


國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

電場對 PVDF 聚摻物微射出成形品之高次構造之影

響



Effect of electric field on the superstructure of
micro-injection molded product of poly(vinylidene
fluoride) blend

研究生：宋子敬

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十七年七月

電場對 PVDF 聚摻物微射出成形品之高次構造之影響

Effect of electric field on the superstructure of micro-injection molded
product of poly(vinylidene fluoride) blend

研究生：宋子敬

Student：Tzu-Ching Sung

指導教授：陳仁浩

Advisor：Ren-Haw Chen



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

電場對 PVDF 聚摻物微射出成形品之高次構造之影響

研究生：宋子敬

指導教授：陳仁浩 教授

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

隨著微/奈米技術的發展，高分子微結構成形品在微機電系統中的重要性越來越高，而改變高分子成形品的高次構造則是提升高分子微結構成形品性能的有力方法。其中額外加入能量場是影響高分子成形品高次構造的可能方法之一。

本研究以電場作為外加之能量場，在具有微米尺度微結構之射出成形模具的兩側加入絕緣之電極，並於射出成形時施加電場。在 PVDF/PP 聚摻物的射出成形實驗中，發現在模溫較低時，電場的施加將減緩 PVDF 分離相在充填後的流動行為，讓原本存在於剪切層的配向 PVDF 分離相開始出現於核心層。然而當模溫提升至 150°C 時，成品的高次構造呈現均勻的結晶形態，電場在此模溫未能保持 PVDF 分離相的配向。

Effect of electric field on the superstructure of micro-injection molded product of poly(vinylidene fluoride) blend

Student : Tzu-Ching Sung

Advisor : Ren-Haw Chen

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

With the advance of the micro/nanotechnology, the polymer products with micro-structure in MEMS system are getting more and more important. Changing the superstructure of the polymer products is an effective method for improving the function of micro-structure. Applying external energy field is one of the methods that can change the superstructure of the polymer products effectively.

In this study, electric field is an external energy field for injection molding. The isolated electrodes are inserted into the mold for injection molding which has micron-scale structures and they apply electric field when injection molding. In the experiment of injection molding using PVDF/PP blends, the applying of electric field decreases the flow behavior of immiscible PVDF phase at low mold temperature and makes the immiscible PVDF phase which aligned along the direction of the injection only in the shear layer also appears in the core layer. However, when the mold temperature raises to 150°C, the superstructure of the products shows uniform crystal morphology. So the electric field cannot keep the alignment of immiscible PVDF blend at this mold temperature.

致 謝

在這兩年的研究所生活中，首先要感謝陳仁浩老師在研究上耐心的指導，這段期間老師不斷地給予我研究的方向，碰到瓶頸時老師也提供了許多意見，讓我不但學習到與研究相關的知識，也體認到做研究所需要的態度，在此向老師表達感謝之意。

同時也感謝兩年來與我相處的實驗室成員們。特別感謝安誠學長提供了許多寶貴的研究知識與實務經驗，幫助我克服許多研究上的問題。也要感謝超群學長及明初學長在儀器操作上的幫助。感謝振家學長、春貴學長、悅慈學姊在我研究生活的第一年陪伴我，協助我通過儀器考核。感謝亞平、智翔、正剛兩年來的陪伴，也感謝聰連這一年半的陪伴，一起做研究的這段期間，為我提供了許多意見，對我有很大的幫助。感謝偉銘、國銓、立偉、琳瑋這一年來的幫助及陪伴，有他們的陪伴，在實驗室的生活才不孤單。

另外也要感謝奈米中心的徐秀鑾女士，在我們為儀器操作感到困擾時不厭其煩地協助我們。也感謝范秀蘭女士提供我們製程上的幫助，兩位技術員的協助使我們的論文得以完成。

感謝徐瑞坤實驗室提供了研究所需的電源供應器，讓我在實驗時沒有設備上的疑慮。

最後，要感謝我的父母以及弟弟，在我求學生涯中不斷地陪伴我至今，雖然研究所的兩年相處時間比較少，但我知道家人總是默默地在背後支持我，讓我能順利完成學業，謝謝他們。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 高分子材料的發展.....	1
1.1.2 微成形技術.....	1
1.2 文獻探討.....	2
1.3 研究動機與目的.....	5
1.4 研究方法.....	5
第二章 高分子材料之高次構造及其理論基礎.....	7
2.1. 高次構造.....	7
2.1.1 高次構造之定義.....	7
2.1.2 不定形與結晶形高分子.....	7
2.1.3 結晶行為進行之要素.....	8
2.2 結晶之高次構造.....	8
2.2.1 成核(Nucleation)與長晶(Crystal Growth).....	8
2.2.2 結晶形態.....	8
2.2.3 片晶(Lamella).....	10
2.2.4 球晶(Spherulite).....	11
2.2.5 方向性結晶.....	12
2.3 聚摻物.....	12
2.3.1 相容性及化學勢.....	12
2.3.2 相分離及其主要機制.....	14
2.4 理論基礎.....	15

2.4.1 高分子結晶動力學	15
2.4.2 聚摻物之相界面及熱力學	17
2.4.3 PVDF在電場下之等溫結晶理論	18
第三章 外加電場之微射出成形實驗之規劃	20
3.1 實驗目的與實驗設計	20
3.2 實驗材料	20
3.3 實驗設備	22
3.4 外加電場之架設	23
3.5 微結構模仁之製作[26]	25
3.5.1 晶圓標準清潔程序	25
3.5.2 氧化層及氮化層之沈積	26
3.5.2.1 氧化層沈積	26
3.5.2.2 氮化層沈積	27
3.5.3 微影 (Lithography)	27
3.5.4 蝕刻	28
3.5.4.1 乾式蝕刻	28
3.5.4.2 濕式蝕刻	28
3.6 觀察與測量儀器	28
3.7 實驗方法	29
第四章 電場對PVDF聚摻物射出成形品之影響	30
4.1 實驗參數	30
4.2 結果與討論	31
4.2.1 電場對PP射出成形品高次構造影響之觀察	31
4.2.2 電場對PVDF/PP射出成形品高次構造影響之觀察	43
4.2.3 電場對PVDF/PP微射出成形品高次構造影響之觀察	50
第五章 結論與建議	56
參考文獻	58
附錄 模具設計圖	61

表目錄

表 3.1 微結構模仁製程及使用儀器	25
表 3.2 RCA CLEAN標準清洗程序	26
表 3.3 微影製程	27
表 4.1 射出成形參數	30
表 4.2 實驗之主要控制變因	30



圖目錄

圖 2.1 七大結晶系統[19]	9
圖 2.2 分子鏈折疊形式，有整齊(左上)、鬆散(下)、類配電盤(右下)三種[18]	10
圖 2.3 溶液中成長之聚乙烯單晶[18]	11
圖 2.4 存在於聚乙烯片晶間之嫁接分子[21]	11
圖 2.5 聚苯乙烯在光學顯微鏡下之馬爾他十字[18]	11
圖 2.6 球晶主要架構[21]	12
圖 2.7 相溶系統之自由能-莫耳分率圖[22]	13
圖 2.8 半相溶系統之自由能-莫耳分率圖[22]	14
圖 2.9 三種高分子混合系統之自由能-莫耳分率圖[21]	14
圖 2.10 高分子聚摻物之相圖[23]	15
圖 2.11 高分子聚摻物之相分界	15
圖 2.12 Hoffman理論模組圖[23]	17
圖 3.1 PVDF單體	21
圖 3.2 PVDF之極性	21
圖 3.3 PP單體	21
圖 3.4 ARBURG製ALLROUNDER 270 S 射出成形機	22
圖 3.5 晏邦電機工業製THD-25 料桶乾燥機	22
圖 3.6 暉吉企業製水循環式模溫控制機	23
圖 3.7 擎宏電子製CDP-1000-00.2HV電源供應器	23
圖 3.8 嵌入模具內之絕緣電極	24
圖 3.9 電場發生裝置	24
圖 3.10 外加電場微射出成形實驗流程圖	29
圖 4.1 成品及樣本切片方向	31
圖 4.2 PP在模溫 40℃，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm (c)1500V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。	34
圖 4.3 PP在模溫 60℃，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm (c)1500V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。	35

圖 4.4 PP在模溫 80℃，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。	36
圖 4.5 PP在模溫 40℃，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。	37
圖 4.6 PP在模溫 40℃，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。	38
圖 4.7 PP射出成形品之整體結構	38
圖 4.8 PP在模溫 60℃，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。	39
圖 4.9 PP在模溫 60℃，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。	40
圖 4.10 PP在模溫 80℃，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。	41
圖 4.11 PP在模溫 80℃，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。	42
圖 4.12 PVDF/PP在模溫 40℃，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm (c)1500V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。	45
圖 4.14 PVDF/PP在模溫 80℃，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm (c)1500V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。	47
圖 4.15 PVDF/PP在模溫 40℃，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。	48
圖 4.16 PVDF/PP在模溫 40℃，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。	49
圖 4.17 PVDF/PP射出成形品之整體結構	49
圖 4.18 實驗流程圖	50
圖 4.19 PVDF/PP在模溫 150℃，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm (c)1500V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。	53
圖 4.20 PVDF/PP在模溫 150℃，於微結構流道之偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。	54
圖 4.21 PVDF/PP在模溫 150℃，於非微結構區之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。	55

第一章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 高分子材料的發展

高分子，乃是自然界物質常見的一種存在方式，自人類有文明以來，高分子的使用便已經踏入人類社會，舉凡自然界的羊毛、棉花、橡膠等都是常見的天然高分子。十九世紀時，第一種人造塑膠-賽璐璐(Celluloid)問世，為人類的物料開啟新的方向，在之後的數十年，其他高分子相繼誕生，二十世紀初德國的化學家史滔丁格(Hermann Staudinger)證明高分子由長鏈狀態組成，並於之後出版其著作，象徵高分子科學的領域已經開啟[1]。

高分子是由大量的重覆單體(Unit)串接而成的長鏈狀物質，因此有著與金屬、木材、陶瓷等傳統材料不同的材料性質。高分子與傳統材料相比，其強度較差、熔點較低，然而卻有著加工容易、重量輕、能具備其他特殊性質等優點，因此高分子材料具有其他材料沒有的廣泛應用性。工程塑膠便是在廣泛應用的前提下誕生的高分子材料，工程塑膠具有工作溫度範圍廣、具有良好機械性質、抗化學性、工作壽命長等優點，一般將工程塑膠分為泛用工程塑膠以及高性能工程塑膠兩種，常見的泛用工程塑膠有聚醯胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)，高性能工程塑膠則有聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、液晶高分子(LCP)等[2]。除了既有的工程塑膠，高分子材料亦隨著科技的演進不斷地開發，像是奈米複合高分子材料便是奈米科技與高分子科技的產物，此外像是合膠(Alloy)、高性能纖維、智慧型高分子等其他功能性高分子也不斷地受到開發，並逐漸取代舊有材料，近年來更不斷地朝電子、光電、生醫、環境能源等方面發展，如今高分子材料的應用已經涵蓋了各種領域。

1.1.2 微成形技術

微光刻電鑄模造技術(LIGA)是微機電領域中常見的製程，主要可分為光刻微影、電鍍鑄模技術、高分子材料模造技術三方面[3]。在標準的微光刻電鑄模造製程中，可以先透過光刻微影及電鍍鑄模技術，逐步製作出金

屬微結構，並以此金屬微結構作為高分子材料模造技術、即微成形技術之模仁。微成形技術主要有微射出成形(Micro Injection Molding)、微熱壓成形(Micro Hot Embossing)兩種，其基本原理皆為熔化、流動、凝固[4]，射出成形法在執行時主要有鎖模、噴嘴接觸、射出、冷卻、開模、頂出等步驟，其優點為能製作形狀複雜的成品，且能滿足大量、精密、快速的生產需求，並透過大量生產壓低成本，滿足產業要求，是傳統加工法中最常用於高分子加工的成形法，日常生活中的高分子用品有一半以上是由射出成形法製造而成。儘管射出成形法可用於加工各種材料，但主要還是以高分子材料為主，高分子熔點低、加工容易、重量輕，並能具備其他特殊性質的優點使其最適於用作射出成形等成形法。在微機電方面，高分子材料也已受到普遍的應用，像是環氧樹脂及矽膠都是微機電系統常用的封裝材料。在微機電產業不斷發展的今日，如何以高分子材料製作出微結構成形品將成為微機電製程中不可或缺的一環。

微機電技術的成形品經常是以微/奈米尺度為單位，屬於非常精密的製程技術，因此對成形品的尺寸、形狀、精度等幾何特徵有著一定的要求。然而僅是幾何特徵的正確性並不能完全符合對成形品的要求，材料本身的性質也是決定其應用面的要素之一，如何藉由改變或控制微結構成形品材料的高次構造，賦予成形材料新的功能性，提高微/奈米結構製品性能以及創造新功能性，是當前高分子材料研究的重要課題。

1.2 文獻探討

高分子獨特的材料性質建立了傳統材料無法取代的地位，但隨著研究的發展，高分子的材料性質反而限制了其應用範圍，如何改變高分子的材料性質或是賦予其新的材料性質、增加高分子的功能性、擴充高分子的應用領域，是目前高分子材料研究的重要課題之一。

截至目前為止，已經發展出許多改變高分子材料性質的方法，像是在高分子中加入諸如添加劑(Additives)、充填物質(Filler)或者是補強物質(Reinforcement)等添加物。Bryan Debelak、Khalid Lafdi等人在EPON Resin 862 中加入了奈米尺度的鱗狀石墨(Exfoliated Graphite)充填物質，使材料的

電阻係數下降了六位數，材料由絕緣體變為導體，同時熱傳導係數上升2000%、熱膨脹係數縮小，其他在機械強度上亦出現了改變[5]。

除了添加物，將兩種或兩種以上的高分子加工混合也能改變高分子的材料性質。Shih-Kai Cheng、Chuh-Yung Chen等人將EVA加入PMMA中，合成透明的EVA/PMMA混合物，結果發現混合物在拉伸破壞及衝擊強度上皆比原本的PMMA強，母相材料的韌度增加，改善了PMMA易碎的缺點[6]。高分子混合物的開發在近十多年來有著快速的進步，主要在於單純將兩種高分子混合便能製作出新的高分子材料，改變成分的比例則能調整其材料性質，因此高分子混合物的發展迅速、種類繁多。

成形條件亦是高分子材料性質的決定性要素，Y.D. Wang及M. Cakmak等人對PVDF及PVDF/PMMA混合物在射出成形加工下的高次構造發展做了研究，發現模溫及高分子流動對高次構造的影響重大[7]。射出成形PVDF時，球晶在成形品表面有較高的成核密度，內部則有較大的球晶尺寸，此乃因模具與高分子流體接觸，導致成形品表面冷卻較快、內部冷卻較慢，進而產生不同的高次構造。而同樣的模穴位置隨著模溫升高，冷卻速率將下降，球晶尺寸也會較大。研究中也提到急遽的溫度梯度會導致方向性結晶化的產生，說明模溫對高次構造發展具有重大的影響力。另一方面，研究顯示球晶在不同方向的軸長不同，短軸朝著高分子流動方向、長軸朝著樣本厚度方向，且軸比(axial ratio)在離開表面及剪切層一段距離處有最大值。而在模溫 120°C 下射出成形 7:3 的PVDF/PMMA時則顯示出不同的高次構造，球晶尺寸及成核密度因為PMMA的加入而變小，此外球晶尺寸在表面及剪切層間有區域最大值，隨著位置往內部推進，球晶尺寸先縮小然後上升至最大值，升至最大值後即使再往內部深入球晶尺寸也不再增大，成核密度不再上升。軸比的現象及球晶尺寸的變化顯示高分子在不同的流體層呈現出不同的高次構造，可知高分子流動對高次構造發展也具有影響力。

盧在其研究中探討加工履歷對各種比例的聚碳酸酯/結晶形高分子摻混合物之高次構造的影響[8]。整體來說，當PC/iPP聚摻物在受到剪切操作時，PC相將均勻細緻地分布於聚摻物中，並在剪切流動方向上出現配向。以純iPP、PC/iPP(10/90、20/80)為例，尚未施加剪切操作時，樣本外部之高次構

造以 α^+ 球晶為主，偶爾有 β^- 球晶出現在 α^+ 球晶場中；然而在施加高頻剪切操作後，材料內部因連續高剪切力造成溫度局部上升，並使樣本內部的混合形球晶增加；若是施加低頻剪切操作，則發展不完全的混合形球晶將減少，且抗拉強度上升。

除了傳統成形條件，新的成形條件諸如電磁波、電場、磁場等在金屬、高分子成形的應用上近年來也有所發展。Wensheng Liu等人研究電場對 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 合金結晶化的影響。在 50Hz、10000V/m的交流電場下結晶化的 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 合金，其結晶時間減半，且成核速率上升、晶粒尺寸變小[9]。

Xinming Huang等人研究在電場之下高溫超導氧化物鈮鉕銅氧化物($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; YBCO)的結晶情形[10][11]，發現電場使 123 晶粒成核的吉布斯能(Gibbs Energy)增加，阻礙 123 晶粒的成核。

C. Park及R.E. Robertson等人研究電場下溶於非極性溶劑的聚環氧乙烷(poly(ethylene oxide); PEO)的結晶行為[12]，發現電場下聚環氧乙烷與非極性溶劑的可溶性降低，球晶受到電場影響而獲得延伸，球晶內片晶的排列也傾向於平行電場方向。

Jieping Liu等人研究聚丁基乙烯(Butyl Branched Polyethylene)單晶在電場下的結晶情形，在 12000V/cm的直流電場下，聚丁基乙烯單晶形狀由原本的斜截頭菱形(Truncated Lozenge)或是雙凸透鏡形(Lenticular)轉變為圓形，成核密度上升、晶粒尺寸變小，而圓形單晶的結構也從原有的斜方晶(Orthorhombic)、六角形(Hexagonal)結構轉為半六角形(Quasi-Hexagonal)結構，此外電場下的聚丁基乙烯單晶厚度變大，並隨著分子量增加而增厚，整體的分子鏈堆積密度(Chain Packing Density)下降[13]。

