

國立交通大學

機械工程學系
碩士論文

雷射光與冷卻速率對熱壓成形之聚丙烯的
高次結構影響

Effect of Laser Beam and Cooling Rate on the Superstructure
of Hot-embossing Polypropylene

研究生：黃琳瑋

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十八年七月

雷射光與冷卻速率對熱壓成形之聚丙烯的高次結構影響
Effect of Laser Beam and Cooling Rate on the Superstructure
of Hot-embossing Polypropylene

研究生：黃琳瑋
指導教授：陳仁浩

Student : Lin-Wei Huang
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

雷射光與冷卻速率對熱壓成形之聚丙烯的高次結構影響

研究生：黃琳瑋

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系

摘要

高分子材料在一般射出成形或熱壓成形過程中，主要的成形參數有溫度、壓力以及時間等，但對於現在要求提高材料的功能性而言略顯不足。近年來研究顯示，成形中添加外場效應會使高分子材料的高次結構產生變化，所以本研究嘗試對熱壓成形中的高分子材料施以短波長雷射（ $\lambda=405\text{nm}$ ）照射，探討其對材料的高次結構產生之影響，以做為生產具有特殊結構的功能性材料的參考資料。

由實驗結果發現熱壓成形品內部會分成三層不同的構造，大致上類似射出成形品的表皮層、中間層以及核心層，各層的厚度比約為1：1.7：7.7。熱壓時降低冷卻速率，會使高分子有較多時間摺疊分子鏈，而使內部高次結構球晶變大及數量增多。熱壓時添加雷射光照射，雷射光所提供的能量亦可促進球晶的成核與成長，其效果與施加的時間點以及照射時間長短有關。

Effect of Laser Beam and Cooling Rate on the Superstructure of Hot-embossing Polypropylene

Student : Lin-Wei Huang

Advisor : Dr. Ren-Haw Chen

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

Abstract

In the process of injection molding or hot-embossing, the main parameters of polymer are temperature, pressure and time, but which are not enough for enhancing the material function. Recently, the research shows the effects of the extra energy field made the substructure change. Therefore, this study attempt to irradiate the hot-embossing of polymeric materials with short-wavelength laser ($\lambda = 405\text{nm}$), which explore the impact of the material of superstructure production as the reference for producing the functional material with special structure.

According to the experimental results, the hot-embossing interior will be molded into the different three layers: the surface layer, the middle layer and the core layer. The thickness proportion of each layer is about 1 : 1.7 : 7.7. In the process of the hot embossing, to lower the cooling rate, the macromolecule made more time fold polymer molecular chain, and then the spherulite would become bigger and greater. To irradiate with laser, whose capability promote the spherulite into nucleation and growth, the effects depend on the imposed and exposure time.

誌謝

在研究所這兩年期間，不論是在個人的素養以及研究上，研究室的夥伴們都給了我很多的指導以及協助，也帶給我許多的歡笑與成長。承蒙指導教授 陳仁浩 老師不斷地給予指導與提供寶貴的經驗，使得我在這兩年的求學過程中，讓我的專業知識更加紮實，老師在日常生活中的言行，也使我深刻的了解做人處世應有的態度。

在此誠摯地感謝口試委員 徐瑞坤 教授以及 洪景華 教授在百忙之中參加學生口試，並且給予評閱與指正以及提供許多的建議，使得本篇論文的內容更加完善。而在研究專業領域期間，要感謝安誠學長及智翔、正剛、子敬、亞平、聰連在研究過程中的指導與生活上的關懷；以及同學 立偉、偉銘、國銓在相處的日子裡互相提攜、鼓勵與論文撰寫上所提供之意見。最後感謝學弟 嘉展、彥緯、富明在生活中幫忙處理一些瑣碎之事，使我在研究上能無後顧之憂。

衷心的感謝我的父母親、姐姐及弟弟，謝謝他們一路上的支持、鼓勵以及無怨無悔的付出，使我可以順利完成學位。再來要感謝我的男朋友 秉儒，這兩年有他的陪伴與鼓勵，使我的研究生生活充滿了笑容與甜蜜。最後僅以此論文的成就與所有關心、幫助我的人分享這份榮耀。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 微機電系統發展.....	1
1.1.2 微成形系統發展.....	2
1.2 文獻回顧	2
1.3 研究動機與目的.....	4
1.4 研究方法	4
第二章 理論基礎	7
2.1 高分子與高次結構原理	7
2.1.1 高分子加工性質	7
2.1.2 高分子結晶理論.....	8
2.1.3 高次結構的原理與機制.....	9
2.1.4 結晶效應與高次結構的關係.....	9
2.2 雷射原理	11
2.2.1 光波的傳遞與偏振.....	12
2.2.2 雷射光特性.....	12
2.3 雷射與物質的相互關係.....	13
2.3.1 雷射與物質相互關係的能量轉換，	14
2.3.2 材料吸收率	15

第三章	熱壓實驗	21
3.1	實驗架構	21
3.2	實驗儀器與設備	21
3.2.1	熱壓裝置	21
3.2.2	雷射裝置	22
3.2.3	微結構模仁	22
3.2.4	試片製作	24
3.2.5	量測儀器	24
第四章	熱壓成形品的高次結構	33
4.1	熱壓實驗參數規劃	33
4.2	熱壓成形試片初步觀察結果	33
4.3	成形品內部高次結構之探討	34
4.3.1	熱壓條件之影響	34
4.3.2	紫光雷射之影響	36
第五章	結論與建議	50
5.1	結論	50
5.2	改進建議	51
參考文獻	52

表目錄

表 3-1 製作微模仁使用的機台設備.....	25
表 3-2 微結構模仁的製作流程.....	26
表 3-3 標準 RCA 清洗程序.....	27
表 3-4 黃光室微影步驟(使用正光阻 FH6400L).....	27
表 4-1 熱壓實驗控制參數.....	38
表 4-2 熱壓實驗固定參數.....	38
表 4-3 微結構崩塌之比值.....	38



圖目錄

圖 1-1 等向性蝕刻與非等向性蝕刻的定義[5]	6
圖 1-2 蝕刻犧牲層過程[5]	6
圖 2-1 聚丙烯所形成的球狀晶體[18]	17
圖 2-2 球晶[20]	17
圖 2-3 光波行進方向	18
圖 2-4 球面波的橫切圖[12]	18
圖 2-5 線偏振[12]	19
圖 2-6 圓偏振[12]	19
圖 2-7 材料吸收率與波長關係[23]	20
圖 3-1 實驗架構	28
圖 3-2 熱壓機結構圖	28
圖 3-3 熱壓系統示意圖	29
圖 3-4 熱壓實驗過程	29
圖 3-5 模溫機	30
圖 3-6 雷射源	30
圖 3-7 反射鏡	30
圖 3-8 BK7 透鏡	30
圖 3-9 雷射光照射狀況	31
圖 3-10 微結構製程	31
圖 3-11 矽模仁深寬比	31
圖 3-12 偏光顯微鏡	32
圖 3-13 (a)正球晶結構；(b)負球晶結構[26]	32
圖 3-14 超薄切割機	32
圖 4-1 矽模仁全視圖及放大圖	39
圖 4-2 冷卻水溫 30°C、無雷射之熱壓成品崩塌、50X	39
圖 4-3 切割示意圖	39

圖 4-4 無微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X (銳敏色板)	40
圖 4-5 無微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X	40
圖 4-6 無微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 500X (銳敏色板)	41
圖 4-7 無微結構、冷卻水溫 30°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X	42
圖 4-8 無微結構、冷卻水溫 30°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 200X	42
圖 4-9 微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X	43
圖 4-10 微結構、冷卻水溫 30°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X	43
圖 4-11 無微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X	44
圖 4-12 無微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的核心層之偏光顯微鏡照片。倍率 200X	45
圖 4-13 無微結構、冷卻水溫 30°C、各階段照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X	46
圖 4-14 無微結構、冷卻水溫 30°C、各階段照射的熱壓成形試片的核心層之偏光顯微鏡照片。倍率 200X	47
圖 4-15 微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X (銳敏色板)	48
圖 4-16 微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的微結構部分之偏光顯微鏡照片。倍率 500X (銳敏色板)	49

第一章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 微機電系統發展

微機電系統 (Micro-Electro-Mechanical System, MEMS) 或稱為微系統科技 (Micro-system-Technology, MST) 是整合電子、機械、材料、光學、化學、控制等多重專業領域之工程技術，使其具有特殊功能的系統元件。微機電系統的發展，起源於 1960 年代把平面的電路與選擇蝕刻的矽感應器結合[1]，微製造技術是促成微電子元件有效積體化及縮小化之推動力。在 1960 年早期到 1980 年中期，第一顆半導體電晶體發明後的幾十年研究裡，積體電路的製造技術快速進度且漸趨成熟[2]。微機電系統主要以半導體技術為基礎，再加以延伸應用，如：與傳統加工方式結合等。

微機電製造技術基本上可分為三類：(1) 體型微加工 (Bulk Micromachining) [3]，(2) 面型微加工 (Surface Micromachining) [4]，(3) 光刻電鑄模造技術 (LIGA)，其他尚有類 LIGA 技術 (LIGA-like) 等技術。介紹如下：

體型微加工：以乾 / 濕式蝕刻方法對矽基材做等向性及非等向性蝕刻，如圖 1-1 所示。矽基板本體的一部分將被移除來製造獨立式結構 (例如：橫樑以及薄膜) 或獨立 3D 結構 (例如：共振器、蝕刻孔以及台面晶體管)。

面型微加工：在矽基板上製作微結構，主要以犧牲層選擇式蝕刻的方式來建構懸浮式 (suspended) 微結構，如圖 1-2 所示。

LIGA：結合 X 光光刻術 (X-ray Lithography)、電鑄 (Electroforming) 與微成形 (Micro molding) 來製作高深寬比之微機械結構。

由於 LIGA 製程中同步輻射 X 光取得不易且價格昂貴，故發展出以低成本替代性光源的類 LIGA 技術。替代性光源如紫外光、準分子雷射 (excimer laser) 等來取代 X 光作為曝光光源，但是能量較低，所以大小只能達到微米尺而深寬比也相對降低，但這對一般的微元件也就不是太必要。

1.1.2 微成形系統發展

在人類對於輕薄短小的需求下，產品微小化的趨勢已蔓延於電子、通信、航太、汽車工業、醫學...等產業。因應尺寸的縮小化趨勢，發展微成形技術是必要的。微成形是泛指利用電鑄所得模具，作為微射出成形（injection molding）及微熱壓成形（hot embossing）的模具，因而能大量生產、降低成本。

在 1980 年初期，發展出用以製造微結構技術的 LIGA(德文:Lithographic Galvanoformung Abformung) 製程，源自於德國核能研究所。它結合了 X 光深刻術、電鑄翻模及微成形技術，由於同步輻射 X 光具有波長短、繞射現象小、功率大、穿透力強等優點，適合量產高深寬比（Aspect Ratio）、表面低粗糙度、垂直側壁的微結構，可達到過去微機械加工所無法達到的境界。

微成形一般是指射出成形（injection molding）或熱壓成形（hot embossing），這兩種方法各有其優缺點及使用限制。熱壓成形技術具有優越的成形特性，因其材料流動率低（low flow rate）、流動距離短（low material flow）、成形步驟簡單，且成品不易有應力翹曲等問題，因此適合用來成形微細結構與光學元件[6][7]，且可達到高深寬比。使用熱壓成形製作微結構時，熱壓完成後冷卻脫模過程中，因為模仁與熱壓材料的收縮率不同，對於材料會產生剪切、拉扯的現象，導致脫模時會有缺陷，故如何在脫模過程中保持優良的轉印性是熱壓成型技術的一大重點。

1.2 文獻回顧

熱壓成形是由微機電製程中 LIGA 技術的發展而衍生出來的一項技術，目前是產學界極欲開發研究的技術，可使用熱塑性或熱固性塑膠來進行熱壓成形。主要的製程是將塑膠粒或薄板塑膠材料置於模仁上，然後利用加熱棒或其他加熱裝置加熱模具，熱壓時塑膠材料之溫度必須高於玻璃轉換溫度（Glass transition temperature； T_g ）約 10-20°C 左右才會開始軟化，待壓板施壓下降壓住上模板，塑膠因壓力產生流動變形而充填微結構，待塑料

填充完畢後，必須將溫度降至 T_g 之下才能進行脫模，此時溫度下降會使塑膠材料產生收縮，因此必須維持一定的壓力來當作保壓壓力，讓模穴內的塑料在產生收縮同時，能繼續有塑料充填模穴，補充塑料收縮掉的部分，待溫度降至 T_g 之下才脫模取出成品[6]。

M. Heckeke 等人認為熱壓成形可製造高精度與高品質的產品技術，但因為熱壓成形週期較長，故一般用來成形精度與品質較高的光學元件[7]。熱壓成形具有材料流動距離短與低剪切速率的優點，可避免成品產生內應力，且加大成形的面積，自動化的製程也可以提高產量降低成本。L.J.

Heyderman 等人研究利用 poly-methylmeth-acrylate (PMMA) 薄膜當為基材，在熱壓過程中奈米結構與 PMMA 的流體黏度關係，發現熱壓溫度高於玻璃轉換溫度約 100°C 以及黏度範圍 $300\text{-}3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間，會產生最快的熱壓成形週期[8]，且熱壓轉印之深度與外壁角度清楚明顯[9]。

雷射的材料加工廣泛的使用於表面硬化處理、焊接、切割、鑽孔等。F.O. Olsen 和 L. Alting 兩人使用二氧化碳脈衝雷射 (Pulsed CO_2 Laser) 與鈹-鋁石榴石雷射 (ND-YAG Laser) 當做雷射光源，利用不同能量大小照射材料，研究材料所發生的變化如焊接 (welding)、切割 (cutting)、鑽孔 (drilling) 等現象[10]。G. Casalino 和 E. Ghorbel 兩人則利用數值模型模擬 CO_2 雷射對可塑性高分子焊接的分析，模擬結果與實驗相符合的部分如晶體的形態學與融化後隨之而來的熱循環[11]。

利用雷射作表面硬化處理，不只侷限於熱處理，如被覆 (laser cladding)、合金化 (laser alloying)、雷射鑲鍍 (laser glazing)、衝擊硬化 (laser shock hardening) 等，處理目的在使零件表面具備特殊性能。對具有熱處理硬化特性的金屬表面，在短時間內照射雷射光，表面吸收雷射光並轉換為熱，使溫度急速上升，若將雷射光移開，則會迅速冷卻，由於溫度急速上升又急速下降，則會在表片產生硬化現象[12]。T. Lippert 等人利用吸收 UV 光波長約 300 nm 且對光不穩定之官能機物質為基底，分別照射波長 248 nm 的 KrF 準分子雷射與波長 308 nm 的 XeCl 準分子雷射，發現雷射在脫離門檻的能量下照射材料，可以使表面光滑[13][14]。W. Pflöging 與 A. Ludwig 等人研究以矽為基底上層塗上不同厚度的高分子材料在照射雷射下的反應，

在任何高分子材料厚度下矽基底依然保有原有表面特質，而不同厚度的高分子材料依照雷射劑量對表面有所修整[15]。

C. Wochnowski 和 S. Metev 等人利用不同波長的紫外線雷射(UV-laser)照射 PMMA，研究雷射對高分子材料的光化學變化。波長較高的紫外線雷射可以使 PMMA 的折射率 (refractive index) 增加，可用於製造高分子聚合物元件的光導波 (optical waveguides) [16]。且劑量較低的紫外線雷射，會使 PMMA 十字交叉部分的酯側鏈產生反應，劑量高的紫外線雷射亦可在平面上做部分切割，可用於毫米規模的複雜的微細結構[17]。

1.3 研究動機與目的

微成形中主要兩種方式為射出成形與熱壓成形，都利用材料溫度大於玻璃轉換溫度時成為黏彈性流體，在這段時間中加入壓力使之流入模穴再緩慢冷卻，藉由模仁轉印結構在材料上。在熱壓過程中，能控制的參數有壓力、溫度以及時間，而這些在現在追求功能性材料的方向上略顯不足，所以在本研究中，試著在熱壓過程中加入短波長的雷射，使其能在成形中對材料的高階構造產生變化，生產出具有特殊結構的功能性材料。

