

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

博士論文

Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

毛細幫浦於微流道中傳輸與混合行為之研究：

實驗與分析

Investigation of Transport and Mixing in Microchannel

Driven by Capillary Pumping :

Experiments and Theoretical Analysis



Chun-Fei Kung

指導教授：朱錦洲 博士

張建成 博士

Advisor : Prof. Chin-Chou Chu

Prof. Chien-Cheng Chang

中華民國 98 年 1 月

January, 2009

## 誌謝

一切彷彿昨日，五年半的博士生涯終於劃上了完美的句點。在這學習的過程之中，所經歷的每一分感覺與悸動皆難以磨滅，足以作為我一輩子的資產。尤其是這數年來在台大的點點滴滴，歷經許多人的幫助與協助，才使本論文得以付梓，心中更是充滿無限感激。

首先，要感謝的是我的恩師朱錦洲教授與張建成教授，給我機會加入本研究團隊，老師不僅在課業上嚴格的督促，時時提醒我們實驗過程中該注意的重點，讓我受益良多，在生活中，更是指引了我正確的人生態度，讓我在待人處事上有許多體悟與成長。亦要感謝口試委員張家歐老師、陳國慶老師、陳瑞林老師、郭志禹老師、以及王繼宗學長對於論文提供種種寶貴的意見，並且熱心的指正出論文中不足的地方，讓論文更臻完善。另外，也要特別感謝老師給予學生機會，到 University of Maryland 生化系以及機械系做為期一年的訪問研究，讓我學習到國外許多新領域的技術，也獲得諸多寶貴難得的經驗，在此感謝李春生老師於美國學習這一年中，給予很多生活上無微不至的照顧，以及 Don.Devoe 教授在學術研究上，給予嚴厲的指導，讓我在學習研究的態度上有許多成長。同時，感謝建甫學長在這一年中給了我許多鼓勵與幫忙。

而，博士的生涯之中，實驗室的同伴們也是支持我的原動力之一。謝謝微機電小組成員良瑋、繼峰，因為你們辛勤的努力才有今天小小的成果，特別感謝俊為總是毫無怨言的捐出他的熱血，以做為實驗之用。感謝宇辰學長提供我許多數值方面的協助與指導，帥氣的政達在生活中時時給我精神上的鼓勵，搞笑的慶川總是與我一起在健身房裡實現瘦身計畫，你們讓原來枯燥乏味的實驗室總是充滿著和諧歡樂的氣氛，感謝適壕、世霖兩位同袍與我一起努力打拼了這麼多年，還有實驗室的學弟們，不論是在專業知識上的研討，實驗上的合作，或是研究生涯中的關懷，使得研究路上更添色彩，很高興能與你們一起度過這些時光。另外，要特別感謝親愛的琪，在博士求學的生涯中，不管發生什麼事，總是在身邊支持

我鼓勵我，更友情提供熱血，讓論文的實驗數據更加豐富，真的謝謝妳！

最後僅以此文獻給我最親愛的家人們，感謝親愛的爸爸宮添財先生，媽媽陳苗女士，因為你們無怨無悔的耐心、體諒與包容帶給我無比的安全感，並提供我最強韌的後盾，我才能無後顧之憂的將心思完全專注於學業上，我願意將所有這一切的喜悅與榮耀都歸你們所有。在此，誠摯的將本論文獻給所有幫助過我的人，謝謝你們！！

春斐 謹誌

2009/1/20



## 摘要

本研究中，成功採取無動力式流體驅動方法以達到混合之目的，而不需要任何外加主動機制，如幫浦、閥門、或外加電動力、電磁力等能量，這些往往會使得整個檢測系統佔據許多空間，因而限制住了微小化與積體化之目的，所以造成許多不便性。然而，表面張力乃唯一的機制可以驅動流體順利進入微流道內。本混合器之流道是無側牆之設計，接著利用底層親疏水間隔以及雙面塗佈疏水材質（鐵氟龍）的玻璃做為流道之上蓋，如此便可以驅動流體順著親水流道區域進入微流道之中。透過理論分析與實驗之比對，在固定流道寬度為 $100\ \mu\text{m}$ 時，其可找出一最佳流道高度為 $13\ \mu\text{m}$ ，能使得流體僅在表面張力作用下有最大流率約為 $0.65\ \text{nL/sec}$ 。對於本混合器而言，最重要的便是要使得兩流體達到完全混合之目的。為此，吾人在流道底部巧妙的置上不對稱交錯式凹槽結構，其可讓兩流體產生螺旋狀三維運動，藉此有效地提高其混合效率。實驗中，流體得以在 $1.3$ 公分內便能達到完全混合之狀態。

同時，此元件亦能應用於血液之驅動，因此吾人首先藉此分析血液在微流道之中流動時，於不同傾斜角下之動態特性。為了節省成本之目的，本流道改採以玻璃底材為主要製程。由實驗中可以發現血液流速在傾斜流道自 $-90^\circ$ （血液往下流動）變化至 $90^\circ$ （血液往上流動）時，乃呈嚴格遞增之趨勢。此變化趨勢竟然與去離子水的趨勢完全相反。這種獨特的行為可以由吾人所建立出來的動態平衡方程來加以解釋，該方程是由表面力、重力、以及黏滯力以取得平衡。如此可藉由計算黏滯力，並進而推得其對應的有效血容比。發現血容比在血液往下流時因為重力作用會使得紅血球容易堆積於前緣，因而使得黏滯力大大提升，其流速便明顯降低了。

在提升驅動效能的研究方面，吾人考慮利用超疏水介面取代原有的鐵氟龍之設計。吾人利用電感耦合電漿蝕刻法的交互蝕刻機制，並找出最佳之製程參數，藉以成功的在矽晶圓上製備出緻密的矽草結構。該結構可以將去離子水支撐起

來，懸浮於矽表面之上，進而達到理想之超疏水介面，其接觸角約為 $153^{\circ}$ 。同時，在驅動效能測試上，以超疏水介面取代之後，去離子水的平均流速是原有之1.21倍。探究其原因，是由於流體在親水流道中運動時，會與兩側的鐵氟龍疏水介面有所接觸，因而產生摩擦力。然而，對於超疏水介面而言，它可以形成空氣層並隔絕流體，使得親疏水特性更加明顯，如此便能有效的降低來自兩側的摩擦力，進而藉此提升驅動效能。

關鍵字：微流道、表面張力、疏水性、親水性、血容比、血液流速、矽草



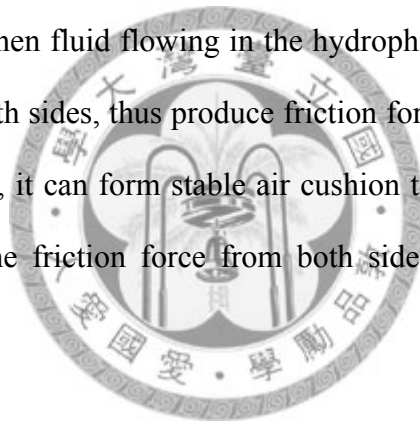
## Abstract

In the present study, a power-free method is explored to perform mixing in a microchannel without any external active mechanisms such as pumps, valves or external energies like electrostatic or magnetic fields. Often a relatively large support is needed for the desired power, thus limiting the capability of system miniaturization and integration. The surface tension is the only mechanism for driving the fluids through the microchannel. The channel of this mixer is designed to have no sidewalls with the liquid being confined to flow between a bottom hydrophilic stripe and a fully covered hydrophobic substrate. It is found from theoretical analysis and experiments data that for a given channel width, the flow rate solely due to capillary pumping can be maximized at an optimal channel height. The flow rate is in the order of nanoliters per second, for example, the flow rate is  $0.65 \text{ nL s}^{-1}$  at the optimal channel height  $13 \mu\text{m}$ , given the channel width  $100 \mu\text{m}$ . It is most crucial to this power-free mixing device that two liquid species must be well mixed. For this purpose, asymmetric staggered grooved cavities are optimally arranged on the bottom substrate of the channel, which can generate three-dimensional helical recirculation and let two different liquid species mixing efficiently. In the experiment, the fluid can be achieved fully mixing within 1.3 cm.

This device has also been applied to whole blood to analyze the characteristics of blood in a microchannel at different sloping angles. The channel is determined by a bottom hydrophilic stripe on a glass substrate for the purpose of cost effective. It is observed that increasing the sloping angle from  $-90^\circ$  (downward flow) to  $90^\circ$  (upward flow) increases the blood flow rate monotonically. The trend of the velocity of blood flow under various sloping angles is totally opposite to that of the DI water. These peculiar behaviors on the micro scale are explained by a dynamic model that

establishes the balance among the inertial, surface tension, gravitational, and frictional forces. The frictional force is further related to the effective hematocrit. The model is used to calculate the frictional force from experimental data, and thus the corresponding hematocrit, which is smaller when the blood flows upward.

In order to enhance the driven efficiency of this design, a superhydrophobic surface was considered to replace the original Teflon surface. We can find out the optimal fabrication parameters of utilizing induced couple plasma method, which can successfully generate compact silicon grass on the bottom. This structure can sustain DI water on the grass top and keep the contact angle around  $153^\circ$ . And the average velocity is 1.21 times that of the original design from experimental results. To make a thorough investigation, when fluid flowing in the hydrophilic channel, it may contact with Teflon surface on both sides, thus produce friction force. Nevertheless, as for the superhydrophobic surface, it can form stable air cushion to isolate fluid; therefore, it will effectively reduce the friction force from both sides, and improve the driven efficiency.



Keyword : microchannel, surface tension, hydrophobic, hydrophilic, blood flow, silicon grass

# 目 錄

摘要.....	1
Abstract.....	1
第一章 導論.....	1
1.1. 研究動機 .....	1
1.2. 流體驅動力 .....	3
1.3. 微液體混合器 .....	6
1.4. 血液之理論與生物晶片之應用.....	15
1.5. 製備超疏水表面.....	22
1.6. 章節概述.....	32
第二章 理論基礎.....	34
2.1. 接觸角及相關參數 .....	34
2.2. 超疏水介面 .....	39
2.3. 表面張力驅動幫浦.....	45
2.4. 不對稱交錯式凹槽結構提升混合效能.....	52
2.5. 血液流動於微流道中受表面張力作用之理論計算.....	53
第三章 實驗設定與材料選擇.....	59
3.1. 表面張力致動式微液體混合器之設計 .....	59
3.2. 表面張力驅動材料.....	62
3.2.1. 親水性材料之選擇.....	62
3.2.2. 疏水性材料之選擇.....	63
3.2.3. 乾蝕刻阻擋層之材料選擇.....	63
3.2.4. 墊高厚度之材料選擇.....	65
3.2.5. 工作流體之選擇.....	65
3.2.6. 螢光微粒之選擇.....	65
3.3. 血液於傾斜角度下流動之設計 .....	66
3.4. 血液測試之材料選擇.....	67
3.4.1. 基底親水材料.....	68
3.4.2. 疏水材料之選擇.....	68
3.4.3. 實驗用血液之選擇.....	69
第四章 研究設備與製程步驟.....	70
4.1. 實驗設備.....	73
4.1.1. 電感耦合電漿蝕刻機 (Induced Couple Plasma, ICP) .....	73
4.1.2. 螢光光學顯微鏡.....	74
4.1.3. 可調變角度之平台.....	75
4.1.4. 接觸角量測儀.....	75
4.1.5. 微注射幫浦.....	76



4.2. 表面張力微液體混合器之製程步驟.....	77
4.2.1. 流場流速之計算.....	83
4.2.2. 混合效率之判定.....	84
4.3. 血液於不同傾斜角下流動之製程步驟.....	84
第五章 結果與討論.....	90
5.1. 表面張力驅動之研究.....	90
5.2. 表面張力微液體混合器 .....	91
5.2.1. 凹槽結構測試.....	91
5.2.2. 有無不對稱交錯式凹槽結構之比較.....	93
5.2.3. 不對稱交錯式凹槽結構之最佳化.....	96
5.3. 血液於不同傾斜角下之動態分析比較.....	107
5.3.1. 理論式分析.....	107
5.3.2. 血液於傾斜面上流動之動態分析.....	111
5.3.2. 血液於傾斜角度下流動，血容比之理論分析.....	118
5.4. 利用超疏水表面以提升驅動效能.....	122
5.4.1. 比較蝕刻氣體 $SF_6$ 與鈍化氣體 $C_4F_8$ 之通入時間 .....	122
5.4.2. 比較線圈 (coil) 輸出功率.....	130
5.4.3. 比較蝕刻週期.....	131
5.4.4. 驅動效能之測試.....	133
第六章 結論與未來展望.....	136
6.1. 結論.....	136
6.2. 未來展望.....	138
參考文獻.....	139

# 圖目錄

圖 1.2.1. (a) 實體照片 (b) 立體結構圖.....	3
圖 1.2.2. 靜電力致動液滴之原理與過程.....	4
圖 1.2.3. EW 致動液滴之過程.....	6
圖 1.3.1. 壓力式主動混合器之兩旁分流設計.....	7
圖 1.3.2. 應用磁場驅動磁棒進行多功能元件之設計.....	8
圖 1.3.3. 電極式干擾流體進行混合之設計.....	8
圖 1.3.4. 利用混合槽下的 PZT 材料震動幫助混合.....	9
圖 1.3.5. Y 型入口直線型流道示意圖.....	10
圖 1.3.6. 微型混合器以分流、疊合方式混合.....	11
圖 1.3.7. 噴嘴注入混合示意圖.....	12
圖 1.3.8. 週期性結構設計之魚脊狀微液體混合器結構示意圖.....	14
圖 1.3.9. 流道中放置螺旋形結構之設計.....	15
圖 1.4.1. 血液於離心之後之分佈圖。主要分為上層之血漿，以及下層的血球.....	16
圖 1.4.2. 擬塑性流體(Pseudoplastic fluid)之剪切率與剪應力間之關係圖.....	16
圖 1.4.3. 血液血容比在不同剪切率下對黏滯度之影響.....	18
圖 1.4.4. 血液於不同剪應力作用下之特徵。(a) 低剪應力下呈現錢狀堆疊。(b) 高剪應力下血液將不正常延伸變形.....	19
圖 1.4.5. 可拋棄式微流體塑膠晶片，可以在短時間內判讀其血型.....	22
圖 1.4.6. L. Riegger 等人於 2007 年所開發之血容比檢測系統.....	22
圖 1.5.1. 雨水於蓮葉上之超疏水現象.....	23
圖 1.5.2. (a)水黽腿部刺穿水面影像，接觸角為 $167^\circ$ (b) 水黽腿的無數細長微剛毛 (c) 單根剛毛上精細的螺旋狀奈米凹槽結構.....	24
圖 1.5.3. 以 Sol-Gel 法製備超疏水表面.....	26
圖 1.5.4. 以氧化還原法製備超疏水表面.....	28
圖 1.5.5. 以微影法製備超疏水表面.....	29
圖 1.5.6. 以電漿法製備超疏水表面.....	30
圖 1.5.7. 奈米碳管排列情形及其與水滴接觸情形.....	31
圖 1.5.8. PVA 纖毛表面結構及截面結構.....	31
圖 2.1.1. 液滴表面張力示意圖.....	35
圖 2.1.2. 液滴於平坦表面上不同接觸角之示意圖.....	36
圖 2.1.3. (a) 前進角 (b) 後退角示意圖.....	37
圖 2.2.1. Wenzel's Theory 模型之表面示意圖.....	40
圖 2.2.2. Cassie's Theory 模型之表面示意圖.....	41
圖 2.2.3. Bosch process 原理示意圖.....	44
圖 2.2.4. 利用 ICP 蝕刻之光柵。線寬 $10\ \mu\text{m}$ ，蝕刻深度 $50\ \mu\text{m}$ .....	44
圖 2.2.5. (a) 雙層微梳狀致動器 (b) 奈米孔洞陣列 (c) 奈米級溝槽結構.....	45

圖 2.2.6. 利用調整 $SF_6$ 的蝕刻時間與 $C_4F_8$ 的鈍化時間比值，以蝕刻出矽草結構	45
圖 2.3.1. 在不同流道寬度 $w$ 設定下，比例常數 $C$ 對流道高度 $h$ 之相對關係圖	52
圖 3.1.1. 無側牆之被動式微液體混合器之設計	61
圖 3.2.1. 去離子水在二氧化矽上之接觸角	62
圖 3.2.2. 去離子水在鐵弗龍上之接觸角	64
圖 3.2.3. 螢光粒子於顯微鏡下之影像圖	66
圖 3.3.1. (a) 流道之三維結構示意圖。(b) 血液於二氧化矽親水介面之接觸角約 $18^\circ$ 。(c) 血液於鐵氟龍疏水介面之接觸角約 $107^\circ$	67
圖 3.4.1. 以氫氟酸蝕刻之速率及粗造度	69
圖 4.1.1. 電感耦合電漿蝕刻機 (Induced Couple Plasma, ICP)	73
圖 4.1.2. 螢光光學顯微鏡	74
圖 4.1.3. 可調變角度之平台	75
圖 4.1.4. 接觸角量測儀	76
圖 4.1.5. 微注射幫浦	76
圖 4.2.1. 鐵氟龍的轉速與高度的關係 (台灣杜邦提供)	79
圖 4.2.2. SJR5740 轉速與高度關係	80
圖 4.2.3. 表面張力致動式微液體混合器製程步驟圖	82
圖 4.2.4. 利用影像追蹤之方式以得到粒子位置	83
圖 4.3.1. 血液驅動元件製程步驟流程圖	88
圖 4.3.2. 實驗架設圖	89
圖 5.1.1. 利用表面張力幫浦致動去離子水之實驗結果與理論值之比較	91
圖 5.2.1. (a) 驅動液體進入微流道。(b) 液體停滯於凹槽處	92
圖 5.2.2. (a) 魚脊狀凹槽結構之 3D 圖 (b) 不對稱交錯凹槽結構 3D 圖	93
圖 5.2.3. 有無安排不對稱交錯式凹槽結構對於混合效能之比較	94
圖 5.2.4. 混合效率比較圖	96
圖 5.2.5. 混合器之參數設定	97
圖 5.2.6. 流體在不同凹槽深度與流道高度比值下，其混合效能比較圖	99
圖 5.2.7. 不同凹槽深度與流道高度設定比例之情況下，其液體前緣圖	101
圖 5.2.8. 在不同凹槽有效長度下，流體對於不同位置之混合效率比較圖	102
圖 5.2.9. 流體在通過不同凹槽有效長度的流場擷取圖	103
圖 5.2.10. 在不同夾角 $\alpha$ 、 $\beta$ 之情況下，流體之混合效率比較圖	105
圖 5.2.11. 流體自入口處受表面張力作用下，流場分佈之演進變化圖	106
圖 5.3.1. 血液血容比在不同剪切率下對黏滯度之影響	107
圖 5.3.2. 血液在不同血容比下，其位置與時間之理論值	108
圖 5.3.3. 血液在不同傾斜角度下，其位置與時間之理論值	110
圖 5.3.4. 比較密度對血液流速之影響	110
圖 5.3.5. 驅動血液流道之三維示意圖	112
圖 5.3.6. (a) 去離子水與 (b) 血液在不同傾斜角下流動時，其位置與時間之比	

較圖.....	113
圖 5.3.7. 血液在不同傾斜角度下流動之前緣放大圖.....	115
圖 5.3.8. 影像處理流程圖.....	116
圖 5.3.9. 比較血液在不同傾斜角度下流動時，其血容比之變化.....	117
圖 5.3.10. 利用理論式(2-5-12)所推得之血容比在不同傾斜角下隨時間變化之關係圖。本流道高度設定為 $3 \mu m$ .....	119
圖 5.3.11. 利用理論式(2-5-12)所推得之血容比在不同傾斜角下隨時間變化之關係圖。本流道高度設定為 $6 \mu m$ .....	120
圖 5.3.12. 血液在不同傾斜角度下，其前 60 秒之平均流速.....	121
圖 5.4.1. 通入不同蝕刻氣體 $SF_6$ 與鈍化氣體 $C_4F_8$ 時間對於接觸角之變化圖 .....	124
圖 5.4.2. 蝕刻氣體 $SF_6$ 通入時間為 4 秒時，鈍化氣體 $C_4F_8$ 分別為(a) 6 秒、(b)4 秒以及(c) 2 秒之顯微放大圖.....	125
圖 5.4.3. 利用接觸角量測儀拍攝去離子水在不同表面之接觸角.....	126
圖 5.4.4. (a)未經處理之矽晶圓表面以及(b)超疏水表面之實拍圖.....	127
圖 5.4.5. 矽表面經蝕刻過後之 SEM 影像圖。其蝕刻氣體 $SF_6$ 通入時間為 4 秒，鈍化氣體 $C_4F_8$ 為 4 秒.....	128
圖 5.4.6. 矽表面經蝕刻過後之 SEM 影像圖。其蝕刻氣體 $SF_6$ 通入時間為 4 秒，鈍化氣體 $C_4F_8$ 為 2 秒.....	129
圖 5.4.7. 比較不同線圈輸出功率對於接觸角的影響.....	130
圖 5.4.8. 不同蝕刻週期數對於接觸角之影響.....	131
圖 5.4.9. 比較不同蝕刻週期之顯微放大圖.....	132
圖 5.4.10. 表面張力元件改以不同疏水介面時，驅動去離子水之比較圖.....	134
圖 5.4.11. 表面張力元件改以不同疏水介面時，驅動血液之比較圖.....	135

# 表目錄

表 1-1 表面材料接觸角與相對驅動力 .....	5
表 1-4-1 血液中的成分 .....	15
表 3-2-1 不同材料的親疏水特性 .....	63
表 3-4-1 實驗常用血品種類 .....	71
表 3-4-2 血液採檢試管 .....	72
表 5-3-1 用最小平方差法得到的擬合曲線對應之係數。流道高度設定為 $3\ \mu\text{m}$ ....	119
表 5-3-2 用最小平方差法得到的擬合曲線對應之係數。流道高度設定為 $6\ \mu\text{m}$ ....	120



# 第一章

## 導論

### 1.1. 研究動機

近年來國際上陸續發生許多急性變種病毒的傳染性急症，人們除了積極研發各種新藥以鞏固人體免疫系統的自我保護機制，欲及時的對症下藥必須檢討傳統生化檢測流程中，檢驗時間過度延宕及其廢棄物污染所造成的嚴重後果。因此 Manz [1] 的研究團隊在1990 年提出了一個微全分析系統（Micro Total Analysis System,  $\mu$ TAS）的概念，他們試圖將微量檢體置於微尺度元件上進行檢驗，使得檢體之反應面積與體積的比率大幅增加，而提高檢體的反應速率以及精確性；此概念更藉著整合微流體元件在晶片平台上，因而有了晶片實驗室（lab-on-a-chip）及生物晶片（bio-chip）想法的出現。

生物晶片其實只是一種泛稱，其研究的主要範疇涵蓋了微流體晶片以及微陣列晶片兩類；前者將採樣後的樣品注入後，依序利用流道幾何特性完成各種檢體前處理（preprocess）流程以及檢測反應；後者則在其陣列式排列待測區中，同時進行數百個分子檢測反應，以偵測特殊基因或組織樣本的基因活性。概括來說，生物晶片的整體發展優勢主要在於（1）可量產化，此特性將有助於新藥開發（drug delivery）時之大量平行測試以及檢驗前處理的進行；（2）檢體的微量化，相對將可大量減少檢測試劑之使用量以及生成廢棄物之污染；（3）當檢測平台隨之縮小成可方便攜帶之尺寸時，將有助於醫護點（point-of-care）醫療網脈的形成、臨床應用及生化戰劑之監控等。近年來更由於人類基因組解讀計畫（The Human Genome Project）及嚴防恐怖分子挑起生化戰役，掀起一片研究生物晶片的熱潮。

微陣列晶片的研究，主要牽涉到分子生物醫學領域的研究；而微流體晶片則跨領域的結合了微精密製造技術、生化醫學科技以及微觀熱流理論等等的

各種學問。其中，要將傳統實驗室進行生化檢測時最重要的傳輸及前處理流程，包含有計數、萃取、混合、分離、分配、過濾、稀釋、反應等行為，在微小尺度空間中操作完成實屬不易，由於這個問題的主要核心關鍵在於微量流體的操控技術，因而也在近年來形成一股微流體（microfluidic）研究的新興領域。

然而，混合現象[2, 3]則是該領域中最廣為討論的重要議題之一，因為在進行生醫檢測時，往往需要透過試劑的混合，方能實施後續的檢測動作。在近幾年之中，許多研究團隊努力在發展各式之微液體混合器，一個有效之微液體混合器系統可以應用在藥物輸送[4, 5]、生物與化學合成[6, 7]、燃料電池之預先混合[8, 9]、以及生化病理分析[10-14]等部分。混合問題往往牽涉到多相流

（multiphase flow）與紊流這兩個相當複雜的研究理論，即便將問題簡化為只探討同相流體間的混合行為，然而在微尺度下，流體在微流道內流動之雷諾數（Reynolds' number）通常會小於2000，也就是說，流動情況將會呈現層流之現象，而液體在層流狀態時，其流動之狀態只有平行流動，在不同種類流體之介面層不會有分裂或是瓦解之情況產生，難以達到紊流狀態的表現，因此往往難以達到均勻混合之目的。通常，在微小尺度下的流體其混合之機制主要只有藉著擴散

（diffusion）效應在不同流體間的介面層中擴散，但其效能往往侷限於流體質點間擴散停滯時間（residence time）的長短，而無法在短時間內作有效的混合，所以，如何在小尺度下達到均勻的混合，將是個非常重要的研究課題。

有鑑於此，本研究提出了僅利用親疏水特性之介面，作為驅動流體之唯一動力，而使得元件不需要連接外在混合幫浦裝置，以達到將所需功能整合在一個元件上之目的，實現隨身攜帶之功能，其微量化的功能性可以降低元件檢測成本，可增加昂貴之樣品檢測之可能性、測試次數與成功率。進而利用流道中不對稱之交錯溝槽結構設計（asymmetric staggered grooved cavities）[15]，以達到高效率完全混合流體之目的。另外，由於在生醫晶片之平台上，微小化之元件受到表面張力與摩擦力的影響會相當大，因此吾人所採用的表面張力驅動之微流道元件，首先觀察血液在無外力作用下，其在微流道內流動時之各種動態行為。其中，由

於驅使流體於微流道前進的僅有表面張力及重力，因此本研究將針對血液在具有傾斜角度下流動時，其血液之動態特性。然而，由實驗中，吾人發現血液在此條件下流動時，其速率的趨勢竟然與去離子水的趨勢完全相反！為此，吾人再透過理論分析，成功找出發生該特殊現象之主因。

此外，由於本研究是利用親疏水之表面特性，做為液體之驅動力，因此，也將針對矽晶圓超疏水表面之製備法做更深入之探討，因為超疏水的低表面自由能，將可以大大降低液體在其表面行進時所產生之摩擦力，實驗中，吾人成功將此特性整合至目前所設定之表面張力驅動元件之上，並進行去離子水與血液的驅動測試，發現其在流體驅動效能方面上與原先的設計相比較，的確有顯著的提升。

## 1.2. 流體驅動力

微混合器在設計上第一個會遭遇的問題，就是流體驅動的方式，以往對於驅動微液滴，主要利用下列三種方式來加以致動：

### (1) 壓力梯度(pressure gradient)[16]：

利用不對稱的加熱方式來改變蒸汽壓和表面張力，使得溫度梯度改變，產生單一或多個氣泡來驅動微小流道中的液體，這樣的機構不需要其他機械般的運轉元件。如下頁圖 1.2.1 所示。

流體的流動的主要關鍵在於有沒有壓力梯度之變化，經過分析發現，在局部加熱，改變物體表面之蒸汽壓與表面張力後，會造成壓力梯度的改變，進而驅動液體前進，而蒸汽壓和表面張力的改變就是造成壓力梯度變化的主要力量。透過這樣的熱能和質量的傳輸系統，便能使得流體的傳輸變得方便許多。

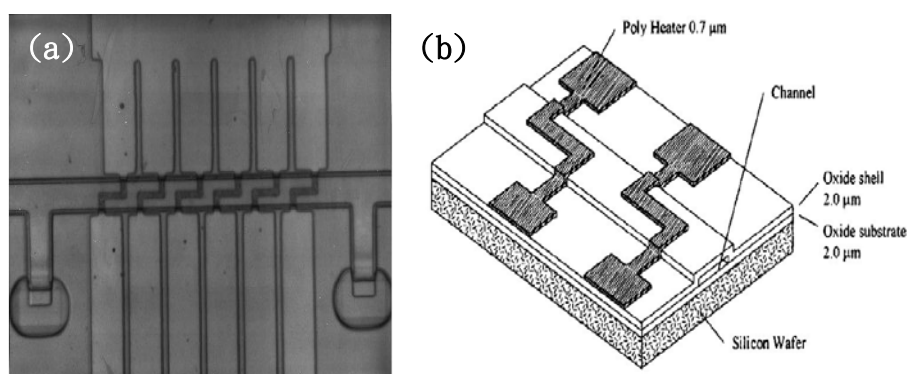


圖 1.2.1 (a) 實體照片 (b) 立體結構圖



(2) 靜電力(Electrostatic)致動[17-20]：

本篇研究是關於球狀水珠在疏水性材料的表面的運動情形，其主要驅動力是靜電力，而提供靜電力的來源是在疏水性材料的下方，以微製程技術鋪設電極，在時序電路開關控制器的控制下，依序將電路流通關閉，在流通電路後，產生靜電力以驅動流體。元件表面是疏水性的材料，在疏水層下鋪設微電極，當微小體積的水珠滴附在表面上時，會以球狀的方式停駐在表面上，在欲使液體前進的路線上，依序開關微電極，改變其電極的正負，而電極與水珠之間的疏水層中會形成一微小電容，造成能量不平衡，使得液滴表面因感應起電，產生與電極反相之電能，而在能量平衡的作用下，液滴便往開通電極之方向前進，以達到平衡之電中性狀態，因此而有靜電力之產生，另一方面此球狀水珠會因為受到靜電力的影響，因而改變其與疏水性材料間表面張力，而增加其移動之能量。如圖 1.2.2 所示。

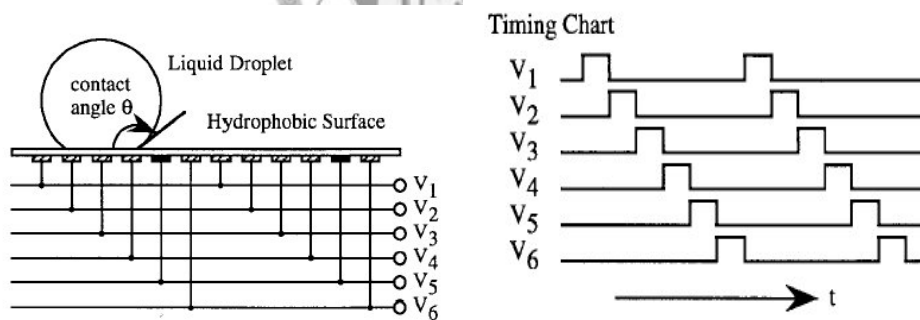


圖 1.2.2 靜電力致動液滴之原理與過程[19]

另外在靜電力致動下，液滴驅動前進的角度增加，後退的角度減少，當表面粗糙度達到一定程度後，在其上之液滴後退的角度亦開始增加，最後前進與後退的角度一起增加，而影響液滴驅動效能之磁滯效應也因而減小，因此增加疏水性表面之粗糙度，使原先之疏水性質更顯著，其接觸角更大於在疏水性表面，而達到超疏水性。在超疏水性表面上之液滴，可以充分加強液滴之驅動速度以及縮小驅動所需之電壓大小[18]

	塗佈 AKD	蒸鍍 AKD	塗佈鐵弗龍	電漿聚合物
前端接觸角	160 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup>	166 <sup>0</sup>	170 <sup>0</sup>
後端接觸角	151 <sup>0</sup>	153 <sup>0</sup>	150 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup>
驅動力	1.9 μN	1.4 μN	2.8 μN	0.8 μN

表 1-1 表面材料接觸角與相對驅動力[18]

(3)連續濕電(CEW)性質[21-27]：

以通電的方式來改變電雙層 (Electric double layer, EDL) 與表面張力的平衡。通常，在某一通電的系統之中，只要該系統有水或其它水溶液，那麼電雙層必定存在通電的電極與水溶液之間，其厚度大約為 10~100Å。然而，我們將待驅動之液體，置於充滿電解液之毛細管中，藉由透過兩端的電極，通電後藉由高低電壓差，會改變電解液的帶電離子的位置，使得待驅動之液體與其電解液之間的表面張力亦發生改變，而根據 Lippman's 方程式：

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{C}{2}(V - V_0)$$

其中  $\gamma_0$ ：最大表面張力值(當  $V=V_0$  時)

$C$ ：電雙層單位區域之電容

$V$ ：外加電壓值

由上式可知，電壓越大的地方，表面張力就會越小，因此待測液在電壓大之處，其表面張力越來越小，由能量平衡的觀念，任何的事物皆會往使其能量越小的地方移動，所以，表面張力大之處會往周圍表面張力小之處移動。因此，在施加電壓的情況下，待測液就會有一個趨勢往周圍移動。這樣的機制我們稱為連續濕電性(continuous electrowetting; CEW)。其中 EW 的方式，如圖 1.2.3 所示：水直接與金屬電極接觸，流道底部以交錯的金屬電極構成，旁邊以疏水性之鐵弗龍來定義其流道邊界，讓儲水區為一正電環境，再依序對流道的金屬電極通入負電，如此，水便會由儲水區導入流道之中，其所需電壓值不超過 1V。

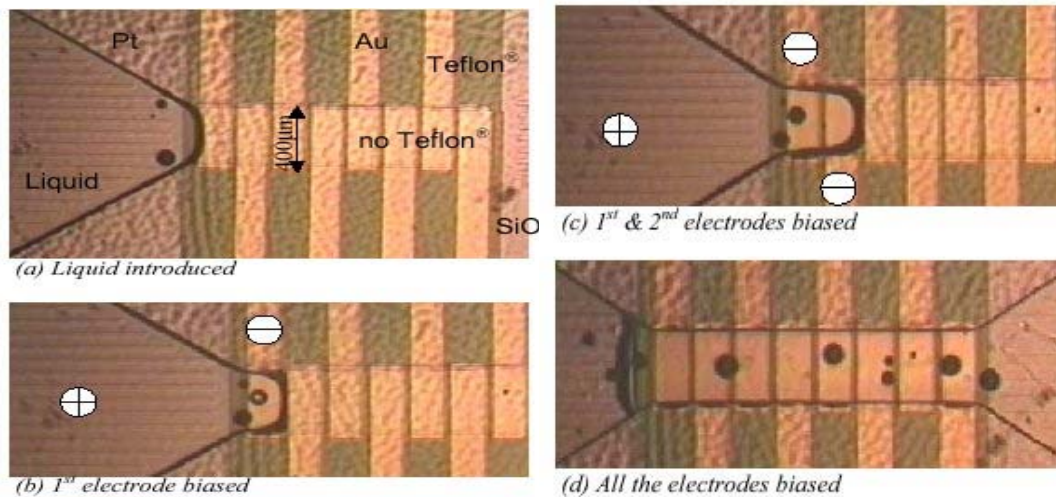


圖 1.2.3 EW 致動液滴之過程[21]

### 1.3. 微液體混合器

在目前研究當中，微液體混合器主要分為兩種形式，一種是主動式(active)之微液體混合器，而另一種為被動式(passive)之微液體混合器。所謂的主動式混合器，指的是該混合器需要外加能源或是設備來驅動在微流道中之致動器來達到增強混合之效果，而被動式混合器則是不需要任何外在之能量輸入或是設備來達到檢測試劑之混合，他是利用流道中設計各種不同的幾何結構，讓流體通過該結構之後產生紊流現象，藉以達成混合之目的。

主動式微型混合器的特色在於需外加如致動器、微閥門、微幫浦等主動式元件，施予外部能量擾動流場，提高混合效率。以下將對於各種主動式微型混合器之設計分別詳述：

#### 1. 壓力型：

此外在驅動流體的方式為壓力波所造成，最常見的即為微幫浦驅動，Glasgow和Aubry[28]採用T型式流道進行混合，並以週期性正弦波壓力驅動流體，如圖1.3.1所示，研究最後以計算流體力學軟體(CFD)模擬，結果顯示，施予正弦壓力波可產生混對流之效應，該週期波的確可以干擾流場，而且當兩液體驅動相位差達180度時可達最好的混合效果，另外Niu和Lee[29]在十字型流道

內部同樣施以週期性壓力波進行混合，而該研究另一模式則於後段流道兩旁增加分支，類似多個十字型混合器綜合，如圖1.3.1. 下所示，多個側向入口將對主流道流體進行衝擊，增加混合效率。

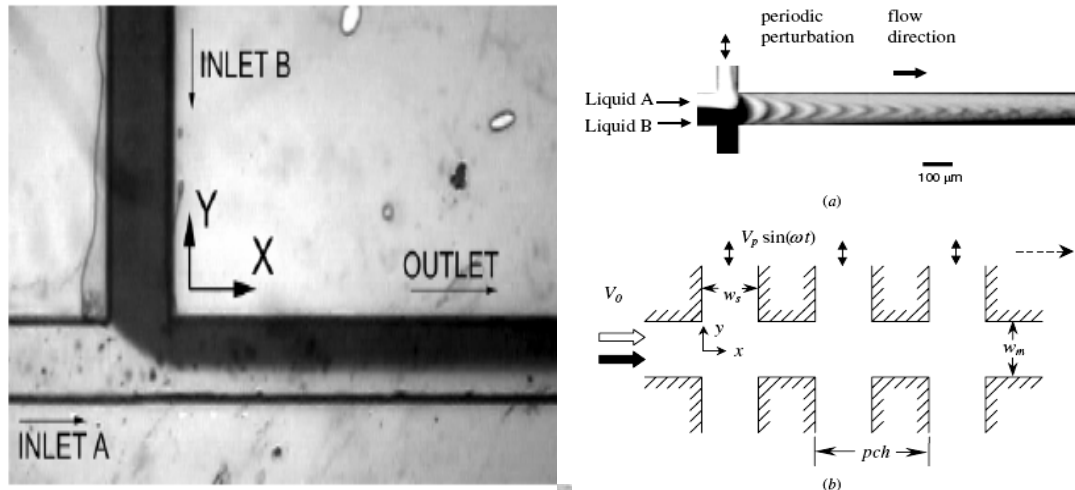


圖1.3.1 壓力式主動混合器之兩旁分流設計。

## 2. 電磁力：

Suzuki 與 Ho [30, 31]在流道中安裝導線，在通電之後形成電磁場，他利用了磁場隨時間改變的驅動方式，造成流場中依附承載有抗體的磁珠充分能散佈於流場中以篩選出目標抗原。在進行測試時，他運用了彎曲的管狀形狀，並配合外加磁場，將一些帶有磁性粒子的液體，藉由磁力隨時間的改變，造成磁性粒子擾動而達到快速混合之效果。為了確定磁性粒子在流場中充份混合，同時引入了最大李盼諾夫指數 (The largest Lyapunov exponent,  $\sigma_{max}$ ) 來鑑定流場是否存在混沌對流。

此外，Lu 等人[32]則設計數個磁性棒於流道內，並利用外部旋轉之磁力場為外加能源，推動微磁力致動式之轉子，此磁力致動式轉子可以達到快速混合混合之效能需求，元件為基底材料使用玻璃，流道成型在PDMS上，經由接合形成此微流體元件。此轉子不僅具有混合之效果，不同時間之流場混合圖如圖1.3.2. 所示，此時轉子轉動速率為150rpm，並且同時具有元件化之微幫浦在微通道中推

動測試液體之功能，如圖1.3.2所示，此時轉子轉動速率為300rpm。

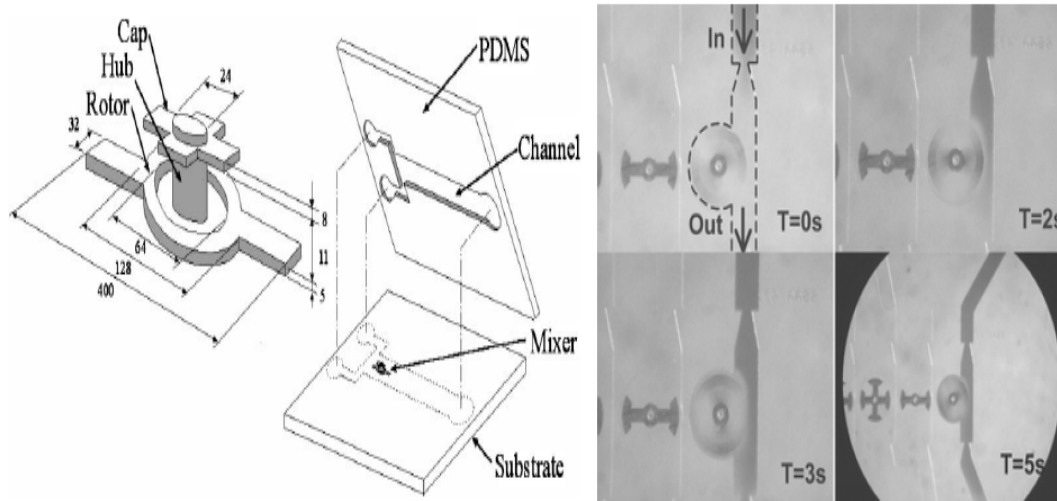


圖1.3.2 應用磁場驅動磁棒進行多功能元件之設計

### 3. 電動力：

這種方法主要依靠電極驅動來干擾流場，通常需搭配帶電粒子或電中性特性之物質，Lee[33]等人所提出之主動式驅動混合器，他主要是利用介電泳原理技術，將去離子水跟離子混合，發現的確金屬電極具有干擾流場之作用，研究最後並使用模擬來佐證其混合現象。Oddy[34]等人使用相同原理，提供週期性交流電場來干擾流場，的確使得流體產生混沌對流之現象，如圖1.3.3.所示，研究結果發現，流體色階強度經週期性交流電場干擾三秒作用後，色階度相當均勻，代表混合結果非常良好。

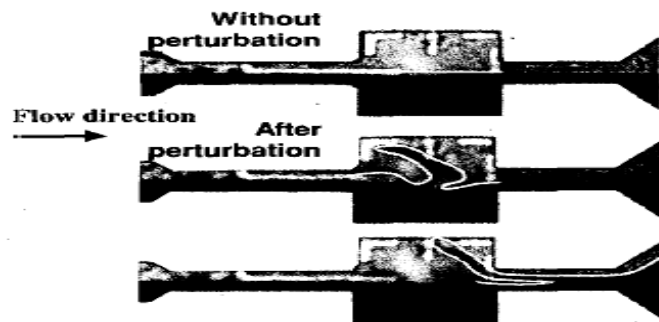


圖1.3.3 電極式干擾流體進行混合之設計

#### 4. 壓電震盪式[35-38]：

在Vivek 等人[35]的研究中，他使用壓電材料（PZT）來製作環狀扇形致動器（fresnel annular sector actuator, FASA），並置於混合槽底部。此致動器將產生側向聲波推力推動流體，使其不斷地產生相互碰撞，以增進其混合效率。

Yang 等人[36]在混合槽底部設置陶瓷PZT 材料，如圖1.3.4 所示。藉由通電於PZT 薄膜產生超音波震盪，加速流體混合。同時亦探討不同頻率以及不同位置的控制對於混合效率的關係。

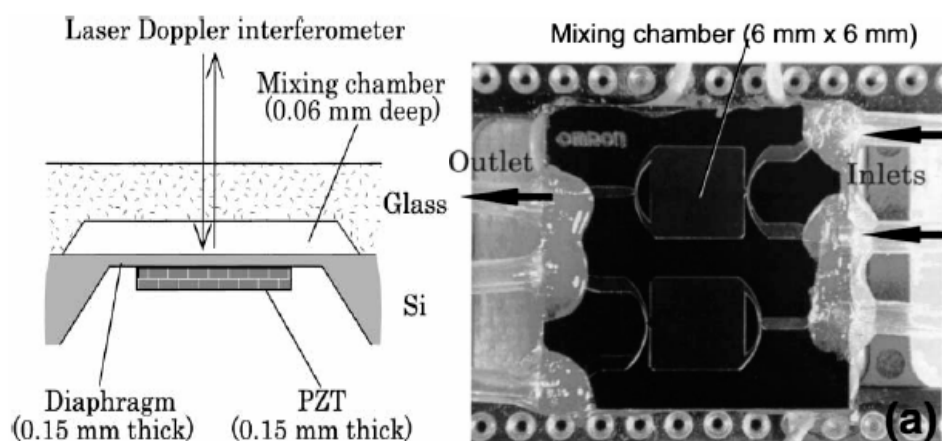


圖 1.3.4 Yang 等人[36]利用混合槽下的 PZT 材料震動幫助混合

而被動型元件基本上不需施加任何外部能量，僅以流道本身或者內部幾何結構，引導流體流動，並設法增加流體間的接觸面積。因為在微米尺度下，流體的流動大多呈現層流之狀態，故只能藉由分子擴散效應或者混沌對流的機制來達到混合之目的。依照上述機制，大致可將被動式微型混合器之設計分類為下列四種：

##### 1. 直線型：

其主要通常是由T型或者Y型單純的流道進行兩種流體的混合，在流體匯合處互相推擠產生混合，並且在流道後段利用其擴散作用進行混合，Gobby[39]等人利用計算流體力學軟體模擬不同氣體在T 型入口直線流道混合，並且調整兩入口流道角度為其變化參數，結果發現在兩流體進行混合時，其混合所需長度隨著初

始流速的增加而增長，角度的改變對於混合效率沒有影響，而流道的深寬比 (Aspect ratio) 參數也影響混合所需的流道長度。Koch[40] 等人設計兩種流道入口結構，利用縱向交錯排列流道結構，將兩種流體分別交錯注入進管道進行混合，則兩流體互相撞擊破壞彼此界面以進行混合。Ismagilov[41] 等人則直接使用 Y 型流道進行實驗，以探討兩流體之間的混合擴散機制，如圖 1.3.5，實驗搭配顯微鏡觀察流道中螢光溶液的反應，他在截面上觀測有渦流的現象產生，並推導些許理論來對照實驗結果。

由上述可知，多數的直線流道微型混合器設計簡單，流道採直線排列，僅在流體匯合處之角度與流道寬度作改變或增加流道數目。因此於低雷諾數的狀況下，只能藉著流體彼此之間的擴散來混合，無法產生較強的流場擾動，混合所需時間較久，而混合長度也變得較長。如果待測流體具有可擾動性，例如磁性流體，則能夠藉著在流道中通入磁場擾動粒子，藉以增強其混合效率。

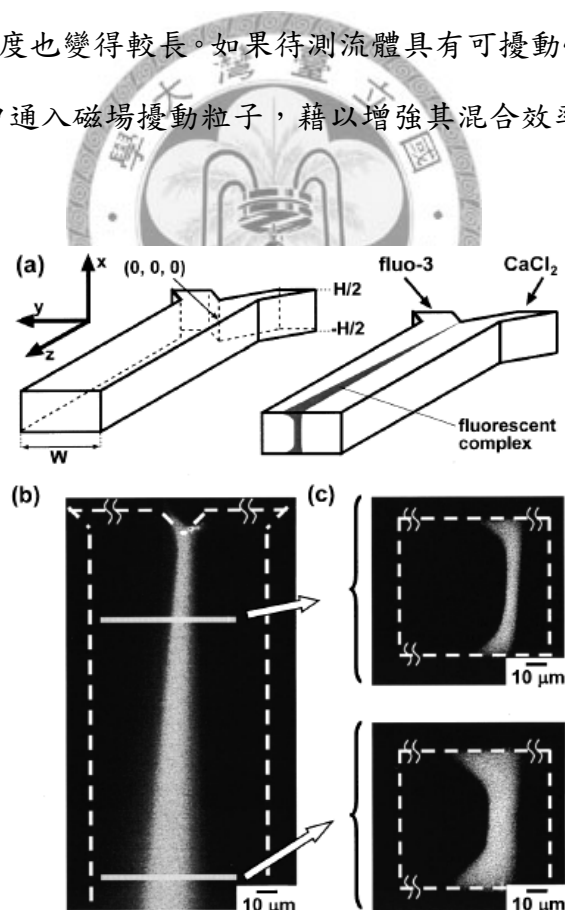


圖 1.3.5 Y 型入口直線型流道示意圖[41]。



## 2. 層疊型：

此類設計之概念是藉由多層的流道結構，使流體不斷地分開、疊合，增加接觸面積來達到混合效果。Schwesinger 等人[42]其微型混合器設計，如圖 1.3.6. 所示，即是利用雙層結構設計，將兩種不同液體經由疊加、分離等過程，增加不同液體的接觸面積，以增加液體間的相互擴散，實驗方法是將兩種不同液體由左右兩側匯流合成一股之後，再將之分流成上下兩股；如此，上下兩股中各有一半之不同液體。接著，被上下分開的兩股，再經由流道流至左右兩側，然後再次匯流於一股，再將之分成上下兩股流。如此，不斷重複上下分流、左右匯流的動作，則此兩種不同液體將會以層狀交互相疊在一起，不斷累積液體之間接觸之面積，增加兩液體間之擴散作用進而達到混合效果。此種方式所設計的混合器之平均流率約  $10 \mu\text{l/hr}$ 。實驗中顯示空氣與油的混合，需耗時 60 分鐘才能完全混合。

Branebjerg 等人[43]亦使用類似觀念，採用多次層疊的方法混合，如此不斷的分切與疊合，既可得到增加分子擴散的機會，達混合之目的。另一個概念則是使用分支流道的設計來進行混合。He 等人[44]在主要流道上設計了分支流道，且主要流道與分支間的角度呈  $45^\circ$ 。當流體通過時，被分切為數股，可增加流體接觸面積並縮短分子的擴散距離。而在分支匯入主流道時，又可藉由破壞層流機制來增強混合效果。

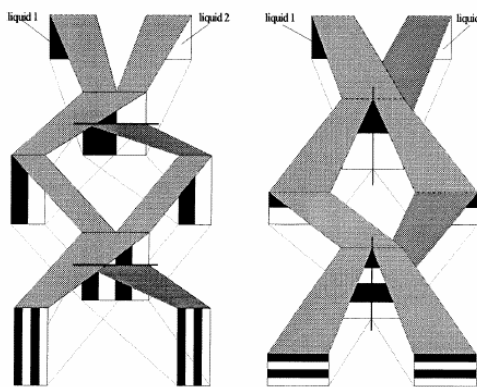


圖 1.3.6. 微型混合器以分流、疊合方式混合



### 3. 注入型：

Miyake 等人[45]在矽質基材上製作出一個 $2.2\text{mm}\times 2\text{mm}\times 330\ \mu\text{m}$ 之混合槽，並將液體充滿於其中。另一液體則利用設置於槽底部400個大小為 $15\ \mu\text{m}\times 15\ \mu\text{m}$ 的微型噴嘴注入槽中。依據實驗，注入流量為 $0.75\ \mu\text{l/s}$ 時，可在1.2秒內達成均勻混合之效果。Voldman[48]等人則利用微機電製程製作出微閥門進行混合，使用懸臂板做為微閥門結構的開關，最初單一流體連續性分布在微流道內，而另一流體則利用控制懸臂板來讓流體進出，並調整流體流速，因而控制兩流體的混合接觸情況，研究最後使用螢光試劑來分析，並且定義混合長度與沿用的混合模式。

