

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

複合微奈米 PDMS 模具之製作與應用

Fabrication and Application of Micro/Nano Hybrid PDMS
Mold



Huang, Yi-Hao

指導教授：楊申語 博士

Advisor: Yang, Sen-Yeu, Ph.D.

中華民國 99 年 6 月

June, 2010

誌謝

猶記兩年前大學剛畢業時，我為了即將到來的碩士生涯而惶恐不已；沒想到兩年經過，我已經完成碩士口試，甚至還寫了這樣一本僅管不甚精妙，所幸也未愧對自己的碩士論文。

能夠有如此的成績，要感謝的人真的太多；首先，我要感謝楊申語老師，感謝老師您當初願意傾聽我的困難，慈善地伸出援手，讓我有幸進入恩典實驗室，過著這兩年充實的生活；感謝我的家人，容忍了我的不成熟與任性，成為我最堅強的後盾；感謝陳炤彰教授、沈永康教授以及子建學長，特地撥冗前來擔任口委，並不吝給予了許多珍貴的意見；感謝景棠學長，我的實驗能如此順利、我能在這兩年中獲得如此多的知識及成長，你的不藏私與多方指導居功甚偉；感謝佳霖與承桓學長，你們平日的建議與幫忙，為我解決了許多困難；感謝已經畢業的各位學長——映達、昕駿、冠男、建瑋、偉志和柏勳，有你們先前努力的成果，才有我們後來進步的基礎；感謝各位學弟——凱恆、岱融、佑豪和宗甫，謝謝你們的幫助，讓我的研究更加完善，也謝謝你們擔負了實驗室眾多庶務，讓我們輕鬆許多；當然還要感謝台科貴儀的廖先生和台大高分子所的高小姐，謝謝你們幫忙安排各種量測儀器，好讓我的實驗成果可以完整呈現。

感謝維毅，不論是實驗上的問題或是生活中的瑣事，零零總總，在恩典實驗室的這兩年，總是依賴你的幫忙，很謝謝你。我衷心地認為，能夠認識你，是我此生的幸運。

感謝慧文，有在妳的日子裡，實驗室總是充滿歡樂的笑聲。而無論是語言抑或各種專業知識，都受到妳很多的啟發。再過不久妳就要前往日本，願妳一帆風順，平安喜樂。有機會再一起喝杯咖啡閒晃吧！

感謝聲鑫，每當看到你陽光的笑容，便覺得該多多向你看齊，當個有幹勁、富活力，又熱觀開朗的人。八月入伍在即，希望我們能一起平安健康地從軍，開

心快樂地退伍，然後再次邁向新的人生里程。

感謝定緯，你不疾不徐、不愠不火的做事態度，總是讓人看了便安下心來，相信你之後的上班族生活，即便非百分百順心，你也能以一貫平和的作風穩健地成功。感謝你這兩年來的照顧，希望沒給你添什麼麻煩。

感謝振中，還記得當初 APCOM 時把你當作什麼都不懂的碩零(回想起來我還真是狀況外)，現在我們卻也要一起畢業了。很快地，你就要到新竹去工作了，在努力工作之餘，更別忘了要多保重身體，健康才是最重要的。

還要感謝榮宏學長，謝謝你的照顧和鼓勵。想必此刻的你正在軍中接受鍛鍊，但願你平安且心安。

另外要感謝浩偉，你是知道我的。

感謝品諺、皓文、明容、彥彰、昀融、子伸、瑋豪等好友，因為有你們，讓我在台大的這幾年過得很開心，即使跌倒受挫，也知道自已並不寂寞。

最後，要再一次感謝楊申語老師、我的家人，還有恩典實驗室內的所有成員，景棠、榮宏、佳霖、承桓、振中、定緯、聲鑫、慧文、維毅、凱恆、佑豪、岱融、宗甫，有你們真好，真的。

離校在即，總不免覺得時間過得太快有些叫人惆悵，但未來本就是會不請自來的東西。且讓我們相信我們都好，然後勇敢地迎接它吧。

最後的最後，就請讓我再次感謝所有幫助我的人，因為有你，才有這本論文的產生。

祝 好。

摘要

為直接製作無殘留層的微結構，微接觸轉印、奈米接觸轉印及軟模轉印等技術陸續發展。但旋塗於模具結構凹陷處的墨水，在壓印時因軟模變形，推擠凹孔中的墨水殘留到基材上，形成殘留層。為解決此問題，模具被設計成高深寬比結構，但高深寬比的軟模結構易產生挫曲和側向變形，導致轉印失敗。

本研究設計製作複合微奈米結構模具，利用模具表面奈米結構疏水性，避免殘留層產生。本研究先使用陽極氧化鋁當模板製作疏水性奈米結構於模具表面，再製作出兼具疏水性奈米結構與微米結構的 PDMS 複合模具。模具之凹陷處表面因具有 AAO 疏水性結構，墨水不易於旋塗後殘留於其中，即使深寬比低，也不易將殘留墨水一併轉印至基材上，形成殘留層。

本研究首先製作 AAO 模板，然後藉由氣體輔助熱壓在聚碳酸酯(PC)基材上產生奈米結構；接著第二次氣體輔助熱壓，在定義微結構的模具上，複製微結構於此奈米結構 PC 基材上，得到有特徵微結構，並且表面具有疏水性奈米結構的 PC 薄膜；再以此 PC 膜為母模，用 PDMS 鑄造翻模，固化後得到表面疏水性的微奈米複合結構的 PDMS 模具。最後以之為轉印模具，證實無殘留層。

本論文之主要內容包括：一、藉由改變陽極氧化鋁製程，以各種參數製得不同的 AAO 模板之奈米結構，並證實以 AAO 模板確實可製得具疏水性的 PDMS 表面；複製了 AAO 模板奈米結構的 PDMS 與水珠之接觸角可達 150° ，遠高於一般 PDMS 約 115° 的接觸角；二、以兩次氣體輔助熱壓製程，製作出兼具奈米與微米結構的 PC 膜，在其上澆鑄，成功製作出複合微奈米 PDMS 模具；三、以複合模具為轉印模具，進行以氣體及磁力施壓的軟模轉印製程，證實複合模具確實大幅改善殘留層問題。本研究並進一步使用複合模具清晰轉印光阻圖案到銅質基材上，以之為擋罩進行蝕刻，成功製作微結構，顯示以微奈米複合模具作轉印模具在光微影製程便捷的實用性。

Abstract

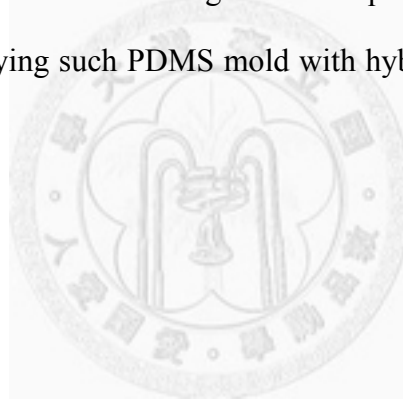
Micro contact printing (μ CP), nano contact printing (nCP) and transfer stamping processes have been developed with the goal of direct fabrication of microstructures without residual layers. But in real cases, residual layers are frequently observed. The inks often reside in cavities of the mold structure during spin coating; these inks might be left on the substrate when the stamping or printing pressure deforms the mold.

In this research, we propose a novel method to solve the residual layer problem by using PDMS mold with micro/nano hybrid structures. The mold consists of hydrophobic nanostructures and micro structures. The hydrophobic property of nanostructures can avoid the sticking of inks in the cavities and thus prevent residual layers.

We first fabricated AAO (anodic aluminum oxide) template, and this template was then used as a mold to replicate nanostructures on PC (polycarbonate) film by gas-assisted hot embossing process. Next, we performed the second gas-assisted hot embossing process using this PC film with nanostructures as the substrate and employed a mold with micro structures to replicate micro structure to this PC substrate. After that, a PC film of protruded microstructures with AAO nanostructures was obtained. This PC film with nano/micro structures was then used as a master mold, and the PDMS (polydimethylsiloxane) resin was cast onto this master mold. After cure, a PDMS mold of hydrophobic nanostructures on surface of micro-cavity was obtained.

These are three major aspects in this research: 1. AAO templates with different geometrical characteristics of nanopores were fabricated through varying the AAO processing parameters, and the hydrophobic properties displayed in the final PDMS surface using these AAO templates were investigated. The hydrophobic property of PDMS's surface has been significantly improved; the contact angle on the flat PDMS

with nanostructures is nearly 150° , higher than that on the smooth PDMS surface, which is about 115° . 2. Micro/nano hybrid structures were fabricated on PC film using two continual gas-assisted hot embossing processes with AAO template for nanostructures and stainless mold for microstructures. PDMS was cast on this PC film as the master mold to fabricate the PDMS mold with hybrid micro/nano structures. 3. The transferred patterns using the micro/nano hybrid mold showed significantly less residual layers, compared with these transferred results using a conventional PDMS mold without hydrophobic nanostructures. The PDMS mold with hybrid micro/nano structures was used to transfer photoresist patterns, which served successfully as the mask patterns onto copper substrate during the subsequent Cu etching, showing the promising potential in applying such PDMS mold with hybrid micro/nano structures in photolithography.



目錄

誌謝.....	I
摘要.....	III
Abstract.....	IV
目錄.....	VI
表目錄.....	X
圖目錄.....	XI
第一章 導論.....	1
1.1 結構轉印技術介紹.....	2
1.2 疏水性介紹.....	2
1.3 熱壓成型介紹.....	3
1.4 研究動機與研究架構.....	5
1.5 論文架構.....	6
第二章 文獻回顧.....	11
2.1 結構轉印技術相關文獻.....	11
2.1.1 結構轉印技術發展.....	11
2.1.2 浮雕轉印技術相關文獻.....	12
2.2 疏水性技術相關文獻.....	13
2.3 陽極氧化鋁相關文獻.....	14
2.3.1 陽極氧化鋁發展.....	14
2.3.2 陽極氧化鋁奈米孔洞結構製作.....	15
2.4 氣體輔助壓印相關文獻.....	17
2.5 電磁輔助壓印相關文獻.....	18
2.6 文獻總體回顧與研究創新.....	19
第三章 實驗設置與實驗方法.....	31
3.1 實驗目的及整體流程規劃.....	31
3.2 製作陽極氧化鋁製程之設備與流程.....	31
3.2.1 陽極氧化鋁製程之材料.....	31
3.2.2 陽極氧化電解槽與低溫循環系統.....	32
3.2.3 壓克力箱.....	32
3.2.4 加溫磁石攪拌器.....	32
3.2.5 直流電壓供應器.....	33
3.2.6 陽極氧化鋁之製作流程.....	33
3.3 SU-8 厚膜光阻定義圖案製作微結構母模.....	34
3.4 氣體輔助熱壓製程之設備與流程.....	36

3.4.1	氣體輔助熱壓製程設備	36
3.4.2	氣體輔助熱壓流程	37
3.5	PDMS 軟模製作	38
3.5.1	PDMS 材料介紹	38
3.5.2	翻製 PDMS 軟模	39
3.6	氣體輔助軟模轉印製程之設備與流程	40
3.6.1	氣體輔助軟模轉印製程設備	40
3.6.2	氣體輔助軟模轉印製程之墨水材料	41
3.6.3	氣體輔助軟模轉印流程	42
3.7	電磁輔助軟模轉印之設備與流程	42
3.7.1	電磁輔助軟模轉印製程設備	42
3.7.2	電磁輔助軟模轉印流程	43
3.8	蝕刻製程	43
3.9	量測儀器簡介	43
3.9.1	表面接觸角量測儀	43
3.9.2	光學顯微鏡	44
3.9.3	場發射電子顯微鏡(FE-SEM)	44
3.9.4	微結構輪廓量測	45
3.9.5	熱電耦溫度計	45
3.9.6	壓力感測器	45
3.9.7	三維雷射掃描顯微鏡	45
第四章	複合模具製作	59
4.1	複合模具製作目的	59
4.2	模具製作	60
4.2.1	奈米結構之 AAO 模板製作	60
4.2.2	微米結構之模具	61
4.3	PDMS 複合模具製作	62
4.3.1	第一次氣體輔助熱壓製程	62
4.3.2	第二次氣體輔助熱壓製程	63
4.3.3	PDMS 軟模翻製	63
4.4	陽極氧化鋁製程參數對疏水性之影響	65
4.4.1	AAO 結構疏水性探討方式	65
4.4.2	鋁材選用	65
4.4.3	AAO 製程步驟對疏水性之影響	66
4.4.4	陽極處理電壓不同對疏水性之影響	67
4.4.5	一次陽極處理時間對疏水性之影響	68
4.4.6	擴孔時間不同對疏水性之影響	69
4.4.7	本節結論	70

4.5	氣輔輔助熱壓製程參數對疏水性之影響	71
4.5.1	第一次氣體輔助熱壓製程對疏水性影響之探討方式	72
4.5.2	第一次熱壓溫度對疏水性之影響	72
4.5.3	第一次熱壓壓力對疏水性之影響	74
4.5.4	第二次氣體輔助熱壓製程對疏水性之影響	75
4.5.5	本節結論	76
4.6	複合模具之缺點	77
4.7	本章結論	78
第五章	複合模具於氣體輔助軟模轉印製程之應用成果	108
5.1	氣體輔助軟模轉印製程	108
5.1.1	軟模轉印機制介紹	108
5.1.2	轉印模具材料介紹	109
5.1.3	轉印墨水介紹	109
5.1.4	加壓方法	110
5.1.5	氣體輔助軟模轉印製程步驟	110
5.2	軟模轉印問題探討及解決方法	111
5.3	PDMS 凹孔複合模具之轉印成果與比較	111
5.3.1	凹孔模具轉印比較方式	111
5.3.2	凹孔模具轉印結果與比較	112
5.3.3	墨水殘留問題	113
5.3.4	PDMS 凹孔複合模具轉印之缺陷	114
5.3.5	PDMS 凹孔複合模具於氣體輔助轉印製程之參數探討	115
5.3.6	PDMS 凹孔複合模具之應用——銅蝕刻擋罩	115
5.4	PDMS 柵欄複合模具轉印成果	117
5.4.1	轉印方式	117
5.4.2	轉印成果	118
5.5	本章結論	118
第六章	電磁輔助軟模轉印製程之開發研究	130
6.1	電磁輔助軟模轉印製程開發目的	130
6.2	電磁輔助軟模轉印製程設計開發	130
6.2.1	轉印材料	130
6.2.2	加壓方法	131
6.2.3	轉印製程步驟	131
6.3	轉印製程參數探討	131
6.3.1	轉印製程參數探討——轉印溫度	132
6.3.2	轉印製程參數探討——轉印壓力	132
6.3.3	轉印製程結果彙整	133
6.4	電磁輔助轉模轉印與氣體輔助軟模轉印之優缺	134

6.5 電磁輔助軟模轉印製程總結	134
第七章 結論與未來展望	140
7.1 研究成果總結	140
7.2 原始貢獻	141
7.3 未來研究方向與展望	141
參考文獻	143



表目錄

表 3-1 化學藥品之種類、濃度、成分與功用	46
表 3-2 四吋矽晶圓規格 (金燕實業)	46
表 3-3 SU8-2025 物理性質 (MICRO CHEN)	47
表 3-4 超精密減壓閥規格 (FUJIKURA)	47
表 3-5 EPG 510 光阻之材料性質與製程參數 (永光化學)	48
表 4-1 AAO 製程步驟對疏水性之影響	79
表 4-2 陽極處理電壓對疏水性之影響	79
表 4-3 一次陽極處理時間對疏水性之影響	79
表 4-5 陽極氧化鋁製程參數表	80
表 4-6 不同熱壓溫度對疏水性之影響 ($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$)	81
表 4-7 不同熱壓溫度對疏水性之影響 ($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$)	81



圖目錄

圖 1-1 五種轉印技術之示意圖	7
圖 1-2 液體滴入固相平面接觸表面張力關係	7
圖 1-3 自然界中的超疏水性表面	7
圖 1-4 陽極氧化鋁結構	8
圖 1-5 傳統微熱壓成型設備之構造 [5]	8
圖 1-6 微熱壓成型步驟圖 [5]	9
圖 1-7 傳統微熱壓製程壓力分佈不均	9
圖 1-8 氣體輔助熱壓製程步驟示意圖	10
圖 1-9 四英寸晶圓之感壓軟片受壓檢測圖	10
圖 2-1 微接觸轉印(micro contact printing, μ CP)製程示意圖 [9]	20
圖 2-2 奈米接觸轉印(nano contact printing, nCP)製程示意圖 [10]	20
圖 2-3 應用毛細現象微模造技術(micromolding in capillaries, MIMIC) [13]	21
圖 2-4 利用金字塔狀結構進行浮雕轉印微小點狀圖形	21
圖 2-5 速度控制 PDMS 黏著力示意圖	22
圖 2-6 蠟固化法製作出的不規則超疏水性表面 [19]	22
圖 2-7 微影技術製作出的超疏水性表面 [20]	23
圖 2-8 表面改質方式製作出的超疏水性表面	23
圖 2-9 模板法製作出的超疏水性表面 [26]	24
圖 2-10 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖	24
圖 2-11 陽極氧化鋁製程示意圖	25
圖 2-12 壓板直壓法(SPP)缺陷示意圖	26
圖 2-13 氣墊壓印 (ACP) 原理圖	26
圖 2-14 壓板測試	27
圖 2-15 NX-2500, Full-Wafer Imprinter with Alignment	27
圖 2-16 瑞典 Obducat 設計發展出具多功能及定位壓印系統	27
圖 2-17 紫外光壓印系統	28
圖 2-18 空氣輔助步進式 UV-NIL 機構 [34]	28
圖 2-19 步進式照光奈米壓印機台	28
圖 2-20 流體壓印實驗設備 [5]	29
圖 2-21 EFAN 製程示意圖	29
圖 2-22 電磁壓印流程圖	30
圖 3-1 自組裝陽極氧化電解槽	49
圖 3-2 低溫循環機	49
圖 3-3 位於電解槽內之冷卻管	49
圖 3-4 壓克力箱	50
圖 3-5 加熱攪拌機	50

圖 3-6 電源供應器	50
圖 3-7 SU-8 微結構 (MICRO CHEN)	51
圖 3-8 曝光機台設置	51
圖 3-9 熱壓實驗機器(Hot Press)	51
圖 3-10 熱壓印製程溫度與壓力曲線圖	52
圖 3-11 PDMS 翻模步驟示意圖	52
圖 3-12 氣體輔助轉印腔側視圖	53
圖 3-13 氣體輔助轉印設備	53
圖 3-14 可調高度式基材載具示意圖	53
圖 3-15 EPG 510 之解析度可達 600nm (永光化學)	54
圖 3-16 軟模轉印製程概念圖	54
圖 3-17 旋轉塗佈機	54
圖 3-18 電磁控制器(YIO LUEN 公司)	55
圖 3-19 電磁控制器外接電磁盤	55
圖 3-20 加熱器	55
圖 3-21 表面接觸角量測儀	56
圖 3-22 光學顯微鏡(optical microscope, OM)	56
圖 3-23 場發射電子顯微鏡(FE-SEM) (台大高分子所)	57
圖 3-24 非球面表面輪廓儀 (台大精密量測實驗室)	57
圖 3-25 電熱耦溫度計	57
圖 3-26 壓力感測器	58
圖 3-27 三維雷射掃描顯微鏡(台大精密加工實驗室儀器)	58
圖 4-1 模具受力變形示意圖	82
圖 4-2 PDMS 凹孔複合模具整體製作流程示意圖	82
圖 4-3 陽極氧化鋁製程示意圖	83
圖 4-4 圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具	83
圖 4-5 柵欄結構(grating)軟模	84
圖 4-6 第一次氣體輔助熱壓示意圖	84
圖 4-7 第二次氣體輔助熱壓示意圖	85
圖 4-8 表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形突起陣列結構之 PC 薄膜的 SEM 圖	85
圖 4-9 PDMS 凹孔複合模具	86
圖 4-10 PDMS 柵欄複合模具	87
圖 4-11 疏水性探討步驟	88
圖 4-12 未經任何處理之 PDMS 表面與水珠之接觸角量測結果	88
圖 4-13 不同製程步驟之 AAO 的 SEM 圖	89
圖 4-14 AAO 製程步驟對疏水性之影響	90
圖 4-15 不同陽極處理電壓之 AAO 的 SEM 圖	91
圖 4-16 不同陽極處理電壓對疏水性之影響	92

圖 4-17 不同一次陽極處理時間之 AAO 的 SEM 圖	93
圖 4-18 不同一次陽極處理時間對疏水性之影響	94
圖 4-19 不同擴孔時間之 AAO 的 SEM 圖	95
圖 4-20 不同擴孔時間對疏水性之影響	96
圖 4-25 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓溫度所得到的 PC 薄膜 SEM 圖	99
圖 4-26 第一次氣輔熱壓製程，熱壓溫度對疏水性之影響	100
圖 4-27 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓溫度所得到的 PC 薄膜 SEM 圖 II	101
圖 4-28 第一次氣輔熱壓製程，熱壓溫度對疏水性之影響 II	102
圖 4-29 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓壓力所得到的 PC 薄膜之 SEM 圖	103
圖 4-30 第一次氣輔熱壓製程，熱壓壓力對疏水性之影響	103
圖 4-31 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓壓力所得到的 PC 薄膜之 SEM 圖 II ..	104
圖 4-32 第一次氣輔熱壓製程，熱壓壓力對疏水性之影響 II	104
圖 4-33 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓壓力所得到的 PC 薄膜之 SEM 圖 III..	105
圖 4-34 第一次氣輔熱壓製程，熱壓壓力對疏水性之影響 III	105
圖 4-35 第二次氣輔熱壓製程對疏水性之影響	106
圖 4-36 PDMS 凹孔複合模具 OM 圖	106
圖 4-37 第二次氣輔熱壓製程以不同參數製作之 PDMS 凹孔複合模具 OM 圖 ..	107
圖 5-1 表面黏著性與墨水分子間張力差異於轉印製程之影響 [6]	119
圖 5-2 接觸角量測實驗	119
圖 5-3 感壓軟片原理 [31]	120
圖 5-4 氣體壓力分佈測試	120
圖 5-5 轉印製程示意圖	121
圖 5-6 軟模轉印製程示意圖	122
圖 5-7 PDMS 微米凹孔陣列模具 OM 圖	123
圖 5-8 旋塗參數 2000 rpm x 20 秒的氣體輔助軟模轉印成果	123
圖 5-9 旋塗參數 4000 rpm x 20 秒的氣體輔助軟模轉印成果	124
圖 5-10 旋塗參數 6000 rpm x 20 秒的氣體輔助軟模轉印成果	125
圖 5-11 PDMS 凹孔複合模具轉印圖案之 3D 雷射掃描圖	125
圖 5-12 未經清洗的 PDMS 凹孔複合模具重複到第三次的轉印成果	126
圖 5-13 第二次熱壓製程中，145°C、40 kgf/cm ² 之凹孔複合模具之轉印成果 (6000 rpm x 20 s, 0.4 kgf/cm ² , 1min)	126
圖 5-14 第二次熱壓製程中，145°C、40 kgf/cm ² 之凹孔複合模具之轉印成果 (7000 rpm x 20 s, 0.4 kgf/cm ² , 1min)	126
圖 5-15 第二次熱壓製程中，145°C、40 kgf/cm ² 之凹孔複合模具之轉印成果 (6000 rpm x 20 s, 0.2 kgf/cm ² , 1min)	127
圖 5-16 PDMS 凹孔複合模具於氣體輔助軟模製程之操作窗	127
圖 5-17 轉印參數為 40 °C 與 0.5 kgf/cm ² 之轉印結果	128
圖 5-18 EPG510 轉印於紅銅試片上做為銅蝕刻擋罩	128

圖 5-19 銅蝕刻製程成果.....	128
圖 5-20 銅蝕刻之 3D 雷射掃描圖.....	129
圖 5-21 PDMS 柵欄複合模具軟印成果.....	129
圖 6-1 電磁輔助軟模轉印製程示意圖.....	136
圖 6-2 電磁控制器輸出電流與轉印磁力對照表.....	136
圖 6-3 不同溫度下的電磁輔助軟模轉印結果.....	137
圖 6-4 不同壓力下的電磁輔助軟模轉印結果.....	138
圖 6-5 電磁輔助軟模轉印操作窗.....	139
圖 6-6 轉印參數為 45 °C 與 3 A 之轉印結果.....	139



第一章 導論

微元件製作技術之開發隨著科技的進步，與各種先進產品的需求與日俱增而更加重要。如何利用較低價、快速且準確的製程技術來製作所需之元件，便成為了產、學界亟欲開發之課題。而在各種微元件製作技術中，微轉印技術(transfer stamping process)因其製程步驟簡單，且無需複雜設備等優點，被當今業界廣泛應用，如製作軟性電子元件等。然而，在微轉印製程中，由於模具易因壓力變形，倘若模具深寬比低，便可能於轉印時將結構凹陷處之殘留墨水推擠到基材上，形成殘留層；為避免此問題，許多模具被設計、製作成高深寬比結構，以避免殘留墨水被推擠到基材上。但高深寬比的結構易於壓印時發生挫曲或側向變形等問題，導致轉印失敗。因此，不論深寬比高低，若要進行更有效率且精確的微轉印製程，勢必得針對模具製作進行改良。

本研究計畫藉由結合疏水性結構於模具製作中，以降低殘留墨水、殘留層的問題。物體表面的親、疏水現象已被研究多年，近年來更透過各種微觀研究，發現物體表面之疏水性質與其具有的奈米結構關係極大。然而，目前大部分製作奈米結構的技術，諸如微影、表面改質、電子束加工等，不但耗費昂貴、製程耗時、複雜繁瑣，且成品面積不大，亟需開發更有效製程。在此同時，陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)獨特的奈米孔洞結構，可用簡易設備、快速製程，製出大面積成品，已漸漸被應用於奈米技術領域，包含提升材料表面的疏水性。

本研究便藉由氣體輔助熱技術，將陽極氧化鋁疏水性奈米結構以及微米圖案結構複製到高分子基材上，再透過 PDMS(polydimethylsiloxane)澆鑄翻模，得到複合微奈米 PDMS 模具，並將此模具應用於轉印製程中，顯示其改善殘留層的優點及實用性。

1.1 結構轉印技術介紹

轉印技術發展已久，從西元前 255 年即被應用於官方文件之「簽名」之用。其主要有五種方式，分別為浮雕(relief)、凹刻(intaglio)、微影(lithography)、網板印刷(screen)與噴墨(ink-jet)等[1]，製程概念示意圖可見於【圖 1-1】。浮雕方式即轉印模具突起之部位，一般而言使用軟式之橡膠模具。凹刻方式則是為浮雕方式反過來，及轉印下凹部位之表面。微影技術則是利用化學定義出可以吸附墨水、以及不能吸附墨水的平面，藉此轉印圖案。網版印刷即讓墨水通過有特定圖案的模版，得到特定之圖案。噴墨方式則是利用噴墨頭來定義圖案，也是這五種技術中唯一非接觸式的圖案形轉印方法。除上述的轉印技術之外，微接觸轉印(micro contact printing, μ CP)、奈米接觸轉印(nano contact printing, nCP)與微模造技術(micromolding in capillaries, MIMIC)也是近年來逐漸發展，用於微結構轉印圖案的技術。

1.2 疏水性介紹

如前文所述，本研究計畫結合疏水性質於模具製作中，以期改善殘留層問題。而兩個不同物體相接觸在一起時，其界面會處於較特殊之能量狀態，當此能量處於越高的狀態時，根據熱力學定律，此相會盡量減少其接觸表面積，如液體滴入固相平面時則會形成三種接觸面，固-液、液-氣、氣-固，如【圖 1-2】所示。此接觸面之張力應遵守楊氏方程式(Young's equation)表示之關係：

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos \theta = 0 \quad (1.1)$$

其中， γ_{GS} 為氣-固相張力， γ_{LS} 為固-液相張力， γ_{GL} 為液-氣相張力， θ 則可定義為接觸角(contact angle, CA)，是當液體滴在固體表面上時，固體表面和液滴切線的夾角。

當水滴在某材料表面時，可依其接觸角將此材料分作兩大類。若是接觸角介

於 0° 和 90° 之間的情況，我們便將此材料稱為「親水性材料(hydrophilic materials)」；反之，如果接觸角介於 90° 到 180° ，此材料則被歸類於「疏水性材料(hydrophobic materials)」，其中，接觸角高於或近於 150° 時，此材料即為「超疏水性材料」，如荷葉表面(【圖 1-3】 [2])便是自然界有名的超疏水性材料。由於超疏水性可用於材料自我潔淨、微流道等處，受到當前產、學界相當大的注意，許多研究者積極地設計並發展出可製作超疏水性材料的技術，陽極氧化鋁製程便是其中之一。

陽極氧化鋁，簡稱為 AAO，為一種具有六邊形(hexagon)孔洞陣列結構之氧化鋁，其孔道筆直均勻，如【圖 1-4】所示。此為高純度金屬鋁在硫酸、磷酸或草酸中，經過陽極化氧化後所產生的多孔性氧化鋁，由於 AAO 具有筆直的奈米通道，常被用來作為模板，壓印製作出高規則排列的奈米結構材料。多孔陽極氧化鋁膜是使用金屬鋁在酸性溶液中，透過兩步陽極氧化法 (two-step anodization) 製得的 [3]。在陽極氧化過程中，金屬鋁作為陽極，在外加電場作用下，使金屬鋁表面生成氧化膜，膜中含有六方排列、直徑一致的圓柱形孔道，孔道幾乎垂直於膜表面且相互平行。根據電解時所加的氧化電壓、電解液類型及電解時間的不同，可得到不同孔徑的氧化鋁膜，孔道直徑最大為幾百奈米，最小可至 5nm [4]，膜的厚度則從 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 不等。由於陽極氧化鋁製程簡單且花費低廉，適合用於本研究。

1.3 熱壓成型介紹

為複製陽極氧化鋁疏水性奈米結構，以及定義後續的模具之微結構圖案，本研究採用熱壓成型技術。【圖 1-5】為傳統微熱壓成型機的構造示意圖，主要機台構造包括上下電熱壓板、冷卻系統與加壓系統。此項製程技術是利用高溫與高壓的方式，將模具上的微結構複製在聚合物塑化基材上，最後冷卻脫模得到成品。詳細的熱壓操作步驟如【圖 1-6】所示，首先為備料（將聚合物塑化基材與模具置入加壓與加熱系統中）、抽真空、加熱、熱壓、保壓冷卻、破真空、脫模，最後

取出成品，得到複製了模具結構的高分子基材。

然而，傳統微熱壓成型所使用的壓板加壓機構，由於壓板表面粗糙度不佳與上下壓板不平行的因素，經常發生加壓壓力分佈不均的問題，導致壓板中心部分的複製效果優於壓板周邊，如【圖 1-7】所示。此外，壓板施力不均的情況也造成模具材料的選用受到限制，無法使用晶圓、玻璃等硬脆材料作為壓印模具。

為解決傳統微熱壓使用壓板加壓造成施壓不均之缺陷，本實驗室曾開發流體輔助壓印技術[54]，利用流體等向、等壓的物理特性，以流體微加壓來取代傳統壓板式的施壓方式。其製程原理與步驟如【圖 1-8】，首先將壓印模具與高分子塑化基材放置於一可加熱與冷卻的平台板上，並使用氣密膜(seal film)覆蓋模具及機材。接著以一密閉模腔(chamber)將模具與塑化基材密封起來，隔絕內外空氣流動。然後進行加熱，將溫度提高至材料的 Tg (glass transition temperature)點以上，再由模腔側邊的管線通入高壓流體(例如：氮氣、蒸汽、熱煤油等)，藉以加壓模具與高分子基材，使融熔的高分子材料壓入模具表面的模穴內，充填模具結構。最後將溫度降低至室溫，洩除流體壓力、打開模腔、分離模具與高分子塑化基材，即可獲得熱壓成型成品。

流體輔助壓印技術因使用流體直接進行加壓工作，因此可達到大面積均勻分佈的壓力，即使用矽晶圓等硬脆材料當作壓印模具，也不會產生因壓印而碎裂的現象。【圖 1-9】為四英吋晶圓尺寸面積的壓力均勻性檢測結果，照片中的膠片為一壓力感測薄膜 (LW 型，感應範圍 25~100bar)，此膠片受壓後會產生深淺不一的顏色，可利用色度與壓力間的轉換關係進行實際壓力值的量測與均勻性評估，而此實驗所使用的流體壓力源為氮氣。由圖可觀察到以氮氣施壓後的壓力感測膠片之顯色非常均勻，且在 102 bar 之高壓施壓下，晶圓沒被壓碎，此結果可驗證流體微熱壓製程有極佳的壓力均勻分佈特性。

1.4 研究動機與研究架構

長年以來，產、學界已發展出多項結構轉印技術，如前文所提及的微接觸轉印、奈米接觸轉印、微模造技術等。本實驗室也曾提出微轉印技術(micro transfer stamping technique)之開發與應用，並將此技術用於有機薄膜電晶體之製造[6]。此類轉印技術主要的作用原理為轉印過程中，利用不同材料界面之間的表面能差異進行轉印，換言之，當轉印墨水與轉印基材之間的黏著性大於轉印墨水與模具之間的黏著性時，即可順利轉印圖案，並不需要複雜的前置作業，且可僅藉著一個步驟便成功轉印圖案。

然而，在微轉印製程中，轉印墨水經常於旋塗時積蓄於模具結構的凹陷處。當轉印製程中模具受力時，可能因模具受力變型，發生凹孔下陷(roof collapse)的情況，一旦發生這種情況，倘若模具的結構不深，便會因此使得殘存於模具結構凹陷處的殘留墨水，連帶地轉印至基材上成為殘留層。

為避免上述問題，許多模具在設計時會採用「高深寬比」的方式，增加模具結構深度，讓模具受力變型時不至於將殘留墨水轉印至基材上。但高深寬比的模具結構強度相對不高，當模具受到轉印壓力時，若壓力大過模具結構可承受的上限，將會產生結構挫曲(buckling)或是結構側向變型(lateral collapse)等問題，造成轉印失敗。同時，由於模具結構強度不高，也使得這類模具使用壽命較短。此外，高深寬比的模具結構也讓墨水積聚於結構深處，增加模具清洗的困難度，若要徹底清潔模具，則勢必須增加整體轉印製程的時間。

本研究的主軸即為設計並製作可減少殘留墨水的複合模具，並應用此模具於軟模轉印製程中，以證實此類模具之實用性。本研究共分為三個課題：第一部分針對陽極氧化鋁結構進行其疏水性探討，藉由調整各項陽極處理參數，以期製作出最具疏水性之 AAO 奈米結構，並證實此結構確實可用於提升模具材料表面之疏水性；第二部分為結合陽極氧化鋁疏水性結構與其他微米結構，製作出兼具微米與奈米結構的複合模具；第三部分則是複合模具的應用，我們將複合模具運用於

氣體輔助軟模轉印製程中，並使用具有相同微米結構卻無陽極氧化鋁疏水性奈米結構的模具進行轉印，以藉由比較兩者之轉印結果來證實複合模具的優點；並利用光阻做為墨水，轉印複合模具的結構圖案至銅金屬板材上做為蝕刻擋罩，進行蝕刻製程，以驗證複合模具之實用性；此外，使用複合模具於設計開發電磁輔助軟模轉印製程，以期發展出設備簡易、製程快速的轉印製程。

1.5 論文架構

本論文共分為七章，第一章概略介紹研究背景及研究主題與方向；第二章介紹相關文獻，包含疏水性材料製作技術、陽極氧化鋁製程、微成型技術以及結構轉印技術等論文相關技術；第三章介紹實驗初步設置、使用的儀器與設備和相關製程；第四章探討陽極氧化鋁結構的疏水性、如何利用陽極氧化鋁結構提升 PDMS 表面疏水性，以及複合模具之製作方式；第五章透過複合模具於氣體輔助軟模轉印製程之運用，證實其實用性；第六章則利用複合模具，開發電磁輔助微轉印技術；最後的第七章，則為本論文之總結與未來相關之研究發展。

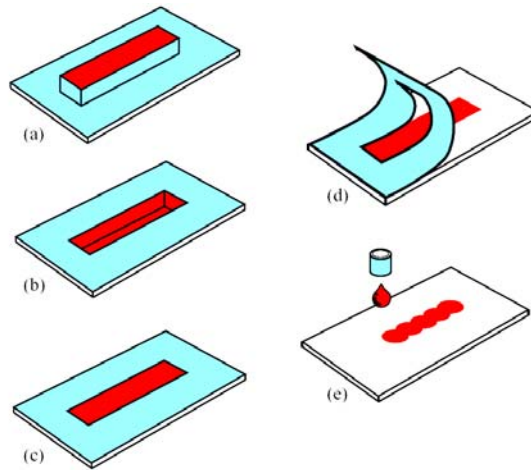


圖 1-1 五種轉印技術之示意圖

藍色部位為轉印之單元，紅色部位則為墨水 (a)浮雕(relief)；(b)凹刻(intaglio)；(c)微影(lithography)；(d)網板印刷(screen)；(e)噴墨(ink-jet) [1]

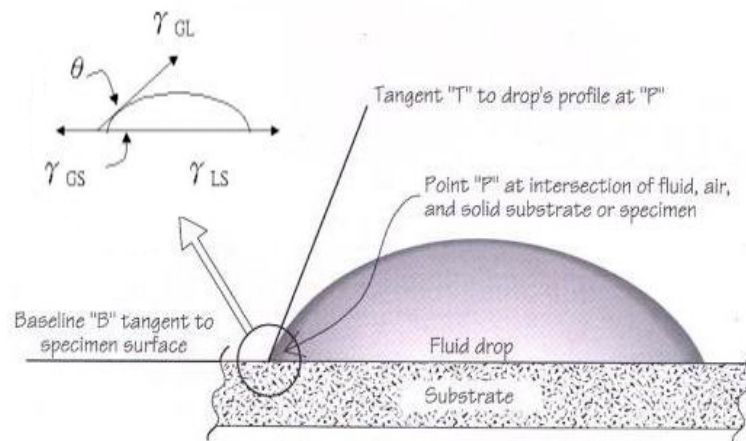


圖 1-2 液體滴入固相平面接觸表面張力關係

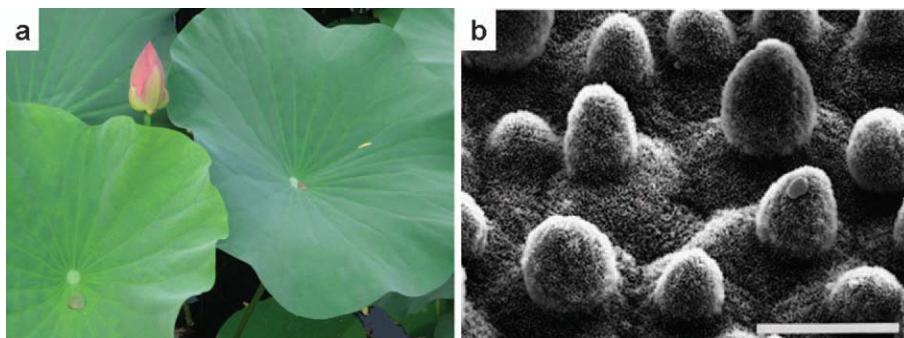


圖 1-3 自然界中的超疏水性表面

(a) 巨觀下的荷葉表面；(b) 荷葉表面的掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)圖案，比例尺為 $20\mu\text{m}$ 。

(版權為 Springer-Verlag 所有，1997) [2]

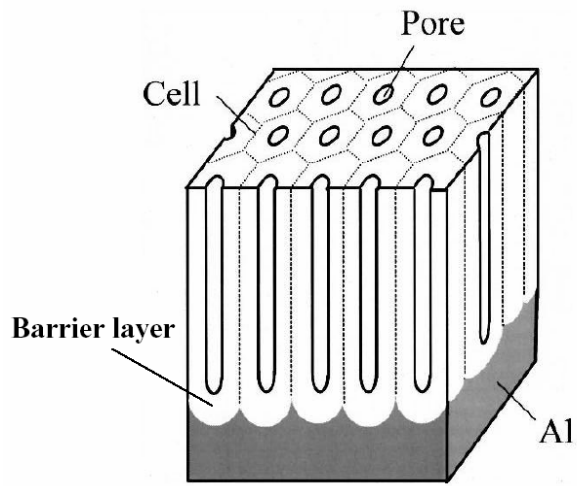


圖 1-4 陽極氧化鋁結構

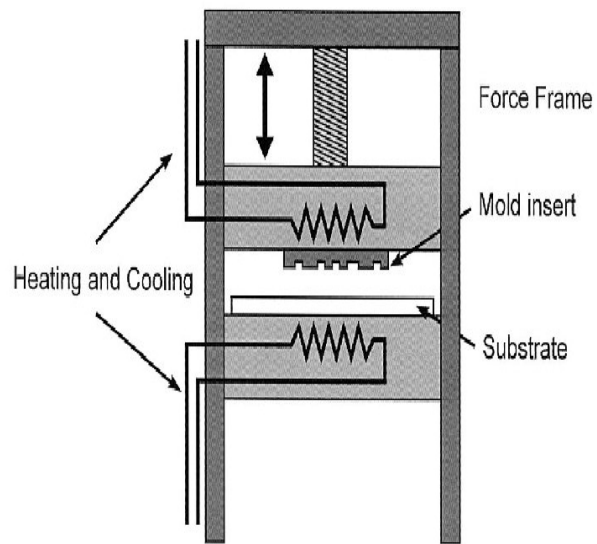


圖 1-5 傳統微熱壓成型設備之構造 [5]

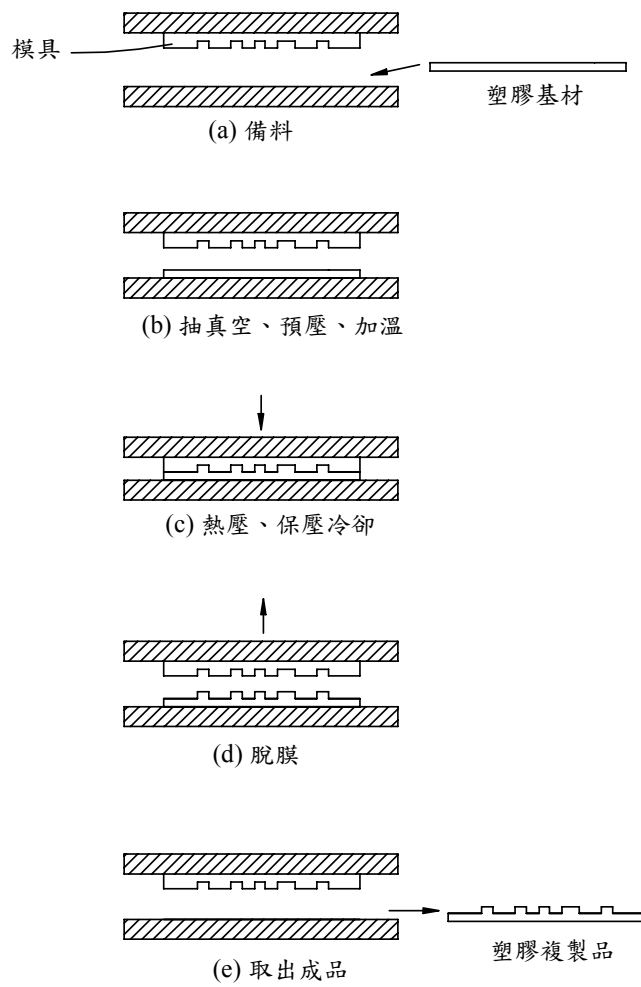


圖 1-6 微熱壓成型步驟圖 [5]

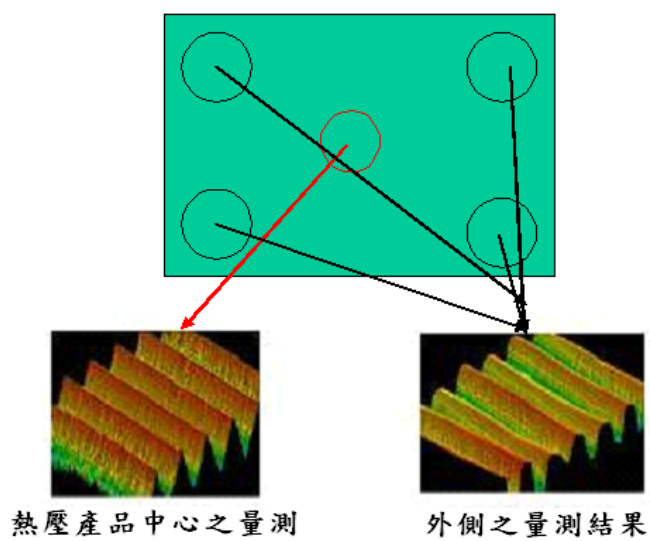


圖 1-7 傳統微熱壓製程壓力分佈不均

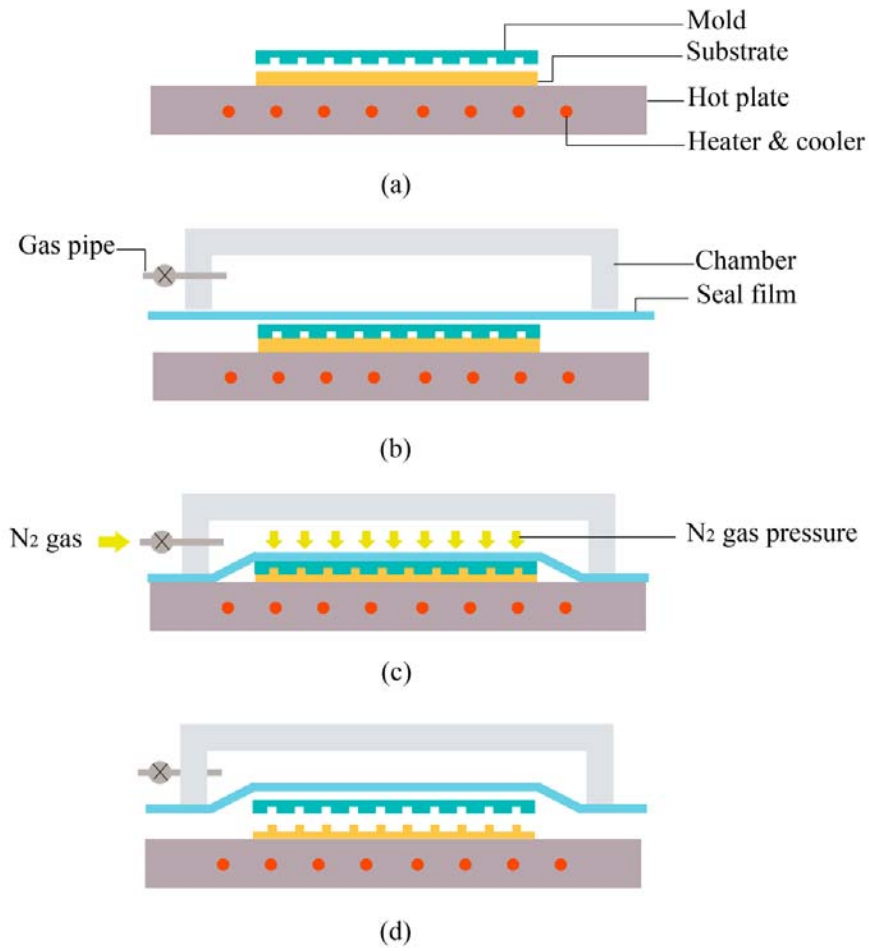


圖 1-8 氣體輔助熱壓製程步驟示意圖
 (a) 備料；(b) 氣密；(c) 加熱、加壓成型；(d) 脫模取出成品

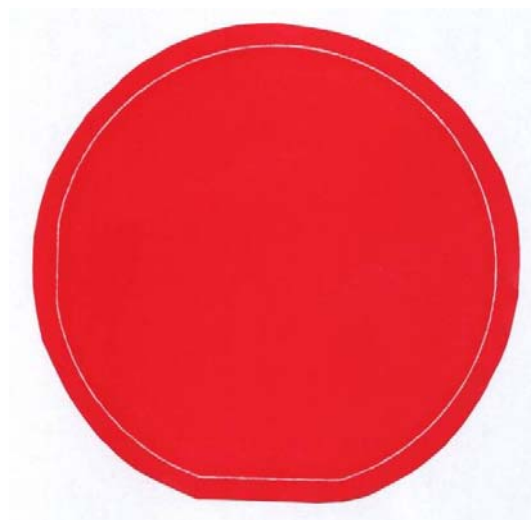


圖 1-9 四英吋晶圓之感壓軟片受壓檢測圖
 (Fuji Pressure Film, LW type, 氣體壓力=102 bar) [5]

第二章 文獻回顧

2.1 結構轉印技術相關文獻

2.1.1 結構轉印技術發展

在本論文第一章已提到，轉印技術的應用已相當久遠，其主要分為五種方式：浮雕(relief)、凹刻(intaglio)、微影(lithography)、網版印刷(screen)以及噴墨(ink-jet)。浮雕方式是利用模具凸起的部位定義圖形，再行轉印。凹刻方式則與浮雕方式恰巧相反，所需要的圖形為模具下凹之部位。微影技術則是利用化學方式，區分出能夠吸附墨水與無法吸附墨水的表面，藉此轉印圖形。網版印刷係讓墨水通過有特定圖案的模版，得到特定之圖形。噴墨方式顧名思義，則是利用噴墨頭來定義圖形。