1.4 研究方法

本研究將以雷射照射熱壓成形實驗，配合成形試片的高次結構分析來進行。首先製作一個可以使雷射光照射材料的熱壓系統，然後於熱壓過程中照射雷射光至材料上，同時也將利用微結構與材料做結合，成形後對微結構內的材料進行各種高次構造的分析。實驗中採用以四吋 P 型矽晶圓所製成的 10 μ m 線寬的高深寬比矽微結構，作為試驗用之微結構模仁。

在成形參數上，以控制冷卻水溫和雷射光照射時間為主，使熔融態高分子材料在不同參數條件下的成形，接著等待冷卻後，利用消失模仁技術去除附著於成形製品上的矽基材模仁，以作為觀察試片做準備。試片利用超薄切割機切成薄片，再用偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM)、以及場發射電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope,

FESEM) 來觀察經雷射光照射後高分子材料高階結構變化。最後將整理出各項熱壓條件以及雷射光等對於熱壓成型品的高次結構之影響。



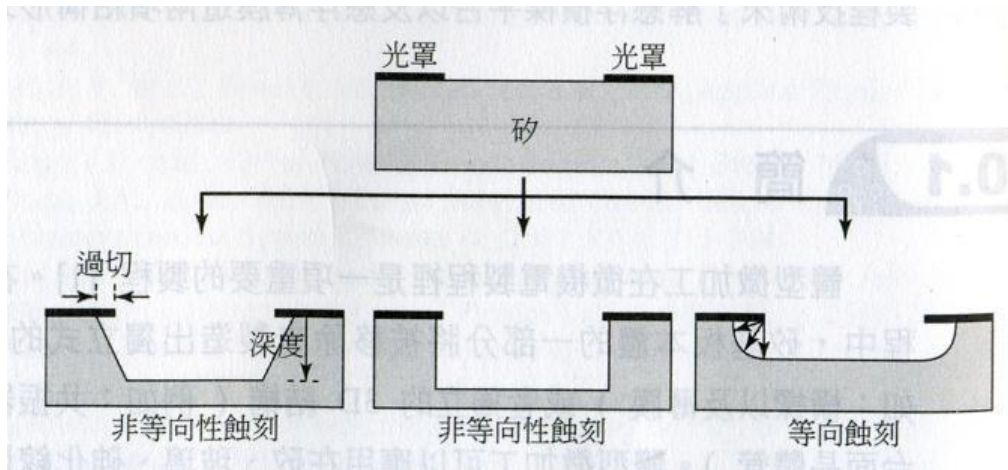


圖 1-1 等向性蝕刻與非等向性蝕刻的定義[5]

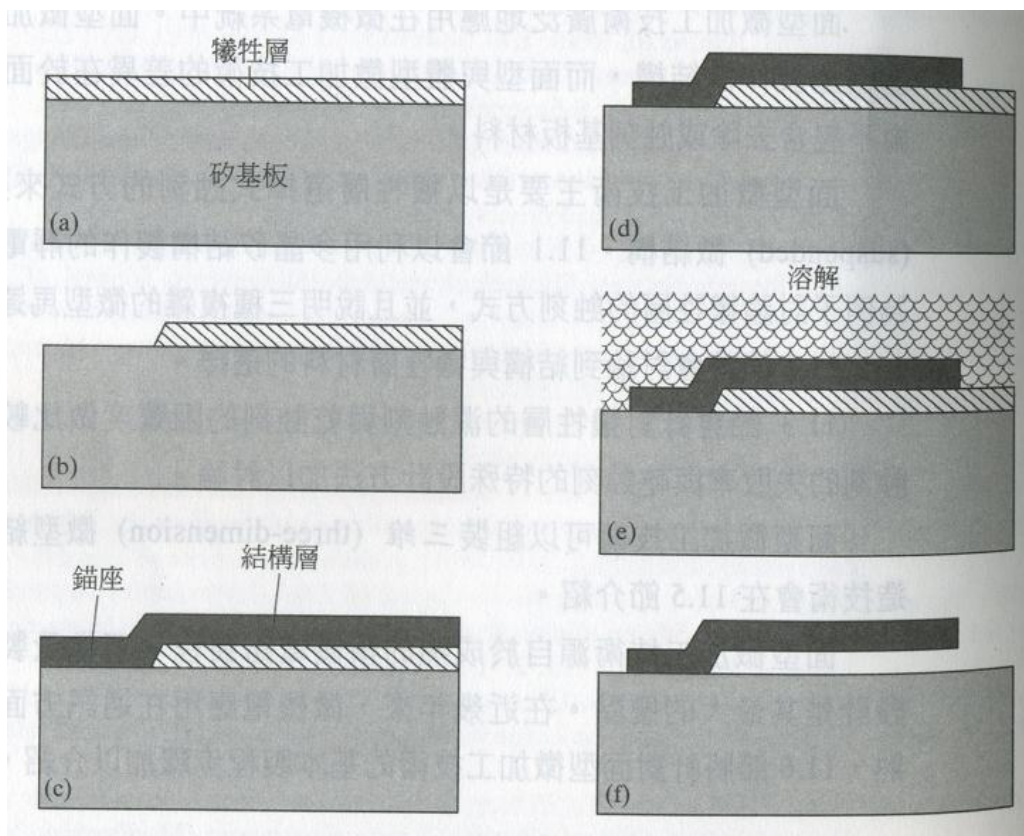


圖 1-2 蝕刻犧牲層過程[5]

第二章 理論基礎

2.1 高分子與高次結構原理

2.1.1 高分子加工性質

高分子材料是由成百成千個單一分子，經由連續重複排列單體（monomer）所組成之巨大分子材料。一般高分子材料可分為熱塑性塑膠（Thermoplastic）及熱固性塑膠（Thermosetting），其特色為下：

- (1) 熱塑性塑膠：主要有較佳的分子裝填（molecular packing）以及高結晶度（degree of crystallization），Polyethylene（PE）和 Polypropylene（PP）則屬此情況。在室溫下，高分子材料雖然有高模數（modulus）但材料內部的分子依然可以運動（motion）。
- (2) 熱固性塑膠：具有甚多的交聯點，因此其性質變為脆性（brittle），且因交聯點多，熱安定性佳，當溫度升高後，材料不熔、不溶、不流動至發生分解為止。

已知不定形高分子在低溫時行為像玻璃，在玻璃轉換溫度之上為橡膠狀固體，且於溫度更高時為黏性液體。變形很小時，低溫的機械行為是彈性，且遵循虎克定律 $\sigma = E\epsilon$ ，在最高溫度時，黏性或像液態行為佔優勢。在玻璃轉換溫度時發現橡膠固體顯示結合這兩種極端的機械特性，此情況則稱為黏彈性（viscoelasticity）。結晶性高分子亦受溫度影響，在高於玻璃轉換溫度會成為似橡膠性，且未到熔融溫度（melting temperature, T_m ）時，保有可撓以及熱塑性。

高分子的加工大部分都是加熱至 T_g 點以上成為熔融狀態，再將其利用注塑入模具或者壓印在模仁上，等材料冷卻之後就是成品。在成形中材料為熔融狀，因此能在加工以及冷卻過程中加入不同的加工履歷，使材料在冷卻的晶型排列或者結晶生長有不同的變化。加工履歷有很多種，對於一般的高分子材料可用剪切力，對於極性高分子可以使用電場或者磁場來改變其晶粒結構。除了加熱至 T_g 點以上的加工方式以外，也有使用高分子材

料當做光阻，壓印同時照入短波長的光線，例如利用 UV 光使材料固化，省去加熱循環的時間。

2.1.2 高分子結晶理論

高分子可依結構的順應性與結晶效應的不同，可分為不定形 (amorphous)、結晶形 (crystalline) 以及半結晶形 (semi-crystalline)，半結晶形則指高分子含有結晶與非結晶區域。高分子結晶與分子結構的對稱性、溫度以及時間有關，當高分子分子鏈對稱性愈高時，愈容易排列成有序的結晶晶格，且結晶速度也會提升，例如 PE 結晶速度快而且結晶度能夠到達 95%。其他影響結晶的因素包括了主鏈大小、分子量、共聚的型態、支鏈、交聯、分子鏈的柔軟度以及分子鏈間的作用力。

當其原子的週期和重複排列是完美的或延伸到試片而不中斷時，此為單晶 (single crystal)。當高分子藉由稀釋溶液、熔體等形式進行結晶行為時，將形成一種獨特的結晶構造，通常形成為片晶 (lamella)，依此種微晶 (crystallite) 會由高分子熔體急冷而形成更複雜形狀的球晶 (spherulite)，如圖 2-1 聚丙烯所形成的球狀晶體的電子顯微鏡觀察圖。球晶大小依成核 (nucleation) 與長晶 (crystal growth) 而異，一般大約從 μ 到 100μ 程度。球晶間或結晶間的引力和分子間的引力相同，對高分子材料的機械性能有極大的影響。

有些物質的單晶的物理性質與量測的結晶學方向有關。例如：彈性模數、電導度、折射率在 [100] 和 [111] 方向具有不同的值。與此方向有關的性質稱為異向性 (anisotropy)，其結晶學方向上的原子或離子間隔的變化有關；量測性質與量測方向無關的物質為等向性 (isotropic)。結晶材料中異向性效應的大小與晶體結構為對稱性函數，異向性程度隨著結構對稱的降低而增加。對於多晶材料而言，個別晶粒的結晶學方向全部是雜亂的，在這些情況下，即使每一晶粒是異向性的，由晶粒聚集而組成的試片是等向性的行為，同時量測性質大小代表著某些方向值的平均，有時候在多晶材料中的晶粒會具有擇優的結晶學方向，在此情況下材料聚有織構 (texture)。

2.1.3 高次結構的原理與機制

高分子聚合物的特性是由分子與分子間 (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[19]：

- (1) 一次結構：即分子內結構，係指分子鏈之特定單體及其化學結合構造單位，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 helix)。
- (3) 三次構造：即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、纓狀微粒 (Fringed micelles)、摺鏈 (Folded chain) 之高分子結晶與重疊螺旋體 (Super-helix)。
- (4) 高次結構：即同一高分子內包含數種三次構造，依其排列方式的不同而產生獨特的特性，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，並探討在熱壓成形且外加雷射光照射下對高分子內部結構的變化。

2.1.4 結晶效應與高次結構的關係

決定高分子物性的基本要素概分三種，主要為結晶性 (crystallinity)、其次為分子量及分子量分佈。高分子的立體規則和聚合物的結晶性有密切

的關係，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。結晶結構的本性、結晶度、晶體的大小、球晶的數目以及分子排列的定向（orientation）都會影響高分子之機械性質（mechanical properties）。

高分子在熔融態中仍保有單晶的兩個主要結構特徵：(1) 高分子仍是由厚達 100\AA 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[21]。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，並且完全填滿在已結晶物質的體積上，如圖 2-2 球晶結構的組成是由放射狀片晶及之間縫隙由不定形物質填充。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，高分子熱壓成形過程中，由玻璃轉換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。熱壓時，冷卻速度決定於試片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。

- (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。

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。

2.2 雷射原理

雷射光的產生在於原子或分子不同能階的躍遷（transition），意即原子或分子因受激而輻射發光，稱之為受激輻射。受激輻射光的頻率與入射光的頻率相同，且發射光的方向與入射光子的運動方向一致，而使受激光的強度會越來越強，在增強至某一定程度後就成為雷射光。雷射的產生應具備三個要素：(1) 具有穩態能階結構的激發介質，及雷射工作物質；(2) 外界激發源，提供能量使上下能階間實現粒子數反轉；(3) 雷射共鳴腔，提供正反饋，維持光束的振盪，同時提高雷射的方向性。

2.2.1 光波的傳遞與偏振

光波是一種橫向電磁波，波的電場和磁場互相垂直，且垂直於光波行進方向，如圖 2-3。電磁波的功率密度由 Poynting 向量表之為 $\vec{P} = \vec{E} * \vec{H}$ 。由圖 2-3 可知當右手的四隻手指由 \vec{E} 捲向 H 時，其姆指所指方向即為波的行進方向。今考慮由真空中的一點光源所輻射出來的光波，此波在每一瞬間的等位面形狀為球面狀，稱之為球面波 (Spherical Wave)，圖 2-4 為球面波的橫切面。其數學關係：

$$E(x, y, z, t) = \frac{B}{r} \cos(kr - \omega t)$$

B：單位距離的最大振幅

r：原點到位置(x, y, z)的距離

r 在分母中代表波的振幅隨著距離的增加而下降 1/r 倍，距離趨向足夠大時，此時球面波可視為平面波。

指定光波的電場方向為光的偏振指向。根據馬克斯威爾方程式 (Maxwell's Equations)，光波之電場方向有兩個自由度。其一為電場方向隨著時間在改變，沒有一定的跡象可循，稱之為非偏振光，然而電場方向為固定取向，有脈絡可循，則稱為偏振光。偏振最簡單的形式為線偏振 (linear polarization)，其電場方向固定不隨時間改變，僅電場大小與正負符號會隨時間改變，如圖 2-5(a) 電場方向都在 y 軸上，可稱為在 y 方向的線性偏振。偏振向量可以分為直角座標上兩向量之和，如圖 2-5(b)(c)，電場表示為 $E = E_x \hat{x} + E_y \hat{y}$ ，線性偏振的電場分量 E_x 和 E_y 的相位相同。有一特殊情況，兩向量相位差 90 度或 270 度，若將其投影在 x-y 平面上，其隨時間變化情形如圖 2-6，因圖形為橢圓，故稱為橢圓偏振。

2.2.2 雷射光特性

雷射也是一種光，它除了具有普通光的反射、折射、干涉、衍射、偏振等性質外，還具有普通光所不具備的優異特性。由於普通光源發光是自發輻射，而雷射器發光是受激輻射，是在外界輻射場的控制下的發光過程，

與入射輻射具有相同的頻率、相位、波相和偏振，因而是干涉的。受激輻射與自發輻射最為重要的區別在於干涉性。因此，雷射是一種受激輻射干涉光，具有高強度（Intensity）、高方向性（Directivity）、高單色性（Monochromaticity）、高干涉性（Coherence），這四特性又可歸結為雷射的干涉性。以下對雷射光束四個特性分別描述：

- (1) 高強度：一束光匯聚後的溫度，主要取決於光源發生光的強度。光強度定義為單位時間通過單位面積的能量，單位為 W/cm^2 。對雷射而言，由於共振腔對光束方向性的限制，雷射光束的發散角（Divergence angle）很小，所以光強度很高。
- (2) 高方向性：雷射器發出的雷射，由於是受激輻射，共振腔對光束方向性的限制，雷射光束發散角很小，說明雷射光束的方向性好，方向性越好，表示雷射光束傳播到很遠的距離仍可保持高強度。
- (3) 高單色性：單色性指光的頻率或波長單純的程度。原子吸收或發射所產生的任何譜線，其頻率或波長都擴展在一定範圍內，即有一定寬度，稱為譜線寬度。雷射器發出的雷射是工作物質中的粒子，在有限的幾個高低能接之間實現粒子反轉，因此雷射振盪只發生在一條或幾條譜線中，所以雷射的譜線寬度很窄，單色性較高。
- (4) 高干涉性：由於雷射的譜線寬度很窄，所以干涉長度和干涉時間很長，單色性很高，時間干涉很好，所以雷射的時間干涉性和單色性密切相關。又由於雷射的發散角很小，方向性很高，發出的雷射光束波前平面任意兩點均干涉，空間干涉性很好，因此雷射的空間干涉性和方向性密切相關。

除了上述四大特性外，聚焦性質上雷射光的功率密度亦可藉著光學系統提高。一般的光源亮度是無法由光學系統來增加，但為雷射光指向性佳、擴散角小、功率高而使亮度（Brightness）也相當良好。

2.3 雷射與物質的相互關係

雷射與物質的相互關係是建立於雷射加工的物理基礎上，因為雷射必須

被材料吸收並轉換為熱能，才能用不同的功率密度或能量密度的雷射進行不同的加工。當雷射作用到材料上時，電磁能先轉化為電子激發能，然後再轉化為熱能、化學能和機械能，這些變化主要表現在材料的升溫、熔化、汽化、產生電漿雲等。

2.3.1 雷射與物質相互關係的能量轉換，

就能階而言，是從某一能階狀態躍遷到另一能階狀態，其躍遷過程靠著電磁波的吸收和輻射來維持平衡。躍遷涉及的有兩個軌道不重疊、軌道對稱性不變和躍遷時電子的自旋方向發生改變這三個因素，只要有一個因素存在，躍遷就不能發生(躍遷禁阻)。所以非所有原子能階都可以互相躍遷，少部分能階的躍遷是受限制的，由選擇規則法決定[22]。

