

國立交通大學

機械工程研究所 碩士論文

聚丙烯及聚甲基丙烯酸甲酯射出成形品的高次構造之初步觀察與分析

Preliminary Study of the Superstructure of the Injection Molded Polypropylene and Polymethylmethacrylate Parts

研究生：范智翔

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十七年七月

聚丙烯及聚甲基丙烯酸甲酯射出成形品的高次構造之初步觀察與分析

研究生：范智翔

指導教授：陳仁浩 教授

國立交通大學機械工程學系

摘要

微結構元件常藉由特定的結構幾何形狀、尺寸及位置關係的設計，來得到所期望的功能。為了擴展微結構元件更廣泛的創新功能特性，改變並控制微結構元件材料高次構造的所謂材料高次構造設計之概念與技術乃非常重要。

本研究在工業用範圍的模具溫度下，透過 PP 與 PMMA 兩種成形塑料與改變射出成形的模具溫度、射出壓力與保壓壓力等參數條件冀以影響微結構的充填性與其高次構造的組成，並透過光學顯微鏡、偏光顯微鏡與低溫高分辨穿透式電子顯微鏡等設備對結果作一探討與分析。實驗結果顯示高分子微結構成形良好與否以模具溫度 $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 為一分界線，低於此溫度線以下者，需施以較高的射出壓力才有較佳的成形品質。PP 微射出成形品的基部組織由側邊到內部依次為表皮層、中間層與核心層等三種不同層相的高次構造，其截面厚度比約呈 1:2:4 的比率分佈。模具溫度是影響微結構內部結晶與否極為重要的因子之一，升高模具溫度能提升微結構之結晶度，在低模具溫度的成形條件下，微結構內部的組織大都呈現 amorphous 的高次構造；提高射出壓力雖能改善微結構充填，但卻有抑制球晶生長的現象產生；提高保壓壓力除了能促進核心層的球晶式高次結構成長外，對微結構的機械性質也有所幫助。

Preliminary Study of the Superstructure of the Injection Molded Polypropylene and Polymethylmethacrylate Parts

Student : Chih-Hsiang Fan

Advisor : Dr. Ren-Haw Chen

**Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University**



Abstract

We usually acquire the functions that we want from the specimen of the microstructure by the size, geometric structure, and the relationship of the structural position which we design. For widely broadening the creative functions of microstructures' specimens, it is very important to possess the concept and the technology of how to change and control the composition of superstructure of the microstructures' specimens.

Within the commonly used range of the industrial temperature, this thesis will investigate the relationship of parameter's changes of the mold's temperature, injection pressure and holding pressure between the filling and the composition of microstructures' superstructure with an Optical Microscope, a Polarized Optical Microscope and a Cryo High Resolution Transmission Electron Microscope.

Experimental results indicate that there is a dividing line between 70°C~80

°C of the mold's temperature which is used to decide whether the filling of plastic microstructures is excellent or not. When the temperature is lower than the line, a higher injection pressure should be settled in order to get better quality of microstructures. The base-plate of the injection molded by PP part with microstructures is composed of three types of superstructure which 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 1:2:4. The mold's temperature is one of the most important factors to decide whether the crystal in the microstructures can be formed or not. We could enhance the crystallization of the microstructures by increasing the mold's temperature. Furthermore, there would be an amorphous superstructure of the microstructure's composition in the condition of the lower mold's temperature. Although higher injection pressure can improve the filling of microstructure, it also weakens the growth of the spherulites. Besides, increasing holding pressure not only improves the growth of the crystal superstructure in the core layer of the microstructure's base-plate, but also advances the mechanical characteristic of the microstructures.

誌謝

轉眼之間，就讀研究所的時光也即將邁入尾聲，在這兩年間，接觸到了許多之前未曾碰觸過的領域與知識。從剛開始對事物的生疏到後面處理問題的流暢，樣樣都對自己有了不少的提升，極感謝在這段期間對我付出極多指導、陪伴和關懷的師長、實驗室的伙伴們與家人。

在此，首先要感謝指導教授 陳仁浩教授在兩年來對指導的不吝付出，在老師一步一步的指引下，逐漸熟悉、瞭解整個研究過程，並在思考問題的想法與做研究的態度上都比以前增進不少，是我能順利完成這篇論文最主要的關鍵，在此對老師獻上最誠摯的敬意。

並感謝實驗室的全體成員。感謝安誠學長在規劃實驗與模具設置方面給予了不少極為實用的資訊、建議與經驗，幫助我在實驗上的順利進行。正剛、子敬與亞平在兩年來的一起努力，不管是在修課上的陪伴、問題的討論與對彼此實驗內容的建議，都讓我滿懷感謝。聰連、立偉、偉銘、國銓與琳瑋等學弟妹們，謝謝他們在事物與實驗上的幫忙，讓我能更專注於實驗過程，他們的陪伴，使我的研究生活更為豐富，在此一並致上由衷的感謝。

最後將在此感謝我的父母、弟妹與關心我的親友們，由於他們一路的支持與關心，讓我能專注心力在研究課業上而無後顧之憂，謝謝他們的付出與支持。

目錄

中文摘要.....	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 前言.....	1
1.1.2 微機電系統發展.....	1
1.1.3 微成形系統的發展.....	2
1.2 文獻回顧.....	4
1.2.1 LIGA 技術發展.....	4
1.2.2 微成形技術.....	5
1.3 研究動機與目的.....	7
1.4 研究方法.....	8
第二章 微射出成形的原理與實驗架構.....	9
2.1 射出成形原理.....	9
2.1.1 射出成形機的結構原理.....	9
2.1.2 射出成形的過程原理.....	11
2.1.3 微射出成形原理.....	12
2.2 製品成形機制.....	13
2.2.1 高分子材料特性.....	13
2.2.2 成形製品的充填機制.....	15
2.2.3 成形製品的保壓機制.....	16
2.2.4 成形製品的冷卻機制.....	17
2.3 成形品內的材料高次構造.....	17

2.3.1	高次構造的原理與機制	18
2.3.2	結晶效應與高次構造的關係	19
2.3.3	取向效應與高次構造的關係	21
2.4	射出成形微結構的高次構造之觀察實驗	23
2.4.1	偏光顯微鏡的原理與觀察	23
2.4.2	低溫高分辨穿透式電子顯微鏡的原理與觀察	24
第三章	實驗材料與設備	28
3.1	實驗材料暨其處理	28
3.2	射出成形器材暨其觀測設備	29
3.2.1	射出成形模具設計	29
3.2.2	成形微模仁設計	29
3.2.3	成形設備簡介	30
3.3	材料高次構造分析設備與方法	31
3.3.1	成形製品的試片取得	31
3.3.2	偏光顯微鏡	31
3.3.3	低溫高分辨穿透式電子顯微鏡	32
第四章	微射出成形結構之成形履歷與探討	41
4.1	成形參數條件設定	41
4.2	成形試片初步觀察結果	41
4.3	微結構內部高次構造之探討	43
4.3.1	偏光顯微鏡觀察結果	43
4.3.2	低溫高分辨穿透式電子顯微鏡觀察結果	46
第五章	結論與建議	60
5.1	結論	60
5.2	改進建議與未來展望	62
5.2.1	改進建議	62
5.2.2	未來展望	62
	參考文獻	63

表目錄

表 3-1 實驗採用的工程塑膠特性[30]。	34
表 3-2 RCA 清洗程序	34
表 3-3 光阻塗佈流程	35
表 3-4 顯影流程	36
表 3-5 射出成形機之機器規格。	36
表 4-1 成形參數規劃	48



圖目錄

圖 2-1 射出成形流程示意圖[21]。.....	26
圖 2-2 噴泉效應流動模型[25]。.....	26
圖 2-3 正、負光型球晶結構圖與指示圖 [27]。.....	27
圖 2-4 穿透式電子顯微鏡原理圖[28]。.....	27
圖 2-5 電子束繞射成像示意圖[28]。.....	27
圖 3-1 本實驗所用的工程塑膠 PMMA 的工程性質.....	37
圖 3-2 模具組裝示意圖。.....	38
圖 3-3 ARBURG ALLROUNDER 270S 射出成形機示意圖。.....	38
圖 3-4 模溫機。.....	39
圖 3-5 PT 465 XL 壓力感測器。.....	39
圖 3-6 K-type 溫度感測器原理暨實體圖。.....	39
圖 3-7 偏光顯微鏡。.....	39
圖 3-8 低溫高分辨穿透式電子顯微鏡。.....	40
圖 3-9 觀測試片製備流程圖。.....	40
圖 3-10 超薄切割機。.....	40
圖 4-1 不同線寬的 PP 微結構對澆口距離的遠近作壓力與模具溫度的 射出成形窗圖。.....	50
圖 4-2 PMMA 在模溫 50°C 的充填行為。.....	50
圖 4-3 PP 在模溫 50°C、2 μ m 線寬微結構下的充填行為。.....	50
圖 4-4 不同模溫下對 PP 10 μ m 微結構缺陷之成形所造成的影響。... 51	51
圖 4-5 模溫在 90°C、保壓壓力不同的條件下，PP 10 μ m 微射出成形 品的偏光顯微鏡 200 倍率的照片（銳敏色板）。.....	51
圖 4-6 模溫 50°C 時，PP 10 μ m 微射出成形品在垂直於材料流動方向 的截面的偏光顯微照片（銳敏色板）。.....	52
圖 4-7 模溫 100°C 時，PP 10 μ m 微射出成形品在垂直於材料流動方向 的截面的偏光顯微照片（銳敏色板）。.....	52
圖 4-8 模溫在 80°C 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微照	

片，並將其中 (a) (b) (c) 三處差異頗大處以 200 倍率放大觀看 (銳敏色板)。	53
圖 4-9 模溫 40°C 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率照片 (銳敏色板)。	53
圖 4-10 模溫 110°C 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率照片 (銳敏色板)。	54
圖 4-11 模溫 80°C 的條件下，PP 2 μ m 微射出成形品微結構之偏光顯微鏡照片 (銳敏色板)。	54
圖 4-12 模溫 90°C 的條件下，PP 2 μ m 微射出成形品微結構之偏光顯微鏡照片 (銳敏色板)。	54
圖 4-13 模溫 80°C 的條件下，PP 2 μ m 微射出成形品核心層在垂直於材料流動方向的截面的偏光顯微照片 (銳敏色板)。	55
圖 4-14 模溫 80°C、射壓 700bar 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品利用不同透光量之偏光顯微鏡 200 倍率的照片 (銳敏色板)。	55
圖 4-15 模溫 50°C、射壓 1400bar 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率的照片 (銳敏色板)。	56
圖 4-16 模溫 50°C、不同射壓壓力的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率的照片 (銳敏色板)。	56
圖 4-17 模溫 40°C、保壓壓力 400bar 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形的偏光顯微鏡照片 (銳敏色板)。	57
圖 4-18 模溫 40°C、保壓壓力 700bar 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形的偏光顯微鏡照片 (銳敏色板)。	57
圖 4-19 PP 10 μ m 微射出成形品在 Cryo-HRTEM 400 倍率下的觀測照片。	58
圖 4-21 為圖 4-20 在微結構頭部以 Cryo-HRTEM 100,000 倍率下的觀測照片。	58
圖 4-20 為圖 4-19 在微結構頭部以 Cryo-HRTEM 1500 倍率下的觀測照片。	58
圖 4-22 為圖 4-19 在微結構腰部以 Cryo-HRTEM 100,000 倍率下的觀	

測照片。 58

圖 4-23 為圖 4-19 在微結構根部以 Cryo-HRTEM 100,000 倍率下的觀
測照片。 59

圖 4-24 為微結構剪切層以 Cryo-HRTEM 60,000 倍率下的觀測照片。
..... 59



第一章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 前言

在邁入 21 世紀的時代中，隨著微機電系統及生物科技研究發展步伐的加快及產品對『輕、薄、短、小、低成本』越來越高的需求，產品內部的元件或構造尺寸也逐漸趨向微小化，因應此需求，學術界與產業界紛紛投入了大量的人力和資源在關聯性產業方面，期望能在技術與應用方面都更為進步，以資應用於相關實用技術層面。

高分子材料憑藉著本身之優良特性與日益精進的高分子加工技術，高分子製品正朝著高性能、高效率、低成本的方向快速發展。而高分子製品的尺寸與幾何結構也從傳統結構製造精度往微/奈米結構製造精度邁進，也吸引更多專業領域採用高分子材料及其複合材料替代傳統的金屬材料，在不影響機械結構性能的情況下，提升整體產品的性能。

但是目前對於微結構成形的認知仍有所不足，舉凡：高分子成形流動狀態、特性及與之相對應的結晶效應、取向效應等的高次構造還有待進一步的研究探討。因此，藉由探討高分子在微結構區域成形過程的相關聯性以提升高分子成形製品的品質，將是我們當前極為重要的課題之一。

1.1.2 微機電系統發展

微機電技術 (Micro Electro-Mechanical System, MEMS) 或稱微系統技術 (Micro System Technology, MST) 是一種結合光、機、電、材料、控制、物理、生醫、化學等多重技術領域之整合與微小化系統的近代高精度製造技術。但早在西元 1959 年，美國物理學家 Richard P. Feynman 就提出了一句 "There is plenty of room at the bottom"[1]，開啟了近代對微小尺度的事物進行操控的大門。微機電技術主要是以半導體技術為基礎並結合傳統的加工方式，以半導體製程製造機械結構於矽晶片上而開發出的新技術。其中不僅包含了傳統機械元件的設置，還涉及了電子電路系統技術，藉由微機電的技術將兩者結合的元件微小化，已應用更精密的量測、光電

或生物醫學等研究上。

一般而言，微機電製造技術基本上大致可分為三類：(1) 體型微加工 (Bulk Micromachining)，(2) 面型微加工 (Surface Micromachining)，(3) 光刻電鑄模造技術 (LIGA)，其他尚有微放電加工 (Micro Electrostatic Discharge Machining, μ -EDM) 與準分子雷射 (Excimer Laser) 等技術。介紹如下：

體型微加工：對基材進行等向及非等向乾/濕蝕刻，優點是一般基材機械特性穩定，且強度頗佳。

面型微加工：利用薄膜之成長與蝕刻來建構所需要之結構。

LIGA：是利用 X 光進行厚膜光阻之曝光，並利用電鑄等金屬製作母模，之後用熱壓等方式翻印成子模，再利用子模製作最終金屬或陶瓷元件。

微放電加工：是透過放電及化學蝕刻進行基材加工。

準分子雷射：利用雷射之局部高能量密度把不用基材移除。

近幾十年來，積體電路 (IC) 技術的成功為微機電技術奠定了發展的基礎，相關的微元件研究與技術也如雨後春筍般的冒出來，促使微機電系統的發展更為完整與成熟。隨著微機電的蓬勃發展，研究的範圍也逐漸集中在如何使元件的機構在不影響其物理性質下，縮小它的尺寸，從微米尺度進一步跨越到奈米尺度，往更精密的微/奈米系統發展。

1.1.3 微成形系統的發展

隨著微/奈米技術的發展，研究人員越來越注重在微小尺度的探討與研究上，而微成形系統也隨之開發出新的微製造技術來解決愈行精密的需求。微製造 (Micro fabrication) 技術多起源於半導體製程，透過製程中的薄膜沉積 (Thin Film Deposition)、微影 (Lithography)、蝕刻 (Etching)、摻雜 (Doping)、氧化 (Oxidation) 與熱處理等方式，將微電子元件製作於矽晶片上，以取代真空管的應用。其他亦有許多技術，如光刻電鑄模造技術 (德文：Lithographie Gavanoformung Abformung, LIGA)、電子束加工 (Electron Beam Machining)、放電加工 (Electro Discharge Machining)、電化學加工 (Electro chemical Machining) 等應用各種不同原理的精密加

工方法於微成形系統上。

半導體製程技術，可分為兩種：一種是採用由上而下（Top down）的方式，進行對材料的沉積、移除與改質；另一種方式則是相反的由以下而上（Bottom up）的方式，仰賴原子自我組織的能力，合成可運作的微結構構造。現今半導體製程技術多採用第一項方式來進行積體電路設計加工，但是隨著莫爾定律（Moore Law）規律，這項技術也越來越受到傳統光刻技術的限制，無法再進行更精密的加工。

在 80 年代末期，德國開發出一種新技術：光刻電鑄模造技術（LIGA）。結合了 X-Ray 深刻技術（Deep X-Ray lithography）、微電鑄翻模（Micro Electroforming）及微成形（Micro Molding）等技術作為微結構新的製程。標準的 LIGA 製造是使用波長 0.2~0.6nm 的同步輻射 X 光來進行光深刻技術，具有波長短、繞射現象小、功率大、穿透力強等優點，因此 LIGA 微加工製造技術除具有次微米級的加工精度與解析度、奈米級的光刻表面品質、IC 電路相容性佳、可配合模造技術量產精密微結構的優點外，LIGA 技術比 IC 製造技術能加工更為多種的材料以及具有更佳的高深寬比 3D 微結構製造能力。然而，LIGA 技術最大的缺點是製造所需的同步輻射 X 光費用極為昂貴，在沒有相當必要性的工程品質監管上，不合乎成本控管，因此隨之開發出類 LIGA 的製程作為 LIGA 製程的替代。類 LIGA 製程主要是藉由找尋替代性光源，如：紫外光微影（UV Lithography）、準分子雷射加工（Excimer Laser Micromachining）以及反應式離子刻蝕（Reactive Ion Etching, RIE）等蝕刻技術，取代同步輻射 X 光深刻，利用較便宜的替代性加工技術，取得具有相對高精密度的微結構構造，來滿足對製品的需求。但類 LIGA 技術相對的缺點則有加工精度由次微米降到微米，高深寬比也不若 X 光來的精確。

上述的製程雖具有高精度與高深寬比等微結構優良特性，但在製程上耗時需久，具有極高的技術門檻，且在大量生產方面不符合經濟性的需求，因此另有微成形技術的開發。微成形是泛指利用模具（Mold, Die）來進行微結構的創形或複製。實際上，必須依據成形對象的材料種類、尺寸與形狀上的特徵，採用適當的成形方式，才能以最經濟的成本獲得品質

符合要求的微成形製品。目前在塑膠微結構的成形方面，主要的方法有熱壓法（Hot Embossing）和射出成形（Injection Molding），其他如輥壓（Rolling）以及光聚合法（Photopolymerization）等。

其中，早在 19 世紀末期，以射出成形的製造方式就已問世，經過長期的發展與研究，逐漸改善射出成形機的設計與技術以及塑料的合成，提升整體的性能。由於具有高壓力射出、密閉模具設計、成形自動化、成形循環時間快速可大量生產和微結構深寬比佳等優點，因此在相關高精度成形中廣為應用，甚至開發出微成形用的專用射出機，配合以適當的微結構模具，即能生產大量且高精度的微結構製品。

1.2 文獻回顧

1.2.1 LIGA 技術發展

1982 年德國的 Ehrfeld W 等人在 Forschungszentrum Karlsruhe（FZK）的 Institute for Microstructure Technology（IMT）部門開發出用以製造微結構的 LIGA 技術。最初的目的是用來製造高深寬比的核能原料分離元件，但其在微結構成形特性上具有高平行度、高深寬比及側壁的高垂直度，在設計三維結構上有很大的自由度，可應用在資訊/通訊/消費性電子、工業生產、生物醫學等方面，引起學術界極大的注目。

LIGA 技術包含了光刻技術、電鑄技術及微成形技術三部分，製程中首先在基板上鋪上一層厚度數十至數百微米的高分子光阻材料，此光阻材料的選擇視所使用的深刻光源而定，當同步光源採用 X-Ray 時，最佳的光阻材料是 poly-methylmeth-acrylate（PMMA），光源經由特殊設計與製作的光罩（Mask）照射在光阻上。第二步驟是將照射過光源的光阻顯影（Developing）後，即可得到由光罩圖案轉移（Pattern Transfer）的光阻模版。第三步驟是利用電鑄技術，將金屬沉積在此光阻模版內。然後第四步驟是以蝕刻的方式將光阻去除，即可得到所需的金屬微結構。第五步驟則是以金屬微結構作為模仁（Mold Insert），以熱壓法或射出成形等技術量產塑膠微結構[2]。

依據上述步驟，Ehrfeld W 等人開始運用 LIGA 技術研發製作精密微系統[3]，Mohr J 等人也開始開發微加速器、微促動器等精密設施[4]。Harutaka Mekarū, Shinji Kusuki 等人結合射出成形技術製作三維的微結構，製作出微米等級螺旋線圈，雖然測試結果未達到預定目標，但對 LIGA 三維技術的微系統開發都有所助益[5]。

1.2.2 微成形技術

微成形技術早在 30 多年前即開始發展，在 1970 年由 Bartolini R 等人發表了第一篇有關熱塑性塑膠的微成形論文，討論如何低成本的製造關於電視顯示零件[6]。1972 年第一篇關於光學波導器的論文也接著被發表，Ulrich R 等人運用熱壓成形方式，將摻雜玻璃纖維的 poly-methylmethacrylate (PMMA) 成形於附有高光學率的 poly(cyclohexyl-methacrylate) (PCHMA) 的槽上[7]。1999 年，H. Becker 等人首先提出以矽為基材，來作為熱壓成形的模仁，並提出與傳統的電鍍鎳模仁相比，以矽基材當模仁具有以下優點：(a) 矽基材的模仁耗度低、硬度高，能明顯提高模仁壽命；(b) 藉由成熟的半導體技術，降低了矽基蝕刻的門檻；(c) 矽表面光滑特性使脫膜較為容易。藉由上述這些特性，為微成形技術提供了另外一種可供使用的製作過程[8]。

在微成形技術的發展下，逐漸轉向研究成形製品高次結構的特性對成形製品品質的影響，高次構造的成形特性卻又受到高分子加工過程中的流動行為、成形參數的設定與成形微結構的形狀尺寸之相互影響，因而會有迥然不同的高次結構出現。因此，陸續有學者對高次構造的成形展開了研究。J.C. Viana 對射出成形微結構的取向層厚度做了探討，他指出影響取向層厚度的兩個時間參數：(a) 到達結晶溫度的時間與 (b) 高分子鏈鬆弛時間，取向層厚度取決於這兩個時間的長短。當前者大於後者時，會因鬆弛作用，使取向作用減弱，取向層厚度變薄；反之，會增厚取向層的厚度[9]。K. F. Zhang 等人也用偏光顯微鏡證實了在聚丙烯微射出成形製品的結構中，可分為最外層的表層-核心 (Skin-core) 結構、中間的結晶取向結構與最內層的球晶結構[10]。Hiroshi 等人利用聚丙烯成形製品的光

學性質，討論在微細結構下的充填比率與成形結構，充填比率不僅受到模穴內壓力分佈的影響，表面剪應力（skin-shear）層厚度也影響到整體充填率[11]。Kuniaki Kawaguchi 提到聚甲醛（Polyacrtal）熱塑型高分子射出成形中，長分子鏈分支結構（Branched structure）除了對熔體流動特性有很大影響外，對於結晶型態的構成也扮演了一個極為重要的因子[12]。高分子融熔流體的流動特性也與剪切率（Shear rate）和黏度（Viscosity）具有相當密切的關係。Wissbrun 等人提到了高分子在分支狀結構下因低剪切率而造成黏度變大的特性比線性結構更為明顯[13]。Prichard 等人也推論：熔體流動行為的改變會引起剪切作用導致長分子鏈的糾纏（Entanglement）與聚合（Aggregation）行為的發生[14]。