開發、研究新種高分子材料也是擴充應用領域的方法，像是液晶高分子、極性高分子等。液晶高分子在適當環境下具有液體的流動性及結晶的雙折射性質(Birefringence)，再加上介電異向性(Dielectric Anisotropy)，獨特的物性使液晶高分子成為極具潛力的材料，在顯示器、光學元件、感測器等各方面都有發展[14]。像是高分子膽固醇液晶(Polymer Cholesteric Liquid Crystal; PCLC)已經發展出軟性顯示器的技術，未來還可能用於可調式彩色濾光片、微偏振光等多項應用[15]。

1.3 研究動機與目的

材料的高次構造與其成形履歷有著密不可分的關係。在成形過程中，材料經過熔化、流動、凝固三大階段，其高次構造受到應力狀態與溫度狀態履歷等的交互影響。收縮(shrinkage)是成形加工在凝固階段常見的現象，尤其是微射出成形加工方面，成形品的微結構往往因為收縮造成的剪切應力而夾模，使成形品微結構在脫模時產生傾斜、甚至從基部斷裂的現象。劉[16]在射出成形模具之模仁中置入可自發熱模仁，並在冷卻過程中加熱微結構模仁，釋除成形品的收縮應力，有效改善了收縮夾模之問題，並提升高深寬比微結構的可行性。除了應力狀態、溫度狀態等傳統的成形履歷，當其他物理量場同時作用於材料上，且其強度足以影響材料分子間的行為時，亦能對高次構造產生影響，近年來電磁波、電場、磁場等能量場對成形的影響也開始受到重視。電場對液晶高分子的影響在近年來便受到深入的研究，液晶高分子可透過電場控制其方向，配合其雙折射的性質，可在特定方向折射出特定的光波長，此原理已經大量運用在各類型的液晶顯示器產業上。

結晶形高分子的材料性質受到結晶化時的成形條件所影響，然而在電場對結晶形高分子的影響方面，研究文獻不如液晶高分子多，而相關之應用也就更加缺乏。本研究乃是在微結構之射出成形模具兩側加入電極，讓結晶形材料在外加電場的存在下射出成形，希望能找出電場對結晶形材料成形之影響。

1.4 研究方法

本研究之主題為射出成形過程中的結晶形高分子在外加電場下之結晶行為，儀器架設方面包含微結構模仁、電極、射出成形模具母模仁三個部份。

微結構模仁係以(110)P 型矽晶圓為基材，透過晶圓清潔、製作氧化層及氮化層、微影、乾式蝕刻、濕式蝕刻等半導體製程，在矽晶圓模仁上製作出不同線寬、間距之微結構。

電極則由電源供應器提供電壓，使紅銅材料之電極與射出成形模具間

產生電壓差。

實驗時將微結構模仁、電極、射出成形模具母模仁置入射出成形模具內，並在射出成形結晶形高分子時施加外加電場，直至射出成形品冷卻凝固之後取出，接著再以偏光顯微鏡(Polarized Optical Microscope)等設備等觀察射出成形品之高次構造，透過理論分析，瞭解外加電場對結晶形高分子的高次構造形成之影響。



第二章 高分子材料之高次構造及其理論基礎

2.1. 高次構造

2.1.1 高次構造之定義

高分子從其本身分子鏈的構成，一直到與其他高分子間的關係，可以定義出不同層次的構造，根據高分子顯示出的各種構造，將有助於對高分子材料特性之分析。當高分子構成時，構成分子鏈的特定單體及其化學結合上的配置為其一次構造(Primary Structure)、高分子主鏈部分的立體構造則是二次構造(Secondary Structure)，而高分子與高分子間的三維關係則稱作三次構造(Tertiary Structure)。當我們以巨觀的角度觀察高分子時，分子鏈之間的關係，如結晶、配向等巨觀的有序排列則為高次構造(Superstructure)。

2.1.2 不定形與結晶形高分子

高分子依照其分子排列的形態，可分為不定形(Amorphous)以及結晶形(Crystalline)兩種。不定形高分子在低溫時表現出類玻璃態，當溫度上升至玻璃轉換溫度(Glass Transition Temperature; T_g)時，不定形高分子將轉為橡膠般之形態，並隨溫度上升漸漸地轉為液態，直到溫度超過熔點(Melting Temperature)後完全轉為液態。相反的，結晶形高分子在超過玻璃轉換溫度時仍保有可撓性，並於溫度超過熔點時熔化[17]。溫度高於熔點時，高分子為鍵結彼此分離之黏滯流體，隨著溫度降低，分子才漸漸穩定並形成各種高次構造，而高分子所構成之高次構造與其成形條件有深切的關係。

不定形高分子的分子排列採隨機形式，分子鏈紊亂無序地纏繞在一起，凝固過程僅是分子鏈的凍結，就材料性質上來說，不定形高分子多為透明、等向性。而結晶形高分子由原子、分子以規則有序的三維形式排列而成，相較於不定形高分子，結晶形高分子較不透明，並具有異向性。

一般來說，由熔體以及溶液形式所構成之結晶形高分子僅是半結晶形(Semi-crystalline)，是介於完全結晶及不定形之間，由結晶與不定形成分組成的結構，而結晶形高分子的物理性質、機械性質將受到結晶度(Crystallinity)影響。

2.1.3 結晶行為進行之要素

結晶行為是否能進行與其分子鏈之構造息息相關，其結構必須有足夠的規律性，才能使分子排入空間晶格內。首先，分子鏈必須為線性，少數的分枝將會限制住其結晶程度，但不會完全停止結晶行為。而決定結晶行為最重要的特性之一為方位性(Tacticity)，一般來說同排(Isotactic)以及對排(Syndiotactic)高分子具有結晶行為，而雜排(Atactic)高分子大多不具結晶行為[18]。

2.2 結晶之高次構造

2.2.1 成核(Nucleation)與長晶(Crystal Growth)

結晶的形成主要有成核與長晶兩大步驟，透過結晶核的形成及晶粒的成長才能構成結晶結構。就熱力學的角度來看，成核與長晶的首要條件為系統的過飽和狀態，當系統達到過飽和時，便會藉由成核與長晶達到熱力平衡。

根據系統成分、熱力形態等的不同，成核可簡單分為幾種。當溶液中不含固態外來粒子及溶液本身之結晶時，此一系統僅能進行稱為均質成核(Homogeneous Nucleation)的成核行為；當溶液中存在外來粒子時，這些外來粒子能促進成核行為，此稱為異質成核(Heterogeneous Nucleation)。而當均質成核及異質成核在缺少溶液本身之結晶的情形下進行時，稱為一次成核(Primary Nucleation)，一次成核發生在系統處於亞穩態時。當溶液本身之結晶存在時，系統可以在低飽和的狀態下成核，此稱為二次成核(Secondary Nucleation)[19]，一般工業結晶製程偏好於二次成核，二次成核根據其成核條件又可分為數種。

2.2.2 結晶形態

分子鏈於特定方向並排堆積形成結晶，在此結構中原子有序重複地排列，稱為晶胞(Unit Cell)，根據分子鏈複雜程度，晶胞可由數十至數百個原子構成。分子團內的原子受到共價鍵控制，而分子團間則藉凡得瓦爾力或氫鍵聚集在一起，由於分子鏈朝特定方向排列，分子間僅靠微弱鍵結聚合，

因此結晶具有異向性。晶胞排列形成結晶晶格(Lattice)，並決定結晶系統的座標軸(x, y, z)以及角度(α, β, γ)，根據不同座標軸及角度的組合，可構成基本的七大結晶系統(參見圖 2.1 及表 2.1)。

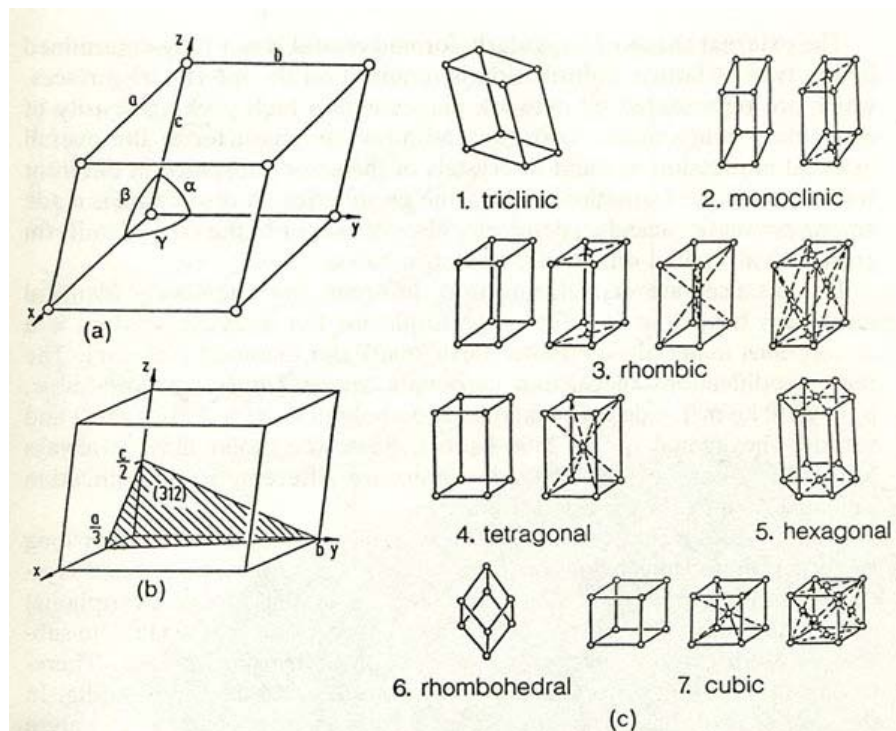


圖 2.1 七大結晶系統[19]

表 2.1 七大結晶系統

結晶系統	長度	軸角
三斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
單斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
斜方晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
三方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
立方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

不同結晶系統將呈現出不同的材料性質，以光學性質為例，四方晶系

(Tetragonal System)及六角晶系(Hexagonal System)屬單軸晶體，當光線進入結晶時，除了主軸c軸方向，其他方向的光線將被分為尋常光(Ordinary Ray)及非尋常光(Extraordinary Ray)兩種速度及折射率不同的光；至於斜方晶系(Rhombic System)、單斜晶系(Monoclinic System)、三斜晶系(Triclinic System)則屬於雙軸晶體，當光線進入結晶時，將被分為兩個互相垂直的非尋常光[20]。

2.2.3 片晶(Lamella)

當高分子藉由稀釋溶液、熔體等形式進行結晶行為時，將形成一種獨特的結晶構造，稱為片晶。片晶乃由分子鏈來回折疊而成，折疊形式有整齊、鬆散、類配電盤三種(如圖 2.2)。

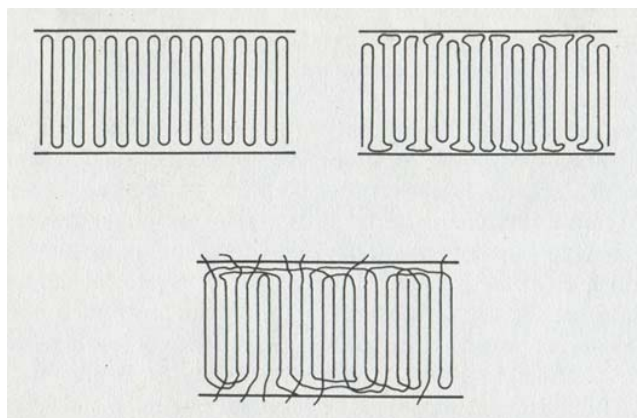


圖 2.2 分子鏈折疊形式，有整齊(左上)、鬆散(下)、類配電盤(右下)三種[18]

以溶液中形成之斜方晶系之聚乙烯(Polyethylene)單晶為例，其分子鏈方向朝 c 軸，故分子在單晶中的排列垂直結晶表面，相較於高分子之分子鏈長度往往由數千埃(Angstrom；Å)至數萬埃，此聚乙烯單晶厚度卻僅有數百埃，可知其分子必定在片晶內以來回折疊的方式存在(如圖 2.3)。

另外，片晶及片晶之間有時會存在一嫁接分子(Tie-molecule)，此一分子會在兩個或兩個以上的片晶間形成嫁接，使片晶團聚，並傳遞應力(圖 2.4)。

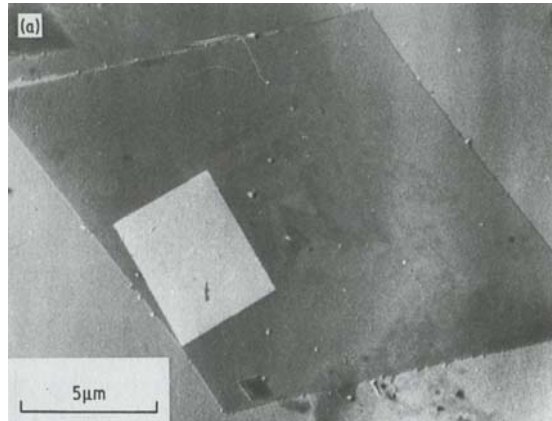


圖 2.3 溶液中成長之聚乙烯單晶[18]

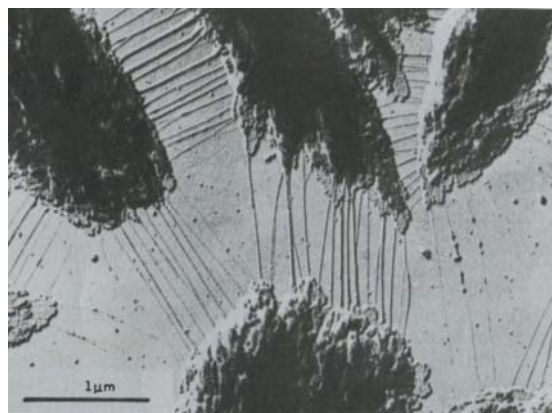


圖 2.4 存在於聚乙烯片晶間之嫁接分子[21]

2.2.4 球晶(Spherulite)

當高分子材料由熔體狀態進行結晶行為時，一般來說會得到稱為球晶的結晶構造，其特徵之一是在偏光顯微鏡下會呈現出馬爾他十字(Maltese Cross)圖形(如圖 2.5)，球晶的成長在與鄰近球晶接觸時會因為受到限制而停止。

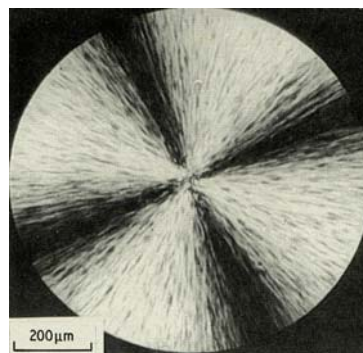


圖 2.5 聚苯乙烯在光學顯微鏡下之馬爾他十字[18]

高分子球晶的成分包含片晶及不定形相，球晶的主要架構由大量的片晶沿著徑向生長堆積而成，而片晶間的空隙則由不定形相充填(如圖 2.6)，值得注意的是金屬球晶的形態與高分子球晶不同，其晶粒乃是單晶。當球晶核的密度高時，將發展出較細的結晶結構，此種結構之材料較為透明；若是球晶核的數目不多，將會發展為較粗的結晶結構，此時材料則較不透光[21]。

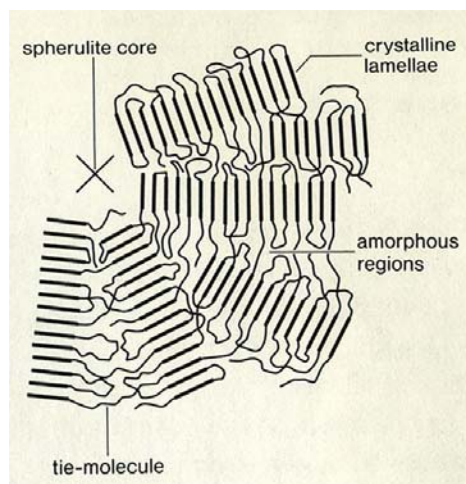


圖 2.6 球晶主要架構[21]

2.2.5 方向性結晶

當高分子熔體或溶液在應力下進行結晶行為時，其形態將與未受應力者有明顯的差異，此現象在纖維形式高分子的加工、射出成形、擠製成形等應力加工尤其顯著。方向性的高分子構造使材料能在單一方向具有高強度，是商業上重要的技術之一。

2.3 聚摻物

2.3.1 相容性及化學勢

一般來說，高分子與高分子混合時不易產生穩定的單相系統，此可解釋為系統為了減少兩高分子混合時的熵所衍生出的行為，高分子混合系統依其相溶性(Miscibility)可分為不相溶、半相溶及相溶三種。

要使高分子間相溶(Miscible)，首先混合自由能必須為負值，圖 2.7 顯示出混合自由能及某高分子 B 之莫耳分率(Mole Fraction)的關係，當此圖

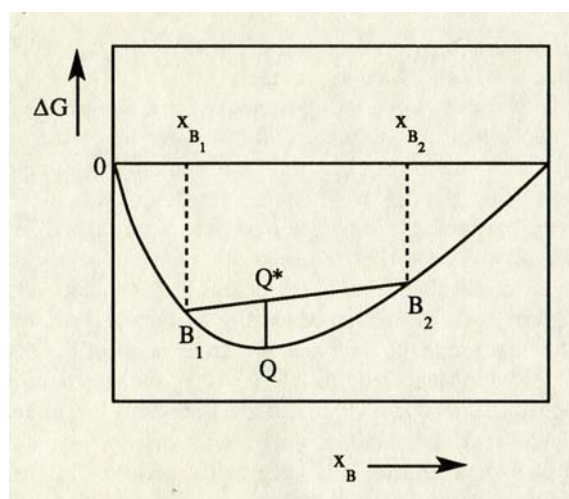


圖 2.7 相溶系統之自由能-莫耳分率圖[22]

形向上凹(Concave Upwards)時混合物將具相溶性，因為曲線上任一點自由能皆比兩相系統低。現考慮兩種不同成份之混合物 X_{B1} 、 X_{B2} ，其自由能分別為 B_1 、 B_2 ，假如將此兩混合物混合，則可能得到兩種可能，一為不相溶之分離相系統，兩相系統之自由能為兩混合物莫耳分率乘上自由能之和，因此其自由能為介於 B_1 及 B_2 的 Q^* ；一為相溶的單相系統，其自由能為曲線上之 Q 。兩者相比，可比較出 Q 的自由能較低，因此此一系統為相溶系統。

現在考慮圖 2.8，此系統之自由能曲線同時具有上凹以及下凹(Concave Downwards)部分， B_1 及 B_2 相連的虛線為系統呈分離相系統之自由能，當 X_{B1} 、 X_{B2} 兩混合物混合時，由於 B_1 及 B_2 間分離相系統的自由能較單相系統低，因此系統在此一成份範圍內為分離相。

