

國立交通大學

機械工程學系

博士論文

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



Injection Molding Characteristics of Polymer

Micro-/Sub-Micro-Structures and the Development and Application of

Heat-Generable Mold Insert

研究生：劉安誠

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十六年七月

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

Injection Molding Characteristics of Polymer
Micro-/Sub-Micro-Structures and the Development and Application of
Heat-Generable Mold Insert

研究生：劉安誠
指導教授：陳仁浩

Student：An-Cheng Liou
Advisor：Ren-Haw Chen

國立交通大學

機械工程學系



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for Ph.D

in

Mechanical Engineering

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

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

研究生：劉安誠

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程研究所

摘要

本論文致力於高深寬比微米/次微米塑膠結構的射出成形特性及脫模行為研究。首先使用傳統射出成形機進行微/次微米結構充填行為探討，其次針對傳統微射出成形的缺失，設計一新型模仁並提出新的射出成形方法。在微結構模穴充填方面，實驗使用 PMMA、PP 及 HDPE 等材料觀察微小模穴的特殊充填行為及成形缺陷。同時，為了避免直接脫模法對微結構所造成的破壞，嘗試以消失模法來克服成形後的脫模問題。研究發現微米/次微米結構的成形遠比一般尺寸者的成形困難。如果模溫在材料的玻璃轉移溫度 T_g 點以下，射出壓力傳遞只能到達模具的微模穴基部，塑料無法充填進入微結構模穴。若要完整的充填，其模具溫度需在 T_g 點以上，且主射出壓力和持壓時間對微結構的可成形深寬比有很大的影響。在製品的收縮控制上，高於 T_g 且靠近此點的模溫與高的保壓力皆能減少收縮量，其中，保壓力提升可使收縮量曲線的變化趨於線性，然而製品與模仁彼此的夾持力卻無法消除，此種不規則收縮的複雜問題若沒有特殊的應力釋除處理將無法獲得良好的成形品質。

因此本研究針對微結構射出成形的收縮行為，發展一種在矽基模仁上創建表面具有可自發熱功能的微結構模仁，以解決微/次微米元件在成形冷卻過程的脫模問題。此種設計不僅在矽晶片製作微溝槽，並在微溝槽表面埋植電熱線，而該電熱線係根據摻雜改質的原理，利用離子植佈法對矽基模仁表面進行摻雜磷離子，使其具有適當的導電性，此新型模仁被設計應用在協助解決高深寬比微結構的脫模問題。實驗結果顯示，矽基電熱線可提供穩定的加熱功率，在射出成形的冷卻階段，以足夠的功率和適當的時機加熱模仁表面的局部區域和近旁的成形塑料，可有效地降低微溝槽模仁和製品彼此收縮的夾持力，獲得自然脫模的高成形精度的製品。此種模仁實際應用於微射出成形時具有極佳的加溫與溫控效率，對節省能源、縮短成形週期及工業化極具潛力。

Injection Molding Characteristics of Polymer Micro-/Sub-Micro-Structures and the Development and Application of Heat-Generable Mold Insert

Student : An-Cheng Liou

Advisors : Dr. Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This dissertation is concerned with the injection molding characteristics and demolding behavior of polymer micro- and sub-micron-structures with high-aspect-ratios. The filling behavior of the polymer injected by a traditional injection molding machine into the microcavities was investigated first. Then a new injection molding strategy was proposed along with the development of a novel mold insert learned from the drawbacks of the traditional injection molding process in fabricating microstructures.

In the filling of the microcavities, distinctive mold-filling behaviors and resulting defects were observed for various types of polymers such as PMMA, PC, PP and HDPE. Here, sacrificial molds were used to overcome the demolding problems in order to prevent the microstructures from direct damage as demolding. Experimental results revealed that injection molding of micro- and sub-micro-structures are more difficult than that of products with common dimensions. If the mold temperature is lower than the glass transition temperature (T_g) of the molding polymer, the filling resistance of the polymer in micro injection molding will be markedly high, and therefore, the polymer melt can only fill up the mold cavity of the base part of the micro-structure products and can not fill into the microcavities. To fill up the micro- and sub-micron-cavities successfully, the mold temperature must normally be above the T_g of the polymer used. Moreover, the main injection pressure and the main injection time substantially affect the achievable aspect ratio of the

micro- and sub-micron-structures. As for the shrinkage control, both a mold temperature, which is above the T_g and a higher holding pressure can decrease the shrinkage. In addition, the shrinkage curve becomes linear with the increase of the holding pressure. However, the gripping force due to the difference of shrinking ratio between the polymer and the mold insert can not be released, which results in the demolding defects. Therefore, a special in-mold process of stress relief is strongly necessary for solving the demolding problem to guarantee high micro-molding quality.

This thesis, in accordance with the shrinking behavior of the injection molding of microstructure, presents a silicon-based heat-generable mold insert for micro injection molding to solve the problem of demolding destruction, as mentioned earlier. Design of this mold insert not only has micro-channels constructed on the silicon wafer as the microcavities but also includes micro electrical heating lines embedded in the wall of the microcavities. These electrical heating lines with specified resistance were fabricated by doping phosphorus ions precisely into the surface of the silicon cavity wall using the ion implanting process. The performance of the novel mold insert was studied and then the mold insert was applied to the injection molding of micro-structures with high aspect ratios for possibly resolving the demolding problem. Experimental results indicated that silicon-based electrical heating lines embedded in the novel mold insert can provide stable heating power. By heating the cavity wall and the nearby plastic with appropriate timing and sufficient power in the cooling stage, we could effectively reduce the gripping force between the patterned plastic microstructures and the micro-channels of the mold insert. Consequently, defect-free demolded products with high-precision were obtained. This novel mold insert provided extremely high thermal efficiency in heating and temperature control when it was applied to the micro injection molding in practice. The above mentioned advantages can in turn result in power saving and cycle time shortening, and thus, enhancing industrial applications.

誌 謝

首先感謝我的指導教授 陳仁浩博士，在研究所求學期間的殷切教誨與指導，不只在論文的研究方向與寫作給予引導，同時也對我的學習態度及觀念釋疑，讓我順利完成博士學業，在此由衷地感謝老師多年的培育。對於交大的所有老師，非常感謝您們提供良好的學習環境；特別提出感謝的是已故曾錦煥老師，在研讀課程中親自引導我如何分析及處理問題，並時常關心學生。也感謝論文審查委員所賜予寶貴的意見與指正，使得論文的修正更臻完善；感謝周長彬老師，曹友興老師及洪景華老師在研究所期間給予的關懷與訓練，使學生有機會得知缺失和改進，提升見聞視野；另外，感謝屏東科大機械系熊京民老師和趙志燁老師在大學時期的學術指導，讓我踏上研究的領域。

其次是實驗室曾經一同生活的超群學長、明初、志隆、文童、俊豪、啟弘、振銓、威宇、重凱、禮源、承德、坤宏、訓國、濬賢、沛原、忠晉、旭昌、悅慈、春貴、振家、智翔、子敬、亞平、正剛和聰連等，感謝你們各方面的幫助，填補研究的快樂時光；感謝交大奈米中心陳悅婷小姐提供專利實驗的協助。在此感謝以下單位給予研究必要的協助，1)國家奈米實驗室，2)交通大學奈米中心，3)清華大學化工所張榮語實驗室，4)台北科大化工所蘇淵源實驗室，5)交大材料所韋光華實驗室，6)交大機械系鄭璧瑩實驗室和 7)震保公司盧潮文先生。

最後，感謝我的母親陳月娥，父親劉邦玉給我求學的自由，謝謝大姊美鴻，二姊美惠在生活上的照應，特別感謝我的妻子卓麗娥在研究期間默默的支持，使我長期在新竹研究而無後顧之憂，謝謝妳！也謝謝我兩個可愛的孩子芳羽和康廷，每次都以非常驚喜的見面方式迎接我，使我們的生活充滿甜蜜。

目 錄

	頁次
摘 要	i
ABSTRACT	ii
誌 謝	iv
目 錄	v
表 目 錄	vii
圖 目 錄	viii
一、 序論	- 1 -
1.1 研究背景	- 1 -
1.2 文獻回顧	- 4 -
1.3 研究動機與目的	- 8 -
1.4 研究方法	- 9 -
二、 微/次微米結構射出成形實驗	- 11 -
2.1 微/次微米結構射出成形設計概念	- 11 -
2.2 微射出成形實驗條件設定	- 13 -
2.3 實驗設計與材料	- 16 -
2.4 矽基微/次微米結構模仁的製作	- 21 -
2.5 脫模處理及成形微結構的觀測	- 29 -
三、 射出成形參數對微結構的射出成形特性的影響	- 31 -
3.1 射出成形參數對微結構的可成形深寬比的影響	- 34 -
3.1.1 模具溫度的影響	- 34 -
3.1.2 主射出壓力的影響	- 37 -
3.1.3 主射出壓力的持壓時間對微射出成形特性的影響	- 38 -
3.2 微結構射出成形時的特殊流動行為與成形特性	- 42 -
3.3 微結構在射出成形的時收縮特性	- 52 -
四、 具有快速局部加熱功能的微結構模仁的設計	- 59 -
4.1 可快速局部加熱的微結構模仁的目的	- 59 -
4.2 可自發熱的矽基微結構模仁的設計	- 60 -

4.3	可自發熱模仁的製程步驟.....	- 64 -
4.4	量測校正方法.....	- 76 -
4.5	成形實驗設計.....	- 79 -
五、	可自發熱模仁的特性與在微成形上的應用效果.....	- 82 -
5.1	內建微細電熱線的微結構模仁的特性.....	- 82 -
5.2	模仁自加熱功能之控制及其對微成形特性之影響.....	- 90 -
5.3	應用可自發熱模仁的微結構製品的成形與收縮特性.....	- 96 -
六、	結論.....	- 104 -
6.1	結論.....	- 104 -
6.2	未來發展方向.....	- 105 -
	參考文獻.....	- 107 -
	附錄一：模具漏料問題對策.....	- 114 -
	附錄二：著作目錄.....	- 118 -



表 目 錄

表 1 實驗採用的工程塑膠特性[43]。	- 17 -
表 2 實驗設備以及所屬單位。	- 22 -
表 3 微米級結構製程參數。	- 25 -
表 4 電子束直寫對不同線寬光阻劑量值。	- 28 -
表 5 次微米級結構製程參數。	- 28 -
表 6 利用第一道光罩製作電極時的步驟和條件。	- 66 -
表 7 利用第二道光罩製作微結構時的步驟和製程條件。	- 67 -
表 8 利用第三道光罩製作加熱電路的步驟與條件。	- 70 -
表 9 製作加熱電路保護的方法和條件。	- 71 -
表 A1 隔絕片性能。	- 116 -



圖 目 錄

圖 1	LIGA 技術的標準製程說明。	- 6 -
圖 2	微成形流程圖。	- 12 -
圖 3	微射出成形加工履歷。	- 13 -
圖 4	理想型牛頓流體受剪切應力之變形示意圖。	- 15 -
圖 5	非理想型牛頓流體之剪切應變率和剪應力關係。	- 15 -
圖 6	本實驗所用的工程塑膠 PMMA 的工程性質(a)P-V-T 特性關係，(b)剪應力-剪切率，(c) 剪切黏度-剪切率。	- 18 -
圖 7	射出用模仁之方銷側邊抽氣道設計。	- 19 -
圖 8	利用 UV 光源微影光阻，由於 $1\mu\text{m}$ 以下的線寬具有的光學干涉問題，導致光阻顯像不良的狀況。	- 23 -
圖 9	濕式蝕刻設計示意圖。	- 23 -
圖 10	晶片模仁製作流程。	- 26 -
圖 11	40% KOH 對(110)矽晶片的蝕刻率[47]。	- 26 -
圖 12	溝寬 $10\mu\text{m}$ 矽晶模仁截面。	- 27 -
圖 13	溝寬 $2\mu\text{m}$ 矽晶模仁截面。	- 27 -
圖 14	溝寬 300nm 矽晶模仁。	- 29 -
圖 15	溝寬 180nm 矽晶模仁。	- 29 -
圖 16	溝寬 160nm 矽晶模仁(a)截面圖及(b)上視圖。	- 29 -
圖 17	微射出成形實際操作的模穴壓力及製品核心溫度曲線。	- 33 -
圖 18	模溫 92°C ，主射出壓力 140MPa 的條件下，壁厚 $18\mu\text{m}$ 的 PMMA 微結構的射出成形結果。	- 35 -
圖 19	模溫 120°C ，主射出壓力 60MPa 的條件下，壁厚 $18\mu\text{m}$ 的 PMMA 微結構的射出成形結果。	- 35 -
圖 20	模溫 160°C ，主射出壓力 60MPa 的條件下，壁厚 $18\mu\text{m}$ 的 PMMA 微結構的射出成形結果。	- 35 -
圖 21	模具溫度與可成形深寬比間的關係。	- 36 -
圖 22	模溫 150°C ，主射出壓力 120MPa 的條件下，壁厚 210nm 的 PMMA 微結構之成形結果。	- 36 -

圖 23	模溫 150°C、持壓時間 60 秒、壁厚 10 μ m 和 2 μ m 主射出壓力對深寬比關係。	- 37 -
圖 24	模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 15 秒的條件下，壁厚 18 μ m 的微結構的射出成形結果。	- 39 -
圖 25	模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 30 秒的條件下，壁厚 18 μ m 的微結構的射出成形結果。	- 39 -
圖 26	模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 60 秒的條件下，壁厚 18 μ m 的微結構的射出成形結果。	- 39 -
圖 27	微模穴厚度 10 μ m 和 2 μ m 時，主射出壓力的持壓時間對可成形深寬比的關係。	- 41 -
圖 28	壁厚 10 μ m 的 PMMA 微結構的射出成形窗。	- 41 -
圖 29	壁厚 1.5 μ m 的 PMMA 微結構的射出成形窗。	- 42 -
圖 30	射出成形充填過程的噴水流現象[68]。	- 43 -
圖 31	充填過程頂部無邊界限制之短射表層狀態。	- 44 -
圖 32	在模溫 140°C，主射出壓力 140MPa 持壓 60 秒的條件下，成形所得的 PMMA 微結構的頂部凹陷狀態。	- 44 -
圖 33	壁厚 300nm 的 PMMA 射出成形微結構。	- 45 -
圖 34	壁厚 280nm 的 PMMA 射出成形微結構。	- 45 -
圖 35	壁厚 180nm 的 PMMA 射出成形微結構。	- 45 -
圖 36	模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 的條件下成形所得的壁厚 180nm 的 PMMA 微結構。	- 46 -
圖 37	模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 的條件下成形所得的壁厚 160nm 的 PMMA 微結構。	- 46 -
圖 38	料溫 200°C，模溫 80°C，主射出壓力 100MPa 持壓 2 秒的條件下成形所得的壁厚 2 μ m 的 PP 微結構。	- 47 -
圖 39	料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的條件下，成形充填尚未飽滿的壁厚 2 μ m 的 PP 微結構(a)深寬比 5，(b)單一結構放大。	- 47 -
圖 40	料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 30 秒的條件下，成形充填飽滿的壁厚 2 μ m 的 PP 微結構(a)深寬比 9，(b)單一結構放大。	- 47 -

圖 41	料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 30 秒的條件下，成形充填飽滿的壁厚 10μm 的 PP 微結構(a)深寬比 12，(b)單一結構放大。	- 48 -
圖 42	射出成形模溫 120°C，主射出壓力 180MPa 持壓 30 秒的條件下的 PP 微結構偏光顯微照片(a)一般偏光鏡(b)使用銳敏色板(c)微結構區放大圖。	- 50 -
圖 43	壁厚 10μm，料溫 200°C，模溫 120°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的條件下，射出成形所得 PP 微結構的偏光顯微照片。	- 50 -
圖 44	模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的條件下，射出成形所得 PP 微結構在充填過程產生特定間距之波前形狀態。	- 51 -
圖 45	料溫 180°C，模溫 50°C，主射出壓力 90MPa 持壓 20 秒的條件下，射出成形所得 HDPE 微結構的 SEM 顯微照片。	- 51 -
圖 46	收縮量測概念示意圖。	- 53 -
圖 47	模具溫度對壁厚 10μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈的影響(料溫 250°C，主射出壓力 120MPa 持壓 30 秒)。	- 55 -
圖 48	不同模溫條件下，壁厚 2μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈。	- 55 -
圖 49	不同的主射出壓力條件下，壁厚 10μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈狀況。	- 56 -
圖 50	不同的主射出壓力條件下，壁厚 2μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈狀況。	- 56 -
圖 51	(a)邊長 300nm 方形柱，(b)壁厚 200nm 光柵結構的收縮傾倒現象(成形條件：料溫 250°C，模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 60 秒)。	- 58 -
圖 52	冷卻保壓過程產生應力場和釋除應力的示意圖	- 59 -
圖 53	可自發熱模具初始的設計概念。	- 60 -
圖 54	可自發熱模仁的製作流程。	- 62 -
圖 55	可自發熱模仁的光罩設計概念。	- 63 -
圖 56	第一道光罩之設計：用以產生電極槽。	- 63 -
圖 57	第二道光罩之設計：用以產生微溝槽陣列。	- 64 -

圖 58	第三道光罩之設計：用以定義電熱線。	- 64 -
圖 59	完成摻雜的晶片模仁在兩個方向觀測的照片。	- 74 -
圖 60	漆包線球狀端部。	- 75 -
圖 61	晶片與模具組合的上視及側視圖。	- 75 -
圖 62	晶片與導線組合後塗佈絕緣層示意圖。	- 76 -
圖 63	晶片與導線接合完成圖。	- 76 -
圖 64	晶片發熱的溫度校正裝置(a)實際量測的設置狀態，(b)拆下熱電偶觀測矽膠位置的狀態。	- 77 -
圖 65	壓力對阻值關係的量測設計概念。	- 78 -
圖 66	實際晶片壓應力對電阻值關係的測試裝置。	- 78 -
圖 67	收縮量測 CCD 顯微鏡。	- 79 -
圖 68	實施模仁發熱的射出成形加工時序圖。	- 81 -
圖 69	內建電熱線的自發熱模仁的應用概念。	- 83 -
圖 70	為二次離子質譜儀分析磷離子在矽基表層的濃度分佈。	- 84 -
圖 71	不同植佈劑量條件的矽基電熱線電阻的變化。	- 84 -
圖 72	矽基電熱線分別在(a)固定溫度 170°C 和(b)固定壓應力 12.5 MPa 下的阻值對時間之變化。	- 85 -
圖 73	(a)溫度(b)壓力的變化對矽基電熱線的電阻的影響。	- 86 -
圖 74	週期性的(a)溫度和(b)壓應力變化對阻值的影響。	- 87 -
圖 75	使用矽基電熱線模仁進行電流-電壓測試時的(a)電流-電壓和(b)功率-時間關係圖。	- 89 -
圖 76	矽基電熱線的原始阻值與產生電氣崩潰後達穩態時的功率關係。	- 90 -
圖 77	未使用新型模仁技術在微成形所導致的各種缺陷(a)側傾，(b)撕裂，(c)塑膠微結構頂部被拔斷，(d)底切剪斷，(e)塑膠微結構斷裂在模仁凹槽內和(f)模仁斷裂嵌入成形微結構。	- 91 -
圖 78	應用新型模仁的微射出成形製程的模仁發熱操作(a)成形加工時序示意圖，(b)實際成形的模穴壓力及製品表面溫度曲線。	- 92 -
圖 79	模具冷卻過程中，矽基電熱線各種發熱功率所導致的微結構模仁表面的溫度變化。	- 93 -
圖 80	(a)為一壁厚 2 μ m 深寬比 8 的微米成形結構，(b)為(a)圖之局部	

	放大，(c)為頂部 300nm 圓柱結構，(d)為壁厚 180nm 光柵成形 品應用新型模仁的成功轉印且順利脫模案例。	- 94 -
圖 81	自發熱模仁加熱後正常脫模的微結構製品基部發生海灘紋。 ..	- 95 -
圖 82	自發熱模仁加熱後正常脫模製品高度 1/3 位置壁厚收縮。	- 95 -
圖 83	矽基電熱線加熱功率太大造成脫模後微結構軟化傾倒。	- 96 -
圖 84	各種開模溫度條件下的微結構的收縮量，微結構深寬比(a)4 倍，(b)8 倍。	- 98 -
圖 85	深寬比 4 倍及 8 倍的成形微結構的線性收縮趨勢斜率比較。 ..	- 99 -
圖 86	在模溫 82°C 開模所得的成形微結構，在距中心 2200 μ m 位置 處其結構根部被剪斷的收縮破壞。	- 99 -
圖 87	距中心 2200 μ m 位置在 64°C 開模溫度下獲得完全無收縮剪斷 的製品。	- 100 -
圖 88	新型模仁位置標定圖(左圖)，右圖是冷卻過程中運用自發熱功 能在不同位置所得的微成形轉印結果。	- 101 -
圖 89	運用新型模仁於微成形時的適當發熱條件操作窗，微結構壁厚 為 2 μ m 其(a)深寬比 2，(b)深寬比 4，(c)深寬比 8。	- 102 -
圖 A1	晶片在模具內部截面圖。	- 114 -
圖 A2	隔絕片在模具內部的位置上視圖。	- 114 -
圖 A3	金屬模具照片。	- 117 -

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

一、序論

1.1 研究背景

自 1960 年代以來，電子元件的研究開始往電路微小化、集積化的方向發展，至今所謂的積體電路技術已有很大的進步，它使得生活中的各項電子元件的體積愈變愈小，功能愈來愈多，深植於人類日常生活中。由於元件微小化的需求，促成微元件、微機電系統的發展。

1980 年代前後，微機電系統 (micro-electro-mechanical system; MEMS) 的發展在世界各地備受矚目，其發展理念是利用半導體製程技術改進傳統的加工方式，試圖將各種機械和電子整合的元件微小化，以應用於流體混合、生物醫學等技術，由於應用層面生活化被期望能成為繼半導體工業之後的另一項革命性技術。近幾年，更由於奈米技術觀念的興起，微機電系統有更朝向微/奈米機電系統發展的趨勢。

發展微/奈米元件或系統的基礎，乃在於必須具有妥適的微/奈米結構創製技術。在微/奈米科技的領域中，能達到將系統結構微小化的製程有很多種。從加工製造技術層面而言，其主要微製造技術有四：半導體製程技術 (semi conductive process)、光刻電鑄模造技術 (德文：lithographie gavanoformung Abformung; LIGA)、微機械加工技術 (micromachining) 以及掃描探針顯微鏡操縱技術 (manipulation of scanning probe microscopy)。

矽基微加工技術源自於半導體積體電路 (integrated circuit; IC) 製程，在微加工元件之厚度、時間、製程環境與成本，會受到極大的限制。例如沉積薄膜厚度問題，當超過 $3\mu\text{m}$ 的沉積厚度時，容易因應力而造成薄膜破裂。為了改善矽基加工技術的高溫製程、材料選擇、結構深寬比等限制，故發展出非矽基微加工技術，包括 LIGA 製程、微機械加工技術、高分子微加工技術及低溫製程之特殊材料技術。

微/奈米元件除了強調特有的結構性能，如光學性質、導電性及導熱性

外，為了支援結構強度或增加元件的物理特性，結構體必須朝著高深寬比 (high aspect ratio)、奈米尺度等三維形狀發展，致使微系統 LIGA 製程日益受到重視。此製程結合了光刻術、電鍍鑄模及微成形模造量產技術，可應用於微致動器、微熱交換器、微感測器及微光學系統等元件開發，使得微結構創製技術更實際的結合到工業批量生產。

LIGA 製程使用波長 0.2~0.6nm 的同步輻射 X 光進行深光刻術，由於波長短、繞射現象小、功率大及穿透力強等優點，使得 X 光 LIGA 製程所製作的結構深度、精度、表面粗糙度皆遠超過微機械加工的範疇，主要製程為 X 光深刻(lithography)、電鑄(electroforming)和微成形(micromolding)三項工程所構成。在這主要的三項工程中，X 光深刻技術可以製造出高深寬比且高精度的微細元件；電鑄技術則能將矽晶片上各種形狀的結構進行翻製，使尺寸微細化、精度高、強度大的模具之製作成為可行；量產則需依靠微成形技術來達成，所以微成形嚴格的品質控制，是 LIGA 製程應用於工業的重要環結。然而，同步輻射光源龐大且昂貴，因此考慮製品品質等級的要求，在沒有相當的必要性需求下，引導出類 LIGA 製程的發展。

類 LIGA 製程與 LIGA 製程的差別在於使用不同於同步輻射 X 光的光源進行光刻微細加工，主要是利用紫外光微影(UV lithography)，準分子雷射微加工(excimer laser micromachining)及反應離子蝕刻(reaction ion etching, RIE)等，成本雖遠低於同步輻射光源，但加工精度則由次微米降到微米，其可獲得之最大深寬比也相對降低。

上述微/奈米結構創製的方法，基本上製程複雜、成本高，難以大量生產品質均勻的微/奈米結構，欲大量且快速的生產微/奈米結構最可行的方法乃是利用成形模造的方式，即所謂的微成形製程。

微成形(micro molding)是泛指利用模具(mold, die)來進行微結構的創形或複製。實際上，必須依據成形對象的材料種類、尺寸與形狀上的特徵，採用適當的成形方法，才能以最經濟的成本獲得品質符合要求的微成形品。目前在塑膠微結構的成形方面，主要的方法有熱壓成形(hot embossing)、射出成形(injection molding)，其他如輥壓(rolling)以及光聚合法(photopolymerization)等工業應用例。當這些具有微/奈米結構的塑膠成形品完成後，可直接用為微/奈米系統的零組件，如光學模組，生物醫療元件，或者經由二次電鑄轉印得到金屬結構。

熱壓法是在熱壓機的上下兩壓板間置入微結構模仁與塑膠板材或覆膜，並在該塑膠材料的玻璃轉換溫度(glass transition temperature)以上的高溫，由上下壓板對塑膠材料施予壓力迫使熔融塑膠流入模仁的模穴內，而使模仁上的微結構得以賦形在塑膠板上的一種成形方法。基本上熱壓成形可分成封閉式與開放式兩種。開放式由於材料在加工過程中會有大量的側向流動，容易形成中央部分高而邊緣附近低的壓力分佈，造成微結構賦形性和收縮不均勻的情況，尺寸控制較為困難。封閉式為上下壓板的側向周圍設有模板來限制材料的側向流動，整個材料是在一個封閉的狀態下受到壓縮，過程中材料少有大位移流動發生，各部分材料皆受到相同的壓應力，因此冷卻脫模後的微成形品較能獲得均勻分佈的收縮率和品質。為了避免空氣殘留在微結構模穴中無法排出而產生成形缺陷，工作區必須維持在真空中進行熱壓。

射出成形是利用巨大的壓力將熔融塑膠以高速充填進入模穴內，經過保壓、冷卻以補償體積的收縮，待其冷卻固化後獲得均質製品的大量成形法。用在製作微結構的射出成形機，基本上必須能相當準確地控制每次的射膠量。模具設計是微射出成形與傳統射出成形的差異之處，且模穴內必須有真空排氣的設計，目的為使模仁的微結構模穴內的空氣能確實被排出，以避免發生微結構模穴充填不良等現象。此外為因應製程中所需的模溫高低之變化，良好的溫度調節設計對於模具亦非常重要。由於微結構模穴的尺寸很小，充填過程中熔膠材料表面的溫度梯度所造成的表面材料黏度增加甚或固化層的成长將會降低材料對微模穴的充填能力，因此有必要適當的提高充填過程中的模具溫度，通常此溫度至少需設定在材料的玻璃轉移溫度以上為宜。此種高溫充填的設定使得充填完畢後進行冷卻時的保壓措施益形重要，以補充因巨大的冷卻收縮所造成的模穴內材料量之不足。然而，若無良好的保壓策略並配合適當的澆口截斷設計，容易造成整體模穴內的壓力分佈不均，因而導致微成形品各部分的收縮率不一致，降低微成形的精度。

輥壓成形是把塑膠薄片穿過相對旋轉的一對平行輥子之間的間隙時，受到高溫輥子的加熱而使表面軟化，同時藉此輥子所施加的壓力而使附於高溫輥子表面的微結構轉印賦形於塑膠薄板上。而由於通過輥子間隙後的塑膠薄板的表面仍具有較高的溫度，為避免其上剛形成的微結構受到

表面張力的影響而破壞，通常會以低溫的空氣流來對輓子間隙出口附近的塑膠薄板施予冷卻。輓子除了須具備足夠的剛性以抑制由輓壓負荷造成的撓曲變形外，表面設有微結構的輓子，其軸向溫度分佈的均勻控制亦非常重要。其主要的操作條件為輓子溫度、轉速及壓力。由於塑膠材料自身的熱傳導性通常不佳，所以利用高溫輓子來軟化塑膠薄板表面層的輓壓製程通常僅適用於高度 $1\mu\text{m}$ 以下的微結構之成形。

在所有的微成形方法之中，射出成形製程因模穴為封閉性空間，可得材料流動率高(high flow rate)、流動距離長、低的功率損失、各項量測準確、循環時間短、壓力高等特點，特別適合用在高深寬比的微細結構的成形。此外，以傳統的射出成形機配合微結構模具來執行微結構成形，其生產性極高，對於批量複製微結構之目的，不僅可降低其生產成本，且成形品質相當穩定，是大幅提升工業應用性的關鍵技術。

然而由於(1)微/奈米結構的特徵尺寸厚度(或寬度、直徑)極其微小，在射出成形過程中模具對於成形材料的冷卻效應遠較一般尺度的成形品者為大；(2)微/奈米結構特徵尺寸的深寬比依需求而不斷的提高；以及(3)微/奈米結構經常是一大片密集地垂直矗立於一基板上而各自的結構都不具有(不被允許有)脫模傾斜角。這些因素使得微/奈米結構的射出成形遠較一般尺寸塑膠製品的射出成形困難。此外，成形材料的均勻性亦是微/奈米射出成形必須密切注意的問題，特別是成形過程中結晶性塑膠、聚摻物等的內部構造的形成，對於微/奈米射出成形特性的影響至為複雜。

1.2 文獻回顧

自 1978 年德國 Karlsruhe Nuclear Research Center 的 Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT)發展出用以製造微結構的 LIGA 技術[1]，因其基礎及應用涵蓋工程、科學、生物醫學之應用，引起科學研究各界的注目。LIGA 技術的標準製程如圖 1 所示，首要步驟是在晶片上形成導電的種子層，隨後在表面塗佈光阻(PMMA)，以 X 光穿過光罩(mask)對光阻曝光後，使光阻產生交鏈(cross linking)或解離(decomposition)的結構，在顯影(development)後，可得含有結構圖形(pattern)之塑膠模板。第二步驟是使用電鑄技術使金屬以離子的形式沈積在具微結構模板內，移除模板後，即可得所需的金屬微結構模仁。第三步驟是利用微成形技術，如射出成形、熱

壓成形等技術大量轉印，形成塑膠微結構[2]。

由於 LIGA 製程是一種整合性技術，其各步驟皆屬複雜且獨立的製程，H. Guckel 等人對 X 光深刻技術各步驟參數做深入的研究，以電鑄技術製作數件組零件，形成微致動器系統[3]。在溝槽蝕刻深度方面，A. A. Ayón 等人使用深反應式離子蝕刻系統(Dep Reactive Ionic Etching, Deep RIE)在(100)矽晶片上製作垂直溝槽，線寬 $30\mu\text{m}$ 深度在 $120\mu\text{m}$ 以內，蝕刻率呈線性下降，側壁垂直性尚可；但是深度 $120\sim 500\mu\text{m}$ 蝕刻率呈緩慢非線性變化，且側壁漸呈 V 型，為 RIE 在深寬比提出建議[4]。K.Ohwada 等人使用(110)矽晶片，做 KOH 非等向性濕蝕刻，為了達到深度均勻，開發動態震盪超音波輔助蝕刻，利用在不同頻率下的震動，促進溝槽深度的均勻性，其穩定深度約在 $160\mu\text{m}$ ，約 15 倍深寬比[5]。S. W. Watson 與 R. P. Walters 研究鉻與鎳複合電鍍的特性，針對使用和不使用鉻在鎳基材的特性，詳細說明電壓和電流濃度的控制技術，對微結構電鑄翻製品質控制提供有效的方法[6]。



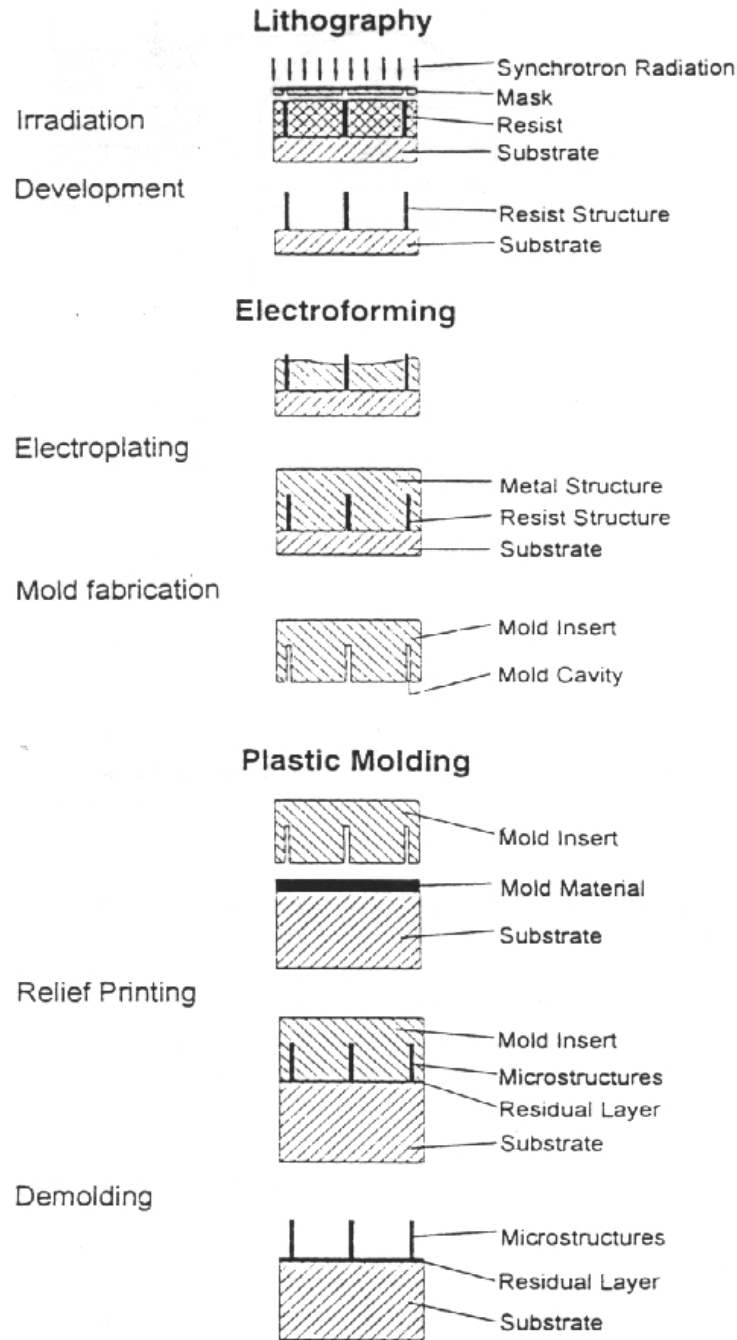


圖 1 LIGA 技術的標準製程說明。

微成形技術方面，Karlheinz Dunkel 等人說明微成形製程可能產生的缺陷，如翹曲(warpage)、未完成充填(unfilling)及表面粗糙度(surface roughness)問題，並提出射出速度越快，對 V 型溝槽成形品的轉印有明顯的成效；在收縮率(shrinkage)方面，結晶型比不定型高分子要大[7]。R. Ruprecht 等人則研究在塑膠內加入金屬填充物，經射出成形得到導電性種子層模仁，以利電鑄金屬微結構。他們的論文中提到較高深寬比(> 4)的結構的充填適合

使用射出成形，比較小深寬比者則可用熱壓成形。此外，還敘及在封閉模內的排氣、模溫、保壓、冷卻、脫模溫度以及移除微結構模仁等的控制事項。射出成形部分亦提到，脫模溫度依材料種類及微結構特徵而定，唯有遵循嚴格的溫度公差，成形品才能完美地脫模[8-11]。R. Wimberger-Friedl 等人以次微米光柵元件為主題，探討不定形(amorphous)高分子 PMMA 及 PC 的射出成形特性，指出高的模溫的影響和收縮所造成的破壞；若要減低這些影響，模溫要儘可能的接近玻璃轉移溫度(T_g)；在製作次微米線寬約 100 nm 的塑膠成形品時，發現深寬比高達 8 以上的成形有相當的困難，因為在次微米尺度時表面粗度的效應異常明顯[12-16]；次微米成形品在試片處理時，為防止截面劈裂時的應力破壞，以集中離子束(FIB, focus ion beam)的加工可完美的切割截面[17]。使用熱壓成形製作深寬比約 4 的大面積塑膠元件，在模溫高於 T_g 點時可完整地轉印微米尺度結構[18-24]。但是 J. Taniguchi 等人曾在鑽石膜基板上建構 2 μm 寬的鋁微結構，用於對 PMMA 做微壓印。在溫度 150 $^{\circ}\text{C}$ ，65 MPa 條件下，只能轉印出小於 1 的深寬比，可見尚有其它參數未掌握[25]。

在微成形分析方面，有關分子定向之分析論述，Broyer 等提出，對非晶質材料而言，高分子在流動過程中，即會產生分子定向(molecular orientation)，使得原先呈現捲曲之分子鏈受剪力作用而拉直，加上快速的凝結作用致使高分子無法恢復捲曲之形狀，此時即會發生分子定向情形。但若將其置於高溫下，則較高的能量成為分子鏈回復捲曲狀之動力，即造成射出件的翹曲，所以對精度需求高的射出件而言，定向性的改善與避免是不可或缺的[26,27]。N. Huber 及 C. Tsakmakis 利用 ABAQUS 軟體以有限元素法模擬微細尺寸下之大變形的脫模應力分佈，發現應力受殘餘層(residual layer)厚度所左右[28]。Y. K. Shen 使用焔的觀念解釋材料流的波前(flow front)表面兩相流問題，並模擬非牛頓流體的非等溫二維暫態溫度場進行分析，以符合薄流路基本設計[29]。

在量測方面，J. Dininger 探討射出成形的模穴壓力、塑料流速、料溫及冷卻速率等 4 個變數，其中提到高的塑料流速，可使塑料分子的黏度下降，有助於充填微結構[30-32]。R. C. Luo 在矽晶微結構上附加壓電晶體(PZT)及白金溫度感測器，用以線上監測塑膠充填時的實際狀態履歷，形成一個閉迴路控制系統，可有效的改善成形品質[33,34]。C. Yan 製作 V 型

金屬微模仁，藉由在模仁背面加裝 PZT 元件來達成射出壓縮成形(injection press molding)，並且在 20 MPa 到 34 MPa 的施力範圍下，控制溫度、壓力及施與模仁的熱通量。作者發現成形品尖點部分的均一性不佳，可能是降溫過程的控制問題[35]。M. Kobayashi 等人製作多模光纖連接器，研究對合時的光傳輸損失問題。研究發現，若要完美的傳輸訊號，必須非常嚴謹地控制成形品在位置精度方面的加工參數 [36,37]。

成形缺陷方面，K. M. B. Jansen 等人研究射出成形的收縮，認為最有影響的是保壓力及料溫，提升這些參數可有效改善收縮品質；流速及模溫對收縮的影響比較小；並說明不定形材料收縮曲線的重現性較半結晶形態者精準之結果[38-41]。在脫模技術上，R. H. Chen 利用消失模技術製作陶瓷微結構，研究使用塑膠當模仁，進行陶瓷粉末的射出成形轉印，再以有機溶劑去除高分子模仁，使成形品在無應力下順利脫模並獲得模具表面的原始特徵[42]。

綜合以上所述，可發現各主要工業國家的研究者對 LIGA 製程所投入的研究，其中多屬製程的開發與應用，至於在高深寬比的塑膠微細結構加工的參數對成形特性的影響以及缺陷形成的原因，目前尚缺乏較深入的研究。

1.3 研究動機與目的

迄今為止，有關微結構射出成形的研究，大部分著重在模仁的製程技術與微成形產品的應用開發，偶有對於成形缺陷的討論，亦都僅止於成形參數對缺陷改善結果的影響。尚未有研究者針對微射成形的成形特性，從成形材料在微模穴內的變形與流動行為的直接觀察與分析來進行系統性的探討。

從塑膠微/奈米結構元件的發展趨勢來看，為了強調特有的結構所表現的優良性能，結構體朝向奈米尺度、高深寬比等三維形狀設計，若要大量的製造，則必需以成形模造進行。然而微/奈米結構的幾何外形乃受限於模具對塑膠的加工可能性。歸納所有的成形加工設計，幾何外形最終將歸於基礎的垂直突出薄流路的充填問題。所以，了解基本薄流路微成形的問題，進而修正模具的設計與製造技術，乃是建立優秀的微成形技術的重要關鍵。

在加工技術上，射出成形的模穴屬全封閉邊界，加工速度快、成形壓力大。惟當加工微/次微米塑膠元件時，其深寬比大於 8 以上的微細結構若以傳統的射出成形技術加工是無法輕易達成的。此乃由於模仁上的微模穴厚度極小，且多為垂直矗立於製品表面而不具有外形上的傾斜角。如此的幾何外形，不僅使材料充填的抵抗變大，模具對於充填進入的塑料之冷卻效果亦大增。此外，塑料與模仁兩者熱膨脹係數的差異所導致不同的收縮率，會因而在微結構基部形成夾模應力，這種應力的破壞效應隨著塑料冷卻固化而漸形明顯。所以模具對於充填中塑料的特殊加工技術和脫模處理是影響成功成形的技術要點。

因此本研究藉由製作和應用矽晶模仁，以對微成形加工進行有系統的實驗，調查微結構薄流路射出成形時可能的成形問題及內部結構缺陷，同時探討各種成形參數與外在條件對材料的變形流動行為以及缺陷生成所造成的影響。期望藉此了解塑膠材料在微模穴中的成形機制，以釐清成形條件與產品特性之關係，提供為將來的模具設計與規劃的參考。

此外，為了減緩甚至於消除塑膠微結構基部的收縮應力，加工時必須以成形材料的熱和力學等性質為基礎，並考慮成形品的形狀、尺寸和微結構在模具內的位置，隨著成形過程而在適當的地區局部施予力和熱作用，以求獲得形狀完好且位置精準的成形元件；因此本研究亦嘗試開發一種在模仁表面可快速局部發熱的模仁，它是利用在矽晶表層縱深方向植佈磷離子的改質技術，使在模仁的表面下形成具有特定電路圖案和阻值的導電迴路，當通以電流時，這些迴路即變成電熱線，可在成形加工過程，在指定時間區段對成形品微結構區做各種功率波形的局部加熱，使塑料內部必要的位置形成適當的溫度梯度，以精微控制成形材料各部分的冷卻速度和固化先後順序，達到避免產生或釋除應力的目的。

