

國 立 交 通 大 學

應 用 化 學 研 究 所

碩 士 論 文

多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)/含矽氧烷聚亞醯胺
與環氧樹脂之奈米複合材料之特性研究



Study on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/
Siloxane-Containing Polyimide and Epoxy Nanocomposites

研 究 生：蘇仁鴻

指 導 教 授：林木獅 博士

中 華 民 國 九 十 三 年 七 月

多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)/含矽氧烷聚亞醯胺
與環氧樹脂之奈米複合材料之特性研究

Study on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/
Siloxane-Containing Polyimide and Epoxy Nanocomposites

研究生：蘇仁鴻

Student : Jen-Hung Su

指導教授：林木獅博士

Advisor : Dr. Mu-Shin Lin



A Thesis
Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chaio Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in
Applied Chemistry
July 2004
Hisnchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年七月

多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)/含矽氧烷聚亞醯胺與環氧樹脂之奈
米複合材料之特性研究

研究生：蘇仁鴻

指導教授：林木獅 博士

交通大學應用化學所



摘要

本實驗合成並鑑定含矽氧烷亞醯胺的雙鍵單體(N1)、POSS 接雙鍵 (POSS-D) 及 POSS 接 nadic anhydride (POSS-A)。而後分為兩組系統，其中一組將單體 N1 與 POSS-D 進行加成聚合反應，以成為多面體倍半矽氧烷寡聚物/聚亞醯胺奈米複合材料；另一組為 POSS-A 與商用環氧樹脂 ERL-4221 進行開環酯化聚合反應。以製備具交聯環氧樹脂含反應基的多面體倍半矽氧烷寡聚物。在不同的配方比例下得到七組交聯產物。鑑定分析後以 FT-IR 研究其交聯行為，以 DSC、TGA、TMA 分析其熱性質，並測量凝膠分率與介電常數。實驗結果顯示隨著 POSS 含量增加，對熱穩定性有所提升且能有效降低介電常數，並保有高的玻璃轉移溫度。

Study on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/
Siloxane-Containing Polyimide and Epoxy Nanocomposites

Student: Jen Hung Su

Advisor: Dr. Mu Shin Lin

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Three starting materials were synthesized : siloxane-containing imide with difunctional double bonds (N1), polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with monofunctional double bond (POSS-D), and POSS with nadic anhydride (POSS-A). One crosslinked material obtained by the reaction of N1 with POSS-D was compared with another material, which was prepared by the reaction of commercial epoxy ERL-4221 with POSS-A. FTIR was employed to monitor the curing reactions. Thermal characters of materials were performed with DSC, TGA, and TMA. Gel fractions were measured by continuous Soxhlet extraction. While dielectric constants were measured with DEA Du Pont 2970 dielectric analyzer at 1 MHz.

Experimental results shows that by increasing POSS content an increase of thermal stability as well as glass transition, and a decrease dielectric constant of materials were generally observed in this study.

謝 誌

兩年的時間，讓我從乳臭未乾的大學生變成能獨當一面，不致於燒掉實驗室的研究生。這一切完全得歸功於我心目中的安西教練林木獅博士在這段期間的鞭策指導。此外，萬分感激口試委員李選能教授及黃華宗教授的手下留情，並提點我許多作學問的真知灼見。還有許多許多我想感謝的人，列表如下：

實力超強的學長群：天哥，老師永遠的愛將，感謝你不厭其煩的測我的 sample；王 sir，不僅實驗要靠你，連罰單也是服務到底；阿仁、志浩、Bryan，祝你們當兵愉快啦；小張，股市的明燈，感謝你常常讓我借東借西的；小傑，NBA 電你是我的樂趣，不過場上就被你狂電回來了。



同甘共苦的伙伴們：阿樹，老師的愛將二號，實驗室的搞笑天王，帶給我不少的歡樂；俊豪，你對實驗的認真程度真是令我敬佩，加我跟阿樹是 NBA 最強三人組；毓棟，還好你沒落跑，讓下一屆不致於掛蛋，現在成為大學長要好好幹呀。

感情霹靂無敵好的麻吉們：文鐘，我還沒出師你怎麼可以先退隱江湖勒??；小彰彰，有正妹留一點給我，不要都偷偷自己享用；的盧，我們的垃圾話好像永遠講不完；老狗，傳說中的嘴砲魔人，好人卡你自己留著吧；阿逼，湖人隊已經瓦解了，趕快改練別的隊伍吧；東區

小林，沒搞清楚過馬子有幾個，靠背經典對話一籬筐，到八十歲都不會忘掉；阿德，作實驗別太認真，倒過來做會有出奇不意的效果；嘿嘿嘿小白，要運動要運動要運動……；陽光假笑小童，永遠用相同的藉口——我要作實驗囉，還有送我一間急診室吧；雞姐，不用到山上帶髮修行了，繼續到你家吃吃喝喝吧；秩序大哥，別一放假就急著回行天宮，身體要顧啊。

另外還有我打工的同事們，感謝你們陪我一起走過篳路藍縷的開店過程。感謝給我心靈支持的紅顏知己們：婉柔、舜心、雪芬、生科雞、倩如、姿君、玉佳、景鴻、嘻嘻雞、婷鈞、怡萍、伊伶、韻嫻、芝韻……。

想要感謝的人還有好多好多，沒有被點到名的請自己對號入座。最後是我的家人，感謝你們的支持，給我的安定的環境，讓我無後顧之憂。

謝謝你們！！！！

目錄

中文摘要		I
英文摘要		II
謝誌		III
目錄		V
圖目錄		VII
表目錄		X
第一章	前言	1
1.1	高分子奈米複合材料	1
1.2	多面體倍半矽氧烷寡聚物 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)	3
1.3	電子封裝材料	6
1.4	含矽氧烷之聚亞醯胺材料	9
1.4.1	聚亞醯胺簡介	9
1.4.2	聚矽氧烷簡介	10
1.4.1	含矽氧烷亞醯胺相關文獻	11
1.5	研究動機	13
第二章	實驗部分	16
2.1	藥品與材料	16
2.2	儀器與設備	17
2.3	合成部份	18
2.4	環氧當量的滴定	23
2.5	合成化合物鑑定	24
2.5.1	^1H 核磁共振光譜	24
2.5.2	^{13}C 核磁共振光譜	24
2.5.3	紅外線光譜分析	24

2.6	交聯行為分析	25
2.6.1	硬化反應配方	25
2.6.2	動態 DSC 分析	26
2.6.3	交聯過程的 FT-IR 分析	26
2.6.4	交聯試片的製作	26
2.7	交聯後材料性質測試	27
2.7.1	熱重量分析儀 (TGA) 分析	27
2.7.2	熱膨脹係數的測試	27
2.7.3	介電常數的測試	27
2.7.4	凝膠分率 (Gel fraction) 之測試	27
第三章	結果與討論	27
3.1	合成流程	28
3.2	單體之合成與鑑定	29
3.3	交聯行為分析	33
3.3.1	動態 DSC 分析	33
3.3.2	紅外線光譜分析	34
3.4	交聯產物性質分析	36
3.4.1	交聯產物熱性質分析	36
3.4.2	凝膠分率測試	39
3.4.3	介電常數測試	40
第四章	結論與未來展望	41
第五章	參考文獻	42

圖目錄

圖 1-1	多面體倍半矽氧烷寡聚物的梯狀與多面體結構	3
圖 1-2	Corner-capping 合成圖	4
圖 1-3	IC 構裝的目的及材料性能要求	7
圖 1-4	IC 構裝的趨勢	7
圖 1-5	台灣軟板產值	8
圖 1-6	含矽氧烷的二酸酐	11
圖 1-7	Poly(siloxaneimides)的 homopolymer	12
圖 1-8	實驗架構圖	15
圖 3-1	化合物 I 之 ¹ H核磁共振光譜	46
圖 3-2	化合物 I 之 ¹³ C核磁共振光譜	47
圖 3-3	化合物 I 之紅外線光譜	48
圖 3-4	化合物 II 之 ¹ H核磁共振光譜	49
圖 3-5	化合物 II 之 ¹³ C核磁共振光譜	50
圖 3-6	化合物 II 之紅外線光譜	51
圖 3-7	化合物N1 之 ¹ H核磁共振光譜	52
圖 3-8	化合物N1 之 ¹³ C核磁共振光譜	53
圖 3-9	化合物 N1 之紅外線光譜	54
圖 3-10	化合物POSS-D之 ¹ H核磁共振光譜	55
圖 3-11	化合物POSS-D之 ¹³ C核磁共振光譜	56
圖 3-12	化合物 POSS-D 之紅外線光譜	57
圖 3-13	化合物POSS-A之 ¹ H核磁共振光譜	58
圖 3-14	化合物POSS-A之 ¹³ C核磁共振光譜	59
圖 3-15	化合物 POSS-A 之紅外線光譜	60
圖 3-16	配方一(N1/POSS-D/peroxide)之 DSC 疊圖	61
圖 3-17	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)之 DSC 疊圖	62

	圖	
圖 3-18	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0)之 IR 疊圖	63
圖 3-19	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0)之 IR 相減圖	64
圖 3-20	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.03)之 IR 疊圖	65
圖 3-21	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.03)之 IR 相減圖	66
圖 3-22	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.05)之 IR 疊圖	67
圖 3-23	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.05)之 IR 相減圖	68
圖 3-24	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.1)之 IR 疊圖	69
圖 3-25	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.1)之 IR 相減圖	70
圖 3-26	配方一(N1/POSS-D/peroxide)之 TGA 疊圖	71
圖 3-27	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)之 TGA 疊圖	72
圖 3-28	配方一(N1/POSS-D/peroxide)之 Tg 疊圖	73
圖 3-29	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)之 Tg 疊圖	74
圖 3-30	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0)之 TMA 圖	75
圖 3-31	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.03)之 TMA 圖	76
圖 3-32	配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.05)之 TMA 圖	77

圖 3-33 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.1) 78
之 TMA 圖



表目錄

表 2-1	藥品與材料	16
表 2-2	交聯反應配方(配方一)	25
表 2-3	交聯反應配方(配方二)	26
表 3-1	配方一各組試樣動態 DSC 分佈	33
表 3-2	配方二各組試樣動態 DSC 分佈	34
表 3-3	配方一交聯產物之 TGA 分析結果	36
表 3-4	配方二交聯產物之 TGA 分析結果	37
表 3-5	配方一各組之玻璃轉移溫度	37
表 3-6	配方二各組之玻璃轉移溫度與熱膨脹係數	38
表 3-7	各組交聯產物之凝膠分率	39
表 3-8	各組交聯產物的介電常數	40



第一章 前言

1.1 高分子奈米複合材料

近幾年來，高分子奈米複合材料之研究與應用如雨後春筍般大幅成長¹。高分子奈米複合材料具有許多傳統複合材料所沒有的特性，如高阻氣性、低吸濕性，且分散尺度在奈米級，對傳統高分子材料性質提昇甚大。

高分子材料質輕，且容易加工，但由於先天上機械強度及熱穩定性不足，因此在 1970 年左右，人們開始在高分子材料中加入一些無機物（分散相），如玻璃纖維、黏土或碳黑等，作為填充料或補強劑，而添加物的補強效果取決於無機填充物於高分子基質（Matrix）中之分散程度及與基材的相容性，因此改善兩者之界面性質與提高無機填充物之分散程度是提升複合材料特性的重要課題。

在 1980 年左右，展開了奈米複合材料²初步的研究，當無機材料達到奈米級分散而使其與高分子基材界面達到奈米級的鍵結(1~100 nm)³⁻⁶，僅需微量的添加物(<10%)即可大幅提升材料的物性與機械性質而不會損壞原來高分子之性質，發揮複合材料的最大機能，相較於傳統複合材料往往需添加 30~40% 以上的添加物而言，無機物/高分子奈米複合材料的開發應用具有極大的潛力。

而目前最新的奈米補強技術在於透過奈米結構的設計，以具有可聚合官能基的多面體矽氧烷寡聚物（Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes；簡稱 POSS）進行共聚合，以此奈米結構混入高分子基材，不僅勢將無機結構透過可聚合官能基與高分子基材共價鍵結，而且還是分子等級層次的分散，如此一來不但相容性更佳，整體的耐

熱性、耐氧化性以及尺寸安定性皆有顯著的改善。

一般而言，無機物/高分子奈米複合材料的種類可分類如下：

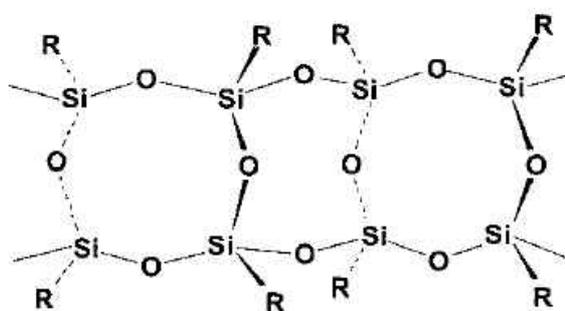
- (1) 無機陶瓷粉末/高分子奈米複合材料：直接將改質後的超微粒陶瓷粉末分散在高分子基材中，或是以溶膠-凝膠(sol-gel)的製程使奈米級尺寸的無機陶瓷在聚合物中長成，如SiO₂/Polymer⁷⁻⁸等。
- (2) 金屬及半導體/高分子奈米複合材料：直接將奈米級之金屬或量子點(quantum dots)顆粒經改質後分散在聚合物基材中，或是將貴重金屬錯合物溶於單體中分散，加熱聚合成聚合物。如Au/Polymer⁹⁻¹⁰、TiO₂/Polymer¹¹⁻¹²、CdS/Polymer¹³⁻¹⁴等。
- (3) 碳化物/高分子奈米複合材料：將奈米尺寸之碳管或石墨粉分散在聚合物基材，如Carbon nanotube/Polymer¹⁵⁻¹⁶、graphite/Polymer¹⁷。
- (4) 層狀矽酸鹽材/高分子奈米複合材料：可利用單體插入後聚合法，將單體插入黏土層間再進行聚合反應，典型的例子有montmorillonite/Nylon 6¹⁸⁻²¹。或是直接將聚合體插層於黏土層間，例如聚亞醯胺(PI)²²。
- (5) 纖維素/高分子奈米複合材料：使用特定溶劑將動物身上之纖維組織分散成奈米級纖維後與聚合物進行摻混，如Cellulose/Polymer²³⁻²⁴。
- (6) 金屬氧化物分子簇/高分子奈米複合材料：利用事先合成的金屬氧化物分子簇在其表面形成不同有機官能基，與聚合物以化學性鍵結形成奈米複合材料²⁵，如多面體矽氧烷寡聚物(POSS)/polymer²⁶⁻²⁷。

在這些有機/無機奈米複合材料中，由於層狀矽酸鹽材取得容易，以層狀矽酸鹽材/高分子奈米複合材料研究最多，其中以

montmorillonite/Nylon 6 奈米複合材料最具代表性。近年來，由於金屬氧化物分子簇(metal oxide cluster)合成技術的不斷開發，無論在尺寸的控制、分子結構的設計及與有機材料相容性都有明顯改善，故有更多人投入金屬氧化物分子簇/高分子奈米複合材料的研究。

1.2 多面體倍半矽氧烷寡聚物(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)

多面體倍半矽氧烷寡聚物最早是在以溶膠-凝膠(sol-gel)法合成多孔性材料(zeolites)時被發現的²⁸，多面體倍半矽氧烷寡聚物的化學結構是介於二氧化矽(SiO_2)和矽氧烷($\text{R}_2\text{-SiO}$)之間，其化學結構式通常以 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 表示，分成梯狀(Ladder)與多面體(Polyhedron)²⁹，如(圖 1-1)所示；目前主要皆是以六面體(T8, $(\text{RSiO}_{1.5})_8$)為研究對象，這一系列多面體倍半矽氧烷寡聚物簡稱為POSS。



Ladder structure

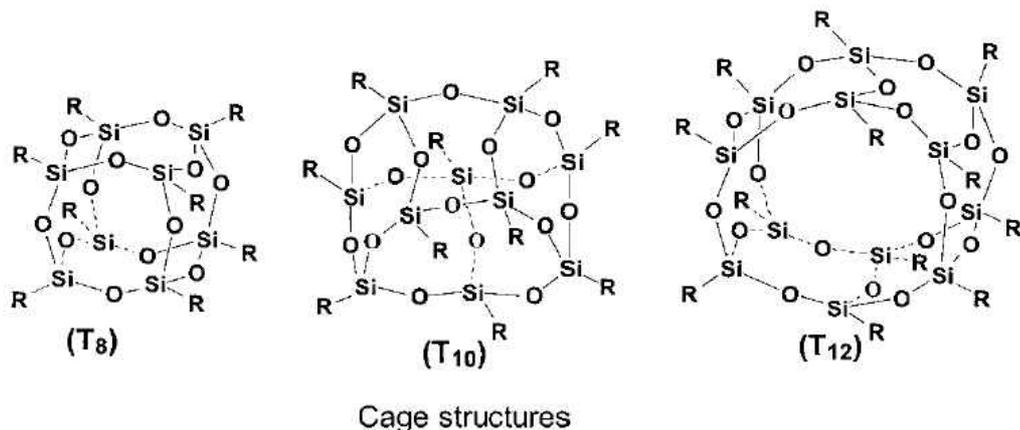


圖 1-1 多面體倍半矽氧烷寡聚物的梯狀與多面體結構

其合成方法事先透過水解合成出 T7 結構後，再利用其他矽烷類官能基與之縮合成 T8 結構（圖 1-2）：

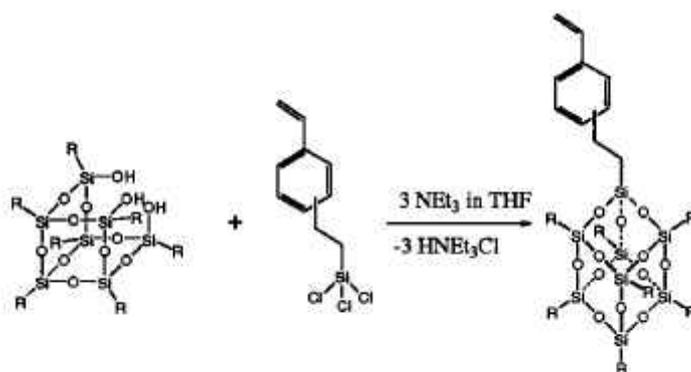


圖 1-2 Corner-capping 合成圖

此方法叫做corner-capping，由美國加州大學feher研究出來，利用OH基縮合反應性高的特性，改善了以前合成結構費時且產率低的缺點，是目前最有效率的合成方法。T8 結構由一剛硬的六面體二氧化矽為中心及 8 個有機取代基接在矽上所組成³⁰。其結構上的有機取代基可分為兩大類，一為沒有反應性的有機取代基，可以增加POSS的溶解度及與高分子的相容性；一為單一或多個具反應性取代基，可與高分子形成共價鍵連結。

POSS 與高分子之間的作用方式主要為化學性作用。化學作用是

高分子鏈利用化學鍵結而與 POSS 分子連結：

(a) POSS 分子當起始劑：將具有起始劑功能的 POSS 分子及單體混拌，在適當條件下由自由基起始聚合反應。

(b) POSS 分子當交聯劑：將具有官能機的 POSS 分子與聚合物預聚物混拌，在適當條件下進行交聯反應形成奈米複合材料。

(c) POSS 分子當單體：直接將具反應官能基的 POSS 分子同聚合物單體混拌，在適當條件下進行聚合反應，形成共聚合物(copolymer)的複合材料。

POSS分子自 1993 年來，以不同方式被引入高分子中來補強其熱性質及機械性質，其中具單反應官能基的POSS ($R_7R'Si_8O_{12}$)已經以單體的方式引入線性高分子中，其包括methacrylates³¹、styrenics³²、norbornenes³³⁻³⁴和urethanes³⁵等。另外，具多反應官能基的POSS分子以分子起始劑或交聯劑形成星狀或網狀結構高分子奈米複合材料。

POSS 分子除了加入高分子中當補強材外，另外可以用來合成其它功能性材料，如催化材料、孔洞性材料、發光材料與透氣膜材料。如此適用多功能應用乃因為 POSS 分子的高表面積、可控制的結構及多變化的官能基。雖然 POSS/高分子奈米複合材料(POSS/polymer nanocomposites)的應用性受到大家注意但所有研究仍在初步研究階段，仍需更多及更深入研究來發研究及開發更多的 POSS/高分子奈米複合材料。

1.3 電子封裝材料

進入二十一世紀世界的發展均建立在電子產品上，而電子產品的基礎則是IC，電子構裝製程的目的在賦予IC元件一套組織架構，使其能發揮穩定的功能。以為電子的製程而言，電子構裝屬於產品後段的製程技術，因此構裝技術常被認為僅止於積體電路製程技術的配角之一。事實上構裝技術的範圍涵蓋廣泛，他應用了物理、化學、機械、材料、電機 …等知識，也使用了金屬、陶瓷、高分子等各式各樣的材料，在微電子產品功能與層次提昇的追求中，開發IC封裝技術的重要性不亞於IC製程技術與其他微電子相關技術，故世界各國莫不戮力研究，以求得技術領先地位。

以薄膜製程技術在矽或砷化鎵等晶圓上製程的IC元件尺寸極為微小，結構也極為脆弱，因此必須使用一套方法將它們“包裝”起來，以防止外力的破壞，或環境因素的破壞，避免物理性質的破壞和化學性質的侵蝕，確保訊號與能量的傳遞，使其發揮功能。因此，IC封裝即在建立IC元件的保護與組織架構³⁶，它始於IC晶片製程之後，包含IC晶片的黏結固定、電路連線、結構封膠與電路版之結合、系統組合以至於產品完成之間的所有製程，其目的包含（圖 1-3）：

- (1)提供承載與結構保護的功能，保護 IC 裝置免於物理性質的破壞或化學性質的侵蝕
- (2)提供能量的傳遞路徑與晶片的訊號分佈
- (3)避免訊號延遲的產生，影響系統的運作
- (4)提供散熱的途徑

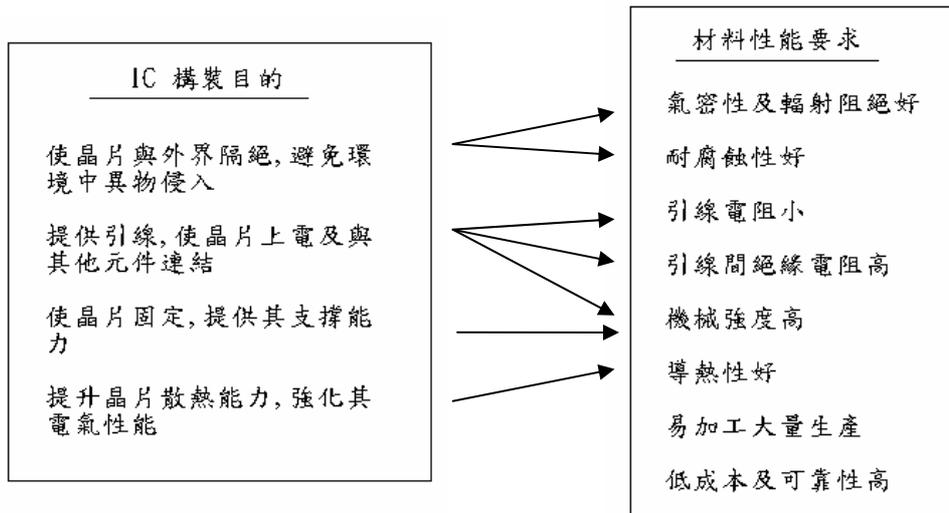


圖 1-3 IC 構裝的目的及材料性能要求

近來隨著電子產品朝向輕薄短小及功能多樣化發展, IC構裝技術亦朝向高密度化、小型化、高腳數之方向前進, 其趨勢走向如(圖 1-4)所示。封裝材料的選擇對於整個IC元件以及電路板模組構裝是相當重要的一環, 而其要角即為高分子材料。

高分子材料不但可以密封構裝的元件, 亦是許多構裝製程中主要的添加物如印刷電路板基材、電路板塗封和 IC 晶片封膠材料。為了使成品抵抗各種外在環境因素和後續構裝製程的損壞, 對於封裝材料的耐濕氣性質、耐化學溶劑性質、耐應力破壞、黏著性質、介電性質及熱穩定性等, 都有相當程度的要求。



圖 1-4 IC 構裝的趨勢

組合電子元件的印刷電路板，大都採用複合材料積層板，鍍上一層銅箔再經蝕刻程序得到要求的印刷電路板。複合材料是將強化纖維（如玻璃纖維、碳纖維或有機纖維……等）以樹脂（熱固性樹脂或熱塑性樹脂）結合而成的一種結構材料。複合材料不但有優異的機械強度，同時亦有極佳的尺寸安定性。目前印刷電路板材料以採用玻璃纖維最為普遍，因熱固性樹脂在尺寸安定性及耐熱性上較熱塑性樹脂為佳，故樹脂材料以採用熱固性樹脂為主，其中又以採用環氧樹脂最為普遍。應用高剛性的纖維及高耐熱性樹脂作為印刷電路板製作材料，是目前及未來發展的方向。

過去三十年間，台灣印刷電路板技術努力不懈地增進製程技術，擴大生產設備，強化品質管理，已成功地使台灣印刷電路板總產值及總產量均居世界第三位（圖 1-5），僅次於美、日兩國，目前在國內電子零組件業中，僅次於積體電路，名列第二大行業。

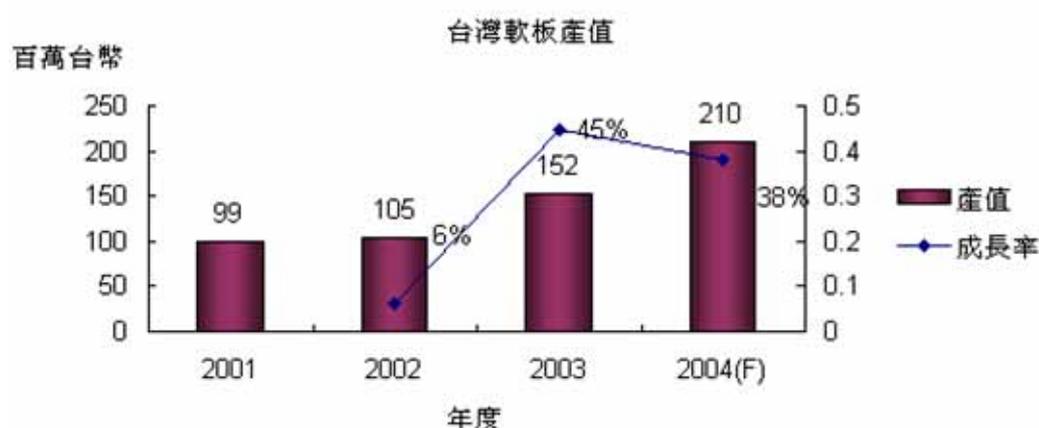


圖 1-5 台灣軟板產值

我國專業封裝測試廠僅次於韓國，排名第二，慢慢逐漸迎頭趕上。同時國內廠商在技術層次上，近幾年積極投入研發，並透過積極取得先進封裝技術的授權，逐步縮短和國際大廠的技術落差，配合國

內上游專業晶圓代工廠居全球領先地位，市場一片看好。

1.4 含矽氧烷之聚亞醯胺材料

1.4.1 聚亞醯胺簡介

聚亞醯胺的發展最早可追溯至 1908 年，Bogert及Renshaw³⁷以 4-胺基鄰苯二甲酐(4-Amino phthalic anhydride)或 4-胺基鄰苯二甲酯(dimethyl-4-aminophthalate)進行內分子內熔融聚縮合反應製得。直到 1950 年代中期，杜邦公司(Du Pont)³⁸獲得芳香族聚亞醯胺專利以後，聚亞醯胺的研究開始被重視。而到 1960 年代始有商品的聚亞醯胺用於電子工業上。1980 年IBM將聚亞醯胺引入IC半導體構裝應用領域，使聚亞醯胺正式進入電子材料的殿堂。近年來，隨著電子元件的微小化、高積集密度等要求，更好更可靠的介電材料變得十分重要，從化學結構來看，具備芳香環、高度對稱性以及剛性鏈結構之聚亞醯胺擁有極佳的耐熱性，可達到 500°C 以上，所以其熱安定性不錯，可符合電子元件製程溫度的嚴苛考驗，但是一般有機材料的耐熱性質還是比無機材料低一些。此外，聚亞醯胺亦因具備優異的低介電常數特性、抗輻射性、抗化學性、機械強度與高電阻抗等特性，而大量地被應用在微電子工業與航太科技上。