而除了上述的傳統結構轉印技術之外，近年來微結構轉印技術也漸漸被開發應用。舉例而言，微接觸轉印(micro contact printing, μ CP)的開發便提供了一個準確定義轉印元件之方法。Kumar等人於1993年提出利用軟模轉印硫醇(alkanethiol)之自我組裝材料(self assembled monolayer, SAM)在金的基板上[7]，此製程原理主要是利用PDMS鑄造技術，製作具有微結構的彈性印章，再將PDMS印章沾染烷基硫醇(墨水)材料，接著與鍍有黃金薄膜的基板接觸，當墨水中的硫醇材料與黃金薄膜接觸，兩者會反應成自組裝單層分子膜，此單層分子膜對於化學腐蝕液有阻隔作用，接著再將轉印後之基板浸泡在蝕刻液內時，蝕刻液就會蝕刻未有覆蓋單層分子膜處之基板，進一步得到精細的微結構圖案。除此之外，此具有微結構的彈性印章亦可包覆在光滑滾筒上而形成滾輪狀[8]，利用滾壓轉印的方式製作大面積的微結構圖案，甚至還可將圖案轉印至非平面的物件上[9]，其詳細的製程步驟如【圖2-1】所示。Yueh-Lin Loo等更於2002年左右利用此一機制轉印奈米尺寸的結構，稱之為奈米接觸轉印(nano contact printing, nCP)，其機制與 μ CP類似，差異則在於利用塗佈有金之PDMS軟模轉印至含硫醇基之基材上[10]，如【圖2-2】。該團隊並利用此

一方法製作具有良好性能之有機薄膜電晶體元件[11,12]。然而，儘管無論是 μ CP或者nCP都可以準確地定義欲轉印之圖形，材料的選擇卻限制了此兩種技術之功能，使得此兩種技術僅能應用於蝕刻擋罩，或者以金為材料之導電電極轉印。

另外，還有一種轉印技術被稱做微模造技術(micromolding in capillaries, MIMIC)[13]，是種應用毛細現象的技術，其製程示意圖如【圖 2-3】所示。這類製程類似所謂的凹刻轉印技術，首先利用光阻定義圖形，再用 PDMS 製作出有凹洞之模具。接著，將 PDMS 均勻緊密的貼合於基材上，利用於 PDMS 上所開之孔洞對欲成型之模穴倒入光阻進行充填，並照光固化。此製程可製作出小於 1 微米的結構尺寸，但其缺點為製程時間過長，且浪費光阻材料。

2.1.2 浮雕轉印技術相關文獻

本研究主要使用之結構轉印製程技術為前述所提及之浮雕轉印技術。Hong 等人於2008年提出[14]利用方向{1 0 0}矽晶圓蝕刻出之結構翻製材料為PDMS之金字塔結構，藉著轉印壓力的調配可以得到不同尺寸之微點狀結構，可應用於生醫領域之蛋白質與細胞、神經元之連結。為了在PDMS模具上塗佈很薄的墨水，此研究團隊利用熱蒸汽的方式進行塗佈，並且搭配應力分析模擬來驗證金字塔狀應用於微小圓點轉印之優勢，見【圖2-4】。

Meitl 等人則在2006年時針對PDMS軟模轉印之能力進行研究[15]，所使用的模具為平整之PDMS。該團隊提出藉著改變PDMS拔模速度之差異，可以控制PDMS與待轉印結構之間的黏著力，進而達到結合結構與複合結構之製作【圖2-5】。該研究並且證明此方法除了應用於單晶矽元件之外，也可應用於轉印雲母、石墨甚至是花粉等材料，然而此方法是否適用於有黏滯性的光阻材料，仍然有待進一步之研究。於2009年時，本實驗室也曾提出藉由氣體施壓，配合材料表面能的操控，開發出氣體輔助軟模轉印技術[16]，本研究中同樣也採用此項技術，進行結構圖案轉印。

2.2 疏水性技術相關文獻

關於不同材料的表面潮濕性質現象(surface wetting phenomenon)、接觸角高低的情況，以及這些材料的親疏水性質，已經被研究了一段相當漫長的時間。早在1907年，Ollivier便發現水珠在混合了煤灰、砷、石松粉粒鍍層的物體表面，擁有接近 180° 的接觸角。在那之後，Coghill和Anderson於1923年也發現了在粗糙的方鉛礦表面之硬脂酸沉積層上，水珠的接觸角可高達約 160° 。而根據當時各種的實驗數據，開始有學者試圖提出模型以解釋這類物質表面潮濕性質現象，其中以Cassie-Baxter所設計的模型最廣為人知，依據其模型，具有疏水性甚或超疏水性的物質具有兩項特質，其一是具有低表面能的材料，其二則是材料表面具備適度的表面粗糙度。當這兩項特質結合再一起，便會產生疏水效果[2]。

然而，儘管疏水性現象早已被發現並研究，直至1990年代中期，Neinhuis和Barthlott[17]提出自然界中的「荷花效應(lotus effect)」時，科學界才開始積極對疏水性現象進行研究。Neinhuis和Barthlott解釋某些植物表面的超疏水性是因其覆蓋著一層奈米級蠟質結晶(epicuticular wax crystalloids)，而這些植物超疏水性的表面同時也擁有著自我潔淨(self-clean)的能力。這是因為灰塵的親水性質，容易跟著水珠一同離開這些植物的疏水性表面。這樣的說法，刺激了科學界對於疏水性的研究，而從那時開始，製作疏水性表面的技術便朝兩個方向前進，其一是模仿自然界，例如試圖製作出類似荷葉表面的疏水性結構；另外一個方面，便是藉由進行表面改質來提升材料的疏水性[2]。

1996年Onda等人提出蠟固化法(wax solidification) [18,19]，將玻璃平板浸入以 90°C 融化的AKD (alkylketene dimer)溶液中，然後在一大氣壓力的氮氣中將AKD溶液冷卻凝固到室溫。在冷卻凝固的過程中，AKD會生長成不規則的碎片，如【圖2-6】。此不規則AKD表面之疏水性遠高於平滑AKD表面的疏水性，且技術簡單方便，但缺點在於僅有極少數材料可供選擇。

微影技術(lithography)為一製作具有規則性結構之凹凸表面的有效方法，2004

年時，Chen[20]先將單分散聚苯乙烯(monodisperse polystyrene)旋塗於基材上，接著利用微影技術得到大面積規律性奈米球陣列的圖案，並進行電漿蝕刻(oxygen plasma etching)，然後再鍍上一層 20 nm 厚的金薄膜，最後以硫醇(octadecanethiol)改質，使得水珠的接觸角從 132° 上昇到 170°(請見【圖 2-7】)。除此之外，Pozzato[21]等人也藉由奈米壓印微影製程(nanoimprint lithography)製作出疏水性表面。就結果來說，微影技術確實可提高材料的疏水性，但製程步驟過於繁雜。

另外，自我組裝單分子層(self-assembled monolayer)也在疏水性表面製作上受到活躍的應用。Zhang [22,23]便提出利用硫醇(alkanethiols)進行表面改質，在物質材料的表面鍍上一層低表面能的分子層，提高其疏水效果，如【圖 2-8】。而 Hosono 等人[24]則是使用月桂酸(lauric acid)來做為自我組裝材料，得到疏水性材料表面。此類方法對於改善物質表面疏水性有很大的助益，但材料的選擇有所侷限為其缺點。

另一種製作疏水性結構的方式為模板法(template method)，先製作出具有不同尺寸等級結構的模具(如 AAO 結構)，再複製此結構於材料表面，以提高材料表面的疏水性，如 Kim 等人[25,26]所採用的方式，【圖 2-9】為其所製作出之疏水性表面及水珠在此表面上之接觸角。由於製程簡易方便，模板法也是本研究所採用的方式。

2.3 陽極氧化鋁相關文獻

2.3.1 陽極氧化鋁發展

多孔陽極氧化鋁架構模型的研究，最早可以追溯到 1932 年，當時許多學者已對此進行研究，並提出了各式各樣的陽極氧化鋁的結構模型。而到了 20 世紀 80 年代，人們開始對多孔陽極氧化鋁的製備條件、結構以及形成原理進行了大量的研究，其中較為流行的看法是電場支持下的溶解模型，由 1970 年 O'Sullivan J.P. 和 Wood G.C. 等人[27]提出，他們認為，鋁的陽極氧化過程包括陰極障壁層的形成、

障壁層溶解和多孔層穩定生長三個主要階段。當電壓加到電極兩端時，電路中電阻很低，電流很高，在陽極鋁上會形成一層堅固緻密的非晶氧化鋁薄膜，稱為障壁層。由於從溶液中剛生成的氧化鋁易溶於酸液中，因此部分氧化鋁發生化學溶解。當障壁層達到某一臨界值後，電解液開始在阻擋層的表面規則排列的點處，溶解出最初的孔洞。孔洞的形成將使原來均勻分佈的電場集中在孔底部區域，從而使孔底部障壁層的溶解速率大大增強。同時由於孔底部局部電場增強，電流增大，導致局部溫度上升，加速了這一溶解過程。在溶解的同時，障壁層/鋁界面又開始形成新的障壁層。這時，在電場作用下，向外遷移或向內遷移，從而不斷形成障壁層，障壁層的溶解速率和生成速率將達到動態平衡，進入多孔層的穩定生長階段，最終得到連續的多孔層孔壁結構。

Jessensky 等人[28]則基於力學原理，提出一個不同的模型。他們認為在孔的底端瞬時發生的氧化反應使得材料的體積向垂直方向迅速膨脹，由於體積的增大，使得在氧化物內部產生了機械應力，不同孔道的機械應力相互排斥，導致了孔道之間距離相等，促進了孔分佈的規律性。此模型能較合理地解釋孔生成過程中的規律性形態的形成原理，但是它忽略了電場力在孔形成過程中的作用。

而目前被普遍接受的是 Keller、Hunter、Robinson 此三人提出的 KHR 結構模型[29]，該模型亦是最早提出規律性多孔氧化鋁膜結構假設的理論模型。此理論中提出的六角密排列分佈的多孔規律性陣列結構已經過實驗證實。該模型認為氧化鋁膜的結構及其形貌，取決於氧化鋁初始膜與電解液的反應，以及氧化鋁膜的化學溶解性。然而，儘管對於陽極氧化鋁已有眾多討論，人們目前對於這種規律性陣列結構的形成機制依然無法給予充足的解釋。

2.3.2 陽極氧化鋁奈米孔洞結構製作

多孔性陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide)不但製程成本低、生產率高、面積大，且製程步驟簡單，可製作規則六邊形(hexagon)的奈米結構之平板。

氧化處理技術在 1920 年就被研究探討並應用於鋁合金之抗氧化層及著色

的處理上。在 1995 年 Masuda[30]發表了一篇陽極氧化鋁關於其規則自組排列的論文而引起了眾大的討論，因此規則排列的奈米級氧化鋁孔洞可以被多方面的運用。由 Jessensky[28]等人首先發表自組排列的陽極氧化鋁，其孔洞間距在 50~420 nm 奈米級氧化鋁孔洞可藉由不同的酸性溶液來當作電解液，如草酸、硫酸、磷酸或不同比例的酸混合溶液得到六角孔洞結構陣列，不同的酸液亦會產生孔洞效果。六角孔洞結構陣列是由於鋁在氧化時體積會膨脹，因而產生機械應力進而造成孔洞之間有排斥力存在，此一排斥力就是造成規則排列孔洞的主要原因。為了讓氧化鋁孔洞有一致的排列規則性，外加電壓、陽極處理時間、鋁薄表面粗糙度、電解酸液的溫度、電解酸液的濃度等等都是重要的參數，外加的電壓與孔洞間距 (interpore distance) 呈線性關係，陽極氧化處理時間與氧化鋁膜厚度呈線性關係，鋁箔表面粗糙度影響電場的一致性，電解液溫度則影響氧化鋁的反應速率，電解液濃度更直接影響氧化鋁品質。規則排列的孔洞結構。近幾年來它們可以被當作模板(template)製作出奈米結構。模板上的奈米孔洞在電化學處理的時候就自己生成，所以就不需要額外的微影製程來產生孔洞陣列。

陽極氧化鋁孔洞結構主要包含兩部分，位在底部的氧化層一般稱為阻障層 (Barrier Layer)，在阻障層上方則為多孔性氧化鋁層 (Porous Anodic Alumina Oxide)，氧化鋁層厚度可由陽極氧化處理時間控制。

陽極氧化處理的初期，首先電場將 O^{2-}/OH^- 離子從電解液中推入金屬電解液介面，即將 Al^{3+} 從金屬溶出至電解液界面中而形成緻密的障壁層，如【圖 2-10(a)】均勻的電位分佈，穿透路徑 (penetration path) 從表面的裂縫開始形成，【圖 2-10(b)】，在路徑下方，電力線開始集中，【圖 2-10(c)】顯示電場集中的現象。隨時間增長，穿透路徑數亦增加，集中的電場有效的將 Al-O 鍵極化並產生局部的焦耳熱效應加速反應，使高電場區相較於低電場區有更多的 Al^{3+} 離子被溶解，而導致電場集中區之膜面產生局部溶解的現象。最後穿透路徑尖端下方的電場其側向分量發生橫向擴張，於膜面產生最初始的孔洞。

在接下來的孔洞成長裡，電場及電流大多集中在孔洞下方的障壁層中，強大的電場持續將 O^{2-}/OH 離子從溶液中推向障壁層，而 Al^{3+} 從金屬溶出與氧離子結合成為氧化鋁，因此在電場集中區域，隨著反應的進行，金屬-障壁層介面開始呈現半圓球型的凹槽，凹槽逐漸的擴張成長直至凹槽與凹槽互相接觸在一起，而進入穩態成長多孔氧化鋁膜。

陽極氧化鋁反應及製作流程製作流程，如【圖 2-11】所示。首先進行電化學拋光，以得到平整的鋁材表面。接著進行第一次陽極處理，然後將陽極處理過的鋁材置於酸性溶液中，移除其表面氧化層。然後再進行第二次陽極處理，得到較為整齊的陽極氧化鋁奈米孔洞結構，最後將此陽極氧化鋁結構再次放入酸性溶液中，讓酸性溶液擴大 AAO 奈米孔洞，以得到我們所需要的結構尺寸。

2.4 氣體輔助壓印相關文獻

奈米壓印技術發展至今，氣體輔助軟模壓印的研究文獻相當少。使用氣體作為壓力源的方法，除了本實驗室發展之大面積氣體輔助熱壓印製程外[5]，國外尚有美國 Stephon Y. Chou [31]、瑞典 Babak [32]及韓國 Lee [33]等人，唯其在壓印模具方面若使用矽基等硬質材料，在有效壓印面積上仍會受到相當大的限制。

其中，Chou 研究認為模具、基板與壓板之間的平行、平整度、表面粗度等因素會造成壓印力不均之現象【圖 2-12】，為了達到均勻的壓力分佈，他們提出氣墊壓力 (ACP, Air Cushion Press) 的壓印觀念【圖 2-13】，將模具及基材置於一個 ACP 的設備中以達到均勻施壓的目的。並使用感壓軟片 (Pressure Sensitive Film) 來量測使用壓板直壓及氣墊直壓之壓力分佈狀況，同時也將一雜質置於模具或設備內來觀察兩種壓印方式之壓力分佈狀況【圖 2-14】，各項研究結果均顯示出使用氣體為壓力源的優勢。目前該團隊已利用氣墊式壓印觀念發展出 8 吋晶圓之壓印機台 (NX-2500)，其壓印定位精度可達次微米等級，如【圖 2-15】所示。

瑞典 Obducat 設計發展出具多功能及定位壓印系統，如【圖 2-16】所示。該

機台可在 8 吋範圍內具備均勻的壓力分佈、薄的壓印殘留厚度以及多層次和雙面微結構壓印之應用。同時具備有紫外光固化設備，可精密的控制壓印溫度、壓力及時間，已達到最短的製程時間及量產能力要求。韓國 Lee 同樣發展出紫外光壓印系統，其有效壓印面積達 8 吋，如【圖 2-17】所示。主要是利用真空系統將石英模具與基材內部空氣排除，然後利用外部加熱及加壓系統迫使微結構成形，最後再利用外部紫外光源照射使阻劑固化而複製。Jeong[34]研究團隊發展出空氣輔助步進式 UV-NIL 機構，如【圖 2-18】所示。主要是利用一氣壓腔對透光模具壓印範圍通入空氣以進行施壓及照光動作，進而達到微結構圖案複製之效果。如【圖 2-19】所示為美國德州大學 Willson 教授團隊研發之步進式 UV-NIL 機器。

張哲豪[5]提出利用流體壓印方式，如【圖 2-20】所示，使用氣體微熱壓成型方法，有別於目前的壓板直壓方式，使用氣體進行加壓工作，可在保持均勻壓力情況下，進行大面積微結構熱壓複製。綜整壓印製程的研究重點，氣體輔助軟模壓印技術的發展在這方面實屬重大貢獻，本論文同樣以氣體輔助之優點運用於軟模轉印技術上。

2.5 電磁輔助壓印相關文獻

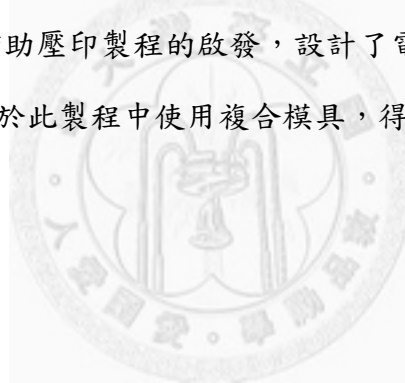
除氣體輔助壓印成形外，也有研究者另闢蹊徑，Linag[35]便開發了靜電力輔助奈米壓印製程(electrostatic force-assisted nanoimprint lithography, EFAN)，此製程利用電力產生的靜電力做為印壓力，並搭配微影技術，成功地壓印結構，其流程示意如【圖2-21】。EFAN由於不需要氣密腔體、充氣系統等設備，降低了製程的複雜度，同時也省去了氣體輔助轉印技術的充氣與洩氣時間，縮短了轉印製程的時間。2010年，Hocheng[36]也藉由電磁力進行成形壓印，如【圖2-22】，將模具與鎳金屬結合，施加電磁力吸引模具做為壓力，然後用紫外光固化樹脂，壓印出大面積且均勻的次微米結構。本研究中也以此為參考，設計出電磁輔助軟模轉印技術，以期達到簡單設備、縮短時間的目的。

2.6 文獻總體回顧與研究創新

總結以上探討之文獻，疏水性表面可藉由多種方式製得，如蠟固化法、微影製程、自組裝單分子層表面改質等。然而，這些方式具有材料選擇受限、製程複雜昂貴、侷限於成品面積之類的缺點。另一方面，陽極氧化鋁基於其製程簡單方便、成本低廉，已被應用於諸多奈米科技技術，其中，也包含製作疏水性結構。

本研究根據前人的研究探討，首先製作出 AAO 奈米結構，經過初步測試後證明其疏水性，並以此 AAO 奈米結構當作模板，利用氣體輔助熱壓製程結合此疏水性結構與另一微米結構，製作出同時具有微米與奈米的複合模具。再將此模具應用於軟模轉印製程中，證實此複合模具能夠良好地改善轉印製程的殘留層問題，並減少殘留墨水，間接節省了清潔模具所需花費的時間，縮短整體轉印製程時間。

另外，更受到電磁輔助壓印製程的啟發，設計了電磁輔助軟模轉印製程，其設備簡單、製程快速，並於此製程中使用複合模具，得到良好的轉印成果。



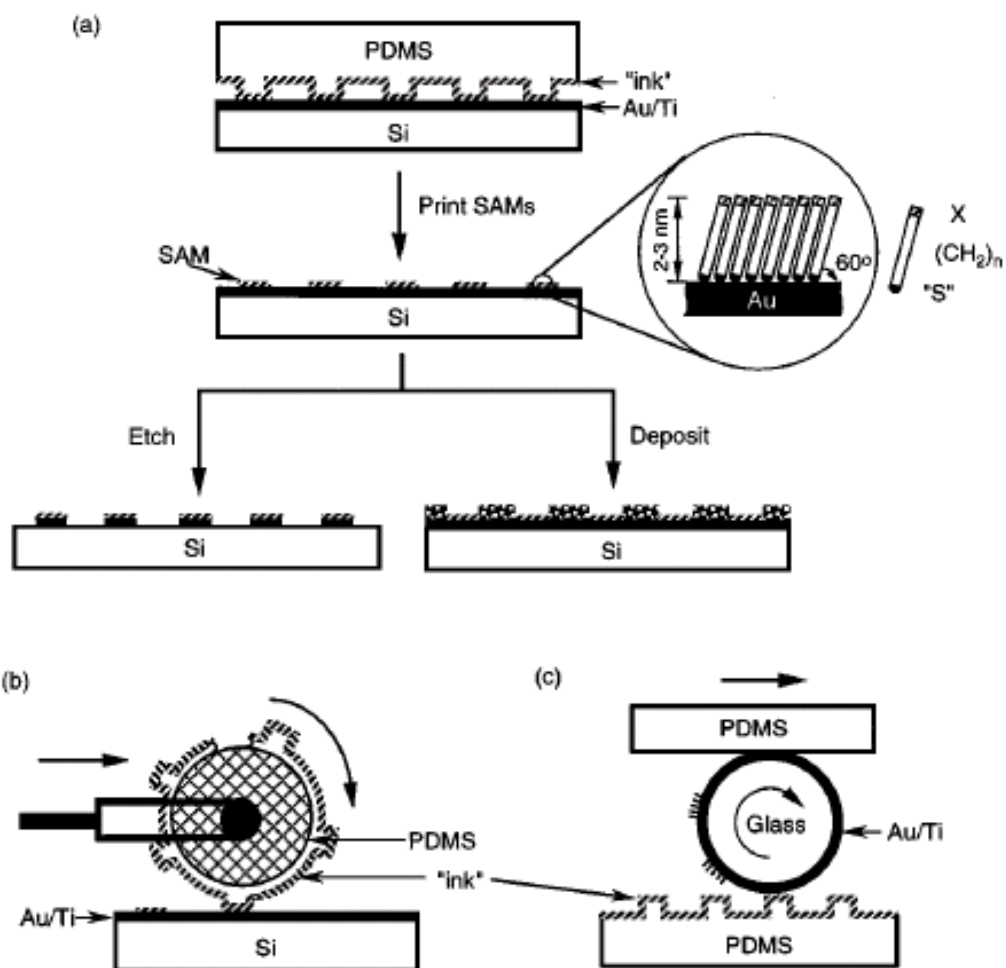


圖 2-1 微接觸轉印(micro contact printing, μ CP)製程示意圖 [9]

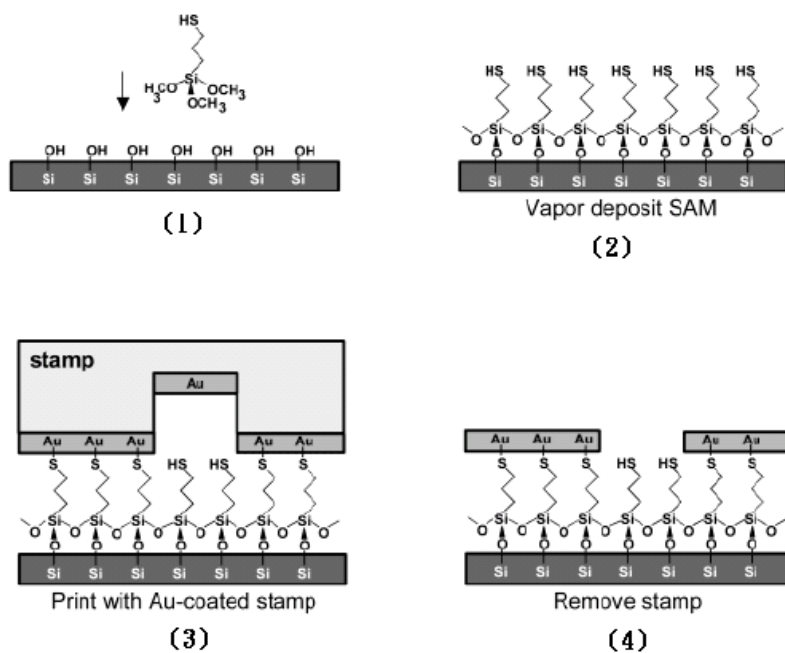


圖 2-2 奈米接觸轉印(nano contact printing, nCP)製程示意圖 [10]

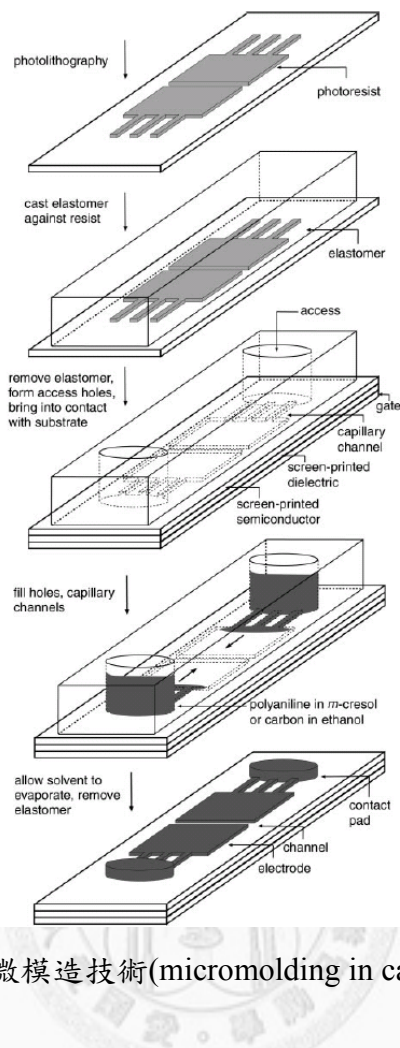


圖 2-3 應用毛細現象微模造技術(micromolding in capillaries, MIMIC) [13]

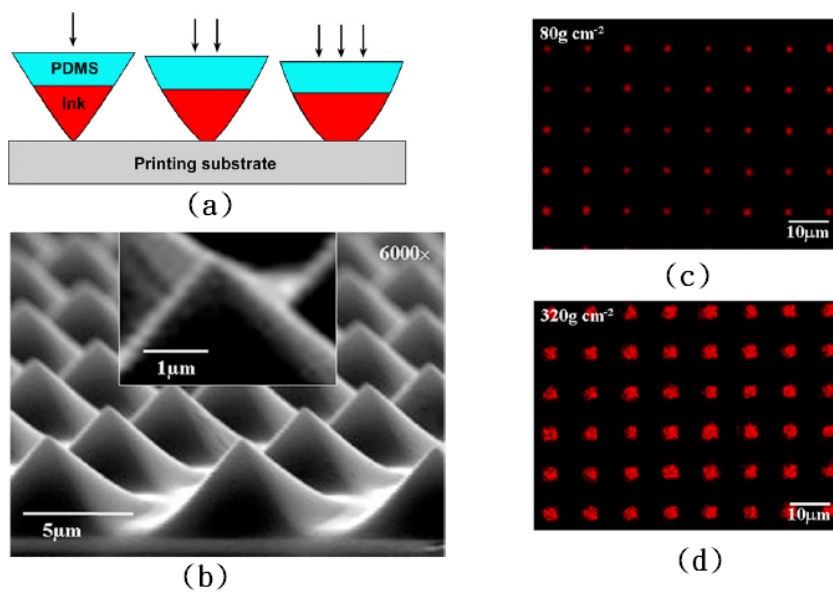


圖 2-4 利用金字塔狀結構進行浮雕轉印微小點狀圖形

(a) 轉印示意圖；(b) PDMS 金字塔狀模具；(c) 低轉印壓力之結果，紅色為墨水；
(d) 高轉印壓力之結果 [14]

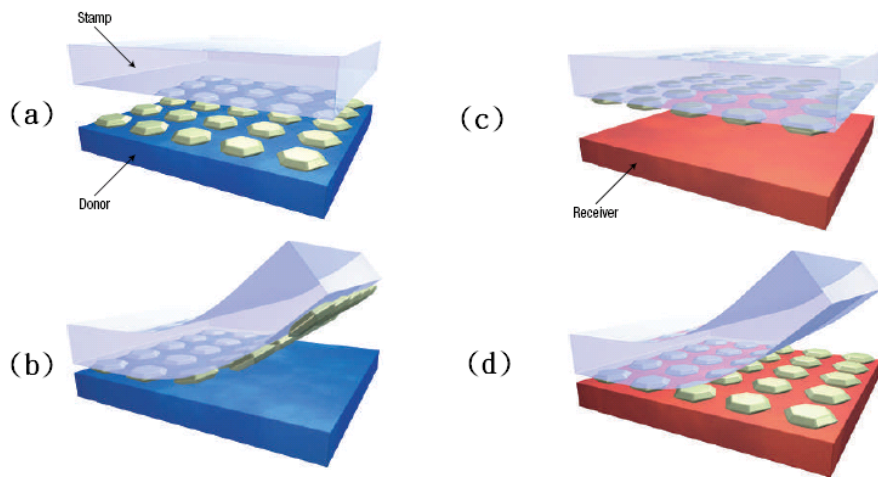


圖 2-5 速度控制 PDMS 黏著力示意圖

(a)、(b) 在基板上製作好元件，並貼上平整之 PDMS，快速拔除，此時 PDMS 與結構間具有高的黏著力；(c)、(d) 平放黏有結構之 PDMS 於欲放置之基材上，並緩慢拔除 PDMS 模，此時 PDMS 與結構之間黏著力小，因此結構附著於基材上 [15]

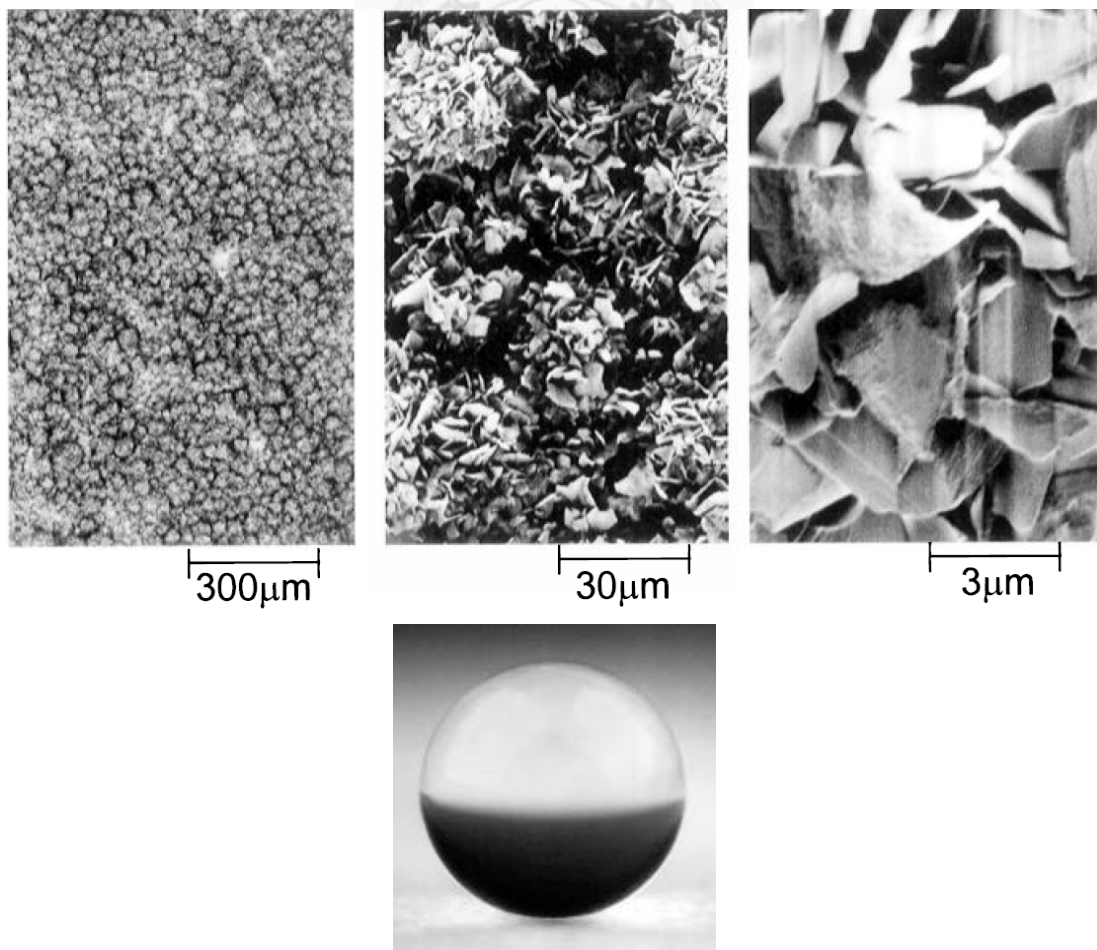


圖 2-6 蠟固化法製作出的不規則超疏水性表面 [19]

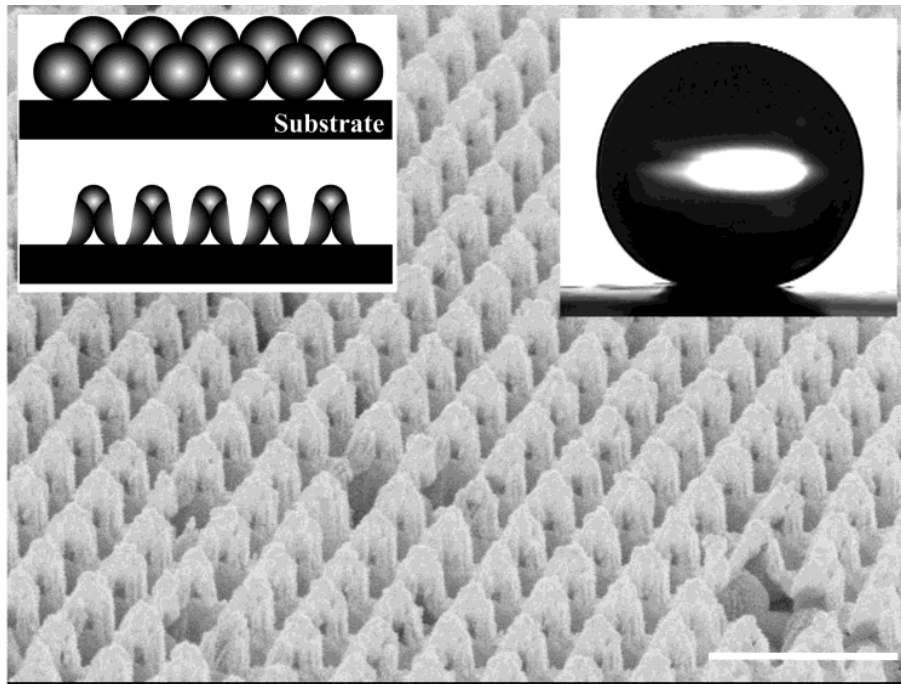


圖 2-7 微影技術製作出之超疏水性表面 [20]

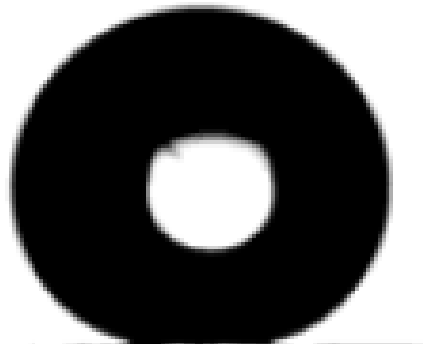
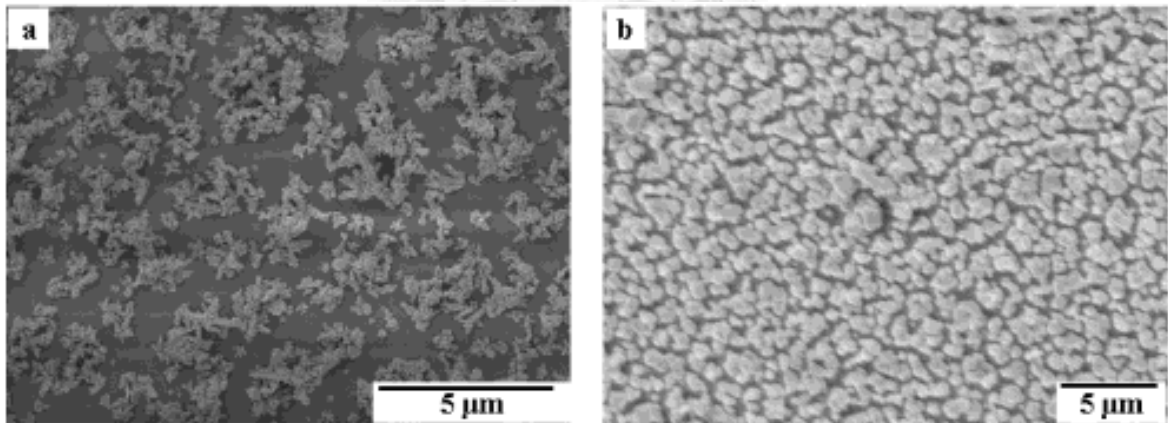


圖 2-8 表面改質方式製作出的超疏水性表面
(a)、(b)為不同沉積電壓下，金材料堆基於 ITO 薄膜的掃描示電子顯微鏡圖 [22]

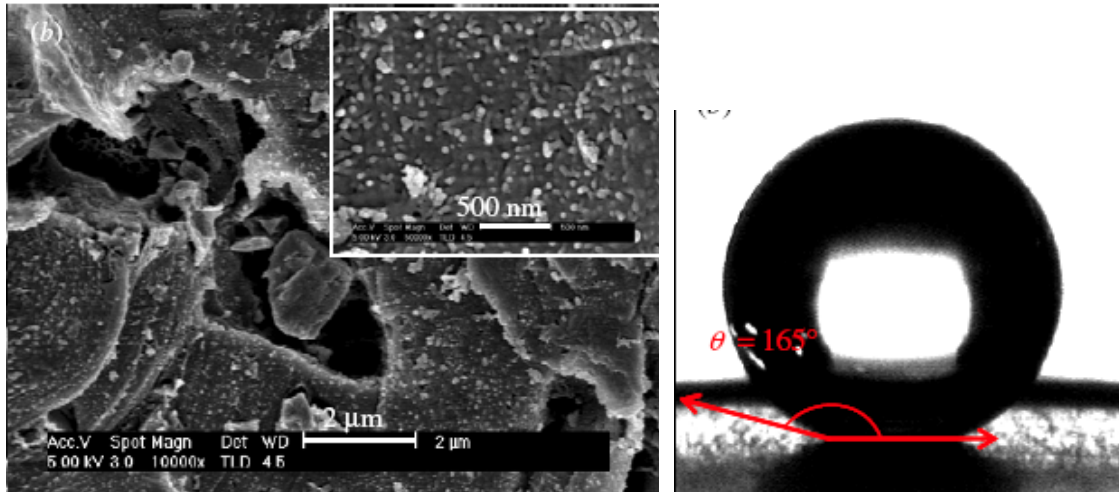


圖 2-9 模板法製作出的超疏水性表面 [26]

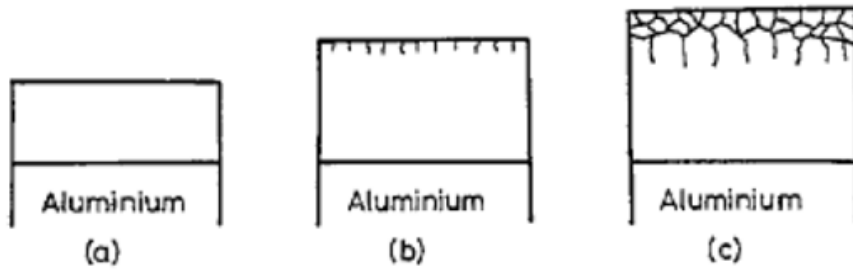
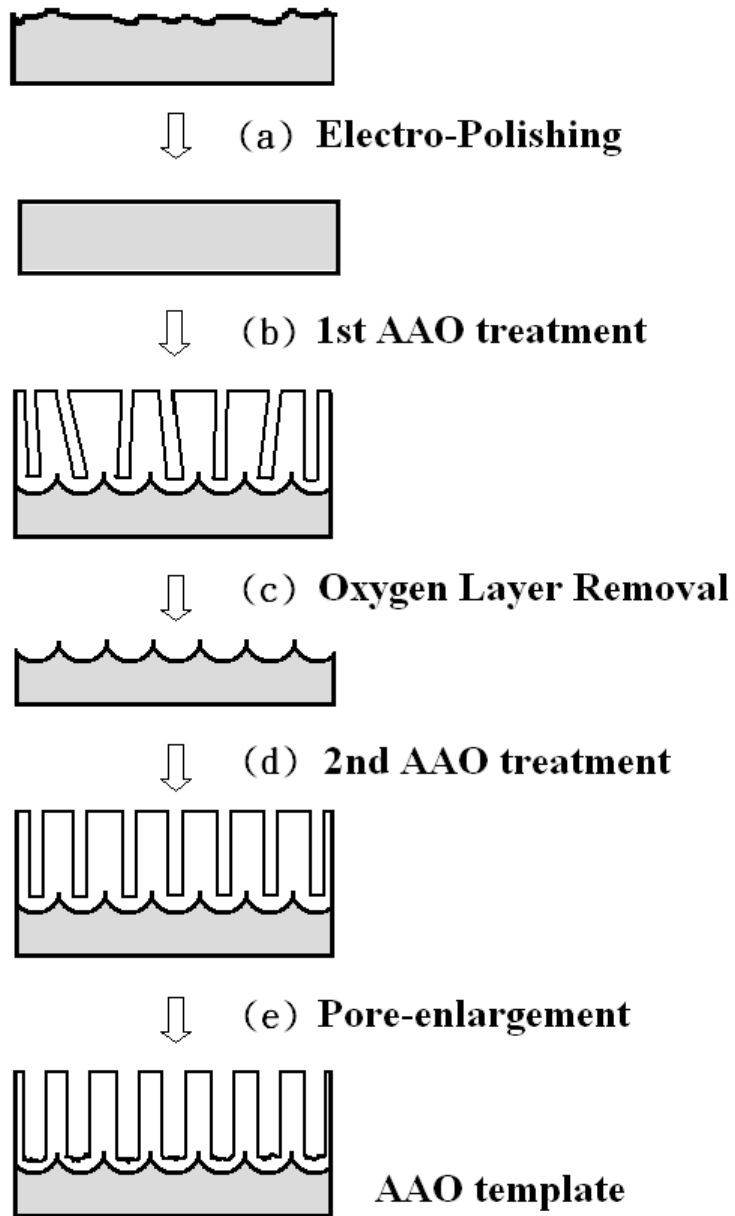


圖 2-10 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖



AAO template fabrication process

圖 2-11 陽極氧化鋁製程示意圖

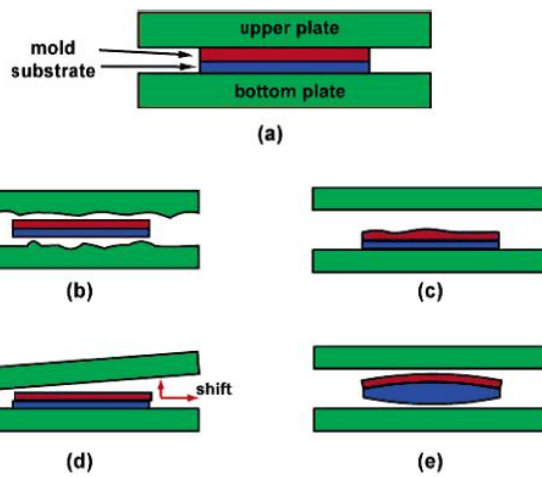


圖 2-12 壓板直壓法(SPP)缺陷示意圖

(a) 理想狀態；(b) 壓板表面粗度影響；(c) 模具表面粗度影響；(d) 壓板位移精度影響；(e) 基材表面粗度影響 [31]

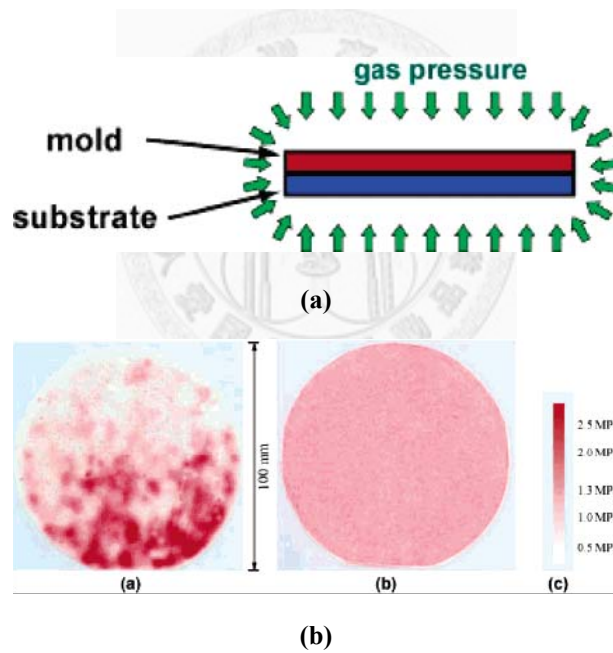


圖 2-13 氣墊壓印 (ACP) 原理圖

(a) 壓板直壓 SPP；(b) 氣墊直壓 ACP 之 4 吋感壓軟片壓力測試，壓力為 1.38 MPa；
(c) 感壓值對照表 [31]

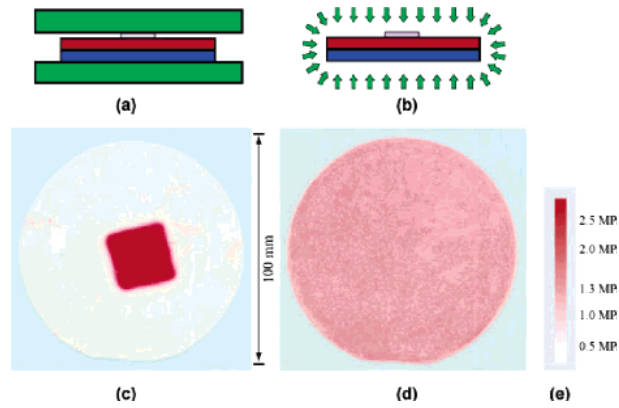


圖 2-14 壓板測試

置入 $2.6\text{ cm} \times 2.60\text{ cm} \times 0.1\text{ mm}$ 的物體進行：(a) 壓板直壓 SPP；(b) 氣墊直壓 ACP 之 4 吋感壓軟片壓力測試，壓力為 1.38 MPa [31]

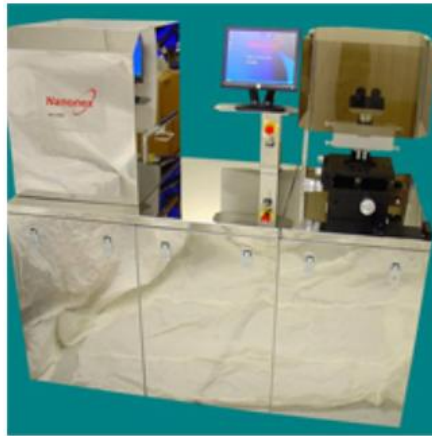


圖 2-15 NX-2500, Full-Wafer Imprinter with Alignment



圖 2-16 瑞典 Obducat 設計發展出具多功能及定位壓印系統

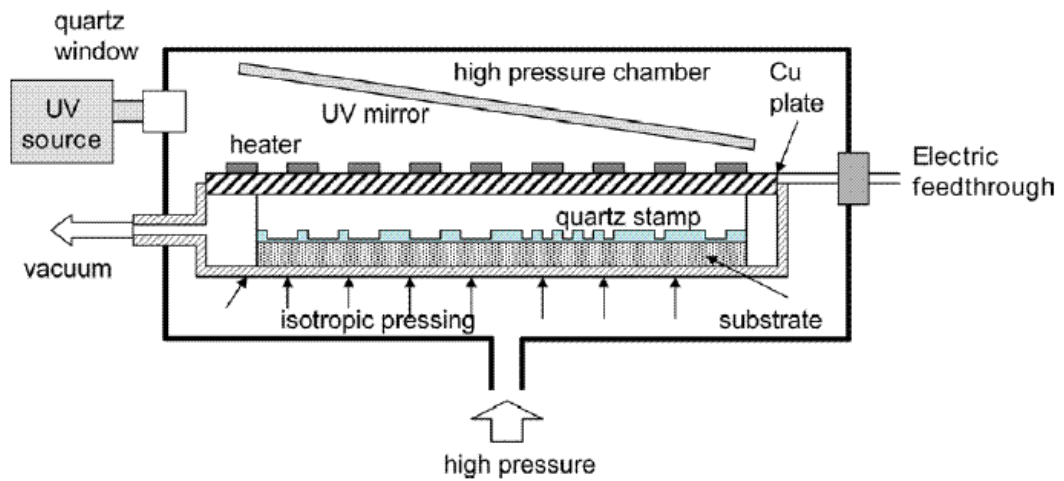


圖 2-17 紫外光壓印系統

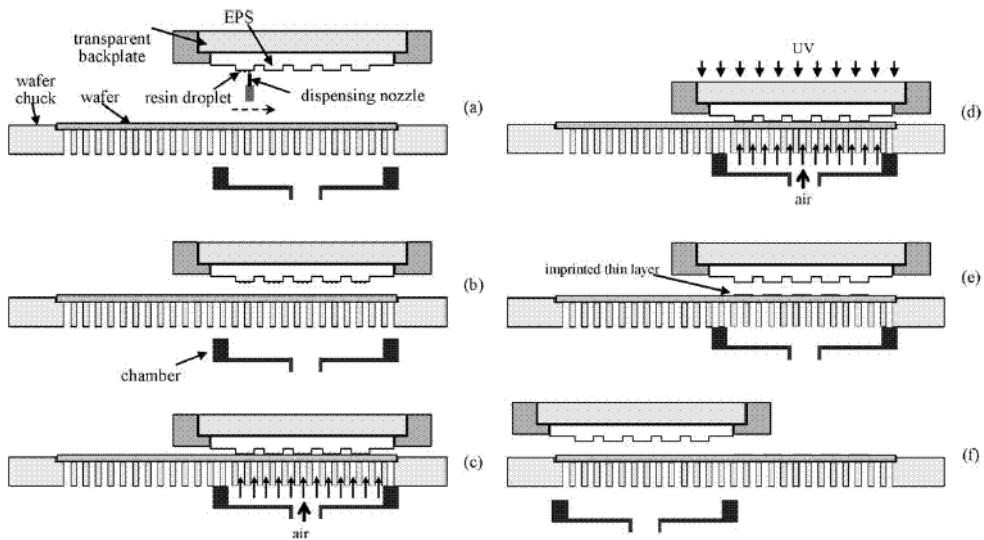


圖 2-18 空氣輔助步進式 UV-NIL 機構 [34]

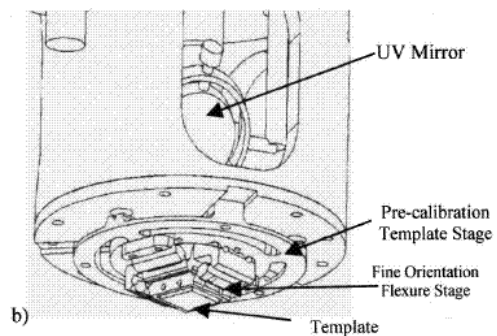
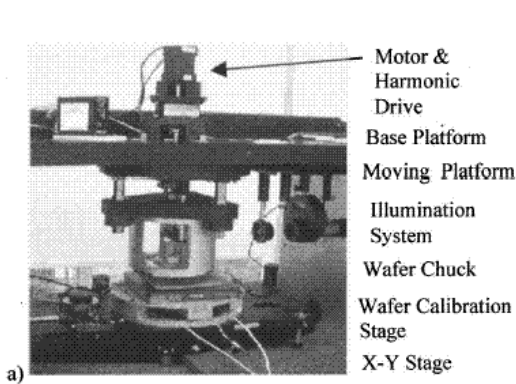


Fig. 4. SFIL stepper developed at the University of Texas at Austin.

