

國立交通大學

機械工程研究所  
碩士論文

雷射與熱壓條件對微熱壓成形中高分子  
高次結構之影響



**Effect of laser and embossing condition on the  
superstructure of micro-embossing molded product of  
polymer**

研究生：張亞平

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十八年一月

雷射與熱壓條件對微熱壓成形中高分子高階結構之影響  
Effect of laser and embossing condition on the superstructure of  
micro-embossing molded product of polymer

研究生：張亞平

Student : Ya-Ping Chang

指導教授：陳仁浩

Advisor : Ren-Haw Chen

國立交通大學  
機械工程學系  
碩士論文



Submitted to Department of Mechanical Engineering  
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

January 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of china

中華民國九十八年一月

# 國立交通大學

## 論文口試委員會審定書

本校 機械工程 學系碩士班 張亞平 君

所提論文(中文)雷射與熱壓條件對微熱壓成形中高分子高次結構  
之影響

(英文)Effect of laser and embossing condition on  
the superstructure of micro-embossing molded  
product of polymer

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：陳紅浩 \_\_\_\_\_

陳大儒 \_\_\_\_\_

鄭辟雲 \_\_\_\_\_

指導教授：陳紅浩 \_\_\_\_\_

系主任：陳紅浩 教授

中華民國 98 年 / 月 22 日


# 雷射與熱壓條件對微熱壓成形中高分子高次結構之影響

研究生：張亞平

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 摘要



高分子材料的高階結構在加工期間會隨著不同的加工履歷造成不同的影響，一般熱壓成形之控制參數有溫度與壓力等，而在製作功能性材料方面略顯不足。近年來的研究顯示成形中添加能量場來對高分子高階結構產生影響，可以產生不同的高次構造，因此外加能量場對於功能性材料來說格外重要。

本研究觀察不同熱壓條件以及雷射光的照射在熱壓成形中對高分子材料的高次結構影響，由實驗結果發現熱壓成形品內部雖然沒有明顯的剪切力作用，但仍然會分成三層不同的構造，大致上類似射出成形品的表皮層、中間層以及核心層，各層的厚度比約為 1：1.2：13.6，並且在熱壓壓力以及冷卻速度的改變下，會使得高分子材料內的各層構造有所改變。在高溫、冷卻速度慢的環境下，雷射光照射材料會使得材料照射處收縮率降低、以及結晶度下降。

# Effect of laser and embossing condition on the superstructure of micro-embossing molded product of polymer

Student : Ya-Ping Chang

Advisor : Dr. Ren-Haw Chen

Institute of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University



## Abstract

The superstructure of the polymer materials will be different with different process. The hot embossing mold usually use pressure and temperature to control, but this is not enough to produce the functional materials. In recent years, the researches show that added energy field on the structure of polymer materials in forming stage, it had changed the material property. We can use it to manufacture the different superstructure, so the effect of the extra energy field is very important for the functional materials.

In this study, we observed the effect of laser and hot embossing condition on the superstructure of micro-embossing molded product of polymer. In the result of the experiment, we can find that the inside of the product will be divided into three layers without shear force. Three layers are formed from the lateral surface to the interior: the surface layer, the middle layer, and the core layer. The proportion of each thickness of these three types of layers in a cross

section is about 1:1.2:13.6. The superstructure of the layers would be changed with changing embossing pressure and cooling rate. In high temperature and slow cooling rate, the materials shrinkage of the irradiated department and the degree of crystallization would be decreased by laser beam irradiation.



## 誌謝

從進研究所之後已經過了兩年，在這段時間中最感謝的是我的指導教授 陳仁浩教授，在研究的過程中，不斷的指導我研究的方向，研究上遇到困難時老師也給了很多的意見，讓我在這兩年中學習到相關的專業知識，並且學習到獨立研究的能力，在此對老師獻上最深的敬意。

感謝劉安誠、安超群、盧明初、蘇濬賢學長在實驗儀器的架設上所給予的建議與經驗，讓我在實驗器材的準備上能夠順利進行。感謝振家、春貴學長與悅慈學姊在碩一時的叮嚀與照顧，讓我能夠在短時間中適應研究所的生活。感謝子敬、智翔、正剛、聰連在這兩年間生活互相的扶持與實驗結果討論，讓我在研究所的時間中並不孤單。感謝學弟偉銘、立偉、國銓以及學妹琳瑋這一年來的幫助與陪伴，有了他們的陪伴讓我的研究所生活更為豐富。

另外要感謝的是奈米中心的徐秀鑾女士，在儀器使用以及實驗過程中有問題時，能替我們解惑，並且感謝交大奈米中心以及國家奈米實驗室各位幫助過我們的技術員，讓我們實驗的流程更為順利。

最後要感謝我的父母以及弟弟，讓我在求學生涯能夠衣食無虞，以及對我的支持，讓我能夠完成學業，感謝他們在我背後的付出與支持。

# 目錄

|                      |      |
|----------------------|------|
| 摘要.....              | I    |
| 英文摘要.....            | II   |
| 誌謝.....              | IV   |
| 目錄.....              | V    |
| 表目錄.....             | VII  |
| 圖目錄.....             | VIII |
| 第一章 序論.....          | 1    |
| 1.1 研究背景.....        | 1    |
| 1.1.1 微機電發展.....     | 1    |
| 1.1.2 高分子加工性質.....   | 3    |
| 1.2 文獻回顧.....        | 3    |
| 1.3 研究動機與目的.....     | 5    |
| 1.4 研究方法.....        | 5    |
| 第二章 理論介紹.....        | 6    |
| 2.1 高分子的結晶理論.....    | 6    |
| 2.1.1 成核理論.....      | 6    |
| 2.1.2 Avrami方程式..... | 7    |
| 2.1.3 平衡熔點.....      | 8    |
| 2.1.4 球晶成長速率分析.....  | 8    |
| 2.1.5 高分子的高次構造.....  | 10   |
| 2.2 偏光顯微鏡原理.....     | 10   |
| 2.2.1 光的波動性.....     | 10   |
| 2.2.2 偏振片與雙折射.....   | 11   |
| 2.2.3 平行偏振.....      | 13   |
| 2.2.4 偏光顯微鏡.....     | 14   |
| 第三章 熱壓成形實驗.....      | 20   |
| 3.1 實驗架構.....        | 20   |



|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 3.2 實驗儀器與設備.....              | 20 |
| 3.2.1 熱壓材料.....               | 20 |
| 3.2.2 熱壓裝置.....               | 20 |
| 3.2.3 雷射裝置.....               | 21 |
| 3.2.4 微結構模仁.....              | 22 |
| 3.2.5 試片製備.....               | 23 |
| 3.2.6 測量用儀器.....              | 24 |
| 第四章 熱壓成形品的高次構造.....           | 34 |
| 4.1 熱壓實驗參數規劃.....             | 34 |
| 4.2 熱壓成形品形貌觀察結果.....          | 35 |
| 4.3 熱壓條件對成形品的結晶及高次構造之影響.....  | 36 |
| 4.4 紫光雷射對成形品表面附近的高次構造之影響..... | 38 |
| 第五章 結論與建議.....                | 55 |
| 5.1 實驗結論.....                 | 55 |
| 5.2 後續實驗建議.....               | 56 |
| 參考文獻.....                     | 57 |
| 附錄 雷射熱壓模具設計圖.....             | 60 |



## 表目錄

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 表 3-1 製作微模仁使用的機台設備 .....            | 25 |
| 表 3-2 標準RCA清洗程序 .....               | 26 |
| 表 3-3 黃光室微影步驟(使用薄膜正光阻FH6400L) ..... | 26 |
| 表 3-4 微結構模仁的製作流程 .....              | 27 |
| 表 4-1 熱壓實驗控制參數 .....                | 40 |
| 表 4-2 熱壓實驗固定參數 .....                | 40 |



## 圖目錄

|   |    |
|---|----|
| 圖 2-1 Avrami方程式做圖.....  | 15 |
| 圖 2-2 regime示意圖[23].....  | 15 |
| 圖 2-3 regime與晶體生長方式[23].....                                    | 16 |
| 圖 2-4 光程差示意圖.....   | 16 |
| 圖 2-5 Bragg's Law.....  | 17 |
| 圖 2-6a 自然光.....   | 17 |
| 圖 2-6b 線性偏振光.....   | 17 |
| 圖 2-6c 圓形偏振光.....   | 17 |
| 圖 2-7 雙折射尋常光與異常光.....   | 18 |
| 圖 2-8 平面偏振.....   | 18 |
| 圖 2-9 (a)負球晶的結構，(b)正球晶的結構.....                                  | 19 |
| 圖 3-1 實驗架構.....   | 28 |
| 圖 3-2 熱壓機系統迴路.....  | 28 |
| 圖 3-3 熱壓機本體結構.....  | 29 |
| 圖 3-4 雷射光照射狀況.....  | 29 |
| 圖 3-5 模溫機.....  | 30 |
| 圖 3-6 雷射光源.....   | 30 |
| 圖 3-7 雷射視窗.....   | 31 |
| 圖 3-8 四吋晶圓上的 10 $\mu$ m晶片.....                                  | 31 |
| 圖 3-9 10 $\mu$ m晶片.....   | 32 |
| 圖 3-10 40wt%KOH對(110)晶圓蝕刻速率[25].....                            | 32 |
| 圖 3-11 偏光顯微鏡圖 3-12 10 $\mu$ m晶片截面.....                          | 33 |
| 圖 3-12 偏光顯微鏡圖.....  | 33 |
| 圖 4-1 熱壓時間流程圖.....  | 41 |
| 圖 4-2 模仁全視圖.....  | 42 |
| 圖 4-3 140 $^{\circ}$ C、4MPa冷卻水 50 $^{\circ}$ C熱壓成品剝離、50X.....   | 42 |
| 圖 4-4 120 $^{\circ}$ C、5MPa冷卻水 50 $^{\circ}$ C熱壓成品脫模缺陷、50X..... | 43 |

|  |    |
|--|----|
| 圖 4-5 140°C、4MPa熱壓成品崩塌、50X.....                  | 43 |
| 圖 4-6 10μm模仁結構區 .....                            | 44 |
| 圖 4-7 微熱壓成形品表面、50X.....                          | 44 |
| 圖 4-8 熱壓溫度 140°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、50X.....      | 45 |
| 圖 4-9 雷射照射端分層、200X.....                          | 45 |
| 圖 4-10 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....  | 46 |
| 圖 4-11 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、500X.....  | 46 |
| 圖 4-12 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、1000X..... | 47 |
| 圖 4-12 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、500X.....  | 47 |
| 圖 4-14 熱壓溫度 140°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 50°C、50X.....     | 48 |
| 圖 4-15 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、50X.....     | 48 |
| 圖 4-16 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 30°C、50X.....     | 48 |
| 圖 4-17 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....    | 49 |
| 圖 4-18 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 30°C、200X.....    | 49 |
| 圖 4-19 熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....    | 50 |
| 圖 4-20 熱壓溫度 130°C、壓力 5MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....    | 50 |
| 圖 4-21 熱壓溫度 120°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 30°C、200X.....    | 51 |
| 圖 4-22 熱壓溫度 120°C、壓力 6MPa、冷卻水溫 30°C、200X.....    | 51 |
| 圖 4-23 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 30°C、200X.....  | 52 |
| 圖 4-24 單一微結構溝槽示意圖 .....                          | 52 |
| 圖 4-25 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 6MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....  | 53 |
| 圖 4-26 熱壓溫度 130°C、壓力 6MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....    | 53 |
| 圖 4-27 雷射熱壓溫度 140°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....  | 54 |
| 圖 4-28 熱壓溫度 140°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 50°C、200X.....    | 54 |

# 第一章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 微機電發展

微機電系統(Micro-Electro-Mechanical-System, MEMS)在歐洲稱為微系統科技(Micro System Technology, MST)[1]，是利用半導體製程技術，來製作微米級甚至奈米級的細微機械結構，這些微細的結構可應用到醫學、光學、通訊、交通等各個領域。現代產品微小化、智慧化的需求，配上半導體製程以微機電系統製作，能夠有效的提高性能，品質以及可靠度。例如在醫學上能使用MEMS製程的生物晶片，可以利用抗體以及抗原的方式來加速檢定的速度，也可以做出細長流道來拉直DNA，以便於分析其種類。在交通方面微加速規的使用使得行車安全大大提升，也大大的節省成本。而在光學的部份，光碟讀取系統的光柵使用光學塑膠微射出成形或微熱壓成形來取代原先的石英光柵，也能夠大大的節省成本。

MEMS的製作分成幾類：(1)體微細加工(bulk micromachining)、(2)面微細加工(surface micromachining)、(3)LIGA製程[2]。體微細加工是直接從塊材進行微影、蝕刻的加工，屬於由大到小的加工，而面微細加工則是在基材上堆積薄膜，再進行蝕刻的製程，屬於由小到大的堆砌，這兩種加工法都是應用在以矽為基底的材料上。微光刻電鑄造(LIGA)製程是由德國開發出來的，是lithographie galvanoformung abformung德文的縮寫，此製程能做高深寬比而且高精度的元件，可大量生產，垂直性佳，多種材質皆可使用是其優點。此製程步驟包括X光微影(lithography)、電鑄(electroforming)、微成形(micromolding)這三個部份。

1. 微影：利用蝕刻技術等相關能量加工方式，或者利用超精密機械加工，製作出微米級甚至奈米級的模仁，以供後面的製程使用，在MEMS方面，也有使用犧牲層的技術做出矽基功能元件。
2. 電鑄：將上面製程的模仁放置於電鍍槽中，加入電鍍用的緩衝液，使用電化學方式加以金屬鍍層，使矽基模仁上層積出金屬物質，例如鐵、鎳，脫模之後即可得到更耐用的金屬翻模，可以承受更大的

熱應力以及剪切力。

3. 成形：利用微成形技術，將熔融狀高分子材料填充至模穴中，配合高壓以及冷卻，可以讓電鑄模仁或者矽基模仁的結構在冷卻後轉印在高分子材料上，藉以作出微結構之成品。

除此之外，由於 LIGA 技術中 X 光光源，對應 X 光的光罩這兩者都是屬於價格高昂的物品，尤其是 X 光光源更是取得不易，所以對應 LIGA 有開發出類 LIGA 技術，利用半導體製程來代替，整體的成本大幅下降，但是相對的精細度以及深寬比較 LIGA 製程還是有些不足。

微成形部份指的是利用模仁轉印結構，可以有效減少 LIGA 製程上所需要的成本，微成形技術較常被使用的有：

1. 微射出成形(injection molding)：成品尺寸小而且相當精密，成形過程在一瞬間就已經完成，需要精確的控制射出量。
2. 微熱壓成形(hot embossing)：將材料加溫至 $T_g$ 點之上，在材料軟化時，壓板施加壓力使材料充填至微模穴中，尺寸可以小至奈米級。
3. 反應射出成形(reaction injection molding)：將具有高反應活性的高分子原料加高壓後瞬間反應，再將反應後的材料注入模具內成形，為一種液態射出的方法。

另外其他較少被運用的成形方法有輥壓成形(rolling)以及光聚合法(photopolymerization)[2]。

一般微成形常用微射出成形或者微熱壓成形，兩者各有其優缺點，微熱壓成形在成形過程中有材料流動率低(low flow rate)，且流動距離短(low material flow)的優點，對於製作光學塑膠高深寬比的微細結構，能有較好的賦形性，且對於厚度沒有太大要求，相對於微射出成形的射出厚度太薄，對於材料的射出壓力溫度等等皆要提高，所以其對薄件射出較有門檻，但在成形週期來說微射出成形就比微熱壓成形快速許多[3]。



### 1.1.2 高分子加工性質

基礎物理將一般物質分成液、氣、固三相，而高分子材料在液、固二相之中又有不同的狀態，在固液二相中的狀態為黏彈性體，這種狀態擁有固態以及液態的特性，其中的相變化不是像固液或者液氣之間有停止升溫吸收潛熱的狀態，而是經過玻璃轉換溫度(glass transition temperature,  $T_g$ )之後由玻璃質態轉變成橡膠質，其中比熱會改變，但沒有明顯的潛熱變化(creep)，換溫度以上時，無定形高分子材料會繼續經過似橡膠態、似樹膠態最後變成液態，結晶型高分子材料則會在大於玻璃轉換溫度但未到熔融溫度(melt temperature,  $T_m$ )之間仍然保有可撓以及熱可塑性。

晶型高分子材料在常溫會成為似玻璃態而在玻璃轉換溫度以上會成為似橡膠態。似玻璃態的特性在有些許的可撓性、略耐衝擊、但不具彈性。在似橡膠態中，因為高分子內部的各鏈的交鏈而使得材料在這狀態中受到微弱的力時，會改變形狀或者迅速流動，但與液體不同的是，當外力移除時會有恢復原狀的能力[4]。

高分子的加工大部分都是加熱至玻璃轉換溫度以上成為熔融狀態，再將其利用注塑入模具或者壓印在模仁上，等材料冷卻之後就是成品。在成形中材料為熔融狀，因此能在加工以及冷卻過程中加入不同的加工履歷，使材料在冷卻的晶型排列或者結晶生長有不同的變化。加工履歷有很多種，對於一般的高分子材料可用剪切力，對於極性高分子可以使用電場或者磁場來改變其晶粒結構。除了加熱至玻璃轉換溫度以上的加工方式以外，也有使用高分子材料當做光阻，壓印同時照入短波長的光線，例如 UV 光，來令材料固化，省去加熱循環的時間。

## 1.2 文獻回顧

微熱壓成形是由微機電製程中的LIGA製程的發展所開發的一種技術，運用高分子材料來進行微熱壓成形，主要是將高分子材料置於模仁之上，熱壓機加熱到材料的玻璃轉換溫度後壓印，使高分子材料填充至結構之中，等到溫度降到玻璃轉換溫度下之後才進行脫模，冷卻時由於會產生收縮應力，所以這時候會維持一定壓力來保持材料與模穴中材料填充的狀

態，等到溫度降到玻璃轉換溫度下之後才進行脫模[5]。由於熱壓成形的材料流動率較低而且流動距離短，而且成形品內的熱應力較小，M. Heckeles等人認為熱壓成形可以生產出高精度、高品質的產品，但是由於成形周期較長，生產速度較為緩慢，故一般用於成形精度與品質要求較高的光學元件[6]。

在聚合物加工中成形條件也是重要的決定因素，M.Cakmak等人對於PVDF以及PVDF/PMMA混合物在射出成形下的高次構造發展做了研究，發現模溫以及高分子流動對於高次構造影響重大[7]。射出成形的PVDF，球晶在材料表面有較高的成核密度，在材料內部則有較大的球晶尺寸，這是因為熔融塑料流進模穴中，接觸模壁後冷卻，導致成形品表面冷卻較快，內部冷卻較慢，使各部份冷卻速度不同而產生出不同的高次構造。當模具溫度提高時，整體冷卻速率變慢，使得材料內部球晶成長，材料內球晶粒徑也會變的較大。

