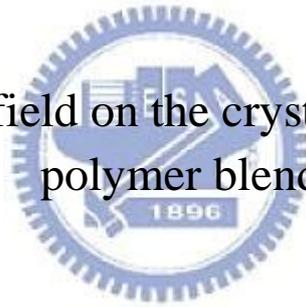


國立交通大學

機械工程學系
碩士論文

結晶性高分子及聚摻物在電場下之影響

Effect of electric field on the crystalline polymer and
polymer blends



研究生：曾國銓

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十八年七月

結晶性高分子及聚摻物在電場下之影響

Effect of electric field on the crystalline polymer and
polymer blends

研究生：曾國銓

Student : Guo-Chiuan Tzeng

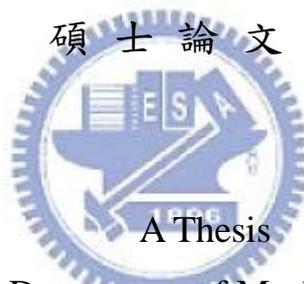
指導教授：陳仁浩

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

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八年七月

結晶性高分子及聚摻物在電場下之影響

研究生：曾國銓

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

聚合物內部的高次結構對於其成品的成形效果與成品特性影響巨大，本研究除了探討在射出成形過程中的熱與力學效應對於結晶性、液晶性高分子以及結晶性/非結晶性聚摻物成形品的高次構造影響，更進一步利用電場施加在成形中的材料以完成成形試驗，來探討成形品中的球晶等高次構造之形成特性。

本研究以電場作為外加之能量場，在具有微米尺度微結構之射出成形模具的兩側加入絕緣之電極，並於射出成形時施加電場。在 LDPE 的射出成形實驗中，通過偏光顯微鏡(POM)的觀察，發現不論模溫高低，電場皆能有效且明顯的加速成核並使球晶尺寸縮小；在 PC/ABS 的射出成形實驗中，利用 POM 觀察發現電場能使 PC 在聚摻物中產生配向行為；在 LCP 的射出成形中則藉由測量硬度之改變來確知電場對 LCP 的內部結構產生了影響。

Effect of electric field on the crystalline polymer and polymer blends

Student: Guo-Chiuan Tzeng

Advisor: Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering
Nation Chiao Tung University

Abstract

The superstructure of polymer is crucial to the molding characteristics and service performance of polymer products. On this thesis, effects of temperature and stress on the superstructure of the molded products of PE, LCP, and PC/ABS were investigated. Moreover, an electric field perpendicular to the filling direction of the mold cavity was employed to apply to the molding polymers, and the effects of electric field on the forming of superstructures such as spherulite were studied too.

On this thesis, electric field is an external energy field for injection molding. The isolate electrodes are inserted into the mold for injection molding which has micro-scale structures and they apply electric field when injection molding. Superstructure investigations of the molded microstructures-parts obtained from the experiments were conducted by using a polarizing microscope and electron microscopes. Experimental results show that electric field can facilitate PE crystals to form spherules; even it can alter the stereo chemical structure of the spherules. Moreover, for PC/ABS containing high-permittivity component, electric field can

effect orientation. In the experiment of injection molding using PC/LCP blends, by hardness testing, we have found that the electric field of the LCP have an impact on the internal structure.



誌謝

時光匆匆，兩年前初踏入研究室的場景還歷歷在目，而今日已經滿懷著許多之前未碰觸過的理論與更高深的學問要結束碩士班的時光了，從一開始碰到問題就只知道問學長討救兵，到後來已經可以按部就班的解決問題，在此感謝對我負出了許多指導、叮嚀與關懷的師長、研究室的同窗們與最愛的家人。

在這兩年的研究所生活中，首先要感謝指導教授 陳仁浩教授在研究上的耐心指導與督促，這段時間老師不厭其煩的指引我研究的相關方向，在我實驗分析遇到難以解釋的狀況時給我建議，提供我更多領域的相關資訊以供參考等等，讓我扎實的學會如何嚴謹的做學問的態度。您的名言：「主動、積極、無壓力。」謹記於心，在此對您獻上最誠摯的敬意。

並感謝研究室的全體成員，感謝安誠學長在實驗規劃以及相關實作上的經驗傳承，讓我的實驗結果更加踏實。智翔學長、子敬學長、正剛學長、亞平學長在機台操作上以及論文寫作上的幫助，讓我的實驗能順利進行。瑋銘、立偉、聰連、琳瑋兩年來同窗相處，不論是課業上的相互提攜，或是實驗內容的互相討論，都讓我收穫豐碩。還有富明、嘉展、彥緯學弟的陪伴以及幫忙分攤雜務，讓我的碩士生涯也能是充滿歡笑的回憶，在此一並致上由衷的感謝。

最後在此感謝我的父母以及姊姊以及關心我的親友們，感謝你們一路無悔的支持與付出，讓我能無後顧之憂的專注在課業上，雖然這段期間相處的時間不多，但像生日時的一句慰問以及小禮物是讓我能努力向上的最佳動力，謝謝你們。

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 高分子材料發展	1
1.1.2 微成形技術	2
1.1.3 電場與高分子材料的作用	4
1.2 文獻探討	5
1.3 研究動機與目的	8
1.4 研究方法	8
第二章 高次構造、結晶型態的理論基礎	10
2.1 高次構造	10
2.1.1 高次構造之定義	10
2.1.2 不定形與結晶高分子之比較	11
2.1.3 結晶形成與否的條件與要素	12
2.2 結晶型態	12
2.2.1 成核 (Nucleation) 與長晶 (Crystal Growth)	14
2.2.2 片晶 (Lamellae)	15
2.2.3 球晶 (Spherulites)	17
2.2.4 方向性結晶	18
2.3 聚摻物 (Polymer Blend)	19
2.4 材料介電性質的影響	21

2.5 理論基礎	23
2.5.1 結晶動力學	23
2.5.2 熱力學性質研究	26
第三章 射出成形實驗之規劃	31
3.1 實驗目的與實驗設計	31
3.1.1 實驗材料	31
3.1.2 實驗設備	32
3.1.3 電場產生機構的架設	33
3.1.4 微模仁的製作過程[30].....	34
3.1.5 觀察與測量儀器	38
3.1.6 實驗方法	39
第四章 電場對 LDPE、PC/ABS、LCP 射出成形品之影響	41
4.1 實驗參數	41
4.2 結果與討論	44
4.2.1 電場對 PE 成形品高次構造影響之觀察	44
4.2.2 電場對 PC/ABS 聚摻物之影響	59
4.2.3 電場對 PC/LCP 聚摻物之影響	71
4.2.4 電場對 LDPE、PC/ABS 及 LCP 硬度之影響。	73
4.2.5 電場對於微結構成形之影響	75
第五章 結論與建議.....	80
5.1 結論.....	80
5.2 建議與未來展望	80
參考文獻.....	82

表目錄

表 3.1 PC/ABS PC-345 級物性表	31
表 3.2 微結構模仁製程及使用儀器	35
表 3.2 RCA CLEAN 標準清洗程序.....	36
表 3.3 微影製程	37
表 4.1 PE 射出成形共通參數.....	41
表 4.2 PE 射出成形各組控制變因.....	41
表 4.3 PC/ABS 射出成形共通參數	42
表 4.4 PC/ABS 射出成形各組控制變因	42
表 4.5 LCP 射出成形共通參數.....	42
表 4.6 LCP 射出成形各組控制變因	43
表 4.7 PC/LCP 射出成形共通參數.....	43
表 4.8 PC/LCP 射出成形各組控制變因.....	43
表 4.9 純 LCP 硬度.....	73
表 4.10 PC/ABS 硬度.....	73
表 4.11 PE 硬度.....	73

圖目錄

圖 2.1 七大結晶系統[22].....	13
圖 2.2 各種成核形式[22].....	15
圖 2.3 分子鏈折疊形式，有整齊(左上)、鬆散(右上)、類配 電盤(下)三種[21]。.....	16
圖 2.4 溶液中成長之聚乙烯單晶[21].....	16
圖 2.5 存在於聚乙烯片晶間之嫁接分子[24].....	17
圖 2.6 聚苯乙烯在光學顯微鏡下之馬爾他十字[21].....	17
圖 2.7 球晶主要架構[24].....	18
圖 2.8 纖維之伸長與定向可使纖維繞經一轉動轉筒之連續操 作實施之。後一轉筒之直徑大於前一轉筒之順序排列， 或每轉筒之直徑相同但有一個轉速較快[26]。.....	19
圖 2.9	20
圖 2.10	21
圖 2.11 Hoffman 理論模組圖[28].....	26
圖 2.12 相溶系統之自由能-莫耳分率圖[29].....	27
圖 2.13 半相容系統之自由能-莫耳分率圖[29].....	27
圖 2.14 三種高分子混合系統之自由能-莫耳分率圖[24]....	28
圖 2.15 高分子聚摻物之相圖[28].....	29
圖 2.16 高分子聚摻物之相分界.....	30
圖 3.1 ARBURG 製 ALLROUNDER 270 S 射出成形機.....	32
圖 3.2 晏邦電機工業製 THD-25 料桶乾燥機.....	32
圖 3.3 暉吉企業製水循環式模溫控制機.....	33
圖 3.4 擎宏電子製 CDP-1000-00.2HV 電源供應器.....	33
圖 3.5 電場發生裝置.....	34
圖 3.6 偏光顯微鏡.....	39
圖 4.1 成品及樣本切片方向.....	44

圖 4.2 溶於 90°C 甲苯中的 PE 薄膜(約 111μm)之偏光顯微照 片，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。球 晶大小平均 14~18μm。最小 10μm，最大 21μm。	47
圖 4.3 溶於 90°C 甲苯中的 PE 薄膜(約 103μm)之偏光顯微照 片，薄膜厚度較圖 4.2 薄，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。球晶大小平均 14~18μm。最小 10μm， 最大 21μm。	48
圖 4.4 溶於 90°C 甲苯中的 PE 薄膜(約 128μm)之偏光顯微照 片，薄膜厚度較圖 4.2 厚，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。球晶大小平均 14~18μm。最小 10μm， 最大 21μm。	49
圖 4.5 PE 的甲苯溶液在 90°C 的溫度下承受一垂直於薄膜面 之電場的偏光顯微照片，電場強度為 100V/mm。由(a) 至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。球晶大小平 均 8~10μm。最小 7μm，最大 13μm。	50
圖 4.6 濃度十倍於圖 4.5 的 PE 甲苯溶液，在 90°C 的溫度下 承受一垂直於薄膜面之電場的偏光顯微照片電場強度 為 100V/mm，由(a)至(c) 依序為放大倍率 100x、500x、 1000x。球晶大小平均 10~14μm。最小 9μm，最大 16μm。	51
圖 4.7 與圖 4.6 同組薄膜不同厚度部分，厚度約 20μm，無 任何微結構。	52
圖 4.8 模溫 40°C 下的 PE 射出成形試片的偏光顯微照片之全 景圖(5x)(a)為無電場、(b)為有電場。左為試片上方表面 右為下方表面。	52
圖 4.9 模溫 40°C 下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片 (1000x)，(a)為無電場下、(b)為施加電場下。	53
圖 4.10 模溫 60°C 下的 PE 射出成形試片的偏光顯微照片之	

全景圖(5x)，(a)為無電場、(b)為有電場。(a)圖下方為試片上表面、(b)圖上方為試片上表面。	54
圖 4.11 模溫 60°C 下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片 (1000x)，(a)為無電場下、(b)為施加電場下。	55
圖 4.12 無施加電場下模溫 80°C 之 PE 試片全景圖(5x)，圖片上方為試片上方表面。	56
圖 4.13 模溫 80°C 下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片 (1000x)，(a)為無電場下、(b)為施加電場下。	57
圖 4.14 模溫 80°C、施加電場下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片(1000x)。	58
圖 4.15 PC/ABS 聚摻物在熔融無壓力狀態下緩慢冷卻後的偏光顯微鏡觀察，放大倍率皆為 50x，可見 PC(黃色或灰白色部分)雜亂無序的摻雜在 ABS(紅色)之中。	61
圖 4.16 圖 4.15 之最上方圖的連續放大，放大倍率由上而下依序為 100x、500x、1000x。可以清楚的看到 PC/ABS 聚摻物中的兩相分布情形。	62
圖 4.17 兩組 PC/ABS 試片之連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。成形條件同圖 4.15、4.16，但另外施加 100V/mm 電場於其上，可見 PC 開始呈現略微規律集中的現象。	63
圖 4.18 模溫 50°C 之 PC/ABS 試片放大倍率 5x 全景圖。 .	64
圖 4.19 模溫 50°C 之 PC/ABS 試片連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。	65
圖 4.20 模溫 70°C(左)與模溫 90°C(右)之 PC/ABS 試片連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。	66
圖 4.21 凸出於試片表面之 PC 結構。	67
圖 4.22 模溫 70°C(左)及 90°C(右)施加電場之 PC/ABS 試片	

放大倍率 5x 全景圖。	68
圖 4.23 模溫 70°C 之 PC/ABS 試片上不同區域連續放大顯微 照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。	69
圖 4.24 模溫 90°C 之 PC/ABS 試片連續放大顯微照片，由上 至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。	70
圖 4.25 PC/LCP 聚摻物在模溫 90°C 之下，放大倍率 100x 之 偏光顯微照片，(上)為施加電場，(下)施加電場。	72
圖 4.26 微模仁之 SEM 照片，線寬約 13 μ m、深度約 102 μ m， 平均深寬比為 7.5。	76
圖 4.27 LCP 微模仁結構俯視圖，左邊為模溫 70°C，右邊為 90°C。上面為無電場，下面為施加電場的試片，放大倍 率 5x。	77
圖 4.28 由上而下依序為模溫 50、70、90°C 的 PC/ABS 微結 構俯視圖，左邊無電場，右邊有施加電場。	78
圖 4.29 LDPE 在模溫 80°C 且有施加電場之情況下之微結構 充填情形連續放大圖，放大倍率從上而下依序為 100x、 500x、1000x。	79

第一章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 高分子材料發展

高分子物質，一種廣泛存在於自然界的物質，材料科學的三大材料（金屬，陶瓷，高分子）之一[1]。自人類有文明以來即已被廣泛利用，舉凡棉、麻、絲、角、革、膠等等，都是自然界常見的天然高分子來源，而作成的如布匹、紙張之類，更是引領文明發展不可或缺的力量之一。在十九世紀前，高分子物質多取自自然界並且再加工與利用，而西元 1868 年賽璐璐（Celluloid）-第一種人造塑膠問世，藉由添加化學成分，使得高分子製品更加耐用，各種人造高分子物料不斷的被發明出來，此世代為天然高分子改性時期。之後在二十世紀初，德國科學家 Hermann Staudinger 證明高分子是由長鏈狀組成，並進一步指出高分子為共價鍵互相結合的大分子，直至今日依然正確，象徵著高分子科學的領域正式展開。

所謂的高分子材料，是指由大量重複的單體（Unit）小分子，通過化學反應連結構成的物體，所以高分子（macromolecule）又被稱為聚合物（polymer）或是高聚物（high polymer）。高分子材料由於其長鏈特性不同於以往的金屬以及陶瓷材料，硬度與熔點較低，但是卻有著高強度、高彈性、高黏度、易加工、重量輕、具有特殊性質等優點，也因此其利用性較金屬及陶瓷更加的廣泛。而工程塑膠即是取其廣泛應用之特性下發展出來的產物，工程塑膠要求力學強度高，良好的耐熱性、耐衝擊性、耐潛變性、耐磨耗性、耐疲勞性、耐藥性，可以替代金屬材料來使用。工程塑膠又概分為泛用塑膠、工程塑膠、高性能工程塑膠三類。泛用塑膠主要有聚乙烯（Polyethylene — PE）、聚丙烯（Polypropylene — PP）、聚苯乙烯（Polystyrene — PS）、聚氯乙烯（Polyvinylchloride — PVC）等，特點是成形性佳、價格便宜、能兼顧強度、延展度等各項性能，大量的被使用於日常用品之中，

一般耐熱性約低於 80°C 以下，無法替代金屬材料來使用。工程塑膠 (Engineering plastics) 為 1956 年 Dupont 推出聚縮醛時所使用的名詞，意為可代替金屬使用的塑膠，一般可耐受 100°C 以上的高溫，以及抗拉伸強度 80MPa 以上，具有較一般塑膠材料為高的耐衝擊性、耐磨耗性、耐潛變性、耐疲勞性、耐藥性等。一般代表材料有聚醯胺 (Polyamide — PA)、聚碳酸酯 (Polycarbonate — PC)、聚甲醛 (Polyacetal 或 Polyoxymethylene — POM) 等。而耐熱可達 150~300°C 的工程塑膠被稱為高功能性塑膠，一般常見的有聚四氟乙烯 (PTFE)、聚醚醚酮 (PEEK) 等。隨著科技的進步更多種具有特殊功能的塑膠也不斷的被開發出來，例如與時下正紅的奈米產業結合的奈米複合高分子材料，而電子、光電、生醫、環境能源等各領域也大量採用高分子材料來替代舊有材料，以達到輕量化、減低成本以適合大量生產。



1.1.2 微成形技術

西元 1959 年，美國知名物理學家 Richard P. Feynman 提出了 "There is plenty of room at the bottom" [3]，提醒了科學界開始往更微小、更精密的領域發展，並由此產生出了一種新的學科---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。其主要內容為：結合半導體製程技術與傳統加工技術，於矽晶片上製造具有功能性的機械元件，元件內容有傳統機械元件例如齒輪、微型夾具等，或是電子電路系統。藉由微型化以應用於更精密的量測、光電、生醫等學科上。

早期的微製造技術 (Micro fabrication) 多半利用半導體製程技術，透過一系列的薄膜沉積 (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，以取代龐大又耗電的真空管。但是隨著摩爾定律（Moore Law）的演變，此項技術已經漸漸不能滿足更精密的加工需求。

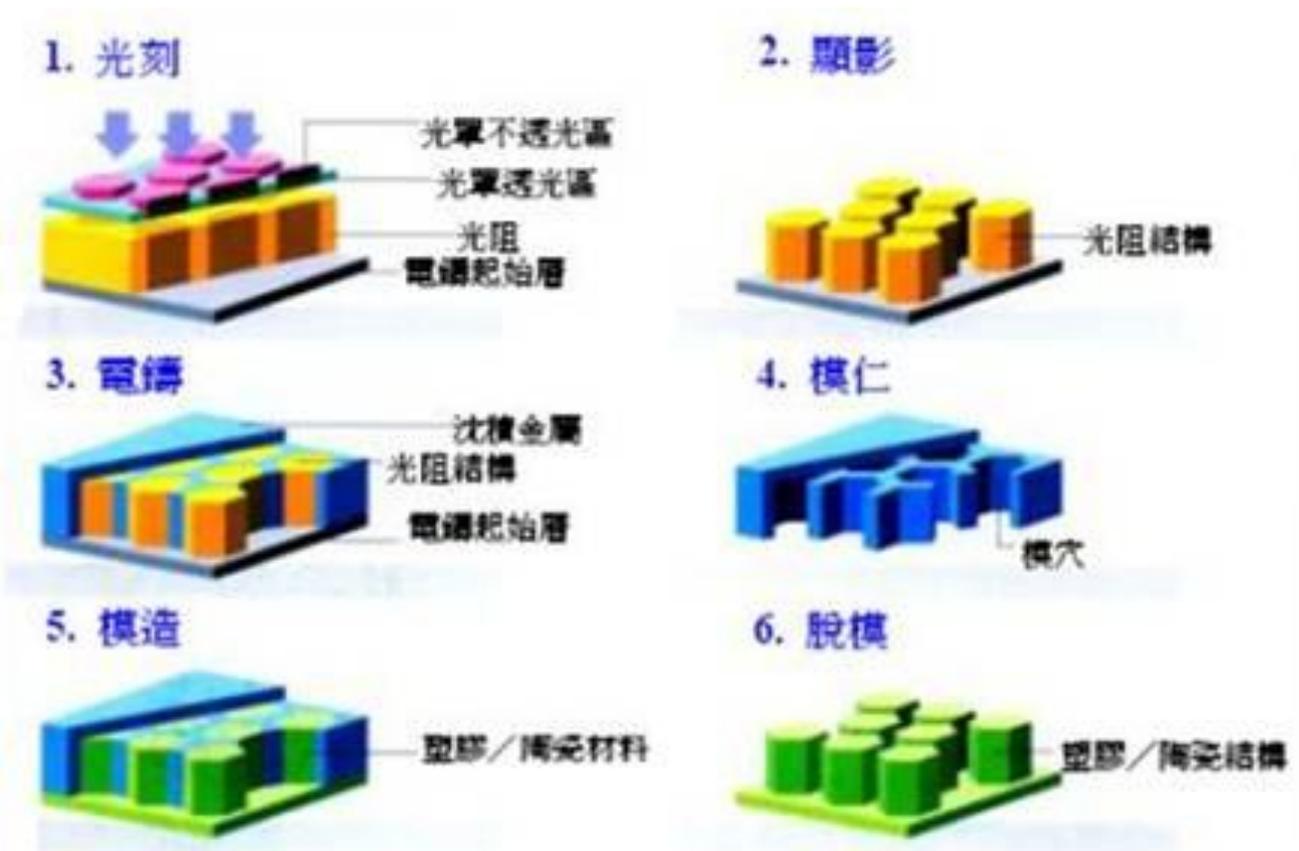
80 年代末期，德國發展出一種新的微加工技術：光刻電鑄模造技術（德文：Lithographie Gavanofornung Abformung, LIGA），搭配 X-Ray 深刻技術(Deep X-Ray lithography)、微電鑄翻模(Micro Electroforming)及微成形 (Micro Molding)等技術作為製造微結構的新製程。LIGA 製程主要分為以下幾步驟：

1. 利用 X 光對厚膜光阻曝光，將光罩圖案轉印到厚膜光阻上；
2. 利用顯影液顯影；
3. 在其上利用電鑄製作出母模；
4. 之後利用熱壓等技術翻印成子模；
5. 利用此子模製作最終的金屬或陶瓷元件。

標準的 LIGA 製程是使用 0.2~0.4nm 的同步輻射 X 光來進行光刻，其優點是波長短、繞射現象干擾小、穿透力強等，作出的微結構成品有極高的高深寬比，但是因為所需的同步輻射 X 光價格昂貴，且不配合一定的工程品質之下，作出來的成品良率過低。因此未類價低技術門檻，後續發展出了類 LIGA 技術，藉由尋找較為普遍的替代光源來降低成本，較著名的有如：紫外光微影（UV Lithography）、準分子雷射加工（Excimer Laser Micromachining）以及反應式離子蝕刻 (Reactive Ion Etching,RIE)等蝕刻技術，但是卻同時存在著精度以及深寬比下降的缺點。

以上技術相對來說，製程耗時且技術門檻較高，在大量生產上也不符合經濟效益。因此發展出微成形技術來解決大量生產的問題。微成形技術主要透過上述的 LIGA 或是半導體製程製造出所需模仁之後，再利用射出成形法(Injection Molding)、熱壓成形法(Hot Embossing)等，進行微結構的大量複製。射出成形法以及熱壓成形法基本步驟皆

為熔化、流動、凝固[4]，射出成形法的執行有鎖模、噴嘴接觸、射出、冷卻、開模、頂出等步驟。射出成形法此技術早在十九世紀時即已問世，通過不斷的對機台和模具的改良以及塑料的演進，今日以成為絕大部分高分子製品的主要製程，其特色為能製造外型複雜的成品，且對於精密度、高深寬比、快速大量生產、成形自動化等要求皆能滿足，適合工業上使用以壓低成本。



· LIGA 製程技術示意圖

1.1.3 電場與高分子材料的作用

近代對於高分子材料的結構以及組成了解的更為透徹之下，在傳統的成形條件（模溫溫度、冷卻速率、保壓壓力等）之外，人們試圖

利用其他方法來當作成形控制參數，因此諸如電磁波、電場、磁場等亦被加入討論，利用新的控制條件來影響成核結晶的速率以及密度，或是使得結晶具有特定方向性的增長/抑制。

1.2 文獻探討

在微成形技術被提出以來，科學家們漸漸的將焦點放在如何將此方法快速、大量、且低成本的運用在零組件的製造上，1971年時 R. Bartolini 等人發表了第一篇有關於熱塑性塑膠的論文，文中內容著重在於如何以低成本來製造電視顯像零件[5]。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，不同於以往使用的電鍍鎳模仁(LIGA 製程中大量使用)，以矽做為模仁的基材具有以下優點：(1)矽基材的硬度較鎳為高，耗損率較低，可大幅延長使用壽命，(2)藉由已發展完備的半導體製程技術，可直接套用到矽基模仁的生產上，大幅降低了所需的技術門檻以及另外購置機器的經費等，(3)矽的表面較為光滑，對於脫模較為容易，為微成形提供了另一種不同的製程[6]。

