

微波加熱及清洗設計對 PET 塑膠性質之影響

研究生：鄭豐宗

指導教授：郭正次

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備組

摘要

一般而言，PET(Polyethylene terephthalate)具有可熱塑及疏水之性質。然而粒子在貯儲時表面會產生物理性的水氣吸附，而在粒子射出成形為透明瓶前須進行水分之移除。此論文目的為利用微波設計加熱腔體以快速乾燥 PET 粒子及另一電漿清洗腔體處理可撓性 PET 基板，藉以檢測 PET 粒子及基板兩者的表面性質。

PET 粒子加熱系統包含一圓柱筒狀腔體、活動門及其上之視窗、而由腔體另一端則裝設轉動葉片。當乾燥進行時，轉動葉片會迴轉以帶動 PET 粒子滾動。而腔體的上方裝置有四組 2.45GHz 的微波源，為降低設計成本並沒有使用阻抗調節器。腔體設計為求得最大的 Q 值，在(圓半徑/腔體長度)的設計上為 0.5，振盪波長在 2.45 GHz 頻率時計算其 $(2\lambda + \lambda/4)$ 為 27 公分。另針對電漿清洗可撓性 PET 基板的電漿清洗系統設計則包括一方形真空腔體、活動門及其上之視窗、可固定 PET 基板的鋁製旋轉基座，微波源及泵抽氣單元。在此系統中，有一圓柱筒狀的共振腔藉由活塞式之圓形鼓狀板進行調整，並利用網路分析儀進行量測分析，以使

微波能量做最大的輸入。

兩腔體之設計為減少微波洩漏量及增加人員操作的方便性，在活動門上設計有一到三層的金屬包覆隔離網。隔離網層的多寡取決於門閉鎖時的緊密程度，較鬆的門鎖設計方式須較多的金屬隔離網。另為除去微波加熱時，腔內鋁製轉動葉片產生的不當火花，在材料表面先進行硬陽處理。也曾嘗試鐵弗龍及不銹鋼鍍鐵弗龍膜層的設計方式，但前者為機械強度不夠，另一則為攪拌加熱中鍍層脫落而不適用。

PET 粒子乾燥後的性質分析，以紅外線分析儀進行粒子含水率量測及 SEM 電子顯微鏡進行粒子表面分析。PET 可撓性基板電漿清洗後的性質分析，則利用表面達因試劑及水滴角量測儀進行量測。實驗後結論為 PET 粒子含水率由乾燥前的 3700 ppm 降至乾燥後的 200 ppm，與真空熱風乾燥及除濕乾燥達到相同含水率的時間相比較，分別為 0.5、3、4 小時。除此之外，此設備微波乾燥能力可讓粒子在 1.6 小時內達到含水率 37 ppm。另由 SEM 電子顯微鏡對粒子表面分析得知，乾燥後粒子表面會產生粗糙面，藉此評估 PET 水份之去除。在氧電漿對 PET 可撓性基板清洗效果上，經此清洗系統處理後基板表面張力由 28~35 達因提高到 48~56 達因，而基板水滴角則在 150 秒處理時間可由原 90 度降到 10 度以下。

Effects of microwave heating and cleaning designs on properties of PET plastic

ABSTRACT

Pet (Polyethylene Terephthalate), in general, is a thermoplastic material with hydrophobic property. Although, the surfaces of the PET grains may physically adsorb some moisture during storage; it is generally required to remove water right before using for container fabrication. The purposes of this work were to design microwave applicators to act as a heating chamber for quickly drying PET grains and another chamber for plasma cleaning the flexible PET plates to examine their effects on properties of grains and plates, respectively.