在聚合物加工中，利用輻射加工的方式有很多，長的光線使高分子成形時產生聚合反應，例如甲基丙烯酸甲酯(PMMA)被300nm以下的光源照射時，會產生聚合反應[4]。M. Bender等人使用一種以UV光為基礎的奈米壓時候，加入UV光照射使PMMA單體聚合硬化，最後再做脫模的動作。相比於一般的熱壓製程，UV光奈米壓印能夠在常溫低壓狀態進行壓印製程，而且製程的循環時間也比較快，可以在 $1.2 \times 1.2 \text{mm}^2$ 的面積中壓印出直徑80nm的點陣圖形[8]。在Jun-Ho Sung等人的研究中可以用紫外線熱壓的方式做出高分子光子晶體，較原先的電子束直描(electron beam lithography)以及反應式離子蝕刻(reactive ion etching)速度快上不少，並且加工較為簡單，減少不少的成本[9]。

不同於使用輻射能來硬化材料，T. Lippert等人研究，當材料有對吸光後不穩定的官能基時，如三氫烯基，可以利用剝離能量限界之下的雷射來照射高分子材料，來修整材料表面，使材料外表較為平滑，實驗過後的材料表面在SEM之下無法發現不平整處[10]。同樣的，在材料PET方面，使用低溫電漿加上準分子雷射也能夠改變材料的表面性質[11]。在雷射照射下，材料的物理性質以及化學性質會被影響[12][13]，或者可以使用雷射光來處



理材料表面，用低能量大約  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、短波長的雷射修飾高分子材料表面 [14][15][16]，使其表面的特徵型態改變 [17]，另外 S. Dadbin 利用二氧化碳脈衝雷射照射低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜做表面改質，並且提出氧化基團的形成數量與脈衝數有關而且當脈衝數增加時，會形成較大的圖形 [18]。W. Kesting 等人用波長  $157\text{nm}$  的氟雷射照射聚丙烯纖維及薄膜，得到柱狀條紋或波紋的結構，而且當脈衝數增加時，結構深度亦會增加，而得到較粗糙的表面 [19]。

### 1.3 研究動機與目的

微成形中主要兩種方式，射出成形以及熱壓成形都是利用材料溫度大於玻璃轉換溫度時成為黏彈性流體，在這段時間中加入壓力再緩慢冷卻，將模仁結構轉印到熔融材料上。在熱壓成形過程中，能控制的條件有壓力、溫度以及冷卻速度，而這些在現在追求功能性材料的方向上略顯不足，所以在本研究中，試著在熱壓過程中改變熱壓條件以及照射短波長的雷射光，使高分子材料能在成形中由於熱壓條件的不同而能產生出不同的高次構造，生產出具有特殊結構的功能性材料。

### 1.4 研究方法

本研究是採用設計、實作以及實驗分析的方法為主。本實驗先製作可以在熱壓成形時用雷射照射材料的熱壓裝置，在熱壓過程中照射短波長的雷射並且改變不同的熱壓條件，在實驗中改變熱壓溫度、熱壓壓力、冷卻速率以及雷射光照射的參數設定，使這些條件能在熱壓成形中影響熔融高分子材料，使高分子材料能照射到短波長的雷射光以及不同溫度履歷的作用，在經過冷卻之後，將試片切成薄片再用偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM) 加以觀察，試著在經過不同加工履歷的高分子材料中找出高次構造的變化以及影響其高次構造的原因。

## 第二章 理論介紹

### 2.1 高分子的結晶理論

一般高分子結晶行為與分子結構的對稱性、溫度以及時間有關，當高分子分子鏈對稱性愈好時，愈容易排列成有序的結晶晶格，且結晶速度也會提升，例如 PE 結晶速度快而且結晶度能夠到達 95%。其他影響結晶的因素包括了分子量、共聚的型態、支鏈、交聯、分子鏈的柔軟度以及分子鏈間的作用力。

高分子的分子為長鏈狀結構，所以會產生各種不同的排列方式，當分子鏈為共聚合反應(copolymerization)或者支鏈過長，分子鏈就會呈現為不規則排列，這時候稱為不定形(amorphous)，此時分子鏈之間會有不同的型態，例如糾纏(entanglement)，無規則捲繞(random coil)。在熔融結晶方面，由於長鏈關係，排列成整齊的晶體不是這麼容易，且又有支鏈的影響，故結晶度要成百分之百是不可能的。一般來說熔融後結晶的分子結構，通常在同一平面折疊成厚度約 100Å 的層狀(lamellar)結構，稱為片晶。此層狀結構不易於發展成單晶，而是由許多相同結構由成核點向外輻射長出，並隨著向外延伸而扭曲，最後由外觀形成一球狀晶體，稱為球晶(spherulite)。在電子顯微鏡觀察可知，球晶是由絲帶狀(ribbonlike lamellae)晶片從成核點放射狀生長所組成，這些晶片在成核點中是平行的，但向外生長時會分歧、扭曲、分叉這些狀態形成整個輻射對稱的球晶。

這些高分子高次結構對成形品的性質有很大的影響，不定形結構的機械強度較低，且抗衝擊強度以及韌性都比較差。結晶高分子相對的機械強度會比較高，而且可以在製作過程中利用外場施加不同的能量，例如剪應力、電場、磁場、電磁波，來影響結晶時的配向，以結晶配向的方式造出功能性材料。

#### 2.1.1 成核理論

高分子的結晶理論一般分成兩部分，成核過程(nucleation)以及晶體生長過程(growth)。在結晶生長前首先必須要有成核點，而成核點分成兩種生成

方式：

同質成核(homogeneous nucleation)：晶核隨著結晶過程慢慢出現，這種成核方式是因為熔融狀態高分子藉由熱運動而互相排列、鍵結進而開始成核。

異質成核(heterogeneous nucleation)：由外來雜質或未熔融的高分子晶體為成核中心，結合熔融中高分子鏈形成結晶。此種成核方式可使結晶行為在較高溫之下就開始進行，隨著晶核成長的不同，有可能形成棒狀、盤狀、球狀結晶。

晶體生長過程則是隨著晶核成長，吸附附近的高分子鏈漸漸擴張，可在原晶核表面吸附，也可在晶核表面形成新晶核繼續成長。

### 2.1.2 Avrami 方程式

高分子成核理論中，Avrami[20]方程式是常常被用來分析高分子的結晶行為與晶體成長。Avrami是由雨滴滴入池塘產生圓形波紋，配上冶金學的概念導出等溫結晶時，結晶速率與時間的關係：

$$1 - X_c(t) = \exp(-Kt^n)$$

t：結晶時間

K：整體結晶速率常數

n：avrami 常數

$X_c$ ：相對結晶度

K 與 n 為成核機制與結晶成長形式有關的常數，可以由 DSC 實驗的方式求得，其中 n 的值與結晶幾何特性有關，當 n=2 時為同質成核的一維柱狀結晶成長或者異質成核的二維盤狀結晶生長，當 n=3 時為同質成核二維盤狀結晶生長或者異質成核的三維球晶生長，當 n=4 時為同質成核的三維球晶成長。

將原 avrami 方程式兩邊取對數之後得：

$$\log[-\ln(1 - X_c(t))] = n \log t + \log K$$

如圖 2-1 所示，以  $\log[-\ln(1 - X_c(t))]$  對  $\log t$  作圖，找出斜率以及截距即可

以找到 K 值與 n 值，其斜率變化較小處為 Avrami 方程式描述的主期結晶，變化較大處為無法用 Avrami 方程式描述的次期結晶。

用 Avrami 方程式可以了解在某結晶溫度下結晶率對溫度的關係，但在實用上由於只是數學推演，少了形態(morphology)的分析，應用上還是有限制。

### 2.1.3 平衡熔點

平衡熔點( $T_m^0$ )的定義為高分子在平衡狀態下，完全伸展開來並且堆疊成無限大結晶的溫度，即當高分子材料加熱到平衡熔點或者玻璃轉換溫度時，結晶成長速率為 0。溫度在  $T_g$  以及  $T_m^0$  之間，當溫度高於最佳結晶溫度  $T_c$  成核的時候，由於溫度愈高分子鏈移動速度愈快，就愈不容易互相吸附形成晶核，所以溫度愈高成核愈慢，此段區域稱為成核控制(nucleation control)，在  $T_c$  之下，溫度愈低，高分子鏈移動愈慢，愈不容易按照晶格排列，故溫度愈低，結晶生長愈慢，這段區域稱為擴散控制(diffusion control)

平衡熔點的測量是由 Hoffman-Weeks[21] 方程式所計算的：

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma}$$

$T_c$ ：玻璃轉換溫度

$T_m$ ：測得的熔點

$\gamma$ ：增厚係數， $\gamma = l/l^*$

$l$ ：結晶前厚度

$l^*$ ：結晶前厚度

$T_m^0$ ：平衡熔點

### 2.1.4 球晶成長速率分析

由 Hoffman 假設鏈摺疊以及層板形成是由結晶動力控制(kinetic control)，提出了型態轉移(regime transition)機制，基於二次成核理論[22]可得到下式：

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-K_g}{T_c \Delta T f}\right)$$

將上式取兩邊取對數，整理後得：

$$\log G + \left[ \frac{U^*}{2.303R(T_c - T_\infty)} \right] = \log G_0 - \frac{K_g}{2.303T_c \Delta T f}$$

G：結晶成長速率

$G_0$ ：速率前置因子

$T_c$ ：結晶溫度

$T_\infty$ ：此溫度下分子停止黏性流動， $T_\infty = T_c - 30$

$\Delta T$ ： $\Delta T = T_m^0 - T_c$

$U^*$ ：活化能

f：溫度修正參數， $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$

$K_g$ ：成核參數， $K_g = nb\sigma\sigma_e T_m^0 / \Delta H_f k_B$

R：氣體常數

b：分子鏈摺疊單層厚度

$k_B$ ：波茲曼常數

$\Delta H_f$ ：單位晶體結晶熔化熱(erg/cm<sup>3</sup>)

$\sigma_e$ ：分子鏈摺疊表面自由能

$\sigma$ ：側表面之自由能



型態轉移的示意圖如圖 2-2[23]，regime與n值有關，在regime I 以及 III 時n=4，當regime II 時n=2，這三種成長方式如圖 2-3[23]所示，而regime的定義又是由晶體成長面的成核速率i以及側向成長速率g的相對速率來決定的。在regime I 時候i遠小於g，這種成長現象常發生在高結晶溫度，在成核發生前，晶體就覆蓋整個機材，此時結晶成長率G與表面成核速率i的關係為 $G I = ibL$ 。L為每層的寬度或者是基板的厚度。

在regime II 時，i與g的大致相等，這種成長現象發生在較低的結晶溫度上，使得在基板被填滿之前就預先成核，會有多核成長的現象，此時 $G II = b(iL)^{1/2}$ 。

在regime III 時，i遠大於g，這種成長現象發生在更低的結晶溫度，此時折疊鏈的間距與層厚度大致相等，同時在成長層有多晶核存在，此時 $G III = ibL$ 。



### 2.1.5 高分子的高次構造

高分子從本身分子的構成，到與其他高分子的排列關係，可以分出不同層次的關係，這是由於高分子材料內部的分子間以及分子內的作用力造成的，可以由此特性來觀察高分子材料性質的變化。依照高分子單體內部結構、分子本身的狀態以及分子和分子之間的關係做出以下的分類：

1. 一次結構：為高分子單體的分子結構，如順式、反式、同排、對排等。即是高分子的化學結構式的不同。
2. 二次結構：為高分子的分子鏈結構，由於高分子內有不同的鍵結引力而使得分子鏈的形態改變，例如氫鍵造成的吸引力。其他的排列狀態有伸展鏈(Extended chain)、雜亂纏繞(Random coil)、規則性纏繞(Folded chain)以及螺旋體(Spiral chain or helix)。
3. 三次結構：高分子的分子鏈間相互聚集的狀態，雜亂的細胞狀結構、麵糰結構、鬚狀微泡結構(Fringed-micelle structure)、折疊鏈(Folded-chain)組成的高分子結晶以及重疊螺旋體(Super-helix)。
4. 高次構造：即數種三次結構同時從在於一高分子材料中，不同的排列方式會有不同的特性存在，不同的加工過程也會產生不同的高次構造，最終影響高分子成形品的性能。

## 2.2 偏光顯微鏡原理

### 2.2.1 光的波動性

這裡的光是採用波動理論來解釋，認為光是電磁波，其電場以及磁場方向垂直於傳播方向，是一種橫波，一般用正弦波的形式表示：

$$u = a \sin(\omega t + \varphi_0)$$

u：光量

a：振幅

$\omega$ ：頻率

$\varphi_0$ ：起始相位

$(\omega t + \varphi_0)$ ：瞬時相位

如以光程表示：

$$u = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt + \Delta_0)$$

$\lambda$ ：光在介質中的波長

$v$ ：光在介質中的速度

$\Delta_0$ ：光在 $t=0$ 時的光程

$(v+\Delta_0)$ ：光的瞬時光程

如圖 2-4，當光程差  $\Delta d$  則兩道光之間的相位差

$$\varphi = 2\pi \frac{\Delta d}{\lambda}$$

光擁有波動性質，就可以利用波的四大特性來計算：反射、折射、干涉、繞射。

光通過透明晶體時的干涉現象即可以利用布拉格繞射定律(Bragg's Law)來解釋，如圖 2-5，當光波經過晶體之後，會有一道反射光以及一道穿過晶體折射產生的反射光。這兩道光由於是同光源穿過一晶體所產生，故兩道光之間會有一定的光程差，其光程差為  $P \cos \theta$  可由圖中的幾何關係計算出來，當其光程差為光波長的倍數時，會產生建設性干涉即為亮紋，當差距為波長的 $(n-1/2)$ 倍時，會產生破壞性干涉即為暗紋，如此就能夠在屏幕上產生干涉圖形。

$$n\lambda = P \cos \theta$$

$$\frac{(2n-1)}{2} \lambda = P \cos \theta$$

$P$ ：材料厚度

$\theta$ ：入射角

### 2.2.2 偏振片與雙折射

日常生活中的光線，電場振盪是每個方向都有，垂直光線行進的所有面都是電場的振盪面，其振幅皆相同，這種光就是自然光。當一道光的電場振盪方向僅在一個平面上時，稱為平面偏振光或者線性偏振光。當自然光通過某種透明材料時會使其振盪方向只在一個平面上，成為一束線性偏振光的時候，這種材料就叫做偏振片。另外一種偏光則為圓偏光，其偏振

方向隨時間不同會向不同的方向偏振。如圖 2-6 所示。

如圖 2-7，當光經過介質 1 到介質 2 的時候，因為光在兩介質中的光速不同會使得原本的光線偏折，這個現象即是折射，可以用 Snell's Law 來描述這個現象。

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} = n_{21}$$

i：入射角

r：折射角

v：波速，在此表示光在各介質中的速度

n：折射率， $n_{21}$ 表示光從介質 1 到介質 2 的折射率

雙折射(birefracton)性質在光學塑膠以及液晶材料中很常見，表示在同一材料中光的電場偏振不同就會有不同的折射率。如圖 2-7 所示，當光通過有雙折射性質的介質時，會產生兩道不同的光線，遵守Snell's Law的光稱為o光或尋常光(ordinary light, o light)，另一道光不遵守Snell's Law的稱作e光或非尋常光(extraordinary light, e light)[24]，兩道光線皆為線性偏振光，但兩者的偏振角度相差 90 度，且速度不同。這類具有光學異相性的材料會有個特定方向當光線沿此方向入射時，不會發生折射現象，稱作此材料的光軸，當線性偏振光的行進方向與電場都垂直光軸時，其光為o光，當行進方向垂直光軸且電場偏振面平行光軸時，即為e光。在材料上延著光軸切出的薄片稱作波片，當光垂直入射時o光以及e光會因為折射率的不同，使兩道光的傳播速率不同，則之間會產生光程差，可表示為：

$$\Delta nh = x\lambda$$

$\Delta n$ ：雙折射率，兩道光線的折射率差

h：雙折射材料厚度

$\lambda$ ：光波長

x：為任意數

對於 o 光會快於 e 光的波片，會對應為 o 光、e 光為快軸以及慢軸，當光程差為  $\lambda/4$  時稱作 1/4 波片。



### 2.2.3 平行偏振

如圖 2-8，一單色雷射光源經過起偏鏡(polarizer)後成為線性偏振光

$$u = a \sin \omega t \text{ ,}$$

之後經過具有雙折射性質的材料分成兩束線性偏振光。

$$\text{沿著 } \sigma_1 \text{ 的線性偏振光 : } u_1 = a \sin \omega t \cos \theta$$

$$\text{沿著 } \sigma_2 \text{ 的線性偏振光 : } u_2 = a \sin \omega t \sin \theta$$

這兩道線性偏振光因為傳播速率不同會有光程差，光程差為  $\Delta d$

$$\text{則兩者相位差 } \varphi = 2\pi \frac{\Delta d}{\lambda} \text{ ,}$$

可由此得知離開雙折射材料之後兩束光為

$$u_1' = a \sin(\omega t + \varphi) \text{ ; } u_2' = a \sin \omega t \sin \theta \text{ ,}$$

當兩束光通過檢振片(Analyzer)之後，只會留下與檢振片相同偏振方向的光，因此合成的光為

$$u_3 = u_1' \sin \theta - u_2' \cos \theta \text{ ,}$$

$$\text{經過運算簡化 } u_3 = a \sin 2\theta \sin \frac{\varphi}{2} \cos(\omega t + \frac{\varphi}{2})$$

又已知光強度公式  $I = KA^2$ ，其中 K 為常數，A 為振幅代入  $(a \sin 2\theta \sin \frac{\varphi}{2})$

$$\text{則可得到 } I = K(a \sin 2\theta \sin \frac{\varphi}{2})^2$$

$$\text{又因為其相位差 } \varphi = 2\pi \frac{\Delta d}{\lambda}$$

$$\text{最後推得式(A) } I = K(a \sin 2\theta \sin \frac{\pi \Delta d}{\lambda})^2$$

由式(A)可以知道當  $a=0$ 、 $\sin 2\theta=0$ 、以及  $\sin(\pi \Delta d/\lambda)=0$  的時候通過檢振片會為暗點，但振幅為 0 是無意義的，所以取另外兩個解。

當  $\sin 2\theta=0$  時偏光顯微鏡中會出現不透光的區域， $\theta$  經過計算後為  $90^\circ$  以及  $180^\circ$  的同位角，故在顯微鏡中觀察時會產生不透光的黑色區域，在球晶的觀察上稱為馬爾他十字。

## 2.2.4 偏光顯微鏡

偏光顯微鏡是利用結晶性材料本身的雙折射性質與結晶光軸特性來觀察材料內部的結晶區域與不定形區域。高分子材料的結晶大多都是以球晶型態出現，是由分子鏈折疊成片晶之後由片經堆疊而成的，如圖，所以在片晶的堆疊方向上會出現較多的電子團，當電子團愈多，電場方向平行電子方向的光會減速較多，使中間出現光程差，最後可以由光程差不同所產生的顏色來判斷球晶的構造。球晶內部為高分子折疊鏈排列而成的，有兩種排列方式：

1. 以成核點為中心一圈一圈的往外生長。
2. 以成核點為中心放射狀的向外生長。

偏光顯微鏡的作用原理是利用光經過載物台下的偏光板以及載物台上鏡筒內的檢光板來檢測物體。當光經過偏光板以及檢光板時只有電場為相同方向的光可以通過，光通過偏光板時光會發生偏極化，讓通過的光只保留單一方向的電場，而當光經過的上下兩片偏光板為平行的時候，光可以直接穿透，而當光經過的上下偏光板為垂直的時候稱作交叉偏光(Crossed polars)，光則無法通過，此時鏡筒內無法觀測到任何東西，此現象稱作消光現象(Extinction)。偏光顯微鏡觀測時，光通過結晶性材料後會出現雙折射產生的光程差，而在高分子材料中由於球晶排列的方式不同，會產生不同的顏色，經過銳敏色板加大 565nm 的光程差，可以使顏色更好辨識。當光經過球晶之後，在第一、三象限呈現藍、綠色調，二、四象限為黃、橙色調時為正球晶排列，若在一、三象限呈現黃、橙色，二、四象限呈現藍、綠色則為負球晶排列。