1.4 研究方法

微/奈米結構成形的應用趨勢主要可分為微/奈米光學元件成形，如微透鏡、微繞射元件等；微機械元件成形，如薄壁結構、電鑄模仁、微型轉動元件等；積體電路的封裝成形、微電路整合元件等。本研究歸納這些應用元件生產時可能產生的核心問題，在於基礎的微/奈米尺寸的薄流路充填問題，所以設計一個以半導體製程製作的矽基微/奈米結構之薄流路模仁，

並將其設置在特殊設計的模座內，配合可獨立控制溫度和量測模穴壓力的感測器安置在模座內，以射出成形機進行微成形實驗。模具設計原則上特別注意到熱對稱，如熱通量、熱阻隔等以利分析。量測方法採直接在成形品表面做即時壓力監測及材料內部溫度量測，並配合使用各式顯微鏡觀察成形後的微結構，以探討微結構射出成形可能造成之缺陷與問題，並嘗試予以解決。實驗分為兩部分，第一部分為設計不同線寬陣列之微/次微米結構矽晶模仁，用來當作薄流路成形的模仁，然後進行微結構射出成形實驗，針對不同的工程塑料調查其在模穴內的充填行為與缺陷生成，並且探討成形條件的極限範圍和最佳值。第二部分為開發新型模仁，在矽晶模仁上除了製作出陣列微結構外，並應用摻雜改質原理而設計製作有可瞬時控制的加熱線在模仁表面，期能解決收縮夾模問題。



二、 微/次微米結構射出成形實驗

2.1 微/次微米結構射出成形設計概念

微/次微米結構射出成形與傳統的射出成形製程在基本上並無太大的差異，主要是由(1)材料混練與計量、(2)射出充填、(3)冷卻保壓及(4)脫模等步驟所構成，其製程設備可沿用傳統射出成形用的精密射出成形機來與微成形專用的模仁、模具系統配合使用。近年亦有特別針對微成形之目的射出成形機被開發出來，其特點在高速射出、精準的計量控制和多段射出壓縮定位等。本研究乃是以較先進的精密射出成形機來進行微成形實驗。相較於傳統的射出成形，微射出成形製程有幾項必須有的特殊考量。第一：必須製備微/次微米結構模仁，置於模具內使用；第二：澆口前必須設有防止熔融塑料回流機構；第三：射出充填結束前，必須持續對模內進行抽真空處理；第四：必須具備高溫的模具加熱，以及快速的冷卻能力；第五：必須有特殊設計的脫模處理方法。

滿足了以上的要求後，始可進行微/次微米尺度射出成形實驗，圖 2 為本微成形實驗的流程。模具充填完成後，矽基模仁與成形品被一同取出，再用消失模法只針對矽基模仁進行蝕刻去除，以維持微/次微米結構成形品在無外力條件下順利脫模；所得成形品利用光學顯微鏡(OM)或電子顯微鏡(SEM)量測收縮特性和觀察成形缺陷。另外，為了能夠完整的充填微/次微米結構模穴，在本研究中提出射出充填過程應將射出壓力分成兩個階段的方法：第一階段射出壓力(injection pressure)主要在充填微結構模穴的基部；第二階段射出壓力稱為“主射出壓力”(main injection pressure)，是在固定溫度和壓力的條件下，維持一段數十秒長的時間，目的在充填微/次微米結構的部分；隨後進行保壓、冷卻至開模溫度，並以高的鎖模力來維持材料中心的冷卻收縮直到開模，成形加工程序如圖 3 所示。

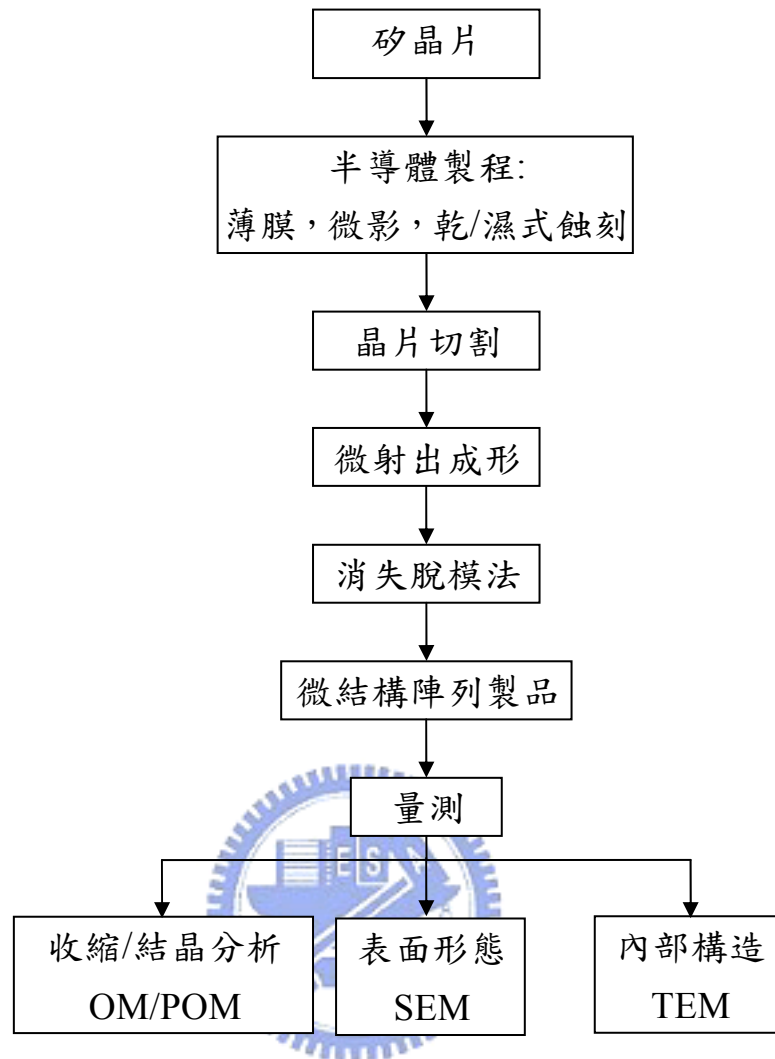


圖 2 微成形流程圖。

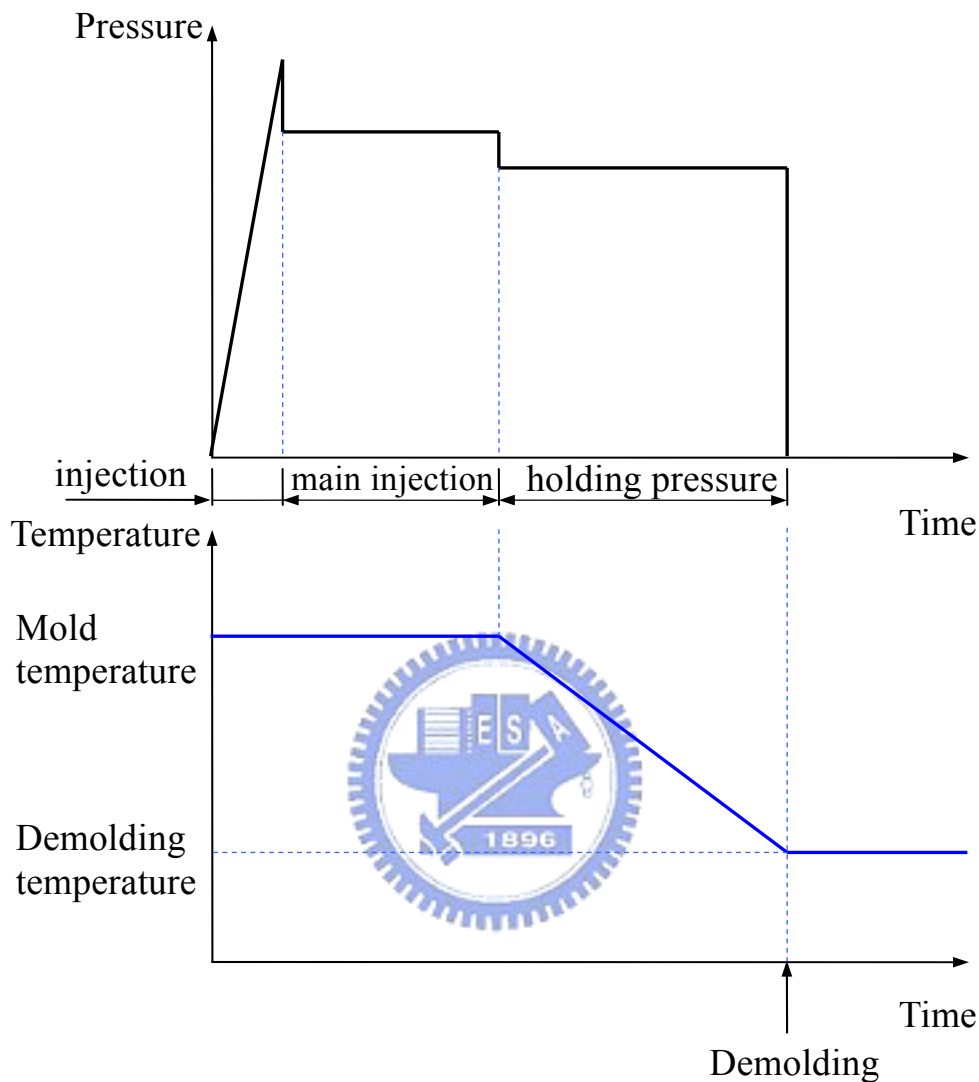


圖 3 微射出成形加工履歷。

2.2 微射出成形實驗條件設定

粘度的量測對於流體的變形、流動行為的掌握是非常重要的，對簡單流體(simple fluid)而言其粘度決定於溫度及靜壓(hydrostatic pressure)；而本研究所使用的是高分子材料，它的流體表現為非理想型行為(nonideal behavior)，其流變行為複雜，除了有複剪切粘度(complex shear viscosity)行為外，也表現彈性性質、正應力(normal stress)現象與顯著的伸張粘度(tensile viscosity)。所有的高分子材料熔體的流變性質均決定於剪切率

(shear rate)、分子量、結構及溫度。流變行為會影響最後物品的機械性質，如分子順向(orientation)改變模造物性、薄膜與纖維的機械性質。高分子的流變行為與製造程序中流動的方式將明顯地改變順向種類與順向度。

本文的流變力學基礎將以標準的理想型流體牛頓型(Newtonian)為基礎，其定義粘度不隨剪切率而改變，如圖 4 所示。在剪切應力對剪切應變率(τ - $\dot{\gamma}$)作圖為一直線，可根據(1)(2)(3)式推得彼此的關係。

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{S}{D} = \text{Tan} \theta \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\tau}{d\gamma/dt} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

τ : shear stress

γ : shear strain

$\dot{\gamma}$: shear strain rate

η : shear viscosity

上面的數學模式同樣的可解釋非牛頓流體，差別只在粘度為函數形式，而高分子正屬非牛頓型流體，剪切應力對剪切應變率作圖為一曲線，如

圖 5 所示。然而，在非常低的剪切應變率時，液體可視為牛頓型，由初始斜率可得極限粘度(limiting viscosity η_0)；本實驗為了完整的充填，在定溫的條件下，以非常低的充填速率使粘度在主射出壓力階段近似為定值，使得高分子流體接近牛頓流體。在此，當 τ - $\dot{\gamma}$ 曲線在非線性區域時，可由剪切應變率相對應的點得知不同定義的粘度。

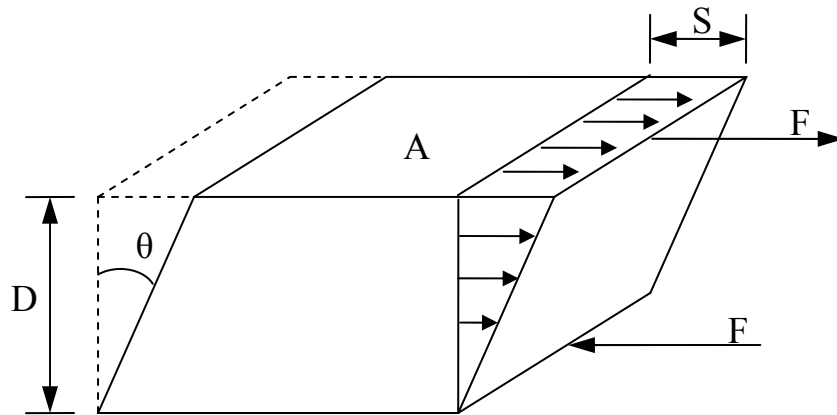


圖 4 理想型牛頓流體受剪切應力之變形示意圖。

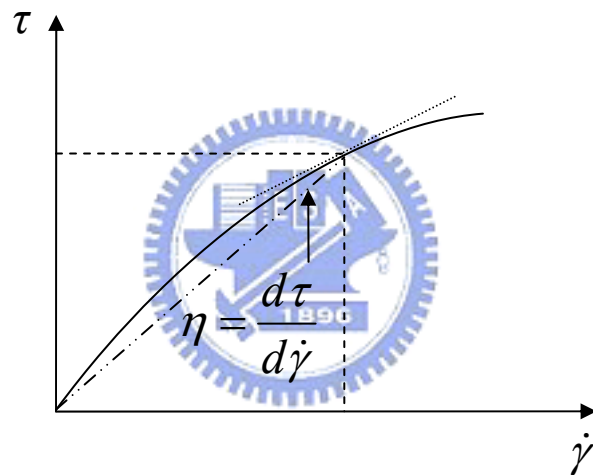


圖 5 非理想型牛頓流體之剪切應變率和剪應力關係。

微射出成形與一般的射出成形最基本的差異為微模穴的材料流道的厚度遠較一般模具的模穴者小，其差異在 102 至 103 倍以上。根據(4)式，如果欲達到與一般射出成形相當的模穴充填速率，則微射出成形時材料在模穴內所受到的平均剪切作用將會較一般射出成形者遽增百倍以上

$$\dot{\gamma}_{av} = v_{av} / (h/2) \quad (4)$$

在此， $\dot{\gamma}_{av}$ 為平均剪切應變率， v_{av} 為平均充填速率， h 為模穴內的流路厚度。其產生的變形抵抗亦因此大增，如(5)式所示。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

式中 τ 為剪切應力，是單位面積材料對於剪切變形的抵抗， η 是材料的黏度，為溫度的函數。故射出成形機所必須提供的動力因此大為增加。而實際上為了以有限的機器功率來達到微射出成形的目的，適度的降低微模穴充填過程中材料的變形抵抗乃是必要的。最直接的方法之一，就是提高流動充填中的材料的溫度，以降低其黏度。然而由於進入模穴內的材料對於模壁的傳熱行為，模壁與材料間的溫差會主宰模穴內材料的溫度變化狀況，進而左右材料在模穴內的流動性，此模溫的影響在流路厚度僅為微米等級或其以下的微射出成形時特別顯著。另外，在射出成形機的有效輸出功率範圍內，提高射出壓力可增大成形材料的變形速率，因此延長該壓力下的充填時間亦可達到模穴充填更完全之目的。所以為了順利充填微模穴，本論文提出適當的模溫、主射出壓力值與主射出壓力維持時間為充填微結構的主要參數。

2.3 實驗設計與材料

本實驗設計具有基礎外型的垂直溝槽列微結構模仁，針對成功的高深寬比微/次微米尺度射出成形探討具有決定性影響的參數，以及這些參數的變化對於微結構的成形性、特殊充填行為的影響。為了探討塑膠微/次微米結構的可成形(充填)性和成形特性，本研究設計多種長、寬皆為 8mm 的模仁，每片模仁表面各有特定規格的高深寬比微/次微米溝槽列，以供射出成形實驗使用。溝寬規格在 10~1 μ m 之間的微米結構模仁是使用(110)的矽晶片，利用半導體製程加工均勻的微米結構陣列，並控制其微結構的深寬比在 8 左右。而具有次微米(奈米尺度)寬的深溝列之模仁尺寸線寬則在 700~160nm，是以(100)矽晶片配合薄膜技術，再以電子束直描技術將圖案定義，最後利用乾式蝕刻製作出次微米溝槽列，其深寬比約在 6。這些製好的晶片待切割成小塊模仁後，將以真空吸附方式固定在模具內設有吸氣通道的頂出銷之端面，且模仁表面上方的模穴厚度設為可調，最大可達 2.5mm 厚。模仁對面的模穴壁面並埋設有壓力感測器與熱電偶，以監視成形過程中模穴內的平均壓力和成形品(塑料)基部的中心溫度。為了消除充填的排氣壓縮問題，模穴從噴嘴接觸澆道後直到充填結束之前，都持續抽空真維持在 1mbar 以下。模具內並設有循環水路與電熱管，可依製程的進行來對模穴壁面做適當的溫度控制。當每一射出充填完畢時，模具打開，

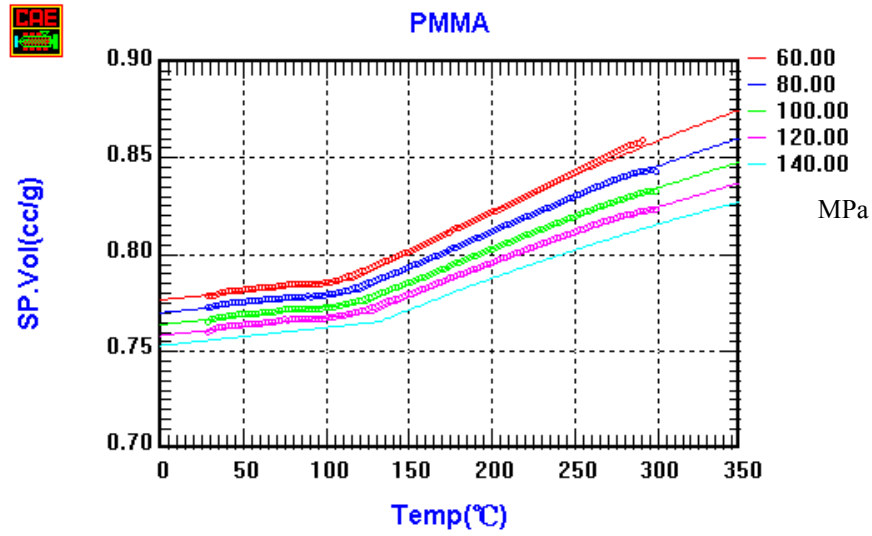
頂出銷便將模仁與附於其上的成形品一同頂出。再利用 KOH 水溶液將矽模仁蝕刻移除，以獲得塑膠微/次微米結構成形品。

2.3.1 實驗材料

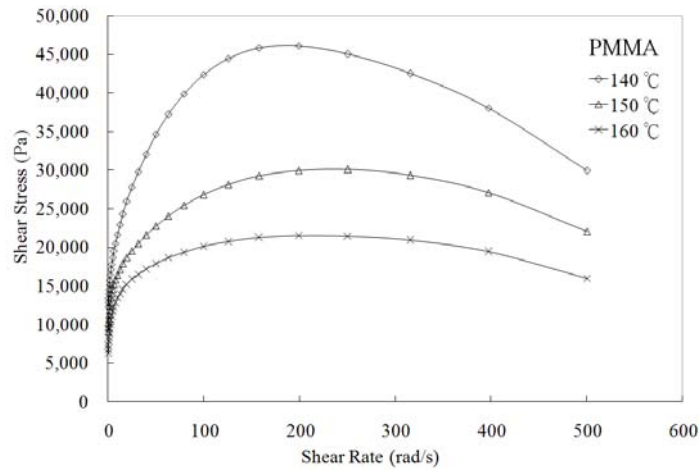
本實驗中使用的成形材料有：聚甲基丙烯酸甲酯 (poly[methyl methacrylate]，PMMA)、聚碳酸酯 (polycarbonate，PC)、聚丙烯 (polypropylene，PP) 和高密度聚乙烯 (high density polyethylene，HDPE)。其中 PMMA 和 PC 為不定形 (amorphous)，而 PP 和 HDPE 則為半結晶形 (semi-crystallization)。在射出成形前這些材料都在環境相對濕度近 45%、烘烤溫度 85°C 經過 6 小時以上的乾燥處理，以去除材料內所含的水氣，隨即進行射出成形。PMMA 為本實驗主要的工程塑膠，由日本 MITSUBISHI RAYON 公司製造的 MD001 型，玻璃轉移溫度為 105°C，熔化溫度約為 250°C，屬光學等級之工程塑膠，由於物理和化學性能較其它材料穩定，對於製作微/次微米結構的形狀精度和光學特性研究具有較優良的指標性；PC 為德國 Bayer 公司生產，玻璃轉移溫度為 140°C，熔化溫度約為 260~320°C；PP 為福聚公司 6331 型，玻璃轉移溫度為 -10°C，熔點約為 165°C；HDPE 為台聚公司 LH901 型，密度 0.953g/cm³，玻璃轉移溫度為 -30~-128°C，熔化溫度約為 127~134°C；特性規格如表 1 所示。圖 6 為本實驗所用的工程塑膠 PMMA 的性質 (a) 為 P-V-T (壓力-比容-溫度) 特性圖，(b) 和 (c) 是使用平板流變儀量測在不同溫度下的剪應力、剪切黏度和剪切率的關係。

表 1 實驗採用的工程塑膠特性[43]。

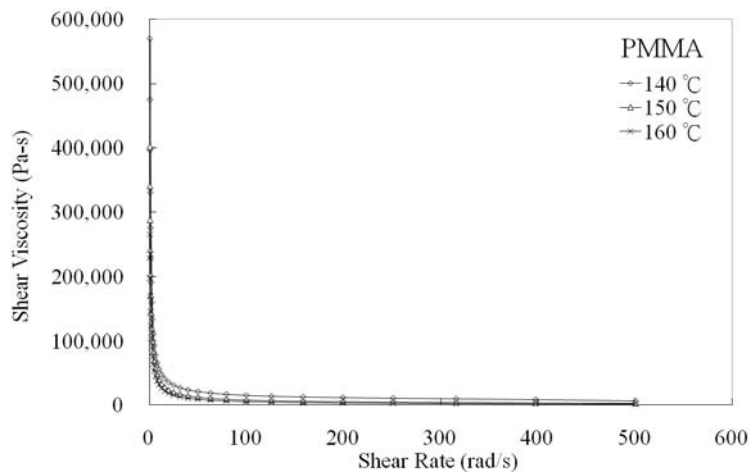
Engineering Plastics	PMMA	PC	PP	HDPE
Tensile strength (MPa)	47~77	55~70	21~40	18~33
Hardness (Rockwell)	M85~105	R115~125	R50~110	R55~70
Heat conductivity (Wm ⁻¹ °C ⁻¹)	0.50	0.46	0.28	
Thermal expansion (*10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	5.0~9.0	6~7.0	11.0	13
Heat resistance (continuous)(°C)	60~93	121	88~115	



(a)



(b)



(c)

圖 6 本實驗所用的工程塑膠 PMMA 的工程性質(a)P-V-T 特性關係，(b)剪應力-剪切率，(c) 剪切黏度-剪切率。

2.3.2 模具設計

由於本實驗所需使用的壓力範圍大約在 10~230MPa，超過一般成形模具使用範圍甚多，而且模溫的變化範圍在 30~170°C 之間，操作環境極為嚴苛，為了滿足這樣的微成形所需條件，模具設計要求有以下幾點：(1)熱傳對稱性，(2)模具剛性需足夠大，(3)獨立的溫控系統，(4)模穴抽真空，(5)模穴壓力和溫度量測等要點。實際完成後的模座設計，在公母模板採用相同的厚度 60mm，背面各有一片隔熱板，兩模板內各鑽有 4 孔 $\phi 12$ 的貫穿電熱管及 4 孔 $\phi 10$ 的貫穿水路孔，其分佈皆採弧形配置，主要目的在增進熱分佈的均勻性。公模板背面除了隔熱板外，另加一厚度 50mm 的承板，以增加整體剛性。至於真空系統的設計，抽氣軟管連接下頂針板，孔洞通往模穴的兩支方形頂出銷頂端，用以吸附微結構模仁定位；該方銷頂部四邊各置有凸出塊，用來將模仁定位。此外，每支頂出銷的頂部四側各設有一深度 20 μm 的凹穴通到頂端，另一端通往圓孔達抽氣流道，用以持續對模穴抽真空，方銷頂部如圖 7 所示。

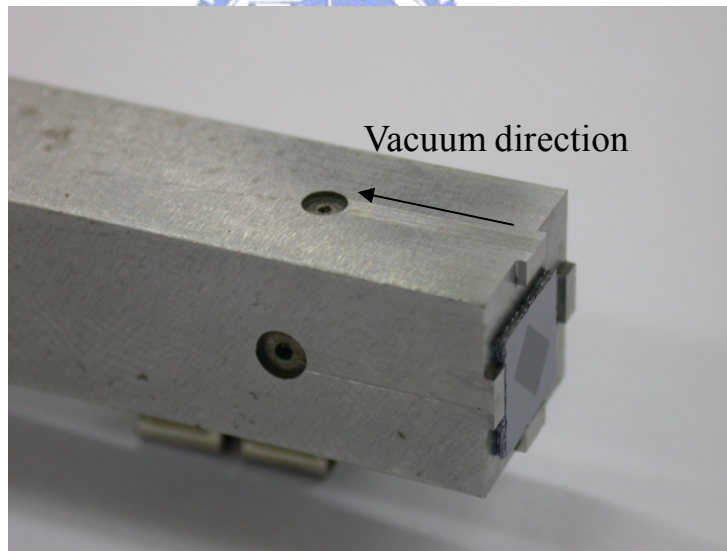


圖 7 射出用模仁之方銷側邊抽氣道設計。

在澆道設計上，模具橫澆道(runner)截面採 U 型通道，目的在使塑料的熱傳導可近似圓形輻射，熱分佈較為均勻。當熔融塑料導入模穴時，利用三斜面的扇形澆口(fan gate)，降低澆口剪切應力引起的壓力降，避免聚合物在薄流路前段產生特殊流場之現象。

模穴的狀態的感測方面，目前設計呈對稱分佈的一模兩穴，其中一個模穴設有壓力感測器，另一模穴則裝有為電熱偶；感測器採與塑料直接接

觸，以正確獲得實際值，兩者皆固定在母模側。壓力感測器使用 Dynisco 製造之 PT-449 型，前端具有直徑 6mm 的感測面積，量測位置在成形品基部表面，壓力標準範圍可達 140MPa，最大容許壓力上限為 206 MPa，直接接觸材料之容許溫度可達 315°C，用以記錄成形過程中的模穴基部平均壓力。熱電偶採 K type 非接地型，端部直徑 1mm，長度 100mm，材質為 SUS316 外殼，最高使用溫度為 500°C，素線阻抗值 52Ω/m，電線耐熱 200°C，玻璃纖維編織。為了可正確地記錄溫度和成形溫度變化，熱電偶端部位置被設計伸入成形品厚度的中心。兩者感測器皆連接到數據擷取盒，並連接到電腦以記錄成形履歷及進行分析。模溫控制部分，在公母模板中心近旁各設有一支熱電偶，連接到自製的數位電熱管控溫器，可分別控制公、母模板的模穴在相同的溫度；成形保壓階段的快速降溫，則利用循環水式模溫機進行控溫，它與電熱管控溫器之間，設有一功能為互斥的手動切換開關，啟動時機設定在保壓起始點。



2.4 矽基微/次微米結構模仁的製作

為了製造具有基本特徵且線寬在微米及次微米尺度的薄流路模仁，必須使用微影並配合蝕刻的製程方可獲得符合要求的表面粗糙度。矽晶基材在潔淨度及結晶定向性上非常適合用來製作微細尺寸結構。開始之前，必須先了解不同方法製作線寬的能力極限，以方便設計製程。在矽晶模仁的設計方面，結構側壁採垂直，溝槽線寬與深度呈倍數比值在 2~8 倍之間，節距一般定為線寬的 3~10 倍距離。線寬設計上，以鉻膜製作的光罩來說， $1\mu\text{m}$ 以下的微結構模仁須改以電子束直寫加工方式製作次微米模仁，其製程設備如表 2，這是因為線寬尺寸達到 $1\mu\text{m}$ 以下時，光罩尺寸的解析度已達極限，光罩圖形的邊界以顯微鏡 1000 倍放大觀測實為鋸齒狀，這種線寬用 UV 光源對正光阻(FH-6400)顯影時，入射波與反射波因為光學干涉作用而產生的駐波現象，無法正確的轉移圖形[44]，會造成顯影後以大小不均的圓孔分佈在圖案上，狀態如圖 8 所示。

在溝槽蝕刻深度方面，本研究取(110)矽晶片，使用 KOH 做非等向性濕式蝕刻，對不同線寬尺寸的模仁進行加工，目標深寬比 8~12 倍。文獻提到 KOH 濃度大約在 4M(莫耳)時蝕刻率可最大，濃度越大，對應的表面粗糙度(Surface roughness, R_a)越佳，在 80°C 濃度 8M 時，表面粗糙度可低到 100nm 以下[45,46]，此為本實驗所使用的濃度。在實際的濕式蝕刻過程中，微溝槽的蝕刻均勻性是一個棘手的問題，因此本研究中亦針對蝕刻均勻性做了相關的研究，曾使用單一頻率超音波進行蝕刻，發現其蝕刻深度並不均勻，所以本研究改用攪拌子輔助流體的流動。實驗時晶片結構平面朝下浸入液中，蝕刻液體則藉由攪拌作用促進濃度均勻，同時驅使反應產生的氣泡與微結構表面分離，反應物則因重力作用沉落，如此可有效解決蝕刻深度不均等問題，說明如圖 9 所示。模仁的詳細製作過程如下所述。

表 2 實驗設備以及所屬單位。

No.	設備名稱	型號	所屬單位
1.	無塵室操作工作台(Wet bench)		交通大學 奈米中心
2.	高溫氧化爐管擴散系統(Oxidation & Diffusion Furnaces Systems)		
3.	低壓化學氣相沈積系統 (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)		
4.	薄膜測厚儀(Surface Profile)	Dektak II A	
5.	橢圓測厚儀(Ellipsometer)	RUDOLPH RESEARCH Auto EL ^R -11	
6.	真空烤箱(Vacuum Bake, Vapor Prime Processing System)	Yield Engineering Systems YES-5	
7.	光阻塗佈機(Spinner Coater)	Synrex 1-PM101D-R790	
8.	光罩對準曝光機(Mask Aligner)	Karl Suss MJB-3	
9.	四點探針(4-Point Probe)	NAPSON RT-7	
10.	介電薄膜活性離子蝕刻系統 (Dielectric RIE)	瑞典 Vacutec AB 1500-series	
11.	電子束直寫系統	Leica- WEPRINT200	行政院國科 會國家奈米 實驗室
12.	活性離子氧化矽乾式蝕刻	TEL 公司 model TE-5000	
13.	集結式電漿輔助化學氣相沈 積系統(Muti-Chamber PECVD)	SurfaceTechnology system(STS) Mutiplex Cluster CVD	
14.	場發射掃描式電子顯微鏡 FESEM	HITACHI S-4000	
15.	濺鍍機(Sputter)	英國 Ion Tech Microvac 450CB	
16.	射出成形機	ARBURG-270s	交通大學
17.	熱壓機	自製	機械所

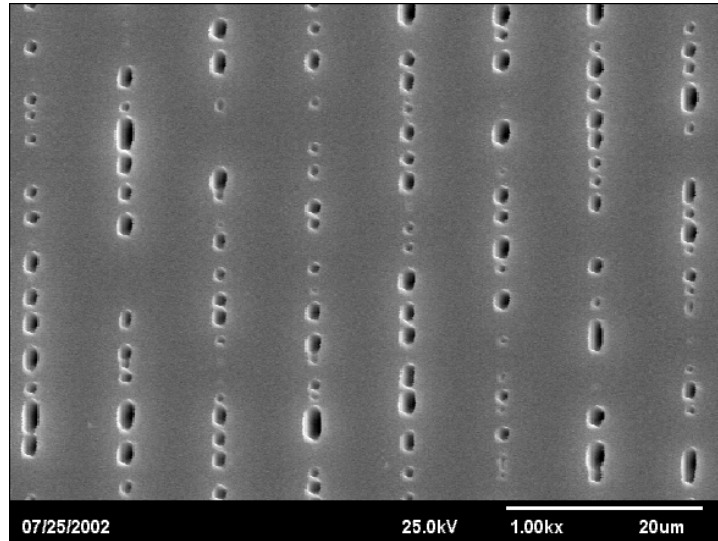


圖 8 利用 UV 光源微影光阻，由於 $1\mu\text{m}$ 以下的線寬具有的光學干涉問題，導致光阻顯像不良的狀況。

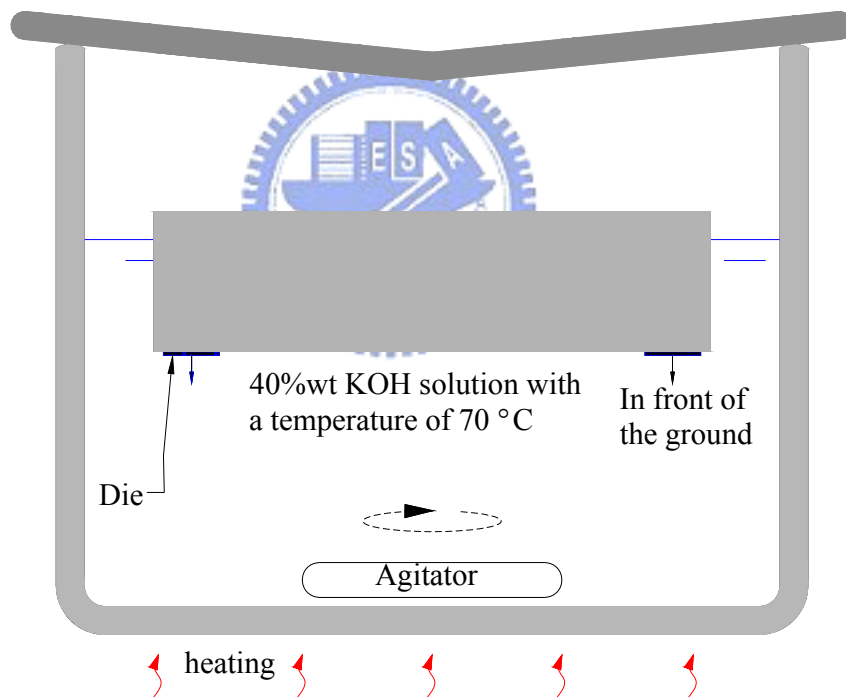


圖 9 濕式蝕刻設計示意圖。

2.4.1 微米級模仁

本研究在製作微米級尺度的模仁時使用直徑 4 吋，厚 $525\mu\text{m}$ ，(110) 方向，P 型的矽晶圓為模仁胚料，其電阻率為 $1-100\Omega/\text{cm}$ ，表面粗糙度低於 10nm 。選用 (110) 晶片的主要目的是，這型晶片在定位邊平行的方向

上利用濕式蝕刻時其縱深對側壁方向的選擇比約為 100:1，且側壁為垂直的，非常適合做為基本薄流路所要求的特徵。實際製作時，首先利用 RCA 製程清洗晶片，再置於乾式熱氧化爐以 1050°C 的溫度經過 180 分鐘，使生長緻密的二氧化矽(SiO₂)層達 1500Å 厚，作為矽與氮化矽(Si₃N₄)的附著介面。然後置於低壓氣相沉積爐管(LPCVD)，沉積出密實無孔洞的氮化矽 2000Å 厚，用以當作圖形的保護層。

微影製程時首先在氮化矽上沉積一層非常薄的六甲基二矽胺烷(hexamethyldisilazane, HMDS)預濕潤劑再塗佈正光阻(FH-6400)，可防止光阻因為張力與密度因素，造成塗佈不完全、傾斜或駐波狀曲面，致使後續製程良率受到表面厚度不均的影響而下降。隨後使用 UV 光源微影技術將圖案定義在晶圓上，隨即進行反應離子蝕刻(RIE)，直接對氮化矽轉移圖形。在此所使用的乾式蝕刻系統為瑞典 Vacutec 公司製造的 AB 1500-series 型介電薄膜反應離子蝕刻機(Dielectric RIE)，可加工材料有二氧化矽、氮化矽，本實驗所使用的蝕刻氣體為 CF₄ = 40%，O₂ = 5%，射頻(RF)功率為 100W，對氮化矽蝕刻率約為 1000Å/min，對光阻與氮化矽的選擇比為 1：15。乾式蝕刻後再使用 BOE 溶液對 SiO₂ 進行等向性濕式蝕刻 120 秒，使於線寬露出矽基表層。以硫酸移除光阻後，即完成濕式蝕刻前步驟。晶片模仁製作流程如圖 10，製程參數如表 3 所示。

最後將含有圖案的矽晶片置於 80°C，重量百分濃度 40% 的 KOH 溶液中進行非等向性濕式蝕刻，蝕刻速率為 1.2~1.4µm/min，蝕刻率如圖 11。蝕刻過程中氮化矽與矽在 KOH 溶液的選擇比約在 1：2500 以上。蝕刻過程為避免矽的蝕刻反應物堆積在高深寬比垂直溝槽內無法排放出來，造成蝕刻速率減緩，本實驗採晶片結構面朝下，並以攪拌子 120 rpm 擾動流體。蝕刻時間必須依據線寬尺寸適度調整，結果可得均勻的蝕刻深度。當完成微結構時，可利用 RIE 去除矽表層的氮化矽，再以 BOE 去除二氧化矽保護層，此時表面具有微溝槽的晶片模仁即完成。圖 12 及圖 13 分別為線寬 10µm 和 2µm 的微米矽晶模仁的加工結果。

表 3 微米級結構製程參數。

Clean wafer	RCA process			
Procedure	Temp (°C)	Time(min)	Thickness(Å)	Equipment
SiO ₂ (dry O ₂)	1050	90	2200	Furnace(CVD)
Si ₃ N ₄	821	26	2000	LPCVD*
Photolithograph	Prupose	Material	Parameter	Time
	Removal mist	HMDS	150°C	40min
	Spin Coat	FH-6400	1000rpm	12sec
			5000rpm	25s
	Soft Bake	Hot plate	90°C	60s
	UV Exposure	No filter	(7.5MW/cm ²)	45s(10μm)
	PostExposureBake	Hot plate	90°C	60s
	Development	FHD-5	T _g	20s
	Fixing	D.I. Water	Rinse	30s
Hard back	Hot plate	120 °C	180s	
Si ₃ N ₄ etching	RIE etching	CF ₄	40sccm*	160s(100W)
		O ₂	5sccm	
SiO ₂ etching	Wet etching	BOE	T _g	150s
Removal PR*	Wet etching	H ₂ SO ₄	80°C	7min
Etching Si	Wet etching	KOH(40%wt)	70°C/100rpm	min

*SCCM(standard cubic centimeter, cm³)

*PR(positive photoresist)

*LPCVD(low pressure chemical vapor deposition)

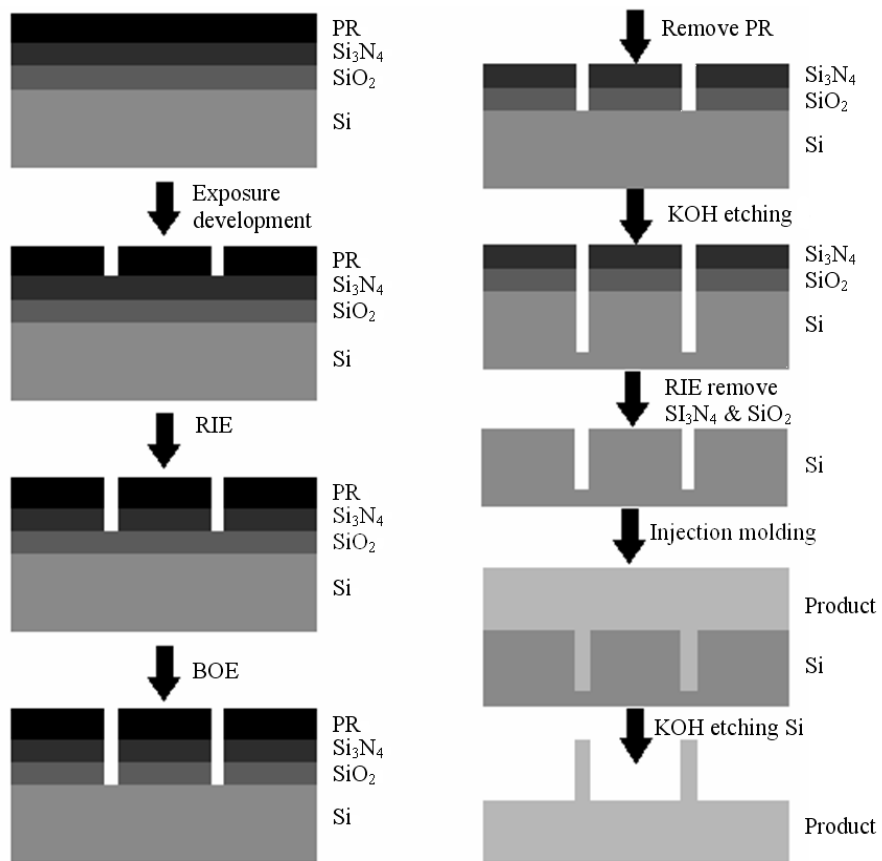


圖 10 晶片模仁製作流程。

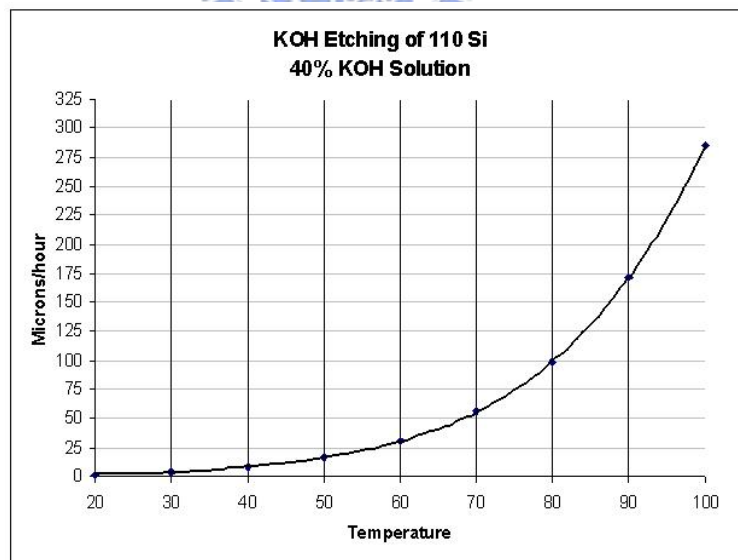


圖 11 40% KOH 對(110)矽晶片的蝕刻率[47]。

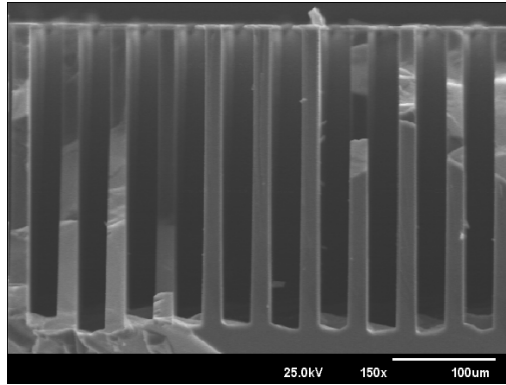


圖 12 溝寬 10 μm 矽晶模仁截面。

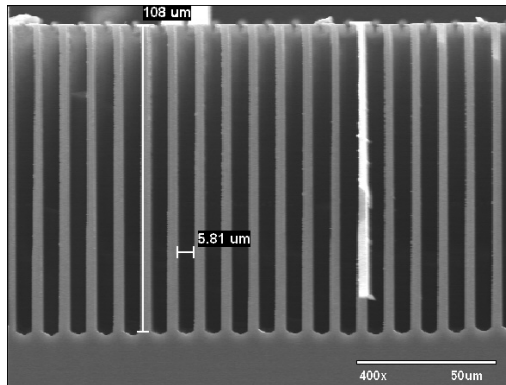


圖 13 溝寬 2 μm 矽晶模仁截面。

2.4.2 次微米級模仁

次微米模仁主要以 RIE 對 SiO_2 加工製得，其溝槽尺寸設計有 700、600、500、400、300、280、260~140nm 等多種寬度，深寬比在 4~6 倍以上。由於蝕刻源 RIE 即為非等向性加工，所以可採較便宜的 6 吋(100)晶圓作基材，但是側壁的斜度會隨深度而變大為一缺點，其製程如下所述：

