

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

低介電多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂

奈米複合材料之研究



Low Dielectric Constant of Polyherdral Oligomeric
Silisesquioxane Nanocomposite based on Epoxy Resin

研究生：詹家明

指導教授：張豐志 教授

中華民國九十三年六月

低介電多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料之研究

學生：詹家明

指導教授：張豐志 博士

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

本文研究主要目的為改善環氧樹脂的介電性質並提升環氧樹脂的熱性質。在製備低介電環氧樹脂奈米複合材料方面，首先合成具有8個環氧基之多面體倍半矽氧烷寡聚物(OG)，及另一具有含氟原子與環氧基之多面體倍半矽氧烷寡聚物(OFG)，將此兩個化合物分別加入環氧樹脂中，再經光交聯與熱交聯。將多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料塊狀薄膜以微差掃描熱卡計(DSC)，熱重分析儀(TGA)，動態機械分析儀(DMA)等儀器來評估其熱性質並以電子顯微鏡來進行相形態之分析，另一方面則利用介電常數測試儀(DEA)來測定其介電值。

所合成之OG與OFG奈米化合物，因其具有環氧基可與光起始劑在紫外線下與環氧樹脂進行光交聯反應。所製備之多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料其玻璃轉移溫度(T_g)變化會呈現出先升後降的情形；其主要原因為添加適量之矽氧烷寡聚物可促進環氧樹脂之交聯密度增加，但奈米化合物亦會造成環氧樹脂的自由體積增加並使熱性質在上述因素相互影響下會因添加的矽氧烷寡聚物數量不

同而有不同的變化。

在介電性質方面，環氧樹脂本身其介電值為3.71；其加入10 phr的OG所形成的多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料其介電值降為2.83；而加入10 phr的OFG所形成的多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料其介電值更下降為2.76。環氧樹脂奈米複合材料的介電常數會隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物含量增加而下降，其主要原因為多面體倍半矽氧烷寡聚物結構中所含的微細孔洞和環氧樹脂的自由體積增加與多面體倍半矽氧烷寡聚物具有含氟官能基的影響所至。

另一方面，在導入等量多面體倍半矽氧烷寡聚物的情形下，OFG化合物相較於OG化合物更能有效的降低複合材料之介電值，但亦能保有相同熱性質。在相形態分析上，經由電子顯微鏡分析，此二種多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料為一微相分離系統 (micro-phase separated system)；但摻有OG化合物之環氧樹脂具有較佳的分散形態，而含有OFG化合物之環氧樹脂具有較大的聚集區塊。

Low Dielectric Constant of Polyherdral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposite based on Epoxy Resin

Student : Chan-Ming Chan

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

Institute of Applied Chemistry National Chiao Tung University

Abstract

In this investigation, a polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with various functional groups was incorporated into the epoxy network that possessed low dielectric constant and higher thermal properties. In this thesis, we synthesized two nano-structure compounds. One is containing octa-epoxy group POSS derivative(OG) and the other is a containing with epoxy and fluoride group POSS derivative (OFG). These compounds(OG, OFG) were incorporated into the backbone of epoxy through UV curing. The thermal properties were characterized using DSC, TGA, and DMA. The dielectric constant was characterized using DEA.

In dielectric property, the dielectric constant of plain resin is 3.71. For the POSS/Epoxy nanocomposites, the dielectric constant of the nanocomposite films are lower than that of plain resin and can be tuned by the amount of POSS molecules introduced in the nanocomposite film. The dielectric constant of the resultant nanocomposities are lower due to the increased free volume and less polar POSS molecules, and the micropore in the POSS molecules and the dielectric constant of OG

containing epoxy resin is 2.83 and the dielectric constant of OFG containing epoxy resin is 2.76 under the same POSS particles. Due to OFG that possessed nanoporous and fluorine, it has a high efficiency to decrease the the dielectric constant of epoxy resin compared to OG.

In morphology, the electron micrographs also provide POSS/Epoxy nanocomposites are microphase separation.



誌謝

求學生涯至此要暫且劃上休止符，研究所生活中的點點滴滴讓人難忘，對於人生與人性有更深的體悟。此外，也有許多曾經幫助我的人值的去回憶與感謝。

首先要感謝的是指導教授-張豐志教授於學生二年碩士班生涯中，提供良好的實驗儀器與充裕的經費，使學生得以在設備完善的環境下能夠順利完成碩士論文；老師在學術上的成就與寬宏的胸襟，都是學生終生請益的對象。感謝台灣科技大學邱顯堂教授、萬能科技大學徐新興教授、文化大學趙鼎揚教授、長庚大學吳國梅教授在百忙中抽空前來，給於本論文提供了不少的建議與意見，讓本論文更臻完備。再者感謝台北科技大學陳生明教授在大學時期對學生的指導與鼓勵並啟發學生的實驗精神；還有感謝林國強、陳思敏、法玉祥、薛世鴻等學長姐的幫忙讓大學專題能順利完成。

