

Politechnika Wrocławska  
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Raport serii **PREPRINT** nr p-3/2009

Rozprawa doktorska

**SYSTEMY MIKROPRZEPLYWOWE  
WYKONANE TECHNIKĄ LTCC**

**Karol Malecha**

Słowa kluczowe: LTCC  
polidimetylosiloksan (PDMS)  
mikrosystem  
CFD  
plzama

Promotor: prof. dr hab. inż. Leszek J. Golonka

Wrocław, 2009

**Recenzenci:**

*prof. dr hab. inż. Antoni Nowakowski, Politechnika Gdańska.*

*dr hab. inż. Irena Zubel, Politechnika Wroclawska.*

Praca została wykonana w ramach grantu promotorskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N515 410 534 pt.: „Systemy mikroprzepływowe wykonane techniką LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)”.

Chciałbym serdecznie podziękować:

Mojemu promotorowi **prof. dr hab. inż. Leszkowi Golonce** za opiekę, wsparcie oraz wszelką pomoc udzieloną w trakcie realizacji powyższej pracy,

Pani **doc. dr hab. inż. Dorocie Pijanowskiej** za pomoc przy projektowaniu oraz pomiarach właściwości systemów mikroprzepływowych LTCC, a także za opiekę i poświęcony czas w trakcie mojego pobytu w Instytucie Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie,

Pani **dr inż. Irenie Gancarz** z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej za pomoc w przeprowadzeniu badań oraz interpretacji wyników związanych z zagadnieniami plazmowej modyfikacji powierzchni materiałów polimerowych,

Panu **prof. dr hab. inż. Jerzemu Bałdydze**, Pani **dr inż. Magdalenie Jaśińskiej** oraz Panu **dr inż. Pawłowi Sobieszukowi** z Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej za przeprowadzenie pomiarów właściwości mikromieszalników wykonanych techniką LTCC,

Panu **dr inż. Mariuszowi Hasiakowi** z Laboratorium Materiałów Zol Żelowych i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej za wykonanie pomiarów mikroskopem sił atomowych.

Panu **mgr inż. Pawłowi Bemnowiczowi** za dyskusje i pomoc przy modelowaniu zjawisk transportu w mikroskali.

*Mojej żonie - **Celinie, rodzicom** oraz **rodzeństwu** za cierpliwość oraz wsparcie bez których realizacja powyższej pracy byłaby niemożliwa.*

*„W technice nie tyle rozumiemy wszechświat, ile budujemy dla nas samych mikroskopijne wszechświaty, które są tak proste, że możemy zmusić je do robienia tego, co chcemy.”*

*Ian Stewart „Czy Bóg gra w kości? Nowa matematyka chaosu”.*

# Spis treści

Spis treści	i
Spis akronimów	v
Spis wybranych symboli	vi
<b>1 Wstęp, cel i teza pracy</b>	<b>1</b>
<b>2 Podstawowe zagadnienia związane z przepływem płynów</b>	<b>5</b>
2.1 Parametry opisujące stan płynu . . . . .	5
2.2 Właściwości reologiczne płynów . . . . .	6
2.3 Równanie ciągłości przepływu . . . . .	8
2.4 Równanie Navier'a–Stokes'a . . . . .	10
2.5 Charakter przepływu (liczba Reynolds'a) . . . . .	12
2.6 Opory przepływu . . . . .	14
2.7 Prawo skalowania w mechanice płynów . . . . .	16
2.8 Symulacje numeryczne . . . . .	17
<b>3 Technologia i konstrukcje systemów mikroprzepływowych LTCC</b>	<b>21</b>
3.1 Technologia LTCC . . . . .	21
3.2 Sposoby wytwarzania układów mikroprzepływowych w ceramice LTCC . . . . .	23
3.2.1 Wykrojniki typu CNC . . . . .	24
3.2.2 Cięcie ceramiki LTCC laserem . . . . .	25
3.2.3 Trawienie w acetonie . . . . .	25
3.2.4 Obróbka fotolitograficzna . . . . .	26
3.2.5 Folie fotodefiniowalne . . . . .	28
3.2.6 Wygniatanie przy podwyższonej temperaturze . . . . .	29

---

3.2.7	Laminacja niskociśnieniowa (CLPL) . . . . .	31
3.2.8	Laminacja chemiczna (CCL) . . . . .	34
3.2.9	Wykonywanie struktur przestrzennych z wykorzystaniem warstw pomocniczych . . . . .	35
3.3	Przykłady układów mikroprzepływowych LTCC . . . . .	37
3.3.1	Czujnik przepływu . . . . .	37
3.3.2	Reaktor chemiczny z detekcją optyczną . . . . .	39
3.3.3	Układ do elektroforezy kapilarnej . . . . .	41
3.3.4	Układ do przeprowadzania reakcji PCR . . . . .	43
3.3.5	Mikrosystem do oznaczania stężenia jonów metali ciężkich . . . . .	45
3.4	Ograniczenia układów mikroprzepływowych LTCC . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Wytwarzanie struktur przestrzennych w ceramice LTCC</b>	<b>49</b>
4.1	Wstęp . . . . .	49
4.2	Analiza termo-grawimetryczna procesu wypalania ceramiki LTCC . . . . .	50
4.3	Analiza termo-grawimetryczna procesu wypalania warstw pomocniczych . . . . .	54
4.4	Wykonywanie otwartych kanałów w ceramice LTCC . . . . .	58
4.5	Wykonywanie zagrzebanych kanałów w ceramice LTCC . . . . .	68
4.6	Podsumowanie . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Technologia łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym</b>	<b>74</b>
5.1	Właściwości fizykochemiczne polidimetylosiloksanu . . . . .	74
5.2	Przygotowanie powierzchni materiałów łączonych . . . . .	75
5.3	Analiza modyfikowanych i niemodyfikowanych powierzchni ceramiki i polimeru . . . . .	78
5.3.1	Spektrometria fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) . . . . .	80
5.3.2	Spektroskopia refleksyjna w podczerwieni z transformatą Fouriera (ATR-FTIR) . . . . .	82
5.3.3	Pomiary mikroskopem sił atomowych (AFM) . . . . .	84
5.3.4	Pomiary kąta zwilżania . . . . .	86
5.3.5	Określanie liczby rodników po plazmowej modyfikacji . . . . .	91
5.3.6	Test szczelności układów hybrydowych PDMS/LTCC . . . . .	91

---

5.4	Podsumowanie . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Przykłady systemów mikroprzepływowych wykonanych w technologii LTCC</b>	<b>95</b>
6.1	Wprowadzenie . . . . .	95
6.2	Mikromieszalnik serpentynowy . . . . .	96
6.3	Mikroreaktor enzymatyczny . . . . .	111
6.4	Przepływowy czujnik potencjometryczny typu ISE . . . . .	126
6.5	Amperometryczny czujnik glukozy . . . . .	132
6.6	Układ mikroprzepływowy do pomiaru absorbancji światła . . . . .	139
6.7	Podsumowanie . . . . .	143
<b>7</b>	<b>Podsumowanie</b>	<b>145</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>148</b>
<b>A</b>	<b>Plik źródłowy programu ANSYS® w języku APDL</b>	<b>164</b>
<b>B</b>	<b>Mikroprocesorowy sterownik temperatury</b>	<b>166</b>





# Spis akronimów

Akronim	Nazwa w języku angielskim	Nazwa w języku polskim
$\mu$ TAS	Micro Total Analysis System	Mikrosystem analityczny
AFM	Atomic Force Microscope	Mikroskop sił atomowych
ATR-IR	Attenuated Total Reflection– Fourier Transform Infrared	Spektroskopia refleksyjna w poczerwieni z transformatą Fouriera
CCL	Cold Chemical Lamination	Laminacja chemiczna
CFD	Computational Fluid Dynamics	Obliczeniowa mechanika płynów
CLPL	Cold Low Pressure Lamination	Zimna laminacja niskociśnieniowa
CNC	Computer Numerical Control	Maszyna sterowana numerycznie
EDX	Energy Dispersive X-ray analysis	Sonda mikrorentgenowska
DTA	Differential Thermal Analysis	Różnicowa analiza termiczna
DTG	Differential Thermo– Gravimetry	Różnicowa analiza termo– grawimetryczna
ISE	Ion Selective Electrodes	Jonoselektywne elektrody membranowe
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramics	Niskotemperaturowa ceramika współwypalana
MCM	Multi Chip Module	Moduł wielowarstwowy
PCR	Polymerase Chain Reaction	Łańcuchowa reakcja polimerazy
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polidimetylosiloksan
SEM	Scanning Electron Microscope	Skaningowy mikroskop elektronowy
SVM	Sacrificial Volume Material	Materiał pomocniczy
TGA	Thermo Gravimetric Analysis	Analiza termo-grawimetryczna
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

# Spis wybranych symboli

$\Delta P$	spadek ciśnienia	$Pa$
$\varepsilon$	współczynnik ekstynkcji	$m^2 \cdot mol^{-1}$
$\gamma_L$	napięcie powierzchniowe cieczy testowej	$J \cdot m^{-2}$
$\gamma_L^d$	składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego cieczy testowej	$J \cdot m^{-2}$
$\gamma_L^p$	składowa polarna napięcia powierzchniowego cieczy testowej	$J \cdot m^{-2}$
$\gamma_S$	napięcie powierzchniowe ciała stałego	$J \cdot m^{-2}$
$\gamma_S^d$	składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego ciała stałego	$J \cdot m^{-2}$
$\gamma_S^p$	składowa polarna napięcia powierzchniowego ciała stałego	$J \cdot m^{-2}$
$\lambda$	współczynnik przewodnictwa cieplnego	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\mu$	współczynnik lepkości dynamicznej	$Pa \cdot s$
$\rho$	gęstość materiału	$kg \cdot m^{-3}$
$\sigma$	stała Stefana-Boltzmna	$5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
$\Theta$	kąt zwilżania powierzchni ciała stałego cieczą testową	$^\circ$
$A$	powierzchnia przekroju poprzecznego	$m^2$
$Ab$	absorbancja	–
$c$	stężenie molowe substancji	$mol \cdot dm^{-3}$
$D$	współczynnik dyfuzji	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_h$	średnica hydrauliczna kanału	$m$
$e$	emisyjność materiału	–

$E$	potencjał elektrody pomiarowej	$V$
$E^0$	potencjał standardowy elektrody pomiarowej	$V$
$F$	stała Faradaya'a	96485 $C \cdot mol^{-1}$
$h_c$	konwekcyjny współczynnik transmisji ciepła	$W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$IL$	względna długość powierzchni rozdziału cieczy	–
$K_{ij}$	współczynnik selektywności membranowej elektrody jonoselektywnej	–
$l$	długość kolumny pomiarowej	$cm$
$O$	obwód zwilżalny kanału	$m$
$P$	ciśnienie płynu	$Pa$
$R$	uniwersalna stała gazowa	8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$R_{Dh}$	względna średnica hydrauliczna kanału	–
$Re$	liczba Reynolds'a	–
$S$	selektywność czujnika	$nA \cdot mM^{-1}$
$SR$	współczynnik selektywności czujnika amperometrycznego	–
$t$	czas	$s$
$T$	temperatura	$^{\circ}C, K$
$R$	rezystancja	$\Omega$
$q$	ciepło przenoszone w jednostce objętości	$J \cdot m^{-3}$
$q_c$	ciepło przenoszone na drodze konwekcji	$J \cdot m^{-3}$
$q_r$	ciepło wymienione z otoczeniem na drodze radiacji	$J \cdot m^{-3}$
$Q$	przepływ objętościowy płynu (natężenie przepływu)	$m^3 \cdot s^{-1}$
$u$	prędkość płynu	$m \cdot s^{-1}$
$U$	prędkość średnia płynu	$m \cdot s^{-1}$
$X$	odległość od źródła ciepła	$m$
$X_S$	selektywność produktu S	–
$X_Q$	selektywność produktu Q	–
$z$	wartościowość jonu	–

# Rozdział 1

## Wstęp, cel i teza pracy

Współczesne procedury analityczne stosowane w badaniach chemicznych, biologicznych czy biochemicznych składają się z szeregu czynności: pobrania próbki, przeprowadzenia właściwej reakcji (bio)chemicznej w odpowiednich warunkach, rozdzielaniu i oznaczeniu produktów. Klasyczne metody analizy instrumentalnej charakteryzują się długim czasem detekcji produktów, a także znacznym zużyciem odczynników i dużą ilością odpadów. Sposobem na niwelowanie tych niedogodności jest wprowadzenie miniaturowych układów analitycznych typu  $\mu$ TAS (ang. *Micro Total Analysis System*, mikrosystem analityczny) lub Lab-on-chip (laboratorium na chipie). Układy te umożliwiają na przeprowadzanie różnorodnych analiz (bio)chemicznych w sposób ciągły i w pełni zautomatyzowany na ciekłych próbkach o objętościach z zakresu mikro- i nanolitrow, co pozwala znacznie zmniejszyć zużycie odczynników jak również skraca czas oznaczania określonych substancji. Znaczenie zagadnienia podkreśla fakt organizowania oddzielnych, corocznych międzynarodowych konferencji naukowych pod nazwą: *Miniaturized Chemical and Biochemical Analysis System -  $\mu$ TAS and MEMS*, które wyodrębniły się na początku lat 90 ubiegłego wieku. Jako jedne z pierwszych przykładów takich mikroukładów analitycznych czy też prób ich realizacji można podać: zintegrowany miniaturowy chromatograf gazowy, termocykler do powielania DNA, mikrosystem oparty na mikrodializie do oznaczania glukozy, mleczanów, glutaminianów i jonów potasowych.

W początkowym etapie rozwoju systemów mikroprzepływowych typu  $\mu$ TAS do ich konstrukcji stosowano głównie krzem i szkło, wykorzystując narzędzia i procesy charakterystyczne dla technologii półprzewodnikowej. Jednak ze względu na pewne wady technologii opartej na krzemie i szkle (wysoki koszt aparatury oraz wykonania prototypowego urządzenia, odpowiednia klasa czystości pomieszczeń technologicznych)

zaczęto szukać nowych, tańszych materiałów, które mogłyby posłużyć do wykonywania systemów mikroprzepływowych  $\mu$ TAS. Obecnie coraz częściej do produkcji tego typu układów wykorzystuje się technologie materiałów polimerowych (np. poliwęglany, poliimidy, silikony) lub obwodów drukowanych PCB (ang. *Printed Circuit Board*). Nowoczesna ceramika LTCC (ang. *Low Temperature Co-fired Ceramics*, ceramika niskotemperaturowa współwypalana) oraz związana z nią technologia jest znacznie tańsza od technologii półprzewodnikowej, a stosowane w niej materiały są często bardziej odporne niż krzem i szkło, ponadto dużo łatwiejszy i szybszy jest proces opracowywania nowego mikrosystemu. Natomiast przewagą ceramiki LTCC na tworzywami sztucznymi jest możliwość bardzo łatwego integrowania z nią rozmaitych urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych oraz stosowanie dobrze poznanych procesów i materiałów charakterystycznych dla technologii grubowarstwowej. Zaletą ceramiki LTCC w stosunku do techniki obwodów drukowanych jest możliwość wykonywania mikrosystemów o znacznie większej gęstości połączeń elektrycznych oraz fluidycznych. Ponadto szeroko stosowana w technice obwodów drukowanych miedź (np. do budowy kanałów przepływowych) nie jest obojętna chemicznie i może wpływać w sposób znaczący na właściwe funkcjonowanie mikrosystemu. Co więcej materiały wykorzystywane do produkcji układów LTCC są znacznie bardziej odporne fizycznie oraz chemicznie od materiałów stosowanych w produkcji płytek PCB.

Badania przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej miały na celu **opracowanie metod stosowania ceramiki LTCC oraz związanej z nią technologii do wytwarzania systemów mikroprzepływowych typu  $\mu$ TAS**. Prace badawcze przeprowadzone w ramach rozprawy skupiały się na:

1. Optymalizacji procesu wytwarzania struktur przestrzennych w ceramice LTCC (tj. kanały przepływowe, komory, wnęki, ...). Związane było to z opracowaniem nowych metod mikroinżynierskich opierających się na wykorzystaniu tzw. materiałów SVM (ang. *Sacrificial Volume Material*, materiał pomocniczy).
2. Opracowaniu metody łączenia ceramiki LTCC z przezroczystymi materiałami polimerowymi (polidymetylosiloksan, PDMS), związane jest to z problemem umieszczenia we wnętrzu ceramicznego mikrosystemu złoża z osadzonym enzymem (lub katalizatorem). Ze względu na bardzo wysoką temperaturę hermetyzacji układów opartych tylko i wyłącznie na materiałach ceramicznych ( $850^{\circ}\text{C}$ ) jest to praktycznie niemożliwe. Dodatkowo przezroczyste przykrycie układu wykonane z polimeru umożliwia obserwację medium przepływającego w mikrosystemie.

3. W oparciu o wyniki badań z punktów 1. oraz 2. opracowaniu nowych, dotąd nie wykonywanych za pomocą technologii LTCC, systemów mikroprzepływowych. Było to związane z optymalizacją kształtu poszczególnych podzespołów mikro-systemu (np. kształt mikromieszalnika, komory reakcyjnej) tak, aby możliwe było zminimalizowanie oporów przepływu, przeprowadzanie wydajnego procesu mieszania na jak najmniejszej powierzchni czy uzyskania jednorodnego rozkładu temperatury w całej strukturze (symulacje numeryczne transportu pędu, masy i energii w mikroskali).

Wyniki wstępnych badań nad systemami mikroprzepływowymi LTCC pozwoliły autorowi na postawienie następującej tezy:

---

**Technologia LTCC umożliwia wykonywanie systemów mikroprzepływowych o właściwościach zbliżonych do najczęściej obecnie stosowanych układów krzemowych.**

---

Powyższa teza została potwierdzona przez autora w wyniku badań symulacyjnych oraz eksperymentalnych przedstawionych w dalszej części rozprawy.

Rozprawę rozpoczęto od krótkiej charakterystyki podstawowych pojęć związanych z przepływem płynów. Przedstawiono podstawowe właściwości oraz równania opisujące stan płynu, opisano problemy związane ze zjawiskiem skalowania w mechanice płynów. Opisano również procedurę przeprowadzania symulacji numerycznych przepływu płynu za pomocą metody elementów skończonych zaimplementowanej w programie ANSYS®.

Przegląd literatury na temat najczęściej stosowanych obecnie metod wytwarzania układów mikroprzepływowych w ceramice LTCC zawarto w rozdziale 3. Przedstawiono również przykładowe systemy mikroprzepływowe wykonane za pomocą technologii LTCC, które można znaleźć w literaturze przedmiotu.

W rozdziale 4 zaprezentowana została nowatorska technika wytwarzania struktur przestrzennych w ceramice LTCC. Metoda ta polegała na wykorzystaniu dwustopniowego procesu laminacji połączonego z wykorzystaniem różnych materiałów pomocniczych. Otrzymane w wyniku zastosowania tej techniki struktury przestrzenne LTCC zostały scharakteryzowane przez autora przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego.

Opis opracowanej w ramach rozprawy techniki łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym (polidimetylosiloksanem, PDMS) przy wykorzystaniu plazmy tlenowej przedstawiono w rozdziale 5. W powyższej części pracy

zawarto również wnikliwą analizę mechanizmu łączenia obu materiałów opartą na wynikach badań przeprowadzonych za pomocą spektroskopii fotoelektronów, refleksyjnej spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera, mikroskopu sił atomowych, pomiaru napięcia powierzchniowego oraz określania liczby wolnych rodników metodą DDPH.

Na koniec w rozdziale 6 przedstawiono i scharakteryzowano przykładowe systemy mikroprzepływowe wykonane przez autora na podstawie wyników badań przedstawionych w rozdziałach 3 oraz 4. Do badanych układów należały: mikromieszalnik serpentynowy, mikroreaktor enzymatyczny, przepływowy czujnik potencjometryczny z matrycą elektrod jonoselektywnych, amperometryczny czujnik glukozy oraz układ mikroprzepływowy do pomiaru absorbancji światła.

Podsumowanie wyników badań uzyskanych w trakcie realizacji pracy oraz wnioski końcowe zawarto w rozdziale 7.



# Rozdział 2

## Podstawowe zagadnienia związane z przepływem płynów

### 2.1 Parametry opisujące stan płynu

Parametry opisujące stan płynu można podzielić na kilka grup [1]. Pierwszą grupę stanowi zespół parametrów opisujących stan płynu w danym punkcie. Do parametrów tych zaliczamy:

- prędkość  $u$  [ $m \cdot s^{-1}$ ],
- gęstość  $\rho$  [ $kg \cdot m^{-3}$ ],
- ciśnienie  $P$  [ $Pa$ ],
- temperaturę  $T$  [ $K$ ].

Drugą grupę tworzą parametry opisujące właściwości transportu (związane z chaotycznym ruchem molekuł) takich właściwości płynu jak: masa, pęd i energia. Parametry te nazywane są często współczynnikami transportu. Zalicza się do nich:

- współczynnik dyfuzji  $D$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ], określający transport masy,
- dynamiczny współczynnik lepkości  $\mu$  [ $Pa \cdot s$ ], określający transport pędu,
- współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\lambda$  [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ], określający transport energii.

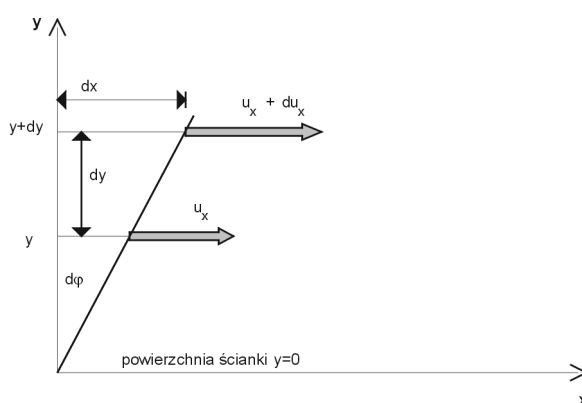
Ostatnią grupę stanowią parametry zależne nie od rozmieszczenia molekuł płynu w przestrzeni lecz od ich struktury. Do tej grupy należą:

- ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu  $c_p [J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ ,
- ciepło właściwe przy stałej objętości  $c_v [J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ .

## 2.2 Właściwości reologiczne płynów

Właściwości reologiczne ujawniają się podczas przepływu płynu. Reologia zajmuje się badaniem procesów związanych z nieodwracalną deformacją ośrodka, opóźnieniem sprężystym, relaksacją naprężeń i pełzaniem materiałów. Jest to dziedzina z pogranicza hydromechaniki i teorii sprężystości [2]. Ośrodki reologiczne cechuje na ogół zmienna lepkość. Zachowanie się płynów w polu sił ścinających towarzyszących zawsze przepływowi związane jest z pojęciem lepkości. Lepkością płynu, czyli tarcie wewnętrzne nazywamy opór, jaki należy pokonać, aby równoległe do siebie warstwy cieczy poruszały się z różną prędkością [1]. Poszczególne warstwy płynu nie płyną z tą samą prędkością ze względu na wpływ nieruchomej ścianki oraz nieruchomej (pierwszej) warstwy w jej sąsiedztwie. Gdyby płyn nie był lepki wtedy jego prędkość w każdej odległości od ścianki byłaby taka sama. Podczas przepływu rzeczywistego (rysunek 2.1) w pobliżu ścianek wartość prędkości w kierunku  $x$  zwiększa się w miarę oddalania się od ścianki  $u(y)$ , zaczynając od wartości przy samej ściance:

$$u_x(y) = 0 \quad \text{dla} \quad y = 0 \quad (2.1)$$



Rysunek 2.1: Rozkład prędkości płynu w pobliżu nieruchomej ścianki dla przepływu rzeczywistego.

Podczas przepływu płynu rzeczywistego (lepkiego) występuje poślizg pomiędzy kolejnymi warstwami płynu. Miarą tego poślizgu jest prędkość ścinania, którą definiuje się następująco:

$$\gamma = \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.2)$$

gdzie  $\varphi$  jest kątem ścinania. Wartość kąta ścinania wyznacza płaszczyzna utworzona z punktów odpowiadających położeniu tych elementów płynu po czasie  $dt$ , które w chwili  $t = 0$  tworzyły płaszczyznę prostopadłą do kierunku ruchu. Dla nieskończenie małej chwili czasu  $dt$  różniczkowa wartość kąta ścinania może być wyrażona za pomocą przyrostów liniowych:

$$d\varphi = \frac{dx}{dy} \quad (2.3)$$

Przesunięcia sąsiadujących ze sobą warstewek płynu mogą być wyznaczone na podstawie różnicy prędkości  $du_x$  (poślizgu), która występuje w sąsiednich warstewkach oraz czasu jaki upłynął podczas tego przesunięcia:

$$dx = \left( (u_x + du_x) - u_x \right) \cdot t \quad (2.4)$$

Prędkość ścinania, po uwzględnieniu równań (2.2), (2.3), (2.4), i uproszczeniu, można wyrazić na podstawie rozkładu prędkości:

$$\gamma = \frac{du_x}{dy} \quad (2.5)$$

Podczas ruchu płynu rzeczywistego (lepkiego) rozkład prędkości jest ściśle związany z powstawaniem naprężeń ścinających pomiędzy ślizgającymi się po sobie warstwami. Naprężenia ścinające  $R$  między poszczególnymi warstwami płynu w ruchu są proporcjonalne do szybkości ścinania zgodnie z prawem Newtona:

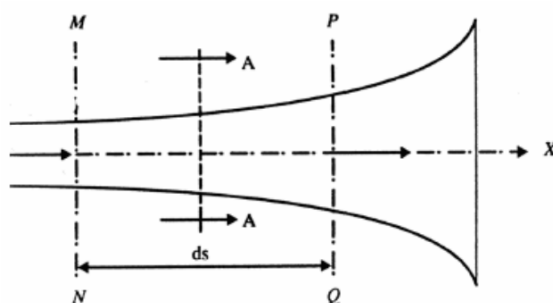
$$R_y = -\mu \cdot \gamma \quad (2.6)$$

współczynnik proporcjonalności w tej relacji  $\mu$  nazywa się dynamicznym współczynnikiem lepkości płynu, czyli siłą tarcia przypadającą na jednostkę powierzchni, niezbęd-

ną do utrzymania jednostkowej różnicy prędkości pomiędzy dwiema sąsiadującymi ze sobą warstwami płynu. Płyny które stosują się do prawa Newtona nazywamy płynami „newtonowskimi”. Pozostałe (tzw. płyny nienewtonowskie) klasyfikuje się w oparciu o ich właściwości reologiczne. Pierwszy podział w tej klasyfikacji dotyczy zachowania się płynów w czasie działania naprężeń ścinających (podczas płynięcia). Płyny reostabilne mają właściwości reologiczne niezmiennie w czasie. Płyny reostabilne dzieli się na newtonowskie i nienewtonowskie. Płyny newtonowskie stosują się do prawa Newtona a przykładami takich płynów są roztwory rozcieńczone i niskocząsteczkowe oraz gazy. Płyny nienewtonowskie stanowią zdecydowaną większość mediów stosowanych w inżynierii chemicznej czy biotechnologii. Są to wszystkie wielofazowe mieszaniny, emulsje, zawiesiny. Do płynów nienewtonowskich zalicza się płyny: dylatacyjne, pseudoplastyczne. Pod wpływem naprężeń ścinających płyny dylatacyjne mogą zwiększać swoją lepkość, nazywa się je również płynami gęstniejącymi. Płyny pseudoplastyczne zachowują się odwrotnie i nazywa się je również płynami rzadzącymi.

## 2.3 Równanie ciągłości przepływu

Przepływ płynu przez przewód o zmiennej średnicy opisany jest przez tzw. równanie ciągłości przepływu [3]. Sytuacja gdy rozpatrywany płyn przepływa przez przewód o zmiennej powierzchni przekroju zilustrowana jest na rysunku 2.2.



Rysunek 2.2: Ciągły przepływ płynu w przewodzie o zmiennej powierzchni przekroju [3].

Dwie powierzchnie kontrolne oznaczone symbolami  $MN$  oraz  $PQ$  rozdzielone są nieskończenie małą odległością  $ds$ . Przepływ masowy płynu przy powierzchni  $MN$  równy jest  $G$ , natomiast przy powierzchni  $PQ$  wynosi on:

$$G + \Delta G = G + \frac{\partial G}{\partial s} ds \quad (2.7)$$

Można łatwo zauważyć, że całkowita masa płynu wpływająca i wypływająca z obu powierzchni kontrolnych przez pewien krótki okres czasu  $\Delta t$  będzie wynosić odpowiednio  $G\Delta t$  przy powierzchni  $MN$  oraz  $(G + \frac{\partial G}{\partial s})\Delta t$  dla powierzchni  $PQ$ . Natomiast zmiana masy po przepływie przez obszar pomiędzy obiema powierzchniami kontrolnymi wyniesie  $(Ads)\Delta t$ , gdzie  $A$  jest średnią powierzchnią przekroju przewodu przepływowego. Zgodnie z prawem zachowania masy otrzymujemy następującą zależność:

$$G\Delta t - \left(G + \frac{\partial G}{\partial s}ds\right)\Delta t = (Ads)\Delta t \quad (2.8)$$

Dla przypadku gdy  $\Delta t \rightarrow 0$ ,  $\frac{\Delta \rho}{\Delta t} \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t}$  otrzymujemy jednowymiarowe równanie ciągłości przepływu w postaci:

$$A \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial s} = 0 \quad (2.9)$$

W przypadku gdy mamy do czynienia z przepływem stacjonarnym (niezmiennym w czasie)  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ , otrzymujemy równanie:

$$A \frac{\partial G}{\partial s} = 0 \quad (2.10)$$

oznacza to że przepływ masowy płynu w warunkach stacjonarnych jest stały i nie zależy od geometrii przewodu i może być określony zależnością:

$$G = \rho_1 u_1 A_1 = \rho_2 u_2 A_2 \quad (2.11)$$

gdzie:  $\rho$  – gęstość płynu [ $kg \cdot m^{-3}$ ],  $A$  – pole przekroju poprzecznego przewodu przepływowego [ $m^2$ ],  $u$  – prędkość przepływu płynu [ $m \cdot s^{-1}$ ]. Przy czym należy zauważyć, że zależność (2.11) słuszna jest jedynie dla płynów ściśliwych (mogących zmieniać swoją gęstość), w przypadku płynów nieściśliwych otrzymujemy zależność:

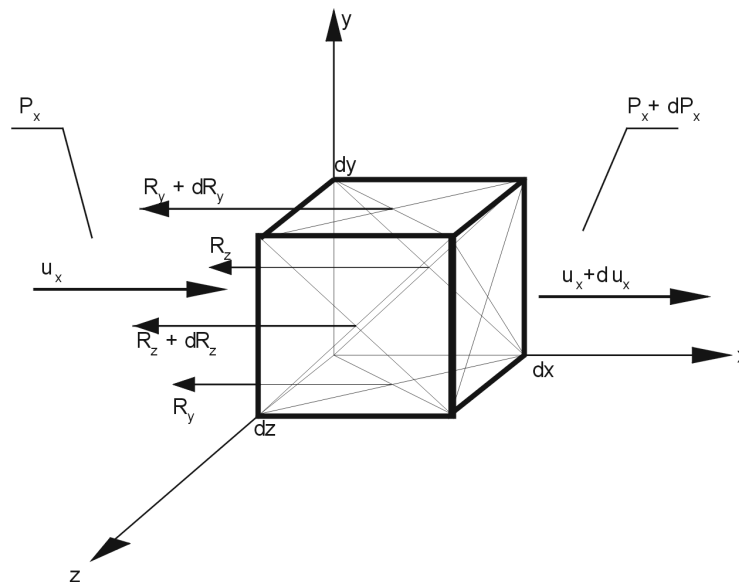
$$Q = u_1 A_1 = u_2 A_2 \quad (2.12)$$

gdzie  $Q$  jest natężeniem przepływu (przepływ objętościowy) wyrażonym w [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ].

Z równania ciągłości przepływu wynika, że w ustalonym przepływie płynu ściśliwego przewodem, przez każdy przekrój poprzeczny przewodu przepływa w jednostce czasu taka sama masa płynu, a w przypadku płynu nieściśliwego taka sama objętość płynu.

## 2.4 Równanie Navier'a–Stokes'a

Zjawisko przepływu płynu rzeczywistego (lepkiego) nieściśliwego opisuje równanie Navier'a–Stokes'a [1]. Wyprowadzenie tego równania opiera się na analizie sił lepkościowych oraz sił inercyjnych występujących w trakcie przepływu płynu. Element kontrolny płynu, przedstawiony na rysunku 2.3, o objętości ( $dV = dx dy dz$ ) przepływa w kierunku osi  $x$  a zatem stycznie do ścian  $z$  i  $y$ .



Rysunek 2.3: Przepływ elementu kontrolnego płynu wzdłuż osi  $x$ .

Ruch elementu płynu w przypadku ogólnym odbywa się pod wpływem niezrównoważonej siły wypadkowej jest więc ruchem przyspieszonym: z prędkością, która na odcinku  $dx$  zmienia się od  $u_x$  do  $u_x + du_x$ . Siła inercyjna (reakcja z III zasady dynamiki) która jest wynikiem takiego przyspieszenia może być wyrażona wzorem:

$$dF_{inerc} = m \cdot g = \rho \cdot dV \cdot g = \rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \frac{du_x}{dt} \quad (2.13)$$

gdzie  $m$  – masa elementu kontrolnego [ $kg$ ],  $g$  – przyspieszenie ziemskie [ $m \cdot s^{-2}$ ].

Ponieważ prędkość w ogólnym przypadku może zmieniać się w czasie i wzdłuż drogi  $x$  zatem pochodna prędkości musi być obliczona według formuły:

$$\frac{du_x}{dt} = \frac{\partial u_x}{\partial t} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial u_x}{\partial t} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \cdot u_x \quad (2.14)$$

Podczas przepływu stacjonarnego pochodna prędkości po czasie jest równa:

$$\frac{du_x}{dt} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \cdot u_x \quad (2.15)$$

Siłą aktywną  $F$  pod wpływem której odbywa się ruch płynu jest siła wynikająca z różnicy ciśnień działających na ścianki elementu kontrolnego w kierunku  $x$ :

$$dF_{cis} = \left( P_x + \frac{\partial P_x}{\partial x} dx - P_x \right) dydz = \frac{\partial P_x}{\partial x} dx dy dz \quad (2.16)$$

gdzie  $P$  oznacza ciśnienie [ $Pa$ ]. Siłami hamującymi ruch są siły lepkościowe powodujące tarcie między elementami płynu a ścianami  $z$  i  $y$  w przypadku ruchu w kierunku  $x$ . Wypadkowa sił ścinających działających w płaszczyźnie  $y$ :

$$\left( R_y + \frac{\partial R_y}{\partial y} dy - R_y \right) dx dz = \frac{\partial R_y}{\partial y} dx dy dz \quad (2.17)$$

wypadkowa sił ścinających działających w płaszczyźnie  $z$ :

$$\left( R_z + \frac{\partial R_z}{\partial z} dz - R_z \right) dx dy = \frac{\partial R_z}{\partial z} dx dy dz \quad (2.18)$$

wypadkowa przyrostów wszystkich sił ścinających hamujących ruch w kierunku  $x$ :

$$dF_{scin} = \left( \frac{\partial R_y}{\partial y} + \frac{\partial R_z}{\partial z} \right) dx dy dz \quad (2.19)$$

Wyrażając naprężenia ścinające przez lepkość i odpowiednie szybkości ścinania zgodnie z prawem Newtona można napisać:

$$dF_{scin} = \left( \frac{\partial}{\partial y} \left( -\mu \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) \right) dx dy dz = -\mu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) dx dy dz \quad (2.20)$$

Uwzględniając możliwość występowania składowej siły ciężkości w kierunku ruchu można określić taki przyrost jako:

$$dF_{ciezk} = m \cdot g_x = \rho \cdot g_x \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (2.21)$$

suma wszystkich przyrostów sił jest równa zeru co zapisujemy:

$$dF_{inerc} + dF_{cis} + dF_{scin} + dF_{ciezk} = 0 \quad (2.22)$$

po podstawieniu

$$\rho \frac{du_x}{dt} dx dy dz + \frac{\partial P_x}{\partial x} dx dy dz - \mu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) dx dy dz + \rho \cdot g_x dx dy dz = 0 \quad (2.23)$$

po podzieleniu obu stron równania przez objętość elementu kontrolnego:

$$\rho \cdot \frac{du_x}{dt} + \frac{\partial P_x}{\partial x} - \mu \cdot \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + \rho \cdot g_x = 0 \quad (2.24)$$

analogiczne równania można napisać dla ruchu w kierunkach  $y$  i  $z$ . Postać ogólna równania Navier'a - Stokes'a może być zapisana w notacji wektorowej:

$$\rho \cdot \frac{D\bar{u}}{Dt} + \nabla P - \mu \cdot \nabla^2 \bar{u} - \rho \cdot \bar{g} = 0 \quad (2.25)$$

jest to równanie różniczkowe cząstkowe II rzędu.

## 2.5 Charakter przepływu (liczba Reynolds'a)

W inżynierii chemicznej i procesowej przepływy dzieli się głównie na dwie kategorie są to:

- przepływy laminarne (zwane również lepkościowymi), których regularny charakter związany jest ze stabilizującym działaniem lepkości płynu. Są to uporządkowane ruchy płynu, w których przemieszczanie pomiędzy warstwami może się odbywać wyłącznie w wyniku dyfuzji molekularnej,



- przepływy burzliwe (zwane również turbulentnymi), w których poszczególne elementy płynu ulegają przypadkowym fluktuacjom. Podczas takich przepływów występują stochastyczne składowe prędkości prostopadłe do kierunku ruchu. Elementy płynu podczas tego przepływu są rozrywane, rozciągane oraz odkształcane co prowadzi do lepszego wymieszania płynu oraz pośrednio przyczynia się do intensyfikacji procesów transportu masy, ciepła i energii.

Do opisu z jakim rodzajem przepływu mamy do czynienia służy liczba Reynolds'a, która definiowana jest swoistym kryterium hydrodynamicznym opisującym stan burzliwości. Określa ona stosunek sił bezwładności do sił lepkości i definiowana jest jako:

$$Re = \frac{\rho LU}{\mu} \quad (2.26)$$

gdzie:  $L$  to charakterystyczny wymiar liniowy przewodu [m], natomiast  $U$  jest średnią prędkością płynu [ $m \cdot s^{-1}$ ]. O przepływie laminarnym możemy mówić gdy liczba Reynoldsa jest mniejsza niż 100, natomiast gdy  $Re > 1000$  mamy do czynienia z przepływem turbulentnym [4]. W przypadku gdy liczba Reynolds'a znajdują się w przedziale pomiędzy 100 a 1000 mamy do czynienia z tzw. obszarem przejściowym. Przy czym należy pamiętać, że granice pomiędzy wartościami liczby Reynolds'a rozdzielającymi przepływ laminarny i turbulentny mogą się różnić w zależności od kształtu kanału przepływowego. W inżynierii chemicznej przy projektowaniu układów przepływowych o złożonej geometrii bardzo często zastępuje się charakterystyczny wymiar liniowy  $L$  ze wzoru (2.26) średnicą hydrauliczną  $D_h$ . Wartość tego parametru zależna jest od kształtu przewodu przepływowego. Definicję średnicy hydraulicznej przedstawia wzór:

$$D_h = \frac{4A}{O} \quad (2.27)$$

gdzie:  $O$  oznacza tzw. obwód zwilżalny przewodu [m],  $A$  jest polem przekroju poprzecznego przewodu [ $m^2$ ]. Dla systemów mikroprzepływowych wykonywanych technikami mikromechanicznymi mamy głównie do czynienia z kanałami o przekroju kwadratowym lub prostokątnym. W takim przypadku średnica hydrauliczna wynosi:

$$D_h = \frac{4 \cdot a \cdot b}{2 \cdot (a + b)} \quad (2.28)$$

gdzie:  $a$ ,  $b$  są szerokością i wysokością kanału przepływowego [m].

Drugim parametrem występującym we wzorze (2.26) wymagającym wyjaśnienia jest średnia prędkość płynu. W przypadku występowania rozkładu prędkości w kanale przepływowym prędkość średnią definiuję się jako iloraz objętościowego natężenia przepływu  $Q$  przez pole przekroju  $A$  kanału przepływowego:

$$U = \frac{Q}{A} \quad (2.29)$$

Na podstawie zależności (2.26), (2.28) oraz (2.29) można bardzo łatwo zauważyć, że w przypadku układów mikroprzepływowych prawie zawsze mamy do czynienia z przepływem laminarnym.

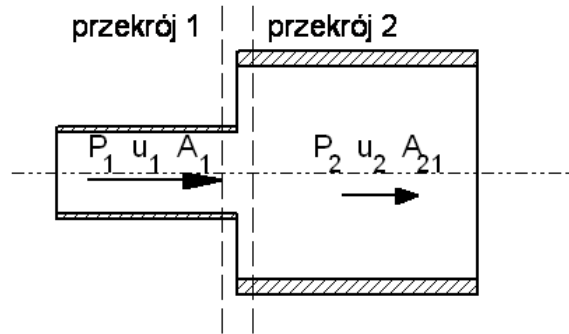
## 2.6 Opory przepływu

Podczas przepływu płynu rzeczywistego przewodem występują straty energii, która w postaci ciepła oddawana jest do otoczenia. Opory hydrauliczne ujawniają się podczas przepływu płynów jako spadek ciśnienia w dwóch dowolnych przekrojach. Straty ciśnienia występują zarówno w wyniku zmiany konfiguracji kanału przepływowego (tzw. opory miejscowe) jak również na skutek tarcia płynu o jego ścianki (tzw. opory na długości przewodu). Opory miejscowe spowodowane są gwałtownymi zmianami przekroju przepływowego i zmianami prędkości stąd wynikającymi. W takim obszarze występuje tarcie pomiędzy elementami płynu o zróżnicowanej prędkości. Gdy mamy do czynienia z poszerzeniem kanału przepływowego (rysunek 2.4) wzór na miejscowe straty ciśnienia ma następującą postać:

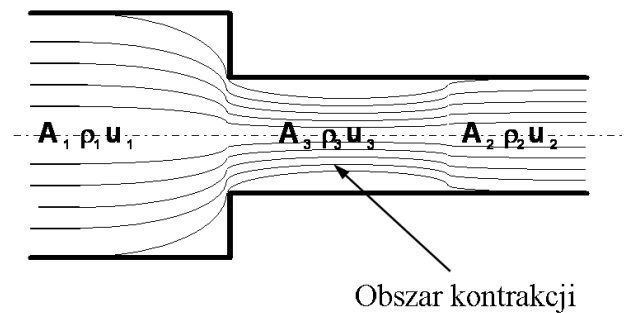
$$\Delta P = \left(1 - \frac{A_1 \cdot \rho_1}{A_2 \cdot \rho_2}\right)^2 \cdot \frac{\rho \cdot u_1^2}{2} \quad (2.30)$$

gdzie wyrażenie w nawiasie nazywamy współczynnikiem oporów miejscowych. Opory miejscowe występujące podczas gwałtownego zmniejszania przekroju kanału przepływowego (rysunek 2.5) są w istocie takimi samymi stratami jak w przypadku zwiększania. Z inercji strumienia płynu wynika zwiększenie prędkości i przewężenie pola przepływu znacznie przekraczające efekt samego zmniejszenia przekroju zgodnie z prawem ciągłości strugi. Strumień płynu zwiększa swoją prędkość dostosowując się do wielkości lokalnego przekroju (obszar kontrakcji). A następnie po wypłynięciu z obszaru kontrakcji strumień płynu znowu zmniejsza swoją prędkość dostosowując

ją do przekroju końcowego. Główne straty energii występują na odcinku zmniejszania się prędkości.



Rysunek 2.4: Poszerzenia kanału przepływowego.



Rysunek 2.5: Przewężenie kanału przepływowego.

Współczynnik kontrakcji  $C$  definiowany jest jako stosunek przekroju przewężonego do przekroju końcowego:

$$C = \frac{A_3}{A_2} \quad (2.31)$$

jego wartość waha się w granicach od 0,6 do 1. Korzystając ze wzoru (2.30) oraz z równania ciągłości przepływu (2.12) otrzymamy, że w przypadku przewężenia kanału przepływowego straty ciśnienia wyniosą:

$$\Delta P = \left(1 - \frac{A_3}{A_2}\right)^2 \cdot \frac{\rho \cdot u_3^2}{2} = \left(\frac{1 - C}{C}\right)^2 \cdot \frac{\rho \cdot u_2^2}{2} \quad (2.32)$$

Drugą grupą strat ciśnienia występujących w przewodzie przepływowym są straty

wywołane tarcie płynu o ścianki kanału przepływowego. Opory hydrauliczne pojawiające się na skutek tarcia pomiędzy płynem, a ściankami przewodu są zależne od charakteru przepływu określanego liczbą Reynolds'a. Straty ciśnienia na długości przewodu opisuje formuła Darcy-Weisbach'a:

$$\Delta P = f \cdot \frac{l}{D_h} \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{2} \quad (2.33)$$

gdzie  $f$  jest współczynnikiem tarcia równym:

$$f = \frac{8R}{\rho \cdot U^2} \quad (2.34)$$

W obszarze laminarnym współczynnik tarcia jest odwrotnie proporcjonalny do liczby Reynoldsa i upraszcza się do wyrażenia:

$$f = \frac{C}{Re} \quad (2.35)$$

gdzie  $C$  jest stałą zależną od kształtu przekroju poprzecznego kanału przepływowego.

## 2.7 Prawo skalowania w mechanice płynów

Warunki przepływu płynu bardzo silnie zależą od wymiarów geometrycznych kanału przepływowego. Wymiary charakterystyczne mikrosystemów przepływowych mieszczą się w zakresie od dziesiątków mikrometrów do pojedynczych milimetrów, a ich całkowita objętość nie przekracza pojedynczych mikrolitów [5]. W wyniku czego uzyskanie przepływu turbulentnego jest praktycznie niemożliwe. Jak wspomniano wcześniej kryterium wyznaczającym charakter przepływu jest liczba Reynolds'a, która określona jest wzorem (2.26). Zgodnie z prawami skalowania [6] liczba Reynolds'a jest proporcjonalna do kwadratu charakterystycznego wymiaru geometrycznego:

$$Re \sim L^2 \quad (U \sim L) \quad (2.36)$$

Brak obserwowanych w przepływie burzliwym nieregularnych ruchów konwekcyjnych oraz szybkiej deformacji elementów płynu wewnątrz małych struktur wirowych, wydłuża znacząco proces mieszania w przepływie laminarnym. Wymiana masy pomiędzy

mieszanymi płynami następuje głównie na drodze relatywnie powolnej dyfuzji molekularnej [7, 8]. Drugim parametrem, na który znaczący wpływ mają wymiary geometryczne układu, są spadki ciśnienia w przewodzie przepływowym wywołane oporami hydraulicznymi. Na podstawie formuły Darcy-Weisbach'a (2.33) możemy otrzymać zależność opisującą straty ciśnienia dla przepływu laminarnego:

$$\Delta P = f \frac{l}{D_h} \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{2} = \frac{C}{Re} \cdot \frac{l}{D_h} \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{2} = C \cdot \frac{\mu \cdot l \cdot U}{2 \cdot D_h^2} \quad (2.37)$$

uwzględniając we wzorze (2.37) zależności (2.27) oraz (2.29) można stwierdzić, że spadek ciśnienia w przewodzie jest odwrotnie proporcjonalny do trzeciej potęgi przekroju poprzecznego kanału:

$$\Delta P \sim A^{-3} \quad (2.38)$$

Rozpatrując przepływ w mikroskali należy również uwzględnić wpływ napięcia powierzchniowego [4]. Istnienie napięcia powierzchniowego skutkuje dodatkowym spadkiem ciśnienia, który należy przewyciężyć aby przepompować płyn mikrokanalem. Spadek ciśnienia wywołany napięciem powierzchniowym dany jest zależnością:

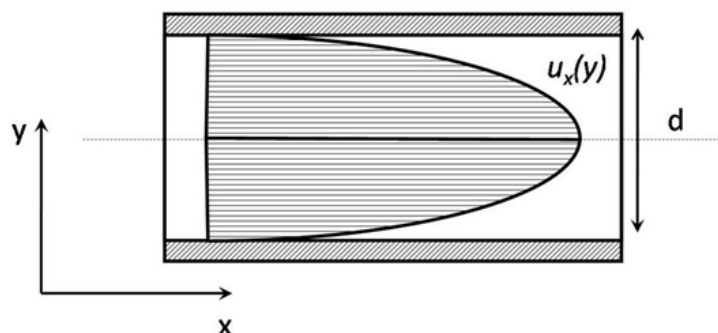
$$\Delta P = \frac{\gamma}{D_h} \quad (2.39)$$

gdzie  $\gamma$  jest współczynnikiem napięcia powierzchniowego [ $J \cdot m^{-2}$ ]. Biorąc pod uwagę zależności (2.38) oraz (2.39) należy zauważyć, że jeżeli przekrój poprzeczny kanału zmniejszy się dwukrotnie to opory hydrauliczne związane z przepływem płynu przez układ wzrosną szesnaście razy.

## 2.8 Symulacje numeryczne

Pomimo istnienia wielu metod rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych, równanie Navier'a-Stokes'a posiada rozwiązanie analityczne tylko w przypadku gdy mamy do czynienia z tzw. parabolicznym profilem przepływu (rysunek 2.6). Profil paraboliczny jest profilem ustalonym, charakterystycznym dla przepływu laminarnego, osiąganym w odpowiedniej odległości od wlotu przewodu. Na kształt profilu bardzo duży wpływ mają różnego rodzaju zakręty, przewężenia czy poszerzenia przewodu.

Profil paraboliczny jest ustalonym profilem prędkości dla rury o przekroju kołowym oraz dla kanału otwartego (przepływ płynu pomiędzy dwiema nieskończenie małymi płaszczyznami - brak ścianek bocznych) i tylko dla tych dwóch przypadków istnieje analityczne rozwiązanie równania (2.25).



Rysunek 2.6: Paraboliczny profil przepływu..

W przypadku systemów mikroprzepływowych wykonywanych metodami mikroinżynierskimi zazwyczaj mamy do czynienia z kanałami o przekroju kwadratowym lub prostokątnym. Niestety dla takich przypadków rozwiązanie analityczne równania Navier'a-Stokes'a nie istnieje. Dlatego do rozwiązywania tego typu zagadnień zazwyczaj stosuje się metody przybliżone (symulacje numeryczne) [9-11]. Do najczęściej stosowanych metod numerycznych zalicza się:

- a) metodę różnic skończonych,
- b) metodę objętości skończonych,
- c) metodę elementów skończonych.

W przypadku mechaniki płynów działem zajmującym się wykorzystaniem metod numerycznych jest obliczeniowa mechanika płynów w skrócie nazywana CFD (ang. *Computational Fluid Dynamics*) [12-14]. Metody CFD umożliwiają w sposób przybliżony rozwiązywać cząstkowe równania różniczkowe (m. in. Navier'a-Stokes'a) opisujące transport masy, energii i pędu w płynach. Pozwalają także na przybliżone wyznaczenie różnych parametrów charakteryzujących przepływ np. rozkład prędkości, ciśnienie, temperaturę, wymianę masy pomiędzy kilkoma płynami. Wszystkie symulacje numeryczne CFD przeprowadzone w ramach rozprawy zostały wykonane przy wykorzystaniu metody elementów skończonych zaimplementowanej w pakiecie

ANSYS®. Procedura przeprowadzania symulacji numerycznych CFD przez autora składała się z następujących kroków:

1. Zdefiniowanie problemu.

W symulacjach numerycznych przeprowadzonych przez autora rozpatrywano trójwymiarowy, laminarny przepływ nieściśliwych płynów w mikroskali.

2. Budowa modelu.

W przypadku analizy CFD wystarczyło zdefiniować przestrzeń, w której zachodził rozpatrywany przepływ i nie potrzebne było budowanie modelu całej geometrii struktury modelowanej. Co oznaczało, że wystarczające było zbudowanie modelu przestrzeni wewnątrz systemu mikroprzepływowego, w której zachodził interesujący autora przepływ płynu.

3. Dyskretyzacja modelu za pomocą siatki numerycznej.

W procesie dyskretyzacji modelu do budowy siatki numerycznej używano elementów sześciennych, co znacznie skróciło czas obliczeń w wyniku generowania mniejszej ilości węzłów w porównaniu do siatki tworzonej za pomocą elementów czworobocznych (tetraedrów).

4. Dobór odpowiednich materiałów i ich właściwości.

W symulacjach opisywanych w dalszej części pracy do opisu zachowania cieczy zastosowano model nieściśliwego płynu o stałej wartości lepkości i gęstości. Ponieważ systemy mikroprzepływowe zazwyczaj pracują z roztworami wodnymi dlatego w modelowaniu przyjęto, że parametry płynów użytych w symulacjach będą zbliżone do parametrów wody (tabela 2.1).

Tabela 2.1: Parametry płynu użytego w symulacjach numerycznych.

Parametr płynu	Wartość
gęstość [ $kg \cdot m^{-3}$ ]	$10^3$
lepkość [ $Pa \cdot s$ ]	$10^{-3}$
współczynnik dyfuzji [ $m^2 \cdot s$ ]	$10^{-9}$

5. Określenie warunków brzegowych.

Przyjęto, że prędkość płynu przy powierzchni wszystkich ścianek modelowanego mikrosystemu poza wlotem i wylotem jest równa zero (brak poślizgu na granicy płyn/ścianka). Na wlocie układu zakładano stałą i niezerową prędkość przepływu, która wyznaczana była na podstawie zależności (2.12). Ponieważ prędkość

przepływu na wylocie jest trudna do oszacowania (wynika ona z prędkości wlotowej oraz oporów przepływu przez układ) możliwe było zdefiniowanie jedynie ciśnienia, którego wartość na wyjściu ustalono na poziomie  $0 \text{ Pa}$ . Przy czym jest to wartość względna i oznacza zerową różnicę ciśnień pomiędzy wylotem układu a otoczeniem.

#### 6. Przetwarzanie wyników symulacji.

Poszczególne etapy modelowania były zaprogramowane w pliku wsadowym napisanym w wewnętrznym języku programu ANSYS® - języku APDL. Przykładowy plik wsadowy napisany w języku APDL zawarto w dodatku A powyższej rozprawy.

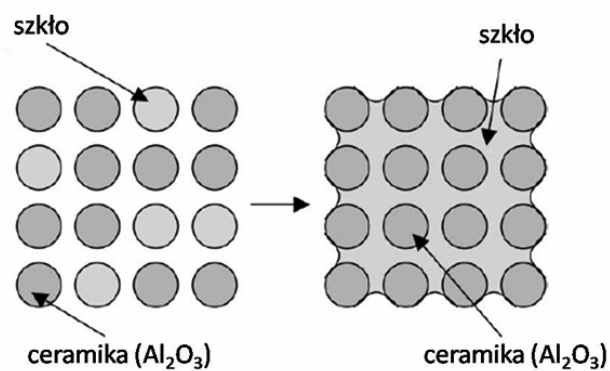


## Rozdział 3

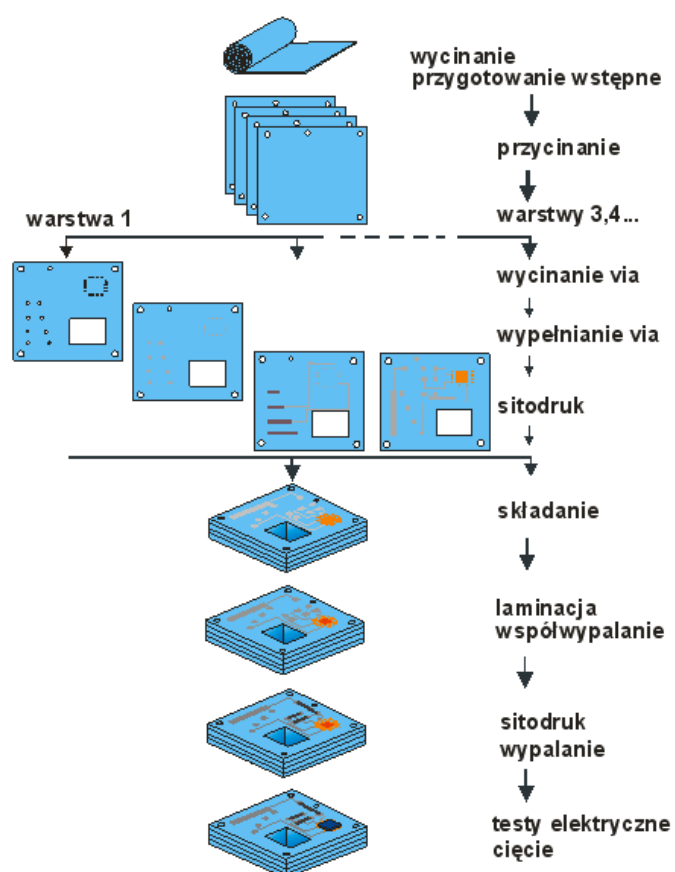
# Technologia i konstrukcje systemów mikroprzepływowych LTCC

### 3.1 Technologia LTCC

Technologia LTCC - niskotemperaturowa ceramika współwypalana, znana również pod nazwą „green tape” jest stosowana głównie do wytwarzania obudów układów VLSI (ang. *Very Large Scale Integration*) [15-17]. Typowy proces technologiczny LTCC sprowadza się do wykonania wielowarstwowego układu monolitycznego składającego się z kilku do kilkudziesięciu folii ceramicznych. Każda warstwa może być pokryta mozaiką ścieżek przewodzących. Ścieżki pomiędzy poszczególnymi warstwami połączone są ze sobą elektrycznie przez otwory (ang. *vias*) wypełnione pastą przewodzącą: złotą lub srebrową. Następnie poszczególne warstwy łączone są ze sobą w procesie laminacji i wspólnego wypalania. W trakcie procesu laminacji następuje trwałe połączenie nie wypalonych folii ceramicznych. Po procesie laminacji moduł ceramiczny wypala się w piecu strefowym lub komorowym w dwuetapowym profilu temperaturowym. W pierwszym etapie ( $T_{max} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) odparowaniu ulegają lotne związki tworzące lepiszczce organiczne. W drugim etapie ( $T_{max} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) procesu wypalania ziarna szkła podgrzewane są powyżej temperatury mięknięcia. Następnie płynne szkło zwilża ziarna ceramiczne. Gdy temperatura spada szkło zastyga tworząc zwarty materiał (rysunek 3.1) [18].



Rysunek 3.1: Model wypalania surowych foli ceramicznych LTCC [18].



Rysunek 3.2: Poszczególne etapy wytwarzania wielowarstwowego modułu LTCC [24].

Układy LTCC są typowymi strukturami typu MCM (ang. *Multi Chip Module*) [19, 20]. Urządzenie takie można zdefiniować jako moduł wielowarstwowy o bardzo dużej ilości wewnętrznych połączeń elektrycznych pomiędzy nie obudowanymi układami scalonymi, głównie wielkiej skali integracji, zajmującymi co najmniej 20% powierzchni podłoża, połączonymi w dużą jednostkę funkcjonalną. Układ MCM stanowi sztywną konstrukcję mechaniczną. Technologia LTCC polega na nanoszeniu metodą sitodruku warstw grubych (typowe pasty: PdAg, PtAg, Ag, Au, Cu), na surową, nie wypaloną folię z wywierconymi otworami do metalizacji [21]. Otwory te wykonuje się najczęściej za pomocą wykrojników (średnice 70 – 200  $\mu\text{m}$ ) [22] lub laserem (średnice 20 – 50  $\mu\text{m}$ ) [23]. Po wysuszeniu naniesionych warstw, folie składane są w stos, prasowane i cięte na odpowiedni wymiar. Proces wypalania przeprowadzany jest w temperaturze 850 °C – 900 °C w powietrzu lub azocie (dla past na bazie Cu). Sposób wytwarzania wielowarstwowego modułu na bazie ceramiki LTCC przedstawia rysunek 3.2. Obecnie technologia LTCC wykorzystywana jest nie tylko do wytwarzania wielowarstwowych obudów układów elektronicznych, ale również znajduje szerokie zastosowanie w technice mikrosystemów do konstrukcji różnego rodzaju mikrouządzeń [18, 25-30].

## 3.2 Sposoby wytwarzania układów mikroprzepływowych w ceramice LTCC

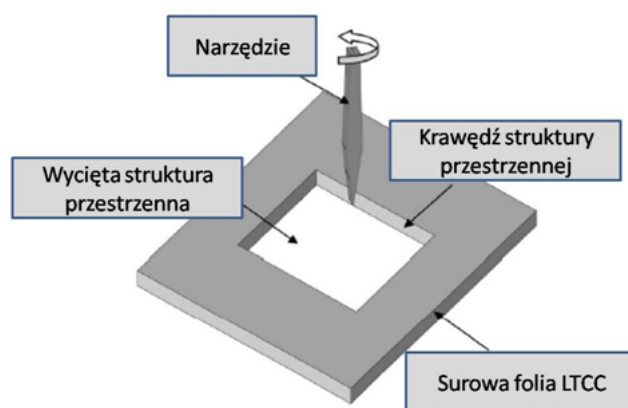
Technologia LTCC umożliwia konstrukcję różnego rodzaju układów o strukturze trójwymiarowej [31-34]. Łatwość obróbki folii „*green tape*” daje możliwość otrzymywania elementów składających się z wielu warstw zawierających różnego rodzaju kanały, wnęki, zbiorniki, elementy cienko- i grubowarstwowe, półprzewodnikowe czy też mikrosystemy krzemowe [16, 35, 36]. Z punktu widzenia zastosowania ceramiki LTCC do wytwarzania systemów mikroprzepływowych szczególnie interesująca jest możliwość wykonywania różnorodnych struktur przestrzennych. Mikrokanaly przepływowe wytwarzane są w ceramice LTCC przy wykorzystaniu różnorodnych metod. Do podstawowych technik obróbki przestrzennej ceramiki niskotemperaturowej zalicza się:

1. cięcie surowej folii ceramicznej przy wykorzystaniu wykrojników mechanicznych lub lasera [18, 23, 24, 37-39],
2. trawienie surowej ceramiki acetonem [18],

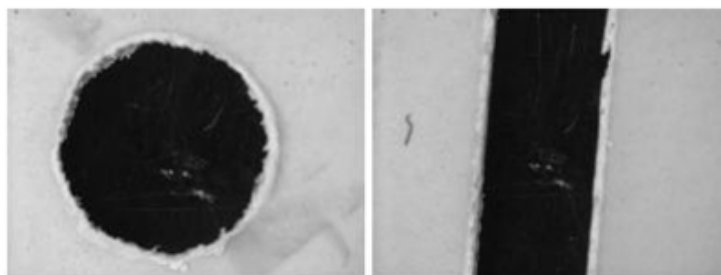
3. obróbka fotolitograficzna [18, 40],
4. zastosowanie fotodefiniowalnych folii ceramicznych [18],
5. wygniatanie w podwyższonej temperaturze [41-43],
6. laminacja niskociśnieniowa [44-46],
7. laminacja chemiczna [47-49],
8. wykorzystanie tzw. materiałów pomocniczych SVM (ang. *Sacrificial Volume Material*) [18, 50-55],

### 3.2.1 Wykrojniki typu CNC

Wykrojniki mechaniczne sterowane numerycznie za pomocą komputera (ang. *Computer Numerical Control*) służą do wycinania różnego rodzaju kształtów (otworów zgrzywających, przelotowych, kanałów, wnęk itp.) w surowej folii ceramicznej. Dzięki sterowaniu numerycznemu zapewniają one bardzo łatwą kontrolę i bardzo dobrą powtarzalność procesu cięcia surowej ceramiki LTCC. Przy wykorzystaniu wykrojników mechanicznych możliwe jest wykonywanie struktur przestrzennych o wymiarach rzędu  $100\ \mu\text{m}$  [18, 56]. Proces cięcia surowej ceramiki LTCC za pomocą wykrojnika mechanicznego zaprezentowany jest na rysunku 3.3. Wygląd przykładowych struktur przestrzennych przedstawia rysunek 3.4.



Rysunek 3.3: Wycinanie surowej folii ceramicznej wykrojnikiem mechanicznym [18].



Rysunek 3.4: Otwór zgrzywający (po lewej) oraz kanał przepływowy (po prawej) wykonane w surowej folii LTCC wykrojnikiem mechanicznym [56].