雷射的功率密度、照射時間、波長不同，或材料本身的性質不同，對材料反應區域的溫度變化就不同，使材料反應區域內的材料的物質發生發生不同的變化。對於有固態相變的材料來說，可以用雷射加熱來實現相變硬化。對於所有材料來說，可以用雷射加熱使材料處於液態、氣態或是電漿等不同的狀態。雷射照射到材料上，要滿足能量守恆定律，如下式：

$$R + T + \alpha = 1$$

R：材料的反射率

T：材料的透射率

α ：材料的吸收率

若雷射沿 x 軸方向傳播，照射到材料上被吸收後，其強度衰減則滿足下式：

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

I_0 ：入射光強度

α ：材料的吸收率

通常定義雷射在材料中傳播時，雷射強度下降到入射光強度的 $1/e$ 時，對應的深度為穿透深度。吸收率 α 與材料的種類、雷射光波長等有關。當雷射強度夠高時，雷射與物質相互作用的結果會使物質的折射率發生變化，雷射光束中間强度高、兩邊強度下降的高斯分佈，使材料中光束通過區域的

折射率產生與雷射光束強度一樣的高斯分佈。

2.3.2 材料吸收率

在實際上，吸收媒質的折射率常是複數形式，表示為 $\tilde{n} = n + i\eta$ ，其中實部 n 為折射率，即為媒質的的折射率，虛部 η 為消光係數（extinction coefficient），則為光因媒質的吸收而衰減的參數。消光係數與吸收率的關係式 $\alpha = 4\pi\eta/\lambda$ ， λ 為入射光波長。各種媒質的吸收率差別很大，對於可見光（波長範圍400~760nm），金屬的吸收率約 10^6mm^{-1} ，玻璃的吸收率 10^{-2}mm^{-1} ，一個大氣壓下空氣的吸收率約 10^{-5}mm^{-1} 。這表示非常薄的金屬片就能吸收通過它全部光能。一種材料若是透明，它的穿透力深度必須大於它的厚度。

當雷射由空氣垂直入射材料上時，材料的反射率可表示為

$$R = \frac{(n-1)^2 + \eta^2}{(n+1)^2 + \eta^2}$$

對光不透明的材料，光在其中傳播時被強烈地吸收，其透射率 $T = 0$ ，由能量守恆定率可知，吸收率為

$$\alpha = \frac{4n}{(n+1)^2 + \eta^2}$$

材料對雷射的吸收率主要與雷射作用波長、材料溫度、入射光偏振態、雷射入射角和材料表面狀況等有關。影響如下述：

- (1) 波長：吸收率 α 是波長的函數，根據吸收率隨波長變化而不同，把吸收率 α 與波長有關的吸收稱為選為吸收，無關的則稱一般吸收或普通吸收。照射光的波長越長吸收越小，材料吸收率與波長關係，如圖 2-7。
- (2) 溫度：當溫度變化時，材料對雷射的吸收率也隨之變化，溫度升高材料的吸收率也增高。雷射功率越大，使材料溫度上升越高，則材料的吸收率也增加。
- (3) 其他因素：對於普通介電質，根據菲涅爾（Augustin Fresnel）公式，光波入射到兩種介電質介面時，垂直入射面的 S 分量的反射率為

$$R_S = \left(\frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right)^2$$

平行於入射面的 P 向量的反射率為

$$R_P = \left(\frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \right)^2$$

n_1 和 n_2 分別為兩媒質的折射率， θ_1 和 θ_2 分別為入射角和折射角。若光波垂直入射時，即 $\theta_1 = \theta_2 = 0$ ，則有

$$R_S = R_P = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

一般情況下，材料表面越粗糙，反射率越低，材料對光的吸收越大。而且在雷射加工過程中，由於雷射對材料的吸收，存在表面氧化和汙染，材料對光的吸收將進一步增加。



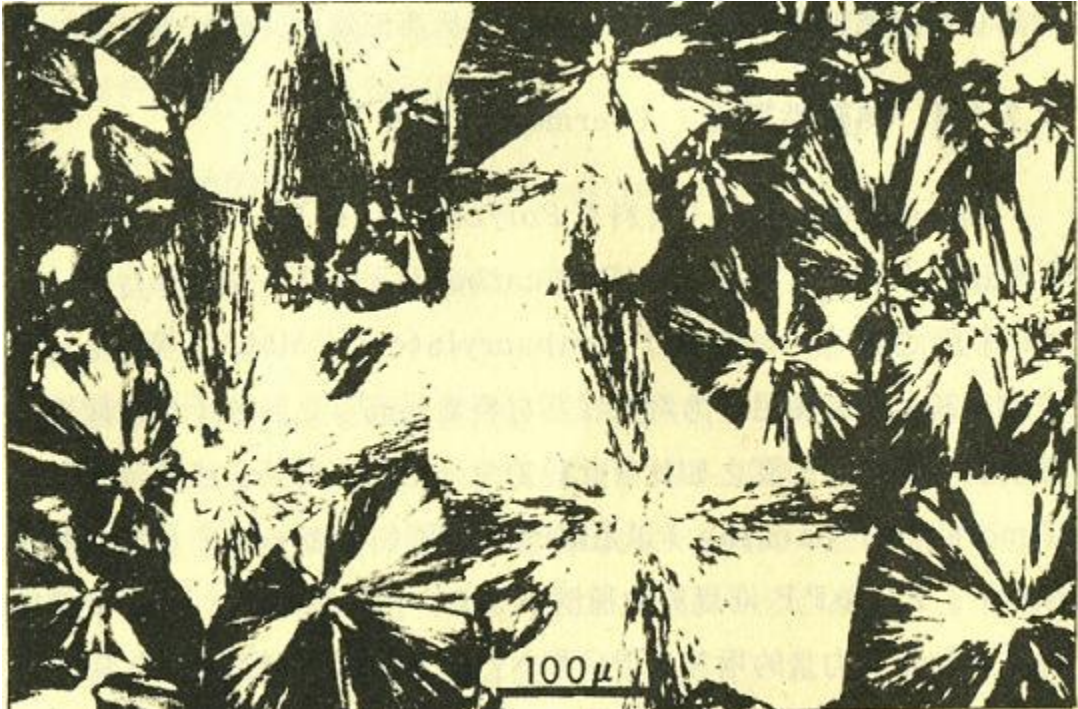


圖 2-1 聚丙烯所形成的球狀晶體[18]

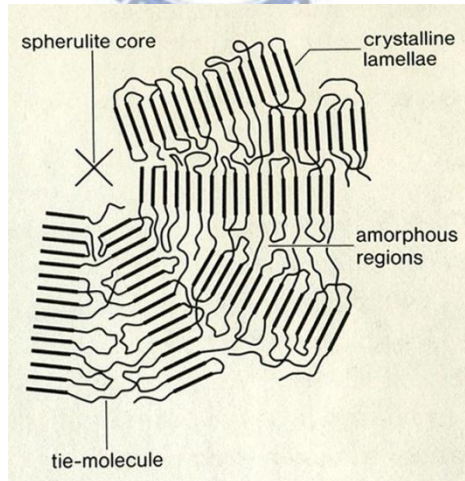


圖 2-2 球晶[20]

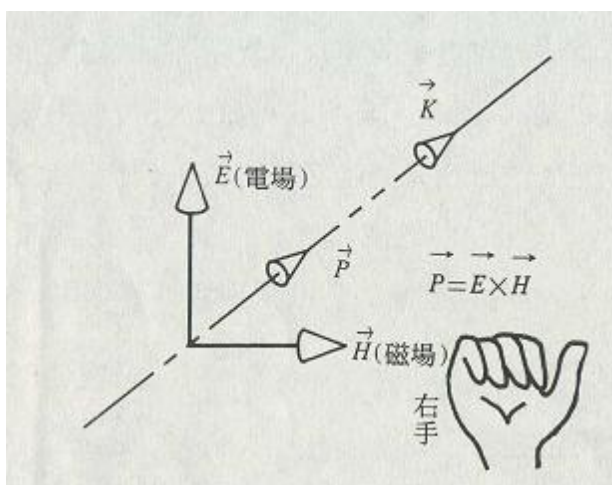


圖 2-3 光波行進方向

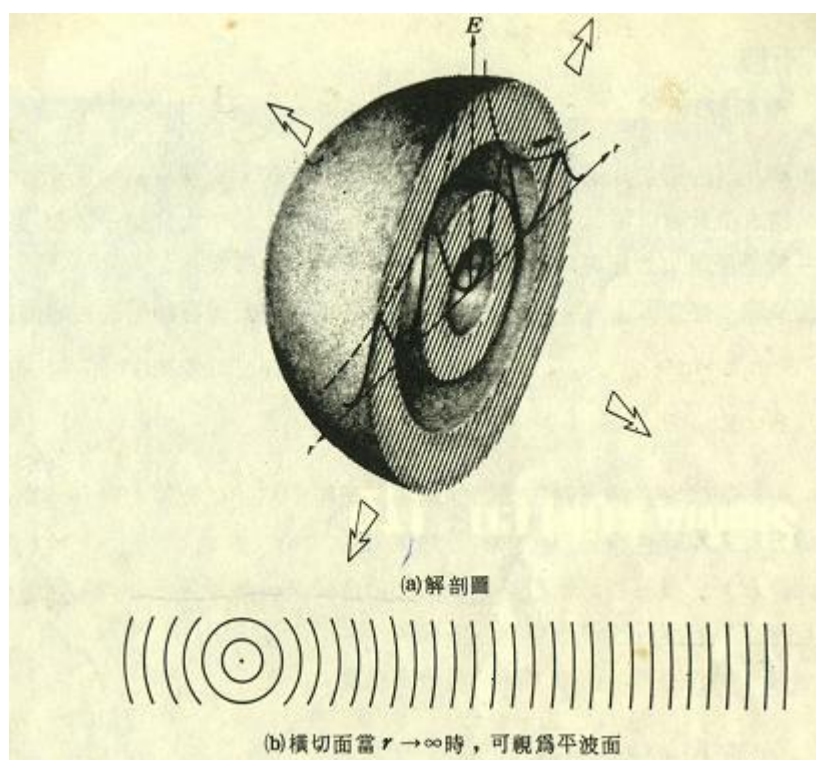


圖 2-4 球面波的橫切圖[12]

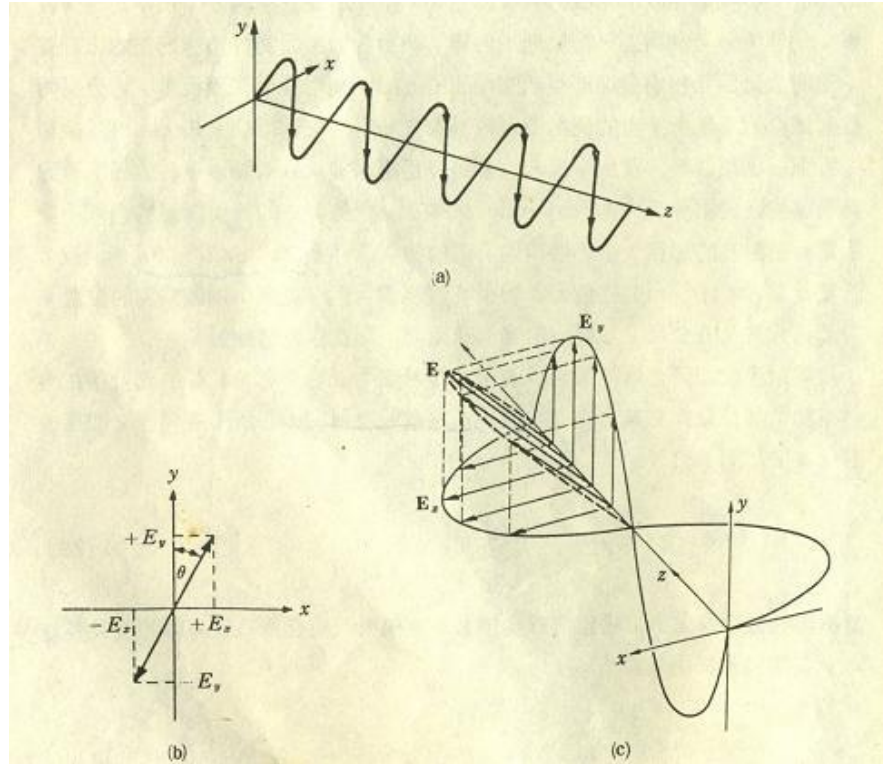


圖 2-5 線偏振[12]

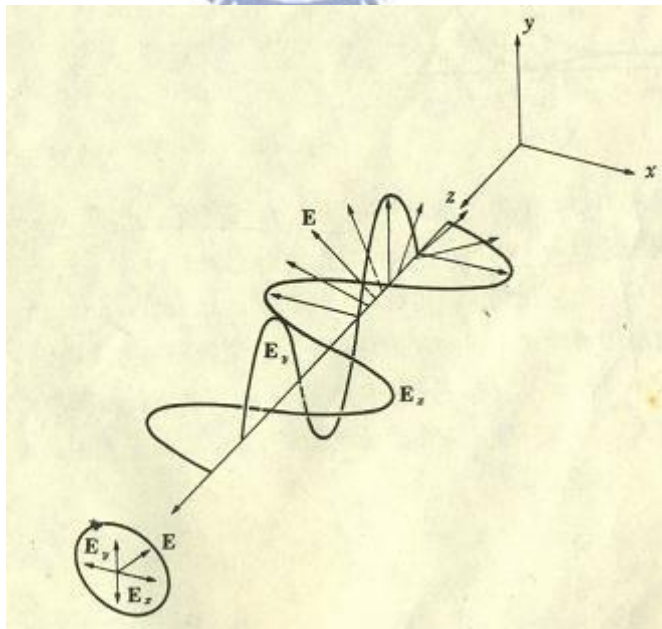


圖 2-6 圓偏振[12]

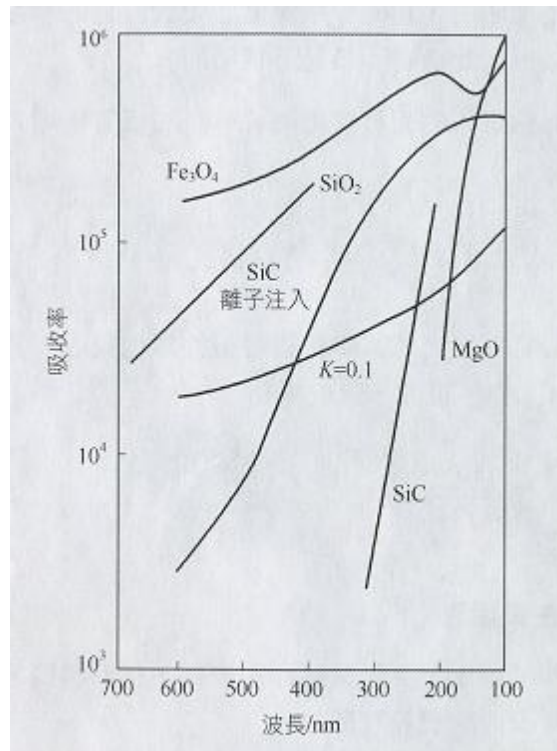


圖 2-7 材料吸收率與波長關係[23]



第三章 熱壓實驗

3.1 實驗架構

實驗的基本架構是利用本實驗室林威宇學長所架設的熱壓機系統為主要成形儀器，模具部分則修改為可以使雷射光入射，如圖 3-1，雷射光源水平照射進入模具內，經由 45 度反射鏡使雷射光轉向垂直方向前進，接著透過 BK7 視窗照射到試片材料，同時也進行熱壓成形實驗。在熱壓實驗中照射雷射，試著利用光子能量來改變成形品中的高次結構以及球晶的變化。本實驗中所使用的成形材料為聚丙烯 (Polypropylene, PP)，PP 為結晶性高分子。PP 熔點為 165~170°C，熱變形溫度 (Heat deflection temperature, HDT) 為 99~104°C，最大結晶速度溫度為 120~130°C。



3.2 實驗儀器與設備

3.2.1 熱壓裝置

熱壓機如圖 3-2 所示，系統的示意圖如圖 3-3 所示。熱壓實驗的操作主要是利用 LabView 撰寫主程式來控制溫度與壓力，在程式啟動前先放置試片材料與模仁，便可啟動程式進行塑膠微結構的熱壓成形的實驗。溫度與壓力皆可利用電腦監控，溫度由熱電偶感測傳至訊號處理模組，再轉為主程式可顯示之圖表；壓力則由負荷計接到應變放大器放大訊號，傳至訊號處理模組，再轉為主程式可顯示之圖表。

