

國立交通大學

應用化學所

碩士論文

Study on the Properties of High Refractive Index Epoxy

Resins Containing Aromatic Ring

含芳香環之高折射環氧樹脂之特性研究



學生：林育澍

指導教授：林木獅博士

中華民國九十三年七月

Study on Properties of High Refractive Index Epoxy Resins Containing Aromatic Ring

Student: Yuh-Shuh Lin

Advisor: Dr. Mu-Shin Lin

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

This research is devoted to the epoxy resin with high refractive index by way of molecule structural design, and study the thermal properties of the epoxy resin material.

The refractive indices of commercially available epoxy resins are generally between 1.50~1.56. The goal of this study is to synthesize 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether containing a large number of aromatic rings, cured by different curing agents to reach refractive index higher than 1.688

Thermal properties of these epoxy resins were also studied by TGA, DSC and TMA. Characterizations of optical properties including refractive index and ultraviolet/visible spectrum were measured at 589nm wavelength. Experimental result shows that the epoxy resin structure containing a large

number of aromatic rings indicates good thermal properties and certainly helps in improving the refractive index. Also, these epoxy resin materials have good transmission in ultraviolet/visible spectrum.



含芳香環之高折射環氧樹脂之特性研究

學生：林育澍

指導教授：林木獅 博士

國立交通大學應用化學所

摘要

本研究致力於以分子結構設計方式合成具有高折射率的環氧樹脂並與各類硬化劑交聯，研究環氧樹脂材料之熱性質及光性質的影響。

傳統商業用環氧樹脂的折射率一般介於1.50~1.56，在本實驗設計中藉由環氧樹脂結構上導入大量芳香環，合成出 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether 並與各類硬化劑交聯，成功提高環氧樹脂硬化材料的折射率至1.688。

材料的熱性質以TGA、DSC、及TMA 研究，光學性質方面則測試其對波長為589nm 光的折射率及在可見光/紫外光區域的穿透性。研究結果顯示在環氧樹脂結構上導入大量芳香環，對提高折射率有一定的幫助，並具有良好的熱性質。而材料在可見光區也具有良好的穿透度。

誌謝

本論文得以完成，完全承蒙於恩師 林木獅博士兩年來的細心指導，在此致上最崇高的敬意。

感謝口試委員黃華宗教授以及李選能教授能在百忙之中費心審查論文，並提供作學問的金玉良言。

感謝學長 李巡天給予我實驗上諸多的指導與幫忙，謝謝學長 趙浚佑，莊絢仁，林志浩給予我實驗上寶貴的經驗及意見，以及張董、阿南、阿傑、俊豪、仁鴻一同在實驗室經歷許多美好時光，也感謝學弟毓棟的全力配合與幫忙。另外要感謝這兩年來陪我度過許多日子的好朋友明芳、火龍、小珊、盈志，謝謝你們陪我一起度過所有開心或難過的時刻。對於一些曾幫助過我的人，在此一併獻上最深的謝意。

目錄

英文摘要.....	i
中文摘要.....	iii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xii
一、緒論	
1-1 環氧樹脂簡介.....	1
1-1-1 環氧樹脂特性.....	2
1-1-2 環氧樹脂的硬化.....	3
1-1-2-1 環氧樹脂與酸酐類硬化劑.....	6
1-1-2-2環氧樹脂與胺類硬化劑.....	8
1-2 高折射率材料.....	10
1-2-1 高分子折射率.....	10
1-2-2高折射率有機材料.....	11
1-3 高折射環氧樹脂的應用.....	13
1-3-1 作為 LED 的封裝材料.....	13

1-3-2 光學接著劑	16
1-3-3 光學鏡片	19
1-4 提高折射率之文獻回顧	20
1-4-1 使用複合材料方式	20
1-4-2 與第一種方式類似，亦為使用複合方式	21
1-4-3 由高分子結構著手	21
1-5 商業提高折射率透明材料之分析	24
1-6 研究動機	26
二、實驗	
2-1 實驗材料	27
2-1-1 環氧樹脂系統	27
2-1-2 環氧樹脂合成與製備使用藥品	30
2-2 實驗儀器與設備	31
2-3 合成環氧樹脂	34
2-3-1 環氧當量滴定	36
2-4 合成化合物的鑑定	38
2-4-1 ^1H -NMR核磁共振光譜	38
2-4-1 ^{13}C -NMR核磁共振光譜	38



2-4-3紅外線光譜分析.....	38
2-5交聯行為分析.....	39
2-5-1硬化反應配方.....	39
2-5-2 動態DSC 分析.....	40
2-5-3交聯過程的FT-IR 分析.....	41
2-6試片製作	
2-6-1 UV/ VIS Transmission測量試片製作.....	41
2-6-1-1石英玻璃基材的清洗.....	41
2-6-1-2 UV/ VIS Transmission測量試片製作.....	42
2-6-2折射率測量試片製作.....	42
2-6-3熱分析試片.....	42
2-7交聯後材料性質測試.....	43
2-7-1 熱重量分析儀 (TGA)	43
2-7-2 熱膨脹係數的測試(TMA).....	43
2-7-3 微差熱掃描卡計(DSC).....	43
2-7-4 凝膠分率之測試.....	44
2-7-5 折射率之測試.....	44
2-7-6 UV/ VIS Transmission 之測試.....	44

三、結果與討論

3.1 環氧樹脂之合成與鑑定	45
3.1.1 合成流程	45
3.1.2 環氧樹脂鑑定與分析	45
3-2 環氧樹脂的硬化	47
3-2-1 硬化反應	48
3-2-2 硬化條件	49
3-2-3 硬化過程之紅外線光譜分析	50
3-3 光學性質分析	51
3-3-1 透明性(Transparency)	51
3-3-2 折射率	53
3-4 交聯材料性質分析	55
3-4-1 玻璃轉移溫度(Tg)	55
3-4-1-1 酸酐硬化劑之比較	55
3-4-1-2 胺類硬化劑之比較	56
3-4-2 TGA 熱重損失分析	57
3-4-3 TMA 熱機械分析	59
3-4-4 凝膠分率分析	60

四、結論.....61

五、參考文獻.....62

圖目錄

Figure 1-1. Gillham’s TTT(Time-Temperature-Transition) diagram.....5

Figure 1-2 Reaction mechanism of anhydride cured epoxy resin.....7

Figure 1-3 Refractive index of Ti-PSF and Ti-PEK systems with different titanium oxide content where it has been assumed that the titanium tetraisopropoxide is converted to TiO₂20

Figure 2-1 Epoxy1 之 1H 核磁共振光譜.....65

Figure 2-2 Epoxy1 之 13C 核磁共振光譜.....66

Figure 3-1 Epoxy1 之紅外線光譜.....67

Figure 3-2 DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / MTHPA with different rise temp rate68

Figure 3-3. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / NMA with different rise temp rate.....69

Figure 3-4. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / CA3 with different rise temp rate.....70

Figure 3-5. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / CA4 with different rise temp rate.....71

Figure 3-6. DSC dynamic thermograms of HP / CA3 with rise temp rate 10°C/min	72
Figure 3-7. DSC dynamic thermograms of HP / CA4 with rise temp rate 10°C/min.....	73
Figure3-8(a) Epoxy1/MTHPA 之 IR 疊圖.....	74
Figure3-8(b) Epoxy1/NMA 之 IR 疊圖.....	75
Figure3-9 Epoxy1/CA3 之 IR 疊圖.....	76
Figure3-10 Epoxy1/CA4 之 IR 疊圖.....	77
Figure3-11 UV-VIS spectrum of Epoxy1 and HP epoxy cured with different curing agent.....	78
Figure 3-12. UV-VIS spectrum of Epoxy1 cured with MTHPA and NMA.....	79
Figure3-13 UV-VIS spectrum of Epoxy1 and HP epoxy cured with CA3.....	80
Figure3-14 UV-VIS spectrum of Epoxy1 and HP epoxy cured with CA4.....	81
Figure 3-15. Tg results of Epoxy1 cured with MTHPA and NMA.....	82
Figure 3-16. Tg results of Epoxy1 and HP cured with CA3.....	83
Figure 3-17. Tg results of Epoxy1 and HP cured with CA4.....	84

Figure 3-18. Thermogravimetric analysis of HP and Epoxy1 cured with different curing agent.....	85
Figure 3-19. Thermogravimetric analysis of Epoxy1 and HP cured with CA3 and NMA.....	86
Figure 3-20. Thermogravimetric analysis of Epoxy1 cured with MTHPA and NMA.....	87
Figure 3-21. Thermogravimetric analysis of Epoxy1 and HP cured with CA4.....	88
Figure 3-22. TMA results of MTHPA cured Epoxy1 epoxy resin.....	89
Figure 3-23. TMA results of CA3 cured Epoxy1 epoxy resin.....	90
Figure 3-24. TMA results of NMA cured Epoxy1 epoxy resin.....	91
Figure 3-25. TMA results of CA4 cured Epoxy1 epoxy resin.....	92
Figure 3-26. TMA results of CA3 cured HP epoxy resin.....	93
Figure 3-27. TMA results of CA4 cured HP epoxy resin.....	94
附錄 1 Epoxy1/MTHPA 之 IR 相減圖.....	95
附錄 2 Epoxy1/NMA 之 IR 相減圖.....	96
附錄 3 Epoxy1/CA3 之 IR 相減圖.....	97
附錄 4 Epoxy1/CA4 之 IR 相減圖.....	98

表目錄

Table 1-1 Comparisons of Optical Materials.....	11
Table 1-2 Comparisons of Refractive Indices of Inorganic and Organic Materials.....	12
Table 1-3 Merits of Adhesives for Optical Applications.....	18
Table 1-4 The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses.....	19
Table 3-1 Cure Schedules of Epoxy Resins.....	49
Table 3-2 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Resins Systems.....	51
Table 3-3 Refractive Indices of Epoxy Systems.....	53
Table 3-4 DSC(tg) Results of Epoxy Resin Systems.....	55
Table 3-5 TGA Results of Epoxy Resin Systems.....	57
Table 3-6 Thermal Expansion Coefficients.....	59
Table 3-7 Gel fraction.....	60

一、緒論

1-1 環氧樹脂簡介

"環氧基(Epoxy)"是指由一個氧原子鍵結在兩個碳原子上，並且此兩個碳原子經其他方式連結在一起所構成的化學基團，因此最簡單的Epoxy 構造便是由一個氧原子與兩個碳原子所構成的三圓環，稱為 α -epoxy 或1,2-epoxy。而環氧樹脂的定義為"含有至少兩個以上環氧基團的分子"⁽¹⁾。

早在1930 年代開始便有相當多針對環氧樹脂的合成以及其化學反應的研究在許多國家進行著。環氧樹脂的最初專利是德國I.G.染料公司在1939年在德國取到德國專利，因為二次大戰的原因，沒取得美國專利。最早被商業化應用的環氧樹脂為雙酚A (bisphenol A, BPA) 與環氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 的反應產物，直到如今雖然已有許多其他種類的環氧樹脂上市，但此法仍為商業應用上的主流，約佔全球環氧樹脂消耗量七成以上⁽²⁾。

環氧樹脂的配方組成主要是由樹脂與硬化劑所構成，環氧樹脂的種類很多，最常用的是雙官能基的Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA)環氧樹脂，1947 年工業生產以來，因其優良的性能而用於塗料、接著劑、鑄模品、積層品、複合材料、電子封裝材料，甚至航太材料，它都佔有十分重要的地位。

1-1-1 環氧樹脂特性

- (1) 容易進行交聯(Cure)反應，其反應溫度從5°C到200°C都有，視其交聯劑的種類不同而有變化。
- (2) 低收縮率(Shrinkage)，環氧樹脂在交聯反應過程中具有低收縮率的優點，在反應過程中分子重新排列的程度不大，並且沒有易揮發的副產物產生。
- (3) 高黏著強度(adhesion)，由於環氧樹脂化學結構中存在有許多極性的氫氧基以及醚基，因此其黏著性極佳。
- (4) 高機械強度，因為其低收縮率使得殘留的Stress 以及其他可能減弱其機械性質的因素減低到最小。
- (5) 電絕緣性高，因為交聯反應後的密集結構，可承受高壓電及其產生的熱。
- (6) 抗化學性佳，硬化後對化學藥品的抵抗性隨著硬化劑而異，但因為交聯反應後的密集結構，使化學藥品不易與其反應。
- (7) 功能性多，其基本特性可以藉由許多方式改變，例如和別種形式的樹脂混和，選擇不同的交聯劑，改變化學結構或者加入填充物(fillers)，因此其應用的範圍非常廣泛。

1-1-2 環氧樹脂的硬化

環氧樹脂所使用的硬化劑有很多種類，硬化後樹脂成品的性質、樹脂與硬化劑的混合物可用的硬化溫度、硬化時間、加工條件等依硬化劑的種類而有所不同，所以硬化劑的選擇非常重要。環氧樹脂的硬化劑依反應機構、硬化溫度、化學構造而分類如下：

1.依反應機構分類

(1)觸媒作用者：如三級胺類、三氟化硼-胺複合物。

(2)與環氧樹脂官能基反應者：如胺類、酸酐、氰酸酯等。

2.依硬化反應溫度分類

(1)常溫硬化：如聚醯胺樹脂、diethylene triamine 等。

(2)中溫硬化：如diethyl amino propyl amine 等。

(3)高溫硬化：如雙氰胺(dicyandiamide)、氰酸酯(cyanate ester)、無水苯二甲酸等。

3.依化學構造分類

(1)胺類：如脂肪族胺類、芳香族胺類、二級及三級胺等。

(2)酸酐(3)聚醯胺樹脂(4)三氟化硼-胺複合物(5)雙氰胺(6) 氰酸酯

環氧樹脂的環氧基由於本身三元環的變形、氧原子的鹽基性、碳氧原子間的極性等原因極易反應，可藉陰離子或陽離子觸媒進行開環聚合。藉著與具有兩個以上官能性（functionality）的硬化劑作用，環氧樹脂由反應初始的低分子量材料轉變至最終交聯形成的三度空間的網狀結構，此過程即稱為環氧樹脂的硬化（cure）^{(3),(4)}。

就環氧樹脂而言，其加工的條件對於硬化後的物性影響很大，反應初期分子受熱而運動能力增加，使得黏度下降，此為A-stage。之後隨交聯時間的增加或是交聯溫度的上升，分子鍊由一開始的線性，延伸進而分枝伸展，此時分子量與黏度逐漸上升，達到B-stage。當分子繼續反應分枝逐漸交聯而形成網狀結構(network)，此時黏稠狀之液體轉成彈性膠體。隨著反應繼續進行，交聯密度逐漸上升，而玻璃轉移溫度逐漸上升至與交聯反應溫度一致時，交聯反應的速率變得極緩慢，稱為玻璃化(vitrification)，達到C-stage，即為完全硬化。

環氧樹脂的硬化過程相當複雜，一般可分為以下數個階段。反應初期進行的為單純的環氧基與硬化劑官能基的線性（linear）聚合反應。隨著分子聚合反應進行，分子量愈變愈大，也逐漸有接枝型（branched）聚合的分子產生，逐漸發展至高度接枝結構後經由凝膠點（gel point），所有高度接枝的分子連接起來形成一無法溶解、流動的膠體物質，此後

樹脂便無法再進行塑型或加工。然而在達到凝膠點時，材料中仍含有部分可溶的小分子（sol fraction），仍需藉由持續的硬化反應使材料內sol fraction 消失，讓分子最終連接成分子量可視為無限大的立體網狀結構。

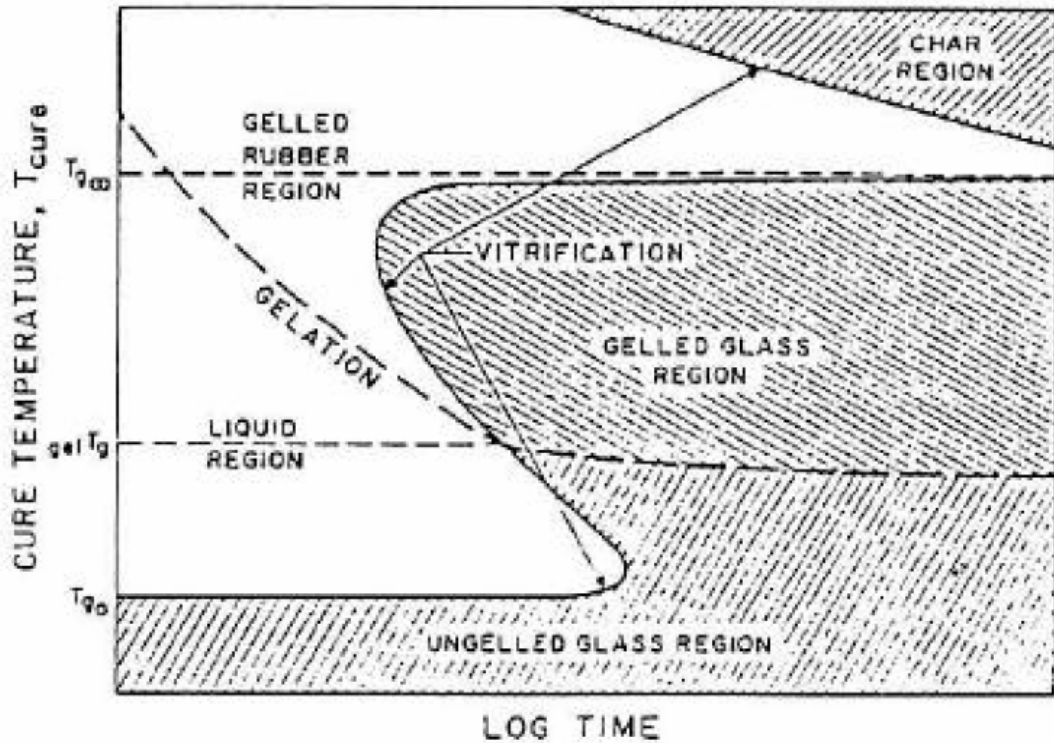


Figure 1-1. Gillham's TTT(Time-Temperature-Transition) diagram.

利用 Gillham^{(5),(6)} 所提出的 Time-Temperature-Transition (TTT) diagram 可了解環氧樹脂在硬化過程中的變化。在一選定硬化溫度下 ($T_g > T_{cure} > gel T_g$) 環氧樹脂的型態隨著硬化時間的增加由最初的液態經由凝膠點轉至橡膠態，最終當分子交聯到 T_g 提昇至與硬化溫度相當時，因分子運動受限，硬化機構由化學控制轉為擴散控制，反應速度變慢終致停止。此現象稱為玻璃化 (vitrification)。然而此時若再提

高硬化的溫度，使其再回至橡膠態，反應又可再繼續進行至 T_g 提升到硬化溫度為止。如此反覆可使硬化反應愈趨完全。

1-1-2-1 環氧樹脂與酸酐類硬化劑

在環氧樹脂的硬化中，酸酐類的硬化劑很早就開始被使用，目前在商業上仍有相當重要的應用。酸酐類硬化劑與環氧樹脂硬化反應，是有較小的放熱量及需長時間或高溫硬化才能達成完全硬化程度。但因為其完全硬化後材料的收縮率 (shrinkage) 低、產生應力小、且具有良好的電絕緣性、熱穩定性，在電子產業上提供了重要應用。酸酐類硬化劑參與的硬化反應機構由於有許多種反應可能同時進行，所以比起胺類硬化劑來的複雜許多，尤其當加入反應促進劑 (accelerators) 來加速硬化時更為複雜。三級胺或Imidazole 等路易士鹼常與酸酐類硬化劑搭配作為反應促進劑的使用，本實驗室採用Imidazole當反應促進劑使用。

下圖是加入三級胺之硬化反應機構。

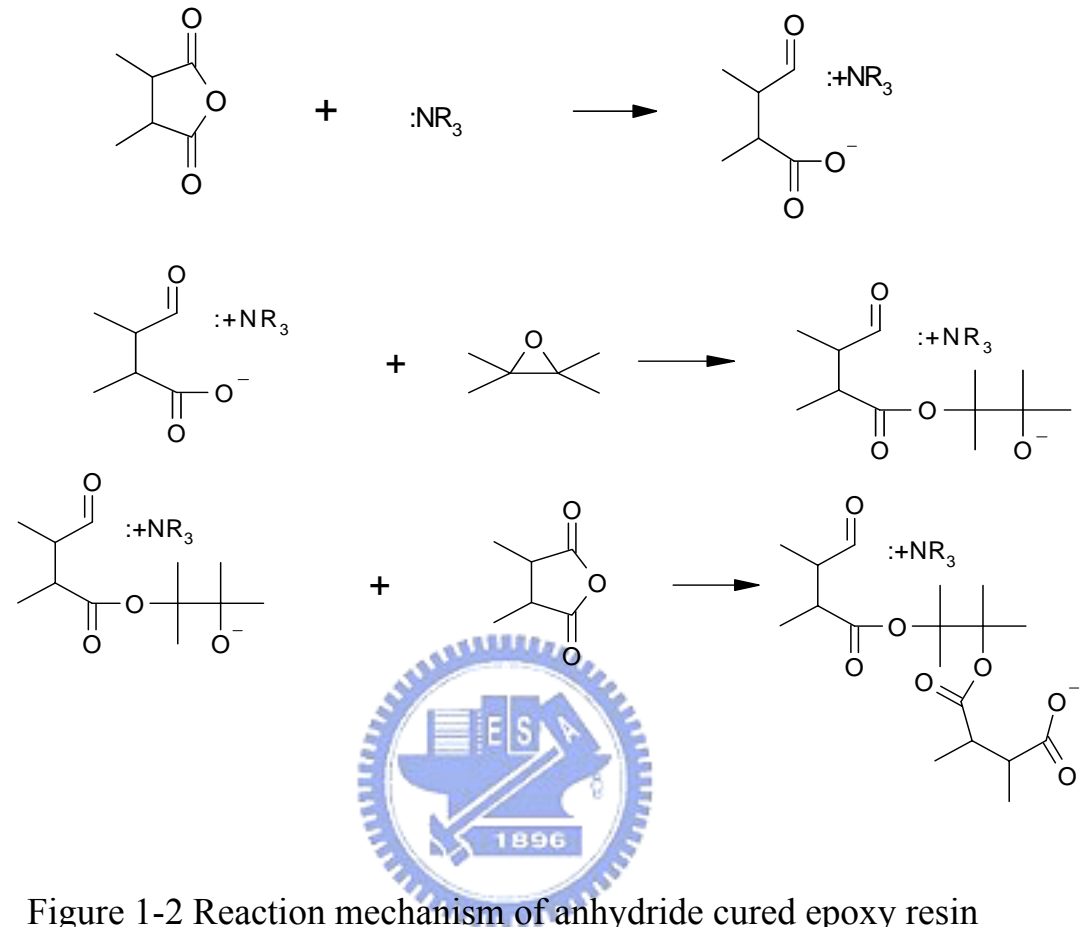


Figure 1-2 Reaction mechanism of anhydride cured epoxy resin

如Figure 1-2，它們通常會先打開酸酐的環，形成internal salts後開始引發聚合反應的進行：所產生的carboxylate ions 會與環氧基反應開環，而開環後形成的alkoxide esters 會再與另一酸酐分子作用再度形成carboxylate ions，如此繼續反應生成一聚酯。一般若醚化反應大進行時，等當量混和的環氧樹脂與酸酐硬化劑在硬化後可得最佳性質。

除了硬化劑混和比例、反應促進劑的選擇外，不同種的酸酐硬化劑

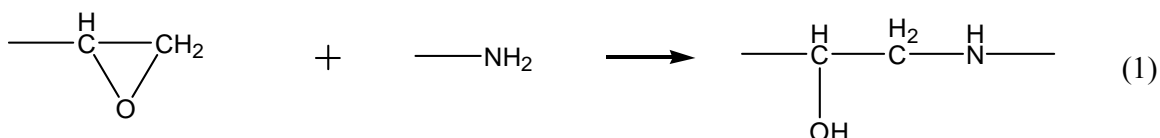
也會對硬化後環氧樹脂的性質有很大的影響。一般常用的酸酐類硬化劑除了Phthalic Anhydride 外皆為脂肪環型。本實驗所用的Methyl Tetrahydro Phthalic Anhydride (MTHPA) 及Nadic Methyl Anhydride (NMA) 皆屬此類。MTHPA 為在filament wound pipe manufacture中常用的硬化劑，NMA 在其脂肪環上存在fused ring backbone，結構上較為堅硬。除了這類酸酐硬化劑外，在本實驗中也使用了包含硫的酸酐硬化劑(5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride)，觀察其交聯後產物不同之特性。



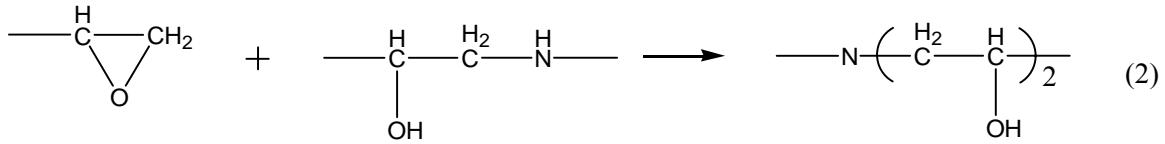
1-1-2-2環氧樹脂與胺類硬化劑

本實驗所選擇的交聯劑為racemic-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl是一種aromatic amine，所謂的aromatic amine 是指氨基上的氮原子直接接在苯環上的氮類，amine與環氧基可能進行反應的方式⁽⁷⁾如下列所示

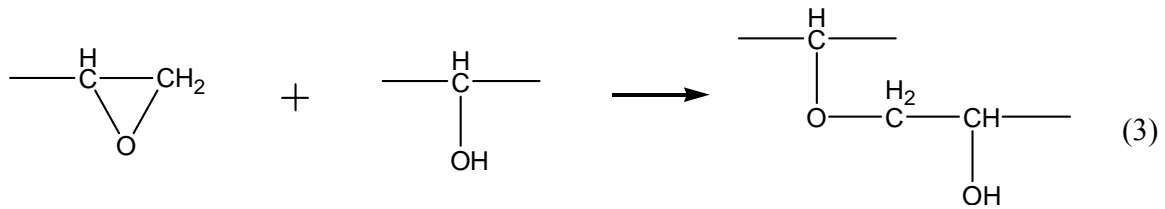
Primary amine-glycidyl ether reaction:



Secondary amine-glycidyl ether reaction:



Etherification of primary alcohol-glycidyl ether:



上式反應步驟(2)為二級氨反應，其反應速率要比步驟(1)的一級氨反應慢約兩倍。由於aromatic amine 的basicity 較低，並且苯環造成的立體障礙較大，所以其反應速率會比一般的aliphatic amines 來得慢。環氧樹脂與胺反應是依循SN2型的機構。在反應式(2)生成的三級胺，在普通的條件下是不易與環氧基反應，除非有酸的條件下，才容易發生。

由aromatic amine 作為交聯劑的環氧樹脂系統比用aliphatic amine 交聯的系統具有更良好的抗化學性，並且對於某些化學藥品的抵抗性也優於用anhydride 作為交聯劑的系統，例如強鹼及溶劑⁽⁸⁾。

1-2 高折射率材料

1-2-1 高分子折射率

折射率為物質重要的光學性質之一，提供了可用於鑑定、應用分析的一些基本物性資訊。材料的折射率與分子量、密度、及本身結構的molar refractivity 有很大的關係，由Lorentz-Lorenz equation^{(9),(10)(25)}可明顯看出：

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{[R_m]}{M} \cdot \rho = \frac{[R_m]}{V} \quad (1)$$

n 表材料的折射率、M 為分子量、 ρ 為密度、V 為molar volume、 R_m 為分子的molar refractivity。(1)式可化約為：

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2[R_m]/V}{1 - [R_m]/V}} \quad (2)$$

由式(2) 可看出材料若具有較大的密度、較大的molar refractivity、及較小的molar volume 可得較高的折射率值。例如在分子結構中導入芳香環、除氟之外鹵素原子、硫原子、重金屬原子等的方式皆有助於提高材料的折射率，所以在設計高折射率的高分子材料時常藉助此式加以判斷。

1-2-2高折射率有機材料

隨著實用光學的發展，材料本身的光學性質顯得愈益重要。固體材料在光學方面最重要的三種性質為分散性（optical dispersion）、穿透性（transmission）、及折射率（refractive index, RI），而具有高折射率的材料在光學的應用上更有其特殊價值。

Table 1-1 列出應用在光學方面有機及無機材料優缺點的比較。多數應用於光學方面的高折射率材料多為以無機相為主的玻璃材料，不僅密度大、易脆、而且價格較為昂貴。所以相對無機材料而言，有機高分子在光學方面應用的潛力提供了無機材料之外另一個選擇：它們不僅質輕、韌性較佳、並且改質容易，可以藉由分子結構設計的方法合成出具有所需特定性質的材料。

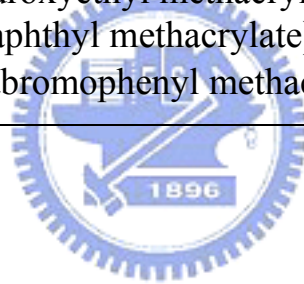
Table 1-1 Comparisons of Optical Materials.