The applicator for PET grains heating consists of a horizontally oriented cylindrical chamber, a door with a view port on one side and a rotating frame with blades in the chamber installed from another side of the chamber. The rotating frame is for agitating the PET grains during drying process. There are 4 units of 2.45 GHz microwave sources installed from the top of the chamber. The chamber is designed without using the microwave tuner to minimize the cost. The length and radius of the cylindrical chamber are based on the radius/length ratio = 0.5 to obtain the maximum Q value and its resonant wavelength of the cavity for 2.45 GHz close to 27 cm, which is $2\lambda + \lambda/4$. Applicator for plasma cleaning of flexible PET plates consists of a square-shape vacuum chamber, a square door with a view port, a rotating Al-frame for fixing PET plates, one microwave power source and a pumping system. In this system, a cylindrical resonance cavity with an adjustable piston-like drum with the fence-wrapped sealing ring was used as a microwave tuner to tune the maximum power output to the cleaning chamber,

where the power output was analyzed by a network analyzer.

For both chambers, to minimize the wave leakage from the sealing ring of the door and to consider the convenient operation of door opening, the sealing rings of the door and drum were wrapped with one to three layers of grid metal fence. The number of fence layers is depend on the tightness of the door lock, a looser door lock requires a greater number of fences. To reduce the arcing at the rotating Al-frame during microwave heating, it was pretreated to become an electrically insulating film on the frame by aluminum surface positive electrode treatment. Teflon and Teflon-coated stainless steel rotating flame are not suitable for these applications due to weak mechanical support and weak Teflon-steel bonding, respectively. The PET drying process was characterized by precision IR moisture analyzer and SEM. The plasma cleaning process for flexible PET plates was characterized by surface dyne tests and water contact angle measurements. From the experimental results, the following conclusions can be drawn.

The times to dry the PET grains from 3700 to 200 ppm H₂O are 0.5, 3, and 4 hrs by using microwave heating, vacuum hot air drying and dehumidifier machine, respectively. In other words, this novel microwave drying machine can dry the PET grains to 37 ppm H₂O around 1.6 hrs. SEM examination indicates that drying can make a rougher surface of the PET grains. In other words, SEM may be able to evaluate water content in the PET grains. Regarding the efficiency of oxygen-plasma cleaning for flexible PET plates, this novel system can change the surface tension of the plate from 28~35 to 48~56 mN/m, and water contact angle from 90° to 10° for 150 sec treatment time.

誌謝

本論文承蒙恩師 郭正次教授於研究期間悉心啟迪、懇切指導與教誨，並於撰寫期間校閱，使論文得以順利完成，恩師不僅在學業上的細心指導，在於待人處事之態度與原則上皆建立極佳之典範，特此卷首，謹表由衷謝意。

文稿初成，復蒙陳家富教授、潘扶民教授、陳密副教授冗閱，並提供寶貴之意見與指正，在此一併誌於誠摯之謝意。

此外，非常感謝立盈科技公司在實驗設備研發上對本人的支持，使機台能在創意發想下誕生，而以務實之開發技術及不斷修正、測試設備之效能，並經多方嘗試及驗證的寶貴經驗數據，才有本論文產生。

最後，感謝在交大期間授課之老師及同學們，陪我一起走過研究之生活，並提供實驗上多方面的協助及想法。而在研究這條路上，一路走來有著師長的教誨，同學的鼓勵及朋友、家人的支持，心中充滿感恩之情。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
符號說明	x
表目錄	xii
圖目錄	xiv
第一章 諸論	1
第二章 文獻回顧及原理簡介	7
2.1 微波基本原理	7
2.2 微波系統設計	9
2.2.1 磁控管	9
2.2.2 腔體之設計	10
2.2.3 導波管之設計	12
2.3 PET 特性與應用	14
2.3.1 PET 水解特性	14
2.3.2 PET 應用	14
2.4 物料乾燥過程及水分量測法	16