高分子產物的性能與品質，主要取決於其內部的高次構造，而高次構造在成形過程中會受到許多不同的因素所影響，舉凡高分子材料在模具內的流動行為、成形環境的參數設定、成形結構體的大小以及形狀等等皆會相互影響。J.C. Viana 在其論文中對於設出成形製品的表皮層厚度進行了探討，其認為影響表皮層厚度的因素主要為以下：增加熔體(塑料)溫度使得達到結晶溫度所需時間延長，同時也使得材料鬆弛時間 (Relaxation time) 減短使得表皮層厚度變薄，反之則厚度增加[7]。Hiroshi Ito 等人在以聚丙烯做微成形製品時，以不同的光學儀器分析其內部應力變化、充填比率以及成形變化，其結論是充填比率受到內部壓力分布的變化所影響，以及表面剪切層 (skin-shear) 厚度越厚，則充填比率越差[8]。Kuniaki Kawaguchi 則是利用兩種不同的聚甲醛 (Polyacetal)：線性結構 (linear polyacetal) 與分支結構

(Branched polyacetal) 來驗證分子鍊結構的不同，對於熔體流動性以及結晶型態的影響，具分支結構的聚甲醛其力學強度較高[9]。

Y.D. Wang 及 M. Cakmak 等人則是利用 PMMA 以及 PMMA/PVDF 的混合物作為射出成形的材料，藉以觀察成品中高次構造的發展情況，其結果表明了模溫與熔融塑料的流動有重大相關[10]。論文中指出在成形品的表面成核密度較高，但是在成品中心部分的球晶尺寸較大，其原因為當熔融塑料與模壁接觸時，導致表面快速冷卻而形成大量但尺寸小的結晶，中心部分因為降溫緩慢，所以結晶尺寸較大；而在提升模溫，使得整體溫度降低速率變慢之後，相同模穴位置的結晶尺寸亦會變大。類似的情況在范的論文中亦有提及，范以結晶型與非結晶型塑料 (PP 與 PMMA) 來成形微射出成形品[11]，其成品在偏光顯微鏡下可明顯分出核心層、中間層與表皮層，各層具有不同的結晶型態，核心成具有成長完全的球晶構造，中間層則具有朝向固定方向排列整齊的結晶構造，表皮層則是四散的微結晶構造，其結晶大小約為 5:2:1。而模溫太低時，整體的結晶現象並不明顯；射出壓力對於成形結構的充填比率並沒有太大影響，且過大時會抑制中間層的形成；而提高射出成形時的保壓壓力則有助於提高微結構的充填比率與改善微結構因受到剪應力而造成的形變。

除了改變成形參數以外，另一方面也尋求塑料本身的改變，如何在其既有之特性基礎上，藉由參雜其他材料，或是混合兩種以上的塑料做成高分子合金，改變/強化其原有之材料性質，更甚者產生原材料不曾具有之特性，使其應用領域更為寬廣，為當今高分子科學界之目標之一。

從最早期的在橡膠中加入硫磺，以增加原始橡膠的彈性開始，科學家不斷嚐試在聚合物物質之中加入各種的添加劑 (Additives)、充填物質 (Filler) 或者是補強物質 (Reinforcement) 等添加物。Bryan Debelak 等人將平均粒徑 $500\ \mu\text{m}$ 的天然鱗片狀石墨 (atural flake graphite) 加入 EPON Resin 862 樹脂之中，參入比例從 0~20wt% 不等，

結果發現電阻係數下降了 8 個數量級，使得材料從絕緣體變成導體，導熱係數增加了近 2000%，熱膨脹係數縮小，而在部分的機械性質上也獲得了提升[12]。

而混合兩種以上的高分子材料製成高分子合金，亦能改變其原本材料性質。Shih-Kai Cheng 等人將 EVA 加入 PMMA 內得到透明的 EVA/PMMA 混合物，在拉伸試驗以及衝級實驗當中皆表現出比單純的 EVA 或是 PMMA 更好的機械特性，而原本類似玻璃、脆性極高易碎的 PMMA，在加入 EVA 後韌性也獲得了大幅改善[13]。類似此種的高分子合金，較有名的還有 PC/ABS、PA/ABS 等，藉由改變混合比例，可以快速產生多種性質相近的功能性塑膠。

而在傳統的成形條件之外，近期則將電場、磁場、電磁波等導入作為新的控制參數。Wensheng Liu 等人將 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 置於 50Hz、10000V/m 的交流電場下結晶，其結果發現電場會顯著的加快成核及結晶速率，但是會稍微抑制結晶大小[14]。Z. Chen 等人將奈米碳管前後兩端加上羧基後融於乙醇溶液中，之後施加電場使得奈米碳管沿著電場方向排列並能自組裝於黃金基板上，隨著電場增強，組裝速度與單位密度也提高，甚至可組裝出巨大化(giant)的奈米碳管[15]。Jieping Liu 等人則是以聚丁基乙烯 (Butyl Branched Polyethylene) 為材料，研究其在有無電場下其單晶結構變化，在無電場的情況下，聚丁基乙烯的結晶型態為斜截頭菱形 (Truncated Lozenge) 或是雙凸透鏡形 (Lenticular)，但是在外加上 1200V/m 的直流電場之後，結晶外型轉變為圓形，成核密度上升，但是晶體半徑變小，而在 TEM 的觀察之下，發現結晶形態也從原本典型的斜方晶 (Orthorhombic)、六角形 (Hexagonal) 結構轉為半六角形 (Quasi-Hexagonal) 結構[16]。

而盧明初在其研究中探討加工履歷對聚碳酸酯/結晶性塑膠的摻混物的影響[17]，其結果表明對於以 iPP 為基材 PC/iPP 聚摻物在受到剪切操作時，PC 相將均勻細緻地分布於聚摻物中，並在剪切流動方向上出現配向型態，有助於整體聚摻物物性的提升。其觀察試片相分

布形態、層化分布及各比摻混物之向變化情形時，先將試片裁切成適合的大小，再視試片中 iPP 和 PC 的含量多寡，以不同的溶液進行蝕刻，將兩相分離出來，方便後續的光學顯微鏡或是電子顯微鏡觀察與分辨。

1.3 研究動機與目的

射出成形的製程中，成形履歷、材料性質是影響成品結果的兩大因素。而在微結構的成形過程中，常見因為材料收縮而導致過大的剪切應力使得微結構成品產生變形，甚至在脫模的過程中從成品底部斷裂。在劉[18]的論文中提到了可利用可自發熱的微模仁來消除材料中的收縮應力，使得成形品的收縮夾模問題以及提升寬深比都獲得了改善，這意味著成品內的高次結構可由於成形履歷的不同而發生劇烈之變化；而材料的機械性質、光學、磁學、電學性質的改變則和其本身化學性質及高次構造有關，而在傳統的成形履歷控制參數(熱、壓力)之下，其他種不同的超距力也開始發揮其在分子間作用的影響力，尤其以電場對於液晶性高分子的研究最為突出，透過可受電場控制方向的液晶高分子，以及其本身的折折性質，開發出極為多元的液晶顯示器市場，也大幅改變了許多 3C 使用者在各方面的使用習慣。

本研究擬探討射出成形過程中的熱與力學效應對於結晶性、液晶性高分子以及結晶性/非結晶性聚摻物成形品的高次構造的影響，其次進一步利用架設在模具上之電場產生機構來對成形中的材料施以電場作用以完成成形實驗，試著找出電場對於成形品中的結晶度以及配向等高次構造所產生的影響，並試圖去歸納出一關聯性，減少對於之後新材料開發上的人力、物力以及時間成本的浪費。

1.4 研究方法

本研究採用射出成形進行實驗探討，探討焦點有兩部分：分別是傳統的熱與壓力對於微結構的成形歷程，以及成形品內部的高次構造

之影響：另外就是在施加電場之後，電場對於上述相同成形參數之成品還有什麼另外的影響以及對其結晶變化有多大。

實驗中使用之微模仁為 P 型 (110) 矽晶圓所製作，透過標準的清潔過程，以及相關的半導體製程製造出不同線寬 (2 μm 、10 μm) 的溝槽狀微結構用以進行不同成形條件的試驗，並配合壓力與溫度感測器做在場 (in situ) 量測。成形完成後模仁以消失模仁法取下，以減少應力殘留的問題。另一方面在相同的成形條件下施予一外加電場，以比對電場所造成的影響。

成形製品若為單一材料，則以超薄切割機處理後，置於偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM)、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)、原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) 下觀察其高次構造以及結晶分布狀況，再透過低溫高分辨穿透式電子顯微鏡 (Cryo High Resolution Transmission Electron Microscope, Cryo-HRTEM) 觀察其結晶型態是否有所改變，並且分析其結晶構造與原理對於最終成品性能的影響。若是材料為混摻物則先以特定酸/鹼類溶液對其表面進行差異蝕刻，使其能更容易分辨出兩種以上的成份再行以上之觀察。

第二章 高次構造、結晶型態的理論基礎

2.1 高次構造

2.1.1 高次構造之定義

高分子化合物的本身的構成，是由大量的單體構造彼此間以共價鍵結合而成的，但是對於其特性影響最大的卻是由包含氫鍵

(hydrogen bonding)、偶極交互作用力 (dipole interaction)、凡德瓦力 (van der Waals) 極少數離子鍵 (ionic) 統稱次要鍵結力 (secondary force) 所支配。這些作用力在小分子化合物的特性表現上占有決定性作用，因此我們可以說高分子化合物的特性是由於其大量且重複的小單體結構之間藉由本身的可彎曲性在分子間產生強大的作用力以及機械性的交纏所展現出來的[19]，而依據其本身分子內的、分子本身以及分子間的結構，可以分成以下幾種：

- (1) 一次結構 (primary structure)：即分子內結構，是指鏈之構造單位 (structure unit)，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 (secondary structure)：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)。合成高分子以及高分子溶液之二次構造大多為雜亂捲繞體；蛋白質以及核酸 (DNA、RNA) 則為螺旋體結構。
- (3) 三次構造 (tertiary structure)：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（舊稱四次構造 quaternary structure）：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。

2.1.2 不定形與結晶高分子之比較

高分子化合物若是依照其結晶性來分類，則可以分為不定形高分子（amorphous polymer）以及結晶性高分子（crystalline polymer）兩種，不過結晶性高分子實際上應該稱為半結晶性高分子

（semicrystalline polymer），因為尚未製造出 100% 結晶的高分子。不定形高分子有兩種截然不同的表現型態，一種是在室溫（或說相對低溫）的環境下，是呈現堅硬的玻璃態（Glass state）塑膠，而當溫度漸漸上升至超過某一定值後，不定形高分子將轉變成柔軟的橡膠態（Rubbery state），而此一臨界溫度或是極小的溫度區間，稱做玻璃轉換溫度（Glass Transition Temperature； T_g ），而若是溫度持續上升直到超過熔點（Melting Temperature； T_m ）之後才完全轉換為液態。結晶性高分子在超過玻璃轉換溫度之後卻仍保有一定的可撓性，並在超過熔點之後才完全熔化。高分子物質在熔融狀態下為黏滯流體，當溫度下降後分子材料穩定下來並依其分子間作用力形成各種高次結構，而高次結構將決定此高分子的特性表現。

不定形高分子在冷卻時，分子間的堆疊方式是隨機排列，分子鍊雜亂、無秩序的互相纏繞，僅僅是單純的分子鍊本身的冷卻固化並堆疊起來而已，因此一般來說不定形高分子材料多為透明、等向性的。

結晶性高分子材料則是會以具規則性的三維排列方式，依序堆疊成特定高次構造，相對於不定形高分子材料來說，結晶性材料一般較為不透光，且具有異向性，且由於晶體構造其材料機械強度比不定形

要高一些。

如前所述目前尚無完全結晶性高分子，皆由不定形結構與結晶性結構混雜而成，因此一個半結晶性高分子材料的結晶度 (Crystallinity) 直接影響了此材料的物理、化學、機械性質。

半結晶性高分子有兩個主要軟化區域，其一是在 T_g 附近，主要起因於不定形相中的分子做 micro-Brownian 運動。另一在 T_m 附近，主要起因於結晶相中的分子做 Brownian 運動。

當溫度落在 T_g 與 T_m 之間時，半結晶性高分子的性能表現為相當剛 (stiff) 且強 (strong)，主要基於結晶區域的強硬性 (rigidity)，而相當強韌 (tough) 則是基於不定形區域的分子鍊柔軟性 (flexibility) [20]。

2.1.3 結晶形成與否的條件與要素

規則排列的鏈狀結構才能使分子鍊填入規則的晶格 (crystal lattice)，因此立體規則性聚合物 (stereoregular polymers) 比具不規則鏈結構的聚合物更可能結晶。短而無規則支鏈阻礙主鏈排列於規則晶格中，因而阻礙結晶。其次，不論鏈如何的具有規則性，聚集分子鍊於晶格內的次要鍵結力，必須大到足以克服熱能所產生的亂度效應 (disordering effect)，才能將分子鍊保持在晶格中。因此氫鍵及強的偶極交互作用力可促進結晶形成。而決定結晶行為最重要的特性之一為方位性 (Tacticity)，一般來說同排 (Isotactic) 以及對排 (Syndiotactic) 高分子具有結晶行為，而雜排 (Atactic) 高分子大多不具結晶行為 [21]。

2.2 結晶型態

分子鍊於特定方向並排堆積形成結晶，在此結構中原子有序重複地排列，稱為晶胞 (Unit Cell)，根據分子鍊複雜程度，晶胞可由數十至數百個原子構成。分子團內的原子受到共價鍵控制，而分子團間

則藉凡得瓦爾力或氫鍵聚集在一起，由於分子鏈朝特定方向排列，分子間僅靠微弱鍵結聚合，因此結晶具有異向性。晶胞排列形成結晶晶格(Lattice)，並決定結晶系統的座標軸 (x, y, z) 以及角度 (α, β, γ)，根據不同座標軸及角度的組合，可構成基本的七大結晶系統 (參見圖 2.1 及表 2.1)。

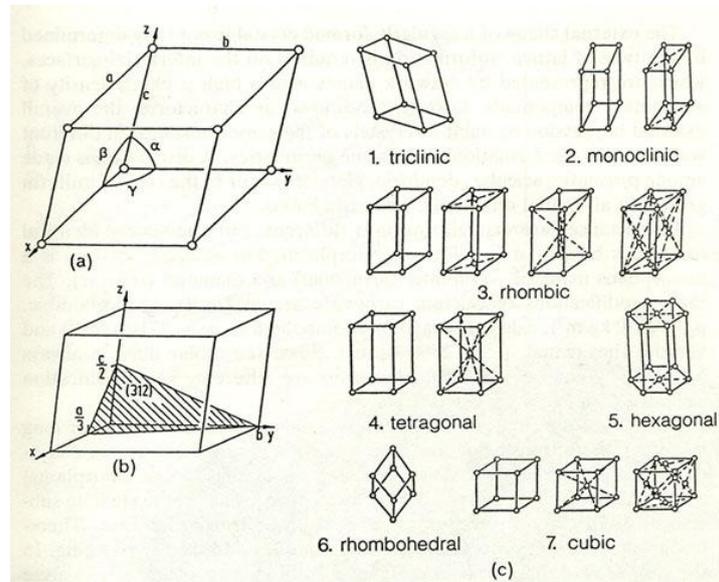


圖 2.1 七大結晶系統[22]

表 2.1 七大結晶系統

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

不同結晶系統將呈現出不同的材料性質，以光學性質為例，四方晶系（Tetragonal System）及六角晶系（Hexagonal System）屬單軸晶體，當光線進入結晶時，除了主軸 c 軸方向，其他方向的光線將被分為尋常光（Ordinary Ray）及非尋常光（Extraordinary Ray）兩種速度及折射率不同的光；至於斜方晶系（Rhombic System）、單斜晶系（Monoclinic System）、三斜晶系（Triclinic System）則屬於雙軸晶體，當光線進入結晶時，將被分為兩個互相垂直的非尋常光[23]。

2.2.1 成核（Nucleation）與長晶（Crystal Growth）

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

根據系統成分、熱力形態等的不同，成核可簡單分為幾種。當溶液中不含固態外來粒子及溶液本身之結晶時，此一系統僅能進行稱為均質成核（Homogeneous Nucleation）的成核行為；當溶液中存在外來粒子時，這些外來粒子能促進成核行為，此稱為異質成核

（Heterogeneous Nucleation）。而當均質成核及異質成核在缺少溶液本身之結晶的情形下進行時，稱為一次成核（Primary Nucleation），一次成核發生在系統處於亞穩態時。當溶液本身之結晶存在時，系統可以在低飽和的狀態下成核，此稱為二次成核（Secondary Nucleation）[22]，一般工業結晶製程偏好於二次成核，二次成核根據其成核條件又可分為數種（圖 2.2）。

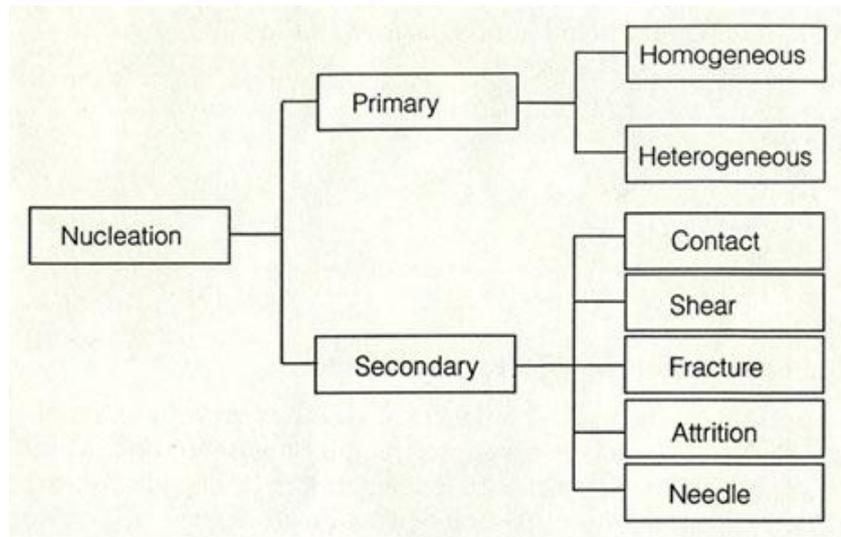


圖 2.2 各種成核形式[22]

2.2.2 片晶 (Lamellae)

第一個直接觀察到聚合物結晶本性是從單晶 (single crystals) 在稀薄溶液中之成長而得知(以溶液中形成之斜方晶系之聚乙烯單晶為例)。藉由冷卻或是蒸發溶液，使得薄金字塔型或是平板型的聚合物晶體 (polymer crystals) 由稀薄溶液中沉澱出來，此種薄體晶片稱為片晶 (Lamellae)，其邊長約為數十萬 Å，厚度約為 100 Å，當 X 光線繞射分析發現聚合物鏈軸垂直於晶體大平面，又已知鏈長超過數千~數萬 Å，故若要順利將高分子鏈規則的置入大小僅其 1/10 甚至更小的晶格中，解答就是高分子鏈要呈現反覆摺疊[19]，片晶折疊形式有整齊、鬆散、類配電盤三種(如圖 2.3)。

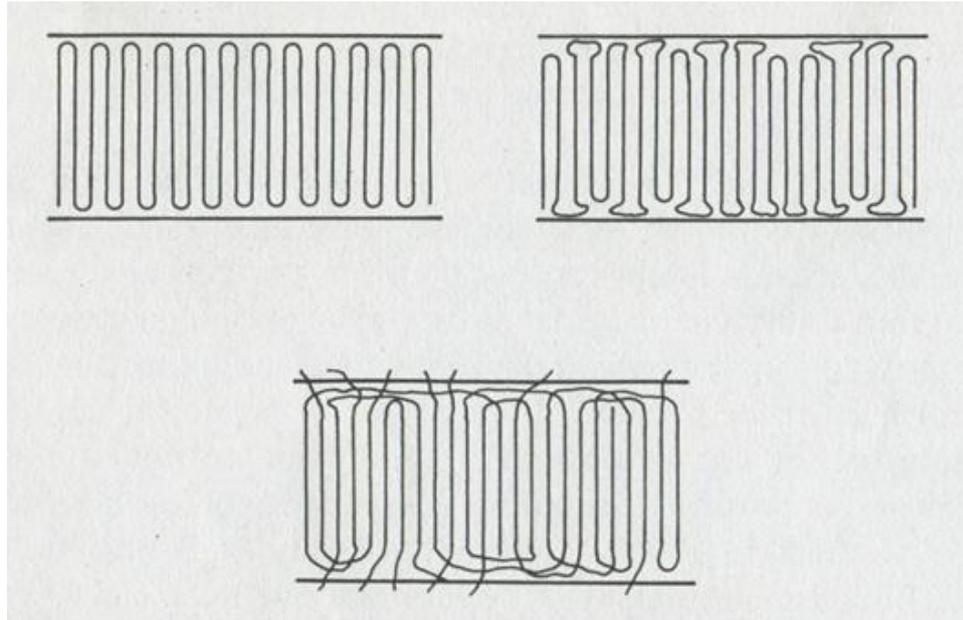


圖 2.3 分子鏈折疊形式，有整齊(左上)、鬆散(右上)、類配電盤(下)三種[21]。

另外，片晶及片晶之間有時會存在一嫁接分子(Tie-molecule)，此一分子會在兩個或兩個以上的片晶間形成嫁接，使片晶團聚，並傳遞應力(圖 2.5)。

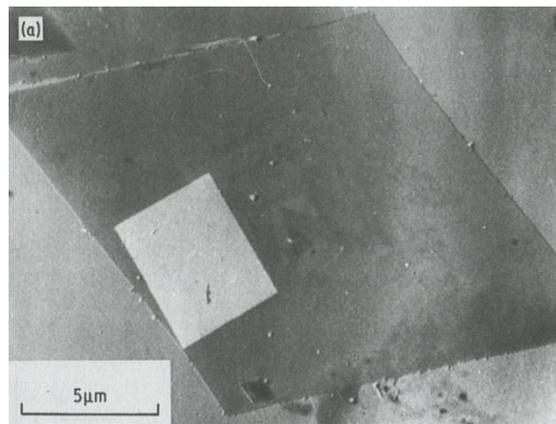


圖 2.4 溶液中成長之聚乙烯單晶[21]

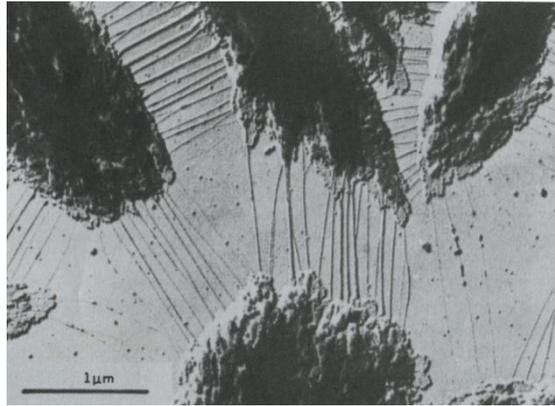


圖 2.5 存在於聚乙烯片晶間之嫁接分子[24]

2.2.3 球晶 (Spherulites)

聚合物鏈不僅排列以形成晶粒 (crystallites)，而且排列成較大的集合體稱為球晶 (spherulites) [19]。一般來說自總體溶液 (bulk) 結晶的聚合物最後結果較常形成球晶，這些球晶由成核點 (point of nucleation) 【一說晶核 (nucleus)】延輻射方向成長，直到遭遇其他球晶為止。因此個別球晶大小可以晶核存在數目來控制，晶核越多造成較多但較少的球晶。球晶在許多方面類似金屬中的紋理構造 (grain structure) [25]。典型的球晶大小約 0.01 mm，而且置於偏光顯微鏡下會呈現出馬爾他十字 (Maltese Cross) 圖形 (如圖 2.6)。

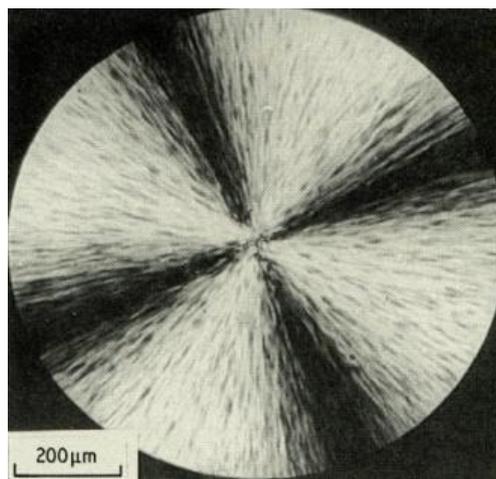


圖 2.6 聚苯乙烯在光學顯微鏡下之馬爾他十字[21]

高分子球晶的成分包含片晶及不定形相，球晶的主要架構由大量的片晶沿著徑向生長堆積而成，而片晶間的空隙則由不定形相充填(如圖 2.7)。值得注意的是金屬球晶的形態與高分子球晶不同，其晶粒乃是單晶。當球晶核的密度高時，將發展出較細的結晶結構，此種結構之材料較為透明；若是球晶核的數目不多，將會發展為較粗的結晶結構，此時材料則較不透光[24]。