圖 2-19 步進式照光奈米壓印機台

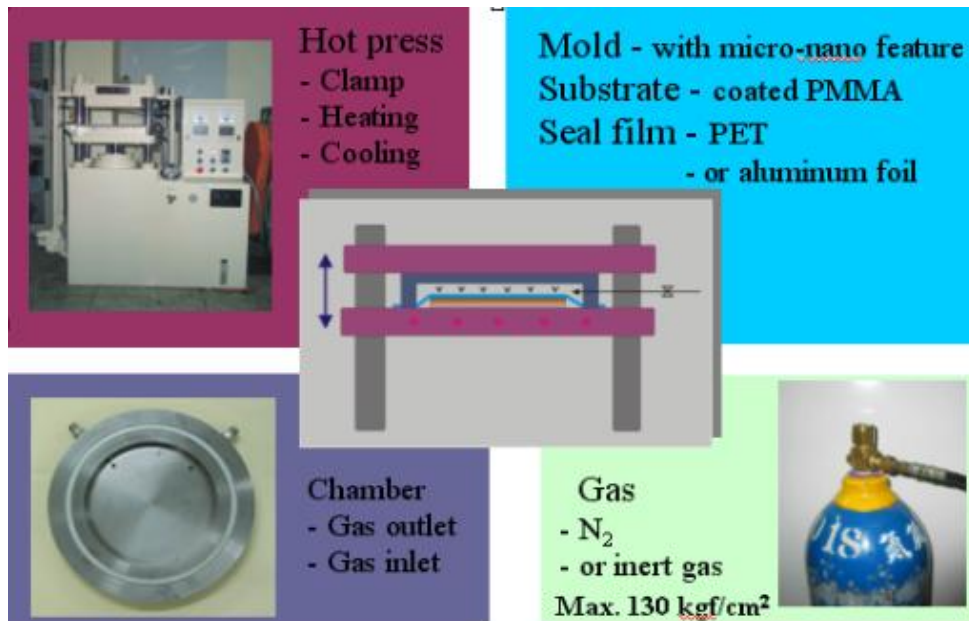


圖 2-20 流體壓印實驗設備 [5]

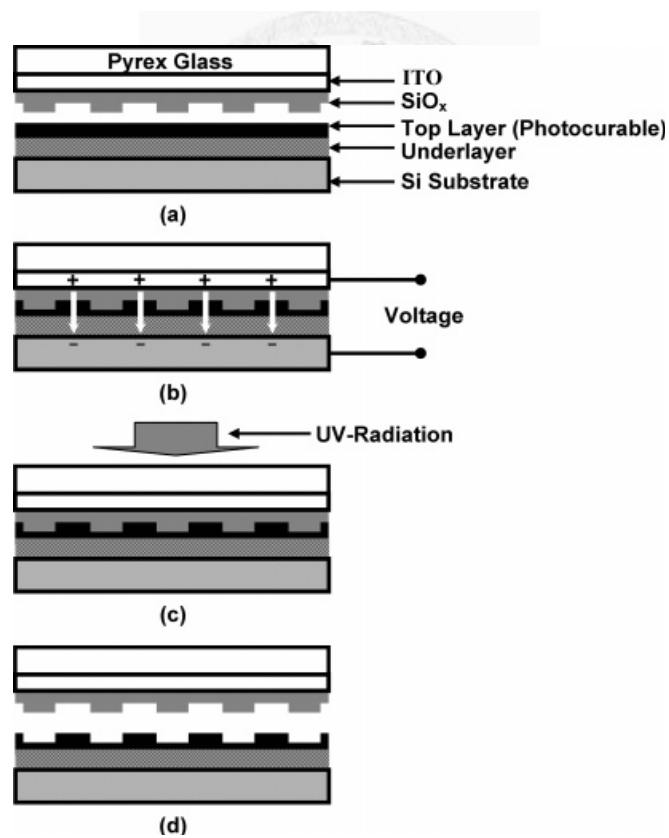


圖 2-21 EFAN 製程示意圖

(a) EFAN 設備； (b) 外接電壓進行壓印； (c) 紫外光固化； (d) 脫模 [35]

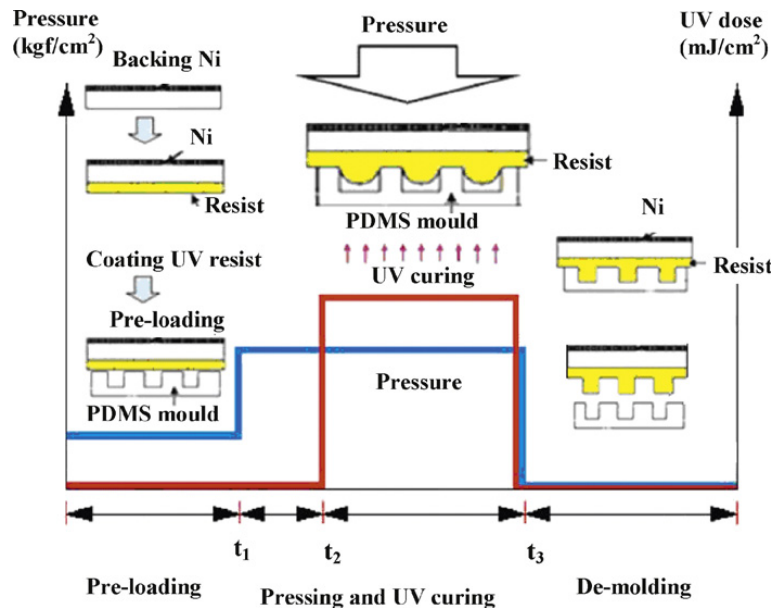


圖 2-22 電磁壓印流程圖
 預壓 → 加壓、固化 → 脫模 [36]



第三章 實驗設置與實驗方法

本章主要介紹本論文中研究的實驗設置與方法。第一節首先介紹實驗目的以及整體流程規劃；第二節介紹製作陽極氧化鋁奈米結構之實驗設備與製造流程；第三節介紹如何利用 SU-8 厚膜光阻定義圖案以製作微結構母模；第四節為氣體輔助熱壓製程原理、儀器設製與壓印步驟；第五節介紹 PDMS 翻模之流程；第六、七節分別介紹氣體和電磁輔助軟模轉印製程；第八節則是轉印製程應用——蝕刻製程與擋罩——的簡略介紹；最後的第九節則介紹實驗中所使用的各種量測儀器。

3.1 實驗目的及整體流程規劃

本實驗的主要目的為結合陽極氧化鋁疏水性奈米結構於模具製作上，藉以製作出低殘留墨水、殘留層的微/奈米級複合模具，並用在轉印製程之中。整體流程總共包含五個階段，分別為：

- 一、進行陽極氧化鋁製程，製作 AAO 模板。
- 二、利用氣體輔助熱壓製程，壓製出結合 AAO 奈米結構與其他微米尺寸等級結構的 PC 薄膜。
- 三、以此 PC 薄膜為母模，進行 PDMS 鑄造翻模，複製 PC 薄膜上的複合結構，得到 PDMS 複合模具。
- 四、使用此 PDMS 複合模具進行氣體輔助或電磁輔助軟模轉印製程，並證實此模具之實用性。
- 五、將轉印圖案當作蝕刻擋罩，進行銅蝕刻製程。

3.2 製作陽極氧化鋁製程之設備與流程

3.2.1 陽極氧化鋁製程之材料

本實驗鋁片用商業用鋁片 1070(邦杰材料科技股份有限公司)，其純度為

99.7%，仍然含有相當比例的雜質。電極為石墨碳棒；拋光液為過氯酸(HClO_4)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)混和溶液，採體積比 4：1 均勻混和；電解液則為草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；氧化鋁移除液為磷酸與去離子水的混和溶液。這些化學藥品之濃度、成份與功用等細節請見表 3-1。

3.2.2 陽極氧化電解槽與低溫循環系統

本實驗採用自組裝的陽極氧化電解槽，如【圖 3-1】所示，並利用抽水馬達趨動使電解液達到循環效果。陽極氧化鋁製程需要將電解液控制在低溫環境條件中，故由一低溫循環冷卻系統(【圖 3-2】)，藉由循環幫浦將低溫液體輸送冷卻管，以控制浴槽內電解液溫度，達到均勻的低溫。冷卻管位於恆溫槽內邊，如【圖 3-3】所示。

3.2.3 壓克力箱

本實驗所使用的電解液為酸性液體，有可能在實驗過程中揮發出具有酸性的氣體，為避免這些氣體外洩造成空氣污染，於是自組裝了封閉壓克力箱，如【圖 3-4】所示。此壓克力箱頂端有兩個風扇，可將酸性氣體由抽風系統排出，另外，也可以避免空氣中的灰塵落入電解液中，汙染電解液。

3.2.4 加溫磁石攪拌器

加溫攪拌器型號為 CORNING PC-400，如【圖 3-5】所示。加溫磁石攪拌器的目的為了穩定攪拌液體之濃度與溫度。在陽極氧化鋁製程中，電化學拋光、移除和擴孔此三個步驟均需要藉由攪拌器來維持液體的穩定性，才能達到良好的實驗成果。

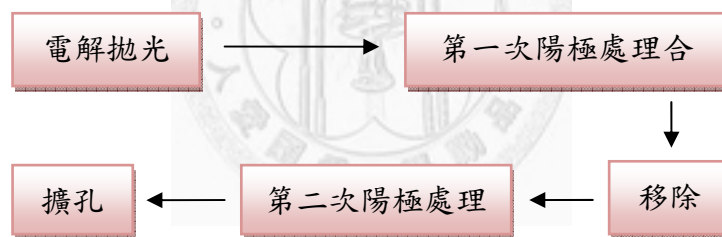
3.2.5 直流電壓供應器

本實驗中所需之電壓由直流電源供應器(GPR-25H30D)提供，如【圖 3-6】。其可供應的最大電壓為 250V。而本實驗中以定電壓的型式提供電壓來源，意即以直流電源供應器提供固定的電壓。陽極處理中電流會逐漸變小，然後漸趨定值，表示反應漸趨穩定。

3.2.6 陽極氧化鋁之製作流程

陽極氧化鋁之製作流程大致分為五個步驟：首先，先將鋁片進行電化學拋光，接著進行第一次陽極處理，經過適當的陽極處理時間後，再以磷酸將生成之氧化層移除，然後，開始第二次陽極處理，最後進行擴孔，將陽極氧化鋁之奈米孔洞擴大。

陽極氧化鋁製程之詳細介紹如下：



- 電解拋光：為了降低鋁片之表面粗糙度，以過氯酸與乙醇體積比為 1：4 之混合液進行電化學拋光，以得到光滑的表面。其操作電壓為 10 伏特，拋光時間則約 15 分鐘。而拋光後之鋁片以清水洗淨去除表面雜質，再以氮氣槍吹乾表面水分，準備進行下一個步驟。
- 第一次陽極處理：將電解拋光後的鋁片做為陽極，石墨碳棒為陰極，放置自組裝的陽極氧化電解槽中，並以電源供應器提供固定電壓，開始第一次陽極處理。陽極氧化電解槽中之陽極處理溶液(電解液)為草酸和去離子水的混合溶液，草酸之莫耳濃度為 0.1 M，溫度則保持在 4 °C 的低溫。
- 移除氧化鋁：第一次陽極處理後，進行氧化層移除。移除液為 6 wt%的磷酸

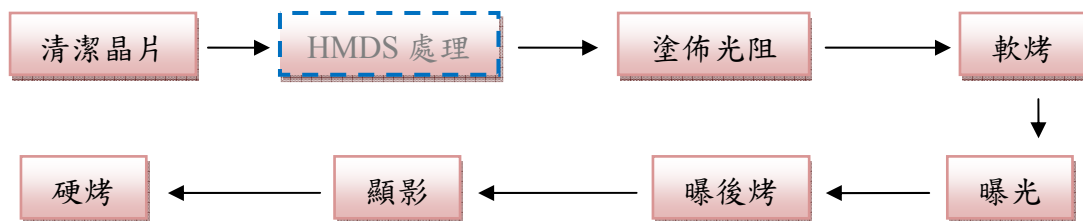
溶液，移除溫度則為定溫 32 °C，移除時以磁石均勻攪拌。移除後之鋁片以清水洗淨去除表面雜質，再以氮氣槍吹乾表面水分。

(d) 第二次陽極處理：第二次陽極處理之參數條件，如外接電壓、電解液、製程溫度等均與第一次陽極處理相同，惟兩次陽極處理的製程時間不同。

(e) 擴孔：將二次陽極處理後之鋁片，放入 6 wt%磷酸溶液中進行擴孔。擴孔的目的在於將 AAO 奈米孔洞的尺寸大小達到我們所想要的大小，而 AAO 奈米孔洞的大小與擴孔時間成正比。在此步驟中，溫度固定為 32 °C，並以磁石均勻攪拌磷酸溶液進行反應。

3.3 SU-8 厚膜光阻定義圖案製作微結構母模

本小節將介紹 SU-8 厚膜光阻定義圖案製作微結構母模的方式，SU-8 為環氧樹脂 (Epoxy) 結構，屬於負型光阻，材料性質穩定且結構强度高，對環境變化（包括溫濕度、酸鹼的影響）的抵抗能力佳，透光性良好且顯影後側壁垂直，常用來製作各種高深寬比的微結構，如【圖 3-7】所示，本研究利用矽晶圓作為基材，其規格如表 3-2；SU8-2025 定義微結構圖案，其物理性質如表 3-3 所示，藉此獲得底部平整之微結構圖案母膜，製作流程如下圖所示，依序可分為清潔晶片、(HMDS 處理)、塗佈光阻、軟烤、曝光、曝後烤、顯影、硬烤，以下將針對每一個步驟作詳細的說明。



(a) 清潔晶片：本研究使用四吋矽晶圓，為確保在塗佈過程不受晶圓上之污染源影響，在塗佈之前需先清潔晶圓 (clean wafer)。依序利用丙酮(Acetone)、異丙醇(IPA)及去離子水(DI water)放置於超音波震洗槽清洗各 5 分鐘，再將晶片浸入硫酸與過氧化氫溶液(體積比為 $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$, SPM)，利用

- 加熱盤加熱至 80 °C，並維持溫度置放 10 分鐘。之後再利用去離子水洗淨晶圓，並用氮氣吹乾，最後置於 120 °C 烤箱 (Oven) 使水分完全蒸發。
- (b) HMDS 處理：若微結構之特徵尺寸相當小，容易產生滑移現象時，可於矽晶圓表面塗佈上一層六甲基乙矽氮烷(Hexamethyldisilazane)，通常簡稱為 HMDS，以增加光阻與矽晶圓表面彼此之間的附著能力，利用 HMDS 與水發生反應產生氮氣，去除試片表面的水分，並且以本身的矽原子與試片表面產生化學鍵，而使有機質的官能基裸露在外，做為晶圓與光阻間的介面活性劑，雖然 HMDS 可提升光阻與矽晶圓表面之附著力，但 HMDS 具相當強的毒性，有吸入致命的危險，因此於本實驗中並無塗佈 HMDS 層。
- (c) 塗佈光阻劑：將晶圓放置於旋轉塗佈機 (Spin coater)，於晶圓上滴入 4 毫升 SU-8 2025 光阻劑，因 SU-8 2025 光阻劑黏度相當高，光阻劑內若有氣泡不易排出，因此先將滴於晶圓表面之光阻劑靜置數分鐘，使氣泡浮於光阻劑表面，再以初轉速 500 rpm 旋塗 10 秒，及定轉速 2000 rpm 旋塗 30 秒，利用旋轉之離心力將表面氣泡去除，即完成 SU-8 2025 光阻劑塗佈。
- (d) 軟烤：針對 SU-8 2025 光阻的軟烤製程，參考 MICRO-MHEM INC.的製程參數表，需分成兩個階段於熱盤上進行軟烤：依次為在 65 °C 烤 3 分鐘與在 95 °C 烤 6 分鐘，軟烤後將晶圓靜置冷卻至室溫，再將晶圓置於熱盤上加熱，若於光阻劑表面可看見明顯的摺紋(wrinkles)，則將晶圓冷卻數分鐘，並以上述加熱條件，重覆升降溫直到摺紋(wrinkles)消失為止。
- (e) 曝光：給予光阻適當之曝光量可使光阻之分子在曝光後交鏈或被打斷，然而曝光量太高會由於二次電子以及螢光等效應而影響到尺寸精確度。若光阻為正光阻，受到曝光的地方會在顯影的步驟被去除；反之若為負光阻，受到紫外光照射之處會產生分子交鏈而留下，未受到曝光處則會被去除。本研究使用之曝光機台如【圖 3-8】所示，紫外光燈源波長為 365 nm，所採取的曝光方式為「接觸式曝光」(contact)，即在曝光時將光罩與塗有光阻之

基材接觸。利用此方法之好處為可減少光源不平行對於尺寸精度之影響；然而最大的缺點則是經過多次曝光之後，光罩可能會被汙染，此製程使用之曝光劑量為 160 mJ/cm^2 。

- (f) 曝後烤：針對 SU-8 2025 光阻的曝後烤製程，參考 MICRO-MHEM INC. 的製程參數表，需分成兩個階段於熱盤上進行曝後烤：依次為在 65°C 烤 1 分鐘與在 95°C 烤 6 分鐘，對 SU-8 2025 光阻而言，曝光的動作僅是促使阻劑產生鍵結的催化劑，真正使它完全產生鍵結是在曝後烤的階段，因此加熱於 95°C 時，即可觀察到光罩上之圖案已成功轉移至矽晶圓上，若無此現象發生，則表示曝光劑量不足或加熱不足。
- (g) 顯影：依照 MICRO-MHEM INC. 的製程參數表，將矽晶圓浸泡於顯影液中 5 分鐘後，以去離子水洗淨，再將矽晶圓以異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA) 沖洗 10 秒，若可觀測到白色的薄膜產生，代表有未完全顯影之光阻劑，則再將矽晶圓浸泡於顯影液中使白色薄膜消失，即完成顯影動作。
- (h) 硬烤：硬烤可去除光阻內剩餘之溶劑、加強光阻與基板的附著力並且增加光阻之機械強度。SU-8 2025 光阻劑於顯影後容易有裂紋(cracks)產生，經過硬烤亦可有效消除裂紋(cracks)現象，本研究將矽晶圓置於熱盤上加熱至 160°C ，維持 5 分鐘，即完成硬烤動作。

3.4 氣體輔助熱壓製程之設備與流程

3.4.1 氣體輔助熱壓製程設備

一般傳統壓板機構之施壓方式，會造成壓力不均，複製精度受限，本實驗為達均勻的壓印效果，使用氣體輔助熱壓印成型方法，利用氣體等向、等壓之物理特性，直接施壓在模具與壓印基材上，可達到完美均勻壓力分佈、大面積之熱壓目的。

輔助氣體壓印機構的部分是利用傳統壓板式熱壓機(hot press)(雙榮公司，

SHE-36)(【圖 3-9】) 配合一自製中碳鋼密閉模腔(chamber)所組成，其驅動裝置為油壓直壓式，最大鎖模力 35 噸。密閉模腔包含高壓氣體之進、出閥口，加壓空間可依壓印面積而有不同的設計大小，唯需計算加壓面積與最大加壓壓力，力量不得超過熱壓機之最大鎖模力。加熱部分藉由熱壓機熱盤上的電熱管加熱，其單一電熱管功率為 800 瓦特；冷卻部分則利用盤內水道搭配加壓馬達進行快速冷卻。

此外，壓印模腔與壓印物間必須有一密封膜，其功能主要目的是使壓印模腔與壓印物間產生壓力差，待氣體灌進模腔後，能使氣體的壓力施壓在壓印物之上。若沒有此層密封膜，則模具、基材、氣體皆在同一模腔空間內，無法達到氣體加壓效果。密封膜之材質可以擇自塑膠薄膜或金屬箔(如鋁箔)...等阻氣性良好材料，本實驗中所使用的密封膜為塑膠材質的 PET 模，為日本東利公司(Toray)生產之 S-Type 型，厚度為 188 μm 。

製程所使用的加壓氣體為氮氣，也可使用其它惰性氣體(如氬氣)，以避免材料在高溫狀態下氧化。本實驗氮氣，係利用一般工業用高壓氮氣鋼瓶提供，最大輸出壓力約為 130 kgf/cm^2 ，透過控制閥(Needle Valve, Japan)將氣體壓力調節再灌入模腔內。若要操作更高的氣體壓力，則須額外銜接高壓氣體幫浦升壓。另在實際操作中，由理想氣體方程式得知，當體積固定時，壓力與溫度呈正比關係。因此，高壓氣體的操作，必須注意升溫與降溫的階段，氣體壓印壓力會隨著溫度的改變而變化，並進行必要的壓力控制調節。

3.4.2 氣體輔助熱壓流程

微熱壓成型技術是可大量複製大面積微塑膠結構元件或封裝單元的模造技術。自從微機電系統製造技術發展出 LIGA 製程後，熱壓成形因具有高精度複製特性而成為微機電領域裡舉足輕重的技術，此方法有很好的成形特性，是因為材料流動率低、流動距離短、成形步驟簡單且成品不容易有應力翹曲等問題，非常適合用來成形各種微細結構。

本研究即利用熱壓成型的方法，將陽極氧化鋁疏水性奈米結構，以及另外的微米等級結構，壓印複製到塑膠薄膜(PC film)上，所得的 PC 薄膜具有與模具互補的結構，接著可利用此壓印過、具有結構的 PC 薄膜作為母模，大量翻製 PDMS 軟模。

氣體輔助熱壓製程過程可分為備料，加熱、氣體加壓、氣體保壓冷卻、洩氣、脫模取出成品。依步驟順序說明如下(a)到(d)：

- (a) 備料：將壓印用模具與高分子塑化基材，依相對位置堆疊組合後，放置在熱盤中央位置，接著使用一 PET 薄膜作為密閉膜(seal film)，覆蓋此模具/基材堆疊組合，然後將模腔降下，並施加鎖模壓力，使其成為一密閉空間。
- (b) 加熱、氣體加壓：藉由熱盤加熱，將溫度提高至或近於該高分子塑化材料之玻璃轉化溫度(Tg)，使此高分子材料處於軟化可塑性狀態，同時並通入高壓氣體，經由壓力控制閥將此氣體壓力調至可將高分子塑化材料之壓印成型之大小，此時高分子塑化材料因受壓印力而開始模穴的充填。
- (c) 氣體保壓冷卻：維持保壓一段時間後，開始進行冷卻，氣體並持續保壓。整個製程溫度與壓力設定曲線如【圖 3-10】所示。
- (d) 洩氣、脫模取出成品：當完成熱轉印複製的過程後，經由壓力控制閥將氣體洩出，再打開模腔，取出成品。

氣體輔助熱壓製程中，壓印壓力、溫度、保壓時間等參數的設定，需要依模具的尺度，高分子塑化基材的性質來決定圖樣轉印的成型操作窗。在一般情況下，溫度略高於高分子塑化材料的玻璃轉印溫度可以得到良好的壓印成果；溫度過低無法軟化材料；溫度過高則容易導致材料融化流動性過高，結構失去精準性。

3.5 PDMS 軟模製作

3.5.1 PDMS 材料介紹

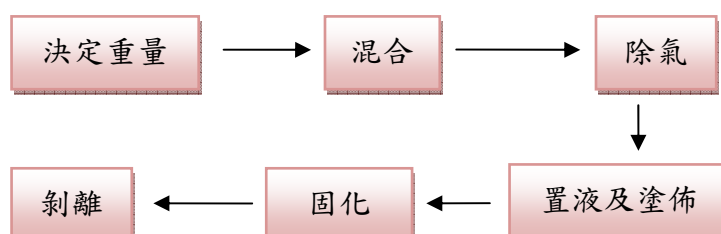
本研究選用道康寧(DOW CORNING, U.S.A.)公司 SYLGARE 184 型號的 PDMS

來對微結構進行翻模。由於 PDMS 未固化時，相較於一般橡膠材料，其黏滯係數低易於流動，適合翻鑄精密微結構。同時對於溶劑的抵抗能力高，不易被有機溶劑所腐蝕。再者，PDMS 表面能低，轉印過程容易將欲轉印之墨水完全轉印至基材上。其疏水性的表面可抵抗濕氣及水氣的影響，耐熱溫度範圍為-55 °C 至 200 °C。由於它是具彈性的膠體，即使因熱膨脹、壓力等因素而變形回復能力也極佳。上述諸多優點，即為本研究使用 PDMS 之原因。

1980 年代初期，哈佛大學教授 George M. Whitesides 先利用軟模進行壓印成型技術，此技術又稱微軟微影技術(soft lithography)。Whitesides 教授與其學生買了一個刻有哈佛校訓之橡皮圖章，用有機分子“硫醇(thiol)”當作印泥，於一個很小的面積印出「真理」(Veritas，即哈佛校訓)字樣[25]。但是由於無法找到適合材料製作出微奈米結構之印章，因此遭到各界質疑。直到道康寧公司(DOW CORNING, U.S.A)協助利用聚二甲基矽氧烷(PDMS)，其研究才有了實用性。Whitesides 也利用聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)製作軟式模具，並利用為相偏移光罩在半圓球以及圓柱表面上進行微奈米結構之複製[37,38]，同時藉由真空系統提供 PDMS 軟式模具與曲面基材之良好的接觸並且施壓，自此以後 PDMS 即被廣泛應用於翻製微小結構之材料。

3.5.2 翻製 PDMS 軟模

PDMS 翻模步驟及參數如下所示：



- (a) 決定重量(Weighing): SYLGARE 184 PDMS 主要是由兩部份材料 A 劑與 B 劑所組成，A 劑為主要膠體稱為主劑，B 劑則是內含有白金觸媒的固化劑

(Curing agent)。A 劑與 B 劑的重量百分比為 10 比 1。

- (b) 混合(Mix)：調配好重量比的膠體後，使用玻璃棒來攪拌使其 A 劑與 B 劑均勻混和。攪拌的時間可依調配的量來決定，通常攪拌數分鐘後，讓兩者能充分混和並發生反應作用。
- (c) 除氣(De-gas)：在攪拌混和過程中會產生大量的小氣泡在膠體中呈現泡沫狀，此時必須除去這些氣泡以避免影響翻鑄的精度及效果。除氣過程可利用真空除氣機，將調好、攪拌混和均勻後的膠體放入，直到膠體中氣泡完全消失變清澈為止。如果沒有真空設備，也可將調好的膠體在室溫中靜置約 10 至 15 分鐘，氣泡將會浮至表面消失，而殘留的氣泡可用針尖將其戳破。
- (d) 置液(Dispense)及塗佈(Spread)：在微結構圖案母模周圍利用間隔板圍住，將除氣後的膠體澆鑄到微結構圖案母模上，此時極易再度產生氣泡。避免氣泡再次產生的方法為，先將待翻印模具保持水平，再以低角度慢慢將膠體從中心位置倒入。待膠體全部倒入後，左右傾斜板面，讓膠體均勻流動到各位置，之後保持水平。
- (e) 固化(Curing)：SYLGARE 184 PDMS 固化溫度從室溫到 150 °C 皆可。以烘箱烘烤，溫度越高固化的時間越短，但相對收縮量越大。
- (f) 剝離(Peel off)：待 PDMS 固化後小心的剝離即可得到 PDMS 軟模。只要充分利用此矽膠鑄造翻模之方法，就可製作出各種微結構之 PDMS 模具，並應用於接下來的微結構轉印製程。

【圖 3-11】為 PDMS 翻模步驟示意圖。

3.6 氣體輔助軟模轉印製程之設備與流程

3.6.1 氣體輔助軟模轉印製程設備

【圖 3-12】、【圖 3-13】為本研究所開發的氣體輔助軟模轉印設備。此設備的

關鍵零組件包括透明可觀察之轉印腔體、氣密膜、薄膜式加熱片、溫度控制器、超精密減壓閥、空氣壓縮機。

- (1) 轉印腔體：腔體可透光範圍為 $\phi = 100 \text{ mm}$ 、基材載具直徑為 110 mm ，轉印腔體採用螺紋固鎖而不用油壓壓板壓合，配合 O 型環達氣密效果，最高可承受壓力為 1 MPa ，腔體為可透光之目的在於方便觀測模腔內軟模受氣體壓力的變化狀態，此腔體之基材載具為可調高度式，使其不會受限於基材厚度。如【圖 3-14】所示。
- (2) 氣密膜：氣密膜之功能，主要目的為產生壓力差，使氣體灌進腔體後，能與待轉印物區別，而讓氣體之壓力可施壓於堆疊組合上。若沒有此層氣密膜，則模具、基材、氣體皆在同一腔體空間內，無法達到氣體加壓效果。氣密膜之材質可以擇自塑膠薄膜或金屬箔(如鋁箔)等阻氣性良好材料。本實驗中所使用的密封膜為塑膠材質的 PET 模，為日本東利公司(Toray)生產之 S-Type 型，厚度為 $188 \mu\text{m}$ 。擁有優良的溫度穩定性，即使因熱膨脹、壓力等因素而變形回復能力也極佳。
- (3) 加熱源：本研究架設一薄膜式加熱片於腔體基材載具上，並利用溫度控制器(其溫度範圍在室溫 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$)控制，使基材控制於所需之溫度。
- (4) 氣體壓力源：壓力源為空氣壓縮機，配合超精密減壓閥，調整腔體內氣體壓力，本研究所使用之空氣壓縮機最大壓力為 0.84 MPa ，超精密減壓閥之調壓範圍為 $0.014 \text{ MPa} \sim 0.42 \text{ MPa}$ ，靈敏度小於 $0.1 \% \text{ F.S}$ ，其詳細規格如表 3-4 所示；本研究中若壓力達 0.42 MPa 以上則改用調壓閥控制腔體內之壓力，調壓範圍為 0 到 2 MPa 。

3.6.2 氣體輔助軟模轉印製程之墨水材料

本實驗所使用的墨水材料為 EPG510，為一種正光阻。光阻(photoresist)是高分子材料，經過適當能量的光源照射後，會產生分子間之交鏈(cross-link)而固化，因

此適合做為蝕刻之擋罩，甚至可直接作為微結構層。光阻之選用必須符合圖型定義能力佳、抵抗蝕刻能力強之特性，EPG510 不但具備這兩項特點，同時由於其低黏滯性，適合用於本研究對於模具疏水性的探討，在加上其固化後只需要利用丙酮清洗即可，方便於模具重複使用。表 3-5 為 EPG510 的詳細性質，其解析度可至 600nm(【圖 3-15】)，僅需每平方公分 60 毫焦耳(60 mJ/cm^2)的曝光能量即可使分子產生交鏈，顏色為紅色，十分適合實驗之觀察。

3.6.3 氣體輔助軟模轉印流程

氣體輔助軟模轉印製程概念如【圖 3-16】所示，大致分為三個主要的步驟：



- (a) 旋塗墨水：首先利用旋轉塗佈機【圖 3-17】，將欲轉印之墨水塗佈至 PDMS 軟式模具表面。
- (b) 加壓轉印圖案：將模具結構突起處與基材接觸，利用氣體當作壓力源進行加壓，讓墨水轉印至基材上。
- (c) 脫模：分離模具與基材，得到轉印圖案，完成整個製程。

3.7 電磁輔助軟模轉印之設備與流程

3.7.1 電磁輔助軟模轉印製程設備

本實驗所使用的電磁控制器為 YIO LUEN 公司生產的 HD-510A，請見【圖 3-18】，所需電壓為 220 伏特交流電，而磁力大小為其輸出電流對應值，其輸出電流最大可達 15 安培。此電磁控制器外接的電磁盤如【圖 3-19】，直徑為 10 公分。

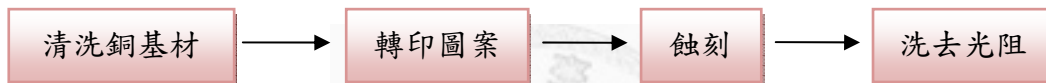
另外，【圖 3-20】為本實驗所用來控制基材溫度的加熱器，為 TAI YEE SHEN.G 公司的產品，可選擇 110 或 220 伏特的交流電源做為電源供應，而其最大的輸出電壓可達到 260 伏特。輸出電壓越高，相對應的輸出溫度越高，但並非呈現性關係，故實驗前須先以電熱耦溫度計確認基材溫度，以免錯誤。

3.7.2 電磁輔助軟模轉印流程

電磁輔助軟模轉印流程基本上與氣體輔助軟模轉印流程相同，可見【圖 3-16】，唯電磁輔助軟模轉印是以電磁力做為轉印壓力，進行結構轉印。

3.8 蝕刻製程

本研究利用氯化鐵(FeCl_3)做為對金屬基材的蝕刻液(金鼎電子)，蝕刻材料為市售之紅銅，蝕刻溫度為 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，實驗參數則為蝕刻時間，藉由改變蝕刻的時間，可以改變蝕刻深度。在進行銅蝕刻之前，我們會先以轉印製程將複合模具上之結構圖案轉印至銅基材上，做為蝕刻擋罩，並觀察蝕刻結果。大致流程如下：



- (a) 清洗銅基材：為避免市售紅銅表面的油污與氧化物影響轉印成果，再進行轉印製程將模具結構圖案上的光阻轉印到銅基材前，要先以熱脫脂劑與硫酸溶液清洗銅基材，以得到乾淨的基材表面。
- (b) 轉印圖案：藉由氣體輔助軟膜轉印製程，將光阻圖案轉印到銅基材上，做為蝕刻擋罩。
- (c) 蝕刻：將具有蝕刻擋罩的銅基材置入氯化鐵蝕刻液中，進行銅蝕刻。
- (d) 洗去光阻：將蝕刻過的銅基材以清水洗淨後，用丙酮將仍在銅基材上的 EPG510 蝕刻擋罩洗去，最後再用清水清洗銅基材，得到蝕刻成品。

3.9 量測儀器簡介

3.9.1 表面接觸角量測儀

為證實並探討陽極氧化鋁奈米結構的書水性，本研究藉由檢測液體與具 AAO 奈米結構的 PDMS 表面之接觸角，來評定 AAO 奈米結構對於提昇 PDMS 疏水性的效果。【圖 3-21】為本實驗所使用的表面接觸角量測儀。

3.9.2 光學顯微鏡

光學顯微鏡用來觀測氣體輔助軟模轉印的結果，同時因表面輪廓儀量測方式是屬於接觸式探針量測，其探針尖端直徑約為 $5\mu\text{m}$ ，因此，量測微結構橫向寬度有可能造成誤差，所以，橫向寬度改以光學顯微鏡（ZOOMKOP）進行量測，如【圖 3-22】。

3.9.3 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)

【圖 3-23】為本校高分子系所提供之場發射電子顯微鏡，型號為 JOEL JSM-6700F。電子顯微鏡主要是由電子槍 (Electron Gun) 發射出高加速電壓之入射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打擊在試片後，產生相關二次訊號來分析各種特性，一般的二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及 X 射線等訊號，然後再將這些訊號經由適當之檢測器(Detector) 接收後，經放大器 (Amplifier) 放大，然後送到顯像管 (Braun Tube) 上成像。掃描式電子顯微鏡由於景深 (Depth of Focus) 大，對於研究物體之表面結構功效特別顯著。場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，由於其高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 $1.0\text{ nm}(15\text{ KV})$ 、 $2.2\text{ nm}(KV)$ ，另可在低電壓(可低至 0.5 KV)下操作，具直接觀察非導體之功能。本儀器之製造廠商及型號為日本 JEOL JSM-6700F 冷陰極(Cold Cathode)場發射掃描式電子顯微鏡。冷陰極場發射電子槍較其他熱場發射(Thermal)及蕭基(Schottky)電子槍而言，其優點是電子束與能量散佈相當小，且在超高真空下操作，解析度佳。

3.9.4 微結構輪廓量測

本研究利用非球面形狀量測儀(PGI 1240, 2002 Taylor Hobson Ltd), 如【圖 3-24】所示, 進行模具以及轉印成品的表面輪廓量測。

3.9.5 熱電耦溫度計

為確認轉印製程時的基材溫度, 本研究利用熱電偶溫度計(【圖 3-25】)量測基材的溫度, 以調整加熱器輸出功率, 控制製程溫度與基材表面能。

3.9.6 壓力感測器

本研究所使用的壓力感測器為日本 KYOWA 公司生產之 LVS-2KA, 可見【圖 3-26】, 能夠量測的最大壓力為 2 kgf/cm^2 , 適合量測本研究的低轉印壓力。

3.9.7 三維雷射掃描顯微鏡

本研究使用三維雷射掃描顯微鏡(型號 VK 9700, KEYENCE; 台大精密加工實驗室提供), 來進行轉印圖案及蝕刻成果的表面掃描。儀器為【圖 3-27】所示。

表 3-1 化學藥品之種類、濃度、成分與功用

種類	濃度與成分	功用
過氯酸 Perchloric Acid (HClO_4)	Formula Weight=100.46 Assay : 70% Specific Gravity : 1.67	拋光
乙醇 Ethyl Alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	FW=46 Assay : 99.5%	
草酸 Oxalic Acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	FW=126.1 Assay : 99% Specific Gravity : 1.653	電解液
磷酸 Phosphoric Acid (H_3PO_4)	FW=98.00 Assay : 86%	氧化鋁移除液

表 3-2 四吋矽晶圓規格 (金燕實業)

Diameter	100+/-0.5mm
Thickness	525+/-25um
Type/Dopant	P/Boron
Orientation	(100)
Resistivity	1-100ohm-cm
Surface	polished/etched
Primary Flat	32.5+/-2.5mm
TTV	<10um
Bow/Warp	<40um
Particle	<=0.3um@<=10ppw

表 3-3 SU8-2025 物理性質 (MICRO CHEN)

Adhesion Strength (mPa) Silicon/Glass/Glass & HMDS	38/35/35
Glass Transition Temperature (Tg°C), tan δpeak	210
Thermal Stability (°C @ 5% wt. loss)	315
Thermal Conductivity (W/mK)	0.3
Coeff. of Thermal Expansion (CTE ppm)	52
Tensile Strength (Mpa)	60
Elongation at break (εb%)	6.5
Young's Modulus (Gpa)	2.0
Dielectric Constant @ 10MHz	3.2
Water Absorption (% 85oC/85 RH)	0.65

表 3-4 超精密減壓閥規格 (FUJIKURA)

Internal Pilot System	RS-4
Working Fluid	Clean Compressed Air
Range Set Pressure MPa	0.014 ~ 0.42
Supply Pressure MPa	1 MAX.
Relief Device	Equipped
Repeatability %F.S	≤ ± 0.1
Accuracy %F.S	≤ 0.1
Minimum Relief Pressure kPa	0.03 (Theoretical value)
Relief Flow Nl/min @ 0.2 MPa	130
Air Consumption Nl/min	≤ 3.7
Working Temperature Pipe Port °C	5 ~ 60
Pipe Port Rc (PT)	1/8 • 1/4 • 3/8
Pressure Gauge Port Rc (PT)	1/4 (Two ports)

表 3-5 EPG 510 光阻之材料性質與製程參數 (永光化學)

EPG 510	Sensitivity		Resolution(um)	Thermal Resistance5um Pad Huge Pad (°C)	
	Eth	Eop		(mJ/cm ²)	
	60	90	0.6	135	125
Prebake	PEB		Development	Dark Erosion(Å)	
90°C/60sec	110°C/60sec		Puddle 60sec.23°C	808	



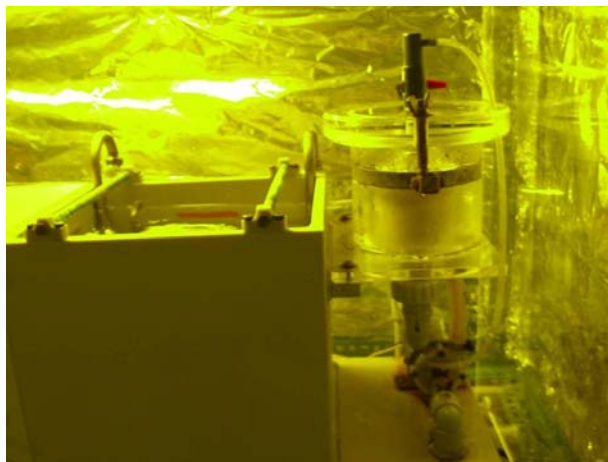


圖 3-1 自組裝陽極氧化電解槽



圖 3-2 低溫循環機

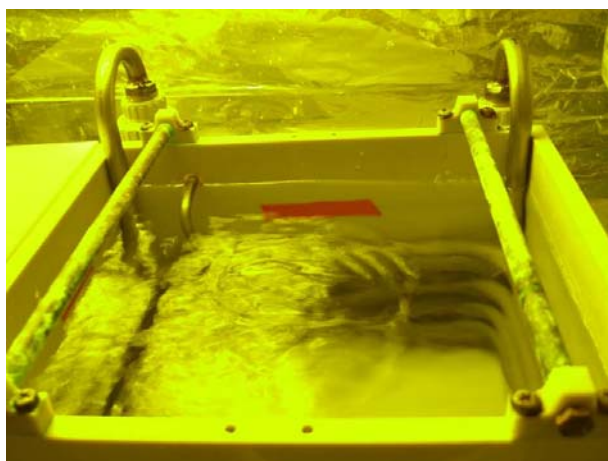


圖 3-3 位於電解槽內之冷卻管

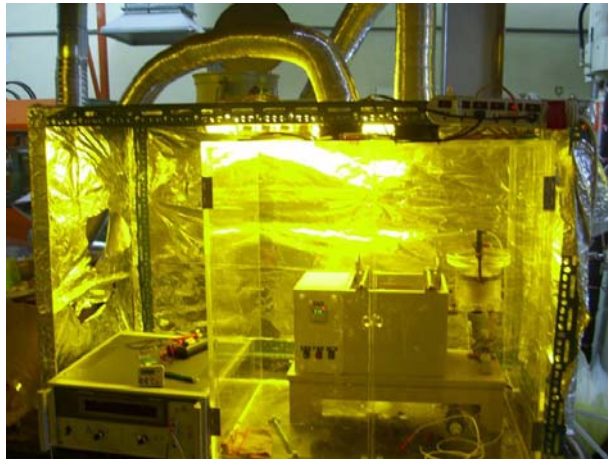


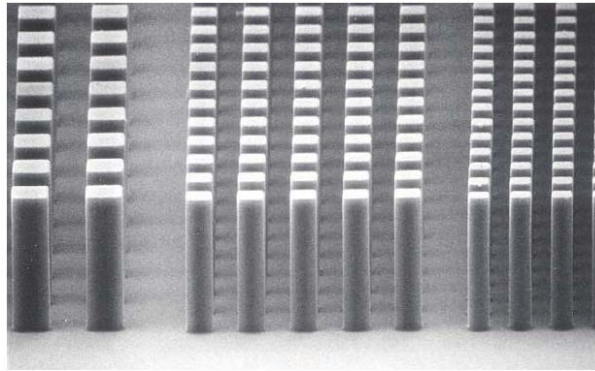
圖 3-4 壓克力箱



圖 3-5 加熱攪拌機



圖 3-6 電源供應器



10 um features, 50 um SU-8 2000 coating

圖 3-7 SU-8 微結構 (MICRO CHEN)

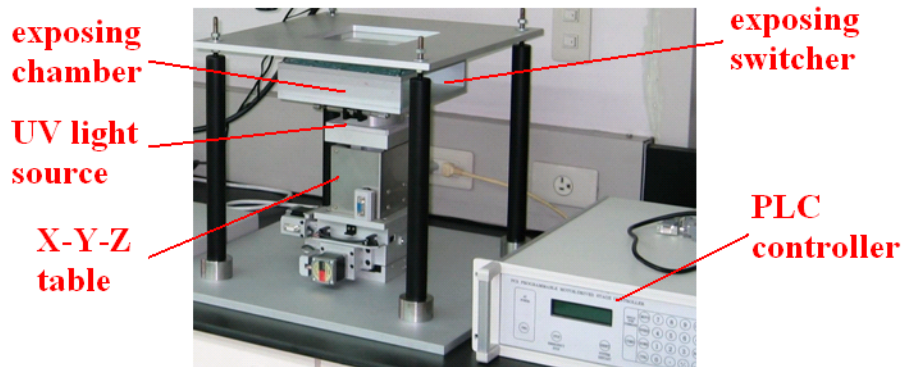


圖 3-8 曝光機台設置



圖 3-9 熱壓實驗機器(Hot Press)