雖然 B_1 及 B_2 間為分離相系統，然而在此範圍內仍有一部分的曲線為上凹，即 B_1-S_1 、 B_2-S_2 兩部份，此為亞穩態區域，系統需克服穩定才可達到相分離[22]。

由以上敘述可知，高分子與高分子間要能相溶必須具備兩種條件：

1. 自由能必須為負值
2. 自由能曲線必須為上凹

綜合以上的觀念，我們可以將不相溶、半相溶及相溶三種系統呈現於圖 2.9，其中曲線A表不相溶、曲線B表相溶、曲線C表部分相容[21]。

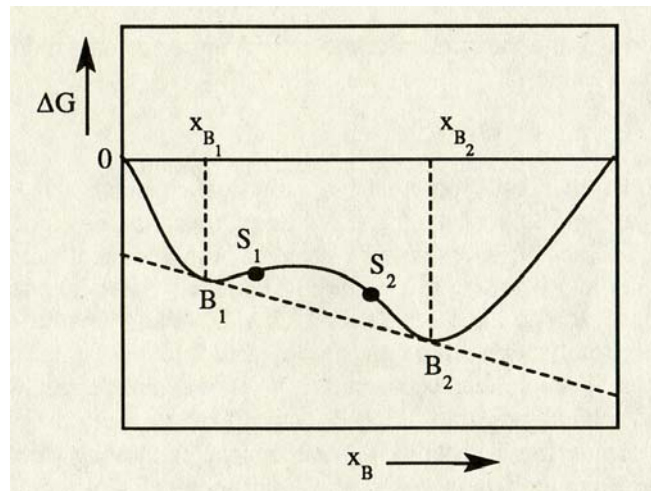


圖 2.8 半相溶系統之自由能-莫耳分率圖[22]

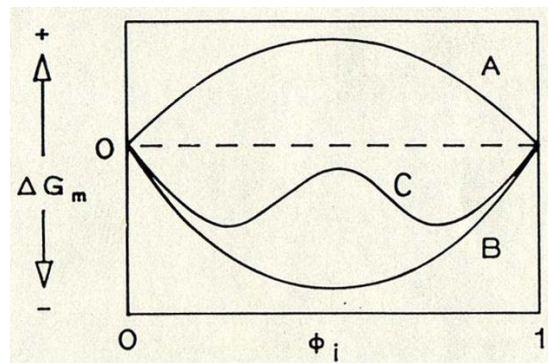


圖 2.9 三種高分子混合系統之自由能-莫耳分率圖[21]

2.3.2 相分離及其主要機制

控制混合物相溶性的主要變數有溫度、壓力、濃度。當兩種高分子混合時，將在溫度-濃度、壓力-濃度圖上呈現出分離兩相系統及單相系統的曲線(如圖 2.10)，大多高分子會呈現向上凹的曲線，該曲線的最低點為最低臨界溶解溫度(Lower Critical Solution Temperature)，假如高分子具有較短的分分子鏈，最可能呈現下凹的曲線，該曲線最高點為最高臨界溶解溫度(Upper Critical Solution Temperature)[23]。假如細分兩相系統及單相系統的分界，可以得到兩條曲線(如圖 2.11)，一條為從化學勢推算的雙節點曲線(Binodal Curve)，一條為亞穩態區分界的旋節曲線(Spinodal Curve)[22]。

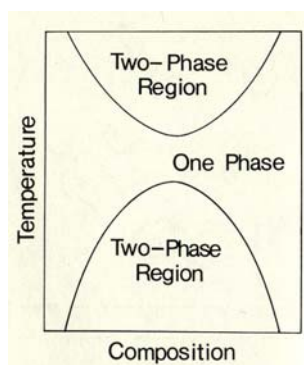


圖 2.10 高分子聚摻物之相圖[23]

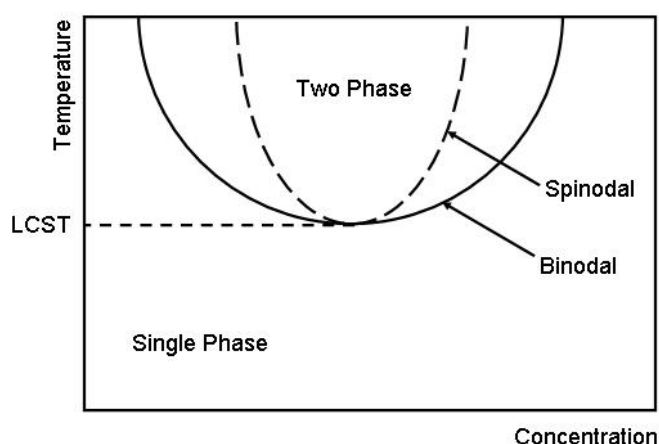


圖 2.11 高分子聚摻物之相分界

當兩高分子發生相分離的現象時，可能產生兩種機制，一個是成核與長晶，發生於亞穩態區，此時系統擁有能障，會發生較大的成分變動；另一機制為旋節分離(Spinodal Decomposition)，此時系統能障極小，僅有小規模的成分變動[23]。

2.4 理論基礎

2.4.1 高分子結晶動力學

研究高分子結晶行為時，最直接的方法是透過儀器觀測其高次構造，並靠著經驗的累積設計成形履歷，得到各種高次構造。結晶動力學是種很有用的高分子科學，學說中結合經驗及理論，提供人們一種分析、預測高分子結晶行為的辦法。

Avrami等人提出了一種計算高分子結晶度及時間的關係的經驗式，即

為 Avrami Equation[24]。

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

X 表示高分子材料之結晶度，k 為與結晶行為有關的常數，n 為 Avrami 指數，常表示為 p+q，p 依其成核形式可為 0 或 1，q 根據結晶成長的幅員可為 1、2 或 3。

大多高分子結晶度並不完全，故藉由定義轉變的材料之有效分率 X/X_∞ 來修正上式，其中 X_∞ 為材料轉變結束時之結晶化分率。

$$1 - X / X_\infty = \exp\left(-\frac{k}{X_\infty} t^n\right) \quad (2)$$

一般來說，球晶在徑向成長速率為定值，直到與其他球晶接觸時停止，而不純物、雜排高分子等不定形相則在球晶成長時陷入片晶與片晶間。Keith 及 Padden 首先出球晶成長之動力學理論，他們定義一重要參數


$$\delta = \frac{D}{G} \quad (3)$$

其中 D 為不純物在熔體之擴散係數，G 為球晶之徑向成長速率。對數微分後得到下式

$$\frac{1}{\delta} \left(\frac{d\delta}{dT} \right) = \frac{1}{D} \left(\frac{dD}{dT} \right) - \frac{1}{G} \frac{dG}{dT} \quad (4)$$

dD/dT 為一正值，而 dG/dT 可為正或負值，球晶的粗糙度可由上式決定，當上式的值大於零時，可預期球晶的粗糙度會在溫度上升時增加。此外，Keith 及 Padden 提出預測球晶徑向成長速率的式子

$$G = G_0 e^{\Delta E / RT} e^{-\Delta F^* / RT} \quad (5)$$

其中 ΔF^* 是臨界尺寸之表面核成形之自由能， ΔE 是分子鏈克服障礙進行結晶之活化自由能。根據 Keith 及 Padden，球晶成長系統在較低溫時之控制因素為擴散，而高溫之控制因素為成核速率，而成核速率會在兩溫度中間有一最大值。

Keith 及 Padden 理論之缺點在於對於成長機制的敘述不夠詳盡。Hoffman

提出了其成核理論，理論基礎參見圖 2.12，其中 l 為結晶較小尺寸、 x 為結晶較大之尺寸、 σ_e 為折疊表面之界面自由能，而 σ 為側面界面自由能，整個結晶假設由單一分子鏈構成，Hoffman將此結晶形成之自由能以吉布士形式表示

$$\Delta\phi_{crystal} = 4xl\sigma + 2x^2\sigma_e - x^2l(\Delta f) \quad (6)$$

其中 Δf 為熔化之體自由能，可表示為下式

$$\Delta f = \Delta h_f - T\Delta S_f = \Delta h_f - \frac{T\Delta h_f}{T_f^0} = \frac{\Delta h_f(\Delta T)}{T_f^0} \quad (7)$$

ΔS_f 為熔化熵、 Δh_f 為熔化熱。當系統處於結晶之熔點時，成形自由能為零，且 x 遠大於 l ，可推得

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f l}\right) \quad (8)$$

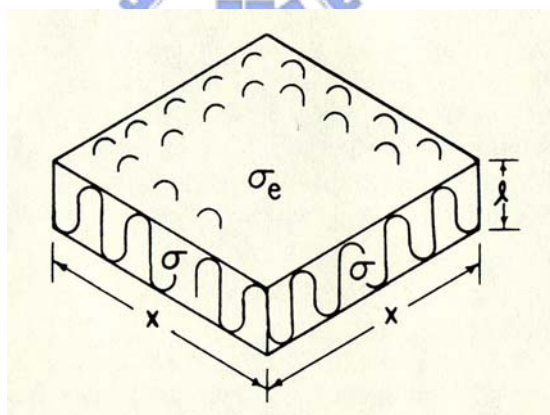


圖 2.12 Hoffman理論模組圖[23]

綜合Avrami、Keith及Padden、Hoffman三種結晶動力學之理論，可以對高分子材料結晶時之結晶度、球晶成長速率、折疊表面之界面自由能等結晶機制作出推導[23]。

2.4.2 聚摻物之相界面及熱力學

熱力學是分析高分子行為時常見的辦法，透過熱力學分析可以有效地得到各種熱力行為，並間接分析高分子的結晶行為、相溶性等。所有的熱

力行為皆傾向於最小化自由能，回憶 2.3.1 節討論的聚摻物相溶性，提到兩高分子材料混合時若要能相溶，必須符合兩個條件，一個是自由能為負值，另一個是自由能曲線為上凹，以熱力學之式子表示

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} > 0 \quad (10)$$

其中 ΔH_m 為焓、 ΔS_m 為熵、 Φ_i 為成分*i*之體積分率(莫耳分率)，當上述兩式成立時，混合物便為相溶的系統。

Flory及Huggins提出了高分子溶液混合焓的理論，我們可以將其類比推算兩高分子混合之自由能[22]

$$\frac{\Delta G'_m}{RT} = \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \left(\frac{V_r}{V} \right) = \frac{\Phi_A}{M_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi \quad (11)$$

其中V為系統總體積(總莫耳數)、 V_r 為參考體積(參考莫耳數)、 Φ_A 及 Φ_B 為成分A、B之體積分率、 M_A 及 M_B 為成分A、B之聚合作用程度、 χ 為混合反應之參數。要注意Flory-Huggins理論僅提供高分子系統相溶性的粗略估算，像是理論中參數 χ 的可靠度、混合時體積影響的忽略等都限制了該理論的精準度[21]。

2.4.3 PVDF 在電場下之等溫結晶理論

H.L. Marand及R.S. Stein曾於 1988 年提出PVDF在電場下之等溫結晶理論[25]。兩人在實驗中發現PVDF在施加電場後 γ 相球晶的成份有增加的趨勢，並認為熔體在結晶化時， γ 相與 α 相同時形成的結晶行為容易造成Avrami分析的誤差，兩人最後提出了修正的成核理論，在沒有電場的情形下，原本的結晶核成形自由能為

$$\Delta F_o = -NLA\Delta f + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi\sigma} \quad (12)$$

N：折疊分子鏈集合之串數

L：集合之折疊分子鏈串之長度

A：集合之折疊分子鏈串之截面積

σ_e ：成核之端面自由能

σ ：成核之側面自由能

Δf ：結晶無邊界之單位體積之熔化自由能

而 H.L. Marand 及 R.S. Stein 提出了電場下結晶核成形自由能的修正式

$$\Delta F_e = -NAL(\Delta f + PE_o) + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi\sigma} \quad (13)$$

式中P表極化，對極性相為 P_p 、非極性相為 P_i ，而 E_o 則表電場，詳細之 P_p 、 P_i 分別為

$$P_i = \varepsilon_o \varepsilon_a \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{\varepsilon_c + \varepsilon_a} \right) E_o \quad (14)$$

$$P_p = \frac{2\varepsilon_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_c} P_c \quad (15)$$

ε_o ：真空介電常數(Vacuum Dielectric Constant)

ε_a ：不定性母相之相對介電常數(Relative Permittivity)

ε_c ：結晶核之相對介電常數

P_c ：永久極化

成核速率則由下列式子表示

$$I_e = K' \exp(-U_o / k(T - T_\infty)) \exp(-\Delta F_e^* / kT) \quad (16)$$

K' ：常數

U_o ：集合之折疊分子鏈串移動至成核位置(nucleation site)之活化能
(1500cal/mol)

$T_\infty = T_g - 30K$

第三章 外加電場之微射出成形實驗之規劃

3.1 實驗目的與實驗設計

高分子材料根據成形條件的不同，可對材料性質作出頗具彈性的調整，藉由成形條件的控制，可以得到用途廣泛的功能性高分子。一般的成形條件來自於成形加工裝置本身之結構，熱壓成形法的傳統成形條件為熱壓與保壓時的壓力、時間、溫度，以及開模溫度等。而射出成形法的傳統成形條件為材料溫度、模具溫度、射出壓力、保壓時間及壓力等。相較於固有成形條件的控制，外加成形條件也是改變成形品材料性質的方法，發展至應用層面的相關研究也不斷地增加，但是跟一般成形條件相比之下仍嫌不足，許多外加成形條件對成形品材料性質的關係尚停留在研究階段，離應用層面還有一段距離。

本研究以電場為外加之成形條件、結晶形高分子之聚摻物為射出成形材料，進行非微量射出材料、但微結構部份達微米尺度之微射出成形，透過對電場、模溫、射出壓力等實驗參數的控制，探討電場在不同射出成形條件下對微射出成形品高次構造之影響。

3.2 實驗材料

本研究以聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVDF)作為實驗觀察用結晶形高分子，並以 PVDF 與聚丙烯 (polypropylene; PP)之聚摻物作為實驗材料，PVDF 本身之相容性差，濃度過高的 PVDF 聚摻物容易造成射出成形缺陷，因此本實驗材料的混摻採 PVDF:PP=1:19 的比例。材料之詳細說明如下：

PVDF：採用KYNAR製的 6000HD射出級PVDF，熔點為 171℃。PVDF是由 CH_2CF_2 單體(如圖 3.1)所組成之結晶形高分子，如圖 3.2 可見PVDF的氫原子在碳鏈的其中一側形成電正性(electropositive)區，而氟原子則在另一側形成電負性(electronegative)區，因此材料具有極性。由於PVDF具有壓電、焦電、鐵電性質，在過去受到廣泛的研究，

由熔體誕生之PVDF結晶為球晶形態，而結晶形態包含 α 、 β 、 γ 、 δ 相，當結晶溫度低於 150~155°C 時僅有 α 相生成，若是提高結晶溫度則會生成 α 、 γ 混合相， δ 相及 β 相則分別在高電場及極高電場下生成，且 β 相具有結晶形高分子中最高的自發極化之性質。

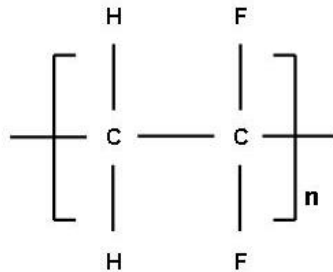


圖 3.1 PVDF 單體

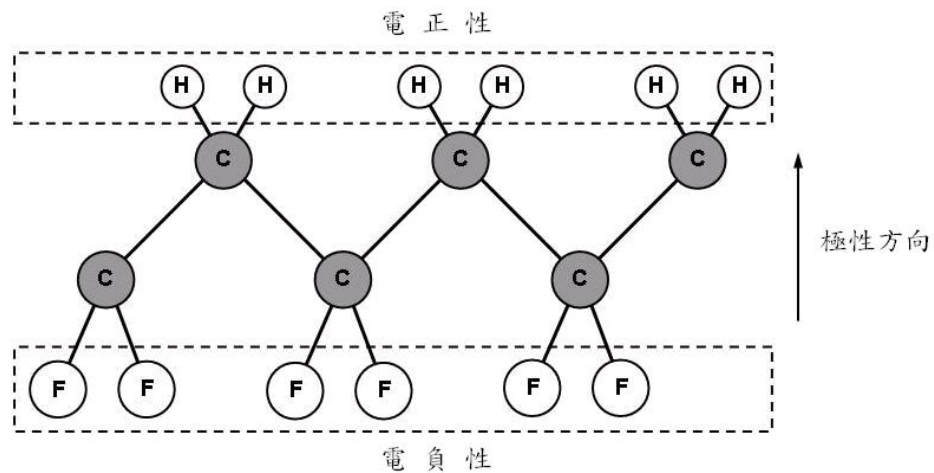


圖 3.2 PVDF 之極性

PP：採用永嘉化工有限公司(Yung Chia)製的 1120F 級 PP，熔點為 166°C。

單體結構如圖 3.3，是一種結晶形高分子，用來當作本實驗混摻用之母相。

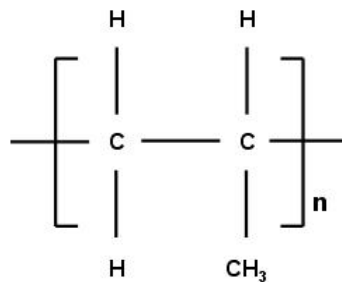


圖 3.3 PP 單體

3.3 實驗設備

射出成形機：ARBURG 製，型號 ALLROUNDER 270 S，如圖 3.4。

料桶乾燥機：晏邦電機工業製，型號 THD-25，如圖 3.5。

模溫機：暉吉企業製，水循環式模溫控制機，如圖 3.6。

資料擷取盒：GW INSTRUMENT 製，型號 Model 100，為網路架構式資料擷取系統。

電源供應器：友聲電子製，精準高壓專用電源供應器，最大輸出電壓 30000 伏特，最大輸出電流 0.0005 安培，如圖 3.7。



圖 3.4 ARBURG 製 ALLROUNDER 270 S 射出成形機



圖 3.5 晏邦電機工業製 THD-25 料桶乾燥機



圖 3.6 暉吉企業製水循環式模溫控制機



圖 3.7 擎宏電子製 CDP-1000-00.2HV 電源供應器

3.4 外加電場之架設

電場為本實驗的主要外加成形條件，電場強度一般定義為 $E = \Delta V / d$ (E ：電場； ΔV ：電壓差； d ：距離)，由於射出成形模具體積龐大，若是將電場發生裝置設置於模具外，因為距離過大的關係，將難以達到具影響力之電場強度，因此本實驗必須將電場發生裝置置入射出成形模具內。

