

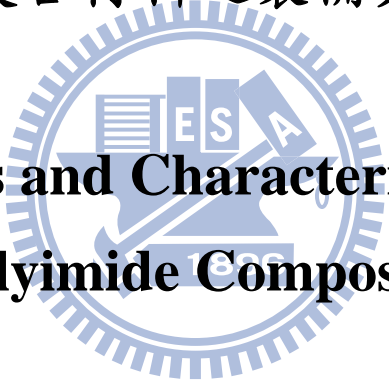
國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

聚亞醯胺複合材料之製備與特性研究

Synthesis and Characterization of  
Polyimide Composite



研究生：陳佩君

指導教授：黃華宗 博士

中華民國九十九年九月

聚亞醯胺複合材料之製備與特性研究

# Synthesis and Characterization of Polyimide Composite

研究生：陳佩君

Student : Pei-Jyun Chen

指導教授：黃華宗 博士

Advisor : Dr. Wha-Tzong Whang



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering  
College of Engineer  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master  
in  
Materials Science and Engineering

September 2010  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年九月

# 聚亞醯胺複合材料之製備與特性研究

研究生：陳佩君

指導教授：黃華宗 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

## 摘要

本論文利用成功地以一步法製備出可溶性聚亞醯胺薄膜，主要是使用雙酸酐 Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic Dianhydride (BCDA)及雙胺 4,4'-Diaminodiphenyl Ether(ODA)製備出可溶性聚亞醯胺。本論文分為二個研究部分，第一部分為聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜，探討二氧化矽加入之後對整體聚亞醯胺性質之影響，經由光學性質、熱性質及表面型態分析後我們得知，其薄膜穿透度可達 80% 以上，玻璃轉移溫度可達 380°C，熱膨脹係數由 42.6ppm/°C 降低至 35.5 ppm/°C，降低的幅度高達 17%。

第二部分的研究為聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜，研究中針對此混成薄膜之光學性質、熱性質、機械性質、介電特性等作一系列探討後可發現，聚亞醯胺薄膜可藉由導入甲酸銨，加熱之後產生微孔洞，進而達到增加自由體積，使介電常數下降 11.5%，熱膨脹係數下降 8.15%，且加入的甲酸銨並不破壞聚亞醯胺優異的熱性質，而儲存模數也可提升 12.7%。

# Synthesis and Characterization of Polyimide Composite

Student : Pei-Jyun Chen

Advisor : Dr. Wha-Tzong Whang

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

---

Soluble hybrid films have been successfully fabricated by one-step process. The soluble polyimide (PI) were prepared by the reaction of Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride (BCDA) and 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (ODA) in *m*-cresol at 70~180°C. The main studies of this dissertation were divided into two parts. The first part includes: synthesis and characteristic analysis of polyimide /SiO<sub>2</sub> hybrid films. The PI/SiO<sub>2</sub> hybrid films exhibit light transmittance higher than 80%, glass transition temperatures (T<sub>g</sub>) increased to 380°C and thermal expansion coefficient (CTE) down from 42.6ppm/°C to 35.5ppm/°C. The CTE of PI/SiO<sub>2</sub> hybrid films lower approximately 17% than that of the pristine PI film.


The second part of this thesis covers the effect of ammonium formate contents in the Polyimide/ammonium formate hybrid films on

the optics properties, thermal properties, dynamic mechanical properties, dielectric constants. Polyimide hybrid films doped with the ammonium formate cause the formation of the tiny hole inside polyimide films. The ammonium formate promotes the free volume content by the gas formation of  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}$  during imidization. The dielectric constants and thermal expansion coefficient (CTE) were decreased 11.5% and 8.2%, respectively. However, increasing the ammonium formate contents does not deteriorate the polyimide excellent thermal properties surprisingly the storage modulus was enhanced 12.7%.



## 誌謝

在交大兩年的時間很快就過去了，隨著口試的結束代表著我碩士生涯任務的完成且即將離開這個生活兩年的地方，期間要感謝我的指導教授黃華宗教授在研究方面的指導，讓我的論文能順利完成，以及在人生方向有困惑時老師亦伸出援手加以解惑，不管在課業方面或是人生道路上老師都給予相當豐富的知識與經驗，也有很多為人處世上的啟發，讓我在研究所期間收穫良多。此外口試期間承蒙蔡美慧教授、張棋榕教授及蕭義男博士的細心指導與寶貴意見，使論文更加完善，特此感謝。



一路從勤益科大走到交大，很感謝在勤益時期作專題生時學長姊及同學的互相幫忙，尤其是實驗室的學長政榮、博學、東森、楹凱及育維，特別是到交大之後有任何疑惑都會請教政榮及楹凱學長的幫忙。還要特別感謝陪伴我一年的淑娟學姐，當年在實驗室喜怒哀樂酸甜苦辣至今深藏我心，加上學長東森感謝你們在實驗上的指導，還有陪我做實驗、熬夜、研究上的討論…等，當時實驗室就是一個大家庭，一有問題大家都幫忙，那時實驗室雖然經費吃緊，但大家仍然用心努力的在做研究，那段美好的時光我想大家都不會忘記。另外還有學姊翠靖及學弟、妹：彧甫、信旭、宛芸、立羽及姿禎在實驗和生活上的幫忙。

另外一定要大力感謝的是研究所期間，我的同學文彥、宗慶及學長育維在儀器檢測給予我的幫助，以及同學佳翊提供我住宿，真的是萬分感謝。當然還有我的專題指導老師蔡美慧教授，一路走來是她的支持與研究上的指導才讓我走上更高的領域，還有陳秋菊老師在大學期間也給予我很大的幫助，一直到現在老師仍會給我鼓勵，兩位老師亦師亦友，不管在研究上或是為人處世上我都獲益良多。

更要感謝交大光電高分子實驗室的所有夥伴們，特別是政榮學長在論文寫作的建議與指導，國容學長在 SEM 方面的指導，與登元學長在 PI 方面的討論，另外還有學長曾國倫、蕭育生及蔡宗哲，學姊陳玉芳、何美嬋及張也綠，學妹何筱潔，感謝大家對研究上及生活上的互相幫忙。

最後把論文獻給我最愛的家人，感謝爸媽在學生生涯的支持與寬容，還有妹妹、乾媽及表姊們在精神上的關心與鼓勵，還有金錢及生活補給上的贊助，讓我無後顧之憂的可以專心在研究上。

所有的感謝無法用文字一一道出，對大家的感激永遠放在心底，人生有了你們才變的更加珍貴，感謝大家。

佩君 2010.09.07.

# 目錄

摘要 .....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	X
表目錄.....	XIII
第一章、緒論.....	1
第二章、理論與文獻回顧.....	5
2-1、聚亞醯胺.....	5
2-1-1、聚亞醯胺之基本特性.....	7
2-1-2、聚亞醯胺之應用.....	9
2-1-3、聚亞醯胺之製備.....	10
2-1-4、聚醯胺酸之反應機制.....	12
2-1-5、亞醯胺化之方法.....	12
2-2、溶膠-凝膠法.....	15
2-2-1、溶膠-凝膠法之原理.....	16
2-2-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式.....	19
2-3、文獻回顧.....	20
2-4、研究動機.....	25



第三章、實驗方法與步驟.....	27
3-1、實驗藥品及材料.....	27
3-1-1、藥品 .....	27
3-1-2、其他材料 .....	28
3-1-3、藥品純化與事前處理 .....	28
3-2、儀器.....	29
3-2-1、實驗儀器.....	29
3-2-2、分析儀器.....	30
3-3、實驗流程與步驟.....	31
3-3-1、實驗整體流程.....	31
3-3-2、聚亞醯胺固體製備 .....	32
3-3-3、聚亞醯胺薄膜製備 .....	34
3-4、儀器分析.....	38
3-4-1、穿透度測試(UV-Vis) .....	38
3-4-2、全反射傅式轉換紅外線光譜儀分析(ATR-FTIR) .....	38
3-4-3、傅式紅外線光譜儀分析(FT-IR) .....	38
3-4-4、熱重損失分析(TGA) .....	39
3-4-5、熱機械分析儀分析(TMA) .....	39
3-4-6、動態機械分析儀分析(DMA) .....	39

3-4-7、介電性質量測(LCR Meter) .....	40
3-4-8、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM) .....	41
第四章、結果與討論.....	42
4-1、聚亞醯胺/二氧化矽 混成薄膜之製備與特性分析 .....	42
4-1-1、全反射傅立葉紅外線光譜分析(ATR-FTIR) .....	42
4-1-2、分光測色儀.....	46
4-1-3、光學穿透度分析(UV-Vis) .....	48
4-1-4、熱機械分析(TMA) .....	50
4-1-5、熱動態機械分析(DMA) .....	52
4-1-6、熱重損失分析(TGA) .....	55
4-1-7、介電分析 .....	57
4-1-8 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) .....	58
4-2、聚亞醯胺/甲酸胺 混成薄膜之製備與特性分析 .....	63
4-2-1、全反射傅立葉紅外線光譜分析(ATR-FTIR) .....	63
4-2-2、分光測色儀 .....	65
4-2-3、光學穿透度分析(UV-Vis) .....	66
4-2-4、熱機械分析(TMA) .....	67
4-2-5、熱動態機械分析(DMA) .....	69
4-2-6、熱重損失分析(TGA) .....	72

4-2-7、介電分析.....	74
4-2-8、場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) .....	75
第五章、結論.....	78
參考文獻 .....	80



## 圖目錄

圖 2-1-1 聚亞醯胺之結構 .....	6
圖 2-1-2 聚亞醯胺之應用範圍.....	8
圖 2-1-3 聚亞醯胺反應流程圖 .....	9
圖 2-1-4 聚醯胺酸生成反應之機制 .....	10
圖 2-1-5 化學亞醯胺化法之反應機制 .....	12
圖 2-1-6 熱溶液亞醯胺化法之反應機制.....	13
圖 2-1-7 聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖 .....	15
圖 3-3-1 實驗整體流程圖 .....	31
圖 3-3-2 聚亞醯胺合成之流程圖.....	33
圖 3-3-3 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之流程圖.....	35
圖 3-3-4 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之流程圖 .....	37
圖 4-1-1 BCDA-ODA 系統之混成薄膜 FTIR 光譜圖 .....	43
圖 4-1-2 聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜 ATR 光譜圖 .....	44
圖 4-1-3 C.I.E. Lab 顏色座標示意圖 .....	46
圖 4-1-4 聚亞醯胺薄膜 UV/Vis 光譜圖.....	48
圖 4-1-5 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜 UV/Vis 光譜圖.....	49
圖 4-1-6 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之 TMA 圖 .....	51
圖 4-1-7 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之儲存模數圖 .....	53

圖 4-1-8 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之 Tan Delta 圖 .....	53
圖 4-1-9 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之 TGA 圖.....	55
圖 4-1-10 Silica Sol 之表面 FESEM 觀測圖 .....	58
圖 4-1-11 Pure PI 之表面 FESEM 觀測圖.....	58
圖 4-1-12 聚亞醯胺/二氧化矽 3wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖 (A)表面(B)橫截面 80000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 3000 倍 .....	59
圖 4-1-13 聚亞醯胺/二氧化矽 5wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖 (A)表面(B)橫截面 80000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍.....	60
圖 4-1-14 聚亞醯胺/二氧化矽 10wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖 (A)表面(B)橫截面 75000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍.....	61
圖 4-1-15 聚亞醯胺/二氧化矽 20wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖 (A)表面(B)橫截面 75000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍.....	62
圖 4-2-1 聚亞醯胺/甲酸銨之混成薄膜 ATR 光譜圖 .....	64
圖 4-2-2 聚亞醯胺含不同無機物之 ATR 光譜圖.....	64
圖 4-2-3 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 UV/Vis 光譜圖.....	66

圖 4-2-4 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 TMA 圖 .....	68
圖 4-2-5 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之儲存模數圖.....	70
圖 4-2-6 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 Tan Delta 圖.....	71
圖 4-2-7 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 TGA 圖.....	73
圖 4-2-8 聚亞醯胺/甲酸銨3wt% 混成薄膜之FE-SEM 觀測圖 (A)表面 5000 倍 (B)橫截面 1000 倍 .....	75
圖 4-2-9 聚亞醯胺/甲酸銨6wt% 混成薄膜之FE-SEM 觀測圖 (A)表面9000 倍 (B)橫截面1000 倍.....	75
圖 4-2-10 聚亞醯胺/甲酸銨10wt% 混成薄膜之FE-SEM 觀測圖 (A)表面 10000 倍 (B)橫截面 1000 倍 .....	76
圖 4-2-11 聚亞醯胺/甲酸銨12wt% 混成薄膜之FE-SEM 觀測圖 (A)表面 5000 倍 (B)橫截面 500 倍 .....	76

## 表目錄

表 4-1-1 聚亞醯胺特性官能基與吸收位置 .....	42
表 4-1-2 Silica 特性官能基與吸收位置 .....	45
表 4-1-3 聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜顏色分析.....	47
表 4-1-4 聚亞醯胺/二氧化矽之薄膜透明度.....	50
表 4-1-5 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱膨脹係數(CTE) .....	52
表 4-1-6 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱分析特性 .....	54
表 4-1-7 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量..	56
表 4-1-8 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之介電常數值 .....	57
表 4-2-1 聚亞醯胺/甲酸銨之混成薄膜顏色分析 .....	65
表 4-2-2 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之透明度.....	67
表 4-2-3 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱膨脹係數(CTE) .....	69
表 4-2-4 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱分析特性 .....	72
表 4-2-5 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱裂解溫度和碳渣殘餘量...	73
表 4-2-6 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之介電數值 .....	74

# 第一章 緒論

隨著科技的快速發展，對於材料的種類和性能有更高的要求，因此舊有材料的性質已不敷使用，故許多人因而著手研究新的材料。目前材料可分為兩大類，分別為有機材料與無機材料，常見的有機材料泛指高分子聚合物，其特性為擁有良好的韌性及加工性質，但卻無法有非常高的強度與耐熱特性。反觀無機材料，則擁有非常高的強度與耐熱性質，卻沒有良好的韌性與加工特性。故許多學者認為若將此兩種物質的特性加以結合且改良製成一新材料，則可預期得到同時兼具這兩物質特性之材料。

有機/無機混成材料(Organic/inorganic hybrid materials)的製備、特性及應用最近十年逐漸受到重視[1-4]。這是結合有機高分子及無機材料的新興材料領域，因為混成後材料特性的大幅提升，使得其應用範圍十分廣泛[5-11]。有機/無機混成材料具有結合兩種組成物質性質的優點；除此之外，由於兩相間生成物理或化學性結合的可能性很高，因此可望產生特殊性質，且可藉由控制製程方法與調控有機、無機物的含量，來改變有機/無機混成材料之特性，如光電特性、介電特性、機械性質與熱性質等[12-13]。

混成的材料以分子程度的共價鍵、離子鍵、氫鍵或凡得瓦爾力作為鍵結依據，其反應的型態可區分為混合法以及溶膠-凝膠(Sol-gel)



法；其中溶膠-凝膠法可以克服薄膜平整度的問題，故本實驗是利用溶膠-凝膠法來製備出有機/無機混成材料。

聚亞醯胺(Polyimide, PI)是指含有亞醯胺基團(Imide group)結構的高分子聚合物。聚亞醯胺可以依不同需求選擇適當的單體，去聚合出不同性質的聚亞醯胺，一般可供選擇的單體可分為脂肪族及芳香族兩大類。其中，芳香族的聚亞醯胺因為具有雜環的結構及鍵結能量高之芳香環，固展現出優越的耐熱性、耐化學性、高機械強度及電氣特性。由於其具有傑出的機械性質和優異的熱安定性等特性，故一直受到極大的重視及研究[14-15]。

如上述，聚亞醯胺為具有高耐熱性的高性能高分子，但若要使用於更高效能之應用材料上，仍然有一些問題需要加以改善[16]：

### 1. 耐熱性的提升

在電子元件的構裝或是半導體元件的絕緣層製作時，其製程溫度幾乎都高達 $300^{\circ}\text{C}$ 以上，可符合如此高溫耐熱的高分子並不多。從化學結構來看，聚亞醯胺因為具有芳香環、高度對稱性以及鏈的剛性夠，因此其具有良好的熱安定性，但一般有機材料的耐熱性質仍比無機材料低一些。

### 2. 減低吸水性

聚亞醯胺於常溫常壓下，有 $1\sim 4\%$ 的吸水率，而且其擴散速率相

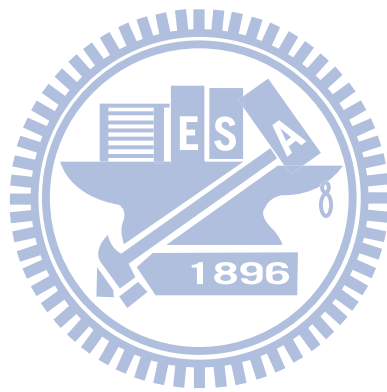
當快。聚亞醯胺的高吸水特性對其電性與結構之可靠度有不良的影響，水分的吸收會提高聚亞醯胺的介電常數值，劣化其電性功能；在後續的高溫製程則可能使材料中的水分蒸發，導致聚亞醯胺起泡而脫落。因此使用聚亞醯胺時，降低吸水率或是製程中的去水程序都是相當重要的研究課題。

### 3. 熱膨脹係數的降低

一般聚亞醯胺之熱膨脹係數約為 $30\sim 60\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，通常為矽( $2.5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ )或氧化鋁( $6.4\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ )的十倍以上，或為銅( $17\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ )或鋁( $23.6\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ )薄膜導線的二至三倍。故在電子元件構裝應用時，因彼此的熱膨脹係數不相匹配，而產生應力不平均，使得兩者界面產生龜裂(Crack)及脫層(Delamination)之現象，尤其是製程中需要多次的熱循環及聚亞醯胺的高溫亞醯胺化，情況嚴重者甚至會造成基材的彎曲不平，而無法進行下一步製程。

基於上述，了解到聚亞醯胺使用於高性能材料之可靠度上仍須加強。為了使聚亞醯胺在不同的應用領域中有更好的性能表現，因此發展各種優異特性的聚亞醯胺複合材料為一熱門的研究重點。其中可藉由導入無機粒子可使聚亞醯胺複合材料具有更高的熱安定性、機械性質等良好性質。因此本實驗將利用溶膠-凝膠(Sol-gel)法且使用一步法製備出可溶性聚亞醯胺，並藉由加入二氧化矽及甲酸銨來改善聚亞醯

胺的性質。



## 第二章 理論與文獻回顧

### 2-1、聚亞醞胺

聚亞醞胺(Polyimide, PI) 是由雙胺(Diamine) 單體與雙酸酐(Dianhydride)單體所衍生出的聚縮合高分子[17]，其含有亞醞胺基團(Imide group)，可分為脂肪族(Aliphatic)及芳香族(Aromatic)兩類，其結構如圖2-1-1 所示。其中，芳香族之聚亞醞胺由於具有傑出的機械性質和優異的熱安定性，故在商業及工業應用上受到極大的重視[86]。

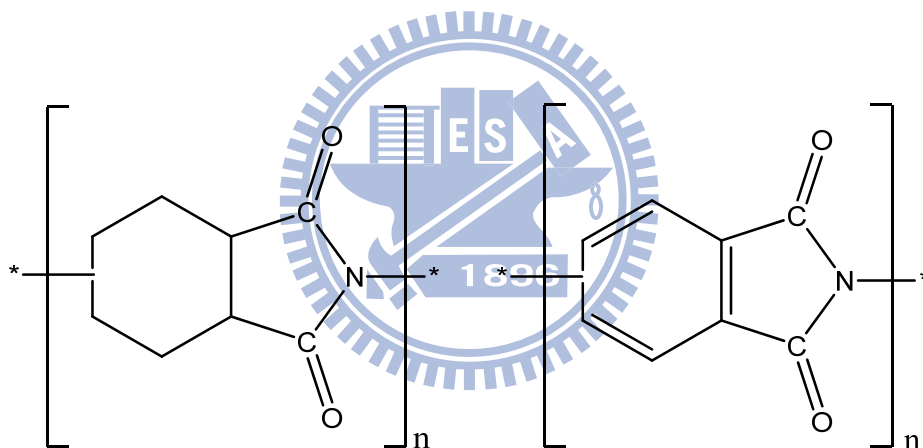


圖2-1-1 聚亞醞胺之結構

在 1908 年，Bogert 與 Renshaw 以 4- 胺基鄰苯二酸酐(4-amino-phthalic anhydride) 或 4- 胺基鄰苯二酸二甲酯(4-amino-dimethylphthalate)，進行分子內熔融聚縮和反應製備出聚亞醞胺，但當時並未做進一步的研究[18]。直至 1955 年由美國杜邦(DuPont)的Edward 與Robinson 發展出由脂肪族二胺與芳香族二甲

酯熔融聚縮和而得脂肪族聚亞醯胺，並申請專利[19]，之後，聚亞醯胺才開始受到各方面的注意。1959年，由Sroog、Endrey以及Abramo等人，合成出芳香族聚亞醯胺，並克服脂肪族聚亞醯胺分子量不高的問題，並於1961年發展其商業化製程，並正常推出聚亞醯胺之商品，分別為Kapton(薄膜)、Vespel(塑造)及Pyre-ML(電線絕緣體)[20]。隨後，並不斷地開發出不同特性及多用途之聚亞醯胺商品。

聚亞醯胺可依不同需求以適當之單體，去聚合成不同性質的聚亞醯胺，一般可供選擇之單體有脂肪族及芳香族之類的單體，而芳香族的聚亞醯胺因其具有雜環的結構及鍵結能量高之芳香環，故展現出優越的耐熱性、耐化學性、高機械強度及電氣特性。

1980年代後，隨著電子工業的蓬勃發展，資訊、光電產業，甚至在國防工業都以開發高性能、小體積、耐熱和介電性能之材料為目標；而聚亞醯胺具有耐熱性、耐化學性、低介電特性以及良好的機械性質等優點，因此使其被廣泛地應用至工程塑膠業、航空工業、精密機械、半導體工業、電子業與光電產業等方面，其應用範圍如圖2-1-2所示。



圖2-1-2 聚亞醯胺之應用範圍[21]

## 2-1-1、聚亞醯胺之基本特性[87]

### 1. 耐熱性

一般而言，聚亞醯胺屬於熱安定性非常高的高分子材料，其高溫下的熱安定性主要由其化學結構決定，如芳香族的聚亞醯胺因其具有雜環的結構及鍵結能量高之芳香環，故展現出優越的耐熱性。此外，若聚亞醯胺之結構具有高度的對稱性，亦擁有良好的熱安定性。