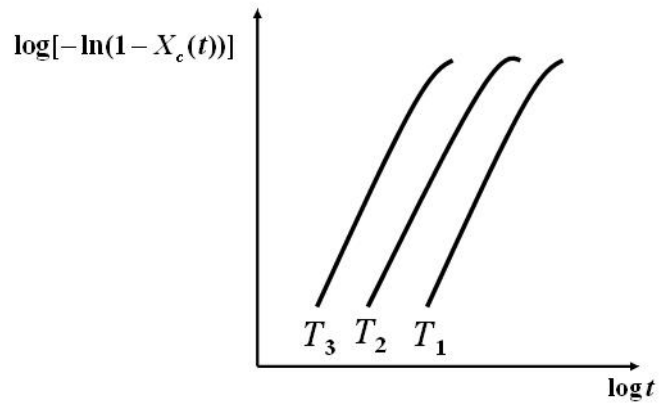


圖 2-1 Avrami 方程式做圖

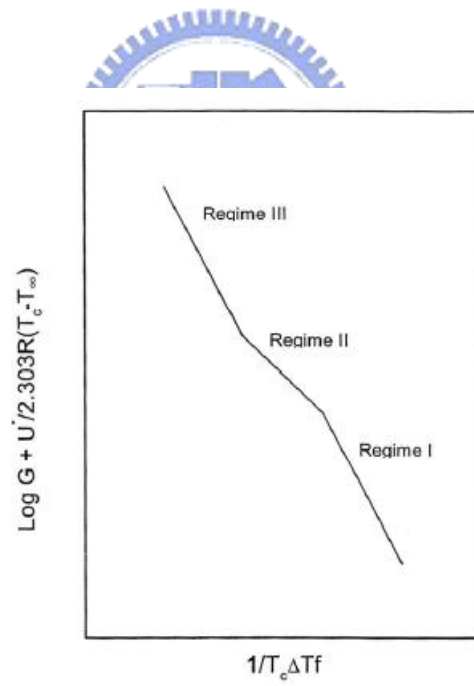


圖 2-2 regime 示意圖[23]

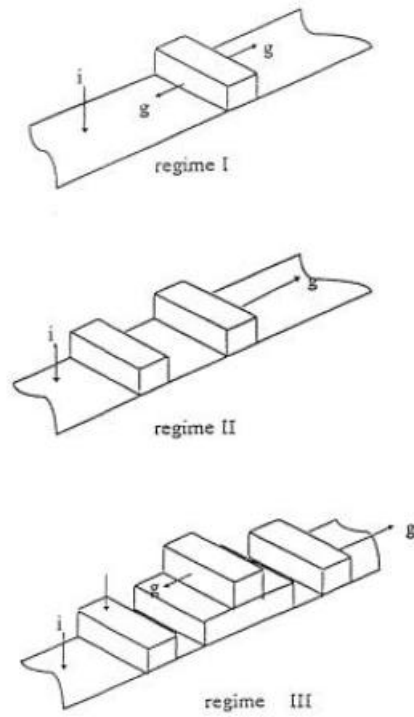


圖 2-3 regime與晶體生長方式[23]

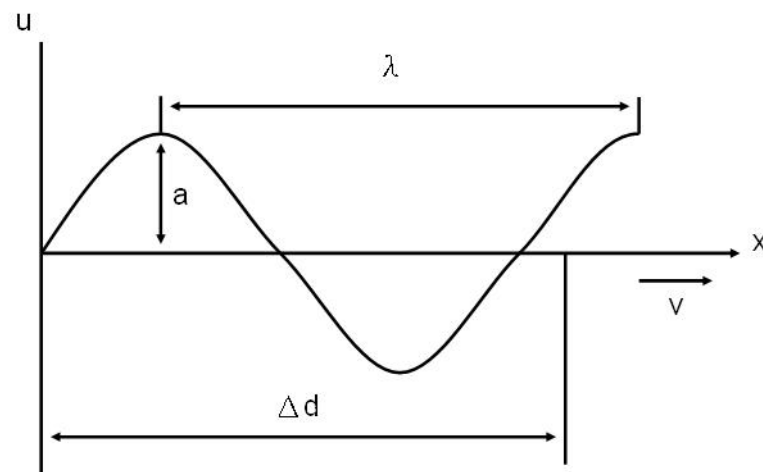


圖 2-4 光程差示意圖

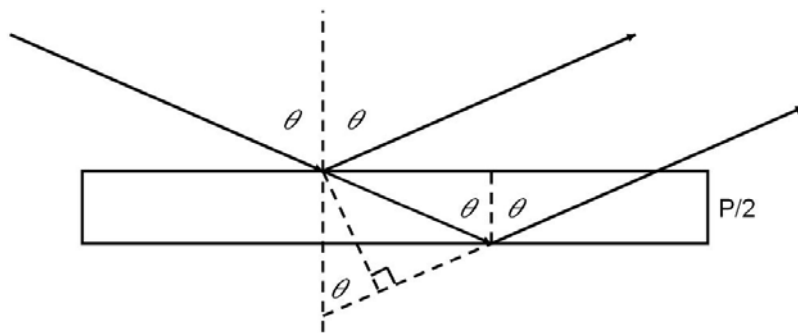


圖 2-5 Bragg's Law

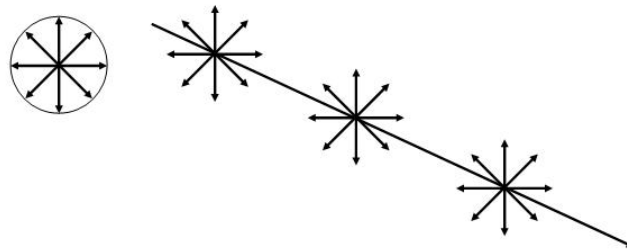


圖 2-6a 自然光

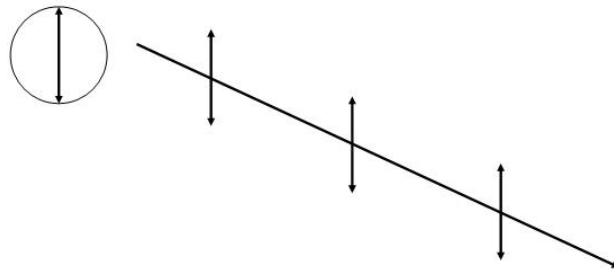


圖 2-6b 線性偏振光

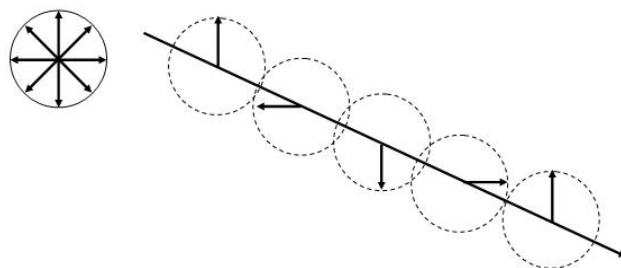


圖 2-6c 圓形偏振光

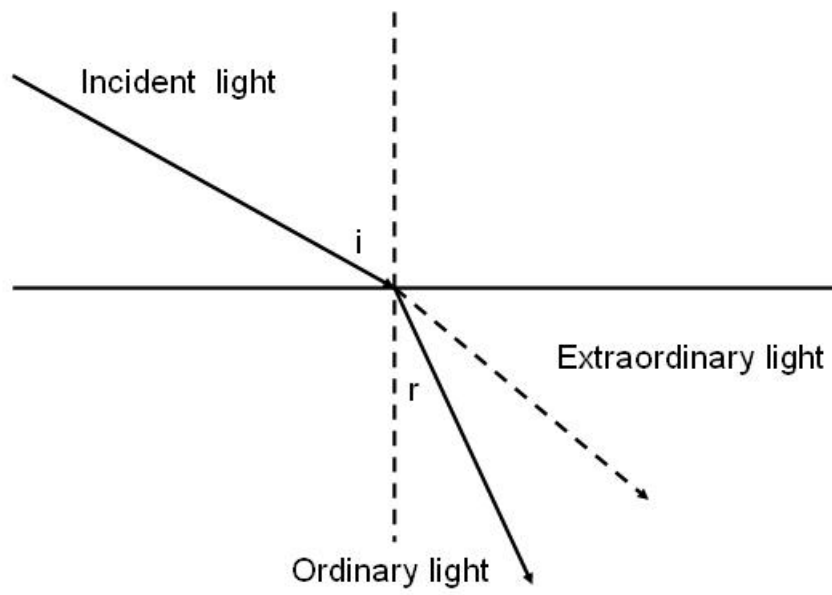


圖 2-7 雙折射尋常光與異常光

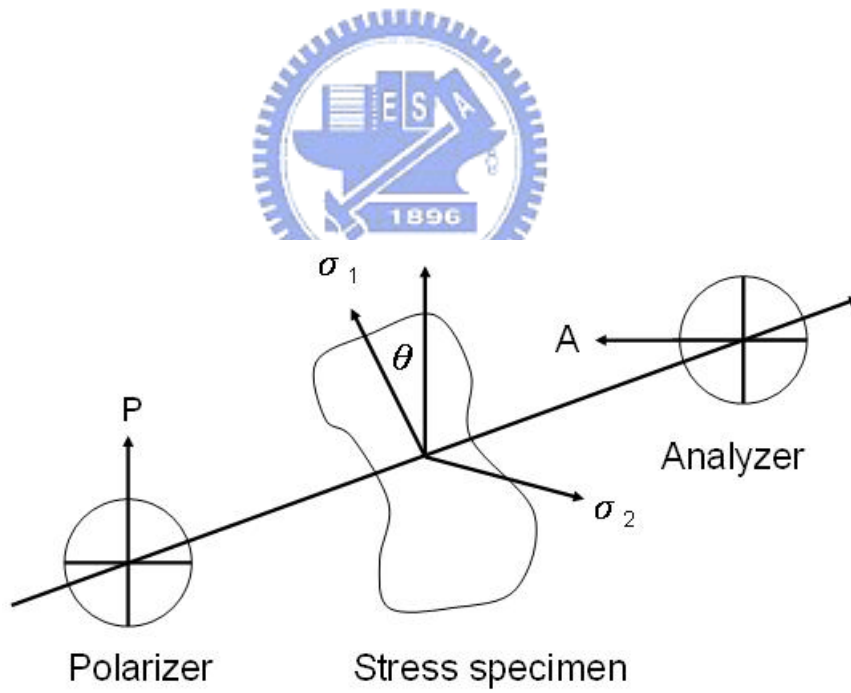


圖 2-8 平面偏振

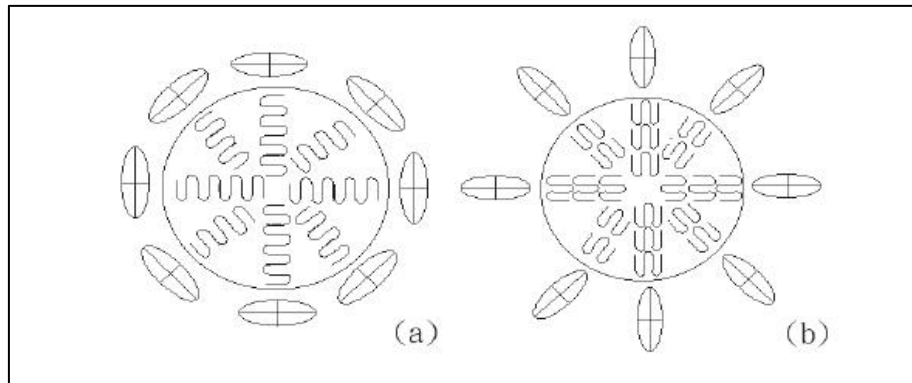


圖 2-9 (a)負球晶的結構，(b)正球晶的結構



## 第三章 熱壓成形實驗

### 3.1 實驗架構

本實驗是改裝原有的熱壓機，在上壓板上加工，使其可以從中傳導雷射光，並且在下壓板上加裝邊框，在熱壓成形時上壓板會對準邊框，平緩的下降，此時中央部份即為雷射光照射處。熱壓成形時雷射光由光源出發，經過三面反射鏡後照射高分子材料，試著利用雷射光子能量改變成形中高分子材料的高次結構，架構如圖 3-1 所示。

### 3.2 實驗儀器與設備

#### 3.2.1 熱壓材料

在本實驗中以聚偏二氟乙烯 (poly(vinylidene) fluoride ; PVDF) 選定為結晶性高分子的試驗材料，簡介如下：

PVDF：由於氟原子以及氫原子各在主鏈的兩側，會令材料帶有極性，使得 PVDF 具有壓電性質。熔點為  $188^{\circ}\text{C}$ ，在結晶溫度低於  $150^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$  之下時，僅有  $\alpha$  相的結晶生成，更高的結晶溫度則會產生  $\gamma + \alpha$  相結晶，高電場下則會生成具有自發極性  $\beta$ 、 $\delta$  兩種結晶相，但在常溫下  $\gamma$ 、 $\delta$  這兩種結晶較不穩定，無法長久存在。PVDF 擁有良好的機械性質、化學性質以及熱穩定性，為具有極性的結晶性高分子。

#### 3.2.2 熱壓裝置

如圖 3-2，本實驗使用的熱壓機是由實驗室中的林威宇學長所開發組裝的，是可以利用程式控制而且可以擴充裝備的熱壓機。最大輸出壓印力為  $5000\text{kgf}$ ，可作力量以及溫度的控制。由於原設計是適用於開放式平板熱壓，由於要加入雷射，所以將上壓板作修改，在上熱壓板中有加熱器(Heater)、冷卻水路、以及雷射光路，並且在下壓板的部份加裝封閉式的外牆，使得內部壓力不會隨著距離中心愈遠壓力下降愈多。熱壓機控制的系統則是由圖控式軟體 Labview 所架構，由程式配合數據擷取系統，擷取熱壓時的力量、溫度、並且進行計算、判斷的程序，在實驗中能夠監控熱壓力量、熱



壓板溫度，並能夠隨著時間進行多段控制壓力以及溫度的步驟，熱壓機整體如圖 3-3 所示。

熱壓成形機的硬體設備可以分成以下幾個部份：

1. 熱壓成形機本體結構：本體結構包括上下壓板，其中有加熱器、水冷循環，以及後來加上的光路鏡片等等，配合電腦來做精密熱壓製程，雷射照射狀況如圖 3-4 所示。
2. 電腦：利用圖控軟體 Labview 配合訊號處理模組，做熱壓溫度以及壓力的控制，可以設定多段熱壓時間以及保壓時間。
3. 訊號處理模組：處理擷取到的壓力、溫度訊號，使其輸出成為電腦的數位訊號。
4. 動態應變放大器：專為應變類的感測器所設計，可以做出類比訊號的放大以及過濾雜訊。
5. 控制電路盤：配合達林頓電路進行溫度控制。
6. 馬達驅動器：驅動伺服馬達做轉速以及扭矩的控制。
7. 伺服馬達：驅動熱壓板上下移動，並在熱壓過程中施加下壓力，配合程式控制能夠做力量控制。
8. 加熱器：加裝在上壓板以及下壓板中，用來加熱熱壓板與材料。
9. 模溫機：控制熱壓機的冷卻水路循環，並且使用熱電偶來回饋，固定水溫以控制熱壓機的冷卻速度，進而觀察不同降溫速度時材料內高次構造的改變，如圖 3-5。

### 3.2.3 雷射裝置

如圖 3-6，使用的雷射源為德國 LASOS 公司的半導體雷射，功率為 40mW，波長為 405nm 的紫光雷射，在實驗中其他波長的雷射需要去向電物系的實驗室借用。在實驗過程中利用雷射照射熱壓中材料，藉由短波長雷射使材料激發，改變材料在熱壓成形時的高次構造。

雷射光路的部份：

1. 反射鏡：反射鏡基材為 BK7，表面鍍上對應 400nm 波長的反射層，使雷射光照到鏡子反射面的時候是以近百分之百的反射。

2. 視窗:是使用 BK7 做出一個直徑 1 公分,高度 0.5 公分的玻璃圓柱,其垂直透射率約為 95.74%。裝設在上壓板中央,雷射光經由反射鏡反射,穿過透鏡之後照射在熱壓中的高分子材料上,如圖 3-7。

### 3.2.4 微結構模仁

微結構模仁的製作流程,是使用本實驗室學長們所開發的製程來製作有高深寬比、微米結構的模仁,所需要的模仁必須有高深寬比,實驗所用的晶片是晶格(110)的矽晶圓,搭配氫氧化鉀(KOH)造成非等向性的濕蝕刻,可以製作出高深寬比且垂直性佳的光柵結構,以下做製程的大略介紹,使用的儀器在表 3-1,製程流程參照表 3-4,製作完成的晶片如圖 3-8、圖 3-9 所示。

1. 晶圓清洗:在做各種沉積之前都必須先將晶圓表面清洗乾淨,以求沉積上的物質有較好的附著力以及較好的接觸性質,清洗不乾淨的話,可能會造成表面剝蝕、電性變差等不好的狀況。一般清洗是使用由美國無線電公司(Radio Corporation of America, RCA)所發表的 RCA Clean,是目前清洗效果最好而且不傷晶圓表面的清洗方式,詳細的清洗方式見表 3-2。
2. 沉積氧化層:在沉積氮化層之前會先沉積一層氧化層,主要的目的在於氧化層對晶圓表面有比較好的附著性,且對氮化層的附著性也較為優秀,避免氮化層剝離,也減少氮化層造成的收縮應力過大使得晶圓翹曲或破裂。
3. 沉積氮化層:氮化矽對於 KOH 的蝕刻有相當優秀的抵抗能力,在面微細加工中的保護層也常使用氮化矽,故在製作微模仁的功用為進行 KOH 濕蝕刻時的阻擋層,由於 KOH 對矽以及氧化矽蝕刻速率大致相同,所以必須在氧化矽上沉積一層氮化矽來做為保護層。
4. 微影顯影:黃光室微影的流程如表 3-3,在沉積製程必須的氧化層及氮化層後,就必須在晶片上定義出所需要的結構圖形,在微影時使用的光阻為 FH6400L、顯影劑為 FHD-5,黃光製程的主要目的在於經過汞燈的照射之後,讓晶片上的光阻曝光、顯影之後就能夠

讓光罩上的結構圖形在轉印到晶片上，產生預定的結構圖形，未曝光的光阻則在硬烤之後，成為進行反應式離子蝕刻時的保護層，RIE 對於硬化後的光阻與氮化矽的選擇比約為一千比一。

