance polycarbonate electrophoresis microchip with integrated three-electrode system for end-channel amperometric detection," *Electrophoresis*, vol. 29, pp. 1881-1888, 2008.
- [24] F. E. Regnier, B. He, S. Lin, and J. Busse, "Chromatography and electrophoresis on chips: critical elements of future integrated, microfluidic

- analytical systems for life science," *Trends in Biotechnology*, vol. 17, pp. 101-106, 1999.
- [25] J. Caslavská, E. Gassmann, and W. Thormann, "Modification of a tunable uv-visible capillary electrophoresis detector for simultaneous absorbency and fluorescence detection - profiling of body-fluids for drugs and endogenous compounds," *Journal of Chromatography A*, vol. 709, pp. 147-156, 1995.
- [26] P. Lindberg, A. Hanning, T. Lindberg, and J. Roeraade, "Fiber-optic-based UV-visible absorbance detector for capillary electrophoresis, utilizing focusing optical elements," *Journal of Chromatography A*, vol. 809, pp. 181-189, 1998.
- [27] J. R. Webster, M. A. Burns, D. T. Burke, and C. H. Mastrangelo, "Monolithic capillary electrophoresis device with integrated fluorescence detector," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 1622-1626, 2001.
- [28] V. Dolnik, S. R. Liu, and S. Jovanovich, "Capillary electrophoresis on microchip," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 41-54, 2000.
- [29] P. A. Limbach and Z. J. Meng, "Integrating micromachined devices with modern mass spectrometry," *Analyst*, vol. 127, pp. 693-700, 2002.
- [30] J. A. Olivares, N. T. Nguyen, C. R. Yonker, and R. D. Smith, "Online mass-spectrometric detection for capillary zone electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 1230-1232, 1987.
- [31] R. D. Smith, J. A. Loo, C. G. Edmonds, C. J. Barinaga, and H. R. Udseth, "Sensitivity considerations for large molecule detection by capillary electrophoresis electrospray ionization mass-spectrometry," *Journal of Chromatography*, vol. 516, pp. 157-165, 1990.
- [32] L. J. Deterding, C. E. Parker, J. R. Perkins, M. A. Moseley, J. W. Jorgenson, and K. B. Tomer, "Nanoscale separations - capillary liquid-chromatography mass-spectrometry and capillary zone electrophoresis mass-spectrometry for the determination of peptides and proteins," *Journal of Chromatography*, vol. 554, pp. 329-338, 1991.
- [33] M. A. Moseley, L. J. Deterding, K. B. Tomer, and J. W. Jorgenson, "Determination of bioactive peptides using capillary zone electrophoresis mass-spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 63, pp. 109-114, 1991.
- [34] J. Wang, B. M. Tian, and E. Sahlin, "Integrated electrophoresis chips/amperometric detection with sputtered gold working electrodes," *Analytical Chemistry*, vol. 71, pp. 3901-3904, 1999.
- [35] J. Wang, "Electrochemical detection for capillary electrophoresis microchips: A review," *Electroanalysis*, vol. 17, pp. 1133-1140, 2005.
- [36] P. D. Voegel and R. P. Baldwin, "Electrochemical detection in capillary

- electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 18, pp. 2267-2278, 1997.
- [37] D. M. Oglesby, S. H. Omang, and C. N. Reilley, "Thin layer electrochemical studies using controlled potential or controlled current," *Analytical Chemistry*, vol. 37, pp. 1312-1316, 1965.
- [38] W. Vielstich, "Cyclic voltammetry," *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, pp. 155-156, 2003.
- [39] J. Wang, M. P. Chatrathi, A. Mulchandani, and W. Chen, "Capillary electrophoresis microchips for separation and detection of organophosphate nerve agents," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 1804-1808, 2001.
- [40] Q. Dong, R. Dong, M. L. Jin, and W. R. Jin, "Direct amperometric determination of lactate at a carbon fiber bundle microdisk electrode by capillary zone electrophoresis," *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, vol. 774, pp. 121-126, 2002.
- [41] E. M. Richter, J. A. F. da Silva, I. G. R. Gutz, C. L. do Lago, and L. Angnes, "Disposable twin gold electrodes for amperometric detection in capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 25, pp. 2965-2969, 2004.
- [42] W. R. Vandaveer, S. A. Padas-Farmer, D. J. Fischer, C. N. Frankenfeld, and S. M. Lunte, "Recent developments in electrochemical detection for microchip capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 25, pp. 3528-3549, 2004.
- [43] J. Wang and M. Pumera, "Dual conductivity/amperometric detection system for microchip capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 5919-5923, 2002.
- [44] M. Pumera, J. Wang, F. Opekar, I. Jelinek, J. Feldman, H. Lowe, and S. Hardt, "Contactless conductivity detector for microchip capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 1968-1971, 2002.
- [45] J. Wang, G. Chen, and A. Muck, "Movable contact less-conductivity detector for microchip capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 4475-4479, 2003.
- [46] P. Schnierle, T. Kappes, and P. C. Hauser, "Capillary electrophoretic determination of different classes of organic ions by potentiometric detection with coated-wire ion-selective electrodes," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 3585-3589, 1998.
- [47] P. Ertl, C. A. Emrich, P. Singhal, and R. A. Mathies, "Capillary electrophoresis chips with a sheath-flow supported electrochemical detection system," *Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 3749-3755, 2004.
- [48] N. A. Lacher, S. M. Lunte, and R. S. Martin, "Development of a microfabricated palladium decoupler/electrochemical detector for microchip