Materials	Advantages	Disadvantages
Inorganic	<ul style="list-style-type: none">●high RI●high Abbe number●good thermal property	<ul style="list-style-type: none">●high density (2.2~3)●brittle●expensive
Organic	<ul style="list-style-type: none">●low density (1.0~1.5)●tough●easy to fabricate●low cost	<ul style="list-style-type: none">●low RI●low Abbe number●relatively thermally unstable

然而典型高分子在光學應用上最大的限制便是相對無機材料而言較低的折射率 ($n=1.3-1.7$)⁽¹¹⁾，Table1-2列出一些有機高分子及無機材料的折射率。

Table 1-2 Comparisons of Refractive Indices of Inorganic and Organic Materials⁽¹²⁾.

Type	Materials	Refractive index
Inorganic materials	quartz	1.55
	optical glass	1.6-1.7
	silicon	3.49
Organic polymers	poly (pentafluoropropyl acrylate)	1.358
	poly (methyl methacrylate)	1.489
	poly (2-hydroxyethyl methacrylate)	1.512
	poly (α -naphthyl methacrylate)	1.641
	poly (pentabromophenyl methacrylate)	1.710



1-3 高折射環氧樹脂的應用

1-3-1 作為 LED 的封裝材料

近年來由於顯示器背光源、車用光源、大型顯示看板與一般照明光源全面換裝為 LED，LED 之市場生氣蓬勃、前景看好，惟 LED 應用於上述標的市場時需有高亮度之表現，因此亮度提昇為目前最重要的開發課題。LED 整體之發光效能主要受到二極體晶片、構裝形式與封裝材料所左右，而隨著磊晶技術進步，二極體晶片內部發光效率已達 90% 以上，不過礙於構裝形式和封裝材料影響，LED 最終外部取光效率（light extraction efficiency）僅為 30%，足見構裝形式與封裝材料對 LED 亮度的重要性。該外部取光效率大幅之下滑，追根究底歸咎於半導體晶片與透明封裝材料折射率差異大，LED 晶片發出的光經過封裝材料時會產生全反射，進而將光線侷限在 LED 構裝內部，一方面嚴重減少 LED 亮度，另一方面將轉化成熱量，降低晶片發光效能、構裝安定性與 LED 使用壽命，由此可知因晶片與封裝材料折射率差異所引起的全反射是百害而無一利。

高折射封裝材料對 LED 的優點

1. 提昇 LED 外部取光效率 (light extraction efficiency)

LED 最後所呈現之發光效能主要受內部出光能力與外部取光效率影響；晶片的量子轉換效率牽動 LED 內部之出光能力，而外部取光效率則受構裝形式與封裝材料影響深遠。早期 LED 業皆傾力於提昇晶片電光轉換之量子效率，截至目前經改善後的晶片出光效率已達 90% 以上，成效相當優異，不過受外部取光效率牽制，LED 整體發光效能僅維持於 30% 無法大幅躍升。由此可知增加外部取光效率是重要的研究課題，而一般來說外部取光效率之不足大部分歸咎於界面（晶片、封裝材、空氣）折射率不同所導致的全反射損失效應，目前皆藉著變化構裝形式來提高外部出光效率，不過此法卻大大限制了 LED 構裝設計的空間與產品之應用性。若從封裝材料著眼、高折射率特性著手，以高折射率透明封裝材來縮小晶片與封裝材料間之折射率差異，將可以減少因全反射所產生的損失，並增大光線穿透之臨界角與數量，進而提昇 LED 外部取光效率。

2. 降低 LED 內部產生熱量

LED 晶片出光效率目前已達 90%，但 LED 整體發光效能卻受構裝牽制僅有 30%，損失的 60% 以全反射、吸收等各種形式與 LED（晶片、構裝）內部作用產生熱量；隨著 LED 功率增加，熱量累積愈為明顯，導致晶片出光效率下滑、構裝性質劣化，影響 LED 整體表現。一般皆以調變構裝形式來增加整體封裝之導熱性，讓生成的熱量可有效逸出，不過因導熱性構裝之限制，此類產品設計與應用空間卻大幅縮小。然而高折射率透明封裝材將可以增加光線穿透量、減少全反射效應的方式，降低內部熱量之產生與累積，進而維持 LED 應有性能。

3. 增加 LED 構裝穩定性與使用壽命

LED 構裝破壞主因來自於 UV 光、水氣與熱量，其中熱量之累積隨著未來高功率 LED 的發展不可輕忽，而此效應易造成 LED 內部材料性能下滑、使用壽命縮短，所以目前業界皆藉由導熱性之構裝形式促成此熱量逸散，然而如上所述此法實乃治標而非治本。相較以往，若以高折射率材料降低熱量產生來避免危及周遭材料，進而增加 LED 構裝穩定性與使用壽命。

1-3-2 光學接著劑 (Optical Adhesive)

基於高分子材料相對於傳統無機或金屬材料所具有的質輕、透明、加工容易等經濟與應用上的優勢，近年來高分子材料在光學或是光電產業的應用也愈趨廣泛，而其中一種應用便是接著劑(adhesives)。

在光電元件的配裝程序(assembly)中往往牽涉多種光學零件(optical component)的銜接，以往基於信賴度的考量，多使用soldering或laser bonding 的方式來配裝這些零件，但由於缺乏精準接合(precise positioning)的能力以及不適用於光通過區域(light-passing sections)，逐漸被接著劑的使用取代。⁽¹³⁻¹⁵⁾

接著劑在光電元件的配裝程序中的應用可分為兩方向：一種用於銜接涉及光通過區域(light-passing area)，另一種則否。由於應用方向的不同，對接著劑特性的需求考量也各異。用於不涉及光通過區域的接著劑主要的要求為接著強度及精準性，而用於光通過區域的接著劑除了考量接著強度及耐久性外，尚須考慮到接著劑本身的光學性質，例如折射率。接著劑與接著基材間折射率的不相合(mismatch)可能造成光在接著界面的反射，若此現象發生在近光源區，可能造成光的干涉。故為盡量避免光學訊號在傳遞過程的失真(optical distortion)，必須選擇與基材相近折射率的接著劑以減低光的反射。

環氧樹脂由於本身接著強度大、硬化時收縮小、電學性質佳、改質容易等優點，由發展之初就已被開發作為接著劑的使用，現今仍為相當廣泛使用的接著劑。但一般而言環氧樹脂的折射率介於1.50-1.56左右，若欲做為光學接著劑使用、進行光通過區域組件的接合時，在高折射率基材（如一些光學鏡片、光學玻璃等折射率大於1.6 以上的光學元件）上的應用便受到限制。

在光學系統中訊號主要以光的形式傳輸，若於傳輸過程中有過多的損耗或雜訊的產生，則無法有效利用於正確的傳輸。然而光訊號在通過個各光學元件時無可避免的必須經過許多不同的界面，為儘量避免光訊號的反射而產生雜訊及過渡耗損，則需要有良好的界面接合。元件間的接合一般有以下幾種形式：

1. 機械式（如光纖連接頭）。
2. 熔接式（如光纖與光纖間的熔接）。
3. 接著劑接合。

接著劑（adhesive）是指能藉由其本身與被黏著物表面間分子間引力、氫鍵、甚至是化學鍵的生成來緊密連接原本分開的兩物體，而達黏著目的的材料。⁽¹⁶⁾

以黏著劑接合的優缺點列於下表。

Table 1-3 Merits of Adhesives for Optical Applications

Advantages	Disadvantages
成本低 接合快，適於量產 適用大面積接合	黏著強度可能不比機械式接合強 需考量熱膨脹係數與接合元件的匹配程度

一般用於光學系統中的接著劑需考量以下性質：高透明性、適當的折射率、與被接著物間良好的黏著力及機械強度、良好熱性質、低熱膨脹係數、利加工的適當黏度、低收縮、低應力等。傳統上用於光學系統的黏著劑有以下幾類：acrylate、epoxy、epoxy acrylate、cyanoacrylate、PU acrylate。這些黏著劑依其使用場合不同而對其性質有不同的要求，對折射率的要求也依使用時的黏著界面而定。

如應用在光纖和光學元件間的接合時，因石英光纖玻璃的折射率約為1.46，若欲將光纖的兩端點接合，則此處所用的接著劑折射率需愈接近1.46 愈好。而一般用於玻璃接著的環氧樹脂雖然其對玻璃有良好的接著力，然而其折射率範圍相對石英光纖玻璃而言太高（1.55），所以必須藉由結構上的改質來調整其折射率至合適的範圍。例如含氟系列環氧樹脂的合成，便是試圖藉由氟原子的導入來降低材料的折射率（以氟原子取代氫原子17-19.48，雖然氟原子具有比氫原子高的 atomic

refraction，但由於原子半徑較大，整體〔Rm〕/V 值仍變小，折射率降低），而許多研究嘗試以不同含氟取代基，嘗試不同配方以達有效控制折射率的目標。

1-3-3 光學鏡片

應用在光學鏡片的製作上，在鏡片焦距需求相等時高折射率的鏡片能做得比低折射率鏡片來得薄，所以在光學元件配裝程序中高折射率材料的應用能減小空間，製作出體積更小、更輕的光學組件。

下表為用不同折射率的光學樹脂材料製造的球面透鏡，邊緣厚度及質量與材料折射率的關係。由此可見如何提高光學樹脂的折射率是十分關鍵的問題。

Table1-4. The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses.

Refractive index	Edge thickness/nm	Lense mass/g
1.50	3.7	6.0
1.55	3.4	5.6
1.60	3.2	5.3
1.66	3.0	5.0

1-4 提高折射率之文獻回顧

1-4-1 使用複合材料方式

將有機相與具有高折射率的無機相組成摻和，形成一能保有兩者特性的複合材料。一般使用溶凝膠製程 (sol-gel process) 將無機相混入有機的基材內，合成出的材料比起無機材料質輕且折射率最高能達1.8。下列舉些例子可供參考。

1991年B. Wang, G. L. Wilkes⁽¹⁷⁾等人使用溶凝膠製程 (sol-gel process)，以不同比例將 titanium tetraisopropoxide 摻混 triethoxysilane-capped organic oligomers being either poly(arylene ether ketone)(PEK) or poly(arylene ether sulfone) (PSF)，測得之refractive index 為1.6-1.76，下圖為wt% of TiO_2 對refractive index做圖

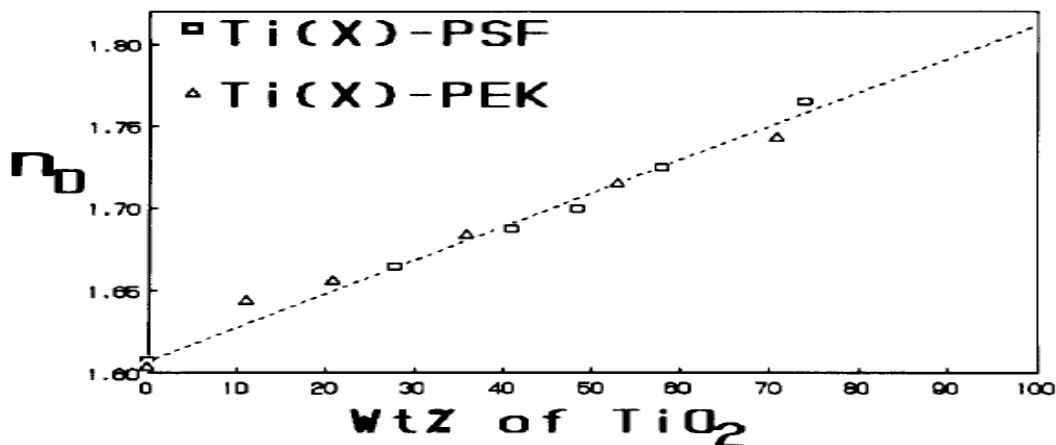


Figure 1-3. Refractive index of Ti-PSF and Ti-PEK systems with different titanium oxide content where it has been assumed that the titanium tetraisopropoxide is converted to TiO_2

1995年Davis, R. M.; Nagpal, V. J.⁽¹⁸⁾等人，使用溶凝膠製程 (sol-gel process)，將 titanium tetraethoxide (TEOT) 與 Hydroxypropylcellulose (HPC)

摻混後，利用 titanium oxide particles 可使純 HPC 之 refractive index 1.483 提
升至 1.665

1-4-2 與第一種方式類似，亦為使用複合方式。

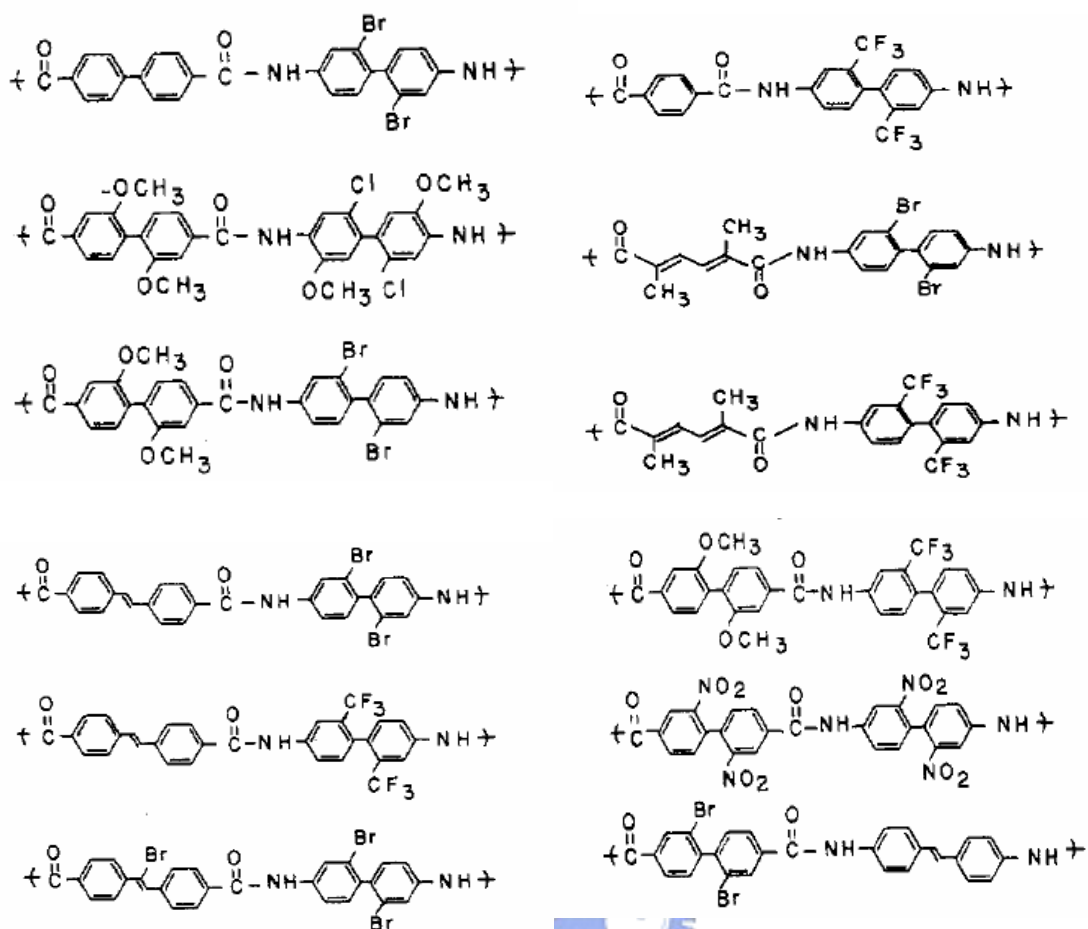
將無機鹽類、有機染劑分子或膠體粒子導入有機的基材內。此種方
式合成出的材料其折射率範圍介於 1.7-3.9。

1994 年 Tasoula Kyprianidou-Leodidou, Ulrich W. Suter⁽¹⁹⁻²⁰⁾ 等人，將
lead sulfide particles (PbS), iron sulfide particles (FeS) 導入有機的基
材 poly(ethylene oxide) PEO，其折射率範圍介於 1.7-3.9。

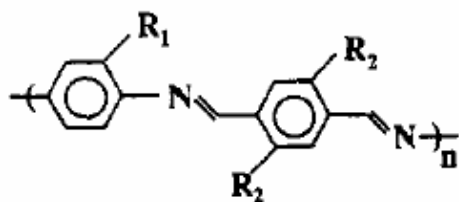
1-4-3 由高分子結構著手

合成主鏈或側鏈中具有堅硬的硬桿狀結構的高分子。這些系統的分
子結構中通常具有高度共軛 (highly conjugated)、芳香環 (aromatic-type)
或溴、碘、硫等具有高 atomic refraction 的組成，折射率最高能達 2.0。

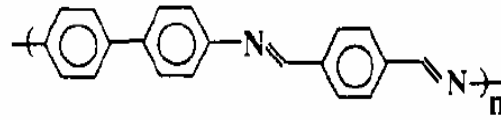
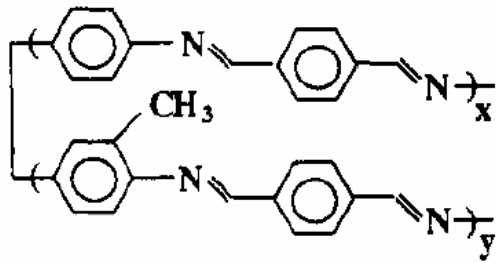
1985 年 H. G. Rogers, R. A. Gaudiana⁽²¹⁾ 等人，合成一系列
all-para-linked substituted-biphenylene and/or -stilbene repeat units 具有高
度共軛的 aromatic polyamides，其材料之折射率介於 1.57-2.07



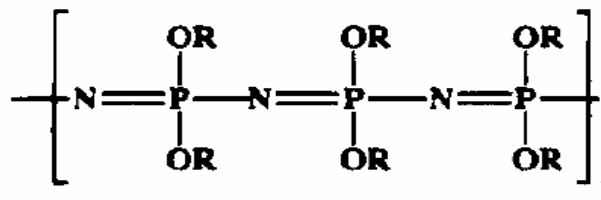
1994年Chen-Jen Yang and Samson A. Jenekhe⁽²²⁾等人合成一系列之高度共軛polyimides，其材料之折射率介於1.62-1.88



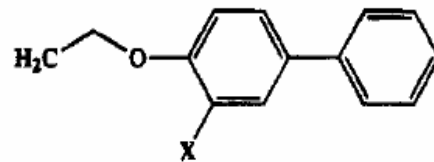
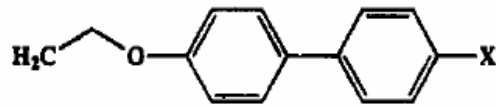
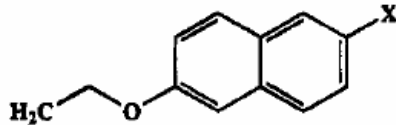
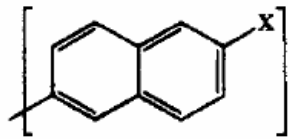
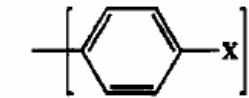
1. R₁ = R₂ = H (PPI)
2. R₁ = CH₃, R₂ = H (PMPI)
3. R₁ = H, R₂ = OCH₃ (PMOPI)
4. R₁ = H, R₂ = OH (PHOPI)
5. R₁ = OCH₃, R₂ = H (MO-PPI)
6. R₁ = R₂ = OCH₃ (P3MOPI)
7. R₁ = OCH₃, R₂ = OH (MO-PHOPI)



1995年Michael A. Olshavsky and Harry R. Allcock⁽²³⁻²⁴⁾合成一系列之 Polyphosphazenes，折射率介於1.618-1.755



R=



X=H, Br, I

2001年台大材料所林唯芳實驗室⁽²⁵⁾，將環氧樹脂主鏈上導入硬桿狀 (rigid rod) 結構 biphenol group、naphthalene group 及 azomethine linkage，與酸酐硬化後材料之折射率介於1.570-1.617

1-5 商業提高折射率透明材料之分析

MITSUI CHEM INC公司，1989年⁽²⁸⁾，將epoxy與episulphide進行反應生成polysulfide樹脂，折射率可達1.66以上，並具有光學穩定性。在2000年⁽²⁹⁾，將帶有episulfide加入原有的透明性epoxy中，具有-NCO和-NCS的結構，使得原有epoxy的折射率、Abbe值與耐衝擊性增加，以便應用於透鏡或是光學元件中。接著將具有分子間作用力的硫化物加入到透明性樹脂中，使得原本透明性樹脂的折射率可大幅增加，且Abbe number與透明度都不會下滑，而且此類硫化改質樹脂不會產生熱黃變。2001年⁽³⁰⁾，將具有-S-CH₂-CH=CH₂的硫化epoxy（如allyl (2,3-epithiopropyl)）加入到原有透明性epoxy中，在透明度不下滑的情況下提高原有材料的折射率。

NIPPON KAYAKU公司，1993年⁽³¹⁾，加入折射率為1.621的epoxy oligomer至原本epoxy樹脂中，一方面增加樹脂系統折射率，另一方面可增加耐熱性、降低吸水性。

SEIKO EPSON CORP公司，1997年⁽³²⁾，將Al, Ti, Zr, Sn, Sb, Ta, Ce, La, In, Si and tungsten trioxide等金屬氧化物加入Organosilicon compound of formula, $R_1R_2aSi(OR_3)_{3-a}$ (R_1 = organic gp. having one of vinyl gp., methacryloxy gp., mercapto gp., amino gp. or epoxy gp., or 1-6C hydrocarbon gp.; R_2 = 1-4C hydrocarbon gp.; R_3 = 1-5C hydrocarbon gp., alkoxyalkyl gp. or H; a = 0 or 1)等基材樹脂中，用於高折射率應用塗佈。2000年⁽³³⁾，將帶有trithiocarbonate的硫化epoxy加入到透明之樹脂中，藉硫元素的引入，在維持透明性的情況下，增加其折射率。



HEWLETT-PACKARD公司，1998年⁽³⁴⁾，將小於可見光波長且不吸光之奈米無機粉體加入原本的透明性樹脂中，在不喪失透明度的情形下，增加該材料的折射率，進而減少LED中的界面全反射或光損失。

1-6 研究動機

近年來由於顯示器背光源、車用光源、大型顯示看板與一般照明光源全面換裝為 LED，LED 之市場生氣蓬勃、前景看好，在 LED 的應用上需有高亮度之表現，所以亮度提昇是目前最重要的開發課題。LED 整體之發光效能主要受到二極體晶片、構裝形式與封裝材料所左右，而隨著技術進步，二極體晶片內部發光效率已達 90% 以上，不過礙於構裝形式和封裝材料影響，LED 最終外部取光效率（light extraction efficiency）僅為 30%，可以看出封裝材料對 LED 亮度的重要性。

使得外部取光效率大幅之下滑，主要原因於半導體晶片與透明封裝材料之折射率相差過大，使 LED 晶片發出的光經過封裝材料時會增加全反射，而使光侷限在 LED 內部，大量減少出光效率。解決的辦法就是，盡可能提高透明封裝材料的折射率，減少全反射，增加出光效率。

基於上述原因，提高環氧樹脂材料的折射率是重要的課題，在本實驗設計中，將環氧樹脂結構上導入大量芳香環，藉由環氧樹脂結構改質，試圖提高環氧樹脂材料的折射率。

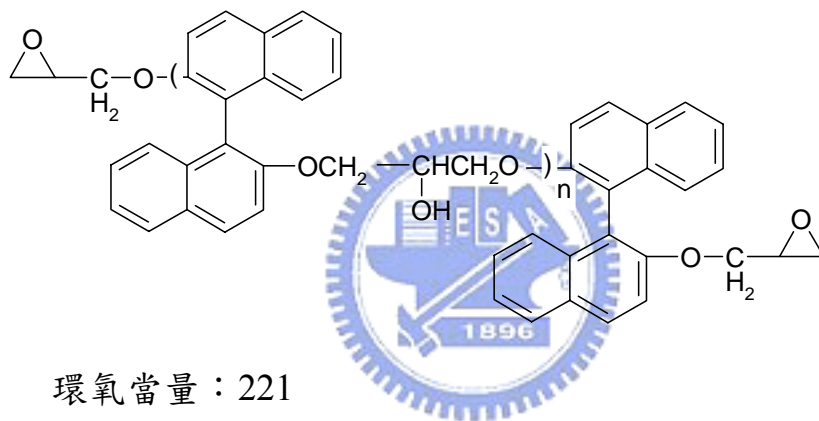
二、實驗

2-1 實驗材料

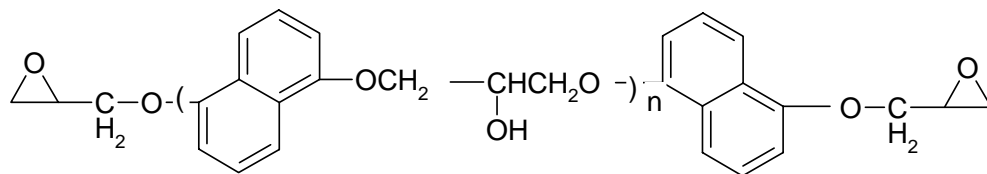
2-1-1 環氧樹脂系統

環氧樹脂：

1. 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether (Epoxy1)



2. Naphthalene epoxy (HP)



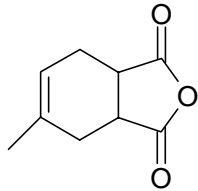
環氧當量：136-150

商品名：HP-4032D

廠商：Dainippon Chemical Company

硬化劑：

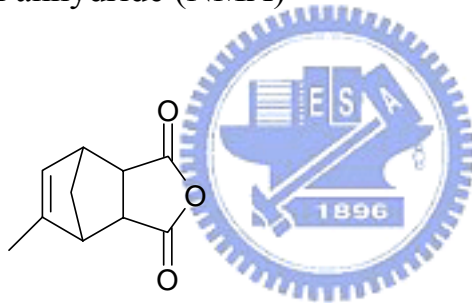
1. Methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA)



分子量：166.17

廠商：東京化成(TCI)

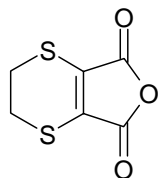
2. Nadic methyl anhydride (NMA)



分子量：178.18

廠商：東京化成(TCI)

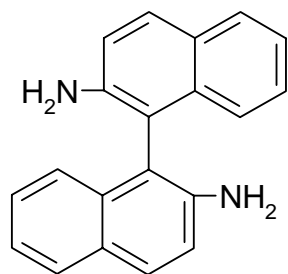
3. 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride(CA3)



分子量：188.22

廠商：東京化成(TCI), Aldrich

4. racemic-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl(CA4)



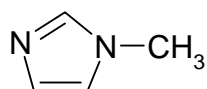
分子量：284.36

廠商：STREM CHEMICALS

反應促進劑：



1-methyl Imidazole



分子量：82.11

廠商：Fluka

2-1-2環氧樹脂合成與製備使用藥品

1. H₂O,去離子水

2. Epichlorohydrin, (C₃H₅OCl), 99%

廠商：JANSSEN CHIMICA

3. Sodium hydroxide, (NaOH), >96%

廠商：SHOWA Chemical

4. Pyridine, (C₄H₅N), >99%

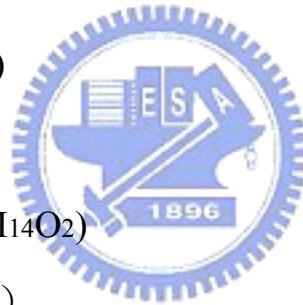
廠商：ACROS

5. Hydroxyl chloride, (HCl)

廠商：聯工

6. 1,1'-Bi-2-naphthol(C₂₀H₁₄O₂)

廠商：東京化成 (TCI)



7. Ethyl acetate(EA),>99%

廠商：TEDIA

8. Hexane

廠商：TEDIA

9. Benzyltriethyl ammoniumchlorid(C₁₃H₂₂ClN)

廠商：Merck

2-2 實驗儀器與設備

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR) :

廠商：Nicolet Co.