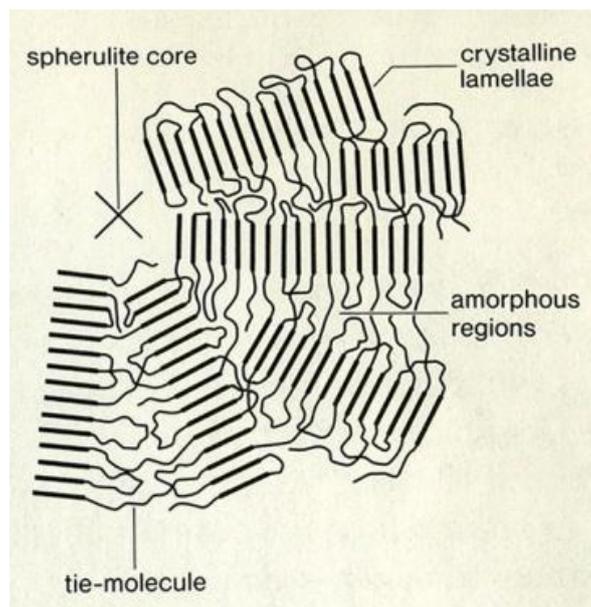


圖 2.7 球晶主要架構[24]

2.2.4 方向性結晶

半結晶性高分子通常較無定形高分子來的堅硬，可承受較為劇烈的彎曲而不致斷裂，有較佳之耐衝擊性且較不受溫度變化與溶液滲透的影響，因此試圖增加結晶度是有利的，特別是在製造程序方面。當高分子熔體或溶液在應力下進行結晶行為時，其形態將與未受應力者有明顯的差異，此現象在纖維形式高分子的加工、射出成形、擠製成形等應力加工尤其顯著，例如：未定向之尼龍纖維具有脆性，而經過定向後纖維則是強固的、堅韌的和略具彈性的[26]。方向性的高分子構造使材料能在單一方向具有高強度，是商業上重要的技術之一。

表 2.2 結晶度對聚乙烯性質的影響[19]

商業產品	低密度 (Low density)	中密度 (Medium density)	高密度 (High density)
密度範圍, g / cm ³	0.910-0.925	0.926-0.940	0.941-0.965
近似%結晶度	60-70	70-80	80-95
分枝程度, CH ₃ 基當量數 / 1000 碳原子	15-30	5-15	1-5
結晶熔點, °C	110-120	120-130	130-136
硬度 (Hardness), Shore D	41-46	50-60	60-70
抗張模數 (Tensile modulus), psi (N / m ²)	0.14-0.38 × 10 ⁵ (0.97-2.6 × 10 ⁸)	0.25-0.55 × 10 ⁵ (1.7-3.8 × 10 ⁸)	0.6-1.8 × 10 ⁵ (4.1-12.4 × 10 ⁸)
抗張強度 (Tensile strength), psi (N / m ²)	600-2300 (0.4-1.6 × 10 ⁷)	1200-3500 (0.83-2.4 × 10 ⁷)	3100-5500 (2.1-3.8 × 10 ⁷)
彎曲模數 (Flexural modulus), psi (N / m ²)	0.08-0.6 × 10 ⁵ (0.34-4.1 × 10 ⁸)	0.6-1.15 × 10 ⁵ (4.1-7.9 × 10 ⁸)	1.0-2.6 × 10 ⁵ (6.9-18 × 10 ⁸)

^a 必須牢記除了結晶度外, 尚有其他因數影響聚合體機械性質 (特別是分子量)

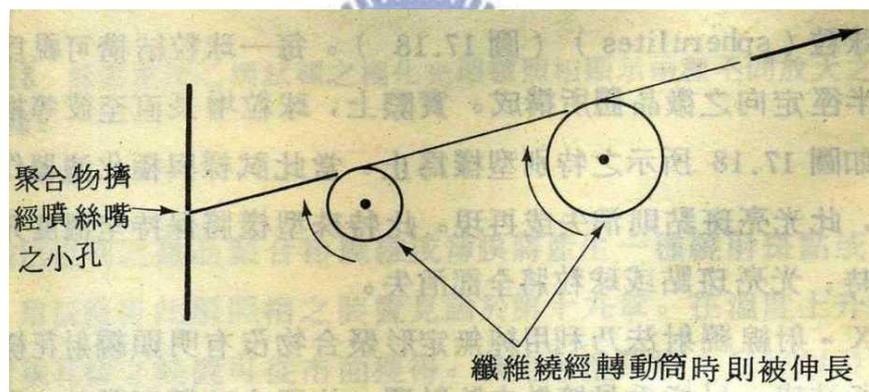


圖 2.8 纖維之伸長與定向可使纖維繞經一轉動轉筒之連續操作實施之。後一轉筒之直徑大於前一轉筒之順序排列, 或每轉筒之直徑相同但有一個轉速較快[26]。

2.3 聚摻物 (Polymer Blend)

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

聚摻物的性質, 無論是指動力學的、熱學的或是電力學的, 首先

當然是與組成聚合物自身的性質有關。我們不可能將兩種橡膠共混成一種工程塑膠，也不可能用兩種易結晶的高分子鏈連接成玻璃態的嵌段聚摻物，這是顯而易見的。然而聚摻物的相結構對性能起著決定性的作用。因此相結構是研究聚摻物體系的重要課題。假設以 A 和 B 兩種高分子的聚摻物為例。若 A、B 的玻璃轉化溫度分別為 T_{gA} 和 T_{gB} 且組成均相體系，這時不存在 A 相和 B 相，模量和溫度的關係如（圖 2.9-a）所示，對每一組成而言，只有一個玻璃化轉變 T ，他介於 T_{gA} 和 T_{gB} 之間，其值決定於體系的組成。相反，如兩者均呈兩相體系，及 A 相、B 相共存，聚摻物則應成兩個玻璃化轉變（圖 2.9-b）。在 B 相含量較高時，B 構成連續相，A 則為分散相。由於力學性質（如模量）主要由連續相決定，在溫度升至 $T_{gA} < T < T_{gB}$ 時，均相體系的各項素質變化較為平緩、均勻與連續；反之多相體系則在其中某一成分占大多數時，才會產生劇烈變化（參見圖 2.10）

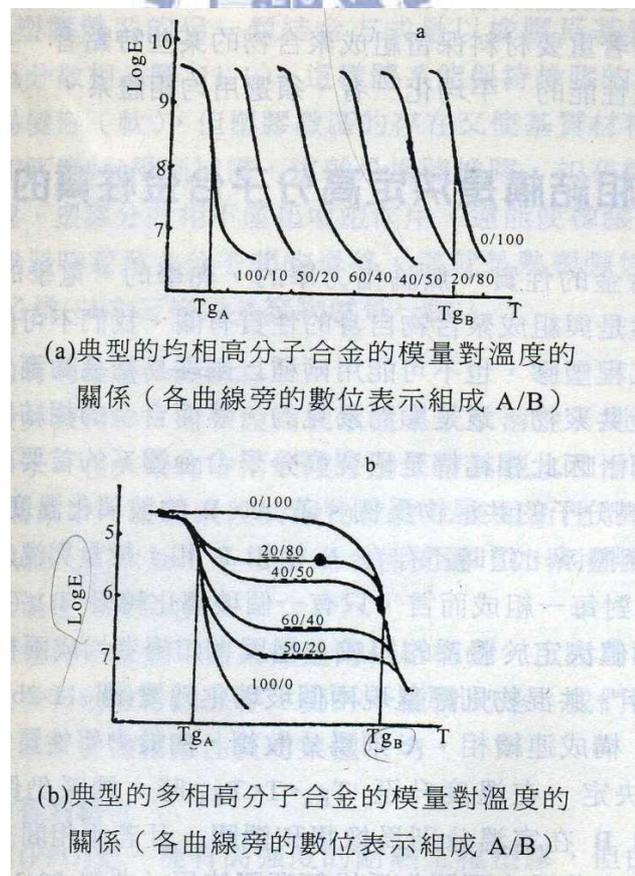


圖 2.9

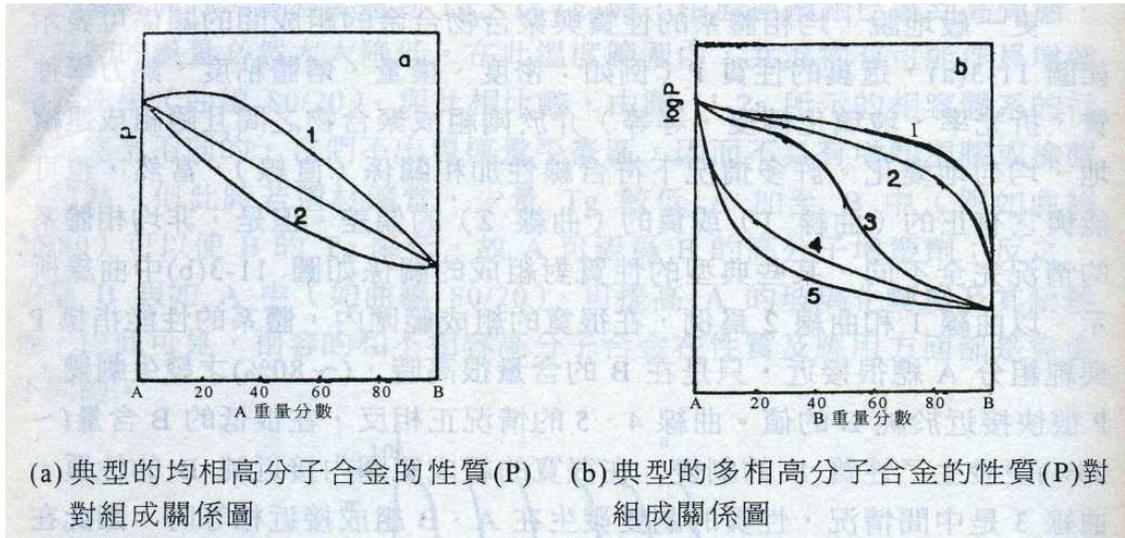


圖 2.10

2.4 材料介電性質的影響

聚合物材料在外電場作用下會發生極化。極化是指材料中的帶電粒子（包括束縛電荷及自由電荷）在電場作用下做微小的相對位移，例如基團的極化、偶極子發生取向、自由電子遷移至材料的表面或介面等。而聚合物的極化效應來自於下述幾個方面：

1. 電子極化 (α_e)：它是由於外電場作用下引起每一個原子中的電子（或電子雲）相對於原子核發生位移。
2. 原子極化 (α_a)：它是由於外電場作用下，分子或基團中的各原子和彼此間發生相對位移。
3. 取向極化 (α_o)：它是具有固定電偶極矩的極性分子或基團沿外電場方向發生取向而引起之極化。

在均質材料內部，總極化率 α_T 可表示為：

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (2-1)$$

在靜態電場下，上述三種極化都可達到其平衡值，此時，有以下

德拜 (Debye) 關係：

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} * \frac{d * N_A}{M} (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_o) \quad (2-2)$$

式中： ϵ_0 —該材料在靜電場中的介電係數； d —密度； M —分子量； N_A —Avogadro 常數。

由於極化是依賴時間的過程，因此介電常數有明顯的電場頻率依賴性。原子極化的回應頻率相當於原子震動的自然頻率($\sim 10^{13} \text{S}^{-1}$)，電子極化的回應頻率則更高 ($\sim 10^{15} \text{S}^{-1}$)，而在高頻電場中，取向極化回應已經跟不上電場頻率，這時的介電常數為 ϵ_∞ ，則有下列克勞修斯—莫索第 (Clausius—Mosotti) 關係式：


$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} * \frac{d * N_A}{M} (\alpha_e + \alpha_a) \quad (2-3)$$

德拜關係只適用於非極性或極性分子的稀釋體系。對於極性分子體系，材料內部任一點電場強度是外電場和材料自身極化後引起的內部電場的向量和，而該處的極化強度又依賴於該處的電場強度，因此情況要複雜得多，但一般來說，分子的極性越大，其介電常數也越大。

由於取向極化 α_o 有明顯的溫度依賴性，因此，介電常數 ϵ 也有一定的溫度依賴性。

考慮聚合物介電性質時，首要的因素是聚合物的電極性。聚合物

按重複單元偶極矩 $|\mu|$ 大小劃分為極性與非極性兩類： $0 \leq |\mu| < 0.5D$ (德拜)的是非極性聚合物； $0.5D \leq |\mu|$ 的是極性化合物。分子的偶極矩式組成分子各單元的偶極矩的向量和，對於柔性高分子鏈，考慮鏈分子的熱運動所引起的構象變化，整個分子鏈的偶極矩必須以統計平均來表示，即：

$$\overline{\mu^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mu_i \mu_j} \quad (2-4)$$

一般定性的估量有 $\overline{\mu^2} = g_r N \mu_0^2$ ，這裡 N 是一個分子鏈包含的重複單元數， μ_0 是重複單元的有效偶極矩， g_r 是一個表徵鄰近單元之間相關性的因素， μ_0 的大小主要取決於重複單元中電荷分布的對稱性[1]。

2.5 理論基礎

2.5.1 結晶動力學

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

Avrami 等人提出了一種計算高分子結晶度及時間的關係的經驗式，即為 Avrami Equation[27]。

$$\frac{V_t - V_f}{V_o - V_f} = e^{-Kt^n} \quad (2-5)$$

$$X = 1 - e^{-Kt^n} \quad (2-6)$$

V_t 為聚合物在 t 時之比容， V_f 為最終之比容， V_0 為最初之比容， X 表示高分子材料之結晶度， k 為與結晶行為有關的常數， n 為 Avrami 指數，常表示為 $p+q$ ， p 依其成核形式可為 0 或 1， q 根據結晶成長的幅員可為 1、2 或 3，對於三度空間的晶體成長而言， n 值通常為 4[25]。

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

$$1 - \frac{X}{X_\infty} = e^{-\frac{kt^n}{X_\infty}} \quad (2-7)$$

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

$$\delta = \frac{D}{G} \quad (2-8)$$

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

$$\frac{1}{\delta} \left(\frac{d\delta}{dT} \right) = \frac{1}{D} \left(\frac{dD}{dT} \right) - \frac{1}{G} \frac{dG}{dT} \quad (2-9)$$

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

$$G = G_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}} e^{\frac{-\Delta F^*}{RT}} \quad (2-10)$$

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

Keith 及 Padden 理論之缺點在於對於成長機制的敘述不夠詳盡。Hoffman 提出了其成核理論，理論基礎參見圖 2.11，其中 l 為結晶較小尺寸、 x 為結晶較大之尺寸、 σ_e 為折疊表面之界面自由能，而 σ 為側面界面自由能，整個結晶假設由單一分子鏈構成，Hoffman 將此結晶形成之自由能以吉布士形式表示：

$$\Delta\phi_{\text{crystal}} = 4xl\sigma + 2x^2\sigma_e - x^2l(\Delta f) \quad (2-11)$$

其中 Δf 為熔化之體自由能，可表示為下式

$$\Delta f = \Delta h_f - T\Delta S_f = \Delta h_f - \frac{T\Delta h_f}{T_f^0} = \frac{\Delta h_f(\Delta T)}{T_f^0} \quad (2-12)$$

ΔS_f 為熔化熵、 Δh_f 為熔化熱。當系統處於結晶之熔點時，成形自由能為零，且 x 遠大於 1，可推得下式：

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_{fl}} \right) \quad (2-13)$$

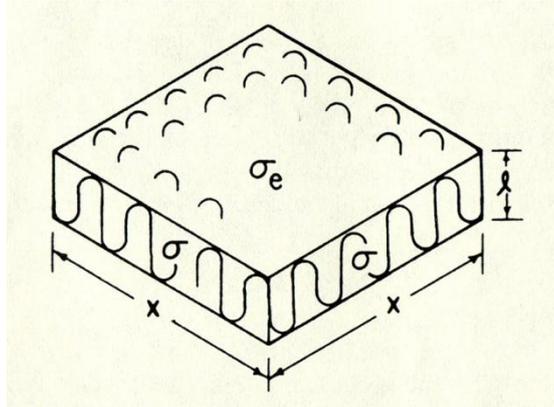


圖 2.11 Hoffman 理論模組圖[28]

綜合 Avrami、Keith 及 Padden、Hoffman 三種結晶動力學之理論，可以對高分子材料結晶時之結晶度、球晶成長速率、折疊表面之界面自由能等結晶機制作出推導[28]。

2.5.2 熱力學性質研究

根據熱力學理論，當兩種聚合物共混時，體系相容的必要條件是混合自由能為負值，充分條件則是其二階偏導數為正值，其相容的充要條件：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2-14)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right]_{T, p} > 0 \quad (2-15)$$

式中 ΔG_m 為混合自由能， ΔH_m 為混合焓， ΔS_m 為混合熵， Φ 為聚合物中某組成成分的體積分數。

如果只滿足 (2-14) 而不滿足 (2-15) 則為部分相容；兩式均滿足則為相容體系[1]。

圖 2.12 顯示出混合自由能及某高分子 B 之莫耳分率(Mole Fraction)的關係，當此圖

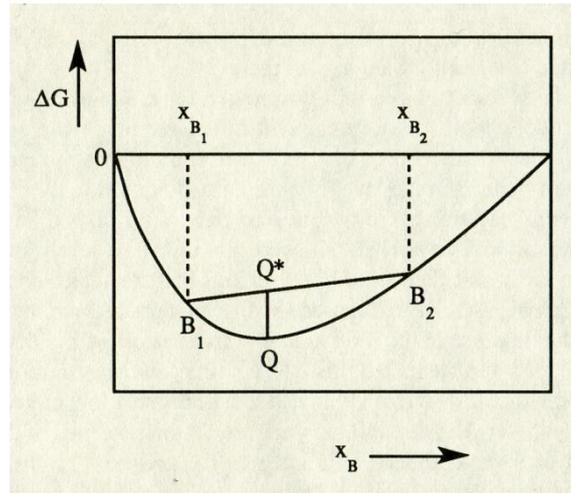


圖 2.12 相容系統之自由能-莫耳分率圖[29]

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

現在考慮圖 2.13

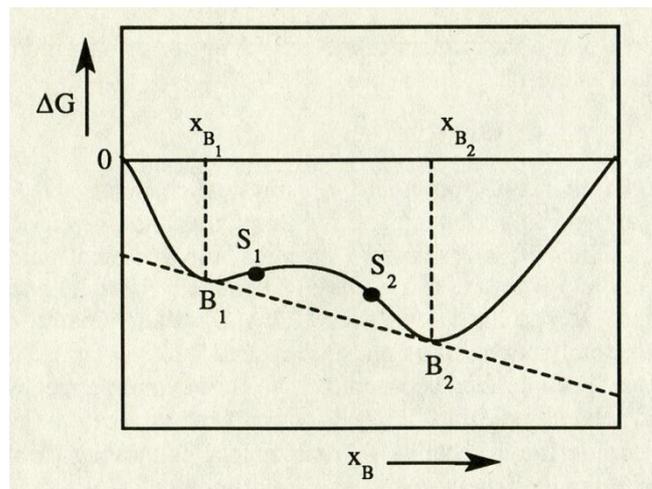


圖 2.13 半相容系統之自由能-莫耳分率圖[29]

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

雖然 B_1 及 B_2 間為分離相系統，然而在此範圍內仍有一部分的曲線為上凹，即 B_1-S_1 、 B_2-S_2 兩部份，此為亞穩態區域，系統需克服穩定才可達到相分離[29]。

由以上敘述可知，高分子與高分子間要能相容必須具備兩種條件：

1. 自由能必須為負值
2. 自由能曲線必須為上凹

將 Flory-Huggins 創立的高分子溶液統計熱力學理論應用到聚合物共混體系，則可得到兩種聚合物的混合自由能為

$$\Delta G_m = RT \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{\Phi_1}{\gamma_1 \ln \Phi_1} + \frac{\Phi_2}{\gamma_2 \ln \Phi_2} + X_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad (2-16)$$

式中 X_{12} 兩種聚合物的相互作用參數； V 、 V_0 分別為體積係的總體積和參比體積 (每莫爾鏈節體積)； γ_1 、 γ_2 分別為聚合物組成成分 1 和組成成分 2 的聚合度。

如果將 ΔG_m 對 Φ_1 作圖，可發現隨著聚摻物組成的改變有 3 種可能存在的情況如圖 2.14 所示：

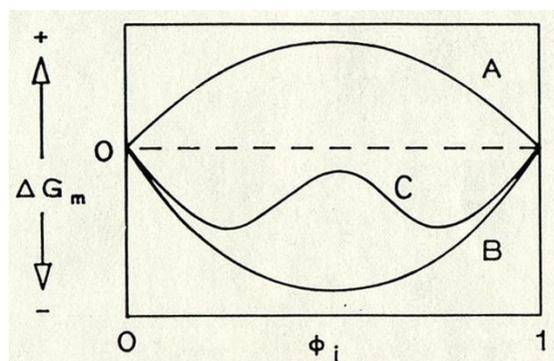


圖 2.14 三種高分子混合系統之自由能-莫耳分率圖[24]

其中曲線 A 表示兩組組成成分不相容 (ΔG_m 為正值)；曲線 B 表示兩組組成成份完全相容；而曲線 C 則為部分相容情況，兩個最低點便是兩組成成分的組成。但是組成成分最終相容與否還與介條件有關，相容的臨界條件為混合自由能對組成成分的二階和三階導數均為零，如下式：

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right]_{T, P} = \left[\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^3} \right]_{T, P} = 0 \quad (2-17)$$

這是一個開始發生相分離的臨界點，它可能是下限臨界溫度 (LCST)，或上限臨界溫度 (UCST)。只有當溫度處於兩者之間時，任何組成聚摻物材都是相容的，如圖 2.15 所示

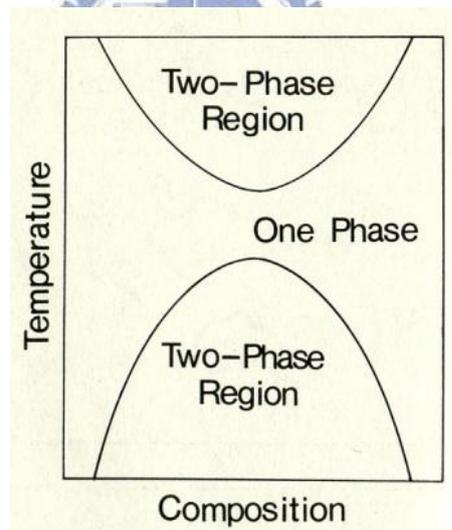


圖 2.15 高分子聚摻物之相圖[28]

控制混合物相溶性的主要變數有溫度、壓力、濃度。當兩種高分子混合時，將在溫度-濃度、壓力-濃度圖上呈現出分離兩相系統及單相系統的曲線 (如圖 2.15)，大多高分子會呈現向上凹的曲線，該曲線的最低點為最低臨界溶解溫度 (Lower Critical Solution Temperature)，假如高分子具有較短的分鏈，最可能呈現下凹的曲

線，該曲線最高點為最高臨界溶解溫度（Upper Critical Solution Temperature）[28]。假如細分兩相系統及單相系統的分界，可以得到兩條曲線（如圖 2.16），一條為從化學勢推算的雙節點曲線（Binodal Curve），一條為亞穩態區分界的旋節曲線（Spinodal Curve）[29]。

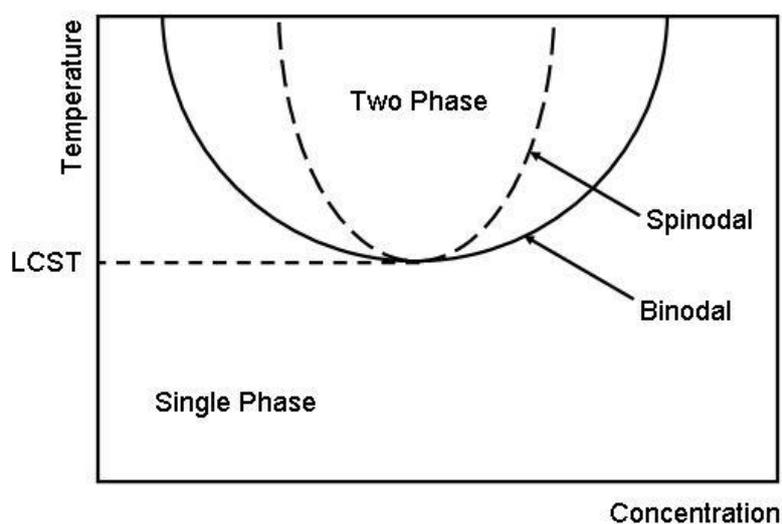


圖 2.16 高分子聚摻物之相分界

研究表明，大多數共混物僅表現出 LCST 行為，即相圖不會同時存在 UCST 曲線。這類體系在低溫下具有相容性，高溫下則發生相分離。而表面為 UCST 行為一般發生在低分子聚合物的共混或聚合物溶解的情況。

當兩高分子發生相分離的現象時，可能產生兩種機制，一個是成核與長晶，發生於亞穩態區，此時系統擁有能障，會發生較大的成分變動；另一機制為旋節分離（Spinodal Decomposition），此時系統能障極小，僅有小規模的成分變動[28]。

第三章 射出成形實驗之規劃

3.1 實驗目的與實驗設計

傳統射出成形法的控制條件為：材料溫度、模具溫度、射出壓力、保壓時間以及壓力等，多是由加工機具本身所提供，配合不同材料的使用調整其設定，可使射出成品的品質與生產速率達到最佳化。但除了固有條件之外，外加成形條件亦是改變成品性質與應用層面的手段之一，惟相關研究論文與發展尚嫌不足。

本研究以外加強力直流電場為外加成形條件，探討結晶型高分子及聚摻物在有無電場影響下其射出成品內部結晶顆粒大小以及高次構造變化。另外再加上微型模仁，探討其材料變化對於微米尺度的成形條件有何正面影響。