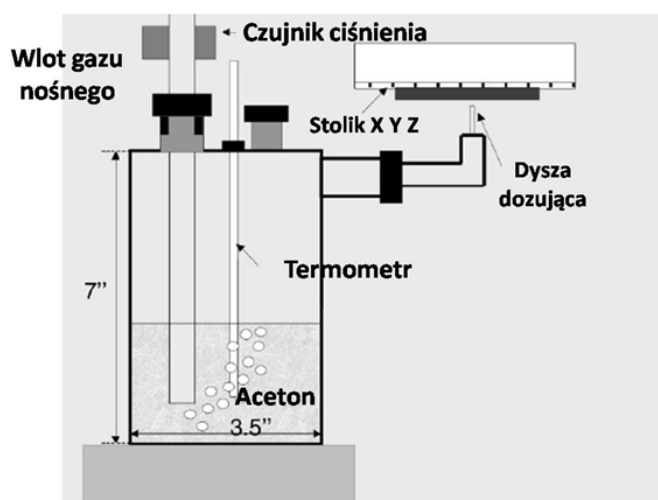
### 3.2.2 Cięcie ceramiki LTCC laserem

Lasery są wykorzystywane w technice warstw grubych od około 20 lat. Początkowo były one stosowane głównie do korekcji elementów biernych [22]. Obecnie lasery znajdują o wiele szersze zastosowanie, są one używane m. in. do kształtowania elementów grubowarstwowych (ścieżek przewodzących, układów grzejnych, warstw czujnikowych itp.) [37, 57, 58] oraz do wycinania różnych kształtów (np. otwory zgrzywające lub przełotowe) w surowej folii ceramicznej [37, 38]. W przypadku technologii LTCC stosuje się głównie lasery Nd-YAG, wykorzystujące kolejne harmoniczne podstawowej długości fali (1024 nm) głównie drugą (532 nm) i trzecią (355 nm), oraz lasery CO<sub>2</sub> [23]. Zastosowanie lasera do cięcia surowej folii ceramicznej pozwala na wykonywanie struktur przestrzennych o wymiarach rzędu 20 – 50 μm.

### 3.2.3 Trawienie w acetonie

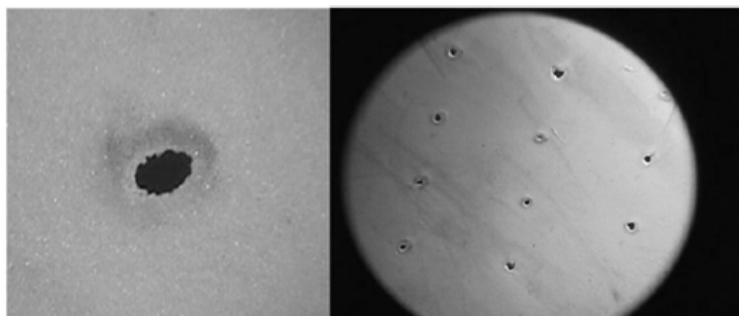
Technika trawienia polega na rozpuszczeniu (usunięciu) lepiszcza organicznego wchodzącego w skład ceramiki LTCC. Jako medium trawiące folię ceramiczną stosowany jest aceton [59]. Rozpuszczalnik dozowany jest pod podwyższonym ciśnieniem przez specjalną dyszę. Schemat urządzenia do trawienia surowej ceramiki LTCC przedstawia rysunek 3.5.

W wyniku podgrzewania wzrasta prężność par rozpuszczalnika. Następnie do zbiornika z acetonem wpuszczany jest pod ciśnieniem gaz nośny (azot), transportuje on pary rozpuszczalnika do części dozującej. Gdy aceton dociera do dozownika zostaje on wyrzucony w kierunku surowej folii ceramicznej umieszczonej na ruchomym stoliku. Aceton rozpuszcza związki organiczne wchodzące w skład lepiszcza organicznego i uwalnia umieszczone w nim ziarna szkła i ceramiki.



Rysunek 3.5: Schemat urządzenia do trawienia surowej ceramiki LTCC za pomocą acetonu [18].

Techniką trawienia możliwe jest wykonywanie otworów o średnicy sięgającej  $25 \mu\text{m}$ . Jednak jakość uzyskiwanych w ten sposób otworów pozostawia wiele do życzenia. Wygląd otworów wytrawionych acetonem w surowej folii LTCC przedstawiony jest na rysunku 3.6.

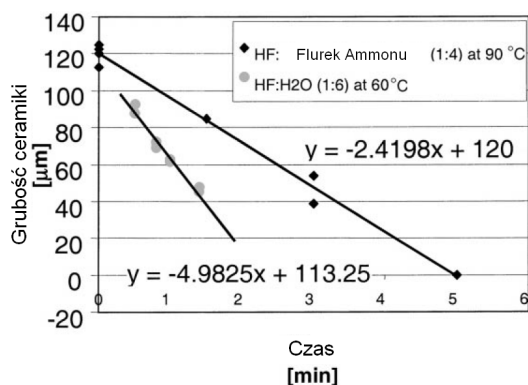


Rysunek 3.6: Zdjęcie otworów wytrawionych w surowej ceramice LTCC [18].

### 3.2.4 Obróbka fotolitograficzna

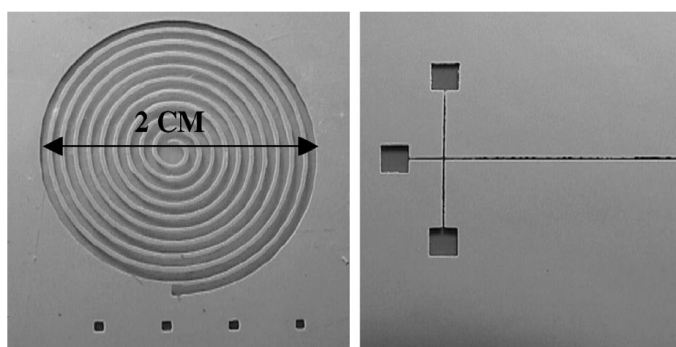
Jest to metoda analogiczna do techniki litograficznej obróbki krzemu [60]. Odpowiedni fotorezyst nanoszony jest na powierzchnię częściowo wypalanej ceramiki LTCC (np. metodą sitodruku). Po wysuszeniu fotorezyst naświetlany jest przez maskę światłem z zakresu  $UV$ . W naświetlonych obszarach warstwy światłoczułej zachodzi

proces polimeryzacji. Nienaświetlone części fotorezystu usuwane są w trakcie procesu wywoływania roztworem węgla sodu ( $Na_2CO_3$ ). Utwardzona warstwa światłoczuła jest odporna na działanie roztworu trawiącego - kwasu fluorowodorowego ( $HF$ ). Głównym założeniem tej metody jest wykorzystanie częściowo wypalanej ceramiki LTCC [18, 40]. Aby uzyskać ceramikę w takim stanie jest ona wypalana w standardowym profile, ale przy obniżonej do  $810^\circ C$  temperaturze maksymalnej. Dzięki czemu możliwe jest trawienie ziaren szkła wchodzących w skład ceramiki LTCC przy użyciu kwasu fluorowodorowego. Zależność pomiędzy głębokością a czasem trawienia częściowo wypalanej ceramiki LTCC przedstawia rysunek 3.7.



Rysunek 3.7: Zależność pomiędzy grubością a czasem trawienia ceramiki LTCC [40].

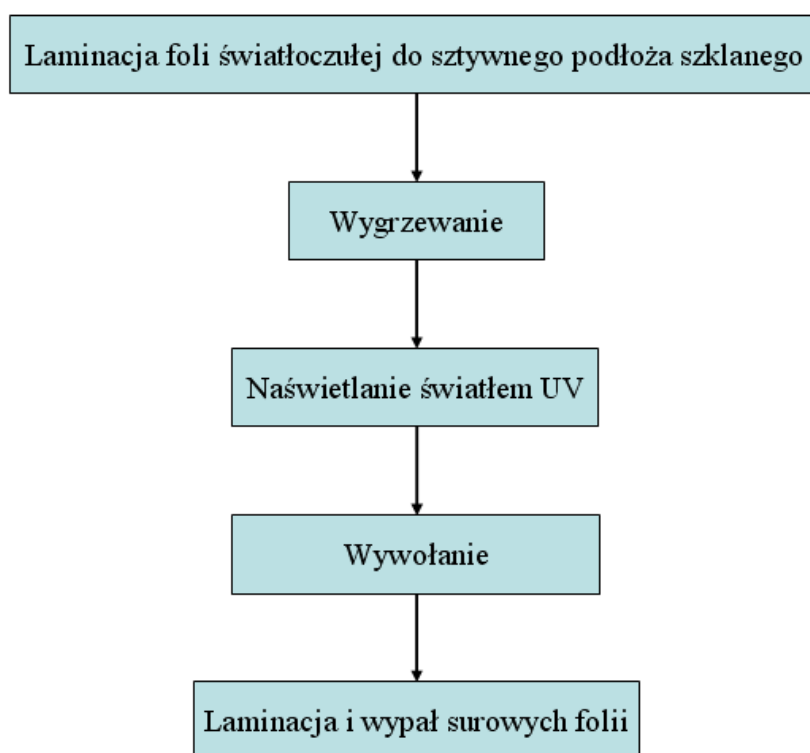
Przykładowe struktury przestrzenne wykonane techniką fotolitograficznej obróbki ceramiki LTCC przedstawione są na rysunku 3.8. Metoda ta umożliwia na wykonywanie wzorów o wymiarach sięgających  $10 \mu m$ .



Rysunek 3.8: Przykładowe struktury przestrzenne wykonane techniką obróbki fotolitograficznej [40].

### 3.2.5 Folie fotodefiniowalne

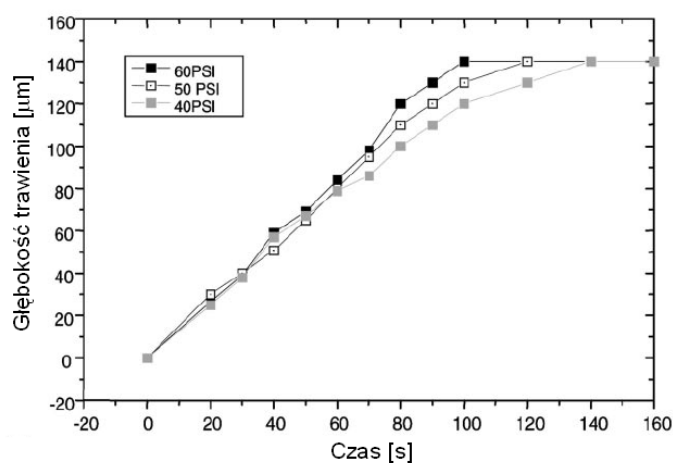
Metoda ta bazuje na zastosowaniu odpowiednio przygotowanych światłoczułych folii ceramicznych. Ich kompozycja jest bardzo zbliżona do składu zwyczajnych folii LTCC. Jediną różnicą jest skład matrycy organicznej, w której oprócz materiałów standardowych umieszczono fotorezyst negatywowy. Przebieg procesu wytwarzania struktury przestrzennej przy wykorzystaniu tej metody przedstawia rysunek 3.9.



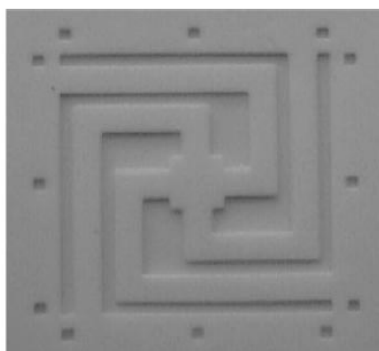
Rysunek 3.9: Etapy wytwarzania struktury przestrzennej w światłoczułej folii ceramicznej [18].

W pierwszym etapie światłoczuła folia ceramiczna przyczepiana jest do sztywnego szklanego podłoża. Następnie folia jest naświetlana przez odpowiednią maskę światłem UV. Po naświetleniu wzór na folii jest wywołany roztworem węgla sodu. Głębokość trawienia ceramicznej folii światłoczułej może być łatwo kontrolowany poprzez zmianę: czasu wywołania lub ciśnienia środka wywołującego (rysunek 3.10). Wygląd przykładowej struktury przestrzennej wykonanej w światłoczułej ceramice LTCC zaprezentowany jest na rysunku 3.11. Technika wykorzystująca światłoczułe folie ceramiczne pozwala na uzyskiwanie wzorów o wymiarach do  $30 \mu\text{m}$  [18].





Rysunek 3.10: Zależność głębokości trawienia od czasu wywoływania światłoczułej folii LTCC dla różnych ciśnień węgla sodu [18].

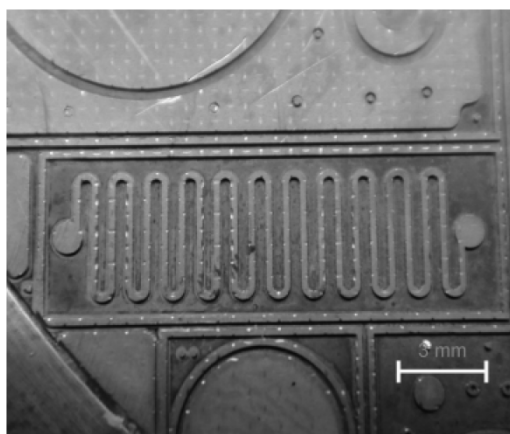


Rysunek 3.11: Przykładowa struktura przestrzenna wykonana w światłoczułej folii LTCC [18].

### 3.2.6 Wygniatanie przy podwyższonej temperaturze

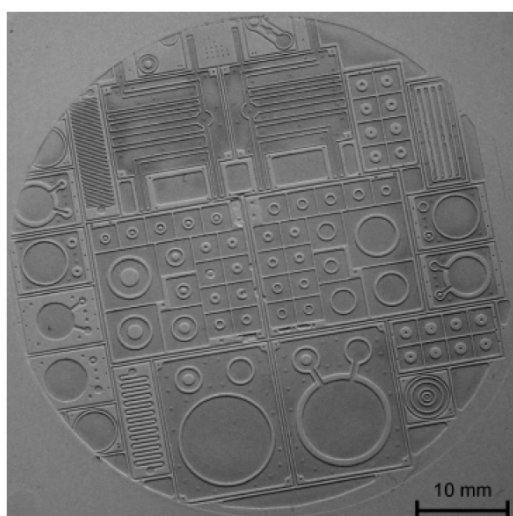
Alternatywną metodą wytwarzania struktur przestrzennych w surowej ceramice LTCC jest technika wygniatania w podwyższonej temperaturze. Metoda ta początkowo stosowana była do formowania tworzyw polimerowych [61]. Polega ona na odciskaniu wzoru ze specjalnie przygotowanej matrycy na powierzchni surowej ceramiki LTCC [42]. Matryca zazwyczaj wykonana jest z metalu (np. miedź, złoto) lub stopu metali (np. mosiądz). Proces wykonania struktury przestrzennej przy zastosowaniu tej metody składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest przygotowanie podłoża ceramicznego, w tym celu surowe folie ceramiczne są laminowane ze sobą w prasie jednoosiowej lub izostatycznej (stosując standardowe parametry procesu

laminacji). Następnie tak przygotowane podłoże układane jest na stoliku grzejnym, który podgrzewany jest do temperatury przewyższającej punkt mięknienia lepiszcza organicznego wchodzącego w skład surowej folii LTCC (powyżej 100 °C). Gdy odpowiednia temperatura jest już osiągnięta do podłoża ceramicznego dociskana jest matryca z wykonanym wzorem. Matryca jest również podgrzewana do temperatury przekraczającej punkt mięknienia lepiszcza organicznego ceramiki LTCC. Następnie matryca jest odsuwana a podłoże ceramiczne chłodzi się do temperatury pokojowej. Cały proces wygniataania trwa kilkanaście minut. Wygląd fragmentu metalowej matrycy do wykonywania struktur przestrzennych w nie wypalonych podłożach ceramicznych metodą wygniataania przedstawia rysunek 3.12.



Rysunek 3.12: Fragment metalowej matrycy służącej do wykonywania struktur przestrzennych w surowej ceramice LTCC metodą wygniataania przy podwyższonej temperaturze [42].

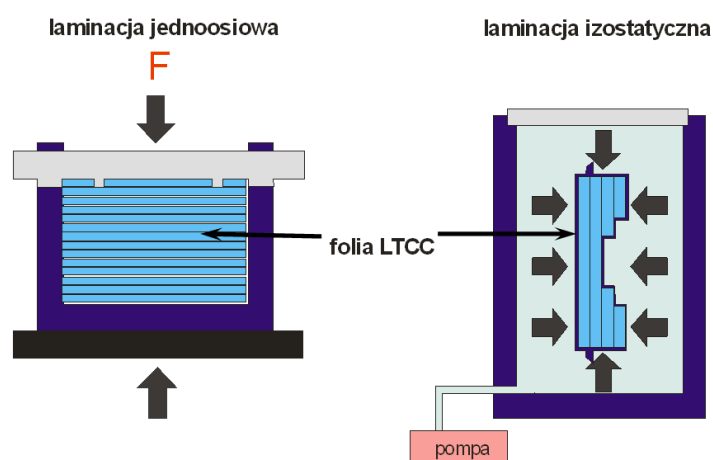
Jakość struktur przestrzennych otrzymywanych przy wykorzystaniu tej techniki ściśle zależy od parametrów procesu (temperatury, siły docisku matrycy i czasu wygniataania), które muszą być dobrane optymalnie do rodzaju lepiszcza organicznego użytego do produkcji folii ceramicznej [42, 43]. Wygląd przykładowego nie wypalonego podłoża LTCC z wykonanymi strukturami przestrzennymi metodą wygniataania przy podwyższonej temperaturze przedstawia rysunek 3.13. Technika wygniataania na gorąco pozwala na wykonywanie struktur przestrzennych o wymiarach od 10  $\mu m$  do pojedynczych centymetrów [41, 42].



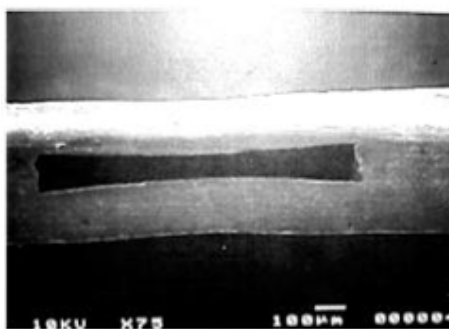
Rysunek 3.13: Struktury przestrzenne wykonane w nie wypalonym podłożu ceramicznym metodą wygniataania przy podwyższonej temperaturze [42].

### 3.2.7 Laminacja niskociśnieniowa (CLPL)

Wszystkie przedstawione powyżej techniki umożliwiają wykonanie otwartych lub półotwartych struktur przestrzennych w ceramice LTCC. Hermetyzację tych struktur przeprowadza się na drodze procesu laminacji. Istnieje kilka sposobów laminowania surowych folii LTCC. Najstarszą i najszerszej stosowaną jest metoda termokompresyjna. Proces laminacji przy wykorzystaniu tej metody przebiega przy wykorzystaniu wysokiego ciśnienia (10 – 30 MPa) przy podwyższonej temperaturze (50 °C – 90 °C) w czasie kilku minut. Łączenie folii ceramicznych metodą termokompresyjną przeprowadza się w prasie jednoosiowej lub izostatycznej. Zasada działania obu pras przedstawiona jest na rysunku 3.14. W przypadku laminacji jednoosiowej moduł ceramiczny umieszczany jest w podgrzewanym metalowym pojemniku, na który działa siła. Przy czym siła ta działa tylko w osi prostopadłej do powierzchni modułu LTCC. W przypadku prasy izostatycznej warstwy ceramiczne umieszczają się w szczelnie zamkniętej, podgrzewanej komorze wypełnionej wodą destylowaną lub dejonizowaną. Aby ochronić folie LTCC przed kontaktem z wodą umieszcza się je w próżniowo zamykanych woreczkach plastikowych. Ciekłe medium zapewnia działanie stałego i równomiernego ciśnienia na całej powierzchni modułu ceramicznego [20]. Metoda termokompresyjna zapewnia bardzo dobre połączenie pomiędzy surowymi foliami LTCC. Jednak bardzo często prowadzi ona do uszkodzeń struktur przestrzennych wykonanych we wnętrzu modułu ceramicznego (rysunek 3.15).

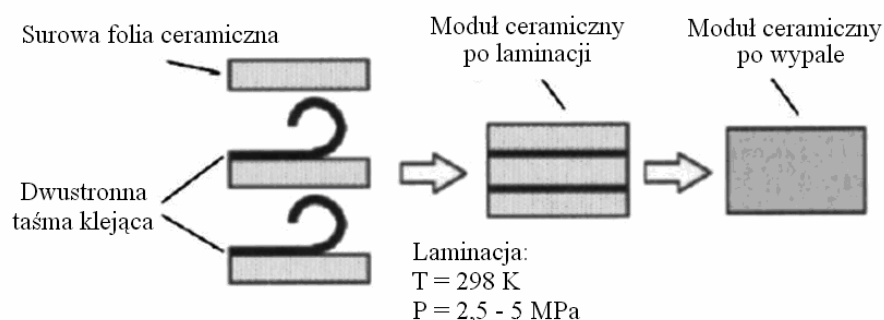


Rysunek 3.14: Zasada działania prasy jednoosiowej i izostacyjnej [20].



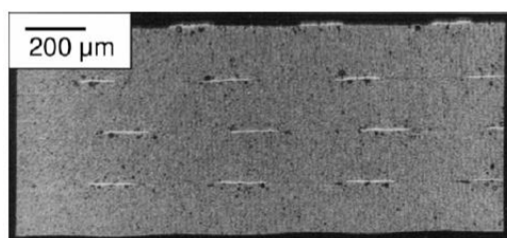
Rysunek 3.15: Deformacja kanału przepływowego po procesie laminacji metodą termo-kompresji [18].

W literaturze przedmiotu można znaleźć różne alternatywne metody łączenia nie wypalonych folii LTCC, które zapobiegają deformacji struktur przestrzennych wykonanych we wnętrzu modułu ceramicznego. Techniki te polegają na klejeniu ze sobą surowych folii ceramicznych przy zastosowaniu specjalnych taśm [44, 45] lub związków organicznych [62]. Metoda wykorzystująca polimerowe taśmy klejące nosi nazwę CLPL (ang. *Cold Low Pressure Lamination*, zimna laminacja przy niskim ciśnieniu), przeprowadza się ją w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu rzędu kilku  $MPa$ . Przebieg procesu laminacji przy zastosowaniu tej techniki przedstawia rysunek 3.16. Na surowe folie ceramiczne naklejaną są specjalne dwustronne taśmy klejące. Następnie folie z naklejonymi taśmami składa się w stos i ścisza relatywnie niskim ciśnieniem ( $2,5 - 5 MPa$ ). Tak przygotowany moduł wypala się w standardowym profilu temperaturowym rekomendowanym przez producenta folii LTCC.



Rysunek 3.16: Przebieg procesu technologicznego LTCC z wykorzystaniem metody CLPL [44].

Po procesie wypalania otrzymuje się zwartą strukturę ceramiczną bez śladów granic pomiędzy warstwami tworzącymi moduł. Metoda ta również nadaje się do łączenia ze sobą surowych folii ceramicznych, na powierzchni których nadrukowane są warstwy grube. Przykład struktury LTCC zawierającej zagrzebane ścieżki przewodzące wykonanej przy użyciu techniki CLPL przedstawiono w [45]. Przekrój przez moduł ceramiczny zawierający zagrzebane elementy grubowarstwowe przedstawia rysunek 3.17.



Rysunek 3.17: Przekrój modułu ceramicznego wykonanego metodą CLPL zawierającego zagrzebane elementy grubowarstwowe [45].

Metoda ta posiada jednak pewne istotne ograniczenia. Umożliwia ona wykonywanie modułów ceramicznych składających się nie więcej niż z czterech folii LTCC [46]. W przypadku większej ilości warstw struktura ceramiczna ulega uszkodzeniu w trakcie procesu wypalania (rysunek 3.18). Autorzy zaobserwowali, że uszkodzenie folii ceramicznych następuje przy temperaturze z zakresu  $250^{\circ}\text{C} - 270^{\circ}\text{C}$ . Oznacza to, że warstwy LTCC ulegają uszkodzeniu w wyniku naprężeń, które powstają w trakcie rozkładu termicznego polimerowych taśm klejących.



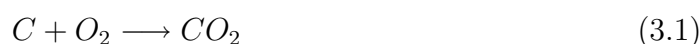
Rysunek 3.18: Uszkodzenie modułu ceramicznego, wykonanego metodą CLPL, zawierającego więcej niż cztery folie LTCC [46].

### 3.2.8 Laminacja chemiczna (CCL)

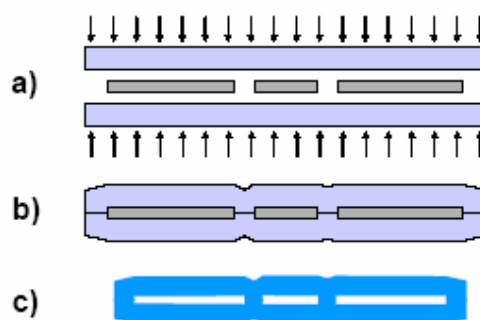
Laminacja chemiczna CCL (ang. *Cold Chemical Lamination*) jest metodą trwałego łączenia surowych warstw ceramicznych przy zastosowaniu specjalnego rozpuszczalnika (DuPont® thinner 4553). Powierzchnia nie wypalonych folii ceramicznych pokrywana jest, za pomocą pędzelka lub metodą sitodruku, cienką warstwą rozpuszczalnika. Następnie poszczególne warstwy ceramiczne składane są w stos i prasowane ręcznie przy użyciu wałka gumowego [47]. W wyniku oddziaływania z rozpuszczalnikiem powierzchnie dwóch sąsiadujących ze sobą folii ceramicznych mięknieją. Przy ciśnieniu obu folii do siebie prowadzi do ich sklejenia. Gdy wszystkie folie są już ze sobą połączone moduł LTCC wypala się w standardowym profilu temperaturowym. Metoda ta w przeciwieństwie do techniki CLPL nie posiada ograniczeń ze względu na ilość folii ceramicznych użytych do konstrukcji modułu ceramicznego. Technika CCL można również łączyć ze sobą folie ceramiczne na których naniesione są elementy grubowarstwowe [48, 49]. Jednak w wyniku oddziaływania rozpuszczalnika z nadrukowaną warstwą grubą dochodzi do niewielkiego pogorszenia się jej parametrów elektrycznych [48, 63]. Jedynym ograniczeniem tej techniki jest grubość folii ceramicznej na którą nakładany jest rozpuszczalnik, musi być ona większa niż  $100 \mu\text{m}$ . W innym przypadku ulegnie ona całkowitemu rozpuszczeniu. Metoda CCL została w całości opracowana na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej.

### 3.2.9 Wykonywanie struktur przestrzennych z wykorzystaniem warstw pomocniczych

Technika ta polega na wykorzystaniu specjalnie przygotowanych past lub folii [64], które ulegają rozkładowi w trakcie procesu wypalania modułu LTCC. Do wykonywania tego typu materiałów wykorzystuje się przede wszystkim specjalne pasty lub folie, w których fazę funkcjonalną stanowi sproszkowany grafit [18, 25, 50-55, 65]. Sposób wykonywania struktur przestrzennych w wielowarstwowym module ceramicznym z wykorzystaniem materiałów pomocniczych przedstawiony jest na rysunku 3.19. Proces ten składa się z trzech etapów. W pierwszym kroku materiał pomocniczy nanosi się na powierzchnię surowej folii ceramicznej (np. za pomocą sitodruku). Następnie folię wraz z naniesioną warstwą pomocniczą laminuje się z pozostałymi foliami ceramicznymi metodą termo-kompresyjną i wypala. W trakcie procesu wypalania naniesiona substancja SVM ulega zgazowaniu zgodnie z reakcją [51, 52]:



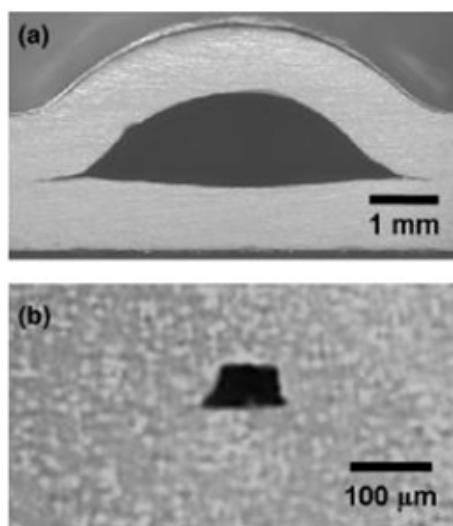
pozostawiając pustą przestrzeń w wypalonym module ceramicznym.



Rysunek 3.19: Proces technologiczny wytwarzania struktur przestrzennych w ceramice LTCC z wykorzystaniem materiałów pomocniczych [65].

Przy wykorzystaniu tej techniki możliwe jest wykonywanie struktur przestrzennych takich jak: kanały przepływowe, wnęki, komory itp. o szerokościach od  $100 \mu m$  do pojedynczych milimetrów. Wysokość otrzymywanej w ten sposób struktury przestrzennej, zależy od grubości nadrukowanej pasty ( $\sim 15 \mu m$ ) lub grubości użytej folii węglowej. Wadą przedstawionej metody jest fakt, iż kształt uzyskiwanego kanału jest zależny od kształtu nadrukowanej pasty czy użytej folii. Zdjęcie przykładowych kana-

łów wykonanych przy wykorzystaniu folii węglowej przedstawia rysunek 3.20. Również bardzo często materiały oparte na graficie pozostawiają zanieczyszczenia we wnętrzu struktury przestrzennej po procesie wypalania [25]. W pracy [53] przeprowadzono ciekawą analizę wpływu wielkości ziaren grafitu fazy funkcjonalnej na mechanizm wypalania się pasty węglowej. Zgodnie z przeprowadzonymi przez autorów analizami termo-grawimetrycznymi wraz ze zwiększaniem się średnicy ziaren grafitu ulega on zgazowaniu w wyższych temperaturach. Temperatura rozpoczęcia procesu utleniania ziaren grafitu może różnić się nawet o 80 °C w zależności od ich średnicy. Dodatkowo w pracy [52] przedstawiono przebieg procesu zamykania się porów w ceramice LTCC w trakcie procesu wypalania. Według autorów artykułu całkowite zamknięcie porów następuje dla temperatur z zakresu 780 °C – 785 °C. Na podstawie informacji zawartych w publikacjach [52, 53] można zauważyć, że jednym ze sposobów na wyeliminowanie zanieczyszczeń węglowych pozostających po procesie wypalania past na bazie grafitu jest dopasowanie średnicy ziaren fazy funkcjonalnej pasty oraz cyklu wypalania ceramiki LTCC. Co więcej zmieniając profil wypalania ceramiki LTCC można wpływać na kształt uzyskiwanych za pomocą materiałów SVM struktur przestrzennych [54].



Rysunek 3.20: Przykładowe kształty struktur przestrzennych otrzymanych przy wykorzystaniu folii węglowych [65].

W ostatnich latach coraz częściej jako materiał pomocniczy stosowane są różnego rodzaju polimery (np. polimetakrylan metylu, PMMA) [39, 66] oraz substancje mineralne [67, 68]. W przypadku materiałów polimerowych proces technologiczny wygląda



analogicznie jak miało to miejsce w przypadku warstw opartych na graficie, jednakże materiały polimerowe znajdują zastosowanie do wykonywania relatywnie dużych struktur przestrzennych (powyżej 0,5 mm). Przebieg procesu technologicznego ulega zmianie przy zastosowaniu substancji mineralnych (np. węglan strontu,  $SrCO_3$ ). Materiał pomocniczy nie jest uwalniany do atmosfery, ale pozostaje we wnętrzu modułu ceramicznego przez cały proces wypalania. A następnie jest wytrawiany za pomocą kwasu fosforowego ( $H_3PO_4$ ). Zaletą tej metody jest fakt, że materiał pomocniczy w postaci substancji mineralnej zabezpiecza strukturę przestrzenną w trakcie całego procesu wypalania. Problem przy wykorzystaniu tego typu materiału jest niedopasowanie wartości skurczów pasty z materiałem mineralnym i ceramiki LTCC, co bardzo często prowadzi do poważnych uszkodzeń, wykonywanych za pomocą tych materiałów, struktur przestrzennych.

### 3.3 Przykłady układów mikroprzepływowych LTCC

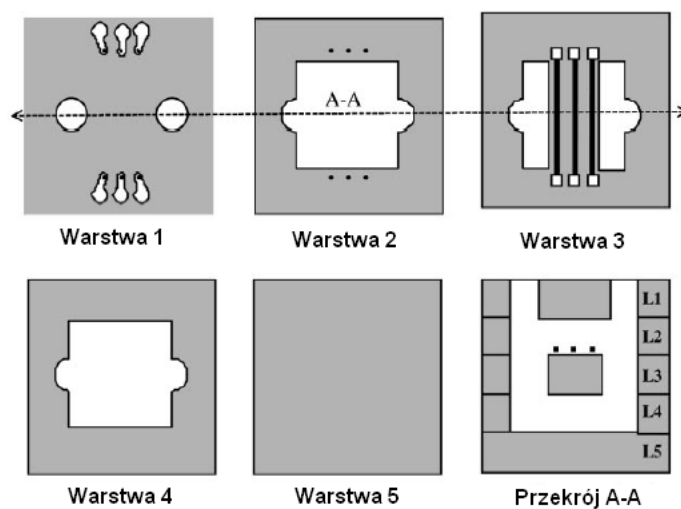
W ostatnich kilku latach ceramika LTCC oraz związana z nią technologia jest z powodzeniem wykorzystywana do konstrukcji nowoczesnych mikrosystemów cieczowych [69, 70]. Dzieje się tak gdyż technologia wykorzystująca nowoczesną ceramikę niskotemperaturową jest znacznie tańsza od powszechnie stosowanej technologii krzemowej, a stosowane w niej materiały są często bardziej odporne niż krzem i szkło [71, 72]. Dodatkowo dużo łatwiejszy i szybszy jest proces opracowywania nowego mikrosystemu. Technologia LTCC umożliwia konstrukcję różnych podzespołów cieczowych takich jak: mikrozawory [73, 74], mikropompy [75], mikromieszalniki [11, 76, 77], czujniki elektrochemiczne [78, 79] czy mikroreaktory [80, 81]. Podzespoły te można bez problemu łączyć ze sobą tworząc w ten sposób bardziej złożone mikrosystemy przepływowe, które mogą posłużyć do przeprowadzania różnorodnych analiz (bio)chemicznych [82, 83].

W dalszej części powyższego rozdziału przedstawiono kilka przykładowych układów mikroprzepływowych wykonanych w technologii LTCC począwszy od prostego czujnika przepływu a kończąc na układzie do oznaczania jonów metali ciężkich w płynach biologicznych.

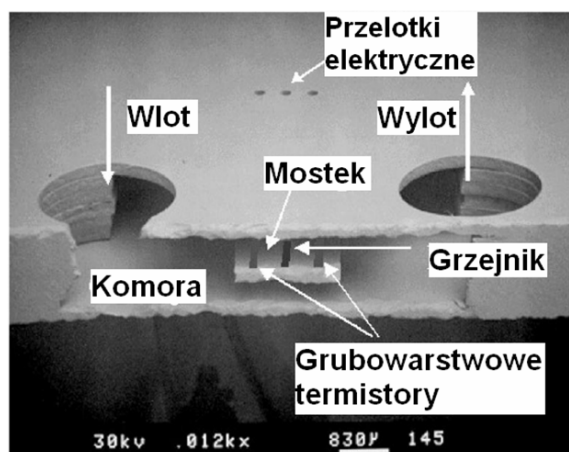
#### 3.3.1 Czujnik przepływu

Czujnik prędkości przepływu gazu, który został zaprezentowany w pracy [84] składa się z pięciu warstw ceramiki LTCC. Wygląd poszczególnych warstw tworzących

układ przedstawia rysunek 3.21. Wnętrze gotowego czujnika przepływu przedstawia rysunek 3.22.



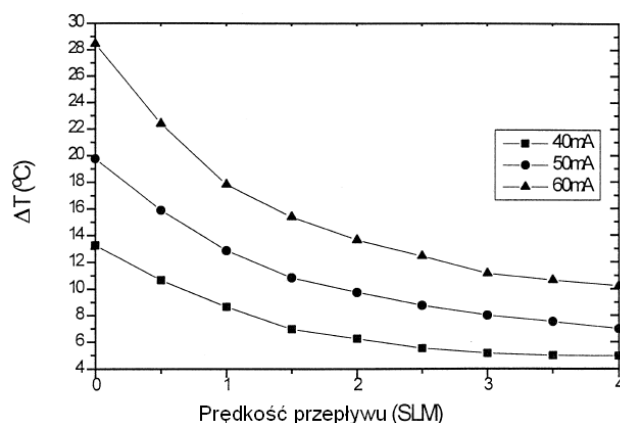
Rysunek 3.21: Widok poszczególnych folii LTCC tworzących czujnik przepływu [84].



Rysunek 3.22: Zdjęcie wnętrza czujnika przepływu LTCC wykonane mikroskopem skaningowym [84].

Układ składa się z kanału przepływowego wykonanego wokół mostka na którym wytworzone zostały dwa paskowe czujniki temperatury (termistory NTC - ang. *Negative Temperature Coefficient*, ujemny współczynnik temperaturowy) oraz element grzejny (rezystor grubowarstwowy). Pierwszy z termistorów mierzy temperaturę gazu na wlocie układu, natomiast drugi temperaturę gazu podgrzanego przez

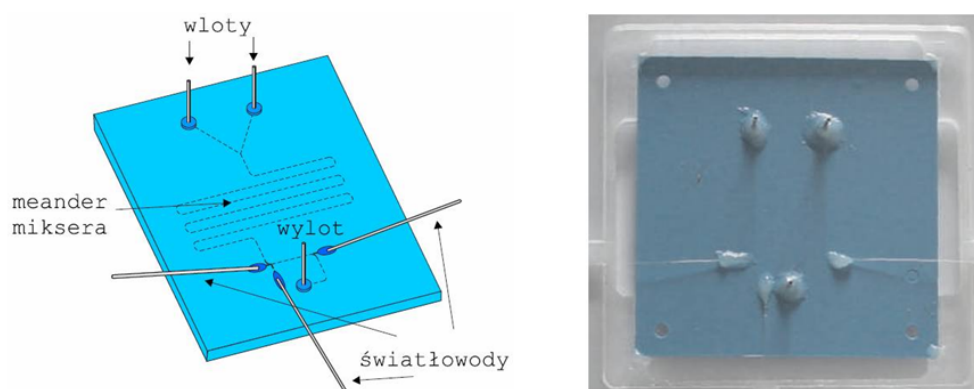
rezystor grzejny. W układzie pomiarowym grzejnik zasilany jest stałą mocą. Na podstawie pomiaru różnicy temperatur możliwe jest określenie kierunku oraz szybkości przepływu gazu. Uzyskana przez autorów krzywa kalibracyjna zaprezentowana została na rysunku 3.23. Inne konstrukcje czujników przepływu gazu wykonanych techniką LTCC można znaleźć w publikacjach [85, 86].



Rysunek 3.23: Krzywe kalibracyjne czujnika przepływu LTCC otrzymane dla różnych prądów zasilających rezystor grzejny [84].

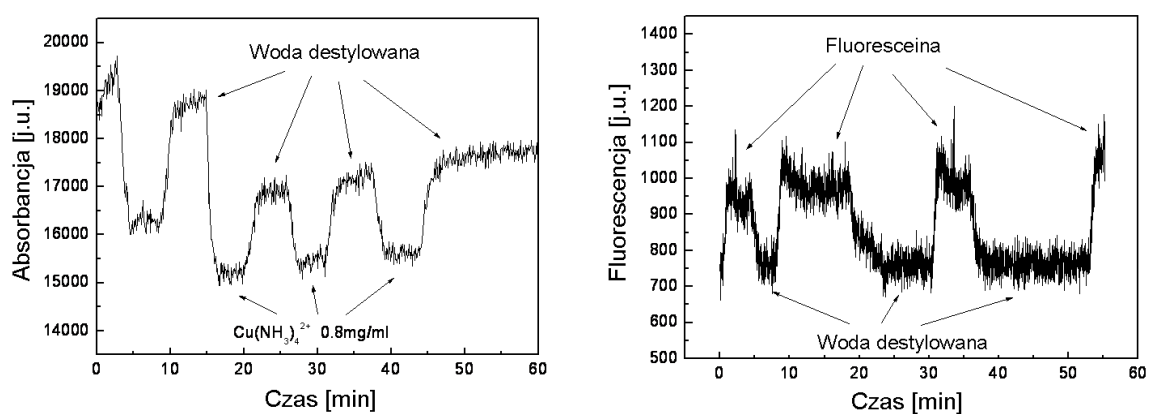
### 3.3.2 Reaktor chemiczny z detekcją optyczną

Struktura reaktora chemicznego wykonanego w ceramice LTCC składa się z modułu mieszalnika (miksera) zintegrowanego z elementami detektora optycznego [87]. Mikrosystem jest przystosowany do przeprowadzania różnego rodzaju reakcji analitycznych z jednoczesną detekcją ich produktów. Moduł detektora optycznego składa się z trzech szklanych wielomodowych włókien światłowodowych, które umożliwiają przeprowadzanie pomiarów kolorymetrycznych. Badana ciecz oraz reagent wprowadzane są króćcami wlotowymi do układu. Następnie obie cieczki mieszają się ze sobą w meandrze mieszalnika. Ze względu na małe wymiary kanałów przepływ cieczy ma charakter laminarny, który znacznie utrudnia efektywne mieszanie obu cieczy. Stąd mieszalnik wykonany jest w postaci meandra o długości około 300 mm. Po zmieszaniu ciecz trafia do kanału pomiarowego, w którym za pomocą zintegrowanych światłowodów możliwe jest przeprowadzenie pomiarów absorbancji (światłowody w konfiguracji równoległej) lub fluorescencji (światłowody w konfiguracji prostopadłej). Odległość między światłowodami do pomiaru absorbancji wynosi 10 mm [88, 89]. Wygląd reaktora chemicznego LTCC przedstawia rysunek 3.24.



Rysunek 3.24: Reaktor chemiczny LTCC z detekcją optyczną: schemat (po lewej) oraz zdjęcie gotowej struktury (po prawej) [88].

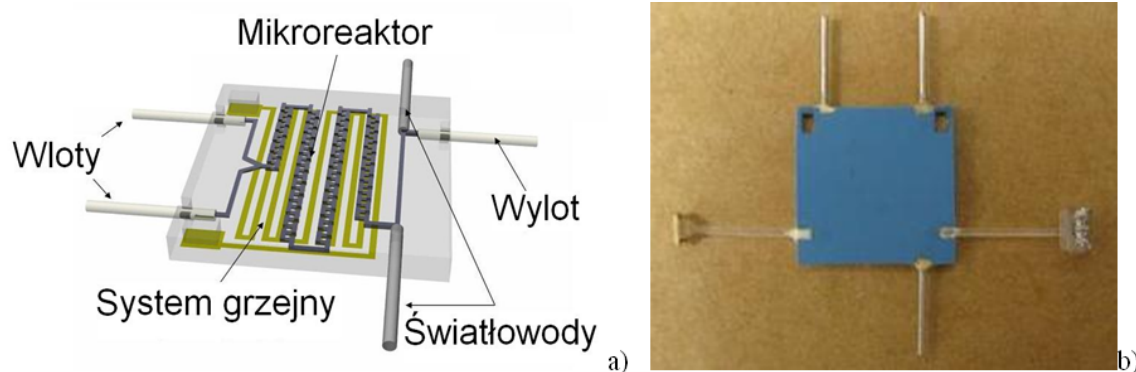
Test układu w przypadku pomiaru absorbancji przeprowadzono dla roztworu aminkompleksu miedzi i wody destylowanej, natomiast do pomiaru fluorescencji wykorzystano roztwór fluoresceiny oraz wody destylowanej. Woda oraz roztwory kontrolne były wpuszczane na przemian w równych odstępach czasu. Otrzymane wyniki przedstawione są na rysunku 3.25.



Rysunek 3.25: Wyniki pomiarów absorbancji (po lewej) i fluorescencji (po prawej) dla reaktora chemicznego wykonanego techniką LTCC [89].

Zoptymalizowaną wersję układu mikroreaktora przedstawiono w pracy [90]. Autorzy zastąpili mikser w kształcie meandry znacznie bardziej efektywną konstrukcją w postaci mieszalnika serpentynowego. Zabieg ten pozwolił na około czterokrotne zmniejszenie wymiarów planarnych układu. Szklane włókna światłowodowe zostały zastąpione światłowodami polimerowymi (PMMA). Dzięki zastosowaniu światłowo-

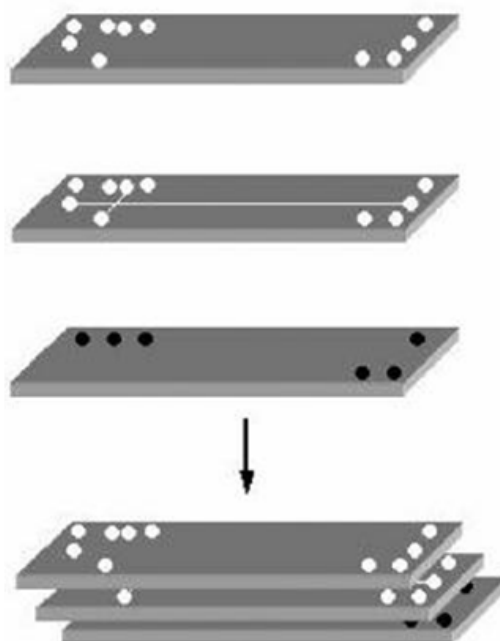
dów plastikowych o dużej aperturze numerycznej znacznie wzrósł poziom sygnału pomiarowego docierającego do fotodetektora. Wygląd zoptymalizowanej wersji mikroreaktora chemicznego z detekcją optyczną przedstawiono na rysunku 3.26.



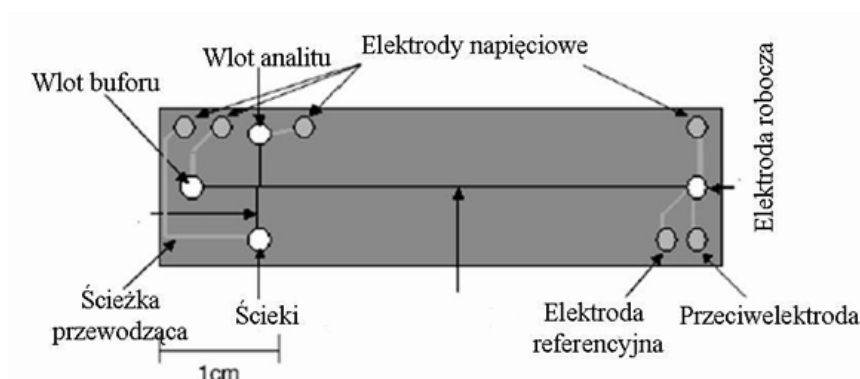
Rysunek 3.26: Zoptymalizowana wersja mikroreaktora chemicznego z detekcją optyczną: (a) schemat układu, (b) zdjęcie gotowej struktury [90].

### 3.3.3 Układ do elektroforezy kapilarnej

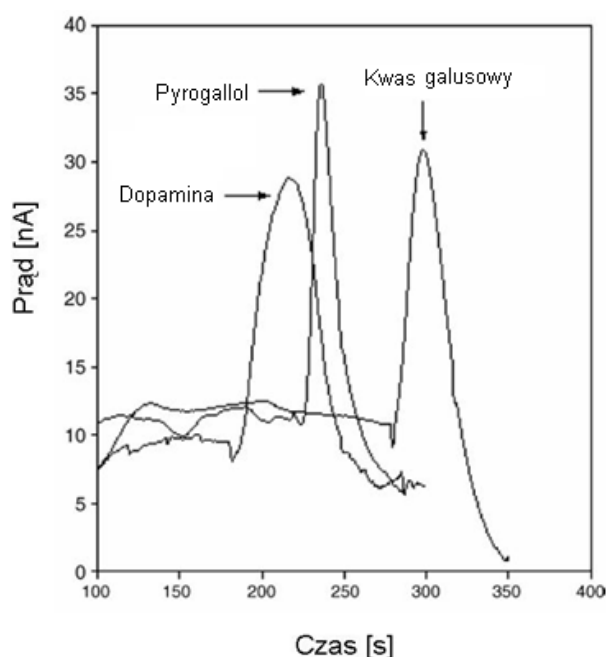
Elektroforeza kapilarna jest grupą technik analitycznych, w których używa się kapilar o bardzo małych średnicach do przeprowadzania separacji molekuł. Do separacji niezbędne jest wysokie napięcie, które wywołuje przepływ elektroosmotyczny i elektroforetyczny roztworów w kapilarach. Stanowi ona podstawową technikę analityczną w biologii molekularnej [91, 92]. Układ do elektroforezy kapilarnej przedstawiony w pracy [93] zbudowany jest z trzech folii LTCC (rysunek 3.27). Układ składa się z kanału przepływowego w kształcie litery „t”, czterech elektrod napięciowych (do wzbudzenia przepływu elektroosmotycznego) oraz trzech elektrod pomiarowych (rysunek 3.28). Kanał o szerokości  $80 \mu\text{m}$  został wycięty w surowej folii LTCC za pomocą wykrojnika mechanicznego. Elektrody zostały nadrukowane metodą sitodruku. Układ został przetestowany dla mieszaniny zawierającej trzy związki: dopaminę, pyrogallol oraz kwas galusowy. Po przyłożeniu pomiędzy wlotem a wylotem napięcia następuje przepływ analitu przez kanał. W trakcie przepływu przez kanał mieszanina rozdziela się w polu elektrycznym. W zależności od ruchliwości elektroforetycznej poszczególne składniki badanego roztworu docierają do detektora po różnym czasie (rysunek 3.29). Intensywność otrzymanych pików prądowych jest proporcjonalna do stężenia odpowiedniego składnika mieszaniny.



Rysunek 3.27: Wygląd poszczególnych folii LTCC tworzących układ do elektroforezy kapilarnej [93].



Rysunek 3.28: Schemat układu LTCC do przeprowadzania elektroforezy kapilarnej [93].

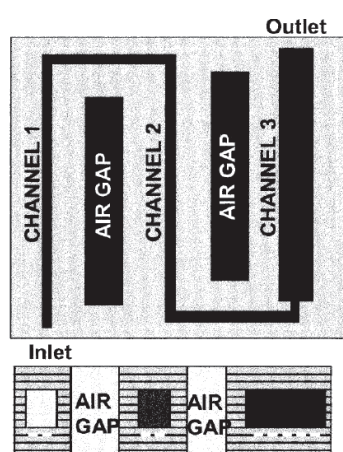


Rysunek 3.29: Wynik rozdzielania składników mieszaniny testowej w układzie LTCC [93].

### 3.3.4 Układ do przeprowadzania reakcji PCR

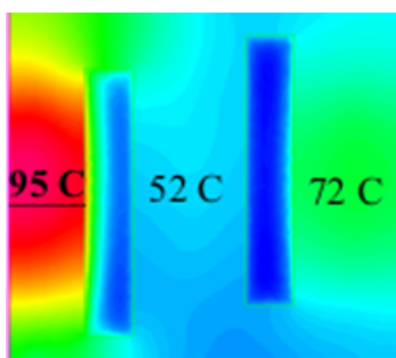
Łańcuchowa reakcja polimerazy PCR (ang. *Polymerase Chain Reaction*) [94, 95] jest techniką otrzymywania kopii wybranego fragmentu nici DNA, która zrewolucjonizowała genetykę molekularną. Odkryta w latach osiemdziesiątych umożliwiła szybkie powielanie DNA, a także zastąpiła trudne i wymagające dużej ilości czasu metody klonowania. DNA jest polimerem zbudowanym z cukru D-dezoksyrybozy, czterech zasad – tyminy, cytozyny, adeniny i guaniny oraz kwasu fosforowego. Cząstka DNA składa się z dwóch łańcuchów polinukleotydowych, które owinięte wokół wspólnej osi tworzą podwójną helisę. W reakcji PCR wykorzystuje się jednoniciowe DNA (ssDNA - ang. *single-stranded DNA*) oraz kilka fragmentów dwuniciowych (dsDNA - ang. *double-stranded DNA*). Reakcja przebiega w trzech etapach i może być powtarzana nawet kilkadziesiąt razy w celu uzyskania odpowiedniej ilości materiału genetycznego. Teoretycznie każdy cykl reakcji PCR powinien dać podwojenie ilości wybranego fragmentu nici DNA. W rzeczywistości skuteczność procesu jest mniejsza, ale powtórzenie go około 30 razy zapewnia otrzymanie dostatecznej ilości próbki. Pierwszym etapem procesu PCR jest denaturacja w temperaturze 90 °C – 95 °C, która powoduje

rozdzielenie podwójnych nici DNA na ssDNA. Kolejnym krokiem jest renaturacja, czyli hybrydyzacja komplementarnych oligonukleotydów z rozplecionymi nićmi DNA ( $40^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ ). Ostatni etap to replikacja, czyli odbudowa komplementarnych nici DNA ( $70^{\circ}\text{C} - 75^{\circ}\text{C}$ ) [96]. Cały cykl kończy się powstaniem dwóch nici dsDNA, które składają się z jednego nowego i jednego starego łańcucha. W momencie, gdy uzyska się odpowiednią ilość DNA, można przeprowadzić jego dokładną analizę poprzez zastosowanie elektroforezy kapilarnej. Do przeprowadzania reakcji PCR służą specjalne urządzenia zwane termocyklerami, jednak ze względu na ich duże rozmiary niemożliwe jest przeprowadzanie analizy w dowolnych warunkach środowiskowych. Dlatego coraz częściej w literaturze można znaleźć informacje o podejmowanych próbach miniaturyzacji termocyklerów PCR [97, 98]. Pierwszy artykuł na temat zintegrowanego układu PCR wykonanego za pomocą technologii LTCC ukazał się w 2003 roku [99]. Reaktor został wykonany w postaci kanału przepływowego w kształcie meandra. Powielana próbka DNA przepływając przez odpowiednie fragmenty kanału napotyka na obszary o zróżnicowanej temperaturze. Temperatury tych obszarów odpowiadają charakterystycznym temperaturą cyklu PCR. Właściwe wartości temperatur w wybranych fragmentach układu zapewniają trzy grzejniki grubowarstwowe pomiędzy którymi, w celu polepszenia izolacji termicznej, wykonano dodatkowe otwory powietrzne. Konstrukcję reaktora PCR wykonanego w technologii LTCC przedstawiono na rysunku 3.30. W pracy zawarto również wyniki symulacji numerycznych rozkładu temperatury w poszczególnych obszarach układu (rysunek 3.31). W opisywanej konstrukcji reaktora LTCC przeprowadzono również udany proces amplifikacji DNA.



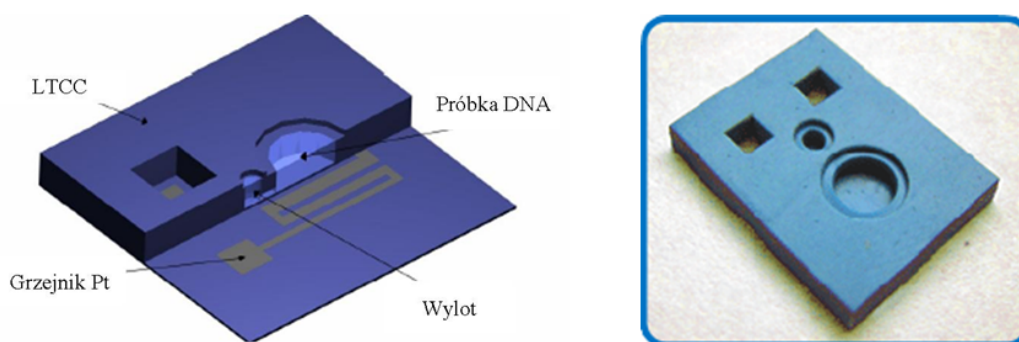
Rysunek 3.30: Schemat przepływowego reaktora PCR wykonanego w technologii LTCC [99].





Rysunek 3.31: Obliczony rozkład temperatury dla ceramicznego reaktora PCR [99].

Od ostatnich kilku lat na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki trwają intensywne prace nad realizacją zintegrowanego reaktora PCR [100-102]. W przeciwieństwie do układu zaprezentowanego w [99] wykonany jest on w postaci komorowej. Odpowiednie cykle temperaturowe uzyskuje się poprzez zmiany mocy dostarczanej do zintegrowanego grzejnika platynowego. Grubowarstwowy grzejnik pełni również rolę czujnika temperatury. Konstrukcja komorowego reaktora PCR przedstawiona jest na rysunku 3.32.

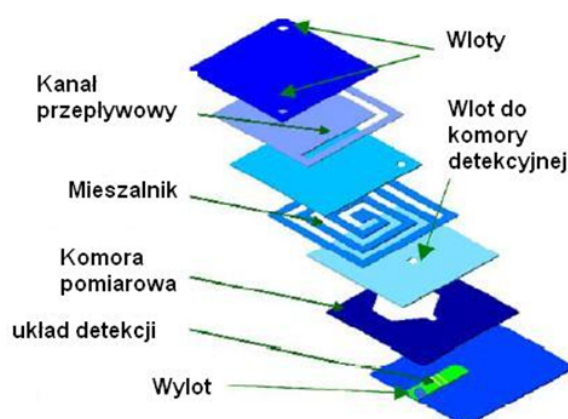


Rysunek 3.32: Komorowy reaktor PCR wykonany techniką LTCC [101, 102].

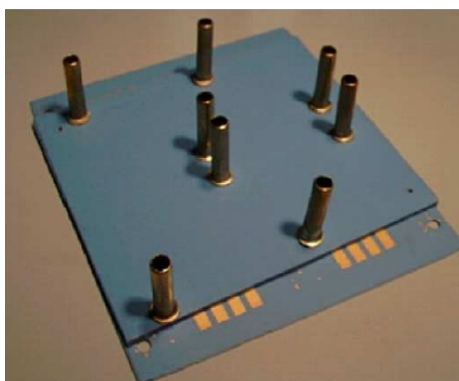
### 3.3.5 Mikrosystem do oznaczania stężenia jonów metali ciężkich

Możliwość wykonania zintegrowanego układu mikroprzepływowego do detekcji jonów metali ciężkich w płynach biologicznych za pomocą technologii LTCC przedstawiono w pracy [103]. Układ ten zbudowany jest z siedmiu folii ceramicznych, widok poszczególnych folii przedstawia rysunek 3.33. W skład mikrosystemu wchodzi następujące podzespoły: otwory wlotowe i wylotowe, kanały doprowadzające analit,

mikromieszalnika oraz matryca grubowarstwowych elektrod. Matryca elektrod wykorzystywana jest do detekcji jonów miedzi ( $Cu^{2+}$ ) oraz rtęci ( $Hg^{2+}$ ) metodą amperometryczną. W jej skład wchodzi cztery elektrody: robocza, referencyjna, detekcyjna oraz przeciwelektroda. Wszystkie elektrody za wyjątkiem referencyjnej wykonane są ze złota. Natomiast do konstrukcji elektrody referencyjnej posłużyła pasta srebrowa. Warstwę chlorku srebra na elektrodzie referencyjnej wytworzono metodą elektrochemicznego osadzania w roztworze  $3M NaCl$ . Wygląd gotowego mikrosystemu przedstawia rysunek 3.34.



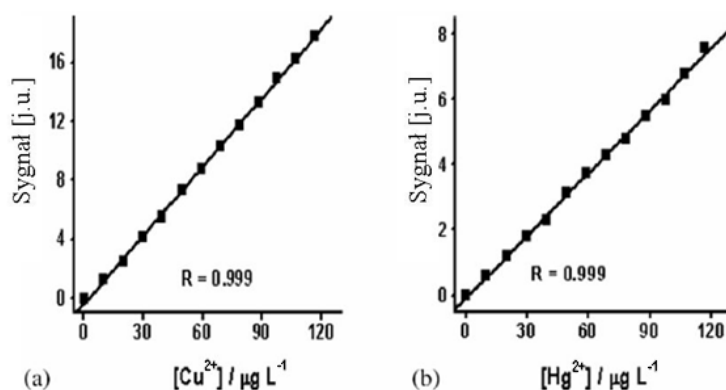
Rysunek 3.33: Wygląd poszczególnych folii LTCC tworzących mikrosystem [103].



Rysunek 3.34: Mikrosystem LTCC do oznaczania stężenia metali ciężkich [103].

Układ został przetestowany dla dwóch rodzajów wodnych roztworów wzorcowych zawierających jony  $Cu^{2+}$  lub  $Hg^{2+}$ . Dla obu jonów uzyskano liniową odpowiedź detektora (rysunek 3.35). Określono również dolny poziom detekcji urządzenia, który

wniósł  $0,9 \mu\text{g/L}$  oraz  $0,45 \mu\text{g/L}$ , są to wartości znacznie niższe od maksymalnych dopuszczalnych stężeń tych jonów w płynach ustrojowych człowieka.



Rysunek 3.35: Krzywe kalibracji dla jonów: (a) miedzi, (b) rtęci [103].

W pracy zaprezentowano również dokładną analizę morfologii oraz składu powierzchni ceramiki LTCC oraz pasty złotej przed i po wypaleniu. Z analizy tej wynika, że na powierzchniach wypalanej ceramiki oraz pasty grubowarstwowej znajdują się śladowe ilości atomów ołowiu i miedzi. Obecność tych pierwiastków według autorów może w sposób znaczący wpływać na poprawne działanie niektórych mikrosystemów ceramicznych służących do przeprowadzania złożonych analiz (bio)chemicznych.

### 3.4 Ograniczenia układów mikroprzepływowych LTCC

Na podstawie wyżej wymienionych przykładów systemów mikroprzepływowych można stwierdzić, że technologia LTCC nadaje się w sposób idealny do realizacji tego typu urządzeń. Jednakże technika wykorzystująca ceramikę niskotemperaturową posiada pewne ograniczenia. Uniemożliwiają one przeprowadzanie niektórych analiz (bio)chemicznych przy wykorzystaniu mikrosystemów opartych tylko i wyłącznie na materiałach stosowanych w tej technologii. Podstawowym ograniczeniem techniki LTCC jest bardzo wysoka (ok.  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) temperatura wypalania grubowarstwowych układów ceramicznych, która w praktyce nie pozwala na umieszczenie we wnętrzu ceramicznego mikroreaktora złoża z osadzonym (bio)katalizatorem lub na wykonanie polimerowej warstwy receptorowej we wnętrzu kanału przepływowego. Dodatkowo wiele procesów zachodzących w układach mikroprzepływowych wymaga

obserwacji (zmiana barwy w wyniku reakcji, fluorescencja, mieszanie, transport cząstek zawieszonych w płynie), a nieprzeźroczysta ceramika LTCC uniemożliwia tego typu badania. W dalszej części powyżej pracy przedstawiono sposób na wyeliminowanie tych niedogodności poprzez opracowanie techniki trwałego i odwracalnego łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym. Metoda ta została opracowana we współpracy z Wydziałem Chemii Politechniki Warszawskiej. Pozwoliła ona na wykonywanie hybrydowych układów ceramiczno-polimerowych pozbawionych wyżej wymienionych wad mikrosystemów opartych tylko na ceramice LTCC. Umożliwiło to na konstrukcję układów służących do przeprowadzania szeregu nowych reakcji i procesów (bio)chemicznych, które do tej pory były zarezerwowane dla mikrosystemów opartych o krzem, szkło lub tworzywa sztuczne.

# Rozdział 4

## Wytwarzanie struktur przestrzennych w ceramice LTCC

### 4.1 Wstęp

Technologia LTCC ze względu na swoje wyjątkowe właściwości (możliwość wykonywania struktur przestrzennych, łatwa integracja urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, wykorzystywanie dobrze znanych materiałów z technologii grubowarstwowej) bardzo dobrze nadaje się do wytwarzania różnorodnych systemów mikroprzepływowych. Najważniejszą częścią tych układów są struktury przestrzenne, takie jak kanały, zbiorniki, wnęki itp. Elementy te mogą być wykonane przy zastosowaniu różnych metod mikroinżynieryjnych. W przypadku technologii LTCC najczęściej stosowanym sposobem wytwarzania struktur przestrzennych jest użycie węglowych warstw pomocniczych, ulegających rozkładowi w czasie procesu wypalania. Jednak dużą wadą tej metody jest kształt uzyskiwanych struktur przestrzennych, który zeterminowany jest kształtem nadrukowanej pasty lub użytej folii. Dodatkowo materiały pomocnicze na bazie węgla bardzo często pozostawiają zanieczyszczenia po procesie wypalania [25]. Zanieczyszczenia te mogą katalizować lub inhibitować przebieg różnych reakcji (bio)chemicznych uniemożliwiając w ten sposób właściwe funkcjonowanie systemu mikroprzepływowego. Dlatego niezbędna była optymalizacja procesu wytwarzania struktur przestrzennych w ceramice LTCC. Nowa metoda formowania surowych folii ceramicznych opierała się na wykorzystaniu lasera oraz materiałów pomocniczych. Optymalizację procesu przeprowadzono w oparciu o analizę deformacji struktur przestrzennych powstających w trakcie procesów laminacji i wypalania modułu ceramicznego.