型號：Avatar 360FT-IR.

測試條件：Resolution = 4 cm^{-1} 。圖譜掃描次數為32次，光譜的波數紀錄範圍為 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

2. 核磁共振光譜儀 (NMR) :

廠商：Varian

型號：Unity 300MHz NMR

測試條件：CDCl₃ 為溶劑，化學位移單位為 δppm 。



3. 熱機械分析儀 (TMA) :

廠商：Du Pont

型號：TA2940

測試條件：加熱速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

測試目的：測量環氧樹脂硬化材料之熱膨脹係數

4. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyze , TGA) :

廠商 : Du Pont

型號 : Du Pont TA 2950

測試條件 : 在 100ml/min $N_2(g)$ 下 , 加熱速率 $10^{\circ}C/min$ 。

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

廠商 : Seiko Instruments Inc.

型號 : DSC200

測試條件 : 所有樣品的測試皆在氮氣下進行 , $N_2(g)$ 流量為 100ml/min 。

6. 分光光度器 (Ultraviolet/ Visible Spectrophotometer)

廠商 : Hewlett Packard

型號 : HP8453

測試目的 : 測量環氧樹脂對 UV/VIS 區域內光線的穿透度。

測試條件 : 光源 300nm 至 1000nm

7. 旋轉塗佈機 (spin coater)

廠商 : SYNREX

型號 : SSP-01A

目的 : 使化合物均勻的塗佈在基材上



測試條件：轉速1000 rpm

10. 折射率測量器(Refractometer)

廠商：ATAGO

型號：DR-M4

單位：工業研究院材料所

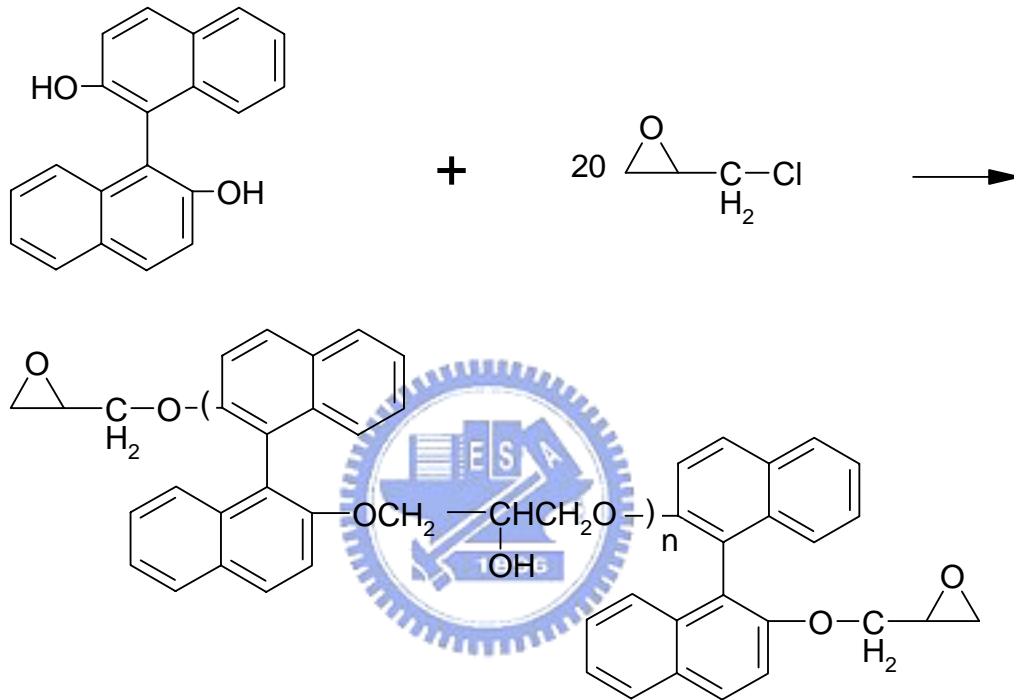
條件：光源589nm

測試目的：測量環氧樹脂之折射率



2-3 合成環氧樹脂

2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether (Epoxy1)的合成與鑑定



取化合物 1,1'-Bi-2-naphthol(14.31g , 0.05mol) , epichlorohydrin (92.53g , 1mol)與 Benzyltriethyl ammoniumchlorid(0.43g , 3wt% , phase transfer agent) , 置於 250ml 雙頸瓶中。氮氣下 , 在溫度 100°C 加熱 2 小時 , 降溫至 65°C 時 , 將 30%NaOH 水溶液(5.25g/12ml)以加料管慢慢滴入 , 反應六個小時 , 以 TLC 片追蹤反應是否完全。反應結束後 , 將產生沈澱的鹽類(NaCl)過濾掉。將此濾液以濃縮減壓機去除過量的

epichlorohydrin，殘留物以 Dichloromethane 溶解，並以水萃取數次。有機層以無水硫酸鎂除水，靜置後過濾，濾液減壓濃縮後可得淡綠色黏稠液體。產率：95%

$^1\text{H-NMR}$ 在圖(figure 2-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ 在圖(figure 2-2)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm)

δ : 2.27~2.35(m, 2H), 2.51~2.58(m, 2H), 2.94~3.00(m, 2H), 3.96~4.04(m, 2H), 4.11~4.22(m, 2H), 7.12~7.16(d, 2H), 7.20~7.25(t, 2H), 7.31~7.36(t, 2H), 7.41~7.46(d, 2H), 7.86~7.88(d, 2H), 7.94~7.97(d, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm)

δ : 44.2, 50.2, 70.4, 115.9, 116.1, 120.6, 123.9, 125.4, 126.3, 127.9, 129.5, 133.9, 154.0



2-3-1環氧當量滴定

本實驗採用常用的鹽酸-吡啶法滴定環氧當量⁽²⁶⁾。將16ml 的濃鹽酸加入吡啶溶劑中，配製成0.2N 的鹽酸-吡啶溶液，接著將氫氧化鈉加入甲醇溶劑中，配成0.1N 的標準溶液(以KHP 標準酸滴定而得)，滴定液配好後。

精秤(約0.5g)2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl Diglycidyl ether，置入250ml 的錐型瓶中，加入25ml 0.2N 的鹽酸-吡啶溶液，於40°C 下維持40分鐘，待試樣完全溶解後，置於115-120°C 有迴流裝置下維持30 分鐘，等試樣冷卻後則可進行滴定。

滴定時以0.1N 標準氫氧化鈉溶液滴定之，以PH-meter來判斷滴定是否到達終點結束，則可得到滴定試樣的消耗量Vs。再以相同方法作一組空白實驗，也可得到的消耗量Vb。將實驗所得到的數值，利用下面方程式，可得到環氧當量(EEW)。

$$EEW = \frac{W \times 1000}{N \times (V_b - V_s)}$$

w：試樣的克數(g)

N：標準氫氧化鈉之濃度(eq/L)

Vb：空白實驗消耗量(ml)

V_s ：滴定試樣消耗量(ml)

本實驗使用之環氧樹脂(I)EEW=221

商用環氧樹脂(HP)EEW=136-150

商品名：HP-4032D



2-4 合成化合物的鑑定

2-4-1 ^1H -NMR核磁共振光譜

將所合成之化合物溶於含0.5wt%TMS之d-chloroform中，以TMS在 $\delta=0\text{ppm}$ 的位置為內標準進行光譜分析，化學位移單位為ppm。光譜資料中：s代表單峰singlet，d代表二重峰doublet，t代表三重峰triplet，m代表多重峰multiplet

2-4-1 ^{13}C -NMR核磁共振光譜

將所合成之化合物溶於含0.5wt%TMS之d-chloroform中，以d-chloroform在 $\delta=77\text{ppm}$ 的位置為內標準進行光譜分析，化學位移單位為ppm。



2-4-3 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。

2-5 交聯行為分析

2-5-1 硬化反應配方

配方一：將所合成之環氧樹脂(Epoxy1)及硬化劑Methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA)，當量比1:1混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。代號(Epoxy1/MTHPA)

配方二：將所合成之環氧樹脂(Epoxy1)及硬化劑Nadic methyl anhydride (NMA)，當量比1:1混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole 當催化劑，進行交聯反應。代號(Epoxy1/NMA)



配方三：將所合成之環氧樹脂(Epoxy1)及硬化劑5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride，當量比1:1混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。代號(Epoxy1/CA3)

配方四：將所合成之環氧樹脂(Epoxy1)及硬化劑racemic-2,2'-Diamino-1,1' -binaphthyl，當量比1:1混合均勻，進行交聯反應。代號(Epoxy1/CA4)

配方五：將商用之環氧樹脂(HP)及硬化劑5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride，當量比1:1混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。代號(HP/CA3)

配方六：將商用之環氧樹脂(HP)及硬化劑racemic-2,2'-Diamino- 1,1'-binaphthyl，當量比1:1混合均勻，進行交聯反應。代號(HP/CA4)

2-5-2 動態DSC 分析

將各組配方在混合均勻後。接著取適量樣品(3-10mg)密封於DSC 的液態鋁盤以動態升溫模式於氮氣下， $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率由 30°C 加溫至 250°C ，用以觀察環氧樹脂/硬化劑混合物在動態升溫下的反應放熱情形，以反應放熱峰的前段約三分之一處的溫度選取為初始硬化溫度。再提高硬化溫度，分階段作後段硬化(post cure)，使環氧樹脂硬化完全及具有最高玻璃轉移溫度，最終並以此決定的硬化條件來置備試片。

2-5-3 交聯過程的FT-IR 分析

將欲反應的環氧樹脂與交聯劑依配方比例混合均勻溶解在 Dichloromethane, 塗抹在KBr試片上, 等待溶劑完全揮發後, 利用FT-IR resolution=4 cm⁻¹, 掃描次數為32 次。且個別在特定溫度、時間之下進行分析, 觀察其特殊官能基隨時間的變化。

2-6 試片製作

2-6-1 UV/ VIS Transmission 測量試片製作

2-6-1-1 石英玻璃基材的清洗⁽²⁷⁾

用鑽石刀將石英玻璃切割成(5cmX 5cmX 1mm)後

1. 用5%的玻璃清潔劑水溶液浸泡, 超音波震盪30分鐘後, 用清水沖洗乾淨。
2. 用蒸餾水浸泡, 超音波震盪10分鐘, 重複步驟兩次。
3. 以5%NaOH水溶液浸泡, 超音波震盪30分鐘後, 用清水沖洗乾淨, 直至水溶液呈中性, 再泡入蒸餾水中, 超音波震盪10分鐘。
4. 以丙酮浸泡, 超音波震盪60分鐘, 以鋁箔紙包覆, 至入烘箱烘乾。

2-6-1-2 UV/ VIS Transmission測量試片製作

取清洗過石英玻璃片作為旋轉塗佈的基材。以Spin Coater 旋轉塗佈。旋轉塗佈步驟設為1000rpm、30sec。之後將等當量的環氧樹脂/硬化劑及1phr 反應促進劑混和均勻、加入THF配成重量百分濃度約為30%溶液。於65°C軟烤30分鐘後，再進一步進行所決定之各組環氧樹脂不同硬化條件進行反應。

2-6-2折射率測量試片製作

折射率測量試片的製作，將等當量融熔混勻的epoxy/ curing agents 及1phr 硬化促進劑倒入預熱的模具內後放入烘箱，依照所決定之各組不同硬化條件進行反應。試片的尺寸則約為10mm×8mm×1mm，將試片面拋光，進行測試。

2-6-3熱分析試片

熱分析試片的製作，將等當量融熔混勻的epoxy/ curing agents 及1phr 硬化促進劑倒入預熱的模具內後放入烘箱，依照所決定之各組不同硬化條件進行反應。TMA 試片的尺寸則約為5mm×5mm×2mm；TGA 及DSC 的樣品重則約5-20mg。

2-7 交聯後材料性質測試

2-7-1 熱重量分析儀 (TGA)

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(100ml/min)以10°C/min 的升溫速率，從30°C至800°C測試之。

測試目的：決定網狀結構之熱裂解溫度，高溫殘餘量。

2-7-2 熱膨脹係數的測試(TMA)

樣品為不同配方已硬化完畢的樹脂，於熱機械分析儀 (TMA) 進行測試，升溫速率每分鐘10°C，升溫範圍由25°C至300°C。

測試目的：決定網狀結構之熱膨脹係數(CTE)

2-7-3 微差熱掃描卡計(DSC)

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 置於鋁製樣品盤中，於氮氣環境下(100ml/min)以10°C/min 的升溫速率，從30°C至250°C測試之。

2-7-4 凝膠分率之測試 (Gel fraction)

將石綿套筒 (thimber) 以丙酮浸泡一天，隨後在中空烘箱中烘至恆重並秤重之，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，詳細計算各組的凝膠量。

2-7-5 折射率之測試

將試片面拋光，以Refractometer測量材料之折射率，選用光源為589nm

2-7-6 UV/ VIS Transmission之測試

將化合物旋轉塗佈在玻璃上，以分光光度器測量材料之穿透度，將光源設定為300nm~1000nm進行測試。

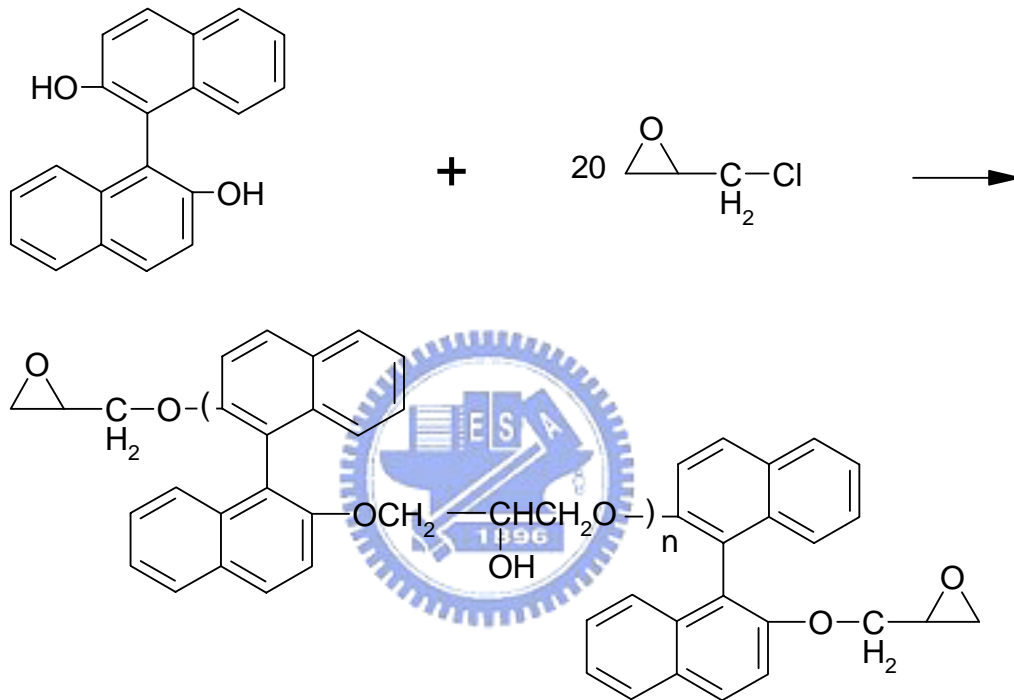


三、結果與討論

3.1 環氧樹脂之合成與鑑定

3.1.1 合成流程

2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether : Epoxy1



3.1.2 環氧樹脂鑑定與分析

2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether : Epoxy1

1. 紅外線光譜 (figure 3-1) FTIR : 分析其結構，發現產物於 901 cm⁻¹ (epoxy ring stretching) 出現環氧基的特性吸收，C-H stretch 的吸收在 2862, 2920, 2994, 3048 cm⁻¹; aromatic C=C stretch 的吸收在 1505, 1589 cm⁻¹; C-O stretch 的吸收在 1058, 1266 cm⁻¹

2. 核磁共振分析 ($^1\text{H-NMR}$) : $^1\text{H-NMR}$ 圖譜(Figure 2-1)的結果：
2.27-4.22 ppm 表示epoxide 的H，7.12-7.97ppm 表示苯環上的H
3. 核磁共振分析 ($^{13}\text{C-NMR}$) : $^{13}\text{C-NMR}$ 圖譜(Figure2-2)的結果：
44.3，50.2，70.4ppm 表示epoxide 的C，115-153ppm表示aromatic ring 的C
4. EEW：由鹽酸-吡啶滴定法測得其EEW=221

將光譜數據整理如下

FT-IR(KBr，cm-1)

901 cm^{-1} (epoxy ring)，2862,2920,2994,3048 cm^{-1} (C-H)，

1505,1589 cm^{-1} (C=C)，1058,1266 cm^{-1} (C-O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ，ppm)

δ : 2.27~2.35(m，2H)，2.51~2.58(m，2H)，2.94~3.00(m，2H)，
3.96~4.04(m，2H)，4.11~4.22(m，2H)，7.12~7.16(d，2H)，7.20
~7.25(t，2H)，7.31~7.36(t，2H)，7.41~7.46(d，2H)，7.86~7.88(d，
2H)，7.94~7.97(d，2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ，ppm)

δ : 44.2，50.2，70.4，115.9，116.1，120.6，123.9，125.4，126.3，
127.9，129.5，133.9，154.0

3-2 環氧樹脂的硬化

硬化配方

(Epoxy1/MTHPA)

環氧樹脂2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl Diglycidyl ether

硬化劑Methyl tetrahydrophthalic anhydride

(Epoxy1/NMA)

環氧樹脂2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl Diglycidyl ether

硬化劑Nadic methyl anhydride

(Epoxy1/CA3)

環氧樹脂2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl Diglycidyl ether

硬化劑5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride

(Epoxy1/CA4)

環氧樹脂2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl Diglycidyl ether

硬化劑racemic-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl

(HP/CA3)

環氧樹脂Naphthalene epoxy

硬化劑5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride

(HP/CA4)

環氧樹脂Naphthalene epoxy

硬化劑racemic-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl

3-2-1 硬化反應

在酸酐為硬化劑的環氧樹脂系統中，在沒有反應促進劑存在下反應需在較高溫度下時或需要較久的反應時間，不僅加工不利並且可能因為反應溫度過高造成裂解、影響性質，所以在本實驗中所有環氧樹脂系統均加入1phr的Imidazole 作為反應促進劑。

在反應系統中不適合的當量比將會影響反應程度、減低最終樹脂結構的交聯度，甚或若仍有未反應的小分子存在將影響材料最終表現性質，如玻璃轉移溫度等。所以最適當量比的選擇，對材料性質有很大的影響。

環氧樹脂在與酸酐類硬化劑反應時，可能有許多種不同反應同時進行，反應機構相當複雜，而對於不同環氧樹脂/硬化劑系統而言，在不同條件下除了主要反應以外的所有副反應發生程度都不同、影響當量比的程度也都不同，而在加入Imidazole 為反應促進劑的情形下，硬化過程主要以如figure 1-2 的主要反應為主。

在本實驗中所有環氧樹脂/硬化劑系統當量比，皆按照epoxy group: anhydride group (E:A)=1:1 來計算。

在胺類為硬化劑的環氧樹脂系統中，環氧樹脂/硬化劑系統當量比，皆按照amine group: epoxy group: (AM:E)=1:2 來計算。

3-2-2 硬化條件

以DSC比較環氧樹脂與各種硬化劑的反應放熱圖figure(3-2~3-7)，由圖中可明顯看出MTHPA與Epoxy1的反應峰出現在較低溫度，表示硬化反應發生速度較快、完成也較快。對商用環氧樹脂(HP)而言也都顯示相同趨勢，由硬化劑結構的角度來解釋，NMA，CA3，CA4結構中較為rigid 的立體環造成的空間障礙，可能在分子聚合到crosslink 部分時減低交聯的反應性，導致反應放熱峰的位置較MTHPA 而言往後shift。

以反應放熱峰的前段約三分之一處的溫度選取為初始硬化溫度。再提高硬化溫度，分階段作後段硬化 (post cure)。決定的硬化條件其結果如Table 3-1 所示。大致而言以MTHPA 為硬化劑的系統由於反應速度較快、完成較快，所以硬化條件比NMA 系統來的溫度較低或時間較短，而其他系統一般皆須將post cure 溫度拉高才能硬化完全。

Table 3-1 Cure Schedules of Epoxy Resins.

Epoxy Resin	Curing Conditions (Temp(°C)/Time(hr))
Epoxy1/MTHPA	115/2 + 150/6 + 180/2
Epoxy1/NMA	135/2 + 160/6 + 190/2
Epoxy1/CA3	135/2 + 170/6 + 190/2
Epoxy1/CA4	140/2 + 180/10 + 200/1
HP/CA3	135/2 + 170/6 + 190/2
HP/CA4	140/2 + 180/10 + 200/1

3-2-3 硬化過程之紅外線光譜分析

本實驗以酸酐硬化劑和胺類硬化劑分別與環氧樹脂進行開環的反應機構，figure(3-7~3-10) 紀錄著本實驗四組樣品 (Epoxy1/MTHPA, Epoxy1/NMA, Epoxy1/CA3, Epoxy1/CA4) 隨溫度的變化之IR光譜。由於酸酐類硬化劑反應機構皆相同，因此我們僅試舉一組Epoxy1/MTHPA討論(figure 3-7)。定苯環雙鍵C=C 吸收在 1505 cm^{-1} 為內標準，發現當環氧樹脂Epoxy1與酸酐硬化劑MTHPA進行交聯反應時， 901 cm^{-1} (epoxy ring)及 $1778, 1854\text{ cm}^{-1}$ (anhydride C=O)的位置有隨時間增長而吸收強度下降的趨勢，並在 1732 cm^{-1} (ester C=O)的位置逐漸形成一個因為酸酐開環形成酯基的吸收訊號。

分析環氧樹脂Epoxy1 與胺類硬化劑CA4 硬化反應。在圖(figure 3-10). 中，定苯環雙鍵C=C 吸收在 1505 cm^{-1} 為內標準，發現當進行交聯反應時， 901 cm^{-1} (epoxy ring) 的位置有隨時間增長而吸收強度下降的趨勢，並在 3560 cm^{-1} (R-OH) 的位置逐漸形成一個因為環氧基開環形成醇類的吸收訊號。 附錄IR相減圖(A_t-A_0)

3-3 光學性質分析

3-3-1 透明性(Transparency)

材料的透明性是在光學應用上需考量的重要特性。而接著劑在使用於光電元件的組裝時因常涉及到光線的穿透，所以對作為光學接著劑的樹脂而言材料的透明性更為重要。

一般而言，材料若對光的穿透率在90%以上可稱做透明，所以由實驗結果中取穿透率達90%時的光波長值比較各組間的差異。並比較可見光波長範圍（400-700nm）光對材料的穿透性。由UV/VIS 光譜圖得到的數據整理於Table 3-2。

Table 3-2 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Resins Systems.

Epoxy Resin	Wavelength (nm) of 90% Transmittance	Transmittance (%) at	
		400nm	700nm
Epoxy1/MTHPA	400	90.3	98.5
Epoxy1/NMA	417	87.5	97.8
Epoxy1/CA3	465	70.4	96.9
Epoxy1/CA4	427	49.8	96.5
HP/CA3	428	74.5	98.2
HP/CA4	415	60.4	95.4

Figure 3-11，是環氧樹脂Epoxy1與HP與硬化劑MTHPA、NMA、CA3、CA4 硬化後的UV/VIS 光譜圖。(Figure 3-12)與Table 3-2相對照，發現環氧樹脂以酸酐類MTHPA、NMA之硬化劑硬化後材料，在可見光波長400nm處的穿透率即達到85%以上，在波長417nm即達到穿透率90%以上，對可見光有很好的穿透度。

環氧樹脂Epoxy1與HP以包含硫原子的酸酐硬化劑CA3硬化後之材料，比較圖(figure 3-13)，發現其在可見光波長400nm處的穿透率稍低分別為70.4、74.5%，而達到穿透率90%以上也需要較高的波長465、428nm，顯示在結構中包含硫原子，會增加吸收的波長，在Douglas A. L.⁽³⁶⁾實驗中，結構中包含硫也有相同的現象，而使在可見光波長400nm處的穿透率下降。

環氧樹脂Epoxy1與HP以胺類硬化劑CA4硬化後之材料，比較圖(figure 3-14)，發現其在可見光波長400nm處的穿透率，分別為49.8、60.4%，是因為胺基與芳香環系統的存在增加了吸收波長⁽³⁵⁾，使得在可見光波長400nm處的穿透率降低。而達到穿透率90%以上需要的波長427、415nm。與硬化劑CA3比較，在波長400nm處的穿透率更低，可是卻能在較短的波長達到穿透率90%以上。

3-3-2 折射率

由Refractometer在波長589nm，所測出的折射率結果整理於Table3-3

Table 3-3 Refractive Indices of Epoxy Systems.

Epoxy Resins	Refractive Index	Aromatic ring wt%	S wt%
Epoxy1/MTHPA	1.604	31	
Epoxy1/NMA	1.609	30	
Epoxy1/CA3	1.660	29.3	15.6
Epoxy1/CA4	1.688	61.6	
HP/CA3	1.643	18.1	19.3
HP/CA4	1.668	56.1	

以環氧樹脂做比較

Epoxy1與HP分別與MTHPA，NMA，CA3，CA4硬化劑進行硬化，材料折射率 Epoxy1/MTHPA > HP/MTHPA²⁵，Epoxy1/NMA > HP/NMA²⁵，Epoxy1/CA3 > HP/CA3，Epoxy1/ CA4 > HP/CA4，Epoxy1系統在各組中比HP系統折射率大約高0.01-0.02，而一般之環氧樹脂則介於1.50-1.56之間，顯示在結構中增加電子密度高的芳香環^(21,23)，有提升折射率的效果。1985年H. G. Rogers等人，合成一系列具有高度共軛的

aromatic polyamides，在結構中包含多aromatic結構也可使材料之折射率提高至2.07⁽²¹⁾。Michael A. O. 合成一系列Polyphosphazenes在側鏈上包含aromatic結構，也可提高折射率⁽²³⁾。

以硬化劑做比較

以Epoxy1/MTHPA與Epoxy1/NMA做比較，兩組之芳香環的比率相差不大，且結構類似，所以折射率相差不大。

以Epoxy1/NMA與Epoxy1/CA3做比較發現，在芳香環比例相似的系統下，增加硫的含量也有助於提高折射率。在商業界專利上，也以硫原子來提高折射率^(28,29,30)。

以Epoxy1/NMA與Epoxy1/CA4做比較發現，Epoxy1/CA4的芳香環含量是Epoxy1/NMA兩倍之多，增加相當多的高電子雲之芳香環，而使得折射率從1.609暴增為1.688。以各組硬化劑來比較，顯示增加芳香環^(21,23)與硫原子^(28,29,30)在提升折射率有很大的效果。

3-4 交聯材料性質分析

3-4-1 玻璃轉移溫度(Tg)

由DSC決定的玻璃轉移溫度整理於Table 3-4，並討論如下。

Table 3-4 DSC(Tg) Results of Epoxy Resin Systems.