隨著微成形技術的成熟，成形品結構精度的日益提高，成形時所產生的翹曲（warpage）、收縮（shrinkage）、表面品質（surface roughness）與尺寸偏差（dimensional deviations）等製品缺陷問題，也逐漸成為研究重點。Donggang Yao 等人以數值模擬方式，討論了塑料充填時的影響因素，指出在微成形的過程中，黏度及滑動層造成的影響遠大於表面張力[15]。Ming-Chih Huang 等人討論了關於薄壁射出成形的翹曲影響因素，提到了造成翹曲的原因是因為不均勻的冷卻產生溫度差而造成了彎曲力矩（bending moment）。並歸納了幾種重要成形參數對薄壁射出的影響[16]。其中，保壓壓力（packing pressure）是影響最大的因素，第二是模溫（mold temperature）影響，其次是熔融溫度（melt temperature），最後是持壓時間（packing time）[17]。Keehae Kwon 等人則對於多種聚酯類（polyesters）在非等向性收縮的射出成形參數上進行了探討。其中提到了結晶程度對低結晶率高分子物質的收縮並無太大的影響，反而是非結晶性（amorphous）部分所造成的影響比較大，也因為這兩部分的固化溫度（freezing temperature）不同，使得兩者的熱收縮性（thermal contract）不同。在成形參數方面，持壓時間與持壓壓力的提高，使體積收縮率（volume shrinkage）下降；熔融溫度跟模溫的提高反而會造成體積收縮率的上升，並與持壓時間與持壓壓力作一比較的話，發現對體積收縮率影響最大的是前者所造成的影響。在非等向性收縮所做的測試中發現厚度方向的熱轉移

效果大（相比於長度與寬度而言），所以產生的收縮量也是最大的[18]。

在實際測量方面，Julian M.Lippmann 等人做了相關方面的研究，指出了最佳的測量方式是控制製品成形時的在場量測，做第一線的實體測量，才能得到最精準的測量研究。但由於實體第一線的測量經常處於高溫與高壓等異常環境下，容易造成觀測或量測儀器的故障或損毀，因此他們並提出了可以藉由改善對測量儀器等的固定方式，增加儀器的可重複性與可靠性，對研究有實質上的幫助[19]。R. C. Luo 等人利用半導體製程技術，開發出了薄膜式的壓力、溫度感測器，其內具有壓電性質的鋇鈦酸鉛（ PbZrTiO_3 ，PZT），可應用於射出成形時的即時監控[20]。

1.3 研究動機與目的

隨著微機電產業的蓬勃發展，越來越多的功能性微結構可應用並投入市場，微結構的功能性除了受其結構的形狀、特徵尺寸影響外，亦受其材料性質所左右，而材料的各種力學、光學、熱學與電學等性質則取決於其化學組成和高次結構。尤其是在微射出成形過程中，高分子材料所受的熱與應力操作履歷複雜，材料的高次結構會有非常大的變化可能性，此意味著這些材料的射出成形微結構製品性能皆可藉由其材料高次構造的控制而有廣大的改善與創新之潛能。同時成形過程中，材料高次構造的形成，亦可能影響材料在微模穴內的變形和流動特性，兩者具有極大的相關聯性，對微結構的成形過程賦予更多變的特性。

因此，本研究欲藉由探討成形參數與成形製品高次構造的相互關係，分析成形製品在變更參數條件的影響下，產生對微結構高次構造相對應的變化，例如：結晶效應或取向效應的消長。並嘗試變化不同的高分子材料特性，用結晶性與非結晶性的材料來作為成形塑料，藉由兩者之間的對比參照，瞭解性質不同的塑料特性對形成高次構造的關聯性。

希望透過實驗得到高分子流動行為與成形參數條件對成形製品高次構造的相關聯性，提高對微結構高次構造製程的認知，能迅速找出最佳的成形參數，避免不必要的人力、時間與成本浪費。

1.4 研究方法

本研究將利用實驗的微結構射出成形，配合成形後對微結構內的材料進行各種高次構造的分析，來探討射出成形條件對於微射出成形中以及成形品內的高次構造的行程之影響。

實驗中將採用以四吋 P 型矽晶圓所製成的 $2\mu\text{m}$ 與 $10\mu\text{m}$ 線寬的高深寬比矽微結構，作為試驗用之微結構模仁，配合已安置於模座中的溫度與壓力感測器，對熔融高分子塑料的成形過程作一在場 (in situ) 量測。待其成形完畢後，再利用消失模技術去除附著於成形製品上的矽基材模仁，以為觀察試片做準備。

在成形條件上，以控制成形模具溫度與射出、保壓壓力為主，分別針對射出成形材料 PP 與 PMMA 的結晶與非結晶性質，施以不同的參數條件，以測試成形製品高次構造對熱與應力在各種操作履歷下的變化情形。

儀器分析方面，將採用偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM) 探討成形微結構之高次構造的光學性質與光學特性，分析其高次構造的結晶結構與原理，再配合低溫高分辨穿透式電子顯微鏡 (Cryo High Resolution Transmission Electron Microscope, Cryo-HRTEM) 對成形製品高次構造的觀察結果，兩者做一比對，以資觀察成形微結構高次構造與成形參數設定之相互關係，作為將來成形參數條件設定與模具設計之參考。

第二章 微射出成形的原理與實驗架構

2.1 射出成形原理

射出成形技術是一種注射兼成形的成形方式。常用的射出方法是將高分子聚合物的原料放入料管內，經過料管的加熱、壓縮、剪切、混合和運送作用後，使塑料進行融合和均勻化。然後再藉助於柱塞或螺桿向熔融高分子塑料施以巨大壓力，則熔融塑料即透過料管的噴嘴和模具的澆道系統射入預先閉合好的低溫模具中，經過適當的冷卻保壓時間後，在經頂出銷頂出成形製品，即可得到具有一定幾何形狀和精度的高分子製品。

透過這種週期短、成形快速、可重複性高及自動化的大量生產方式，對於業界的應用有很重大的影響，以下將對射出成形機的構造與原理作一簡介：

2.1.1 射出成形機的結構原理

由於射出成形技術的發展，射出成形機的設置方式也各有不同，依據成形材料、驅動方式、射出裝置及鎖模裝置等都有不同的設計結構，例如：依驅動方式的不同可分為全油壓式及油壓-機械式，而隨著環保意識的抬頭，更開發出了更潔淨、省能的全電式射出成形機，來因應射出成形機的發展與需求。但統體而言，射出成形機可由以下七大系統組成，分別是：

- (1) 合模系統：合模系統的作用是固定模具，可分為公、母模版兩大部分，分別是可動側與不可動側。透過公模版後的合模油缸提供鎖模壓力，再藉由四根導銷做導引，鎖緊模具，防止模具注入高壓熔融塑料時，模具的模穴因受太大壓力而脹開，產生溢料的情形。在公模版後側裝有機械頂出裝置，在公模版開啟模具時，可通過模具中的頂出機構，從模穴中頂出成形製品。此外，合模系統還與安全設施作一連結，唯有當安全門閉上時，才能產生閉模動作，開始進行射出。
- (2) 射出系統：射出系統主要是由塑化裝置、螺桿驅動裝置、

計量裝置和注射動作裝置等組成。設計原理是將欲成形的高分子塑料在塑化裝置內施以高溫，進入熔融態，並透過螺桿裝置在高速和高壓的狀態下配合計量裝置將適當的熔融塑料注入模具的模穴中。其中，螺桿頂部裝有止逆環以防止熔融高分子倒流。

- (3) 加熱冷卻系統：加熱系統是用來加熱料管及注射噴嘴。射出成形機料管一般採用加熱電阻加熱圈，套在料筒外部並用熱電偶分段檢測。熱量通過管壁向內傳熱為高分子塑料提供熔融熱量。冷卻系統是用來冷卻液壓油、料口以及模具。冷卻系統是一封閉的循環系統，將冷卻水分配到幾個獨立的迴路上並能對其流量進行調節。
- (4) 液壓系統：液壓系統為射出成形機的各种動作機構提供壓力和速度的迴路。液壓迴路一般由控制系統壓力與流量的主迴路和去各執行機構的分迴路組成。
- (5) 潤滑系統：是為射出成形機的公模版、連桿鉸鍊等具有相對運動的部位，提供潤滑條件的迴路，以減少能源損耗和提高零件壽命。其中，潤滑系統的油源可由單獨的泵潤滑迴路或從液壓系統的低壓油路中引出。
- (6) 電控系統：主要控制射出成形機的各种程序及其動作，對時間、位置、壓力、速度和轉速等進行控制和調節。主要由各種繼電器元件、電子元件、檢測元件及自動化儀表組成。
- (7) 安全保護及監測系統：射出成形機的安全裝置主要是用來保護人、機安全的裝置。主要由安全門、限位開關、光電檢測元件等組成，進行電器-機械-液壓的連鎖保護。監測系統只要對射出成形機的油溫、料溫、系統超載以及成形機件設備故障進行監測，發現異常情況即進行指示或報警。

藉由統合上面這七大系統，射出成形機將可進行一完整且安全的射出成形製程。

2.1.2 射出成形的過程原理

射出成形機的射出過程主要可分為四大部分，分別是：

- (1) 預塑計量過程：此過程是指高分子塑料透過在料管中的高溫加熱、加壓及混合後，從玻璃態轉變為均勻化的熔融液體。『均勻化』是指熔融高分子聚合物在溫度、黏度、密度和組成成分皆達到均勻分佈的狀態。此均勻化的熔融塑料關係著成形製品的成形品質，因此必須加以重視，而關係著熔融狀況的重要因素乃是熱能輸入和轉換條件。

預塑計量過程的熱能來源主要是透過電熱元件從外部加熱，經熱傳導與熱對流方式經料管由塑料吸收；內部則是靠著螺桿旋轉推擠，產生剪切作用與摩擦作用，使部分機械能轉換為熱能。藉由內、外兩處的熱源供給，讓塑料達到熔融態。此外，除了預塑的高分子塑料外，此部分也完成了計量的過程，透過精密的塑量進給控制，將對成形製品有更佳的控制性。

- (2) 射出充模：注射充模過程是指將以計量好的熔融高分子流體以巨大的壓力高速射入到模具模穴中的過程，熔融流體會依序經過噴嘴、流道和澆口通向模穴。射出時，其螺桿頂部的熔體所建立起來的壓力稱為注射壓力；螺桿推進熔體的速度稱為注射速度，熔體的流率稱為注射速率；螺桿推進熔融塑料的行程稱為注射行程。此階段需具有足夠的速度和壓力才能使塑料充滿模具的模穴。
- (3) 冷卻保壓：此階段是從熔融塑料充滿模穴後開始算起，首先是藉由保壓階段開始，持續施以一定壓力在熔融塑料上，直到澆口部的塑料凝固為止，使熔融塑料在不具有射出壓力的擠壓後能進一步地壓縮與緊密，避免因冷卻而引起過大的收縮。在澆口的塑料凝固後，成形製品繼續冷卻定型，使成形品能夠承受脫膜頂出時所允許的變形。

- (4) 成形脫膜：待成形製品凝固後，開啟模具並應用頂出裝置頂出成形製品，即可得到一完整的高分子射出成形製品。

圖 2-1 為射出成形流程示意圖[21]。

2.1.3 微射出成形原理

微射出成形機與傳統的塑膠射出成形機比較大的差別在於射出計量的控制與精密模具的設置上，其他基本上並無太大的差別。首先，針對射出計量控制方面，一般微射出成形件可區分為三類：

- (1) 微量成形件 (micro-injection molded part)：成品重量範圍在 mg 等級，但尺寸與精度不一定在 μm 級。
- (2) 微結構成形件 (injection molded part with micro-structured regions)：成品為一般尺寸，但其細部結構尺寸上具有 μm 級規格。
- (3) 微精密成形件 (micro-precision part)：成品重量為 mg，且精度要求為 μm 級。

可見微成形技術對於質量與行程的控制精度達到非常高的要求，因此若以傳統型的射出成形機做微成形射出實驗時，在成形微量製品時，因所需射出量過小，容易導致塑料滯留於料管中過久，造成裂解現象或因射出行程太短而塑化不均等控制計量方面的問題。因此在精密計量控制方面，透過螺桿直徑與注射量和計量行程間的相應關係式[22]：

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 D}{\pi S} \sqrt[3]{V_{shot}}} ;$$

其中， D 為螺桿直徑； S 為計量行程； V_{shot} 為射出速度。傳統射出成形的計量行程 S 通常都控制在 $1D \sim 4D$ ；微成形的計量行程 $S < D$ ；因此可以藉由更改螺桿直徑的大小，來達到微成形所需的精密計量要求，並提高射出速度，防止因成形零件結構過小而產生短射的現象。

模具設計是微射出成形與傳統射出成形差異較大之處。為了使模仁的微結構模穴內的空氣能確實被排出，以避免發生微結構模穴充填不良等現

象，模具內必須設有排氣設計，能確實讓模穴中的空氣有管道排出而不影響到熔融塑料的流動。此外，由於微結構模穴的尺寸很小，充填過程中熔融塑料受模座溫度影響很大。不良的參數設計容易導致表面材料的黏度增加或固化層的成長，將會降低材料對模穴的充填能力，因此必須提高充填過程中的模具溫度，通常此溫度至少需設定在材料的玻璃轉換溫度以上為宜。此種充填時的高模溫設定使得充填完畢後進行冷卻時的保壓措施益形重要，以補充因巨大的冷卻收縮所造成的模穴內材料量之不足。

2.2 製品成形機制

熔融塑料透過射出螺桿的擠壓、加熱及高速射出至較冷的模穴，接著歷經保壓、冷卻固化到脫膜前的成形過程，高分子熔融塑料經歷了複雜的溫度、壓力與剪切應力等相變化過程履歷，其本身的機械性質、熱性質與光學性質也隨之產生複雜的變化，例如：模具溫度的提高使高分子熔料體積膨脹，造成密度變小；壓力提高卻造成壓縮效應使密度變大等。此外，高分子熔融塑料的黏度變化對於成形製品的性能品質也有很大的影響，提高成形條件的溫度可降低熔融塑料的黏度，提升成形成容易度，但卻會造成冷卻時，因溫差過大，產生大量的收縮，影響製品的尺寸精密度等，這些交互相關影響的條件都得列入我們成形時考慮的範疇。因此下列將對成形製品有所關連的條件作一討論：

2.2.1 高分子材料特性

高分子材料藉其獨特的特性，在我們日常生活中無處不見其蹤影，舉凡：3C 產品的外殼、塑膠袋、保特瓶等，皆可看到它的存在。探討高分子的構造發現，它是由一連串相同的簡單結構單體 (monomer)，透過原子間的共價鍵鍵結而成的高分子量物質，依據不同的鍵結機制與結構單元將可產生其獨特的特性。一般來說，高分子物質依據其受熱後的特性可分為兩大類：

- (1) 熱塑性塑膠 (Thermoplastics): 這類高分子塑料在常溫下為固體，其內部的高分子構造為線性關係，在受熱後，分子鏈間會產生相互移動，使塑料軟化或熔解，並能流動成形；透過冷卻，分子鏈歸位，使高分子回復成固態特性，其產生液態與固態之間的可逆變化屬於物理變化，因此具有加熱軟化、冷卻硬化並可重複發生的特性。
- (2) 熱固性塑膠 (Thermoset): 指具有加熱後固化及不可溶解、不融化特性的塑料。此塑料在加工前是液體狀態，透過加熱鍵結等反應後，高分子內部的分子鏈會交鏈形成三度空間的固體結構，成形之後具有即使再透過加熱或加壓的手段，也無法使其回復其原本狀態的特性，顯示出所謂的非可逆變化，是分子構造發生化學變化所致。

而在射出成形的範疇裡，大部分都是採用熱塑性塑膠進行射出。熱塑性塑膠依其結構的順應性與結晶效應的程度不同，又可分為不定形 (Amorphous) 與結晶形 (Crystalline)。前者的分子鏈結呈現不規律排列，具有玻璃轉換溫度 (Glass Temperature Transition) 這一特質。低於此溫度時，不定形高分子呈現脆性玻璃態 (Glass state)；當溫度提升，大於玻璃轉換溫度時，分子鏈脫離束縛，開始自由活動，此時不定形高分子開始從玻璃態轉化成橡膠態 (Rubbery state)，呈現熔融可流動性，而結晶形高分子因為排列較為規律，具有較強的結晶性質，其材料機械性質也因而較為提升，所以在玻璃轉換溫度尚未能溶解結晶形高分子，唯有溫度上升至熔融溫度 (Melt Temperature) 後，才可將這類物質熔解。

在射出成形當中，採用的方法與原理都是透過將高分子塑料加熱融化使其流動，在得到我們所要的成形製品。因此，熱塑型高分子透過加熱、熔解所產生的流變行為在成形過程中將是個很重要的關鍵。經由研究，熔融塑料在模穴當中的流變行為為非牛頓流體，即剪應力 (Shear Stress) 與剪應變率 (Shear Rate) 成非線性關係，也就是黏度為非定值。所以在充填的過程中，會因為黏度變大，產生較高的充填阻力，成形難度也隨之提高。因此透過成形參數設定去降低成形時的黏度值，便是一個可供利用的

手段，舉凡：提升成形熔融溫度，可有效降低黏度數值，提升成形製品充填性，但是卻會造成冷卻溫度過大，收縮率提高，影響成形品尺寸精度，並延長冷卻時間使成形週期變長等。

由上述可知，藉由瞭解熱塑型高分子的加熱溶解與冷卻固化的特性，及其在熔融態的熔體流變性質，對於射出成形的充填行為有極為重大的影響，所以瞭解高分子塑料對成形過程的機制將是我們研究微射出成形的一重大課題。

2.2.2 成形製品的充填機制

高分子射出成形中，其充填過程時間很短，但由於它的充填完整與否決定了製品的整體結構性與密實性，關係著成形品的品質好壞，因此瞭解模穴充填過程及其物理現象是很重要的。

高分子熔融塑料流入模穴後，受到模穴的冷卻作用，與模穴表面接觸部分，開始冷卻固化，形成一層固化層；固化層厚度在澆口與塑料行進波前位置附近較薄，隨著熔融塑料的充填，固化層厚度隨之增加；此乃由於熔融塑料由澆口進入模穴初期溫度較高，接觸的冷模壁部分較少，因此被模壁帶走的熱量與固化層厚度均較少；隨著充填過程進行，塑料行進波前逐漸充填整個模穴，所接觸之冷模壁越來越多，散逸之熱量與新進熔融塑料所帶之熱及黏滯剪切應力所產生的潛熱之和接近平衡，所以固化層厚度成一穩定值，增加不多；而熔融塑料以噴泉流動方式進行充填，中間部分的熔融塑料距離低溫的模壁較遠，受到較少的熱量逸失，使固化層較薄。此外，噴出熔融塑料在接觸較冷模壁瞬間固化的行為，不僅限制殘餘應力與分子鏈的鬆弛行為[23]，同時也使高分子體積來不及收縮，或結晶性材料來不及結晶，等到產品脫膜後，因環境溫度的變化，使成形製品產生分子鏈鬆弛或體積收縮等情形，同時也會造成產品的翹曲變形行為。熔融塑料前端的『噴泉效應』流動行為，不僅影響成形品表面品質，並且對成品形態學也產生影響，如成品截面的配向性分佈、結晶度分佈或熔接線強度等。成品厚度方向的分子配向性分佈不平均時，由於分子鏈的鬆弛行為不平均，造成整體的收縮不平均，因此產品會有翹曲變形發生。

射出成形的充填過程，不僅影響成品表面品質，如產品光澤度或流痕等，同時也影響最後成形品之尺寸精度，包括收縮與翹曲變形等。由此可知射出成形之充填過程，乃是射出過程最重要的根本，良好的高分子充填行為，包括模穴內均勻的溫度、壓力分佈及均勻的流場，才能製造出高品質的成品。

2.2.3 成形製品的保壓機制

當高分子塑料充填滿整個模穴瞬間時，充填過程即結束，開始進行保壓過程，此時塑料封口尚未固化，模穴內熔體仍有流動，隨著充填行為的增加，模內壓力也會繼續提升，因此藉由螺桿的進給會提供一保壓壓力，也稱為二次注射壓力，用以繼續維持模穴內充填的行為。此外，由於高模溫的影響，高分子塑料體積會受熱膨脹；至冷卻時，受到模具冷卻的影響，溫度逐漸降低，體積開始收縮。提供的保壓壓力具有抑制膨脹的功用，彌補此一收縮行為的發生，使熔融塑料能繼續充填入模穴當中，密實成形品的結構，減少產品冷卻後的收縮效應。

射出成形的保壓過程中，最重要的因子是保壓壓力與保壓時間，兩者皆會對凝固點及成形品收縮率有明顯的影響：提高保壓壓力、延長保壓時間會使凝固延遲，有助於縮小成形品的收縮率，但卻有可能會發生過度保壓的效應，使成形品內部殘餘應力增加，減少產品壽命，降低成形品可靠度；但若保壓壓力太小或保壓時間太短，則不能發揮密實充填成形品微結構的特性，導致在冷卻收縮階段會產生大幅收縮的現象，影響製品的精密尺寸。此外，保壓壓力的轉換時機也是參數條件中的一個關鍵，適當的時機將有助於建構更穩定的模穴內變化及最佳的流場變化，對於成形品的物理和機械性質有更正向的幫助。

另外，對於微薄的製品設計或是高深寬比的微機構設計，在充填時的注射壓力無法將這些部分填滿時，將可藉由充填結束後的保壓壓力，進一步的更加充填、密實整個微機構設計，避免發生產品短射的現象。

因此，保壓壓力與保壓時間對成形品的精密尺寸與機械性質有其重大的影響，掌握適當的參數將對製品的品質有極大的提升。

2.2.4 成形製品的冷卻機制

一般而言，射出成形機的冷卻機制耗時最長，約佔整個循環過程時間的70~80%，因此冷卻系統設計之好壞，將直接影響到成形製品的品質與其精密度。良好的冷卻系統，將可縮短熔融塑料固化所需之時間，有效的增加生產速率、降低成本，並可使成形品各部分均勻冷卻，防止產品因熱應力所造成之收縮與翹曲等缺陷產生。

在射出成形整個過程當中，實際的冷卻行為是一直在進行的，並不是澆口固化或保壓過程結束時才發生。因此整個成形週期中，模具溫度一直在變化；在充填過程時，由於熔融塑料一直進入模穴內，所以模具溫度逐漸升高，當保壓過程持續進行時，一直到脫膜取出產品，其熱量由冷卻水帶走，或由模具傳導致外界環境的空氣中，模具溫度又逐漸降低。長時間的冷卻過程，最重要的考慮項目為冷卻效果的均勻性，若產品沒有均勻冷卻，則會有不均勻的收縮行為發生，因此成形品容易產生翹曲變形的缺陷。此外，冷卻時間也是一重要的考慮項目，冷卻時間太長，不僅增加成本，同時也影響成形週期；但冷卻時間太短，則產品未完全固化，脫膜時容易受到外力的作用而變形。因此均勻且穩定的冷卻系統將有助於我們減低缺陷的產生，並提高成形微結構的品質。