一般射出成形時，充填材料在經過注道、流道、澆口後進入模穴內，

為了減少電極間距離、有效增加電場強度，本實驗將電場發生裝置設置於模具之公、母模仁處。

電場發生裝置由模具之公、母模板、頂出銷、微結構模仁以及外加之絕緣電極、電源供應器所組成。電極材料為紅銅，並以鐵氟龍作為電極絕緣層，避免電極與模具接觸造成短路、電場強度下降等問題，模具部分包含公、母模板、頂出銷、微結構模仁則為接地狀態。設置電場發生裝置時，先將絕緣電極部份置入母模仁上之凹槽(如圖 3.8)，接著將電極、模具部份以耐高溫高壓之導體外接至電源供應器，構成電場發生裝置(如圖 3.9)，線路部分則加設電阻或保險絲，避免意外短路而破壞設備。

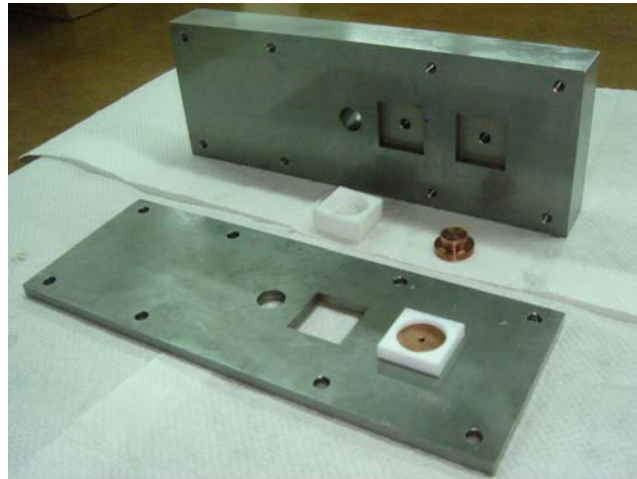


圖 3.8 嵌入模具內之絕緣電極

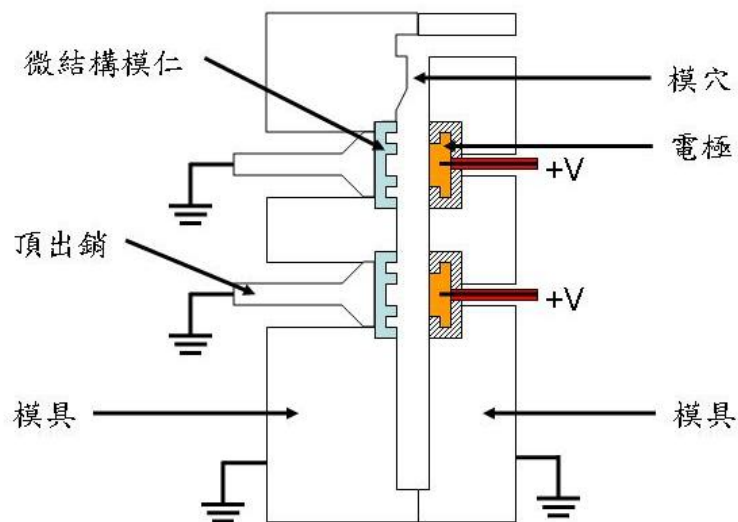


圖 3.9 電場發生裝置

3.5 微結構模仁之製作[26]

本研究係外加電場對結晶形高分子高次構造之成形影響，透過微射出成形加工製作具有微米尺度之成形品，藉以觀察成形品之高次構造與外加電場之關係。本研究之微結構模仁製作環境係為美國聯邦標準第 209E 號 (Federal Standard 209E；Fed-Std-209E)潔淨度之 10000 級無塵室，各製程及使用儀器可參見表 3.1，以下為微結構模仁製作程序之簡述。

表 3.1 微結構模仁製程及使用儀器

製程順序及名稱	使用機台
晶圓標準清潔程序	濕式工作台(Wet Bench)
氧化層沈積	氧化擴散系統(爐管) (Oxidation & Diffusion Furnaces)
氮化層沈積	氧化擴散系統(爐管) (Oxidation & Diffusion Furnaces)
微影製程	黃光室
乾式蝕刻	複晶矽活性離子蝕刻系統 (Polysilicon Reactive Ion Etching)
濕式蝕刻	濕式工作台

3.5.1 晶圓標準清潔程序

晶圓清潔之目的為去除晶圓表面之污染物，在微/奈米尺度的半導體製程中，任何微小粒子、離子等沾附在晶圓表面上都會造成成品良率下降、增加實驗成本，因此在步驟繁雜的半導體製程中，每一步都必須經過晶圓清潔的步驟。

本實驗採 RCA(Radio Corporation of America) CLEAN 標轉清洗程序清潔晶圓，詳細製程內容可參見表 3.2，製程內容主要為大顆微粒、有機物、微小粒子、鹼金族離子、氧化層等之去除，並於製程最後除去殘留化學藥劑其水分，達到晶圓表面清潔的目的。

表 3.2 RCA CLEAN 標準清洗程序

製程順序及內容	製程參數	製程目的
DI Water Rinse	5minutes	去除大顆微粒
$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ =3:1	10min, 75~85°C	分解、氧化有機物
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
$\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ =1:100	Room Temperature	去除化學氧化層
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ =1:4:20	10min, 75~85°C	去除微小粒子
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
$\text{HCL}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ =1:1:6	10min, 75~85°C	去除鹼金族離子
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
$\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ =1:100	Room Temperature	去除化學氧化層
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
Spinner	1min	旋乾晶圓表面水分

3.5.2 氧化層及氮化層之沈積

3.5.2.1 氧化層沈積

二氧化矽(SiO_2)在半導體製程中具有多種用途，本實驗考慮到矽晶圓與氮化矽(Si_3N_4)兩者間的熱膨脹係數差異過大，且沉積製程為高溫環境，若直接在矽晶圓上沉積氮化矽層，製程結束時的大幅度降溫會在兩界面間產生過大熱應力，導致結構彎曲、氮化矽與矽晶圓因附著力差而脫離，甚至破壞晶圓表面，因此在矽晶圓及氮化層間沉積一層二氧化矽作為應力緩衝層，同時作為日後蝕刻阻擋層。

3.5.2.2 氮化層沈積

氮化矽為一種緻密的材料，不易被水氣、氧、金屬離子等滲透，常被用作擴散阻擋層(Diffusion Barrier Layer)，本實驗之模仁係經由微影製程、乾式蝕刻、濕式蝕刻等步驟在模仁上製作微結構，因此需以氮化矽作為濕式蝕刻之阻擋層。

3.5.3 微影 (Lithography)

半導體製程包含了許多步驟，其主要目的之一是在基材上製作微結構，其中的核心製程便是微影製程，微影製程的目的是將光罩上的微結構圖形轉印至晶圓表面的光阻，本實驗之微影製程步驟依序為上六甲基二矽氮烷(Hexamethyl Disilazane；HMDS)、光阻塗佈、軟烤、曝光、顯定影、圖案檢視、硬烤，詳細製程內容可參見表 3.3。

表 3.3 微影製程

製程順序及 名稱	參數	目的	使用機台
上六甲基二矽 氮烷	30min 150°C	改善有機物光 組與基材的附 著性	多功能烤箱-甲台 (Vacuum Oven)
光阻塗佈	10sec 1000rpm 20sec 4000rpm	將光阻均勻塗 佈於基材上	光阻塗佈機 (Photo Resist Spinner)
軟烤	90sec 90°C	移除光阻的溶 劑成分	加熱板(Hot Plate)
曝光	45sec	將光罩的圖形 轉印至光阻上	光罩對準曝光機 (Mask Aligner)
顯定影	至薄膜消失	將曝光後鍵結	清洗槽

		弱的光阻移除	
圖案檢視	線寬為 $2\mu\text{m}$ 及 $10\mu\text{m}$	檢視微影圖形	光學顯微鏡 (Optical Microscope)
硬烤	3min 120°C	烤硬光阻的樹脂成分	加熱板(Hot Plate)

3.5.4 蝕刻

3.5.4.1 乾式蝕刻

乾式蝕刻的原理是利用氣態化學蝕刻劑與材料反應，藉由反應去除晶圓表面材料。晶圓在經過微影製程後表面留下具微結構圖形的光阻層，未被光阻覆蓋處為氮化矽層及二氧化矽層，本實驗以反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etch；RIE)進行非等向性乾式蝕刻，除去晶圓表面之氮化層氧化層。

3.5.4.2 濕式蝕刻

濕式蝕刻的原理是利用化學溶液侵蝕晶圓表面之基材，主要步驟為蝕刻、沖洗、乾燥。因為濕式蝕刻是採化學反應，因此有較乾式蝕刻好的蝕刻選擇性，同時蝕刻速率較乾式蝕刻快。晶圓在經過前一步的反應性離子蝕刻後，微結構圖形由光阻轉印至氮化層及氧化層，接著以氫氧化鉀(KOH)進行濕式蝕刻，以較快的速率蝕刻未被氮化層及氧化層覆蓋的晶圓表面，將微結構圖形轉印至晶圓上。

3.6 觀察與測量儀器

偏光顯微鏡(POM)：

ZEISS 製，型號 Axioskop 40，目鏡倍率 10X，物鏡倍率有 5X、10X、20X、50X、100X，並配備偏光鏡、補償板、CCD 影像擷取系統。

3.7 實驗方法

本實驗之目的為結晶形高分子在外加電場微射出成形下之高次構造觀察，因此成形加工步驟以一般的射出成形步驟為主體，並在射出成形步驟中插入施加外加電場的程序，藉以完成外加電場之微射出成形。

實驗之主要步驟有電場施加、鎖模、射出、冷卻保壓、開模、頂出，流程可參見圖 3.10。由於射出成形的各步驟將由射出成形機自動化進行，且模具內部情形在鎖模後不易觀測，因此本實驗之外加電場選擇在射出成形開始前施加。此外，由於射出成形機的自動化，加上對電壓及模穴厚度的控制，因此每次成形時電場與時間的關係可視為定值，這也是外加電場選擇在成形開始前施加的另一原因。

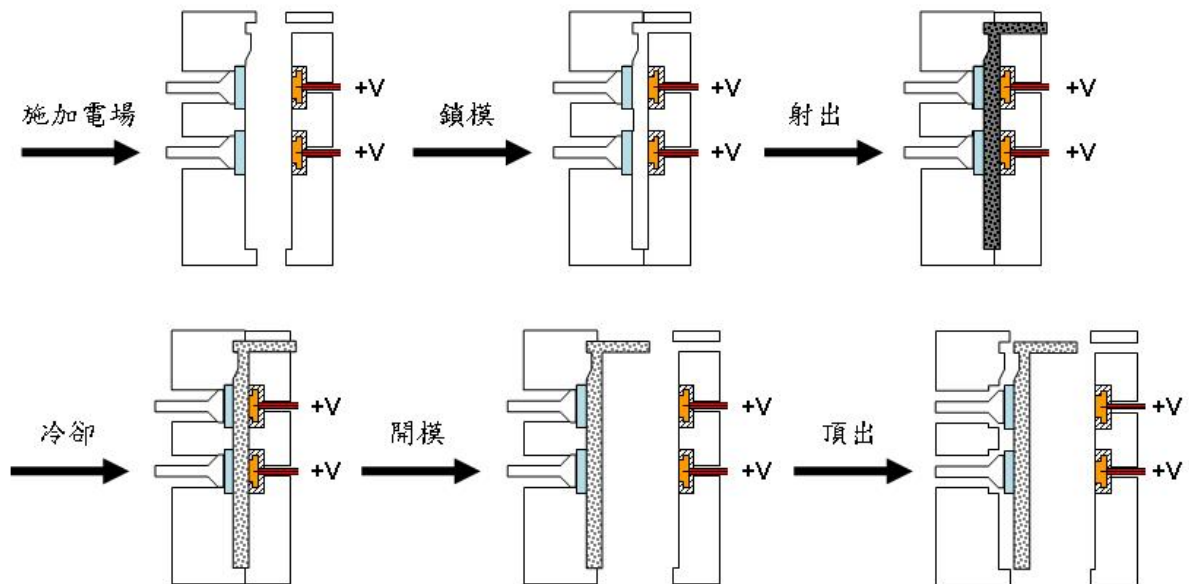


圖 3.10 外加電場微射出成形實驗流程圖

第四章 電場對 PVDF 聚摻物射出成形品之影響

4.1 實驗參數

本實驗為瞭解電場對 PVDF 聚摻物射出成形品之影響，因此將 PVDF 以體積分率 5% 的比例摻入 PP，混摻出 PVDF:PP=1:19 之高分子聚摻物作為本射出成形實驗用，同時亦以純 PP 做射出成形實驗，以作為實驗對照用。

成形環境方面，模穴內電極之間距約為 2mm，而射出成形機之控制參數主要有射出速度、射出壓力、保壓壓力、保壓時間、塑料溫度、冷卻時間等，詳細參數資料附於表 4.1。根據以上之固定參數，配合不同的模具溫度、電場強度(表 4.2)，將可以得到各種成形條件下之射出成形品。

表 4.1 射出成形參數

組別 \ 參數	射出速度 (ccm/sec)	射出壓力 (bar)	保壓壓力 (bar)
1	50	500	400
2	50	500	400

組別 \ 參數	保壓時間 (sec)	塑料溫度 (°C)	冷卻時間 (sec)
1	5	260	45
2	690	260	120

表 4.2 實驗之主要控制變因

模溫(°C)	40	60	80	150
電場強度(V/mm)	0	1000	1500	

實驗所得之試片經過破片後，取出試片位於兩電極之間的部份，並製作成厚度約 150 μm 之薄片樣本，樣本切片方向可分為與塑料流向垂直以及平行兩方向(如圖 4.1)，最後再以偏光顯微鏡觀察試片樣本之內部結構。

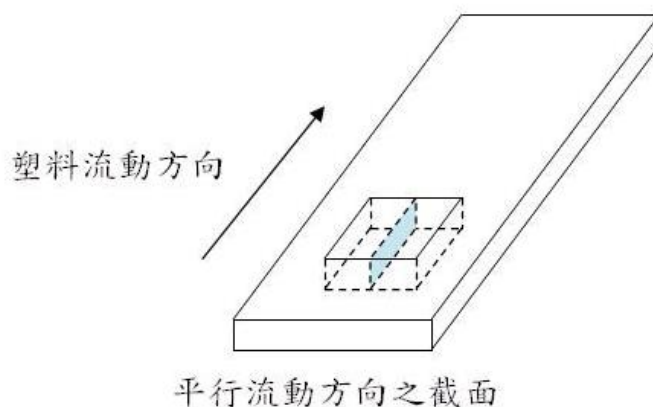


圖 4.1 成品及樣本切片方向

4.2 結果與討論

4.2.1 電場對 PP 射出成形品高次構造影響之觀察

圖 4.2 至 4.4 為 PP 以表 4.1 中的參數組 1，在不同模溫、電場強度下的偏光顯微照片，樣本切片方向採平行塑料流動方向之截面，圖片右方為電極正極處、左方為電極負極處，而塑料流動方向為由上向下流動。

圖 4.2(a)為 PP 在模溫 40°C 、分別於不同電場強度下的截面圖。從圖中可以發現 PP 樣本呈現出射出成形品常見的多層結構，由光程差(retardation)呈現出的色澤來判斷大略可分為四層。最外層深色的部份為表皮層，當實驗在射出充填階段時，塑料進入模穴，部分塑料與模具表面接觸後急速冷卻固化，於是便在外側形成一層厚度較薄的表皮層。繼續往樣本的內側觀察，與表皮層鄰接的是厚度較表皮層厚的剪切層，塑料在射出充填時，與模具接觸之塑料形成表皮層，而鄰接表皮層的塑料則在充填時沿著表皮層的平面流動，並在受到強烈的剪切作用之後冷卻固化。圖中樣本雖然在兩側形成剪切層，厚度約在 $180\sim 200\mu\text{m}$ 左右，但是兩側剪切層的色澤卻有明顯的不同，靠正極處的剪切層為青綠色，靠負極處則為黃色，主要是因為正極採用紅銅材料，並以鐵氟龍包覆作為絕緣；而負極則採模具本身接地的設計，因此負極處的材料將直接與模具接觸，此邊界條件的不同造成了兩側剪切層的差異。進一步將此區域放大觀察(如圖 4.5)，可以明顯地觀測到兩側表皮層在色澤上也有差異，顯示兩側邊界條件不同對表皮層也具有

影響，而在表皮層或剪切層中可以發現些許與充填時塑料流動方向平行的線條或分層，此為充填時的冷卻及剪切所造成。樣本最內部的是核心層，由於核心層的冷卻速率最慢，因此塑料在進入此區域後，仍有較多的時間流動，將此區域放大觀察(如圖 4.6)，可以觀測到在偏紅黃色系的核心層中已經開始有青綠色的點狀分布，顯示模溫 40°C 時核心層的分子鏈已經開始進行有序的排列，甚至形成球晶。此外，在介於核心層與剪切層的中間，還出現另一顏色分明的中間層，厚度約為 85 μm ，且兩側的顏色皆不同，靠正電極側為黃色，而靠負電極側的則為青綠色，此層僅有剪切層的一半厚度，相較於剪切層及核心層，此層較無明顯特徵，因此推測為剪切作用及冷卻時間介於剪切層及核心層的中間層，PP 射出成形品的整體結構可參考圖 4.7。而在此模溫下，尚無法比較出 0V/mm、1000V/mm 以及 1500V/mm 三種電場強度下有何高次構造上的差異。