Epoxy Resin/ Curing agent	(Tg)°C
Epoxy1/MTHPA	146 °C
Epoxy1/NMA	158 °C
Epoxy1/CA3	172 °C
Epoxy1/CA4	156 °C
HP/CA3	174 °C
HP/CA4	155 °C

3-4-1-1 酸酐硬化劑之比較

比較圖(figure3-15)，對Epoxy1環氧樹脂而言，以NMA作為硬化劑的環氧樹脂其玻璃轉移溫度能較以MTHPA 為硬化劑的硬化材料提高15-20°C。對HP環氧樹脂而言，玻璃轉移溫度也呈現相同的趨勢⁽²⁵⁾，Epoxy1/MTHPA(146°C) < Epoxy1/NMA(158°C)。硬化劑MTHPA 及NMA 由於同屬aliphatic anhydride，官能基反應性等均相似，故在硬化完全後環氧樹脂的型態、交聯密度等也應相近，所以造成硬化後樹脂分子

運動產生如此大的差異(如所表現的玻璃轉移溫度)其最主要原因應來自於為硬化劑結構的影響。結果顯示NMA 結構中立體環狀部分提高了整體樹脂分子運動的困難度，造成玻璃轉移溫度的提高。

比較圖(figure3-16)，對Epoxy1、HP環氧樹脂而言，以CA3 (5,6-Dihydro -1,4-dithiine- 2,3-dicarboxylic anhydride) 作為硬化劑之硬化材料，其玻璃轉移溫度能 比較以MTHPA或NMA作為硬化劑的環氧樹脂高10-20°C，HP/CA3(174°C) \approx Epoxy1/CA3(172°C) > Epoxy1/NMA(158°C) > Epoxy1/MTHPA (146°C)，可能是因為CA3在酸酐結構中包含雙鍵，提高了分子鏈運動的困難度，而使玻璃轉移溫度增加。



3-4-1-2 胺類硬化劑之比較

比較圖(figure 3-17)，對Epoxy1、HP環氧樹脂而言，以CA4 (racemic-2,2' -Diamino-1,1'-binaphthyl)作為硬化劑之硬化材料，其玻璃轉移溫度相差不大，HP/CA4(155°C) \approx Epoxy1/CA4(156°C)。在Epoxy1、HP環氧樹脂系統中，硬化劑相較於環氧樹脂對玻璃轉移溫度有更大的影響。

3-4-2 TGA 熱重損失分析

判斷一物質的耐熱性一般是藉 Thermogravimetric analyzer (TGA) 來評估，由TGA 結果中材料重量隨溫度上升的損失情形可得到材料開始裂解時的溫度、裂解殘餘量等特性值，以瞭解材料的耐熱性。一般在應用上取重量損失在百分之五的溫度作為裂解溫度的比較，所以本實驗比較了重量損失百分之五時的溫度，並比較500°C時的殘餘重量，整理於Table3-5。

Table 3-5 TGA Results of Epoxy Resin Systems.

Epoxy Resins	5% Weight Loss Temp(°C)	Residue Weight (%) at 500°C
Epoxy1/MTHPA	323.4	16.3
Epoxy1/NMA	340.8	26.1
Epoxy1/CA3	303.0	23.6
Epoxy1/CA4	337.3	27.6
HP/CA3	300.1	33.1
HP/CA4	363.2	50.1

重量損失百分之五的裂解溫度 HP/CA4(363.2°C) > Epoxy1/NMA(340.8°C) > Epoxy1/CA4(337.3°C) > Epoxy1/MTHPA (323.4°C) > Epoxy1/CA3(303.8°C) > HP/CA4(300.1°C) , 圖(figure3-18)

比較圖 (figure 3-19) , 以 CA3 (5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride) 作為硬化劑之硬化材料, 其裂解溫度明顯略低於其他幾組之數據, 是因為在結構中包含碳-硫鍵, 而碳-硫鍵較碳-碳鍵容易斷, 使得開始裂解溫度下降。對各組之裂解溫度, 皆高於300°C, 有很好的耐熱性。

比較圖(figure 3-20), 在500°C的殘餘重量中, MTHPA與NMA同屬於酸酐硬化劑, 裂解機制類似, 對於裂解溫度沒有明顯的影響, 對高溫裂解殘餘量有較大的影響。對Epoxy1而言, 以NMA為硬化劑的高溫殘餘量是MTHPA為硬化劑的1.5倍, 顯示NMA 結構中rigid 的部分鍵結較強、具有較高的熱穩定性, 可提供材料較穩定的支撐。

比較圖(figure 3-21), 對Epoxy1、HP環氧樹脂而言, 以胺類硬化劑CA4作為硬化劑之硬化材料, 裂解溫度分別為337.3, 363.2°C, 在500°C的殘餘重量中, 分別為27.6, 50.1%, 顯示具有不錯的熱穩定性,

3-4-3 TMA 熱機械分析

硬化後樹脂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尺寸會隨著溫度之升高而增加，當溫度到達玻璃轉移溫度，其熱膨脹係數會有較大的變化。而尺寸的安定性對環氧樹脂在加工上非常重要，尺寸安定性佳能確保元件在組裝製程中良率的提高。下表table 3-6為各組熱膨脹係數，測量之圖譜(figure3-22~3-27)

Table 3-6 Thermal Expansion Coefficients

Epoxy Resin/ Curing agent	CTE α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
Epoxy1/MTHPA	56.82
Epoxy1/NMA	67.15
Epoxy1/CA3	78.29
Epoxy1/CA4	79.77
HP/CA3	67.1
HP/CA4	58.15

3-4-4凝膠分率分析

交聯前的環氧樹脂(Epoxy1，HP)與實驗所有硬化劑都可溶於丙酮，交聯產物則不溶於丙酮。在環氧樹脂Epoxy1、HP與各硬化劑交聯後產物，其凝膠分率皆高於88%，各組皆有不錯的凝膠分率，顯示各組皆反應完全，交聯程度高，未有過多沒反應的小分子被洗掉。分析其凝膠分率，詳細整理如下

Table 3-7 Gel fraction

Epoxy Resin/ Curing agent	Gel fraction (%)
Epoxy1/MTHPA	92.3
Epoxy1/NMA	89.4
Epoxy1/CA3	91.2
Epoxy1/CA4	88.9
HP/CA3	90.5
HP/CA4	89.1

四、結論

本實驗合成出之環氧樹脂(Epoxy1) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl diglycidyl ether。在 Epoxy1 與商品 HP (Naphthalene epoxy)環氧樹脂與各組硬化後材料的做比較，Epoxy1 比 HP epoxy 硬化後材料的折射率高，是結構中包含較多的芳香環，因為芳香環 electron rich 的特性，在提高折射率上有一定的幫助。在硬化劑的選擇部分，對折射率也有一定的影響。以硬化劑 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride (CA3) 做硬化，增加硫原子的含量也可提高折射率，以硬化劑 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl(CA4)，增加芳香環的含量也可提高折射率。在 UV-VIS 光譜中，結構中增加了芳香環會使吸收波長往長波長移動，而在可見光區的穿透度有不錯的表現。在熱性質方面，結構包含穩定芳香環，有良好的熱穩定性。

五、參考文獻

1. 桓內弘著，賴耿陽譯，環氧樹脂應用實務，復漢出版社。
2. 林金雀，”全球環氧樹脂市場概況”，化工資訊，2000，7。
3. Bhatnagar, M. S., *Polym.-Plast, Technol. Eng.*, **1993**, 32, 53-113.
4. Ellis, B., Blackie Academic and Professional, **1993**.
5. Gillham, J. K., *Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings*, **1983**, 48.
6. Gillham, J. K.; Palmese, G. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 34,5,1945-1939.
7. Duchet, J.; J. P. pascault, Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **2003** 41: 2422-2432,
8. Lee H.; Neville K.; “*Handbook of Epoxy Resins*”; 10-16 (**1972**)
9. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, 4th ed.; Elsevier: Ch 10, p287-320, New York, **1997**.
10. Nikos G. T.; Antonis E. K. , *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 776-779
11. Seferis, J. C. *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Brandrup, J., Immergut, E.H., Eds.; Wiley-Interscience: New York, **1980**, 451-461.
12. Weast, R. C.; Astle, M. J., Eds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st.; CRC Press: Boca Raton, FL, **2000**.
13. Murata, N., *Proceedings – Electronic Components and Technology Conference, May 25-28 1998, IEEE*, 1178-1185.
14. Murata, N., *Journal of Adhesion*, **1991**, 35, 251-267.
15. Murata, N.; Nishi, S.; Hosono, S., *Journal of Adhesion*, **1996**, 59, 39-50.

16. Skeist, *Handbook of Adhesives*, 3rd edi.
17. Wang ,B.; Wilkes,G. L. *Macromolecules* **1991**,24, 3449-3450
18. Davis, R. M.; Nagpal, V. J.; Desu, S.B., *J. Mater. Res.*,**1995**, 10, 12, 3068.
19. Suter, U. W.; Kyprianidou-Leodidou T.; Caseri. W., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8992-8997.
20. Suter, U. W.; Kyprianidou-Leodidou T.; Caseri. W., *J. of Mater. Res.*, **1997**, 12, 8, 2198.
21. Gaudiana, R. A.; Rogers, H. G., *Macromolecules*, **1985**, 18, 1058-1068.
22. Jenekhe, S. A.; Yang, C. J., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 196-203.
23. Allcock, H. R.;Olshavsky, M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 6188-6197.
24. Allcock, H. R.;Olshavsky, M., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4179-4183.
25. 傅雅卿，高折射率環氧樹脂之合成及其物性研究，台灣大學材料科學研究所碩士論文，**2001**。
26. Lee, H.; Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, NY, **1972**.
27. 曾信傑，紫外線可聚合液晶配方之製備及其作為液晶顯示器光學膜之應用研究，交通大學應用化學所碩士論文，2004
28. MITSUI CHEM INC，JP 1504942 X，**1989**
29. MITSUI CHEM INC，JP 2000256463，**2000**
30. MITSUI CHEM INC，JP 2001163878，**2001**

31. NIPPON KAYAKU KK , JP 5163329 A , **1993**
32. SEIKO EPSON CORP , JP 9272841 A , **1997**
33. SEIKO EPSON CORP , JP 2000053761 , **2000**
34. HEWLETT-PACKARD CO , US 5777433 , **1998**
35. Donald L. P.; Gary M. L., *Introduction to spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry, Ch.5 p.183*
36. Chad L. S.; Douglas A. L., *J. AM. CHEM. SOC.* **2003**, 125, 9920-9921



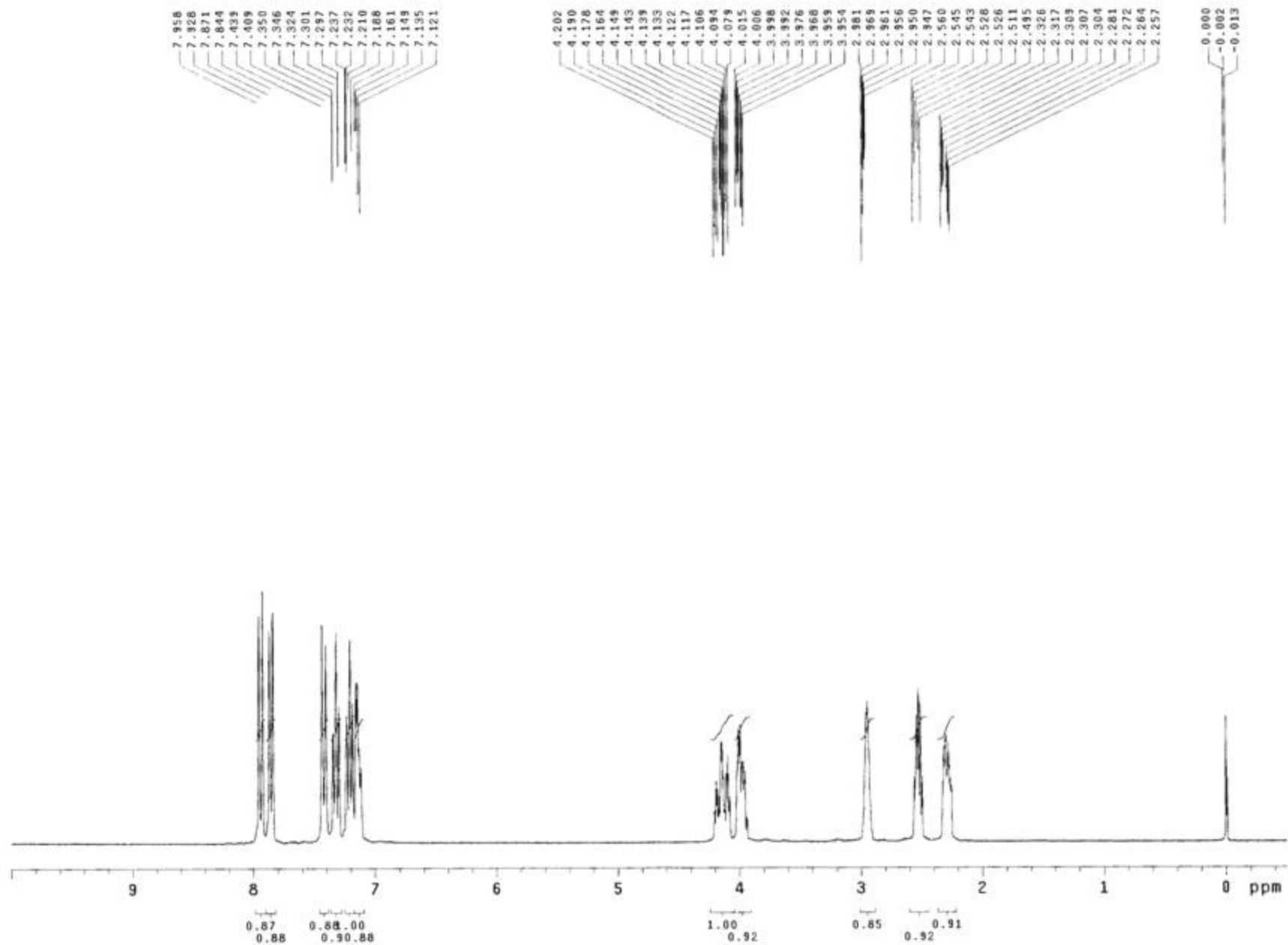


Figure2-1 Epoxy1之 ^1H 核磁共振光譜

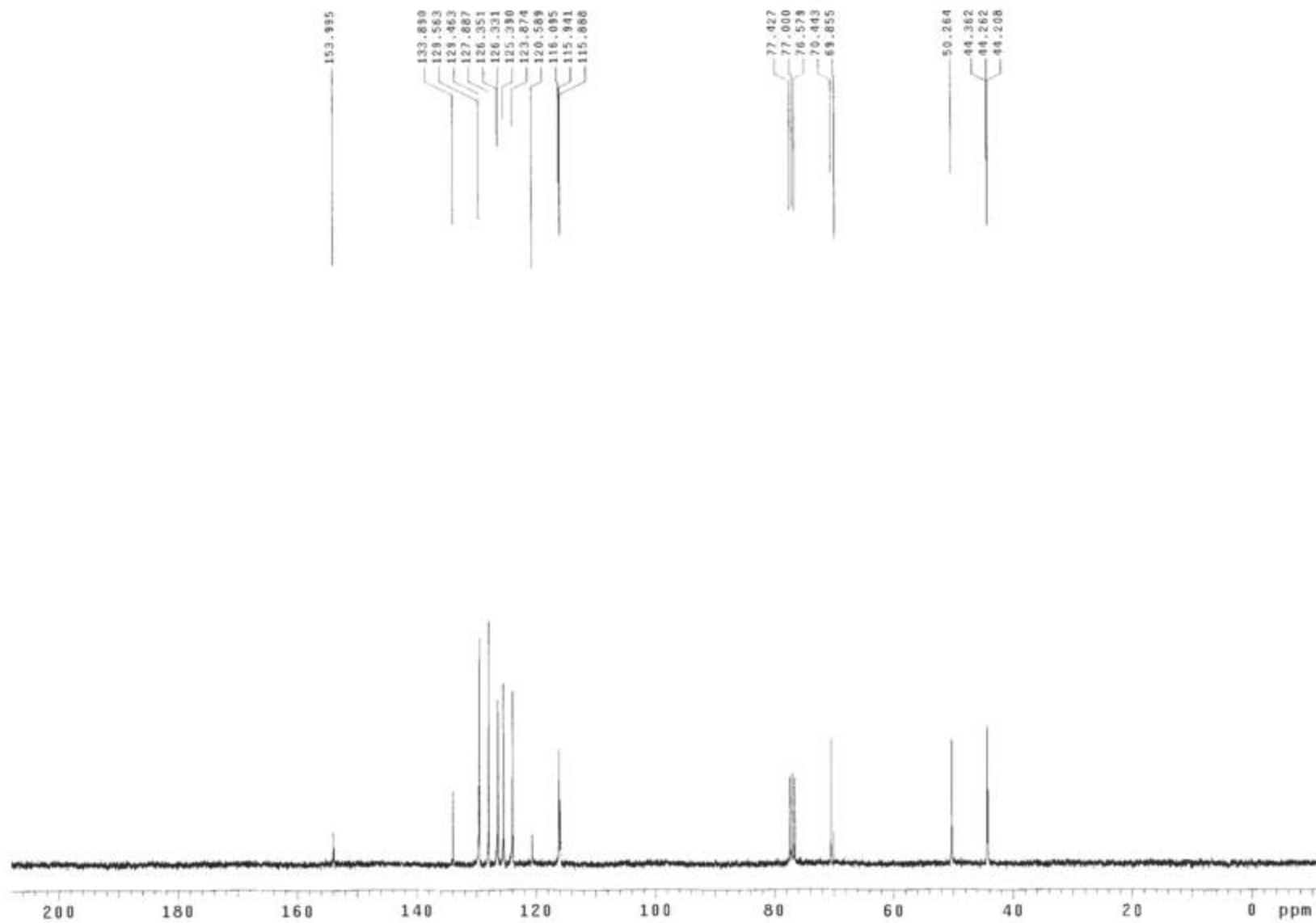


Figure2-2 Epoxy1之 ^{13}C 核磁共振光譜

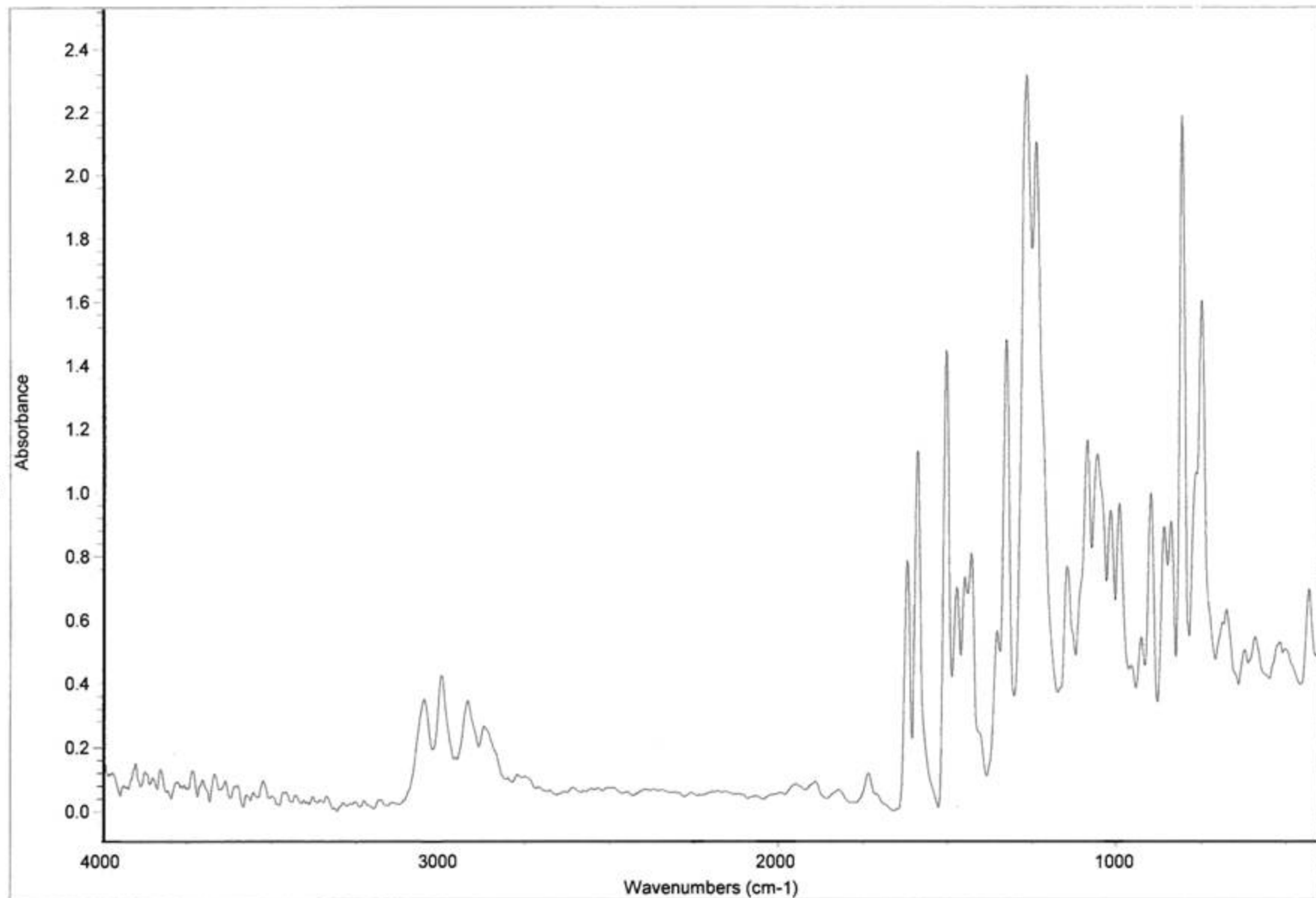


Figure3-1 Epoxy1之紅外線光譜

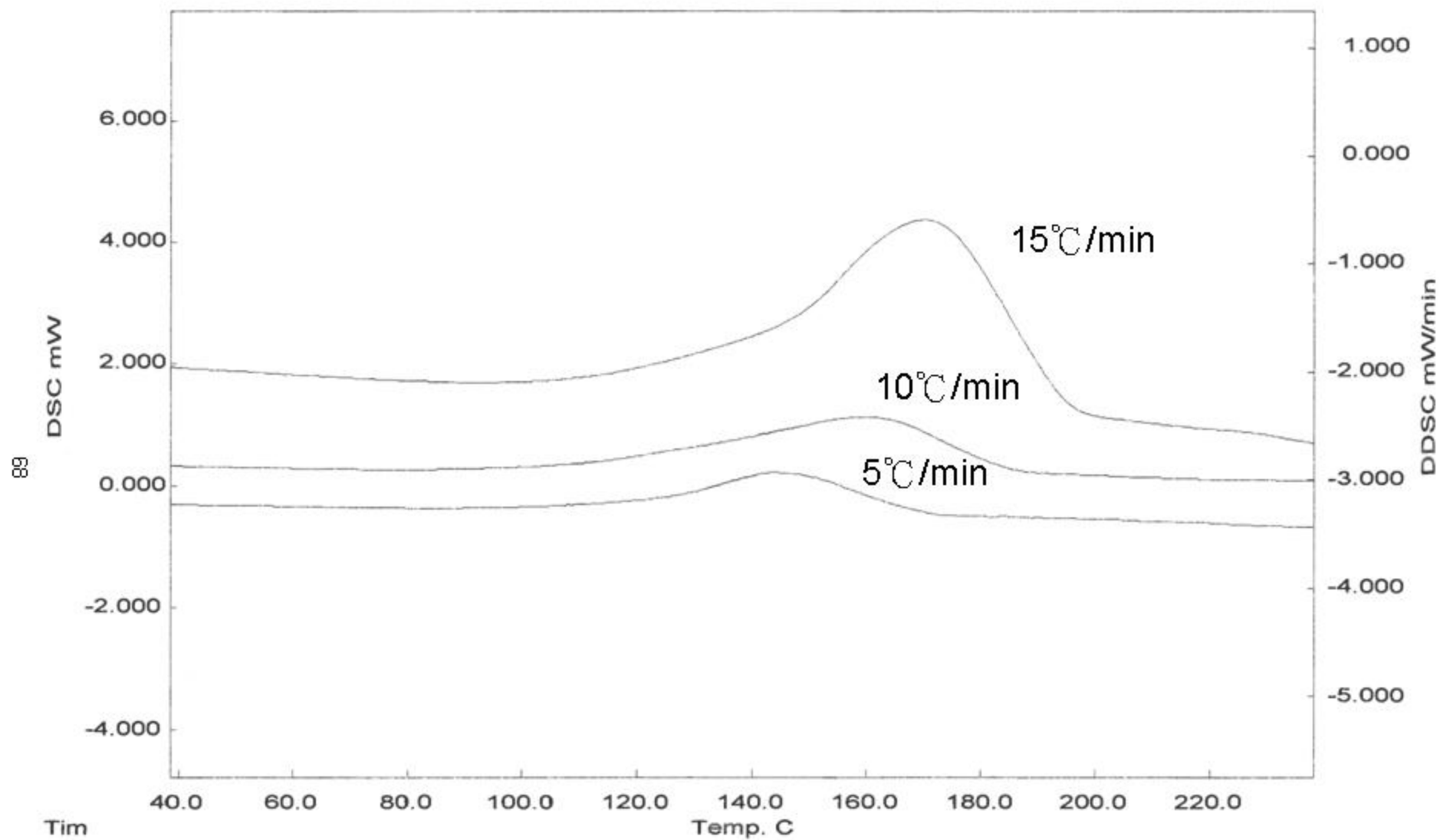


Figure 3-2. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / MTHPA with different rise temp rate

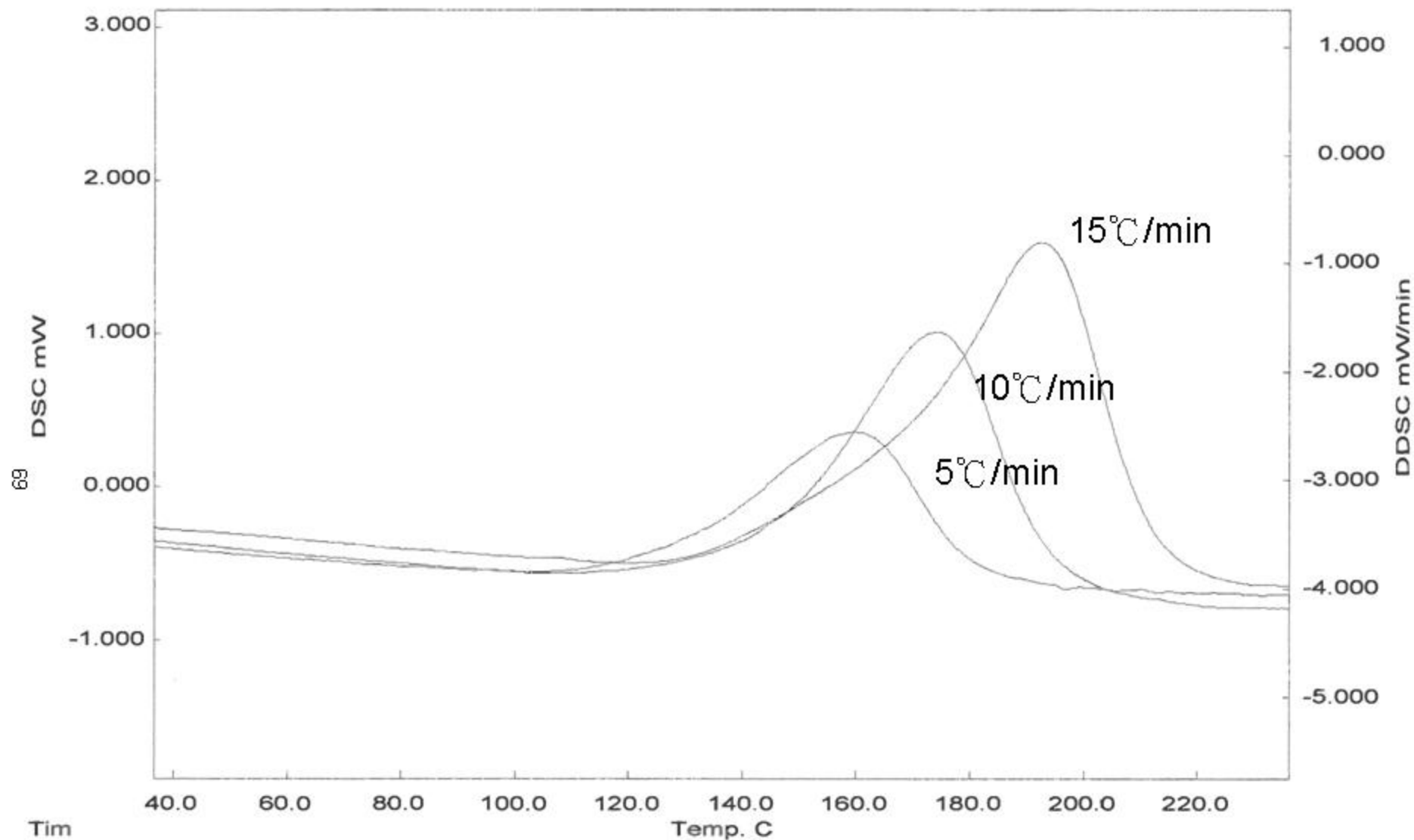


Figure 3-3. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / NMA with different rise temp rate