例如： α -粒子的遮蔽層³⁹、分離膜、漆包線、多層連接介電材料(multilevel interconnect dielectric material、可撓性印刷電路板(flexible printed circuit, FPC)、捲帶式晶粒自動接合(tape automatic bonding, TAB)，更因在平坦化製程及易加工等特性上較傳統的無機材料有優勢，而被大量使用在電子元件的構裝上，成了新構裝材料的最佳選擇。

1.4.2 矽氧烷簡介

二甲基矽氧烷主要的特性有：1. 甲基原子團之間低分子作用力 2. 矽氧分子鏈之獨特柔軟性 3. 矽氧鍵之高鍵結能 4. 矽氧鍵結之部分離子性。由 1、2 項特性可說明聚矽氧烷的物理性質，3、4 兩項特性則為聚矽氧烷的化學特性之成因。矽原子與氧原子的電負度相差 1.7，加上矽氧共價鍵約有 41% 的離子性（極性），造成矽原子帶較多正電荷，對矽原子上的甲基有穩定的作用，而使甲基不易遭受其他官能基的攻擊。在物理性質方面，矽氧鍵的旋轉能量幾乎為零，此一自由旋轉的特性使得聚矽氧烷的 T_g 偏低。另一方面由於 Si—O 鍵的距離為 0.64 nm，讓聚合物分子骨幹中的空間距離增加，造成骨幹更柔軟。矽氧鍵能為 455 KJ/mol，比起 C—C 鍵的 346 KJ/mol 及 C—O 鍵的 258 KJ/mol 都強，使得矽氧化合物較碳氧化合物有更高的熱穩定性。而矽氧鍵上的極性或部分離子特性，也使得矽原子上的甲基比在碳上的甲基具有更高的熱穩定性與抗氧化性。

環氧樹脂在高度交聯的情況下，會有易脆的缺點。此一缺點可藉由不同的增韌途徑而獲得改善。在環氧樹脂的增韌研究中，一般研究者均注意到改質後材料對原基材在機械性質的影響。而聚矽氧烷彈性體，由於其特殊的分子結構，因此具有比其他彈性體更低的玻璃轉移溫度與非常好的熱穩定性。

所以矽氧烷化合物是一個具有熱安定性、抗氧化性、良好的透氧性、電絕緣性、耐候性佳及低應力化的材料，對於增韌環氧樹脂及降低內應力上發展極具潛力。⁴⁰⁻⁴⁴

1.4.3 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻

1983 年 G.E. 公司的 Ryang 及 Eddy 等人⁴⁵ 開始利用矽氫化反應 (hydrosilylation) 將矽氧烷基團導入兩酸酐間之主鏈上，合成含矽氧烷的二酸酐(圖 1-6)。

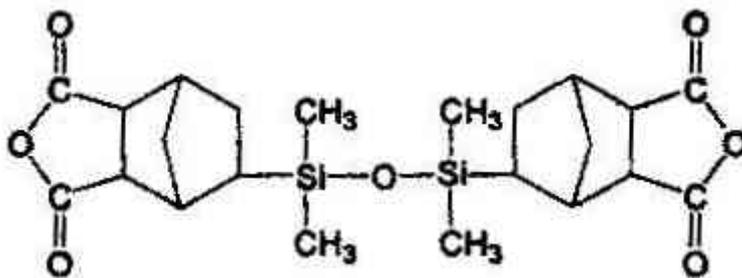


圖 1-6 含矽氧烷的二酸酐

1990 年 Eddy 等人將此含矽氧烷二酸酐與環氧樹脂 DGEBA 進行交聯反應，所得試片的熱變形溫度很高，且當矽氧烷含量增加會使得熱變形溫度降低。

另一方面，Tesoro 等人於 1987 年合成不同分子量之 poly (dimethyl - siloxane) diamines，並與 3,3',4,4' - benzophenone tetracarboxylic dianhydride 進行亞醯胺化，聚合成 poly(siloxaneimides) 的 homopolymer(圖 1-7)。或是與 4,4'-Methylenedianiline (MDA) 依不同比例跟 dianhydrides 形成 copolymer。實驗結果顯示 homopolymers 之抗張強度隨矽氧烷含量增加而降低，T_g 則在 100°C 左右，TGA 起使裂解溫度在 460°C 以上。Copolymers 的 T_g 隨 poly(dimethylsiloxane) diamines 含量的不同而分佈在 215-268°C 間，TGA5% 裂解重量損失溫

度則在 480°C 以上。

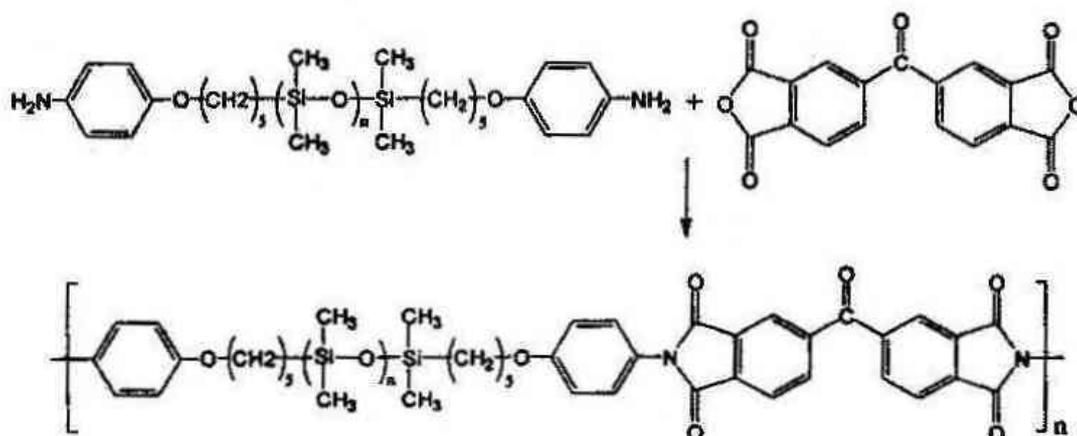


圖 1-7 Poly(siloxaneimides)的 homopolymer



1.5 研究動機

奈米高分子複合材料是一種尺寸小於100nm(至少有一維方向)

的分散相補強高分子複合材料，由於高表面積與高分子間強烈的吸引力，使得此種高分子複合材料比起原始高分子在剛性性質有大幅提昇，熱膨脹係數下降，氣體阻氣性下降，耐溶劑性提昇等優良特性。

隨著半導體製程的不斷改善，對印刷電路基板構裝材料的性質要求也不斷提升，理想的材料應具有高耐熱性、高抗濕性、高強韌性、低應力、低介電常數及快速硬化等性質。目前低介電常數材料主要為有機矽酸鹽類和有機高分子相關材料兩大類，然而較有效降低材料介電常數的方法有二，第一種是設法降低材料本身的極性 (polarization)，這包括了降低材料中的電子極化 (electronic polarizability)、離子極化 (ionic polarizability) 以及分子極化 (dipolar polarizability)。例如利用具有強陰電性的氟元素的引入來降低材料中的電子與離子極化，使其有較低的介電常數。另一種方法是將介電材料的結構變得較鬆散。例如將空孔引入介電材料中。

本實驗室先前所做之含矽氧烷與亞醯胺材料研究，乃是將矽氧烷及亞醯胺導入環氧樹脂中，藉由矽氧烷的疏水性來降低吸濕性與介電常數，以及亞醯胺本身具有的良好耐熱性，使得這樣的環氧樹脂封裝材料可達成符合先進覆晶電子構裝電氣信賴性的要求。

因此，本研究希望將具反應性多面體倍半矽氧烷寡聚物 (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 與聚亞醯胺反應形成多面體倍半矽氧烷寡聚物/聚亞醯胺奈米複合材料，因為多面體倍半矽氧烷寡聚物為具大小均一奈米孔洞的有機矽酸鹽材料且其分子結構龐大，多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加可以增加聚亞醯胺高分子的自由體積，再者，多面體倍半矽氧烷寡聚物的化學成分的極性為較低的矽氧烷，所以希望此多面體倍半矽氧烷寡聚物/聚亞醯胺奈米複合材料具有比聚

亞醯胺更低的介電係數。

另一方面傳統酸酐作為環氧樹脂熱硬化劑，具有較佳的加工條件及相當快速的硬化反應等特色，因而以具有酸酐反應基的多面體倍半矽氧烷寡聚物作為硬化劑，導入商用的環氧樹脂，改良環氧樹脂偏高的介電常數。

在單體的合成與鑑定完成後，接著對這兩種材料進行玻璃轉移溫度、熱膨脹係數、熱穩定性及介電常數等分析，其實驗架構如圖 1-8 所示。



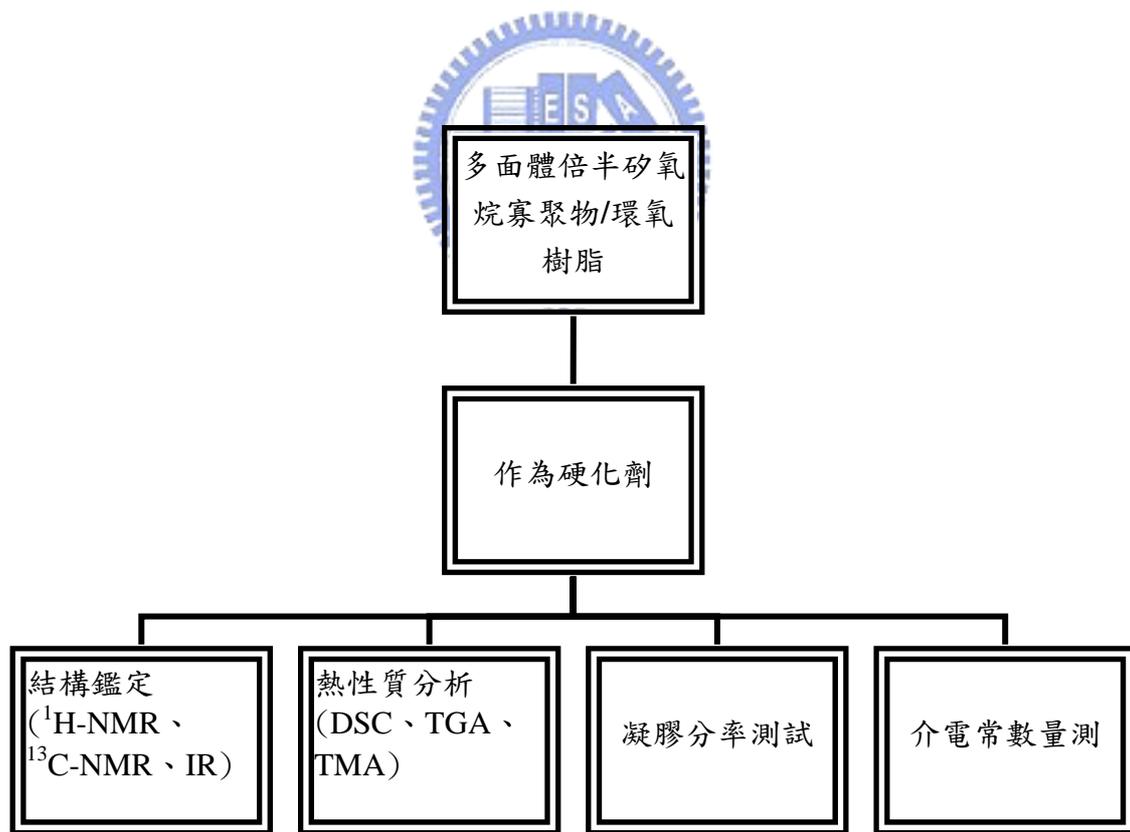
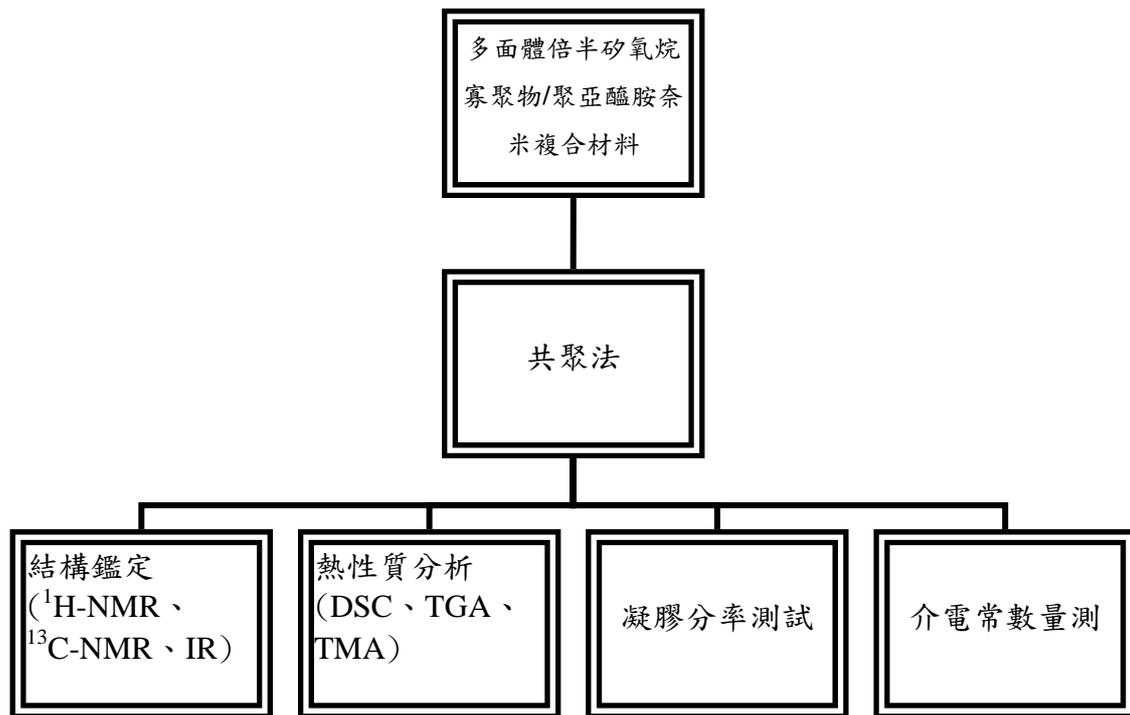


圖 1-8 實驗架構圖

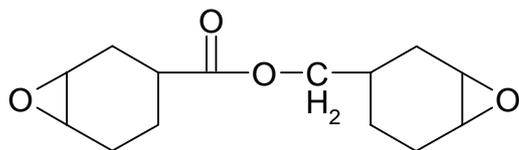
第二章 實驗

2.1 藥品與材料

藥品名稱	廠商
1. 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride	Merck
2. Tetramethyldisiloxane	Lancaster
3. Platinum-cyclovinyl-methylsiloxane complex	UCT
4. Potassium carbonate	SHOWA
5. 5-Amino-1-naphthol	SHOWA
6. Allyltrichlorosilane	ACROS
7. TriSilanolCyclopentyl-POSS	HybridPlastics
8. DimethylsilaneCyclopentyl-POSS Schwab Hydride	HybridPlastics
9. Acetone	TEDIA
10. N,N-Dimethyl foramide	TEDIA
11. Dichloromethane	TEDIA
12. Benzene	Merck
13. Toluene	TEDIA
14. Tetrahydrofuran	TEDIA
15. Acetonitrile	TEDIA
16. ERL-4221	UNIONCARBIDE
17. Dicumyl peroxide	ACROS
18. Triethylamine	ACROS
19. 1-methyl imidazole	Fluka

表 2-1 藥品與材料

ERL-4221:



EEW = 137 to 143 g/gmol

2.2 儀器與設備

1. 核磁共振光譜儀(NMR)：

將欲做核磁共振光譜分析之樣品溶於d-solvent中，以Varian Unity-300 NMR進行 ^1H 、 ^{13}C -NMR光譜量測，化學位移單位為 δ ppm。

2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR)：

型號為Avatar 360FT-IR. Nicolet Co.，圖譜掃描次數為16次，光譜的波數紀錄範圍為 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，解析度(Resolution)為 4cm^{-1} 。

3. 熱重損失分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)：

TGA的型號為Du Pont TA 2950，在 $100\text{ml}/\text{min N}_2(\text{g})$ 下，加熱速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4. 微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)：

型號為Perkin-Elmer DSC 7型，樣品的測試皆在氮氣下進行， $\text{N}_2(\text{g})$ 流量為 $80\text{ml}/\text{min}$ 。

5. 熔點測試機：mel-Temp

6. 介電常數測試機 (Dielectric Analyzer)：

DEA Du Pont 2970 型，頻率為 10000Hz 。

7. 熱機械分析儀 (TMA)：

TMA 的型號為 Du Pont TA2940 型。

8. 減壓濃縮機 (Rotary Vaccum Evaporator)：

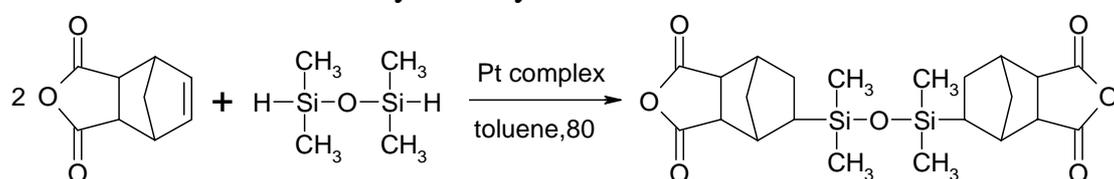
製造廠商為Tokyo RIKAKIKAI Co., Ltd，型號為N-1。

9. 真空烘箱 (Vacuum Drying Oven)：

製造廠商為RISEN，型號為RUD-45L。

2.3 合成部份

(1) 化合物 I: 5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboxylic anhydride

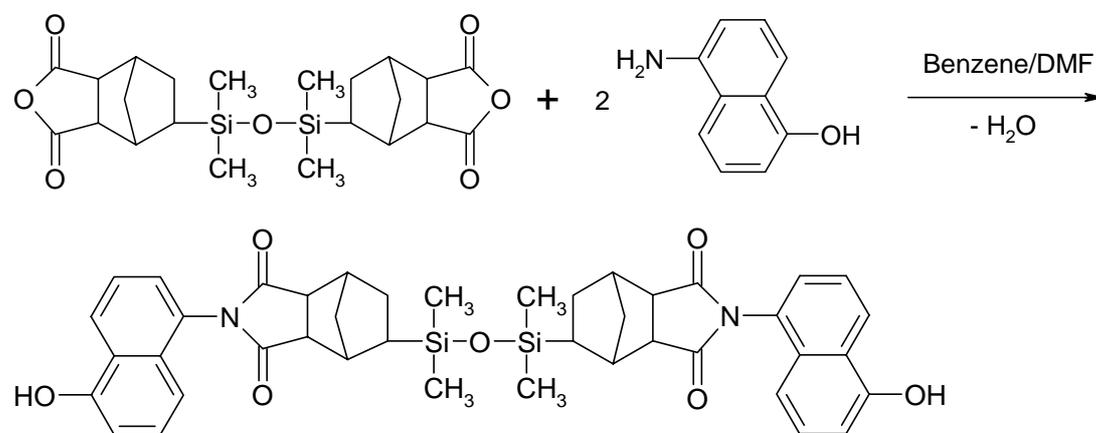


取純化過後的nadic anhydride 196.99 g (1.2 mole) 置於三頸瓶中
加入 500 ml Toluene溶解之，在氮氣下以Dean-starck裝置加熱迴流除
水 24 小時。將溫度降至 80 °C，緩慢滴入催化劑
Platinum-cyclovinyl-methyl siloxane complex 0.5 ml攪拌均勻，再加入
Tetramethyldisiloxane 107.2 g (0.5 mole)，反應 46 小時後，減壓濃縮
除去大部分的Toluene，然後以低壓 (1 torr) 抽掉殘餘溶劑及未反應
物，用乙醚再結晶純化，過濾烘乾得白色固體 183.3 g，產率為 79.1
%，熔點為 136-138°C。¹H-NMR、¹³C-NMR、IR光譜附於圖 3-1 至圖
3-3。

¹H-NMR (CDCl₃, 7.24 ppm, s) δ : 0.03~0.05 (m, 12H), 0.65 (t, 2H), 1.55-1.66 (m, 8H), 2.73~2.78 (m, 2H), 2.84 (m, 2H), 3.39~3.43 (m, 4H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 77 ppm, t) δ : -1.20~-0.94, 25.75, 26.74, 40.32, 41.00~41.03, 41.64, 49.46, 52.62, 171.98~172.25

(2) 化合物 : N,N'-bis(5-hydroxynaphthalenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide

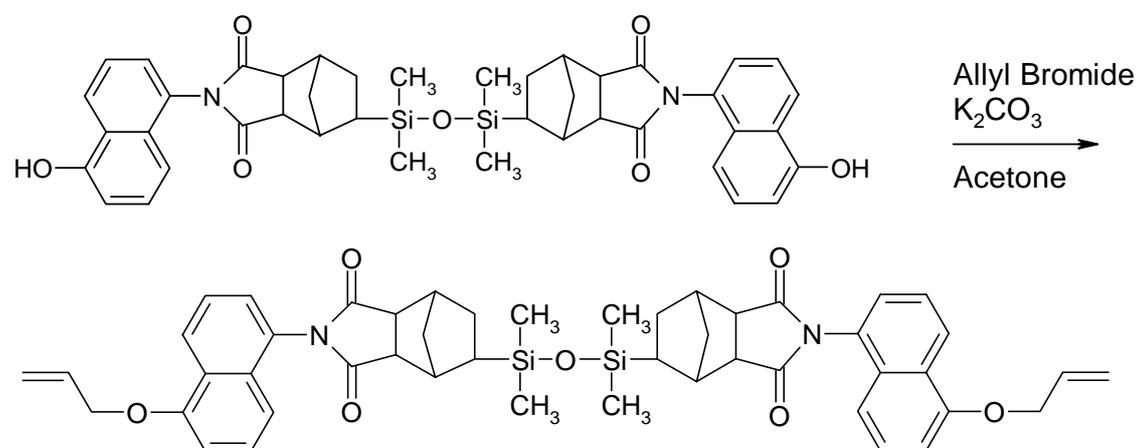


取 5-Amino-1-naphthol 9.95 g (0.0625 mole) 置入三頸瓶中，溶解於 25 ml DMF，同時取化合物 I 11.58 g (0.025 mole)，加入 25 ml DMF 溶解之，在氮氣、冰浴下緩慢滴入 5-Amino-1-naphthol 的 DMF 溶液中，在室溫下反應 6 小時後，加入苯以 Dean-starck 裝置進行亞醯胺化 (imidization)，除水完成後將苯減壓濃縮蒸出，反應溶液倒入 CH₂Cl₂ 中並用水萃取數次，減壓濃縮烘乾後可得到淡紫色固體 16.45 g，產率為 88.3 %。熔點為 152°C。¹H-NMR、¹³C-NMR、IR 附於圖 3-4 至圖 3-6。

¹H-NMR (CDCl₃, 7.24 ppm, s) δ : 0.01~0.14 (m, 12H), 0.9~1.0(t, 1H), 1.0~1.1 (t, 1H), 1.5~1.85(m, 8H), 2.9~3.0(m, 4H), 3.3~3.5(m, 4H), 6.35(t, 2H), 7.0(t, 2H), 7.15(t, 2H), 7.2(t, 2H), 7.4(t, 2H), 8.0(t, 2H)

¹³C-NMR (Acetone-D₆, 29.8 ppm, m; 206 ppm, m) δ : -0.85, 25.9, 26.50, 39.90, 40.63, 41.84, 49.52, 51.95, 69.08, 108.36, 111.21, 111.82, 113.55, 114.05, 114.78, 124.06~125.17, 126.38, 127.89, 130.20, 132.00, 153.95, 177.96

(3) 化合物 N1: N,N'-bis [5-(allyloxy)hydroxynaphthalenyl] -5,5'- (1, 3, -tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboximide



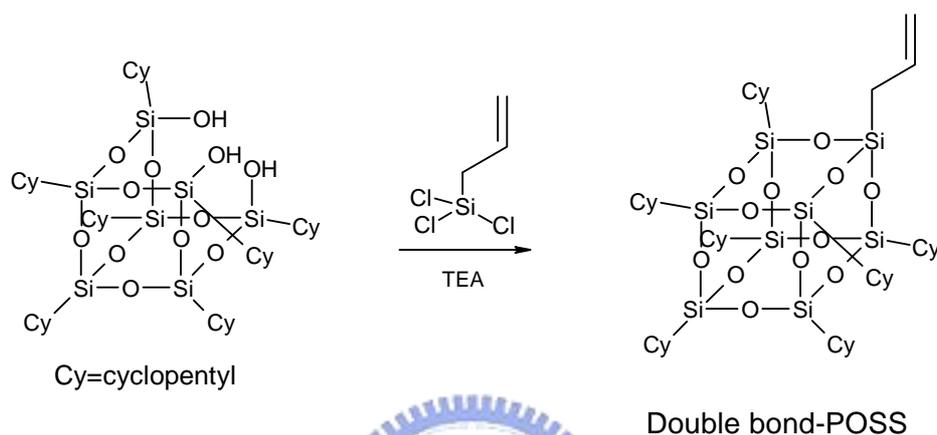
取化合物 II 14.9 g (0.02 mole) 置入雙頸瓶中，在氮氣下加入 30 ml 無水Acetone攪拌溶解後，加入K₂CO₃ 8.29 g (0.06 mole)，開始加熱至迴流溫度，緩慢滴入Allyl Bromide 7.26 g (0.06 mole)，反應六小時。反應完全後，待溫度降至室溫，抽氣過濾將沈澱物過濾分離。取濾液減壓濃縮除去Acetone，再加入CH₂Cl₂溶解並用水萃取數次，收集有機層以MgSO₄除水，靜置後過濾，濾液濃縮後烘乾，可得紫褐色固體 12.78 g，產率為 79%，熔點為 115°C。¹H-NMR、¹³C-NMR、IR附於圖 3-7 至圖 3-9。

¹H-NMR (CDCl₃, 7.24 ppm, s) δ : 0.01~0.1 (m, 12H), 0.85(t, 1H), 1.0 (t, 1H), 1.55~1.8 (m, 8H), 2.9~3.0(m, 4H), 3.3~3.4(m, 4H), 4.7(d, 4H), 5.3~5.5(d, 4H), 6.1(p, 2H), 6.8(t, 2H), 7.0(t, 2H), 7.2(t, 2H), 7.35(t, 2H), 7.5(t, 2H), 8.4(t, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 77 ppm, t) δ : -0.84, 25.8, 26.50, 39.84, 40.63, 41.77, 49.45, 52.39, 69.08, 105.74, 114.10, 114.36, 117.55, 124.23

~124.75, 126.40~127.36, 128.54~128.99, 130.70, 133.00, 154.75, 177.56~177.82

(4) 化合物 POSS-D : AllylCyclohexyl-POSS



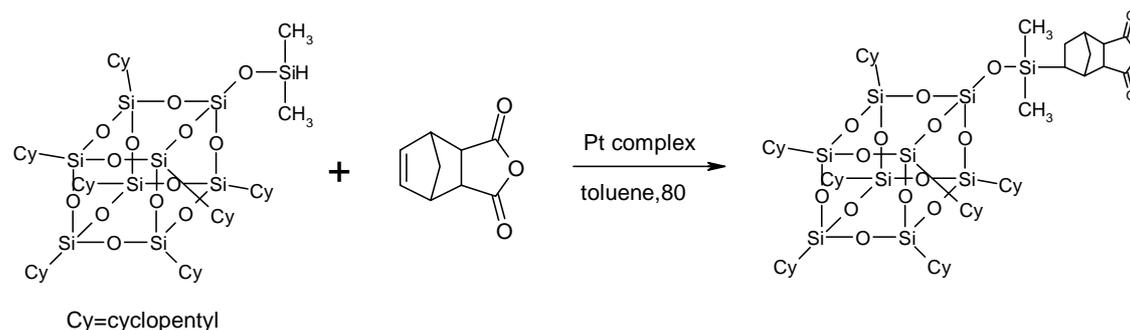
取TriSilanolCyclopentyl-POSS 8.75 g (0.01 mole) 置入 250 ml 的圓底瓶中，在氮氣下加入無水Tetrahydrofuran 125 ml 攪拌溶解後，加入Triethylamine 3.35 g (0.033 mole)。緩慢滴入Allyltrichlorosilane 1.94 g (0.011 mole)，在室溫下攪拌四小時。反應完全後，抽氣過濾將沈澱物過濾分離以除去HNEt₃Cl鹽類，濾液旋濃至 25 ml，加入Acetonitrile 25 ml 攪拌均勻。再次過濾取沈澱物烘乾得白色固體 8.625 g，產率為 93 %。熔點為 278°C。¹H-NMR、¹³C-NMR、IR 附於圖 3-10 至圖 3-12。