然後最感謝的是提供我實驗目標的陳文億博士與在實驗上指導良多的林振隆學長，其對於做學問的態度與解決實驗問題的精神與能力等，都令我覺得敬佩不已；他們不厭其煩的教導與照顧，幫助我渡過許多研究的難關，讓我獲益良多。

感謝黃智峰、蘇一哲、葉定儒、邱俊毅、鄭凱方、吳忠錫等學長對學弟在實驗上的幫助。還有一起共同奮鬥、相互扶持的董寶翔、

李欣芳、出翼璋、詹師吉、童宜峙與吳建興老師實驗室的張憲民、郭弘德、陳政勛等同學還有呂建興學弟妹們等，有你們在生活與課業上的相互打氣與奮鬥，使我的碩士班生活多了許多回憶與笑聲。此外，特別要感謝陳文億、林振隆、董寶翔、葉定儒、呂建興有你們的幫忙與相互討論，在苦中作樂下讓論文得以如期完成。

回首漫漫求學路歷經混困無知的高中生涯、大學重考、服兵役、再重回大學校園，一路走來風風雨雨；感謝最親愛的父母兄姐包容我的任性也指引我人生的目標。還有親愛的女友林於妮，感謝她在我沮喪和旁徨時給我支持與鼓勵，讓我對人生充滿希望與快樂；最後將此論文獻給他們亦祝他們能永遠健康快樂。



家明 2004 年 6 月

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VII
表目錄	IX
圖目錄	X
第一章	序論.....	1
1-1	前言.....	1
1-2	奈米複合材料.....	2
1-3	研究動機.....	3
第二章	理論部分.....	6
2-1	環氧樹脂(Epoxy Resin)簡介.....	6
2-1.1	環氧樹脂(Epoxy Resin)的種類.....	6
2-1.2	環氧樹脂(Epoxy Resin)的改質.....	8
2-2	多面體倍半矽氧烷寡聚物(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS)簡介.....	9
2-2.1	多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)的定義與製備.....	9
2-2.2	多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與其它填充料之比較.....	12
2-2.3	多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子共聚方式.....	13
2-3	環氧樹脂(Epoxy Resin)在低介電材料之應用.....	14
2-3.1	時間延遲(RC delay)與介電係數(dielectric constant).....	14
2-3.2	低介電性環氧樹脂之應用.....	15
第三章	實驗部分.....	21
3-1	實驗流程.....	21
3-2	實驗藥品.....	22
3-3	環氧樹脂的配方與製備.....	25
3-4	奈米粒子的修飾與製備.....	26
3-4.1	Octakis(dimethylsiloxypropylglycidyl ether)SilsesQuioxane(OG)的合成.....	26
3-4.2	Octakis (dimethylsiloxyhexafluoropropyl,propylglycidyl ether)silsesquioxane(OFG) 的合成.....	27
3-5	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料的製備.....	28
3-5.1	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)之製備.....	29

3-5.2	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料 (OFG/DGEBA)之製備.....	30
3-6	薄膜之密度量測.....	30
3-7	實驗儀器原理及操作程序.....	32
第四章	結果與討論.....	38
4-1	Octakis(dimethylsiloxypolyglycidylether)silsesquioxane(OG)的鑑定與分析.....	38
4-1.1	傅立葉紅外光光譜儀鑑定.....	38
4-1.2	¹ H-NMR組成鑑定.....	39
4-1.3	熱性質分析.....	40
4-2	Octakis (dimethylsiloxyhexafluoropropyl,propylglycidylether)silsesquioxane(OFG) 的鑑定與分析.....	41
4-2.1	傅立葉紅外光光譜儀鑑定.....	41
4-2.2	¹ H-NMR組成鑑定.....	42
4-2.3	熱性質分析.....	43
4-3	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料 (OG/DGEBA)之性質分析.....	44
4-3.1	熱性質分析.....	44
4-3.2	傅立葉紅外光光譜儀分析.....	46
4-3.3	相形態分析.....	46
4-3.4	介電性質分析.....	48
4-4	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料 (OFG/DGEBA)之性質分析.....	50
4-4.1	熱性質分析.....	50
4-4.2	傅立葉紅外光光譜儀分析.....	52
4-4.3	相形態分析.....	52
4-4.4	介電性質分析.....	55
第五章	結論.....	97
參考文獻	100
作者簡歷	105

表 目 錄

表 2-1	多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與其他填充料之特性比較.....	16
表 2-2	多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子共聚方式優缺點	17
表 3-1	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(DGEBA/UVI-6974/OG)的組成列表.....	34
表 3-2	多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(DGEBA/UVI-6974/OFG)的組成列表.....	34
表 4-1	OG/DGEBA 奈米複合材料的熱性質分析.....	57
表 4-2	OG/DGEBA 奈米複合材料交聯後之環氧基殘留比率.....	58
表 4-3	OFG/DGEBA 奈米複合材料交聯後之環氧基殘留比率.....	58
表 4-4	OG/DGEBA 奈米複合材料的介電常數、密度及孔洞率計算與自由體積比較表.....	59
表 4-5	OFG/DGEBA 奈米複合材料的熱性質分析.....	60
表 4-6	OFG/DGEBA 奈米複合材料的介電常數、密度及孔洞率計算與自由體積比較表.....	61