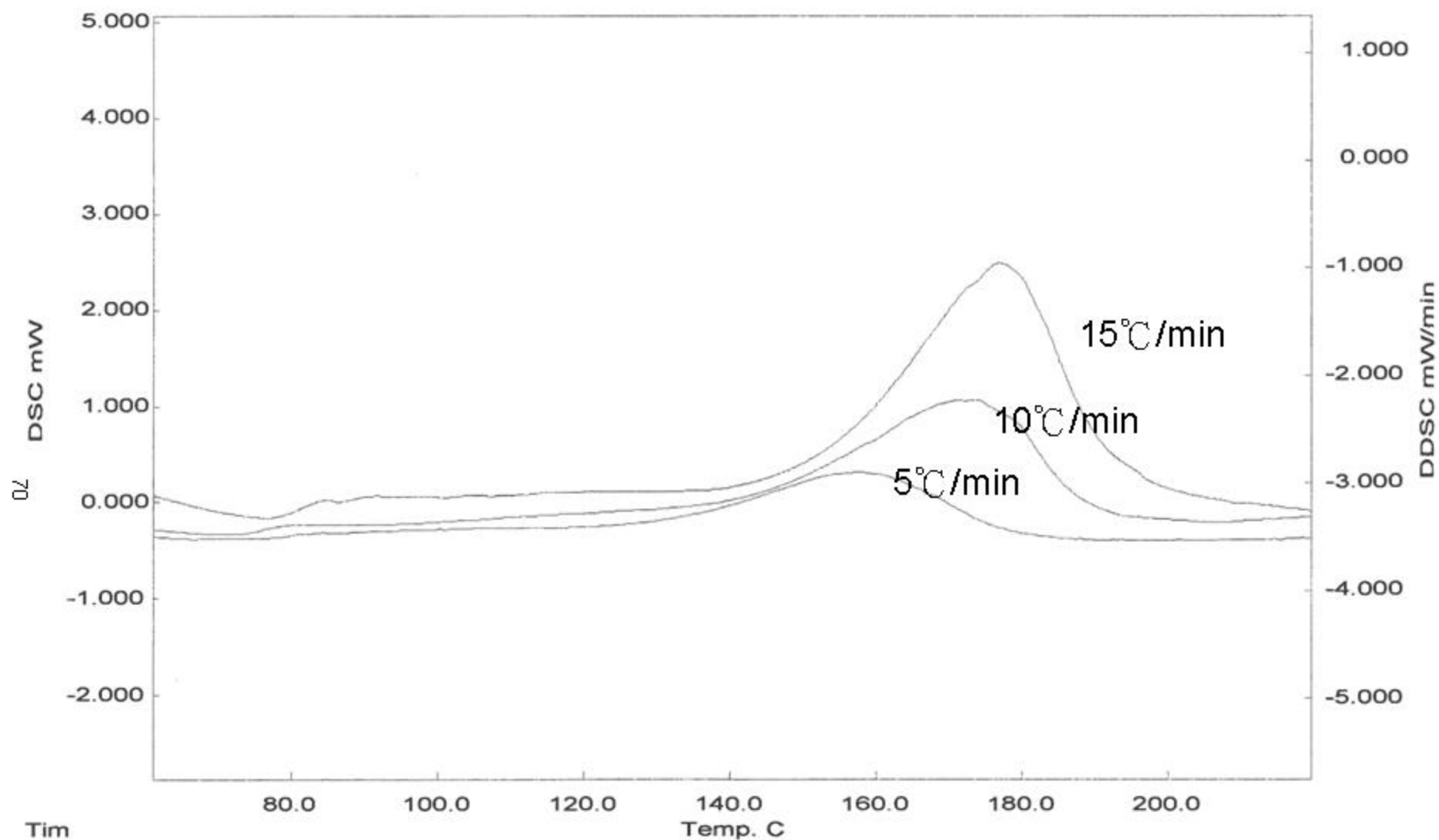


Figure 3-4. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / CA3 with different rise temp rate

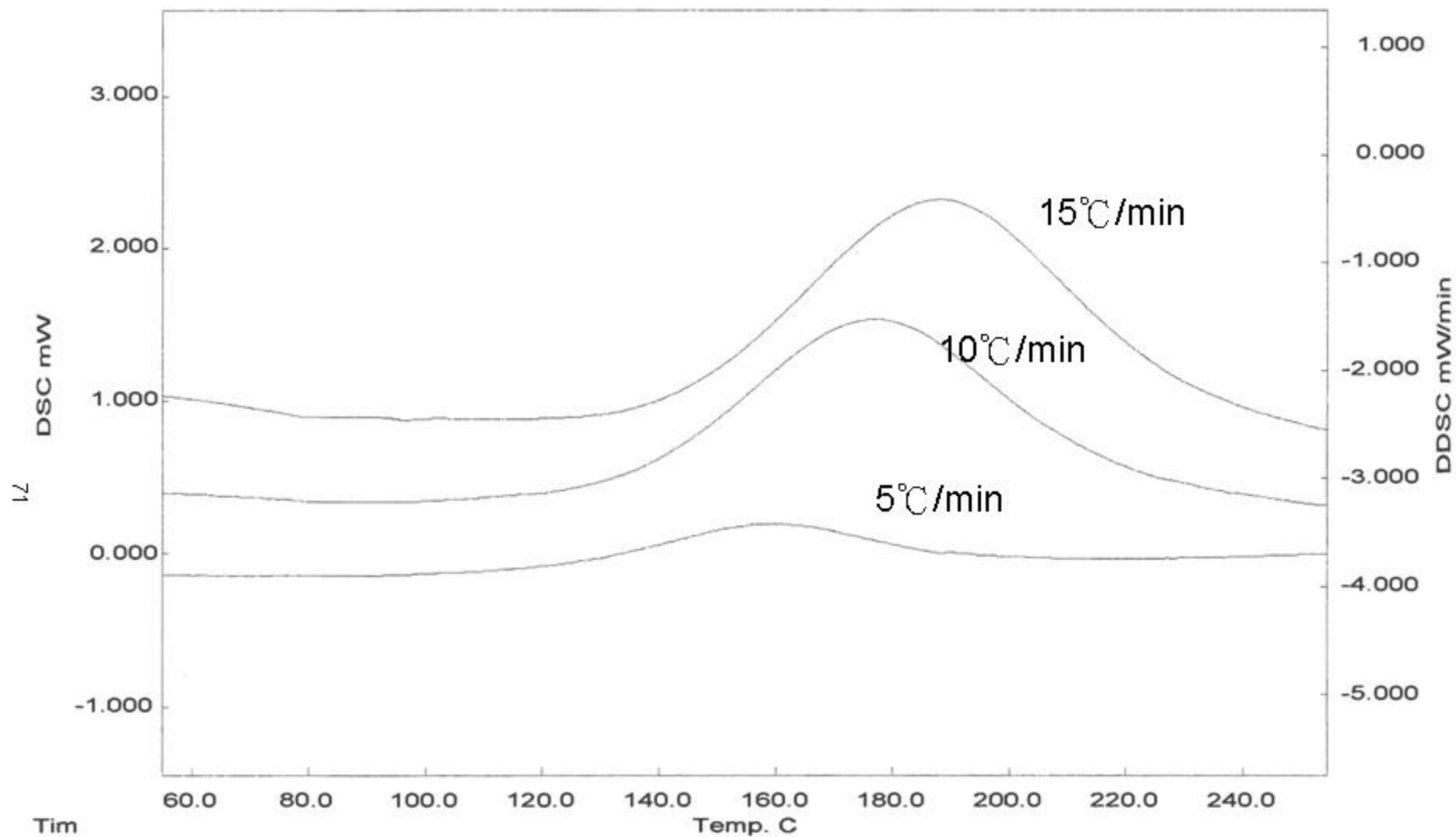


Figure 3-5. DSC dynamic thermograms of Epoxy1 / CA4 with different rise temp rate