熱壓成形的步驟共可分為四個步驟[24]，如圖 3-4：

- (1) 材料加熱與力量接觸階段：一開始把材料加熱至預設溫度，程式便啟動伺服馬達以接近 100kgf 之力量接觸材料表面，以防止材料受熱而產生形變。在溫度達到預設溫度後會持溫數秒，以求材料內部溫度平均分佈，而後進行熱壓。
- (2) 熱壓階段：在相同溫度與壓力之狀態下進行，力量與溫度皆由控制

程式全程監控，以確保此階段之壓力與溫度為預定值。

- (3) 冷卻保壓階段：進入此階段，加熱棒會自動關閉，便可以手動開啟模溫機（如圖 3-5）進行冷卻，而力量的輸出會因預設之階段數而有所變化，且可改變輸出力量之大小，可依實驗所需預定數段保壓以及力量大小。
- (4) 開模階段：冷卻後溫度達到開模溫度以及持壓時間，系統會自動開模以方便我們取出微結構成品。

3.2.2 雷射裝置

雷射源為德國 LASOS 公司的半導體雷射，功率為 30mW、波長為 405nm 的藍光雷射，如圖 3-6。在實驗過程中利用雷射照射熱壓中材料，藉由短波長雷射使材料激發，改變材料的高次構造。

雷射光路線設置所需兩種介質：

- (1) 反射鏡：使用鋁材作為反射鏡的材料，製作一個邊 0.8 公分、高為 0.8 公分的直角三角柱，使雷射可以近百分之百反射。如圖 3-7。
- (2) 視窗：使用 BK7 做出邊長 1.3 公分、高 0.5 公分的玻璃方柱，使雷射光可以直接穿透透鏡照射到材料表上面。如圖 3-8。

由圖 3-1 之實驗架構，雷射光源將直接照射入模具內，藉由鋁鏡當作反射鏡，使雷射光產生 45 度轉向至視窗，再利用穿透力較高的光學鏡片讓雷射光穿透照射到試片材料。此雷射架設，即可使材料在熱壓中照射到雷射光，便可取得照射過雷射一方的試片。熱壓實驗之雷射裝置，雷射照射狀況如圖 3-9。

3.2.3 微結構模仁

微結構模仁的製程是使用交通大學奈米中心以及國家奈米元件實驗室（National Nano Device Laboratory, NDL）之儀器，所需機台如表 3-1。微結構模仁的製作則是使用本實驗室學長們所開發的製程，製作出有高深寬比、微米結構的模仁，實驗所用的晶片為晶格（100）的矽晶圓，搭配沉積、蝕

刻等製程，最後利用氫氧化鉀（KOH）造成非等向性之濕蝕刻，使矽晶圓產生高深寬比且垂質性佳的光柵結構。製程大略介紹如下，製程流程參照表 3-2，如圖 3-10 所示。

- (1) 晶圓清洗：在製程前後和製程中每一步驟間隔都必須先將晶圓表面清洗乾淨，可使在下一製程時矽晶圓有較優的附著力和提升沉積或成長之薄膜品質，若清洗尚未確實的話，可能會造成表面剝蝕、電性變差等狀況。一般清洗是使用由美國無線電公司(Radio Corporation of America, RCA)所發表的 RCA Clean，是目前清洗效果最好而且不傷晶圓表面的清洗方式，詳細的清洗方式見表 3-3。
- (2) 沉積氧化層：由於矽晶圓與氮化矽（ Si_3N_4 ）兩者間的膨脹係數差異過大，且沉積製程為高溫環境，若直接沉積氮化層，製程結束時大幅度降溫位在介面間產生過大熱應力，導致矽晶圓翹曲或破裂。因此在沉積氮化層前先沉積二氧化矽（ SiO_2 ）當做緩衝層來改善情況，且氧化層對矽晶圓和氮化層有較優的附著性，可避免氮化層剝離。
- (3) 沉積氮化層：氮化矽由於不易被水氣、氧、金屬離子等滲透，常被當作擴散阻擋層（Diffusion Barrier Layer）。本實驗中之模仁係經由氫氧化鉀（KOH）蝕刻，但因為矽以及氧化矽約等速率被 KOH 蝕刻，故沉積氮化矽當作阻擋層。
- (4) 微影顯影：沉積步驟後，進行光罩上之微結構轉印至晶圓表面，黃光室微影顯影流程則如表 3-4。首先先上六甲機二矽氮烷(HMDS)、光阻塗佈、軟烤、曝光、顯定影、硬烤等步驟，使光罩圖案轉印至晶圓表面，光阻為接續製程中之保護層。
- (5) 乾式蝕刻：由光阻當作保護層，未被光阻附蓋處之氮化矽層及二氧化矽層以反應性離子蝕刻（Reactive Ion Etch, RIE）進行非等向性乾式蝕刻，去除晶圓所需圖案外的氮化層以及氧化層。
- (6) 濕式蝕刻：此步驟是使用 KOH 來蝕刻晶片，由於 KOH 為等向性蝕刻，所以使用(110)的矽晶圓，當蝕刻時角度正確，向下蝕刻的速率會遠大於側向蝕刻速率，藉此做出高深寬比的光柵結構。

3.2.4 試片製作

熱壓成形時，由於高分子材料與矽基材模仁之間的冷卻收縮速率不同，導致冷卻時會產生收縮應力夾持，使得熱壓之成形品中含有著矽基材模仁。為了避免去除矽基材模仁時，對微結構產生過大的應力，間接對微結構產生應力破壞，本實驗採用消失模仁法 (Sacrificial mold) 去除矽模仁。

消失模仁法係利用 20%wt KOH 溶液，藉由 KOH 其特定侵蝕矽基材之特性去除矽模仁，以未施予應力破壞來保持微結構的完整性。熱壓成形品浸泡至 KOH 溶液直到矽模仁脫落，再的去離子水 (DI water) 清潔殘留之溶液，烘乾其水分即可得到所需高分子微結構試片[25]。製作完成的晶片深寬比如圖 3-11。

3.2.5 量測儀器

在本實驗中，觀察高分子材料所用的儀器包括 (1) 偏光顯微鏡、(2) 場發射電子顯微鏡。

- (1) 偏光顯微鏡(POM): 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，如圖 3-12。一般 POM 是用來觀察高分子的結晶，由於偏振光對無方向的不定形不造成偏折，可以用來分辨不定形與球晶。球晶在 POM 下又分成正球晶以及負球晶，這表示其結晶堆積是互相垂直的，如圖 3-13 所示。試片處理上會利用超薄切割機，如圖 3-14，切出厚度 $10\mu\text{m}$ 的試片，以利試片可在 POM 之高倍率下觀測。
- (2) 場發射電子顯微鏡 (FESEM)：使用電子顯微鏡觀察熱壓成形對此結構的賦形性，由於高分子不導電，故必須先濺鍍一層金屬（如：Pt）使其導電，才能拿來觀察。

表 3-1 製作微模仁使用的機台設備

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

表 3-2 微結構模仁的製作流程

流程與步驟	設備與方法	目的
晶圓清洗	無塵室濕式工作台 (wet bench)	洗淨晶圓表面
氧化層沉積	高溫爐管	利用乾氧法成長二氧化矽，做為晶圓以及氮化矽之間的緩衝層
氮化矽沉積	低壓化學氣相沉積系統 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)	使用氮化矽作為濕式蝕刻時的保護層
黃光微影	光罩對準曝光機、真空烤箱、加熱板、光阻旋塗機	將結構由光罩轉印到光阻上，定義出所需要的結構圖案
乾式蝕刻	複晶矽反應式離子蝕刻系統 (polysilicon reactive ion etching, SAMCO RIE-10N)	將光阻上的圖案，用電漿蝕刻氮化矽層，讓圖案轉印到晶片上
去除光阻	無塵室濕式工作台 (wet bench)	用丙酮將光阻洗掉
濕式蝕刻	無塵室濕式工作台 (wet bench)	以氮化矽為保護層，蝕刻下方氧化層以及矽，讓光柵結構出現
乾式蝕刻	複晶矽反應式離子蝕刻系統 (polysilicon reactive ion etching, SAMCO RIE-10N)	蝕刻掉剩餘的氮化矽以及氧化層
晶圓切割		將製作好的晶圓切割成所需的尺寸

表 3-3 標準 RCA 清洗程序

清洗程序	溶液比例	溫度	時間	目的
去離子水 (DI water)		室溫	5min	清洗晶圓表面
H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	3:1	85°C	10min	分解、氧化有機物
去離子水 (DI water)		室溫	5min	去除殘留化學藥品
HF+H ₂ O	1:100	室溫	10sec	去除化學氧化物
去離子水 (DI water)		室溫	5min	去除殘留化學藥品
NH ₄ OH+H ₂ O ₂ +H ₂ O	1:4:20	80°C	10min	去除微小粒子(SC1)
去離子水 (DI water)		室溫	5min	去除殘留化學藥品
HCl+H ₂ O ₂ +H ₂ O	1:1:6	80°C	10min	去除鹼金族離子(SC2)
去離子水 (DI water)		室溫	5min	去除殘留化學藥品
HF+H ₂ O	1:100	室溫	10sec	去除化學氧化物
去離子水 (DI water)		室溫	5min	去除殘留化學藥品
旋乾機 (Spinner)			90sec	旋乾晶圓表面水分

表 3-4 黃光室微影步驟(使用正光阻 FH6400L)

微影步驟	時間	溫度	目的
塗佈 HMDS	30min	150°C	增加表面和有機物光阻的 附著性
塗佈光阻(spinner)	5min	室溫	10sec 1000rpm (均勻分佈) 20sec 4000rpm (厚度控制)
軟烤(soft bake)	90sec	90°C	去除光阻中的有機溶劑
曝光(exposure)	45sec	室溫	將光罩圖案定義在光阻上
曝後烤	60sec	90°C	消除曝光的駐波效應
顯影(development)	至薄膜消失	室溫	將光阻上的圖案顯影出來
定影(rinse)	1min	室溫	洗掉剩下的有機溶劑
顯微鏡檢查圖形		室溫	確定定義圖案的正確與否
硬烤(hard bake)	3min	120°C	光阻中的樹脂烤硬

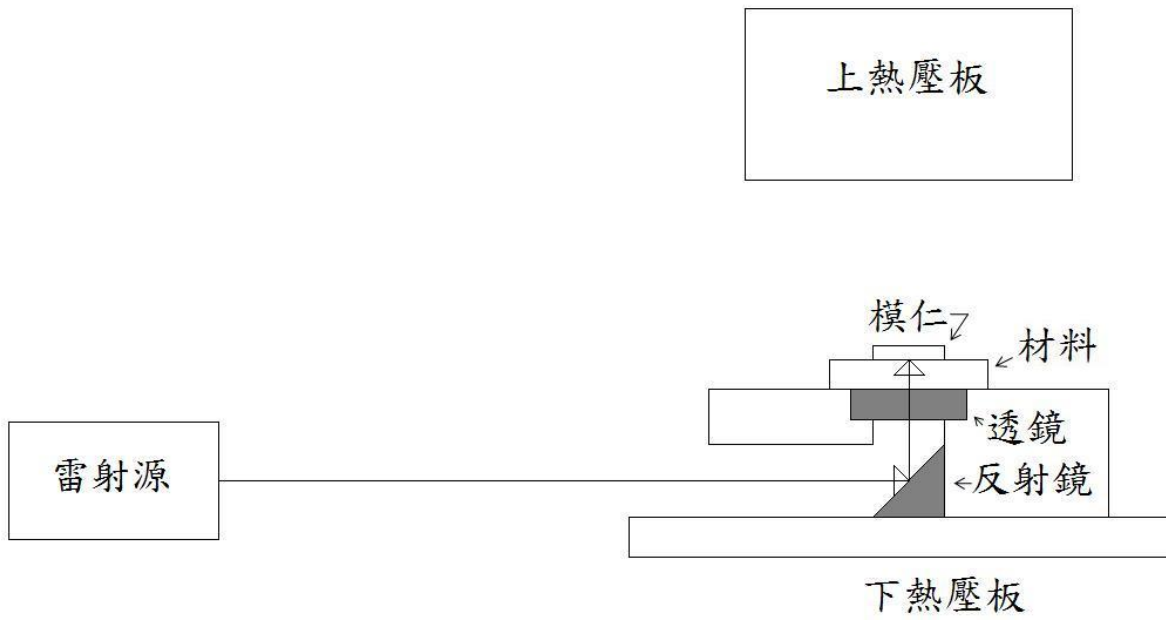
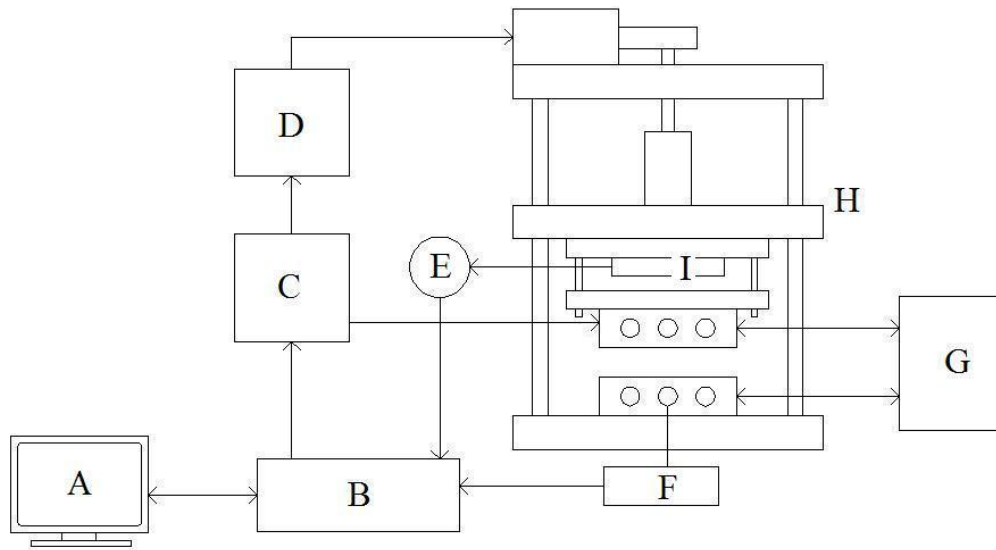


圖 3-1 實驗架構



圖 3-2 熱壓機結構圖



- A. 個人電腦
- B. 溫度及壓力訊號處理模組
- C. 溫度及壓力控制電路盤
- D. 馬達驅動控制器
- E. 應變放大器
- F. 熱電偶 (thermocouple)
- G. 模溫機
- H. 熱壓機本體
- I. 負荷計 (load cell)