### 2. 化學性

普通聚亞醯胺不會溶解於一般溶劑中，對化學藥品有很強的抵抗性，亞醯胺化完全的聚亞醯胺只會被強鹼所侵蝕，如KOH、NaOH、

聯胺等，此特性造成加工上的困擾。因此有些廠商發展出可溶性聚亞醯胺[22-23]，為了達到此目的，其分子結構必須具備下列特徵：(1) 分子主鏈上有大的極性或非極性基團；(2) 主鏈上含有柔軟或非對稱性之結構的鍵結。上述條件主要是希望能有柔曲之鍵結，降低分子結構之剛性，使聚亞醯胺較容易被溶解。

### 3. 吸水性

聚亞醯胺於常溫常壓下，有1~4%的吸水率，而且其擴散速率相當快。影響吸水率的原因包括分子結構及亞醯胺化的過程。因此若使用對稱性較高的單體聚合，水分子較不易滲透；而亞醯胺化的過程若太快速，將導致有氣泡、孔洞的產生，則會幫助水分子滲透進入其中；此外，若有溶劑殘留，因為其高極性溶劑，易與水產生氫鍵，提高吸水率。因此為了降低聚亞醯胺之吸水率，已有學者研究出，即於主鏈上導入疏水基，如氟分子。含氟單體可降低其吸水性[24]，但卻降低其機械性質與黏著特性，並且含氟單體價格昂貴，故在工業上較不適用。

### 4. 玻璃轉移溫度(Tg)

玻璃轉移溫度主要與分子間的鍵結強度有關，若單體具有柔軟的鏈段，所形成的聚亞醯胺其Tg 較低；假使聚亞醯胺主鏈上具有高極性的偶極基團者，則會有較高的Tg。另外，對位(Para-)的雙胺單體較

間位(Meta-)的雙胺單體之聚亞醯胺Tg 高。

## 5. 介電常數

因聚亞醯胺容易吸水，故當其處於高溫環境下，將導致介電常數升高。在降低介電常數的文獻上，通常會於主鏈結構中導入較大基團或氟原子[22-23]，前者之目的為增加薄膜自由體積分率；後者則是減少在電場下偏極化之作用。

## 2-1-2、聚亞醯胺之應用[25-27]

近年來由於資訊、通訊產業的快速發展，聚亞醯胺的優異性及高附加價值，已引起多數業者的注意。自1980年聚亞醯胺被導入至電子產業後，全球聚亞醯胺的消耗量與市場值已呈一線性成長。目前聚亞醯胺在電子相關產業的應用以IC 半導體、軟性印刷電路板、液晶顯示器等較具有潛力。

### 1. IC 半導體之應用

聚亞醯胺通常在半導體產業中做封裝、塗佈及黏貼材料。塗佈材料主要是做為IC 保護膜以及做為多層配線的層間絕緣層；黏貼材料則是接合IC 與導線架；封裝材料則是將整個IC 包在導線架上。

### 2. 軟性印刷電路板之應用

軟性印刷電路基板(Flexible printed circuit, FPC)主要分為三層結構及二層結構。三層結構之FPC，其聚亞醯胺薄膜與銅箔是以接著劑



貼合，二層結構之FPC 則不需使用接著劑。

### 3. 液晶顯示器之應用

聚亞醯胺樹脂目前在光電產業之應用主要是做為液晶顯示器元件中的配向膜(Alignment layer)，其主要是將聚亞醯胺樹脂與ITO 透明電極接觸，形成一層薄膜使液晶高分子能沿一定之方向排列，為LCD 應用上非常重要的一環。除此之外，聚亞醯胺薄膜可經由塗佈與高溫固化後即可得到具有C-plate 光學性質之薄膜。故目前聚亞醯胺薄膜亦應用於光學膜上。

#### 2-1-3、聚亞醯胺之製備

一般芳香族聚醯亞胺的製備方法大致上有以下二種：

##### 一、 二步法：

是由兩階段反應而成。第一階段是合成聚醯胺酸(Polyamic acid, PAA)，也就是聚亞醯胺的前驅物(Precursor)，此反應主要是先將雙胺溶於極性非質子性之溶劑(Polar aprotic solvent)中，如DMSO (Dimethyl sulfoxide)、DMF (N,N-dimethylformamide)、DMAc (N,N-dimethylacetamide)、NMP(N-methylpyrrolidone)；再將雙酸酐加入進行反應形成高分子量且可溶於溶劑中之聚醯胺酸。第二階段則是將可溶性的聚醯胺酸經由脫水環化反應，轉化成聚亞醯胺，此即為亞醯胺化(Imidization)，反應式如圖2-1-3 所示。

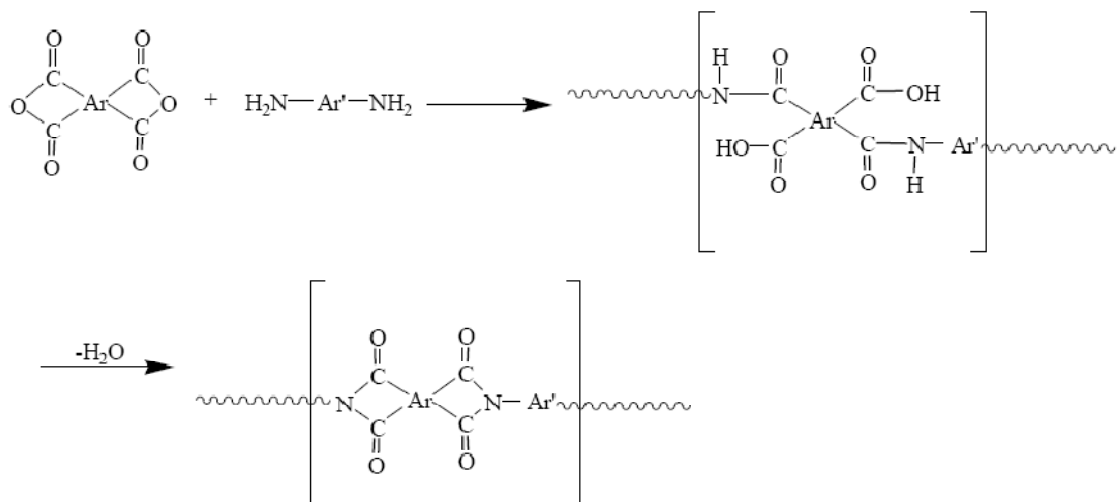


圖2-1-3 聚亞醯胺反應流程圖

## 二、一步法：

一步法因使用的單體不同亦可再區分為兩種：

A. 以芳香族二胺和芳香族二酸酐在間-甲酚(m-cresol)和異奎琳(Isoquinoline)的混合溶劑中，於200 °C 左右的溫度下，一步合成聚亞醯胺。而期間聚醯胺酸轉化成聚亞醯胺所生成的水也藉由蒸餾法而移出，使亞醯胺化得以進行。學者們發現用此一步法所製備之聚亞醯胺較二步法的溶解性為佳[28-32]。

B. 利用芳香族二酸酐與芳香族二異氰酸鹽，在適當的有機溶劑中，直接聚縮合成所需的聚醯亞胺。反應期間的副產物為二氧化碳，容易從反應瓶中移出[33-42]。

## 2-1-4、聚醯胺酸之反應機制[43]

聚醯胺酸生成的反應機制如圖2-1-4所示，此反應為一可逆反應(Reversible reaction)。當反應開始向右進行時，雙胺與雙酸酐生成電荷轉移的活化複體(Charge transfer complex)，接著在雙酸酐的一個C=O 碳原子上發生親核性取代反應(Nucleophilic substitution)，胺基親核基N 上的未成對電子會攻擊此SP<sup>2</sup>之碳原子，且將緊鄰的羧基物(Carboxylate)取代。因為在最後一步的逆反應中涉及羧基上的質子(Proton)轉移至緊鄰的羧基醯胺基(Carboxyamide)上，若能找出阻止羧基質子轉移的試劑，即可使反應利於生成物的方向進行，而可達到此效應的試劑即為極性非質子溶劑，該溶劑可與自由羧基形成強的氫鍵錯合物，使得自由羧基無法與羧基醯胺進行質子轉移，因此可得到高分子量的聚醯胺酸。

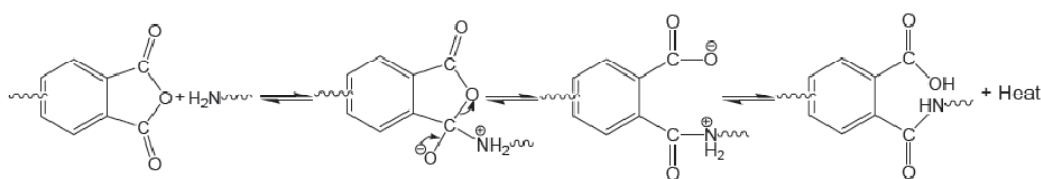


圖2-1-4 聚醯胺酸生成反應之機制[44]

## 2-1-5、亞醯胺化之方法[45]

聚醯胺酸之脫水環化反應可分為熱亞醯胺化(Thermalimidization)、化學亞醯胺化法(Chemical imidization)或是熱溶液亞醯胺化法

(Thermal solution imidization)等三種方式[46-48]。

## 1. 熱亞醯胺化法

熱亞醯胺化法係將聚醯胺酸溶液塗佈成膜後，利用烘箱在適當高溫(300 °C ~ 400 °C)及適當烘烤時間下達到脫水環化之目的。進行熱亞醯胺化反應時，大多採取梯度升溫方式，即以固定升溫速率達到特定的溫度後，持溫一段時間之後再升溫，再持溫，重覆以上的步驟至所設定的最高溫度。採用梯度升溫方式主要的目的是使溶劑停留在系統中的時間增加以提高亞醯胺化反應的程度[49]，因為溶劑會與聚醯胺酸形成強的氫鍵，可以防止在升溫過程中的反應向左進行(圖2-1-4所示)而導致聚亞醯胺的分子量降低。

## 2. 化學亞醯胺化法

利用觸媒(Pyridine 或 Triethylamine)與脫水劑(Acetic anhydride)加入聚醯胺酸溶液中，在室溫下即可進行脫水環化反應，其中鹼性觸媒扮演著Acid-acceptor 的角色，且其pH值與添加量將影響環化速率和聚合物的分子量。其反應機構如圖2-1-5所示。

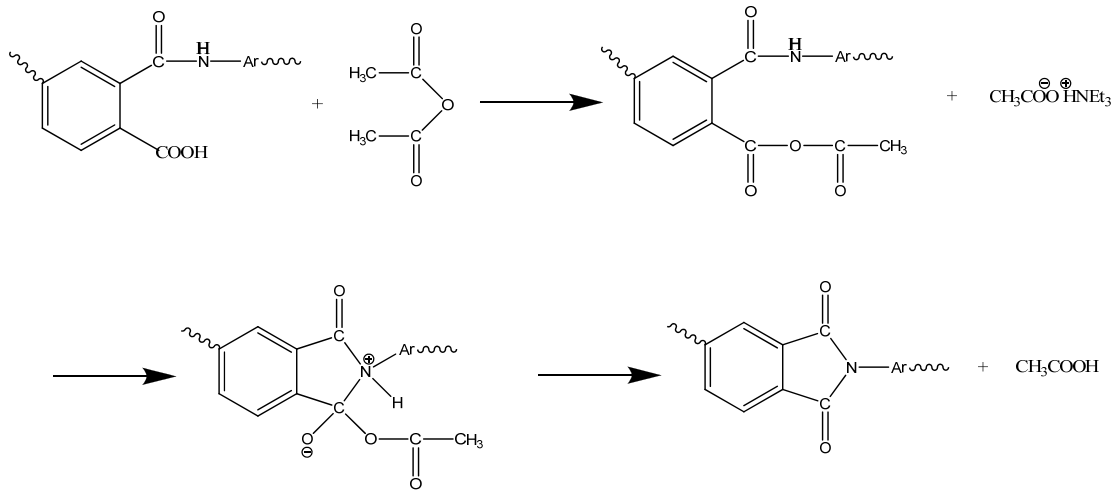


圖2-1-5 化學亞醯胺化法之反應機制

### 3. 熱溶液亞醯胺化法

熱溶液亞醯胺化法主要是利用共沸劑(Azeotroping agent)，如 Toluene、o-DichloroBenzene(ODCB)、Xylene 或觸媒(如 Isoquinoline 等)，來增加脫水環化之速率，溫度控制在 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之間，可形成高環化度之聚亞醯胺溶液，其反應機制如圖2-1-6所示。

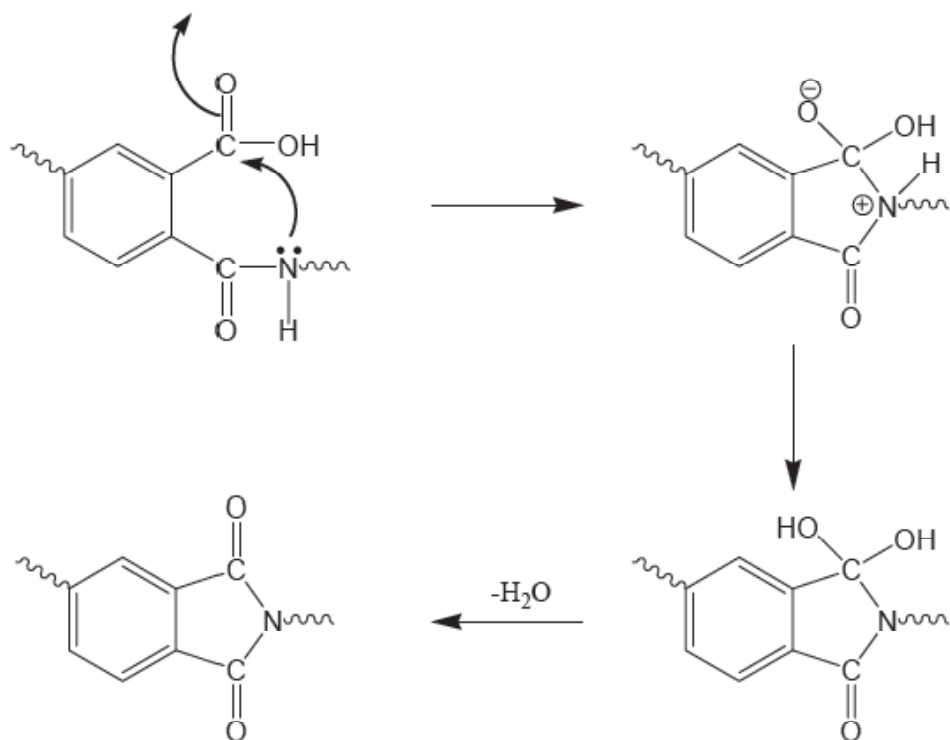


圖2-1-6 熱溶液亞醯胺化法之反應機制

一般熱亞醯胺化法適用於不溶性聚亞醯胺之合成，而化學亞醯胺化法與熱溶液亞醯胺化法則適用於可溶性聚亞醯胺之合成。本研究是採用熱亞醯胺化法。

## 2-2、溶膠-凝膠法[50]

早於十九世紀中期，已有科學家發現到可利用溶膠-凝膠法製造玻璃，但約在一百年後才開始應用於商業上。於1971年Dislich先發展以溶膠-凝膠法將金屬烷氧化物縮合成高純度的玻璃或陶瓷[58]，

使得溶膠-凝膠法逐漸被學人所研究。以無機玻璃形成的溶膠-凝膠理論至此時已相當成熟，因此有人便開始嘗試將有機高分子以溶膠-凝膠法混入至無機玻璃中，進而發展出有機/無機混成材料(Hybrid materials)。

## 2-2-1、溶膠-凝膠法之原理[51、52]

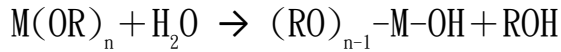
溶膠-凝膠法，基本上是一種液相的化學反應。其優點為製程簡單、製程溫度較低、成份控制精準、均勻、可以生成化學計量比薄膜。而且因為反應在溶液中發生，對多種成份能夠均勻混和，故可製備出多組成之均勻薄膜。但缺點是起始原料昂貴、體積會大量收縮、緻密性低以及製程時間較長。

溶膠(Sol)是指粒徑在  $1\sim 100\text{ nm}$  間的膠體粒子均勻散佈於溶液中所形成的溶液；凝膠(Gel)則為溶膠中的膠體粒子經過水解與縮和反應後，所形成類似果凍的物質。溶膠-凝膠法之製程係將金屬鹽或金屬醇鹽類的起始物質先溶入醇類的有機溶劑後，進行加熱迴流，生成烷基鍵結的反應中間產物。隨後再進行水解縮合反應調整其流變性，最後塗佈在基材上形成薄膜或其他樣式的反應。而其主要程序包含五個，分別為[53]：

### 1. 水解與聚縮合反應(Hydrolysis and polycondensation)

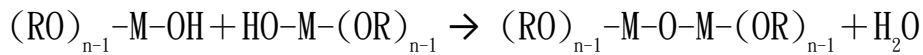
將金屬烷氧化物等起始物與水混合產生水解，在催化劑的催化下進行縮合反應，其反應過程敘述如下：

(1). 水解反應：

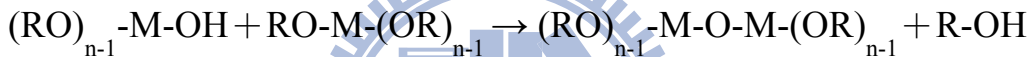


(2). 縮合反應：

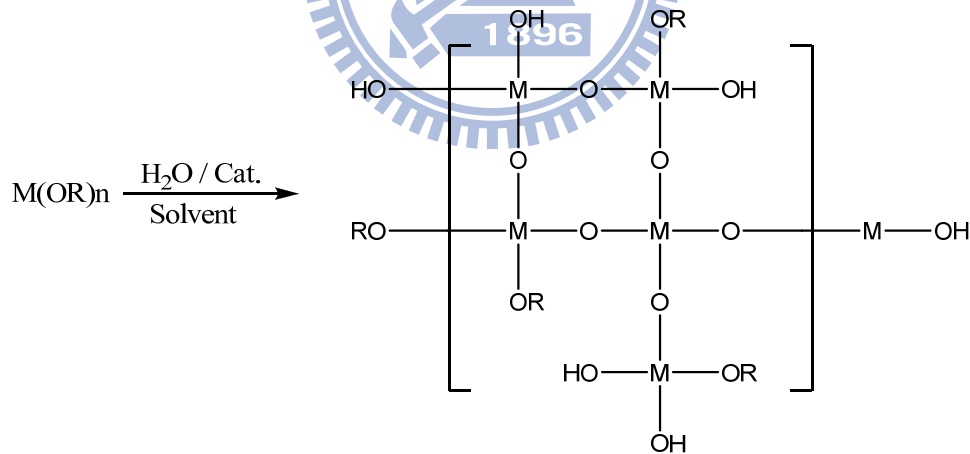
(a) 去水作用(Dehydration)：



(b) 去醇作用(Dealcoholation)：



(3). 聚縮合反應：



其中 M 表示為金屬，R 為烷基(Alkyl group)，n 則為金屬價數。

首先是金屬烷氧化物進行水解反應，係將金屬烷氧化物的烷氧基水解為醇基，此步驟一般而言較為快速，即使無催化劑下，於水氣中亦容易造成烷氧基的水解反應[54]；第二步驟則為縮合反應，乃將水



解的醇基或未水解的烷氧基，縮合放出水分子或醇類小分子。此步驟往往是速率決定步驟，故通常會需加入酸或鹼催化劑，然而催化劑雖可促進反應，但易形成較大的粒子，而劣化機械性質[55]。

## 2. 凝膠化(Gelation)

在水解與縮合反應之後，需讓分子與分子間進行交鏈，形成三度空間的網狀結構。凝膠形成時間約從數小時至數天不等，而網狀結構的緻密度會隨時間增加而增加，並減少孔隙度。

## 3. 陳置(Aging)

凝膠形成之後，仍需一段時間陳置，此時聚縮合反應雖較為緩慢，但仍繼續進行。陳置主要作用是使反應趨於完全，而使網狀結構更為緻密，其強度會隨陳置時間增加而增加。

## 4. 乾燥(Drying)

乾燥主要是為了清除殘餘溶劑。溶劑蒸發較迅速而產生一乾燥應力(Drying stress)，此種應力主要是溶劑在 $<20$  nm的孔洞中蒸發所產生的毛細應力(Capillary stress)，毛細應力與溶液的蒸氣壓成正比，與孔洞大小成反比。孔洞大小分佈不均勻或溶劑蒸氣壓過高，均容易造成凝膠破裂。

## 5. 熱處理

熱處理即是將形成的結構，藉由熱能的供給，使其產生相變化結

晶。

## 2-2-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式[56]

溶膠-凝膠法依製造程序的不同，主要可區分為含浸型混合材料 (Impregnated hybrids)、有機嵌入型混合材料 (Entrapped organics hybrids)、化學鍵結型有機/無機混成材料 (Chemically bonded organic/inorganic hybrids) 等三種型式。目前高分子複合材料的作法有：層間插入法 (Intercalation)、原位反應法 (In-situ)、分子複合材料形成法和超微粒分散法等。

### 1. 含浸型混合材料

此類是將有機物分散到多孔性氧化物膠體中形成複合材料，而以層間插入法製造高分子奈米複合材料即為此類的特例之一。

### 2. 有機嵌入型混合材料

是將有機物加到溶凝膠溶液中混合均勻，經凝膠化後有機物會陷入至多孔性氧化物中。其中，原位法分為原位充填形成法及原位聚合法兩種。原位聚合法製備有機/無機奈米混成材料，其原理係將聚合體與另一種單體溶於共同溶劑中聚合，或是將貴金屬錯合物溶於單體中分散聚合後，加熱使奈米金屬析出為分散於高分子基材中。

### 3. 化學鍵結型有機/無機混成材料

此類混成材料是指有機物與溶凝膠溶液之預聚物反應，經凝膠化後，使有機物以化學鍵結方式連結於無機氧化物上。最常見的例子為TEOS 與 PMDS(Poly-dimethylsiloxane)的反應，而分子複合材料形成法和超微粒直接分散法皆可分屬此類。

## 2-3、文獻回顧

聚醯亞胺之應用，從早期重機電所用的高耐熱絕緣材料，到因為目前電子工業產品輕、薄、短小化需求所發展的軟性印刷電路板(FPC)、捲帶式晶粒自動接合(TAB)的基板外，另一個重要應用則是當作積體電路元件保護(Protection)及層間(interlayer)塗膜。

近年有研究者開始致力於Polyimide/Silica材料[57-73]的混成薄膜製備，而一致的目標是期望能藉由無機材料的特質改善有機高分子材料的耐熱性及機械強度或降低熱膨脹係數。研究方法是將silica 分散於聚亞醯胺母質中，而提升聚亞醯胺之耐熱性及機械強度，大部份利用溶膠-凝膠的混成方法。