2.4.1 乾燥過程.....	16
2.4.2 含水率之定義.....	18
2.4.3 含水率測試方法.....	19
2.5 電漿清洗.....	23
2.5.1 接著與潤溼.....	26
2.5.2 水滴角與達因試劑.....	27
2.6 傳統微波電漿源之設計.....	28
第三章 實驗方法.....	67
3.1 實驗流程.....	67
3.2 實驗設備與儀器.....	67
3.3 實驗原料.....	69
3.3.1 PET 粒子材料.....	69
3.3.2 PET 基板材料.....	70
3.3.3 操作系統表面處理.....	70
3.4 PET 粒子微波乾燥系統.....	72
3.4.1 微波源.....	72
3.4.2 微波乾燥系統.....	72
3.4.3 微波乾燥系統結構及操作程序.....	73
3.4.4 PET 粒子材料之分析.....	74

3.5 PET 基板微波電漿系統.....	75
3.5.1 共振腔.....	75
3.5.2 微波電漿系統.....	75
3.5.3 微波電漿系統性能量測.....	75
3.5.4 PET 基板材料親水性測試.....	76
第四章 結果與討論.....	91
4.1 PET 粒子微波乾燥結果.....	91
4.1.1 微波洩漏之解決辦法.....	91
4.1.2 腔體內部火花之解決辦法.....	92
4.1.3 人因工程之考慮結果.....	95
4.1.4 微波乾燥參數與含水率的關係.....	95
4.1.5 PET 粒子乾燥前後 SEM 形貌之變化.....	97
4.2 PET 基板電漿清洗結果.....	97
4.2.1 微波負載與共振腔之調整結果.....	97
4.2.2 電漿處理前後對水接觸角量測結果.....	98
4.2.3 電漿處理前後對達因強度量測結果.....	98
第五章 總結.....	116
第六章 未來展望.....	118
參考文獻.....	119



符號說明

AES	(Auger electron spectroscope) 歐傑電子儀
AFM	(Atom force microscope) 原子力顯微鏡
C	(Coupling) 耦合度
c	(Velocity of light) 真空中光速
d. b.	(Dry basis moisture content) 乾基含水率
D	微波從材料表面開始穿透，至其能量減為一半的距離
d	(Distance) 電極間的距離
E	(Electric field intensity) 電場強度
ϵ_r	真空之介電常數
ϵ_0	物質之介電常數
f	(Frequency) 微波頻率
f_c	(Cut frequency) 截止頻率
H	(Magnetic field intensity) 磁場強度
λ_0	微波在工作頻率下於真空的波長
λ_g	導波管內之波長
OLED	(Organic light emitting diodes) 有機發光二極體
OTFT	(Organic thin film transistors) 有機薄膜電晶體

OM	(Optical microscope) 光學顯微鏡
PET	(Polyethylene terephthalate) 聚對苯二甲酸乙二酯
PCT	(Pressure cooker test) 壓力鍋測試
P	材料單位體積所吸收的能量
P_i	(Forward power) 前進功率
P_r	(Reflect power) 反射功率
p	(Pressure) 氣體壓力
θ	接觸角
RFID	(Radio frequency identification) 無線射頻辨識
RVU	(Rapid viscosity unit) 快速黏度單位，在黏度圖上為表現溫度及黏度間相對關係之單位
SEM	(Scanning electron microscope) 掃描式電子顯微鏡
σ	有效傳導率
$\tan \delta$	物質感應損失
VS	(Voltage spark) 火花電壓
w. b.	(Wet basis moisture content) 濕基含水率
XPS	(X-ray photoelectron spectroscopy) X 光光電子頻譜技術