圖 3-3 熱壓系統示意圖

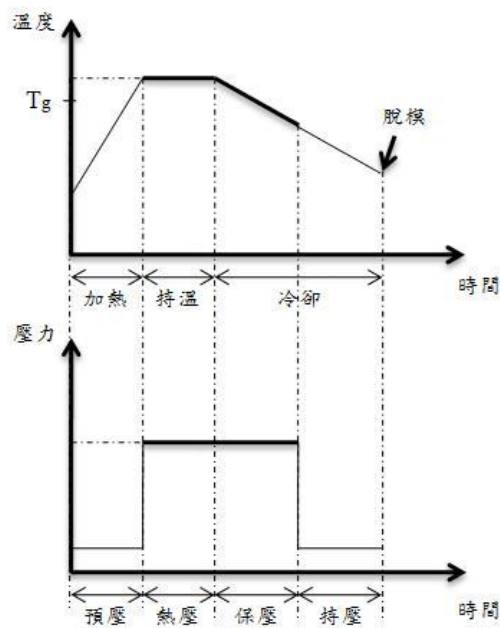


圖 3-4 熱壓實驗過程



圖 3-5 模溫機



圖 3-6 雷射源



圖 3-7 反射鏡

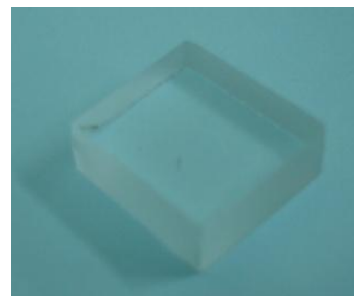


圖 3-8 BK7 透鏡

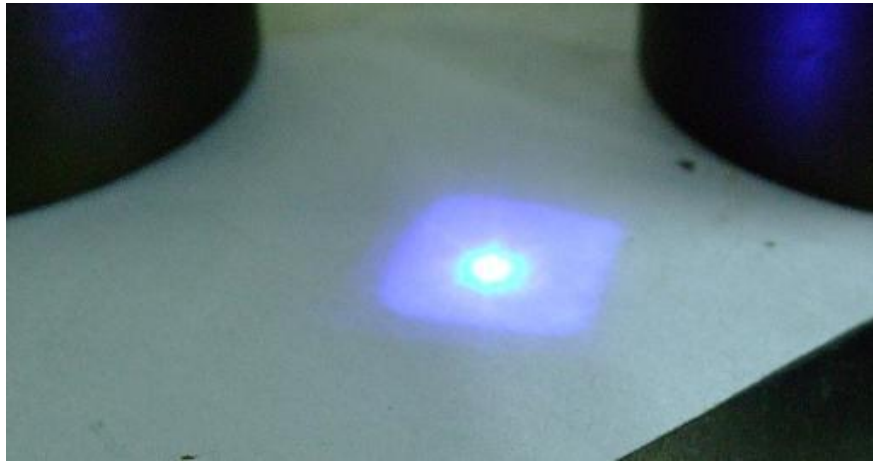


圖 3-9 雷射光照射狀況

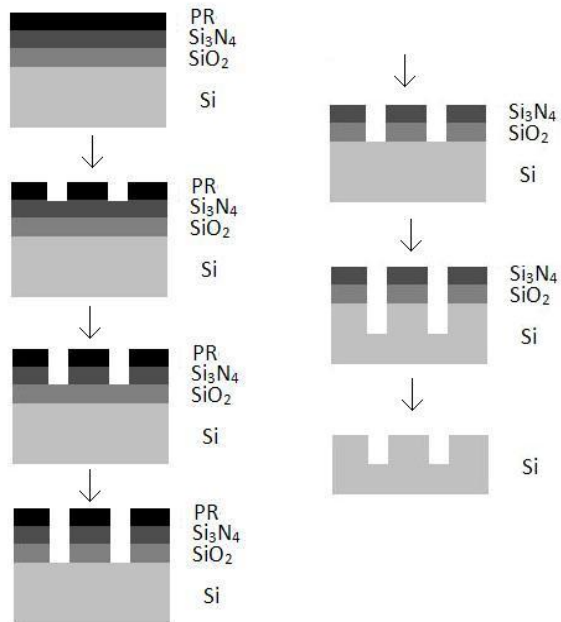


圖 3-10 微結構製程

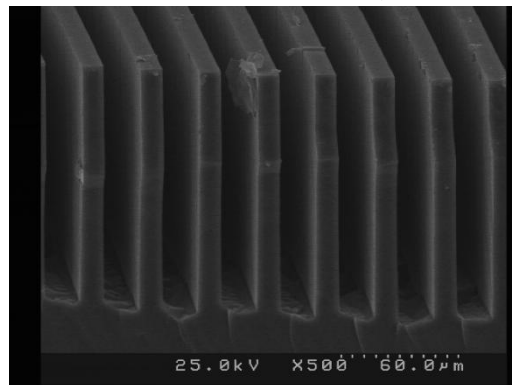


圖 3-11 矽模仁深寬比



圖 3-12 偏光顯微鏡

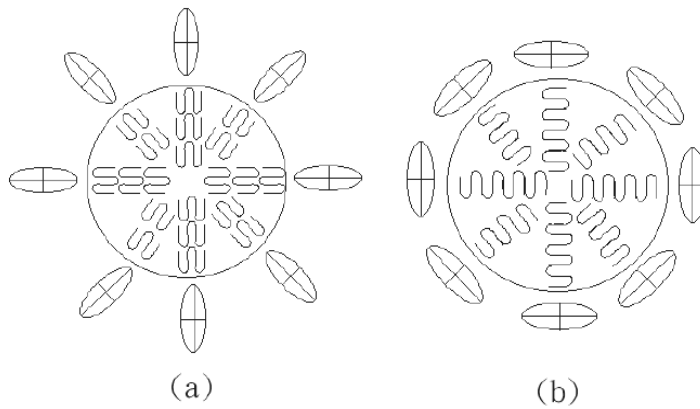


圖 3-13 (a)正球晶結構；(b)負球晶結構[26]



圖 3-14 超薄切割機

第四章 熱壓成形品的高次結構

4.1 熱壓實驗參數規劃

熱壓實驗分為兩大部分，第一部分為材料 PP 在熱壓實驗中藉由雷射光照射和模溫機的冷卻溫度之改變，探討為 PP 在經由雷射光照射與冷卻溫度改變後，在高次結構產生何種變化，如球晶的分佈、大小等變化。第二部分則添加微結構模仁，加以探討微結構成形完整度以及微結構之高次結構。本實驗主要控制變數為冷卻水溫度以及雷射照射時間，冷卻水溫為 30°C 和 50°C，雷射照射時間則區分為 0 秒、熱壓階段共 60 秒、保壓階段共 60 秒、從熱壓到保壓結束共 120 秒四種變數，如表 4-1 所述。熱壓成形實驗之固定參數如熱壓溫度、熱壓壓力、保壓壓力、熱壓時間、保壓時間等，詳細參數資料如表 4-2。



4.2 熱壓成形試片初步觀察結果

選定之高分子材料 PP 經由熱壓成形及消失模仁法之後，即可獲得無應力破壞之完整熱壓成形品。並且在未做試片處理前，先以光學顯微鏡觀測表面形貌，以了解熱壓成形變數對成形品形貌之影響。

矽模仁圖形為九宮格形狀如圖 4-1，線寬為 10 μm 。矽模仁與高分子材料 PP 熱壓之後，矽模仁將圖形轉印至 PP 試片上，故可觀測試片表面形態以及相對位置之影響。成形品上位於九宮格四周之微結構容易產生崩塌現象，推測是高分子材料與矽模仁之間的熱膨脹係數不同，熱壓成形之後造成互相夾持現象，亦可能因為收縮應力導致微結構崩塌。圖 4-2 為冷卻水溫 30°C、無雷射照射之熱壓成形品，此微結構位於九宮格邊角區域，由於離中央區域較遠，在冷卻時會使邊緣位置的冷卻速度略快，使得邊緣區域的微結構因為材料本身的收縮應力而有傾倒現象。在本熱壓實驗中，冷卻水溫變化和雷射照射與否皆會產生崩塌現象。在冷卻水溫 30°C 時，無雷射照射之微結構缺陷約占 4 個區域，照射雷射光之後，缺陷則降低至 2-3 區域；

在冷卻水溫 50°C 時，無雷射照射之微結構缺陷約占 2 個區域，照射雷射光之後，缺陷則稍微降低至 1-2 區域，微結構崩塌詳細比值如表 4-3。

統計資料可發現冷卻水溫較高可使崩塌現象減緩，猜測是微結構四周與中央區域之冷卻速度接近，因為冷卻水溫較低會使周圍冷卻速度較快產生夾持應力而有傾倒現象，而雷射照射則是略比無雷射照射減少崩塌現象。此外，熱壓實驗完成後再進行消失模仁法時發現一些規律的現象，冷卻水溫 50°C 脫模速度較冷卻水溫 30°C 快，雷射照射則依照射時間長短依序脫模。熱壓成形品脫模速度大致如下：冷卻水溫 50°C、無雷射 > 冷卻水溫 30°C、無雷射 > 冷卻水溫 50°C、雷射照射 60 秒 > 冷卻水溫 30°C、雷射照射 60 秒 > 冷卻水溫 50°C、雷射照射 120 秒 > 冷卻水溫 30°C、雷射照射 120 秒。雷射照射時間較長較慢脫模，預估是雷射回火 (Laser Anneal) 現象，紫光雷射加工不使用熱量而是利用紫外光之高光子能量，直接打斷聚合物的分子鏈，使得加工後的元件具有光滑的邊緣以及缺陷密度減少增加緻密性，故猜測材料 PP 與矽模仁因雷射提高緻密度，使得兩材料邊緣應力略比無雷射照射大，故脫模時間較長。



4.3 成形品內部高次結構之探討

4.3.1 熱壓條件之影響

熱壓實驗所得的成形品，先把含有矽模仁部分的試片泡至 KOH 溶液進行消失模仁法，之後進行破片、超薄切割機處理，取得雷射照射處之微結構區域薄片，切割方向為垂直微結構方向，薄片厚度約 10 μ m，如圖 4-3。取得熱壓試片之薄片後，方可使用偏光顯微鏡加以觀測內部高次結構，所有照片右側為雷射光照射處，接觸面為 BK7 光學玻璃，左側則為矽模仁(或是熱壓機之上模板)。本實驗分為兩部分，第一部分為無微結構之熱壓實驗，第二部分為添加矽模仁之熱壓實驗，兩部分除了模仁之變數外，熱壓參數與雷射參數皆為相同，但在偏光顯微鏡觀測下發現矽模仁亦會影響熱壓實驗，導致兩組實驗試片之高次結構產生變化。

由於高次結構之球晶的雙折射性質，透過偏光顯微鏡會使偏振光產生光

程差，因此可以觀測熱壓試片時，會因為內部的高次結構不同而產生不同的色澤變化，可以藉此推測外在加工履歷對成形時的影響。圖 4-4 為無雷射光照射之熱壓成形品，經由偏光顯微鏡可發現有分層的色差，雖然熱壓實驗的高分子材料沒有像射出成形時的噴泉現象，但仍有類似的分層情況，材料試片截面大致可分為三個層相：表皮層、中間層、核心層。圖 4-5 為無微結構、無雷射照射、冷卻水溫 50°C 條件下觀測結果，分別取 (a) 核心層及 (b) 中間層及表皮層以偏光顯微鏡放大 100 倍之觀測圖，觀看其層相結果：表皮層區域大多為不定形結構，但含有少許結晶形之晶核長相；而在中間層則開始有完整球晶之高次結構；核心層也是呈現結晶的狀態，但其結晶區域範圍較大，相對中間層球晶也較密集、球晶也略大。依推測，因兩側接觸上下熱壓板，冷卻速度也由表皮層往核心層減緩，表皮層可能因為急速冷卻導致大分子鍊段來不及排列成摺疊狀的片晶，而形成近乎無結晶的區域。中間層由不定形構造居多漸漸轉向球晶的生成，且球晶馬爾他十字特徵也較明顯，如圖 4-6 (b) 放大 500 倍所示，可以看到有顯著的藍黃球晶成像，其一、三象限呈黃色分佈，故為負光性球晶，球晶大小約 40 μm 。核心層則以大範圍球晶為主，如圖 4-6 (a) 放大 500 倍所示，為負球晶，球晶大小約 50-62 μm 。由 4-6 (a) (b) 可發現，越接近核心層中心，球晶直徑較大，且球晶數量較多。根據截面的觀察，表皮層、中間層、核心層各層比例大致為 1 : 1.7 : 7.71，與同材料 PP 射出成形各層[27]比例不同，熱壓試片大部分由核心層所佔據。試片以核心層為對稱中心，往兩側分別為中間層、表皮層，在偏光顯微鏡觀測下，有時候表皮層與中間層不明顯，需要調整光圈角度或是旋轉試片角度，才能發現顏色分層現象。

熱壓實驗中，調整冷卻水溫也是影響球晶變化的重要參數之一，如圖 4-7 無微結構、無雷射照射、冷卻水溫 30°C 條件下觀測結果，分別取 (a) 核心層及 (b) 中間層及表皮層以偏光顯微鏡放大 100 倍之觀測圖，圖 4-8 為中間層放大 200 倍之偏光顯微鏡觀測圖，由中間層可以發現球晶密集度且球晶大小平均。與圖 4-6 相比較，冷卻水溫降低使得高次結構也不同，冷卻水溫 50°C 時，核心層會生成球晶粒徑約 50-62 μm 、中間層球晶粒徑 40-45 μm ；而降低冷卻水溫至 30°C 時，核心層生成球晶粒徑約 15-20 μm 、中間

層球晶粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 。由此可發現降低冷卻水溫，會使球晶晶粒變小且較均勻，推測是冷卻速度造成的影響。當冷卻水溫接近最大結晶速度的溫度時，溫差較小且冷卻速度慢，此時分子鏈自由能大，晶核不易生成，冷卻週期加長，形成較大的球晶。而冷卻水溫降低，有利於內部晶核生成，結晶也比較完整。故當實驗降低冷卻水溫時，使得球晶晶粒變小且均勻。第二部分實驗添加矽模仁，偏光顯微鏡觀測圖如圖 4-9、4-10 所示，可發現放置矽模仁之高次結構與同參數無微結構的熱壓試片有不同的結果，猜測是矽模仁會影響材料試片的冷卻速度，且在熱壓實驗時，黏彈體在流入微結構可能會產生應力，而對球晶的生成產生了影響。

4.3.2 紫光雷射之影響

圖 4-11、4-12 是由無添加模仁、冷卻水溫 50°C 等相同熱壓參數之熱壓成形品，控制變因在於雷射光照射長短，經由偏光顯微鏡之 50 倍全視圖與 200 倍核心層放大觀測圖，圖片依序為 (a) 無雷射照射、(b) 雷射照射 120 秒、(c) 熱壓階段雷射照射 60 秒、(d) 保壓階段雷射照射 60 秒，雷射光由右向左照射。由圖 4-11 可發現各成形品核心層略偏右（雷射入射）側的部分會有較大的球晶構造形成，且有照射雷射的實驗都較無雷射照射者可形成較多的球晶，其中以熱壓階段 60 秒與全程 120 秒有施加雷射者的效果最明顯如圖 4-12 所示，核心層球晶經雷射照射後，球晶會比較集中且粒徑也比較大。圖 4-12 各組之球晶粒徑量測如下列：(a) $50\text{-}62\ \mu\text{m}$ 、(b) $60\text{-}66\ \mu\text{m}$ 、(c) $52\text{-}64\ \mu\text{m}$ 、(d) $34\text{-}48\ \mu\text{m}$ 。這些結果意味著除了冷卻條件外，雷射光所提供的能量亦可促進球晶的成核與成長，而其效果與其施加的時間點以及長短有關。圖 4-13、4-14 是將冷卻水溫降低為 30°C 之熱壓成形品，圖片依序與冷卻水溫 50°C 相同。由圖 4-11 和 4-13 相比較，實驗結果的特徵以及結果間的差異傾向都與圖 4-11 雷同，圖 4-14 各組之球晶粒徑量測如下列：(a) $15\text{-}20\ \mu\text{m}$ 、(b) $22\text{-}27\ \mu\text{m}$ 、(c) $32\text{-}48\ \mu\text{m}$ 、(d) $30\text{-}48\ \mu\text{m}$ 。除此之外，可得到在熱壓實驗中添加雷射與否，皆會因冷卻水溫降低而使球晶均勻減小且變小的結果。在此，冷卻速率對於球晶之高次結構的影響再次

獲得證明。由球晶尺寸變化可發現，在保壓階段照射雷射光，冷卻水溫 50°C 時比原球晶（無雷射照射）小，冷卻水溫 30°C 則比原球晶大，其他情況不管雷射照射時間或是提高冷卻水溫則都會使球晶增長，而且在冷卻水溫較低時較明顯，估計是冷卻速率較快，此時添加雷射照射增加能量導致球晶增長。冷卻水溫 50°C 其核心層的球晶大小雖較全程施加雷射者小，但尺寸亦相當均勻。且發現雷射照射後會使材料結晶度上升，可使材料延展性下降、硬度增大且強度增加。

圖 4-15、4-16 是由添加模仁、冷卻水溫 50°C 等相同熱壓參數之熱壓成形品，控制變因在於雷射光照射長短，經由偏光顯微鏡之 50 倍全視圖與 500 倍微結構放大觀測圖，圖片依序為 (a) 無雷射照射、(b) 雷射照射 120 秒、(c) 熱壓階段雷射照射 60 秒、(d) 保壓階段雷射照射 60 秒，雷射光由右向左照射。由圖 4-11 與圖 4-15 可發現添加微結構模仁導致高次結構的變化，無添加模仁時的核心層會生長之大球晶在有微結構模仁時會轉變成均勻的小球晶，推測是因為材料在黏彈體受熱壓壓力流進入微結構，形成剪切應力場而使球晶在相同熱壓參數下有不同的結果。關於微結構成形部分，由圖 4-16 可發現微結構身寬比約為 1:2 到 1:3，且微結構內部大多為不定形，幾乎沒有球晶結構。這是由於微結構比平面之表面積增數倍，連帶使散熱速度大幅提升，使得高分子材料在剛填入微結構時，根據熱傳導速率得知其結構中的散熱速度約為平面的 10 倍，使得填充微結構之高分子材料快速被冷卻而無法摺疊排列出片晶或球晶，大多形成不定形的狀態。