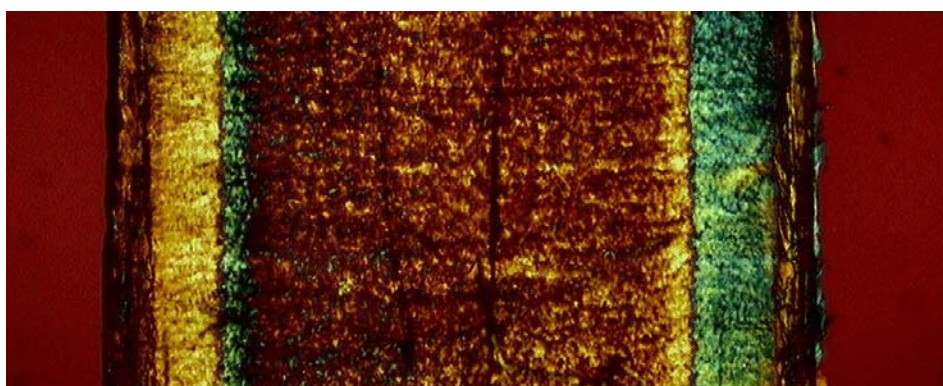
如圖 4.3，當模溫提升至 60°C 後，樣本的多層結構便產生了變化。首先是剪切層的部份，整體的厚度由模溫 40°C 時的 180~200 μm 減少至 130~150 μm 左右，且靠正極處的剪切層也由青綠色轉為偏向黃綠色，而原本存在於模溫 40°C 樣本的中間層部分在模溫提升至 60°C 後也呈現減少的趨勢，靠正極處的中間層幾乎消失，而靠負極處的中間層厚度也變薄(如圖 4.8)，主要是因為模溫的提高減緩了塑料的冷卻速率，使塑料能夠在溫度較高、黏度較低的環境下充填，剪切作用相較於模溫 40°C 時低，因此剪切層厚度減小、中間層消失。而核心層在模溫提升至 60°C 後，因為剪切層厚度減少、中間層消失的關係，使核心層的區域變大，將此區域放大觀察後(如圖 4.9)，可以發現核心層的青綠色點狀分布比模溫 40°C 較為增加，顯示模溫提升後核心層部份的分子鏈有更多的時間進行有序排列。儘管模溫提升為 60°C，但樣本在電場強度 0V/mm、1000V/mm、1500V/mm 時的內部高次構造仍未有明顯差異出現。

繼續將模溫提升至 80°C(如圖 4.4)，可以觀察到樣本多層結構的變化仍在持續著，而其變化趨勢與模溫由 40°C 提升至 60°C 時相似。如圖 4.10，最外側的表皮層厚度較模溫 40°C 及 60°C 時薄，而剪切層也減少至大約 50~100 μm 左右，不過中間層的分布則與模溫 60°C 時無明顯差異。由於表皮層與

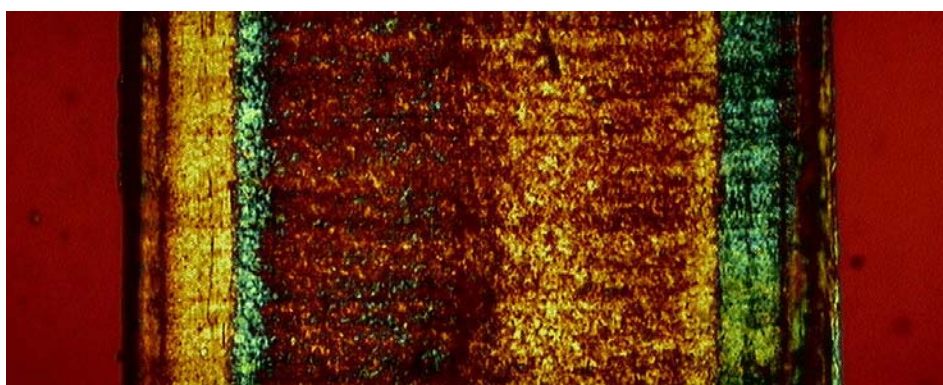
剪切層減少的緣故，中央的核心層區域也因而增加，不過核心層內的青綠色點狀較無明顯的增加(如圖 4.11)。而在此模溫下電場依然沒對樣本的高次構造產生顯著影響。

由於 PP 為非極性材料，因此實驗中的電場未能對純 PP 射出成形品的高次構造產生明顯影響，此實驗結果與預期的相同。而本章節 PP 在各模溫下成形的高次構造，仍能作為電場對極性材料射出成形品高次構造影響之實驗的參考對照組，且本章節對高次構造的分析也將有助於以下實驗之判斷。

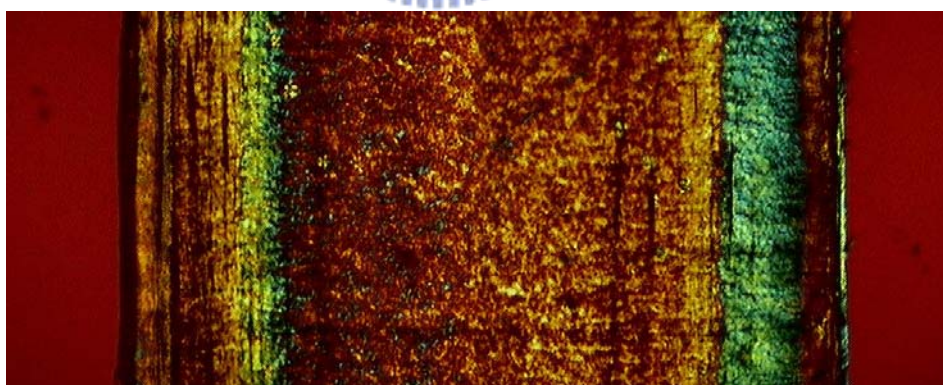




(a)

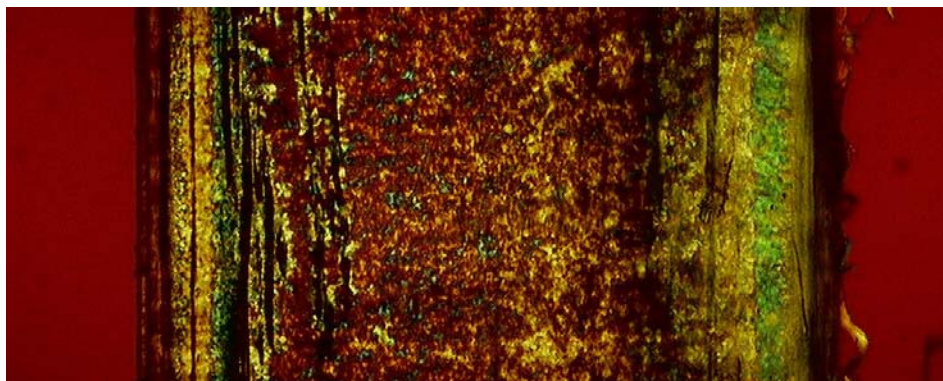


(b)

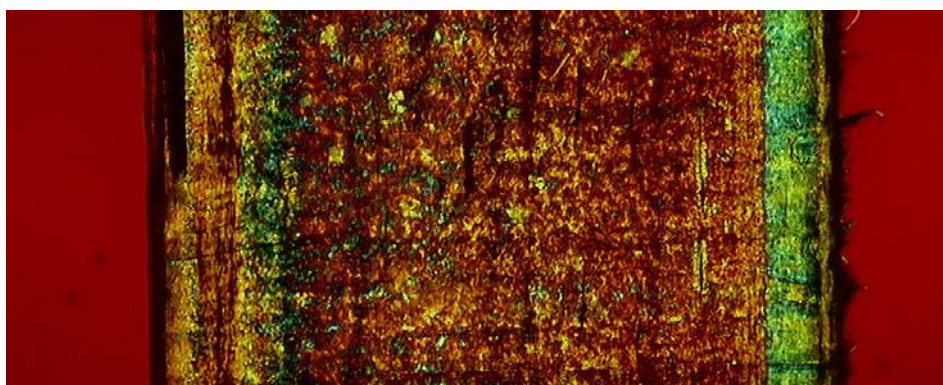


(c)

圖 4.2 PP 在模溫 40°C ，分別於電場強度(a) 0V/mm (b) 1000V/mm (c) 1500V/mm 下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。



(a)

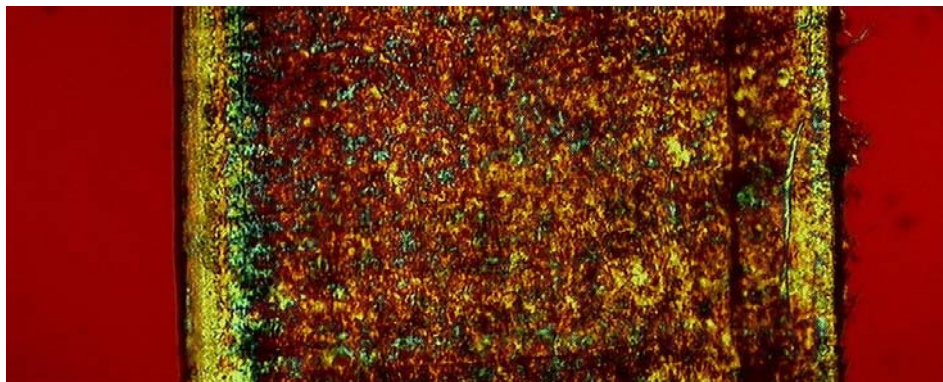


(b)



(c)

圖 4.3 PP 在模溫 60°C ，分別於電場強度(a) 0V/mm (b) 1000V/mm (c) 1500V/mm 下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。

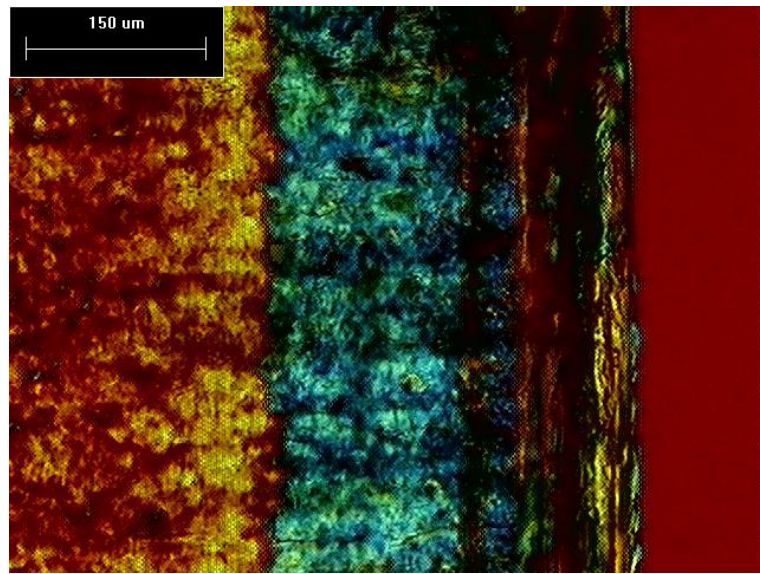


(a)

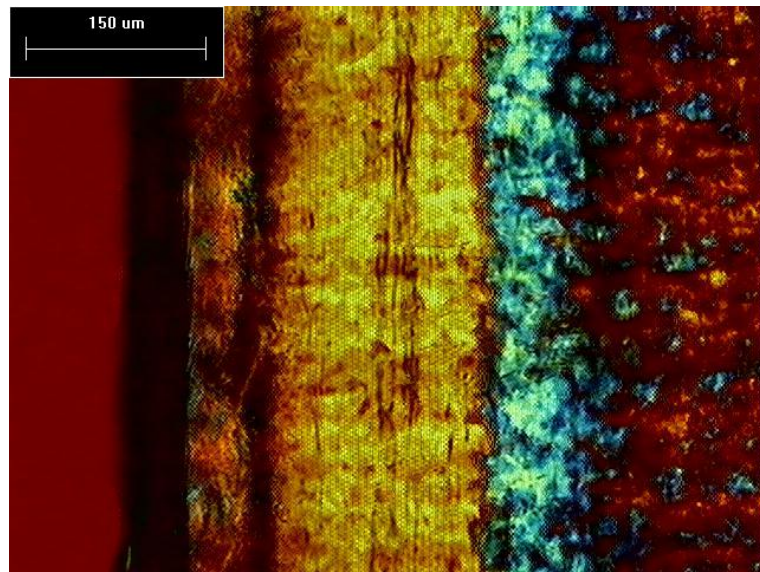


(b)

圖 4.4 PP 在模溫 80°C ，分別於電場強度(a) 0V/mm (b) 1000V/mm 下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。



(a)



(b)

圖 4.5 PP 在模溫 40°C，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。

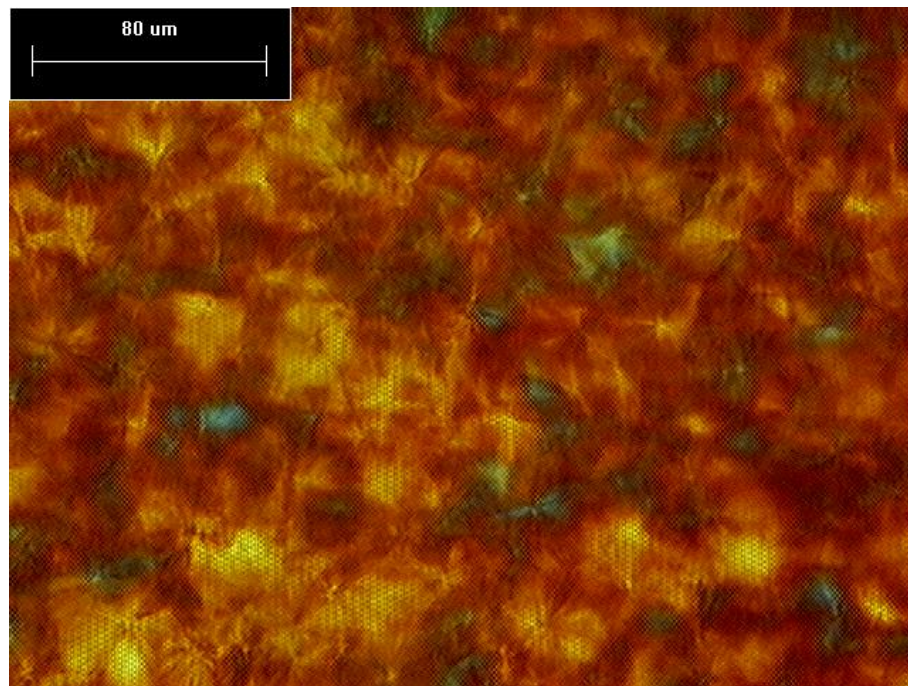


圖 4.6 PP 在模溫 40°C，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。

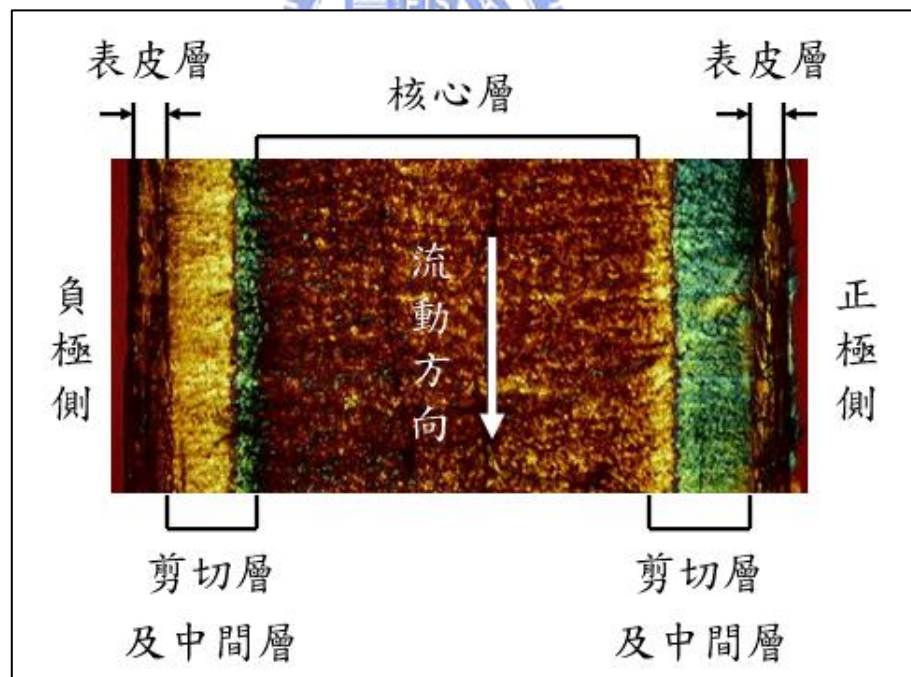
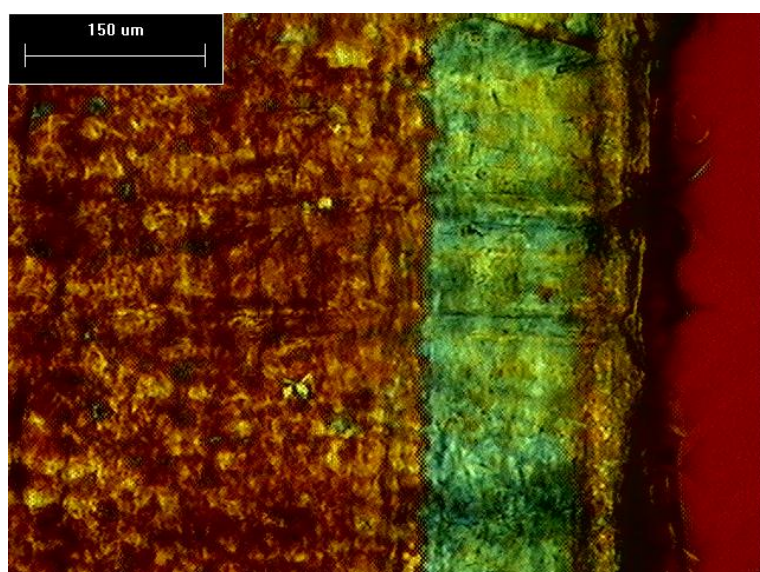
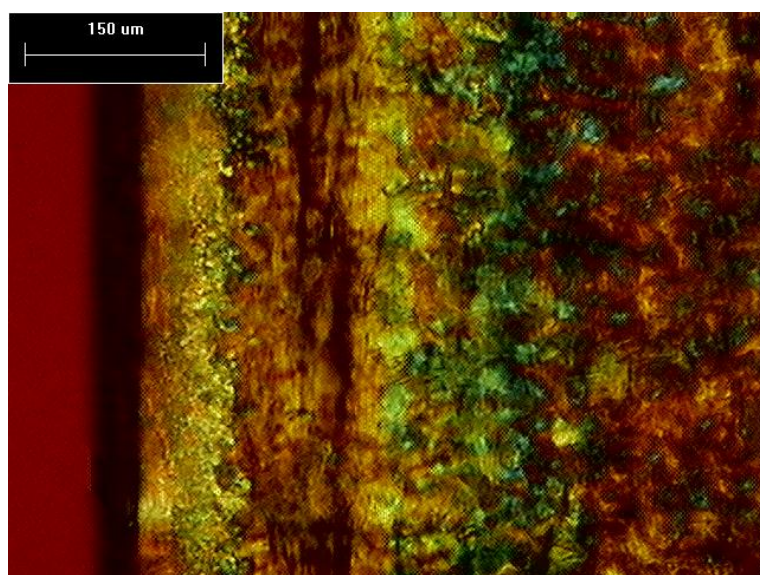