Knight 等人[46]設計十字型之流體入口，如圖1.3.7所示。先將液體B由兩側流道注入，同時利用中央的微型噴嘴使液體A垂直注射於B液中。由於A液受到兩側B液的擠壓，形成類似於光學聚焦的作用，可縮短分子擴散的距離，兩液體能在極短時間內混合。在實驗中， $5\text{nL}$ 的微量液體僅需 $10\ \text{ms}$ 的時間即可混合。

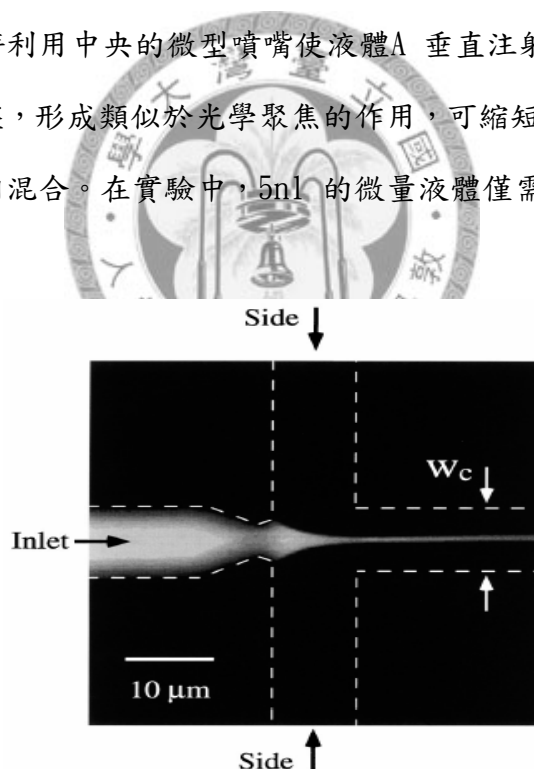


圖1.3.7 Knight 等人[46]所設計之噴嘴注入混合示意圖

### 4. 混沌對流[49-62]：

除了上述利用擴散效應來增加混合效率外，增強流體的對流作用也能加強混合效果。在低雷諾數下，流體因為呈現層流狀態，對流項在流體流動方向有著較

大的值，然而對於本身混合助益並不大，因此要想提高混合效能，則需要施加側向對流來影響流場，而所謂的混沌對流(Chaotic advection)則是經由外力或者流道結構來擾動流場，並對流體產生撕裂、摺疊、拉長、截斷等作用，藉此，便能大幅提升流道中之混合效率。

Wang 等人[49]在數值模擬中，設計多個圓柱形障礙物於流道中，且呈非對稱排列。結果顯示，在低雷諾數下，流體不易產生旋轉或渦流(vortex)的現象。但於高雷諾數下，因受障礙物的影響，可改變流體的流向，增加側向混合的機會。同樣地，Wong 等人[50]也在流道側壁設計凸塊以影響流體轉向。他亦指出，放置凸塊將有助於流體產生回流(backflow)與渦流，可增加流體間的接觸。

Mengeaud 等人[51]將流道設計為Z 字形(zigzag)彎曲，並配合Y型流體入口，針對數種不同轉折數之設計進行實驗與模擬的討論。結果發現，在流道轉折處易造成流體旋轉，且經由不斷地彎曲可加強混合的效果。在高流速之下此現象越趨明顯，但在雷諾數低於80 時僅能靠分子擴散作用。

而，最著名的混沌對流混合器則是由A. D. Stroock[52-55]等人於2002年所發表，以高分子聚合材料(PDMS)作為底材，並在流道中挖出週期性規則排列之不對稱魚脊狀凹槽結構(Staggered herringbone mixer, SHM)，再以幫浦不斷推送液體，如此一來，當液體在通過此凹槽結構時，會因為受此凹槽影響，使得流體產生第三維度空間的螺旋運動，以造成混沌對流的效果，讓混合效率得以大大提升，如圖1.3.8 所示。此外，Kim 等人[56]又設計一個更為複雜的微型混合器，在流道內放置分別左旋與右旋兩種螺旋形結構，可讓流體產生旋轉與撕裂等效應。並於流道側壁設計多個阻礙物，改變流況，加強拉伸與摺疊作用，如圖1.3.9 所示。

綜合以上文獻結果，雖然主動式混合器往往能提供較快速有效的混合效果，然而主動裝置的存在，往往造成製作成本高昂以及製作技術困難的缺點，同時，也因為所必須的外加能量源，使得整個系統所佔空間非常大，十分不便；因此以簡單之幾何結構設計，使流體根據流場特性進行混合之被動式微混合器，仍

舊被看好具有極高的發展潛力。

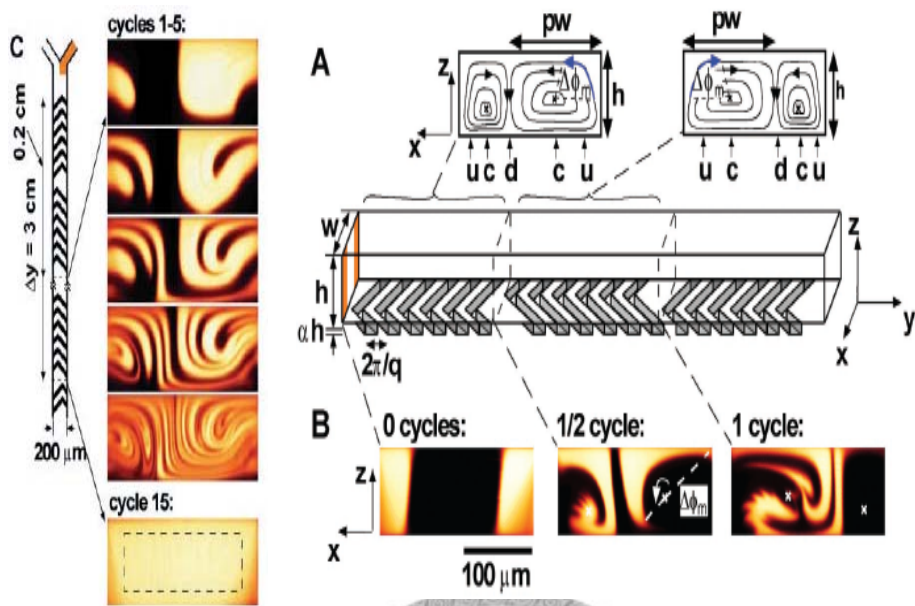


圖 1.3.8 (A)週期性結構設計之魚脊狀微液體混合器結構示意圖 (B)、(C)為共焦顯微鏡拍攝之混合結果圖，流道剖面圖顯示經過人字形凹槽設定之循環數，及其相對應之各段液體混合結果圖。流場之雷諾數  $Re < 10^{-2}$ 。

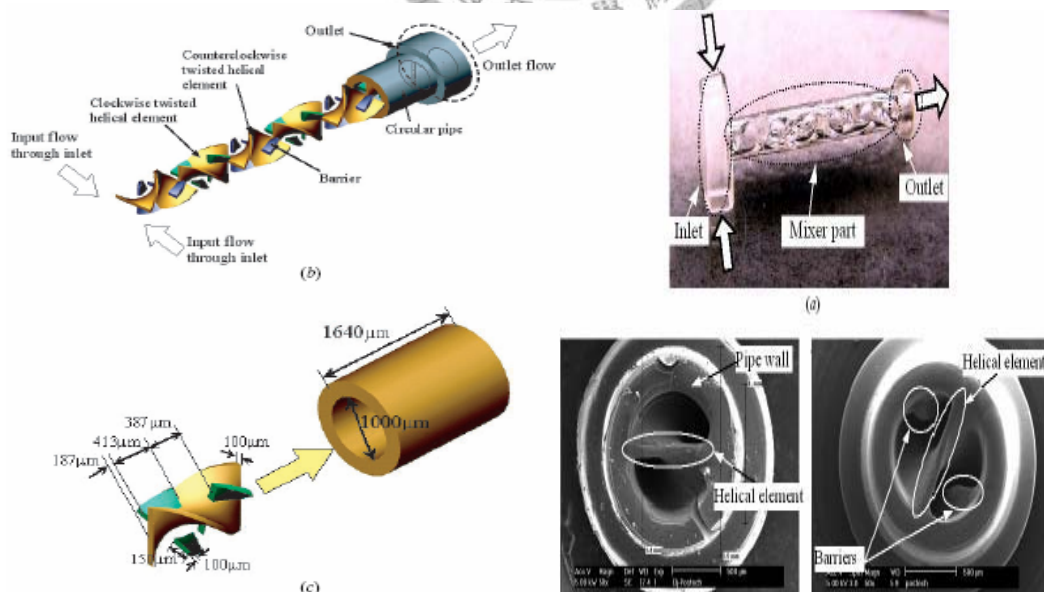


圖 1.3.9 Kim 等人[56]於流道中放置螺旋形結構之設計

#### 1.4. 血液之理論與生物晶片之應用

在本研究中，吾人期望能將表面張力驅動的微流道應用在生物醫學領域上，因此吾人設定以人體的血液作為其工作流體，所以需要先行了解血液的各項性質，且血液中水的含量大約佔百分之九十以上，因此亦可應用於本表面張力驅動之元件上。

血液中含有多種成分(Formed elements)，如表 1-4-1 所示，包括紅血球(Erythrocyte ; RBC)、白血球(Leukocytes)、血小板(Platelets)與血漿(Plasma)，但這些不同成分在經過離心或靜置一段時間之後，主要可分為兩個部分，分別為下層的血球，以及上層呈現淡黃色的血漿(Plasma)，如圖 1.4.1. 所示。血漿主要的功用是負責輸送激素，其中含水約 90%、蛋白質 7-8%、礦物質 1%以及 1-2%的氨基酸、醣類、脂質、激素和尿素等。除了大部分的氧以及一部分的二氧化碳是靠紅血球攜帶外，其餘細胞所需要的物質與排出的廢物，都溶解或懸浮於血漿中，以便運輸。大多數的血漿蛋白可以分為三大類：白蛋白(plasma proteins)、球蛋白(globulins)以及纖維蛋白原(fibrinogen)。白蛋白是目前數目最多的血液蛋白，主要由肝臟製造。纖維蛋白原則是參與凝血反應。而所謂的血清(serum)則是血漿中再抽取掉一些凝血因子及纖維蛋白。

	尺寸	平均濃度(男/女) / $\mu\text{l}$
紅血球	直徑 7~8 $\mu\text{m}$	$(4.4\sim5.9)\times 10^6 / (3.8\sim5.2)\times 10^6$
白血球	直徑 7~20 $\mu\text{m}$	$(3.8\sim10.6)\times 10^3 / (3.6\sim11)\times 10^3$
血小板	直徑 2~4 $\mu\text{m}$	$(150\sim440)\times 10^3 / (150\sim440)\times 10^3$

表 1-4-1 血液中的成分[63-64]

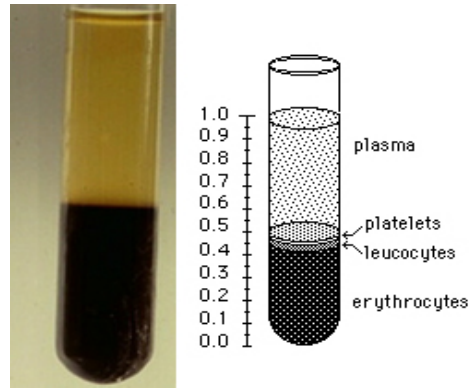


圖 1.4.1 血液於離心之後之分佈圖。主要分為上層之血漿，以及下層的血球。

一般而言，流體主要分為牛頓流體(Newtonian fluid)與非牛頓流體(Non-newtonian fluid)兩種。所謂的牛頓流體，指的是黏度不隨速度而變，亦即剪切率(shear rate)與剪應力(shear stress)成正比之流體，而其速度分佈呈拋物線形。大部份流體如水、酒精、空氣等屬於此類。而非牛頓流體指的是應變率與剪應力不呈線性關係之流體。許多高分子熔融物，如油漆、血液、油脂、澱粉溶液、蛋白醬、洗碗精、人造奶油...等均具此一特性。此種流體在應變率 $\dot{\gamma}$ 增加時，其所反應之剪應力 $\tau$ 增加之幅度持續減小，而其黏滯力 $\mu$ 則隨之變小，稱之為擬塑性流體(Pseudoplastic fluid)，如圖1.4.2所示。例如油漆則是最常見的擬塑性流體，它在靜止時，其黏度非常濃稠，原本的黏滯度非常高( $\dot{\gamma}$ 很低)，但在經過攪拌之後，黏度會變低( $\dot{\gamma}$ 增加)，因而可以容易流動，方便我們塗佈於牆上，此即為擬塑性流體之典型例子。

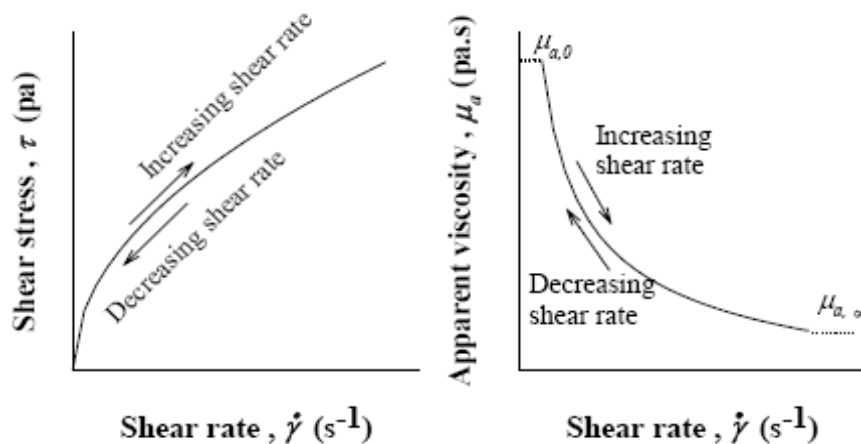


圖1.4.2 擬塑性流體(Pseudoplastic fluid)之剪切率與剪應力間之關係圖。

而談到血液，其最主要的基本流體性質分別為剪切率以及黏度，以下先針對此兩大性質分別詳述：

### 1. 剪切率(Shear rate)：

剪切率的高低與血流速度、血管管徑有關；管徑相同時，流速越快、剪變率越高；流速同時，管徑越細，剪變率越高。在同一血管內，管中央的血流速度最快，但剪切率最低，近管壁處血流速度最慢，但剪切率最高，所受剪應力也最大。臨床和實驗研究均證實，血液從較粗的血管流至較細的血管時，平均剪切率是增加的。

### 2. 黏度：

全血黏度的高低與血漿蛋白濃度有很大關係，許多血漿蛋白異常的疾病都可以表現出明顯的高黏滯症狀，由於血漿中蛋白含量的異常升高，使血漿黏度明顯升高，進而使血液黏度升高。另外，血漿蛋白的增加也可以導致紅血球的聚集，特別在低剪切率時更為明顯，從而造成全血黏度的升高。此外我們還必須了解血漿黏度：血漿黏度升高則血液黏度就高，它反應了體內生物大分子物如血糖、血脂、纖維蛋白原、蛋白質等含量對血液黏滯度的影響。

影響血液黏度的因素：

### 1. 血容比：

血容比 (Hematocrit, HCT 或 packed cell volume, PCV 或 erythrocyte volume fraction, EVF) 的定義為血球在血液中所佔的體積，這是一般血液檢驗中基本的項目之一，他可以簡單的反應出人體血液中紅血球的狀態以及病患的生理狀況。通常當血容比值偏低時，表示可能有貧血、出血、營養不良、骨髓功能不佳、溶血問題、類風濕性關節炎、肝硬化、甲狀腺機能亢進、體液太多或血癌(白血病)，而，當血容比值偏高則可能有紅血球不正常增生問題。此外，在脫水的狀態下(如燙傷、外傷、手術)，血容比也會上升。通常成年男性約略在 40%~52%之間，而成年女性約略在 35%~47%之間。若是定義水的黏滯度為 1 時，全血的黏滯度約為

3.5~5.4 之間，這表示讓水和全血通過相同管子時，全血所需的壓力為水的 3 倍。

一般而言，血液黏滯度會隨血容比增大而升高，因為當紅血球之含量越來越多時、血容比逐漸增大，則血液相鄰各層間的摩擦力也越大，紅血球間碰撞的機會增加，因此，黏滯性也就跟著高了起來。故紅血球為主要支配著血液黏滯性之因素。通常，可以通過多攜帶氧來改善組織的慢性缺氧狀態，但實際效果並不理想。血容比增加可使血液粘度顯著升高，在血壓不變的情況下，血流速度將減慢，流量減少，最終又導致氧運輸量減少。因此，應尋求比容和粘度這兩個因素的最適宜配合，亦即運送氧的最佳比容。事實上，最佳比容是比容與黏度比值最大時的比容，此時，氧的運輸量最大。

## 2. 纖維蛋白原：

血漿蛋白中，對血液粘度影響最大的是纖維蛋白原，其濃度雖然較小，但分子量較大且呈不對稱的長鏈形，因而能產生較大的阻力。而且由於其橋聯作用增強，可使紅血球聚集性增高，致使血液在低剪切率下的黏度顯著升高。如圖 1.4.3 所示。

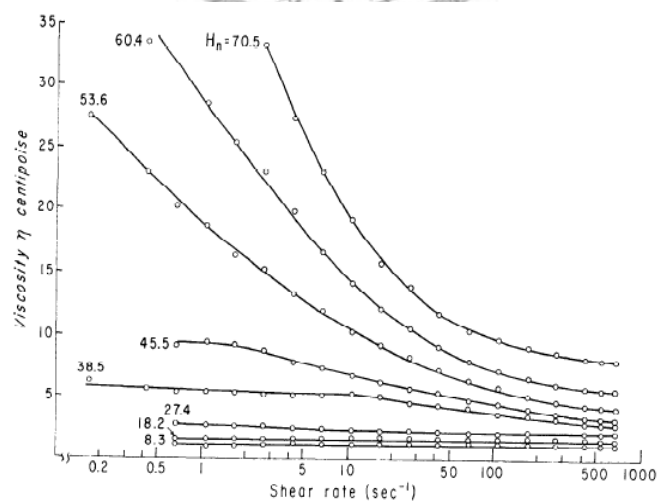


圖 1.4.3 血液血容比在不同剪切率下對黏滯度之影響[65]

## 3. 紅血球：



a. 聚集性(aggregation):紅血球聚集性是血液的一種正常屬性,其生理意義在於出血時,聚集的紅血球使血液更易凝固。促使紅血球聚集的主要因素是血漿中具有多種的大分子蛋白質,其中較大的纖維蛋白質由於結構上的不對稱,因此當血液以很低的速率流動時,蛋白質會具有吸引的力量將紅血球吸附在蛋白質上,雖然紅血球的細胞膜本身帶有負電,相互之間會互相排斥,但蛋白質的吸引力量大於排斥力,因此蛋白質會像橋一樣架在每一個紅血球之間,此種吸附紅血球的行為被稱為“架橋”(Bridging),最後當蛋白質將紅血球連貼在一起,架橋越架越多使得紅血球形成錢串的堆疊結構。其中,將紅血球串聯在一起的最主要就是靠血漿中的纖維蛋白原來達成。而,許多錢串的聚集體可能會聚集成更為複雜的團塊,這將會使得血液黏滯力顯著升高,一般將這類粘度稱為結構粘度(structural viscosity)。然而,多數情況下紅血球的聚集是可逆的,也就是說,當血流流速度加快時,聚集的紅血球團塊在不斷增大的剪應力作用下,可使聚集的紅血球逐漸分散,變形和向軸集中,這些變化都能降低血液的黏滯力,讓流動阻力大大降低。但是,當剪切率超過  $200 \text{ s}^{-1}$  時,上述變化已經達到最大限度,不可能再隨剪切率增高而繼續改變,此時,血液黏度不再降低,而呈現出牛頓流體的黏度特徵。因此,血液會表現出比一般非牛頓型流體更為複雜的流變學特徵。如圖1.4.4(a)所示,血液在低剪應力下易呈現錢狀堆疊結構,造成血球成塊的凝滯,影響血液的流通,高剪應力則會使得血球不正常延伸變形,影響其原有之生物機能(圖1.4.4 b)。

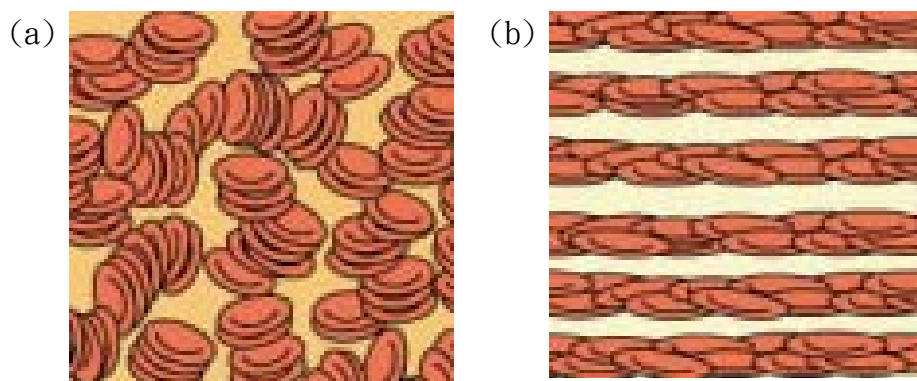


圖1.4.4 血液於不同剪應力作用下之特徵。(a) 低剪應力下呈現錢狀堆疊。(b) 高剪應力下血液將不正常延伸變形。



b. 變形性(deformability)：指在外力作用下，紅血球能很快地改變形狀，而在外力撤銷後又能很快復原的特性。血液流動時紅血球的變形是一種複雜的被動運動，流動的紅血球在剪應力的作用下，不僅出現隨流線拉長與取向而且還伴有旋轉。紅血球旋轉時，首先是膜在剪應力作用下旋轉，然後帶動胞漿旋轉，這酷似坦克車履帶的運動方式，這種運動方式，使紅血球很容易變形而適應外部流場，減小紅血球對流場的干擾，從而使流動阻力降低。膜的流動性主要有賴於脂雙層中膽固醇與磷脂的正常比值；當膽固醇與磷脂的比值增大時，膜的流動性降低，硬度增大，紅血球的彈性降低，所以變得較不易變形，如：冠心病、糖尿病、高血壓及高脂血症等患者血膽固醇濃度明顯增高，使的紅血球細胞膜膽固醇與磷脂比值增大，膜流動性降低，變形性減弱。

當紅血球平均體積增大或形狀不正常時，黏度也會隨之增高。如惡性或鐮刀狀貧血，這些患者將因巨大或異變的紅血球使的黏度增高，甚至抵消了因紅血球數量明顯減少所引起的黏度降低量。

#### 4. 血小板：

就數量、體積而言，血小板對血液黏度的影響並不大，但血小板有十分活躍的粘附、聚集與釋放許多活性物質的功能，這些生理功能的狀態決定了血液的凝固性，凝固性越高，相對的其血液黏度也越高。血小板在較高剪切率下可被啟動其機制，由橢圓形變為腫脹的球形並形成偽足，這種形態上的改變有利於血小板的粘附和聚集。在一定範圍內，血小板的粘附、聚集等生理功能隨剪切率增高而活躍。微血管內紅血球的向軸移動最終將形成紅血球軸流，從而將較小的血小板推擠向血管的邊緣區域，因此，近管壁處血小板濃度遠較管心處高，加之管壁處的剪切率高，血小板受到的切應力大，至使大量血小板被啟動，發生粘附和聚集作用。

## 5. 膽固醇：

膽固醇含量增多時，不僅能使血液黏度增高，更為重要的是，膽固醇過多干擾了紅血球膜脂類物質的更新和交換，使膜膽固醇增大，膜流動性降低；此外，過多的膽固醇還可遮蓋膜上的部分負電荷

由於血液在生醫檢測上的應用非常廣泛[71-80]，許多的症狀皆可透過血液的檢測來加以判定，目前也有許多的相關元件被開發出來，並將各種分析中所需的微幫浦、微閥門、微過濾器、微混合器、和微感測器集中整合在一塊晶片上。2003年 C. Pozrikidis 對血液血球相關文獻整理匯集成書[66]，主要為探討細胞彈性之模型跟模擬，其中主要討論紅血球及其黏滯係數流動速度等各種計算式。2005年 Suman Chakraborty 及 Bouaidat 所提出之理論，為血液在毛細管中之動力系統之計算方式[67, 68]，提出了利用力平衡式所得到之系統方程式。2005年 Sandro De Gruttola 等人，以旋轉方式作為分離血球及血漿之方式，在其分離之模型中，密度是影響其分離之最重要因素，並計算每顆血球因密度不同而流動時所受到之黏滯力之影響，最後考慮到血液為非牛頓流體時對血液黏滯性所作出修正。[69-70]。

2006年 Dong Sung Kim 等人所開發之晶片，即為一簡單結構以及可量產之方式所製作出之晶片，如圖 1.4.5 所示，結合了微流道、微混合器及微過濾器，將兩種不同的檢測藥劑分別與血液混合，利用反應後血液凝固時無法通過微過濾器，進行最後結果的交叉比對，藉此可以迅速得知血型。[71]

而 L. Riegger[72] 等人在 2007 年則是發展了一套血容比迅速檢測系統，他利用微機電製程將微流道製作於 CD 片上，接著，只要將病患的少許血液滴於入口區，再將它放置於一般的光碟機之中運轉，如此，便能很快得知其血容比。這套系統最大優點不僅可以降低成本，同時也可以省去傳統離心機之檢測時間。

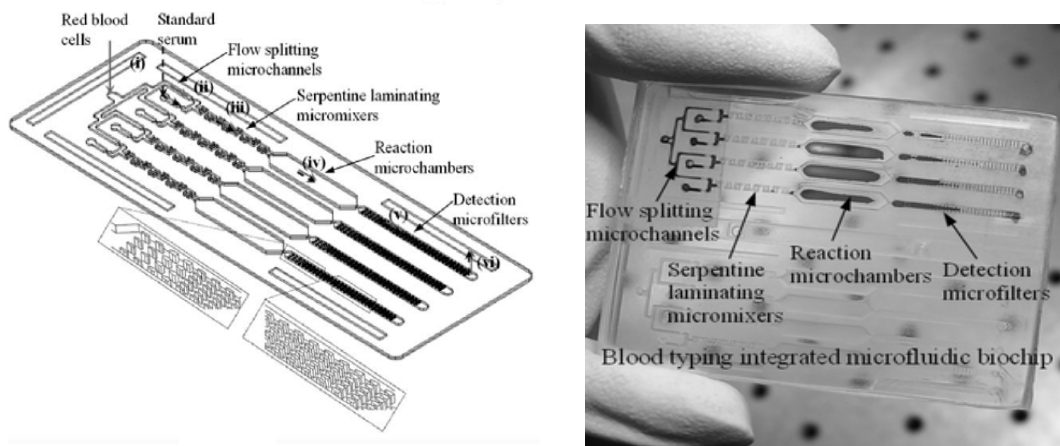


圖 1.4.5. Kim 等人[71]所開發之可拋棄式微流體塑膠晶片，可以在短時間內判讀其血型。

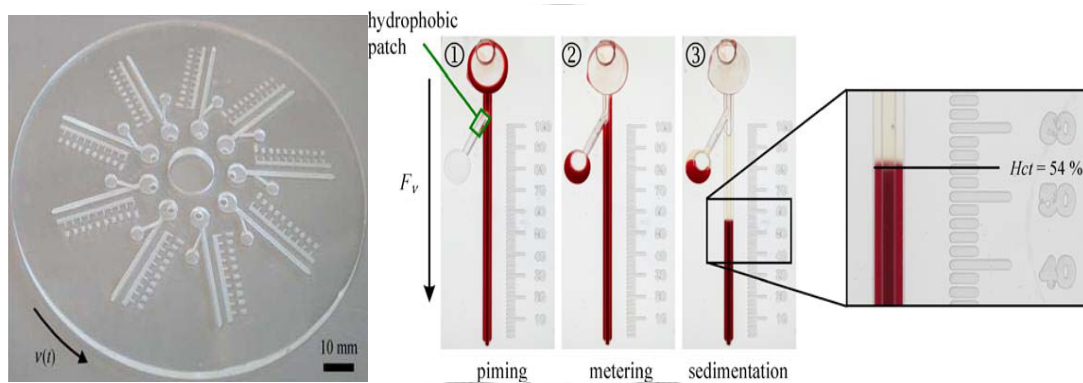


圖 1.4.6 L. Riegger 等人[72]於 2007 年所開發之血容比檢測系統

### 1.5. 製備超疏水表面之方法

一般而言，在自然界中只要談到超疏水這個名詞，自然就會聯想到出淤泥而不染的蓮花。因為蓮葉表面從具觀來看雖然與其他植物的葉子相差無幾，但是，許多科學家卻發現落在蓮葉上的雨水，總能輕易的形成水珠，只要稍加傾斜，水珠便會很快的滾落，同時，滾動的水珠也會順便把一些灰塵顆粒一起帶走，而達到潔淨的效果，如圖 1.5.1. 所示。為了探究其原因，1997 年德國一名植物學家 Wilhelm Barthlott [81] 針對這個特殊現象進行了一系列的實驗，便發現了蓮花的超疏水 (Superhydrophobicity) 以及自我潔淨 (Self-Cleaning) [82] 之特性，

從此，「蓮花效應」(Lotus Effect)一詞便應運而生。而從微觀的角度觀察蓮葉的表面之物理結構，會發現蓮葉的表面上具有大小約 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 突起的表皮細胞(Epidermal Cell)，而表皮細胞上又覆蓋著一層直徑約 $1\ \text{nm}$ 的纖毛狀蠟質結晶(Wax Crystal)。因為蠟質結晶本身的化學結構乃屬於飽和碳氫化合物，極性較低，故具有較低的表面能，所以當水與這類結晶表面接觸時，會因表面張力作用而形成水珠，再加上蓮葉表面無數的細微結構，使得底部具有一空氣層，好像在蓮葉的表面形成一個氣墊層，外來的污染物或是液體無法完全沾在蓮葉上，減少外來物與葉面的接觸面積，因此形成了所謂超疏水表面。



圖 1.5.1. 雨水於蓮葉上之超疏水現象

另外，在生物界上也有一個非常知名的例子，就是被譽為池塘中的溜冰者～水黽。大陸中科院化學所江雷與其博士生高雪峰在 2004 年揭開了水黽“水上輕功”的奧秘，這項結果揭示了水黽為何能夠毫不費力地站在水面上，並能快速地移動和跳躍，腿也不會因而沾濕？一般學者都會認為這種水上特性，依靠的是水黽腿上分泌的油脂，為了驗證此事，江雷等人做了一個人工的水黽腿，並在上面涂了一層蠟。這條腿能夠讓水黽在水面上靜止一會兒，但卻不能經得起水的波動。事實上，水黽腿部特殊的微奈米結構才是真正原因。藉由高倍數顯微鏡頭中，可以發現水黽的腿部有數千根按同一方向排列的多層微米尺寸鋼毛，這些像針一樣的微米剛毛直徑大多不足  $3\ \mu\text{m}$ ，其表面上會形成螺旋狀奈米結構的溝槽，如圖 1.5.2. 所示，而使得吸附在溝槽中的空氣會形成氣墊 (Air Cushion)，這就是所謂的超疏水表面。

水黽便是利用這種特殊結構，將空氣有效地吸附在這些同一取向的微米剛毛和螺旋狀奈米溝槽的縫隙內，在其表面形成一層穩定的氣膜，阻礙了水滴的浸潤，因此，水黽的腿能排開 300 倍於其身體體積的水量，而僅一條腿在水面上的最大支持力就能達到了身體總重量的 15 倍之多。正是這種超強的負載能力使得水黽能在水面上快速的行走或奔跑，即使在狂風暴雨和急速流動的水流中，既不會被打濕也不會沉沒。

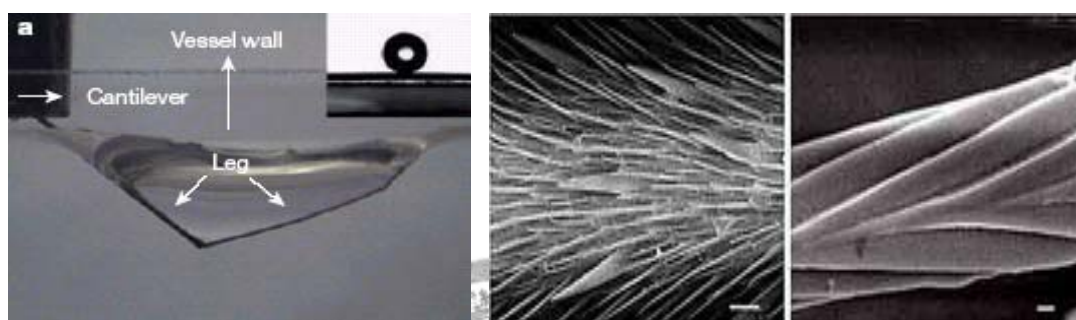


圖 1.5.2. (a)水黽腿部刺穿水面影像，接觸角為  $167^\circ$  (b) 水黽腿的無數細長微剛毛 (c) 單根剛毛上精細的螺旋狀奈米凹槽結構。

然而在超疏水製備的研究方面，目前主要有兩種方式，一種是利用化學方法，改變表面的化學性質以降低其表面自由能，藉以提高接觸角，另一種則是利用物理的方法，簡單的說就是增加表面的粗糙度。而，在化學方法中，氟因為原子半徑小且為電負度高的元素，吸引電子的能力很強，再加上能與碳形成非常穩定的共價鍵，是降低表面能最有用的元素。Hare 等人.(1954)指出表面能會隨著氟被其他元素（如碳、氫）取代而增加，順序分別如下： $-\text{CF}_3 < -\text{CF}_2\text{H} < -\text{CF}_2 < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2$ ，然而即使 $-\text{CF}_3$  表面接觸角也僅有  $120^\circ$ ，因此要想製造超疏水的表面，除了利用化學方法降低其表面自由能之外，還可搭配增加表面粗糙度方能達到更佳的效果。

對於一般超疏水表面的製備方法，其表面結構通常不具規則性，無法利用簡單的幾何參數描述該表面，需利用間接的方式才可計算出表面的粗糙度，對於理論接觸角的估算較不方便。若要根據表面的結構設計超疏水表面，有明確幾何參



數的表面結構是必要的。一般而言，製備多孔性薄膜的方法很多如：溶膠-凝膠法[84, 85] (Sol-Gel)、有機無機混合法[86-89] (hybrid)、化學氣相沉積法[90-93]、氧化還原法、微影法等等，或者藉由電漿蝕刻(Plasma)、壓印、濕式蝕刻[94, 95]、等方法來破壞材料表面形成微細孔洞，藉以增加表面粗糙度使接觸角上升。以下將對各種製造方法與原理加以詳述。

#### (1)溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) [84]

其製作過程是讓無機烷氧化物中 $\text{Si-OMe}$ 經水解成為 $\text{SiOH}$ ，再兩兩脫水縮合形成 $(\text{SiO})_x$  固體；通常以三甲基矽氧烷(TEOS)作為單體，在水或醇類溶液中，水解縮合形成 $\text{SiO}_x$  溶膠，就是 $\text{SiO}_x$ 團聚物上帶有許多氫氧鍵利用本身帶弱電性懸浮在溶液中，又可稱為colloid silica。將上述溶膠再加入交聯劑及催化劑，塗佈後加熱給予反應所需能量，其硬化後表面為硬脆的粉體堆疊的型態。

Sol-Gel 製成的薄膜因表面帶有許多氫氧基通常都是親水，要使薄膜帶有疏水性，將親水的無機烷氧化物表面之官能基改質，成為疏水性之氟化物官能基，使得此溶膠在水解縮合後，表面帶有氟化物官能基增加表面的疏水性。溶膠粒子大小是決定粗糙度的關鍵，無機烷氧化物在反應過程中可藉由改變反應物濃度、溫度、時間、酸鹼值、催化劑種類與含量以及水含量等反應條件來控制，粒子燒結後的表面型態，如圖1.5.3 為將 $\text{NH}_4\text{OH} / \text{MTMS} (\text{N})$ 、 $\text{H}_2\text{O} / \text{MTMS} (\text{H})$  與  $\text{MeOH} / \text{MTMS} (\text{M})$  以不同莫耳數比混合，燒結硬化後形成之表面型態。

此方法的優點在於：材料本身就是多孔性物質，容易製作出奈米及孔洞結構；同時，可以藉由改變反應條件之濃度、溫度、時間、催化劑種類及含量以及水含量等變因來控制生成粒子之大小，如此便可以得到明顯的粗糙度改變；但此法的缺點在於：二氧化矽溶膠本身含有相當多的氫氧鍵，一定要經過氟化物改質才能成為疏水材料；膠體粒子需經過水解縮合的製程做出，過程相當複雜有許多需要掌控的變因，導致粒子的大小難以控制到相同的範圍，使得後續實驗的再現性很難達到；實驗中溶膠需經過高溫處理才能成膜，這對許多電子產品而言無疑是難以

適用的；粒子之間的鍵結面積太少造成容易受到外力損壞，雖然耐熱性相當高，但硬度、磨耗等機械性質較差。

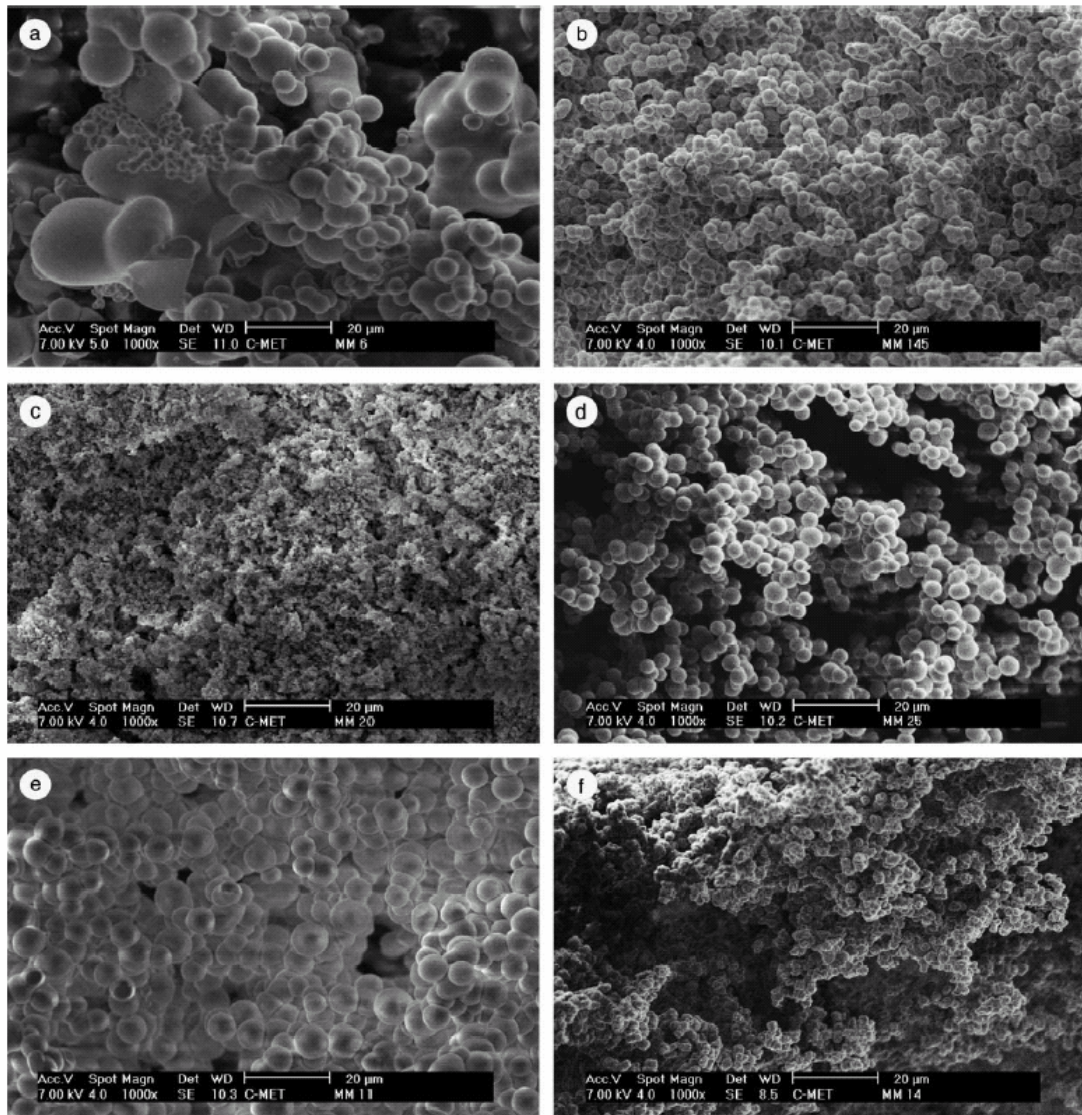


圖 1.5.3 以 Sol-Gel 法製備超疏水表面。分別以  $\text{NH}_4\text{OH}$  /MTMS (N),  $\text{H}_2\text{O}$ /MTMS (H) 及  $\text{MeOH}$ /MTMS(M) 製備氣膠之 SEM 形態學:(a)低觸媒濃度  $N=4.25 \times 10^{-2}$ , (b)高觸媒濃度  $N=3.5 \times 10^{-2}$ , (c)低  $\text{H}_2\text{O}$ /MTMS 莫耳比  $H=2$ , (d)高  $\text{H}_2\text{O}$ /MTMS 莫耳比,  $H=8$ , (e)低  $\text{MeOH}$ /MTMS 莫耳比,  $M=3:5$  and (f)高  $\text{MeOH}$ /MTMS 莫耳比,  $M=14$ .)

## (2) 有機無機混合法[86-89]

有機無機混合法(Organic/Inorganic Hybrid)是近年來高分子實驗發展的趨勢。學者認為可利用有機物質通常較不耐熱的性質，將有機材料(通常為有機高分子)與無機物(二氧化矽、三氧化二鋁等溶凝膠溶液)以適當之比例混合，形成一均勻溶液，塗佈於基材後利用加工製程控制使其產生相分離，再經高溫裂解，使有機物氧化，再經高溫燒結留下多孔性結構。由於此方法所做出來的粗糙表面是無機物所組成，硬度較高(有實驗數據達到9H)，但實驗中如何使無機物均勻懸浮在有機高分子中，以及如何控制製成使其相分離的程度達到可製造出均勻的孔洞等是此方法成功的決定因素。但此方法由於製程溫度較高(通常為200~500°C)會受限於前一步驟之最高可承受溫度。所以在許多產業中並不適用。

上述溶膠-凝膠法及有機無機法，僅是造成表面粗糙化的方法，若要得到超疏水表面，必須在搭配上表面改質處理，韓國學者Dae-Hwan Jung[89]等人對表面改質劑加以研究，提出以帶有含氟結構之高分子層以化學鍵結方式附著於粗糙化二氧化矽表面，可藉由表層分子之超低表面能(7.8 dyn/cm)與基材本身的表面結構得到超疏水表面，且當材料表面分子的表面能越低，材料表面粗糙度變大對接觸角增加的趨勢會越明顯。

## (3) 氧化還原法[96-97]

陽極金屬基材經電解而解離離子、電子，於表面製備成一氧化金屬粗糙表面，或陰極表面還原成金屬而附著於其上(如圖1.5.4)，電極材料多為鋁基材或其他貴金屬之處理，均勻性、附著性佳為其優點，需注意氧化還原電位(電極材料特性)、時間控制等會影響表面型態是否為連續、緻密粗糙結構，另耗電量大、成本高為其缺點。



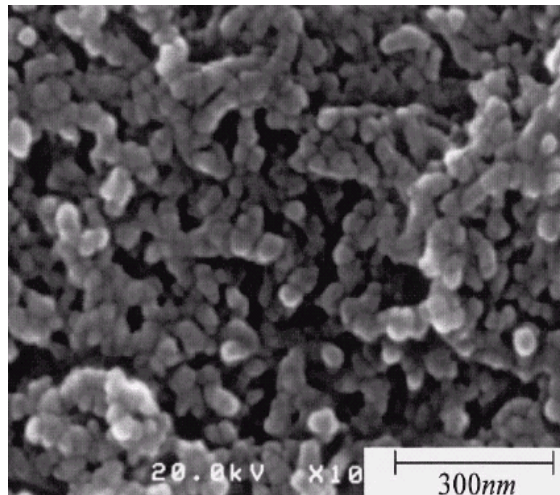


圖 1.5.4 以氧化還原法製備超疏水表面[96]

#### (4) 微影法 (Lithography) [98-102]

先將基材覆上一層光阻，再覆蓋事先成像 (Pattern) 之光罩來進行曝光，經移除光罩、顯影後，基材表面之微結構圖案即形成，此法可利用不同之圖案來製備出多樣化的表面微結構，如圓形、正方形及長方形，甚至微結構深度等都可有效控制，現有討論粗糙度與表面接觸角之關聯性的文獻報導中多採用此法來製作出各式各樣之粗糙表面。

例如：Bico et al. [100]利用微影技術製作特定的表面結構，討論不同幾何形狀和接觸角大小的關係。該實驗設計了三種圖形，分別是孔洞、柱狀突起與條紋。結果發現，接觸角只和表面固體覆蓋率 ( $\Phi_s$ ) 有關，和形狀無關，而  $\Phi_s$  越小，接觸角愈大。另外Öner [101]做了幾種不同高度，不同接觸面積的方形柱狀突起 (square post) 的疏水性表面，量測前進角與後退角時發現，方形面積分別為  $16\mu\text{m}\times 16\mu\text{m}$  與  $32\mu\text{m}\times 32\mu\text{m}$  時，當高度由  $20\mu\text{m}$  提高到  $140\mu\text{m}$  對其前進角與後退角幾乎不會造成影響。但若固定高度為  $40\mu\text{m}$  時，方形面積從  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  到  $128\mu\text{m}\times 128\mu\text{m}$  時發現，在  $128\mu\text{m}\times 128\mu\text{m}$  和  $64\mu\text{m}\times 64\mu\text{m}$  時前進角與後退角有很明顯的下降，而且以  $128\mu\text{m}\times 128\mu\text{m}$  的角度最小。Yoshimitsu et al. [102]也利用微影蝕刻技術製造不同粗糙度的表面，經過SAM 的改質製作具結構性的超疏水表面。發現水的滑動角 (sliding angle) 會隨著水滴變大而變小，

而就表面形狀而言平行於滑動方向的圖形滑動角會比垂直於滑動方向的圖形來得小。Jopp et al. [103]在PDMS 上製作圓形及方形的孔洞與突起，測量其前進角與後退角，觀察幾何形狀引起液滴從Wenzel 到Cassie 的過渡情形。

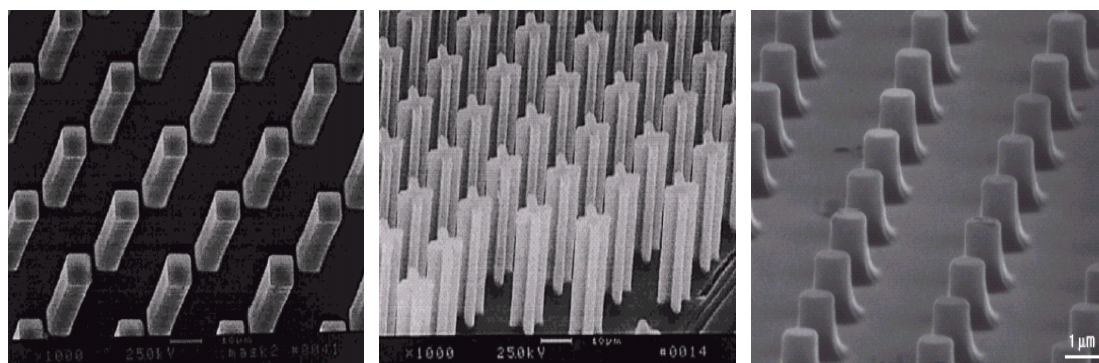


圖 1.5.5 Öner 等人[101]以微影法製備超疏水表面

#### (5) 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)[90-93]

化學氣相沉積(CVD)，將反應物氣化擴散至基材表面，藉由反應物與基材間化學反應，使生成物沉積於基材表面，得到一緻密粗糙表面，由於表面生成物與基材有化學鍵結，故其耐久性較佳。目前學者Xi Zhang[91]用此方法做超疏水表面，使用黃金為蒸鍍材料。平坦的黃金接觸角約為 $95^\circ$ 。將Ag/AgCl 以 $-200\text{mV}$ ，蒸鍍在經過poly (diallyl dimethyl ammonium chloride)(PDDA) 與 poly(4-styrene sulfonate) (PSS)處理過的ITO 玻璃上，在經過2000 秒的蒸鍍，所造成的粗糙表面使接觸角可達 $156^\circ$ ，經過40 分鐘處理接觸角可達 $172^\circ$ 。此方法做出來的材料固然有很好的自清潔效果，但設備成本過高為其缺點。

#### (6)電漿法 (Plasma) [104]

電漿蝕刻法(Plasma)是將氣體分子以高溫、低壓環境激發，釋放出高能量離子、電子及自由基等混合物質以高速撞擊基材表面，由於帶著很大的能量撞擊材料表面，除了對材料造成蝕刻效果之外，會對表面分子產生化學鍵結。可藉由選用氣體的種類，使表面產生不同的官能基改變影響材料表面的性質。若選用含有

較低表面能氣體(如CF<sub>4</sub>)，則可直接得到一疏水性表面。另外，改變作用時間長短會影響基材表面粗糙程度。選用含氟氣體與控制時間長短就可以製造出蓮花效應之表面。此方法沒有產生廢棄物，只需要很簡單的步驟，有製程乾淨、快速、節省能源等優點

此方法較前述方式乾淨、快速、省能，且可形成較緻密且連續之粗糙面，作法為將氣體分子經高溫、低壓製程後而激發、釋放解離出之高能量離子、電子及自由基等混合物質在高速下撞擊基材表面所形成之粗糙面，如圖1.5.6.所示。要注意的是，作用時間長短會影響基材表面粗糙程度。若選擇氣體為含有低表面能材料（如氟化物）之物質，則可直接得到超疏水表面，而此方法受限於腔體（Chamber）之容量大小，故較適合小面積基材之表面改質處理。

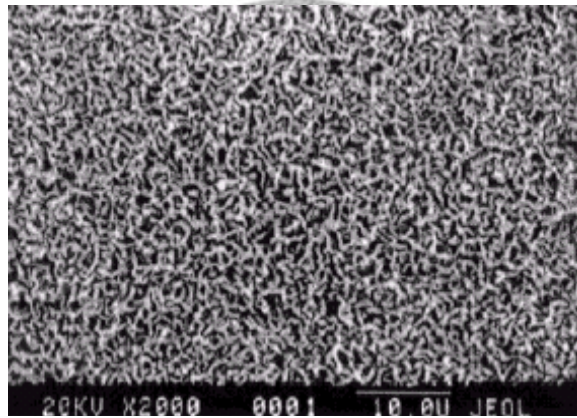


圖 1.5.6 以電漿法製備超疏水表面[104]。

#### (7) 奈米碳管製備[105-106]

由於奈米碳管本身具有自行組裝的性質，在製備的過程中，分子會朝向規則方向排列在材料表面，形成像蓮葉表面一般的纖毛結構，且其排列方式可以比蓮葉更加具有規則性，即使其材料本身並非疏水性材料，由於結構達到可使液滴滴在材料表面時，液滴受結構撐起之氣墊支撐，而具有超疏水性。Kenneth K. S. Lau [105]等人提出以單壁奈米碳管豎立於材料表面，以相當高規則性排列於表面上，如圖1.5.7 所示，在表面未改質情況下，其接觸角即可達到161°。以及中國的學者Lin Feng[106]等人以親水性高分子材料(Poly(vinyl alcohol)) 複製氧