首先在(100)矽晶片上以熱氧化爐管生長 10000Å 的 SiO_2 ，再塗佈正型光阻劑 DSE 達 570nm 厚，然後以電子束直寫光阻形成圖案。電子束直寫系統採用 Leica 公司製造之 WEPRINT200 型電子束系統，最大直寫晶片規格 150 mm，燈絲採用 LaB6，功率為 40keV，真空度 $>10^{-3}$ Pa，劑量範圍 0.1~1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。實驗中設計的不同線寬例所使用的劑量如表 4 所示。

當以電子束直寫完成光阻圖案後，使用反應離子氧化矽乾式蝕刻(RIE)對二氧化矽加工到矽基表層，使形成微細溝渠，即可以鑽石鋸片切割成小片的成形用模仁或利用劈裂形式得到所要的方形模仁，最後再利用硫酸去除光阻後，就完成次微米模仁的製作。其中所用活性離子氧化矽乾式蝕刻

機(Oxide Etcher)為日本 TEL 公司製造的 TE-5000 型，使用在潔淨室 10 級的無塵室，可用的反應氣體有 CHF₃, CF₄, Ar, O₂，晶片操作溫度在 -25°C ~ 10°C，壓力操作範圍在 1 到 0.1 Torr 之間，操作功率 1000 W 以內。本研究所使用的蝕刻氣體為 CHF₃，正光阻與二氧化矽的選擇比約為 1：6，對二氧化矽蝕刻率為 380nm/min，製程參數如表 5。

次微米矽晶模仁加工結果中，線寬 300nm 者如圖 14，線寬 180nm 者如圖 15，其中 160nm 以下的結構其線形會產生局部斷線的狀況，溝槽截面略呈 V 型，單側傾角約 5 度，且當深寬比超過 6 倍以上時傾角漸大，圖 16 為其截面圖及上視圖。

表 4 電子束直寫對不同線寬光阻劑量值。

Pattern width (nm)	700	600	500	400	300	240	200	160
Dose (μC/cm ²)	8	10	12	14	15	17	18	20

表 5 次微米級結構製程參數。

Clean wafer	RCA process			
Development	Temperature(°C)	Time(min)	Thickness(Å)	Equipment
SiO ₂	1050(set 1036)	210	10000	Wet O ₂ (CVD)
Photolithograph	Procedure	material	Parameter	Time
	Removal mist	HMDS	150°C	40min
	Spin Coat	DSE thickness 570nm	1000rpm	12sec
			5000rpm	25s
	Soft Bake	Hot plate	90°C	60s
	E-beam writing	WEPRINT200	8~20μC/cm ²	380nm/min
	Hard back	Hot plate	120 °C	180s
	RIE etching	CHF ₃ O ₂	40sccm	160s (100W)
5sccm				
Removal PR	Wet etching	H ₂ SO ₄	80°C	7min

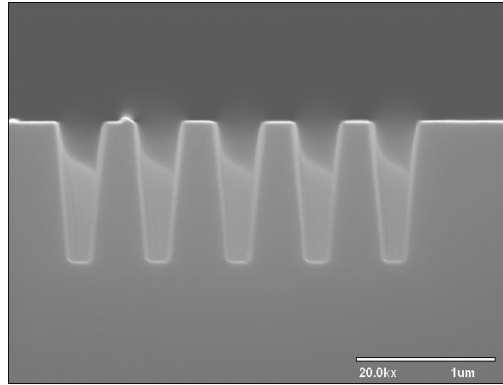


圖 14 溝寬 300nm 矽晶模仁。

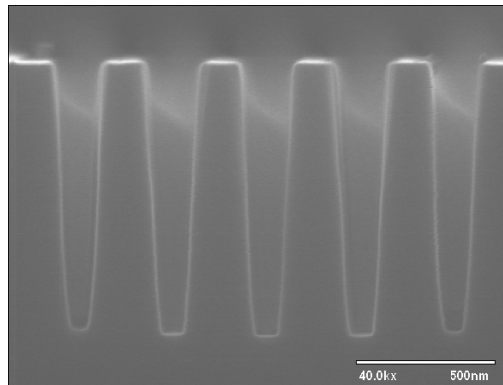
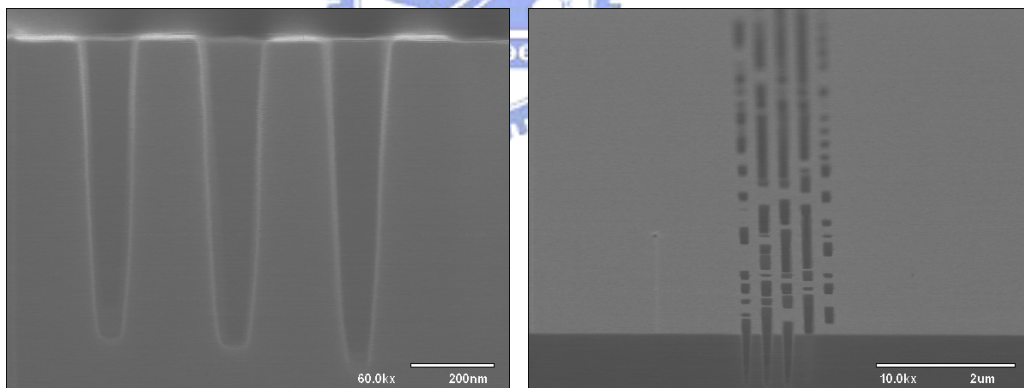


圖 15 溝寬 180nm 矽晶模仁。



(a)

(b)

圖 16 溝寬 160nm 矽晶模仁(a)截面圖及(b)上視圖。

2.5 脫模處理及成形微結構的觀測

當成形品與矽基模仁一同取出後，由於熱收縮應力，兩者是相互嵌合的，為了獲得沒有夾持應力的翻製微結構成品，本實驗採消失模仁法 (sacrificial mold) 去除矽晶模仁，其方法係利用 20%wt KOH 溶液，在 75°C 蝕刻 12 小時去除矽模仁，再的去離子水清潔殘留的鹼液溶劑，去除水份

後，即獲得塑膠微結構成形品。其中蝕刻溫度 75°C 在塑料 PMMA 的 T_g 點之下，塑膠的分子鏈彼此尚不會移動，若蝕刻溫度超過 T_g 點，則在表層軟化的情狀下微結構基部的應力，可能造成塑膠微結構相對位置變形。另外太高的溫度也會軟化微結構，導致結構內部的氣體因高溫體積增加並造成外形膨脹。本實驗的每一模仁在成形前，皆事先量測過微結構的基準，在成形、蝕刻移除模仁後，製品可直接利用光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)進行試片的收縮量量測，以及非破壞分析，若要做破壞分析，SEM 試片處理如濺鍍，劈裂觀測截面等；TEM 有劈裂、鑲埋、外型加工、超薄切割和鍍碳等處理，則放在後處理。

在觀測試片的前處理方面，SEM 試片是先微結構兩側用刀片刻出 V 形軌跡，但是不能碰到微結構，再用鉗子夾持固定，一同放入液態氮中冷凍片刻，取出後即予破片，以露出欲觀察面。在此，使用液態氮冷凍的，目的在於防止常溫破片之拉伸變形。因為待試片降溫到沸騰狀況穩定後，此時溫度應在 -100°C 以下，在受劈裂時，分子彼此不會移動。為了去除回溫後吸附的水氣，試片需置於常溫乾燥箱 24 小時後，再予取出鍍 Pt/Pa 合金約 90sec，此步驟主要用來分散電子顯微鏡之電子束攻擊時所產生的熱積聚，避免引起塑料的劣解。完成試片處理後，即可用電子顯微鏡(SEM)觀察其外觀剖面及缺陷。

有關 TEM 試片的製作可使用聚焦離子束(focused ion beam;FIB)直接對成形品進行超薄試片切割，或者將成形冷鑲埋在環氧樹脂後進行超薄切割；俟完成切片後，取出進行染色再鍍碳，即可作穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy;TEM)觀測分析。在此，必須考慮試片材料與染色劑的結合機制，一般是利用分子鏈上的官能基來與重金屬染色劑鍵結以形成暗點，否則將無法獲得清晰的圖像。另外，若要辨別微結構與其基部在成形時的熱履歷的差異，可由 DSC 分別測試以比較其中的變化。

三、 射出成形參數對微結構的射出成形特性的

影響

大多數高分子材料的粘度會隨著溫度而急遽地改變。溫度與遠高於玻璃轉移溫度(T_g) 或熔點的高分子流體之粘度(η)，係遵循 Andrade 方程式，如(6)式：

$$\eta = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

K 為常數

E 為固定剪切應力時所估計的流動活化能

R 為氣體常數

T 為絕對溫度

數種理論建議流體的粘度係決定於其自由體積[48-52]。自由體積可以不同方式來定義，但普通的定義是真實體積與分子發生緊密堆積而不能運動時的體積之差。自由體積越大，越容易發生流動。因為熱膨脹，所以自由體積會隨著溫度而增加，不過大部份直接影響自由體積的應該是壓力，增加靜壓會減少自由體積，而增加液體的粘度。Litovitz[48]和 Macedo[49]等人認為只有溫度對粘度效應的 Andrade 方程式在加入壓力因素時，必須修正為下(7)式

$$\eta = K \exp\left(\frac{E}{RT} + \frac{CV_0}{V_f}\right) \quad (7)$$

其中 V_0 為緊密堆積的體積；而 V_f 為自由體積，定義為 $(V - V_0)$ ，且 V 為觀察的體積；常數 C 一般介於 0.5~1.0 之間。緊密堆積的體積 V_0 與玻璃轉移溫度(T_g)時的體積相似如(8)式。

$$V_f \cong \alpha V_0 (T - T_g) \quad (8)$$

α : 熱膨脹係數

射出成形機和毛細管流變計內的壓力皆相當高且加工形式相近，毛細管流變計所量測出來的粘度一般比錐板流變計量測的粘度高。可見壓力可能存在較高的粘度，但因為高分子在裝置中的粘性發熱(Viscous heating)會抵消部份的壓力粘度增加量，且無法計測其中差異，所以壓力所增加的粘

度時常不受重視[53]。高分子在裝置中的剪切發熱(shear heating)會使得溫度高於指示值，以致於粘度的降低量和因壓力所增加的粘度變化量相當，因為粘度的高切變率效應也使得壓力效應不很清楚。當模口膨脹以通過毛細管的時間 Buchdahl, Nielsen 與 Merz 首先指出高分子流過毛細管的時間，對模口膨脹有重要的影響。高分子在毛細管內耗用時間越短，則模口膨脹越大[54-56]。當模口膨脹以通過毛細管的時間函數作圖時，在不同溫度所得到的所有毛細管長度與數據，大略地得到一單一曲線。在固定切變率時，因為較高溫度使分子順向的緩和較快，所以升高溫度，經常導致模口膨脹的降低，相對的可推測其內部的分子順向排列應力變小，則塑料易於充填，內部的分子結構殘存應力較低。不過模口膨脹可能為剪切率函數，當溫度增加時，其極大值變得較大，與較低溫度的條件比較，較高溫度的最大模口膨脹將在較高的剪切率發生[57]，所以在本實驗的充填速度範圍宜採低射速為宜。

增加高分子融體剪切模數的因素，也會使模口膨脹增加[58]。因此，如果切變率與溫度均維持定值，而分子量增加時，一般模口膨脹會增加[56,59]。降低模口膨脹的因素，也有降低模造物品的非均向性(anisotropy)與雙折射性(birefringence)的趨勢[60]。

結構對高分子流變學的影響方面，高分子可有相當多種類的分枝(branching)結構，能為長的或短的分枝，分枝可沿著主鏈雜亂地隔開或數個分枝由單一點開始而得到星狀分子(star-shaped)。一般而言，短分枝不太影響熔融態高分子的粘度，而長分枝則有相當大的影響。當分子量相同的分枝高分子與線型高分子相比較時，大部分的分枝為短於交纏所需長度而會降低粘度[61-63]，因為分枝分子比線型分子緊密，所以此種分枝會降低粘度。因此使分枝分子的分子間之交互作用較小。不過，如果分子太長以致於其參與交纏作用，在低剪切應變率時，分子量相同的分枝高分子粘度會比線型高分子粘度大[64-66]，這種結果在微/次微米結構的低剪切充填時將特別明顯。

由前人在高分子流變加工基礎的研究得知，影響微/次微米結構成形特性的主要因子有模具溫度、射出壓力、射出速度及充填流動的時間等。本研究將個別對這些因子進行最佳化實驗參數探討，以取得微/次微米線寬的成形條件範圍。為了正確的獲得射出成形實驗結果，有幾項重要步驟必須

在事前做準備：(1)塑料成形前必須烘烤足夠的時間去除水氣，並達到射出成形品內部沒有殘存氣泡；(2)塑料預塑量需準確，為了補充主射出壓力及保壓階段的材料收縮，預塑量必須比模穴體積多 0.5~0.8 sccm(標準立方公分)，預塑量過多易發生短射，不足則保壓力降低將導致收縮明顯；(3)成形的前一刻必須對感測器讀取值歸零以獲得正確的實驗結果；(4)射出前必須去除噴嘴(nozzle)前端可能已劣化和略為固化的冷塑料，以防止短射的形成；(5)同一參數條件至少做 5 次重複實驗，平均以求得實驗的重現性。

當上述事項準備完成即可進行射出成形，為實際成形的模穴壓力記錄與製品體積中心的溫度曲線。圖 17 微射出成形實際操作的模穴壓力及製品核心溫度曲線。圖中有兩條壓力曲線，一為射出壓力 160MPa，主射出壓力 140MPa 持壓 60 秒，另一為射出壓力 80MPa，主射出壓力 60MPa 持壓 60 秒然後進行保壓冷卻。其模穴溫度曲線如圖所示，從圖中左側可看到有一峰值，此為高熱的熔融塑料剛充填入模穴時造成的溫度提升約 10 °C，隨即降回模具設定溫度 140°C，另外，保壓冷卻開始後，發現製品核心溫度只有少許下降直到延遲約 30 秒後，核心溫度才有較大的降幅。

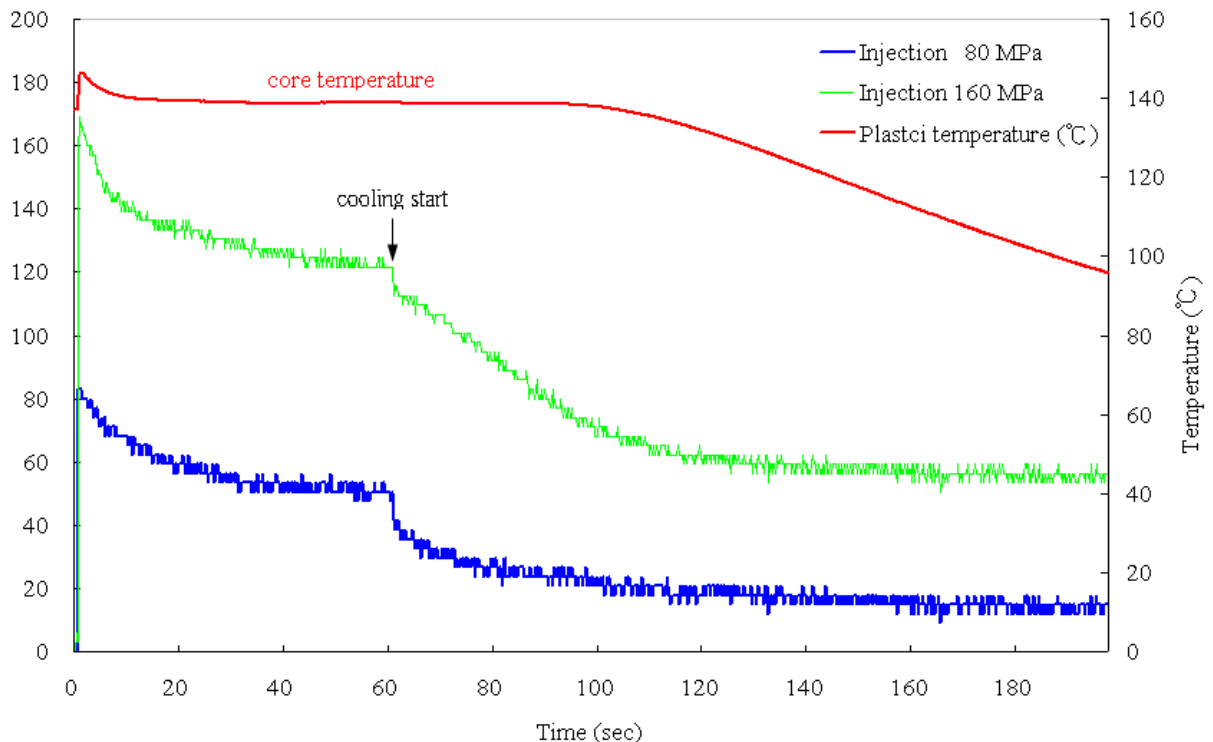


圖 17 微射出成形實際操作的模穴壓力及製品核心溫度曲線。

3.1 射出成形參數對微結構的可成形深寬比的影響

前述理論的探討有助於成形條件的設計，為了達到順利充填微模穴之目的，降低塑料黏度是必要的手段。在射出成形參數中，提高模具溫度到材料的玻璃轉移溫度以上，可有效降低材料充填微流道的剪切應力；提升操作壓力可有效克服剪切流動阻抗。

3.1.1 模具溫度的影響

圖 18 和圖 19 是以相同線寬的微結構模具在兩種不同模溫情況下對工程塑膠 PMMA 的微射出成形結果。圖 18 顯示壁厚 $18\mu\text{m}$ ，料溫 250°C ，模溫為 92°C (此溫度僅較玻璃轉移溫度低約 10 度)，主射出壓力 140MPa 的條件下持壓 30 秒，僅能成形深寬比約在 1 之間，即使主射出壓力提高到 200MPa ，其成形深寬比也不會提高。若將模溫提高到 120°C (此溫度高於玻璃轉移溫度 14°C)，以較低的主射出壓力 60MPa 成形即可獲得同樣壁厚且深寬比達 6 以上的成形製品，如圖 19 所示，證明了模溫對於微結構模穴的可充填性具有很大的影響。對於線寬更小的尺寸，塑料在微模穴所承受的剪切力愈大，提高模溫是降低剪切力的手段之一。然而，過高的模溫亦會帶來負面的效果，圖 20 的是當模溫達 160°C 時，在相同尺寸和主射出壓力 60MPa 的條件下，所得的射出成形微結構的截面照片。仔細觀察微結構的內部以及基板部皆可見殘留空孔，薄壁結構部分為空心，這些空孔甚至還造成微結構壁厚的局部膨大，顯然這些空孔是在脫模前由結構內部殘留相當高壓的氣體所造成，當使用消失模去除模仁後，中空結構內的高壓氣體立即膨脹形成有如氣球的不良結構，而非材料收縮所形成的真空圓孔。由於本實驗用的塑膠材料在相對濕度 40% 的環境下，事先都經過 80°C 、6 小時以上的乾燥，且在射出過程中模穴內都持續進行抽真空，因此這些殘留氣體被認為可能是因為材料在被射入微結構模穴時受到劇烈剪切作用而發熱，但卻因模溫太高無法迅速將成形材料內的熱排出，導致成形材料受溫度上升過高而部分氣化所造成的結果；另一方面，冷卻過程的保壓操作使得這些氣體受到壓縮並殘留在固化的成形品內，因此一旦除去模仁，這些壓縮氣體就可能因周圍的材料太薄而膨脹使成形微結構變形。在本研究中發現，模具溫度達 155°C 或以上的溫度，PMMA 的成形結果就會有如圖 20 的現象出現，且模溫愈高則此現象愈嚴重，反之若模溫低於

155°C 則無此現象發生。

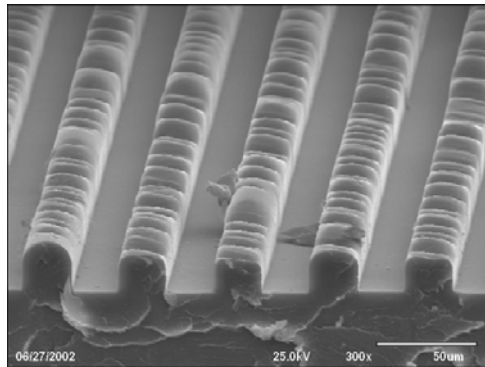


圖 18 模溫 92°C，主射出壓力 140MPa 的條件下，壁厚 18μm 的 PMMA 微結構的射出成形結果。

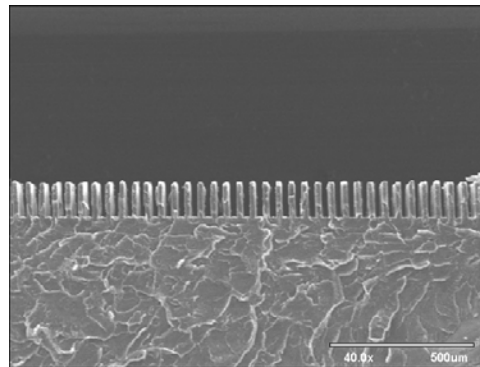


圖 19 模溫 120°C，主射出壓力 60MPa 的條件下，壁厚 18μm 的 PMMA 微結構的射出成形結果。

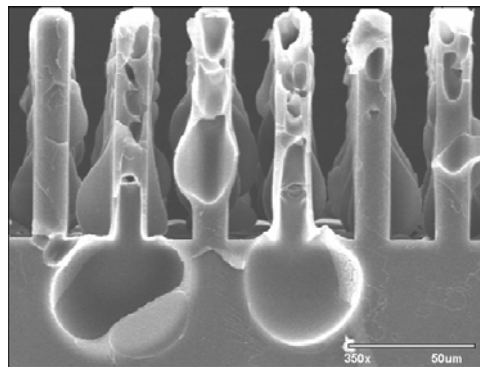


圖 20 模溫 160°C，主射出壓力 60MPa 的條件下，壁厚 18μm 的 PMMA 微結構的射出成形結果。

圖 21 顯示模具溫度對於微結構的可成形深寬比的影響，其塑料為 PMMA，主射出壓力 140MPa 的條件下持壓 60 秒。對於壁厚 10μm 的微結構而言，模溫從 105°C 到 130°C 之間，其可成形深寬比會有巨幅的增加，

而當模溫超過 130°C 以上時，微結構的可成形深寬比增加速度迅即減小，最後可成形深寬比維持在 12.1 左右。而對於壁厚更薄的 2 μm 的微結構而言，可成形深寬比的快速增加會發生在模溫從 120°C 到 145°C 之間，比壁厚為 10 μm 的微結構者平均高了約 15°C，且其可成形深寬比增加的梯度稍為平緩，最高的可成形深寬比僅達 9.5。這些結果顯示，壁厚愈薄的微結構其射出成形就愈困難。因此，壁厚每降低 5~10 倍，模具溫度就必須對應提高約 15°C，才有可能獲得相同深寬比的射出成形微結構。其關係可由圖 22 得到推論，其條件為模溫提升到 150°C，主射出壓力 120MPa 的條件下，成形所得的壁厚 210nm 且深寬比約 6~7 的次微米結構。在溫度限制的條件下，加上次微米溝槽的冷卻效應明顯，依第二章推論的成形充填剪切阻抗是呈數十倍數增長的，若沒有增加主射出壓力，是不容易獲得更高的深寬比，可由此圖的深寬比下降結果獲得證明。

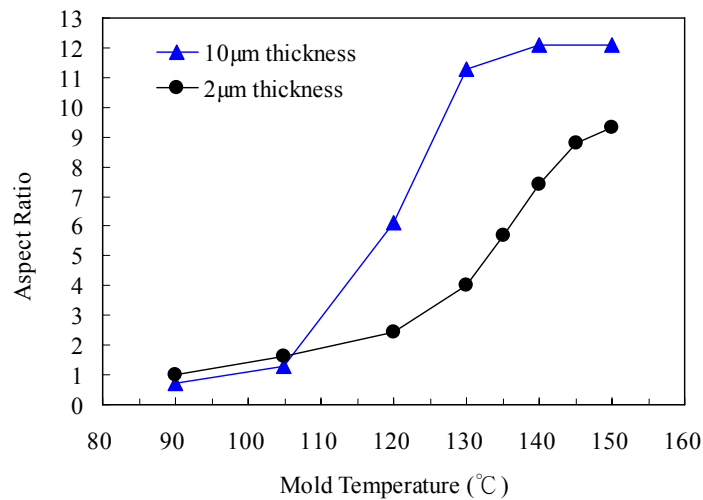


圖 21 模具溫度與可成形深寬比間的關係。

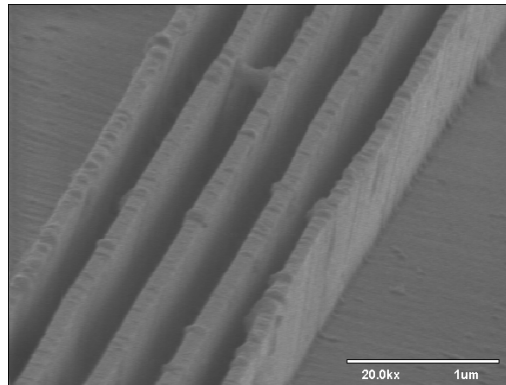


圖 22 模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 的條件下，壁厚 210nm 的 PMMA 微結構之成形結果。

3.1.2 主射出壓力的影響

影響微結構的可成形性另外一個主要因素是主射出壓力，在機器容許功率下，設定適當的主射出壓力，可有效提昇微結構充填品質，射出和主射出階段兩者的差別在於射速，前者為了防止熔合線(weldline)產生，快速充填製品基部是手段之一；後者充填速度取慢速，以避免材料在流入微結構模穴時產生過高的剪切應變率，目的在免除極高的充填壓力需求以及材料的劣化；在壓力方面，主射出壓力實際上是相同或略小於射出壓力的。然而，設定瞬間射出速度太高或射出壓力太大，均可能導致模穴基部的短射及溢料發生。必須特別注意的是，當溢料發生且程序進行到壓力鎖模時，容易使模仁或模具邊角夾到溢料而損傷，嚴重地縮短模具壽命。

圖 23 是主射出壓力大小與微結構的可成形深寬比的關係，成形條件為模溫 150°C，持壓時間 60sec。由圖中的曲線可知，深寬比增加的比例，隨主射出壓力的增加而減少，其中壁厚 10 μ m 在 100MPa 即可達到要求的深寬比 11，在同樣的壓力下，壁厚 2 μ m 則只有一半的深寬比。另外，壁厚 10 μ m 在 60MPa 即達到深寬比 9.5，然而 2 μ m 線寬則需要提高到 160MPa 才可達到如此高的深寬比。由此可見，壁厚縮小到 2 μ m 時的成形條件不僅須高溫 150°C，同時也須高的主射出壓力(150MPa 以上)才有可能充飽。由於射出成形機功率 $P \times V$ 有極限($P \times V = \text{constant}$)，若設定 P 大，則 V 會小，反之設定 V 大，則 P 會小；對於成形品基部而言，因其較厚，無需太高之壓力即可充填，故為了防止短射，宜設定使 V 大(P 小)；而對於微結構區，則因其結構厚度極小，需很高之壓力才能充填，因此射出機參數宜設成 P 大(V 小)。

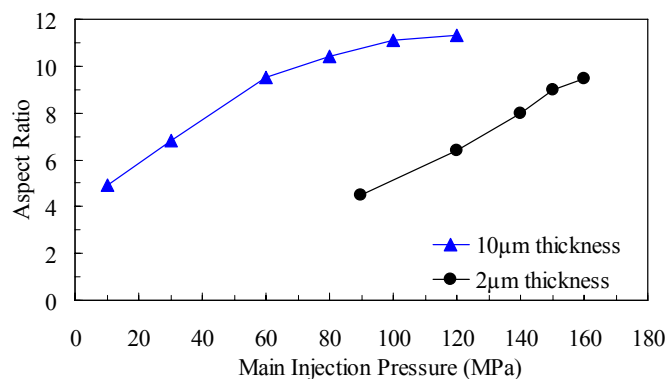


圖 23 模溫 150°C、持壓時間 60 秒、壁厚 10 μ m 和 2 μ m 主射出壓力對深寬比關係。

3.1.3 主射出壓力的持壓時間對微射出成形特性的影響

前人的研究報告中曾提到塑料 PMMA 在模溫 260°C，射出壓力 230MPa 極高壓的狀態下，線寬 50 μ m 薄流路的充填形態並非快速充填，而是必須持以長時間的射出壓力，使其緩慢地進入模穴[67]。在此提到的射出壓力實為本研究定義的主射出壓力，此意味著主射出壓力的持壓時間是微成形另一個重要參數，厚度在 50 μ m 以下的微結構必須以高模溫、高射出壓力及長的持壓時間來完成充填。

在高於 T_g 的模溫及強大的射出壓力下，主射出壓力持壓時間的長短在微結構成形具有主要充填微模穴的效果。由於高分子材料流入側壁所受的剪切應力隨著深度逐漸的加大，所以充填深度與時間的曲線應為漸逐平穩的結果。圖 24 所示為 PMMA 壁厚 18 μ m 的結構，在料溫 250°C，模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓時間 15 秒的充填結果。從圖上明顯可觀察結構中心嚴重的收縮，造成兩側壁面聳立，中間區形成特別明顯的凹槽空洞等現象，這種結構在脫模後，結構兩旁薄的側壁容易形成頂形變形的 V 形缺口，這是因為在比較短的持壓時間條件，充填在薄流路結構內部的高分子密度不足，即進行冷卻保壓過程，使得接觸模仁側壁的高分子表層快速固化，結構基部因為分子順向性，使得熱收縮行為在密度不足的條件下特別明顯。圖 25 為相同條件下，主射出持壓時間增長到 30 秒，可看出 V 形缺口收縮明顯減少，取而代之為山脊頂部，結構密度已明顯提升，只是結構頂部尚未充飽；圖 26 為同樣情況下，主射出持壓達 60 秒，觀察深寬比 12 倍結構的頂部發現，在完整的主射出壓力傳遞條件下，幾乎可完全地轉印矽基模仁溝槽底部造形。這種持壓時間不同於一般傳統成形，因為本實驗以相同的射出投影面積及厚度比較，一般成形持壓時間很少超過 5 秒。此外，針對前述 V 形缺口瑕疵，唯有在厚度為 20~10 μ m 之間的微米尺度結構特別明顯，在 10 μ m 以下直到次微米尺度，皆未有此現象發生。

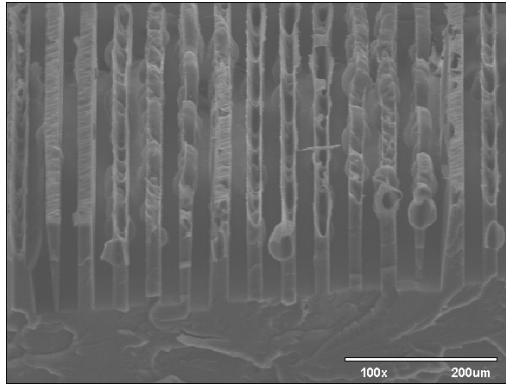


圖 24 模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 15 秒的條件下，壁厚 18μm 的微結構的射出成形結果。

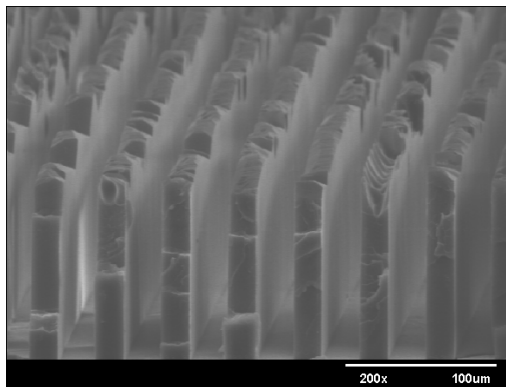


圖 25 模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 30 秒的條件下，壁厚 18μm 的微結構的射出成形結果。

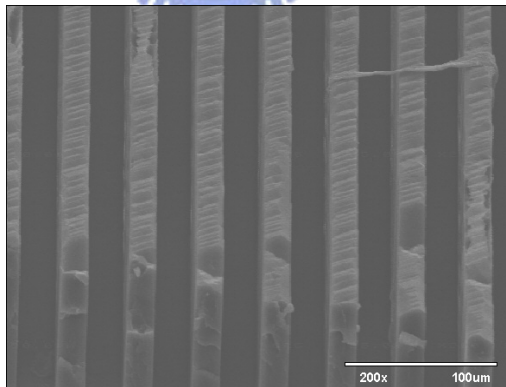


圖 26 模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 60 秒的條件下，壁厚 18μm 的微結構的射出成形結果。

圖 27 是主射出壓力的持壓時間對於微結構的可成形深寬比的關係。條件為料溫 250°C，模溫 150°C，主射出壓力 120MPa，持壓時間在 30 秒以內者，隨著持壓時間的增長，微結構的可成形深寬比略呈線性成長，惟結構密度不足；然而當主射出壓力持壓超過 30 秒以後，微結構的可成形

深寬比的增加比例迅速減緩漸呈水平趨勢，但分析內部的結構密度則是隨時間而增長的。此乃因經過約 30 秒的持壓後，材料對模具的熱傳效果已使微模穴內的材料溫度降低許多，黏度大幅增大，如欲再提高深寬比，則愈形困難。顯然，實行主射出壓力操作對於提昇微結構的可成形深寬比有很大的幫助，足夠的持壓時間長度可使微結構的可成形深寬比達最大值，該最大值約為沒有施行持壓操作(保壓 1~2 秒以內者)的可成形深寬比的 8~12 倍。

另外，在相同深寬比條件下，模穴厚度縮小到 $2\mu\text{m}$ ，則持壓時間有增加趨勢。當提高持壓時間超過 60 秒以上時，其深寬比並無明顯改善，這是因為側壁剪切摩擦力可能已達剪切流動平衡點，深寬比不易再加深。

本研究亦探討了其他成形參數例如射出速度等對於微結構成形特性的影響，在可操作的參數值範圍內，它們的影響並不明顯。整體而言，能否成功的以射出成形製作所要的微結構，若依其重要性排列，主要是受模具溫度、其次為主射出壓力及主射出持壓時間長度所影響。圖 28 和圖 29 顯示出壁厚 $10\mu\text{m}$ 及 $1.5\mu\text{m}$ 的 PMMA 微結構射出成形的操作窗。很明顯地，若要成形製作深寬比大於 4 以上的微結構，高於玻璃轉移溫度的模溫設定是必要的，且為了確保沒有殘留氣泡在成形微結構內，模溫最高不應超過 155°C 。對於壁厚 $10\mu\text{m}$ 等級的微結構之射出成形而言，當模溫設定低過 120°C 時，若要維持深寬比 4 以上，其所需主射出壓力必須設定在 60MPa 以上，其成形窗如圖 28 所示，因此 120°C 是一關鍵模具溫度。當成形對象的壁厚減小至 $1.5\mu\text{m}$ ，深寬比同樣要達到 4 以上，則關鍵的模具溫度就會提高至 130°C ，如圖 29 所示。因此，針對 PMMA 工程塑膠，微成形時可依據所要求成形的深寬比值和微結構壁厚等級選定適當的模具溫度，這對於減小所需的射出成形機動力以及減短成形週期具有很重大的影響。

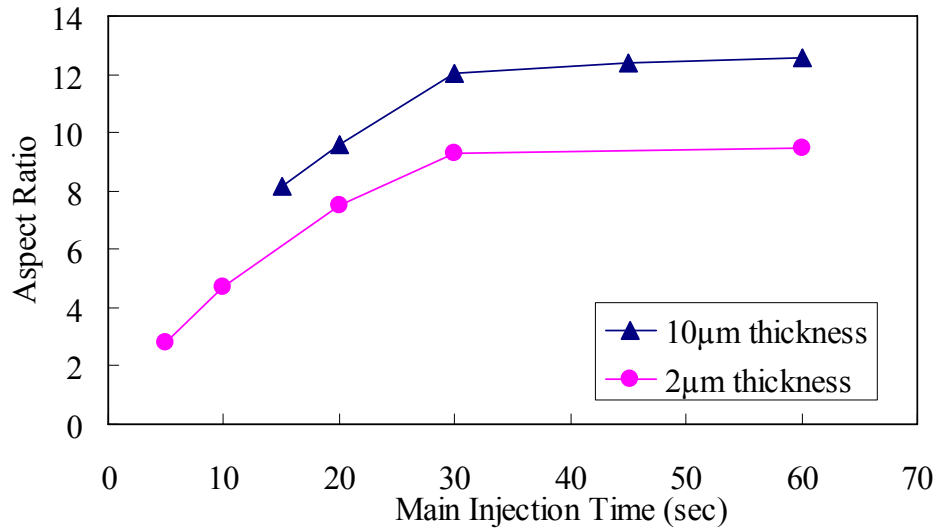


圖 27 微模穴厚度 10µm 和 2µm 時，主射出壓力的持壓時間對可成形深寬比的關係。

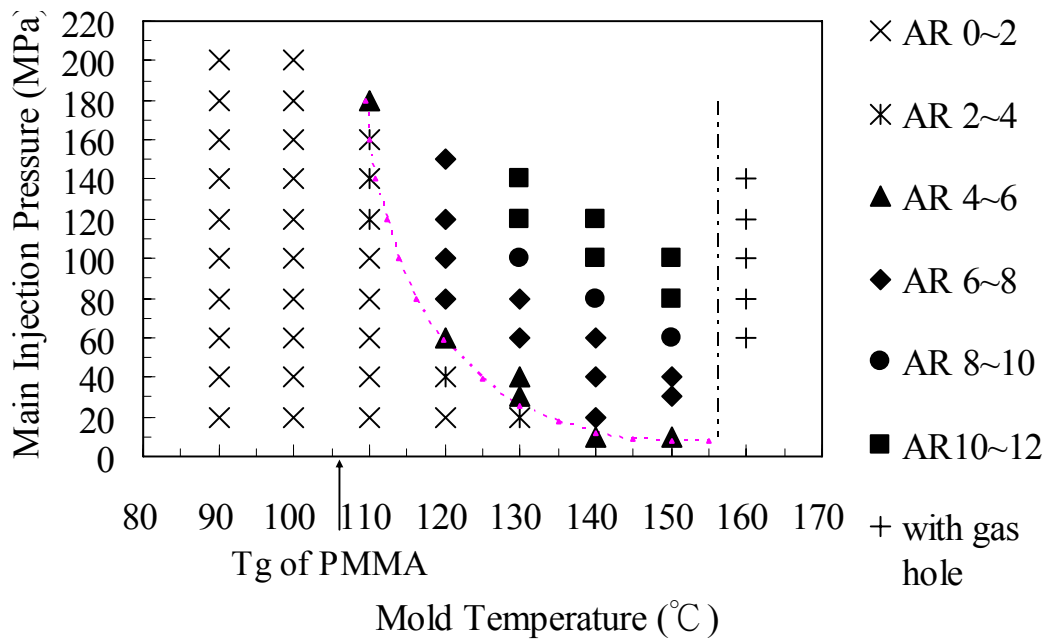


圖 28 壁厚 10µm 的 PMMA 微結構的射出成形窗。

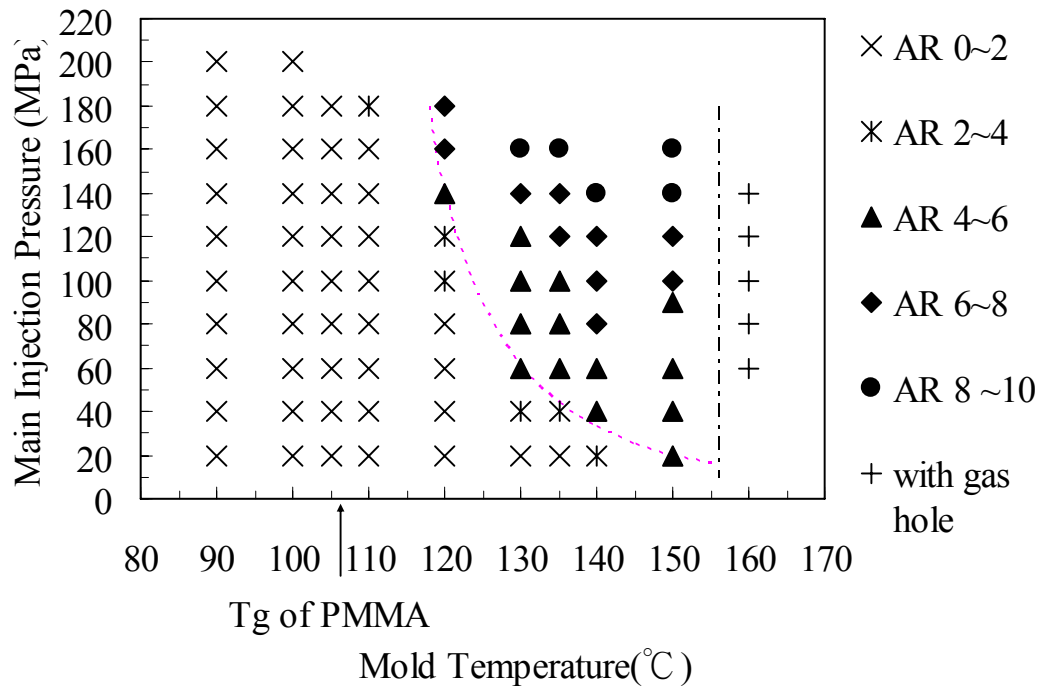


圖 29 壁厚 1.5 μ m 的 PMMA 微結構的射出成形窗。

3.2 微結構射出成形時的特殊流動行為與成形特性

當所使用的成形材料種類改變時，由於各材料間的黏度等特性上的差異，微射出成形的適當模具溫度也會不同。基本上，微射出成形所需的模具溫度皆略高於玻璃轉移溫度。然而，更值得注意的是，不同材料在微模穴內的流動充填行為與成形特性上的差異及影響。在微射出成形實驗初期，本研究採用結晶性與非結晶性兩大類材料進行探討，試圖去了解它們在薄流路充填的差異。在光學材料中，聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)的雙折射性是較 PMMA 好的光學元件，本研究先以 PC 做成形實驗，當其充填高深寬比微結構時比 PMMA 困難且容易發生短射；且當晶片模仁鑲入成形品後，用氫氧化鉀(KOH)蝕刻液移除矽晶模仁時，實驗結果發現 PC 的抗化學腐蝕性為一般等級，製品表層受氫氧化鉀蝕刻反應，造成微結構被溶蝕，所以使用不同的工程塑料在執行移除模仁時，當慎選藥劑以防止蝕刻劑與塑料反應，因此本研究使用的塑料暫不以 PC 為主。