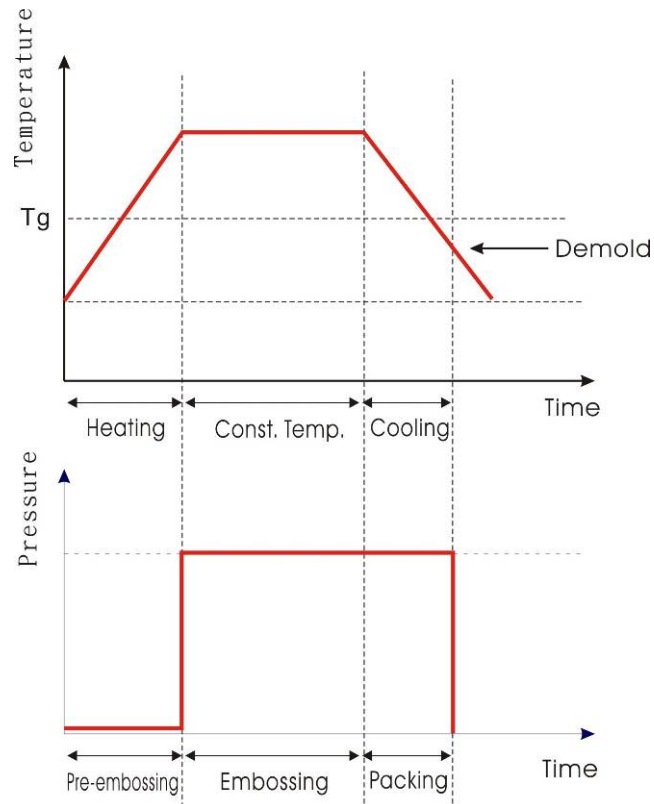


圖 3-10 熱壓印製程溫度與壓力曲線圖

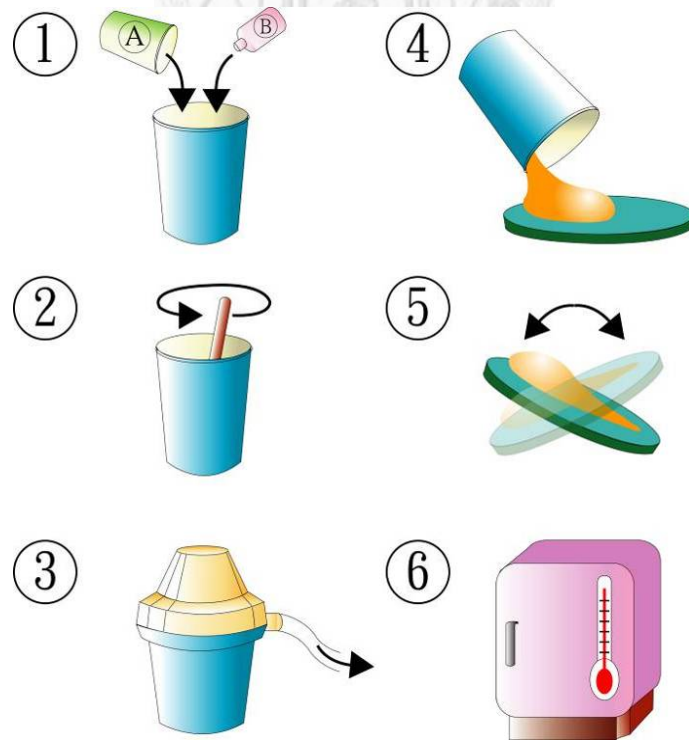


圖 3-11 PDMS 翻模步驟示意圖

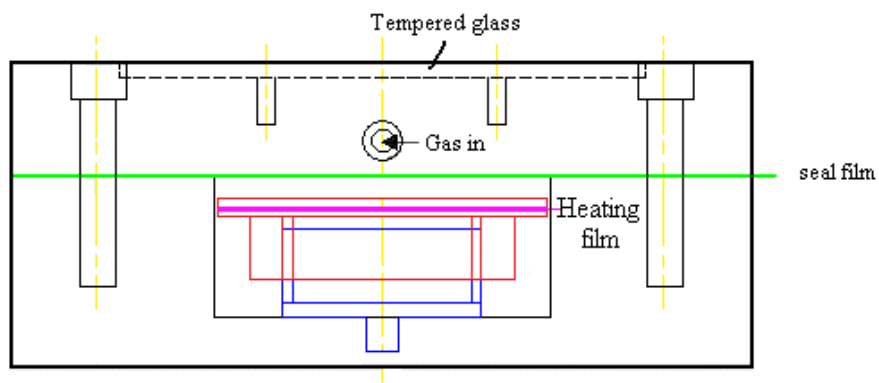


圖 3-12 氣體輔助轉印腔側視圖

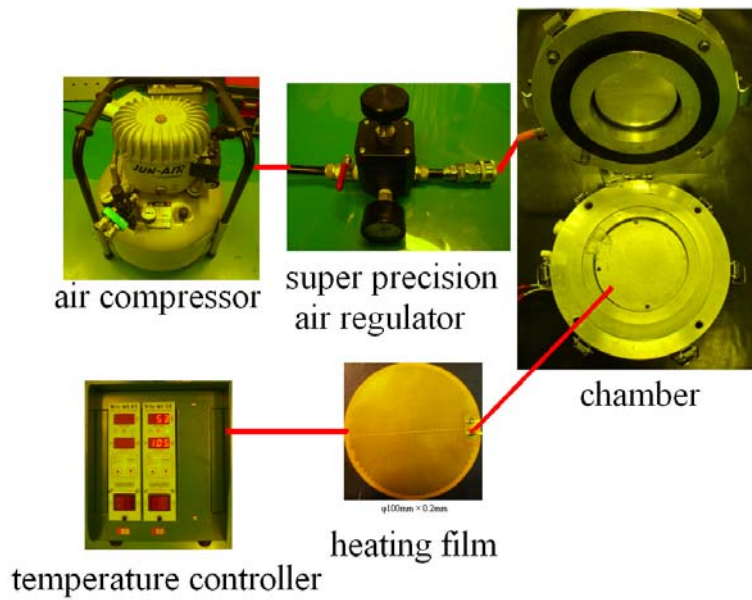


圖 3-13 氣體輔助轉印設備

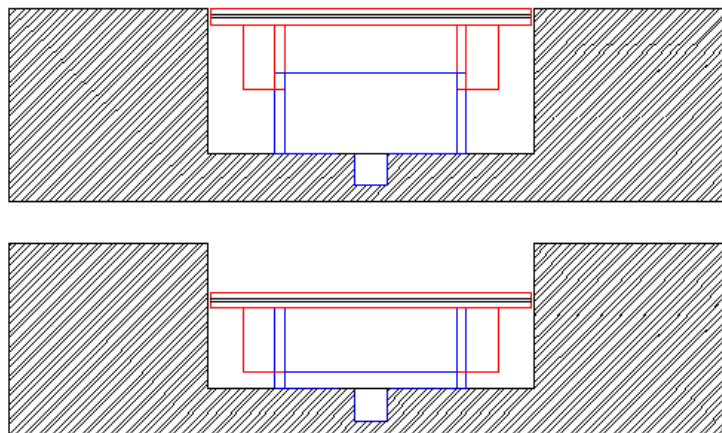


圖 3-14 可調高度式基材載具示意圖

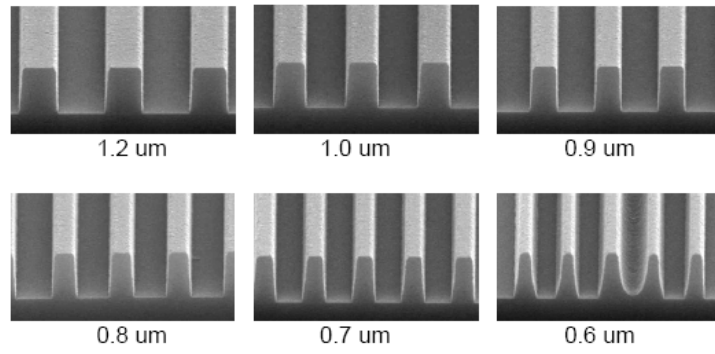


圖 3-15 EPG 510 之解析度可達 600nm (永光化學)

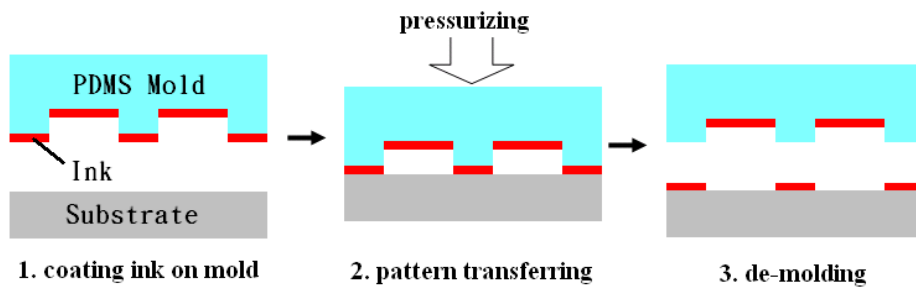


圖 3-16 軟模轉印製程概念圖



圖 3-17 旋轉塗佈機



圖 3-18 電磁控制器(YIO LUEN 公司)

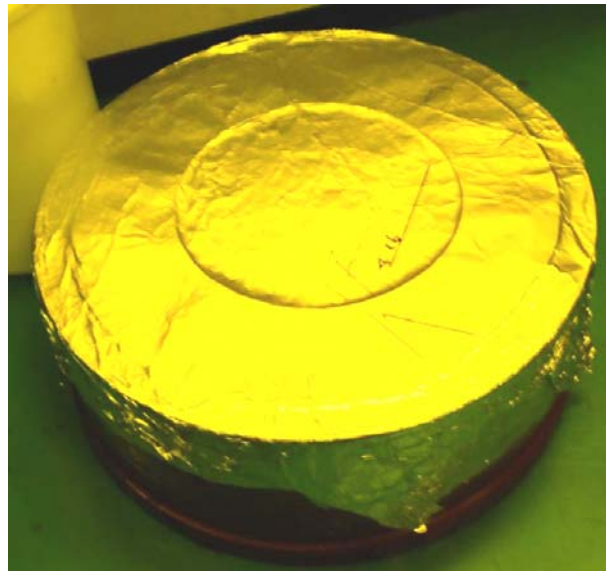


圖 3-19 電磁控制器外接電磁盤



圖 3-20 加熱器

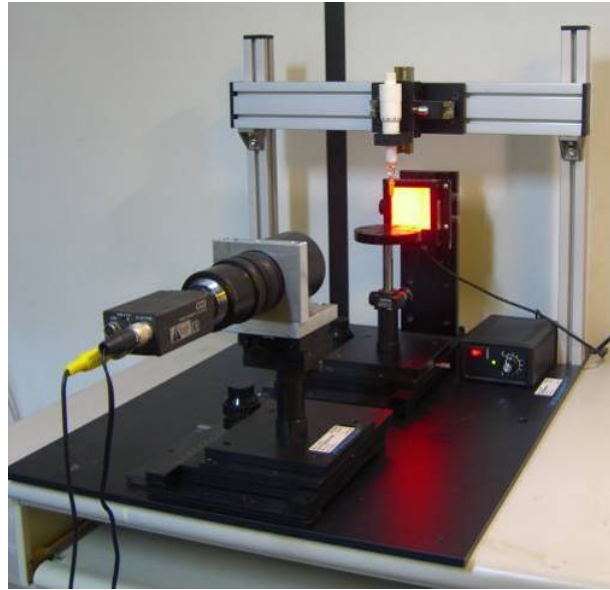


圖 3-21 表面接觸角量測儀

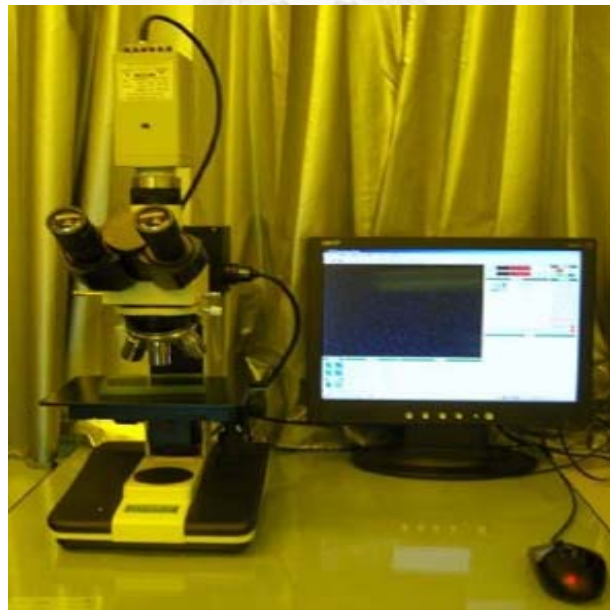


圖 3-22 光學顯微鏡(optical microscope, OM)

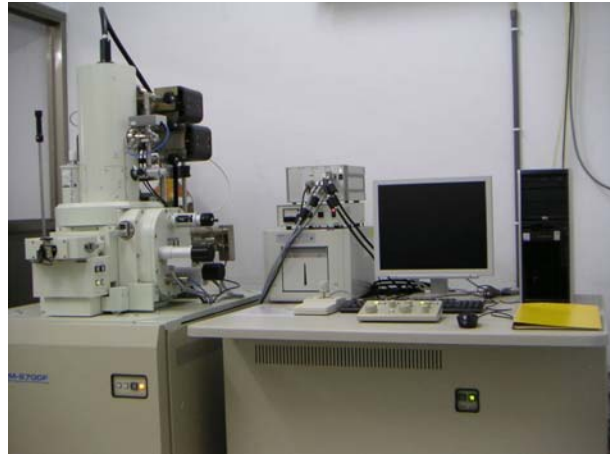


圖 3-23 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)(台大高分子所)



圖 3-24 非球面表面輪廓儀 (台大精密量測實驗室)



圖 3-25 電熱耦溫度計



圖 3-26 壓力感測器



圖 3-27 三維雷射掃描顯微鏡(台大精密加工實驗室儀器)

第四章 複合模具製作

轉印技術乃當前受到廣泛使用，作為複製結構圖形的主要製程之一，但受限於模具結構、材料特性等因素，轉印技術製程容易產生墨水殘留於模具結構凹陷處、轉印時出現殘留層，或是因模具受力變形導致轉印失敗等問題。而根據眾多文獻，藉由陽極氧化鋁(Anode aluminum oxide, AAO)製程，可製出類似荷葉表面微米結構與奈米結構複合的疏水性結構，並用於改變材料表面結構，藉以提升材料表面疏水效果。本研究即以此為出發點，將 AAO 奈米結構結合於模具製作之中，以便達到改善轉印結果殘留墨水、殘留層的目的。本章將針對 AAO 模板的疏水性，以及複合模具的製作，進行探討。

4.1 複合模具製作目的

近年來，為了直接製作各種微元件，微接觸轉印 (micro contact printing, μ CP) 與奈米接觸轉印 (nano contact printing, nCP) 受到廣泛研究。轉印製程 (transfer stamping process) 也被應用於製造有機薄膜電晶體[6]及各種電子元件，如文獻中所提，轉印製程主要是倚賴模具與墨水、墨水與基材間不同黏著力的機制進行轉印。然而，在微轉印製程中，墨水常會在旋塗過程中殘留於模具結構的凹孔處，當模具結構不深時，很容易因模具受壓力變形，形成凹孔下陷(roof collapse)(如【圖 4-1(a)】)，導致凹孔中的殘留墨水壓印至基材，形成大量的殘留層。為此，多數模具在設計時會採取「高深寬比」的方式，避免模具凹陷處的殘留墨水因模具變形而轉印至基材上。但高深寬比的模具由於其結構特性，其機械強度不高，在受到壓力時容易產生結構變型，如挫曲(buckling)或側向變型(lateral collapse)[39]，分別為【圖 4-1(b)】和【圖 4-1(c)】所示，造成轉印失敗；同時，因高深寬比的模具機械強度不高，使用壽命也隨之縮短；此外，殘留於高深寬比模具凹陷深處的墨水更不易洗淨，為了徹底清潔模具，耗費不少時間，增加微轉印技術的整體製程時

間。

為解決上述問題，本研究利用陽極氧化鋁其獨特結構的疏水性，製作出不易殘留墨水的複合模具。研究中首先製作出 AAO 模板，並藉由氣體輔助熱壓製程將此模板結構壓印至 PC (polycarbonate) 薄膜上，使得此 PC 薄膜得到具 AAO 奈米疏水性結構的表面。接著進行第二次的氣體輔助熱壓製程，使用微米尺寸等級結構的模具壓印此 PC 薄膜，定義微米圖案，在 PC 薄膜壓製出奈米與微米的複合結構，此複合結構為凸起處表面具有 AAO 奈米結構的微米結構。最後採用 PDMS (poly-dimethylsiloxane) 鑄造翻模，製作出凹陷處表面具有 AAO 奈米結構的微米結構之 PDMS 複合模具。其整體流程如【圖 4-2】所示。

4.2 模具製作

4.2.1 奈米結構之 AAO 模板製作

本實驗中的陽極氧化鋁製程主要分為五個步驟，【圖 4-3】為陽極氧化鋁製程示意圖：

- (a) 型號 1070 商用鋁材，純度為 99.7%，表面粗糙度高。
- (b) 陽極氧化鋁製程的第一步驟為「電化學拋光」，首先將實驗用鋁片接上電源供應器陽極，與接上陰極的石墨碳棒一併放入拋光液(百分之八十的酒精與百分之二十的過氧酸以體積比均勻混合)中，並提供 10 V 直流電壓持續 15 分鐘，以得到低粗糙度的鋁材表面。
電化學拋光過程中會由電解液組成「黏滯層」(viscous layer)溶解金屬離子，而因為鋁片表面尖端處其電流密度高於凹陷處，故尖端處的溶解會較凹陷處快速，達到降低鋁片表面粗糙度的效果。
- (c) 接著，將進行「第一次陽極處理」。使用拋光後的鋁片為陽極、石墨碳棒為陰極電極，一併放置入自組裝的陽極氧化電解槽中，電解槽中的溶液為 0.1 M 的草酸溶液，並以固定電壓進行第一次陽極處理。本實驗中所採

用的陽極處理電壓有 80 V、100 V 和 115 V 三種，以比較不同電壓對於 AAO 結構疏水性的影響。

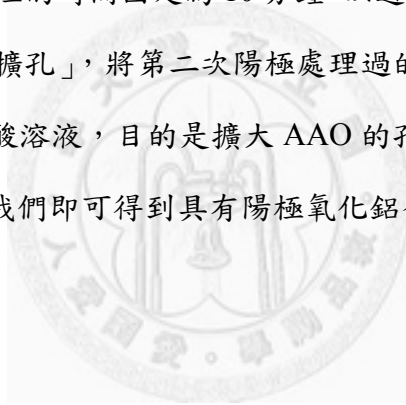
- (d) 第一次陽極處理結束後，接下來為「移除」步驟。將第一次陽極處理過的鋁片放置入 6 wt% 的磷酸溶液中，以 32 °C 的恆溫及固定攪拌轉速的條件下，將鋁片上的氧化層移除。

此步驟的目的在於將雜亂的第一次陽極氧化鋁移除，以便進行第二次陽極處理時，得到較整齊的氧化層。

- (e) 下個步驟為「第二次陽極處理」，其處理參數與方式均和第一次陽極處理相同，惟第二次陽極處理的處理時間通常短於第一次陽極處理。本實驗中第二次陽極處理的時間固定為 10 分鐘，以避免過多製程參數造成混雜。

- (f) 最後的步驟為「擴孔」，將第二次陽極處理過的鋁片浸泡於 32 °C 的恆溫中的 6 wt% 的磷酸溶液，目的是擴大 AAO 的孔洞尺寸。

在經過上述步驟後，我們即可得到具有陽極氧化鋁奈米疏水性結構的 AAO 模板。



4.2.2 微米結構之模具

本實驗所使用的微米結構模具有二，為圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具以及柵欄結構軟模，以下分別討論。

I. 圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具

此模具為新紬晶企業股份有限公司(Key Star Technology, Taiwan)協助製作。使用的模具材料為不鏽鋼片，藉由顯影製程及濕蝕刻製程在不鏽鋼片上蝕刻出 300 乘 300 的圓形孔洞陣列。【圖 4-4】即為此圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具之光學顯微鏡(optical microscope, OM)圖，其孔洞直徑為 145 μm，孔距則為 200 μm

II. 柵欄結構(grating)軟模

本實驗中所使用的柵欄結構軟模為藉由 SU-8 厚膜光阻定義圖案，以及 PDMS 翻模後得到的模具，其結構寬度為 135 μm ，結構間距也為 135 μm ，請見【圖 4-5】。

4.3 PDMS 複合模具製作

PDMS 複合模具之整體流程如【圖 4-2】所示，主要分成三個步驟：第一次氣體輔助熱壓製程，將 AAO 模板結構壓印複製到 PC 薄膜上；第二次氣體輔助熱壓製程，利用微米結構模具壓印以壓印過 AAO 模板的 PC 薄膜，在薄膜上定義微米結構圖案；最後一個步驟是以 PDMS 鑄造翻模，得到 PDMS 複合模具。

4.3.1 第一次氣體輔助熱壓製程

第一次氣體輔助熱壓如【圖 4-6】所示，其目的在於，將 AAO 疏水性結構壓印至 PC 薄膜上，方便之後以 PDMS 翻鑄結構。

在經由陽極氧化鋁製程，得到具 AAO 奈米結構的模板之後，我們便以氣體輔助熱壓方式將 AAO 結構壓印至 PC 薄膜上，流程如下：

- (a) 先將 AAO 模板與 PC 薄膜放置於熱壓機的加熱盤上。
- (b) 在 PC 薄膜與 AAO 模板上放上一層氣密膜(seal film)，並將模腔放置於氣密膜之上，隔絕模腔內外空氣流動。
- (c) 進行加熱，並在加熱過程中灌入氮氣，以固定的壓力保壓，直到溫度達到目標溫度(高於或近於玻璃轉印溫度， T_g)。待腔體溫度達到目標溫度時，再增加氮氣壓力至目標壓力，並以此壓力加壓持續一段時間。由於 PC 是高分子塑化材料，會在溫度達到 T_g 點時軟化，再加上氣體壓力的擠壓，便能將 AAO 模板上的疏水性結構壓印到 PC 薄膜上。
- (d) 冷卻脫模，取出的 PC 薄膜上面即有我們所需要的 AAO 奈米結構(與 AAO 模板成反相結構)。

4.3.2 第二次氣體輔助熱壓製程

第二次氣體輔助熱壓之目的為結合 AAO 奈米結構與微米等級的結構，以使用圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具為例，其流程如【圖 4-7】，步驟如下：

- (a) 先將具 AAO 奈米結構的 PC 薄膜以及圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具堆疊好，放置於熱壓機的加熱盤上。
- (b) 在 PC 薄膜與不鏽鋼模具上放上一層氣密膜(seal film)，同樣將模腔放置於氣密膜之上，隔絕模腔內外空氣流動。
- (c) 進行加熱，並在加熱過程中灌入氮氣，以固定的壓力保壓，直到溫度達到目標溫度(高於或近於 Tg 點)。待腔體溫度達到目標溫度時，再增加氮氣壓力至目標壓力，並以此壓力加壓持續一段時間。

在此步驟中，溫度會將高分子材料的 PC 薄膜軟化，並在氮氣加壓時，因為壓力造成的毛細現象以及材料的表面張力，將軟化的 PC 材料擠入不鏽鋼模具的圓形孔洞內，形成一個個微米圓形凸起。這些微米圓形凸起因為沒有與不鏽鋼模具直接接觸，其上的 AAO 奈米結構不會因此被壓平，而其他與不鏽鋼模具直接接觸的 PC 薄膜部分，其上的 AAO 結構則會因溫度與壓力被不鏽鋼模具壓平。

- (d) 冷卻脫模，此時取出的 PC 薄膜上面之結構為表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形突起陣列，如【圖 4-8】所示。

另外，結合 AAO 奈米結構與微米柵欄結構的方式和上述步驟相同，唯將圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具改換成柵欄結構軟模，進行第二次氣體輔助熱壓製程。

4.3.3 PDMS 軟模翻製

本研究所使用的 PDMS 型號為 SYLGARE 184，由主要膠體(A 劑)與內含白金觸媒的固化劑(Curing agent) (B 劑)組成。本實驗中 A 劑與 B 劑的混合比例為 10 比 1(重量百分比)，而 PDMS 軟模翻製過程如下：

- (a) 得到表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形突起陣列結構之 PC 薄膜後，將之當作母模放入適當容器中，並根據容器的面積以及想要的 PDMS 軟膜厚度，計算出 PDMS 混合溶液(密度約為 1 g/cm^3)應該的重量。
- (b) 依據重量比調配好 PDMS 混合溶液後，使用玻璃棒來攪拌使其 A 劑與 B 劑均勻混和。攪拌的時間可依調配的量來決定，通常攪拌 5 分鐘，讓兩者能充分混和並發生反應作用。
- (c) 為了除去攪拌混和過程中產生的大量氣泡，此時必須除去這些氣泡以避免影響翻模的精度及效果。除氣過程可利用真空除氣機，將調好、攪拌混和均勻後的 PDMS 混合溶液放入，直到溶液中氣泡完全消失變清澈為止。如果沒有真空設備，也可將調好的溶液在室溫中靜置約 10 至 15 分鐘，氣泡將會浮至表面消失，而殘留的氣泡可用針尖將其戳破。
- (d) 將去除氣泡後的 PDMS 混合溶液倒入容器中，並使其均勻塗佈在 PC 母模上。當混合溶液全部倒入後，左右傾斜容器，讓混合溶液流動到各位置，之後保持水平，以免 PDMS 固化後厚度不一致。
- (e) 在室溫下讓此 PDMS 混合溶液靜置一天，即可固化完成。也可藉由熱盤或烘箱加熱(溫度從室溫到 150°C 皆可)，加速 PDMS 的固化時間，加熱溫度越高固化的時間越短，但相對收縮量越大。
- (f) 待 PDMS 固化後小心的剝離即可得到 PDMS 軟模，此 PDMS 軟模即為 PDMS 複合模具。

根據第二次氣體輔助熱壓製程所使用的模具不同，本實驗中的 PDMS 複合模具分為兩種：其模具結構為表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形凹孔陣列，為敘述方便，以下簡稱做 PDMS 凹孔複合模具，可見於【圖 4-9】；而模具結構為表面具有 AAO 奈米結構的柵欄結構，則簡稱為 PDMS 柵欄複合模具，為【圖 4-10】所示。

4.4 陽極氧化鋁製程參數對疏水性之影響

如前文所提，陽極氧化鋁結構具有疏水特性，而為比較不同 AAO 製程參數對於疏水性的影響與差異，本節特地進行探討。探討參數有 AAO 製程步驟差異、一次陽極處理時間、陽極處理電壓和擴孔時間四個部份。

4.4.1 AAO 結構疏水性探討方式

【圖 4-11】為本實驗之流程：

(a) 首先藉由不同的實驗參數製做出不同的 AAO 模板。

本實驗中陽極氧化鋁製程的探討參數有：製程步驟、陽極處理電壓、一次陽極處理時間、擴孔時間。

本實驗中陽極氧化鋁製程的固定參數則為：拋光液為百分之八十的酒精與百分之二十的過氯酸以體積比均勻混合；陽極處理的電解液為 0.1 M 草酸溶液，並固定在 4 °C 的低溫中進行陽極反應；移除液和擴孔溶液均為 6 wt% 磷酸溶液，定溫 32 °C，以固定轉動速率攪拌。

(b) 接著以氣體輔助熱壓製程(Tembossing = 155 °C, Pembossing = 20 kgf/cm²)

將這些 AAO 模板的結構壓印於 PC 薄膜上。

(c) 使用 PDMS 鑄造翻模，將不同 PC 薄膜上的結構翻模於 PDMS 軟模表面。

(d) 量測這些 PDMS 軟模表面與水珠的接觸角，並進行比較。

【圖 4-12】為水珠在無任何處理的 PDMS 表面上之接觸角，約為 115°，實驗中即以此接觸角角度作為疏水效果的基準點。

4.4.2 鋁材選用

本實驗所使用的鋁材為一般商業用 99.7% 純度的鋁材，商用型號為 1070(邦杰材料科技股份有限公司)，因其仍含有不少雜質，因此經過陽極氧化鋁製程所產生的奈米孔洞排列並不如 5N 鋁材(純度為 99.999%)來得整齊，甚至在陽極處理中由

於氧化反應集中於鋁材的雜質部分，產生了許多微米尺寸等級的大孔洞，陽極氧化鋁應生成的奈米孔洞則分布於這些大孔洞之上，而非高純度鋁材經陽極氧化鋁製程後會生成的六角形奈米孔洞陣列。然而，此種混雜著不同尺寸等級的 AAO 結構類似荷葉表面的結構，疏水效果反而較 5N 鋁材所生成的 AAO 奈米結構優良 [40]，因此本實驗選用此種鋁材進行陽極氧化鋁製程及疏水性試驗。

4.4.3 AAO 製程步驟對疏水性之影響

如前文所敘，一般的陽極氧化鋁製程包含：拋光、一次陽極處理、移除、二次陽極處理、擴孔這五個步驟。然而，本實驗的主要目的為製作出荷葉表面般的疏水性奈米結構，整齊具規律性的陽極氧化鋁奈米陣列結構並非本實驗所求，是以在探討 AAO 結構疏水性的第一部份，改變的參數為製程步驟。

此實驗製作的陽極氧化鋁模板有三，用以比較無拋光 AAO 製程、無二次陽極處理 AAO 製程，以及完整 AAO 製程 (分別為 AAO 模板 α 、 β 、 γ)，對於 AAO 結構疏水性的影響，製程參數如表 4-1。

【圖 4-13】為此三模板的 SEM 圖，由圖可以看出，AAO 模板 α 的表面相當凹凸不平，具有許多大凹孔，這些凹孔的出現應為使用的鋁片其表面粗糙度不佳，導致陽極反應加速侵蝕鋁片表面凹陷處所形成；而大凹孔中的小凹孔，則為陽極氧化鋁反應所形成的奈米孔洞。另外，根據文獻 [39]，陽極氧化鋁奈米孔洞可在反應開始幾秒內快速長成幾百奈米的尺寸，但由圖可以看出僅經過一次陽極處理的 AAO 模板 β ，幾乎未能形成任何明顯的結構。模板 γ 的 SEM 圖顯示其結構與模板 α 類似，均產生許多凹孔，但孔洞的結構較為交雜緻密。

完成此三片 AAO 模板之後，進行這些 AAO 模板疏水效果的探討，探討方式如 4.4.1 小節所敘，在此便不再重複，而接觸角量測結果如【圖 4-14】所示：

複製了模板 α (未經拋光步驟)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-14(a)】，約為 125° ，相較於未經任何處理的 PDMS 表面，其疏水效果略

為提升；複製了模板 α (未經第二次陽極處理步驟)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-14(b)】，僅為 115° ，與未經任何處理的 PDMS 表面之接觸角相同，顯示此製程方式所得的 AAO 模板，對於 PDMS 材料表面的疏水性並無提升的功用；複製了模板 α (未經第二次陽極處理步驟)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-14(c)】，為 133° 。比表面無任何處理的 PDMS 之接觸角高了近 20° ，顯示此 AAO 模板結構可提升 PDMS 表面之疏水性。

以上的量測數據同樣標示在表 4-1，根據實驗數據，不難發現，經過完整製程所得到的 AAO 結構具有最佳的疏水效果，而只經過一次陽極處理的 AAO 結構並不具備特殊的疏水效果，係因其陽極處理時間過短，無法讓陽極氧化鋁反應充分進行。

4.4.4 陽極處理電壓不同對疏水性之影響

陽極處理的電壓與孔洞間距(interpore distance)呈線性關係，而在這一小節，要探討的參數為不同陽極處理電壓對於 AAO 結構疏水性的影響。本實驗中所使用的陽極處理電壓分別為 40 V、80 V、100 V，以及 115 V(分別為 AAO 模板 A、B、C、D)，電壓範圍與陽極處理溶液的種類及濃度有關，未避免過多參數變動，本論文中一律採用 0.1 M 草酸溶液作為陽極處理溶液。其他製程參數如表 4-2。

【圖 4-15】為表 4-2 中模板 A、B、C 和 D 的 SEM 圖。採用 40 伏特作為陽極處理電壓的模板 A 並無特殊結構，很可能是因為電壓不夠高，在 0.1 M 的草酸濃液中難以形成陽極氧化鋁結構。模板 B 的 AAO 結構為陽極處理電壓為 80 伏特的製程參數下所得，可以看見其表面凹凸不平，具有許多微米級大孔洞，而這些大孔洞中又有奈米級 AAO 孔洞的生成，產生了微米與奈米等級混和的結構。根據量測結果，這些 AAO 孔洞間距在 100 nm 到 140 nm 之間；模板 C 的結構與模板 B 類似，微米級孔洞略大，而 AAO 孔洞間距則在 150 nm 到 190 nm 之間；模板 D 之微米孔洞則有著很大的高低差，AAO 孔洞間距則介於 165 nm 到 210 nm 之間。

得到此四片 AAO 模板之後，接著便探討這些 AAO 模板的疏水效果，探討方式同樣如 4.4.1 小節所敘，在此便不再贅述。

複製了模板 A(使用的陽極處理電壓為 40 V)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-16(a)】，藉由接觸角的實驗數據可以看出，40 伏特陽極處理電壓所生成的陽極氧化鋁結構對於 PDMS 疏水性的提昇並沒有幫助，僅只 115° ，和無任何處理的 PDMS 表面之疏水性幾乎沒有差異；複製了模板 B(使用的陽極處理電壓為 80 V)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-16(b)】，約為 145° ，幾近 150° 的超疏水性，證實在此製程參數下得到的 AAO 結構，確實可用於提昇 PDMS 軟模表面之疏水性；複製了模板 C(使用的陽極處理電壓為 100 V)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-16(c)】，與使用模板 B 的結果相同，也高達 145° ，表示此製程參數所得的 AAO 結構同樣可應用於提昇 PDMS 軟模之疏水性；複製了模板 D(使用的陽極處理電壓為 115 V)之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-16(d)】，大約為 130° ，換句話說，此陽極處理電壓製得的 AAO 結構可稍微提昇 PDMS 表面疏水性。

由於 99.7%純度的鋁片經陽極氧化鋁製程得到的 AAO 結構並不規律平整，難以測量孔距，但可藉實驗數據大致推斷，AAO 結構中過小的孔距對於疏水效果沒有幫助；疏水性最佳的 AAO 奈米孔距，為陽極處理電壓 80 伏特到 100 伏特之間所產生的孔距大小(100 至 190 nm)；當陽極處理電壓高達 115 伏特時，生成的 AAO 結構孔距反而不如 100 伏特的結構孔距所能提供的疏水效果。

4.4.5 一次陽極處理時間對疏水性之影響

一次陽極處理時間與陽極氧化鋁結構之整齊性和結構深度呈線性關係，而本節旨在探討一次陽極處理時間對於疏水性的影響。在本實驗中，變動參數為一次陽極處理的時間，為 3 小時、5 小時和 7 小時(分別為 AAO 模板 X、Y、Z)，陽極處理電壓固定為 80 伏特。其他製程參數如表 4-3。

【圖 4-17】為 AAO 模板 X、Y、Z 的 SEM 圖，三片模板的一次陽極處理時間分別為 3 小時、5 小時及 7 小時，由圖可以看出，隨著一次陽極處理時間的增加，模板上的結構越趨整齊。模板 X 的大凹孔眾多且高度起伏大；模板 Y 的結構起伏較小；模板 Z 的凹孔則相對最小且起伏較淺。

得到此三片 AAO 模板之後，接著便探討這些 AAO 模板的疏水效果，探討方式同樣如 4.4.1 小節所敘，在此便不再贅述。

【圖 4-18(a)】所使用的 AAO 模板 X 之一次陽極處理時間為 3 小時，此 PDMS 軟膜表面之接觸角約為 130° ，高於無任何處理的 PDMS 軟膜表面之接觸角 15° ；

【圖 4-18(b)】採用的 AAO 模板 Y 之一次陽極處理時間則為 5 小時，此 PDMS 軟膜表面之接觸角約為 145° ，接近超疏水性的接觸角表示此 AAO 模板可用來提昇 PDMS 表面的疏水效果；【圖 4-18(c)】所使用的 AAO 模板 Z 則採用 7 小時的一次陽極處理時間，此 PDMS 軟膜表面之接觸角僅約為 123° ，相較於無任何處理的 PDMS 軟膜表面之接觸角，僅略為提升 8° 左右，顯然此 AAO 模板結構對於提升 PDMS 軟膜表面的疏水性並無太大的助益。

由實驗數據推論，當一次陽極處理的時間為 3 小時與 5 小時，增加一次陽極處理的時間確實可以提升 AAO 結構的疏水性，甚至可以達到接近超疏水性的成果；但當陽極處理時間高達 7 小時，反而使得 AAO 結構過於整齊，失去其疏水效果。

4.4.6 擴孔時間不同對疏水性之影響

擴孔的目的在於讓陽極氧化鋁孔洞的尺寸變大，達到所要求的大小，而擴孔時間與 AAO 孔洞尺寸成正比。在這一小節，將探討擴孔時間對於 AAO 結構疏水性的影響，擴孔時間分別為 7 分鐘、12 分鐘，和 30 分鐘，其他製程參數如表 4-4。

【圖 4-19】為表 4-4 三片 AAO 模板的 SEM 圖，分別為擴孔 7 分鐘的模板 I，擴孔 12 分鐘的模板 II，以及擴孔 30 分鐘的模板 III。模板 I 的 AAO 孔洞呎吋為 20

nm 到 60 nm 之間；模板 II 的 AAO 孔洞尺寸則為 50 至 80 nm；模板 III 的 AAO 孔洞尺寸則為 105 nm 到 140 nm 之間。

得到此三片 AAO 模板之後，接著便探討這些 AAO 模板的疏水效果，探討方式同樣如 4.4.1 小節所述，在此便不再贅述。

【圖 4-20(a)】為複製 AAO 模板 I(擴孔 7 分鐘)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，約為 133° ，高於無任何處理的 PDMS 表面之接觸角近 20° ；【圖 4-20(b)】為複製 AAO 模板 II(擴孔 12 分鐘)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，為 145° ，明顯提升了 PDMS 的疏水性，效果也較模板 I 來的優良；【圖 4-20(c)】則為複製模板 III 結構的 PDMS 表面之接觸角，約為 129° ，與擴孔 7 分鐘的模板 I 之結果差異不大，但遜色於擴孔 12 分鐘的模板 II 之結果。

由實驗數據推斷，提高擴孔時間，可以有效地增強 AAO 結構的疏水效果，但當擴孔時間達到某一定的程度時，過大的孔徑卻使得 AAO 結構的疏水性下降。

4.4.7 本節結論

表 4-5 為本實驗中所有 AAO 模板的製程參數與接觸角量測值，大致整理於【圖 4-21】到【圖 4-24】。而根據實驗數據，關於陽極氧化鋁製程對於 AAO 結構的疏水性之影響，可歸納出以下幾點結論：

- 一、經過兩次陽極處理的 AAO 結構，其疏水效果比只經過一次陽極處理的 AAO 結構的疏水效果優良，也勝過未經拋光步驟的 AAO 結構。
- 二、以 0.1 M 草酸溶液作為陽極處理溶液的情況下，40 伏特的陽極處理電壓製作出的 AAO 結構不具疏水效果，而隨著陽極處理電壓的上升，AAO 結構之疏水效果也隨之增長，但當電壓超過 100 伏特時，疏水效果卻反而下降。
- 三、一次陽極處理時間越久，代表的是 AAO 結構將會越整齊，而實驗數據顯示，在陽極處理電壓為 80 伏特和 100 伏特時，AAO 結構之疏水效果與一

次陽極處理時間成正比；但當陽極處理電壓達到 115 伏特時，一次陽極處理時間對 AAO 結構的疏水效果影響不大。但很明顯的，當一次陽極處理時間過久（7 小時），AAO 結構的疏水效果反而下降。

四、從大部分的實驗數據看來，擴孔時間對於 AAO 結構的疏水效果影響不大。但就針對表 4-5 中 8、9、10（同樣為陽極處理電壓 80 伏特、一次陽極處理時間 5 小時，擴孔時間分別為 7、12、30 分鐘）和 17、18、19（同樣為陽極處理電壓 100 伏特、一次陽極處理時間 5 小時，擴孔時間分別為 7、12、30 分鐘）這兩組 AAO 模板結構而言，適中的擴孔時間產生了特別優良的疏水效果。

五、目前最佳的陽極氧化鋁製程參數為：

- I. 模板 9：拋光 15 分鐘；一次陽極處理電壓 80 伏特，5 小時；移除 2.5 小時；擴孔 12 分鐘。
- II. 模板 18：拋光 15 分鐘；一次陽極處理電壓 100 伏特，5 小時；移除 3 小時；擴孔 12 分鐘。

此二 AAO 模板的結構均能大幅提昇 PDMS 疏水性，讓 PDMS 軟模表面與水珠的接觸角達到約 145° 的高角度，接近超疏水性的定義。而考量到 80 伏特的陽極處理電壓之穩定性較佳，製作複合模具的 AAO 模板之製程參數為表 4-5 模板 9 的製程參數。

4.5 氣輔輔助熱壓製程參數對疏水性之影響

經由上一節的探討得知最佳 AAO 結構疏水效果的製程參數，而本節中，我們將探討壓印 AAO 奈米結構於 PC 薄膜上的氣體輔助微熱壓製程中，溫度與壓力對於複製結構之疏水性的影響。

4.5.1 第一次氣體輔助熱壓製程對疏水性影響之探討方式

- (a) 首先，以表 4-5 中 AAO 模板 9 作為氣體輔助熱壓製程的模具。
- (b) 將 AAO 模板與 PC 薄膜一併放至於熱壓機上，並在模板及 PC 薄膜上覆蓋氣密膜，然後將模腔放置其上，密閉模腔。
- (c) 控制不同的製程溫度或壓力，進行氣體輔助熱壓製程。
- (d) 完成氣體輔助熱壓製程，得到具 AAO 模板結構的 PC 薄膜，接著利用 PDMS 複製此 PC 薄膜結構。
- (e) 取下固化成型的 PDMS 軟模，並量測其具 AAO 結構面與水珠的接觸角。

4.5.2 第一次熱壓溫度對疏水性之影響

對於像 PC 這類的高分子塑化材料而言，當溫度高於玻璃轉印溫度時，由於高分子鍵結力降低，材料軟化，使其容易在壓力之下塑型。本節便是要探討氣體輔助熱壓製程中，不同的溫度在 PC 薄膜上壓印出的 AAO 結構，其疏水性的差異。

如表 4-6 所示，薄膜 A、B、C 分別代表不同氣體輔助熱壓製程溫度下，壓印上 AAO 奈米結構的 PC 薄膜，熱壓壓力同樣為 20 kgf/cm^2 ，熱壓溫度則分別為 150°C 、 155°C ，和 160°C 。

【圖 4-25】為表 4-6 三片 PC 薄膜的 SEM 圖，分別為熱壓溫度為 150°C 的薄膜 A，分別為熱壓溫度為 155°C 的薄膜 B，以及分別為熱壓溫度為 160°C 的薄膜 C。由圖可以看出，在熱壓溫度為 150°C 時(薄膜 A)，由於溫度不夠高，無法徹底軟化 PC 材料，使得 PC 基材仍有許多部分沒有壓印出 AAO 模板結構，維持平面，而有壓印出結構的部分則為一個個的柱狀突起，但結構高度不高。

當熱壓溫度達到 155°C 時(薄膜 B)，PC 基材因受熱軟化，成功壓印出 AAO 模板上的微米級大孔洞，甚至成功地將 PC 材料擠壓入 AAO 模板上陽極氧化鋁奈米孔洞，拔模後形成一個個細柱狀突起，類似荷葉表面的情況。

但當熱壓溫度達到 160°C 時(薄膜 C)，壓印情況卻不若 155°C 來的完整，而

像是 150 °C 時同樣有些部分沒壓印到，但壓印了結構的部分其柱狀突起類似 155 °C 的柱狀突起，高度較 150 °C 的結構高度來得高。之所以會有這種情況，推測原因可能是因為 AAO 模板此處微米級大孔洞過深，使得 PC 材料即便軟化也無法順利壓入；或是因為熱壓機操作失誤，使得結構複製不全。

我們將這三片薄膜藉由 PDMS 鑄造翻模，複製其表面結構，再在這些 PDMS 軟模上滴上水滴，量測其接觸角。【圖 4-26】為接觸角量測結果：

複製了薄膜 A(熱壓溫度為 150 °C)結構之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-26(a)】，約為 122°，與未有任何結構的 PDMS 表面之接觸角相差不大，顯示此熱壓製程溫度對於疏水效果的提升並無太大助益；複製了薄膜 B(熱壓溫度為 155 °C)結構之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-26(b)】，約為 145°，具有良好的疏水性；複製了薄膜 C(熱壓溫度為 160 °C)結構之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-26(c)】，約為 137°，優於熱壓溫度為 150 °C 之情況，但卻略遜於熱壓溫度為 155 °C 的結果。

而為確認熱壓溫度對於疏水效果之影響，以下我們加大壓力，以 30 kgf/cm² 的壓力進行氣體輔祝熱壓，熱壓溫度則同樣分別為 150 °C、155 °C，和 160 °C，製程參數如表 4-7 所示。

【圖 4-27】為表 4-7 三片 PC 薄膜的 SEM 圖，分別為熱壓溫度為 150 °C 的薄膜 D，分別為熱壓溫度為 155 °C 的薄膜 E，以及分別為熱壓溫度為 160 °C 的薄膜 F。由圖可以看出，在熱壓溫度為 150 °C 時(薄膜 D)，由於溫度不夠高，即便壓力加大至 30 kgf/cm²，依然無法在整塊 PC 基材上壓印出 AAO 模板結構；當熱壓溫度達到 155 °C 時(薄膜 E)，與壓力為 20 kgf/cm² 的情況相同，成功壓印出 AAO 模板上的微米級與奈米柱狀結構；當熱壓溫度達到 160 °C 時(薄膜 F)，壓印情況與 155 °C 類似，同樣地複製出了 AAO 模板上複合微奈米的結構。

我們將這三片薄膜藉由 PDMS 鑄造翻模，複製其表面結構，再在這些 PDMS 軟模上滴上水滴，量測其接觸角。【圖 4-28】為接觸角量測結果：

複製了薄膜 D(熱壓溫度為 150 °C)結構之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-28(a)】，約為 120°，僅略為提升 PDMS 表面之疏水性；複製了薄膜 E(熱壓溫度為 155 °C)結構之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-28(b)】，約為 145°，疏水效果良好；複製了薄膜 F(熱壓溫度為 160 °C)結構之 PDMS 軟模，其表面與水珠的接觸角量測結果為【圖 4-28(c)】，高達 147°，略優於熱壓溫度為 155 °C 之情況。

由上述實驗成果可知，在 150 到 160 °C 的溫度範圍內，加高熱壓溫度對於提升 PDMS 表面疏水效果有所幫助，但當溫度達到 155 °C 時，已足夠軟化 PC 材料，因此其疏水效果與熱壓溫度為 160 °C 的疏水效果相差無幾。

4.5.3 第一次熱壓壓力對疏水性之影響

在氣體輔助熱壓製程中，加壓過程是使塑化基材成型的重要步驟，過小的壓力可能會讓模具的結構無法完全複製到基材表面，過大的壓力則可能使得軟化的基材變形，讓壓印的結構失去精確性。而本小節要探討的因素為不同的熱壓壓力對於壓印出來的 AAO 結構，其疏水效果的影響。

【圖 4-29(a)】為表 4-6 薄膜 A($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)的 SEM 圖；【圖 4-29(b)】為表 4-7 薄膜 D($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)的 SEM 圖。由圖所見，兩者結構類似，均有相當大的部分沒有壓印上 AAO 模板結構。

【圖 4-30(a)】為複製薄膜 A($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，約為 122°，僅略高於表面沒有結構的 PDMS 之疏水性；【圖 4-30(b)】為複製薄膜 I($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，僅為 120°，和前者相差不多，對 PDMS 表面之疏水性並無太大的提升。

【圖 4-31(a)】為表 4-6 薄膜 B($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$)的 SEM 圖；【圖 4-31(b)】為表 4-7 薄膜 E($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$)的 SEM

圖，可以看出其結構明顯，複合了微米等級的突起與奈米等級的柱狀物。

而用 PDMS 翻鑄薄膜後量測接觸角之結果如【圖 4-32】所示：

【圖 4-32(a)】為複製薄膜 B($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，約為 145° ，疏水性良好；【圖 4-32(b)】為複製薄膜 II($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，約為 145° ，疏水性同樣良好，與薄膜 B 的疏水效果一樣。

【圖 4-33(a)】為表 4-6 薄膜 C($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)的 SEM 圖；【圖 4-33(b)】為表 4-7 薄膜 F($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)的 SEM 圖，後者之複合結構較前者明顯，理由已於前一小節敘述過，在此不再贅敘。

而用 PDMS 翻鑄薄膜後量測接觸角之結果如【圖 4-34】所示：

【圖 4-34(a)】為複製薄膜 C($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，約為 137° ，高於一般 PDMS 之疏水性；【圖 4-34(b)】為複製薄膜 F($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$, $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)結構的 PDMS 表面與水珠之接觸角，高達 147° ，為目前量測之最佳成果，大幅地提昇了 PDMS 表面的疏水性。

不論是固定 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $155 \text{ }^\circ\text{C}$ 或 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ，由實驗結果看來，熱壓壓力為 20 kgf/cm^2 或 30 kgf/cm^2 的疏水效果相差無幾，可推論氣體輔助熱壓製程中熱壓壓力對於疏水效果的影響不如熱壓溫度。

4.5.4 第二次氣體輔助熱壓製程對疏水性之影響

經由上述兩小節，得到的最佳第一次氣體輔助熱壓製程參數為 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 及 30 kgf/cm^2 。而由於本研究的目的是要結合 AAO 奈米結構於微米結構之上，因此勢必要經過兩次氣體輔助熱壓製程來結合兩者。此小節的目的便在於確認第二次氣體輔助熱壓製程是否會降低 AAO 奈米結構的疏水效果。

首先，以上面兩小節得到的最佳參數進行第一次氣體輔助熱壓製程，將 AAO

模板上的奈米結構壓印至 PC 薄膜上，熱壓溫度為 155 °C，熱壓壓力為 20 kgf/cm²，加壓 1 分鐘。得到此具有 AAO 結構的 PC 薄膜後，便以此為基材，進行第二次氣體輔助熱壓製程，模具則是一塊中央有 10 公厘直徑大小的圓形孔洞。為避免製程溫度過高導致 AAO 結構融化，實驗中採用的目標溫度分別為 140 °C 和 145 °C，熱壓壓力則為 25 kgf/cm²，加壓 1 分鐘。如此將會得到中間突起表面具有 AAO 結構的 PC 薄膜，以此為母模，再使用 PDMS 鑄造翻模，得到凹孔表面有 AAO 結構的 PDMS 軟模，最後量測其接觸角。

【圖 4-35】為本實驗的量測結果：

【圖 4-35(a)】為第二次氣體輔助微熱壓製程中，採用的熱壓溫度為 140 °C 的結果，此 PDMS 的複製結構與水滴的接觸角約為 143°，與先前第一次氣體輔助熱壓製程的最佳結果(145°)並無太大影響，依然具有良好的疏水性，可知在此參數下，第二次氣體輔助微熱壓製程對於疏水性並無太大的不良影響。

【圖 4-35(b)】則為目標溫度為 145 °C 的結果，此接觸角約為 134°，比第一次氣體輔助微熱壓製程後的接觸角低了將近十度，可知在此溫度下，會對降低複製 AAO 結構的疏水性，相較之下疏水性較差。

4.5.5 本節結論

經由本節實驗結果可知，藉由氣體輔助微熱壓製程，搭配適當的參數，不僅可以成功複製 AAO 結構於 PC 薄膜上，更可以進一步結合其它結構與 AAO 結構，同時不影響 AAO 結構的疏水效果，製做具有疏水效果的複合模具。