化鋁規則性的長條狀孔洞，而得到纖毛狀的表面，如圖1.5.8 所示其表面接觸角高達 $171^\circ$ 。

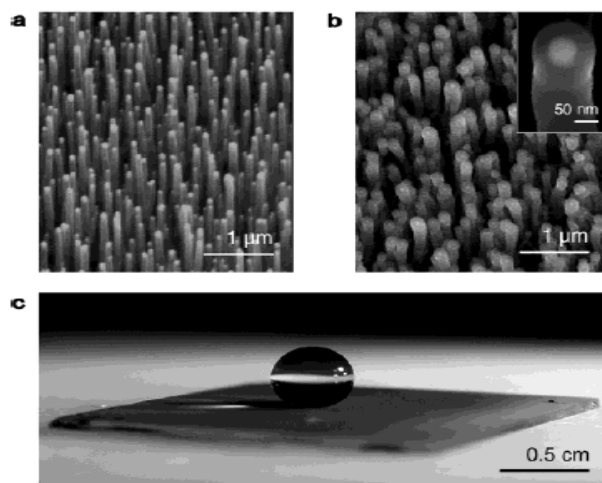


圖 1.5.7 奈米碳管排列情形及其與水滴接觸情形[105]

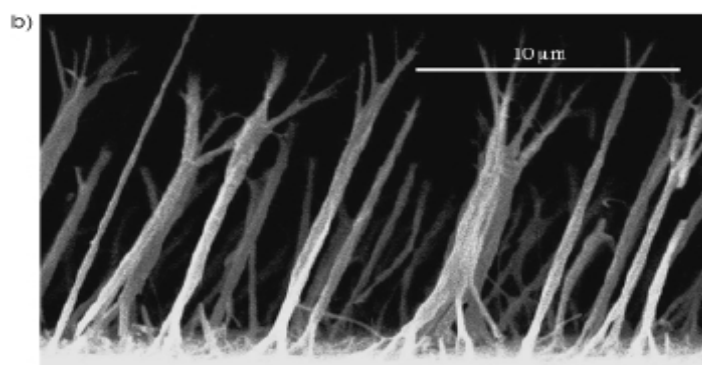


圖 1.5.8 PVA 纖毛表面結構及截面結構[106]

由此可知，表示無論是親水性或疏水性材料，只要改變其表面結構達纖毛狀排列，使表面與水滴接觸面是一個個的針點，表面與水的接觸面降到最低時，便可以非常容易得到超疏水表面。

## 1.6. 章節概述

本研究主要共分為六章，以下分別對各章節之內容，扼要簡述：

第一章中簡單介紹了微小化、微機電系統應用之範疇並闡述其趨勢，以及本研究之動機與目的，同時，初步了解吾人在混合器、血液動態行為分析及利用超疏水表面增加驅動效能的研究方向與其突破。並且就各種參考文獻，探討其各種不同設計原理與應用方向。

第二章列出本研究所需之相關理論基礎，就流體與不同材料間之交互作用與現象，說明微混合器所必須考慮到之混合機制，其中包含了材料表面之親疏水性、接觸角、遲滯性、電感耦合電漿蝕刻之工作原理、以及構成超疏水表面之結構理論。同時並利用動量方程式，且在無其他任何外加能量的條件下，流體於流道內流動之理論分析，進而找出最佳之流道高度設計。最後則是考慮血液受重力影響下之理論分析。

第三章首先闡述了表面張力致動式微液體混合器之設計概念，其中說明了本混合器設計概念、研究目標、以及微混合器中各種材料特性與其選擇原因。另外，對於血液在傾斜角度下流動之設計方面，也說明了玻璃製程之研究理念，以及其材料選擇之原因。

第四章則詳細列出研究所需要之儀器設備，流場量測方式，流速與混合率之計算以及混合器詳細的製程步驟與參數。此外，為了研究血液動態特性行為的玻璃製程，也在此詳細敘述其製程步驟及相關設定。

第五章針對本實驗之研究結果，分為三個部份加以說明。

第一部分探討利用不對稱交錯式凹槽結構來增進混合效率，並由凹槽深度與流道高度比、不對稱凹槽在流道中之有效長度、不對稱凹槽結構與流體流動方向之夾角，三個不同參數找出該混合器最佳化之結構設計。

第二部份則闡明了在研究血液於傾斜角度下的動態行為中，意外發現血液在此條件下流動時，其速率的趨勢竟然與去離子水的趨勢完全相反。藉此，再透過理論分析，找出造成該現象的主要成因。



最後一個部份則是利用電感耦合電漿蝕刻的交互蝕刻機制，成功的找出適當的蝕刻氣體  $SF_6$  與鈍化氣體  $C_4F_8$  之通入時間，可以在矽晶圓表面長出緻密的矽草結構 (Silicon Grass)，以形成超疏水表面，並利用它來替代原有之疏水介面，同時，進行表面張力驅動效能之比較。

第六章陳述了本實驗之結論與未來展望，說明本研究所得之成果與重要突破，以及未來發展的方向，以作為往後研究之參考。



## 第二章

### 理論基礎

#### 2.1 接觸角及相關參數

在本研究中，最主要的觀念就是利用表面的親疏水特性來驅動流體，因此本節先針對接觸角做詳細的介紹。

一般而言，當液體濕潤固體表面時，原本的氣固介面會被液固介面所取代，這時候，氣固介面與液固介面的張力差就稱為濕潤張力。當氣固介面的表面張力大於液固介面的表面張力時，也就是說液固間的吸引力大於氣固間的吸引力，則其表面張力會將液體與固體的界面往外延伸。換言之，此時濕潤的固體表面與液滴間有較低的界面張力，因此液體會在固體表面擴張。當液體滴在固體表面上達熱力學平衡時，固體表面和液滴切線的夾角就是所謂的表面接觸角（Contact Angle）。假使表面接觸角小，如水滴在玻璃基板上的情形，表示液體容易濕潤固體表面；但是如果表面接觸角像水銀滴在玻璃基板上那麼大，代表液體不容易濕潤固體表面。

在了解接觸角  $\theta$  的定義之後，接著，再由 Young's 方程式來了解表面張力與接觸角的關係。如圖 2.4 所示，當有一液滴靜止在固體表面上，若此液滴有一很小的位移 ( $dL$ )，導致其被液體覆蓋的表面改變時，其表面自由能的變化 ( $dG$ ) 則為：

$$dG = dL\gamma_{SL} - dL\gamma_{SV} + dL\gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (2-1-1)$$

其中：

$\gamma_{SL}$  為固體液體間之界面張力

$\gamma_{SV}$  為固體氣體間之界面張力

$\gamma_{LV}$  為液體氣體間之界面張力

當處於平衡時：

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0$$

因此可以得到：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (2-1-2)$$

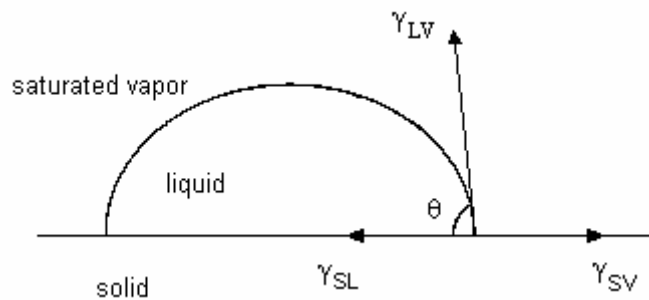


圖 2.1.1 液滴表面張力示意圖

從固/氣的界面張力觀點來看，當表面接觸角越小，那麼餘弦函數會越大，則固/氣界面張力也會越大，此時表示固體容易被濕潤；而當表面接觸角越大，則固/氣界面張力則是越小，那麼表示固體不易被濕潤。

另外(2-1-2)式也可以改寫為：

$$K = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \cos \theta \quad (2-1-3)$$

其中K 稱為濕潤係數( wetting coefficient)。

依據接觸角與濕透係數的數值不同，可以將液體在氣-固界面上所表現的濕透行為分為四大類，如圖2.1.2所示：

1、 $\theta = 0$  則 $K=1$ ：此時，張力間的關係為 $\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ 。顯示在氣-固兩相之間存在一層液體的濕透薄膜以達到系統最低總能量。在這種情況下，我們稱該液



體在固體表面上呈現完全濕透行為，如圖2.1.2 (a)。

2、 $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ ，則 $0 < K < 1$ ：此時，張力間的關係為 $\gamma_{LV} < \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ ，

且 $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ 。因此液體傾向於增加與固體的接觸面積，進而減少空氣與固體的接觸面積，以降低系統總能量。該液體在固體表面上聚成一個液滴形狀，我們稱之為部分濕透狀態，如圖2.1.2 (b) 所示。

3、 $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$ ，則 $-1 < K < 0$ ：該液體在固體表面上仍呈現部分濕透行為。

但此時，張力間的關係變成 $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ，因此液體增傾向於減少與固體的接觸表面積，以降低系統總能量，如圖2.1.2 (c)。

4、 $\theta = \pi$  則  $K = -1$ ：該液體在固體表面上呈現非濕透行為，如圖2.1.2(d)。張力間的關係式滿足 $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ ，顯示在固液之間會有一層氣體薄膜阻隔。

而，圖2.1.2 (a)、(b)為完全濕潤與部分濕潤，表示液體與物體表面間的接觸角小於90度 ( $\theta < 90^\circ$ )時，我們定義此物體表面為親水性，此物體表面會吸引水滴。也就是在極乾淨的玻璃或金屬表面，水滴可以橫向擴展到相當大的面積，此時水的厚度極小。

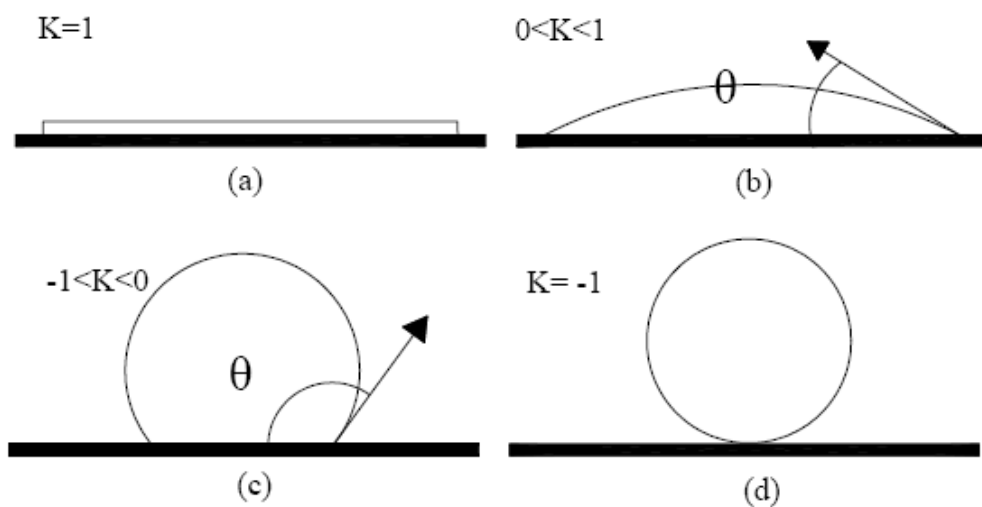


圖 2.1.2 液滴於平坦表面上不同接觸角之示意圖

圖2.1.2 (c)、(d)為部分濕潤與非濕潤，尤其是圖2.1.2(c)其部分濕潤會以角度區分，當液體與物體表面間的接觸角大於90度( $\theta > 90^\circ$ )時，定義此物體表面為疏水性，此物體表面排斥水滴。在此物體表面的水滴無法向兩旁擴展，所以會呈現水圓球的形狀。

然而，表面接觸角的量測可以分為靜態接觸角 (Static Angle) 及動態接觸角，靜態接觸角是將微量液滴置於待測表面，並在表面形成熱力學平衡時的表面接觸角，通常在一般的研究中，都會以靜態接觸角作為親疏水介面性質分析之依據，再做後續相關之研究。

動態接觸角可分為前進角 (Advancing Angle) 以及後退角 (Receding Angle)。前進角是利用微量針筒將液滴置於待測表面，接著以一定速度將液滴加大，在液滴由小變大的過程中所記錄角度的平均值，以 $\theta_A$  來表示；後退角也是利用微量針筒將液滴置於待測表面，但是以一定速度將液滴往回吸，在液滴由大變小的同時所記錄角度的平均值，以 $\theta_R$  來表示，如圖2.1.3所示。

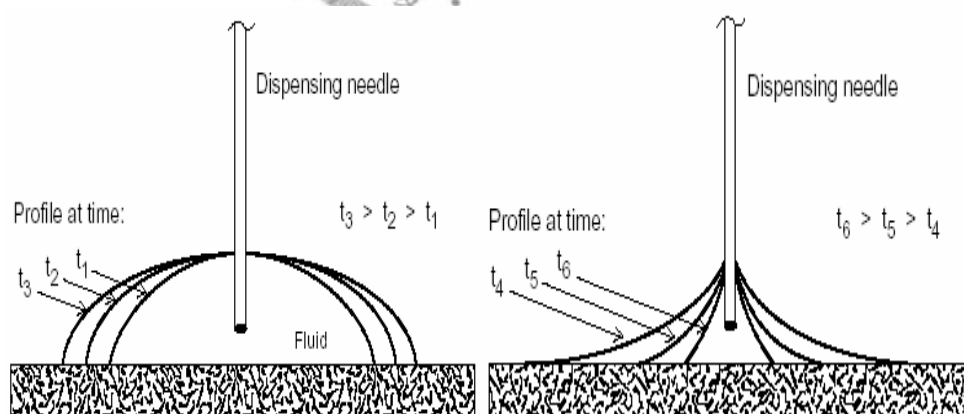


圖 2.1.3 (a) 前進角 (b) 後退角示意圖

量測表面接觸角時應注意幾個問題：系統平衡時間及溫度的恆定。當系統未達平衡時，表面接觸角會變化，此時所得的角度為動態接觸角，而動態接觸角對於一些黏度較大的液體在固體平面上的流動或鋪展有重要意義（因黏度大，所以

平衡時間也較長)。同時，對於溫度變化較大的系統，會因為表面張力的變化，而使得表面接觸角也會改變。

另外一個參數則是遲滯角，所謂遲滯角 (Hysteresis) 是前進角 ( $\theta_A$ ) 及後退角 ( $\theta_R$ ) 的角度差，通常以H來表示：

$$H = \theta_A - \theta_R \quad (2-1-4)$$

我們可以考慮有一液滴存在於一個平坦且均勻的表面上，此時若再注入些微的液體，則會使得液前往前滑動，但表面接觸角還是保持一樣；若是吸取些許的液體，使液前往後退，此時表面接觸角仍會保持相同，也就表示此表面的遲滯角等於零。但並非所有表面都如想像中的平坦且均勻，一旦液滴所接觸的表面由不同成分組成，就容易有遲滯角的產生。影響遲滯角的主要原因有兩個，一是表面粗糙 (Rough)，在加入及吸取液體時，粗糙的表面會使得液前移動不均勻，如此一來，所測得的接觸角就會有所不同。

另一影響遲滯角的原因是表面非均勻相 (Heterogeneous)，實驗證明，前進角會反應出與液體親和力較弱的表面特性，因此 $\theta_A$  較大；而後退角則是會反應出與液體親和力較強的表面性質，因此 $\theta_R$  較小。如果表面是由與液體親和力相差很大的兩相組成，那麼遲滯角就會很大。雖說表面呈現粗糙或是非均勻相時會有遲滯角的產生，但若從分子的角度來看，其實所有的表面都是粗糙且非均勻的，因此我們猜想可能會有一個粗糙度及非均勻相的最低限度以致於會有遲滯角產生。由使用有機顏料的實驗可知，當粗糙度小於100 奈米時，就幾乎不會有遲滯角的產生。

在研究非均勻表面所帶來的遲滯角時，則是使用有條紋的簡單模型來討論。在這個實驗中可以發現到當液滴置於兩相的邊界時才會有遲滯角的產生，且此時的液前會稍微扭曲，所以決定性的問題應是在於如何使液前的曲線平滑。一般來說，若是整個液滴可以處於同一種材料上，那麼液前曲線就越平滑，也就是遲滯

角會較小，因此遲滯角的大小與表面上兩相間的分布情形有很大的關聯。

除了遲滯角以外，滾動角（Sliding Angle）也可作為評斷表面潤濕性的另一個指標，通常以  $\alpha$  表示。因為地球的重力作用，使得液滴在傾斜的固體表面有下滑的趨勢。並隨著固體表面傾斜角的變大，液滴沿斜面方向的下滑分力也會不斷增大，當傾斜角增大到某一臨界角度時，液滴會從固體表面滑落下來，這時的臨界角就是液滴在此種固體表面的滾動角。滾動角越小，固體表面的疏水性能越好。觀察水滴在表面的滾動現象時，滾動角與遲滯角代表著相似的意義。當表面是粗糙的或是組成成分對液滴的親和力相差大時，遲滯角就會較大，此時在表面上的液滴就不易滾動，那麼滾動角相對也較大；當表面是平坦的或是組成成分對液滴的親和力皆不大而且相似時，遲滯角會較小，此時水滴在表面上較容易滾動，因此滾動角也較小。



## 2.2 超疏水介面

一般而言，與水接觸角小於 $90^\circ$ 的材料，稱為親水性材料，與水接觸角大於 $90^\circ$ 稱為疏水性材料，而，當接觸角超過 $150^\circ$ 時，便稱為此材料表面具“超疏水特性”。

關於液體在基材表面上接觸角的推算，最早首推楊氏方程式(Young's Equation) (2-1-2):

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

然而，真實情形中，固體表面的潤濕情形並不如Young's Equation 所敘述的那樣單純，最主要的原因是由於此公式對於接觸角之推算僅適用於平坦且均勻相

( Homogeneous ) 表面之基材。對於一般的固體表面而言，通常不會是非常平坦，而是粗糙 ( Rough ) 的表面，或稱為非均勻相的表面，因此，又衍生出兩個理論推算液體在粗糙基材表面之接觸角，分別是Wenzel及Cassie理論。

1936年由Wenzel發表的理論 (Wenzel's Theory) [110]中，說明液滴在粗糙表面上是完全覆蓋於其上，而形成濕潤表面 (Wetted Surface) 的情形，其修正式如下所示：

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2-2-1)$$

其中  $\theta_w$  表示遵循Wenzel's Theory表面的液滴接觸角

$\theta$  表示在同一種材料但為平坦表面的表面接觸角，

$r$  表示粗糙因子 (Roughness Factor)，為實際潤濕表面積與投影面積的比率 ( $r > 1$ )。

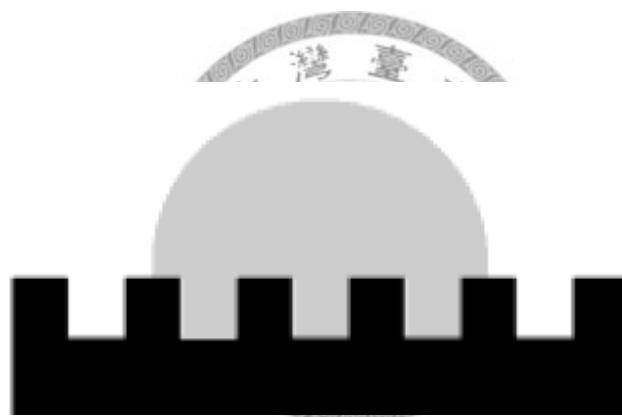


圖2. 2. 1 Wenzel's Theory 模型之表面示意圖

由Wenzel 的模型可知，粗糙表面被潤濕的面積將遠大於平滑表面的面積，就能量的觀點而言，粗糙的表面可以大大的減少固液界面的能量而提高其疏水性。此方程式指出由於 $r$  恆大於1，顯示粗糙的表面可以提高其疏水性。

另外，由(2-2-1)式中我們可推測，當 $\theta$  小於 $90^\circ$ ，則 $\theta_w$  會因為粗糙度增加而變小；若 $\theta$  大於 $90^\circ$ ，那麼 $\theta_w$  會因為粗糙度的增加而增大。也就是說，就Wenzel 模型而言，親水性物質之表面粗糙度提高，接觸角會變小；疏水物質粗糙度提高，接觸角會增大。因為液滴是完全接觸在固體表面上，因此固體表面的粗糙度對於液滴在表面的滑動情形有極大影響。所以，在實驗中，我們可以選擇疏水性質的

材料，並提高表面粗糙度，如此一來，便可以藉由粗糙度的提高，使表面接觸角上升，達到超疏水之目的。同時，液滴在遵循Wenzel's Theory的表面上是不容易滑動的，換句話說，液滴的前進角與後退角將會相差很大，而且粗糙度越大時，液滴會更不容易滑動，如此一來前進角與後退角的差距將會更大，於是，根據Wenzel's Theory的理論，當粗糙度增加，遲滯角將會更大。

然而，在一般材料上，水滴與表面完全接觸，接觸角可由Yang's equation 或以Wenzel's theory中提出的修正項算出，但水滴與蓮葉表面並非完全接觸，而是以蓮葉上的纖毛狀突起支撐，在視平面上水滴所接觸到的大部分是空氣與小部份的材料(如圖2.2.2) 水滴並不是完全由材料支撐住，而是有一層空氣膜支撐，亦可稱為氣墊(Air Cushion)，故材料形成這類結構時，接觸角會急遽上升。

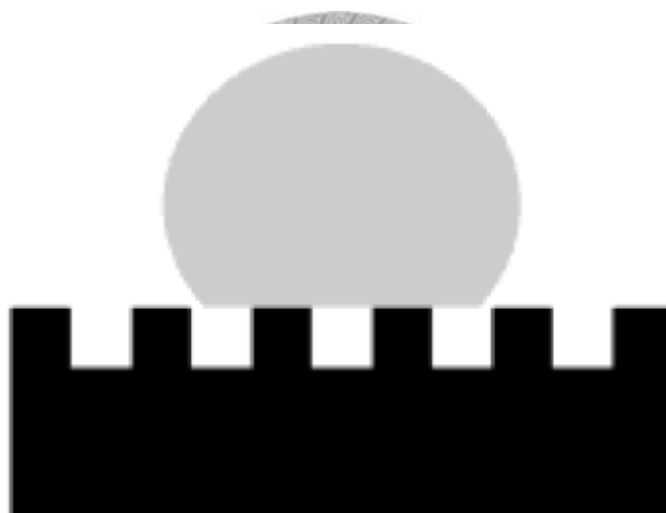


圖2.2.2 Cassie's Theory 模型之表面示意圖

因此，另一推算液體在非均勻相表面之接觸角的便是在1944年由Cassie所發表的理論 (Cassie's Theory) [112,113]：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2-2-2)$$

其中  $\theta_c$  表示遵循Cassie's Theory表面的液滴接觸角

$f_i$  是表示表面成份1及成份2所佔的比例 ( $f_1 + f_2 = 1$ )

$\theta_i$  則表示由表面成份1及成份2所做成完全平坦表面的表面接觸角。

由上式可知，在非均勻相表面上的液體接觸角會受表面成份1及成份2所佔的比例影響。由蓮葉表面可知，超疏水表面多是由固體表面與被粗糙表面所侷限的空氣層所組成的複合表面 (Composite Surface)，因此以成份1來表示固體表面，成份2則是代表空氣，又因為空氣與液滴的接觸角皆為 $180^\circ$ ，因此將 $\theta_2$  等於 $180^\circ$  代入公式中，再代入 $f_1 + f_2 = 1$ ，則可整理成下式：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 - 1 \quad (2-2-3)$$

這種複合表面會因為有空氣的成份而比純粹的粗糙表面或是由兩種固體成份所組成的表面來的更疏水。因為液滴並不是完全接觸在固體表面上，而是被大量侷限在表面的空氣及少部分的固體所撐住，而會有多少空氣被侷限則是由粗糙度所制，因此固體表面的粗糙度對於液滴在表面的滑動情形有極大影響。此模型也是做自清潔薄膜最終希望能夠達成的模型。利用空氣超不沾水的特性增加材料整體疏水性，減小材料與水之間接觸面積，自然水與材料間吸附力降低，使水滴更容易從材料表面滾落。

液滴在遵循Cassie's Theory的表面上是極容易滑動的，也就是說，液滴的前進角與後退角相差並不多，而且粗糙度越大時，液滴會因為被侷限的空氣更多而更容易滑動，如此一來前進角與後退角的差距將會更小，於是，遵循Cassie's Theory的表面，當粗糙度增加時，遲滯角將會減小。

綜觀以上兩種預測表面接觸角之公式，不外乎是在探討基材表面結構 (表面粗糙度) 與表面接觸角之關係，基本的精神仍在於固/液/氣三相間的界面張力大小造成表面接觸角度的變化。簡單的說，就是液體與氣體之間，以及液體與固體之間的界面張力要大，且液/固間的界面張力要大於氣/固間的界面張力，如此才

能將液體與基材表面之接觸面積降至最低，減少與基材間之吸附作用力，並如同被氣體「支撐」般，「懸浮」在基材表面，才能達到超疏水表面之需求。理想結構中，超疏水表面粗糙層之結構以針狀或圓錐狀為佳，且一顆水滴底下平均至少要有100個針點，如此才能達到超疏水之表面結構要求。

有鑑於此，吾人乃利用電感耦合電漿蝕刻機（Induced Couple Plasma, ICP）交互蝕刻之機制，將表面結構蝕刻出纖毛狀，如此便能讓水滴與表面的接觸面降至最低，進而達到超疏水之介面。然而，所謂的交互蝕刻機制指的是由德國 Robert Bosch[114]發展出來的技術-深度反應離子蝕刻技術（deep reactive ion etching, DRIE-BOSCH Process）或是稱為電感耦合電漿蝕刻（ICP），他是微機電製程技術中十分重要的一種乾蝕刻技術。其功能是将微影製程前所沈積的薄膜，把沒有被光阻覆蓋及保護的部分，以物理的方式加以去除，以完成轉移光罩圖案到薄膜上面的目的。它最主要的工作原理是利用低壓放電，將氣體電離成電漿，使氣體透過電場解離，產生具有反應及方向性的離子。接著，將晶圓置於帶有負電的陰極，使帶有正電的離子因物理吸引作用而以垂直角度撞擊晶圓表面，如此就可以得到垂直蝕刻，也就是所謂的非等向性蝕刻（Anisotropic Etching）。另外最特別之處，在於它在蝕刻製程中，是利用蝕刻作用與高分子鈍化保護交替的製程，因而可以得到高深寬比（Aspect ratio）的結構出來。其詳細程序如圖 2.2.3 所示，在第一階段中，先利用離子輔助蝕刻氣體（ion-assisted） $\text{SF}_6$  的離子雲團對晶圓表面進行初步的蝕刻作用，接著，再通入  $\text{C}_4\text{F}_8$  離子雲團（radical）在矽晶圓上生成一高分子鈍化保護層，即聚四氟乙烯層（poly-tetra-fluoro-ethylene, PTFE），此步驟的目的乃在於防止側壁的蝕刻。最後，再改通入氧氣與  $\text{SF}_6$  的混合氣體，其中氧氣可以幫助將底部的鈍化層蝕刻掉，讓氟離子得以繼續往下蝕刻，此時側壁仍然可以保持原來的垂直度，如此一來，利用這種蝕刻與高分子鈍化的連續交互過程，便可以很輕易的製作出高蝕刻率、高深寬比的結構出來，如圖 2.2.4 為利用 ICP 蝕刻之光柵結構，其線寬  $10\ \mu\text{m}$ ，蝕刻深度  $50\ \mu\text{m}$ ，粗糙度  $\sim 10\ \text{nm}$ 。



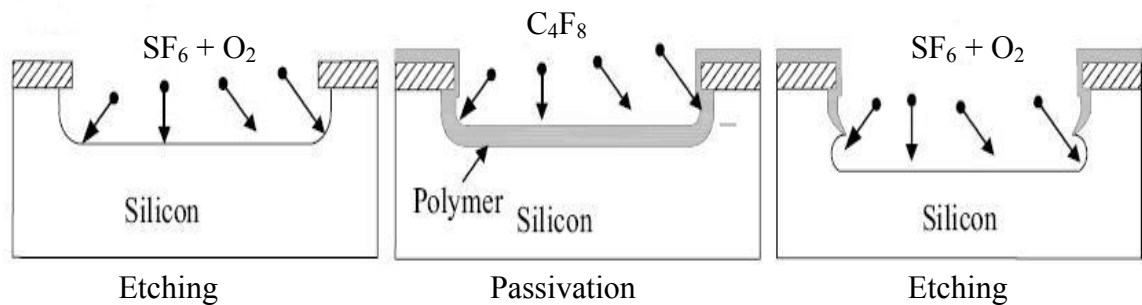


圖 2.2.3 Bosch process 原理示意圖

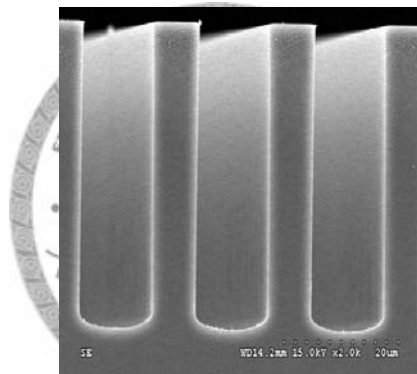


圖 2.2.4 利用 ICP 蝕刻之光柵。線寬  $10\ \mu m$ ，蝕刻深度  $50\ \mu m$ ，側壁粗糙度  $10\ nm$ 。

然而，雖然 ICP 蝕刻是屬於物理性的離子轟擊(ion bombardment)方式(非等向性蝕刻)，在蝕刻過程中會產生鈍化層來保護側壁，但是，在蝕刻深度過深時，仍然難免會有側向蝕刻發生。一般而言，側向蝕刻深度約在  $100$  至  $200\ nm$  左右，故在尺寸達  $200\ nm$  以下的蝕刻必須要藉由參數的調整來達成垂直蝕刻。ICP 蝕刻技術亦可以非交替式的方式達成所設計的結構，所謂非交替式的蝕刻方式與離子反應蝕刻 (RIE) 類似，其最大的差別在於非交替式蝕刻方式多了基板射頻功率，透過這樣的方式能蝕刻線寬更小的奈米結構甚至可達到  $100\ nm$  以下，但因為非交替式的蝕刻方式所產生的鈍化層較薄甚至無鈍化層生成，故此法較為不適

合應用於製作深寬比大的結構。也因為此技術的開發成功，使得許多需要高深寬比的微結構陸陸續續被發展出來，如圖 2.2.5 所示。而 2006 年 Pradeep [115, 116] 等人則是利用 ICP 的交互蝕刻方式，並調整  $SF_6$  的蝕刻時間與  $C_4F_8$  的鈍化時間比值以及基板的射頻功率，成功的在矽晶圓表面上長出草狀的結構 (Silicon Grass)，但是，其分佈的狀況並沒有非常緻密，因此尚未達到所謂的超疏水結構，如圖 2.2.6 所示。而，本研究的目的便是找出最佳的蝕刻/鈍化的時間比值，以達成超疏水之表面。

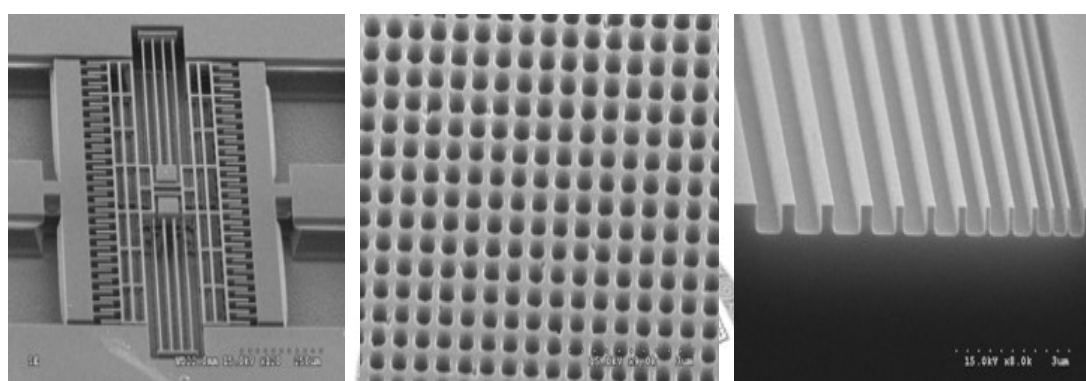


圖 2.2.5 (a) 雙層微梳狀致動器 (b) 300 nm 奈米孔洞陣列 (c) 奈米級溝槽結構

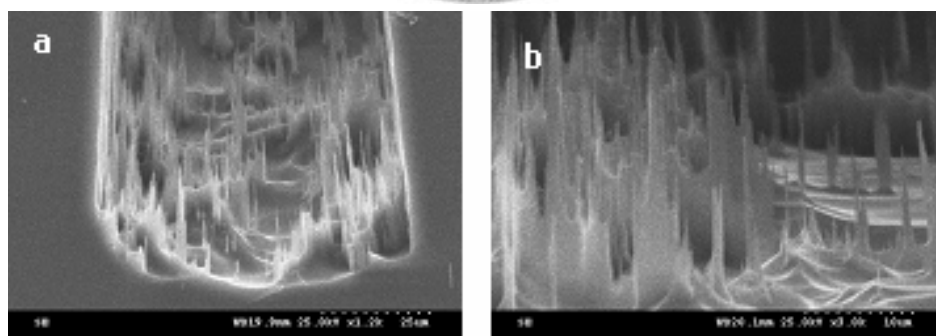


圖 2.2.6 利用調整  $SF_6$  的蝕刻時間與  $C_4F_8$  的鈍化時間比值，以蝕刻出矽草結構。

### 2.3 表面張力驅動幫浦

這一節討論表面張力 (Surface tension) 為唯一機制驅動液體穿過微管道之中，這個方法被提出應用在研究所需之被動式微液體混合器之液體驅動方式，達

到可以單純只依靠表面張力，而使得不同種類之液體在元件中通過研究所需之被動式微液體混合器而加以混合。

一般而言驅動液體進入元件都需要幫浦或是閥門等外在之壓力或是能量等機制，來加以驅動液體，如利用熱能(thermal energy)[120]、磁場(magnetic field)[30-32]、或是外加之靜電(electrostatic)[33,34]，以達到驅動液體在微流體元件中移動之功能，通常這種功能需要許多外加之機械設備，或是電子電機之相關控制設備來加以控制液體在元件中之移動，這些外加設備通常遠大於元件所需要之尺寸，也是微小化元件應用在簡單攜帶、操作簡便或是在戶外環境檢測研究之一大阻礙，也增加整合不同功能元件控制之難度。

目前利用表面張力為驅動液體之機制有相當多之研究，有別於其他驅動方式有相當多之優點。由降低線性尺度(linear dimension)而言，壓力致動之方式其線性尺度下降以二次方的方式下降，而重力驅動更是以三次方下降，而表面張力為理想之液體驅動方式主要原因為其為並且為對於降低線尺度而言，表面張力也只有隨之作一次之降低，使用表面張力控制之液體元件可以實現高效能之目的，不像利用磁力或是靜電力為元件主要能量來源機制這樣大之能量損失。

然而先前對於利用表面張力在微流體元件之研究而言，也並非其驅動方式完全不需使用外在設備來加入外界之能量，而是使用外在能量改變元件內部表面張力，使得液體在元件中移動，其中有的是利用熱毛細力(thermal-capillary)[120]、或是利用電磁力(electromagnetic)[30-32, 119]、電動力(electro-kinetic)等方式。有別於此，吾人欲利用材料本身之親疏水特性，產生不同之表面能量，而單純藉由材料本身之親疏水特性而產生自動驅動液體之機制[118]。

能夠單純使用表面張力之關鍵因素在於要大幅增加表面積相對於體積之比率，這可以由減少流道高度來加以達成，但是由於隨著表面積對於體積之比例增加，流體之黏滯磨擦力也會隨之增加，所以並不能無限制之降低微流道之高度。另一個重要的考量便是可以將流道之側牆消除，減低介於流體與流道側牆間之流體黏滯阻力，無側牆之觀念除了在此研究團隊所提出之外[15, 117]，也在國際

上有部分學者所主張[68, 118]。

對於直流道而言，研究學者如 Bouaidat [68] 等人所提出之近似理論去模擬液體單純藉由表面材料之不同，通入微通道其液體在上下表面之接觸角度產生變化，因毛細力而使其液體之彎月形前緣產生相對應之運動狀態。此研究團隊對於此單純以表面張力而製動液體之機制，提供了許多關鍵的參數設定來得到液體可以藉由此機制進入元件之終端位置、與不同距離之速度值。

其中所提出之假設包含有：

1. 元件中之微流道剖面形狀設定為矩形。
2. 在微流道中流動之液體前端區域與液體前端之位置無關。
3. 液體在微流道中流動之行為可以以 Poiseuille flow 來表示，其具有一個均

勻之剪應力  $\tau \approx \frac{6\mu\bar{v}}{h}$ ，其中  $\mu$  是液體之黏滯係數(viscosity)，而是  $\bar{v}$  液體在微流道中之平均流速。

4. 平均速度  $\bar{v}$  等於從元件液體輸入起點到液體之彎月形前緣距離  $x$  之微分  $\dot{x}$ 。

另外， $\rho$  代表注入液體之密度， $\mu$  是動態黏滯係數(dynamic viscosity)， $\gamma$  為表面張力。

而，由 Bouiadat 等人之動量方程式，可表達成下式：

$$\frac{dP_{tot}}{dt} = F_c + F_f \quad (2-3-1)$$

其中  $P_{tot}$ ：總動量(total momentum of the fluid)

$F_c$ ：毛細力(capillary force)

$F_f$  : 黏滯力(viscous force)

然而，在表面張力驅動流道中之流動，假設為 poiseuille flow，因此其剪應力為：

$$\tau = \frac{6\mu\bar{v}}{h} \quad (2-3-2)$$

而本實驗所設定之流道為無側牆之流道，僅由上下親疏水表面來出動流體，因此，可以先假設流體平均速度為元件液體起點到液體彎月型前緣距離  $x$  之微分：

$$\bar{v} \cong \dot{x} \quad (2-3-3)$$


則可得到黏滯力為：

$$F_f \cong -12\mu \frac{w}{h} x\dot{x} \quad (2-3-4)$$

另外，液體由入口之儲水區進入流道，在兩固體介面間受到表面能量之不平衡而驅動前進，因此將系統內液-氣、氣-固、固-液等介面間之能量加總可得：

$$E_\gamma = [2h - w(\cos\theta_b + \cos\theta_t)]x\gamma_{lv} + wL(\gamma_{s_1v} + \gamma_{s_2v}) + A_{men}\gamma_{lv} \quad (2-3-5)$$

其中  $A_{men}$  彎月前緣在起點距離  $x$  處所具有的面積。

$\theta_i$  與  $\theta_b$  分別為液體跟上、下親疏表面之接觸角。

這裡我們可以假設液體前緣的彎月形狀跟距離  $x$  沒有相關性。接著將(2-3-5)式對  $x$  微分，則可以得到毛細力：

$$F_c \equiv -\frac{\partial E_\gamma}{\partial x} = -[2h - w(\cos \theta_b + \cos \theta_t)]\gamma_{lv} \quad (2-3-6)$$

則將上述之黏滯力(2-3-4)與毛細力(2-3-6)分別代入(2-3-1)式，可得到：

$$\begin{aligned} \rho h w \frac{d(x\dot{x})}{dt} &= -12\mu \frac{w}{h} x\dot{x} - [2h - w(\cos \theta_b + \cos \theta_t)]\gamma_{lv} \\ \Rightarrow \rho h w \frac{d(x\dot{x})}{dt} + 12\mu \frac{w}{h} x\dot{x} - [w(\cos \theta_b + \cos \theta_t) - 2h]\gamma_{lv} &= 0 \end{aligned} \quad (2-3-7)$$

接著，令  $\alpha$  為  $x^2$ ，再由上述推導可以得到此液體在表面張力致動下進入元件中微流道之運動方程式為

$$\ddot{\alpha} + A\dot{\alpha} - B = 0 \quad (2-3-8)$$

其中， A 為黏滯相關係數  $A \equiv \frac{12\mu}{\rho h^2}$

B 為毛細作用相關係數  $B \equiv \frac{2[w(\cos \theta_b + \cos \theta_t) - 2h]\gamma_{lv}}{\rho h w}$

藉由加入起始條件  $x(0) = 0$  以及  $\dot{x}(0) = 0$  在方程式 2-3-8 上，我們可以得到液體輸入起點到液體之彎月形前緣距離  $x$  隨著時間之變化方程式為：

$$\begin{aligned}
 x(t) \equiv \sqrt{\alpha} &= \sqrt{\frac{\gamma_{lv}\rho h^3}{72\mu^2 w} [w(\cos\theta_b + \cos\theta_i) - 2h]} \sqrt{\frac{12\mu}{\rho h^2} t + \exp\left(-\frac{12\mu}{\rho h^2} t\right) - 1} \\
 &= \sqrt{\frac{B}{A^2} (At + e^{-At} - 1)}
 \end{aligned} \tag{2-3-9}$$

液體輸入起點到液體之彎月形前緣之速度可以由式子 2-3-9 對時間微分得到

$$\dot{x}(t) = \frac{\frac{B}{2A}(1 - e^{-At})}{\sqrt{\frac{B}{A^2}(At + e^{-At} - 1)}} \tag{2-3-10}$$

式子可以使用在利用表面張力驅動液體給定既定之流道寬度之最佳化流道高度設定。首先，液體緩和之時間(relaxation time)  $\tau \equiv A^{-1} = \rho h^2 / 12\mu$  相對於流體在微通道內流動之時間尺度下為極小而可忽略之值，舉例說明，密度為  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  之水進入一個高度  $h = 10\mu\text{m}$  為之流道之中，在室溫  $20^\circ\text{C}$  下其動黏滯係數為  $0.01 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，則其相對應之緩和時間  $\tau$  為  $8.3 \times 10^{-6}$  秒，相較於將液體導入至流道，在流完整個設定流道之時間為幾秒的情況下，相對應之緩和時間  $\tau$  為可忽略不計之值。因此，方程式(2-3-10)可簡化成

$$\dot{x}(t) \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B}{A(t-\tau)}} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B}{At}} = \frac{C}{\sqrt{t}} \quad (t \gg \tau) \tag{2-3-11}$$

其中  $C$  定義為

$$C \equiv \sqrt{\frac{B}{4A}} = \sqrt{\frac{\gamma h}{24\mu w} [w(\cos \theta_b + \cos \theta_t) - 2h]} \quad (2-3-12)$$

式(2-3-11)顯示液體之彎月形前緣在微流道中之速度為線性反比於根號所需時間  $t$ ，而正比於比例常數  $C$ 。一個立即的結果為展開  $C$  值可以得到對於毛細作用流動之流道高度的限制， $h_{upper}$ ，由根號內不可小於零所得。

$$h_{upper} = \frac{w}{2} (\cos \theta_b + \cos \theta_t) \quad (2-3-13)$$

更進一步來說，對於給定一個流動時間  $t$  所對應之最大流速，等於依據式子 2-3-12 微分所得到之最佳化  $C$  值，由此可得

$$C_{max} = \sqrt{\frac{\gamma w}{192\mu}} |\cos \theta_b + \cos \theta_t| \quad (2-3-14)$$

同時也可得到相對應之最佳流道高度為

$$h_{opt} = \frac{w}{4} (\cos \theta_b + \cos \theta_t) \quad (2-3-15)$$



這裡顯示一個很有趣之現象，最佳化之流道高度，剛好是一半可以驅動液體進入元件之最高高度限制， $h_{opt}=1/2 h_{upper}$ 。

圖 2.3.1. 圖示在不同流道寬度  $w$  設定下，比例常數  $C$  對流道高度  $h$  之相對關係。在目前之研究，當流道寬為  $w = 100\mu\text{m}$ ，而流道總長  $l=2\text{ cm}$  之情況下，流道之上疏水表面與下親水基底之平均接觸角為  $110^\circ$  以及  $30^\circ$ ，將此條件帶入方程式可以得到流道可以使用之最高高度為  $h_{upper} \approx 26\mu\text{m}$ ，並且最佳化之流道高度為  $h_{opt} \approx 13\mu\text{m}$ ，在此最佳化之條件下，得到水在此流道設定中之平均流速為  $\bar{v} = 500\mu\text{ms}^{-1}$ ，並可得到相對應之流量為  $Q = wh\bar{v} = 0.65\text{nLs}^{-1}$ 。

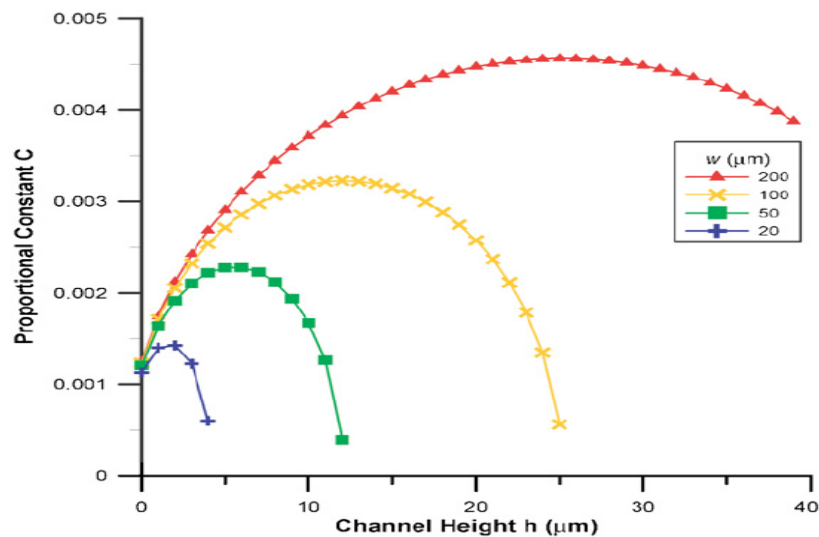


圖 2.3.1. 在不同流道寬度  $w$  設定下，比例常數  $C$  對流道高度  $h$  之相對關係。

#### 2.4. 不對稱交錯式凹槽結構 (*asymmetric staggered grooved cavities*) 提升混合效能

這個部分之想法主要利用交錯式之人字形微液體混合器 (*staggered herringbone mixer*) 或是凹槽式混合器的觀念，這個觀念主要是由 A. D. Stroock 等人所提出 [52-55]。此交錯式人字形微混合器可以讓液體流經過此結構，產生三維螺旋狀重複循環流場，讓液體能夠在微尺度下有效率之快速混合。

理論上來說，A. D. Stroock 等人發展出一種簡單之分析展開式去闡述藉由流

體流過傾斜凹槽表面之混合機制，其液體驅動方式為利用壓力來輸送流體，流體一開始經過此傾斜凹槽表面讓液體淨通量(net flux)導入橫向之組成，並隨著液體被流道之兩邊邊界側牆所限制，而伴隨而來之螺旋狀重複循環流場現象。

在本研究所提出之表面張力致動式微液體混合器中，與其最大之不同為沒有側牆之設定，這是為了減少因摩擦力使液體驅動效能降低的因素，但與其研究同樣的採用親水之不對稱交錯式溝槽結構是藉由乾式蝕刻在基底材料表面上，以產生增加波動移動效果，有意義之達到三維混合目的。

## 2.5 血液流動於微流道中受表面張力作用之理論計算

這一節將針對血液在微流道之中，受表面張力驅動下其重力對於血液流動特性的影響做更深入的分析與研究。

首先，吾人可由 Bouiadat 等人之動量方程式開始，同時採用其四大假設：

1. 元件中之微流道剖面形狀設定為矩形。
2. 在微流道中流動之液體前端區域與液體前端之位置無關。
3. 液體在微流道中流動之行為可以以 *Poiseuille flow* 來表示，其具有一個均

勻之剪應力  $\tau \approx \frac{6\mu\bar{v}}{h}$ ，其中  $\mu$  是液體之黏滯係數(viscosity)，而是  $\bar{v}$  液體

在微流道中之平均流速。

4. 平均速度  $\bar{v}$  等於從元件液體輸入起點到液體之彎月形前緣距離  $x$  之微分  $\frac{dx}{dt}$ 。

接著，由於本研究所探討的是重力場對血液於微流道中流動之影響，因此，吾人在 Bouiadat 之動量方程式中，除了毛細力、與黏滯力之外，多引入了重力這一項之影響。則，此動量方程式可表達為：

$$\frac{dP_{tot}}{dt} = F_c + F_f + F_g \quad (2-5-1)$$

其中  $P_{tot}$  : 總動量 (total momentum of the fluid)

$F_c$  : 毛細力 (capillary force)

$F_f$  : 黏滯力 (viscous force)

$F_g$  : 重力 (gravity force)

其中，液體由入口之儲水區進入流道，在兩固體介面間受到表面能量之不平衡而驅動前進，因此將系統內液-氣、氣-固、固-液等介面間之能量加總可得：

$$E_\gamma = [2h - w(\cos \theta_b + \cos \theta_t)]x\gamma_{lv} + wL(\gamma_{s_1v} + \gamma_{s_2v}) + A_{men}\gamma_{lv} \quad (2-5-2)$$

其中  $A_{men}$  彎月前緣在起點距離  $x$  處所具有的面積。

$\theta_t$  與  $\theta_b$  分別為液體跟上、下親疏表面之接觸角。

這裡我們可以假設液體前緣的彎月形狀跟距離  $x$  沒有相關性。接著將(2-5-2)式對  $x$  微分，則可以得到毛細力：

$$F_c \equiv -\frac{\partial E_\gamma}{\partial x} = -[2h - w(\cos \theta_b + \cos \theta_t)]\gamma_{lv} \quad (2-5-3)$$

然而，在表面張力驅動流道中之流動，吾人假設為 poiseuille flow，因此其剪應力為：

$$\tau = \frac{6\mu\bar{v}}{h} \quad (2-5-4)$$

而本實驗所設定之流道為無側牆之流道，僅由上下親疏水表面來出動流體，因此，可以先假設流體平均速度為元件液體起點到液體彎月型前緣距離  $x$  之微分：

$$\bar{v} \cong \dot{x} \quad (2-5-5)$$

則可得到黏滯力為：

$$F_f \cong -12\mu_{blood} \frac{w}{h} x \dot{x} \quad (2-5-6)$$

由於目前所使用的工作流體為血液，而血液是由血漿及血球所構成，因此在流場中被視為非牛頓流體，影響黏滯項之因素主要為兩部分，血容比  $H$  及剪切率  $K$  (shear rate)。在表面張力驅動流道中之流動。由 De Gruttola [69,70] 等人之方式使血液的黏滯係數可以先利用愛因斯坦懸浮溶液黏滯方程式(Einstein suspension viscosity equation)，並代入 Vand 之方程式展開，利用此一方法先假設血球為一球型之固體粒子懸浮於血漿中，即可得到近似於血液的黏滯係數，得到了血容比與血漿及血液之關係式，

$$\mu_{blood} = \mu_{plasma} \exp\left(\frac{4.1H}{1.64-H}\right) \quad (2-5-7)$$