一般聚物流體在模穴中流動時，最常見的流動情形為噴水流 (fountain flow) 如圖 30 所示。當薄流路之厚度逐漸減少，聚合物熔融液體於其中的流動愈加困難，要克服剪切流動所需的射出壓力亦會增加。如果

射出速度不變，聚合物內部的剪切應力將快速地增大，當達到聚合物與模壁間的黏著剪應力時，就會導致聚合物在模壁面上產生滑動(slip)形成缺陷，除非以非常低的速度充填。

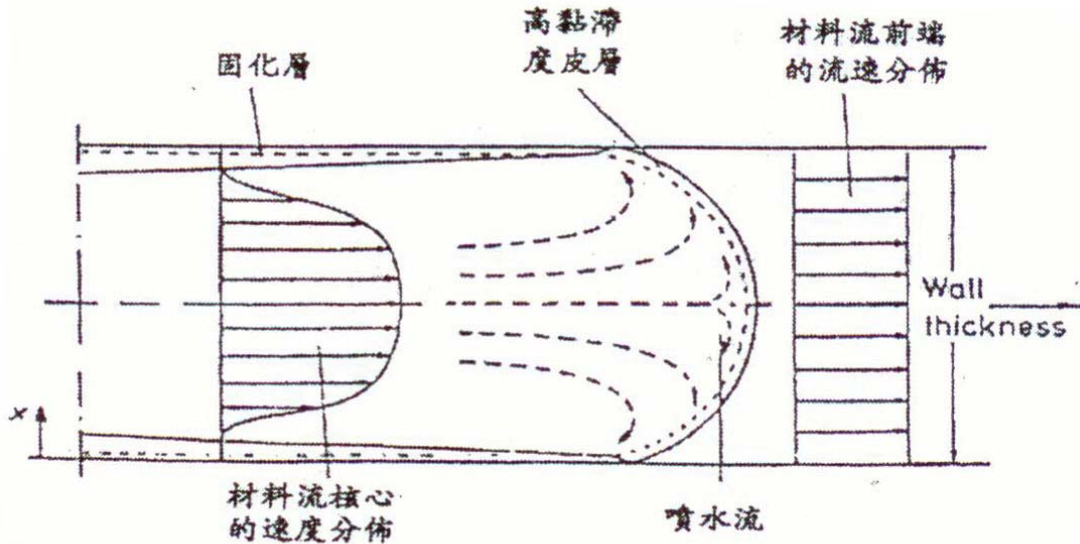


圖 30 射出成形充填過程的噴水流現象[68]。

本實驗使用的工程塑膠以 PMMA 為主，其優良的光學特性是適合製作光柵結構的非晶系材，而且具有一定程度的耐酸鹼能力和高於一般材料的優良物性，圖 31 為 PMMA 在料溫 250°C，模溫 120°C ($>T_g$)，主射出壓力 60MPa 持壓 30 秒的條件下，射出成形所得的壁厚為 2 μ m 的微結構的頂部的觀測照片。該微結構頂部的自由表面在上述條件下並未充飽，頂部在完全無限制的邊界受剪切力抵抗與主射出壓力平衡狀態下固化，外型呈圓形或略呈方形頂部，推斷其原因可能是由於表層固化導致剪切力急遽上升，塑料流動不易，在此狀態下，即使主射出壓力增加及主射出時間加長也無法繼續流動。當料溫 250°C，模溫提升到 140°C，主射出壓力增加到 140MPa 持壓 60sec 條件下，成形所得壁厚 2 μ m 的微結構的深寬比明顯提升，外型轉印尖銳，但是頂部隱約可見中間形成一條微凹槽，這是熔融塑料流體充填到模仁溝槽底部時，在頂部中央位置的熔融噴水流由於頂部邊界受限而無法再前進，此時冷卻收縮的效應使壁厚中央溫度最高的表面受到收縮而形成微量的凹陷，其細部如圖 32。

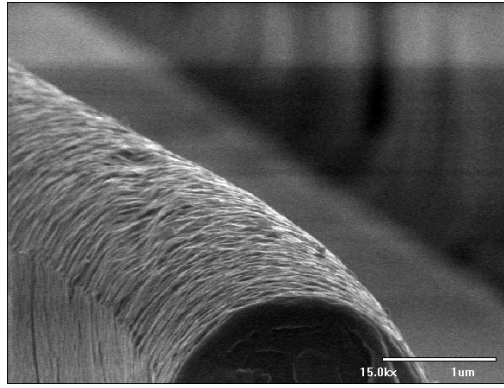


圖 31 充填過程頂部無邊界限制之短射表層狀態。

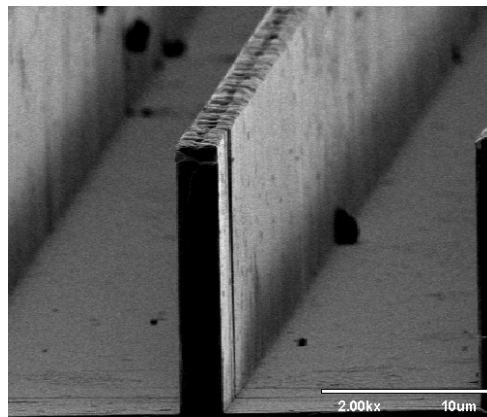


圖 32 在模溫 140°C，主射出壓力 140MPa 持壓 60 秒的條件下，成形所得的 PMMA 微結構的頂部凹陷狀態。

PMMA 次微米成形例之一如圖 33 所示，成形條件為料溫 250°C，模溫 92°C (<T_g)，主射出壓力 90MPa 持壓 2 秒，結構壁厚 300 nm，結構高度 1μm，其頂部充飽後，由於固化的溫度梯度不同，隱約可在頂部看出具有固定距離的波前形(flow front)。在觀察不同壁厚的微結構成形品可發現，波距與基部的線寬相近，可能是充填距離短，熔融塑料尚可在低於 T_g 的模溫充飽點；然而，在相同的成形條件下，圖 34 和圖 35 顯示結構尺寸縮小至 280nm 和 180nm 時，由於微小化造成流動剪切應力大增且集中在基部角落，當釋除模仁後，基部產生樹根形狀缺陷，尺寸愈小，根狀缺陷愈形明顯，這種樹根形狀缺陷在尺寸 300nm 以上並不會產生，由此可說明微/次微米尺寸的冷卻效應特別明顯。當模溫提升至 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 40sec，其尺寸縮小到結構底部壁厚 180nm，頂部寬 90nm，高 1μm，此型的樹根狀缺陷則不再發生，可見利用提高溫度來降低黏度可大幅減低流動剪切應力，由圖 36 可證。但是當底部壁厚縮小到 160nm，

頂部 65nm，高 1 μ m 的結構在脫模後，從圖 37 的頂部約略可看到團狀分子順著充填方向排列，這些團狀分子在固化過程所產生的拉伸應力，當脫模後略有產生形變，雖然冷卻到固態，彼此卻不易保持直立的間距。

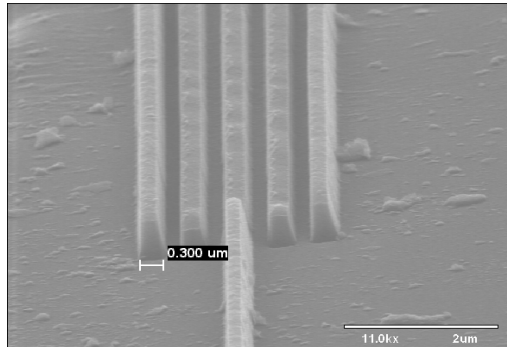


圖 33 壁厚 300nm 的 PMMA 射出成形微結構。

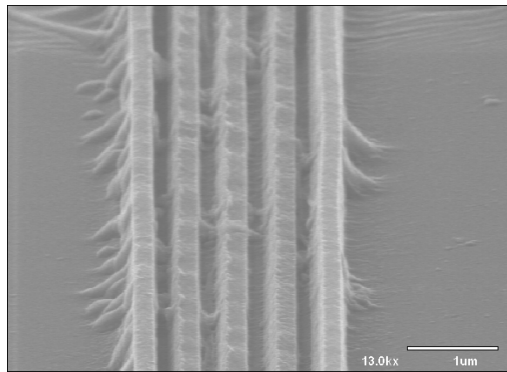


圖 34 壁厚 280nm 的 PMMA 射出成形微結構。

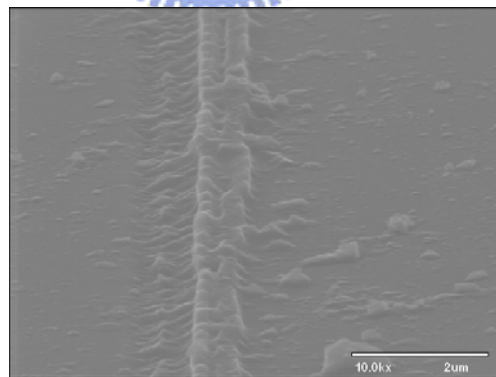


圖 35 壁厚 180nm 的 PMMA 射出成形微結構。

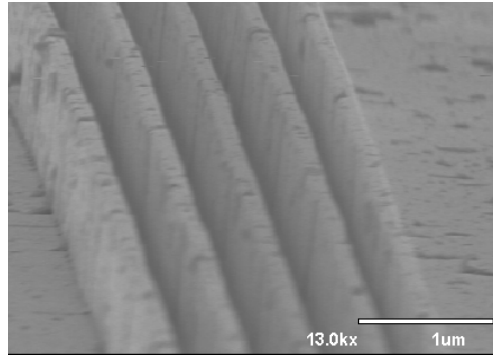


圖 36 模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 的條件下成形所得的壁厚 180nm 的 PMMA 微結構。

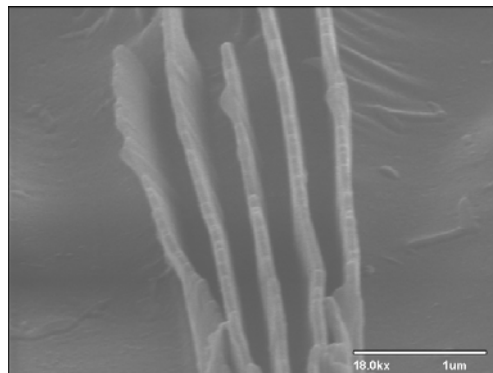


圖 37 模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 的條件下成形所得的壁厚 160nm 的 PMMA 微結構。

在結晶性材料方面，本研究選用耐酸鹼性質的高分子材料，包括高結晶性聚丙烯(PP)和高密度聚乙烯(HDPE)為探討對象，希望能得知結晶特性在微結構的成形行為之效應。對於不同的材料各以不同的主射出壓力進行射出成形，圖 38 為 PP 在料溫 200°C，模溫 80°C，主射出壓力 100MPa 持壓 2 秒的條件下充填於 2µm 線寬模仁的短射結果。圖中呈現 PP 的頂部形成許多突起球狀的外形。圖 39(a)(b)為模溫提升到 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的結果。觀察頂部發現充填高度提升，但尚未充飽的狀態，頂部團狀外形因為模仁兩側限制的關係，團狀分子形成在頂部且形狀略呈狹長，其中圖 39(b)的團狀形態在狹窄空間的外形並不明顯。當主射出壓力持壓達 30 秒以上，充飽狀態如圖 40 結構深寬比 8，可清楚的看到壁厚 2µm 的頂部並無團狀外型，推斷可能是成核在此空間的成長受限，即使存在於等溫條件，分子鏈仍無法發展成有規則的排列。

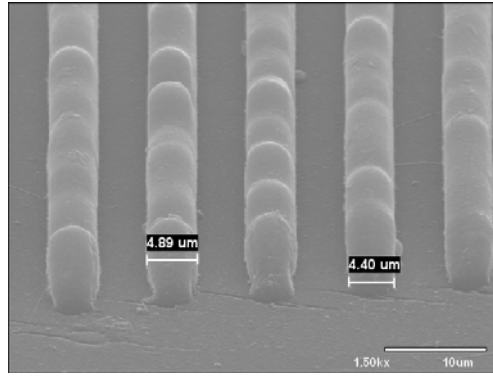


圖 38 料溫 200°C，模溫 80°C，主射出壓力 100MPa 持壓 2 秒的條件下成形所得的壁厚 2 μ m 的 PP 微結構。

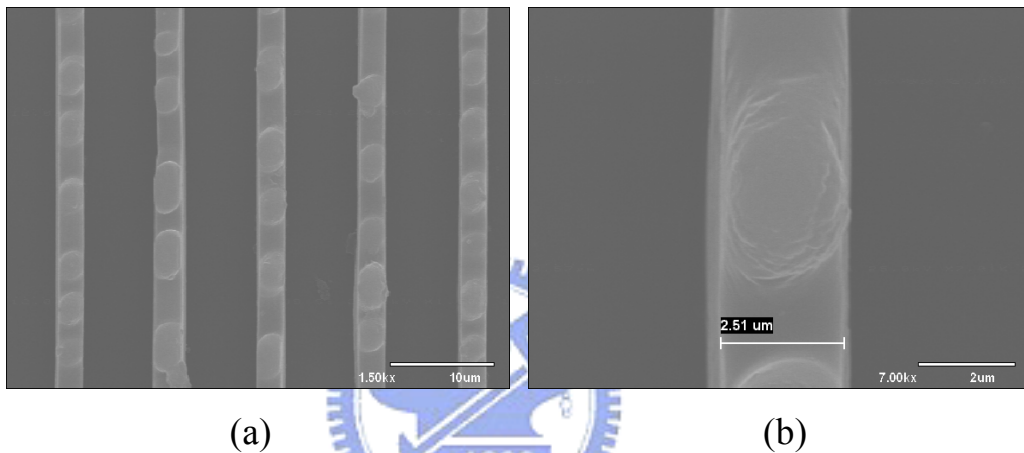


圖 39 料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的條件下，成形充填尚未飽滿的壁厚 2 μ m 的 PP 微結構(a)深寬比 5，(b)單一結構放大。

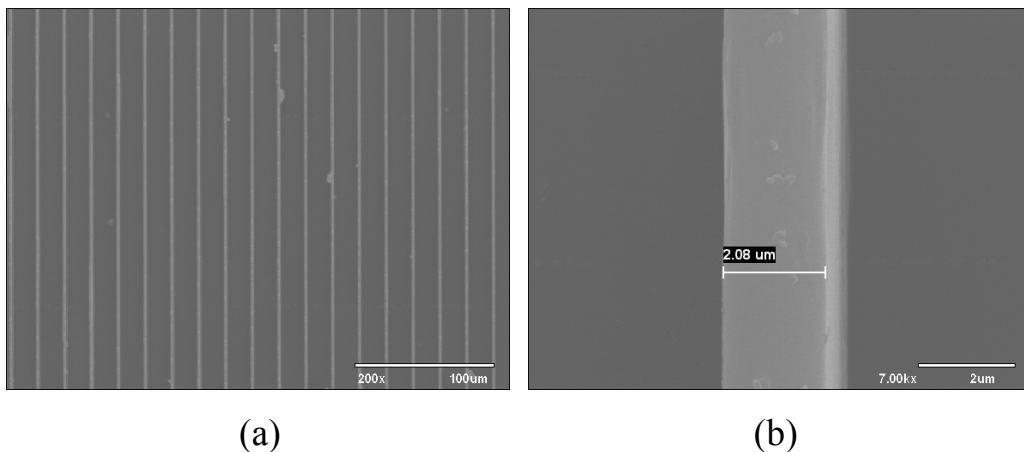


圖 40 料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 30 秒的條件下，成形充填飽滿的壁厚 2 μ m 的 PP 微結構(a)深寬比 9，(b)單一結構放大。

然而，圖 41(a)(b)為壁厚 10 μ m 的 PP 結構，在料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 30 秒所得的結果。當結構變寬的 PP 在完全充填

後，可明顯區別出團狀分子在持壓 30 秒的定溫條件下成長，兩側及頂部在模具的限制下從圓形漸漸的變為矩形，終至兩兩相鄰的突起會互相會合而造成一條條的熔合線(welding line)缺陷，殘留在成形微結構的頂部，可能造成結構強度的不連續性。

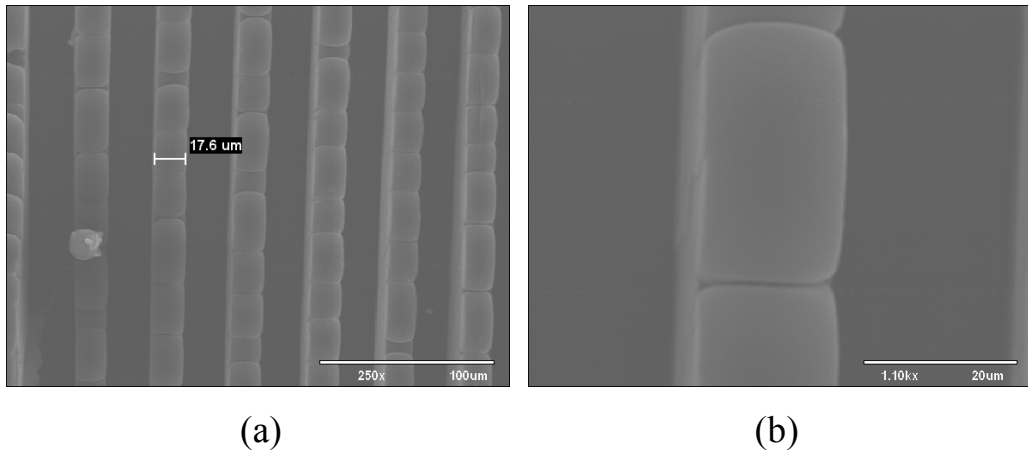


圖 41 料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 30 秒的條件下，成形充填飽滿的壁厚 10μm 的 PP 微結構(a)深寬比 12，(b)單一結構放大。

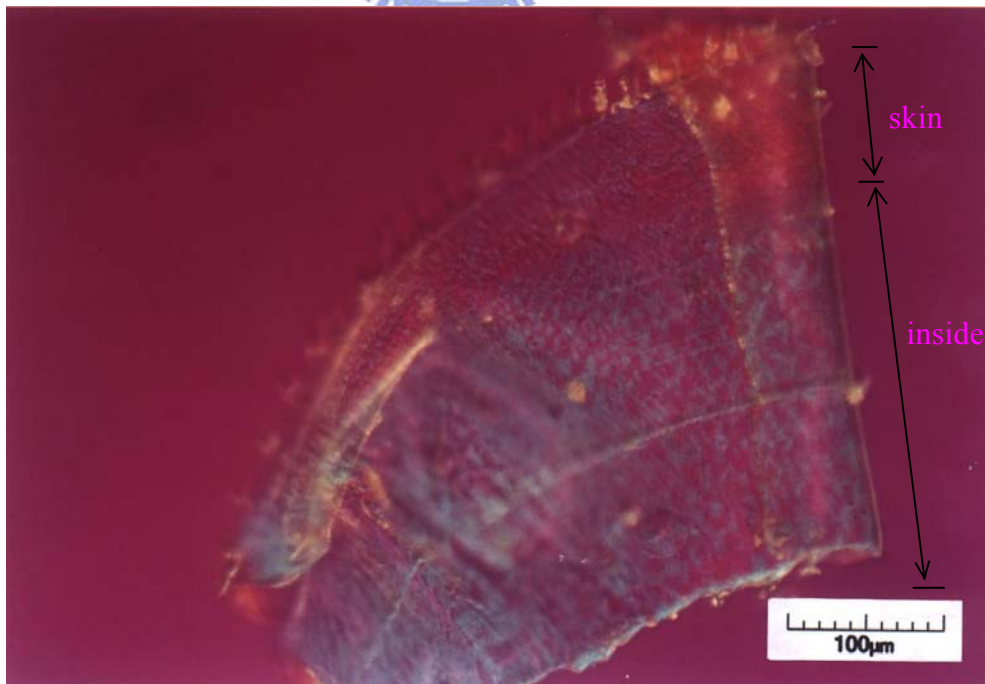
由上述 PP 微結構頂部經過等溫成長、再保壓冷卻到常溫，其製品的截面狀態用偏光顯微鏡分析，圖 42 (a)(b)(c)為 PP 材料，具有 2μm 壁厚微結構，成形條件為料溫 200°C，模溫 120°C，主射出壓力 180MPa 持壓 30 秒，試片經過聚苯乙烯(Polystyrene, PS)常溫低壓鑲埋、超薄切割 200nm 厚截面、置於蓋玻片上，利用偏光顯微鏡和銳敏色板觀測所得；由圖 42(a)可知微結構基部表面以下約 30μm 距離，具有較緻密、類似成核的邊界層，核徑約為 2μm。圖 42(b)是使用銳敏色板觀測的圖像，圖中的成形品基部發現充滿淺藍色澤、直徑約 20~30μm 的結晶截面，愈靠近中心(此中心在基部表層下方 1mm 位置)內層粒徑愈大，顯示溫度梯度所形成的晶粒成長。圖 42(c)為圖 42(a)的放大圖，從基部可看到許多亮點，可能是結晶的形態，這可能是 200°C 的熔融塑料充填時，接觸到模溫 120°C 的模仁，產生淬冷成核形成的界面層。圖 43 為 10μm 壁厚的 PP 微結構，其下面部分為 PP，上面為冷鑲埋劑 PS，成形條件為：料溫 200°C，模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒。從偏光顯微鏡圖中可清楚看到微結構內部由於塑料擠壓形成的流線，流線彼此相互平行，使得內部結構的相與基部表層不同。

另外，圖 44 所示為 PP 在模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒

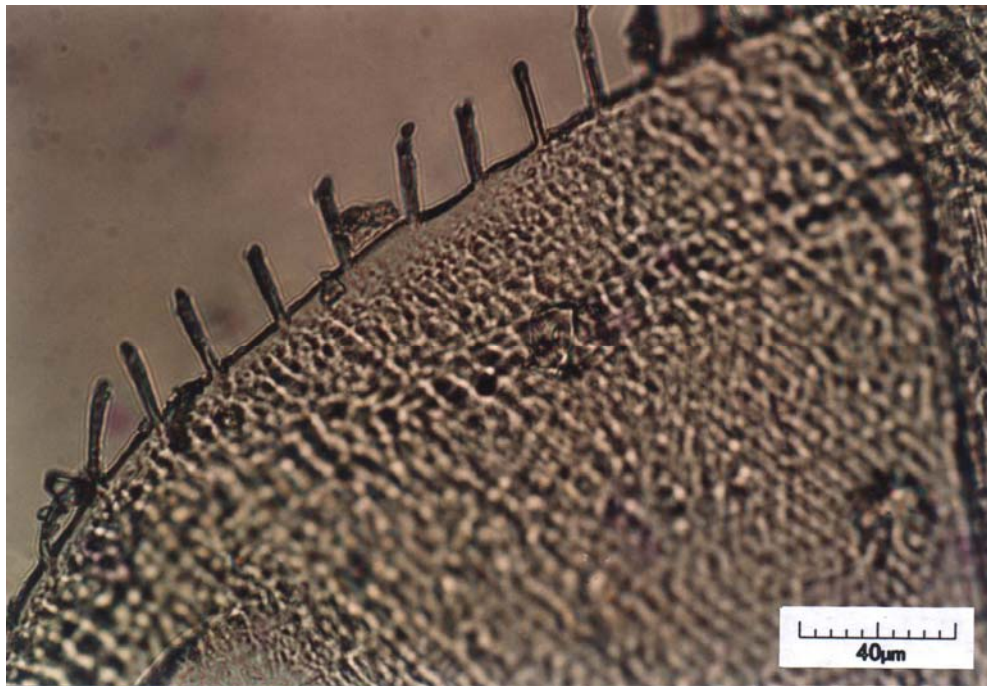
的條件下的微結構充填過程，在充填深寬比達 4 倍以上進行到 8 倍之間，過程會產生特定間距(約 $300\mu\text{m}$)之波前形(the shape of flow front)流動狀態。這種每間隔一小段距離就會有一個微模穴得到遠較其他微模穴者為快的充填速度，顯示 PP 在微小尺度下的模穴充填行為，其壓力分佈並非均勻的特殊現象。



(a)



(b)



(c)

圖 42 射出成形模溫 120°C，主射出壓力 180MPa 持壓 30 秒的條件下的 PP 微結構偏光顯微照片(a)一般偏光鏡(b)使用銳敏色板(c)微結構區放大圖。

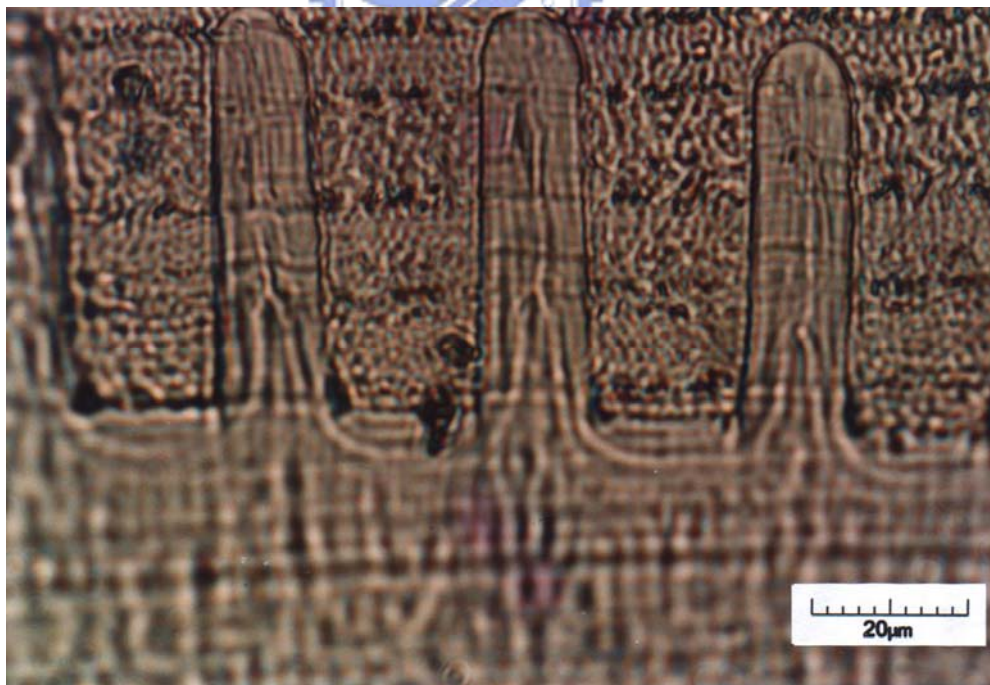


圖 43 壁厚 10μm，料溫 200°C，模溫 120°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的條件下，射出成形所得 PP 微結構的偏光顯微照片。

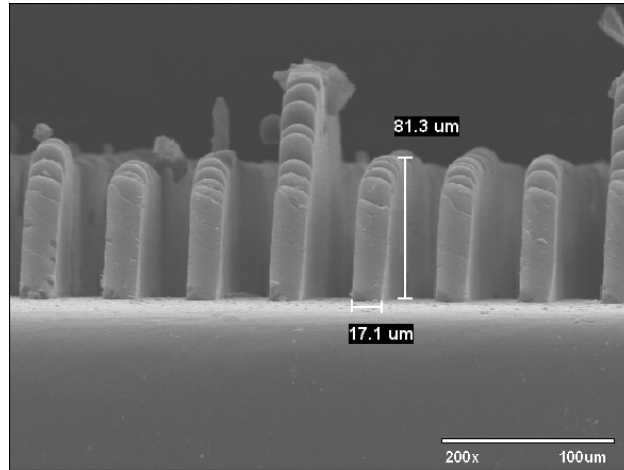


圖 44 模溫 90°C，主射出壓力 150MPa 持壓 20 秒的條件下，射出成形所得 PP 微結構在充填過程產生特定間距之波前形狀。

圖 45 為 HDPE 在料溫 180°C，模溫 50°C，主射出壓力 90MPa 持壓 20 秒再保壓冷卻到常溫的加工條件下所得成形品。垂直矗立的肋狀微結構在脫模後產生了傾斜和結構本身的膨脹，且其兩旁肩部的隆起形成曲面。造成這種現象有兩種可能：(1)由於 T_g 點在 -30~-128°C，在室溫下 ($>T_g$) 分子鏈彼此關係並非穩態；(2)蝕刻脫模使用 40°C 的液體溫度，造成分子移動的活性加大。兩者的溫度效應足以使應力集中的肩側獲得能量，造成兩側應力不平均而發生小角度側傾，無法保持結構垂直性。另外，結構內部的分子順向性受溫度效應而漸有回復，會造成本身略為膨脹。此種微結構外型上的變化若以相同的製程在不定形材料並不會發生，唯有結晶性材料在由溫度所引起的反應下特別明顯。

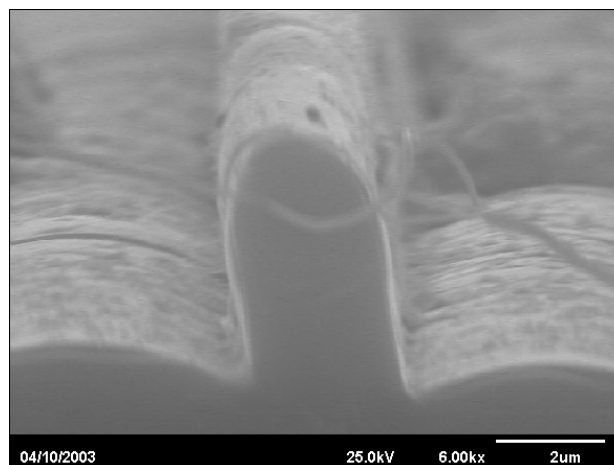


圖 45 料溫 180°C，模溫 50°C，主射出壓力 90MPa 持壓 20 秒的條件下，射出成形所得 HDPE 微結構的 SEM 顯微照片。

故綜合微米級線寬成形結果，不定形高分子材料由於具有較常溫高的 T_g 點及無結晶問題所帶來的影響，所以在形狀精度上可獲得良好的轉印；結晶性材料由於結晶的團狀效應，在少量製程溫度的趨使下，容易釋放內部的殘留應力。如 PP 材料在壁厚 $2\mu\text{m}$ 充填不完全的狀態下，微結構表面下可能存在相當大的內應力，當充填到 4~8 倍深寬比時發現特定距離間，充填有不同高度的效應；當充填完全時，膨脹外擴現象消失。當壁厚 $10\mu\text{m}$ 結構充填深寬比 8 倍，在定溫成長的環境下，發現團狀分子的成長循著微溝溝方向直到形成熔合線；當結構尺寸小至 $2\mu\text{m}$ 以下，在相同條件下，團狀物的成長則不易形成。HDPE 由於 T_g 點很低且有一特定範圍，所以對脫模的加溫製程具有相當的溫度敏感性，再加上基部轉角的應力集中，因此產生結構肩部的分子移動活性變大，造成微結構外形兩側應力不均而傾斜，故 HDPE 製品的後續加工，有關溫度的處理當特別留意。

3.3 微結構在射出成形的時收縮特性

在收縮率方面，若要精準的量測，則微結構在常溫的形狀精度必須穩定，量測結果方有根據，且各成形品的成形條件必須控制精準，量測品質才足以信賴；在以上選用的材料中，以 PMMA 的物性和形狀在常溫下最為穩定，PP 和 HDPE 因為玻璃轉移溫度低於常溫，一般環境下結構容易變形或因應力傾斜，所以在此無法獲得正確的結果。

為了比較成形品的收縮，在成形前必先量測各點位置的矽基模仁尺寸，量測方法採上下左右對稱之中點為量測起始歸零點，量測軸線垂直於溝槽，概念如圖 46，設定每一段量測距為 $200\mu\text{m}$ ，計有十點；當每一模仁記錄完位置，即置入模具內射出成形。待成形完畢，製品與矽基模仁是鑲合在一起的，在完成蝕刻脫模後，製品需置於恆溫 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、相對濕度 (relative humidity) HR $30\%\pm 5\%$ 之環境下 24 小時後量測，以確保收縮試驗之含水穩定度。受模仁轉印的成形品在校正幾何外形位置後，記錄成形品相對的基準點，比較兩者差值，即可得知收縮量結果。

收縮量測儀器採用 Moritex 公司製造之顯微鏡，放大倍率 100 倍和 500 倍，顯微鏡本體置放在美國 Newport 公司製造的氣墊光學桌上進行量測，以防止振動引起的量測誤差。量測平台採日本三豐公司製造的 x-y 滾珠軸承平台，上面再加上可透光的旋轉平面，用以校正量測物平行度，x-y 主

軸各有一支精度 $1\mu\text{m}$ 可輸出的數位分厘卡。

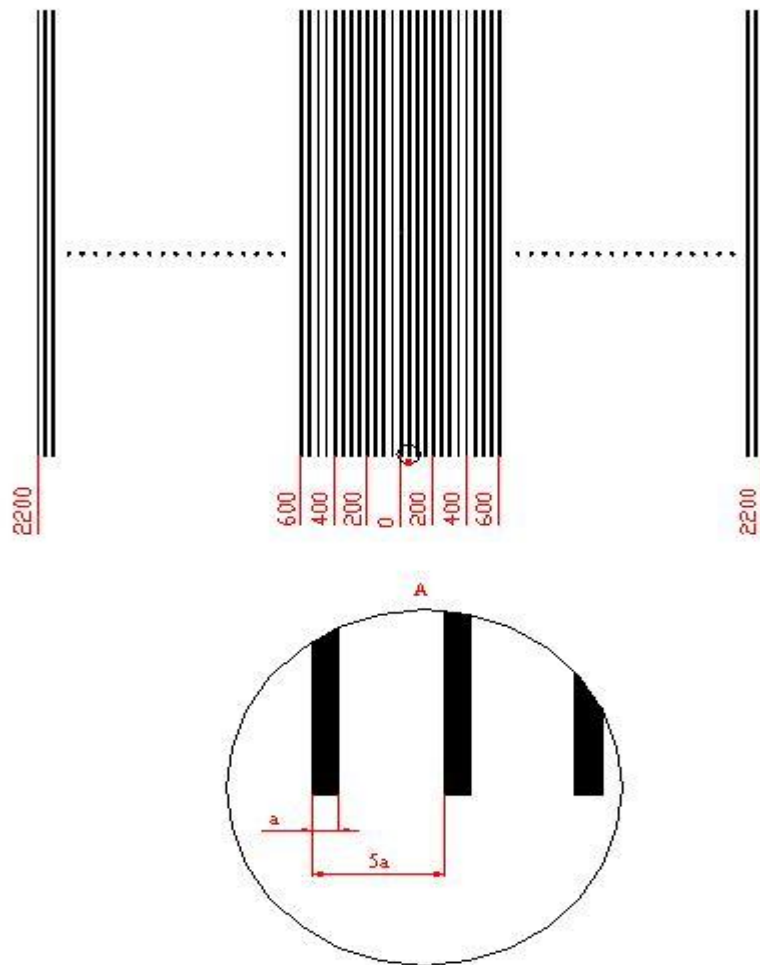


圖 46 收縮量測概念示意圖。

收縮比較的方式，首先對收縮變化梯度可能較大的溫度因子的效應做比較，再對壓力變化的影響做討論。關於主射出壓力的持壓時間的討論：由於高深寬比微結構的收縮起因在於材料中心向外的溫度梯度不均，造成分子鏈受拉伸應力的複合表現。而在本研究所設計微結構的根部(指結構靠近底部的部分)與基部(指結構底部以下的塊體)因彼此垂直，為一明顯的應力集中點，在收縮差異很大時，微結構根部容易受基部側向剪切力剪斷破壞，為了分析不同成形條件對收縮的影響，收縮問題僅需考慮基部熱應力問題，微結構的高度則對收縮沒有影響；設計量測的微結構深寬比約 4，持壓時間設為 60 秒，以確保完全的保壓補充微結構基部因熱收縮造成凹陷的體積；所以在保壓完整的基準下，持壓時間的影響在本節並不討論。在收縮率分析方面，由初期的分析發現振幅大，規則性不佳，不容易從中

得知成形條件的影響，所以在本節只針對收縮量進行討論。

圖 47 為壁厚 $10\mu\text{m}$ 的 PMMA 微結構在不同模溫條件下的收縮量分佈，相關成形條件為：料溫 250°C ，主射出壓力 120MPa 持壓 30 秒進行保壓冷卻。圖中顯示在不同模溫下操作的收縮特性，縱軸收縮量正值表示”收縮”方向，大體而言，每條收縮量曲線略有跳動，惟溫度 140°C 在位置 800 和 $1400\mu\text{m}$ 變化較大，如排除此一溫度從整體趨勢來分析，模具溫度愈趨近 T_g 點的收縮量愈小；推斷模具溫度愈高，保壓冷卻時間相對增長，收縮量也隨之加大。圖 48 為壁厚 $2\mu\text{m}$ 的微結構在上述相同的條件下的收縮量分佈圖。發現 120°C 和 135°C 的曲線波形變化大，與圖 47 一樣無法從圖上獲得規則性，可能是已關係到材料的不均勻性，所以當尺寸變小，其變化越明顯。另外，模溫 150°C 的收縮比較到 105°C 發現收縮相對的大，應可推測是材料表面固化層與中心部位之溫度梯度差異大，分子鏈在材料中心所受到的冷卻收縮應力愈大。若由趨勢線來看溫度對收縮量的影響，可發現模具溫度愈高則收縮量愈大的趨勢。

由此可知，欲達到準確的微結構成形，高於 T_g 點的成形模溫應儘量設在靠近 T_g 點為原則。然而模溫愈接近 T_g 點，在充填微結構 4 倍以上的深寬比，必定愈形困難，惟有在機台功率容許範圍內加大主射出壓力及持壓時間做補償，只不過其功效有限。另一方面，壁厚 $10\mu\text{m}$ 的微結構若以 150°C 的模溫成形，在位置 $2200\mu\text{m}$ 之處的總收縮量為 $14\mu\text{m}$ ，亦即位置偏移達壁厚的 1.5 倍。而 $2\mu\text{m}$ 者在相同的模溫條件和位置雖只有 $8\mu\text{m}$ 的收縮，但位置偏移卻為 4 倍的壁厚，其根部的剪切應力必大於 $10\mu\text{m}$ 的微結構，可推斷尺寸小至次微米尺度，根部受剪切的應力可能愈大。此意味著當大面積成形時，偏移距大到某一程度，可能會造成製品結構底切破壞的狀況。

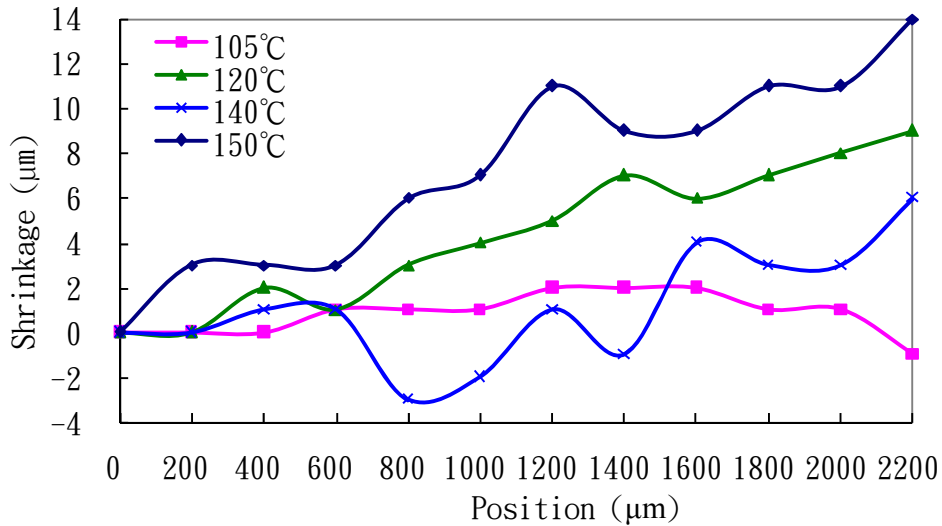


圖 47 模具溫度對壁厚 10 μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈的影響(料溫 250 $^{\circ}\text{C}$ ，主射出壓力 120MPa 持壓 30 秒)。