Spinu 等學者於1990年首例研發使用溶膠-凝膠法製程，利用precursors在有機聚亞醯胺/無機物間產生化學鍵結，主要是聚亞醯胺寡聚合體含hexamethoxy官能基，經由sol-gel方式，於高溫或中等壓力下，經水解後與TOMS產生共縮合co-condensed反應。同時利用<sup>29</sup>Si 固態核磁共振(<sup>29</sup>Si-NMR) 研究在不同溫度下TMOS導入材料的轉化率

及其他特性[57]。

Morikawa 等人於1992 年製備在聚亞醯胺主鏈上與二氧化矽  $\text{SiO}_2$  形成具有化學鍵結的PI/ $\text{SiO}_2$  奈米複合材料，結果顯示聚亞醯胺鏈段的移動性受到阻礙，並且當 $\text{SiO}_2$  添加量大於8wt%時，PI/ $\text{SiO}_2$  奈米複合材料表面會呈現白霧狀，經由電子顯微鏡觀察結果顯示， $\text{SiO}_2$  粒徑大於 $2\mu\text{m}$ [74]。

Zhu 等學者在1999年，利用 pyromellitic anhydride (PMDA) 與 4-4'-diamino-3-3'-dimethyl diphenyl methane(MMDA)先製備出具有可溶性的聚亞醯胺，再將材料溶於有機溶劑NMP中，與不同配比的四乙氧基矽烷(TEOS)形成PI/ $\text{SiO}_2$  薄膜。結果顯示，當 $\text{SiO}_2$  含量5wt%時，粒徑則介於100-200nm之間，當提高至20wt%時，粒徑已增加至1-2 $\mu\text{m}$ 。在物理性質方面，當 $\text{SiO}_2$  含量提高時， $T_g$ 及熱安定性會提高而熱膨脹係數降低。其中 $\text{SiO}_2$  含量小於10wt%時，機械強度會隨著提高[75]。

Smaih 等學者在1999年利用ODA、PMDA 及TMOS 為單體，以 sol-gel方法製備各種不同矽石含量的PI/ $\text{SiO}_2$  奈米複合材料，並研究此薄膜對氣體的選擇性研究[95]。Park 等人在2000 年，研究PI/ $\text{SiO}_2$  奈米複合材料做為鈦合金與聚亞醯胺接著的加強劑，其結果顯示接著效果有明顯提升[76]。Ha等人在2000年，利用 3-3'-4-4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride(BPDA)與p-phenylene diamine (PDA)形成

PAA溶液後，再與不同含量的TEOS溶液形成PI/SiO<sub>2</sub>的薄膜。結果顯示，當SiO<sub>2</sub>含量為30 wt%時，其粒徑小於500nm，且AFM、SEM及SAXS圖顯示粒徑均勻分佈於PI的高分子中[77]。

Lee 等人在2002年，利用PDMS、二胺、二酸酐與偶合劑aminopropyl-triethoxysilane，形成只有一邊接有silane-terminated siloxane-containing polyamic acid，再與不同比例的TEOS配製反應成為PIS/SiO<sub>2</sub>奈米複合材料。探討其粒徑大小、表面性質、T<sub>g</sub>與熱穩定性等性質[78]。

Shang 等人在2002年，利用BTDA與MMDA先形成PAA溶液後，再配製不同比例的TEOS溶液，以sol-gel process形成PI/SiO<sub>2</sub>的奈米複合材料薄膜。結果顯示，當添加SiO<sub>2</sub>含量大於10wt%時，其表面將有霧白的情形發生且粒徑大小介於1~2μm之間[79]。

Huang 等學者在2002年，使1,3-bis(4-aminophenoxy)-2-propanol (HAPP)與3,3'-4-4'-oxydiphthalic dianhydride (ODPA)形成含hydroxyl groups的PAA溶液，再與不同含量的TEOS溶液形成PI/SiO<sub>2</sub>的薄膜。希望藉由PI鏈上的hydroxyl groups(OH-)與SiO<sub>2</sub>之間強大氫鍵的吸引力，來增加其相容性與分散性。結果顯示，當SiO<sub>2</sub>含量大於11wt%時，薄膜會變的霧白狀且T<sub>g</sub>及T<sub>d</sub>會隨著SiO<sub>2</sub>增加而增加[80]。

以上文獻中所提供的做法是以添加TEOS或其他金屬烷氧化物，

熱環化同時作TEOS之水解縮合反應，形成SiO<sub>2</sub>奈米無機物。多數的研究結果顯示，聚亞醯胺與SiO<sub>2</sub>之間的相容性、SiO<sub>2</sub>粒徑大小及分散情況，其結果並不理想。這是因為聚亞醯胺與SiO<sub>2</sub>之間之氫鍵吸引力不佳，相容性不佳而使得分散不均勻，其研究報告也指出當SiO<sub>2</sub>含量大於8%時，聚亞醯胺膜已不再透明，呈現霧白狀。可見其中相分離的尺寸應該可以高達數μm以上[81]。

因此，一般來說為了增加有機/無機複合材料之間的相容性，有下列幾種方式[81]：

- (1)、將聚合物或寡聚物鏈的尾端官能基化。
- (2)、在聚合物主鏈的重複單位中加掛可反應的官能基。
- (3)、加入偶合劑(coupling agent)使聚合物主鏈與無機氧化物網狀結構產生鍵結。

較為熱門的是加入偶合劑產生化學鍵結，將可提升機械性質並增加相容性獲得具有高穿透度的聚亞醯胺薄膜。早期，Mascia 和Kioul等學者[77-78]使用( $\gamma$ -glycidyl propyl)-trimethoxysilane (GOTMS)當偶合試劑，利用其成分組合之變化，使TEOS與聚亞醯胺酸因偶合試劑的加入產生較大的互溶性，並且形成Interpenetrating(IPNS) 互穿網狀結構，獲得某範圍的微小分散粒子。另有一派學者Liu 提出加入少量氧化物如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[67]和Qiu 等學者提出加入適量比例的TiO<sub>2</sub>可使SiO<sub>2</sub>

形成較小的粒子分佈在聚亞醯胺中[68-69]提高透明度並降低熱膨脹係數。Wang 等學者研究Polyimide/silica 組成其粒子形態、熱性質及機械性質。利用 *p*-aminophenyltrimethoxysilane 提供於silica-like間的鍵結試劑，他們發現少量 *p*-aminophenyltrimethoxysilane 可提升混成薄膜材料的抗張強度模數和透明度[70-71]。

Hedrick 等學者亦利用 Aminophenyltrimethoxysilane 單官能胺基當末端基，控制PI分子鏈長又加上偶合試劑，所以可使SiO<sub>2</sub>達奈米級(Nanocomposite)的粒徑範圍，而此奈米級混成材料將可提升機械性質並降低聚亞醯胺薄膜之熱膨脹係數及保持透明度。由以上文獻得知，加入少量偶合試劑及Ti(OR)<sub>4</sub> 皆有助於SiO<sub>2</sub>分散於聚亞醯胺當中，提升機械性質、降低熱膨脹係數，並保有光學透明性[72-73]。

另外聚亞醯胺因為本身優異的物性及低的介電常數(<3.5)，所以常被利用來當作介電材料，但面臨未來元件的輕薄短小的趨勢，如何降低聚亞醯胺之介電常數受到多方注意[82]。目前降低聚亞醯胺介電常數的方法有兩種，第一種方法是合成含氟聚亞醯胺，是利用具有強陰電性的氟元素摻入聚亞醯胺中，來降低薄膜中的電子與離子極化可以得到介電常數為2.5-2.8 的聚亞醯胺，但含氟聚亞醯胺的機械強度較差及單體的昂貴價格是此材料在應用的硬傷[83]。第二種方法是透過將低裂解溫度的高分子與聚亞醯胺形成共聚高

分子(block copolymer)，該段分子材料的裂解溫度約在250-350°C之間，經過熱處理後，在聚亞醯胺材料中產生孔洞，藉由包含空氣來降低其介電常數，形成所謂的多孔性(porous)材料，這樣的方式，可以得到介電常數為2.3-2.5 的聚亞醯胺[84-87]。

程麗純在1999年以鋇的醇氧化合物經由溶凝膠法來製備具奈米孔洞的薄膜，實驗中以乙酸與丁醇的酯化反應產生的水來與前驅物進行水解反應，由於乙酸具有螯合物(chelating agent)的功能，因此可以降低醇氧化合物的高水解速度，避免快速沉澱，可製備出均相的氧化鋇溶膠 [88]。Brinker 等人在1993年以TEOS(矽酸四乙酯)當前驅物，利用溶凝膠反應本身的特性，改變靜置時間(aging time)、溶劑含量、酸鹼度等，來製備孔洞尺寸小於1nm 的薄膜[89]。Santos 等人在1997年也是以溶凝膠的方法，並改變SnO<sub>2</sub> 於溶液中的濃度，來製備出孔洞薄膜 [90]。

Miyata 與Kuroda 兩位學者以陽離子型界面活性劑CTAC當模板，TEOS當前驅物，水為溶劑，在酸性條件下，所得的孔洞結構為六面體(hexagonal)，且平行於基板表面[91][92]。

## 2-4、研究動機

而在本文於第一部分是加入二氧化矽於聚亞醯胺溶液中，製備出聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜，期望在不影響聚亞醯胺混成薄膜



的特明性，進而能夠提升混成薄膜的機械性質與熱性質，熱膨脹係數下降。而在製備多孔性高分子材料上的文獻有限，並且在製備的過程也較繁雜，因此在本研究的第二部分是於聚亞醯胺溶液加入甲酸銨分子，由於甲酸銨分子在聚亞醯胺溶液加熱的過程中會裂解掉，而可能在聚亞醯胺薄膜中產生微孔洞，進而製備出具有微孔洞的低介電聚亞醯胺材料，對於混成薄膜的光學性質、熱性質、機械性質、介電性質與薄膜形態學上做一完整探討。

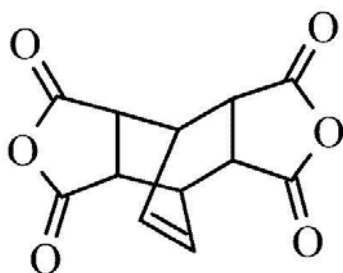


### 第三章 實驗方法與步驟

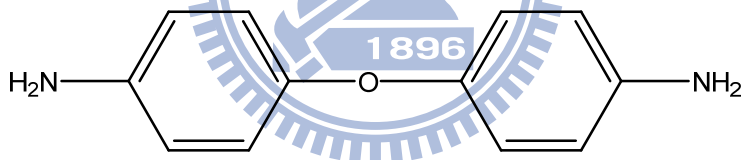
#### 3-1、實驗藥品及材料

##### 3-1-1、藥品

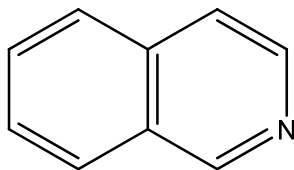
1. Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic Dianhydride (BCDA):  
>95% , Sigma Aldrich. (MW=248.19 )



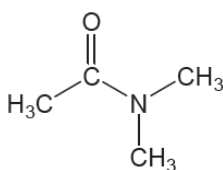
2. 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (ODA) , 達邁科技 (MW:200.24)



3. Isoquinoline : >95% , TCI

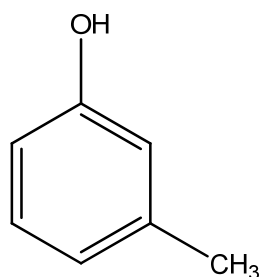


4. Dimethylacetamide (DMAc) : 99.5 % TEDIA , HPLC 級。使用前利用分子篩除水。(Mw= 87.12 , b.p.= 164~166 °C)。



5. Meta-Cresol (M-cresol): 98% Aldrich，使用前利用分子篩除水。

(Mw= 108.14，b.p.= 202~204 °C)。



6. Silica sol: Nissan Chemical Industries,Ltd.

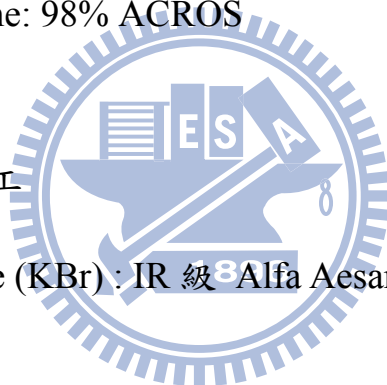
7. Ammonium formate: >95% SHOWA

8. Chlorotrimethylsilane: 98% ACROS

9. Alcohol：景明化工

10. Acetone：景明化工

11. Potassium Bromide (KBr)：IR 級 Alfa Aesar



### 3-1-2、其他材料

1. 高純度氮氣

2. 去離子水

3. 玻璃片

### 3-1-3、藥品純化與事前處理

1. 單體純化及溶劑除水

雙酸酐單體及雙胺單體皆在烘箱內加溫至85~110°C，並進行真空

處理8 小時以上，去除水氣。溶劑DMAc 及m-cresol則在使用前，利用分子篩除水48 小時再進行使用。

## 2. 玻璃基板前處理

由於含有矽氧烷之聚亞醯胺會與玻璃基板上的Si形成鍵結，造成聚亞醯胺薄膜無法從玻璃基板上取下，所以要先對玻璃基板作表面處理，取Chlorotrimethylsilane與丙酮配成1%(v/v)溶液，將玻璃基板浸泡在其中一分鐘再送入烘箱烘乾，多次重複上述步驟即可，處理越多次則其效果越好。



## 3-2、儀器

### 3-2-1、實驗儀器

1. 定時定速攪拌器
2. 高溫熱風循環烘箱，千銳儀器
3. 加熱攪拌器，詠欣儀器
4. 超音波震盪器
5. 真空幫浦
6. 手持式冷卻器
7. 塗膜厚度控制用刮刀，650 $\mu\text{m}$
8. 平移式自動塗佈機(Applicator)：環洋精機製造，自行設計。

9. 旋轉塗佈機：K-359SD-1，KYOWARIKEN公司。

10. 真空防潮乾燥器。

11. 鍍金機。

### 3-2-2、分析儀器

1. 傅式轉換紅外線光譜分析儀 (Fourier Transfer Inferred Spectrometer，FT-IR)，Nicolet 460

2. 高階紫外線可見光譜儀(Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometer，UV-Vis)：Lambda 900，Perkin Elmer

3. 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer，TGA)：Q500，Thermal Analyzer

4. 動態機械分析儀(DMA)：Thermal Analyzer DMA-2980

5. 熱重損失分析儀(TGA)：TA Instruments TGA-Q500

6. 熱機械分析儀(TMA)：TA Instruments TMA- 2940

7. 介電特型量測儀：Agilent 4294A

8. 場發射式掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope，FE-SEM)：JEOL-6500F

9. 分光測色儀：Color meter (SP60)，C.I.E 色度分析

### 3-3、實驗流程與步驟

#### 3-3-1、實驗整體流程

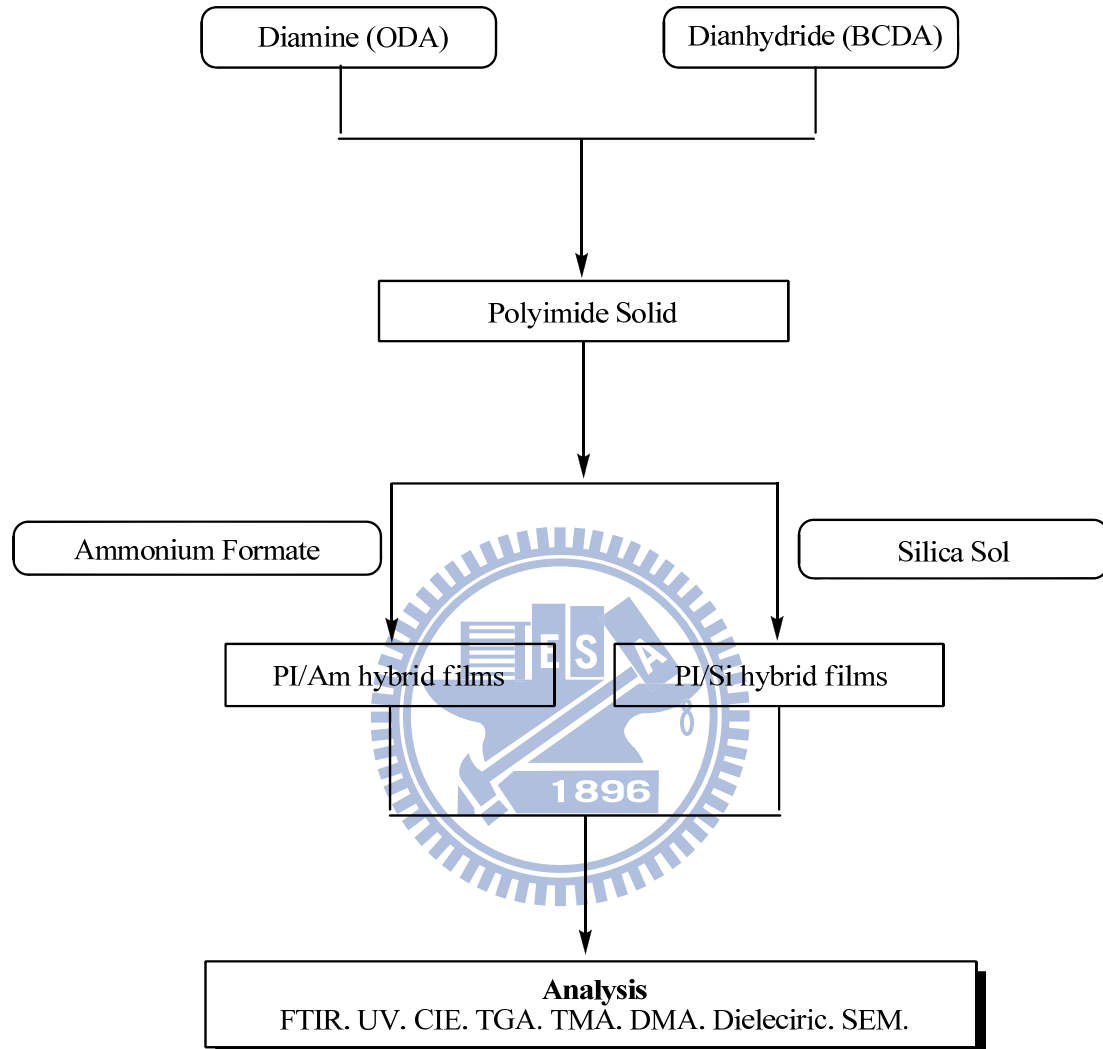


圖 3-3-1 實驗整體流程圖

### 3-3-2、聚亞醯胺固體製備

在室溫下，將攪拌棒與反應瓶架設好之後，通氮氣十分鐘以保持裝置的乾燥。加入溶劑m-cresol與催化劑(isoquinoline)後再分批加入雙胺(ODA)，攪拌至雙胺完全溶解後，再分批加入雙酸酐(BCDA)，至雙酸酐完全溶解後，再開始升溫反應階段，第一階段是在70°C下反應兩個小時，第二階段是在150°C下反應兩個小時，第三階段是在180°C下反應十二小時，待反應結束後停止加熱，將反應瓶靜置降溫，等瓶內反應物降至約40~50°C時將其倒入有冰浴的酒精中，並利用攪拌棒攪拌並洗滌，洗滌之後會得到白色條狀物固體，再以真空烘箱105°C加熱十個小時即可得到聚亞醯胺之固體。聚亞醯胺合成步驟如圖3-3-2所示。



All Procedure in N<sub>2</sub> and stirring.