5. 乾式蝕刻：此步驟目的在於將光罩上圖形轉印至氮化矽層的表面，由於晶圓表面沒有沉積金屬物質，故使用的是固態電子大樓的複晶矽反應式離子蝕刻(polysilicon reactive ion etching, poly-Si-RIE)。在這一步中是利用 RIE 將微影之後的晶片蝕刻出初始的結構，利用 RIE 蝕刻異方向性佳的優點，可以蝕刻出近乎垂直的結構層，但由於蝕刻速率緩慢，故先蝕刻掉氮化矽以及部分的氧化矽作為基層圖形，之後使用濕蝕刻來蝕刻出完整結構。
6. 濕式蝕刻：此步驟是使用 40wt% 氫氧化鉀(KOH)水溶液來蝕刻晶片，蝕刻速度如圖 3-10 所示，由於 KOH 為等方向性蝕刻，故使用晶格排列為(110)的矽晶圓，當蝕刻時角度正確，向下蝕刻的速率會遠大於側向蝕刻的速率，藉此做出高深寬比的光柵結構。

### 3.2.5 試片製備

在熱壓成形時，由於各種材料之間的熱膨脹係數不同，在冷卻之後容易因為熱應力的關係，造成高分子材料與微模仁互相夾持，使得進行脫模時可能會因為施予過大的力量，導致成形品的微結構的斷裂或者脫落。而為了避免脫模時的應力破壞，在此使用消失模仁法(Sacrificial mold)來進行無應力破壞的脫模。

消失模仁法是藉由 KOH 對於氧化矽以及矽基材的蝕刻特性，將熱壓成形品置入 20wt% 的 KOH 溶液中，經過 12 小時之後，蝕刻掉微結構模仁，再使用去離子水將表面殘留的 KOH 溶液洗掉，確保高分子材料上的微結構完整性，如此即可得到無應力破壞的熱壓成形品[26]。

### 3.2.6 測量用儀器

在本實驗中，首先必須觀察微結構模仁的深寬比是使用冷場發射式電子顯微鏡(FESEM)，而觀察高分子材料內部高次構造的變化所用的儀器為偏光顯微鏡(POM)。儀器簡單的介紹如下：

1. FESEM：使用掃描式電子顯微鏡觀察微結構模仁的深寬比，由於使用的矽基材為不導電材料，故必須先濺鍍一層鉑使其表面導電，才能拿來觀察，由 SEM 擷取的微結構晶片截面如圖 3-11 所示。
2. POM：如圖 3-12 所示，ZEISS 製，型號 Axioskop40，目鏡倍率 10X，物鏡倍率有 5X、10X、20X、40X、50X、100X，並且有 CCD、偏光片、 $\lambda$  補償片、 $\lambda/4$  補償片。一般 POM 是用來觀察高分子的結晶，由於偏振光在分子中會因為球晶中的雙折射率不同而會有不同的折射效果，對於無方向的不定形不造成偏折，可以用來分辨不定形與球晶部份，球晶在 POM 下又分成正球晶以及負球晶，這表示其結晶堆積的方式不同，兩者的片晶堆疊方式是互相垂直的，兩者由於堆疊的方式不同影響了偏振光經過球晶時的光程差不同，而產生出不同的顏色狀態。

表 3-1 製作微模仁使用的機台設備

| 設備型號  | 所屬單位     |
|---|----------|
| 無塵室濕式工作台<br>(wet bench)   | 交通大學奈米中心 |
| 高溫氧化擴散爐管<br>(oxidation and diffusion furnaces system)                           |          |
| 低壓化學氣相沉積系統<br>(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)                   |          |
| 真空烤箱<br>(vacuum bake, YES-5)  |          |
| 光阻旋塗機<br>(photo resist spinner)   |          |
| 光罩對準曝光機<br>(mask aligner, KARL SUSS MJB-3)                                      |          |
| 光學顯微鏡<br>(optical microscope, OLYMPUS BH2-MJLT)                                 |          |
| 加熱板<br>(hot plate)  |          |
| 複晶矽反應式離子蝕刻系統<br>(polysilicon reactive ion etching, SAMCO RIE-10N)               |          |
| 場發射掃描式電子顯微鏡<br>(field emission scanning electron microscope,<br>HITACHI S-4000) |          |



表 3-2 標準 RCA 清洗程序

| 清洗程序   | 時間、溫度      | 目的                        |
|--|------------|---------------------------|
| 去離子水(DI water)   | 室溫、5min    | 清洗晶圓表面                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3:1)        | 85°C、10min | 分解、氧化有機物                  |
| 去離子水(DI water)   | 室溫、5min    | 去除殘留化學藥品                  |
| HF+H <sub>2</sub> O(1:100)   | 室溫、10sec   | 去除之前產生的<br>chemical oxide |
| 去離子水(DI water)   | 室溫、5min    | 去除殘留化學藥品                  |
| NH <sub>4</sub> OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O(1:4:20) | 80°C、10min | 去除微小粒子(SC1)               |
| 去離子水(DI water)   | 室溫、5min    | 去除殘留化學藥品                  |
| HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O(1:1:6)                 | 80°C、10min | 去除鹼金族離子(SC2)              |
| 去離子水(DI water)   | 室溫、5min    | 去除殘留化學藥品                  |
| HF+H <sub>2</sub> O(1:100)   | 室溫、10sec   | 除去先前產生的<br>chemical oxide |
| 去離子水(DI water)   | 室溫、5min    | 去除殘留化學藥品                  |

表 3-3 黃光室微影步驟(使用薄膜正光阻 FH6400L)

| 微影步驟            | 時間    | 溫度    | 目的                             |
|-----------------|-------|-------|--------------------------------|
| 預烤(pre-bake)    | 30min | 150°C | 去除晶片上的水氣                       |
| 塗佈 HMDS         | 30min | 150°C | 增加表面和光阻的附著性                    |
| 塗佈光阻(spinner)   | 5min  | 室溫    | 10sec 1000rpm<br>20sec 4000rpm |
| 軟烤(soft bake)   | 90sec | 90°C  | 去除光阻中的有機溶劑                     |
| 曝光(exposure)    | 45s   | 室溫    | 將光罩圖案定義在光阻上                    |
| 曝後烤             | 1min  | 90°C  | 消除曝光的駐波效應                      |
| 顯影(development) | 經驗    | 室溫    | 將光阻上的圖案顯影出來                    |
| 定影(rinse)       | 1min  | 室溫    | 洗掉剩下的有機溶劑                      |



|               |      |       |             |
|---------------|------|-------|-------------|
| 顯微鏡檢查圖形       |      | 室溫    | 確定定義圖案的正確與否 |
| 硬烤(hard bake) | 3min | 120°C | 增加光阻抵抗蝕刻的能力 |

表 3-4 微結構模仁的製作流程

| 流程與步驟 | 設備與方法                  | 目的                          |
|-------|------------------------|-----------------------------|
| 晶圓清洗  | Wet bench              | 將晶圓表面的微小粒子洗淨，以求沉積時有較好的製程品質  |
| 氧化層沉積 | 高溫爐管                   | 利用乾氧法成長二氧化矽，做為晶圓以及氮化矽之間的緩衝層 |
| 氮化矽沉積 | LPCVD 爐管               | 使用氮化矽作為濕式蝕刻時的保護層            |
| 黃光微影  | 光罩對準曝光機、真空烤箱、加熱板、光阻旋塗機 | 將結構由光罩轉印到光阻上，定義出所需要的結構圖案    |
| 乾式蝕刻  | Poly-Si RIE            | 將光阻上的圖案，用電漿蝕刻氮化矽層，讓圖案轉印到晶片上 |
| 去除光阻  | Wet bench              | 用丙酮將光阻洗掉                    |
| 濕式蝕刻  | Wet bench              | 以氮化矽為保護層，蝕刻下方氧化層以及矽，讓光柵結構出現 |
| 乾式蝕刻  | Poly-Si RIE            | 蝕刻掉剩餘的氮化矽以及氧化層              |
| 晶圓切割  |                        | 將製作好的晶圓切割成所需的尺寸             |

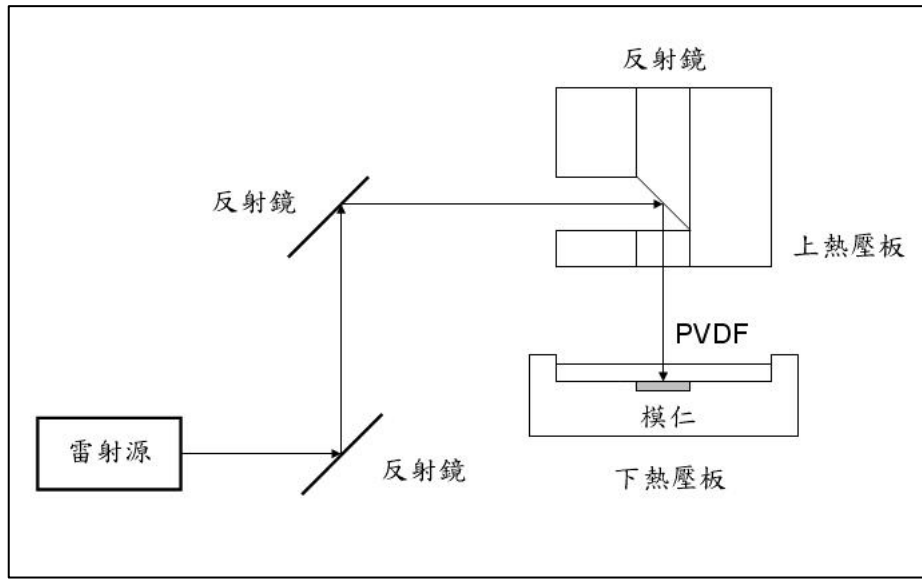


圖 3-1 實驗架構

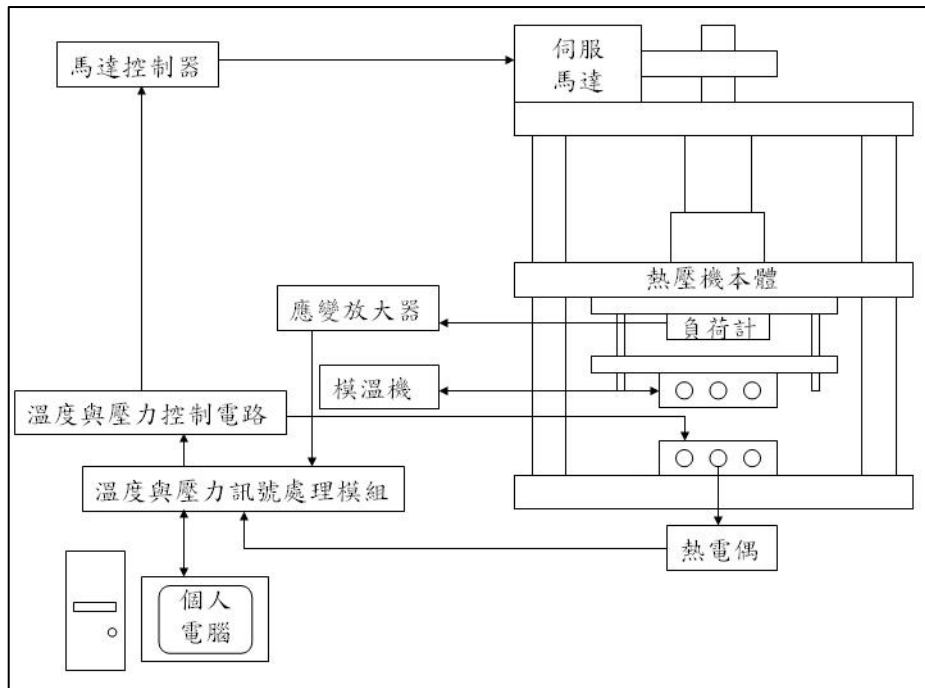


圖 3-2 熱壓機系統迴路





圖 3-5 模溫機



圖 3-6 雷射光源



圖 3-7 雷射視窗



圖 3-8 四吋晶圓上的 10 $\mu$ m 晶片



圖 3-9 10 $\mu$ m 晶片

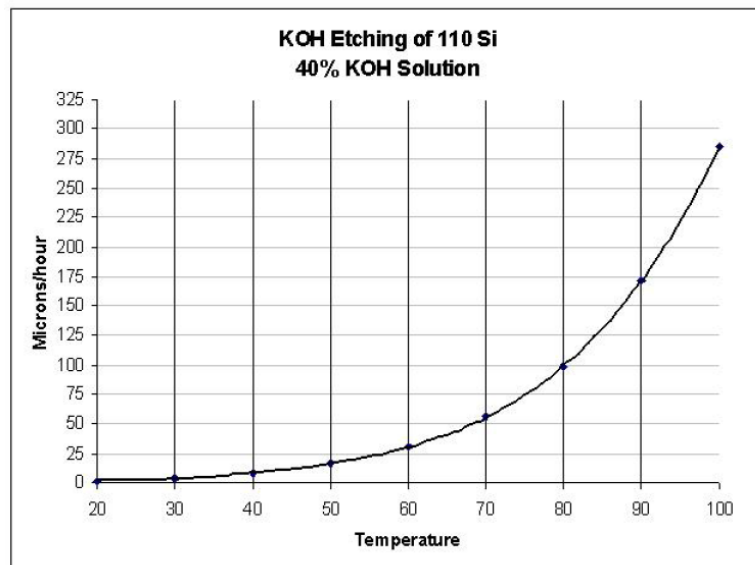


圖 3-10 40wt%KOH對(110)晶圓蝕刻速率[25]



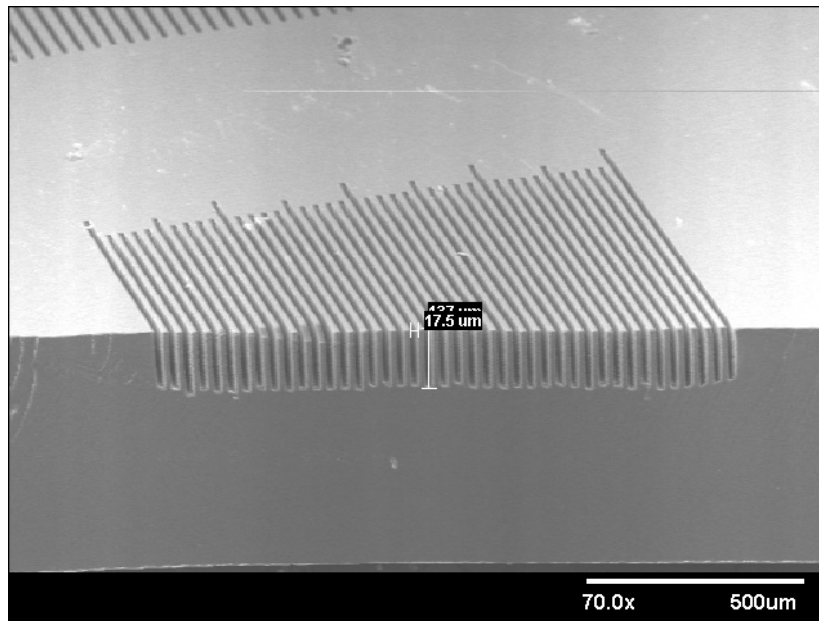


圖 3-11 偏光顯微鏡圖 3-12 10μm 晶片截面



圖 3-12 偏光顯微鏡圖

## 第四章 熱壓成形品的高次構造

### 4.1 熱壓實驗參數規劃

本實驗是藉由在熱壓成形中改變不同的成形條件，試著改變熱壓中高分子的高次構造，參數的選擇上是控制溫度、壓力、冷卻時間以及雷射照射，藉由控制溫度與壓力找出適合的成形條件，並且改變照射雷射光的長短，觀察高分子材料內部的高次結構變化。熱壓實驗的時間流程圖如圖 4-1 所示，圖中各階段的目的與意義如下。

- a. 加熱與預壓：在這個階段上下熱壓板開始均勻加熱，並且施一預壓防止材料受熱形變，在到達熱壓溫度之後會持溫一小段時間，以求上下熱壓板以及高分子材料的溫度均勻。
- b. 熱壓階段：此時伺服馬達開始施加力量進行熱壓，溫度與壓力由程式回饋控制以求熱壓時條件皆為設定值，雷射光照射也是由本步驟開始，照射點為微結構模仁中央部份。
- c. 冷卻保壓：熱壓結束後進行保壓以及冷卻的動作，此時會關閉加熱器的電源並且通入定溫的冷卻水，以確定上下壓板的冷卻速度為定值，雷射光在此階段結束時關閉。
- d. 開模：當上下壓板的溫度到達設定的開模溫度時，熱壓機會自動開模以方便我們取出熱壓成形品。

對於 PVDF 方面，由於  $\alpha$  結晶溫度在  $150^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$  之下，所以選用溫度在  $120^{\circ}\text{C}$  至  $140^{\circ}\text{C}$  之間每  $10^{\circ}\text{C}$  作一次熱壓成形實驗。壓力方面則是  $3\text{MPa}$ 、 $4\text{MPa}$ 、 $5\text{MPa}$ 、 $6\text{MPa}$ ，冷卻水溫為  $30^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ ，照射雷射的時間是從熱壓開始到保壓結束共 120 秒，用以上的參數組合來進行熱壓實驗，觀察熱壓成形品內部高次構造的變化，熱壓控制參數如表 4-1 所示，固定參數如表 4-2 所示。

## 4.2 熱壓成形品形貌觀察結果

高分子材料經過熱壓成形、消失模仁法之後，即可得到無應力破壞的完整成形品。在處理試片之前先使用光學顯微鏡觀察表面形貌，了解成形條件對於成形品表面賦形性的影響。

如圖 4-2 所示，模仁設計圖形為九宮格的形狀，故可觀察成形品的形貌來了解不同位置對於成形成狀的影響。成形品上位於九宮格四角的微結構容易有傾倒或者剝離的現象，估計這是由於高分子材料和矽模仁之間的熱膨脹係數不同，在熱壓成形之後會有互相夾持的現象，可能會因為收縮應力，會有微結構有被連根拔起的現象。圖 4-3、4-4 是在熱壓溫度 140°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C 以及熱壓溫度 120°C、壓力 5MPa、冷卻水溫 50°C 條件製作出的熱壓成形品，位於左下角的位置可以發現到有大量面積的微結構只剩下根部痕跡，這是由於與中央區域距離較遠，而有夾模破壞的現象。圖 4-5 為熱壓溫度 140°C、壓力 4MPa 的熱壓成形品，由於冷卻速率較快，使得邊緣區域的微結構會因為材料本身的收縮應力而有傾倒的現象。這些成形缺陷在有無雷射照射的條件下都有可能會出現，但在大部分有照雷射光的熱壓試片成形缺陷的區塊都在三格以下，而沒有照雷射光的熱壓成形缺陷平均都在三區到四區之間，有雷射照射下熱壓的成形試片的缺陷會比沒有照雷射光的少很多。

如圖 4-6、4-7 所示，模仁微結構區塊的邊長為 1200 $\mu\text{m}$ ，內部的光柵結構每隔 150 $\mu\text{m}$  以及 200 $\mu\text{m}$  會有凸出的標示，可以用來量測熱壓成形品的收縮率，收縮率使用的計算方式為：

$$\text{收縮率} = (\text{模仁內量測尺寸} - \text{成形品量測尺寸}) / \text{模仁內量測尺寸} \times 100\%$$

經過計算之後可得到在結構中央區（雷射照射區）有無照射雷射的收縮率略有不同，有照射雷射的微結構收縮率在熱壓溫度大於 130°C 而且冷卻速度較緩慢的情況下，收縮率會略小於無雷射照射的試片，兩者的收縮率差距約在 0.3%~0.6% 之間。但在熱壓溫度低以及冷卻速度快的情況下則會相反過來，收縮率差距為 0.2%~0.3% 之間，比值相對性的變小。由於在輻射加工中，輻射會對高分子材料中不定形(amorphous)部分造成影響，使得

