



國立中山大學 機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

鈀奈米組合電極研製及其在電化學電泳晶片之應用

Development of palladium nanoelectrode ensemble and its applications in
chip-based electrochemical capillary electrophoresis

研究生：莊雅婷 撰

Ya-Ting Chuang

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 100 年 6 月

June 2011

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

研究生莊雅婷（學號：M973020023）所提論文

鈀奈米組合電極研製及其在電化學電泳晶片之應用
Development of palladium nanoelectrode ensemble and its
applications in chip-based electrochemical capillary
electrophoresis

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：

朱訓鵬

韓龍

郭紹偉

林灼信

指導教授(可免) _____

系主任/所長(可免) _____

誌謝

在中山大學碩士班的這些日子，首先，深深感謝指導教授 林哲信老師，讓我在這碩士生涯裡，不論在學術領域及人生哲學裡，都收穫豐碩。在哲信老師的指導下，學生擁有不少獨立思考及學習自我解決問題的能力，培養自己在未來職場的競爭力。另外，特別感謝口試委員 朱訓鵬老師、曾韋龍老師及郭紹偉老師能在百之中抽空前來指導，使學生的論文能更臻完善。

研究室的夥伴們，更是說不盡的感謝。鈞賢、世偉、敬修、書銘、和政學長，感謝你們在研究上各方面的指導。伯堯、翊航、浚屹、政鴻、翊旂、歆宇、信德，研究生活裡有你們的陪伴，一切都不覺得苦悶。尤其伯堯，感謝你這些日子的體諒與體貼。

親愛的家人們，媽媽、姊姊們及天上的爸爸，你們無私的奉獻與鼓勵，使我在這些日子堅強、勇敢，雖然爸爸您來不及等到這一刻，但我相信您在我身邊一同分享成果與喜悅。

訴不盡對大家的感謝，感謝大家的支持與鼓勵，讓我能順利的完成這一切。

目錄

目錄	i
圖目錄	iii
表目錄	v
符號表	vi
簡寫表	vii
摘要	viii
Abstract	ix
第一章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-2 電泳晶片簡介	1
1-2-1 電泳基本原理	1
1-2-2 電泳晶片基材與製作方式	2
1-2-3 電泳晶片偵測方式	3
1-3 電化學檢測法	5
1-3-1 電導度偵測法	5
1-3-2 電位偵測法	7
1-3-3 安培偵測法	8
1-4 電化學電極系統	11
1-5 動機與目的	13
1-6 論文架構	14
第二章 原理與理論分析	15
2-1 奈米組合電極特性與應用	15
2-1-1 奈米組合電極之發展	15
2-1-2 奈米組合電極之特性	15

2-1-3	奈米組合電極之製作.....	17
2-2	鈇金屬特性與應用.....	19
2-2-1	鈇金屬特性.....	19
2-2-2	鈇於電化學電泳晶片之應用.....	20
第三章	實驗架構與方法.....	22
3-1	奈米組合電極製作.....	22
3-2	電泳晶片設計與製作.....	28
3-2-1	管道晶片製作.....	28
3-2-2	平面電極晶片製作.....	29
3-2-3	電泳晶片整合.....	30
3-3	溶液配製與實驗流程.....	31
3-3-1	溶液配製.....	31
3-3-2	實驗流程.....	32
第四章	結果與討論.....	36
4-1	鈇奈米組合電極特性.....	36
4-2	鈇奈米組合電極氫氣吸附效能評估.....	38
4-3	鈇奈米組合電極的蝕刻及其效能評估.....	39
4-4	鈇奈米組合電極應用於去耦介面.....	43
4-5	於高電場下分離多巴胺與兒茶酚效能比較.....	47
第五章	結論與未來展望.....	53
參考文獻	55
自述	63

圖目錄

圖 1-1	電導度偵測法原理示意圖	6
圖 1-2	電位偵測法其配置示意圖	7
圖 1-3	分析物於電極表面反應示意圖[37]	8
圖 1-4	降低分離電壓干擾之偵測方式[39]	10
圖 1-5	鈀管去耦介面之示意圖[46]	11
圖 2-1	奈米組合電極以不同掃描速率其擴散層變化	16
圖 2-2	氫氣於鈀膜內滲透示意圖	19
圖 3-1	以無電鍍鈀浴 B 所製備鈀奈米組合電極之 SEM 圖	24
圖 3-2	聚碳酸脂薄膜於 20 μ M 聯氨水溶液夜中溶解情形	25
圖 3-3	以無電鍍鈀浴 B 製備之鈀奈米組合電極	25
圖 3-4	無電鍍鈀浴 C 反應過程	26
圖 3-5	以無電鍍鈀浴 C 所製之鈀奈米組合電極	26
圖 3-6	以無電鍍鈀浴 C 所製備鈀奈米組合電極之 SEM 圖	27
圖 3-7	管道晶片製程示意圖	28
圖 3-8	平面電極晶片製程示意圖	29
圖 3-9	電泳晶片整合示意圖	30
圖 3-10	晶片實體圖	31
圖 3-11	電泳電化學偵測實驗架構示意圖	35
圖 4-1	不同孔洞尺寸之聚碳酸脂薄膜與鈀奈米組合電極之 SEM 圖	37
圖 4-2	以不同孔洞尺寸之 Pd-NEE 量測 100 μ M $K_3[Fe(CN)_6]$ 之 CV 圖	37
圖 4-3	以不同工作電極量測 1 M 硫酸溶液之 CV 圖	38
圖 4-4	以有機溶劑蝕刻奈米組合電極之 SEM 圖	40
圖 4-5	以氧氣電漿蝕刻 Pd-NEE 之深度-時間關係圖	41
圖 4-6	以氧氣電漿蝕刻 Pd-NEE 之 SEM 圖	41

圖 4-7	蝕刻與未蝕刻的 Pd-NEE 量測 1 M 硫酸溶液之 CV 圖.....	43
圖 4-8	不同去耦介面電場變化與電泳電流之關係圖.....	44
圖 4-9	蝕刻與未蝕刻 Pd-NEE 去耦介面電場變化與電泳電流之關係圖.....	45
圖 4-10	蝕刻與未蝕刻 Pd-NEE 在 800 V/cm 電場下之背景電流.....	46
圖 4-11	Pd-NEE 經不同蝕刻時間之量測背景電流關係圖.....	47
圖 4-12	不同去耦介面分離濃度各為 100 μ M 的 DA 與 CA.....	48
圖 4-13	不同去耦介面在不同電場下之分離訊雜比.....	49
圖 4-14	以 Pd-NRE 為去耦介面分離不同濃度 DA 與 CA 之電泳圖.....	50
圖 4-15	以 Pd-NRE 為去耦介面與 GNRE 工作電極分離 DA 與 CA 之電泳圖.....	51



表目錄

表 3-1	無電鍍鈮浴組成.....	23
表 3-2	電泳晶片之各電極參數.....	30
表 4-1	各工作電極真實表面積.....	42
表 4-2	歷年文獻之電泳晶片其效能比較.....	52

符號表

A_{act}	電極與溶液接觸之有效面積
Ag	銀
A_{geom}	電極之幾何面積
Au	金
c_b	分析物之濃度
c_i	分析物中離子 <i>i</i> 的濃度
D	分析物的擴散係數
I_c	充電電流
I_F	法拉第電流
l	電導度偵測法中兩電極之間距
M	莫耳濃度
Pd	鈀
Pt	鉑
Sn	錫
v	掃描速率
λ_i	離子之莫耳導電度

簡寫表

CA	兒茶酚 (catechol)
CE-EC	毛細管電泳電化學偵測 (capillary electrophoresis electrochemical)
CNT's	奈米碳管 (carbon nanotubes)
CV	循環伏安法 (cyclic voltammetric)
DA	多巴胺 (dopamine)
EDTA	乙二胺四醋酸鈉 (ethylenediamine tetraacetic acid)
FCC	面心立方 (face centered cubic)
GNEE	金奈米組合電極 (gold nanoelectrode ensemble)
GNRE	金奈米柱組合電極 (gold nanorod ensemble)
ISE	離子選擇性電極(ion-select electrode)
LIF	雷射誘導螢光激發偵測法(laser induced fluorescence)
MEMS	微機電系統 (micro electro mechanical system)
MS	質譜偵測法 (mass spectrometry)
NEE	奈米組合電極(nanoelectrode ensemble)
PAD	脈衝安培法 (pulsed amperometric detection)
PC	聚碳酸脂 (polycarbonate)
PDMS	聚二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane)
Pd-NEE	鈀奈米組合電極(palladium nanoelectrode ensemble)
Pd-NRE	鈀奈米柱組合電極(palladium nanorod ensemble)
PMMA	聚甲基丙烯酸甲脂(壓克力)(polymethylmethacrylate)
PS	聚苯乙烯 (polystyrene)
PVC	聚氯乙烯 (polyvinylchloride)
PVP	聚乙基吡咯酮(polyvinylpyrrolidone)
S/N	訊雜比 (signal-to-noise)
SEM	掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope)

摘要

本研究發展出一高效能電化學電泳晶片，此晶片結合鈀奈米組合電極作為電泳晶片之去耦介面，並以金奈米組合電極作為工作電極。其中，本論文提出新無電鍍鈀浴成份，使鈀金屬沉積於多孔性聚碳酸酯薄膜中，製作出鈀奈米組合電極。

由實驗結果顯示，以鈀奈米組合電極作為去耦介面時，能有效避免電極表面因高電場所產生之氫氣，亦能大幅降低分離電場所造成之雜訊電流及基線飄移影響，在 800 V/cm 之分離電場下所測得之背景電流約為 21.0 pA。而相較於其它平面電極而言，能大幅提升偵測之訊雜比。以此設計之電泳晶片分離多巴胺與兒茶酚，偵測極限為 50 nM 與 100 nM。

再者，藉由氧氣電漿對奈米組合電極進行乾蝕刻，能使奈米組合電極露出大量奈米柱，因而比表面積大幅上升。以鈀奈米柱組合電極作為去耦介面，由於電極表面積的增加，鈀奈米柱能更快速吸附氫氣，且能更有效地降低電泳電流。因此，在 800 V/cm 之分離電場下，其背景電流約為 5.6 pA，小於未蝕刻之鈀奈米組合電極之情況。此外，其對多巴胺與兒茶酚的偵測極限更能下探至 10 nM 與 50 nM，大幅提升其訊雜比及其分離效率。

因此，利用鈀奈米柱組合電極作為去耦介面，能大幅降低電泳晶片之電泳電流及氫氣生成。此外，配合金奈米組合電極為工作電極，更能提升偵測之訊雜比及降低偵測極限，創造出高偵測效能之電化學電泳晶片。

關鍵字：組合電極、去耦介面、電泳、電化學偵測法、電漿蝕刻

Abstract

This study demonstrates a high-performance capillary electrophoresis electrochemical (CE-EC) microchip featuring embedded the palladium nanoelectrode ensemble (Pd-NEE) as the decoupler. The Pd-NEE is fabricated utilizing a new composition of electroless plating bath for depositing palladium in the porous polycarbonate thin film. Palladium has the adsorbability and permeability to hydrogen, such that the produced Pd-NEE is able to eliminate the hydrogen formation from the high separation voltage and to reduce the background current for electrochemical detection. Moreover, this study adopts the oxygen plasma to etch the nanoelectrode ensemble to enlarge the exposed surface areas to further enhance the decoupling performance of the Pd-NRE.

Experimental results show that the developed Pd-NEE decoupler is capable of decoupling the electrophoretic current such that the hydrogen formation on the electrochemical electrodes was suppressed. Results indicate the developed Pd-NEE decoupler greatly enhance the S/N ratio for the electrochemical signal and lower the detectable concentration for the bio-sample of the dopamine and catechol. The detection limit of dopamine and catechol are 50 nM and 100 nM using the microchip with the Pd-NEE decoupler.

Furthermore, results also indicate that the palladium nanorod ensemble (Pd-NRE) decoupler produced using the oxygen plasma etching of Pd-NEE have better electrochemical detection performance in compared with the Pd-NEE decoupler. The background current of the electrochemical detection obtained with the microchip with Pd-NRE decoupler is about 5.6 pA at applied electric field of 800 V/cm electric field. In addition, combining the gold nanorod ensemble (GNRE) as the working electrode, the detection limit is lower to 10 nM and 50 nM, respectively. This study presents a high efficiency CE-EC microchip with a Pd-NRE decoupler and a GNRE working electrode which not only decreases the background current but improves the detection limit.

Keyword : NEE, decoupler, capillary electrophoresis, electrochemical detection, plasma etching

第一章 緒論

1-1 研究背景

近年來，人類對資源耗竭的覺醒，使得全球致力於各資源的節能，各種研發也著重於簡單、微小化，因此，微機電系統(Micro electro mechanical system, MEMS)應運而生。MEMS 係指應用微米(μm)及更小尺寸的加工技術，用以研發製作微細元件，並且整合微控制器或感測器的系統。由於尺寸的縮小可以如晶片般大量生產、降低成本，因此，為近年來最具發展力及前瞻性的研究領域。

而生醫微機電(Bio-MEMS)技術為微機電系統技術應用在生物、醫學及生命科學領域，其中包括微流體裝置與類似半導體製程技術之技術總稱。除了分析時間短、樣品消耗少及可拋棄式等優點外，在現今心血管疾病與糖尿病患者日益增，且整體社會人口的老化，如何達到方便、快速的診斷及降低診斷與治療時的不適感，皆為生醫微機電領域的發展動力。

1-2 電泳晶片簡介

1-2-1 電泳基本原理

電泳是指利用不同的帶電粒子在介質中因受外部電場的影響，使得粒子以不同速度方向往正負兩極移動，觀測其移動情形之分析方式即稱之為電泳，其偵測器所監測描繪出的圖形則稱為電泳圖(electropherogram)。1897年德國 Kohlarusch 推導出帶電粒子在電解質溶液中受電場作用下的遷移方式[1]，說明帶電粒子因電荷/粒徑比(charge/size ratio)的大小，於電解質溶液中產生不同的遷移速率，為後來電泳技術的基礎理論。1937年瑞典科學家 Tiselius 成功利用電泳分析技術分離人體血清中的 α 、 β 、 γ 球蛋白[2]。早期使用電泳分離技術時，因施加高電壓而產生的焦耳熱(Joule heat)會造成熱對流現象，而使得分離解析度降低。1974年

Virtanen 首次利用小內徑的玻璃管進行電泳分離實驗[3]，發現當分離管柱內徑越小，其電泳介質的電阻值因截面積變小而增加，加上較薄的管壁散熱較為良好，使焦耳熱降低，避免影響分離解析度。到了 1981 年 Jorgenson 提出有關毛細管電泳之理論[4, 5]，並闡述其所具之潛力，使此分析方法逐漸受到重視更加深入探討。

1990 年 Manz 與 Widmer[6]首次提出微全分析系統(micro-total analysis system, μ -TAS)的概念，利用微機電製程技術於晶片上蝕刻出微小管道，作為毛細管的通道，開發出電泳晶片，且利用微機電製程技術，可在晶片上設計出各種管道，配合不同分析需求，非傳統毛細管能所及，且更能於晶片上進行進樣、分離及偵測實驗流程，此即為 lab-on-a-chip。電泳晶片的出現使得樣品需求量大幅降低，而分析時間亦顯著的縮短，且成本上的降低更使得電泳晶片易於商業化，因此，電泳晶片於近年來發展迅速，備受矚目。

1-2-2 電泳晶片基材與製作方式

傳統毛細管電泳晶片大多使用鈉玻璃與石英做為晶片基材，其為利用微影製程(photolithography)製作微管道結構。但此種類晶片易脆、成本高且晶片製程與接合都較為複雜。因此近年來成本低廉且不易脆裂的高分子材料應用於電泳晶片愈來愈普及，如：聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA)[7, 8]、聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)[9-11]與聚碳酸酯(polycarbonate, PC)[12]等，且由於高分子材料其透光性佳、重量輕、表面改質簡易、抗化學腐蝕等優點，因此，適於做為各式生醫檢測之基材。

一般常見的高分子晶片製程技術包括熱壓成型法(hot embossing)[13]、射出成型法(injection-compression)[14]及雷射剝離法(laser ablation)[15]，其中熱壓成型及射出成型法其製作方法主要是利用塑膠製程的複製(replication)特性，皆僅需利

用微影製程製作單一母模，以不同翻模方式，即可完成分離管道的製作，重複步驟即可大量生產晶片。雷射剝離法為乾式蝕刻，利用雷射光的能量於高分子材料上雕刻出管道，製程雖然相當簡易，但所製作之管道，粗糙度較大，應用上因此受到限制。

高分子晶片的接合方法可分為高溫接合與低溫接合兩種，高溫熔融接合法(fusion bonding)為利用高溫使高分子材料熔融接合在一起，但此方法容易造成微管道崩塌且其接合強度較低。低溫接合法其中一種為本研究室自行開發之低共沸點溶劑接合法(low azeotropic solvent bonding)[16]，利用控制二氯乙烷的濃度，均勻塗佈於壓克力表面，使表面產生膨潤現象，此時僅需施加輕微的壓力，即可完成壓克力間的接合。另一則為利用大氣電漿技術，對高分子材料進行表面改質，並且加上酒精輔助，以壓合溫度 50°C 及壓合壓力 0.45 Kg/cm² 可以完成接合。

1-2-3 電泳晶片偵測方式

由於電泳晶片其微管道內徑較小，所注入之樣品使用量亦相當少(約為 nL-pL)，在相當微量的體積下進行分析物的檢測，偵測系統的靈敏度顯得更為重要，目前常用於電泳晶片的檢測法如：雷射誘導螢光檢測法(laser induced fluorescence, LIF)[11, 17]、質譜檢測法(mass spectrometry, MS)[17, 18]及電化學檢測法(electrochemical, EC)等。

I. 雷射誘導螢光檢測法

雷射誘導螢光檢測法工作原理是利用雷射為激發光源，經過透鏡聚焦於毛細管內，使分子吸收能量後被激發到高能階，並加以偵測。

雷射不同於一般光源，因為其高度同調性使其能量聚集不發散，能準確聚焦於狹小的管道而不易折射與散射。此外，近年來雷射光源其功率、波長皆可調，

可調整為最適當的入射光強度，大幅提升其靈敏度及選擇性[19]。但其中氣體雷射體積龐大，檢測設備無法微小化，而固態雷射、半導體雷射雖適合微小化的光源，但成本過高為其缺點。

II. 質譜檢測法

質譜儀能提供分析物大量的化學資訊，此為其它檢測法所無法達到的，它不僅能偵測分析物的分子量更能判定其結構。而質譜檢測又可依毛細管電泳其與質譜儀的樣品注入及游離介面分為電噴灑(electrospray)游離法[20, 21]及快速原子撞擊(fast atom bombardment)游離法[22-24]。其中電噴灑游離法能使大分量或蛋白質等含多質酸的分析物攜帶多重電荷，質譜儀更能鑑定這類複雜的生化分子，因此，質譜檢測成為毛細管電泳中相當重要之檢測方式。然而，質譜檢測其設備相當昂貴，使得推廣並不容易。

III. 電化學檢測法

所謂的電化學反應為一種伴隨著電荷轉移的化學反應，且此電荷轉移的行為發生於兩個不同相的界面上。其中一相為電極，電荷在電極上以電子的型式移動，而由於金屬擁有大量的自由電子，所以時常作為電極使用。另一相為電解質，電荷於電解質中藉以離子達到導電目的，電解質可為固態可為液態，其共通特性為離子導電體。

由於電荷的轉移發生於電極與電解質的界面上，因此，可藉由控制電極上電子的能量，以促使電荷的轉移。例如：當電極電位由較正之電位改變至較負之電位，此時，電極上的電子能量提高，且有足夠能量跨越電極與電解質間的不連續界面，使得電解質內的反應物獲得電子，即為還原反應。反之，若電極電位由負往正改變時，電極上的電子能量降低，使反應物的電子將具有足夠的能量跨越界面到電極中，即為氧化反應。

電化學檢測法靈敏度雖不及雷射誘導螢光檢測法與質譜檢測法，但其檢測設備簡單、成本低廉且可微型化便於攜帶[25]，因此，近年來電化學檢測法成為微型晶片一發展重點。電化學為電荷自一介質至另一介質移動或轉移的行為，電化學檢測法為利用分析物本身之電化學性質，如電流、電位及電導度等，與其化學性質如濃度、氧化還原態比例等之間有相對的關係，將這些與分析物相關的物理或化學量轉換成訊號加以量測分析，其可分為電導度偵測法(conductivity detection)[26]、電位偵測法(potentiometric detection)[27, 28]及安培偵測法(amperometric detection)[29]，不同檢測法其優缺點詳述於下節。

1-3 電化學檢測法

1-3-1 電導度偵測法

電導度偵測法為最早應用於毛細管電泳之電化學偵測法，首先由 Mikkers 等人應用於毛細管區帶電泳中，以管道內徑 200 μm 的毛細管[30]，於偵測槽中置入兩電極，施加一微小固定電流，測得分析物與緩衝溶液的導電度差異，如圖 1-1 所示，當進行電泳分離實驗時，可將管道內溶液區分為背景電解質區與分析物區，分析物電導度大於背景電解質時，將會產生向上之峰值訊號，反之則產生向下之峰值。而電導度的改變與分析物的濃度變化相關，可由下式表示：

$$L = \frac{A}{l} \sum c_i \cdot \lambda_i \dots\dots\dots(1.1)$$

其中 L 為溶液中之電導度， A 為偵測電極之面積， l 為兩電極之間距， c_i 則是分析物中離子 i 的濃度， λ_i 則是本身之離子本身之莫耳導電度[31]。