由於以上方式只能夠大略近似，血球在不同的流動速度下，會有變形之情況，而非一開始預設之固體粒子，因此需考慮在有速度流動之下，不同之剪切率亦有不同之黏滯度值，因此在與實驗值比較之下，得到了修正公式：

$$\mu_{blood} = \mu_{plasma} \beta \frac{\alpha H}{(1-H)} \quad \text{for } H > 0.7$$

$$\mu_{blood} = \mu_{plasma} \beta (1-H) \exp\left(\frac{4.1H}{1.64-H}\right) \quad \text{for } H \leq 0.7 \quad (2-5-8)$$

其中， $\beta = 1 + \frac{b}{\kappa^n}$

而  $b, n$  為常數

$\kappa$  為剪切率

$H$  為血容比



因此再經過與實驗比較的結果，可以得到  $b=6.0s^{-1}$ 、 $n=0.75$  之參數。

這裡要特別提醒的是，剪切率  $\kappa$  可以下式來表達：

$$\kappa = \frac{v_{\max}}{h/2} = \frac{2v_{\max}}{h} = \frac{4\dot{x}}{h} \quad (2-5-9)$$

其中  $v_{\max}$  為血液在微流道中流動的最大速度。

血液流動於具有傾斜角度之平面時，將會受到重力作用而會影響其血液流動之情況，因此吾人考慮血液在傾斜角度下，其所受重力可表示為：

$$F_g = \rho h w x g \sin \phi \quad (2-5-10)$$

其中  $\phi$  為血液在微流道中流動的傾斜角度。

如此一來，吾人可將式(2-5-3)、(2-5-6)、以及(2-5-10)代入(2-5-1)中，

整理之後，可以得到以下式子：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho h w x \frac{dx}{dt}) &= F_c + F_f + F_g \\ \Rightarrow \rho h w (\frac{dx}{dt})^2 + \rho h w x \frac{d^2 x}{dt^2} & \\ &= -[2h - w(\cos \theta_b + \cos \theta_t)]\gamma_{lv} - 12\mu_{blood} \frac{w}{h} x \dot{x} + \rho h w x g \sin \phi \end{aligned} \quad (2-5-11)$$

那麼，由於(2-5-11)式中，等號左邊各項可由實驗中之數據計算其位置對時間微分之值，而毛細力  $F_c$  與重力項  $F_g$  兩部分之參數亦皆為已知值，所以，可以利用此式計算出唯一的未知數-黏滯力  $F_f$  與時間之關係，如式(2-5-12)所示：

$$\begin{aligned} F_f &= \frac{d}{dt}(\rho h w x \frac{dx}{dt}) - (F_c + F_g) \\ &= \rho h w (\frac{dx}{dt})^2 + \rho h w x \frac{d^2 x}{dt^2} - \{[w(\cos \theta_b + \cos \theta_t) - 2h]\gamma_{lv} + \rho h w x g \sin \phi\} \end{aligned} \quad (2-5-12)$$

緊接著，由於血液黏滯力與其黏滯度相關，而黏滯度又與血容比有密切關係，因此，吾人便可以再利用經由計算所得到的黏滯力與時間關係，更進一步推得其相對應的血容比之值，如式 2-5-13 所示。如此一來，便可以得到血液自進入微流道開始，其血容比隨時間變化之關係，進而分析討論血液在不同傾斜角度流動下之動態行為。

$$\begin{aligned}
& -12\mu_{blood} \frac{w}{h} x\dot{x} \\
& = -12\mu_{plasma} \left(1 + \frac{b}{\kappa^n}\right) (1-H) \exp\left(\frac{4.1H}{1.64-H}\right) \frac{w}{h} x\dot{x} \\
& = F_f
\end{aligned} \tag{2-5-13}$$



## 第三章

### 實驗設定與材料選擇

#### 3.1 表面張力致動式微液體混合器之設計

一般而言，對於目前大部分生醫晶片的元件之驅動方法，多會使用一些外在主動能量來驅動流體進入微流道之中以進行檢測分析，例如：熱毛細力、電磁力、電動力…等方法，然而，這些方法往往都需要一些額外的空間與此流體元件整合在一起，因此，將使得整個檢測系統會佔據許多空間，在攜帶方面的考量造成許多不便性。有鑑於此，本研究採用了一創新的驅動流體機制，乃利用材料基底上親疏水的特性來驅動流體，原則上，基底的親水材料選擇使用二氧化矽 ( $SiO_2$ )，而親水材料區域以外則為疏水材料，本研究選擇以鐵氟龍 (Teflon) 作為其疏水介面，如此一來，便能清楚定義親水流道的區域。接著，再以雙面塗佈滿疏水材質 (鐵氟龍, Teflon) 的玻璃做為流道之上蓋。這樣一來，當去離子水在吾人所設定的流道中流動時，流體會上下層不同之親疏水材料間產生不同之表面能量，因而使表面張力產生向前拉動液體之驅動力，藉此便能使得元件具有自動驅動流體之機制，最後順著吾人所設定的親水流道區域進入微流道之中，進行後續實驗分析。然而，本研究之所以能夠僅以表面張力便能成功驅動流體流動，其最主要的原因在於微尺度下，其表面積相對於體積之比率會大幅增加，這可以由減少流道高度來加以達成，但是由於隨著表面積對於體積之比例增加，流體之黏滯磨擦力也會隨之增加，所以並不能無限制之降低微流道之高度。因此，找到驅動流體流動最佳高度便是本研究的目的之一。這裡要特注意的是，理論上來說，上蓋若是為親水介面，則將有助於流體在流道中流動之效能，但是，在實驗上，倘若選擇親水上蓋之後，在導入流體進入流道的過程中，液體會十分容易向四周蔓延，而無法沿著元件所定義的流道前進，同時也會影響觀察，所以上蓋玻璃試片不可為全親水之性質，然而，經由實驗發現，改以雙面塗佈疏水的玻璃作為其上蓋，則



流體將會順利的流進流道中，且流況相當良好。

本元件之設計還有一大特點，一般傳統的混合器其流道四周皆是固定住的，如此，就會讓流體在流動方向上僅僅只有一維自由度，同時，也會產生相當的黏滯阻力，影響流體流動的速率。然而，本元件之流道為一無側邊流道設計，流道的左右兩側皆是與空氣接觸，有很好的自由度，並非擋牆已將流體的運動限制住，其只需靠上下兩側所接觸的親疏水表面特性，即可輕易驅動流體，而且，也可以減少來自側牆所產生的阻力。因此，吾人便利用不同的光阻厚度來決定流道墊高的高度，而此高度的不同將影響流體能否正確流入以及流入時情況的優劣，經由實驗發現，該墊高高度倘若過高，則不足以驅動流體進入微流道之內，墊高高度若是太低，則又會讓黏滯阻力上升，影響流動，因此，本研究將透過數值運算，再與實際結果進行比對，以找出最佳之流道高度。這個設定之方式主要是為了節省成本以及可以有更多工性，就節省製程步驟而言，相較於上下都有製造出親疏水定義之元件，但本研究所提出之元件因為上蓋完全是疏水區域，所以最終元件接合便不需要精確對準的步驟，而沒有側牆之設定而言，不但可以減少流道兩旁液體與側牆所產生之空氣阻力，並且可以提供平行多工性以整合其他功能設定之未來可塑性。

在混合效果方面，我們由 Fick's law 得知，在微流體混合系統中的混合效果上，唯有增加兩種混合液體的接觸面積  $L^2$  或是縮短混合的距離  $\Delta x$  才能縮短混合的時間，因此，本研究所採用的流道設計乃是利用直線蜿蜒之設計，主要原因是在於矽晶圓上有限面積之情形下，可使混合器有較長的微流道距離，而流體便能藉此擁有較長的擴散距離，以增加其擴散效應，提高混合效率。另外一個原因，是當流體在經過轉彎處時，會使流體產生二次流，此現象的產生將有助於混合效率的提升。

另一個讓混合效率能在短時間內大大提升的主因是，吾人在流道底部巧妙的置上不對稱交錯式凹槽結構，當流體通過凹槽結構時，相對於流道方向為傾斜之凹槽會隨著流道之高低差，產生剪力流之現象，而產生三維的螺旋狀運動，藉

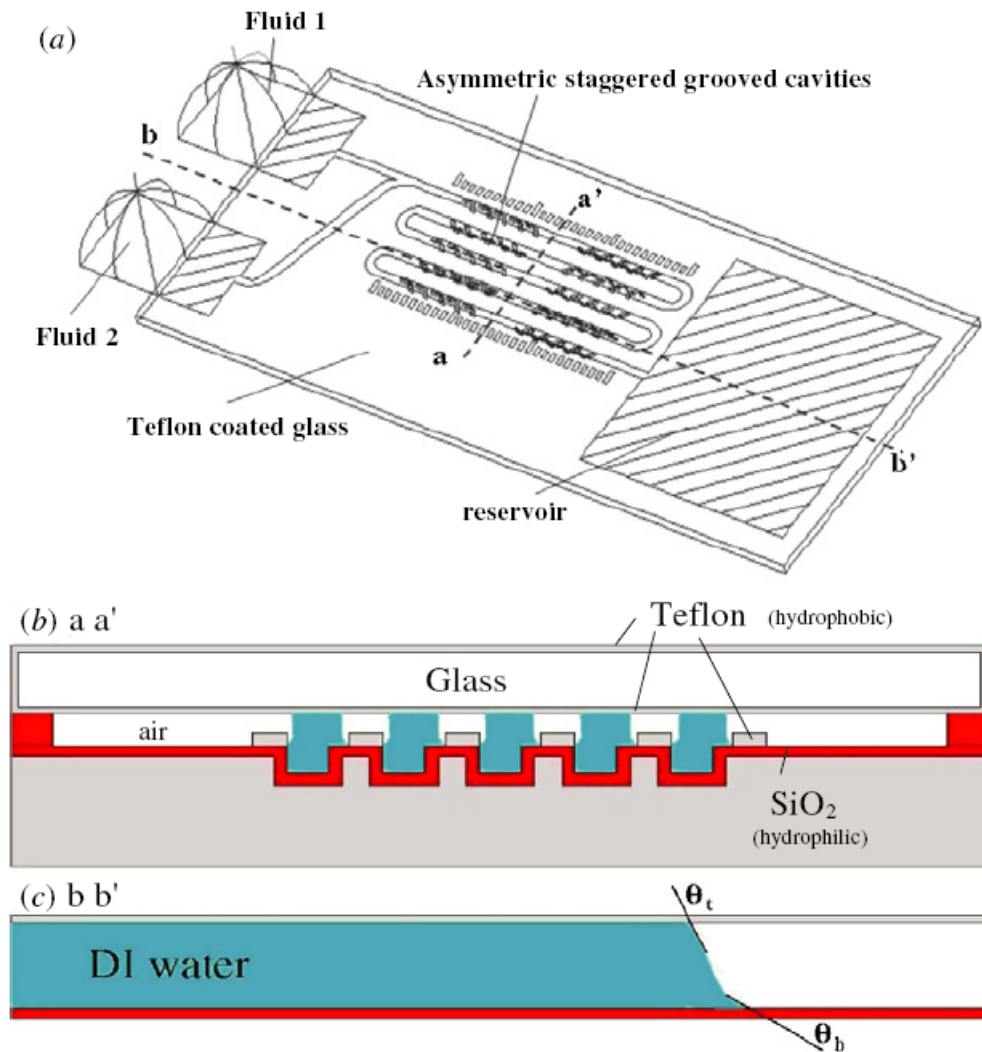


圖 3.1.1. 無側牆之被動式微液體混合器。基底的親水材料選擇使用二氧化矽 ( $SiO_2$ )，而親水材料區域以外則以鐵氟龍 (Teflon) 作為其疏水介面，而上蓋則為雙面塗佈鐵氟龍之玻璃上蓋。在流道底部巧妙的置上不對稱交錯式凹槽結構，當流體通過凹槽結構時，會隨著流道之高低差產生剪力流之現象，而產生三維的螺旋狀運動，藉此能讓流體能在最短的時間內，自動的達到完全均勻混合之目的。(b)aa' 為垂直於流道剖面示意圖，而(c)bb' 為平行於流道剖面示意圖，其中  $\theta_t$  為液體與上蓋之接觸角，而  $\theta_b$  為液體與下基底之接觸角。

此有效的增加其擴散面積，如此，便能讓流體能在最短的時間內，自動的達到完全均勻混合之目的。由此可知，此不對稱交錯式凹槽結構在提升此混合器之混合效率上，將扮演著舉足輕重之地位。而，此凹槽結構在流道中的鋪設位置對於混合效能也有很大的影響，因此，本研究另一個目標則是找出其最佳化之結構參數出來，讓流體得以在最短距離與時間下，達到完全混合之效果。圖 3.1.1. 為此無側牆之被動式微液體混合器之示意圖。而此混合器切線剖面圖如(b)、(c)所示，(b)aa' 為垂直於流道剖面示意圖，而(c)bb' 為平行於流道剖面示意圖，其中  $\theta_i$  為液體與上蓋之接觸角，而  $\theta_b$  為液體與下基底之接觸角。

### 3.2. 表面張力驅動之材料選擇

本研究對於材料的選擇而言，一方面要符合研究所要求的親疏水材料特性，且同時隨著製程光罩層數之增加，其材料便必須具備如抗酸鹼之特性，以避免在後續的製程步驟中將原先在晶圓上之圖形去除，且材料又需具備有容易取得、普遍性高之特點，如此，以便能在一般學術型實驗室所擁有的儀器上執行製程步驟。

#### 3.2.1. 親水性材料之選擇

不同材料之親疏水特性見表 3-2-1，在一般情況下，材料與水之間的接觸角小於 90 度，我們稱之為親水性材料，其接觸角圖如圖 3.2.1. 所示。由於水與二氧化矽之間的接觸角小於 30 度，具有相當良好之親水性，且沉積二氧化矽製程只需使用電漿輔助化學氣相沉積 (PECVD) 系統進行一道步驟即可，十分簡便，因此吾人選擇以二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 作為其親水性材料。

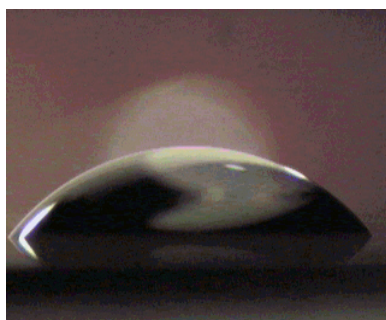


圖 3.2.1. 去離子水在二氧化矽上之接觸角

液體	固體介面	接觸角	[度/K]
水銀	PTFE	150	
	SiO	128~148	
去離子水	石蜡	110	
	PTFE	108	
	FEP	108	-0.05
	聚丙烯	108	-0.02
	聚乙烯	103	-0.01
	皮膚	90	
	石墨	86	
	金	0	
	鉑	40	
	氯化銀	17	
Silicon	70		
苯	PTFE	46	
	石墨	0	
	石蜡	0	
丙醇	PTFE	43	
	石蜡	22	
	聚乙烯	7	

表 3-2-1 不同材料的親疏水特性

### 3.2.2 疏水性材料之選擇

由表 3-2-1 中吾人可以得知，去離子水在鐵弗龍 (Teflon) 的表面上之接觸角大約是 110 度左右，如圖 3.2.2. 所示，其疏水性質相當不錯，同時，製程中只需利用旋轉塗佈機便可輕易將鐵氟龍旋佈於矽晶圓之上，接著，再經過二階段之烘烤過程，如此，便可得到疏水性相當良好之鐵弗龍層。而且，另一個重點，如表 3-2-2 所示，在抗酸鹼之考量方面，將鐵弗龍浸於各種酸、鹼、以及有機溶

劑中七日，發現只有 Freon 會對 Teflon AF 有影響，證明 Teflon AF 的抗酸鹼性是非常好的。因此，吾人在容易取得及製程方便之考量下，選擇鐵弗龍作為本混合器疏水性的材料。

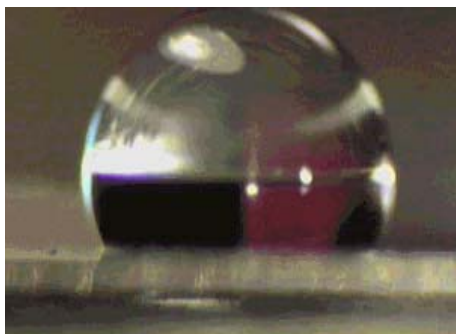


圖 3.2.2. 去離子水在鐵弗龍上之接觸角。

**Teflon® AF Chemical Resistance**

Reagent	Temperature °C (°F)	Δwt%	Appearance Change
Acetone	23 (73)	0	None
CCl <sub>4</sub>	23 (73)	0	None
Freon® 113	23 (73)	+6.2	Swollen
12 N HCl	60 (140)	0	None
Hexanes	23 (73)	0	None
50% HF	60 (140)	0	None
98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 (140)	0	None
MEK	23 (73)	0	None
10% NaOH	60 (140)	0	None
44% NaOH	60 (140)	0	None
Perclene®	23 (73)	+0.1	None
Toluene	23 (73)	0	None

表 3-2-2 Teflon 技術文件（由杜邦提供）

### 3.2.3 乾蝕刻阻擋層之材料選擇

吾人使用薄膜正光阻 S1813 作為乾蝕刻之阻擋層。由於製程需使用電感藕合電漿蝕刻機 (ICP) 以及反應離子蝕刻機 (RIE) 來進行乾蝕刻步驟，而薄膜正光阻 S1813 與矽晶圓間有很好的選擇比，在經過長時間之乾蝕刻過程之後，光阻之阻擋層仍然會存在並不會被完全蝕刻掉，同時其相較於厚膜正光阻 SJR5740，也具有更加良好的顯影結果，圖形定義明顯且不容易有殘留光阻，因此，吾人選擇薄膜正光阻作為乾蝕刻之阻擋層。

### 3.2.4 墊高厚度之材料選擇

由於我們可輕易地利用旋佈機調整其轉速來控制光阻的厚度，且僅需透過曝光顯影程序即可加以顯示光阻用以墊高之圖案，而不需其他的步驟，故選擇以厚光阻 SJR5740 作為墊高的材料，藉由塗佈轉速之大小而調整其光阻厚度。然而，需要特別注意的是，經由實驗得知元件所需的流道高度最高不得超過  $15\ \mu\text{m}$ ，否則將由於流道上下間距過遠且與空氣接觸面積過大而產生太大阻抗，導致驅動力量不足，無法推動液體進入流道之中以進行測試。

### 3.2.5 工作流體之選擇

由於本研究之主要目的為應用於生物醫學之病理檢測以及藥物輸送上，所以本研究之工作流體選擇為去離子水。水在人體內為數量最多的溶劑，約佔總體重的 60 %，人體內細胞間化學反應大多要藉由物質溶在水中才能加以進行，而且水也具有既容易取得，性質特徵穩定安全的特性。

### 3.2.6 螢光微粒之選擇

由於本研究需觀察兩液體間流場分布情形，以及最重要的混合之效果，因

此，吾人選擇了去離子水(DI water)與螢光微粒（尺寸為直徑 $0.93\ \mu\text{m}$ ）兩種不同液體來觀察其混合情形。因為去離子水本身是透明無色的，在螢光顯微鏡下呈現無色反應，而螢光微粒在螢光顯微鏡下，則呈現非常明亮之亮點效果，利用此兩種不同效應，我們只需在液體驅動進入混合器中後，使用螢光顯微鏡觀察螢光微粒之分布狀況，便可清楚的瞭解流場分佈情形與其混合效果，如圖 3.2.3 所示。故此，吾人選用去離子水與螢光微粒這兩種液體作為測試混合之工作流體。唯一較不方便的是，螢光粒子需在螢光顯微鏡下才能顯現出其顏色，在於一般情形下觀察仍為無色之溶液，使用上較不具方便性。至於為何不使用有色溶劑，一方面為有色溶劑幾乎都為化學藥劑，具有其特定之酸鹼性，其與吾人之工作流體，如人體之體液及水等皆有可能會產生某些化學反應，因此有色溶劑特殊之化學特性可能會影響實驗之成果，而且是否會因而腐蝕晶片表面之微結構排列，仍然是個要考量之因素，另一方面有色溶劑之流體特性，如黏滯係數、接觸角等影響表面張力之參數皆不是吾人所要求，故不考慮使用有色溶劑。

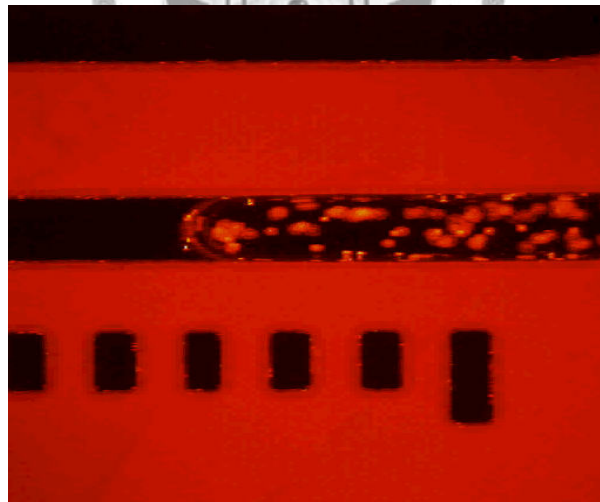


圖 3.2.3. 螢光粒子於顯微鏡下之影像圖。

### 3.3. 血液於傾斜角度下流動之設計

本研究主要的目的，乃在觀察血液在表面張力與重力的作用下，於傾斜流道中運動之動態情形，因此，在元件設計概念上，吾人仍然沿用原來的親疏水特性在矽晶圓表面做出區隔，讓血液能夠僅受表面張力作用下，自動的流入親水流道



之內，而流道外的疏水性材料則能夠將血液有效的限制在親水性的材料上流動。而該流道仍然為無側邊之設計，在血液流動時其左右兩邊皆是與空氣接觸，如此可以有效的減少與流道邊牆的摩擦力，提升驅動效能，並且具有良好的自由度。如圖 3.3.1. 所示，其為本流道之三維結構示意圖。由圖 3.3.1. (b), (c) 中可知，血液在二氧化矽的介面上仍屬親水特性，接觸角約 $18^\circ$ 。在鐵氟龍介面上亦保持良好之疏水特性，其接觸角約有 $107^\circ$  左右。

但是，為了能有效的節省製程上之成本，本實驗利用微機電製程技術中的光阻剝落法 (lift-off)，成功將原先的矽晶圓製程改為玻璃底材製程，如此一來，便可以達到降低製程成本之目的。

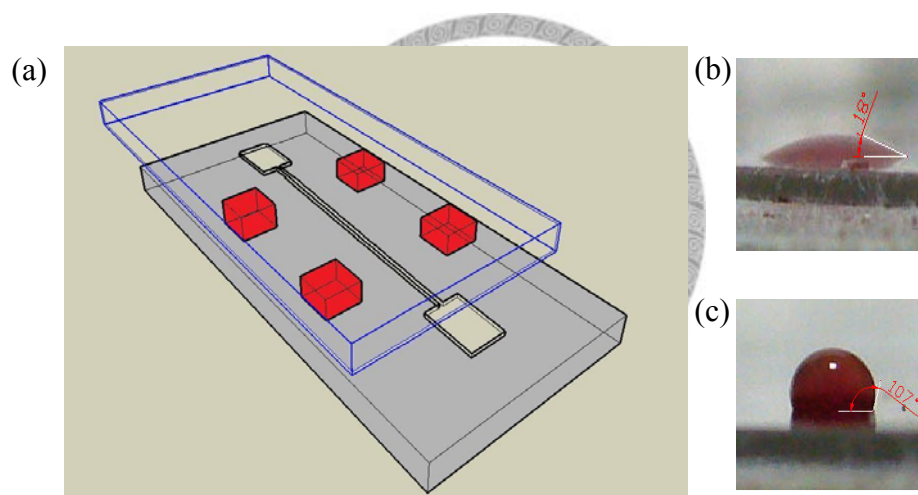


圖 3.3.1. (a) 流道之三維結構示意圖。(b) 血液於二氧化矽親水介面之接觸角約 $18^\circ$ 。(c) 血液於鐵氟龍疏水介面之接觸角約 $107^\circ$ 。

#### 3.4. 血液測試之材料選擇

本實驗在材料選擇方面上，除了需要符合親疏水特性外，由於製程中需要利用多次的濕蝕刻製程來定義出吾人所設定之結構，而濕蝕刻製程往往會運用到強酸混合液來進行蝕刻，因此元件表面對於抗酸鹼的要求，便更加嚴格。以避免在後續製程時，會將原先定義之結構破壞，而使得元件失去原有之功能。同時，也要具有容易取得及在製程研究上普遍性高之條件，在一般學術研究行實驗室所有



擁有的設備儀器上亦可以執行製程步驟，如此方能在往後的製程整合上會有更多的應用面。

### 3.4.1. 基底親水材料

本研究的選擇為硼玻璃(Pyrex#7740 康寧玻璃)，由於玻璃的主要材料為二氧化矽，由表 3-1 中可以知道，二氧化矽在一般情況下，其接觸角小於 30 度，亦可以當作親水材料使用，而不需再由額外的化學氣相沈積製程步驟。在蝕刻製程上，以二氧化矽為基材則能夠利用濕蝕刻(以氫氟酸作為其蝕刻液)，比起利用乾蝕刻(RIE 或 ICP)的方式較為省時以及減少成本，而硼玻璃在濕蝕刻的過程中，蝕刻速率具有良好的線性關係，如圖 3.4.1.(a)所示。其穩定的蝕刻速率在定義流道時將較為準確，並且其粗糙度在蝕刻後亦相當的平整，如圖 3.4.1.(b)所示。然而，吾人透過實驗，使用氫氟酸蝕刻硼玻璃並觀察其表面粗糙度，亦證明蝕刻過後之粗糙度仍遠小於蝕刻深度，如圖 3.4.1.(c)所示。

### 3.4.2. 疏水材料之選擇

由於流道外疏水性較佳時，流體具有較好之可操作性，因此吾人考慮各種不同的疏水性表面製作方法，結構型、表面處理型或塗佈之方式，但符合吾人需求之方法僅有鐵氟龍塗佈。由表 3-1 可以知道，鐵氟龍(Teflon)其疏水性質相當良好，其接觸角大約為 110 度，並且如表 3-2 所示，將鐵氟龍置於各種酸鹼溶液及有機溶液中七日，發現只有 Freon 會對 Teflon AF 有影響，其餘如在 50%的氫氟酸中、或是在 12N 的鹽酸 (HCL) 之中，皆能維持原有之特性，足以證明 Teflon AF 的耐酸鹼性相當的良好。同時，在容易取得以及製程方便的條件下，吾人亦選擇鐵氟龍作為疏水性的材料。

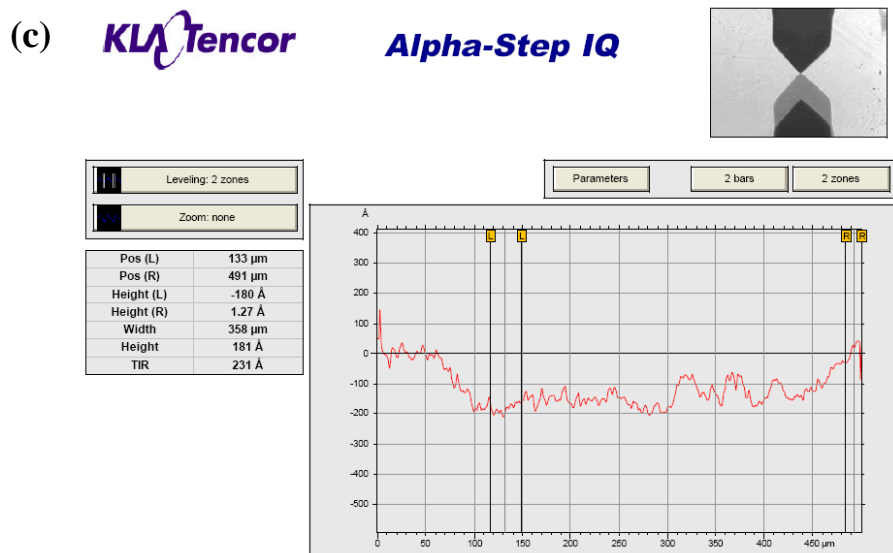
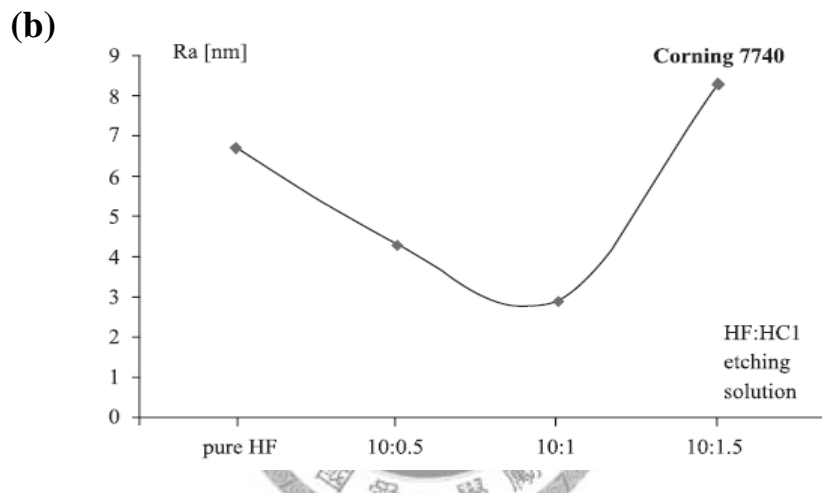
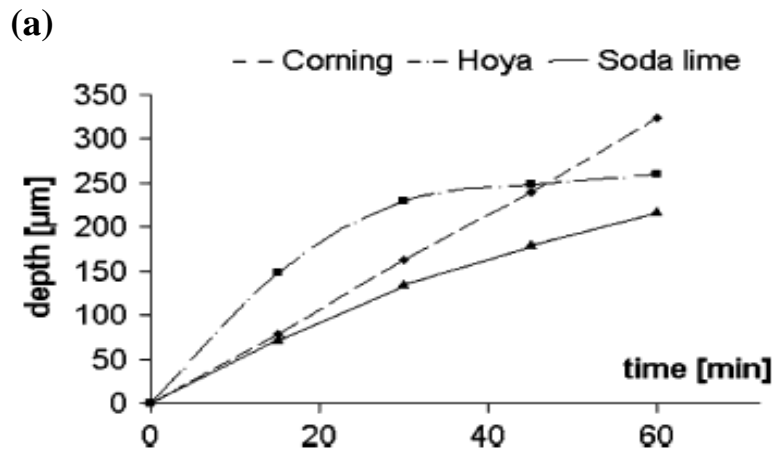


圖 3.4.1. 以氫氟酸蝕刻之速率及粗糙度 (a) 硼玻璃之蝕刻速率 [Francis E. H. Tay, 2006] (b) 蝕刻後之粗糙度 [Ciprian Iliescu, 2005] (c) 吾人實際測試硼玻璃經氫氟酸蝕刻後之表面粗糙度。

### 3.4.3. 實驗用血液之選擇

本實驗所使用之血液為全血，由台大醫院抽血站代為抽血，裝於混有抗凝血劑之密封試管，實驗時再以針筒抽出試管中之血液進行測試，而未使用部分則繼續置於冰箱中保存。表 3-4-1 中可知實驗中常用的血品種類以及其保存期限，由表中可知全血保存於 1-6°C 之環境下可長達 35 天之久，但是，由於為了保持實驗之品質，吾人在抽血三天之內即開始進行實驗並完成其測試。實驗中所使用的抗凝血試管，內含 K<sub>2</sub>EDTA 抗凝劑，適用於一般血液學實驗，詳細的各類試管列表如表 3-4-2，吾人可依實際需要選取使用。



品名	每單位容積(ml)	保存溫度及有效期限	成分
全血(whole blood)	250	1-6°C, 35 天	紅血球、血漿、白血球、功能差之血小板
紅血球濃厚液 (Packed RBC)(CPDA-1 &SAGM)	118-192	1-6°C, 35 天	紅血球、減量血漿、白血球、功能差之血小板
	348-496	1-6°C, 42 天	
洗滌紅血球 (Washed RBC)	200-350(2 單位)	1-6°C, 製備後 24 小時	紅血球、無血漿、 $<5 \times 10^8$ 白血球
減除白血球之紅血球	200-350(2 單位)	1-6°C, 製備後 24 小時	紅血球、無血漿、 $<5 \times 10^6$ 白血球
冷凍去甘油紅血球	200-350(2 單位)	-65°C 以下, 10 年	紅血球(減除 99% 以上之白血球、血小板及血漿)
白血球濃厚液	20-30	20-24°C, 製備後 12 小時	$0.6-1.0 \times 10^{10}$ 白血球
分離術顆粒球	200-250	20-24°C, 製備後 12 小時	$4.0 \times 10^{10}$ 白血球
血小板濃厚液	30-40	20-24°C 震盪, 5 天	$2-3 \times 10^{10}$ 血小板
分離術血小板	200-300	20-24°C 震盪, 5 天	$>3 \times 10^{11}$ 血小板
新鮮冷凍血漿	$\geq 90$	-18°C 以下, 1 年	血漿、各種凝血因子
冷凍血漿	$\geq 90$	-18°C 以下, 5 年	血漿、各種凝血因子(V, VIII 較少)
冷凍沉澱品	10-15	-18°C 以下, 1 年	Fibrinogen 125mg, VIII 50U, XIII 25U, von Willebrand factor 40U, Fibronectin 23mg

表 3-4-1 實驗常用血品種類[林炯熙, 2003]

真空採血試管	建議標準採血量	抗凝固劑種類	用途說明
紅蓋頭	7ml	不含任何抗凝固劑	適用於生化、藥物、血清
紅灰迷彩蓋頭	6ml	含 SST-Gel 及凝固活化劑	適用於生化檢驗
紫蓋頭	3ml	含 K2EDTA 抗凝劑	適用於血液學檢驗、FK506， 適用於生化醣化血色素
藍蓋頭	4.5ml	含 3.2% Sodium citrate 抗凝劑	適用於血液凝固學實驗
黃蓋頭	5ml	含 SST-Gel 及凝固活化劑	適用於生化檢驗
灰蓋頭	2ml	含 NaF/K3EDTAD 抗凝劑	適用於生化血糖、乳酸檢驗
綠蓋頭	10ml	含 Sodium Heparin 抗凝劑	適用於 Pb 等項重金屬之檢測、Ammonia
黑蓋頭	1.0ml	含 3.8% Sodium citrate 抗凝劑	適用於紅血球沉澱速率 (ESR) 檢驗

表 3-4-2 血液採檢試管



## 第四章

### 研究設備與製程步驟

#### 4.1 實驗設備

##### 4.1.1 電感耦合電漿蝕刻機 (Induced Couple Plasma, ICP)

本儀器乃是利用其蝕刻與高分子鈍化保護交替的特性，並且透過研究此兩階段不同作用的時間比，以製作出超疏水表面結構。另外，吾人亦可利用此特性，乾蝕刻出高深寬比之流道結構。

以下為使用本儀器時，需要特別注意之處：

1. 遮罩材料選擇：光阻或二氧化矽
2. 蝕刻速率：大於  $2\ \mu\text{m}/\text{min}$ .
3. 選擇比：Si : PR (AZP4620)  $> 60:1$
4. 選擇比：Si : SiO<sub>2</sub> (thermal)  $> 120:1$
5. 側牆粗糙度：小於 400 nm
6. 起始遮罩側蝕刻 (Undercut)：小於  $0.5\ \mu\text{m}/\text{edge}$
7. 均勻度：小於  $\pm 5\%$



圖 4.1.1 電感耦合電漿蝕刻機 (Induced Couple Plasma, ICP)

#### 4.1.2 螢光光學顯微鏡

本儀器主要用於觀察流體的流動現象，吾人可以藉由攝影機觀察其液體驅動情形以及連續流動之狀況，並且記錄液體前緣之位置，如此一來，便能透過自行撰寫之程式來判斷流體於微流道中之行進速度。另外，為了達到觀察其不同液體間之混合情況之目的，便需要再透過螢光顯微鏡頭 (DP50, Olympus)，接著，在去離子水中加入  $0.9 \mu\text{m}$  之螢光微粒 (R900, Duke Scientific Corp)，如此一來，吾人便可以透過觀察流體在微流道中流動時，其螢光微粒分佈之位置，來加以判斷此混合器之混合效率。

本系統包括 CCD 攝影機、光學顯微鏡、其目鏡為 10 倍，物鏡則為 1.25 倍、5 倍、10 倍、20 倍和 50 倍，如圖 4.1.2 所示。



圖 4.1.2 螢光光學顯微鏡

### 4.1.3 可調變角度之平台

由於本研究探討重力對血液的影響，因此需要改變血液在微流道中流動時的攻角。為此，吾人自行架設了可調變傾斜角度之平台，如圖 4.1.3 所示。此平台架設含有 CCD 攝影機，以及光學之顯微鏡，可以清楚的觀察到血液的流動速度及放大後內部紅血球分佈之現象。



圖 4.1.3 可調變角度之平台

### 4.1.4 接觸角量測儀

本研究最重要的一項物理特性-接觸角，可以透過接觸角量測儀此一系統完成，除了製作完成之試片，需要觀察與水之接觸角，待測之流體亦需要測量其接觸角，方便實驗的對照及計算，此系統包括影像擷取卡，CCD 攝影機，以及可以調整放大倍率之鏡頭，如圖 4.1.4 所示。



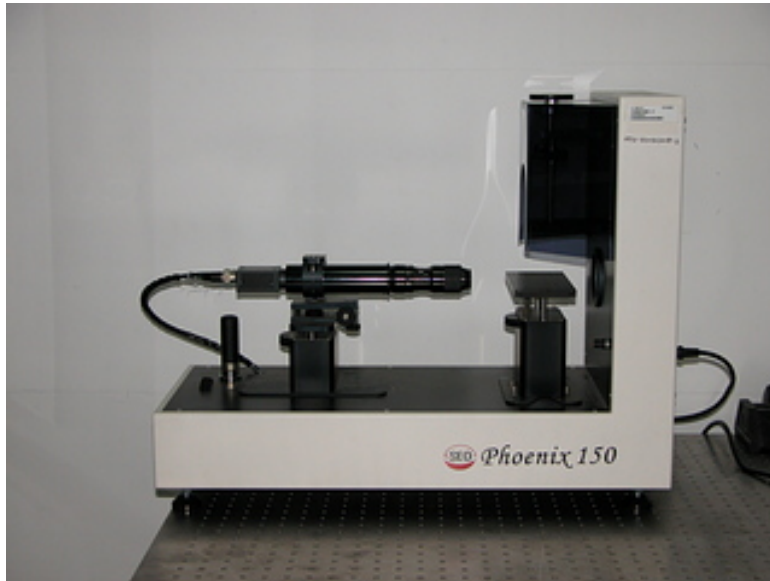


圖 4.1.4 接觸角量測儀

#### 4.1.5 微注射幫浦

雖然本研究所使用之流道無需外力即可將流體注入流道內，但由於在注射時仍需要一定體積的流體，以及為了注射時減少震動對拍攝的影響，因此吾人直接將針頭置於儲水區上方，以電腦控制微幫浦的注射量及時間點，將液體以水滴的方式注入於儲水區之中，如圖 4.1.5 所示。



圖 4.1.5 微注射幫浦

## 4.2. 表面張力微液體混合器之製程步驟

基於發展利用表面張力致動液體原理，所以此部分原件製程製作在矽晶圓之上，係利用表面微加工製程(surface micromachining)之方式，使得基底與上蓋材料具有吾人所設定之親疏水性質，達到不需要利用熱能、或是外加之磁場等在壓力或是能量之機制，可以單純只依靠表面張力，而使得不同種類之液體在元件中通過研究所需之被動式微液體混合器而加以混合，研究所發展出之微液體混合器設計採用在於利用微尺度下表面張力致動液體原理之上，混合器係利用不對稱之交錯凹槽結構設計，達到高效能混合兩種不同種類之液體之目的。

### 詳細製程步驟

本製程主要為將光罩上所設計之圖形，利用黃光微影以及乾蝕刻的方式，將圖形定義於矽晶圓表面之上。

- a. 設計凹槽結構、鐵弗龍流道以及墊高光阻之光罩，除了定義本研究所需之圖形，並設計對準標誌及上下標示，以期在接下來多道製程步驟中，能夠準確的將多層次結構成型於二氧化矽表面。
- b. 使用單面拋光之<100>矽晶圓，經過標準的 RCA 清洗程序，去除附著在矽晶圓上的金屬顆粒、有機物、氧化物、陰離子、陽離子等雜質。在經過標準 RCA 清洗步驟之後，矽晶圓表面呈現相當良好之疏水特性，水滴不易附著其上。
- c. 塗佈光阻，曝光顯影定義出魚脊狀凹槽結構位置。
- d. 利用電感耦合電漿蝕刻機 (Induced Couple Plasma, ICP) 將預定之凹槽結構位置以乾蝕刻方法蝕刻出來，其凹槽深度為  $3\mu\text{m}$ 。
- e. 浸泡於丙酮約 10 min，以去除光阻。
- f. 浸泡甲醇 5 min，異丙醇 5 min，以去除吸附在矽晶片上之有機物。
- g. 沖泡去離子水 10min，清除在表面之化學溶劑，所顯露之部分即為吾人所定義之凹槽結構。

- h. 將製造完成之矽晶圓放入電漿輔助化學沉積儀 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)，沉積厚度為  $1\ \mu\text{m}$  之二氧化矽於其表面上，使其具有親水表面。同時，使用化學氣相沉積法之目的，乃是能降低表面階梯效應對製程設定之影響。
- i. 使用氧氣電漿，時間 30sec，乾蝕刻二氧化矽表面。雖然鐵氟龍抗酸鹼之特性相當優良，但由於在之後製程步驟時，鐵氟龍會有脫落之現象，使得製程設定之疏水層消失，所以在旋佈鐵氟龍前，需要利用氧氣電漿增加鐵氟龍之附著性。
- j. 旋佈鐵弗龍，分兩階段加以旋佈上，旋轉塗佈機 1000rpm，時間 10sec；2000rpm，時間 30sec。二階段轉速主要目的是使 Teflon 塗佈均勻。第一階段是讓鐵氟龍均勻分佈，第二階段是控制厚度為  $0.1\ \mu\text{m}$ 。圖 4.2.1 為旋轉塗佈機轉速與鐵氟龍厚度控制的關係。另外，由杜邦所購得之鐵氟龍溶液為 6% 之稀釋溶液，加入 FC40(3M, St. Paul, MN) 溶液加以稀釋，可得到 1% 之鐵氟龍溶液，在塗佈鐵氟龍之前預先加熱矽晶圓會使得塗佈工作更容易進行。
- k. 鐵氟龍二階段加熱，溫度分別為  $165^\circ\text{C}$ ，時間 10 min； $260^\circ\text{C}$ ，時間 20 min。第一階段主要為玻璃轉換溫度，可以去除在鐵氟龍溶液中大部分的溶劑，第二階段目的為增加鐵氟龍對於矽晶圓之附著力，並且，固化鐵弗龍，固化後將鐵氟龍溶液轉為吸附於矽晶圓表面之鐵氟龍固態薄層。
- l. 使用離子反應蝕刻機 (Reactive Ion Etching, RIE) 乾蝕刻，使用氧電漿，時間為 120sec。此步驟之目的主要在增加鐵氟龍表面的粗糙度，以使得接下來光阻旋佈在鐵氟龍表面時，不會因為鐵氟龍的疏水特性而使得光阻之附著力不佳而脫落。
- m. 旋佈光阻 S1813 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)，旋佈機轉速 3000 rpm，時間 30 sec。

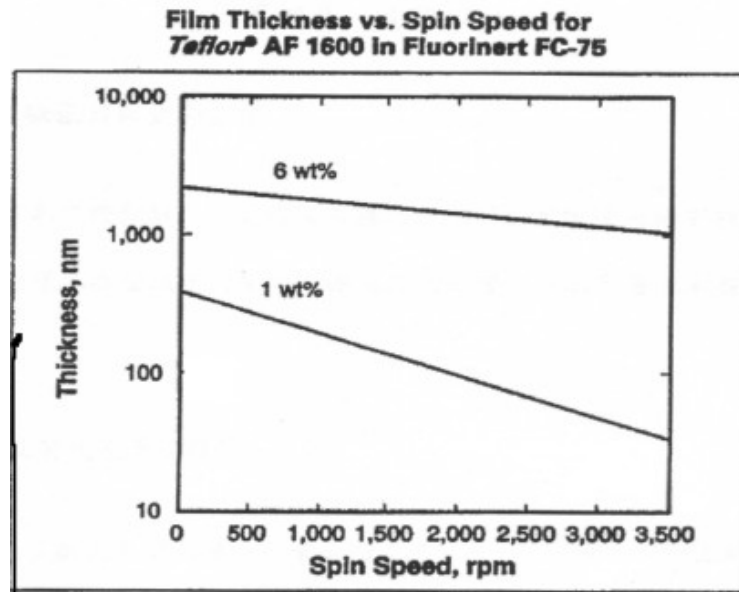


圖 4.2.1 鐵氟龍的轉速與高度的關係 (台灣杜邦提供)

- n. 軟烤溫度 90°C，時間 90 sec，以增加光阻附著力及消除其內應力。
- o. 使用曝光機，曝光時間為 7 sec。顯影液為 MF 319，顯影時間 90 sec。
- p. 沖去離子水 10 min，以清除吸附在光阻及晶片上之顯影液。
- q. 硬烤溫度 120°C，時間 20 min，徹底移去光阻中剩餘的溶劑，增加光阻在晶片上的附著力，並增加光阻對蝕刻液的抵抗能力。
- r. 經過黃光顯影製程後，利用乾蝕刻技術，使用離子反應蝕刻機 (Reactive Ion Etching, RIE) 導入 CF<sub>4</sub> 與 O<sub>2</sub> 氣體電漿把流道部分之鐵氟龍區域移除，使得吾人定義之流道部分為親水流道，而，親水流道外部則是以疏水之鐵氟龍加以限制液體流動之區域。製程反應時間為 12min。
- s. 浸泡於丙酮中 10min，以移除光阻。
- t. 浸泡甲醇 5min、異丙醇 5min，以去除吸附在晶圓表面之丙酮。
- u. 沖泡去離子水 10min，清除在表面之化學溶劑，所顯露之部分即為吾人所定義之儲水區與親疏水流道之圖形。
- v. 接著，旋佈厚膜正光阻 SJR5740 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)，旋轉塗佈機轉速 3000 rpm，時間為 30sec。圖 4.2.2 為厚膜正光阻 SJR5740 在表面

塗佈之高度與旋轉轉速之關係圖。

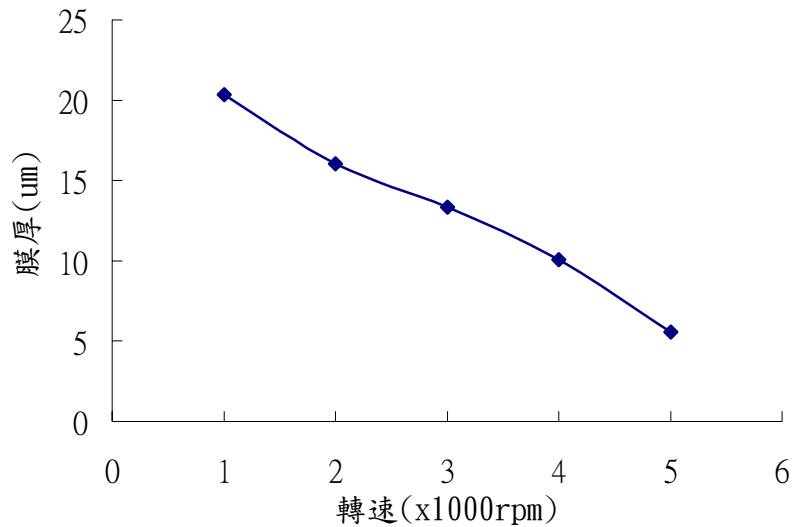


圖 4.2.2 SJR5740 轉速與高度關係

- w. 軟烤溫度 90°C，時間 90sec，增加光阻之附著力以及消除其內應力。
- x. 曝光 gap 30  $\mu\text{m}$ ，30sec。
- y. 顯影所使用的顯影液為 MF-450 : DI WATER = 1 : 3.5，顯影時間為 150 sec。
- z. 沖去離子水 10min，清除吸附在光阻及晶片上之顯影液。
- aa. 硬烤溫度 120°C，時間 20min，徹底移去光阻中剩餘的溶劑，增加光阻在晶片上的附著力。如此一來，可以得到元件上蓋與下基底間之墊高距離。由此步驟可以明顯的顯示出本元件為無側牆之設計。
- bb. 準備經由硫酸、過氧化氫混合液（Piranha solution）浸泡過之戴玻片，以確保載玻片表面之潔淨。接著利用旋轉塗佈機塗佈鐵氟龍於載玻片之上。這裡要特別注意的是，載玻片的正反兩面皆需要塗佈鐵氟龍，讓上蓋的玻璃完全呈現疏水之特性。以避免吾人在蓋上玻璃進行實驗時，去離子水會吸附在戴玻片上，干擾流體之驅動，而無法依吾人所要求之親疏水材料特性，流入親水流道。
- cc. 最後，將上蓋之玻璃試片與基底具有微結構設定之矽晶圓藉由光阻以及抽

真空接合在一起，測試之前並加上自行組裝(Home-made kit)之夾具以確保設定之流道測試高度不會因為液體之表面能量表示而使得液體將上蓋與下基底間距離撐大。元件最後可以得到設定流道下基底為親水之二氧化矽層，上蓋為疏水之鐵氟龍層，流體在元件中流動區域並以下表面疏水之鐵氟龍層加以限制，使得液體固定經過所設定之區域而不會逸流於外部。儲水區以及流道，壓住使其間距如吾人所設定之光阻墊高高度，以進行微流體混合之實驗。