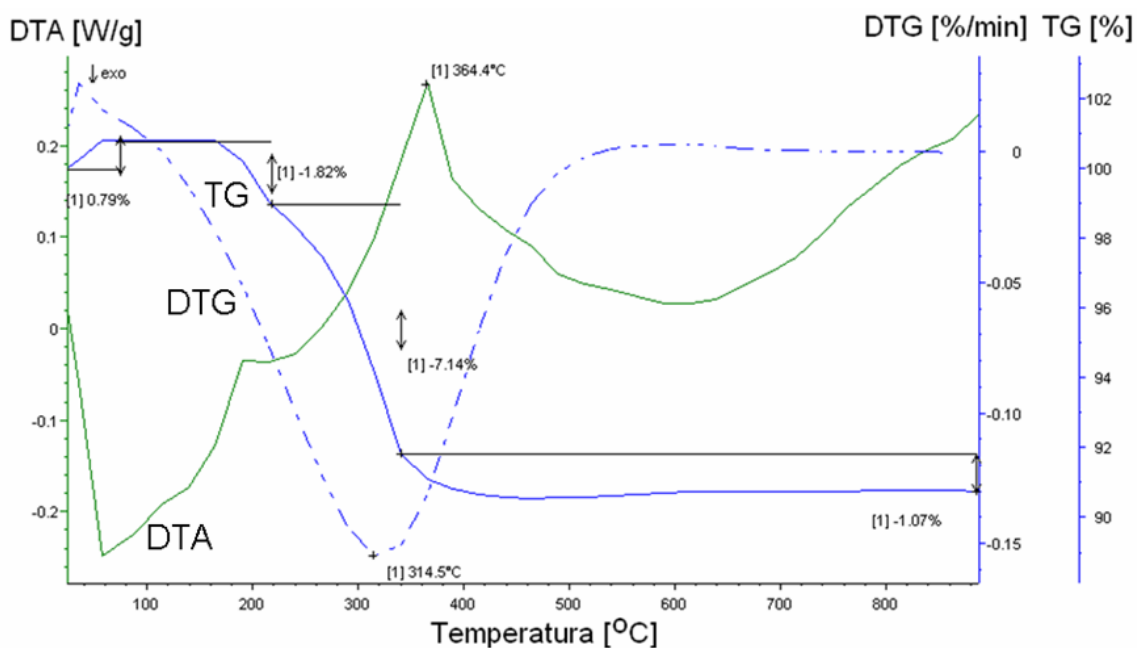
W celu przeanalizowania procesu wypalania zdecydowano się na przeprowadzenie badań termo-grawimetrycznych (TGA) [104]. Pomiarów wykonano dla różnych rodzajów folii ceramicznych oraz materiałów pomocniczych. Dla każdej analizowanej próbki wykreślono po trzy krzywe opisujące proces ich wypalania. Krzywa TG (ang. *Thermo-Gravimetry*, termo-grawimetryczna) dostarcza informacji na temat procentowego ubytku masy wraz ze wzrostem temperatury. W pomiarze tym badaną próbkę wkłada się do specjalnego pojemnika, który umieszczony jest na ramieniu precyzyjnej wagi analitycznej. Rozwiązanie to umożliwia na bardzo dokładny pomiar zmiany masy wraz ze zmianą temperatury. Pochodną krzywej TG jest krzywa DTG (ang. *Differential Thermo-Gravimetry*, różnicowa analiza termo-grawimetryczna), która pozwala na uzyskanie informacji dotyczącej szybkości ubytku masy w danej temperaturze lub danym zakresie temperatur. Krzywa DTA (ang. *Differential Thermal Analysis*, różnicowa analiza termiczna) rejestruje zmiany energii występujące w badanym materiale w zależności od temperatury. Krzywa DTA informuje ile energii zostało wydzielone bądź pochłonięte w wyniku zmiany masy przez badaną próbkę w czasie. Analizując przebieg krzywej DTA można stwierdzić czy mamy do czynienia z procesem endo- czy egzoenergetycznym. Zasada pomiaru krzywej DTA polega na tym, że badaną próbkę oraz substancję wzorcową podgrzewa się jednocześnie w jednakowych warunkach i mierzy się temperatury jednej i drugiej próbki. Próbką wzorcową jest substancja, która w badanym zakresie temperatur nie wykazuje żadnych zmian wynikających z pochłaniania lub wydzielania energii. Przeprowadzona analiza TGA pozwoliła na wyeliminowanie zanieczyszczeń powstających w trakcie procesu wypalania ceramiki LTCC zawierającej struktury przestrzenne wypełnione materiałami pomocniczymi.

Jakość struktur przestrzennych uzyskanych przy zastosowaniu zoptymalizowanej metody formowania ceramiki LTCC sprawdzano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. *Scanning Electron Microscope*).

## 4.2 Analiza termo-grawimetryczna procesu wypalania ceramiki LTCC

Badanie TGA przeprowadzono dla trzech rodzajów folii LTCC - DP951 (DuPont®), HL2000 oraz HL800 (Heraeus®) [105, 106]. Dla wszystkich analizowanych materiałów ceramicznych wykreślono krzywe TG, DTG oraz DTA. Badanie przeprowadzono w zakresie temperatur od 25 °C do 900 °C przy stałym naroście temperatury równym

$3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . W każdym przypadku masa próbki wynosiła  $100\text{ mg}$ . Jako substancję wzorcową zastosowano  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Wyniki analizy termo-grawimetrycznej dla folii DP951 przedstawiono na rysunku 4.1.

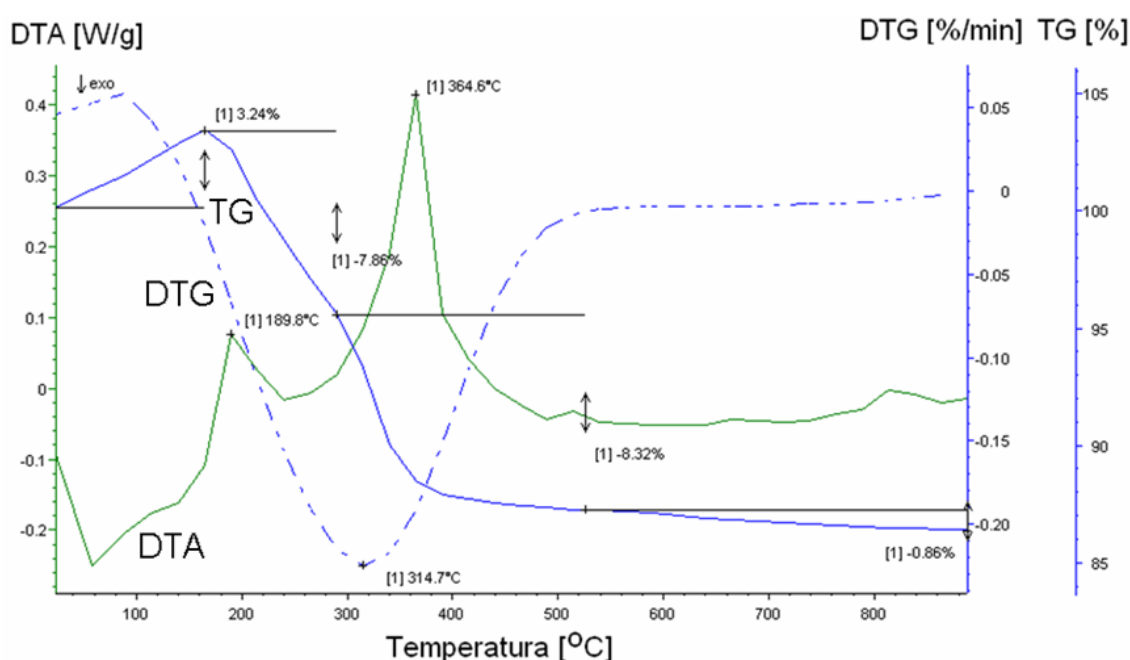


Rysunek 4.1: Wyniki analizy termo-grawimetrycznej dla folii ceramicznej DP951.

Na podstawie analizy uzyskanej krzywej TG można zauważyć, że całkowity ubytek masy po procesie wypalania dla folii DP951 wynosi około 10%. Spadek masy folii ceramicznej w trakcie podgrzewania związany jest z odparowywaniem oraz rozpadem termicznym (pirolizą) lotnych związków organicznych. Proces zachodzi w dwóch etapach. W pierwszym etapie substancje wchodzące w skład lepiszcza organicznego zaczynają odparowywać dla temperatury równej około  $180^{\circ}\text{C}$ . Dla zakresu temperatur od  $180^{\circ}\text{C}$  do  $250^{\circ}\text{C}$  krzywa TG ma łagodne nachylenie, które świadczy o tym, że w badanej próbce zachodzą reakcje chemiczne związane ze spalaniem lub pirolizą. Nachylenie krzywej TG zdecydowanie wzrasta w drugim etapie procesu wypalania. Odpowiada on temperaturą z zakresu  $250^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ . Większe nachylenie tego odcinka wykresu TG wskazuje na proces odparowywania substancji lotnych (rozcieńczalników). Potwierdza to analiza krzywej DTG, według której najszybszy spadek masy przypada dla temperatury równej  $314,5^{\circ}\text{C}$ . Dla tego zakresu temperatur następuje również najbardziej znaczący ubytek masy równy  $7,14\%$ . Maksima pojawiające się na krzywej DTA dla temperatur  $190^{\circ}\text{C}$  oraz  $364,4^{\circ}\text{C}$  wskazują na egzotermiczny charakter procesów zachodzących w trakcie wypalania ceramiki LTCC. Potwierdza to

wyniki uzyskane w analizie TG, gdyż zarówno spalanie jak i parowanie są procesami wydzielającymi ciepło do otoczenia. Ubytek masy związany z rozpadem termicznym i odparowywaniem składników lepiszcza organicznego obserwowany jest do temperatury równej około 450 °C. Powyżej tej temperatury nie zaobserwowano ubytku masy ani żadnych innych efektów termicznych.

Nieco inny przebieg krzywych termo-grawimetrycznych zanotowano dla foli HL2000. Wyniki analizy TGA przeprowadzonej dla bezskurczowej foli LTCC firmy Heraeus® przedstawiono na rysunku 4.2.



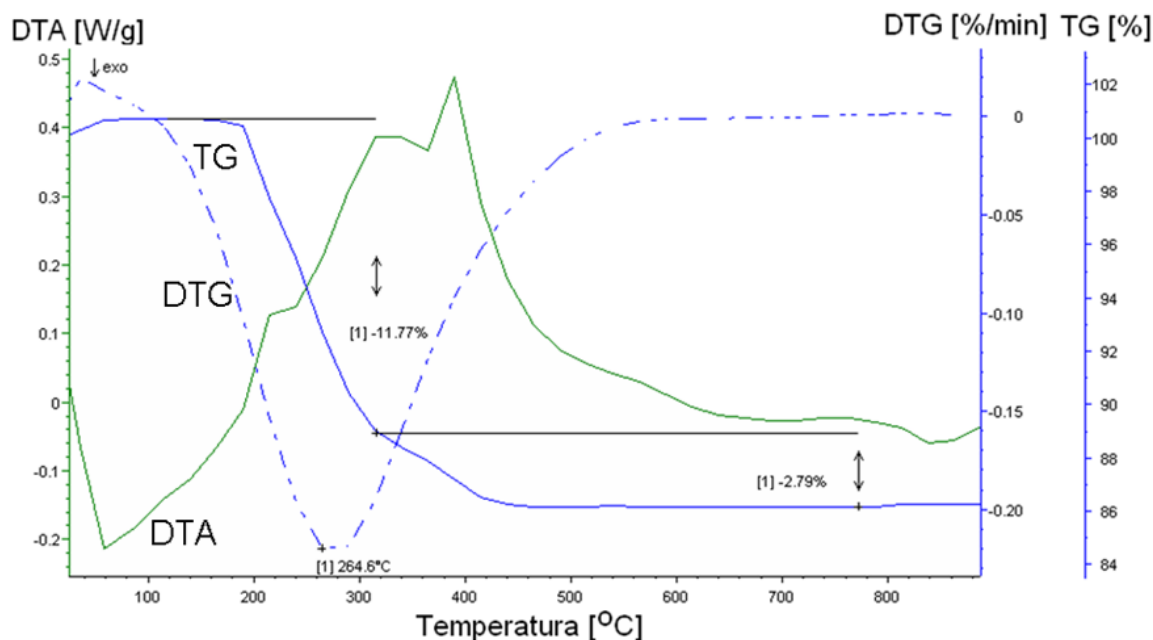
Rysunek 4.2: Wyniki analizy termo-grawimetrycznej dla foli ceramicznej HL2000 [105].

Na wykresie przedstawiającym krzywą TG widać wyraźnie, że cykl wypalania tej foli ceramicznej zachodzi w trzech etapach. Pierwszy przypada dla temperatur z zakresu 25 °C – 150 °C, towarzyszy mu wzrost masy analizowanej próbki o około 3,2%. Efekt ten może być związany procesem utleniania pierwiastków metalicznych wchodzących w skład folii. Hipotezę tę potwierdza przebieg krzywej DTA na której widoczne jest wyraźne minimum, które wskazuje na endotermiczny charakter zjawiska (pochłanianie energii przez próbkę) dla tego zakresu temperatur. Krzywa TG po osiągnięciu temperatury 150 °C zaczyna łagodnie opadać aż do temperatury równej w przybliżeniu 300 °C. W tym zakresie temperatur masa próbki zmniejsza się o 7,9%, jest to



najprawdopodobniej wywołane procesem rozkładu termicznego substancji organicznych wchodzących w skład lepiszcza organicznego folii HL2000. Ostatni etap wypalania przypada na temperatury z zakresu od 300 °C do 380 °C. Dla tego fragmentu charakterystyki TG wzrasta wyraźnie jej nachylenie co oznacza, że w tych temperaturach zachodzi proces fizycznego odparowywania rozcieńczalników znajdujących się w lepiszczu organicznym folii HL2000. W tym zakresie ma miejsce również największy ubytek masy wynoszący w przybliżeniu 8,3%. Zgodnie z przebiegiem krzywej DTG dla temperatury z tego zakresu przypada również najszybszy ubytek masy. Dwa maksima na charakterystyce DTA przypadające dla temperatur równych 190 °C i 365 °C potwierdzają egzoenergetyczny charakter zachodzących procesów. Co ciekawe w przypadku folii HL2000 dla temperatur powyżej 550 °C zaobserwowano szczytkowe efekty termiczne, którym towarzyszył spadek masy równy około 0,9%. Na krzywej DTA pojawiają się również dwa niewielkie maksima. Całkowity ubytek masy folii HL2000 po wypaleniu nie przekroczył 14%.

Odwrotny proces wypalania lepiszcza organicznego zaobserwowano dla drugiej folii ceramicznej produkowanej przez firmę Heraeus®. Krzywe termo-grawimetryczne otrzymane dla ceramiki HL800 przedstawione są na rysunku 4.3.



Rysunek 4.3: Wyniki analizy termo-grawimetrycznej dla folii ceramicznej HL800 [106].

W przypadku tej folii ceramicznej proces wypalania zaczyna się w temperaturze z zakresu 170 °C – 180 °C i kończy się w temperaturze równej około 450 °C. Cały cykl

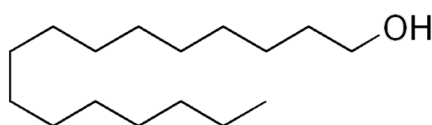
wypalania lepiszcza organicznego składa się, podobnie jak w poprzednim przypadku, z dwóch etapów. Jednak przebieg krzywych jest inny niż dla ceramiki DP951. Pierwszy etap procesu obejmuje zakres temperatur od 180 °C do 300 °C. Fragment krzywej TG odpowiadający tym temperatur ma ostre nachylenie, co oznacza, że w przypadku folii HL800 najpierw zachodzą procesy związane z odparowywaniem substancji lotnych wchodzących w jej skład. Dla zakresu temperatur od 300 °C do 450 °C krzywa TG ma zdecydowanie łagodniejsze nachylenie. Oznacza to, że w tym odcinku cyklu wypalania zachodzą reakcje chemiczne związane z rozpadem termicznym. Na krzywej DTA widać wyraźne maksimum przypadające dla tego zakresu temperatur. Całkowity ubytek masy dla folii ceramicznej HL800 wyniósł około 14,6%. Przy czym największy spadek masy (11,8%) zanotowano w pierwszym etapie procesu wypalania lepiszcza organicznego. Pozostałe 2,8% przypadło na drugą część cyklu wypalania. Zgodnie z krzywą DTG najszybszy ubytek masy zaobserwowano dla temperatury równej około 265 °C.

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz termo-grawimetrycznych dla trzech różnych folii LTCC - DP951, HL2000, HL800 - można stwierdzić, że różnią się one rodzajem oraz ilością lepiszcza organicznego wchodzącego w ich skład. Najmniejszą wagowo ilość substancji organicznych zawiera folia DP951 (10%) a następnie folie HL800 (11,8%) oraz HL2000 (14%). W przypadku wszystkich badanych folii ceramicznych proces wypalania związków chemicznych wchodzących w skład lepiszcza organicznego rozpoczynał się w temperaturze równej około 180 °C i trwał do temperatury równej około 360 °C. Dla tego zakresu temperatur przypada również główny ubytek masy badanych folii ceramicznych.

### 4.3 Analiza termo-grawimetryczna procesu wypalania warstw pomocniczych

Analiza termiczna została przeprowadzona dla trzech rodzajów materiałów pomocniczych - pasty węglowej, foli węglowej (ThickFilm Technologies®) oraz alkoholu cetylowego [105, 106]. Zarówno pasta węglowa jak i folia węglowa są komercyjnie dostępnymi materiałami szeroko stosowanymi przez różne ośrodki naukowo-badawcze oraz przedsiębiorstwa zajmujące się technologią LTCC [25, 50, 64]. Kompozycja pasty i foli węglowych zasadniczo nie różni się od kompozycji normalnych past grubowarstwowych czy foli ceramicznych. Jediną różnicą jest zastosowanie w fazie funkcjonalnej ziaren grafitu zamiast ziaren metalicznych lub ziaren szkła i ceramiki. Skład

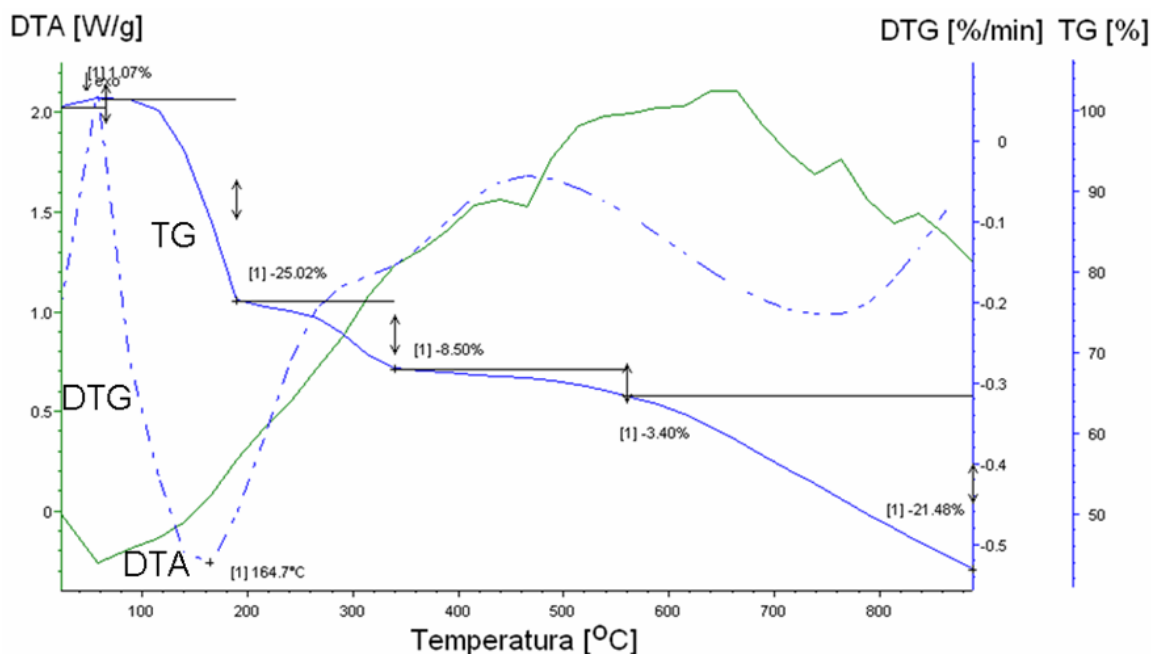
fazy nośnej (dla pasty) lub lepiszcza organicznego (dla folii) jest bardzo zbliżony do składu matrycy organicznej stosowanej w pastach grubowarstwowych lub foliach ceramicznych. Natomiast alkohol cetylowy jest nowym materiałem, który został po raz pierwszy zastosowany przez autora poniższej pracy do wytwarzania struktur przestrzennych w ceramice LTCC [105-107]. Podstawową zaletą alkoholu cetylowego jest znacznie niższa cena od komercyjnie dostępnych substancji stosowanych powszechnie w technologii LTCC jako warstwy pomocnicze. Alkohol cetylowy w temperaturze pokojowej występuje w stanie stałym w postaci białych drobnych kryształków. Wzór strukturalny alkoholu cetylowego ( $CH_3(CH_2)_{15}OH$ ) został przedstawiony na rysunek 4.4.



Rysunek 4.4: Wzór strukturalny alkoholu cetylowego [108].

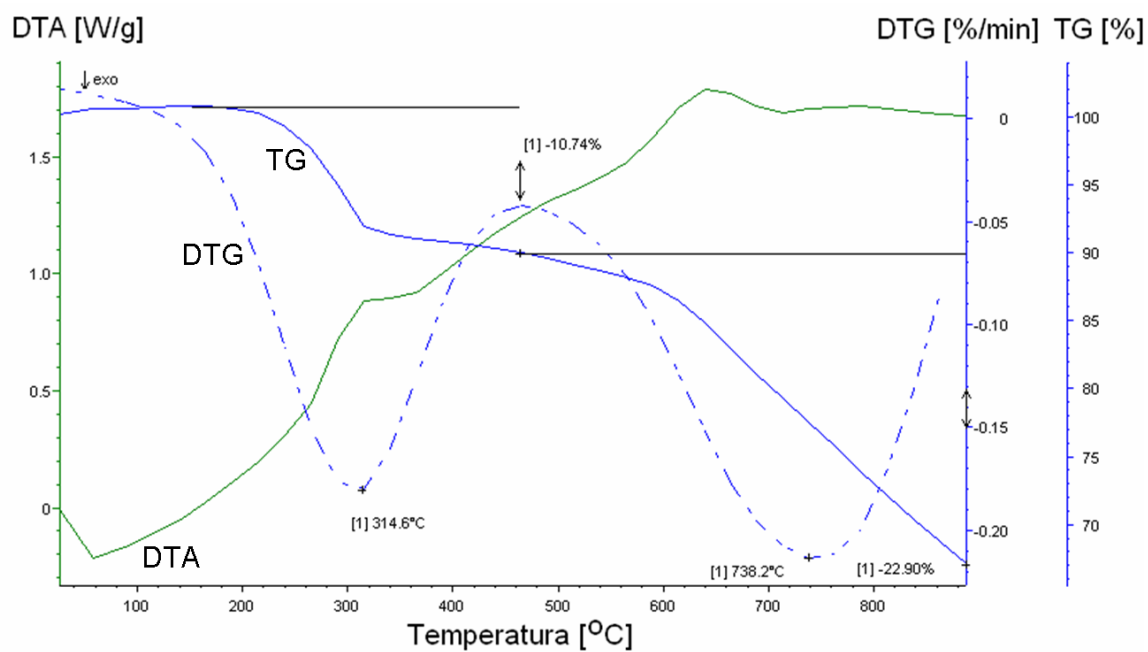
W przypadku wszystkich badanych warstw pomocniczych analiza TGA została przeprowadzona przy takich samych warunkach (zakres temperatur:  $25^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$  z narostem  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Jako substancję wzorcową również użyto  $\alpha - Al_2O_3$ . Przebieg uzyskanych krzywych termo-grawimetrycznych dla pasty węglowej przedstawiony jest na rysunku 4.5. Na podstawie analizy krzywej TG można stwierdzić, że proces wypalania rozpoczyna się w temperaturze równej około  $130^\circ\text{C}$  i zachodzi w trzech etapach. Pierwszy z nich rozpoczyna się w temperaturze  $130^\circ\text{C}$  i kończy przy temperaturze  $180^\circ\text{C}$ . W tym etapie krzywa TG ma największe nachylenie co oznacza, że w tej części cyklu wypalania odparowywane są lotne związki wchodzące w skład fazy nośnej pasty. W tym zakresie temperatur ma miejsce największy ubytek masy wynoszący 25%. Przebieg krzywej DTG wskazuje również, że w tym etapie spadek masy jest najszybszy i przypada on na temperaturę równą  $165^\circ\text{C}$ . Drugi etap rozpoczyna się od temperatury  $180^\circ\text{C}$  i trwa aż do osiągnięcia temperatury równej w przybliżeniu  $550^\circ\text{C}$ . Dla tego odcinka cyklu nachylenie krzywej TG wyraźnie maleje. Jest to związane najprawdopodobniej ze zjawiskiem pirolizy związków organicznych wchodzących w skład fazy nośnej pasty węglowej. W tym etapie ubywa około 12% masy badanej próbki. W ostatniej fazie procesu wypalania przypadającej na temperatury z zakresu  $550^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$  zachodzą procesy chemiczne związane ze spalaniem cząsteczek grafitu, wchodzących w skład fazy funkcjonalnej pasty, w tlenie zgodnie z reakcją (3.1). Procesowi temu towarzyszy silny efekt egzoenergetyczny, który obrazuje szeroki pik

na krzywej DTA. W ostatnim etapie cyklu wypalania masa próbki zmniejsza się o kolejne 21,5%.

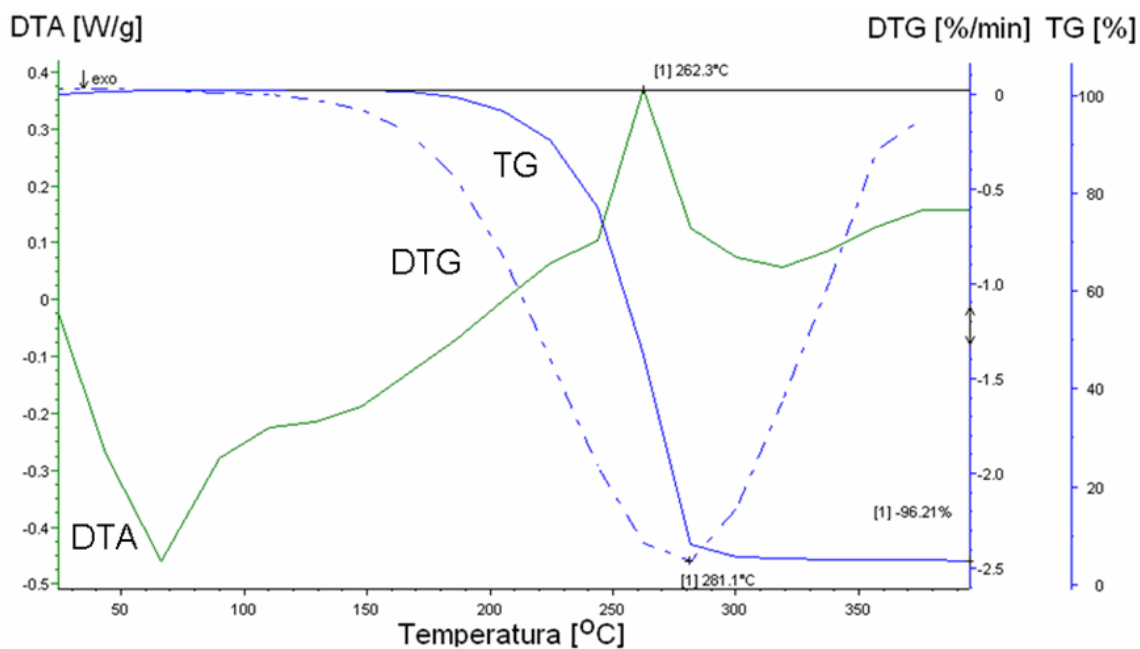


Rysunek 4.5: Wyniki analizy termogravimetrycznej dla pasty węglowej [105].

Podobny przebieg procesu wypalania można zaobserwować dla materiału pomocniczego wykonanego w formie foli węglowej. Zachodzi on również w trzech etapach - pierwszym dla temperatur z zakresu 200 °C – 320 °C, drugim obejmującym temperatury od 320 °C do 600 °C oraz trzecim rozpoczynającym się w temperaturze 600 °C i trwającym aż do końca cyklu wypalania (900 °C). W pierwszym etapie odparowaniu ulegają substancje lotne lepiszcza organicznego. Procesowi temu towarzyszy ubytek masy na poziomie 10,7%. Wraz ze wzrostem temperatury nachylenie krzywej TG zmniejsza się co wskazuje na termiczny rozpad związków organicznych wchodzących w skład lepiszcza. W ostatnim etapie (powyżej 600 °C) zgazowaniu ulega grafit stanowiący główny składnik fazy funkcjonalnej foli węglowej. Następuje wtedy też największy ubytek masy równy w przybliżeniu 23%. Zgodnie z krzywą DTG najszybszy spadek masy ma miejsce w trakcie odparowywania lotnych rozcieńczalników wchodzących w skład lepiszcza organicznego (315 °C) oraz podczas utleniania grafitu w ostatnim etapie procesu wypalania (738 °C). Podobnie jak w przypadku pasty węglowej całemu cyklowi towarzyszą efekty egoenergetyczne, które obrazuje przebieg krzywej DTA. Wygląd krzywych termogravimetrycznych otrzymanych dla foli węglowej przedstawiono na rysunku 4.6.



Rysunek 4.6: Wyniki analizy termo-grawimetrycznej dla folii węglowej [106].



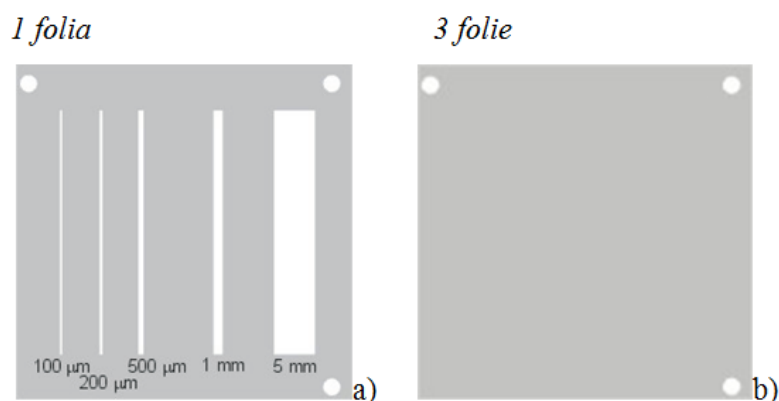
Rysunek 4.7: Wyniki analizy termo-grawimetrycznej dla alkoholu cetylowego [106].

W przypadku alkoholu cetylowego cały proces wypalania ograniczał się tylko do jednego etapu, który obejmował temperatury z zakresu od 170 °C do 290 °C. Zgodnie z przebiegiem krzywej TG w trakcie jego trwania zachodzi proces odparowywania alkoholu cetylowego do otaczającej atmosfery. Ubytek masy w tym etapie wynosi ponad 96%. Analizując kształt krzywej DTG można stwierdzić, że najszybszy ubytek masy następuje w temperaturze równej 281 °C. Cały proces odparowywania alkoholu cetylowego jest egzoenergetyczny o czym świadczy maksimum na charakterystyce DTA występujące w okolicach temperatury równej w przybliżeniu 262 °C. Przebieg procesu wypalania alkoholu cetylowego przedstawiony jest na rysunku 4.7.

#### 4.4 Wykonywanie otwartych kanałów w ceramice LTCC

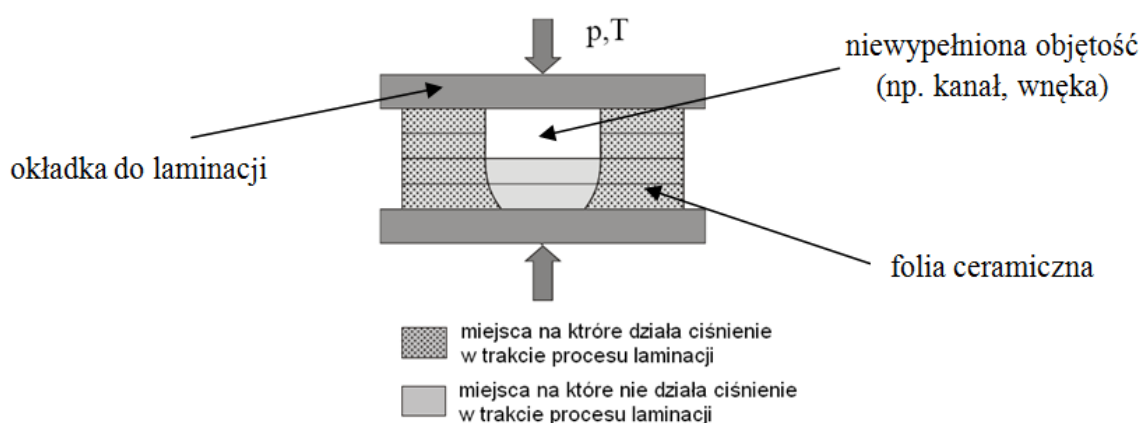
Krytycznym momentem przy wykonywaniu modułu LTCC zawierającego w swojej objętości struktury przestrzenne jest proces laminacji. Zazwyczaj przeprowadza się go w prasie jednoosiowej lub izostatycznej przy podwyższonym ciśnieniu (10 – 30 MPa) w temperaturze z zakresu 70–90 °C przez czas kilku minut. Niestety wysokie ciśnienie procesu bardzo często powoduje silne i nieodwracalne deformacje struktur przestrzennych wchodzących w skład modułu ceramicznego. W celu przeanalizowania defektów pojawiających się w trakcie procesu laminacji opracowano wielowarstwową strukturę testową LTCC zawierającą pięć kanałów o różnej szerokości. Szerokości poszczególnych kanałów wynosiły: 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 1 mm oraz 5 mm. Układy testowe zostały wykonane z dwóch rodzajów folii ceramicznych: DP951 firmy DuPont® oraz HL2000 firmy Heraeus®. W skład każdego z nich wchodziło po cztery warstwy LTCC, każda o grubości: 165  $\mu\text{m}$  (DP951) lub 130  $\mu\text{m}$  (HL2000) przed wypalaniem. Pierwsza folia ceramiczna zawierała kanały o różnej szerokości, kolejne trzy folie definiowały spód struktury testowej. Kanały oraz otwory zgrywające wycięto w surowej folii LTCC za pomocą lasera Nd-YAG. Wygląd poszczególnych warstw układu testowego przedstawia rysunek 4.8. Po wycięciu poszczególnych folii ceramicznych laserem składano je w odpowiedniej kolejności i laminowano w prasie izostatycznej. Proces laminacji przeprowadzono przy parametrach rekomendowanych przez producenta odpowiedniej folii LTCC. Folie laminowano przy zastosowaniu metody termo-kompresyjnej. Temperatura (70 °C) oraz czas procesu (10 min) były identyczne dla obu rodzajów folii ceramicznych. Różne natomiast były ciśnienia laminacji, które wynosiły: 20 MPa dla ceramiki DP951 oraz 10 MPa dla ceramiki HL2000. Następnie moduły ceramiczne

wypalono w piecu komorowym (Naberthern L3/S) w standardowych profilach temperaturowych przewidzianych dla folii firmy DuPont® ( $T_{max} = 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) lub folii firmy Heraeus® ( $T_{max} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



Rysunek 4.8: Wygląd poszczególnych folii tworzących strukturę testową.

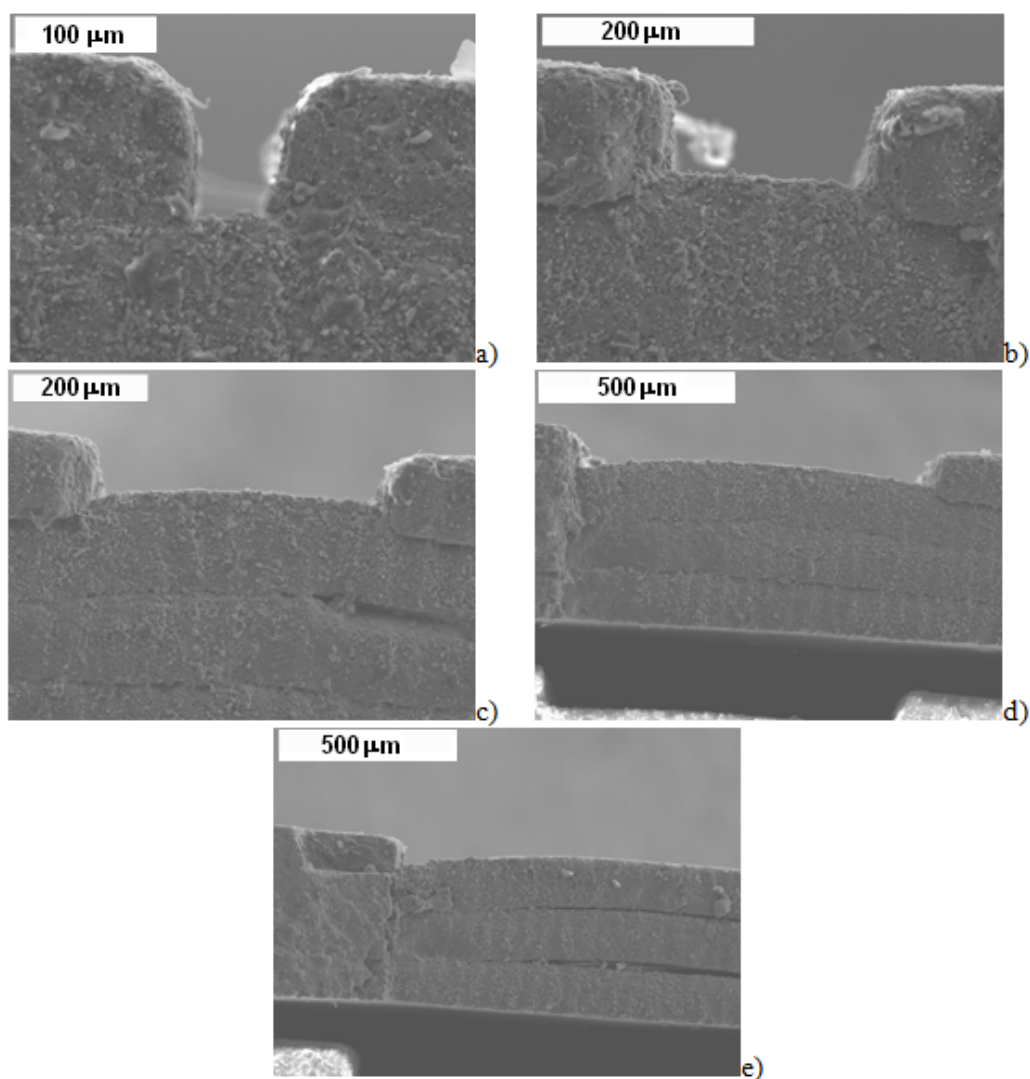
Uzyskane w ten sposób struktury przestrzenne przeanalizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Na podstawie obserwacji kształtów uzyskanych kanałów można stwierdzić, że uległy one deformacji na skutek nierównomiernego działania ciśnienia na moduł ceramiczny w trakcie procesu laminacji [46]. Sytuację taką przedstawiono na rysunku 4.9.



Rysunek 4.9: Nierówny rozkład ciśnienia podczas laminacji metodą termokompresji [46].

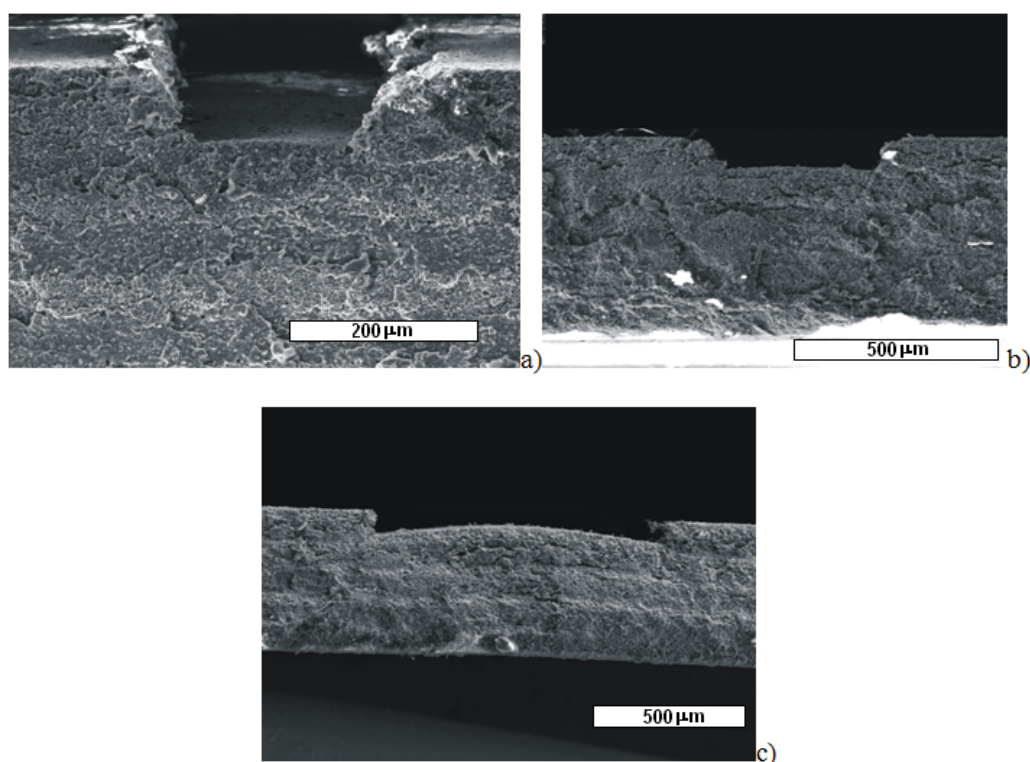
Rodzaje defektów w wynikowych strukturach testowych były podobne dla obu typów badanych folii LTCC. Kanały o szerokościach mniejszych niż  $500\text{ }\mu\text{m}$  ulegały zwężeniu w porównaniu do projektowanej szerokości. Natomiast w przypadku kanałów

o szerokości większej lub równej  $500\ \mu\text{m}$  wysokie ciśnienie procesu laminacji doprowadziło do ugięcia się dna kanału oraz rozwarstwienia pomiędzy poszczególnymi foliami ceramicznymi LTCC. Przykładowe kształty kanałów otrzymane w wypalonych ceramikach DP951 oraz HL2000 przedstawione są na rysunkach 4.10 oraz 4.11. Na podstawie analizy SEM struktur przestrzennych wykonanych w obu rodzajach folii ceramicznych (DP951, HL2000) stosując klasyczny proces technologiczny LTCC zaproponowano zoptymalizowany cykl wytwarzania modułów ceramicznych.



Rysunek 4.10: Kanały o szerokości: (a)  $100\ \mu\text{m}$ , (b)  $200\ \mu\text{m}$ , (c)  $500\ \mu\text{m}$ , (d)  $1\ \text{mm}$  oraz (e)  $5\ \text{mm}$  wykonane w ceramice DP951 przy zastosowaniu standardowego procesu laminacji [107].

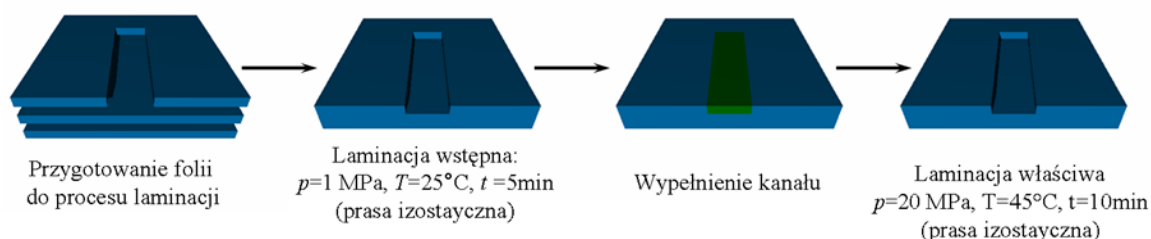




Rysunek 4.11: Kanały o szerokości: (a)  $100\ \mu\text{m}$ , (b)  $200\ \mu\text{m}$ , (c)  $500\ \mu\text{m}$ , (d)  $1\ \text{mm}$  oraz (e)  $5\ \text{mm}$  wykonane w ceramice HL2000 przy zastosowaniu standardowego procesu laminacji [105].

Jedynym sposobem na wyeliminowanie uszkodzeń i deformacji struktur przestrzennych wytworzonych w ceramice LTCC jest doprowadzenie do sytuacji, w której ciśnienie (podczas procesu laminacji) rozkłada się równomiernie na każdej ze ścian modułu ceramicznego. Efekt ten można osiągnąć poprzez wypełnienie wolnych przestrzeni w surowej ceramice specjalnymi materiałami pomocniczymi. Materiały te wypełniając całą objętość odpowiedniej struktury przestrzennej zapobiegają jej deformacji lub uszkodzeniu w trakcie procesu laminacji. Przy czym ich właściwości fizykochemiczne są tak dobrane, aby odparowywały bądź ulegały zgazowaniu w trakcie procesu wypalania. W badaniach skupiono się na trzech materiałach pomocniczych: alkoholu cetylowym, paście grafitowej oraz folii węglowej. Aby umożliwić wypełnienie odpowiednim materiałem wolnej objętości struktury przestrzennej zmodyfikowano proces technologiczny LTCC. Na początku warstwy ceramiczne były wstępnie łączone przy użyciu niskiego ciśnienia ( $< 1\ \text{MPa}$ ) w temperaturze pokojowej przez czas 5 minut. Następnie tak uzyskane struktury przestrzenne wypełniano za pomocą

odpowiedniego materiału pomocniczego. Zmieniony cykl wytwarzania wielowarstwowych układów ceramicznych przedstawia rysunek 4.12.



Rysunek 4.12: Przebieg procesu dwustopniowej laminacji surowych folii LTCC [105].

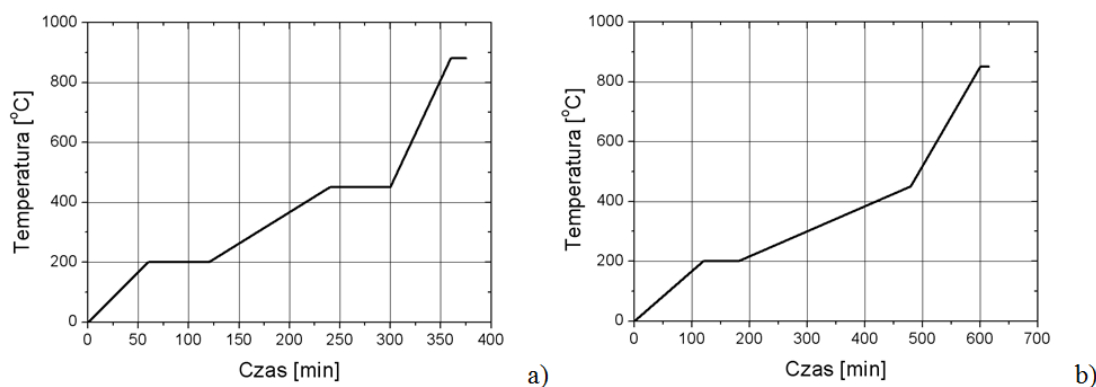
W przypadku alkoholu cetylowego proces wypełniania struktur przestrzennych składał się z dwóch etapów. Najpierw sproszkowany alkohol cetylowy podgrzewano powyżej temperatury topnienia, a następnie wprowadzano go w płynnej postaci do wnętrza odpowiedniego kanału i pozostawiano do czasu zastygnięcia. Zdjęcie kanału wypełnionego alkoholem cetylowym przedstawia rysunek 4.13.



Rysunek 4.13: Kanał wykonany w ceramice LTCC wypełniony alkoholem cetylowym [107].

W przypadku pasty grafitowej struktury przestrzenne wypełniano przy wykorzystaniu metody sitodruku. Pastę drukowano przez odpowiednio przygotowaną maskę, wykonaną w polimerze nośnym ceramiki LTCC. Maskę wykonano poprzez wycięcie za pomocą lasera Nd-YAG w foli nośnej otworów w miejscach odpowiadających położeniu kanałów w module ceramicznym. Proces wypełniania struktur przestrzennych za pomocą foli węglowej polegał na wycięciu w niej laserem odpowiedniego kształtu. Następnie tak przygotowany fragment foli węglowej umieszczany był we właściwym kanale układu testowego. Po wypełnieniu struktur przestrzennych odpowiednimi materiałami pomocniczymi, moduły ceramiczne laminowano po raz drugi przy

zastosowaniu standardowych parametrów procesu. Na koniec wielowarstwowo moduły ceramiczne wypalono w piecu komorowym stosując zmodyfikowany profil temperaturowy. Cykl wypalania układów LTCC, zawierających w swojej objętości materiały pomocnicze, został opracowany na podstawie analizy termo-grawimetrycznej. Zmodyfikowany profil wypalania folii ceramicznych zawierał dodatkowy etap wygrzewania modułu LTCC w temperaturze 200 °C przez 1 godzinę. Wydłużono również dwukrotnie czas narostu temperatury aż do osiągnięcia wartości 450 °C. Nowe cykle wypalania ceramiki DP951 oraz HL2000 przedstawiono na rysunku 4.14.

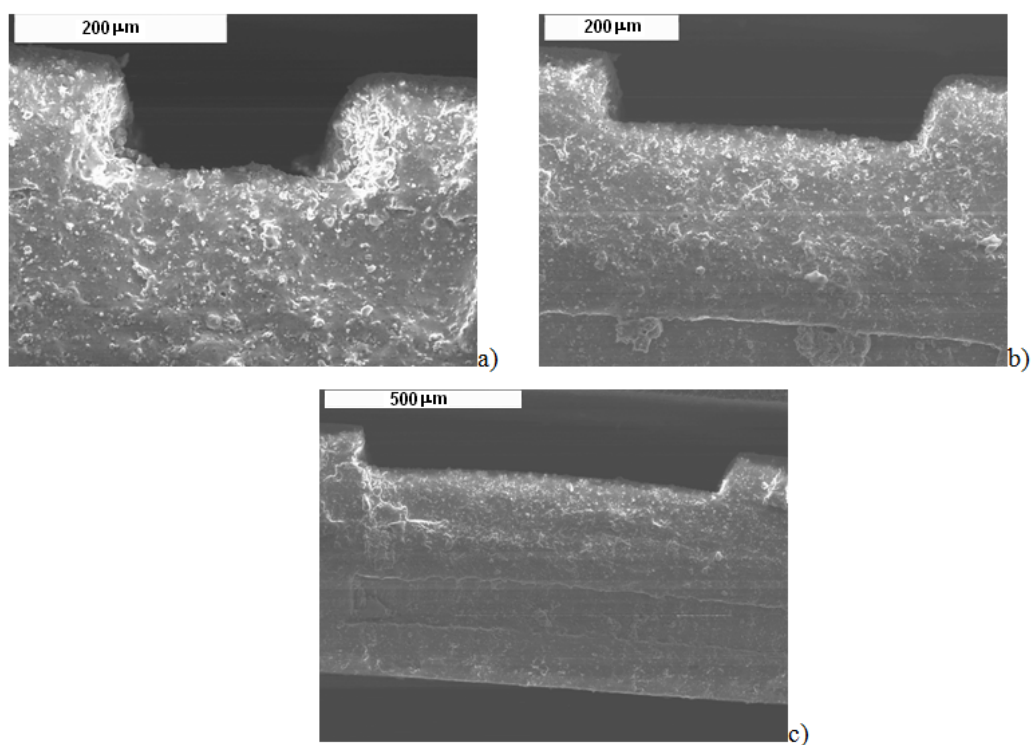


Rysunek 4.14: Zmodyfikowane cykle wypalania dla ceramiki LTCC: (a) DP 951, (b) HL 2000.

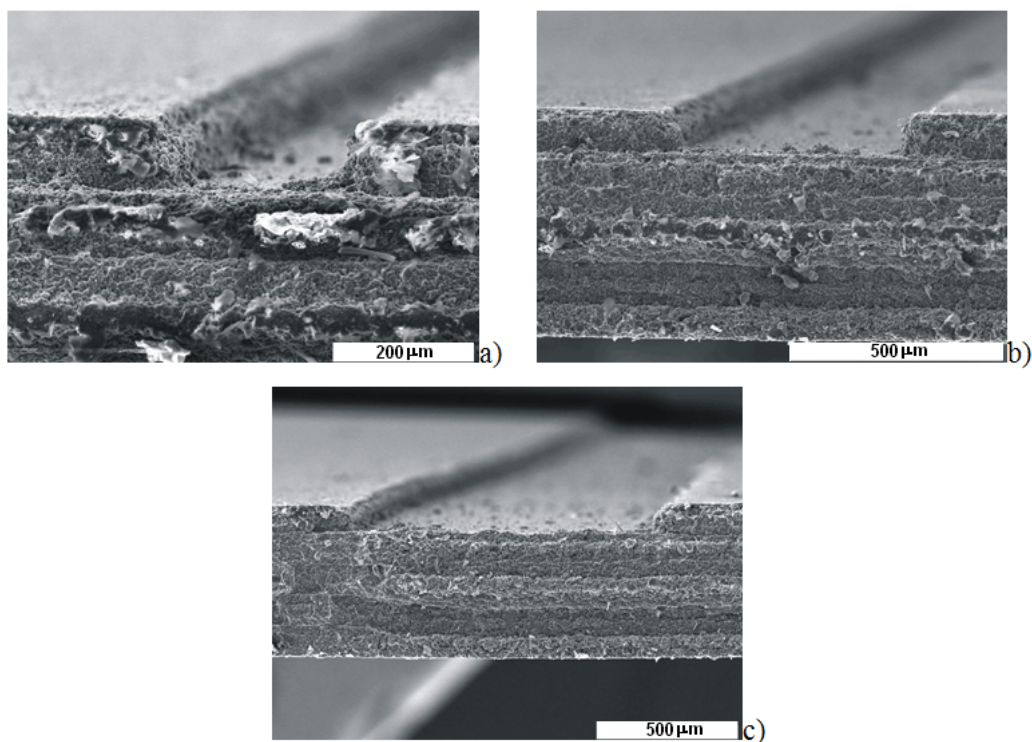
Po procesie wypalania struktury testowe zostały poddane analizie za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Przykładowe zdjęcia otrzymanych kanałów w ceramice DP951 oraz HL2000 przy wykorzystaniu różnych materiałów pomocniczych przedstawione są na rysunkach 4.15 – 4.19. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że zastosowanie materiałów pomocniczych znacznie zmniejszyło deformacje struktur przestrzennych wykonanych w ceramice LTCC. Jako parametr umożliwiający porównanie kanałów przepływowych uzyskiwanych przy zastosowaniu różnych materiałów pomocniczych przyjęto względną średnicę hydrauliczną  $R_{Dh}$ . Parametr ten zdefiniowano jako następującą zależność:

$$R_{Dh} = \frac{Dh_{real}}{Dh_{ideal}} \quad (4.1)$$

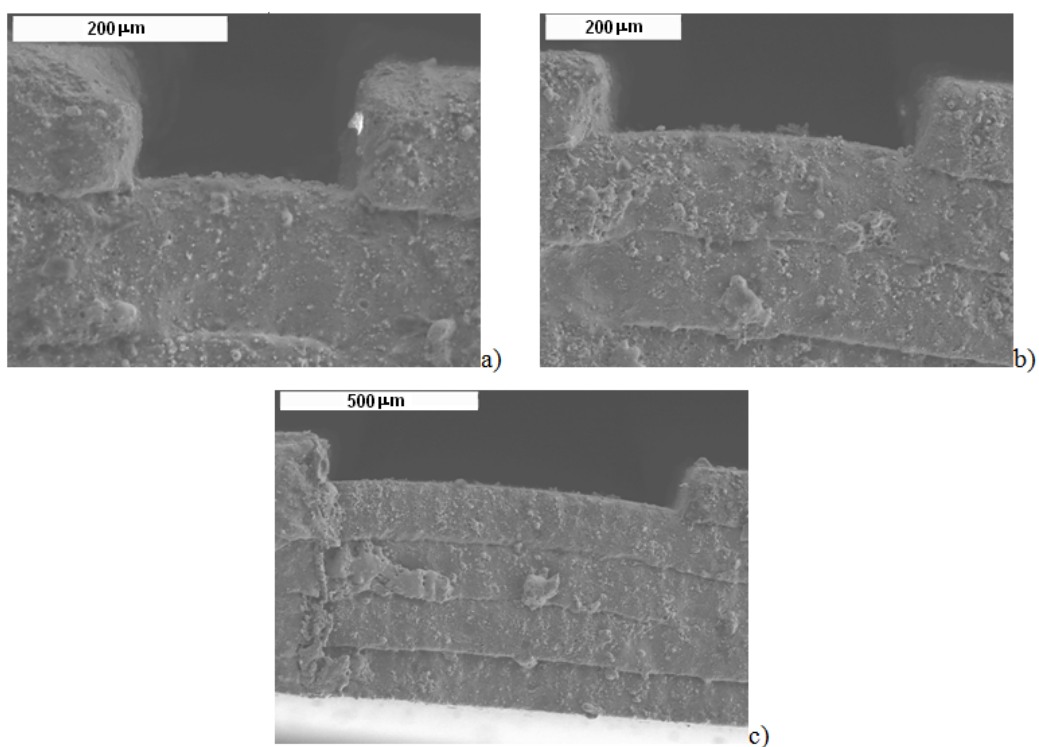
gdzie  $Dh_{ideal}$  jest średnicą hydrauliczną idealnego kanału o projektowanych wymiarach [ $m$ ], a  $Dh_{real}$  jest średnicą hydrauliczną rzeczywistego kanału uzyskanego w trakcie procesu technologicznego [ $m$ ]. Średnicę hydrauliczną wyznaczano na podstawie zależności (2.27) podanej w rozdziale 2.



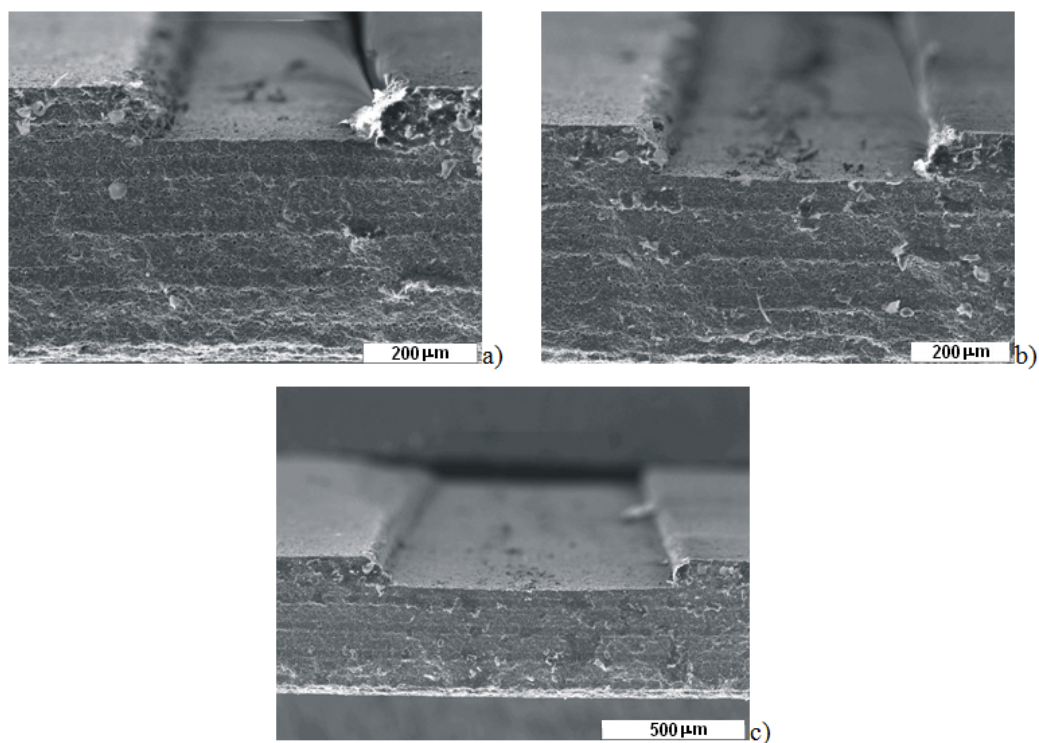
Rysunek 4.15: Kanały o szerokości: (a)  $200\ \mu\text{m}$ , (b)  $500\ \mu\text{m}$ , oraz (c)  $1\ \text{mm}$  wykonane w ceramice DP951 przy zastosowaniu alkoholu cetylowego [107].



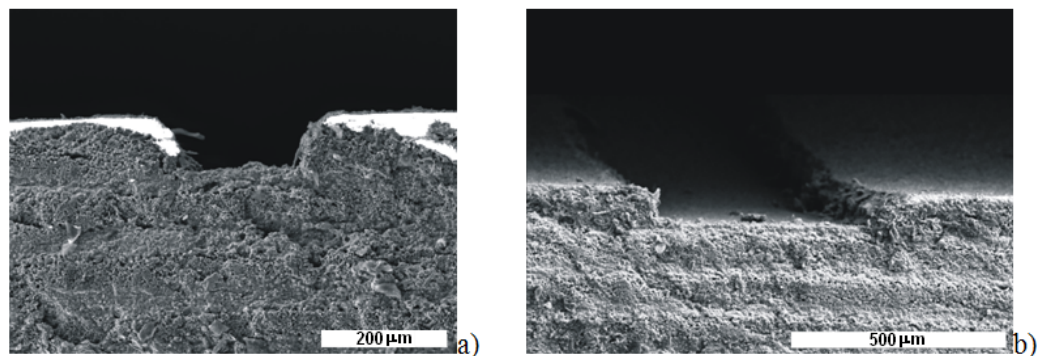
Rysunek 4.16: Kanały o szerokości: (a)  $200\ \mu\text{m}$ , (b)  $500\ \mu\text{m}$ , oraz (c)  $1\ \text{mm}$  wykonane w ceramice HL2000 przy zastosowaniu alkoholu cetylowego [105].



Rysunek 4.17: Kanały o szerokości: (a) 200  $\mu m$ , (b) 500  $\mu m$ , oraz (c) 1 mm wykonane w ceramice DP951 przy zastosowaniu pasty węglowej [107].

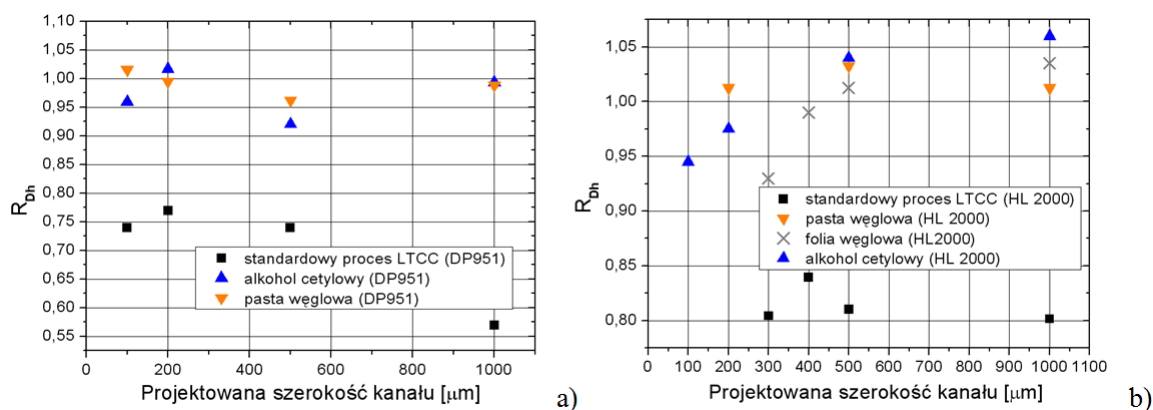


Rysunek 4.18: Kanały o szerokości: (a) 200  $\mu m$ , (b) 500  $\mu m$ , oraz (c) 1 mm wykonane w ceramice HL2000 przy zastosowaniu folii węglowej [105].