依電極是否與電解質溶液接觸，又分為接觸式(contact conductivity

detection)[32, 33]與非接觸式(contactless conductivity detection)[34, 35]電導度偵測法。電導度偵測法的訊號與分析物在偵測過程之移動能力有關，因此，分析物波峰面積大小與分析物的滯流時間、移動能力成正比，故偵測時必需以內標準法校正此結果。且由於電導度僅與溶液中的帶荷粒子數目有關，無法辨別粒子的種類，而無法得到良好的選擇性，因此，電導度偵測法並不多見。

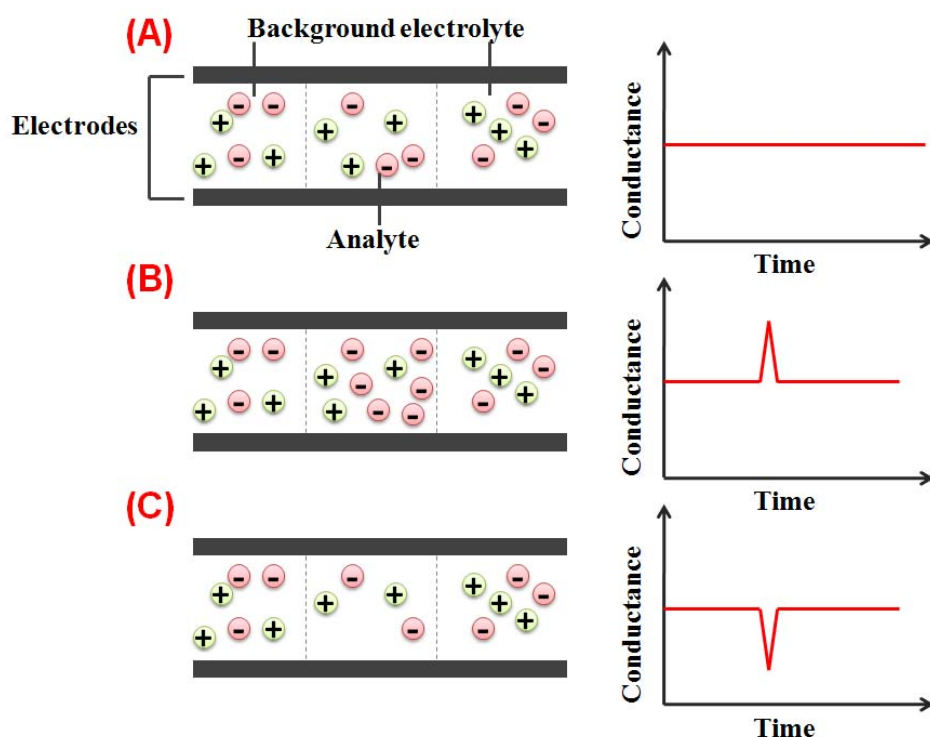


圖1-1 電導度偵測法原理示意圖

- (A)當分析物與背景電解質電導度相同，無訊號產生；
- (B)分析物電導度大於背景電解質，電導度訊號向下；
- (C)分析物電導度小於背景電解質，電導度訊號向上。

1-3-2 電位偵測法

電位偵測法為量測不同離子活性的溶液流過一離子選擇性電極(ion-selective electrode, ISE) [36]時所產生與參考電極不同之電位差。ISE 基本架構如圖 1-2 所示，離子選擇性薄膜固定於電極管的頂端，管內有一內參考電極(通常為 Ag/AgCl 電極)，管內裝有緩衝溶液，以保持薄膜內與內參考電極之電位穩定。離子選擇性薄膜僅允許帶相同電荷之離子通過，帶相反電荷之離子則無法通過。而離子選擇性電極只是一電化學半電池，必須藉由合適之外參考電極組成完整電化學電池才能夠進行量測。

但傳統選擇性的薄膜電極製作不易且易破碎，另一種電位偵測電極為 wire-coated 電極[37, 38]，此電極組成為將含有 PVC 的混合物直接塗佈在金屬電極上，具高機械阻抗且耐用，相較於一般離子選擇電極來的堅固。電位偵測法相當簡單，但偵測訊號易受電泳分離電壓干擾且不同的離子則必需使用不同的專用電極，故無法應用於同時偵測多種分析物。因此，電位偵測法於電泳分析上的應用仍不及安培偵測法普遍 [39]。

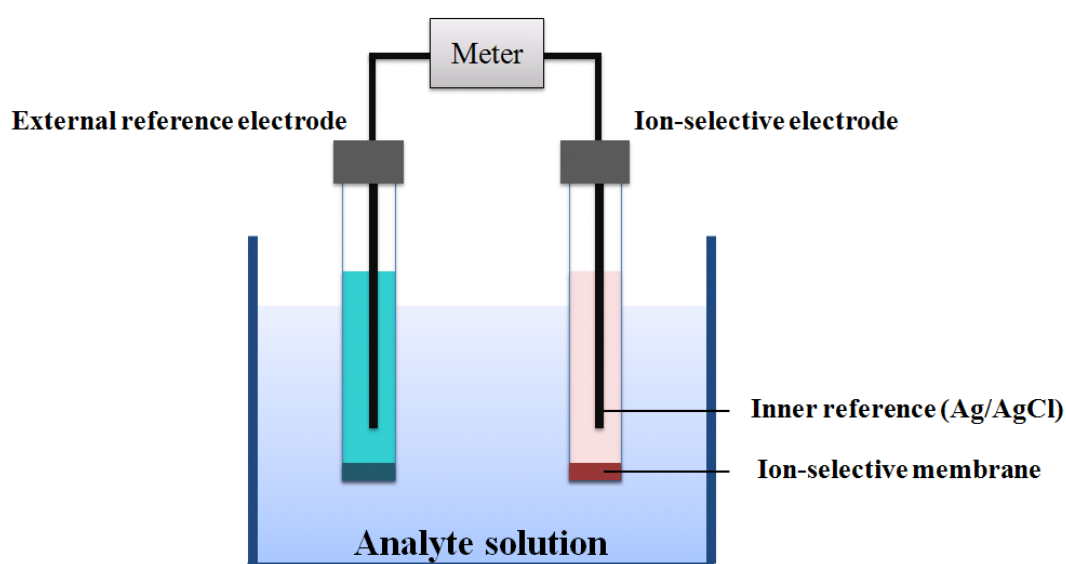


圖1-2 電位偵測法其配置示意圖

主要為量測離子選擇性電極與外參考電極之電位差，其中離子選擇性電極為由內參考電極與一離子選擇性薄膜所組成。

1-3-3 安培偵測法

安培偵測法為電化學檢測法應用於電泳晶片中最常使用的偵測方式，因為安培偵測法對樣品的選擇性佳且偵測靈敏度相當高，甚至可媲美雷射誘發螢光偵測及質譜偵測，而儀器設備成本卻不如後兩者來得昂貴，所以近年來廣泛的被應用於電泳晶片上[25]。

安培偵測法其工作原理為在工作電極上施加一電位，而分析物在電極表面上發生氧化還原反應，加以偵測其反應電流。溶液中分析物將藉由質量傳遞的方式到達電極表面。質量傳遞的方式有三種，包括遷移(migration)、擴散(diffusion)及對流(convection)。其中，migration 係指當電場施加時所造成的離子遷移，diffusion 為溶液中的濃度差使得分子由高濃度往低濃度擴散，convection 為溶液中因外力攪拌而造成的流動。而當分析物接近電極表面時，可能發生化學反應(如: protonation、dimerization、catalytic decomposition)，或者物理反應(如: 吸附、脫附作用)[40]。最後，分析物才到達電極表面，發生氧化還原反應，產生反應電流，如圖 1-3 所示。

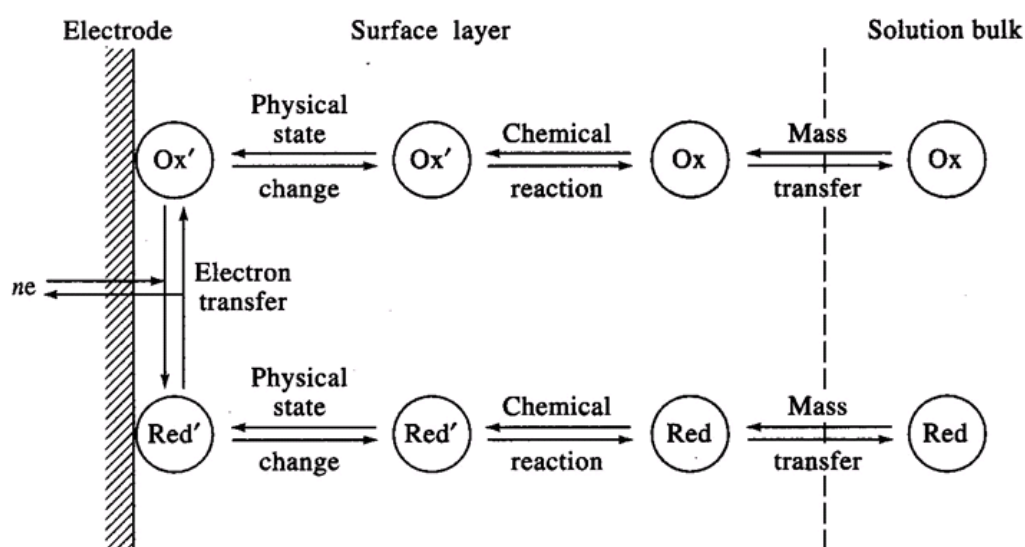


圖1-3 分析物於電極表面反應示意圖[40]

安培偵測法又依電極置放位置分為 off-column(電極於管道內末端)與 end-column(電極於管道外出口端)，1987 年，由 Ewing 和 Wallingford 利用 end-column 偵測模式成功應用在電泳分離偵測技術上[41]。

但當安培偵測法應用於電泳實驗時，分離電壓所造成的電泳電流 (electrophoretic current)會造成工作電極量測分析物訊號的干擾，且此干擾將遠大於電化學量測的法拉第電流(Faradaic current)。因此，為了避免偵測器受到影響，目前已有三種方法被發展出來，分別為 end-channel 偵測、in-channel 偵測及 off-channel 偵測模式[42]，如圖 1-4 所示。

I. End-channel 偵測模式

此工作模式其工作電極置於距毛細管出口端，依其電極擺放的位置又可區分為 on-chip(晶片上)和 off-chip(晶片外) 兩種(圖 1-4(A)及圖 1-4(B))。工作電極距毛細管出口端的距離足以降低分離電壓對工作電極及偵測器所造成的干擾[43]，但 on-chip 模式由於分析物在分離出口端工作電極上發生擴散反應[44]，而使得其背景電流增大，靈敏度降低，而 off-chip 模式則將電極直接垂直置於出口端雖不會有擴散問題但電極對位較為困難，且此架構會造成晶片無法微小化，因此，end-channel 偵測模式應用較不普遍。

II. In-channel 偵測模式

此模式為直接將工作電極置於毛細管分離管道中如圖 1-4(C)，並藉由一具電絕緣效果的穩壓器(potentiostat)，來阻隔因分離高電壓所產生雜訊電流干擾，此模式可以有效的降低 end-channel 模式所造成樣本帶變寬的問題[45]。因為工作電極置於分離管道中，因此，偵測時分析物並不會有擴散的情形產生，可以有效的降低樣本帶變寬的問題。

III. Off-channel 偵測模式

另一解決 end-channel 模式樣本擴散的方式即為 off-channel 偵測模式[46, 47]，此偵測模式之工作電極置放的位置與 in-channel 相似，不同之處在於工作電極前置一去耦介面(decoupler)，如圖 1-4(D)。此去耦介面可以有效的將電泳分離電壓轉移至接地端，進而降低背景電流值，而在此介面之後的分析物，雖然已經沒有電滲流的推動，仍因慣性的作用以原來具備的速度流到毛細管末端之工作電極處並加以偵測，此方法可有效降低分離電壓對樣品偵測所造成的干擾。

一般去耦介面分為兩類，一為多孔性介面，另一則為鈦金屬去耦介面。多孔性去耦介面由 1987 年 Ewing 和 Wallingford 提出，以一多孔性玻璃管做為去耦介面連接分離毛細管及偵測毛細管[41]，將此多孔性去耦介面浸於電解質溶液中，使電泳電流可由此介面導出，自成一一個分離的迴路，降低對安培偵測器所造成的干擾。

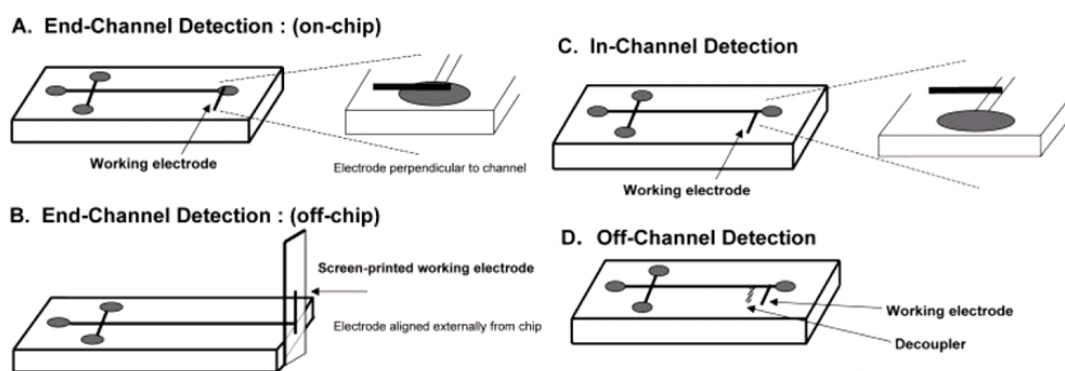


圖 1-4 降低分離電壓干擾之偵測方式[42]

- (A) End-channel(on-chip)：工作電極置於毛細管出口端，儲液槽處；
- (B) End-channel(off-chip)：工作電極置於毛細管出口端，外接電極，需對位；
- (C) In-channel：工作電極置於毛細管末端，偵測時外接一穩壓器；
- (D) Off-channel：工作電極置於毛細末端，前置一去耦介面；

而當進行電泳實驗時，另一個會產生的問題為氫氣的生成，Kok 於 1993 年提及當進行電泳時，陰極處會電解水溶液造成氫氣的累積，而氣泡的生成易造成管道的堵塞[48]。由於 1987 年 Ewing 和 Wallingford 所製作的去耦介面為開放式，氫氣的生成並不影響管道及後端量測，但若去耦介面為置於管道內部，氫氣氣泡的生成會造成管道的堵塞。Kok 首度提出以鈮管做為去耦介面，如圖 1-5(A)，利用鈮金屬對氫氣吸附滲透的特性，能有效避免氫氣的聚集累積，但此去耦介面於接合處會產生死角體積(dead volume)，使得測得波峰變寬，降低了靈敏度。1995 年 Kok 改良鈮管為螺旋狀[49]，如圖 1-5(B)，並使毛細管直接對準，解決死角體積的問題。

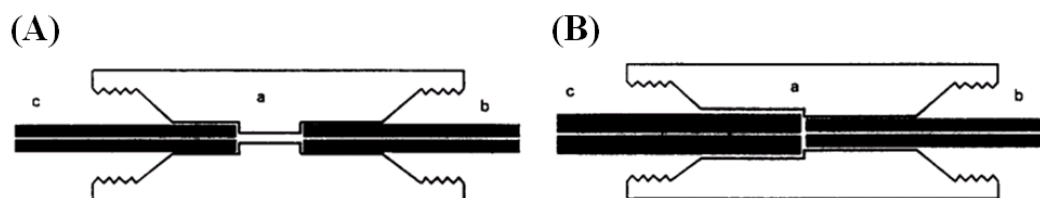


圖1-5 鈮管去耦介面之示意圖[49]

(A)鈮管於毛細管接合處有死角體積；(B)以螺旋鈮管改善死角體積之問題，
a-鈮管，b-分離端毛細管，c-偵測端毛細管

1-4 電化學電極系統

電化學的量測中，最主要的電極分別為工作電極(working electrode)與輔助電極(counter electrode)，工作電極為分析物發生氧化還原的位置，而為了維持反應之電中性，則利用輔助電上的電化學反應維持系統之電中性。意即，當工作電極上的反應為氧化反應時，則輔助電極必為還原反應，反之亦然。此外，除了工作電極與輔助電極，參考電極(reference electrode)亦是電化學系統中相當重要的，其主要用以描述工作電極之電位的參考點。

工作電極的選擇為電化學偵測效能主要因素，主要依據分析物的特性來決定電極的選擇，一般常見的電極材料主要分為碳類電極與金屬電極。碳類電極(如碳黑[50, 51]、碳糊[52]及碳纖維[10])在電化學檢測法應用相當廣泛，不僅成本低、不會有電極污染損耗問題且其能偵測電位廣，非常適用於偵測有機化合物。但碳類電極仍有難以克服的問題，例如表面電子傳遞速率相較金屬電極慢，另外，碳墨與碳粉製電極無法接觸有機溶劑，而碳纖維易脆不耐使用等問題。

金屬電極常見為金[9, 29]、白金[53, 54]與鈀電極[46]，金屬電極一般皆以蒸鍍、濺鍍等沉積方式製備，並藉由鉻、鈦做為黏著層，沉積於玻璃基材上。但金屬電極與分析物反應時，會藉由滲透效應使其黏著層易生成不導電之氧化層，造成晶界的缺陷使電極剝落損毀。此外，金屬電極量測氨基酸與縮氨基類分析物時，會於電極表面聚合使電極鈍化污染。由於金、鉑、鈀金屬濺鍍於壓克力基材上時，具有良好附著性，因而無需黏著層的使用，不僅降低成本，更可避免黏著層所造成的晶界缺陷問題。而電極污染問題則利用脈衝安培法(pulsed amperometric detection, PAD)，PAD 量測法將分為三步驟，首先以偵測電位量測然後利用一較大電位去除表面附著物最後再以活化電極表面之電位即得以改善電極污染問題[55]。

而近年來亦有學者探討增加工作電極數量的影響，2000 年 Lunte 首次提出以雙工作電極模式於電泳晶片進行量測，利用上游電極(upstream)設對分析物的氧化電位，下游電極(downstream)則設定還原電位[9]。於此實驗中，分析物兒茶酚具電化學可逆性，干擾物維生素 C 僅具有氧化活性。因此，當下游電極測得兒茶酚的還原電流時，不會受到干擾物維生素的影響，雙電極不僅有效增強氧化還原反應，亦增加電泳之解析度。

1-5 動機與目的

毛細管電泳於生醫檢測之應用愈來愈受重視，尤其當整合於一微型晶片，以單一晶片即可進樣與檢測，而且樣本用量少，可攜帶，整體成本大幅降低等優點，近年來微電泳晶片成為一發展重點。然而，由於電泳晶片其樣品進量少，有效的分析方式更為重要，電化學檢測法因為其設備成本相較其它高靈敏度之檢測法低，且易攜帶，使得電泳-電化學檢測法更易於商業化。

但當進行電泳實驗時，電泳電流影響分析物氧化還原電流的偵測，此外，分離電場會使溶液電解，產生氫氣造成管道的堵塞，影響分離解析度及偵測結果，先前研究結果顯示以鈀膜為去耦介面之電泳晶片能有效降低氫氣的生成，但其背景電流與偵測極限仍有改善空間。本研究室與成功大學研究室先前共同曾發表過以 GNEE 作為去耦介面，相較於平面鈀電極，其能更有效且快速導去電泳電流，避免影響分析物的量測。但由於金無法降低氫氣的生成，因而造成電流的飄移甚至管道的堵塞，因此，亦無法完全改善電泳晶片所產生之問題。

本研究欲提出一高比表面積之鈀奈米柱組合電極(palladium nanorod ensemble, Pd-NRE)作為電泳晶片之去耦介面。首先以無電鍍方式沉積鈀金屬於多孔性之聚碳酸酯薄膜中製備出鈀奈米柱組合電極(palladium nanoelectrode ensemble, Pd-NEE)，再以氧氣電漿處理蝕刻此 Pd-NEE，使其露出極大表面積之奈米柱狀結構，即完成 Pd-NRE 之製作。由於 Pd-NRE 其金屬曝露的表面積大幅增加，可使氫氣吸附-滲透速度加快，整體提升去耦介面效能，能有效降低電泳電流所造成之干擾。

此外，於文獻中指出以 GNEE 為工作電極之電化學量測具有提高訊雜比及靈敏度之優點，故本研究將利用 GNEE 為此電泳晶片之工作電極，並加以蝕刻為金奈米柱組合電極(gold nanorod ensemble, GNRE)，加增其表面積，提升其偵測靈敏度。

1-6 論文架構

本論文之架構如下所述：

第一章 緒論

本章節介紹毛細管電泳原理及其微型化之電泳晶片發展、製作方式與偵測方式，其中，詳述本研究所使用之偵測法-電化學安培偵測法，及其在電泳晶片所產生之問題，並提出本研究之動機與目的，最後簡述本論文各章節之概要。

第二章 原理與理論分析

於此章節將提出奈米組合電極特性與製備方式，及鈀金屬對氫氣的吸附特性，並說明前鈀金屬於電化學電泳晶片之應用。

第三章 實驗架構與方法

詳細的製程方法皆於本章節中介紹，包括奈米電極的製備、管道晶片與電極晶片之製作及電泳晶片之整合，並介紹實驗前的溶液配製，最後說明實驗系統的設備與架構。

第四章 結果與討論

首先，針對本研究所研製之鈀奈米組合電極其製備方式結果及特性探討，並評估鈀奈米組合電極對氫氣吸附滲透效能，另外，經由不同的蝕刻方式增加表面積的優劣，最後應用於電泳晶片的去耦介面效能探討。

