

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

高深寬比的次微米結構的模具開發與熱壓成形之研究(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2212-E-009-021-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學機械工程學系

計畫主持人：陳仁浩

計畫參與人員：劉安誠、林威宇、黃重凱

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 30 日

摘要

本研究探討高分子材料於微成形過程中的成形特性及缺陷探討。我們利用基本流路充填實驗，藉由改變流路厚度，調查 PMMA 材料於微小模穴的充填行為及得知薄流路內部的缺陷。為了瞭解微成形特性，首先我們以半導體製程製作微米及次微米結構的矽基母模。其次，將晶片置於射出模具成形加工，再以氫氧化鉀 (KOH) 對矽基模仁蝕刻脫模，產生具有微結構陣列轉印的成形品。最後，成形品使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀測外形尺寸精度及缺陷。使用超薄切片及染色技術對試片進行穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀測，解析內部 (Core) 及表層 (Skin) 的高次構造。實驗結果得知，薄壁結構的深寬比受模溫影響最大，相對的收縮量隨模溫上升而增大，若要減少收縮量，可降低模溫和增大保壓力做為補償。

關鍵詞：微結構、模仁、熱壓、缺陷

Abstract

In this study, the forming behavior and defects of PMMA polymer in the micromolding process were investigated. We employed a filling experiment of thin-channel, by changing the thickness of a channel, to investigate the flow behavior and defect of PMMA inside. In order to understand the micro-molding property, several processes were performed. Firstly, we made a mold insert by silicon wafer with micron and sub-micron structure. Next, the chip insert was put into cavity for molding process. Then the silicon die was etched by KOH and the microstructures were transformed onto the polymer. Finally, the molding parts profile of the dimension accuracy and defects were observed by scanning electron microscope (SEM). And, by micro-cut and staining, the superstructure of core and skin were observed by transmission electron microscope (TEM). The results show that the aspect ratio of microstructure is affected by cavity temperature significantly, and relative shrinkage increases with cavity temperature increment. For less shrinkage, we can lower the cavity temperature and increase the holding pressure for compensation.

Keywords: microstructure, mold insert, hot embossing, defects

一、前言

由於塑膠材料具有壓力-比容-溫度之特性，在加工中會隨著溫度與壓力變化，使得成形品會產生收縮之問題。其原因是因為聚合物在 T_g 上，其內部之高分子鏈會開始伸展形成無次序之狀態，其雜亂之排列分佈稱之為不定形 (amorphous)，當溫度降至 T_g 之下時，其部分高分子鏈便會依序排成一整齊結構，此規則性之結構稱之為結晶 (crystalline)。由於成形品材料內部皆為不定形與結晶構成之狀態，且因為結晶區域之比容較低，所以隨結晶程度之多寡，使材料特性有明顯之不同，例如結晶區之抗壓力、腐蝕、高溫之能力較佳，光學特性會

因結晶繞射而較差，而產生各種不同的物理、化學特性。以塑膠微結構而論，結晶區域因規則性之排列，而使得其區域密度會較大，對材料來說，此結晶分佈之狀況便使得材料在冷卻過程中產生收縮不均之現象。這些物理性質的缺陷將顯現在塑膠光學元件上。

塑膠光學元件憑其重量輕、價格低、耐破損、生產效率高等特點，被廣泛地應用於具有成像、聚焦、散射和折射等光學系統。例如 DVD 的研究重點為消除塑膠透鏡的殘餘雙折射效應。使光碟物鏡具有更高的分辨率，提高紀錄密度。

在光學塑膠元件中 PMMA 最廣泛採用，它具有高透明性與耐候性，尺寸穩定且易於射出成形加工，缺點是吸濕性大(2%)，表層硬度及耐溶劑性差。其線性熱膨脹係數雖為玻璃的 8~10 倍，但並不影響光學應用及光學記憶能力，且其近紫外光及近紅外光透射率較玻璃佳。

二、研究目的

本研究利用微結構模仁以執行微結構成形時的缺陷探討。為了瞭解材料在不同造形空間內流動時，其流動行為的變化，利用半導體製程設計製作了矽基微結構陣列薄流路模仁，供做射出成形及熱壓成形實驗，藉以觀測成形品外形缺陷、整體收縮量、微結構基部與薄流路內的聚合物構造分佈，期能解決塑膠光學元件在製造時所遇之問題。