而本節探討所得的結果有以下幾點：

- 一、熱壓溫度對於疏水效果之影響極大，當溫度在 150 °C 時，由於無法完全軟化 PC 材料，使得 AAO 模板結構無法良好地壓印在基材上，疏水效果不佳；當溫度為 155 °C 及 160 °C 時，PC 材料徹底軟化，可有效地壓印出 AAO 模板結構，大為提升翻模得的 PDMS 表面的疏水性。

- 二、藉由氣體輔助熱壓製程複製 AAO 模板結構於 PC 薄膜上時，熱壓壓力對於疏水效果之影響不大。
- 三、可得到最佳疏水效果的第一次氣體輔助熱壓製程參數為 160 °C 及 30 kgf/cm²，此參數下，可得到最後的接觸角為 147°。
- 四、透過適當的製程參數，第二次氣體輔助熱壓製程並不會對 AAO 結構的疏水效果產生太大的影響。當第二次氣體輔助熱壓製程參數為 140 °C，25 kgf/cm² 時，可以得到 143° 的接觸角；但當第二次氣體輔助熱壓製程參數為 145 °C，25 kgf/cm² 時，接觸角則下降到 134°，疏水效果較差。
- 五、本節實驗所得的最佳第一次與第二次氣體輔助熱壓製程參數分別為：
- I. 第一次熱壓溫度 160 °C，壓力 30 kgf/cm²，1 min
 - II. 第二次熱壓溫度 140 °C，壓力 25 kgf/cm²，1 min。

4.6 複合模具之缺點

由 PDMS 凹孔複合模具（【圖 4-36】）的 OM 圖可看出，其圖案突起處有許多黑色斑紋。這是因為我們進行第一次氣體輔助熱壓製程後，AAO 奈米結構將會被壓印至 PC 薄膜，而當進行第二次氣體輔助熱壓製程時，圓孔孔洞陣列的不鏽鋼模具或柵欄結構軟模非凹陷處的平面結構應該會將 PC 薄膜上的 AAO 奈米結構壓平，但在 140°C、25 kg/cm² 的條件下無法完全將這些 AAO 奈米結構壓平，導致這些凹凸不平的黑色小斑紋產生。為此，我們嘗試了不同的第二次氣體輔助熱壓參數，以期將這些黑色斑紋去除。

【圖 4-37】為第二次氣體輔助熱壓製程中，以四個不同參數製作的複合模具 OM 圖：

【圖 4-37(a)】中所使用的熱壓溫度為 140 °C，壓力 30 kgf/cm²；【圖 4-37(b)】的熱壓溫度則是 140 °C，壓力提高到 40 kgf/cm²。由此兩模具圖可看出，在同樣為 140 °C 的條件下，即便調高熱壓壓力，對於消去黑色斑紋的作用不大。很可能是

因為 140 °C 的溫度不足以軟化 PC 材料，使得熱壓效果不明顯。

【圖 4-37(c)】中所使用的熱壓溫度為 145 °C，壓力 30 kgf/cm²；【圖 4-37(d)】的熱壓溫度則是 145 °C，壓力提高到 40 kgf/cm²。由此兩模具圖可看出，當溫度升高為 145 °C 時，模具上的黑色斑紋大部分已不存在，尤其是熱壓壓力為 40 kgf/cm² 時製作出的模具，其結構突起處更是顯得平整，在下一章節，此模具也將被運用於轉印製程中，以測試其實用性。

4.7 本章結論

為成功製作出轉印製程中不易產生殘留墨水、殘留層的複合模具，本章藉由兩次氣體輔助熱壓製程，將 AAO 奈米結構與其他的微米尺寸等級之結構結合，製作出不同的 PDMS 複合模具。其中，我們證實了藉由 AAO 奈米結構的特殊性質，可以改善 PDMS 軟模表面的疏水性，並測試各種陽極氧化鋁製程參數，諸如製程步驟、陽極處理電壓、一次陽極處理時間、擴孔時間，以期求得能提供最佳疏水效果的 AAO 模板。另外，我們也對氣體輔助熱壓製程對於複製結構的疏水效果進行探討，包含第一次熱壓溫度、第一次熱壓壓力，以及第二次氣體輔助熱壓製程對於 AAO 結構的疏水效果產生的影響，並求得最佳熱壓參數。同時，我們並試圖改善複合模具上黑色斑紋的問題，以期得到最佳的轉印成果。

表 4-1 AAO 製程步驟對疏水性之影響

	拋光	一次陽極處理	移除	二次陽極處理	擴孔	接觸角
模板 α	-	80 V, 1 hr	90 min	80 V, 10 min	15 min	125°
模板 β	15 min	80 V, 10 min	-	-	15 min	115°
模板 γ	15 min	80 V, 1 hr	90 min	80 V, 10 min	15 min	133°

表 4-2 陽極處理電壓對疏水性之影響

	拋光	一次陽極處理	移除	二次陽極處理	擴孔	接觸角
模板 A	15 min	40 V, 5 hr	2 hr	40 V, 10 min	12 min	115°
模板 B	15 min	80 V, 5 hr	2.5 hr	80 V, 10 min	12 min	145°
模板 C	15 min	100 V, 5 hr	3 hr	100 V, 10 min	12 min	145°
模板 D	15 min	115 V, 5 hr	3.5 hr	115 V, 10 min	12 min	130°

表 4-3 一次陽極處理時間對疏水性之影響

	拋光	一次陽極處理	移除	二次陽極處理	擴孔	接觸角
模板 X	15 min	80 V, 3 hr	1.5 hr	80 V, 10 min	12 min	130°
模板 Y	15 min	80 V, 5 hr	2.5 hr	80 V, 10 min	12 min	145°
模板 Z	15 min	80 V, 7 hr	4 hr	80 V, 10 min	12 min	123°

表 4-4 擴孔時間對疏水性之影響

	拋光	一次陽極處理	移除	二次陽極處理	擴孔	接觸角
模板 I	15 min	80 V, 5 hr	2.5 hr	80 V, 10 min	7 min	133°
模板 II	15 min	80 V, 5 hr	2.5 hr	80 V, 10 min	12 min	145°
模板 III	15 min	80 V, 5 hr	2.5 hr	80 V, 10 min	30 min	129°

表 4-5 陽極氧化鋁製程參數表

AAO	拋光	一次陽極處理	移除	二次陽極處理	擴孔	接觸角			
1	15 min	40 V, 5 hr	2 hr	40 V, 10 min	12 min	115			
2	-	80 V, 1 hr	90 min	80 V, 10 min	15 min	125			
3	15 min	80 V, 10 min	-	-	15 min	115			
4		80 V, 1 hr	90 min	80 V, 10 min	15 min	133			
5		80 V, 3 hr	1.5 hr	80 V, 10 min	7 min	127			
6					12 min	130			
7					30 min	131			
8					7 min	133			
9					12 min	145			
10					30 min	129			
11		80 V, 5 hr	2.5 hr	80 V, 10 min	7 min	121			
12					12 min	123			
13					30 min	117			
14					7 min	134			
15		100 V, 3 hr	2 hr	100 V, 10 min	12 min	132			
16					30 min	132			
17					7 min	132			
18					12 min	145			
19					30 min	133			
20					7 min	125			
21					100 V, 7 hr	5 hr	100 V, 10 min	12 min	125
22								30 min	128

23	15 min	115 V, 3 hr	2.5 hr	115 V, 10 min	7 min	130
24					12 min	129
25					30 min	130
26		115 V, 5 hr	3.5 hr		7 min	133
27					12 min	130
28					30 min	131
29		115 V, 7 hr	6 hr		7 min	128
30					12 min	125
31					30 min	126

表 4-6 不同熱壓溫度對疏水性之影響 ($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$)

	薄膜 A	薄膜 B	薄膜 C
氣體輔助熱壓溫度	150 °C	155 °C	160 °C
氣體輔助熱壓壓力	20 kgf/cm ² , 1 min		
接觸角	122°	145°	137°

表 4-7 不同熱壓溫度對疏水性之影響 ($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$)

	薄膜 D	薄膜 E	薄膜 F
氣體輔助熱壓溫度	150 °C	155 °C	160 °C
氣體輔助熱壓壓力	30 kgf/cm ² , 1 min		
接觸角	120°	145°	147°

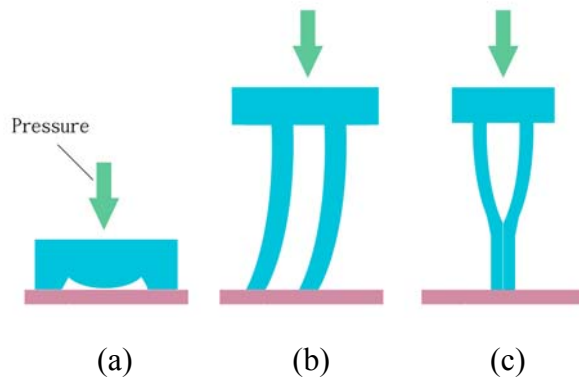


圖 4-1 模具受力變形示意圖

(a) 凹孔下陷(roof collapse)；(b) 挫曲(buckling)；(c) 側向變形(lateral collapse)。

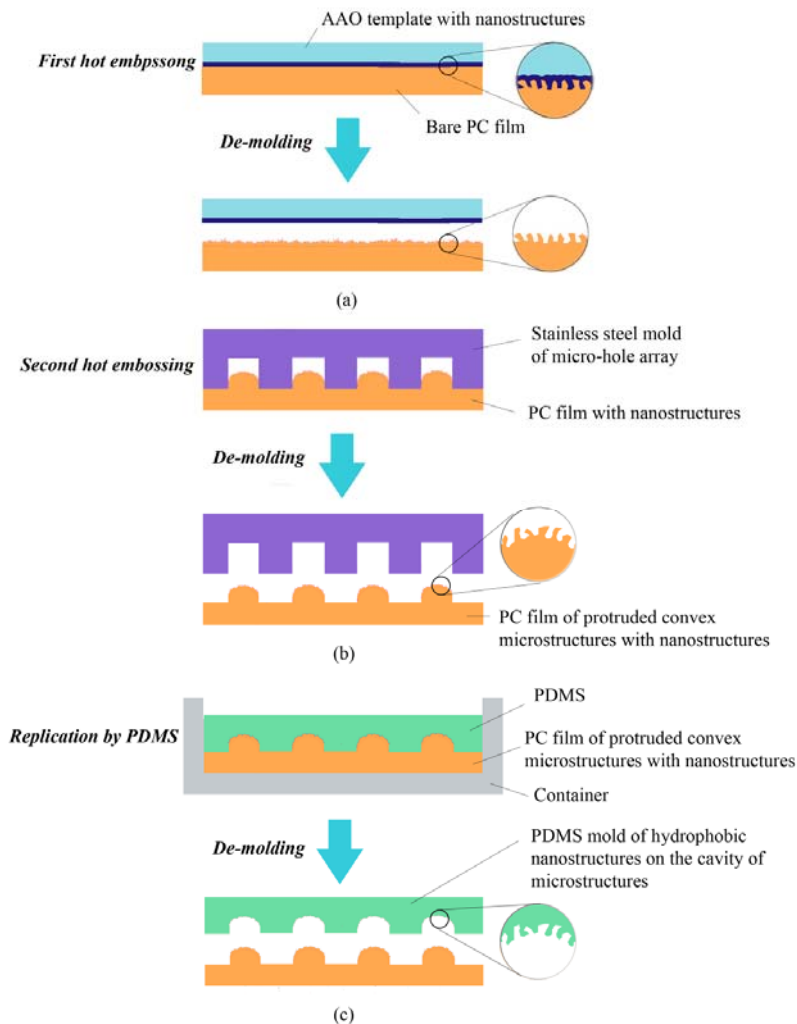


圖 4-2 PDMS 凹孔複合模具整體製作流程示意圖

(a)第一次氣體輔助熱壓製程：將 AAO 奈米結構壓印至 PC 薄膜；(b)第二次氣體輔助熱壓製程：以步驟(a)壓印了 AAO 結構的 PC 薄膜當作基材，利用圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具，壓印出表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形突起陣列；(c)，其模具結構為表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形凹孔陣列。

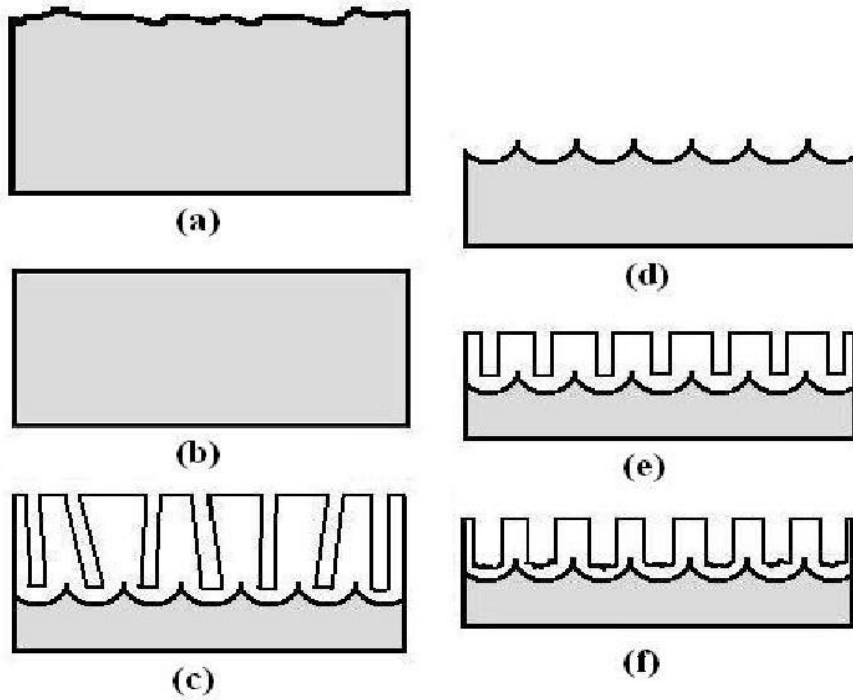


圖 4-3 陽極氧化鋁製程示意圖

(a) 未經處理過的鋁材；(b) 電化學拋光；(c) 第一次陽極處理；(d) 移除；
 (e) 第二次陽極處理；(f) 擴孔。

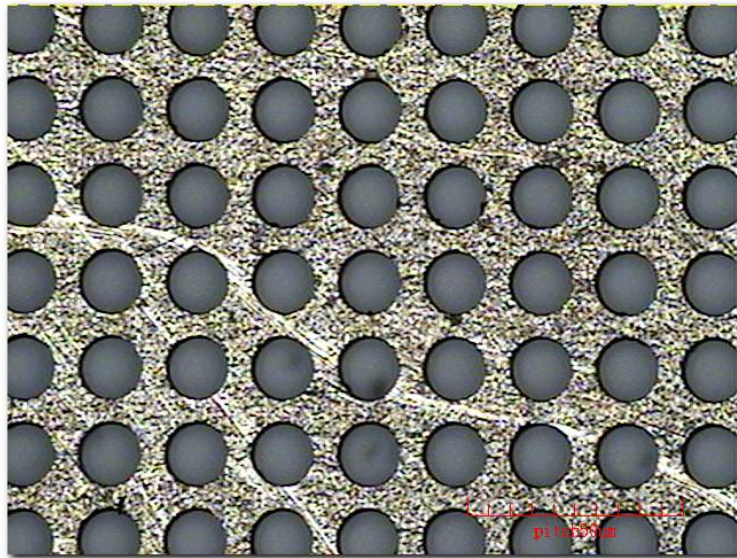


圖 4-4 圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具
 $\text{Ø} = 145 \mu\text{m}$, $\text{pitch} = 200 \mu\text{m}$



圖 4-5 柵欄結構(grating)軟模
寬度：135 μm ，間距：135 μm

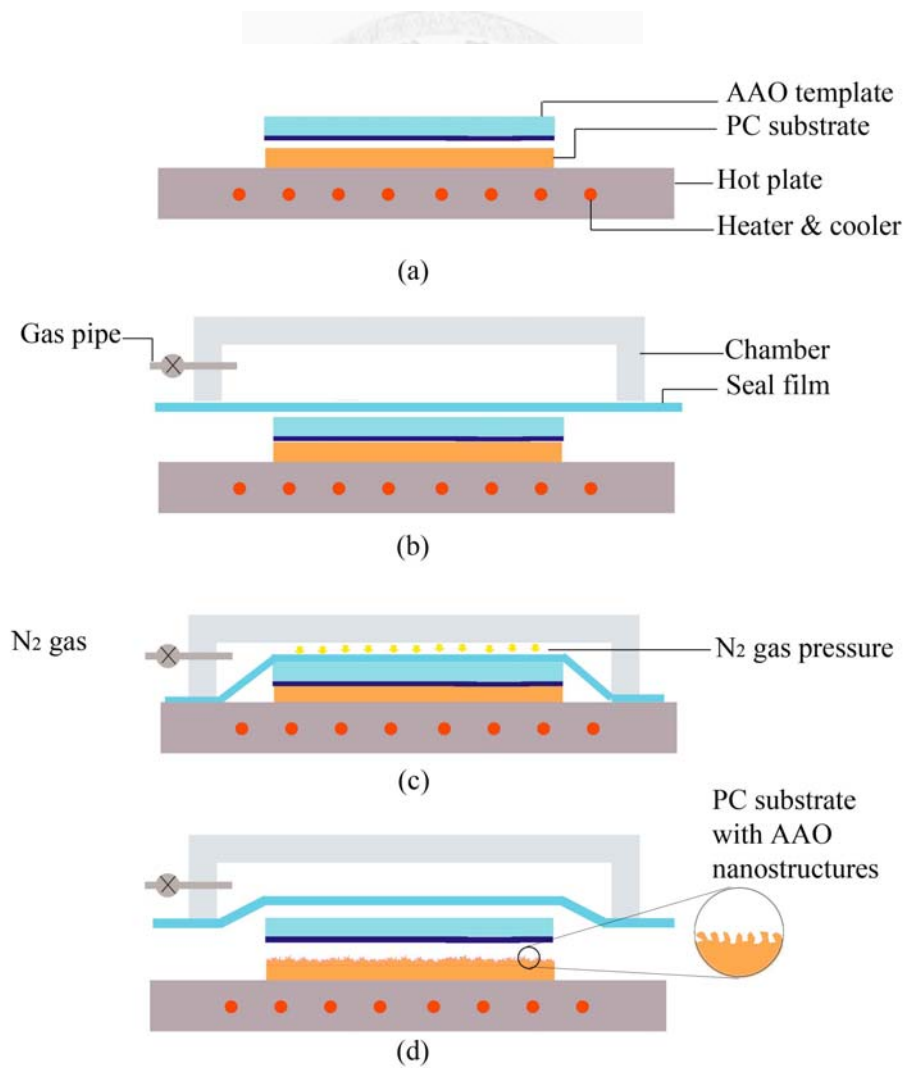


圖 4-6 第一次氣體輔助熱壓示意圖

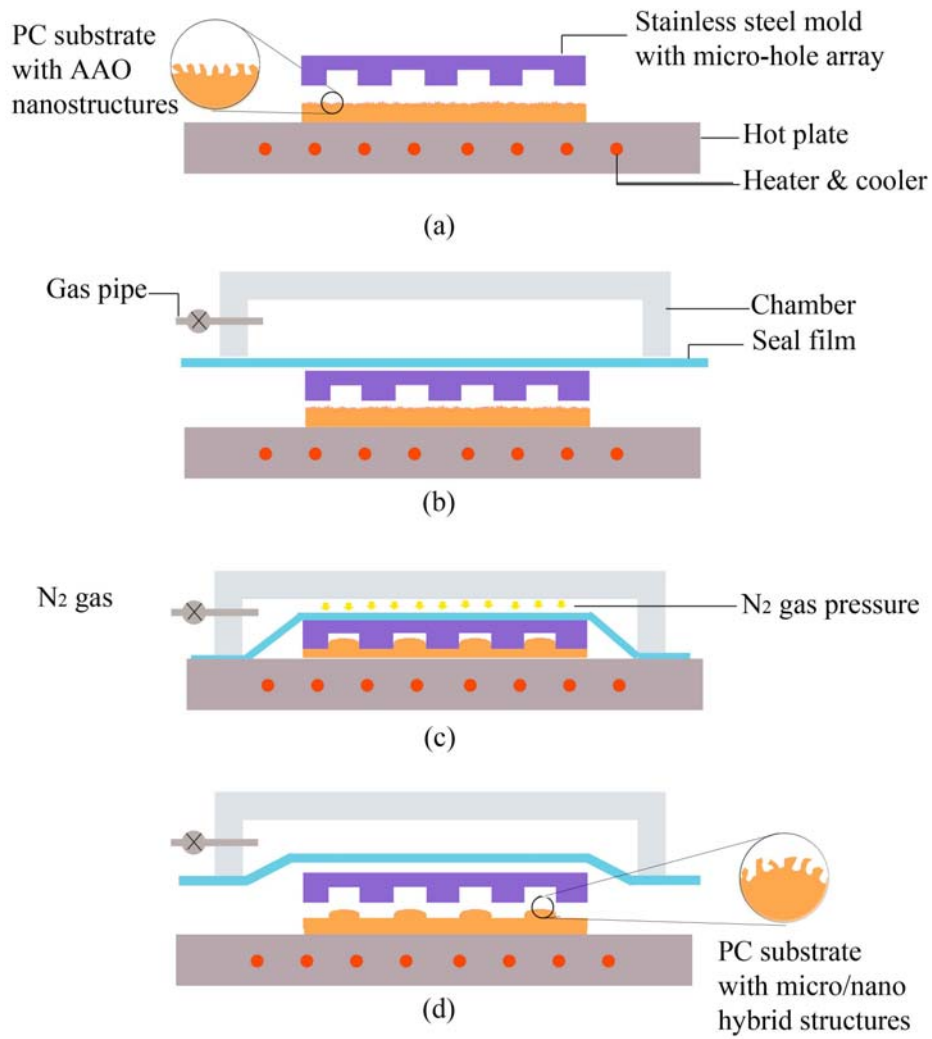


圖 4-7 第二次氣體輔助熱壓示意圖

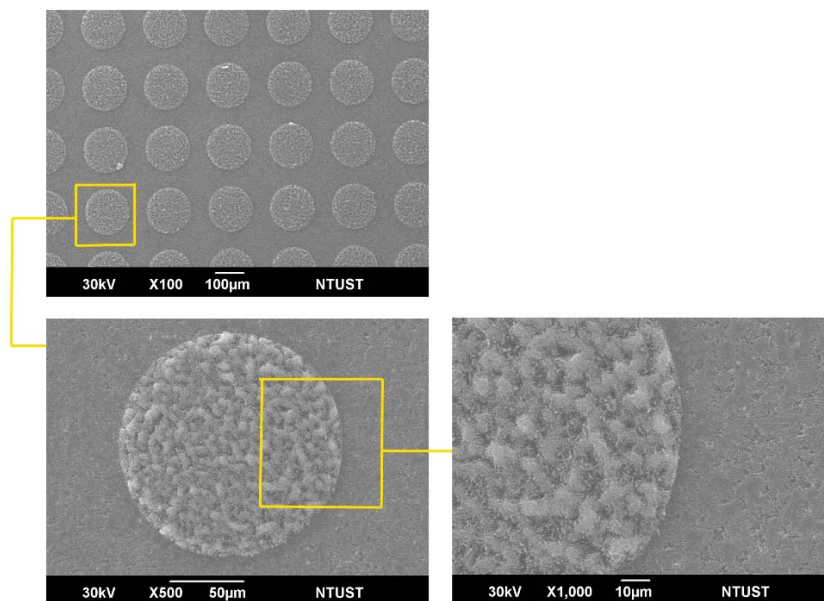
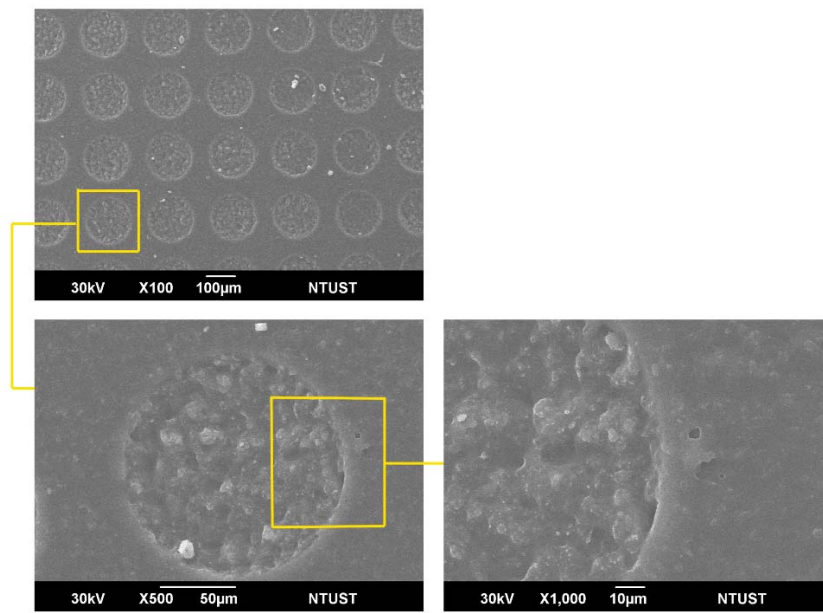
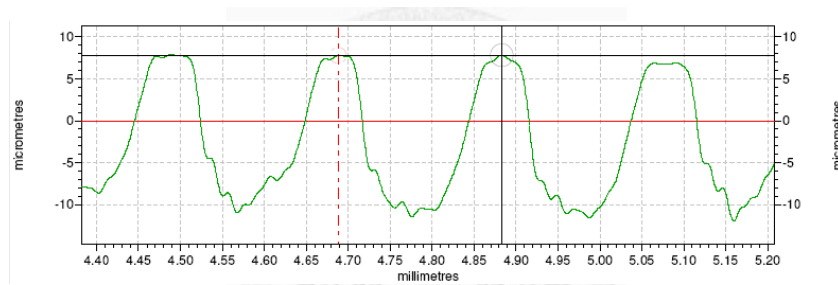


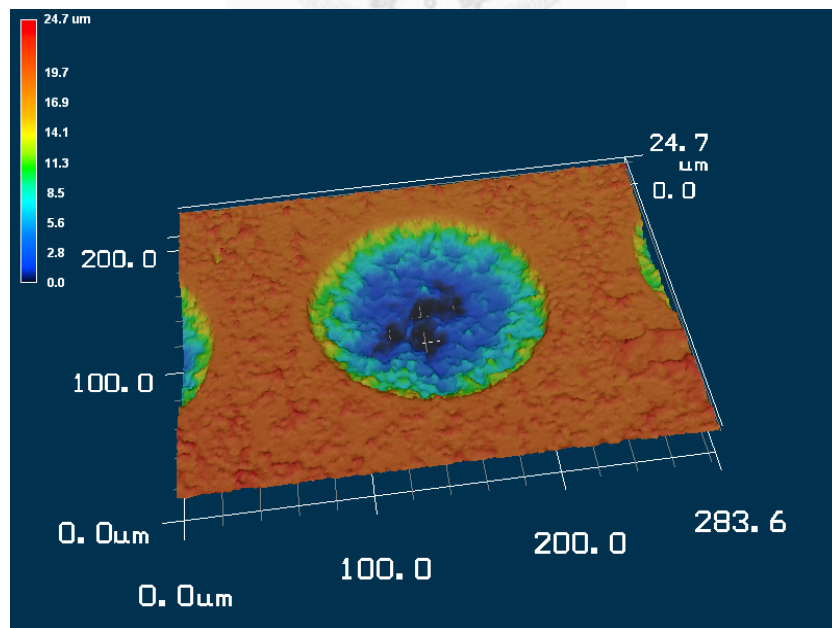
圖 4-8 表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形突起陣列結構之 PC 薄膜的 SEM 圖



(a)



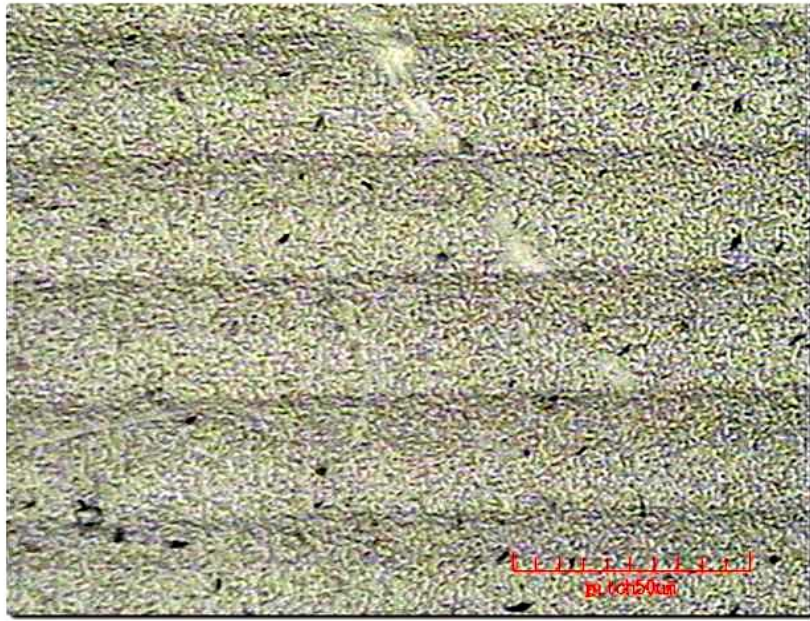
(b)



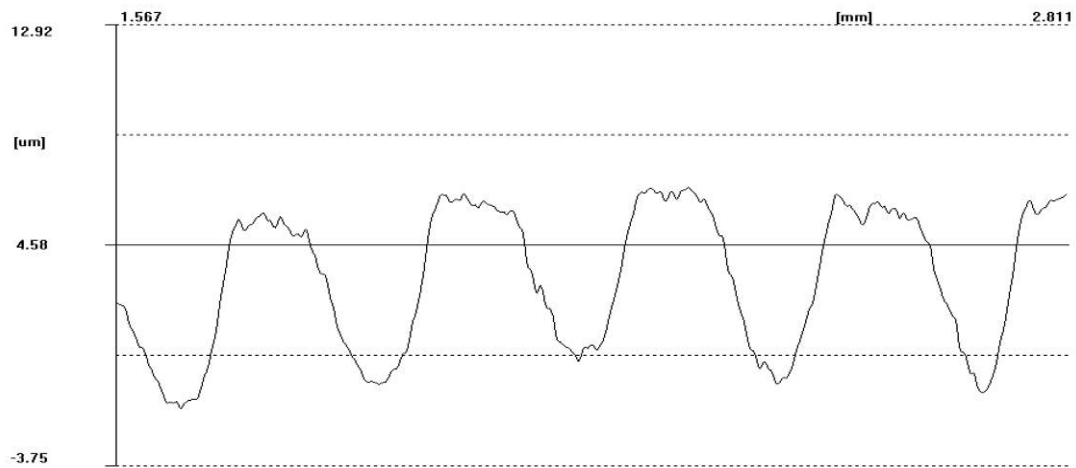
(c)

圖 4-9 PDMS 凹孔複合模具

(a) SEM 圖； (b) 表面輪廓圖； (c) 3D 雷射掃描圖。



(a)



(b)

圖 4-10 PDMS 柵欄複合模具
(a) OM 圖； (b) 表面輪廓圖。

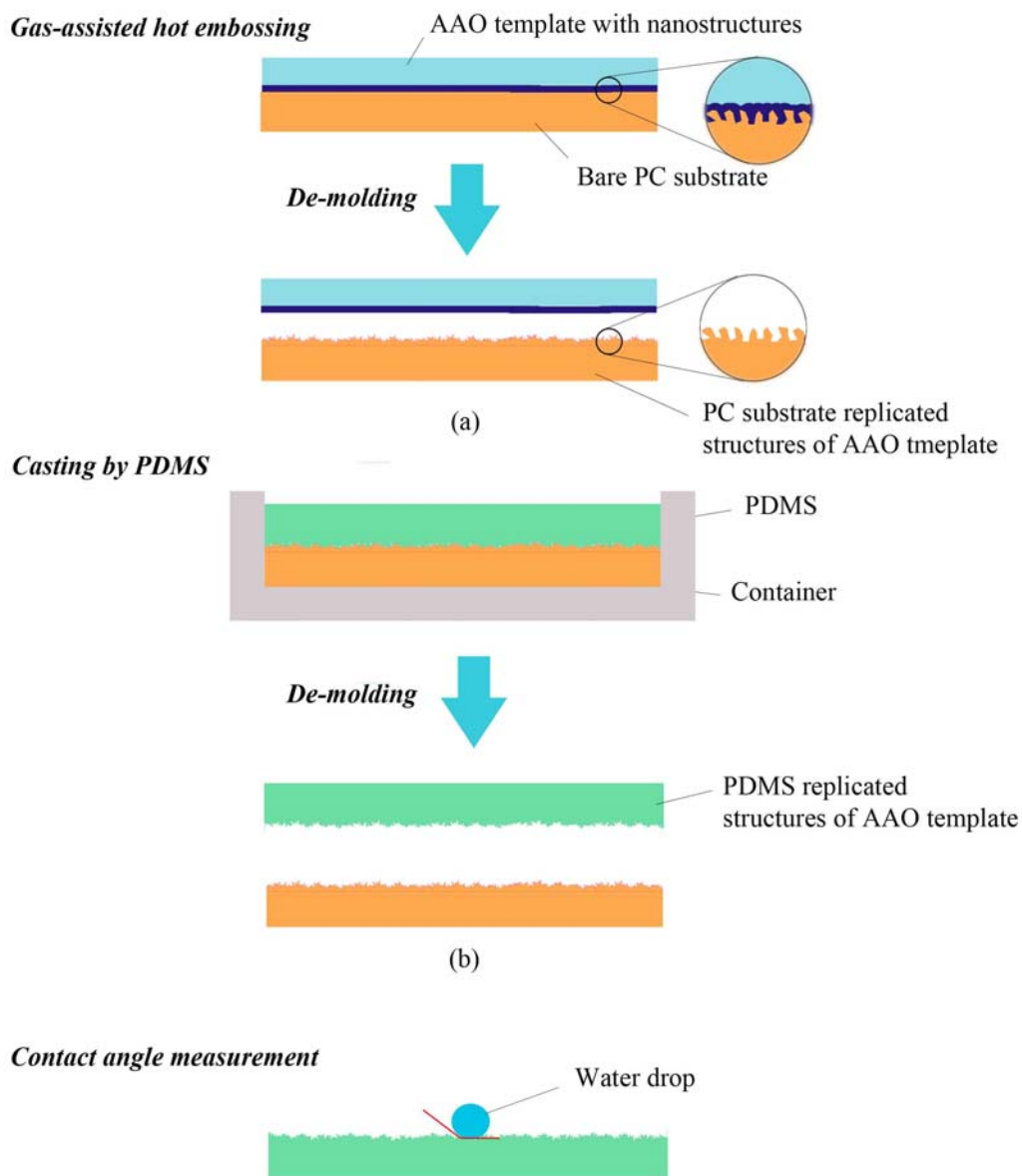


圖 4-11 疏水性探討步驟

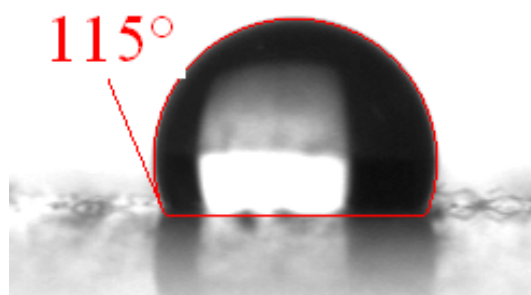
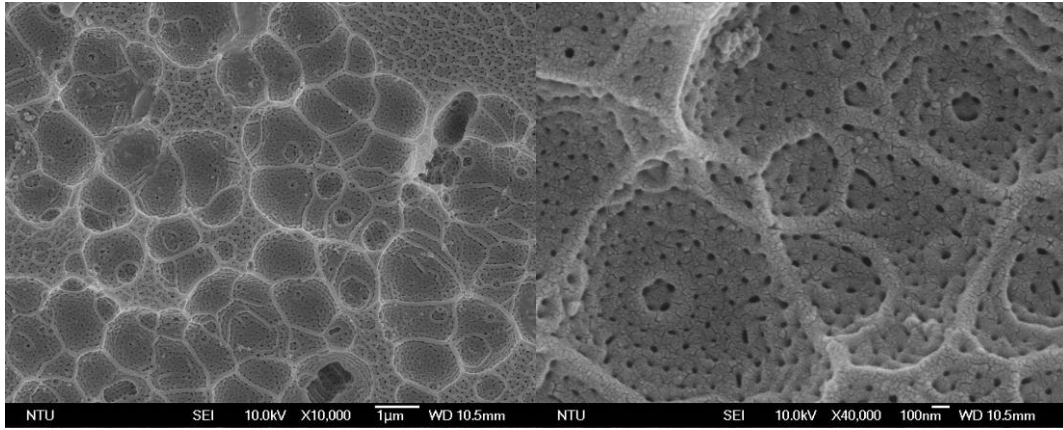
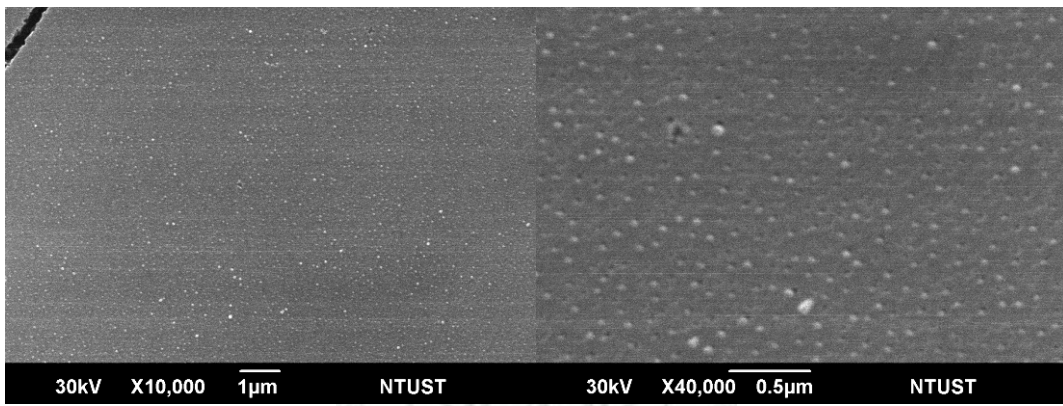


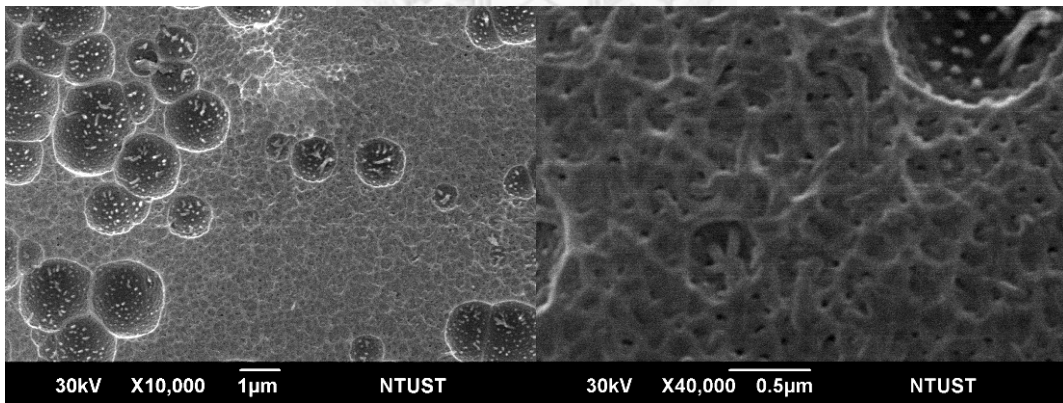
圖 4-12 未經任何處理之 PDMS 表面與水珠之接觸角量測結果



(a)



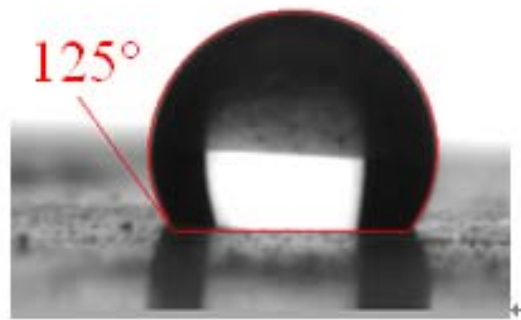
(b)



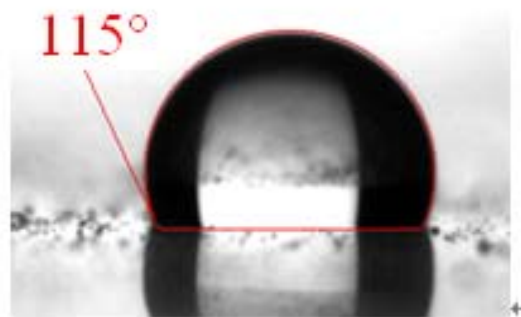
(c)

圖 4-13 不同製程步驟之 AAO 的 SEM 圖

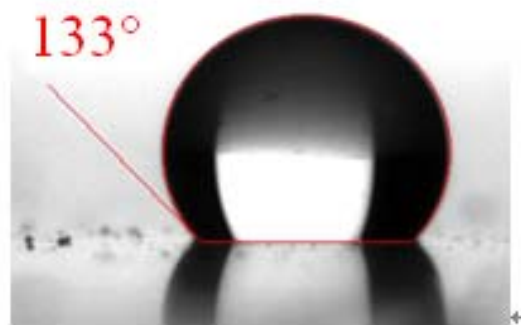
(a) 無拋光 (模板 α)； (b) 無二次陽極處理(模板 β)； (c) 二次陽極處理(模板 γ)。



(a)



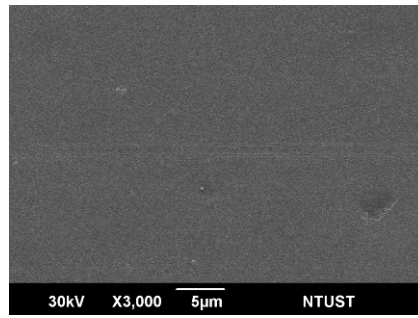
(b)



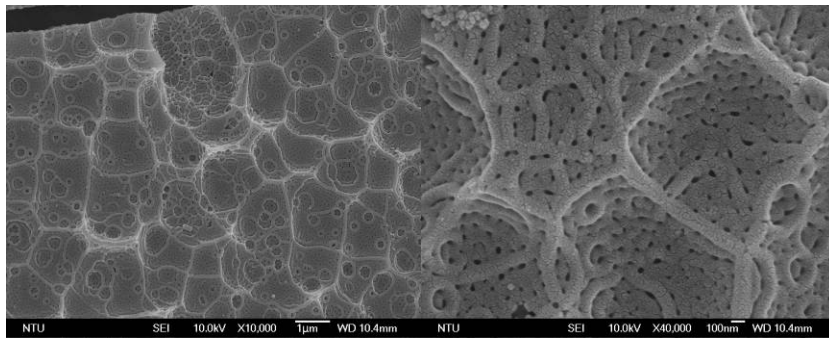
(c)

圖 4-14 AAO 製程步驟對疏水性之影響

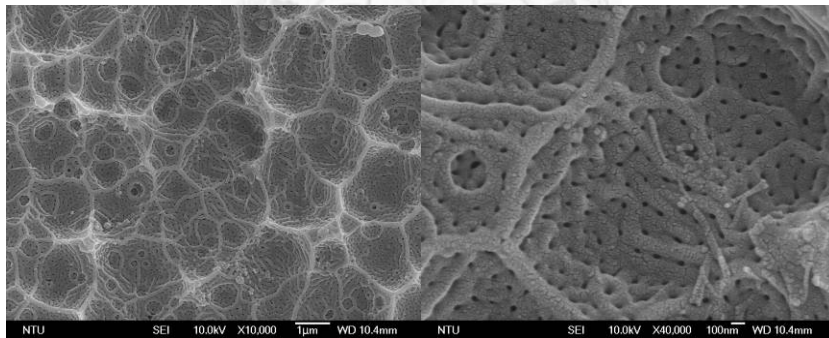
- (a) 無拋光的 AAO 結構(模板 α)，接觸角約為 125° ；
- (b) 無二次陽極處理的 AAO 結構(模板 β)，接觸角約為 115° ；
- (c) 二次陽極處理的 AAO 結構(模板 γ)，接觸角約為 133° 。



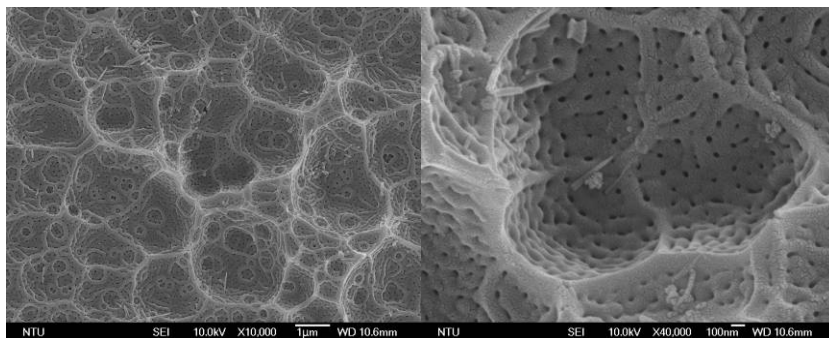
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-15 不同陽極處理電壓之 AAO 的 SEM 圖

(a) 40 V (模板 A) ; (b) 80 V (模板 B) ; (c) 100 V (模板 C) ; (d) 115 V (模板 D)。

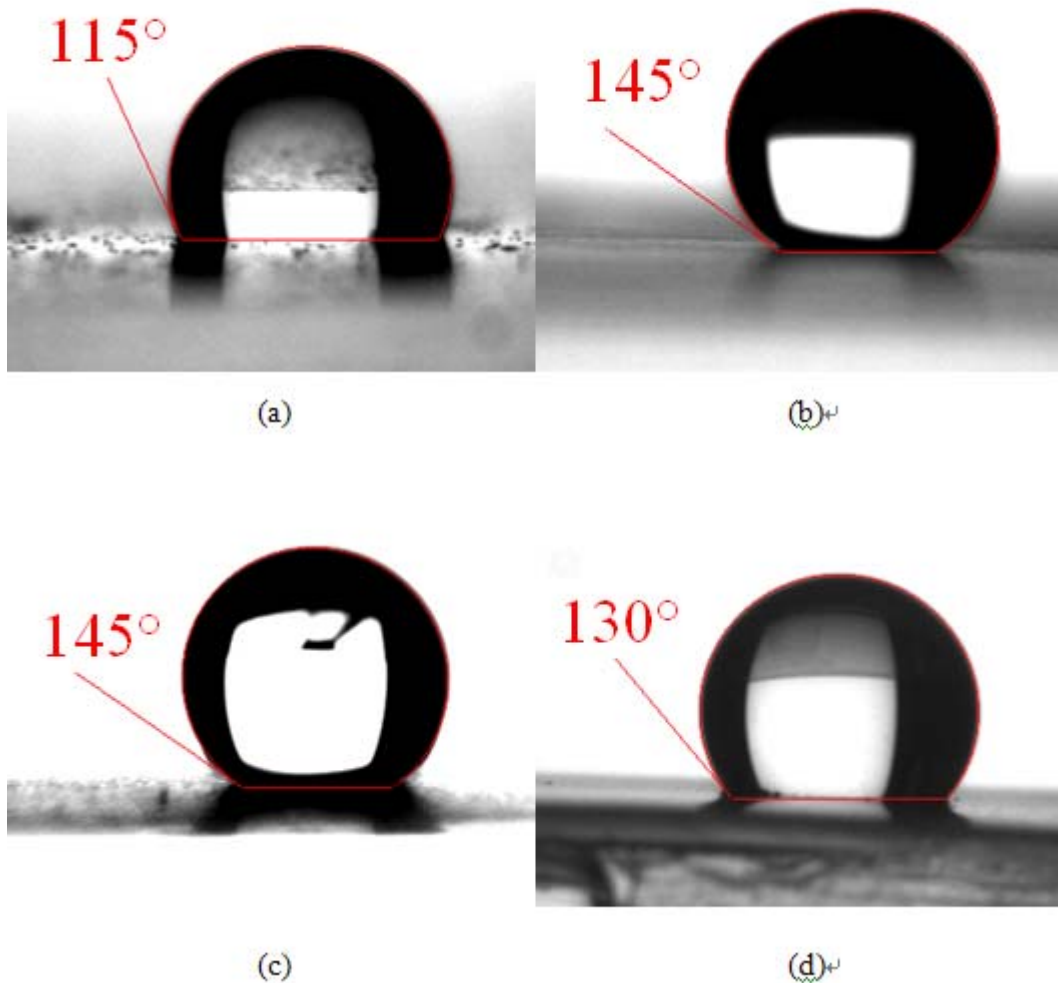
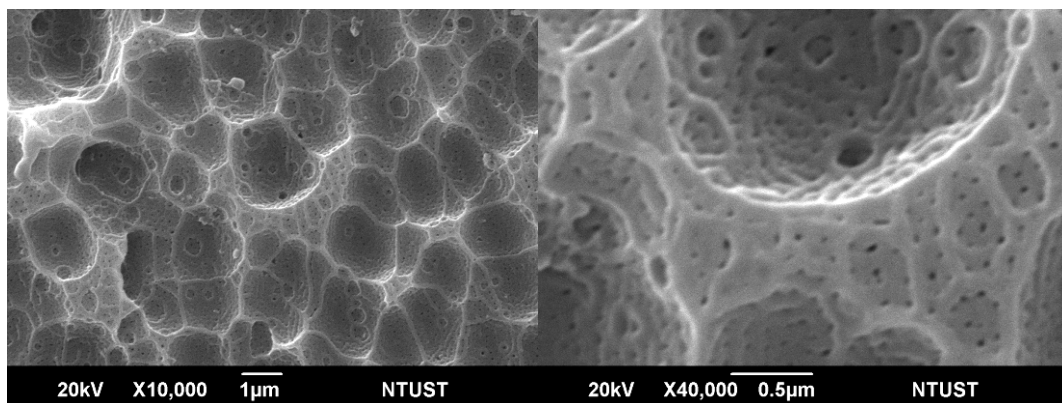
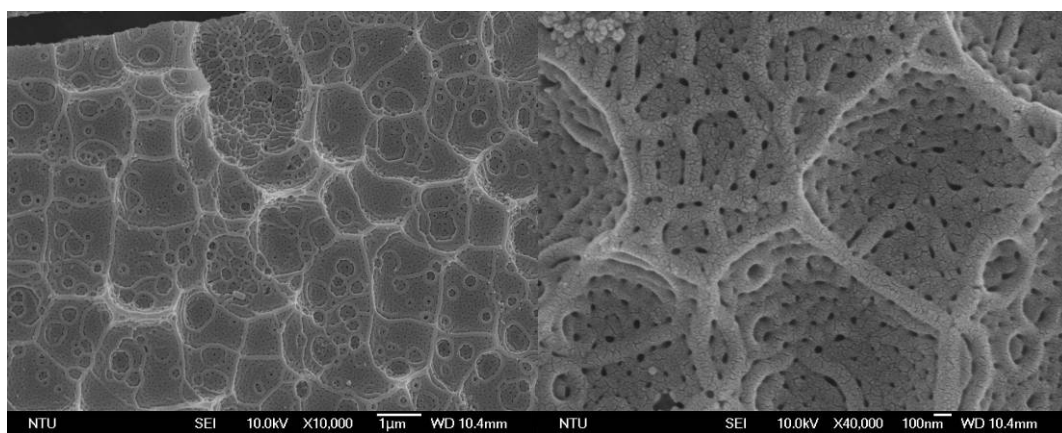