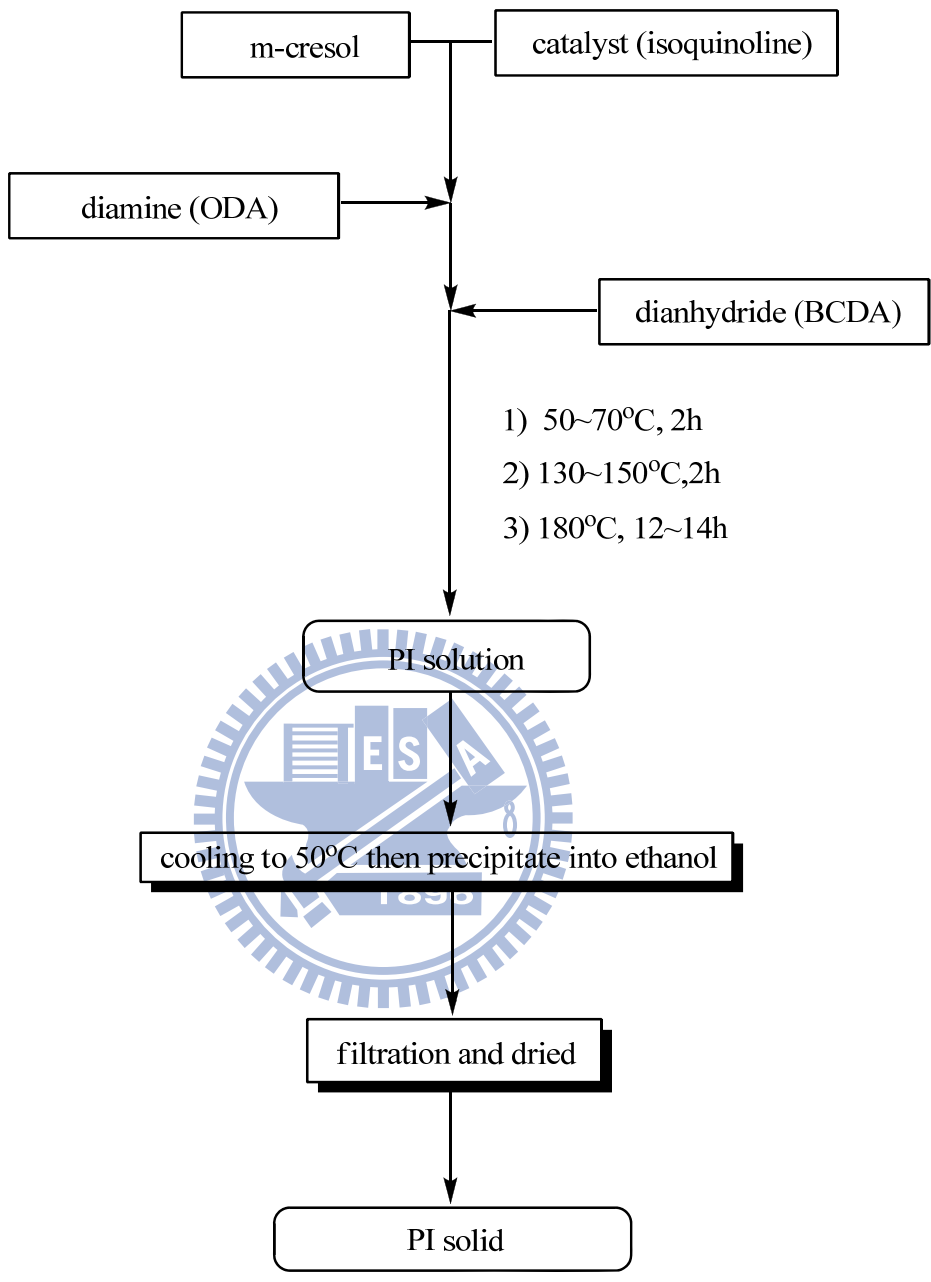


圖 3-3-2 聚亞醯胺合成之流程圖



### 3-3-3、聚亞醯胺薄膜製備

#### 1. 聚亞醯胺+二氧化矽

取 50ml 樣品瓶，將已烘乾之聚亞醯胺秤好所需的量，再加入 DMAc 並以磁石攪拌，待完全溶解之後在加入計量之 Silica sol，約再攪拌三小時後，即可靜置使其消去多餘之氣泡，再將其溶液使用  $650\ \mu\text{m}$  刮刀塗佈於經過處理之玻璃基板，置入高溫烘箱中烘烤，溫度分別在  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$  及  $250^{\circ}\text{C}$  加熱一小時來進行反應，得到厚度約為  $35\sim 40\ \mu\text{m}$  的薄膜即為聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜。聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜製備流程如圖 3-3-3 所示。



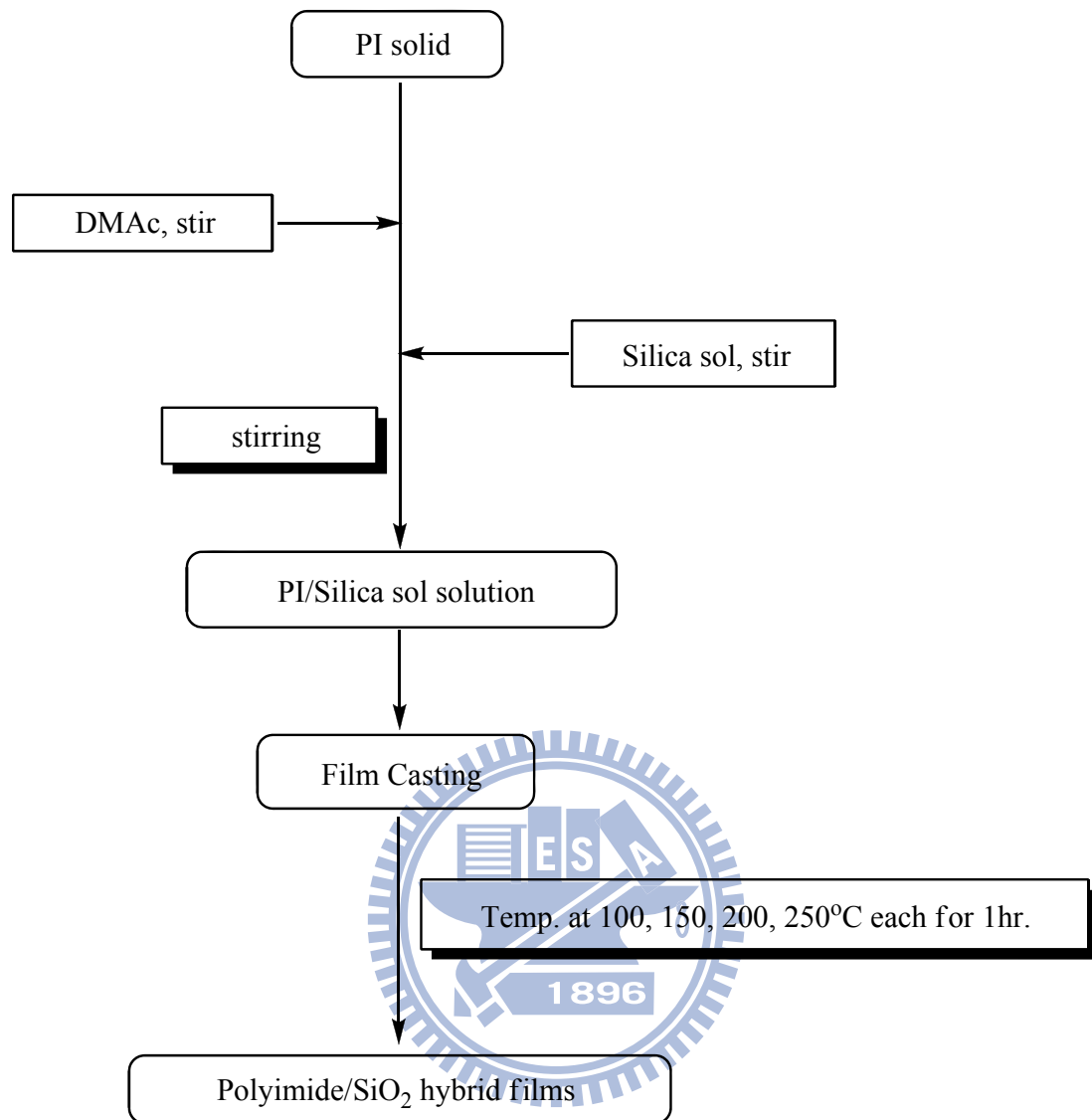


圖 3-3-3 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之流程圖

## 2. 聚亞醯胺+甲酸銨

取 50ml 樣品瓶，將計量好的甲酸銨固體置於樣品瓶內，加入適量的去離子水並以磁石攪拌使甲酸銨完全溶解後再緩慢滴入 DMAc，此時再將已烘乾之聚亞醯胺加入，待聚亞醯胺固體完全溶解後，即可靜置使其消去多餘之氣泡，再將其溶液使用  $650\ \mu\text{m}$  刮刀塗佈於經過處理之玻璃基板，置入高溫烘箱中烘烤，溫度分別在  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$  及  $250^{\circ}\text{C}$  加熱一小時來進行反應，得到厚度約  $35\sim 40\ \mu\text{m}$  的薄膜即為聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜。聚亞醯胺/甲酸銨薄膜製備流程如圖

3-3-4 所示。



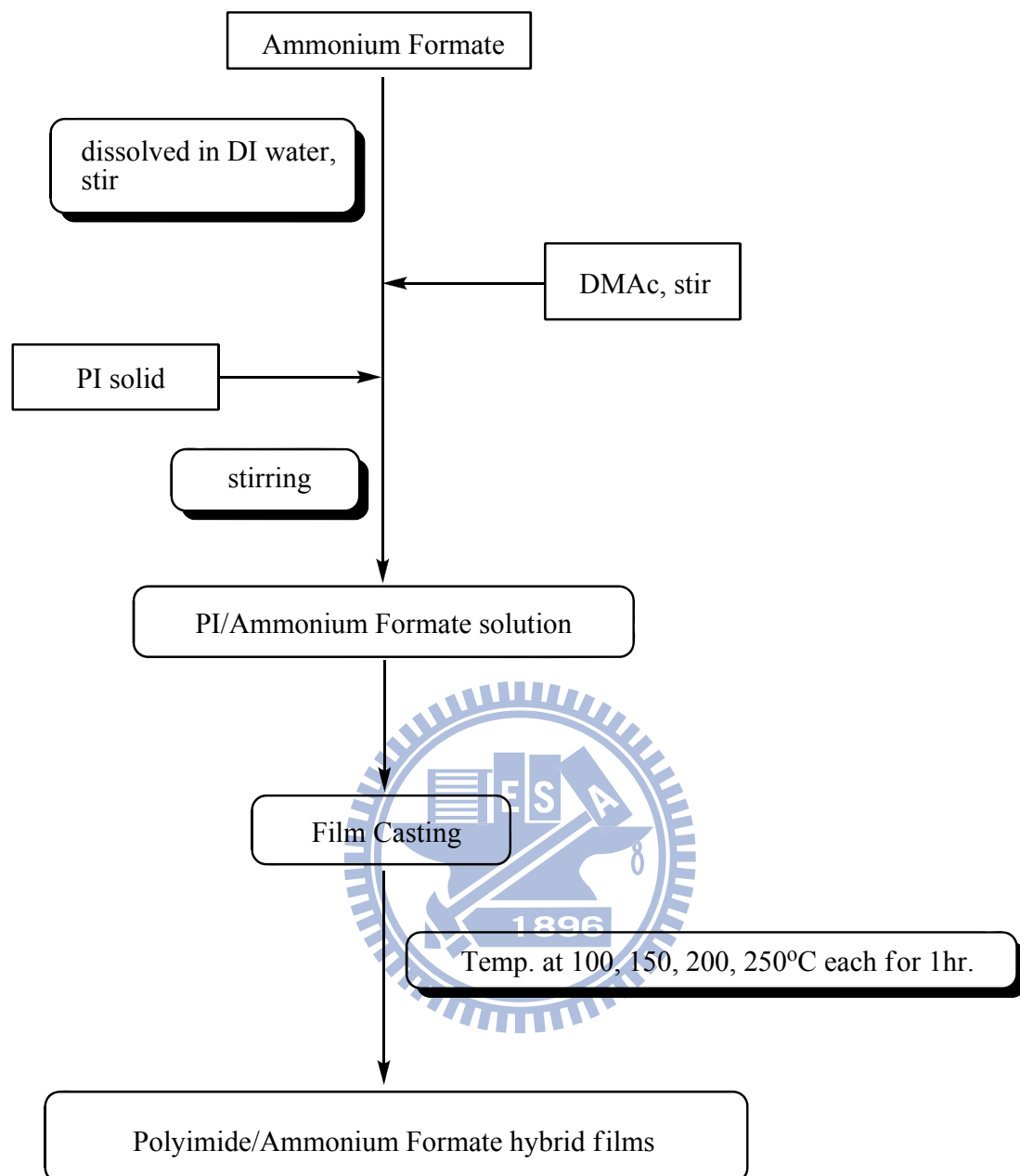


圖 3-3-4 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之流程圖

### 3-4、儀器分析

#### 3-4-1、穿透度測試(UV-Vis)

本實驗是以紫外線可見光光譜儀(UV-visible absorption spectrometer)來進行可見度測試。將已製備好之薄膜裁剪成適當大小，每片薄膜之厚度約35~40  $\mu\text{m}$ ，置於紫外線可見光光譜儀放置樣品之夾具中。掃瞄範圍為800~300 nm，掃瞄速度為400 nm/min，掃瞄間格為1 nm，測量波長相對於穿透度(T%)之變化，並取波長500~700 nm之穿透率作為薄膜之可見度。



#### 3-4-2、全反射傅式轉換紅外線光譜儀分析(ATR-FTIR)

將已製備好之薄膜裁剪成適當大小，置於全反射傅氏轉換紅外線光譜分析儀(ATR-FTIR)中，掃瞄範圍為4000~650  $\text{cm}^{-1}$ 。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定已合成之聚亞醯胺混成薄膜。

#### 3-4-3、傅式紅外線光譜儀分析(FT-IR)

將已製備好之薄膜固定在載具上，置於傅氏紅外線光譜分析儀(FTIR)中，掃瞄範圍為4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定已合成之聚亞醯胺混成薄膜。

#### 3-4-4、熱重損失分析(TGA)

將已製備好之薄膜裁切適當大小，並取適當重量放入熱重分析儀之白金盤中，隨後置入熱重分析儀爐體內，並通入固定流量為60 ml/min 之氮氣，且以15 °C/min 之升溫速率加熱至900 °C。在加熱過程中，樣品因受熱分解成小分子後造成重量損失。曲線完成後以on set 之點取作為熱裂解溫度(Td)，以此測定材料之熱穩定性。

#### 3-4-5、熱機械分析儀分析(TMA)

將製備好之薄膜，以蒸餾水清洗，置入熱風循環烘箱中以110°C 烘烤24 hr，確認水分已去除，並將樣品裁切成長×寬 = 50 mm × 4.3mm 的樣品大小，置入夾具中，並確認表面平坦無張力影響，利用TA Instruments TMA-2940 量測混成薄膜的熱膨脹係數先恆溫在60°C (5 min)，再以10 °C/min的升溫速率升溫至350°C，接著使用TA Universal Analysis軟體分析所測得結果，本實驗分析溫度範圍取100~200°C，藉此分析可量測出材料之熱膨脹係數(CTE)。

#### 3-4-6、動態機械分析儀分析(DMA)

將已製備好之薄膜裁切成適當大小之尺寸為長×寬 = 50 mm x 5mm 之試片並將所裁好之薄膜平整且勻稱地固定於拉伸夾具上，測

試頻率為1 Hz、Preload force= 0.5N、Amplitude = 20 m、Force track = 250 %，並以 3 /min°C之升溫速率加熱至420 °C。藉此分析可量測出材料之機械性質及玻璃轉移溫度( $T_g$ )。測得薄膜的儲存模數，而 $T_g$ 值以Tan Delta波峰位置的最高峰之對應溫度定義之。

### 3-4-7、介電性質量測(LCR Meter)

將已製備好之薄膜裁切成1.5 cm×1.5 cm之大小，薄膜必須於測量前以蒸餾水沖洗表面確認無灰塵汙染，置於密閉式烘箱中以130°C之烘箱除水2 hr以上，以降低水分對實驗數據的影響。再以直徑為1 cm之圓形鍍罩將膜夾住，以真空鍍金機在薄膜上下兩面各鍍上一層約1 μm之金膜。隨後，將已鍍金之薄膜以LCR Meter在頻率為1 MHz下量測其電容值以及介電損失值。將所測得之電容值代入下列公式計算，可得介電常數。

$$k = (C \times d) / A$$

k：介電常數

C：電容值

d：薄膜之厚度

A：鍍金之面積 (0.5024)

此外，為了減少誤差，每一個樣品其電容值及介電損失值須重覆量測 5 次，求其平均值，再代入公式計算。至於薄膜厚度則是選取厚度較為平均之部份，使用螺旋測微器以五點平均方式求薄膜厚度。

### 3-4-8、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

將已製備好之薄膜裁成適當大小，並把試片黏貼於 SEM 的 holder 上，再以鍍鉑金機真空鍍鉑金。將鍍鉑金後之試片置於場發射式掃描式電子顯微鏡，以固定之倍率來進行材料的斷裂面型態學的分析。本實驗是使用 JEOL FE-SEM6500 場發射式掃描式電子顯微鏡來分析。





## 第四章 結果與討論

### 4-1、聚亞醯胺/二氧化矽 混成薄膜之製備與特性分析

#### 4-1-1、全反射傅立葉紅外線光譜分析(ATR-FTIR)

當分子振動或轉動時，因偶極矩的改變(決定於電荷差之大小及電荷中心的距離)，而改變與分子交互作用之幅射波電場，當幅射線之頻率與分子振動頻率相同時，紅外光就會被分子吸收，造成分子振動振幅改變。不同的官能基往往會吸收特定波長之紅外光，因此紅外光吸收光譜可用來鑑定化合物中化學鍵結的種類。本實驗利用全反射傅氏轉換紅外線光譜儀(ATR-FTIR)來分析經高溫環化反應後的聚亞醯胺/矽氧烷混成薄膜是否已亞醯胺化完全。本實驗測量範圍為 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 。表 4-1-1 為聚亞醯胺常見的特性官能基與吸收位置。

表 4-1-1、聚亞醯胺特性官能基與吸收位置[96]

Absorption band ( $\text{cm}^{-1}$ )	Origin
1780	C = O asym. stretch
1720	C = O sym. stretch
1380	C - N stretch
725	C = O bending
2900 - 3200	COOH and NH <sub>2</sub>
1710	C = O(COOH)
1660 amide I	C = O(CONH)
1550 amide II	C - NH

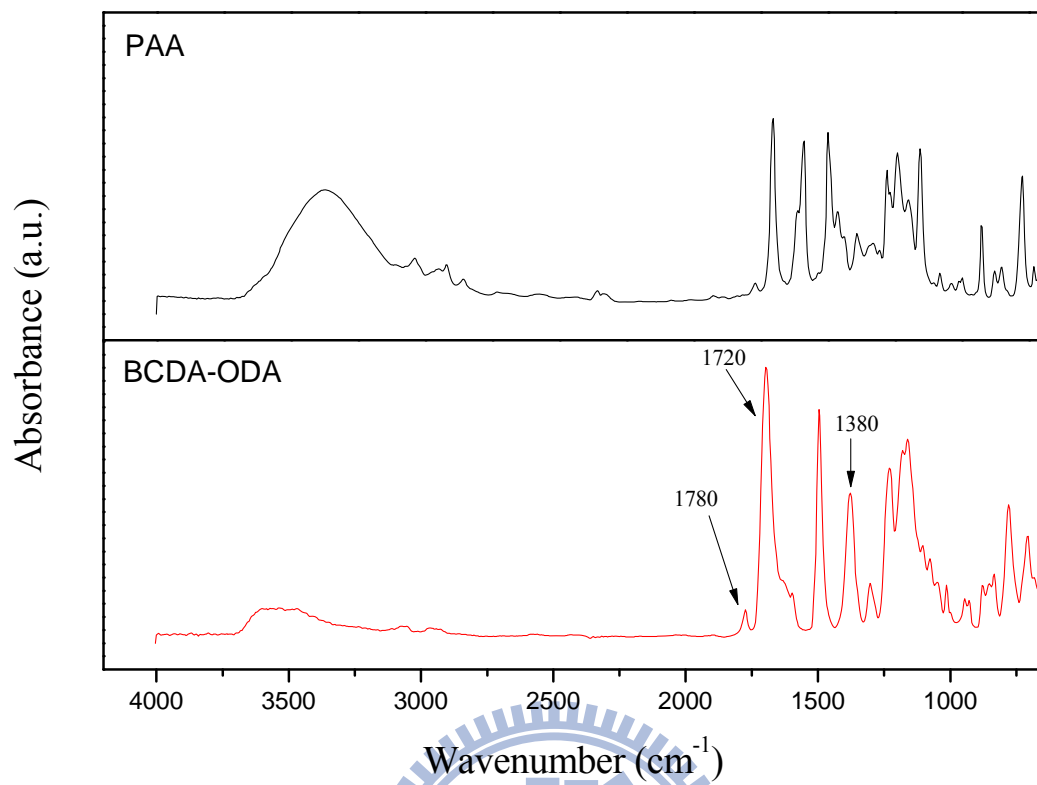


圖 4-1-1 BCDA-ODA 系統之混成薄膜 FTIR 光譜圖

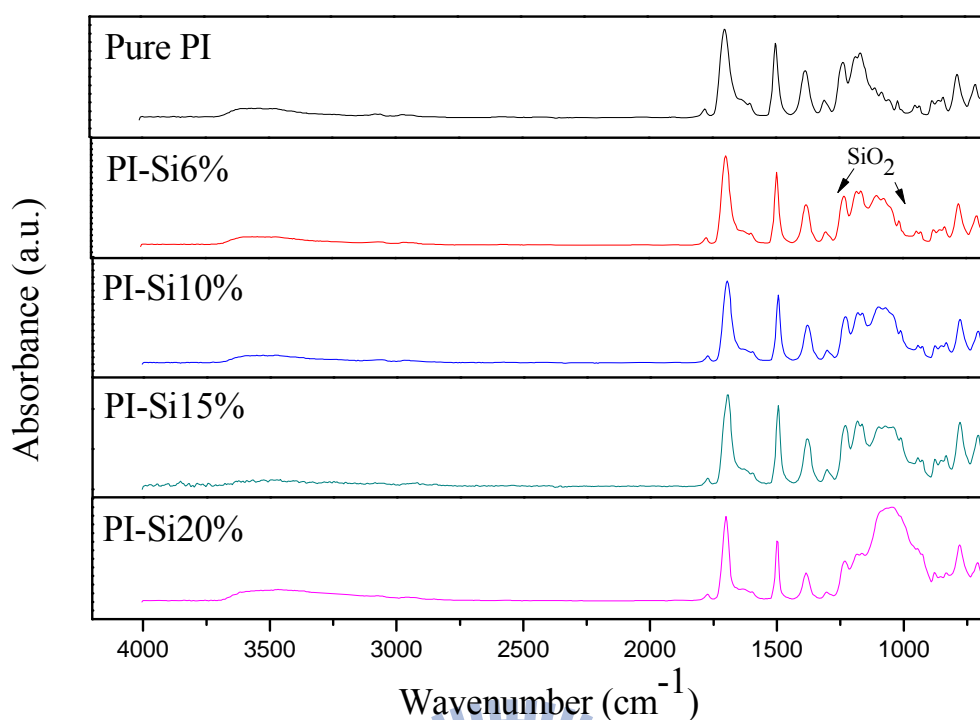


圖 4-1-2 聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜ATR光譜圖

圖4-1-2 是聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜ATR圖譜。光譜圖中都可以明顯看出聚亞醯胺的特徵吸收峰，其中 $1780\text{cm}^{-1}$ 為芳香族亞醯胺的C=O asymmetrical stretching 吸收峰， $1730\text{cm}^{-1}$ 為芳香族亞醯胺C=O symmetrical stretching 吸收峰， $1380\text{cm}^{-1}$ 為芳香族亞醯胺的C-N stretching 吸收峰，另外在 $1080\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 有來自於Si-O-Si stretching 強烈的吸收峰，且隨著加入的 $\text{SiO}_2$ 量增加，其特徵吸收峰會越明顯，甚至當添加至20%時，吸收峰是呈現一廣闊的區域。另外在 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 有一廣而強度較低的N-H stretching 吸收峰，造成的原因可能是本研究採用一步法將聚亞醯胺用乙醇洗滌過再重新溶解，有

可能分子量較小的部分沒有被洗掉，仍然的留在聚亞醯胺內，那所謂分子量較小有可能是雙胺並未完全接上雙酸酐，所以造成有N-H 吸收峰的出現。

表 4-1-2、Silica 特性官能基與吸收位置[97-98]

Absorption band ( $\text{cm}^{-1}$ )	Origin
793	Si-O symmetric stretching
944	Si-OH stretching
1080	Si-O-Si stretching
1200	Si-O-Si stretching
1644	Solvent hydroxyls stretching
3200~3700	OH stretching

#### 4-1-2、分光測色儀

近年，由於LED發展蓬勃，連結帶動檢測標準，目前國際上用於顏色分析多採用國際照明協會 (International Commission on Illumination)所訂定之Commission Internationale de l'Éclairage (C.I.E.)標準規範進行檢測分析與比對本研究製備之薄膜係利用分光測色儀進行顏色分析，圖4-1-3為C.I.E. 顏色分布示意圖[99]，並依據ASTM E313-98 standard[96]進行檢測，測得數據整理如表4-1-3所示：



圖4-1-3 C.I.E. Lab 顏色座標示意圖[99]