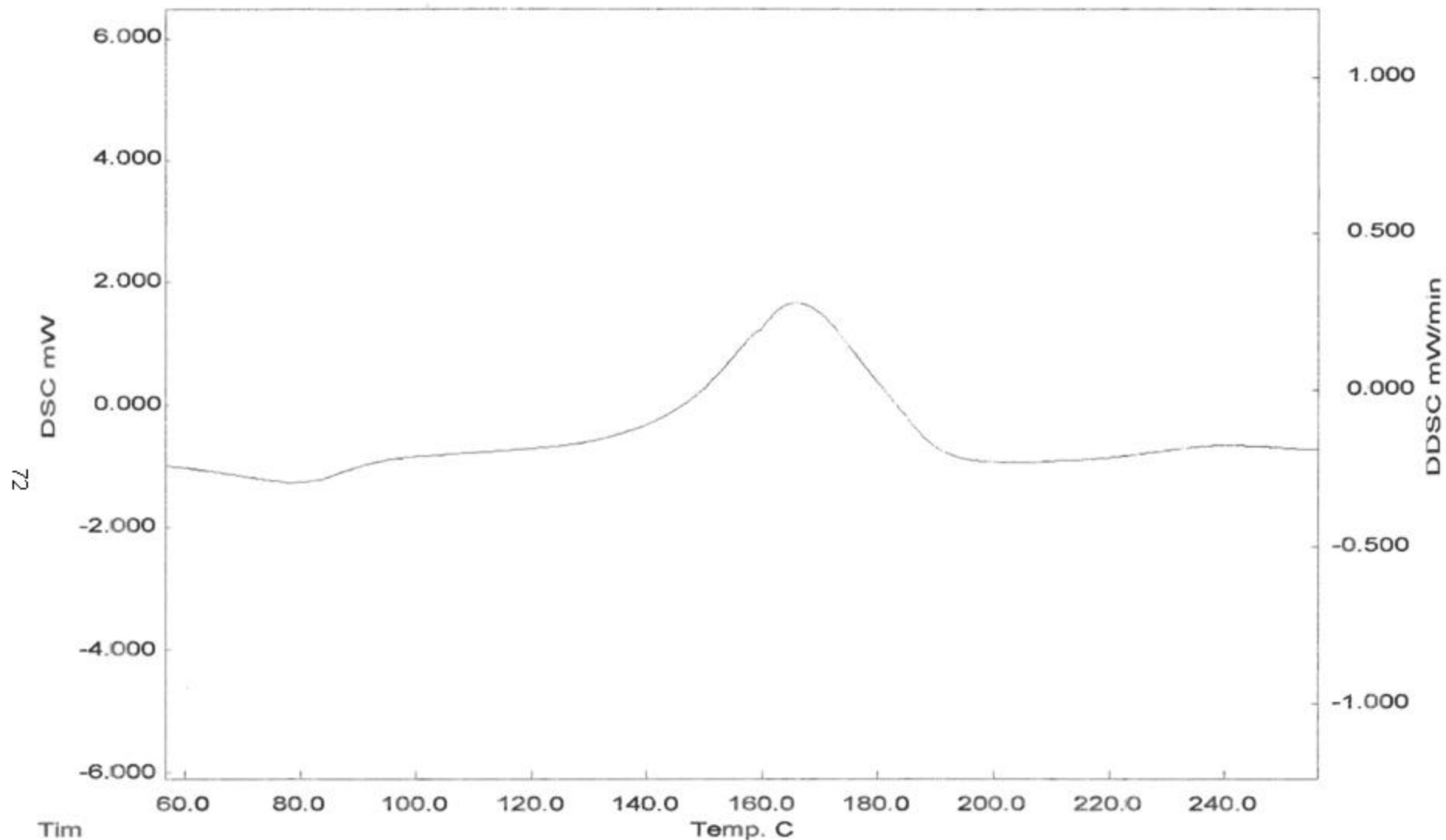


Figure 3-6. DSC dynamic thermograms of HP / CA3 with rise temp rate 10°C/min

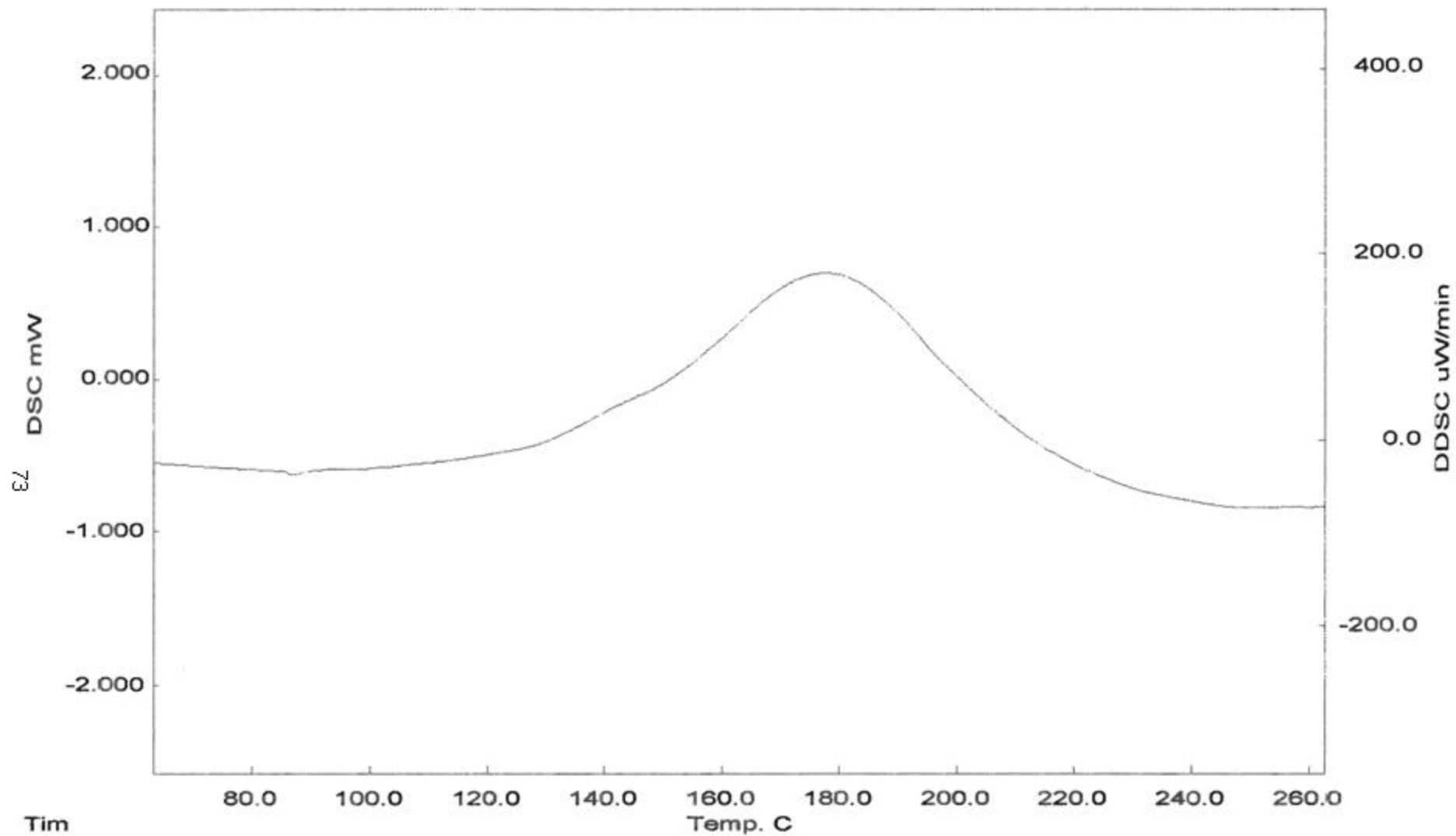


Figure 3-7. DSC dynamic thermograms of HP / CA4 with rise temp rate 10°C/min

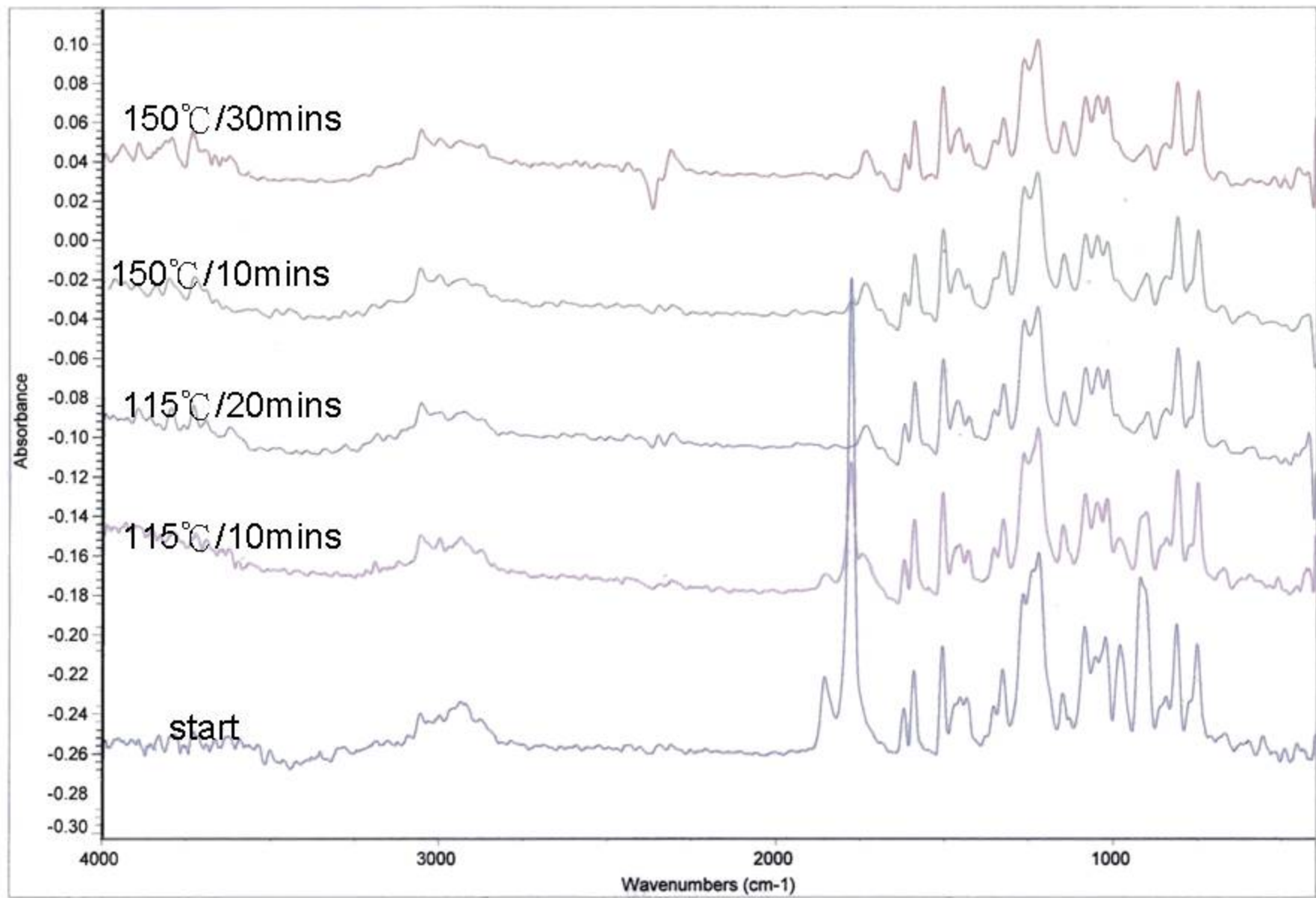


Figure3-8(a) Epoxy1/MTHPA 之IR疊圖

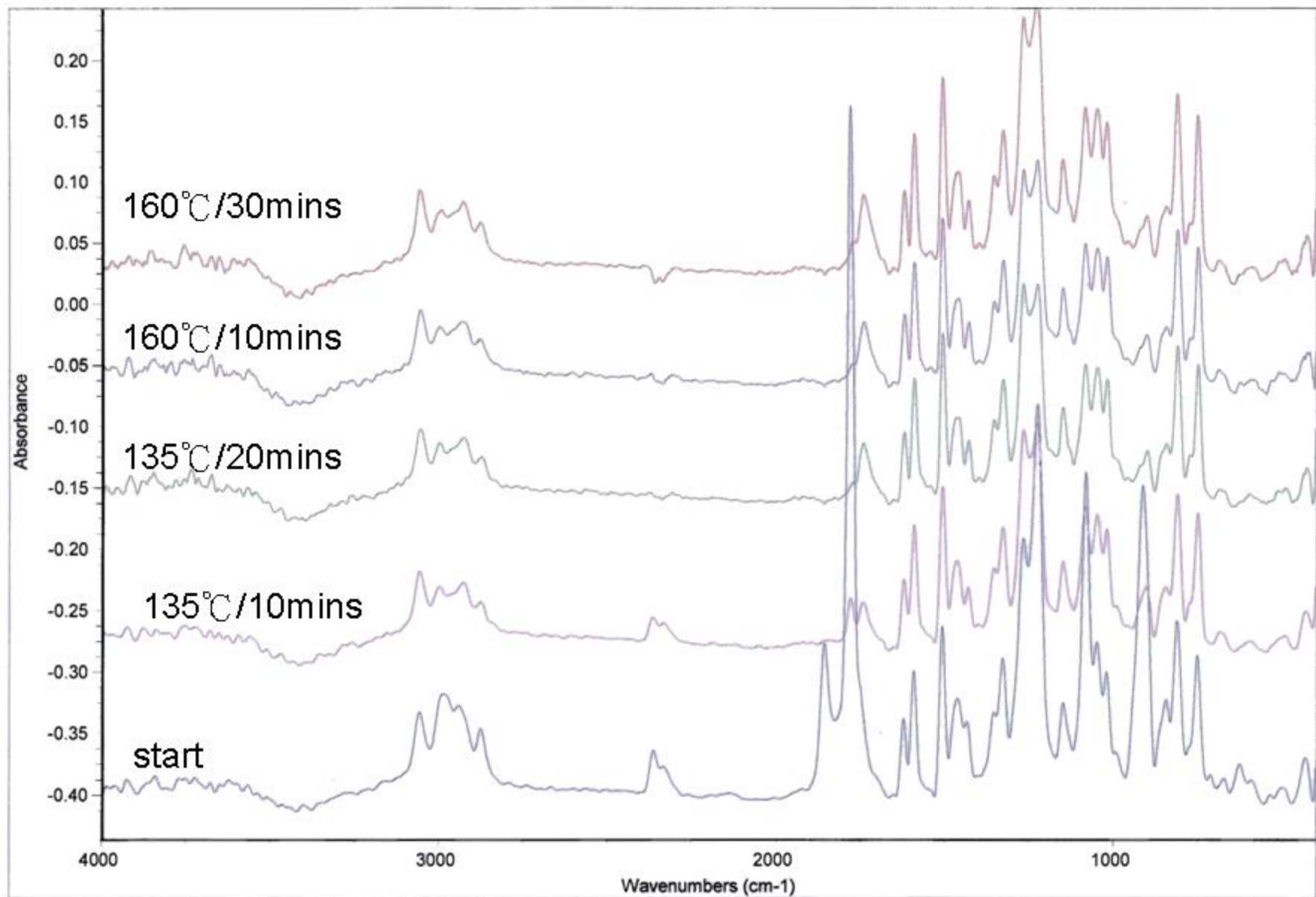


Figure3-8(b) Epoxy1/NMA 之IR疊圖

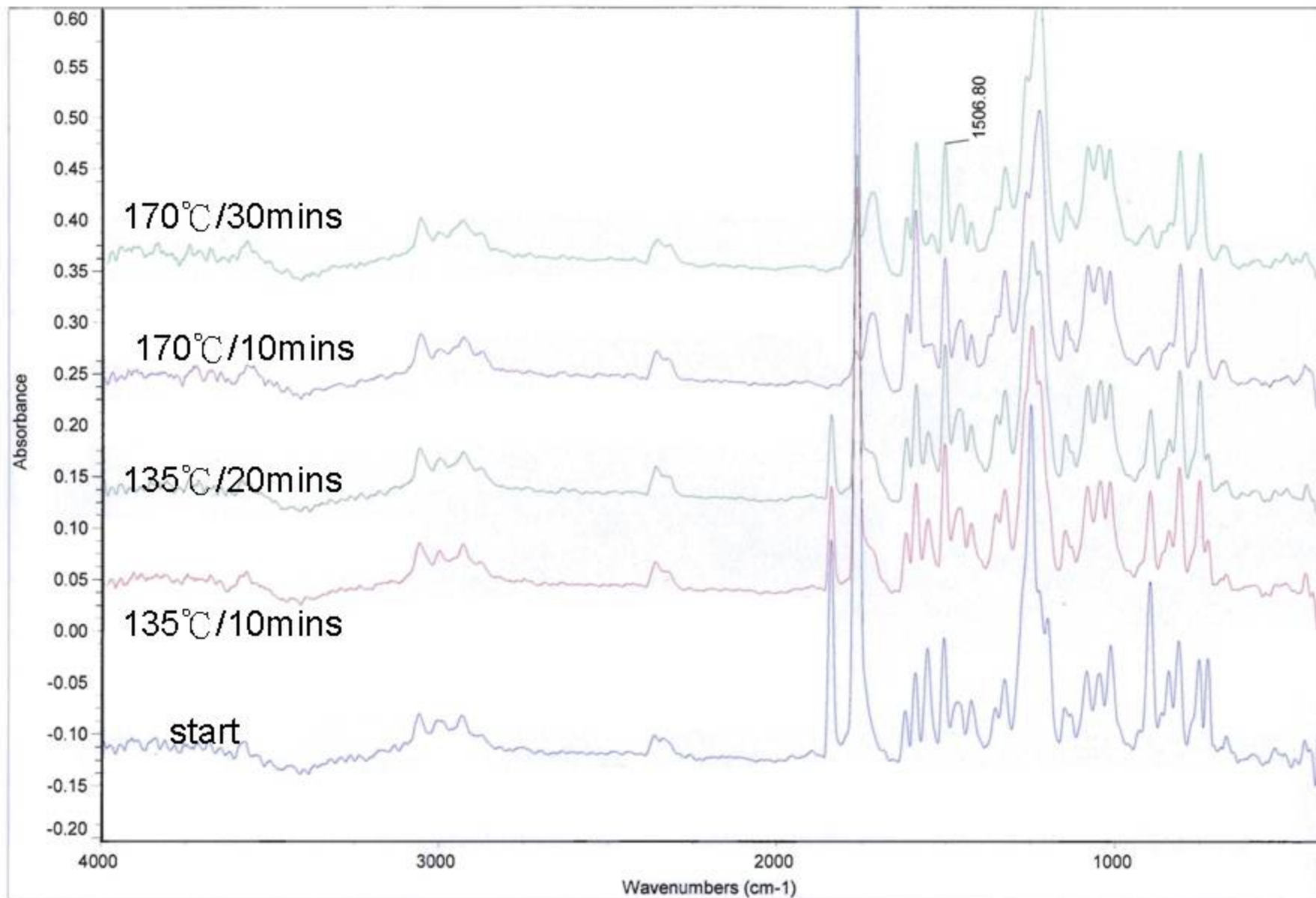


Figure3-9 Epoxy1/CA3之IR疊圖

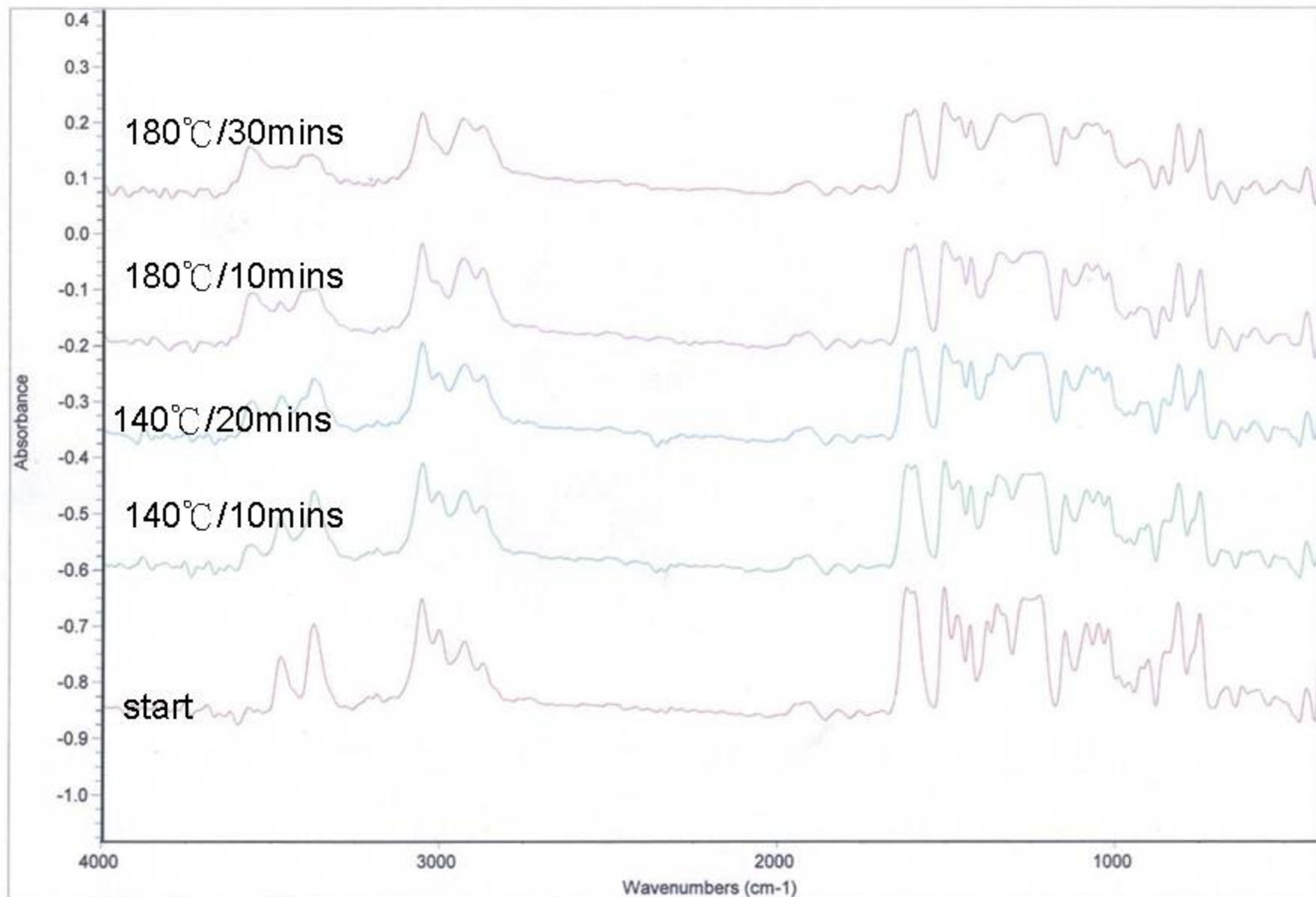


Figure3-10 Epoxy1/CA4之IR疊圖

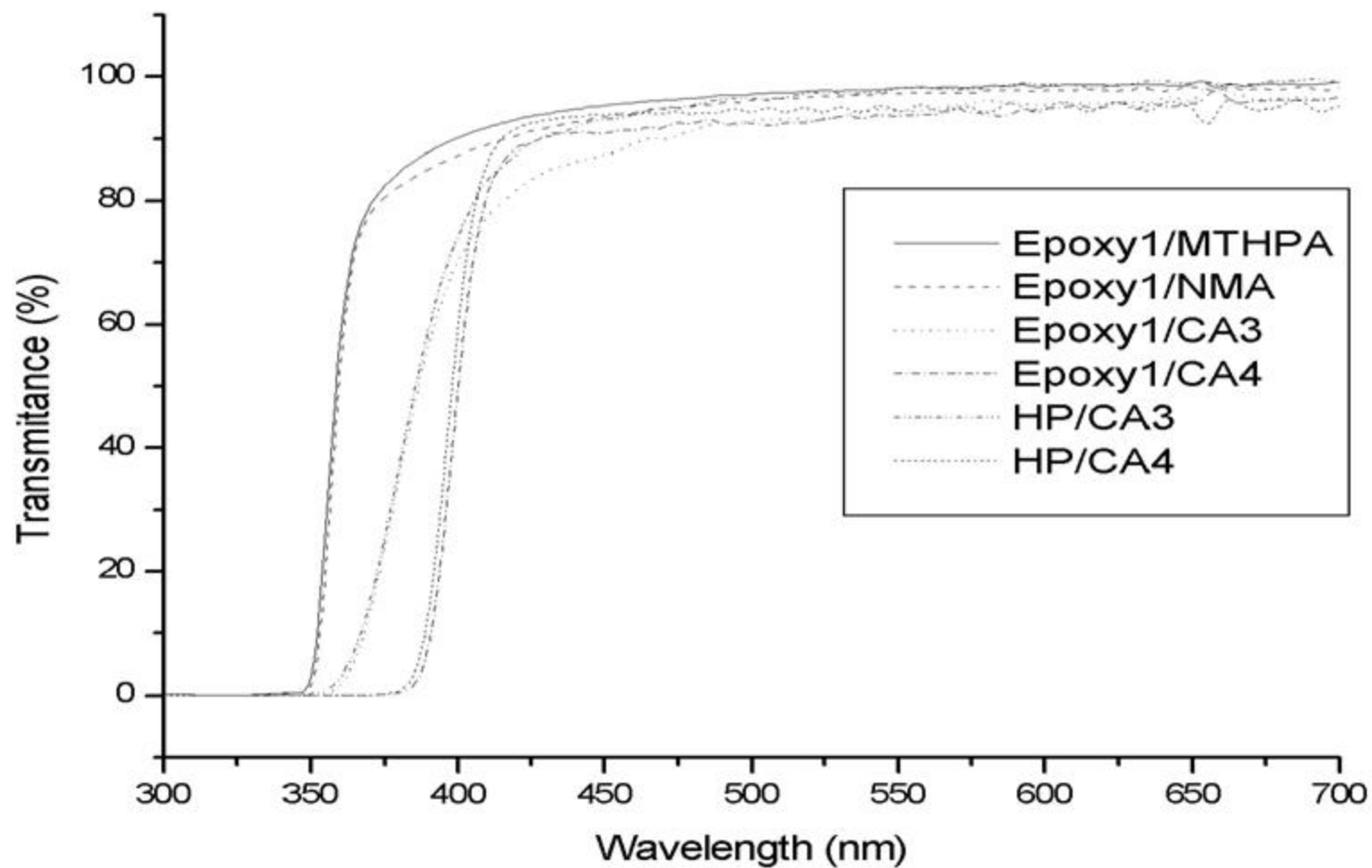


Figure3-11 UV-VIS spectrum of Epoxy1 and HP epoxy cured with different curing agent.

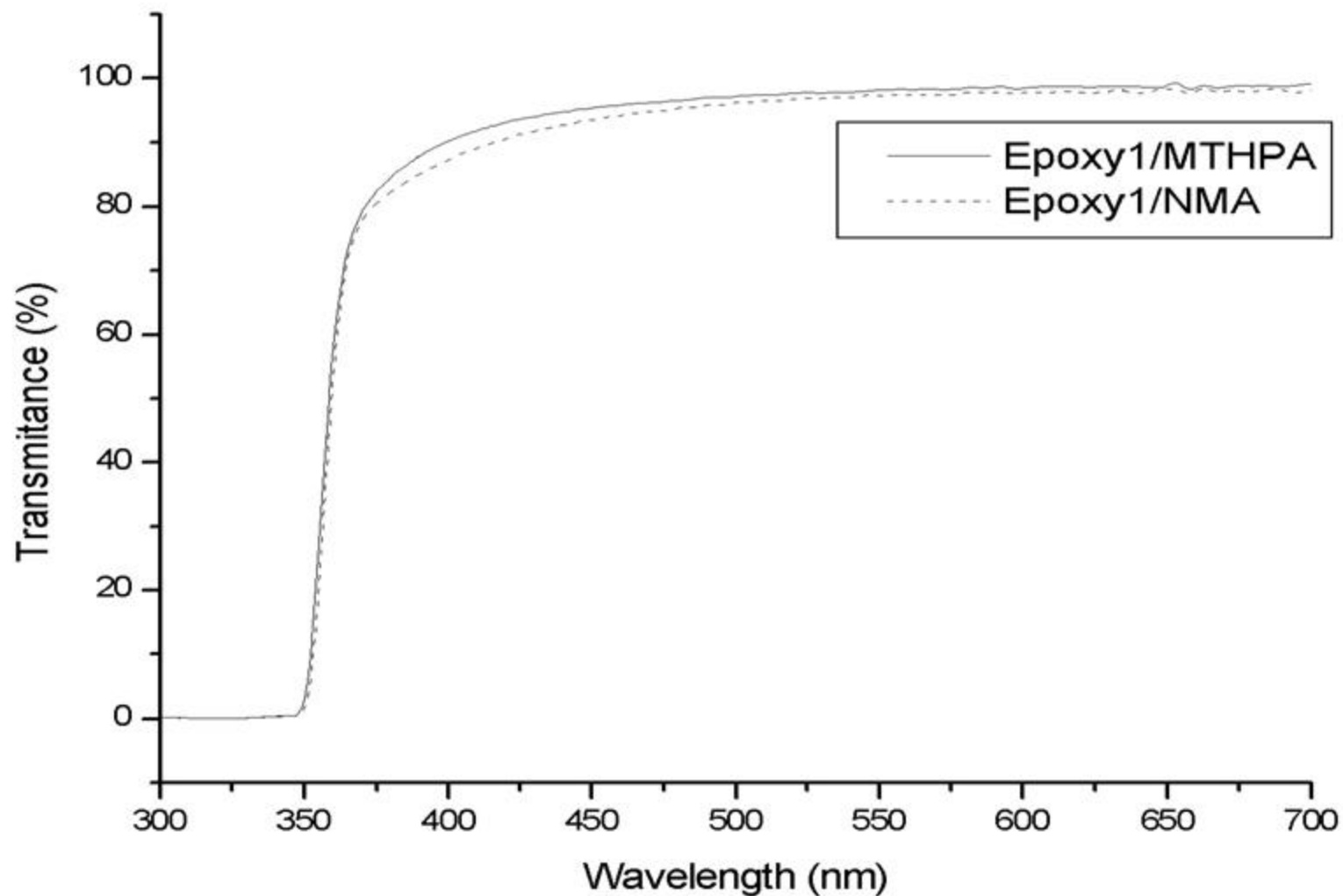


Figure 3-12. UV-VIS spectrum of Epoxy1 cured with MTHPA and NMA.

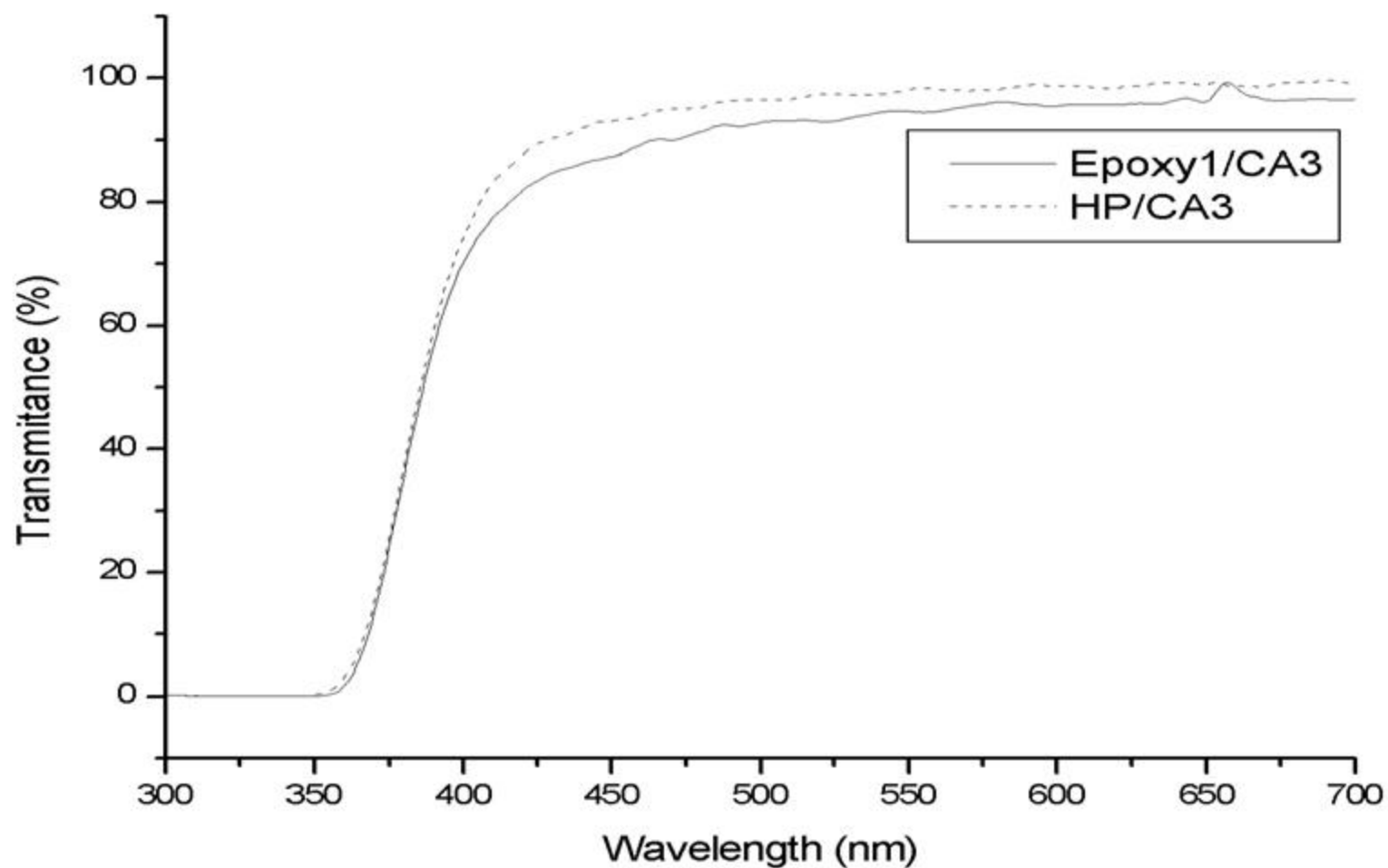


Figure3-13 UV-VIS spectrum of Epoxy1 and HP epoxy cured with CA3

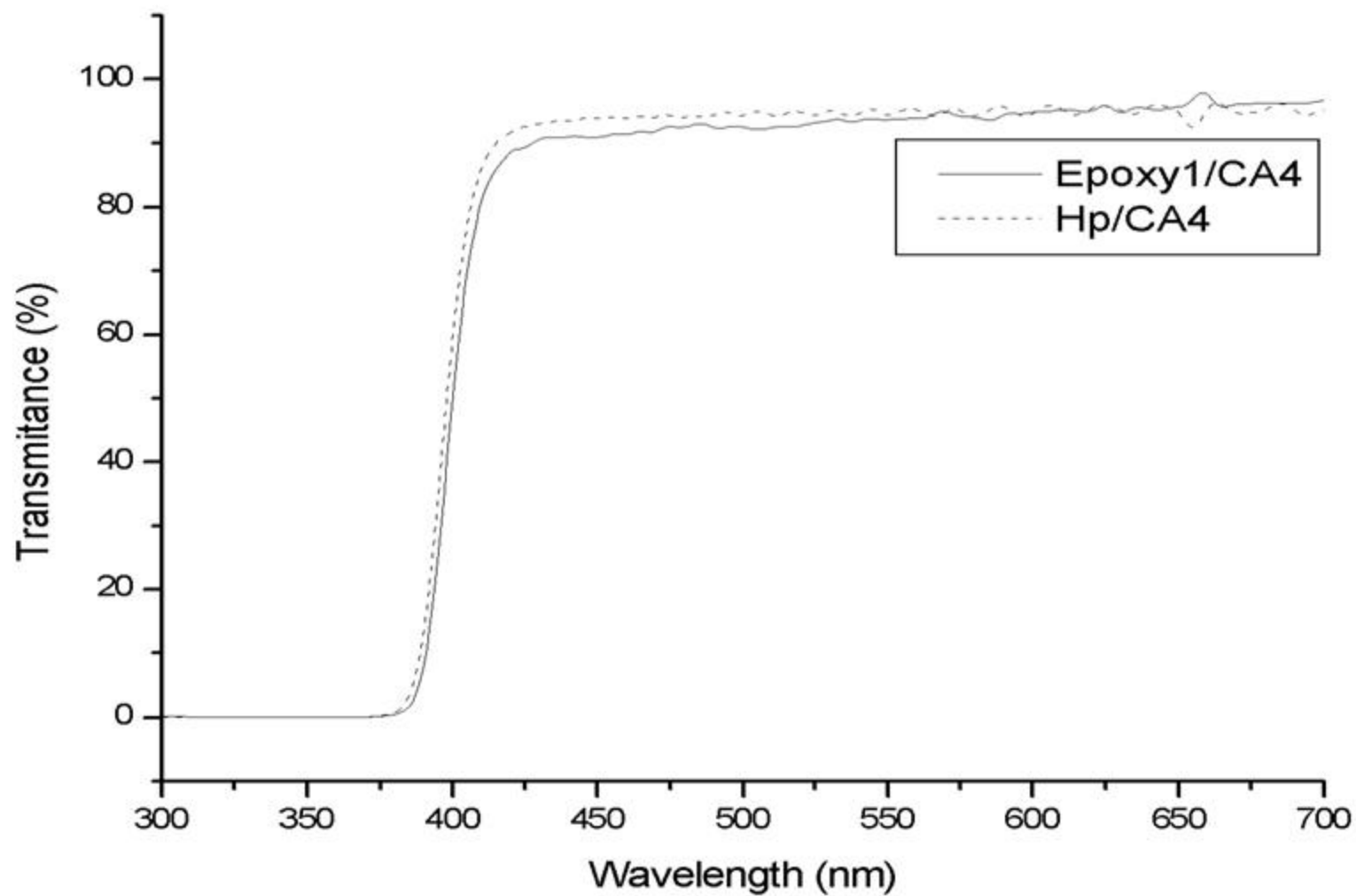


Figure3-14 UV-VIS spectrum of Epoxy1 and HP epoxy cured with CA4

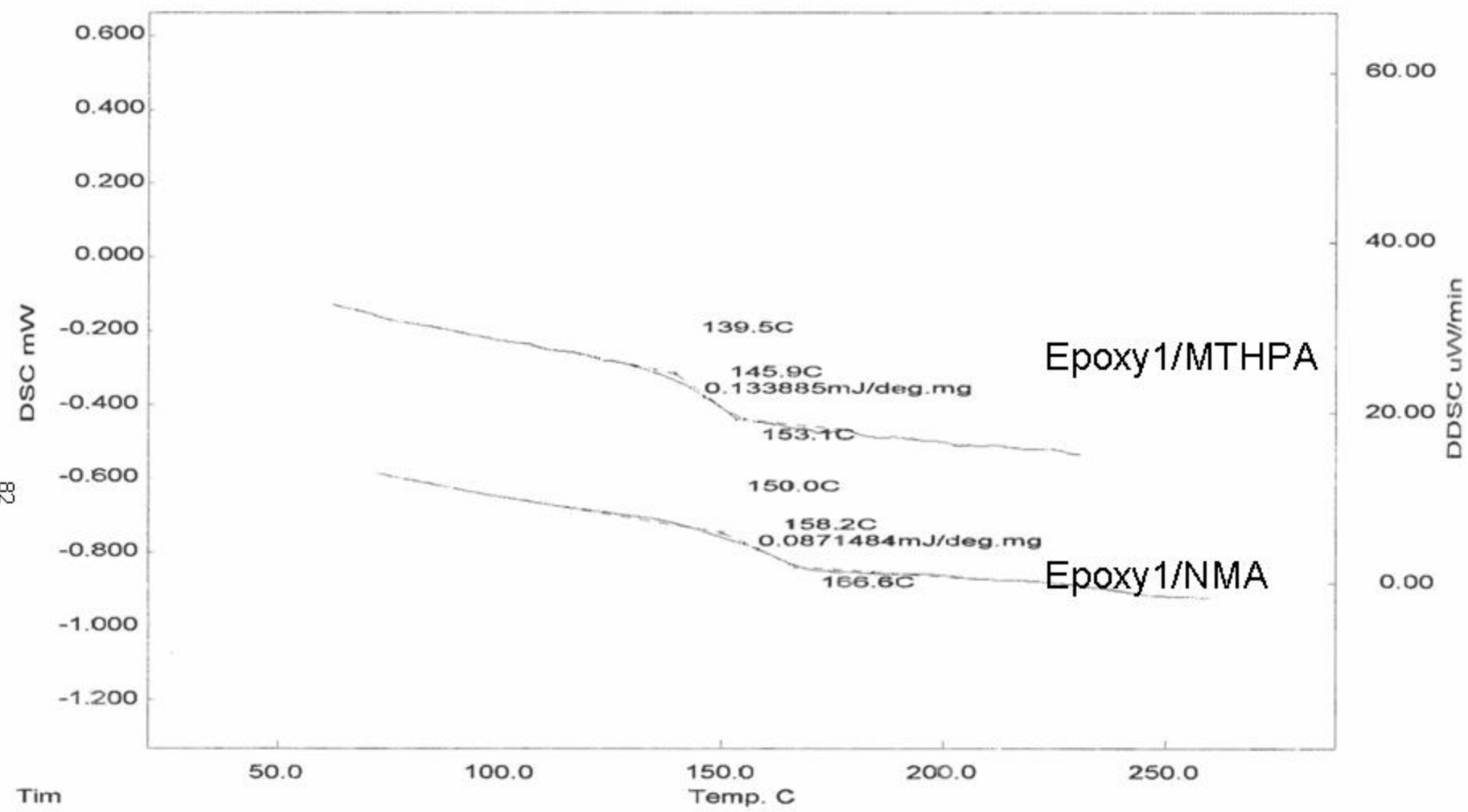


Figure 3-15. Tg results of Epoxy1 cured with MTHPA and NMA.

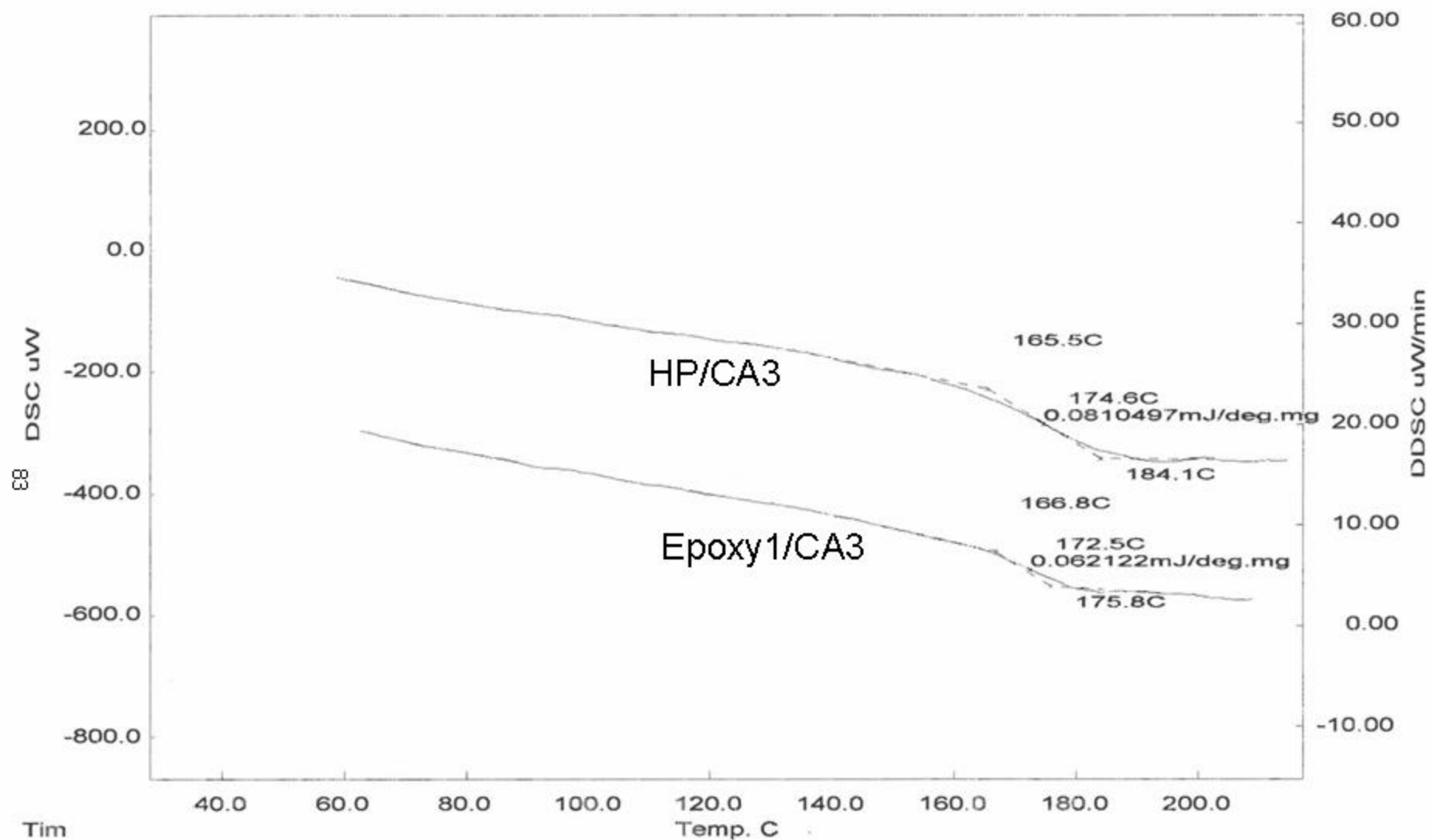


Figure 3-16. Tg results of Epoxy1 and HP cured with CA3.