3.1.1 實驗材料

LCP：採用杜邦生產之 Zennite 6130 LCP。

LDPE：採用台塑生產的台塑烯射出級 6810M 級 LDPE，熔點約為 104°C。

PC：採用奇美生產之 PC-122。

PC/ABS：採用奇美生產的 PC-345，物性見表 3.1

表 3.1 PC/ABS PC-345 級物性表

特性	試驗法	單位	PC-345
引張強度	ASTM D-638	kg/cm ²	500
彎曲強度	ASTM D-790	kg/cm ²	750
IZOD 衝擊強度	ASTM D-256	kg-cm/cm	49
軟化點	ASTM D-1525	°C	125
Spiral flow length	Chi Mei method	mm	119
	ASTM D-1238	g/10min	13

流動係數			
------	--	--	--

3.1.2 實驗設備

射出成形機：ARBURG 製，型號 ALLROUNDER 270 S，如圖 3.1。

料桶乾燥機：晏邦電機工業製，型號 THD-25，如圖 3.2。

模溫機：暉吉企業製，水循環式模溫控制機，如圖 3.3。

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

電源供應器：擎宏電子製 CDP-1000-00.2HV 電源供應器，精準高壓專用電源供應器，最大輸出電壓 1000 特，最大輸出電流 0.01 安培，如圖 3.4。



圖 3.1 ARBURG 製 ALLROUNDER 270 S 射出成形機



圖 3.2 晏邦電機工業製 THD-25 料桶乾燥機



圖 3.3 暉吉企業製水循環式模溫控制機



圖 3.4 擎宏電子製 CDP-1000-00.2HV 電源供應器

3.1.3 電場產生機構的架設

電場為本實驗外加成形條件，其作用原理為 $E = \Delta V/d$ ，其中 E 為電場強度、 ΔV 為直流電壓差、 d 為電場正負極間距離。因射出機本身體積非常龐大，若是採用外部電場的方法，再 d 非常大的情況下，作用在試片上的有效電場將會相對為小而難以達到效果，因此採用將電場置於模具內部的做法，大幅縮短作用距離進而提升有效電場強度，

本實驗所採用的是研究室已發展出來之模具，電場產生裝置位於公、母模板處。

電場發生裝置由模具之公、母模板、頂出銷、微結構模仁以及外加之絕緣電極、電源供應器所組成。電極材料為紅銅，並以極絕緣層隔開未與模板接觸，避免電極與模具接觸造成短路或漏電、電場強度下降或是未作用於預觀測部位等問題，模具部分包含公、母模板、頂出銷。設置電場發生裝置時，先將絕緣電極部份置入母模仁上之凹槽，接著將電極、模具部份以耐高溫高壓之導體外接至電源供應器，構成電場發生裝置(如圖 3.5)，線路部分則加設電阻或保險絲，避免意外短路而破壞設備。

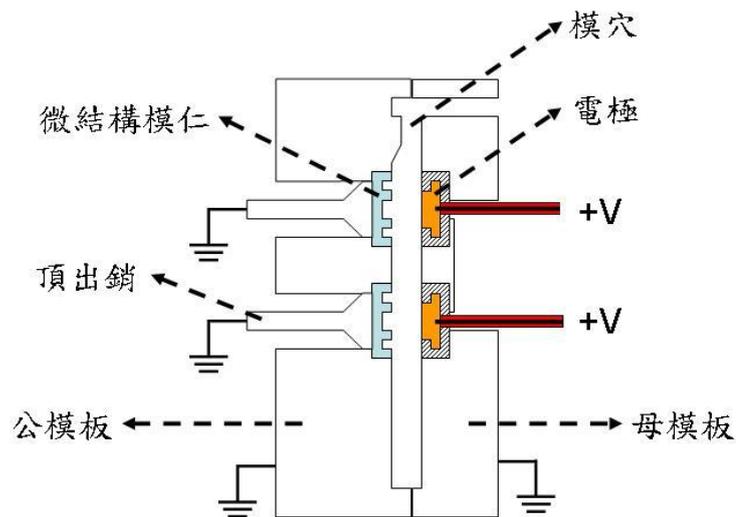


圖 3.5 電場發生裝置

3.1.4 微模仁的製作過程[30]

本研究為利用在模具內之微結構模仁，探討電場對於高次構造在微結構成形上之影響。此微模仁為利用國家奈米元件實驗室（NDL - National Nano Device Laboratories）廠區內，標準為美國聯邦標準第 209E 號(Federal Standard 209E；Fed-Std-209E)潔淨度之 10000 級無塵

室，各製程及使用儀器可參見表 3.2，以下為微結構模仁製作程序之簡述。

表 3.2 微結構模仁製程及使用儀器

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

3.1.4.1 晶圓標準清潔程序

晶圓清潔之目的為去除晶圓表面之污染物，在微/奈米尺度的半導體製程中，任何微小粒子、離子等沾附在晶圓表面上都會使得後續的沉積或是蝕刻製程產生不可預期之不良影響，因而造成成品良率下降、增加實驗成本，因此在步驟繁雜的半導體製程中，一開始都必須經過晶圓清潔的步驟，以確保晶圓可達到接近理想的光滑平整潔淨表面。

本實驗採 RCA(Radio Corporation of America) CLEAN 標準清洗程序清潔晶圓，詳細製程內容可參見表 3.3，詳細參數設定為參考 NDL 內部作業標準，製程內容主要為大顆微粒、有機物、微小粒子、鹼金屬離子、氧化層等之去除，並於製程最後除去殘留化學藥劑其水分，達到晶圓表面清潔的目的。

表 3.2 RCA CLEAN 標準清洗程序

製程順序及內容	製程參數	製程目的
DI Water Rinse	5minutes	去除大顆微粒
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ =3:1	10min, 75~85°C	分解、氧化有機物
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
HF:H ₂ O =1:100	Room Temperature	去除化學氧化層
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O =1:4:20	10min, 75~85°C	去除微小粒子
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
HCL:H ₂ O ₂ :H ₂ O =1:1:6	10min, 75~85°C	去除鹼金族離子
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
HF:H ₂ O =1:100	Room Temperature	去除化學氧化層
DI Water Rinse	5minutes	去除殘留化學藥劑
Spinner	1min	旋乾晶圓表面水分

3.1.4.2 氧化層及氮化層之沉積

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的製程。

二氧化矽(SiO₂)在半導體製程中具有多種用途，本實驗考慮到矽

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

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

3.1.4.3 微影

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

表 3.3 微影製程

製程順序及名稱	參數	目的	使用機台
上六甲基二矽氮烷	30min 150°C	改善有機物光阻與基材的附著性	多功能烤箱-甲台 (Vacuum Oven)
光阻塗佈	10sec 1000rpm 20sec 4000rpm	將光阻均勻塗佈於基材上	光阻塗佈機 (Photo Resist Spinner)
軟烤	90sec	移除光阻的溶	加熱板(Hot Plate)

	90°C	劑成分	
曝光	45sec	將光罩的圖形 轉印至光阻上	光罩對準曝光機 (Mask Aligner)
顯定影	至薄膜消失	將曝光後鍵結 弱的光阻移除	清洗槽
圖案檢視	線寬為 2 μ m 及 10 μ m	檢視微影圖形	光學顯微鏡 (Optical Microscope)
硬烤	3min 120°C	烤硬光阻的樹 脂成分	加熱板(Hot Plate)

3.1.4.4 蝕刻

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

3.1.5 觀察與測量儀器

偏光顯微鏡(POM):ZEISS 製，型號 Axioskop 40，目鏡倍率 10X，物鏡倍率有 5X、10X、20X、50X、100X，並配備偏光鏡、補償板、CCD 影像擷取系統。見圖 3.6



圖 3.6 偏光顯微鏡

採用的觀測方法：

- (1) 利用偏光顯微鏡觀察晶粒密度以及晶粒大小
- (2) 利用消光原理來判斷高次結構的等向性與非等向性結晶
- (3) 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

硬度計：日本 TECLOCK 公司所生產的 GS-702G 之硬度計，採用 ASTM D 2240 規範作為準則，適用於硬質橡膠或者改質過硬度強化的高分子材料，容許誤差在 ± 0.45 之內，測針形狀為尖徑 R 0.1、 30° 圓錐狀，荷重值介於 0-44483 mN 之間。

3.1.6 實驗方法

在進行射出成形試驗前，先利用鐵製金屬容器盛裝材料，進行無壓力、熔融狀態且自然冷卻下，各材料在有無電場作用下之結晶狀態做比較組。

之後再進行射出成形步驟，首先是各材料之無外加電場之成形測試，主要為替各材料整理出最佳成形參數條件，以及做為後續施加電場試片之對照組，同時也會分為有無放置微模仁，來得到無電場下微結構成形狀態的對照組。

最後是施加電場的操作，由於本射出成形機為全自動化操作過程，且模具鎖模之後，內部觀測不易，因此電場為一開始即施加之狀態，

再加上全自動化之操作，模板內電極之距離可視為固定，因此每次成形之電場作用量及時間也可視為定值，以此來使實驗外加成形條件統一化。

成形試片以本研究室發展之消失模仁法將模仁取下後，經化學液蝕刻使表面分層明朗化，超薄切割之後送 POM 觀測。



第四章 電場對 LDPE、PC/ABS、LCP 射出成形品之影響

4.1 實驗參數

本實驗為了解電場對於各材料之成形品之影響，因此在一般的射出機控制參數上，採用一般工業上常用之數據，舉凡射出速度、射出壓力、保壓壓力、保壓時間、塑料溫度及冷卻時間等，配合不同的模具溫度以及施加電場來得到各種成形條件下的成形品。另外有將 LDPE 溶於熱的(90°C)甲苯之中來得到無壓力及應力因素下之球晶/結晶構造，以及 PC/ABS 在室溫下由射出機擠出於電極板之上緩慢冷卻(30 分鐘內從 260°C 降到室溫)之試片，當作樣本來與射出成形試片做交叉比對。又 LCP 成形品不透光，因此以 LCP:PC=1:9 的比例混入來觀察 LCP 在電場下之影響。成形參數參見下列各表：

表 4.1 PE 射出成形共通參數

共通參數	數值
鎖模力(KN)	250
預塑量(ccm)	15
出口料溫(°C)	150
保壓壓力(bar)	500
保壓時間(sec)	30
射出壓力(bar)	600
背壓(bar)	0
電場強度(V/mm)	500

表 4.2 PE 射出成形各組控制變因

組別 \ 參數	冷卻時間(sec)	模具溫度(°C)
1	150	40

2	210	60
3	270	80

表 4.3 PC/ABS 射出成形共通參數

共通參數	數值
鎖模力(KN)	350
預塑量(ccm)	14.5
出口料溫(°C)	260
保壓壓力(bar)	400
保壓時間(sec)	60
射出壓力(bar)	600
背壓(bar)	5
電場強度(V/mm)	500

表 4.4 PC/ABS 射出成形各組控制變因

組別 \ 參數	冷卻時間(sec)	模具溫度(°C)
1	240	50
2	300	70
3	480	90

表 4.5 LCP 射出成形共通參數

共通參數	數值
鎖模力(KN)	350
預塑量(ccm)	14.5
出口料溫(°C)	346
保壓壓力(bar)	320

保壓時間(sec)	60
射出壓力(bar)	400
背壓(bar)	0
電場強度(V/mm)	500

表 4.6 LCP 射出成形各組控制變因

組別 \ 參數	冷卻時間(sec)	模具溫度(°C)
1	240	50
2	300	70
3	360	90

表 4.7 PC/LCP 射出成形共通參數

共通參數	數值
鎖模力(KN)	350
預塑量(ccm)	14.5
出口料溫(°C)	346
保壓壓力(bar)	320
保壓時間(sec)	60
射出壓力(bar)	400
背壓(bar)	0
電場強度(V/mm)	500

表 4.8 PC/LCP 射出成形各組控制變因

組別 \ 參數	冷卻時間(sec)	模具溫度(°C)
1	240	50

2	360	90
---	-----	----

實驗所得之試片經過破片後，取出試片位於兩電極之間的部份，並製作成厚度約 $150\ \mu\text{m}$ 之薄片樣本，樣本切片方向為與塑料流向垂直兩方向(如圖 4.1)，最後再以偏光顯微鏡觀察試片樣本之內部結構。

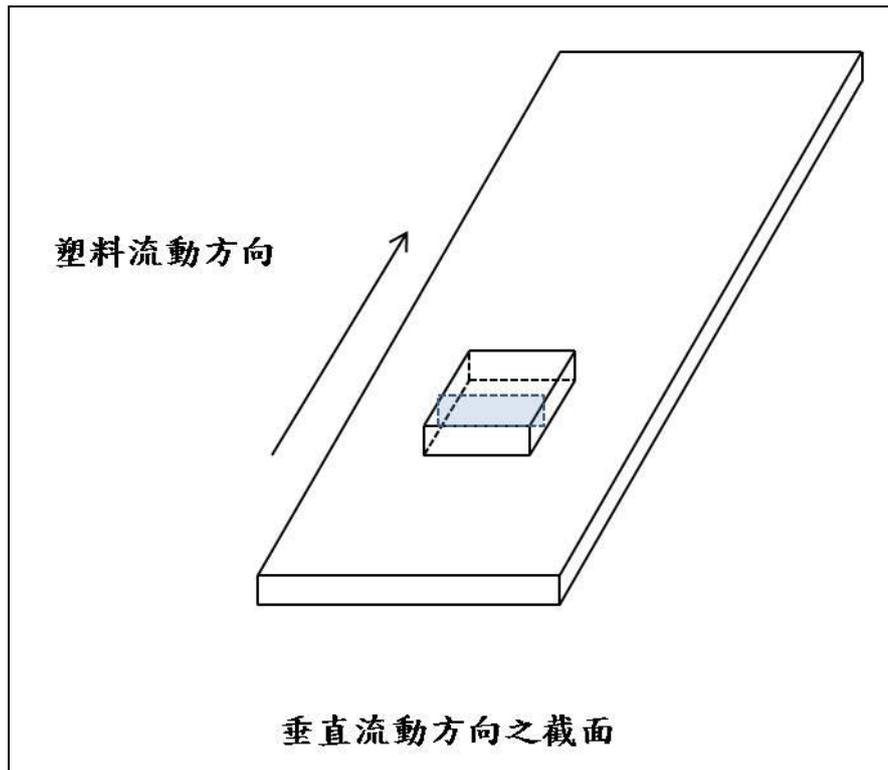


圖 4.1 成品及樣本切片方向

4.2 結果與討論

4.2.1 電場對 PE 成形品高次構造影響之觀察

圖 4.2 至圖 4.6 為 PE 在熱甲苯中溶解形成之薄片的偏光顯微鏡照片，電場方向為入紙面方向。溶解的 PE 在熱甲苯揮發完之後，在培養皿底部形成一薄膜，此薄膜取其適當厚度處(約 $100\sim 140\ \mu\text{m}$ 厚)切割下來壓平整之後置於偏光顯微鏡下觀察。其結果表明，在不受電場作用之下，PE 高次構造的生長沒有受到任何抑制作用，整個平面

上幾乎全部為高次構造，結晶度非常的高，再根據偏光顯微鏡的特性，可以分辨出其上為球晶構造，且為負光性球晶(圖 4.2~4.4)。圖 4.2 至圖 4.4 的球晶大小相差不大，表面顏色的差異與薄膜的厚薄度相關，而當薄膜的厚度縮小至一定限度時(厚度 $<25\ \mu\text{m}$)則會完全觀察不到高次構造的產生，如圖 4.7 所示。再加上在觀測試片時，會發現薄膜表面有一若有似無，類似保鮮膜般的物質覆蓋其上，可以推論在其表面上會生成一無定形構造的 PE 薄膜，而在內部才開始生成高次結構，此薄膜之產生或許具保護內部高次構造之作用，厚度方面根據圖 4.7 推估約在 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 左右。

而圖 4.5、圖 4.6 則為施加電場之情況，可以很明顯的發現球晶的尺寸縮小了，但是在球晶尺寸縮小的同時，各球晶之間依舊是緊密相連，並沒有觀察到呈現各自獨立小球晶的情況。可以推論雖然球晶變小，但是成核點變多了，也就是說單位面積內的球晶數目上升了。因為不是在實驗進行中進行觀察，而是等結晶完成後才做觀察的動作，因此只能推論電場對於成核速率有加速的作用，但是電場對球晶生長速度以及球晶大小上是否有抑制或是加強作用則不得而知。而從圖 4.5 的照片中更可以發現，有部分的球晶型態已經從負球晶轉變為正球晶了，代表電場不只對成核點有作用，對於球晶的立體化學構造也有影響。而圖 4.6 相對於圖 4.5 來說幾乎沒有看到轉變為正球晶的高次構造，單一球晶大小也較大，又因為圖 4.6 的 PE 甲苯溶液濃度較高，可推論在固定電場強度之下，單位溶液體積內的 PE 分子越多，會瓜分掉越多的電場所提供的能量去進行成核或是形變的效應。因此對每個 PE 分子而言可分到的能量較少，因此變化也較為不突出。

圖 4.8(a)和(b)為模溫 40°C 時 PE 的射出成形試片切片全景圖，可以觀察到試片呈現約五個分區，首先是左右兩側端之表皮層，接著是略寬的剪切層，之後是中間的核心層，寬度比例為左表皮層：左剪切層：核心層：右剪切層：右表皮層=1：3.33：13.33：3.33：1。此分層厚度比例在本實驗中只受模溫影響。圖 4.9(a)和(b)為兩試片核心層

放大圖，無施加電場之試片因快速冷卻，而無形成明顯之高次構造，僅有零星的類似片晶構造或是群聚性 PE 分子鍊出現；而有施加電場的試片，則藉由電場促進成核的影響，而開始有不太明顯的球晶構造出現。依照偏光顯微鏡的馬爾他十字分析之，圖 4.9(b)之球晶大小約為 $6\sim 9\ \mu\text{m}$ ，且同時包含有正球晶及負球晶之型態。圖 4.10(a)和(b) 為模溫 60°C 時 PE 的射出成形試片切片全景圖，寬度比例為左表皮層：左剪切層：核心層：右剪切層：右表皮層 = 1：5：20：5：1。與圖 4.8 相比較，可發現模溫越高，冷卻速度變慢，表皮層厚度越薄，而核心層因冷卻慢使得厚度變厚，剪切層雖然比例增多，但實際厚度並無相差太多。圖 4.11(a)和(b)為兩試片核心層高倍率觀察，不論有無電場皆可觀察到明顯的球晶結構，無電場下大小約為 $12\sim 14\ \mu\text{m}$ ，有電場下則約為 $7.5\sim 10.5\ \mu\text{m}$ 。相比圖 4.9 球晶因有較長之成長時間，因此發展的較為均勻，而電場在此溫度下依然能有效的增進成核效率。圖 4.12 為模溫 80°C 之全景圖，其表皮層越發縮小，而核心層則為所有試片中最厚，但值得直注意的是底部的剪切層出現了兩層，推測可能是因為模溫較一般工業用溫度高，使得保壓的影響力大為提升所致。圖 4.13(a)和(b)為模溫 80°C 下，有無電場之核心層切片。無電場試片之球晶大小為 $12.5\sim 15\ \mu\text{m}$ ，最大有觀測到 $16.5\ \mu\text{m}$ ；反之有施加電場之下球晶最大約只有 $12\ \mu\text{m}$ 。值得注意的還有圖 4.14 所示之圓環狀構造，此構造一般可發現於較高結晶溫度 ($>100^\circ\text{C}$) 徐冷之 HDPE 或是較低結晶溫度 ($<80^\circ\text{C}$) 之 LDPE[23]，推測施加電場對於 PE 的影響類似於低溫狀態下之操作，球晶較小；而高模溫下一般來說因流動性較佳，對於微結構成形效果較為優良，施加電場可使其又獲得低模溫效果下較小顆粒的球晶，也就是說可同時擁有兩種原本本不並存的特性。至此可知，電場對 PE 是可以產生顯著影響之外加能量場，藉由此效果我們將可以控制球晶的大小與結構，並使在成形微結構的狹窄內部亦有形成球晶高次構造的可能，因而得以改善微結構部分的性質或創造新的功能。

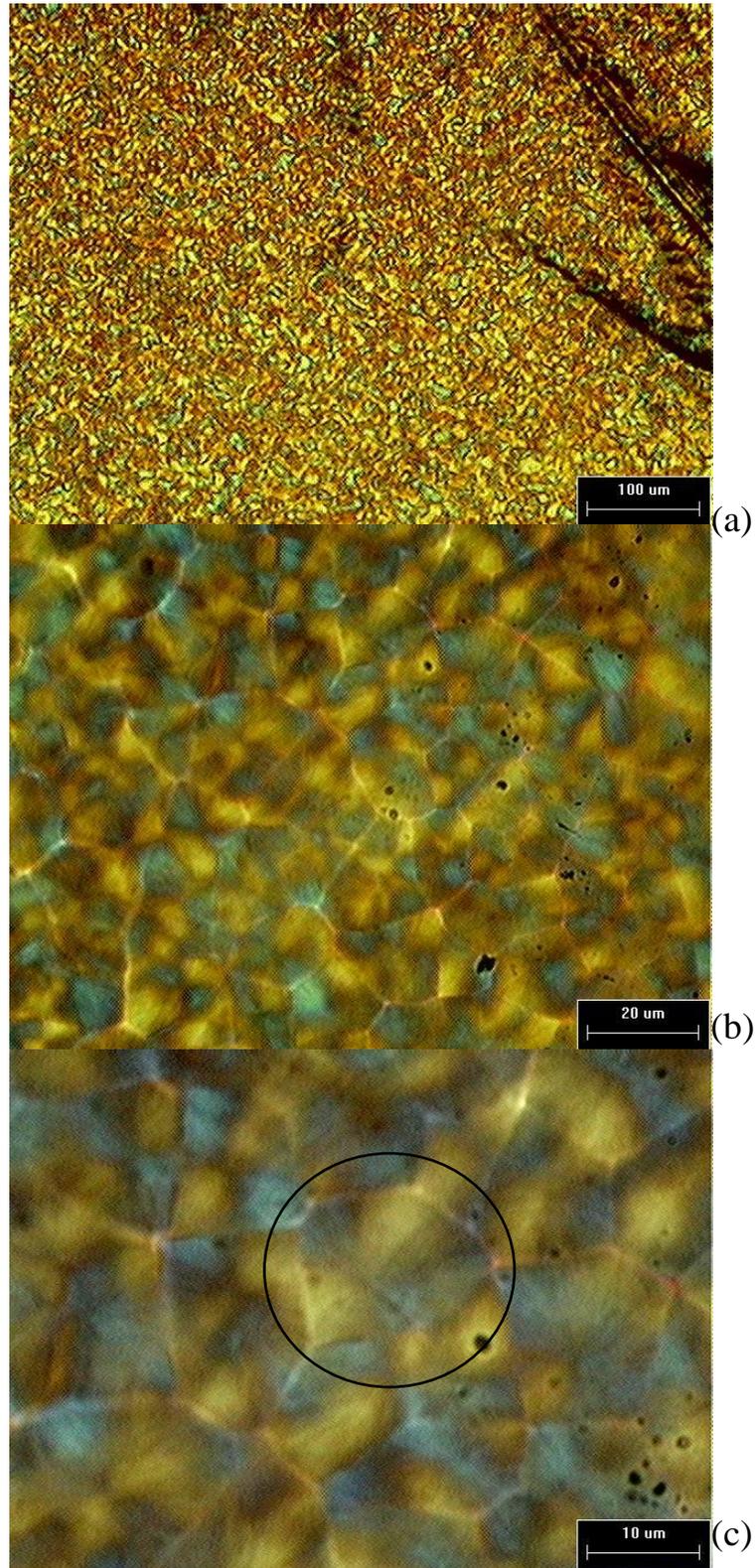


圖 4.2 溶於 90°C 甲苯中的 PE 薄膜(約 111 μm)之偏光顯微照片，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。球晶大小平均 14~18 μm 。最小 10 μm ，最大 21 μm 。