圖 4-16 不同陽極處理電壓對疏水性之影響

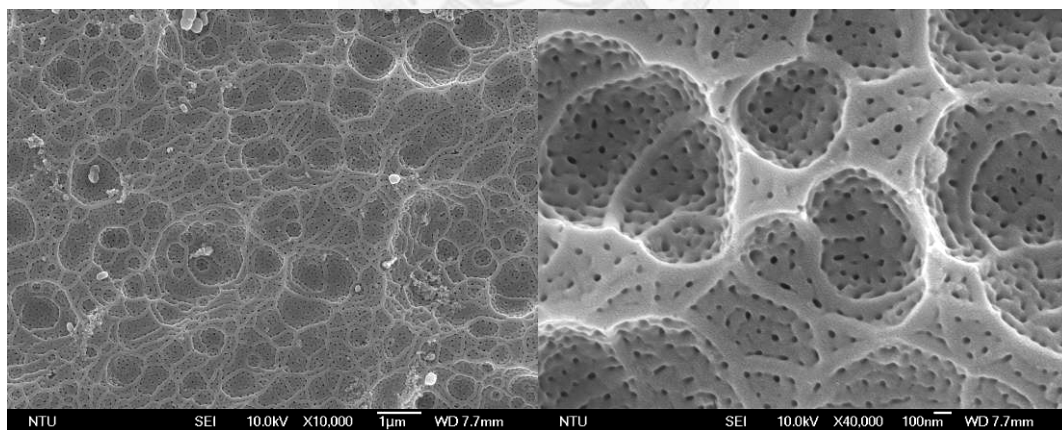
(a) 40 V (模板 A)，接觸角約為 115° ； (b) 80 V (模板 B)，接觸角約為 145° ；
 (c) 100 V (模板 C)，接觸角約為 145° ； (d) 115 V (模板 D)，接觸角約為 130° 。



(a)

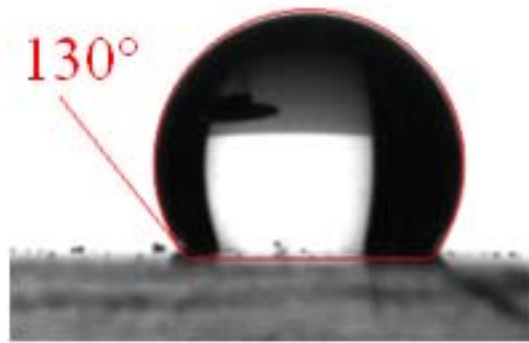


(b)

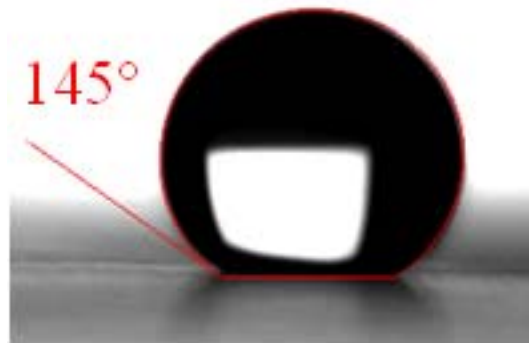


(c)

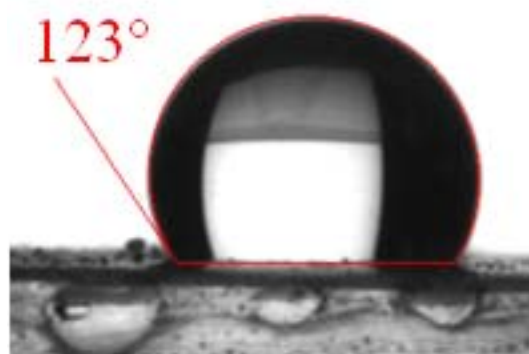
圖 4-17 不同一次陽極處理時間之 AAO 的 SEM 圖
 (a) 3 小時 (模板 X)； (b) 5 小時 (模板 Y)； (c) 7 小時 (模板 Z)。



(a)



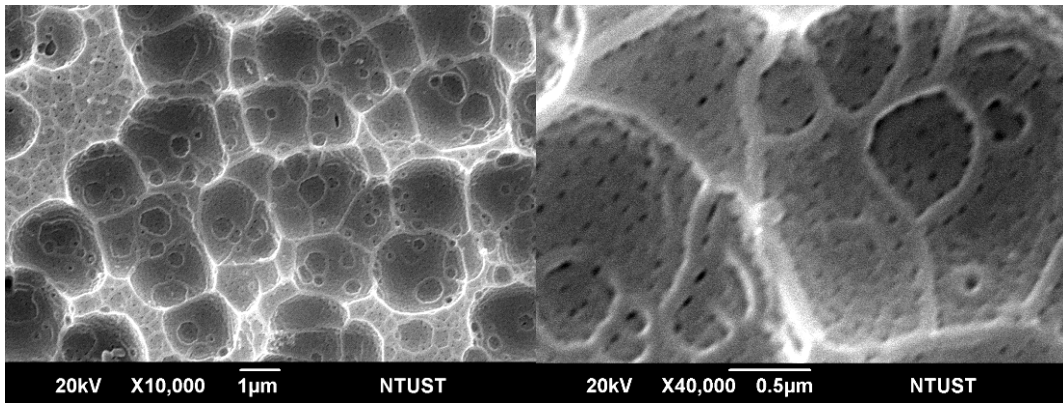
(b)



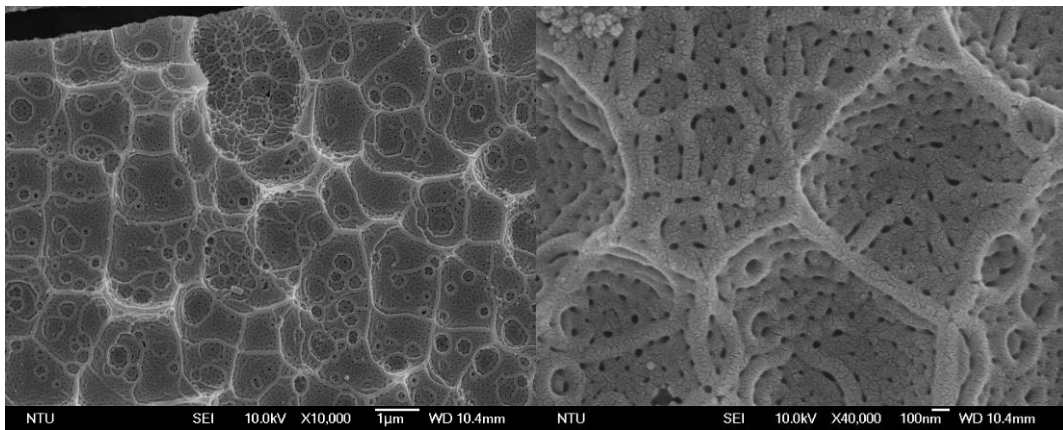
(c)

圖 4-18 不同一次陽極處理時間對疏水性之影響

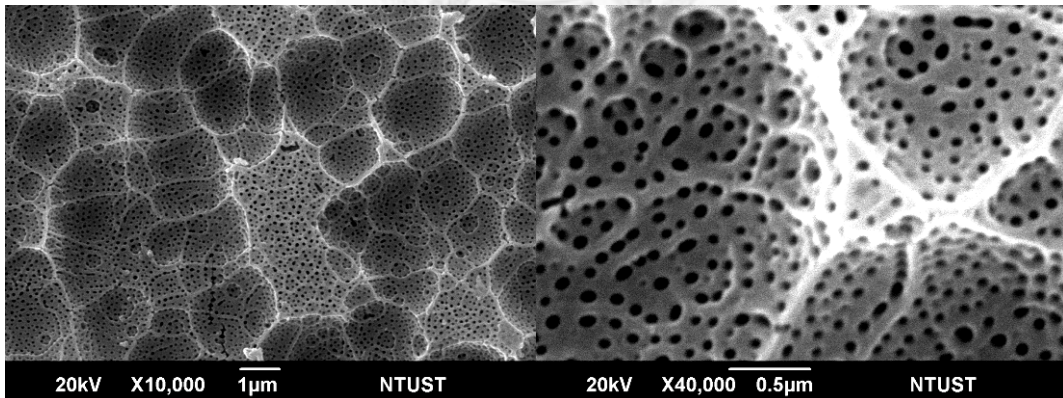
(a) 3 小時 (模板 X)，接觸角約為 130° ； (b) 5 小時 (模板 Y)，接觸角約為 145° ；
(c) 7 小時 (模板 Z)，接觸角約為 123° 。



(a)



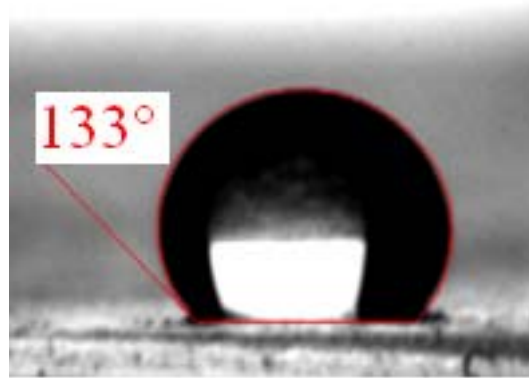
(b)



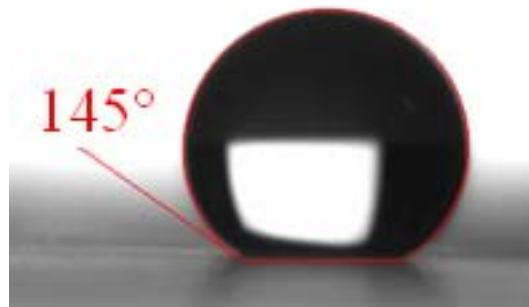
(c)

圖 4-19 不同擴孔時間之 AAO 的 SEM 圖

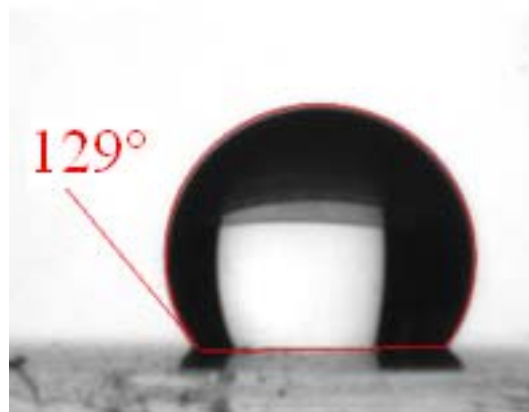
(a) 7 分鐘 (模板 I)； (b) 12 分鐘 (模板 II)； (c) 30 分鐘 (模板 III)。



(a)



(b)



(c)

圖 4-20 不同擴孔時間對疏水性之影響

- (a) 擴孔時間 7 分鐘 (模板 I)，接觸角約為 133°；
- (b) 擴孔時間 12 分鐘 (模板 II)，接觸角約為 145°；
- (c) 擴孔時間 30 分鐘 (模板 III)，接觸角約為 129°。

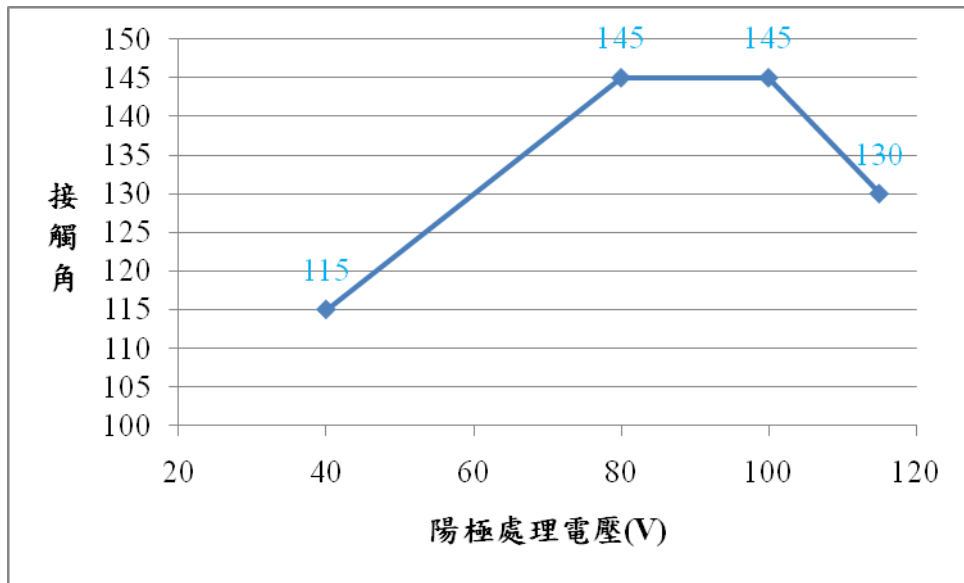


圖 4-21 陽極處理電壓與接觸角之關係圖

(第一次陽極處理 5 小時→移除→第二次陽極處理 10 分鐘→擴孔 12 分鐘)

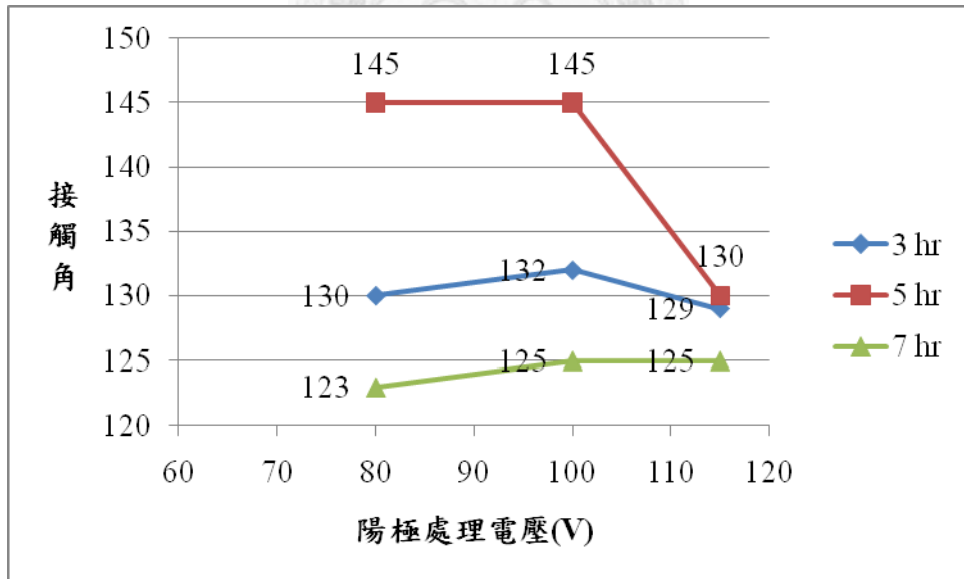


圖 4-22 陽極處理電壓與接觸角之關係圖 II

(第一次陽極處理分別為 3、5、7 小時→移除→第二次陽極處理 10 分鐘
→擴孔 12 分鐘)

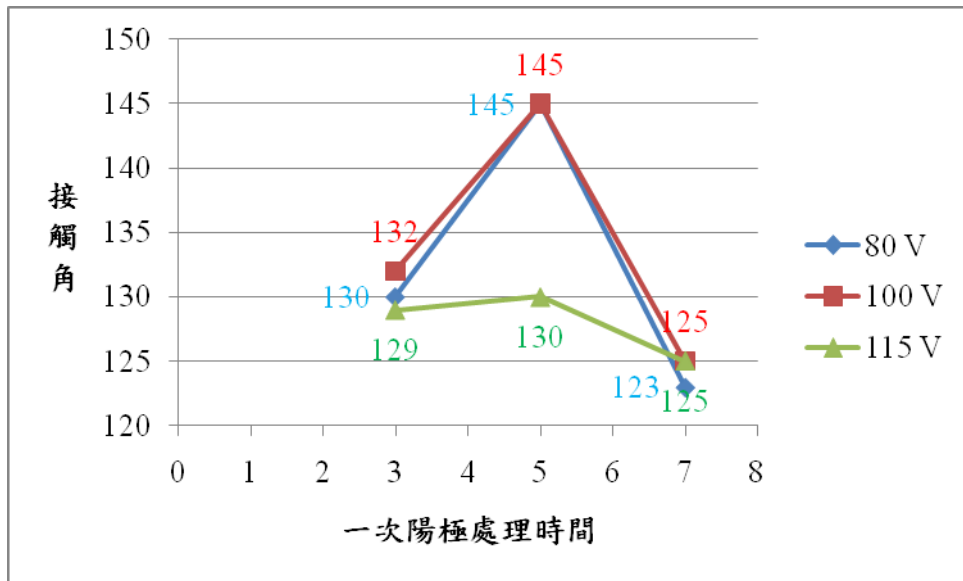


圖 4-23 一次陽極處理時間與接觸角之關係圖

(陽極電壓處理分別為 80、100、115 V；

第一次陽極處理→移除→第二次陽極處理 10 分鐘→擴孔 12 分鐘)

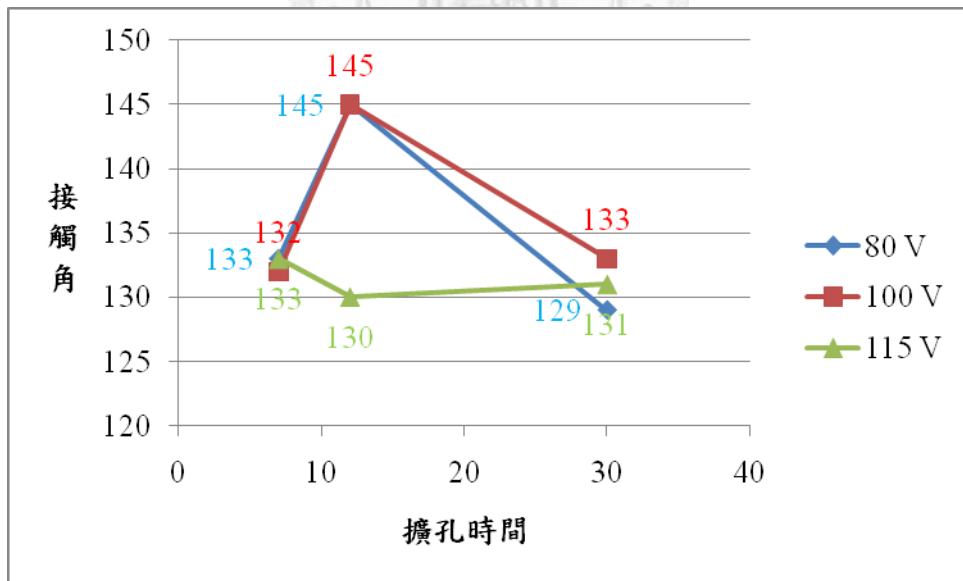
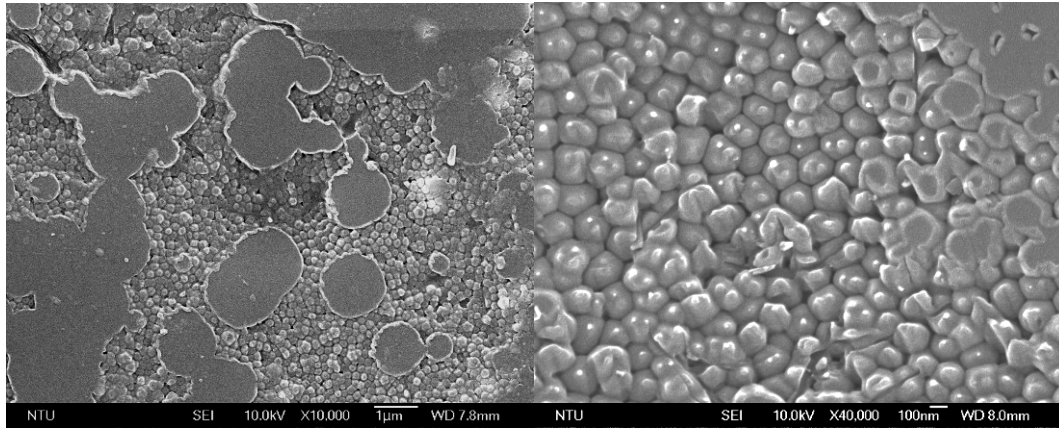


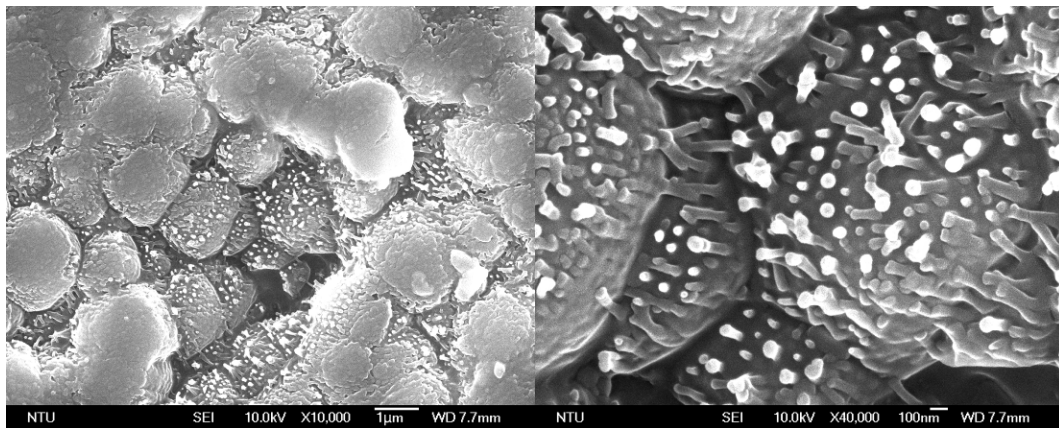
圖 4-24 擴孔時間與接觸角之關係圖

(陽極處理電壓分別為 80、100、115 V；

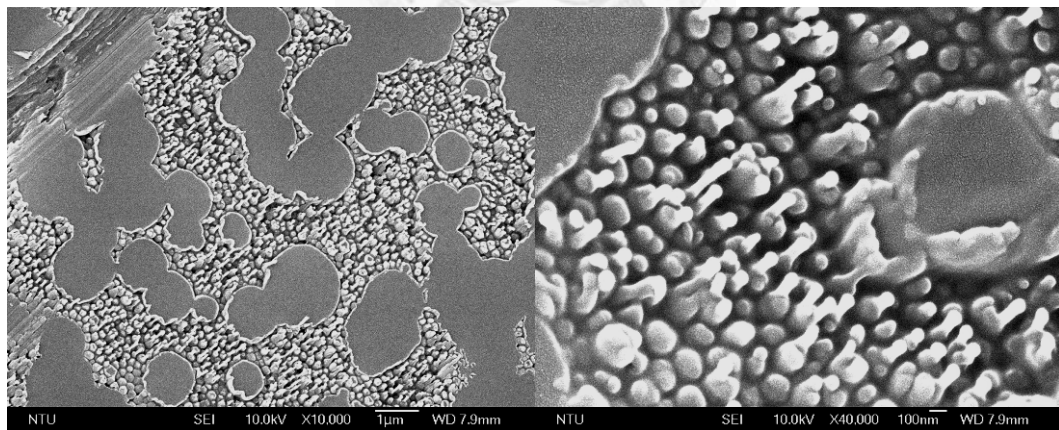
第一次陽極處理 5 小時→移除→第二次陽極處理 10 分鐘→擴孔)



(a)



(b)



(c)

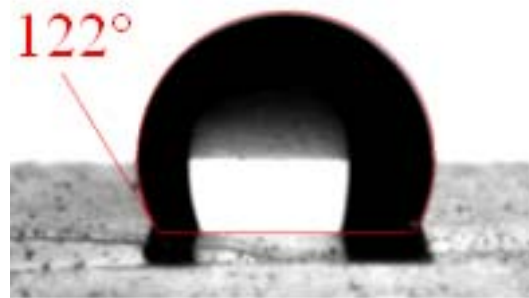
圖 4-25 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓溫度所得到的 PC 薄膜 SEM 圖

($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$)

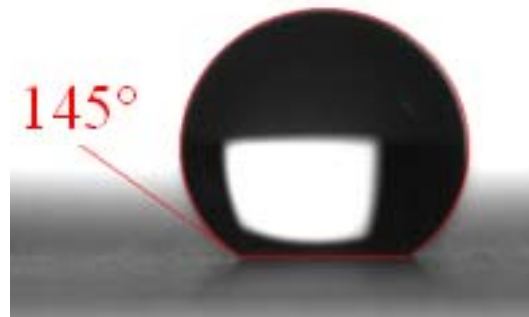
(a) $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$;

(b) $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$;

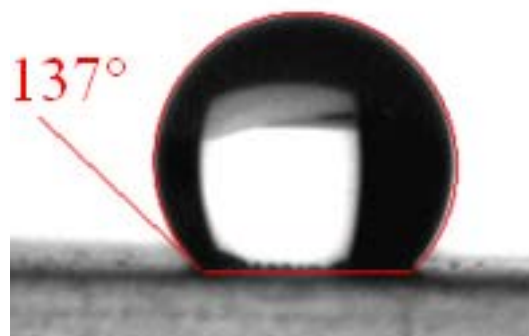
(c) $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 。



(a)



(b)



(c)

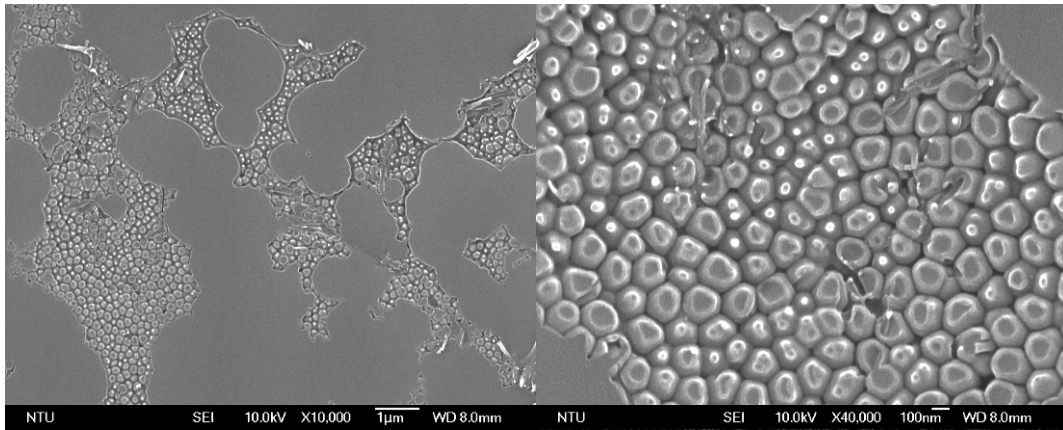
圖 4-26 第一次氣輔熱壓製程，熱壓溫度對疏水性之影響

($P_{\text{embossing}} = 20 \text{ kgf/cm}^2$)

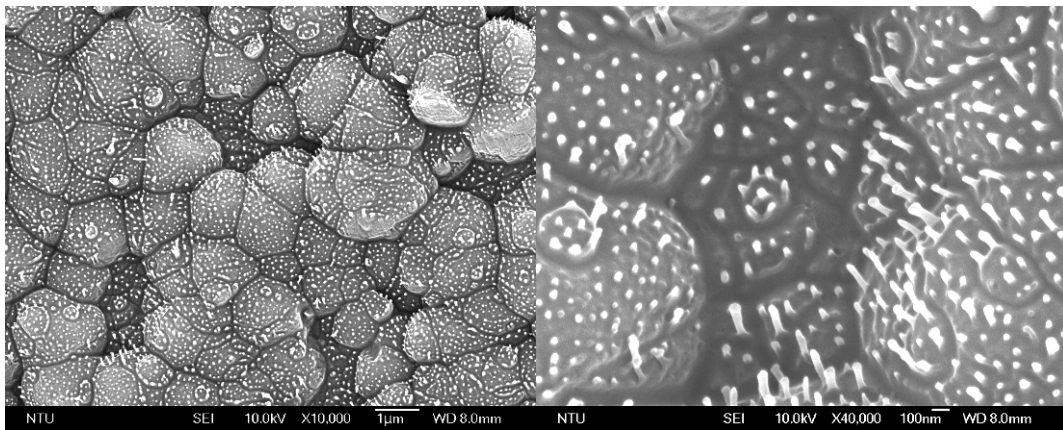
(a) $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $CA = 122^\circ$;

(b) $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$, $CA = 145^\circ$;

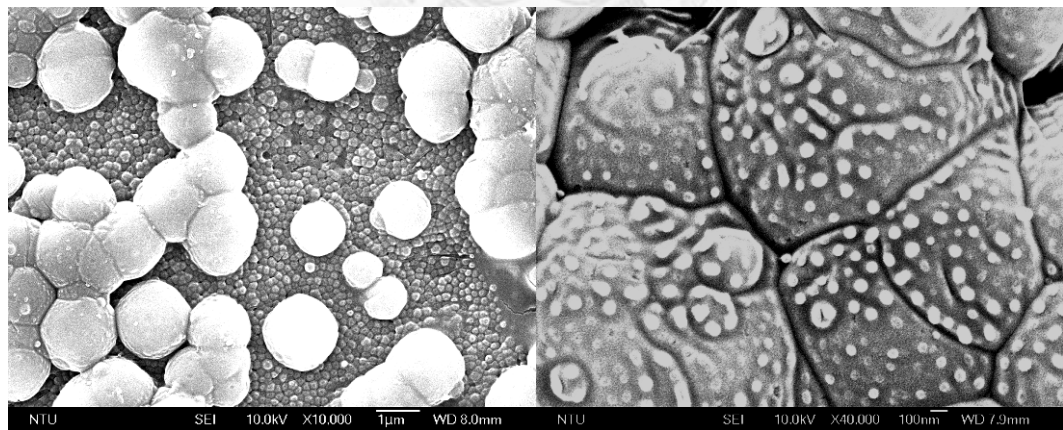
(c) $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $CA = 137^\circ$ 。



(a)



(b)



(c)

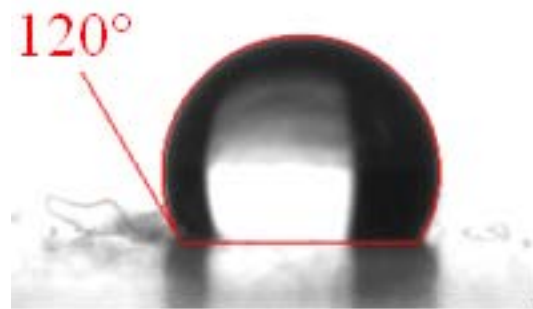
圖 4-27 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓溫度所得到的 PC 薄膜 SEM 圖 II

($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$)

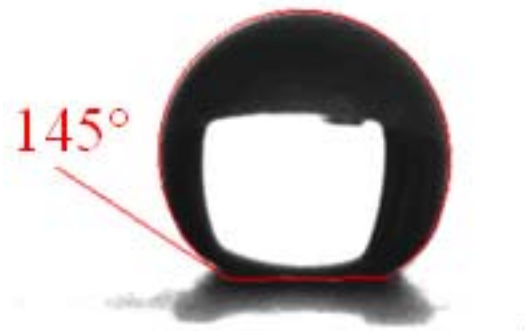
(a) $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$;

(b) $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$;

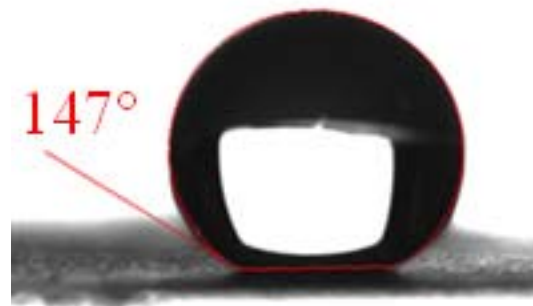
(c) $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 。



(a)



(b)



(c)

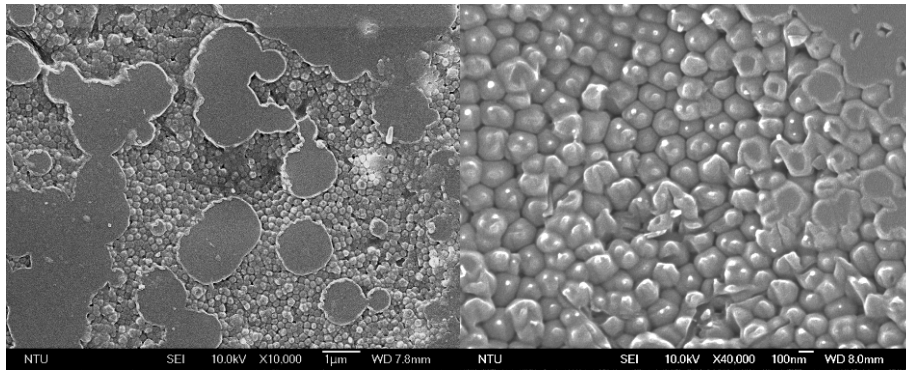
圖 4-28 第一次氣輔熱壓製程，熱壓溫度對疏水性之影響 II

($P_{\text{embossing}} = 30 \text{ kgf/cm}^2$)

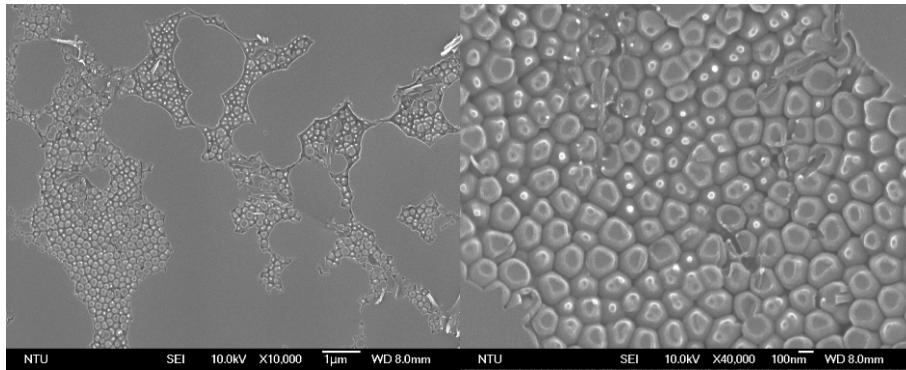
(a) $T_{\text{embossing}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $CA = 120^\circ$;

(b) $T_{\text{embossing}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$, $CA = 145^\circ$;

(c) $T_{\text{embossing}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $CA = 147^\circ$ 。



(a)

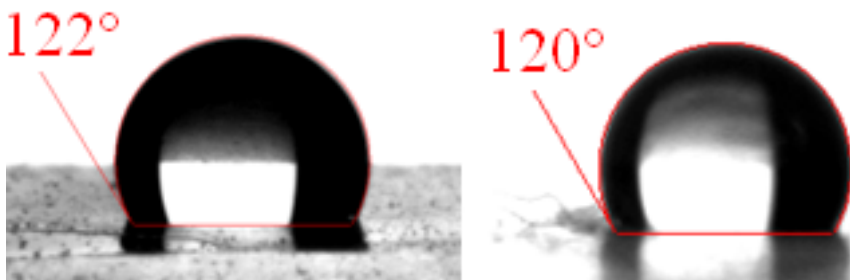


(b)

圖 4-29 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓壓力所得到的 PC 薄膜之 SEM 圖

($T_{\text{embossing}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) $P_{\text{embossing}} = 20\text{ kgf/cm}^2$; (b) $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$ 。



(a)

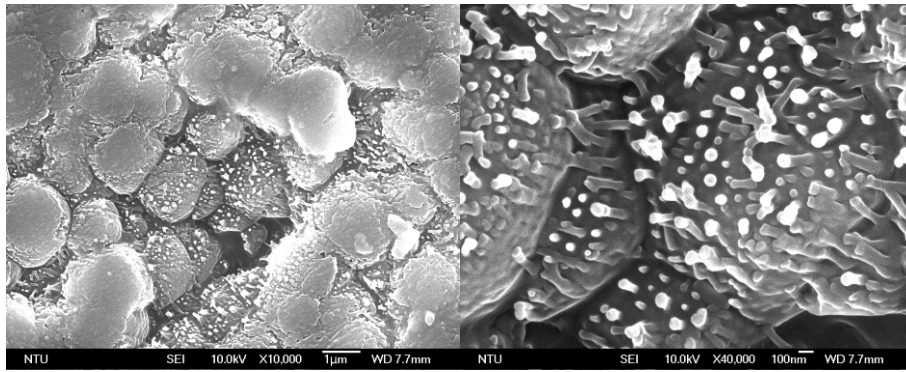
(b)

圖 4-30 第一次氣輔熱壓製程，熱壓壓力對疏水性之影響

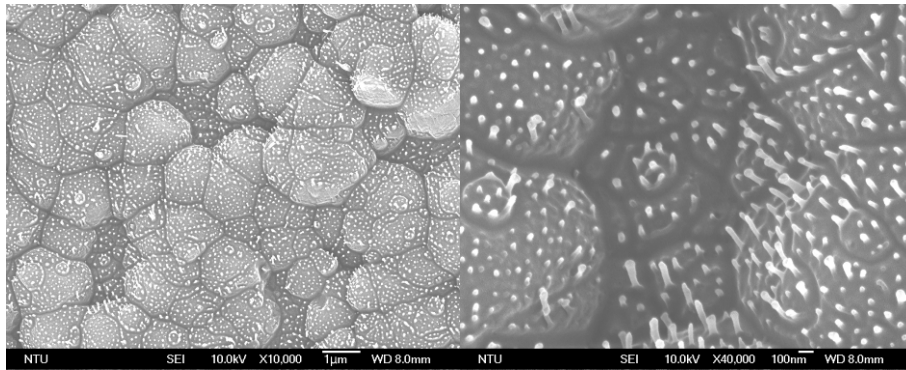
($T_{\text{embossing}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) $P_{\text{embossing}} = 20\text{ kgf/cm}^2$, $CA = 122^{\circ}$;

(b) $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$, $CA = 120^{\circ}$ 。



(a)

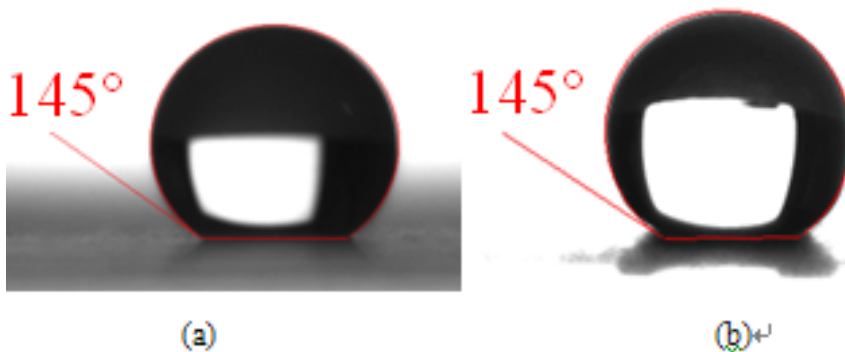


(b)

圖 4-31 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓壓力所得到的 PC 薄膜之 SEM 圖 II

($T_{\text{embossing}} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) $P_{\text{embossing}} = 20\text{ kgf/cm}^2$; (b) $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$ 。



(a)

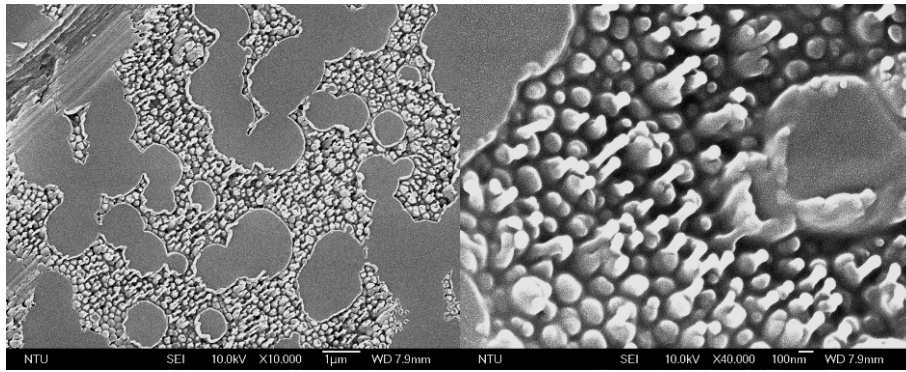
(b)

圖 4-32 第一次氣輔熱壓製程，熱壓壓力對疏水性之影響 II

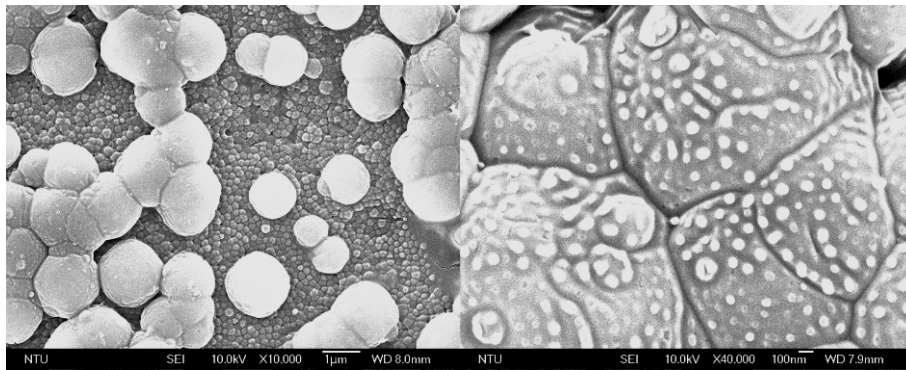
($T_{\text{embossing}} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) $P_{\text{embossing}} = 20\text{ kgf/cm}^2$, $CA = 145^{\circ}$;

(b) $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$, $CA = 145^{\circ}$ 。



(a)

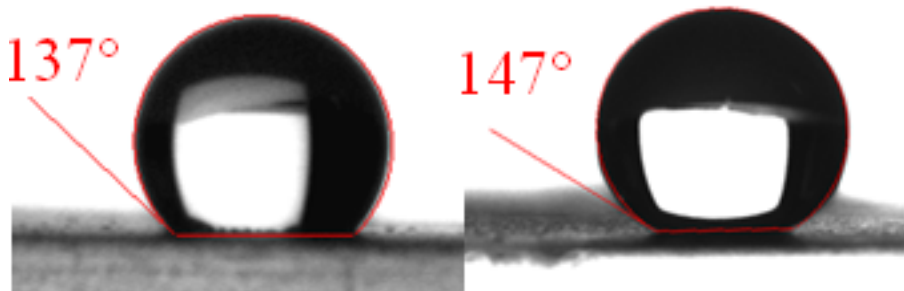


(b)

圖 4-33 第一次氣輔熱壓製程，不同熱壓壓力所得到的 PC 薄膜之 SEM 圖 III

($T_{\text{embossing}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) $P_{\text{embossing}} = 20\text{ kgf/cm}^2$; (b) $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$ 。



(a)

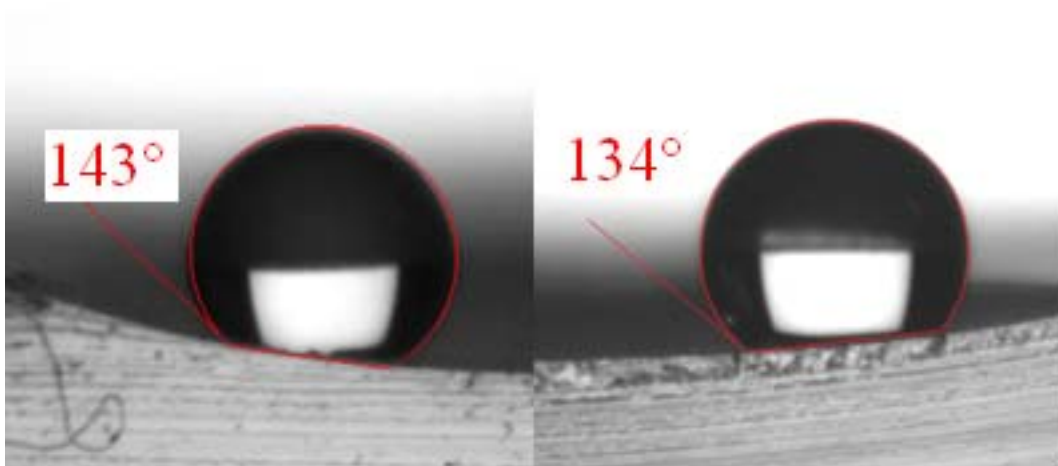
(b)

圖 4-34 第一次氣輔熱壓製程，熱壓壓力對疏水性之影響 III

($T_{\text{embossing}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) $P_{\text{embossing}} = 20\text{ kgf/cm}^2$, $CA = 137^{\circ}$;

(b) $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$, $CA = 147^{\circ}$ 。



(a)

(b)

圖 4-35 第二次氣輔熱壓製程對疏水性之影響

($P_{\text{embossing}} = 25 \text{ kgf/cm}^2$)

(a) $T_{\text{embossing}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CA} = 143^\circ$;

(b) $T_{\text{embossing}} = 145 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CA} = 134^\circ$.