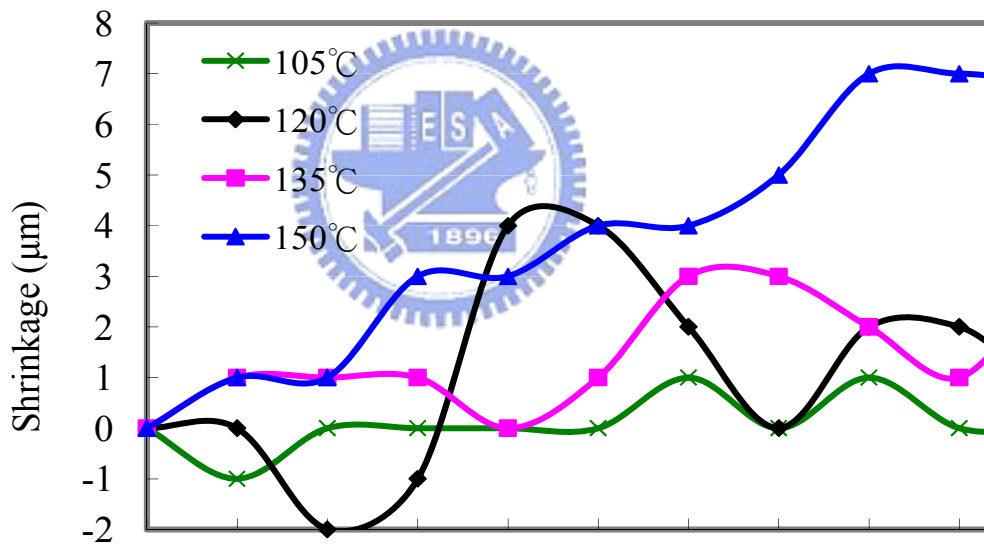


圖 48 不同模溫條件下，壁厚 2 μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈。

若以不同的主射出壓力來進行收縮量的分析，圖 49 和圖 50 分別顯示壁厚為 10 μm 及 2 μm 的微結構在條件為料溫 250 $^{\circ}\text{C}$ ，模溫 150 $^{\circ}\text{C}$ ，主射出壓力持壓 60 秒的情況下的收縮量分佈；在模溫固定的條件下，不同的主射出壓力下的收縮量曲線比溫度變化的影響更具線性趨勢。圖 49 顯示 10 μm 壁厚的微結構的收縮量分佈，其主射出壓力在 10~90MPa 之間。當主射出壓力分別為 60 和 90MPa 時的收縮量，稍比 30MPa 時少約 2 μm ，顯示較高的壓力具有改善收縮之效，但成效不彰。若以更小壁厚進行更高壓

的測試，在加大射出壓力時，必需依循射出機台額定功率去調整，並且要小心溢料所可能帶來的模具損害問題。圖 50 為壁厚 2 μm 的微結構在主射出壓力 90~160MPa 間做測試的結果，依照圖判斷，壓力升高後收縮量改善僅 2~3 μm ，效果亦不大；由此可知，增加主射出壓力可提升收縮曲線線性化，實有助於收縮率的研究。如果可在低壓下維持非常低的收縮率，必可更完善的解決收縮和脫模問題。

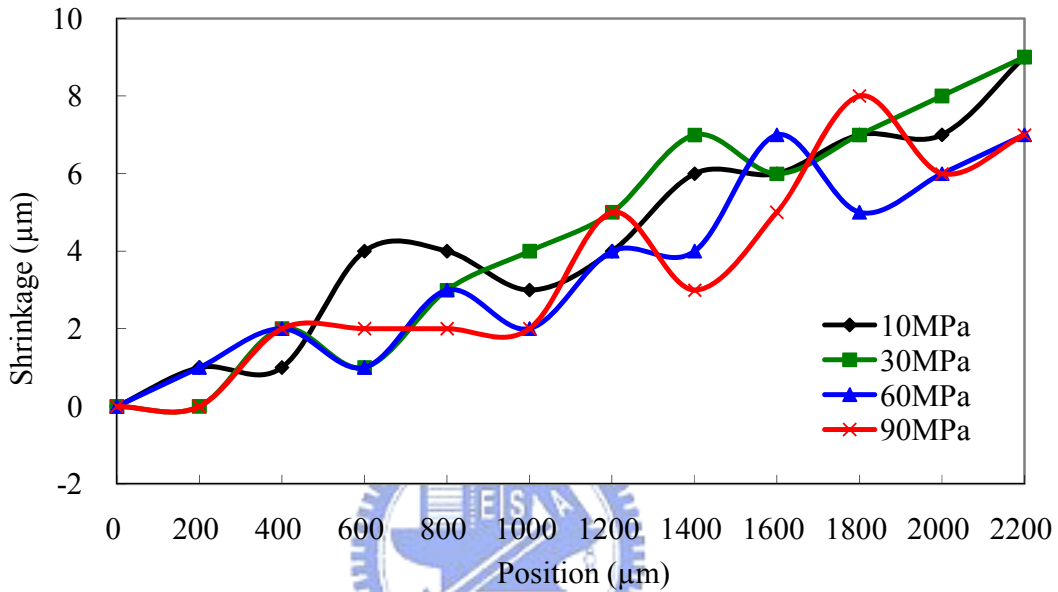


圖 49 不同的主射出壓力條件下，壁厚 10 μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈狀況。

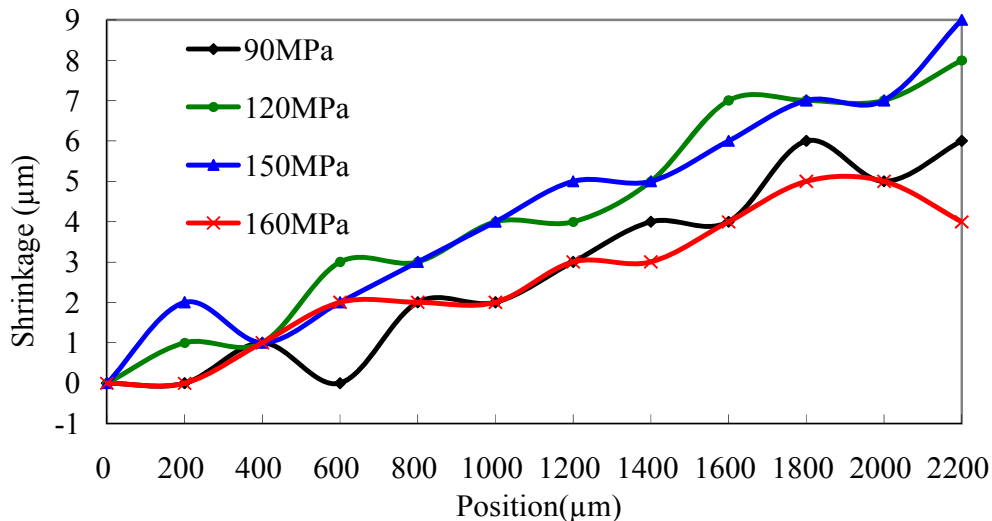
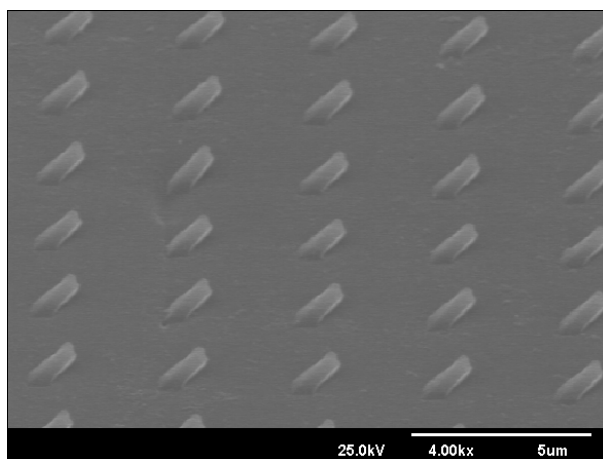


圖 50 不同的主射出壓力條件下，壁厚 2 μm 的 PMMA 微結構的收縮量分佈狀況。

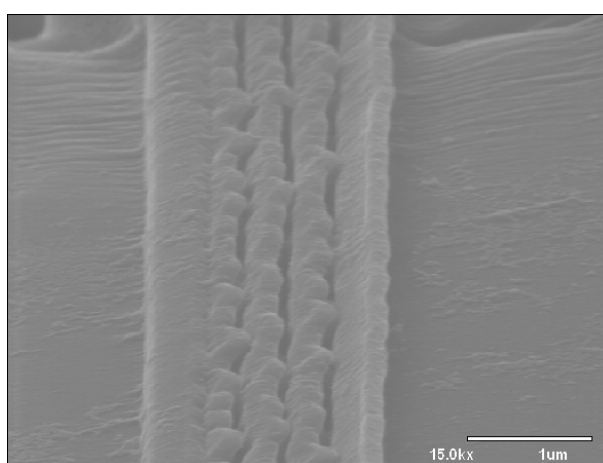
次微米結構量測方面，由於所用光學顯微鏡的最大倍率 1000 倍，僅可觀測至壁厚 $1\mu\text{m}$ 的微結構，若要觀測 300nm 以下尺度者，必須用電子顯微鏡；然而 SEM 在更高倍率會有電子束生熱的影響，會裂解高分子試片，很難用以量測收縮量。圖 51(a)為 PMMA 次微米方形柱的成形長寬各為 300nm ，深寬比為 2，圖 51(b)為壁厚 200nm 光柵結構，成形條件為模溫 150°C ，主射出壓力 120MPa 持壓 60 秒。在脫模後觀測時發現轉印的方形柱和光柵薄壁可能因為微結構高度僅 $1\mu\text{m}$ ，當受到製品基部的收縮應力時，形成界面微量分離和收縮位移而傾倒，研判可能在進行保壓冷卻階段，由於基部的收縮量太大所造成，依照前面的研究，從中心到邊界 3mm 位置即有 25~35 倍方形柱寬的收縮量，在此，若沒有特殊的釋除收縮機制，這些次微米結構必定受到收縮應力而剪切破壞，或者製品尚未固化時即受到收縮拔起，兩者的同時作用將造成結構不易保持直立狀態，如果可在冷卻前釋除收縮應力，脫模問題將可逐步釐清。

為了改善收縮量不規性和解決次微米尺度成形的傾倒等脫模問題，本論文在下一章提出第二部分的研究，考慮局部釋除表面應力法，希望藉此改善收縮曲線特性、脫模和減少成形品後續加工所引發的其他缺陷。





(a)



(b)

圖 51 (a)邊長 300nm 方形柱，(b)壁厚 200nm 光柵結構的收縮傾倒現象(成形條件：料溫 250°C，模溫 150°C，主射出壓力 120MPa 持壓 60 秒)。

四、具有快速局部加熱功能的微結構模仁的設計

4.1 可快速局部加熱的微結構模仁的目的

在上一章的研究裏，射出成形實驗是在最佳的成形條件，獲得表面具有微細結構的製品。當時為了保持原來製品的表面及位置狀態，在成形完成後將 PMMA 製品與模仁一起取下，另以消失模法去除模具，使微結構完全沒有脫模破壞，得到結構完整的製品。但是從製品在脫模後的收縮量測結果，發現其收縮率範圍約在 0.25~0.5% 之間。若以壁厚 $2\mu\text{m}$ 的垂直外型的微結構來說明，邊長 10mm 的方形製品固化後在製品的邊界的微結構將偏移 5~10 倍壁厚的距離，形成極大的夾持應力，造成製品不易脫模或產生脫模剪切破壞。這種問題源自於熱應力過大及不易控制等問題，無法符合設計需求。陳[69]在其論文中製作矩陣式微型壓力及溫度感測器並運用在射出成形線上監控，對微成形製品的加工過程提出製品固化前的監測模式，使得表面微結構的成形過程變化有初步的瞭解；然而，冷卻階段的材料收縮所形成的界面分離，可能使得微結構表面的溫度與壓力監測失真；而收縮應力變化最大者往往在塑料表面分子開始固化之時，當製品繼續冷卻到常溫，從上述的量測結果可推斷收縮應力場仍然存在。

為了消除成形微結構基部的應力，以解決不均勻收縮夾模和脫模破壞等問題，本研究開發一種表面能快速局部加熱的模仁，利用摻雜技術在模仁表面埋設局部的薄電熱線，在成形的冷卻過程中，對製品表面做局部的加熱，促使成形品內部必要的位置形成適當的溫度梯度，以精微控制成形材料各部分的冷卻速度和固化的先後順序，達到避免產生或釋除應力的目的。圖 52 是微結構模具充填完成進入冷卻保壓過程產生應力場的示意圖。

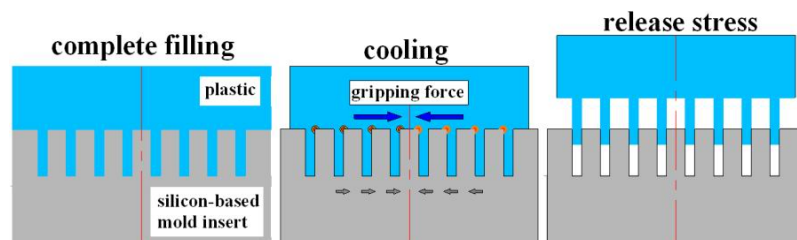


圖 52 冷卻保壓過程產生應力場和釋除應力的示意圖

4.2 可自發熱的矽基微結構模仁的設計

所謂可自發熱模仁，就是微結構模仁表面具有加熱的效果，可針對特定區域面積實行加熱功率控制，使表面特定位置獲得所需溫度，主要在避免射出成形或熱壓成形脫模瞬間，因為模仁與塑膠彼此不一致的冷卻收縮使製品的微結構產生剪斷或拉扯的行為，導致成形品的缺陷，它可有效運用在微成形加工的表面收縮應力釋放。

本研究以矽晶片為基材當作模仁，採用矽質模仁的主要理由為：一、可藉由對矽基摻雜磷或硼，以提高其導電性和控制電阻值範圍；二、摻雜磷的電熱線存在模穴的表面下，並不會影響模穴的尺寸和形狀精度；三、可利用已經相當成熟的半導體製程技術，以進行模仁的各種微細加工；四、在成形收縮應力可被釋除的情況下，矽的強度已可支撐使模仁具有可重複使用的實用性。

本研究使用磷、硼為摻質元素，利用摻雜濃度的控制來製作特定區域的電導特性，當電路的兩端通上電流，電子因為跳躍移動而釋放熱能，使模仁表面產生電阻發熱的效應，只要控制矽晶片的摻雜阻值和施加功率，即可在數秒內達到所需發熱溫度及發熱速率。本實驗將探討導電區域的阻值在溫度與壓力同時作用下的彼此關係，以正確的獲知電阻受外力作用的變化，釐清外加功率所產生的響應。當成形過程可即時監控表面溫度及壓力時，對於研究收縮機制具有相當的幫助。圖 53 為可自發熱模具初始的設計概念。

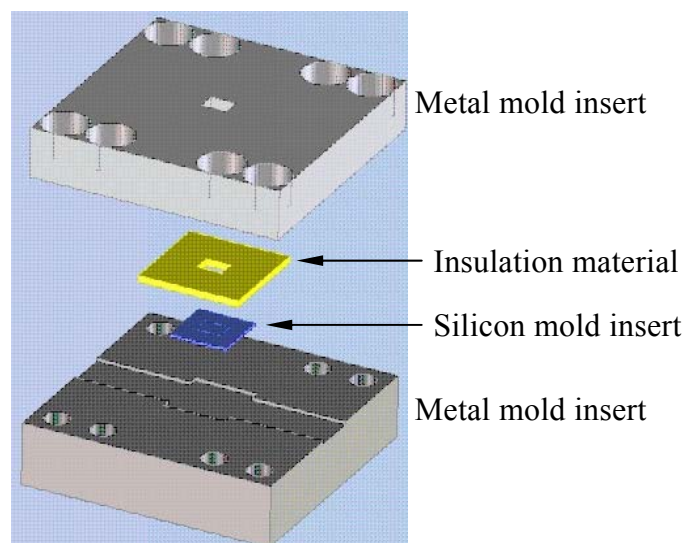


圖 53 可自發熱模具初始的設計概念。

在晶片模仁的製程設計方面，其製作流程如圖 54；模仁的光罩設計概念如圖 55，而圖 56，圖 57 和圖 58 則分別為第一道、第二道及第三道光罩圖形。乾式蝕刻主要用來作薄膜圖案轉移 (pattern transfer)，過程中的保護層為光阻；濕式蝕刻則用來進行線寬 $1.5\mu\text{m}$ 以上的結構的蝕刻，其保護層以 Si_3N_4 和 SiO_2 為主。濕式蝕刻的保護層的設計原則是在各層光罩圖形轉移完成後再完全去除，中途並無清除再沉積等動作，可防止已做過的結構因為再次做保護層而變成絕緣和尺寸變更等問題，另一方面亦可有效提升良率和縮減製程浪費。在圖形設計上，初步設定使用 UV 光源為主，光罩穩定製作之最小線寬為 $2\mu\text{m}$ ，微溝槽深寬比製作有四倍和八倍兩種。圖形的微溝槽與電熱線必須彼此不相交錯，以防止電性短路；當執行離子植佈時，只在裸露矽基材的部分電路圖案受到電性植佈，其他皆以光阻保護。電熱線摻雜源採磷離子，將使用熱擴散法和離子植佈法比較其加工特性。完成後，使用離子植佈法者必須進行回火活化以消除應力缺陷。為了防止接點與導線可能的斷路，在凹槽接點濺鍍導電金屬 Pt/Pa 合金於晶片接點電極後。依此，即完成可快速加熱的矽基模仁。

在晶片輸出入接點方面，由於實驗所需的電壓和電流範圍的考量，利用無氧銅漆包線配合使用銀膠接合。然而，導線本身自重所產生的彎矩和表面剪切力常超過接合附著力，所以在容許功率範圍下，使用直徑 0.14mm 的漆包線做為輸出入導線，且長度取 8cm 可有效防止脫落。

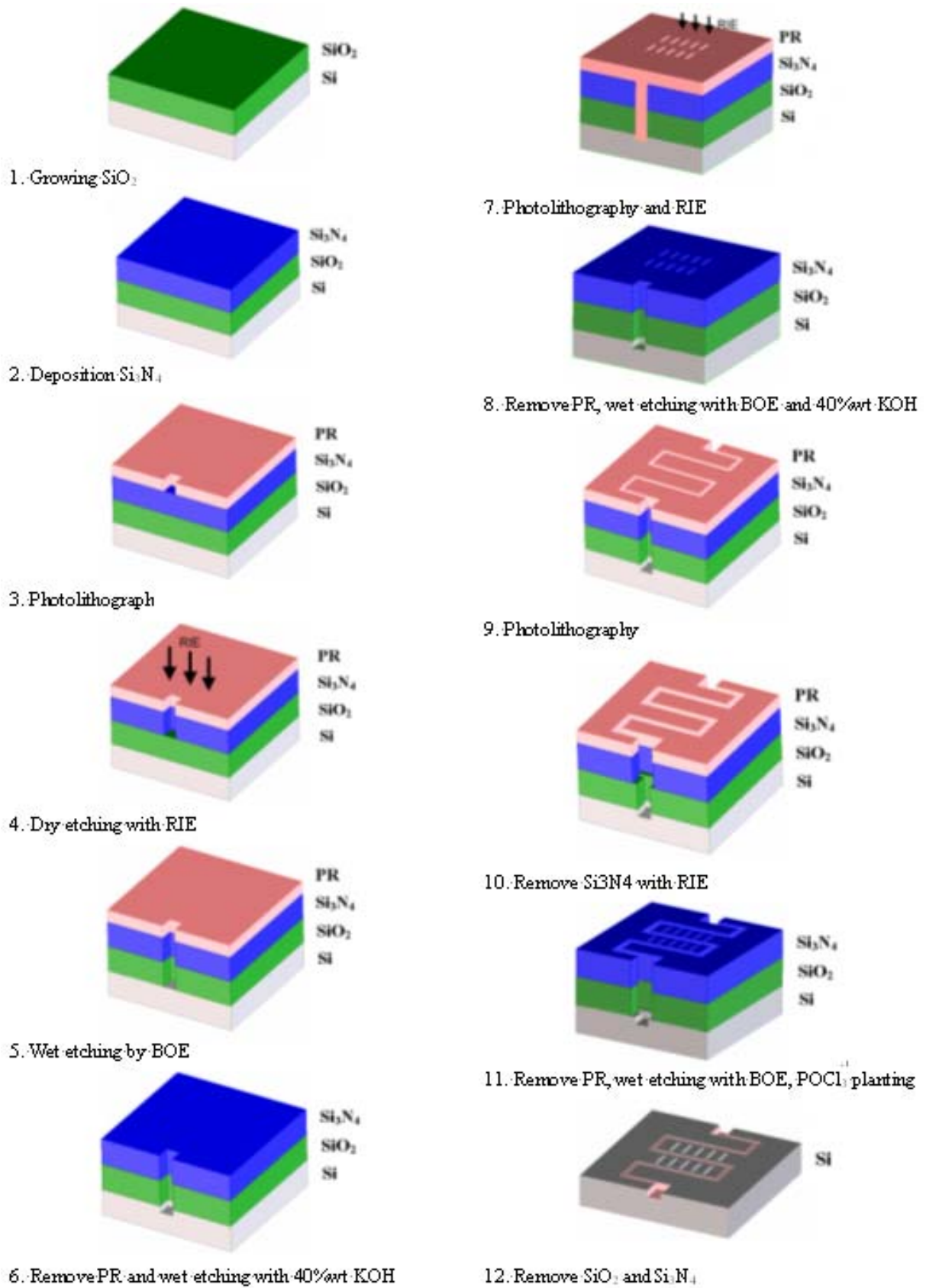


圖 54 可自發熱模仁的製作流程。

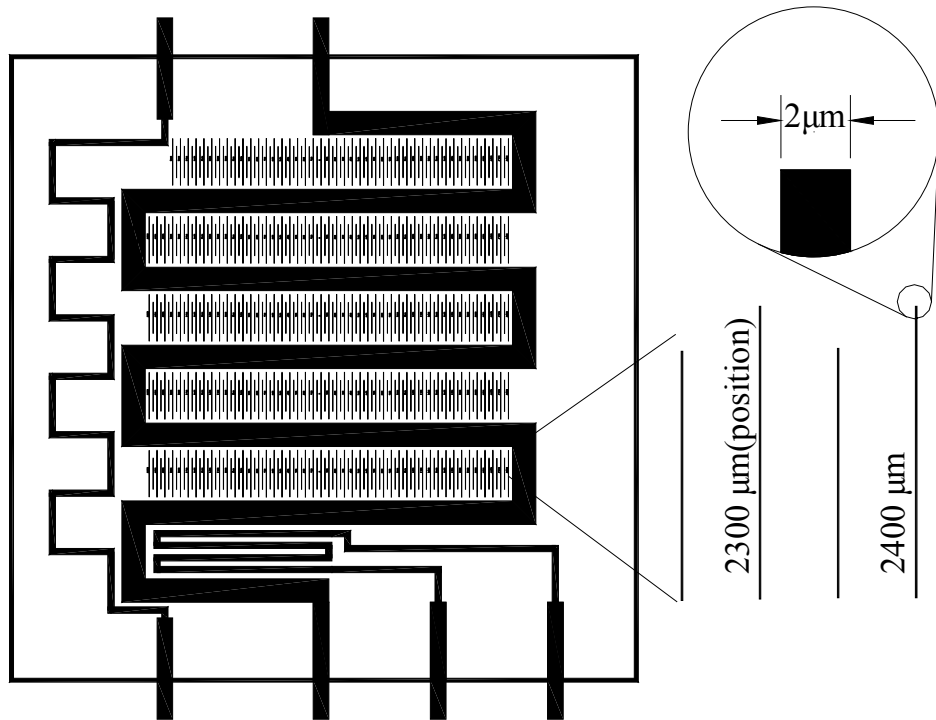


圖 55 可自發熱模仁的光罩設計概念。

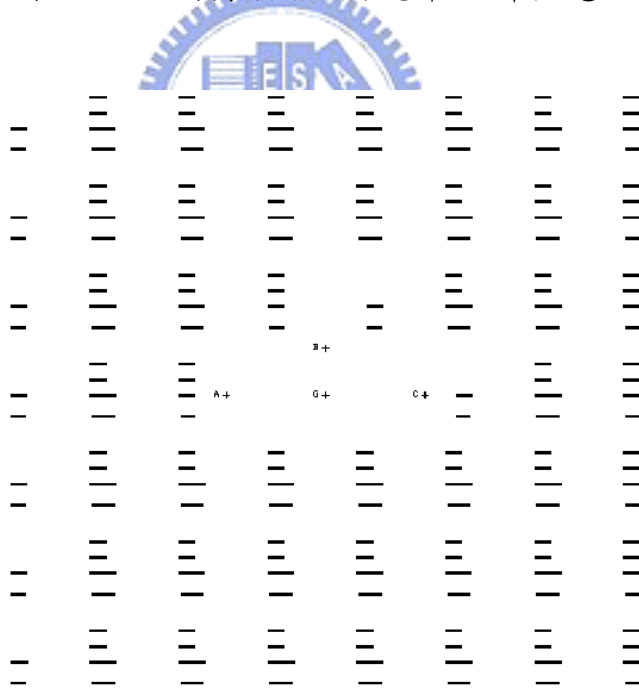


圖 56 第一道光罩之設計：用以產生電極槽。

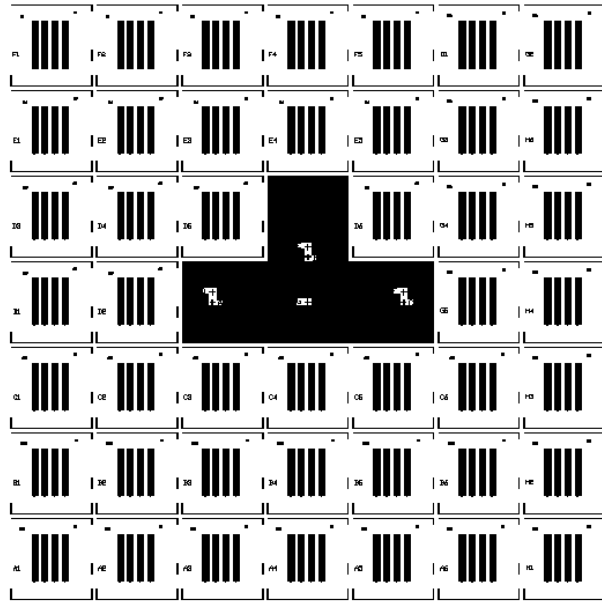


圖 57 第二道光罩之設計：用以產生微溝槽陣列。

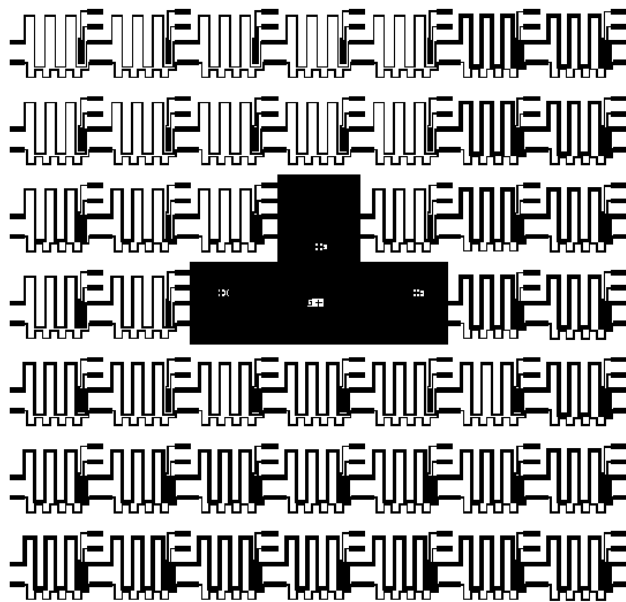


圖 58 第三道光罩之設計：用以定義電熱線。

4.3 可自發熱模仁的製程步驟

4.3.1 製作保護層

本研究使用 4 吋(110)、P type 矽晶圓為模仁基材，為了確保電性正常，執行 RCA (reaction chemical agents) clean 製程，以完全清除表面雜質及有機物；其中黃重凱論文中提到，在同樣以磷為摻雜源的條件下，P type 矽晶圓在相同的植佈深度，其電阻比 N type 者更高，因此若以發熱為主的觀

點，P type 矽晶片較適合用來製作發熱電路[70]。在摻雜源方面，實驗使用的 P type 單晶矽，摻雜磷(P)和硼(B)的差異甚少[71]，所以本實驗使用磷離子摻雜。在保護層製程方面，首先使用乾式熱氧化法在矽基表面生長 2200Å 厚度的 SiO_2 ，形成既薄且緻密的保護層，它可當做 Si 和 Si_3N_4 之間附著緊密的接觸介面，可有效防止利用沉積的氮化矽受應力場作用導致的界面脫離；隨後使用低壓氣相沉積爐管(LPCVD)沉積低應力氮化矽(Low Stress Si_3N_4) 2000Å 厚，主要用來當濕式蝕刻液 KOH 在長時間蝕刻的阻擋層，製程設計如圖 54 之步驟 1~2。

4.3.2 製作電極接線槽

使用第一道光罩圖形進行光罩圖案的轉移，本研究採正光阻(FH-6400)塗佈約 1.4 μm 厚，經 UV 曝光源 350~450nm 照射，在顯影定影後，利用活性離子蝕刻系統(RIE)針對氮化矽(Si_3N_4)作乾式蝕刻以定義保護層圖案，再使用 BOE 對二氧化矽(SiO_2)作圖形轉移，使部分的矽基裸露，確實的把圖形結構建立在矽的表層上。隨後使用硫酸(H_2SO_4)去除光阻，目的在防止污染後續製程蝕刻液濃度，然後即可用 40%wt 氫氧化鉀(KOH)執行電極腳位的溝槽蝕刻。在溫度 70°C，晶片結構面朝下狀態，液中置有攪拌子轉速 120rpm 協助反應物置換的條件下，有助於溝槽深度均勻一致，使蝕刻深度與時間呈線性關係，製程的設計如圖 54 之步驟 3~6，製程參數如表 6 所示。在光罩定位方法上，校準鍵(alignment key)的設計，依經驗為十字形設計，中心有一個對準鍵用以快速尋找定位，在中心線 X 軸上，左右各有一個對準鍵用以調整旋轉及定位，中心之 Y 軸有一個對準鍵用以再次確認方向有無顛倒。每一光罩製程後產生一個新的校準鍵，以更新製程操作損耗，且校準鍵在執行濕式蝕刻時須用電鍍用膠帶保護，以防止 KOH 蝕刻形成的形狀失真而影響後續對準。另外要注意的問題是校準鍵的透光區設計要大，以方便使用顯微鏡快速尋找定位。

表 6 利用第一道光罩製作電極時的步驟和條件。

Clean wafer	RCA process			
Development	Temperature(°C)	Time(min)	Thickness(Å)	Equipment
SiO ₂	1050	90	2200	Furnace Dry O ₂ (CVD)
Si ₃ N ₄	821	26	2000	LPCVD(LS)
Photo-lithograph	Procedure	Material	Parameter	Time
	Removal mist	HMDS	150°C	40min
	Spin Coat	FH-6400	1000rpm	12sec
			5000rpm	25s
	Soft Bake	Hot plate	90°C	60s
	UV Exposure	No filter	(7.5MW/cm ²)	45s
	Post Exposure Bake	Hot plate	90°C	60s
	Development	FHD-5	T _{room}	20s
	Fixing	D.I.Water	Rinse	30s
	Hard back	Hot plate	120 °C	180s
Si ₃ N ₄ etching	RIE etching	CF4	40sccm	160s(100W)
		O ₂	5sccm	
SiO ₂ etching	Wet etching	BOE	T _{room}	150s
Removal PR	Wet etching	H ₂ SO ₄	80°C	7min
Etching Si	Wet etching	40wt%KOH	70°C /120rpm	210min

4.3.3 製作微結構

當電極槽做好，晶片最上層保護層仍為氮化矽，可接續製作 2μm 微溝槽陣列。在表面清潔的狀態下，以烘箱去除水氣和沉積一層 HMDS 以增加光阻

在微結構邊界的附著力，隨即塗佈光阻，使用第二道光罩曝光來定義圖案、顯影、定影、再硬烤完，即可執行乾式蝕刻程序，將光阻圖形轉移到氮化矽。其後再把晶片浸置在 BOE 溶液蝕刻 SiO₂ 直到圖形完全裸露到矽基材表面，然後使用硫酸去除光阻，即可進行矽基微結構的濕式蝕刻，條件為：40%wt 的 KOH 濃度，溶液溫度 70°C，晶片結構面朝下，液中置有攪拌子旋轉 200rpm。待適當時間的蝕刻反應過程完成後，需用去離子水在超音波振盪下清潔 15 分鐘，以確定在微溝槽內的蝕刻液被中和清潔，否則它將持續在角落反應，形成深度不一且溝底形狀可能變大的不良結構。此部分的製程設計如圖 54 之步驟 7 和 8，參數如表 7 所示。

表 7 利用第二道光罩製作微結構時的步驟和製程條件。

Clean wafer				
	Procedure	material	Parameter	Time
Photolithograph	Removal mist	HMDS	150°C	40min
	Spin Coat	FH-6400	1000rpm	12sec
			4500rpm	25s
	Soft Bake	Hot plate	90°C	60s
	UV Exposure	Filter	(7.5MW/cm ²)	63s(mask2)
	Post Exposure Bake	Hot plate	90°C	60s
	Development	FHD-5	T _{room}	15s
	Fixing	D.I. Water	Rinse	30s
	Hard back	Hot plate	120 °C	180s
	Si ₃ N ₄ etching	RIE etching	CF ₄	40sccm
O ₂			5sccm	(100W)
SiO ₂ etching	Wet etching	BOE	T _{room}	130s
Removal PR	Wet etching	H ₂ SO ₄	80°C	7min
Etching Si	Wet etching	40wt% KOH	70°C/200rpm	19min

4.3.4 製作局部加熱區域

製作電熱線的製程設計，必須注意符合模具設計的需求。經過深入的評估，本研究決定以摻雜(doping)技術為基礎，利用離子植佈技術使晶片表面特定區域具導電性。文獻曾提到離子植佈的深度範圍約在 3~5 μm 深度 [71]。本研究在設計初期就考慮瞬間加熱作用只在晶片表層 10 μm 發生，所以從晶片外型來看，設計出來的模仁的正面是微結構和電熱線，模仁背面則是具有絕緣特性的氮化矽來防止它與金屬模具本體之間可能的短路，以達到成形條件要求。在局部摻雜的阻隔設計方面，以濕式氧化法生長的 SiO_2 的厚度在 6000Å 以上，其表面電阻值可達有效阻隔離子滲透的摻雜行為[70]。在本論文中利用 Si_3N_4 和 SiO_2 作為複合阻擋層，可使離子阻擋層的厚度降低到 3000Å，此乃因為離子阻擋層的厚度在濕式蝕刻時的損耗對微結構線寬有一定程度的擴大效果，製程設計如圖 54 之步驟 9~11 使用第三道光罩，其製程參數如



表 8 所示。當摻雜完成後，為了使用 RIE 去除保護層 Si_3N_4 ，電路部分需採用光阻保護，其方法是執行光阻反轉製程，效果有如圖案正片變負片作用，可有效的保護電路裸露部分免於受到乾式離子蝕刻的作用，圖形同樣使用第三道光罩，製程參數如表 9。當去除 Si_3N_4 後，晶圓全面塗佈光阻保護，即可進行晶片切割；完成後利用丙酮(ACE)清除光阻，再利用 BOE 去除二氧化矽即可完成如圖 54 之步驟 12 而獲得可自發熱模仁晶片，如此可防止切割時的污染影響到微結構；最後在佈有摻雜元素的電極接線凹槽濺鍍 Pt/Pd 合金，可以避免導電區域產生自然氧化層而接觸不良，同時鍍上金屬可減少導線的連接阻抗，即完成矽晶模仁製作。



表 8 利用第三道光罩製作加熱電路的步驟與條件。

Clean wafer				
Photolithograph	Procedure	material	Parameter	Time
	Removal mist	HMDS	150°C	40min
	Spin Coat	FH-6400	1000rpm	10sec
			4000rpm	25s
	Soft Bake	Hot plate	90°C	60s
	UV Exposure	No filter	(7.5MW/cm ²)	40s
	Post Exposure Bake	Hot plate	90°C	60s
	Development	FHD-5	T _{room}	15s
	Fixing	D.I. Water	Rinse	30s
	Hard back	Hot plate	120 °C	180s
Si ₃ N ₄ etching	RIE etching	CF ₄	40sccm	170s (100W)
		O ₂	5sccm	
SiO ₂ etching	Wet etching	BOE	T _{room}	130s
Removal PR	Wet etching	H ₂ SO ₄	80°C	7min
Development	Temperature(°C)	Time(min)	Thickness(Å)	Equipment
POCl ₃	Pre-deposition 1000°C	30	5000	Furnace CVD
	Drive-in 950 °C	30		

表 9 製作加熱電路保護的方法和條件。

Clean wafer				
Photolithograph	Procedure	material	Parameter	Time
	Removal mist	HMDS	150°C	40 min
	Spin Coat	FH-6400	1000 rpm	10 sec
			4000 rpm	25 sec
	Soft Bake	Hot plate	90°C	60 sec
	UV Exposure	No filter	(7.5MW/cm ²)	40s(mask 3)
	Post Exposure Bake	Hot plate	90°C	60 sec
	UV Exposure (photoresist inverse)	1) No filter 2) soft contact 3) removal mask	(7.5MW/cm ²)	40 sec (mask 3)
	Development	FHD-5	T _{room}	15 sec
	Fixing	D.I. Water	Rinse	30 sec
	Hard back	Hot plate	120 °C	180 sec
All of the key have to protect				
Remove all of Si ₃ N ₄	RIE etching	CF ₄	40 sccm	170 sec (100W)
		O ₂	5 sccm	
Removal PR	Wet etching	H ₂ SO ₄	80°C	7 min
Wafer cutting		Diamond sawing	40m/min	
Removal SiO ₂	Wet etching	BOE	T _{room}	130 sec
Sputter		Pt/Pa=6/1	10 Pa	180 sec

4.3.5 摻雜與擴散製程

半導體是一種導電能力介於導體(Conductor)與非導體(Insulator)之間的一種材料，各材料中，以矽、砷化鎵(GsAs)、磷化銦(InP)和硒化鋅(ZnSe)等四價，III-V族及II-VI族等的半導體較常見。這些不同的材料間最主要的差別，就在於它們的能隙(Energy Gap)的高低。所謂的能隙，就是指該

半導體材料的導帶(Conduction Band)與價帶(Valence Band)之間的能量差距。這個能隙決定該半導體材料本身的導電能力。能隙愈小，導帶上所具有的自由電子數量也就愈高，相對的，導電的能力愈好。一般而言，常見半導體材料中，其能隙的高低約在 1eV 到 3eV 之間，不過導電能力除了取決於本身材質的能隙特性之外，還受到外來雜質的影響。這些雜質，將在原本單純的半導體能隙內，產生因施體(Donors)與受體(Acceptors)所演生的能階(Energy Level)，使本徵(Extrinsic)半導體的電性發生變化，轉變為非本徵半導體(Extrinsic Semiconductor)，而本研究選擇使用 P 型晶圓、在四價的矽晶片表面置入少量 5 價的磷，這些磷雜質將在矽的能隙形成特定的施體能階，並使原本矽表面的導電能力增加，而形成所謂的 N 型半導體，這種對半導體材質表面加入少量特定雜質的動作稱為摻雜(Doping)，所加入的雜質為摻質(Dopant)。

此種製程最主要的摻雜技術，有傳統式的”擴散法”(Diffusion)及較先進的”離子植入法”(Ion implantation)；前者是利用摻質在高溫下(約 800°C 以上)所具備的移動能力，使主材質表面受到擴散，摻質從高濃度區往低濃度區移動，此方法乃研究初期的佈植方式，其擴散的熱力學基礎如(9)(10)式所示。

$$\text{熱力學第二定律} \quad \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \geq 0 \quad (9)$$

$$\text{熱力學第一定律} \quad \Delta G = \Delta E + W - T \cdot \Delta S \quad (10)$$

ΔS ：熵(Entropy)變化量

ΔQ ：系統獲自環境的熱量變化

T：環境溫度

ΔG ：自由能(Free Energy) 變化量

ΔE ：系統內能(Internal Energy) 變化量

W：系統對外所做的功(Work)

半導體的擴散製程，一般而言，可分為預置(Pre-deposition)及趨入(Drive-in)等兩個階段。預置的目的是用來將預摻入矽底材內的摻質，先置放在晶片的表面上；趨入則是用來將這些預置在表面的摻質，藉由高溫回火擴散的原理，使它們活化並修補晶片表面的缺陷，否則，當後續製程做較劇烈的溫度變化時，常受到內應力不均而使晶片碎裂。這些摻質粒子在

結晶物質內的擴散，主要是經由空缺及晶隙等途徑來進行，其中讓摻質能經由晶格的空缺而進行擴散，主要須要兩個條件：(1)足夠的摻質能量，及(2)足夠的空缺密度。其關係可以(11)式來表式

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right] \quad (11)$$

D: 為粒子在主材質內進行擴散的擴散常數 (cm²/sec)

D₀: 為與晶格振動頻率相關的因子 (cm²/sec)

E_d: 為使摻質進行擴散所須要的活化能

k: 波茲曼常數(Boltzmann constant)

T: 絕對溫度(K)

擴散常數一般用來表示雜質在主材質內進行擴散的能力與速率，為溫度的函數，溫度愈高，摻質對主材質的擴散常數將愈高，擴散能力與速率也就愈快。

在現有的製程上，比較常用的摻質在形成 n 型矽上有磷及砷，形成 p 型矽上有硼等，而在傳統熱爐管擴散的摻質可以是固態、液態或氣態的形式來提供。本實驗的摻質源是以液態形式設計，通常這種摻質源是放置在一只具有加熱裝置的容器內，使用時摻質源會被加熱到 26°C，目的只是藉適當的加熱來提升摻質源的飽和蒸氣壓。液態摻質源通常在惰性載氣(Carrier Gas)的協助下進行，它沿著一條通入摻質源容器內的管路進入容器內，使摻質源分子氣體化並推向另一條管路，送入置有晶片的熱爐管內。不論是利用固態、液態或氣態，基本上有一個共同的缺點，就是不容易控制摻質的摻入量和分佈的精確度，因為這些參數受摻質源溫度、爐管溫度、載氣流量及晶片在爐管內的位置等不完全獨立的因素影響，所以預置的步驟在重要的程序已被離子植入法取代。在本研究中，熱擴散法的摻雜條件為液態含磷摻質源 POCl₃，爐管的預置(Pre-deposition)溫度在 1000°C 維持 30min，摻質趨入溫度 950°C 維持 30min。

另外一種離子植入法是將摻質以離子的形式，藉著提升它的動能，直接的把它打進矽裏面的方式來進行的。其發展過程乃由於積體電路的積集度增加，其井深(Well depth)隨之縮短，當傳統擴散法已無法精確的控制其分佈的輪廓，離子植入法的發展提供較佳的摻雜輪廓和精準的濃度調控，已成為半導體廠量產的主要的摻雜技術。在本實驗中，離子植佈法的佈植