由於射出成形的冷卻時間很長，除了增加成本之外，也會影響成形週期、成形品精密尺寸與品質。所以適當的冷卻時間與水路的安排，為微射出成形加工設計的重要項目。

2.3 成形品內的材料高次構造

除了透過上述方式去瞭解射出成形的外部參數設定，進而去操控成形製品的成形品質之外，高分子內部的結構特性更是決定成形品的物理性質與機械性質的主要關鍵。高分子結構可依據內部的分子鏈排列方式、排列規律性、分子結晶程度與分子的取向性去判斷一成形製品的性能。所以透過分析成形品的分子間鍵結力、分子結構與分子堆積等特性，將有助於我們更瞭解成形過程時的結構變化，以更進一步去控制成形製品的性能。

2.3.1 高次構造的原理與機制

高分子聚合物的特性並非由其聚合物系統中獨特之鍵結力（Bonding force）所造成，而是由分子與分子間（Intermolecular）以及分子內（Intramolecular）之相同鍵結力所引起的。這種鍵結力也存在於同成份的低分子物質中。換言之，高分子塑料所表現之特性乃是起因於其巨大的分子以及相似於鏈結結構的可柔曲性這兩個因素相互影響而導致分子間產生強大的引力場和物理交纏度以及物理作用力。因此，高分子依其分子內、分子本身及其分子間之結構可分類為[24]：

- (1) 一次結構：即分子內結構，是指鏈之構造單位，如：順式、反式，同排、對排等。即高分子之化學組成及組態（Configuration）。
- (2) 二次結構：即分子本身結構，係指一高分子鏈之排列狀態，及其構造形狀（Conformation）。其結構有伸展鏈（Extended chain）、雜亂捲繞（Random coil）、規則性捲繞（Folded chain）及螺旋體（Spiral chain or helix）。
- (3) 三次構造：指高分子間形成之聚集狀態，雜亂捲體之細胞狀結構、麵糰結構、鬚狀微泡結構（Fringed-Micelle structure）、折疊鏈（Folded-chain）之高分子結晶與重疊螺旋體（Super-helix）。
- (4) 高次結構：即數種三次結構同時分佈於一高分子內，依其不同的排列方式，產生獨特的特性，進而相互影響高分子的性能，也是決定成形品性能的最直接因素。

其中，由於高次構造與成形條件參數具有直接的關聯，影響高次構造的因素：結晶效應與取向效應，皆可由參數條件的變化去影響它們的發展，因此我們將以微結構的高次構造來做為我們討論的重點，並探討在何種成形條件下所產生的高分子內部結構將對我們成形製品的品質有相關聯的影響。

2.3.2 結晶效應與高次構造的關係

評定高分子結晶形態的標準是晶體形狀、大小及結晶度，而上述的特性對成形製品的物理與機械性質起重要影響。結晶的生成主要決定於分子的排列規律與分子間的鍵結能力，具有規則排列的鏈狀構造才能使分子鏈填入規則的晶格(Crystal lattice)中。因此，立體規則性高分子(Stereoregular polymers)較容易形成結晶，而具不規則鏈狀構造的高分子，因有不規則支鏈阻礙主鏈排列在規則晶格中，所以結晶率不高。其次，不論分子鏈如何的具有規則性，聚集分子鏈於晶格內的鍵結力，必須大到足以克服熱能所產生的亂度效應(Disordering effect)，才能將分子鏈保持於晶格中，因此氫鍵及強的分子力作用將有助於促進結晶形成。

高分子熔融塑料中保有單晶兩個主要結構特徵：

- (1) 高分子仍是由厚達 100 Å 缺陷程度不同的晶片集合而成。
- (2) 分子鏈的方向垂直於表面。[26]

所以在熔融結晶塑料中，其分子鏈必定呈折疊狀態。並且結晶高分子以球晶方式生長(Spherulitic growth)，晶核在異相核仁上成核，然後各以輻射方向生長直到與相鄰近者互相結合為止，具有不同的大小和缺陷程度，並且完全填滿在以結晶物質的體積上，球晶與多晶的金屬顆粒結構在某些時候具有相同的角色，因此透過瞭解結晶的生成方式與控制它們的性質和型態，對高分子成形製品的品質將有絕對的影響。

此外，溫度是高分子結晶過程最敏感的因素，即使溫度只相差 1°C，結晶速率可相差很多倍。高分子成形過程中，由熔融溫度以上降到玻璃轉換溫度以下，這一過程稱為冷卻速度，它是決定晶核存在或生長的條件。射出成形時，冷卻速度決定於熔融溫度和模具溫度之差，可大致分為三部分：

- (1) 等溫冷卻區：當模溫接近於最大結晶速度溫度時，這時兩者之間的溫差小，冷卻速度慢，結晶幾乎在靜態等溫條件下進行，此時分子鏈自由能大，晶核不易生成，結晶緩慢，冷卻週期加長，形成較大的球晶。

- (2) 快速冷卻區：當模溫低於結晶溫度時，冷卻速度增快，結晶在非等溫條件下進行，大分子鏈段來不及折疊形成晶片，這時高分子鬆弛過程滯後於溫度變化的速度，於是分子鏈在遽冷下形成體積鬆散、來不及結晶的無定形區。例如：當模具模穴表面溫度過低時，成形製品表層就會出現這種情況，而在成形製品內部由於溫度梯度的關係，冷卻速度較慢，就形成了具有微晶結構的結晶區。
- (3) 中速冷卻區：如果把冷卻溫度控制在高分子最大結晶速度溫度與玻璃轉化溫度之間，這時接近表層的區域最早生成結晶，由於模溫較高，有利於製品內部晶核生成和球晶（Spherulites）長大，結晶也比較完整。

由於在中速冷卻區時的結晶速率快、模溫較低、製品脫膜容易，且成形週期短，所以射出成形條件常在這一溫度區來選擇模溫對成形條件最有利。

由上述可知，熔融塑料在進入模具時，接近表面層先生成小球晶，而內層生成大的球晶；澆口附近溫度高、受熱時間長、結晶度高，而遠離澆口處因冷卻快、結晶度低，所以造成成形製品性能上的不均勻性。

透過實驗的證明也發現熔融塑料壓力的提高與剪切作用力的加強都會加速結晶過程。這是由於應力作用會使鏈段沿受力方向而取向，形成有序區，容易誘導出許多晶胚，使晶核數目增加，生成結晶時間縮短，加速了結晶作用。

壓力的增大還會影響球晶的尺寸和形狀，低壓下容易生成大而完整的球晶，高壓下則會生成小而不規則的球晶。球晶的大小和形狀除與力大小有關，還與力的形式有關，例如在均勻剪切力作用下，容易生成均勻的微晶結構，在直接的壓力作用下易生成直徑小而不均勻的球晶。而大球晶容易使高分子脆弱，為避免如此，通常會加入成核劑（Nucleating agents）或加速冷卻，可增加成核速率，以促進較小球晶的生成。

高分子內部生成的結晶構造說明多數分子鏈已經排列成有序而緊密的結構，分子間的作用力變強，提升了高分子結構的機械性質，如密度、拉

伸強度、沖擊強度、剛度等，另外，由於結晶度提升即分子間的結構排列更為緊密，會使體積縮小，收縮率跟著提升。結晶型材料比非結晶型材料更易引起翹曲，這是因為成形製品在模內冷卻時，由於溫度上的差異引起結晶度的差異，使密度分佈不均勻和收縮力不等，導致產生較高的內應力而引起的翹曲，並使耐應力龜裂能力降低。結晶度的提高並會增加製品的致密性，使製品表面光澤度提高，但由於球晶的存在會引起光波的散射，而使透明度降低。

2.3.3 取向效應與高次構造的關係

高分子塑料在加工過程中，在力的作用下，流動的大分子鏈段會沿力的方向取向（Orientation），但取向的性質和取向的程度根據取向條件卻有很大的區別。熔融塑料中大分子受力的形式和作用的性質可分為剪切應力作用下的”流動取向”和受拉伸作用下的”拉伸取向”。

按取向結構單元的取向方向，可分單軸取向和雙軸取向：如果取向單元只有一個方向的取向，稱為單軸取向；如果有同時朝兩個方向上的取向，稱為雙軸取向，也稱為平面取向。雙軸取向的成形製品其力學性質具有向異性並與兩個方向拉伸倍數有關，在流動方向上的拉伸與衝擊強度皆明顯大於垂直接流動方向上的值。

在瞭解取向效應與高次構造關係前，需先瞭解熔融塑料在模穴中的成形機制：充模時，熔融塑料沿澆道、澆口而射入模穴當中，塑料首先會與較冷的模壁接觸而急速的固化，產生來不及形成取向的固化層外殼。而新的熔融塑料將沿著不斷增長的固化層內壁向前流動，推動波前鋒向前移動，而形成我們所謂的『噴泉效應』(Fountain effect)，如圖 2-2 所示[25]。

由於『噴泉效應』的作用，靠近固化層的分​​子鏈，一端固定在固化層上，而另一端被鄰層的分​​子鏈沿著流動方向而取向。由於靠近固化層的阻力最大，速度最小（為零）；而中心處的流動阻力最小，速度最大，這樣在垂直於流動方向上形成速度梯度：固化層的速度梯度最大，中心層處的速度梯度最小，因此靠近固化層的熔融塑料所受到的剪切作用力最強，取向程度也最大；而在靠近中心層剪切作用力最小，取向也最小，形成小取

向層。

在射出成形實驗中，高分子的取向過程可分兩個階段來進行。第一階段是充模階段，這時的流動特性是：熔融塑料壓力低、剪切速率大，模穴壁處的塑料在快速冷卻下進行；這一階段高分子熔融塑料的黏度主要是溫度和剪切速率的函數。第二階段是保壓階段，其特點是剪切速率低、壓力高和溫度逐漸下降。

模穴內的流動方向大致可以澆口為中心，分為沿著模壁方向的流動方向與朝著模壁方向的輻射流動，於是模穴內的高分子流動取向形成雙軸取向。在流動方向上，任意一點大分子取向的剪應力是與熔融塑料壓力成正比的，從澆口到模穴底端有很大的壓力損失，澆口處壓力最大，模穴底端為零，所以取向在澆口處最大，底端最小。

因此對非結晶型的高分子取向是大分子鏈在應力作用方向上的取向，所以在取向方向的力學性質明顯增加，而垂直於取向方向的力學性質卻又明顯地降低；而結晶型高分子的取向是由連接結晶的鏈段起作用，其強度隨直線鏈段取向而增大，由於晶片之間有伸直鏈段的存在，使結晶高分子具有韌性和彈性。隨取向效應的提高，材料的密度和強度都相應提高，而伸長率卻降低下來。此外，還必須考慮到高分子物質的黏彈性質，高分子在一溫度下已受應力取向的分子鏈會產生鬆弛（Relaxation）的過程：非結晶型高分子的分子鏈會除去外來應力而重新捲曲；結晶型高分子會發生二次結晶，而造成成形製品的收縮，導致收縮率與分子鏈的取向程度成正比。

射出成形的參數條件對取向效應也有極為重大的影響，舉凡：熔融溫度與模具溫度的提升都會使取向效應降低。因為溫度升高會使黏度降低，使分子鏈更易於排列，有利於高分子的取向效應；但提升溫度的同時，會造成冷卻時間增長，冷卻速度變慢，鬆弛時間加長，而容易解取向，使取向效果減低。

2.4 射出成形微結構的高次構造之觀察實驗

在聚合物的高次構造觀察方面，擬以偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM) 與低溫高分辨穿透式電子顯微鏡 (Cryo High Resolution Transmission Electron Microscope, Cryo-HRTEM) 兩種儀器分別作交叉比對，觀察微結構成形試片在兩種顯微鏡下的表現結果，視其結構組織的高次結構型態，如：結晶、球晶構造、粒度分佈與偏光程度等性質，在不同的成形參數條件下有何變化。

2.4.1 偏光顯微鏡的原理與觀察

偏光顯微鏡的檢視原理乃是運用結晶高分子所具有的折射率性質與結晶光軸 (Optical Axis) 特性，藉以分辨高分子結晶區域與非結晶區域，並可區分出正常光 (Ordinary light) 與異常光 (Extraordinary light)，依據此特性，將可判斷結晶為等向性 (Isotropic) 結晶或是非等向性 (Anisotropic) 結晶。

此外，由於高分子結晶狀態大部分皆為球晶，可由高分子鏈折疊排列而成的層板成長方式，分為：(a) 以成核點為中心一圈一圈往外成長的兩種方式及 (b) 往成核點向外成長。而因為分子鏈的排列方向具有高密度的電子分佈，會產生較高的折射率，因此可以將高分子結晶與光的互動依折射率的變化繪成橄欖球形狀表示，稱為指示圖，其中長軸方向代表分子鏈的排列方向。當分子鏈與入射光源垂直時，橄欖球形狀指示圖成平躺狀態；反之即呈垂直狀態，如圖 2-3 所示[27]。透過高分子球晶的折折性質，將可應用於分析高次結構上的組成。

偏光顯微鏡的運作原理是設置兩個偏光鏡，一在載物台的下面稱為起偏板 (Polarizer)，另一在載物台上方的鏡筒之內，稱為分析板 (Analyzer)。當入射光通過偏光板時，會使光受到偏極化的影響，而只允許光從一個特定方向經過。如兩偏光板偏光方向相互平行，從顯微鏡底部上來的光線便可直接上來，使鏡筒明亮；如兩者偏光方向相互正交也就是交叉偏光 (Crossed polars) 的情況下，底部上來的光線便無法透上來，於是鏡筒黑暗，稱此現象為消光 (Extinction)。

配合上述的原理與儀器設計，將等向性結晶置於偏光顯微鏡的載物台，令起偏鏡與分析鏡的偏光方向為正交，則光線從起偏鏡上來通過結晶時，光線偏振方向不變，與原來通過起偏鏡的方向相同，再通過分析鏡時，光線便完全被阻截，鏡筒呈現黑暗即消光，因此可用來作為鑑別等向性結晶的方法；若將非等向性的單軸結晶置於載物台時，可分兩種情形：

- (1) 若由起偏鏡上來的光線速度方向和結晶光軸平行時，其效果與通過等向性結晶一樣，會產生消光的現象。
- (2) 若由起偏鏡上來的光線速度方向不與結晶光軸平行時，光線會被分解成正常光與異常光，因此將結晶旋轉一周 360° ，會有四次機會與上、下偏光板的透光方向平行，而出現四個消光位置，即每轉 90° 就會消光一次。

偏光顯微鏡在分析鏡下方有一缺口，與起偏鏡或分析鏡呈 45° 角，是用來插入銳敏色版。銳敏色版具有延遲 565nm 波程差的功能，是用來消除某些特定波長，只留下其互補色出現在視野中，可用來分辨球晶型態為正光性球晶 (Positive spherulite) 或負光性球晶 (Negative spherulite)。當偏光顯微鏡插入銳敏色版後，負光性球晶的第一、三像限會因為與敏銳色版的互補作用使雙折射率 (Birefringence) 變小，而在第二、四像限則正好相反，使雙折射率變大，對照偏光顯微鏡的干涉色圖 (Interference color chart)，雙折射略大於 565nm 時呈藍、綠色，略小則呈黃、橙色。所以正光性球晶會在第一、三像限的顏色為藍、綠色調；第二、四像限呈黃、橙色調；反之，則為負光性球晶。

因此，偏光顯微鏡利用起偏鏡過濾不同方向的光源，只留下單一方向的光線透過，再去照射欲檢視的高分子結晶試片，藉由不同結晶型態所具有的折折性質，即會出現獨特的光學顏色與型態，以分辨高分子構造的型態。

2.4.2 低溫高分辨穿透式電子顯微鏡的原理與觀察

穿透式電子顯微鏡主要是由四大部分所組成，如圖 2-4 所示，分別是：

- (1) 照明系統
- (2) 試片室
- (3) 成像電磁透鏡系統
- (4) 影像訊號偵測記錄系統

其基本運作原理係首先在照明系統中，利用加熱燈絲所發射出的電子束，透過偏向線圈（Deflection coil）控制，經柵極（Wehnelt cylinder）聚集，行程亦約幾十 μm 大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統，匯聚成一道細小約幾個 nm 之電子射束穿透處於試片室中之微結構試片，藉其高能電子束與物質之交互作用，透過成像電磁透鏡系統的幫助下，在物鏡之後聚焦平面形成繞射圖形，而在成像平面生成放大像，如圖 2-5，最後則在影像訊號偵測紀錄系統中獲得我們的觀測影像。此種方式所形成之影像則以下列兩種方式呈現對比：

- (1) 相對比：由穿透與繞射電子束經透鏡系統重合，相互干涉而成。
- (2) 繞射對比：由電子束照射試片各部分之繞射條件不同處而生成明視野與暗視野兩種成像方式。

我們實驗所用的高分辨穿透式電子顯微鏡則是採用第一種方式，藉由穿透電子束與繞射電子束相互之間干涉所產生的相位差而產生的相位對比來成像[28][29]。

透過上述原理，將製備好的觀測試片，置於低溫高分辨穿透式顯微鏡下，即可得到高倍率的微結構觀測試片及其結構特性，如材料試片表面結構（morphology）、斷面、微細組織、晶體結構、缺陷觀察及元素成份分析等，比較射出成形參數對微結構成形製品之高次結構所造成的影響。利用觀測到的結果與偏光顯微鏡的結果相比較，為微成形高次結構的成形過程與結構提供更多的資訊，以供利用。

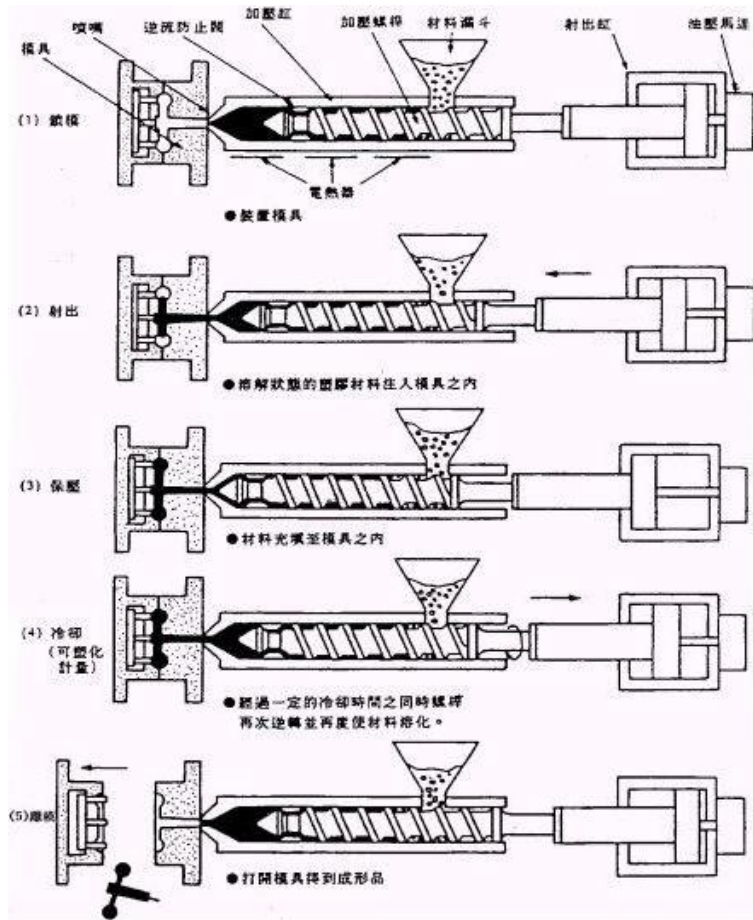


圖 2-1 射出成形流程示意圖 [21]。

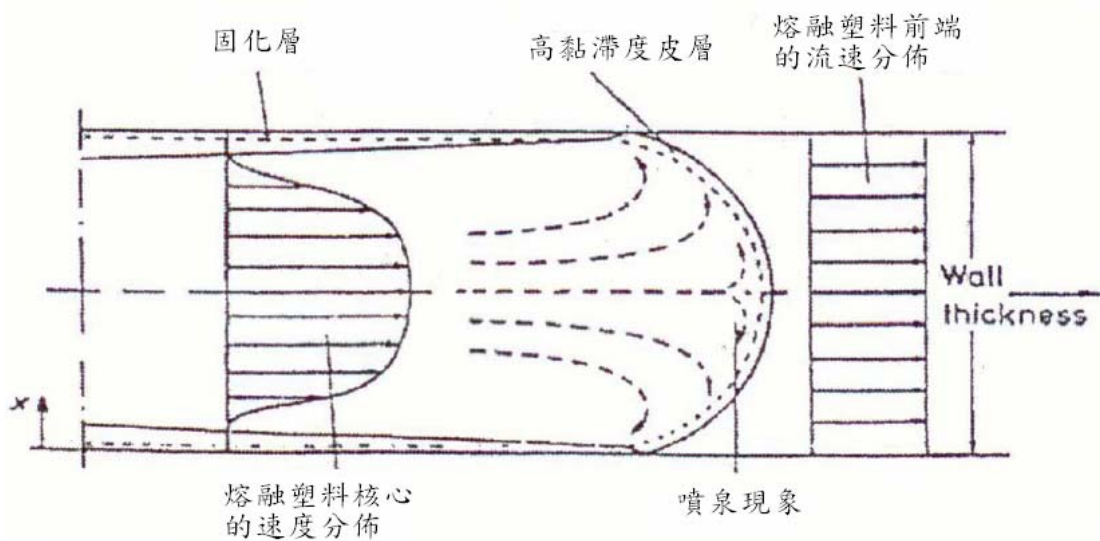


圖 2-2 噴泉效應流動模型 [25]。

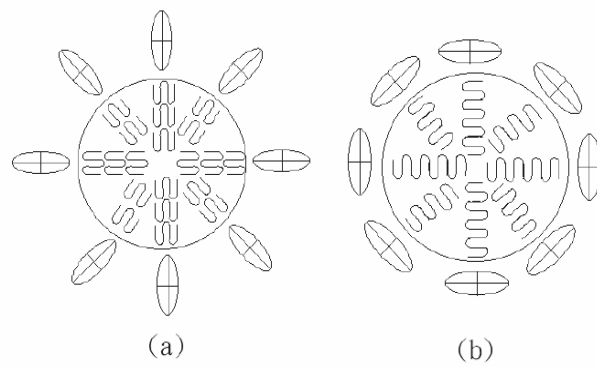


圖 2-3 正、負光型球晶結構圖與指示圖：(a) 正光型球晶與其指示圖關係 (b) 負光型球晶與其指示圖關係[27]。

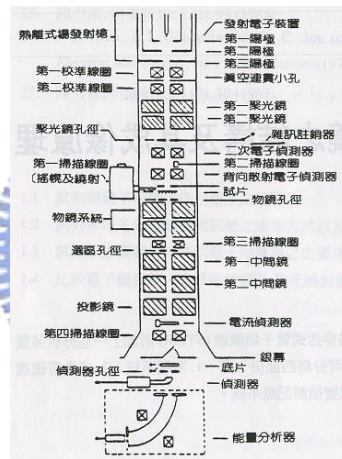


圖 2-4 穿透式電子顯微鏡原理圖[28]。

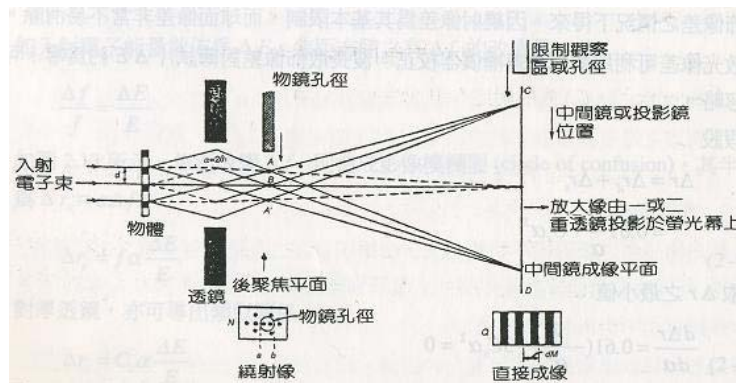


圖 2-5 電子束繞射成像示意圖[28]。

第三章 實驗材料與設備

3.1 實驗材料暨其處理

本實驗中使用的成形塑料有：聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethylmethacrylate, PMMA）和聚丙烯（Polypropylene, PP）兩種。前者為不定形（Amorphous）高分子；後者為結晶型（Semi-crystallization）高分子。在射出成形前，這些材料都在相對濕度近 45%、烘烤溫度 80°C 的環境，經過 3 小時以上的乾燥處理，以去除材料內所含的水氣，隨即進行射出成形實驗。