表 4-1 熱壓實驗控制參數

冷卻水溫(°C)	30		50	
照射時間(s)	0	60(熱壓階段)	60(保壓階段)	120

表 4-2 熱壓實驗固定參數

開模溫度(°C)	60
熱壓溫度(°C)	120
熱壓時間(s)	60
保壓時間(s)	60
熱壓壓力(MPa)	4
保壓壓力(MPa)	4

表 4-3 微結構崩塌之比值

	冷卻水溫	50°C	30°C
雷射照射時間			
0 秒		0.22	0.44
熱壓階段 60 秒		0.22	0.33
保壓階段 60 秒		0.22	0.22
120 秒		0.11	0.33

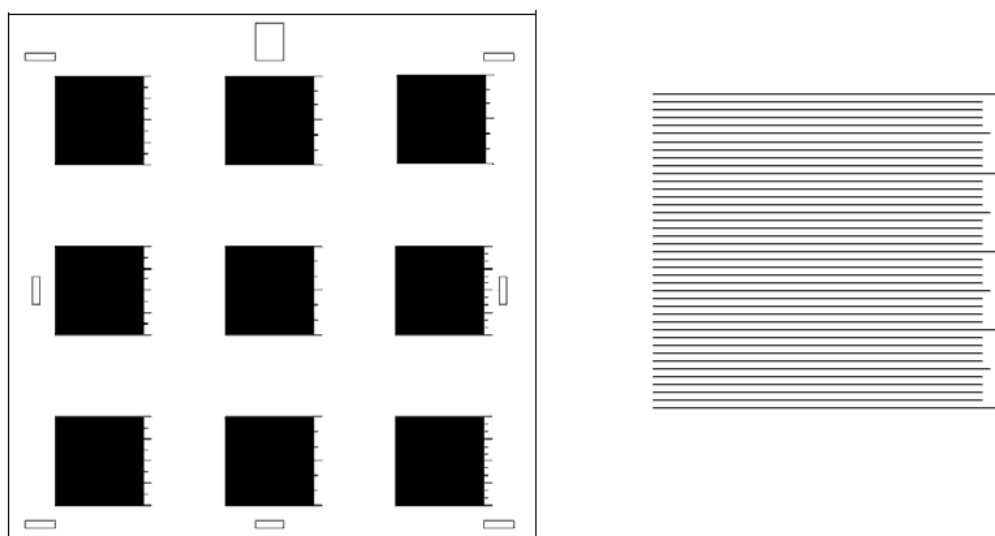


圖 4-1 矽模仁全視圖及放大圖

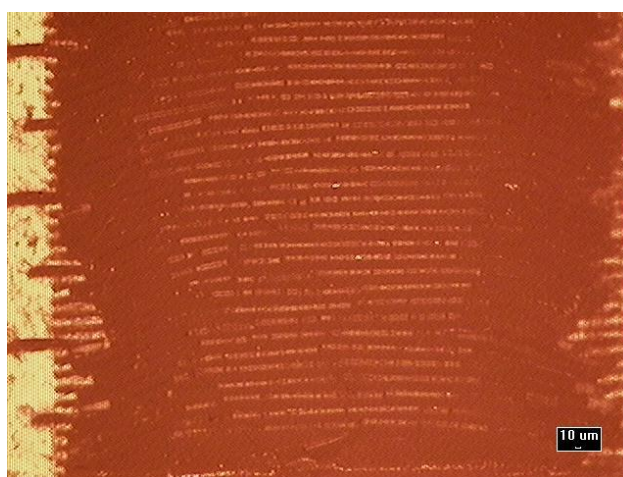


圖 4-2 冷卻水溫 30°C、無雷射之熱壓成品崩塌、50X

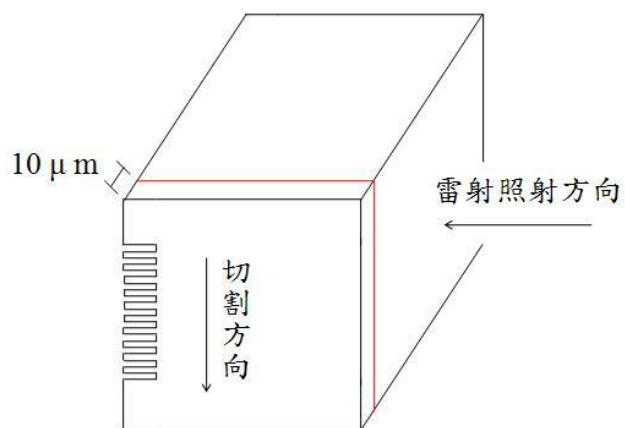
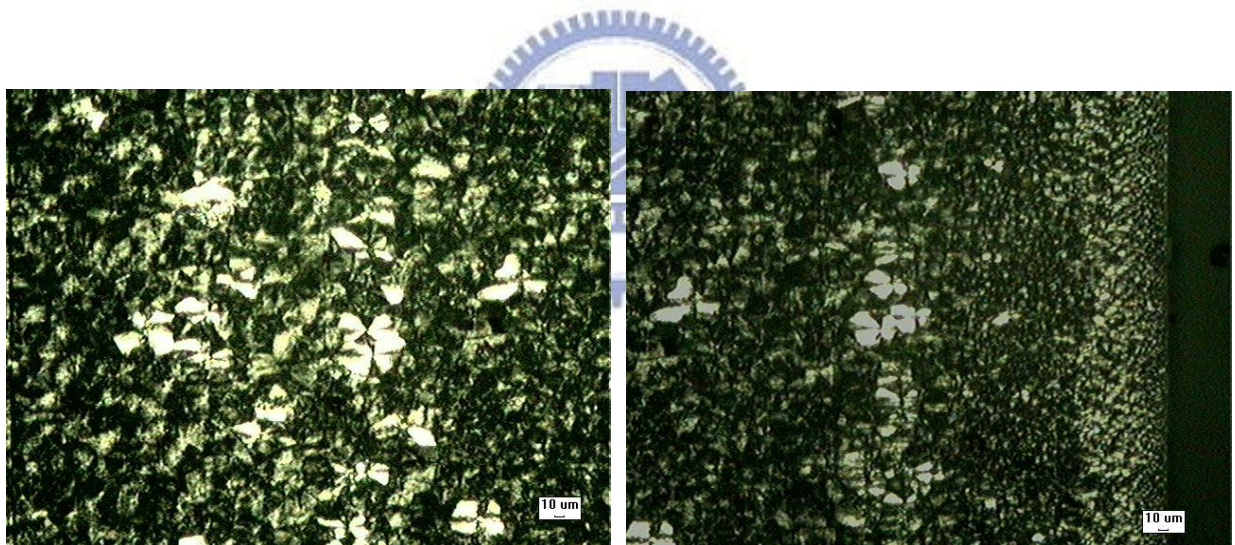


圖 4-3 切割示意圖



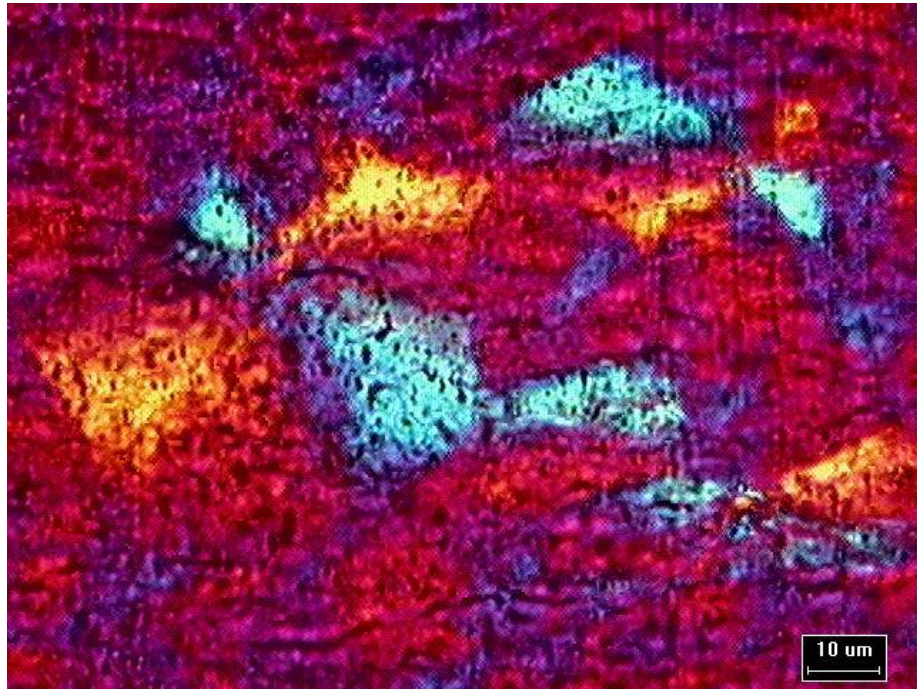
圖 4-4 無微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X (銳敏色板)



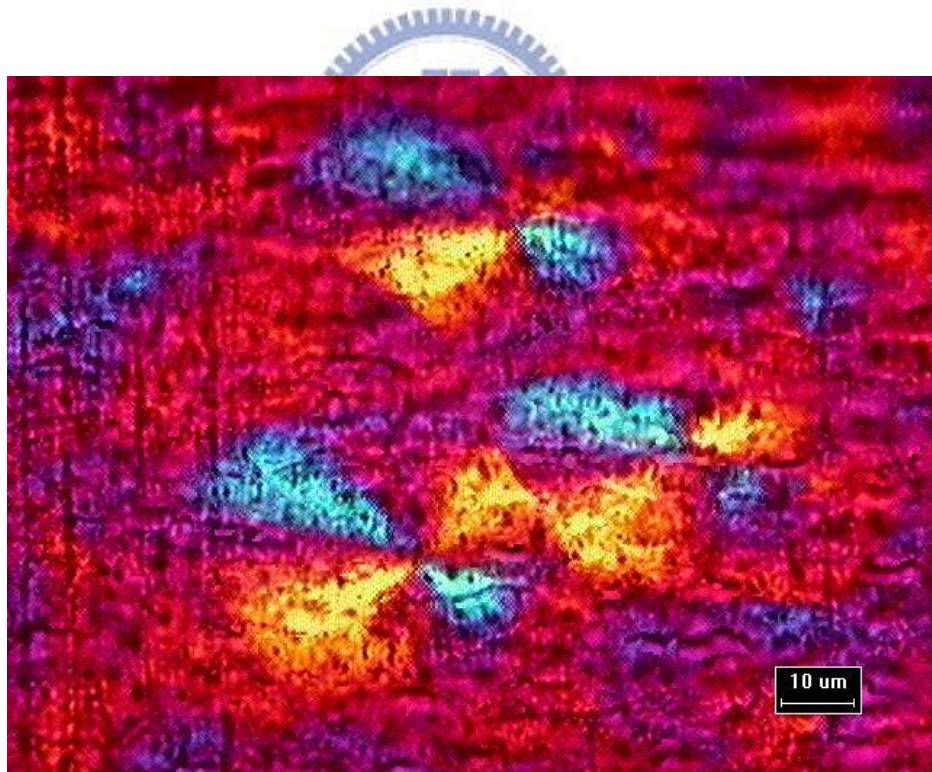
(a) 核心層

(b) 中間層與表皮層

圖 4-5 無微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X

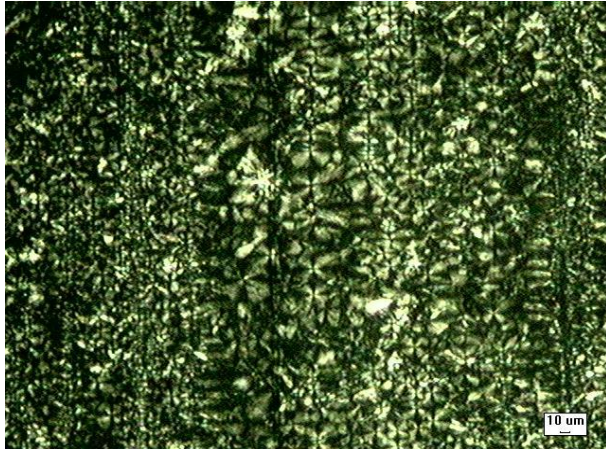


(a) 核心層

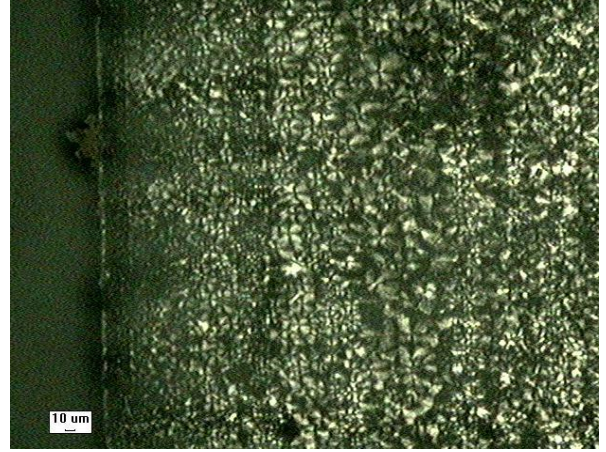


(b) 中間層

圖 4-6 無微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 500X (銳敏色板)