¹H-NMR (CDCl₃, 7.24 ppm, s) δ : 0.95(m, Cy-CH, 7H), 1.55 (m, Cy-CH₂, 42H), 1.72(m, Cy-CH₂, 14H), 4.9(d, 2H), 5.75(p, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 77 ppm, t) δ : 19.71, 22.22, 26.97~27.36, 114.56, 132.58

(5) 化合物 POSS-A : 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride

DimethylsilaneylCyclopentyl-POSS



取純化過後的nadic anhydride 2.46 g (0.015 mole) 置於三頸瓶中
加入 100 ml Toluene溶解之，在氮氣下以Dean-starck裝置加熱迴流除
水 24 小時。將溫度降至 80°C，緩慢滴入催化劑

Platinum-cyclovinyl-methyl siloxane complex 0.1 ml攪拌均勻，再加入
DimethylsilaneCyclopentyl-POSS Schwab Hydride 9.75 g (0.01 mole)，
反應 46 小時後，減壓濃縮除去大部分的Toluene，加入Acetonitrile 25
ml 攪拌均勻過濾烘乾得灰白色固體 9.40 g，產率為 82.6 %，熔點為
257°C。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IR附於圖 3-13 至圖 3-15。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 7.24 ppm, s) δ : 0.01~0.2 (m, 12H), 0.6(t, 1H), 0.95(m, Cy-CH, 7H), 1.55 (m, Cy-CH₂, 42H), 1.72(m, Cy-CH₂, 14H), 2.8(m, 1H), 3.9 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 77 ppm, t) δ : 22.05, 25.5, 26.52~27.25, 40.36,

41.36~41.58，172.05

2.4 環氧當量的滴定

為了得到精確環氧乙烷基的當量，我們利用化學滴定的方法求得。本次實驗的滴定法採用鹽酸-吡啶法，其方法是利用鹽酸將環氧乙烷開環後，再以氫氧化鈉滴定未反應之鹽酸分子，由氫氧化鈉的消耗量來估算環氧當量。

在實驗之前的製備：先將 17 ml 的濃鹽酸加入純吡啶 (pyridine) 溶劑中，充分混合均勻調製成 0.2 N 的鹽酸吡啶溶液。再配製以甲醇為溶劑 0.1 N 標準氫氧化鈉甲醇溶液（仍須以 KHP 標準有機酸反滴定之）。

測量方法：

取環氧樹脂 ERL-4221 (1 g) 溶於 0.2 N HCl/pyridine (50 ml) 中加熱迴流 30 分鐘，冷卻至室溫後加入 50 ml 甲醇，另取 50 ml 的 0.2 N HCl/pyridine 加 50 ml 甲醇作為空白實驗，皆以 0.1 N 氫氧化鈉甲醇溶液滴定，然後用 pH meter 來測量滴定終點。滴定結果代入以下公式：

$$\text{環氧當量 } \mathbf{EEW} = \frac{\mathbf{W} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{N} (\mathbf{Vb} - \mathbf{Vs})}$$

W：試藥的重量 (g)
N：標準氫氧化鈉甲醇溶液的濃度 (eq/L)
 V_b ：空白實驗時NaOH的消耗量 (ml)
 V_s ：滴定試藥時NaOH的消耗量 (ml)

本研究使用的環氧樹脂 ERL-4221， $EEW = 142 \text{ g/gmol}$

2.5 合成化合物鑑定

2.5.1 ^1H 核磁共振光譜

將所要測的樣品溶於不含TMS的 CDCl_3 在 $\delta = 7.24 \text{ ppm}$ 位置為內標準進行光譜分析。



2.5.2 ^{13}C 核磁共振光譜

將所要測的樣品溶於 CDCl_3 或是Acetone- D_6 ，以 CDCl_3 在 $\delta = 77 \text{ ppm}$ 及 Acetone- D_6 在 $\delta = 29.8 \text{ ppm}$ ， 206 ppm 之位置為內標準進行光譜分析。

2.5.3 紅外線光譜分析

將所要測的樣品與KBr粉末磨碎後壓片，以 $\text{resolution} = 4 \text{ cm}^{-1}$ 進行紅外線光譜分析。

2.6 交聯行為分析

2.6.1 硬化反應配方

配方一：以合成出來的化合物 N1 作為單體，加入當量比為 1% 的 Dicumyl peroxide 為起始劑，以及少量的 POSS-D 共同進行交聯。此配方屬於不飽和烴打開雙鍵而形成的加成聚合反應，其反應配方如下：

當量比		N1 (g)	POSS-D (g)	起始劑 (g)
配方一	1/0/0.01	1.800	0	0.006
	1/0.05/0.01	1.800	0.168	0.006
	1/0.1/0.01	1.800	0.336	0.006

表 2-2 交聯反應配方一(N1/POSS-D/peroxide)

配方二：以 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride 及合成出來的 POSS-A 作為硬化劑與商用環氧樹脂(ERL-4221)進行交聯。

此配方是屬於酸酐 (Anhydride group) 對環氧基的開環酯化反應。選定 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride 為主硬化劑 a，添加少量的 POSS-D 為硬化劑 b，並加入重量百分比 1% 的 1-methyl imidazole 做為催化劑進行交聯。反應配方如下：

當量比		Epoxy (g)	硬化劑 ^a (g)	硬化劑 ^b (g)	催化劑 (g)
配方二	1/0.8/0	1.513	0.779	0	0.015
	1/0.8/0.03	1.513	0.779	0.204	0.015
	1/0.8/0.05	1.513	0.779	0.340	0.015
	1/0.8/0.1	1.513	0.779	0.680	0.015

表 2-3 交聯反應配方配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)

2.6.2 動態 DSC 分析

將欲反應的配方依照表上的比例充分混合均勻，精秤 5-10mg 置於鋁製樣品盤中。在氮氣下，以 10°C/min 的升溫速率由 25°C 加溫至 300°C，觀察其反應放熱曲線，用以選定交聯條件。

2.6.3 交聯過程的 FT-IR 分析

將欲反應的配方與交聯劑依配方比例混合均勻，塗抹在 KBr 試片上，等待溶劑完全揮發後，加熱至特定溫度，於一定時間之下利用 FT-IR 進行分析，觀察其特殊官能基隨時間的變化。

2.6.4 交聯試片的製作

將欲反應的單體與交聯劑及催化劑依表上的比例混合，置於鋁盤。依照各配方的交聯條件在烘箱中加熱硬化，過程中以 DSC 觀察反應是否完全。硬化完成後待試片於烘箱中冷卻後取出即可得到交聯試片樣品。

2.7 交聯後材料性質測試

2.7.1 熱重量分析儀 (TGA) 分析

樣品為不同配方已硬化完畢的樹脂，將交聯產物盡量磨成粉狀，精稱 5-10mg 置於白金製樣品盤中，於氮氣環境下以每分鐘 10°C 的昇溫速率加熱，範圍由 30°C 至 800 °C，測量交聯產物的熱裂解溫度。

2.7.2 熱膨脹係數的測試

將交聯後所製成的薄膜試片，裁成長 25 mm，寬 5 mm，於熱機械分析儀 (TMA) 進行測試。以拉伸型探針(tension probe)於氮氣環境中，固定荷重 0.05 N 下，以 10 °C/min 之升溫速率量測分析 50 ~ 300 °C 間之平均值熱膨脹係數定義為平行薄膜平面之熱膨脹係數。



2.7.3 介電常數的測試

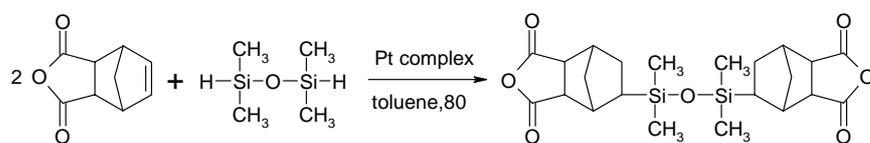
將交聯後所製成的薄膜產物，裁成約直徑一公分的圓形，夾於表面鍍金的平行電極板中，在室溫下以 1MHz 的範圍內測定其介電常數。

2.7.4 凝膠分率 (Gel fraction) 之測試

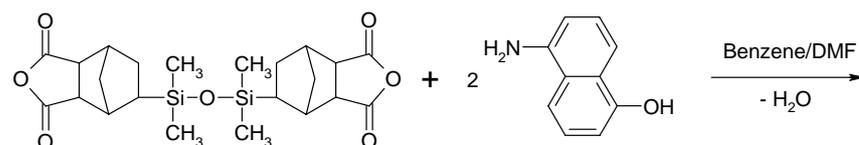
將石綿套筒 (thimber) 以丙酮浸泡一天，隨後在真空烘箱中烘至恆重並秤重，將交聯後的樣品磨成粉末取 2-3 克置於套筒中並秤重，將其置於 SOXHLET 萃取器中，以丙酮連續萃取三天，然後取出套筒在真空烘箱中烘乾並秤重，詳細計算各配方的凝膠分率。

第三章 結果與討論

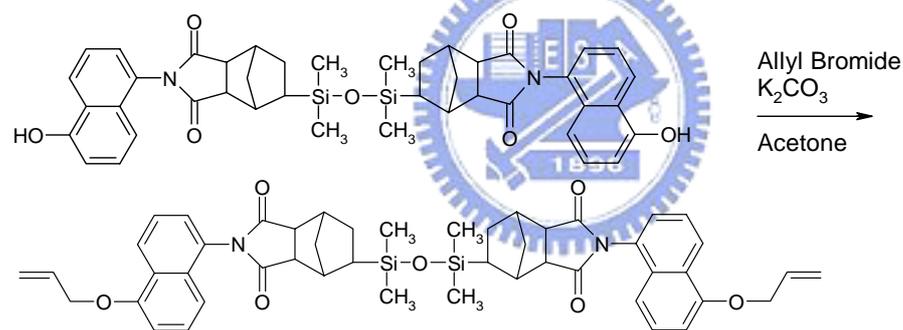
3.1 合成流程



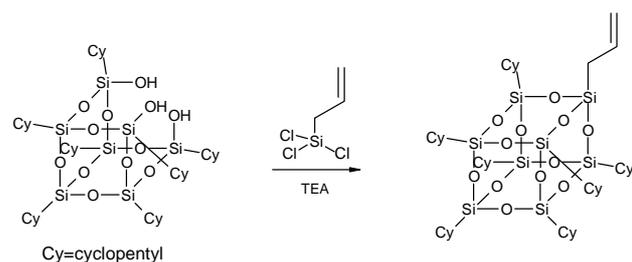
I



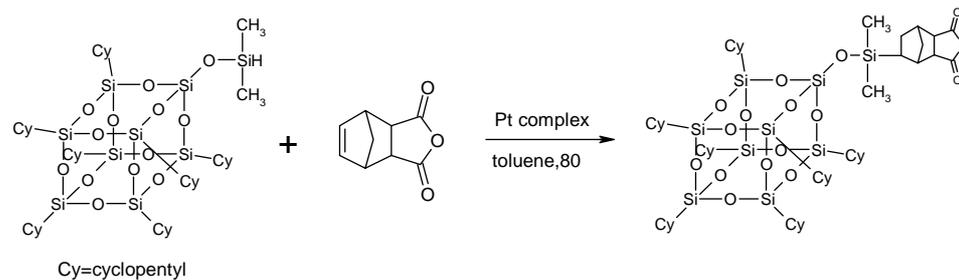
II



N1



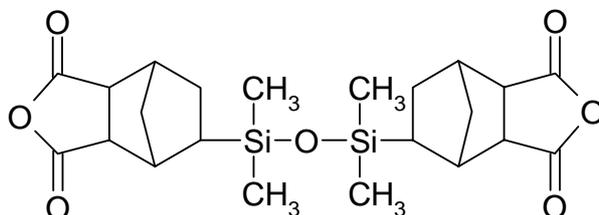
POSS-D



POSS-A

3.2 單體之合成與鑑定

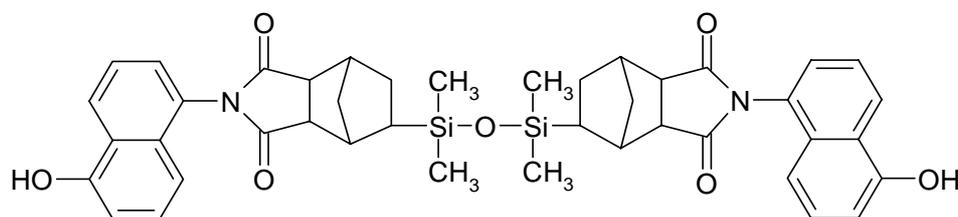
化合物 I : 5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboxylic anhydride



本實驗將矽氧烷基團導入兩酸酐間，合成主鏈上含矽氧烷之二酸酐，所使用酸酐為 nadic anhydride，其 norbornene 環上的雙鍵與甲基二矽氧烷 (tetramethyldisiloxane) 中上的活性氫在鉑的催化下進行矽氫化反應 (hydrosilylation)。剛開始時，norbornene 環上的雙鍵 (δ 6.3 ppm) 與四甲基二矽氧烷上的活性氫 (δ 4.7 ppm) 的積分比例為 2 : 1。反應 46 小時後，由於矽氫化反應發生會使兩位置以等比例下降最後消失，同時生成的碳矽鍵中碳上的氫 (δ 0.6 ppm)。

純化後的產物以 $^1\text{H-NMR}$ (圖 3-1) 及 $^{13}\text{C-NMR}$ (圖 3-2) 鑑定無誤，再以 FT-IR (圖 3-3) 分析其結構，發現酸酐的特性吸收 1856、1780 cm^{-1} (anhydride, C=O stretching) 及 1221 cm^{-1} (anhydride, C—O—C stretching) 仍存在。Norbornene 環上的雙鍵特性吸收 1680 cm^{-1} (C=C, stretching) 則消失，並在 1225 cm^{-1} (C—Si stretching) 及 1082 cm^{-1} (Si—O—Si stretching) 有吸收峰的存在，顯示矽氧烷基團已成功地經由矽氫化反應接在酸酐的兩端上。

化合物 II : N,N'-bis(5-hydroxynaphthalenyl)-5,5'-(1, 1,3,3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2,3-dicarboximide

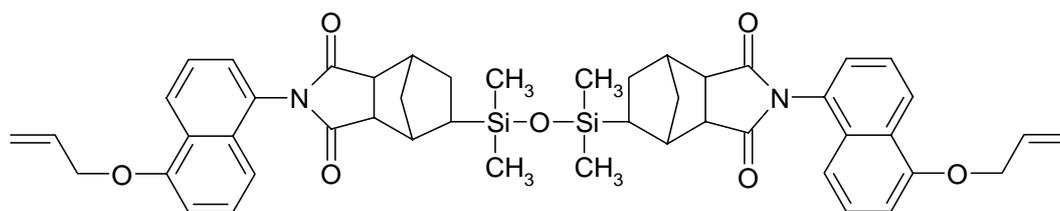


本反應為亞醯胺化反應 (imidization)，即萘環上的NH₂官能基對酸酐作開環反應。將合成出的化合物 II 純化並烘乾後，以¹H-NMR (圖 3-4) 鑑定，觀察到 δ 6~8 ppm 之間生成之 peak 為萘環上的氫，再以¹³C-NMR (圖 3-5) 確認其主結構無誤。

接著以 FT-IR (圖 3-6) 分析其結構，於 1776、1697 cm⁻¹ 處有明顯的亞醯胺特性吸收，顯示產物已成功地完成亞醯胺化。而且在 3100~3500 cm⁻¹ 生成一寬廣的 OH 基吸收峰，為兩端羥基的特性吸收。



化合物 N1 : N,N'-bis [5-(allyloxy)hydroxynaphthalenyl] -5,5'-(1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboximide

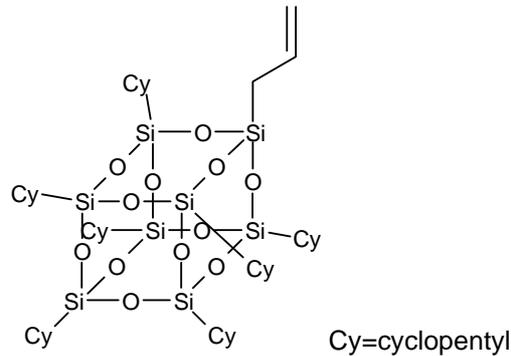


本反應為化合物 II 與 Allyl Bromide 進行醚化反應而得，將合成出的化合物 N1 純化乾燥後，由測出之¹H-NMR (圖 3-7) 來看，可觀察到在 δ 4.7、5.3、5.4、6.1 ppm 處所生成之 peak，屬於醚基上的 Allyl group，再以¹³C-NMR (圖 3-8) 鑑定無誤。

而從 FT-IR (圖 3-9) 分析其結構，可以明顯發現因醚化反應的發

生，原來在 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 寬廣的OH基吸收峰消失，而知醚化反應完全，順利接上Allyl group。

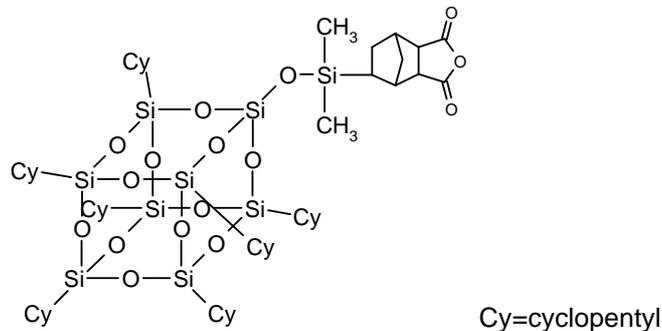
化合物 POSS-D：AllylCyclohexyl-POSS



將合成出的化合物純化乾燥，經 $^1\text{H-NMR}$ （圖 3-10）及 $^{13}\text{C-NMR}$ （圖 3-11）鑑定，在 $^1\text{H-NMR}$ 圖中，除了原有POSS上五碳環的peak，增加了Ally group雙鍵的peak δ 4.8、5.75 ppm。接著從FT-IR（圖 3-12）分析其結構，由於此反應是醚化反應，起始物的OH基吸收峰會隨著反應結束而消失，同時出現 1600 cm^{-1} 的吸收（ $\text{C}=\text{C}$ ，stretching），證明醚化反應完全，成功接上雙鍵。

化合物 POSS-A：5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride

DimethylsilanylCyclopentyl-POSS



本反應同樣為矽氫化反應（hydrosilylation），使用酸酐為nadic

anhydride，其norbornene環上的雙鍵與POSS上的活性氫在鉑的催化下進行反應。隨著反應進行，POSS上的活性氫peak會隨著反應程度增加而下降。反應約46小時後，以 $^1\text{H-NMR}$ 觀察到活性氫peak完全消失，停止反應並純化得到產物。

反應完全後以 $^1\text{H-NMR}$ （圖 3-13）及 $^{13}\text{C-NMR}$ （圖 3-14）鑑定無誤，再以FT-IR（圖 3-15）分析其結構，發現酸酐的特性吸收 1850 、 1778 cm^{-1} （anhydride， $\text{C}=\text{O}$ stretching）及 1221 cm^{-1} （anhydride， $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretching）的peak生成。Norbornene環上的雙鍵特性吸收 1680 cm^{-1} （ $\text{C}=\text{C}$ ，stretching）則消失，顯示nadic anhydride已成功地經由矽氫化反應接在POSS上。



3.3 交聯行為分析

3.3.1 動態 DSC 分析

配方一(N1/POSS-D/peroxide)

當量比		最大放熱溫度 (°C)
配方一	1/0/0.01	189.5 206.5
	1/0.05/0.01	188.2 205.7
	1/0.1/0.01	187.1 204.5

表 3-1 配方一各組試樣動態 DSC 分佈

依照配方表將單體與硬化劑依比例混合，取 5-10mg 置於鋁樣品盤內，於氮氣環境下，以升溫速率每分鐘 10 °C，由 35 °C 升溫至 250 °C，得到各交聯反應的放熱溫度曲線。觀察其放熱峰，選定前段二分之一為 pre-cure 溫度，最大放熱點為 cure 溫度，最後取後段二分之一為 post-cure 溫度。

圖 3-16 顯示配方一反應時的放熱區間為 160-225 °C，最大放熱溫度在 185-205 °C，因此選取硬化條件溫度如下(N1/POSS-D/peroxide)：

1/0/0.01：170 °C (30 分鐘)，195 °C (2 小時)，220 °C (30 分鐘)

1/0.05/0.01：165 °C (30 分鐘)，195 °C (2 小時)，225 °C (30 分鐘)

1/0.1/0.01：170 °C (30 分鐘)，195 °C (2 小時)，220 °C (30 分鐘)

配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)

當量比		最大放熱溫度 (°C)
配方二	1/0.8/0	141.9
	1/0.8/0.03	139.1
	1/0.8/0.05	149.1
	1/0.8/0.1	158.4

表 3-2 配方二各組試樣動態 DSC 分佈

圖 3-19~21 顯示配方二反應時的放熱區間 140-195 ，最大放熱溫度在 140-160 之間，選取的硬化條件溫度如下 (ERL-4221/anhydride/POSS-A):

1/0.8/0 : 125 (1 小時) , 140 (3 小時) , 160 (1 小時)
1/0.8/0.03 : 125 (1 小時) , 140 (3 小時) , 160 (1 小時)
1/0.8/0.05 : 130 (1 小時) , 150 (3 小時) , 165 (1 小時)
1/0.8/0.1 : 140 (1 小時) , 160 (3 小時) , 175 (1 小時)

3.3.2 紅外線光譜分析

配方二為酸酐交聯劑與環氧樹脂進行開環的反應機構，圖 3-18 ~3-25 為四組試樣(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0, 1/0.8/0.03, 1/0.8/0.05, 1/0.8/0.1) IR 的疊圖與相減圖。利用加熱器與 FT-IR 作連結，將混合均勻的試樣隨圖上的硬化溫度與時間加熱硬化並追蹤 IR 圖譜。定苯環 $\nu_{C=C}=1511\text{ cm}^{-1}$ 吸收為內標準，觀察到當環氧樹脂 ERL-4221 與酸酐硬化劑進行交聯反應時， 904cm^{-1} 附近(epoxy ring) 及 $1780,1856\text{cm}^{-1}$ (anhydride C=O) 的位置有隨時間增長而吸收強度下降的趨勢，並在 1737cm^{-1} (ester C=O) 的位置逐漸形成一個因為酸酐開

環形成酯基強烈的吸收訊號。而後當加熱溫度到達post-cure溫度，此時環氧基、酸酐官能基變化趨於穩定，顯示環氧樹脂之聚合反應已經結束。



3.4 交聯產物性質分析

3.4.1 交聯產物熱性質分析

(1) 熱重損失分析

我們藉由TGA得到交聯產物的起始熱裂解溫度(Td)及殘餘焦炭(Char Residual)分率。這裡將熱重損失為5%時的溫度定義為起始熱裂解溫度；在800°C下，殘餘物之重量比率定義為殘餘焦炭分率。圖3-26、3-27是配方一與配方二各組系統交聯產物的TGA曲線圖，將全部產物的起始熱裂解溫度與800°C殘餘焦炭分率整理於表3-3、3-4。從TGA圖可知，N1/POSS-D/peroxide系統三組產物的起始熱裂解溫度隨著POSS-D添加比例增加而升高。POSS-D為矽氧烷化合物，加上結構中的亞醯胺基，可以提升材料的熱穩定性⁴⁶(Mittal, K. L. 實驗所得知具備芳香環、高度對稱性以及剛性鏈結構之聚亞醯胺擁有極佳的耐熱性)，因而有很高的熱裂解溫度與殘餘焦炭分率。同樣地，ERL-4221/anhydride/POSS-A系統四組產物的熱裂解溫度也隨著矽氧烷化合物POSS-A添加比例增加而升高，說明POSS-A的矽氧結構有效地提升了整體的熱穩定性。

配方一(N1/POSS-D/peroxide)

當量比		起始熱裂解溫度 ()	800 殘餘焦炭分率(%)
配方一	1/0/0.01	359.1	13.6
	1/0.05/0.01	365.5	11.3
	1/0.1/0.01	383.4	13.3

表 3-3 配方一交聯產物之 TGA 分析結果

配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)

當量比		起始熱裂解溫度 (°C)	800 殘餘焦炭分率(%)
配方二	1/0.8/0	263.6	0.3
	1/0.8/0.03	269.7	3.3
	1/0.8/0.05	291.2	6.4
	1/0.8/0.1	281.3	8.8

表 3-4 配方二交聯產物之 TGA 分析結果

(2)玻璃轉移溫度與熱膨脹係數分析

當量比		玻璃轉移溫度 Tg ()
配方一 (N1/POSS-D/peroxide)	1/0/0.01	235.8
	1/0.05/0.01	232.8
	1/0.1/0.01	230.8

表 3-5 配方一各組之玻璃轉移溫度

我們這裡用DSC來量測配方一各組之玻璃轉移溫度，取其放熱曲線中（圖 3-28），相變化轉折點之中點為其玻璃轉移溫度。從表 3-5 發現，各組成之玻璃轉移溫度均在 230 以上，數值相當接近。就分子量的大小而言，POSS/聚醯胺奈米複合材料的分子量應大於純的聚醯胺材料的分子量，其玻璃轉移溫度應該會較高，但結果卻是相當接近，這可能是因為POSS分子接在聚亞醯胺分子鏈末端造成分子鏈堆疊較不緊密(free volume變大)，使得Tg大小幾乎不變。一般來說高Tg對材料而言是項良好的特性，配方一產物雖然擁有高的Tg，但這裡卻遭遇到成膜性不佳且易脆的問題，使得該組配方無法進行熱膨脹係數量測與分析

材料的熱膨脹係數是以熱機械分析法(TMA)來測定，一般而言大部份材料之大小會隨著溫度之升高而膨脹，當溫度到達玻璃轉移溫度，其熱膨脹係數會有較大的變化。圖 3-30~3-33 為配方二各產物的 TMA 曲線圖，我們取尺寸變化率較大的曲線求得玻璃轉移溫度，就玻璃轉移溫度之前的數據計算得到熱膨脹係數，另外與 DSC 量測到之玻璃轉移溫度作互相對照。圖 3-29 為配方二產物之放熱曲線，玻璃轉移溫度與熱膨脹係數列於表 3-6。

在配方二系統中，由 DSC 量到的玻璃轉移溫度較 TMA 高，應是兩種儀器計算的方法不同所致，但均可看出玻璃轉移溫度隨著 POSS 的當量上升有略微下降的趨勢，由於 POSS 為矽氧烷結構，會降低環氧樹脂的反應性，使得交聯密度下降。整體而言，下降的幅度並不多，仍維持一定的玻璃轉移溫度。

觀察表 3-6，配方二各組之熱膨脹係數在 80~100 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ 。加入 POSS 的含量越多，自由體積會變大，熱膨脹係數也會更高。對於電子封裝材料的應用來說，較低的膨脹係數產生較小的內應力，不良率也會較低。從實驗得到的數據看來，增加的幅度不如想像中的嚴重，對此種問題，可藉由化學結構的修飾，或是黏著劑的使用來降低熱膨脹係數來改善之。