材料中不定形的部份擴大，並且使球晶中出現缺陷[27]，故由此推測是因為冷卻速度較慢，讓紫光雷射對於高分子材料的結晶度造成影響，使得成形品收縮率下降。

### 4.3 熱壓條件對成形品的結晶及高次構造之影響

熱壓成形後所得到的成品，經過破片、切片等處理，取得中央結構區（雷射照射處）約 100 $\mu\text{m}$  至 150 $\mu\text{m}$  厚度的薄片，切割方向為沿著實驗試片的垂直微結構方向，之後用偏光顯微鏡加以觀測其內部的結構，所有的照片皆左端為微結構區域，接觸的邊界為矽模仁，右端為雷射光照射處，接觸的邊界為 BK7 光學玻璃。

由於球晶的雙折射性質，透過偏光顯微鏡會使偏振光產生光程差，如此在觀察熱壓試片時會因為內部的高次構造不同，而有不同的色澤變化，可以藉此推測外在加工履歷對成形時的影響。圖 4-8 為沒照射過雷射光的熱壓成形品，從中可以發現在熱壓成形的高分子材料雖然沒有射出成形時噴泉流的高剪切作用，但是仍然會有類似的分層，材料截面大致上會分成三種不同的分層。由雷射端開始，會有一層球晶較不明顯的區域，此區域中大部分為不定形的結構，與射出成形品的表皮層相似，球晶大小約為 10 $\mu\text{m}$  到 12 $\mu\text{m}$  之間，從圖 4-8 放大雷射端黑色記號處為圖 4-9，可以發現表皮層中的球晶為較小型結晶且較不明顯。接下來的部份特徵類似射出成形品的剪切層，但其中有許多較大的結晶，大小大約在 14 $\mu\text{m}$  到 17 $\mu\text{m}$  之間，這些結晶形成一層很明顯的中間層。由結構端來看也可發現類似的構造，如圖 4-10 所示，結構端的表皮層也是屬於較小的結晶，而且同樣也有類似中間層的結構。在表皮層以及中間層放大圖 4-11 可以更清楚的觀察兩層之間的變化，由較多不定形構造向內球晶數量漸漸變多，而且大小也有所成長。再往中間看去可以發現接下來的部份類似射出成形的核心層，如圖 4-12 以及圖 4-13 所示，很明顯的有大量的高次構造存在，球晶在核心層大量的出現，球晶大小與其他層相比增大很多，用最大倍率來觀察時可以觀察到馬爾他十字，顯示球晶成長良好且內部結構完整，在球晶中一、三象限為黃色，二、四象限為綠色，表示球晶內分子鏈的堆疊為負球晶式的堆疊法，



球晶尺寸大約在  $20\mu\text{m}\sim 24\mu\text{m}$  之間，此部份佔成形試片截面的大部份。根據材料截面的觀察，表皮層、中間層、核心層各自所佔的比例大致為 1:1.21:13.6，與射出成形品的各層比例不同，極大部分都是由核心層所佔據。在一部分試片中，各分層是以核心層為中心對稱，但大部分試片僅有一邊擁有表皮層以及中間層，另一邊則只有核心層的存在，或者表皮層以及中間層極為不明顯，需要改變不同的觀察角度才能發現有不同的顏色分層，但在這些不明顯的部份較難發現球晶的存在。

推測各層形成的成因，由於雷射熱壓時邊界不同於平時熱壓的狀態，上下熱壓板的熱傳導係數皆低於金屬的熱傳導係數，熱膨脹係數也不盡相同，成形品截面如圖 4-14 所示，在上熱壓板以及 BK7 視窗之間會有間隙擴大，使得材料在熱壓時緩慢的擠入這些空隙，類似填充微結構般使高分子材料變形，此時材料內部溫度可能略低於外部，造成其間有較大的剪切作用力。同理，在熱壓時高分子材料置於微結構模仁之上，與下熱壓板有  $500\mu\text{m}$  的間隙，熱壓過程中這些間隙必定會被高分子材料所填充。而在冷卻時，接觸金屬模板的部份會冷卻較快，使得在金屬模板接觸的區域的表皮層以及中間層厚度較小，而接觸微結構模仁以及 BK7 視窗的部份則因為冷卻較金屬部分緩慢又有些微流動，使得結晶較小，並且形成不定形構造，即為表皮層。接下來因為冷卻時由上下邊緣先冷卻，使中間層暫時高於表皮層與核心層，在這狀態下表皮層已經緩緩冷卻，中間層分子一端冷卻、另一端仍然為高溫可變形狀態，相對之下自由度大大減少，又有填充時造成的剪切力，使得此處的結晶為細碎狀分布，球晶大小略大於表皮層，但極為密集。最後則是升溫降溫都最不敏感的核心層，在此處由於冷卻速度最慢，有較多的時間可以讓球晶穩定成長，並且出現大量的高次構造。

在冷卻溫度方面，如圖 4-15 以及 4-16 為熱壓溫度  $120^{\circ}\text{C}$ 、熱壓壓力  $4\text{MPa}$ 、冷卻水溫分別為  $50^{\circ}\text{C}$  以及  $30^{\circ}\text{C}$ ，從圖中可以發現當升高冷卻水溫時，由於冷卻速率下降，可大幅減少中間層的結晶出現。由各自的放大圖 4-17 以及圖 4-18 中可以看到當中間層的結晶減少時，表皮層相對變厚，這兩組實驗中變因僅有冷卻速率的不同，其中冷卻水溫  $50^{\circ}\text{C}$  與  $30^{\circ}\text{C}$  的表皮層結晶大小相比，可以發現在相同的區域中，結晶數量便多而且晶粒也變大

了。故推測由於冷卻速率下降使得表皮層中的高分子並不會被快速的冷卻，球晶生長的時間也被拉長，可以長出相對較大的球晶，對於中間層則使得剪切力對冷卻較慢的中間層影響較小，原先細碎狀的球晶帶亦為減少，對於核心層球晶的變化影響較小。

在熱壓壓力方面，由圖 4-19、圖 4-20 可以發現當熱壓壓力變大時，球晶尺寸會稍微的變小，核心層球晶尺寸從 22 $\mu\text{m}$  縮小為 20 $\mu\text{m}$ ，中間層球晶尺寸從 17 $\mu\text{m}$  縮小為 14 $\mu\text{m}$ ，表皮層的球晶尺寸則從 12 $\mu\text{m}$  縮小為 10 $\mu\text{m}$ 。除此之外，整體的高次構造變的更為複雜。由圖 4-21 與 4-22 的比較可以更清楚的得到結論，如同文獻中所做過的研究，壓力會改變球晶尺寸與形狀，低熱壓壓力下能生成完整球晶，高熱壓壓力下則會生成小而且不規則的球晶，進而改變試片內部的高次構造。

關於微結構成形的部份，由圖 4-23 以及圖 4-24 可以發現成形出來的微結構深寬比約為 1:4 左右，且微結構內部並不會產生球晶，內部皆為不定形構造，這是由於微結構的比表面積較大，如圖 4-25，原先矽晶圓微結構區表面積為 1.44 $\text{cm}^2$ 經過蝕刻之後表面積上升至 6.28 $\text{cm}^2$ ，單一結構的表面積由 0.012 $\text{cm}^2$ 上升至 0.133 $\text{cm}^2$ ，根據熱傳導速率公式：

$$P_{cond} = \frac{kA(T_H - T_C)}{L} = \frac{Q}{t}$$

由於表面積增加為 4.36 倍，連帶使散熱速度大幅提升，使得高分子材料在剛填充進微結構之時，微結構中的散熱速度約為平面的 10 倍，使得填充進去的高分子材料快速的被冷卻而無法摺疊排列出球晶或者片晶，只能形成不定形的構造。

#### 4.4 紫光雷射對成形品表面附近的高次構造之影響

圖 4-25 到圖 4-28 是由相同熱壓條件的成形品，控制變因在於有無照射紫光雷射，兩者比較之下可以發現：有照射雷射光的材料截面在表皮層接近邊界的部份，生成的球晶數量比較稀少，大部分為不定形的構造，對於中間層與核心層有可能的變化也是球晶數量減少，球晶粒徑變小，使不定



形的構造比例上升。與 4.2 節的推測可以相互呼應，由於照射雷射光造成材料內球晶數量減少，不定形構造比例上升，使得整體結晶度下降，又因為結晶度與材料整體的收縮率有關，當材料結晶度下降時，成形品整體收縮率會下降。4.2 節所提到當熱壓溫度大於 130°C 時，在中央結構區有照雷射光的熱壓成形品收縮率會小於沒有照雷射光的熱壓成形品，可能是因為當加熱時結晶度暫時下降，當結晶度下降時高分子材料整體的透明度會上升，而使雷射光可以穿透到材料深處，影響更大範圍的材料收縮率。



**表 4-1 熱壓實驗控制參數**

|           |     |   |     |     |
|-----------|-----|---|-----|-----|
| 熱壓壓力(MPa) | 3   | 4 | 5   | 6   |
| 熱壓溫度(°C)  | 120 |   | 130 | 140 |
| 冷卻水溫(°C)  | 30  |   |     | 50  |
| 照射時間(sec) | 0   |   |     | 120 |

**表 4-2 熱壓實驗固定參數**

|          |           |           |
|----------|-----------|-----------|
| 開模溫度(°C) | 熱壓時間(sec) | 保壓時間(sec) |
| 60       | 60        | 60        |