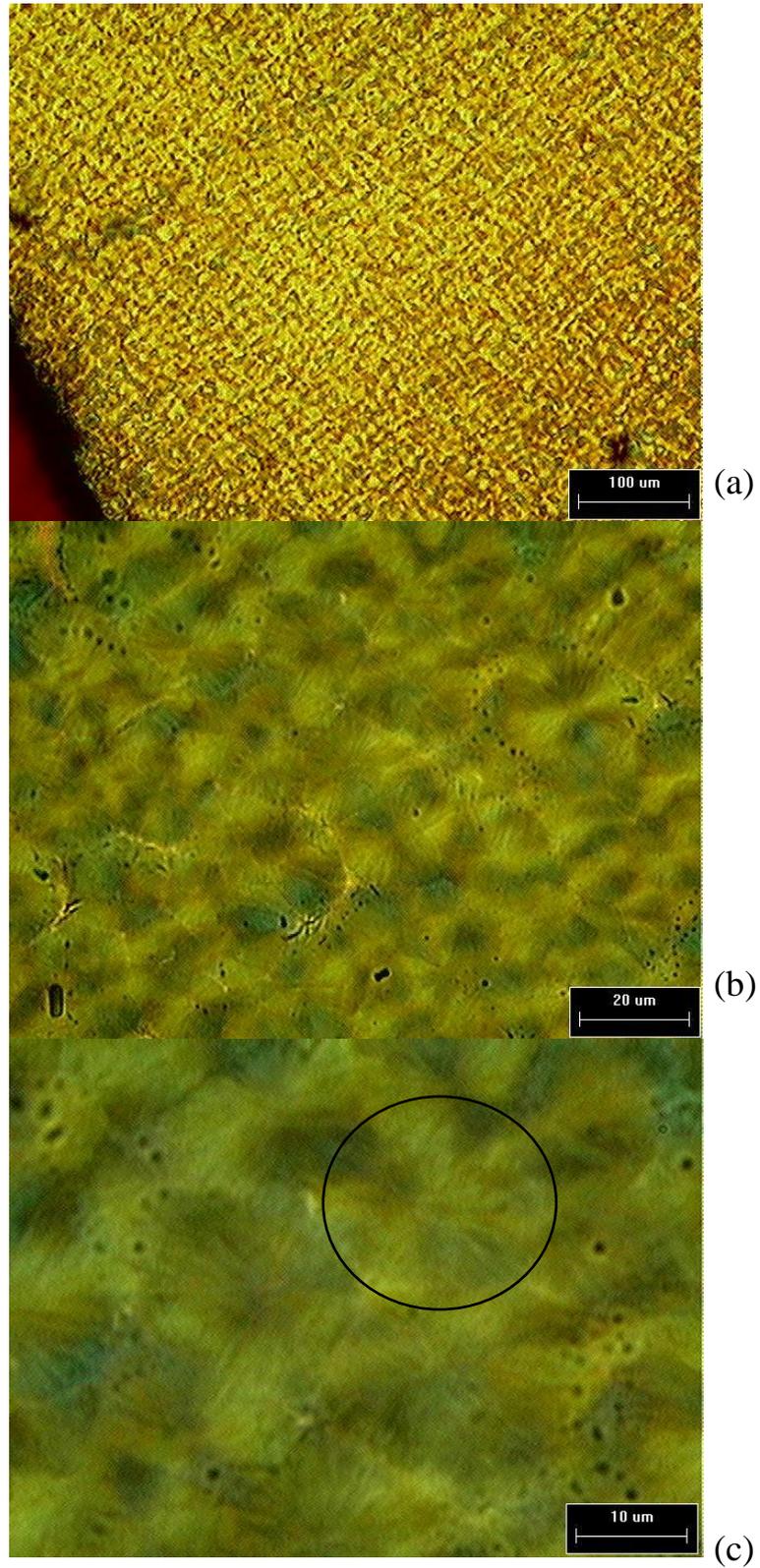


圖 4.3 溶於 90°C 甲苯中的 PE 薄膜(約 103 μm)之偏光顯微照片，
薄膜厚度較圖 4.2 薄，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。

球晶大小平均 14~18 μm 。最小 10 μm ，最大 21 μm 。

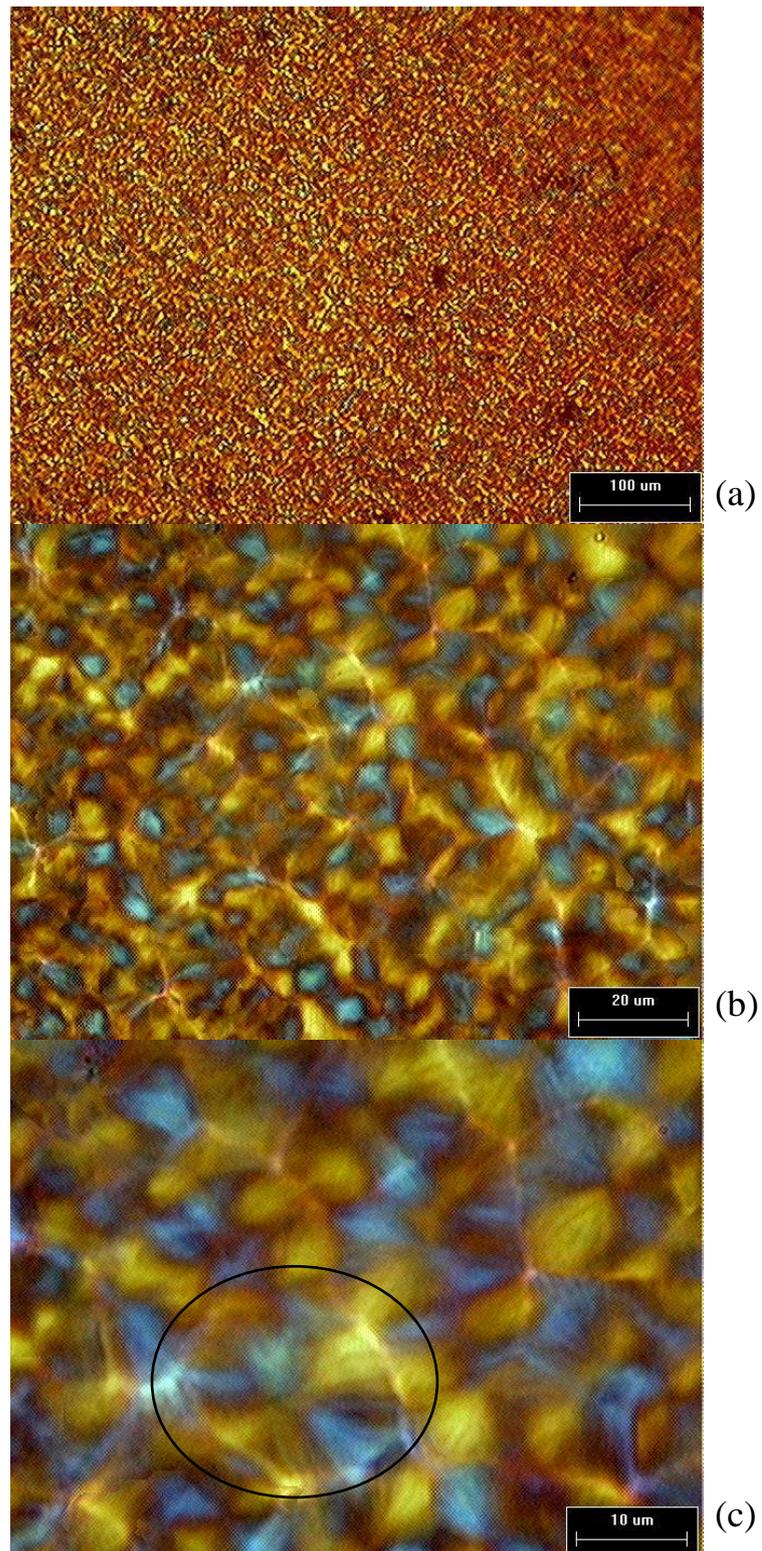


圖 4.4 溶於 90°C 甲苯中的 PE 薄膜(約 128 μm)之偏光顯微照片，
薄膜厚度較圖 4.2 厚，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。
球晶大小平均 14~18 μm 。最小 10 μm ，最大 21 μm 。

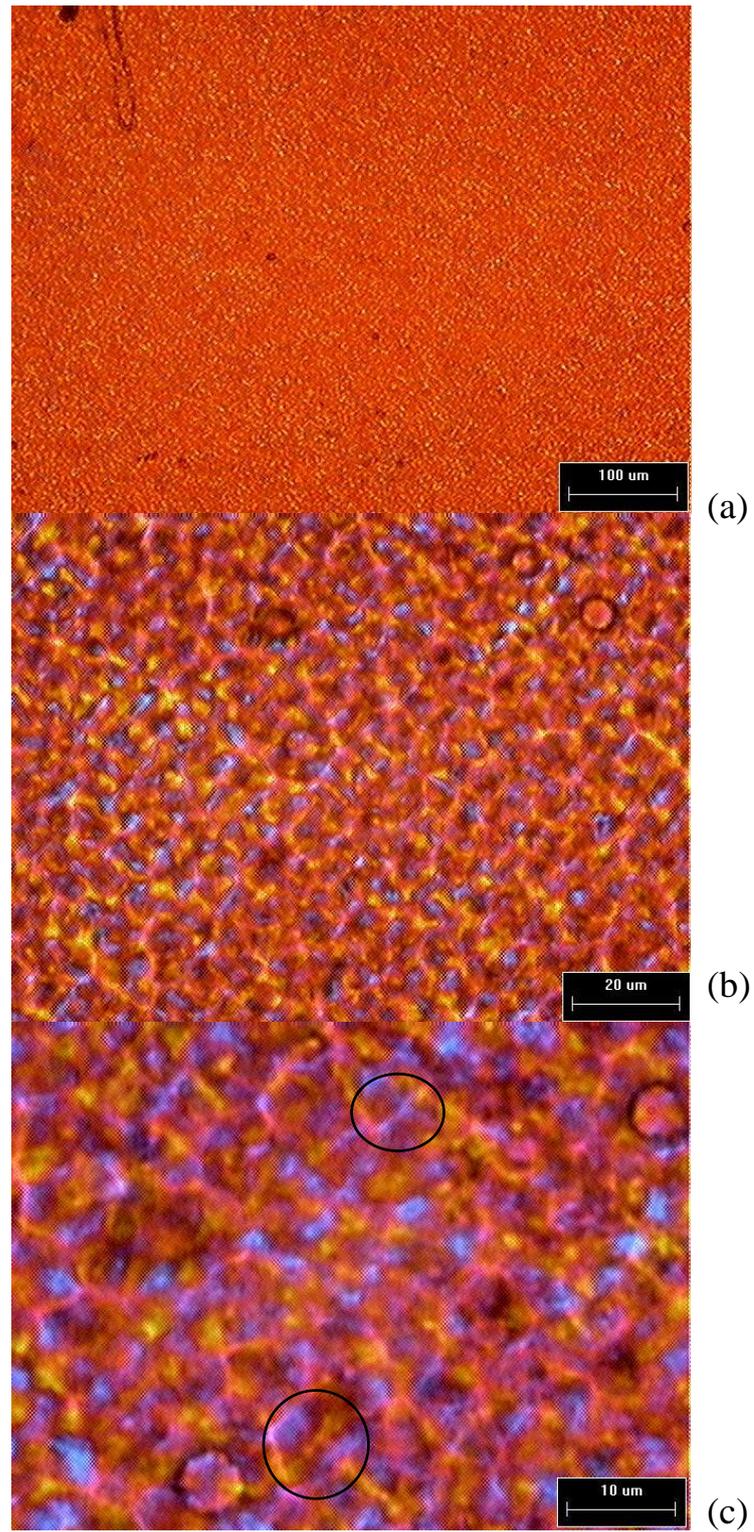


圖 4.5 PE 的甲苯溶液在 90°C 的溫度下承受一垂直於薄膜面之電場的偏光顯微照片，電場強度為 $100\text{V}/\text{mm}$ 。由(a)至(c)依序為放大倍率 $100\times$ 、 $500\times$ 、 $1000\times$ 。球晶大小平均 $8\sim 10\mu\text{m}$ 。最小 $7\mu\text{m}$ ，最大 $13\mu\text{m}$ 。

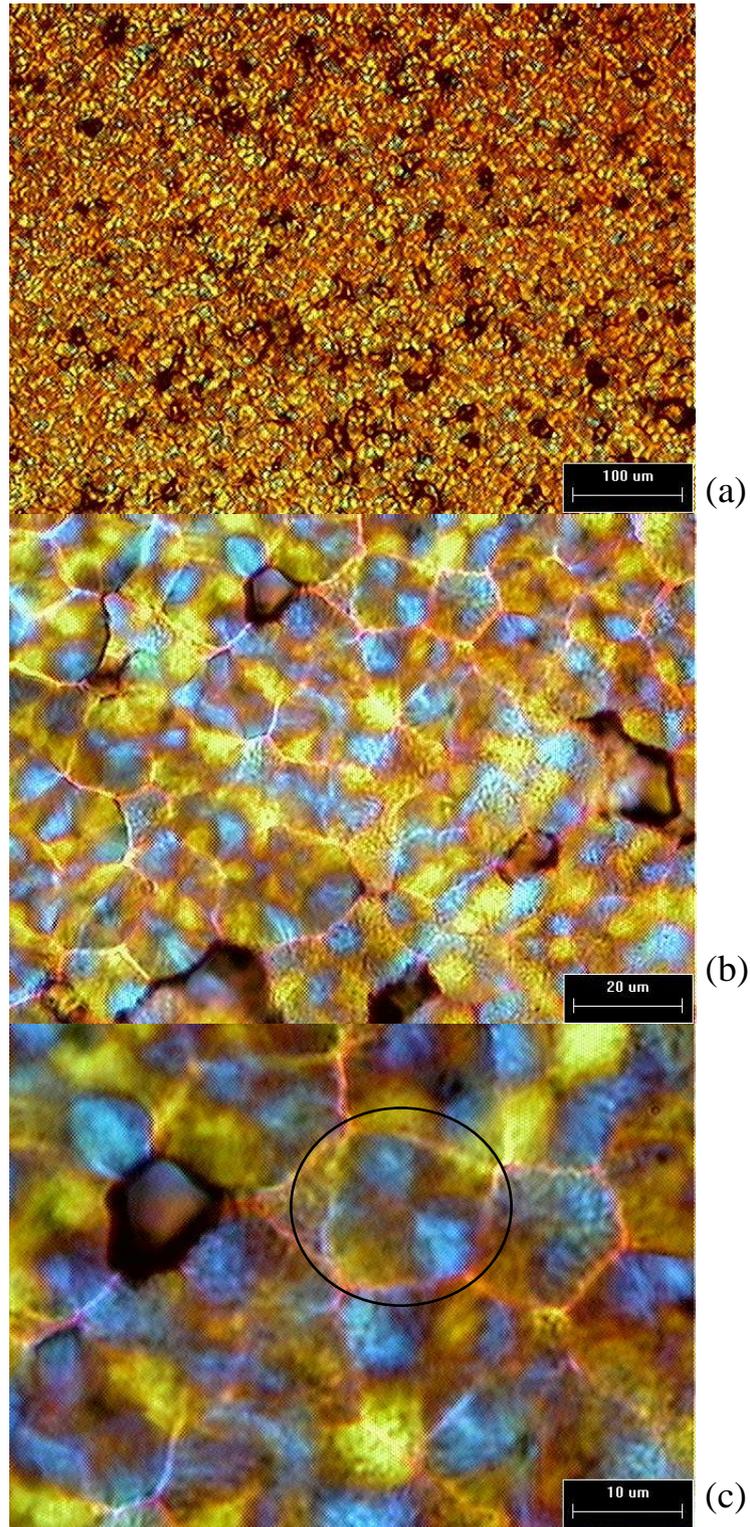
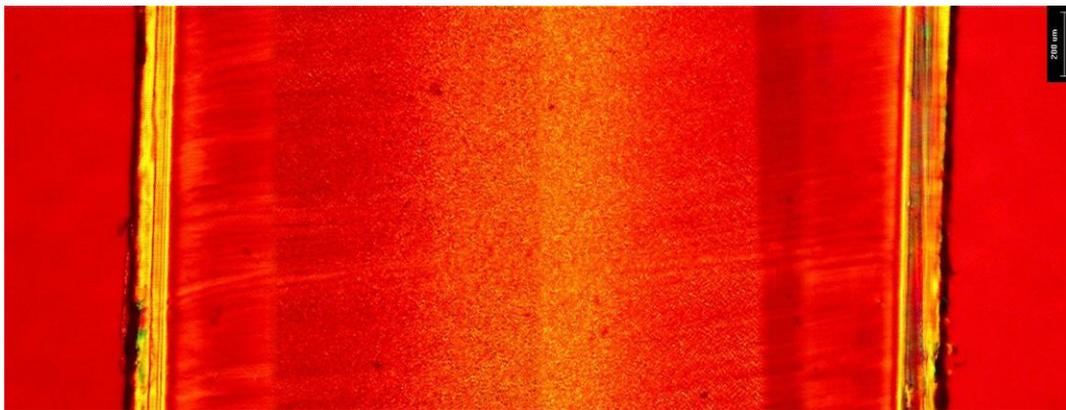


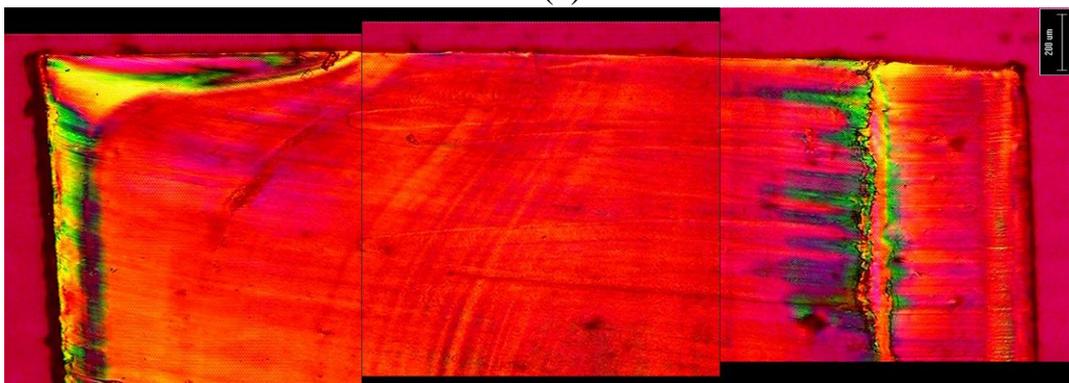
圖 4.6 濃度十倍於圖 4.5 的 PE 甲苯溶液，在 90°C 的溫度下承受一垂直於薄膜面之電場的偏光顯微照片電場強度為 100V/mm，由(a)至(c)依序為放大倍率 100x、500x、1000x。球晶大小平均 10~14 μm 。最小 9 μm ，最大 16 μm 。



圖 4.7 與圖 4.6 同組薄膜不同厚度部分，厚度約 $20\mu\text{m}$ ，無任何微結構。



(a)



(b)

圖 4.8 模溫 40°C 下的 PE 射出成形試片的偏光顯微照片之全景圖 (5x)(a)為無電場、(b)為有電場。左為試片上方表面右為下方表面。

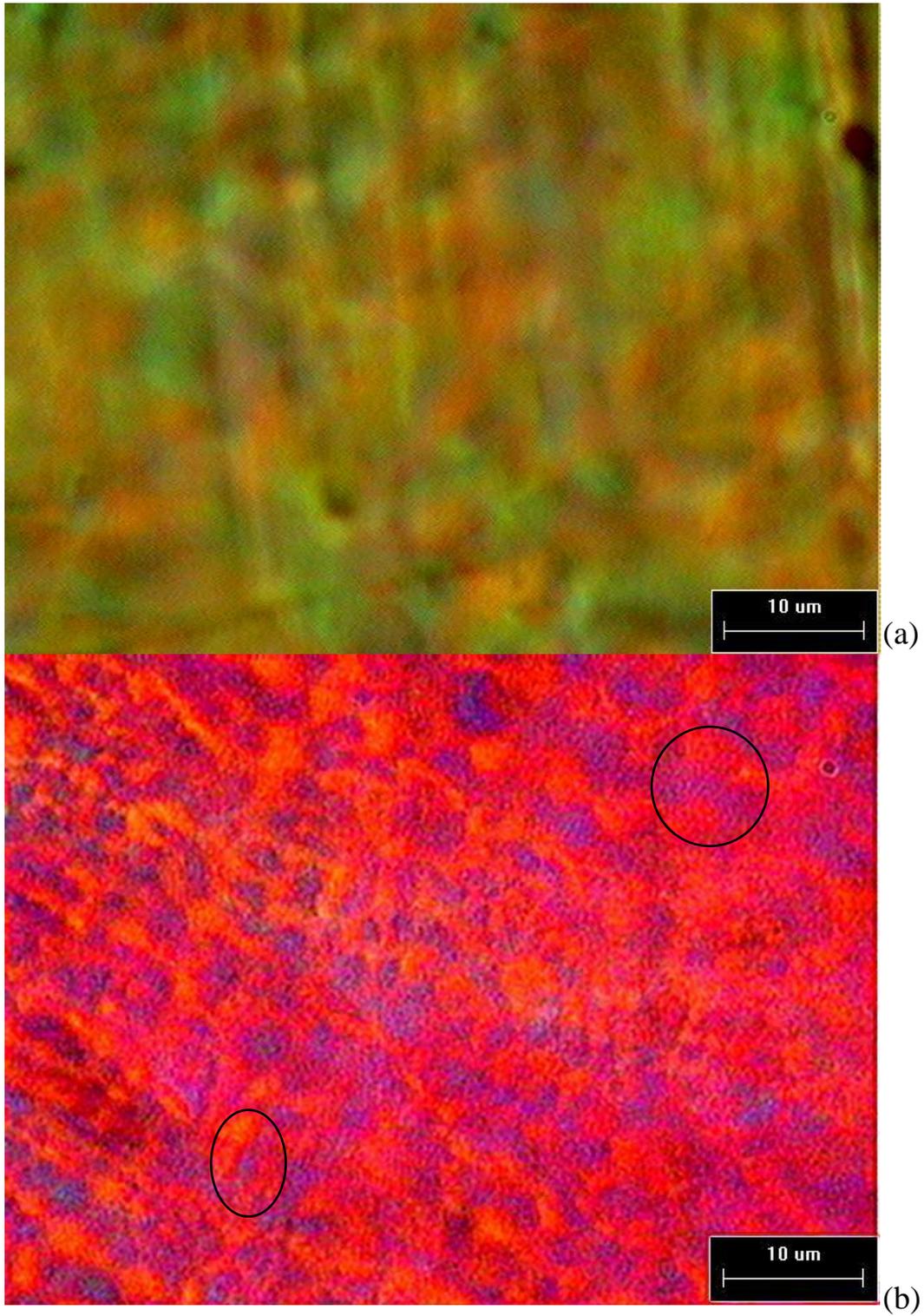


圖 4.9 模溫 40°C 下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片(1000x) ,
(a)為無電場下、(b)為施加電場下。

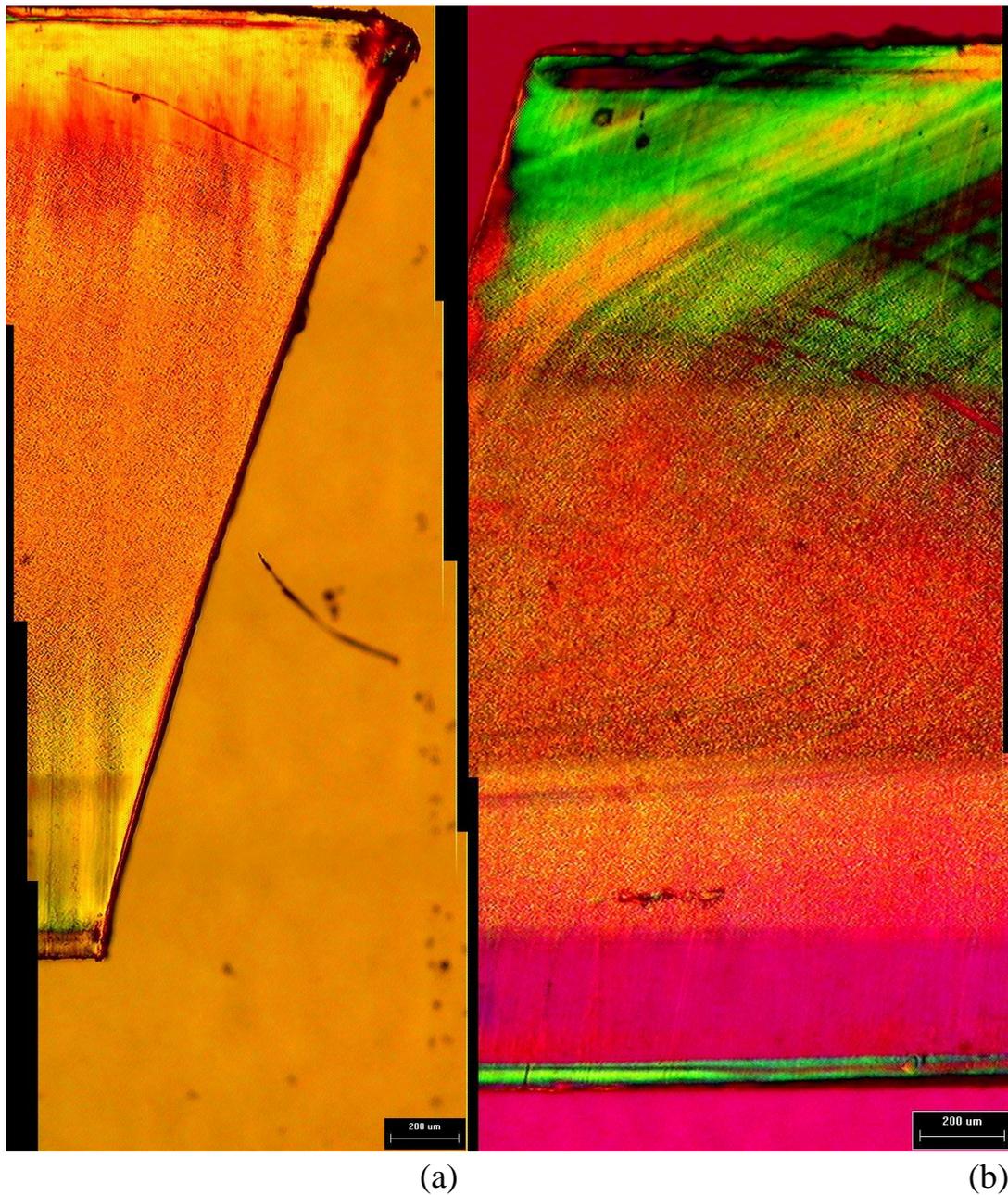


圖 4.10 模溫 60°C 下的 PE 射出成形試片的偏光顯微照片之全景圖(5x)，(a)為無電場、(b)為有電場。(a)圖下方為試片上表面、(b)圖上方為試片上表面。