(a) 核心層



(b) 中間層與表皮層

圖 4-7 無微結構、冷卻水溫 30°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X

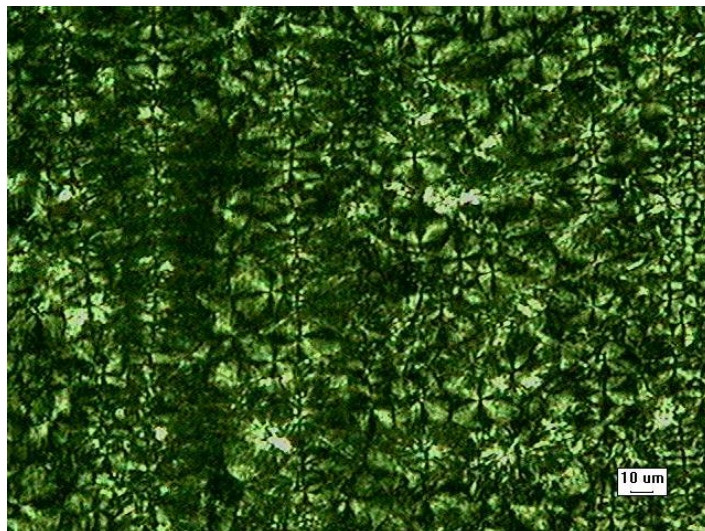


圖 4-8 無微結構、冷卻水溫 30°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 200X

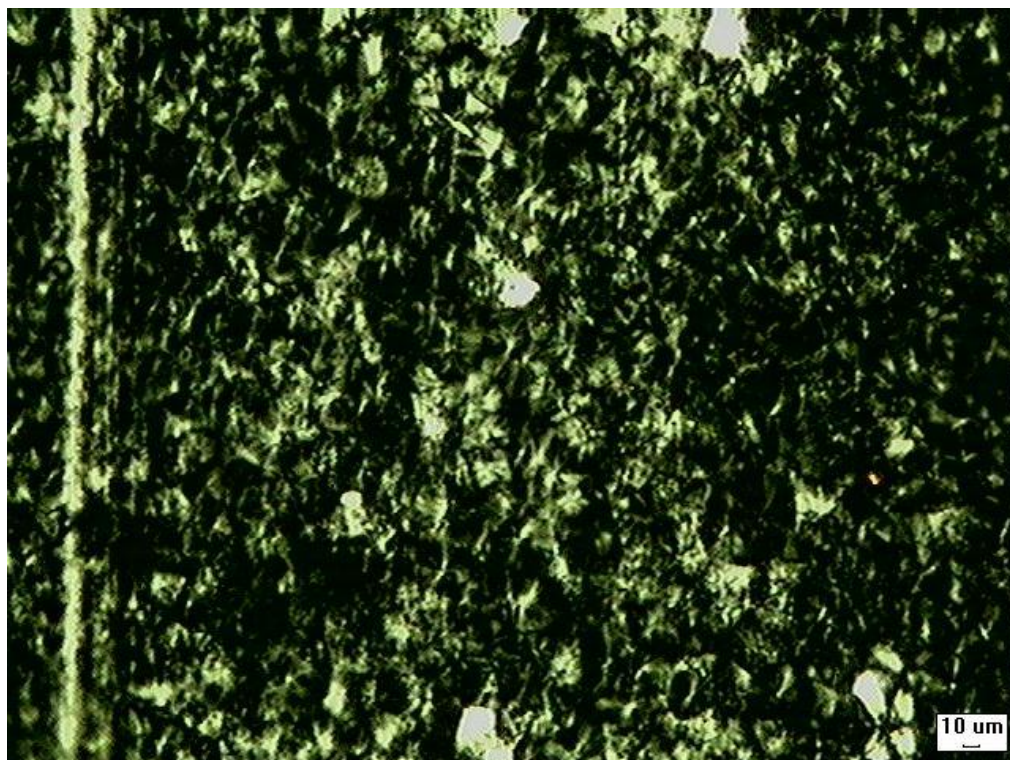


圖 4-9 微結構、冷卻水溫 50°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X

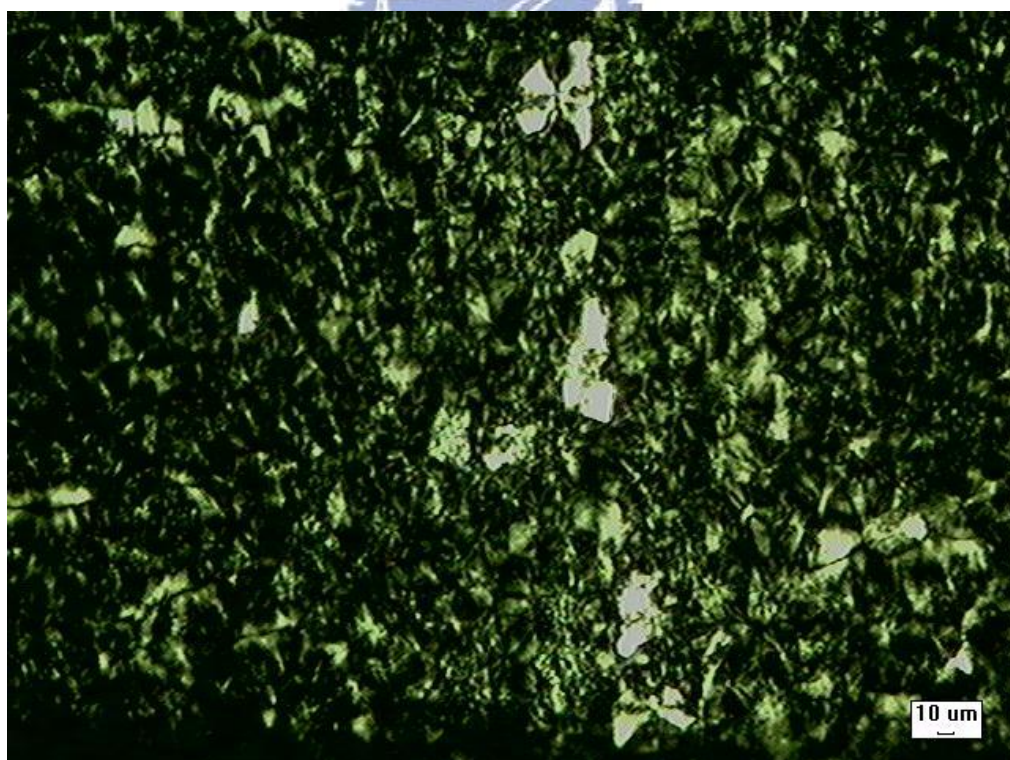
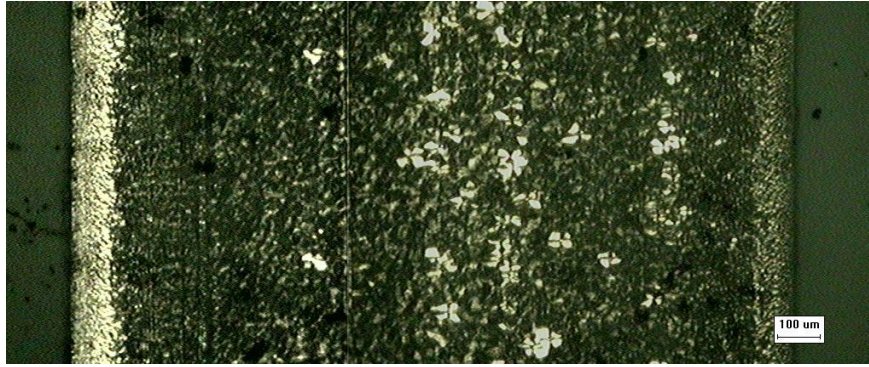
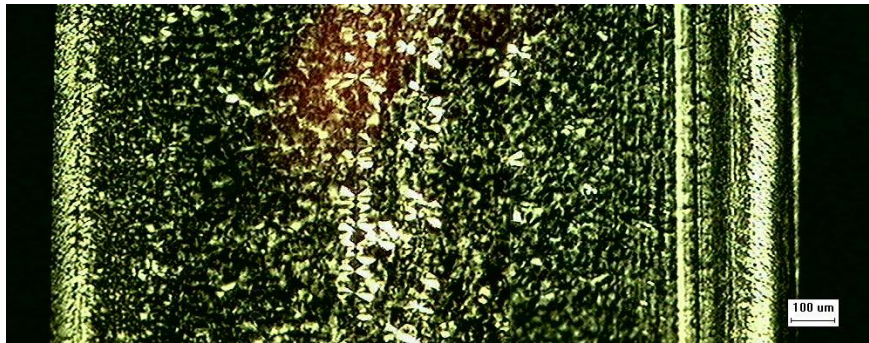


圖 4-10 微結構、冷卻水溫 30°C、無雷射照射的熱壓成形試片之偏光顯微鏡照片。倍率 100X



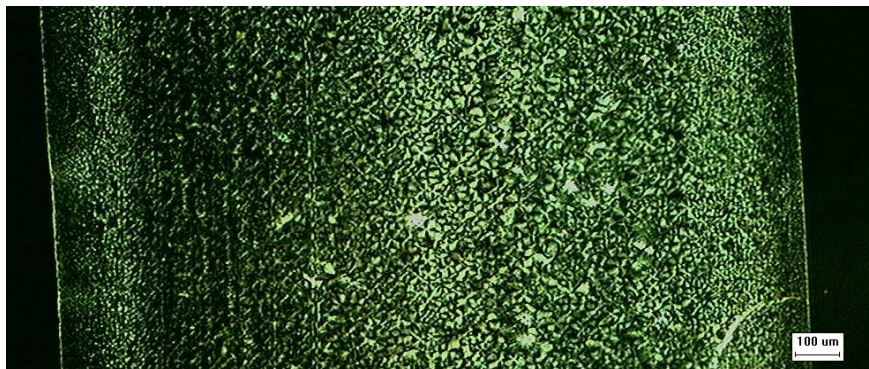
(a) 無照射雷射



(b) 照射雷射 120 秒

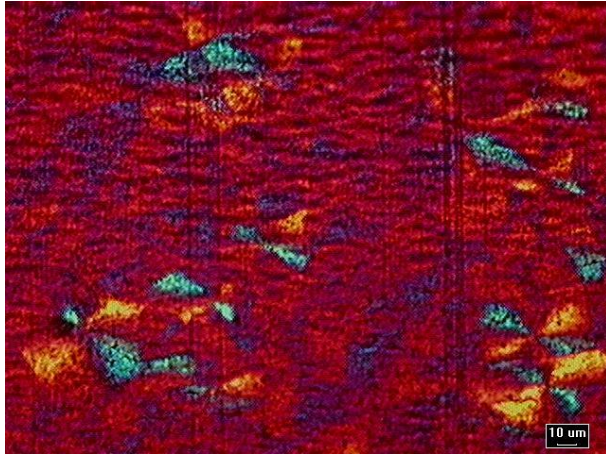


(c) 熱壓階段照射雷射 60 秒

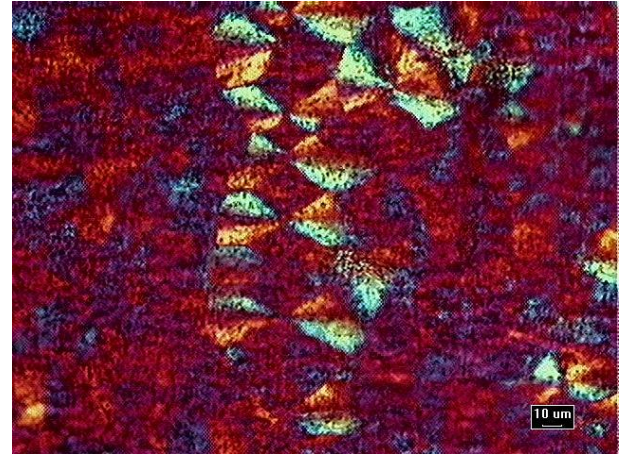


(d) 保壓階段照射雷射 60 秒

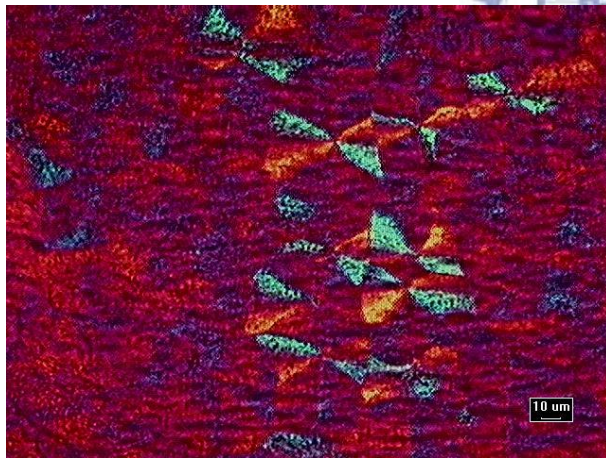
圖 4-11 無微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X



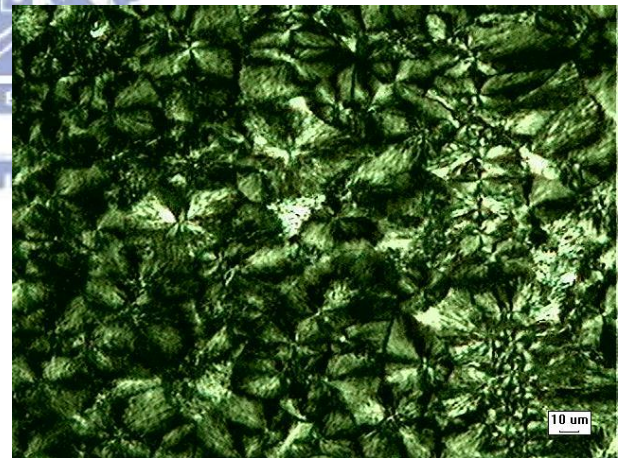
(a) 無照射雷射



(b) 照射雷射 120 秒

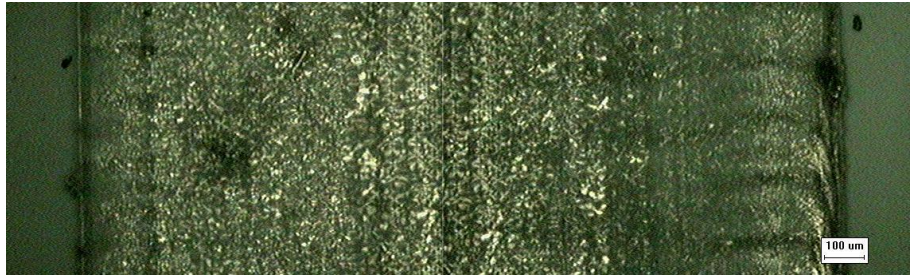


(c) 熱壓階段照射雷射 60 秒

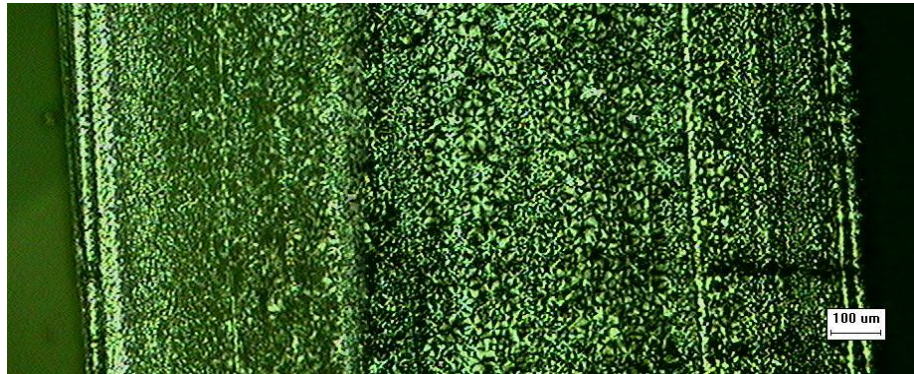


(d) 保壓階段照射雷射 60 秒

圖 4-12 無微結構、冷卻水溫 50°C 、各階段照射的熱壓成形試片的核心層之偏光顯微鏡照片。倍率 200X



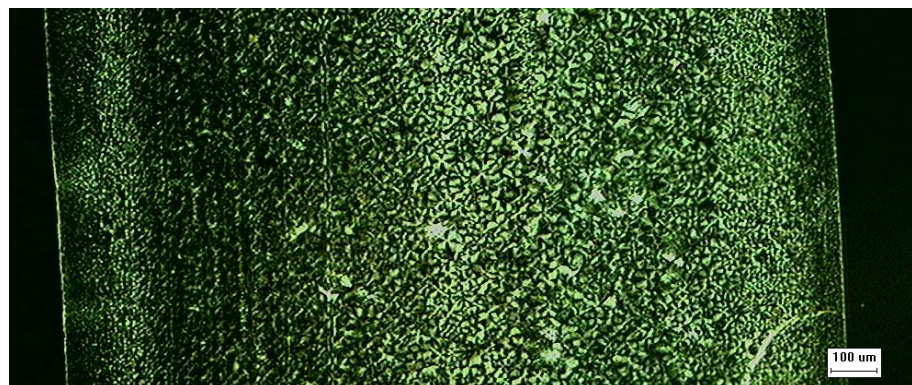
(a) 無照射雷射



(b) 照射雷射 120 秒

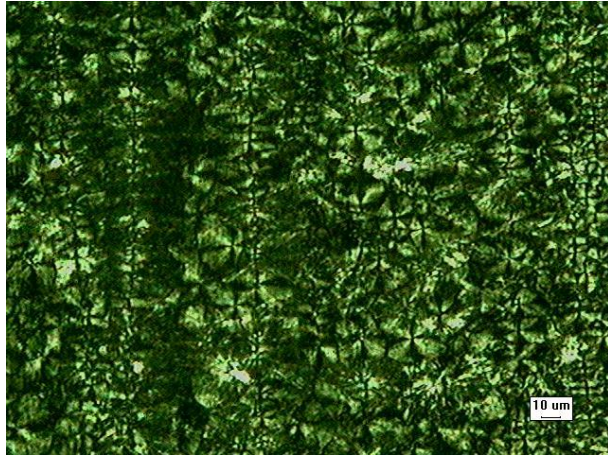


(c) 熱壓階段照射雷射 60 秒

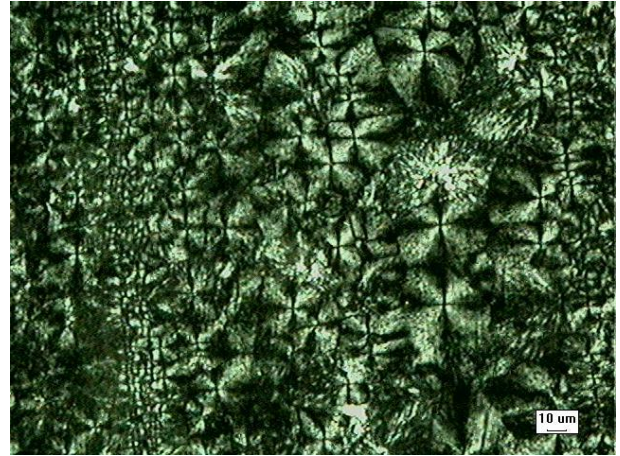


(d) 保壓階段照射雷射 60 秒

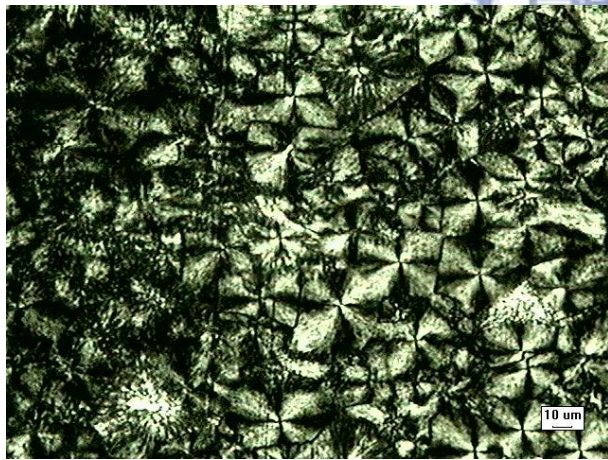
圖 4-13 無微結構、冷卻水溫 30°C、各階段照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X