表 4-1-3 聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜顏色分析

code	L*	a*	b*	Thickness (μm)
Pure PI	89.1	-1.1	+23.2	36
PI-Si1%	87.6	-1.3	+30.4	37
PI-Si5%	87.7	-0.1	+24.3	32
PI-Si8%	90.3	-1.1	+16.8	36
PI-Si10%	86.9	-0.9	+33.5	33
PI-Si12%	84.7	-1.3	+29.6	39
PI-Si15%	88.2	-0.2	+20.9	37

表4-1-3中+b值表黃度、-b值表藍度、+a值表紅度、-a值表綠度，L值越接近100表明度，L值越接近0表暗度，從表4-1-3 中可看見在加入SiO<sub>2</sub>之後，L\*值明顯下降，即加了SiO<sub>2</sub>之後膜呈現較無之前純聚亞醯胺如此的透亮，此外當加入約5%的SiO<sub>2</sub>時混成薄膜就有相分離現象，故造成L\*值有降低的趨勢，另外在a\*與b\*就沒有太大差別，固可以理解成加入SiO<sub>2</sub>之後只會對明暗度(L\*)有顯著的影響，在綠度(-a)與黃度(+b)方面並無太大影響。

### 4-1-3、光學穿透度分析(UV-Vis)

本實驗是以紫外線可見光光譜儀(UV-Vis)來進行可見度測試。欲測試之聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜厚度約 $35\sim 40\mu\text{m}$ ，並以空氣作校正，測得在波長範圍 $200\sim 800\text{ nm}$ 內之穿透度。

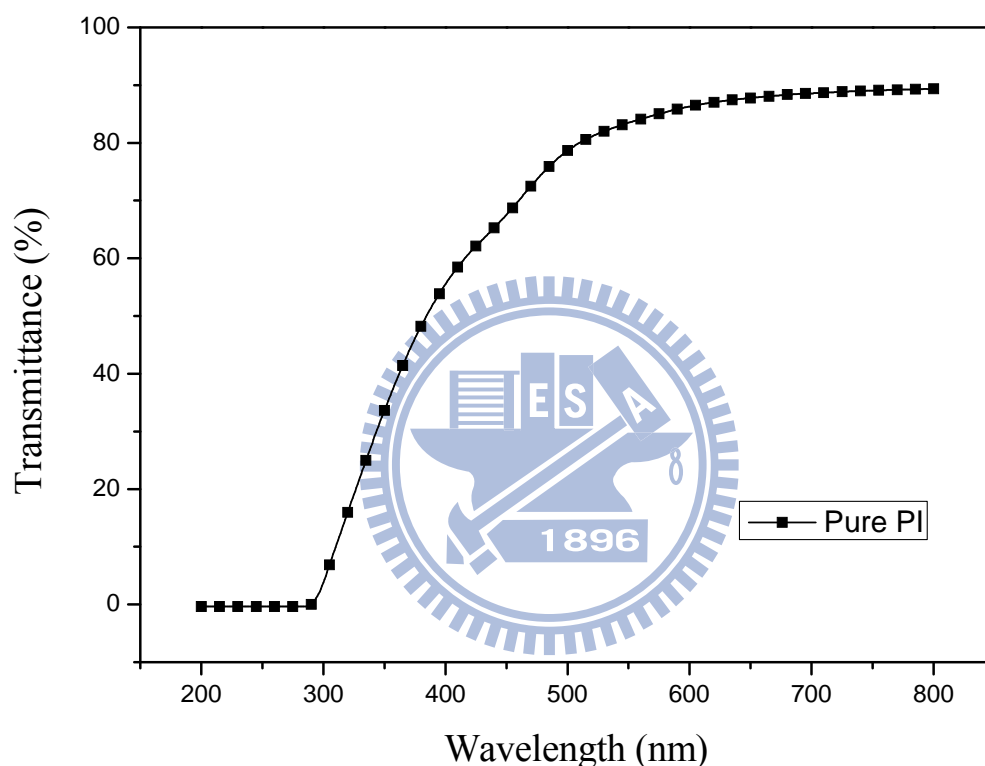


圖4-1-4 聚亞醯胺薄膜UV/Vis 光譜圖

在4-1-4圖中所示為BCDA-ODA 純聚亞醯胺之UV/Vis 光譜圖，圖中可明顯看見在一開始其穿透大約接近90%，而後慢慢下降，大約過500nm處後就開始急速下降，這對穿透度來說是不好之影響，通常透明聚亞醯胺所看的就是可見光區的 $400\sim 700\text{ nm}$  區域，很明顯的本

研究的透明聚亞醯胺穿透度仍不理想，且持平的距離太短，尚有改進空間。

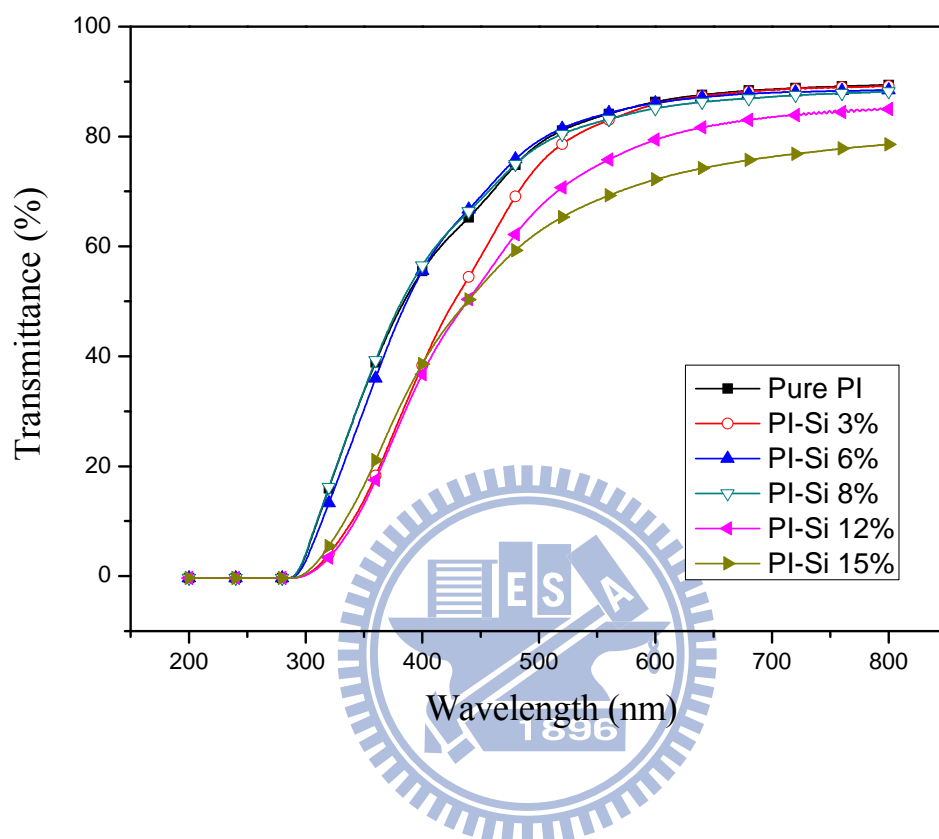


圖4-1-5 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜UV/Vis 光譜圖

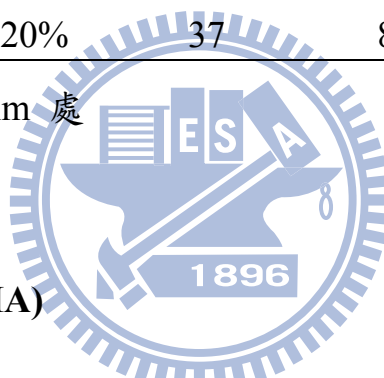
在圖4-1-5及表4-1-4更可明顯看出加入SiO<sub>2</sub>之後穿透度有明顯變化，隨著SiO<sub>2</sub>加入量越多，穿透度逐漸下降，且下降的幅度非常的大，其實穿透度下降是可預期的，因為當SiO<sub>2</sub>越多，勢必會由於分散不均而造成相分離的現象，而且膜面不均及膜面的不整潔，也多少的影響穿透度的量測。



表4-1-4 聚亞醯胺/二氧化矽之薄膜透明度

Sample Code	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	T(%) <sup>a</sup>
Pure PI	36	83.5
PI-Si1%	37	82.1
PI-Si3%	27	83.7
PI-Si5%	32	68.1
PI-Si6%	35	82.6
PI-Si8%	36	82.0
PI-Si10%	33	81.6
PI-Si12%	39	74.7
PI-Si15%	37	68.4
PI-Si20%	37	82.9

<sup>a</sup> 550nm 處



#### 4-1-4 熱機械分析(TMA)

本實驗是利用熱機械分析儀分析(TMA)，測量不同系統的聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜之熱膨脹係數(Coefficients of Thermal Expansion, CTE)，並觀察二氧化矽含量對材料之熱膨脹係數的影響，本實驗之熱膨脹係數是以100 °C到200 °C兩點間的斜率求得。圖4-1-6為聚亞醯胺/二氧化矽之混成薄膜之TMA圖，其結果將整理於表4-1-5中。

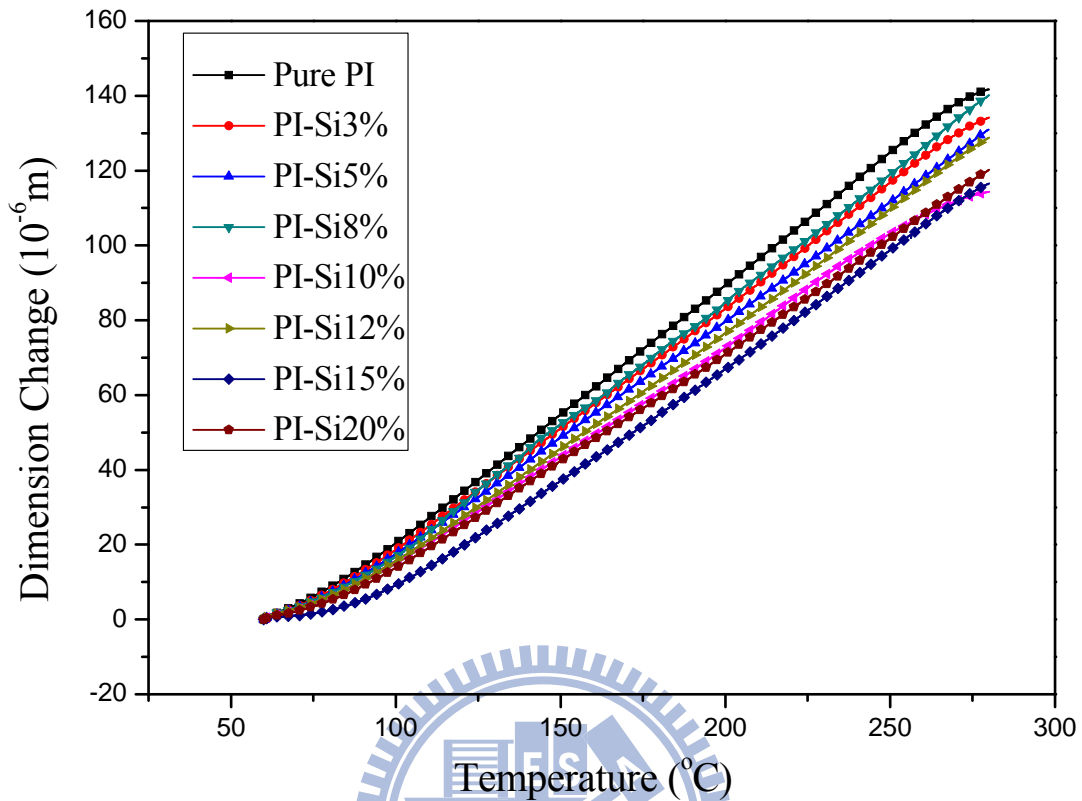


圖4-1-6 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之TMA圖

在表4-1-5 中可看見隨著二氧化矽的加入量越多其熱膨脹係數有下降的趨勢，可能是因為隨著添加之無機金屬烷氧化物比例增加時，易形成更高密度之網狀交聯聚合物，所以在高溫特性上，有較低之熱膨脹係數，且由於無機含量增加時，含有越多無機物之混成薄膜也具有更佳之熱性質，但相對的，無機含量越多，成膜亦越增加困難性。而熱膨脹係數以Pure PI的42.58 到含有重量百分比20% 二氧化矽的PI-Si20% 下降至35.52，下降了7.06 ppm/°C，降低的幅度高達16.6%。

表4-1-5 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱膨脹係數(CTE)

Sample Code	CTE (ppm/°C) <sup>a</sup>
Pure PI	42.6
PI-Si3%	40.1
PI-Si5%	40.9
PI-Si8%	42.3
PI-Si10%	35.9
PI-Si12%	37.9
PI-Si15%	35.9
PI-Si20%	35.5

<sup>a</sup>The coefficient of thermal expansion are determined over a range of 100-200 °C.

#### 4-1-5 熱動態機械分析(DMA)

本研究係利用動態機械分析儀(DMA)來量測聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之玻璃轉移溫度(Tg)。圖4-1-7、圖4-1-8為聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱動態機械分析圖，圖4-1-8中Tan Delta會有一最大峰的出現，此峰的最高點即為材料的玻璃轉移溫度(Tg)，並將所測得的Tg整理於表4-1-6中。

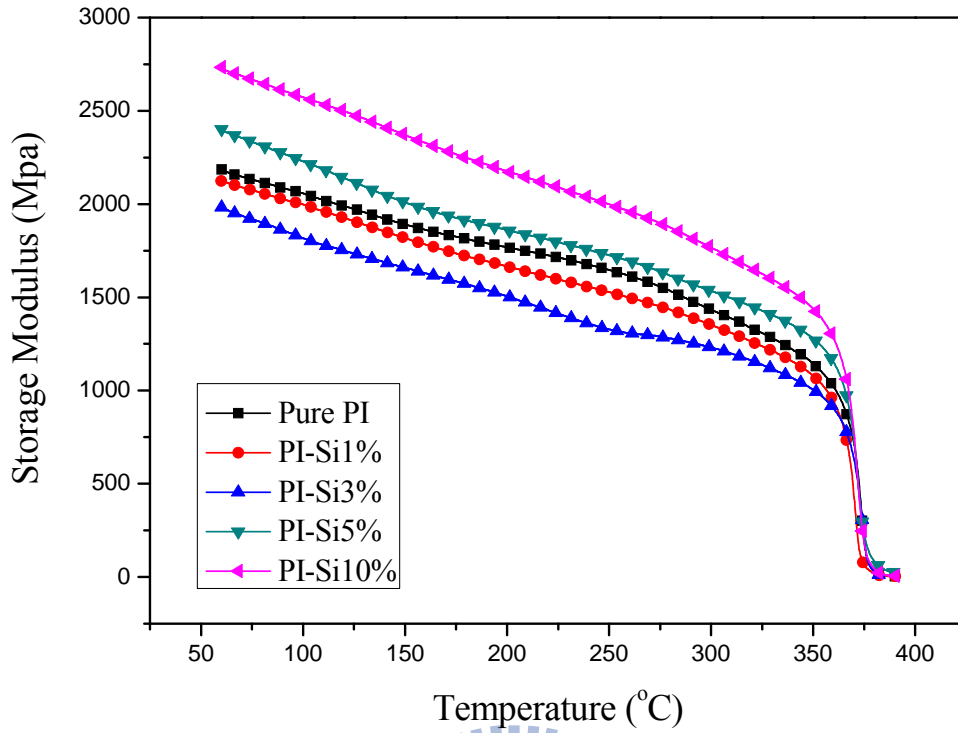


圖4-1-7 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之儲存模數圖

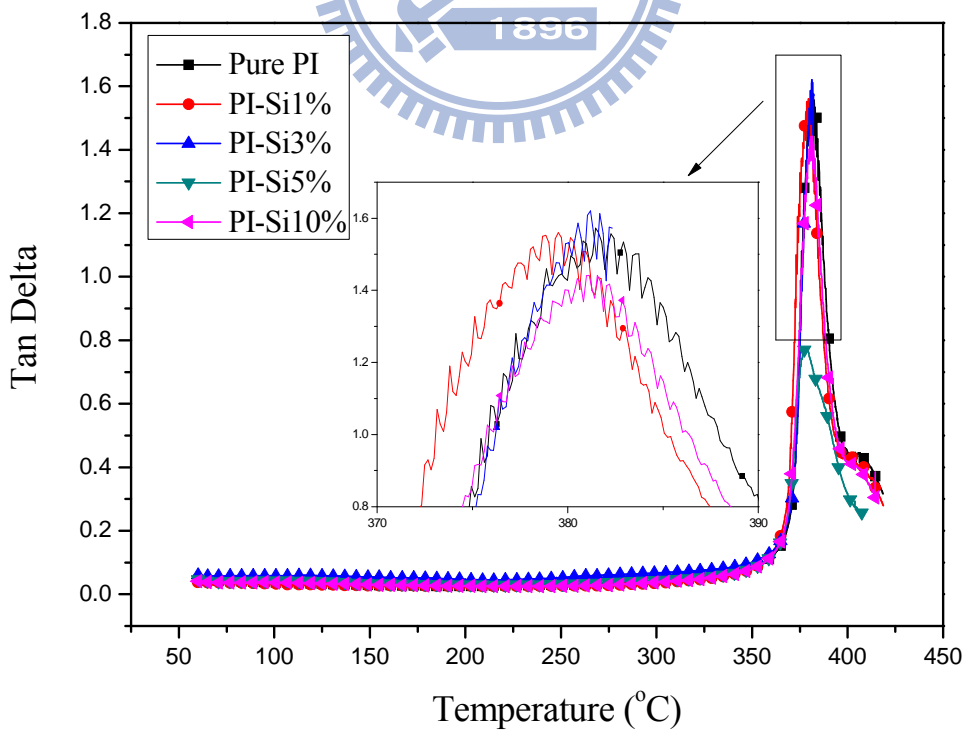


圖4-1-8 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之Tan Delta圖

從圖4-1-7 中可發現到儲存模數隨著二氧化矽的增加有先降後增的情形，其機械強度-儲存模數有增強的趨勢，這主要是因為鋼硬的無機交聯骨架和聚亞醯胺分子之間產生很強的分子間作用力，隨著二氧化矽的增加，其無機交聯之骨架會越細密，故可提升機械強度。但添加二氧化矽3wt%以下卻使得儲存模數降低，判斷有可能是少量的二氧化矽在薄膜中不易產生無機的網狀交聯，有可能破壞了聚亞醯胺分子間的作用力，因此造成儲存模數有下降的現象。於此聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜系統中，儲存模數可從純聚亞醯胺的2189MPa 上升至2738MPa，增加了20%。

另外由圖4-1-8可發現在Tg部份幾乎是無太大差異，雖然Tg高達380度但是加入二氧化矽並不會對聚亞醯胺本體有太大影響，可以解釋成加入二氧化矽並不會破壞聚亞醯胺本身的熱穩定性，且儲存模數又可以達到一定的提升。

表4-1-6 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱分析特性

Sample Code	Tg (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure PI	381.8	2189
PI-Si1%	379.3	2127
PI-Si3%	381.4	1988
PI-Si5%	378.1	2406
PI-Si10%	380.6	2738

#### 4-1-6 熱重損失分析(TGA)

熱重損失分析是觀察在連續性的加熱過程中，樣品質量與溫度間之相對變化量，可提供材料的熱裂解溫度及質量變化的資料，本實驗使用TGA對聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜做分析，來觀察隨著二氧化矽的量增加，聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜的熱裂解溫度( $T_d$ )的變化。熱裂解溫度的定義點為切線的交叉點(on set 點)，而碳渣殘留量(Char Yield)為到達 $900^{\circ}\text{C}$ 時剩下的碳渣量。

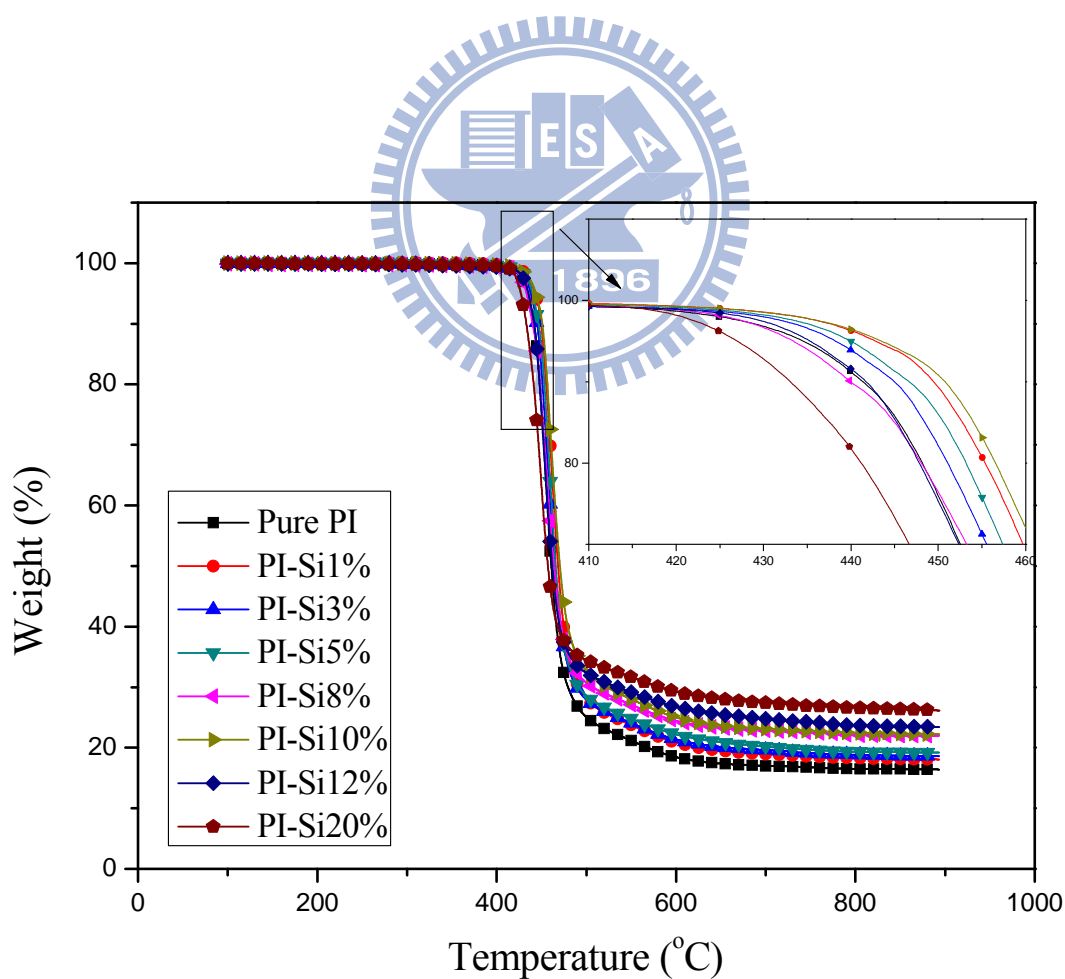


圖4-1-9 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之TGA圖

表4-1-7 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量

Sample Code	Td (°C)	Char Yield (%)
Pure PI	439.5	15.7
PI-Si1%	444.3	17.4
PI-Si3%	441.9	17.9
PI-Si5%	443.9	18.5
PI-Si8%	435.8	20.7
PI-Si10%	445.1	21.2
PI-Si12%	437.0	22.2
PI-Si20%	425.8	24.6