表 目 錄

Table 1.1 電磁波的分類 ^[陳-97-156]	5
Table 1.2 美國輻射防護標準 ^[林-03-12]	6
Table 2.1 常見物質在不同頻段之介電常數及感應損失 ^[陳-97-156]	30
Table 2.2 各種磁控管的結構尺寸與振盪頻率 ^[卓-94-14]	31
Table 2.3 不同型式空腔Q值計算表 ^[李-90-114]	32
Table 2.4 不同型式空腔及波長計算表 ^[李-90-115]	33
Table 2.5 方形導波管尺寸與頻率關係 ^[劉-02-175]	34
Table 2.6 塑膠顯示器用透明基板材料物性 ^[田-06-144]	34
Table 2.7 可撓式顯示器用不同基板材料特性比較 ^[田-07-107] ...	35
Table 2.8 Results of the drying experiments with the penne short cut pasta-durum wheat ^[Berteli-05-175] ...	35
Table 2.9 Percentage of pasta of durum wheat without fissures after the drying tests(the data using the software Statistica 5.0) ^[Berteli-05-175]	36
Table 2.10 Two different sets of process parameters are specified for the whole material spectrum ^[Petasch -97-97]	36
Table 2.11 The molding compound was SUMITOMO EME-7372A with the detail properties ^[Liu-05-192]	37
Table 2.12 Summary of the results obtained for the five cleaning methods(soxhiet mean batch process) ^[Keller M. -05-200]	37
Table 2.13 水於各種物質表面上之接觸角 ^[黃-06-402]	38

Table 3.1	PET 分子結構, 材料特性及應用	78
Table 3.2	PET 粒子乾燥試片編號及其操作條件	78
Table 3.3	微波電漿清洗系統規格表	79
Table 3.4	PET 薄膜在特定電漿參數下, 不同時間之清洗	80
Table 4.1	PET 粒子不同處理量與加熱溫度、時間之關係表	99
Table 4.2	微波乾燥機未修正前微波洩漏值	99
Table 4.3	微波乾燥機修正後微波洩漏值	99
Table 4.4	處理前後 PET 粒子含水率比較表	100
Table 4.5	微波乾燥機熱風輔助	100
Table 4.6	達 200 ppm 及 50 ppm 含水率, 不同設備之比較	101
Table 4.7	PET 粒子不同加熱設備, 乾燥耗電量之比較	101
Table 4.8	量測共振腔板離石英不同位置, 腔體內部 dB 值	101
Table 4.9	量測腔內不同負載時, 不同 dB 值之變化	102
Table 4.10	PET 基板不同時間清洗後水滴及達因試劑量測	102

圖 目 錄

Fig. 2.1 (a)水分子構造(b)水分子受電磁波照射排列整齊…	39
Fig. 2.2 (a)磁控管的構造 ^[陳-97-156] (b)磁控管俯視圖 ^[張-85-8] 和(c) 磁控管的布里淵頻散圖 ^[陳-92-14] …	40
Fig. 2.3 (a)長方形和(b)圓柱形空腔中場電流、電壓分布情形 ^[李-90-113] …	41
Fig. 2.4 空腔調諧系統 ^[陳-97-162] …	41
Fig. 2.5 (a)傳輸線上阻抗等效電路圖 ^[賈-98-2] (b)傳輸線電路 ^[賈-98-3] (c)等效傳輸線 ^[賈-98-4] 和(d)開路傳輸線上的入射波和反射波，在距開路端 $\lambda/4$ 處，入射波和反射波的和(駐波)等於0 ^[呂-97-444] …	42
Fig. 2.6 (a)矩形波導管TE模態(b)導波管之尺寸比例 ^[張-04-89]	45
Fig. 2.7 PET 塑膠薄膜的雙軸拉伸製造設備示意圖 ^[田-07-107] …	46
Fig. 2.8 含水率對PET成形物性之影響 ^[台-00-p1] ^[瀧-92-358] …	47
Fig. 2.9 不同金屬厚度(200、300、及400nm)試片波紋結構振幅和拉伸應變量關係 ^[林-07-60] …	48
Fig. 2.10 PET試片之拉伸曲線 ^[林-07-60] …	48
Fig. 2.11 不同金屬厚度(200、300、及400nm)試片波紋結構週期和拉伸應變量關係 ^[林-07-60] …	49
Fig. 2.12 美國賓州大學以 OTFT 驅動 OLED (a)顯示器基本畫素設計圖;(b)面板點亮狀況 ^[王-07-88] …	49
Fig. 2.13 水解反應 ^[李-87-278] …	50
Fig. 2.14 Effect of microwave power on drying time (P=-95 kPa, 500g) 在 35, 25, 22min. 內，分別以 2.1, 2.8, 3, 5Kw的微波乾燥大豆到最終含水率曲線圖 ^[Hu -06-977] …	50