圖目錄

圖 2-1	環氧樹脂的種類.....	18
圖 2-2	多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)之結構.....	19
圖 2-3	多面體倍半矽氧寡聚物與高分子材料共聚型態.....	20
圖 3-1	OG 分子之合成反應圖.....	36
圖 3-2	OFG 分子之合成反應圖.....	37
圖 4-1	$Q_8M_8^H$ 、AGE、OG的紅外線光譜圖.....	62
圖 4-2	$Q_8M_8^H$ 的 1H -NMR光譜圖.....	63
圖 4-3	AGE的 1H -NMR光譜圖.....	64
圖 4-4	OG的 1H -NMR光譜圖.....	65
圖 4-5	OG、OFG單體的玻璃轉移溫度(T_g).....	66
圖 4-6	OG的TGA與DTG圖.....	67
圖 4-7	OFG的紅外線光譜圖.....	68
圖 4-8	AHFPE的 1H -NMR光譜圖.....	69
圖 4-9	OFG的 1H -NMR光譜圖.....	70
圖 4-10	OFG的TGA與DTG圖.....	71
圖 4-11	OG/DGEBA系統之Tan delta與溫度之關係圖.....	72
圖 4-12	OG/DGEBA奈米複合材料的熱裂解溫度(T_{dec}).....	73
圖 4-13	OG/DGEBA奈米複合材料之環氧基變化.....	74
圖 4-14	OG(1phr)/DGEBA斷裂面之SEM圖.....	75
圖 4-15	OG(5phr)/DGEBA奈米複合材料斷裂面之SEM圖.....	76
圖 4-16	OG(10phr)/DGEBA奈米複合材料斷裂面之SEM圖.....	77
圖 4-17	OG(15phr)/DGEBA奈米複合材料斷裂面之SEM圖.....	78
圖 4-18	OG(15phr)/DGEBA奈米複合材料之EDS分析圖.....	79
圖 4-19	OG(10phr)/DGEBA奈米複合材料之斷面穿透式電子顯微鏡圖(TEM).....	80
圖 4-20	OFG/DGEBA奈米複合材料之Tan delta與溫度之關係圖.....	81
圖 4-21	OFG/DGEBA奈米複合材料的熱裂解溫度(T_{dec}).....	82
圖 4-22	OFG/DGEBA奈米複合材料之環氧基變化.....	83
圖 4-23	OFG(1phr)/DGEBA奈米複合材料的OM圖.....	84
圖 4-24	OFG(5phr)/DGEBA奈米複合材料的OM圖.....	85
圖 4-25	OFG(10phr)/DGEBA奈米複合材料的OM圖.....	86
圖 4-26	OFG(15phr)/DGEBA奈米複合材料的OM圖.....	87
圖 4-27	OFG(1phr)/DGEBA奈米複合材料斷裂面之SEM圖.....	88
圖 4-28	OFG(5phr)/DGEBA奈米複合材料斷裂面之SEM圖.....	89
圖 4-29	OFG(10phr)/DGEBA奈米複合材料斷裂面之SEM圖.....	90

圖 4-30	OFG(15phr)/ DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖.....	91
圖 4-31	OFG(15phr)/ DGEBA 奈米複合材料-OFG rich zone (Phase I) 之 EDS 分析圖.....	92
圖 4-32	OFG(15phr)/ DGEBA 奈米複合材料-OFG rich zone (Phase I) 之 EDS 分析圖.....	93
圖 4-33	OFG(15phr)/ DGEBA 奈米複合材料-Epoxy rich zone (Phase I) 之 EDS 分析圖.....	94
圖 4-34	OFG(15phr)/ DGEBA 奈米複合材料-Epoxy rich zone (Phase II) 之 EDS 分析圖.....	95
圖 4-35	OFG(10phr)/DGEBA 奈米複合材料之斷面穿透式電子顯微鏡圖(TEM)	96



第一章 緒論

1-1 前言

近年來隨著國內光電工業蓬勃發展，高分子材料被廣為應用在電子構裝技術與需要改善的各項製程之中，例如銅箔基板材料，層間絕緣材料及半導體元件的封裝材料等，高分子材料都扮演著重要的角色。而目前在電子工業中應用最廣的樹脂材料便是環氧樹脂，但是其耐熱、電氣及機械強度等特性仍然必須進一步地提升，而環氧樹脂的缺陷例如在高溫使用時其尺寸安定性不佳，在高頻使用範圍中介電常數過高，所以傳統的環氧樹脂在今日對於高性能需求的電子工業已經無法應付製程上的要求，因此希望能藉由摻合或是共聚高性能補強材來改善環氧樹脂材料的性質。