第五章 結論與未來展望

經由上一章之結果做總結歸納，並根據結果與現況做一鈀奈米組合電極之改良評估，以做為未來改進與發展的目標。

第二章 原理與理論分析

2-1 奈米組合電極特性與應用

2-1-1 奈米組合電極之發展

奈米組合電極(nanoelectrode ensemble, NEE)顧名思義即一電極由許多奈米級電極所組成。常見之奈米組合電極為奈米碳管及金屬奈米組合電極。奈米碳管源起於 1985 年 Smalley 等學者利用質譜儀研究雷射蒸發石墨電極時，發現 C60 的存在[56]，此發現對碳化合物的研究進度有極大突破。至 1991 年 Iijima 提出奈米碳管(carbonate nano tubes, CNT's)概念[57]，使得奈米碳管成為研究單位積極研究目標之一，因而陸續發展出單壁奈米碳管、多壁奈米碳管、奈米碳管束等奈米碳材料。

金屬的奈米組合電極則源自 1987 年 Penner 與 Martin，以無電鍍的方式在多孔性的高分子材料中沉積鉑奈米組合電極[58]，製作出電極直徑 100 nm 及電極密度達每平方公分 1×10^5 個電極。到了 1995 年，Menon 與 Martin 以相同的方式製作每個電極直徑 10 nm 的金奈米組合電極[59]，研究發現金奈米組合電極相較一般傳統金電極，能有效降低電化學量測時的雜訊，因而提高偵測靈敏度。

奈米組合電極的研發，使得電極、觸媒材料的發展有了新的突破，在生醫微機電系統領中如何應用，才能帶來更大的效益，奈米組合電極的發展，因而倍受矚目。

2-1-2 奈米組合電極之特性

電化學檢測法係藉由量測分析物在電極表面產生之反應電流，因此，電極的面積將與電流訊號息息相關，而奈米電極之密度必然會影響整體之效能表現。進行電化學量測時，奈米組合電極表面之擴散層(即分析物於電極表面有濃度差處)，會隨著掃描速率而有所不同，以下藉由探討奈米組合電極於不同掃描速率

下，擴散層對其效能之影響。進行電化學安培量測時，所測得之電流包括法拉第電流(Faradaic current)及充電電流(charge current)，其中影響法拉第電流之因素除了分析物濃度外，電極面積大小與掃描速率亦為關鍵，其關係式如下：

$$I_F = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A_{geom} v^{1/2} D^{1/2} c_b \dots\dots\dots(2.1)$$

其中， A_{geom} 為電極之幾何面積(geometric area)，幾何面積即為為奈米電極面積總和並加上非導體之面積， v 為掃描速率， D 為分析物之擴散係數， c_b 為分析物之濃度。

當以高掃描速率進行電化學量測，其擴散層極薄，分析物對於電極表面而言，皆為垂直線性擴散(linear diffusion)，如圖 2-1(A)所示，因此其訊號為所有垂直線性擴散之總和。隨著掃描速率變慢，擴散層厚度增加，此時由於電極面積極小，邊緣效應(edge effect)即會產生，使得各奈米電極之擴散型態變為放射型擴散(radial diffusion)如圖 2-1(B)所示，此時若電極密度低，各個電極表現呈半球形不重疊，所測得之訊號即為各半球形擴形之總和。當以低掃描速率進行電化學量測時，擴散層厚度持續增加，使得各奈米電極之擴散層會彼此完全重疊(total overlap)，等同於對整個奈米組合電極之線性擴散，如圖 2-1(C)所示，此時，奈米組合電極其法拉第電流(Faradaic current)的表現與一般相同面積之傳統大電極相同。

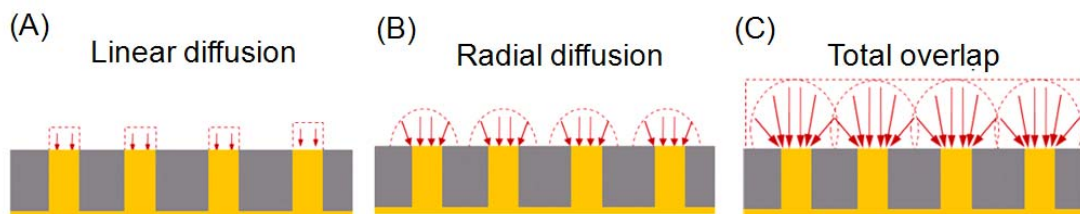


圖2-1 奈米組合電極以不同掃描速率其擴散層變化

- (A)高掃描速率，溶液擴散層相當薄，呈線性擴散;
- (B)中掃描速率，擴散層逐漸變厚，因邊緣效應，開始出現輻射擴散;
- (C)低掃描速率，擴散層重疊，與一般傳統電極擴散型態。

電極接觸溶液面積稱為有效面積(active area)，對奈米組合電極而言，其有效面積即為所有奈米電極面積之總和，而有效面積將影響充電電流(charge current)，即因溶液與電極表面產生之電雙層而造成之背景雜訊電流，此值愈小愈能提高偵測靈敏度，影響充電電流之因素其關係式如下所示：

$$I_C = A_{act} \nu C_d \dots\dots\dots(2.2)$$

其中 A_{act} 即為電極與溶液接觸之有效面積， C_d 為電雙層所造成之電容值，由上式可得知，由於一般傳統電極其有效面積等同於其幾何面積 A_{geom} ，而奈米組合電極有效面積相當小，故大幅降低充電電流。

分析物所量得之訊號其總和即為 $I_F + I_C$ ，由於相同幾何面積之傳統大電極與奈米組合電極，在相同濃度與掃描速率下其 I_F 亦會相同，但由於奈米組合電極會因為有效面積小於傳統大電極數倍， I_C 則亦會較傳統大電極小許多。因此於相同條件下，奈米組合電極將擁有較佳之電化學訊號，可以產生較低且穩定的背景電流，不會有很大的雜亂訊號有利於降低偵測極限，電極的訊雜比 (S/N ratio) 提高將有利於分析物的偵測[60-63]。

2-1-3 奈米組合電極之製作

由於奈米電極能夠使電化學反應時加速電子轉移速度並提高訊雜比及降低偵測極限，所以近年來已發展許多方法製備奈米組合電極[64-67]，其中，最常見的方法是以無電鍍的方式沉積金屬(如:金、鉑、銅、鎳等…)奈米粒子於多孔性薄膜上，並於孔洞中成長為奈米柱[62-64]。

無電鍍(electroless plating)即不需利用外加之電流或電壓完成沉積之反應，而

是藉由還原劑的作用促使自發性的置換反應，因此，無電鍍又可稱為化學鍍。然而，此反應僅發生在具有催化能力的基材表面上，例如：鐵、鈷、鎳、鉑、金、鈮、鐵、銻等，因為此類金屬能催化還原劑的脫氫反應。而部分高分子聚合物(如：聚碳酸脂)由於在製作的過程中，表面有塗覆一層 poly(vinylpyrrolidone)簡稱 PVP，PVP 含有胺基(amine group)與羰基(carbonyl group)，此兩種官能基能與金屬形成錯合，亦可作為無電鍍之基材。

無電鍍於高分子材料其製程主要分為三步驟，分別為活化(activation)、敏化(sensitizing)及無電鍍(electroless plating)，若為多孔性材料，則必需於三步驟前多一浸潤(infiltration)程序，使各孔洞溼潤並降低表面張力，使後續溶液能有效與內部孔洞接觸反應。

活化步驟為將基材浸入含有 Sn^{2+} 離子之活化溶液，使其與孔壁上之胺基、羰基與 OH 團錯合，再將活基材放入含有 Ag^+ 或 Pd^{2+} 之敏化溶液，使活化過之基材表面被 Ag 粒子或 Pd 粒子覆蓋。最後放入含欲電鍍金屬之無電鍍液中，稱無電鍍浴(electroless plating bath)，無電鍍浴組成包括金屬前驅物、錯合劑及還原劑，金屬前驅物為欲電鍍之金屬化合物，以鈮金屬為例，常見的鈮前驅物為氯化鈮及四胺基硝酸鈮。錯合劑則為控制無電鍍浴中金屬離子的活性，避免反應過快。還原劑像一電源供應器，提供大量電子使無電鍍浴的金屬離子還原、沉積，常見還原劑有甲醛、聯氨、次亞磷酸鈉等。

2-2 鈀金屬特性與應用

2-2-1 鈀金屬特性

鈀為白金族元素，晶格常數為 0.389 nm (於 298 K)，並以面心立方堆積 (FCC)，與金、鉑、銻、銀、鈦、鐵、銱因價格昂貴、化學性質穩定等特性被稱為貴金屬 (precious metal)。

文獻指出，1863 年法國學者 Deville 與 Troost 首次發現鐵與鉑對氫氣有吸附滲透的能力 [68]，而英國化學家 Graham 於 1866 的實驗中發現鈀可吸附大量氫氣 [69]，氫氣甚至可擴散通過鈀膜，可用於氫氣純化。氫氣滲透的機制分為氫氣於鈀膜表面吸附 (adsorption) \rightarrow H_2 於鈀膜表面處分解成 H-H (dissociation) \rightarrow H-H 滲透至鈀膜內部 H, H (dissolution) \rightarrow H, H 在鈀膜內部擴散 (diffusion) \rightarrow H, H 於鈀膜表面再次結合為 H_2 (recombination) \rightarrow H_2 脫附於鈀膜表面 (desorption) [70]，如圖 2-2 所示。

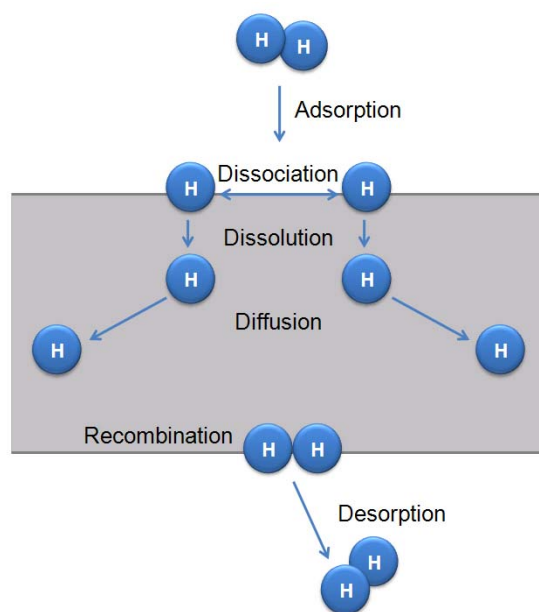


圖2-2 氫氣於鈀膜內滲透示意圖

當氫氣接觸到鈀金屬時，於鈀表面產生吸附反應，並在表面分解成 H-H。H-H 藉由滲透至鈀膜內部，然而，因 H 濃度的差異，H 會在鈀內部擴散。最後，H 在鈀金屬表面再次結合為 H_2 脫附離開。

當氫氣被鈰金屬吸收並於鈰金屬內部擴散時，將形成 α 相氫化鈰(α phase palladium hydride)， α 相氫化鈰為一非晶結構(amorphous)，於室溫底下，對氫氣最大溶解度約為 1%。當吸收之氫原子增加時，則形成 β 相氫化鈰(β phase palladium hydride)，於室溫環境下之 β 相氫化鈰之氫溶解度約為 62%[71]。

2-2-2 鈰於電化學電泳晶片之應用

安培偵測法應用於毛細管電泳時，會因電泳電流大於分析物之氧化還原電流且電泳電壓會造成電極電位的偏移，而影響偵測靈敏度。此外，分離電場的高電壓將使水溶液電解產生氫氣。為了避免氣泡造成管道的堵塞，Kok 首先利用鈰管做為去耦介面[48]，使氫氣吸附並滲透於鈰金屬中，但此去耦介面並無法微小化。因此，以鈰金屬為去耦介面在電泳-電化學應用則受到限制。

2001 年清華大學研究室首先利用鈰膜做為去耦介面整合在電泳晶片上[46]，以蒸鍍的方式，於分離通道製作一寬 3 mm 的鈰膜做為去耦介面，能於電場強度 580 V/cm 的情下，將電泳電流造成的背景雜訊降低至小於 15 pA，但由於當時管道製作技術未成熟，僅能利用金屬線藉由熱壓法壓出通道，而擠壓的力量、時間與溫度使得通道的深度與寬度無法保持一定。因此，當時並沒有針對鈰膜去耦介面其性質與導掉電流效能做深入的探討。2003 年成功大學實驗室以電鍍方式製作鈰膜去耦介面[72]，但由於鈰去除氫氣能力較差，僅能承受 85 V/cm，較一般電泳分析之電場強度小(一般使用之電場強度約 200—600 V/cm)。2004 年清大實驗室以不同厚度鈰膜為去耦介面[73]，鈰膜厚度從 50.6—115.5 nm，所能承受電場為 150—450 V/cm，證明隨著鈰膜厚度增厚，能承受之電場亦愈高。2009 年 Brown 與 Martin 亦利用鈰膜作為電泳晶片之去耦介面[74]，配合彎曲管道設計，其對多巴胺(dopamine)與正腎上腺素(norepinephrine)偵測極限分別為 18.6 μ M

及 15.2 μM 。除此之外，亦有多位學者以電鍍、濺鍍等方式製作鈀膜或鉑膜做為去耦介面[75-77]。

另外，Osourn 與 Lunte 在 2003 年利用 CO_2 雷射於分離管道晶片上蝕刻 20 個 30 μm 的孔洞[78]，並在孔洞中鑄造醋酸纖維素薄膜作為此電泳晶片的去耦介面，可承受之電泳電流為 20 μA ，其背景電流為 0.5 pA，為近年來電化學電泳晶片效能最佳者。

2008 年本研究室發展出利用金奈米組合電極(gold nanoelectrode ensemble, GNEE)作為去耦介面，由於金本身導電效果良好，加上奈米組合電極其電子傳遞速度快，具高度電催化效應。因此，利用金奈米組合電極做為電泳晶片之去耦介面時，能迅速導出電泳電流，避免其干擾電化學量測。

第三章 實驗架構與方法

3-1 奈米組合電極製作

本研究中所使用之奈米組合電極，為利用無電鍍法沈積金屬於多孔性聚碳酸脂薄膜(KN5CP02500, GE Osmonics Labstore, USA)中，此多孔性聚碳酸脂薄膜孔洞尺寸有 10 nm、30 nm、50 nm 及 100 nm 四種，薄膜厚度皆為 6 μm 。無電鍍製程所使用之藥品如下所述：

1. 甲醇 (methanol, Echo, Taiwan)
2. 氯化亞錫 (stannous chloride, Showa, Japan)
3. 三氟醋酸 (trifluoroacetic acid, Fisher, USA)
4. 氯化鈀 (palladium(II) chloride, Alfa Aesar, USA)
5. 四銨基硝酸鈀 (tetraamminepalladium nitrate solution, Sigma-Aldrich, USA)
6. 乙二胺四醋酸鈉 (disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate dihydrate, Showa, Japan)
7. 氨水 (ammonium hydroxide, Showa, Japan)
8. 聯氨 (hydrazine, Showa, Japan)
9. 氯化銨 (ammonium chloride, Showa, Japan)
10. 次亞磷酸鈉 (sodium hypophosphite monohydrate, Showa, Japan)

鈀奈米組合電極其無電鍍浴組成如表 3-1 所示，詳細步驟如下：

- a. 浸潤—將多孔性聚碳酸脂薄膜先行浸泡於甲醇中三個鐘頭，使孔洞充份濕潤，降低其表面張力；
- b. 活化—將此聚碳酸脂薄膜浸入水:甲醇比例為 1:1，及含有氯化亞錫/三氟醋酸的活化溶液 20-30 分鐘；

- c. 敏化—將此聚碳酸酯薄膜取出分別以甲醇、純水浸泡洗淨後，浸入含氯化亞錫/氯化鈇的敏化溶液 10 分鐘；

表 3-1 無電鍍鈇浴組成

		plating bath A	plating bath B	plating bath C
浸潤(infiltration)		甲醇		
活化(activation)		氯化亞錫/三氟醋酸		
敏化(sensitizing)		氯化亞錫/氯化鈇		
無電鍍浴	前驅物(precursor)	四胺基硝酸鈇	氯化鈇	氯化鈇
	錯合劑 (complexing agent)	EDTA 氨水	EDTA 氨水	氯化銨
	還原劑 (reduce agent)	聯氨	聯氨	次亞磷酸鈉

經過上述三個步驟後，將已活化之聚碳酸酯薄膜置入無電鍍鈇浴中，一般見常無電鍍鈇浴的組成，又以其前驅物(precursor)分為四胺基硝酸鈇及氯化鈇，而還原劑亦有聯氨及次亞磷酸鈉，以下再依無電鍍鈇浴之組成詳述步驟；

I. 無電鍍鈇浴 A [79]

以四胺基鈇硝酸鈇為主成份之無電鍍鈇浴，所使用錯合劑為 EDTA 與氨水，還原劑則為聯氨。此組成之鈇浴，在 4°C 之低溫條件下進行反應，鈇於 30 分鐘內快速完全析出，聚碳酸酯薄膜表面由半透明(聚碳酸酯薄膜原本色澤)→深灰(鈇金屬沈積於孔洞中)→銀灰(平面鈇金屬色澤)，由於本研究欲利用其鈇奈米電極表面，故必須移除其中一表面之平面鈇金屬，使其奈米結構露出。但以此組成鈇浴成沉積出之鈇電極，無法以膠帶撕除表面之平面鈇金屬，然而，若未無法移除表面的鈇金屬，便無法露出其奈米點狀結構，與一般平般鈇無異，此組成因無法利用其奈米結構，故本研究將不予做為工作/去耦介面。

II. 無電鍍鈇浴 B

以氯化鈇為前驅物之鈇浴，所使用之錯合劑亦為 EDTA 及氨水，配合之還原劑為聯氨，於 4°C 條件下進行反應，反應時間約為 2 小時，鈇浴顏色由粉色→無色。以膠帶撕除其中一面之平面鈇金屬，可完全露出其奈米結構(黑色)，將此奈米組合電極以 SEM 觀察，如圖 3-1 所示，其孔洞填滿率(filling ratio)約 62%，量測此奈米組合電極之電阻值約為 30-60 Ω /cm，而由 SEM 圖可以發現，聚碳酸酯薄膜表面孔洞有擴孔、奈米柱未填滿情形，估計為鈇浴中成份造成聚碳酸酯表面的變化。

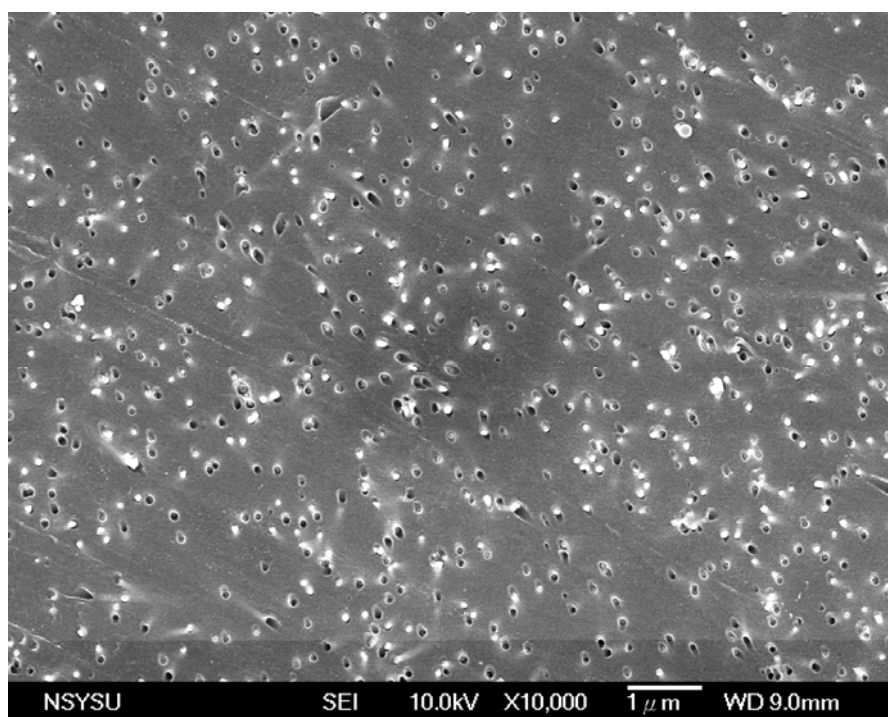


圖3-1 以無電鍍鈇浴 B 所製備鈇奈米組合電極之 SEM 圖
孔洞填滿率僅 62%，且表面孔洞有擴孔放大情形。

以此鈇浴組成所製作之鈇奈米組合電極，由於成份中含有聯氨與氨水，然而，聚碳酸酯薄膜於聯氨與氨水中會溶解破碎，如圖 3-2 所示，聚碳酸酯薄膜於 20 μ M 聯氨中 2 個鐘頭後開始出現破損情形，經過 5 個鐘頭聚碳酸酯薄膜完全破裂，而無電鍍鈇浴 B 即使還原劑聯氨的用量並不多，但 2 小時的反應時間仍會