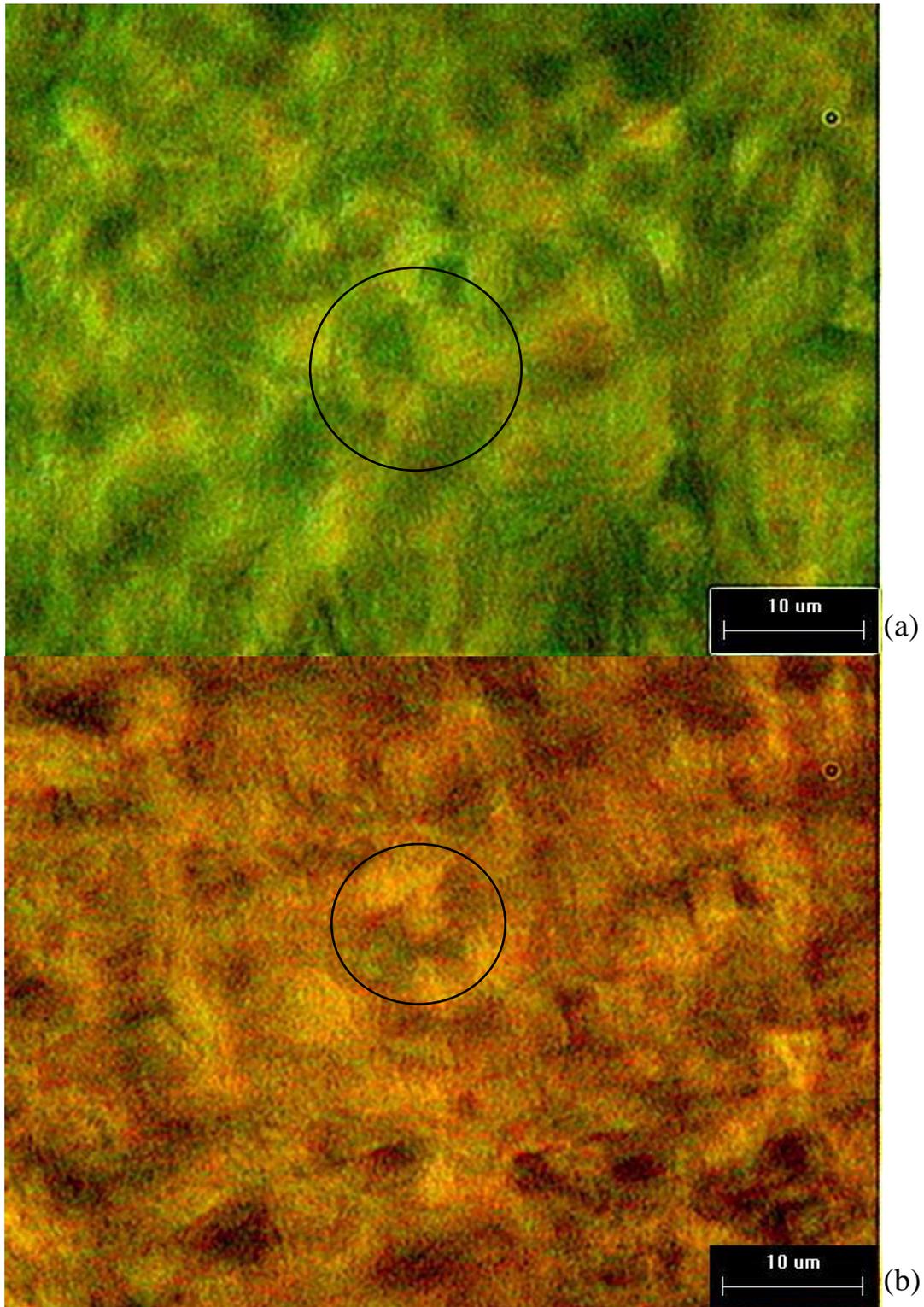


圖 4.11 模溫 60°C 下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片(1000x)，
(a)為無電場下、(b)為施加電場下。



圖 4.12 無施加電場下模溫 80°C 之 PE 試片全景圖(5x)，圖片上方為試片上方表面。

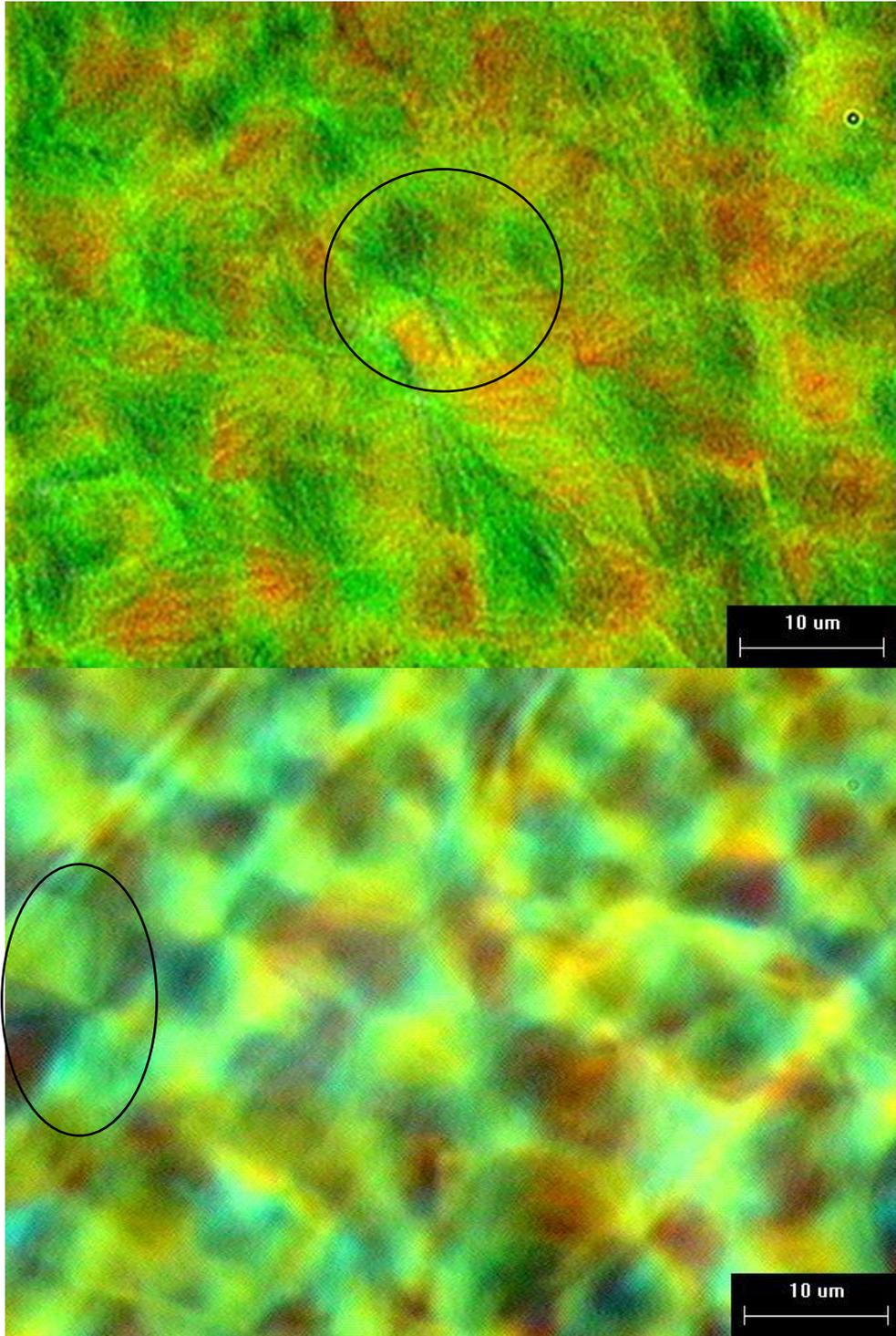


圖 4.13 模溫 80°C 下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片(1000x)，
(a)為無電場下、(b)為施加電場下。

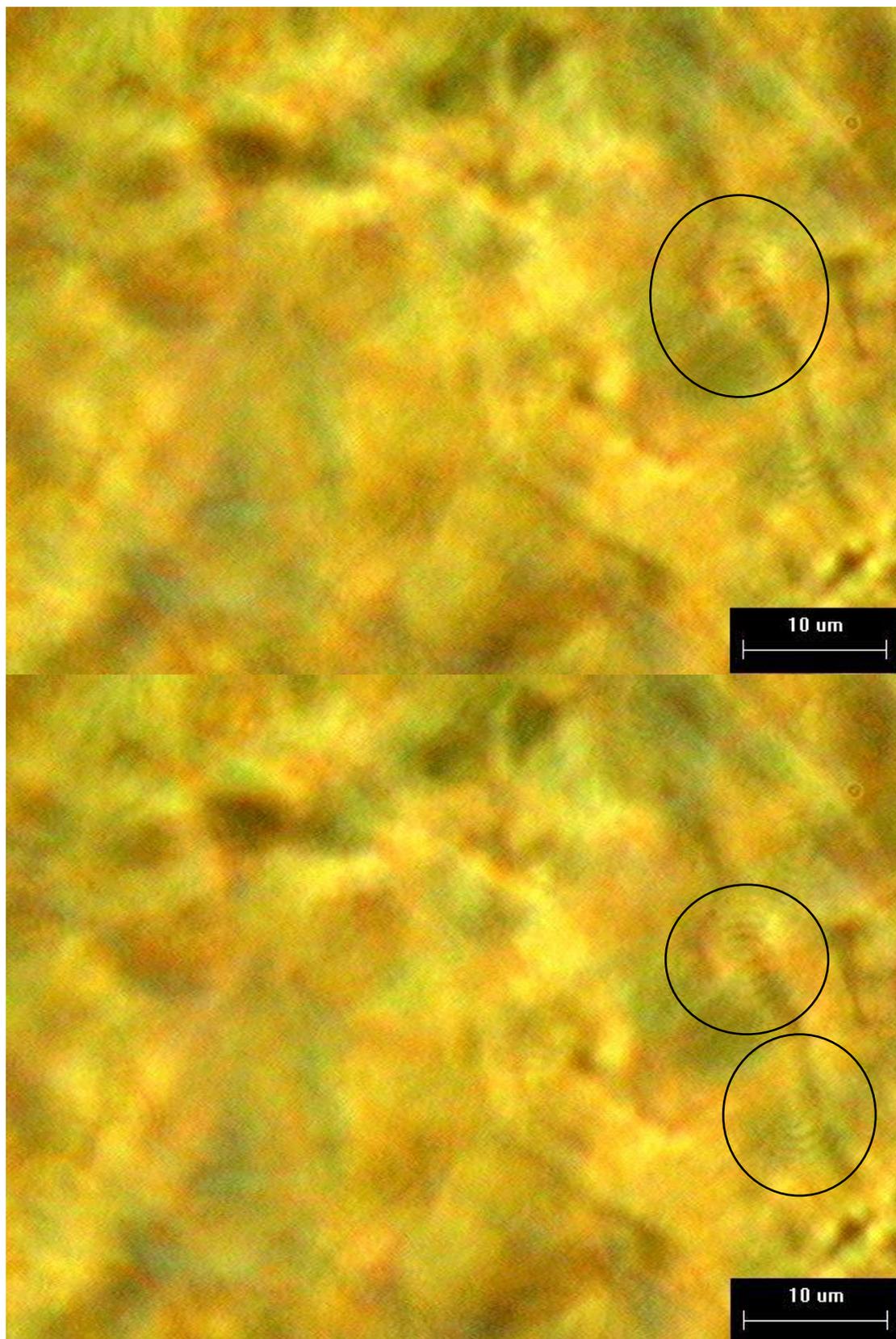


圖 4.14 模溫 80°C、施加電場下之 PE 射出成形試片的偏光顯微照片 (1000x)。

4.2.2 電場對 PC/ABS 聚摻物之影響

另一方面，當微成形所用的成形材料並非單一種類高分子，而是由兩種或兩種以上的高分子材料所構成的聚摻物時，塑膠成形材料內的高次構造就不只與成分高分子的結晶性有關，同時也受各成分高分子間的混合狀態與界面相互作用所支配。圖 4.15 為 PC/ABS 聚摻物在熔融無壓力狀態下緩慢冷卻之試片，經超薄切割處理後以偏光顯微鏡觀察的結果。各顯微照片的放大倍率皆為 50x，照片中可見 PC 雜亂無序的摻雜在 ABS 之中。圖 4.16 顯示出圖 4.15 最上方圖的連續放大，可以清楚的看到 PC/ABS 聚摻物中的兩相任意分布情形。但是如果圖 4.15、4.16 的實驗過程中同時再施加 100V/mm 的電場於其上，則如圖 4.17 所示，可觀察到 PC 開始呈現略微規律集中並朝某一方向取向的現象。

圖 4.18 為模溫 50°C 之成形試片全景圖，因為在偏光顯微鏡下必須轉某一角度(45 度角)才可顯現出偏光顯微鏡成像之特性，因此全景圖為斜向拍攝，其餘圖片同此道理。可發現其構造一樣可略分為表皮層、剪切層、以及核心層。其表現方式為上表皮層呈現黃色，且有明顯流線，因為上層為預留的微模仁模穴，當未放置微模仁時此處為一空洞，試片上此處通常會有明顯的流線，可以此處之晶體排列方式證明表面變色並不是切割時之應力造成。下方表皮層通常成雜亂狀 PC 分布型態，上下剪切層則多為分布 ABS。中間核心層則為 PC 呈現規律性排列區域，PC 本身為低結晶性物質，其變色或許可用兩相不相溶物質間之偏光折射造成來解釋。

圖 4.19 為核心層連續偏光顯微照片，可以發現 PC 成一規律性之排列，在較低倍率(100x)之下可以清楚看到核心層之 PC 與 ABS 兩相態。同樣在較高模溫之下此配相方式無顯著性變化(參考圖 4.20 系列)。值得一提的是，PC 排列方式並非平行於試片切割面，而是成現一傾斜角度，具體如圖 4.21 所示，凸出的 PC 結構會在表面形成裂痕狀的區域。

而施加電場之後，其全景圖如圖 4.22 所示，呈現一片綠色底的景象，除了表皮層之外，不易分辨剪切層與核心層之差異，同樣模溫對於其試片上之差異性不大，但是模溫對於試片成形時之良率有顯著關連。參照圖 4.23 以及 4.24，可以發現 PC 占的體積似乎變多了，但是此與無電場時所用的為同一種材料，加上前面所有的實驗過程所顯示的現象可以推論，施加電場能使 PC 具有朝向某一方向規律性排列的功能，但射出成形時之剪應力亦有同樣效果，但電場還可使 PC 結構本身蓬鬆開來，換句話說就是更均勻的分布在試片內。

此事實證明了微成形過程中的聚摻物的高次構造之可控制性；如果能大幅提高電場的強度，並使用具有更高介電常數成分的聚摻物，則對於高次構造應可得到更明顯、滿足要求的控制效果。如此，便可以利用聚摻物以製作各種變化的功能性或強度特性的微結構製品。



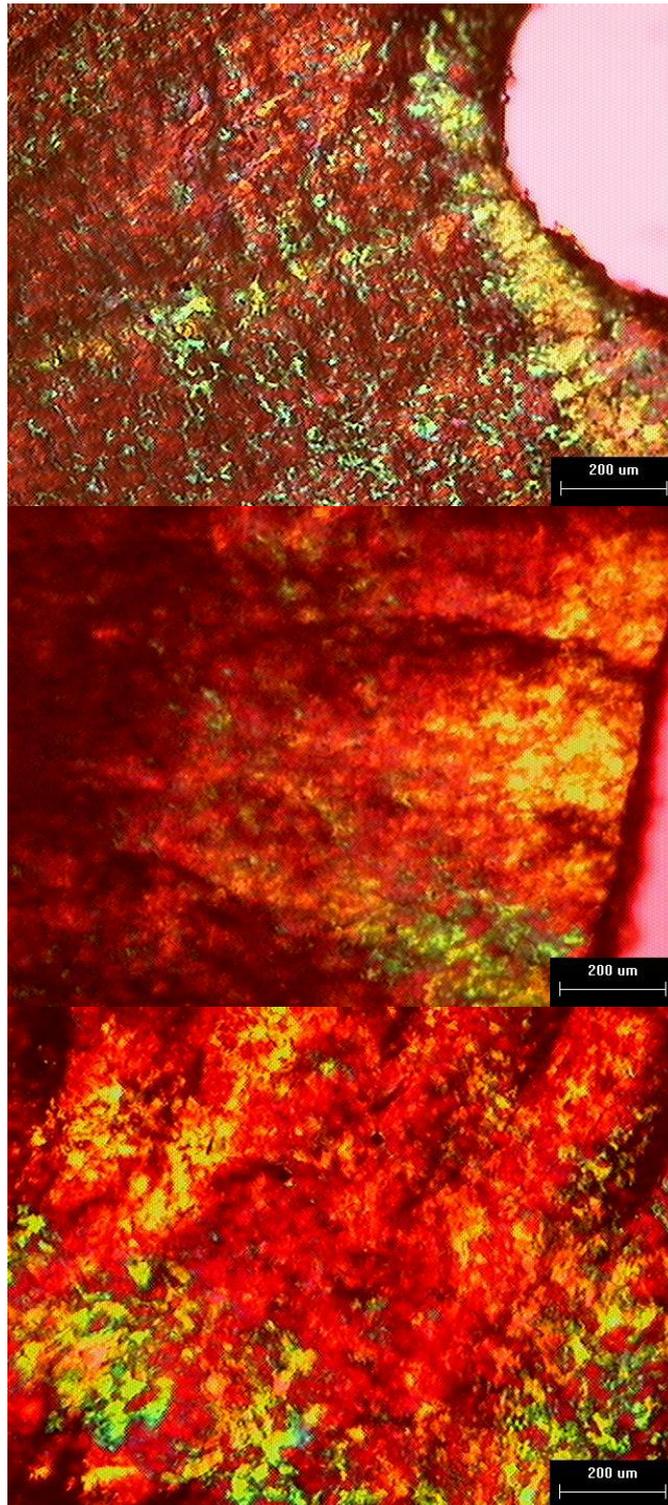


圖 4.15 PC/ABS 聚摻物在熔融無壓力狀態下緩慢冷卻後的偏光顯微鏡觀察，放大倍率皆為 50x，可見 PC(黃色或灰白色部分)雜亂無序的摻雜在 ABS(紅色)之中。

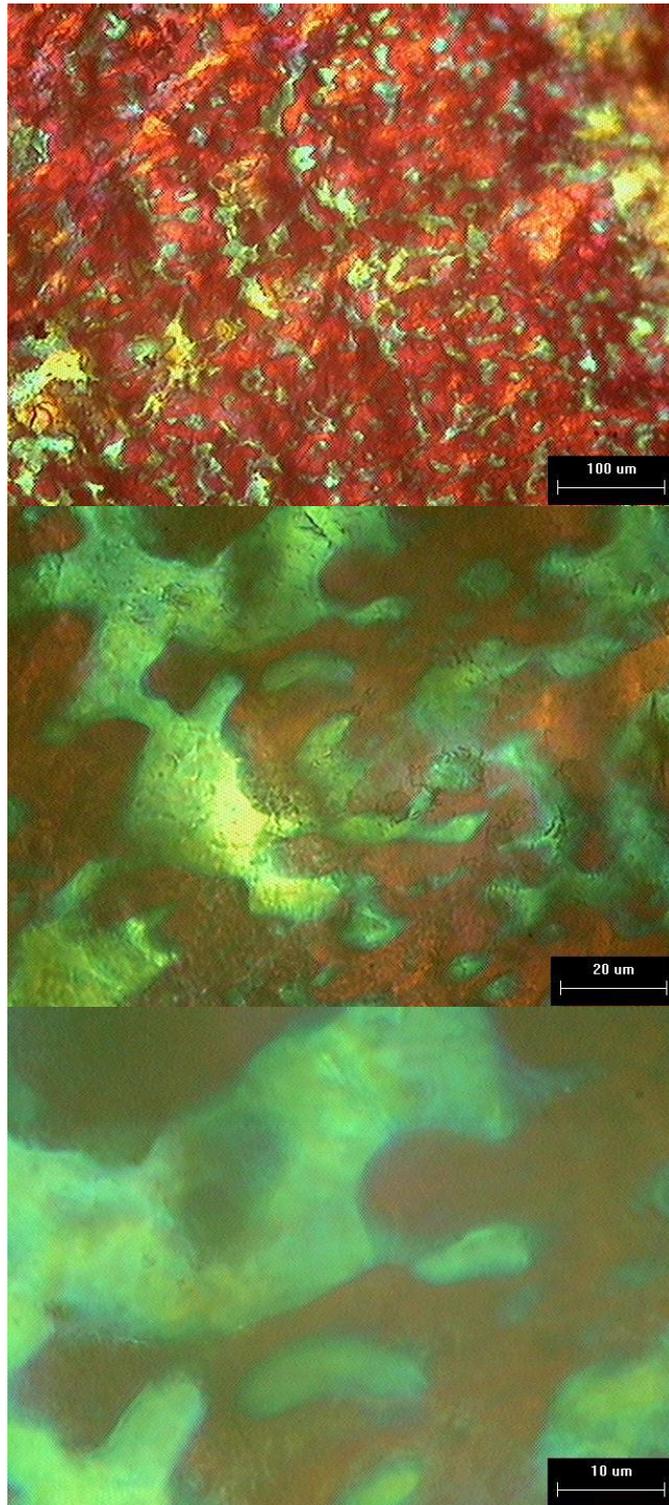


圖 4.16 圖 4.15 之最上方圖的連續放大，放大倍率由上而下依序為 100x、500x、1000x。可以清楚的看到 PC/ABS 聚摻物中的兩相分布情形。

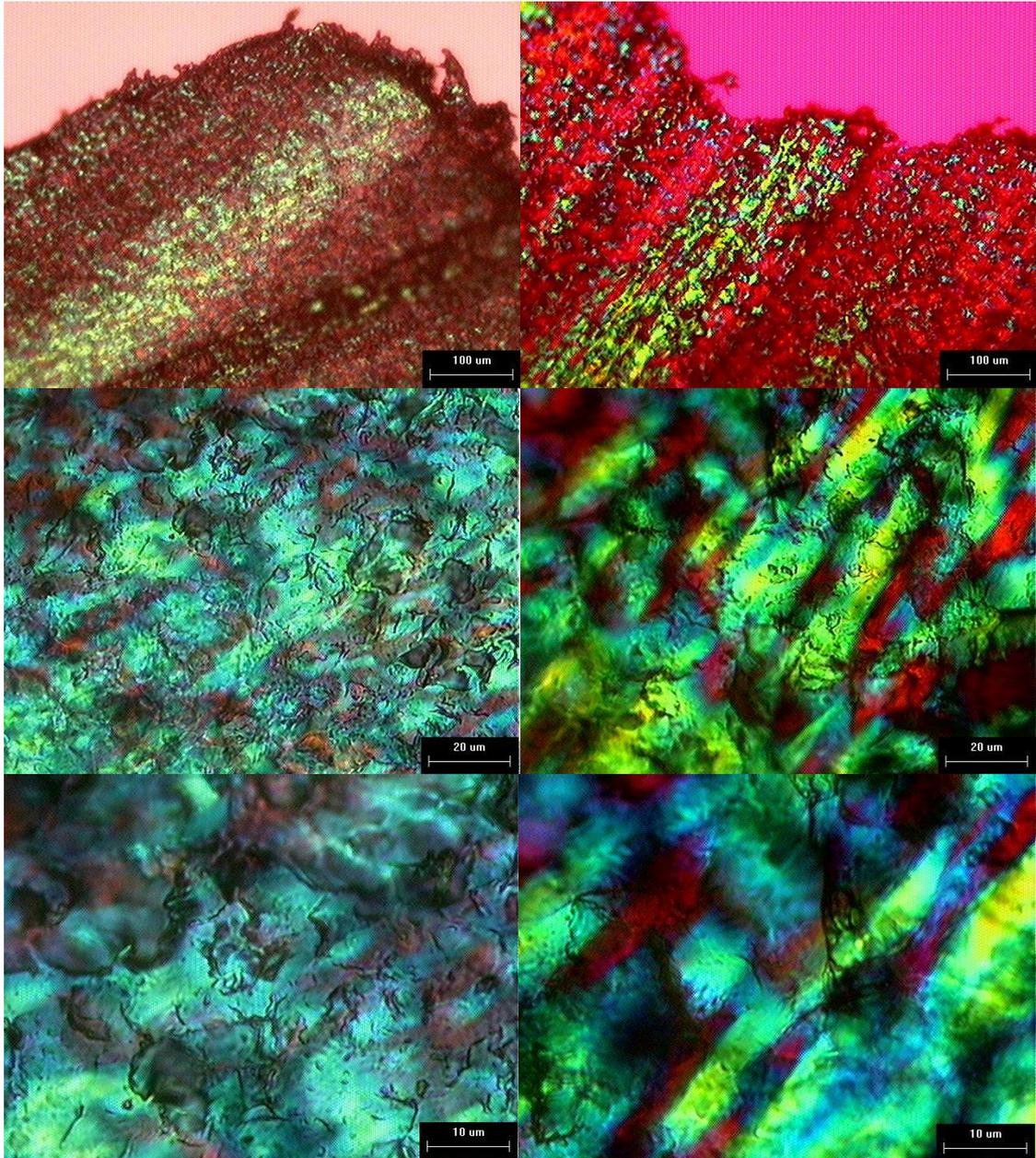


圖 4.17 兩組 PC/ABS 試片之連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。成形條件同圖 4.15、4.16，但另外施加 100V/mm 電場於其上，可見 PC 開始呈現略微規律集中的現象。