摻質為磷(P)，植佈功率為 20~160KeV，劑量從 2~3.5E15/cm²，圖 59 為晶片模仁完成摻雜加工的正面圖。

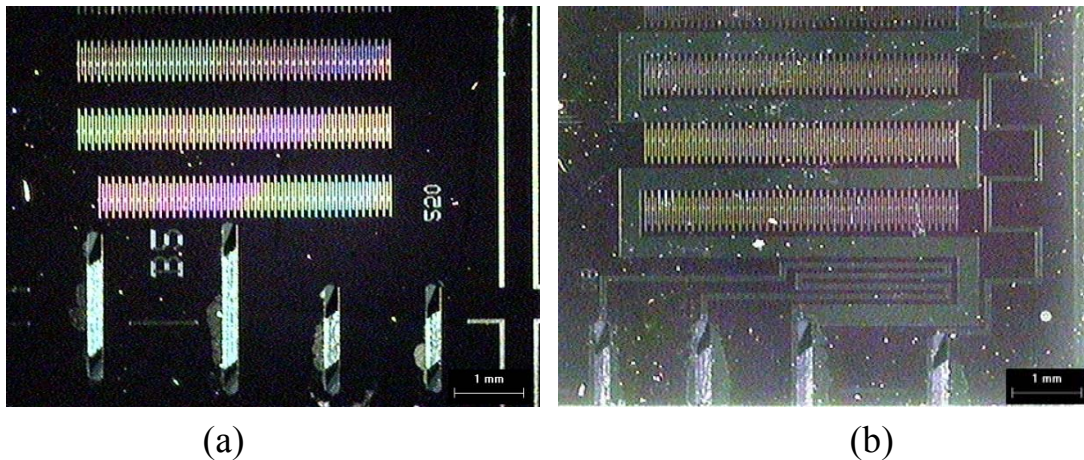


圖 59 完成摻雜的晶片模仁在兩個方向觀測的照片。

4.3.6 電極接線與絕緣處理

晶片完成後，導線可嵌入電極固定，隨後置入模具內使用，但是模具內的實際操作環境為高溫 250°C、靜水壓 200MPa 的負荷，導線的性能要求若未達標準，很容易造成短路損壞。所以導線的整體性能必須滿足以下考慮事項：(1)電極與導線的接著劑必須耐高溫，因為電子移動路徑通過接著劑與發熱電路接觸點；(2)導線外皮的絕緣保護層必須可耐高溫，因為它將依附在 160~250°C 的模具上；(3)導線心蕊的撓曲性能要好，以防止彎曲時應力集中於電極端頭造成脫落；(4)導線端部與電極槽相接處需增加抗剪切力處理，以提升導線的軸向拉力負載，防止導線因為自重和彎曲應力而鬆動脫落；(5)導線端部裸露區及電極側邊的絕緣處理必須全部塗佈，否則容易與模具形成短路無法施加功率在晶片上；(6)晶片頂面的環形隔絕片密閉性必須滿足，以防止塑料充填的高壓側推壓導致漏料，造成導線被切斷。

由於密閉的加熱模具內部，操作環境極為嚴苛，上述事項必須全部滿足，缺一不可，所以此處選用：(1)接著劑為導電液態銀膠(Conductive Liquid Silver)由 PELCO 公司製造，平均晶粒 10 μ m，黏度 455poise，在 200°C，加熱 30 分鐘可快速乾燥且獲得良好的附著特性；(2)導線使用直徑 0.14mm 的漆包線，銅線外層包覆聚酯亞胺，可耐溫度 180°C，使用規格主要取其撓曲性能柔軟，可有效防止應力集中在端部。導線嵌入的方法如下：去除表面塗層乃用火烤使端部的絕緣漆變碳黑，再利用蕊心內部適當的溫度，使

端部熔融成球徑 0.14~0.18mm 端部，如圖 60 所示；端部再以細目砂紙#1000 清潔表面，去除碳黑的聚酯亞胺殘留物，使它具有完整的導電性能後，即可把導線協同銀膠放入電極槽；銀膠填滿後，置於 70°C 熱烤 4 小時後，球形端頭將穩固的被鑲嵌在槽內，因此可提升晶片導線端接之可靠度。接合後的導線裸露區域的絕緣處理，採用耐高溫低介電係數的 FH-6400 正光阻塗佈後，在 120°C 硬烤 5min 即完成絕緣保護。圖 61 為晶片與模具的組合示意圖，圖 62 為晶片與導線組合後的塗佈絕緣層狀態，圖 63 為晶片與導線接合完成的照片，有關模具的製作問題在附錄一說明。

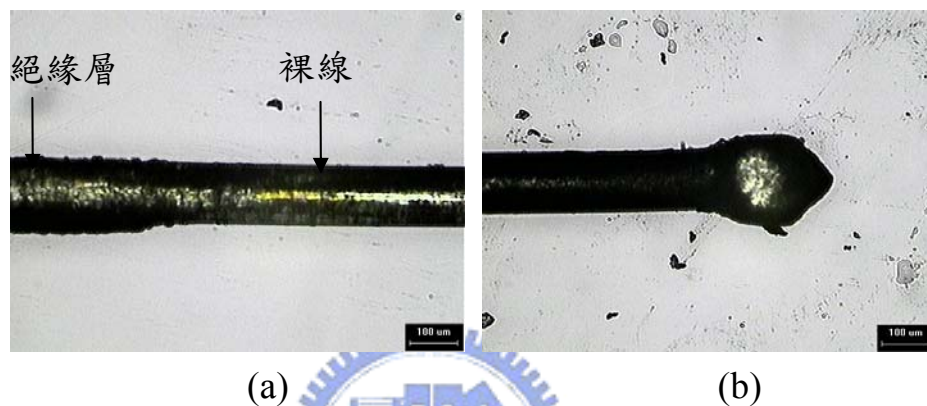


圖 60 漆包線球狀端部。

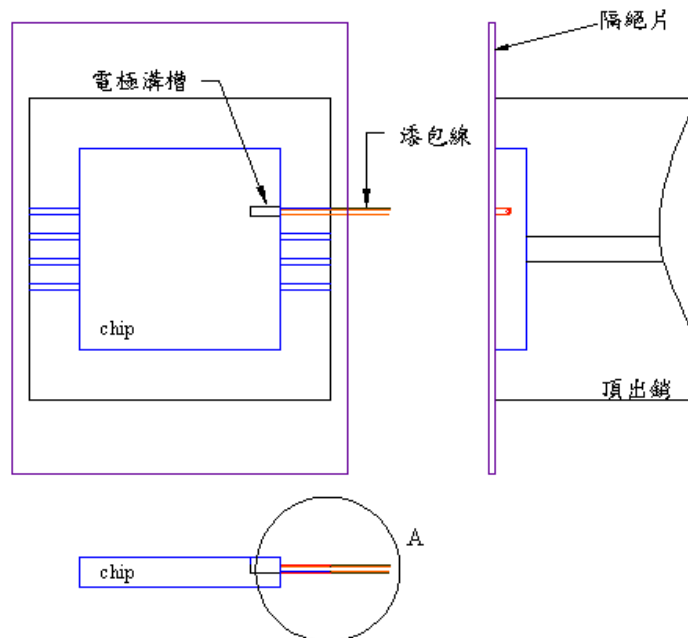


圖 61 晶片與模具組合的上視及側視圖。

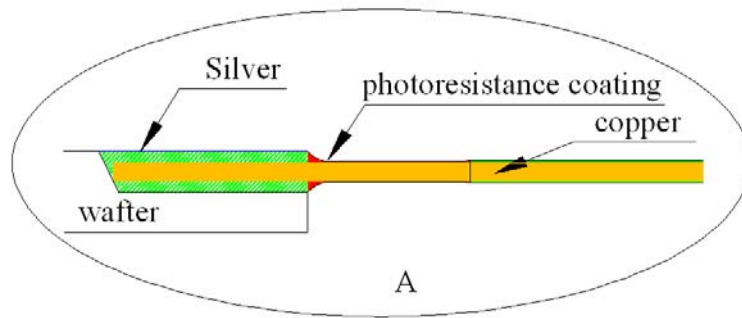


圖 62 晶片與導線組合後塗佈絕緣層示意圖。

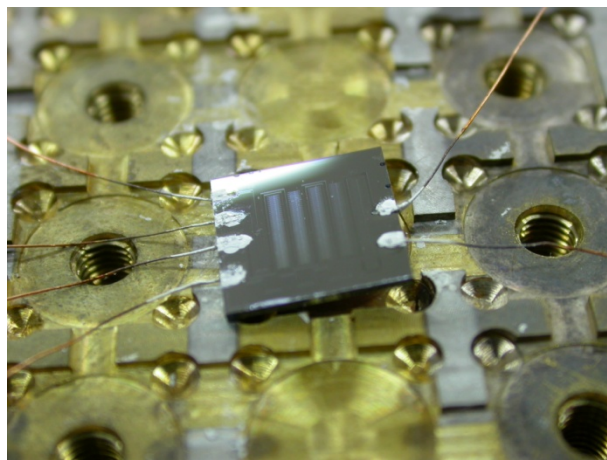
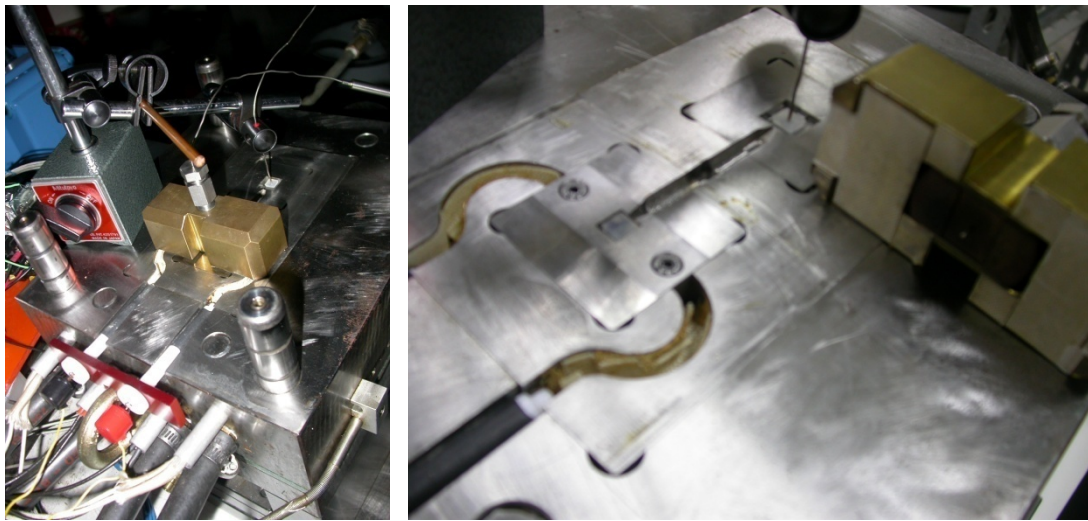


圖 63 晶片與導線接合完成圖。

4.4 量測校正方法

矽晶模仁在完成製程加工後，必須針對他的物理性能做記錄和補償校正實驗。由於晶片實際的操作環境是溫度與壓力的複合作用，所以校正實驗分成兩部分，在溫度校正方面，以實際模具為載具如圖 64(a)在兩模穴之上各有一熱電偶，分別座落在模具中心對稱的兩側，將完成接線的晶片導電區域正面朝上，背面緊貼在模具內，一穴置有晶片，其上有矽膠貼附，在晶片正面與矽膠貼附面 0.1mm 距離垂直置有一熱電偶，僅量測矽膠接觸面溫度作溫度比較用，另一穴晶片同樣設計，但有外加功率使發熱；當模具依照射出成形實驗程序加熱，溫度從成形模溫降溫到 T_g 點時，晶片開始施加功率發熱，量測模具冷卻過程中在不同外加功率下，微結構製品表面 0.1mm 位置的溫度，並且記錄導電區域在不同溫度的阻值變化。圖 64(b) 為晶片發熱模穴取下熱電偶狀態。



(a)

(b)

圖 64 晶片發熱的溫度校正裝置(a)實際量測的設置狀態，(b)拆下熱電偶觀測矽膠位置的狀態。

在壓力影響的校正設計方面，圖 65 為壓力對阻值關係的量測設計概念。壓力調校裝置放在加熱盤上加熱，晶片中心正面在力線上，採軸向正面施力於晶片，可正確的模擬製品的受力狀態。裝置中使用螺桿為施力元件，接觸面使用一止推軸承當界面，用來防止數件軸向堆疊的物件因為旋壓摩擦造成的旋轉，下面緊接一個量測力量的荷重計用以量測即時的力，再下方置有一剛性墊片，以修正荷重計背面的凹槽變形，目的在使力量均勻，最後以矽膠片放在矽晶片正面上，晶片背面與模具平面介有耐熱膠帶，可使晶片的背面接觸均勻密實。當施加不同的壓力於導電區域，截取荷重計在不同壓力下導電區域的阻值變化，即可獲得壓力對電阻值的關係圖，實際照片如圖 66。

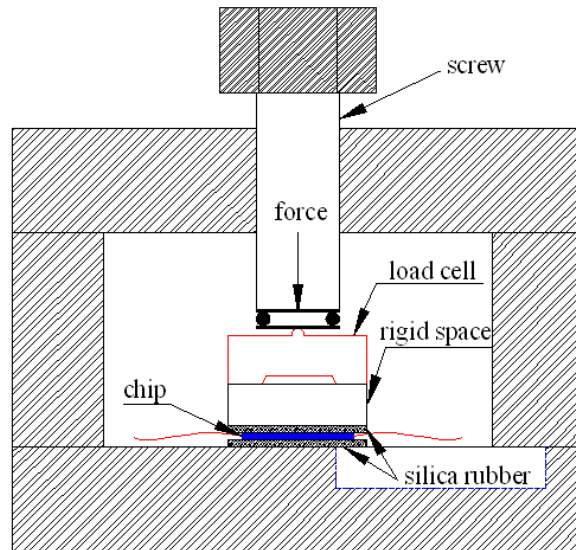


圖 65 壓力對阻值關係的量測設計概念。



圖 66 實際晶片壓應力對電阻值關係的測試裝置。

收縮量測主要以可利用量測微米等級的 X-Y table 和放大 500 倍的顯微鏡，再經由 CCD 擷取到銀幕做校正及測量，如圖 67 所示；成形品外形表徵量測，則利用 SEM 觀測整體外形的深寬比。

實驗及量測儀器：

- (1) 電源供應器：擎宏電子公司製造，型號為 CD-350-002AS，為可調整電壓與電流之直流電源供應器，最大輸出電壓可到 350 伏特，最大輸出電流可到 2 安培。
- (2) 荷重計：共和電業製，型號為 LC-100KN，額定負荷為 100 kgf \pm 1%。
- (3) 溫度控制器：日本 OMRON 製，型號為 E5CK，控制溫度範圍最高可至 400 $^{\circ}$ C。
- (4) 偏光顯微鏡：Zeiss 公司製，型號為 Axioskop 40，目鏡位率為 10X，

物鏡則有 5X、10X、20X、50X、100X，配備偏光鏡、補償板及 CCD 影像擷取系統，也可當作一般光學顯微鏡使用。

(5)場發射掃描式電子顯微鏡：機型為 HITACHI S-4000, 解析度可達 1.5nm，放大倍率為 25~300000 倍。

(6)數據擷取盒：美國 GW instruments 公司製，型號為 iNet-100B，可測電流、電壓、電阻、熱電偶、應變規、熱敏電阻等訊號，具有 8 組訊號輸出/入。

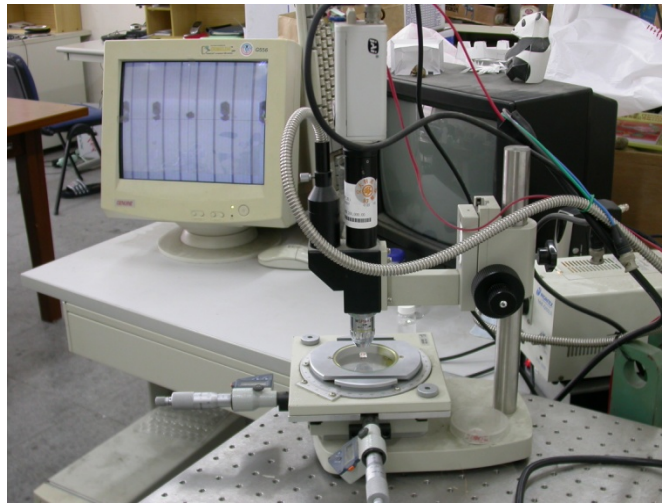


圖 67 收縮量測 CCD 顯微鏡。

4.5 成形實驗設計

成形實驗設計原則上乃依照先前的研究結果所提供的成形操作窗範圍做參考，同時考慮隔絕片所容許的模具溫度及主射出壓力極限，兩者取其合適的成形條件值操作。薄流路微結構模仁的垂直溝槽深寬比採 4 倍及 10 倍兩種。4 倍深寬比的模仁主要用於探討充填效果及收縮量測，10 倍深寬比的模仁主要在探討薄流路充填的效果及脫模問題。晶片受到外加功率作用，將以熱的形式表現在矽基模仁表面，對於高分子材料表面從熔融狀冷卻到固化，可能在收縮量及脫模效果上有極大的影響，所以本章節將針對外加功率的大小及加工時機對成形特性的影響做討論。

本射出成形實驗的條件為：料溫 250°C，模溫 120°C，射出壓力 60MPa，射出速度 25ccm/s，主射出壓力 60MPa，主射出壓力的持壓時間 60s，冷卻速率 32°C/min，冷卻時間長度依外加功率所定義的開模溫度點而定，鎖模力在射出階段為 100kN，主射出及保壓階段則為 200kN。矽基模仁外加功

率目前採定電壓模式 50~90V，電流值隨阻值而定，由於保壓過程模溫為下降曲線，單位矽晶的電荷活性也隨之下降，阻值自然變大，所以電流值將在 0.104~0.55 A 範圍，以維持輸出功率的變動為定值，輸入功率計算式如下所示：

$$H = ms\Delta T$$

H : 熱量

$$\rho_{Si} : 0.00233 \frac{kg}{cm^3}$$

m : 晶片模仁的質量 0.0000822kg

$$s: \text{矽晶片的比熱} \quad 700 \frac{J}{kg \cdot K}$$

ΔT : 溫度變化量

$$P(w) = \frac{V^2}{R} \left(\frac{J}{s}\right) = IV = I^2 R$$

$$V = \text{constant}, R \cong 940\Omega$$

$$\frac{90^2}{940} \left(\frac{J}{s}\right) \times t_{(s)} = 0.0000822Kg \times 700 \frac{J}{Kg \cdot K} \times (523 - 373)(K)$$

$$t = 1.0016\text{sec}$$

可自發熱模仁的發熱性能測試，初期以矽膠和晶片形成三明治結構，並在矽膠厚度中間置入一直徑 1mm 的溫度感測器，對晶片施加功率後，量測近於晶片表面 0.1mm 的溫度。經實驗量測證明，晶片實際發熱後溫度從 105 °C 到 150 °C，提升了 45 °C，僅需 2 秒以內即可達到，同一晶片循環測次數至少十次；至於其發熱壽命可於日後做一步測試，藉此可確定發熱晶片可在射出或熱壓成形的性能。

圖 68 為射出成形加工時序示意圖，其中在主射出階段內有監測射出螺桿位置變化，以得知充填薄流路材料的體積損失。射出成形順序為射出完後進行主射出壓力持壓 60 秒，此階段結束之前模溫皆保持 120°C (T_g 點以上)，隨後進入保壓降溫階段，當成形品溫度達 106°C (T_g) 時，開啟矽基模仁的發熱功能，直到成形品溫度降到指定溫度才停止，隨即開模並觀察其脫模狀態，然後取出成形品進行收縮量測比較。為了防止錯誤比對，每一片加工的矽模仁都有獨立的編號，並且在成形前對模仁量測轉印位置的真實尺寸，再於成形結束後，比較成形品的相對位置並做量測。其中晶片

置放在模具內必須檢測之項目有：(1)晶片背面必須清潔平坦，模具相對應的面同樣也不容許有異物，以防止晶片受塑料擠壓而形成彎矩破裂。(2)晶片放入模具後，利用導線量測模仁是否與金屬模具短路。大部分可能造成短路的位置為晶片電極側邊與模具方銷接觸位置，另外導線與電極的裸露區也是易於短路的位置，因此絕緣塗佈層必須做的徹底絕緣。

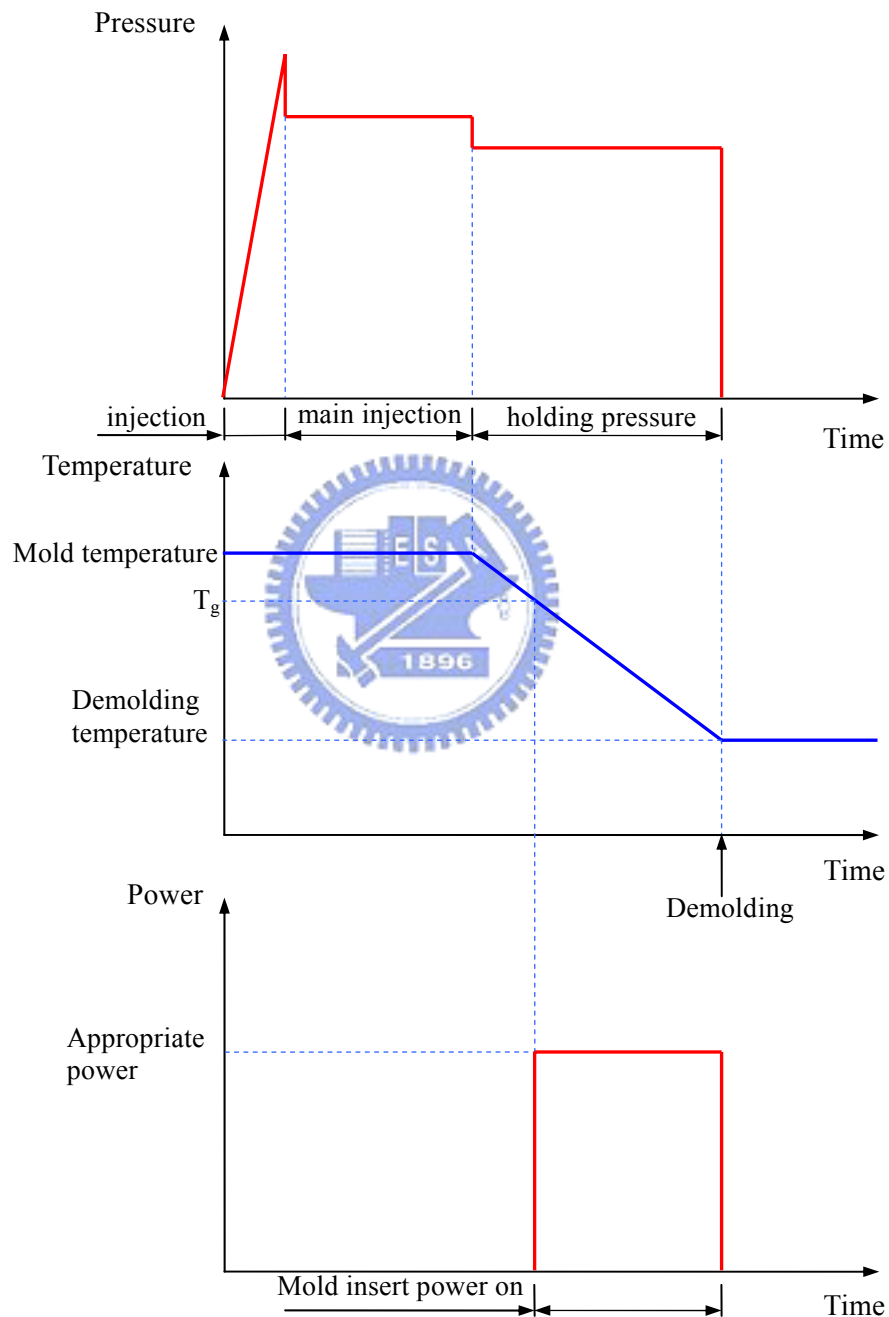


圖 68 實施模仁發熱的射出成形加工時序圖。

五、可自發熱模仁的特性與在微成形上的應用

效果

微結構會發生成形破壞，主要在於塑料與模仁兩者熱膨脹係數的差異所導致不同的收縮率，因而在微結構基部形成夾模應力，這種應力的破壞效應隨著塑料冷卻固化而漸形明顯，所以模具對於充填中塑料的特殊加工技術與脫模處理是影響成功成形的要點。

為了減緩或消除塑膠微結構基部的收縮應力，本研究設計一種在矽晶片上建構微/次微米溝槽的模仁以進行射出或熱壓微成形，並且在微結構表面埋植電熱線輔助微成形加工。該電熱線係根據摻雜改質的原理，對矽模仁表面的部分區域進行摻雜磷，使其具有適當的導電性，並藉由其本質具有的電壓崩潰效應，形成類似薄膜閘道功能的發熱元件，當電熱線通以電流時，可迅速的局部加熱模穴表面自身及其近旁的成形材料；為了正確的操作晶片模仁，本章將對電熱線的特性作分析，然後再探討可加熱模仁的操作對微射出成形特性的影響。

5.1 內建微細電熱線的微結構模仁的特性

圖 69 所示是本研究所提出的新型模仁，及解決前述的微成形時夾模問題的概念；它運用了摻雜技術對微模穴壁面內部特定的區域進行導電化的處理，使在微模穴近旁的模仁壁內形成多條平行於模穴表面且具有所定電阻值以及幾何形狀、尺寸的矽基微細導電通路，藉由外接電源，這些矽基導電通路即可產生如電氣加熱器(electrical heater)的功能，因此可用以在成形過程中適時適處地對微模穴壁面及其近旁的成形材料進行適當的加熱，以控制溫度分佈狀態及材料冷卻速率、固化順序。圖 69 的下方部分是說明成形材料在冷卻過程($t = t_0 \sim t_3$)的溫度分佈以及固化時序。當成形進入冷卻階段($t = t_0$)，金屬模板持續對成形材料進行冷卻，此時成形品左右兩側的溫度是比較低的；在時間進行到模溫降到 T_g 點，藉由模穴壁面的矽基電熱線開始發熱($t = t_1$)，左側基部表層的微結構受到電熱線加熱而維持在 T_g 點以上，而基部表層右側的塑料則隨模溫冷卻；當時間進行到指定開模溫度點之前($t = t_2$)，即將停止功率輸入但尚未停止，此時的基部表層仍

維持在 T_g 點以上，而基部則降到脫模溫度；當停止功率($t = t_3$)，基部表層溫度立即回到脫模溫度後進行開模。 δ 代表在這種受精密控制的冷卻過程中，微模穴內的材料(溫度在 T_g 附近)與基板部材料(較早冷卻固化且溫度降低至脫模溫度)的交界處具有較大的溫度梯度的部分之厚度。此部分即為 $t_1 \sim t_3$ 過程中，產生收縮夾模應力的區域，因此厚度 δ 將成為脫模時微結構成形品的夾模力大小的重要因素，其夾模力的大小可由(12)式表示。

$$F = \delta \times \ell \times \sigma = \delta \times \ell \times E \times (\alpha_{polymer} - \alpha_{silicon}) \times \left(\frac{T_g - T_{demold}}{2} \right) \quad (12)$$

其中， F 為脫模時的夾模力， ℓ 為製品的總厚度(平行於微結構長度的方向上)， σ 是成形材料的熱應力， E 是成形材料在脫模溫度時的楊氏係數， $\alpha_{polymer}$ 和 $\alpha_{silicon}$ 分別為成形材料和模仁材料(矽)的熱膨脹係數(假設分別為定值)， T_g 是成形材料的玻璃轉換溫度，亦即成形材料之最高固相溫度， T_{demold} 是脫模溫度。

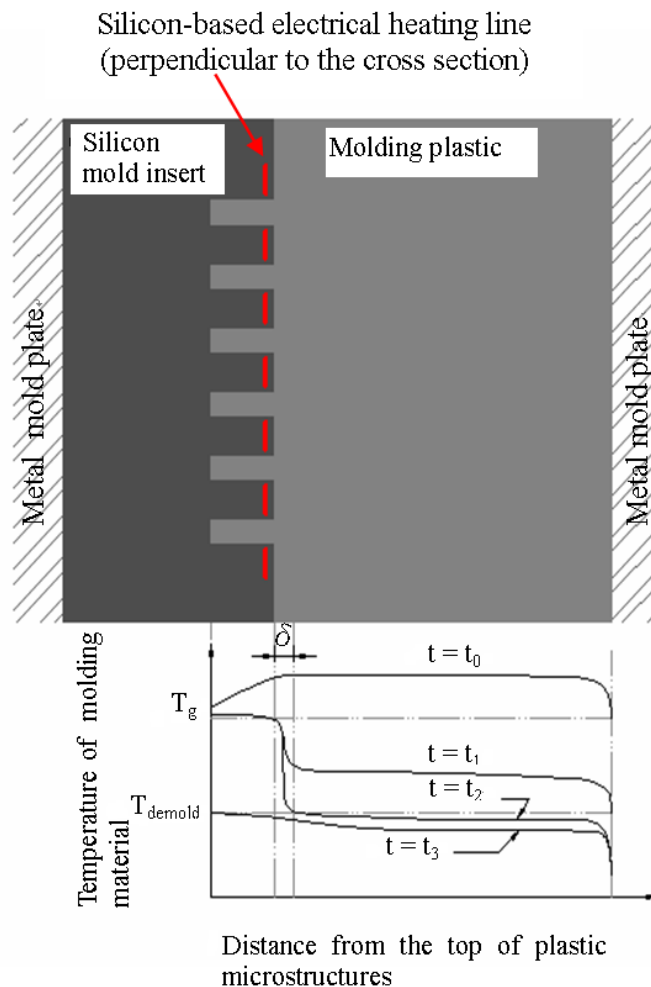


圖 69 內建電熱線的自發熱模仁的應用概念。

圖 70 是一張以離子佈植法在矽晶片上摻雜磷的結果的二次離子質譜 (SIMS) 分析圖。由圖可知，當佈植能量較大時，會使具有最大磷離子濃度的位置往矽晶片表面下方較深處移動且濃度較高。圖 71 顯示離子佈植劑量對於導電線路阻值的影響。在佈植能量 100 KeV 固定條件下，佈植劑量越高導電線路的阻值呈二次曲線下降趨勢。

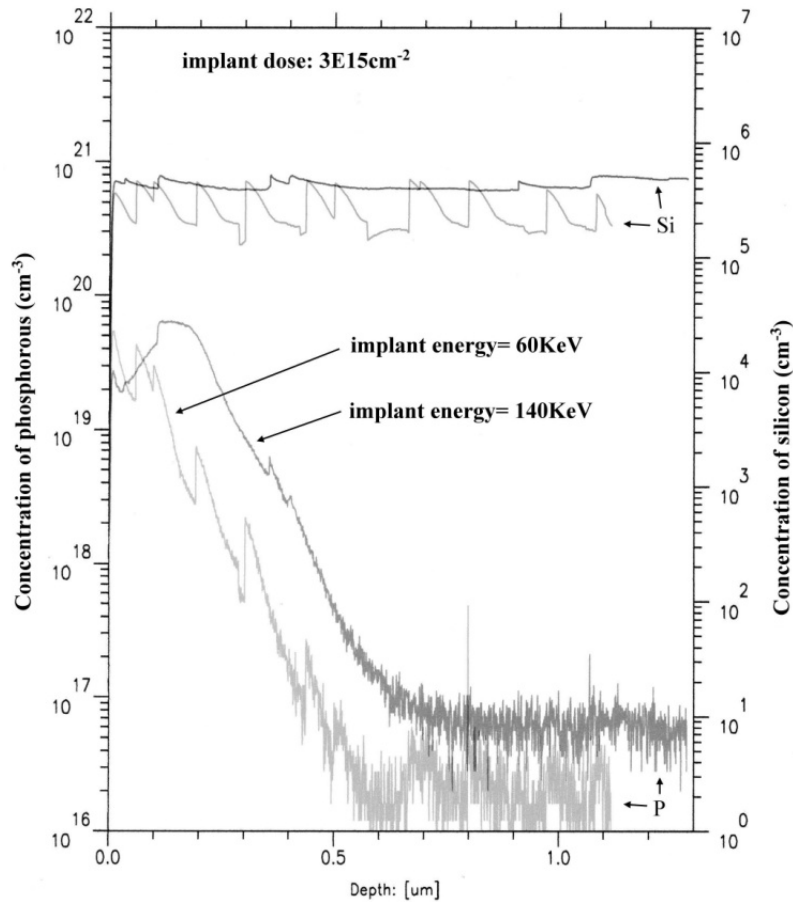


圖 70 為二次離子質譜儀分析磷離子在矽基表層的濃度分佈。

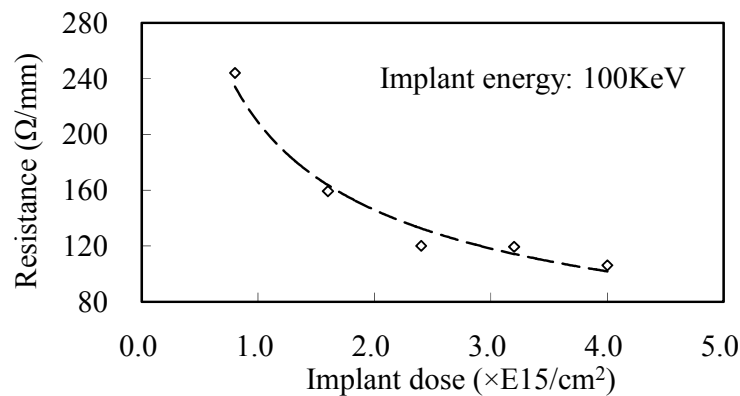
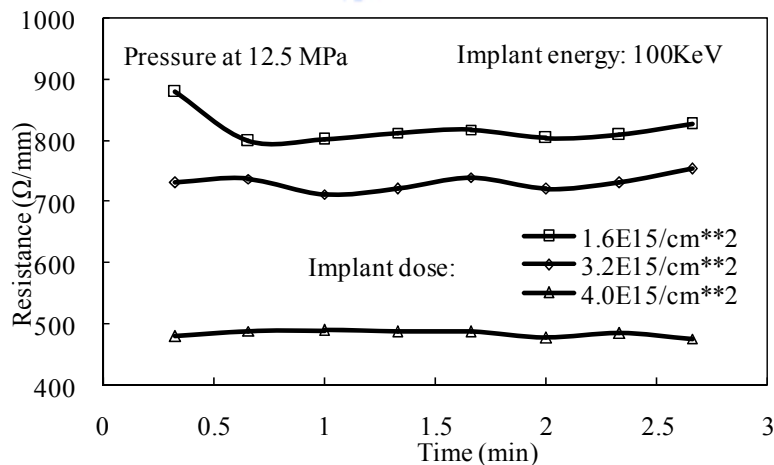
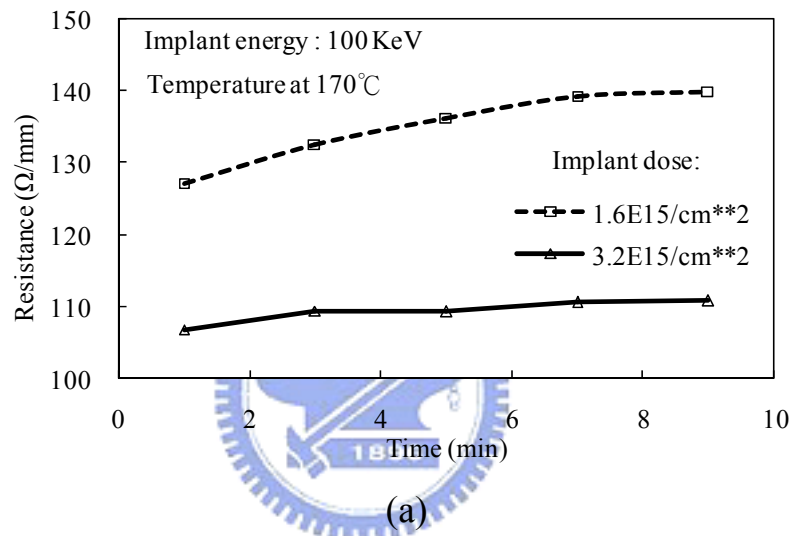


圖 71 不同植佈劑量條件的矽基電熱線電阻的變化。

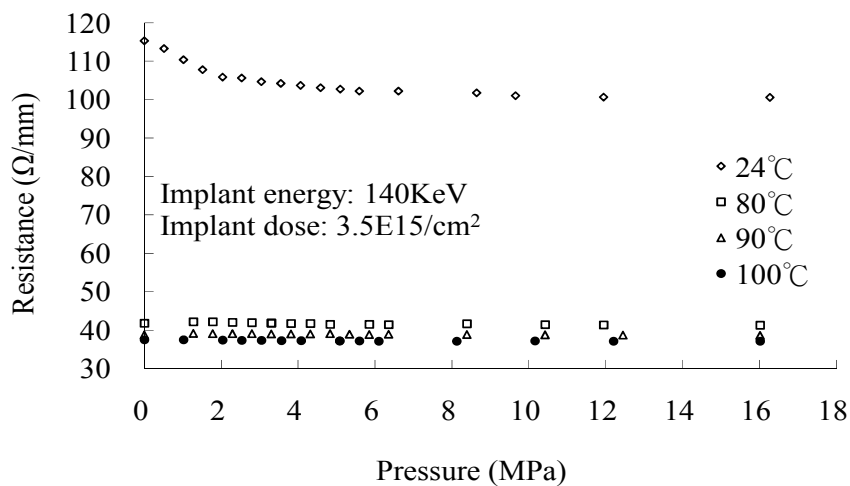
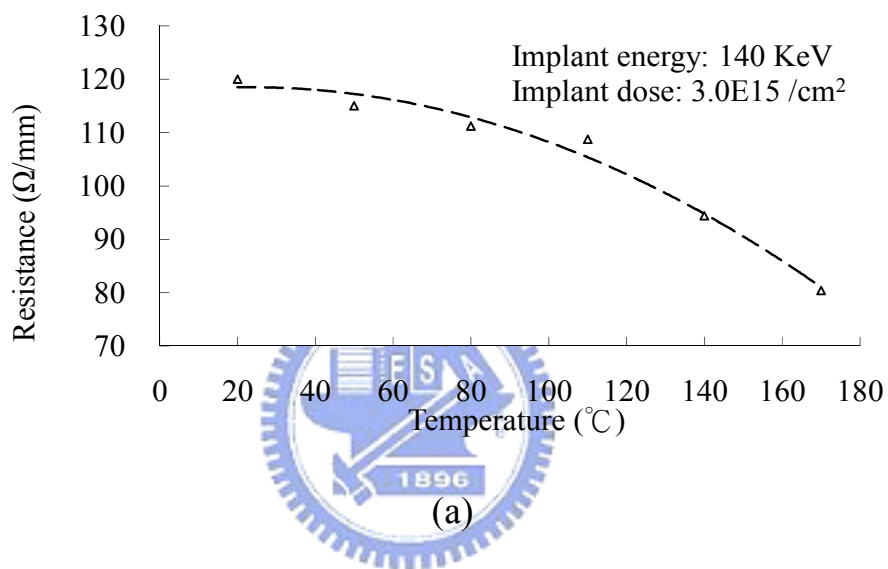
由於連續的成形製程中，模仁的工作溫度在室溫至 170°C 之間近乎週期性的變動，因此藉由摻雜改質所得的矽基導電線路的性能穩定性就特別值得注意。圖 72 是以植佈能量 100KeV 的條件所得的矽基電熱線在受到固定的外加物理量時，其導電線路的電阻值隨時間的變化。圖 72 (a) 為在固定溫度 170°C 環境下的阻值變化，當持溫時間越長，佈植劑量為 $1.6\text{E}15/\text{cm}^2$ 者由於摻質濃度不夠高，模仁導線電阻會有輕微增加的傾向，惟在通常的成形週期之下，此現象可以忽略。當佈植劑量提高到 $3.2\text{E}15/\text{cm}^2$ ，其阻值則維持平穩。同樣的，圖 72(b) 為在常溫環境下施加固定壓力 12.5MPa 所得的阻值變化狀況，持壓時間的長短，亦不影響模仁導線的電阻值。



(b)

圖 72 矽基電熱線分別在(a)固定溫度 170°C 和(b)固定壓應力 12.5MPa 下的阻值對時間之變化。

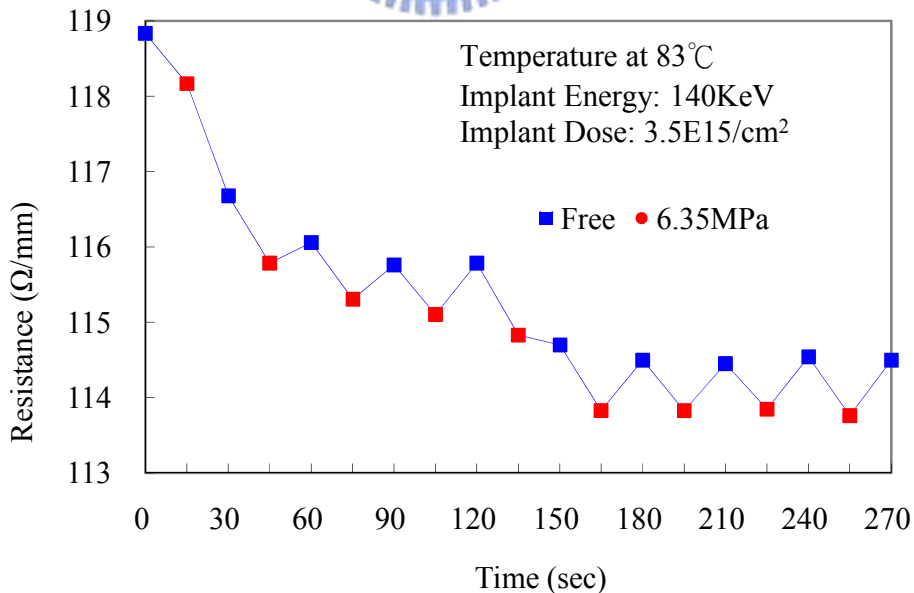
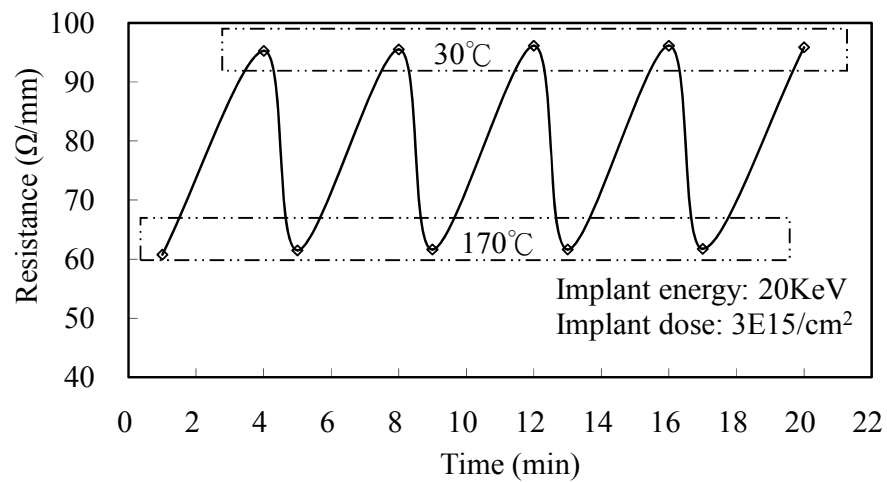
圖 73 是不同的溫度、壓力分別對矽基電熱線阻值的影響。在圖 73 (a) 顯示當溫度升高超過 100°C，電熱線的阻值會有較大程度的減小，在通常的成形過程之溫度範圍內，電熱線阻值的下降幅度最大達 30%~40%左右。圖 73(b)是一矽基模仁在各種溫度下的壓應力對電熱線阻值之影響，圖中顯示在溫度與壓力雙重作用下，壓力對電阻下降的敏感性在常溫較為明顯，但是在 80°C 以上的溫度下施壓則電阻下降有明顯之減少，而且溫度愈高電阻變化量逐漸變小。壓力的增加對阻值的減少量在常溫測試 15Ω/mm，但是在 80°C 以上僅有 0.5Ω/mm 的減少量。