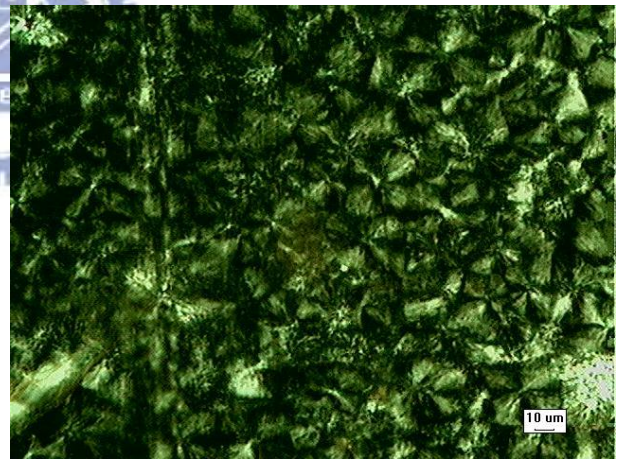
(a) 無照射雷射



(b) 照射雷射 120 秒

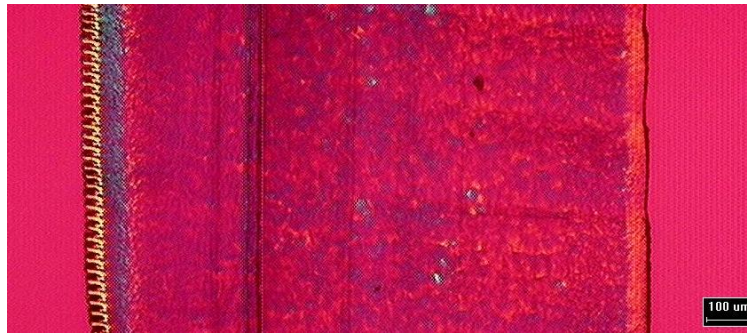


(c) 熱壓階段照射雷射 60 秒

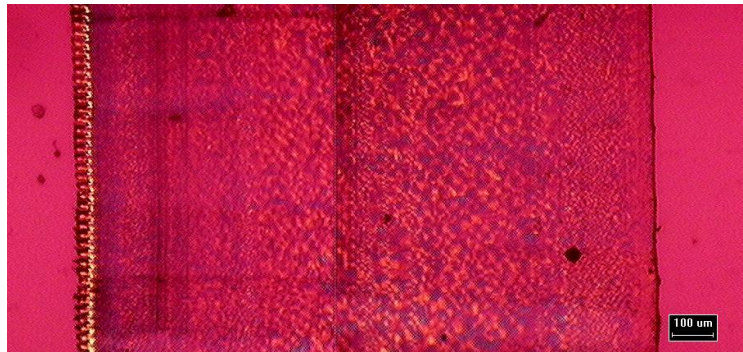


(d) 保壓階段照射雷射 60 秒

圖 4-14 無微結構、冷卻水溫 30°C、各階段照射的熱壓成形試片的核心層之偏光顯微鏡照片。倍率 200X



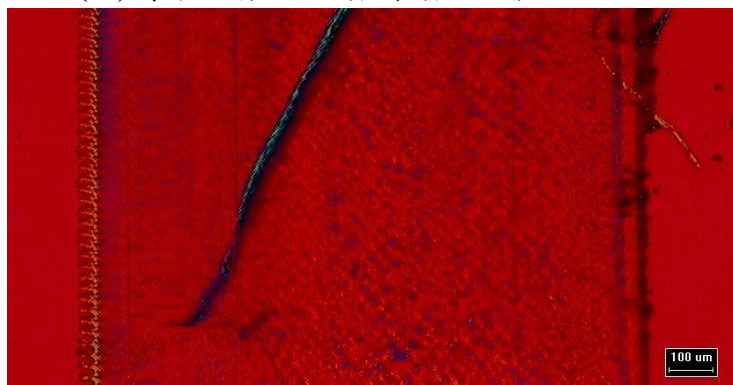
(a) 無照射雷射



(b) 照射雷射 120 秒

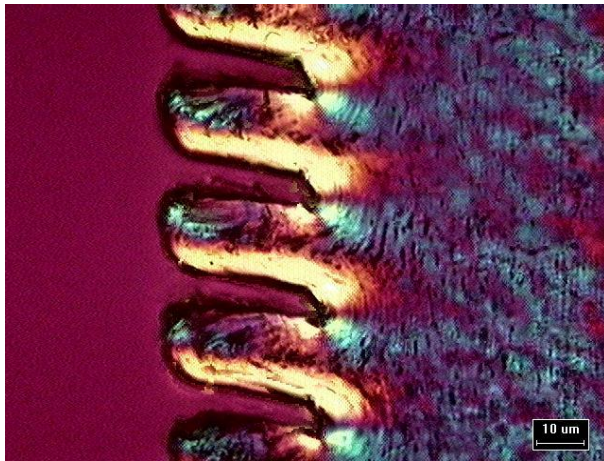


(c) 熱壓階段照射雷射 60 秒

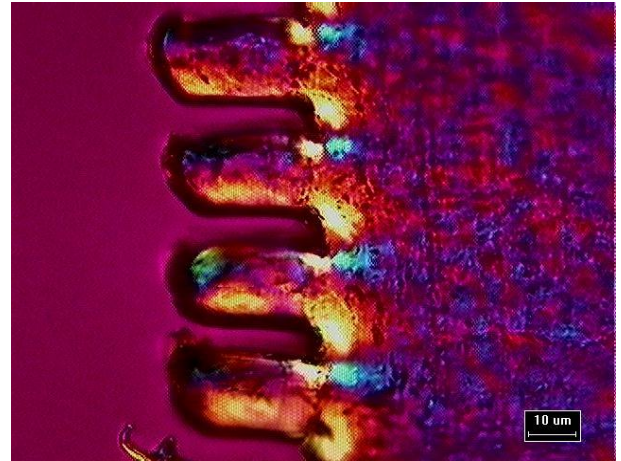


(d) 保壓階段照射雷射 60 秒

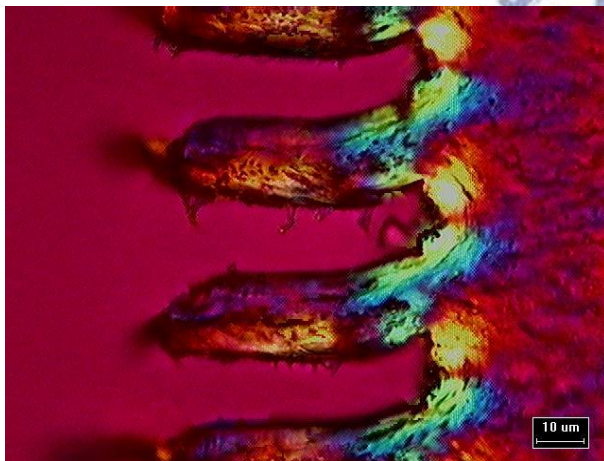
圖 4-15 微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的厚度截面之偏光顯微鏡照片。倍率 50X (銳敏色板)



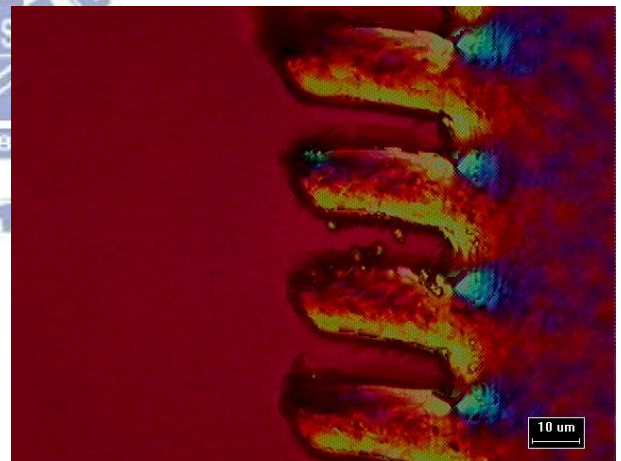
(a) 無照射雷射



(b) 照射雷射 120 秒



(c) 熱壓階段照射雷射 60 秒



(d) 保壓階段照射雷射 60 秒

圖 4-16 微結構、冷卻水溫 50°C、各階段照射的熱壓成形試片的微結構部分之偏光顯微鏡照片。倍率 500X (銳敏色板)

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究藉由改變熱壓成形參數和雷射光照射條件來探討塑膠微結構充填行為暨內部高次結構。首先設計可使雷射光照射至試片之熱壓模具，並採用自製之矽微模仁，以結晶型塑膠平板（PP）來熱壓出成形品。主要控制參數為：冷卻水溫、雷射光照射時間，進行各變因的熱壓成形實驗，配合光學顯微鏡以及偏光顯微鏡分析設備，對實驗所得的試片做了初步的分析，研究結果整理如下列：

- (1) 熱壓成形品在材料內部大致上可分為三種不同的層相，由中間而外依次分別為核心層、中間層以及表皮層，三者完整材料截面各自所佔的厚度比為 1 : 1.7 : 7.7。
- (2) 表皮層大部分為不定形構造，球晶數量極少；中間層內球晶較完整且數量增多，在冷卻水溫 50°C 時球晶大小約 40 μm ，而冷卻水溫 30°C 時球晶大小約 10 μm ；核心層內的高次結構發展較發達、數量多且緊密，在冷卻水溫 50°C 時球晶大小約 50-62 μm ，而冷卻水溫 30°C 時球晶大小約 15-20 μm 。使用超薄切割出適當厚度，可在偏光顯微鏡下觀測出明顯球晶的馬爾他十字的特徵。
- (3) 熱壓成形時提高冷卻水溫，使材料在緩和速率下冷卻而有較多時間摺疊分子鏈，會使核心層與中間層的球晶變大及數量變多。
- (4) 熱壓成形時照射雷射光，核心層的球晶變化如下所述：冷卻水溫 50°C 時，保壓階段有雷射照射 (34-48 μm) < 無雷射照射 (50-62 μm) < 熱壓階段有雷射照射 (52-64 μm) < 全程有雷射照射 (60-66 μm)；冷卻水溫 30°C 時，無雷射照射 (15-20 μm) < 全程有雷射照射 (22-27 μm) < 保壓階段有雷射照射 (30-48 μm) < 熱壓階段有雷射照射 (32-48 μm)。雷射光所提供的能量亦可促進球晶的成核與成長，而其效果與其施加的時機有關。

5.2 改進建議

在本實驗中仍有部分需要改進並且檢討的地方列舉如下：

- (1) 在提高熱壓溫度時，會發現微結構部分容易產生全面崩塌現象，推測是熱壓時黏彈性材料與微結構模仁緊密接觸，開始熱壓後使微結構裡氣體造成倒塌狀況，建議做一個封閉式模具且安裝抽真空系統，幫助排除微結構裡的雜質與氣體，對熱壓微成形品品質有所提升。
- (2) 由於微結構部分散熱較快，以致於無法得到良好的深寬比且無法得到高次結構，可以配合學長開發的可自發熱模仁在熱壓時加熱，使微結構內部的熱量足夠讓分子鏈排列成片晶或球晶，且也有較佳的微結構深寬比。
- (3) 可以使用微熱差掃描卡計 (Differential scanning calorimetry, DSC) 來計算明確結晶度差別，可對高次結構與材料本身相關做更佳的解釋。
- (4) 如果能妥善運用兩道或兩道以上雷射光的交集，將可發展出三維精確定位的高次構造控制技術。



參考文獻

- [1] Kensall D. Wise, “Integrated sensor, MEMS, and Microsystems: Reflections on a fantastic voyage” , Sensors and Actuators A, Vol.136, pp.39-50, 2007.
- [2] Riordan, M., “The Lost History of the Transistor. Spectrum” , IEEE Spectrum, pp.44-49, 2004.
- [3] Gregory T. A. Kovacs, Nadim I. Maluf, and Kurt E. Petersen,, “Bulk Micromachining of Silicon.” , Proceeding of the IEEE, Vol.86, N.8, pp.1536-1551, 1998.
- [4] James M. Bustillo, Roger T. Howe, and Richard S. Muller. “Surface Micromachining for Microelectromechanical Systems.” , Proceeding of the IEEE, Vol.86, N.8, pp.1552-1574, 1998.
- [5] Liu , Foundations of MEMS , 高立圖書有限公司 , 民國 97 年 1 月。
- [6] 陳仲宜 , 陳芙靜 , 精微成形技術之前瞻應用市場及發展趨勢分析 , 金屬工業研究發展中心 , 民國 96 年 11 月。
- [7] M. Hecke, W. Bacher, K.D. Muller, “Hot embossing – The molding technique for plastic microstructures” , Microsystem Technologies, Vol.4, pp.122-124, 1998.
- [8] L. J. Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, T. Schweicer, “Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography” , Microelectronic Engineering, Vol.54, pp.229-245, 2000.
- [9] Patrick W. Leech, “Pattern replication in polypropylene films by hot embossing” , Microelectronic Engineering, Vol.85, pp.181-186, 2008.
- [10] F. O. Olsen, L. Alting, “Pulsed Laser Materials Processing, ND-YAG versus CO₂, Lasers” , Annals of CIPP, Vol.44, pp.141-145. 1995.
- [11] G. Casalino, E. Ghorbel, “Numerical model of CO₂ laser welding of thermoplastic polymers” , Journal of Materials Processing Technology,

Vol.207, pp.63-71, 2008.

- [12] 林寶三，雷射原理與應用，全華科技圖書股份有限公司，民國 76 年 2 月。
- [13] T. Lippert, T. Nakamura, H. Niino, A. Yabe, “Laser induced chemical and physical modifications of polymer films: dependence on the irradiation wavelength” , Vol.109-110, pp.227-231, 1997.
- [14] T. Lippert, T. Nakamura, H. Niino, A. Yabe, “Irradiation Wavelength Selective Surface Modification of a Triazeno Polymer” , *Macromolecules*, Vol.29, pp.6301-6309, 1996.
- [15] W. Pfenging, A. Ludwig, K. Seemann, R. Preu, H. Mackel, S. W. Glunz, “Laser micromachining for applications in thin film technology” , *Applied Surface Science*, Vol.154-155, pp633-639, 2000.
- [16] C. Wochnowski, S. Metev, G. Sepold, “UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate” , Vol.154-155, pp.706-711. 2000.
- [17] C. Wochnowski, M. A. Shams Eldin, S. Metev, “UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate)” , *Polymer Degradation and Stability*, Vol.89, pp.252-264, 2005.
- [18] 林建中，高分子材料科學，文京圖書有限公司，民國 78 年 4 月。
- [19] 李育德，高分子導論，國興出版社，民國 72 年。
- [20] Ulrich Eisele et al., Introduction to Polymer Physics, Translated by Stephen D. Pask, Springer-Verlag, New York, 1990.
- [21] 胡德，高分子物理與機械性質(上、下)，渤海堂文化公司，民國 79 年 1 月。
- [22] 曹怡，張建成，光化學技術，新文京開發出版股份有限公司，民國 95 年 12 月。
- [23] 張國順，現代雷射製造技術，新文京開發出版股份有限公司，民國 97 年 1 月。
- [24] 林威宇，動態熱壓控制對微結構熱壓特性的影響暨加工過程中聚丙烯

的結晶特性的初步探討，國立交通大學碩士論文，民國 92 年。

[25] 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，民國 96 年。

[26] 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、熔融與結晶形態，國立中山大學碩士論文，民國 95 年。

[27] 范智翔，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，國立交通大學碩士論文，民國 97 年。