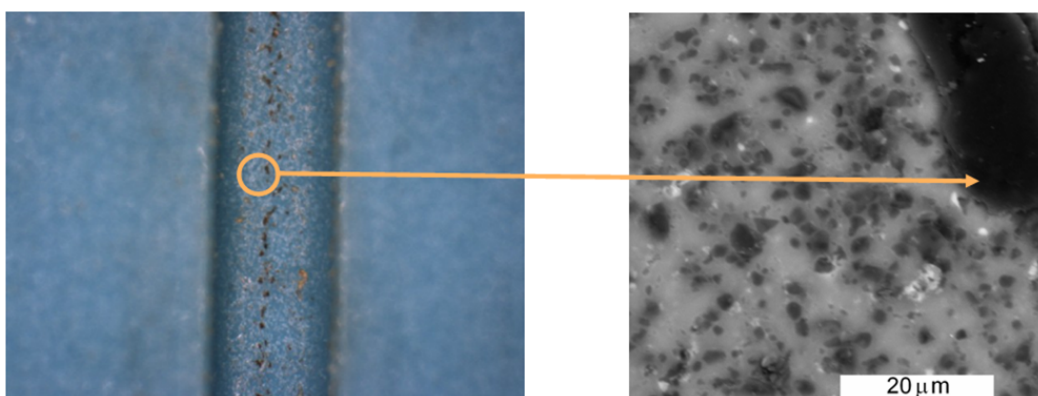
Rysunek 4.19: Kanały o szerokości: (a)  $200\ \mu\text{m}$  oraz (b)  $500\ \mu\text{m}$  wykonane w ceramice HL2000 przy zastosowaniu pasty węglowej [105].

Wartości pola przekroju poprzecznego oraz obwodu zwilżalnego uzyskiwanych kanałów były wyznaczane za pomocą programu graficznego CorelDraw®. Sposób wyznaczania pola przekroju poprzecznego oraz obwodu zwilżalnego polegał na wyrysowaniu obrysu uzyskanego kanału. Obliczając pole oraz obwód tak uzyskanego obszaru możliwe było wyznaczenie średnicy hydraulicznej wybranego kanału. Względna średnica hydrauliczna dla kanałów wykonanych przy zastosowaniu dwustopniowej laminacji nie różniły się od projektowanej średnicy o więcej niż 7% dla obu badanych rodzajów foli LTCC. Natomiast w przypadku kanałów wykonywanych przy zastosowaniu standardowej laminacji termo-kompresyjnej rozbieżność pomiędzy projektowaną a otrzymaną średnicą hydrauliczną wyniosła około 20 – 30% dla foli DP951 oraz 15 – 20% dla foli HL2000. Wyznaczone zależności pomiędzy względną średnicą hydrauliczną a szerokością projektowanego kanału wykonanych w standardowym procesie laminacji oraz dwustopniowej laminacji z wykorzystaniem różnych materiałów pomocniczych dla obu analizowanych foli ceramicznych przedstawiono na rysunku 4.20.

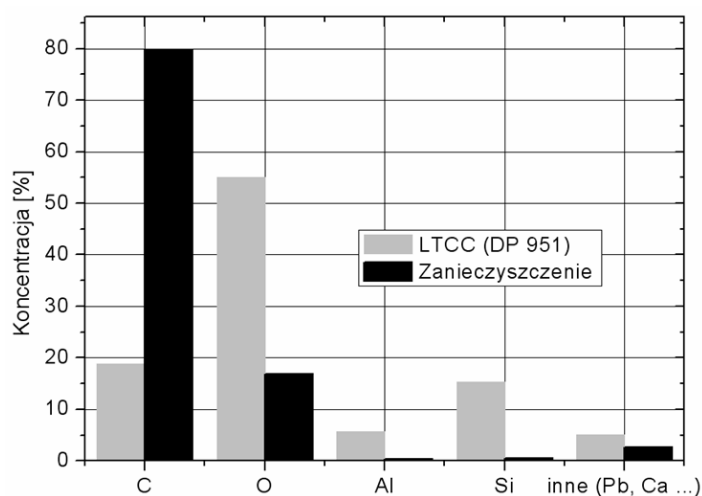


Rysunek 4.20: Zależność pomiędzy względną średnicą hydrauliczną a projektowaną szerokością kanału przepływowego dla foli: (a) DP951, (b) HL2000.

W przypadku kanałów wykonanych przy zastosowaniu pasty węglowej na ich dnie zaobserwowano zanieczyszczenia powstałe podczas procesu wypalania modułów ceramicznych. Zdjęcie kanału wraz z zanieczyszczeniami przedstawia rysunek 4.21. W celu identyfikacji pozostałości po paście ich skład został przeanalizowany za pomocą mikroskopy rentgenowskiej EDX (ang. *Energy Dispersive X-ray analysis*). Uzyskany skład pierwiastkowy zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 4.22. Wyniki analizy EDX wykazały, że pozostałości znajdujące się w kanale to przede wszystkim węgiel. Co ciekawe nie obserwowano żadnych zanieczyszczeń w przypadku kanałów wykonanych przy wykorzystaniu folii węglowej. Oznacza to, że najprawdopodobniej za wiązanie węgla do powierzchni ceramiki LTCC odpowiada, któryś ze składników fazy nośnej pasty grafitowej.



Rysunek 4.21: Zanieczyszczenie w kanale przepływowym wykonanym przy zastosowaniu pasty węglowej.

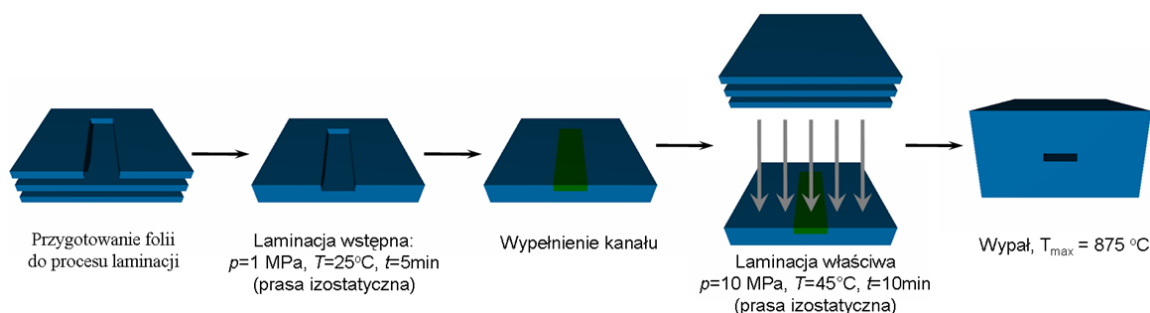


Rysunek 4.22: Skład pierwiastkowy zanieczyszczeń pozostałych po procesie wypalania zmierzony za pomocą mikroskopy rentgenowskiej EDX.

## 4.5 Wykonywanie zagrzebanych kanałów w ceramice LTCC

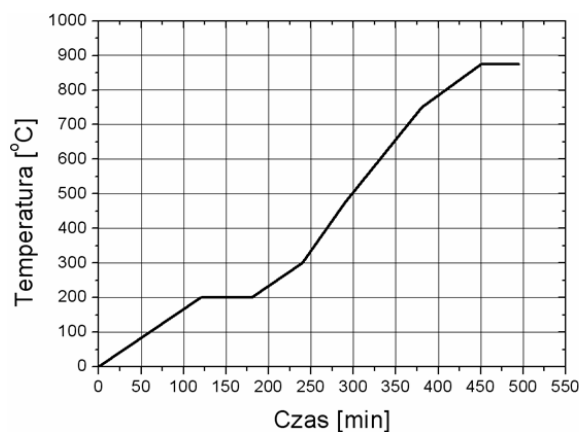
Opracowana technika wykonywania otwartych kanałów przepływowych w ceramice LTCC miała umożliwić realizację hybrydowych (ceramiczno-polimerowych) systemów mikroprzepływowych. Wykonanie zamknięcia takiego kanału z przezroczystego materiału polimerowego (np. polidimetylosiloksan, PDMS) pozwala na obserwację i analizowanie zjawisk zachodzących w opracowanym mikrosystemie. Jeżeli jednak tego typu badania nie są potrzebne (np. gdy mamy do czynienia z kanałem na ciecz chłodzącą) to znacznie łatwiejsze i mniej czasochłonne jest wykonywanie kanałów zagrzebanych. Wykonano cztery struktury testowe o topologii analogicznej do tych używanych przy opracowywaniu metody wykonywania otwartych kanałów przepływowych. Testowy moduł ceramiczny składał się z siedmiu folii ceramicznych. Pierwsze trzy folie definiowały spód kanału, następna pojedyncza folia LTCC zwieriała kanały przepływowe o szerokościach  $300\ \mu\text{m}$ ,  $400\ \mu\text{m}$ ,  $500\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \text{mm}$  oraz  $5\ \text{mm}$ , ostatnie trzy folie ceramiczne tworzyły zamknięcie modułu ceramicznego. Poszczególne kanały zostały wycięte w surowej folii ceramicznej HL800 przy użyciu lasera Nd-YAG. Testowe moduły ceramiczne wykonywano przy użyciu: dwóch różnych materiałów pomocniczych (alkohol cetylowy i folia węglowa) oraz metodą laminacji chemicznej CCL [48, 49]. Dla porównania wykonano również referencyjną strukturę testową przy użyciu standardowej metody termo-kompresyjnej. Warunki procesu laminacji referencyjnej struktury testowej odpowiadały warunkom rekomendowanym przez producenta folii HL800. Warstwy LTCC łączono ze sobą przy wykorzystaniu prasy izostatycznej przy ciśnieniu równym  $10\ \text{MPa}$ , temperaturze  $70\ ^\circ\text{C}$  przez czas 10 minut. W przypadku struktur testowych wykonywanych przy użyciu materiałów pomocniczych zastosowano nieco zmodyfikowaną metodę laminacji dwustopniowej. Najpierw wstępnie laminowano ze sobą folie tworzące spód struktury testowej oraz folie zawierające wycięte kanały. Proces laminacji wstępnej prowadzono w prasie izostatycznej w temperaturze pokojowej, przy niskim ciśnieniu ( $1\ \text{MPa}$ ) przez czas 5 minut. Następnie wypełniano uzyskane w ten sposób otwarte kanały odpowiednim materiałem pomocniczym. Sposoby wypełniania testowych struktur przestrzennych były analogiczne do metod opisanych w poprzednim punkcie powyższego rozdziału. Po wypełnieniu kanałów odpowiednimi materiałami pomocniczymi dolaminowywano do modułu ceramicznego folie stanowiące przykrycie kanałów. Druga laminacja była również prowadzona w prasie izostatycznej przy ciśnieniu równym  $10\ \text{MPa}$  w temperaturze  $45\ ^\circ\text{C}$  przez czas 10 minut. Przebieg procesu wykonywania testowej struktury przestrzennej przy zastosowaniu dwustopniowej laminacji przedstawia rysunek 4.23.





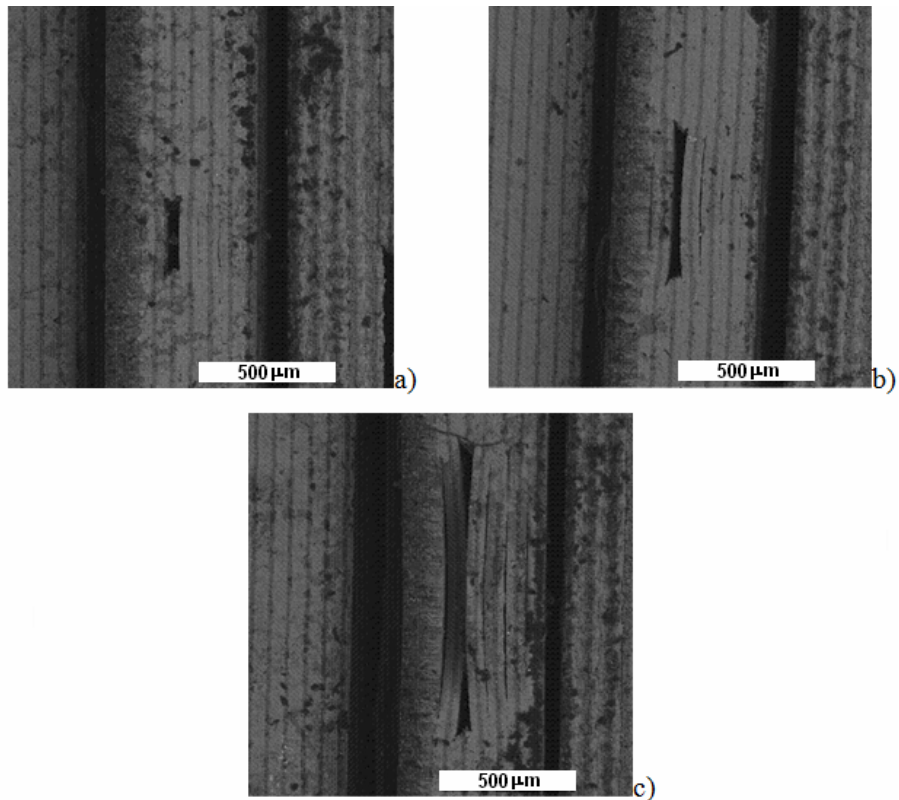
Rysunek 4.23: Przebieg procesu dwustopniowej laminacji w przypadku wykonywania kanałów zagrzebanych [106].

Przy wykonywaniu struktury testowej metodą laminacji chemicznej CCL do połączenia poszczególnych folii ceramicznych ze sobą użyto rozpuszczalnika DP 4553 (DuPont®). Równomierna warstwa rozpuszczalnika została naniesiona na powierzchnię każdej folii ceramicznej przy użyciu metody sitodruku przez sito stalowe o gęstości 425 *mesh*. Następnie poszczególne warstwy ceramiczne były składane w stos i prasowane ręcznie za pomocą wałka gumowego. Tak przygotowane testowe moduły ceramiczne były wypalane w piecu komorowym w zmodyfikowanym cyklu temperaturowym. Profil wypału testowych modułów ceramicznych został zmieniony w oparciu o wyniki analizy termo-grawimetrycznej. Wygląd zmodyfikowanego profilu wypalania modułów ceramicznych opartych na foli HL800 przedstawia rysunek 4.24.

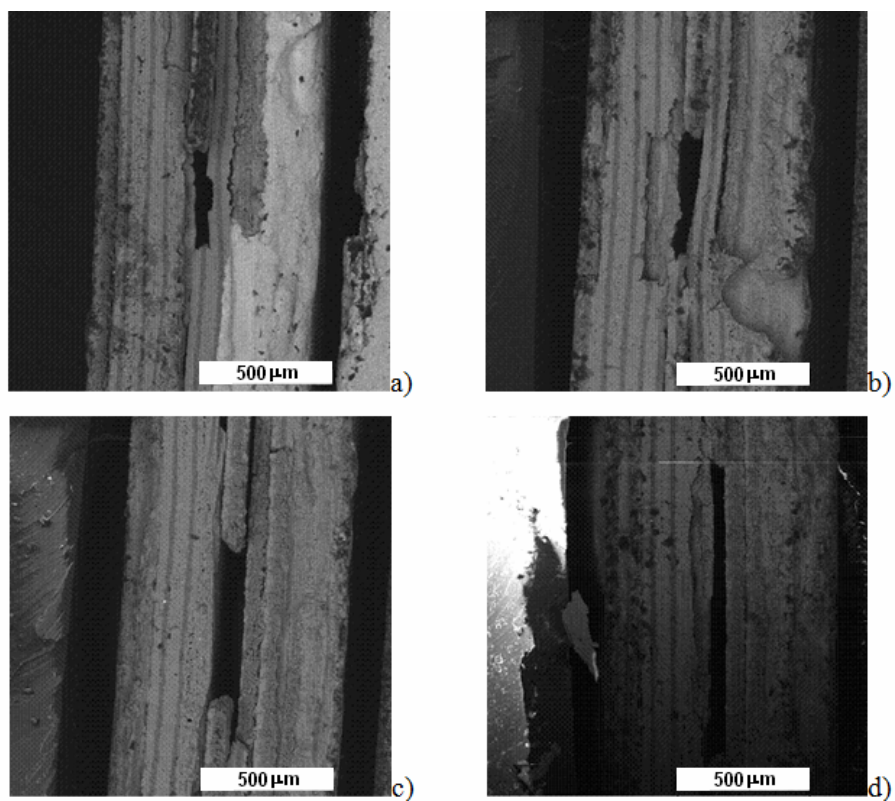


Rysunek 4.24: Profil wypalania układów testowych wykonanych z folii ceramicznej HL800 [106].

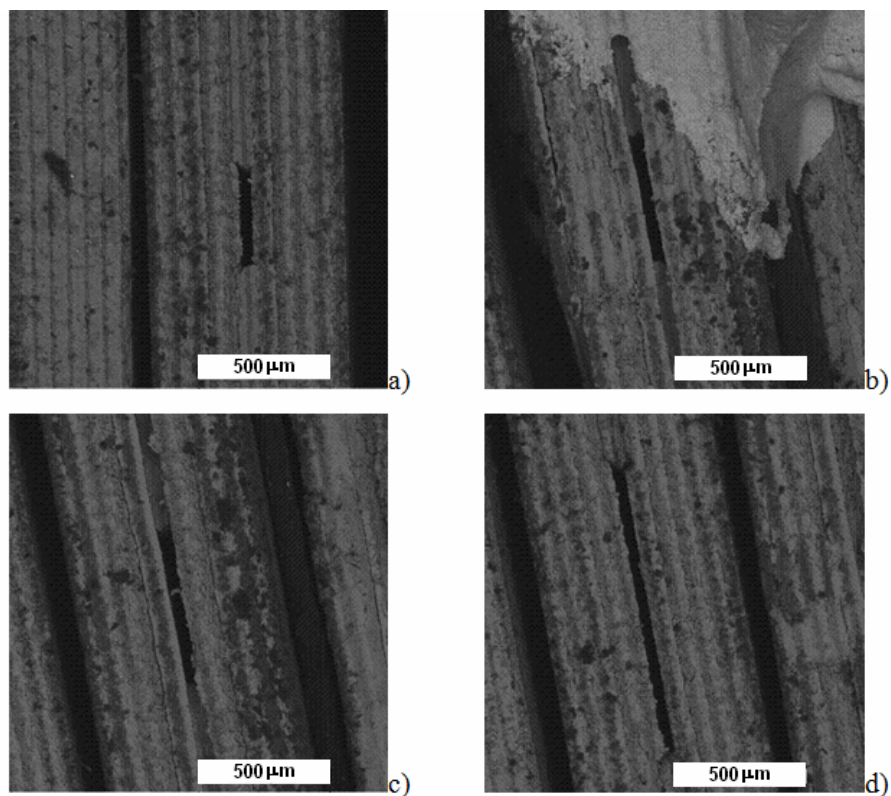
Po procesie wypalania uzyskane struktury testowe LTCC podawane były analizie za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Zdjęcia SEM przekrojów otrzymanych zagrzebanych kanałów przepływowych przedstawiono na rysunkach 4.25 – 4.28.



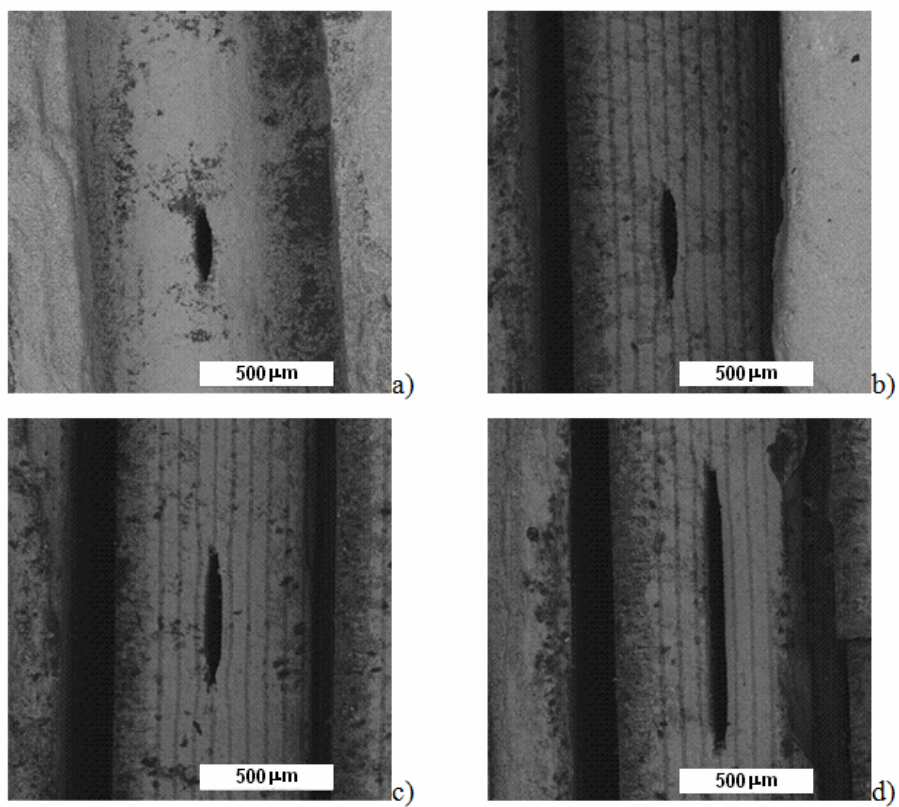
Rysunek 4.25: Kanały o szerokości: (a)  $300\ \mu\text{m}$ , (b)  $500\ \mu\text{m}$  oraz (c)  $1\ \text{mm}$  wykonane w ceramice HL800 przy zastosowaniu standardowego procesu laminacji [106].



Rysunek 4.26: Kanały o szerokości: (a)  $300\ \mu\text{m}$ , (b)  $400\ \mu\text{m}$ , (c)  $500\ \mu\text{m}$  oraz (d)  $1\ \text{mm}$  wykonane w ceramice HL800 przy zastosowaniu laminacji chemicznej [106].

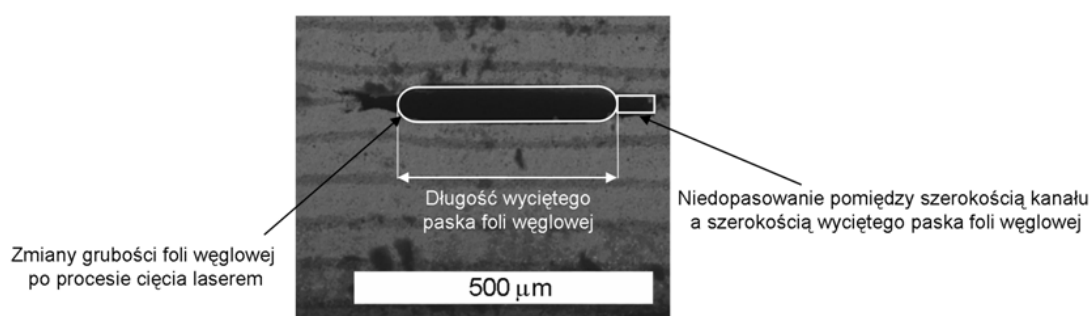


Rysunek 4.27: Kanały o szerokości: (a)  $300 \mu m$ , (b)  $400 \mu m$ , (c)  $500 \mu m$  oraz (d)  $1 mm$  wykonane w ceramice HL800 przy zastosowaniu alkoholu cetylowego [106].



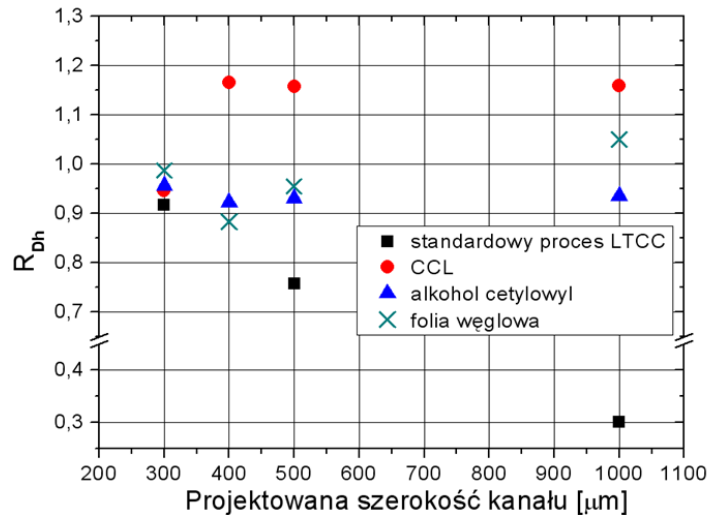
Rysunek 4.28: Kanały o szerokości: (a)  $300 \mu m$ , (b)  $400 \mu m$ , (c)  $500 \mu m$  oraz (d)  $1 mm$  wykonane w ceramice HL800 przy zastosowaniu folii węglowej [106].

Na podstawie analizy uzyskanych wyników można zauważyć, że podobnie jak miało to miejsce w przypadku kanałów otwartych zastosowanie materiałów pomocniczych w znacznym stopniu zmniejszyło deformacje testowych kanałów przepływowych. Dla kanałów wykonanych za pomocą foli węglowej nie udało się uzyskać profilu prostokątnego (rysunek 4.28). Otrzymany kształt profilu kanału może być spowodowany dwoma czynnikami: (i) niedopasowaniem szerokości kanału do szerokości użytego paska foli węglowej (zwążenie na końcach kanału) oraz (ii) odparowaniem części lepiska organicznego foli węglowej w pobliżu miejsca działania wiązki lasera (przewężenie na końcach wyciętej foli węglowej). Oba czynniki mogące mieć wpływ na ostateczny kształt kanału wykonanego przy zastosowaniu foli węglowej zostały zilustrowane na rysunku 4.29.



Rysunek 4.29: Czynniki decydujące o profilu kanału wykonanego przy użyciu foli węglowej [106].

Do porównania zagrzebanych kanałów wykonanych przy zastosowaniu różnych technik laminacji użyto parametru w postaci względnej średnicy hydraulicznej, zdefiniowanej zależnością (4.1). Otrzymana zależność pomiędzy względną średnicą hydrauliczną a projektowaną szerokością zagrzebanych kanałów wykonanych przy zastosowaniu różnych technik laminacji foli ceramicznych przedstawiono na rysunku 4.30. W przypadku kanałów wykonanych przy zastosowaniu metody CCL otrzymana wartość średnicy hydraulicznej jest porównywalna z wartościami uzyskanymi dla innych technik tylko dla najwęższego kanału ( $300 \mu\text{m}$ ). Dla pozostałych struktur przestrzennych wykonanych metodą laminacji chemicznej jest ona większa o około 18%, w stosunku do projektowanej wartości. Może to być spowodowane nadmiernym trawieniem foli HL800 przez rozpuszczalnik DP 4553. Dla zagrzebanych kanałów wykonanych w ceramice LTCC, zarówno przy zastosowaniu alkoholu cetylowego jak i foli węglowej, otrzymane wartości względnej średnicy hydraulicznej są zbliżone do siebie. W obydwu przypadkach otrzymane wartości były nieco mniejsze od wartości projektowanej co oznacza, że kanały uległy lekkiej deformacji. Jednak różnica pomiędzy otrzymaną, a projektowaną wartością średnicy hydraulicznej nie przekroczyła 7% dla obydwu materiałów pomocniczych użytych w procesie laminacji dwustopniowej.



Rysunek 4.30: Zależność pomiędzy względną średnicą hydrauliczną a projektowaną szerokością zagrzebanych kanałów wykonanych w ceramice LTCC przy zastosowaniu różnych metod laminacji [106].

## 4.6 Podsumowanie

- W ramach prac badawczych nad wytwarzaniem zagrzebanych i powierzchniowych struktur przestrzennych w surowej ceramice LTCC opracowano nową metodę laminacji nie wypalonych foli ceramicznych. Nowa metoda polegała na dwuetapowej laminacji metodą termo-kompresji z wykorzystaniem materiałów pomocniczych. Jako materiały pomocnicze użyto komercyjnie dostępnych produktów (pasta i folia węglowa) oraz alkoholu cetylowego.
- Procesy wypalania różnego rodzaju ceramik LTCC oraz materiałów pomocniczych zostały przeanalizowane za pomocą badania termo-grawimetrycznego. Na podstawie wyników analizy TGA zoptymalizowano proces wypalania modułów ceramicznych w taki sposób, aby możliwe było jak najbardziej efektywne usuwanie materiałów pomocniczych z ich objętości.
- Zastosowanie materiałów pomocniczych pozwoliło na znaczne zmniejszenie deformacji oraz uszkodzeń struktur przestrzennych mających miejsce w trakcie procesu laminacji surowych foli ceramicznych.
- Nowo opracowana metoda może być z powodzeniem stosowana do wykonywania w sposób powtarzalny kanałów przepływowych o szerokościach od  $100 \mu\text{m}$  do pojedynczych milimetrów w podłożach z ceramiki LTCC.

# Rozdział 5

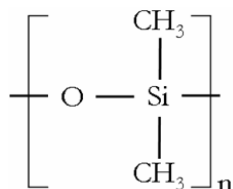
## Technologia łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym

### 5.1 Właściwości fizykochemiczne polidimetylosiloksanu

Polidimetylosiloksan (PDMS) należy do grupy tworzyw sztucznych zwanych silikonami. Są to wielkocząsteczkowe związki krzemoorganiczne, które zbudowane są z atomów krzemu, powiązanych z atomami tlenu i częściowo związanych z atomami węgla [109]. Silikony są tworzywami o bardzo ciekawych i cennych właściwościach, odbiegających zazwyczaj od przeciętnych właściwościach tworzyw organicznych. Do najbardziej charakterystycznych właściwości silikonów należą:

1. Odporność cieplna - większość silikonów może być stosowana w zakresie temperatur od  $-50^{\circ}\text{C}$  do  $350^{\circ}\text{C}$ .
2. Mrozoodporność – większość silikonów zachowuje swoje właściwości do temperatury  $-50^{\circ}\text{C}$ , a niektóre nawet do  $-115^{\circ}\text{C}$ .
3. Mały wpływ temperatury na właściwości mechaniczne i dielektryczne kauczuków silikonowych.
4. Odporność na utlenianiem (nawet ozonem lub perhydrolem).
5. Odporność chemiczna – silikonowy wytrzymują działanie wodnych roztworów kwasów, zasad i soli, olejów i niektórych rozpuszczalników (np. acetonu)
6. Hydrofobowość większości gatunków silikonów.

Polidimetylosiloksan jest związkami wielkocząsteczkowym, w którym atomy krzemu połączone są z atomami tlenu i częściowo podstawione są grupami metylowymi ( $-CH_3$ ). Wzór strukturalny polidimetylosiloksanu przedstawiony jest na rysunku 5.1.



Rysunek 5.1: Wzór strukturalny polidimetylosiloksanu [110].

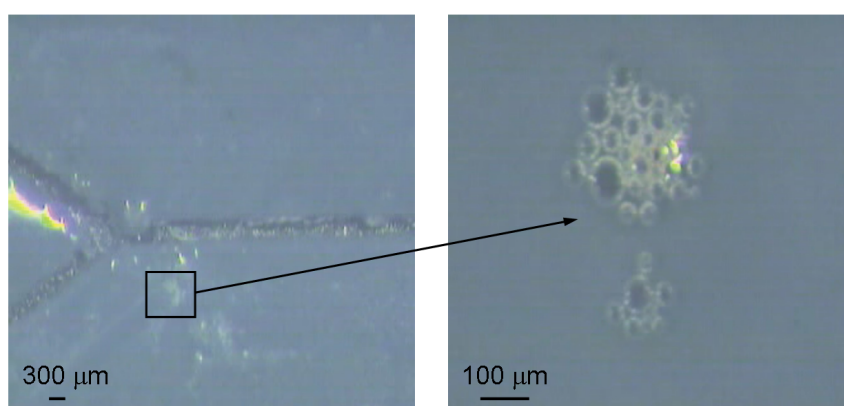
Właściwości fizyczne polisiloksanów zależą od wielkości i budowy cząsteczek, a zwłaszcza od ilości i rodzaju grup organicznych związanych z atomami krzemu. Ogólnie można stwierdzić, że im mniej grup organicznych ma związek, tym bardziej swoim charakterem zbliża się do krzemianów i na odwrót przy wzroście stosunku grup organicznych do atomów krzemu coraz bardziej polisiloksany przypominają tworzywa organiczne.

Polisiloksany mają duże zastosowanie (jako oleje, smary, żywice, kauczuki, tłoczywa, laminaty itp.) w przemyśle elektrotechnicznym, elektronicznym, chemicznym, i wielu gałęziach przemysłu, a także w medycynie [110]. W ostatnich latach bardzo mocno rozwinęły się metody mikroobróbki polidimetylosiloksanu, dzięki czemu znalazł on zastosowanie jako materiał do wytwarzania rozmaitych mikrosystemów typu  $\mu$ TAS czy Lab-on-chip [111, 112].

## 5.2 Przygotowanie powierzchni materiałów łączonych

Dużym ograniczeniem technologii LTCC jest wysoka (ok.  $850^\circ\text{C}$ ) temperatura wypalania układów ceramicznych, która w praktyce uniemożliwia wykonanie wielu systemów mikroprzepływowych. Urządzenia te bardzo często wymagają np. umieszczenia w ich wnętrzu złoża z osadzonym (bio)katalizatorem lub wykonania polimerowej warstwy receptorowej we wnętrzu kanału przepływowego. Dodatkowo wiele procesów zachodzących w układach przepływowych wymaga obserwacji (zmiana barwy w wyniku reakcji, fluorescencja, transport cząstek zawieszonych w płynie), a nieprzezroczysta ceramika LTCC uniemożliwia tego typu badania. Dlatego niezbędne było podjęcie badań mających na celu opracowanie procesu łączenia półotwartych modułów ceramicznych z przezroczystymi tworzywami sztucznymi (np. polidimetylosiloksanem, PDMS) poprzez plazmową modyfikację powierzchni obu materiałów [113].

Aby zapewnić trwałe połączenie pomiędzy otwartymi strukturami LTCC i przezroczystym polimerem, wymagane jest aby obydwie łączone powierzchnie były gładkie. W przypadku polimeru do uzyskania gładkiej powierzchni wystarczyło wylanie ciekłej mieszaniny prepolimeru i czynnika sieciującego (w stosunku objętościowym 10:1) do naczynia z płaskim dnem. Następnie tak przygotowaną mieszaninę obu składników pozostawiono na czas 24 godzin w temperaturze pokojowej w celu utwardzenia. Natomiast ze względu na mikroporowatość ceramiki LTCC niezbędne jest nałożenie dodatkowej warstwy wygładzającej jej powierzchnię. W tym celu zaproponowano pokrycie ceramiki warstwą szkliwa (pasta dielektryczna DP9615). Pastę DP9615 наносzono techniką sitodruku przez sito stalowe o gęstości 325 *mesh*. Szkliwo nakładano na powierzchnię układów testowych zawierających mikrokanaly wykonane w surowej oraz w wypalanej ceramice LTCC (DP951). Surową ceramikę wraz z nadrukowaną warstwą szkliwa wypalano wspólnie (tzw. współwypalanie, ang. *co-firing*) w cyklu temperaturowym rekomendowanym przez producenta folii ceramicznych. Zdjęcie powierzchni układu testowego LTCC pokrytego warstwą szkliwa wykonanego metodą współwypalania przedstawione jest na rysunku 5.2. Uzyskana w ten sposób gładkość powierzchni była niezadowalająca gdyż w wielu miejscach warstwa szkliwa była niejednorodna. Dodatkowo w trakcie procesu wypalania w wielu miejscach szkliwo wpływało do wcześniej wykonanych w ceramice kanałów zatykając je.

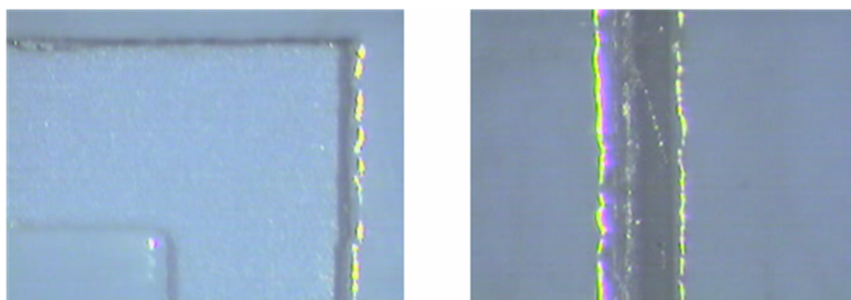


Rysunek 5.2: Powierzchnia szkliwa wypalanego wspólnie z surową ceramiką LTCC [114].

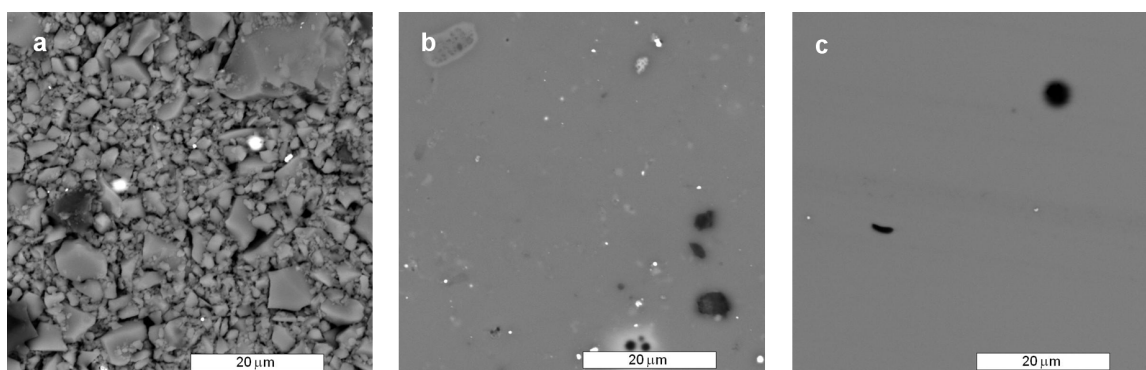
Znacznie lepsze wyniki uzyskano dla szkliwa nanoszonego na układy testowe wykonane z wypalanej ceramiki LTCC. Proces wypalania szkliwa przeprowadzono dla sześciu różnych temperatur maksymalnych równych: 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C oraz 875 °C w piecu taśmowym BTU. Układy przetrzymywano w maksymalnej temperaturze w czasie 10 minut. Całkowity cykl wypalania trwał 60 minut. Dla temperatur poniżej 750 °C szkliwo nie uległo wypaleniu. Dla pozostałych układów te-



stowych uzyskana powierzchnia szkliva była jednorodna. Szklivo w żadnym miejscu nie wpłynęło do wnętrza wykonanych mikrokanalów (rysunek 5.3). Stwierdzono, że temperatura wypału szkliva ma wpływ na jakość uzyskanych połączeń LTCC-PDMS - poniżej 850 °C szkliva po plazmowaniu łączyły się z polimerem tylko miejscowo. Mikrostruktura szkliva wypalanego w różnych temperaturach została zbadana za pomocą mikroskopu skaningowego. Zdjęcia powierzchni szkliva DP9615 wypalanego w temperaturach 700 °C, 800 °C oraz 875 °C przedstawione są na rysunku 5.4.



Rysunek 5.3: Powierzchnia szkliva naniesiona na wypaloną ceramikę LTCC [114].



Rysunek 5.4: Zdjęcia SEM powierzchni szkliva wypalanego w temperaturze: (a) 700 °C (b) 800 °C oraz (c) 875 °C [114].

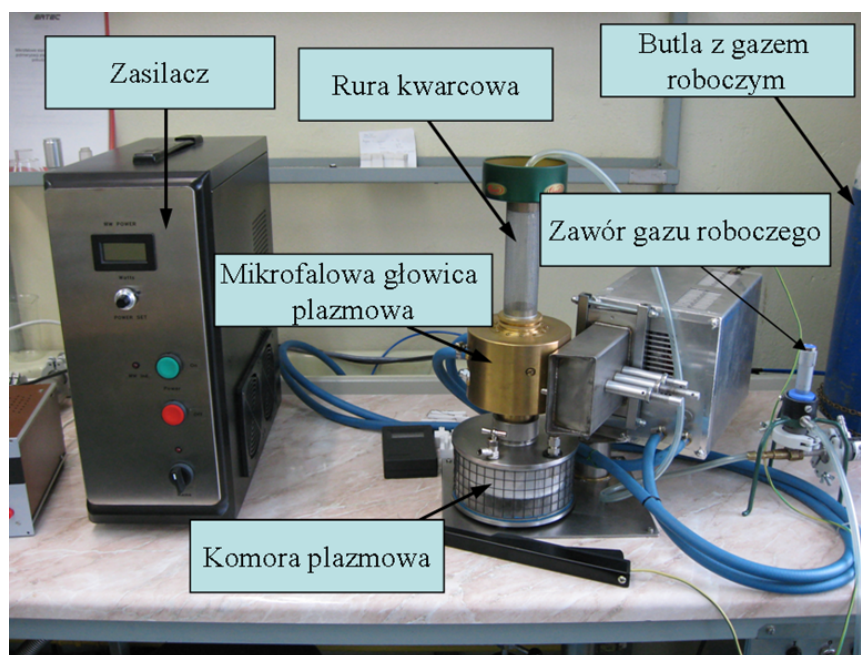
Na podstawie uzyskanych zdjęć SEM widać wyraźnie, że temperatura 700 °C jest niewystarczająca aby wypalić warstwę szkliva (rysunek 5.4a). Pojedyncze ziarna nie wypalanego szkliva są nadal widoczne dla temperatur wypału niższych od 850 °C (rysunek 5.4b). Gładka i jednorodna powierzchnia została uzyskana dla temperatur wypalania warstwy szkliva większej niż 850 °C (rysunek 5.4c).

Następnie szklwione ceramiczne struktury testowe oraz płytki polimeru umieszczano w mikrofalowej komorze z plazmą tlenową. Wytworzone na ich powierzchni reaktywne grupy chemiczne oraz rodniki tlenowe miały umożliwić nieodwracalne połączenie ceramiki LTCC z polidimetylosiloksanem [115-117].

### 5.3 Analiza modyfikowanych i niemodyfikowanych powierzchni ceramiki i polimeru

Powierzchnie szklawionej ceramiki LTCC oraz polidimetylosiloksanu modyfikowano przy użyciu generatora plazmy tlenowej (Ertec, Polska) przy częstotliwości pobudzenia  $2,45\text{ GHz}$ . Urządzenie do plazmowej modyfikacji powierzchni przedstawione jest na rysunku 5.5. W jego skład wchodziły następujące podzespoły:

1. mikrofalowa głowica plazmowa wraz z generatorem mikrofalowym i zasilaczem,
2. zespół podnośnika,
3. pompa z instalacją próżniową,
4. zawory regulujące ciśnienie gazu roboczego,
5. instalacja doprowadzająca gazy robocze.



Rysunek 5.5: Stanowisko do generowania mikrofalowej plazmy tlenowej przy częstotliwości pobudzenia  $2,45\text{ GHz}$  (Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska).

Zadaniem mikrofalowej głowicy plazmowej jest generowanie plazmy wewnątrz kwarcowej rury wyladowczej. W celu wytworzenia osiowo symetrycznej kolumny plazmy zastosowano mikrofalową wnękę jednodomową typu MIP (ang. *Microwave Induced Plasma*) z falą TEM. Wnęka jest sprzężona z generatorem magnetrionowym za

pośrednictwem linii sztywnej o impedancji  $50 \Omega$  wyposażonej w układ trzech strojników. Wnęka mikrofalowa posiada wewnątrz dwie wnęki radialne, z których jedna służy do skrócenia przyłącza toru współosiowego, zaś druga stanowi element pobudzający symetryczny rozkład pola mikrofalowego w szczelinie, w której umieszczona jest rura wyładowcza wykonana ze szkła kwarcowego. W celu umożliwienia długiej nieprzerwanej pracy zarówno głowica magnetronowa, strojniki jak i wnęka MIP są chłodzone wodą.

Struktury testowe wykonane z PDMSu oraz ceramiki LTCC umieszczano w komorze plazmowej z której następnie odpompowywano powietrze aż do osiągnięcia we wnętrzu komory ciśnienia poniżej  $1 Pa$ . Następnie do komory wpuszczano gaz roboczy (tlen). Przepływ tlenu był dobrany w taki sposób, aby ciśnienie gazu roboczego we wnętrzu komory wynosiło  $80 Pa$ . Pierwsze przeprowadzone eksperymenty miały na celu dobranie optymalnych parametrów procesu plazmowania, dla których oba materiały łączyły się ze sobą. W ramach początkowych eksperymentów sprawdzano wpływ mocy generatora oraz czasu oddziaływania plazmy tlenowej z powierzchnią struktur testowych na jakość połączenia pomiędzy ceramiką a polimerem. Moc generatora zmieniano w zakresie od  $170$  do  $300 W$ , natomiast czas trwania modyfikacji zmieniał się od  $5$  do  $120$  sekund. Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, że w przypadku gdy czas plazmowania był krótszy niż  $10$  sekund lub dłuższy niż  $25$  sekund, to nie dochodziło do połączenia obu materiałów niezależnie od wartości mocy generatora. Dla czasów z zakresu od  $10$  do  $25$  sekund oraz dla mocy generatora powyżej  $170 W$  powierzchnie ceramiki i polimeru łączyły się miejscowo. Połączenie obu materiałów osiągnięto tylko w przypadku gdy czas oddziaływania plazmy tlenowej z obydwojema materiałami mieścił się w zakresie od  $10$  do  $20$  sekund przy mocy generatora równej  $170 W$ . Uzyskane wyniki eksperymentu prowadzą do wniosku, że zbyt krótki czas oddziaływania i/lub zbyt słaba moc plazmy tlenowej uniemożliwiają wytworzenie na modyfikowanych powierzchniach odpowiedniej ilości reaktywnych grup, które odpowiadają za połączenie obu materiałów. Z drugiej strony zbyt długi czas oddziaływania i/lub zbyt wysoka moc plazmy prowadzi do trawienia obu materiałów uniemożliwiając w ten sposób wytworzenie reaktywnych grup na ich powierzchni [118]. Określono także maksymalny czas (około  $15$  minut), w którym modyfikacja powierzchni jest stabilna, a więc można dokonywać różnych operacji (nanoszenie warstw receptorowych, wprowadzenia złoża katalitycznego itp.) tuż przed samym połączeniem obu materiałów. W celu zbadania mechanizmu łączenia obu materiałów, pod wpływem oddziaływania ich powierzchni z mikrofalową plazmą tlenową, przeprowadzono badania modyfikowanych oraz niemodyfikowanych materiałów. Analiza powierzchni ceramiki oraz polimeru przed i po oddziaływaniu plazmy tlenowej została przeprowadzona przy wykorzystaniu spektroskopii fotoelektronów XPS (ang. *X-ray*

*Photoelectron Spectroscopy*), spektroskopii refleksyjnej w podczerwieni z transformatą Fouriera ATR-FTIR (ang. *Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared*) oraz mikroskopii sił atomowych AFM (ang. *Atomic Force Microscope*). Zbadano także wpływ modyfikacji plazmowej na zmiany napięcia powierzchniowego obu materiałów. Na koniec określono przybliżoną liczbę rodników generowaną na powierzchni ceramiki LTCC oraz polidimetylosiloksanu w trakcie procesu plazmowania.

### 5.3.1 Spektrometria fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)

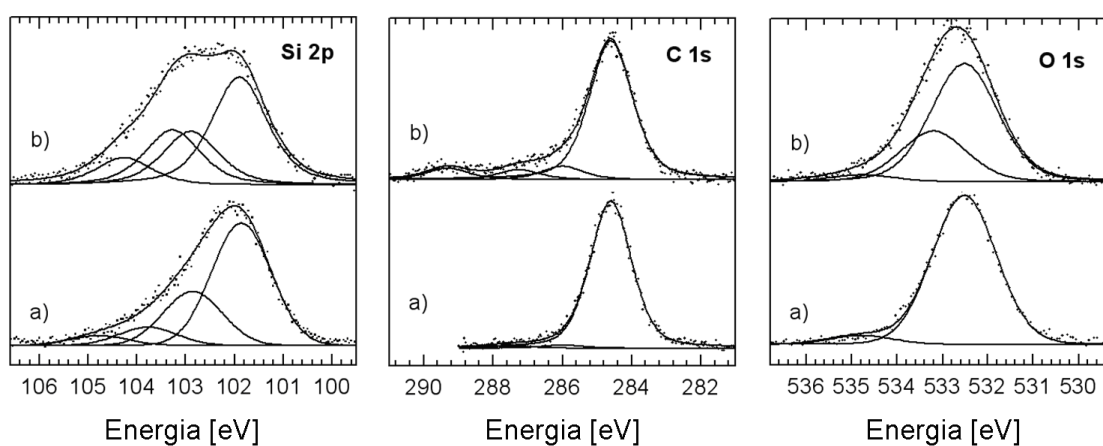
Spektroskopia XPS jest jedną z najczęściej stosowanych współcześnie metod badań powierzchni różnych materiałów. Spektroskopia fotoelektronów jest uniwersalną metodą detekcji składu atomowego powierzchni badanego materiału, umożliwia ona także wykonanie analizy ilościowej grup funkcyjnych oraz stopnia utlenienia. Jest ona szczególnie przydatna do określania zmian zachodzących po procesach modyfikacji powierzchni. W spektroskopii XPS wykorzystuje się oddziaływanie pomiędzy promieniowaniem rentgenowskim (X) a atomami wchodzącymi w skład powierzchni badanego materiału. Kwant promieniowania X, padający na dany atom analizowanej próbki, może przenikać przez niego bez straty energii, albo ulec rozproszeniu lub podczas zderzenia sprężystego z elektronem, należącym do tego atomu, przekazać mu swoją energię i spowodować jego emisję. Wyemitowane przez materiał elektrony noszą nazwę „fotoelektronów” i to właśnie one są analizowane w metodzie XPS. Fotoelektrony powstające w wyniku oddziaływania pomiędzy promieniowaniem rentgenowskim, a powierzchnią badanego materiału zliczane są w specjalnym analizatorze, który stanowi jedną z najważniejszych części spektrometru XPS [119]. W wyniku czego otrzymuje się wykres przedstawiający rozkład energii kinetycznej rejestrowanych fotoelektronów. Na podstawie uzyskanego widma rozkładu energii kinetycznej można wnioskować o rodzaju i koncentracji atomów emitujących fotoelektrony.

Analizę XPS przeprowadzono dla modyfikowanych i niemodyfikowanych powierzchni polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki LTCC. Badanie wykonano za pomocą spektrometru SPES ESCA wyposażonego w analizator PHOIBOS 100. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była anoda wykonana z magnezu. Analizowany obszar każdej z próbek był taki sam i wynosił 1,5 mm x 1,5 mm. Zmierzony skład atomowy obu badanych materiałów przed i po modyfikacji plazmą tlenu przedstawiono w tabeli 5.1. Zgodnie z otrzymanymi wynikami można zauważyć, że po plazmowej aktywacji powierzchni wyraźnie wzrosła koncentracja tlenu przy jednoczesnym obniżeniu zawartości węgla dla obu analizowanych materiałów. Koncentracja krzemu nie uległa większym zmianom - niewielki spadek w przypadku polimeru oraz mały wzrost

dla ceramiki LTCC. Taka zmiana kompozycji atomowej powierzchni polidimetylosiloksanu może być tłumaczona usuwaniem grup metylowych ( $-CH_3$ ) i zastępowanie ich grupami hydroksylowymi ( $-OH$ ) przez plazmę tlenową. Analiza otrzymanych widm XPS polidimetylosiloksanu wydaje się potwierdzać tę hipotezę. Widma XPS dla polidimetylosiloksanu zmierzone przed i po modyfikacji plazmą tlenu przedstawione są na rysunku 5.6.

Tabela 5.1: Skład atomowy powierzchni polimeru i ceramiki przed i po modyfikacji plazmą tlenu [114].

Próbka	C [%]	O [%]	Si [%]	Inne [%]	C/Si	O/Si	O/C
PDMS (niemodyfikowany)	46,22	30,54	23,24	0	1,99	1,31	0,66
PDMS (modyfikowany)	37,65	40,75	21,60	0	1,74	1,88	1,08
Szklivo\LTCC (niemodyfikowany)	18,51	56,45	20,78	4,26	0,89	2,72	3,05
Szklivo\LTCC (modyfikowany)	13,99	61,85	21,70	2,46	0,64	2,85	4,42



Rysunek 5.6: Widma XPS otrzymane dla PDMSu: (a) niemodyfikowanego oraz (b) modyfikowanego [114].

Na widmie O1s dla niemodyfikowanego polidimetylosiloksanu widać jeden wyraźny pik o energii równej  $532,5 \text{ eV}$ . Odpowiada on dwóm atomom krzemu związanym z jednym atomem tlenu ( $Si-O-Si$ ). Po aktywacji powierzchni polimeru plazmą tlenu pik o energii  $532,5 \text{ eV}$  ulega poszerzeniu. Po jego rozłożeniu otrzymujemy dwa piki syntetyczne o energiach równych  $532,5 \text{ eV}$  oraz  $533,2 \text{ eV}$ . Drugi z tych pików bez

wątpienia pochodzi od grup hydroksylowych ( $-OH$ ) powstających na powierzchni polidimetylosiloksanu po oddziaływaniu z plazmą tlenu [117, 120].

Widmo C1s ulega również zmianie po aktywacji powierzchni polidimetylosiloksanu. Dla niemodyfikowanego polimeru można zaobserwować trzy piki, którym odpowiadają energie równe 284,6 eV, 286,0 eV oraz 287,5 eV przy czym powierzchnia dwóch ostatnich stanowi jedynie około 5% powierzchni wszystkich otrzymanych pików. Energia na poziomie 284,6 eV odpowiada wiązaniom węgla z wodorem ( $C-H$ ) lub węgla z węglem ( $C-C$ ). Po modyfikacji pojawia się czwarty pik o energii równej 289,3 eV, przy jednoczesnym zmniejszeniu się powierzchni trzech pozostałych. Nowo pojawiający się pik po modyfikacji odpowiada różnym formom wiązania pomiędzy węglem a tlenem (głównie  $O-C=O$ ) [117, 120].

Najtrudniejszym do interpretacji jest widmo Si2p. Dla niemodyfikowanego silikonu pik bazowy może być rozdzielony na trzy pliki syntetyczne. Dwa z nich, o energiach równych w przybliżeniu 101,9 eV oraz 102,8 eV, stanowią około 95% powierzchni pików bazowego. Odpowiadają one odpowiednio wiązaniom pomiędzy krzemem a dwoma atomami tlenu i dwoma atomami węgla lub trzema atomami tlenu i jednym atomem węgla. Po modyfikacji widmo Si2p ulega wyraźnemu poszerzeniu. Związane jest to z pojawieniem się kolejnego pików o energii 103,4 eV, który można interpretować jako atom krzemu związany z czterema atomami tlenu [117, 120].

W przypadku szklawionej ceramiki uzyskane widma XPS dla niemodyfikowanej oraz modyfikowanej powierzchni niewiele się różnią - obserwowane jest tylko lekkie przesunięcie (0,2 eV) w kierunku wyższych energii. Na podstawie analizy XPS można jedynie stwierdzić, że w wyniku działania plazmy tlenowej dochodzi do oczyszczania (spadek zawartości węgla) i utleniania (wzrost koncentracji tlenu) powierzchni szklawa.

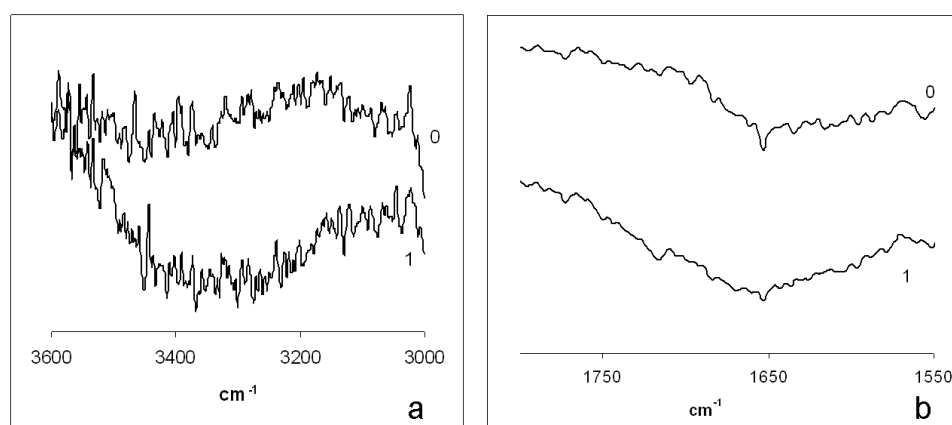
### 5.3.2 Spektroskopia refleksyjna w podczerwieni z transformatą Fouriera (ATR-FTIR)

Spektroskopia refleksyjna w podczerwieni z transformatą Fouriera (ATR-FTIR) jest nieniszczącą uniwersalną metodą badawczą. W technice tej wykorzystuje się oddziaływanie promieniowania podczerwonego z zakresu  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$  z substancją badaną. W wyniku absorpcji promieniowania IR wiązania pomiędzy atomami wchodzącymi w skład substancji badanej zaczynają oscylować. W zależności od typu wiązania (pojedyncze, podwójne, potrójne) oraz rodzajów atomów wchodzących w skład danej grupy funkcyjnej możemy mieć do czynienia z różnymi typami drgań (rozciągające lub deformacyjne). Intensywność i położenie uzyskanego pasma absorpcyjnego zależą odpowiednio od ilości oraz rodzaju występujących w analizowanej substancji

wiązań chemicznych [121]. Do najbardziej charakterystycznych obszarów, w których absorbują różne grupy funkcyjne zaliczamy:

1.  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  drgania rozciągające wiązań pojedynczych pomiędzy atomami znacznie różniącymi się masą np. C–H, O–H, N–H, S–H,
2.  $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  drgania rozciągające wiązań potrójnych  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,
3.  $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  drgania rozciągające wiązań podwójnych  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{O}$ ,
4.  $1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  tzw. „obszar daktyloskopowy” (drgania rozciągające wiązań pojedynczych atomów o zbliżonych masach: C–C, C–N, C–O, drgania deformacyjne różnych wiązań, drgania szkieletowe cząsteczki),
5.  $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  drgania deformacyjne poza płaszczyzną wiązań C–H w układach aromatycznych i alkenylowych.

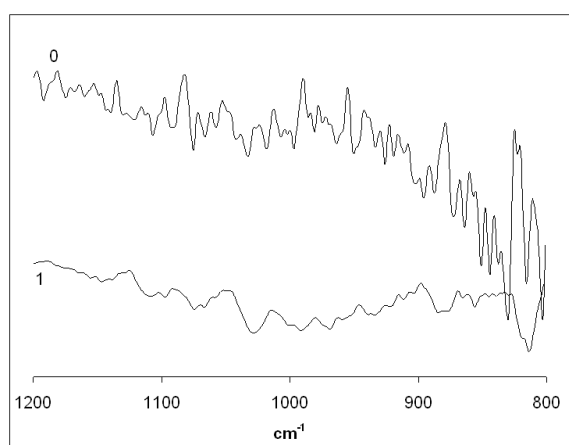
Powierzchnię niemodyfikowanych i modyfikowanych plazmowo materiałów badano za pomocą spektrometru Perkin-Elmer 2000 pracującego w systemie pomiarowym: 64 skany/rozdzielczość  $4 \text{ cm}^{-1}$  w zakresie liczb falowych  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Aparat był wyposażony w przystawkę do całkowitego wewnętrznego odbicia z kryształem germanu, pracującą w układzie poziomym. Uzyskane widma dla polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki LTCC przedstawione są na rysunkach 5.7 oraz 5.8.



Rysunek 5.7: Widmo IR polidimetylosiloksanu przed (0) i po (1) modyfikacji plazmą tlenową [114].

Zarówno w przypadku modyfikowanego jak i nie modyfikowanego silikonu można zaobserwować charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające liczbom falowym równym:  $2960 \text{ cm}^{-1}$  (grupy metylowe C–H),  $1406 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  drgania deformacyjne

antysymetryczne),  $1260\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  drgania deformacyjne symetryczne),  $1015\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$ , drgania rozciągające antysymetryczne),  $850\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-C}$ ) oraz  $790\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-(CH}_3)_2$ ) [122, 123]. Dla zmodyfikowanego polidimetylosiloksanu na widmie IR pojawiają się dwa dodatkowe pasma absorpcyjne. Pierwsze z nich posiada maksimum przypadające dla liczby falowej równej  $3300\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi ono najprawdopodobniej od grupy hydroksylowej połączonej z atomem krzemu ( $\text{Si-OH}$ ). Drugie z pasm jest nieco mniejsze, jego maksimum przypada dla liczby falowej równej  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Istnienie tego pasma wskazuje na istnienie pewnej ilości grup karbonylowych na powierzchni polimeru po modyfikacji plazmowej.



Rysunek 5.8: Widmo IR szklionej ceramiki LTCC przed (0) i po (1) modyfikacji plazmą tlenową [114].

Widmo IR uzyskane dla szklionej ceramiki LTCC ma znacznie gorszą jakość. Jest to najprawdopodobniej wynikiem złego przylegania analizowanej próbki do kryształu ATR. Jediną zauważalną różnicą, pomiędzy widmami uzyskanymi dla szklionej ceramiki LTCC, jest szerokie widmo absorpcyjne przypadające na liczby falowe z zakresu  $1000 - 900\text{ cm}^{-1}$  pojawiające się po modyfikacji plazmowej. Pochodzi ono od oscylacji wiązań różnego typu występujących pomiędzy krzemem, a tlenem ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si-O-Si}$  lub  $\text{Si-OH}$ ).

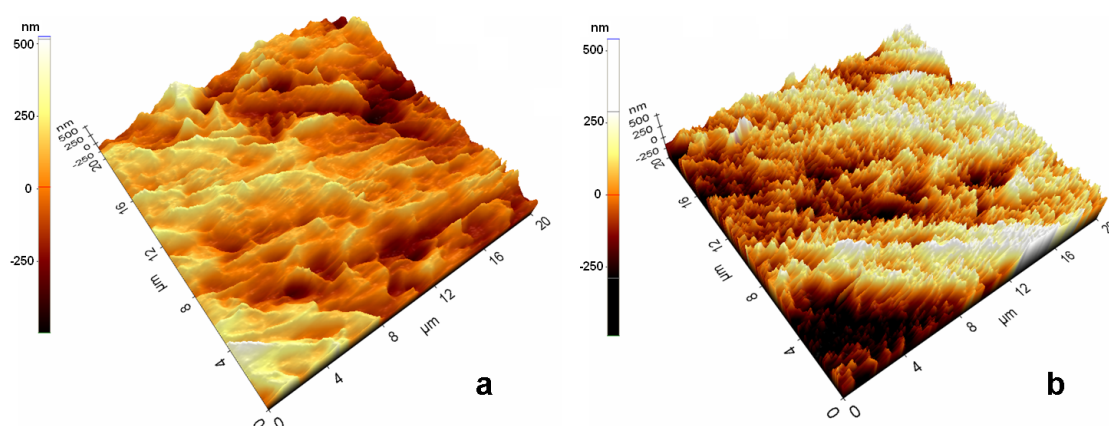
### 5.3.3 Pomiary mikroskopem sił atomowych (AFM)

Mikroskopia sił atomowych znajduje zastosowanie w różnorodnych badaniach morfologii oraz stanu fizycznego powierzchni wielu materiałów. W technice AFM mierzy się ugięcie dźwigni, na której znajduje się specjalnie przygotowane ostrze pomiarowe. Obrazuje to siłę występującą pomiędzy ostrzem mikroskopu, a atomami

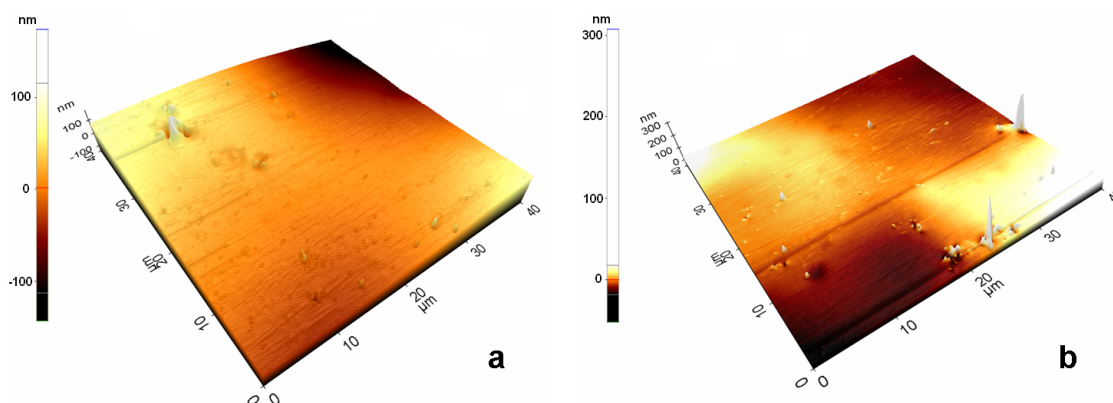


wchodzącymi w skład powierzchni badanego materiału i jest miarą odległości między nimi. Dzięki temu, metodę AFM można stosować zarówno do badań powierzchni materiałów przewodzących prąd elektryczny, jak też w badaniach dielektryków. Technika ta pozwala na otrzymywanie trójwymiarowej topografii powierzchni badanego materiału w bardzo dużym powiększeniu ( $10^8$ -krotnym), z bardzo wysoką rozdzielczością teoretyczną względem osi  $x$ ,  $y$  dochodzącą do  $0,1 \text{ nm}$ , a względem osi  $z$  nawet do  $0,01 \text{ nm}$ . Rozdzielczość rzeczywista mikroskopu AFM jest zazwyczaj mniejsza i zależy przede wszystkim od rodzaju badanego materiału, stanu powierzchni oraz warunków przeprowadzania pomiaru [119].