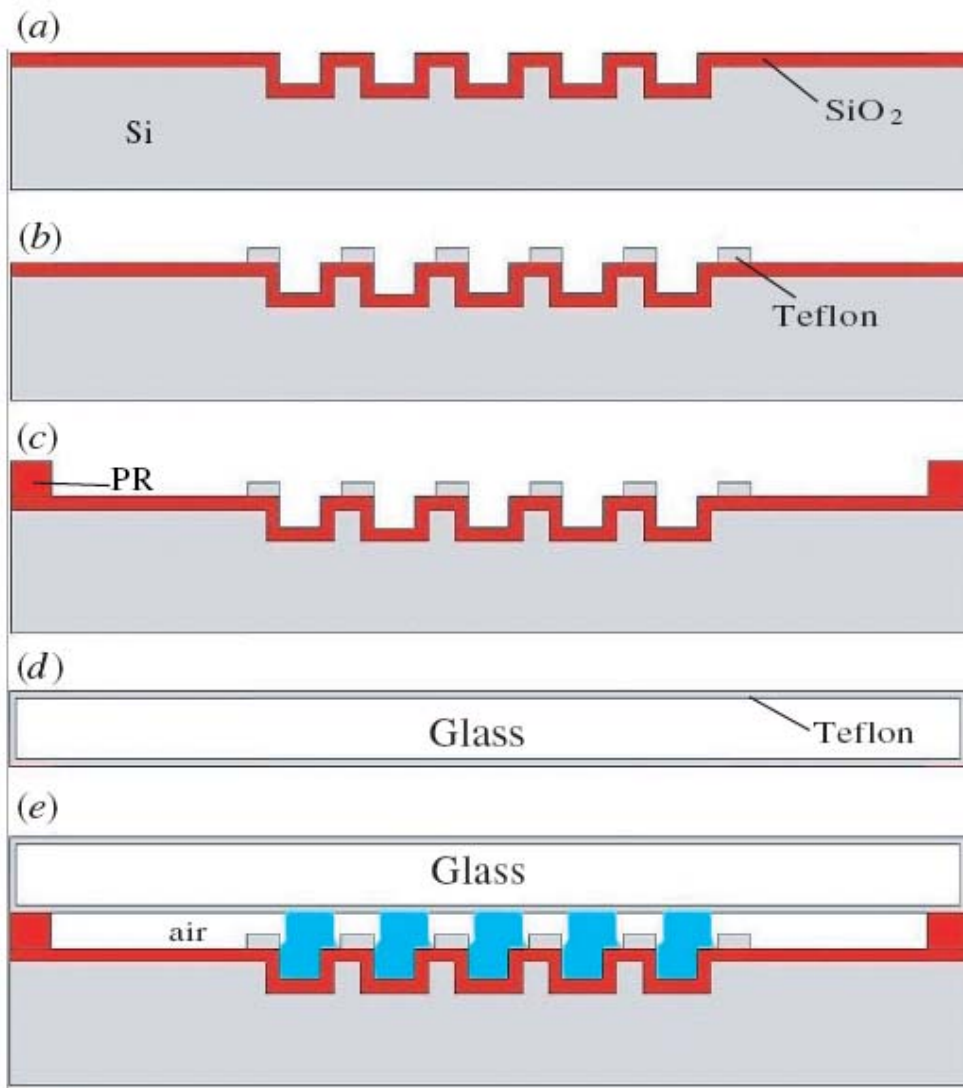


圖4.2.3 表面張力致動式微液體混合器製程步驟圖。(a)使用電感耦合電漿蝕刻機(ICP)將凹槽結構以乾蝕刻之方式顯示出圖案，再將製造完成之矽晶圓放入電漿輔助化學沉積儀(PECVD)中，沉積二氧化矽於矽晶圓表面之上，使其具有親水性質。(b)利用旋轉塗佈機(Spin coater)塗佈1%之鐵氟龍液在矽晶圓表面之上，經由加熱固化之後，將鐵氟龍溶液轉為吸附於矽晶圓表面之鐵氟龍固態薄層，此時厚度為 $0.5\mu\text{m}$ ，接著利用乾蝕刻技術，使用離子蝕刻機RIE將多餘之鐵氟龍區域移除，得到設定區域疏水表面性質。(c)使用厚光阻SJR5740，經過黃光微影製程後，在元件流道旁形成圖案，以得到元件上蓋與下基底間墊高之距離，此步驟可清楚顯示元件為無側牆之設計。(d)上蓋之玻璃試片利用旋轉塗佈機塗佈鐵氟龍於其上，再經由加熱固化加以固定鐵氟龍薄層於上蓋玻璃試片之上，此上蓋層完全呈現疏水性之特性表現。(e)上蓋之玻璃試片與基底具有微結構設定之矽晶圓藉由光阻以及抽真空接合在一起。元件最後可以得到設定流道下基底為親水之二氧化矽層，上蓋為疏水之鐵氟龍層，流體在元件中流動區域並以下表面疏水之鐵氟龍層加以限制，使得液體固定經過所設定之區域而不會流於外部。

### 4.2.1 流場流速之計算

首先利用電腦同步觀察流體進入流道之情形，接著藉由電腦上影像擷取卡的功能，將流體在流道內流動的畫面記錄成影片檔，再將影像擷取下來成為一系列的圖片檔，便能將影片作影格的分析，每秒能擷取到 12 張圖像，由此方法便可以得知流體在圖像上的位置及時間的關係，最後由電腦分析其位置與所得之作用時間，即可得到此流體在流道中的流速分布，電腦的分析判定，乃是利用影像追蹤辨識之技術以及台大土木系卡艾偉老師所提供的粒子影像處理分析程式及吾人撰寫之副程式判定，其速度之判定原理如圖 4.2.4，利用影像追蹤技術將依序排列之圖片，利用圖片之矩陣相剪後摺積，可以得到一明顯的粒子，將粒子的位置標示出後，經由一系列粒子位置可以得到速度分布之曲線。

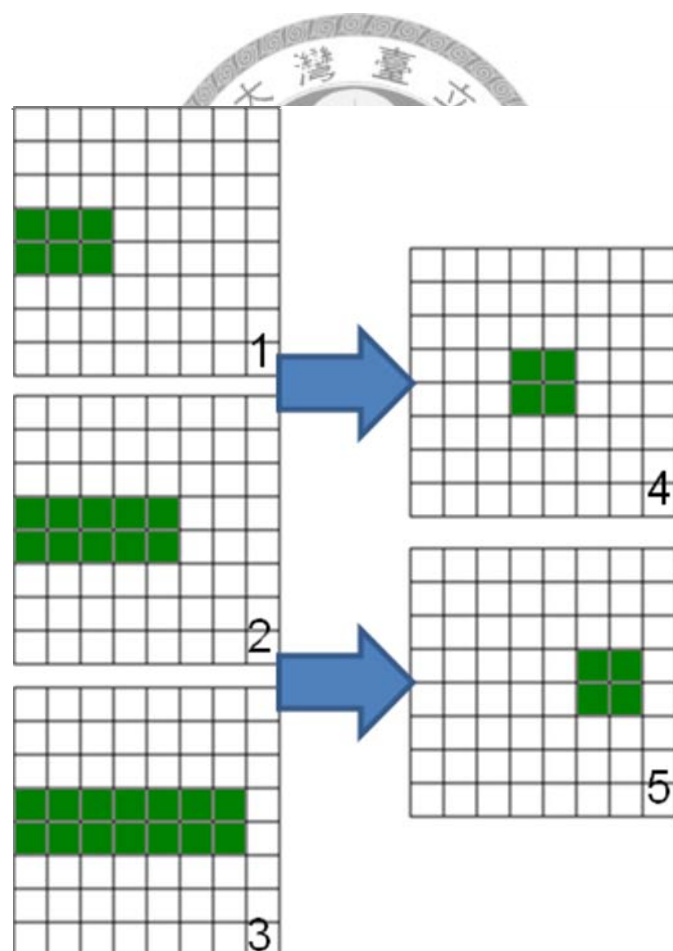


圖 4.2.4 利用影像追蹤之方式以得到粒子位置。



#### 4.2.2 混合效率之判定

由於螢光微粒在低溫螢光顯微鏡下會呈現明亮亮點反應，因此吾人先利用螢光顯微鏡攝得兩流體間之混合分佈情形，再將流道中各個位置之混流影像截取下來，接著，使用吾人所撰寫之影像處理程式，對其影像作像素分析，如此便可計算流道中各個位置之混合情形，進而分析此混合器之混合效率。

#### 4.3 血液於不同傾斜角下流動之製程步驟

本研究首先考慮血液於傾斜角度下之運動情形，而，原來的矽晶圓製程所費不貲，所以，吾人考慮將此矽晶圓製程改成玻璃製程，如此一來，便可以大大降低製程所需費用。

此元件所使用的製程是微機電製程技術中的光阻剝落法 (lift-off)的製程技術，首先在玻璃表面利用黃光微影技術將光罩上之圖型轉印到玻璃晶圓上，再沉積金屬及塗佈鐵氟龍疏水材料後，最後利用光阻剝落法即可得到吾人所需之實驗流道。以下為本流道詳細之製程說明，同時圖 4.3.1. 為其製程步驟圖。



#### 詳細製程步驟

- a. 使用雙面拋光之硼玻璃晶圓(Pyrex #7740)，經過硫酸及過氧化氫混合後清洗，去除附著在玻璃表面上的金屬顆粒、有機物、氧化物、陰離子、陽離子等雜質。
- b. 塗佈厚膜光阻 AZ P4620，曝光顯影定義出墊高位置。此步驟使用厚膜光阻之目的，乃是為了當作後續濕蝕刻之遮罩，倘若塗佈的厚度不夠，則有可能會造成遮罩全部被蝕刻殆盡，如此一來，便無法準確控制墊高高度至吾人所設計之高度。

- c. 調配稀釋的 HF 溶液 (BOE) 與過氧化氫混合液 (BOE : 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3 : 2)。其蝕刻速率約為 1 μm/min，濕蝕刻高度為 3 μm。其中，BOE 是一般微機電製程中用來蝕刻二氧化矽之用，由於其蝕刻率低，所以較能精準的控制蝕刻高度。而其調製配方為：40% NH<sub>4</sub>F : 49% HF = 6 : 1。
- d. 浸泡丙酮約 10 min，以去除光阻。
- e. 浸泡甲醇 5 min，異丙醇 5 min，以去除吸附在矽晶片上之有機物。
- f. 沖泡去離子水 10 min，清除在表面之化學溶劑，所顯露之部分即為吾人所定義之墊高位置。
- g. 接著旋佈光阻 S1813 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)，旋佈機轉速 3000 rpm，時間 30 sec。
- h. 軟烤溫度 90°C，時間 90 sec，以增加光阻附著力及消除其內應力。
- i. 使用曝光機，曝光時間為 7 sec。顯影液為 MF 319，顯影時間 90 sec。
- j. 沖去離子水 10 min，以清除吸附在光阻及晶片上之顯影液。
- k. 硬烤溫度 120°C，時間 20 min，徹底移去光阻中剩餘的溶劑，增加光阻在晶片上的附著力，並增加光阻對蝕刻液的抵抗能力。此曝光顯影程序之後，可以定義出吾人所設定之流道位置。
- l. 使用電子束蒸鍍機 (E-Gun Evaporator) 蒸鍍鉻金屬於表面。由於大部分金屬的附著力較差，所以通常在微機電製程中都會以鉻、鋁或鈦作為附著層，以增加後續金屬之附著性，而不置於脫落。然而，本實驗中，則是利用鉻金屬層當作鐵氟龍之附著層，經過實驗之後，發現鐵氟龍附著之效果非常優異。同時，蒸鍍鉻金屬的另一目的則是，由於該金屬的辨視度高，可以在製程結束之後，清楚的看出流道位置。倘若沒有鉻金屬存在，則在塗佈鐵氟龍之後，會發現鐵氟龍與玻璃皆是完全透明的，如此將會非常難以辨視流道位置，而造成實驗上的困難。
- m. 旋佈鐵氟龍，分兩階段加以旋佈上，旋轉塗佈機 1000 rpm，時間 10sec；2000 rpm，時間 30sec。二階段轉速主要目的是使 Teflon 塗佈均勻。第一階段是讓

鐵氟龍均勻分佈，第二階段是控制厚度為  $0.1 \mu\text{m}$ 。另外，由杜邦所購得之鐵氟龍溶液為 6% 之稀釋溶液，加入 FC40 (3M, St. Paul, MN) 溶液加以稀釋，如此可得到 1% 之鐵氟龍溶液，在塗佈鐵氟龍之前預先加熱矽晶圓會使得塗佈工作更容易進行。

- n. 鐵氟龍階段加熱，加熱溫度為  $165^{\circ}\text{C}$ ，時間 10 min。本階段主要是達到玻璃轉換溫度，可以去除在鐵氟龍溶液中大部分的溶劑。這裡需要特別注意的是，本階段並未將溫度提升之  $260^{\circ}\text{C}$ ，主要的原因是考量矽晶圓還有光阻存在，倘若將溫度提升的過高，則將會導致光阻在高熱環境下讓其性質發生變化，而難以將光阻移除掉。
- o. 接著利用 Lift-off 的方法，將矽晶圓浸泡在丙酮中，讓丙酮將光阻移除掉，而光阻上方之金屬與鐵氟龍層也會一起剝落。經過此步驟，會使得吾人所定義之親水流道露出於表面。
- p. 浸泡甲醇 5 min，異丙醇 5 min，以去除吸附在矽晶片上之丙酮以及其他有機物。
- q. 浸泡二氧化矽蝕刻劑(BOE)，約 10 秒。
- r. 沖泡去離子水 10 min，清除在表面之化學溶劑。
- s. 準備經由硫酸、過氧化氫混合液 (Piranha solution) 浸泡過之戴玻片，以確保戴玻片表面之潔淨。接著利用旋轉塗佈機塗佈鐵氟龍於戴玻片之上。這裡要特別注意的是，戴玻片的正反兩面皆需要塗佈鐵氟龍，讓上蓋的玻璃完全呈現疏水之特性。以避免吾人在蓋上玻璃進行實驗時，去離子水會吸附在戴玻片上，干擾流體之驅動，而無法依吾人所設定之親疏水材料特性，流入親水流道。
- t. 將玻璃上蓋與基底接合在一起，並加於夾具上以確保所設定之流道測試高度不會因為液體之表面能量而使得上蓋與下基底間距離因而改變。最後，將元件安置於自行組裝可調控傾斜角的觀測系統之上，如圖 4.3.2. 所示。如此，可進行血液於不同傾斜流道運動下之動態分析。

製程參數

1. 黃光顯影製程參數:

AZ P4620 厚光阻製程

HMDS	100°C 10 min
塗光阻	AZ P4620 3000 rpm
軟烤	90°C 5 min
曝光	Gap 100 $\mu$ m 35sec
顯影	MP-450:DI water=1:3 90sec
硬烤	90°C 80 min

S1813 薄光阻製程

HMDS	100°C 10 min
塗光阻	S1813 3000 rpm
軟烤	90°C 90sec
曝光	Gap 100 $\mu$ m 10 sec
顯影	MF-319 90 sec
硬烤	120°C 5 min

2. 鐵氟龍之參數:

鐵氟龍	Teflon AF 1% 3000 rpm
玻璃轉換溫度	160°C 10 min

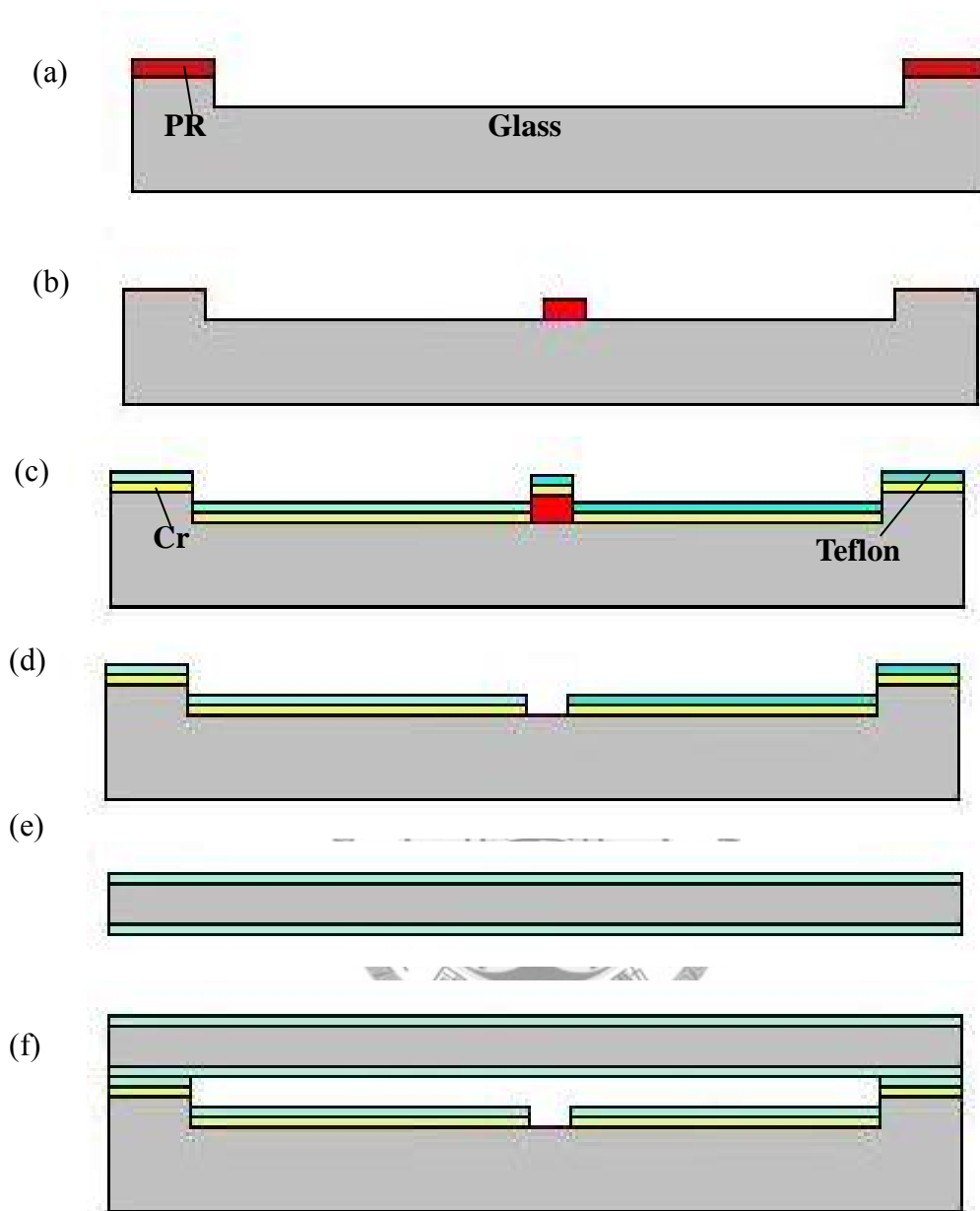


圖 4.3.1 血液驅動元件製程步驟流程圖 (a) 調配稀釋 HF 溶液 (BOE) 與過氧化氫混合液 (BOE : 30%  $H_2O_2$  = 3 : 2)。以濕蝕刻方式蝕刻高度為  $3\mu\text{m}$ ，其蝕刻速率約為  $1\mu\text{m}/\text{min}$ ，以定義出墊高位置。(b) 塗佈光阻(S1813)於矽晶圓表面上，定義出流道位置。(c) 以電子束蒸鍍機 ( E-Gun Evaporator)蒸鍍 100 nm 鉻金屬於表面，接著再旋轉塗佈 1% 之鐵氟龍(Dupont, USA)於鉻金屬上。(d) 以 Lift-off 法，將矽晶圓浸泡在丙酮中，將光阻移除掉，同時光阻上方之金屬與鐵氟龍層也會一起剝落。(e) 將玻璃雙面塗佈鐵氟龍，作為元件之上蓋。(f) 最後，以夾具將上蓋與下基底接合在一起，進行傾斜角實驗測試。

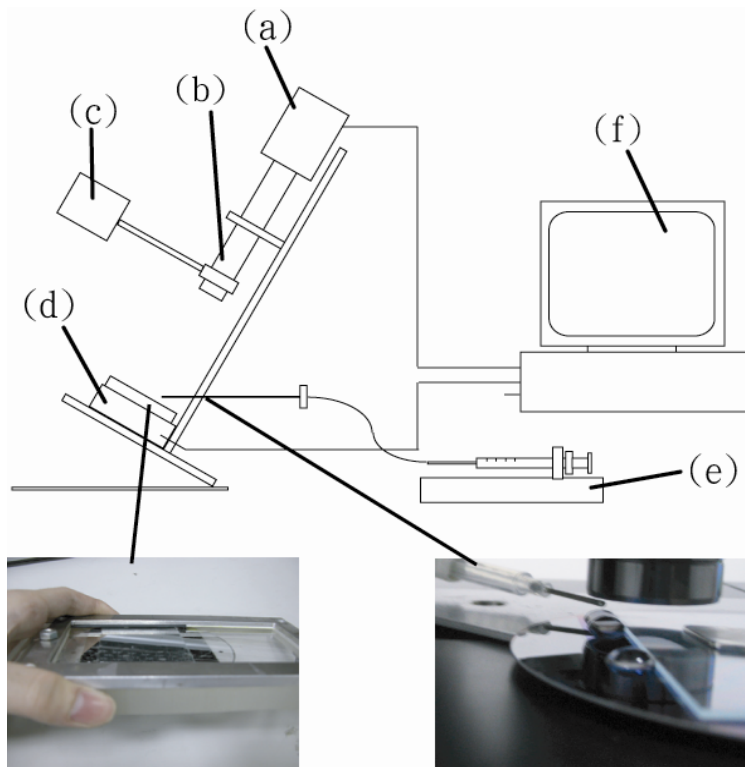


圖 4.3.2. 實驗架設圖 (a) CCD 攝影機 (b) 顯微鏡頭 (c) 光源 (d) 步進平台 (e) 注射幫浦 (f) 觀察視窗。



## 第五章

### 結果與討論

#### 5.1 表面張力驅動之研究

在表面張力驅動的研究方面，由理論推導式中得知，在流道寬度為  $100\ \mu\text{m}$ ，流道下方親水之二氧化矽層之平均接觸角為  $20^\circ$ ，流道上蓋鐵氟龍疏水表面的平均接觸角為  $110^\circ$  的條件之下，其最大流率會發生在當流道高度為  $13\ \mu\text{m}$  時。為了驗證該理論值，吾人利用微機電製程技術，製做出流道寬  $100\ \mu\text{m}$ ，流道長度  $3\ \text{cm}$ ，工作流體為去離子水 (DI)，並比較流道高度變化從  $3\ \mu\text{m}$  到  $21\ \mu\text{m}$  之流速變化。而，為了量測流體之流速，吾人利用攝影機將液體流動前緣之所有相關位置拍攝記錄下，並分析其每一張擷取圖之液體流動前緣前後相關之位置，接著計算在不同流道高度下實際之流速值。由圖 5.1.1 中可知，實驗結果顯示，當去離子水從滴入儲水區開始，藉由表面張力的驅動下，一開始流體會迅速在微流道中流動，流速大約在  $600\ \mu\text{m}/\text{sec} \sim 1000\ \mu\text{m}/\text{sec}$  左右。爾後，隨著流體流進流道之中的長度越來越大，流體與接觸表面的黏滯力也隨之增大，因此，流速會呈指數迅速遞減，此種現象與理論分析所預期看見的結果不謀而合。而，當流道高度從  $3\ \mu\text{m}$  慢慢增加時，流體平均速度也慢慢遞增，但是當流道高度超過  $13\ \mu\text{m}$  時，由於驅動流體的重量逐漸增加，因而，流速反而慢慢遞減，這個結果也與理論推導的數值非常接近。

這裡要特別注意的是，此實驗在時間 4 秒內的流速現象與理論值幾乎完全吻合，但是超過 4 秒後實驗值便大幅下降而小於理論之推導值，這個現象主要是由於本研究之流道設定為迴旋狀流道，在第四秒時流體剛好經過轉彎處因而降低其流速，所以有別於理論推導之直線流道設定。

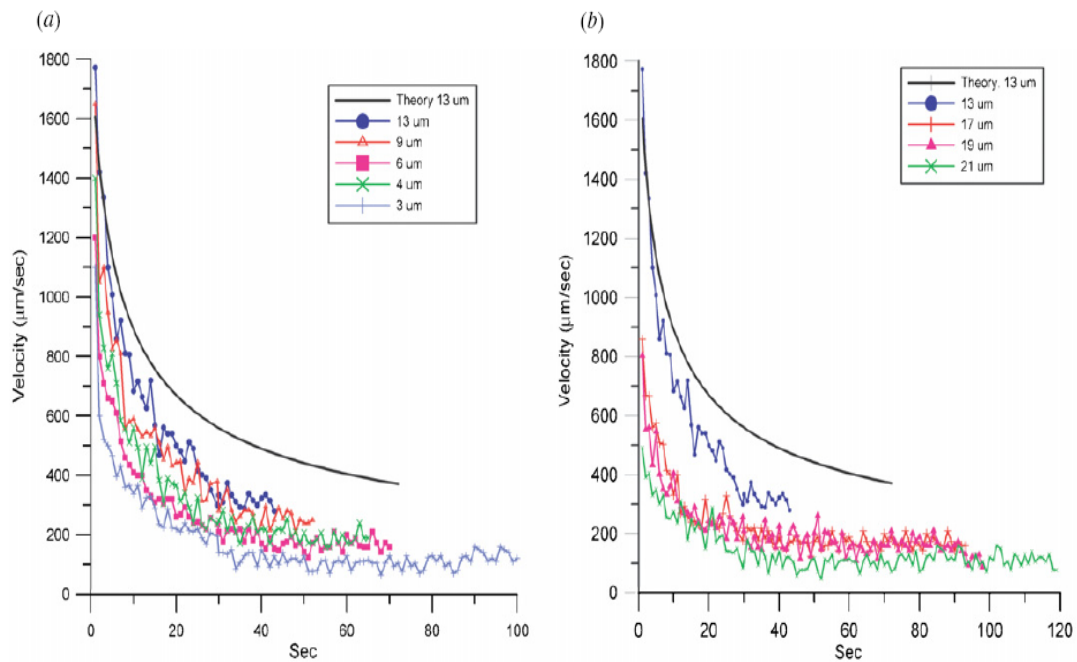


圖5.1.1. 利用表面張力幫浦致動去離子水之實驗結果與理論值之比較，流道寬度設定為 $100\ \mu\text{m}$ ，流道高度變化於 $3\ \mu\text{m}$ 到 $21\ \mu\text{m}$ 之間，流道上蓋鐵氟龍疏水表面的平均接觸角為 $110^\circ$ 的條件之下，其最大流率發生在高度為 $13\ \mu\text{m}$ ，這個結果非常接近理論推導之值。

## 5.2. 表面張力微液體混合器

本研究所發展出之微液體混合器設計採用在於利用微尺度下表面張力致動液體原理之上，混合器係利用不對稱之交錯凹槽結構設計 (asymmetric staggered grooved cavities)，並將實驗最佳化結果佈置在設定混合區域之底部微流道基底之上，達到高效能完全混合兩種不同種類液體之目的。

### 5.2.1. 凹槽結構測試

本研究之被動混合器用以提升混合效率的想法，主要源自於 A. D. Stroock 等人所提出的魚脊狀凹槽結構 (staggered herringbone mixer, SHM)，藉著讓流體流經此結構之後，產生三維螺旋狀循環流場，讓液體能夠在微尺度下有效率的進行



混合。理論上來說，A. D. Stroock 等人發展出一種簡單之分析展開式，去闡述藉由流體流過傾斜凹槽表面之混合機制，其液體驅動方式為利用壓力幫浦來輸送流體，流體一開始經過此傾斜凹槽表面讓液體淨通量導入橫向之組成，並隨著液體被流道之兩邊邊界側牆所限制，因而讓流體產生三維的螺旋狀運動，增加接面接觸面積，如此得以大大提升混合效率。

而本實驗之第一步測試便是採用了 A. D. Stroock 的魚脊式凹槽結構 (SHM) 來增強其混合效率。但是，在經過實驗測試之後發現，在分別滴入去離子水與螢光微粒之後，兩流體雖然能夠順利流進微流道之中，但是，由於本研究之混合器乃僅靠表面張力驅動，沒有其他任何外加的力量，因此，當流體流至凹槽處時，往往會停置在凹槽結構處，即使輕壓上蓋，增加其驅動力，但流體頂多會跨越四、五個凹槽結構，最後仍然會停滯於凹槽處，驅動的效果非常不理想。探究其原因，就是由於此混合器唯一的驅動力-表面張力，其力量仍然有限，因此在流體碰到像如此的凹槽障礙物時，需要產生極大的推力方能順利跨越其凹槽繼續前進，所以，即使勉強跨越數個凹槽之後，流體依然會停滯在凹槽處，不再前進，如圖 5.2.1 所示。

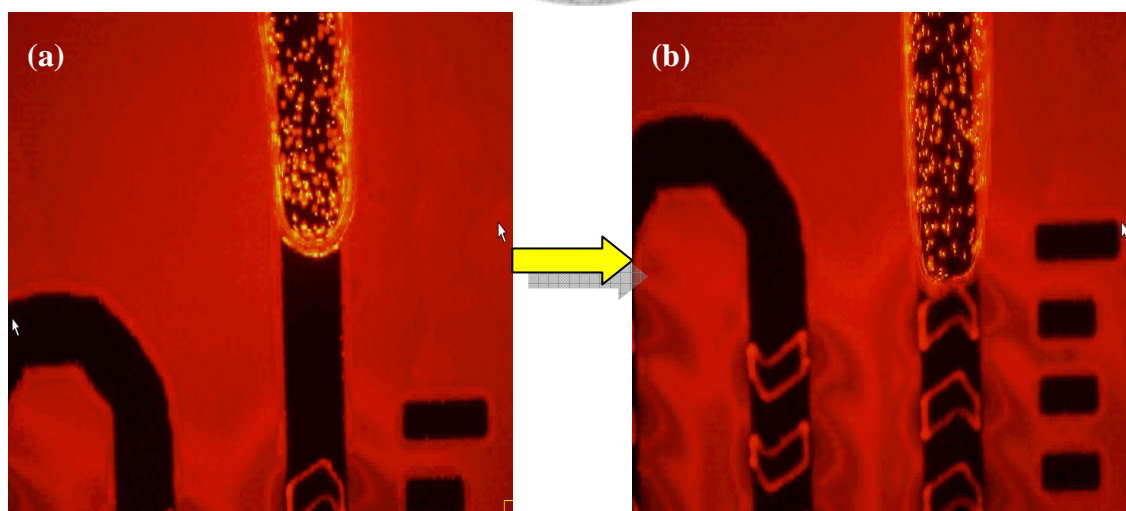


圖 5.2.1. (a) 驅動液體進入微流道。(b) 液體停滯於凹槽處

有鑑於此，吾人便改進此設計，將 A. D. Strook 的魚脊式凹槽結構（圖 5.2.2 (a)）的上下兩部分加以分離開來呈不對稱之分佈，如圖 5.2.2 (b)，如此設計的原因之一，是為了降低流體流經障礙物時所需要的能量，另一個原因則是讓流體受表面張力作用下，可以輕易的繞過這些凹槽結構，接著在繞過凹槽結構的同時，可以利用本身的慣性力作用，讓流體一下子就跨越凹槽結構，並產生三維方向的螺旋狀運動，以達成混沌現象，讓兩流體得以在短時間之內，順利完成其混合效果。

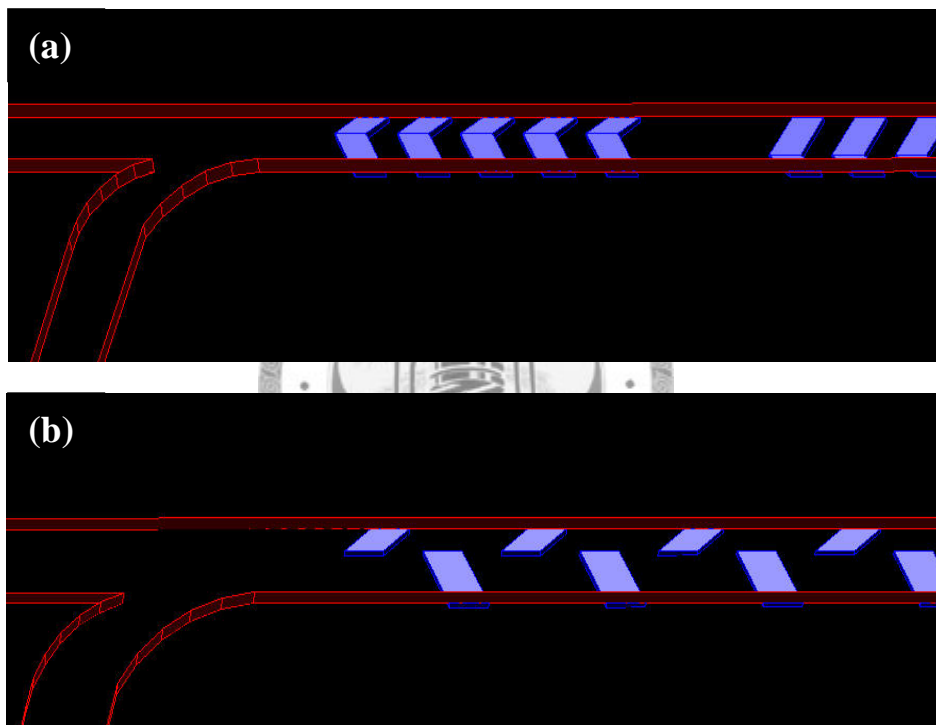


圖 5.2.2. (a) 魚脊狀凹槽結構之 3D 圖 (b) 不對稱之交錯凹槽結構設計之 3D 圖

### 5.2.2. 有無不對稱交錯式凹槽結構之比較

吾人考慮兩種不同之流道情況，一種是只使用空迴旋流道，流道中沒有任何其他的障礙物，一種則是在原來的迴旋流道底部安排了規則排列的不對稱交錯式凹槽結構，流道寬度之設定為  $100\ \mu\text{m}$ ，高度為  $3\ \mu\text{m}$ ，流道總長度為  $2\ \text{cm}$ ，為了

觀察流體混合之過程，本研究之工作流體一種為去離子水 (DI water)，以及另一種則是在去離子水中加入螢光顆粒 (R900, Duke Scientific Corp.)，螢光顆粒之濃度為 1%w/w，而其粒徑為  $0.93 \mu\text{m}$ 。接著，將這兩種工作流體分別滴在導入流道前的兩個儲水區中，該流體會在任何再外加能源情況，僅由親疏水之表面張力的驅動作用下，自動流入微流道之中。而流體在混合器中流動之影像則是由架設於螢光顯微鏡 (BX60M, OLYMPUS) 上之螢光攝影機 (DP50, OLYMPUS) 所拍攝，接著再利用吾人自行撰寫之影像處理程式，進一步透過電腦，針對流體的流速加以分析比較。

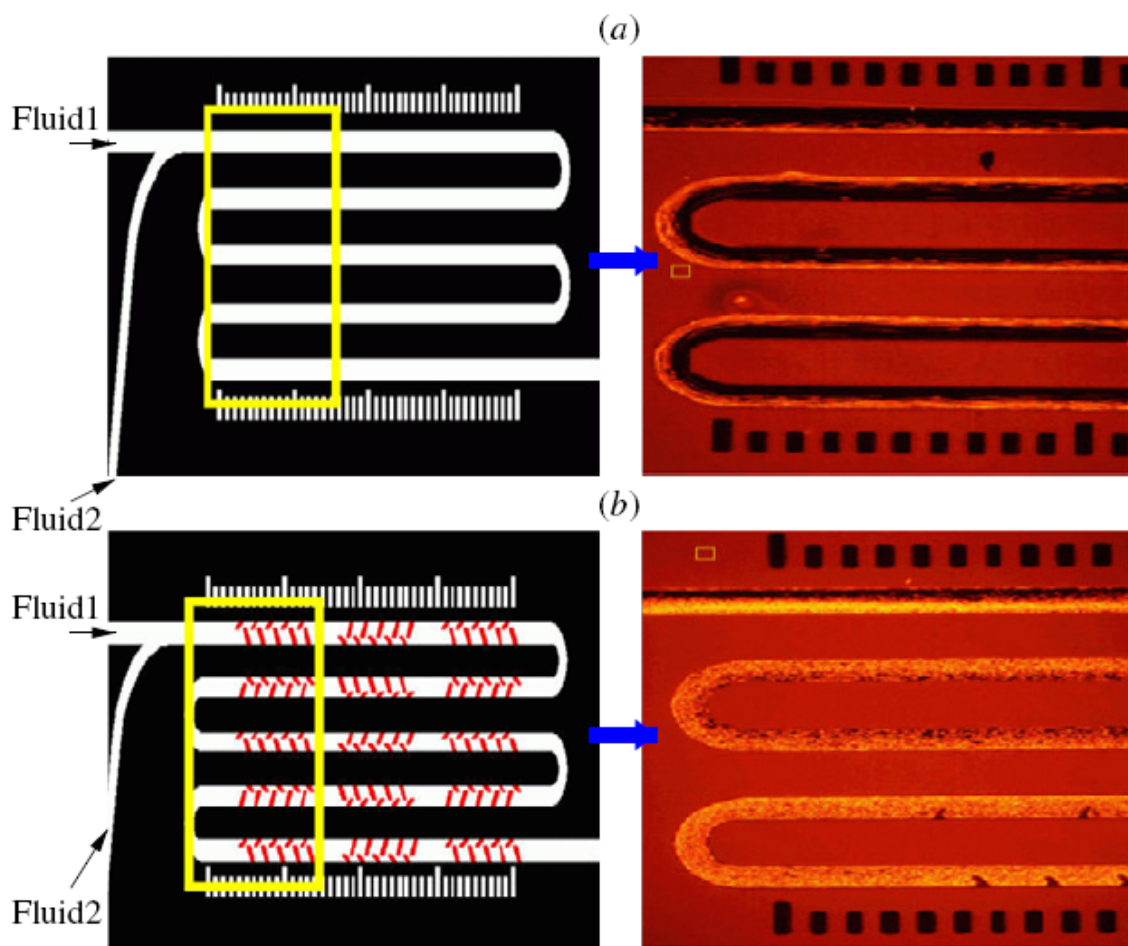


圖 5.2.3. 有無安排不對稱交錯式凹槽結構對於混合效能之比較。(a)沒有不對稱交錯式凹槽結構之空迴旋流道設計，在 2cm 之流動距離中，並沒有明顯混合之現象。(b)顯示在鋪設凹槽結構之後，兩工作流體在 2 cm 的距離之內，已經達到完全混合之效果。

圖5.2.3. 表示了有無安排不對稱交錯式凹槽結構對於混合效能之比較。圖5.2.3. (a) 中顯示對於沒有鋪設不對稱交錯式凹槽結構之流道設計來說，在2cm之流動距離內，由於流體在微尺度下的雷諾數約為 0.01 左右，這代表流體的流動僅會呈現層流之現象，就如同兩條果凍同時擠入一個通道之中，兩流體僅靠接觸介面間的擴散效應加以混合，因此，並沒有非常明顯之混合效果產生。圖5.2.3.(b) 則顯示了原有的流道底部鋪設了不對稱交錯式凹槽結構之後，流體在跨過數個凹槽結構之後，該混合效果已明顯的提升，不再只是層流現象，而兩工作流體在2 cm 的距離之內，已經可以達到完全混合之效果。

為了定量的找出該混合器之混合效率，吾人在影像處理程式撰寫方面，首先針對顯微鏡所拍攝得到之畫面擷取出來，利用電腦對每張擷取出來的影像作總體分析，判斷影像中螢光粒子的位置，接著透過程式找出影像中最佳的二元化之值，把影像中螢光粒子的部分呈現亮白色，去離子水的部份則是呈現黑色。如此一來，吾人可以把流道分為上下兩半，分別計算螢光注入區（上半部）與去離子水注入區（下半部）中黑、白兩色所佔之比例，並加以判別其混合效率。這裡吾人定義在微流道中之混合效率  $Z$  以一比例參數  $A$  來決定，其中  $A$  代表微流道中螢光粒子在不同位置下之分佈比例，則元件之混合效率定義如下式：

$$Z = \left( 1 - \frac{|A - 50|}{50} \right) \times 100 \% \quad (5-2-1)$$

接著再將微粒子區與去離子水兩區域之混合效率取平均值，則該值即為本混合器之混合率。透過此定義，我們便可得到此混合器沿流道位置之混合率分佈圖，如圖5.2.4 所示。由途中我們可以很清楚的發現沒有鋪設不對稱凹槽結構的空迴旋流道與鋪設凹槽結構之後的混合效率之差異。空迴旋流道從入口處至流道尾端，其混合率幾乎沒有多大變化，仍為層流；而透過不對稱凹槽結構之安排，則可以

在短距離之內，大大提升其混合效率。大約在1.3 cm的位置其混合率已趨近於100%，顯示兩流體已經可以充分混合，混合效果十分優異。

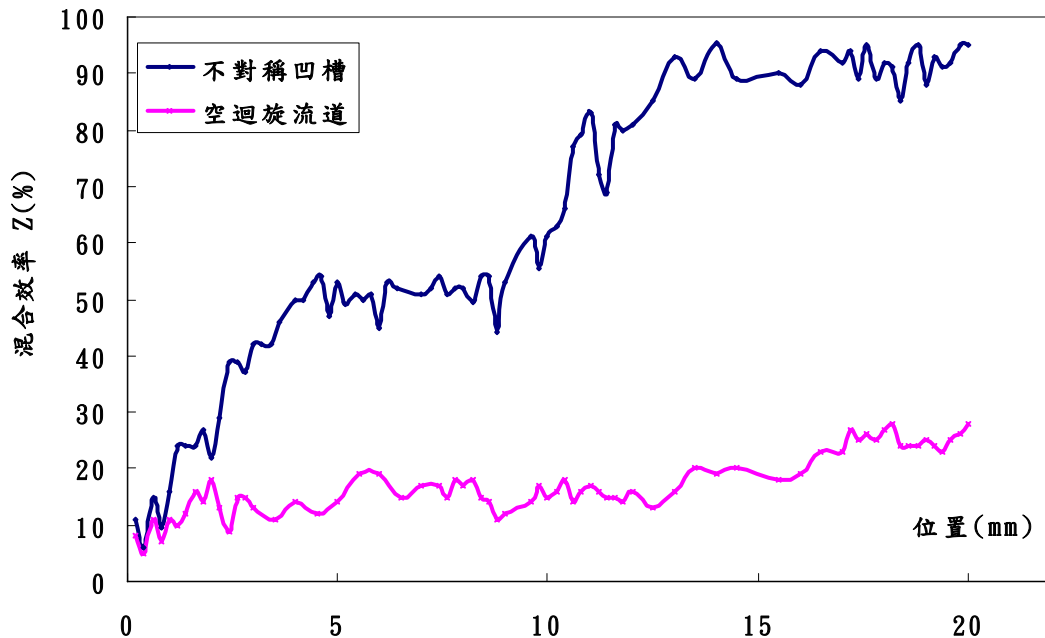


圖 5.2.4. 混合效率比較圖

### 5.2.3. 不對稱交錯式凹槽結構之最佳化

在本研究所提出之表面張力致動式微液體混合器中，主要是利用 A. D. Stroock 所提出的凹槽結構，藉以增加兩流體的接觸面積，進而提昇其混合效率。而本實驗與其設計有兩大不同之處，一為本混合器沒有側牆之設定，這是為了減少因側牆摩擦力而使液體驅動效能降低的因素，另一不同之處為本實驗之凹槽結構乃採用了乾蝕刻在流道底部蝕刻出不對稱交錯式凹槽結構，藉以產生波動移動效果，達到三維混合之目的。然而，該流道中仍有許多影響混合效率的因素存在，如：流道高度與凹槽深度的比值、凹槽結構占微流道的比例、凹槽的角度…等，因此，本研究首先針對各個參數作深入研究，期望能找出擁有最佳混合效率之流道設計。圖 5.2.5. 表示了本混合器之幾何參數設定。其中，流道高度以  $h$  來表示，寬度以  $w$  來表示，總流道長度以  $l$  來表示，凹槽之深度以  $d$  來表示，在流道中每



一個凹槽沿著流道之長度以  $e$  來表示，位於流道中同側之兩凹槽間的距離以  $s$  來表示，位於異側之兩個相鄰凹槽間距離則以  $s_1$  來表示。

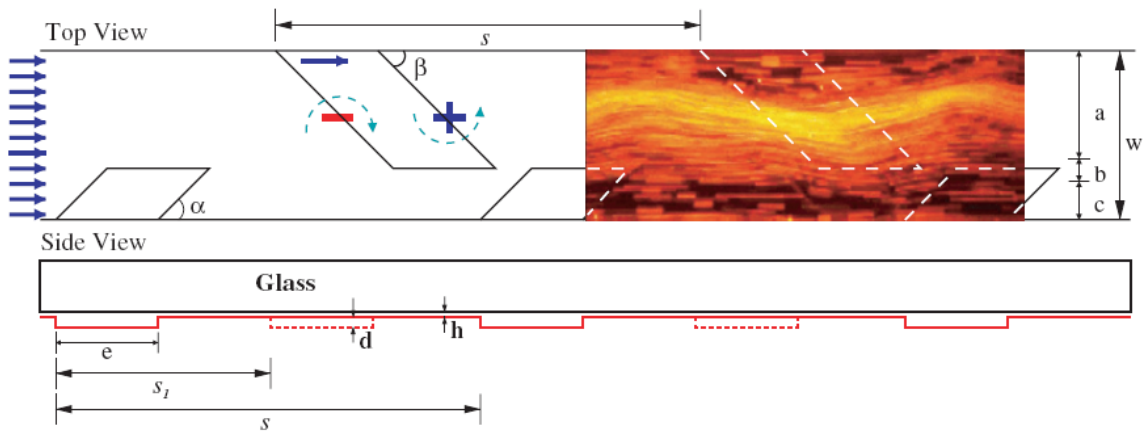


圖 5.2.5. 混合器之參數設定。流道高度以  $h$  來表示，寬度以  $w$  來表示，總流道長度以  $l$  來表示，凹槽之深度以  $d$  來表示，在流道中每一個凹槽沿著流道之長度以  $e$  來表示，位於流道中同側之兩凹槽間的距離以  $s$  來表示，位於異側之兩個相鄰凹槽間距離則以  $s_1$  來表示。流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構與注入流體之流向的夾角為  $\alpha$  及  $\beta$ ，另外，對於不對稱凹槽在流道中之有效長度而言， $a$  與  $c$  代表流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構所具有之有效長度，而  $b = w - a - c$  為流體可以經過流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構之有效長度範圍。

而這些佈滿在流道上之不對稱凹槽結構與流體流向呈現某些角度傾斜的狀態，在流道同一邊上之不對稱凹槽結構固定與流體流向夾同一個角度，流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構與注入流體之流向的夾角為  $\alpha$  及  $\beta$ ，另外，對於不對稱凹槽在流道中之有效長度而言， $a$  與  $c$  代表流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構所具有之有效長度，而  $b = w - a - c$  為流體可以經過流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構之有效長度範圍。

為了能夠瞭解此不對稱交錯式凹槽結構對混合效率之影響，吾人設定以下實驗觀察參數，分別為凹槽深度與流道高度比(height ratio)  $d:h$ 、流道兩邊分佈之不對稱凹槽結構與導入流體之流向夾角(sloping angles)  $\alpha$ 、 $\beta$ 、以及不對稱凹槽在流道中之有效長度(transverse length ratio)  $a:b:c$ 。在此變化參數條件下固定

以下之流道幾何設定，流道高度為  $h = 3 \mu\text{m}$ 、流道寬度為  $w = 100 \mu\text{m}$ ，在流道中每一個凹槽沿著流道之長度為  $e = 60 \mu\text{m}$ 、兩個位於流道中同側之凹槽間距離為  $s = 250 \mu\text{m}$ 、位於異側之兩個相鄰凹槽間距離則為  $s_1 = 125 \mu\text{m}$ 。

#### a. 凹槽深度與流道高度比 (*height ratio*) $d:h$

首先，關於不同凹槽深度與流道高度對於混合效能之實驗比較方面，吾人設定凹槽深度與流道高度比  $d:h$  從 1:1 開始，慢慢增加凹槽深度至 2:1。而其他的幾何參數設定為：流道兩邊不對稱凹槽結構與注入流體之夾角  $\alpha$ 、 $\beta$  皆固定為  $45^\circ$ ，不對稱凹槽在流道中之有效長度比  $a:b:c = 7:0:3$ ，也就是橫向長度分別為  $70 \mu\text{m}$ 、 $0 \mu\text{m}$ 、以及  $30 \mu\text{m}$ 。如圖 5.2.6 (a) 所示，其為不同凹槽深度與流道高度比值之混合效率分析圖。由圖中可以清楚的發現，當凹槽深度與流道高度比為  $d:h = 1:1$  時，混合效率僅有少許的提升，甚至流完全程總長之後，其混合效率只達到 30% 左右，效果並不理想。而當慢慢增加凹槽深度與流道高度比至  $d:h = 1.6:1$  時，其混合效率已有明顯的提升，約為 60% 左右。緊接著，繼續增加凹槽深度至  $6 \mu\text{m}$ ，也就是當凹槽深度與流道高度比為  $d:h = 2:1$  時，其混合效果更加顯著，更加迅速，在距離入口處約為 1.3 cm 時，已幾乎達到 100% 的混合效率，相較於同樣的參數設定，而無不對稱凹槽結構之流道，其混合效率僅達 22% 看來，此設計確實可以讓兩流體在經過該不對稱凹槽結構時，產生了混沌對流效果，使得混合效率大大提升，表現十分優異。這裡顯示了，凹槽結構深度如果太淺，則會使得流體的橫向運動效果不明顯，無法產生有效的混合結果，因此，流道必須具備有足夠的凹槽深度，方能使流體有足夠的空間以產生螺旋狀運動，而達到完全混合之目的。

這裡要特別注意的是，此時若是繼續增加凹槽深度，使得槽深度與流道高度比超過  $d:h = 2:1$  時，其流場現象將呈現如圖 5.2.6. (b) 所示，流體在接觸凹槽結構之後，無法跨越進入凹槽之中，產生三維螺旋狀運動，產生混合效應，反而沿著凹槽旁蜿蜒前進，如此一來，兩流體依然會呈現層流現象，而沒有任何混合

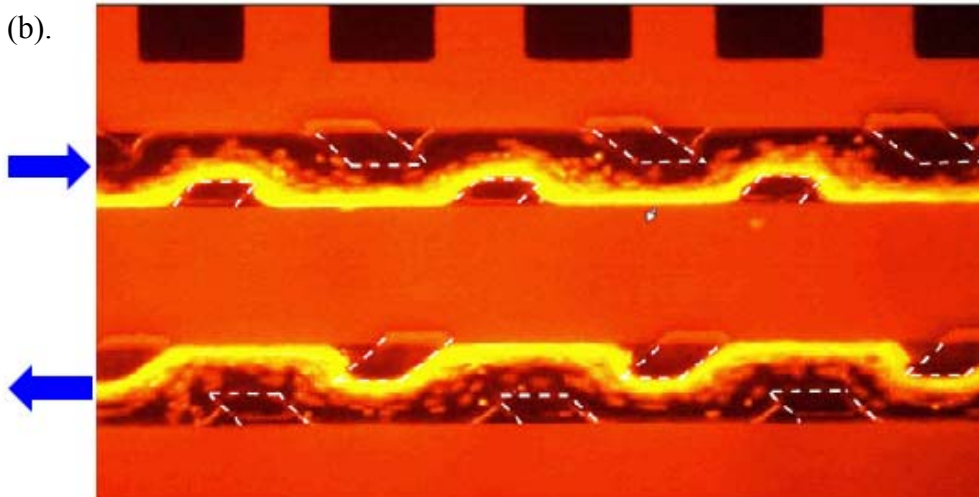
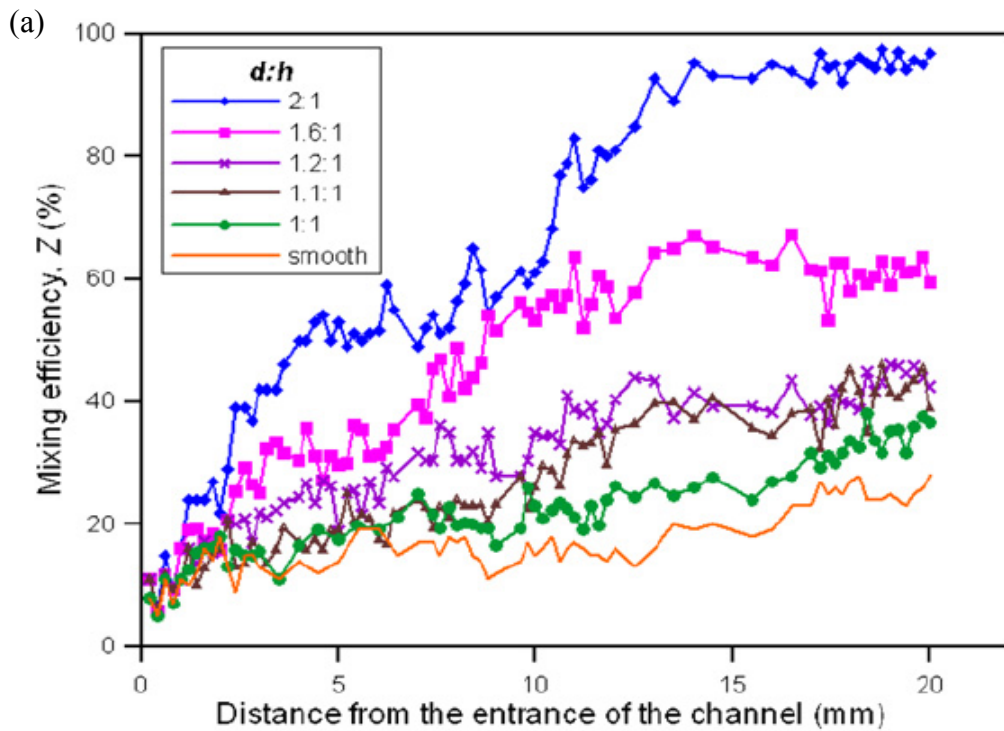