Fig. 2.15 SEM of the structural characteristics of individual starch granules of native (a) microwave heat-treated and (b) waxy rice starch [Anderson-06-318]	51
Fig. 2.16 PET傳統乾燥與微波乾燥時間與溫度變化圖 [劉-05-p65]	51
Fig. 2.17 Simulation of drying kinetics with different initial water content of clay sample. [Skansi-95-207] ...	52
Fig. 2.18 Block diagram of proposed triac power regulator [Cheng-06-188]	52
Fig. 2.19 Block diagram of (a) original circuit and (b) modified circuit [Cheng-06-188]	53
Fig. 2.20 Microeave output power versus applied voltage to HV transformer for evaluation of new phase controller [Cheng-06-188]	53
Fig. 2.21 (a) 乾基含水率與時間 (b) 乾燥速率與時間 (c) 乾燥速率與乾基含水率 [盧-95-163]	54
Fig. 2.22 空氣濕度線圖 [盧-95-149]	55
Fig. 2.23 空氣在 (a) 冷卻 (b) 加熱 (c) 除濕 (d) 乾燥及 (e) 混合時之不同狀態 [盧-95-151]	56
Fig. 2.24 (a) 熱烤箱 (b) 電阻式水分測定器 (c) 紅外線水分測定器 [盧-95-147]	57
Fig. 2.25 Scheme of the investigated planar microwave plasma source set-up. The microwave applicator which is fitted to the vacuum vessel wall excites an intense microwave plasma near the wall. Test specimens for plasma cleaning are located on a substrate plate a few centimeters away from the wall in the decaying after glow of the substrate region. [Oh1.-95-59]	58

Fig. 2. 26	Results of numerical modeling of the investigated plasma cleaning process ^[Ohl. - 95-59] ...	59
Fig. 2. 27	Absorption domains for O ₂ and for polymeric films with respect to H ₂ plasma emission ^[Ohl. - 95-59]	59
Fig. 2. 28	Axial distribution of the removal rate for 8 glass or stainless steel substrates with 5 mg oil N62 per substrate(above)in the PPU-400 at a gas flow of 100 sccm, pressure of 10 Pa and RF power of 600 W, and (bottom)in the SLAN II at a gas flow of 150 sccm, pressure of 10 Pa and microwave power of 4 kW. ^[Korzec - 97-165]	60
Fig. 2. 29	Main wheel rim of aircraft braking systems. Aluminums, titanium and steel are the most of ten cleaned materials. ^[Petasch - 97- 176]	61
Fig. 2. 30	The effect of O ₂ plasma cleaning on solder mask surface modification. (a) Pristine. (b) After optimal plasma cleaning and(c) After excessive plasma cleaning. ^[Lee - 99-97]	62
Fig. 2. 31	Bending strength of carbon and glass fiber roving- epoxy resin composite sheet materials in relation to time and type of plasma pretreatment. ^[Kruger - 99- 204]	63
Fig. 2. 32	The XPS C 1s multiplex spectra obtained from plasma treated substrate indicated C=O bonds variations under (a) fresh Film-BGA substrate, (b) 150 W+67 Pa +2 min recipe (c) 300 W+67 Pa +3 min recipe (d) 600 W+10 Pa +3 min plasma treatments ^[Liu-05-192]	64
Fig. 2. 33	SEM of an untreated PET multifilament yarn. The filaments have a circular section of ca. 25 μm ^[Keller - 05-1045]	65
Fig. 2. 34	液滴與固體表面關係圖 ^[陳-07-151]	65
Fig. 2. 35	傳統微波電漿源之設計 ^[劉-02-174]	66
Fig. 3. 1	PET 粒子乾燥實驗流程.....	81