另一方面，由於微熱壓成形是將塑膠加熱至玻璃轉移溫度上使材料軟化，再施予壓力將模仁壓印至塑膠上，以執行結構轉印之目的，具有材料流動率低、流動距離短的特性，且微熱壓成形所需之機器設備既簡單又極具彈性，任何一種製程所製作出來的模仁皆能經由熱壓成形技術來達到批量複製的目的，所以它被認為是發展微機電系統技術時，用以達到降低成本、提高生產量之目的的關鍵技術。本研究乃依據微影製程試圖開發微米、次微米等級的模仁，並且藉由成形技術達到大量生產微光學元件之目的。

三、文獻探討

由於塑膠元件具有獨特之光學性質，在市場上與玻璃材質相互競爭，並且因為其他具潛力之發展特點，使得在微機電系統技術中被廣泛利用。1998 年德國 IMT 的 M. Hecke 等人利用熱壓技術，在 PMMA 基板上製作各種用途之光學微結構，例如微透鏡、導波管等，並且探討其光學品質與成形精度之關係[1]。同樣在德國的 Jenoptik Mikrotechnik 公司利用 PMMA 與 PC 材料製作不同之高深寬比之塑膠微結構，其深寬比最高可達 7，並且具有優良之轉印特性，顯示出塑膠具優異之加工特性[2]。而 N. S. Ong et al. 利用 Polycarbonate(PC)材質製作陣列式微透鏡，探討微透鏡之尺寸精度與熱壓壓力與溫度之關係[3]。除此之外，Henning Schroder 利用熱壓技術，在印刷電路板上製作一層或多層的精密塑膠微結構，以應用於光通訊元件之連接，以符合多功能性元件需求[4]。成大工科所李國賓教授利用熱壓技術製作分析 DNA 塑膠基板上的微流道結構，以應用在生

醫檢測上大量使用並且可丟棄之需求[5]。在基礎研究方面，X. J. Shen et al. 製作圓柱狀半球形透鏡，以高度及圓球之曲面半徑來探討材料之成形特性，並指出壓力與溫度為影響表面張力之兩種主要原因[6]。而熱壓技術多半應用於平面加工上，所以在製作平面微結構方面，熱壓法提供了簡單並精確之實驗方法，而其應用潛力一直不斷地被開發出來，各國之產學界也相繼投入這項新興技術的研究開發。

四、研究方法

矽基微模仁製作

本實驗所進行的矽基母模仁主要以濕式矽蝕刻法製作而成，所使用矽晶片為 4 吋、<110>方向、525 μm 厚、P 型、電阻率 1-100 Ω/cm 、表面粗糙度低於 10nm，矽基模仁製作過程如下所述。

1. 首先利用 RCA 製程清洗 4 吋晶片，再將矽晶片置於乾式熱氧化爐 1050 $^{\circ}\text{C}$ 、180 分鐘，生長緻密的二氧化矽(SiO_2)層 1500 \AA 用來當矽與氮化矽(Si_3N_4)附著介面。然後再推入晶片於低壓真空爐管(LPCVD)700 秒，生長出密實無孔洞的氮化矽 800 \AA ，用以當濕式蝕刻保護層。
2. 在氮化矽上塗佈光阻(FH-6400)，隨後使用微影技術定義圖案於上，此時再以光阻為保護層進行活性離子蝕刻(RIE)對氮化矽加工 90 秒形成線寬，再使用 BOE 溶液進行等向性濕式蝕刻 120 秒，去除二氧化矽並露出矽基表層於線寬內，在移除光阻及完成濕式蝕刻前步驟。
3. 將矽晶片至於 80 $^{\circ}\text{C}$ ，重量百分濃度 40%的 KOH 溶液中進行異方性濕式矽蝕刻 115 分鐘，蝕刻率每分鐘 1.2~1.4 μm ，蝕刻過程中 KOH 溶液對氮化矽選擇比約在 1:2500 以上，最後利用 RIE 去除氮化矽，BOE 去除二氧化矽保護層。圖一為所得之高深寬比陣列，由於黃光微影系統光源為 365nm，製程能力 1.5 μm 可穩定，1 μm 線寬呈不穩定狀態，所以必須以加工更微細的電子束直描圖案 300~140nm，再以活性離子蝕刻加工微結構方可達成次微米結構模仁。