Powierzchnie polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki analizowano przed i po modyfikacji plazmowej używając mikroskopu sił atomowych XE-100 (Park Systems) wyposażonego w standardową komorę akustyczną i aktywny stolik tłumiący drgania (Micro 40), dzięki czemu wytłumiane są niepożądane efekty zewnętrzne i odwzorowanie powierzchni jest bardziej dokładne. Za pomocą mikroskopu AFM skanowano powierzchnie o wymiarach  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  (w przypadku polimeru) oraz  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  (w przypadku ceramiki LTCC) stosując mod kontaktowy. Praca w tym modzie polega na odzwierciedleniu topografii próbki w wyniku przesuwania się igły pomiarowej po powierzchni badanej próbki. Igła cały czas pozostaje w kontakcie z analizowaną powierzchnią. Odkształcenie położenia dźwigni, na której znajduje się igła pomiarowa, związane jest z proporcjonalnymi zmianami topografii powierzchni badanego materiału. Wygląd topografii powierzchni polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki LTCC przed i po modyfikacji plazmą tlenu, przedstawione są odpowiednio na rysunkach 5.9 oraz 5.10.



Rysunek 5.9: Obraz topografii powierzchni polidimetylosiloksanu: (a) przed i (b) po modyfikacji plazmą tlenową wykonany za pomocą mikroskopu AFM [114].



Rysunek 5.10: Obraz topografii powierzchni szklawionej ceramiki LTCC: (a) przed i (b) po modyfikacji plazmą tlenową wykonany za pomocą mikroskopu AFM [114].

Na podstawie wyników analizy AFM zauważono, że po plazmowej modyfikacji zmniejszeniu uległa średnia chropowatość powierzchni obu badanych materiałów. W przypadku polidimetylosiloksanu chropowatość zmniejszyła się od  $115\text{ nm}$  do  $87\text{ nm}$ , natomiast wartość średniej chropowatości powierzchni szklawionej ceramiki spadła około dwukrotnie z  $17\text{ nm}$  do  $8\text{ nm}$ . Na podstawie wyników analizy AFM widać wyraźnie, że plazma tlenowa w trakcie procesu nadtrawia powierzchnię modyfikowanego materiału. W wyniku czego powierzchnia modyfikowanego materiału staje się gładzsza, co dodatkowo ułatwia proces łączenia.

### 5.3.4 Pomiary kąta zwilżania

Pomiary kąta zwilżania zostały wykonane w celu potwierdzenia wyników uzyskanych za pomocą spektroskopii XPS oraz ATR-FTIR. Pomiary kątów zwilżania wykonano dla dwóch cieczy testowych - wody destylowanej oraz diiodometanu ( $CH_2I_2$ ) - za pomocą goniometru PG-X (Fibro System AB). Na każdą z badanych próbek nanoszono po dziesięć kropeł każdej z cieczy testowych. Na podstawie zmierzonych kątów zwilżania powierzchni badanych materiałów wyznaczono wartość ich napięcia powierzchniowego przed i po modyfikacji plazmą tlenową. Do wyznaczenia wartości napięcia powierzchniowego posłużono się metodą Owena-Wendta [124]. Polega ona na obliczeniu dwóch składowych napięcia powierzchniowego. Składowe te odpowiadają różnym rodzajom oddziaływań międzycząsteczkowych. Zgodnie z modelem Owena-Wendta napięcie powierzchniowe jest sumą składowej dyspersyjnej oraz składowej polarnej:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (5.1)$$

gdzie:  $\gamma_S$  – napięcie powierzchniowe materiału [ $J \cdot m^{-2}$ ],  $\gamma_S^d$  – składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego [ $J \cdot m^{-2}$ ],  $\gamma_S^p$  – składowa polarna napięcia powierzchniowego [ $J \cdot m^{-2}$ ].

Biorąc pod uwagę tak rozumiane dwie składowe napięcia powierzchniowego Owens i Wendt zaproponowali równanie:

$$\gamma_L \frac{1 + \cos \Theta}{2} = \sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} + \sqrt{(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)} \quad (5.2)$$

gdzie:  $\Theta$  – kąt zwilżania cieczą testową [ $^\circ$ ],  $\gamma_L$  – napięcie powierzchniowe cieczy testowej [ $J \cdot m^{-2}$ ],  $\gamma_L^d$  – składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego cieczy testowej [ $J \cdot m^{-2}$ ],  $\gamma_L^p$  – składowa polarna napięcia powierzchniowego cieczy testowej [ $J \cdot m^{-2}$ ]. Aby wyznaczyć  $\gamma_S$  z równania 5.2 trzeba wykonać pomiar kąta zwilżania dla dwóch różnych cieczy o znanych wartościach  $\gamma_L^d$  i  $\gamma_L^p$  oraz rozwiązać układ dwóch równań postaci 5.2. Przy czym do badań należy użyć takiej pary cieczy testowych, aby jedna z nich posiadała dużą wartość składowej dyspersyjnej i małą wartość składowej polarnej, a druga odwrotnie. Dlatego najczęściej stosuje się jako parę cieczy testowych, wodę destylowaną i diiodometan. Według Kuznietzowa i in. [125] woda charakteryzuje się następującymi wartościami:

$$\gamma_{H_2O} = 72,8 \text{ mJ/m}^2 \quad \gamma_{H_2O}^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2 \quad \gamma_{H_2O}^p = 51 \text{ mJ/m}^2$$

natomiast diiodometan:

$$\gamma_{CH_2I_2} = 50,8 \text{ mJ/m}^2 \quad \gamma_{CH_2I_2}^d = 48,5 \text{ mJ/m}^2 \quad \gamma_{CH_2I_2}^p = 2,3 \text{ mJ/m}^2$$

stąd podstawą do wyznaczenia napięcia powierzchniowego badanego materiału, za pomocą tych dwóch cieczy testowych, jest następujący układ równań [124]:

$$\begin{cases} 15,59 + \frac{1 + \cos \Theta_{H_2O}}{2} = \sqrt{\gamma_S^d} + 1,53 \cdot \sqrt{\gamma_S^p} \\ 7,22 + \frac{1 + \cos \Theta_{CH_2I_2}}{2} = \sqrt{\gamma_S^d} + 0,16 \cdot \sqrt{\gamma_S^p} \end{cases} \quad (5.3)$$

gdzie:  $\Theta_{H_2O}$  – kąt zwilżania wodą destylowaną [ $^\circ$ ],  $\Theta_{CH_2I_2}$  – kąt zwilżania diiodometanem [ $^\circ$ ].

Ostatecznie po wyznaczeniu wartości składowych dyspersyjnej oraz polarnej na podstawie układu równań 5.3 można wyznaczyć całkowitą wartość napięcia powierzchniowego badanego materiału na podstawie równania 5.1.

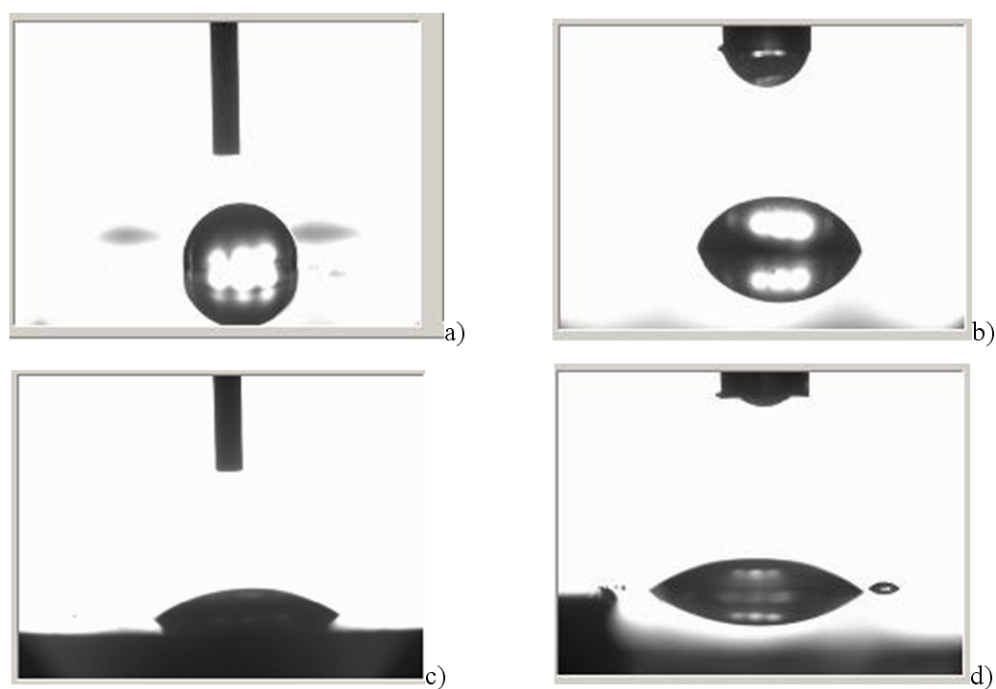
Zmierzone kąty zwilżania oraz obliczone na ich podstawie wartości napięcia powierzchniowego polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki przed i po modyfikacji plazmowej przedstawiono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2: Wartości kąta zwilżania, napięcia powierzchniowego dla niemodyfikowanych oraz modyfikowanych powierzchni polidimetylosiloksanu i szkliwionej ceramiki LTCC [114].

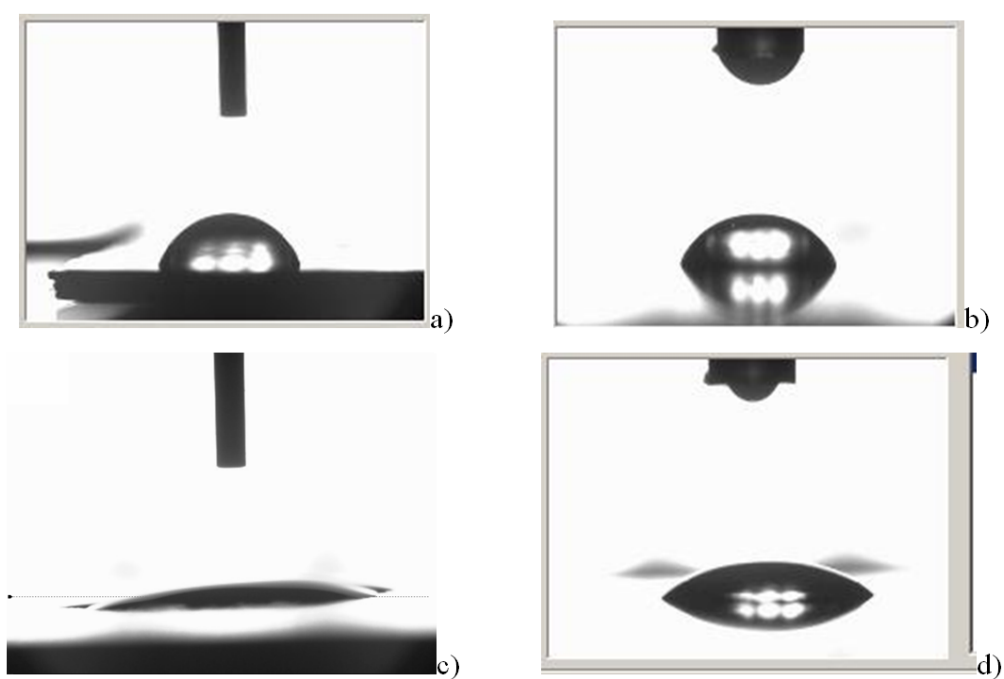
Próbka	$\Theta_{H_2O} [^\circ]$	$\Theta_{CH_2I_2} [^\circ]$	$\gamma_S [mJ \cdot m^{-2}]$	$\gamma_S^d [mJ \cdot m^{-2}]$	$\gamma_S^p [mJ \cdot m^{-2}]$
PDMS (niemodyfikowany)	103	67	24,5	0,5	24,0
PDMS (modyfikowany)	13	34	72,1	41,2	30,9
Szklivo\LTCC (niemodyfikowany)	74	63	33,7	11,5	22,2
Szklivo\LTCC (modyfikowany)	1,5	34	73,9	42,9	31,0

Kąty zwilżania powierzchni niemodyfikowanego polidimetylosiloksanu wodą destylowaną oraz diiodometanem wyniosły odpowiednio  $103^\circ$  oraz  $67^\circ$ . W wyniku oddziaływania plazmy tlenu z powierzchnią polimeru jego zwilżalność przez obie ciecz testowe wzrosła, co obrazuje spadek wartości kątów zwilżania do poziomu  $13^\circ$  (dla wody destylowanej) oraz  $34^\circ$  (dla diiodometanu). Wygląd kropeł cieczy testowych osadzonych na powierzchni polidimetylosiloksanu przed i po modyfikacji plazmą tlenu przedstawia rysunek 5.11. Podobny efekt obserwowany był dla szkliwionej powierzchni ceramiki LTCC. W przypadku pomiarów za pomocą wody destylowanej, kąt zwilżania spadł z wartości  $74^\circ$  do  $1,5^\circ$ . Natomiast dla diiodometanu zmierzony kąt zwilżania cieczą testową zmniejszył się około dwukrotnie z poziomu  $63^\circ$  do  $34^\circ$  po modyfikacji plazmowej. Wygląd kropeł wody destylowanej oraz diiodometanu umieszczonych za pomocą goniometru na powierzchni szkliwionej ceramiki LTCC przed i po aktywacji plazmą tlenu przedstawiono na rysunku 5.12. Główny udział w zwiększeniu wartości napięcia powierzchniowego obu badanych materiałów po procesie modyfikacji plazmowej ma składowa polarna. Tak duży wzrost wartości składowej polarnej napięcia powierzchniowego oznacza, że na powierzchni polimeru oraz ceramiki LTCC, po modyfikacji plazmą tlenu, tworzą się grupy polarne (np. hydroksylowe).

Rezultaty te są potwierdzeniem wyników otrzymanych za pomocą spektroskopii XPS oraz ATR-FTIR. Jak wynika z danych literaturowych [117,120,126-128] efekt hydrofilizacji powierzchni po procesie aktywacji plazmowej nie jest trwały i zanika z czasem. W celu sprawdzenia jak szybko powierzchnie szkliwionej ceramiki LTCC oraz polidimetylosiloksanu stają się znowu hydrofobowe, zmierzono zależność pomiędzy kątem zwilżania a czasem, który upłynął od modyfikacji plazmą tlenu.

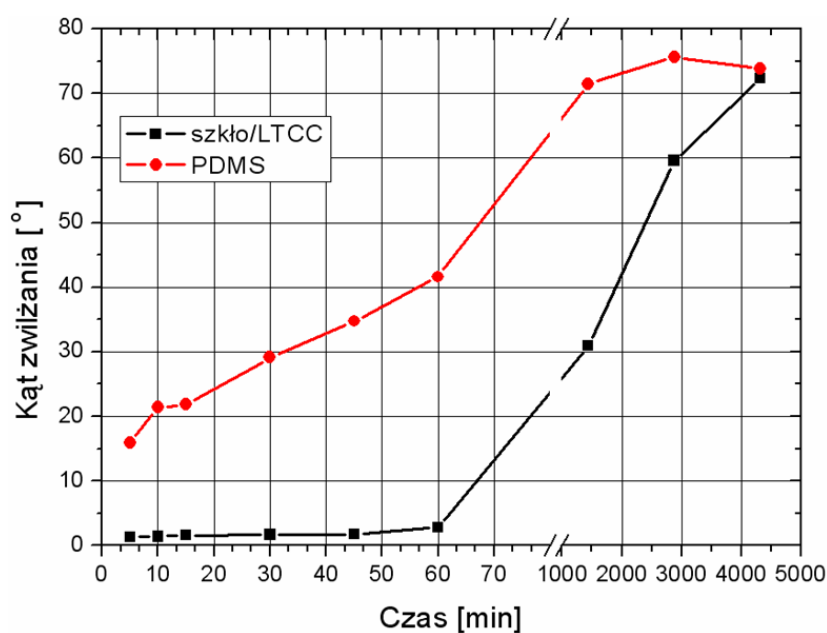


Rysunek 5.11: Wygląd kropeł wody destylowanej (a,c) oraz diiodometanu (b,d) umieszczonych na powierzchni polidimetylosiloksanu przed (a,b) i po (c,d) modyfikacji plazmą tlenu.



Rysunek 5.12: Wygląd kropeł wody destylowanej (a,c) oraz diiodometanu (b,d) umieszczonych na powierzchni szkliwionej ceramiki LTCC przed (a,b) i po (c,d) modyfikacji plazmą tlenu.

W eksperymencie jako ciecz testową użyto wodę destylowaną. Układy testowe wykonane z polimeru oraz ceramiki LTCC poddawano procesowi aktywacji plazmą tlenu, a następnie pozostawiano w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej na czas 5, 10, 15, 30, 45, 60 minut oraz 24, 48, 72 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu mierzono kąt zwilżania powierzchni obu materiałów przez ciecz testową. Uzyskane wyniki pomiarów zmian kąta zwilżania powierzchni polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki LTCC przedstawiono na rysunku 5.13.

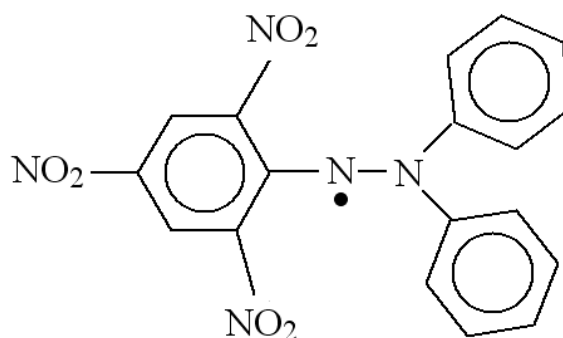


Rysunek 5.13: Zmiany kąta zwilżania modyfikowanych powierzchni polidimetylosiloksanu oraz szkliwionej ceramiki LTCC w czasie [114].

Na podstawie uzyskanych wyników widać, że powierzchnie obu materiałów powracają do swojej hydrofobowej natury, jednakże w przypadku polidimetylosiloksanu wartość kąta zwilżania nie powraca do wielkości wyjściowej. Oznacza to, że część grup polarnych wytworzonych po procesie modyfikacji plazmowej pozostaje na powierzchni polimeru. Wzrost kąta zwilżania z czasem dla obu materiałów może być tłumaczony dyfuzją polarnych grup z powierzchni do wnętrza obu materiałów. Proces ten zachodzi w wyniku dążenia układu do minimalizacji wartości jego energii wewnętrznej. Wolniejszy wzrost kąta zwilżania z czasem w przypadku szkliwionej ceramiki spowodowany jest najprawdopodobniej faktem, że szkło jest zdecydowanie sztywniejsze w porównaniu z materiałem polimerowym. Dlatego też dyfuzja polarnych grup z powierzchni do objętości materiału przebiega zdecydowanie wolniej dla szkliwionej ceramiki LTCC.

### 5.3.5 Określanie liczby rodników po plazmowej modyfikacji

Rodniki są to cząsteczki posiadające jeden lub więcej wolnych, niesparowanych elektronów. Są one bardzo reaktywne chemicznie w wyniku czego bardzo szybko znikają reagując ze sobą [129]. Jednakże rodniki powstające na powierzchni materiałów w wyniku działania plazmy są bardziej stabilne i potrafią przetrwać w atmosferze powietrza nieco dłużej. Istnieje możliwość oszacowania ich koncentracji. W tym celu stosuje się metodę wykorzystującą wolny rodnik - 2,2-difenylo-1-pikrylo-hydrazyl (DDPH)(rysunek 5.14).



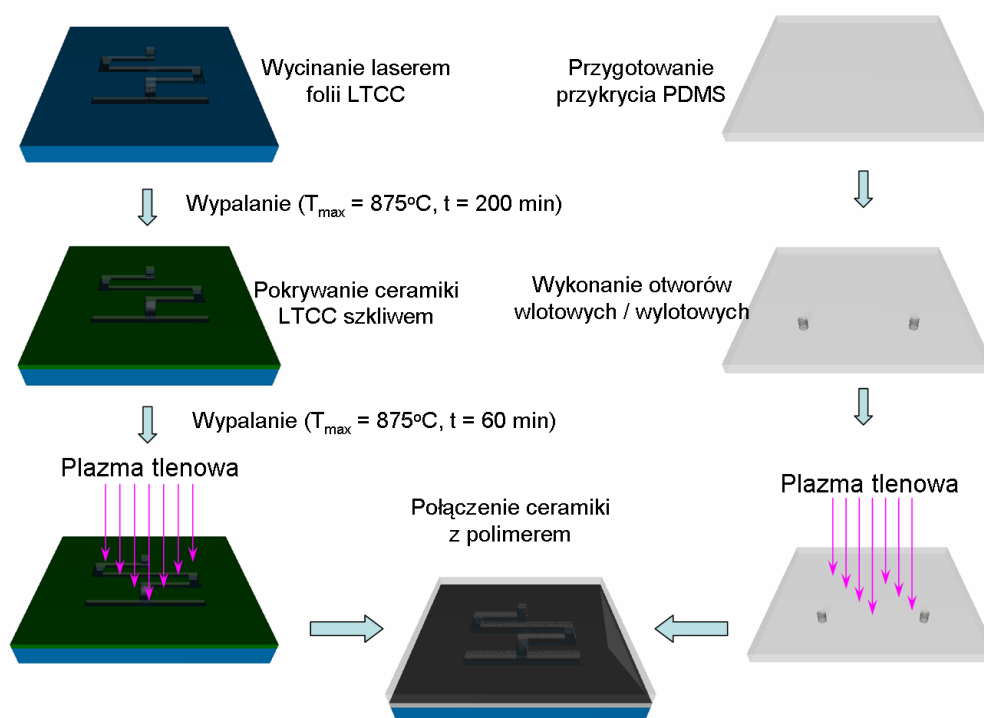
Rysunek 5.14: Wzór strukturalny wolnego rodnika DDPH.

W celu określenia koncentracji rodników na powierzchni polidimetylosiloksanu oraz szklawionej ceramiki po procesie aktywacji plazmą tlenu przygotowano roztwór DDPH w benzenie o stężeniu 0,1 *mM*. Modyfikowaną jednostronnie próbkę (PDMS lub szklawiona ceramika LTCC) natychmiast po wyjęciu z reaktora plazmowego wrzucano do 20 *ml* roztworu na czas 15 minut. W wyniku czego wolny rodnik DDPH reagował wraz z rodnikami znajdującymi się na powierzchni badanej próbki. Następnie oznaczano absorbancję roztworu przy długości fali  $\lambda = 520 \text{ nm}$ . Jako „ślepą próbę” przyjmowano absorbancję roztworu DDPH z próbką niemodyfikowaną. Na podstawie otrzymanej różnicy w wartości absorbancji obliczono ilość DDPH zużytego w wyniku reakcji z rodnikami znajdującymi się na powierzchni badanej próbki. Współczynnik ekstynkcji dla DPPH przyjęto na poziomie  $1,18 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  oraz 0 dla produktu [130]. Obliczoną różnicę w wartościach absorbancji przyjmowano za ilość rodników obecnych na powierzchni próbki po procesie modyfikacji plazmą tlenu. Oszacowana za pomocą tej metody liczba rodników na powierzchni polidimetylosiloksanu wyniosła  $6,4 \text{ nmol/cm}^2$ , natomiast dla szklawionej ceramiki LTCC  $3,9 \text{ nmol/cm}^2$ .

### 5.3.6 Test szczelności układów hybrydowych PDMS/LTCC

W celu sprawdzenia szczelności hybrydowych systemów mikroprzepływowych PDMS/LTCC wykonano specjalny układ testowy. Składał się on z dwóch doprowa-

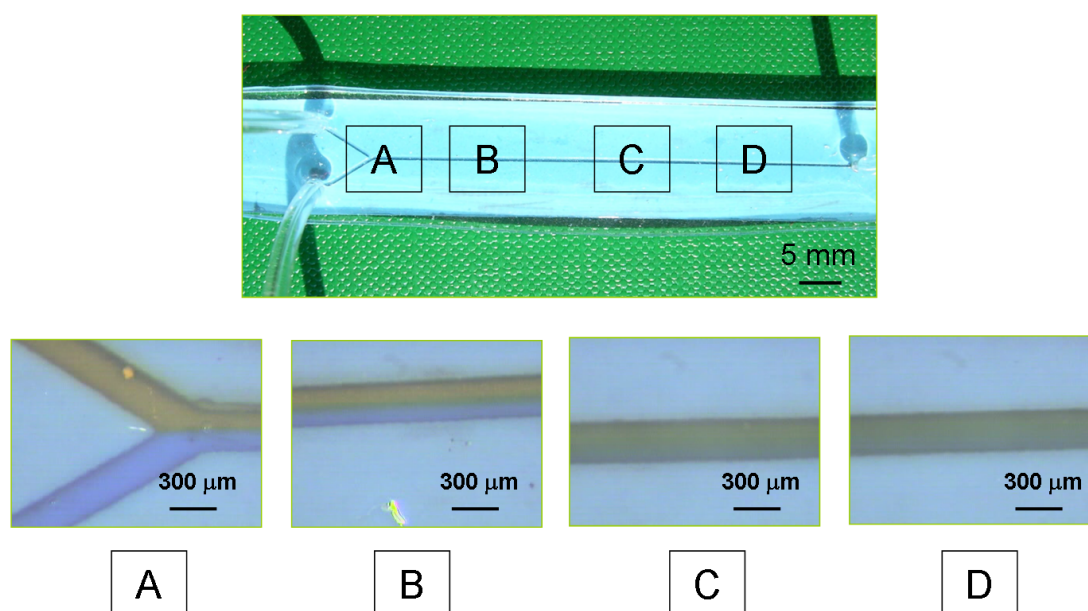
dzeń cieczowych w kształcie litery „Y” oraz prostego kanału przepływowego. Wymiary kanału wynosiły  $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 5\ \text{mm}$  (wysokość  $\times$  szerokość  $\times$  długość). Do wykonania układu testowego wykorzystano folię ceramiczną DP951. Kanały przepływowe zostały wykonane w surowej ceramice LTCC za pomocą lasera Nd-YAG. Następnie folie ceramiczne były laminowane i wypalane zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 4. Jako materiał pomocniczy użyto alkoholu cetylowego. Po procesie współwypalania nanoszono metodą sitodruku na ceramiczny układ testowy warstwę szkliva i wypalano po raz kolejny, w cyklu 60 minutowym z maksymalną temperaturą  $875\ ^\circ\text{C}$ . Równocześnie przygotowano odpowiednie przykrycie układu testowego wykonane z przezroczystego polidimetylosiloksanu. W polimerowej płytce wywiercono otwory wlotowe i wylotowe dla cieczy za pomocą wiertarki sterowanej numerycznie. Następnie obie części (ceramikę z kanałami oraz polimerowe przykrycie) układu testowego poddawano działaniu plazmy tlenowej i łączono ze sobą. Przebieg procesu łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym polidimetylosiloksanem przedstawiono na rysunku 5.15.



Rysunek 5.15: Przebieg procesu technologicznego wytwarzania hybrydowego układu mikroprzepływowego LTCC/PDMS [114].



Gotowy układ mikroprzepływowy LTCC/PDMS przetestowano pod kątem szczelności oraz odporności na nadciśnienie. W tym celu do struktury testowej, zaopatrzonej w rurki doprowadzające ciecz, wprowadzono dwa wodne roztwory testowe (żółcień pomarańczową, błękit bromotymolowy) z różną prędkością. Stwierdzono szczelność układu mikroprzepływowego, a maksymalny sumaryczny przepływ jaki udało się uzyskać w jego wnętrzu wyniósł  $1,5 \text{ ml/min}$  (maksymalna prędkość pompowania pompy perystaltycznej). Stosując formułę Darcy-Weisbach'a (2.33) oszacowano, że spadek ciśnienia, przy takich warunkach przepływu, na całej długości kanału w układzie testowym LTCC/PDMS wyniósł  $9120 \text{ Pa}$ . Zdjęcie układu mikroprzepływowego LTCC/PDMS przedstawiono na rysunku 5.16.



Rysunek 5.16: Przepływ dwóch barwników przez układ testowy LTCC/PDMS [114].

## 5.4 Podsumowanie

1. W ramach prac badawczych opisanych w powyższym rozdziale opracowano metodę łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym.
2. Połączenie obu materiałów następowało na skutek modyfikacji ich powierzchni plazmą tlenu.
3. Ustalono optymalne parametry procesu plazmowania dla których następowało trwałe połączenie obu materiałów.

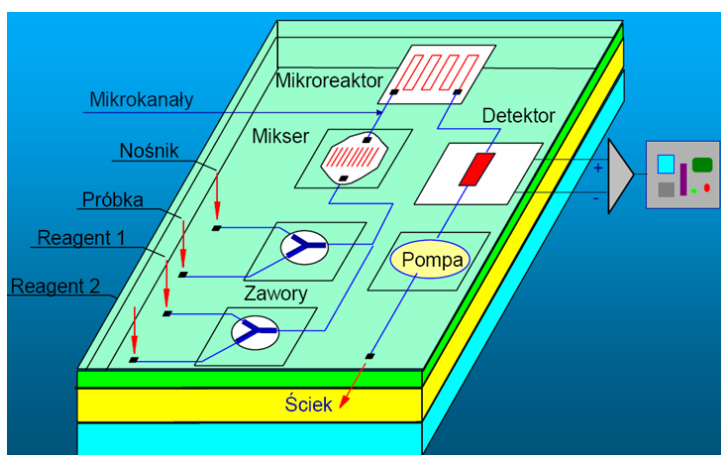
4. Przeprowadzono wnikliwą analizę zmian zachodzących na powierzchni szkliwionej ceramiki LTCC oraz polidimetylosiloksanu w wyniku oddziaływania z plazmą tlenu przy zastosowaniu spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii refleksyjnej w podczerwieni z transformatą Fouriera (ATR-FTIR) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM).
5. Sprawdzono również jak aktywacja plazmą tlenu wpływa na poprawę zwilżalności powierzchni obu badanych materiałów przez ciecze.
6. Oszacowano liczbę rodników, która tworzy się na powierzchni szkliwionej ceramiki LTCC oraz polidimetylosiloksanu po oddziaływaniu z plazmą, przy wykorzystaniu metody z zastosowaniem wolnego rodnika DPPH.
7. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań stwierdzono, że na powierzchni polimeru po procesie plazmowania w miejsce niepolarnych grup metylowych ( $-CH_3$ ) pojawiają się polarne grupy hydroksylowe ( $-OH$ ). W wyniku czego powierzchnia polimeru zmienia swój charakter z silnie hydrofobowego na hydrofilowy.
8. Podobne efekty obserwowane były dla szkliwionej ceramiki LTCC. Po procesie modyfikacji plazmą tlenu na jej powierzchni powstają grupy silanowe ( $Si-OH$ ) oraz wolne rodniki tlenowe. Gdy obie tak aktywowane powierzchnie polimeru i ceramiki zostaną przyłożone do siebie następuje trwałe połączenie pomiędzy obydwoma materiałami na skutek utworzenia wiązania kowalencyjnego typu  $Si-O-Si$ .
9. W ramach badań określono także maksymalny czas, przez który aktywacja powierzchni obu materiałów jest stabilna. Czas ten wyniósł 15 minut od momentu wyciągnięcia próbek z reaktora plazmowego.
10. Wykonane przy zastosowaniu tej metody hybrydowe układy mikroprzepływowe PDMS/LTCC charakteryzują się dużą szczelnością oraz znacznie większą funkcjonalnością w porównaniu do układów wykonywanych tylko i wyłącznie przy użyciu ceramiki LTCC.

## Rozdział 6

# Przykłady systemów mikroprzepływowych wykonanych w technologii LTCC

### 6.1 Wprowadzenie

Współczesne systemy mikroprzepływowe zbudowane są zwykle z kilku zintegrowanych ze sobą bloków funkcyjnych: transportu próbki (mikropompy, mikrozawory), wstępnego przygotowania próbki (mieszalniki), miejsca, w którym zachodzi właściwa reakcji analityczna (mikroreaktor) oraz systemu detekcji [83, 88-90, 131-133]. Początek rozwoju tego typu urządzeń datuje się na początek lat 90 ubiegłego wieku [134]. Schematyczny wygląd zintegrowanego układu mikroprzepływowego przedstawiono na rysunku 6.1.



Rysunek 6.1: Zintegrowany układ przepływowy do przeprowadzania całościowej analizy biochemicznej [132].

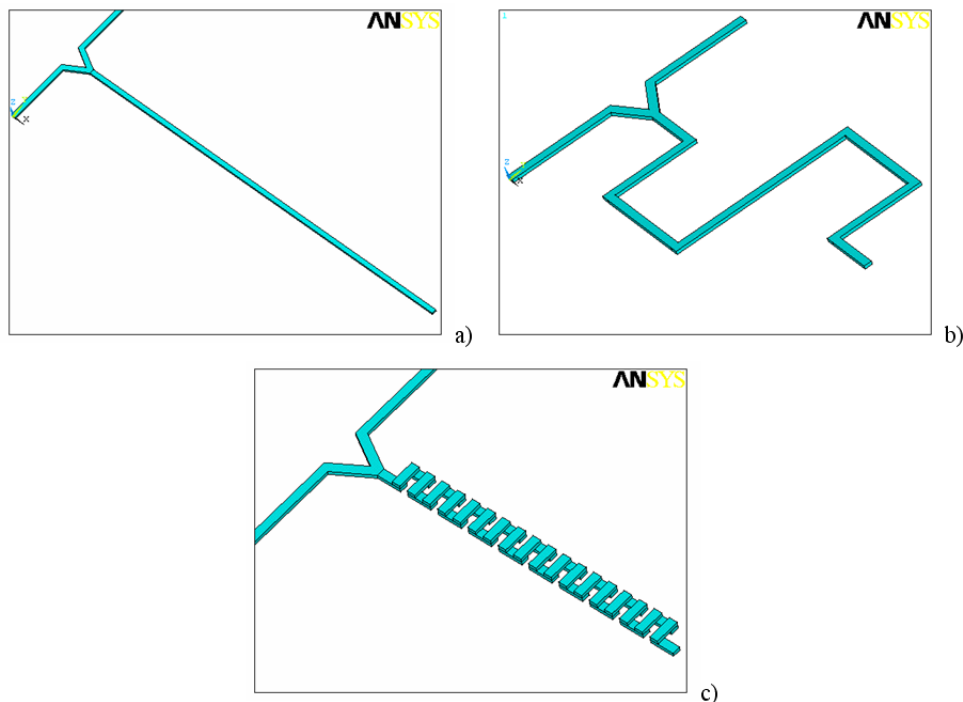
W rozdziale przedstawiono przykładowe podzespoły bazowe systemu mikroprzepływowego wykonane za pomocą technologii LTCC. Przy projektowaniu testowych układów mikroprzepływowych posłużono się numerycznymi metodami CFD obliczania rozprywu płynu. Modelowanie numeryczne wykonano posługując się metodą elementów skończonych zaimplementowaną w pakiecie ANSYS®. Wszystkie z prezentowanych układów mikroprzepływowych zostały opracowane i wykonane przez autora przy zastosowaniu technik mikroinżynierskich opisanych w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy (dwustopniowy proces laminacji z wykorzystaniem warstw pomocniczych oraz plazmowe łączenie ceramiki LTCC z przezroczystym polimerem). W ramach badań opracowano i wykonano następujące mikroprzepływowe układy testowe: mikromieszalnik serpentynowy [135], mikroreaktor enzymatyczny [136-139], cieczowy detektor potencjometryczny [140], cieczowy detektor spektrofotometryczny [141-144] oraz układ do oznaczania glukozy przy wykorzystaniu metody opartej na mikrodiализie [145, 146]. Wszystkie z zaprezentowanych układów mikroprzepływowych mogą pracować niezależnie jako osobne urządzenia, ale można również łączyć je ze sobą tworząc bardziej złożone systemy mikroprzepływowe. Na podstawie uzyskanych wyników badań przepływowych układów testowych PDMS/LTCC zaproponowano konstrukcję zintegrowanego polimerowo-ceramicznego mikrosystemu typu Lab-on-chip służącego do monitorowania *in vivo* koncentracji mocznika w płynach biologicznych [147].

## 6.2 Mikromieszalnik serpentynowy

Mieszanie płynów to proces wyrównywania stężeń składników w układzie. Polega on na przemieszczeniu się względem siebie elementów płynu o różnym składzie, któremu towarzyszą procesy dyfuzji burzliwej i molekularnej [5, 7]. Szybkie wymieszanie dwóch (lub więcej) płynów ma zasadniczy wpływ na właściwe funkcjonowanie wielu systemów przepływowych stosowanych m. in. do przeprowadzania różnych analiz (bio)chemicznych. Przykładem takiej analizy może być reakcja chemiczna z udziałem katalizatora (np. enzymu), do przeprowadzenia której wymagane jest aby wszystkie reagenty były dobrze wymieszane ze sobą zanim dotrą do reaktora, w którym znajduje się złożo katalityczne. W takim przypadku wolne mieszanie może istotnie ograniczyć wydajność prowadzonego procesu, prowadząc do powstania produktu o niepożądanym składzie i właściwościach. Ze względu na bardzo małe wymiary systemów mikroprzepływowych dominuje w nich przepływ laminarny (lepkosciowy), który w znacznym stopniu utrudnia efektywne mieszanie. W przypadku takiego przepływu transport masy pomiędzy mieszanymi płynami może zachodzić na drodze dyfuzji molekularnej lub deformacji elementów płynu [8, 148, 149]. Szybkość dyfuzji molekularnej charakteryzowana jest przez tzw. współczynnik dyfuzji molekularnej.

larnej, którego wartość zależy przede wszystkim od rodzaju płynu (rozmiar cząstek) oraz temperatury. Niestety większość organicznych związków chemicznych stosowanych do przeprowadzania analiz (bio)chemicznych charakteryzuje się bardzo niskimi współczynnikami dyfuzji rzędu  $10^{-8} - 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dodatkowo substancje organiczne są często mało odporne na podwyższoną temperaturę. Dlatego dąży się do zwiększenia udziału, w procesie mikromieszania, efektów związanych z deformacją elementów płynu. Odpowiada ona za tworzenie się nowej powierzchni kontaktu pomiędzy mieszanymi płynami. Prowadzi to do podtrzymania wysokich gradientów stężeń składników mieszaniny i przyspiesza dyfuzję molekularną [7, 11]. Efekt mikromieszania na drodze deformacji elementów płynu osiąga się poprzez odpowiednią konstrukcję mikromieszalnika. W literaturze przedmiotu wyróżnia się dwa rodzaje mikromieszalników - aktywne oraz pasywne. W mikromieszalnikach aktywnych deformacja elementów płynu osiągana jest w wyniku zaburzenie przepływu efektami zewnętrznymi (ciśnienie, temperatura, pole elektryczne, pole magnetyczne, fala akustyczna itp.) [8, 76]. Natomiast w przypadku mikromieszalników pasywnych element płynu ulega deformacji w wyniku przepływu przez kanał o odpowiedniej topologii [8, 14, 77].

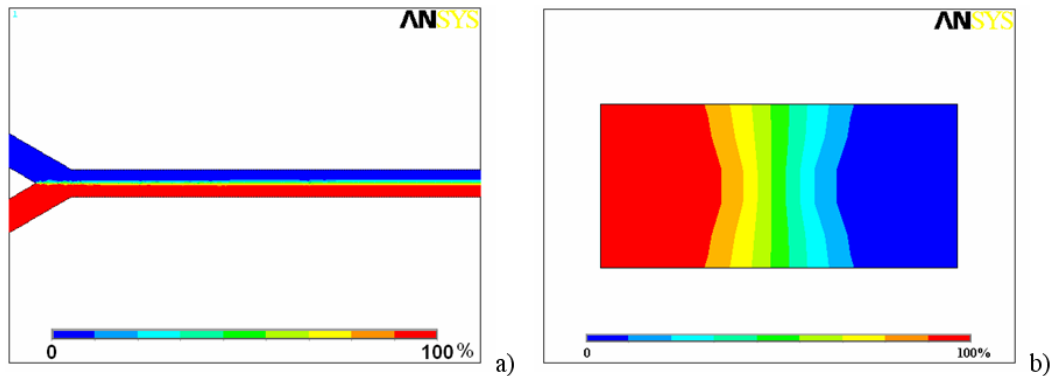
Badania przeprowadzone przez autora miały na celu zbadanie wpływu geometrii mikromieszalnika oraz warunków przepływu (liczby Reynolds'a) na efektywność mieszania dwóch płynów newtonowskich o takiej samej gęstości i lepkości. W ramach badań przeprowadzono symulacje numeryczne CFD zjawisk transportu pędu oraz masy w trzech mikromieszalnikach o różnej geometrii. Rozpatrywano następujące kształty układów testowych: mikromieszalnik z prostym kanałem przepływowym, z kanałem w formie meandra oraz serpentyny (rysunek 6.2). Mikromieszalnik serpentynowy składał się z 37 identycznych segmentów. Wysokość ( $140 \mu\text{m}$ ), szerokość ( $300 \mu\text{m}$ ) oraz całkowita długość ( $32 \text{ mm}$ ) kanału przepływowego każdego z mikromieszalników były identyczne. W przedstawionym modelowaniu rozpatrywano przepływ dwóch płynów (A i B) przez układ o odpowiedniej geometrii kanału cieczowego. Na pierwszym wlocie mikromieszalnika przyjęto, że stężenie płynu A ( $C_A$ ) wynosi 100%, a płynu B ( $C_B$ ) 0%. Odwrotny warunek brzegowy założono na drugim z wlotów - stężenie płynu A równe 0% oraz stężenie płynu B równe 100%. Wartość przepływu objętościowego  $Q$  modelowanych płynów była taka sama na obu wlotach układu testowego ( $Q_A = Q_B$ ). Wynosiła ona odpowiednio:  $6,8 \text{ cm}^3/\text{h}$ ;  $13,6 \text{ cm}^3/\text{h}$ ;  $40,9 \text{ cm}^3/\text{h}$  oraz  $68,2 \text{ cm}^3/\text{h}$ , która po przeliczeniu na podstawie zależności (2.12), (2.26), (2.28) oraz (2.29) odpowiadała liczbą Reynolds'a równym: 9, 17, 52 oraz 86. Wartości parametrów płynu (gęstość, lepkość dynamiczna, współczynnik dyfuzji) oraz pozostałe warunki brzegowe zostały przyjęte zgodnie z założeniami zawartymi w punkcie „2.8. Symulacje numeryczne” powyższej pracy. Przyjmowano, że oba płyny są wymieszane gdy spełniony jest warunek:  $C_A = C_B = 50\%$ .



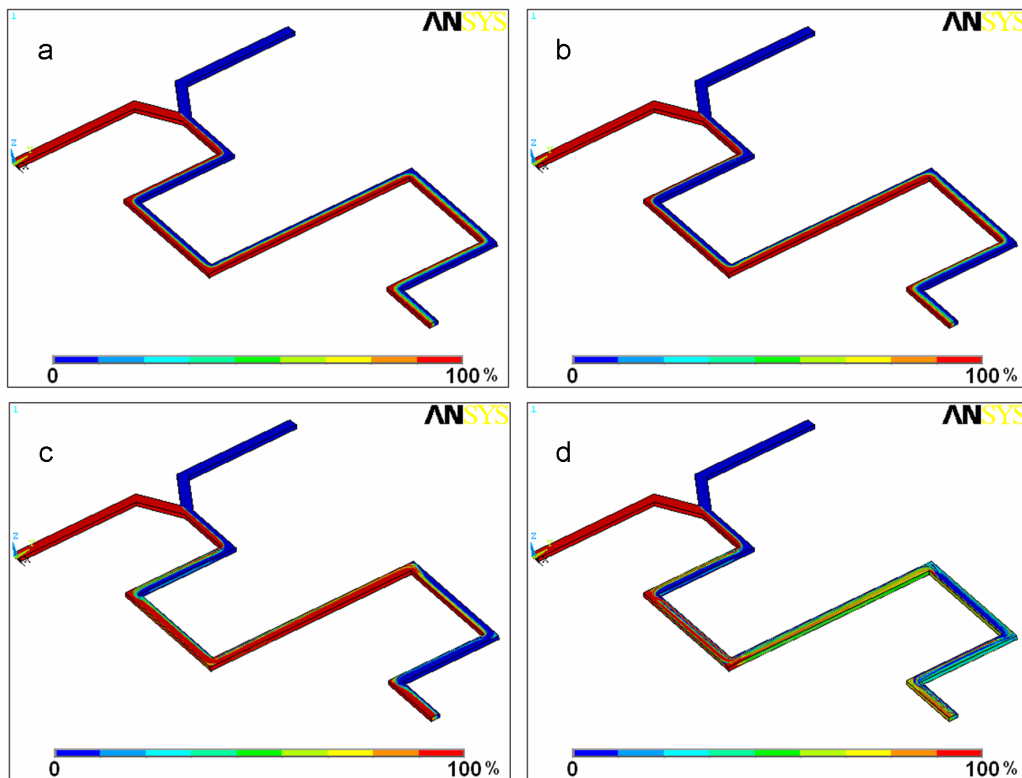
Rysunek 6.2: Wygląd modeli numerycznych dla układów testowych mikromieszalnika: (a) z prostym kanałem (b) typu „meander” oraz (c) typu „serpentyń”.

W przypadku układu testowego zaprojektowanego w postaci mikromieszalnika z prostym kanałem przepływowym nie zaobserwowano znaczącego wpływu warunków przepływu płynów na poprawę lub pogorszenie efektywności mieszania. Spowodowane było to faktem, że dla mikromieszalnika o takiej geometrii wymiana masy pomiędzy dwoma różnymi płynami następowała tylko i wyłącznie na drodze dyfuzji molekularnej. Siły lepkościowe, które dominują w trakcie przepływu laminarnego bardzo szybko wygaszały ewentualne zawirowania lub cyrkulacje płynu, które mogły by doprowadzić do deformacji elementów płynu i wydłużenia powierzchni styku obu mieszanych płynów. Wyniki symulacji numerycznych dla mikromieszalnika z prostym kanałem przedstawiono na rysunku 6.3.

W przypadku układu testowego z kanałem przepływowym typu „meander” zaobserwowano niewielki wpływ warunków przepływu na efektywność mieszania się płynu A i B. Zmiany kierunku przepływu obu płynów wywołane zakrętami kanału przepływowego prowadziły do zauważalnych deformacji elementów płynów, co dodatkowo wspomagało proces mieszania się cieczy. Jednakże sprawność tego procesu nie była wystarczająca do pełnego wymieszania się modelowanych płynów. Rozkład koncentracji płynu A w mikromieszalniku typu „meander” dla różnych warunków przepływu przedstawiono na rysunku 6.4.



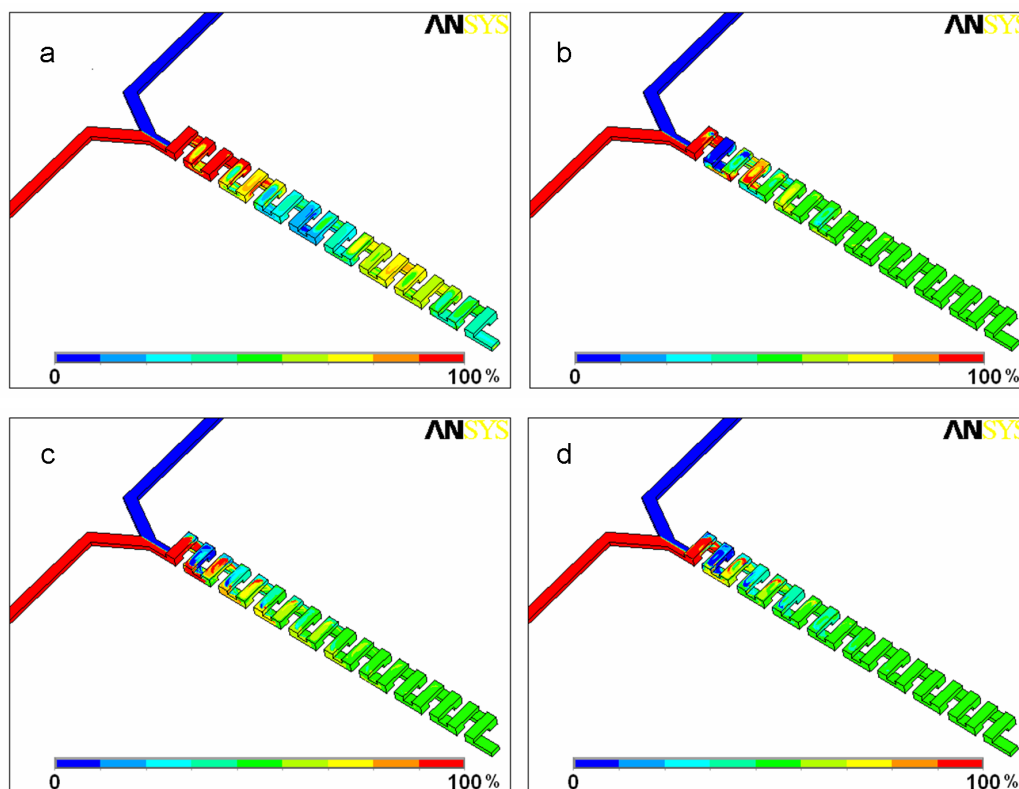
Rysunek 6.3: Rozkład koncentracji cząstek płynu A dla mieszalnika z prostym kanałem: (a) w wybranym fragmencie, (b) na wylocie układu ( $Re = 17$ ).



Rysunek 6.4: Rozkład koncentracji cząstek płynu A dla mieszalnika typu „meander” dla liczby Reynolds’a równej: (a)  $Re = 9$ , (b)  $Re = 17$ , (c)  $Re = 52$ , (d)  $Re = 86$  [135].

Natomiast w przypadku mikromieszalnika typu „serpentyna” zauważono zdecydowany wpływ natężenia przepływu na sprawność mieszania się dwóch płynów. Dla wartości przepływu równej lub wyższej od  $13,6 \text{ cm}^3/\text{h}$  ( $Re = 17$ ) następowała zdecydowana poprawa w działaniu układu - oba płyny były całkowicie wymieszane. Sprawność mieszania rosła wraz ze wzrostem prędkości przepływu cieczy testowych,

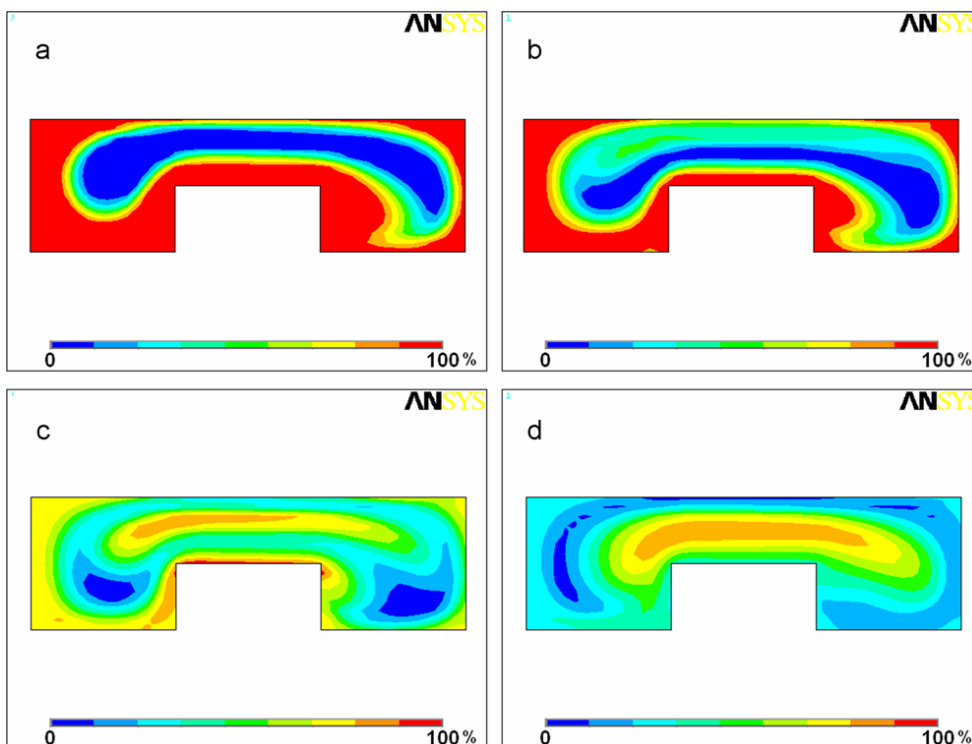
aż do wartości przepływu równej  $40,9 \text{ cm}^3/\text{h}$  ( $Re = 52$ ). Powyżej tej wartości efektywność mieszania utrzymywała się na podobnym poziomie. Uzyskane wyniki symulacji numerycznych dla układu testowego typu „serpentyna” przedstawiono na rysunku 6.5.



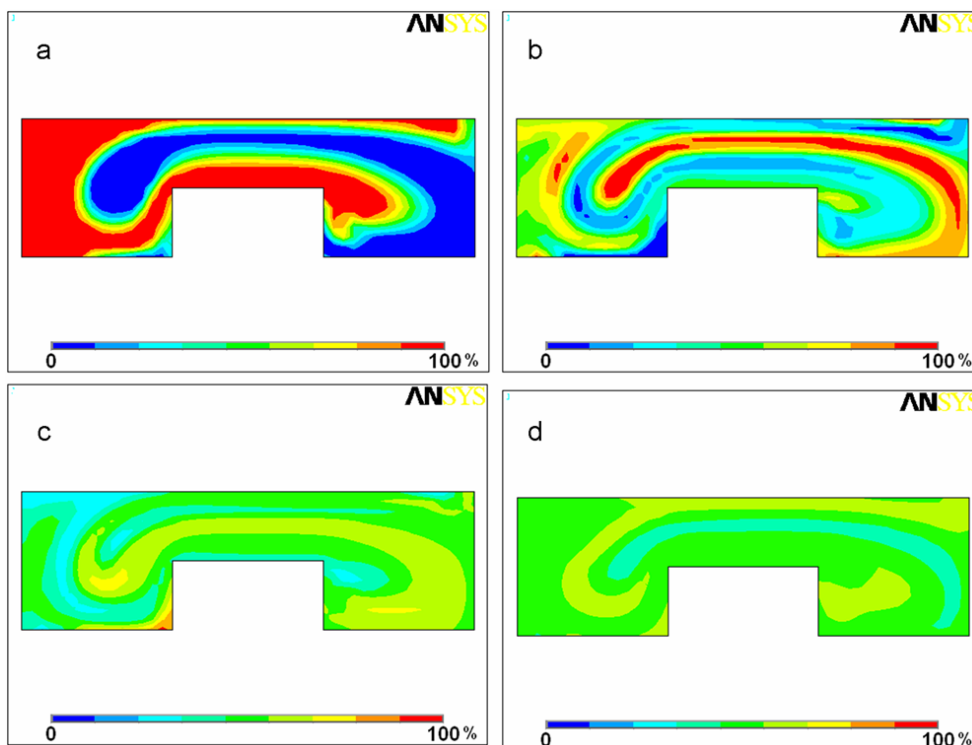
Rysunek 6.5: Rozkład koncentracji cząstek płynu A dla mieszalnika typu „serpentyna” dla liczby Reynoldsa równej: (a)  $Re = 9$ , (b)  $Re = 17$ , (c)  $Re = 52$ , (d)  $Re = 86$  [135].

Rezultaty modelowania wykazały, że za polepszenie warunków mieszania odpowiadają lokalne deformacje elementów płynu wywołane częstymi zagięciami kanału przepływowego. Deformacje te umożliwiają tworzenie się nowej powierzchni kontaktu pomiędzy mieszanymi płynami oraz redukują lokalne skale segregacji [7]. Proces ten prowadzi do potrzymania wysokich gradientów stężeń obu mieszanych płynów, przez co przyspiesza w znacznym stopniu proces dyfuzji molekularnej. Wygląd powierzchni rozdziału dwóch mieszanych płynów dla różnych warunków przepływu po przepłynięciu przez 1, 3, 5 oraz 7 zakrętów przedstawiono na rysunkach 6.6 – 6.9. Na podstawie wyników uzyskanych dla mieszalnika wykonanego w formie „serpentyny” sprawdzono jaki wpływ na zmianę długości powierzchni rozdziału obu cieczy ( $IL$ ) ma ilość zakrętów ( $n$ ) przez którą przepływają oba mieszane płyny. Uzyskaną zależność przedstawia rysunek 6.10.

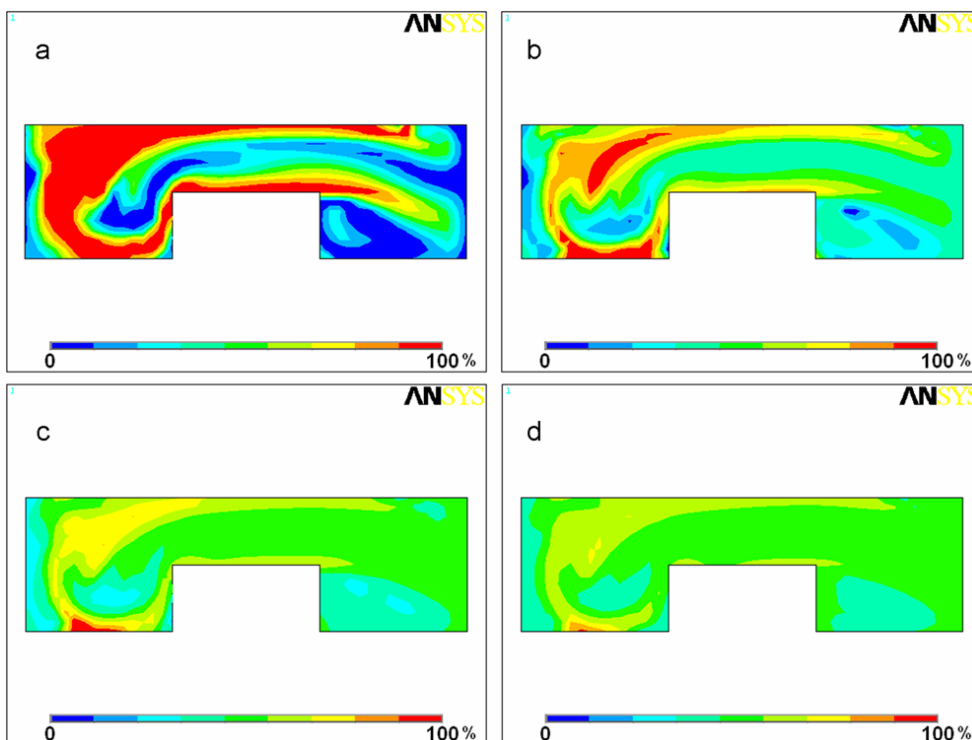




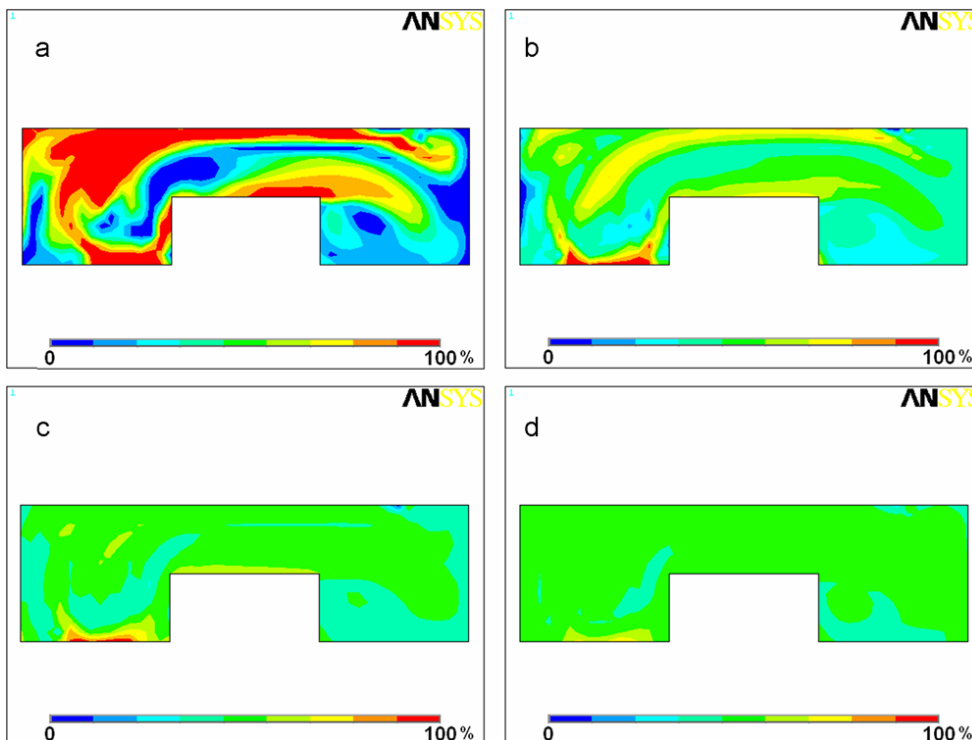
Rysunek 6.6: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „serpentyka” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 6,8 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 9$ ) [135].



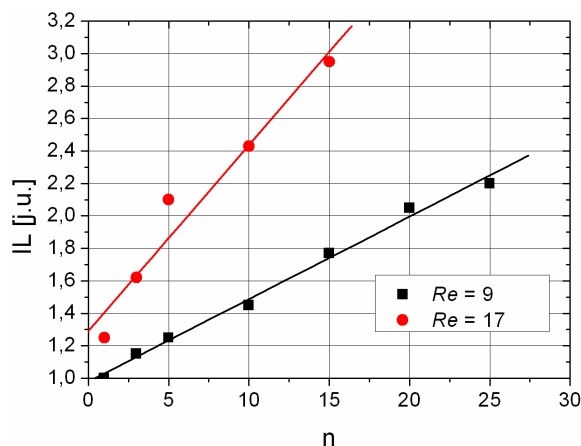
Rysunek 6.7: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „serpentyka” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 13,6 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 17$ ) [135].



Rysunek 6.8: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „serpentina” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 40,9 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 52$ ) [135].