過去幾年來，高分子界研究添加補強材於高分子主體中，形成複合材料，來克服高分子材料本身的缺點。奈米複合材料是指在奈米尺度(1~100nm)混成兩種或兩種以上的新材料，其材料性質可因加入不同之物質而有很大的改變[1]。目前大都使用有機(如界面活性劑)與無機(如玻璃纖維、礦物、黏土等)混成物加入高分子基材中，來改善材料性質。所以它結合了有機高分子的可加工性、低介電性，與無機材料的強度、硬度、尺寸安定性。而奈米複合材料的性質特徵在於僅需

少量(約少於5 wt%)的奈米補強材存在下，物性及機械性質即大幅提昇，而且當奈米相粒徑越小時其補強加成效果越好，故奈米複合材料具有高硬度、高強度、熱穩定、尺寸安定性等性質。但其缺點就是奈米顆粒表面積巨大，又有很多未配對之電子對，故極易造成團聚效應(Aggregation Effect)，如此一來會使高分子基材之物性降低。

在以無機物添加入環氧樹脂系統中，填充劑與環氧樹脂界面作用力差，降低了系統的機械性質[2-5]。因而在本論文中導入新的奈米補強技術在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 ;以下簡稱POSS)與環氧樹脂進行共聚。將此奈米結構引進高分子基材中，可使無機結構透過可聚合官能基與高分子基材共價鍵結並且是分子層次的分散；如此不但相容性更佳，亦可將無機物獨特的耐熱性、耐氧化性以及尺寸安定性導入高分子基材中使其性質能有顯著的改善。

1-2 奈米複合材料(Nanocomposites)

奈米複合材料(nanocomposites)，此名詞首見在 1982-1983 年間由 Roy 及 Komarneni 等人所提出[6]。奈米粒子大小定義為 1~100nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)，而 1nm 大約等於 10 個氫原子大小，當其大小小至 10nm 以下時，因為正是 Debye Length 及室溫移動電荷波長之範圍，

量子效應(Quantum Effect)便顯現[7]。奈米粒子其相鄰原子的距離縮小，但凡得瓦力(Van Der Waal Force)作用力仍然存在，因此隨著粒子的縮小，暴露在底層的原子數相對於粒子總原子數的比例也增加；此外，其體積相對於分子大小略微巨大，因此奈米粒子具有相當大的比表面積，因此具有獨特的聲、光、電、磁、熱、及催化效應[8]。

奈米複合材料的性質特徵在於僅需少量(約少於5 wt%)的材料分散存在下，物性及機械性質便能大幅提昇，而且當分散相粒徑越小時其補強加成的效果越好，故奈米複合材料具有高硬度、高強度、超塑性、熱穩定、尺寸安定等性質。但奈米複合材料仍有存在部分需要改善的問題，例如奈米顆粒表面積巨大，有很多不飽和的配位原子，極易團聚，造成分散不均而降低物性，此外還需考慮無機奈米粒子與有機體間的界面作用力所造成的相分離現象[9-12]。

1-3 研究動機

在1987年日本豐田中央研究所首次發表尼龍6/黏土高分子奈米複合材料製備方法[13-16]，隨後又有Kato等發表插層PS/Clay複合材料[17]，由於上述研究所得的高分子奈米複合材料具有良好的特性所以也開啟了高分子奈米複合材料的研究。

當奈米粒子加入高分子材料中時，使得奈米粒子與高分子材料之

間產生非常強的界面相互作用，促使高分子材料之性能得以提昇。高分子複合材料，一般是把無機材料的強度、硬度、尺寸安定性及光電活性與有機高分子材料的韌性、可加工性及介電性質相結合起來，而得到同時具無機材料的剛性和有機材料的韌性之高性能複合材料。

高分子複合材料的發展可略分為三種方法：熔融共混、聚合複合及奈米複合[18]。前兩種方法的特徵在於以填充料的表面化學修飾來改善兩種材料間界面的相容性，從而間接地調整分散相(dispersion phase)在基體(matrix)中分散的均勻程度；而第三種方法則是在奈米尺度(1-100nm)統一解決分散相尺度大小和界面相容性的問題，混成兩種或兩種以上的材料所形成的新材料，具有許多獨特的性質在電子、磁性、光學元件、封裝材料及結構材料的應用上都極具發展潛力。

近年來最為廣泛研究的奈米複合材料是以高分子/黏土clay所組成的奈米複合材料為主[13-19]，主要是藉由插層(Intercalation)或剝離(Exfoliation)技術，分散於基材間，但是層間黏土通常需要經過界面活性劑處理後達到撐開層間距離，才能讓高分子進入層間，而奈米補強材與高分子基材之間的作用力是以物理性鍵結居多，如氫鍵或凡得瓦力而並非以共價鍵結的模式[20-23]。