射出成形

利用一般射出成形機於模穴內裝上微結構模仁，設定模具溫度在材料固化溫度之上，以防止熔融塑料充填入微結構時已固化問題。模穴內採真空成形，用來防止表層因空氣壓縮形成的燒焦。在改變成形條件如模具溫度、射出功率、保壓力及保壓時間參數進行實驗後，再以氫氧化鉀(KOH)對矽晶模仁蝕刻來克服成形後的脫模問題，最後經由光學顯微鏡(OM)量測與掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測得知外形尺寸精度及成形缺陷，進而針對不同材質試片截面進行超薄切片，以偏光顯微鏡(PM)及穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測材料內部(core)及表層(skin)的高次構造，期望改善成形條件來解決光學元件雙折射性等問題。

成形條件：

材料：PMMA(不定型)為主實驗材料，PP(結

晶型)

料溫：250°C

模溫：150°C

射出壓力：120Mpa

射出速度：40 ccm/s

保持壓力：120MPa

保壓時間：60 秒

冷卻速率：32°C/min 降到 70°C 開模

熱壓成形

利用實驗室自行開發組裝之熱壓機進行實驗，改變熱壓力與保壓力之參數設定所得之微成形品，經由量測與電子顯微鏡觀察，以提供我們實驗之數據。從外表探討微成形品的尺寸精度，將電鑄模仁之結構以熱壓技術轉印至塑膠平板上，並量測中央位置到邊緣區域之收縮率，探討冷卻過程中因材料表面張力與內部冷卻速度不同所造成之收縮。並且藉由表面輪廓儀的量測，觀察表面結構的賦形性，期尋求一最佳化之熱壓參數，以控制均一之收縮率與良好之成形品質。

五、結果與討論

射出成形實驗結果

由於模仁外型為高深寬比的薄流路結構，我們必須對成形條件進行最佳化實驗，參數有模具溫度、保壓力及保壓時間，以瞭解成形過程中其缺陷產生因素及對成形精度的影響。實驗結果如下：

- (1)對於微結構的賦形性而言，模溫在 150°C 有良好的外形及深寬比，此溫度雖高於玻璃轉移點($T_g = 106^\circ\text{C}$)，其值略低於熔融溫度與玻璃轉移溫度中間，以 $2\mu\text{m}$ 以下線寬而言，120°C 模溫有明顯改善效果。在 150°C 模溫下保壓時間 60 秒，可於次微米 300nm 薄流路內充填穩定，如圖二所示。
- (2)對於收縮量而言，壓力 120MPa 固定下，高模溫 150°C，冷卻時間愈久，收縮量隨之變大，低模溫(120°C)則收縮量降低。模溫 150°C 固定、保壓力 120MPa 比 30MPa 收縮量低。所以若要維持低收縮量物性，可應用模溫約 130°C，增大保壓力及保壓時間，可補償低模溫所引起之缺陷。
- (3)當結構線寬降至 $2\mu\text{m}$ 以下，模溫必須提高到 135-150°C，而保壓力則須提高至 150MPa 以上才可達到良好的轉印深度。然而保壓時間增長，對於賦形性並無明顯的效應。

熱壓成形實驗結果

對於收縮率之探討，我們先改變熱壓壓力與保壓壓力，觀察熱壓過程或保壓過程於材料賦形性之影響。在冷卻過程中，分別提高、降低保壓力，以比較保壓力對於成形精度之影響。我們的實驗結果如下

- (1)對於微結構的賦形性而言，保壓力的影響較熱壓壓力的影響為大。
- (2)對本實驗的成形對象而言，熱壓壓力必須在 2 或 3MPa 甚至更高。

(3)微結構的賦形性會隨其位置之遠離中心而變差，此與整個製程中的壓力分佈有關，必須做進一步的探討。

我們也根據材料特性的變化，在冷卻保壓過程中之壓力會隨著材料的降服強度增加而變化。所得實驗結果，收縮率的控制有較均勻的現象，如圖三所示，但對於邊緣區域之收縮率控制仍不理想，仍須進一步的探討。