圖 4.7 PP 射出成形品之整體結構



(a)



(b)

圖 4.8 PP 在模溫 60°C，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。

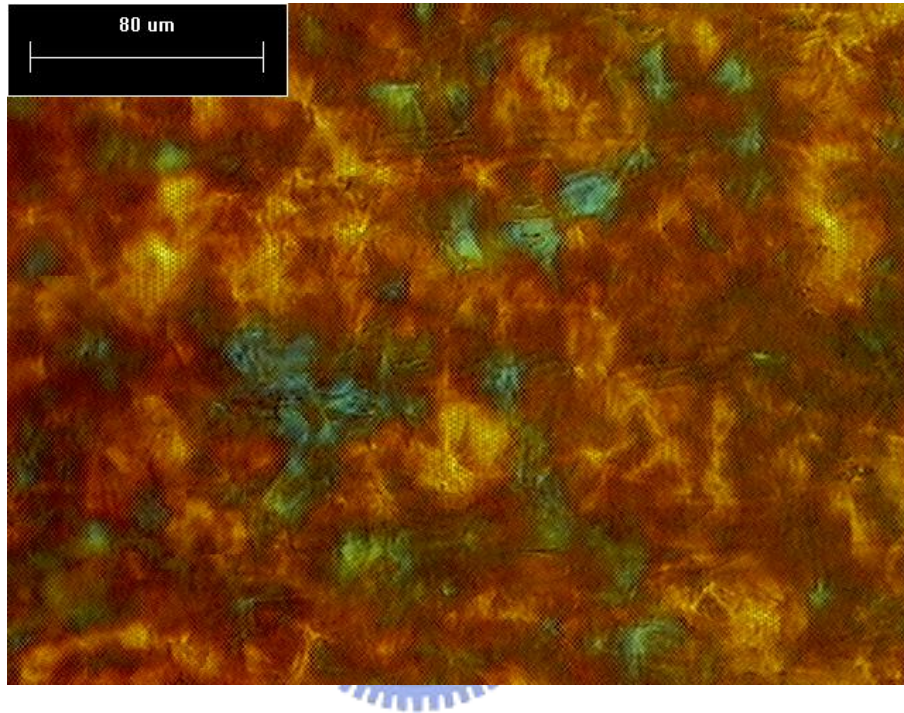
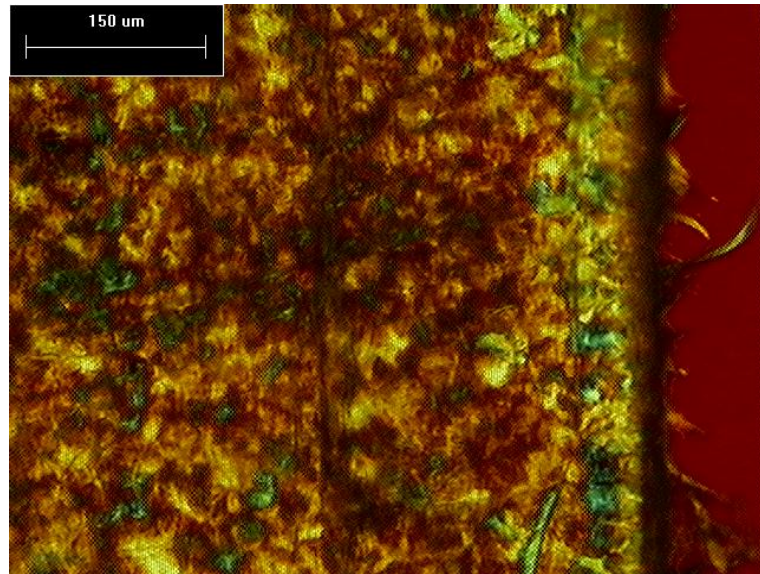
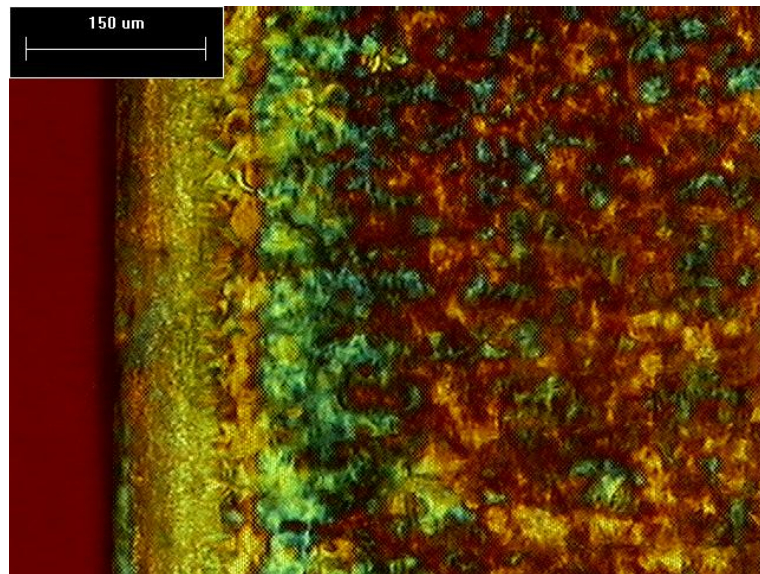


圖 4.9 PP 在模溫 60°C，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。



(a)



(b)

圖 4.10 PP 在模溫 80°C，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。

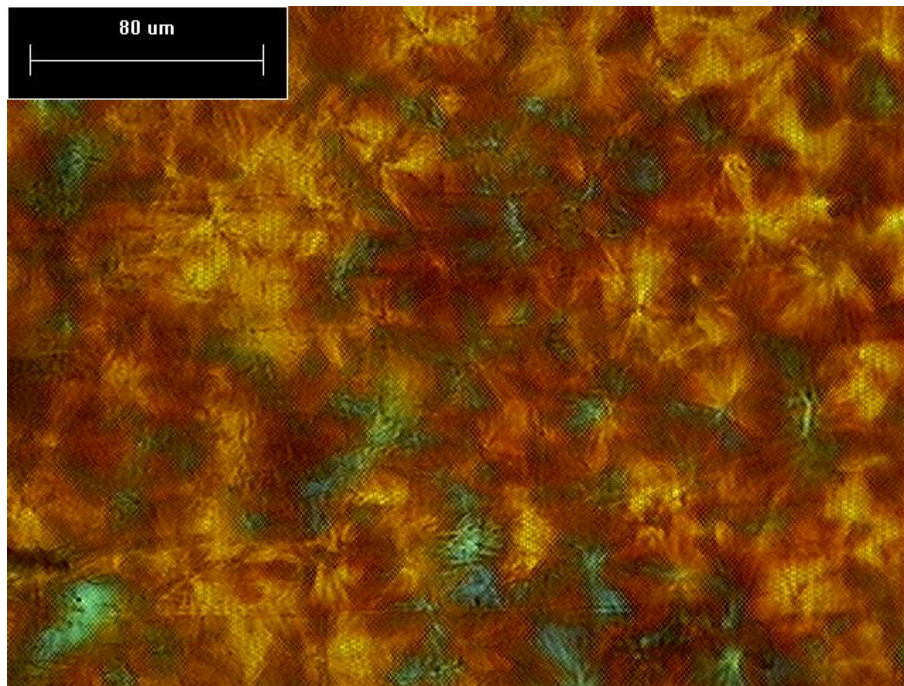


圖 4.11 PP 在模溫 80°C，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。

4.2.2 電場對 PVDF/PP 射出成形品高次構造影響之觀察

圖 4.12 至 4.14 為 PVDF/PP 聚摻物以表 4.1 中的參數組 1，在不同模溫、電場強度下的偏光顯微照片，樣本切片方向採平行塑料流動方向之截面，圖片右方為電極正極處、左方為電極負極處，而塑料流動方向為由上向下流動。

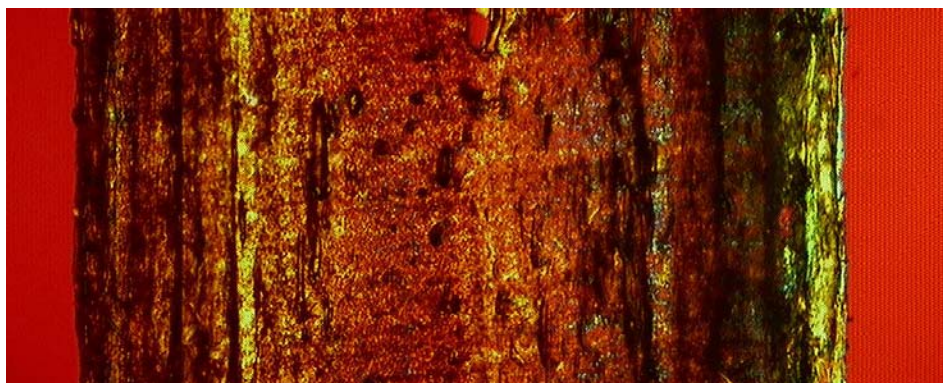
由於本實驗之 PVDF 為少量的混摻相，因此在母相 PP 中不容易形成球晶結構，而是以不相溶的分離相形態呈現，根據熱力學的解釋，聚摻物之所以不相溶乃是因為系統為了減少兩高分子混合時的熵所致。圖 4.12 顯示出 PVDF/PP 聚摻物在模溫 40°C、分別於不同電場強度下的截面圖。當電場強度為 0V/mm 時，樣本的結構大略呈現出表皮層、剪切層、核心層等部份，與純 PP 射出成形品不同的是，此樣本各處皆散布了黑色的 PVDF 分離相。樣本最外側的部份為表皮層，與前述純 PP 射出成形品相似的是兩側的表皮層顏色不同，靠正極處的表皮層呈黃綠色，靠負極處的表皮層偏向暗褐色或黃色，由於靠負極處的表皮層顏色與鄰近剪切層的顏色相近，故此處表皮層與剪切層的分界較難判定。繼續朝樣本內側觀察，可以明顯觀察到許多的 PVDF 分離相，且 PVDF 分離相皆以長條狀朝流動方向高度延伸(如圖 4.15)，顯示此處為射出成形品的剪切層部分，材料在此層受到高度剪切後冷卻固化，保留了充填時的剪切特徵。樣本中間的部份為核心層，此處 PP 呈現橘紅色系，而 PVDF 分離相則分散在核心層各處，有些 PVDF 分離相呈現出類似在剪切層的行為，但也有部分 PVDF 分離相是以不規則狀呈現(如圖 4.16)，主要是因為核心層的冷卻速率較慢，內部塑料處於熔融狀態的時間較為長，高分子在充填至此處後仍然保有較強的流動行為，因此 PVDF 分離相在流動方向的延伸較不易受到保留，PVDF/PP 射出成形品的整體結構可參考圖 4.17。比較電場強度在 0V/mm、1000V/mm 時的內部高次構造，樣本內部呈現出的多層結構尚無明顯差異，再將電場強度提升至 1500V/mm 後所得到的結果仍然如此，此時尚未能觀察到電場對 PVDF 聚摻物在成形時的影響。

如圖 4.12b 所示，當模溫提升至 60°C、電場強度為 0V/mm 時，樣本兩側剪切層似乎較模溫 40°C 時不顯著，靠正極處未出現明顯的分層，而靠負

極處的 PVDF 分離相雖然朝充填時的流動方向延伸，但卻較為鬆散。當電場強度提升至 1000V/mm 時，可以發現靠正極側出現了純 PP 射出成形品也曾出現的綠色結構層。此外，朝充填時流動方向延伸的 PVDF 分離相似乎有增加的趨勢，即使在核心層的部份也可觀察到此種具特殊配向之 PVDF 分離相的分布。繼續將電場強度提升至 1500V/mm，樣本靠正極側的綠色結構層由黃綠色轉為青綠色，而沿著流動方向延伸之 PVDF 分離相也比電場強度 1000V/mm 時增加，尤其在綠色結構層特別明顯。根據前面的結果，PVDF 分離相在充填後於樣本外側受到較大的剪切作用，冷卻固化後便形成具有明顯配向之剪切層，但由於核心層冷卻速率較慢、流動性較佳，因此核心層未出現明顯的剪切配向。然而當模穴內存在一電場時，PVDF 分離相在射出後分子主鏈先是朝充填流動的方向延伸，外側 PVDF 分離相同樣因為剪切及冷卻而留下明顯配向，而核心層雖然流動性較佳，但由於電場的作用使分子鏈上具電負性的氟原子受到正極吸引，而具電正性的氫原子受到負極吸引，因此較能保有充填後的流動配向。

模溫提升至 80°C 後，所呈現之趨勢與模溫 60°C 時相近。未施加電場時，PVDF 分離相的配向主要發生在剪切層的部份，核心層部分僅有少量具配向的 PVDF 分離相出現，當電場強度提升至 1000V/mm，具配向的 PVDF 分離相不僅出現在剪切層，在核心層也有增加的趨勢。繼續將電場強度提升至 1500V/mm，樣本整體具配向的 PVDF 分離相也跟著增加。

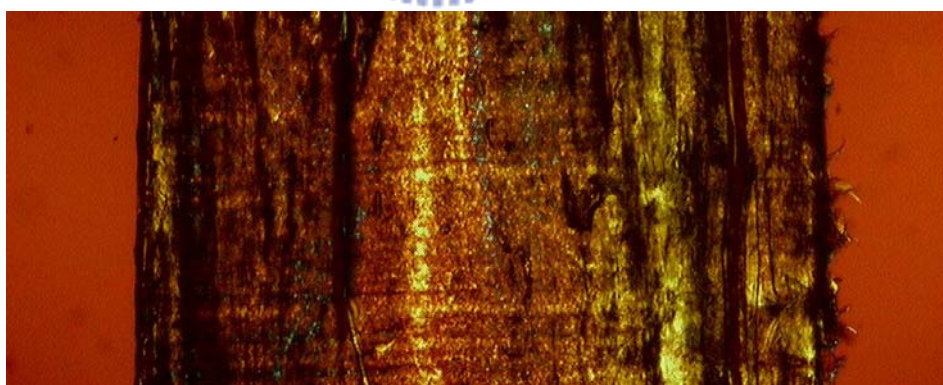
要說明的是，實驗所觀察到的現象並非特別強烈，其趨勢時有時無，推測原因是因為電場強度不夠所致。實驗在充填階段時塑料雖然以熔融狀態進入模穴，但由於模穴溫度比塑料低了 180~220°C，因此塑料在與模穴接觸後便急速冷卻，而其黏度也大幅提升。此外，當模穴厚度小於約 1mm 時，極容易發生射出成形缺陷，其中以短射及塑料卡於澆口處的情形最為嚴重，因此實驗中的模穴厚度不得不增加，而此舉也增加了電極間的距離，降低電場的強度。



(a)

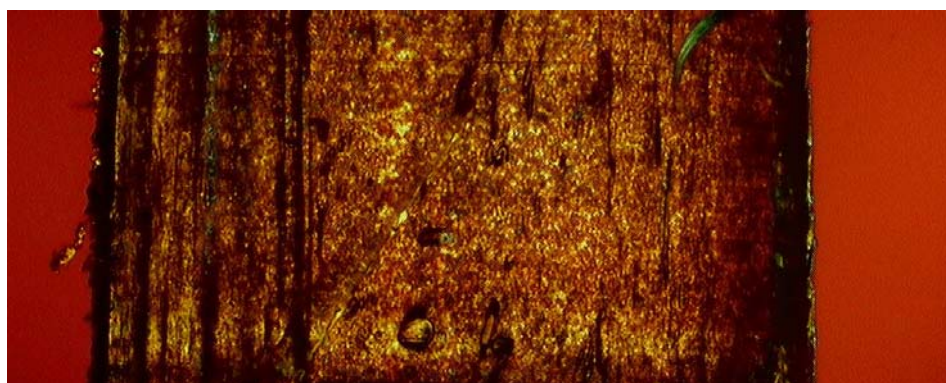


(b)



(c)

圖 4.12 PVDF/PP 在模溫 40°C ，分別於電場強度(a) 0V/mm (b) 1000V/mm (c) 1500V/mm 下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。



(a)



(b)

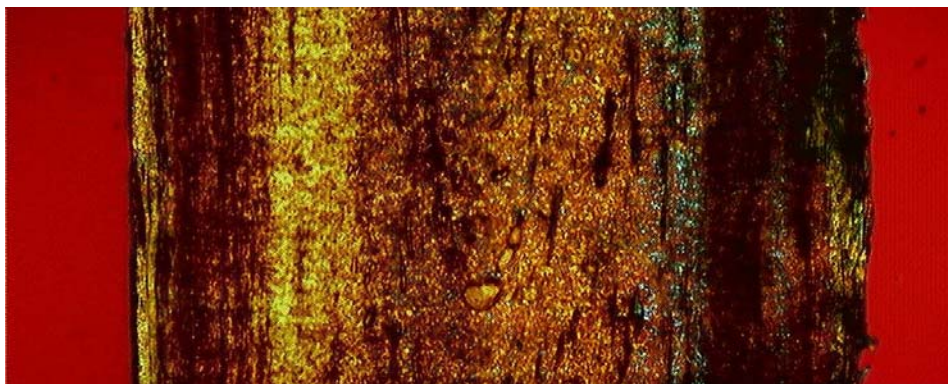


(c)