使此碳酸脂薄膜變得易碎、脆弱，如圖 3-3 所示，由無電鍍鈇浴 B 所製備之鈇奈米組合電極，因聯氨破壞聚碳酸脂結構，而造成奈米組合電極表面不平整。

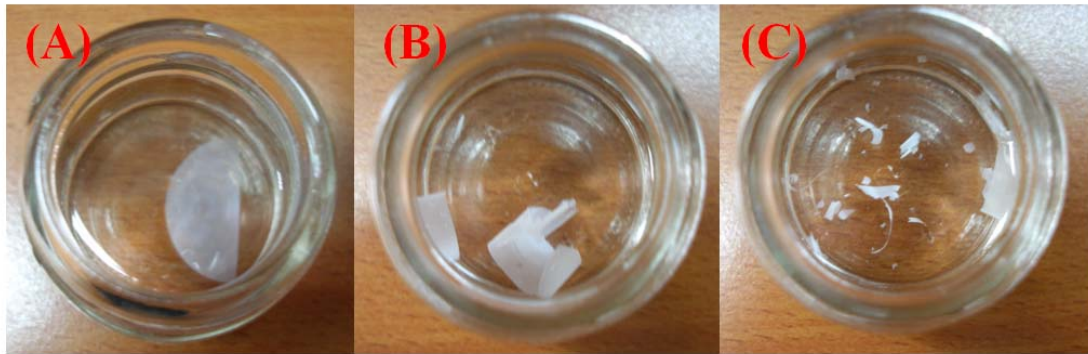


圖3-2 聚碳酸脂薄膜於 20 μM 聯氨水溶液夜中溶解情形
(A)放置 5 min; (B)放置 2 hours，此時聚碳酸脂薄膜已破損；
(C)放置 5 hours，聚碳酸脂薄膜嚴重破裂。



圖3-3 以無電鍍鈇浴 B 製備之鈇奈米組合電極
(A)未撕除表面鈇前，表面皺摺不平整；
(B)以膠帶撕除單面鈇，有部分鈇未能移除。

III. 無電鍍鈇浴 C

以氯化銨為錯合劑之鈇浴，所使用之還原劑為次亞磷酸鈉，於 4°C 條件下進行反應，反應時間約為 2-3 小時，鈇浴顏色由剛加入還原劑之深褐色至開始反應，析出大量鈇奈米粒子，溶液呈黑色，最後溶液中鈇離子完全析出，呈淺灰的澄清溶液，如圖 3-4 所示。為了使沉積滿鈇金屬之聚碳酸脂薄膜露出奈米電極結構，

以膠帶撕除其中一面之平面鈇金屬，可完全露出其奈米結構(黑色)，如圖 3-5 所示，此鈇奈米組合電極其表面平整，沒有因為無電鍍過程而造成之破損。

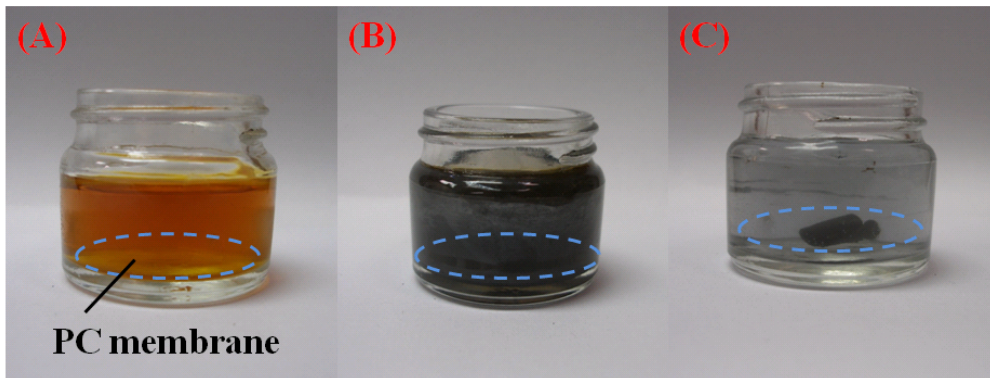


圖3-4 無電鍍鈇浴 C 反應過程

- (A)剛滴入還原劑，溶液呈褐色；
- (B)反應 30 min，反應時還原出大量鈇奈米粒子溶液為深灰色；
- (C)反應 120 min，溶液中鈇離子反應完畢，呈淺灰澄清溶液。

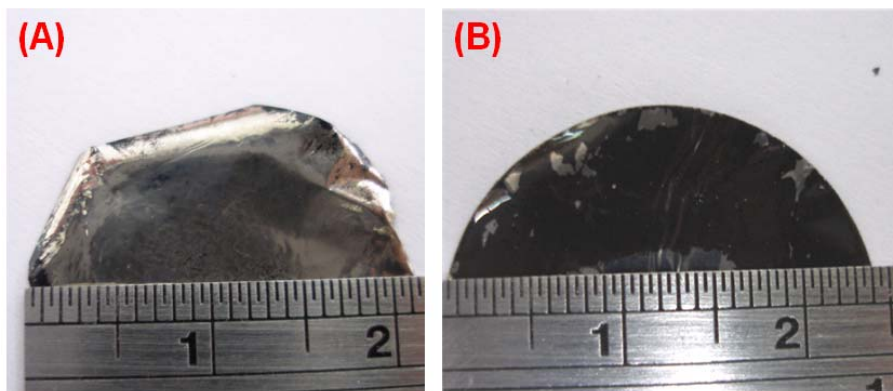


圖3-5 以無電鍍鈇浴 C 所製之鈇奈米組合電極

- (A)未撕除表面鈇前，表面平整，呈金屬銀色光澤；
- (B)以膠帶撕除單面鈇，使露出鈇奈米組合電極(黑色部分)。

將此奈米組合電極以 SEM 觀察，如圖 3-6 所示，其孔洞填滿率約 94.6%，量測此奈米組合電極之電阻值約為 8-10 Ω /cm。本研究所使用之鈇奈米組合電極，即利用此製程所製備。

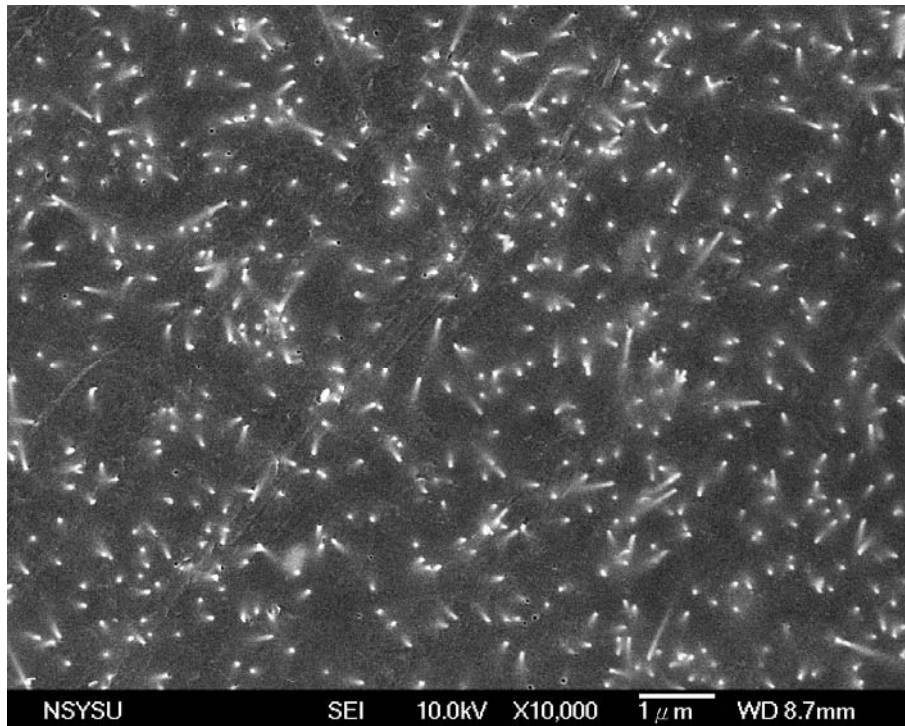


圖3-6 以無電鍍鈀浴 C 所製備鈀奈米組合電極之 SEM 圖
鈀金屬於多孔性聚碳脂中其孔洞填滿率約 94.6%

先前亦有文獻利用氯化鈀為前驅物，但其所使用之錯合劑為氯化銨與氨水，由於聚碳酸脂薄膜於氨水中會溶解破裂，故本研究所使用錯合劑僅有氯化銨，亦可達到更良好的沉積效果。因此，本研究使用之鈀奈米組合電極，乃多孔性聚碳酸脂薄膜藉由甲醇浸潤，經過活化、敏化後，以氯化鈀為前驅物之鈀浴，鈀浴中並含有氯化銨作為錯合劑，最後加入還原劑次亞磷酸鈉，於低溫 4°C 下經過 2 個鐘頭反應，即可於聚碳酸脂薄膜沉積出奈米組合電極。

此外，本研究中所使用之金奈米組合電極，其製程步驟已於許多文獻詳述 [59]，故不再介紹，此金奈米組合電極仍以膠帶撕去其中一表面金，剪裁成適當大小備用。

3-2 電泳晶片設計與製作

本研究目的為利用鈦奈米組合電極為電泳晶片之去耦介面，所使用之電泳晶片，係利用微機電製程所加工之壓克力微流體晶片，首先以熱壓成型方式製作出十字型微管道晶片，製程大致分為管道晶片、平面電極晶片及電泳晶片整合，詳細製程敘述如下。

3-2-1 管道晶片製作

本研究所使用之管道晶片，為利用一玻璃母模經熱壓成型，其製程步驟如圖 3-7 所示。首先，利用空白玻璃光罩（CBL5009Du-AZP, Clean Surface Technology, Japan）作為母模基材，以微影及化學濕式蝕刻的方法，於基材上製作出立體管道之凸型結構，作為熱壓壓克力管道成型之母模，本研究所使用之玻璃母模為深度 50 μm ，寬度 150 μm 。當玻璃母模製作完成後，稍微以酒精、清水去除表面髒污，利用熱壓成型技術，以壓合溫度 120 $^{\circ}\text{C}$ 及壓合壓力 15 kg/cm^2 ，持溫持壓 10 分鐘即可將玻璃母模上之凸型十字結構，轉印至壓克力上形成管道晶片。此管道晶片其注入管道長 10 mm，分離管道為 45 mm，深度與寬度同玻璃母模。

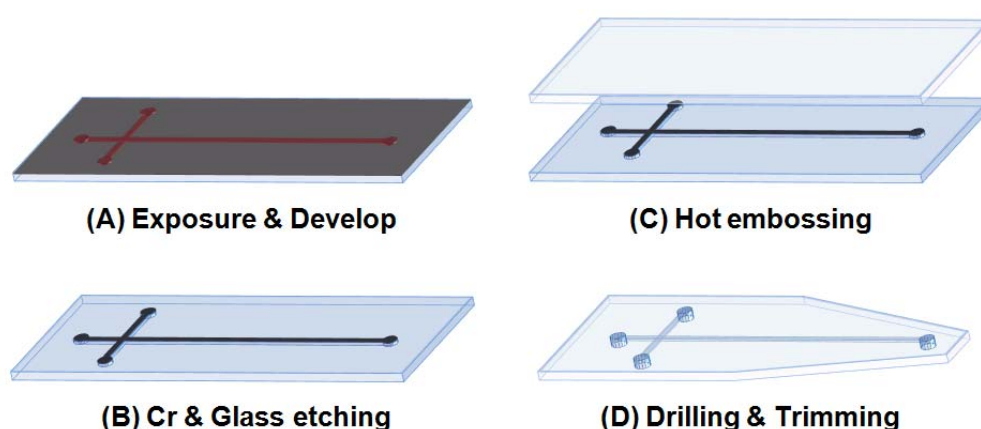


圖3-7 管道晶片製程示意圖

- (A)於空白玻璃光罩上曝光，顯影，定義圖形；
- (B)分別蝕刻鉻與玻璃，玻璃母模即製備完成；
- (C)將壓克力置於母模凸面，熱壓成型；(D)鑽孔並裁切。

3-2-2 平面電極晶片製作

平面電極晶片乃經由 CorelDRAW 軟體繪製定義出電極區域及大小，去耦介面、輔助/參考電極及工作電極寬度各為 2.0 mm、0.5 mm 及 1.0 mm，彼此間距則為 0.5 mm，由廠商出圖裁切乙烯基(Vinyl)材質的卡典西德(Cutting Sheet)作為光罩，黏貼至壓克力基材上，依次撕下欲定義部分後置入真空濺鍍系統，如圖 3-8 所示。一般製作電極晶片為利用微影製程，其成本較為昂貴且製程繁複，以卡典西德定義電極晶片，可大幅降低成本，簡單且快速。

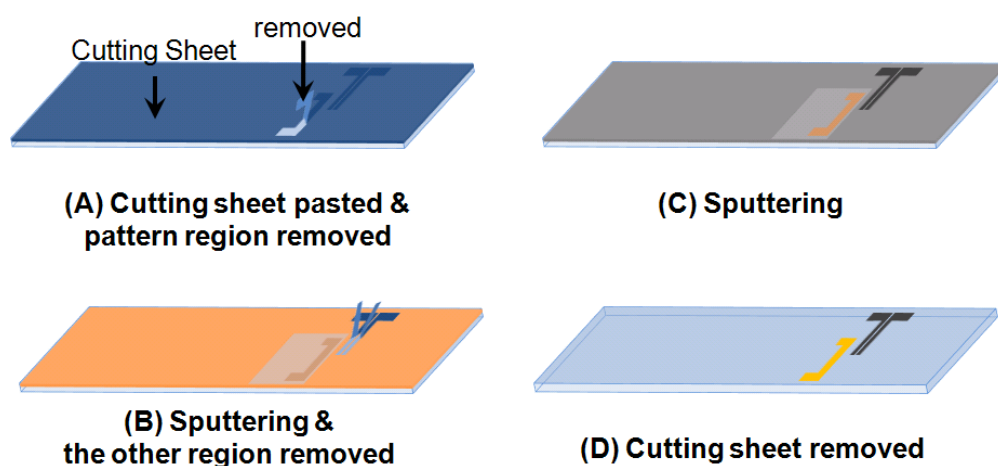


圖3-8 平面電極晶片製程示意圖

- (A)將已定義圖形之卡典西德貼於 PMMA 並撕下欲濺鍍區域之卡典西德；
- (B)以膠帶覆蓋已濺鍍部分，並撕下另一部分之卡典西德；
- (C)再次濺鍍；(D)濺鍍完畢，撕下卡典西德，即完成電極晶片製作。

本研究所使用之電極厚度為參考先前文獻之平均參數，濺鍍參數如表 3-2，參考電極/輔助電極為鉑，其厚度為 235 nm，寬度為 500 μm ，另外，所使用之平面金電極與平面鈦電極製程同上，其厚度分別為 230 nm 與 240 nm。

表 3-2 電泳晶片之各電極參數

	濺鍍功率-時間	厚度
參考電極-鉑	100 W – 230 s	235 nm
工作電極-金	100 W – 110 s	230 nm
去耦介面-金/鈮	100 W – 110 s / 100 W – 150 s	230 nm / 240 nm

3-2-3 電泳晶片整合

待備妥管道晶片、平面電極晶片及奈米組合電極，即可利用簡單的酒精輔助電漿接合，圖 3-9 為其製程示意圖，步驟敘述如下：

- 將備妥的奈米組合電極，以 96°C 熱壓於平面電極晶片上；
- 將清潔過之管道晶片與電極晶片置入本實驗室自行組裝之真空電漿系統中，以電漿處理 3 分鐘(所使用功率為 30 W)；
- 於兩晶片間注入乙醇，使其均勻分佈；
- 以溫度 50°C、壓力 0.49 kg/cm³，壓合 5 分鐘即可完成接合。

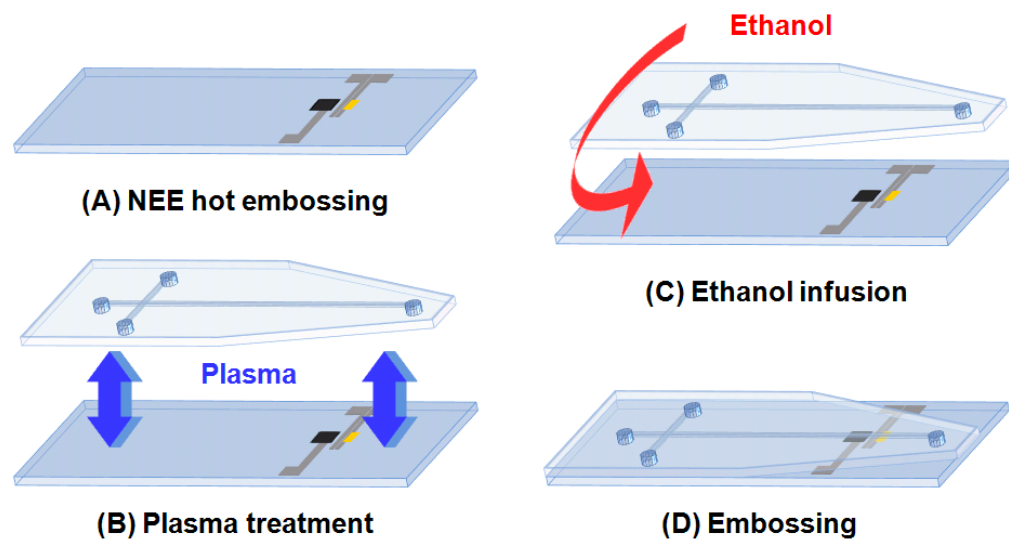


圖3-9 電泳晶片整合示意圖

- 將奈米組合電極以熱壓方式固定於平面電極晶片；
- 以氧氣電漿處理電極晶片與管道晶片；
- 於兩晶片介面注入乙醇；
- 以 50°C、壓力 0.49 kg/cm³，壓合 5 分鐘即可完成接合。

圖 3-10 即為本研究所製備之微管道晶片，3-10(A)系統以簡單電化學循環伏安法量測硫酸，分別比較不同工作電極對氫氣吸附滲透效能，3-10(B)系統則以電泳方式分離分析物，並以電化學安培偵測法加以偵測其電流訊號。其系統架構及實驗流程詳述於下節。

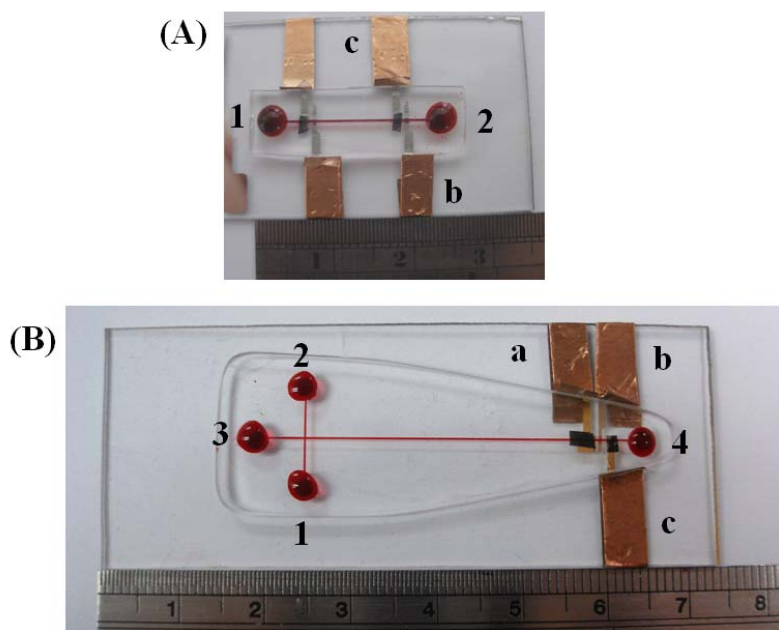


圖3-10 晶片實體圖

(A)微管道晶片與(B)電泳晶片成品；

1—樣品進樣槽；2、4—廢液槽；3—緩衝液槽，；

a—去耦介面；b—輔助/參考電極；c—工作電極

3-3 溶液配製與實驗流程

3-3-1 溶液配製

本研究於評估奈米組合電極實際面積部分，為量測 KCl(potassium chloride, Showa, Japan)與 $K_3[Fe(CN)_6]$ (potassium hexacyanoferrate(III), Showa, Japan)溶液之氧化還原訊號，以測得之電流訊號帶回公式推導所得。KCl 以純水配置成 0.1 M，

而 $K_3[Fe(CN)_6]$ 係由 0.1 M 的 KCl 分別配成 1 mM 與 100 μ M 備用。

另外，藉由量測硫酸水溶液之氧化還原反應，加以分析氫氣在不同電極上的反應。將 H_2SO_4 (sulfuric acid, Fisher, USA) 以純水稀釋至 1 M 備用，因硫酸為強酸且其氣體具腐蝕性，配置時請於抽風櫃內操作。

電泳實驗部分所使用之緩衝液為 MES (2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid, Sigma-Aldrich, USA)，以純水配製成 0.1 mM 與 10 mM 備用。另外，為了方便與先前研究做比較，本實驗所使用之分析樣本為多巴胺(dopamine, Sigma-Aldrich, USA)與兒茶酚(catechol, Sigma-Aldrich, USA)，分別以 10 mM 之 MES 配製及稀釋為多種濃度備用，由於多巴胺會因光照及室溫情形下氧化，故需以茶色樣品瓶配製多巴胺且需保持低溫並於當天用畢。

3-3-2 實驗流程

I. 鈀奈米組合電極表面形貌

本研究利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 分別觀察聚碳酸脂及奈米組合電極之表面形貌，所使用之 SEM 為本校奈米科技研發中心型號 JEOL-6700 Field-Emission SEM。試片部分分為三類，第一為未沉積金屬之聚碳酸脂薄膜，孔洞尺寸有 10 nm、30 nm、50 nm 及 100 nm；第二為已製備好之 Pd-NEE，孔洞尺寸同上；第三則為經由氧氣電漿蝕刻後之 Pd-NRE，孔洞尺寸為 50 nm。試片準備時需注意的事項如下：