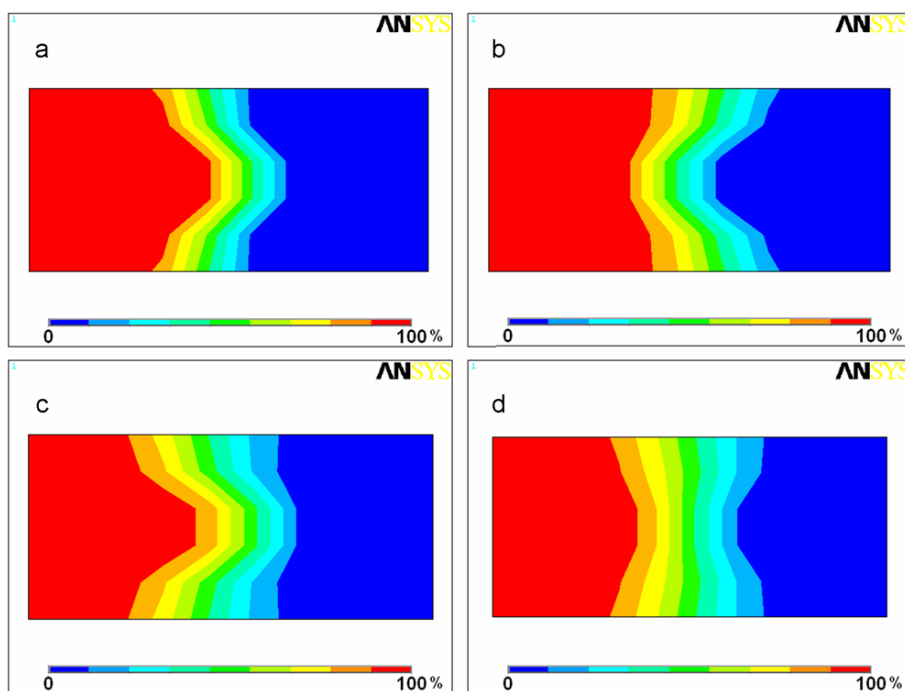


Rysunek 6.9: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „serpentina” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 68,2 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 86$ ) [135].

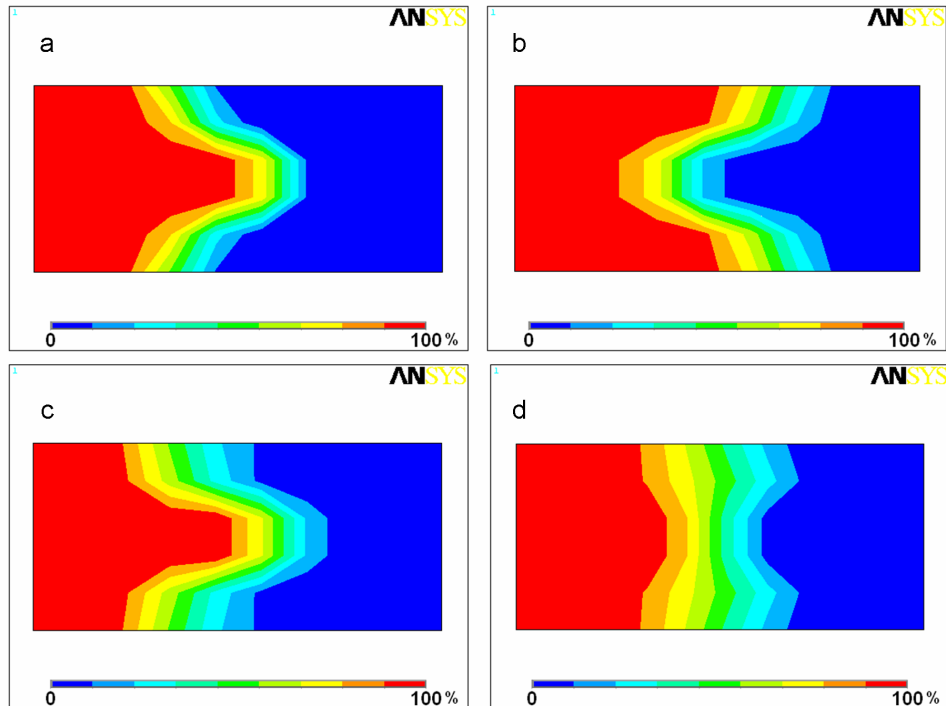


Rysunek 6.10: Wpływ ilości zakrętów ( $n$ ) kanału przepływowego na względną długość powierzchni rozdziału dwóch cieczy ( $IL$ ) [135].

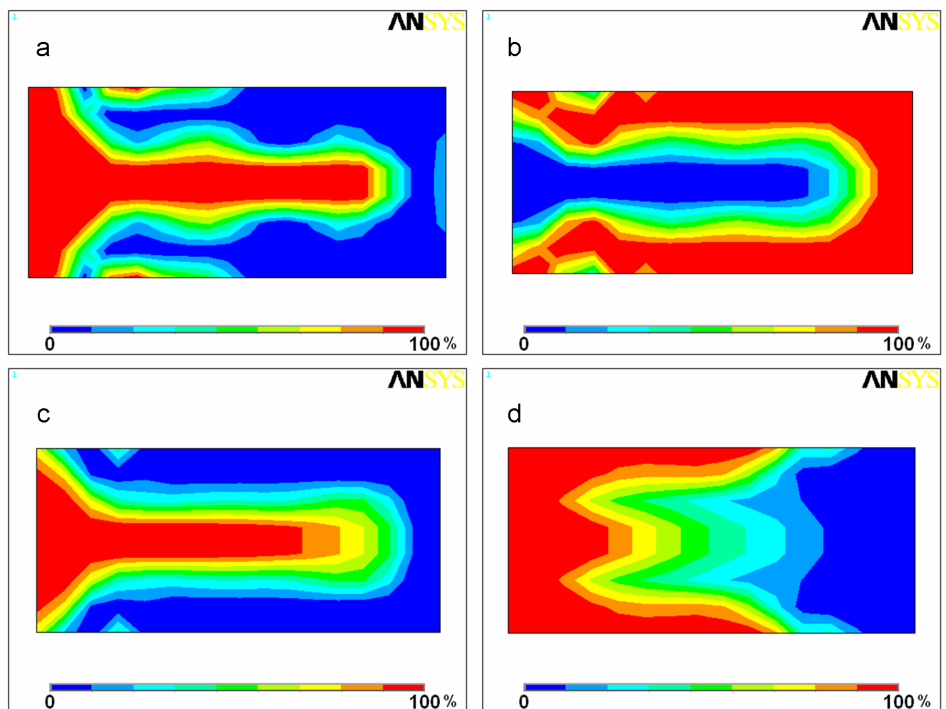
Dla porównania wykonano podobne obliczenia dla układu typu „meander”. W przypadku tego mikromieszalnika z powodu stosunkowo dużej odległości pomiędzy kolejnymi zakrętami, w porównaniu do układu typu „serpentyna”, pojawiające się zawrócenia i cyrkulacje elementów płynu są bardzo szybko „wygaszane” przez siły lepkościowe charakteryzujące przepływ laminarny. Wygląd powierzchni rozdziału dwóch mieszanych płynów dla mikromieszalnika typu „meander” przedstawiono na rysunkach 6.11 – 6.14.



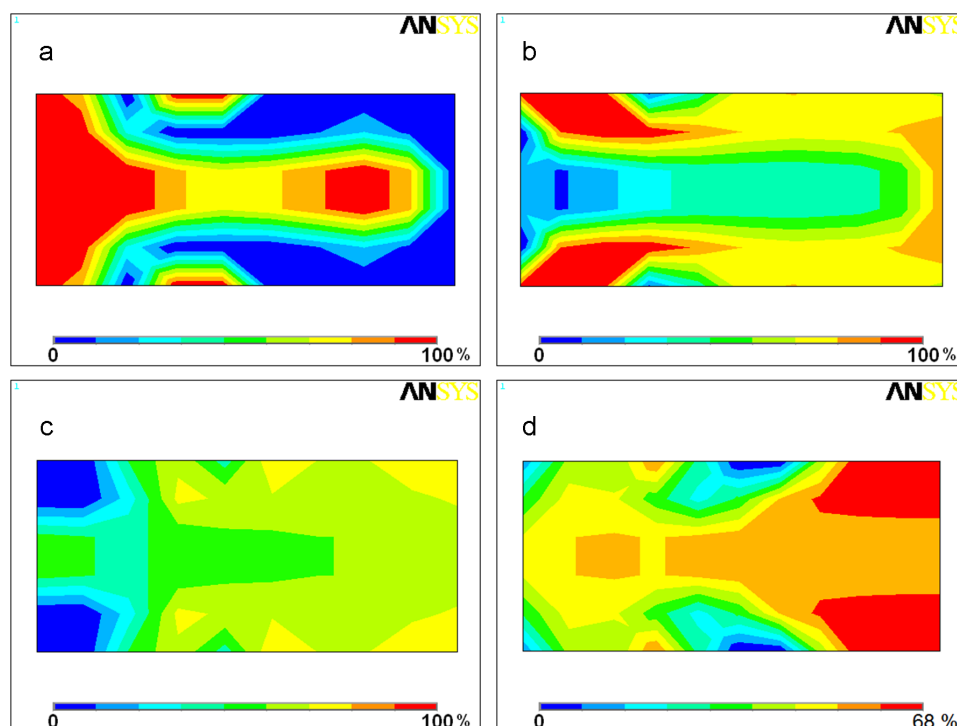
Rysunek 6.11: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „meander” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 6,8 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 9$ ) [135].



Rysunek 6.12: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „meander” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 13,6 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 17$ ) [135].

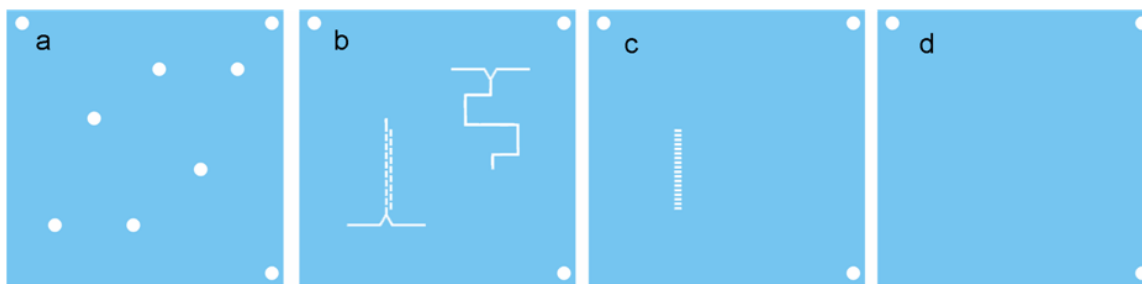


Rysunek 6.13: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „meander” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 40,9 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 52$ ) [135].

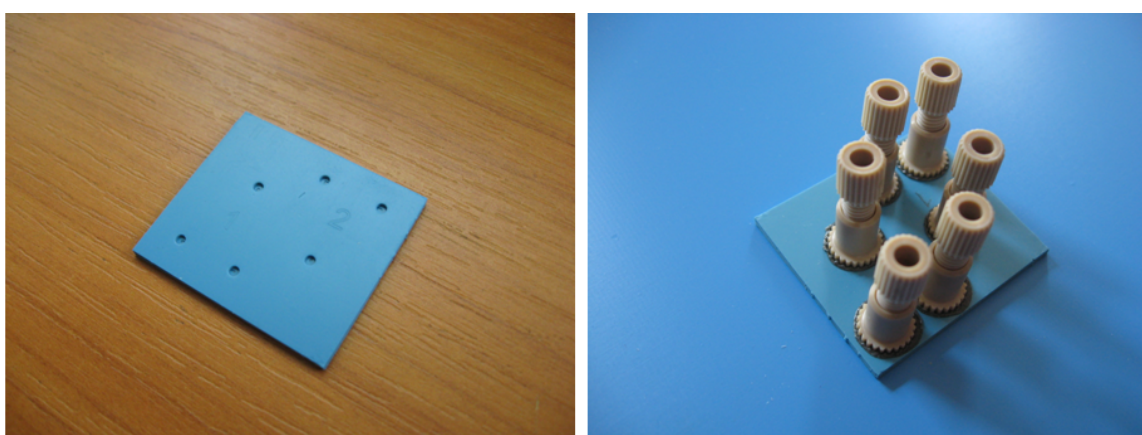


Rysunek 6.14: Powierzchnia rozdziału dwóch cieczy o różnej koncentracji dla układu typu „meander” po przepłynięciu przez  $n$  zakrętów (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 3$ ; (c)  $n = 5$ ; (d)  $n = 7$ ; ( $Q = 68,2 \text{ cm}^3/h$ ,  $Re = 86$ ) [135].

W celu zweryfikowania wyników symulacji numerycznych zaprojektowano i wykonano rzeczywiste układy mikromieszalników typu „meander” oraz „serpentyń” wykorzystując technologię LTCC. Struktura testowa została wykonana z ośmiu folii LTCC (DP 951). Grubość każdej z folii po wypaleniu wynosiła  $137 \mu\text{m}$ . Poszczególne warstwy ceramiczne nacinano za pomocą lasera Nd-YAG na podstawie odpowiednio zaprojektowanych masek w programie CorelDraw®. Wygląd poszczególnych warstw struktury testowej przedstawiono na rysunku 6.15. Folia (a) zawierała otwory na doprowadzenia cieczone, w warstwie (b) oraz (c) wycięto kanały przepływowe definiujące struktury mikromieszalników, folia (d) tworzyła spód całego układu testowego. Po nacinaniu laserem poszczególne warstwy LTCC były składane razem we właściwej kolejności i poddawane procesowi laminacji dwustopniowej w prasie izostatycznej. Jako materiał pomocniczy wykorzystano alkohol cetylowy. Następnie tak uzyskany moduł ceramiczny wypalano w atmosferze powietrza w piecu komorowym stosując zmodyfikowany profil wypalania (rysunek 4.14a). Po procesie wypalania do otworów cieczonej ceramicznej struktury testowej dołączono (metodą klejenia) komercyjnie dostępne polimerowe złączki fluidyczne (UpChurch®). Zdjęcie modułu LTCC po wypaleniu przedstawiono na rysunku 6.16.



Rysunek 6.15: Widok poszczególnych folii tworzących strukturę testową LTCC) [135].



Rysunek 6.16: zdjęcie wypalanej struktury testowej: przed (po lewej) i po wklejeniu złączy fluidycznych (po prawej) [135].

Następnie przeprowadzono test szczelności układów przepływowych. W tym celu do zamkniętej struktury LTCC, zaopatrzonej w polimerowe króćce wlotowe, dołączono wężyki doprowadzające wodę destylowaną, którą wprowadzano z różną szybkością za pomocą pompki strzykawkowej PERFUSOR COMPACT firmy Braun. Stwierdzono szczelność wszystkich mikroukładów, a maksymalny sumaryczny przepływ jaki udało się uzyskać wewnątrz mieszalników LTCC wynosił  $1,5 \text{ ml/min}$  (maksymalna prędkość pompki).

Układy złożonych, testowych, homogenicznych reakcji chemicznych wykorzystywane są często do identyfikacji stanu, czy też stopnia wymieszania płynów w różnego typu mieszalnikach lub reaktorach. Reakcje złożone stosuje się dlatego, że selektywność końcowa zmierzona po ich przebiegu zależy od całej historii procesu mieszania; mówiąc potocznie, selektywność niejako „pamięta”, przebieg mieszania. Taki układ reakcji składa się z co najmniej 2 reakcji, w jakiś sposób ze sobą konkurujących. Np. w reakcjach szeregowo-równoległych ( $A + B = R$ ,  $R + B = S$ ), o  $B$  konkurują  $A$  i  $R$ , w przypadku reakcji równoległych ( $A + B = R$ ,  $C + B = S$ ) o  $B$  konkurują  $A$  i  $C$ . Aby spełniony był warunek czułości układu reakcji szeregowo-równoległych na

efektywność mieszania jedna (pierwsza) z reakcji powinna być nieskończenie szybka (w porównaniu z szybkością mieszania) natomiast druga, winna charakteryzować się wartością stałej czasowej porównywalną do poszukiwanej stałej czasowej mieszania. W omawianym przypadku, do opisu mieszania w mikromieszalnikach typu „serpentina” i „meander” zdecydowano się na zastosowanie układu reakcji szeregowo równoległych zachodzących między 1- i 2-naftolami oraz solą kwasu sulfofenylodizoniowego (reakcja Bourne’a). Jest to układ reakcji łączący zalety wymienionych wyżej reakcji. Kinetyka wykorzystywanego układu reakcji jest dobrze znana i co bardzo istotne, możliwe jest takie dopasowanie stałej czasowej reakcji, aby układ umożliwiał opis mieszania bez względu na warunki procesowe oraz typ reaktora. Oczywiście można z powodzeniem stosować jeszcze inne układy reakcji złożonych do opisu mieszania, ale takie podejście wymagałoby przeprowadzenia wstępnych badań (określanie kinetyki, dobór odpowiednich warunków itd.). Jak wyżej wspomniano, złożone reakcje chemiczne oferują podejście umożliwiające weryfikację (walidację) modeli mieszania oraz identyfikację szybkości mieszania, np. w urządzeniach o znaczeniu przemysłowym. Przy wyborze reakcji testowych należy kierować się określonymi zasadami. Jak wyżej wspomniano, ważne jest, aby w rozważanym układzie reakcji testowych przynajmniej jedna z reakcji była szybka w porównaniu z mieszaniem (mówimy, że jest to reakcja nieskończenie szybka, bo jej stała czasowa jest kilka rzędów mniejsza od stałej czasowej mieszania). Przy wyborze reakcji testowych do opisu mieszania istotne są również takie czynniki jak:

- dobra rozpuszczalność reagentów (substratów i produktów) - interesują nas układy homogeniczne,
- reakcje powinny być nieodwracalne tak, aby końcowa selektywność produktu dobrze ilustrowała historię mieszania.

Wyniki badań opublikowanych w pracy Bourne’a, Kuta i Lenznera [150] pokazały, że zaproponowany w tej pracy układ reakcji złożonych powinien dobrze opisywać mieszanie w układach mikroprzepływowych. W niniejszej pracy badano wpływ natężenia przepływu oraz budowy stosowanego mikromieszalnika na przebieg procesu mikromieszania z wykorzystaniem metody traserów reaktywnych. W obecnej pracy uwaga skoncentrowana została na układzie reakcji szeregowo-równoległych zachodzących pomiędzy 1-Naftolem lub/i 2-Naftolem a solą diazoniową; Rozważana reakcja przebiega według następującego schematu:





gdzie:  $A1$  reprezentuje 1-Naftol,  $A2$  2-Naftol,  $B$  to sól diazoniowa,  $o - R$  i  $p - R$  to barwniki monoazowe otrzymane z 1-Naftolu podstawione odpowiednio w pozycji orto- i para-,  $S$  to barwnik bisazowy uzyskany z 1-Naftolu, natomiast  $Q$  jest barwnikiem monoazowym otrzymanym z 2-Naftolu. Jak widać, jest to kombinacja reakcji równoległych i szeregowo-równoległych. Mikromieszanie jest procesem przebiegającym na poziomie molekularnym i dlatego może kontrolować i wpływać bezpośrednio na przebieg natychmiastowych i szybkich reakcji chemicznych. Parametrem informującym o stanie wymieszania jest w tym przypadku selektywność  $X_S$ , zdefiniowana tutaj jako ułamek substratu  $B$  przekształconego w  $S$  w stosunku do całkowitej ilości zużytego, znajdującego się w nieomiarze substratu  $B$ :

$$X_S = \frac{2c_S}{(c_{oR} + c_{pR} + c_Q + 2c_S)} \quad (6.6)$$

gdzie:  $c$  - jest stężeniem odpowiedniej substancji chemicznej [ $mol \cdot m^{-3}$ ].

Ponieważ reakcja między 1-naftolem a solą diazoniową jest często zbyt wolna, aby scharakteryzować mieszanie w pewnych typach urządzeń (o wysokiej szybkości mieszania), dlatego często jesteśmy również zainteresowani selektywnością produktu  $Q$ :

$$X_Q = \frac{c_Q}{(c_{oR} + c_{pR} + c_Q + 2c_S)} \quad (6.7)$$

zdefiniowaną jako ułamek  $B$  przekształconego w  $Q$ , w stosunku do całkowitej, zużytej ilości reagenta  $B$ . Jeszcze raz należy podkreślić że obie selektywności reprezentują dystrybucję produktu  $S$  i  $Q$  bezpośrednio po tym jak reagent  $B$  - sól diazoniowa - zostanie całkowicie zużyty w reakcji.

Możliwość zastosowania dwóch definicji selektywności jest w tym przypadku główną zaletą zaproponowanego układu reakcji testowych. Takie podejście umożliwia bowiem badanie układów, w którym proces mieszania jest szybki (np. mieszanie burzliwe, czy mieszanie w dobrze zaprojektowanym mikroreaktorze) - wtedy często do opisu stosujemy selektywność  $X_Q$ , oraz układów w którym mieszanie przebiega znacznie wolniej (np. mieszanie laminarne w dużych reaktorach) - wtedy do opisu mieszania wystarczy często zastosowanie jedynie selektywności  $X_S$ . Dodatkowe spostrzeżenia dotyczące obu selektywności można sformułować następująco:



- w większości przypadków zarówno  $X_Q$  jak i  $X_S$  maleje ze wzrostem szybkości mieszania,
- jeśli mieszanie jest bardzo szybkie, to tworzy się głównie produkt  $R$ , a obie selektywności przyjmują bardzo niskie wartości,
- jeśli mieszanie jest wolne, powstaną  $S$  jak i  $Q$ , przy czym ze względu na kinetykę reakcji w układzie powstanie więcej produktu  $Q$  niż  $S$ .

W przeprowadzonej serii doświadczeń stosowano następujące warunki:

Tabela 6.1: Warunki doświadczalne dla reakcji Bourne'a [135].

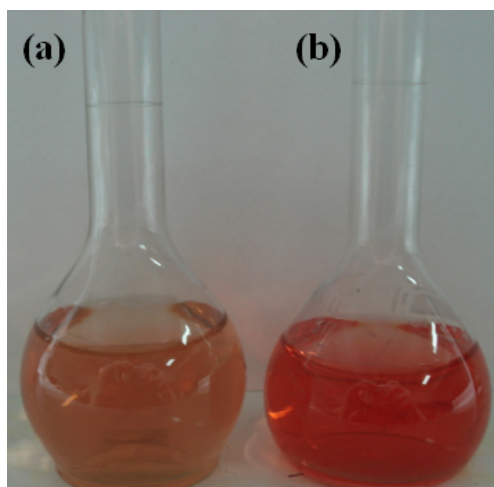
$T$ [°C]	$pH$	$Q_A/Q_B$	$C_{A1}$ [ $mol \cdot m^{-3}$ ]	$C_{A2}$ [ $mol \cdot m^{-3}$ ]	$C_B$ [ $mol \cdot m^{-3}$ ]
25	9,9	1	1,2	2,4	1,0

Do określenia stężeń poszczególnych składników w analizowanej próbce (odbieranej na wylocie z mikroreaktora) wykorzystano metodę spektrofotometryczną, polegającą na pomiarze absorbancji badanej próbki w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego, natomiast rozdzielenie i przeliczenie całkowitej absorbancji na stężenia analizowanych barwników wykonano z wykorzystaniem prawa Lamberta-Beera, regresji multiliniowej oraz opublikowanych w literaturze współczynników ekstynkcji (krzywe wzorcowe) [150]. Stężenie każdego ze składników (barwników) określano poprzez pomiar całkowitej absorbancji próbki dla kilkunastu wartości długości fali w zakresie między 350 nm a 700 nm (z 2 nm skokiem) - co daje pełne spektrum absorbancji. Całkowita absorbancja  $Ab$  dana jest zależnością:

$$Ab = \varepsilon_1 c_1 l_1 + \varepsilon_2 c_2 l_2 + \varepsilon_3 c_3 l_3 \dots \quad (6.8)$$

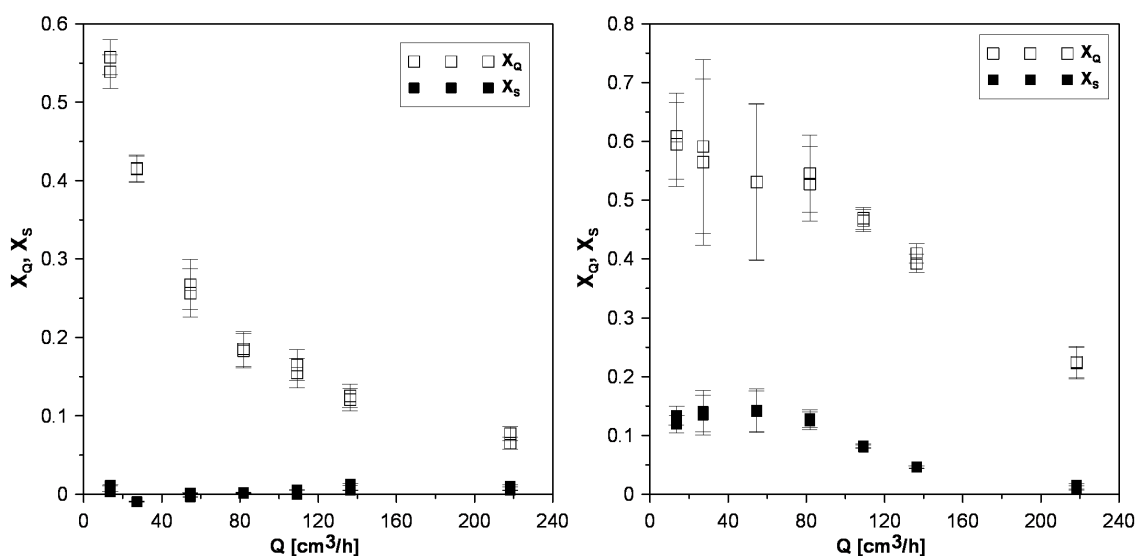
gdzie  $\varepsilon$  – współczynnik ekstynkcji każdego ze składników [ $m^2 \cdot mol^{-1}$ ],  $c_i$  – stężenie każdego ze składników [ $mol \cdot m^{-3}$ ],  $l_i$  – grubość kuwety pomiarowej [ $m$ ].

Korzystając ze standardowej wielo-parametrowej regresji liniowej, można wyznaczyć stężenia poszczególnych barwników w analizowanej próbce. Oczywiście powyższe równanie można stosować pod warunkiem, że spełnione jest prawo Lamberta-Beera i barwniki absorbują światło niezależnie. Zazwyczaj prawo Lamberta-Beera spełnione jest gdy mierzona absorbancja przyjmuje wartości z zakresu między 0,1 i 1. Aby wszystkie analizowane próbki przyjmowały wartości absorbancji z wymaganego zakresu, przed pomiarem należało je odpowiednio rozcieńczyć za pomocą roztworu buforu węglanowego tak, aby stężenie barwników wynosiło około: 0,03 – 0,05  $mol \cdot m^{-3}$ . Uzyskane w ten sposób próbki o kolorze pomarańczowym zostały pokazane na rysunku 6.17.



Rysunek 6.17: Próbkki do analizy spektrofotometrycznej: (a) wolne mieszanie, (b) szybkie mieszanie.

W pracy badano efekt przepływu objętościowego  $Q$  na wartości selektywności  $X_Q$  i  $X_S$  utrzymując w doświadczeniach stały stosunek obu dozowanych strumieni oraz stałe wartości stosunków stechiometrycznych podczas zwiększania całkowitej wartości szybkości przepływu  $Q = Q_A + Q_B$ . Rysunek 6.18 pokazuje że obie wartości,  $X_Q$  i  $X_S$ , zmieniają się monotonicznie ze wzrostem prędkości przepływu  $Q$ . Na rysunku 6.18a przedstawiono wyniki uzyskane dla mikromieszalnika typu „serpentyzna”, podczas gdy rysunek 6.18b przedstawia wyniki uzyskane w układzie typu „meander”.



Rysunek 6.18: Wpływ przepływu objętościowego na selektywności  $X_Q$  oraz  $X_S$  dla mikromieszalnika typu: (a) serpentyzna oraz (b) meander [135].

Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

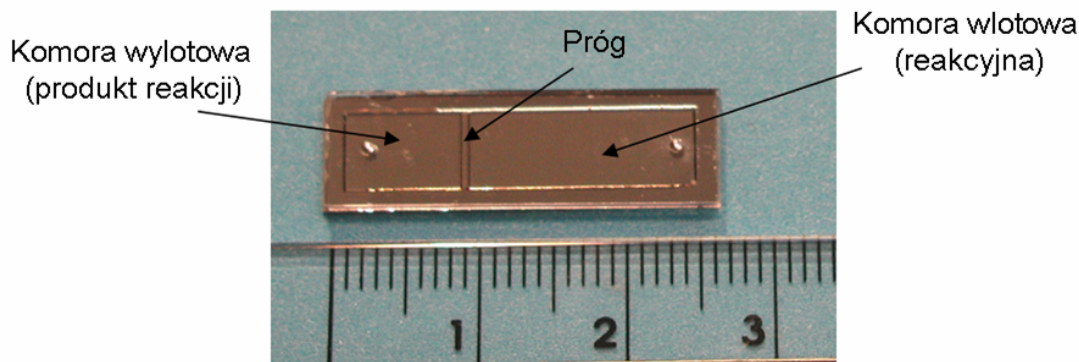
- zastosowany w pracy układ reakcji testowych może być z powodzeniem wykorzystany do opisu mieszania na skalę molekularną w badanych mikromieszalnikach,
- im wyższe wartości przepływu objętościowego tym lepsze mieszanie i tym niższe wartości uzyskanych selektywności  $X_S$  oraz  $X_Q$ ,
- dla niskich wartości przepływu wydajność mieszania w obu mikromieszalnikach jest bardzo słaba, ale i tak wyraźnie lepsza w mikroreaktorze typu „serpentyzna”,
- selektywność  $X_Q$  będąca miarą intensywności mieszania przyjmuje niższe wartości dla mikromieszalnika typu „serpentyzna” w całym zakresie badanego przepływu  $Q$ .

Wykonane doświadczenia prawidłowo weryfikują rezultaty wykonanych uprzednio symulacji numerycznych oraz potwierdzają mechanizm mieszania w mikroreaktorze typu „serpentyzna” poprzez tworzenie się bardziej rozwiniętej powierzchni i wyższych lokalnych gradientów stężenia na skutek rozciągania i zawijania dwóch strumieni mieszających się ze sobą reagentów.

### 6.3 Mikroreaktor enzymatyczny

Jak wspomniano na początku rozdziału, współczesne systemy mikroprzepływowe typu  $\mu$ TAS zbudowane są z kilku bloków funkcyjnych. Jednym z najważniejszych i kluczowych elementów takich układów jest mikroreaktor, umożliwiający przeprowadzenie różnych reakcji (bio)chemicznych w odpowiednich warunkach, jak również zapewniający odpowiednią aktywność receptorów np. enzymów będących katalizatorami reakcji biochemicznych. Przedmiotem badań opisanych w poniższej części pracy jest mikroreaktor przeznaczony do przeprowadzania reakcji enzymatycznych oraz symulacje numeryczne CFD przepływu cieczy w tym reaktorze. Mikroreaktor został opracowany na podstawie analogicznego układu wykonanego w technologii krzemowej i zaprezentowanego w pracach [151, 152]. Mikroreaktor został wykonany w formie dwóch komór o wymiarach  $21\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  oraz  $8\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  przedzielonych progami o wysokości  $130\text{ }\mu\text{m}$ . Głębokość komór wynosiła około  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Wygląd krzemowego mikroreaktora enzymatycznego przedstawiono na rysunku 6.19. Wsady mikroreaktora stanowią nośniki z różnego typu materiałów, najczęściej w postaci kulek o średnicy do  $150\text{ }\mu\text{m}$ , na powierzchni których unieruchomiony jest odpowiedni bioreceptor (np. enzym będący katalizatorem różnego typu reakcji biochemicznych). Złoże katalityczne umieszczane jest w komorze wlotowej (reakcyjnej) układu. Próg przedzielający

obydwie komory mikroreaktora uniemożliwiają przemieszczanie się wsadu katalitycznego do miejsca, w którym zbierany jest produkt reakcji enzymatycznej (komora wylotowa).

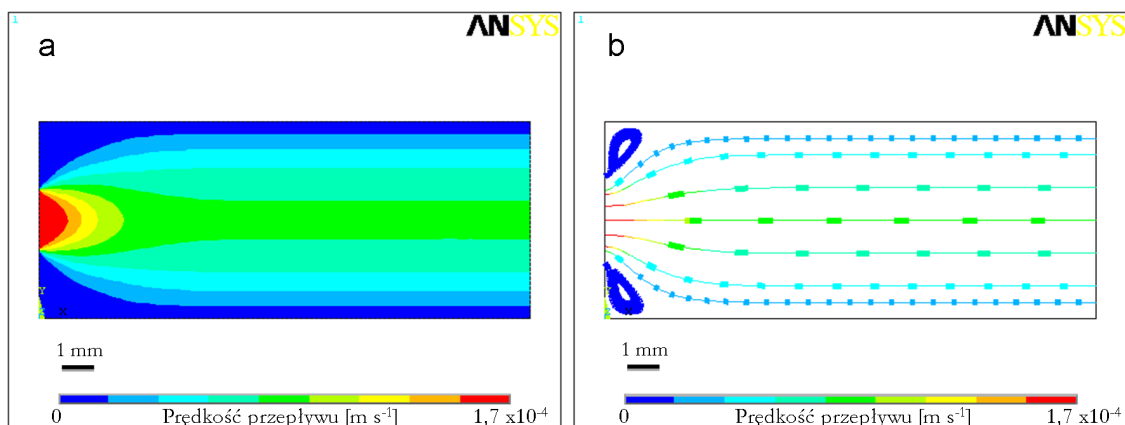


Rysunek 6.19: Komorowy mikroreaktor enzymatyczny wykonany w krzemie [152].

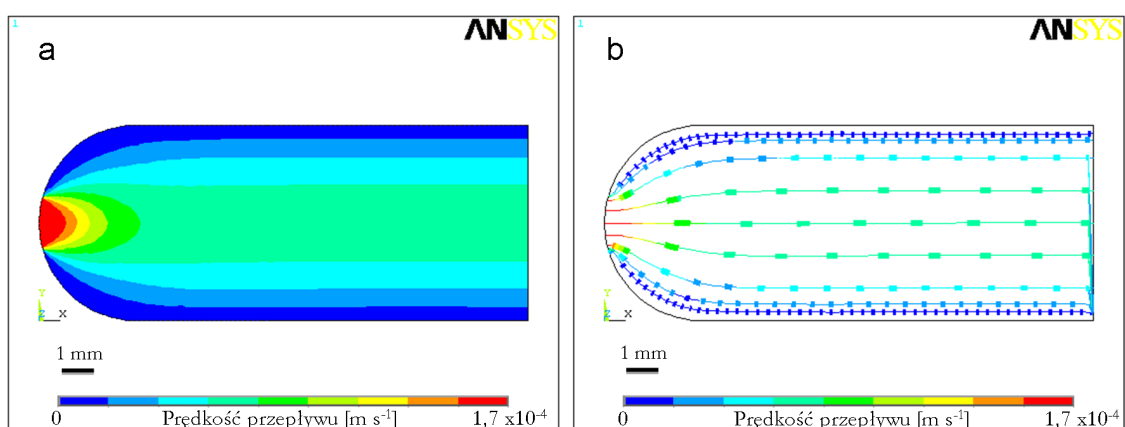
Podczas badań struktury krzemowej ujawniły pewne wady tego typu rozwiązania, polegające na: (1) blokowaniu się części kulek w narożach komory reakcyjnej podczas wymiany (procesu „regeneracji”) wsadów enzymatycznych, a w szczególności w trakcie ich usuwania z układu oraz (2) powstawaniu zastoin tzw. „stref martwych” w narożach komór mikroreaktora. Drugi problem, dotyczący powstawania zastoin, był konsekwencją kształtu komory wylotowej, w której zbierał się roztwór wypływający z komory wlotowej, zawierający produkt reakcji katalizowanej przez określony enzym. Geometria komór miała znaczący udział w powstawaniu nieregularności przepływu, które spowodowane były dużymi oporami przepływu powstałymi na skutek wprowadzenia kulek z osadzonym enzymem do komory wlotowej. Obserwowano wówczas zapowietrzanie się komory oraz tworzenia obszarów, w których nie następowała wymiana cieczy, a do czujnika nie był dostarczany cały produkt reakcji. Miało to bezpośredni wpływ na wynik prowadzonych pomiarów. W celu wyeliminowania wyżej wymienionych wad mikroreaktora przeprowadzono symulacje numeryczne przepływu cieczy w tak skonstruowanym układzie. Wyniki obliczeń dla mikroreaktora o prostokątnym kształcie komór przedstawia rysunek 6.20.

Symulacje numeryczne wykazały, że w narożach układu o prostokątnej geometrii komór powstają obszary recyrkulacji płynu. Najprawdopodobniej obszary te odpowiadają za blokowanie się wsadów oraz powodują powstawanie tzw. „martwych stref” (zastoin). Na podstawie uzyskanych wyników modelowania zaproponowano zoptymalizowanie kształtu mikroreaktora. W nowej konstrukcji zaproponowano zaokrąglenie naroży obu komór układu. Wyniki symulacji numerycznych dla układu o nowej geometrii przedstawiono na rysunku 6.21. Na podstawie otrzymanych rezultatów modelowania można stwierdzić, że w przypadku komór o zaokrąglonych narożach nie tworzą

się „martwe strefy”, które mogłyby powodować błąd pomiaru z powodu niewłaściwej wymiany roztworów pomiędzy komorami.

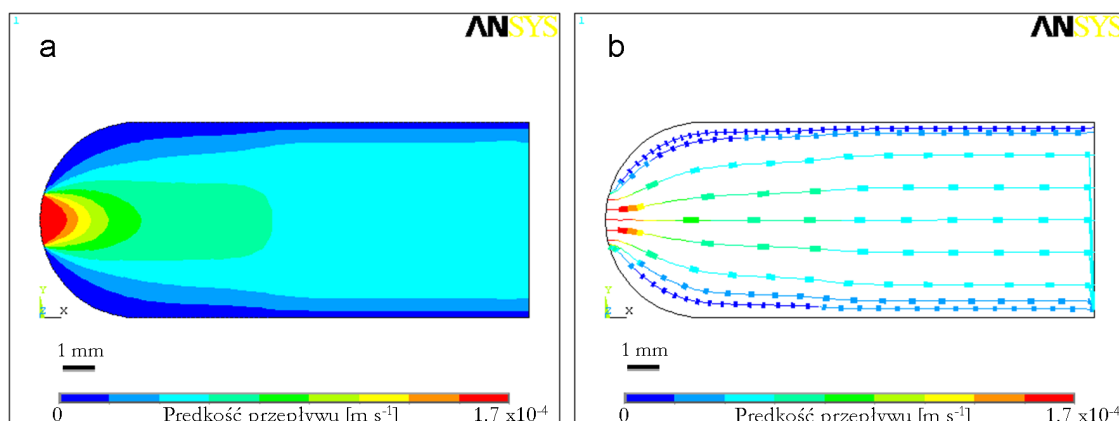


Rysunek 6.20: Wyniki symulacji numerycznych dla prostokątnej komory reakcyjnej: (a) rozkład prędkości przepływu, (b) trajektorie ruchu cząstek płynu [137].



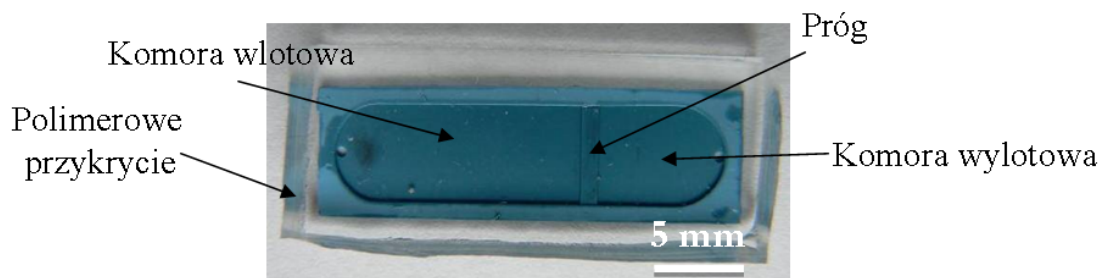
Rysunek 6.21: Wyniki symulacji numerycznych zaokrąglonej komory reakcyjnej: (a) rozkład prędkości przepływu, (b) trajektorie ruchu cząstek płynu [137].

W ramach badań przeprowadzono również dodatkowe symulacje, które miały pokazać jaki wpływ na przepływ płynu przez mikroreaktor ma wsad katalityczny umieszczony w komorze reakcyjnej. Złoże enzymatyczne było modelowane jako materiał porowaty o średnicy zastępczej równej  $150 \mu m$ . Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń, przedstawionych na rysunku 6.22, można zauważyć, że wprowadzenie złoża katalitycznego prowadzi do zwiększenia oporów przepływu, co obrazowane jest przez zmniejszenie się prędkości przepływu cieczy oraz zwiększony spadek ciśnienia w układzie.



Rysunek 6.22: Wyniki symulacji numerycznych dla zaokrąglonej komory reakcyjnej wypełnionej złożem katalitycznym: (a) rozkład prędkości przepływu, (b) trajektorie ruchu cząstek płynu [139].

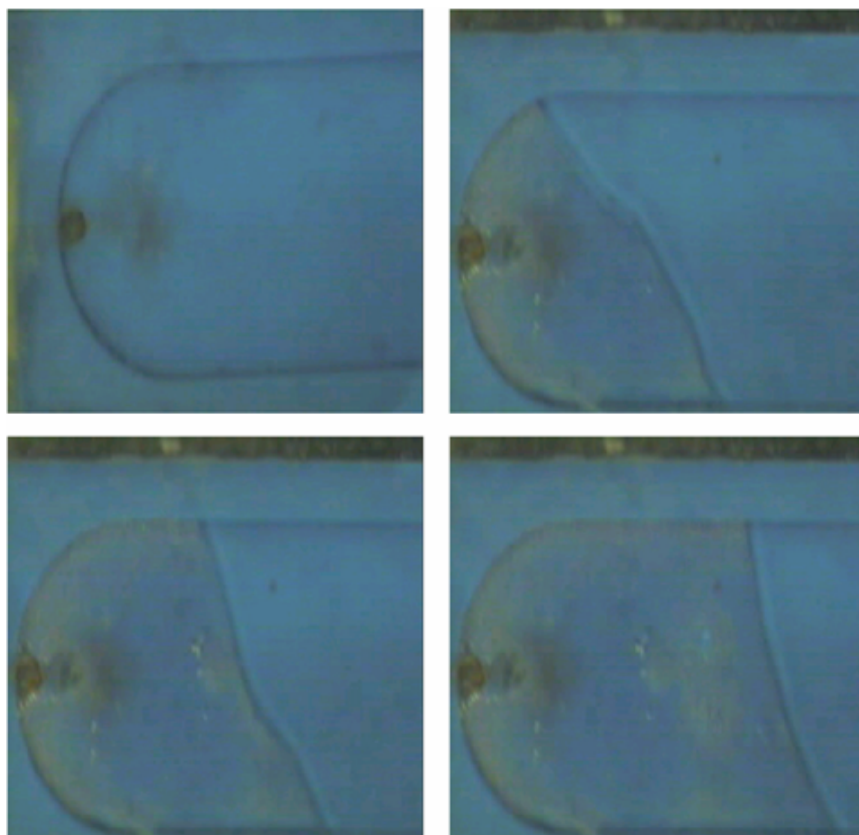
W celu weryfikacji wyników modelowania numerycznego wykonano układ testowy mikroreaktora enzymatycznego przy zastosowaniu nowo opracowanej technologii polimerowo-ceramicznej. W skład układu testowego wchodziły cztery folie ceramiczne (DP951). Grubość każdej z foli równa była  $137 \mu\text{m}$  po wypaleniu. Otwory cieczowe oraz komory mikroreaktora wycinano w surowych warstwach ceramicznych przy użyciu lasera Nd-YAG. Następnie folie składano razem, laminowano i wypalano zgodnie z procedurami przedstawionymi w rozdziale 4. Powierzchnia tak przygotowanego mikroreaktora pokrywana była warstwą szkliva. Do tak przygotowanej struktury mikroreaktora enzymatycznego LTCC dołączano przezroczyste pokrycie polimerowe wykonane z polidimetylosiloksanu. Gotowy układ testowy mikroreaktora enzymatycznego PDMS/LTCC przedstawiony został na rysunku 6.23.



Rysunek 6.23: Mikroreaktor enzymatyczny wykonany przy użyciu technologii PDMS/LTCC.

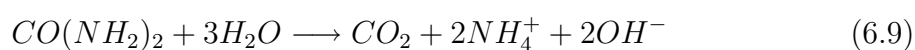
Do tak przygotowanego układu testowego wprowadzono wodę destylowaną za pomocą pompy perystaltycznej (MasterFlex CL). Następnie przeprowadzono udaną

próbę odpompowania całej wprowadzonej cieczy do objętości układu testowego. W trakcie eksperymentu nie zaobserwowano tworzenia się „martwych stref” przepływu we wnętrzu którejkolwiek z komór mikroreaktora. Poszczególne etapy odpompowywania wody destylowanej z komory reakcyjnej układu testowego przedstawiono na rysunku 6.24.

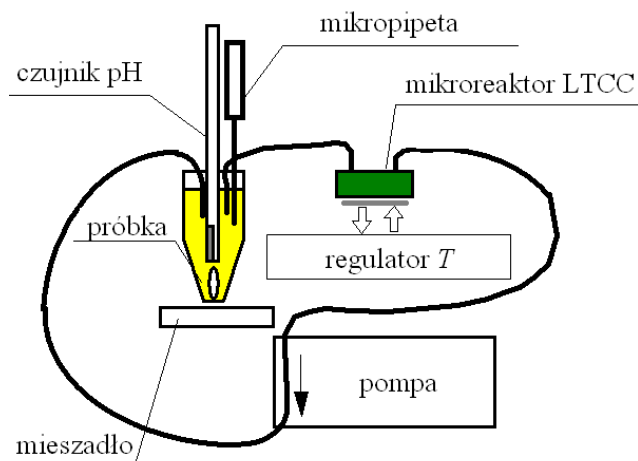


Rysunek 6.24: Poszczególne etapy odpompowywania wody destylowanej z mikroreaktora LTCC/PDMS.

Badania mikroreaktora PDMS/LTCC pod kątem możliwości przeprowadzania w nim reakcji enzymatycznych wykonane zostały przez autora w Instytucie Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Pomiary przeprowadzono w układzie przepływowym, w zamkniętej pętli, metodą kolejnych dodatków wzorca substratu (mocznika) o stężeniach 0,15 *M* i 3 *M*. Następnie rejestrowano zmiany *pH* próbki o objętości 200 *ml*, do której wstrzykiwano kolejne dodatki wzorca w odstępach 10-minutowych. Szybkość przepływu próbki przez mikroreaktor enzymatyczny wynosiła 0,2 *ml/min*. Zmiany *pH* próbki były wynikiem reakcji hydrolizy mocznika, katalizowanej przez enzym (ureazę):

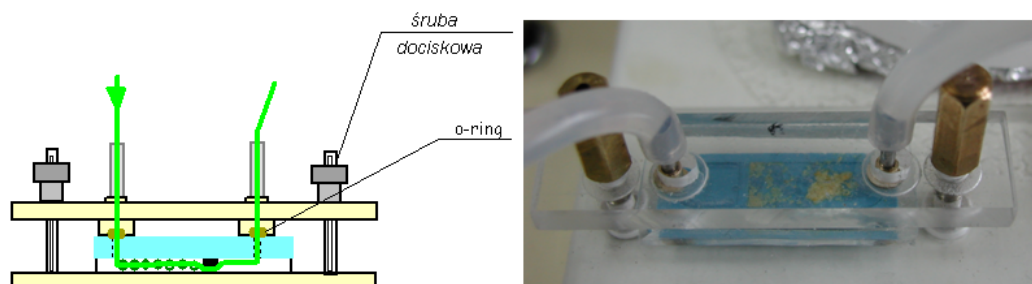


Do detekcji jonów wodorotlenowych ( $OH^-$ ) użyto pH-metrycznej elektrody szklanej (PHC 3359-9, Radiometr). Pomiary zostały wykonane w 5 mM fosforanowym roztworze buforowym o początkowej wartości  $pH$  równej 5,7. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 6.25.



Rysunek 6.25: Schemat układu pomiarowego dla mikroreaktora enzymatycznego.

Mikroreaktor został załadowany wsadem w postaci kulek na powierzchni których unieruchomiony został odpowiedni enzym (ureaza). Dokładny opis procesu immobilizacji biokatalizatorów na powierzchniach różnego typu materiałów można znaleźć w pracy [152]. Następnie mikroreaktor montowany był w specjalnie zaprojektowanym mini-uchwycie z rurkami odpływowymi, uszczelnionymi o-ringami. Schemat uchwytu oraz zdjęcie zamontowanego w nim układu testowego z załadowanym wsadem katalitycznym przedstawiono na rysunku 6.26.

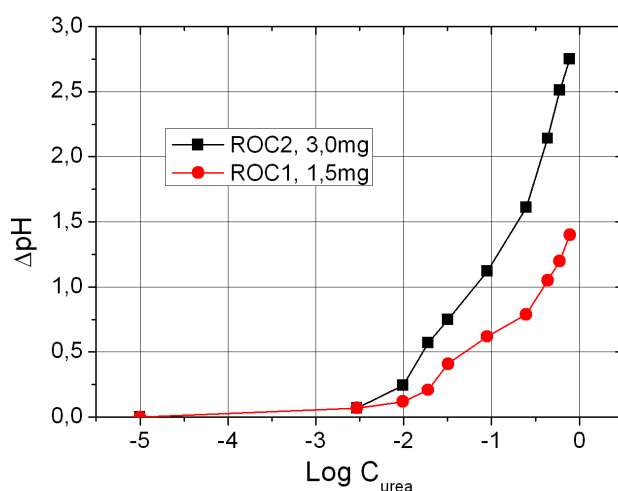


Rysunek 6.26: Mini-uchwyt dla mikroreaktorów, pracujących samodzielnie w układzie przepływowym.

Przed właściwymi pomiarami mikroreaktor z załadowanym wsadem enzymatycznym płukany był 5 mM fosforanowym roztworem buforowym przez 30 minut przy przepływie równym 0,2 ml/min. Płukanie mikroreaktora miało na celu usunięcie

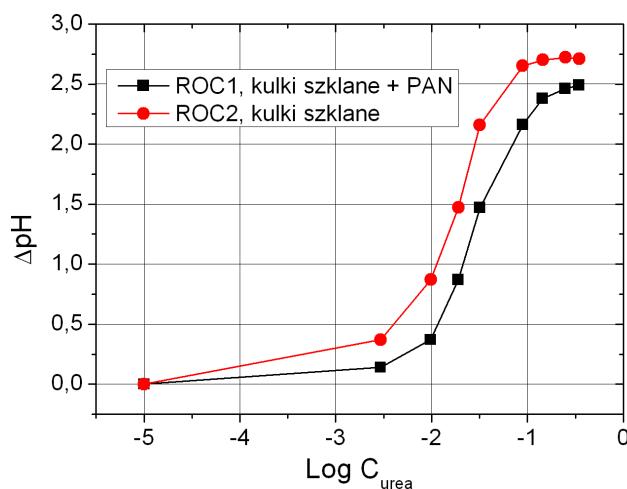


z powierzchni nośnika niezwiązanych molekuł ureazy. Po myciu układ został poddany właściwym badaniom, których zadaniem było sprawdzenie jaki wpływ na wyjściowy sygnał analityczny mają takie parametry jak: (1) ilość enzymu unieruchomionego na powierzchni nośnika oraz (2) typ nośnika (kulki szklane lub polimerowe). Zbadano również stabilność długoterminową sygnału wyjściowego mikroreaktora. Zmierzoną charakterystykę dla dwóch różnych ilości ureazy unieruchomionej na powierzchni kulek szklanych przedstawiono na rysunku 6.27. Krzywa *ROC2* odpowiada dwukrotnie większej ilości ureazy zaadsorbowanej na powierzchni nośnika w stosunku do krzywej *ROC1*. Dla mikroreaktora zawierającego większą (*ROC2*) oraz mniejszą ilość ureazy (*ROC1*) otrzymano maksymalną wartość wyjściowego sygnału analitycznego równego odpowiednio 2,7 oraz 1,4 jednostek *pH*, co odpowiadało koncentracji mocznika  $c_{urea} = 776 \text{ mM}$ .



Rysunek 6.27: Odpowiedź mikroreaktora na różne ilości załadowanego wsadu [136].

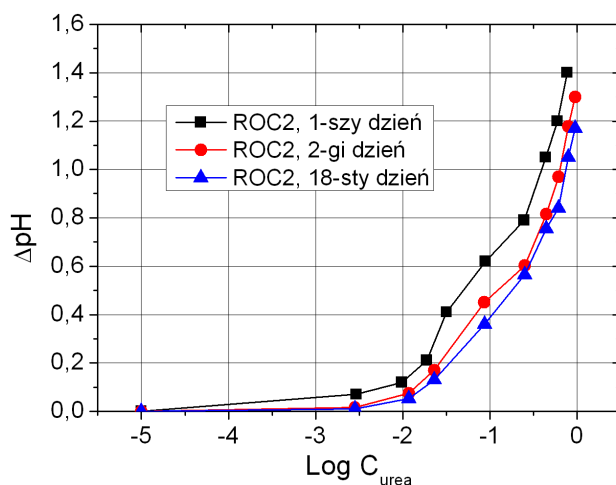
Sprawdzono również wpływ materiału z jakiego wykonany jest nośnik enzymu na wyjściowy sygnał analityczny mikroreaktora. W tym celu ureaza została unieruchomiona na dwóch różnych nośnikach - na kulkach szklanych (Sigma, PG 100-120) oraz na kulkach szklanych pokrytych warstewką poliakrylonitrylu (PAN). Dla obu typów nośników otrzymano bardzo wysoki poziom sygnału wyjściowego równy około 2,5 jednostek *pH*. Większą czułość na zmiany stężenia mocznika wykazywał mikroreaktor załadowany wsadem katalitycznym w postaci kulek szklanych. Nachylenie liniowego zakresu krzywej kalibracji mikroreaktora równe było  $2,2 \text{ pH/dec}$  dla kulek szklanych oraz  $1,8 \text{ pH/dec}$  dla kulek pokrytych polimerem. Otrzymane krzywe kalibracji układu testowego dla dwóch różnych typów nośników enzymu przedstawiono na rysunku 6.28.



Rysunek 6.28: Krzywe kalibracji mikroreaktora dla dwóch różnych materiałów nośnika enzymu [139].

Ostatnim badanym parametrem mikroreaktora PDMS/LTCC była stabilność długoterminowa sygnału wyjściowego. Układ testowy załadowano wsadem enzymatycznym w postaci kulek szklanych o wadze 1,5 mg, a następnie zmierzono krzywe kalibracyjne w pierwszym, drugim oraz osiemnastym dniu pracy mikroreaktora. Pomiedzy kolejnymi pomiarami mikroreaktor wraz z umieszczonym w nim zlozonym katalitycznym plukany byl buforem fosforanowym. Na podstawie zmierzonych charakterystyk zauwazono, ze wyjsciowy sygnal analityczny spadl o okolo 0,1 jednostek  $pH$  po pierwszym dniu dzialania oraz obnizyl sie o kolejne 0,1 jednostki  $pH$  po siedemnastu dniach. Wyniki te sa porownywalne z rezultatami uzyskanymi dla mikroreaktorow wykonanych w krzemie [152]. Sygnal wyjsciowy ukkladu testowego mikroreaktora enzymatycznego PDMS/LTCC zmierzony w pierwszym, drugim oraz osiemnastym dniu pracy przedstawiono na rysunku 6.29.

W celu zapewnienia odpowiedniej aktywnosci stosowanych (bio)katalizatorow wymagana jest stabilizacja warunkow reakcji, a w szczegolnosci temperatury. W przypadku reakcji enzymatycznych najwieksza aktywnosc enzymow uzyskiwana jest w temperaturach z zakresu 37°C – 40°C [132, 133]. Dlatego tez podjeto probe wykonania mikroreaktora PDMS/LTCC wraz ze zintegrowanym systemem grzejnym i czujnikiem temperatury pracujacych w ukkladzie ze stabilizacja temperatury. Ze wzgledu na niska przewodnosc cieplna ceramiki LTCC nalezalo bardzo precyzyjnie dobrac ksztalt struktury grzejnej, w celu uzyskania rownomiernego rozkladu temperatury w komorze reakcyjnej mikroreaktora. Do optymalizacji ksztaltu grzejnika wykorzystano wyniki modelowania transportu ciepla wykonanego w programie ANSYS®. Wymiana ciepla pomiedzy ukladem grzejnym, a otoczeniem moze zachodzic na drodze (1) przewodnictwa, (2) konwekcji oraz (3) promieniowania (radiacji). Przewodnictwo ciepla ma



Rysunek 6.29: Odpowiedź mikroreaktora enzymatycznego w pierwszym, drugim oraz osiemnastym dniu pracy [139].

miejsce w całej objętości rozpatrywanego obiektu i jest skierowane w kierunku wyprowadzeń elektrycznych grzejnika. Przepływ ciepła na drodze przewodnictwa opisany jest prawem Fouriera:

$$\frac{dq}{dt} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dX} \quad (6.10)$$

gdzie:  $q$  – ciepło przenoszone w jednostce objętości [ $J \cdot m^{-3}$ ],  $t$  – czas [ $s$ ],  $\lambda$  – przewodność cieplna materiału [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ],  $A$  – powierzchnia przekroju poprzecznego próbki [ $m^2$ ],  $T$  – temperatura struktury [ $K$ ],  $X$  – odległość od źródła ciepła [ $m$ ].

Transport ciepła na drodze konwekcji zachodzi w przypowierzchniowej warstwie powietrza. Ilość ciepła przeniesionego z powierzchni obiektu do otaczającej go atmosfery opisany jest następującym wzorem:

$$q_C = h_C \cdot A_S \cdot (T_S - T_A) \quad (6.11)$$

gdzie:  $q_C$  – ciepło przenoszone z powierzchni do otoczenia przez konwekcję [ $J \cdot m^{-3}$ ],  $A_S$  – powierzchnia wymiany ciepła [ $m^2$ ],  $T_S$  – temperatura powierzchni,  $T_A$  – temperatura otoczenia [ $K$ ],  $h_C$  – konwekcyjny współczynnik transportu ciepła [ $W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ ]. Transport ciepła na drodze radiacji związany jest z faktem, że wszystkie ciała emitują energię w formie fal elektromagnetycznych o ile ich temperatura jest większa od zera bezwzględnego. Ilość wypromieniowanego ciepła zależy od emisyjności oraz temperatury ciała promieniującego. Całkowita energia (ciepło) wyemitowana przez ciało jest proporcjonalna do czwartej potęgi jego temperatury i może być obliczone na podstawie relacji:

$$q_r = e \cdot \sigma \cdot (T_1^4 - T_0^4) \quad (6.12)$$

gdzie  $q_r$  – ciepło wymieniane z otoczeniem przez radiację [ $J \cdot m^{-3}$ ],  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  [ $W \cdot m^{-2} \cdot K^4$ ] – stała Stefana-Boltzmana,  $e$  – emisyjność,  $T_0$  – temperatura otoczenia [ $K$ ],  $T_1$  – temperatura grzejnika [ $K$ ].

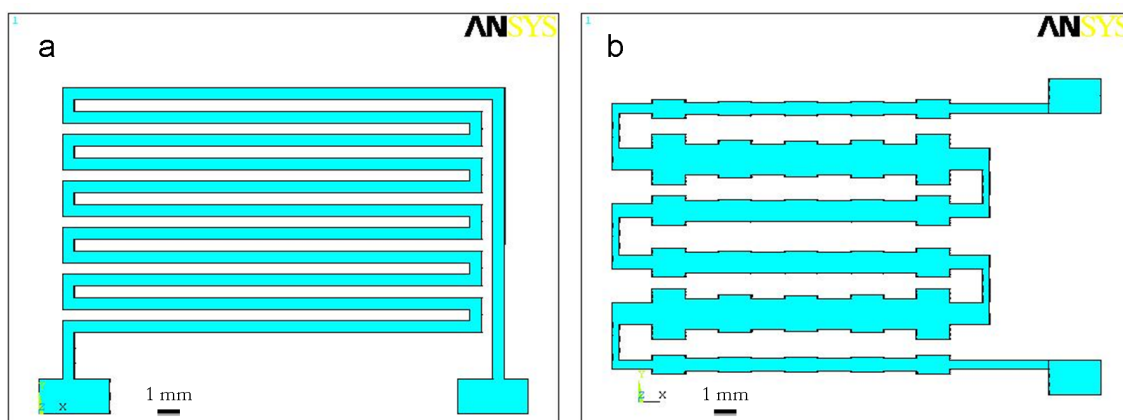
W procesie modelowania numerycznego rozkładu temperatury w mikroreaktorze enzymatycznym LTCC zastosowano kilka założeń: (1) ze względu na relatywnie niską temperaturę pracy układu przyjęto, że transport ciepła zachodzi tylko na drodze przewodzenia oraz konwekcji, (2) wszystkie ściany układu chłodzone są przez przepływające powietrze w wyniku czego następuje wymiana ciepła na drodze konwekcji. Właściwości materiałów oraz wartość współczynnika konwekcji zostały dobrane na podstawie pracy [153]. Opis właściwości materiałów użytych w analizie przedstawiony jest w tabeli 6.2. W symulacjach numerycznych rozpatrywano sytuację, w której system grzejnym wykonany jest w postaci platynowego meandra grzejnego. Obliczony rozkład temperatury dla grzejnika o takiej geometrii był niezadowalający, różnica temperatur pomiędzy najzimniejszym a najcieplejszym miejscem w komorze reakcyjnej mikroreaktora wynosiła około 5 °C.

Tabela 6.2: Właściwości materiałów użytych przy obliczaniu rozkładu temperatury w mikroreaktorze.

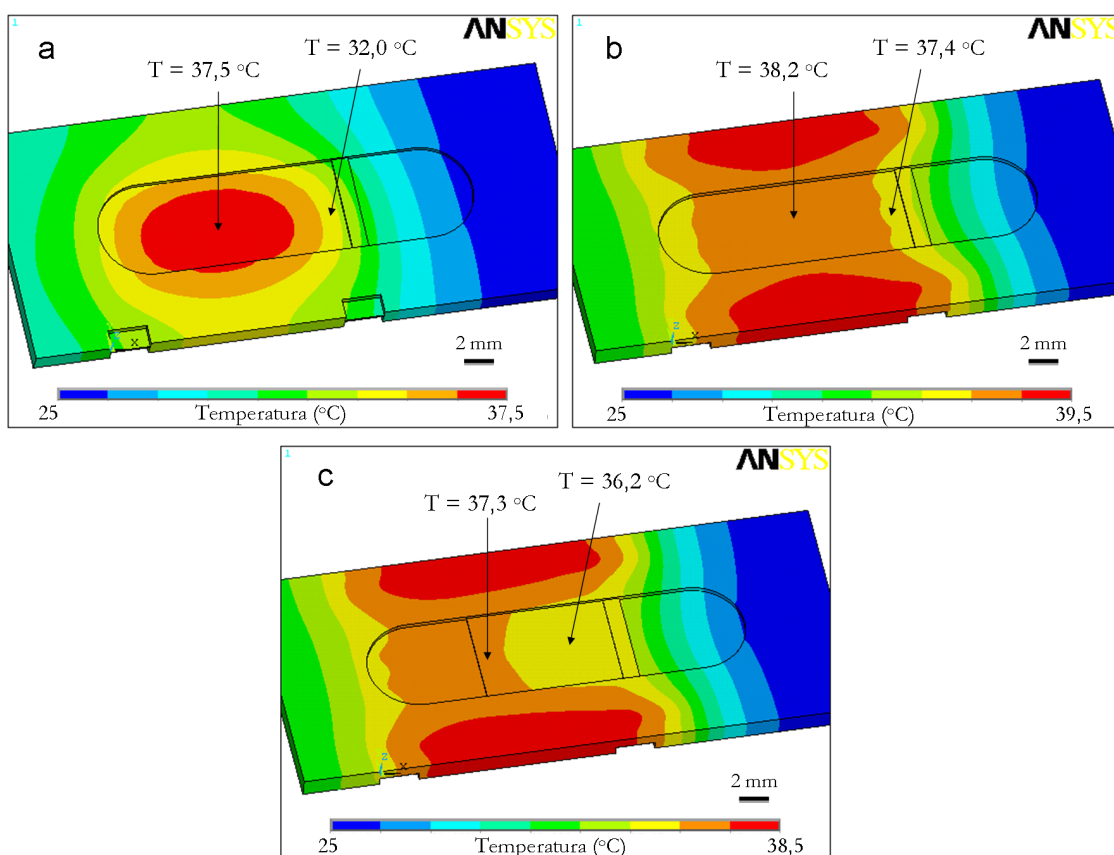
	LTCC	Platyna	Złoże katalityczne
Gęstość [ $kg \cdot m^{-3}$ ]	3100	21500	2900
Przewodność cieplna [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]	3	71,6	0,9
Ciepło właściwe [ $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ]	450	133	729
Rezystywność [ $\Omega \cdot m$ ]	$10^{12}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	–

Dlatego zdecydowano się na optymalizację kształtu grzejnika. Nową geometrię grzejnika wyznaczono na podstawie metody zaproponowanej w pracy [154]. Uzyskany rozkład temperatury we wnętrzu komory reakcyjnej dla zoptymalizowanej wersji grzejnika był praktycznie jednorodny. Różnica pomiędzy najwyższą a najniższą temperaturą wyniosła mniej niż 1 °C. Wygląd analizowanych systemów grzejnych oraz obliczone dla nich rozkłady temperatur we wnętrzu mikroreaktora przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6.30 oraz 6.31.