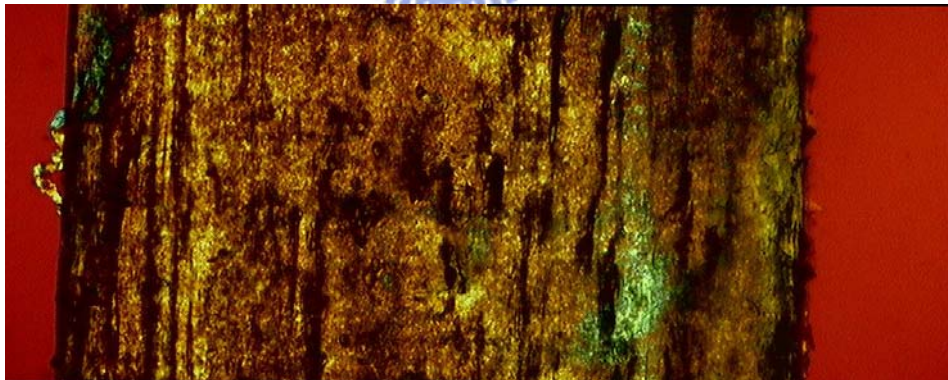
圖 4.13 PVDF/PP在模溫 60°C ，分別於電場強度(a)0V/mm (b)1000V/mm (c)1500V/mm下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。



(a)

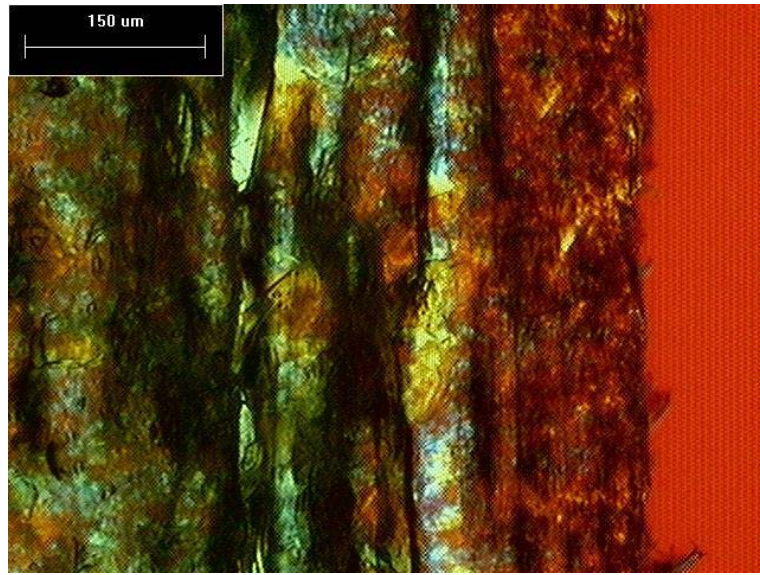


(b)

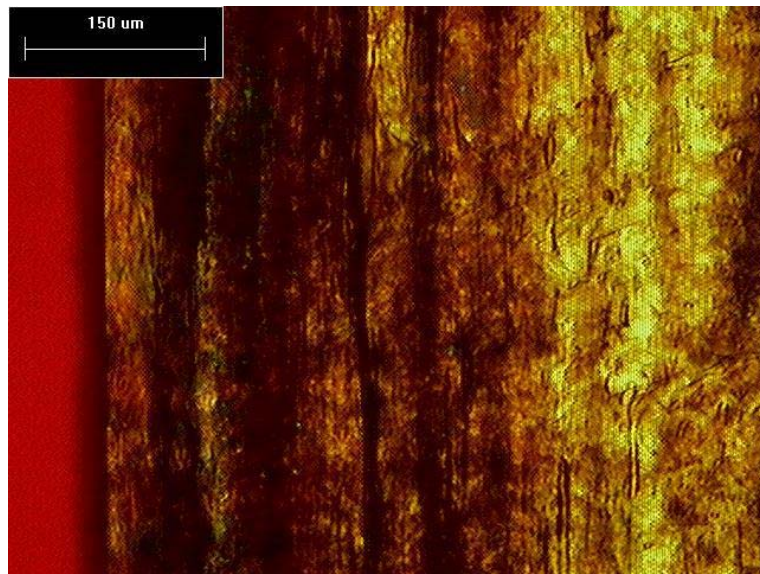


(c)

圖 4.14 PVDF/PP 在模溫 80°C ，分別於電場強度(a) 0V/mm (b) 1000V/mm (c) 1500V/mm 下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。



(a)



(b)

圖 4.15 PVDF/PP 在模溫 40°C，分別於(a)正極 (b)負極之剪切層偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。

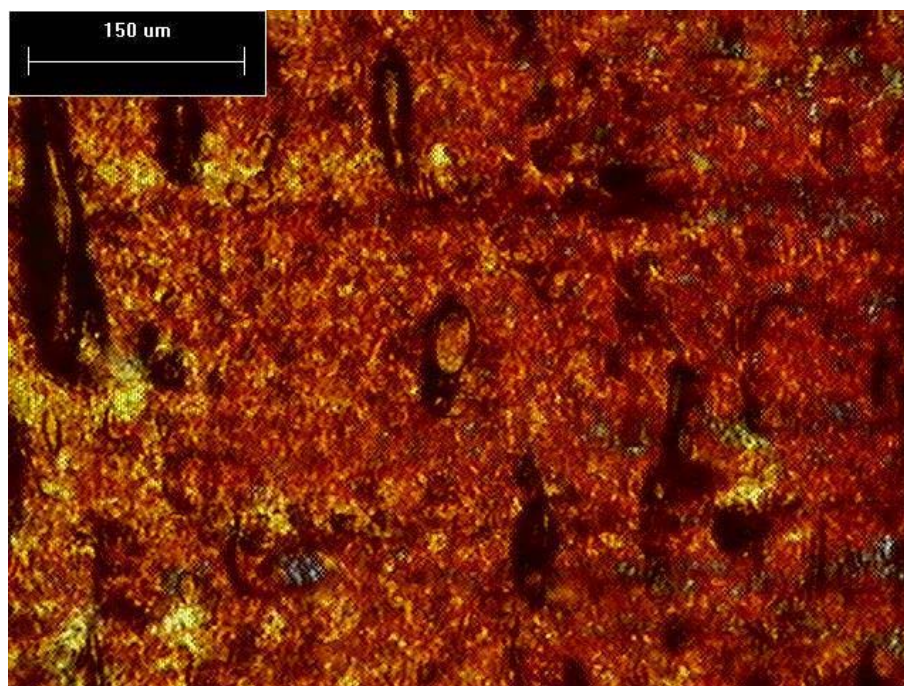


圖 4.16 PVDF/PP 在模溫 40°C，於核心層之偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。

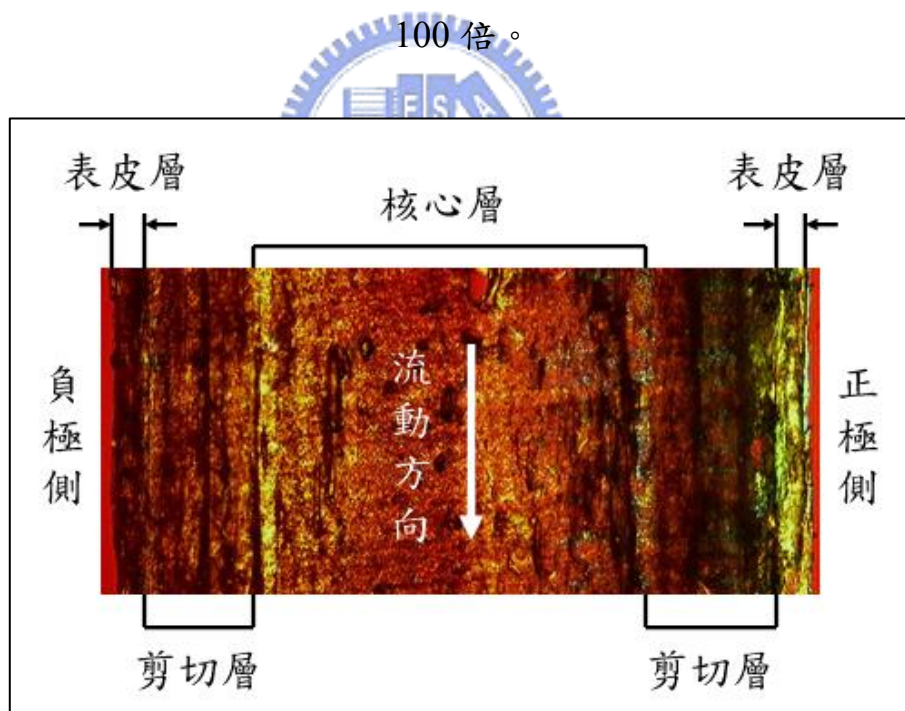


圖 4.17 PVDF/PP 射出成形品之整體結構

4.2.3 電場對 PVDF/PP 微射出成形品高次構造影響之觀察

根據 4.2.2 的實驗結果，電場在模溫 40℃ 至 80℃ 時對成品高次構造的影響並不明顯，其原因歸咎於成形時模具溫度過低，導致塑料在充填後快速冷卻、黏度遽增，加上模穴需有一定厚度才能有效減少射出成形缺陷，此舉間接限制了電場強度，因此 4.2.2 的實驗未能有明顯成果。本章節嘗試改變成形參數，射出成形參數為表 4.1 的參數組 2，先是將模穴溫度提升至 150℃，減緩塑料進入模穴後的冷卻速率，並大幅延長成形時的保壓時間，經過保壓 300 秒後再以每分鐘約 10~11℃ 的速度降低模溫，其間仍然持續保壓，待模溫降低至 60℃ 後停止電場供應，並開模取出成品，詳細流程參考圖 4.18。此外，本實驗並於模穴內置放具微小流道之微結構模仁，其流道寬度約 18 μm 、深度約 130 至 160 μm 不等，模仁流道方向與塑料充填方向平行，以利 PVDF 分子鏈於充填時進入微結構內，目的為觀察電場是否能對微結構內之高次構造產生影響。成形後之成品由於冷卻收縮的關係會與微結構模仁相互夾持，為避免脫模時破壞微結構，本實驗採用消失模仁法，將成品浸泡於 20%wt、溫度約 45 度之 KOH 溶液內，待微結構模仁脫落後再以去離子水洗去 KOH 溶液，即可得到完整的成品。

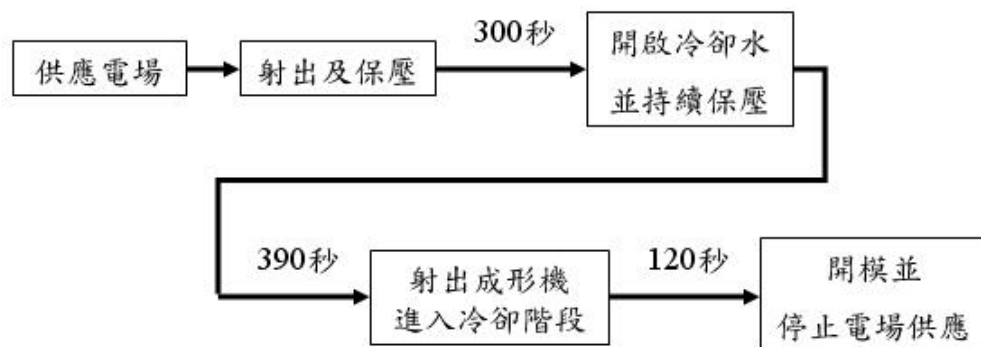


圖 4.18 實驗流程圖

圖 4.19 為成品樣本的偏光顯微照片，樣本切片方向採平行塑料流動方向之截面，圖片右方為電極正極處、左方為電極負極處，微結構為樣本左側的突起處，而塑料流動方向為由上向下流動。

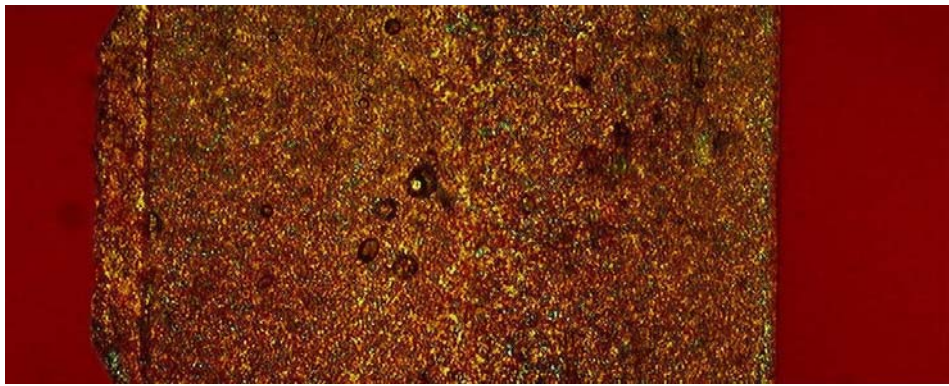
首先觀察樣本整體的高次構造，圖 4.19 顯示出樣本無論是在任何電場

強度下皆與低模溫時有明顯差異。首先是多層構造的改變，樣本整體結構變得相當均勻，呈現出類似低模溫時核心層的結構，而低模溫時的表皮層、剪切層等已經完全地消失，主要原因在於模溫的大幅提升，使塑料在充填後仍然能保持在 150°C 的狀態，而 300 秒的保壓時間則讓分子鏈有充足的時間在模穴內流動，之後每分鐘約 $10\sim 11^{\circ}\text{C}$ 的冷卻速率也比低模溫時的冷卻速率慢，因此塑料在充填後其外層不會產生冷卻固化較快的表皮層，而充填時的剪切特徵也因塑料長時間處在高模溫、低黏度環境下的關係而消失，樣本整體在此成形條件下呈現均勻的黃色及綠色點狀分布，且數量明顯比低模溫時多，顯示此時有較高的結晶度。此外，原本於低模溫時可見的黑色 PVDF 分離相在此系列樣本中也幾乎消失，主要是因為 PVDF 已經均勻地散布於 PP 母相中。就電場影響方面，電場強度 $0\text{V}/\text{mm}$ 、 $1000\text{V}/\text{mm}$ 及 $1500\text{V}/\text{mm}$ 時的樣本皆呈現均勻的結晶分布，而未能觀察到明顯之差異。

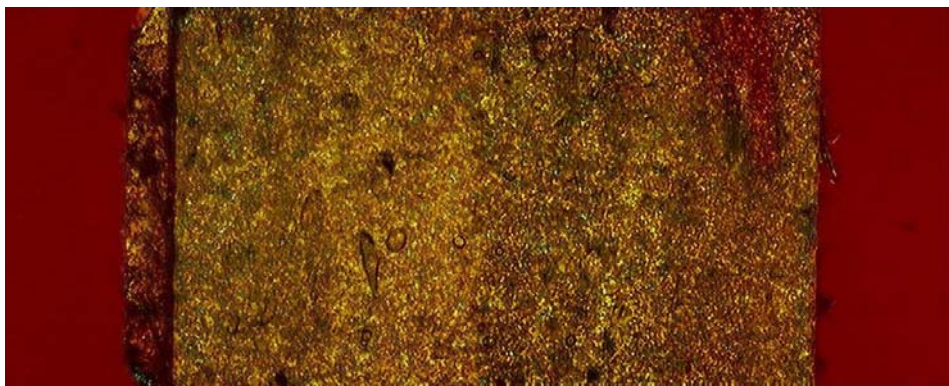
接著觀察微結構流道的部份，圖 4.19 中樣本左方可見一梯形突起的部份，此處即為微結構流道的部份，將此處放大至 200 倍之偏光顯微照可參考圖 4.20，其充填深度約達 120 至 $140\ \mu\text{m}$ ，約達微結構模仁之流道深度的九成，顯示高模溫時充填行為良好。由圖 4.20 可觀察到樣本非微結構處的高次構造為均勻的結晶區，繼續將此區放大觀察(圖 4.21)，結晶區內散布著由橘黃、青綠兩色系組成的球晶，球晶尺寸約 $20\ \mu\text{m}$ 。然而在微結構流道的區域內青綠色部分幾乎消失，顯示微結構流道內沒有球晶之存在，主要原因可歸咎於微結構尺度以及球晶的生長機制。球晶在成長初期先是分子鏈來回摺疊構成片晶，而大量片晶朝著徑向方向生長堆積，並由不定形相充填於片晶間的空隙，形成球晶。然而本實驗之微結構流道寬度僅約 $18\ \mu\text{m}$ ，較結晶區球晶尺寸小，因此分子鏈在進入微結構時於寬度方向上的長度便已受到限制，而分子鏈折疊為片晶後長度將會更為縮短，因此在微結構流道的區域內未能觀察到球晶的存在，分子鏈在該區域大多以片晶或不定形相的形式存在。就電場影響方面，微結構在電場強度 $0\text{V}/\text{mm}$ 、 $1000\text{V}/\text{mm}$ 及 $1500\text{V}/\text{mm}$ 時所呈現的皆為非球晶之片晶、不定形相，而未有配向等明顯變化出現。探究其原因，儘管模溫已經提升至 150°C ，但由於其溫度仍在 PVDF 及 PP 熔點之下，所以塑料充填後仍然具有一定黏度，此外塑料在充

填之後於保壓冷卻階段時的流動行為減弱，而高分子塑料等擬塑性流體 (Pseudoplastic Fluid) 在低剪率具有較高之黏度，因此電場未能產生明顯的影響力。

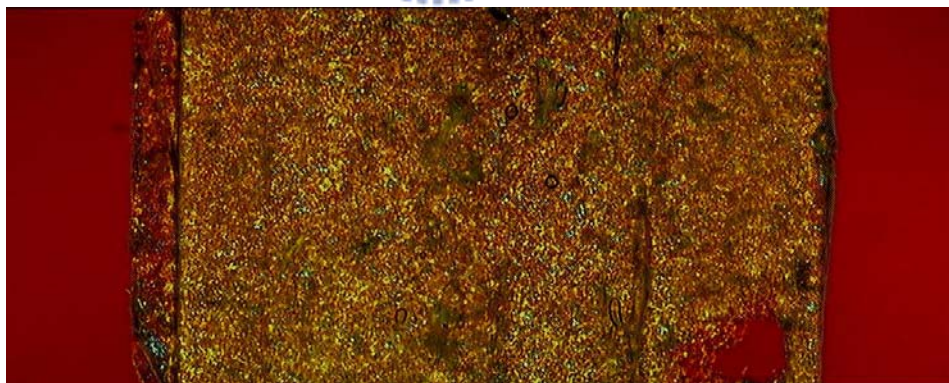




(a)