PMMA 的來源為日本的 MITSUBISHI RAYON 公司製造的 MD001 型，玻璃轉換溫度為 105°C，熔融溫度約為 250°C，屬於光學等級之工程塑膠，由於物理和化學性能較其它材料穩定，對於製作微結構的形狀精度和光學研究特性具有較優良的指標性。處於熔融狀態下的 PMMA，其表現為熔融態黏度較高，流動性較差，對溫度變化比較敏感。注射溫度的改變對熔融流動長度的影響要比注射壓力顯著，並比注射速率明顯些，比模具溫度則更顯著。故改變 PMMA 成形的流動性主要將從注射熔融溫度著手。

PP 為福聚公司生產的 6331 型，PP 的熔點為 165~170°C，分解溫度為 350°C，最大結晶速率溫度為 120~130°C，成形溫度範圍較寬（205~315°C）。注塑用 PP 的適宜 MFI 範圍為 2~15 g/10min，熔體的流動性較好，料筒溫度控制在 280~300°C。此外，PP 熔體的黏度對剪切速率的依賴性大於對溫度的依賴性，因此，在射出成形時，會以較高的注射壓力或注射速率來增大熔體流動性，提升成形的容易度。

其各自的特性規格如表 3-1 所示。圖 3-1 為本實驗所用的工程塑膠 PMMA 的性質（a）為 P-V-T（壓力-比容-溫度）特性圖，（b）和（c）是使用平板流變儀量測在不同溫度下的剪應力、剪切黏度和剪切速率的關係。

3.2 射出成形器材暨其觀測設備

3.2.1 射出成形模具設計

本實驗中為因應高壓力與高溫度的變化，壓力範圍可由 10~230MPa 的變化，及配合實驗設計需求，採用了富得巴 (FUTABA) 精模公司的標準化模座，規格是 MDC SA 2030 70 60 80 S。此模座長為 300mm、寬為 250mm，可配合我們在模穴流道上長度的需求，在公模仁單側長度上提供了四個微模仁的置放處，兩側共八個微模仁；並於相對應的母模座位置上，配置了四個壓力感測器 (Pressure sensor) 與四個溫度感測器 (Thermal couple)，用以觀察成形微結構在成形時的溫度與壓力變化，提供在觀測時的數值對照。於公、母模版外再加上材質為 HIPA 的雲母隔熱版，以確保模座的溫度能達到一穩定的恆定，避免因與鋼材間的接觸熱傳導，導致溫度的變化。模座加熱設計則是在公、母模版上適當的位置，各以四根電熱管 (Heater) 平均散佈在公、母模仁的四周，以期能均勻加熱，維持熔融塑料的溫度；冷卻設計則是在加熱管上方處設置四個水路管道，將熱量均勻從模座帶出，保持冷卻作用的進行。

模座材質方面的選擇，基於溫度、壓力與成本的考量，在外圍模座部分採用 S55C 的鋼材，以提供足夠的強度、硬度支撐；在應力集中、容易變形的承版部分，採用 NAK80 的鋼材，以確保模具設計尺寸的精密度不因應力而發生形變；而中心的頂出銷、爪銷等，則是採用 SKD61 的材質，以應付在高溫和高壓力下的應力變化，還能具備有足夠的剛性、強度與精度，圖 3-2 是模具組裝示意圖。

3.2.2 成形微模仁設計

為製作合適的微結構模仁，本實驗採用四吋 P 型 (100) 的矽晶片作為模仁材料，透過 NDL 的機台製作出合適的模仁微結構。其製作流程及步驟如下所述：

- (1) RCA Clean: 製作過程運用的 RCA Clean 標準程序乃是美國無線公司所開發的 RCA (Radio Corporation of American) Clean 技術。主要目的是對晶圓表面做一清洗，得到潔淨的

表面，以利後續加工。製程如表 3-2 所述[30]。

- (2) 沉積：是利用長晶 (Nucleation)、晶粒成長 (Grain growth)、晶粒聚結 (Coalescence)、縫道填補 (Filling of channels)、沉積膜成長 (Film growth) 等程序在晶面上長出一層薄膜以便後續加工。
- (3) 微影：透過光阻塗佈 (Coating)、曝光 (Expose) 和顯影 (Develop) 三個步驟，將所設計的線寬結構刻印在矽晶圓上。表 3-3 與表 3-4 分別對光阻塗佈與顯影過程做一整理。
- (4) 蝕刻：最後是運用乾式蝕刻的方式，將微影製程後，沒有被光阻覆蓋保護的沉積薄膜除去，已完成轉移光罩圖案到薄膜上的目的[31]。

運用此方法，將可製作出線寬為 $2\mu\text{m}$ 與 $10\mu\text{m}$ ，深寬比為 5/1 的微結構模仁，配合射出成形機的模具配置，即可成形出具有兩種線寬的微結構，以配合觀測儀器的研究。



3.2.3 成形設備簡介

- (1) 射出成形機：本實驗室使用之射出成形機為德國 ARBURG 公司所生產的，型號為 ALLROUNDER 270S，外觀如圖 3-3 所示，此射出成形機具有油壓封閉迴路之控制系統，操作者藉由電腦視窗可直接編輯成形時所設定之參數與程序，包括射出壓力、射出速率、保壓壓力、保壓時間、塑料溫度及冷卻時間等，其機器規格如表 3-5 所示。
- (2) 模溫機：暉吉實業有限公司所生產之冷水式溫度控制機，其具有兩組降溫水路提供模具進行冷卻，如圖 3-4 所示。
- (3) 壓力感測器：型號為 Dynisco 公司所生產的 PT-465 XL。適用於射出成形量測，在熔融塑料中可耐熱達到 400°C ，內有一 350 歐姆的電阻，採用惠斯同電橋 (Wheatstone bridge) 原理去量測壓力值，如圖 3-5 所示。

- (4) 溫度感測器：由台灣三住股份有限公司代理的 K-type 熱電偶，具有熱反應性佳、可承受振動或衝擊強、測定溫度範圍廣極具有可彎曲性等特點，符合射出成形試驗的使用，如圖 3-6 所示。
- (5) 數據擷取盒：由美國 GW INSTRUMENT 公司所生產的 #iNet100B 資料擷取盒，其可以直接量測熱電偶、應變規、熱敏電阻、電流、電壓及電阻訊號，並具有通道 (Channel) 類比訊號輸出及 8 條數位訊號 I/O 線。隨機所附之應用軟體，可提供長條圖及示波圖之顯示，且每一頻道具有獨立之類比濾波、積分時間、取樣率及數位訊號濾波等功能設定。
- (6) 電熱管：由豪暉實業股份有限公司所生產，直徑 10mm，長度為 300mm，加熱功率可達 1500W。



3.3 材料高次構造分析設備與方法

3.3.1 成形製品的試片取得

微射出成形時，由於高分子成形塑料與矽基模仁間的冷卻收縮比率不同，因此冷卻時會產生收縮應力夾持，導致成形製品與矽基模仁在脫模時會同時被頂出。為了避免去除矽基模仁時，對微結構施予過大的應力，產生應力破壞，本實驗採用消失模仁法 (Sacrificial mold) 去除矽基模仁。

消失模仁法係利用 20%wt KOH 溶液，藉由其特定侵蝕矽基材的特性，去蝕刻矽基模仁，保持高分子微結構的完整性，以得到未施予應力破壞的成形微結構，再以去離子水清潔殘留的酸鹼溶液，烘乾除去水分即得到觀察所需的高分子微結構試片[32]。

3.3.2 偏光顯微鏡

實驗所使用的偏光顯微鏡型號為 Axioskop 40，Zeiss 製，目鏡倍率為 10X，物鏡有 5X、10X、20X、50X、100X 等，具有偏光鏡、延遲板及

CCD 影像擷取系統，如下圖 3-7 所示。

採用的觀測方法，將分為兩部分：

- (1) 利用消光原理來判斷高次結構的等向性與非等向性結晶
- (2) 利用球晶的光學性質及銳敏色板的特性，分辨球晶型態為正光性球晶或負光性球晶

3.3.3 低溫高分辨穿透式電子顯微鏡

本實驗借用奈米科技中心所提供的日本廠牌：JEOL，型號為 JEM-2010 之低溫高分辨穿透式電子顯微鏡來觀察微結構試片，圖 3-8 所示。其主要規格有：

- (1) 加速電壓：80~200KV。
- (2) 放大被率：2000X~1,500,000X。
- (3) 解像力：Point image：0.23 nm；Lattice image：0.14 nm。
- (4) 雙傾斜基座：X 軸 $\pm 30^\circ$ ；Y 軸 $\pm 30^\circ$ 。

主要附件有：

- (1) Link ISIS 300 Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDS) (能量分佈分析)。
- (2) Gatan Cryo-Transfer Specimen Holder。

並具有液態氮冷卻裝置，有效降低試片室在觀測時的溫度，避免微結構觀測試片在高溫中遭到破壞。

此外，在 Cryo-HRTEM 的觀測中，微結構觀測試片的要求極為嚴苛，試片製備的完善程度決定著觀測影像的有無與品質。其製備的流程可如圖 3-9 所示，分為鑲埋、粗切、細切、以鍍碳銅網置放微結構試片與抽真空等步驟。

在符合 HRTEM 的觀測試片條件中，首先要求試片厚度僅約 100nm 厚，以利電子束的穿透與作用。在此尺度的試片處理中極容易造成微結構的破壞，因此我們採用 TOHAMA 壓克力樹脂之鑲埋劑來維持微結構的形狀，避免因試片切割所帶來的剪切應力造成結構的破壞。之後再將鑲埋試片粗切成適合超薄切割機處理的柱狀體，此超薄切割機乃是用來將鑲埋微

結構試片細切出均勻厚薄約 100nm 的觀測試片，如圖 3-10 所示。此外，在電子束穿透試片的同時，極容易在微結構的部位上蓄積電荷，造成所謂的放電（Charge）現象使微結構汽化，因此我們用鍍碳銅網來承載所切割下來的微結構觀測試片，利用其優異的導電能力引走微結構上的電荷，減少結構汽化的發生。最後則是放入真空皿中 2 至 3 天，以除去觀測試片上的水氣與雜質，避免因降低 Cryo-HRTEM 試片室中的真空度影響觀測品質。



表 3-1 實驗採用的工程塑膠特性[30]。

Engineering Plastics	PMMA	PP
Tensile strength (MPa)	47~77	21~40
Hardness (Rockwell)	M85~105	R50~110
Heat conductivity (Wm-1 °C-1)	0.50	0.28
Thermal expansion (*10-5 °C-1)	5.0~9.0	11.0
Heat resistance (continuous) (°C)	60~93	88~115



表 3-2 RCA 清洗程序

No.	清洗流程及溶液	清洗溫度	清洗時間或次數	目的
1	DI water	室溫	沖洗 7 次	去除大顆粒灰塵
2	H ₂ SO ₂ +H ₂ O ₂ (3:1)	120°C	10min	去除有機物
3	DI water	室溫	沖洗 7 次	去除殘留化學溶液
4	HF+H ₂ O (1:50)	室溫	10~15sec	去除原生氧化層
5	DI water	室溫	沖洗 7 次	去除殘留化學溶液
6	NH ₄ OH+H ₂ O ₂ +	75°C	10min	去除 particle 以

	H ₂ O (1:4:20)			及部份有機物 和金屬離子
7	DI water	室溫	沖洗 7 次	去除殘留化學 溶液
8	HCl+ H ₂ O ₂ +H ₂ O (1:1:6)	75°C	10min	去除 1A 族金 屬離子
9	DI water	室溫	沖洗 7 次	去除殘留化學 溶液
10	HF+H ₂ O (1:50)	室溫	10~15sec	去除上述步驟 所產生之殘餘 氧化層
11	DI water	室溫	沖洗 7 次	去除殘留化學 溶液



表 3-3 光阻塗佈流程

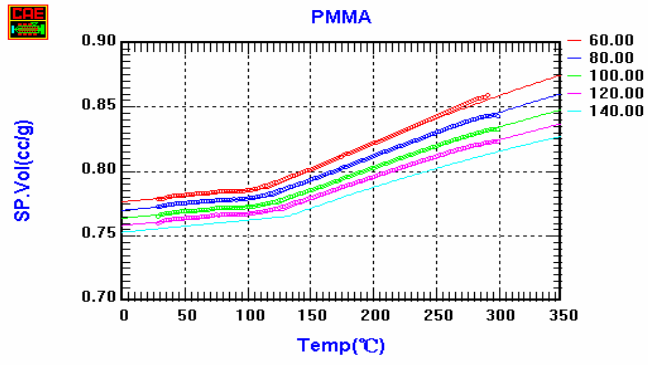
No.	流程	製程參數	目的
1	HMDS 塗底	90°C	使光阻附著性更好
2	冷卻	23°C	避免光阻溶劑被蒸發
3	光阻塗佈	1000rpm	塗佈正光阻
4	軟烤	95°C、120sec	去除光阻中溶劑

表 3-4 顯影流程

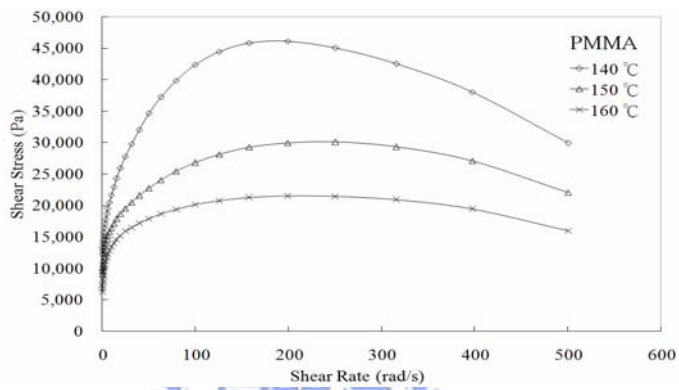
No.	流程	製程參數	目的
1	曝後烤	115°C、120sec	消除駐波效應
2	冷卻	23°C	增加製程穩定
3	顯影	60°C	去除曝到光的光阻
4	定影	60°C	去除殘餘的顯影液
5	硬烤	115°C、120sec	增加光阻密合度

表 3-5 射出成形機之機器規格。

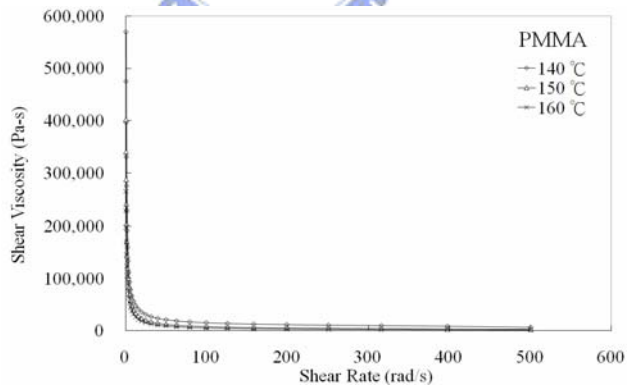
	項目	單位	數值
射出單元	螺桿直徑	mm	22
	理論射出容量	cm ³	30
	最大射出壓力	MPa	232
	最大射出速率	cm ³ /s	78
	最大射出力量	kN	30
	射出馬力	kW	13.7
鎖模單元	鎖模力	ton	50
	最大鎖模行程	mm	350
	最大容許模高	mm	525
	最大容許模板尺寸	mm	270x270



(a)



(b)



(c)

圖 3-1 本實驗所用的工程塑膠 PMMA 的工程性質 (a) P-V-T 特性關係 (b) 剪應力-剪切率關係圖 (c) 剪切黏度-剪切率關係圖。

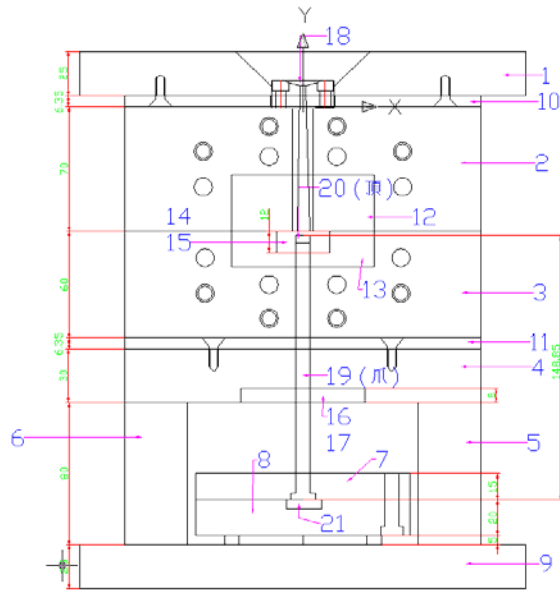


圖 3-2 模具組裝示意圖。

1：上取附板，2：母模板，3：母模板，4：承板，5&6：角，7：上頂針板，8：下頂針板，9：下取附板，10：上隔熱板，11：下隔熱板，12：母模仁，13：公模仁，14：模仁（左），15：模仁（右），16：承版模仁（左），17：承版模仁（右），18：主澆道，19：抓銷，20：頂出銷，21：下頂針版模仁。



圖 3-3 ARBURG ALLROUNDER 270S 射出成形機示意圖。



圖 3-4 模溫機。



圖 3-5 PT 465 XL 壓力感測器。

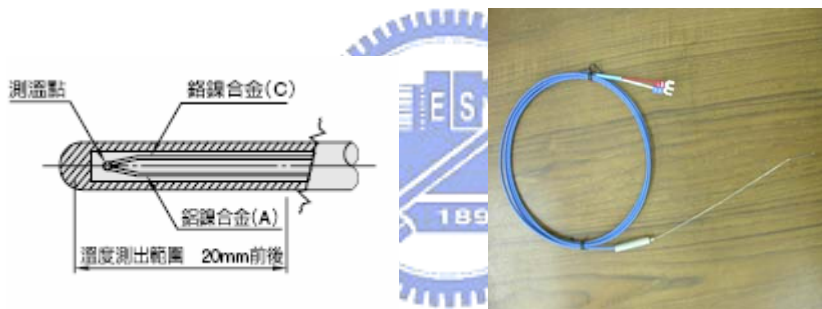


圖 3-6 K-type 溫度感測器原理暨實體圖。



圖 3-7 偏光顯微鏡。



圖 3-8 低溫高分辨穿透式電子顯微鏡。



圖 3-9 觀測試片製備流程圖。



圖 3-10 超薄切割機。

第四章 微射出成形結構之成形履歷與探討

4.1 成形參數條件設定

本實驗參數規劃將以溫度與壓力作為主要控制變因，在固定其他成形參數條件下，探討模具溫度、射出壓力與保壓壓力對微射出成形品高次構造的影響。為符合實際工業射出成形上的需求，將在模具溫度規劃上設定七組溫度，分佈在 40°C ~ 100°C 中，每隔 10°C 即進行一次成形試驗，做為我們實驗的測定範圍，以求其影響；射出壓力將分別有 400bar、700bar 與 1400bar 三組數值，保壓壓力則有 400bar 與 700bar 兩組數值等組合，來進行成形試驗；其他固定的實驗參數值則如表 4-1 所示。

4.2 成形試片初步觀察結果

選定的塑料（PP 與 PMMA）經過射出成形、脫模與去除砂模仁等成形步驟後，即可得到亦完整的成形製品。並在未經試片處理、切片前，先以光學顯微鏡對生成之試片做一基本觀測，將結構品貌結果做一初步整理。

若將不同線寬的 PP 微結構成形品透過光學顯微鏡，分別在距離澆口 27mm 與 67mm 處對充填行為的均勻性、深寬比與缺陷等成形特性作壓力對模具溫度的射出成形窗圖，並用☆符號代表優、◎符號代表良、○符號代表尚及△符號代表劣來做一大致區分，可如圖 4-1 所示。在 10 μ m 的微結構模穴比較下，發現低模具溫度中，兩處的成形成狀並未有太大的差異，但在提高模具溫度後，距離較近的模穴充填情形有稍微改善。射出壓力方面，在 400bar 與 700bar 兩壓力間對低模具溫度的微結構充填情形尚未有明顯的改善，但在射出壓力提升至 1400bar 後，對兩處皆有顯著的效益發生。保壓壓力的提升則對微結構的充填行為較無影響性；2 μ m 的微結構模穴充填行為則因為低模具溫度的成形深寬比值過小以及微結構模穴線寬厚度的縮小提升成形上的困難，呈現結構不佳的微充填結構，也因此與成形微結構的位置上並無太大的相關聯性。

在相同成形參數設定與微結構模仁下，可發現 PMMA 的成形難度比 PP 高。在低模具溫度下（指 50°C 以下），PMMA 塑料極難充填入模穴微結構中，深寬比極低，如圖 4-2 所示；相對於 PP，PP 在衝田危及夠的表現就比 PMMA 來的好，深寬比皆有不錯的數值，即使在模具溫度最低溫：40°C 的情形下，10 μ m 微結構模穴的深寬比值仍有約 4 左右的表現。但在 2 μ m 微結構模穴下，相同的深寬比值可能就得提升到 70°C 的模具溫度下才又可能獲得。此外，2 μ m 微結構模穴在模具溫度 50°C 時，其深寬比值僅約只有 1，如圖 4-3 所示；而模具溫度升到 80°C、90°C 左右的溫度時，深寬比則可達到約 6~7 的數值。因此在升高模具溫度的條件下，對深寬比有極明顯的幫助；並且在成形結構方面，模具溫度以 70°C~80°C 附近為一分界線，高於此溫度線上之模具溫度都會大幅的降低我們成形時所產生的結構缺陷。圖 4-4 是比較低模具溫度對微結構充填的影響，在 40°C 條件下的成形微結構觀測圖，發現塑料在充填微結構部分尚未完全充滿。推測是在低模具溫度的情形下，若無較長的保壓時間，很難在射出充填階段將微結構模穴填滿，而產生了成形缺陷；而在提高模具溫度的幫助下，即可不需太高的成形壓力下達到較佳的成形品質。