當量比		玻璃轉移溫度 () from DSC	玻璃轉移溫度 () from TMA	熱膨脹係數 ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$)
配方二 (ERL-4221/anhydride/POSS-A)	1/0.8/0	149.9	132.1	80.7
	1/0.8/0.03	139.2	122.6	100.1
	1/0.8/0.05	148.1	131.0	86.4
	1/0.8/0.1	142.4	127.5	98.3

表 3-6 配方二各組之玻璃轉移溫度與熱膨脹係數

3.4.2 凝膠分率測試

交聯硬化後的試片在 SOXHLET 裝置中以丙酮萃取三天後，經由真空烘箱烘乾秤重，計算得到表 3-1 結果。交聯前，反應的單體與硬化劑皆可溶於丙酮之中，而交聯後產物則不溶於丙酮。藉由凝膠分率的測試，可以將未反應的小分子洗去，殘餘重量的百分率越高，交聯程度也就越高。分析其凝膠分率，配方一產物的凝膠分率略高於配方二，主要因為配方一的反應為加成聚合反應，經由起始劑產生 free radical 後，單體本身進行加成聚合，與配方二之環氧樹脂硬化反應相較，無硬化劑未反應完全之問題，而且矽氧烷會略為降低環氧樹脂的反應性。不過兩系統皆有不錯的凝膠分率，說明兩系統反應完全，交聯程度高。



當量比		凝膠分率(%)
配方一 (N1/POSS-D/peroxide)	1/0/0.01	91.3
	1/0.05/0.01	88.7
	1/0.1/0.01	93.6
配方二 (ERL-4221/anhydride/POSS-A)	1/0.8/0	84.4
	1/0.8/0.03	82.6
	1/0.8/0.05	87.1
	1/0.8/0.1	84.9

表 3-7 各組交聯產物之凝膠分率

3.4.3 介電常數測試

交聯後薄膜試片的介電常數是利用在量測頻率為 1 MHz 的條件下，量測試片在乾燥的電容值而計算出試片的介電常數。表 3-8 結果顯示各系統交聯產物的介電常數約 3.3~2.6 之間，較原來純的矽氧烷聚亞醯胺材料與環氧樹脂低，可見導入 POSS 結構，能夠有效降低材料的介電常數⁴⁷⁻⁵⁰（文獻中提及藉由包含空氣($\epsilon=1$)來降低其介電常數，形成所謂的多孔性材料）。

一般純聚亞醯胺的介電常數為 3.35 左右，而配方一之 POSS/聚亞醯胺奈米複合材料的介電常數均較純聚亞醯胺的介電常數低，其中效果最為明顯的為由 3.3 降到 2.6。這表示 POSS 的加入可以降低聚亞醯胺的介電常數，造成低介電常數可能的原因包括：

1. POSS 分子中所包含的奈米孔洞均勻分散在聚亞醯胺中。
2. POSS 分子接在聚亞醯胺的側邊造成分子鏈堆疊較不緊密。
3. POSS 分子的受極化程度比聚亞醯胺低。

配方二的介電常數同樣隨著 POSS 的含量增加而下降，但效果並不明顯，僅僅由 3.3 降到 3.0，原因是環氧樹脂開環後產生的羥基沒有完全反應，使得產物的極性提高，介電常數也因而變高。

當量比		介電常數
配方一 (N1/POSS-D/peroxide)	1/0/0.01	3.3
	1/0.05/0.01	2.9
	1/0.1/0.01	2.6
配方二 (ERL-4221/anhydride/POSS-A)	1/0.8/0	3.3
	1/0.8/0.03	3.2
	1/0.8/0.05	3.2
	1/0.8/0.1	3.0

表 3-8 各組交聯產物的介電常數

第四章 結論與未來展望

本研究成功合成出含矽氧烷亞醯胺的雙鍵單體N1、末端接上雙鍵及酸酐的多面體倍半矽氧烷寡聚物POSS-D與POSS-A。並以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及FT-IR鑑定其結構無誤。

在 N1/POSS-D/peroxide 系統中，控制不同含量的 POSS 比例於聚亞醯胺高分子中，進而探討 POSS 含量對於聚亞醯胺高分子的影響。利用雙鍵共聚，可以有效地將 POSS 分子分散於聚亞醯胺高分子中。此奈米複合材料可得到一較純的聚亞醯胺高分子低的介電常數，隨著 POSS 含量增加而下降，最低可達到 2.6。而其熱裂解溫度介於 360~380°C 之間，熱穩定性相當良好。此外，雖然加入自由體積高的 POSS 分子會造成分子鏈堆疊不緊密，此種效果並不明顯，仍保有聚亞醯胺的高玻璃轉移溫度。

在 ERL-4221/anhydride/POSS-A 中，以 POSS 分子充當硬化劑導入環氧樹脂的主鏈中。添加比例 10% 時，介電常數由原來的 3.3 下降到 3.0，說明少量的 POSS 分子即有使介電常數下降的效果。POSS 分子由矽氧烷組成，具有良好的熱穩定性，隨著 POSS 含量的增加，熱裂解溫度也得以提昇。

然而 N1/POSS-D/peroxide 系統具有較差的機械性質，交聯試片易脆，未來可以加入韌性較佳的環氧樹脂形成 IPN 結構來加以改進這項缺點。

第五章 參考文獻

1. Gudrun Schmidt, Matthew M. Malwitz, *Science* 8 (2003) 103 –108.
2. Roy, R.; Komarneni, S.; Roy, D. M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1984**, 22, 347.
3. Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B. A.; O'Horo, M. P.; Granguly, B. N.; Mehrota, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science* **1992**, 257, 219.
4. Gleiter, H. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 474.
5. Komarneni, S. *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1219.
6. Novak, B. M. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 422.
7. Hajji, P.; David, L.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Vigier, G. *J. Polym. Sci. : B Polym. Phys.* **1999**, 37, 3172.
8. Hsiue, G. H.; Kuo, W. J.; Huang, Y. P.; Jeng, R. J. *Polymer* **2000**, 41, 2813.
9. Selvan, S.T.; Hayakawa, T.; Nogami, M.; Moller, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7441.
10. Lin, B. H.; Morkved, T. L.; Meron, M.; Huang, Z.Q.; Viccaro, P. J.; Jaeger, H. M.; Williams, S. M.; Schlossman, M. L. *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 3180.
11. Zhang, J.; Wang, B. J.; Ju, X. ; Liu, T.; Hu, T. D. *Polymer* **2001**, 42, 3697.
12. Shao, P. L.; Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *J. Polym. Sci. : B Polym.*

Phys. **1996**, *34*, 873.

13. Premachandran, R.; Banerjee, S.; John, V. T.; McPherson, G. L.; Akkara, J. A.; Kaplan, D. L. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1342.
14. Huang, J. M.; Sooklal, K.; Murphy, C. J.; Ploehn, H. J. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3595.
15. Ajayan, P.M.; Schadler, L. S.; Giannaris, C.; Rubio, A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 750.
16. Gong, X. Y.; Liu, J.; Baskaran, S.; Voise, R. D.; Young, J. S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1049.
17. Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogawa, T.; Yanagawa, T.; Ogihara, T. *Sen-Igakkaishi*, **1996**, *52*, 457.
18. Cho, J. W.; Paul, D. R. *Polymer*, **2001**, *42*, 1083.
19. Shelley, J. S.; Mather, P. T. DeVries, K. L. *Polymer*, **2001**, *42*, 5849.
20. Fong, H.; Liu, W. D.; Wang, C. S.; Vaia, R. A. *Polymer*, **2001**, *42*, 775.
21. Usuki, A.; Hasegawa, N.; Kadoura, H.; Okamoto, T. *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 271.
22. Leu, C. M.; Wu, Z. W.; Wei, K. H. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 3016.
23. Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaille, J. Y. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365.
24. Hajji, P.; Cavaille, J. Y.; Favier, V.; Gauthier, C.; Vigier, G. *Polym. Composite* **1996**, *16*, 612.

25. Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061.
26. Zhang, C.; Laine, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000** *122*, 6979.
27. Laine, R. M.; Choi, J.; Lee, I. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 800.
28. Zhang, C.; Babonneau, F.; Bonhomme, C.; Laine, R. M.; Soles, C. L.; Hristov, H. A.; Yee, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8380.
29. Guizhi Li, Lichang Wang, Hanli Ni, and Charles U. Pittman Jr., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, Vol. 11, No. 3, September **2001**.
30. Zheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2375.
31. Gao, F.; Culbertson, B. M.; Tong, Y.; Schrick, S. R. *Polym. Prepr.* **2001**, *41*, 580.
32. Romo-Uribe, A.; Mather, P. T.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1857.
33. Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Romo-Uribe, A.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1194.
34. Bharadwaj, R. K.; Berry, R. J.; Farmer, B. L. *Polymer* **2000**, *41*, 7209.
35. Fu, B. X.; Hsiao, B. S.; White, H.; Rafailovich, M.; Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Phillips, S.; Lichtenhan, J. D.; Schwab, J. J. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 437.
36. 張俊彥, 積體電路製程及設備技術手冊, 八十六年七月.

37. Bogert, M. T.; Renshaw, R. R. *J. Am. Chem. Sci.* **1908**, 30, 1135.
38. Du Pont, *U. S. patent* 2,710,853.
39. Sato, K.; Haada, S.; Saiki, T.; Okubo, A. T.; Kimura, T.; Mukai, K.,
IEEE Trans. Parts, Hybrids and Packing, PHP-9, **1973**, 176
40. Yorkgitis E. M., “Siloxane Modified Epoxy Resin”, *Advances in Polymer Science, Epoxy Resins and Composites* 1,72,80 (1985)
41. Hedrick J. L., Haidae B., “Synthesis and Properties of Segmented and Black Poly(Hydroxy-Epoxy Resins and Composites 1”, 72 ,80 (1985)
42. Jianddong Tong, *J. Apply. Polym. Sci.*, **52**, 1373 (1994)
43. Shyue-Tzoo Lin, *Eur. Polym. J.*, **33**, 365 (1997)
44. Emel Yilgor, *Polym.*, **39**, 1691 (1998)
45. Eddy V. J., Hallgren J. E., Colborn R. E. *J. Polym. Sci. Part A*, **28**,
2417 (1990)
46. Mittal, K. L. in *polyimide: synthesis characterization and application*, Plenum, New York **1984**.
47. Gain, O.; Seytre, G.; Garapon, J.; Vallet, J.; Sillion, B. *ACS. Sym. Ser.*, **1995**, 603, 200.
48. Eashoo, M.; Buckley, L. J.; StClair, A. K. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1997**, 35, 173.
49. Hedrick, J. L.; Miller, R. D.; Hawker, C. J.; Carter, K. R.; Volksen, W.; Yoon, D. Y.; Trollsas, M. *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1049.
50. Carter, K. R.; DiPietro, R. A.; Sanchez, M. I.; Swanson, S. A. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 213.



—7.240

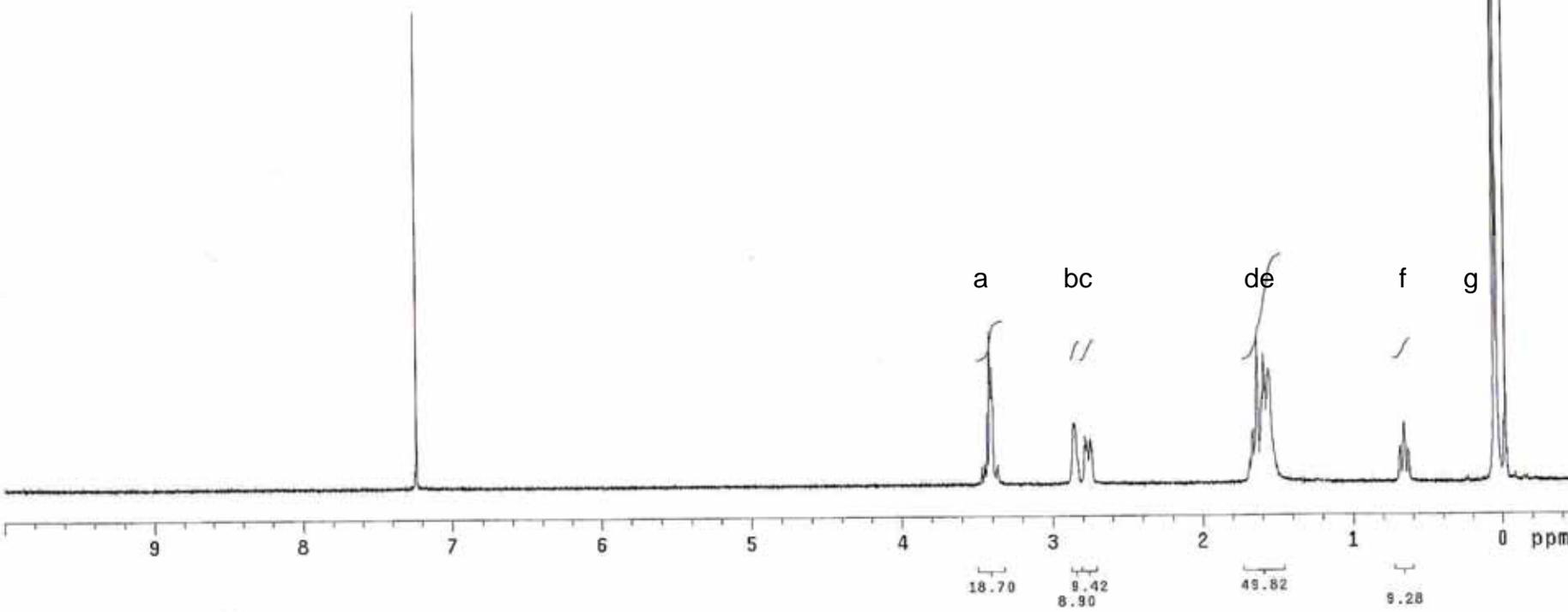
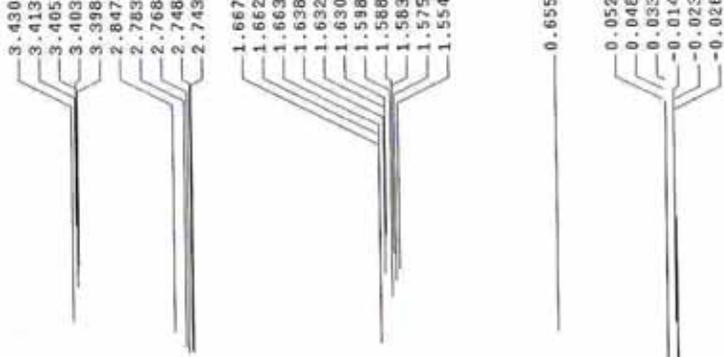
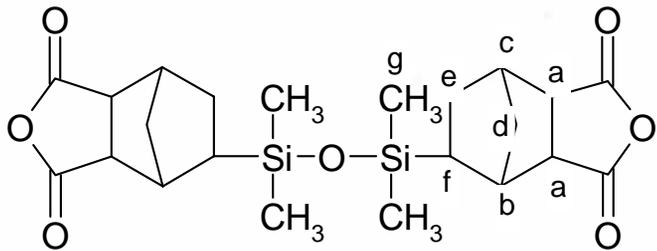
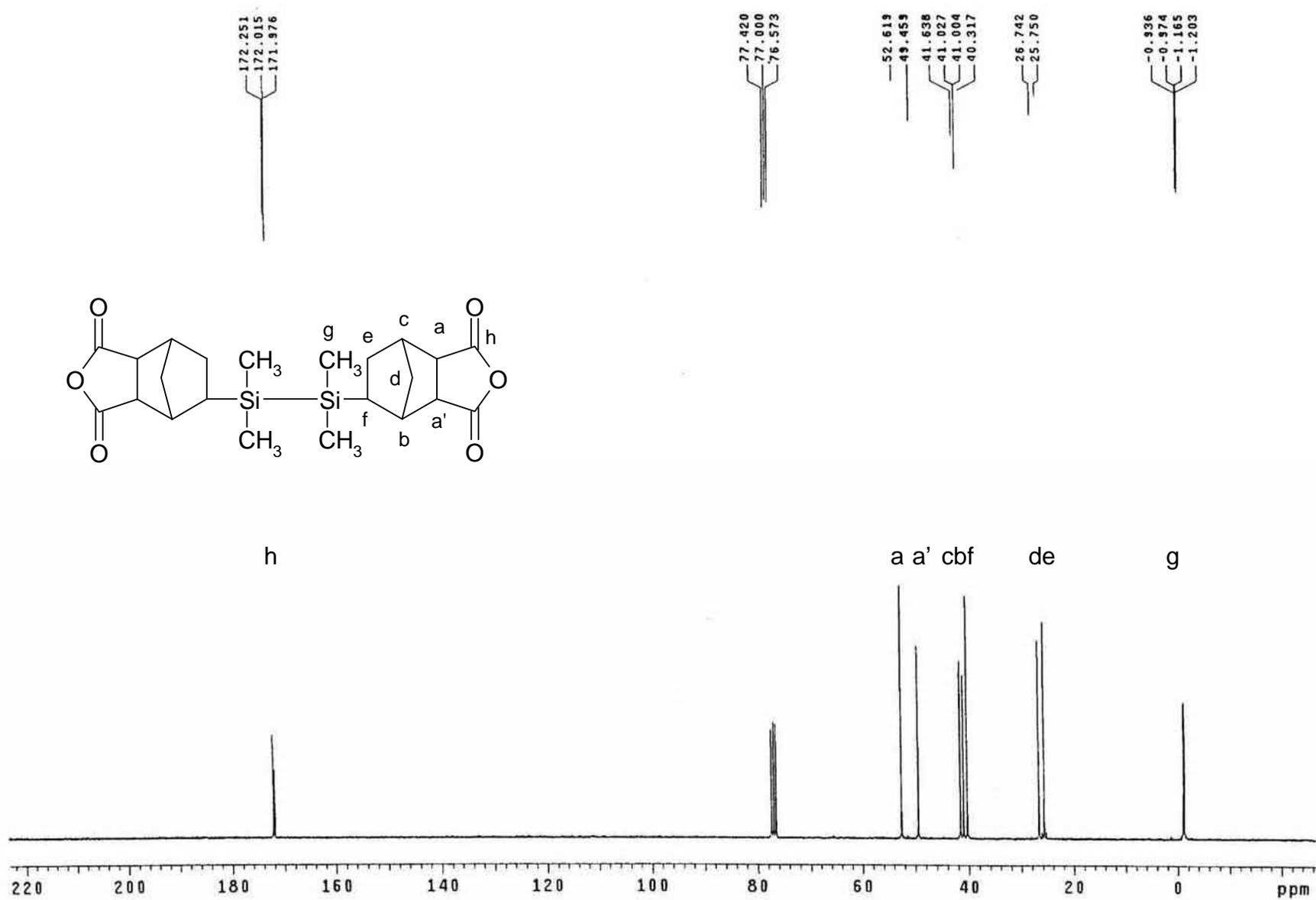


圖3-1 化合物 之¹H核磁共振光譜

圖3-2 化合物 之 ^{13}C 核磁共振光譜

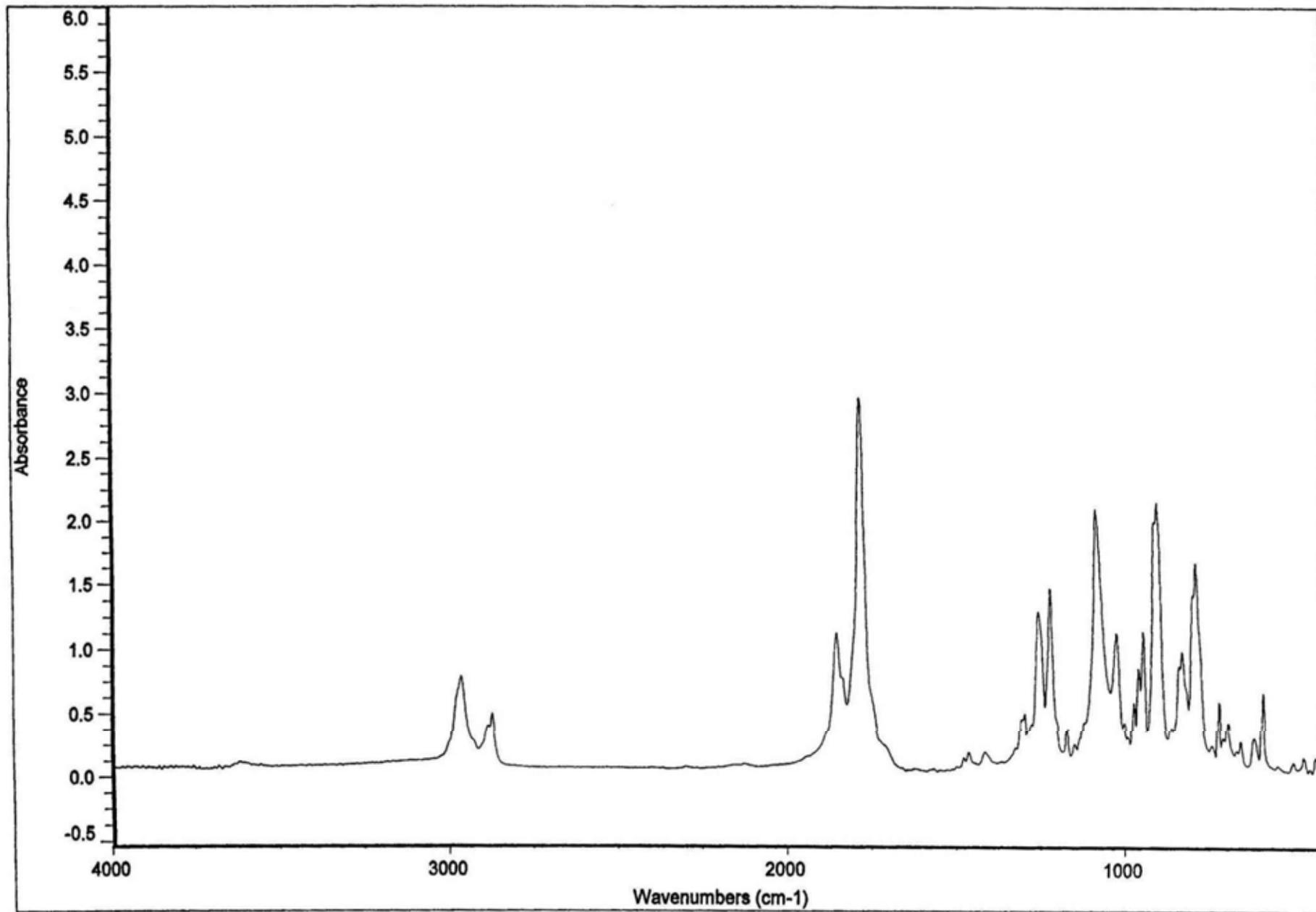
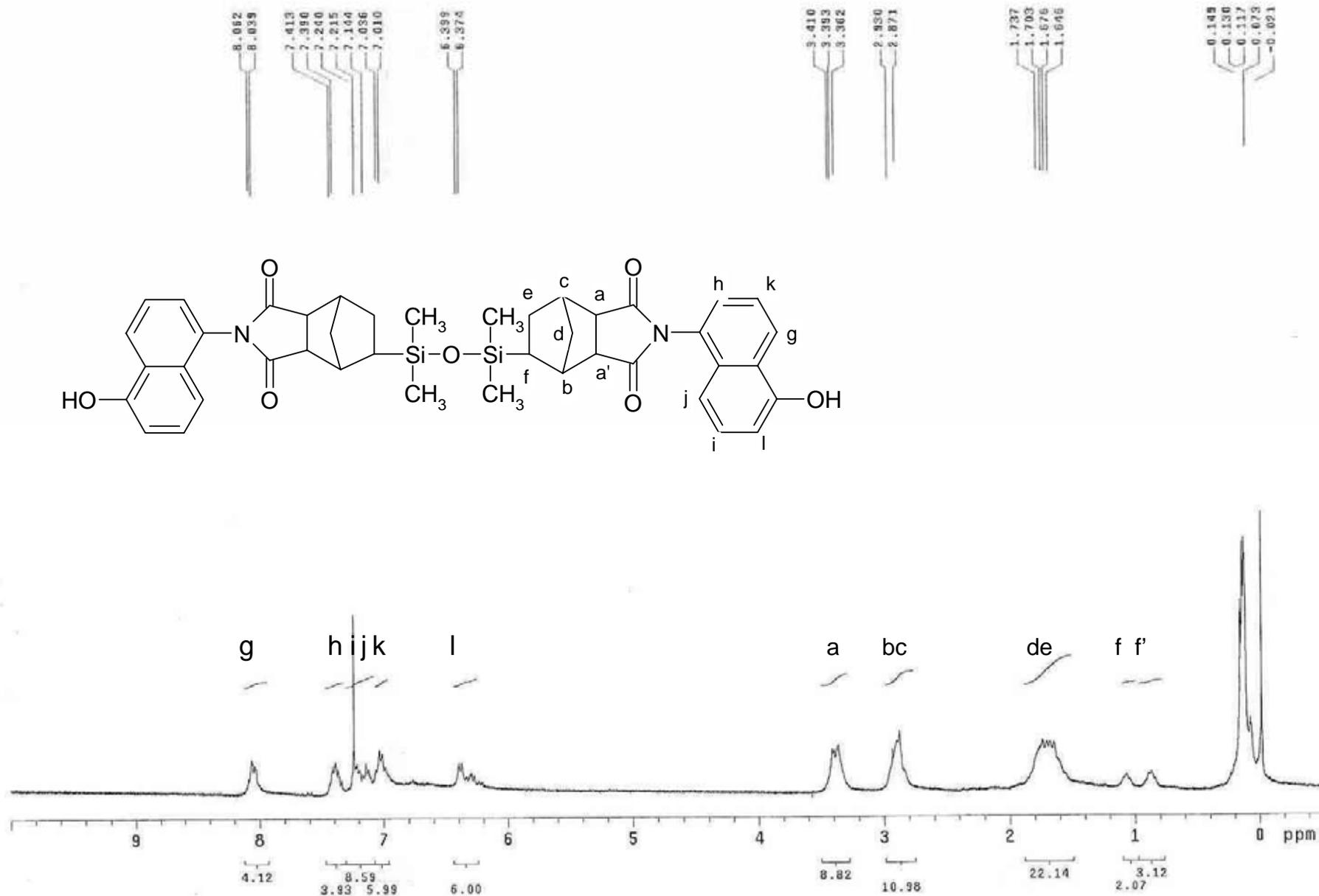