- capillary electrophoresis using a hybrid glass/poly(dimethylsiloxane) device," *Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 2482-2491, 2004.
- [49] W. R. Vandaveer, S. A. Pasas, R. S. Martin, and S. M. Lunte, "Recent developments in amperometric detection for microchip capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 23, pp. 3667-3677, 2002.
- [50] L. Martynova, L. E. Locascio, M. Gaitan, G. W. Kramer, R. G. Christensen, and W. A. MacCrehan, "Fabrication of plastic microfluid channels by imprinting methods," *Analytical Chemistry*, vol. 69, pp. 4783-4789, 1997.
- [51] R. M. McCormick, R. J. Nelson, M. G. AlonsoAmigo, J. Benvegna, and H. H. Hooper, "Microchannel electrophoretic separations of DNA in injection-molded plastic substrates," *Analytical Chemistry*, vol. 69, pp. 2626-2630, 1997.
- [52] M. A. Roberts, J. S. Rossier, P. Bercier, and H. Girault, "UV laser machined polymer substrates for the development of microdiagnostic systems," *Analytical Chemistry*, vol. 69, pp. 2035-2042, 1997.
- [53] C. S. Henry, W. Dungchai, and O. Chailapakul, "Electrochemical detection for Paper-based microfluidics," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 5821-5826, 2009.
- [54] Z. H. Nie, C. A. Nijhuis, J. L. Gong, X. Chen, A. Kumachev, A. W. Martinez, M. Narovlyansky, and G. M. Whitesides, "Electrochemical sensing in paper-based microfluidic devices," *Lab on a Chip*, vol. 10, pp. 477-483, 2010.
- [55] O. Chailapakul, A. Apilux, W. Dungchai, W. Siangproh, N. Praphairaksit, and C. S. Henry, "Lab-on-paper with dual electrochemical/colorimetric detection for simultaneous determination of gold and iron," *Analytical Chemistry*, vol. 82, pp. 1727-1732, 2010.
- [56] A. W. Martinez, S. T. Phillips, G. M. Whitesides, and E. Carrilho, "Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices," *Analytical Chemistry*, vol. 82, pp. 3-10, 2010.
- [57] E. Carrilho, A. W. Martinez, and G. M. Whitesides, "Understanding wax printing: a simple micropatterning process for paper-based microfluidics," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 7091-7095, 2009.
- [58] Y. Lu, W. W. Shi, L. Jiang, J. H. Qin, and B. C. Lin, "Rapid prototyping of paper-based microfluidics with wax for low-cost, portable bioassay," *Electrophoresis*, vol. 30, pp. 1497-1500, 2009.
- [59] Y. Lu, W. W. Shi, J. H. Qin, and B. C. Lin, "Fabrication and characterization of paper-based microfluidics prepared in nitrocellulose membrane by wax printing," *Analytical Chemistry*, vol. 82, pp. 329-335, 2010.
- [60] W. Dungchai, O. Chailapakul, and C. S. Henry, "A low-cost, simple, and rapid