1. 試片準備時需避免其受污染，尤其 Pd-NRE，因為鈀奈米柱具高深寬比，輕微的碰撞可能會造成奈米柱的斷裂。
2. 為了增加試片之導電性，將在試片鍍上約 10 nm 的金薄膜，不僅能提高拍攝 SEM 時的解析度，更能保護試片承受電子束的轟擊。
3. SEM 儀器本身為一真空腔體，而高分子材料於真空腔體中，會釋放或分解出氣體，而此類氣體將嚴重污染真空腔體。因此，本研究之試片皆經由高溫

烘烤(150°C)，使聚碳酸脂中的有機氣體揮發，避免其造成儀器的污染。

SEM 拍攝時，將取多種倍率，從 5000 倍、10000 倍、30000 倍到 50000 倍，實驗結果於第四章所示。

II. 氫氣吸附滲透反應

由 3-2 節所述步驟完成電化學晶片後如圖 3-10(A)所示，實驗前先以乙醇與純水分別注入管道，重覆三次，清潔管道。本研究利用量測硫酸水溶液之氧化還原反應，觀察不同工作電極對氫氣之吸脫附反應。所使用電化學晶片，分別使用四種不同工作電極為 planar Au、planar Pd、GNEE 及 Pd-NEE，於微管道內的電極面積為 0.15 mm × 1.00 mm，另外，各工作電極所搭配之輔助/參考電極為 Pt，電極面積為 0.15 mm × 0.50 mm。將配置好的 1 M H₂SO₄ 注入管道，將晶片的工作電極與輔助/參考電極連接至電化學分析儀(Model CHI 611C, CH Instruments, USA)以循環伏安法(cyclic voltammetric, CV)量測，掃描電位範圍為+0.6 V~ -0.6 V，掃描速率為 0.5 V/s。所得圖譜即為硫酸之氧化還原訊號，量測完畢後再次以乙醇及純水清潔管道，以保持管道及電極表面之潔淨。

此外，比較 Pd-NEE 與不同蝕刻時間之 Pd-NRE 工作電極，其對氫氣吸脫附反應的差異，蝕刻與未蝕刻的 Pd-NEE 其電極表面積不同，因此，對分析物反應亦不同。於此實驗中，輔助/參考電極為 Pt，工作電極、輔助/參考電極於管道內面積分別為 0.15 mm × 1.00 mm 及 0.15 mm × 0.50 mm，實驗參數同上。

III. 去耦介面效能探討

由 3-2 節所述步驟完成電泳電化學晶片後如圖 3-10(B)所示，進行電泳實驗前晶片的清潔步驟同上，清潔後將 0.1 mM MES 緩衝液注入填滿管道，並將電泳電化學晶片接上電化學分析儀與高壓電源供應器(MP-3500-250P, Major Science, Taiwan)，如圖 3-11 所示。利用電驅動方式，分別在注射管道(injection channel)

及分離管道(separation channel)施加電場約 10 分鐘，量測其電泳電流值，待其電流值穩定後即完成晶片之前處理。

本研究探討去耦介面效能分為三部分，如下所述：

1. 管道內注入 0.1 mM 的 MES 緩衝溶液，利用分段式提高分離電壓，在分離管道處施加 100 V/cm 電場，而後以每分鐘上升 100 V/cm，利用電化學分析儀量測在工作電極端之電流訊號，觀察不同去耦介面(planar Au、planar Pd、GNEE、Pd-NEE)之電泳晶片其電泳電流之穩定性。另外，以相同方式比較 Pd-NEE 與 Pd-NRE 做為去耦介面之穩定性差異；
2. 管道內注入 0.1 mM 的 MES 緩衝溶液，於分離管道處施加 800 V/cm 之電場，利用不同表面積之 Pd-NRE 作為去耦介面，利用電化學分析儀量測在工作電極端之電流訊號，觀察背景電流的變化有何不同；
3. 管道內注入 0.1 mM 的 MES 緩衝溶液，其中，在樣品進樣槽加上 5 μ L 的 100 μ M 的多巴胺與兒茶酚混合物。先於注射管道施加 100 V/cm 電場，時間 20 秒，使分析物流經注射管道。然後再施加 400 V/cm 電場於分離管道，此時，分析物將因電場而遷移至偵測端，偵測端之工作電極施加 0.4 V 的固定電位，此電位為多巴胺與兒茶酚之氧化還原電位。因此，分析物將因電場而造成分離，於不同時間流經工作電極產生電流訊號，利用電化學分析儀量測在工作電極端之電流，觀察不同去耦介面(planar Au、planar Pd、GNEE、Pd-NEE)造成的訊雜比的不同。另外，以相同方式分別以不同的電場(100V/cm - 800V/cm)分離 100 μ M 的多巴胺與兒茶酚混合物，比較各種去耦介面在不同電場下所測得之訊雜比。
4. 經過蝕刻的 Pd-NRE 由於金屬曝露面積增加，使得其去耦能力提升，而本研

究做為工作電極之 GNEE，亦可藉由蝕刻增加金奈米柱之表面積。利用整合 Pd-NRE 去耦介面與 GNRE 工作電極之電泳晶片，以上述 3 之方式，比較與 GNEE 工作電極之偵測靈敏度與偵測極限之差異。

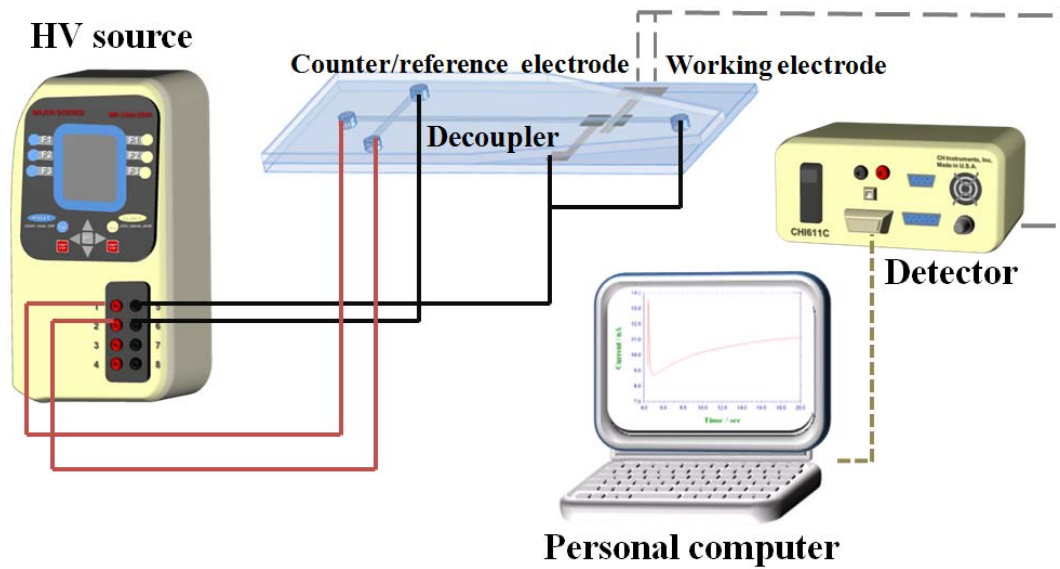


圖3-11 電泳電化學偵測實驗架構示意圖

第四章 結果與討論

4-1 鈀奈米組合電極特性

由 3-1-3 得知無電鍍鈀浴以氯化鈀為前驅物，錯合劑與還原劑分別為氯化銨與次亞磷酸鈉，此組成所製備之 Pd-NEE 孔洞填滿率最高，且可輕易移除表面鈀金屬使奈米點狀結構露出，適用於電化學檢測法之偵測電極。圖 4-1 為不同孔洞大小之聚碳酸酯薄膜於沉積前後之 SEM 圖，4-1(A)–(D)分別為孔洞直徑 10 nm、30 nm、50 nm 及 100 nm 聚碳酸酯薄膜，表面鍍以 8-10 nm 金薄膜為保護層並增加導電性，使表面形貌易於電子顯微鏡下觀察，且可保護聚碳酸酯避免電子束直接轟擊而損毀。在 10 nm 之聚碳酸酯薄膜其孔洞面積分佈率約為 0.15%，30 nm、50 nm、100 nm 孔洞面積分佈率約為 0.79%、1.36%及 3.27%，而孔洞填滿率分別為 86.3%、93.6%、94.6%及 95.3%。

孔洞尺寸愈小之聚碳酸酯薄膜，在無電鍍過程中，因為表面張力的因素使得溶液較不易滲透至孔洞內部，因此，孔洞內部無法完全活化、敏化，因而造成孔洞填滿率較低。孔洞尺寸 30 nm、50 nm 與 100 nm 之聚碳酸酯薄膜則在無電鍍過程中，無論活化、敏化溶液或者是無電鍍鈀浴，皆能充份滲透到孔洞內部，因此，孔洞填滿率高達 95%。

另外，電化學訊號(包括氧化還原電流及充電電流)會因電極面積而有所不同，因此，利用不同孔洞大小製備之 Pd-NEE 做為工作電極，經由量測 100 μM 之 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，如圖 4-2 所示。理論上，電極面積小之奈米組合電極，因為能有效降低流電電流，因此能帶來較佳之訊號。但由於 10 nm 之 Pd-NEE 孔洞填滿率較低，電極密度小，因此，所測得之訊號亦較微弱，無法得到良好之氧化還原訊號。而 30 nm、50 nm 及 100 nm 之 Pd-NEE 則因孔洞填滿率的差異不大，而使得三者之訊號則無明顯不同。因此，本研究僅選 50 nm 之 Pd-NEE 做深入探討。

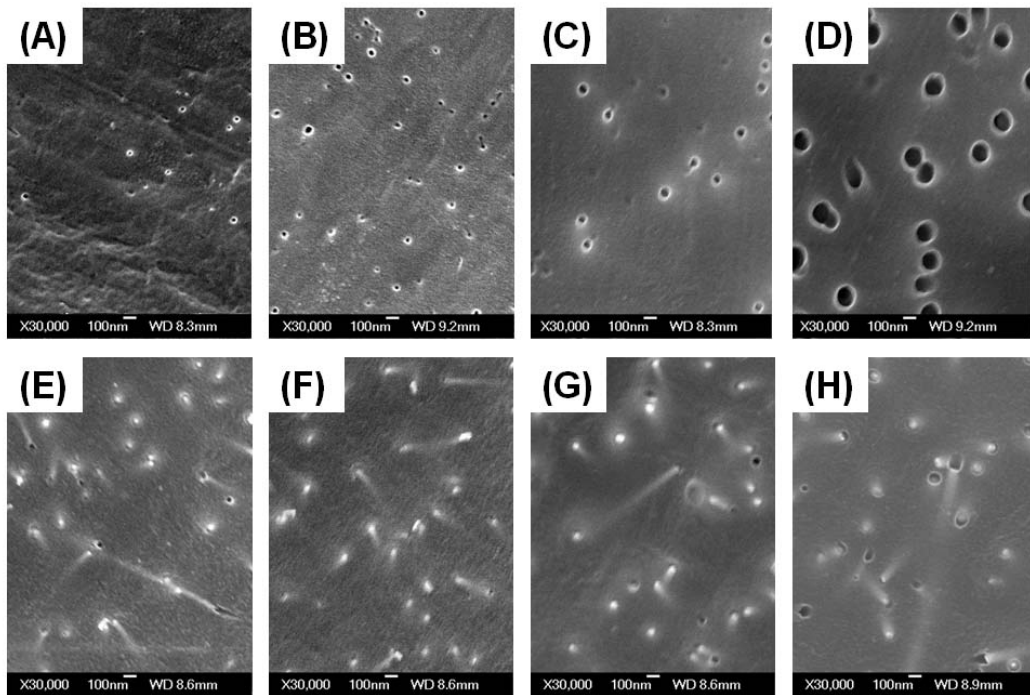


圖4-1 不同孔洞尺寸之聚碳酸酯薄膜與鈰奈米組合電極之 SEM 圖
未沉積之聚碳酸酯薄膜(A)10 nm; (B)30 nm; (C)50 nm; (D)100 nm;
Pd-NEE (E)10 nm; (F)30 nm; (G)50 nm; (H)100 nm，放大倍率：30000X。

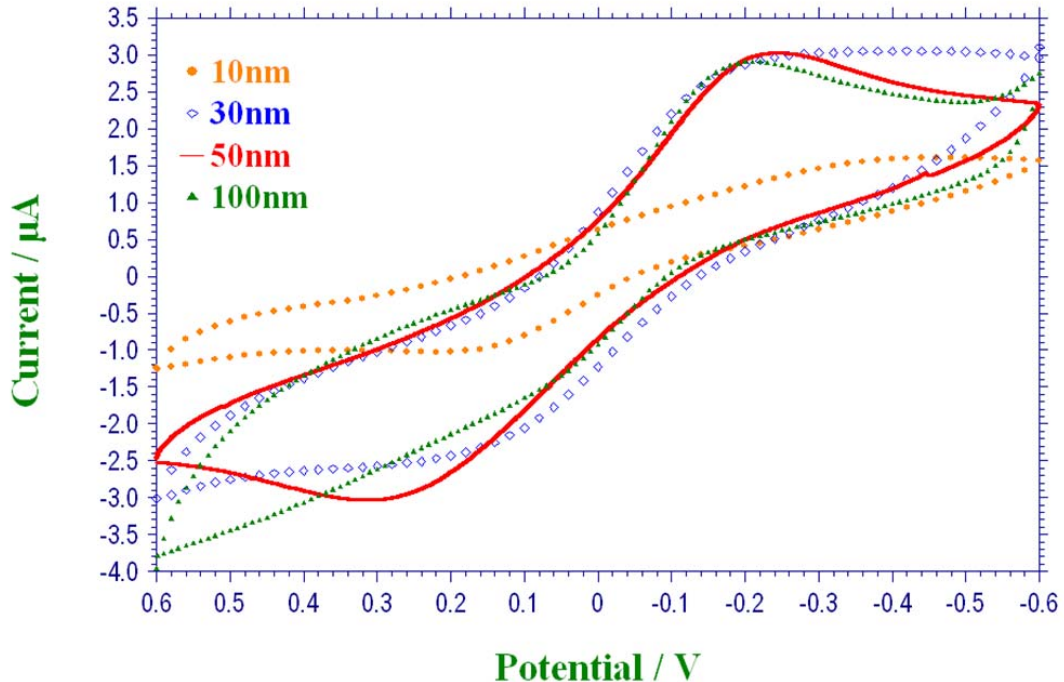


圖4-2 以不同孔洞尺寸之 Pd-NEE 量測 $100 \mu\text{M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 之 CV 圖
10 nm 之 Pd-NEE 電極密度小，所測得訊號較差；30 nm、50 nm 與 100 nm
訊號則無明顯差異。

4-2 鈦奈米組合電極氫氣吸附效能評估

電泳-電化學晶片所需克服之問題為電泳電流對氧化還原電流的影響，此外，分離的高電壓會電解水溶液產生氫氣，氣泡將造成管道的堵塞，甚至因為管道截面積變小，電泳電流劇增，衝擊到電化學分析儀，造成儀器的損壞。因此，避免氫氣的生成更顯得重要。由於鈦金屬擁有良好的吸氫效能，文獻中，多位學者皆以鈦金屬作為去耦介面[46, 48, 49, 73, 75-77]，利用鈦金屬吸附氫氣來降低氣泡的生成。

一般以電化學方式量測氫氣的吸脫附效應，經常藉由以循環伏安法 (cyclic voltammetric, CV) 量測硫酸、過氧酸等易解離氫離子之溶液[80]。因此，本研究藉由四種不同工作電極 (planar Au、planar Pd、GNEE、Pd-NEE)，量測 1 M H_2SO_4 (掃描速率為 0.5 V/cm)，比較對氫氣吸、脫附之反應，結果如圖 4-3 所示。

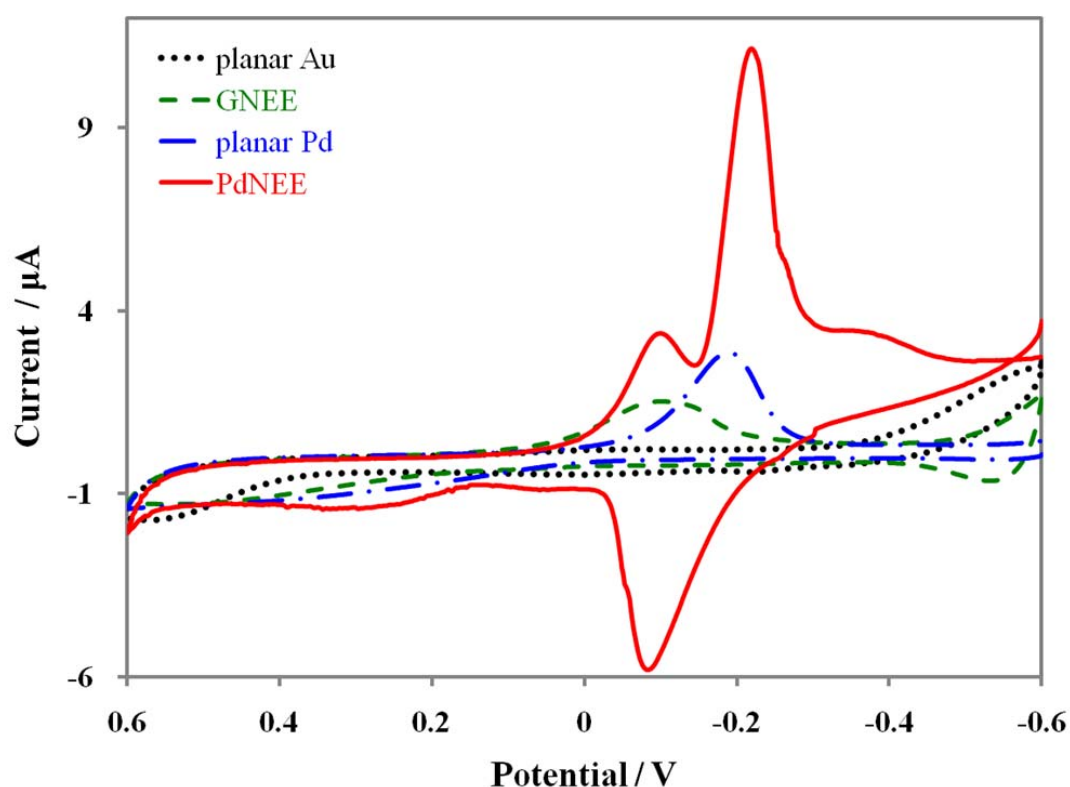


圖4-3 以不同工作電極量測 1 M 硫酸溶液之 CV 圖

金電極對氫氣無特殊之吸脫附反應，僅有些許溶液在金電極表面發生電解反應；鈦電極對氫氣具吸脫附效應，尤其以 Pd-NEE 最為明顯。

由於金對於氫氣的吸、脫附反應較為微弱，無法直接測得氫氣之氧化還原訊號，除非氫氣於電極表面電解，否則大多僅能測得氧氣之氧化還原訊號（0.8~1.5 V）[81]。因此，在 CV 圖中 planar Au 與 GNEE 無法測得其對氫氣氧化還原之明顯訊號，其中，GNEE 在零電位處所測得之峰值，為溶液在電極表面電解產生之訊號。所有金屬中，以鈀金屬對氫氣的吸脫附反應最為明顯，由圖 4-3 得知，在 -0.18 V 可測得氫脫附於 planar Pd，然而，由於平面電極之充電電流往往使得氧化還原訊號不明顯，因此，無法測得氫氣在 planar Pd 電極上其它行為。Pd-NEE 因其奈米組合電極特性，使得充電電流大幅降低，因此，可測得更明顯之氫氣的氧化還原訊號，分別於 -0.09 V（吸附）與 -0.08 V 及 -0.21 V（脫附）。

4-3 鈀奈米組合電極的蝕刻及其效能評估

NEE 其雖然能有效降低雜訊，但其電極與溶液接觸部分僅有表面之點狀結構，其餘皆為基材聚碳酸酯。因此，為了增加 NEE 之比表面積以提高偵測效能，可藉由蝕刻的方式，蝕刻承載 NEE 之聚碳酸酯，使其露出完整的奈米柱狀結構。蝕刻的方式可分為濕式與乾式，濕式是以有機溶劑溶去其高分子部分，圖 4-4(A) 即為利用 3:1 的酒精:二氯乙烷對 Pd-NEE 蝕刻，但所溶去聚碳酸酯難以移除，會殘留在 NEE 表面，且露出的奈米結構易折損，無法有效利用其露出之奈米柱。另外，於 3-1 節中提及，聚碳酸酯會溶於聯氨溶液中，如圖 3-2 所示，可藉由稀釋的聯氨進行蝕刻，結果如圖 4-4 (B)，以聯氨蝕刻 NEE 較不易有殘留物質，但奈米柱仍易斷裂，因此，將無法有效利用其完整之奈米結構。