而新型的高分子奈米複合材料是將比黏土Clay粒徑更為微小的奈米粒子與高分子進行聚摻[24-27]或導入具有可聚合官能基的奈米

粒子與高分子進行共聚合[28-31]，將此奈米結構引進高分子基材中，不但是將無機結構透過可聚合官能基與高分子基材共價鍵結，而且是分子層次的分散，如此不但相容性更佳，無機物獨特的耐熱性、耐氧化性以及尺寸安定性皆具有顯著的改善。

目前隨著電子產業的蓬勃發展對於高分子材料的需求也日益增加；在光電封裝與印刷電路板材料上最被廣為應用的高分子材料為環氧樹脂，因為環氧樹脂具有良好的機械性質與電氣與接著性[32]，但也存在一些缺陷存在，因此改良環氧樹脂也是目前業界與學界研究努力的方向。

在本論文中期望導入新型態的奈米粒子多面體倍半矽氧烷寡聚物，因為新型態的奈米粒子可經由修飾成為具有特殊官能基或可聚合官能基能與環氧樹脂進行聚摻或聚合反應形成環氧樹脂奈米複合材料並希望能進行一些環氧樹脂奈米複合材料的基礎研究，嘗試能更進一步的改善原本環氧樹脂的性質以符合現今產業的需求。

第二章 理論部分

2-1 環氧樹脂(Epoxy Resin)簡介

環氧樹脂(Epoxy Resin)是指在環氧化合物的分子結構中含有兩個或二個以上環氧基(Epoxyde group)的化合物總稱。由於環氧基的化學活性高在硬化劑的存在下可與環氧基進行開環聚合，成為三次元網狀構造的高分子化合物，是屬於熱固型硬化樹脂的一種。環氧樹脂(Epoxy Resin)自從1943年瑞士Giba-Geigy成功發展至今已有60年的歷史，由於環氧樹脂具有接著，耐腐蝕，耐候性佳，電氣性質良好及高尺寸安定性等優點，使其被廣泛的利用，如早期的塗裝材料、電絕緣材料、接著劑、土木建築中防腐蝕及強化材料等均有應用[32]。而目前在精密電子產業的封裝材料和奈米複合材料亦有廣泛的用途與發展性。

2-1.1 環氧樹脂(Epoxy Resin)的種類

環氧樹脂化學結構上的特點為分子鏈上具環氧基，但由於生成環氧基的方法、原料不同，製造方式不同，所得環氧樹脂種類也各異，可應用於不同場所。如要詳細分類有其困難性與複雜度存在，但若以一般性來加以分類，環氧樹脂大致上可分類為五類 [32,33]：

(I) Bisphenol A 型環氧樹脂 (BPA)

BPA型環氧樹脂如圖2-1-(I)所示，可分為液體、半固體與液體。在圖2-1-(I)之構造式中，n值從0至0.8為液體而混合其他環氧樹脂與奈米粒子可增強機械性質與耐熱性等性質。

(II) Bisphenol F 型環氧樹脂 (BPF)

BPA型環氧樹脂如圖2-1-(II)所示，在n值為0.1左右時為液體其最大的特徵為低黏度。當n值為2~4的固體BPA型環氧樹脂其機械性質與加工性較佳。

(III) Novolac型環氧樹脂

Novolac型環氧樹脂具有兩種形式(1) Phenol Novolac型環氧樹脂(2) Cresol Novolac型環氧樹脂如圖2-1-(III)所示。Novolac型環氧樹脂是多官能基環氧樹脂，硬化後的架橋密度高，具有高耐熱及耐藥性，缺點過於脆硬。

(IV) 溴化環氧樹脂


溴化環氧樹脂主要可分為(1)四溴化BPA型(2)溴化Phenol Novolac型(3) 溴化環氧樹脂改質型，而大部分的溴化環氧樹脂都以四溴化BPA(TBBPA)如圖2-1-(IV)為原料，因為其具有較高的可撓性與

耐熱性。

(V) 特殊型環氧樹脂

隨著科技技術的迅速發展對於環氧樹脂的要求也日益增加，伴隨著也發展了其他特殊型環氧樹脂如(1)萘系環氧樹脂(2)Bisphenol S型環氧樹脂(3)三、四官能基型環氧樹脂(4)含有imide基環氧樹脂，目的都是在增加環氧樹脂的耐熱性與耐水性與增加韌性和降低膨脹係數達到目前封裝材料