在提高射出壓力的條件下，可發現不管是在 2 μ m 或 10 μ m 微結構模穴下，對低模具溫度（指 50°C 以下）將壓力提高，能有效的減少因低模具溫度與高熔融塑料所造成的急速冷卻而導致的成形不佳情形，對微結構的可成形深寬比與外觀等都有極大的幫助；在高模具溫度中，快速冷卻所帶來成形不良的情形沒有低模具溫度情況下來的大，因此在提升射出壓力的條件下，並沒有如同低模具溫度那麼具有影響性。

提高保壓壓力的條件下，將提高成形時模穴內部的壓力值，能密實充填微結構內部組織排列，有效的抵抗剪切應力所帶來的形變。在圖 4-5 中可看出，在相同條件的成形過程下，提高保壓壓力將有助於在試片處理時，保持微結構的完整，減低剪切應力對微結構破壞的影響。另外，也發現在高射出壓力的條件下，提高保壓壓力對充填行為並沒有直接相關的影響性。

4.3 微結構內部高次構造之探討

4.3.1 偏光顯微鏡觀察結果

透過偏光顯微鏡觀察，我們可以看到成形微結構試片內部結構因不同的光程差對穿透光的影響而呈現不同色澤變化的情形，用以推測其成形時的狀態與過程。圖 4-6 為模具溫度在 50°C 的條件下，PP 微射出成形品在垂直於材料流動方向的截面的偏光顯微照片，很明顯的可以看出依序有五種不同的層相，但究其成形機制可大致分為三種區域：由中間成對稱分佈，分別是中間的核心層，其所佔的區域最大，單側厚度約有 580 μm ；其次是緊接著核心層的中間層，單側區域厚度約有 270 μm 厚；最後是最外層的表皮層，所佔的區域最小，單側厚度僅有 150 μm 。由此可知射出成形區域結構的核心層、中間層與表皮層所佔的區域大致呈 3.9 : 1.8 : 1 的比例分佈。若觀看圖中之層相結構：表皮層的區域僅在中間部分有少許的結晶形為發生，靠近中間層的界面部分則形成一極薄的層相；而在中間層區域則是表現出密集細微結晶的結構；核心層也是呈現結晶的狀態，但是其結晶區域範圍較大，有球晶等高次結構的出現。依推測，表皮層是熔融塑料在接觸模壁面時，因溫度大幅降低而急速冷卻，使得此處的大分子鏈段來不及排裂成折疊狀的片晶，而形成近乎無結晶的區域。靠近中間層的界面部分在內側高溫熔融塑料流動下，處於凍結固化與流動的臨界狀態，有極大的速度差，極可能產生滑動等現象的發生。表皮層因塑料的快速冷卻導致黏度急遽上升，在對充填微結構的進行也產生了一定程度的影響，一般我們也稱此區域為固化層；中間層則是介於高溫的核心層與低溫快速固化的表皮層中間，因此外側的分子鏈受到固化層冷卻的影響，急速凍結固定，分子鏈的另一端仍處於高溫可變形階段，隨著熔融塑料的推進，因而有一速度梯度的發生，產生了剪切作用力，也造成了取向效應的發生。結晶效應則在溫度與壓力、剪應力場的作用影響下，未有機會成為結構較為完整的單晶或球晶等結構，但因取向作用的影響，產生了有序區，容易誘導出許多晶胚，使晶核數目增加，形成微晶結構。也因為此區域受到極大的剪切作用，一般我們也稱此層為剪切層。核心層則由於處在模穴最中心部分，受到的剪切作用較弱，所逸失的熱量最少，近乎呈現等

溫冷卻的環境狀態，因而有機會讓結晶在較穩定的環境下成長，而出現球晶等高次構造的結構。

非結晶性塑料 PMMA 在以偏光顯微鏡觀察其試片時因沒有光程差的現象來產生色澤的不同，而呈現透明無色的特性，此現象意味著並未發生所謂的單晶或球晶式等的高次構造。

I. 模具溫度因子

模具溫度方面，在圖 4-7 中，隨著模具溫度的提升，三大層相所佔的比例卻無太大的改變，核心層、中間層與表皮層依舊大致是呈現 4:2:1 的數值。但是提高了模具溫度卻可發現在核心層的球晶有更加密集的趨勢，而中間層的邊界則趨於模糊，不易分辨。推測核心層是由於當模溫趨近於最大結晶速度溫度時，冷卻速度變慢，結晶在靜態等溫條件下進行，此時分子鏈自由能大，讓晶核不易生成、結晶緩慢而形成較大的球晶；中間層則由於模具溫度提高，冷卻速度變慢，使得中間層的黏度值減少，連帶造成剪切作用力的減弱，使得中間層的區域並沒有很清楚的分界。

圖 4-8 中，上圖是取模具溫度為 80°C 的條件下，PP 微射出成形品在偏光顯微鏡 50 倍率下的觀測結果，下圖則是分別取 (a) 核心層、(b) 中間層與 (c) 表皮層以偏光顯微鏡放大 500 倍觀測的結果。在 (a) 部分的核心層因為剪切作用小與逸失熱量的速率最慢，擁有最適合成長結晶等高次構造的環境，所生成的球晶直徑也是最大的，與有 50 μm 的大小；(b) 處的中間層受到強烈的剪切作用及取向作用的效應，產生很多的結晶結構並呈現規則的排列方式，結晶顆粒直徑則約有 20 μm ；(c) 部分的表皮層因快速冷卻固化，結晶層相並不明顯，只有四散的細微結晶結構，其直徑大小約 10 μm 。但在微結構根部底下有與表皮層內部不太一樣的結構變化。由表皮層到中間層到核心層的結晶大小比率約是 1:2:5，跟前面所述三層區域面積佔的比例相似。圖 4-9 則是在提高射出壓力至 1400bar、模具溫度為 40°C 的條件下，觀測三種層相的偏光顯微照片，並將光圈調至最小後，也可發現相類似的結果。圖 4-10 是將模具溫度提升至 110°C 的成形微結構觀察結果，可以發現在微結構內部已出現明顯的結晶結構，在 (a)、

(b) 兩圖中可以看到結晶結構沿著微結構內部成兩排排列佈滿整個微結構，但從其結晶成色判斷微結構內尚未形成球晶式的高次結構。

線寬厚度 $2\mu\text{m}$ 的 PP 微結構成形實驗發現其基部區域之高次結構組織與厚度為 $10\mu\text{m}$ 的 PP 微結構的基部內之分佈並無太大差異，仍具有完整的核心層、中間層與表皮層等層相分佈，但由於微結構模穴厚度的減小對微結構的充填行為產生了極大的阻礙，也間接提升了在觀測 PP $2\mu\text{m}$ 微結構的難度。圖 4-11 是在模具溫度 80°C 的條件下，PP $2\mu\text{m}$ 的偏光顯微照片，在表皮層已有結晶結構四散分佈，但因快速冷卻固化，還未形成完整的球晶結構，而微結構內部則尚未有結晶結構的發現。圖 4-12 是在模具溫度 90°C 的條件下，PP $2\mu\text{m}$ 的偏光顯微照片，在表皮層內部已有部分球晶高次構造的出現。圖 4-13 則是在模具溫度不同的成形條件下，PP $2\mu\text{m}$ 微射出成形品在核心層的偏光顯微照片，在 (a) 圖模具溫度為 80°C 的條件中，可以看到有發達的藍黃球晶成像，其一、三像限呈黃色分佈，故為負光性球晶，直徑大小約有 $50\mu\text{m}$ ；(b) 圖則是將模具溫度提高到 110°C ，可以發現 Varga J. 所述的 α 型、 β 型與混合型之球晶型高次結構出現[33]，可見越高的模具溫度對核心層內部的結晶式高次構造將有顯著的效益。

II. 壓力因子

在觀察微結構組織時，由於結構透光率的不佳與對焦上的困難，因此利用改變光圈大小的方式，將有助於觀察微結構的成像組織結果。圖 4-14 即為兩者的比較圖，在右圖可清楚的觀察到在表皮層的細微結構中的結晶組織，其微結構內僅呈現單一結構的組織。隨著射出壓力的提升，可發現微結構內的色澤成像愈顯多變，如圖 4-15 所示。依此可推測在射出壓力的幫助下，將有助於微結構內部結晶的成長。並在觀測幾組相同模具溫度情況下，發現如同前人所做的調查般，壓力的改變會影響球晶的形狀與尺寸，低壓下則容易形成大而完整的球晶，高壓下則是會生成小而不規則的球晶。圖 4-16 中，(a) 圖出現許多的球晶結構密集分佈在剪切層附近，而在射出壓力的提高下，(b) 圖在微射出成形品內的球晶式高次結構明顯減少，(c) 圖中同部位的球晶結構幾已不見蹤影。

圖 4-17、4-18 則是在模具溫度為 90°C 的條件下，比較改變保壓壓力因子對高次構造所造成的影響，圖中可看出提高保壓壓力將對核心層球晶的形成有極大的幫助，即使在極低的模具溫度下，較高的保壓壓力仍可形成極多且密集分佈的球晶式高次結構於核心層內。

4.3.2 低溫高分辨穿透是電子顯微鏡觀察結果

在 Cryo-HRTEM 觀測結果方面，由於試片在製備技術方面的不純熟及觀測技術經驗的不足，目前僅集中在 PP 10 μ m 微結構的觀測，並選擇模具溫度在 80°C 的條件下之成形品作為觀測標的，以減少微結構因成形不良所造成的缺陷影響。

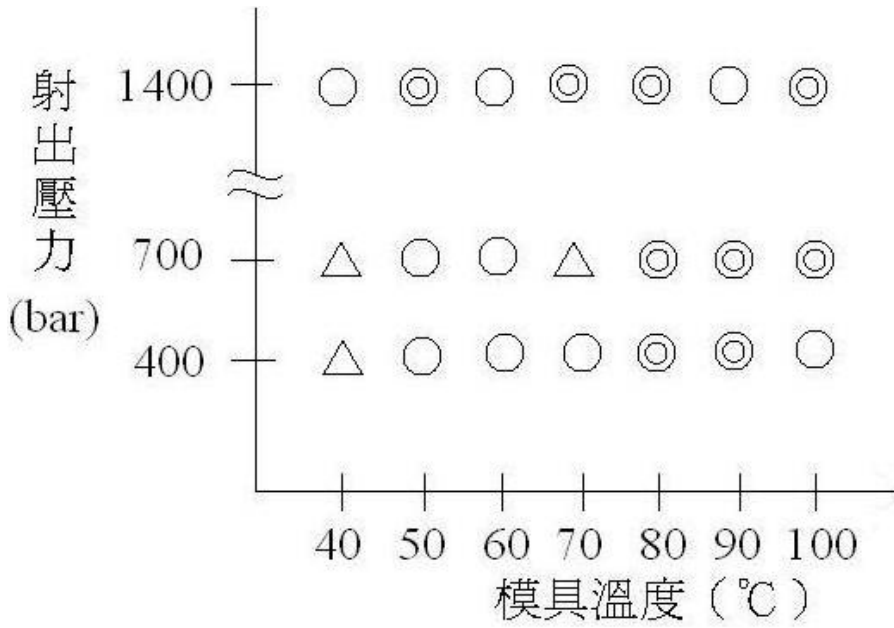
圖 4-19 是 PP 10 μ m 微射出成形品在 Cryo-HRTEM 400 倍率下的觀測照片，圖中有上、下兩個微結構區域，觀察其微結構發現都可以看到從頂部到根部出現具有由深而淺的不同成色的區域分佈，根部區域的色澤則是近乎與微結構基部成色一樣。圖 4-20 則是將圖 4-19 的下方微結構頭部再以 1500 倍率放大觀看，可以發現此區域區分出三種不同的層相。推測是熔融塑料在充填微結構模穴時，在不同的時間冷卻而產生的層相，最前端區域已先因熱量的逸失，固化成筆尖狀外觀，隨後在射壓與保壓壓力的推擠下，充填滿整個微結構。圖 4-21 則是將圖 4-20 之筆尖部分放大 100,000 倍，其結構排列的極為緻密，但並未發現特異的排列情形，應是在急速冷卻下，使分子鏈急速凍結固化呈現無序的排列。圖 4-22 與 4-23 分別是取圖 4-19 的下方微結構腰部、根部區域再放大 100,000 倍率觀看，此兩部分的結構呈現典型的 amorphous 結構，並沒有發現具結晶特徵的高次結構在其中。但比較兩張圖可以發現根部區域的結構顆粒較為細密，直徑大小約 1nm，而腰部區域的顆粒直徑則近 5nm 的大小，有五倍的差距。推測是在腰部區域的分子鏈因為充填時的快速冷卻，使分子鏈來不及鬆弛而糾纏纏繞在一起；根部區域相對於腰部區域，其冷卻速度較慢，在溫度的幫助下加速分子運動，使分子鏈能在熱運動的幫助下鬆弛分子鏈，生成較為緻密的結構顆粒。另外腰部區域由於冷卻過於迅速，分子鏈糾結在一起，極容易殘留應力在此處，造成微結構的缺陷。圖 4-24 是微射出成形品剪

切層放大 60,000 倍的觀測照片，結構顯的更為緻密，但與上述圖片不同的是圖中分子鏈的排列因處在剪切層內，受到剪切作用力的影響，結構有朝上、下排列的趨勢。

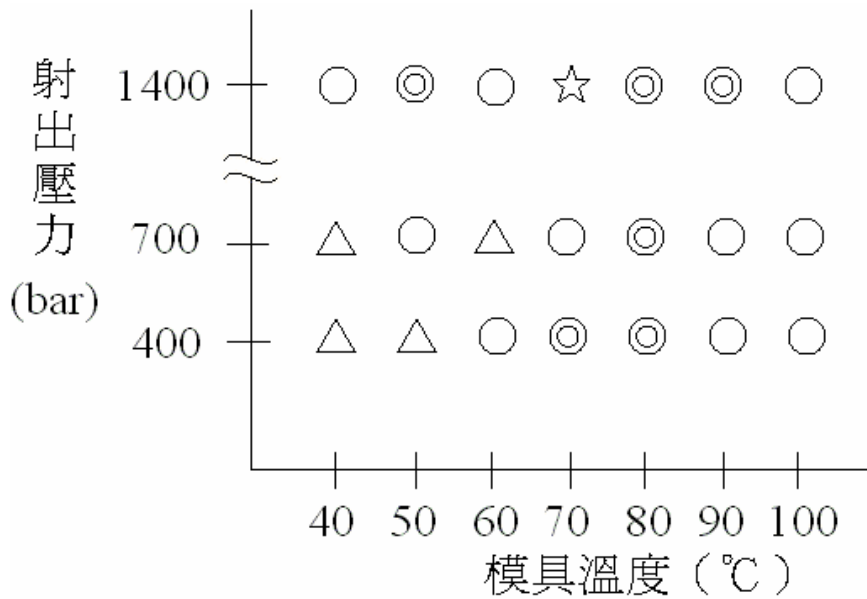


表 4-1 成形參數規劃

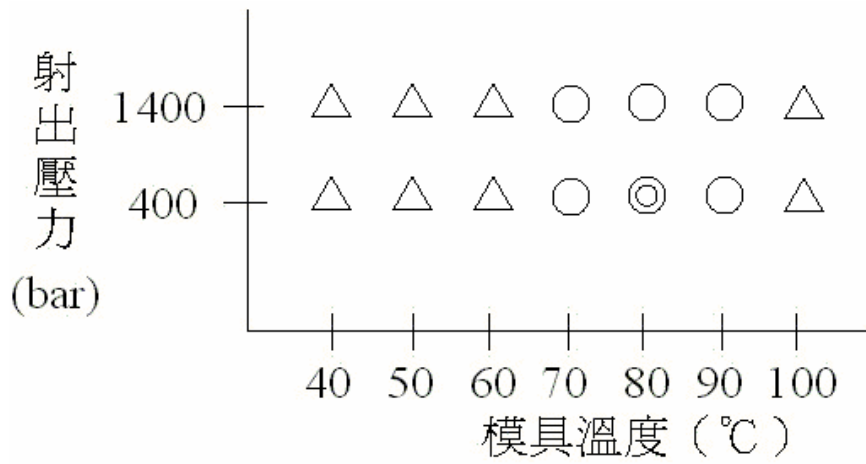
	熔融溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	射出速度 (ccm/s)	保壓時 間 (s)	冷卻時間 (s)	背壓壓 力(bar)
PP	270	50	5	120	50
PMMA	280	50	5	50	50



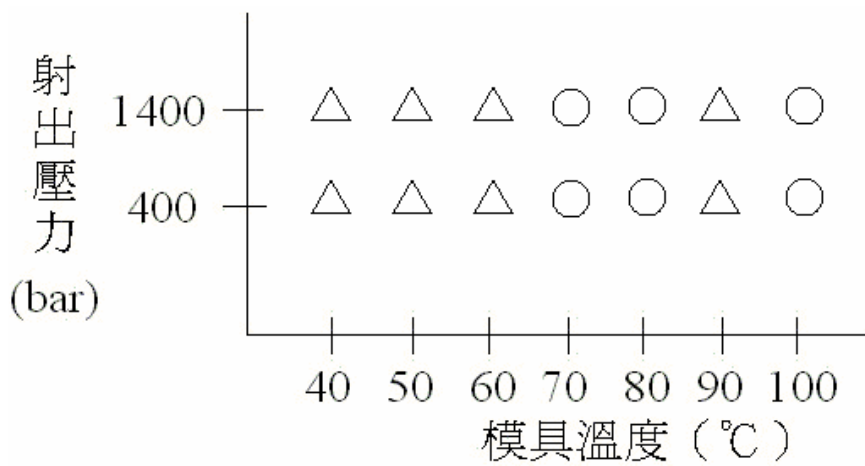
(a) PP 10 μm 在距澆口 27mm 處的成形視窗圖



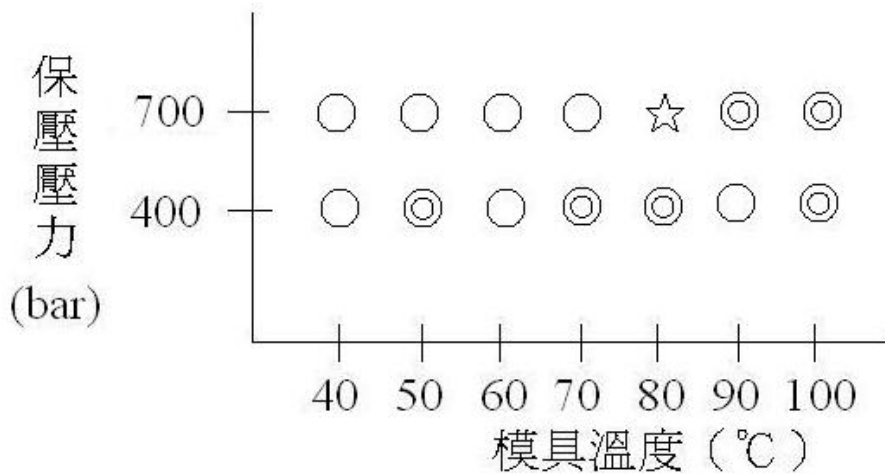
(b) PP 10 μm 在距澆口 67mm 處的成形觀察視窗圖



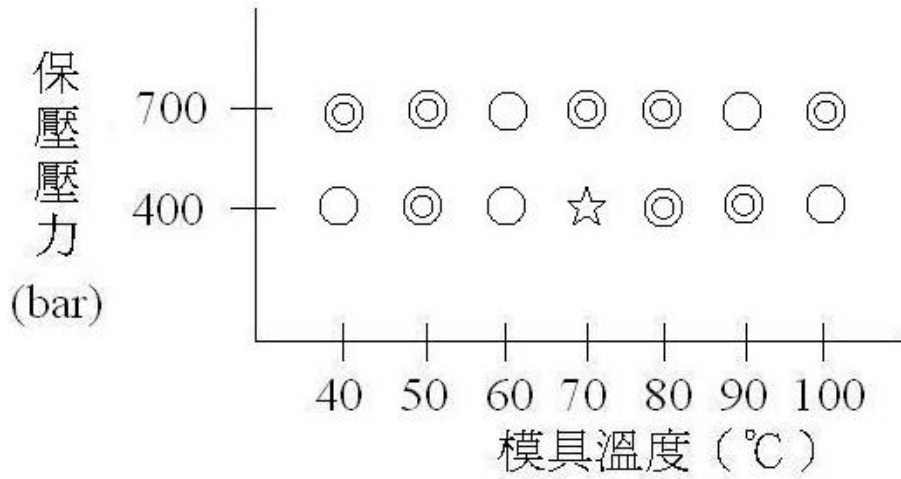
(c) PP 2µm 在距澆口 27mm 處的成形觀察視窗圖



(d) PP 2µm 在距澆口 67mm 處的成形觀察視窗圖



(e) PP 10µm 在距澆口 27mm 處的成形觀察視窗圖



(f) PP 10um 在距澆口 67mm 處的成形觀察視窗圖

圖 4-1 不同線寬的 PP 微結構對澆口距離的遠近作壓力與模具溫度的射出成形窗圖。

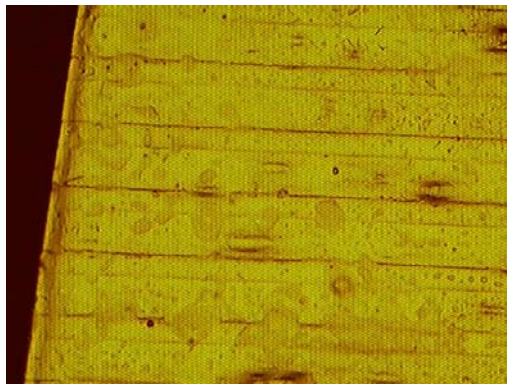


圖 4-2 PMMA 在模溫 50°C 的充填行為。

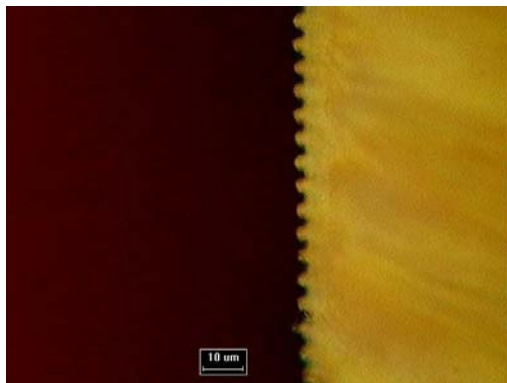
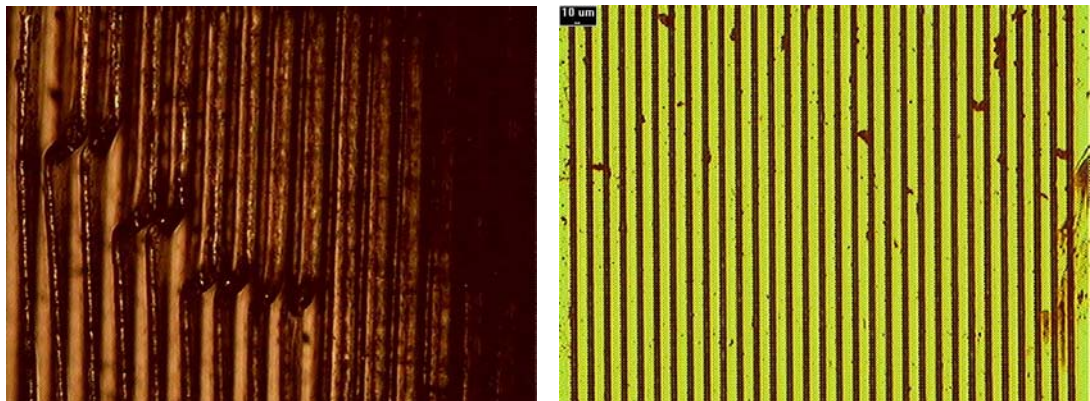