(b)

圖 73 (a)溫度(b)壓力的變化對矽基電熱線的電阻的影響。

圖 74 是週期性的溫度、壓力變化情況下，模仁導線的電阻特性。圖 74 (a)所示在週期性溫度變動測試中，30°C與 170°C兩個固定溫度時所呈現的電阻值是相當穩定的。圖 74 (b)是設定在 83°C環境下對晶片模仁施予 0 或 6.35 MPa 週期性變動負荷測試的結果。由圖上的施壓循環可知，晶片模仁在未執行射出成形前，晶隙內所容許排列的磷離子必須經過 5 次以上的試壓才能使晶格電荷正常，圖中第六次以上施壓時的電阻變得穩定。顯然，週而復始的溫度或壓力變化並不會改變原來的模仁電熱線的阻值-溫度以及阻值-壓力特性，證明此模仁適於反覆之成形使用。



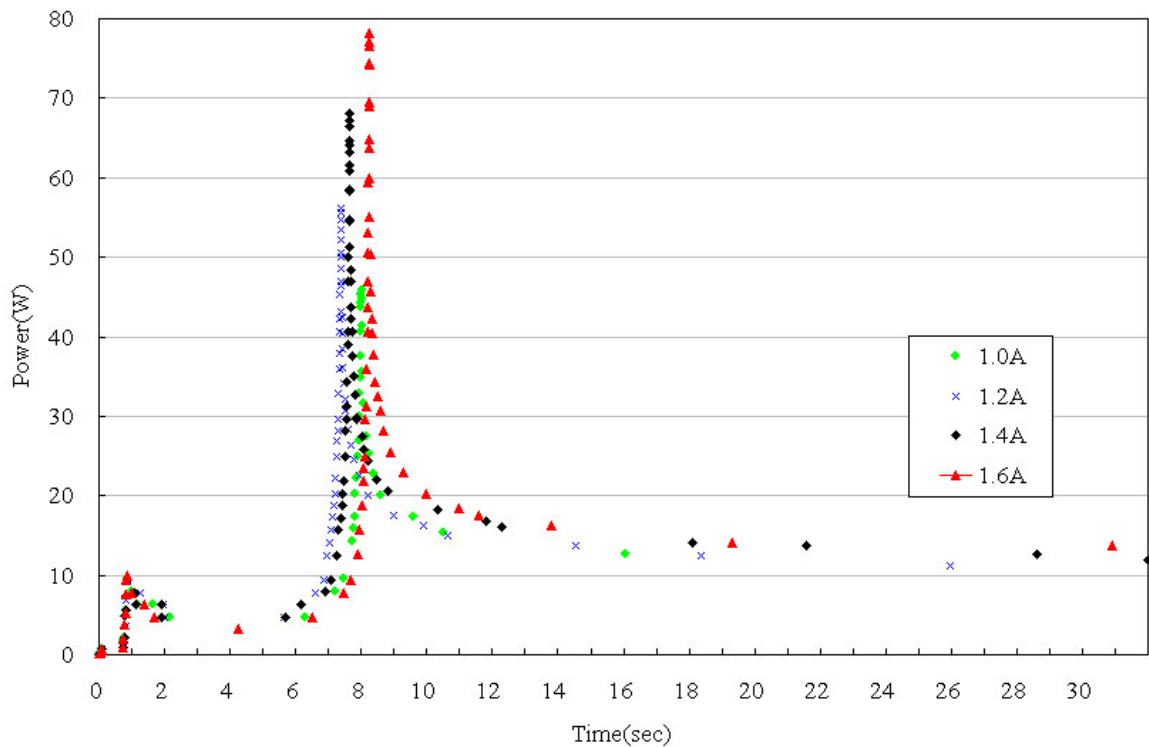
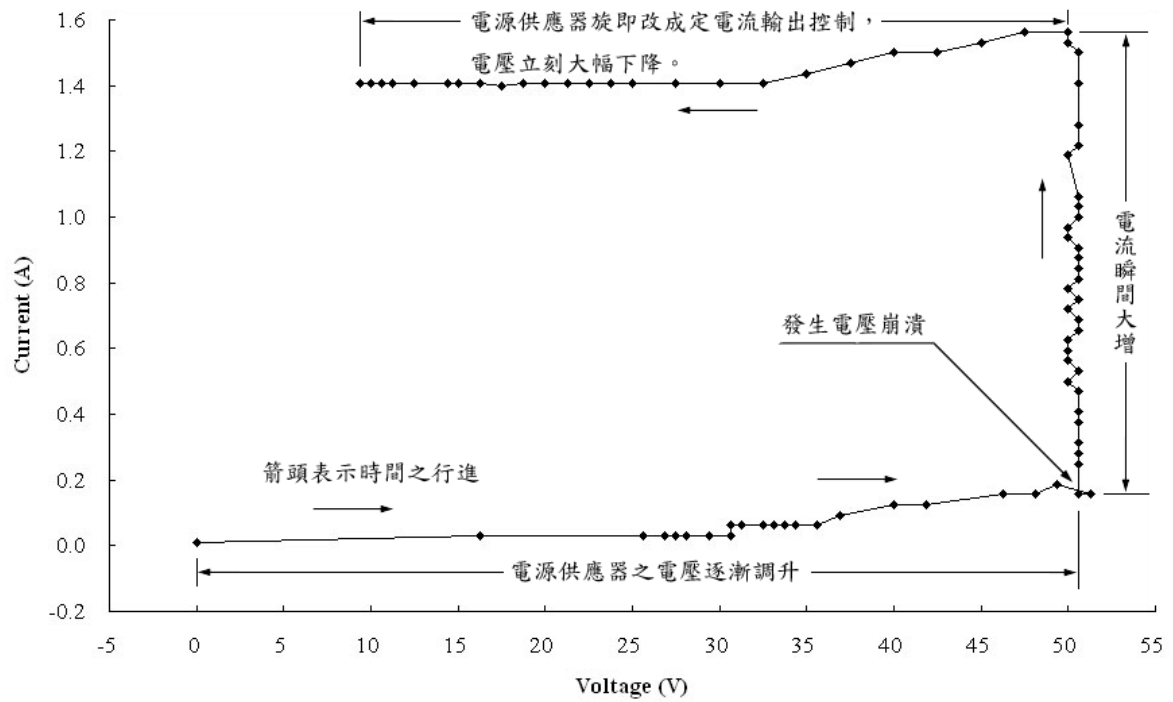
(b)

圖 74 週期性的(a)溫度和(b)壓應力變化對阻值的影響。

摻雜所得的矽基導體，早期被應用在製作 CMOS 當作閘道開關，其原理為電壓負荷超過某一程度會產生電壓崩潰，伴隨而來的是大幅的電壓降和電流迅速提升[72-74]。由於圖 73 發現溫度與壓力作用下，阻值大幅下降的特性，為了在微成形的過程能正確地控制晶片作用，有必要對它的電氣特性作測試。圖 75(a)是本研究的實驗中所用矽基電熱線在通電後的電流-電壓關係，以及功率變化的典型代表圖 75(b)。在產生電氣崩潰時，功率急遽上升，旋即又快速下降至趨近一個定值。由於電氣崩潰現象的發生，矽基導線可產生的發熱功率因而大幅提升。

進行晶片模仁的電學與電-熱性能測試時的電力操作設計為在晶片底面置有 8mm 的隔熱板材酚醛樹脂，晶片表面電路部分則緊貼一相同面積、厚 2mm 的矽膠，並在中間鑽有直徑 1mm 垂直貼近在距晶片表面 0.1mm 的孔，用以置放熱電偶量測表面實際溫度，以求得相當低的溫度梯度誤差。電力操作線路測試採以定電壓模式，在額定電壓 50V 條件下，以不同的電流(0.6~2A)進行測試。由於晶片電路的電極接線採 0.14mm 的漆包線，經功率測試，該導線熔斷的容許功率約在 90W，而依照初期的實驗結果，在晶片發熱達此功率之前就足以應付軟化塑料的發熱需求。

電力測試操作方法，晶片由低電流逐漸使功率升高，隨著溫度提高，從量測計錄電流-電壓特性可獲知，在此種植佈條件下的真實崩潰電壓(Breakdown)與穩態時的功率。圖 75 (a)為外加功率設定額定電壓 50V、電流 1.6A，顯示外加功率在晶片的電流-電壓關係，當達到崩潰電壓前的電流特性為緩慢上升，直到電壓達設定值，晶片表面被升溫到約 95°C 時，電流急劇的上升到限流設定值，電壓則快速降到約 10V 的穩態值，同時電流也輕微下降。圖 75(b)顯示外加功率值與時間的關係，條件為輸入電壓 50V。在不同的電流驅動下，由於測試儀器的限流功能，當電壓達 50V 崩潰值，輸出模式將由定電壓轉變為定電流，以防止晶片損毀。圖中除了崩潰時間點稍有不同之外，各電流所反應的穩態功率也略有差異。



(b)

圖 75 使用矽基電熱線模仁進行電流-電壓測試時的(a)電流-電壓和(b)功率-時間關係圖。

圖 76 顯示摻雜改質所得的矽基電熱線的原始阻值與產生電氣崩潰後

並達穩態時的發熱功率之間的關係。其崩潰後的穩定功率乃是依據圖 75(b) 晶片施加功率崩潰後達 30 秒的穩定功率值，圖中可發現原始阻值越低，崩潰後的發熱功率就越高。本研究是根據模仁所需發熱功率範圍的設計值，利用圖 71 與圖 76 所顯示的特性，來決定模仁內所需製作的矽基導線的數目、配置、以及其適當的摻雜條件。

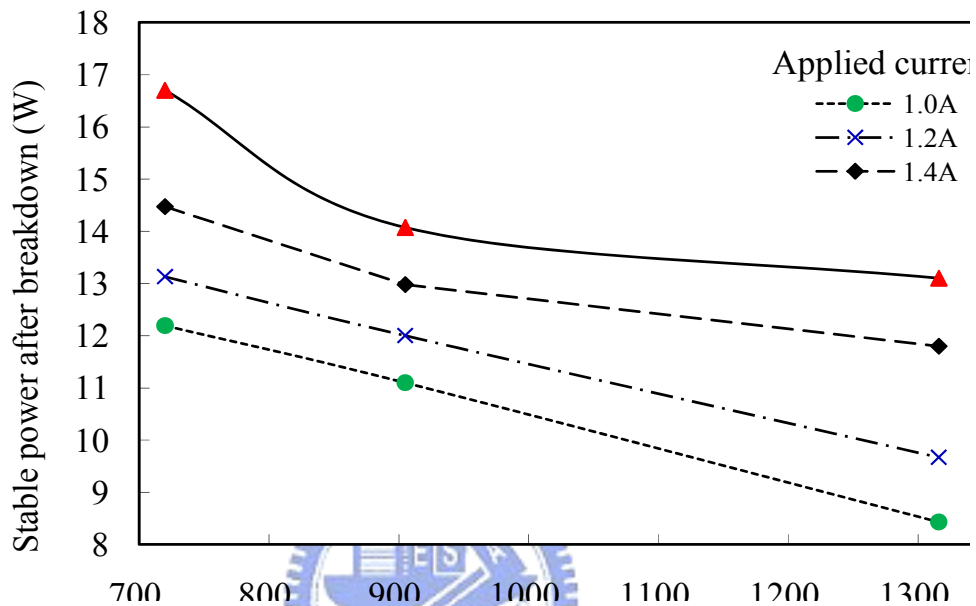


圖 76 矽基電熱線的原始阻值與產生電氣崩潰後達穩態時的功率關係。

5.2 模仁自加熱功能之控制及其對微成形特性之影響

模穴充填過程中，提高模穴表面的溫度，對於模穴內的材料流動性，以及模穴表面形狀特徵的轉印性、微模穴的充填性等的增強效果已經被其他研究所證實[75]。本章節將聚焦在利用前述開發的模仁，進行模具冷卻過程中的成形材料的熱/力以及變形狀態的控制與改善，以解決冷卻過程中所衍生的破壞及脫模等問題。

圖 77 顯示在未使用新型模仁通常的微成形製程及冷卻技術下，高深寬比的薄壁微結構陣列製品由於冷卻收縮而可能產生的幾種成形缺陷。圖 77(a)是塑膠微結構在較輕的收縮剪應力下，於脫模時造成微結構側傾的現象；圖 77(b)中，成形品冷卻收縮形成的熱應力較前者為大，夾模效應提高，於脫模時造成了微結構自基部被撕裂；圖 77(c)是結構半高處拉斷的情形；圖 77(d)顯示由於收縮所造成的側向剪切應力過大，導致成形微結構的基部被徹底剪斷；圖 77(e)是薄壁微結構因而殘留於微模穴內，或者是模

仁微結構被剪斷而夾留於成形微結構間如圖 77(f)所示。

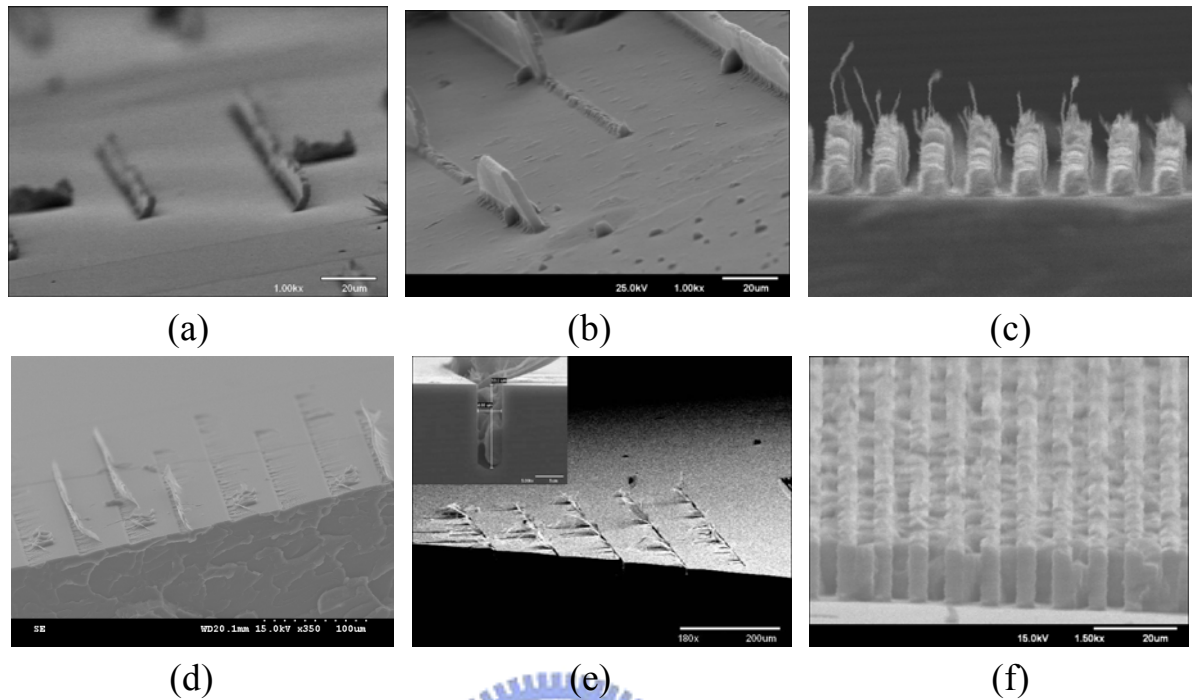
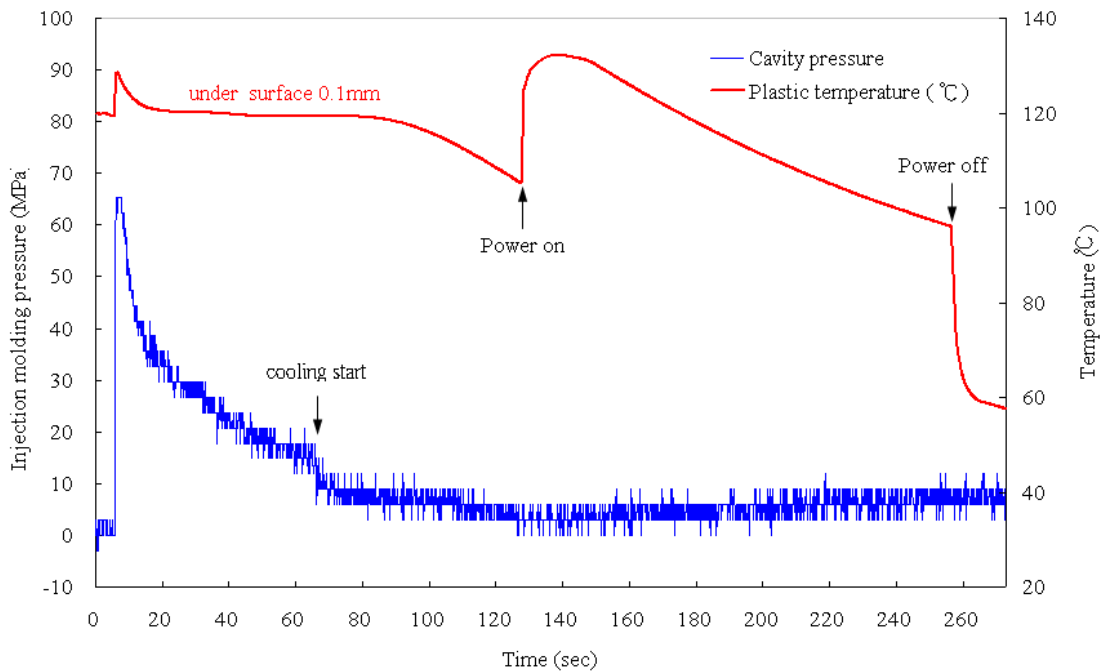
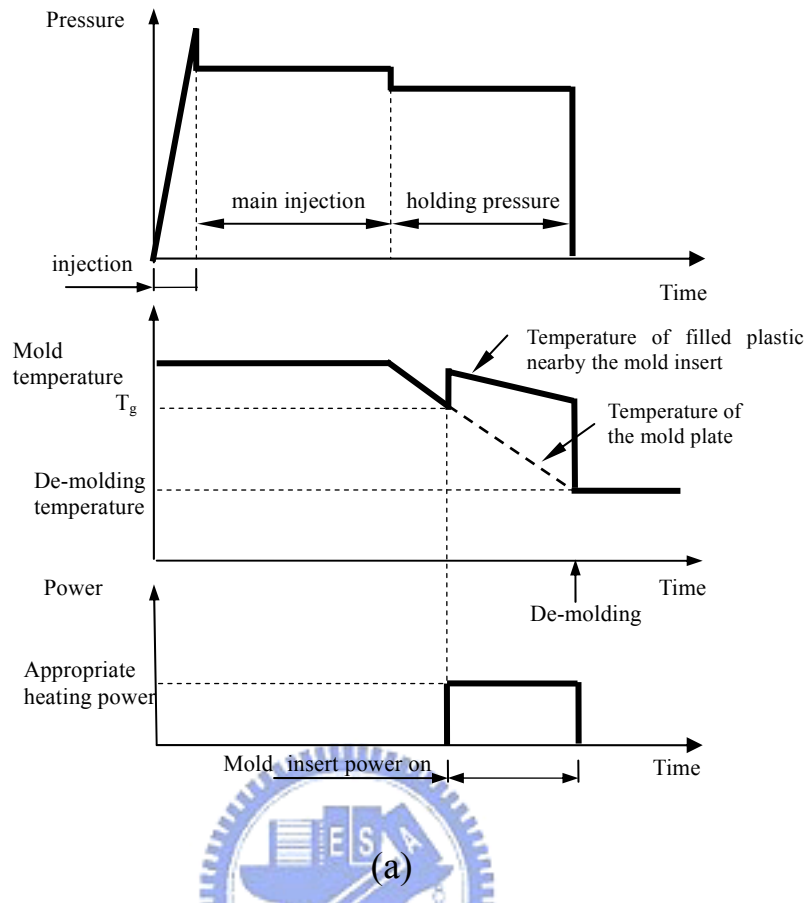


圖 77 未使用新型模仁技術在微成形所導致的各種缺陷(a)側傾，(b)撕裂，(c)塑膠微結構頂部被拔斷，(d)底切剪斷，(e)塑膠微結構斷裂在模仁凹槽內和(f)模仁斷裂嵌入成形微結構。

圖 78 是在射出成形製程中應用本研究所開發的模仁，其發熱功能的作動時機說明。圖 78(a)為可自發熱模仁在射出成形加工中的時序示意圖，當射出充填結束進行冷卻保壓過程，在模溫降至成形材料的玻璃轉移點時，立即啟動矽基電熱線發熱，此期間模座繼續處於冷卻降溫直到合適的脫模溫度，圖 78(b)為實際成形的模穴壓力及製品表面的溫度曲線，此點的溫度量測位於可自發熱模仁中心，並且垂直迫近晶片模仁表面距 0.1mm 的位置，溫度曲線左側的鋒點是同樣是受高熱的熔融塑料在剛充填入模穴時造成的溫度提升。



(b)

圖 78 應用新型模仁的微射出成形製程的模仁發熱操作(a)成形加工時序示意圖，(b)實際成形的模穴壓力及製品表面溫度曲線。

圖 79 是模具冷卻階段的晶片模仁表面溫度量測，圖中實線為模具模板的冷卻溫度曲線，其他則是各種發熱功率下模仁溫度變化的狀況。發熱功率越高，模仁溫度提升的斜率越大。當啟動加熱功率達穩定後，功率愈大者的模仁溫度曲線愈接近水平。一旦停止輸入功率，由圖上所呈現的結果可清楚看到模仁溫度幾乎都同時回復到接近模板溫度。圖 80(a)(b)為一壁厚 $2\mu\text{m}$ 的微結構製品。它是應用本新型模仁的成功轉印且順利脫模案例。實驗條件為料溫 250°C 、模溫 120°C 、射出壓力與主射出壓力皆為 60MPa 、射出速度 25ccm/sec 、主射出壓力的持壓時間 60sec ，在 T_g 固化點 106°C 時施加功率 6.4 瓦，獲得的微結構深寬比約 7 倍且製品外形相當尖銳。在相同的條件下使用自發熱模仁，圖 80(c)為頂部 300nm 圓柱，陣列次微米圓柱各自垂直矗立，圖 80(d)為壁厚 180nm 光柵成形品，在間隔緊密的結構壁中仍可順利脫模且獲得沒有側傾的完美製品。這些結果的脫模機制源自於退火的微量體積收縮[76]，而本研究的退火又是表層局部的受熱狀態，雖然表面溫度曲因此提升約 $25\sim 40^\circ\text{C}$ ，但是基部表層(厚約 $20\sim 30\mu\text{m}$)以下的熱傳也很迅速，所以釋除應力僅作用在基部表層。同時，退火使得微結構的壁厚產生微量的體積收縮而與模仁溝槽界面分離，因此能順利脫模而不會有損害。

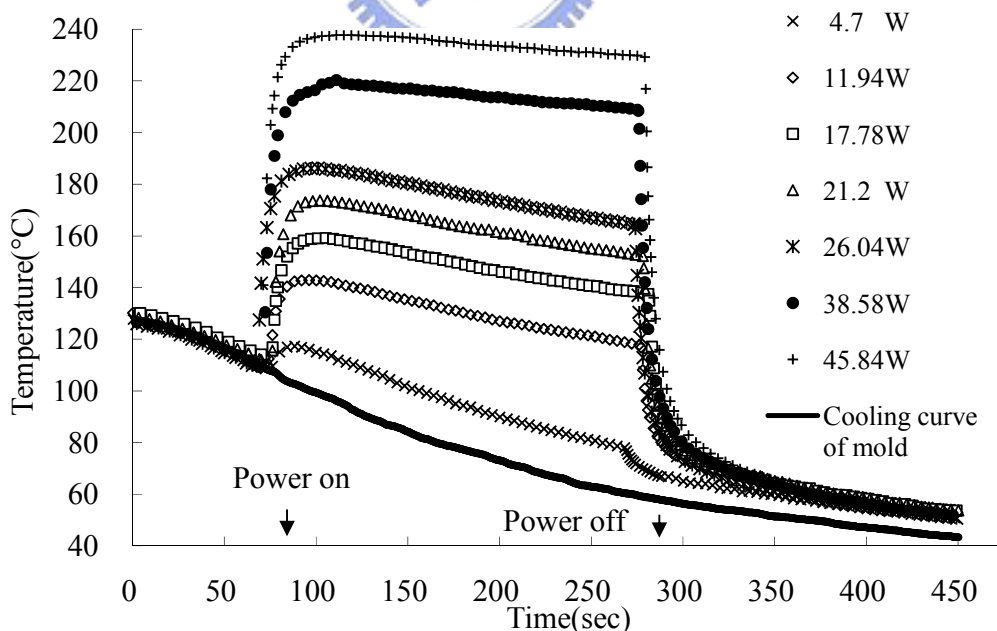


圖 79 模具冷卻過程中，矽基電熱線的各種發熱功率所導致的微結構模仁表面的溫度變化。

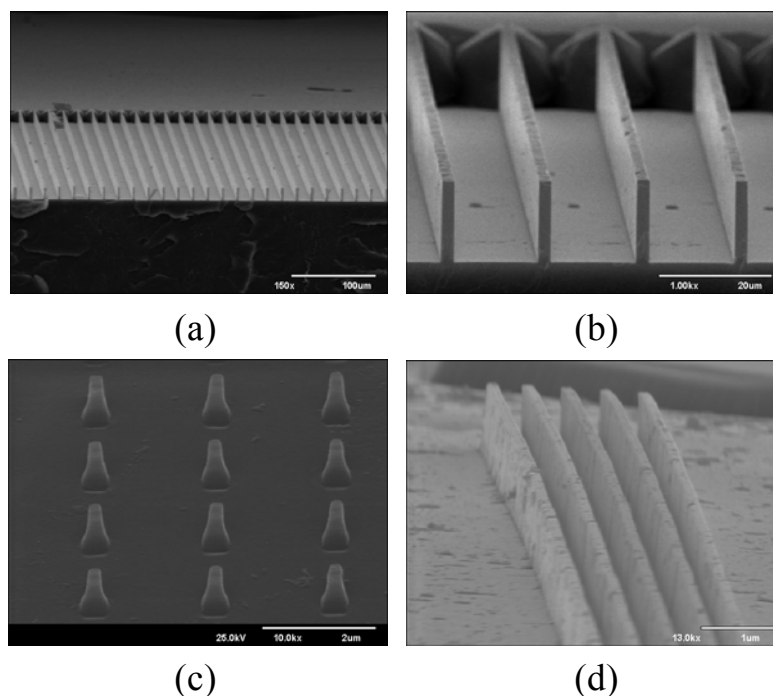


圖 80 (a)為一壁厚 $2\mu\text{m}$ 深寬比 8 的微米成形結構，(b)為(a)圖之局部放大，(c)為頂部 300nm 圓柱結構，(d)為壁厚 180nm 光柵成形品應用新型模仁的成功轉印且順利脫模案例。

從以上的實驗結果，此新型模仁發熱功率在 45W 在 20 秒內可從 105°C 升溫到 235°C ，以 PMMA 而言，幾乎完全達到熔融塑料的需求，只要再提升功率升溫，在晶片容許範圍內升溫可更快更高，可實質地協助充填高度與降低收縮效應。另外，由於新型晶片厚度薄、熱容積小，在實際成形可 4 秒內升溫從 100°C 達 140°C 並維持穩定，當停止功率後，表面溫度立即回復到冷卻階段模溫的優良性能，應用在微射出成形，確實有加溫降溫極佳效率的改善。所以此種新型模仁加工法可節省能源、縮短成形週期、有效提升高深寬比微射出成形製程的品質和產能。

當應用自發熱模仁在微射出成形時，發現有幾種成形缺陷可能發生，圖 81 為新型模仁加熱後正常脫模的製品，從薄壁結構的根部可看到兩側各有表面熔合線，這可能是因為晶片表面局部加熱使微結構基部變成熔融態，當再冷卻固化時，晶片溫度降到塑料分子不會移動時，即重新嵌埋在新的位置形成類似海灘流痕。雖然它可能產生在收縮位移量較多的區域，但它對品質的影響不大。另外，圖 82 是微結構的高度中間以下到根部之間的壁厚略呈纖細化現象。從理論觀點，規則排列的固化分子結構受到退火的加工，一般而言，總體積會縮小[76]。在此，薄壁結構內的分子鏈因

為充填而被拉長且規則排列，當再經過表面局部發熱的退火製程後，使得近發熱源的基部體積縮小而變得纖細，此種缺陷可從微結構充填過程即使用步階退火予以改善並獲得良好的品質。圖 83 顯示由於模仁加熱功率太大且時間太長，脫模時微結構材料仍處於過高的溫度，因此材料強度較小，離模後微結構因為強度不足而傾倒，只要控制外加功率在合適的範圍，此缺陷是可完全避免的。

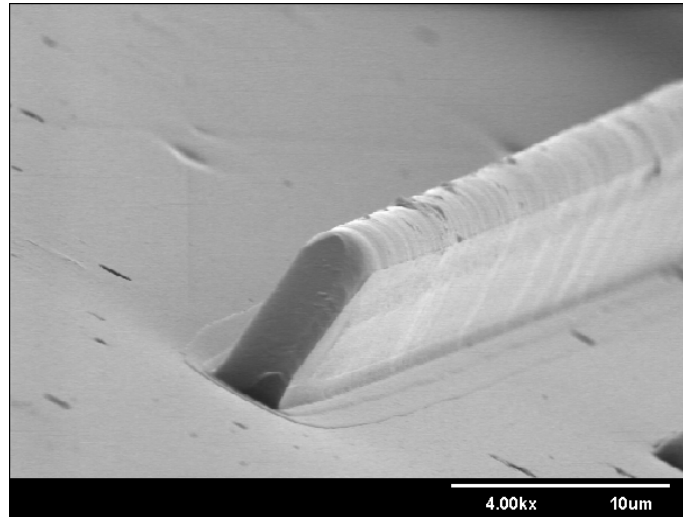


圖 81 自發熱模仁加熱後正常脫模的微結構製品基部發生海灘紋。

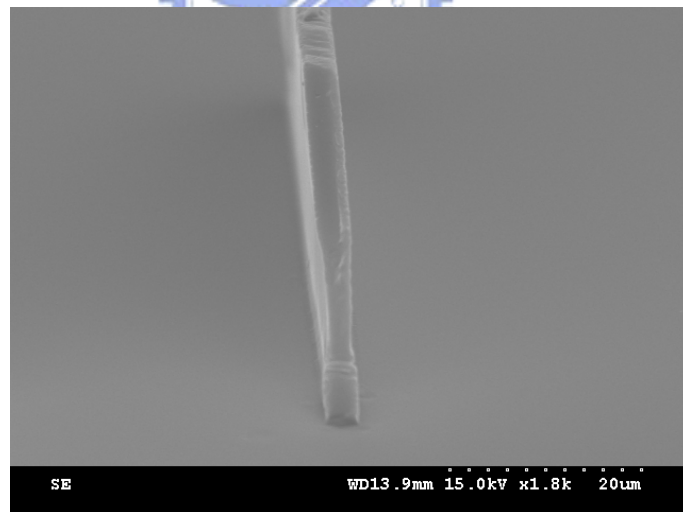


圖 82 自發熱模仁加熱後正常脫模製品高度 1/3 位置壁厚收縮。

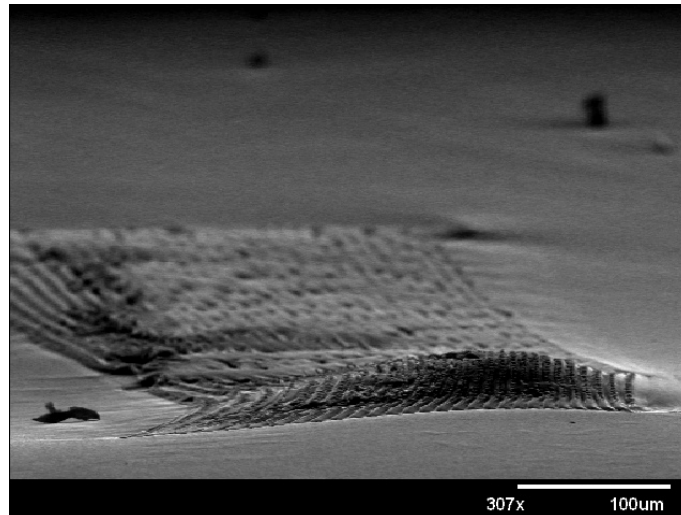


圖 83 矽基電熱線加熱功率太大造成脫模後微結構軟化傾倒。

5.3 應用可自發熱模仁的微結構製品的成形與收縮特性

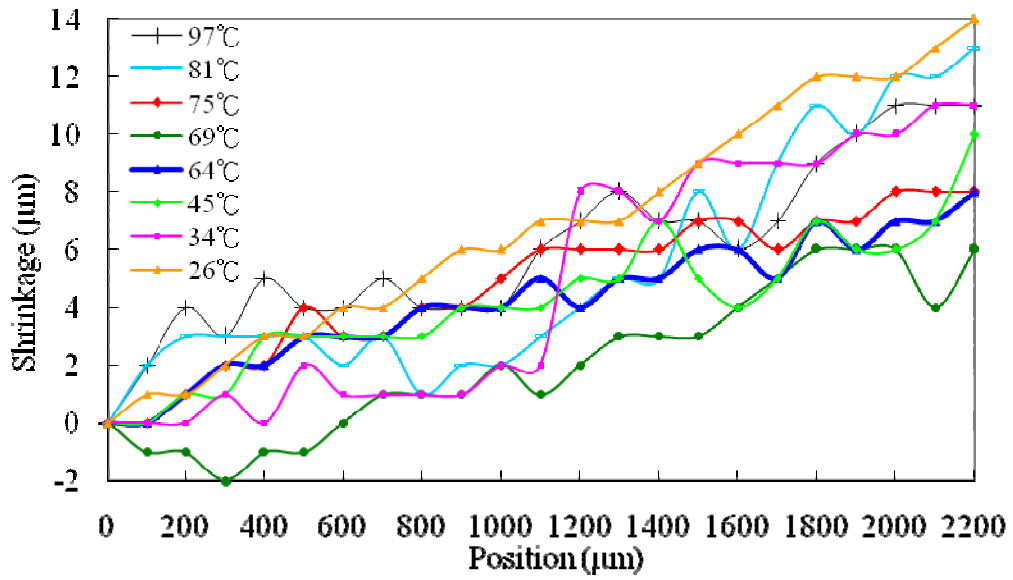
自發熱矽基模仁最初的設計主旨是為了解決垂直薄壁的脫模問題，而成形品與矽模仁的夾持應力問題則起源於兩者材料不同的收縮率，所以本節將針對成形收縮特性作詳細的討論。實驗條件為料溫 250°C、模溫 120°C、射出壓力與主射出壓力皆為 60MPa、射出速度 25ccm/sec、主射出壓力的持壓時間 60sec、鎖模力在射出階段為 100kN、主射出及保壓階段的鎖模力皆 200kN、冷卻速率 32°C/min，當塑料射出完成後，執行保壓冷卻到 106°C 固化點時，始開啟外加功率加熱矽晶模仁表面，使模仁近旁的成形品表面維持在玻璃轉移溫度以上。為防止過高溫的熔融缺陷，其表面溫度設定約在 140~150°C 之間，各試片外加之加熱功率停止點則依照模具冷卻參考溫度的指定開模溫度點，範圍在 97~26°C 之間。

圖 84 為 4 倍與 8 倍深寬比的微結構在各種開模溫度下的收縮量量測結果。從圖 84(a) 深寬比 4 的微結構收縮結果，整體來看似有點紊亂，若與第三章收縮討論比較，可發現各脫模溫度的收縮特性較為線性，也因為如此，收縮的趨勢便有意義，而不是毫無規則的收縮率曲線；圖 84(b) 是深寬比 8 的微結構的收縮結果，主要針對圖 84(a) 具有較低斜率的溫度範圍進行驗證，它提供較為詳細的開模溫度範圍，從圖上可發現 60°C 的量測位置在 100~1100 μm 之間有微量的膨脹(收縮為負值)，其可能的原因有二，一為保壓鎖模力在此條件下的成形使比容略為變大，二為量測儀器解析度 (1 μm) 無法滿足量測精度需求 (0.2~0.1 μm)。不過從實驗結果中發現，65 與

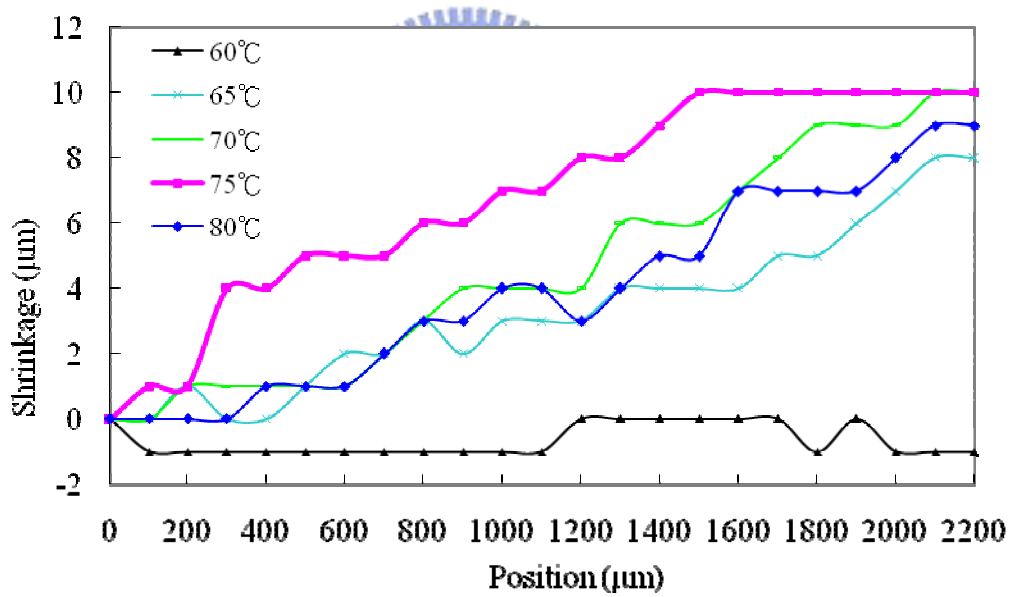
60°C 在模具分模時的狀態，其脫模行為是自然分離且細部微結構無損壞，再由收縮結果判定，初步可印證低收縮率與脫模問題兩者的關係。

圖 85 是針對 4 倍及 8 倍深寬比微結構的線性趨勢線斜率作比較；4 倍深寬比結構在脫模溫度 97°C 的收縮率比常溫 26°C 收縮率小，顯示操作外加功率直到模具冷卻到常溫才停止，不一定會有較低的收縮率，這應該是模具從高溫降到常溫時，製品微結構表面與基部的溫度梯度太大所造成；此外，在 69°C 發現有比較低的收縮結果。為了證明其正確性，實驗以 8 倍深寬比模仁成形針對 60~80°C 的開模溫度點進行驗證，發現在 65 與 60°C 在開模時，製品完全不會與晶片黏滯而使澆口斷裂，量測收縮結果證明實驗獲得相當低的收縮率，尤其以 60°C 的斜率更是逼近到 0，由此證明，以此種加工方式可達自然脫模狀態，且其脫模溫度可能在 60~65°C 之間。晶片表面發熱的另一功能是對每一微結構具有釋除內部應力的效果，可使成形微結構的壁厚略為變小而順利脫模。所謂自然脫模是模具在分模時，製品與模仁彼此可正常分離，不會造成微結構或澆口的損害或變形。

另外，若以沒有外加加熱功率的微成形而言，從第三章收縮討論歸納的問題發現，成形壓力大可使收縮較線性，然而對微結構內部應力釋除則無特別的效果；模溫愈高，收縮量及曲線變化皆大；模溫愈接近 T_g 點，則收縮量愈低，但收縮量曲線變動大且無法自然脫模；經由新型模仁外加加熱功率的改善，可使塑膠微射出成形在較低的成形壓力和較低的模具溫度下加工，並獲得低收縮率且可自然脫模的成形品質。



(a)



(b)

圖 84 各種開模溫度條件下的微結構的收縮量，微結構深寬比(a)4 倍，(b)8 倍。

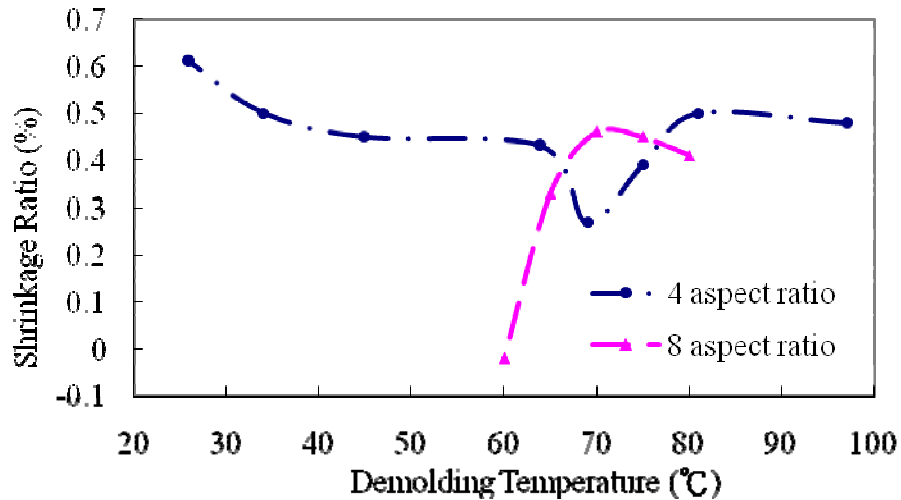


圖 85 深寬比 4 倍及 8 倍的成形微結構的線性收縮趨勢斜率比較。

圖 86 為製品在模仁的微電熱線加熱後，仍持續冷卻到 82°C 的開模溫度所形成的剪切破壞，其位置距中心 2000~2200 μm ，原因應該是開模溫度太高。當開模溫度降到 64°C 開模，量測距中心 2000~2200 μm 位置，其收縮破壞明顯改善，由圖 87 證明了在合適的開模溫度，可有效的控制收縮品質。另外一提的是，為了達到 P-V-T 控制，冷卻階段的鎖模力也是成形中必備的條件，它使得 T_g 點以下的固化製品產生預壓應力 (prestress)，並使模具開模後的溫度直到常溫之間的微量收縮得到平衡。