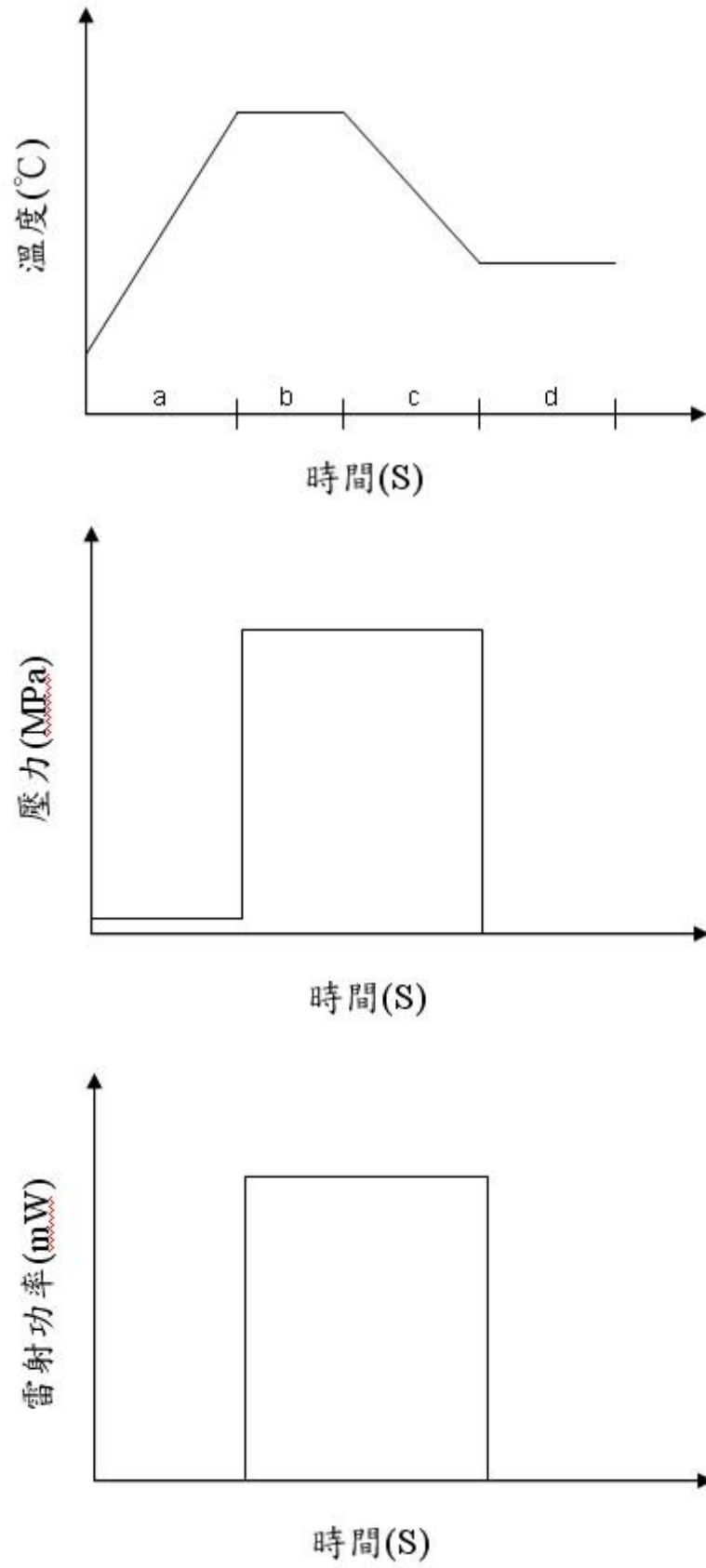


圖 4-1 熱壓時間流程圖

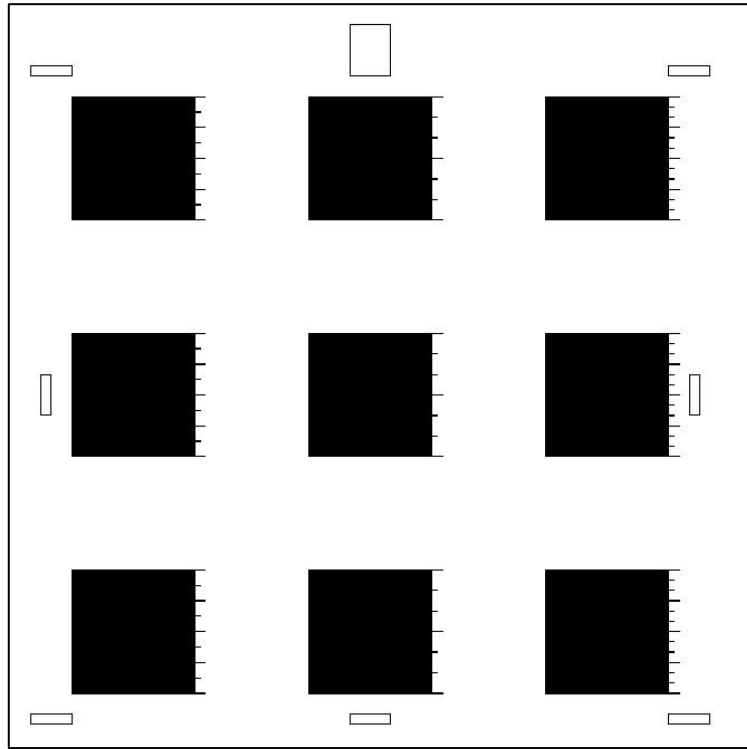


圖 4-2 模仁全視圖

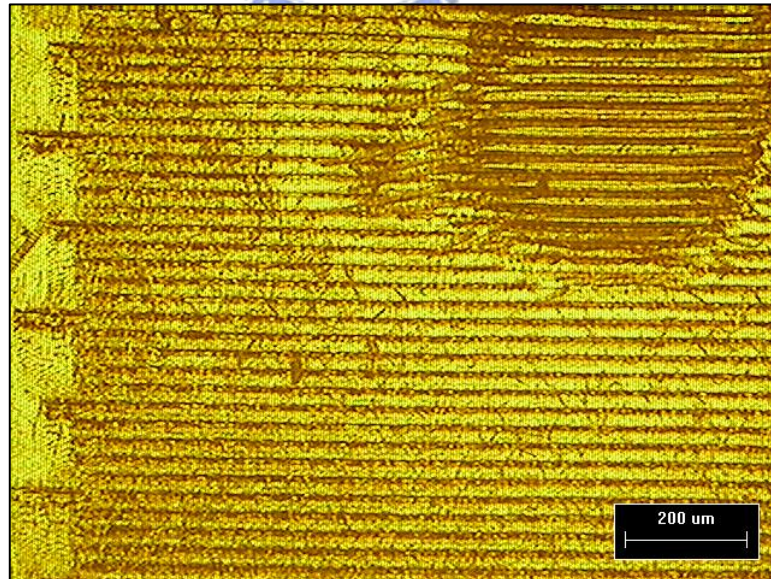


圖 4-3 140°C、4MPa 冷卻水 50°C 熱壓成品剝離、50X

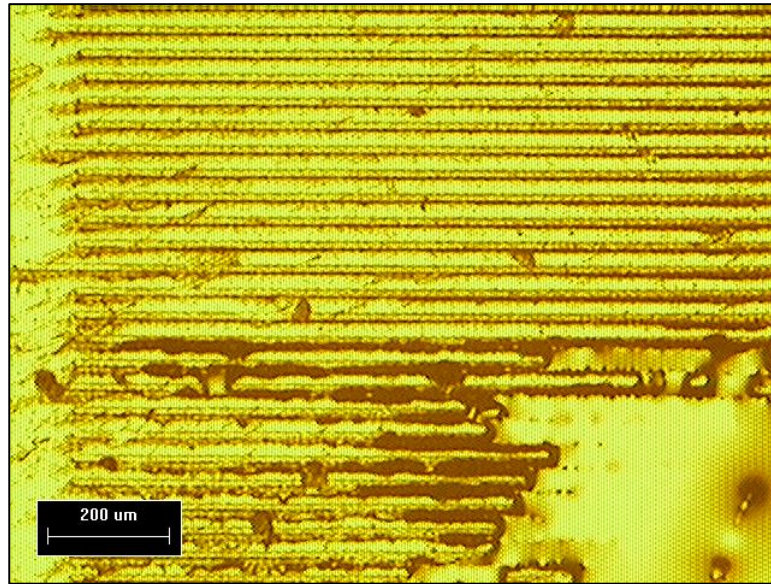


圖 4-4 120°C、5MPa 冷卻水 50°C 熱壓成品脫模缺陷、50X



圖 4-5 140°C、4MPa 熱壓成品崩塌、50X



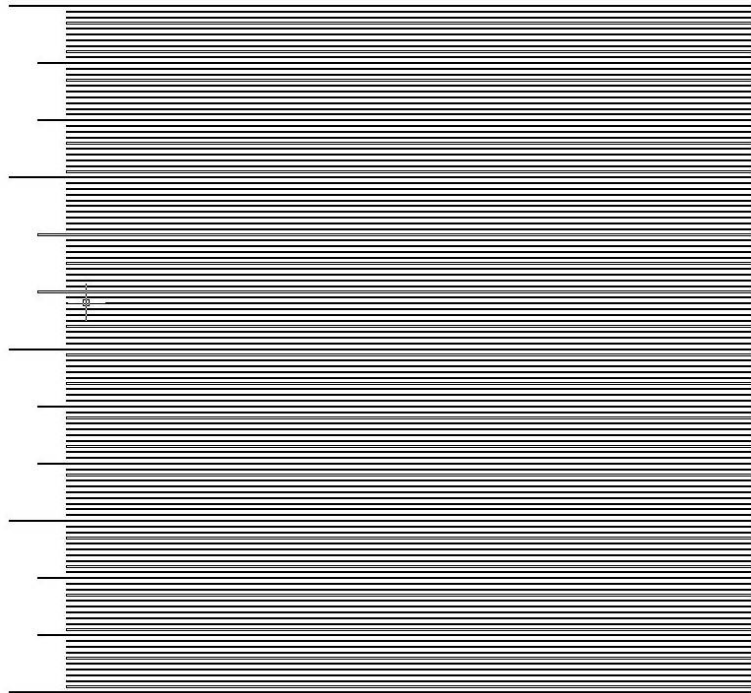


圖 4-6 10 $\mu$ m 模仁結構區

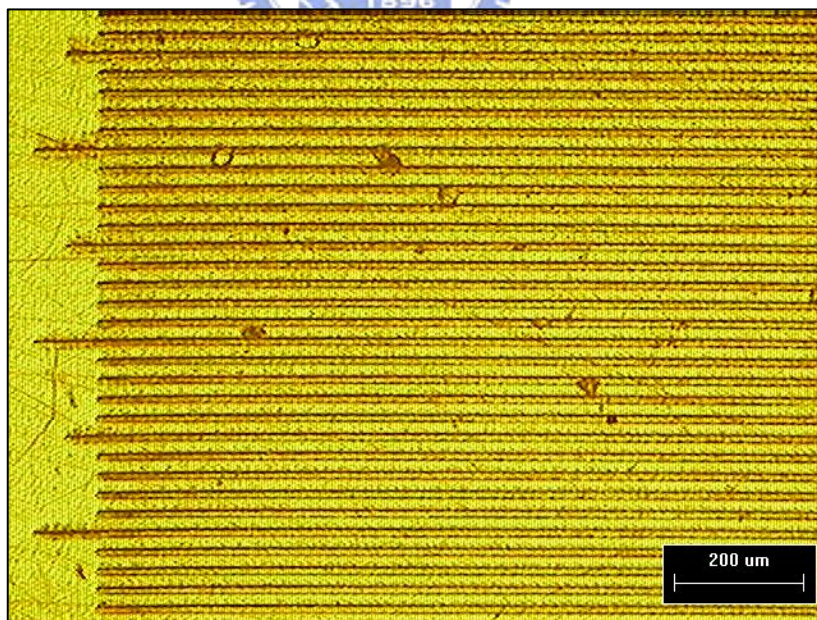


圖 4-7 微熱壓成形品表面、50X



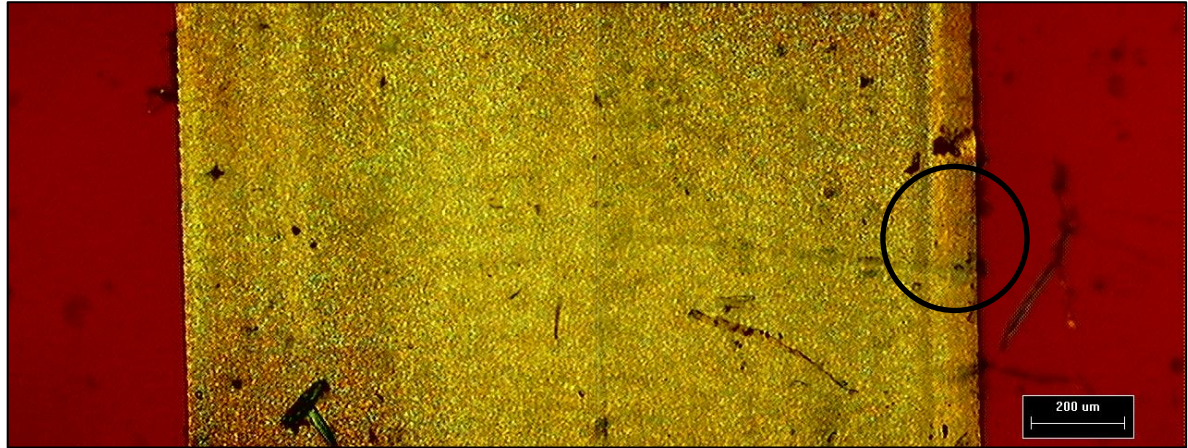


圖 4-8 熱壓溫度 140°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、50X

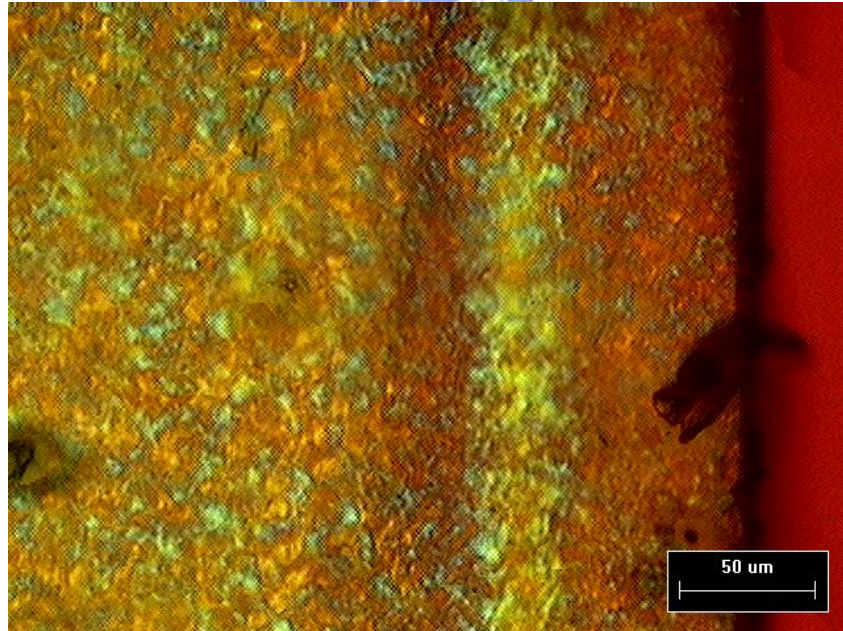


圖 4-9 雷射照射端分層、200X



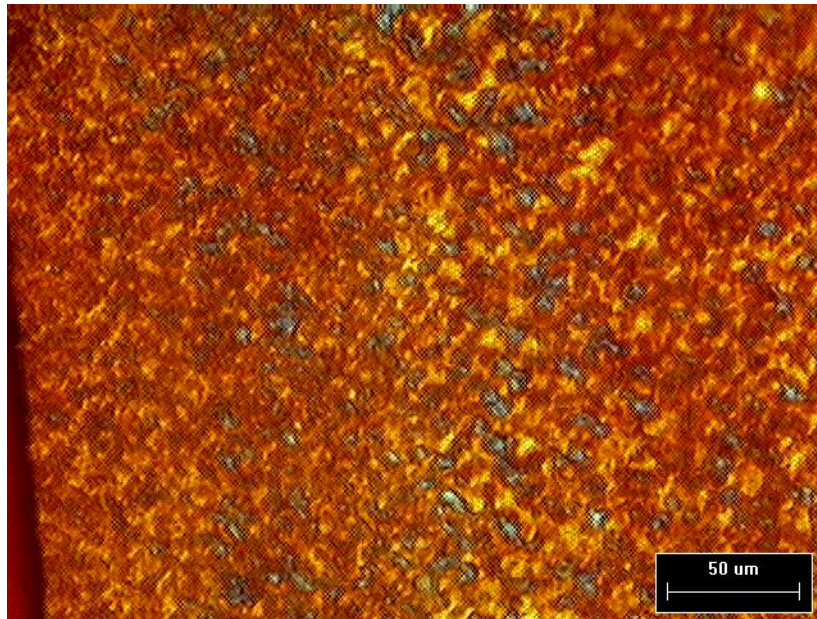


圖 4-10 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、200X

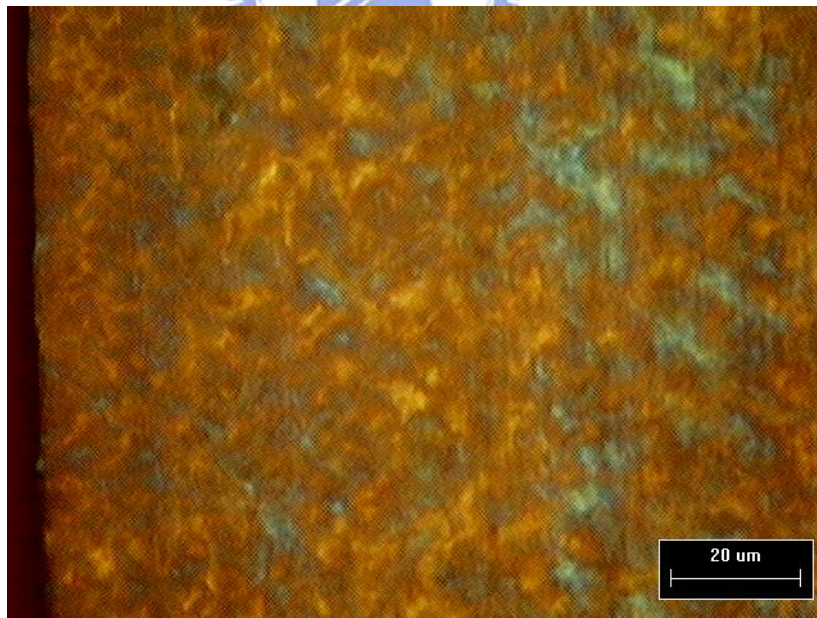


圖 4-11 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、500X

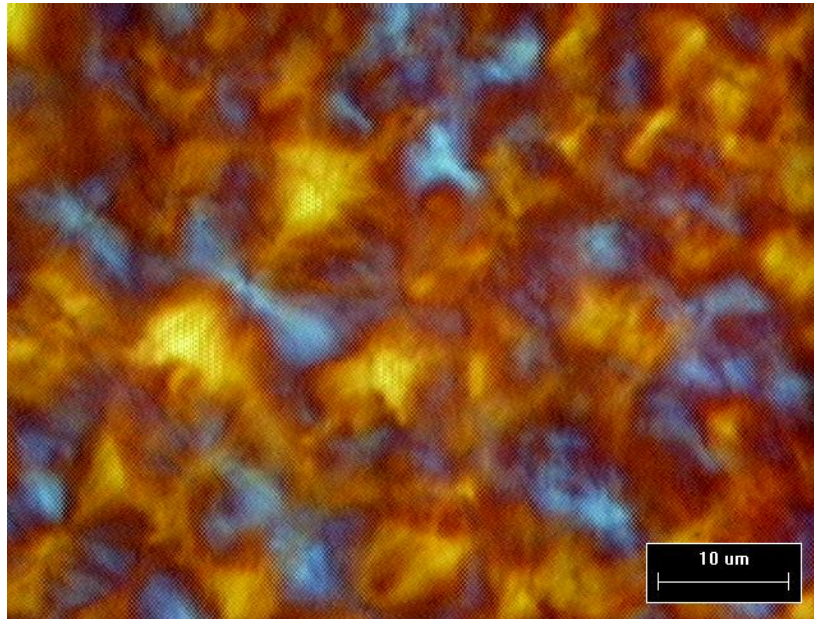


圖 4-12 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、1000X

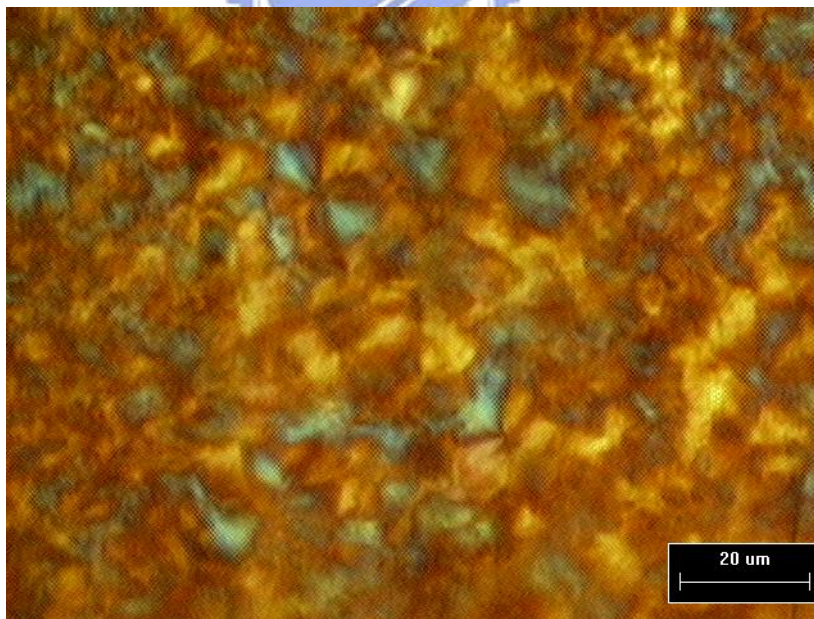


圖 4-12 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、500X



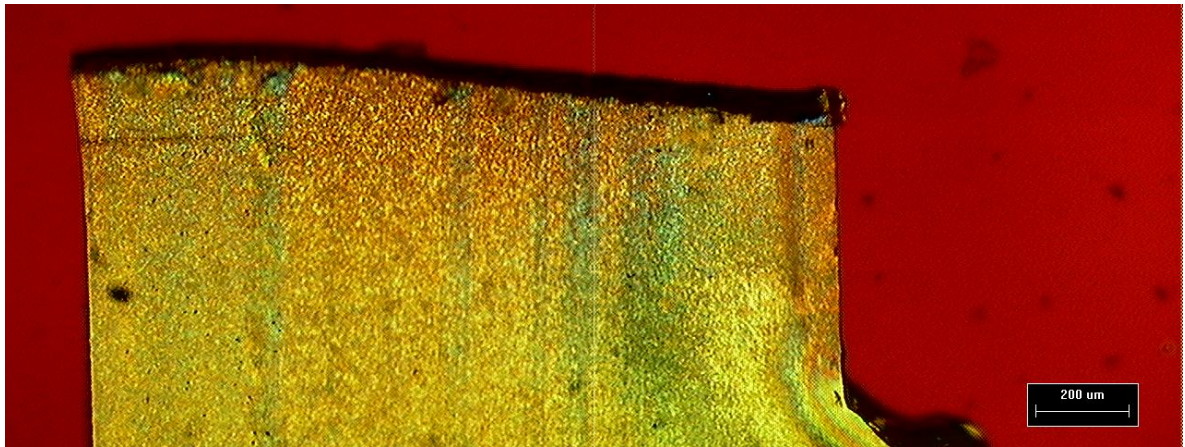


圖 4-14 熱壓溫度 140°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 50°C、50X

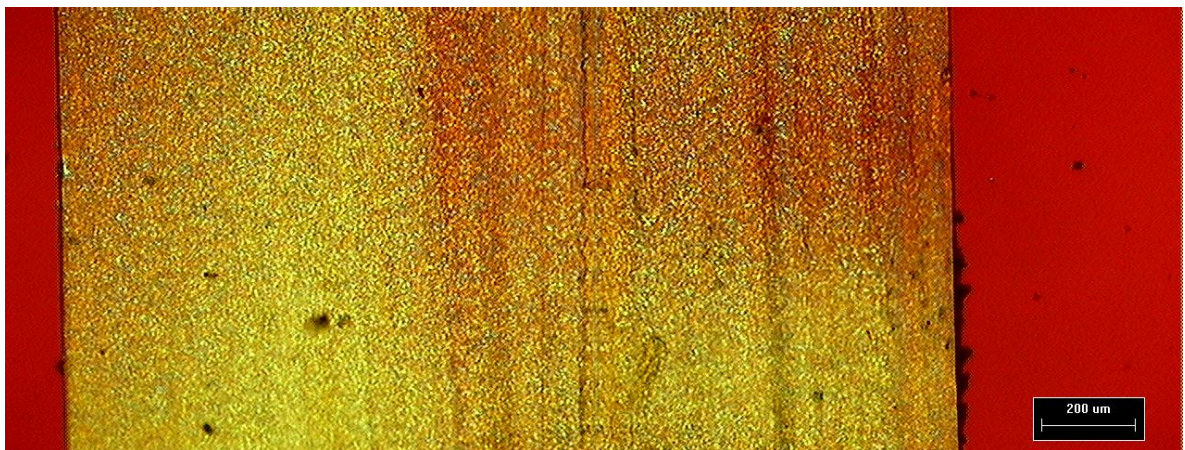


圖 4-15 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、50X

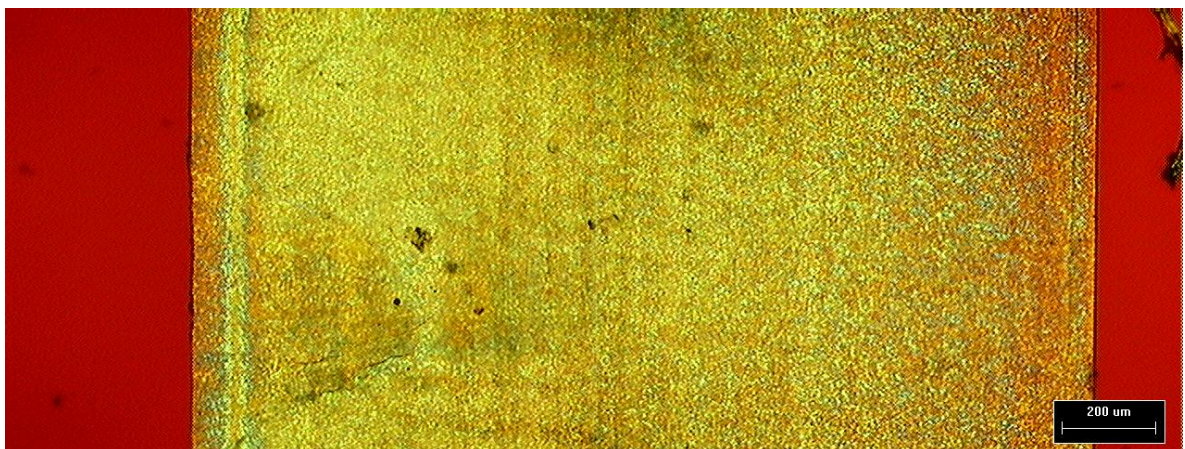


圖 4-16 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 30°C、50X