84

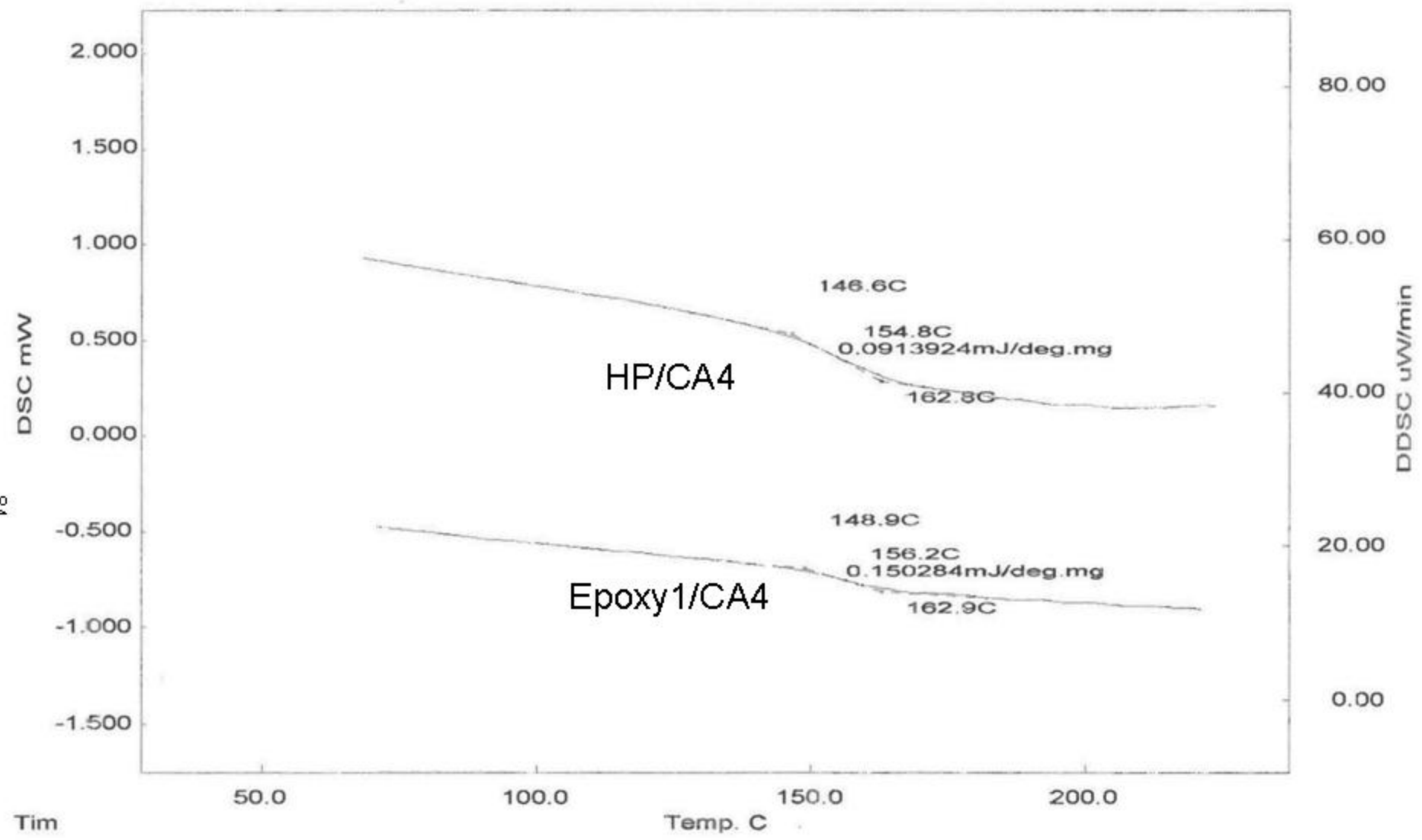


Figure 3-17. Tg results of Epoxy1 and HP cured with CA4

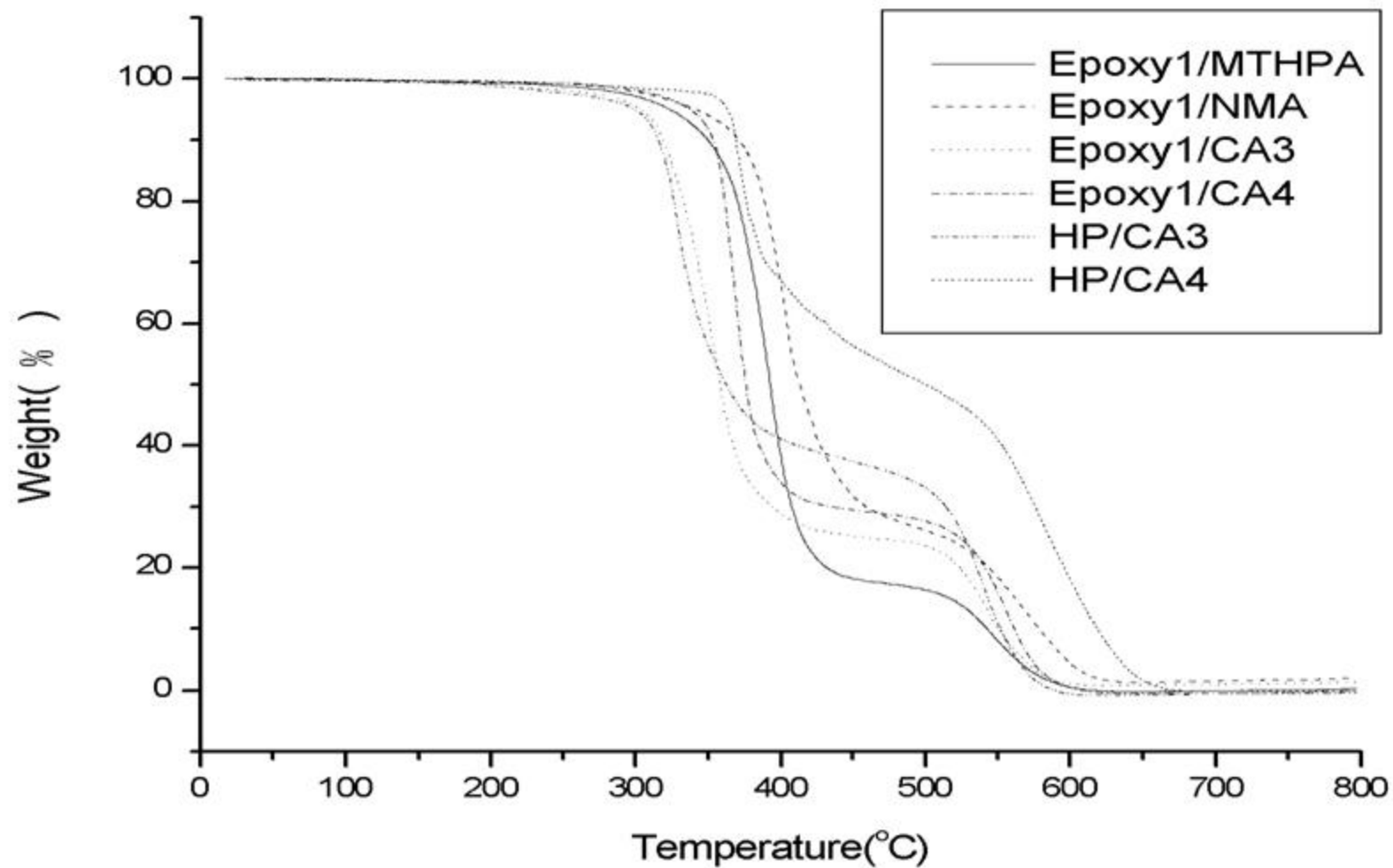


Figure 3-18. Thermogravimetric analysis of HP and Epoxy1 cured with different curing agent

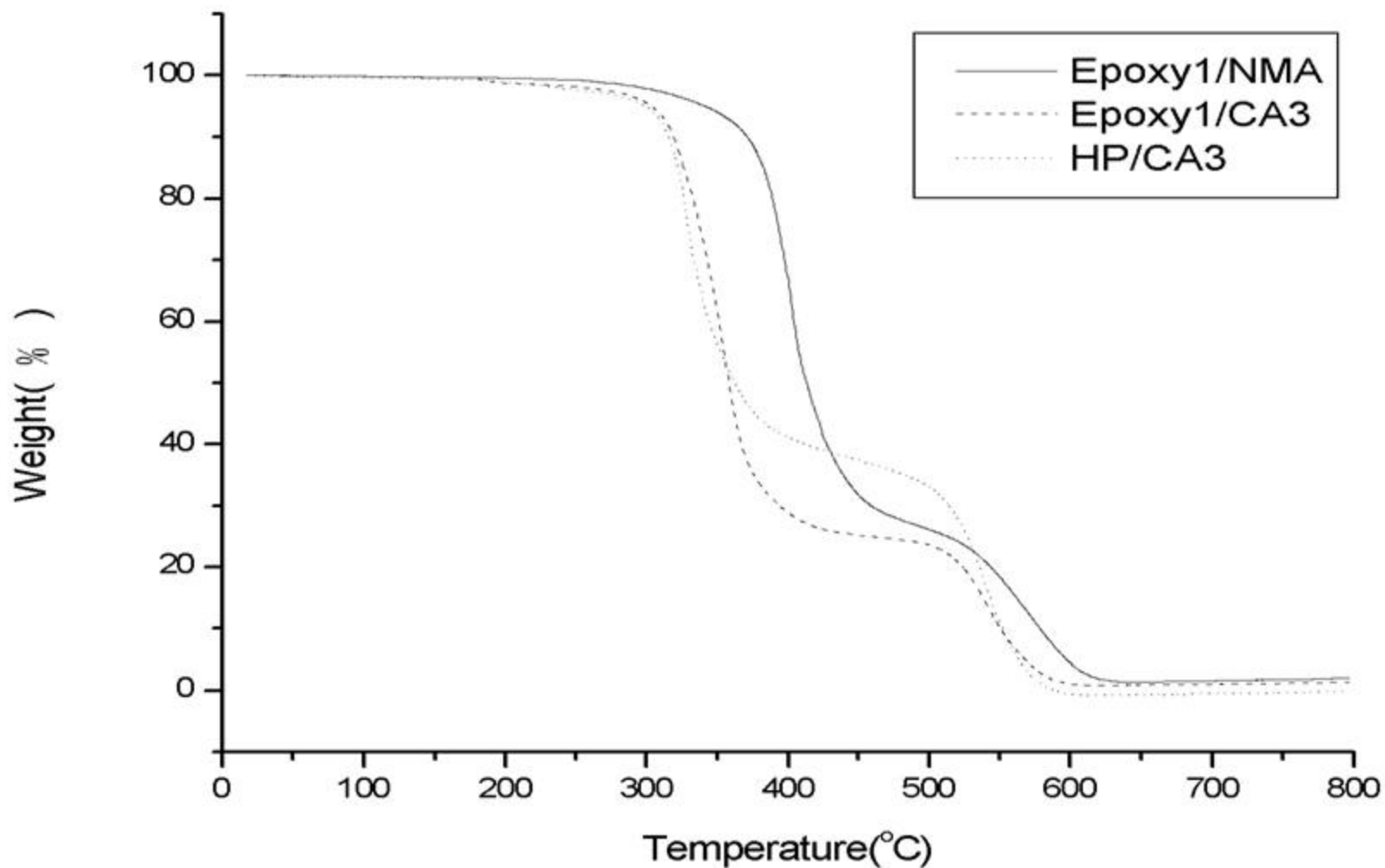


Figure 3-19. Thermogravimetric analysis of Epoxy1 and HP cured with CA3 and NMA.

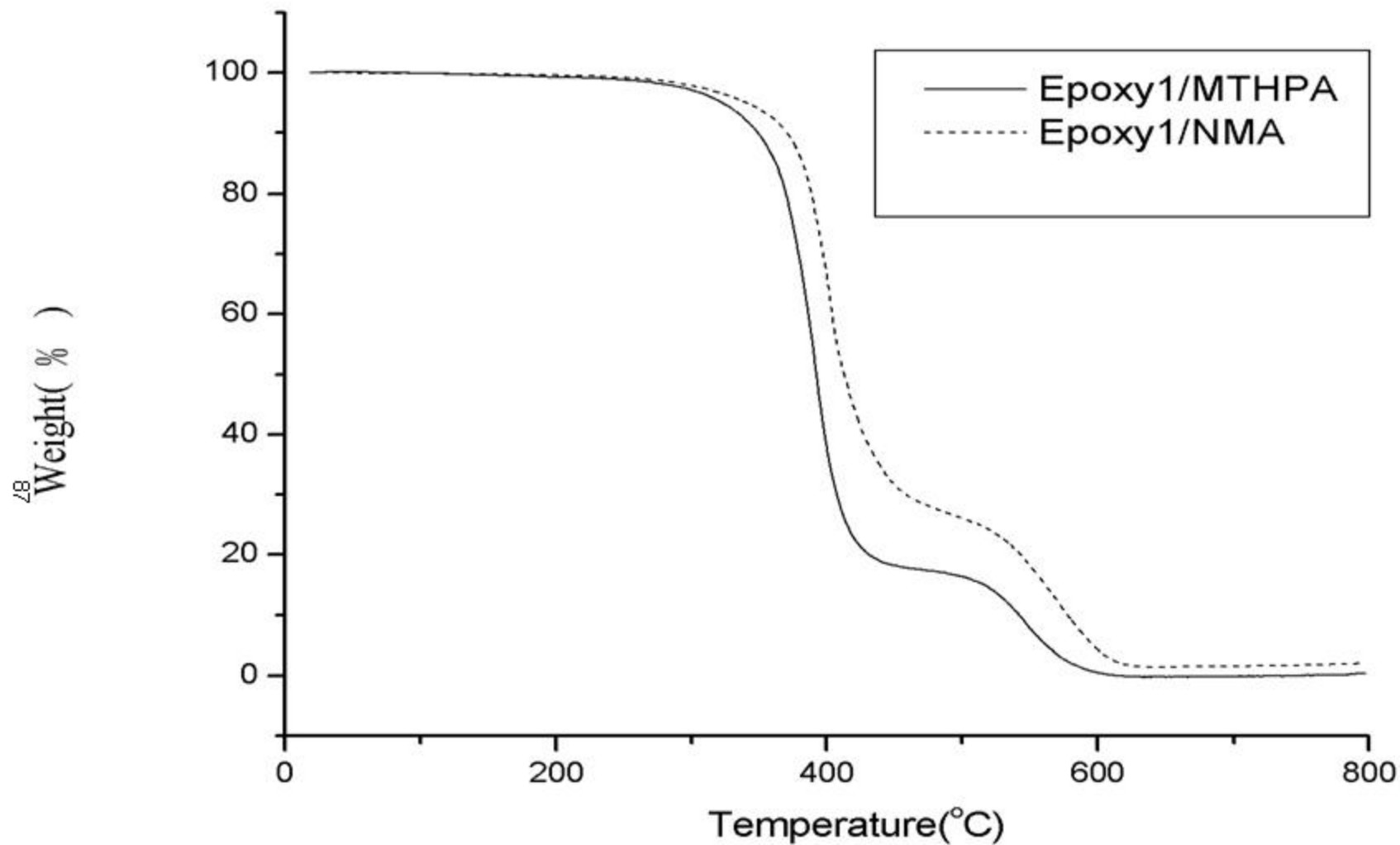


Figure 3-20. Thermogravimetric analysis of Epoxy1 cured with MTHPA and NMA.

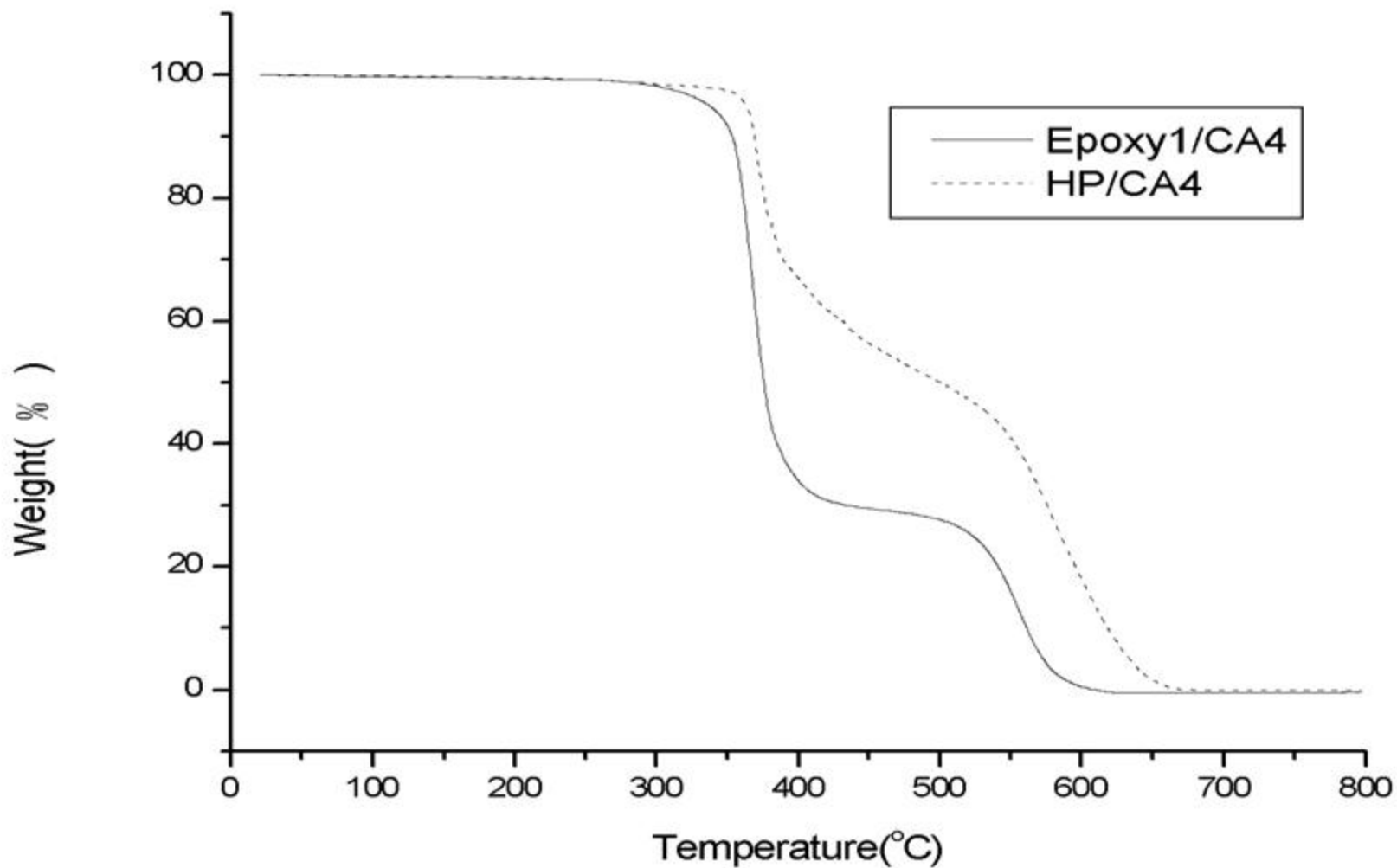


Figure 3-21. Thermogravimetric analysis of Epoxy1 and HP cured with CA4

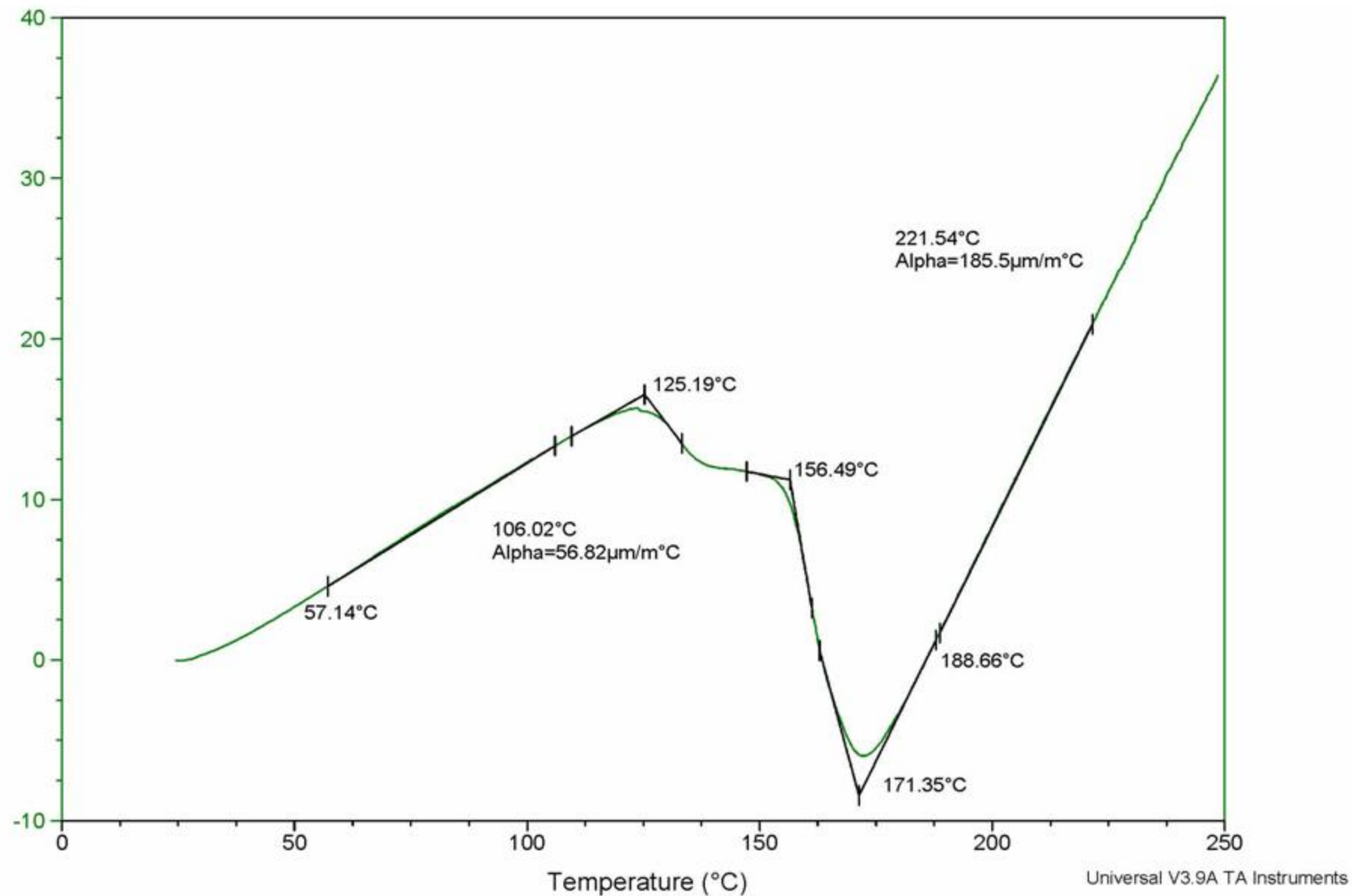


Figure 3-22. TMA results of MTHPA cured Epoxy1 epoxy resin.

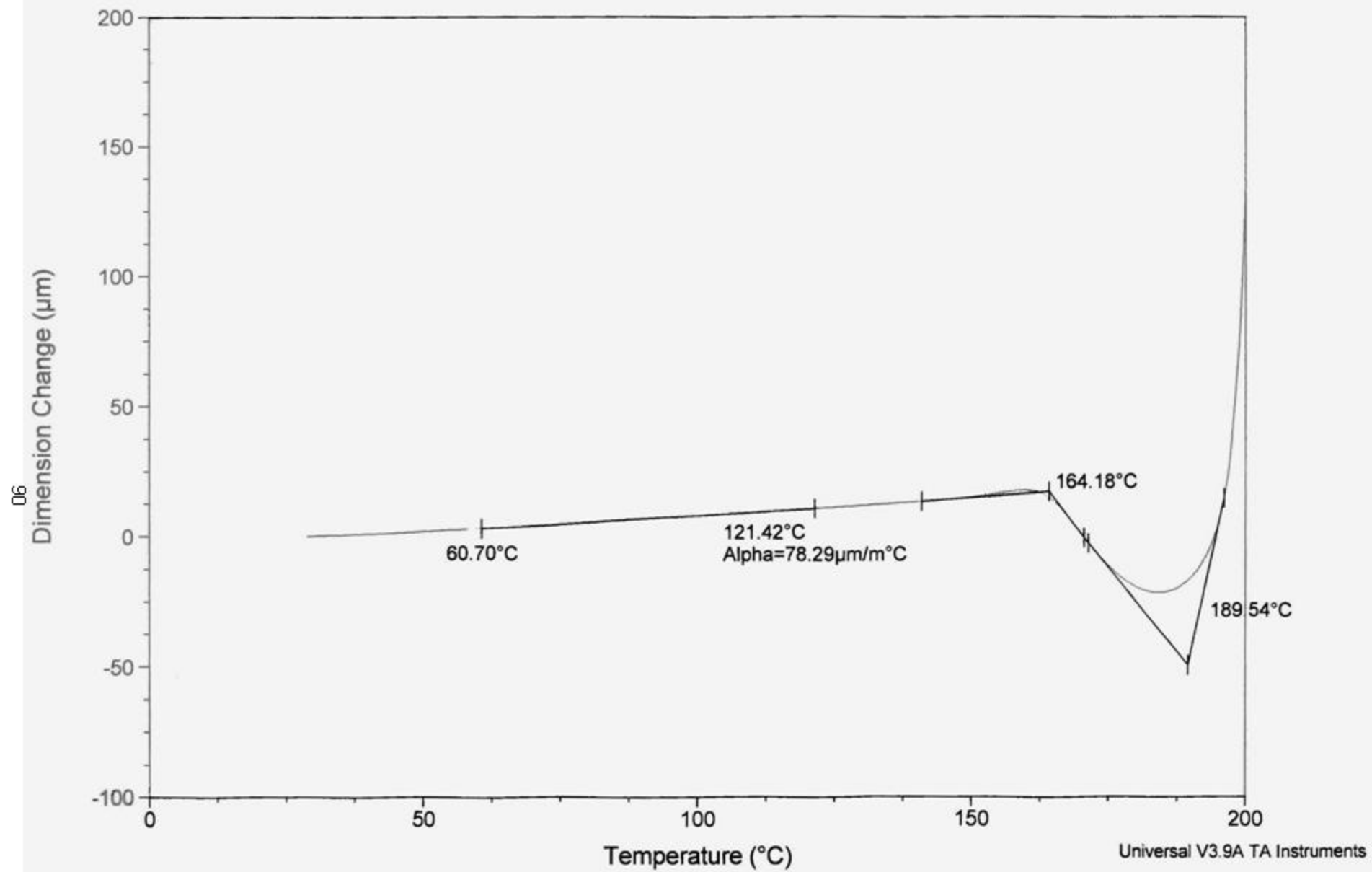


Figure 3-23. TMA results of CA3 cured Epoxy1 epoxy resin.

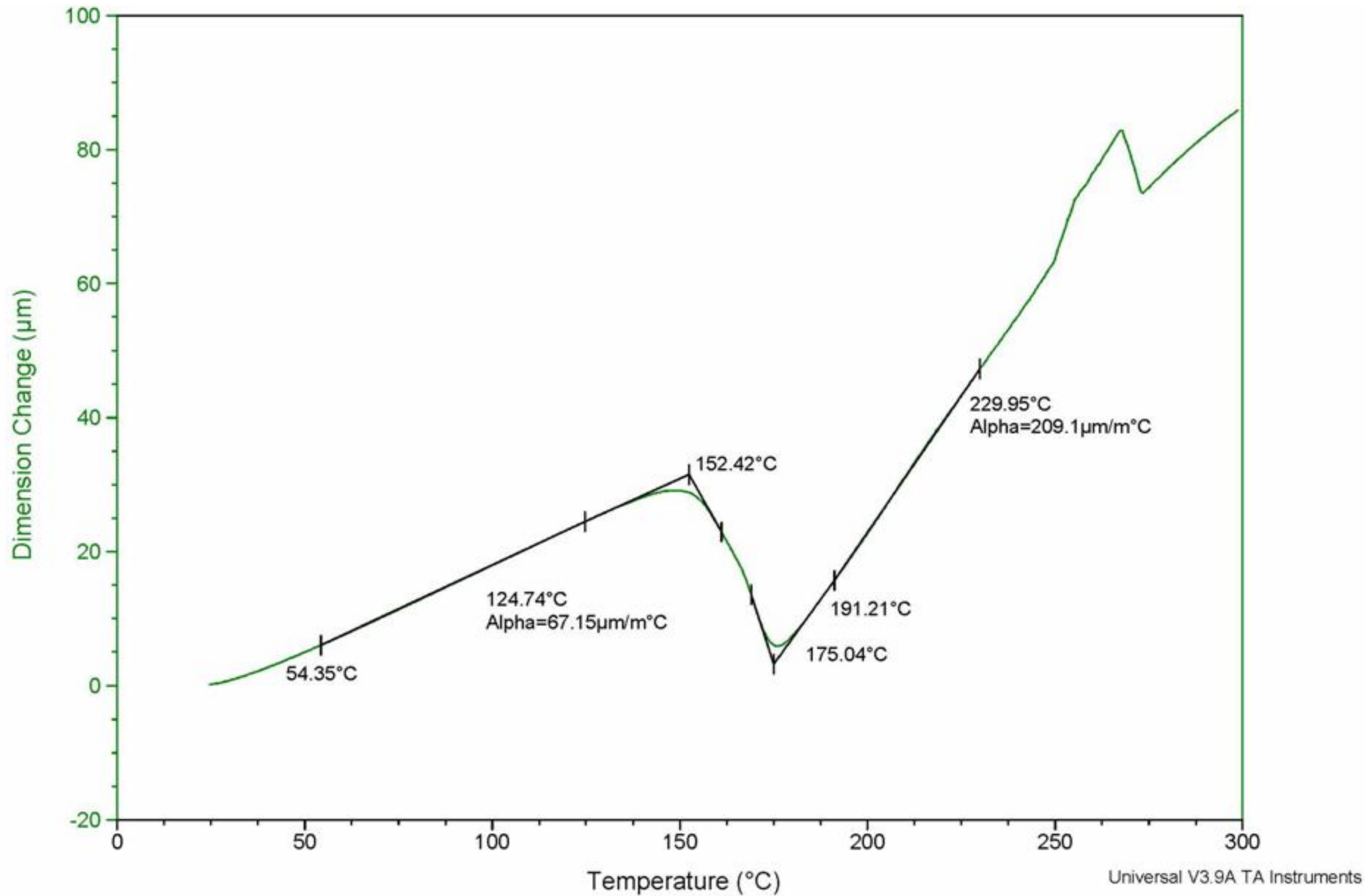


Figure 3-24. TMA results of NMA cured Epoxy1 epoxy resin.