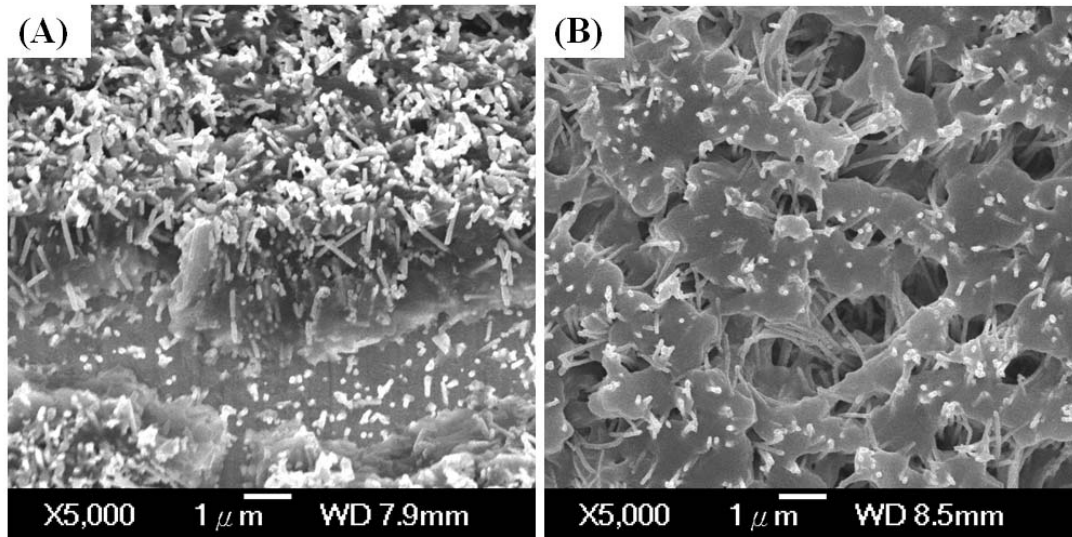


圖4-4 以有機溶劑蝕刻奈米組合電極之 SEM 圖
以 (A) 酒精+二氯乙烷；(B) 聯氨蝕刻 NEE，表面會有殘留物且電極易斷。

本實驗所使用之 NEE 其基材為聚碳酸脂，為一高分子聚合物，而電漿中充滿許多活性粒子，以及少數的 O^+ 與 O^{2+} 離子與大量的 O 原子，這些活性粒子會與聚碳酸脂表面的碳、氫原子形成鍵結，產生 C-O 與 C=O 鍵，甚至生成 CO、 CO_2 或者水氣，而聚碳酸脂表面不斷與電漿活性粒子反應導致厚度減少。由於濕式蝕刻皆會有殘留物及電極易折損之問題。因此，本研究採實驗室自行開發之電漿系統以氧氣電漿進行乾蝕刻，蝕刻時間與深度關係如圖 4-5 所示。以氧氣電漿蝕刻 15 min，所移除之聚碳酸脂厚度（意即蝕刻深度）約 $1.1 \mu m$ ，而經過 60 min 的氧氣電漿蝕刻，可達蝕刻深度約 $4.6 \mu m$ ，蝕刻速率約為 77 nm/min ，圖 4-6 為其 SEM 圖，結果顯示，以氧氣電漿能有效蝕刻 NEE，使奈米柱狀結構完全露出，達到高比表面積之奈米柱組合電極（nanorod ensemble, NRE）（在本研究中所提及之 NRE 為經由氧氣電漿蝕刻 60 min 之 NEE）。由於底層仍需聚碳酸脂做承載支撐，過度的蝕刻將會使得奈米柱脆弱、易斷。故本研究所使用之 NRE 最大蝕刻時間僅至 60 min（奈米柱長度約 $4.6 \mu m$ ）。

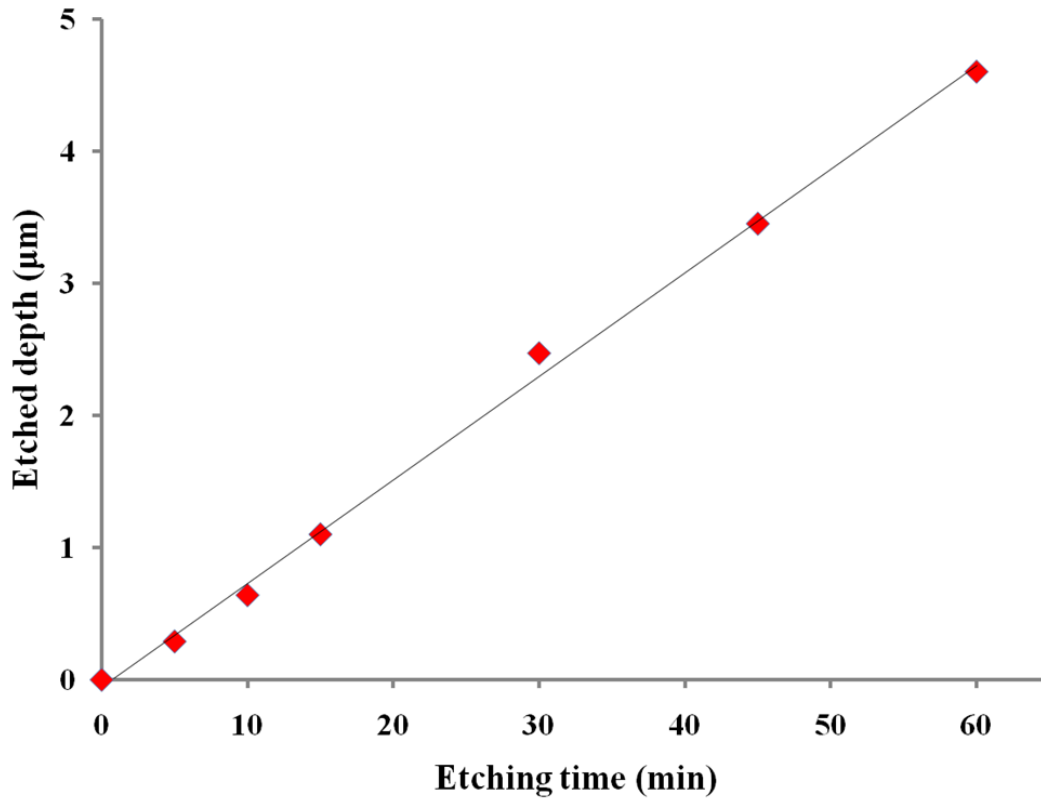


圖4-5 以氧氣電漿蝕刻 Pd-NEE 之深度-時間關係圖

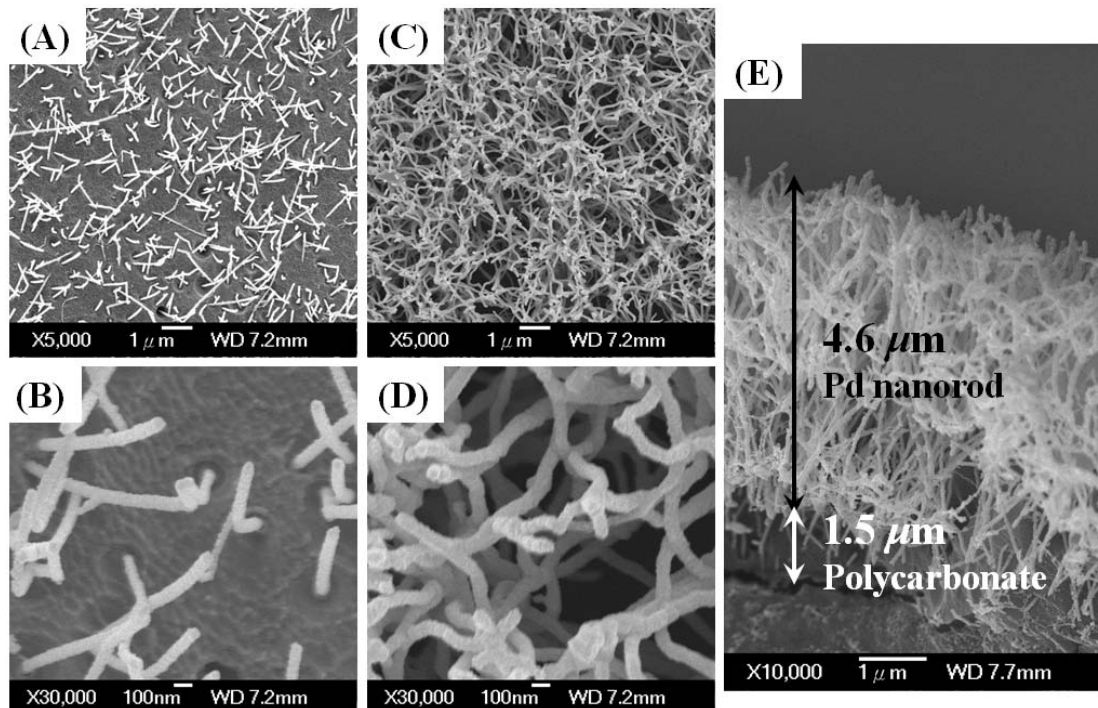


圖4-6 以氧氣電漿蝕刻 Pd-NEE 之 SEM 圖

以功率 30 W 蝕刻 15min (A)5000X ; (B)30000X , 蝕刻深度約 1.1 μm ; 蝕刻 60 min (C)5000X ; (D)30000X ; (E)剖面圖 , 蝕刻深度約 4.6 μm 。

奈米電極於電化學量測中，具有降低雜訊且能有效提高訊雜比，但法法拉第電流與電極之幾何面積成正比，而 NEE 其幾何面積僅有聚碳酸脂表面及點狀結構，高深寬比的柱狀結構並無法有效利用。因此，藉由加增 NEE 的表面積大小將影響電化學量測之效能。

本研究所使用的晶片管道寬度為 150 μm ，於管道內之電極長度為 1 mm，因此，所設計之電極面積約為 $1.50 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。在此，藉由不同工作電極量測 1 mM 之 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (於 0.1 M 之 KCl 溶液代入公式 (2.1))，其中 0.1 M KCl 的擴散係數為 $0.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，掃描速率為 0.05 V/s，所計算各電極之真實幾何面積如表 4-1 所示。經由計算所得之平面鈀真實電極表面積為 $9.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ，Pd-NEE 則為 $1.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ，與實驗設計差異不大，而經過氧氣電極蝕刻 30 min 及 60 min 之 Pd-NEE 真實表面積高達 $1.32 \times 10 \text{ cm}^2$ 及 3.01 cm^2 ，約為原始面積 1000 倍。因此，以氧氣電漿能有效蝕刻承載 NEE 之聚碳酸脂，使金屬曝露表面積增加。

表 4-1 各工作電極真實表面積

	planar Pd	Pd-NEE (without etch)	Pd-NEE (30 min etch)	Pd-NRE (60 min etch)
geometry area (cm^2)	9.43×10^{-4}	1.29×10^{-3}	1.32	3.01

經過蝕刻後，Pd-NEE 露出大表面積之鈀奈米柱，以循環伏安法量測 1 M H_2SO_4 (掃描速率為 0.05 V/s)，比較未蝕刻與蝕刻過之 Pd-NEE 對氫氣吸脫附效能，如圖 4-7 所示。當隨著蝕刻時間增加，所露出之鈀奈米柱比表面積亦增加，其對氫氣吸脫附反應更為明顯。且經過蝕刻之 NEE，更能測得氫氣於鈀金屬內部滲透情形。Peak 1 為氫氣的吸附於鈀金屬表面，而當氫氣滲透至鈀金屬中，隨著氫氣滲透量的多寡，而有不同 α phase 與 β phase (α phase 鈀氫原子比為 $\text{H}/\text{Pd} < 0.02$ ， β phase 為 $0.58 < \text{H}/\text{Pd} < 0.7$ ，而 $0.02 < \text{H}/\text{Pd} < 0.58$ 即為 $\alpha + \beta$ phase)，peak 2、3、4 即為 $\alpha + \beta$ phase、 β phase 及 α phase 之還原及氧化電流訊號，peak 5 則為氫氣於鈀金屬表面脫附。

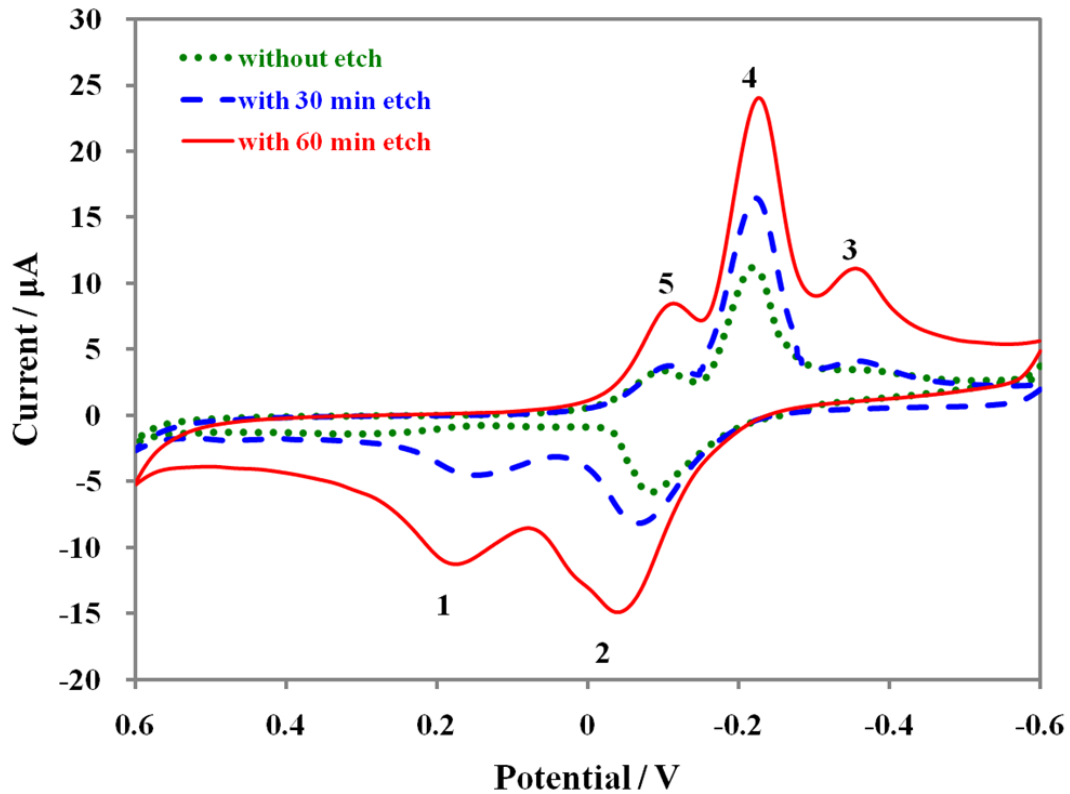


圖4-7 蝕刻與未蝕刻的 Pd-NEE 量測 1 M 硫酸溶液之 CV 圖
 藉由氧化還原電位及其電流訊號大小，比較對氫氣吸附與脫附能力。
 1- 氫氣的吸附; 2- $\alpha+\beta$ phase、3- β phase、4- α phase 之氧化電流訊號，
 5- 氫氣於鈀金屬表面脫附。

4-4 鈀奈米組合電極應用於去耦介面

由上節實驗中得知 Pd-NEE 相較於 Planar Pd 電極擁有較良好之吸氫能力，尤其經過氧氣電漿蝕刻，鈀奈米結構的曝露對氫氣的吸脫附效能大為提升。因此，我們將利用 Pd-NEE 做為電泳晶片之去耦介面，對其效能做深入的探討。

本實驗去耦介面分別以四種不同電極 (planar Au、planar Pd、GNEE 與 Pd-NEE) 之晶片進行電泳實驗。以 0.1 mM 之 MES 為緩衝液，注入並填滿管道，然後以每分鐘上升 100 V/cm 之電場，比較不同去耦介面之效能，如圖 4-8 所示。實驗結果明顯顯示，planar Au、planar Pd 為去耦介面之電泳晶片其充電電流會隨

著電場增高而大幅上升，GNEE 去耦介面之電泳晶片所量得之充電電流亦幾乎為 Pd-NEE 去耦介面之電泳晶片的 2 倍。再者，金對於氫氣的吸附滲透反應並不明顯，因此，以 planar Au 或 GNEE 為去耦介面之電泳晶片，在 200 V/cm 以上之電場會因為氫氣生成於電極表面，由於無法吸附因電場產生的氣泡，而造成電流值的上下飄移震盪與充電電流之增加。planar Pd 雖然能吸附氫氣的生成，但無法快速導掉電泳電流，使得電荷持續累積。Pd-NEE 去耦電極不僅能避免氫氣的生成，更能有效降低電泳電流，使雜訊大幅降低。意即，Pd-NEE 相較於其它去耦介面而言，降低雜訊效能最為良好，不僅有效抑制氫氣的生成，更能有效降低分離時產生之電泳電流。

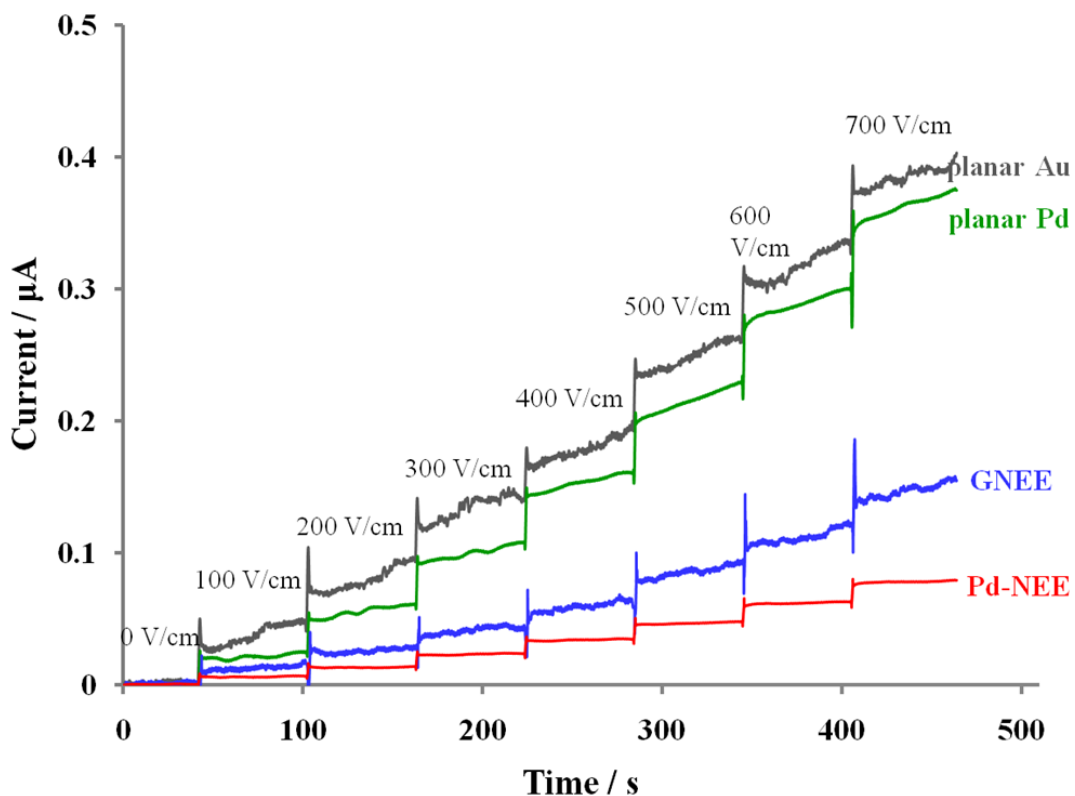


圖4-8 不同去耦介面電場變化與電泳電流之關係圖
Pd-NEE 去耦電極因為有效避免氫氣生成且快速導去電泳電流，故充電電流相較其它去耦電極低且不會產生電流之飄移。

上節中實驗結果顯示，Pd-NEE 經由氧氣電漿蝕刻後，因為大幅增加鈀奈米結構曝露之比表面積，使得對氫氣吸附滲透效應更為明顯，圖 4-9 為比較利用 Pd-NEE 及蝕刻過之 Pd-NEE 為電泳晶片之去耦介面，以經過氧氣電漿蝕刻之 Pd-NEE 由於鈀金屬曝露之表面積大幅增加，使得電子傳遞速度加快且更能有效降低電泳電流。結果顯示，經過 60 min 的蝕刻，Pd-NEE 去耦介面相較於未蝕刻之 Pd-NEE，在 800 V/cm 的電場下，其充電電流為未蝕刻之 1/4 倍。