圖3-3 化合物 之紅外線光譜

圖3-4 化合物 之 ^1H 核磁共振光譜

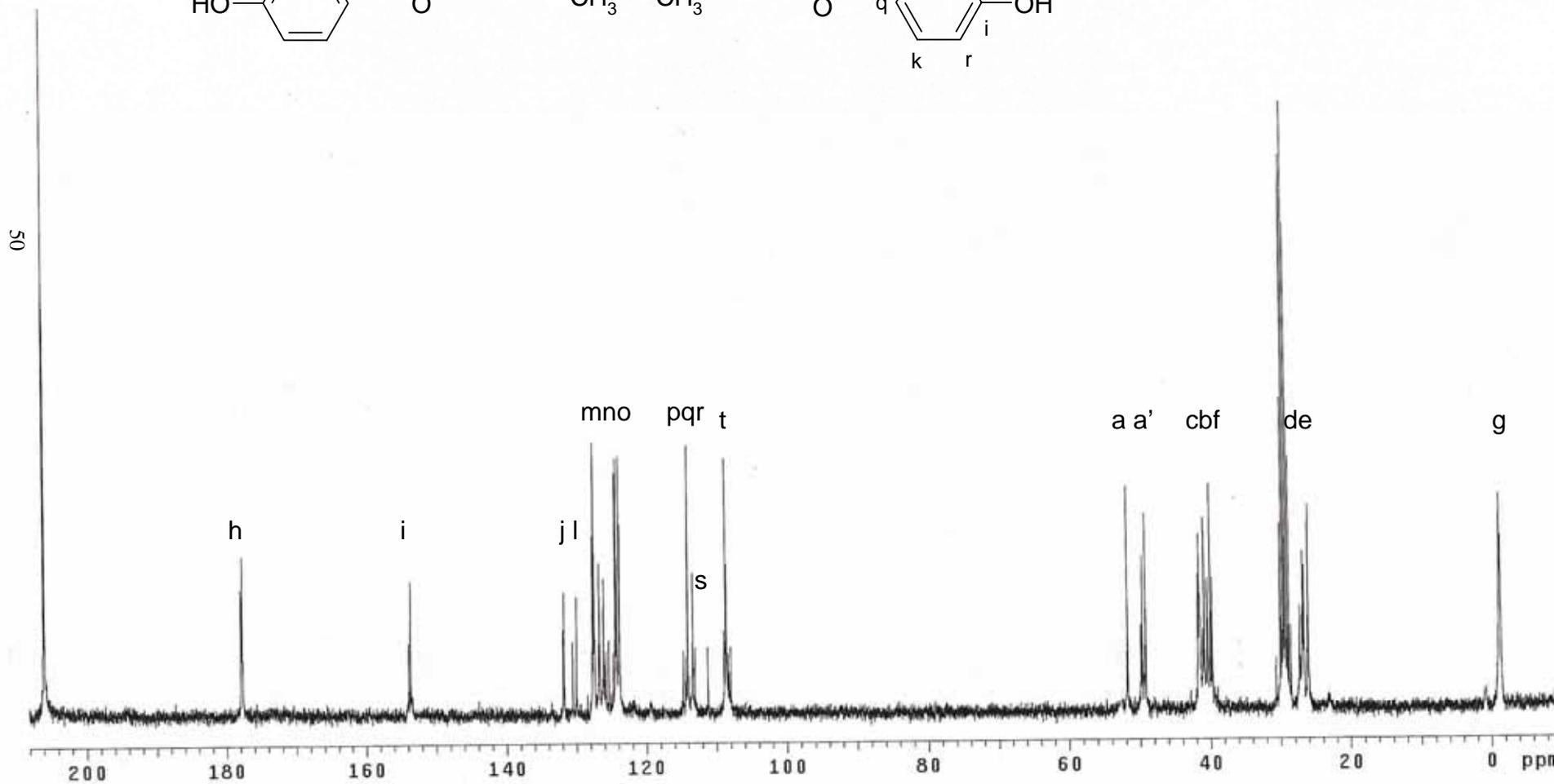
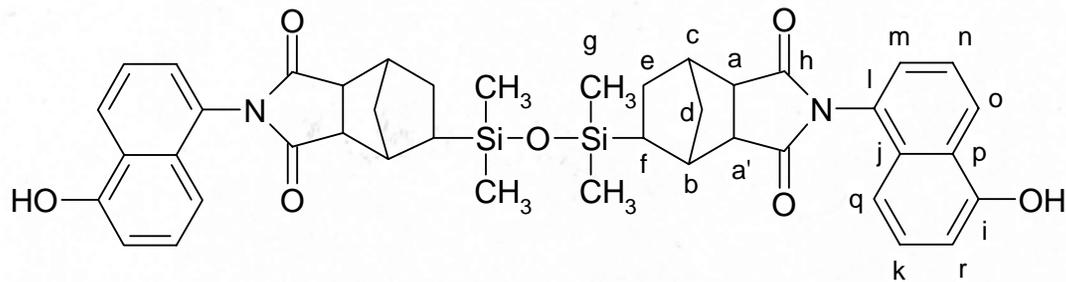


圖3-5 化合物 之¹³C核磁共振光譜

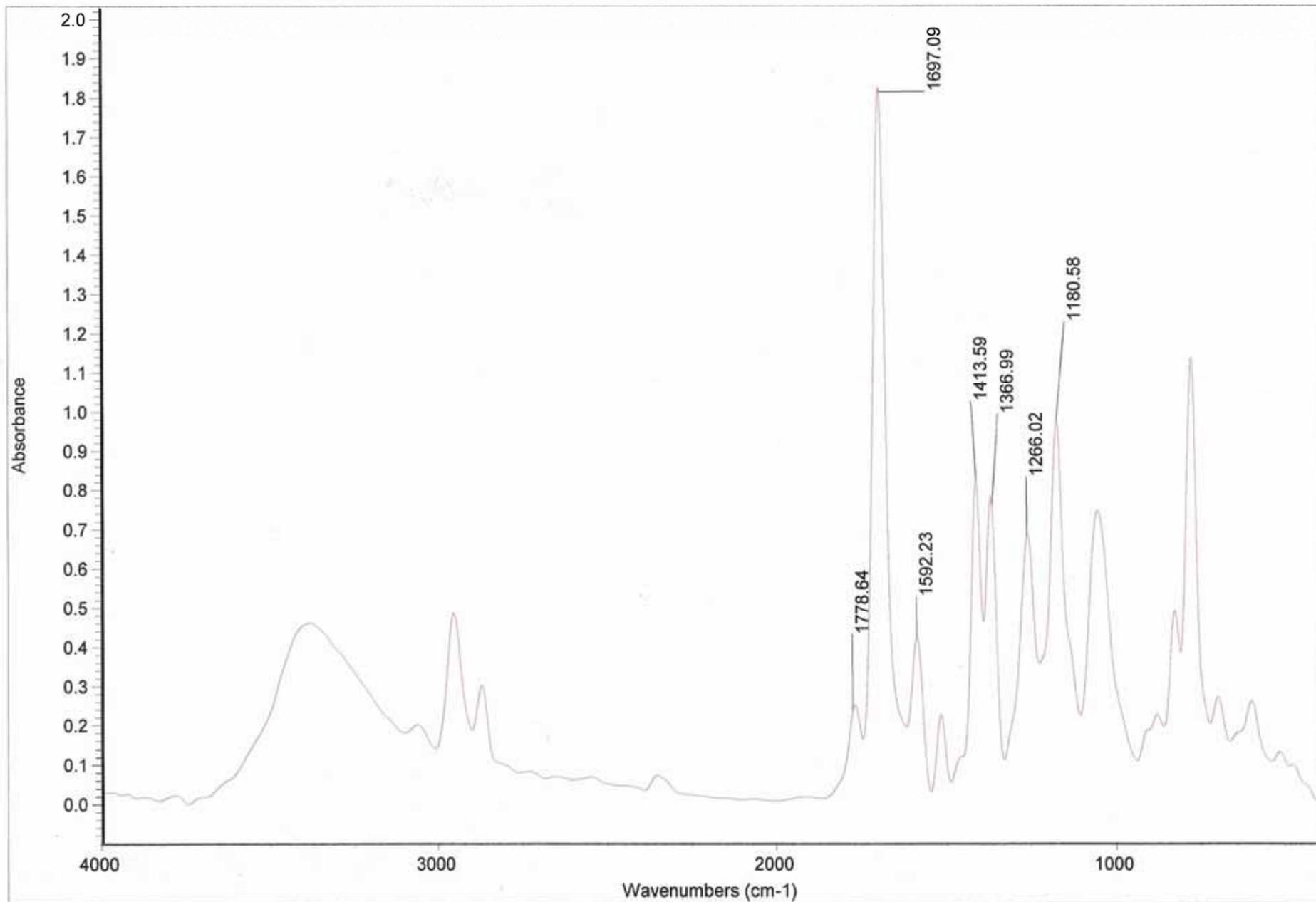
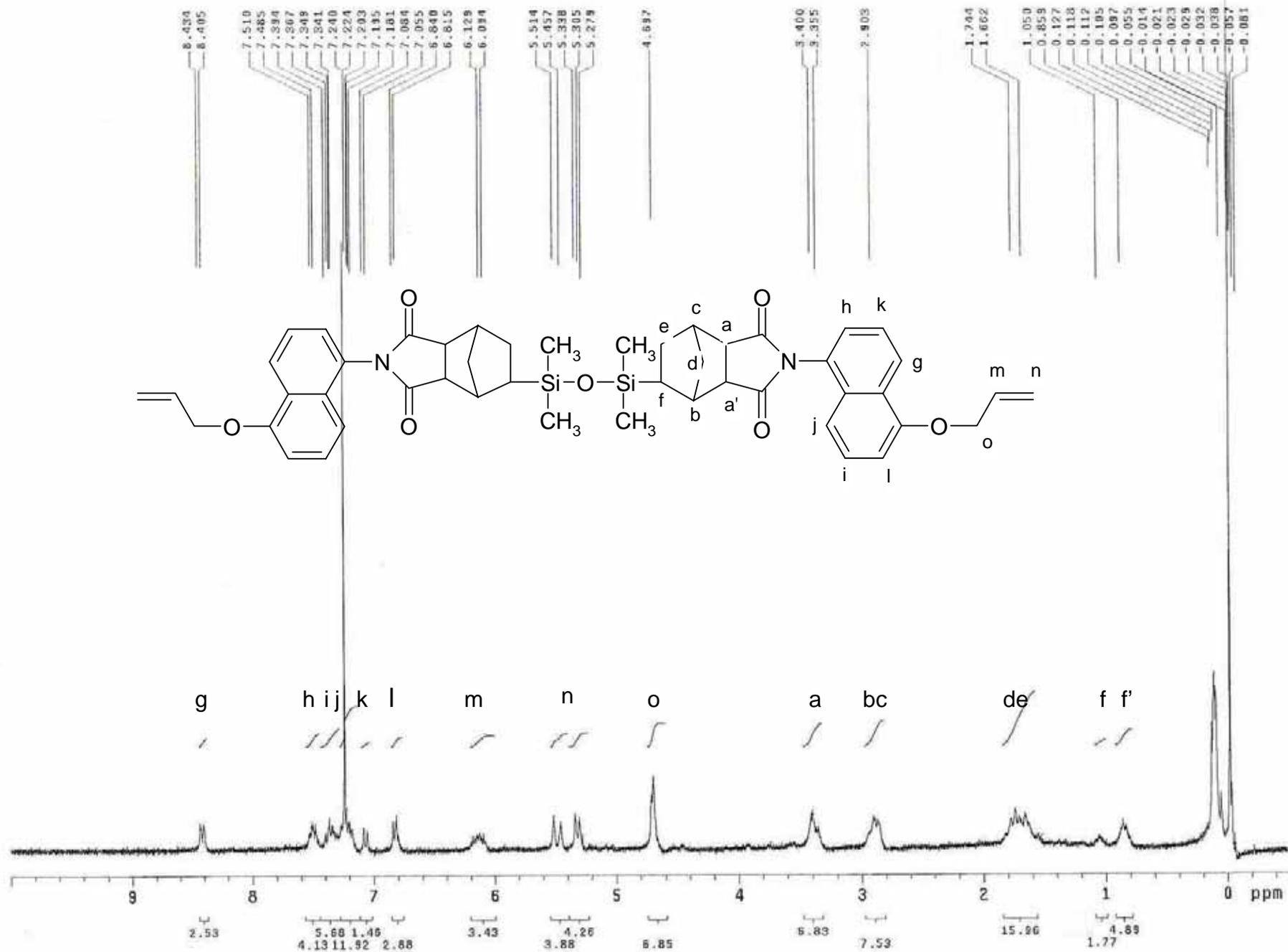
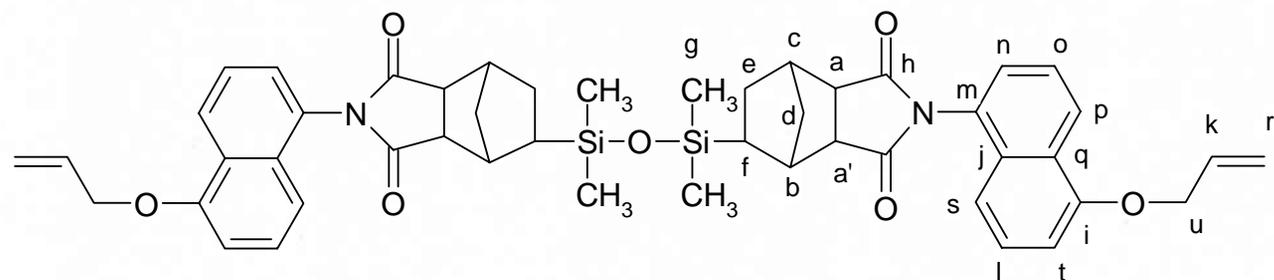


圖3-6 化合物 之紅外線光譜

圖3-7 化合物N1之 ^1H 核磁共振光譜



177.819
177.772
177.565

154.749

133.002
130.698
128.988
128.541
127.359
127.278
127.066
126.905
126.405
124.755
124.562
124.285
124.235
117.551
114.359
114.105
105.785
105.705

77.427
77.007
76.579
69.081

52.395
49.457
41.891
41.644
40.856
40.422
39.968
39.728

26.681
26.307
25.739

-0.669
-0.809

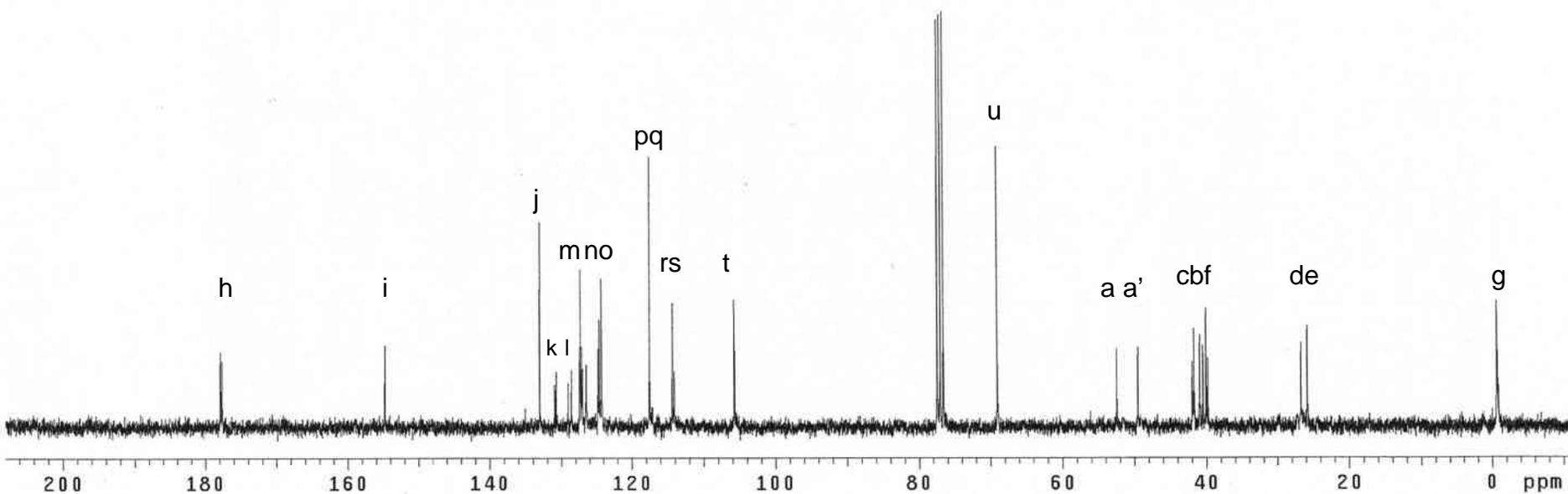


圖3-8 化合物N1之 ^{13}C 核磁共振光譜

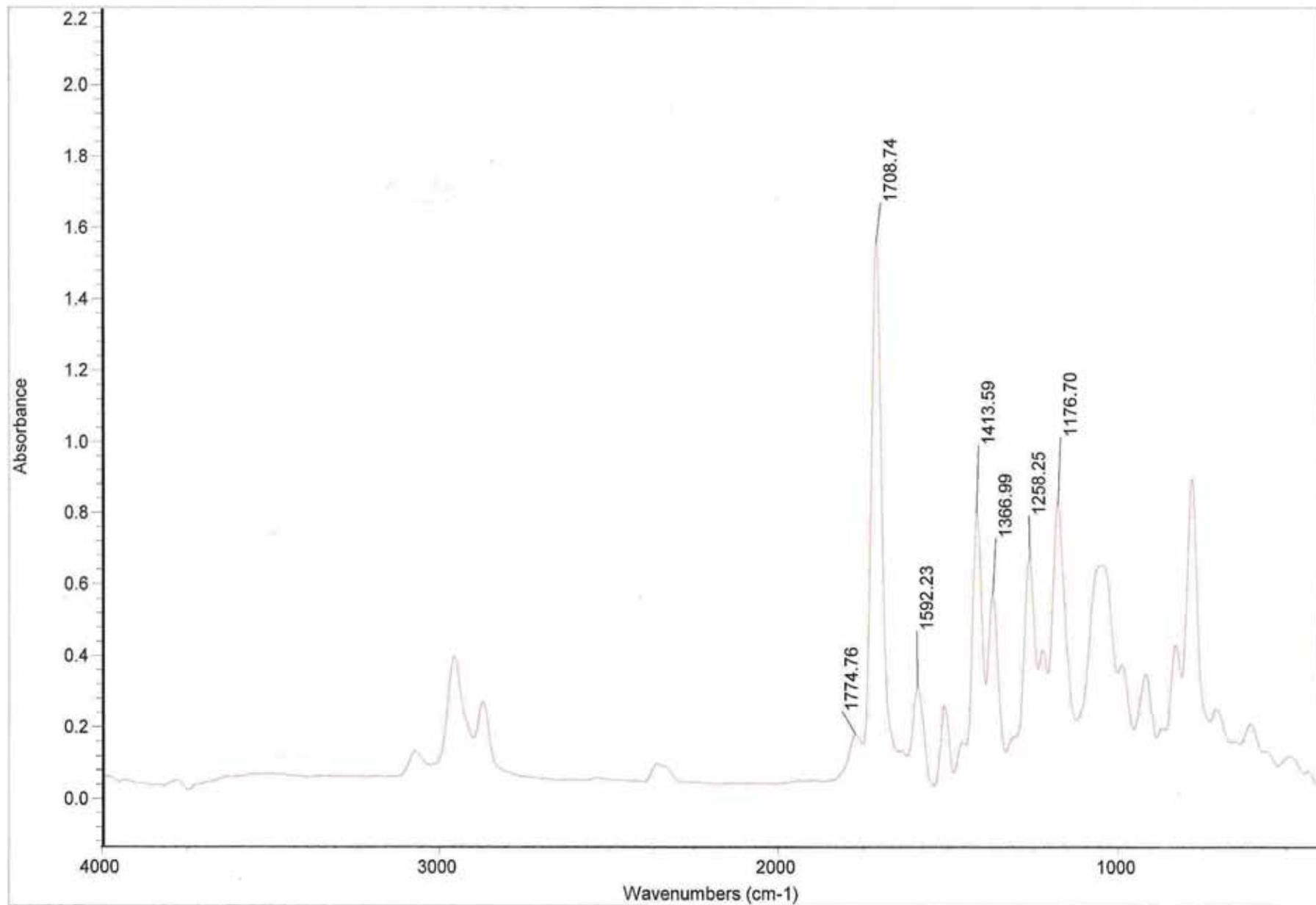


圖3-9 化合物N1之紅外線光譜

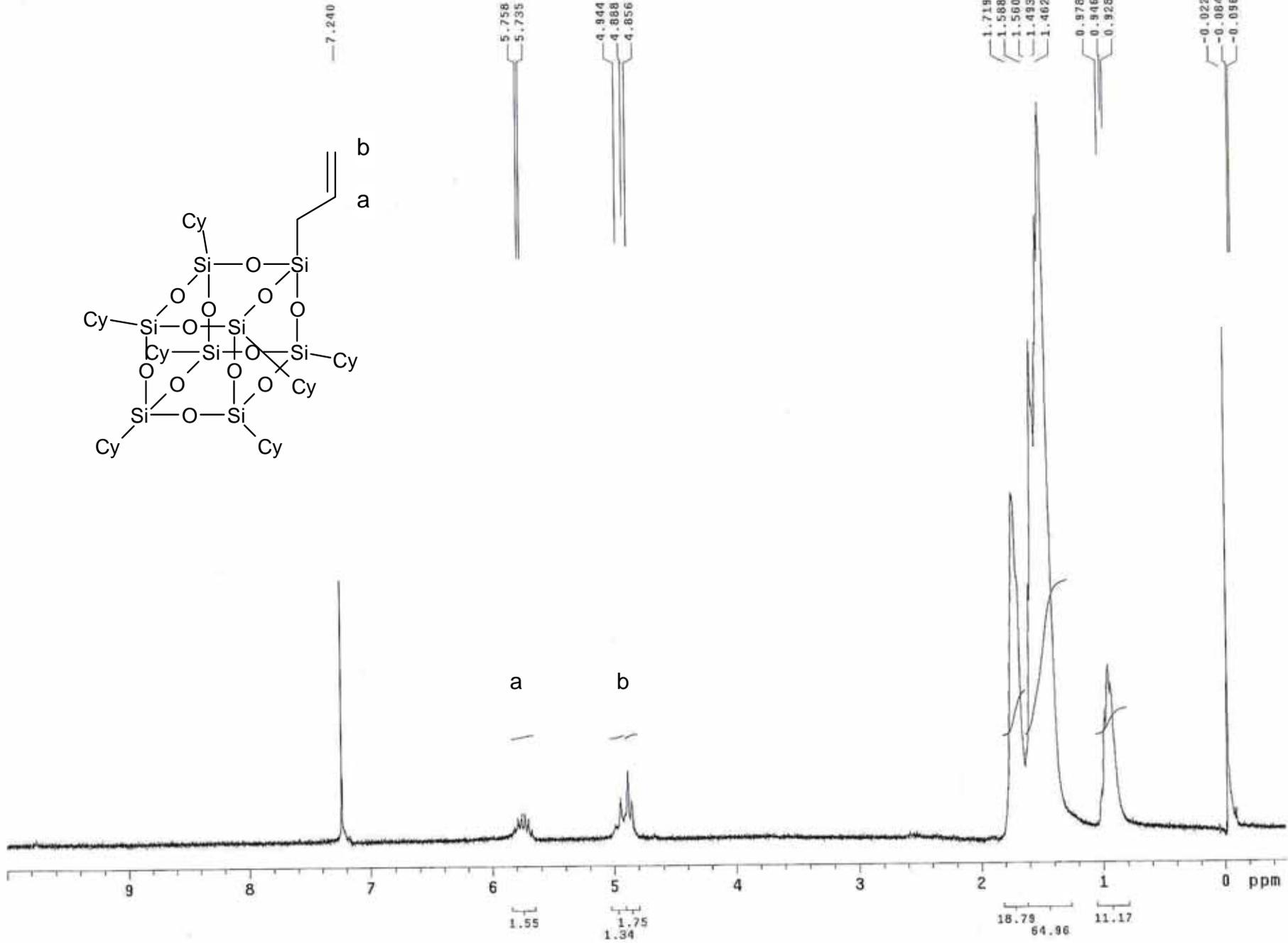


圖3-10 化合物POSS-D之¹H核磁共振光譜

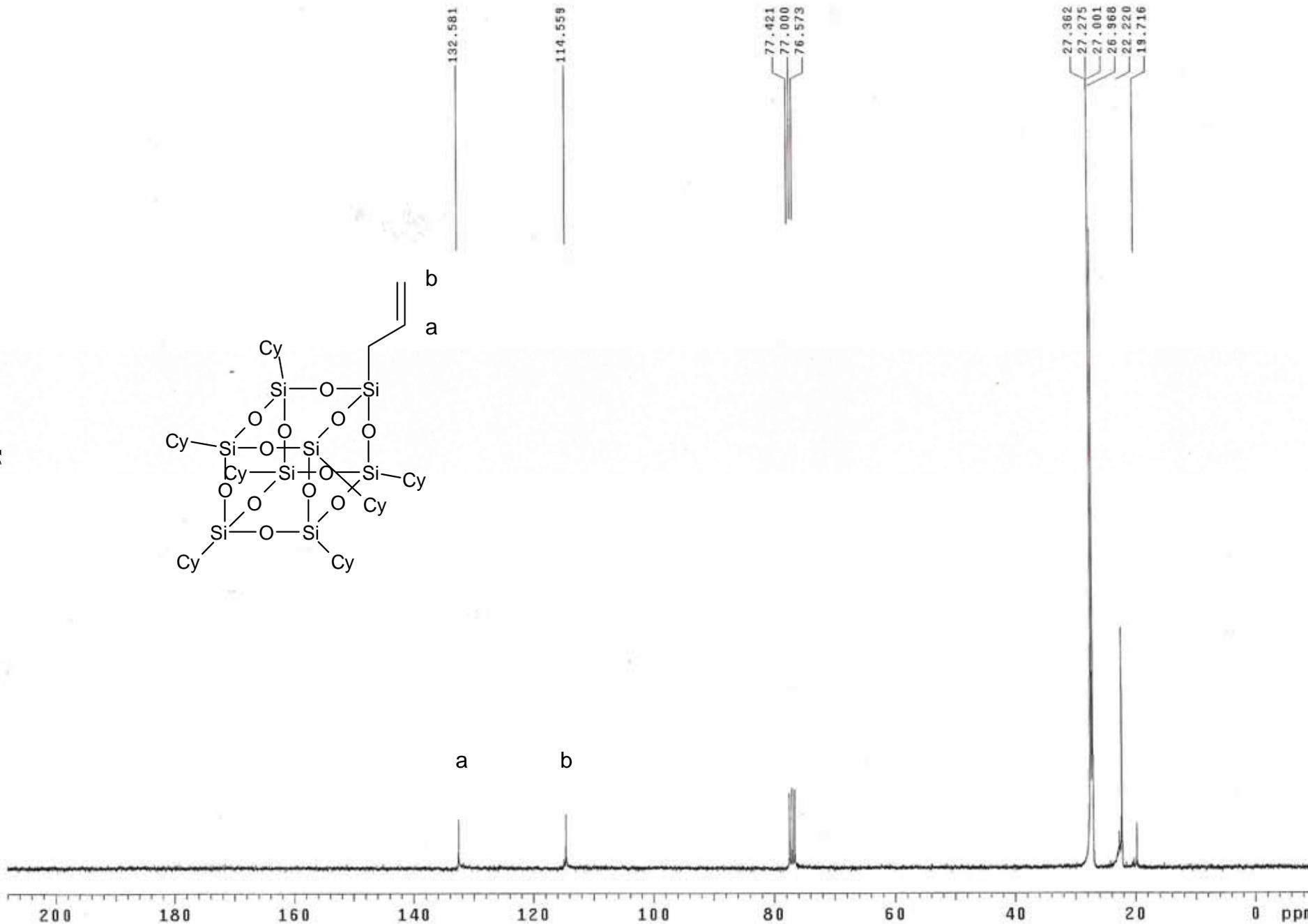
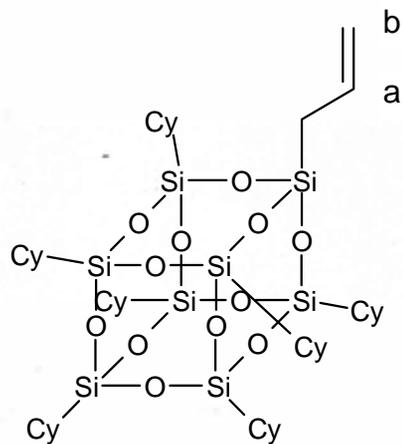