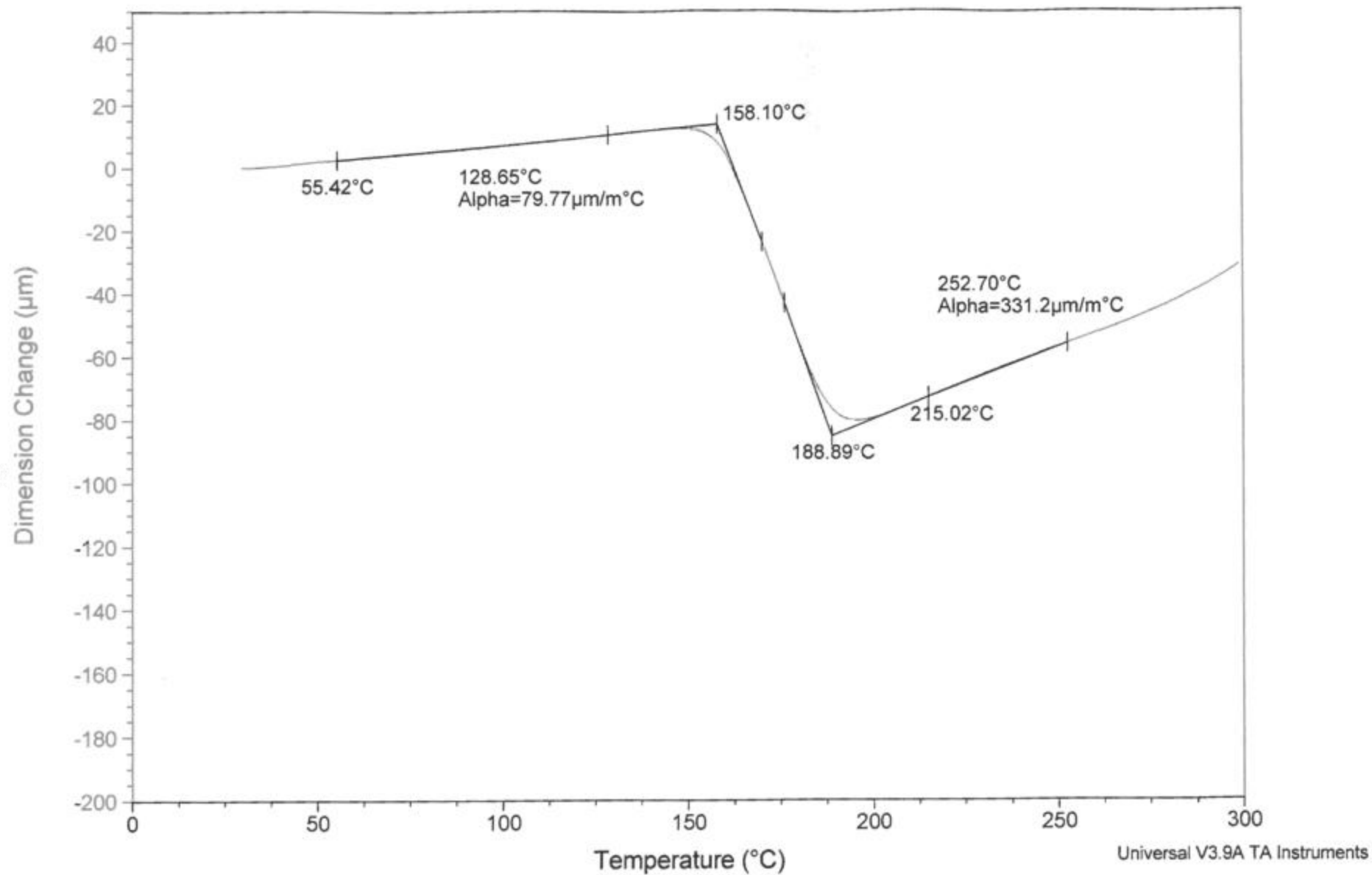


Figure 3-25. TMA results of CA4 cured Epoxy1 epoxy resin.

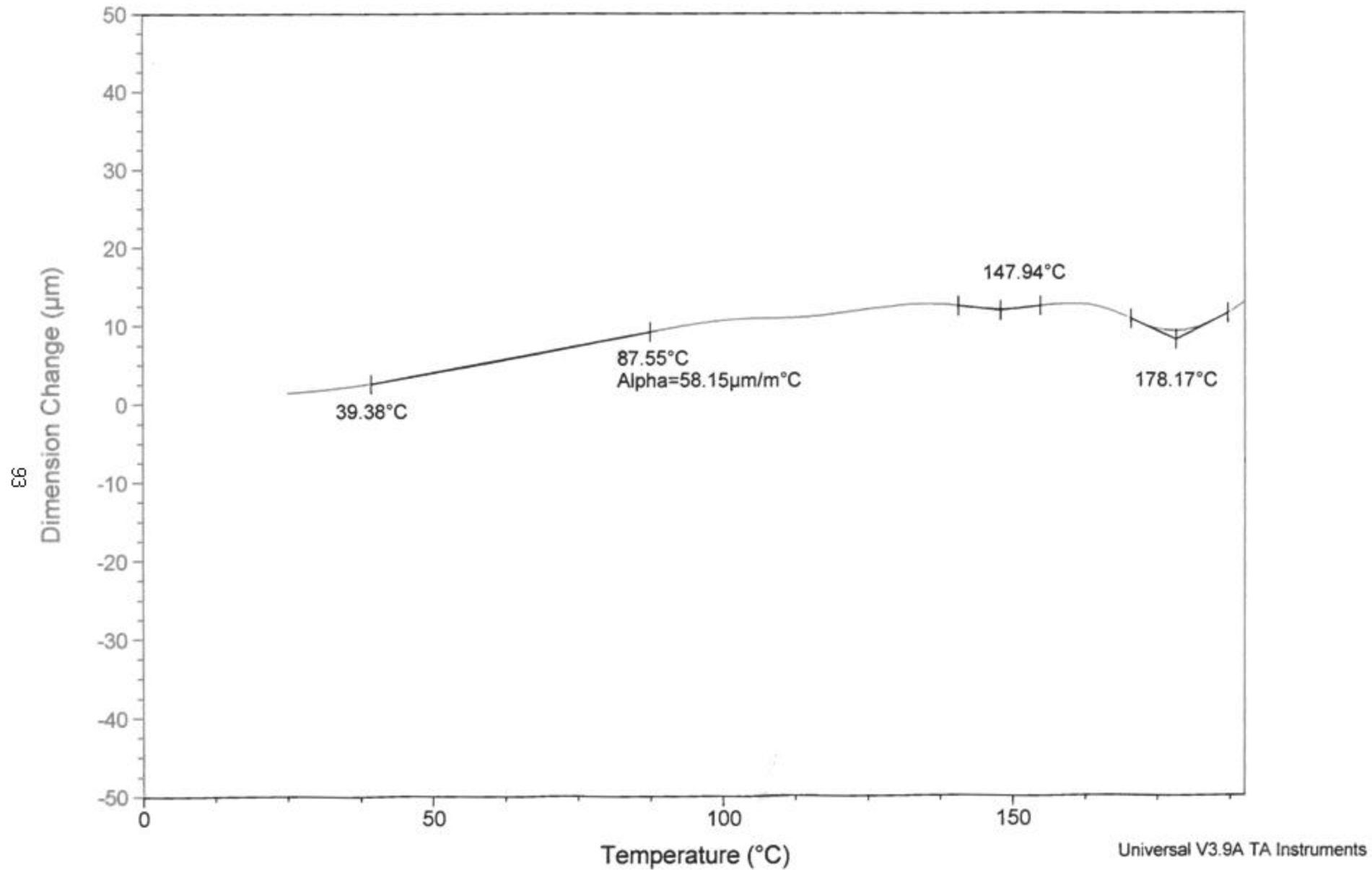


Figure 3-26. TMA results of CA3 cured HP epoxy resin.

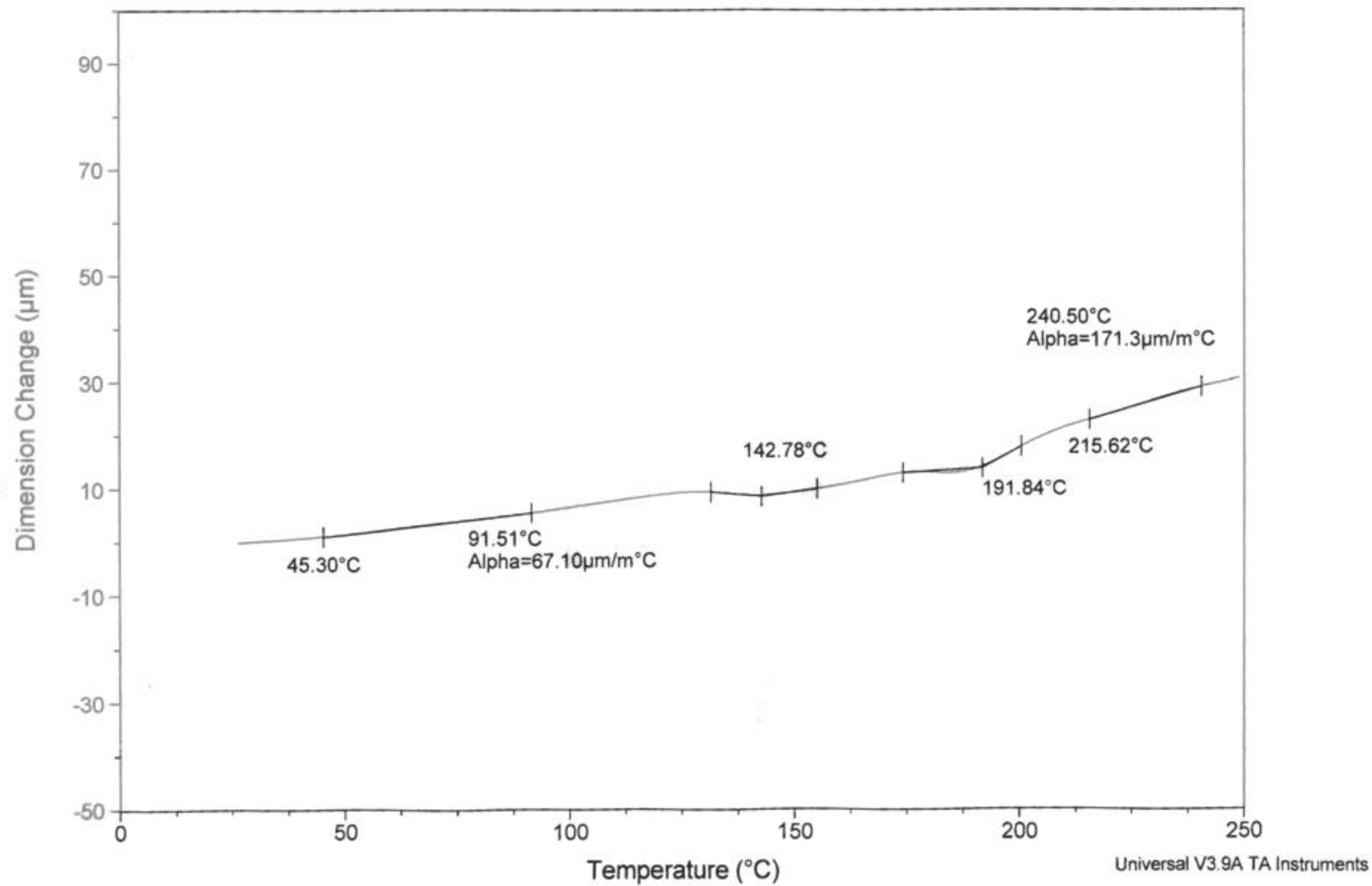
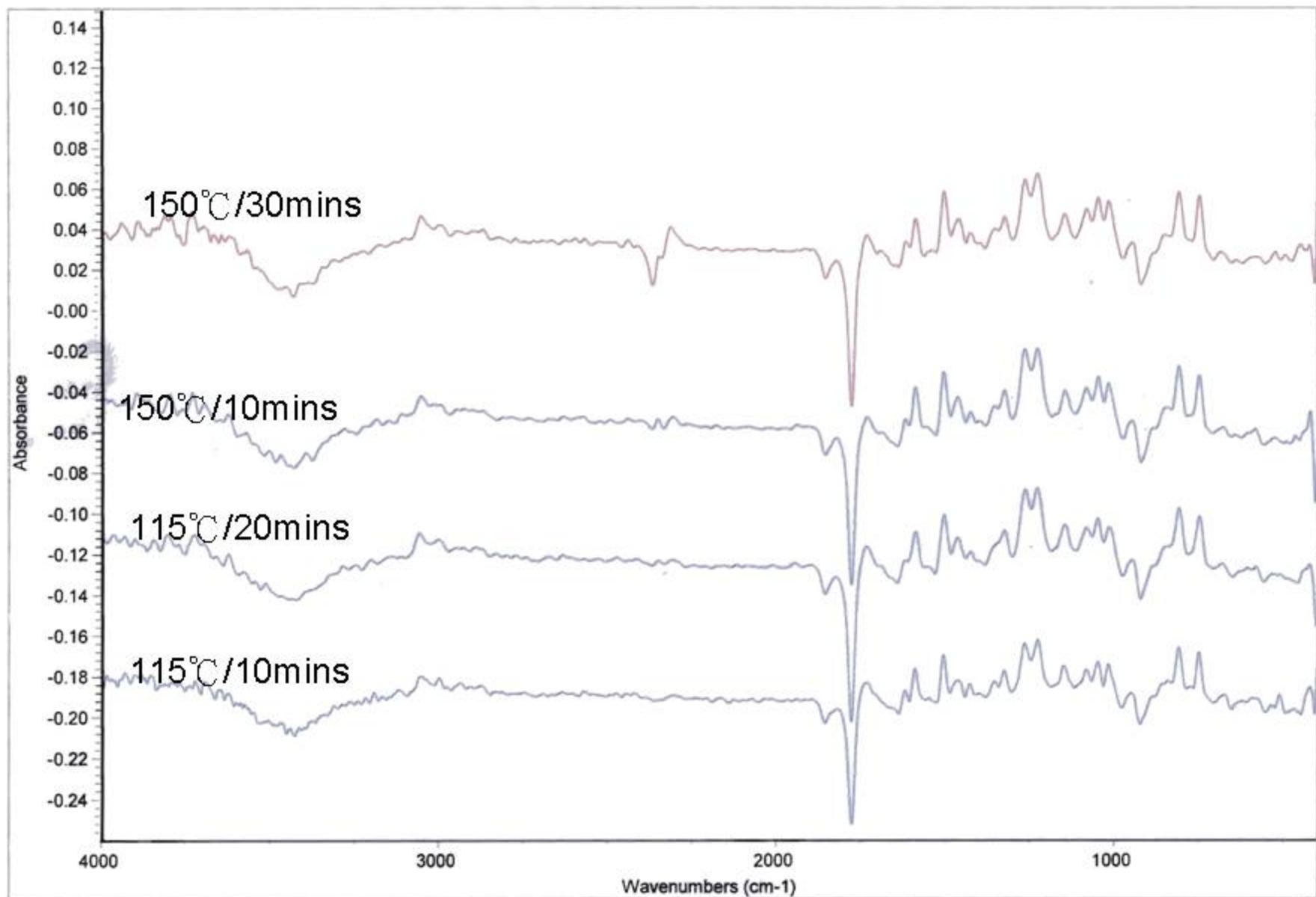
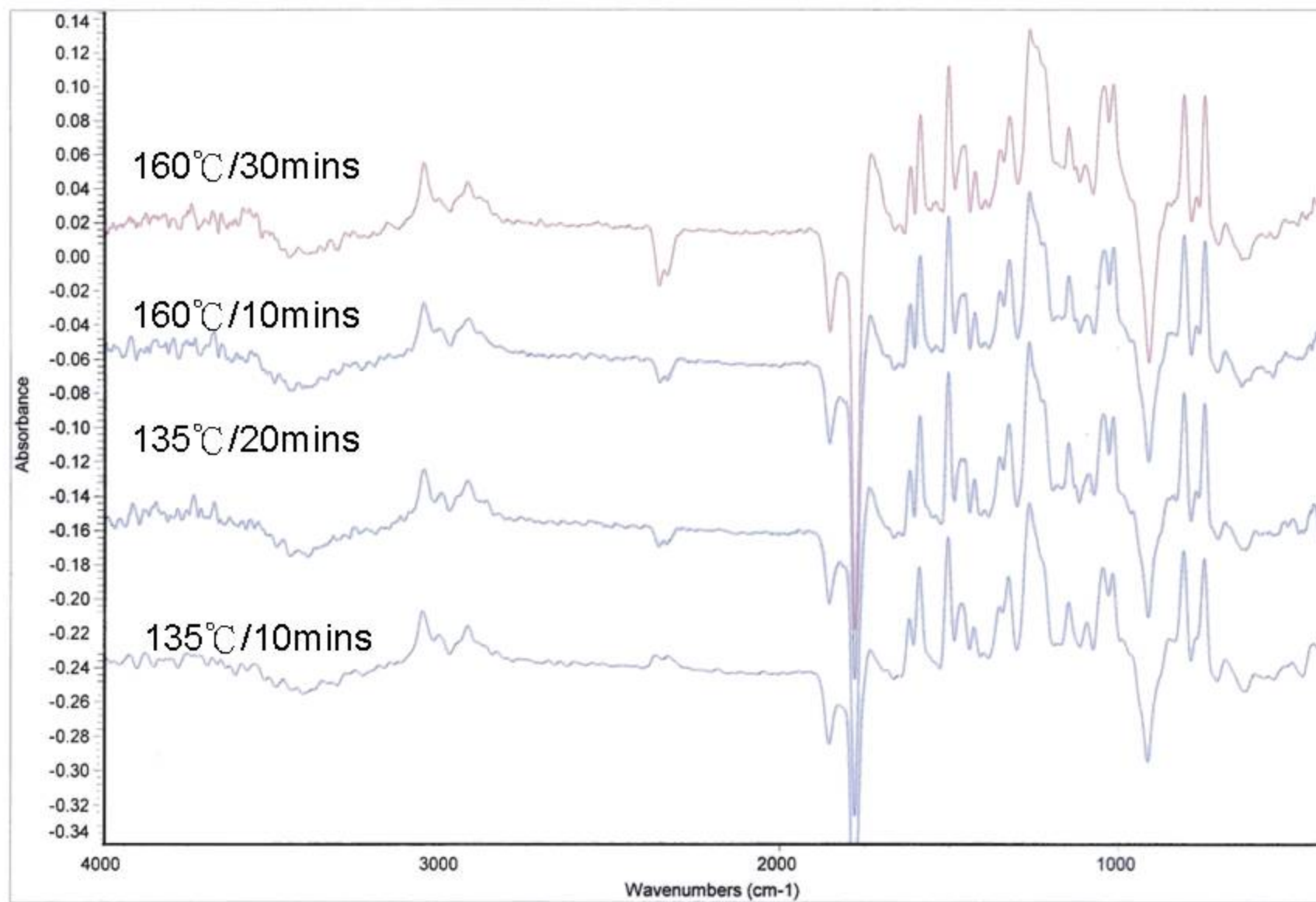


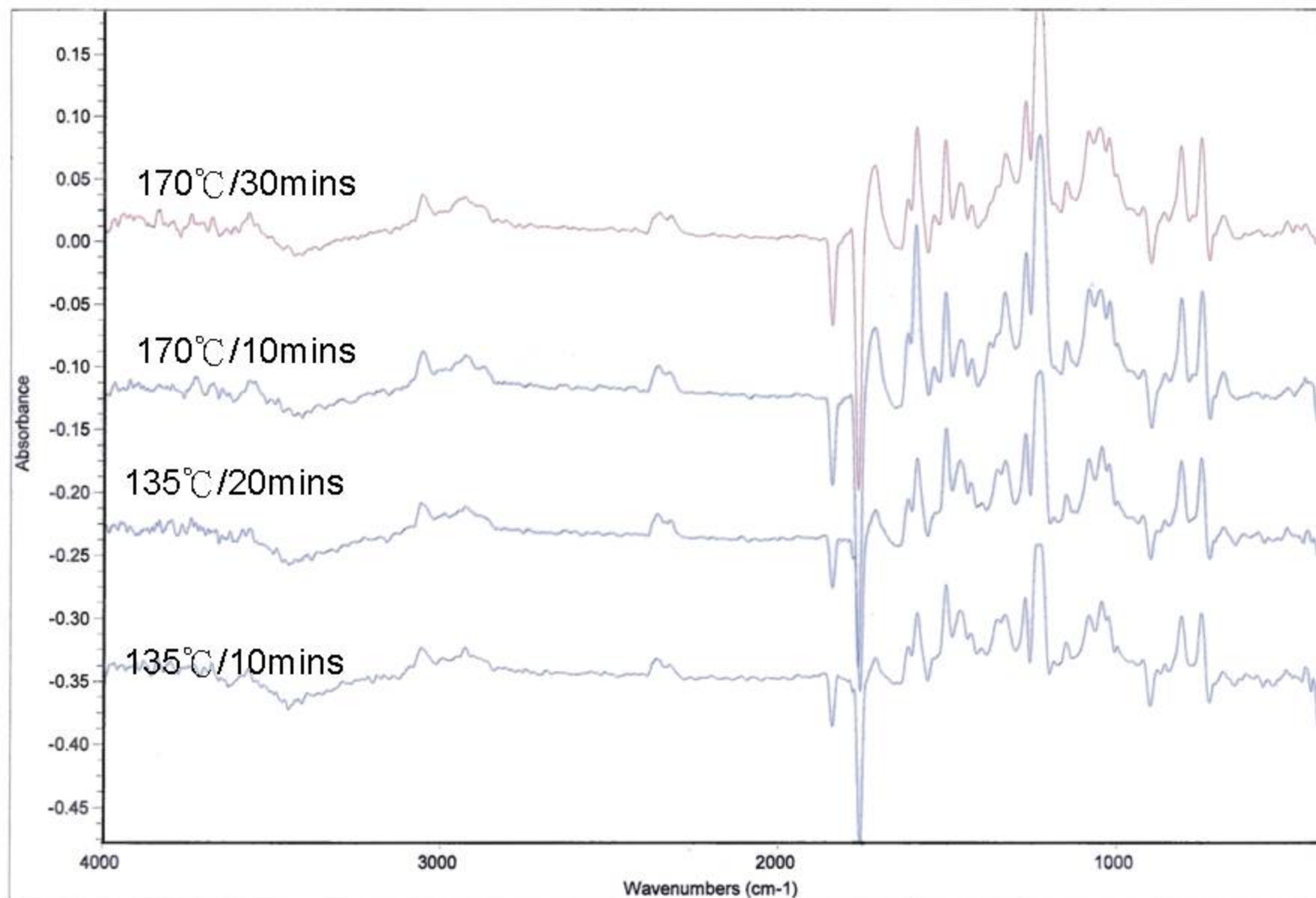
Figure 3-27. TMA results of CA4 cured HP epoxy resin.



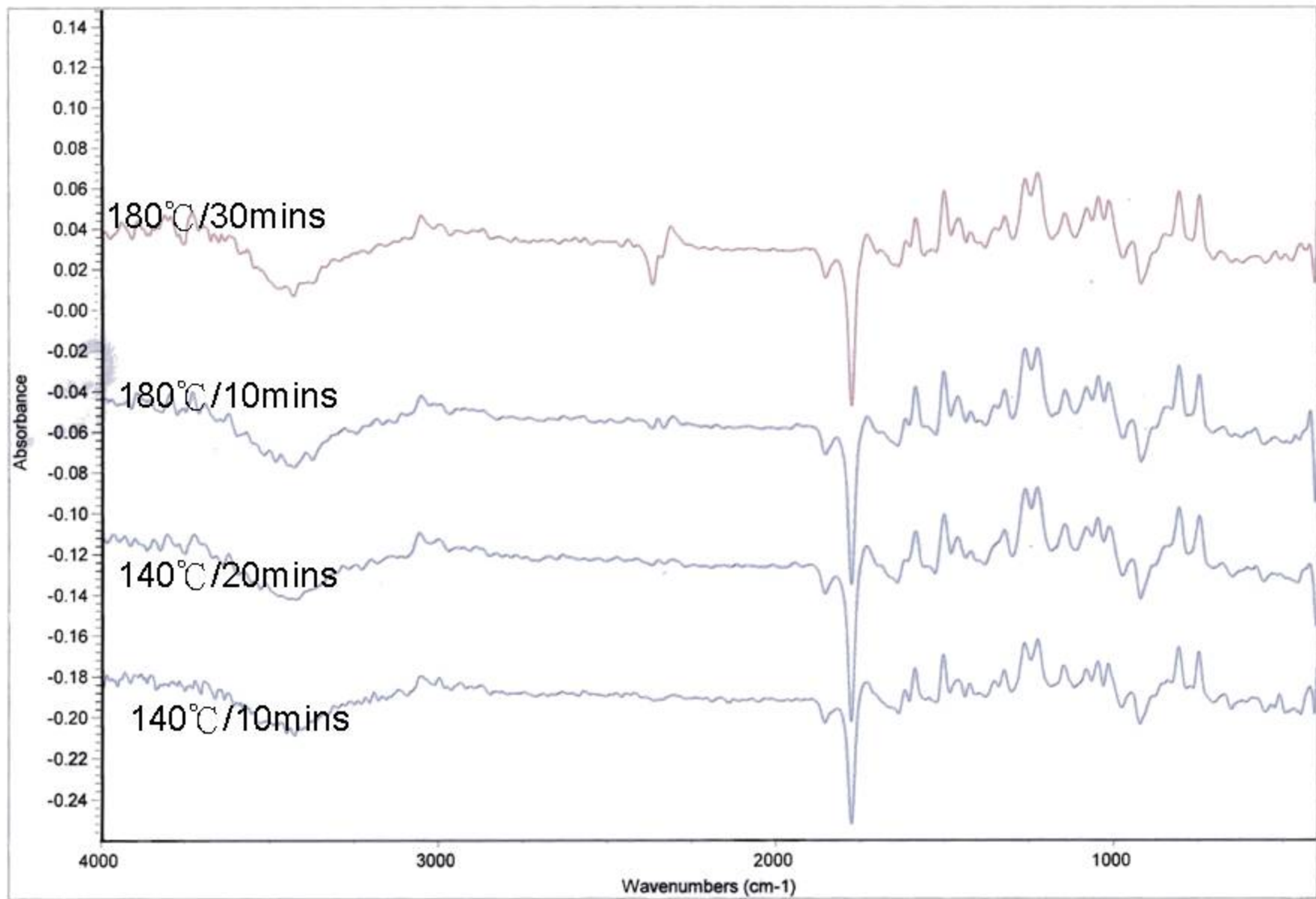
附錄1 Epoxy1/MTHPA 之IR相減圖



附錄2 Epoxy1/NMA 之IR相減圖



附錄3 Epoxy1/CA3 之IR相減圖



附錄4 Epoxy1/CA4 之IR相減圖