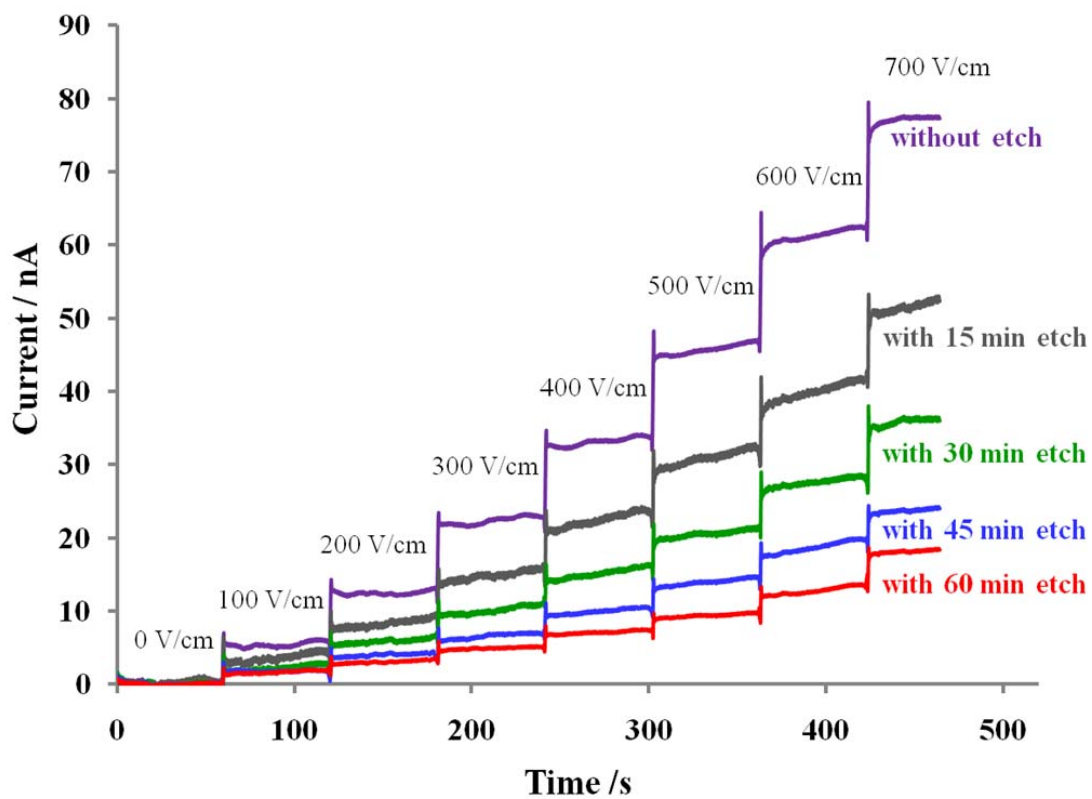


圖4-9 蝕刻與未蝕刻 Pd-NEE 去耦介面電場變化與電泳電流之關係圖
以氧氣電漿蝕刻之 Pd-NEE 能有效降低電泳電流所帶來之干擾，
其充電電流約為未蝕刻 Pd-NEE 之 1/4 倍。

電泳實驗中，分離電場的提高可增加分離效率及減少分離時間，但電泳電流卻也造成背景電流(雜訊)的上升。一般電泳實驗所施加之電場為 200-600 V/cm，而於文獻中清華大學研究室以平面鈀膜做為去耦介面，於 500 V/cm 電場

下，所測得之背景電流為 15 pA。本實驗藉由 800 V/cm 電場下比較蝕刻與未蝕刻之 Pd-NEE 其背景電流，如圖 4-10 所示，未蝕刻之 Pd-NEE 作為去耦介面之電泳晶片在 800 V/cm 電場下其背景電流平均約為 21.0 pA，而經過氧氣電漿蝕刻 15 min、30 min、45 min 及 60 min 之 Pd-NRE 去耦介面，其背景電流分別平均約為 15.4 pA、10.4 pA、7.1 pA 與 5.6 pA。因此，利用氧氣電漿提高電極曝露表面積，能有效降低電泳電流，避免雜訊干擾。

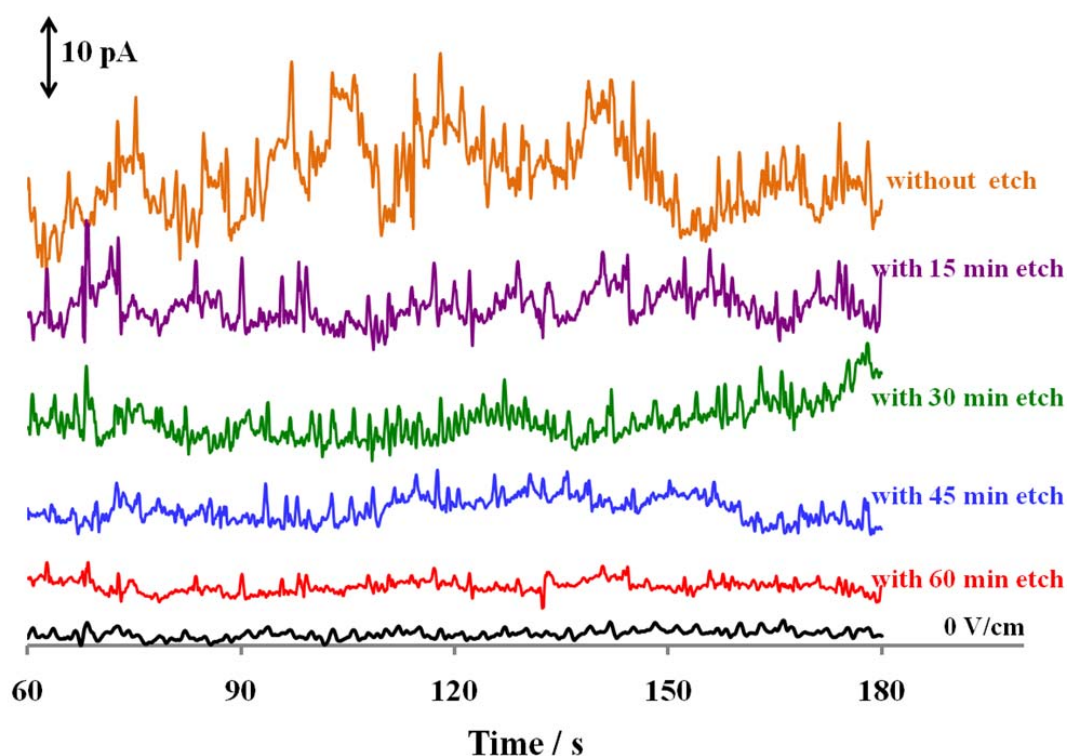


圖4-10 蝕刻與未蝕刻 Pd-NEE 在 800 V/cm 電場下之背景電流

圖 4-11 為 Pd-NEE 蝕刻時間與在 800 V/cm 電場下之背景電流關係圖，結果顯示，隨著蝕刻時間的增加，使得奈米柱狀結構曝露表面積增加，亦使電泳電流的有效抑制，降低背景電流。所降低的背景電流值與蝕刻時間呈指數關係，仍由於隨著蝕刻時間的增加，鈦奈米柱所露出之面積亦增加，所露出奈米柱具有極高深寬比（經過 60 min 的蝕刻，所露出奈米柱的深寬比約 92:1），鈦奈米柱易受損

斷裂，使得所降低之背景電流量差異，會隨著蝕刻時間而遞減。因此，本研究所使用蝕刻最佳參數為 60 min，避免過多奈米柱的折損，而降低其效能。

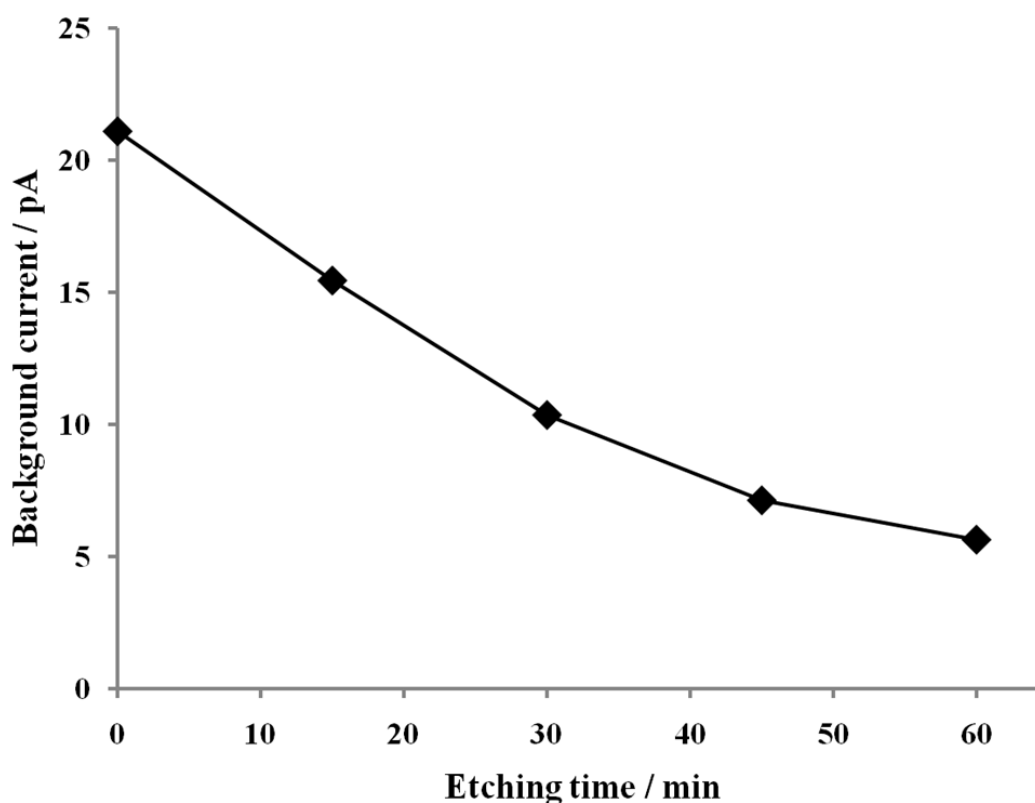


圖4-11 Pd-NEE 經不同蝕刻時間之量測背景電流關係圖

4-5 於高電場下分離多巴胺與兒茶酚效能比較

由上節實驗得知，以 Pd-NEE 及 Pd-NRE 作為去耦介面能有效降低電泳電流之干擾，圖 4-12 為以 400 V/cm 電場下分離各 100 μM 多巴胺(DA)與兒茶酚(CA)之混合物。DA 與 CA 為常作為 CE-EC 檢測的例子，為了便於與以往研究結果比較，本研究選擇以 DA 與 CA 作為分析物。在電場 400 V/cm 情況下分離 100 μM DA 與 CA，以 Au 與 Pd 為去耦介面由於背景電流過高而使得分析物之訊號相當微弱，尤其 CA 幾乎無法解析。GNEE 為去耦介面之電泳晶片於此濃度之 DA 與

CA 靈敏度則尚可，訊雜比為 23.1 及 4.3，而 Pd-NEE 為去耦介面之電泳晶片於 400 V/cm 電場下對 100 μ M DA 與 CA 之訊雜比為 73.5 與 27.6。

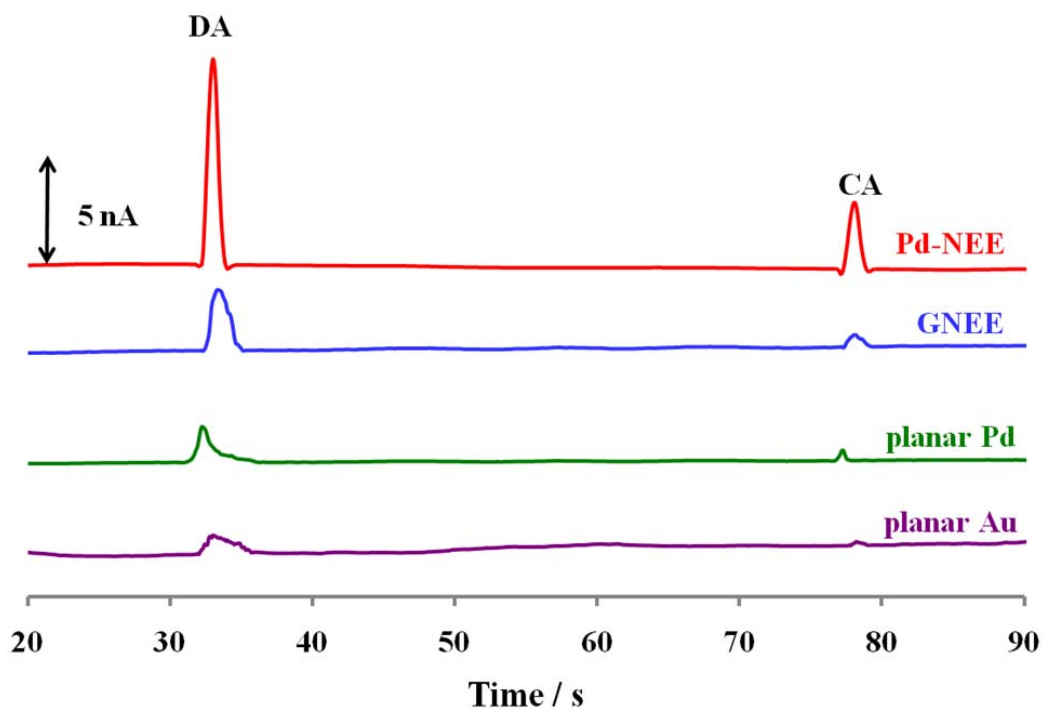


圖4-12 不同去耦介面分離濃度各為 100 μ M 的 DA 與 CA
(工作電極：GNEE；分離電場：400 V/cm；施加電位：+0.4 V)

針對相同濃度不同電場下比較不同去耦介面之訊雜比，如圖 4-13 所示。由於平面電極無法有效導掉電泳電流，因此，隨著電場升高，其電泳電流愈大，使得所測得訊號之訊雜比降低，而 GNEE 去耦介面雖導去電泳電流之速度較平面電極快，但隨著電場上升，氫氣的生成與累積所帶來之雜訊亦會造成其訊雜比之降低，使得其所能承受之電場極限為 400 V/cm 內。而 Pd-NEE 與 Pd-NRE 去耦介面不僅能快速導去電泳電流，更能避免氫氣的生成，隨著電場的提高，訊雜比亦相對上升。

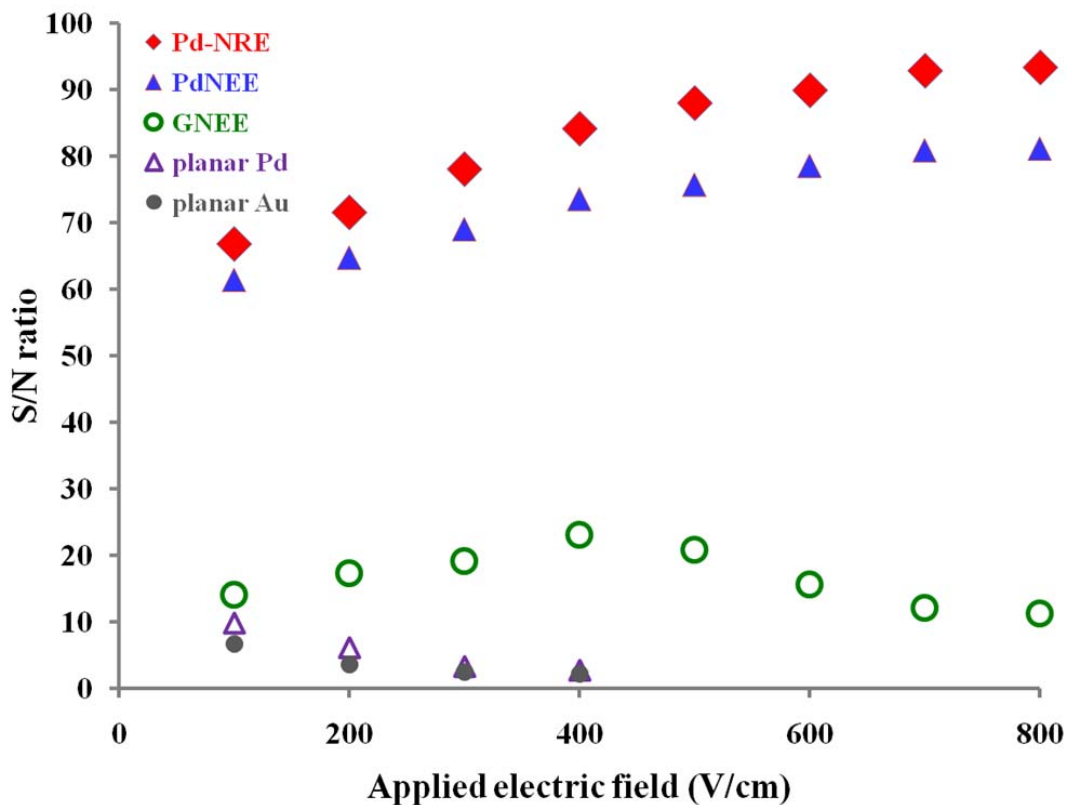


圖4-13 不同去耦介面在不同電場下之分離訊雜比
 平面電極所能承受之電場為200 V/cm內；高於400 V/cm電場下，GNEE之訊雜比開始下降；Pd-NEE與Pd-NRE隨著電場上升，訊雜比亦提高。

圖 4-14 為以 Pd-NRE 為去耦介面之電泳晶片於 800 V/cm 電場下分離不同濃度之 DA 與 CA 的電泳圖。結果顯示，經過氧氣電漿的蝕刻，Pd-NRE 其表面積約為未蝕刻之 Pd-NEE 千倍左右，接觸表面積的增加，能使電子傳遞速度加快，且氫氣吸附滲透速度亦加快，因此，能更快速導去電泳電流、更有效避免氫氣的生成。以 Pd-NRE 為去耦介面之電泳晶片對 DA 與 CA 偵測極限可降低至 50 nM 與 100 nM。

於本研究中，所使用之工作電極為 GNEE，GNEE 於多數文獻中已證明做為工作電極能有效提升訊雜比，但由於 GNEE 與分析物實際接觸電極部分，僅有表面點狀結構，而其高深寬比的奈米柱狀結構卻無法有效利用，因此，我們同樣利用氧氣電漿對 GNEE 進行蝕刻，使其露出金奈米柱狀結構。

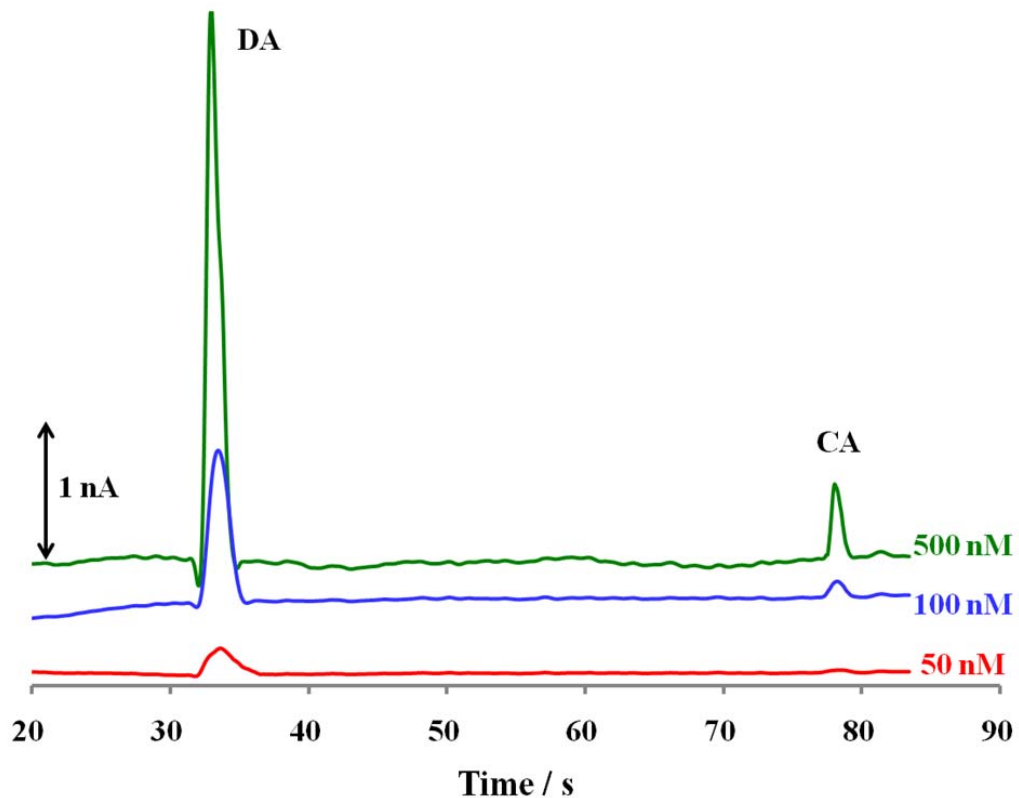


圖4-14 以 Pd-NRE 為去耦介面分離不同濃度 DA 與 CA 之電泳圖
(工作電極：GNEE；分離電場：800 V/cm；施加電位：+0.4 V)

去耦介面表面積的增加能有效降低雜訊的影響，而工作電極表面積的提升則能降低電雙層造成之充電電流雜訊，而有效提升靈敏度。圖 4-15 為以 GNEE 蝕刻 60 分鐘之 GNRE 做為電極晶片之工作電極，並結合 Pd-NRE 去耦介面，分離並量測不同濃度之 DA 與 CA。以未蝕刻之 GNEE 為工作電極，其對 DA 偵測極限約 50 nM，但經由氧氣電漿的蝕刻，金奈米柱曝露表面積大幅增加，與溶液接觸表面積的增加，有效提升偵測靈敏度，對 DA 的偵測極限可低至 10 nM，此偵測極限為以往電泳—電化學晶片所無法達到的。