圖5.2.6. (a) 流體在不同凹槽深度與流道高度比值下，其混合效能比較圖。當凹槽深度與流道高度比 $d:h=2:1$ 時，混合效能可以達到100%，相較於無不對稱凹槽結構之流道，其混合率僅有達到22%。(b)當凹槽深度與流道高度比超過 $d:h=2:1$ 時，流體在接觸凹槽結構之後，無法跨越進入凹槽之中，產生三維螺旋狀運動，反而沿著凹槽旁蜿蜒前進，如此一來，兩流體依然會呈現層流現象，而沒有任何混合結果產生。



結果產生。

然而，由前述的結果可知，凹槽深度與流道高度的比值不可以太大或是太小，圖 5.2.7. 顯示了在不同凹槽深度與流道高度比例之情況下，其不同液體之前緣示意圖，(a)為 $d:h=3:1$ 之情況，而(b)為 $d:h=2:1$ 之情況。當流體通過凹槽結構時，表面張力便會拖動液體橫越凹槽結構部份，但是如果凹槽部份太深，液體會因為凹槽結構相對於流道高度比例過高，表面張力不足以拉動液體進入凹槽區域，如此，液體便只能繞過凹槽結構而呈現蜿蜒的行進路線往下游移動，這樣，便沒有任何混合效果產生。此時，若是將凹槽深度減小，則表面張力便可以拖曳液體確實進入吾人所設定之不對稱交錯凹槽結構之中，使得流體產生剪應力不平衡讓液體產生三維方向之螺旋狀運動，達到混合之結果，然而凹槽深度也不可以太淺，這會使得三維的橫向移動效果不明顯而無法達到混合之功能設定。

由此可知，這些不對稱凹槽結構在混合效能上扮演了十分重要的角色，每當液體在橫跨凹槽結構之後，只要有足夠的空間，便可以讓流體沿著凹槽方向前進，同時產生旋轉使得流體如同麻花般翻轉，在經過數個凹槽之後，流體會不斷翻轉，最後會使得流體發展成螺旋狀運動，藉此增加兩流體間之接觸面積，因而提升其混合效率。由實驗中吾人也可以發現，當流體通過凹槽結構時，相對於流道方向為傾斜之凹槽會隨著流道之突然高低差，產生剪力流(渦度, vorticity)的現象，流體最後會變成有意義之波動移動，而其波動之波長大約近似於兩個同側相鄰之凹槽距離 $s$ ，理想的來說，這個分佈在流道兩側之不對稱凹槽結構可以讓流體產生兩個平行且有如駐波(in-phase)之波動移動，這些波動移動目前可以藉由設定凹槽結構在流道兩側交錯放置位置而達到其最佳效果。

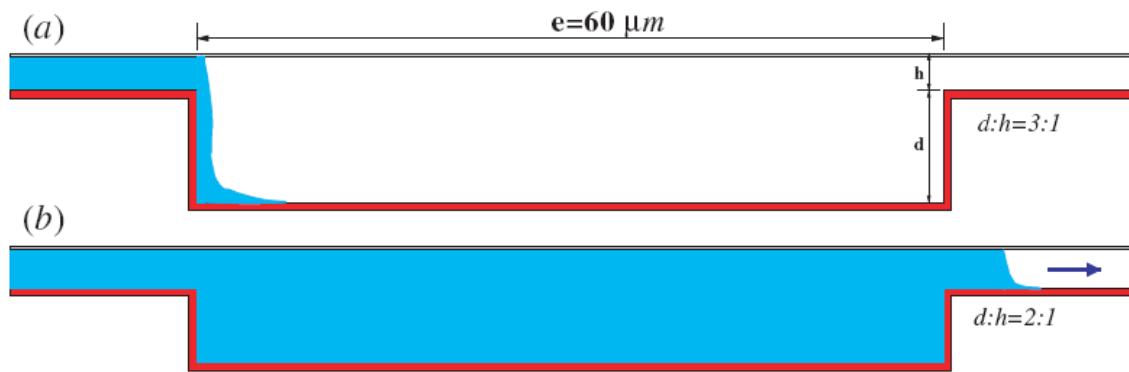


圖 5.2.7. 不同凹槽深度與流道高度設定比例之情況下，不同之液體前緣圖，(a) 為  $d:h=3:1$  之情況，而 (b) 為  $d:h=2:1$ 。

**b. 不對稱凹槽在流道中之有效長度 (transverse length ratio)  $a:b:c$**

接著，繼續針對不對稱凹槽結構在流道中的有效長度對於混合效率的影響做進一步的實驗探討與比較。首先，在參數方面，吾人固定微流道高度為  $h=3\mu m$ 、流道寬度為  $w=100\mu m$ ，在流道中每一個凹槽沿著流道之長度為  $e=60\mu m$ 、兩個位於流道中同側之凹槽間距離為  $s=250\mu m$ 、位於流道中異側之相鄰兩個凹槽間距離為  $s_1=125\mu m$ 。另外，流道兩邊不對稱凹槽結構與注入流體之夾角  $\alpha$ 、 $\beta$  皆固定為  $45^\circ$ ，而凹槽深度與流道高度比值則是固定在最佳化之值  $2:1$ ，藉此來觀察不同凹槽有效長度對混合效率之影響。

圖 5.2.8. 表示了在不同凹槽有效長度的條件下，流體對於不同位置之混合效率比較圖。由本實驗結果中，吾人可以發現到，當凹槽結構是以對稱交錯形式分佈時，也就是當  $a:b:c=4:2:4$  時，其混合效能已經明顯的比無鋪設不對稱交錯凹槽結構之流道提升了許多，大約已經可以達到 50% 之混合效率。接著，吾人慢慢增加凹槽之有效長度，可以發現混合效率亦慢慢提升，也就是說，當凹槽長度越長時，會讓流體越有足夠的空間可以進行三維方向運動，以提升混合效率，有實驗結果中可知，當凹槽有效長度比為  $a:b:c=7:0:3$  時，也就是流道中間流場

剛好不會有清楚之直線前進的區域設定  $b = w - a - c = 0$ ，其將具有最佳之混合效率。然而，這裡要特別注意的是，此時凹槽長度不得設定的過長，亦即  $a + c > w$  的情況下，這時候，由於位於流道異側相鄰兩凹槽間的距離會變的非常短，對於流體而言，會形成極大阻力，容易讓流體減慢速度，甚至會停滯於凹槽處不再前進。

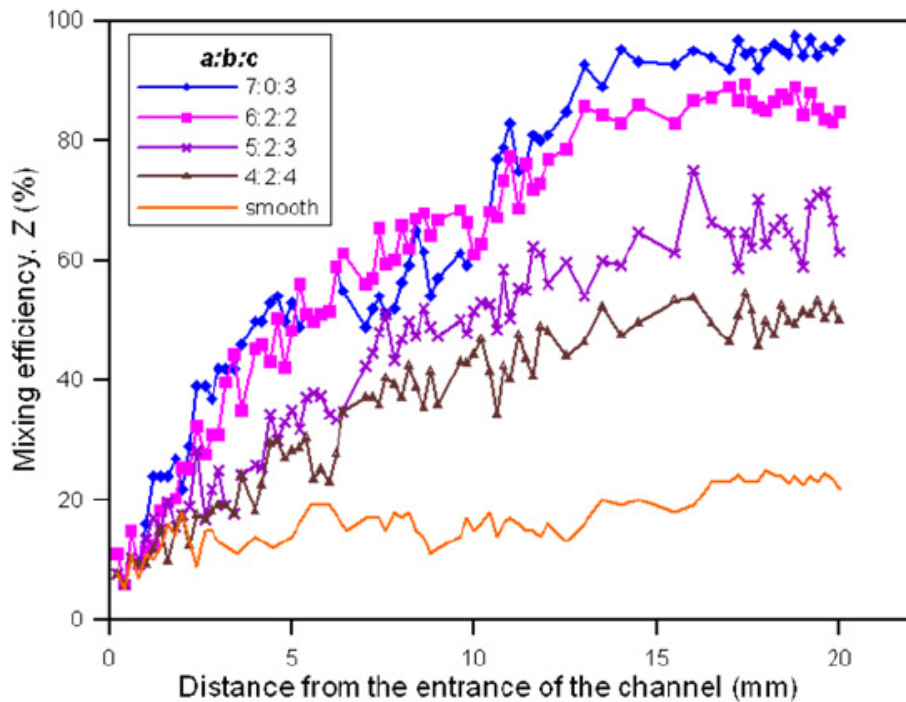


圖5.2.8. 顯示了在不同凹槽有效長度的條件下，流體對於不同位置之混合效率比較圖。由實驗結果中可知，當有效長度比值為  $a:b:c = 7:0:3$  時，其具有最佳混合效率之表現。

而圖5.2.9. 則顯示了流體在通過不同凹槽之有效長度的流場擷取圖，這些流場擷取圖皆取自流體進入元件之後距離入口處 10 mm 之處。由這些擷取圖中，吾人可以發現當有效長度比值為  $a:b:c = 4:2:4$  以及  $a:b:c = 5:2:3$  時，其流場非常相像，該流體之流線彎曲的程度並沒有非常大，顯示了其螺旋狀運動並不明顯，因此可以預見混合效率不會太理想。但是，當該比值改為  $a:b:c = 6:2:2$  以及  $a:b:c = 7:0:3$  時，發現沿著凹槽方向可以清楚的看到流線形成明顯的波浪狀圖形，這代表了在此設定下之凹槽結構，會增進流場之不穩定性，讓粒子穿過每

一個凹槽設定時開始旋轉，並扭轉流線，進而產生三維方向運動，因而形成波浪狀之圖案。這與無不對稱凹槽結構之流道，顯然有非常大之差別。這裡，最佳之不對稱凹槽結構相對位置應該使得流場形成駐波之現象，如圖5.2.9.(d)所示，從流場圖可以量測其波浪圖案之波長約為 $220\mu\text{m}$ ，非常接近於流道中同側之相鄰兩個凹槽之間的距離 $s = 250\mu\text{m}$ 。

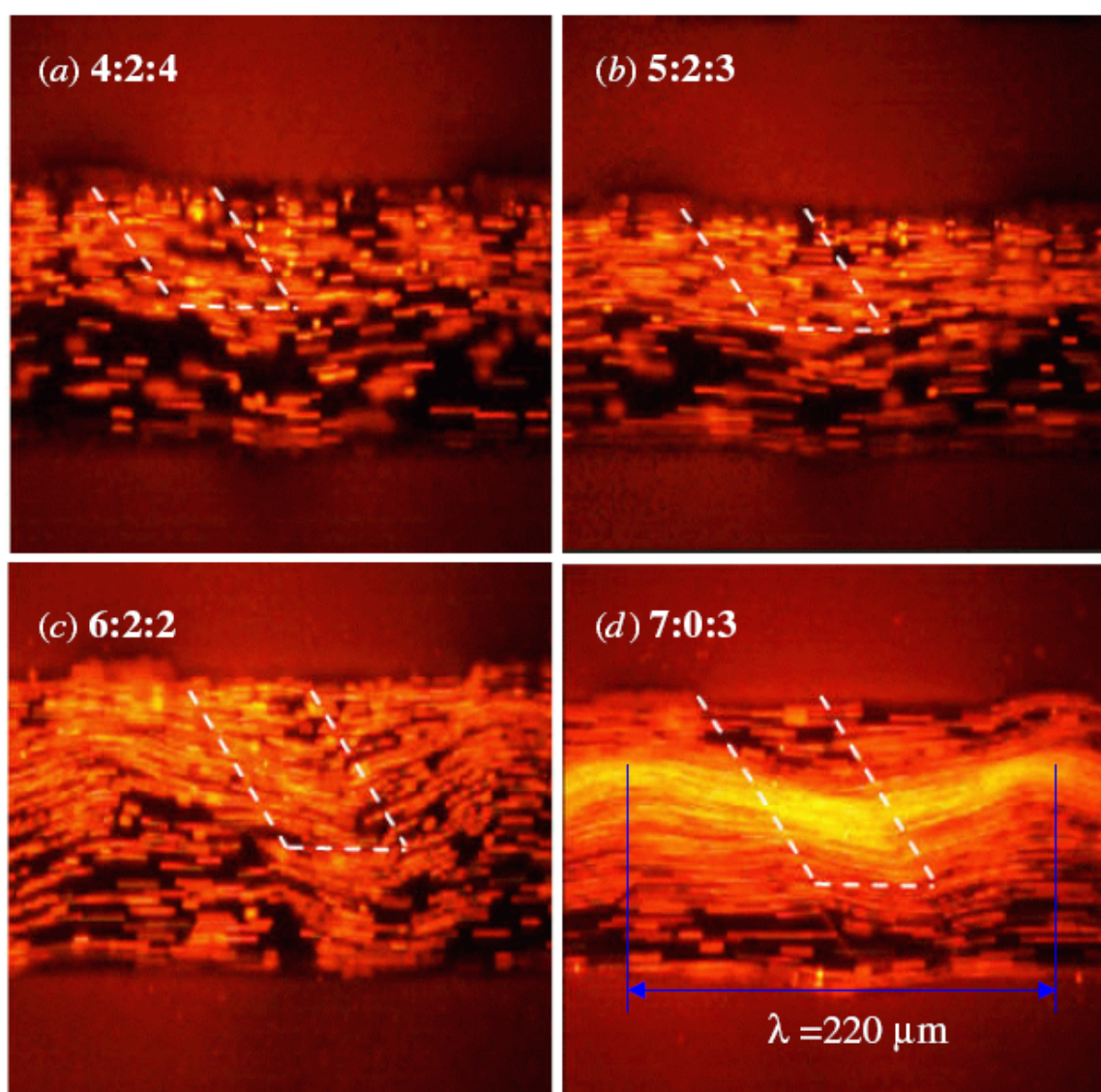


圖5.2.9. 顯示了流體在通過不同凹槽之有效長度的流場擷取圖，這些流場擷取圖皆取自流體進入元件之後距離入口處10 mm 之處。當有效長度為 $a:b:c=6:2:2$ 以及 $a:b:c=7:0:3$ 時，沿著凹槽方向可以清楚的看到流線形成明顯的波浪狀圖形，相較於微流道中無鋪設不對稱交錯之凹槽結構，其流場有相當大之差異性。

### c. 不對稱凹槽結構與流體流動方向之夾角(Sloping angle) $\alpha$ 、 $\beta$

最後，考慮流道兩邊不對稱凹槽結構與流體流動方向之夾角  $\alpha$ 、 $\beta$  對於混合效率之影響。同樣的，在參數方面，吾人固定微流道高度為  $h = 3\mu\text{m}$ 、流道寬度為  $w = 100\mu\text{m}$ ，在流道中每一個凹槽沿著流道之長度為  $e = 60\mu\text{m}$ 、兩個位於流道中同側之凹槽間距離為  $s = 250\mu\text{m}$ 、位於流道中異側之相鄰兩個凹槽間距離為  $s_1 = 125\mu\text{m}$ 。另外，不對稱凹槽結構之有效長度設定為  $a:b:c = 7:0:3$ ，而凹槽深度與流道高度比值則是固定在最佳化之值 2:1。

圖 5.2.10. 顯示在不同夾角  $\alpha$ 、 $\beta$  之情況下，流體之混合效率比較圖。首先當不對稱凹槽結構與流動方向垂直時，也就是  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ，吾人可以由實驗中發現，此時雖然流體粒子會順利進入凹槽之中，但是，由於粒子沒有產生垂直方向之運動，其流線也沒有產生太多變化，所以，對於提升混合效率上，並沒有太大之幫助，因此，其混合效率與無鋪設不對稱凹槽結構之流道相比，並沒有相差太多，流場幾乎都是呈現層流之現象。而當夾角為  $\alpha = \beta = 45^\circ$  時，其流體會有最佳的混合效率表現，吾人可以清楚的發現，當流體粒子在通過具有斜向的凹槽結構時，會產生一強大的剪力作用，讓粒子產生垂直方向之運動，因而使得流體開始轉動並扭轉，形成螺旋狀運動，在流線上也會產生波浪狀圖形，最後，在此作用之下，便會讓流體迅速的達到完全混合之效果。

綜合以上各個實驗之結果，吾人可以明確的定義出要使流體達到完全混合之目的，其最佳化之流道設計分別為：凹槽深度與流道高度比為  $d:h = 2:1$ ，不對稱凹槽結構之有效長度比為  $a:b:c = 7:0:3$ 、流道兩側不對稱凹槽結構與流體流動方向之夾角  $\alpha = \beta = 45^\circ$ 。在此最佳化設定之下，吾人可以更進一步的觀察流體自入口處受表面張力作用下沿著微流道前進，其流場分佈之演進變化，如圖 5.2.11. 所示。(a) 表示了流體從入口處進入開始，螢光粒子與去離子水的區域間隔非常的明顯，仍然為層流之現象。(b) 在距離入口 2 mm 之處，已跨越過數個不對稱凹槽結構，粒子開始出現橫向位移，及翻轉現象，這裡可以觀察到有部分螢光粒子已進入去離子水的區域中。(c) 當距離入口 5 mm 之處，其混合率已達



到45%。(d) 在距離入口 15 mm 之處，可以觀察到流場有明顯的波浪狀圖形產生，亦即代表了流體此時已確實產生螺旋運動，其混合效率已經達到完全混合之狀態。同時，此元件可以在40秒內有效地傳送混合液體從流道入口至液體出口區域總長2cm之距離，整體傳送混合液體之流量約為6nL。

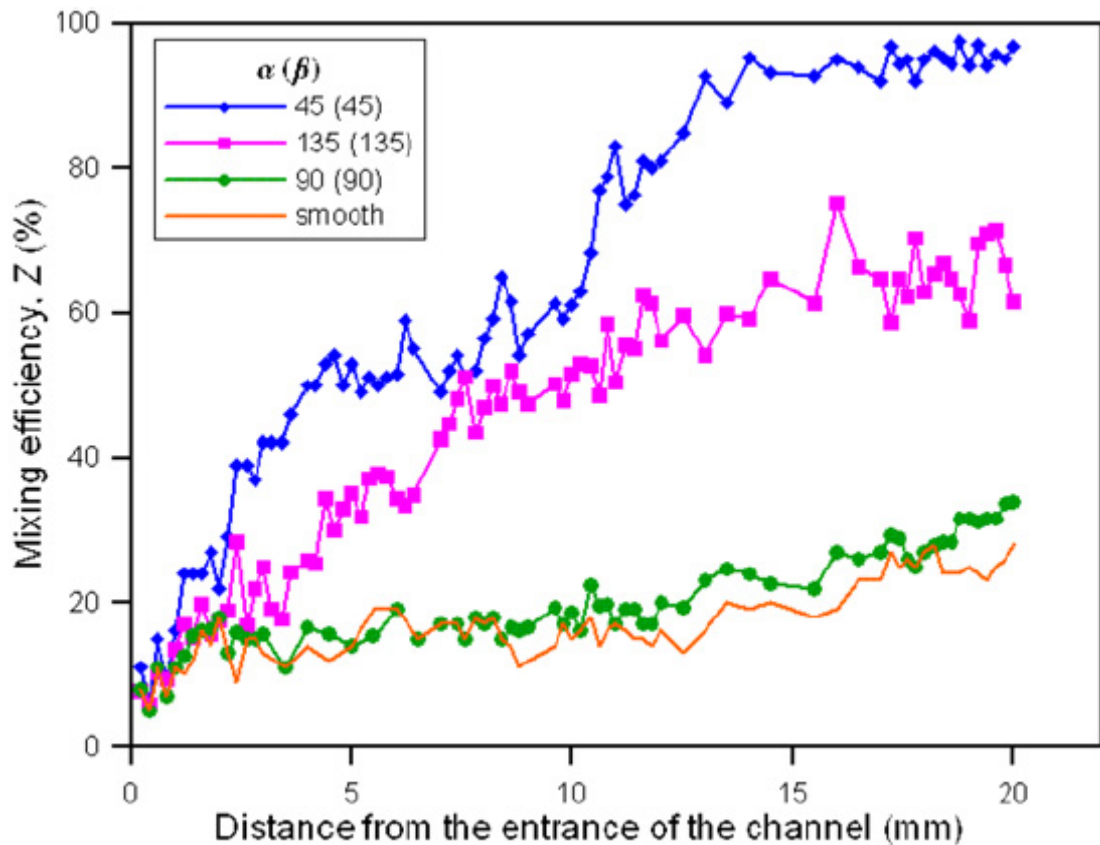


圖5.2.10. 顯示在不同夾角  $\alpha$ 、 $\beta$  之情況下，流體之混合效率比較圖。當  $\alpha = \beta = 90^\circ$  時，吾人可以由實驗中發現，由於粒子沒有產生垂直方向之運動，其流線也沒有產生太多變化，所以，對於提升混合效率上，並沒有太大之幫助，因此，其流場幾乎都是呈現層流之現象。而當夾角為  $\alpha = \beta = 45^\circ$  時，其流體會產生一強大的剪力作用，讓粒子產生垂直方向之運動，因而使得流體開始轉動並扭轉，形成螺旋狀運動，在流線上也會產生波浪狀圖形，最後，在此作用之下，讓流體迅速的達到完全混合之效果。

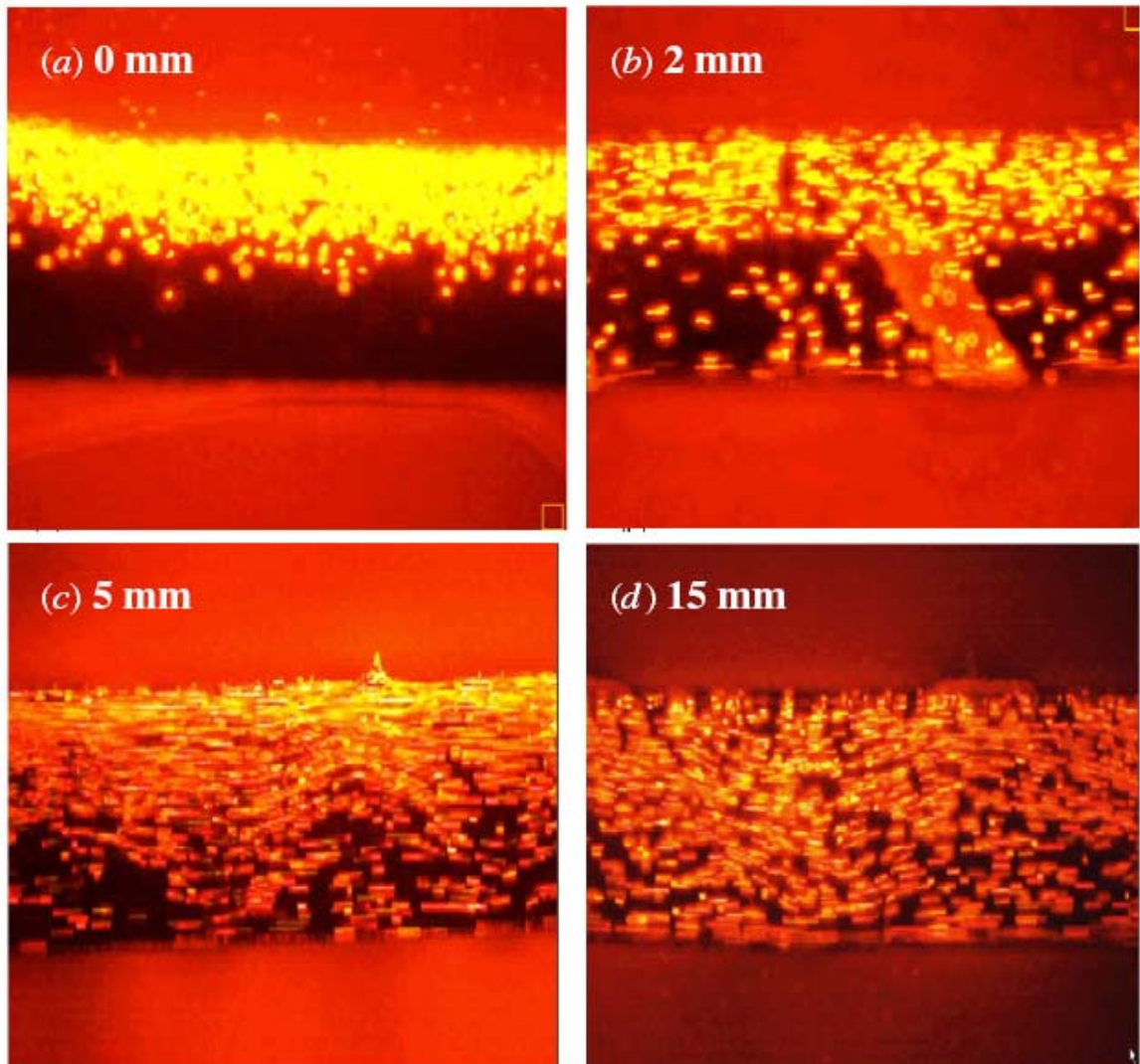


圖5.2.11. 流體自入口處受表面張力作用下沿著微流道前進，其流場分佈之演進變化圖(a)表示了流體從入口處進入開始，螢光粒子與去離子水的區域間隔非常的明顯，仍然為層流之現象。(b) 在距離入口 2 mm 之處，已跨越過數個不對稱凹槽結構，粒子開始出現橫向位移，及翻轉現象，這裡可以觀察到有部分螢光粒子已進入去離子水的區域中。(c) 當距離入口 5 mm 之處，其混合率已達到 45%。(d) 在距離入口 15 mm 之處，可以觀察到流場有明顯的波浪狀圖形產生，亦即代表了流體此時已確實產生螺旋運動，其混合效率已經達到完全混合之狀態。

### 5.3. 血液於不同傾斜角下之動態分析比較

本節中，吾人利用親疏水的表面張力驅動之機制，改以血液作為其工作流體。雖然血液的黏滯力比去離子水還要兩倍，但仍然能成功的僅利用表面張力，將血液送至微流道中進行輸送。首先，吾人針對血液在有傾斜角的條件下，觀察血液受重力作用下之動態特性，然而，經由實驗中觀察，吾人可以發現到一個非常有趣的現象，就是當血液在傾斜面上往下流時，因為其受到重力作用，其速度理論上應該會比往上流還要來的更快，但是，實驗結果卻顯示了完全相反之特性，血液在往上流的速度竟然比往下流時還要快！！為了探究其原因，吾人首先由理論式開始分析比較，再由實驗結果中，找出造成此種特殊現象之理由，並加以解釋。

#### 5.3.1 理論式之分析

首先，由(2-5-8)式中，其闡述了血液的黏滯力與剪切力之間的關係，在低剪切力作用下，血液中的纖維蛋白會使得紅血球連貼在一起，而形成錢串的堆疊結構，而，許多錢串樣的聚集體可能又會聚集成更為複雜的團塊，這將會使得血液黏滯力顯著升高，在剪切力漸漸增加之後，也就是說，血流流速慢慢加快時，

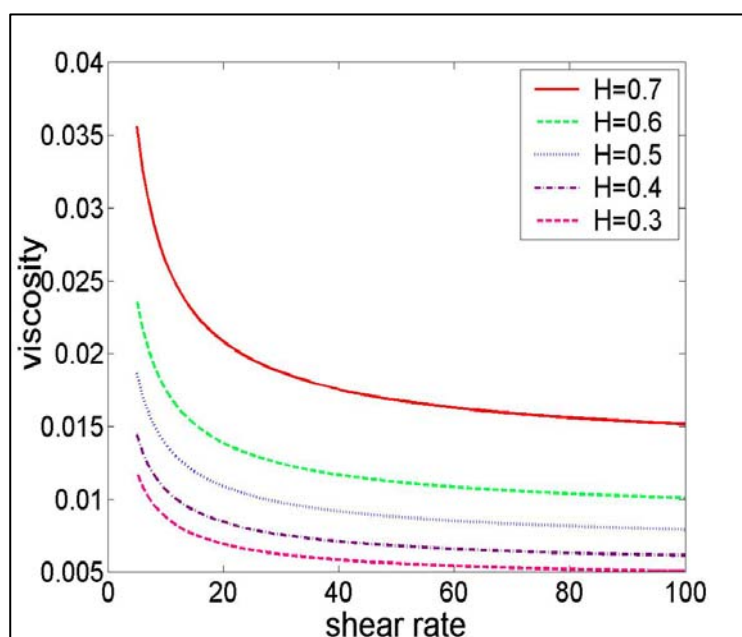


圖 5.3.1. 血液血容比在不同剪切率下對黏滯度之影響。



聚集的紅血球團塊會在不斷增大的剪應力作用下，可使聚集的紅血球逐漸分散，黏滯力就會跟著降低了，如圖 5.3.1 所示。另外，由圖中也顯示了另一個重要的因素～血容比 (Hematocrit)。當血容比越高時，代表血液中紅血球占全血的比例越多，如此，紅血球間碰撞的機會大大提升，所以血液的黏滯力會隨著血容比增加而升高。而當血容比為  $H = 0.4$  時，其黏滯度大約是血容比為  $H = 0.7$  時的六倍，由此可知，當吾人在進行血液動態分析時，血容比對黏滯度的影響甚鉅，只要血容比有些微的變化，對於流速就會有非常大的改變，因此，血容比在微流道中行進時的變化，是絕對不可忽略的要素之一。

由第二章所述，本研究從 Bouiadat 之動量方程式中，除了考慮血液在微流道中會受到毛細力、與黏滯力的牽引之外，更多引入了重力這一項之影響，另外，在黏滯力分析方面，也多考慮了剪切力、以及血容比對黏滯度的影響進去，而不是將黏滯度視為常數來看。藉此吾人由理論式中首先分析在不同血容比的情況下，其位置與時間的關係比較圖，如圖 5.3.2. 所示。這裡吾人設定該流道寬度  $w = 100 \mu m$ ，流道高度  $h = 3 \mu m$ ，密度  $\rho = 1063 kg/m^3$ ，與親水面接觸角  $\theta_b = 18^\circ$ ，疏水面接觸角  $\theta_t = 107^\circ$ ，傾斜角  $\phi = 0^\circ$  (水平面運動)，表面張力

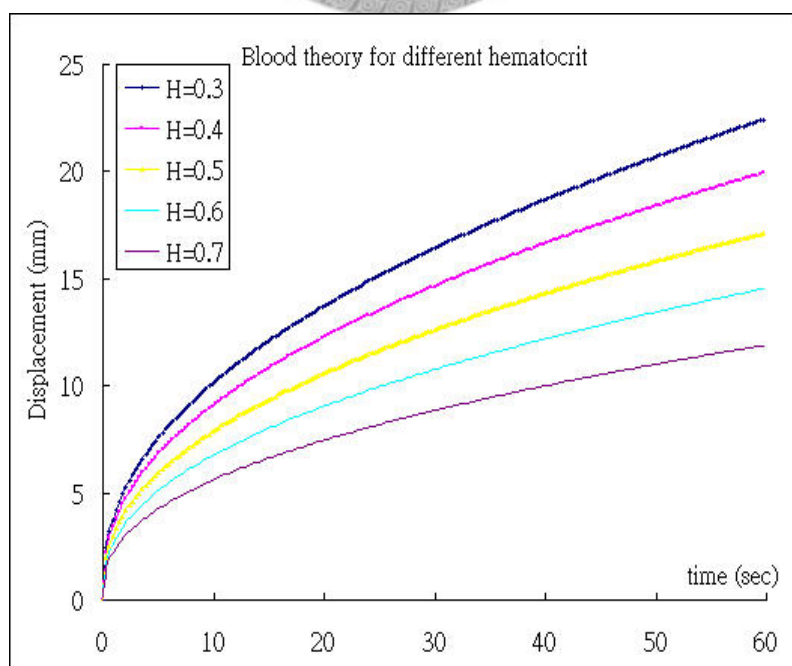


圖 5.3.2. 血液在不同血容比下，其位置與時間之理論值。

$\gamma_{lv} = 0.0583 \text{ N/m}$ ，黏滯係數  $\mu = 0.00196 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ ，接著，改變不同血容比從  $H = 0.3$  至  $H = 0.7$  觀察其位置與時間的關係變化。由圖中，吾人可以看出血液自入口處開始，因為表面張力的作用，驅使流體一進入流道之後，會以非常快的速度前進（斜率最大），然而，隨著血液進入流道中的距離越來越長，表面張力所牽引的液體也隨之增加，同時血液與接觸面之間的摩擦力也會越來越大，所以，使得血液流速會很快的衰減下來，吾人亦可以發現圖中的斜率會隨著時間的增加慢慢變小，這與一般的物理現象不謀而合。同時，另一個更重要的結果是，在此參數設定下，當血液血容比為  $H = 0.3$  時，其已能在 60 秒之內前進約 23 mm 之遠，反觀當血容比為  $H = 0.7$  時，血液僅能前進約 11 mm 左右，這代表了兩者流速相差有兩倍之多，這再次說明血容比對流速的影響確實是不可小覷的。

另一個要考慮的因素則是傾斜角對血液流速的影響。圖 5.3.3. 顯示了血液在不同傾斜角的條件下，其位置與時間的關係圖。這裡吾人設定流道寬度  $w = 100 \mu\text{m}$ ，流道高度  $h = 3 \mu\text{m}$ ，密度  $\rho = 1063 \text{ kg/m}^3$ ，與親水面接觸角  $\theta_b = 18^\circ$ ，疏水面接觸角  $\theta_t = 107^\circ$ ，表面張力  $\gamma_{lv} = 0.0583 \text{ N/m}$ ，黏滯係數  $\mu = 0.00196 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ ，血容比則定義在一般正常值  $H = 0.5$ 。這裡要特別注意的是，其中”90u”代表血液在傾斜角  $90^\circ$  時朝上流動，而”90d”則是代表血液在傾斜角  $90^\circ$  朝下流動…以此類推。由理論分析結果可以清楚的發現，當血液往下流時，因為血液受到重力沿著斜面方向的分力往下牽引，對於血液前進方向而言，乃屬於一正向力，因此，在傾斜角愈大的時候，其重量的分力越大，血液流速也會越快，反之，當血液往上流時，該重量分力反而成為一往後拉的阻力，所以，血液流速會因而降低。同時，隨之慢慢增加傾斜角度，則血液的流速因往後了拉力變大，所以，流速也隨之變小。考慮前一分鐘之內，血液在傾斜角 60 度時往下流的距離約為 19 mm，而當血液在傾斜角 60 度時往上流的距離則降為 15 mm 左右，其流速相差 1.26 倍。

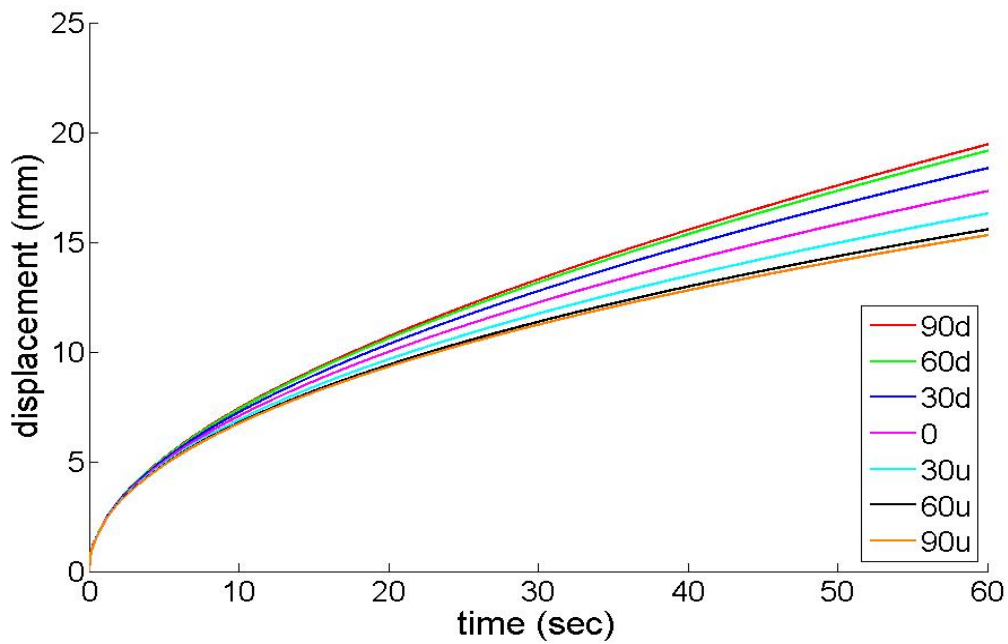


圖 5.3.3. 血液在不同傾斜角度下，其位置與時間之理論值。其中”90u”代表血液在傾斜角為90°時朝上流動，而”90d”則是代表血液在傾斜角為90°朝下流動…以此類推。

Compare different density

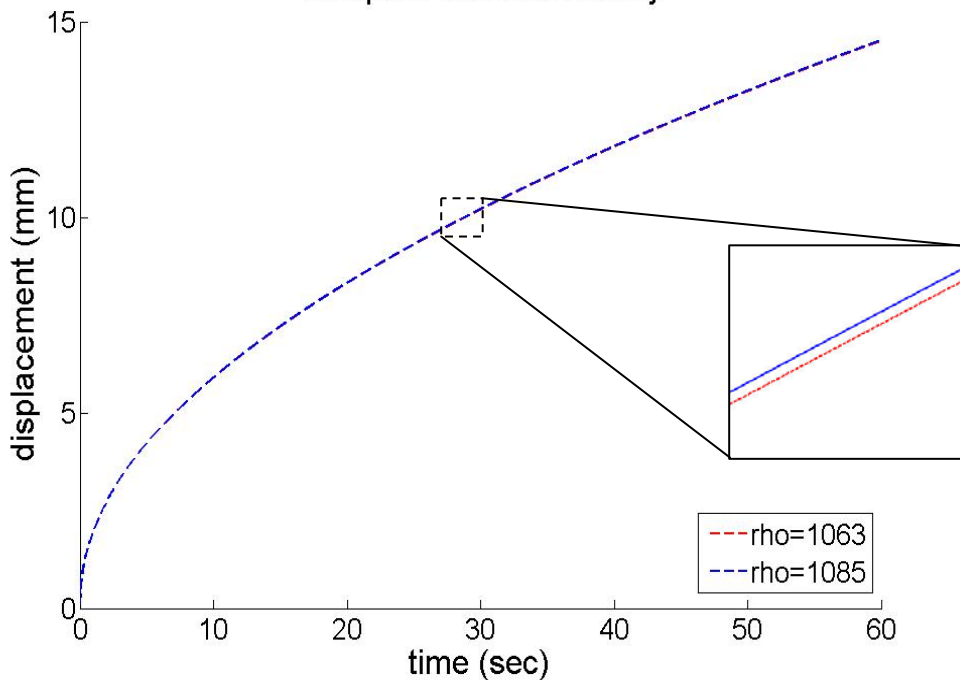


圖 5.3.4. 比較密度對血液流速之影響。由圖中可以看出，當血液密度在 1063 至 1085 的範圍變動下，其流速誤差僅有 1.2% 左右，因此在理論分析中，吾人可視血液密度為一定值。

這裡要另外提醒的是，在進行理論分析中，血液密度也是其中的重要參數之一，然而，通常對於血液而言，該密度並不是一個定值，因為其中包含了血漿與血液，所以它會隨著血容比的變化而改變，其中，血球的比重較血漿重，血球的比重約為  $1092\sim 1095\text{ kg/m}^3$ ，血漿為  $1026\sim 1031\text{ kg/m}^3$ 。因此，為了估算真正的血液密度，吾人可以利用血容比的分配方式，並以下式來計算其密度：

$$\rho_{blood} = \rho_{plasma}(1-H) + \rho_{RBC}$$

其中： $\rho_{blood}$ ：全血密度

$\rho_{plasma}$ ：純血漿密度

$\rho_{RBC}$ ：紅血球密度

$H$ ：血容比

如此，吾人可以得到在一般正常情況下，血液的密度大約是  $1063\sim 1085\text{ kg/m}^3$  左右。圖 5.3.4. 表示了在此密度變化下，其對血液流速的影響。由圖中可以明顯看出，當血液密度在此範圍變動下，該流速並沒有太大的改變，血液在一分鐘內所行進的距離大約都在 14 mm 附近，其誤差僅有 1.2% 左右。因此在理論分析中，吾人可將血液密度視為一定值，以簡化分析之複雜度。

### 5.3.2 血液於傾斜面上流動之動態分析

在實驗測試方面，吾人仍利用表面張力作為其唯一驅動力，流進一直線流道之中以利觀察，其流道設計之三維示意圖，如圖 5.3.5. (a)所示，該元件之流道寬度設定為  $w=100\ \mu\text{m}$ ，流道高度為  $h=3\ \mu\text{m}$ ，流道總長度為  $L=4\text{ cm}$ 。而實際測量血液在二氧化矽親水表面之靜態接觸角約為  $18^\circ$ ，如圖 5.3.5. (b)，血液於鐵氟龍疏水表面之靜態接觸角約為  $107^\circ$ ，如圖 5.3.5. (c)。吾人可以該數值視為血液在微流道中流動時，與上下親疏表面之接觸角。透過此實驗裝置，吾人

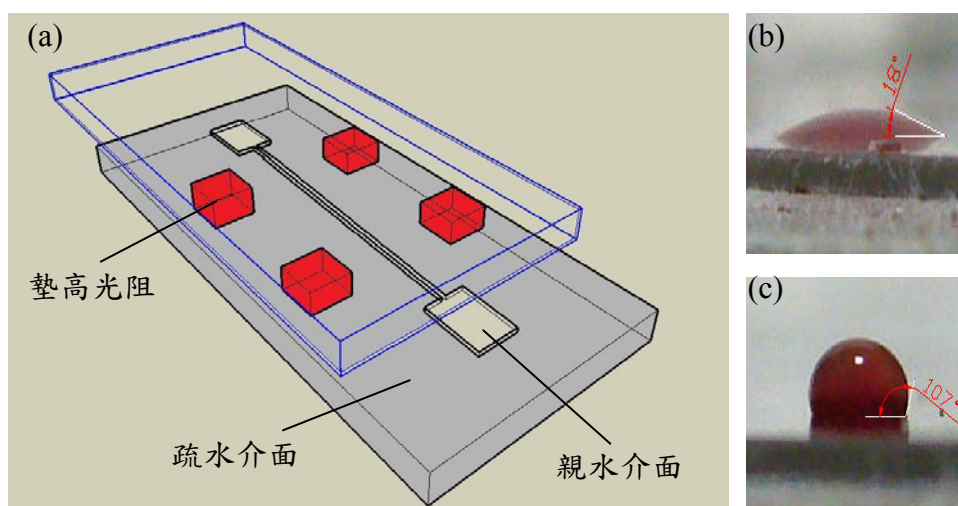


圖 5.3.5. (a) 驅動血液流道之三維示意圖。(b) 血液在二氧化矽親水表面之靜態接觸角約為 $18^\circ$ 。(c) 血液於鐵氟龍疏水表面之靜態接觸角約為 $107^\circ$ 。

將分別觀察去離子水與血液從傾斜角度自 $90^\circ$ 往下流改變至 $90^\circ$ 往上流的過程之中，其流速之變化與差異。圖 5.3.6. 表示了去離子水與血液在不同傾斜角下位置與時間之關係圖。由實驗結果中，我們可以觀察到一個非常有趣的現象，當血液在有傾斜角度的條件下流動時，其速率的趨勢竟然與去離子水的趨勢完全相反！圖 5.3.6. (a) 中明白顯示了去離子水在 $90^\circ$ 往下流時具有最大速度，而在 $90^\circ$ 往上流時的速率則是最小的。這裡是由於去離子水受到了重力分力的影響，因此，在去離子水往下流時，才會具有較大速率，此現象與數值分析上的結果十分吻合，亦非常合乎物理之意義。但是，反觀血液的流動現象，它在 $90^\circ$ 往下流時具有最小速度，而在 $90^\circ$ 往上流時的速率反而是最大的，如圖 5.3.6. (b) 所示。問題是：究竟是什麼原因，才會造成如此特別的現象呢？為了探究其原因，我們必須再從 Bouiadat 的動量方程式重新檢視，由 (2-5-1) 式中，吾人將血液在流道中流動時所受到的力，共分別出表面張力、黏滯力，以及重力三大部分來討論。在表面張力方面，由於血液在底部的二氧化矽親水介面之接觸角為 $\theta_b = 17 \pm 2^\circ$ ，而血液在上層的鐵氟龍疏水介面之接觸角則為 $\theta_t = 117 \pm 2^\circ$ ，這些接觸角的變化

都不大，表面張力又只與接觸角有關，因此，即使在有傾斜角改變的條件之下，表面張力的變化仍然不會很大，不會隨傾斜角度而改變，甚至可以將之視為定值。在重力項方面，當血液往下流時，重力分力對於它永遠都是正向力，換句話說，其力量會隨著傾斜角度的增加而增加，其速率便會跟著增加，相反的，當血液往上流時，重力分力就成為了往後的阻力，因此，該阻力便會隨著傾斜角度的增加而增加，因而導致速率隨之降低。

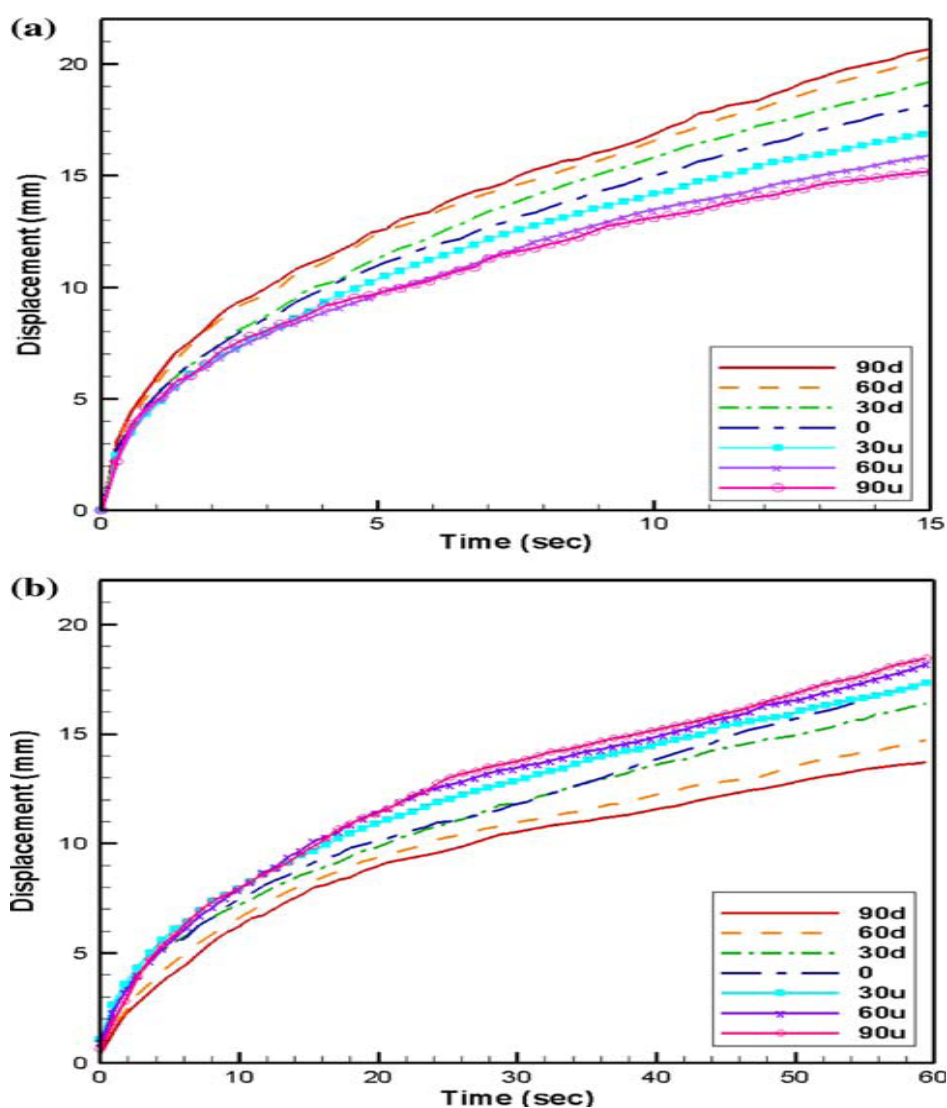


圖 5.3.6. (a) 去離子水與 (b) 血液在不同傾斜角下流動時，其位置與時間之比較圖。該元件之流道寬度設定為  $w=100\ \mu\text{m}$ ，流道高度為  $h=3\ \mu\text{m}$ ，流道總長度為  $L=4\ \text{cm}$ 。由實驗結果中，我們可以觀察到一個非常有趣的現象，當血液在有傾斜角度的條件下流動時，其速率的趨勢竟然與去離子水的趨勢完全相反！



由以上推論，吾人可以得到一合理的解釋，其造成此特殊現象的唯一可能性便是來自於黏滯力的變化，也就是說，在血液往下流的情況下，黏滯力會隨著傾斜角度的增加而增加，這時候，雖然重力對於血液而言是正向力，但是，由於該黏滯力所造成的阻力變化比重力的正向力來的還要大更多，它扮演了比重力還要更重要的角色，所以，在傾斜角度增加的情況下，最後仍然會導致淨力減小，使得血液往下流的速率會隨著傾斜角度增加而降低，同樣的，當血液往上流時，雖然重力分力會往後拉扯血液，但是，黏滯力此時減小的幅度比重力大的多，因此會淨力增加，而使得血液往上流的速率隨著傾斜角度增加而增加。這裡再由式(2-5-8)中可以發現，黏滯係數只與血容比  $H$  有關，而血容比也是表達式中唯一的重要變數，綜觀以上之各種推論，吾人可以得到一個合理的假設：當血液在傾斜流道中流動時，血容比的變化是一個十分重要的因素，它將會主導血液整體的動態行為。