圖3-11 化合物POSS-D之¹³C核磁共振光譜

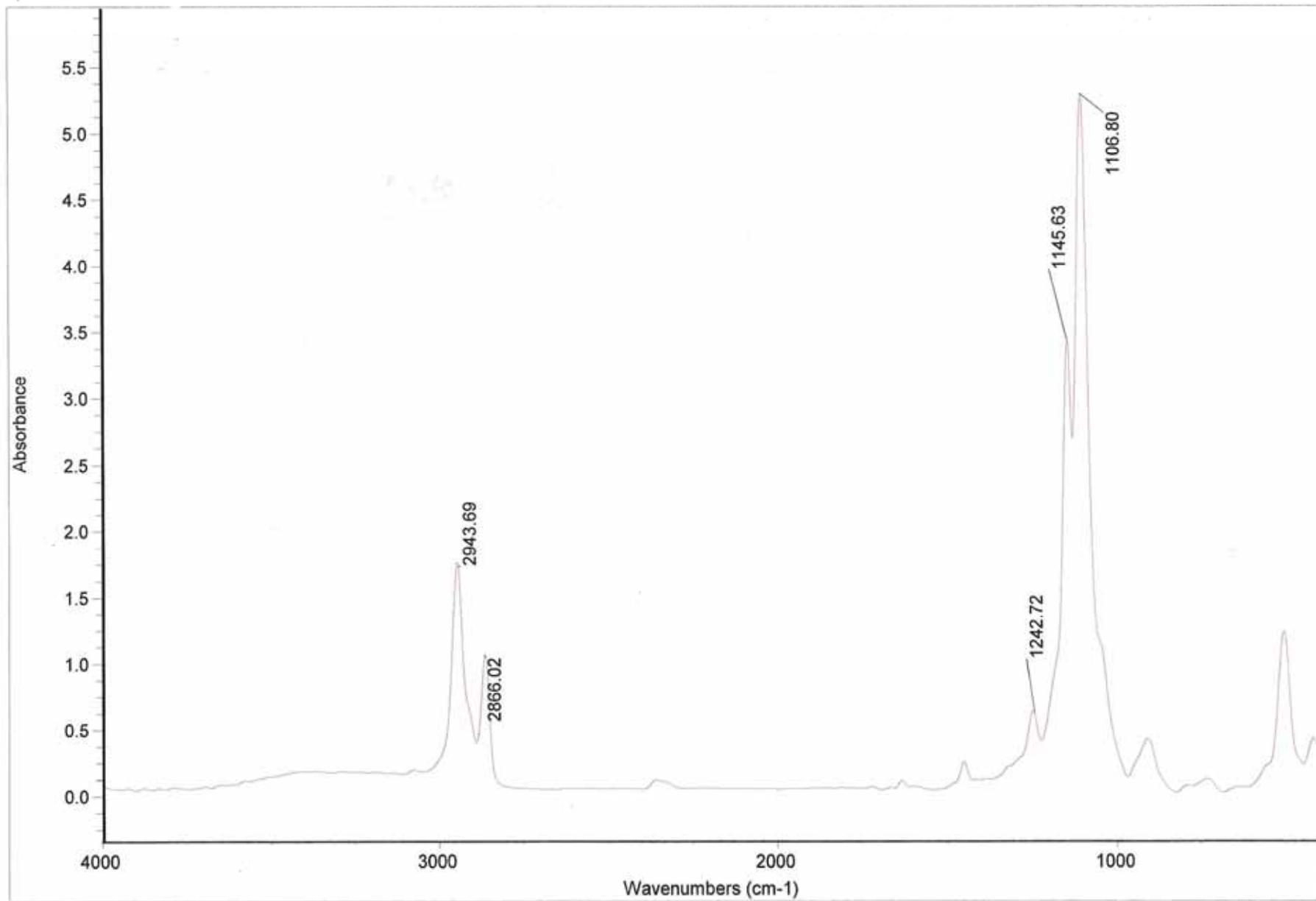


圖3-12 化合物POSS-D之紅外線光譜

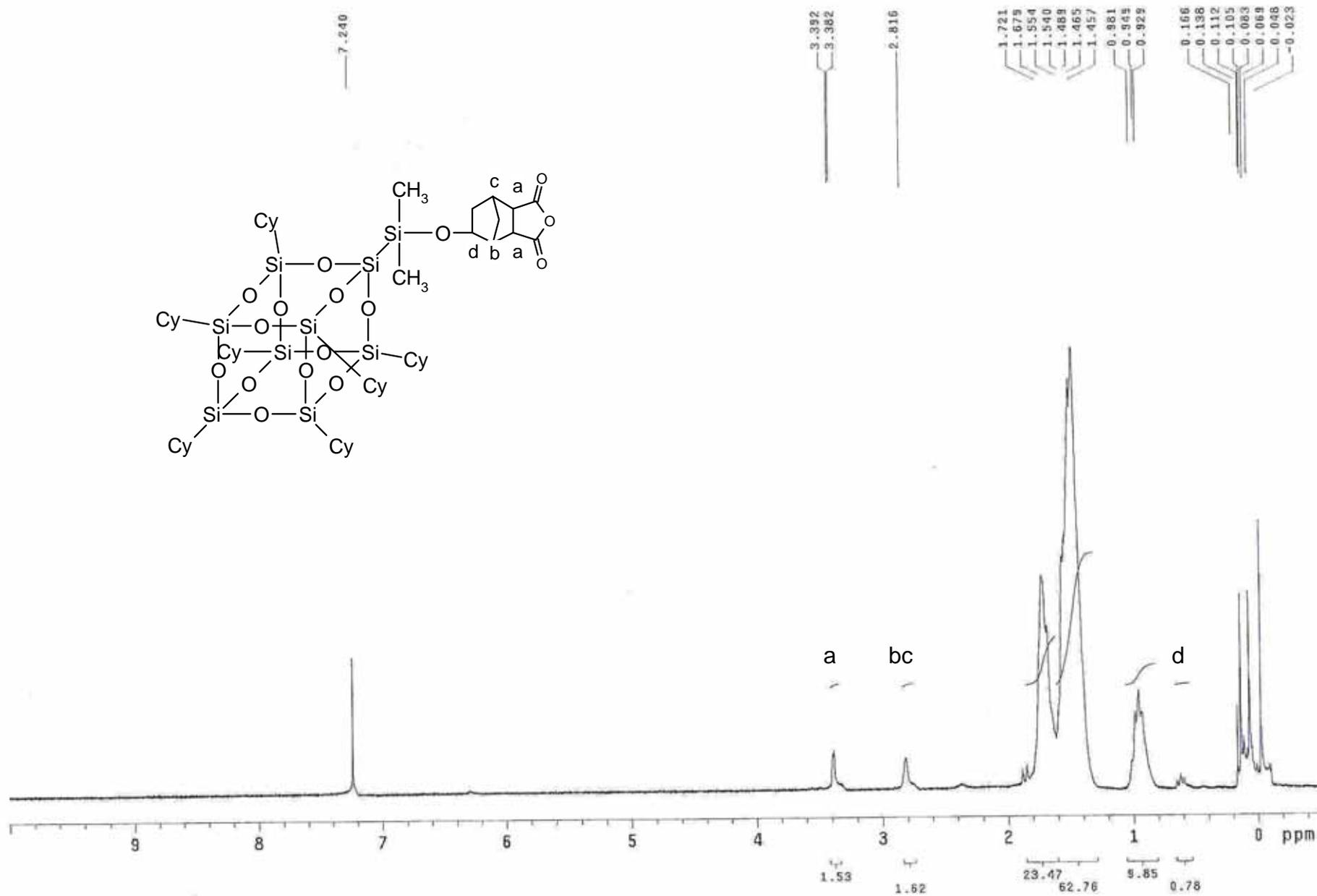


圖3-13 化合物POSS-A之 ^1H 核磁共振光譜

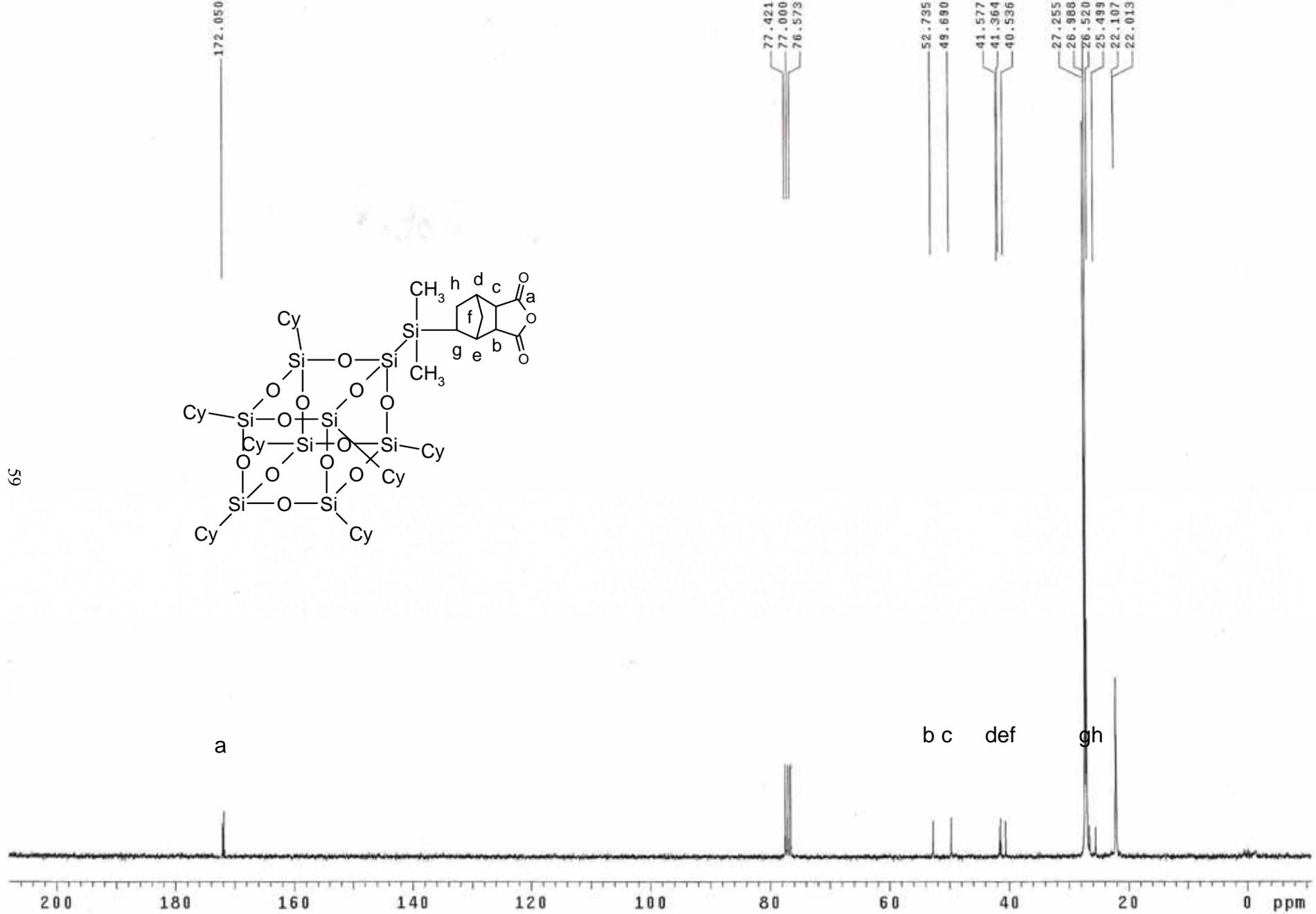


圖3-14 化合物POSS-A之¹³C核磁共振光譜

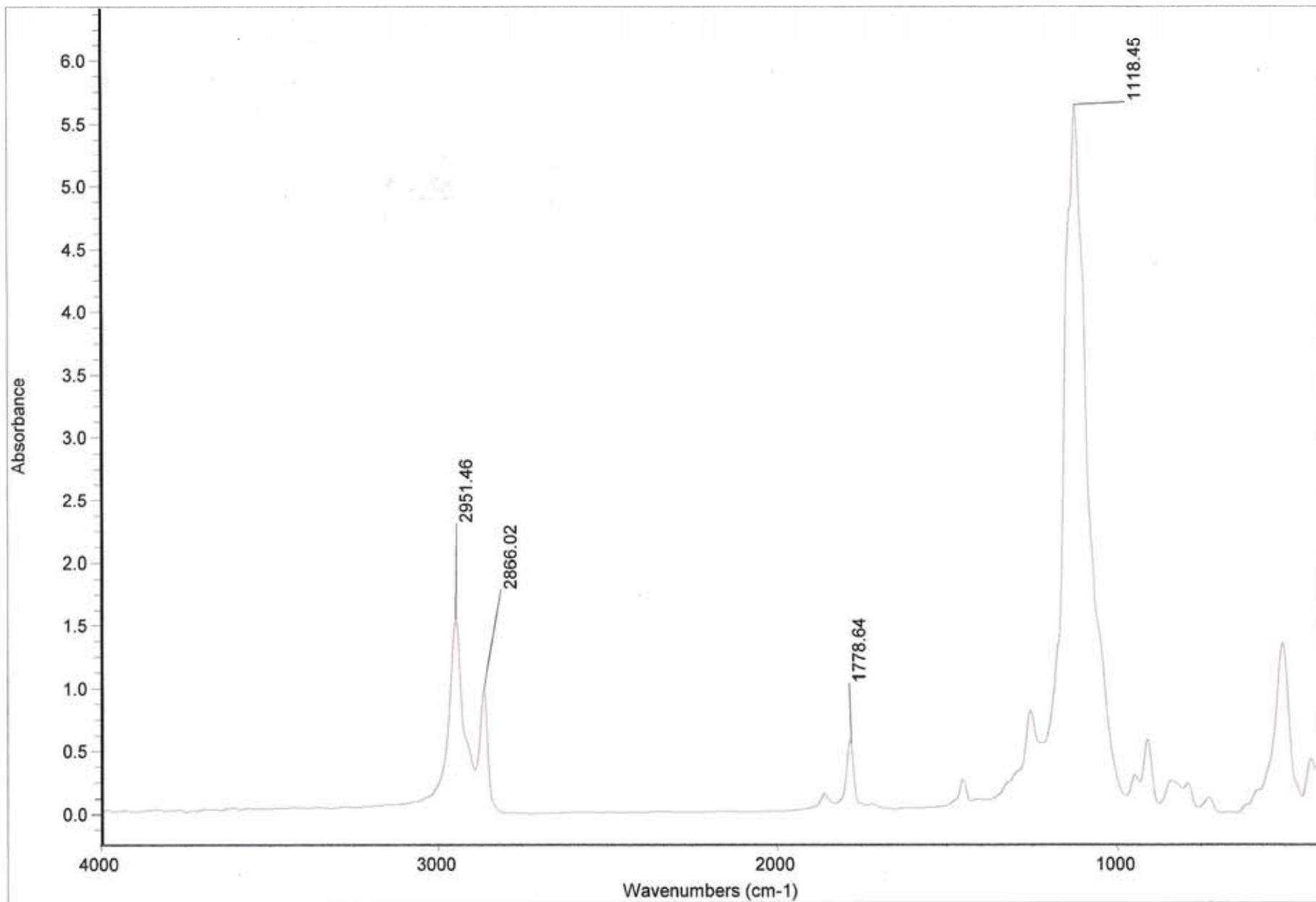


圖3-15 化合物POSS-A之紅外線光譜

<< DSC >>

Data Name: n1-overlap
Date: 4/ 4/23 18:21
Sample: n1-p

Temperature Program:
[C] [C/min] [min] [sec]
1* 25 - 350 10 1 0.5

Comments:
Operator personred

Reference: Al 3 mg
0 mg

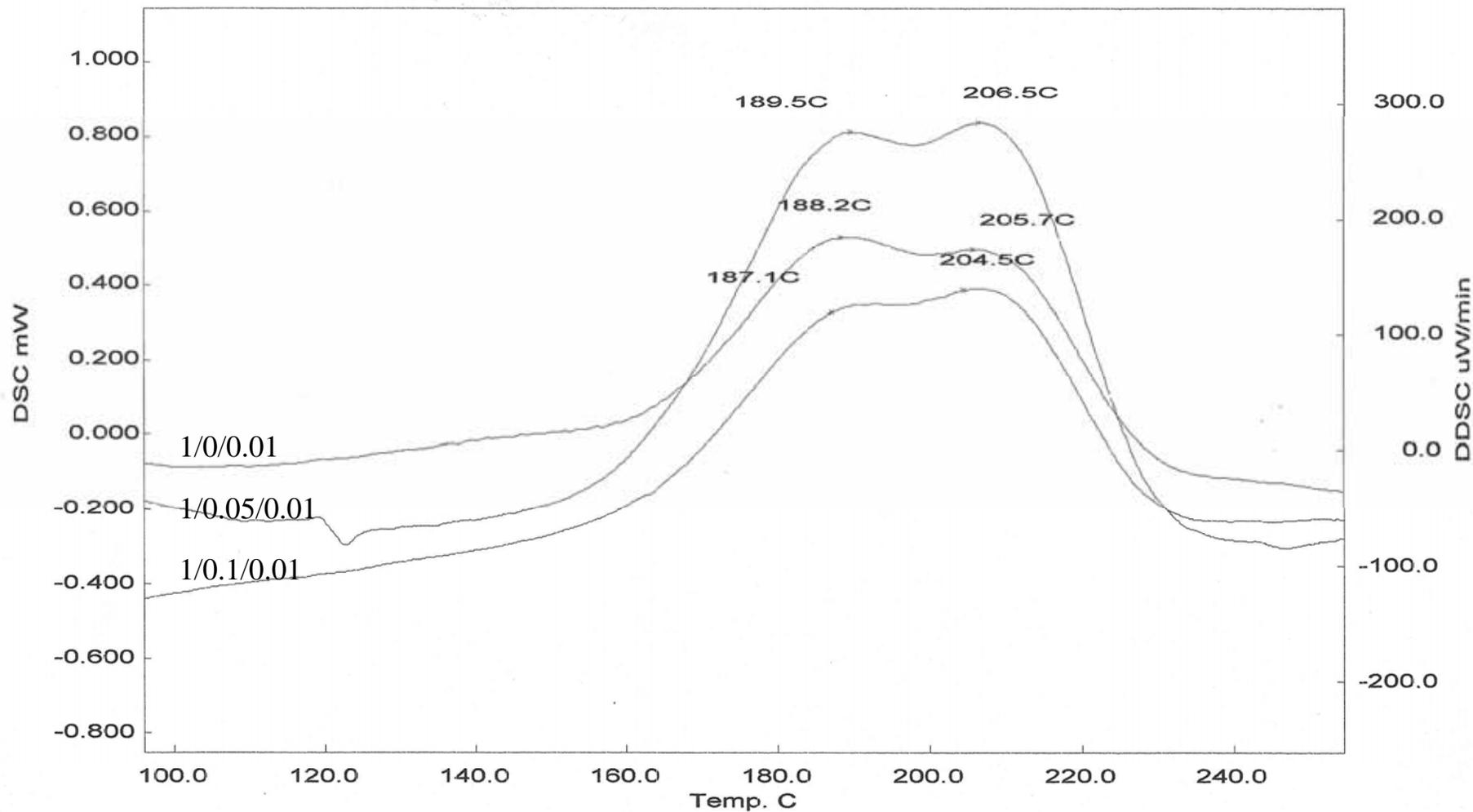


圖3-16 配方一(N1/POSS-D/peroxide)之DSC疊圖

<< DSC >>

Data Name: 1-0.8-0

Date: 4/ 4/13 20:21

Sample: 4221Ea-08-0-test

Reference: Al

6.5 mg

0 mg

Temperature Program:

	[C]	[C/min]	[min]	[sec]
1*	30 - 300	10	1	0.5

Comments:

Operator personed

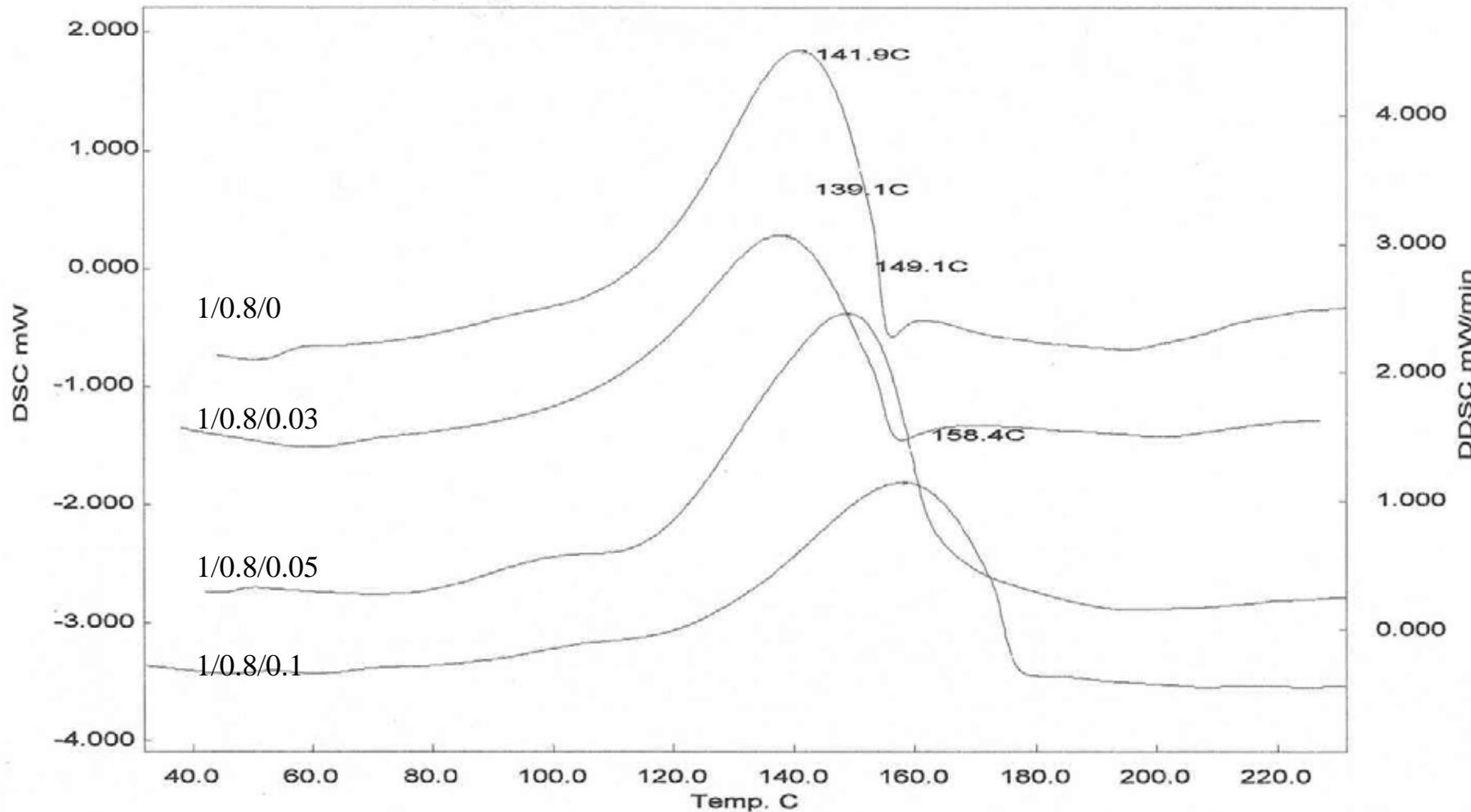


圖3-17 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)之DSC疊圖

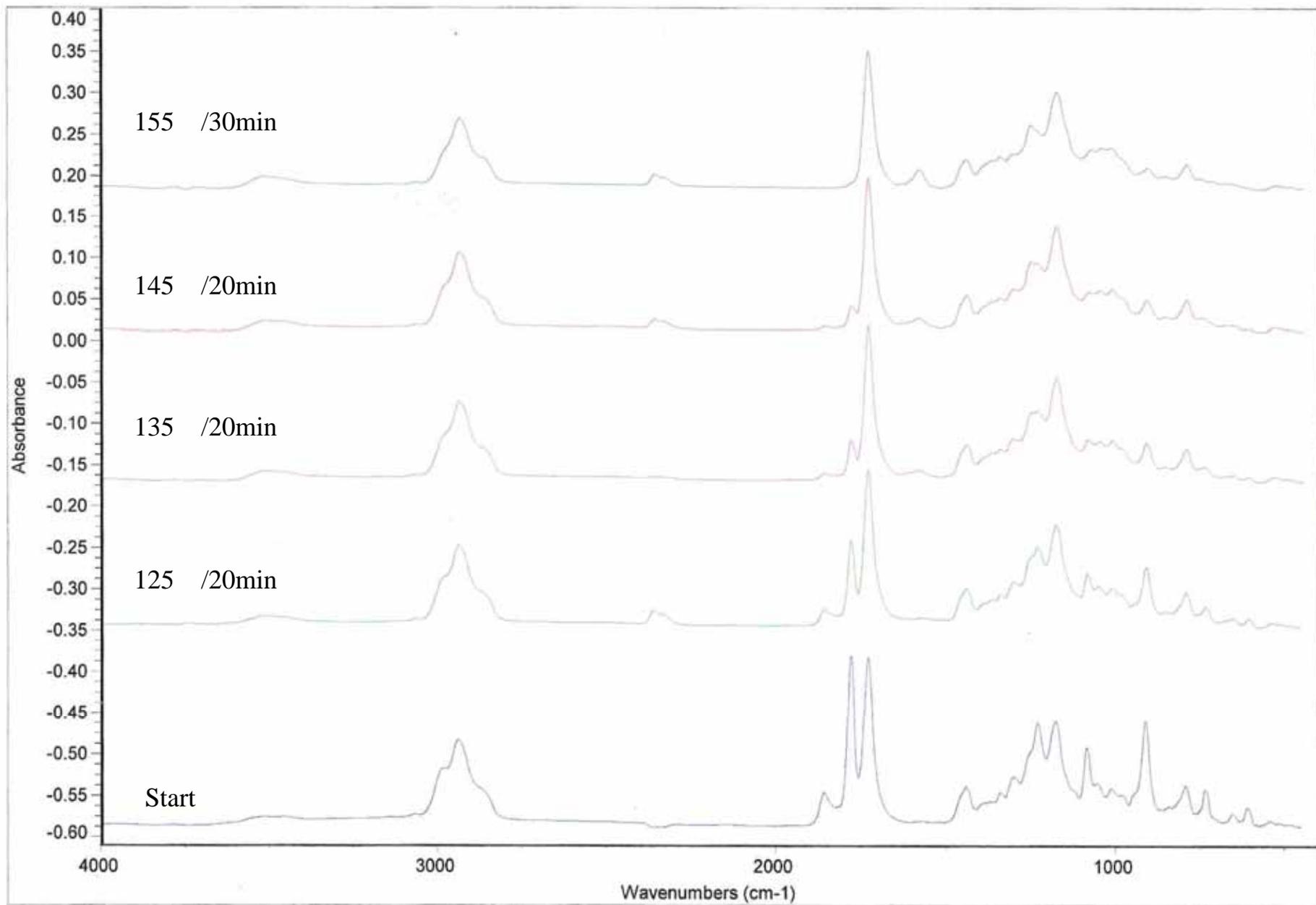


圖3-18 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0)之IR疊圖

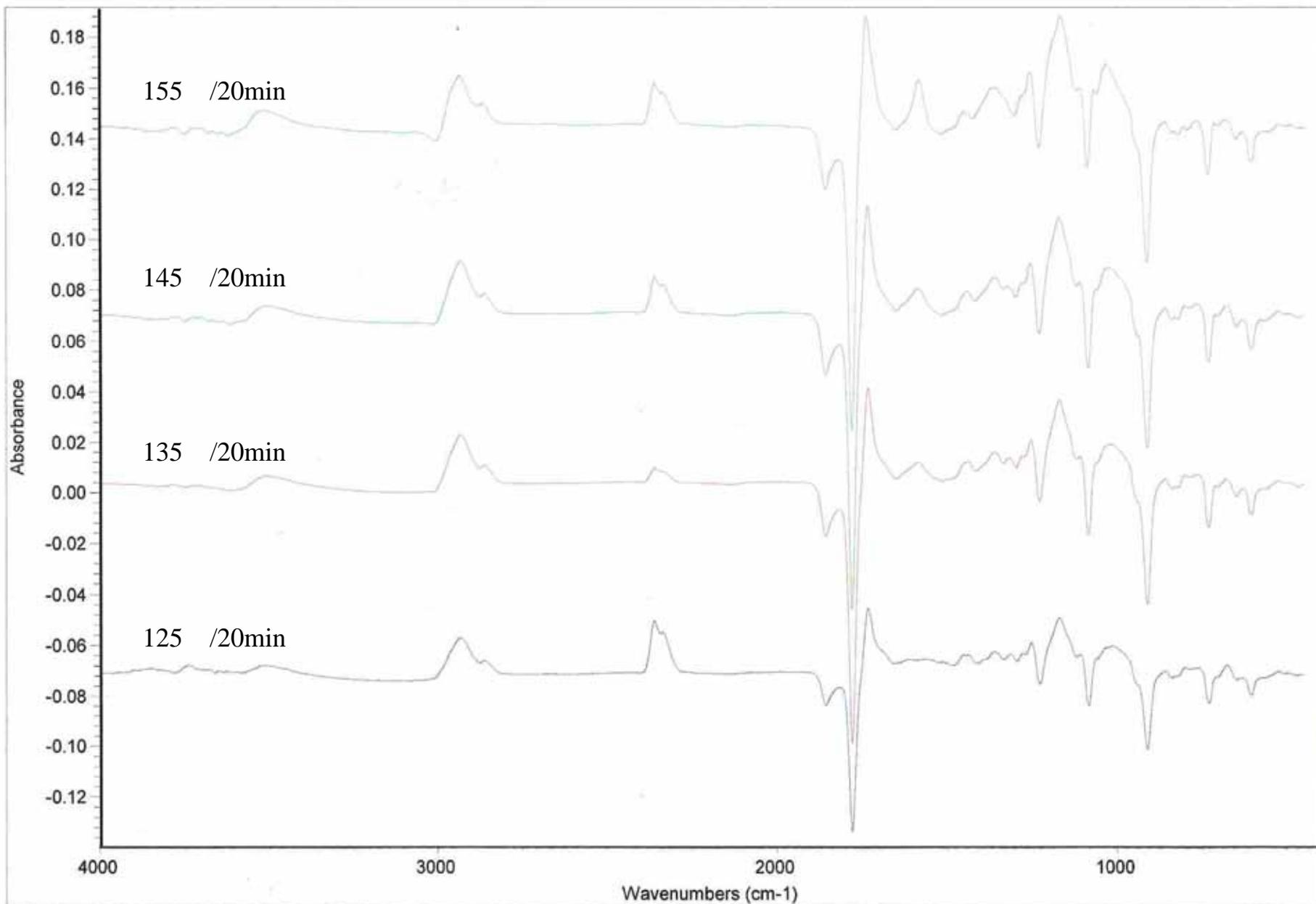


圖3-19 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0)之IR相減圖

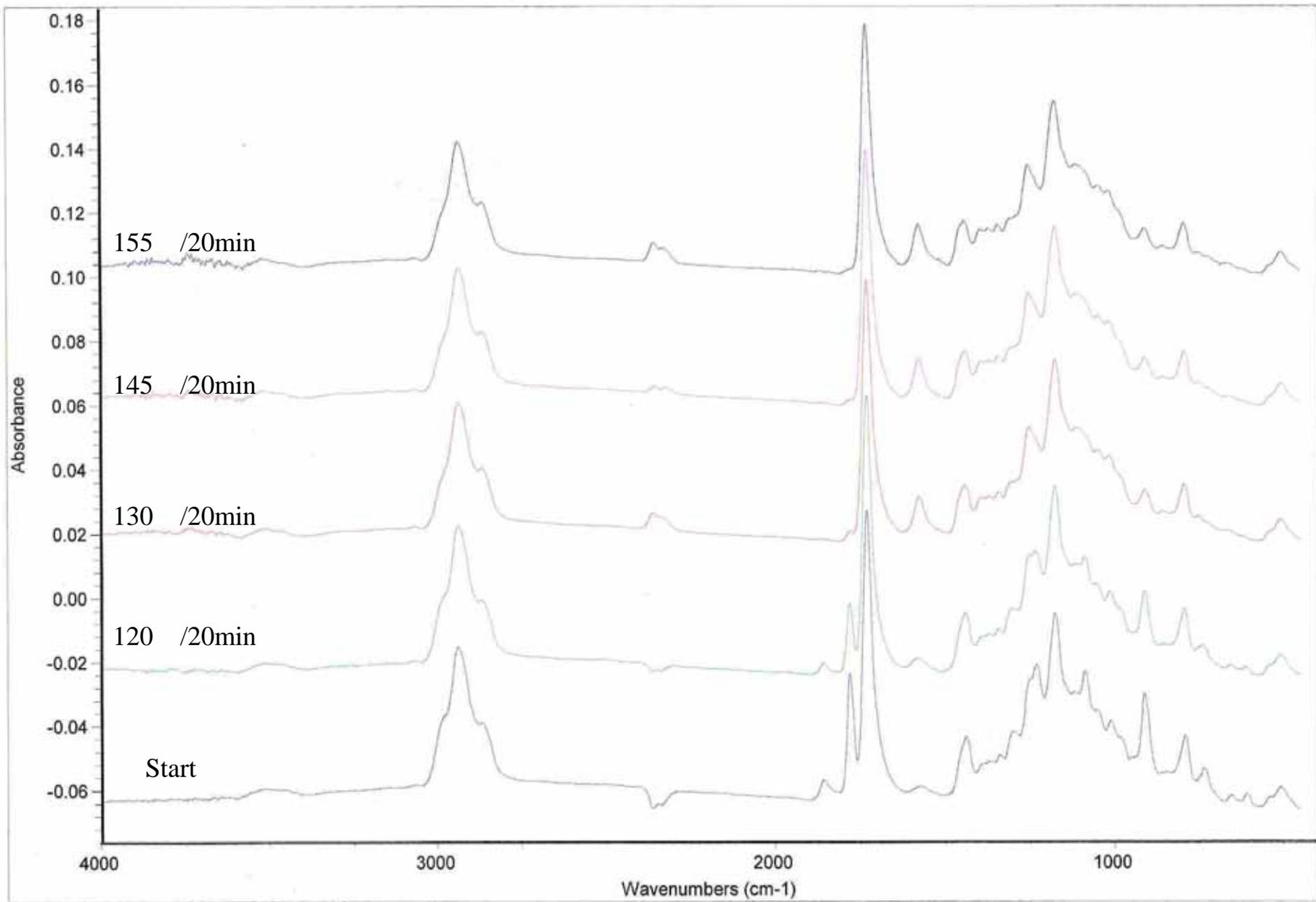


圖3-20 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.03)之IR疊圖

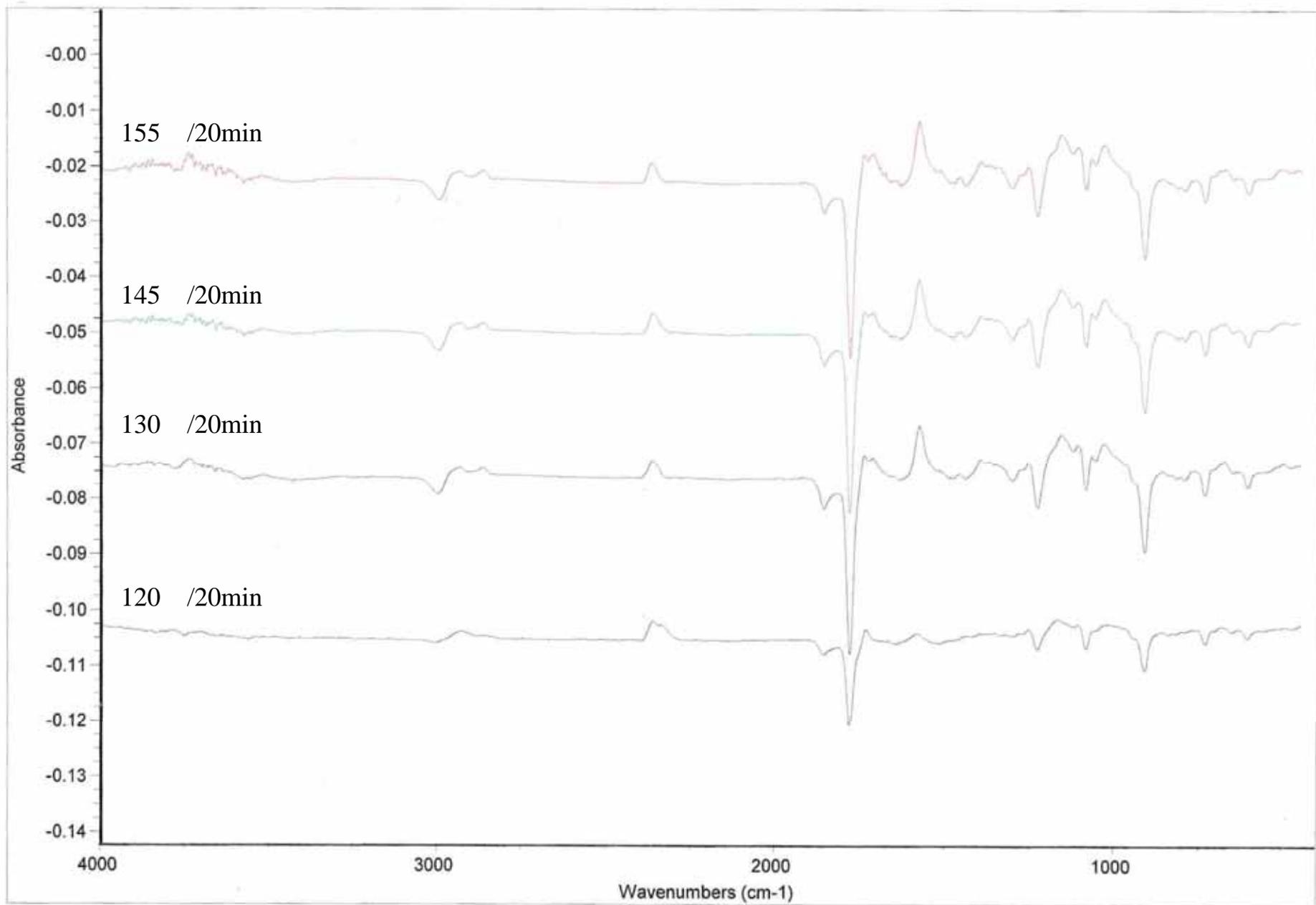


圖3-21 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.03)之IR相減圖

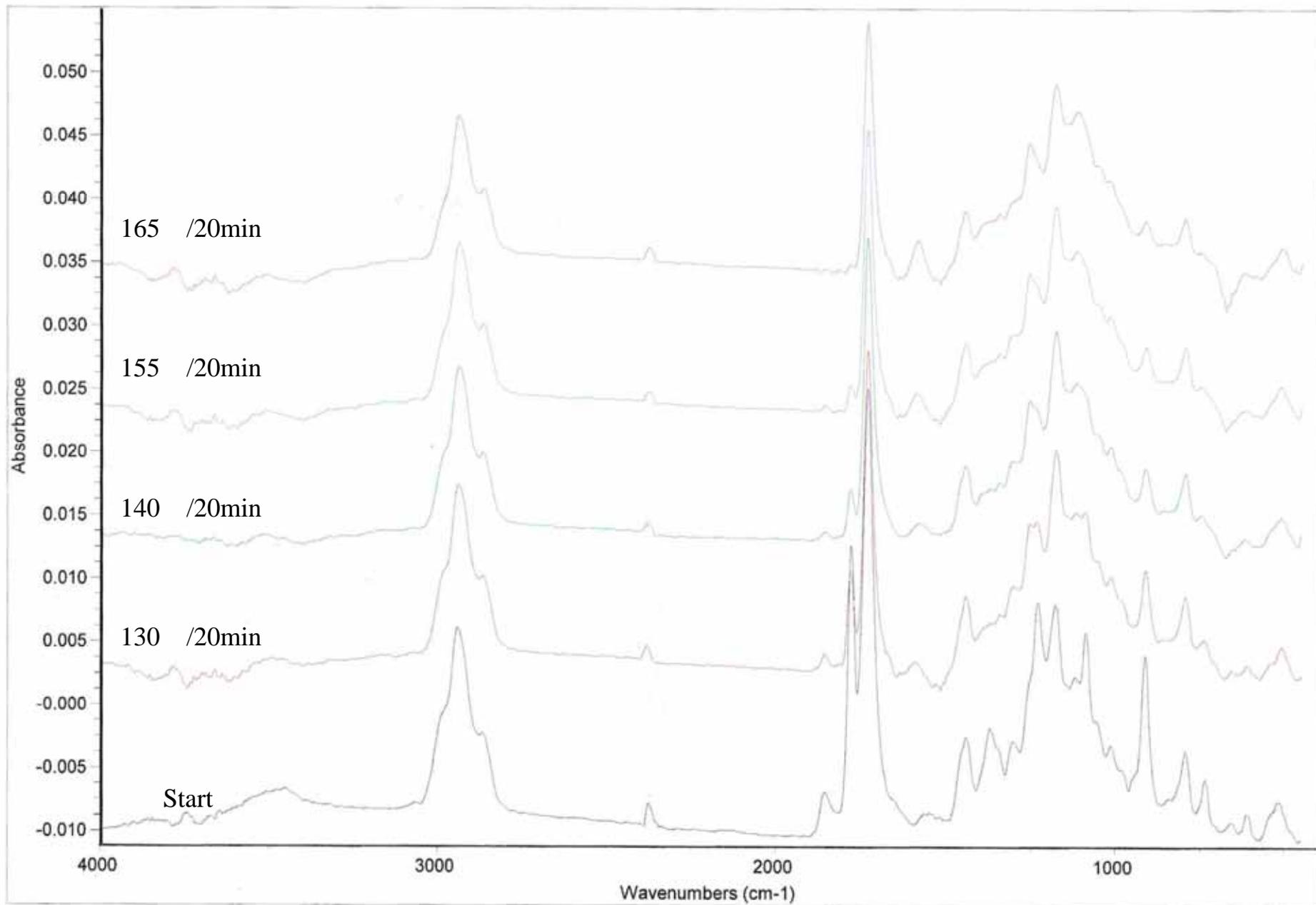


圖3-22 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.05)之IR疊圖

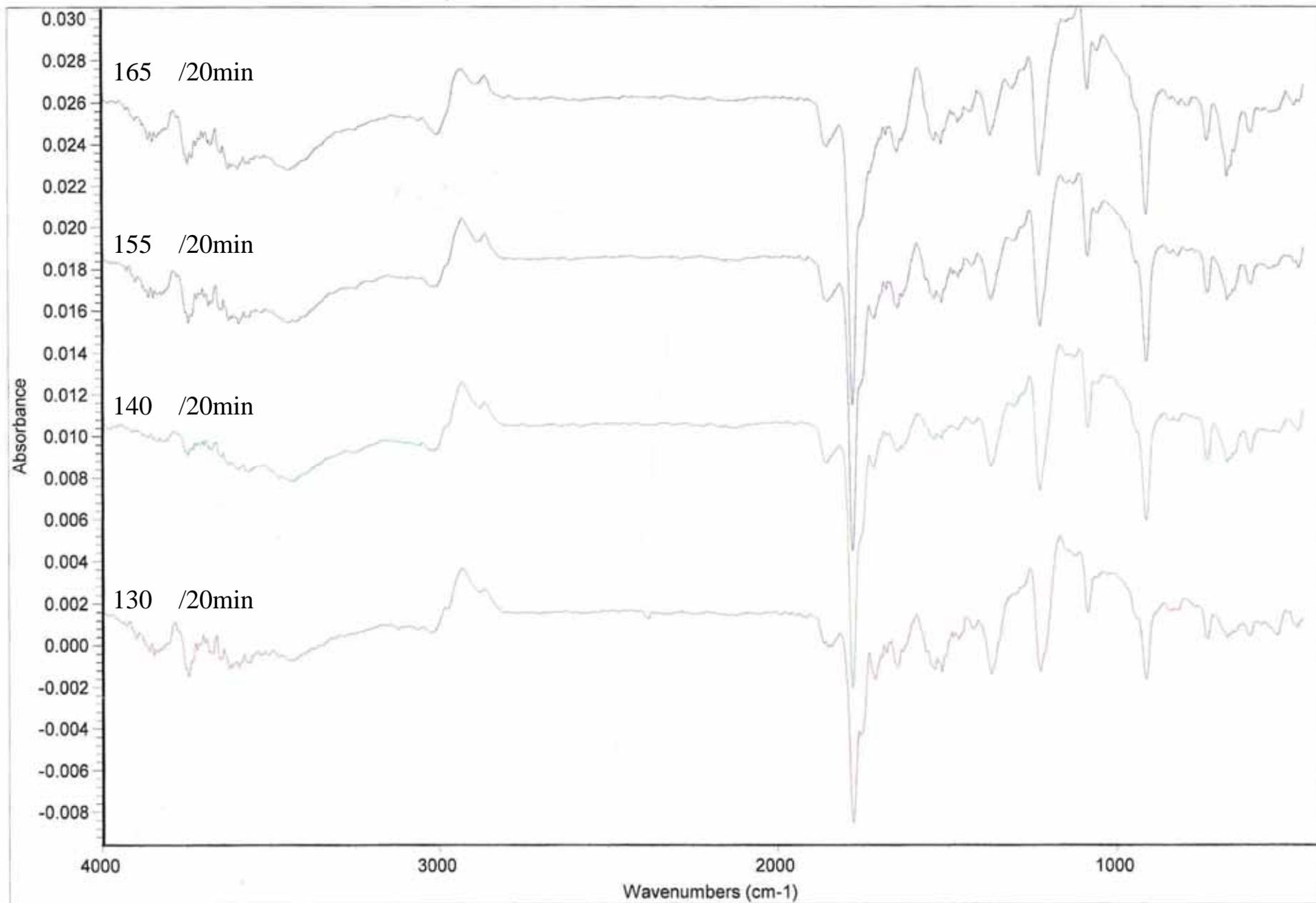


圖3-23 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.05)之IR相減圖

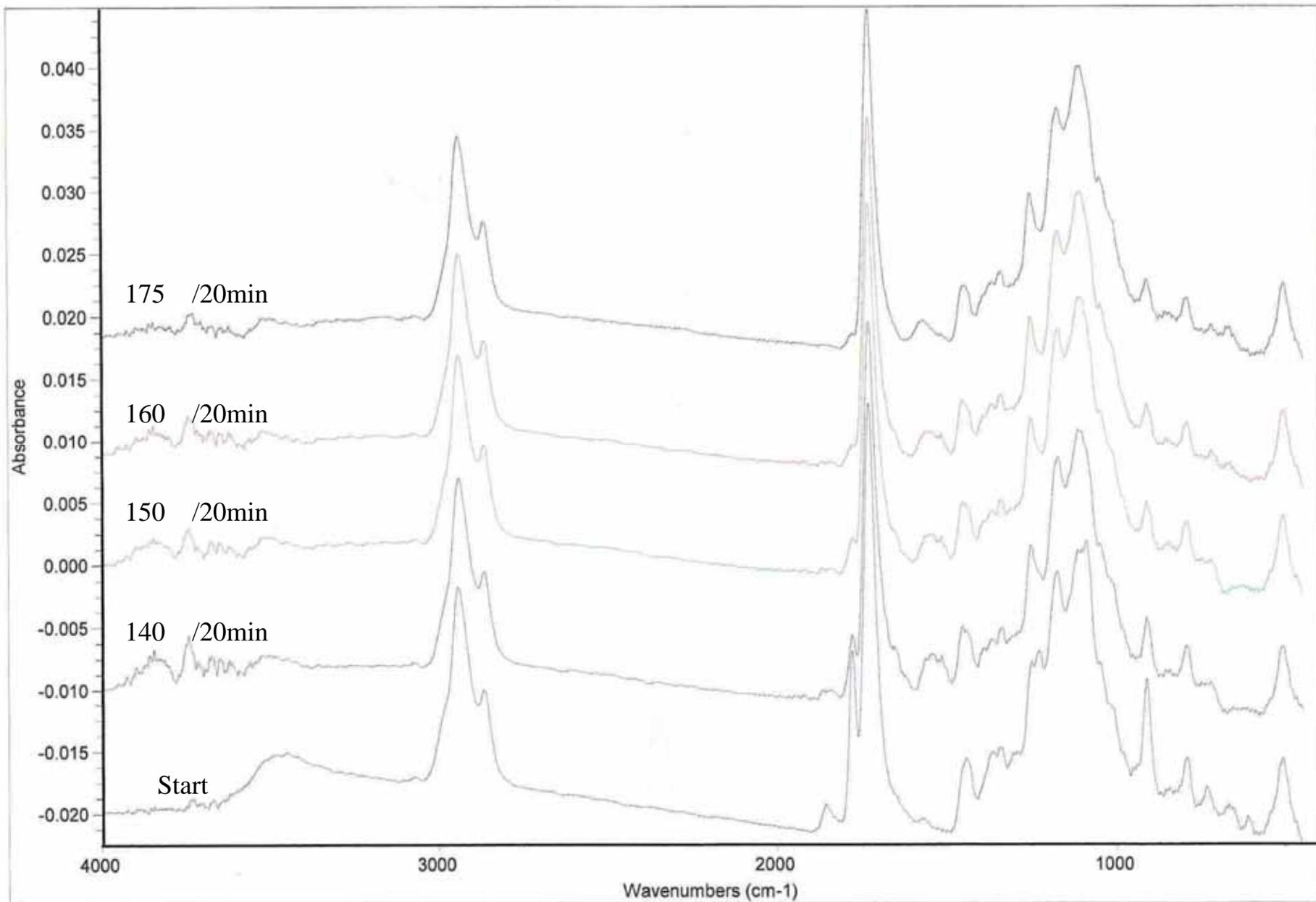


圖3-24 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.1)之IR疊圖

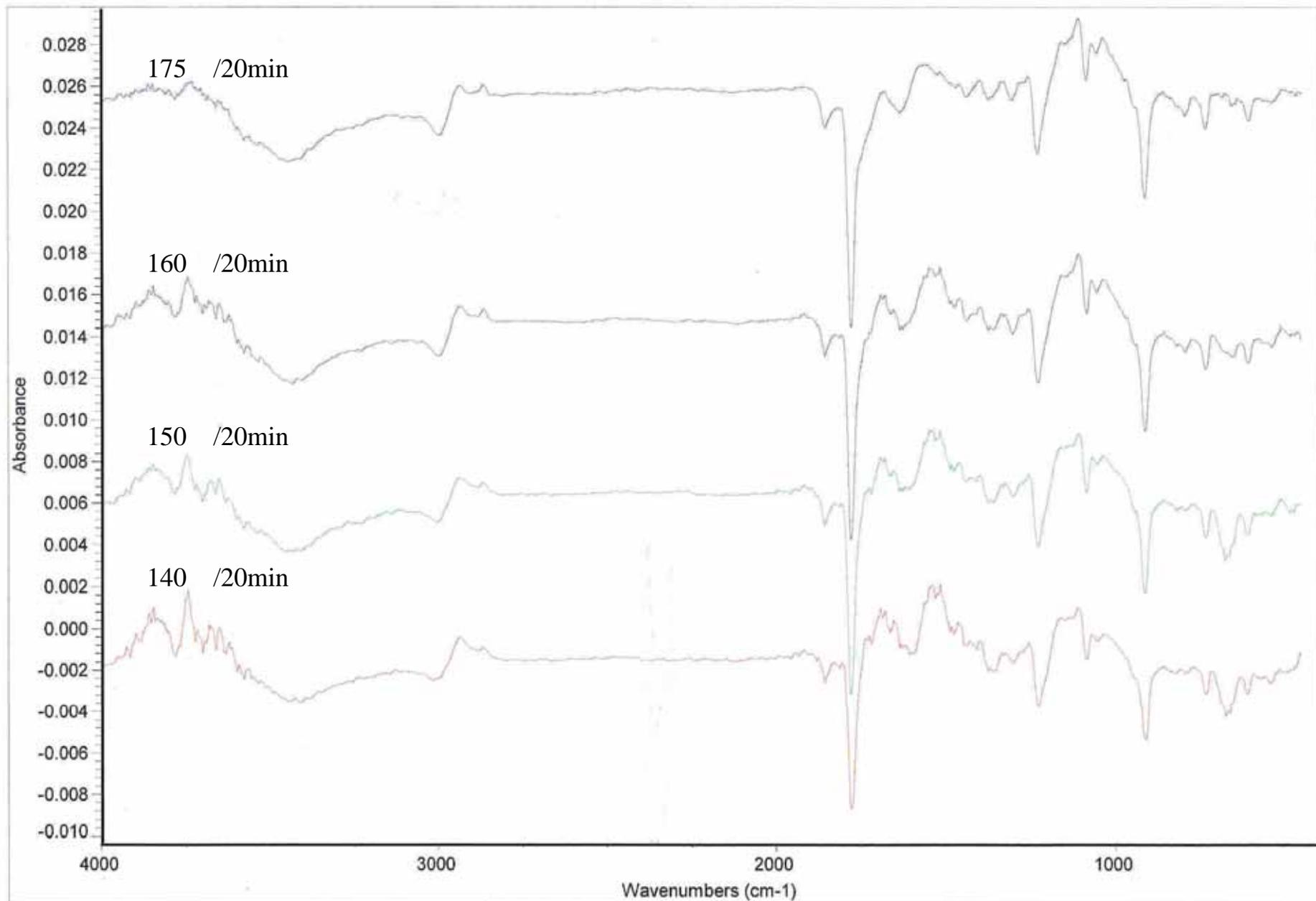


圖3-25 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.1)之IR相減圖

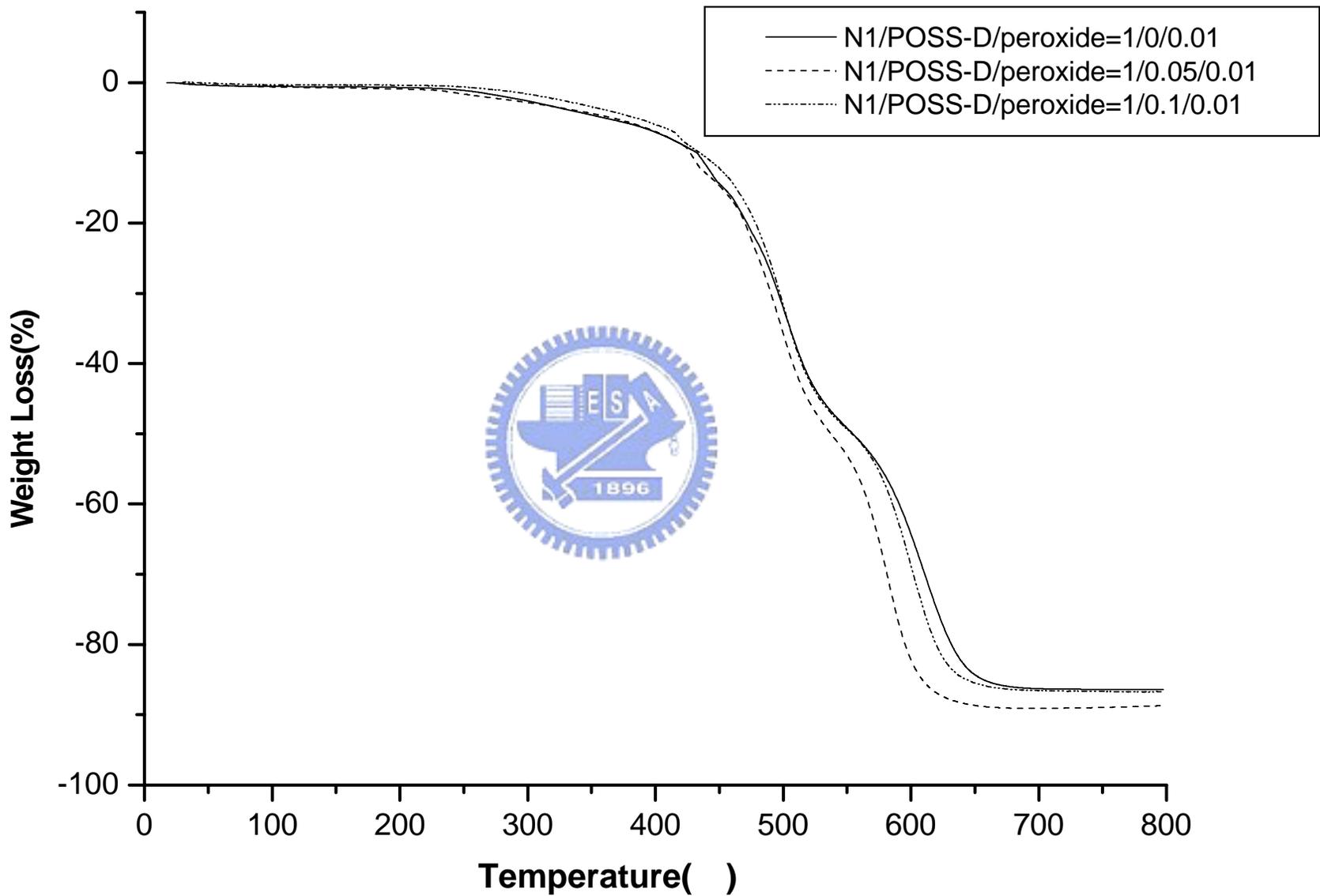


圖3-26 配方一(N1/POSS-D/peroxide)之TGA疊圖

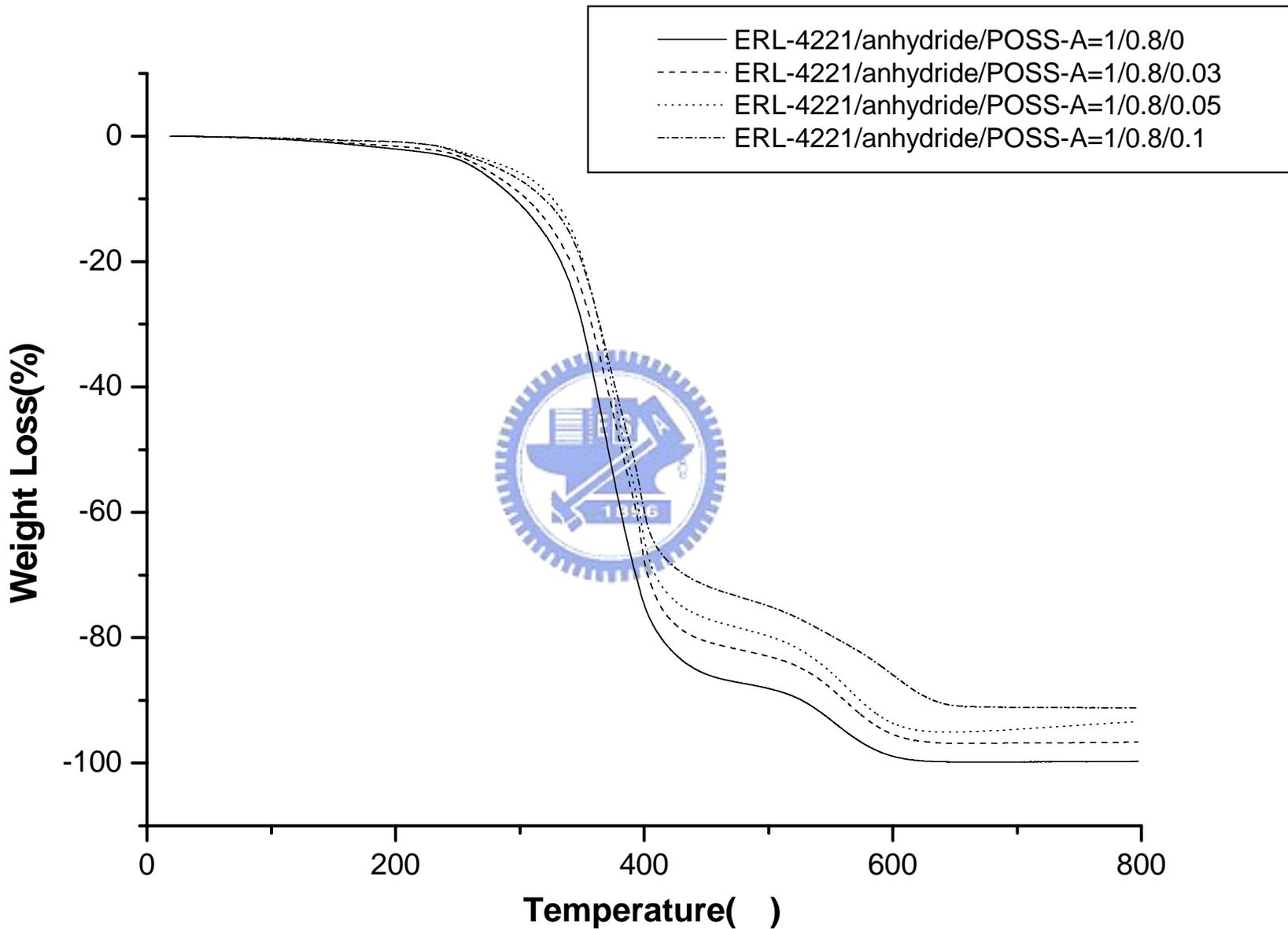


圖3-27 配方一 (ERL-4221/anhydride/POSS-A)之TGA疊圖