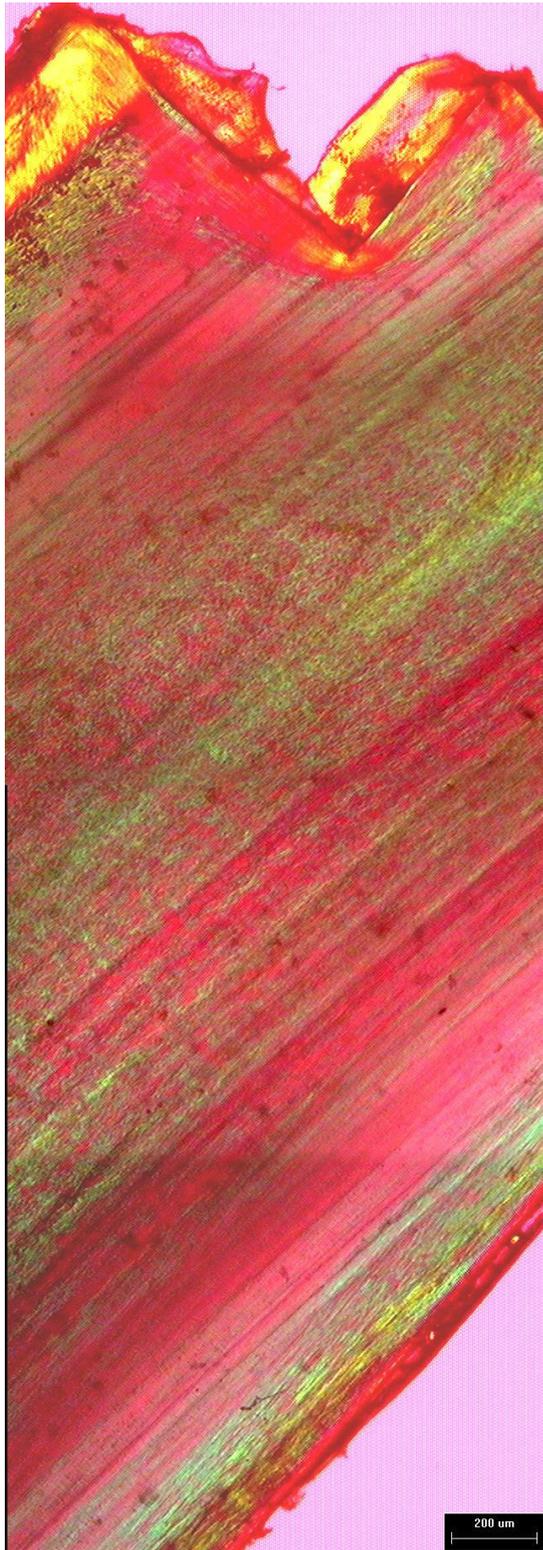


圖 4.18 模溫 50°C 之 PC/ABS 射出成形試片放大倍率 5x 全景圖。

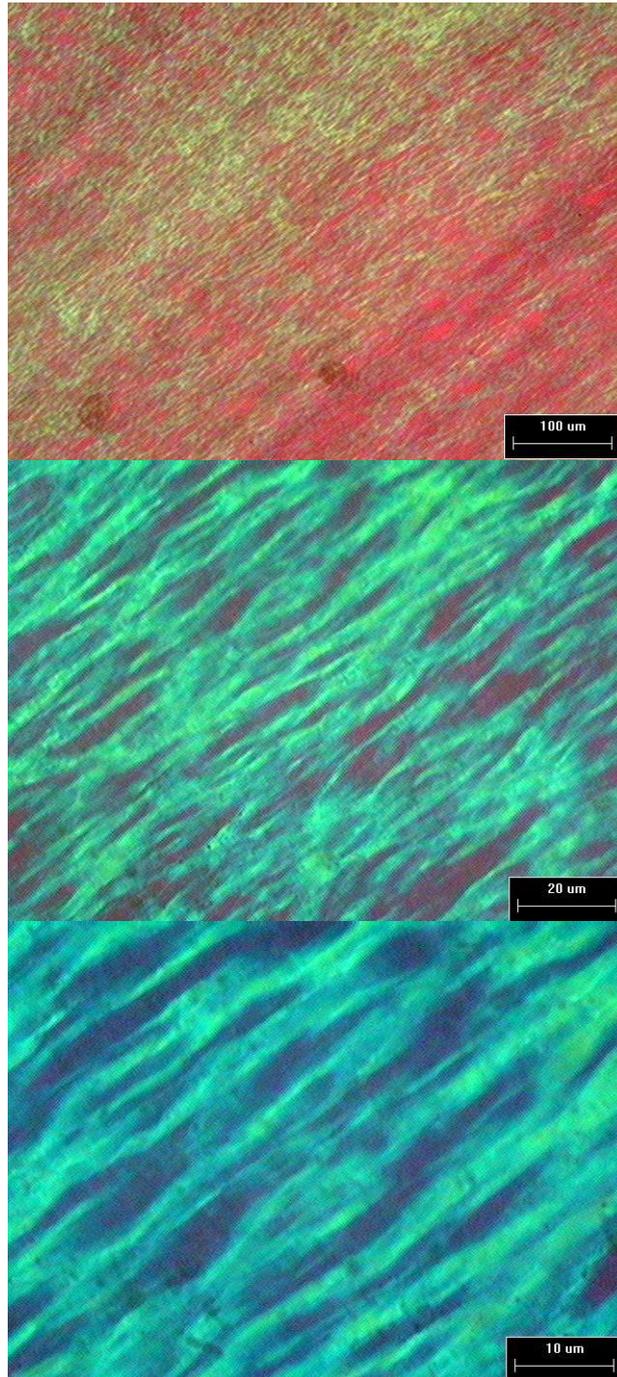


圖 4.19 模溫 50°C 之 PC/ABS 射出成形試片核心層連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。

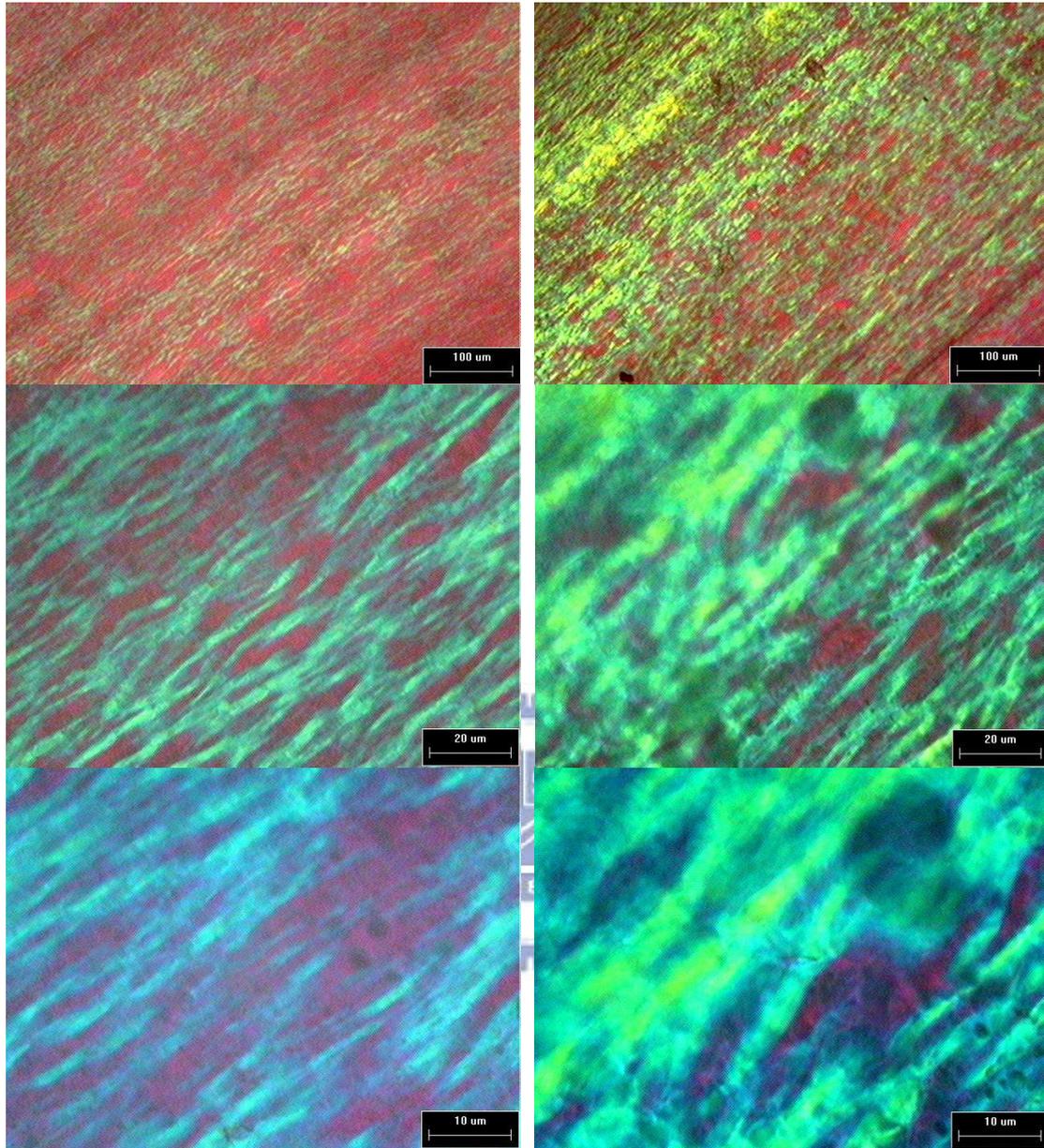


圖 4.20 模溫 70°C (左)與模溫 90°C (右)之 PC/ABS 射出成形試片
核心層連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、
1000x。

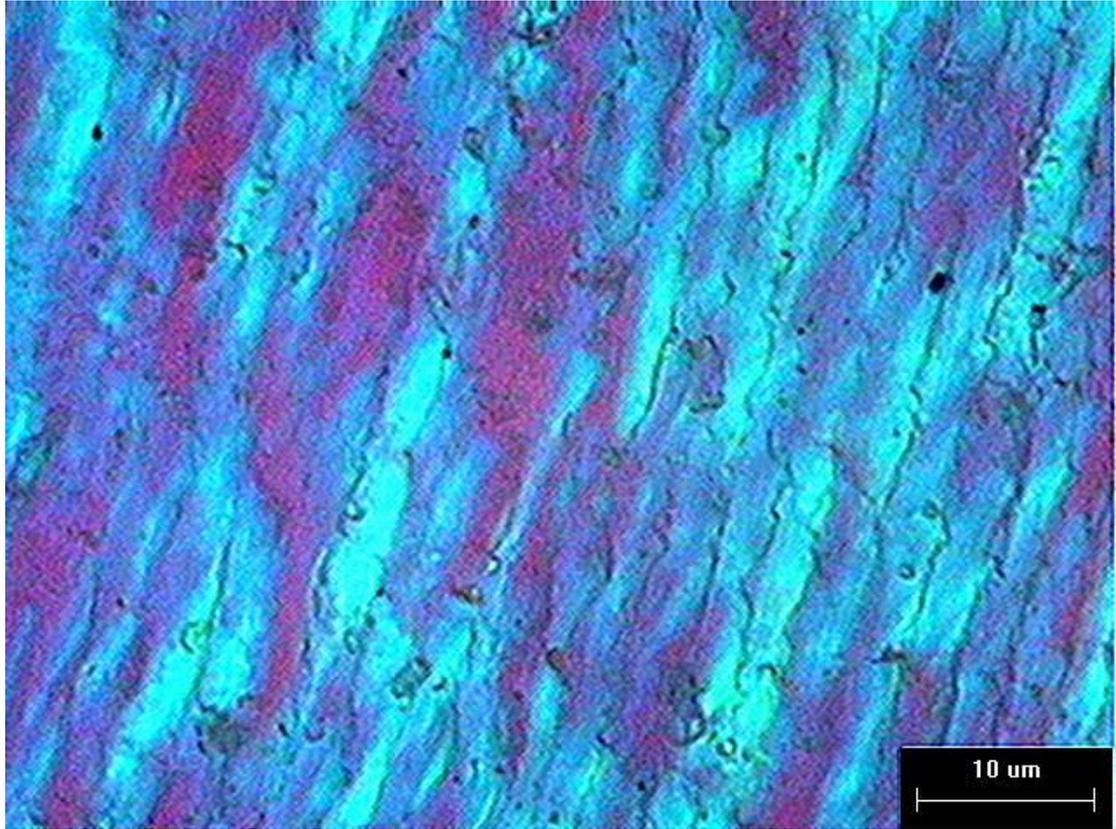


圖 4.21 凸出於切片表面之 PC 結構。

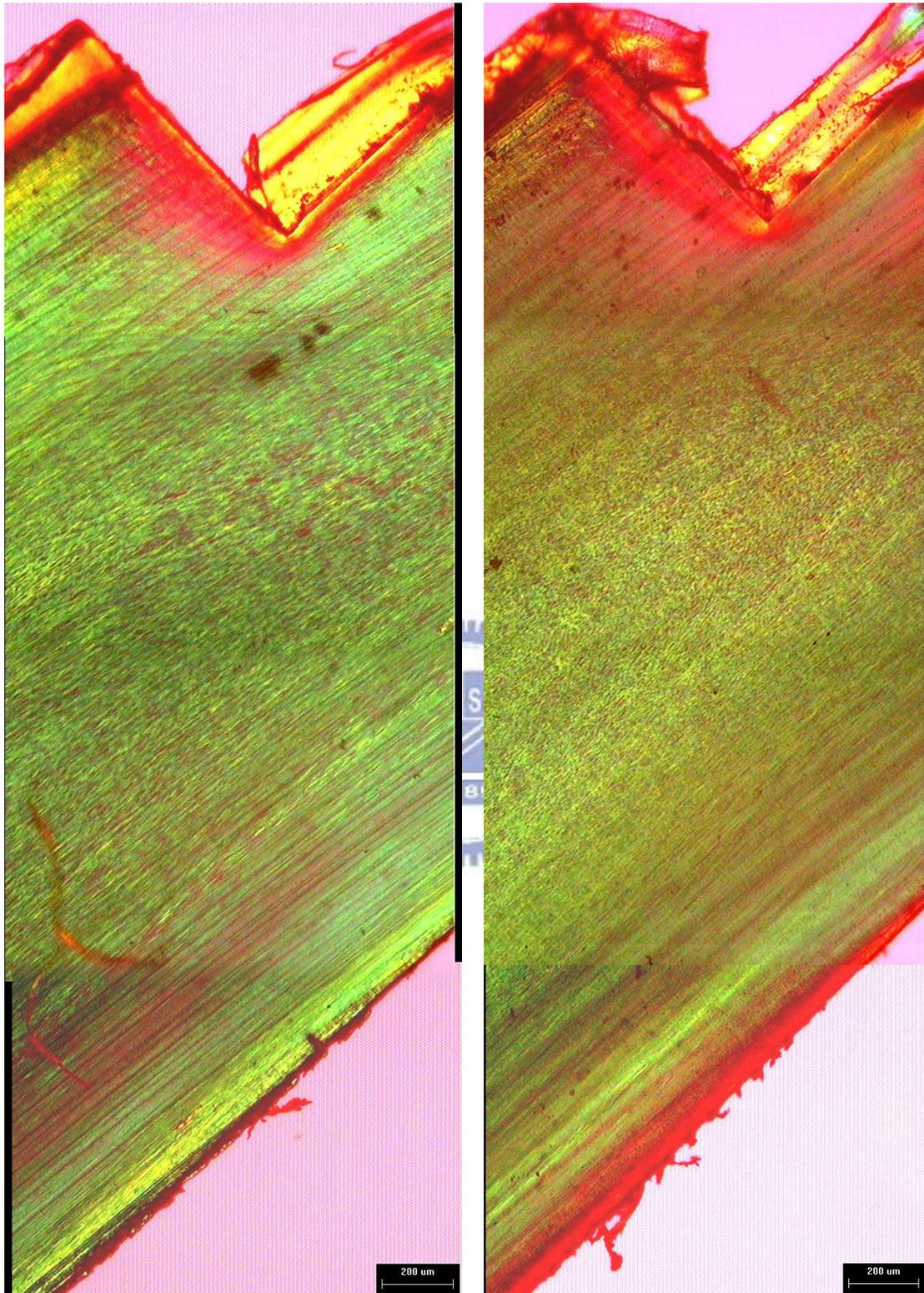


圖 4.22 模溫 70°C(左)及 90°C(右)施加電場之 PC/ABS 射出成形試片放大倍率 5x 全景圖。

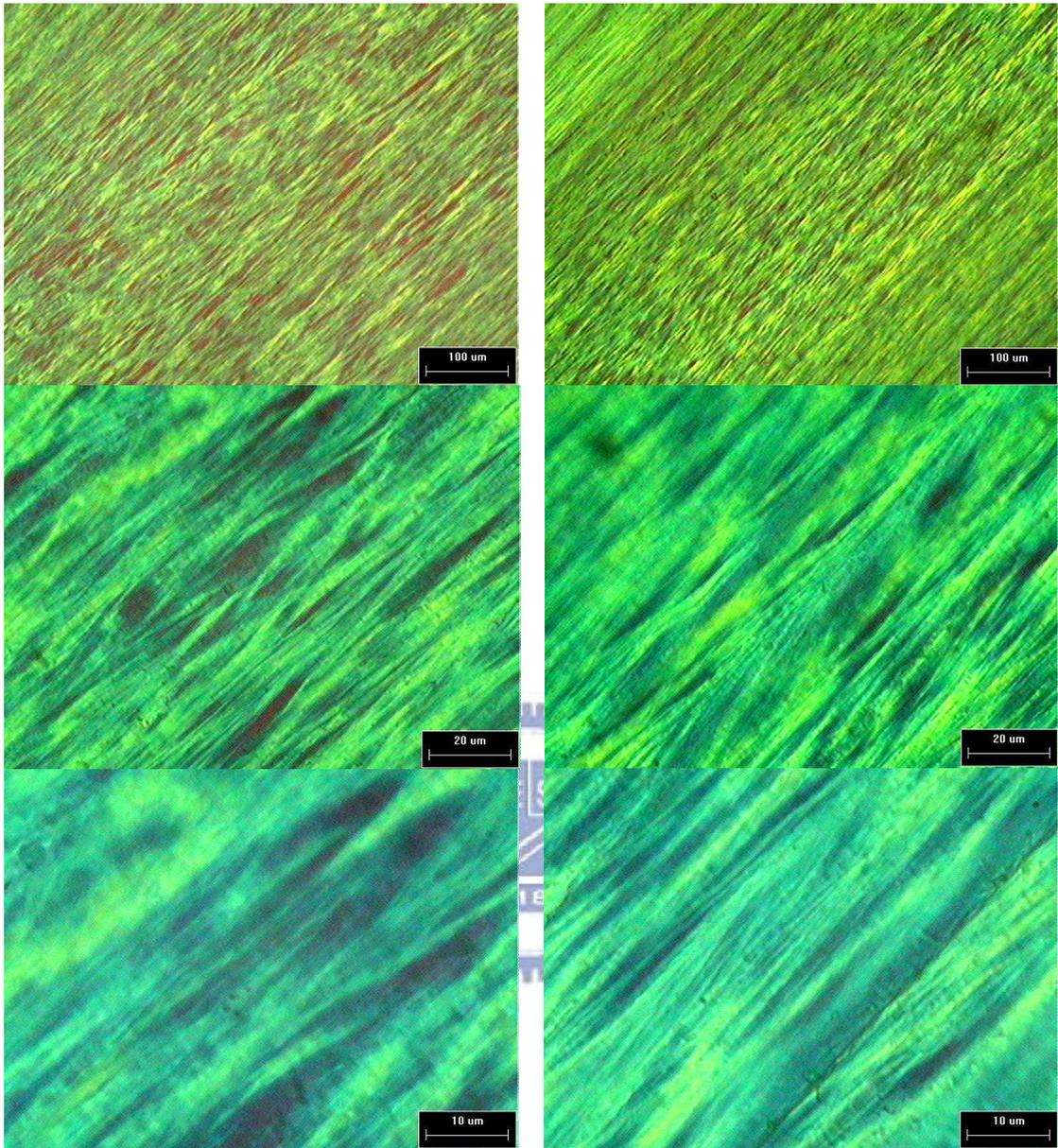


圖 4.23 模溫 70°C 之 PC/ABS 射出成形試片上核心層不同區域連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。

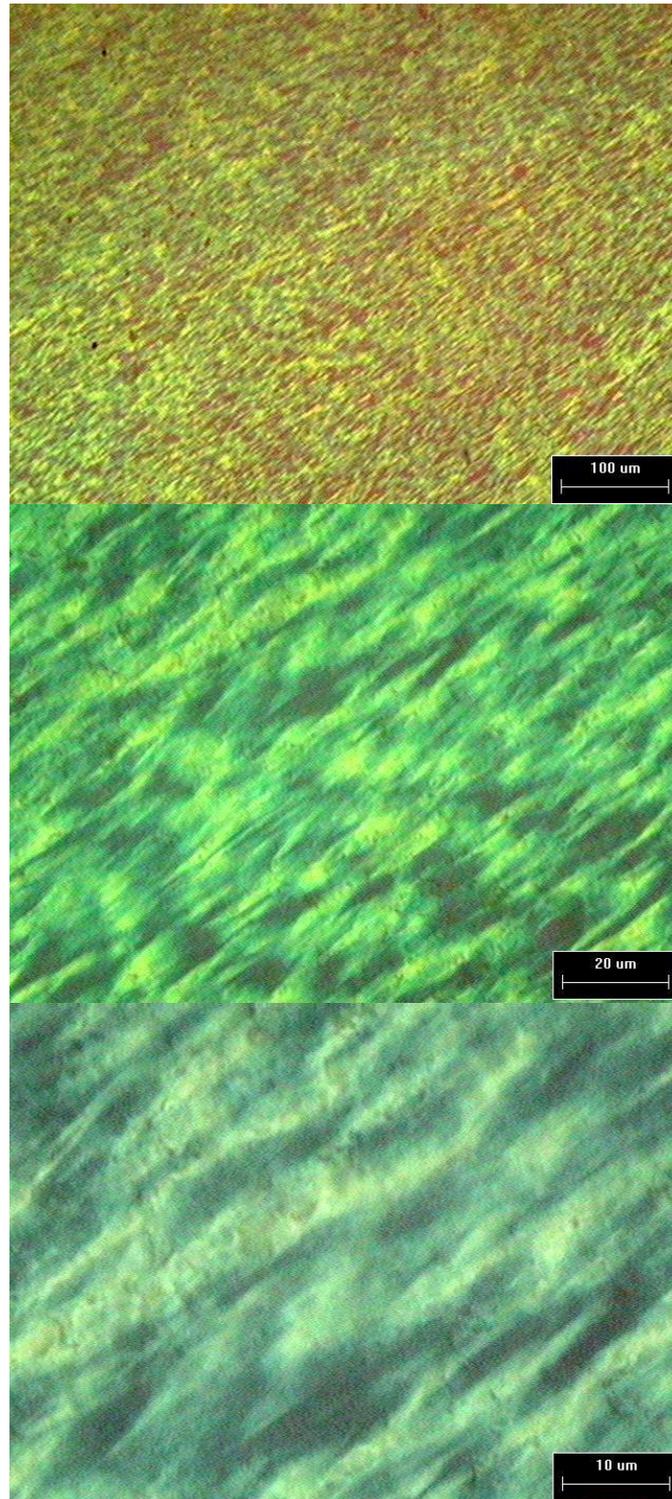


圖 4.24 模溫 90°C 之 PC/ABS 射出成形試片核心層連續放大顯微照片，由上至下放大倍率依次為 100x、500x、1000x。

4.2.3 電場對 PC/LCP 聚摻物之影響

LCP 為液晶性高分子，成形試片本身不透光，用手切的薄試片難以用偏光顯微鏡觀測，利用超薄切割機切又因為材料特性，常會捲曲或是粉碎，因此嘗試用物理性質相近之 PC 相混，以 PC:LCP=9:1(換言之重量百分比 10wt%)之比例來做射出成形試片，兩組參數中，模溫 50°C 過低，成形試片良率及穩定性不佳，常有剝落的情況發生。因此只取模溫 90°C 之試片切片觀察。圖 4.25 為有無電場之差別，可發現施加電場後，黑色不透光區塊(推測為 LCP)增多了，可推論電場可增加 LCP 群聚在一起，但受限於觀測儀器及材料使用熟練度上較低，難以進一步推論其成因。藉由下一節硬度方面之探討可以迂迴推測出較多結論。