2-1.2 環氧樹脂(Epoxy Resin)的改質



環氧樹脂在工業界使用的原料多為液體狀態，於使用使混入硬化劑進行硬化反應，而環氧樹脂在硬化後，因為交聯密度的增加而有易脆與韌性降低的現象發生，因此在1968年開始有McGarry及Willner等人利用具有反應性末端基的液態橡膠來改質環氧樹脂[34]。環氧樹脂的改質除了在增韌性上有持續的研究外，在1994年Pinnavaia及Giannelis使用蒙脫土(montorillonite)和DGEBA系的環氧樹脂發展出有機黏土/環氧樹脂奈米複合材料[35,36]，提高了環氧樹脂熱性質與機械性質。1998年Pinnavaia以環氧樹脂摻混彈性體與蒙脫土形成奈米複合材料使得環氧樹脂具有高韌性與機械性質[37]。因此，奈米粒子的導入所組成的奈米複合材料，使得環氧樹脂的應用性提昇更能符合

目前封裝材料的需求。

2-2 多面體倍半矽氧烷寡聚物(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS)簡介

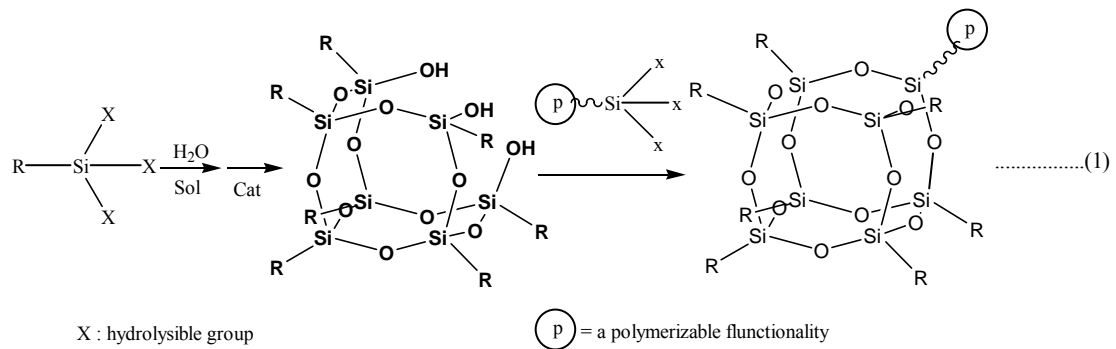
最早在1900 年代，Kipping 利用水解矽烷化合物縮合聚合得到聚矽氧烷(Silsesquioxanes) [38]，直到1960 時才又被Brown 與Vogt 重新建立起較完整的合成方法[39,40]。在1994 年美國空軍研究實驗室(US Airforce Research Laboratory)為了發展較輕及較高性能的高分子材料，選擇了已有30 幾年發展歷史聚矽氧烷化合物，並投入六年的資金與人力，設計出一系列POSS結構並開始量產。

2-2.1 多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)的定義與製備

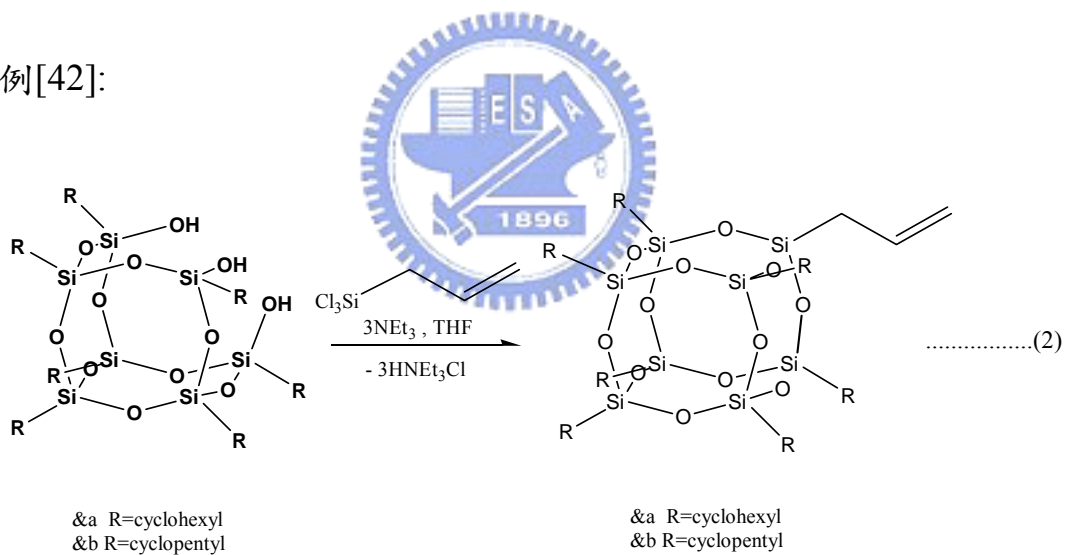
矽氧烷(Silsesquioxanes)，因為每一個Si 原子上接了三個O，所以又叫T型樹脂，其主要分子式為 $\text{RSiO}_{1.5}$ ，又可分成梯狀(Ladder)與多面體(Polyhedron)結構，而多面體結構又細分成如圖2-2中所示[41]。此外，透過水解與縮合聚合矽烷類單體，再加上不同合成條件亦可得到不同之多面體矽氧烷寡聚物(POSS)。