<< DSC >>

Data Name: n1-overlap
Date: 4/ 5/19 21:18
Sample: n1-0.1-new

Temperature Program:
[C] [C/min] [min] [sec]
1* 25 - 300 10 1 0.5

Comments:
Operator personred

Reference: Al 6.4 mg
0 mg

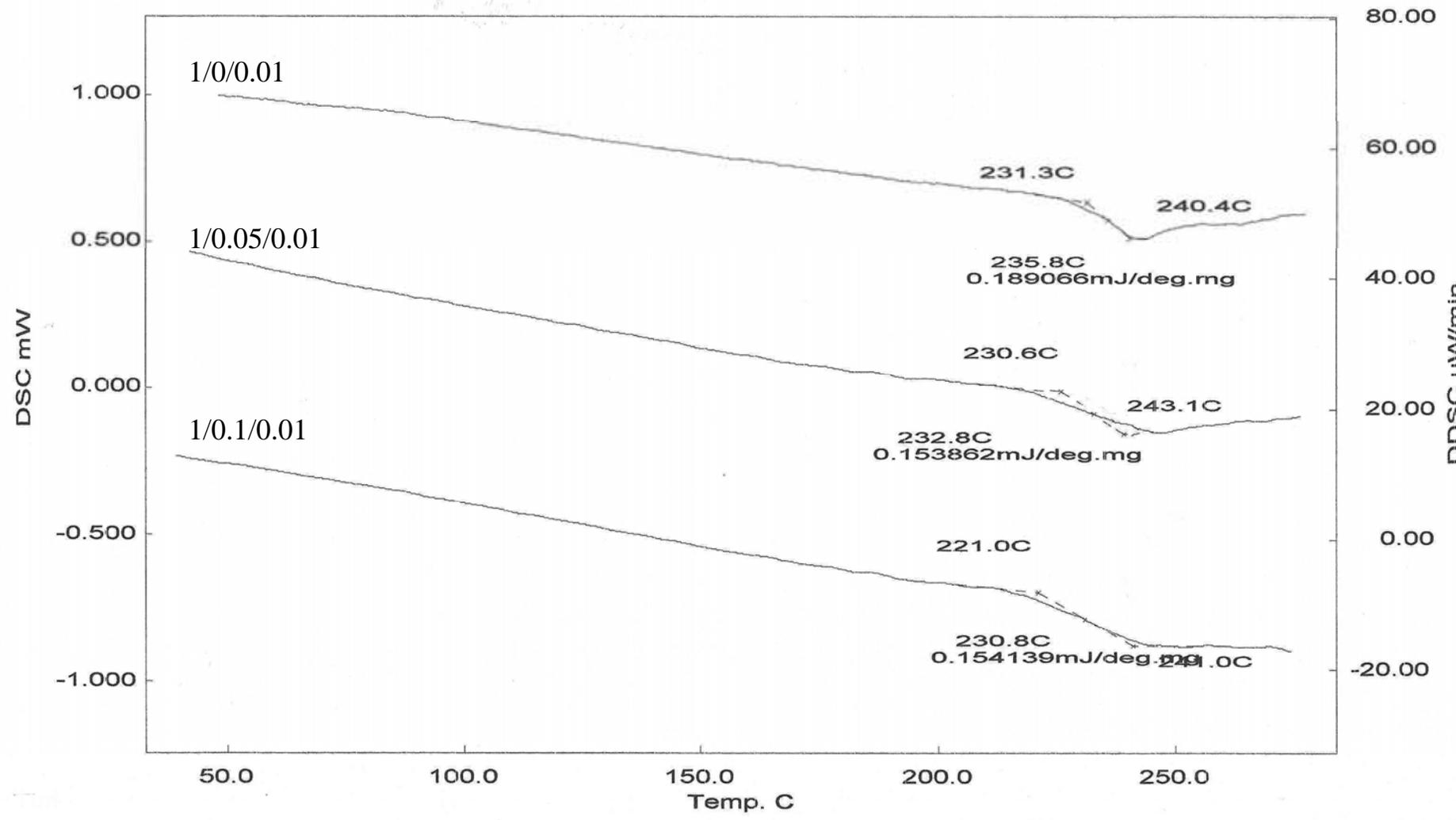


圖3-28 配方一(N1/POSS-D/peroxide)之Tg疊圖

73

<< DSC >>

Data Name: 0

Date: 4/ 5/ 5 16:56

Sample: 1-0.8-0.03

Reference: Al

9.2 mg

0 mg

Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]

1* 25 - 250 10 1 0.5

Comments:

Operator personred

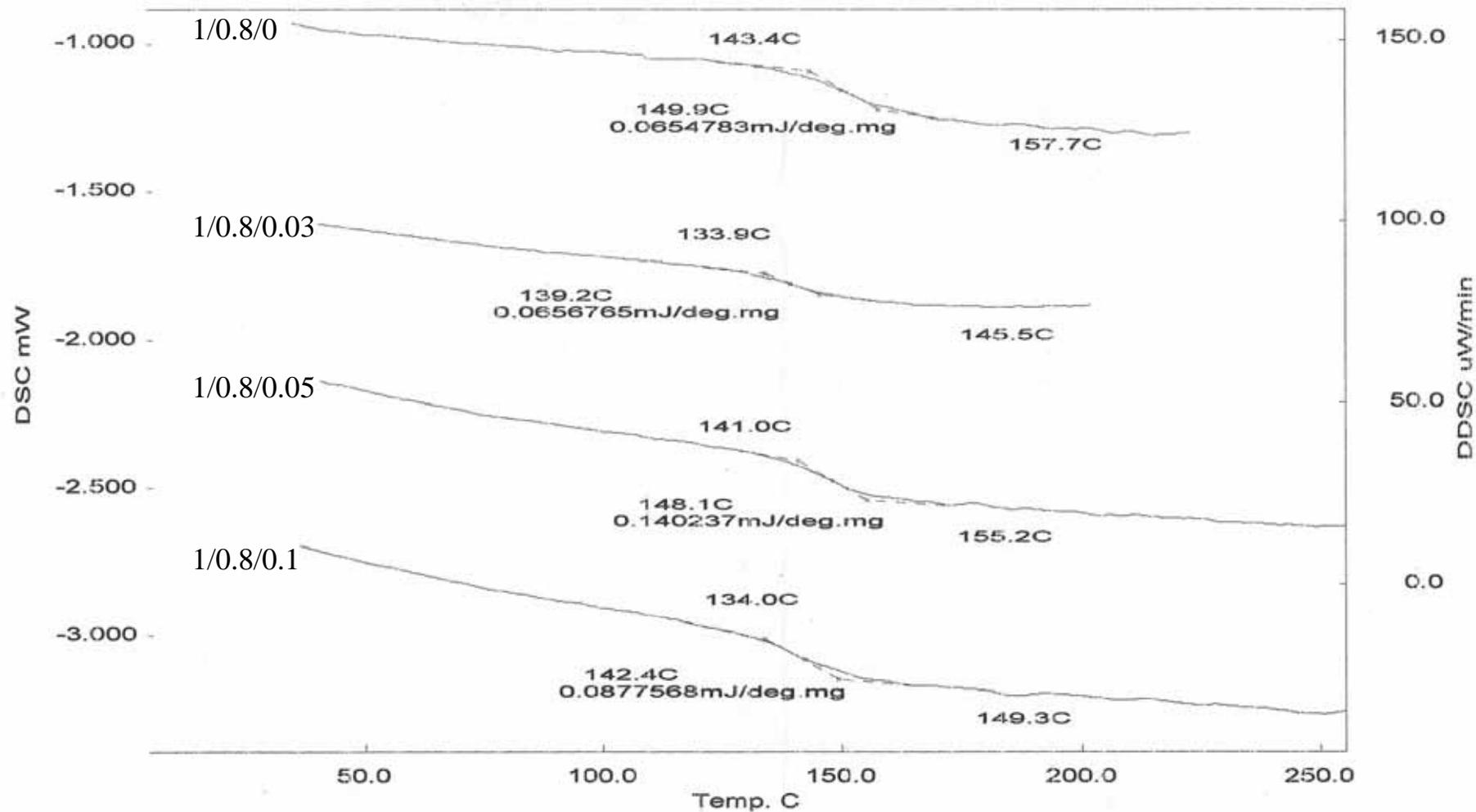


圖3-29 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A)之Tg疊圖

Sample: 1:0.8:0
Size: 1.3171 mm

TMA

File: D:\TA\Data\TMA\820447\930504.07

Run Date: 4-May-04 14:34
Instrument: 2940 TMA V2.4E

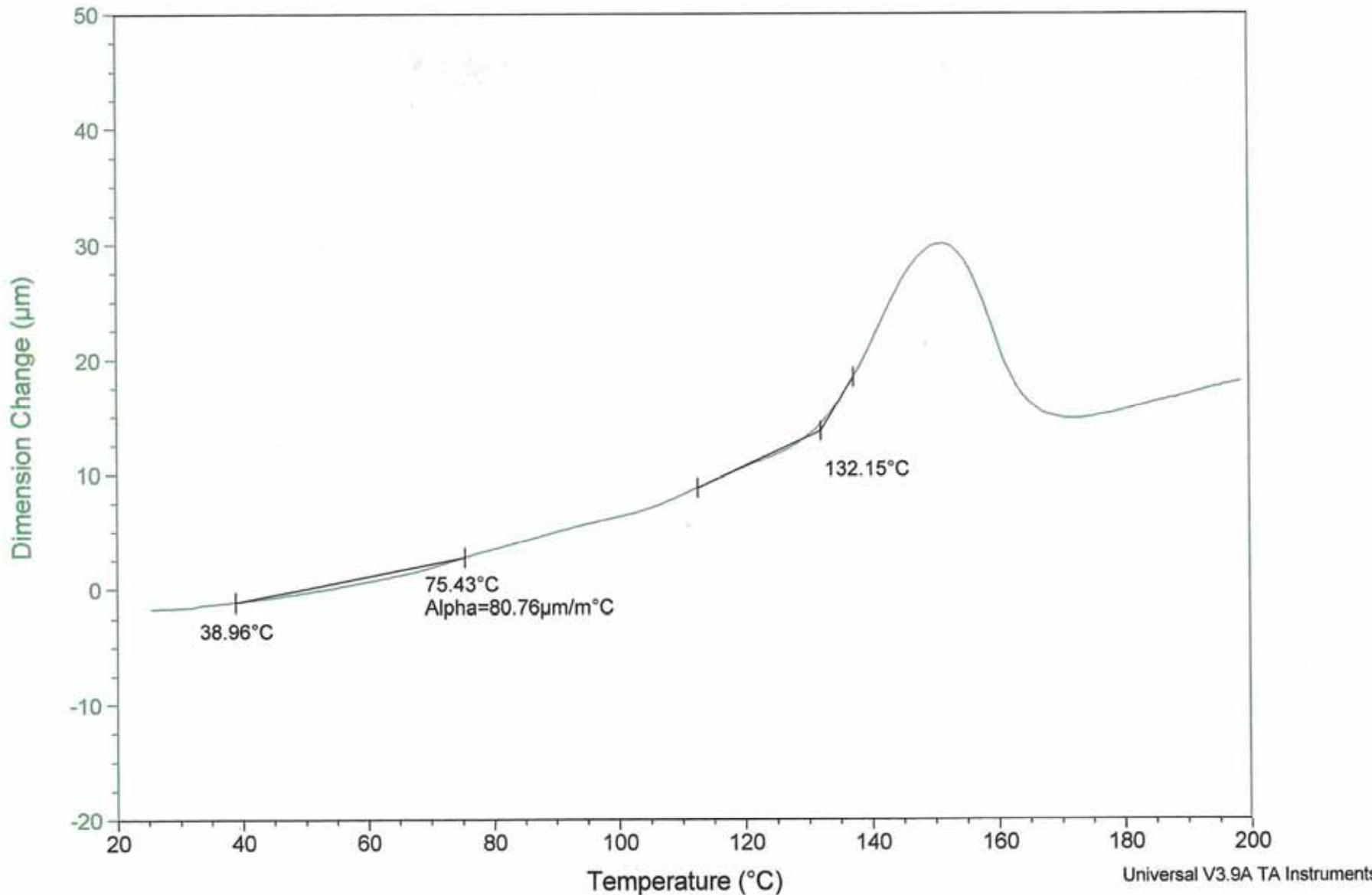


圖3-30 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0)之TMA圖

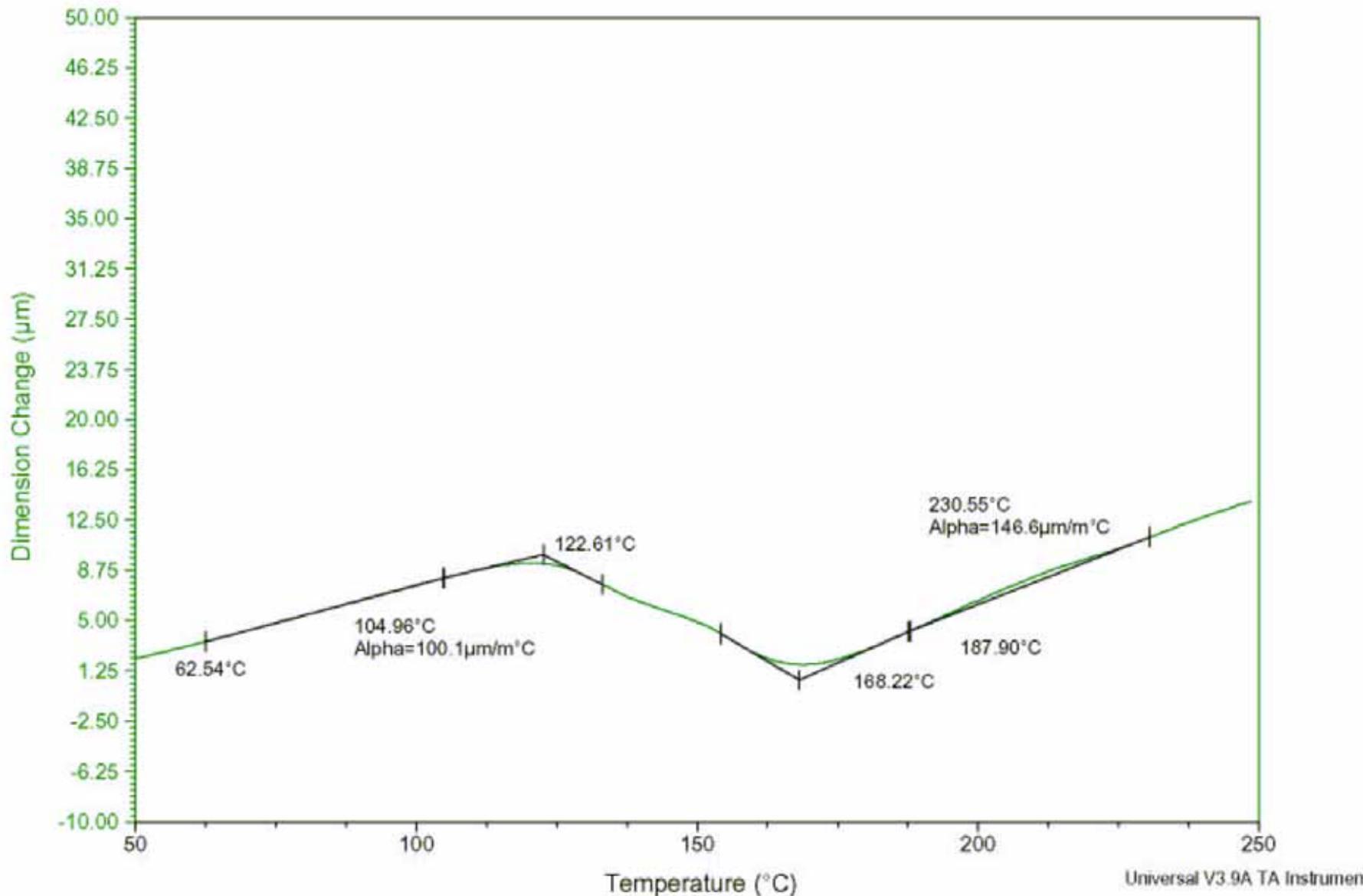


圖3-31 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.03)之TMA圖

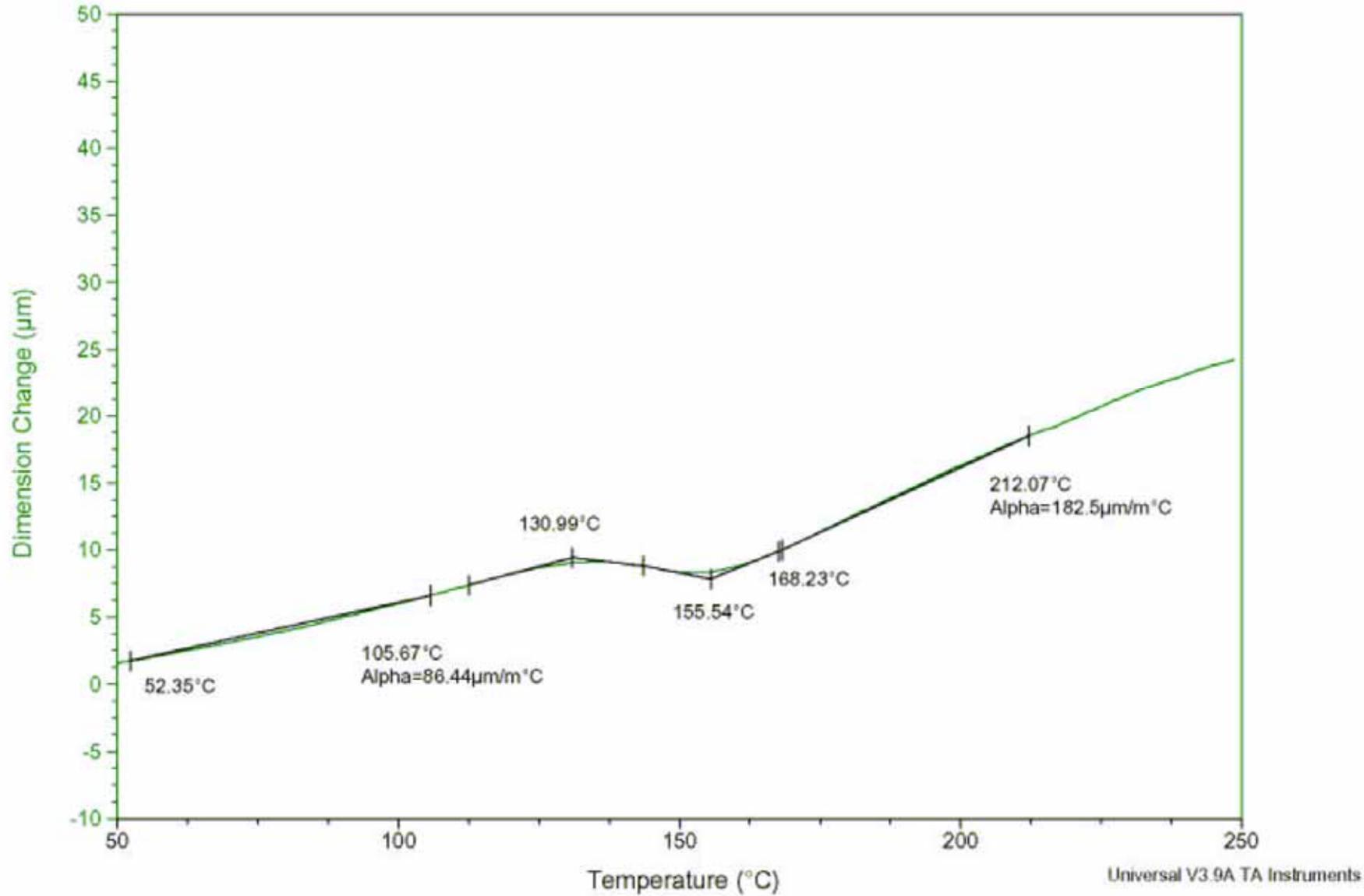


圖3-32 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.05)之TMA圖

77

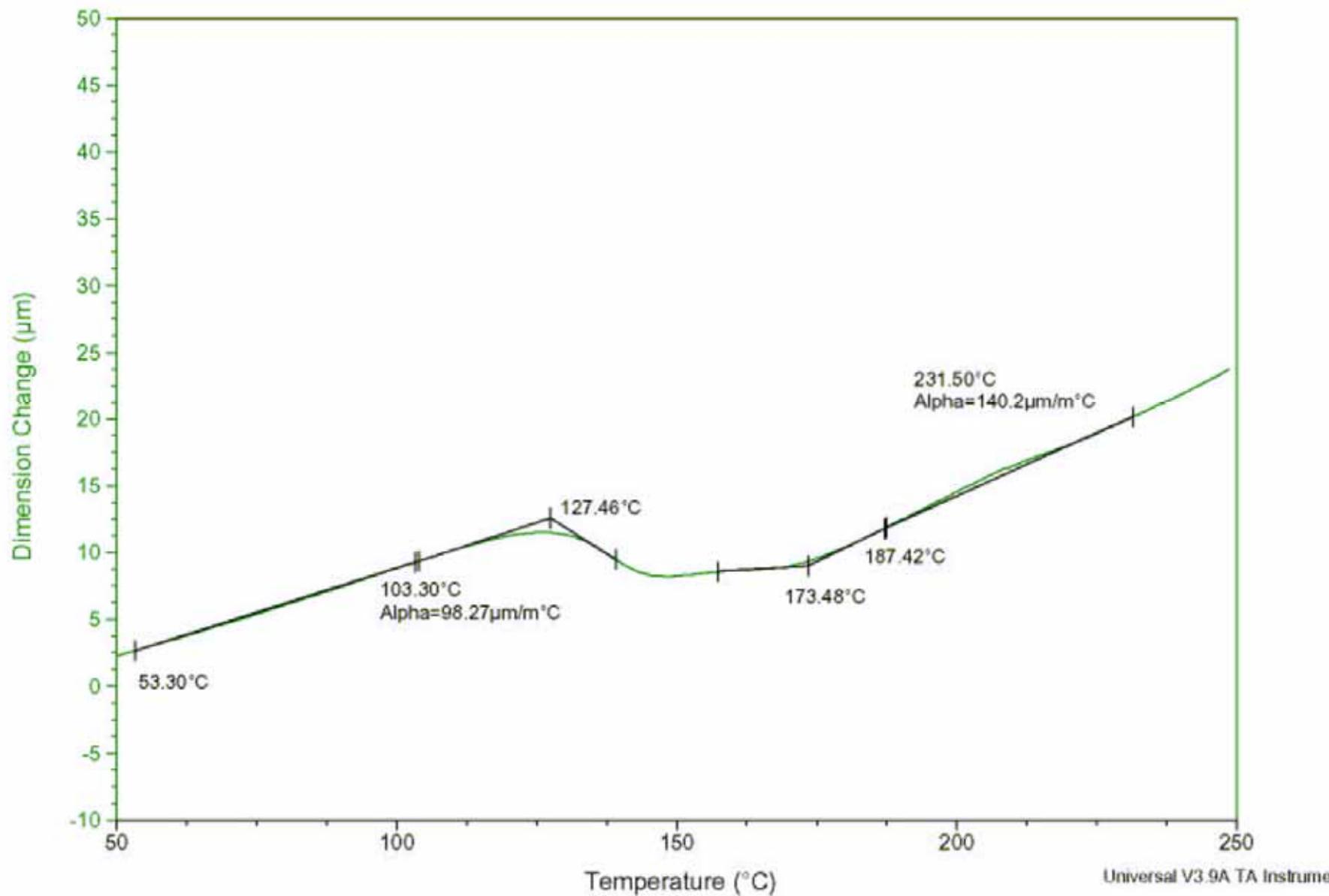


圖3-33 配方二(ERL-4221/anhydride/POSS-A = 1/0.8/0.1)之TMA圖