由圖4-1-9及表4-1-7中可以明顯的發現熱裂解溫度並沒有隨著二氧化矽的增加而有明顯的變動，但是碳渣的殘留量確實如一般如此隨著二氧化矽的加入量越多，則碳渣殘留量越多，原因是因為在900°C時，大部分的有機高分子早已裂解，故剩下的殘留量大部分都是已形成交聯網狀的無機氧化物，因此碳渣殘留量會隨著無機氧化物的增加而增加。而熱裂解溫度之沒有隨著二氧化矽的添加增多而上升，判斷可能是本研究加入二氧化矽的方法為混摻，二氧化矽並沒有與有機高分子形成網狀結構，所以並沒有達到提高熱裂解溫度的效果。

#### 4-1-7 介電分析

聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之介電常數值如表4-1-8所示，其介電值均高於商用聚亞醯胺(達邁科技)的3.5，甚至都高達正常值的1.5倍，且增加二氧化矽的加入量也無規律性之變化，加至20wt%二氧化矽時還暴升至8.69。

表4-1-8 聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之介電常數值

Sample Code	Dielectric constant(K) <sup>a</sup>
Pure PI	5.57
PI-Si1%	5.46
PI-Si5%	5.27
PI-Si8%	5.76
PI-Si10%	5.49
PI-Si15%	5.74
PI-Si20%	8.69

<sup>a</sup> Dielectric constant is measured at 1 MHz



#### 4-1-8 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

圖 4-1-10 為所購得的二氧化矽 SEM 圖，圖中可發現二氧化矽粒子大小約在 20~25nm。圖 4-1-11 為純聚亞醯胺 SEM 表面圖，由圖中可以發現表面較為平整。

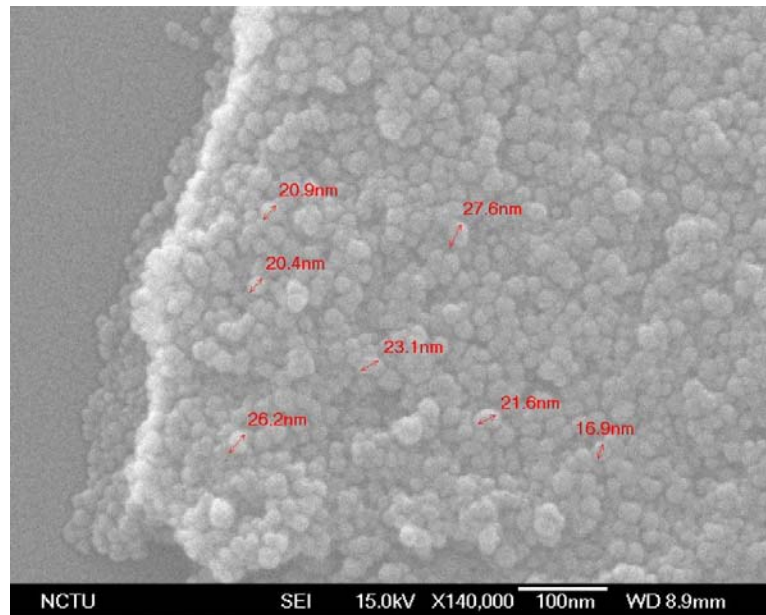


圖 4-1-10 Silica Sol 之表面 FESEM 觀測圖

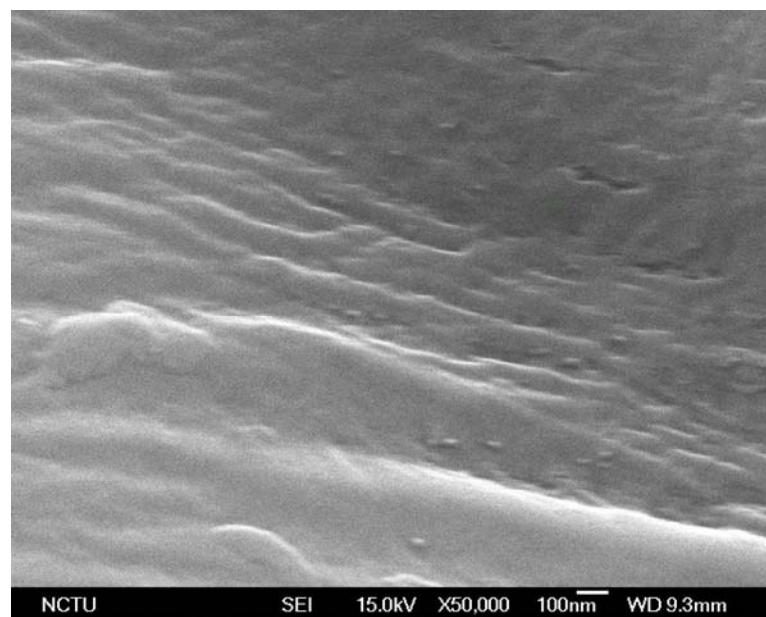


圖 4-1-11 Pure PI 之表面 FESEM 觀測圖

圖 4-1-12 到 4-1-15 為添加不同比例二氧化矽之聚亞醯胺混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖，此部份在探討對於添加不同比例的二氧化矽其粒子在聚亞醯胺薄膜中分佈之情形。

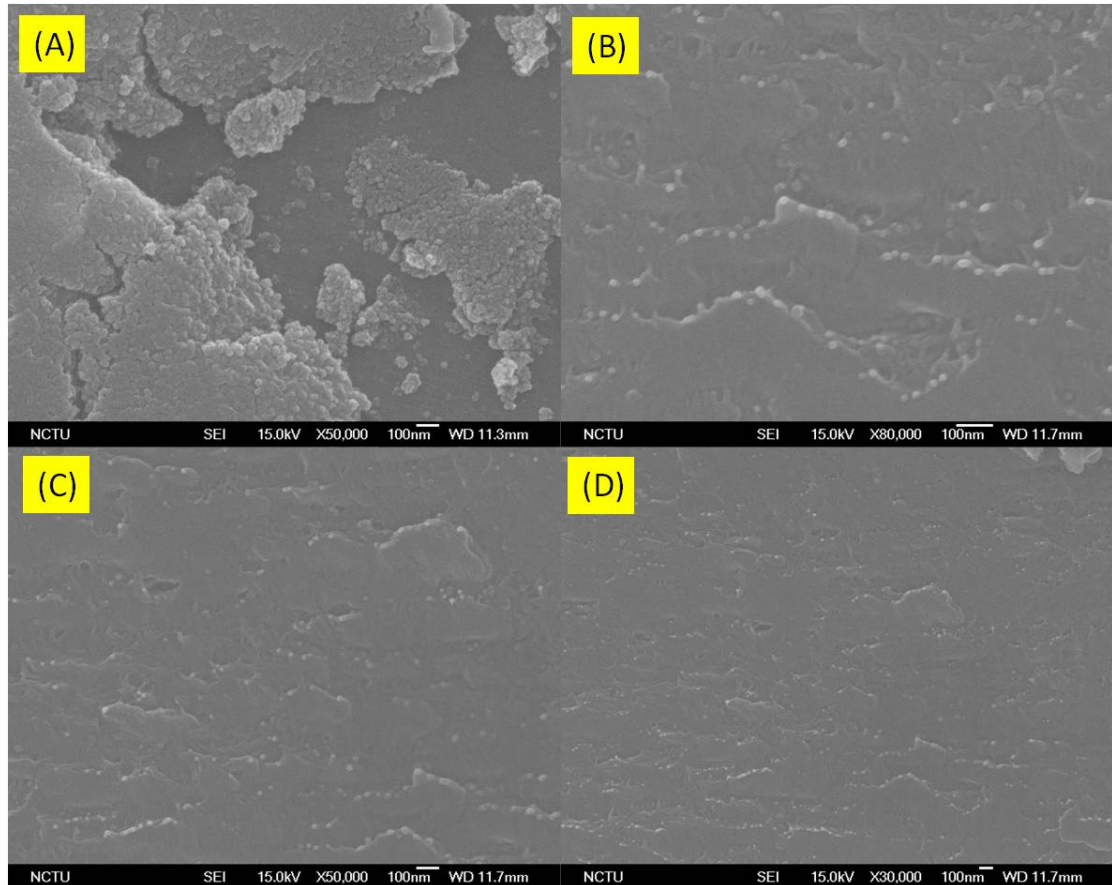


圖 4-1-12 聚亞醯胺/二氧化矽 3wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖  
(A)表面(B)橫截面 80000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍

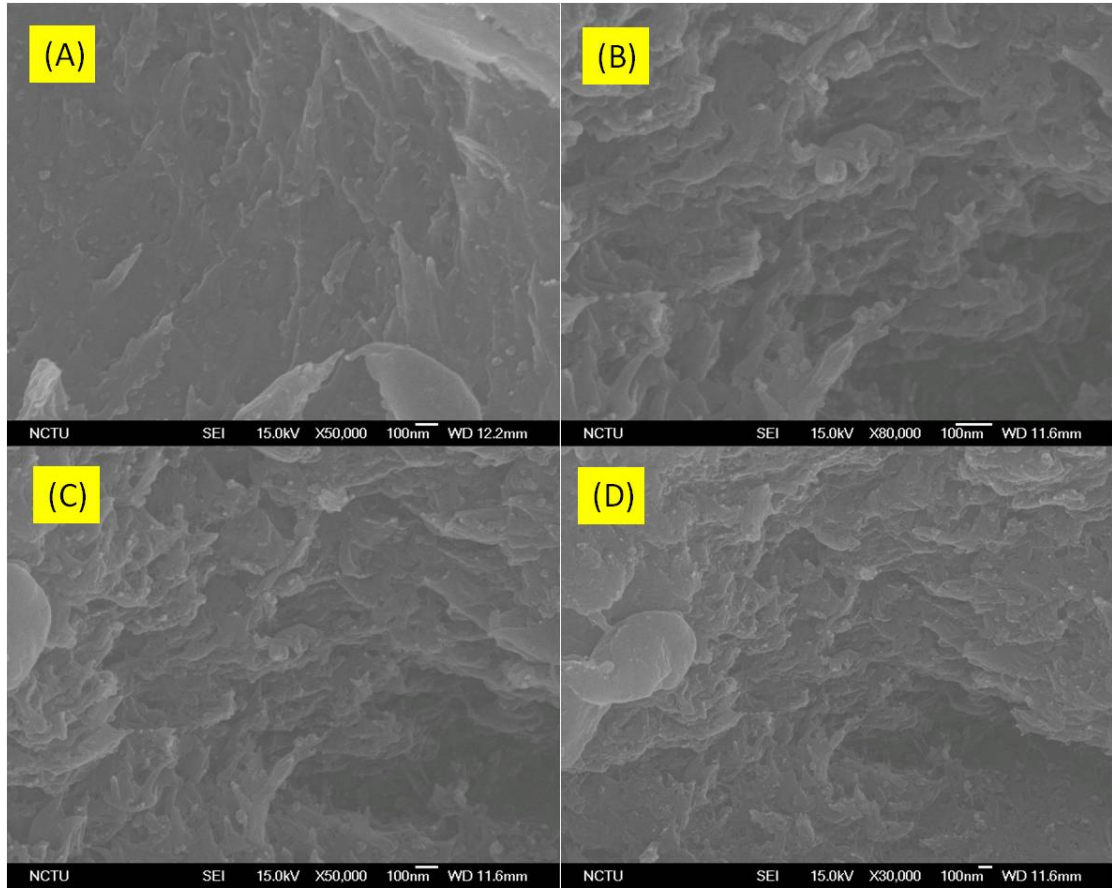


圖 4-1-13 聚亞醯胺/二氧化矽 5wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面(B)橫截面 80000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍

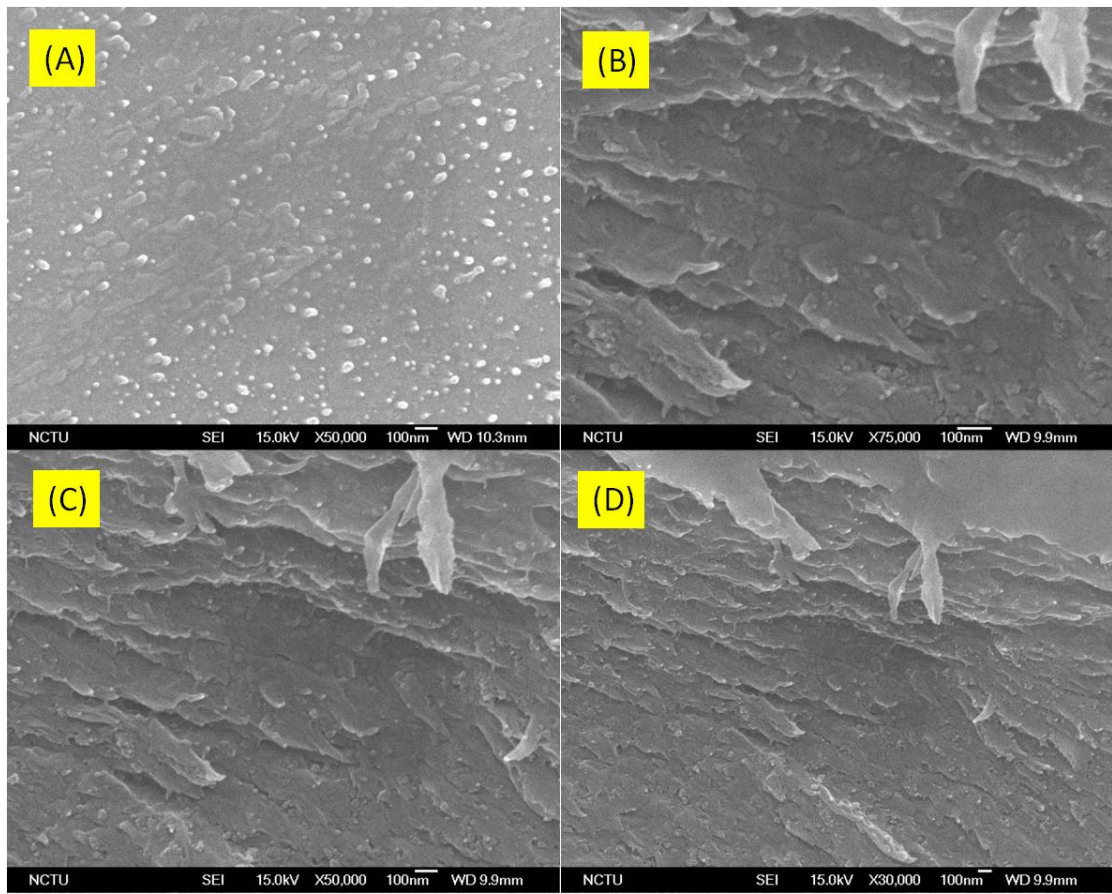


圖 4-1-14 聚亞醯胺/二氧化矽 10wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面(B)橫截面 75000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍

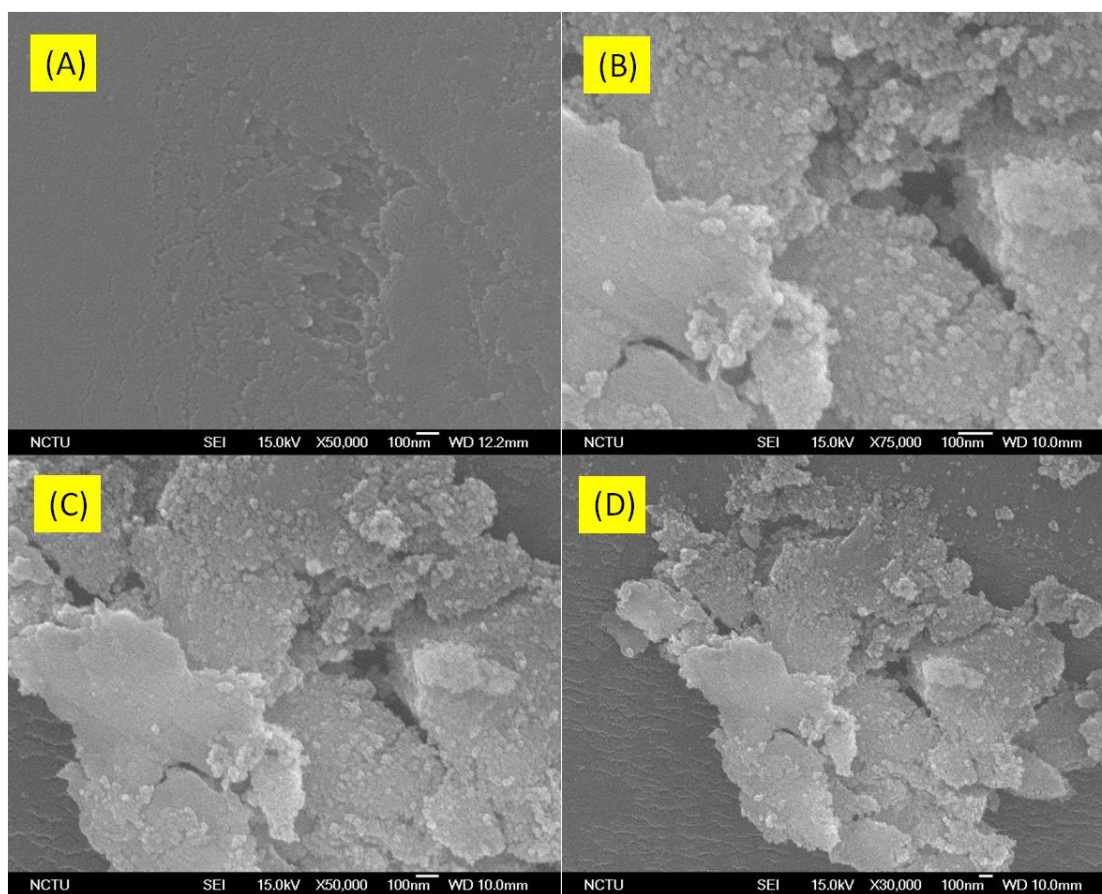


圖 4-1-15 聚亞醯胺/二氧化矽 20wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面(B)橫截面 75000 倍(C) 橫截面 50000 倍(D) 橫截面 30000 倍

圖 4-1-12 到 4-1-15 為添加不同比例二氧化矽之聚亞醯胺混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖，從圖 4-1-12 可看見薄膜之橫截面還算平整，加入的二氧化矽也無團聚現象，隨著二氧化矽的量從 3wt%增加至 20wt%，其橫截面觀測圖漸漸顯得不平整，而且似有層狀結構出現，最後出現較嚴重的團聚現象。

## 4-2、聚亞醯胺/甲酸胺 混成薄膜之製備與特性分析

### 4-2-1、全反射傅立葉紅外線光譜分析(ATR-FTIR)

由圖 4-2-1 中可清楚看出，經熱亞醯胺化後的聚亞醯胺/甲酸胺混成薄膜，於 1780、1720、1380  $\text{cm}^{-1}$  有典型的聚亞醯胺特性吸收峰產生，其中 1780  $\text{cm}^{-1}$  為亞醯胺的-C=O asymmetrical stretching 吸收峰；1720  $\text{cm}^{-1}$  為亞醯胺的-C=O symmetrical stretching 吸收峰；1380  $\text{cm}^{-1}$  則為亞醯胺的-C-N stretching 吸收峰。而聚醯胺酸於 1550  $\text{cm}^{-1}$  之-CONH 上的-N-H 主要特性吸收峰也明顯地消失，因此表示本研究所使用的熱亞醯胺化之條件可使聚亞醯胺/甲酸胺混成薄膜達到亞醯胺化完全的效果。

但是隨著甲酸胺含量的增加其光譜圖並無太大變化，因為具本研究的了解，甲酸胺在 80°C 時就會裂解揮發，所以當我們加熱到 250°C 時，其甲酸胺可能已不存在在聚亞醯胺內，所以其結果呈現可與光譜圖相對應。圖 4-2-2 為三個聚亞醯胺系統之比較。