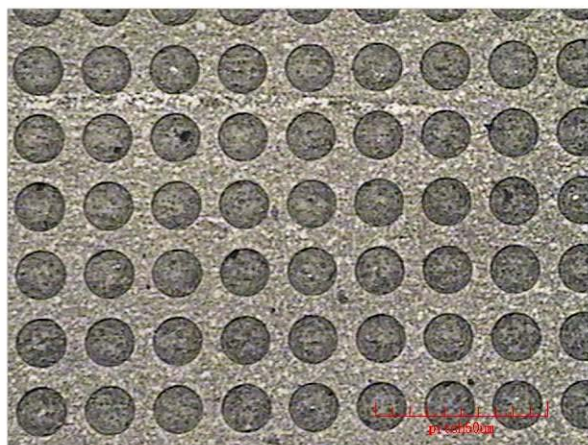


圖 4-36 PDMS 凹孔複合模具 OM 圖

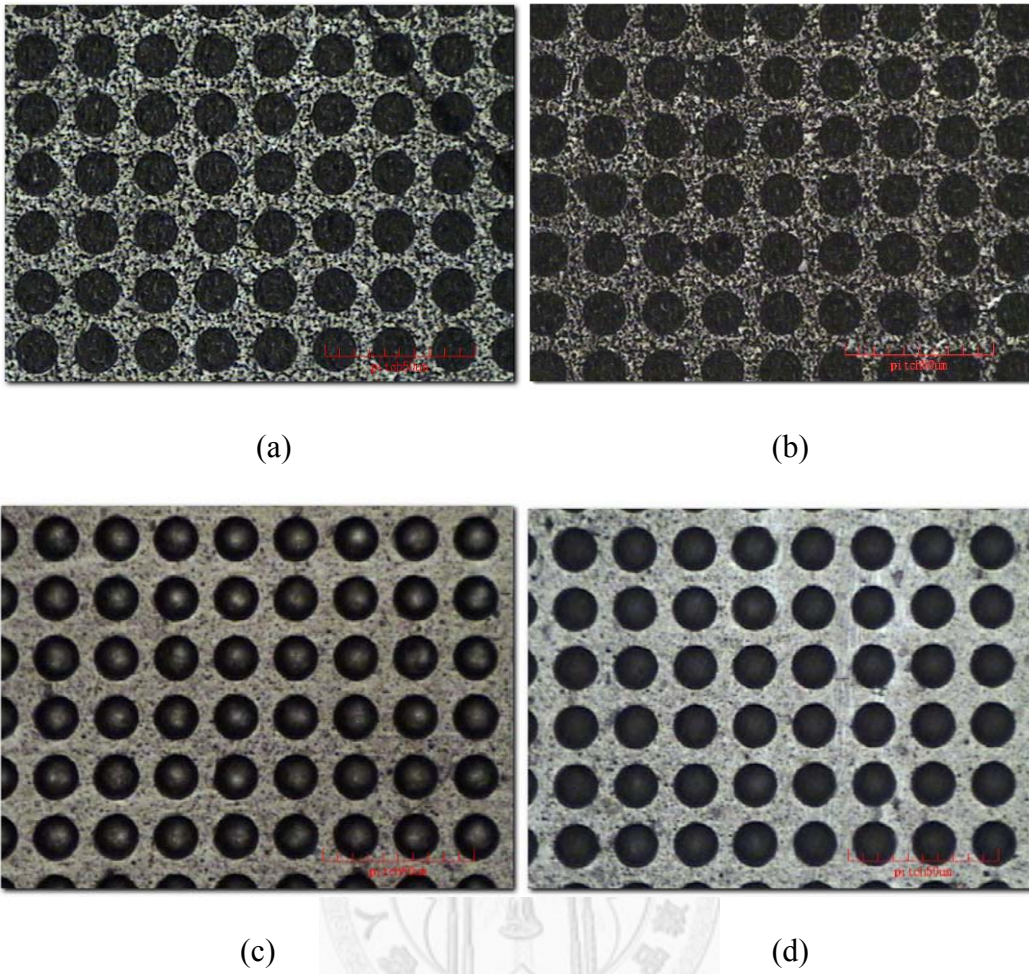


圖 4-37 第二次氣輔熱壓製程以不同參數製作之 PDMS 凹孔複合模具 OM 圖

(a) $T_{\text{embossing}} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$;

(b) $T_{\text{embossing}} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{embossing}} = 40\text{ kgf/cm}^2$;

(c) $T_{\text{embossing}} = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{embossing}} = 30\text{ kgf/cm}^2$;

(d) $T_{\text{embossing}} = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{embossing}} = 40\text{ kgf/cm}^2$ 。

第五章 複合模具於氣體輔助軟模轉印製程之 應用成果

在第四章，已經經由實驗結果，初步證實陽極氧化鋁之奈米結構具有疏水特性，並可應用於 PDMS 軟模製造，藉複製其結構改善 PDMS 表面疏水性。同時，藉由適宜的製程，更可以將此 AAO 奈米結構結合其他微結構，製作出複合模具。本章節即進一步地將複合模具使用於氣體輔助轉印製程中，並以此轉印結果與一般微米模具之轉印結果做比較，顯示出複合模具低殘留層、低殘留墨水的優點。另外，本章也使用此複合模具轉印光阻圖案於銅基材上做為蝕刻擋罩，並進行銅蝕刻實驗，以證實複合模具之實用性。

5.1 氣體輔助軟模轉印製程

5.1.1 軟模轉印機制介紹

軟模轉印製程為微轉印技術的一類，首先將欲轉印之墨水塗佈至軟式模具上，再將結構突起處之墨水轉印至基材上即完成。軟模轉印製程的機制主要來自於模具與基材之間表面能(surface energy)差異之調控。當欲轉印墨水與模具轉印結構突起處間黏著性較低，而與受轉印之基材黏著性較高時，即可順利完成轉印[6]，其關係式如下：

$$W_{m/i} < W_{s/i} \quad (5.1)$$

其中 $W_{m/i}$ 為模具(mold)與墨水(ink)間之黏著性，而 $W_{s/i}$ 則是基材(substrate)與墨水間的黏著性。

除了表面能因素外，塗佈於模具上墨水之分子間張力(Ti)也是另一個影響轉印製程。其概念如【圖 5-1】，由於塗佈後，模具側壁亦有墨水，因此若墨水固化後之分子間張力大，轉印後可能導致側壁因張力關係一起被牽動，而脫離模具，汗

染、甚至模具凹陷處也會轉印至基材上。因此選用墨水黏度要較小，分子間張力要小於基材與墨水、模具與墨水之間的黏著性，即：

$$T_i < W_{m/i} < W_{s/i} \quad (5.2)$$

受限於研究設備，本研究並無法針對轉印墨水之分子間張力進行探討，僅盡量使用黏滯度較低之墨水進行轉印製程。

5.1.2 轉印模具材料介紹

由 5.1.1 小節可知在轉印的過程中，模具(mold)與墨水(ink)間之黏著性 $W_{m/i}$ 越小越好，而在本研究中以 PDMS 為轉印模具材料。

採用 PDMS 作為模具有三個好處，首先，在上一章節，我們已經藉由 PDMS 複製 AAO 奈米結構於其表面，並證實其疏水性確實可以藉此提升。再來，由於 PDMS 屬於軟式材料，可確保模具與基材完全接觸，尤其是對於有翹曲與變形之基材，使用 PDMS 更顯其重要性。PDMS 材料的最後一個好處則是其材料之表面能極低。由【圖 5-2】，比較水滴於 PDMS、PET、PC、PMMA、Silicon wafer 與鏡面不銹鋼等六種材料之接觸角，可發現 PDMS 材料接觸角約為 115° ，遠大於其他材料，表示 PDMS 在這些材料之中具有最佳的疏水性，轉印過程中，具有良好疏水性的 PDMS 模具較易將欲轉印之墨水完全轉印至基材上。

5.1.3 轉印墨水介紹

不同的墨水除了造成與模具及基材間的表面能有所差異外，墨水本身之材料的分子間張力(T_i)也會影響轉印結果，如公式 5.1、5.2 所示。一般而言，希望墨水與基材之間表面能，遠大於墨水與模具之間表面能以及墨水的分子間張力，意即：

$$T_i \ll W_{m/i} \ll W_{s/i} \quad (5.3)$$

本研究選擇的轉印墨水材料為 EPG510 光阻，其優點有三：第一，EPG510 的黏滯度低，分子間張力小，符合公式 5.3 的要求；此外，EPG510 光阻在實驗結束

後，可以輕易地利用丙酮移除殘留於模具上的光阻，不需要耗費過多的時間在 PDMS 軟模的清洗，便可以重複使用 PDMS 模具；最後，由於氯化鐵無法蝕刻 EPG510 光阻，因此可應用 EPG510 做為銅蝕刻擋罩。

5.1.4 加壓方法

本研究利用氣體加壓的方式進行軟模轉印，使用氣體加壓的好處是氣體具有等向、均壓的特性，可使軟模均勻受力，以獲得均勻轉印之成果。

為測量氣體加壓均勻性，利用超級低壓 0.2Mpa~0.6Mpa (Ultra Super Low Pressure)富士感壓軟片(Fuji Pre-scale Film, Fuji Co. Ltd., Tokyo, Japan) 於 7cm×7cm 的基材上進行轉印測試與壓力分佈均勻性的量測[31]，此感壓軟片主要由色粒層與顯色層兩片薄膜所組成，其感壓原理如【圖 5-3】所示，當壓力施加在感壓軟片上時，色粒層中的微小色粒球將會破裂，並且將顏色釋放到顯色層上，接著可利用特殊的色度(壓力)感測器(Densitometer detector FPD-305E)量測出軟片上的壓力大小。【圖 5-4】為感壓軟片於 4 kg/cm² 轉印壓力下的顯色結果，其色度分佈均勻，即表示其壓力分布均勻。

5.1.5 氣體輔助軟模轉印製程步驟

氣體輔助軟模轉印製程[31]如【圖 5-5】所示：

- (a) 首先，將 PDMS 軟模置於真空旋塗機內，以真空吸頭吸住，並滴上適量的 EPG510，靜置一段時間後，開始旋塗，將 EPG510 塗佈於 PDMS 軟模之上。
- (b) 取下已旋塗了 EPG510 的 PDMS 軟模，將其與基材一併放入模腔中，並以氣密膜覆蓋於軟模及基材上方，然後將模腔密閉。
- (c) 將氣體通入密閉的模腔內，利用氣體壓力進行加壓，同時加熱固化基材上的轉印圖案。

- (d) 將氣體洩出加壓膜腔，然後將模具與基材一併取出膜腔，靜置一小段時間，之後脫模，最後得到氣體輔助軟模轉印製程的成果。

5.2 軟模轉印問題探討及解決方法

理想上，PDMS 軟模轉印製程有別於其他製程最大特色，在於只需單一步驟即可轉印無殘留層圖案於基材上，不需要複雜的模具設計(例如 CNP 模具)以及複雜步驟(例如 RIE 蝕刻去除殘留層)。然而，在實際情況中，由於墨水與模具的材料性質，或是模具結構的關係，墨水常會在旋塗過程中殘留於模具結構的凹陷處，並在模具受壓力時，因模具變形而使得這些殘留墨水壓印至基材，形成大量的殘留層，如【圖 5-6】所示。

為此，多數模具在設計時會採取「高深寬比」的方式，避免模具凹陷處的殘留墨水因模具變形而轉印至基材上。但高深寬比的模具由於其機械強度不高，容易發生挫曲(buckling)或側向變形(lateral collapse)，導致模具壽命縮短，同時，殘留於模具結構深處的墨水更不易洗淨，為了徹底清潔模具，必須要耗費不少時間，增加微接觸轉印的整體製程時間。

為改善這些問題，本論文在第四章節結合陽極氧化鋁奈米疏水性結構與微米結構，將 AAO 疏水性結構複製在微米結構的凹陷處的表面上，增加其疏水性。如此，由於模具結構凹陷處之疏水性增加，在旋塗過程時，墨水即容易因其高疏水性的表面而旋離出去，不容易殘留於模具結構凹陷處，而可均勻旋佈於模具凸起圖案結構上。同時，也因為墨水不易殘留，當模具受力變型時，將不會有殘留的墨水轉印到基材上，造成殘留層的問題。

5.3 PDMS 凹孔複合模具之轉印成果與比較

5.3.1 凹孔模具轉印比較方式

為證實 PDMS 凹孔複合模具降低殘留層、殘留墨水的效果，本實驗採用兩種

不同的模具，以相同的條件與製程參數進行氣體輔助轉印製程。此兩種模具分別是僅具有微米圓形凹孔陣列結構之 PDMS 軟模，以下稱之為 PDMS 微米凹孔陣列模具(【圖 5-7】)；以及表面具有 AAO 奈米結構的微米圓形凹孔陣列結構之 PDMS 軟模，也就是 PDMS 凹孔複合模具，可見【圖 4-9】。而實驗方式如下：

- (a) 實驗所使用的墨水材料為 EPG510，開始旋塗墨水之前，先讓墨水在模具表面靜置一分鐘，增加墨水塗佈的完整性。
- (b) 啟動真空旋塗機，以不同的旋塗轉速，將 EPG510 旋塗於模具之上。
- (c) 將旋塗過墨水的 PDMS 微米凹孔陣列模具以及 PDMS 凹孔複合模具分別放入氣密腔，至於轉印基材(poly(ethylene terephthalate), PET)上。
- (d) 密閉氣密腔，充入氣體加壓。轉印壓力固定為 0.4 kgf/cm^2 ，加壓時間為 1 分鐘，溫度則維持室溫。
- (e) 洩氣，開啟氣密腔，取出模具與基材，靜置一段時間後脫模，得到轉印結果。
- (f) 利用光學顯微鏡觀察不同模具的轉印成果，並進行比較。

5.3.2 凹孔模具轉印結果與比較

【圖 5-8】為以 2000 rpm 墨水旋塗轉速，旋塗 20 秒的轉印成果。【圖 5-8(a)】為 PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印成果；【圖 5-8(b)】則為 PDMS 凹孔複合模具的轉印成果。由兩者相比可看出，雖然 PDMS 凹孔複合模具的轉印成果依然有相當多的殘留層存在，但殘留層的量顯然比 PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印成果來得少，顯示存在於 PDMS 凹孔複合模具中凹孔結構表面的 AAO 奈米結構對於降低殘留層確實有所助益。

【圖 5-9】為以 4000 rpm 墨水旋塗轉速，旋塗 20 秒的轉印成果。【圖 5-9(a)】為 PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印成果，由圖可知，提高旋塗轉速對於降低其殘留層有顯著效果，但依然還有大量的殘留層；【圖 5-9(b)】則為 PDMS 凹孔複合模

具的轉印成果，則與 2000 rpm 的旋塗結果所差不多。

【圖 5-10】為以 6000 rpm 墨水旋塗轉速，旋塗 20 秒的轉印成果。【圖 5-10(a)】為 PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印成果，由圖可知，提高旋塗轉速對於降低其殘留層已無太大效果，轉印成果和 4000 rpm 旋塗轉速的成果相差無幾；【圖 5-10(b)】則為 PDMS 凹孔複合模具的轉印成果，由圖可以看出，在 6000 rpm 旋塗速率下的轉印成果極好，轉印圖案完整且無殘留層。此轉印圖案中最大的圓形孔洞直徑為 146.3 μm ，與模具相比，僅有 0.9 % 的誤差；最小的孔洞直徑為 141.3 μm ，誤差為 2.6 %。而平均孔洞直徑則為 144.3 μm ，誤差甚至小於 0.5 %；【圖 5-11】則為此轉印圖案之 3D 雷射掃描圖，根據掃描結果，墨水厚度約為 7 μm ，而因為 PDMS 凹孔複合模具結構突起處表面不平整(PC 薄膜上的 AAO 結構未能於第二次熱壓製程中壓平)，導致轉印的墨水圖案也不平整。

根據此實驗成果，使用 PDMS 凹孔複合模具，不僅能夠均勻地將墨水塗佈於模具塗起結構上，更大幅地減少了殘留層的產生。此即為凹孔表面 AAO 奈米結構的疏水性，使得墨水於高轉速旋塗時不殘留於凹孔之中，也因此，即便模具於轉印過程中受壓力變型，也會不會因為凹孔中有大量的殘留墨水，而使這些墨水因而轉印到基材上形成殘留層，顯示了 PDMS 凹孔複合模具的優點。

5.3.3 墨水殘留問題

如前文所述，在轉印製程中墨水很容易殘留在模具結構凹陷處，造成模具清洗不易、增加重複製程時間等等。本實驗中，也針對此問題做了初步的探討，實驗方式如下：

- (a) 同樣地，我們將 PDMS 凹孔複合模具置於旋塗機內，滴上 EPG510 靜置 1 分鐘。
- (b) 以 6000 rpm 的旋塗轉速旋塗 20 秒，讓 EPG510 均勻分布於模具之上。
- (c) 接著，將塗佈了墨水的 PDMS 凹孔複合模具以及 PET 基材放入模腔內，

覆蓋上氣密膜之後，將模腔密閉。

- (d) 通氮氣進模腔內，以 0.4 kgf/cm^2 的氮氣氣壓進行氣體輔助壓印，將模具結構圖案複製於 PET 基材上。
- (e) 洩除氮氣壓力，打開模腔，讓 PDMS 凹孔複合模具與 PET 基材靜置一陣子後，脫模。
- (f) 接著不清洗 PDMS 凹孔複合模具，再次重複同樣的步驟，並以光學顯微鏡觀察轉印圖案。

【圖 5-12】為上述轉印過程重複三次後的轉印結果之光學顯微鏡圖，我們可以由圖中 PET 薄膜上的轉印圖案看出，PDMS 凹孔複合模具在未經清洗即重複使用的情況下，其殘留層的問題也較 PDMS 微米凹孔陣列模具來得好，由此推斷，AAO 奈米疏水性結構確實良好地改善了墨水殘留的問題。

5.3.4 PDMS 凹孔複合模具轉印之缺陷

上述的實驗成果已經顯現 PDMS 凹孔複合模具確實改善了轉印製程中經常出現的殘留層、殘留墨水的問題。但另一方面，PDMS 凹孔複合模具的轉印圖案卻出現大量的黑色斑紋，這是因為在第二次氣體輔助熱壓製程時，由於製程溫度不夠高，PC 薄模軟化程度有限，使得圓形孔洞陣列的不鏽鋼模具未能在製程中將非凸起處的 AAO 結構完全壓平，因而產生了這些黑色斑紋。

為解決此問題，於第四章我們也調高了第二次氣體輔助熱壓製程的溫度到 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ ，並由最後製做出的模具之光學顯微鏡照片看出，當溫度升高為 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 時，模具上的黑色斑紋大部分已不存在，尤其是製程壓力為 40 kgf/cm^2 時製作出的模具，其結構突起處更是顯得平整。是故，我們在此使用在第二次氣體輔助熱壓製程中溫度為 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 、壓力為 40 kgf/cm^2 所製作出的 PDMS 凹孔複合模具，以 6000 rpm 的旋塗速率旋塗 20 秒，再以 0.4 kgf/cm^2 的氣體壓力加壓，持續 1 分鐘，之後脫模。

【圖 5-13】即為此轉印成果，由圖可看出黑色斑紋明顯減少，但與【圖 5-10(b)】

相較，殘留層卻明顯多很多，即便提高旋塗速率到 7000 rpm，旋塗 20 秒，如【圖 5-14】；或是減輕轉印壓力為 0.2 kgf/cm²，持續 1 分鐘，如【圖 5-15】，也無法改善其殘留層問題。

會產生如此的結果，很可能是因為第二次熱壓溫度的提升，使得第一次熱壓製程中壓印於 PC 薄膜上的 AAO 結構融化，降低其疏水效果，而造成最後製作出來的 PDMS 模具其結構凹陷處的疏水性不佳。

本論文的主要目的為改善殘留墨水與殘留層的問題，因此之後使用的模具，還是以在第二次氣體輔助熱壓製程中，製程參數為 140 °C、25 kg/cm² 所得到的 PDMS 凹孔複合模具為主。

5.3.5 PDMS 凹孔複合模具於氣體輔助轉印製程之參數探討

本實驗中，針對 PDMS 凹孔複合模具進行溫度與壓力的參數探討，【圖 5-16】為以溫度與壓力作為座標軸的操作窗。由實驗結果顯示，當基材溫度上升，其表面能增加，對於轉印成果有明顯的改善，但當溫度高於 60 °C 時，由於基材溫度過高，容易使得模具上的墨水與基材接觸時很快固化，造成大量殘留層。

由整體趨勢看來，操作窗的製程壓力隨製程溫度上升而下降，但當壓力低於 0.1 kgf/cm²，由於壓力不足，無法使轉印圖案完整成型。而當壓力高於 0.6 kgf/cm² 時，不論製程溫度為幾度，都會產生大量殘留層。

而本實驗中的最佳製程參數為 40 °C 與 0.5 kgf/cm²，此製程參數下的轉印圖案完整且均勻，如【圖 5-17】所示。轉印圖案中圓孔的直徑尺寸介於 144μm 到 149μm 之間，與模具尺寸比較，誤差在 -0.7% 到 3% 以內；平均直徑尺寸則為 146μm，誤差為 0.7%。

5.3.6 PDMS 凹孔複合模具之應用——銅蝕刻擋罩

轉印製程除了可以製作單層或者多層功能性材料外，亦可轉印無殘留層的光

阻圖案，做為蝕刻擋罩，而不需要透過曝光微影來製作蝕刻擋罩。在本小節，為印證 PDMS 凹孔複合模具之實用性，我們便利用 PDMS 凹孔複合模具，藉由氣體輔助轉印製程，在銅基材上轉印出蝕刻擋罩，並進行銅蝕刻製程。

轉印製程所使用的墨水材料為 EPG510，轉印基材則為市面所售之紅銅，而蝕刻製程如下：

- (a) 藉由機械拋光，降低紅銅試片表面粗糙度。
- (b) 首先，將紅銅試片清洗乾淨，清洗步驟為：水洗→熱脫脂→水洗→酸洗→水洗。
 - 熱脫脂——五分鐘(DC-F20 熱脫脂劑，錠祈國際)
熱脫脂的目的是在於去除金屬表面之油汙，以及有機物附著等汙染。DC-F20 為一中鹼度的脫脂劑，適合使用於各式金屬，不含消泡劑，當加熱到 40 °C 以上時，泡沫會被有效地抑制，適用於各種清洗方式。使用的方式為將調好之熱脫脂劑(500 ml 水 + 20 g DC-F20)加熱至 50 °C，此時脫脂液會從透明變成混濁，然後將試片放入，浸泡五分鐘以洗去其表面油汙，再以清水沖洗約一分鐘，即可進行接下來的步驟。
 - 酸洗——五分鐘(10 %硫酸溶液)
為了將金屬表面之氧化物去除，並進行微蝕作用(micro etching)以增進試片表面粗糙度，藉以提升光阻的附著力，因此進行酸洗。
將試片置入 10 %硫酸溶液，等待五分鐘後，以清水沖洗約一分鐘，之後以高壓氮氣吹乾試片，並放置於 110 °C 之熱盤上烤乾。烤乾試片後待其冷卻，便可進行接下來的實驗。
- (c) 藉由氣體輔助軟模轉印製程，將模具圖案轉印至紅銅試片上。旋塗速率為 6000 rpm，旋塗 20 秒。基材溫度為 40 °C，轉印壓力為 0.3 kgf/cm²，加壓時間 1 分鐘。

- (d) 脫模，然後將紅銅試片放至於熱盤上以 100 °C 加熱 5 分鐘，以固化轉印的 EPG510，成為蝕刻擋罩。
- (e) 將試片置入以加熱到 50 °C 的氯化鐵蝕刻液中，藉由改變蝕刻時間，可以改變蝕刻的程度。
- (f) 將蝕刻後的紅銅試片以清水沖洗乾淨，之後浸入丙酮中，以洗去試片上的 EPG510 蝕刻擋罩。

【圖 5-18】為 EPG510 轉印於紅銅試片上做為蝕刻製程之結果，圖中圓孔部分之直徑為 149 μm ，與 PDMS 凹孔複合模具相處，尺寸的誤差約為 3 %。

【圖 5-19】則為蝕刻成果，【圖 5-19(a)】為蝕刻 15 分鐘的結果，圖中黑色凹孔為無光阻擋罩，受到氯化鐵溶液蝕刻之處，其平均直徑為 165 μm ，比蝕刻擋罩為大，誤差為 11 %。由結果可知，由於氯化鐵蝕刻液會側向侵蝕，當蝕刻時間過久，即使有蝕刻擋罩，也無法避免蝕刻孔洞過大的情況。

【圖 5-19(b)】為蝕刻 12 分鐘的結果，圖中黑色凹孔之平均直徑為 0.149 μm ，於 EPG510 光阻蝕刻擋罩的尺寸相比，幾乎沒有誤差，有著良好的蝕刻成果；【圖 5-20】為此蝕刻成果之 3D 雷射掃描圖，蝕刻深度約為 15 μm 。

5.4 PDMS 柵欄複合模具轉印成果

此節的目的在於顯示 AAO 奈米結構不僅可以與具有陣列規律性的微結構結合，更可以與其他不同的微結構，諸如柵欄結構結合，並同樣轉印出完整且不具殘留層的圖案。

5.4.1 轉印方式

本實驗同樣採用氣體輔助軟模轉印製程，模具為本論文第四章所製作之 PDMS 柵欄複合模具，墨水材料為 EPG510，轉印基材為 PET 薄膜。旋塗參數為 6000 rpm，20 秒；加壓溫度為室溫，加壓壓力為 0.2 kgf/cm^2 ，轉印時間為 1 分鐘。

5.4.2 轉印成果

【圖 5-21】為使用 PDMS 柵欄複合模具的轉印成果，可以明顯發現，轉印結果並無殘留層的產生，證實了 AAO 疏水性結構不僅可以與具有規律陣列的結構結合，也可與其他類型的結構結合，並發揮其疏水效果，改善殘留層的問題。而轉印圖案的平均尺寸為 $131.8\mu\text{m}$ ，與原始柵欄結構軟模(【圖 4-5】)之尺寸相較，誤差為 2.4%。

5.5 本章結論

利用結合了 AAO 奈米結構疏水效果與微米凹孔陣列結構的 PDMS 凹孔複合模具，進行氣體輔助軟模轉印製程，本章成功地證明了複合模具大幅度地減少了轉印時殘留層的問題。此外，此複合模具也有效地避免了讓墨水殘留於模具中的情況，如此一來，即不必再為了模具的清洗而大費工夫，有效地減少了轉印製程所需要花費的時間。本章中也利用了 PDMS 凹孔複合模具的轉印圖案，做為銅蝕刻製程的蝕刻擋罩，由實驗成果發現當蝕刻時間為 12 分鐘時，蝕刻成果良好，銅蝕刻擋罩也發揮了良好的功效。另外，本章也利用第四章做出的 PDMS 柵欄複合模具進行氣體輔助軟模轉印製程，由轉印成果可以證實，AAO 結構的疏水效果不僅只可以與具規律性的微米結構結合，也可以與其他類型的微米結構結合，並有效改善轉印時殘留層的問題。

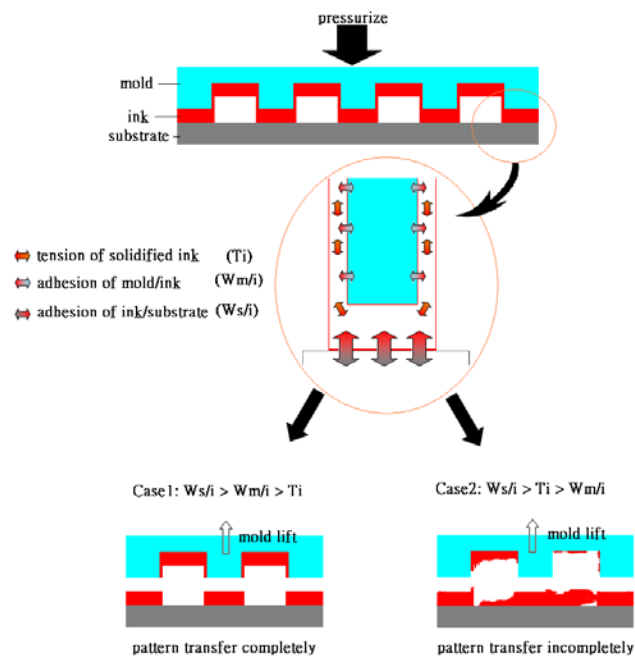


圖 5-1 表面黏著性與墨水分子間張力差異於轉印製程之影響 [6]

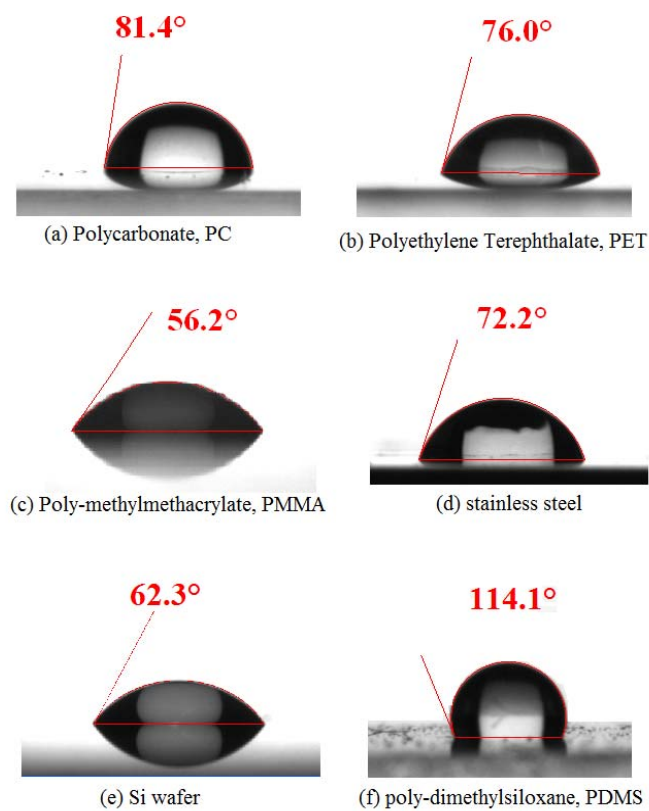


圖 5-2 接觸角量測實驗

以水滴於各種材料表面，測試其接觸角：(a) PC；(b) PET；(c) PMMA；(d) stainless steel；(e) Si wafer；(f) PDMS。 [31]

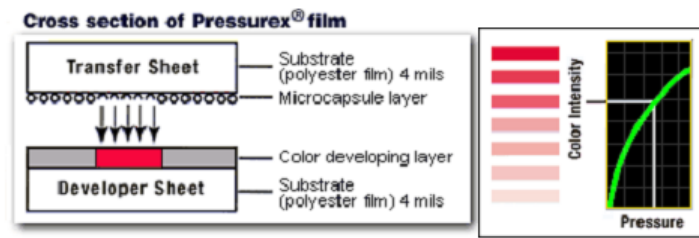


圖 5-3 感壓軟片原理 [31]

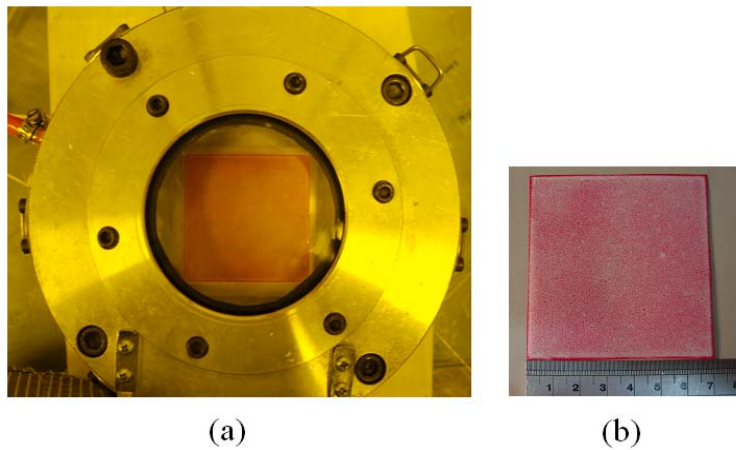


圖 5-4 氣體壓力分佈測試

(a) 感壓軟片於腔體內；(b) 感壓軟片由腔體內取出。 [31]

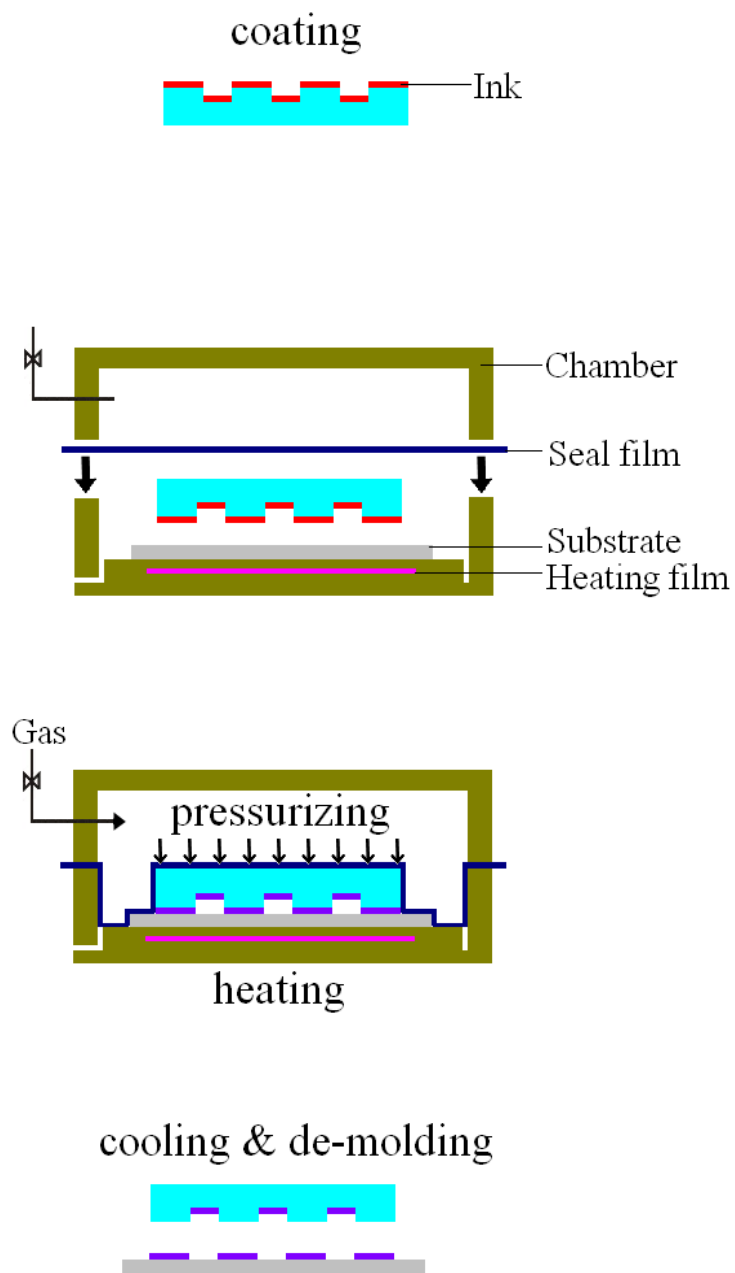


圖 5-5 轉印製程示意圖
墨水塗佈→氣密→轉印、固化→脫模[31]

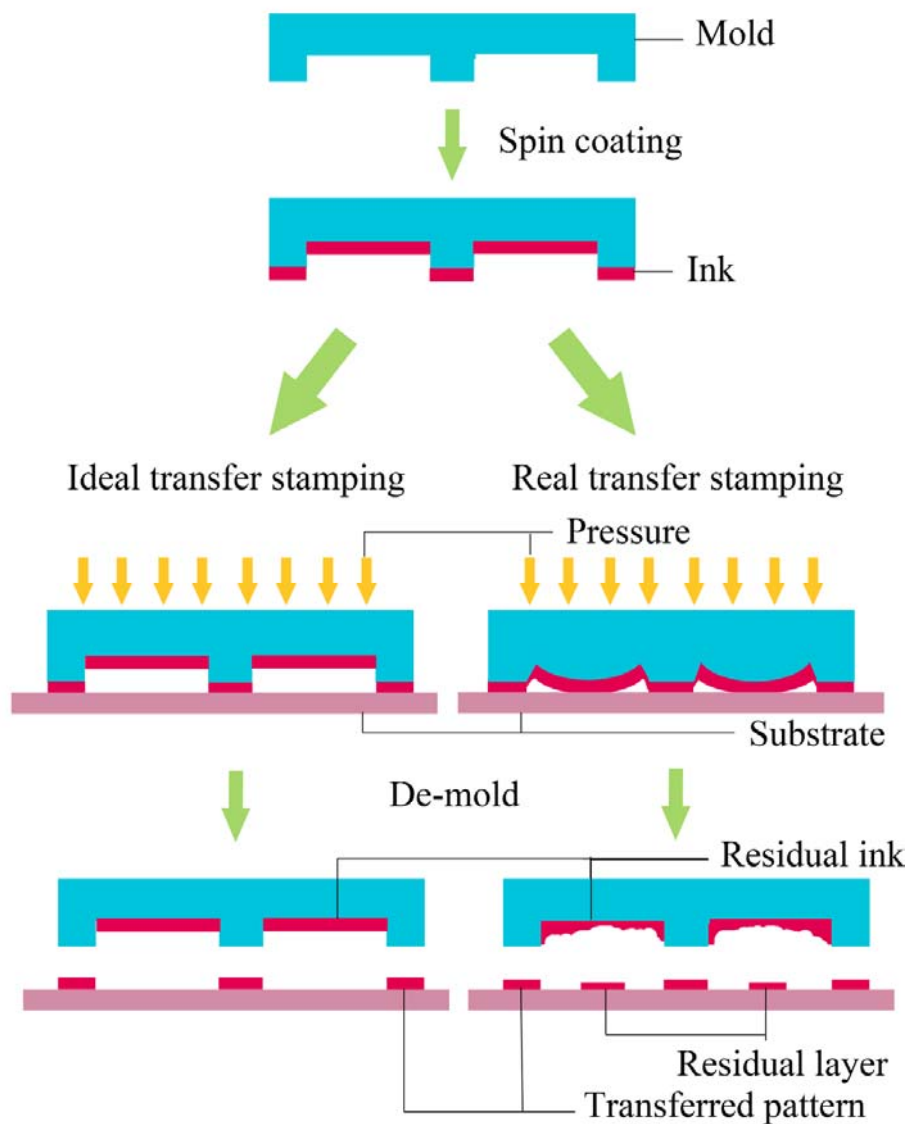


圖 5-6 軟模轉印製程示意圖

模具 → 旋塗墨水於模具上 → 轉印、固化 → 脫模，以及脫模的情況。左邊的圖為理想情況的轉印成果，右邊的圖為實際情況中常會有的殘留層與殘留墨水的问题

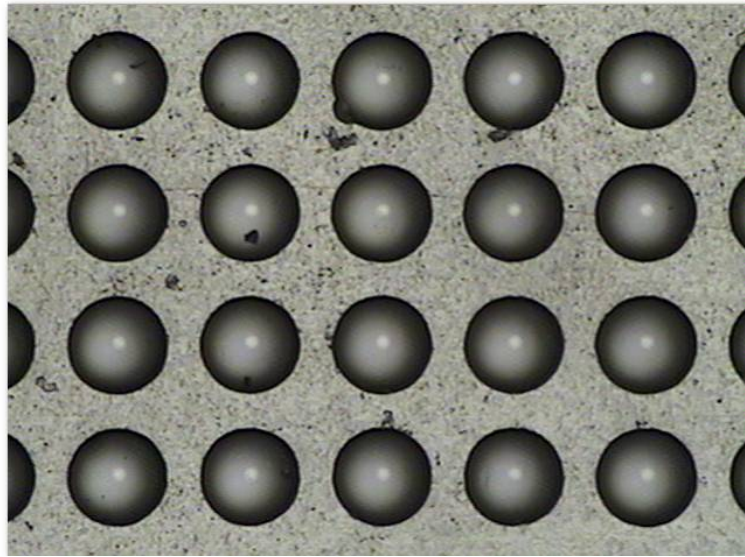
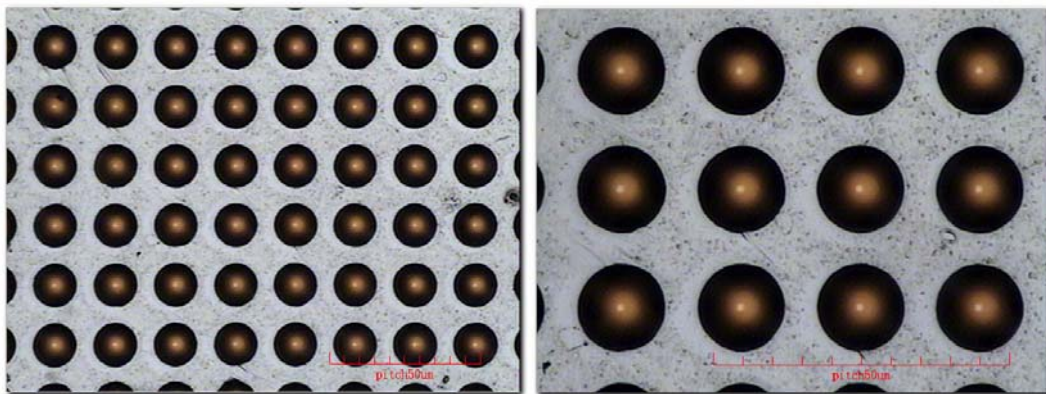
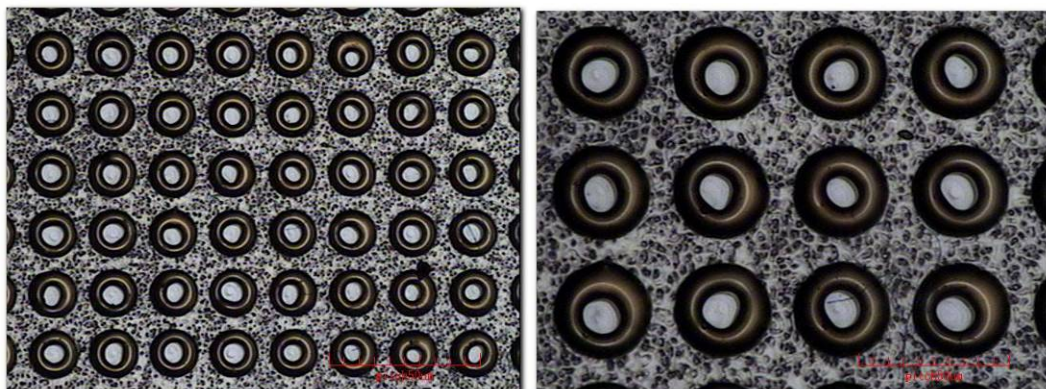


圖 5-7 PDMS 微米凹孔陣列模具 OM 圖



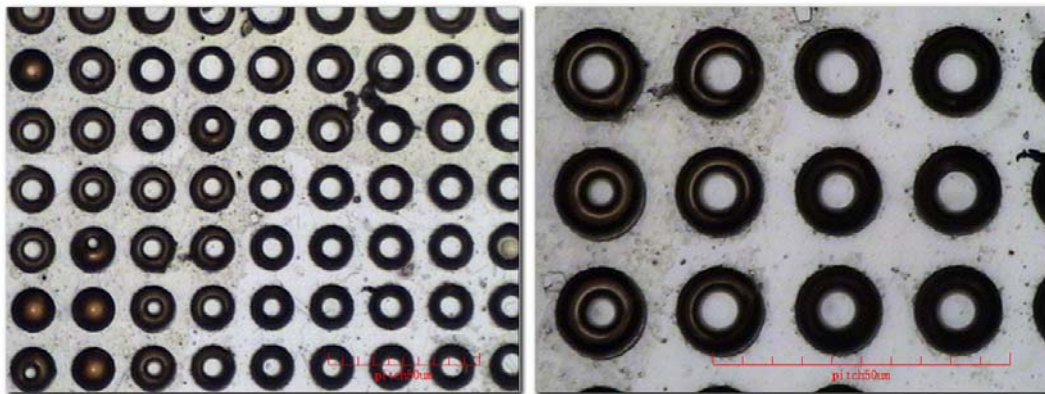
(a)



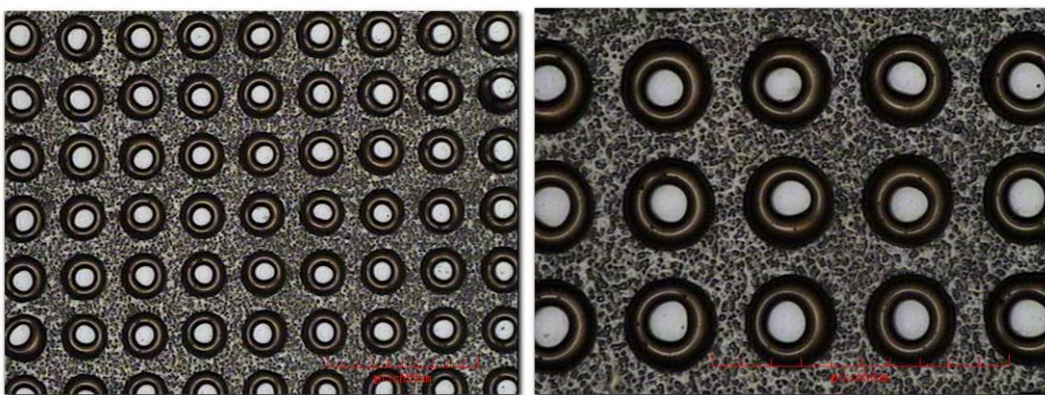
(b)

圖 5-8 旋塗參數 2000 rpm x 20 秒的氣體輔助軟模轉印成果

(a) PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印結果； (b) PDMS 凹孔複合模具的轉印結果。

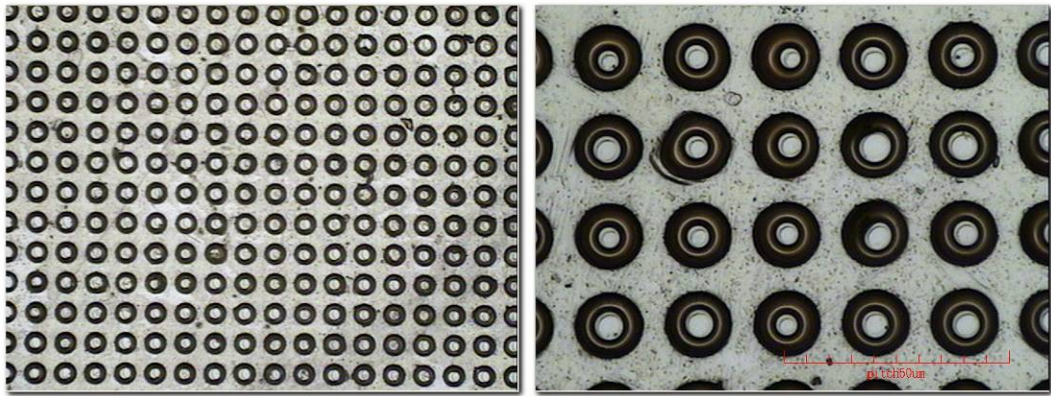


(a)

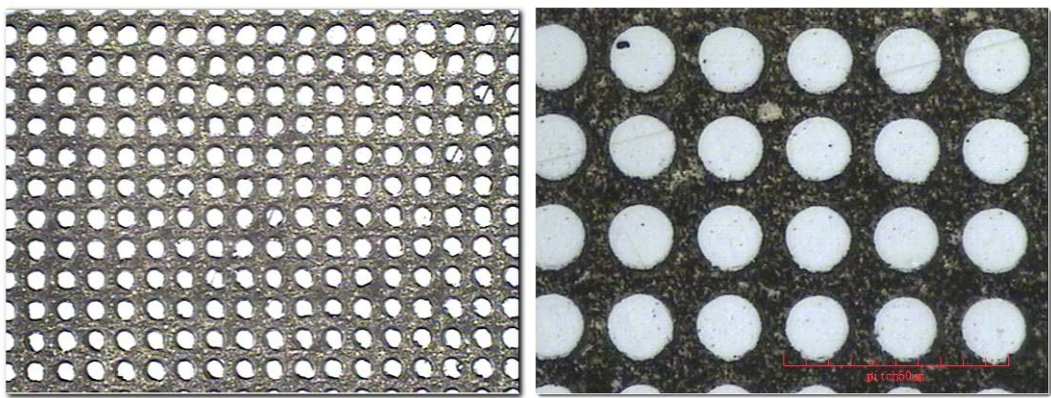


(b)

圖 5-9 旋塗參數 4000 rpm x 20 秒的氣體輔助軟模轉印成果
(a) PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印結果； (b) PDMS 凹孔複合模具的轉印結果。



(a)



(b)

圖 5-10 旋塗參數 6000 rpm x 20 秒的氣體輔助軟模轉印成果
 (a) PDMS 微米凹孔陣列模具的轉印結果； (b) PDMS 凹孔複合模具的轉印結果。

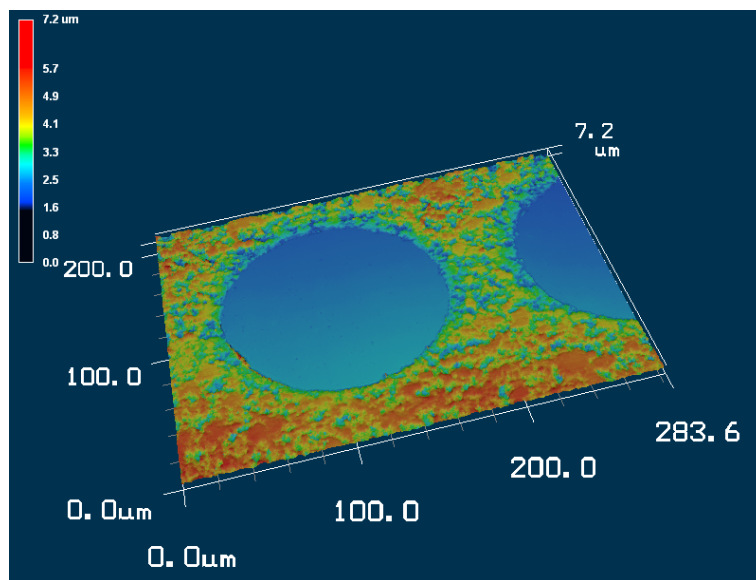


圖 5-11 PDMS 凹孔複合模具轉印圖案之 3D 雷射掃描圖

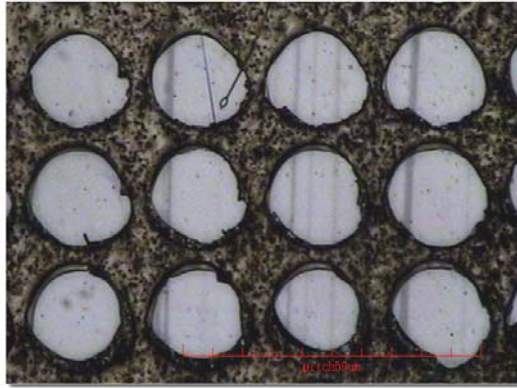


圖 5-12 未經清洗的 PDMS 凹孔複合模具重複到第三次的轉印成果

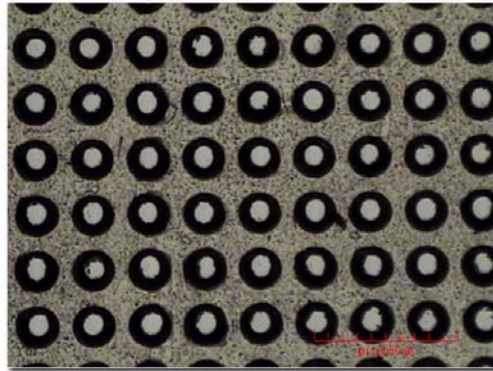


圖 5-13 第二次熱壓製程中， 145°C 、 40 kgf/cm^2 之凹孔複合模具之轉印成果
($6000\text{ rpm} \times 20\text{ s}$, 0.4 kgf/cm^2 , 1 min)