六、結論與建議

射出成形方面

- (1)微結構成線寬在 $10\mu\text{m}$ 以下已無法使用一般成形條件來完成高深寬比結構，例如料溫須提高約 30°C ，模溫須高於固化點 $40\sim 70^\circ\text{C}$ ，射出壓及保壓力皆達 120Mpa 以上，尤其是加工次微米 300nm 以下元件，其成形條件更需採高標準。而其賦形性而言，模具溫度的影響為最大。
- (2)在收縮量而言，次微米 $2\sim 0.3\mu\text{m}$ 元件，使用模溫 120°C 和高保壓力比用高模溫的收縮量為低。另一考量是成形品中心厚度 2mm ，相對於微結構則太厚，容易產生熱收縮應力，所以成形品基部設計必須採薄片方式。
- (3)欲維持良好的模具賦形性，微結構線寬在 $2\mu\text{m}$ 以下，可利用下列方式實行。
 - (a) 高射出速度，利用剪切力所產生略高於材料溫度進行充填。
 - (b) 高溫模具使模壁溫度高於固化點，防止材料充填接觸模壁時形成的表層固化，以使材料順利進入薄流路。
 - (c) 採射出壓縮成形，保持冷卻過程中模內壓力均一直到固化，防止微結構因收縮而產生剪切傾倒。

熱壓成形方面

對於收縮率之控制，均一性之收縮最為理想，但壓力分佈不均的現象為不易克服的問題。對於高精度的熱壓成形，模具在施壓過程中的平行度是相當重要，期待未來對於模具的夾治具以及結構設計的改善，以維持材料成形時之厚度維持均一。

參考文獻

- [1]M.Heckele et al., "Hot embossing - The molding technique for plastic microstructures", MicroSystem Technologies, Vol.4, p122-124.(1998)
- [2]Holger Becker and Ulf Heim, "Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structure", sensors and actuators A, Vol.83, p130-135.(2000)
- [3]N.S. Ong et al., "Microlens array produced using hot embossing processing", MicroElectronic engineering, Vol.60, p365-379.(2002)
- [4]Henning Schröder et al., "Polymer optical interconnects for PCB", IEEE, Session

13, p337-343.(2001)

[5]G.B. Lee et al., “Microfabricated plastic chips by hot embossing methods and their application for DNA separation and detection”, sensors and actuators B, Vol.75, p142-148.(2001)

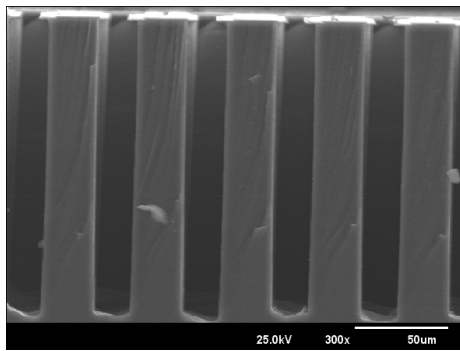
[6]X.J. Shen et al., “Microplastic embossing process: experimental and theoretical characterizations”, sensors and actuators A, Vol.97-98, p428-433.(2002)

計畫成果自評

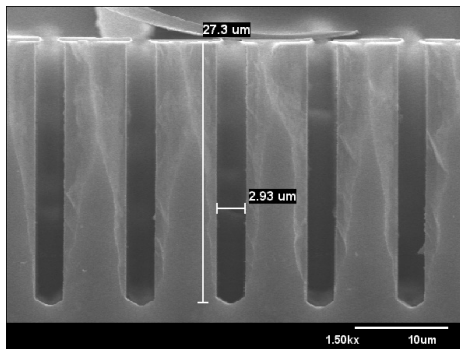
本研究在製作深寬比 8 倍，線寬 $10\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、和 300nm 的微結構陣列模仁，不論是以濕式或乾式蝕刻，經實驗改善後，皆可達均勻的深度製程，目前已可穩定製作的模仁深寬比已達 10 倍以上。

在分子微細尺寸賦形性方面，加工能力已達線寬 300，深寬比 4 倍已可完全充飽。

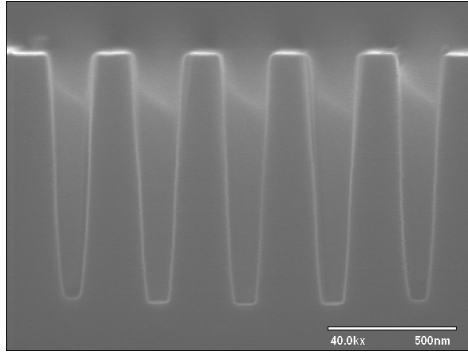
對於微結構熱壓實驗，實驗室自行開發的熱壓機具優良的操控性。根據實驗的結果，已經能夠有效地控制成形品的賦形性，並且對收縮率控制有初步的瞭解。往後將對成形品收縮現象再作深入的討論與研究，並且探討高分子材料結構形態與精度之關係。