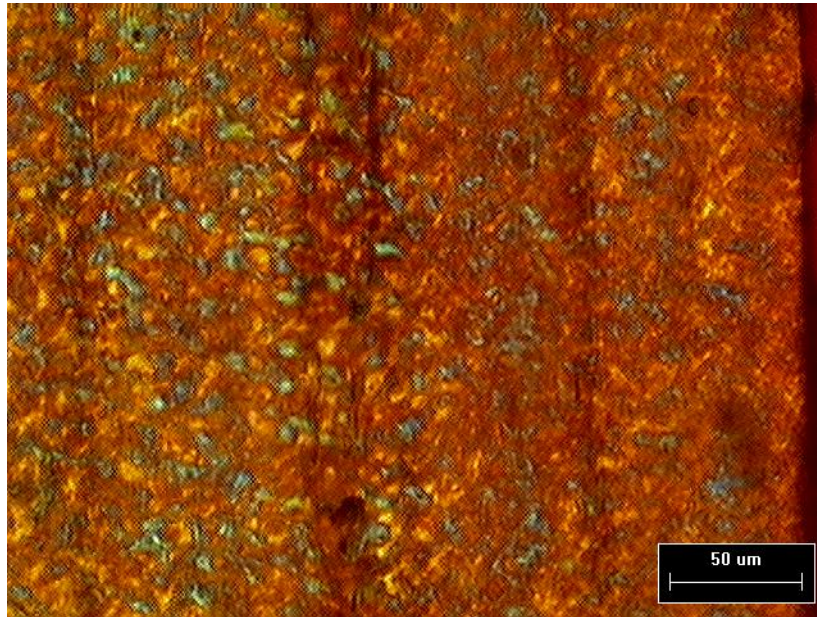


圖 4-17 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、200X

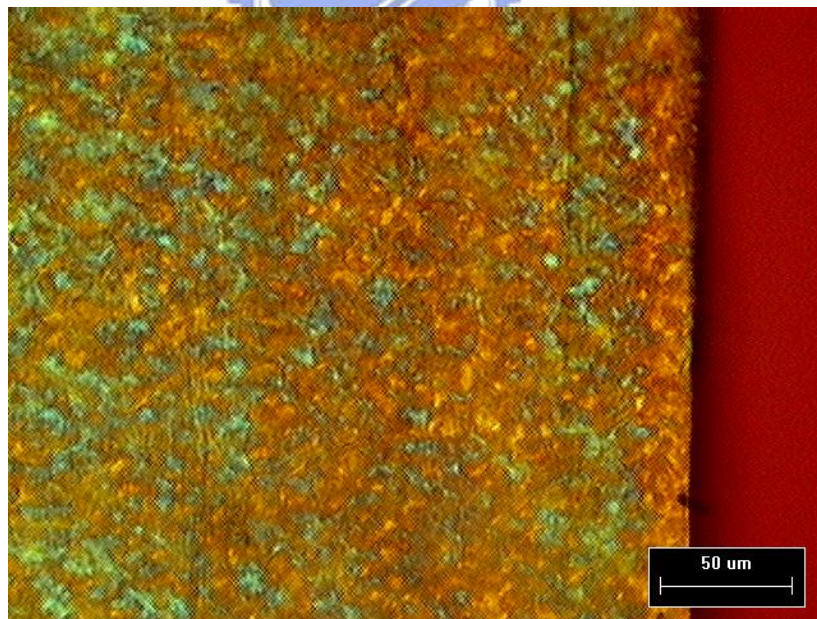


圖 4-18 熱壓溫度 120°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 30°C、200X

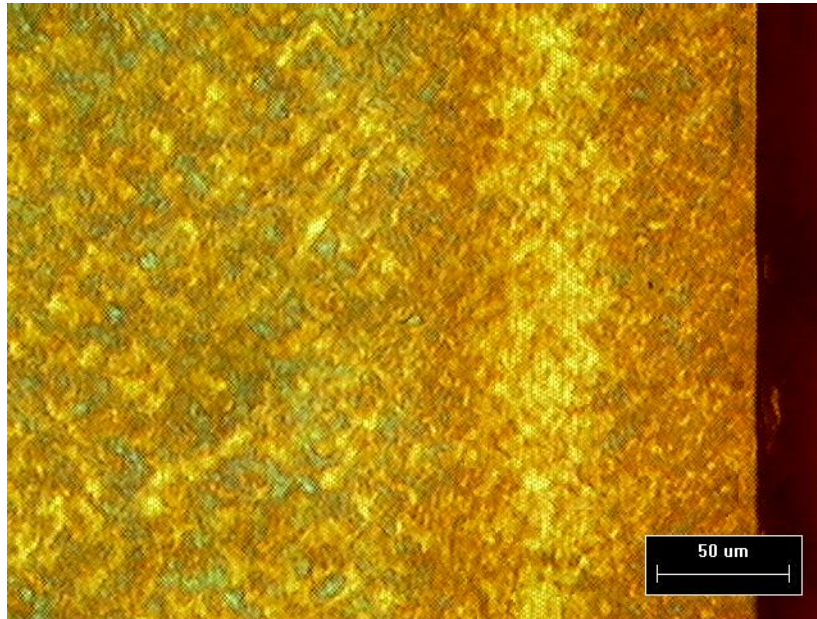


圖 4-19 熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 50°C、200X

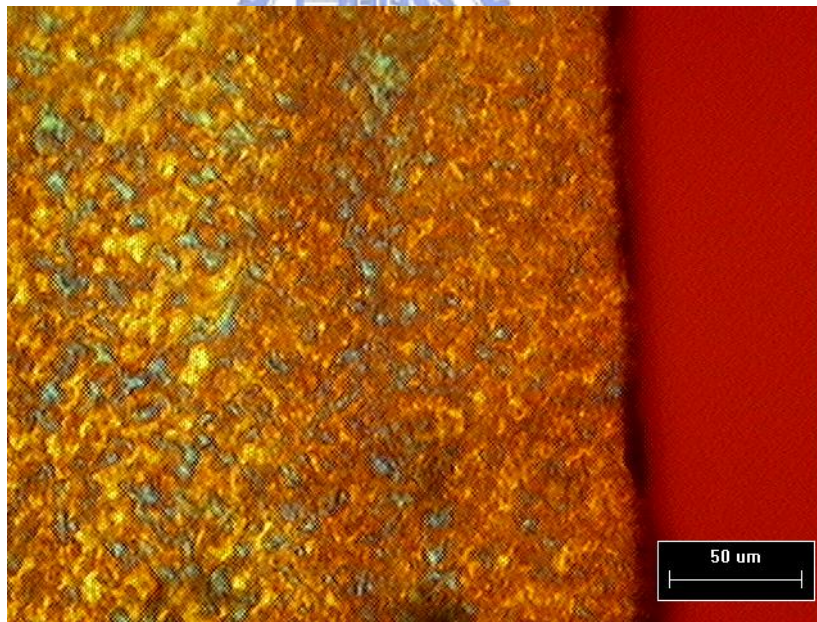


圖 4-20 熱壓溫度 130°C、壓力 5MPa、冷卻水溫 50°C、200X



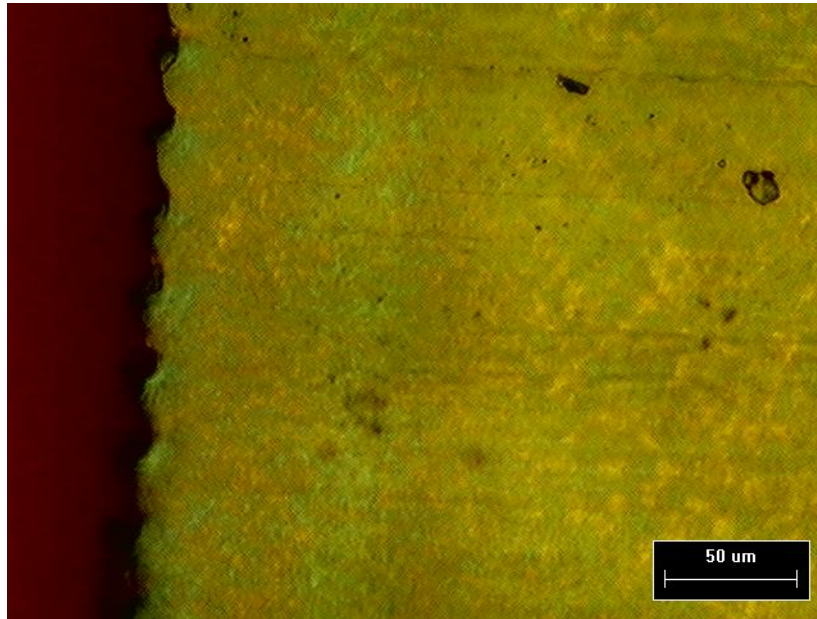


圖 4-21 熱壓溫度 120°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 30°C、200X

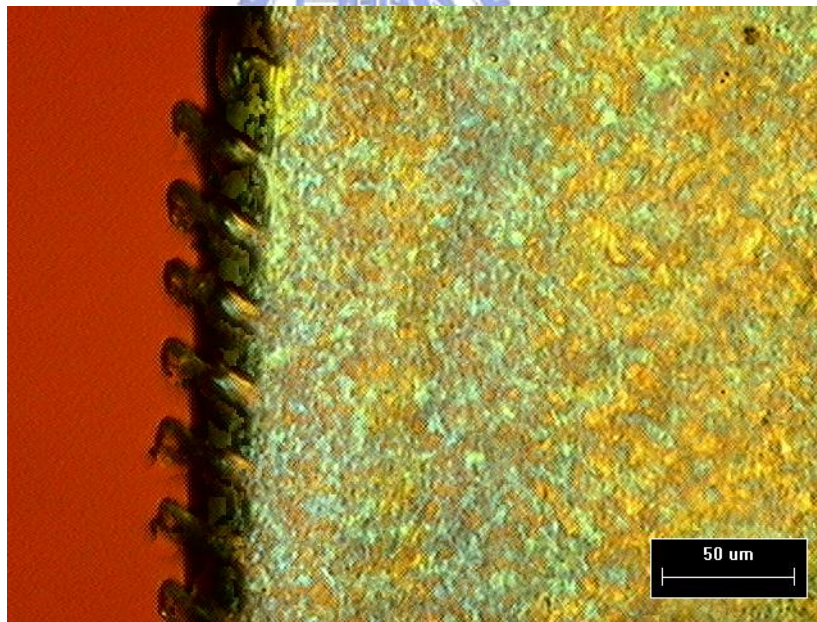


圖 4-22 熱壓溫度 120°C、壓力 6MPa、冷卻水溫 30°C、200X

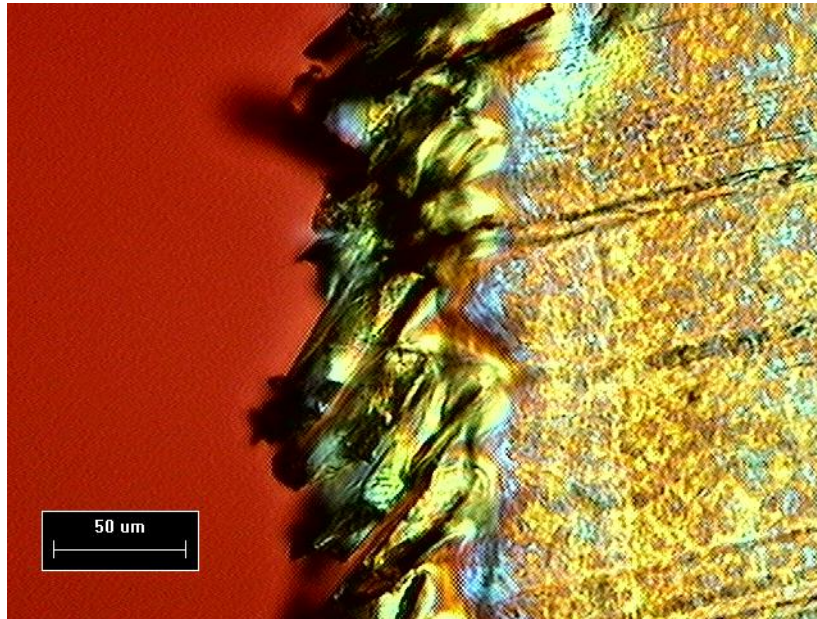


圖 4-23 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 4MPa、冷卻水溫 30°C、200X

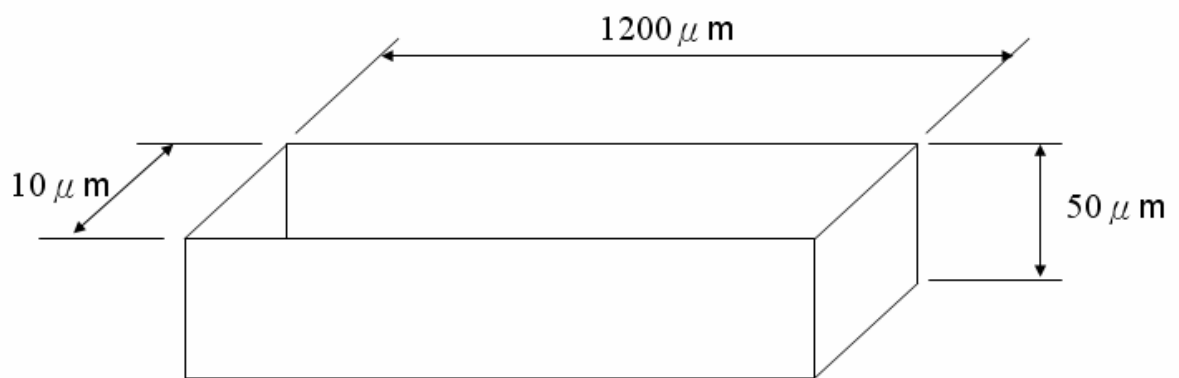


圖 4-24 單一微結構溝槽示意圖



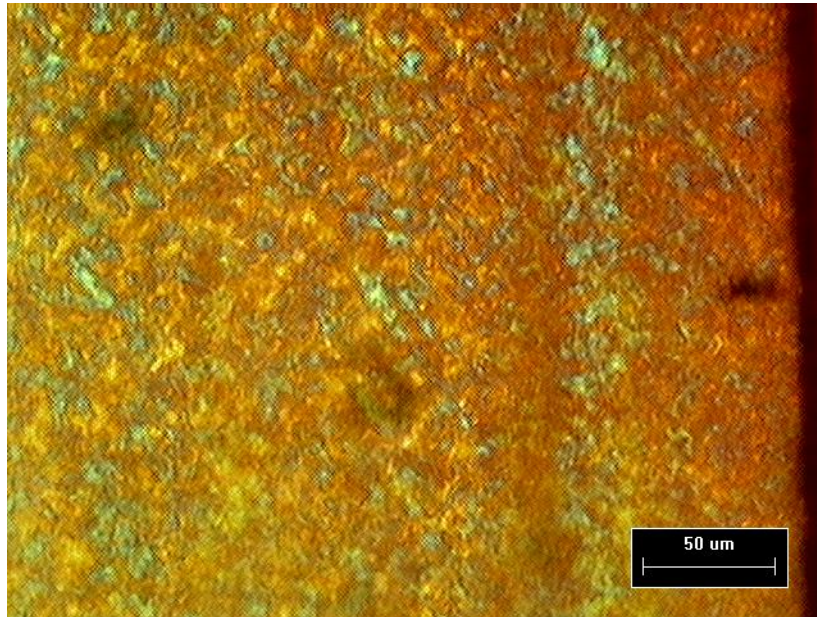


圖 4-25 雷射熱壓溫度 130°C、壓力 6MPa、冷卻水溫 50°C、200X

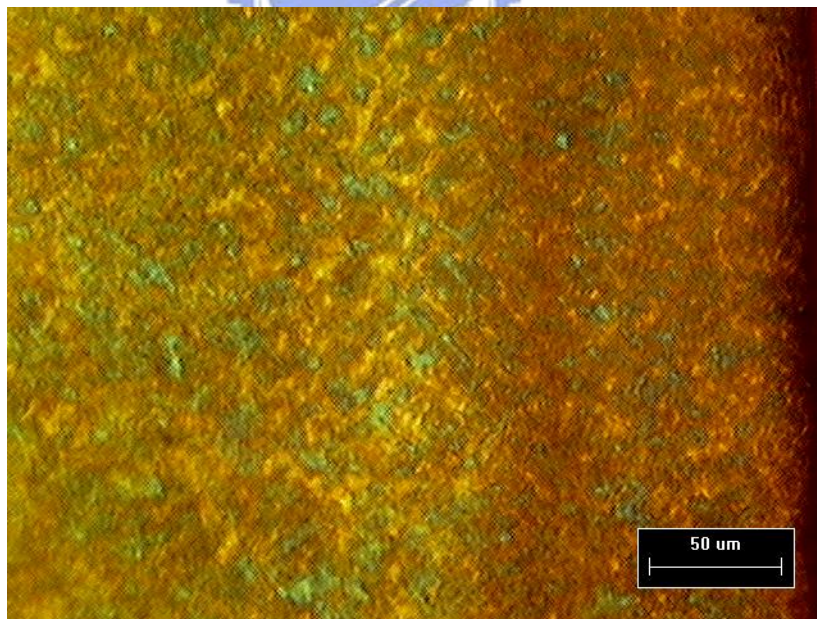


圖 4-26 熱壓溫度 130°C、壓力 6MPa、冷卻水溫 50°C、200X

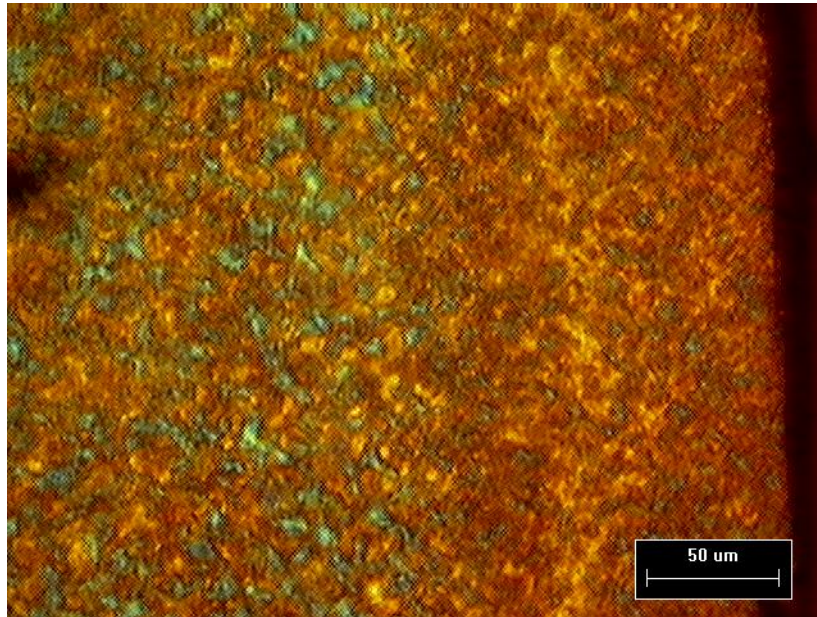


圖 4-27 雷射熱壓溫度 140°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 50°C、200X

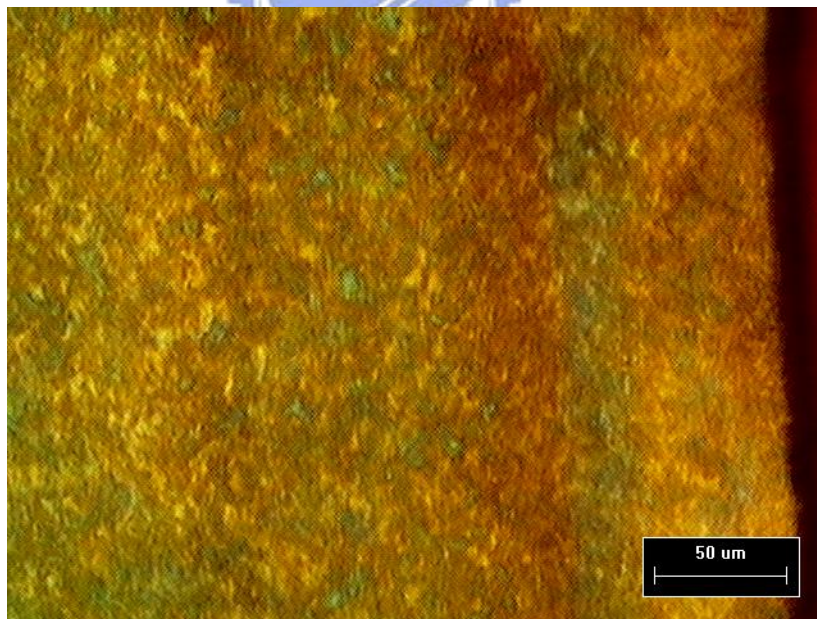


圖 4-28 熱壓溫度 140°C、壓力 3MPa、冷卻水溫 50°C、200X



## 第五章 結論與建議

### 5.1 實驗結論

本研究藉由改變不同成形履歷的熱壓實驗搭配微結構模仁，觀察成形品的賦形性以及材料內部高次構造的變化，成形時控制變因為不同的熱壓溫度、熱壓壓力、冷卻速率以及雷射照射，最後再使用光學顯微鏡以及偏光顯微鏡來觀察，對實驗影響得到初步的結論，實驗結論整理如下：