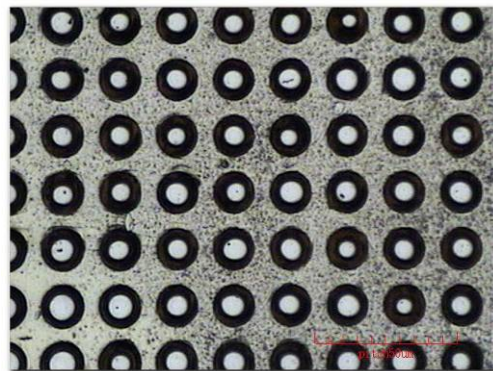


圖 5-14 第二次熱壓製程中， 145°C 、 40 kgf/cm^2 之凹孔複合模具之轉印成果
($7000\text{ rpm} \times 20\text{ s}$, 0.4 kgf/cm^2 , 1 min)

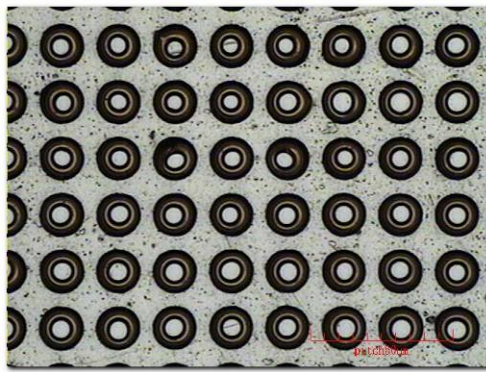


圖 5-15 第二次熱壓製程中， 145°C 、 40 kgf/cm^2 之凹孔複合模具之轉印成果
($6000\text{ rpm} \times 20\text{ s}$, 0.2 kgf/cm^2 , 1 min)

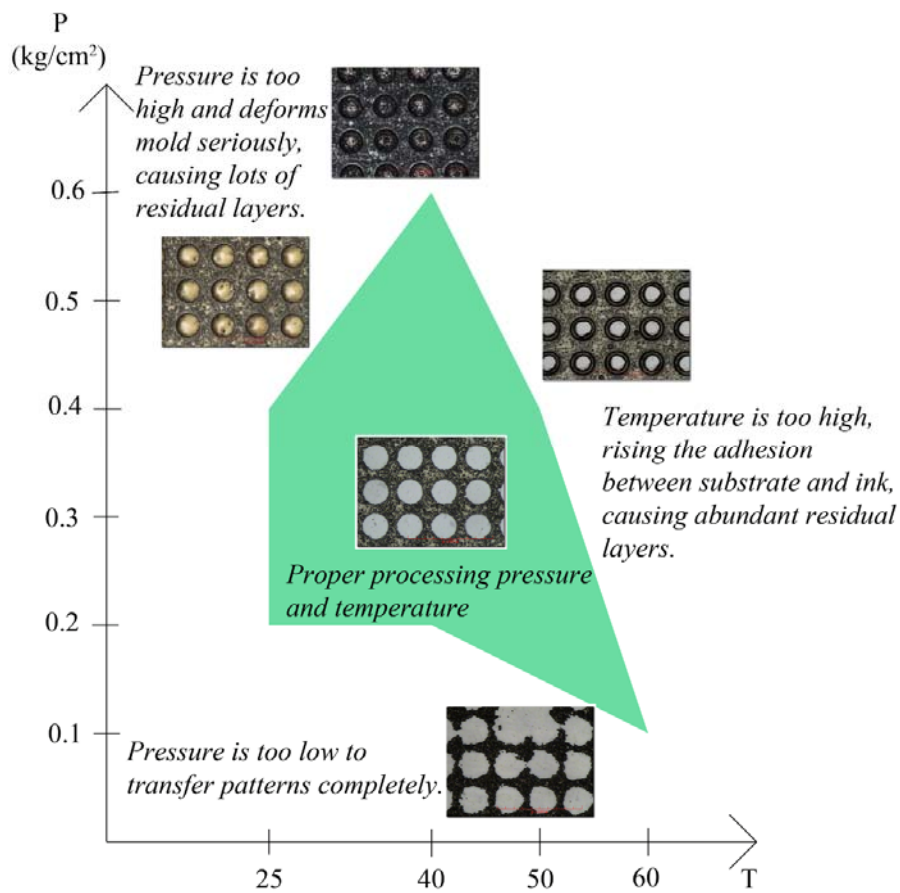


圖 5-16 PDMS 凹孔複合模具於氣體輔助軟模製程之操作窗

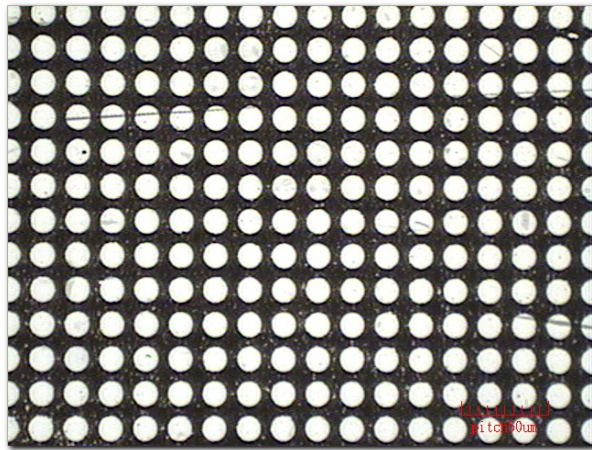


圖 5-17 轉印參數為 40 °C 與 0.5 kgf/cm² 之轉印結果

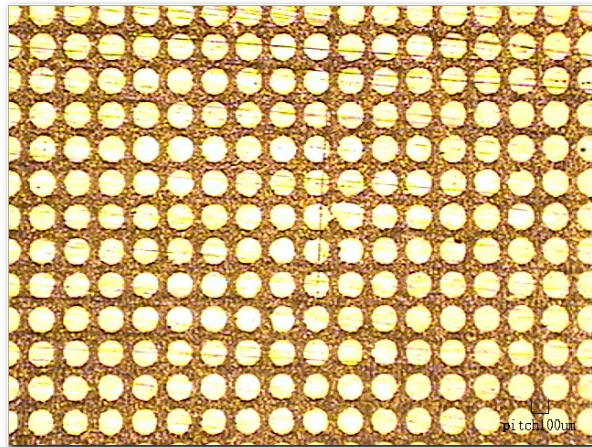
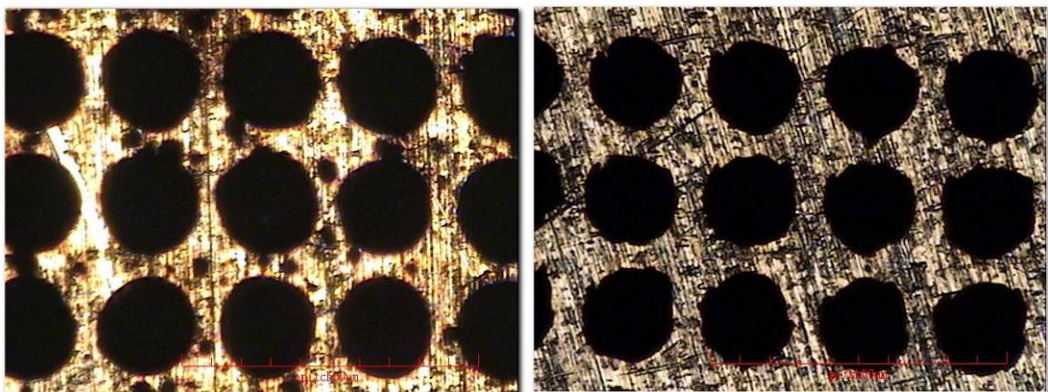


圖 5-18 EPG510 轉印於紅銅試片上做為銅蝕刻擋罩



(a)

(b)

圖 5-19 銅蝕刻製程成果

(a) 蝕刻時間為 15 分鐘； (b) 蝕刻時間為 12 分鐘。

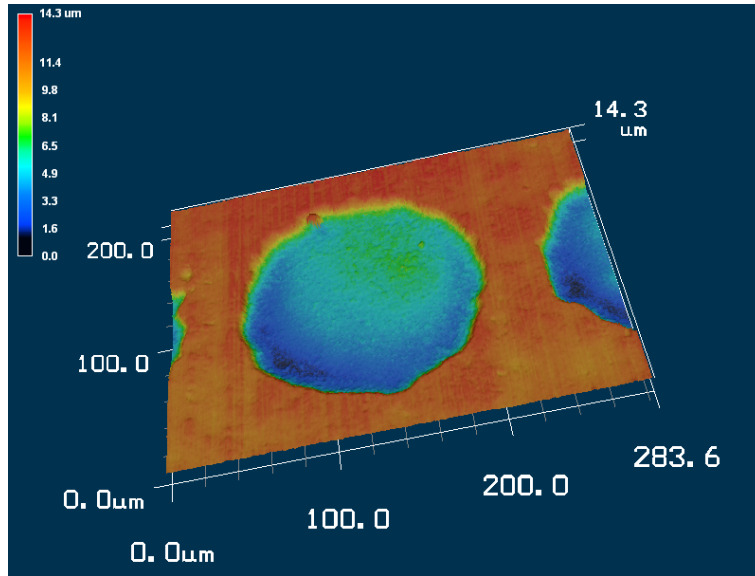


圖 5-20 銅蝕刻之 3D 雷射掃描圖

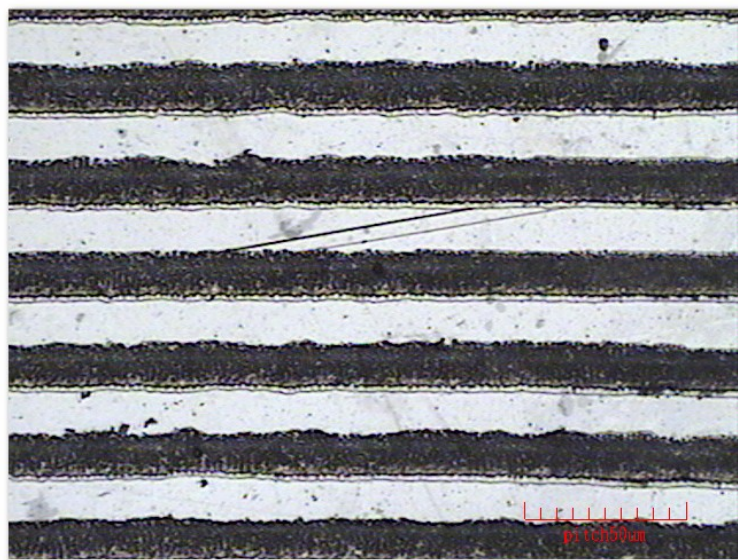


圖 5-21 PDMS 柵欄複合模具軟印成果

第六章 電磁輔助軟模轉印製程之開發研究

在上一章，已經成功地將 PDMS 複合模具應用於氣體輔助軟模轉印製程技術中，並與一般的 PDMS 模具之轉印成果進行比較，證實 PDMS 複合模具確實能達到減少殘留墨水、殘留層的目的。在本章，將更進一步地設計並開發電磁輔助軟模轉印技術，藉由電磁力當作轉印壓力來源，進行軟模轉印。

6.1 電磁輔助軟模轉印製程開發目的

氣體輔助軟模轉印製程技術係以將氣體作為壓力源，在軟模轉印時利用氣體等向、均勻的特性，進行加壓，以得到良好的轉印成果。然而，氣體輔助轉印需要密閉腔體及外接加壓氣瓶等裝置，增加了製程的複雜性；另外，製程中鎖模腔、充氣、洩氣、打開模腔等步驟也耗費許多時間。為改善上述問題，本研究特地開發電磁輔助軟模轉印製程技術，不需模腔與外接氣瓶，同時，可省去鎖模腔、充氣、洩氣、開模腔等時間，便能夠完成軟模轉印製程。藉此，以期達到大幅縮短軟模轉印製程時間、提昇產能的目的。

6.2 電磁輔助軟模轉印製程設計開發

6.2.1 轉印材料

本研究中，電磁輔助軟模轉印與氣體輔助軟模轉印相同，均是使用 PDMS 作為模具材料、EPG510 正光阻作為轉印墨水材料，理由已在前文有所敘述，此處便不再贅述。而本研究中所使用的加壓平板為加入了適量鐵粉的固化 PDMS，由於 PDMS 是彈性體，不受模具不平整的影響，容易在加壓時緊密貼合模具，此為其優點。

6.2.2 加壓方法

本研究利用電磁加壓的方式進行軟模轉印，其優點在於僅需將模具及轉印基材疊合置於電磁盤上，並於其上覆蓋鐵片或能被磁力吸引的平板，便可以藉由操控電磁控制器來執行電磁加壓。由於電磁力作用是即時性的，意即只要一打開電磁控制器，便可以藉由磁力開始加壓模具；或是在關閉電磁控制器的瞬間，便可以停止加壓模具。而且不需要外接氣瓶或是將模具與基材放置入氣密膜腔中鎖模、開模。是故，電磁輔助軟模轉印製程相當迅速且有效率。

6.2.3 轉印製程步驟

【圖 6-1】為電磁輔助軟模轉印製程示意圖，其整體流程如下：

- (e) 首先，將模具置於真空旋塗機內，以真空吸頭吸住。
- (f) 在模具表面滴上適量的墨水，靜置 1 分鐘後，開始旋塗，將墨水均勻塗佈於模具之上。
- (g) 將基材放置於加熱片上加熱，然後把已旋塗了墨水的模具及會受磁力吸引的加壓平板依序疊放在基材上面。
- (h) 開啟電磁控制器，藉由磁力吸引模具上方的加壓平板，進行加壓轉印。
- (i) 關閉電磁控制器，停止加壓，並冷卻、脫模，得到轉印成果。

6.3 轉印製程參數探討

在正式進行參數探討之前，本實驗首先以壓力感測器量測電磁控制器輸出電流所產生的對應壓力，並以公式 6.1 計算出本電磁輔助轉印製程的轉印壓力，公式 6.1 如下：

$$P = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} E^2 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left(\frac{V}{d}\right)^2 \quad (6.1)$$

其中 E 為電場， ϵ_r 為基材的平均介電常數， V 是外加電壓， d 則為電磁盤與鐵粉 PDMS 壓板的距離(單位為公分)。實驗結果如【圖 6-2】所示，此折線圖中水平座標軸為電磁控制器輸出之電流，單位為安培(A)，垂直座標軸則為此電流所產生的對應轉印壓力，單位為公斤力每平方公分(kgf/cm²)。

確認了電流與壓力的對應關係後，我們便開始探討本製程的實驗參數，主要為轉印溫度與轉印壓力，以下分別進行討論。

6.3.1 轉印製程參數探討——轉印溫度

此一小節探討的製程參數為轉印溫度，實驗中固定以 6000 rpm 的旋塗轉速旋塗 20 秒，並調整電磁控制器的電流大小為 2 安培(0.35 kgf/cm²)，以此電流所產生的磁力加壓執行轉印，加壓時間為 1 分鐘。使用的模具為 PDMS 複合模具，墨水為 EPG510 正光阻，轉印基材則為 PET 薄膜。

【圖 6-3】為不同溫度下的轉印成果，由圖可以看出，當基材處於室溫條件下，電磁輔助的轉印效果不佳，轉印圖案並不完整，這是由於基材溫度不夠，表面能過低，使得基材與墨水的黏著性不足以克服模具與墨水的黏著性，或是墨水的分子間張力過大，導致轉印失敗(請見公式 5.2)。而當加熱器將基材溫度提高到 35 °C 時，可以發現圖案轉印完整且均勻，【圖 6-3(b)】所示的轉印圖案中，圓形孔洞的平均直徑為 156.1 μm，與原始模具相比，尺寸誤差約為 8 %；而當基材溫度為 45 °C，也有良好的轉印成果。但當基材溫度高過 55 °C 時，轉印圖案開始出現殘留層，推測是因為基材表面能過高，使得模具凹孔中少數的殘留墨水在模具加壓時受熱固化，脫模之後一併轉印至基材上。

6.3.2 轉印製程參數探討——轉印壓力

在這一小節，所要探討的製程參數為轉印壓力，旋塗參數同樣固定為 6000 rpm，旋塗 20 秒；基材溫度由加熱器昇溫，固定為 35 °C；電磁加壓時間同樣為 1

分鐘；電磁加壓壓力則由電磁控制器調整，由 1 安培到 5 安培($0.22 \text{ kgf/cm}^2 \sim 0.59 \text{ kgf/cm}^2$)，來進行電磁輔助加壓。轉印結果為【圖 6-4】。

由轉印結果可以看出，在固定 35°C 的條件下，由於基材表面能的提昇，電磁輔助軟模轉印製程較為容易成功。當電磁控制器的輸出電流在 1 安培(0.22 kgf/cm^2) 以上，便能夠順利轉印圖案，而轉印結果中的圓形孔洞直徑在 $153.0 \mu\text{m}$ 到 $158.7 \mu\text{m}$ 之間，與模具比較，尺寸誤差在 5.5 % 到 9.5 % 之間。

而當電磁加壓壓力達到 5 安培(0.59 kgf/cm^2) 時，由於壓力過大，推擠 PDMS 複合模具凹孔處，使得凹孔處少數的殘留墨水一併轉印到基材上，在圓孔邊緣形成一小圈殘留層，如【圖 6-4(e)】所示。

6.3.3 轉印製程結果彙整

【圖 6-5】為使用 PDMS 複合模具於電磁輔助軟模轉印製程中，所得到的操作窗。由操作窗所顯示出來的結果，可以看出，隨著轉印溫度提昇，所需要的轉印壓力降低。而當轉印溫度高於 55°C 時，由於基材表面能過高，容易使得模具凹孔中少數的殘留墨水，在轉印時迅速受熱固化，脫模之後一併轉印至基材上，形成殘留層；當溫度低於 30°C 時，則因為基材表面能過低，基材與墨水的黏著性小於墨水與模具的黏著性、或是小於墨水的分子間張力，導致難以順利轉印，轉印製程所得到的轉印圖案不完整，非模具結構突起處的孔洞過大。

至於轉印壓力，當電磁控制器的輸出電流高於 5 安培(0.59 kgf/cm^2) 時，因為壓力過大，會使得模具受力時擠壓墨水，導致墨水溢出，形成大量的殘留層；而當電磁控制器的輸出電流過低時，由於壓力不足，也無法將模具結構順利轉印到基材上。

而最佳的操作參數為 45°C 與電磁控制器輸出電流為 3 安培(0.39 kgf/cm^2) 的對應壓力，在這個轉印溫度及轉印壓力下，模具結構圖案能夠成功地被轉印至基材上。【圖 6-6】為此參數之轉印圖案，其中圓形孔洞平均的直徑尺寸為 $152.1 \mu\text{m}$ ，

與 PDMS 複合模具的凹孔直徑相比，誤差為 4.9 %，低於百分之五。

6.4 電磁輔助轉模轉印與氣體輔助軟模轉印之優缺

本小節旨在探討電磁輔助軟模轉印製程與氣體輔助軟模轉印製程之差異與優缺點，以第五章與本章之實驗成果作為比較：

- 一、在製程設備方面，氣體輔助軟模轉印製程需要空氣壓縮機、氣體管線、氣閥、轉印模腔、加熱器等。電磁輔助軟模轉印製程則需要電磁控制器、電磁盤與加熱器，兩相比較，電磁輔助軟模轉印製程的設備較為簡易。
- 二、在製程時間方面，氣體輔助軟模轉印製程鎖模腔、控制氣閥充氣、洩氣、開模腔等動作需要耗費時間。電磁輔助軟模轉印製程加壓轉印與去除壓力僅各需開關一個動作，即時且耗費時間極短，相對的製程時間短、製程效率高。
- 三、在製程參數方面，兩者均是隨著基材溫度上升，所需要的轉印壓力隨著下降，轉印成果也隨著改善，但過高的溫度或壓力會造成大量殘留層。氣體輔助軟模轉印製程的操作溫度可從室溫到 60 °C，範圍略大於電磁輔助軟模轉印的操作溫度（30 °C 到 55 °C）；至於操作壓力，兩者的上限均約為 0.6 kgf/cm²，但當基材溫度達到 55 °C 時，電磁輔助軟模轉印僅需加壓平板的壓力即可轉印成功。
- 四、在轉印誤差方面，氣體輔助軟模轉印製程最佳成果之誤差為 3 %，電磁輔助軟模轉印製程最佳成果之誤差則為 4.9 %，前者優於後者。氣輔轉印成功轉印圖案的面積也大於電磁輔助軟模轉印的成功面積，這是因為氣體輔助轉印的壓力均勻性優於電磁轉印，施壓也較為穩定。

6.5 電磁輔助軟模轉印製程總結

本章節介紹電磁輔助軟模轉印技術之開發，以軟模轉印機制為出發點，針對

節省製程時間、簡易製程設備做為主要目的，並配合第四章所設計製作出，結合了 AAO 疏水性奈米結構與微米圓形凹孔陣列結構的 PDMS 複合模具，進行轉印製程的參數探討。

由實驗結果所彙整出的操作窗可以看出，當基材溫度提升到 30 °C 以上時，由於其表面能上升，使得轉印成功率大幅提昇；而當溫度高於 55 °C 時，因為基材表面能太高的緣故，反而容易在模具轉印時產生殘留層，導致轉印結果不佳。

另一方面，電磁輔助軟模轉印製程的加壓壓力，來自於電磁控制器輸出的電流所產生的對應壓力，電流越高，對應的電磁力也就越大。當輸出電流高過 5 安培時，容易因為壓力過大，使得旋塗於模具上之墨水受到擠壓而溢出，或是使模具凹孔中的殘留墨水因模具變形而受擠壓流出，在轉印時與 PET 基材接觸固化，形成大量的殘留層，導致軟印失敗。

而由實驗結果可以發現，隨著轉印溫度提高，所需要的轉印壓力也跟著降低。實驗中得到的最佳操作參數為 45 °C 與 3 安培(0.39 kgf/cm²)，在這組溫度與壓力下所得到的轉印成果，與 PDMS 複合模具相比，尺寸誤差為 4.9 %。

電磁輔助軟模轉印製程技術之轉印壓力，為電流所流經電磁盤時所產生的電磁力。由於電流的作用是即時性的，因此在電磁輔助軟模轉印製程中，轉印加壓或停止加壓都僅需單一開關電磁控制器的動作，不需要氣體輔助軟模轉印製程中鎖模腔、充氣、洩氣、開模腔等步驟，大幅縮短軟模轉印製程時間；另外，在製程設備方面，也僅需電磁控制器、電磁盤、加熱器和加壓平板，能源取自於一般的電源插座即可，與氣體輔助軟模轉印製程中所需要的氣密膜腔、外接氣瓶、空氣壓縮機等相較之下，製程設備簡易許多。

然而，電磁輔助軟模轉印製程由於電磁力分佈不均，難以轉印出大面積的均勻成果，此為其一大缺點，仍有待改善。

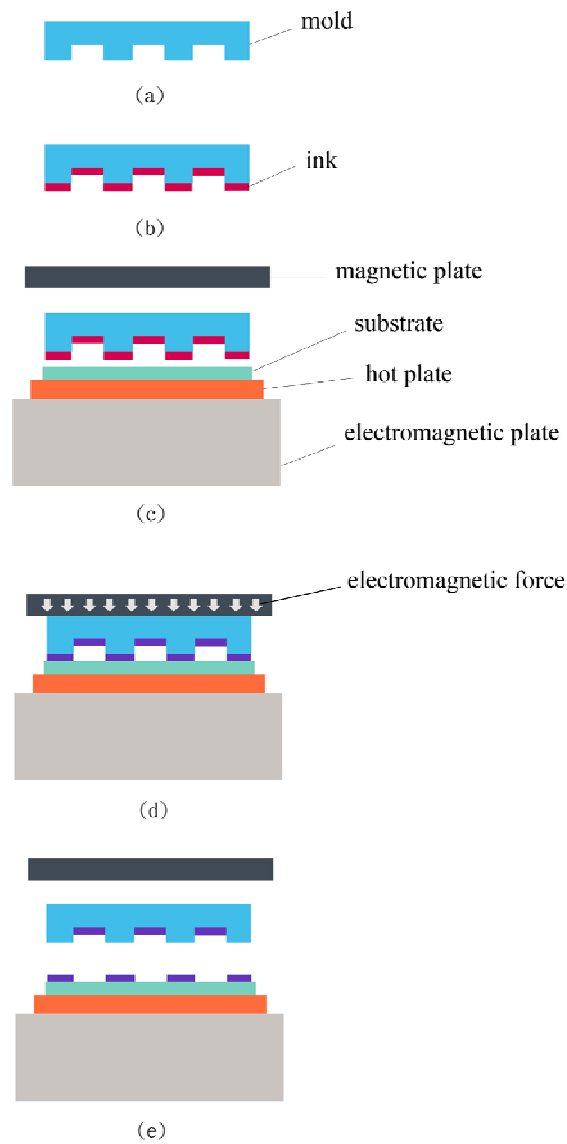


圖 6-1 電磁輔助軟模轉印製程示意圖

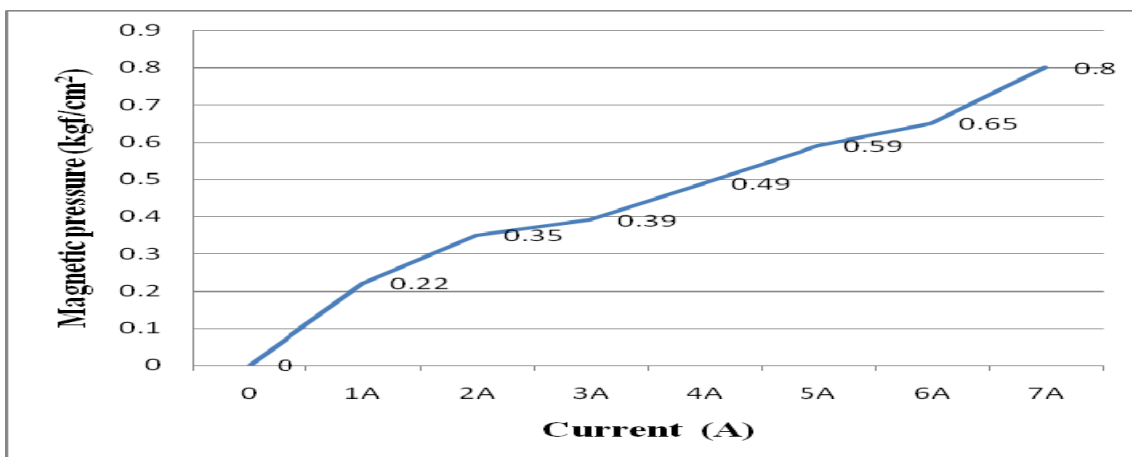
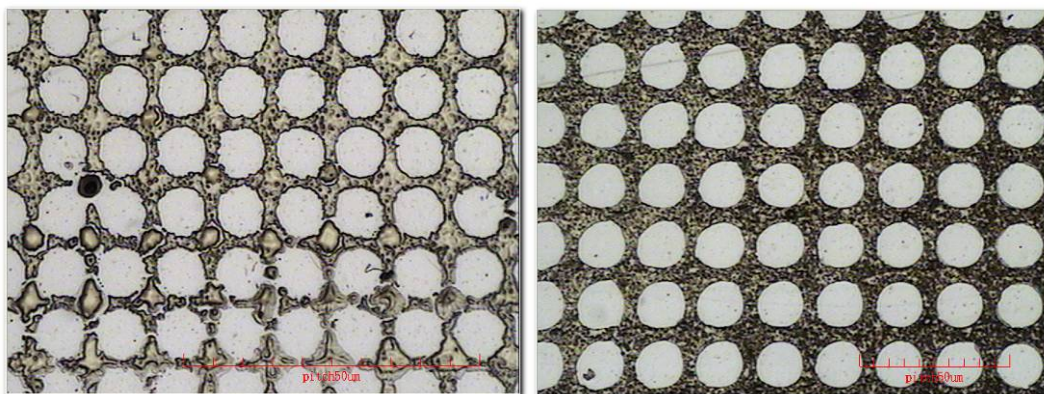
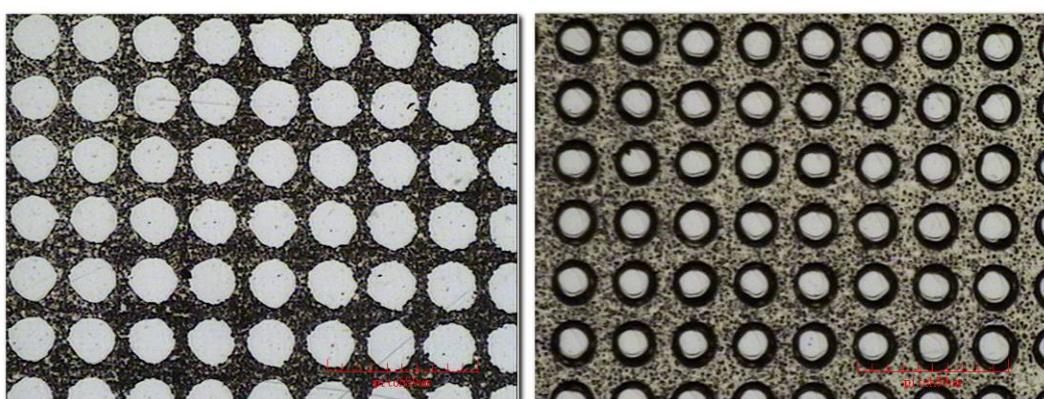


圖 6-2 電磁控制器輸出電流與轉印磁力對照表



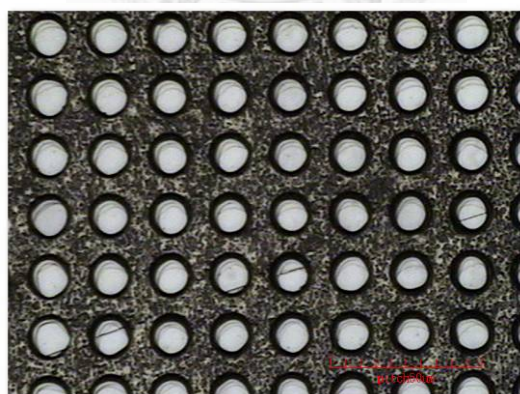
(a)

(b)



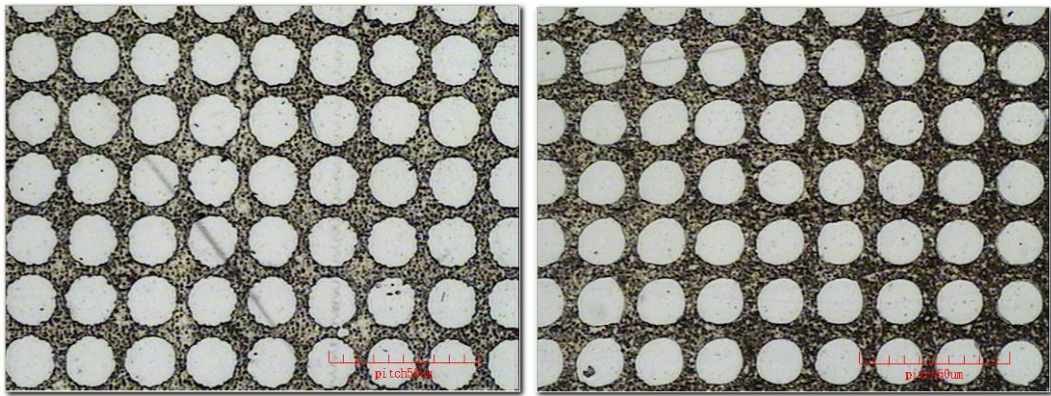
(c)

(d)



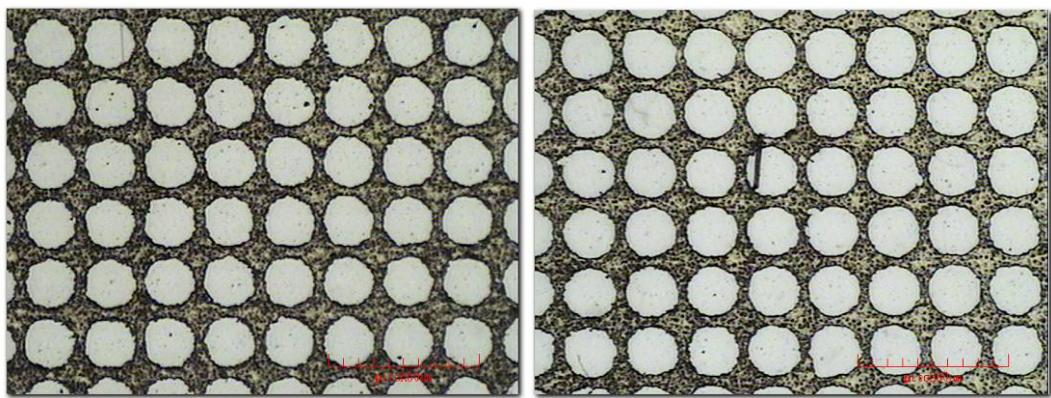
(e)

圖 6-3 不同溫度下的電磁輔助軟模轉印結果
 (a) 室溫； (b) 35 °C； (c) 45 °C； (d) 55 °C； (e) 60 °C。



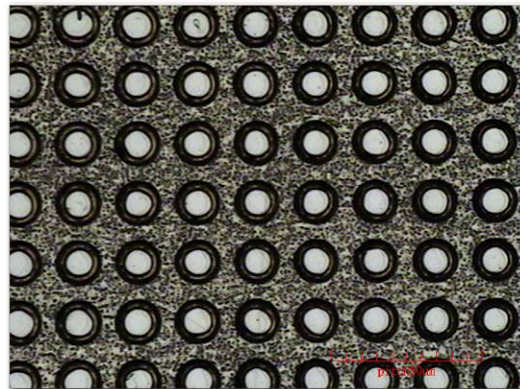
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

圖 6-4 不同壓力下的電磁輔助軟模轉印結果
(a) 1 A ; (b) 2 A ; (c) 3 A ; (d) 4 A ; (e) 5 A 。

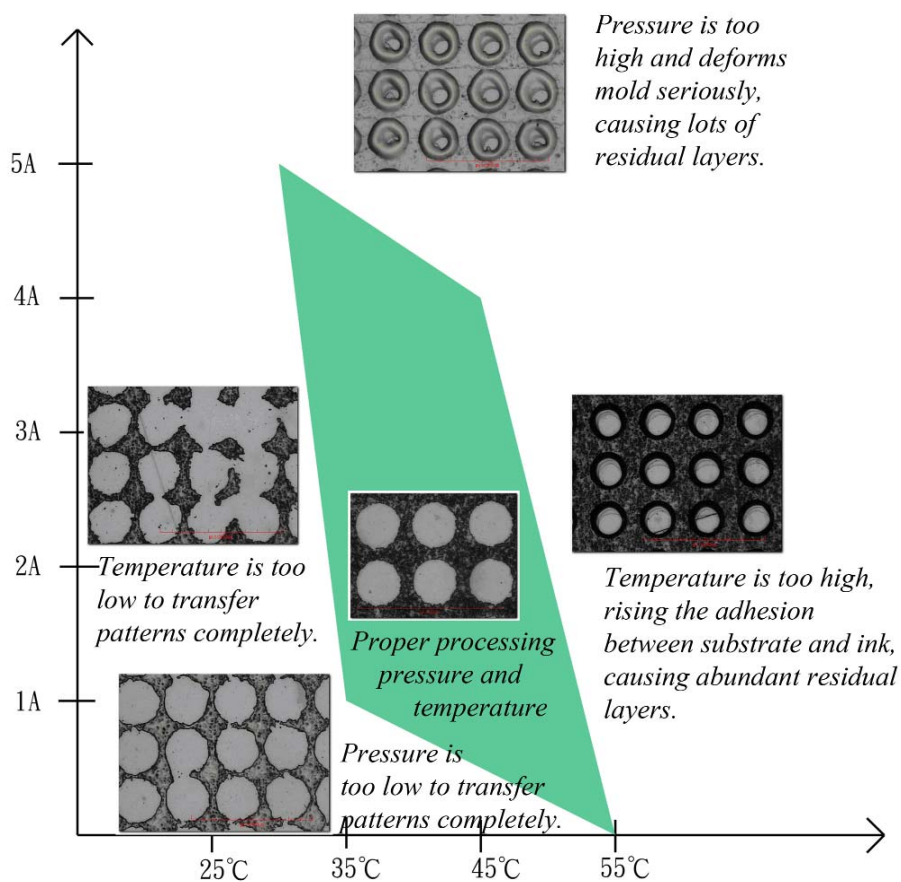


圖 6-5 電磁輔助軟模轉印操作窗

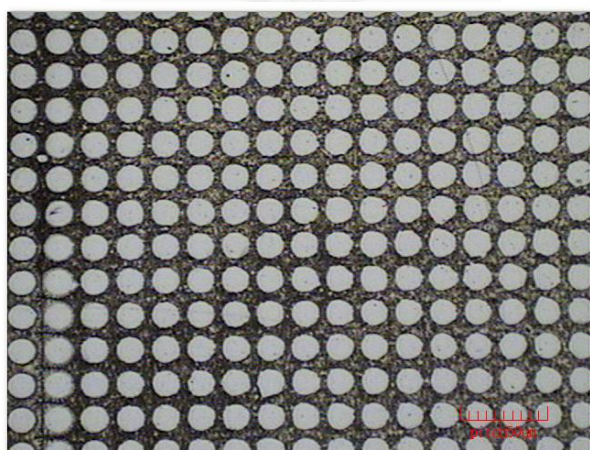


圖 6-6 轉印參數為 45 °C 與 3 A 之轉印結果

第七章 結論與未來展望

7.1 研究成果總結

本論文致力於改善一般軟模轉印製程容易產生的殘留層、殘留墨水等問題，設計製作出結合陽極氧化鋁(AAO)疏水性奈米結構與其他微米結構的 PDMS 複合模具，並以此 PDMS 複合模具為出發點，進行研究。

研究探討主題有四，分別為陽極氧化鋁結構之疏水性、複合模具製作、複合模具於氣體輔助軟模轉印製程之應用，以及電磁輔助軟模轉印製程之設計及開發。本研究首先利用陽極氧化鋁製程，製作出 AAO 模板，並藉由氣體輔助熱壓製程及 PDMS 翻模技術，觀察不同陽極氧化鋁製程情況對於 AAO 模板結構的疏水效果之影響，並求得最佳疏水效果之製程參數。接著，利用兩次的氣體輔助熱壓製程將 AAO 模板之疏水性奈米結構與其他微米結構結合，再進行 PDMS 鑄造翻模，製作出低殘留墨水的 PDMS 微/奈米複合模具。然後使用複合模具，與一般 PDMS 微結構軟模在同樣條件下進行氣體輔助軟模轉印製程，比較兩者之轉印成果，進而證實 PDMS 複合模具之優點與實用性。最後，將 PDMS 複合模具應用於電磁輔助軟模轉印製程的設計與開發。

具體的研究成果包括：

- 一、成功藉由陽極氧化鋁製程，製作出具有疏水效果之 AAO 結構，並用於提昇 PDMS 表面之疏水性。
- 二、成功藉由兩次氣體輔助熱壓製程，將 AAO 疏水性結構與其他微米尺寸等級結構結合，並利用 PDMS 翻製結構，得到 PDMS 複合模具。
- 三、低深寬比之複合模具可避免模具結構在受力時發生挫曲 (buckling) 或側向變形 (lateral collapse) 等問題；同時，由於複合模具凹孔不易殘留墨水的優點，即便模具結構深寬比低，也不致於在轉印時產生大量的殘留層，此為複合模具最大的優點。

- 四、經由氣體輔助軟模轉印製程，比較 PDMS 複合模具與普通微結構 PDMS 軟模的轉印成果，證實在相同的製程參數下，PDMS 複合模具可有效改善殘留墨水、殘留層等問題。
- 五、將 PDMS 凹孔複合模具之轉印圖案作為蝕刻擋罩，成功地完成了銅蝕刻製程，證實 PDMS 複合模具之實用性。
- 六、透過兩次氣體輔助熱壓製程，依序熱壓 AAO 模板與柵欄結構軟模於 PC 薄膜上，並以 PDMS 鑄造翻模，製作出 PDMS 柵欄複合模具，並成功使用於氣體輔助軟模製程中，證實可藉由氣體輔助熱壓製程，製作出各種不同的 PDMS 複合模具。
- 七、設計並開發出電磁輔助軟模轉印製程，並應用 PDMS 凹孔複合模具於此實驗中，針對此製程進行溫度及壓力的探討，且根據實驗數據作出操作窗。

7.2 原始貢獻

- 一、設計且製作出結合 AAO 疏水性結構的 PDMS 複合微奈米模具，由於 PDMS 複合模具凹陷處的高疏水性，使得墨水不易殘留於軟模結構凹陷處，進而解決低深寬比模具容易因凹孔下陷(roof collapse)而產生大量殘留層的缺陷；同時也避免了高深寬比模具因結構機械強度不足，在轉印製程中，軟模受力而產生的挫曲(buckling)及側向變形(lateral collapse)等問題。
- 二、設計並開發出電磁輔助軟模轉印製程，藉由簡易的設備及迅速有效的製程方式，成功地發展出一個新式的軟模轉印製程。

7.3 未來研究方向與展望

隨著導電高分子、電致發光高分子與其他有機高分子複合材料的蓬勃發展，質輕、易加工的有機高分子材料已成為未來光電、通訊、生醫、航太、環保等高科技產業不可或缺的關鍵原料，使用本論文中所製作的 PDMS 複合模具於軟模轉

印技術具有快速製作無殘留層結構之優點，而為了因應商業化量產的需求，除了繼續進行轉印設備的精進改良，在此也提出以下幾點想法，作為未來研究方向。

一、 大面積微結構轉印

結合了 AAO 疏水性結構的 PDMS 複合模具具有低殘留墨水、低殘留層的優點，適合微結構轉印。但目前 PDMS 複合模具的面積約僅有 1 X 1 到 2 X 2 平方公分的尺寸大小，未來可設計製作更大尺寸之複合模具，進行大面積結構轉印。

二、 連續式滾輪轉印技術開發

為了因應商業化量產的需求，連續式滾輪轉印技術有其發展必要性，倘若能將複合模具製作成滾筒結構，便可一舉達到低殘留層且製程迅速有效率的成果。

三、 電磁輔助軟模轉印技術改善

電磁輔助軟模轉印技術的設備簡易、製程快速且操作容易，但電磁力施力不均為其一大缺點，倘若能針對壓力分佈作為改善重點，使得轉印更為精準且增大轉印面積，相信更能提昇此製程之實用性與競爭力。

參考文獻

1. B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz and H. Wolf, Printing meets lithography: "Soft approaches to high-resolution patterning," IBM J. RES. & DEV. 45 (2001) 697-719
2. X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, and Z. Wang, "Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application," J. Mater. Chem., 2008, 18, 621–633
3. X. Wang, G.R. Han, "Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template," Microelectronic Engineering 66(2003)166.
4. A. Firouzi, "Cooperative organization of inorganic surfactants and biomimetic assemblies", science 267(1995)1138
5. 張哲豪, "流體微熱壓製程開發研究", 國立台灣大學 博士論文 (2004)
6. 詹秉達, "微轉印技術之開發與應用", 國立台灣大學 碩士論文 (2008)
7. A. Kumar and G. M. Whitesides, "Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching," Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2002
8. Y. Xia, D. Qin and G. M. Whitesides, "Microcontact printing with a cylindrical rolling stamp: A practical step toward automatic manufacturing of patterns with submicrometer-sized features," Advanced Materials, 8 (1996) 1015-1017
9. R. J. Jackman, J. L. Wilbur and G. M. Whitesides, "Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing," Science, 269 (1995) 664-666
10. Y. L. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin, and J. A. Rogers, "Interfacial Chemistries

- for Nanoscale Transfer Printing,” *J. AM. CHEM. SOC.* 124 (2002) 7654-7655
11. Y. L. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin and J. A. Rogers, “Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Application in plastic electronics,” *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 562
 12. K. S. Lee, G. B. Blanchet, F. Gao, Y. L. Loo, “Direct patterning of conductive water-soluble polyaniline for thin-film organic electronics,” *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 074102
 13. J. A. Rogers, Z. Bao, and V. R. Raju, “Nonphotolithographic fabrication of organic transistors with micron feature sizes,” *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2716
 14. J. M. Hong, F. M. Ozkeskin and J. Zou, “A micromachined elastomeric tip array for contact printing with variable dot size and density,” *J. Micromech. Microeng.* 18 (2008) 015003
 15. M. A. Meitl, Z. T. Zhu, V. Kumar, K. J. Lee, X. Feng, Y. Y. Huang, I. Adesida, R. G. Nuzzo and, J. A. Rogers, “Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp,” *Nature Materials* 5 (2006) 33-38
 16. 陳建瑋，” 氣體輔助軟模轉印技術開發與應用”，國立台灣大學 碩士論文 (2009)
 17. C. Neinhuis, and W. Barthlott, “Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces,” *Ann. Bot.*, 1997, 79, 667.
 18. S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii, “Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure,” *J. Phys. Chem.*, 1996,100, 19512.
 19. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii, “Super-Water-Repellent Fractal Surfaces,” *Langmuir*, 1996, 12, 2125.
 20. J.-Y. Shiu, C.-W. Kuo, P. Chen and C.-Y. Mou, “Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography,” *Chem. Mater.*,2004, 16, 561.

21. A. Pozzato, S. D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen and M. Natali, "Fabricating Super-Hydrophobic Lotus-Leaf-Like Surfaces through Soft-Lithographic Imprinting," *Microelectron. Eng.*, 2006, 83, 884.
22. X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Q. Wang, L. Jiang and X. Y. Li, "Polyelectrolyte Multilayer as Matrix for Electrochemical Deposition of Gold Clusters: Toward Super-Hydrophobic Surface," *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3064.
23. F. Shi, J. Niu, J. Liu, F. Liu, Z. Wang, X.-Q. Feng and X. Zhang, "Towards Understanding Why a Superhydrophobic Coating Is Needed by Water Striders," *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2257.
24. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, and H. Zhou, "Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process," *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13458.
25. D. Kim, J. Kim, H. C Park, K-H Lee, and W. Hwang, "A superhydrophobic dual-scale engineered lotus leaf," *J. Micromech. Microeng.* 18 (2008) 015019 (5pp)
26. C. Guo, L. Feng, J. Zhai, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu, "Large-Area Fabrication of a Nanostructure-Induced Hydrophobic Surface from a Hydrophilic Polymer," *ChemPhysChem* 2004, 5, 750 -753
27. J.P.O'Sullivan, and G.C.Wood, "The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium," *Proc. Roy. Soc.Lon.A.*137(1970)511
28. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) I 173.
29. F. Keller, "Structural features of oxide coatings on aluminum," *J. Electro. hem Soc.* I00 (1953) 411.
30. H. Masuda, and K. Fukuda, "Order Metal Nanohole Arrays Made by Two-Step Replication of Honeycomb Structure of Anodic Alumina," *Science, New Series*, Vol.268, No. 5216, 1466-1468(1995)

31. H. Gao, H. Tan, W. Zhang, K. Morton, and S. Y. Chou, "Air Cushion Press for Excellent Uniformity, High Yield, and Fast Nanoimprint Across a 100 mm Field," *Nano Lett.*, 6 (11) (2006) 2438 -2441
32. B. Heidari, I. Maximov, E. L. Sarwe, and L. Montelius, "Large scale nanolithography using nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17 (6) (1999) 2961-2964
33. H. Lee a, G. Y. Jung, "Wafer to wafer nano-imprinting lithography with monomer based thermally curable resin," *Microelectronic Eng.* 77 (2005) 168
34. H. Hiroshima, M. Komuro, "UV-Nanoimprint With The Assistance Of Gas Condensation At Atmospheric Environmental Pressure," EIPBN 2007
35. X. Liang, W. Zhang, M. Li, Q. Xia, W. Wu, H. Ge, X. Huang, and S.Y. Chou, "Electrostatic Force-Assisted Nanoimprint Lithography (EFAN)," *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 3, 2005
36. H. Hocheng, and T.T. Wen, "Submicron imprint of trench structures by external and intrinsic electromagnetic force," *CIRP-460*, No. of Pages 4, 2010
37. A. Roger, K.E. Paul, R. J. Jackman and G. M. Whitesides, "Using an elastomeric phase mask for sub-100 nm photolithography in the optical near field," 70 (1997) 2658
38. K.E. Paul, M. Prentiss, G.M. Whitesides, "Patterning Spherical Surfaces at the Two-Hundred-Nanometer Scale Using Soft Lithography," *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 259
39. K. G. Sharp, G. S. Blackman, N. J. Glassmaker, A. Jagota, and Chung-Yuen Hui, "Effect of Stamp Deformation on the Quality of Microcontact Printing: Theory and Experiment," *Langmuir* 2004, 20, 6430-6438
40. 鄧偉志, "陽極氧化鋁奈米結構模具應用於氣體輔助熱壓製程之研究與應用",

國立台灣大學 碩士論文 (2009)