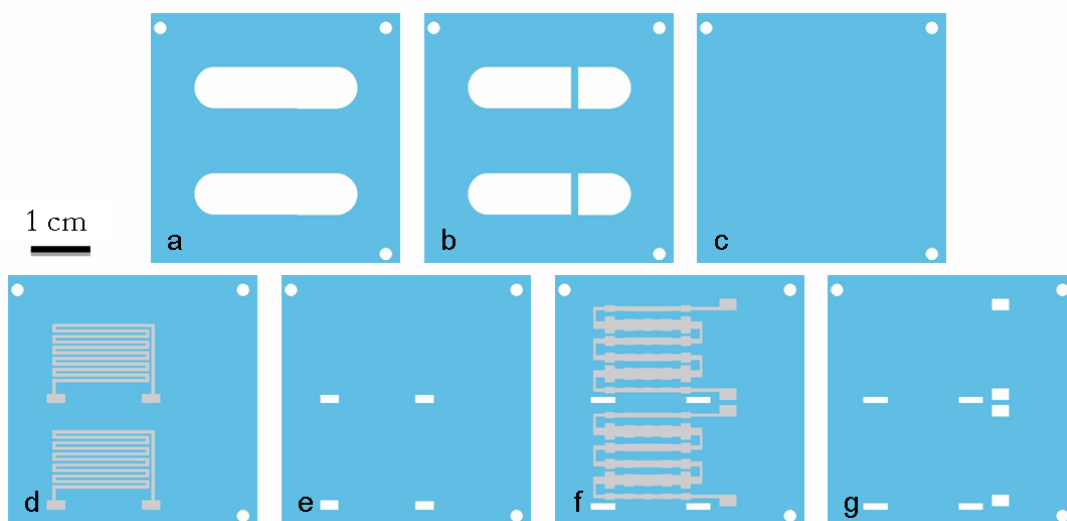
Na podstawie uzyskanych wyników symulacji numerycznych zaprojektowano i wykonano strukturę testową mikroreaktora enzymatycznego wraz ze zintegrowanym czujnikiem temperatury oraz systemem grzejnym. Widok poszczególnych folii ceramicznych tworzących układ przedstawiono na rysunku 6.32. Zdjęcie wykonanego mikroreaktora przedstawia rysunek 6.33.



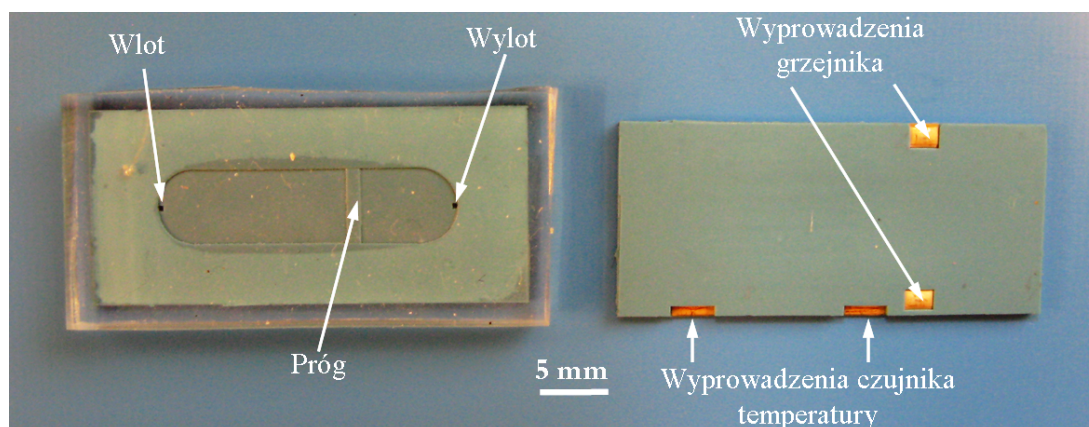
Rysunek 6.30: Wygląd układu grzejnego: (a) grzejnik w formie meandra, (b) zoptymalizowana wersja grzejnika [139].



Rysunek 6.31: Obliczony rozkład temperatury we wnętrzu mikroreaktora enzymatycznego dla: (a) meandra grzejnego, (b) grzejnika o zoptymalizowanej geometrii, (c) komory reakcyjnej załadowanej wsadem katalitycznym [139].



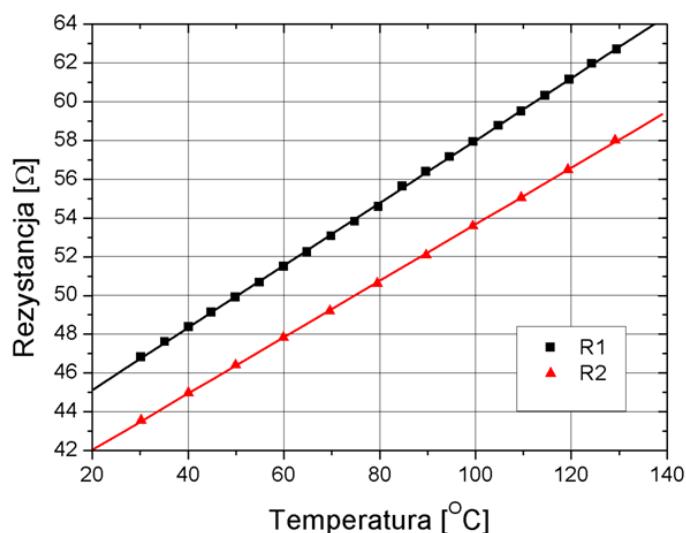
Rysunek 6.32: Poszczególne folie LTCC tworzące układ mikroreaktora ze zintegrowanym systemem grzejnym oraz czujnikiem temperatury [138].



Rysunek 6.33: Mikroreaktor enzymatyczny widok od strony komór (z lewej) i od strony wyprowadzeń grzejnika i czujnika temperatury(z prawej) [138].

W projektowanym układzie przewidziano precyzyjną regulację temperatury we wnętrzu komory reakcyjnej mikroreaktora. Stąd też niezbędnym jego elementem jest zintegrowany czujnik temperatury. Zostało on wykonany w postaci grubowarstwowego rezystora grzejnego, który nadrukowano na warstwie ceramicznej przylegającej bezpośrednio do komory, w której umieszczone jest złożo katalityczne. Takie rozwiązanie pozwoliło na zapewnienie lepsze kontroli temperatury w stosunku do układu, w którym temperatura mierzona jest na jego powierzchni. Grubowarstwowy czujnik temperatury został wykonany z pasty rezystywnej DP3630 metodą sitodruku. Po wykonaniu układu testowego LTCC zmierzono charakterystyki temperaturowe elementu. Do pomiaru temperatury wykorzystano zautomatyzowane stanowisko składające

się z selektora firmy Agilent 349700A oraz zasilacza prądu stałego firmy Hewlett-Packard. Za akwizycję danych odpowiadał program napisany w środowisku HP VEE. Temperatura mierzona była przez czujnik Pt-100. Pomiar elementu grubowarstwowego wykonanego z pasty DP3630 wykonano dla zakresu temperatur od 25 °C do 145 °C. Zmierzone charakterystyki dla dwóch wybranych elementów przedstawiono na rysunku 6.34. Następnie na podstawie zmierzonych charakterystyk wyznaczono podstawowe parametry badanych czujników temperatury ( $R_{T_0}$  – rezystancja czujnika w temperaturze 0 °C [ $\Omega$ ], oraz  $TWR$  – temperaturowy współczynnik rezystancji [ $ppm/^\circ C$ ]), które zawarto w tabeli 6.3.



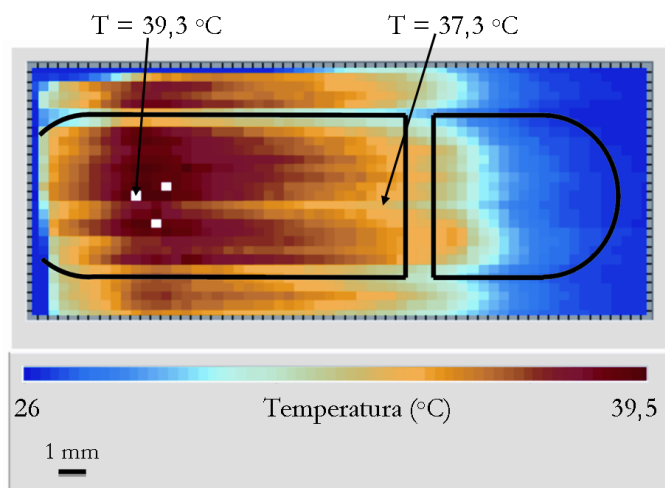
Rysunek 6.34: Zmierzone zależności rezystancji od temperatury dla termorezystorów wykonanych z pasty DP3630 [138].

Tabela 6.3: Parametry testowanych czujników temperatury.

	$R_{T_0}$ [ $\Omega$ ] ( $T_0 = 0^\circ C$ )	$TWR$ [ $ppm/^\circ C$ ]
Struktura R1	41,90	3503
Struktura R2	39,12	3403

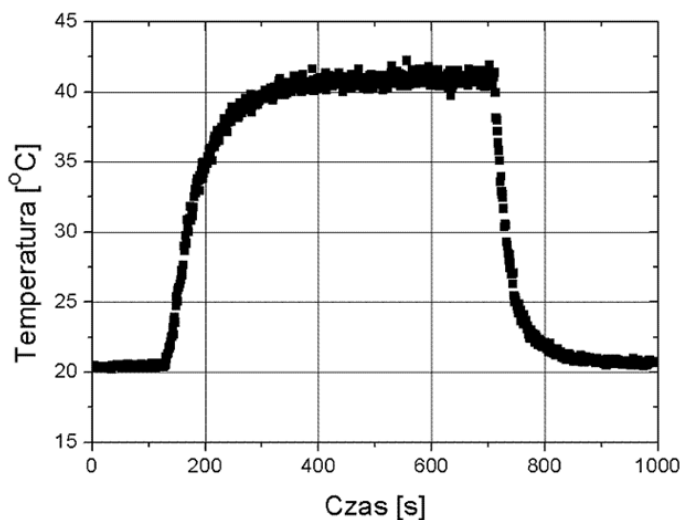
Po wykonaniu struktury testowej mikroreaktora enzymatycznego przeprowadzono badania rzeczywistego rozkładu temperatury generowanego na powierzchni układu przez zintegrowany system grzejny. Do pomiarów termograficznych rzeczywistych struktur został wykorzystany system skonstruowany i eksploatowany w Zakładzie Mikrosystemów i Fotoniki na Wydziale Mikrosystemów i Fotoniki Politechnik Wrocławskiej [153]. System ten może pracować w bliskim i dalekim polu. Rozdzielczość geometryczna systemu wynosi 10  $\mu m$ , a rozdzielczość termiczna jest oceniana na

0,2 °C. W celu ujednoczenia współczynnika emisyjności badanych struktur pokrywano ich powierzchnię czarnym lakierem. Zmierzona różnica temperatur w komorze reakcyjnej mikroreaktora była nie większa niż 2 °C. Uzyskany rozkład temperatury dla zoptymalizowanej wersji grzejnika przedstawiono na rysunku 6.35.



Rysunek 6.35: Rzeczywisty rozkład temperatury we wnętrzu mikroreaktora enzymatycznego [139].

Sprawdzono również po jakim czasie w komorze reakcyjnej mikroreaktora osiągnięta jest stabilna temperatura oraz ile czasu trwa chłodzenie układu do temperatury pokojowej. Charakterystyka pokazująca szybkość grzania i chłodzenia układu przedstawiona jest na rysunku 6.36.

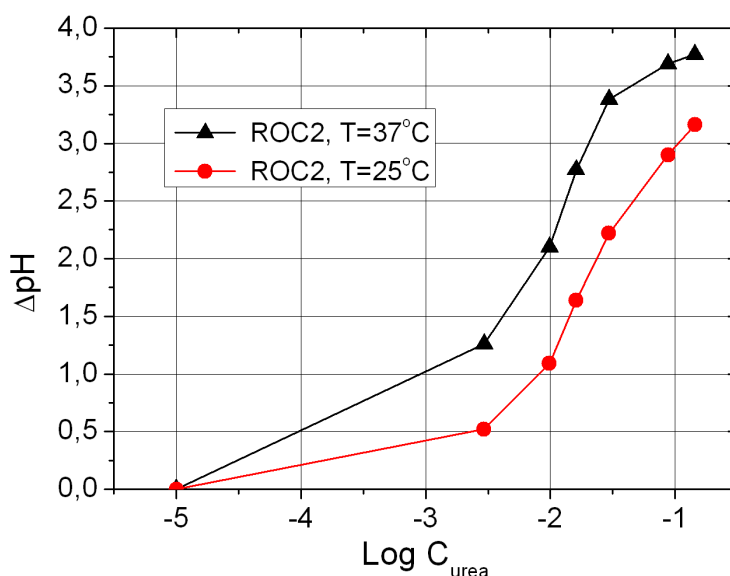


Rysunek 6.36: Szybkość grzania i chłodzenie mikroreaktora enzymatycznego LTCC [138].



Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że stabilna temperatura we wnętrzu układu osiągnięta jest po około 200 sekundach (od momentu włączenia zasilania grzejnika), natomiast schłodzenie do temperatury pokojowej zajmuje układowi około 150 sekund (od momentu wyłączenia zasilania).

Do tak przygotowanego mikroreaktora enzymatycznego wykonano mikroprocesorowy układ stabilizacji temperatury, którego zadaniem było utrzymywanie stałej temperatury we wnętrzu komory reakcyjnej. Dokładny opis mikroprocesorowego sterownika temperatury znajduje się w [155] oraz w dodatku B niniejszej pracy. Do komory reakcyjnej mikroreaktora załadowano wsad katalityczny w postaci szklanych kulek na powierzchni, których unieruchomiony był enzym ureazy. Następnie zbadano sygnał wyjściowy mikroreaktora w temperaturze pokojowej oraz dla temperatury równej  $37^{\circ}\text{C}$ . Podobnie jak w przypadku poprzednio wykonywanych pomiarów otrzymano charakterystyki o sigmoidalnym kształcie. Jednak krzywa kalibracyjna uzyskana dla pomiarów w temperaturze  $37^{\circ}\text{C}$  wchodzi w stan nasycenia dla niższych koncentracji mocznika ( $29,2\text{ mM}$ ,  $\log C_{urea} = -1.53$ ) w porównaniu do krzywej zmierzonej w temperaturze pokojowej ( $144\text{ mM}$ ,  $\log C_{urea} = -0.88$ ). Dodatkowo nachylenie prostoliniowego odcinka zmierzonej charakterystyki jest większe dla mikroreaktora pracującego w temperaturze  $37^{\circ}\text{C}$ . Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej zmierzony w temperaturze pokojowej wyniósł  $2,2\text{ pH/dec}$ , podczas gdy nachylenie krzywej kalibracyjnej uzyskane dla temperatury  $37^{\circ}\text{C}$  wyniosło  $2,5\text{ pH/dec}$ . Zmierzone krzywe kalibracji dla mikroreaktora PDMS/LTCC pracującego w dwóch różnych temperaturach przedstawiono na rysunku 6.37.



Rysunek 6.37: Krzywe kalibracji mikroreaktora enzymatycznego zmierzone w temperaturze: pokojowej oraz  $37^{\circ}\text{C}$  [138].

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że przedstawiona konstrukcja mikroreaktora enzymatycznego pozwala na bardzo łatwe sterowanie zakresem mierzonych stężeń mocznika oraz poziomem sygnału wyjściowego.

## 6.4 Przepływowy czujnik potencjometryczny typu ISE

Zasada detekcji potencjometrycznej, wykorzystywanej przez układ przepływowy opisywany w tej części pracy, polega na wykorzystaniu faktu, iż potencjał elektryczny odpowiednio dobranej elektrody zależy od składu roztworu, w którym jest ona zanurzona [156]. Aby umożliwić pomiar potencjału tej elektrody należy zbudować ogniwo - czyli odpowiednio połączyć ze sobą dwie elektrody. Mierząc siłę elektromotoryczną (SEM) takiego ogniwa możemy, na podstawie odpowiedniego równania, wyznaczyć kompozycję badanego roztworu. W skład ogniwa pomiarowego wchodzi: elektroda pomiarowa, której potencjał zależy od stężenia oznaczanego jonu w badanym roztworze oraz elektrody odniesienia (referencyjnej, RE), której potencjał jest w trakcie pomiarów stały i niezależny od stężenia oznaczanego jonu. Zależność pomiędzy potencjałem elektrody pomiarowej, a stężeniem oznaczanego jonu opisana jest równaniem Nernst'a:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{utl}}{c_{red}} \quad (6.13)$$

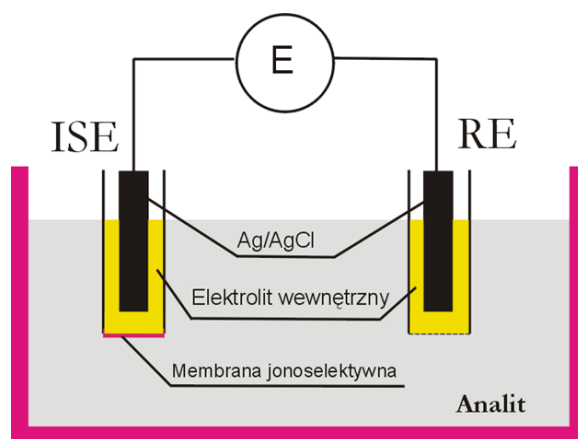
gdzie:  $E$  – potencjał elektrody pomiarowej [V],  $E^0$  – potencjał standardowy elektrody pomiarowej [V],  $T$  – temperatura [K],  $R$  – uniwersalna stała gazowa ( $8,314 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ ),  $z$  – wartościowość oznaczanego jonu,  $F$  – stała Faraday'a ( $96485 [C \cdot mol^{-1}]$ ),  $c_{red}$  – stężenie molowe formy zredukowanej [ $mol \cdot m^{-3}$ ],  $c_{utl}$  – stężenie molowe formy utlenionej [ $mol \cdot m^{-3}$ ].

W potencjometrii stosuje się różnego rodzaju elektrody:

1. Elektrody pierwszego rodzaju - odwracalne względem kationu lub anionu np. elektroda srebrowa  $Ag|Ag^+$ .
2. Elektrody drugiego rodzaju - odwracalne względem wspólnego anionu. Składają się one z przewodnika metalicznego pokrytego warstewką trudnorozpuszczalnej soli i zanurzonego w roztworze zawierającym anion wspólny z tą solą np. elektroda kalomelowa  $Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl$ .
3. Elektrody trzeciego rodzaju - odwracalne względem wspólnego kationu np.  $Pb|PbCO_3|CaCO_3|Ca^+$ .

4. Elektrody redoks - obie formy jonu - zredukowana oraz utleniona - znajdują się w roztworze pomiarowym, a przewodnik metaliczny służy jedynie do przenoszenia elektronów np. chinhydronowa  $Pt|Fe^{2+}(c), Fe^{3+}(c)$ .
5. Elektrody tlenkowe - zbudowane z metalu pokrytego warstewką tlenku tego metalu, np.  $Sb|Sb_2O_3|H^+$ ,
6. Jonoselektywne elektrody membranowe ISE (ang. *Ion Selective Electrodes*), cechą szczególną tych elektrod jest obecność membrany selektywnie oddziałującej z pewnymi jonami, dzięki czemu uzyskujemy wysoką selektywność pomiaru. Potencjał elektrody ISE zależy wyłącznie (lub w bardzo dużym stopniu) od aktywności tylko jednego jonu.

Teoretycznie każda z wymienionych elektrod może spełniać rolę elektrody pomiarowej. Jednakże w chwili obecnej, w potencjometrii prawie wyłącznie stosuje się elektrody jonoselektywne. Elektrody membranowe wyróżniają się spośród innych typów elektrod pomiarowych swoją selektywnością. Potencjał takiej elektrody zależy od stężenia tylko jednego rodzaju jonów. Schemat ogniwa zawierającego elektrodę membranową przedstawia rysunek 6.38.



Rysunek 6.38: Schemat budowy ogniwa z membranową elektrodą jonoselektywną.

Jak wspomniano wcześniej elektrody ISE zawierają w sobie specjalnie przygotowaną membranę, której wewnętrzna powierzchnia połączona jest bezpośrednio z przewodnikiem elektronowym, bądź styka się z tzw. roztworem wewnętrznym, w którym zanurzona jest elektroda wyprowadzająca (np. drugiego rodzaju). Roztwór wewnętrzny zawiera jony, na które czuła jest membrana oraz jony pozostające w równowadze z elektrodą wyprowadzającą. Potencjał elektrod membranowych opisany jest wzorem Nikolskiego:

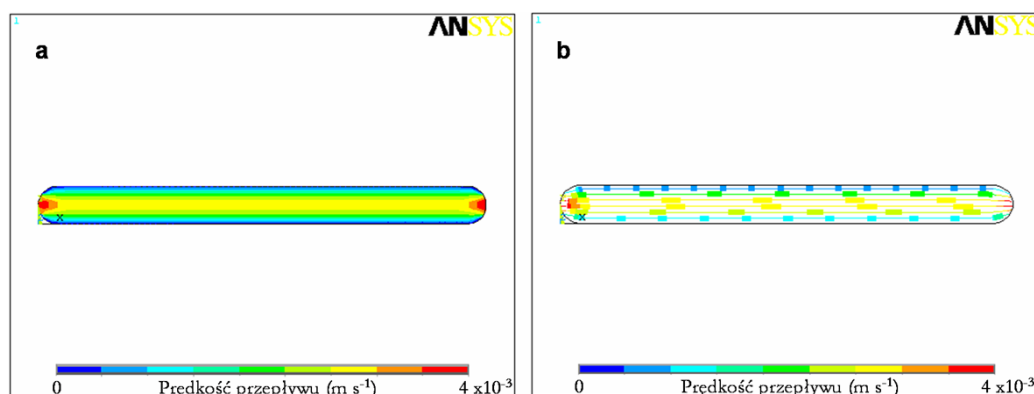
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( c_i + \sum_{j=1}^n K_{ij} c_j^{n/z} \right) \quad (6.14)$$

gdzie:  $n$  – wartościowość jonu  $i$ , na który czuła jest elektroda;  $z$  – wartościowość jonu przeszkadzającego  $j$ ,  $K_{ij}$  – współczynnik selektywności elektrody czulej na jon  $i$  względem jonu  $j$ ;  $c_i$ ,  $c_j$  – stężenia molowe jonów  $i$  oraz  $j$  [ $mol \cdot m^{-3}$ ].

W technologii PDMS/LTCC wykonano przepływowy czujnik potencjometryczny z matrycą elektrod typu ISE. W skład układu wchodziły następujące podzespoły:

- kanał przepływowy,
- cztery grubowarstwowe elektrody srebrowe,
- system wnęk umożliwiający naniesienie elektrolitu wewnętrznego oraz membrany jonoselektywnej.

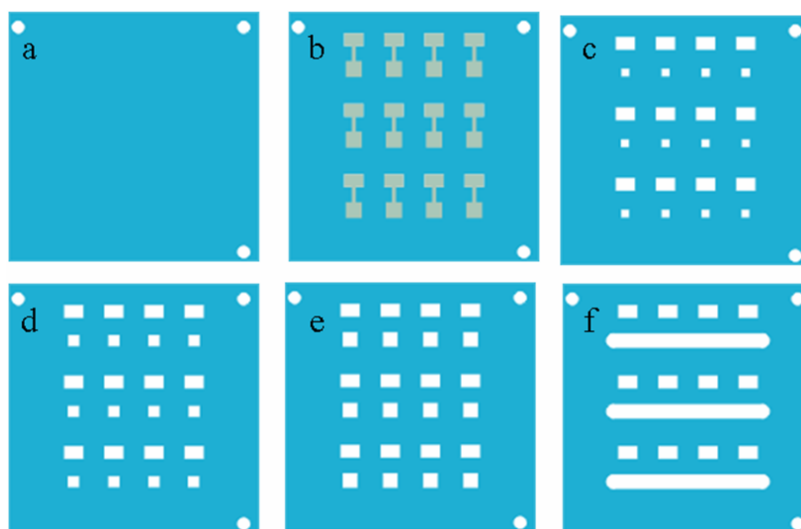
W celu zapewnienia jak najlepszego funkcjonowania mikrosystemu przeprowadzono symulacje numeryczne CFD przepływu cieczy w układzie. Uzyskane rezultaty modelowania pozwoliły na dobranie optymalnego kształtu kanału przepływowego czujnika, tak aby nie tworzyły się w jego wnętrzu zastoiny oraz obszary recyrkulacji płynu. Na rysunku 6.39 przedstawiono wyniki symulacji przepływu cieczy testowej (wody) przez kanał czujnika.



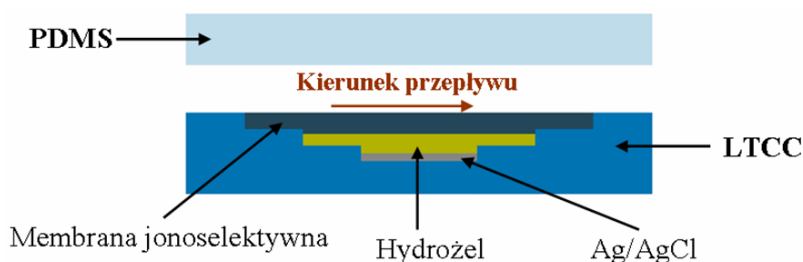
Rysunek 6.39: Wyniki symulacji numerycznych przepływu cieczy testowej w kanale czujnika potencjometrycznego: (a) rozkład prędkości przepływu, (b) trajektorie ruchu cząstek płynu [140].

Na podstawie wyników symulacji numerycznych zaprojektowano i wykonano testowe układy czujnika potencjometrycznego z membranowymi elektrodami jonoselektywnymi. W skład czujnika wchodziło osiem folii LTCC (DP 951) o grubości  $137 \mu m$  po wypaleniu. Wygląd poszczególnych warstw układu testowego przedstawiono na

rysunku 6.40. Trzy folie ceramiczne (a) oraz folia (b) tworzą spód czujnika, dodatkowo na warstwę (b) nałożono metodą sitodruku elektrody srebrowe (pasta srebrowa DP 6145). Folie (c), (d) oraz (e) po złożeniu definiują komorę na elektrodę typu ISE. Komora ta składa się z trzech koncentrycznie ułożonych względem siebie wnek. W poszczególnych wnekach znajduje się miejsce na: warstwę chlorku srebra, wewnętrzny elektrolit (tzw. hydrożel) oraz membranę jonoselektywną. Wygląd komory na membranową elektrodę jonoselektywną przedstawiono na rysunek 6.41.



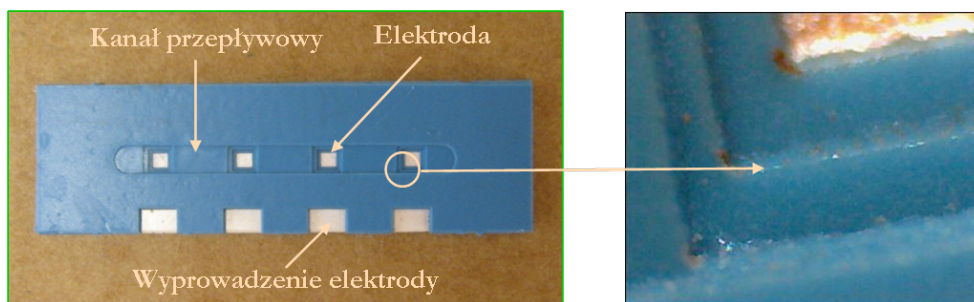
Rysunek 6.40: Wygląd poszczególnych warstw układu testowego czujnika potencjometrycznego [140].



Rysunek 6.41: Schematyczny widok komory na elektrodę typu ISE wykonanej w ceramice LTCC [140].

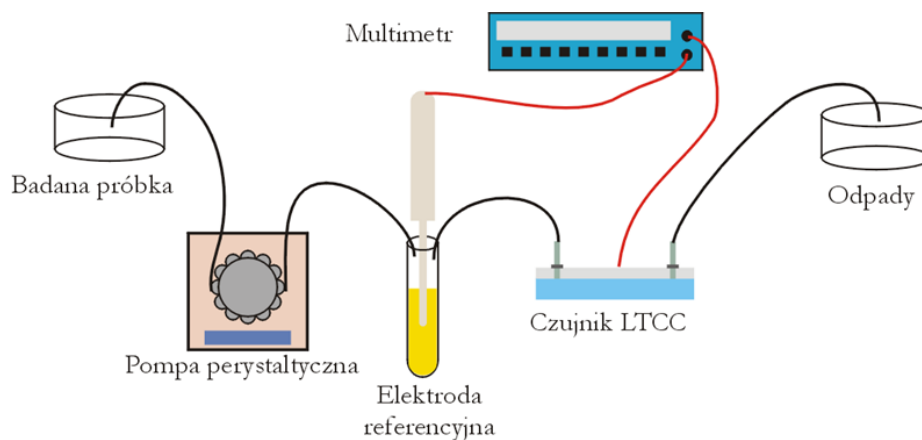
W warstwie (f) natomiast wykonano kanał przepływowy oraz wyprowadzenia elektryczne elektrod srebrowych. Poszczególne wycięcia zostały wykonane w surowych foliach ceramicznych za pomocą lasera Nd-YAG. Następnie poszczególne folie składano we właściwej kolejności laminowano dwuetapowo w prasie izostatycznej i wypalano w zmodyfikowanym profilu przedstawionym w rozdziale 4 na rysunku 4.14a.

Tak otrzymane układy testowe pokrywano warstwą szkliwa i wypalano ponownie w cyklu 60-minutowym w temperaturze maksymalnej 875 °C. Gotowy układ czujnika potencjometrycznego, przed nałożeniem warstw tworzących elektrody typu ISE, przedstawiono na rysunku 6.42.



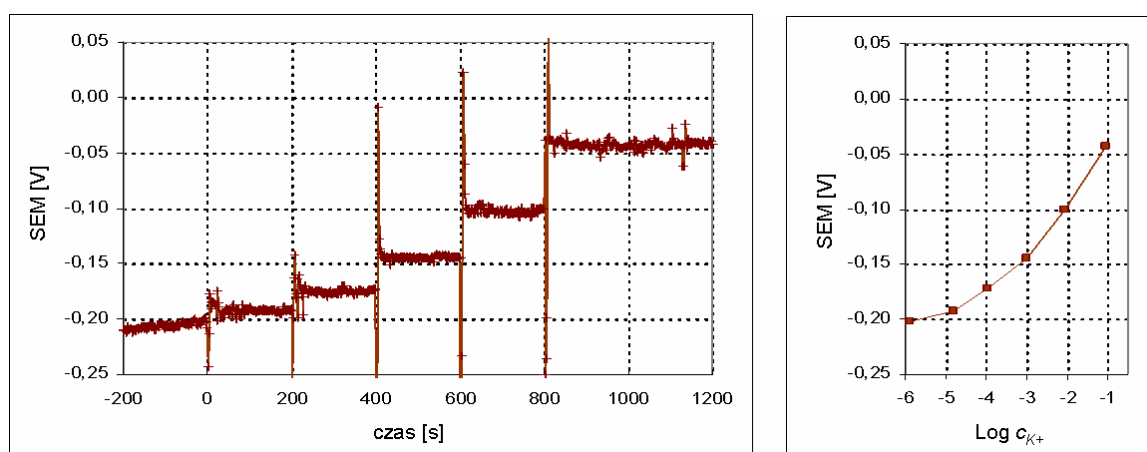
Rysunek 6.42: Przepływowy czujnik potencjometryczny wykonany w technologii LTCC [140].

W tak wykonanym układzie testowym zdecydowano się na wykonanie elektrod typu ISE czułych na jony potasowe. Proces wykonywania elektrod jonoselektywnych w przepływowym czujniku LTCC składał się z kilku etapów. Pierwszy etap polegał na wytworzeniu warstwy chlorku srebra na elektrodach grubowarstwowych. Warstwę chlorku srebra nanoszono metodą elektrochemiczną z roztworu 0,1 M  $KCl$ . Następnie przystąpiono do chemicznej modyfikacji elektrod  $Ag/AgCl$  uzyskanych po procesie chlorkowania. Polegała ona na nanoszeniu membran jonoselektywnych oraz warstw pośrednich z hydrożelu. Warstwa hydrożelu pełniła rolę elektrolitu wewnętrznego i wykonana była z polimetakrylanu 2-hydroksyetylu (PoliHEMA). Hydrożel nakładano w postaci kropeł o objętości 0,26  $\mu l$  przy użyciu mikropipety. Po nałożeniu warstwa była utwardzana światłem  $UV$  przez 24 minuty. Następnie hydrożel PoliHEMA kondycjonowano przez 2 godziny w roztworze chlorku potasu o stężeniu 0,1 M. Następnie, po odessaniu roztworu mikropipetą i osuszeniu strumieniem sprężonego powietrza, naniesiono membrany jonoselektywne. W skład membrany czułej na jony potasowe wchodziło: 2,9 mg walinomycyny (jonofor), 71,9 mg Siloprenu K1000 (matryca polimerowa) oraz 6,4 mg Siloprenu K-11 (czynnik sieciujący). Całość rozpuszczona była w 820  $\mu l$  tetrahydrofuranu. Tak przygotowaną membranę nanoszono stopniowo, co około 20 – 30 minut, w porcjach po 1  $\mu l$ . Po nałożeniu membrany pozostawiano do sieciowania przez czas około 20 godzin. Przed przystąpieniem do pomiarów kondycjonowano je przez 3 godziny w roztworze chlorku potasu o stężeniu 0,1 M. Przepływowy czujnik potencjometryczny z tak przygotowanymi membranowymi elektrodami jonoselektywnymi został przetestowany w układzie przepływowym zaprezentowanym na rysunku 6.43.



Rysunek 6.43: Schemat układu pomiarowego do badania właściwości czujników przepływowych z membranowymi elektrodami jonoselektywnymi.

Układ pomiarowy składał się z: (1) elektrody odniesienia Radiometr typ K-901, (2) badanego czujnika, (3) programowalnej pompy perystaltycznej MasterFlex, (4) multimetru, pracującego jako woltomierz oraz (5) komputera służącego do akwizycji danych. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej przy natężeniu przepływu  $0,6 \text{ ml/min}$ . Kalibrację czujnika wykonano dla pięciu roztworów chlorku potasu o stężeniach z zakresu od  $0,02 \text{ mM}$  do  $92,5 \text{ mM}$ . Zmiany stężenia analitu dokonywano rosnąco co 200 sekund. Zmierzoną odpowiedź dynamiczną czujnika potencjometrycznego LTCC oraz obliczoną krzywą kalibracji przedstawiono na rysunku 6.44.

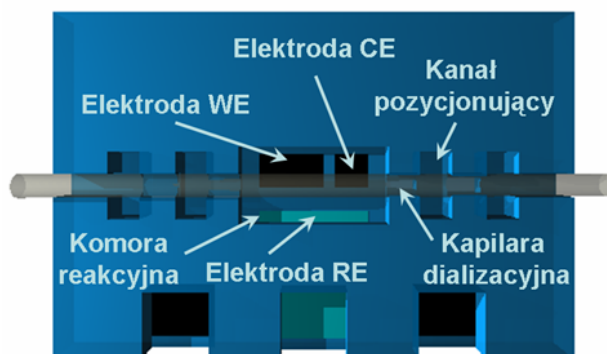


Rysunek 6.44: Odpowiedź dynamiczna przepływowego czujnika potencjometrycznego LTCC oraz obliczona na jej podstawie krzywa kalibracji [140].

Dla prezentowanej konstrukcji czujnika uzyskano powtarzalny w czasie sygnał wyjściowy, a nachylenie charakterystyki wyniosło  $51,4 \text{ mV/dec}$ .

## 6.5 Amperometryczny czujnik glukozy

Opracowany układ przeznaczony jest do badań neurochemicznych mózgu, dlatego też jako substancję analitycznie istotną wybrano glukozę. Mierząc koncentrację tej substancji możemy uzyskać informację o metabolizmie oraz równowadze energetycznej mózgu. W prezentowanej pracy opracowano układ mikroprzepływowy, w którym pomiar glukozy odbywa się przy wykorzystaniu techniki mikrodializy. Mikrodializa jest metodą biochemicznego monitorowania przestrzeni między komórkowych żywych tkanek. Umożliwia ona lokalne badanie wybranych obszarów tkanki i daje wgląd w jej metabolizm, zanim będą one obserwowalne we krwi. Technika ta polega na wprowadzeniu do tkanki sondy do mikrodializy, umożliwiającej kontakt z płynem zewnątrzkomórkowym na zasadzie podobnej jak dzieje się to w naczyniach włosowatych układu krwionośnego [157]. Opracowana konstrukcja mikroprzepływowego czujnika glukozy składała się z mikroreaktora o objętości  $5 \mu\text{l}$ , utworzonego wokół półprzepuszczalnej kapilary dializacyjnej, wypełnionego roztworem zawierającym enzym - oksydazę glukozową ( $GOx$ ) oraz trzech elektrod - roboczej WE, referencyjnej RE oraz pomocniczej CE (przeciwelektroda). Schematyczny widok bioczujnika do oznaczania glukozy przedstawiono na rysunku 6.45.

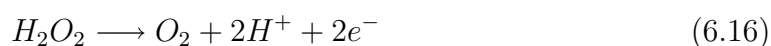


Rysunek 6.45: Schematyczny widok amperometrycznego czujnika glukozy [145].

Do oznaczania glukozy wykorzystano amperometryczną detekcję nadtlenu wodoru, produkowaną w reakcji enzymatycznej, katalizowaną przez oksydazę glukozową:



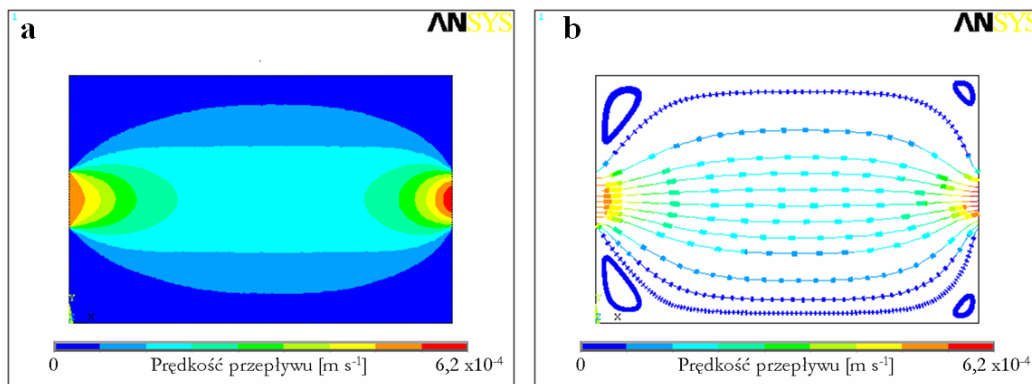
w wyniku elektrochemicznego utleniania nadtlenu wodoru na elektrodzie roboczej następuje transfer elektronu:





prąd płynący pomiędzy elektrodami: roboczą i przeciwelektrodą jest sygnałem pomiarowym. Wartość tego prądu jest wprost proporcjonalna do stężenia nadtlenu wodoru, a zatem, pośrednio od stężenia glukozy w badanej próbce przepływającej przez kapilarę dializacyjną. Opisany układ mikroprzepływowy został wykonany przy wykorzystaniu technologii PDMS/LTCC. Przy jego opracowywaniu opierano się na istniejących już rozwiązaniach bioczuJNIKÓW wykonanych w pleksiglasie [158] oraz w krzemie [159].

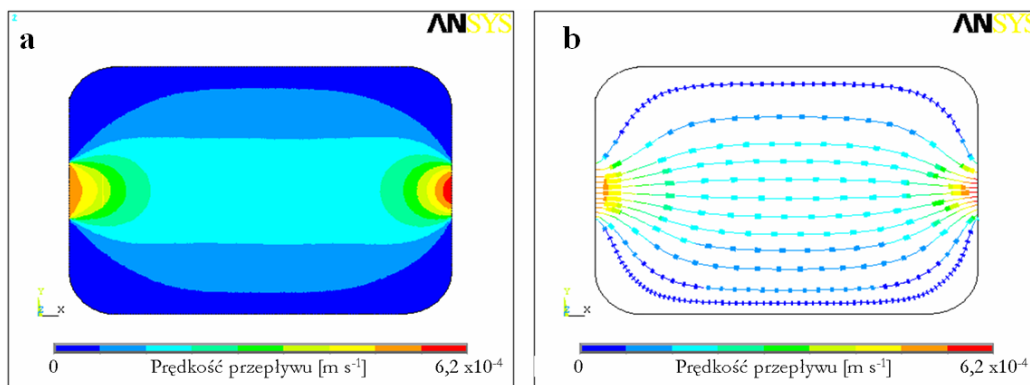
W celu doboru optymalnej geometrii komory reakcyjnej (mikroreaktora) czujnika przeprowadzono symulacje numeryczne CFD przepływu cieczy. Jako kryterium optymalizacji przyjęto eliminację tzw. „stref martwych” w komorze reakcyjnej. W trakcie pracy czujnika mikroreaktor wypełniony jest roztworem buforowym zawierającym enzym (oksydazę glukozową), który jest katalizatorem reakcji utleniania glukozy (6.15). Dlatego też, bardzo ważne było dobranie takiego kształtu komory reakcyjnej, który umożliwiłby łatwą wymianę roztworu buforowego zawierającego enzym (np. w celu jego regeneracji). Na rysunku 6.46 przedstawiono wyniki symulacji numerycznych przepływu cieczy dla komory reakcyjnej o prostokątnym kształcie.



Rysunek 6.46: Wyniki modelowania przepływu cieczy w prostokątnej komorze reakcyjnej: a) rozkład prędkości; b) trajektorie ruchu cząstek (hipotetycznych) płynu [145].

Na podstawie wyników zaprezentowanych na rysunku 6.46 widać, że niewłaściwie dobrana geometria mikroreaktora może prowadzić do powstawania zawirowań cieczy w pewnych obszarach jego objętości. Pomimo, że zawirowania te (ze względu na bardzo niską liczbę Reynolds'a) nie mają charakteru turbulentnego, to mogą one prowadzić do powstawania obszarów, w których kumulowane będą pęcherzyki powietrza i/lub zanieczyszczenia. Strefy recyrkulacji płynu utrudniają również całkowite odpompowanie buforu z komory reakcyjnej czujnika. Na podstawie analizy trajektorii ruchów cząstek płynu, zaproponowano zoptymalizowaną konstrukcję komory mikro-

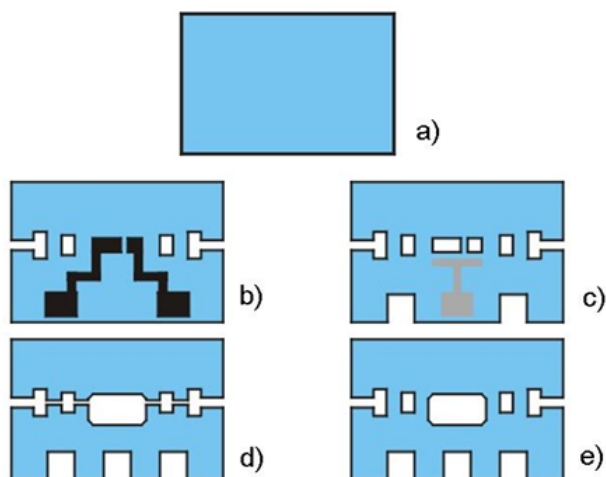
reaktora. Na rysunku 6.47 przedstawiono wyniki symulacji numerycznych przepływu cieczy w komorze reakcyjnej o zoptymalizowanym kształcie. Z przeprowadzonych symulacji wynika, że w przypadku odpowiednio dobranej geometrii mikroreaktora nie tworzą się „martwe strefy”, które mogłyby utrudnić wymianę roztworu buforowego zawierającego enzym.



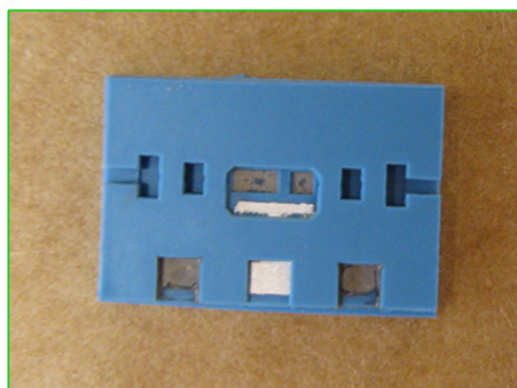
Rysunek 6.47: Wyniki modelowania przepływu cieczy w zoptymalizowanej komorze reakcyjnej: a) rozkład prędkości; b) trajektorie ruchu cząstek (hipotetycznych) płynu [145].

Rzeczywisty model amperometrycznego czujnika glukozy został wykonany z jedenastu warstw ceramiki LTCC (DP 951) o grubości 137  $\mu\text{m}$  po wypaleniu. W jego skład wchodziły następujące podzespoły: mikroreaktor o pojemności 5  $\mu\text{l}$ , półprzepuszczalna kapilara mikrodializacyjna, kanały pozycjonujące dla kapilary, platynowa elektroda robocza, platynowa przeciwelektroda oraz srebrna elektroda referencyjna. Kanały pozycjonujące półprzepuszczalną kapilarę oraz komora reakcyjna zostały wycięte w surowych foliach ceramicznych za pomocą lasera Nd-YAG. Dno czujnika wykonano z pięciu warstw ceramiki LTCC. Wygląd poszczególnych warstw przedstawiono na rysunku 6.48.

Warstwa (a) definiowała dno układu. Elektrody WE oraz CE zostały nadrukowane na folii (b), natomiast srebrna elektroda RE naniesiona była na warstwę kolejną (c). Folia (d) zawierała kanał pozycjonujący dla kapilary mikrodializacyjnej oraz spodnią część komory reakcyjnej. Wierzchnia część mikroreaktora została wykonana w ostatniej warstwie (e). Po wycięciu wszystkich wzorów oraz po nadrukowaniu poszczególnych elektrod wszystkie warstwy były składane razem i laminowane w prasie izostatycznej. W celu uniknięcia deformacji struktur przestrzennych wchodzących w skład czujnika zastosowano technikę dwustopniowej laminacji z wykorzystaniem alkoholu cetylowego jako wypełnienia. Tak otrzymany wielowarstwowy moduł ceramiczny wypalano w piecu komorowym w zmodyfikowanym profilu temperaturowym przedstawionym na rysunku 4.14a.

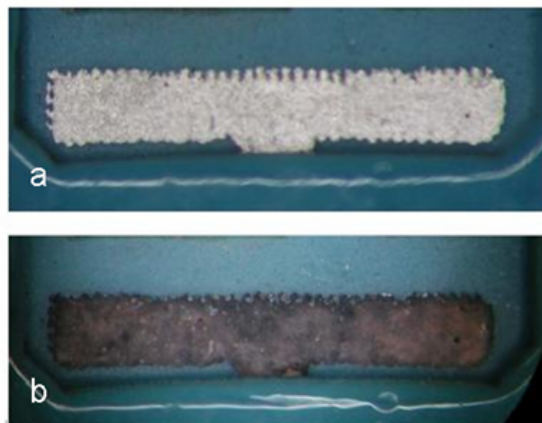


Rysunek 6.48: Poszczególne folie LTCC tworzące strukturę czujnika glukozy [146].

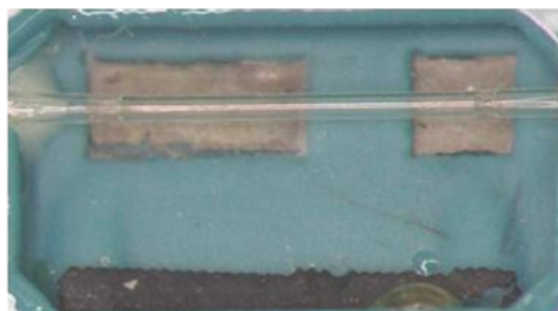


Rysunek 6.49: Amperometryczny czujnik glukozy wykonany w ceramice LTCC [146].

Następnie na wypaloną strukturę czujnika nanoszono metodą sitodruku warstwę szkliwa i wypalano cały układ ponownie w piecu taśmowym w profilu 60-minutowym (z temperaturą maksymalną  $875^{\circ}\text{C}$ ). Gotowy układ amperometrycznego czujnika glukozy przedstawiono na rysunku 6.49. Chlorosrebrową elektrodę RE wykonano poprzez elektrochemiczne chlorkowanie grubowarstwowej elektrody srebrowej. Wygląd elektrody referencyjnej przed i po chlorkowaniu przedstawiono na rysunku 6.50. Po procesie chlorkowania do czujnika, w przestrzeni mikroreaktora zamontowano kapilarę półprzepuszczalną. Kapilara została umieszczona z dużą precyzją bezpośrednio nad platynowymi elektrodami WE i CE. W proponowanym rozwiązaniu długość kapilary umieszczonej we wnętrzu mikroreaktora wynosiła 1 i 2 mm oraz dzięki specjalnej konstrukcji dna komory reakcyjnej oraz kanałów pozycjonujących zapewniono odstęp pomiędzy elektrodami a kapilarą. Zdjęcie wnętrza mikroreaktora z zamocowaną kapilarą mikrodializacyjną przedstawiono na rysunku 6.51.



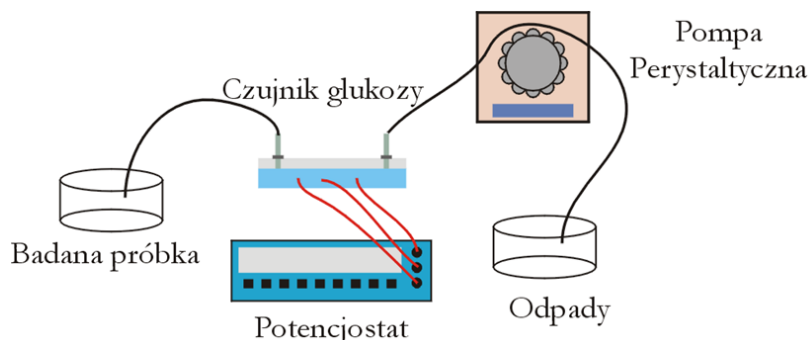
Rysunek 6.50: Wygląd elektrody referencyjnej: (a) przed i (b) po chlorkowaniu [146].



Rysunek 6.51: Zdjęcie komory reakcyjnej po montażu kapilary do mikrodiализy [146].

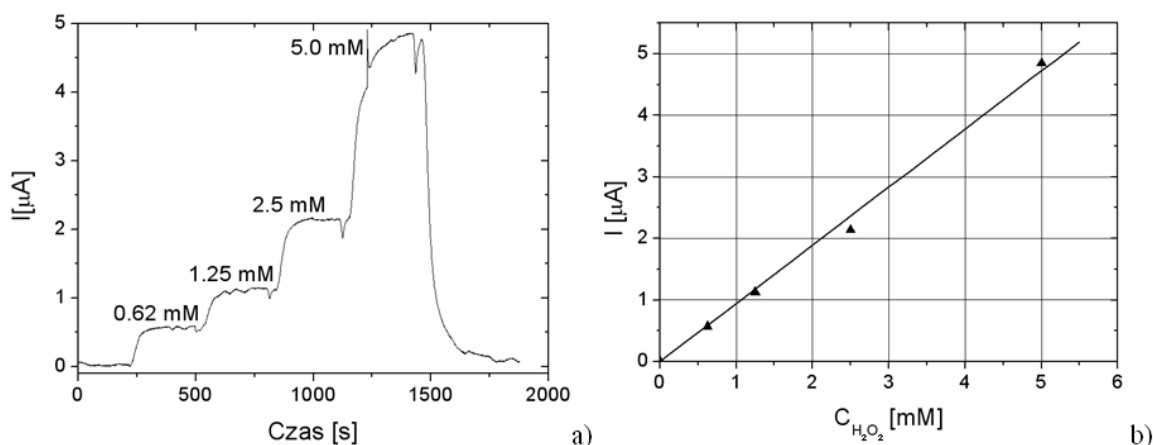
Zamknięcie układu wykonano z przezroczystego polidimetylosiloksanu, który połączono z modułem ceramicznym przez warstwę szklivą.

Pomiar właściwości amperometrycznego czujnika glukozy wykonano w układzie przepływowym. Przepływ w układzie, na poziomie  $10 \mu\text{l}/\text{min}$ , wymuszony był poprzez pompę perystaltyczną (Reglo Digital MS-4/12). Stężenia badanych substancji testowych były zmieniane w równych 300-sekundowych odstępach czasu. Potencjostat wielokanałowy (Bio-Logic Science Instruments), wchodzący w skład układu pomiarowego, umożliwiał precyzyjną kontrolę wartości potencjału elektrody roboczej względem elektrody referencyjnej oraz pomiar sygnału czujnika glukozy (prądu) w obwodzie przeciwelektrody. Przy wszystkich pomiarach ustalono potencjał elektrody WE względem elektrody RE na poziomie  $+850 \text{ mV}$ . Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 6.52. Amperometryczny czujnik PDMS/LTCC został zbadany pod kątem wydajności konwersji glukozy do nadtlenku wodoru. W tym celu sprawdzono odpowiedź czujnika dla roztworów testowych w postaci nadtlenku wodoru o koncentracjach z zakresu od  $0,6$  do  $5 \text{ mM}$ .



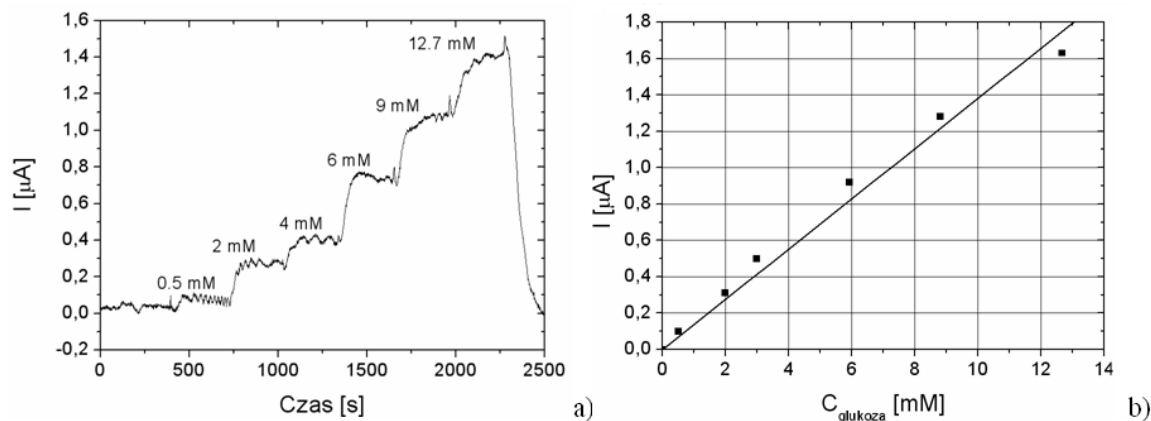
Rysunek 6.52: Schemat układu pomiarowego dla amperometrycznego czujnika glukozy [146].

Przed właściwymi pomiarami kapilara mikrodializacyjna przemywana była buforem fosforanowym ( $5 \text{ mM NaH}_2\text{PO}_3 + 0,1 \text{ M NaCl}$ ) o  $pH$  równym 7,4 przez 15 minut. Mycie kapilary miało na celu wypłukanie gliceryny wypełniającej jej ścianki. Następnie buforem fosforanowym (bez enzymu) wypełniano objętość mikroreaktora. Roztwory testowe nadtlenu wodoru wpompowywano do czujnika poprzez kapilare mikrodializacyjną. Odpowiedź dynamiczna czujnika na zmiany koncentracji nadtlenu wodoru oraz obliczoną na jej podstawie krzywą kalibracyjną przedstawiono na rysunku 6.53.



Rysunek 6.53: Zmierzone charakterystyki dla amperometrycznego czujnika LTCC: (a) odpowiedź dynamiczna oraz (b) krzywa kalibracji czujnika dla nadtlenu wodoru [146].

Po przeprowadzeniu pomiarów dla nadtlenu wodoru do komory reakcyjnej czujnika wprowadzono enzym - oksydazę glukozy - rozpuszczony w fosforanowym roztworze buforowym. Pomiary wykonano dla zakresu stężeń glukozy od  $0,5 \text{ mM}$  do  $12,5 \text{ mM}$ . Otrzymane w wyniku pomiarów krzywe dynamiczną oraz kalibracyjną przedstawiono na rysunku 6.54.



Rysunek 6.54: Zmierzone charakterystyki dla amperometrycznego czujnika LTCC: (a) odpowiedź dynamiczna oraz (b) krzywa kalibracji czujnika dla glukozy [146].

Ponieważ prezentowany układ PDMS/LTCC wzorowany był na mikrosystemie krzemowym [159] postanowiono porównać ich właściwości. W tym celu zdefiniowano specjalny parametr - współczynnik czułości  $SR$ . Był on zdefiniowany jako stosunek czułości czujnika na nadtlenek wodoru do czułości na glukozę w odniesieniu do powierzchni elektrody roboczej:

$$SR = \left( \frac{S_{H_2O_2}}{\frac{S_{glukoza}}{A_{WE}}} \right) \quad (6.17)$$

gdzie:  $S_{H_2O_2}$  - czułość układu na nadtlenek wodoru [ $nA/mM$ ],  $S_{glukoza}$  - czułość układu na glukozę [ $nA/mM$ ],  $A_{WE}$  - powierzchnia elektrody roboczej [ $mm^2$ ].

Porównanie zmierzonych parametrów dla czujników wykonanych w ceramice LTCC oraz krzemie przedstawiono w tabeli 6.4. Uzyskana wartość parametru  $SR$  dla układu ceramicznego ( $SR = 5,4$ ) była nieco wyższa od wartości dla mikrosystemu krzemowego ( $SR = 4,9$  [159]). Otrzymane wyniki pomiarów oznaczają, że konwersja glukozy na nadtlenek wodoru zachodzi znacznie efektywniej w układzie ceramicznym. Co więcej sygnał wyjściowy czujnika LTCC jest około dziesięciokrotnie wyższy od sygnału wyjściowego analogicznego układu wykonanego w krzemie. Wyższy sygnał wyjściowy związany jest najprawdopodobniej z lepszym rozwinięciem powierzchni grubowarstwowej elektrody roboczej. Dzięki temu więcej nadtlenu wodoru może ulec utlenieniu na powierzchni elektrody WE.

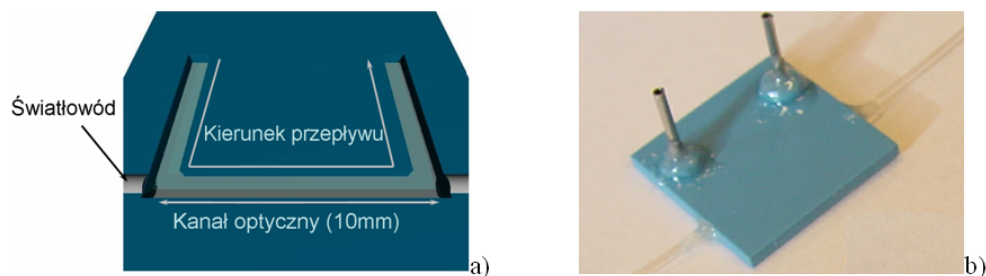
Tabela 6.4: Porównanie właściwości amperometrycznego czujnika glukozy wykonanego w krzemie oraz ceramice LTCC [146].

Układ testowy	Roztwór testowy	Zakres liniowy [mM]	Czułość, $S$ [nA/nM]	$SR$ [mm <sup>2</sup> ]
Czujnik krzemowy [154]				
Nadtlenek wodoru	Bufor fosforanowy	0 – 13,4	134	–
Glukoza	Bufor fosforanowy	0 – 27	16	4,9
Powierzchnia elektrody WE – 1,70 mm <sup>2</sup>	+ GOx (132 U/mL)			
Czujnik LTCC				
Nadtlenek wodoru	Bufor fosforanowy	0 – 5	965	–
Glukoza	Bufor fosforanowy	0 – 12,5	131	5,4
Powierzchnia elektrody WE – 1,35 mm <sup>2</sup>	+ GOx (15,5 U/mL)			

## 6.6 Układ mikroprzepływowy do pomiaru absorpcji światła

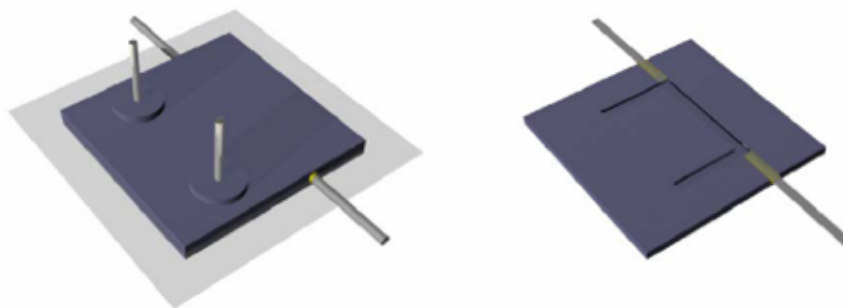
Detekcja wykorzystująca zjawisko pochłaniania promieniowania ultrafioletowego lub ultrafioletowego i widzialnego ( $UV - Vis$ ), należy do najbardziej rozpowszechnionych spośród metod detekcji stosowanych w ciekłych systemach analitycznych. Pozwala ona analizować ciekłe próbki o objętościach z zakresu mikro- i nanolitów [160]. Charakteryzuje ją dobra czułość, duży zakres liniowości mierzonych sygnałów i łatwość zmiany warunków pracy. Prezentowany układ mikroprzepływowy LTCC składa się z kanału w kształcie litery „U” oraz dwóch światłowodów polimerowych (o średnicy 750  $\mu\text{m}$ ). Otwory wlotowe dla badanych roztworów, mikrokanały oraz wnęki przystosowane do montażu światłowodów wykonano z folii ceramicznej DP951 z wykorzystaniem lasera Nd-YAG. Następnie odpowiednie warstwy laminowano dwuetapowo w prasie izostatycznej i wypalano w zmodyfikowanym profilu temperaturowym przedstawionym na rys. 4.14a. Po wypaleniu do modułu ceramicznego dołączano stalowe króćce wlotowe dla cieczy oraz dwa światłowody polimerowe. Wygląd gotowego detektora mikroprzepływowego do pomiaru absorpcji światła przedstawiono na rysunku 6.55.

Zasada pomiaru opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez roztwór znajdujący się w kanale optycznym pomiędzy czołami światłowodów. Zmiana natężenia światła przechodzącego przez roztwór, a następnie propa-



Rysunek 6.55: Układ mikroprzepływowy LTCC do pomiaru absorbancji światła: (a) schemat, (b) zdjęcie gotowego układu [161].