目前矽氧烷(Silsesquioxanes)之研究皆是以利用六面體(T_8)為主要研究對象，故從1990 年代以來，一系列的相關合成方法皆是針對此

T₈ 結構來做探討，並提高其產率。原則上目前方法是先透過水解合成出T₇ 結構後，再利用其它矽烷類官能基與之縮合反應成T₈ 結構，如下方程式[42]:



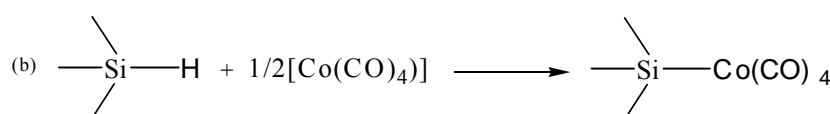
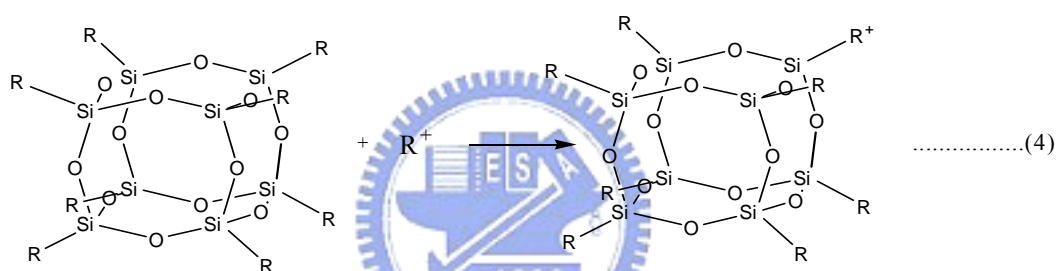
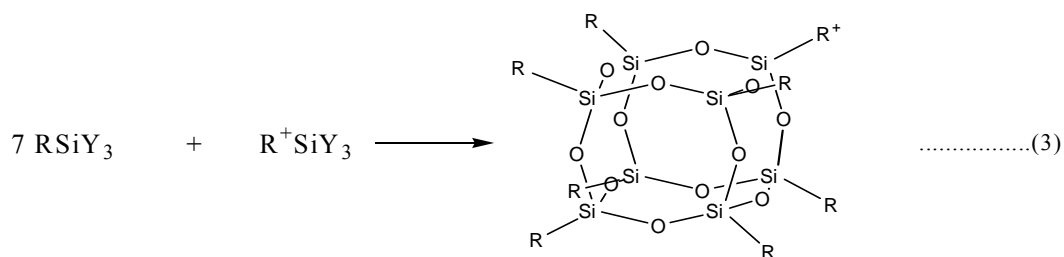
範例[42]:



此種方法又叫corner-capping，由美國加州大學Feher 教授研究出來，利用-OH 基縮合反應性高的特性，是目前最有效率的合成方法，擺脫以前合成T₈ 費時幾天甚至幾星期且產率低(<10%)的缺點;其中第一步的水解反應較難控制，需利用適當的矽烷單體與水的比例，才能得到產率較高且純的T₇多面體，否則最後可能得到類似sol-gel 網狀結

構，而且反應過程需在乾燥箱中進行，以免矽氧烷接觸空氣而劇烈反應。而合成 T_7 多面體方面，Feher更發展出多種方法[43-47]。

除上述方法可以得到 T_8 多面體外，又可以利用下列幾種合成方法(3)、(4)得到[48]:



方程式(3)中顯示出直接使用 7:1 比例之矽烷類單體比，可得較佳之 T_8 多面體，如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ [49]。而方程式(4)中，利用現有的 T_8 ，置換成別種基團，如上述合成方法[(2)-(a)] $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12} + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ [50]，使用的是 H_2PtCl_6 觸媒。而除了可接上有機基團外，也有前人研究使其接上金屬基團[51]，如上述合成方法[(4)-(b)] 中所示；但是上述兩種方式取得的 T_8 反應皆同時產生其它如