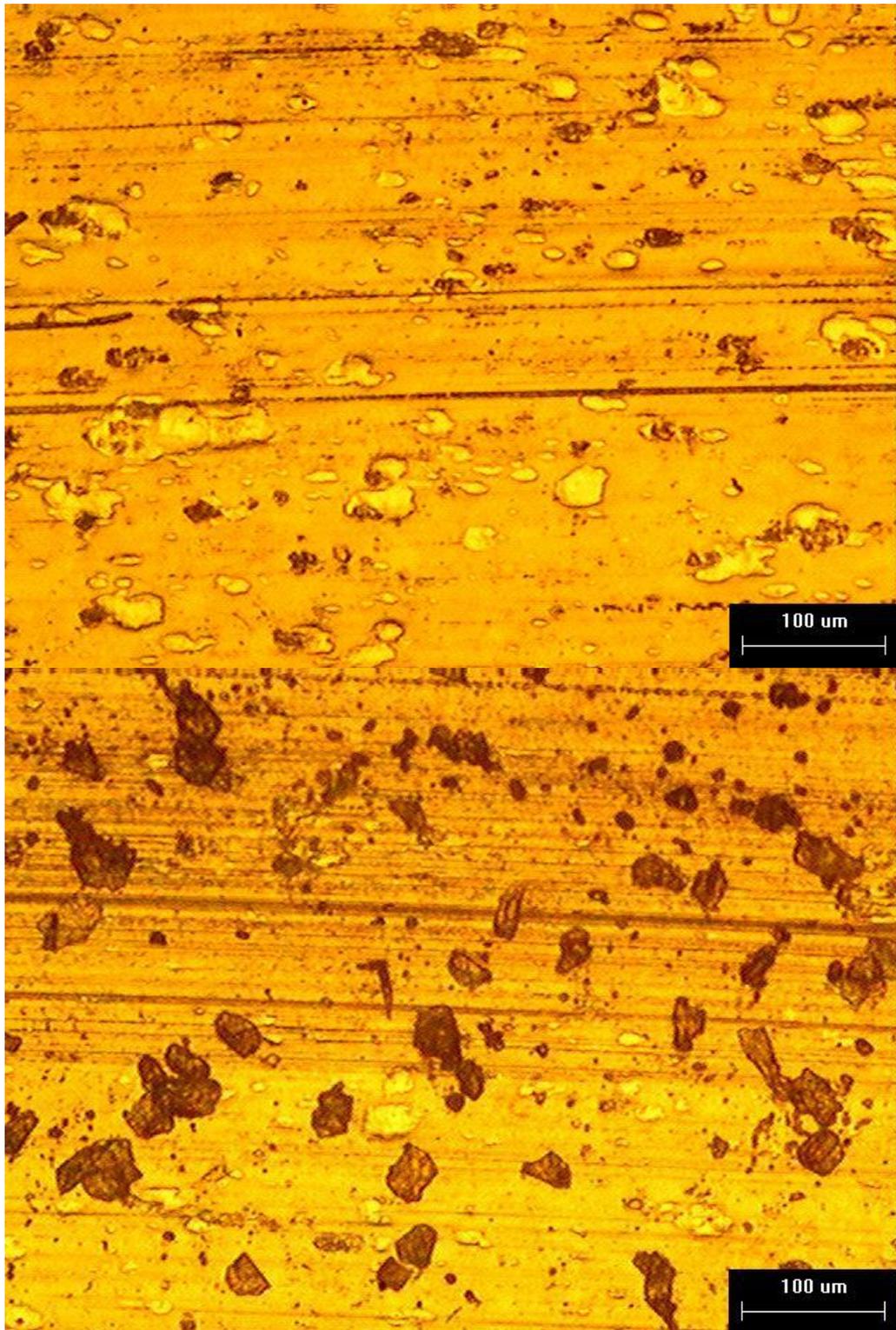


圖 4.25 PC/LCP 聚摻物在模溫 90°C 之下，放大倍率 100x 之顯微照片，(上)未施加電場，(下)施加電場。

4.2.4 電場對 LDPE、PC/ABS 及 LCP 硬度之影響。

利用蕭氏硬度計，來測量試片硬度，硬度單位為 Hs，具體如下表所附：

表 4.9 純 LCP 硬度

模溫(°C)	50	70	90
有/無電場			
無	83	81.7	78.35
有	82.35	83.7	80.35

表 4.10 PC/ABS 硬度

模溫(°C)	50	70	90
有/無電場			
無	79.5	80.6	77.7
有	74.4	81	78.8

表 4.11 PE 硬度

模溫(°C)	40	60	80
有/無電場			
無	40.6	42.4	40.9
有	41.25	41.85	42.2

從表 4.9 推測，LCP 在過低的模溫時因表面快速冷卻使得表皮層大增，因此低模溫時硬度大增，而電場看似可以抑制因為低模溫而產生的過多表皮層。當模溫提升之後，沒加電場的表皮層因為冷卻較慢而較薄使得硬度下降，但有施加電場的試片因為電場使內部結構產生變化(參考 PE 的高次構造)而使得硬度上升。從硬度變化可以反推電場必對 LCP 之內部構造產生影響，但受限於觀測技術不足無法得知確切變化。

再從表 4.10 來看 PC/ABS，在低模溫時因試片本身成形就有缺陷(過低的模溫易使表面產生如洋蔥般剝落的情況)，所以硬度大幅滑落，而施加電場使其 PC 結構變鬆散應該是使硬度進一步滑落的因素。模溫較高後，同樣因緩慢的降溫使得表皮層變薄而硬度下降，但後兩個電場讓 PC 結構變鬆散搭配較慢的凝結速率，讓 PC 能更均勻的散布在試片中，反而有助於硬度的提升。

最後參看表 11PE 的硬度變化，在低模溫時有無球晶的產生使得硬度產生關鍵性的影響。接著是模溫 60 度時，無施加電場的試片因為有較完整的時間產生球晶構造，硬度反而大舉超前；反觀施加電場的試片，因球晶和 40 度時無太大差別，硬度反而沒啥大幅變化。而在模溫 80 度時，試片有充分的時間生成高次構造，以及緩慢降溫造成的表皮層變薄，使得硬度下降。但同時施加電場的試片因產生具圓環狀構造的球晶構造，硬度反而大幅提升。

4.2.5 電場對於微結構成形之影響

本實驗使用之微模仁為自行製作線寬約 $13\mu\text{m}$ 、深度約 $102\mu\text{m}$ ，平均深寬比為 7.5 之微模仁(見圖 4.26)。

微模仁成形過程中遭遇最大的阻力首推應力問題，以及材料本身流動性的問題。以 PC/ABS 以及 LCP 來說其流動性皆不太足以灌入微模仁的結構中(參考圖 4.27 和圖 4.28)，一般解決方法為提高模溫、加大射壓與保壓壓力與延長保壓時間等。本次實驗最主要問題應當是模溫較低。LCP 與 PC/ABS 若是用模溫 110°C 以上來做微結構成形實驗則效果將會好很多。

本次實驗以 LDPE 的微結構成形效果最佳，在模溫 80°C 時即可完全充滿微結構(圖 4.29)，但是原本預期的球晶能在微結構中生長並未出現，推測其原因或許是電場強度不足，使得球晶收縮不如預期，以及急速的冷卻導致球晶構造不易在微結構內形成。另外在模溫 80°C 時，有施加電場情況下球晶大小就約 $12\mu\text{m}$ ，而微結構流道只約 $13\mu\text{m}$ ，再加上 LDPE 會在表面生成一薄膜還保護內部高次構造，種種因素干擾下使得電場未能在在此實驗中產生支配性的影響力。

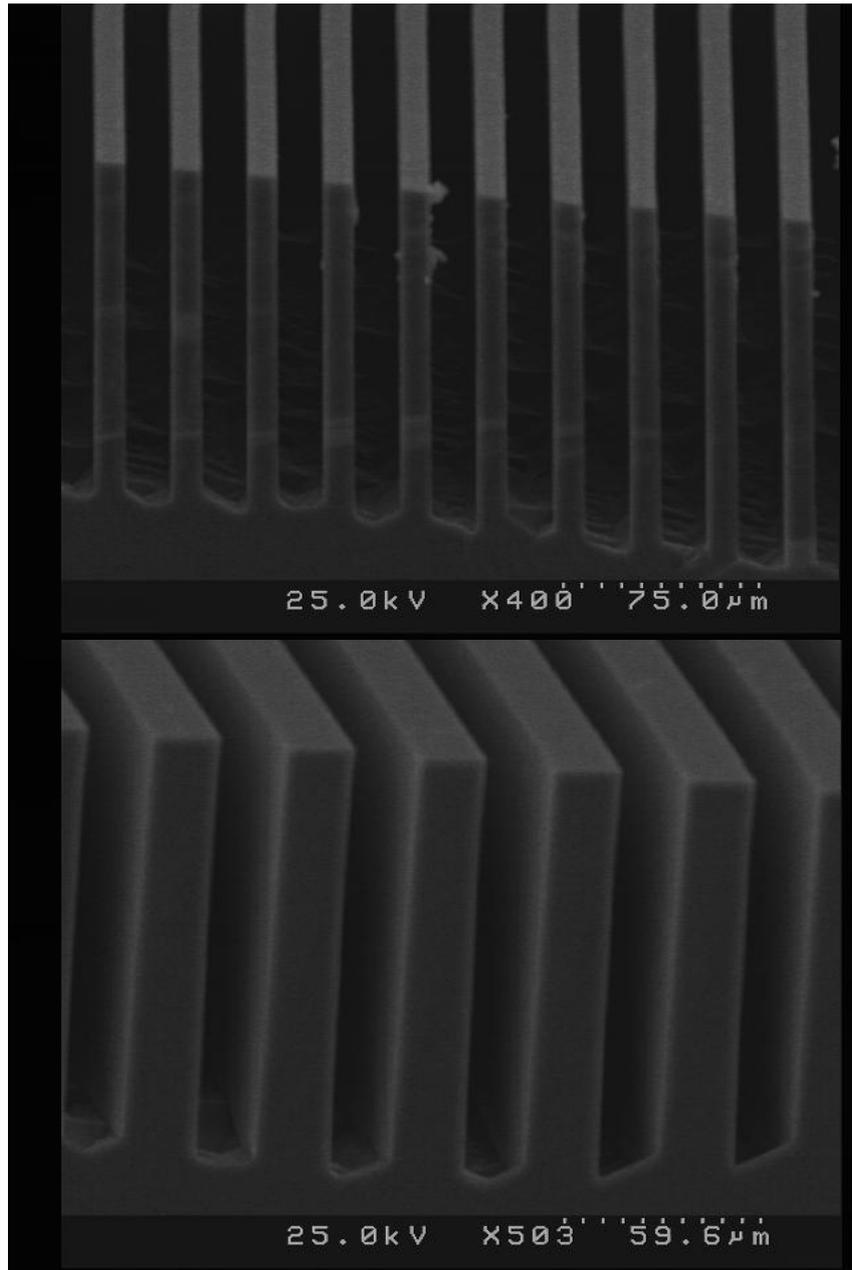


圖 4.26 微模仁之 SEM 照片，線寬約 $13\mu\text{m}$ 、深度約 $102\mu\text{m}$ ，平均深寬比為 7.5。

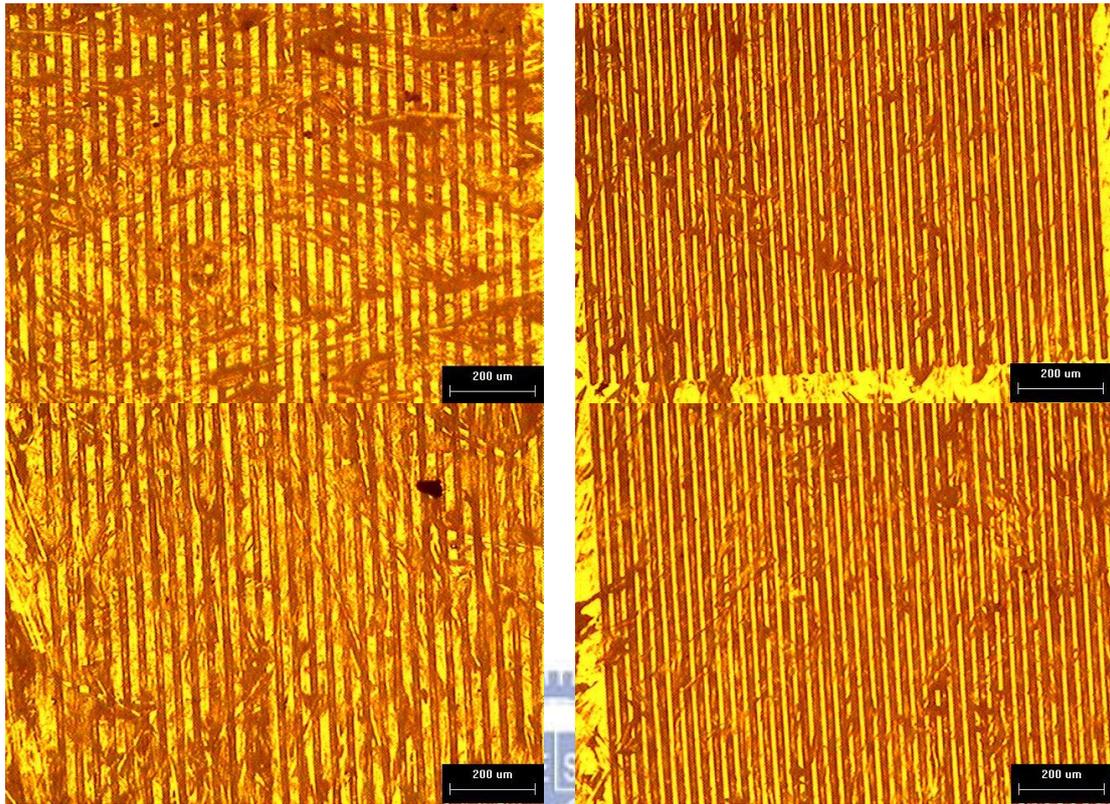


圖 4.27 LCP 微模仁結構俯視圖，左邊為模溫 70°C，右邊為 90°C。
上面為無電場，下面為施加電場的試片，放大倍率 5x。

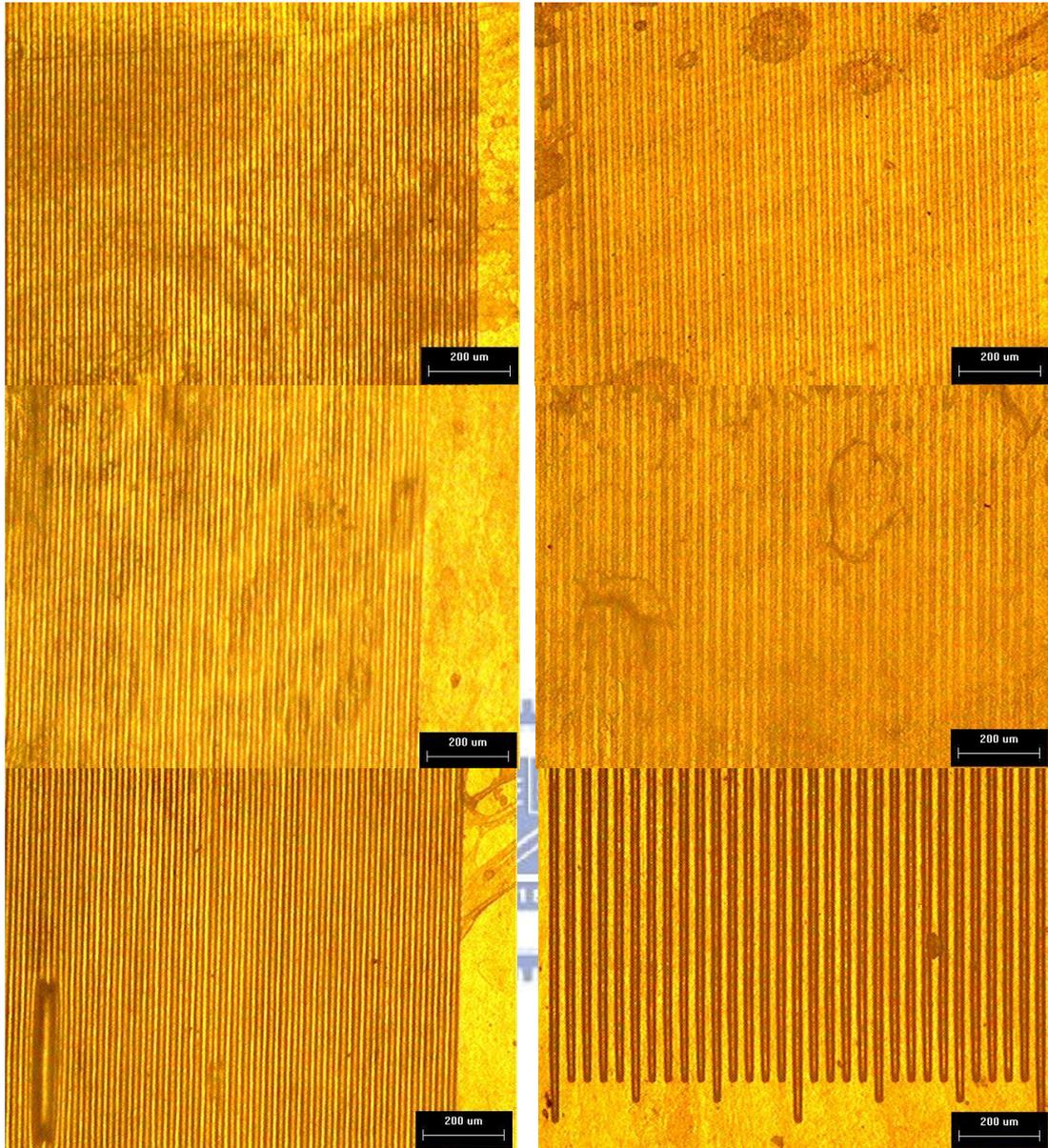


圖 4.28 由上而下依序為模溫 50、70、90°C 的 PC/ABS 微結構俯視圖，左邊無電場，右邊有施加電場。



圖 4.29 LDPE 在模溫 80°C 且有施加電場之情況下之微結構充填情形連續放大圖，放大倍率從上而下依序為 100x、500x、1000x。

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究對於 LDPE、PC/ABS 以及 LCP 在電場下射出成形品之高次構造形成的影響已有初步的了解，綜合以上實驗可以歸納出以下幾點結論：

1. 電場對於 LDPE 之影響是顯著而明顯的，不論是快速冷卻時加速成核使物品硬度上升，或是在一般成形中縮小球晶尺寸，加快成核速率使單位體積成核點密度提高皆有不錯的表現。
2. 施加電場於 LDPE 上可在高模溫時亦能保有低模溫時之部分特性，利用此兩性並存的特性可開發出具更佳性能之材料。
3. PC/ABS 在施加電場後可使 PC 的配向發生改變，且能些為提升物品的硬度，在微結構成形上也能使結構邊角較為乾淨俐落不會散開。
4. 電場對 LCP 的確有作用，這點反應在硬度改變上，但是對於微結構成形上則是幫助不太大。
5. PC 混 LCP 的成形觀察還算清楚，或許可以再提高一些 LCP 的含量。
6. 本次電場強度雖未能明確的在微結構成形試驗中起關鍵性作用，但是在前置實驗中已經明確指出其可行性，只要再加大電場與提高模溫應該就能收到成效。

5.2 建議與未來展望

對於 PC/ABS 以及 LCP 來說，需要在更大點的電場強度下方能使其有更為顯著性的作用發生。另外，單純使用 LCP 有觀測上之困難，與 PC 相混則不利使用消失模仁法觀測微結構組織，尋求一穩定且能相容之高分子材料與 LCP 搭配來進行實驗為之後重要之課題，另外要注意含 PC 的材料在使用消失模仁法時要格外注意時間的控管，若是浸泡過久 PC(聚碳酸酯)會和 KOH 行皂化反應。之後的實驗或許

能採用 HDPE 來試試看更加長練狀之構造與電場之交互影響。



參考文獻

- [1] 林建中審定，高分子材料，初版，新文京開發出版有限公司，台北縣中和市，民國 91 年五月。
- [2] 尾崎邦宏監修，松浦一雄編著，圖解高分子材料最前線，黃振球編譯，全華科技股份有限公司，台北，民國九十五年八月。
- [3] Richard P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom”, 1960 issue of Caltech’s Engineering and Science.
- [4] 林信隆編譯，塑膠射出成形，第二版，機械技術出版社，台北，民國八十一年三月。
- [5] Bartolini R, Hannan W, Karlsons D and Lurie M, “Embossed hologram motion pictures for television playback.” Appl. Opt. 9, pp.2283-90, 1970.
- [6] 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.
- [7] J. C. Viana, “Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model”, Polym. Eng. Sci.vol. 45, pp. 993-1005, 2004.
- [8] Hiroshi Ito, Kuniiko Kzazma and Takeshi Kikutani, “Effect of Process Conditions on Surface Replication and Higher-Order Structure Formation”, Macromol. Symp. pp. 249-250, pp. 628-634, 2007.
- [9] Kuniaki Kawaguchi, “Mechanical Properties and Transparency of Injection-Molded Polyacetal with Branched and Linear Structure: Influence of Crystalline Morpology”, Journal of Appl. Polym. Sci., Vol. 100, pp. 3382-3392, 2006.
- [10] Y.D. Wang and M. Cakmak, “Development of structural hierarchy”

in injection-molded PVDF and PVDF/PMMA blends Part III.

Spatial variation of superstructure as detected by small-angle

light scattering”, Polymer, Vol.42, pp. 3731-3743, 2001.

- [11] 范智翔，「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」，交通大學，碩士論文，民國 97 年七月。
- [12] Bryan Debelak and Khalid Lafdi, “**Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties**”, Carbon, Vol.45, pp. 1727-1734, 2007.
- [13] Shih-Kai Cheng and Chuh-Yung Chen, “**Mechanical properties and strain-rate effect of EVA/PMMA in situ polymerization blends**”, European Polymer Journal, Vol.40, pp. 1239-1248, 2004.
- [14] Wensheng Liu, Jiancheng Tang, Baiyun Huang, Youwei Du, “**Electric-field-enhanced crystallization of amorphous Fe₈₆Zr₇B₆Cu₁ alloy**”, Alloys and Compounds, Vol.420, pp. 171-174, 2006.
- [15] Z. Chen, Y.L. Yang, Z.Y. Wu, G. Luo, L.M. Xie and Z.F. Liu et al., Electric-field-enhanced assembly of single-walled-carbon nanotubes on a solid surface, J Phys Chem B 109 , pp. 5473–5477, 2005.
- [16] Jieping Liu, Binyang Du, Fengchao Xie, Fajun Zhang, Tianbai He, “**Study on single crystals of butyl branched polyethylene in the presence of electric field**”, Polymer, Vol.43, pp. 1903-1906, 2002.
- [17] 盧明初，「加工履歷對聚碳酸酯/結晶形塑膠摻混物的高階結構暨製品性能的影響之研究」，交通大學，博士論文，民國 96 年七月。
- [18] 劉安誠，「微/次微米結構的射出成形特性暨可自發模仁的發展與應用」，交通大學，博士論文，民國 96 年七月。
- [19] 李育德，『高分子導論』，國興出版社，1983。
- [20] 林建中編著，高分子材料科學，初版，文京圖書有限公司，台北市，民國 78 年四月。

- [21] R.J. Young, P.A. Lovell, **Introduction to Polymers**, second edition, Chapman & Hall, London, 1991.
- [22] A. Mersmann et al., **Crystallization Technology Handbook**, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [23] 栗屋裕，**高分子素材の偏光顕微鏡入門**，アグネ技術センター，東京，2001。
- [24] Ulrich Eisele et al., **Introduction to Polymer Physics**, Translated by Stephen D. Pask, Springer-Verlag, New York, 1990。
- [25] 薛敬和編譯，**高分子化學**，十二版，高立圖書有限公司，台北市，民國 81 年二月。
- [26] Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe 原著，**現代聚合物化學**，范啟明譯，二版，台灣東華書局股份有限公司，台北，民國 73 年。
- [27] Anil Kumar, Rakesh K. Gupta, **Fundamentals of Polymers**, McGraw-Hill, Singapore, 1998.
- [28] L.H. Sperling, **Introduction to Physical Polymer Science**, second edition, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [29] Paul C. Painter, Michael M. Coleman, **Fundamentals of Polymer Science**, second edition, CRC Press, Florida, 1997.
- [30] Hong Xiao 著，**半導體製程技術導論**，第二版，羅正忠，張鼎張譯，台灣培生教育出版股份有限公司，台北，民國九十一年一月。