為了驗證這項推論，吾人首先在放大 500 倍的倍率下，擷取血液在不同傾斜角下流動之前緣近照，如圖 5.3.7. 所示。由圖中可以清楚的發現，在重力影響下，紅血球 (RBC) 的分佈有十分明顯的差異，當血液往上流動時，其分佈會比血液往下流時，還要來得更稀疏，也就是說，紅血球此時會受重力作用影響而往後堆積，因此，會發現整個流道的血球分佈的較為稀疏，所以，會使得流道中血液的有效血容比降低，血球碰撞機會變小，黏滯力自然就跟著降低許多，反之，當血液往下流動時，就會發現紅血球幾乎堆積在血液前緣，因此，會造成前緣的黏滯力大大提升，血液流速就跟著降低了。由此可知，血容比在不同傾斜角下的變化，對於血液流速有著極大的影響。

然而，為了將此現象可以明確定量的描述出來，吾人利用自行撰寫的影像處理程式來加以分析血液在不同傾斜角下流動時的血容比變化。在影像處理方面，由於本實驗的圖片乃是擷取自 CCD 鏡頭，所以，一開始所擷出來的影像中，紅血球的邊緣十分不明顯，這對於分析處理上會造成很大的困難。這裡，就必須要找出一些適當的影像處理方法，來增強該影像的辨識度，以利吾人作後續之影像分

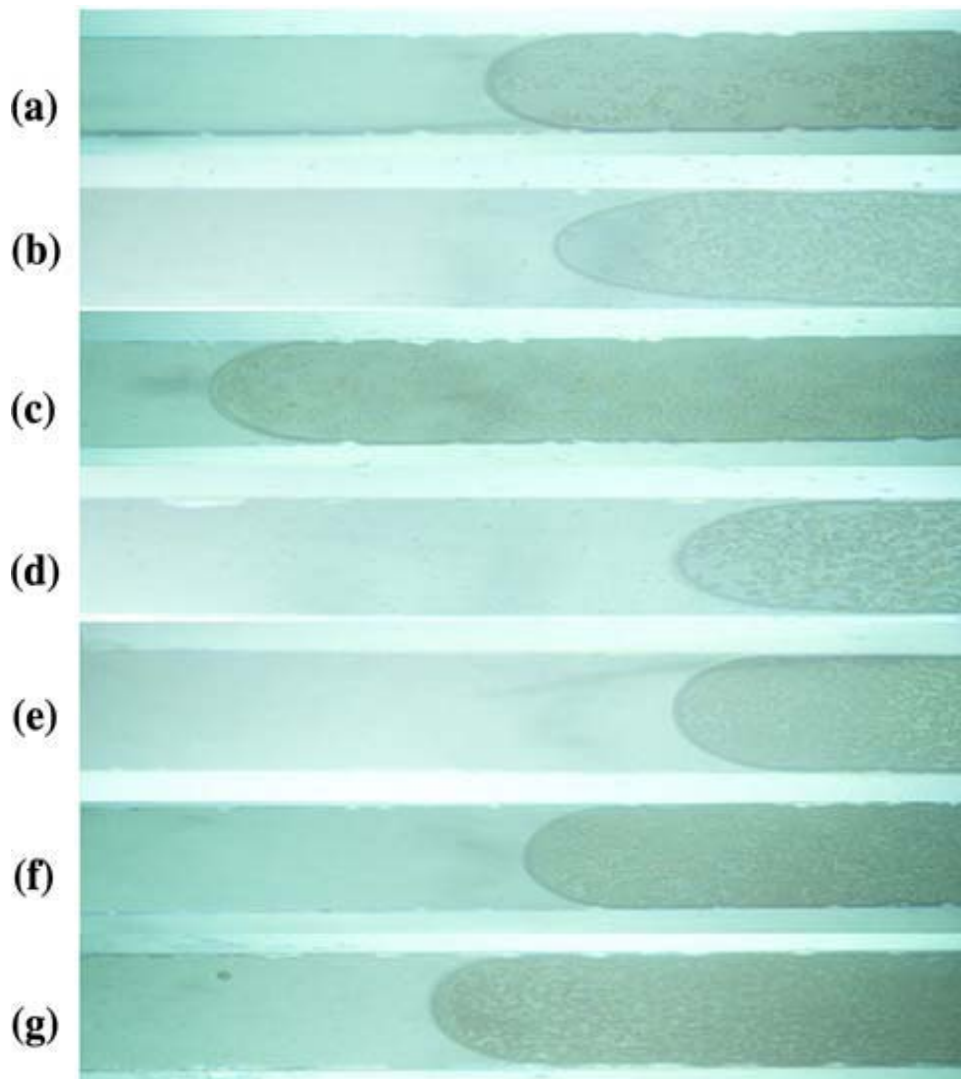


圖 5.3.7. 血液在不同傾斜角度下流動之前緣，其放大倍率為 500 倍。(a) 90u (b) 60u (c) 30u (d) 0 (e) 30d (f) 60d (g) 90d。由圖中可以清楚的發現，在重力影響下，紅血球 (RBC) 的分佈有十分明顯的差異，當血液往上流動(a)-(c)時，其分佈會比血液往下流(e)-(g)時，還要來得更稀疏，也就是說，紅血球此時會受重力作用影響而往後堆積，因此，會發現整個流道的血球分佈的較為稀疏，所以，會使得流道中血液的有效血容比降低，血球碰撞機會變小，黏滯力自然就跟著降低許多。



析。首先採用 Gamma 校正，他是一種顏色彩度的轉換，只要選擇適當的轉換方程，就可以利用這個方法改善色偏的問題，讓紅血球較暗的邊緣突顯出來。如圖 5.3.8. 所示，接著，再利用影像銳化(Sharpening)處理，他的目的就是增強像素間明暗的反差，使明亮的地方更明亮，黑暗的部分更黑暗，如此一來便可以讓明暗間的交界處更為明顯，以達到影像銳化之目的。由於目前銳化的演算法五花八門、天差地別，吾人在經過測試之後，選擇用拉普拉斯銳化算子，以作為其運算時的銳化遮罩：

$$\nabla^2 f(x,y) = f(x+1,y) + f(x-1,y) + f(x,y+1) + f(x,y-1) - 4f(x,y)$$

由圖 5.3.7. (c) 中，吾人可以發現在經過銳化處理之後，紅血球的位置已經可

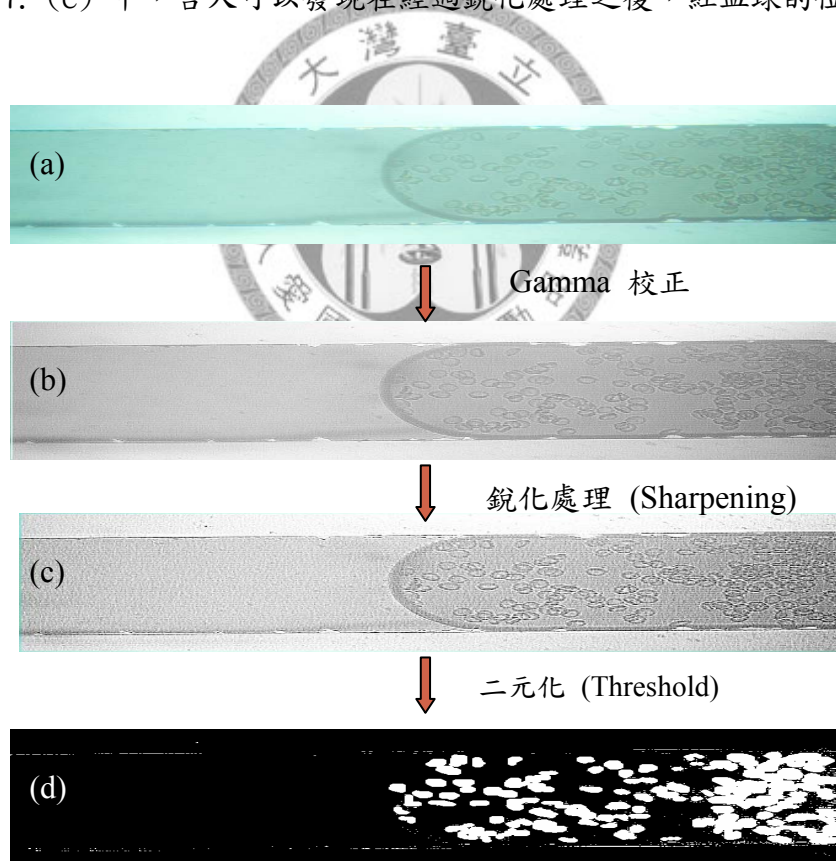


圖 5.3.8. 影像處理流程圖 (a) 血液前緣原始影像。(b) 透過 Gamma 校正後之影像。(c) 銳化處理後之影像。(d) 最後利用二分化將紅血球的位置標示出來，藉此來計算其血容比之值。

以清楚的辨別出來。最後，再透過二分化 (Threshold) 處理，對影像作總體分析並找出一適當的閾值，將紅色球的部分轉為白色，其餘則轉為黑色，如此一來，就可以藉此計算出血液前緣黑白兩色的分佈比例，視為其血容比之值。

接著，吾人考慮流道高度分別為  $3\ \mu\text{m}$  以及  $6\ \mu\text{m}$ ，其餘參數皆為固定的情況下，比較血液在不同傾斜角度下流動時，其血容比之變化，如圖 5.3.9. 所示。其中，為了便於表達，吾人定義  $-90^\circ$  表示了血液在傾斜角  $90^\circ$  時往下流動，而  $90^\circ$  則表示了血液在傾斜角  $90^\circ$  往上流動，其餘以此類推。吾人可以看出，不管流道高度是  $3\ \mu\text{m}$  還是  $6\ \mu\text{m}$ ，血液在往下流時的血容比都變的比正常狀況下還要高，皆大於 0.8，這代表了血液在此情況下，紅血球確實會受重力影響而容易堆積在前緣，同時，使得黏滯力大大升高。另外，當血液往上流動時，血容比明顯降低了許多。由此結果吾人可知，造成血液在傾斜流道中流動時，其流速趨勢會與去離子水完全相反之最主要原因，就是來自於血容比的變動，而導致其黏滯力有大幅度的變化。

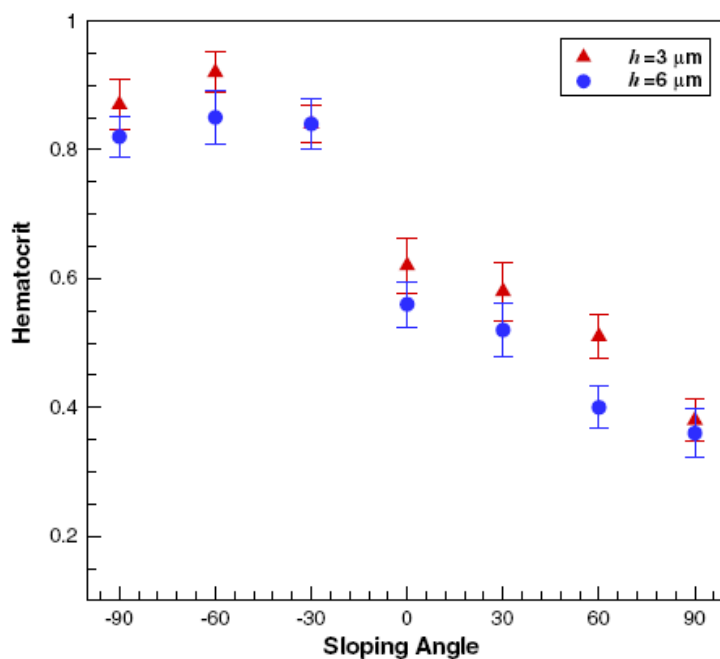
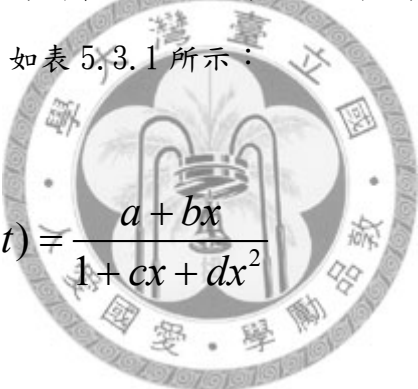


圖 5.3.9. 考慮流道高度分別為  $3\ \mu\text{m}$  以及  $6\ \mu\text{m}$ ，其餘參數皆為固定的情況下，比較血液在不同傾斜角度下流動時，其血容比之變化

### 5.3.3 血液於傾斜角度下流動，血容比之理論分析

為了瞭解血液受表面張力作用，自入口處開始流入傾斜流道之後，其血容比隨著時間之變化。吾人自式(2-5-12)開始著手，由實驗中之已知數據計算其位置對時間微分之值，而毛細力  $F_c$  與重力項  $F_g$  兩部分之參數亦皆為已知值，所以，可以利用此式計算出唯一的未知數-黏滯力  $F_f$ 。緊接著，可以再利用計算所得到的黏滯力，推得其相對應的血容比之值，如此一來，便可以得到血液自進入微流道開始，其血容比隨時間變化之關係圖，如圖 5.3.9 所示。其流道高度設定為  $3 \mu m$ 。同時，吾人採用最小平方誤差法 (least square error)，找出每一個傾斜角度之最適合的擬合曲線 (fitting function)。經過測試之後，吾人利用以下之擬合曲線方程可以得到最接近之曲線，並以虛線對應的繪至於圖 5.3.9 中，而其對應的係數值，如表 5.3.1 所示：


$$H(t) = \frac{a + bx}{1 + cx + dx^2}$$

由圖 5.3.10 中，我們可以發現血容比在不同傾斜角度下，有非常明顯之變化，自一開始進入流道之後，由於只有血漿部分首先被引導進入微流道之中，所以其血容比將比較偏低，爾後，隨著牽引時間的增加，其血容比值會慢慢增加，最後趨於一穩定值，這明顯表示出了血液在不同傾斜角度下，其流動時的血容比會因為受重力影響有很大的改變，因而影響其黏滯力，同時影響其流速。由圖中可看出血容比在  $90^\circ$  往下流時，有最大之血容比值；而血容比在  $90^\circ$  往上流時，其血容比為最小值，此結果與圖 5.3.7. 中透過觀察所看到之結果，十分吻合。然而，為了確認血液在不同的流道高度流動下，是否仍然具有類似的動態行為，吾人僅將流道高度設定為  $6 \mu m$ ，並利用相同推導方法得到的血容比在不同傾斜角下隨時間變化之關係圖，如圖 5.3.11. 所示，其虛線則表示了每個傾斜角度下

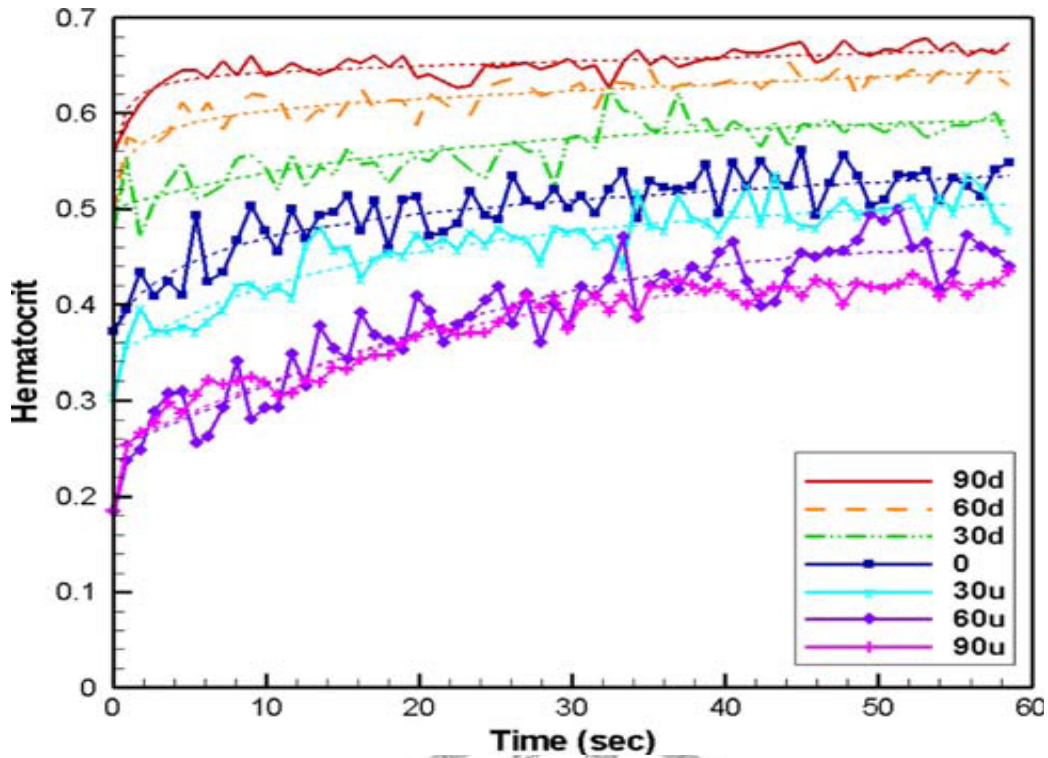


圖 5.3.10. 利用理論式(2-5-12)所推得之血容比在不同傾斜角下隨時間變化之關係圖。本流道高度設定為  $3\ \mu\text{m}$ 。其虛線表示了每個傾斜角度所對應之擬合方程。

	a	b	c	d
90d	0.55240603	0.88494047	1.3712183	-0.0007659542
60d	0.52632336	0.28462684	0.46520109	-0.00048308157
30d	0.49362348	0.041560682	0.069302144	-0.000043838121
0	0.39484038	0.024327501	0.039348086	$-2.8003825 \times 10^{-5}$
30u	0.33552418	0.045624447	0.088416204	-0.00010443506
60u	0.24237423	0.010999179	0.0091865692	0.00012112171
90u	0.22157319	0.0092371217	0.0074414105	0.00015208338

表 5-3-1. 利用最小平方誤差法所得到的擬合曲線對應之係數。流道高度設定為  $3\ \mu\text{m}$ 。

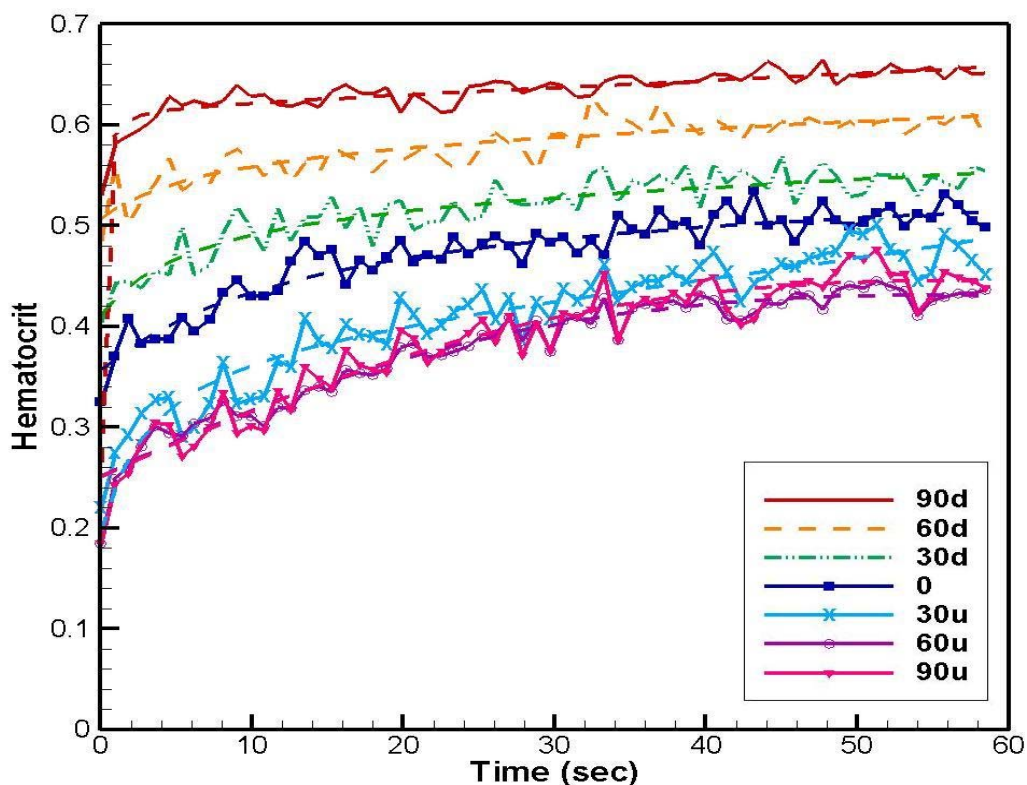


圖 5.3.11. 利用理論式(2-5-12)所推得之血容比在不同傾斜角下隨時間變化之關係圖。本流道高度設定為  $6 \mu\text{m}$ 。其虛線表示了每個傾斜角所對應之擬合方程。

	a	b	c	d
90d	0.56324513	0.89234516	1.363213456	-0.00063214567
60d	0.53123456	0.312398312	0.462341434	-0.00048323134
30d	0.49634123	0.041560682	0.062346843	-0.00005123456
0	0.38123863	0.031234513	0.039326623	-0.00002311906
30u	0.34123413	0.024327501	0.087531235	-0.00010443506
60u	0.25321563	0.011239832	0.0090432151	0.000123156312
90u	0.23412345	0.008712314	0.0076215623	0.00014783092

表 5-3-2. 利用最小平方誤差法所得到的擬合曲線對應之係數。流道高度設定為  $6 \mu\text{m}$ 。

所對應之擬合方程，同時，表 5-3-2 表示了每個擬合方程所對應之係數。由圖中也可以看出，即使將流道高度從  $3\ \mu\text{m}$  增加至  $6\ \mu\text{m}$ ，其血容比變化的趨勢仍然與流道高度為  $3\ \mu\text{m}$  時非常相似，當血液在  $90^\circ$  往上流與  $90^\circ$  往下流時，分別對應了最大與最小之血容比值。

另外，吾人可由實驗結果中，計算血液在不同傾斜角度下，其前 60 秒之平均流速，如圖 5.3.12. 所示。由圖中可以明顯看出，無論流道高度為  $3\ \mu\text{m}$  亦或是  $6\ \mu\text{m}$ ，當傾斜流道自  $-90^\circ$ （血液往下流動）變化至  $90^\circ$ （血液往上流動）時，其流速均為嚴格遞增的趨勢，換句話說，血液在往下流時，因為紅血球容易堆積在血液前緣，黏滯力大幅上升，因而流速會較慢，而當血液改以往上流動時，則紅血球受重力影響分佈的較為稀疏，黏滯力下降，流速便會跟著提高。另外還有一點，吾人亦可以發現到流道高度為  $6\ \mu\text{m}$  時，其平均流速會比流道高度  $3\ \mu\text{m}$  還要慢，這是由於此時兩者表面張力相同，但是，流道高度為  $6\ \mu\text{m}$  時其所拖曳的流體變重所致，因此流速會比  $3\ \mu\text{m}$  還要更慢，此結果也十分符合物理之意義。

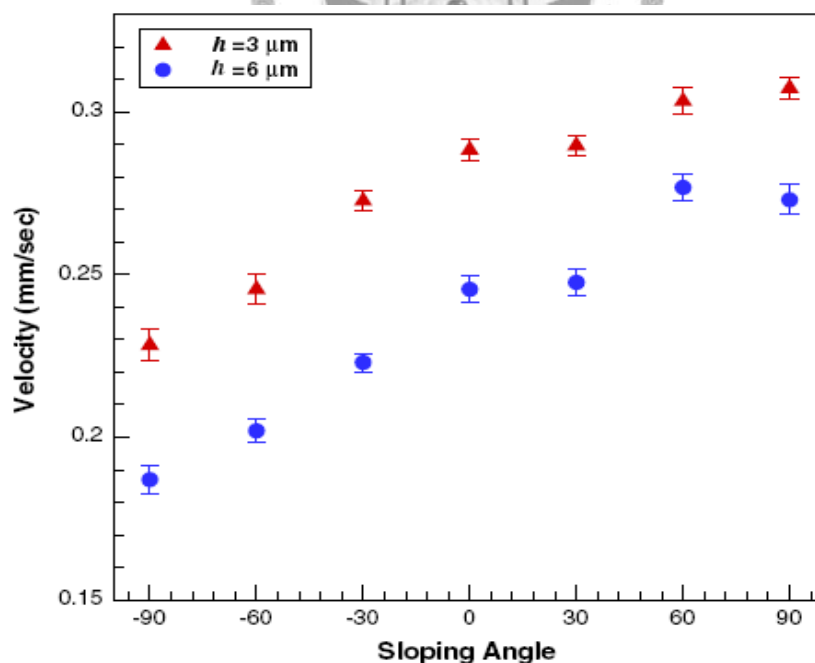


圖 5.3.12. 血液在不同傾斜角度下，其前 60 秒之平均流速。由圖中可以明顯看出，無論流道高度為  $3\ \mu\text{m}$  亦或是  $6\ \mu\text{m}$ ，當傾斜流道自  $-90^\circ$ （血液往下流動）變化至  $90^\circ$ （血液往上流動）時，其流速均為嚴格遞增的趨勢。



#### 5.4. 利用超疏水表面以提升驅動效能

由於本研究之基本概念，便是利用親疏水介面所產生之表面張力做為驅動流體唯一的力量，而其親水介面吾人選擇了二氧化矽，疏水介面則是選擇了鐵氟龍。然而，若是要提升此設計之驅動能力，除了增加表面的正向拉動力，另一個便是考慮有效的降低流體與接觸表面的摩擦力，如此就能達到提升驅動能力之目的。有鑑於此，吾人考慮將原有的疏水表面改為超疏水表面，藉由超疏水的粗糙表面，大幅降低流體的表面自由能，期望可以藉此來提升流體在元件中的驅動能力。

在超疏水製備方面，吾人利用電感耦合電漿蝕刻法（ICP）中其交互蝕刻之機制，期望能在矽晶圓表面蝕刻出草狀纖毛結構，讓水滴與矽表面的接觸面降至最低，進而達到超疏水之介面。然而，要想利用電感耦合電漿蝕刻法成功的在矽底部蝕刻出緻密的草狀結構並不容易，吾人必須要精準的控制許多參數，如：蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間、鈍化氣體  $C_4F_8$  通入時間、基板（platen）輸出功率、線圈（coil）輸出功率、蝕刻週期、蝕刻與鈍化氣體的流量…等，倘若有一參數控制不當，便無法順利蝕刻出超疏水表面出來。所以，本實驗之首要目標便是找出其最佳的製程參數，以製備出超疏水表面出來。

首先，在製程參數方面，吾人設定以下實驗觀察參數：蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間、鈍化氣體  $C_4F_8$  通入時間、線圈（coil）輸出功率以及蝕刻週期，同時，在此變化參數條件下固定所通入蝕刻氣體  $SF_6$  的流量，鈍化氣體  $C_4F_8$  的流量，基板的輸出功率，藉此觀察去離子水對於蝕刻過後接觸角之變化。

##### 5.4.1. 比較蝕刻氣體 $SF_6$ 與鈍化氣體 $C_4F_8$ 之通入時間

一般而言，對於電感耦合電漿蝕刻法（ICP）的標準製程中，蝕刻氣體  $SF_6$  的通入時間設定為 7 秒，而鈍化氣體  $C_4F_8$  的通入時間則設定為 4 秒，利用這樣蝕刻與鈍化氣體交互作用的機制，可以蝕刻出非常完美之高深寬比結構。然而，本實驗之目的，反而期望能使蝕刻後之表面越粗糙越好，如此，越能達成超疏水

之目標。因此，吾人首先關於蝕刻氣體與鈍化氣體之通入時間對於接觸角之實驗進行更深入之研究，比較方面，吾人將蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間設定在 2 秒~12 秒，而鈍化氣體  $C_4F_8$  之通入時間設定在 2 秒~6 秒間，藉此可交叉比對出最佳的製程時間，以得到矽草 (silicon grass) 之結構。另外，其他的製程參數則固定為：通入蝕刻氣體  $SF_6$  的流量設定為 300 sccm，鈍化氣體  $C_4F_8$  的流量設定為 200 sccm，基板的輸出功率則設定為 100W，線圈輸出功率為 800W，蝕刻週期為 300 cycles。圖 5.4.1. 表示了通入不同蝕刻氣體  $SF_6$  與鈍化氣體  $C_4F_8$  時間對於接觸角之變化圖。由圖中可以看出當吾人以通入蝕刻氣體為 4 秒，鈍化氣體為 2 秒作為一週期內之變化時，在經過 300 個週期之後，可以得到將近  $153^\circ$  之接觸角，已經確實達到超疏水之介面，當去離子水滴於其表面上時，會呈現一顆完美的圓球狀，而不會有任何沾附的現象產生。這顯示了水滴此時並不是完全由矽底材支撐住，而是有一層空氣膜支撐住，因而使得水滴懸浮在矽表面之上，如此方能呈現超疏水之表面。

而當慢慢增加蝕刻氣體之通入時間之後，其表面雖然仍為疏水表面，但已經不屬於超疏水的範圍之內，其接觸角大約會落在  $130^\circ \sim 140^\circ$  之間。這裡也顯示了，當一個週期中通入蝕刻氣體的時間越長，越不容易在矽表面長出草狀的結構出來，因為，在此狀況下鈍化氣體尚不足以形成一層保護層，就已經被  $SF_6$  蝕刻殆盡，所以，在蝕刻過後之表面會較為平整。對於鈍化氣體  $C_4F_8$  的通入時間為 4 秒時，可以發現當蝕刻氣體通入時間在 8 秒時有最高之接觸角，大約為  $148^\circ$  左右，而其餘之  $SF_6$  蝕刻時間，皆不足以讓矽晶圓底部蝕刻出草狀結構出來，因此其接觸角大致上都小於  $140^\circ$ 。而當鈍化氣體  $C_4F_8$  的通入時間增加至 6 秒時，更可以發現接觸角會隨著蝕刻氣體  $SF_6$  蝕刻時間增加而慢慢增加，這代表了當蝕刻氣體在一週期內的作用時間越長，越容易使得氟離子在矽晶圓底部蝕刻出孔洞，因而讓其表面粗糙度越來越大，所以，只要粗糙度越大，接觸角就會隨之增加。此外，還有另一個有趣的發現，就是當蝕刻氣體  $SF_6$  與鈍化氣體  $C_4F_8$  的通入時間



比越接近 2 的時候，越容易使矽晶圓底部形成草狀結構，換句話說，也更易於形成超疏水表面。經由以上之實驗結果，吾人可以發現，當在一週期內通入蝕刻氣體  $SF_6$  為 4 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  為 2 秒時，其超疏水化的效果最為優異。

圖 5.4.2. 表示在蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間為 4 秒時，鈍化氣體  $C_4F_8$  分別為 6 秒、4 秒以及 2 秒之顯微放大圖，同時，並利用表面輪廓儀 (Surface Profiler) 觀察其所掃描出來之表面輪廓。由圖 5.4.2. (a) 可以更清楚的看出，在鈍化氣體  $C_4F_8$  為 6 秒時，係晶圓之表面仍然相當光滑，代表此時  $SF_6$  蝕刻與  $C_4F_8$  鈍化的過程之中，呈現一穩定平衡之狀態，換句話說，此時蝕刻與鈍化的速率相當一致，因而使得蝕刻過後之表面粗糙度仍然低於  $0.1 \mu m$ ，其接觸角也與原來的矽晶圓表面接觸角相差無幾，大約都在  $115^\circ$  左右。而，在通入鈍化氣體  $C_4F_8$  時間降至 4 秒時，會發現表面粗糙度已經慢慢上升，表示此時蝕刻速度漸漸大於鈍化的速度，表面粗糙度也比原來的大上許多，緊接著，當鈍化氣體  $C_4F_8$  通入時間持續降至 2 秒時，則蝕刻與鈍化速度之間會呈現一種微妙的平衡，代表  $SF_6$  在蝕刻作用時，雖

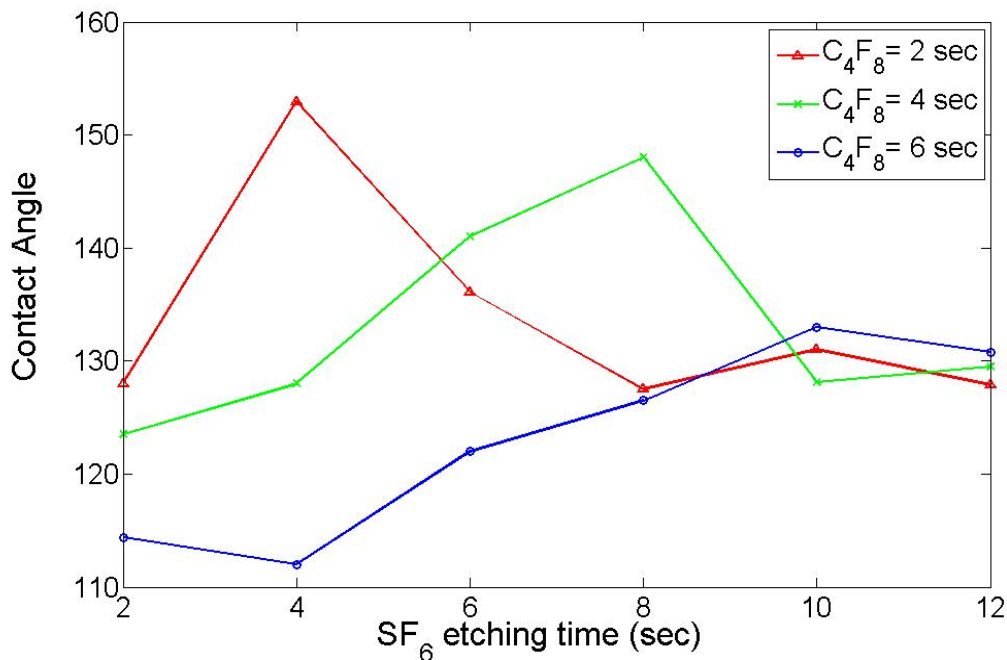


圖 5.4.1. 通入不同蝕刻氣體  $SF_6$  與鈍化氣體  $C_4F_8$  時間對於接觸角之變化圖。本實驗之線圈輸出功率為 800W，蝕刻週期為 300 cycles。

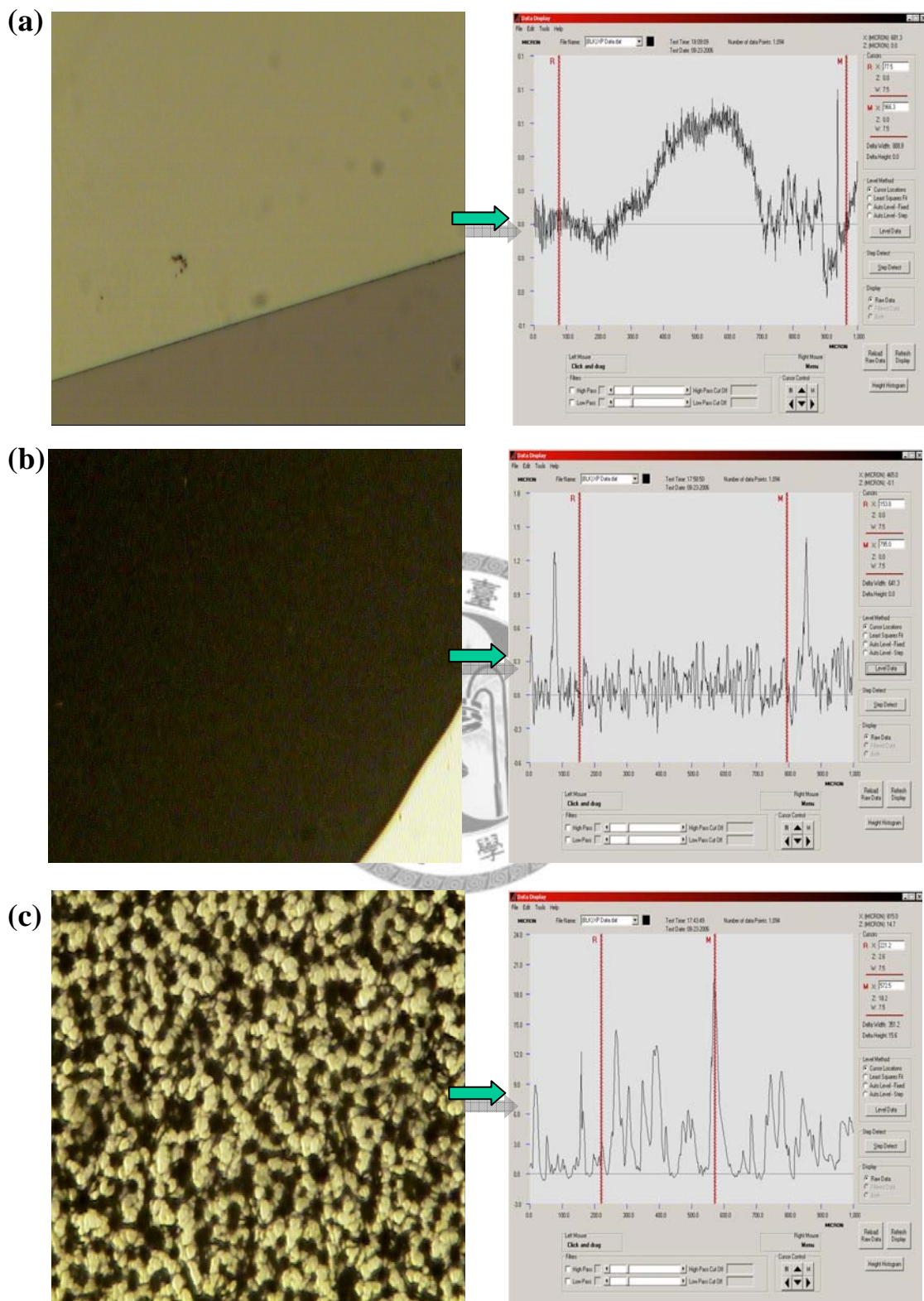


圖 5.4.2. 蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間為 4 秒時，鈍化氣體  $C_4F_8$  分別為(a) 6 秒、(b)4 秒以及(c) 2 秒之顯微放大圖，同時，並利用表面輪廓儀觀察其所掃描出來之表面輪廓。

然開啟了蝕刻機制，但是，尚無法將矽晶圓底部所長出來的保護層完全蝕刻殆盡，會遺留許多孔洞在矽表面上，因此，在經過數次蝕刻週期之後，矽表面的草狀結構便會慢慢成形，而達到完美超疏水表面之結構。由圖 5.4.2. (c) 可以明顯看出，其表面已經非常粗糙，而矽草的高度約為  $10\ \mu\text{m}$  高。

為了更清楚的瞭解其接觸角之差異，吾人利用接觸角量測儀拍攝去離子水在不同表面之接觸角，如圖 5.4.3. 所示，其中 5.4.3. (a) 表示去離子水滴在未經處理過的矽晶圓表面之接觸角，而 5.4.3. (b)-(d) 則分別表示固定蝕刻氣體  $\text{SF}_6$  通入時間為 4 秒，鈍化氣體  $\text{C}_4\text{F}_8$  分別為 6 秒、4 秒以及 2 秒之接觸角。由圖中可以看出原來未經處理的矽晶圓表面接觸角僅有  $107^\circ$  左右，而在經過電感耦合電漿蝕刻 (ICP) 的製程之後，完全不需經過任何化學程序，便能將表面成功形成緻密的草狀結構，而達到超疏水表面，接觸角約為  $153^\circ$ 。

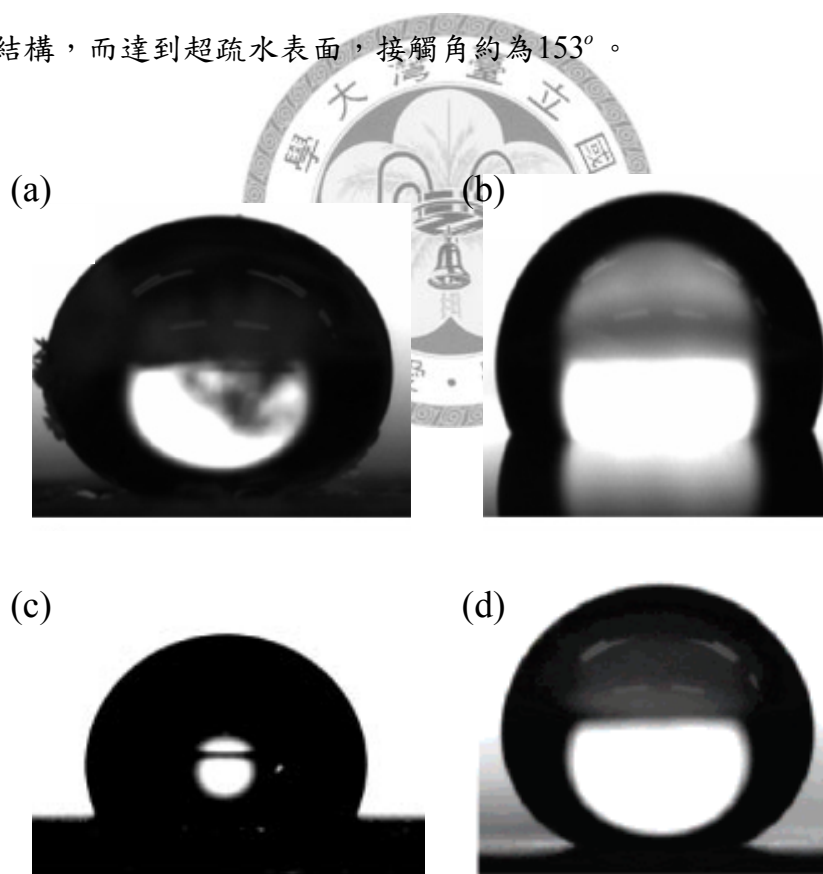


圖 5.4.3. 利用接觸角量測儀拍攝去離子水在不同表面之接觸角。(a) 去離子水滴在未經處理過的矽晶圓表面之接觸角，(b)-(d) 則分別表示固定蝕刻氣體  $\text{SF}_6$  通入時間為 4 秒，鈍化氣體  $\text{C}_4\text{F}_8$  分別為 6 秒、4 秒以及 2 秒之接觸角。

圖 5.4.4. 為未經處理之矽晶圓表面以及超疏水表面之實拍圖。該圖明白顯示了當去離子水在矽晶圓表面上時，會呈現疏水的狀態，但由其水滴輪廓便可以清楚看出，疏水特性並不強。然而，當去離子水滴於具草狀結構之超疏水表面時，水滴能呈現完美的圓球狀，能輕易的在矽表面上到處滾動，可見得其疏水效果非常良好。

最後，為了確實觀察矽在蝕刻後表面的結構狀態，吾人使用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 其高倍率、高解析度之特性，藉以觀察矽表面之立體影像。圖 5.4.5. 及圖 5.4.6. 分別為蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間 4 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  為 4 秒及 2 秒之 SEM 影像圖。由圖 5.4.5. (b) 中可看出，將影像放大 13000 倍之後，其表面已具有許多小突起物，它可能尚在矽草的發展初期，因此超疏水特性還不明顯，然而，圖 5.4.6. (b) 中可以明顯發現，在經過此製程參數蝕刻之後，其生成的矽草結構已相當緻密，足以把水滴支撐起來，而在其間形成疏水氣墊，如此，便能讓表面與水的接觸面降至最低，而成功得到超疏水表面。在本實驗中，其矽草高度約為  $10\ \mu m \sim 12\ \mu m$  左右。

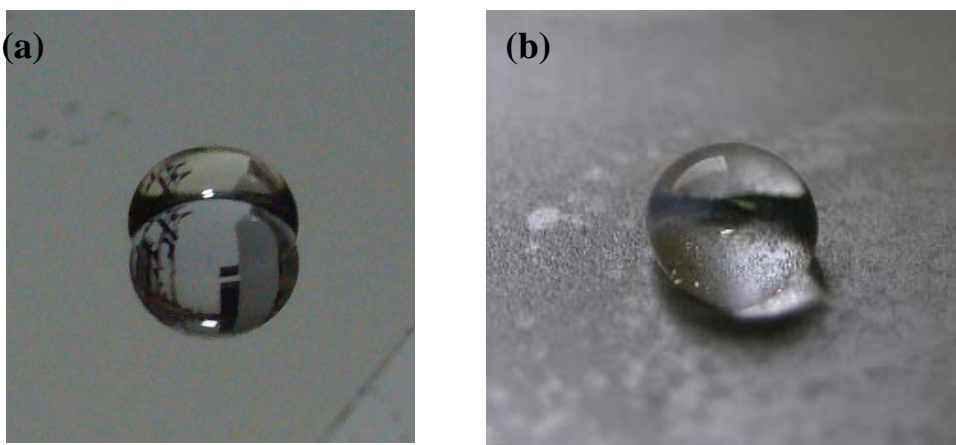


圖 5.4.4. (a) 未經處理之矽晶圓表面以及 (b) 超疏水表面之實拍圖



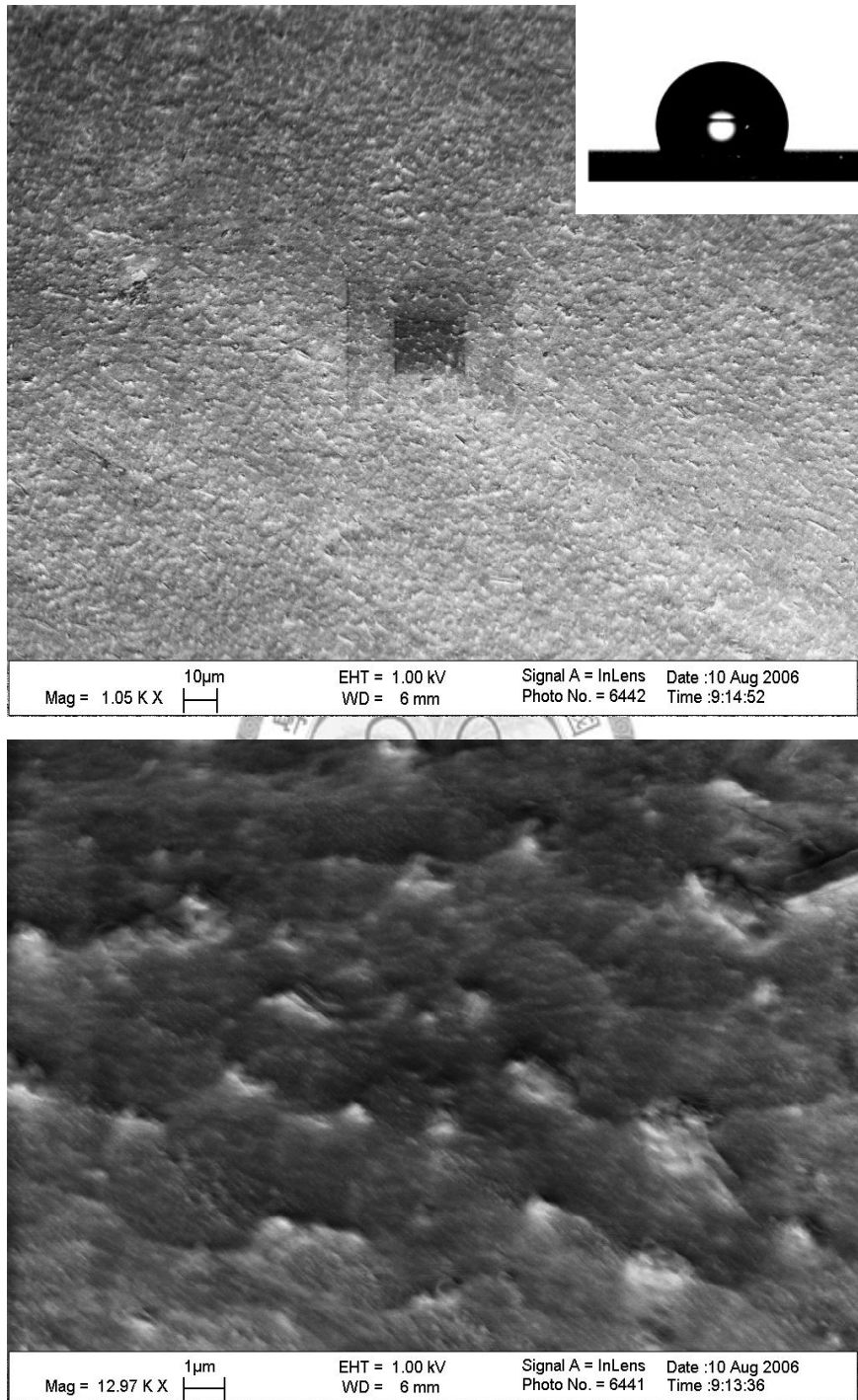


圖 5.4.5. 矽表面經蝕刻過後之 SEM 影像圖。(a) 放大 1050 倍  
(b) 放大 12970 倍。其蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間為 4 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  為 4 秒。

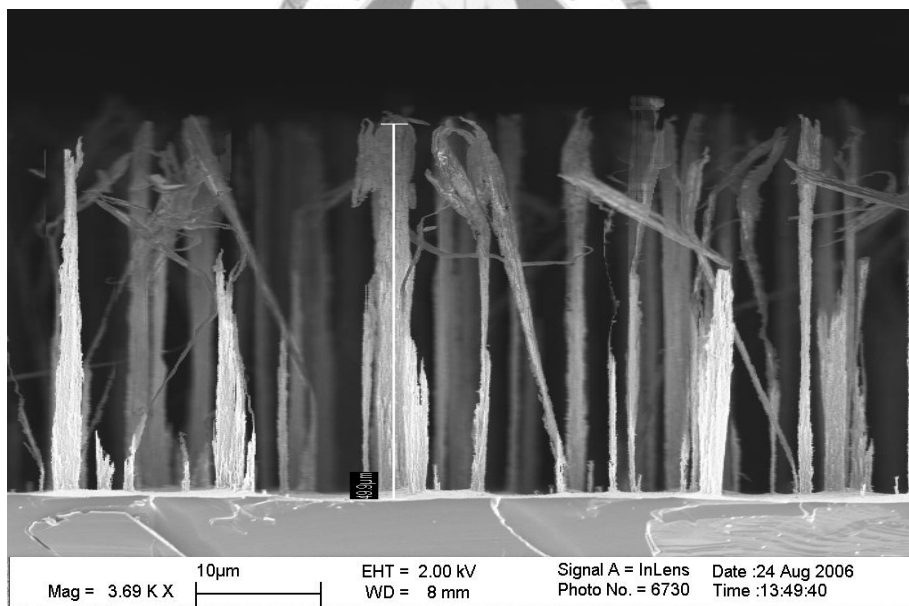
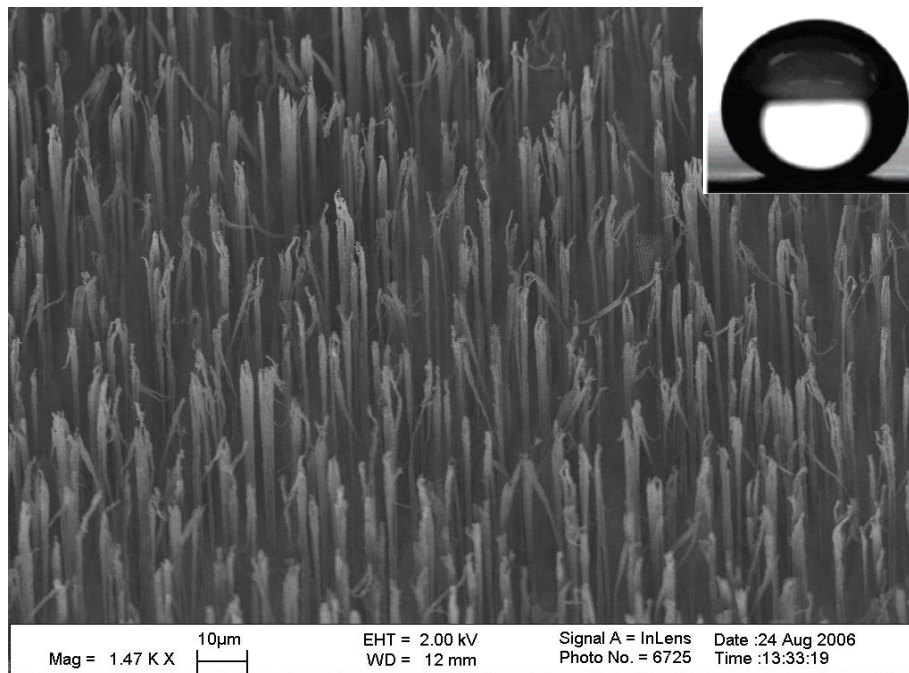