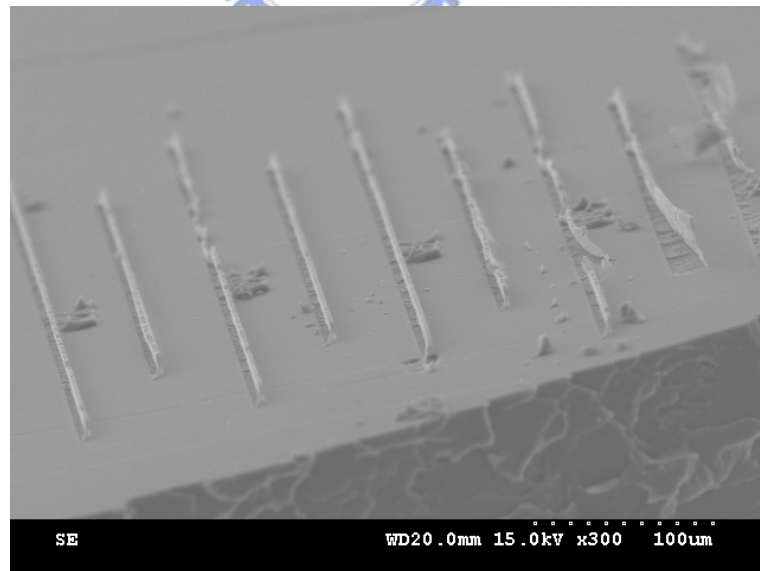


圖 86 在模溫 82°C 開模所得的成形微結構，在距中心 2200 μm 位置處其結構根部被剪斷的收縮破壞。

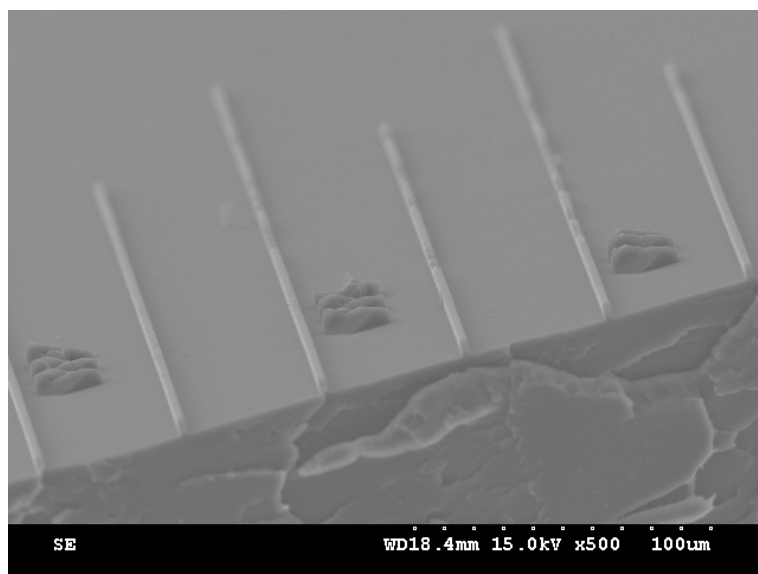


圖 87 距中心 $2200\mu\text{m}$ 位置在 64°C 開模溫度下獲得完全無收縮剪斷的製品。圖 88 是使用本研究所開發的新型模仁，並於冷卻過程中運用其發熱功能所得深寬比 6~8 的微成形結果。在 $8\times 8\text{mm}^2$ 的矩形成形面積內，9E 是距離中心最遠的位置，局部放大照片顯示它在 95°C 開模溫度受到冷卻收縮的變形結果，由圖可清楚的看出外加的加熱功率使高分子微結構軟化，但是沒有底部收縮剪切或拔斷的成形缺陷。5C 及 1A 的局部放大照片顯示在 60°C 合適的開模溫度所得的成形品其中心與邊界區域都能完好的脫模，甚至如密集區 1E 也能獲得極佳的成形微結構。不過，冷卻過程中如果模仁的發熱條件不當，除了無法避免如圖 77 中所發生的成形缺陷，過度的發熱也會招致如圖 83 的結果，可藉由調整冷卻過程中模仁的加熱時間點或以不同的波形頻率來予以改善。

本研究以微結構深寬比分別為 2、4 和 8 倍，模仁尺寸與微結構配置皆如圖 88 左側所示的模仁為例，進行探討所開發的新型模仁的適當發熱條件，並設定模仁的發熱功率範圍在 4.4~12 瓦之間，得到圖 89 應用自發熱模仁所獲得的成形操作窗。圖中顯示在微結構壁厚相同的情況下，2 和 4 倍深寬比的成形微結構自然脫模範圍顯然比較大，應該是微結構較能承受收縮力；8 倍深寬比由於結構脆弱，控制收縮的條件變得非常嚴謹，因為它很容易受到平行側壁的脫模剪切力而斷裂，或者是垂直側壁的收縮剪切造成的底切破壞或軟化變形，所以深寬比越大則模仁的適當發熱條件越嚴苛。

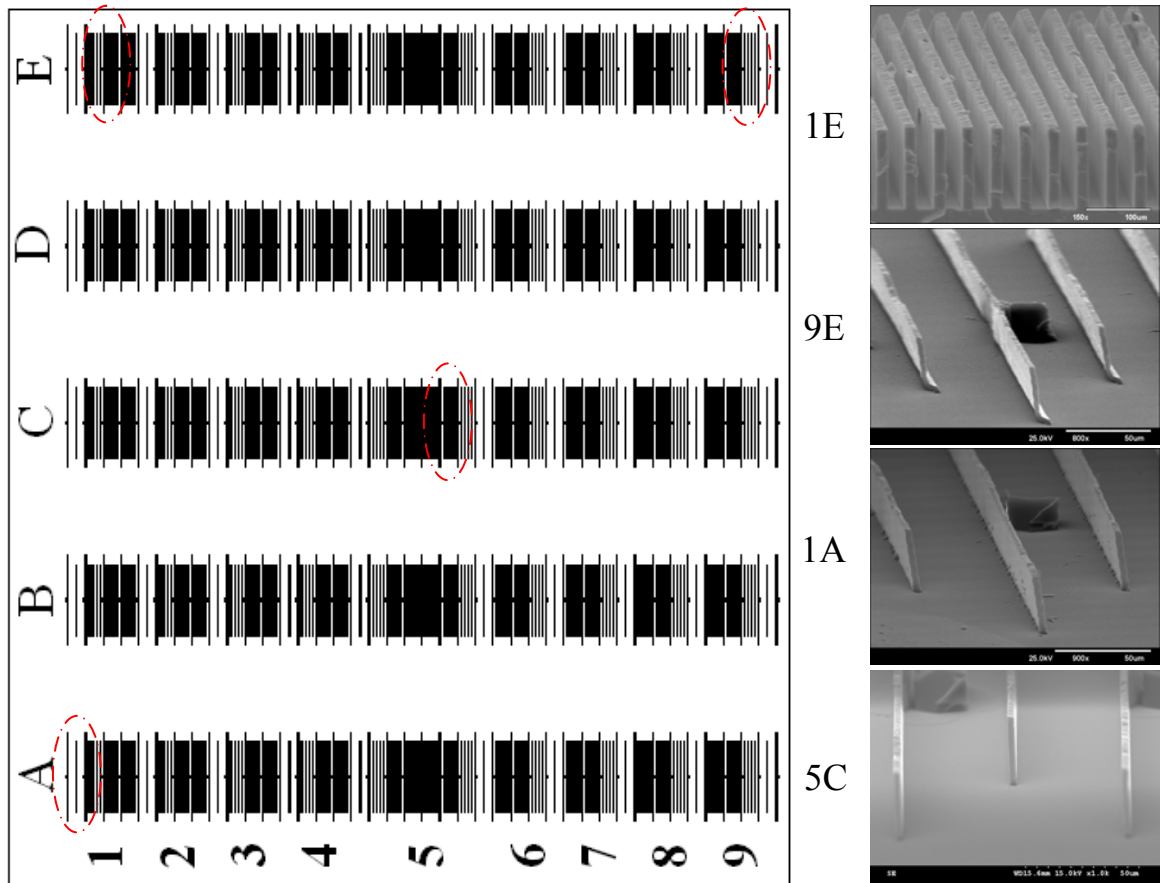
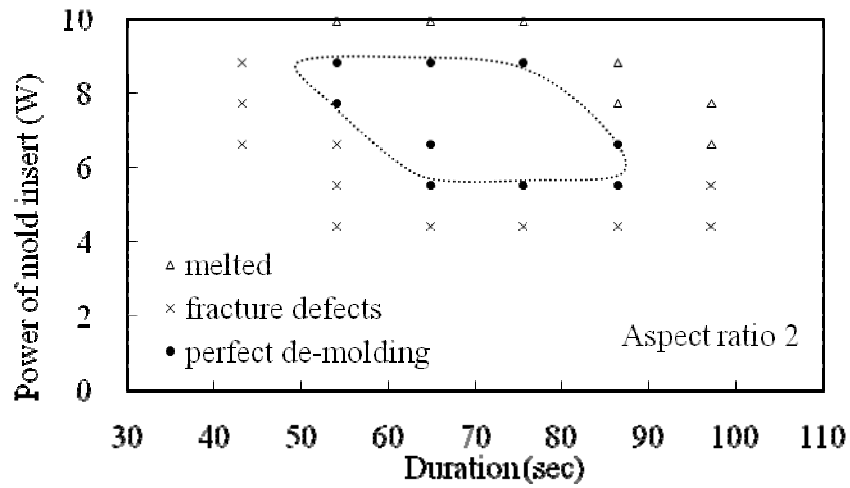
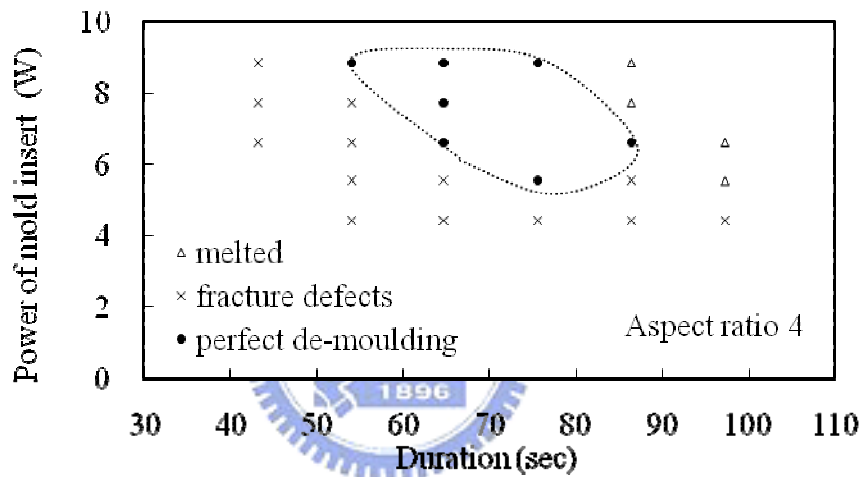


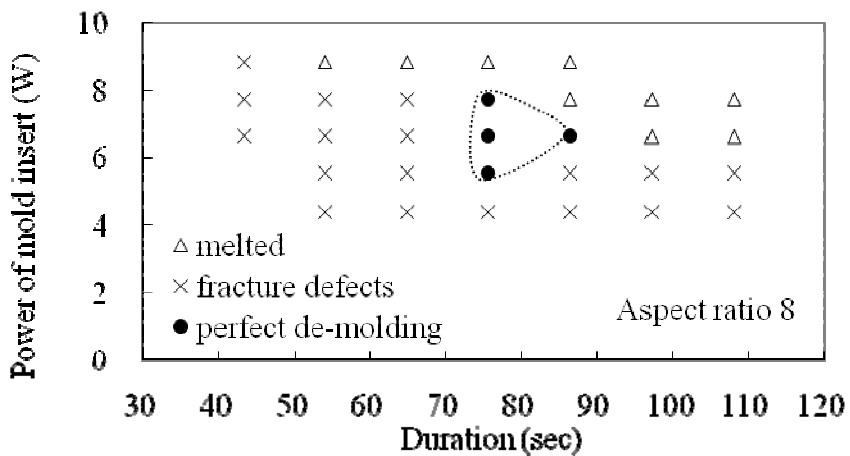
圖 88 新型模仁位置標定圖(左圖)，右圖是冷卻過程中運用自發熱功能在不同位置所得的微成形轉印結果。



(a)



(b)



(c)

圖 89 運用新型模仁於微成形時的適當發熱條件操作窗，微結構壁厚為 $2\mu\text{m}$ 其(a)深寬比 2，(b)深寬比 4，(c)深寬比 8。

實驗結果得知，微/次微米結構成形加工時，於冷卻階段利用外加加熱功率使晶片模仁表層局部快速的發熱，對於冷卻固化中的高分子材料表層，可有效的釋除熱收縮應力，獲得高精度、穩定的微結構製品，本研究的實驗證實在特定的功率範圍條件下加工可獲得 8 倍深寬比高度的完美脫模結果。相對於一般沒有特殊發熱機制的成形結果，本實驗以精微控制成形材料各部分的冷卻速度和先後順序，可正確的達到避免產生或釋除應力的效果；從量測製品與模仁的收縮結果，得知獲得收縮量變化小且呈線性的良好品質，對於控制收縮率有正面的效果；在嚴謹的發熱條件與執行壓力-比容-溫度的控制下，可穩定獲得面積 $8 \times 8 \text{mm}^2$ 、可自然脫模的高精度高深寬比的塑膠微結構製品。



六、 結論

6.1 結論

本論文致力於高深寬比微/次微米尺度塑膠結構射出成形製程的研究。首先使用傳統射出成形機進行微/次微米結構充填行為探討，其次針對傳統微射出成形方法的缺失，設計新型模仁並提出新的射出成形方式。在微結構模穴充填方面，研究發現在塑膠射出成形過程中存在許多影響成形品質的變數，包括成形模具溫度、主射出壓力、微結構充填時間等，且模內的充填行為相當複雜，可以整理成以下的結論：

1. 不定形塑膠的成形性遠比半結晶型塑膠好，不定形材料的模具溫度只要高於 T_g 點皆可良好充填且成形微結構的形狀尖銳；半結晶型材料則必須接近 T_m 點方能成形，且其微結構模穴的充填對壓力敏感，依照成形條件加工的製品，當脫模後在常溫環境下，製品的微結構外型容易受收縮應力的影響而呈現側傾、基部隆起等不穩定狀態。
2. 以工程塑膠 PMMA 而言，模具溫度對微結構深寬比的充填具有絕對性的影響，合適充填的模溫在 $120\sim 150^\circ\text{C}$ ，此範圍內的模溫愈高可成形的深寬比愈大，然而，愈高的模溫其收縮量大且變化複雜；模溫愈靠近 T_g 點的收縮量會比較低，但會維持一定程度的量。
3. 主射出壓力愈高，收縮變化則較為線性，但是高分子材料所承受的應力場也愈大，所以在微結構本身及基板內部皆殘存相當大的內應力，當製品受到稍高於常溫的變化時，很容易產生應力效應而形成位置精度的變化。
4. 微結構的可成形深寬比大小隨著模具溫度、主射出壓力及充填時間的變化而改變，當充填結構從 $10\mu\text{m}$ 縮小到 $1\mu\text{m}$ 甚至到 100nm ，模溫與主射出壓力皆必須提升且成形條件範圍變得更為嚴苛。
5. 結晶型、半結晶型材料如 PP、HDPE 等，由於 T_g 點在常溫以下或其附近，導致脫模後的產品外形傾斜、膨脹或基部隆起的不穩定形狀，產品的品質不易控制。
6. 以目前的製程所產生的收縮率，在次微米結構成形時將會導致嚴重的傾倒或破壞缺陷，若沒有降低製品整體的收縮量將無法獲得完美的次微米

結構製品。

在配合新型模仁的發展，並提出新的微射出成形方式方面，本研究利用摻雜改質的方法在矽基材表面做出薄板電熱線，形成類似製作 CMOS 製程的導電通道，藉由外加功率使晶片特定區域表面能快速發熱並達軟化塑料及退火之功能，以輔助解決傳統射出成形製程無法處理的問題。此新型模仁配合外加功率在射出成形之特徵及其可得到之優點可以歸納如下：

1. 它可被運用在射出成形的射出及冷卻保壓階段施行線上退火製程，配合 P-V-T 控制在成形期間執行不同的輸入功率波形，有效地降低或釋除成形熱收縮應力，並獲得自然脫模的製品，以及模仁無損壞可持續使用的性能
2. 由於電熱線發熱所需時間短且可控制的溫度範圍大，可在射出過程的任一階段操作，對製作高深寬比元件的轉印製程而言極富彈性。
3. 因新型模具以線上加熱方式僅針對微結構區表面作用，可減低模具的操作溫度以及成形壓力，大幅節省機台耗費能源。
4. 此新型模具對製品具有優良的收縮控制特性，可解決脫模問題並獲得完好的高深寬比微結構，可推廣到更高積集度、大面積和更細線寬的微成形，使微成形的應用工業化。
5. 由於收縮位置精準及脫模機制正確，亦可進行雙面、多面不同組合方式成形微/次微米結構。

塑膠微/次微米結構的脫模問題採消失模法雖可完整的獲得所要的結構，卻必須消耗模仁；根據以上研究以新型晶片模仁配合外加功率輔助，在線上針對特定區域表面進行退火，不僅可大幅降低收縮應力亦可自然脫模得到完整的高深寬比微/次微米結構，且模仁無須損耗之優點。依照加工速度、製程及能源的觀點，此新型模仁是具有相當的工業競爭力。

6.2 未來發展方向

延續本文開發之可自發熱的新型模仁運用在微射出或熱壓製程，利用其可成形高深寬比暨收縮精準的自然脫模特性，在奈米結構、材料、光電、生物科技等應用領域製作純淨的量產製品。在此將研究展望與未來工作項目整理如下：

1. 充分利用加熱曲線的電壓崩潰特性，針對充填和冷卻階段施加不同的波

形功率，使新型模仁充分發揮其功效。

2. 對成形性不佳的材料如光學型壓克力塑膠、PC、半結晶型塑膠等重新進行實驗，以達到廣泛材料的生產可行性，拓展高分子材料在微/次微米系統的發展。
3. 由於整合型塑膠元件具有實質的應用層面，但是大面積高深寬比微結構矽基模仁易於脆裂，為了克服此一問題，研究將在晶片背面設計一可承受均勻負載的薄墊，並利用第一項的研究結論進大面積、高深寬比微成形充填。



參考文獻

1. C. Yan, M. Nakao, T. Go, K. Matsumoto and Y. Hatamura, "Injection molding for micro structures controlling mold-core extrusion and cavity heat-flux", Microsyst. Technol., 9, pp. 188-191, 2001.
2. W. Menz, W. Bacher, M. Harmening and A. Michel, "The LIGA technique a novel concept for microstructures and the combination with Si-technologies by injection molding", Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems Conf., Nara, Japan, pp. 69-73, 1991.
3. H. Guckel, T. Christenson and K. Skrobis, "Metal micromechanisms via deep X-ray lithography, electroplating and assembly", J. Micromech. Microeng., 2, pp. 225-228, 1992.
4. A. A. Ayón, X. Zhang and R. Khanna, "Anisotropic silicon trenches 300-500 μ m deep employing time multiplexed deep etching(TMDE)", Sensors and Actuators A, 91, pp. 387-391, 2001.
5. K. Ohwada, Y. Negoro, Y. Konaka and T. Oguchi, "Groove depth uniformization in (110) Si anisotropic etching by ultrasonic wave and application to accelerometer fabrication", Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems, Conf., Amsterdam, The Netherlands, pp. 100-105, 1995.
6. S. W. Watson and R. P. Walters, "The effect of chromium particles on nickel electrodeposition", J. Electrochem. Soc., 138, pp. 3633-3637, 1991.
7. K. Dunkel, H. D. Bauer, W. Ehrfeld, J. Hossfeld, L. Weber, G. Horcher and G. Muller, "Injection-moulded fibre ribbon connectors for parallel optical links fabricated by the LIGA technique", J. Micromech. Microeng., 8, pp. 301-306, 1998.
8. R. Ruprecht, W. Bacher, J. Haußelt and V. Piotter, "Injection molding of LIGA and LIGA-Similar microstructures, using filled and unfilled thermoplastic", Proc. SPIE Micromaching and Microfabrication Process Technology, 2639, pp. 145-157, 1995.

9. R. Ruprecht, T. Hanemann, V. Piötter and J. Haußelt, "Polymer materials for microsystem technologies", Microsyst. Technol., 5, pp. 44-48, 1998.
10. O. Rötting, W. Röpke, H. Becker and C. Gärtner, "Polymer microfabrication technologies", Microsyst. Technol., 8, pp. 32-36, 2002.
11. V. Studer, A. Pépin and Y. Chen, "Nanoembossing of thermoplastic polymers for microfluidic applications", Applied Physics Letters, 80, pp. 3614-3616, 2002.
12. R. Wimberger-Friedl, "Injection molding of μm grating optical elements", Proc. ANTEC'99-Annual Technical Conf., New York, USA, pp. 476-480, 1999.
13. A. Spennemann and W. Michaeli, "Process analysis and machine technology for the injection molding of microstructures", Proc. ANTEC'99-Annual Technical Conference, New York, USA, 57, pp. 768-773, 1999.
14. D. Macintyre and S. Thoms, "The fabrication of high resolution features by mould Injection", Microelectric Engineering, 41-42, pp. 211-214, 1998.
15. O. Larsson, O. Öhman, Å. Billman, L. Lundbladh, C. Lindell and G. Palmkog, "Silicon based replication technology of 3D-microstructures by conventional CD-injection molding techniques", Proc. 9th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, Transducers'97, Chicago, pp. 1415-1418, 1997.
16. J. Fahrenberg, W. Bier, D. Maas, W. Menz, R. Ruprecht and W.K. Schomburg, "A microvalve system fabricated by thermoplastic molding", J. Micromech. Microeng., 5, pp. 169-171, 1995.
17. R. Steve and P. Robert, "A review of focused ion beam applications in micro system technology", J. Micromech. Microeng., 11, pp. 287-300, 2001.
18. S. Y. Chou and P. R. Krauss, "Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput", Microelectronic Engineering, 35, pp. 237-240, 1997.
19. P. Dannberg, L. Erdmann, R. Bierbaum, A. Krehl, A. Bräuer and E. B.

- Kley, "Micro-optical elements and their integration to glass and optoelectronic wafers", Microsyst. Technol., 6, pp. 41-47, 1999.
20. H. Schiff, C. David, M. Gabriel, J. Gobrecht, L. J. Heyderman, W. Kaiser, S. Köppel and L. Scandella, "Nanoreplication in polymers using hot embossing and injection molding", Microelectronic Engineering, 53, pp. 171-174, 2000.
 21. H. Becker and U. Heim, "Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures", Sensors and Actuators A, 83, pp. 130-135, 2000.
 22. L. J. Heyderman, H. Schiff, C. David, B. Ketterer, M. Auf der Maur and J. Gobrecht, "Nanofabrication using hot embossing lithography and electroforming", Microelectronic Engineering, 57-58, pp. 375-380, 2001.
 23. N. S. Ong, Y. H. Koh and Y. Q. Fu, "Microlens array produced using hot embossing process", Microelectronic Engineering, 60, pp. 365-379, 2002.
 24. L. W. Pan, X. Shen and L. Lin, "Microplastic lens array fabricated by a hot intrusion process", J. Microelectromechanical Syst., 13, No. 6, pp. 1063-1071, 2004.
 25. J. Taniguchi, Y. Tokano, I. Miyamoto, M. Komuro and H. Hiroshima, "Diamond nanoimprint lithography", Nanotechnology, 13, pp. 592-596, 2002.
 26. E. Broyer, Z. Tadmor and C. Gutfinger, "Filling of a rectangular channel with a Newtonian fluid", Isr. J. Tech., 11-4, pp. 189-193, 1973.
 27. E. Broyer, C. Gutfinger and Z. Tadmor, "A theoretical model for the cavity filling process in injection molding", Transaction of the Society of Rheology, 19, pp. 423-444, 1975.
 28. N. Huber and C. Tsakmakis, "Finite element simulation of microstructure demolding as part of the LIGA process", Microsyst. Technol., 2, pp. 17-21, 1995.
 29. Y. K. Shen, "Study on moving boundary problems of injection molding" Int. Commerce Heat Mass Transfer, 25, No. 5, pp. 701-710, 1998.
 30. J. Dininger, "Three critical measurements on injection molding processes",

- IEEE Conf. Industry Applications Society Annual Meeting, Denver, USA, 3, pp. 2159-2164, 1994.
31. K. M. B. Jansen, R. Pantani and G. Titomanlio, "As-molded shrinkage measurements on polystyrene injection molded products", Polym. Eng. Sci., 38, pp. 254-264, 1998.
 32. N. C. Than, P. Christa and M. Günter, "Flow disturbance in polymer melt behind an obstacle", Rheol. Acta., 37, No. 3, pp. 299-305, 1998.
 33. R. C. Luo and O. Chen, "MEMS based thin film pressure/temperature sensor for on-line monitoring injection molding", Industrial Electronics Society, IECON 24th Proc. Annual Conf. IEEE , 3, pp. 1306-1309, 1998.
 34. R. C. Luo and C. S. Tsai, "Thin film PZT pressure/temperature sensory arrays for on-line monitoring of injection molding", Proc. Int. Conf. on IECON 27th , 1, pp. 375-380, 2001.
 35. C. Yan, M. Nakao, T. Go, K. Matsumoto and Y. Hatamura, "Injection molding for microstructures controlling mold-core extrusion and cavity heat-flux", Micro syst. Technol., 9, pp. 188-191, 2003.
 36. M. Kobayashi, T. Yoshida, S. Askawa, S. Iwano, R. Nagase, S. Sumida and S. Mitachi, "Injection molded plastic multifiber connection realizing physical contact with fiber elasticity", IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, 5, No. 5, pp. 1271-1277, 1999.
 37. K. Porfyrakis, H. E. Assender and I. M. Robinson, "The interrelationship between processing conditions, microstructure and mechanical properties for injection moulded rubber-toughened poly(methyl methacrylate) (RPTMMA) samples", Polymer, 43, pp. 4769-4781, 2002.
 38. K. M. B. Jansen, D. J. Van Dijk and M. H. Husselman, "Effect of processing condition shrinkage in injection molding", Polym. Eng. Sci., 38, No. 5, pp. 838-846, 1998.
 39. R. J. Koopmans, "The sharkskin effect in polymer extrusion", Polym. Eng. Sci., 38, No. 1, pp. 101-107, 1998.
 40. M. Bousmina, J. F. Palierne and L. A. Utracki, "Molding of structured polyblend flow in a laminar shear field", Polym. Eng. Sci., 39, No. 6, pp.

1049-1059, 1999.

41. K. Mönkkönen, T. T. Pakkanen, J. Hietala, E. J. Pääkkönen, P. Pääkkönen, T. Jääskeläinen, and T. Kaikuranta, “Replication of sub-micron features using amorphous thermoplastics”, Polym. Eng. Sci., 42, No. 7, pp. 1600-1608, 2002.
42. R. H. Chen and C. L. Lan, “Fabrication of high-aspect-ratio ceramic microstructures by injection molding with the altered lost mold technique”, Microelectromechanical Syst., 10, pp. 62-68, 2001.
43. J. Agranoff, Modern plastics encyclopedia, McGraw-Hill, New York, 1989.
44. 張振銓，「高深寬比為結構模仁的製作程序的研究-利用矽基加工技術」，交通大學，碩士論文，民國 91 年。
45. Marc J. Madou, Fundamentals of Microfabrication, CRC, New York, 172-173, 1997.
46. R. Divan, H. Camon, N. Moldovan, M. Dilhan, “Limiting roughness in anisotropic etching”, Semiconductor Conference, 1997. CAS '97 Proceedings., pp.553-556, Sinaia, Romania, 1997.
47. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, “Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions”, J. Electrochem. Soc., 137, pp. 3612-3632, November 1990.
48. T. A. Litovitz and P. B. Macedo, “Physics of Non-crystalline Solids”, J. Prins, Ed., Inter-science, pp. 220, 1965.
49. P. B. Macedo and T. A. Litovitz, “On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids”, J. Chem. Phys., 42, pp. 245-256, 1965.
50. J. H. Hildebrand and R. H. Lamoreaux, “Fluidity: A general theory”, Proc. Nat. Acad. Sci., USA., 69, pp. 3428-3431, November 1972.
51. I. C. Sanchez, “Towards a theory of viscosity for glass-forming liquids”, J. Appl. Phys., 45(10), pp. 4204-4215, October 1974.
52. M. Cohen and D. Turnbull, “Molecular transport in liquids and glasses”, J. Chem. Phys., 31, pp. 1164-1169, 1959.

53. R. N. Cogswell, "The influence of pressure on the viscosity of polymer melts", Plastics and Polymers, 41, pp. 39-43, 1973.
54. R. Buchdahl, L. E. Nielsen and E. H. Merz, "Rheology of thermoplastics. II. Recoverable and nonrecoverable deformations of polystyrene between 90 and 240°C. as a function of molecular weight", J. Polym. Sci., 6, pp. 403-422, April 1951.
55. M. G. Rogers, "Some studies. on. the swelling behavior of polyethylene", J. App. Polym. Sci., 14, pp. 1679-1689, 1970.
56. R. L. Kruse, "Extrudate swelling of molten polypropylene from an extrusion rheometer", J. Polym. Sci., 2(9), pp. 841-843, 1964.
57. D. L. T. Beynon and B. S. Glyde, "The swelling and fracture of polyethylene melts", British Plastics, 33, pp. 414, 1960.
58. H. Kubota, "Flow properties of ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) terpolymer", J. Polym. Sci., 19(8), pp. 2299-2308, 1975.
59. J. Vlachopoulos, M. Horie and S. Lidorikis, "An evaluation of expressions predicting die swell", Trans. Soc. Rheol., 16, pp. 669, 1972.
60. R. S. Hagan and D. A. Davis, "Post extrusion swelling of rubber modified polystyrenes", J. Polym. Sci., 2(9), pp. 909-914, 1964.
61. R. A. Mendelson, "Flow properties of polyethylene melts", Polym. Eng. Sci., 9(5), pp. 350-355, 1969.
62. J. Miltz and A. Ram, "Flow behavior of well-characterized polyethylene melts", Polym. Eng. Sci., 13, pp. 273-279, 1973.
63. L. A. Utracki and J. E. L. Roovers, "Viscosity and normal stress of linear and star branched polystyrenes, part I. application of corresponding states principle to zero shear viscosities" Macromolecules, 6(3), pp. 366-372, 1973.
64. V. C. Long, G. C. Berry and L. M. Hobbs, "Solution and bulk properties of branched polyvinyl acetates IV-Melt viscosity" Polymer, 5, pp. 517-524, 1964.
65. G. Kraus and J. T. Gruver, "Rheological properties of multichain polybutadienes", J. Polym. Sci., 3(1), pp. 105-122, 1965.

66. W. W. Graessley, T. Masuda, J. E. L. Roovers and N. Hadjichristidis, "Rheological properties of linear and branched polyisoprene", Macromolecules, 9, pp. 127-141, 1976.
67. 陳俊豪,「薄殼射出成型之模穴壓力分佈量測」,交通大學,碩士論文,民國 89 年。
68. W. Michael, Extrusion Dies of Plastics and Rubber, 2nd, Hanser, New York, 1992.
69. 陳建銘,「矩陣式微型薄膜壓力及溫度感測器之研發應用於射出成型之線上監控」,中正大學,碩士論文,民國 89 年。
70. 黃重凱,「智慧型模仁的初步開發」,交通大學,碩士論文,民國 92 年。
71. 張俊彥、鄭晃忠, 積體電路製程及設備技術手冊,經濟部技術處出版,新竹,民國 96 年。
72. S. Ogura, P. J. Tsang, W. W. Walker, D. L. Critchlow, and J. F. Shepard, "Design and characteristics of the lightly doped drain source(LDD) insulated gate field-effect transistor", IEEE Transactions on Electron Devices, ED-27 (8), pp.1359-1367, 1980.
73. A. E. Schmitz, and J. Y. Chen, "Design, Modelling, and Fabrication of Subhalf-. Micrometer CMOS Transistors", IEEE Transactions on Electron Devices, ED-33 (1), pp. 148-153, 1986.
74. Y. Mikami, Y. Nagae, Y. Mori, K. Kuwabara; T. Saito; H. Hayama, H. Asada, Y. Akimoto, M. Kobayashi, S. Okazaki; K. Asaka, H. Matsui, K. Nakamura, and E. Kaneko, "A new patterning process concept for large-area transistor circuit fabrication without using an optical mask aligner", IEEE Transactions on Electron Devices, 41 (3), pp. 306-314, 1994.
75. A. C. Liou, and R. H. Chen, "Injection Molding of Polymer Micro- and Sub-Micron-Structures with High Aspect Ratios", Int. J. Adv. Manuf. Technol., 28, pp. 1097-1103, 2006.
76. Zehev Tadmor., Principles of polymer processing, John Wiley & Sons, New York, 1979.

附錄一：模具漏料問題對策

由於模具本身是金屬，晶片正面與塑料接觸區含有微溝槽和加熱電路，而晶片的電極面如果沒隔絕，將會與金屬模具相接觸而形成短路和接觸破裂，因此晶片正面外圈需圍有環形隔絕片，此環形隔絕片需可承受射出成形的側向推力。晶片在模具內部設計截面如圖 A1 晶片在模具內部截面圖圖 A1，圖 A2 為隔絕片邊界在模具內部的位置示意圖，因此環形隔絕片的功能需求有以下幾點：(1)隔絕電極槽內的銀膠與模具短路；(2)耐熱溫度需達 160°C 以上，保持不會軟化之特性；(3)抗壓縮性必須優良，以有效密閉成形品區，防止漏料；(4)隔絕片截面之編織必須以抵抗高溫高壓的塑料流體剪切力，防止塑性變形所造成的大量漏料。

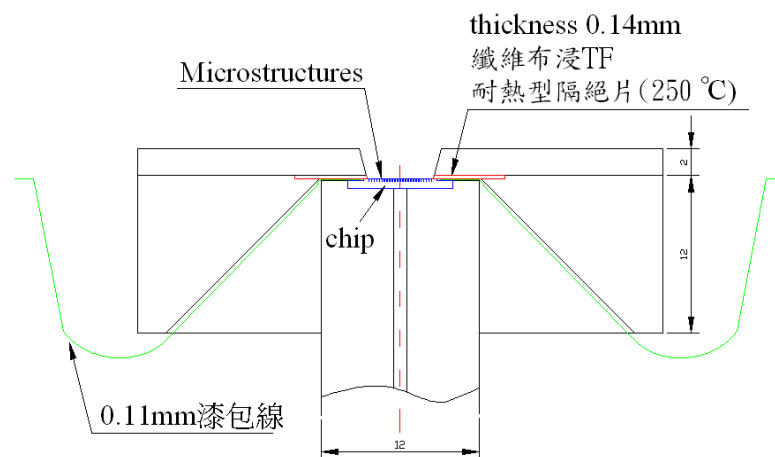


圖 A1 晶片在模具內部截面圖。

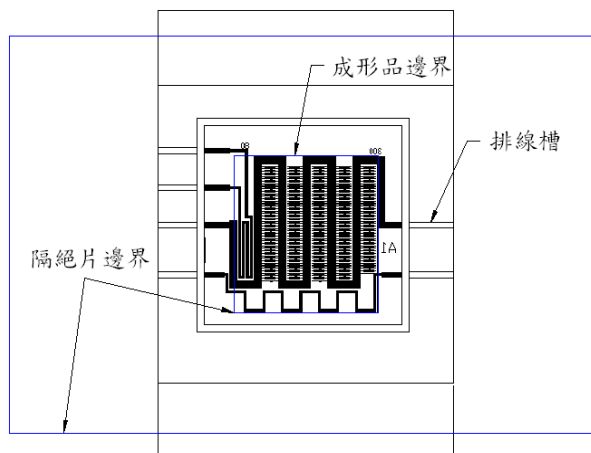


圖 A2 隔絕片在模具內部的位置上視圖。

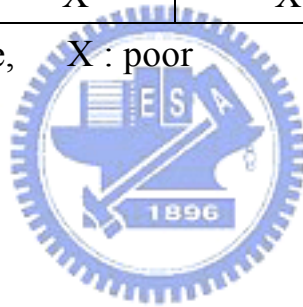
環形隔絕片材料之選用曾嘗試以下規格:(1)厚度 0.15mm 鐵氟龍薄片，安裝後在結果發現在加溫達 120°C 時略呈軟化，在成形時漏料而停用；(2)厚度 0.18mm 的厚紙板，因為紙漿結合劑不耐高溫而變形，不符合需求；(3)使用耐溫 250°C 的碳纖烤盤布，結果在成形時，因為交錯編織的纖維彼此沒有連結，在主射出壓力的側推應力下，略有漏料；(4)選用裂解溫度約 300°C 的環氧樹脂塗佈，進行射出成形，其測試模溫達 140°C，主射出壓力 40MPa，只產生些微的塑料外漏，代表著塗裝環氧樹脂是有效的防漏材料，只是所能承受的壓力略低。於是重新選購具備同樣特性的耐熱矽纖維披覆鐵氟龍層的耐高溫膠帶當隔絕片，厚度為 0.14mm 可耐熱 250°C 而不變形，當成形模溫升到 150°C 狀態和合模夾持壓縮下，可維持適當的抗壓性，以及在成形時不漏料的要求條件，且最大主射出壓力可達 140MPa，此對研究內容的成形條件的容許範圍甚廣；環形隔絕片所列材料特性比較如表 A1。

圖 A3 為金屬模具實際照片，(a)和(b)圖為可動側模座，內設有電熱管與冷卻水路，模仁周圍設有一密封空氣的油封槽，製品一模兩穴，上模內裝有一直徑 6mm 的壓力感測器，針對成形履歷的壓力變化記錄，下模穴設有一熱電偶，它凸出表面 1.9mm(成形品厚 2mm)，合模時僅與矽模仁間隔 0.1mm，主要對整個充填過程的微結構表面溫度記錄，(c)圖為可動側模具，圖中有兩個弧形的排線槽，供晶片導線固定，(d)和(e)為核心模仁分解圖與晶片置入狀態，(f)圖為模仁置入的實際狀態。

表 A1 隔絕片性能。

Isolated film	Tefloon(TF) t=0.15mm	烤盤布 t=0.11mm	Paper t=0.18mm	矽纖維浸 TF t=0.14mm
Compression stroke (mm)	0.04	0.05	0.04	0.08
Non-adhesive	√	√	X	√
Heat-Resistant(°C)	110	250	110	250
Airtight	▲	X	▲	√
Knit(編織法)	solid	perpendicular	interlaced	perpendicular
Isolation	√	√	X	√
Compress-resistant	X	X	▲	√
Deformate-resistant	X	X	X	▲
Non-slip	X	X	▲	√

√ : good, ▲ : acceptable, X : poor

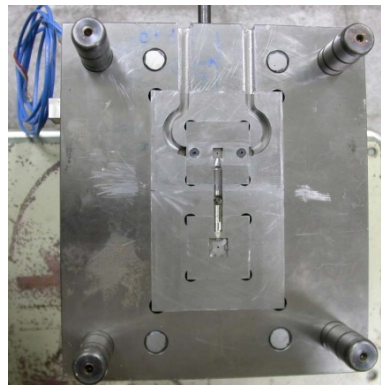




(a)



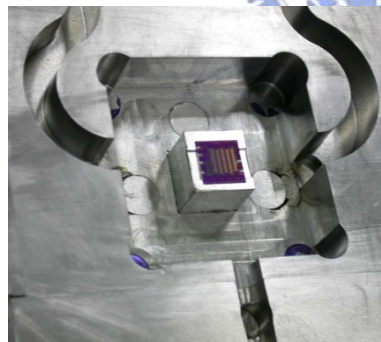
(b)



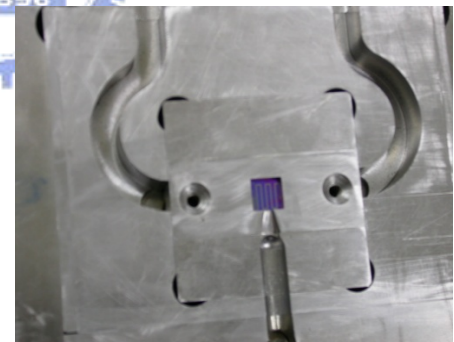
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 A3 金屬模具照片。

附錄二：著作目錄

期刊論文：

1. A. C. Liou, R. H. Chen, “Injection Molding of Polymer Micro- and Sub-Micron-Structures with High Aspect Ratios”, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 28, No. 11-12, pp.1097-1103, 2006.
2. A. C. Liou, R. H. Chen, “Development of a Heat-Generable Mold Insert and Its Application to the Injection Molding of Microstructures”, Microelectronic Engineering, (29 Decenber 2006, submitted).

國際會議論文：

1. M. C. Lu, R. H. Chen and A. C. Liou, “Phase Morphologies and Thermal Stability in PC/PEEK Blends”, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig, Germany, June 19-23, 2005.
2. A. C. Liou and R. H. Chen, “Injection Moulding of Micro-Structures using a Novel Mould Insert”, PPS 2006 Europe/Africa meeting, Pretoria, South Africa, A6, October 2006.

國內會議論文：

1. 陳仁浩，劉安誠，「微米及次微米塑膠結構的射出成形轉印性探討」，第二十屆中國機械工程師研討會，臺灣，台北，No. D03-24, pp. 729-736, 2003。
2. 劉安誠，陳仁浩，「可快速局部加熱的高深比微結構模仁開發」，第二十二屆中國機械工程師研討會，臺灣，桃園，No. D2-043 ,2005。

專利：

1. 劉安誠，陳仁浩，陳悅婷，發明專利名稱「晶片挾持器之改良結構」，中華民國專利公報證書號：I249221，公告日 95/2/11。