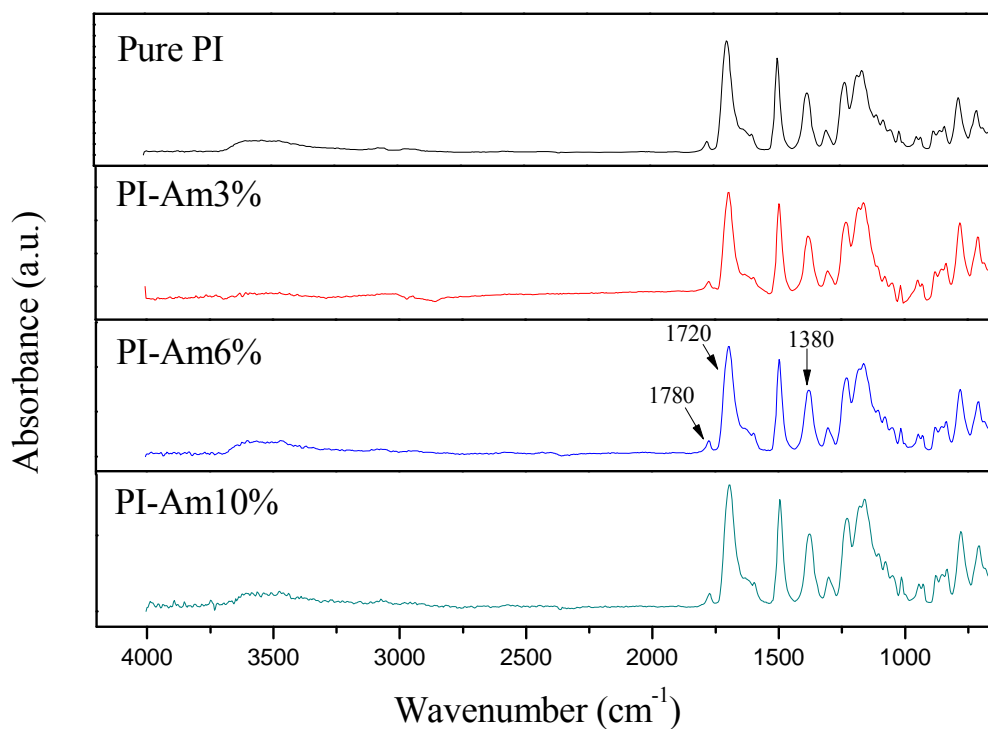


圖4-1-2 聚亞醯胺/甲酸銨之混成薄膜ATR光譜圖

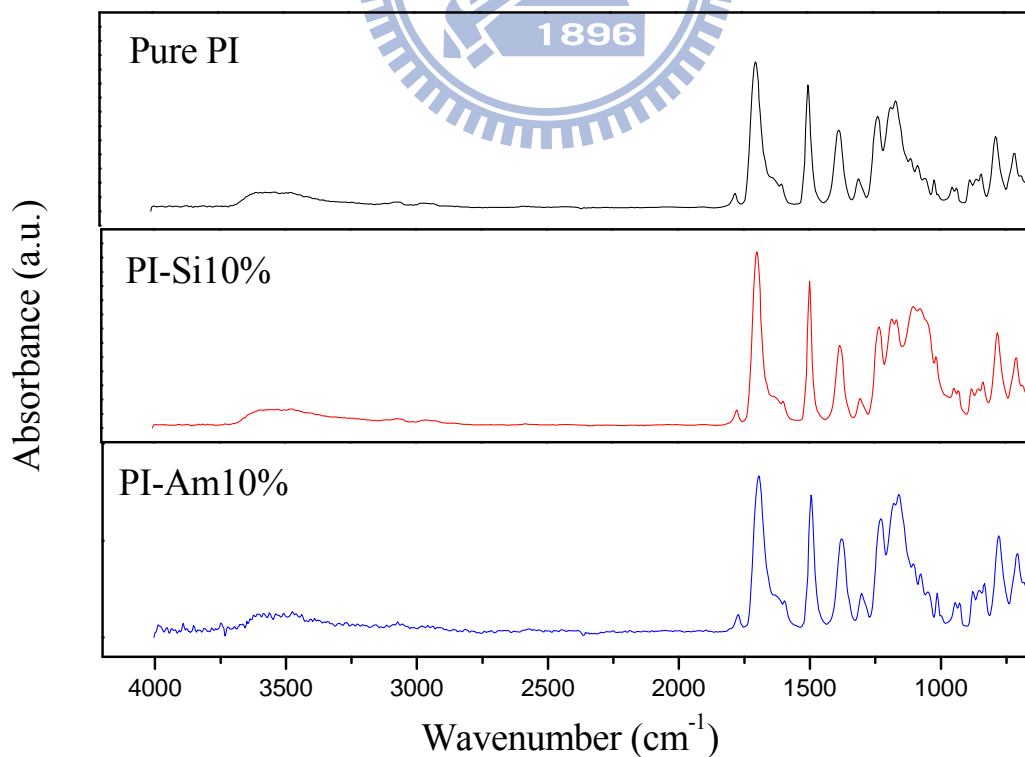


圖 4-2-2 聚亞醯胺含不同無機物之 ATR 光譜圖

## 4-2-2、分光測色儀

表 4-2-1 聚亞醯胺/甲酸銨之混成薄膜顏色分析

code	L*	a*	b*	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
Pure PI	89.3	-1.2	+22.3	36
PI-Am1%	85.5	+0.2	+31.1	33
PI-Am3%	86.3	+0.1	+29.1	34
PI-Am5%	85.9	-0.3	+27.8	35
PI-Am6%	88.4	-1.0	+24.3	35
PI-Am8%	88.2	-0.7	+26.8	36
PI-Am10%	88.4	-1.1	+21.2	38
PI-Am12%	87.5	-0.7	+24.9	37

表中結果為二次平均所得

表4-2-1中+b值表黃度、-b值表藍度、+a值表紅度、-a值表綠度，L值接近100表示明度、L值接近0表示暗度，從表4-2-1中可看見在加入甲酸銨之後，L\*也就是暗度有稍微下降，亦即加了甲酸銨之後混成薄膜呈現較無之前純聚亞醯胺如此的透明，但是降低的幅度沒有像加入二氧化矽那般嚴重，而加入約10%的甲酸銨會有部分相分離出現，故造成L\*值得降低，另外在a\*方面純聚亞醯胺是屬於偏黃綠色，在加入甲酸銨之後a\*有從負值稍微提升至正值，也就是顏色上有些微變化，由偏綠色轉為輕微的紅色，但隨著甲酸銨的量增多，顏色仍然會偏向較綠色，b\*在加入甲酸銨之後，依然是黃度越來越大。



### 4-2-3、光學穿透度分析(UV-Vis)

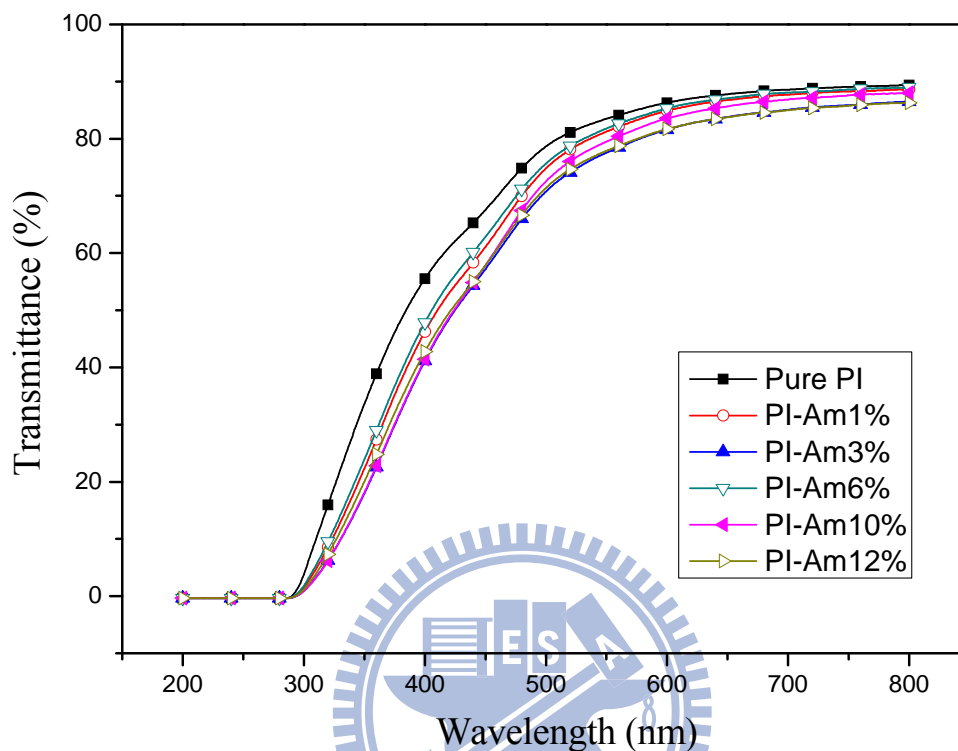


圖 4-2-3 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 UV/Vis 光譜圖

從圖 4-2-3 及表 4-2-2 可發現加入甲酸銨之後穿透度是降低的，且隨著加入的甲酸銨含量增多，穿透度一路降至剩下 70%，其穿透度降低的主因應為相分離所造成，並且甲酸銨在加熱至 80°C 時就會裂解揮發，所以可能是甲酸銨在離開聚亞醯胺薄膜表面時，造成膜面較不平均而使得穿透度降低，且此結果跟分光光度計的結果也可相呼應。

表 4-2-2 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之透明度

Sample Code	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	T(%) <sup>a</sup>
Pure PI	36	83.5
PI-am1%	33	81.3
PI-am3%	34	77.6
PI-am5%	35	75.4
PI-am6%	35	81.8
PI-am8%	36	70.9
PI-am10%	38	79.5
PI-am12%	37	77.8

<sup>a</sup> 550nm 處

#### 4-2-4 熱機械分析(TMA)

本實驗是利用熱機械分析儀分析(TMA)，測量不同系統的聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱膨脹係數(Coefficients of Thermal Expansion, CTE)，並觀察甲酸銨含量對材料之熱膨脹係數的影響，本實驗之熱膨脹係數是以100 °C到200 °C兩點間的斜率求得。圖4-2-4 為聚亞醯胺/甲酸銨之混成薄膜之TMA圖，其結果將整理於表4-2-3中。

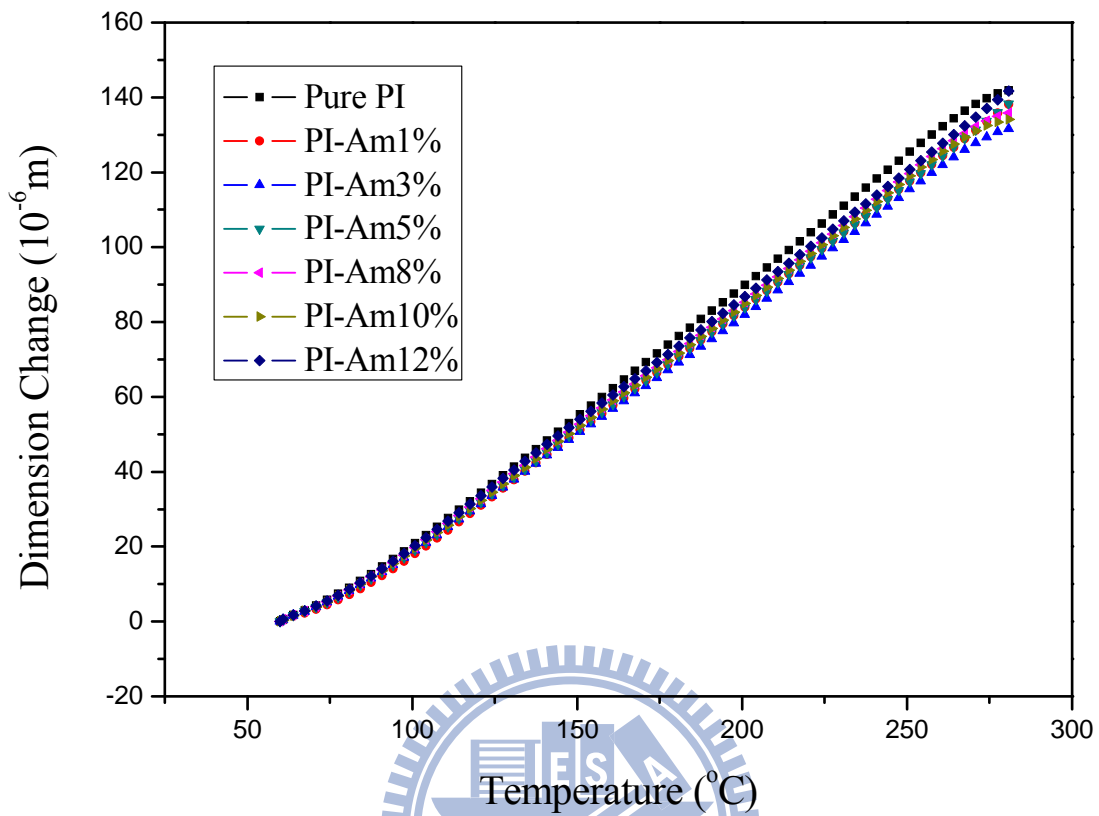


圖 4-2-4 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 TMA 圖

在表 4-2-3 中可發現加入甲酸銨之後，其熱膨脹係數有微微下降的趨勢，從純聚亞醯胺的  $42.58 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  可降至約  $40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，降低的幅度仍有 6.1%。

表 4-2-3 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱膨脹係數(CTE)

Sample Code	CTE (ppm/°C) <sup>a</sup>
Pure PI	42.6
PI-Am1%	41.3
PI-Am3%	39.1
PI-Am5%	40.1
PI-Am8%	40.8
PI-Am10%	40.6
PI-Am12%	41.3

<sup>a</sup>The coefficient of thermal expansion are determined over a range of 100-200 °C

#### 4-2-5 熱動態機械分析(DMA)

本研究係利用動態機械分析儀(DMA)來量測聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之玻璃轉移溫度(Tg)。圖4-2-5、圖4-2-6為聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱動態機械分析圖，圖4-2-6中Tan Delta會有一最大峰的出現，此峰的最高點即為材料的玻璃轉移溫度(Tg)，並將所測得的Tg整理於表4-2-4中。

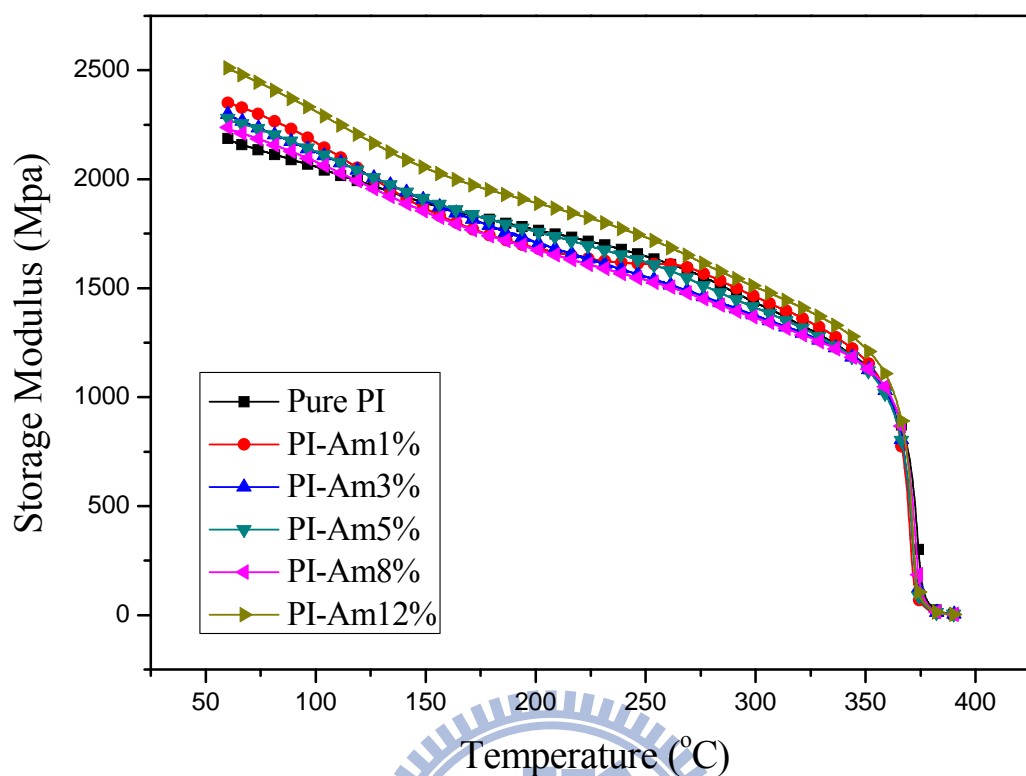


圖 4-2-5 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之儲存模數圖

從圖4-2-5 中可發現到儲存模數隨著甲酸銨的增加有增加的情形，其機械強度-儲存模數有增強的趨勢，這與本來所預期的情況不同，本以為加入甲酸銨之後會在薄膜內部產生孔洞使自由體積增加，進而使得機械強度下降，但結果卻是完全相反的效果，推測有可能是因為甲酸銨和聚亞醯胺分子之間產生很強的作用力，隨著甲酸銨的增加，其交聯越細密，故可提升機械強度。於此聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜系統中，儲存模數可從2189MPa 上升至2508MPa，增加了12.7%。

另外由圖4-2-6可發現在Tg部份幾乎是無太大差異，雖然Tg高達

380度，但是加入甲酸銨並不會破壞聚亞醯胺本身的熱穩定性，且儲存模數又可以達到提升，主因還是因為加熱到250°C時幾乎所有的甲酸銨都已裂解揮發，預期只在薄膜內留下微孔洞，所以Tg並不會有太大變化，反倒是在不影響Tg下而達到提升機械性質的效果。

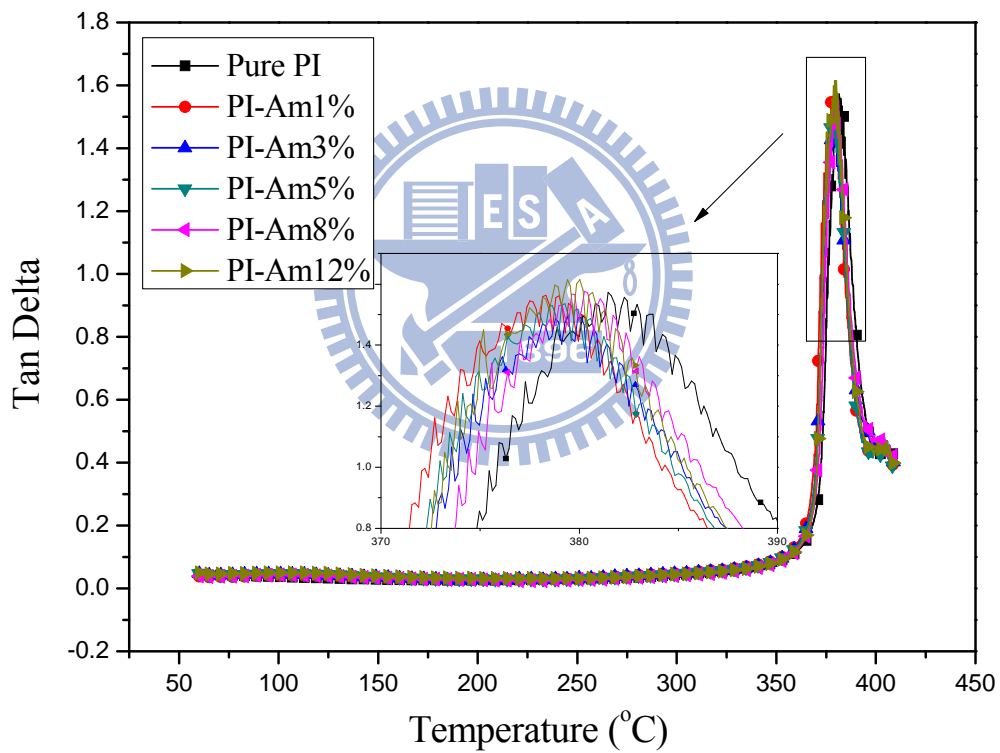


圖 4-2-6 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 Tan Delta 圖

表 4-2-4 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱分析特性

Sample Code	Tg (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure PI	381.8	2189
PI-Am1%	378.9	2347
PI-Am3%	379.3	2306
PI-Am5%	378.5	2291
PI-Am8%	380.2	2234
PI-Am12%	379.3	2508



#### 4-2-6 熱重損失分析(TGA)

本實驗使用TGA對聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜做分析，來觀察隨著甲酸銨的量增加，聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜的熱裂解溫度(Td)的變化。熱裂解溫度的定義點為切線的交叉點(on set 點)，而碳渣殘留量(Char Yield)為到達900°C時剩下的碳渣量。

熱裂解溫度跟第一部分的添加二氧化矽的效果相差不多，原因仍是甲酸銨可能已沒有殘留在聚亞醯胺內，所以不會對熱裂解溫度有太大影響，碳渣的殘留量也跟先前所說之原因相符合。

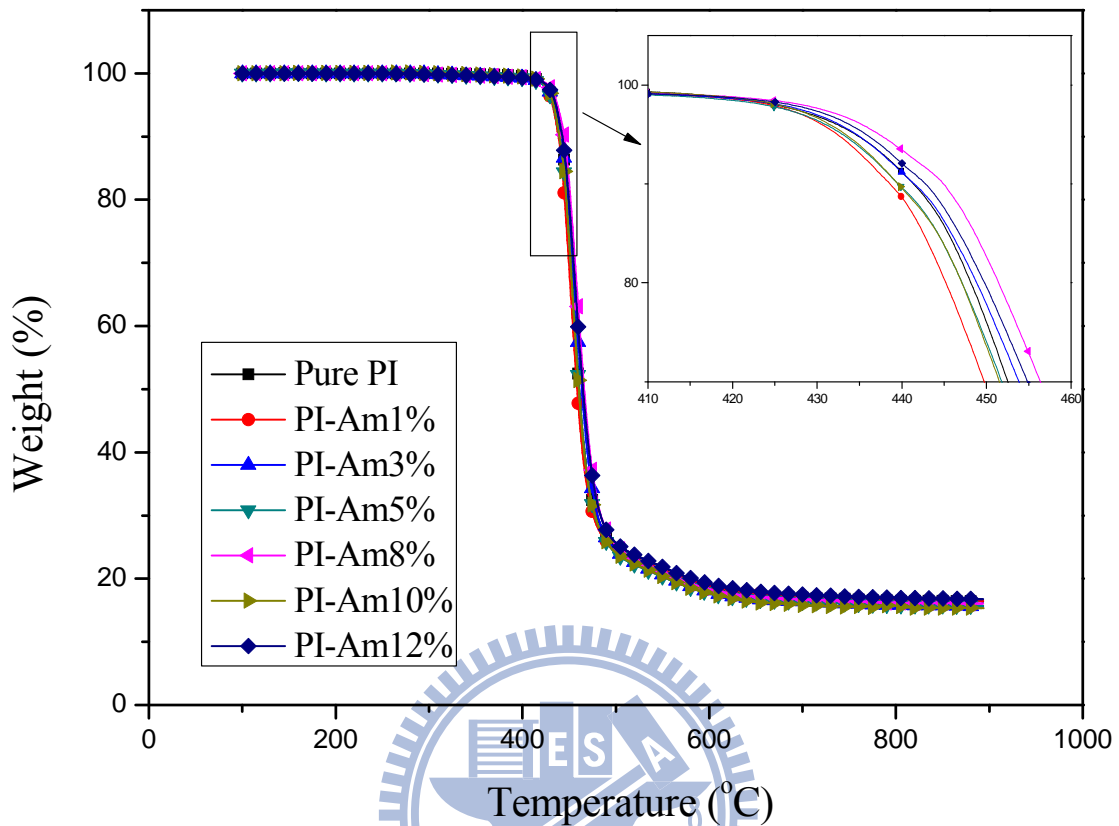


圖 4-2-7 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之 TGA 圖

表 4-2-5 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之熱裂解溫度和碳渣殘餘量

Sample Code	Td (°C)	Char Yield (%)
Pure PI	439.5	15.7
PI-Am1%	435.6	15.8
PI-Am3%	438.4	15.4
PI-Am5%	436.4	15.0
PI-Am8%	441.3	15.6
PI-Am10%	437.9	14.6
PI-Am12%	439.1	16.2



#### 4-2-7 介電分析

聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之介電常數值如表4-2-6所示，其介電值均高於商用聚亞醯胺(達邁科技)的3.5，甚至都高達正常值的1.5倍，且增加甲酸銨的加入量也無規律性之變化，介電質有輕微下降的原因可能是甲酸銨造成的微孔洞而使得自由體積增加進而降低介電。