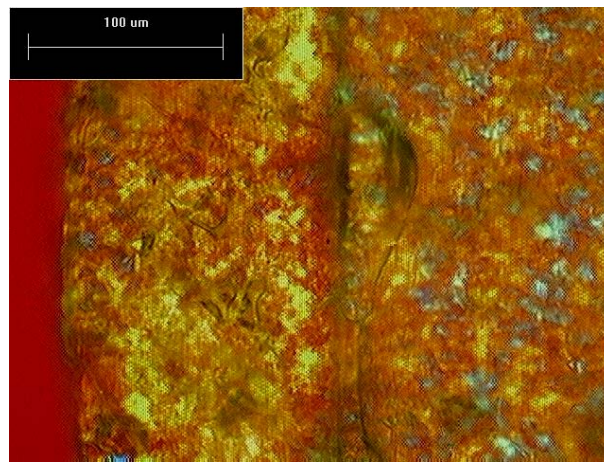


(b)

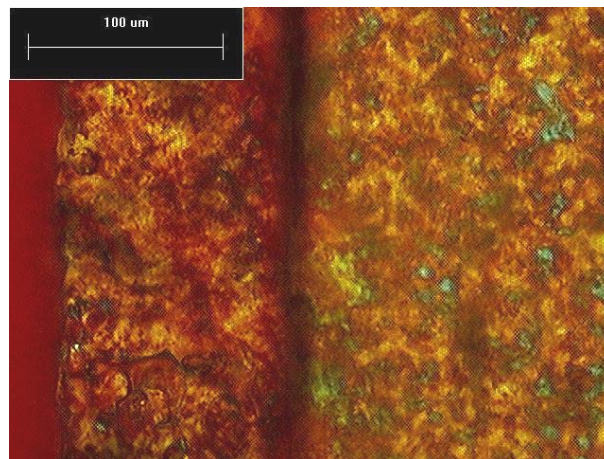


(c)

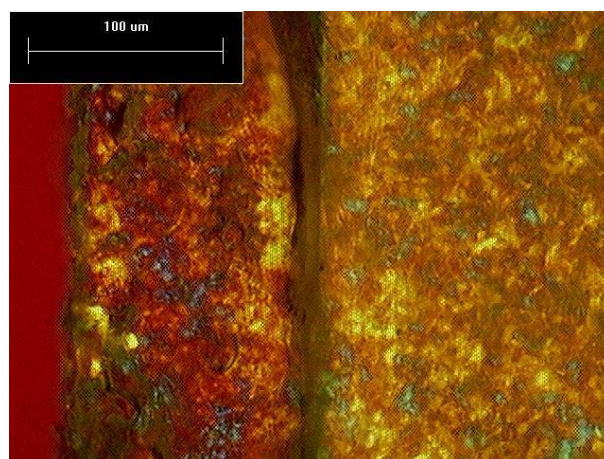
圖 4.19 PVDF/PP 在模溫 150°C ，分別於電場強度(a) 0V/mm
(b) 1000V/mm (c) 1500V/mm 下成形之偏光顯微照片，放大倍率為 50 倍。



(a)



(b)



(c)

圖 4.20 PVDF/PP 在模溫 150°C，於微結構流道之偏光顯微照片，放大倍率為 100 倍。

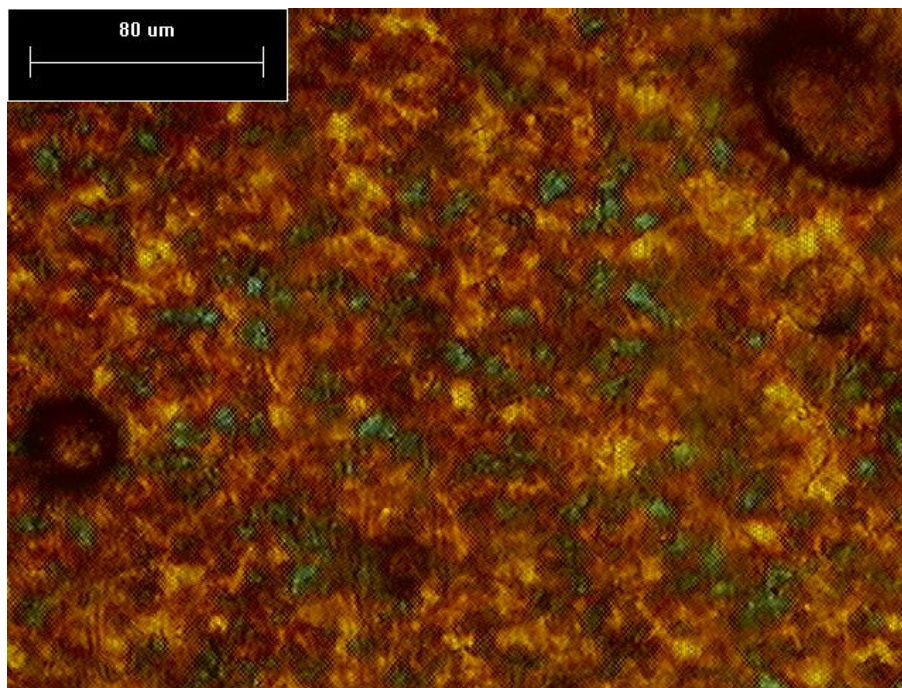


圖 4.21 PVDF/PP 在模溫 150°C，於非微結構區之偏光顯微照片，放大倍率為 200 倍。

第五章 結論與建議

本研究對於極性高分子 PVDF 與 PP 之聚摻物於電場下射出成形品高次構造形成的影響已經有初步的瞭解，綜合以上的實驗可以得出以下幾點結論：

1. 純 PP 在模溫 40~80°C 時的射出成形品具有多層次之高次構造，由外而內依序為表皮層、剪切層、中間層、核心層，模溫 40°C 時分層最明顯，模溫 80 時中央核心層較廣且結晶程度較高，而電場對非極性之 PP 射出成形品並無明顯影響。
2. PVDF/PP 聚摻物在模溫 40~80°C 時的射出成形品具有多層次之高次構造，由外而內依序為表皮層、剪切層、核心層，剪切層內的 PVDF 分離相保有朝充填流動方向的高度延伸，而核心層內的 PVDF 分離相則是散亂分布。
3. 當模溫在 40~80°C 時，電場的施加使 PVDF 分離相不僅在剪切層保有朝充填流動方向的高度延伸，在核心層也開始有此趨勢。
4. PVDF/PP 聚摻物在模溫在 150°C 時的射出成形品高次構造為均勻發展的結晶，表皮層及剪切層在此模溫下不存在，然而在微結構流道的部份結晶未能發展。
5. 當模溫在 150°C 時，電場的施加未能對 PVDF/PP 聚摻物造成明顯的影響。

在本實驗中，尚有一些需要改進與檢討之處列舉如下：

1. 受限於射出成形之模穴厚度需達一定尺寸才能有效減少成形缺陷的關係，兩電極間的距離無法任意地縮小，因此實驗中最大可供的電場強度約 1500V/mm 左右。若能改善設備或設計使電場強度增加，或許能有更明顯的變化。
2. 射出成形的優點之一為成形週期短，塑料在充填後快速冷卻為固體，然而根據文獻資料此類型之實驗是讓塑料保持在熔融狀態下進行的，假如能克服塑料快速冷卻固化的限制，或許能更加突顯電場對成形品

高次構造的影響。

射出成形的特點為成形速度快、週期短，塑料在充填後快速冷卻固化為成品，然而電場要對極性高分子產生顯著的影響應該要使其保持在黏度較低的熔融狀態，此兩種條件明顯地互相矛盾，如何解決此問題將會是電場應用於射出成形品改質上的重要課題。



參考文獻

- [1] 劉士榮編著，高分子流變學，第二版，滄海書局，台中，民國九十四年二月
- [2] 尾崎邦宏監修，松浦一雄編著，圖解高分子材料最前線，黃振球編譯，全華科技圖書股份有限公司，台北，民國九十五年八月
- [3] 伍秀菁，汪若文，林美吟編輯，微機電系統技術與應用，行政院國家科學委員會精密儀器發展中心，新竹，民國九十二年七月
- [4] 林信隆編譯，塑膠射出成形，第二版，機械技術出版社，台北，民國八十一年三月
- [5] Bryan Debelak and Khalid Lafdi, “Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties”, Carbon, Vol. 45, PP. 1727-1734, 2007
- [6] Shih-Kai Cheng and Chuh-Yung Chen, “Mechanical properties and strain-rate effect of EVA/PMMA in situ polymerization blends”, European Polymer Journal, Vol. 40, PP. 1239-1248, 2004
- [7] Y.D. Wang and M. Cakmak, “Development of structural hierarchy in injection-molded PVDF and PVDF/PMMA blends Part III. Spatial variation of superstructure as detected by small-angle light scattering”, Polymer, Vol. 42, PP. 3731-3743, 2001
- [8] 盧明初，「加工履歷對聚碳酸酯/結晶形塑膠摻混物的高階結構暨製品性能的影響之研究」，交通大學，博士論文，民國 96 年七月
- [9] Wensheng Liu, Jiancheng Tang, Baiyun Huang, Youwei Du, “Electric-field-enhanced crystallization of amorphous $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ alloy”, Alloys and Compounds, Vol. 420, PP. 171-174, 2006
- [10] Xinming Huang, Satoshi Uda, Xin Yao, Shinji Koh, “In situ observation of crystal growth process of YBCO superconductive oxide with an external electric field”, Crystal Growth, Vol. 294, PP. 420-426, 2006
- [11] Xinming Huang, Satoshi Uda, Shinji Koh, “Effect of an external electric

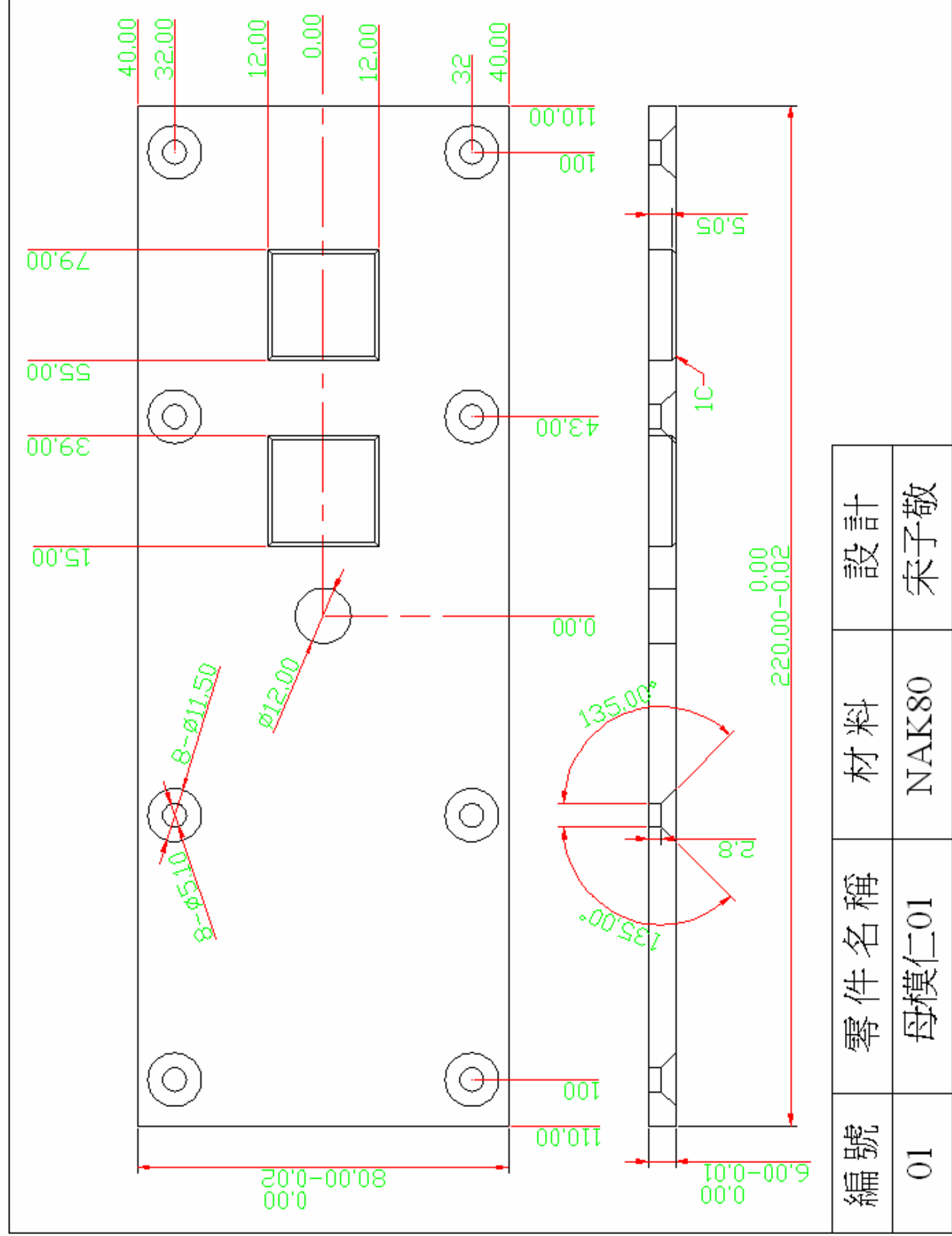
- field on the crystal growth process of YBCO superconductive oxide",
Crystal Growth, Vol. 307, PP. 432-439, 2007
- [12]C. Park, R.E. Robertson, "Crystallization of poly(ethylene oxide) in a photopolymerizable monomer under an electric field", Polymer, Vol. 42, PP. 2597-2609, 2001
- [13]Jieping Liu, Binyang Du, Fengchao Xie, Fajun Zhang, Tianbai He, "Study on single crystals of butyl branched polyethylene in the presence of electric field", Polymer, Vol. 43, PP. 1903-1906, 2002
- [14]松本正一，角田市良合著，液晶之基礎與應用，劉瑞祥譯，國立編譯館，台北，民國八十五年六月
- [15]T.Z. Kosc, K.L. Marshall, Anka Trajkovska-Petkoska, Erin Kimball, S.D. Jacobs, "Progress in the development of polymer cholesteric liquid crystal flakes for display applications", Displays, Vol. 25, PP. 171-176, 2004
- [16]劉安誠，「微/次微米結構的射出成形特性暨可自發模仁的發展與應用」，交通大學，博士論文，民國 96 年七月
- [17]Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe著，現代聚合物化學，第二版，范啓明譯，國立編譯館主編，東華書局印行，台北，民國七十三年八月
- [18]R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers, second edition, Chapman & Hall, London, 1991
- [19]A. Mersmann et al., Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, 1995
- [20]粟屋裕，高分子素材の偏光顕微鏡入門，アグネ技術センター，東京，2001
- [21]Ulrich Eisele et al., Introduction to Polymer Physics, Translated by Stephen D. Pask, Springer-Verlag, New York, 1990
- [22]Paul C. Painter, Michael M. Coleman, Fundamentals of Polymer Science, second edition, CRC Press, Florida, 1997
- [23]L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, second edition, John Wiley & Sons, New York, 1992

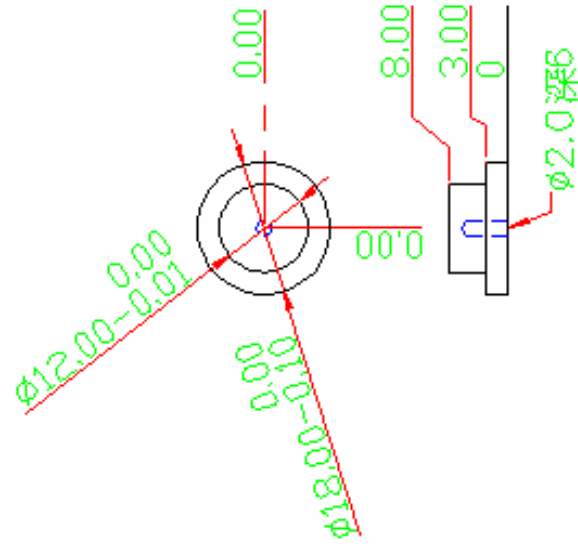
- [24]Anil Kumar, Rakesh K. Gupta, Fundamentals of Polymers, McGraw-Hill, Singapore, 1998
- [25]H.L.Marand, R.S. Stein, “Isothermal Crystallization of Poly(vinylidene fluoride) in the Presence of High Static Electric Fields. I. Primary Nucleation Phenomenon”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 26, PP. 1361-1383, 1988
- [26]Hong Xiao著，半導體製程技術導論，第二版，羅正忠，張鼎張譯，台灣培生教育出版股份有限公司，台北，民國九十一年一月



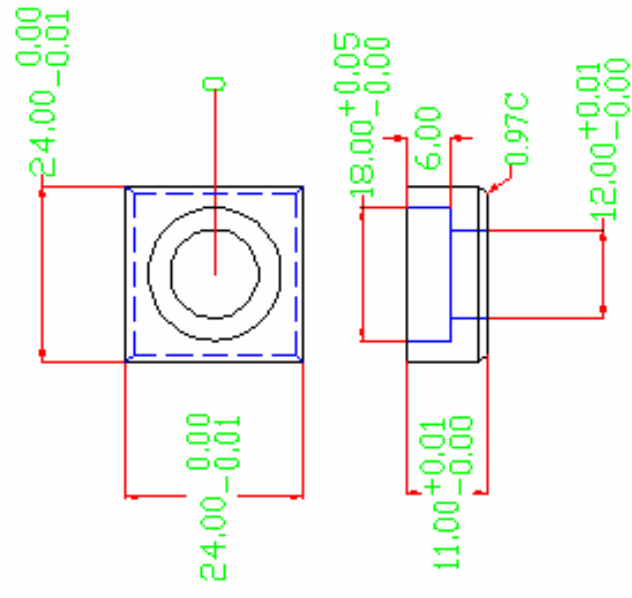
附錄 模具設計圖



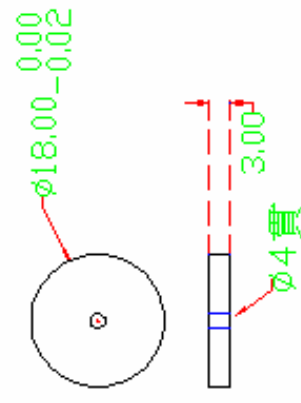




編號	零件名稱	材料	設計
03	電極	紅銅	宋子敬



編號	零件名稱	材料	設計
04	絕緣層01	鐵氟龍	宋子敬



編號	零件名稱	材料	設計
05	絕緣層02	鐵氟龍	宋子敬