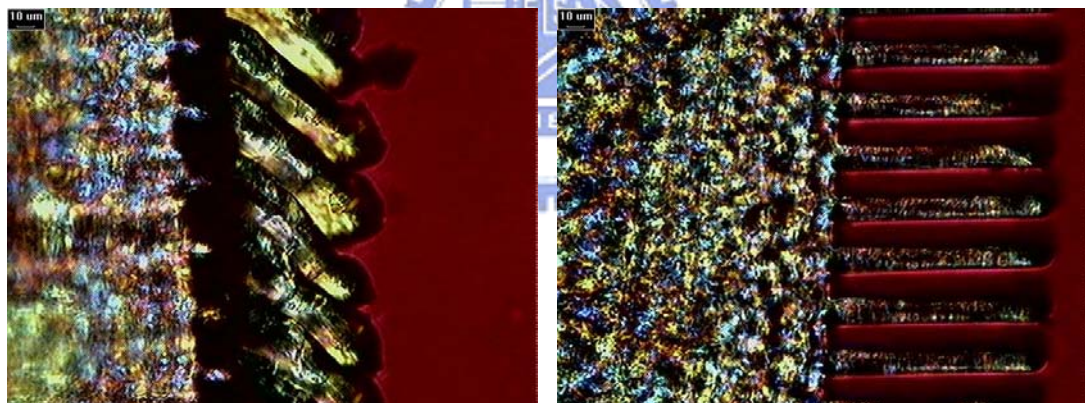
圖 4-3 PP 在模溫 50°C、2µm 線寬微結構下的充填行為。



(a) 模溫 40°C

(b) 模溫 70°C

圖 4-4 不同模溫下對 PP 10 μ m 微結構缺陷之成形所造成的影響。



(a) 保壓壓力：400bar

(b) 保壓壓力：700bar

圖 4-5 模溫在 90°C、保壓壓力不同的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率的照片（銳敏色板）。

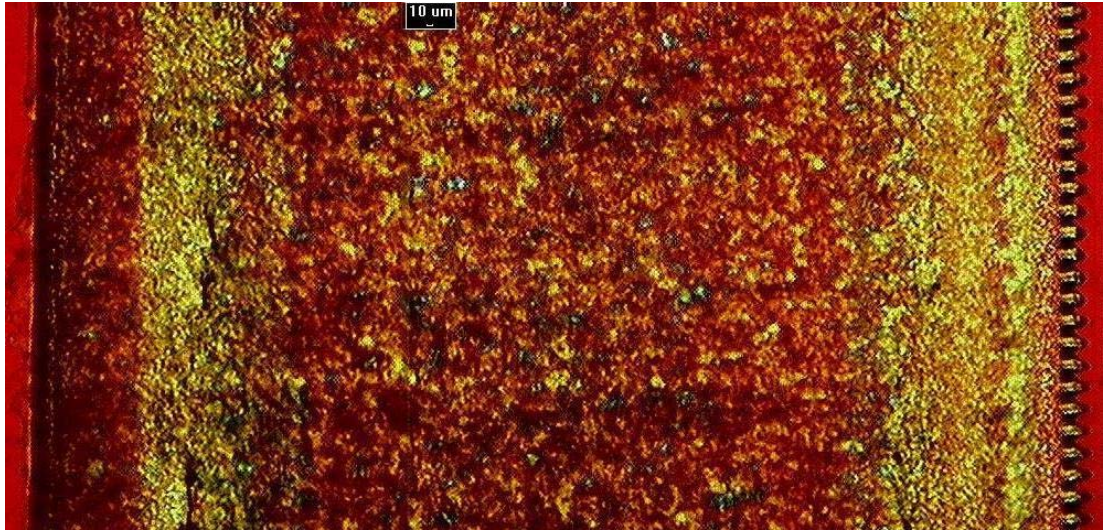


圖 4-6 模溫 50°C 時，PP 10μm 微射出成形品在垂直於材料流動方向的截面的偏光顯微照片（銳敏色板）。

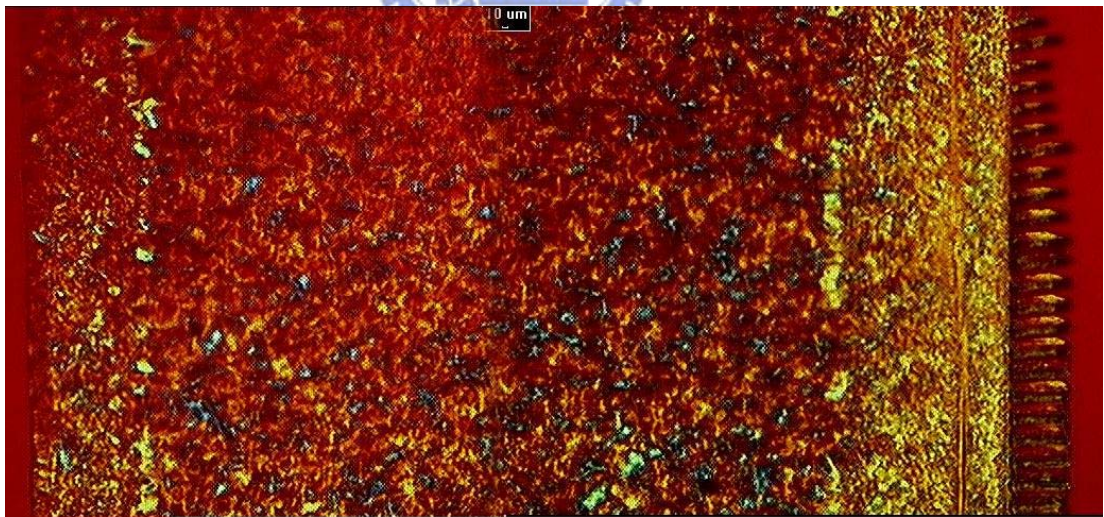


圖 4-7 模溫 100°C 時，PP 10μm 微射出成形品在垂直於材料流動方向的截面的偏光顯微照片（銳敏色板）。

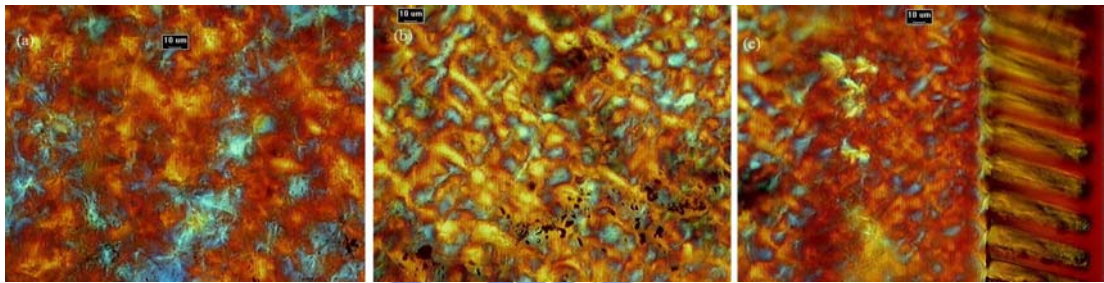
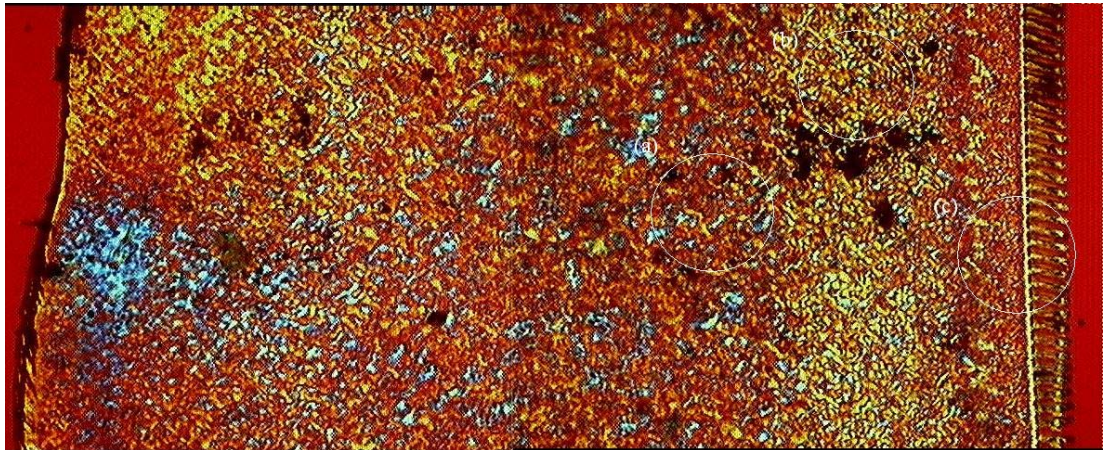
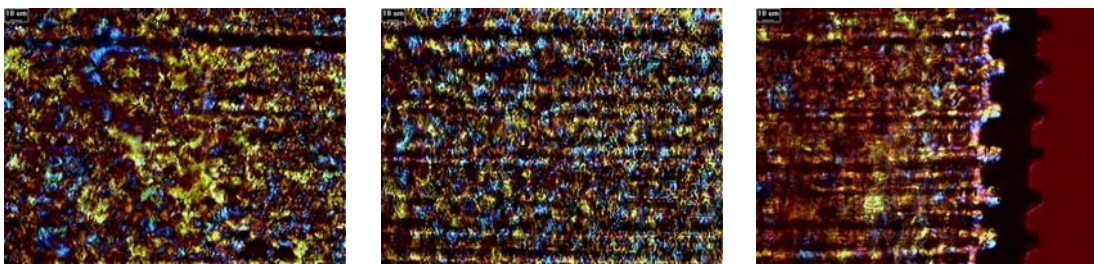


圖 4-8 模溫在 80°C 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微照片，並將其中 (a)(b)(c) 三處差異頗大處以 200 倍率放大觀看（銳敏色板）。

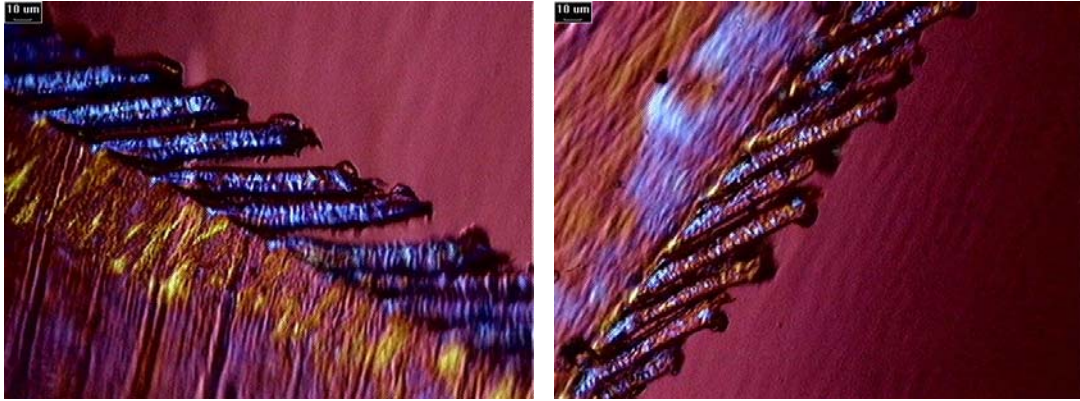


(a) 核心層

(b) 剪切層

(c) 表皮層

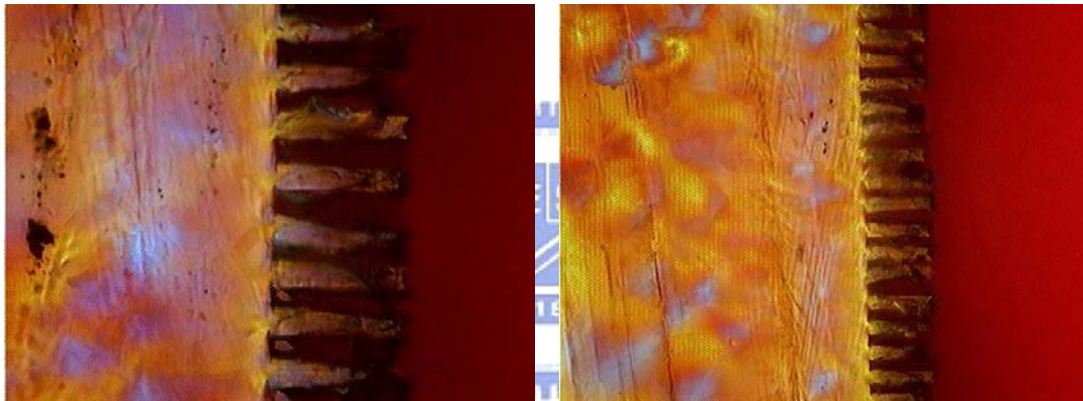
圖 4-9 模溫 40°C 的條件下，PP 10 μ m 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率照片（銳敏色板）。



(a)

(b)

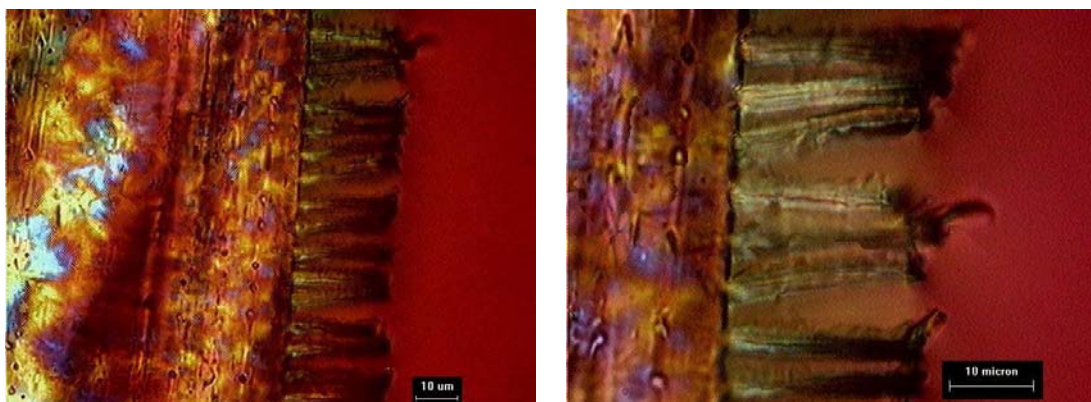
圖 4-10 模溫 110°C 的條件下，PP 10µm 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率照片（銳敏色板）。



(a) 500 倍率

(b) 1000 倍率

圖 4-11 模溫 80°C 的條件下，PP 2µm 微射出成形品微結構之偏光顯微鏡照片（銳敏色板）。

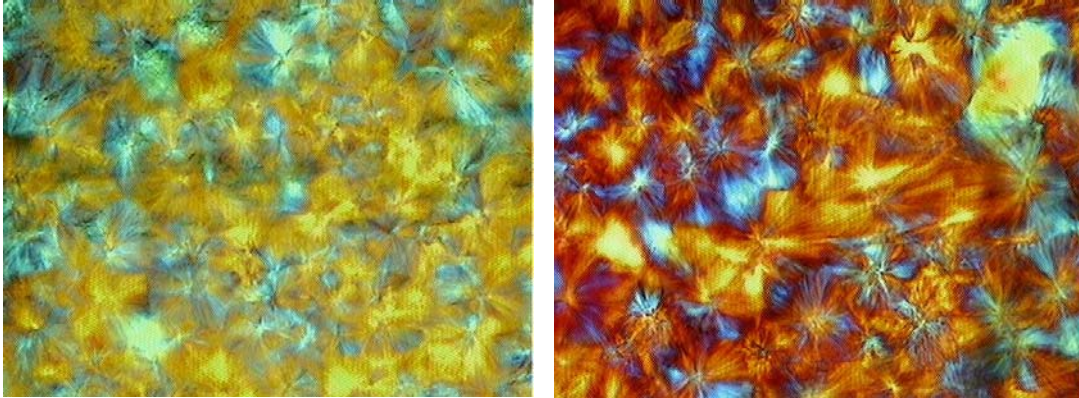


(a) 500 倍率

(b) 1000 倍率

圖 4-12 模溫 90°C 的條件下，PP 2µm 微射出成形品微結構之偏光顯微鏡

照片（銳敏色板）。



(a) 模溫 80°C

(b) 模溫 110°C

圖 4-13 模溫 80°C 的條件下，PP 2µm 微射出成形品核心層在垂直於材料流動方向的截面的偏光顯微照片（銳敏色板）。



(a) 光圈為 0 度

(b) 光圈為 75 度

圖 4-14 模溫 80°C、射壓 700bar 的條件下，PP 10µm 微射出成形品利用不同透光量之偏光顯微鏡 200 倍率的照片（銳敏色板）。

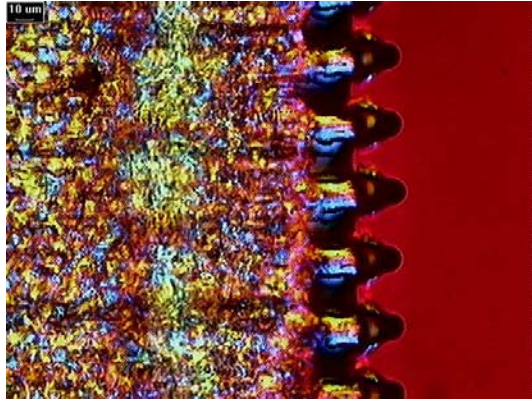
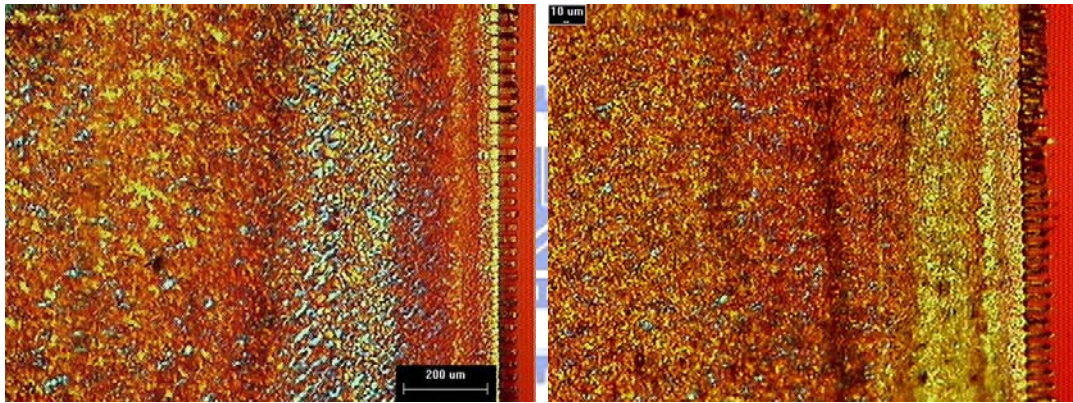
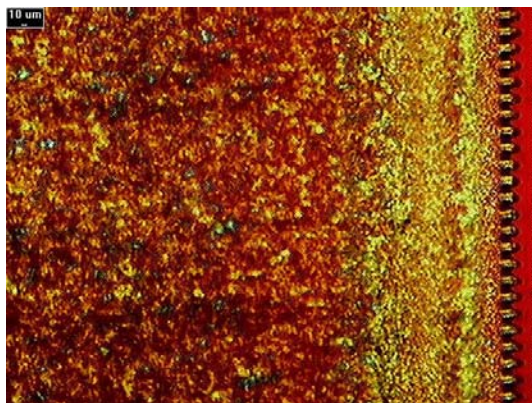


圖 4-15 模溫 50°C、射壓 1400bar 的條件下，PP 10µm 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率的照片（銳敏色板）。