1. 雷射熱壓成形時，高熱壓溫度以及冷卻水溫上升有助於減小雷射照射部份的微結構收縮率。
2. 熱壓成形品在材料內部大致上會分成三種構造不同的層相，由外側向內分別為表皮層、中間層以及核心層，三者完整材料截面各自所佔的厚度比為 1：1.2：13.6。
3. 表皮層內大部分為不定形構造，球晶數量極少，球晶大小約為 10 $\mu\text{m}$  左右；中間層內球晶數量增多而且密集，球晶大小比起表皮層部分稍微增大，大約為 15 $\mu\text{m}$  左右；核心層內的高次構造發展較為發達，內部的球晶用最高倍率來觀察時可以觀察到馬爾他十字，說明球晶結構完整，球晶大小約為 23 $\mu\text{m}$  左右。
4. 熱壓時冷卻速率下降，使得材料內部分子鏈有更多時間排列，使材料內部的球晶變多且粒徑變大，並且會讓中間層變的較不明顯，表皮層的厚度稍微變厚。
5. 熱壓微結構成形品時由於微結構內的表面積與原本平面的表面積增大了十倍，在熱傳的速度也上升了十倍，所以微結構區域在冷卻的速度上較大部分基材來的快，使得高分子材料填充進入時無法緩慢的結晶，只能生成不定形構造。
6. 高分子材料在熱壓時受到雷射光照射之後，在材料內部的表皮層、中間層以及核心層的部份，球晶粒徑稍微變小，相比之下不定形構造比例上升，造成結晶度下降，由於結晶度下降最後影響到材料的收縮率也下降。



## 5.2 後續實驗建議

在本實驗中仍然有部分需要改進並且檢討，整理如下：

1. 在雷射熱壓實驗中由於雷射端到熱壓材料表面需要三次的反射，會使雷射效果變弱，可以將雷射反射數盡可能減少，以確保雷射對於熱壓成品的影響。
2. 對於熱壓成品結晶度的觀察，可以使用微熱差掃描卡計(Differential scanning calorimetry, DSC)來做計算，微熱差掃描卡計可以用於檢測材料的結晶熱、玻璃轉換溫度、熔點等參數，其中相對結晶度可以由吸熱與時間關係圖中計算出，這有助於觀察雷射照射對材料造成的微小改變。
3. 對於球晶的觀察可以使用偏光顯微鏡或者穿透式電子顯微鏡，此外在觀察球晶內部分子鏈的排列狀態，可以用傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)來觀測，可以了解材料在堆疊片晶時分子鏈旋轉的狀態。
4. 微結構內部由於散熱太快以致於無法得到高次構造，可以配合學長開發的可自發熱模仁在熱壓時加熱，使微結構內部的熱量足夠讓分子鏈排列成片晶或者球晶，藉此改善材料的性質。

## 參考文獻

- [1] S. Fatikow and U. Rembold, “Microsystem Technology and Microrobotics”, Springer, pp. 1-5, 1997.
- [2] E. W. Becher, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner and D. Muchmeyer, “Fabrication of microstructures with high aspect ratio and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming, and plastic moulding(LIGA process)”, Microelectronic Engineering, Vol.4, pp. 33-56, 1986.
- [3] O. Rotting, W. Bacher, and K. D. Muller, “Polymer microfabrication technologies”, Microsystem Technology, Vol. 8, pp. 32-36, 2002.
- [4] Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe 著，現代聚合物化學，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。
- [5] 陳仲宜、陳芙靜，“精微成形技術之前瞻應用市場及發展趨勢分析”，金屬工業研究發展中心，pp. 32-34，民國 96 年 11 月。
- [6] M. Hecke, W. Bacher, K.D. Muller, “Hot embossing-the molding technique for plastic microstructures”, Microsystem Technologies, Vol. 4, pp. 122-127, 1998.
- [7] Y.D. Wang and M. Cakmak, “Development of structure hierarchy in injection-molded PVDF and PVDF/PMMA blends Part III. Spatial variation of structure as detected by small-angle light scattering”, Polymer, Vol. 42, pp. 3731-3743, 2001.
- [8] M. Bender, M. Otto, B. Hadam, B. Vratzov, B. Spangenberg, and H. Kurz, “Fabrication of nanostructures using UV-Based imprint technique”, Microelectronic Engineering, Vol 78-79, pp. 665-669, 2005.
- [9] J.H. Sung, M.W. Lee, C.H. Choi, J.S. Yang, E.H. Lee, S.G. Lee, S.G. Park, B.H. O, “Fabrication of polymeric photonic crystal wavelength splitter using ultra violet embossing technology”, Microelectronic Engineering, 2007.

- [10]T. Lippert, T. Nakamura, H. Niino, A. Yabe, “Laser induced chemical and physical modifications of polymer films: dependence on the irradiation wavelength”, Applied Surface Science, 109/110, pp.227-231, 1997.
- [11]W. Wong, K. Chan, K. W. Yeung, Y. M. Tsang, K. S. Lau, “Surface structure of poly(ethylene terephthalate) fibres with a UV excimer laser and low temperature plasma”, Journal of Material Processing Technology, 103, pp. 225-229, 2000.
- [12]Bahners T, Schollmeyer E, “Designing surface properties of textile fibers by UV-laser irradiation”, Appl Surf Sci 69(1-4), pp.12-15, 1993.
- [13]Andrew JE, Dyer PE, Forster D, Key PH, “Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser”, Appl Phys Lett 43(8), pp. 717-719, 1983.
- [14]C. W. Kan, “Impact on textile properties of polyester with laser”, Optics & Laser Technology 40, pp. 113-119, 2007.
- [15]W. Wong, K. Chan, K.W. Yeung and K.S. Lau, “Chemical modification of poly(ethylene terephthalate) induced by laser treatment”, Textile Res J 71 (2), pp. 117–120, 2001.
- [16]W. Wong, K. Chan, K.W. Yeung and K.S. Lau, “A potential textile application of UV excimer laser irradiation on polyester fabrics”, Res J Textile Apparel 3(2), pp. 1-6, 1999.
- [17]Bahner T, Knittel D, Hillenkamp F, Bahr U, Benndorf C, Schollmeyer E, “Chemical and physical properties of laser-treated poly(ethyleneterephthalate)”, J Appl Phys 68(4), pp. 1854-1858, 1990.
- [18]S. Dadbin, “Surface modification of LDPE film by CO<sub>2</sub> pulsed laser irradiation”, European Polymer Journal, Vol. 38, pp. 887-890, 1993.
- [19]W. Kesting and T. Bahners, E. Schollmeyer, “The effect of vacuum-ultraviolet laser wavelengths on the surface treatment of polyolefinic polymers”, J. Polymer Science Part B : Polymer Physics, Vol. 31, pp. 887-890, 1993.

- [20]A. Kumar, R. K. Gupta, Fundamentals of Polymers, McGraw-Hill, Singapore, 1998.
- [21]Hoffman. JD, Weeks JJ., “melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene”, J Res Nat Stand 66A, pp. 13-28, 1962.
- [22]Hoffman. JD, Davis G.T, Lauritzen Jr. JI. ,Treatise on solid state chemistry, Vol. 3, crystalline and noncrystalline solids , Hanny, N. B. Ed., Plenum, New York, 1976.
- [23]Gedde UW, Polymer Physics, Chapman & Hall, London, 1996.
- [24]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，2001
- [25]H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, “Anistropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions”, J. Electrochrm. Soc., 137, pp. 3612-3632, November 1990。
- [26]劉安誠，“具有微/次微米結構的射出成形特性暨可自發熱模仁的發展與應用”，國立交通大學論文，2007。
- [27]宋清煥編著，“高分子材料輻射加工”，化学工业出版社，2008。

## 附錄 雷射熱壓模具設計圖



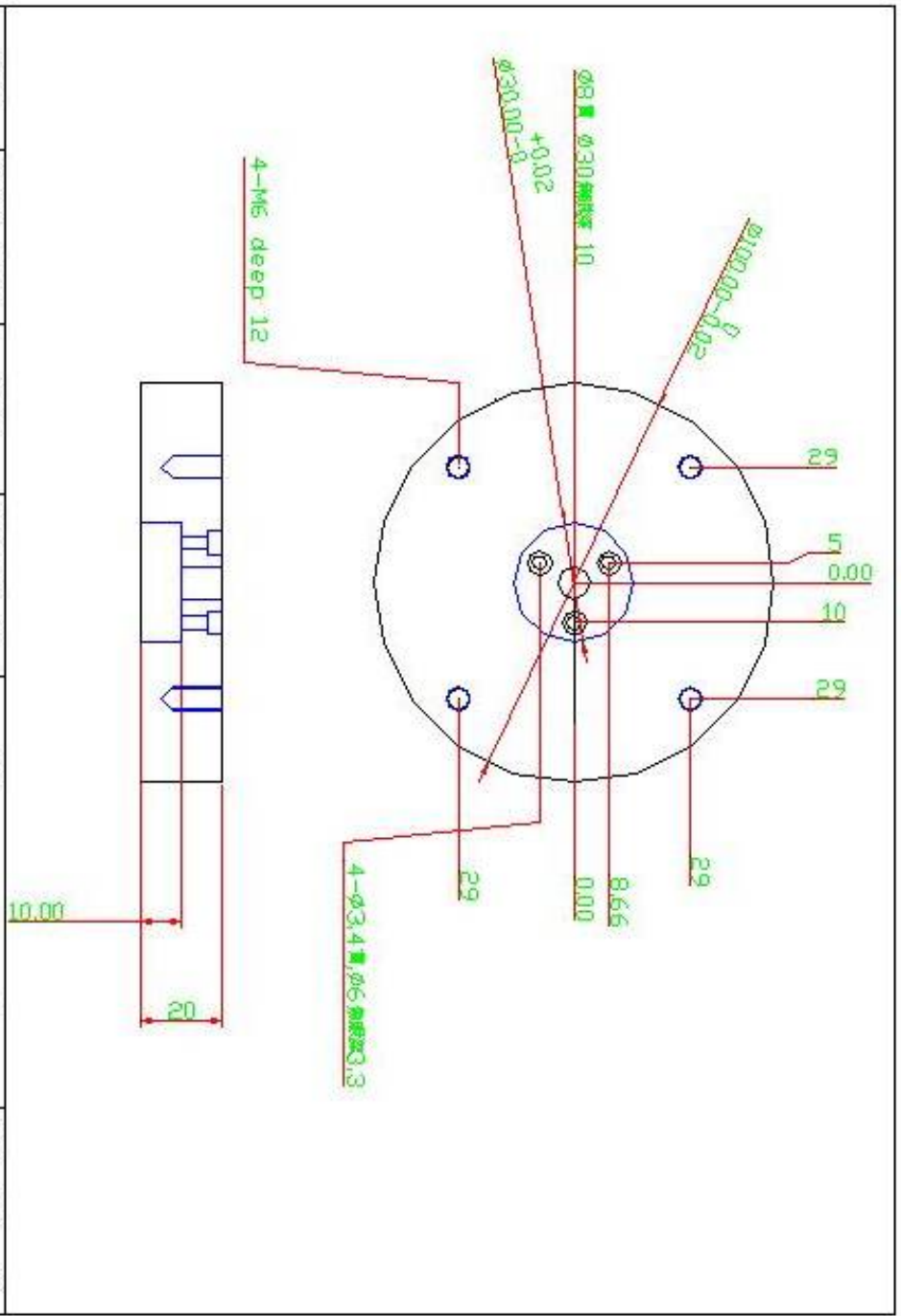


|    |      |       |      |              |     |
|----|------|-------|------|--------------|-----|
| 編號 | 零件名稱 | 材質    | 繪圖比例 | 單位           | 製圖者 |
| 01 | 上基座  | SKD11 | 1:1  | 交通大學流變與加工實驗室 | 張亞平 |

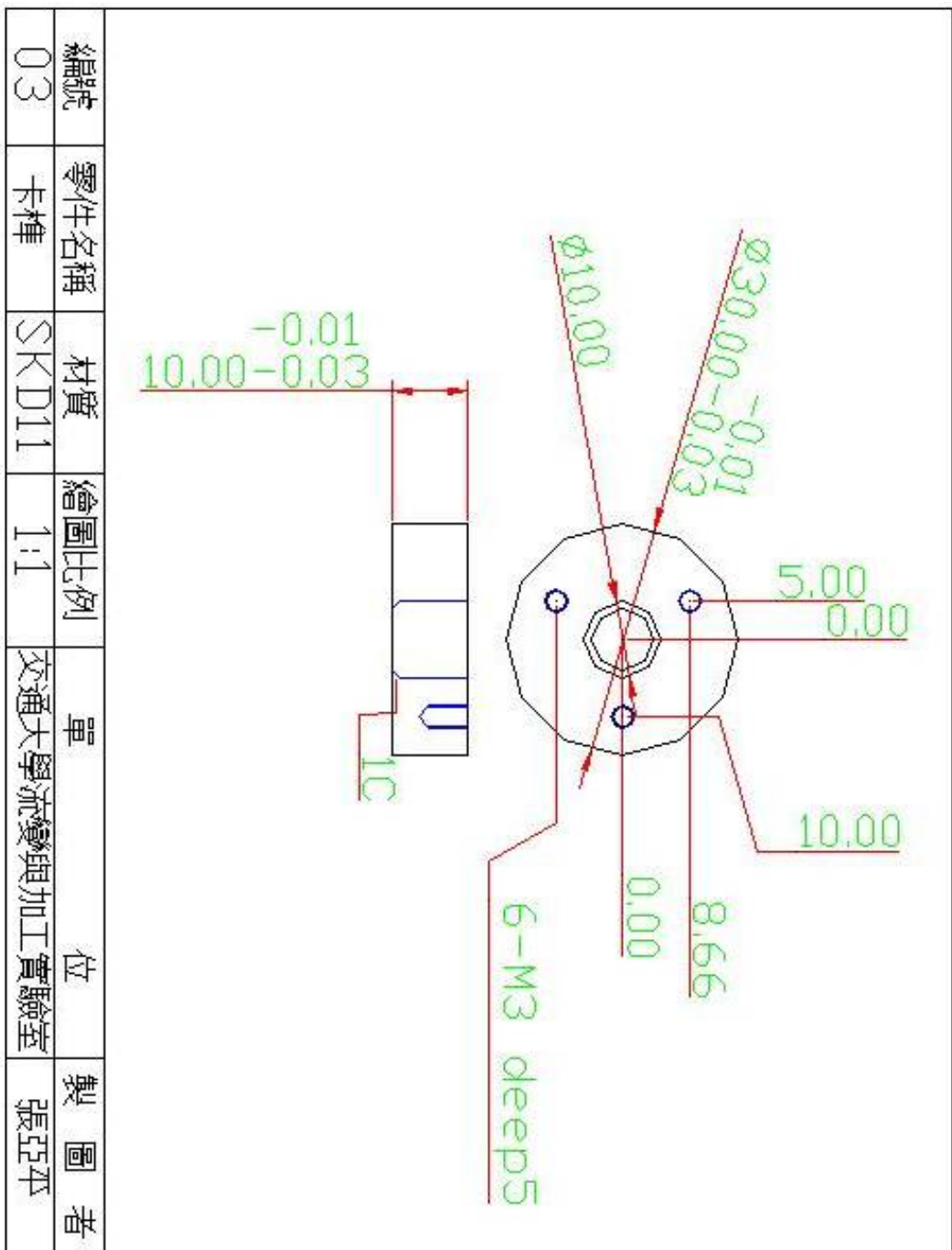
  

The drawing illustrates the geometry of the '上基座' (Upper Base) component. It consists of three main views: a top view, a front view, and a side view.

- Top View:** Shows a rectangular plate with a width of 150.00 mm and a length of 150.00 mm. It features a central horizontal slot with a width of 40.00 mm and a depth of 10.00 mm. There are four circular holes, two on each side of the slot, with a diameter of 6.50 mm. The distance between the centers of the two holes on each side is 40.00 mm. The distance from the center of the slot to the center of the nearest hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the nearest edge is 15.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge is 10.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm.
- Front View:** Shows the component's profile with a total height of 15.00 mm. It features a central horizontal slot with a width of 40.00 mm and a depth of 10.00 mm. There are four circular holes, two on each side of the slot, with a diameter of 6.50 mm. The distance between the centers of the two holes on each side is 40.00 mm. The distance from the center of the slot to the center of the nearest hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the nearest edge is 15.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge is 10.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm.
- Side View:** Shows the component's profile with a total height of 15.00 mm. It features a central horizontal slot with a width of 40.00 mm and a depth of 10.00 mm. There are four circular holes, two on each side of the slot, with a diameter of 6.50 mm. The distance between the centers of the two holes on each side is 40.00 mm. The distance from the center of the slot to the center of the nearest hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the nearest edge is 15.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge is 10.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm. The distance from the center of the slot to the far edge of the hole is 25.00 mm.



|    |      |       |      |              |     |
|----|------|-------|------|--------------|-----|
| 編號 | 零件名稱 | 材質    | 繪圖比例 | 單位           | 製圖者 |
| 02 | 衝頭   | SKD11 | 1:1  | 交通大學流變與加工實驗室 | 張亞平 |



|    |      |       |      |              |     |
|----|------|-------|------|--------------|-----|
| 編號 | 零件名稱 | 材質    | 繪圖比例 | 單位           | 製圖者 |
| 03 | 卡榫   | SKD11 | 1:1  | 交通大學流變與加工實驗室 | 張亞平 |

|    |      |       |      |              |     |
|----|------|-------|------|--------------|-----|
| 編號 | 零件名稱 | 材質    | 繪圖比例 | 單位           | 製圖者 |
| 04 | 底座   | SKD11 | 1:1  | 交通大學流變與加工實驗室 | 張亞平 |



|    |      |       |      |              |     |
|----|------|-------|------|--------------|-----|
| 編號 | 零件名稱 | 材質    | 繪圖比例 | 單位           | 製圖者 |
| 05 | 邊槽   | SKD11 | 1:1  | 交通大學流變與加工實驗室 | 張亞平 |

|    |      |       |      |              |     |
|----|------|-------|------|--------------|-----|
| 編號 | 零件名稱 | 材質    | 繪圖比例 | 單位           | 製圖者 |
| 06 | 頂出   | SKD11 | 1:1  | 交通大學流變與加工實驗室 | 張亞平 |

The drawing shows a mechanical part with the following dimensions and features:

- A horizontal dimension of 14.50 is shown at the top left.
- A horizontal dimension of 8.04 is shown at the top right.
- A vertical dimension of 8.04 is shown on the right side.
- A chamfered edge is indicated by a green '3C' label at the bottom right.