圖 5.4.6. 矽表面經蝕刻過後之 SEM 影像圖。(a) 放大 1470 倍 (b) 放大 3690 倍。其蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間為 4 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  為 2 秒。圖中可以清楚看出已經成功長出緻密的矽草結構，使得矽表面具有超疏水特性。

#### 5.4.2. 比較不同線圈（coil）輸出功率

接著，吾人考慮比較不同線圈輸出功率對於接觸角的影響。因此，本實驗將蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間設定在 2 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  之通入時間設定在 4 秒，蝕刻週期為 300 cycles。其他的製程參數則固定為：蝕刻氣體  $SF_6$  的通入流量設定為 300 sccm，鈍化氣體  $C_4F_8$  的流量設定為 200 sccm，基板的輸出功率則設定為 100W。在此參數設定下，比較線圈輸出功率在 200W 到 1200W 之間，其接觸角之變化，如圖 5.4.7. 所示。由實驗結果可知，線圈功率決定了乾蝕刻之蝕刻速率，當輸出功率越低， $SF_6$  對矽蝕刻的能力就越弱，相對的， $C_4F_8$  的鈍化保護作用也同樣變弱，因此，對於矽晶圓底部並無法形成粗糙表面，其接觸角僅有  $110^\circ$  左右。然而，在提升輸出功率之後，該蝕刻速率明顯上升，因此，可以使得蝕刻與鈍化氣體在一適當的作用時間比例下，讓矽表面之粗糙度明顯提升，因而增加其接觸角，由實驗中可以看出，當線圈輸出功率為 800W，會使得矽表面成功形成緻密的草狀結構，讓去離子水與矽表面之最大接觸角為  $153^\circ$ 。

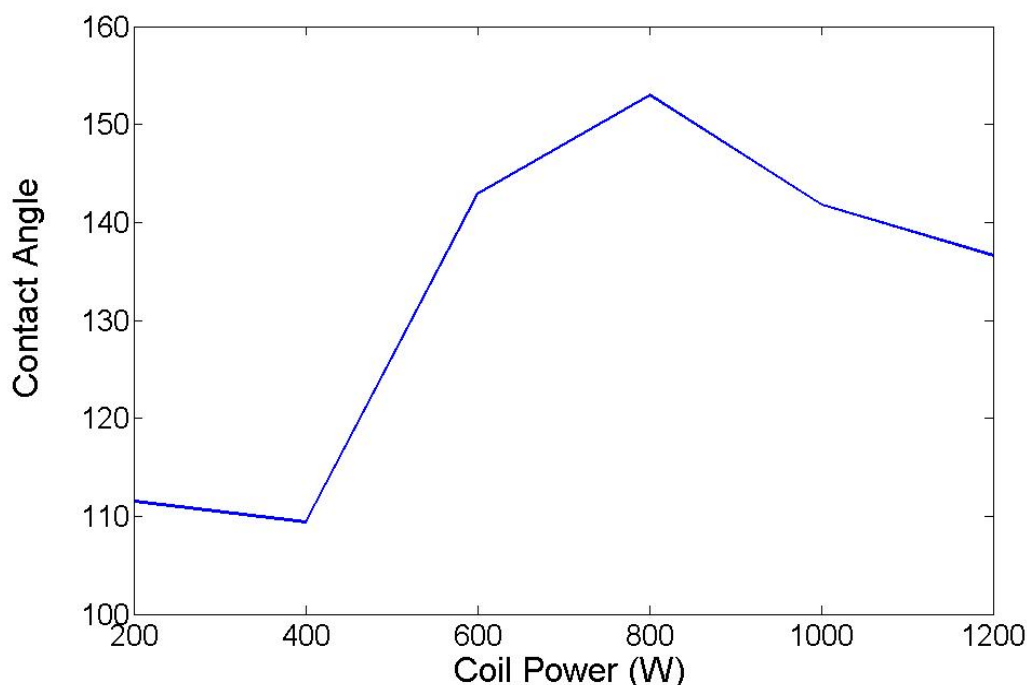


圖 5.4.7. 比較不同線圈輸出功率對於接觸角的影響。本實驗蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間設定在 2 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  之通入時間設定在 4 秒，蝕刻週期為 300 cycles。



### 5.4.3. 比較蝕刻週期對接觸角之影響

經由前述兩實驗結果，吾人可以確認當蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間為 2 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  之通入時間為 4 秒，而線圈輸出功率為 800W 時，可以在矽底部形成緻密之草狀結構，接著考慮製程週期數對接觸角之影響。在此實驗中，吾人同樣固定蝕刻氣體  $SF_6$  的通入流量為 300 sccm，鈍化氣體  $C_4F_8$  的流量為 200 sccm，基板的輸出功率則設定為 100W，並觀察不同蝕刻週期數對於接觸角之影響。圖 5.4.8. 表示蝕刻週期在 50 至 400 間，其接觸角之變化圖。由圖中可以明顯看出，當蝕刻週期自 50 週期開始，接觸角僅約  $110^\circ$  左右，其表面仍然非常平坦，在慢慢增加蝕刻時間之後，可以發現矽底部之草狀結構亦慢慢形成，在蝕刻 200 週期之後，已能使得接觸角達到  $150^\circ$  以上，其草狀結構也非常的緻密。而，在蝕刻 200 週期之後，由於草狀結構已經形成，即使再增加其蝕刻時間，也僅是增加蝕刻高度，會使得矽草的高度持續增加，而對於矽晶圓表面仍然會維持超疏水之狀態，接觸角仍然會維持在  $150^\circ$  上下。圖 5.4.9. 表示在蝕刻週期為 50、150、以及 300 之顯微放大圖，以及利用表面輪廓儀 (Surface Profiler) 觀察其所掃瞄出來之表面輪廓。圖中可以更清楚的看出，當蝕刻週期為 50 時，矽表面還十分平滑，粗糙度尚不到  $0.1 \mu m$ ，接觸角也僅介於  $110^\circ$  之間，但是，隨著蝕刻週期的增加，可以發現矽表面開始出現許多孔洞(圖 5.4.9. (b))，這些孔洞便是形成矽

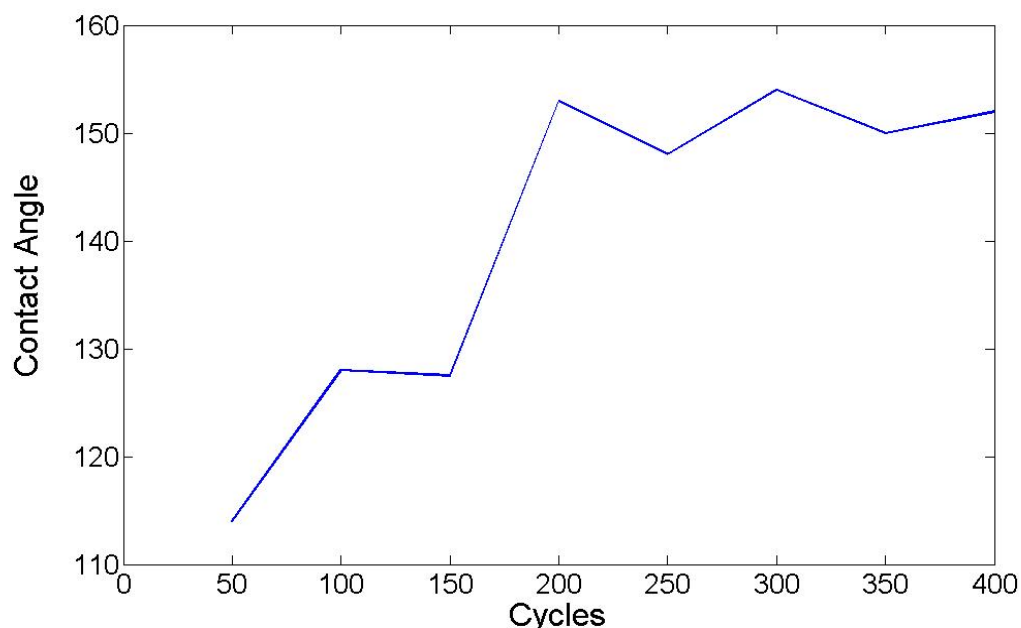


圖 5.4.8. 不同蝕刻週期數對於接觸角之影響。

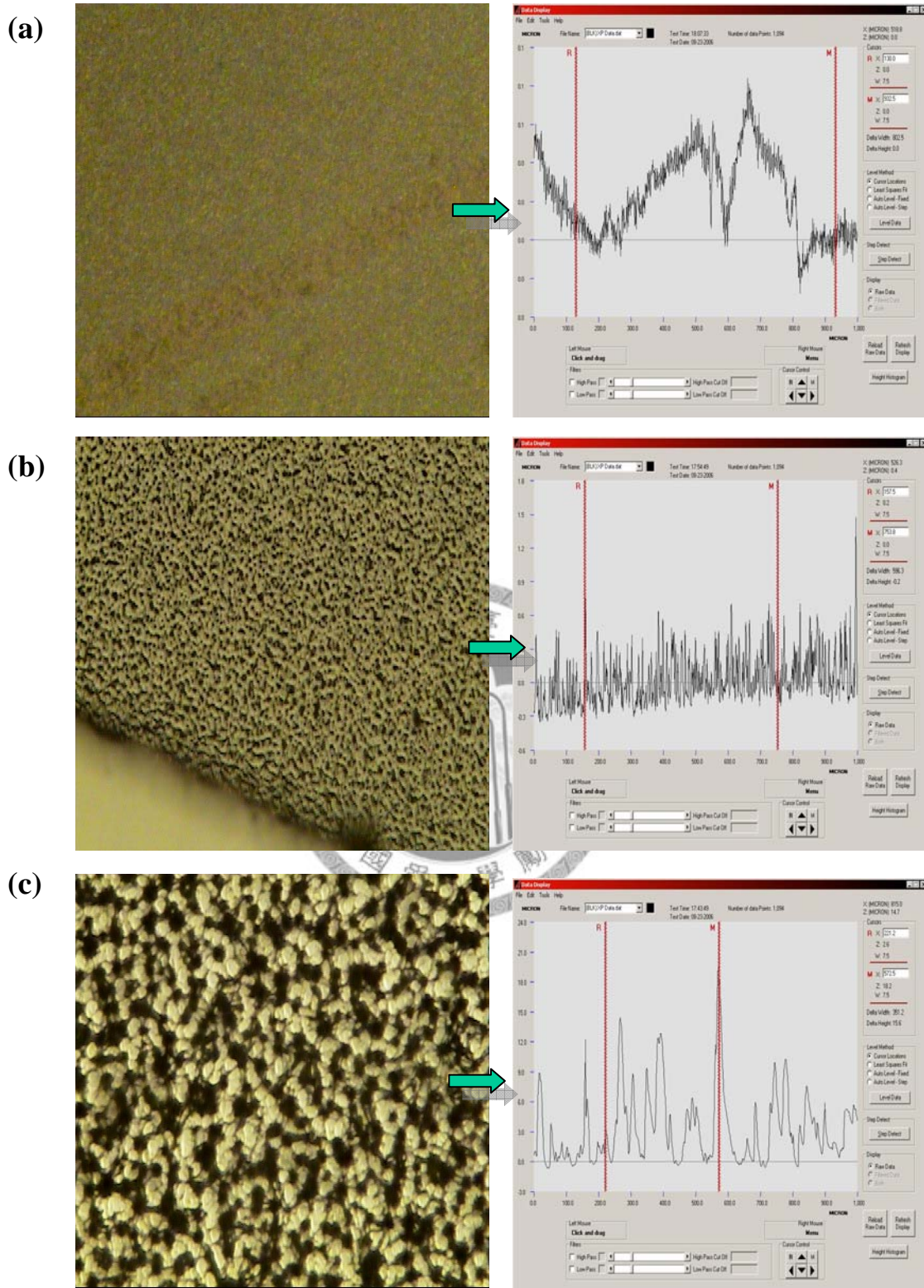


圖 5.4.9. 比較不同蝕刻週期之顯微放大圖。(a) 50 週期、(b) 150 週期以及 (c) 300 週期，同時，並利用表面輪廓儀觀察其所掃描出來之表面輪廓。其製程之蝕刻氣體  $SF_6$  通入時間 4 秒，鈍化氣體  $C_4F_8$  通入時間 4 秒，線圈輸出功率 800W。

草結構之初期階段，之後，在通入氣體的蝕刻與鈍化作用搭配下，孔洞會隨著蝕刻時間的增長，慢慢變大，表面粗糙度也隨之增加，這也意味著矽草結構已慢慢成形，最後則會形成如圖 5.4.9. (c) 一般之超疏水結構。

#### 5.4.4. 驅動效能之測試

由以上實驗測試結果中，吾人已成功得到初步之最佳化製程參數，能夠在矽晶圓表面能形成緻密之矽草結構，形成超疏水介面。藉由此超疏水介面，期望能降低去離子水與其接觸面之摩擦力，並使得其驅動效能可以獲得有效率之提升。有鑑於此，吾人將原來的表面張力驅動元件中的鐵氟龍疏水介面改以矽草超疏水介面，並比較其驅動效能之差異性。在實驗參數方面，此元件之流道寬度設定為  $w = 100 \mu\text{m}$ ，流道高度為  $h = 3 \mu\text{m}$ ，流道總長度為  $L = 4 \text{ cm}$ ，流動條件則流動於水平面上。在超疏水介面製備方面：吾人設定通入蝕刻氣體  $\text{SF}_6$  流量為 300 sccm，通入時間為 4 秒，鈍化氣體  $\text{C}_4\text{F}_8$  的流量為 200 sccm，通入時間為 2 秒，基板輸出功率為 100W，線圈輸出功率為 800W，蝕刻週期為 200 cycles。其中要特別注意的是，本元件之上蓋乃是在玻璃雙面塗佈鐵氟龍，此部分由於目前尚無法利用電漿蝕刻法在玻璃表面上形成超疏水介面，因此，本實驗之上蓋仍然都維持原來之設定。

圖 5.3.10. 表示當表面張力驅動元件改以不同疏水介面時，並以去離子水為驅動流體，其於微流道中位置與時間之比較圖。圖中顯示了當矽晶圓上之疏水介面為鐵氟龍時，去離子水能在 15 秒內移動了 18.3 mm，而當改以超疏水為其疏水介面時，去離子水已能往前行進 22.1 mm。另外，吾人也改以血液作為其驅動流體，並進行驅動效能測試，實驗結果如圖 5.3.11. 所示，圖中表示了血液在鐵氟龍疏水介面上時，藉由表面張力驅動得以在 60 秒之內往前移動 17.3 mm 之遠，而改以超疏水介面時，便可以讓血液更往前行進 19.9 mm 之遠，平均流速為原來的 1.16 倍左右。

由此可知，這裡僅僅只是將用來限制流道範圍的疏水介面改為超疏水介面，

就能讓驅動效能有所提升，可見得超疏水表面確實能有效的降低接觸面之摩擦力，進而提升其表面張力驅動之效能。同時，在實驗中也可以發現，對於以超疏水為其介面之流道而言，其親疏水介面定義的更為清楚明確，在滴入去離子水之後，便能夠迅速的藉由張力引導至微流道之中，而不會有任何停滯的現象發生。可見得，倘若能將上蓋的鐵氟龍疏水表面也以超疏水介面來取代，必能使得驅動效能有更優異的表現。

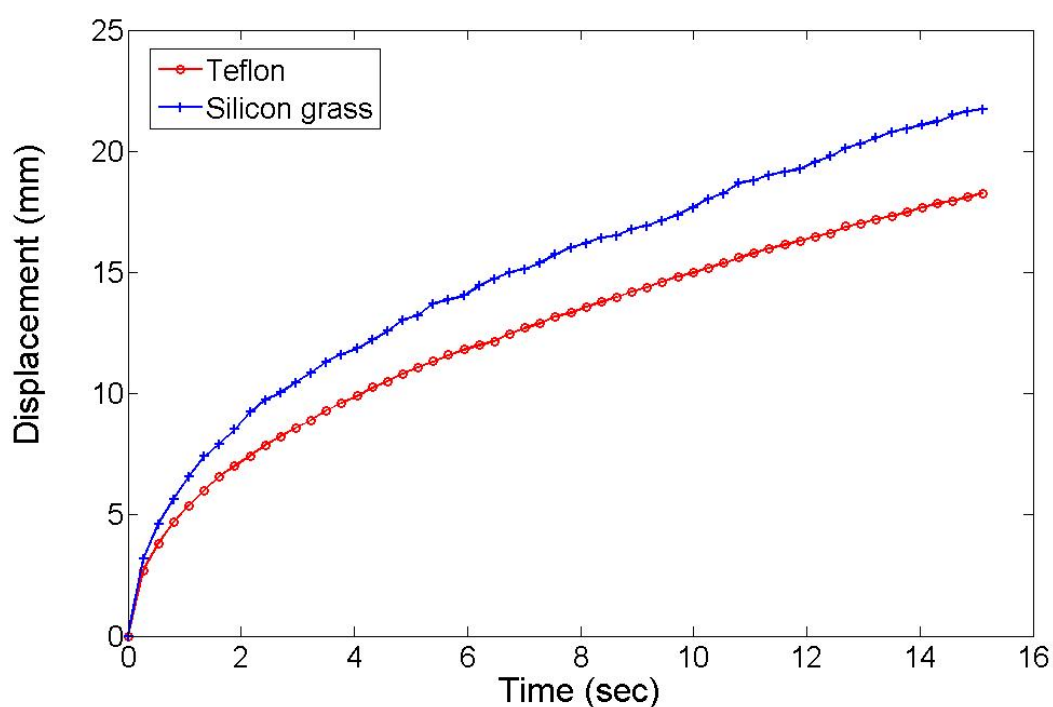


圖 5.4.10. 表面張力驅動元件改以不同疏水介面時，驅動去離子水之比較圖。圖中顯示了當矽晶圓上之疏水介面為鐵氟龍時，去離子水在 15 秒內移動了 18.3 mm，而當改以超疏水為其疏水介面時，去離子水已能往前行進 22.1 mm。由此可知，超疏水表面確實能有效的降低接觸面之摩擦力，進而提升其表面張力驅動之效能。

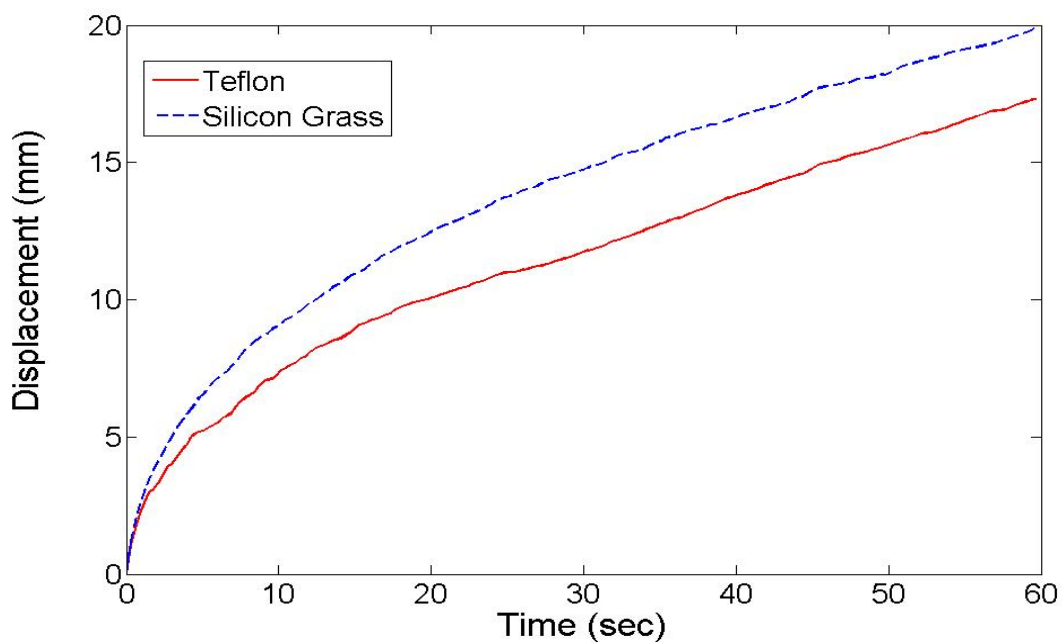


圖 5.4.11. 元件改以不同疏水介面時，並以血液為驅動流體，其於微流道中位置與時間之比較圖。





## 第六章

### 結論與未來展望

#### 6.1. 結論

本研究中，有許多獨創部分，就表面張力被動式混合器而言，元件可以單純僅利用表面張力做為液體之驅動力，而不需要提供任外加能量，如：熱能(thermal energy)、靜電(electrostatic)、磁場(magnetic field)或幫浦，這些方法往往都需要一些額外的空間與此流體元件整合在一起，因此，將使得整個檢測系統會佔據許多空間，在攜帶方面的考量造成許多不便性。吾人乃利用材料本身之親疏水特性，產生不同之表面能量，便能夠產生自動驅動液體之機制。另一特點是，本元件之流道為一無側邊流道設計，流道的左右兩側皆是與空氣接觸，有很好的自由度，並非擋牆已將流體的運動限制住，其只需靠上下兩側所接觸的親疏水表面特性，即可輕易驅動流體，而且，也可以減少來自側牆所產生的阻力。這個機制可以達到真正之微小化元件，可以應用在簡單攜帶、操作簡便或是在戶外環境檢測研究方面，也可以大大降低整合其他不同功能元件控制之難度。

同時，為了達到完全混合之目的，吾人在流道底部巧妙的置上不對稱交錯式凹槽結構 (asymmetric staggered grooved cavities)，當流體通過凹槽結構時，相對於流道方向為傾斜之凹槽會隨著流道之高低差，產生剪力流之現象，而產生三維的螺旋狀運動，藉此有效的增加其擴散面積，如此，便能讓流體能在最短的時間內，自動的達到完全均勻混合之目的。另外，吾人亦找出此混合器之最佳化結構設計：當凹槽深度與流道高度比(height ratio)  $d:h = d:h = 2:1$ 、不對稱凹槽在流道中之有效長度(transverse length ratio)  $a:b:c = 7:0:3$ 、不對稱凹槽結構與流體流動方向之夾角(Sloping angle)  $\alpha = \beta = 45^\circ$  時，可以使得兩流體在 1.3 cm 處成功達到 100% 完全混合之狀態，相較於同樣的參數設定，而無不對稱凹槽結構之流道，其混合效率僅達 22% 看來，足見此不對稱凹槽結構對於混合效率方面確實具有非常大之助益。

在血液動態分析方面，吾人針對血液在有傾斜角的條件下，觀察血液受重力作用下之動態特性，其流道寬度設定為 $100\ \mu\text{m}$ ，流道高度設定為 $3\ \mu\text{m}$ ，而總長度為 $4\ \text{cm}$ 。由實驗結果中，吾人有幾點有趣之發現：(1) 血液在此條件下流動時，其速率的趨勢竟然與去離子水的趨勢完全相反。其血液流速在傾斜流道自 $-90^\circ$ （血液往下流動）變化至 $90^\circ$ （血液往上流動）時，乃呈嚴格遞增之趨勢。在血液往下流之流率為水平面上流動時的 $0.79$ 倍，而當血液往上流時，其流率為水平面上流動時的 $1.09$ 倍。探究發生此特殊現象之原因，乃在於摩擦力在傾斜角度下之劇烈變化，因為紅血球在往下流時的堆積現象較明顯，其血容比變高，黏滯度因而升高，所以就會使得流速開始變慢。(2) 透過理論分析，吾人可以發現血容比在傾斜角度從 $-90^\circ$ （血液往下流動）變化至 $90^\circ$ （血液往上流動）時，會呈現漸漸變小趨勢，這與實驗觀察到的現象相當吻合。而且，血容比在運動 $60$ 秒內，會漸漸趨於一穩定值。(3) 另外，將流道高度增加至 $6\ \mu\text{m}$ 之後，仍然具有類似的現象，但是，其平均流速較慢，這是由於此時流道高度變高，表面張力所拖曳的流體變重所致，因此流速會比 $3\ \mu\text{m}$ 還要更慢。

最後，在提升驅動效能研究方面，吾人利用電感耦合電漿蝕刻法（ICP）中其交互蝕刻之機制，並找出適當之製程參數，當蝕刻氣體 $\text{SF}_6$ 通入時間設定為 $2$ 秒，鈍化氣體 $\text{C}_4\text{F}_8$ 之通入時間 $4$ 秒，基板輸出功率為 $100\text{W}$ ，線圈輸出功率為 $800\text{W}$ ，蝕刻週期為 $300$ 時，可以成功的在矽晶圓上製備出緻密的矽草（Silicon Grass）結構出來，藉由此特殊結構，可以將液體支撐於草狀結構的頂部，並懸浮於矽表面之上，進而達到理想之超疏水介面，其接觸角可達 $153^\circ$ 。吾人將原有底材之鐵氟龍疏水表面改以超疏水介面替代，以進行流體驅動效能之測試。結果發現，以去離子水為其工作流體，流入流道寬度為 $100\ \mu\text{m}$ ，流道高度為 $3\ \mu\text{m}$ 之驅動元件，其平均流速是原有鐵氟龍表面之 $1.21$ 倍，足以證明，該超疏水表面的確可以有效的降低表面自由能，進而大大降低其摩擦力，使得流體僅在表面張力驅動下，可以擁有更快之流動速度。



## 6.2. 未來展望

本研究已建立出一套完整的表面張力驅動之元件，同時發現血液可以經由表面張力加以驅動進入微流道之中，而不需要外加電場、磁場來驅動血液，如此一來，將可以有效的避免生物分子因為通入熱、磁場的情況下，因而對細胞產生不必要的反應或影響，造成檢測上的誤差。因此，血液在此驅動元件流動的過程當中，皆可以維持其原有之生物特性，有助於生醫檢測之準確性。雖然，本驅動元件不像幫浦一樣可以精確的控制流體流量，但是，由於它具有攜帶方便以及不需要任何外在能量源之優點，因此，對於立即性檢測生醫晶片的發展，將具有更廣泛的應用性。

另一方面，透過本研究所建立出來之血液動態理論分析，吾人可以瞭解血液於動態行為中，其血容比與流速間之關係，未來將可以致力於整合機械視覺之元件，如此便能夠直接透過觀察血液於流道中之流速，進而得知該病患之血容比，以便於做初期之病理診斷。利用此方法，將可以有效的省去傳統離心機所需要的時間。同時，吾人也可以利用控制局部血容比，使其黏滯度在局部發生變化，使得流體流動能力產生強弱之分，如此可以完成一新型之細胞篩選器（Cell sorter）。

最後，在驅動效能方面，吾人藉由底材超疏水介面的改質，已能明顯提升流體之流速，未來，更可以著手發展上蓋之超疏水製程，甚至可以將二氧化矽之親水介面改質為超親水介面，如此一來，吾人預期屆時必能使得本表面張力元件之驅動效能有最好之表現。

## 參考文獻

1. Manz, A., Graber, N. and Widmer, H. M., (1990) “Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing,” *Sensors and Actuators*, B1, **1**, 244-248.
2. Hessel, V., Löwe, H. and Schönfeld, F., (2005), “Micromixers—a review on passive and active mixing principles,” *Chemical Engineering Science*, **60**, 2479-2501.
3. Nguyen, N. T. and Wu, Z., (2005), “Micromixers-a review,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **15**, R1-R16.
4. D. A. LaVan, D. M. Lynn and R. Langer, (2002), “Moving Smaller in Drug Discovery and Delivery”, *Nat. Rev. Drug Discov*, **1**, 77–84.
5. W. M. Saltzman, “*Drug Delivery: Engineering Principles for Drug Delivery*”, 2001, (London: Oxford)
6. R. F. Service, (1998), “Coming Soon: the Pocket DNA Sequencer”, *Science*, **282**, 399–401.
7. M. A. Burns, B. N. Johnson, S. N. Brahmaandra, K. Handique, J. R. Webster, M. Krishnan, T. S. Sammarco, P. M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C. H. Mastrangelo and D. T. Burke, (1998), “An Integrated Nanoliter DNA Analysis Device”, *Science*, **282**, 484–487.
8. S. K. Mazumder, K. Acharya, C. L. Haynes, R. Williams Jr., M. R. V. Spakovsky, D. J. Nelson, D. F. Rancruel, J. Hartvigsen and R. S. Gemmen, (2004), “Solid-Oxide-Fuel-Cell Performance and Durability: Resolution of the Effects of Power-conditioning Systems and Application Loads”, *IEEE Trans. Power Electron*, **19**, 1263–1278.

9. S. V. Karnik, M. K. Hatalis and M. V. Kothare, (2003), “Towards a Palladium Micro-Membrane for the Water Gas Shift Reaction: Microfabrication Approach and Hydrogen Purification Results”, *J. Microelectromech. Syst.*, **12**, 93–100.
10. D. E. Hertzog, B. Ivorra, B. Mohammadi, O. Bakajin, and J. G. Santiago, (2006), “Optimization of a Microfluidic Mixer for Studying Protein Folding Kinetics”, *Anal. Chem.*, **78**, 4299-4306.
11. D. J. Wilson and L. Konermann, (2003), “A Capillary Mixer with Adjustable Reaction Chamber Volume for Millisecond Time-Resolved Studies by Electrospray Mass Spectrometry”, *Anal. Chem.*, **75**, 6408-6414.
12. D. S. Kim, S. H. Lee, C. H. Ahn, J. Y. Lee and T. H. Kwon, (2006), “Disposable integrated microfluidic biochip for blood typing by plastic microinjection molding. *Lab Chip*, **6**, 794-802.
13. D. E. Hertzog, X. Michalet, M. Jäger, X. Kong, J. G. Santiago, S. Weiss, and O. Bakajin, (2004), “Femtomole Mixer for Microsecond Kinetic Studies of Protein Folding”, *Anal. Chem.*, **76**, 7169–7178.
14. B. Ivorra, D. E. Hertzog, B. Mohammadi and J. G. Santiago, (2006), “Semi-Deterministic and Genetic Algorithms for Global Optimization of Microfluidic Protein-Folding Devices”, *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, **66**, 319–333.
15. C. F Chen, C. F Kung, H. C Chen, C. C Chu, C. C Chang, and F. G Tseng, (2006), ‘A microfluidic nanoliter mixer with optimized grooved structures driven by capillary pumping’, *J. Micromech. Microeng.*, **16**, 1358-1365.
16. Thomas K. Jun and C. J. Kim, (1998), “Valveless pumping using traversing vapor bubbles in microchannels.”, *Journal of Applied Physics*, **83**, No.11, 1 June.
17. Masao Washizu, (1998), “Electrostatic actuation of liquid droplet for microreactor application”, *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY*, **34**, **4**, JULY/AUGUST.
18. A. Torkkeli, J. Saarilahti, A. Haara, H. Harma, T. Soukka, P. Tolonen, (2001),

- “Electrostatic transportation of water droplets on superhydrophobic surfaces”  
Micro Electro Mechanical Systems, *MEMS 2001. The 14th IEEE International Conference on* 2001, 475 –478.
19. Junghoon Lee and C.J.Kim, (1998), “Liquid Micromotor Driven By Continuous Electrowetting”, *IEEE*, 538-543.
  20. Junghoon Lee and C.J.Kim, (2000), “Surface-Tension-Driven Microactuation Based on Continuous Electrowetting”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **9**, **2**, June, 171- 179.
  21. Junghoon Lee, Hyejin Moon, Jesse Fowler, C.J.Kim, and Thomas Schoellhammer, (2001), “Addressable Micro Liquid Handling By Electric Control Of Surface Tension”, *2001 IEEE*, 499-502.
  22. T. Jones and K.-L. Wang., (2004), “Frequency-dependent electromechanics of aqueous liquids: Electrowetting and dielectric electrophoresis.” *Langmuir*, **20**, 2813-2818.
  23. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston. (2005), “Contact angle saturation in electro wetting.” *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6268-6275.
  24. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston. (2002), “Influence of electrical double layer in electrowetting.” *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1163-1169.
  25. F. Mugele and J.-C. Baret. (2005), “Electrowetting: from basics to applications.” *J. Phys. Cond. Matter.*, **17**, R705-R774.
  26. M. Bienia, C. Quillet, and M. Vallade. (2003), “Modification of drop shape controlled by electrowetting.” *Langmuir*, **19**, 9328-9333.
  27. S. K. Cho, H. Moon, and C. J. Kim. (2003), “Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits.” *J. Microelectromechanical systems*, **12**(1), 70-80.

28. I. Glasgow, and N. Aubry, (2003), "Enhancement of microfluidic mixing using time pulsing." *Lab Chip*, **3**, **2**, 114-120.
29. X. Niu, and Y. K. Lee, (2003), "Efficient spatial-temporal chaotic mixing in microchannels," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **13**, **3**, 454-462.
30. H. Suzuki, and C. M. Ho, (2004), "A chaotic mixer for magnetic bead- based micro cellsorter," *Journal of Microelectromechanical Systems*, **13**, **5**, Oct.
31. H. Suzuki and C. M. Ho, (2002), "A magnetic force driven chaoticmicro-mixer," in *Pro. IEEE 15th International Conference on Micro Electro-Mechanical Systems (MEMS2002)* , Las Vegas, USA, 20-24 January, 40-43.
32. L. H. Lu, S. K. Ryu, and C. Liu, (2002), " A magnetic microstirrer and array for microfluidic mixing," *Journal of Microelectromechanical Systems*, **11**, **5**, October 462-469.
33. Y. K. Lee, J. Deval, P. Tabeling, and C. M. Ho, (2001), "Chaotic mixing in electrokinetically and pressure drive micro flows," *The 14th IEEE Workshop on MEMS*, Interlaken, Switzerland, 483-486.
34. M. H. Oddy, J. G. Santiago, and J. C. Mikkelsen, (2001), "Electrokinetic instability micromixing," *Analytical Chemistry*, **73**, **24**, 5822-5832.
35. V. Vivek, Y. Zeng, and E. S. Kim, (2000), "Novel acoustic wave micromixer," in *Pro. IEEE 13th International Conference on Micro Electro-Mechanical Systems (MEMS2000)*, Miyazaki, Japan, 23-27 January, 668-673.
36. Z. Yan, S. Matsumoto, H. Goto, M. Matsumoto, and R. Maeda, (2001), "Ultrasonic micromixer for microfluidic systems," *Sensors and Actuators A: Physical*, **93**, **3**, October, 266-272.
37. K. S. Ryu, K. Shaikh, E. Goluch, Z. Fan, and C Liu, (2004), "Micro magnetic stir-bar mixer integrated with parylene microfluidic channels," *Lab Chip*, **4**, **6**,

- 608-613.
38. G. G. Yaralioglu, I. O. Wygant, T. C. Marentis, and B. T. K. Yakub, (2004), "Ultrasonic mixing in microfluidic channels using integrated transducers," *Analytical Chemistry*, **76**, **13**, 3694-3698.
39. D. Gobby, P. Angeli, and A. Gavriilidis, (2001), "Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **11**, **2**, 126-132.
40. M. Koch, D. Chatelain, A. G. R. Evans, and A. J. Brunnschweiler, (1998), "Two simple micromixers based on silicon," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **9**, **2**, 123-126.
41. R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, (2000), "Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels," *Applied Physics Letters*, **76**, **17**, 2376-2378.
42. N. Schwesinger, T. Frank, and H. Wurmus, (1996), "A modular microfluid system with an integrated micromixer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **6**, **1**, March, 99-102.
43. J. Branbjerg, P. Gravesen, J. P. Krog, and C. R. Nielsen, (1996), "Fast mixing by lamination," in *Pro. IEEE 9th International Conference on Micro Electro-Mechanical Systems Workshop (MEMS1996)*, San Diego, CA, February 441-446.
44. B. He, B. J. Burke, B. Zhang, R. Zhang, and E. F. Rengier, (2001), "A picoliter-volume mixer for microfluidic analytical systems," *Analytical Chemistry*, **73**, **9**, 1942-1947.
45. R. Miyake, T. S. J. Lammerink, M. Elwenspoek, J. H. J. Fluitman, (1993), "Micro mixer with fast diffusion," in *Pro. IEEE 6th International Conference on*

- Micro Electro-Mechanical Systems (MEMS1993)*, San Diego, CA, 248-253.
46. J. B. Knight, A. Vishwanath, J. P. Brody, and R. H. Austin, (1998), "Hydrodynamic focusing on a silicon chip: mixing nanoliters in microseconds," *Physical Review Letters*, **80**, **17**, 3863-3866.
47. R. U. Seidel, D. Y. Sim, W. Manz, and M. Esashi, (1999), "Capillary force mixing device as sampling module for chemical analysis," in *Proc. 10th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers' 99)*, Sendai, Japan, 7-10 June, 438-441.
48. J. Voldman, M. L. Gray, and M. A. Schmidt, (2000), "An integrated liquid mixer valve," *Journal of Microelectromechanical Systems*, **9**, **3**, September, 295-302.
49. H. Wang, P. Iovenitti, E. Harvey, and S. Masood, (2002), "Optimizing layout of obstacles for enhanced mixing in microchannels," *Smart Materials and Structures*, **11**, **5**, 662-667.
50. S. H. Wong, P. Bryant, M. Ward, and C. Wharton, (2003), "Investigation of mixing in a cross-shaped micromixer with static mixing elements for reaction kinetics studies," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **95**, No.1-3, October, 414-424.
51. V. Mengeaud, J. Josserand, and H. H. Girault, (2002), "Mixing Processes in a Zigzag Microchannel: Finite Element Simulations and Optical Study," *Analytical Chemistry*, **74**, **16**, 4279-4286.
52. A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic and H. A. Stone, (2002), "Chaotic Mixer for Microchannels", *Science*, **295**, 647-651.
53. A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, G. M. Whitesides and A. Ajdari, (2002), "Patterning Flows Using Grooved Surfaces", *Anal. Chem.*, **74**, 5306-5312.



54. A. D. Stroock and G. M. Whitesides, (2002), "Controlling Flows in Microchannels with Patterned Surface Charge and Topography", *Acc. Chem. Res.*, **36**, 597–604.
55. H. A. Stone, A. D. Stroock and A. Ajdari, (2004), "Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **36**, 381–411.
56. D. S. Kim, I. H. Lee, T. H. Kwon and D.W. Cho, (2004), "A barrier embedded Kenics micromixer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **14**, **10**, October, 1294-1301
57. D. S. Kim, S. W. Lee, T. H. Won, and S. S. Lee, (2004), "A barrier embedded chaotic micromixer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **14**, **6**, 798-805.
58. H. Sato, S. Ito, K. Tajima, N. Orimoto, and S. Shoji, (2005), "PDMS microchannels with slanted grooves embedded in three walls to realize efficient spiral flow," *Sensors and Actuators A*, **119**, **2**, 365–371.
59. C. C. Hong, J. W. Choi and C. H. Ahn, (2004), "A novel in-plane passive microfluidic mixer with modified Tesla structures," *Lab On Chip*, **4**, February, 109-113.
60. R. H. Liu, M. A. Stremler, K. V. Sharp, M. G. Olsen, J. G. Santiago, R. J. Adrian, H. Aref, and D. J. Beebe, (2000), "Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel," *Journal of Microelectromechanical Systems*, **9**, **2**, June, 190-198.
61. S. J. Park, J. K. Kim, J. Park, S. Chung, C. Chung, and J. K. Chang, (2004), "Rapid three-dimensional passive rotation micromixer using the breakup process," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **14**, **1**, January, 6-14.
62. T. J. Johnson, D. Ross, and L. E. Locascio, (2002), "Rapid microfluidic mixing,"

*Analytical Chemistry*, **74**, **1**, 45-51.

63. Wintrobe MM. 1999. *Wintrobe's Clinical Hematology*, ed. EG Richard Lee, J Foerster, J Lukens, F Paraskevas, JP Greer, GM Rodgers, MM Wintrobe. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.10th
64. Mehmet Toner and Daniel Irimia, (2005), 'BLOOD-ON-A-CHIP', *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **7**, 77–103
65. D. E. Brook, J. W. Goodwin, and G. V. F.Seaman, (1970), 'Interacting among erythrocytes under shear', *J. Appl. Physiol.*, **28**, 172-177.
66. C. Pozrikidis, (2003), 'Modeling And Simulation of Cpasules And Biological cells', Chapman &Hall/CRC.
67. Suman Chakraborty, (2005), "Dynamics of capillary flow of blood into a microchannel", *Lab Chip*, **5**, 421-430.
68. Salim Bouaidat, Ole Hansen, Henrik Bruus, Christian Berendsen, Niels Kristian, Peter Thomsen, Anders Wolff and Jacques Jonsmann, (2005), "Surface-directed capillary system; theory, experiments and applications, *Lab Chip*, **5**, 827–836.
69. Sandro De Gruttola, Kevin Boomsma, Dimos Poulidakos, and Yiannis Ventikos, (2005), "Computational Simulation of the Blood Separation Process", *Artif. Organs*, **29**, **8**, 665-674.
70. Sandro De Gruttola, Kevin Boomsma, and Dimos Poulidakos, (2005), "Computational Simulation of a Non-Newtonian Model of the Blood Separation Process", *Artif. Organs* , **29**, **12**, 949-959.
71. Dong Sung Kim, Se Hwan Lee, Chong H. Ahn, Jae Y. Lee, and Tai Hun Kwon, (2006), "Disposable integrated microfluidic biochip for blood typing by plastic microinjection moulding", *Lab chip*, **6**, 794-802.
72. L. Riegger, M. Grumann, J. Steigert, S. Lutz, C. P. Steinert, C. Mueller, J. Viertel , O. Prucker, J. Rhe, R. Zengerle and J. Ducre, (2007), "Single-step centrifugal

- hematocrit determination on a 10- $\mu$ m processing device”, *Biomed Microdevices*, **9**, 795–799.
73. V. Liu Tsang and S.N. Bhatia, (2004), “Three-dimensional tissue fabrication,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, **56**, 1635–1647.
74. V V Meriakri, E E Chigrai, D Kim, I P Nikitin<sup>1</sup>, L I Pangonis, M P Parkhomenko and J H Won, (2007), “Dielectric properties of glucose solutions in the millimetre-wave range and control of glucose content in blood”, *Meas. Sci. Technol.*, **18**, 977–982.
75. Yoon-Kyoung Cho, Jeong-Gun Lee, Jong-Myeon Park, Beom-Seok Lee, Youngsun Lee and Christopher Ko, (2007), “One-step pathogen specific DNA extraction from whole blood on a centrifugal microfluidic device”, *Lab Chip*, **7**, 565–573.
76. Mehmet Toner and Daniel Irimia, (2005), “BLOOD-ON-A-CHIP”, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **7**, 77–103
77. Koji Asami and Katsuhisa Sekine, (2007), “Dielectric modeling of erythrocyte aggregation in blood”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 2197–2204.
78. W. Huang, R. S. Bhullar, Y. C. Fung, (2001), “The Surface-tension-driven flow of blood From a Droplet into a Capillary Tube,” *Journal of Biomechanical Engineering*, **123**, 446-454.
79. C. H. Lin, G. B. Lee, Y. H. Lin and G. L. Chang, (2001), “A fast prototyping process for fabrication of microfluidic systems on soda-lime glass”, *J. Micromech. Microeng.*, **11**, 726–732.
80. Jan C. T. Eijkel, Albert van den Berg, (2006), “The use of capillarity for passive flow handling in lab on a chip devices”, *Lab Chip*, **6**, 1405–1408.
81. W. Barthlott and C. Neinhuis, (1997), “The purity of scared lotus or escape from contamination in biological surfaces”, *Planta*, **202**, 1-8.

82. R.Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis and P.Walzel, (2005), "Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces", *Langmuir*, **21**, 956-961.
83. X. Gao and L. Jiang, (2004), "Water-repellent legs of water striders", *Nature*, **432**, 36.
84. N. J. Shirtcliffe ; G. McHale ; M. I. Newton, and C. C. Perry, (2003), "Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol-Gel Foams", *Langmuir*, **19**, 5626-5631.
85. A. Venkateswara Rao, Manish M. Kulkarni, D.P. Amalnerkar and Tanay Seth, (2003), "Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor," *Nano-Crystalline Solids*, **330**, 187-195.
86. Kennichi Takai; Goro Yamauchi Akira Fujishima, (2000), "Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties", *Langmuir*, **16**, 7044-7047.
87. Akira Nakajima, Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe, (1999), "Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate", *Adv. Mater.*, **11**, **16**, 1365-1368.
88. Sam Zeng, Deen Sun, Yongqing Fu and Hejun Du, (2003), "Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review," *Surface and Coatings Technology*, **167**, 113-118.
89. D.H. Jung, I.J. Park, Y.K. Choi, S.B. Lee and H.S. Park, (2002), "Perfluorinated Polymer Monolayers on Porous Silica for Materials with Super Liquid Repellent Properties", *Langmuir*, **18**, 6133-6139.
90. Mei Li, Jin Zhai, Huan Liu, Yanlin Song, Lei Jiang and Daoben Zhu, (2003), "Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9954-9957.

91. Xi Zhang, Feng Shi, Xi Yu, Huan Liu, Yu Fu, Zhiqiang Wang, Lei Jiang, and Xiaoyuan Li, (2004), "Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward super-hydrophobic surface", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3064-3065.
92. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, and D. Zhu, (2002), "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial", *Advanced material*, **14**, **24**, 1857-1860.
93. Garcia Loera Antonio, Cara Fabien, Dumon Michel, Pascault Jean Pierre, (2002), "Porous epoxy thermosets obtained by a polymerization-induced phase separation process of a degradable thermoplastic polymer", *Macromolecules*, **35**, 6291-6297.
94. Jau-Ye Shiu, Jau-Ye Shiu, Chun-Wen Kuo, Peilin Chen, and Chung-Yuan Mou, (2004), "Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography", *Chemistry of Materials*, **16**, **4**, 561-564.
95. Wulf M, Wehling A and Reis O, (2002), "Coatings with self-cleaning properties", *Macromol. Symp*, **187**, 459-467.
96. L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, (2004), "A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water", *Angewandte Chemie*, **116**, **15**, 2046-2048.
97. Masashi Miwa, Akira Nakajima, Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe (2000), "Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces", *Langmuir*, **16**, 5754-5760.
98. Jia Ou, Blair Perot, and Jonathan P. Rothstein, (2004), "Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces," *Phys. Fluids*, **16**, 4635.
99. R. Blossey, (2003), "Self-cleaning surfaces-virtue reality", *Nature Materials*, **2**, **5**, 301-306.
100. J. Bico, C. Tordeux, D. Quéré, (2001), "Rough wetting", *Europhys Lett*, **55**,

214-220.

101. D. Öner, and T. J. McCarthy, (2000), "Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability," *Langmuir*, **16**, 7777-7782.
102. Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, (2002), "Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets", *Langmuir*, **18**, 5818-5822.
103. J. Jopp, H.Grüll, and R. Yerushalmi-Rozen, (2004), "Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size," *Langmuir*, **20**, 10015-10019.
104. J. P Youngblood and T. J. McCathy *Macromoleculs*, **1999**, 32, 6800.
105. Kenneth K.S.Lau, José Bico, Kenneth B. K. Teo, Manish Chhowalla, Gehan A. J., Amaratunga, William I. Milne, Gareth H. McKinley and Karen K. Gleason, (2003), "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests", *Nano Letters*, **3**, 12,1701-1705.
106. L. Feng, S.H. Li, and Y. S. Li, (2002), "Superhydrophobic surfaces: From natural to artificial", *Advanced material*, **14**, **24**, 1857-1860.
107. Lingbo Zhu, Yonghao Xiu, Jianwen Xu, Dennis W. Hess1, C. P. Wong, (2006), "Optimizing Geometrical Design of Superhydrophobic Surfaces for Prevention of Microelectromechanical System (MEMS) Stiction", 2006 Electronic Components and Technology Conference, 1129-1135.
108. P. Joseph, C. Cottin Bizonne, J. M. Beno, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet, (2006), "Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels", *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 156104.
109. Tom Krupenkin, J. Ashley Taylor, Paul Kolodner, and Marc Hodes, "Electrically Tunable Superhydrophobic", *Bell Labs Technical Journal*, 161-170
110. R. N. Wenzel, (1936), "Resistance of solid surface to wetting by water", *Ind.*

- Eng. Chem.*, **28**, 988-994.
111. Mathilde Callies and David Quéré, (2005), “On water repellency”, *Soft Matter*, **1**, 55-61.
112. A. B. D. Cassie and S. Baxter, (1944), “Wettability of porous surfaces”, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551.
113. A. B. D. Cassie, (1948), “Contact angles”, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11-16.
114. Rangelow I W, (2003), “Critical tasks in high aspect ratio silicon dry etching for microelectromechanical systems”, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **21**, **4**, 1550-1562.
115. Pradeep Dixit and Jianmin Miao, (2006), “Effect of SF6 flow rate on the etched surface profile and bottom grass formation in deep reactive ion etching process”, *Journal of Physics: Conference Series*, **34**, 577–582.
116. Pradeep Dixit and Jianmin Miao, (2006), “Effect of Clamping Ring Materials and Chuck Temperature on the Formation of Silicon Nanograss in Deep RIE”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153\_8\_G771-G777.
117. C. C. Chu, L. Y. Yao, C. C. Chang, S. C. Kuo and F. G. Tseng, (2000), “Surface Tension Driven Flow inside Top-Bottom Constrained Microchannels”, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **45**, 186.
118. B. Zhao, J. S. Moore and D. J. Beebe, (2001), “Surface-Directed Liquid Flow inside Microchannels”, *Science*, **291**, 1023–1026.
119. B. S. Gallardo, V. K. Gupta, F. D. Eagerton, L. I. Jong, V. S. Craig, R. R. Shah and N. L. Abbott, “Electrochemical Principles for Active Control of Liquids on Submillimeter Scales”, *Science*, 1999, **283**, 57–60.
120. D. E. Kataoka and S. M. Troian, (1999), “Patterning Liquid Flow on the Microscopic Scale”, *Nature*, **402**, 794–797.
121. Andreas Solga, Zdenek Cerman, Boris F Striffler, Manuel Spaeth and Wilhelm Barthlott, (2007), “The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces”,



*Bioinspir. Biomim.*, **2**, S126-S134.

122. Jilin Zhang, Jian Li, Yanchun Han, (2004), “Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension, *Macromolecular Rapid Communications*, **25**, **11**, 1105-1108.

123. Xue-Hu Men, Zhao-Zhu Zhang, Hao-Jie Song, Kun Wang and Wei Jiang, (2008), “Fabrication of superhydrophobic surfaces with poly (furfuryl alcohol)/ multi-walled carbon nanotubes composites”, *Applied Surface Science*, **254**, **9**, February, 2563-2568.