表 4-2-6 聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜之介電數值

Sample Code	Dielectric constant(K) <sup>a</sup>
Pure PI	5.57
PI-Am1%	4.93
PI-Am3%	5.47
PI-Am5%	5.14
PI-Am10%	5.23
PI-Am12%	5.82

a Dielectric constant is measured at 1 MHz

#### 4-1-8 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

圖 4-2-9 到 4-2-12 為添加不同比例甲酸銨之聚亞醯胺混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖，此部份主要在探討對於添加不同比例的甲酸銨所造成微孔洞在聚亞醯胺薄膜的橫截面分佈之情形及表面分布情形。

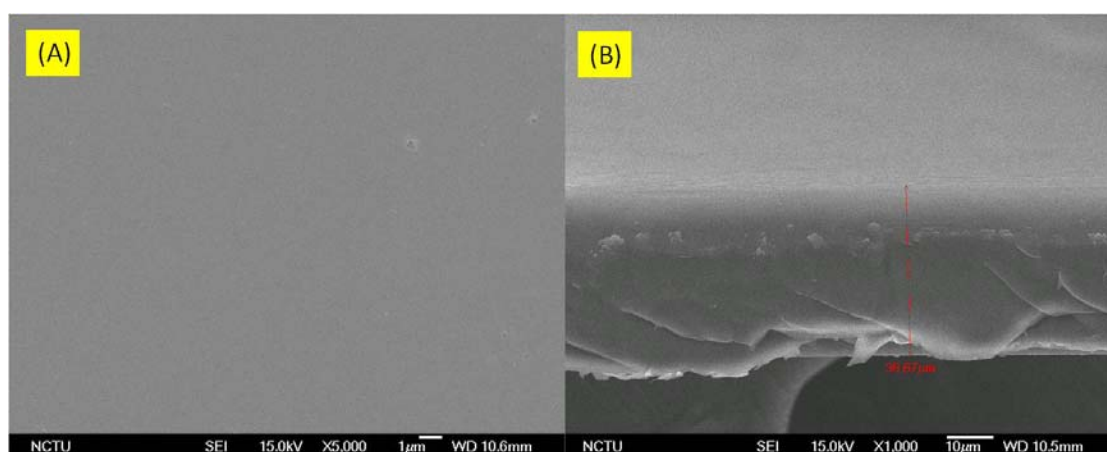


表 4-2-9 聚亞醯胺/甲酸銨 3wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面 5000 倍 (B)橫截面 1000 倍

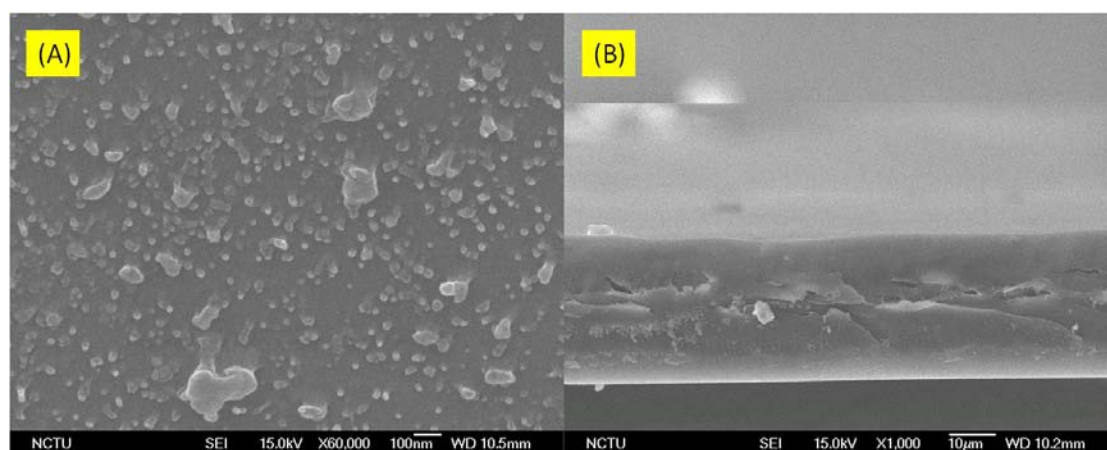


表 4-2-10 聚亞醯胺/甲酸銨 6wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面 60000 倍 (B)橫截面 1000 倍

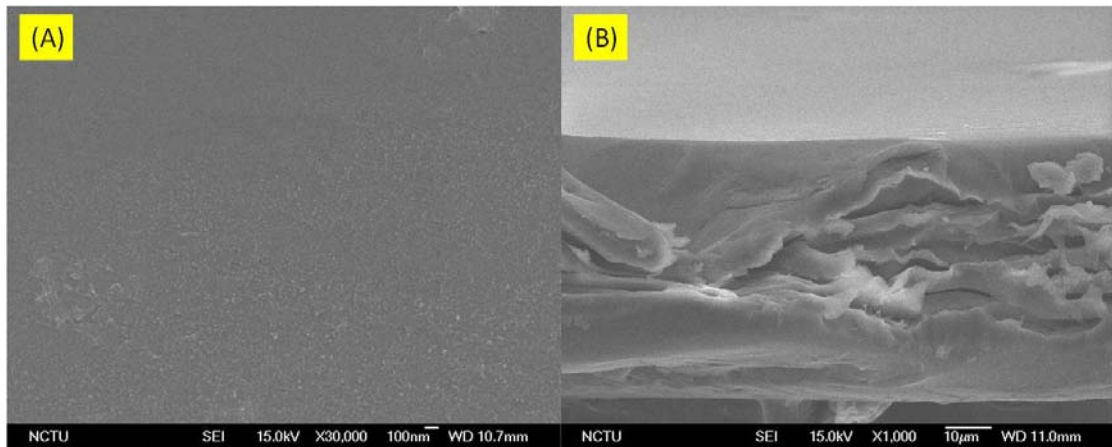


表 4-2-11 聚亞醯胺/甲酸銨 10wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面 30000 倍 (B)橫截面 1000 倍

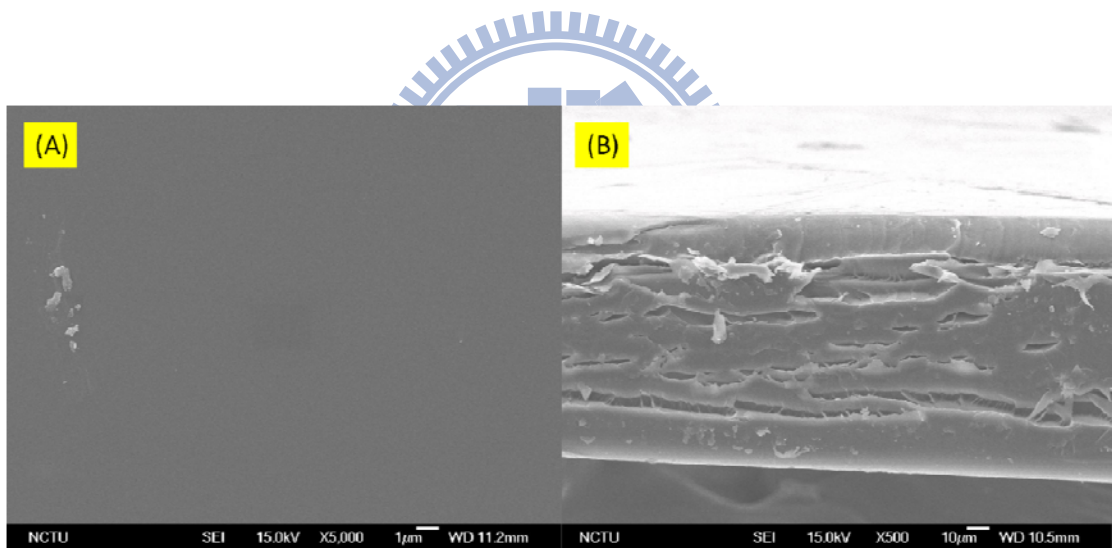


表 4-2-12 聚亞醯胺/甲酸銨 12wt% 混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖

(A)表面 5000 倍 (B)橫截面 500 倍

圖 4-2-9 到 4-2-12 為添加不同比例甲酸銨之聚亞醯胺混成薄膜之 FE-SEM 觀測圖，從圖 4-2-9 可看見薄膜之橫截面還算平整，無預期中的微孔洞現象，隨著甲酸銨的量從 3wt% 增加至 12wt%，其橫截

面觀測圖出現一些不平均且尺寸頗大的孔洞，推測為預期的甲酸銨裂解揮發後留下的孔洞，表面的部分則不規律的出現顆粒狀，表面並沒有隨著甲酸銨含量增加而粗糙度增加，預期中的微孔洞更多的是出現在橫截面中，而不是出現在表面。



## 第五章 結論

在本論文中成功地以一步法製備出可溶性聚亞醯胺，利用雙酸酐 Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic Dianhydride (BCDA) 及雙胺 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (ODA) 製備出可溶性聚亞醯胺，再加入二氧化矽及甲酸銨後成功的製備出聚亞醯胺/二氧化矽及聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜兩個系列。

首先在第一部分為聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜，在光學性質方面，雖然未達預期的提高穿透度，但是在 550nm 處仍保持有 80% 以上的穿透度，且二氧化矽的加入會導致有一定程度的相分離，對穿透度有一定的影響，而在熱性質上，在加入二氧化矽之後其熱裂解溫度(Td)約在 440°C 左右，隨著二氧化矽的增加 Td 並無太大變化，玻璃轉移溫度(Tg)亦是如此，其玻璃轉移溫度可達 380°C，其熱膨脹係數由 42.6ppm/°C 降低至 35.5 ppm/°C，降低的幅度高達 17%，在機械強度方面，聚亞醯胺/二氧化矽混成薄膜之儲存模數亦會隨著二氧化矽的增加而有所提升，可將機械強度增強 9~20%。

第二部分為聚亞醯胺/甲酸銨混成薄膜，研究中以甲酸銨加熱後會裂解揮發使得在聚亞醯胺薄膜內形成微孔洞，增加自由體積而降低介電值，經過分析之後發現，介電確實有些些微下降的趨勢，最高可下降 11.5%，另外在熱性質及機械性質方面意外地得到良好的結果，熱

裂解溫度(Td)跟玻璃轉移溫度(Tg)分別在 435°C 及 380°C 左右，熱膨脹係數也降低 8.15%，所以本研究加入的甲酸銨並不會破壞聚亞醯胺的熱性質，而且儲存模數也可提升 12.7%。



## 參考文獻

- [1] F. Hide, K. Nito, and A. Yasuda, *Thin Solid Films*, vol.240, P.157, 1994.
- [2] J. Wen, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, vol.8, P.1667, 1996.
- [3] J. E. Mark, *Polym. Eng. Sci.*, vol.36, P.2905, 1996.
- [4] K. G. Sharp, *Adv. Mater.*, vol.10, P.1243, 1998.
- [5] H. Schmidt, H. Wolter, *Jour. Non-Cryst. Solids*, vol.121, P.428, 1990.
- [6] C. J. Wung et al., *Polymer*, vol.32, P.604, 1991.
- [7] M. Smaihy et al., *J. Membrane Sci.*, vol.116, P.211, 1996.
- [8] M. Yoshida, P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, vol.8, P.235, 1996.
- [9] W. Que et al., *Thin Solid Films*, vol.358, P.16, 2000.
- [10] L. H. Lee, W. C. Chen, *Chem. Mater.*, vol.13, P.1137, 2001.
- [11] L. Li et al., *Mater. Chem. and Phys.*, vol.74, P.210, 2002.
- [12] P. C. Chiang, W. T. Whang, *Polymer*, vol. 44, P.2249, 2003.
- [13] P. C. Chiang et al., *Thin Solid Films*, vol.447-448, P.359, 2004.
- [14] C. E. Sroog., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, vol.11, P.161, 1976.
- [15] M. K. Ghosh, K. L. Mittal, *Polyimides : Fundamentals and Applications*, Maecel Dekker, New York, P.7, 1996.
- [16] 蔡美慧, 聚亞醯胺/苯取代矽石混成奈米材料的製備和特性研究, 國立交通大學, 博士論文, 2001.
- [17] N. Yoda, H. J. Hiramoto, *Macromol. Sci. A.* , vol.3, P.1641, 1984.
- [18] M. T. Bogert, R. R. Renshaw, *Am. Chem. Soc.*, vol.30, P.1135, 1908.

- [19] W. M. Edwards, I. M. Robinson, U.S. Pat., 2710853, 1955 ; U.S. Pat., 2712543, 1955.
- [20] 顏慶山, 全芳香族聚醯亞胺的加工與應用, 高分子工業雜誌, 77期, P.73, 1998.
- [21] 金進興, 聚亞醯胺與電子構裝, 工業材料, 114期, P.118, 1996.
- [22] G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw, *Macromolecules*, vol27, P.3642, 1994.
- [23] B. C. Auman, D. P. Higley, K. V. Scherer Jr., E.F. Mccord, and W.H. Shaw Jr., *Polymer*, vol.36, P.651, 1995.
- [24] A. K. St. Clair, U.S. Pat., 5338826, 1994.
- [25] 莊燕鈴, 聚亞醯胺/蒙脫土及聚亞醯胺/二氧化鈦奈米複合材料之製備與特性研究, 私立中原大學, 碩士論文, 2003.
- [26] 林金雀, 聚醯亞胺薄膜全球市場及應用現況, 化工資訊, 13期, P.58, 1999.
- [27] 林金雀, 聚醯亞胺樹脂在電子產業之應用, 化工資訊, 13期, P.29, 1999.
- [28] F. W. Harris, W. A. Feld and L. H. Lanier, *J. Appl. Polym. Symp.*, Vol. 26, P.421, 1975.
- [29] Y. Sakaguchi, Y. Kato, *J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.* Vol.31, P.1029, 1993.
- [30] J. P. Gao, Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.*, Vol.33, P.1627, 1995.
- [31] D. Likhatch, C. Gutierrez-Wing, I. Kardash, R. Vera-Graziano, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.59, P.725, 1996.



- [32] D. Likhatch, L. Alexanrova, M. Tlenkopatchev, A. Martinez-Richa, R. Ver a -Gr aziano, J. Appl. Polym. Sci., vol.61, P.815, 1996.
- [33] H. H. Wang, C. C. Chang, J. Appl. Polym. Sci., Vol.60, P.1579, 1996.
- [34] H. H. Wang and W. P. Lin, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 61, P.1581, 1996.
- [35] H. H. Wang, W. P. Lin, and S. P. Wu, J. Polym. Res., Vol.3, No. 2, P.133, 1997.
- [36] H. H. Wang and S. P. Wu, J. Appl. Polym. Sci., Vol.74, P.1719, 1999.
- [37] R. A. Meyers, J. Polym. Sci. : Part A-1, Vol. 7, P.2757, 1969.
- [38] P. S. Carleton, W. J. Farrissey, J. R. and J. S. Rose, J. Appl. Polym.Sci., Vol.16, P.2983, 1972.
- [39] W. M. Alvino, L. E. Edelman, J. Appl. Polym. Sci., vol.22, P.1983, 1978.
- [40] N. D. Ghatge, U. P. Mulik, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol.18, P.1905, 1980.
- [41] B. Masiulanic, R. Zielinski, J. Appl. Polym. Sci., Vol.30, P.2731, 1985.
- [42] C. V. Avadhani, P. P. Wadgaonkar, and S. P. Vernekar, J. Appl. Polym.Sci., Vol.45, P.1335, 1992.
- [43] 王淑慧,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /聚亞醯胺混成膜之製備及其特性研究, 國立交通大學, 碩士論文, 2001.
- [44] A. Y. Ardashnikov, I. Y. Kardash, and A.N. Pravednikov, PolymerScience U.S.S.R., vol.13, P. 2092, 1971.
- [45] 李東霖, 耐高溫ITO/聚亞醯胺透明塑膠基板的製備, 國立成功大學, 碩士論文, 2005.

- [46] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, and K. L. Oliver, *Polym. Sci. Pol. Chem. : Part A*, vol.3, P.1373, 1965.
- [47] M. K. Ghosh, K. L. Mittal, *Polyimides : Fundamentals and Applications*, Maecel Dekker, New York, P.15, 1996.
- [48] Y. J. Kim, T. E. Glass, G. D. Lyle, and J. E. Mcgrath, *Macromolecules*, vol.26, P.1344, 1993.
- [49] V. W. Svetlichnyi, K. K. Kalnin'sh, V. V. Kudryavtsev, M. M. Koton, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl. Trans.)* vol.237, P.693, 1977.
- [50] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Chapter 3.
- [51] 陳良湘, PI-doping Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>複合薄膜介電層之合成與物理性質之分析及有機薄膜電晶體元件製作, 國立交通大學, 碩士論文, 2005.
- [52] 莊金木, 聚亞醯胺/二氧化鈦複合材料之製備與特性研究, 私立中原大學, 碩士論文, 2005.
- [53] T. Saequsa, *J. Macromol. Sci. Chem. Part A*, vol.28, P.817, 1991.
- [54] J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, vol.8, P.1667, 1996.
- [55] L. L. Beecroft, N. A. Johnen, C. K. Ober, *Polym. Advan. Tech.*, vol.8, P.289, 1997.
- [56] 馬振基, 奈米材料科技原理與應用, Chapter 4, P.4.
- [57] M. Spinu, A. B. Brennan, K. Rancourt, G. L. Wilkes, K. E. McGrath, *Mater Res Soc Symp Proc* , vol.175 , P.179, 1990.
- [58] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, *J Mater Chem*, vol. 2, P.679, 1992.
- [59] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, *Polym J*, vol.4 , P.

- 107, 1992.
- [60] A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto, Y. Imai., Chem Mater, vol.6, P.913, 1994.
- [61] Y. Q. Li, Q. Y. Pan, M. Li, S. Y. Fu, Compos Sci Technol, vol.67, P.54, 2006.
- [62] H. Iida, Y. Yamada, J. Sakai, T. Suzuki, Polymer Preprints, vol.55, P.926, 2006.
- [63] M. Y. Zhang, S. J. Zeng, T. Q. Dong, S. Zhou, Y. Fan, X. H. Zhang, Q. Q. Lei, Journal of Harbin Institute of Technology, vol.13, P.439, 2006.
- [64] Y. Terui, S. Ando, High Performance Polymers, vol.18, P.825, 2006.
- [65] L. Mascia, A. Kioul, Polymer, vol.36, P.3649, 1995.
- [66] A. Kioul, L. Mascia, J Non-Cryst Solids, vol.175, P.169, 1994.
- [67] L. Liu, B. Liang, W. Wang, Q. Lei, 2006, J Compos Mater, vol.40, P.2175, 2006.
- [68] S. Goizet, J. C. Schrotter, M. Smaihi, A. Deratani, New J Chem , vol.21 , P.461, 2006.
- [69] D. Q. Wu, Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology, vol.14, P.436, 2006.
- [70] S. Wang, Z. Ahmad, J. E. Mark, Macromol. Reports, vol.31, P.411, 1994.
- [71] J. Wen, G. L. Wilkes, Chem Mater, vol. 8, P.1667, 1996.
- [72] S. A. Srinivasan, L. J. Hedrick, R. D. Miller, R. D. Pietro, Polymer, vol.38, P.3129, 1997.
- [73] J. L. Hedrick, R. D. Cha, H. J. Miller, D. Y. Yoon, H. R. Brown, S. Srinivasan, R. D. Pietro, R. F. Cook, J. P. Hummel, D. P. Klaus, E. G. Liniger, E. E. Simonyi, Macromolecules, vol.30, P.8512,
- [74] M. Maryska, P. Sysel, R. Pulec, Polym. J, vol.29, P.607, 1997.
- [75] Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Appl. Polym. Sci., vol.73, P.2977, 1999.

- [76] C. Park, S. E. Lowther, J. G. Smith Jr, J. W. Connell, P. M. Hergenrother, Clair St.T. L., International J. Adhesion & Adhesives, vol.20, P.457, 2000.
- [77] C. S. Ha, W. J. Cho, Polym. Adv. Technol., vol.11, P.145, 2000.
- [78] Y. M. Lee, H. B. Park, J. H. Kim, J. K., Macromol. Rapid. Commun., vol.23, P.544, 2002.
- [79] X. Y. Shang, Z. K. Zhu, J. Yin, X. D. Ma, Chem. Mater., vol.14, P.71, 2002.
- [80] Y. Huang, Y. Gu, J. Appl. Polym. Sci., vol.88, P.2210, 2002.
- [81] 陳觀彬，聚(亞醯胺/矽氧)共聚合物及含無機氧化物混成奈米複合材料之製備與性質研究，國立雲林科技大學，工程科技研究所，博士班，2007。
- [82] 呂奇明，低介電多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)聚亞醯胺奈米複合材料之合成與性質分析，國立交通大學，材料科學與工程系，博士論文，2003。
- [83] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., vol.31, P.2493, 1993.
- [84] O. Gain, G. Seytre, J. Garapon, J. Vallet, B. Sillion, ACS. Sym. Ser. , vol.603, P.200, 1995.
- [85] M. Eashoo, L. J. Buckley, A. K. StClair, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., vol.35, P.173, 1997.
- [86] J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, W. Volksen, D. Y. Yoon, M. Trollsas, Adv. Mater., vol.10, P.1049, 1998.
- [87] K. R. Carter, R. A DiPietro, M. I. Sanchez, S. A. Swanson, S. A. Chem. Mater., vol.13, P.213, 2001.

- [88] 程麗純，溶凝膠法製備Nano-pore 氧化鋯薄膜，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文，1999.
- [89] C. J. Brinker, T. L. Ward, R. Sehgal, N. K. Raman, S. L. Hietala, D. M. Smith, D. W. Hua, and T. J. Headley, *J. Membrane Sci.*, vol.77, P.165, 1993.
- [90] L. R. B. Santos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *J. Membrane Sci.*, vol.127, P.77, 1997.
- [91] H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, vol.12, P.49, 2000.
- [92] 畢建中，以球形固體模板製備微米孔洞薄膜，國立成功大學，化學工程學系，碩士論文，2002。
- [93] H.F. Mark et al., In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Maecel Dekker, New York, P.364, 1987.
- [94] 陳良湘，PI-doping Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>複合薄膜介電層之合成與物理性質之分析及有機薄膜電晶體元件製作，國立交通大學，碩士論文，2005.
- [95] M. Smaïhi, J. C. Schrotter, C. Lesimple, Prevost I., Guizard C., *J Membrane Sci.*, vol.161, P.57, 1999.
- [96] 林楹凱，聚亞醯胺/複合金屬烷氧化物於光學及軟板材料之應用，國立勤益科技大學，碩士論文，2008.
- [97] D. Davazoglou, V. E. Vamvakas, *Microelectronics Reliability*, vol.39, P.385, 1999.
- [98] T. Monde, H. Fukube, F. Nemoto, T. Yoko, T. J. Konakahara, *J of Non-Crys.Solids*, vol.246, P.54, 1999.
- [99] <http://www.briarpress.org/15154>