- fabrication method for paper-based microfluidics using wax screen-printing," *Analyst*, vol. 136, pp. 77-82, 2011.
- [61] D. A. Bruzewicz, M. Reches, and G. M. Whitesides, "Low-cost printing of poly(dimethylsiloxane) barriers to define microchannels in paper," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 3387-3392, 2008.
- [62] Z. H. Nie, F. Deiss, X. Y. Liu, O. Akbulut, and G. M. Whitesides, "Integration of paper-based microfluidic devices with commercial electrochemical readers," *Lab on a Chip*, vol. 10, pp. 3163-3169, 2010.
- [63] G. Chitnis, Z. W. Ding, C. L. Chang, C. A. Savran, and B. Ziaie, "Laser-treated hydrophobic paper: an inexpensive microfluidic platform," *Lab on a Chip*, vol. 11, pp. 1161-1165, 2011.
- [64] J. L. Delaney, C. F. Hogan, J. F. Tian, and W. Shen, "Electrogenerated Chemiluminescence Detection in Paper-Based Microfluidic Sensors," *Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 1300-1306, 2011.
- [65] R. F. Carvalhal, M. S. Kfoury, M. H. D. Piazzetta, A. L. Gobbi, and L. T. Kubota, "Electrochemical Detection in a Paper-Based Separation Device," *Analytical Chemistry*, vol. 82, pp. 1162-1165, 2010.
- [66] X. Li, J. F. Tian, and W. Shen, "Progress in patterned paper sizing for fabrication of paper-based microfluidic sensors," *Cellulose*, vol. 17, pp. 649-659, 2010.
- [67] R. F. Carvalhal, E. Carrilho, and L. T. Kubota, "The potential and application of microfluidic paper-based separation devices," *Bioanalysis*, vol. 2, pp. 1663-1665, 2010.
- [68] W. Shen, X. Li, and J. F. Tian, "Thread as a Versatile Material for Low-Cost Microfluidic Diagnostics," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, pp. 1-6, 2010.
- [69] W. Shen, D. R. Ballerini, and X. Li, "Flow control concepts for thread-based microfluidic devices," *Biomicrofluidics*, vol. 5, 2011.
- [70] W. Shen, D. R. Ballerini, and X. Li, "An inexpensive thread-based system for simple and rapid blood grouping," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 399, pp. 1869-1875, 2011.
- [71] M. Reches, K. A. Mirica, R. Dasgupta, M. D. Dickey, M. J. Butte, and G. M. Whitesides, "Thread as a matrix for biomedical assays," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 2, pp. 1722-8, 2010.
- [72] X. Li, J. Tian, and W. Shen, "Thread as a versatile material for low-cost microfluidic diagnostics," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 2, pp. 1-6, 2010.
- [73] P. Bhandari, T. Narahari, and D. Dendukuri, "'Fab-Chips': a versatile, fabric-based platform for low-cost, rapid and multiplexed diagnostics," *Lab on*

- a Chip*, vol. 11, pp. 2493-2499, 2011.
- [74] P. G. de Gennes, "Wetting: statics and dynamics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, pp. 827-863, 1985.
- [75] 陳琰節, "淺談纖維的結構," *科學月刊*, vol. 28, 1972.
- [76] 張世賢, *聚酯棉新素材應用介紹*. 五南圖書出版股份有限公司, 2001.
- [77] N. Sprang, D. Theirich, and J. Engemann, "Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene," *Surface & Coatings Technology*, vol. 74-75, pp. 689-695, 1995.
- [78] S. Guruvenket, G. M. Rao, M. Komath, and A. M. Raichur, "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene," *Applied Surface Science*, vol. 236, pp. 278-284, 2004.
- [79] I. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. Matveyev, and V. Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 1, p. 207, 1992.
- [80] R. Reif and W. Kern, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Academic Press, Inc., Thin Film Processes II(USA), 1991*, pp. 525-564, 1991.
- [81] N. Y. Cui, D. J. Upadhyay, C. A. Anderson, and N. M. D. Brown, "Study of the surface modification of a nylon-6,6 film processed in an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge," *Surface & Coatings Technology*, vol. 192, pp. 94-100, 2005.
- [82] R. Paynter, "XPS studies of the ageing of plasma-treated polymer surfaces," *Surface and Interface Analysis*, vol. 29, pp. 56-64, 2000.
- [83] R. Paynter, "XPS studies of the modification of polystyrene and polyethyleneterephthalate surfaces by oxygen and nitrogen plasmas," *Surface and Interface Analysis*, vol. 26, pp. 674-681, 1998.
- [84] M. R. Yang, K. S. Chen, J. C. Tsai, C. C. Tseng, and S. F. Lin, "The antibacterial activities of hydrophilic-modified nonwoven PET," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 20, pp. 167-173, 2002.

自述

姓名:魏翊旂 (Wei,Yi-Chi)

出生日期:1988/01/01

學歷:



國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2010.09-2012.06

國立嘉義大學 生物機電工程學系 學士 2006.09-2010.06

發表著作:

International conference

1. Y.C. Wei, S.Y. Su, L.M. Fu and C.H. Lin, "Electrophoresis separation and electrochemical detection on a novel line-based microfluidic device" The 25th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical System (IEEE MEMS 2012), Paris, France, Jan.29-Feb.2, 2012
2. Y.C. Wei, L.M. Fu and C.H. Lin, "Novel thread-based microfluidic system for capillary electrophoresis electrochemical detection application" The 3th International Conference on Advances in Microfluidics and Nanofluidics (AMN 2012), Dalian, China, May 23-26, 2012
3. Y.C. Wei, Y.N. Wang, L.M. Fu and C.H. Lin, "Capillary electrophoresis electrochemical (CE-EC) detection on a novel thread-based microfluidic device with 3D sensing electrodes" The 6th International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering (IEEE NANOMED 2012), Bangkok, Thailand, November 4-7, 2012

國內研討會

1. Y.C. Wei and C.H. Lin, “Electrophoresis separation and electrochemical detection on a novel line-based microfluidic device” 2012 Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology (PMMT 2012), Pingtung, Taiwan, May 18-20, 2012

專利

1. 發明人；林哲信, 魏翊旂, 傅龍明, 中華民國發明, “絞線式微流體系統”, 申請案號: TP120160-TW