(a) 射壓：400bar

(b) 射壓：700bar



(c) 射壓：1400bar

圖 4-16 模溫 50°C、不同射壓壓力的條件下，PP 10µm 微射出成形品的偏光顯微鏡 200 倍率的照片（銳敏色板）。

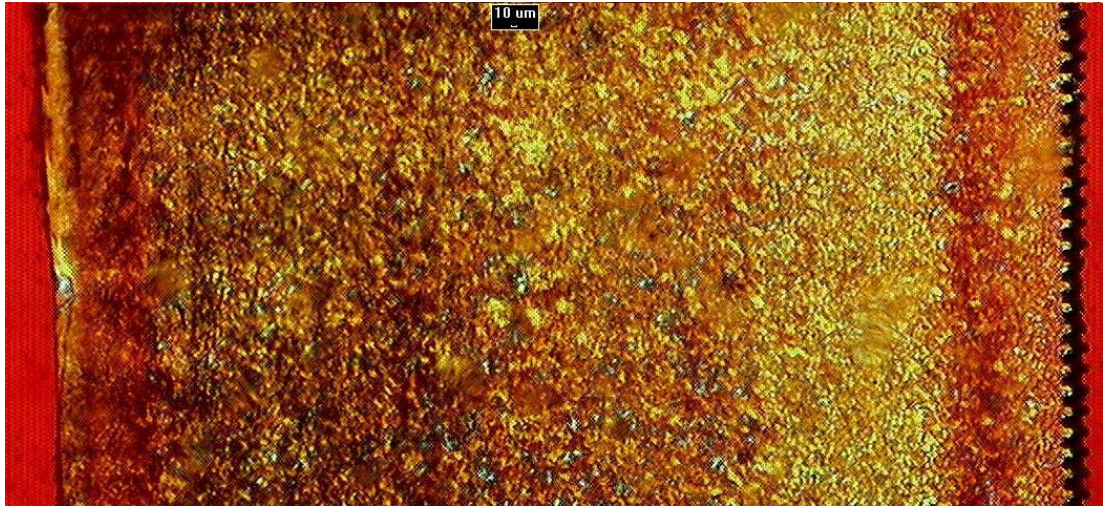


圖 4-17 模溫 40°C、保壓壓力 400bar 的條件下，PP 10μm 微射出成形的偏光顯微鏡照片（銳敏色板）。

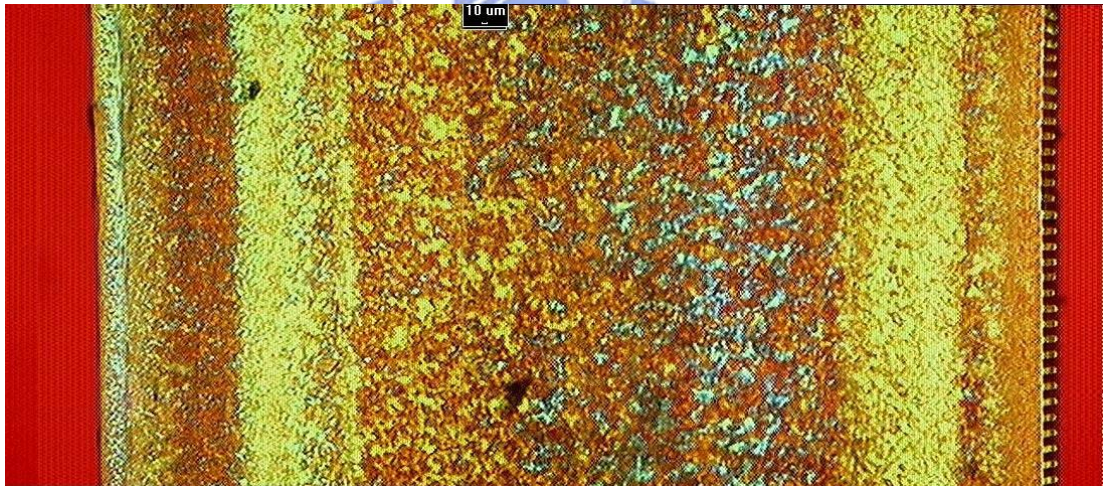


圖 4-18 模溫 40°C、保壓壓力 700bar 的條件下，PP 10μm 微射出成形的偏光顯微鏡照片（銳敏色板）。

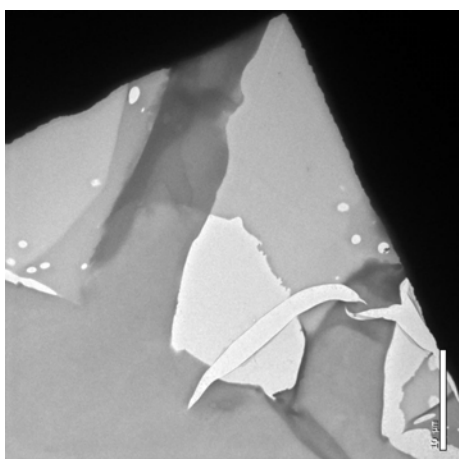


圖 4-19 PP 10 μ m 微射出成形品在 Cryo-HRTEM 400 倍率下的觀測照片。

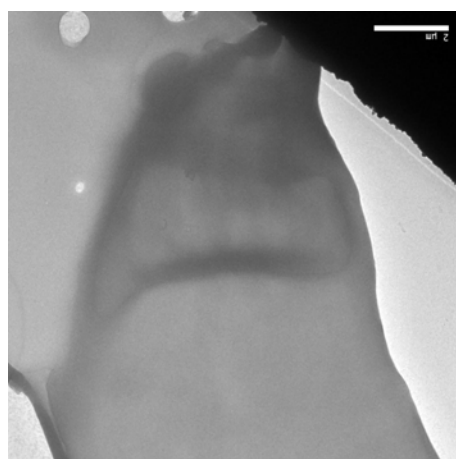


圖 4-20 為圖 4-19 在微結構頭部以 Cryo-HRTEM 1500 倍率下的觀測照片。

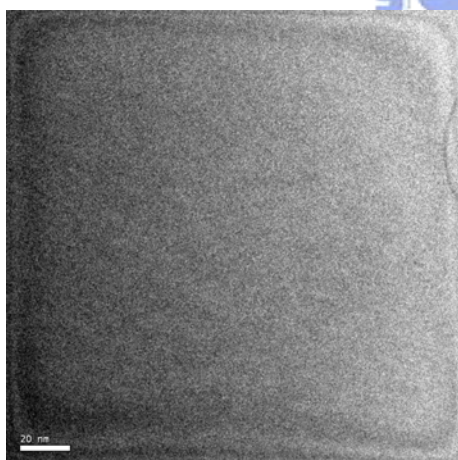


圖 4-21 為圖 4-20 在微結構頭部以 Cryo-HRTEM 100,000 倍率下的觀測照片。

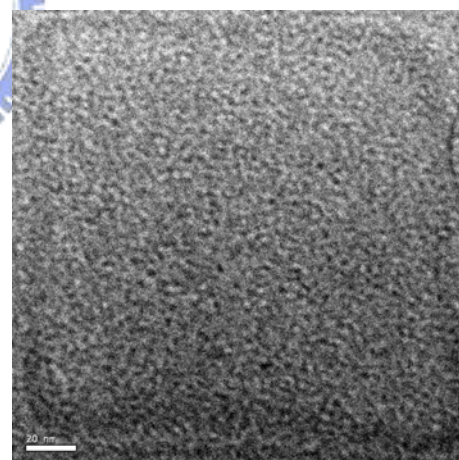


圖 4-22 為圖 4-19 在微結構腰部以 Cryo-HRTEM 100,000 倍率下的觀測照片。

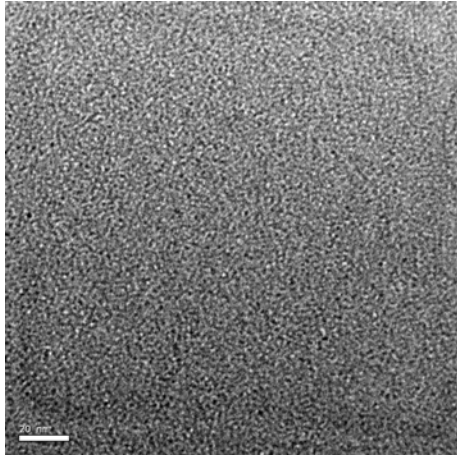


圖 4-23 為圖 4-19 在微結構根部以 Cryo-HRTEM 100,000 倍率下的觀測照片。

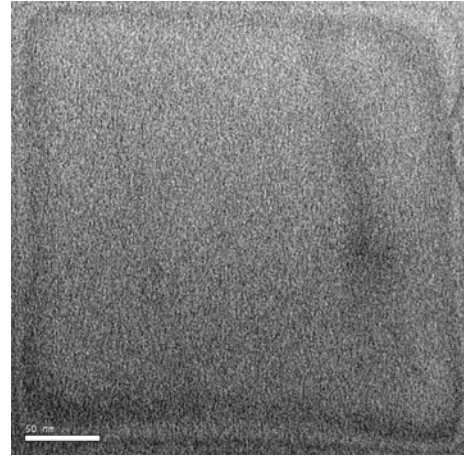


圖 4-24 為微結構剪切層以 Cryo-HRTEM 60,000 倍率下的觀測照片。



第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究係改變射出成形參數來探討通常在工業生產的模具溫度範圍中的高深寬比塑膠微結構充填行為暨其高次構造。首先設計具備同時監測模流側壁壓力與溫度之成形實驗模具，並採用實驗室同學所製之微矽基模仁，以結晶型與非結晶型塑料（PP 與 PMMA）來成形微射出成形品。成形參數條件設定則以改變模具溫度、射出壓力與保壓壓力為主，進行各樣變因的微射出成形實驗，兼以配合光學顯微鏡、偏光顯微鏡與低溫高分辨穿透式顯微鏡等分析設備，對實驗所得的試片做了初步的分析，研究結果整理如下：

- (1) 微射出成形品在符合工業用範圍的模具溫度中，結晶型塑料 PP 會比非結晶型塑料 PMMA 來得容易成形。
- (2) 在此次設計的微結構線寬（ $2\mu\text{m}$ 與 $10\mu\text{m}$ ）下，成形模具溫度以 70°C ~ 80°C 為一明顯分界線，低於此溫度下之塑膠微結構，成形良率皆不佳，需要較高的射出壓力或保壓壓力等成形條件才能有較佳的塑膠微射出製品。並且在相同成形參數條件下，模穴越薄，成形困難度越高。
- (3) 線寬 $10\mu\text{m}$ 的 PP 微結構在較近的微結構充填處（ 27mm 與 67mm ）有較佳的成形微結構，但線寬為 $2\mu\text{m}$ 的 PP 微結構則因模穴線寬厚度縮小使成形困難度提升，與充填處的位置較無關聯。
- (4) 微射出成形品基部內之高次構造可分為三種層相，由中間而外依次分別為核心層、中間層與表皮層。其層相厚度所佔的比率大致為 4 : 2 : 1 的分配。
- (5) 核心層、中間層與表皮層的高次構造組織也有所不同。核心層具有發展較為完全的球晶高次結構分佈於層相內；中間層則為呈大致固定方向排列的結晶結構組織；表皮層則是由四散的微晶結構組成。其結晶大小也分別以大約 5 : 2 :

1 的比率分佈於各個層相中。

- (6) 模具溫度是影響微結構結晶行為極重要的因子。在低模具溫度下，微成形製品不管是微結構內部或成形品基部內的結晶行為皆不太發達。而隨著模具溫度的提升，成形品基部逐漸有結晶行為的生成，但微結構內部則仍未發現明顯特徵。唯當模具溫度上升到 110°C 時，才可明顯發現微結構內部有結晶行為的產生。此外，提升模具溫度也有使球晶增大的情形發生。
- (7) 提高射出壓力對微結構的充填行為並沒有提升模具溫度來的明顯。且過大的射出壓力，對中間層的結晶行為反而有所抑制。
- (8) 提升保壓壓力能幫助促進微成形品核心層內的球晶生長行為並提升其結晶度，但對微結構內部結晶行為仍無太大幫助。此外，提高保壓壓力也有助於密實充填成形微結構，提升其機械性能，減少微結構因受到剪切應力而產生的形變破壞。
- (9) 低模具溫度的微結構成形中，提升模具溫度與增加保壓壓力都是促進球晶式高次結構發展生成的方法之一，但過大的射出壓力反而會有減弱結晶結構發展的趨勢。
- (10) TEM 觀察中，微結構內部組織大都是以 amorphous 構成，但不同區域仍可發現其高次構造組織有所不同。

5.2 改進建議與未來展望

5.2.1 改進建議

本實驗中，尚有一些待改進與檢討的地方列舉如下：

模具設計方面，在以 OM 檢視微成形品外觀時，可常發現有空洞或雜質遺留在微結構頂部區域，建議在模具模穴內加裝抽真空系統，幫助排除成形模穴內部的雜質與氣體，對於微射出成形品品質將有所提升。

微結構試片製備方面，由於 Cryo-HRTEM 對觀測試片的品質要求極為嚴格，因此在製備上需特別注意。微結構在切片處理上極容易因剪切應力而造成形變，本實驗用來鑲埋試片所使用的 TOHAMA 壓克力樹脂，雖具有維持固定微結構特徵形狀的功能，但對塑膠微結構的介面接合黏附性上不夠優良，在試片切片時，有時會有剝落的現象發生，減低製備觀測試片的良率，建議下次進行相關製備時，可用具有相同特性的樹脂，如：環氧樹脂等鑲埋劑來製備試片。此外，尚須提升製備過程與手法的熟練度，都將對觀測微結構試片有所幫助。



5.2.2 未來展望

微射出成形實驗中，除了本實驗探討之射出壓力與保壓壓力成形參數變因外，尚有保壓時間、射出速度等對微結構成形品質有所影響之參數條件，若能豐富此部分之知識，將可建立出對微射出成形品構造與高次結構更為完整的資訊與技術，可提高微精密成形的品質、擴增其應用的領域與符合工業上的需求。

參考文獻

- [1] Richard P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom”, Issue of Caltech’s Engineering and Science, 1960.
- [2] 陳建人, 「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出版, 2003 年。
- [3] Ehrfeld W, “The LIGA process for microsystems”, Microsystem Technologies, H Reichl (Berlin Springer), pp. 521-528, 1990.
- [4] Mohr J, et al., “Experimental results of capacitive acceleration sensors fabricated by the LIGA process”, Sensors Actuators A32, 1992.
- [5] Harutaka M, et al., “Development of Three Dimensional LIGA Process to Fabricate Spiral Microcoil”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 7B, pp. 5749-5754, 2005.
- [6] Bartolini R, et al., “Embossed hologram motion pictures for television playback.” Appl. Opt. 9, pp. 2283-90, 1970.
- [7] Ulrich R, et al., “Embossed optical waveguides”, Appl. Phs. Lett. 20, pp. 213-215, 1972.
- [8] H. Becker and U. Heim, “Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures”, Sensors and Actuators A, Vol.83, pp. 130-135, 1999.
- [9] J. C. Viana, “Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model”, Polym. Eng. Sci. Vol. 45, pp. 993-1005, 2004.
- [10] K. F. Zhang and Zhen Lu, “Analysis of morphology and performance of PP microstructures manufactured by micro injection molding”, Microsyst. Technol. Vol. 14, pp. 209-214, 2007.
- [11] Hiroshi I, Kuniiko K and Takeshi K, “Effect of Process Conditions on Surface Replication and Higher-Order Structure Formation”, Macromol. Symp., Vol. 249-250, pp. 628-634, 2007.

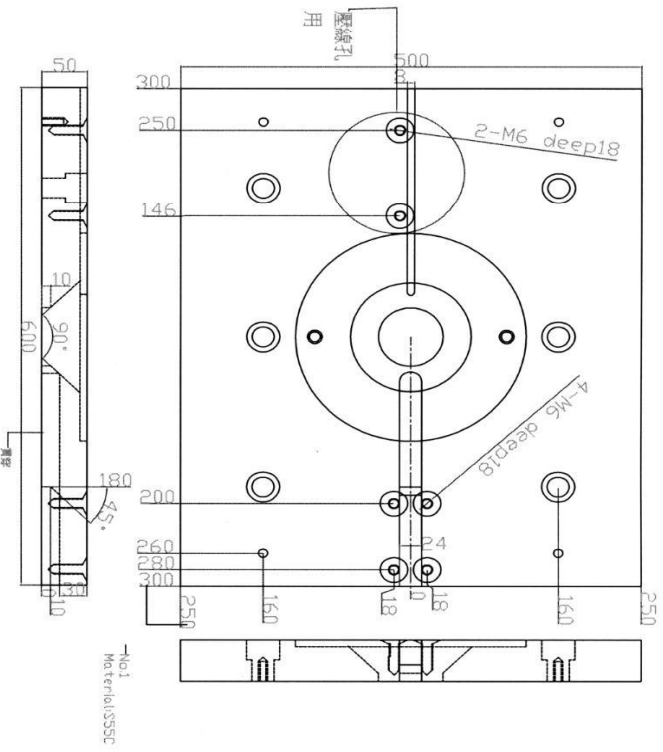
- [12] Kuniaki K, “Mechanical Properties and Transparency of Injection-Molded Polyacetal with Branched and Linear Structure: Influence of Crystalline Morphology”, *Journal of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 100, pp. 3382-3392, 2006.
- [13] Wissbrun, K. F., “Utility and Limitation in the Application of Theology to Polymer Processing”, *Polymer News*, Vol. 4, No. 2, pp. 55-65, 1977.
- [14] Prichard, J. H. and Wissbrun, K. F., “Reversible melt flow rate increase of branched acetal polymers”, *Journal of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 13, pp. 233-239, 1969.
- [15] Donggang Y and Byung K, “Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials”, *Journal of Micromech. and Microeng.*, Vol. 12, pp. 604-610, 2002.
- [16] W. C. Bushko and V. K. Stokes, “Solidification of thermoviscoelastic melts. II Effect of processing conditions on shrinkage and residual stress”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 35, pp. 365, 1995.
- [17] Ming-Chih Huang and Ching-Chih Tai, “The effective factors in the warpage problem of an injection-molded part with a thin shell feature”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 110, pp. 1-9, 2001.
- [18] Keehae Kwon, A. I. Isayev and K.H. Kim, “Theoretical and Experimental Studies of Anisotropic Shrinkage in Injection Moldings of Various Polyesters”, Wiley Inter-Science, 2006.
- [19] Julian M. L, Emil J. G and Albert P. P, “Polymer investment molding : Method for fabricating hollow, microscale parts”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 134, pp. 2-10, 2007.
- [20] R. C. Luo and C. S. Tasi, “Thin Film PZT pressure/ Temperature Sensory Arrays for On-line Monitoring of Injection Molding”, *IEEE Industrial Electronics Society*, pp. 375-380, 2001.
- [21] 林信隆 編譯, 『塑膠射出成形』, 機械技術出版社, 1990.
- [22] 楊衛民, 『高分子材料注射成形加工極限化趨勢』, 北京化工大學,

- 2006。
- [23] L. C. E. Struik, “Orientation Effects and Cooling Stresses in Amorphous Polymers”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 18, pp. 799, 1978.
- [24] 李育德, 『高分子導論』, 國興出版社, 1983.
- [25] W. Michael, Extrusion Dies of Plastics and Rubber, 2nd, Hanser, New York, 1992.
- [26] 胡德, 『高分子物理與機械性質 (上、下)』, 國立編譯館主編, 渤海堂文化公司印行, 1990。
- [27] 張維哲, 『聚丁二酸二乙酯、聚丁二酸二丙酯及其共聚酯之檢測分析、結晶、熔融與結晶型態』, 國立中山大學碩士論文, 2006.
- [28] 伍秀菁, 汪若文, 林美吟, 『儀器總覽=Introduction to Instrumentation』, 行政院國家科學委員會 機密儀器發展中心出版, 1998.
- [29] 陳力俊等, 『材料電子顯微鏡學』, 國家實驗研究室 儀器科技研究中心出版, 1990.
- [30] J. Agranoff, Modern plastics encyclopedia, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [31] 吳振家, 『具有次微米尺度結構的自發熱模仁的開發及在成形上的應用』, 國立交通大學碩士論文, 2007.
- [32] 劉安誠, 『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』, 國立交通大學博士論文, 2007.
- [33] Varga J., “Review Supermolecular structure of isotactic polypropylene”, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 2557-2579, 1992.

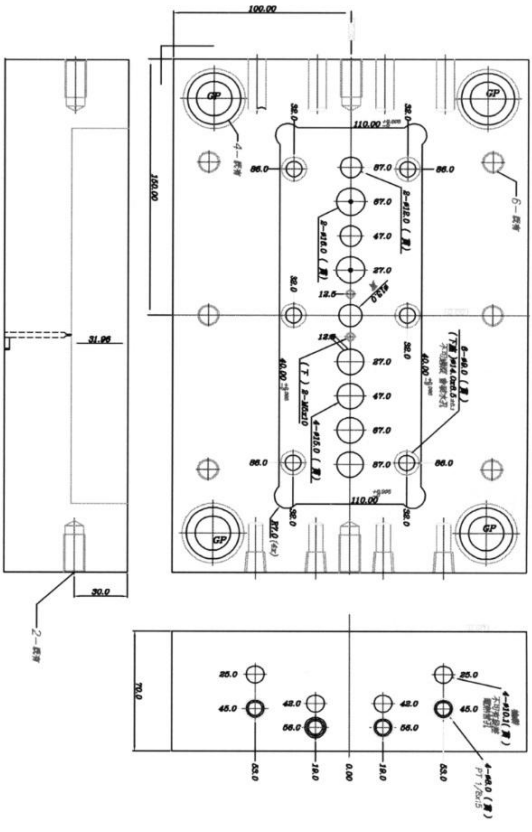
附錄一 射出成形模具構裝圖



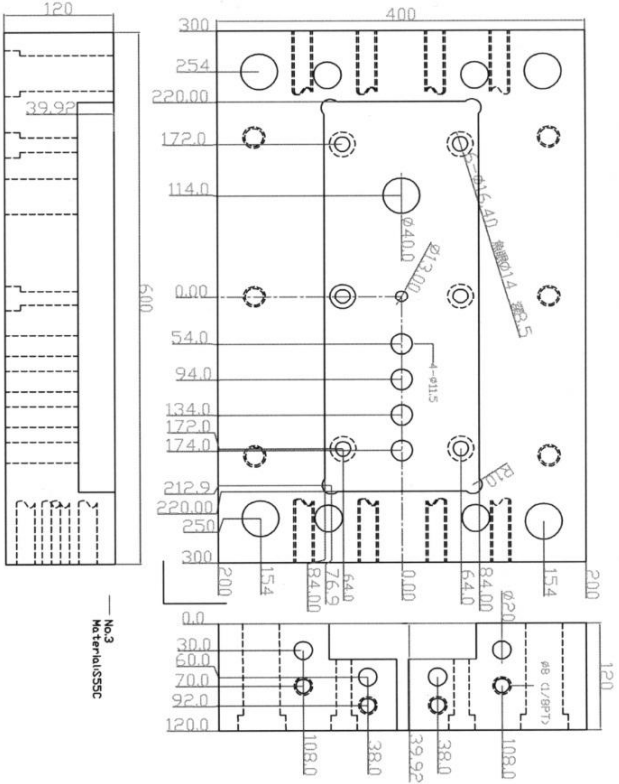
編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
01	上取附版	S55C	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔



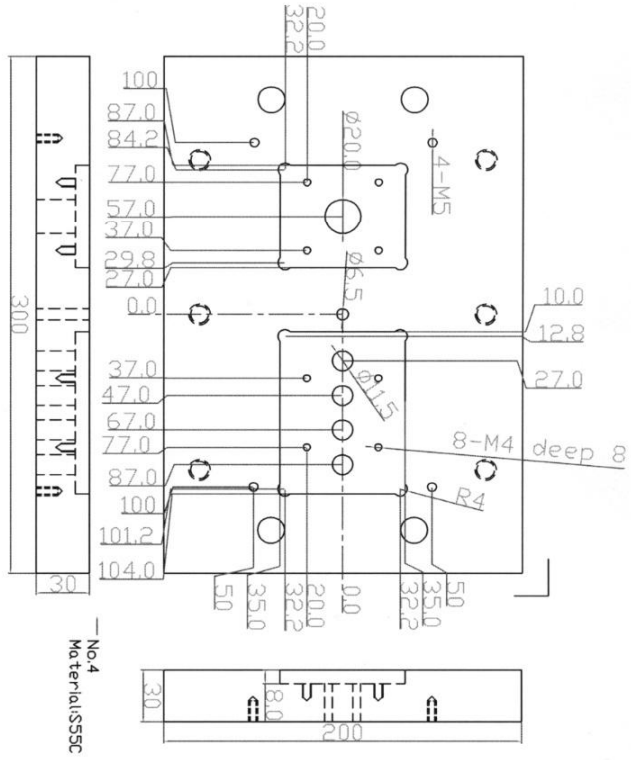
編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
02	母模版	S55C	1 : 1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔



編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
03	公模版	S55C	1:1	交通大學流變與加工實驗室	符智翔



編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
04	承版	S55C	1 : 1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔

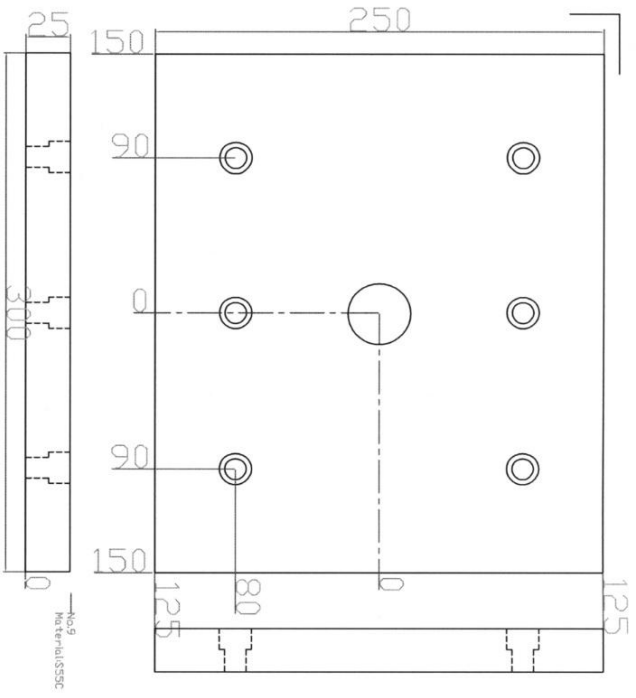


編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
07	上頂針版	S55C	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔

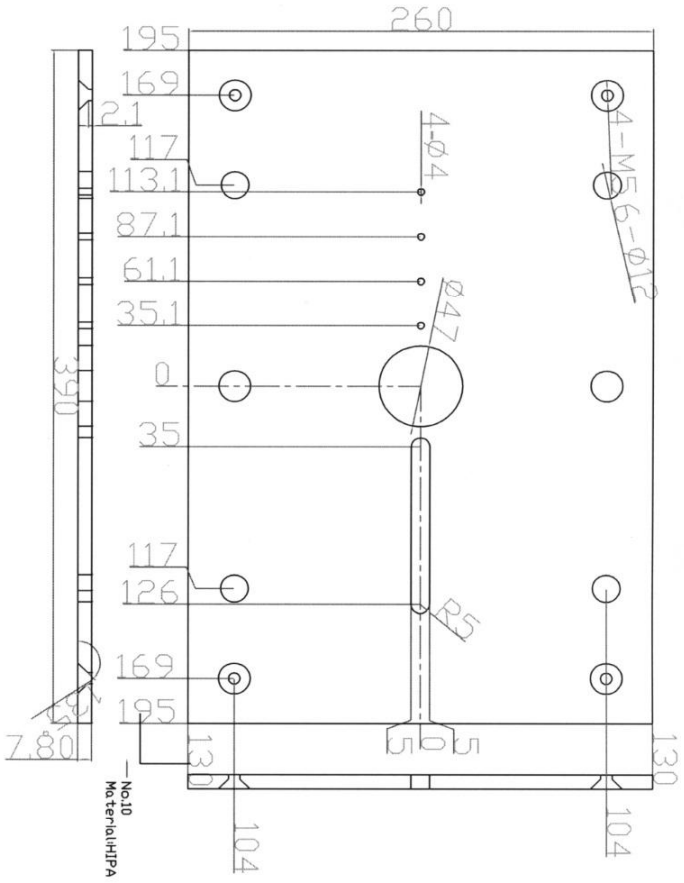
The drawing shows a rectangular top punch plate with four circular punch holes. The top edge has a series of small rectangular notches. Dimensions are provided in millimeters. Key features include:

- Top edge notches with widths: 12.10, 15.6, 19.0, 5.0, 5.0, 12.10, 15.6, 19.0.
- Vertical dimensions from the top edge: 259, 110.59, 62.0, 98.50, 52.0, 86.40.
- Horizontal dimensions from the left edge: 39.74, 42.16, 46.66, 51.15, 53.57.
- Horizontal dimensions from the right edge: 74.30, 76.66, 81.21, 85.65, 88.13, 108.86, 111.15, 115.77, 120.20, 122.69.
- Bottom edge notches with widths: 10.4, 12.1, 9.5, 6.91, 4.5, 0, 4.5, 6.91, 9.5, 12.1, 10.4.
- Bottom edge vertical dimensions: 12.61, 10.39, 16.93.
- Internal features: A central hole with a diameter of 10.39 mm and a radius of R3. A hole on the right side with a diameter of 10.4 mm and a radius of R3. A hole on the left side with a diameter of 10.4 mm and a radius of R3. A hole on the right side with a diameter of 10.4 mm and a radius of R3.
- Material: S55C (No. 7).

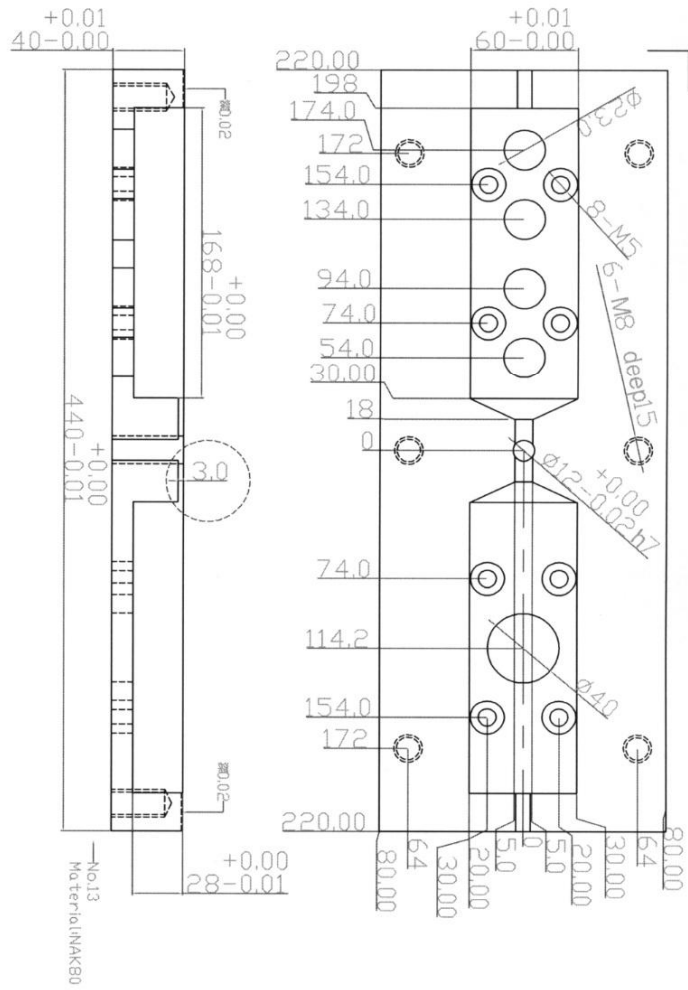
編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
09	下取附版	S55C	1 : 1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔



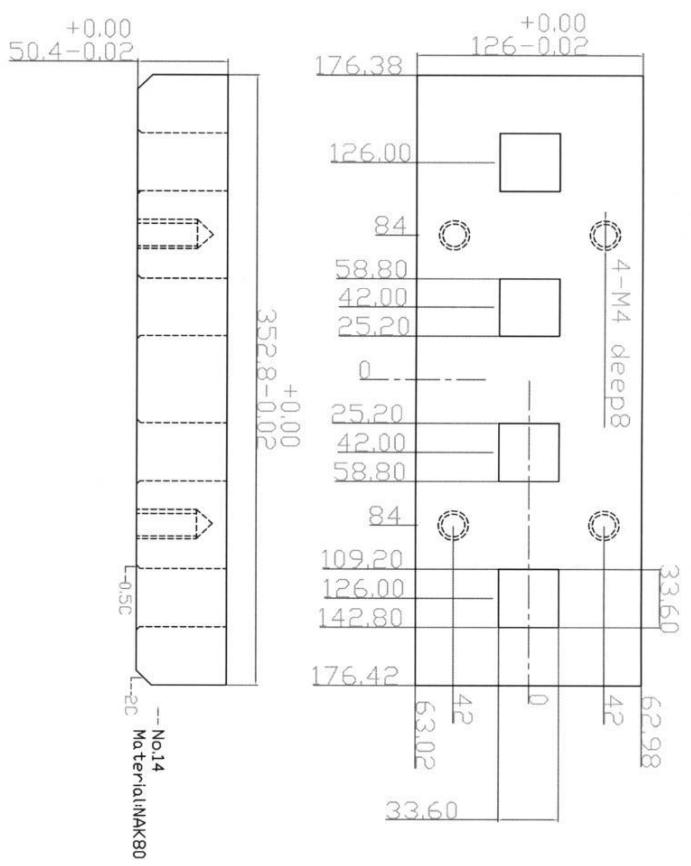
編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
10	上隔熱版	HIPA	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔



編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
13	公模仁	NAK80	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔

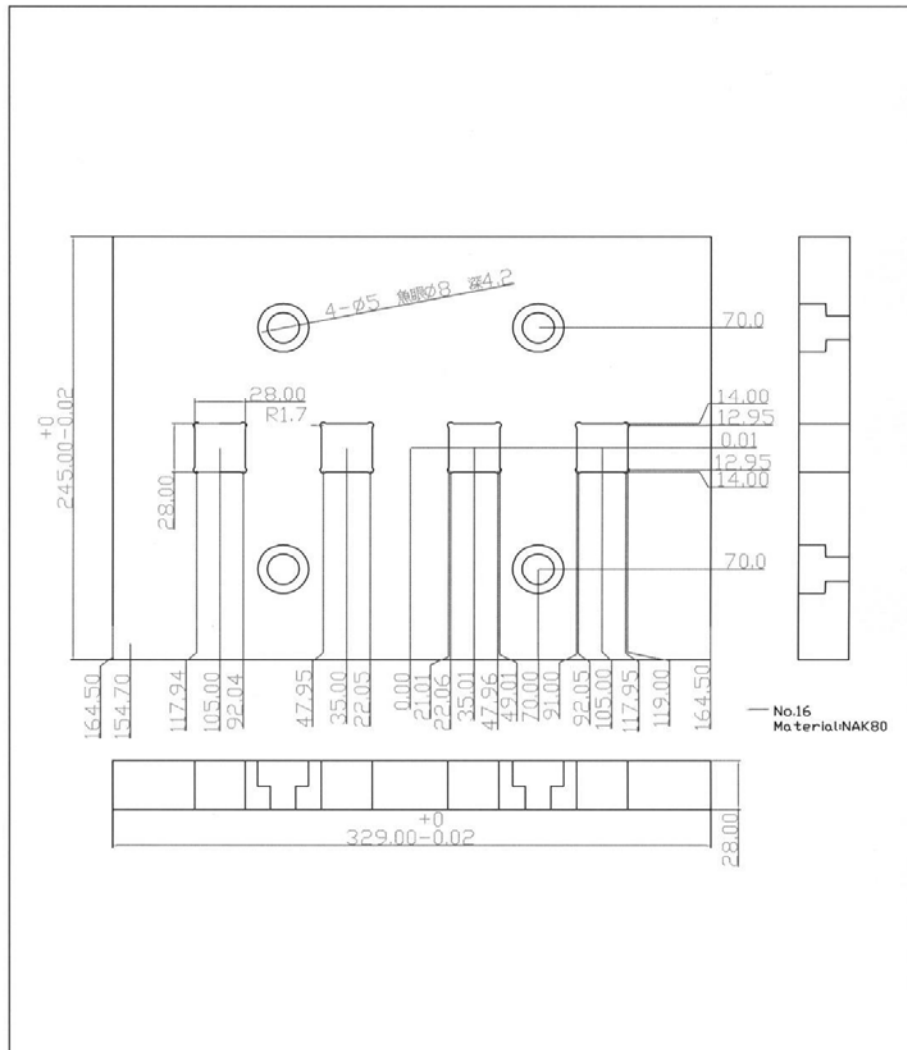


編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
14	模仁 (右)	NAK80	1 : 1	交通大學流變與加工實驗室	符智翔

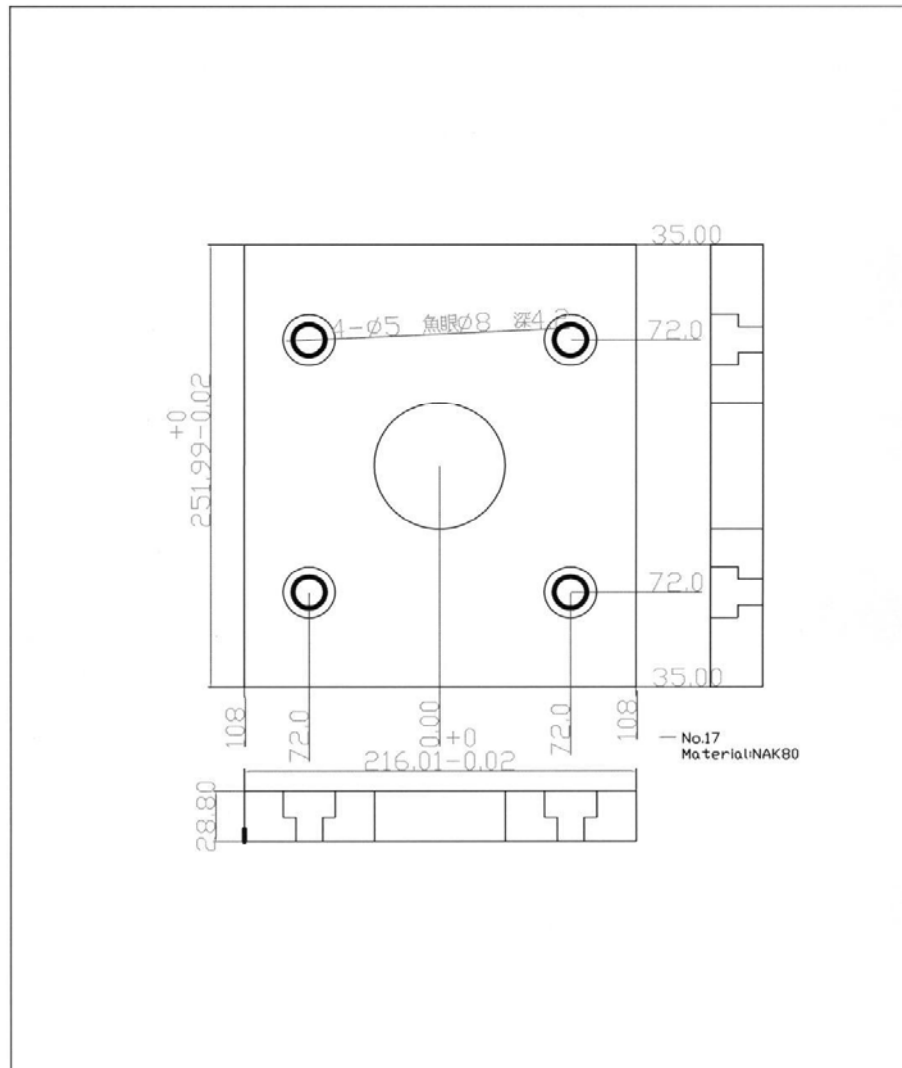


編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
15	模仁(左)	NAK80	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔

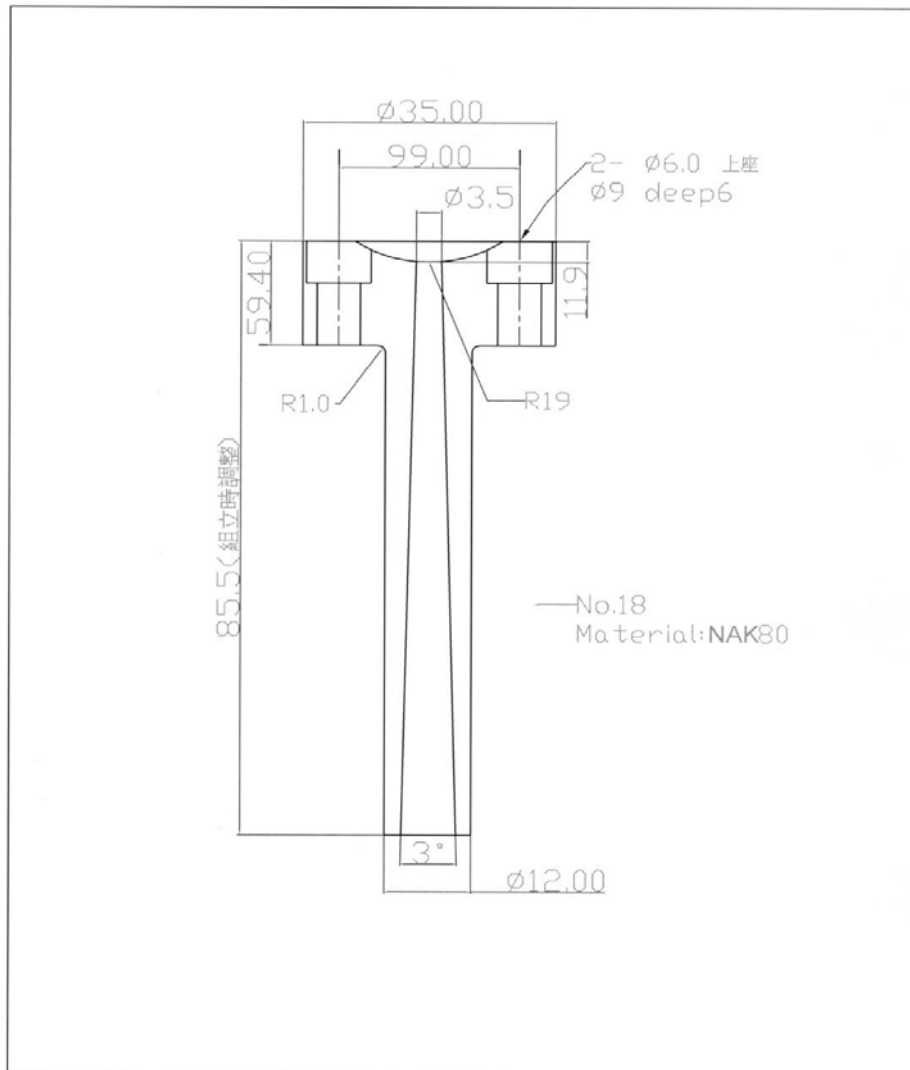
Technical drawing of a mold cavity (left half) showing dimensions and tolerances. The drawing includes a top view and a side view. Key dimensions include: total width 189, total height 135, and a central cavity width of 63.00. Tolerances are specified as +0.00 and -0.02. Surface finish symbols are present on the top and bottom surfaces. A note indicates "No.15 Material: NAK80".



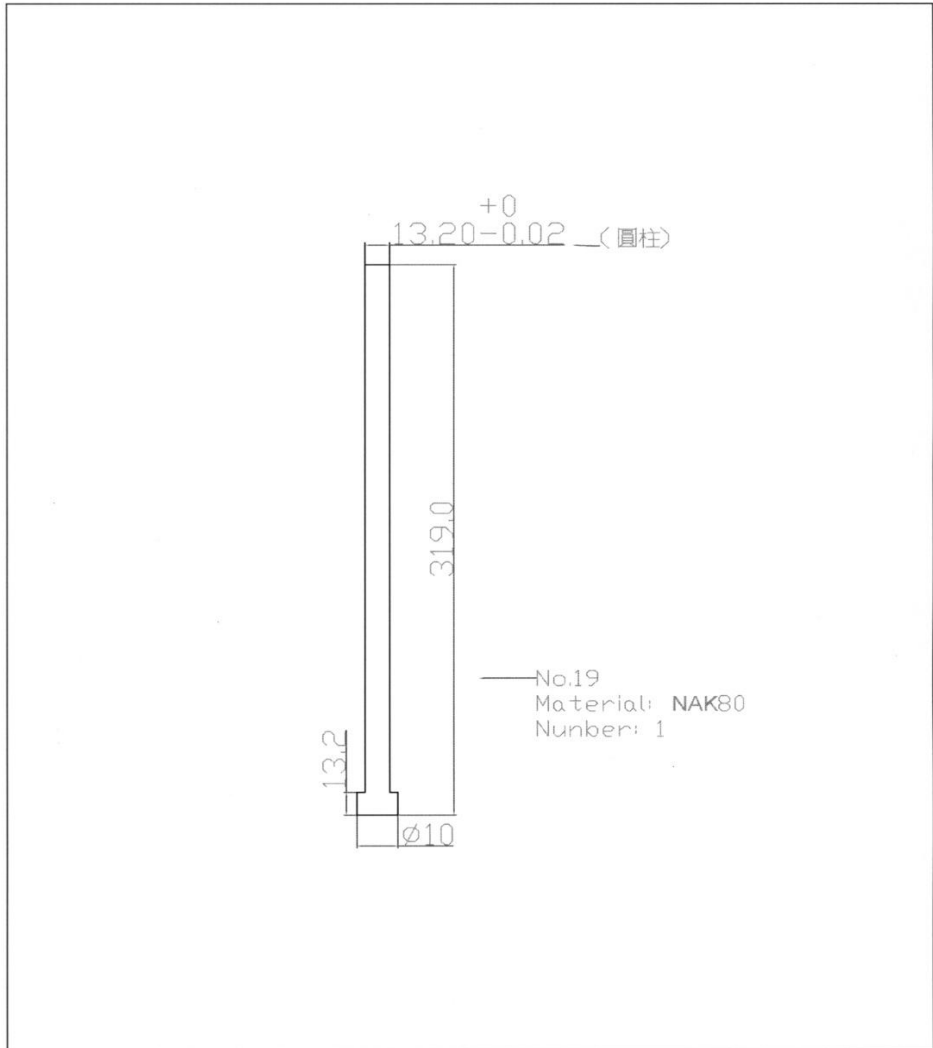
編號	零件名稱	材質	繪圖比例
16	承版模仁右	NAK80	1:1
單	位	製	圖者
交通大學流變與加工實驗室		范智翔	



編號	零件名稱	材質	繪圖比例
17	承版模仁左	NAK80	1:1
單		位	製圖者
交通大學流變與加工實驗室			范智翔



編號	零件名稱	材質	繪圖比例
18	主澆道	NAK80	1:1
單	位	製	圖者
交通大學流變與加工實驗室		范智翔	

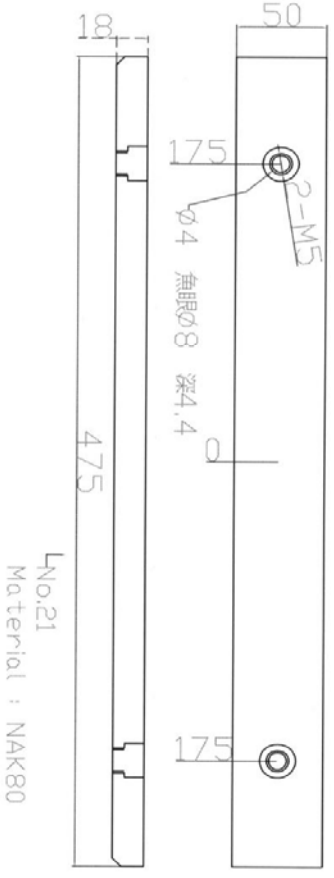


編號	零件名稱	材質	繪圖比例
19	爪銷	NAK80	1:1
單	位	製	圖者
交通大學流變與加工實驗室		范智翔	

編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
20	頂出銷	NAK80	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔

No.20
Material: NAK80
Number: 1

No.20
Material: NAK80
Number: 4



編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
21	下頂針板模仁	NAK80	1:1	交通大學流變與加工實驗室	范智翔