Fig. 3.2	PET 基板電漿清洗實驗流程.....	82
Fig. 3.3	微波乾燥系統單元介紹及操作.....	83
Fig. 3.4	本文設計之電漿清洗系統之外觀照片.....	84
Fig. 3.5	MD-2000 微波洩漏量測儀	84
Fig. 3.6	KETT-FD720 含水率量測儀器.....	85
Fig. 3.7	HEWLETT PACKARD 網路分析儀	85
Fig. 3.8	達因測試法使用之 Arcotest test ink 達因試劑.....	85
Fig. 3.9	FTA125 水滴接觸角量測儀.....	86
Fig. 3.10	PET 粒子 OM 照	86
Fig. 3.11	銀條現象	87
Fig. 3.12	PET 基板 OM 照	87
Fig. 3.13	微波源之設計(a) 微波源組底部照(b) 微波源組側照 (c) 微波源與腔體組合示意	88
Fig. 3.14	紅外線溫度偵測器與量測範圍	89
Fig. 3.15	紅外線溫度量測(a)溫度偵測器(b)溫度顯示表.....	89
Fig. 3.16	共振腔結構設計及磁控管組	90
Fig. 4.1	防洩網設計不當(a)進料口原設計(b)單層防洩網...	103
Fig. 4.2	進、出料口防洩網修正後設計(a) 多層防洩網(內發泡 矽膠圓徑 6 mm)(b)視窗防洩網及尺寸.....	103

Fig. 4.3 磁控管平貼鋁箔.....	104
Fig. 4.4 微波入口處火花產生(a) 初期設計轉動葉片結構 (b) 轉動葉片與微波入口處(c) 轉動葉片經過微波入口 處，產生放電現象.....	104
Fig. 4.5 馬達入口處保護用 Teflon 墊塊燒焦	105
Fig. 4.6 轉動葉片燒焦現象.....	105
Fig. 4.7 不銹鋼表面熔射 Teflon 轉動葉片之設計	105
Fig. 4.8 乾燥用腔體、PET 粒子及鋁硬陽處理轉動葉片	105
Fig. 4.9 乾燥系統人因設計，由腔體下方卸料現改由腔門卸料	106
Fig. 4.10 腔側輔助粒子加熱用熱槍.....	106
Fig. 4.11 PET 粒子處理溫度過高，熔化現象	106
Fig. 4.12 PET 粒子處理前 SEM 不同倍數照片(所指倍率為原始 拍照倍率) (a)100X (b)500X (c)1KX (d)3KX (e)5KX.....	107
Fig. 4.13 PET 粒子處理後 SEM 不同倍數照片(所指倍率為原始 拍照倍率) (a)100X (b)500X (c)1KX (d)3KX (e)5KX.....	108
Fig. 4.14 (a) 調整前系統 dB 值為 1.38 (b) 調整後系統 dB 值 可達 20.43	109
Fig. 4.15 (a) 氣冷式負載量測 (b)量測出 dB 值.....	110
Fig. 4.16 (a)水冷式負載量測系統(b)量測出 dB 值.....	111

Fig. 4.17 方向耦合器	111
Fig. 4.18 PET 基板不同時間清洗後水滴量測圖	112
Fig. 4.19 PET 基板不同時間清洗後達因量測圖	112
Fig. 4.20 共振腔內可調整活塞式之圓形鼓狀板	113
Fig. 4.21 PET 基板電漿清洗腔內結構照	113
Fig. 4.22 PET 基板電漿清洗微波源結構	114
Fig. 4.23 PET 基板電漿清洗時，腔體內部電漿之輝光現象.....	114
Fig. 4.24 (a)清洗前達因測試(僅達 28 mN/m)，(b)清洗後達因 測試(可達 56 mN/m)	115