(a)

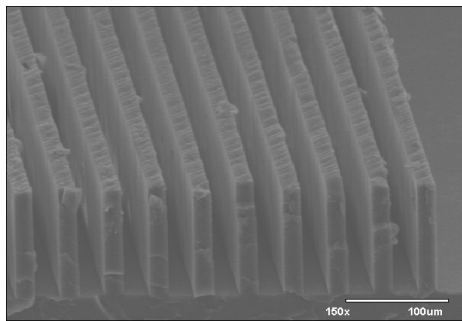


(b)

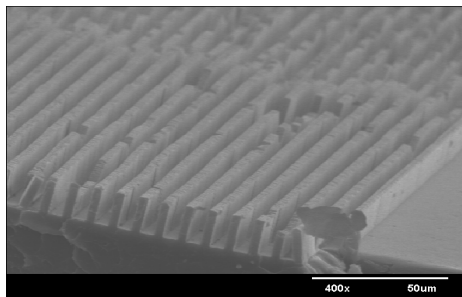


(c)

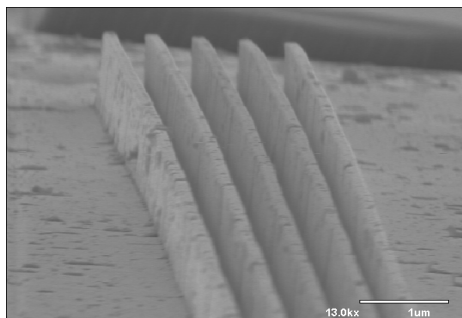
圖一 矽基模仁分別是(a) $10\mu\text{m}$ 、(b) $2\mu\text{m}$ 、(c) 180nm



(a)

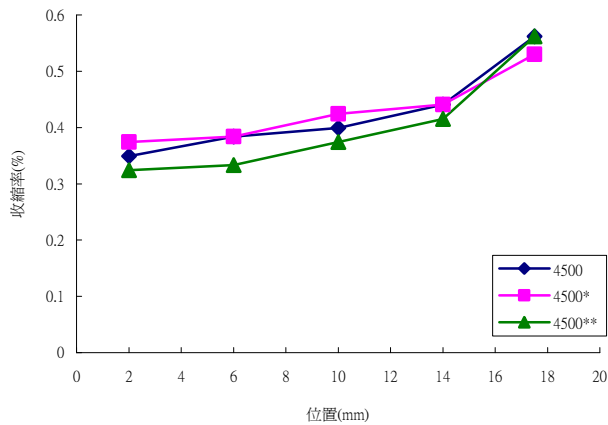


(b)



(c)

圖二 PMMA 成形品分別是(a)10 μm 、(b)2 μm 、(c)300nm



圖三 熱壓成形的收縮率分佈

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利 ? 可技術移轉
月 29 日

日期：92 年 5

<p>國科會補助計畫</p>	<p>計畫名稱：高深寬比的次微米結構的模具開發與熱壓成形之研究 (1/2) 計畫主持人：陳仁浩 計畫編號：NSC 91-2212-E-009-021- 學門領域：加工與製造</p>
<p>技術/創作名稱</p>	<p>微熱壓技術</p>
<p>發明人/創作人</p>	<p>陳仁浩、林威宇</p>
<p>技術說明</p>	<p>中文：適用於塑膠微結構其最小寬度在 2μm 以上，深寬比 4 以下，製品面積大小在直徑 20mm 以下之成形。</p> <p>英文：Hot embossing technology suitable for the forming of polymer microstructure with width above 2μm, aspect ratio under 4, and product size small than 20mm .</p>

<p>可利用之產業 及 可開發之產品</p>	<p>光電、精密成形等產業 微光學板、導波元件、光柵、微透鏡等</p>
<p>技術特點</p>	<p>賦形性佳</p>
<p>推廣及運用的價值</p>	

- ※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
- ※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
- ※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。