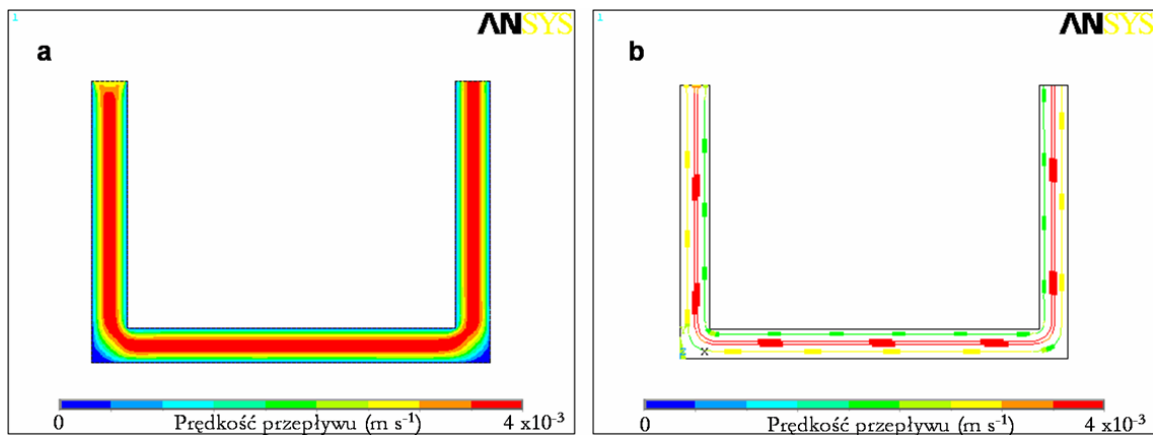
gowanego światłowodem sprzężonym z fotodetektorem jest proporcjonalna do zmian stężenia roztworu przepływającego przez układ zgodnie z prawem Lamberta-Beera opisanego zależnością (6.8). W celu zbadania wpływu konstrukcji kanału optycznego oraz sposobu doprowadzenia cieczy do tego kanału na sygnał wyjściowy czujnika zdecydowano się na przeprowadzenie symulacji numerycznych przepływu płynu w projektowanym układzie. Ponieważ przepływ cieczy w badanym mikrosystemie następuje tylko w jednej płaszczyźnie (równoległej do podłoża), możliwe było zastosowanie dwuwymiarowego modelu przepływu cieczy. Na rysunku 6.56 przedstawiono sposób otrzymania modelu analizowanej struktury testowej.



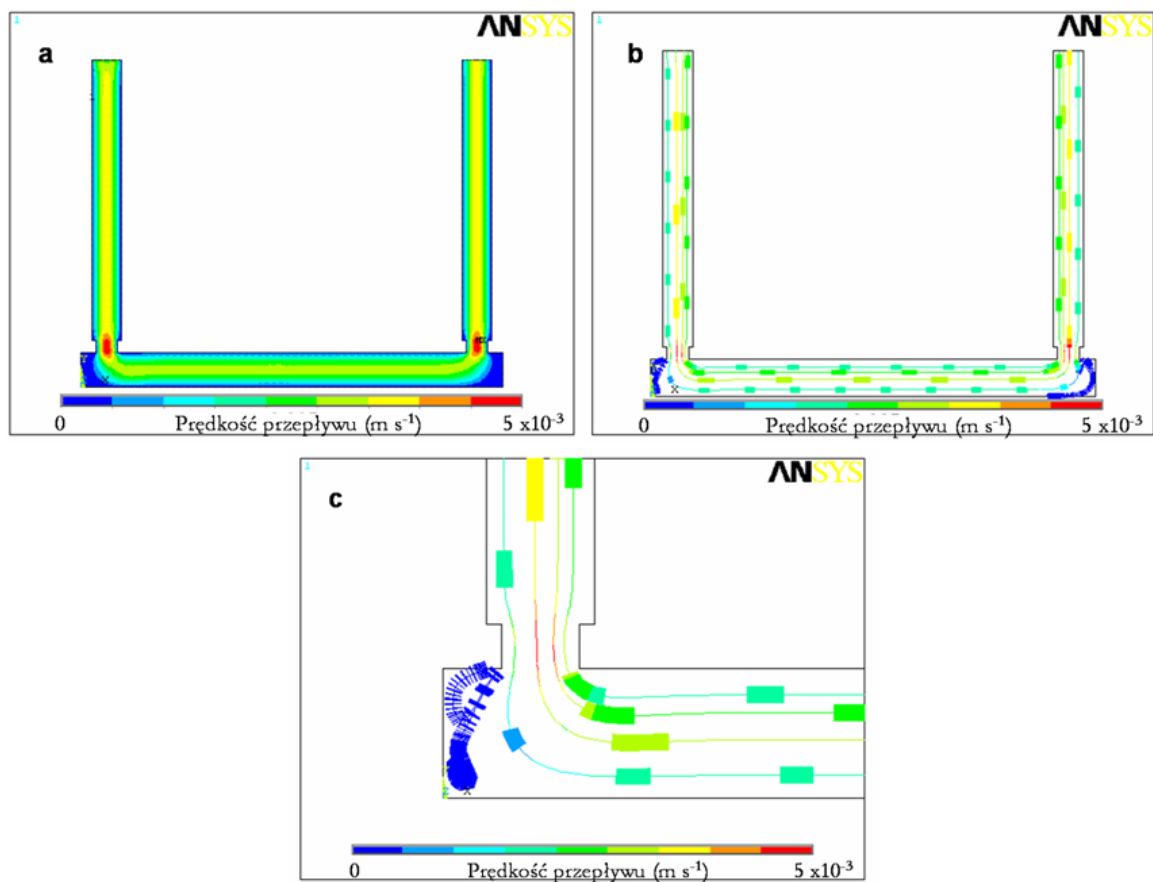
Rysunek 6.56: Sposób budowy modelu systemu mikroprzepływowego do pomiaru absorbancji światła [161].

W celu sprawdzenia wpływu konstrukcji kanału optycznego na warunki przepływu cieczy zdecydowano się na rozpatrzenie dwóch wersji modelu. W pierwszym przypadku (model A) rozpatrywano układ, dla którego kanał optyczny jest dopasowany idealnie do kanałów doprowadzających i odprowadzających ciecz. W drugim przypadku (model B) rozpatrywano sytuację gdy czoła światłowodów przesunięte są względem kanałów doprowadzających i odprowadzających ciecz o  $150 \mu\text{m}$ . Wyniki symulacji numerycznych przepływu cieczy dla obu przypadków przedstawiono na rysunkach 6.57 oraz 6.58.





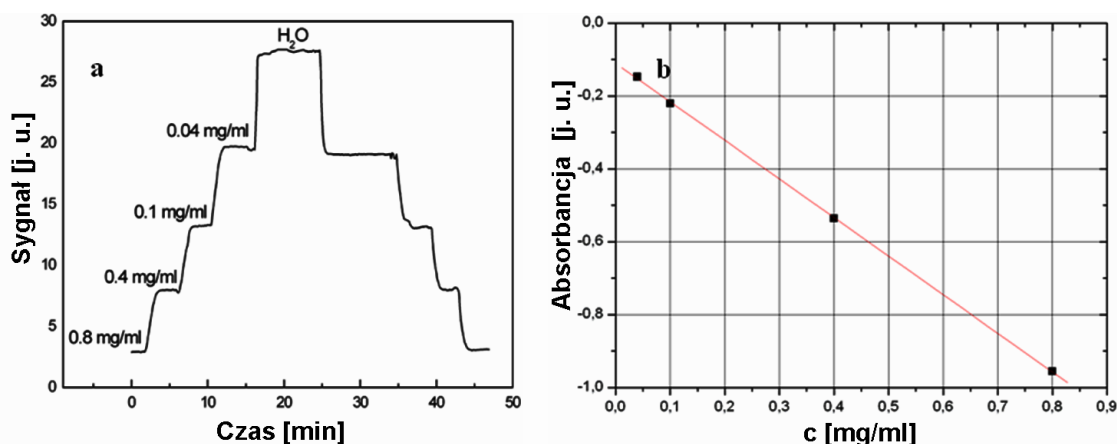
Rysunek 6.57: Wyniki symulacji numerycznych przepływu cieczy dla modelu A: (a) rozkład prędkości przepływu, (b) trajektorie ruchu cząstek płynu [161].



Rysunek 6.58: Wyniki symulacji numerycznych przepływu cieczy dla modelu B: (a) rozkład prędkości przepływu, (b), (c) trajektorie ruchu cząstek płynu [161].

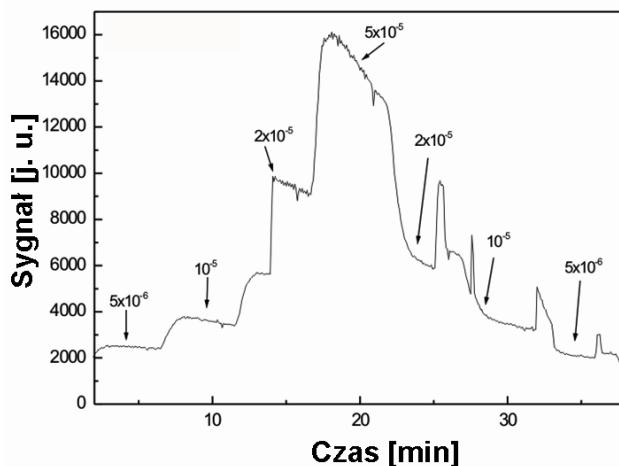
W przypadku modelu B w pobliżu czoła światłowodów powstają obszary recyrkulacji płynu (rysunek 6.58c). W miejscach tych mogą gromadzić się zanieczyszczenia lub pęcherzyki powietrza, które mogą wpływać na warunki propagacji światła w kanale optycznym [90, 141].

Układ mikroprzepływowy LTCC do pomiaru absorbancji światła testowano w pomiarach wzorcowych roztworów aminokompleksu miedzi  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  o stężeniach: 0,4 – 0,80 mg/ml. Pomiar przeprowadzono w przepływie, przy długości fali 629 nm. Roztwory wzorcowe pompowane były przez układ za pomocą pompy perystaltycznej. Do pomiarów wykorzystano spektrofлуорometr Fluoromax 3 (Yobin Yvon) wyposażony w przystawkę światłowodową. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 6.59. Przeprowadzone pomiary wykazały szybką odpowiedź układu mikroprzepływowego LTCC na zmiany koncentracji aminokompleksu miedzi. Zgodnie z przewidywaniami obliczona na ich podstawie krzywa kalibracji miała charakter liniowy.



Rysunek 6.59: Wyniki pomiarów układu mikroprzepływowego LTCC do pomiaru absorbancji światła: (a) odpowiedź w czasie, (b) krzywa kalibracji [90].

W celu zbadania wpływu niedopasowania pomiędzy kanałem optycznym a kanałem doprowadzającym cieczy na sygnał wyjściowy układu do pomiaru absorbancji światła przygotowano odpowiedni układ testowy LTCC. Niedopasowanie pomiędzy każdym z czoł światłowodów a kanałem przepływowym wynosiło około 150  $\mu\text{m}$ . Wyniki pomiarów dla układu mikroprzepływowego o niedopasowanej geometrii kanałów doprowadzających ciecz oraz kanału optycznego przedstawiono na rysunku 6.60. Uzyskane wyniki wykazały, że „martwe strefy” tworzące się naprzeciwko czoł światłowodów w znacznym stopniu pogarszają powtarzalność sygnału wyjściowego w czasie.



Rysunek 6.60: Odpowiedź w czasie dla układu mikroprzepływowego o niedopasowanej geometrii kanału optycznego do kanałów doprowadzających ciecz pomiarową [90].

## 6.7 Podsumowanie

- W rozdziale przedstawiono przykładowe układy mikroprzepływowe wykonane za pomocą nowych metod technologicznych opracowanych przez autora - laminacji dwustopniowej, techniki łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym. Wszystkie z zaprezentowanych układów mikroprzepływowych mogą pracować jako niezależne urządzenia. Jednakże istnieje również możliwość integrowania ich ze sobą w celu stworzenia bardziej zaawansowanego mikrosystemu.
- Przy opracowywaniu mikrouządzeń posłużono się wynikami symulacji numerycznych przepływu cieczy. Uzyskane wyniki modelowania pozwoliły na lepsze zrozumienie zjawisk związanych z przepływem cieczy w mikroskali. Uzyskana w ten sposób wiedza pozwoliła na dobranie optymalnej geometrii opracowywanych struktur testowych.
- Dzięki zastosowaniu techniki łączenia szklawionej ceramiki LTCC wraz z przezroczystym materiałem polimerowym możliwe było opracowanie nowych urządzeń przepływowych zawierających materiał (bio)chemiczny (enzymy, membrany jonoselektywne) w swojej objętości.
- W przypadku układu mikroreaktora enzymatycznego uzyskano zbliżony poziom sygnału wyjściowego:  $\Delta pH_{max} = 2,8$  (dla układu polimerowo-ceramicznego) i  $\Delta pH_{max} = 2,9$  (dla układu krzemowo-szklanego) oraz podobną stabilność sygnału wyjściowego w czasie.

- Uzyskane nachylenie charakterystyki dla polimerowo-ceramicznego czujnika potencjometrycznego z membranowymi elektrodami jonoselektywnymi czułymi na jony potasowe ( $51,4 \text{ mV/dec}$ ) było zbliżone do nachyleń uzyskiwanych dla analogicznych układów krzemowych ( $44,1 \text{ mV/dec}$ ) [162].
- W przypadku pomiarów amperometrycznych uzyskiwany poziom sygnału wyjściowego oraz czułość układów LTCC/PDMS były znacznie lepsze niż dla układów krzemowych.
- Obszary recyrkulacji płynu pojawiające się w kanale przepływowym mogą w znaczący sposób wpływać na właściwą pracę różnych systemów mikroprzepływowych.

# Rozdział 7

## Podsumowanie

W ostatnich latach obserwuje się zwiększone zainteresowanie prowadzeniem badań z dziedziny systemów mikroprzepływowych. Urządzenia takie wykonywane są najczęściej przy zastosowaniu nowoczesnych metod charakterystycznych dla technologii półprzewodnikowej (dyfuzja, implantacja, trawienie izo- i anizotropowe). W ramach pracy przedstawiono możliwość wykonywania układów mikroprzepływowych przy zastosowaniu znacznie tańszej oraz prostszej technologii bazującej na wykorzystaniu ceramiki LTCC oraz materiałów charakterystycznych dla techniki warstw grubych.

W ramach badań opracowano nową technikę wytwarzania struktur przestrzennych w ceramice LTCC. Polegała ona na przeprowadzeniu dwóch procesów laminacji. Pierwszy proces laminacji zachodził przy niskim ciśnieniu ( $\sim 1 \text{ MPa}$ ) w temperaturze pokojowej. W jego trakcie definiowany był kształt odpowiedniej struktury przestrzennej. Następnie tak uzyskaną strukturę wypełniano odpowiednio przygotowanym materiałem pomocniczym i laminowano po raz kolejny. Drugi proces laminacji prowadzono w warunkach standardowych dla technologii LTCC ( $20 \text{ MPa}$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 10 minut). Zadaniem zastosowanej substancji pomocniczej było zapobieganie deformacji struktur przestrzennych wykonanych w ceramice LTCC w trakcie procesu właściwej laminacji. Przy czym skład stosowanych substancji pomocniczych był dobrany w taki sposób, aby zniknęły one z objętości modułu ceramicznego w trakcie procesu wypalania. Profil wypalania tak otrzymanych modułów ceramicznych był dobierany na podstawie wyników analizy termo-grawimetrycznej wypalania ceramiki LTCC oraz różnych substancji pomocniczych. Nowe profile wypału modułów ceramicznych pozwoliły w znacznym stopniu wyeliminować, szeroko opisywany w literaturze przedmiotu [25, 52, 53], problem zanieczyszczeń będących pozostałościami po substancjach pomocniczych. Opracowana w ramach powyżej pracy metoda dwuetapowej laminacji pozwoliła na wytwarzanie w sposób powtarzalny zagrzebanych oraz powierzchniowych kanałów przepływowych o szerokościach od  $100 \mu\text{m}$  do

pojedynczych milimetrów. Różnice pomiędzy projektowaną a uzyskiwaną geometrią kanału nie przekraczały 7%.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę trwałego łączenia powierzchni szkliwionej ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym (polidimetylosiloksanem, PDMS) przy wykorzystaniu plazmy tlenu. Wyniki przeprowadzonych badań spektroskopowych przy zastosowaniu metody XPS (spektroskopia fotoelektronów) oraz ATR-FTIR (spektroskopia refleksyjna w podczerwieni z transformacją Fouriera) wykazały, że połączenie obu materiałów następuje na skutek wytworzenia wiązania kowalencyjnego  $Si-O-Si$  pomiędzy obiema powierzchniami. Rezultaty te potwierdziły również pomiary zmian kąta zwilżania (napięcia powierzchniowego) powierzchni ceramiki LTCC oraz polidimetylosiloksanu przed i po modyfikacji plazmą tlenu. W procesie łączenia obu materiałów biorą udział również wolne rodniki tlenowe, których obecność na modyfikowanych powierzchniach ceramiki oraz polimeru potwierdziła metoda z zastosowaniem wolnego rodnika DPPH. W ramach badań określono także maksymalny czas, przez który aktywacja powierzchni obu materiałów jest stabilna. Czas ten wyniósł 15 minut od momentu wyciągnięcia próbek z reaktora plazmowego. Sprawdzono również szczelność hybrydowych układów mikroprzepływowych PDMS/LTCC.

Opracowane i zaprezentowane w ramach rozprawy techniki dwuetapowej laminacji surowych warstw ceramicznych oraz łączenia ceramiki LTCC z przezroczystym materiałem polimerowym (polidimetylosiloksanem, PDMS) zastosowano z powodzeniem do konstrukcji różnego rodzaju systemów mikroprzepływowych. Układy testowe opracowywane były na podstawie istniejących już w literaturze rozwiązań. Na etapie projektowania dodatkowo optymalizowano ich geometrię przy zastosowaniu metod modelowania numerycznego przepływu płynu (CFD). Uzyskane wyniki symulacji numerycznych pozwoliły na lepsze zrozumienie zjawisk związanych z transportem pędu (przepływ płynu), masy oraz energii w mikroskali. Na podstawie wyników modelowania opracowano i wykonano pięć układów testowych - mikromieszalnik serpentynowy, mikroreaktor enzymatyczny, potencjometryczny czujnik przepływowy z elektrodami typu ISE, amperometryczny czujnik glukozy oraz układ mikroprzepływowy do pomiarów absorbancji światła. Właściwości wszystkich wykonanych przez autora układów testowych zostały zbadane eksperymentalnie.

Mikromieszalnik serpentynowy zapewnił sprawne mieszanie dwóch (lub więcej) płynów w mikroskali. Odpowiednia konstrukcja mikrosystemu pozwoliła na poprawę warunków mieszania wraz ze wzrostem prędkości przepływu. Było to spowodowane powstawaniem bardziej rozwiniętej powierzchni oraz wyższych lokalnych gradientów stężeń na skutek rozciągania i zawijania dwóch strumieni mieszających się ze sobą płynów. Efekt ten potwierdzono eksperymentalnie za pomocą reakcji Bourne'a.

W przypadku mikroreaktora enzymatycznego PDMS/LTCC udało się uzyskać bardzo wysoki sygnał wyjściowy ( $\Delta pH_{max} = 2,8$ ) o wartości zbliżonej do sygnału wyjściowego zarejestrowanego w przypadku układu krzemowego. Dodatkowo zbadano możliwość sterowania poziomem sygnału analitycznego oraz zakresem detekowanych stężeń poprzez zmianę ilości załadowanego do mikroreaktora wsadu katalitycznego, bądź typu nośnika na powierzchni którego unieruchomiony był odpowiedni bioreceptor. W ramach badań nad mikroreaktorem PDMS/LTCC stwierdzono, że aktywność enzymu umieszczonego w jego wnętrzu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, co obrazowane było poprzez wzrost poziomu oraz nachylenia charakterystyki wyjściowej. Opracowany układ mikroreaktora enzymatycznego charakteryzował się również bardzo dobrą stabilnością długoterminową. W ramach badań nad systemami mikroprzepływowymi wykonano także dwa rodzaje czujników elektrochemicznych - potencjometryczny oraz amperometryczny. Zasada działania układu z detekcją potencjometryczną oparta była na wykorzystaniu membranowych elektrod jonoselektywnych (ISE), natomiast w przypadku czujnika amperometrycznego do pomiaru stężenia analitu posłużono się metodą mikrodializy. Otrzymane wyniki pokazały, że właściwości systemów mikroprzepływowych LTCC są porównywalne bądź lepsze od właściwości analogicznych mikrouządzeń wykonanych za pomocą technologii krzemowej. W przypadku układów LTCC wykorzystujących detekcję potencjometryczną bądź amperometryczną za ich większą czułość, w stosunku do układów krzemowych odpowiada najprawdopodobniej lepsze rozwinięcie powierzchni materiału elektrod grubowarstwowych. Ostatnim układem mikroprzepływowym, który wykonano był czujnik fotometryczny wykorzystujący pomiar absorbancji. W ramach badań nad konstrukcją mikrosystemu sprawdzono jaki wpływ na jakość oraz powtarzalność sygnału wyjściowego ma odpowiednie pozycjonowanie światłowodów w module ceramicznym.

Podsumowując należy stwierdzić, że główny cel pracy został osiągnięty. Bazując na istniejących w literaturze rozwiązaniach autor pracy zaproponował technikę wytwarzania nowych, dotąd niedostępnych dla technologii LTCC systemów mikroprzepływowych, które mogą stanowić alternatywę dla najczęściej obecnie stosowanych układów krzemowych.

# Bibliografia

- [1] PUZYREWSKI R., SAWICKI J., „Podstawy mechaniki płynów i hydrauliki”, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa, 2000.
- [2] ŚREDNIAWA B., „Hydrodynamika i teoria sprężystości”, *Państwowe Wydawnictwo Naukowe*, Warszawa, 1977.
- [3] TAI-RAN H., „MEMS and microsystems: design and manufacture”, *McGraw-Hill*, Boston, 2002.
- [4] SHAUGHNESSY E. J., KATZ I. M., SCHAFFER J. P., „Introduction to fluid mechanics”, *Oxford University Press*, Oxford, 2005.
- [5] OTTINO J. M., WIGGINS S., „Introduction: mixing in microfluidics”, *Royal Society of London Transactions Series A*, vol. 362, 2004, pp. 923-935.
- [6] WAUTELET M., „Scaling laws in the micro-, macro- and nanoworlds”, *European Journal of Physics*, vol. 22, 2001, pp. 601-611.
- [7] ROŻEŃ A., „Mikromieszanie płynów różniących się lepkością w układach z przepływem laminarnym”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa, 2008.
- [8] NGUYEN N., WU Z., „Micromixers - a review”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, 2005, pp. R1-R16.
- [9] KUDELA H., MALECHA Z. M., „Investigation of unsteady vorticity layer eruption induced by vortex patch using vortex particles method”, *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, vol. 4, no. 2, 2007, pp. 785-800.
- [10] AUBIN J., FLETCHER D. F., XUERE B. C., „Design of micromixers using CFD modeling”, *Chemical Engineering Science*, vol. 60, 2005, pp. 2503-2516.
- [11] YI M., BAU H. H., „The kinematics of bend-induced mixing in micro-conduits”, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 24, 2003, pp. 645-656.



- [12] VERSTEEG H. K., MALASEKERA W., „An introduction to computational fluid dynamics”, *Longman Scientific and Technical*, Harlow, 1995.
- [13] PARK J. M., KIM D. S., KANG T. G., KWON T. H., „Improved serpentine laminating micromixer with enhanced local advection”, *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 4, 2008, pp. 513-523.
- [14] LIU R. H., STREMLER M. A., SHARP K. V., OLSEN M. G., SANTIAGO J. G., ADRIAN R. J., AREF H., BEEBE D. J., „Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 9, no. 2, 2000, pp. 190-197.
- [15] TUMALA R. R., „Fundamentals of microsystem packaging”, *McGraw-Hill*, New York, 2001.
- [16] GOLONKA L. J., DZIEDZIC A., DZIUBAN J., KITA J., ZAWADA T., „LTCC package for MEMS device”, *Proc. of SPIE*, vol. 5124, 2003, pp. 115-118.
- [17] LEE Y. C., CHANG Y. J., LEE S., BRANNON A., LAWS A. D., BREIBARTH J., POPOVIC Z., BRIGHT V. M., „MEMS and packaging for chip-scale atomic clocks”, *Proc. IMAPS Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect Technology*, Denver (USA), 2004, pp. 121-126.
- [18] GONGORA-RUBIO M. R., ESPINOZA-VALLEJOS P., SOLA-LAGUNA L., SANTIAGO-AVILES J. J., „Overview of low temperature co-fired tape technology for meso-system technology (MsST)”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 89, 2001, pp. 222-241.
- [19] GARROU P. E., TURLIK I., „Multichip module technology handbook”, *McGraw-Hill*, New York, 1998.
- [20] GOLONKA L. J., „Zastosowanie ceramiki LTCC w mikroelektronice”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 2001.
- [21] GOLONKA L. J., DZIEDZIC A., LICZNERSKI B. W., MORTEN B., PRUDENZIATI M., „Technika grubowarstwowa i jej zastosowania”, *Fundacja Rozwoju Systemu Edukacji TEMPUS*, Wrocław, 1998.
- [22] WANG G., FOLK E. C., BARLOW F., ELSHABINI A., „Fabrication of microvias for multilayer LTCC substrates”, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, vol. 29, no. 1, 2006, pp. 32-41.

- [23] NOWAK K. M., BAKER H. J., HALL D. R., „Cold processing of green state LTCC with a  $CO_2$  laser”, *Applied Physics A, Material Science and Processing*, vol. 84, 2006, pp. 267-270.
- [24] KITA J., „Badanie właściwości ceramiki LTCC pod kątem zastosowań niestandardowych”, *Rozprawa doktorska*, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2003.
- [25] PETERSON K. A., PATEL K. D., HO C. K., ROHDE S. B., NORDQUIST C. D., WALKER B. D., OKANDAN M., „Novel microsystem applications with new techniques in low-temperature co-fired ceramics”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, no. 5, 2005, pp. 345-363.
- [26] GOLONKA L. J., „Technology and applications of low temperature cofired ceramic (LTCC) based sensors and microsystems”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, vol. 54, no. 2, 2006, pp. 221-231.
- [27] WU M., YETTER R. A., „A novel electrolytic ignition monopropellant microthruster based on low temperature co-fired ceramic tape technology”, *Lab on a Chip*, vol. 9, 2009, pp. 910-916.
- [28] TETERYCZ H., KITA J., BAUER R., GOLONKA L. J., LICZNERKI B. W., NITSCH K., WIŚNIEWSKI K., „New design of an  $SnO_2$  gas sensor on low temperature cofiring ceramics”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 47, 1998, pp. 100-103.
- [29] ACHMANN S., HAMMERLE M., KITA J., MOOS R., „Miniaturized low temperature co-fired ceramics (LTCC) biosensor for amperometric gas sensing”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 135, 2008, pp. 89-95.
- [30] PLUMLEE D., STECIAK J., MOLL A., „Development and simulation of an embedded hydrogen peroxide catalyst chamber in low-temperature co-fired ceramics”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 4, no. 5, 2007, pp. 406-414.
- [31] KHANNA P. K., HORNBOSTEL B., BURGARD M., SCHAFFER W., DORNBERGER J., „Studies on three-dimensional moulding bonding and assembling of low-temperature-cofired ceramics for MEMS and MST applications”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, 2005, pp. 72-79.
- [32] KHANNA P. K., AHMAD S., GRIMME R., „Molecular Weiss domain polarization in piezoceramics to diaphragm, cantilever and channel construction in low-temperature-cofired ceramics for micro-fluidic applications”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, 2005, pp. 56-63.

- [33] KHANNA P. K., HORNBOSTEL B., GRIMME R., SCHAFER W., DORNER J., „Miniature pressure sensor and micromachined actuator structure based on low-temperature-cofired ceramics and piezoelectric material”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 87, 2004, pp. 173-178.
- [34] JURKÓW D., GOLONKA L. J., ROGUSZCZAK H., „Czujnik przepływu gazu wykonany techniką LTCC”, *Elektronika*, nr 12, 2007, s. 63-64.
- [35] PETERSON K. A., KNUDSON R. T., GARCIA E. J., PATEL K. D., OKANDAN M., HO C. K., JAMES C. D., ROHDE S.vB., ROHRER B. R., SMITH F., ZAWICKI L. R., WROBLEWSKI B. D., „LTCC in microelectronics, microsystems, and sensors”, *Proc. 15th International Conference Mixed Design of Integrated Circuit and Systems (MIXDES)*, Poznań (Poland), 2008, pp. 23-37.
- [36] SANTIAGO-AVILES J., GONGORA-RUBIO M. R., ESPINOZA-VALLEJOS P., SOLA-LAGUNA L., „Sensors, actuators and other non-packaging applications of LTCC tapes”, *Proc. IMAPS Conference on Ceramic Interconnect Technology*, Denver (USA), 2004, pp. 7-12.
- [37] KITA J., DZIEDZIC A., GOLONKA L. J., ZAWADA T., „Laser treatment of LTCC 3D structures and elements”, *Microelectronics International*, vol. 19, 2002, pp. 14-18.
- [38] KITA J., DZIEDZIC A., GOLONKA L. J., „Non-conventional application of laser in thick-film technology - preliminary results”, *Proc. 23rd IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Balatonfüred (Hungary), 2000, pp. 219-223.
- [39] SMETANA W., BALLUCH B., STANGL G., LUFTL S., SEIDLER S., „Processing procedures for the realization of fine structured channel arrays and bridging elements by LTCC-Technology”, *Microelectronics Reliability*, vol. 49, 2009, pp. 592-599.
- [40] ESPINOZA-VALLEJOS P., SANTIAGO-AVILES J., „Photolithographic feature fabrication in LTCC”, *International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, vol. 23, no. 3, 2000, pp. 286-292.
- [41] ANDRIJASEVIC D., SMETANA W., ZEHETNER J., ZOPPEL S., BRENNER W., „Aspects of micro structuring low temperature co-fired ceramic (LTCC) for realization complex 3D objects by embossing”, *Microelectronics Engineering*, vol. 84, 2007, pp. 1198-1201.

- [42] RABE T., KUCHENBECKER P., SCHULZ B., „Hot embossing: an alternative method to produce cavities in ceramic multilayer”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 4, no. 1, 2007, pp. 38-46.
- [43] MAW H. P., WAI S. C., TJEUNG R. T., WAI L. C., KENG L. B., XUECHUAN S., „Micro embossing of LTCC (low temperature co-fired ceramic) green substrates”, *Proc. IEEE 9th Electronics Packaging Technology Conference*, 2007, pp. 510-513.
- [44] PIWONSKI M. A., ROOSEN A., „Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, 1999, pp. 263-270.
- [45] ROOSEN A., „New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, 2001, pp. 1993-1996.
- [46] ROOSEN A., SCHINDLER K., „Cold low pressure lamination of ceramic green tape”, *Proc. 1st International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystem Technologies (CICMT)*, Baltimore (USA), 2005, pp. 397-403.
- [47] JURKÓW D., ROGUSZCZAK H., GOLONKA L. J., „Cold chemical lamination of ceramic green tapes”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, 2009, pp. 703-709.
- [48] JURKÓW D., GOLONKA L. J., „Cold chemical lamination - new bonding method of green tapes”, *Materiały Elektroniczne*, nr 4, 2008, s. 139-148.
- [49] JURKÓW D., GOLONKA L. J., „Novel cold chemical lamination bonding technique - a simple LTCC thermistor-based flow sensor”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, 2009, pp. 1971-1976.
- [50] KINZY JONES W., KAPPAGANTULA S., WANG J., „Micro channel fabrication in LTCC substrate”, *Proc. 1st International Conference and Exhibition on Ceramic Microsystem Technologies (CICMT)*, Baltimore (USA), 2005, pp. 29-31.
- [51] BIROL H., MAEDER T., JACQ C., RYSER P., „3D structuration of LTCC for sensor micro-fluidic applications”, *Proc. 3rd European Microelectronics and Packaging Symposium IMAPS*, Prague (Czech Republic), 2004, pp. 366-371.

- [52] BIROL H., MAEDER T., JACQ C., STRASSLER S., RYSER P., „Fabrication of low-temperature co-fired ceramics micro-fluidic devices using sacrificial carbon layers”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, no. 5, 2005, pp. 364-373.
- [53] BIROL H., MAEDER T., RYSER P., „Processing of graphite-based sacrificial layer for microfabrication of low temperature co-fired ceramics (LTCC)”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 130-131, 2006, pp. 560-567.
- [54] BIROL H., MAEDER T., RYSER P., „Application of graphite-based sacrificial layers for fabrication of LTCC (low temperature co-fired ceramic) membranes and micro-channels”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, 2007, pp. 50-60.
- [55] LUCAT C., GINET P., CASTILLE C., DEBEDA H., MENIL F., „Microsystems elements based on free-standing thick-films made with anew sacrificial layer process”, *Microelectronics Reliability*, vol. 48, 2008, pp. 872-875.
- [56] MOELLER K., BESECKER J., HAMPIKIAN G., MOLL A., PLUMLEE D., YOUNGSMAN J., „Prototype continuous flow polymerase chain reaction LTCC device: design, fabrication and biocompatibility issues”, *Proc. 2nd International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT)*, Denver (USA), 2006, WP31.
- [57] KITA J., DZIEDZIC A., GOLONKA L. J., BOCHENEK A., „Properties of laser cut LTCC heaters”, *Microelectronics Reliability*, vol. 40, 2000, pp. 1005-1010.
- [58] NOWAK D., MIŚ E., DZIEDZIC A., KITA J., „Fabrication and electrical properties of laser-shaped thick-film and LTCC microresistors”, *Microelectronics Reliability*, vol. 49, 2009, pp. 607-613.
- [59] PARK J., ESPINOZA-VALLEJOS P., SOLA-LAGUNA L., SANTIAGO-AVILES J., „Etching techniques for the fabrication of 3-D meso-scales structures on LTCC tapes”, *Proc. International Microelectronics and Packaging Society (IMAPS) 98 Fall Meeting*, USA, vol. 3582, 1998, pp. 121-126.
- [60] DZIUBAN J., „Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowo-szklanych w technice mikrosystemów”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 2004.

- [61] JUANG Y. J., LEE L. J., KOELLING K. W., „Hot embossing in microfabrication. Part I: Experimental”, *Polymer Engineering Science*, vol. 42, no. 3, 2005, pp. 539-550.
- [62] GONGORA-RUBIO M. R., DA ROCHA Z. M., DE OLIVEIRA N. A., ROSARIO MATOS J., IBANEZ-GARCIA N., „Low temperature and pressure lamination of LTCC tapes for meso-systems”, *Proc. IMAPS Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect Technology*, Denver (USA), 2004, pp. 205-210.
- [63] JURKÓW D., MALECHA K., GOLONKA L. J., „Investigation of LTCC thermistor properties”, *Materiały Elektroniczne*, nr 4, 2008, s. 133-138.
- [64] Thick Film Technologies, Inc., [www.thickfilmttech.com](http://www.thickfilmttech.com)
- [65] PETERSON K. A., ROHDE S. B., WALKER C. A., PATEL K. D., TURNER T. S., NORDQUIST C. D., „Microsystem integration with new techniques in LTCC”, *Proc. IMAPS Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect Technology*, Denver (USA), 2004, pp. 19-26.
- [66] WANG X. S., BALLUCH B., SMETANA W., STANGL G., „Optimization of cavity fabrication for micro-fluidic systems”, *Proc. 31st IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Budapest (Hungary), 2008, pp. 420-425.
- [67] BIROL H., „Fabrication of low temperature co-fired ceramic (LTCC)-based sensor and micro-fluidic structures”, *Rozprawa doktorska*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, 2006.
- [68] MAEDER T., JACQ C., FOURNIER Y., HRAIZ W., RYSER P., „Structuration of thin bridge and cantilever structures in thick-film technology using mineral sacrificial materials” *Proc. 5th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT)*, Denver (USA), 2009, pp. 175-182.
- [69] IBANEZ-GARCIA N., MARTINEZ-CISONEROS C. S., VALDES F., ALONSO J., „Green-tape ceramics. New technological approach for integrating electronics and fluidics in microsystems”, *TRENDS in Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 1, 2008, pp. 24-33.
- [70] GOLONKA L. J., „New application of LTCC technology”, *Proc. 28th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Wiener Neustadt (Austria), 2005, pp. 148-152.

- [71] KINZY JONES W., LIU Y., LARSEN B., WANG P., ZAMPINO M., „Chemical, structural and mechanical properties of the LTCC tapes”, *International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, vol. 23, no. 4, 200, pp. 469-473.
- [72] THELEMANN T., FISCHER M., GROSS A., MULLER J., „LTCC-based fluidic components for chemical applications”, *Journal of Microelectronics and Electronics Packaging*, vol. 4, no. 4, 2007, pp. 167-172.
- [73] GONGORA-RUBIO M. R., SOLA-LAGUNA L., SMITH M., SANTIAGO-AVILES J. J., „A meso-scale electromagnetically actuated normally closed valve realized on LTCC technology”, *Proc. of SPIE, Conference on Microfluidic Device and Systems II*, Santa Clara (USA), 1999, vol. 3877, pp. 230-239.
- [74] SOBOCIŃSKI M. J., JUUTI J., JANTUNEN H., GOLONKA L. J., „Piezoelectric unimorph valve assembled on an LTCC substrate”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 149, 2009, pp. 315-319.
- [75] ZHONG J., YI M., BAU H. H., „Magneto hydrodynamic (MHD) pump fabricated with ceramic tapes”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 96, 2001, pp. 59-66.
- [76] BAU H. H., ZHONG J., YI M., „A minute magneto hydro dynamic (MHD) mixer”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 79, 2001, pp. 207-215.
- [77] OSTROMEŃCKI G., ZAWADA T., GOLONKA L. J., „Fluidic micromixer made in LTCC technology - preliminary results”, *Proc. 28th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Wiener Neustadt (Austria), 2005, pp. 352-357.
- [78] CIOSEK P., ZAWADZKI K., STADNIK D., BEMBNOWICZ P., GOLONKA L. J., WRÓBLEWSKI W., „Microelectrode array fabricated in low temperature cofired ceramic (LTCC) technology”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, 2009, pp. 129-135.
- [79] WASILEK P., GOLONKA L. J., GÓRECKA-DRZAZGA A., ROGUSZCZAK H., ZAWADA T., „LTCC liquid conductivity detector”, *Proc. 26th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Stara Lesna (Slovak Republic), 2003, pp. 202-206.
- [80] GOLONKA L. J., „LTCC microreactors”, *Proc. 30th International Conference and Exhibition of IMAPS Poland Chapter*, Kraków, 2006, pp. 1-6.

- [81] BEMBNOWICZ P., GOLONKA L. J., MALECHA K., „Heated microchamber made of LTCC”, *Proc. 29th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, St. Marienthal (Germany), 2006, pp. 506-510.
- [82] MARTINEZ-CISNEROS C. S., IBANEZ-GARCIA N., VALDES F., ALONSO CHAMARRO J., „LTCC microflow analyzer with monolithic integration of thermal control”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 138, 2007, pp. 63-70.
- [83] IBANEZ-GARCIA N., MACHADO GONCALVES R. D., MENDES DA ROCHA Z., GONGORA-RUBIO M. R., SEABRA A. C., ALONSO CHAMARRO J., „LTCC meso-analytical system for chloride ion determination in drinking waters”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 118, 2006, pp. 67-72.
- [84] GONGORA-RUBIO M. R., SOLA-LAGUNA L. M., MOFFETT P. J., SANTIAGO-AVILES J. J., „The utilization of low-temperature co-fired ceramics (LTCC-ML) technology for meso-scale EMS, a simple thermistor based flow sensor”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 73, 1999, pp. 215-221.
- [85] FOURNIER Y., WILLIGENS R., MAEDER T., RYSER P., „Integrated LTCC micro-fluidic modules - an SMT flow sensor”, *Proc. 15th European Microelectronics and Packaging Conference IMAPS*, Brugge (Belgium), 2005, pp. 577-581.
- [86] JURKÓW D., MALECHA K., GOLONKA L. J., „Three element gas flow sensor integrated with LTCC module”, *Proc. 16th International Conference Mixed Design of Integrated Circuit and Systems (MIXDES)*, Łódź, 2009, pp. 493-496.
- [87] ROGUSZCZAK H., ZAWADA T., GOLONKA L. J., CHUDY M., RADOJEWSKI J., DYBKO A., BRZÓZKA Z., GRABOWSKA I., „Mikroukłady przepływowe LTCC z detekcją optyczną”, *VII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE*, Wrocław, 2005, s. 559-562.
- [88] GOLONKA L. J., ZAWADA T., RADOJEWSKI J., ROGUSZCZAK H., STEFANOW M., „LTCC microfluidic system”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 3, no. 2, 2006, pp. 150-156.
- [89] GOLONKA L. J., ROGUSZCZAK H., ZAWADA T., RADOJEWSKI J., GRABOWSKA I., CHUDY M., DYBKO A., BRZÓZKA Z., STADNIK D., „LTCC based microfluidic system with optical detection”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 111-112, 2005, pp. 396-402.
- [90] GOLONKA L. J., ZAWADA T., ROGUSZCZAK H., MALECHA K., CHUDY M., STADNIK D., DYBKO A., „Three-dimensional fluidic microsystem



- fabricated in low temperature cofired ceramic technology”, *Journal of Microelectronics and Electronics Packaging*, vol. 3, no. 3, 2006, pp. 145-151.
- [91] STEFANOW M., „Wybrane fragmenty reaktora PCR wykonane techniką LTCC”, *Praca magisterska*, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2004.
- [92] STEFANOW M., GOLONKA L. J., ROGUSZCZAK H., ZAWADA T., DOBOSZ T., „Capillary electrophoresis system realised in LTCC technology - results of preliminary studies”, *VII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczna i Elektroniczne COE*, Wrocław, 2005, s. 551-554.
- [93] GOLDBACH M., AXTHELM H., KEUSGEN M., „LTCC-based microchips for the electrochemical detection of phenolic compounds”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 120, 2006, pp. 346-351.
- [94] SAIKI R. K., SCHARF S., FALOONA F., MULLIS K. B., HORN G. T., ERLICH H. A., AMHEIM N., „Enzymatic amplification of beta-globin genomic sequences and restriction site analysis for diagnosis of sickle cell anemia”, *Science*, vol. 230, 1985, pp. 1350-1354.
- [95] BARTLETT J. M. S., STIRLING D., „A Short History of the Polymerase Chain Reaction”, *Methods in Molecular Biology*, vol. 226, 2003, pp. 3-6.
- [96] STRYER L., AUGUSTYNIAK J., MICHEJDA J., „Biochemia”, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa, 2003.
- [97] RANJIT PRAKASH A., ADAMIA S., SIEBEN V., PILARSKI P., BACKHOUSE C. J., „Small volume PCR in PDMS biochips with integrated fluid control and vapour barrier”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 113, 2006, pp. 398-409.
- [98] FUKUBA T., YAMAMOTO T., NAGANUMA T., FUJII T., „Microfabricated flow-through device for DNA amplification - towards in situ gene analysis”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 101, 2004, pp. 151-156.
- [99] SADLER D. J., CHANGRANI R., ROBERTS P., CHOU C., ZENHAUSERN F., „Thermal management of BioMEMS: temperature control of ceramic-based PCR and DNA detection devices”, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 26, no. 2, 2003, pp. 309-316.
- [100] BEMBNOWICZ P., WALCZAK R., DZIUBAN J., GOLONKA L. J., „Preliminary study on real-time PCR in LTCC chip”, *Proc. 4th International Con-*

- ference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT)*, Munich (Germany), 2008, pp. 424-429.
- [101] BUDNIEWSKI K., GOLONKA L. J., ROGUSZCZAK H., ZAWADA T., DOBOSZ T., „Microchamber PCR device in LTCC - modeling and preliminary experiments” *VII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE*, Wrocław, 2004, pp. 90-93.
- [102] BUDNIEWSKI K., GOLONKA L. J., ZAWADA T., ROGUSZCZAK H., DOBOSZ T., JONKISZ A., „Design and FEM analysis of a novel microchamber PCR device fabricated in LTCC technology”, *Proc. 27th International Conference of IMAPS Poland Chapter*, Wrocław (Poland), 2004, pp. 191-194.
- [103] GONGORA-RUBIO M. R., FONTES M. B. A., DA ROCHA Z. M., RICHTER E. M., ANGNES L., „LTCC manifold for heavy metal detection system in biological and environmental fluids”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 103, 2004, pp. 468-473.
- [104] SCHULTZE D., „Termiczna analiza różnicowa”, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa, 1974.
- [105] MALECHA K., GOLONKA L. J., „Three-dimensional structuration of the zero-shrinkage LTCC ceramics for microfluidic application”, *Microelectronics Reliability*, vol. 49, 2009, pp. 585-591.
- [106] MALECHA K., JURKÓW D., GOLONKA L. J., „Comparison of solvent and sacrificial volume-material-based lamination processes of low-temperature co-fired ceramics tapes”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, 2009, 065022 (10 pages).
- [107] MALECHA K., GOLONKA L. J., „Microchannel fabrication process in LTCC ceramics”, *Microelectronics Reliability*, vol. 48, 2008, pp. 866-871.
- [108] McMURRY J., „Chemia organiczna”, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa, 2007.
- [109] ROŚCISZEWSKI P., „Zastosowanie silikonów”, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, Warszawa, 1974.
- [110] SZLEZYNGIER W., „Tworzywa sztuczne”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej*, Rzeszów, 1996.

- [111] DUFFY D. C., McDONALD J. C., SCHUELLER O. J. A., WHITESIDES M., „Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)”, *Analytical Chemistry*, vol. 70, 1998, pp. 4974-4984.
- [112] CHUDY M., STADNIK D., DYBKO A., BECK R., BRZÓZKA Z., „Technologia wytwarzania polimerowych mikroukładów do zastosowań w analityce chemicznej”, *VII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne*, Wrocław, 2004, s. 577-580.
- [113] CHUDY M., MALECHA K., GOLONKA L. J., SOSICKI A., ROGUSZCZAK H., JAKUBOWSKA M., DYBKO A., BRZÓZKA Z., „Technika łączenia warstw polimerowych z ceramicznymi elementami mikroukładów analitycznych”, *Elektronika*, nr 3, 2007, s. 13-14.
- [114] MALECHA K., GANCARZ I., GOLONKA L. J., „A PDMS/LTCC bonding technique for microfluidic applications”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, 2009, 105016 (8 pages).
- [115] HAINES S. R., BEAMSON G., WILLIAMS R. L., WEIGHTMAN R., „Changes in the electronic structures of silicone rubber induced by oxygen plasma treatment”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 39, 2007, pp. 942-947.
- [116] OWEN M. J., SMITH P. J., „Plasma treatment of polydimethylsiloxane”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, no. 10, 1994, pp. 1063-1075.
- [117] MORTEN R., DE GEYTER N., AXISA F., DE SMET N., GENGEMBRE L., DE LEERSNYDER E., LEYS C., VANFLETERN J., RYMARCZYK-MACHAL M., SCHACHT E., PAYEN E., „Adhesion enhancement by a dielectric barrier discharge of PDMS used for flexible and stretchable electronics”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, 2007, pp. 7392-7401.
- [118] BHATTACHARYA S., DATTA A., BERG J. M., GANGOPADHYAY S., „Studies on surface wettability of poly(dimethyl)siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength”, *Journal of Micromechanical Systems*, vol. 14, no. 3, 2005, pp. 590-597.
- [119] ŻENKIEWICZ M., „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, Warszawa, 2000.
- [120] VLADKOVA T. G., KERANOV I. L., DINEFF P. D., YOUROUKOV S. Y., AVRAMOVA I. A., KRASTEVA N., ALTANKOVA G. P., „Plasma based Ar+ beam assisted poly(dimethylsiloxane) surfach modification”, *Nuclear Instruments in Physics Research B*, vol. 236, 2005, pp. 552-562.

- [121] ZIELIŃSKI W., RAJCY A., „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, Warszawa, 2000.
- [122] BODAS D., KHAN-MALEK C., „Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatment”, *Microelectronic Engineering*, vol. 83, 2006, pp. 1277-1279.
- [123] BODAS D., RAUCH J., KHAN-MALEK C., „Surface modification and aging studies of addition-curing silicone rubbers by oxygen plasma”, *European Polymer Journal*, vol. 44, 2008, pp. 2130-2139.
- [124] WU S., „Polymer interface and adhesion”, *Dekker*, New York, 1982.
- [125] KUZNIETZOV A. Y., BAGRYANSKY V. A., PETROV A. K., „Adhesion properties of glow-discharge-plasma-treated polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, 1993, pp. 1175-1184.
- [126] EDDINGS M. A., JOHNSON M. A., GALE B. K., „Determination the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices”, *Journal of Micro-mechanics and Microengineering*, vol. 18, 2008, pp. 1-4.
- [127] OWEN M. J., SMITH P. J., „Plasma treatment of polydimethylsiloxane”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, no. 10, 1994, pp. 1063-1075.
- [128] WANG C., HE X., „Preparation of hydrophobic coating on glass surface by dielectric barrier discharge using a 16 kHz power supply”, *Applied Surface Science*, vol. 252, 2006, pp. 8348-8351.
- [129] JONES L., ATKINS P., „Chemia ogólna”, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa, 2009.
- [130] SUZUKI M., KISHID A., IWATA H., IKADA Y., „Graft polymerization of acrylamide onto a polyethylene surface pretreated with glow discharge”, *Macromolecules*, vol. 19, 1986, pp. 1804-1808.
- [131] TORBICZ W., FILIPCZYŃSKI L., MANIEWSKI R., NAŁĘCZ M., STOLARSKI E. (red.), „Biopomiary”, *Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT*, Warszawa, 2001.
- [132] TORBICZ W., PIJANOWSKA D. G., DAWGUL M., „Mikrosystemy w pomiarach biochemicznych”, *Elektronika*, nr 6, 2008, s. 27-34.

- [133] TORBICZ W., PIJANOWSKA D. G., „Mikrosystemy biochemiczne w diagnostyce biomedycznej”, *XV Krajowa Konferencja Naukowa Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna*, Wrocław, 2007.
- [134] MANZ A., GRABER N., WIDMEM H. M., „Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 1, 1990, pp. 244-248.
- [135] MALECHA K., GOLONKA L. J., BAŁDYGA J., JAŚIŃSKA M., SOBIE-SZUK P., „Serpentine micromixer made in LTCC”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 143, 2009, pp. 400-413.
- [136] MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., TORBICZ W., „LTCC enzymatic microreactor”, *Journal of Microelectronics and Electronics Packaging*, vol. 4, no. 2, 2007, pp. 51-56.
- [137] MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., TORBICZ W., „Optymalizacja kształtu przepływowego reaktora enzymatycznego”, *XV Krajowa Konferencja Naukowa Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna*, Wrocław, 2007.
- [138] MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., TORBICZ W., „Influence of temperature on enzyme activity in LTCC based microreactor”, *Proc. 4th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystem Technologies*, Munich (Germany), 2008, pp. 490-495.
- [139] MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., TORBICZ W., „LTCC microreactor for urea determination in biological fluids”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 141, 2009, pp. 301-308.
- [140] MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., DAWGUL M., GOLONKA L. J., TORBICZ W., „LTCC fluidic potentiometric detector”, *Proc. 31st IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Budapest (Hungary), 2008, pp. 498-503.
- [141] MALECHA K., ZAWADA T., GOLONKA L. J., „LTCC based microfluidic optical detector”, *Proc. 28th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, Wiener Neustadt (Austria), 2005, pp. 347-351.
- [142] ZAWADA T., MALECHA K., GOLONKA L. J., RADOJEWSKI J., ROGUSZCZAK H., STEFANOW M., „Integration of light detection in LTCC fluidic microsystem”, *Proc. 15th European Microelectronics and Packaging Conference IMAPS*, Brugge (Belgium), 2005, pp. 582-587.

- [143] GOLONKA L. J., MALECHA K., ROGUSZCZAK H., ZAWADA T., CHUDY M., DYBKO A., STADNIK D., „LTCC fluidic module for optical detection”, *Proc. 29th International Conference of IMAPS Poland Chapter*, Koszalin, 2005, pp. 345-348.
- [144] GOLONKA L. J., MALECHA K., ROGUSZCZAK H., STADNIK D., GRABOWSKA I., CHUDY M., DYBKO A., BRZÓZKA Z., „LTCC for various microsystem applications”, *Proc. International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry*, Boston (USA), 2005, pp. 211-213.
- [145] KUREK P., MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., „Przeptykowy czujnik amperometryczny wykonany techniką LTCC”, *Elektronika*, nr 6, 2008, s. 164-166.
- [146] MALECHA K., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., KUREK P., „LTCC flow-through amperometric sensor for glucose determination”, *Proc. 5th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystem Technologies (CICMT)*, Denver (USA), 2009, pp. 157-162.
- [147] MALECHA K., DAWGUL M., PIJANOWSKA D. G., GOLONKA L. J., „Development of the microfluidic system for urea determination in biological fluids using low temperature co-fired ceramics (LTCC) technology”, *Proc. 33rd International Conference and Exhibition IMAPS/CPMT*, Pszczyna, 2009, pp. 230-234.
- [148] HESSEL V., LOWE H., SCHONFELD F., „Micromixers - a review on passive and active mixing principles”, *Chemical Engineering Science*, vol. 60, 2005, pp. 2479-2501.
- [149] WIGGINS S., OTTINO J. M., „Foundations of chaotic mixing”, *Royal Society of London Transactions Series A*, vol. 362, 2004, pp. 937-970.
- [150] BOURNE J. R., KUT O., LENZNER J., „An improved reaction system to investigate micromixing in high-intensity mixers”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 31, 1992, pp. 949-958.
- [151] PIJANOWSKA D. G., REMISZEWSKA E., ŁYSKO J. M., JAŻWIŃSKI J., TORBICZ W., „Immobilisation of bioreceptors for microreactors”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 91, 2003, pp. 152-157.
- [152] PIJANOWSKA D. G., REMISZEWSKA E., PEFERZOLLI C., LUNELLI L., VENDANO M., CANTERI R., DUDZIŃSKI K., KRUK J., TORBICZ W.,

- „Surface modification for microreactor fabrication”, *Sensors*, vol. 6, 2006, pp. 370-379.
- [153] ZAWADA T., „Simultaneous estimation of heat transfer coefficient and thermal conductivity with application to microelectronic materials”, *Microelectronics Journal*, vol. 37, 2006, pp. 340-352.
- [154] ZAWADA T., „Generacja pól temperatur w mikrosystemach grubowarstwowych”, *Rozprawa doktorska*, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2004.
- [155] JURKÓW D., MALECHA K., DURCZYŃSKI P., GOLONKA L. J., „Mikroprocesorowy sterownik temperatury do mikroreaktora chemicznego wykonanego techniką LTCC”, *Elektronika*, nr 3, 2009, s. 71-75.
- [156] BARYCKA I., SKUDLARSKI K., „Podstawy chemii”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 1993.
- [157] PIJANOWSKA D. G., „Zintegrowany układ do mikrodializy jako przykład lab-on-chip”, *VII Krajowa Konferencja Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne*, tom 2, Rzeszów, 2002, s. 327-332.
- [158] BOHM S., PIJANOWSKA D. G., OLTHUIS W., BERGYELD P., „A flow-through amperometric sensor based on dialysis tubing and free enzyme reactors”, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 16, 2001, pp. 391-397.
- [159] PIJANOWSKA D. G., SPRENKLES A. J., OLTHUIS W., BERGYELD P., „A flow-through amperometric sensor for micro-analytical systems”, *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 91, 2003, pp. 98-102.
- [160] BARGIEL S., GÓRECKA-DRZAZGA A., DZIUBAN J. A., PROKARN P., CHUDY M., DYBKO A., BRZÓZKA Z., „Nanoliter detectors for flow systems”, *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 115, 2004, pp. 245-251.
- [161] MALECHA K., GOLONKA L. J., „CFD simulations of LTCC based microsystems”, *Proc. 29th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology*, St. Marienthal (Germany), 2006, pp. 158-162.
- [162] DAWGUL M., PIJANOWSKA D. G., JAROSZEWICZ B., KRUK J., GRABIEC P., TORBICZ W., „Development of a flow-thru system containing a p-well type ion sensitive field effect transistor array for determination of electrolytes and urea in dialysate”, *Proc. IEEE International Conference on Computer as a Tool*, Warszawa, 2007, pp. 564-570.

# Dodatek A

## Plik źródłowy programu ANSYS® w języku APDL

```
/PREP7
A=3.1415*0.8e-3*0.8e-3
l=8e-3

dens=1e3 !gęstość płynu [kg/m3]
visc=1e-3 !lepkość dynamiczna płynu [Pa s]

Q=0.2 !przepływ objętościowy [cm3/min] [ml/min]
m=Q*(1e-6/60) !przepływ objętościowy [m3/s]
Vx=m/A !prędkość cieczy na wlocie [m/s]

ET,1,FLUID141 !Wybór typu elementu

CYL4,3e-3,3e-3,3E-3,, !Budowa geometrii modelu
RECTNG,3e-3,7e-3,0,6e-3
AADD,ALL
RECTNG,7e-3,7e-3+1,0,6e-3
AGLUE,ALL

ASEL,S,LOC,X,7e-3,7e-3+1
AATT ,,2,,,
ALLSEL

ESIZE,0.0001 !Siatka numeryczna
```



```
MSHAPE,0,2D
ASEL,ALL
AMESH,ALL

LSEL,S,LOC,X,0,6.9e-3 !Warunki brzegowe
NSLL
D,ALL,VX,0
D,ALL,VY,0

LSEL,S,LOC,X,7.1e-3,14.9e-3
NSLL
D,ALL,VX,0
D,ALL,VY,0

NSEL,S,LOC,X,0,1e-4
D,ALL,VX,vx
D,ALL,VY,0

LSEL,S,LOC,x,15e-3
NSLL,,1
D,ALL,PRES,0

ALLSEL

/SOLU !Rozwiązanie
FLDA,ITER,EXEC,100
FLDA,PROT,DENS,CONSTANT
FLDA,NOMI,DENS,dens
FLDA,VARY,DENS,FALSE
FLDA,PROT,VISC,CONSTANT
FLDA,NOMI,VISC,visc
FLDA,VARY,VISC,FALSE

SAVE
SOLVE

FINISH
```

# Dodatek B

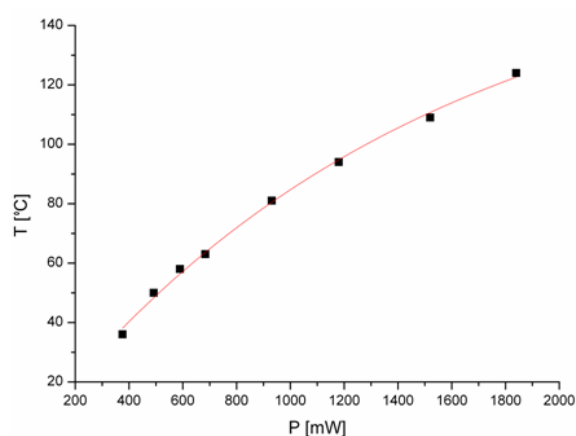
## Mikroprocesorowy sterownik temperatury

W celu zapewnienia odpowiedniej aktywności stosowanych (bio)katalizatorów wymagana jest stabilizacja warunków reakcji, a w szczególności temperatury. W przypadku reakcji enzymatycznych największa aktywność enzymów uzyskiwana jest w temperaturach  $37^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ . Z tego powodu do kontroli temperatury w mikroreaktorze, zaprojektowano i wykonano regulator oraz specjalny stolik pomiarowy, wyposażony w wentylator do chłodzenia mikroreaktora oraz igły pomiarowe umożliwiające proste podłączenie układu regulatora do mikroreaktora, bez potrzeby lutowania wyprowadzeń. Schemat elektryczny układu sterującego temperaturą, którego jednostką decyzyjną jest mikrokontroler ATmega16, przedstawiono na rysunku B.1. Składa się on z następujących podzespołów:

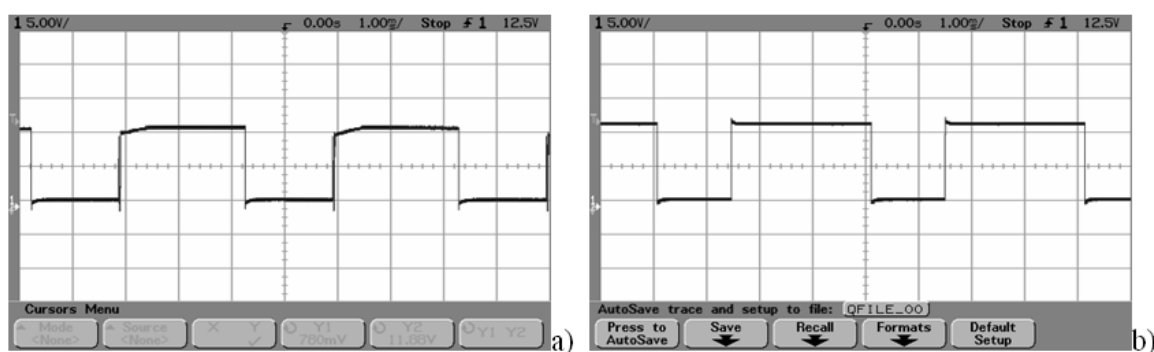
- dwóch stabilizatorów napięcia LM340MP-05,
- scalonego czujnika temperatury LM35 (umieszczonego na stoliku pomiarowym),
- diody LED,
- wyprowadzeń na grzejnik i wentylator (z układami Darlington jako elementami kluczującymi).

Układy stabilizacji napięcia ustalają napięcie  $5\text{ V}$ , potrzebne do pracy elementów scalonych (ATmega16 i LM35) oraz stabilizują napięcie sterujące pracą grzejnika i wentylatora. Czujnik LM35 mierzy temperaturę na mikroreaktorze, dioda LED sygnalizuje osiągnięcie zadanej temperatury, wyprowadzenia na grzejnik i wentylator służą do dostarczenia odpowiedniej ilości mocy do tych elementów. W mikrokontrolerze wykorzystano dwa kanały przetwornika cyfrowo analogowego ( $ADC0$  i  $ADC1$ ) oraz trzy





Rysunek B.2: Krzywa kalibracyjna zależności temperatury w komorze mikroreaktora w funkcji mocy dostarczonej do grzejnika.

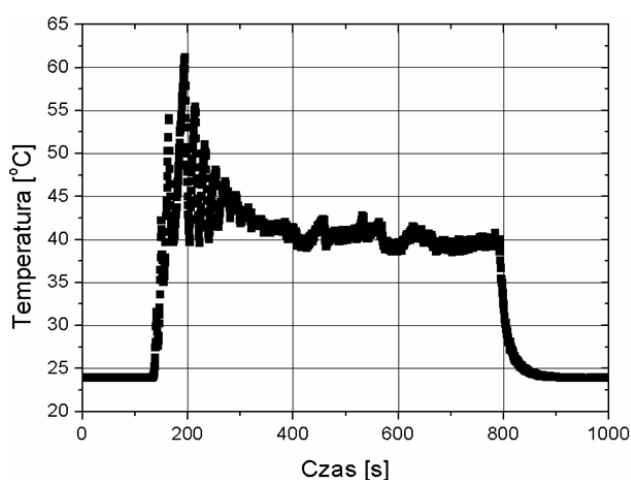


Rysunek B.3: Przebiegi napięcia w funkcji czasu na: a) wentylatorze, b) grzejniku.

Podstawowe parametry mikroprocesorowego układu do sterowania temperaturą mikroreaktora chemicznego przedstawiono poniżej:

- zakres regulacji temperatury:  $25^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$
- czas grzania od  $T_{min}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ) do  $T_{max}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ): 8 min,
- czas chłodzenia od  $T_{max}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ) do  $T_{min}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ): 15 min,
- błąd bezwzględny regulacji temperatury:  $1^{\circ}\text{C}$ ,
- maksymalny prąd pobierany przez układ ( $I_{max}$ ):  $450\text{ mA}$ ,
- napięcie zasilania układu regulatora ( $U_{In}$ )  $15\text{ V}$ ,
- częstotliwość pracy PWM ( $f_{PWM}$ ):  $250\text{ Hz}$ ,
- napięcie wyjściowe sterujące grzaniem i chłodzeniem ( $U_{out}$ ):  $12\text{ V}$ .

Charakterystykę dynamiczną regulatora zmierzono metodą bezstykową, za pomocą termoskanera IR (z detektorem  $HgCdTe$ ). Przed pomiarem, powierzchnię mikroreaktora pokryto warstwą czarnego lakieru, w celu ujednoczenia jej emisyjności. Przebieg otrzymanej charakterystyki przedstawiono na rysunku B.4. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że czas potrzebny do uzyskania temperatury  $40^{\circ}\text{C}$  wynosi około 200 sekund, natomiast czas chłodzenia układu do temperatury pokojowej nie przekracza 90 sekund.



Rysunek B.4: Zmiany temperatury mikroreaktora, sterowanego za pomocą regulatora, w czasie.