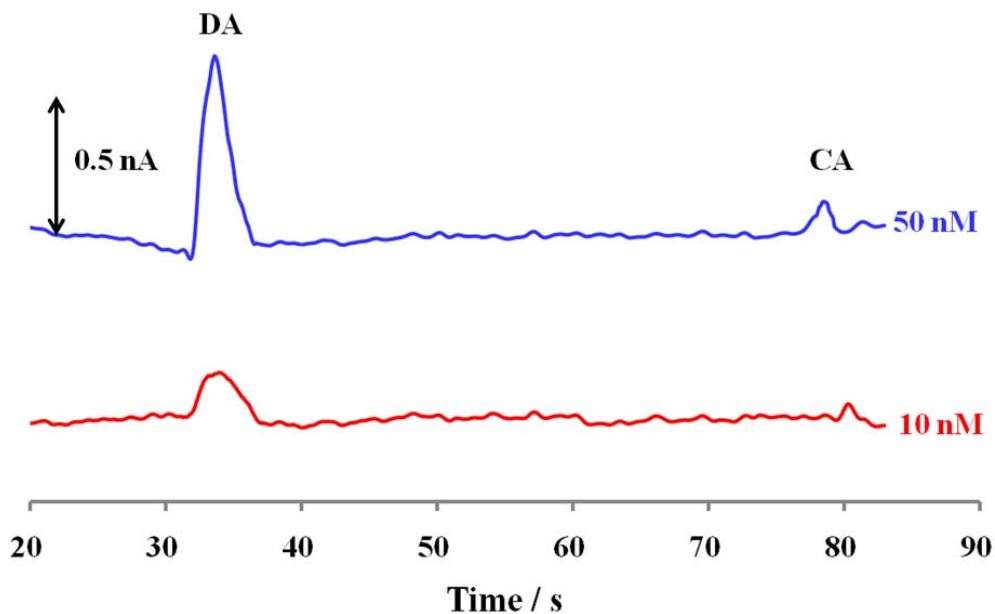


圖4-15 以 Pd-NRE 為去耦介面與 GNRE 工作電極分離 DA 與 CA 之電泳圖
(分離電場：800 V/cm；施加電位：+0.4 V)

綜合以上結果與先前文獻比較如表 4-2 所示，2003 年 Osbourn 以 PDMS/Glass 基材於一微小管道(40 μm)上蝕刻數十個孔洞並鑄造醋酸纖維素薄膜，以此作為去耦介面，能有效避免電泳電流的影響，對 DA 的偵測極限達 25 nM，為歷年電泳-電化學晶片偵測極限最低者。2008 年本研究室提出以 GNEE 為去耦介面，相較於一般平面電極，GNEE 能更快速導去電泳電流，降低其雜訊。然而，電泳實驗的高電場會造成水溶液的電解，氫氣問題使得管道堵塞。本研究所提出之 Pd-NRE 去耦介面，不僅能快速降低電泳電流之雜訊，更能避免氫氣的生成與累積。此外，利用 GNRE 做為工電極，更能降低充電電流，提升偵測靈敏度，結合 Pd-NRE 與 GNRE，能有效分離與偵測 DA 與 CA，對兩者偵測極限達 10 nM 與 50 nM，為目前電泳-電化學晶片極限最低、效能最佳者。

表 4-2 歷年文獻之電泳晶片其效能比較

	去耦介面/ 工作電極	晶片基材	管道寬 度	分離電場/ 背景電流	DA 偵測極限	Ref.
D.C. Chen, 2001	Pd / Pd	Plexiglas	90 μm	570 V/cm 15 pA	290 nM	[46]
C.C. Wu, 2003	Pt / Au	PDMS / Glass	50 μm	N/A	125 nM	[72]
D. M. Osbourn, 2003	Cellulose acetate / Carbon paste	PDMS / Glass	40 μm	N/A	25 nM	[78]
N. A. Lacher, 2004	Pd / Pd	PDMS / Glass	30 μm	N/A	500 nM	[75]
C.C. Lai, 2004	Pd / Au	PDMS / Glass	75 μm	N/A	250 nM	[73]
C.M. Chen, 2008	GNEE / GNEE	PMMA	100 μm	N/A	1 μM	[82]
本研究	Pd-NRE / GNRE	PMMA	150 μm	800 V/cm 5.6 pA	10 nM	

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

本研究以一新無電鍍鈀浴組成配方，成功將鈀金屬沉積於多孔性聚碳酸酯薄膜，製作一高深寬比之 Pd-NEE，此 Pd-NEE 電極高度為 6 μm ，電極直徑為 50 nm。利用 Pd-NEE 作為工作電極，經由循環伏安法量測 1 M H_2SO_4 ，與 planar Au、planar Pd 與 GNEE 之工作電極比較，Pd-NEE 對氫吸附效果最為良好。

本研究整合 Pd-NEE 作為電泳晶片之去耦介面，相較於其它材料之去耦介面，能有效且迅速導去電泳電流、避免氫氣的生成，能承受之分離電壓達 800 V/cm，而在此電場下所產生之背景電流約 21.0 pA，以此架構之電泳晶片量測生物樣本多巴胺與兒茶酚，其偵測極限分別為 50 nM 與 100 nM。

但 NEE 僅露出表面之奈米點狀電極結構，為了增加其電極表面積，藉由氧氣電漿對 NEE 進行乾蝕刻，將承載 NEE 之聚碳酸酯移除，使 NEE 露出完整之奈米柱狀結構，大幅增加金屬曝露之比表面積。Pd-NRE 比表面積的提高，增強電子傳遞與氫擴散之面積，使靈敏度也大幅提升。利用 Pd-NRE 作用工作電極，以循環伏安法量測 1 M H_2SO_4 ，相較於未蝕刻之 Pd-NEE 工作電極，Pd-NRE 對氫氣的吸附效果更為顯著。而經由利用 Pd-NRE 作為去耦介面，於 800 V/cm 之分離電場，其背景電極可降至約 5.6 pA，若配合蝕刻過之 GNRE(工作電極)進行電化學量測，對多巴胺與兒茶酚偵測極限更可低至 10 nM 與 50 nM。

因此，本研究所提出之高效能電泳晶片整合 Pd-NRE 與 GNRE 為去耦介面與工作電極，因其電極具有極大表面積，使得不僅能降低電泳分離造成之干擾，更能有效提升電化學量測之偵測靈敏度與降低偵測極限。

5-2 未來展望

於本研究中，以無電鍍法製成之鈀奈米柱組合電極，鈀金屬雖然硬度大(莫氏硬度 4.75)，但在奈米結構情況下，反而因延展性不足而易脆、易斷。在無電鍍浴中加入些許其它金屬鹽類，例如金(莫氏硬度 2.5)、銀(莫氏硬度 2.5)等質地較軟的金屬，可使鈀奈米柱增加其延展性。但需注意的是，所加入的鹽類，必需避免影響鈀鹽的反應，而且必需與鈀鹽使用相同還原劑。鈀奈米柱的延展性的增加，可提奈米柱電極與電泳晶片之使用壽命。

此外，鈀金屬其對氫氣的吸附特性為金屬中最佳者，但許多研究指出，鈀合金其氫氣吸附效果更為顯著[83, 84]。其中，鈀-銅合金[85, 86]、鈀-金合金[87]、鈀-銀合金[88, 89]，其合金對氫吸附滲透效果更為良好，尤其鈀-銀合金，其最佳比例之鈀-銀合金銀含量約占 23%—30%。

因此，希望藉由再次改良無電鍍液其組成，沉積鈀-銀之奈米組合電極，提高氫氣的滲透溶解度，加強對氫氣吸附之效能，將其不僅應用於電泳-電化學晶片，更能廣泛應用於其它氫氣純化的製程與實驗。

參考文獻

- [1] F. Kohlrausch, "Über Concentrations-Verschiebungen durch Elektrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen," *Ann. Phys. Chem.*, vol. 62, pp. 209-239, 1897.
- [2] A. Tiselius, "A new apparatus for electrophoretic analysis of colloidal mixtures," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 33, pp. 524-531, 1937.
- [3] R. Virtanen, *Zone electrophoresis in a narrow-bore employing potentiometric detection*: Helsinki Univ. of Technology, 1974.
- [4] J. W. Jorgenson and K. D. Lukacs, "Zone Electrophoresis in Open-Tubular Glass-Capillaries," *Analytical Chemistry*, vol. 53, pp. 1298-1302, 1981.
- [5] J. W. Jorgenson and K. D. Lukacs, "Capillary Zone Electrophoresis," *Science*, vol. 222, pp. 266-272, 1983.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] X. Yao, H. 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.
- [9] 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.
- [10] A. J. Gawron, R. S. Martin, and S. M. Lunte, "Fabrication and evaluation of a carbon-based dual-electrode detector for poly(dimethylsiloxane) electrophoresis chips," *Electrophoresis*, vol. 22, pp. 242-248, 2001.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] C. H. Lin, C. H. Chao, and C. W. Lan, "Low azeotropic solvent for bonding of PMMA microfluidic devices," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 121, pp. 698-705, 2007.
- [17] V. Dolnik, S. R. Liu, and S. Jovanovich, "Capillary electrophoresis on microchip," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 41-54, 2000.
- [18] P. A. Limbach and Z. J. Meng, "Integrating micromachined devices with modern mass spectrometry," *Analyst*, vol. 127, pp. 693-700, 2002.
- [19] J. H. Qin, Y. S. Fung, D. R. Zhu, and B. C. Lin, "Native fluorescence detection of flavin denvatives by microchip capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence intensified charge-coupled device detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 1027, pp. 223-229, 2004.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] M. A. Moseley, L. J. Deterding, K. B. Tomer, and J. W. Jorgenson, "Coupling of Capillary Zone Electrophoresis and Capillary Liquid-Chromatography with Coaxial Continuous-Flow Fast Atom Bombardment Tandem Sector Mass-Spectrometry," *Journal of Chromatography*, vol. 480, pp. 197-209, 1989.
- [23] 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.

- [24] 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.
- [25] J. Wang, "Electrochemical detection for capillary electrophoresis microchips: A review," *Electroanalysis*, vol. 17, pp. 1133-1140, 2005.
- [26] J. Wang, G. Chen, and A. Muck, "Movable contact less-conductivity detector for microchip capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 4475-4479, 2003.
- [27] 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.
- [28] T. Kappes, P. Schnierle, and P. C. Hauser, "Evaluation of the potentiometric detection of acetylcholine and other neurotransmitters in capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 1390-1394, 2000.
- [29] 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.
- [30] F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, and T. P. E. M. Verheggen, "High-Performance Zone Electrophoresis," *Journal of Chromatography*, vol. 169, pp. 11-20, 1979.
- [31] J. Tanyanyiwa, S. Leuthardt, and P. C. Hauser, "Conductimetric and potentiometric detection in conventional and microchip capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 23, pp. 3659-3666, 2002.
- [32] R. M. Guijt, E. Baltussen, G. van der Steen, R. B. M. Schasfoort, S. Schlautmann, H. A. H. Billiet, J. Frank, G. W. K. van Dedem, and A. van den Berg, "New approaches for fabrication of microfluidic capillary electrophoresis devices with on-chip conductivity detection," *Electrophoresis*, vol. 22, pp. 235-241, 2001.
- [33] M. Galloway, W. Stryjewski, A. Henry, S. M. Ford, S. Llopis, R. L. McCarley, and S. A. Soper, "Contact conductivity detection in poly(methyl methacrylate)-based microfluidic devices for analysis of mono- and polyanionic molecules," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 2407-2415, 2002.
- [34] 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.
- [35] J. Wang, G. Chen, A. Muck, and G. E. Collins, "Electrophoretic microchip with dual-opposite injection for simultaneous measurements of anions and cations,"

- Electrophoresis*, vol. 24, pp. 3728-3734, 2003.
- [36] A. Nann and W. Simon, "On-Column Detection in Capillary Zone Electrophoresis with Ion-Selective Microelectrodes in Conical Capillary Apertures," *Journal of Chromatography*, vol. 633, pp. 207-211, 1993.
- [37] R. W. Cattrall and H. Freiser, "Coated Wire Ion Selective Electrodes," *Analytical Chemistry*, vol. 43, pp. 1905-1906, 1971.
- [38] K. Suzuki, H. Aruga, and T. Shirai, "Determination of Mono-Valent Cations by Ion Chromatography with Ion-Selective Electrode Detection," *Analytical Chemistry*, vol. 55, pp. 2011-2013, 1983.
- [39] T. Kappes, B. Galliker, M. A. Schwarz, and P. C. Hauser, "Portable capillary electrophoresis instrument with amperometric, potentiometric and conductometric detection," *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 20, pp. 133-139, 2001.
- [40] D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, and S. R. Crouch, "Fundamentals of Analytical Chemistry, Thomson, Brooks," 8th ed. California: Thomson-Brooks/Cole, 2004, pp. 637-640.
- [41] R. A. Wallingford and A. G. Ewing, "Capillary Zone Electrophoresis with Electrochemical Detection," *Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 1762-1766, 1987.
- [42] W. R. Vandaveer, S. A. Pasas-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] X. H. Huang, R. N. Zare, S. Sloss, and A. G. Ewing, "End-Column Detection for Capillary Zone Electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 63, pp. 189-192, 1991.
- [44] 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.
- [45] R. S. Martin, K. L. Ratzlaff, B. H. Huynh, and S. M. Lunte, "In-channel electrochemical detection for microchip capillary electrophoresis using an electrically isolated potentiostat," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 1136-1143, 2002.
- [46] D. C. Chen, F. L. Hsu, D. Z. Zhan, and C. H. Chen, "Palladium film decoupler for amperometric detection in electrophoresis chips," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 758-762, 2001.
- [47] J. S. Rossier, R. Ferrigno, and H. H. Girault, "Electrophoresis with electrochemical detection in a polymer microdevice," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 492, pp. 15-22, 2000.

- [48] W. T. Kok and Y. Sahin, "Solid-State Field Decoupler for Off-Column Detection in Capillary Electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 65, pp. 2497-2501, 1993.
- [49] X. J. Huang and W. T. Kok, "Determination of Thiols by Capillary Electrophoresis with Electrochemical Detection Using a Palladium Field-Decoupler and Chemically-Modified Electrodes," *Journal of Chromatography A*, vol. 716, pp. 347-353, 1995.
- [50] 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.
- [51] J. Wang, M. P. Chatrathi, and B. M. Tian, "Microseparation chips for performing multienzymatic dehydrogenase/oxidase assays: Simultaneous electrochemical measurement of ethanol and glucose," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 1296-1300, 2001.
- [52] R. S. Martin, A. J. Gawron, B. A. Fogarty, F. B. Regan, E. Dempsey, and S. M. Lunte, "Carbon paste-based electrochemical detectors for microchip capillary electrophoresis/electrochemistry," *Analyst*, vol. 126, pp. 277-280, 2001.
- [53] P. F. Gavin and A. G. Ewing, "Continuous separations with microfabricated electrophoresis-electrochemical array detection," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 8932-8936, 1996.
- [54] A. T. Woolley, K. Q. Lao, A. N. Glazer, and R. A. Mathies, "Capillary electrophoresis chips with integrated electrochemical detection," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 684-688, 1998.
- [55] R. P. Baldwin, "Electrochemical determination of carbohydrates: Enzyme electrodes and amperometric detection in liquid chromatography and capillary electrophoresis," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 19, pp. 69-81, 1999.
- [56] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, and R. E. Smalley, "Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, pp. 7779-7780, 1985.
- [57] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [58] R. M. Penner and C. R. Martin, "Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles," *Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 2625-2630, 1987.
- [59] V. P. Menon and C. R. Martin, "Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles," *Analytical Chemistry*, vol. 67, pp. 1920-1928, 1995.

- [60] W. L. Cheng, S. J. Dong, and E. K. Wang, "Colloid chemical approach to nanoelectrode ensembles with highly controllable active area fraction," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 3599-3604, 2002.
- [61] J. L. Conyers and H. S. White, "Electrochemical characterization of electrodes with submicrometer dimensions," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 4441-4446, 2000.
- [62] E. Jeoung, T. H. Galow, J. Schotter, M. Bal, A. Ursache, M. T. Tuominen, C. M. Stafford, T. P. Russell, and V. M. Rotello, "Fabrication and characterization of nanoelectrode arrays formed via block copolymer self-assembly," *Langmuir*, vol. 17, pp. 6396-6398, 2001.
- [63] P. Ugo, L. M. Moretto, S. Bellomi, V. P. Menon, and C. R. Martin, "Ion-exchange voltammetry at polymer film-coated nanoelectrode ensembles," *Analytical Chemistry*, vol. 68, pp. 4160-4165, 1996.
- [64] L. Sun and R. M. Crooks, "Fabrication and characterization of single pores for modeling mass transport across porous membranes," *Langmuir*, vol. 15, pp. 738-741, 1999.
- [65] W. S. Baker and R. M. Crooks, "Independent geometrical and electrochemical characterization of arrays of nanometer-scale electrodes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 10041-10046, 1998.
- [66] C. R. Martin, "Membrane-based synthesis of nanomaterials," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 1739-1746, 1996.
- [67] C. R. Martin, "Nanomaterials - a Membrane-Based Synthetic Approach," *Science*, vol. 266, pp. 1961-1966, 1994.
- [68] A. Darling, "The diffusion of hydrogen through palladium," *Platinum Met. Rev.*, vol. 2, p. 16jV22, 1958.
- [69] T. Graham, "On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 156, pp. 399-439, 1866.
- [70] F. A. Lewis, "The palladium hydrogen system," *ACADEMIC PRESS, INC., NEW YORK, N. Y. 1967, 178 P*, 1967.
- [71] F. Lewis, "Hydrogen in palladium and palladium alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 21, pp. 461-464, 1996.
- [72] C. C. Wu, R. G. Wu, J. G. Huang, Y. C. Lin, and H. C. Chang, "Three-electrode electrochemical detector and platinum film decoupler integrated with a capillary electrophoresis microchip for amperometric detection," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 947-952, 2003.
- [73] C. C. J. Lai, C. H. Chen, and F. H. Ko, "In-channel dual-electrode amperometric detection in electrophoretic chips with a palladium film

- decoupler," *Journal of Chromatography A*, vol. 1023, pp. 143-150, 2004.
- [74] A. L. Bowen and R. S. Martin, "Integration of serpentine channels for microchip electrophoresis with a palladium decoupler and electrochemical detection," *Electrophoresis*, vol. 30, pp. 3347-3354, 2009.
- [75] 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.
- [76] A. A. Dawoud, T. Kawaguchi, and R. Jankowiak, "Integrated microfluidic device with an electroplated palladium decoupler for more sensitive amperometric detection of the 8-hydroxy-deoxyguanosine (8-OH-dG) DNA adduct," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 388, pp. 245-252, 2007.
- [77] L. C. Mecker and R. S. Martin, "Use of micromolded carbon dual electrodes with a palladium decoupler for amperometric detection in microchip electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 27, pp. 5032-5042, 2006.
- [78] D. M. Osbourn and C. E. Lunte, "On-column electrochemical detection for microchip capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 2710-2714, 2003.
- [79] I. Ohno, "Electrochemistry of Electroless Plating," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 146, pp. 33-49, 1991.
- [80] P. N. Bartlett, B. Gollas, S. Guerin, and J. Marwan, "The preparation and characterisation of H-1-e palladium films with a regular hexagonal nanostructure formed by electrochemical deposition from lyotropic liquid crystalline phases," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 3835-3842, 2002.
- [81] D. A. J. Rand and R. Woods, "A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 35, pp. 209-218, 1972.
- [82] C. M. Chen, G. L. Chang, and C. H. Lin, "Performance evaluation of a capillary electrophoresis electrochemical chip integrated with gold nanoelectrode ensemble working and decoupler electrodes," *Journal of Chromatography A*, vol. 1194, pp. 231-236, 2008.
- [83] D. L. Mckinley, "Metal alloy for hydrogen separation and purification," ed: US Patent 3,350,845, 1967.
- [84] D. L. Mckinley, "Method for hydrogen separation and purification," ed: US Patents, 1969.

- [85] B. D. Morreale, M. V. Ciocco, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, A. V. Cugini, and R. M. Enick, "Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium-copper alloys at elevated temperatures," *Journal of Membrane Science*, vol. 241, pp. 219-224, 2004.
- [86] S.-E. Nam and K.-H. Lee, "Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier," *Journal of Membrane Science*, vol. 192, pp. 177-185, 2001.
- [87] M. Łukaszewski, T. Kędra, and A. Czerwiński, "Influence of hydrogen electrosorption on surface oxidation of Pd and Pd-noble metal alloys," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 978-982, 2009.
- [88] S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi, "Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics," *Journal of Membrane Science*, vol. 56, pp. 315-325, 1991.
- [89] E. Kikuchi and S. Uemiya, "Preparation of supported thin palladium-silver alloy membranes and their characteristics for hydrogen separation," *Gas Separation & Purification*, vol. 5, pp. 261-266, 1991.

自述

姓名：莊雅婷 (Chuang, Ya-Ting)

出生日期：1986/07/05

學歷：

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2008.09 – 2011.06

國立新竹教育大學 應用科學系 學士 2004.09 – 2008.06

發表著作：

<International conference>

1. C.M. Chen, **Y.T. Chuang**, M.L. Yeh and C.H. Lin, “A novel microchip system integrated with fold nano-electrode ensemble for electrochemical determination of hyaluronic acid” The 8th Annual IEEE Conference on Sensors (IEEE SENSORS 2009), Christchurch, New Zealand, Oct. 25-28, 2009.
2. C.M. Chen, **Y.T. Chuang**, M.L. Yeh and C.H. Lin, “A hydrogen evolution reaction determination system integrated high electrocatalyst palladium nano-electrode ensemble,” The 8th Annual IEEE Conference on Sensors (IEEE SENSORS 2009), Christchurch, New Zealand, Oct. 25-28, 2009.
3. **Y.T. Chuang**, S.P. Ju and C.H. Lin, “Novel palladium nanorod electrode ensemble for electrochemical evaluation of hydrogen adsorption”, The 16th International Conference on Solid-State Sensors (TRANSDUCER’S)2011), Beijing, China, Jun. 5-9,2011.

<國內研討會>

1. **莊雅婷**，陳鈞賢，簡基勝，林哲信，”整金奈米組合電極之電化學晶片應用於玻尿酸檢測”，第十四屆奈米工程暨微系統技術研討會，高雄，2-3，九月，2010

<專利>

1. “具奈米結構之電極製作方法”發明人：林哲信,陳鈞賢,莊雅婷,中華民國發明,申請號:098114085