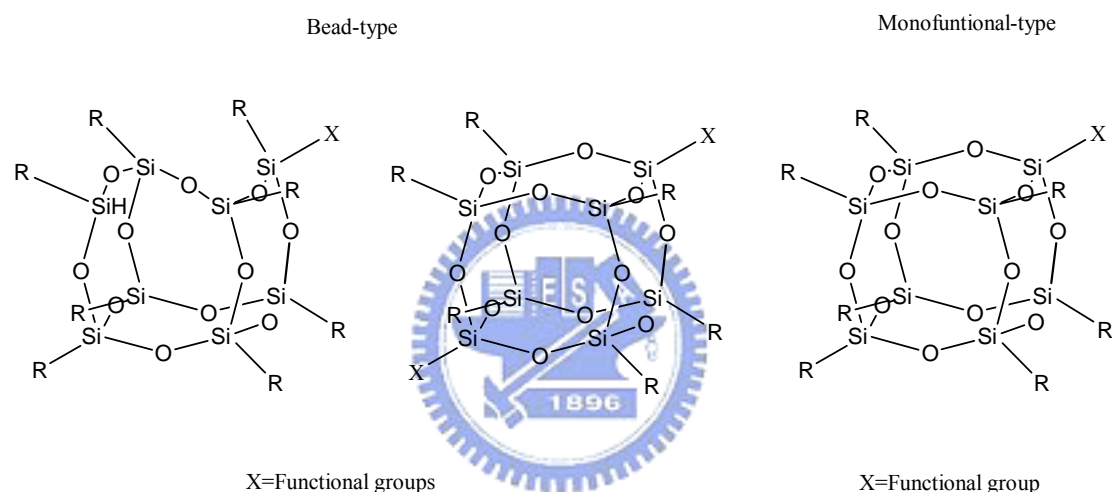
附圖 2-2 之副產物，唯有 corner-capping 方法才能得到較純且產率高單官能基的 T_8 多面體結構。

2-2.2 多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與其它填充料之比較

在 2-2-1 小節一開始提到，高分子填充材演進歷程，直到 POSS 發展才有以化學共價鍵結形成奈米複合材料，其餘如有機黏土、玻璃纖維等填充料，均屬於物理性摻合，並無直接與高分子基材鍵結。POSS 單體寡聚物目前主要以美國 Hybrid Plastics 公司所量產的產品為主，其應用性目前還不是很廣；原因無他，因為 POSS 與高分子基材共聚後在某一些高分子系統仍然有一些缺陷存在，如 T_m 、 T_g 下降、產率低以及無明顯之性質變化。不過大致上來說，POSS 材料與其它填充料之特性比較，可用表 2-1 說明。總結來說，POSS 奈米材料之應用性廣，其混成材料具以下大致特性：1.高耐熱溫度 2.增高玻璃轉移溫度 (T_g) 3.低可燃 4.低密度 5.增加氧氣通透性 6.低熱傳導性 7.針對熱塑性與熱固性高分子均可設計 8.增加混和均勻度 9.抗氧化 10.改變機械性質 11.低黏度 12.低磨耗性，所以目前還有許多未知現象亟需探討研究。

2-2.3 多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子共聚方式

目前POSS 與高分子共聚方式主要分為兩大方向[52]，一是POSS 帶有兩個相同之雙官能基，與高分子共聚後將 T_8 結構直接形成主鏈型態(bead-type)，二是使用與高分子基材相同之單官能基， T_8 結構接在側鏈上，直接進行共聚(one functional-type)。



其中較容易控制共聚反應為含有單官能基類型，我們可以利用上節提到之方法[53]，製備所需之POSS 單體，再與高分子基材進行共聚。而主要的共聚方法其優缺點請參考附表2-2，目前文獻上有利用金烯觸媒 (metallocene catalysis)[54,55,56]、開環聚合 (ring opening methathesis)[57,58]、縮合聚合(condensation)[59,60]、傳統自由基(free radical)[61,62]以及最近較熱門的原子轉移自由基(atom transfer radical)[63,64]聚合方式，所以POSS 幾乎可適用於現有各種合成方

法，產業界不需改變目前之製程，故POSS 的發展性由此可見。

2-3 環氧樹脂(Epoxy Resin)在低介電材料之應用

2-3.1 時間延遲(RC delay)與介電係數(dielectric constant)

隨著積體電路的持續發展，對於元件尺寸的縮小化與增加運作速度的要求將會更為嚴格。目前為了使積體電路元件更有效率的運作多採用多層導體連線的技術，但傳統的二氧化矽介電材料(介電值約 3.9)在進入次微米元件技術領域時，會因為產生寄生電容影響層導體連線中信號傳遞延遲 (RC-delay) 以及相互間訊號干擾效應 (cross-talk)[65]，造成積體電路元件效率的降低。

時間延遲可由圖 2-4 加以說明，一條金屬導線在其四週被介電材料以及金屬導線所包圍，此導線的時間延遲可用 τ 表示：

$$\tau = RC = 2\rho\varepsilon_0 \left[\frac{4L^2}{P^2} + \frac{L^2}{T^2} \right]$$

其中 ρ 是金屬導線的電阻率， ε 是相對介電係數(空氣為 1， SiO_2 為 3.9)， L 是金屬導線的長度， T 是金屬導線的高度， P 是兩金屬導線的距離。隨著製程的微縮以及線路複雜度的提昇，要縮小 L 以及提高 P 、 T 有相當的難度，因此要降低時間延遲最好的方法便是降低 ρ 、 ε [66,67]。

2-3.2 低介電性環氧樹脂之應用

環氧樹脂被廣泛的運用在許多電子零件材料上，像印刷電路板、封裝材料、特殊的遮蔽塗裝等。以印刷電路板為例，為了增加訊號的傳遞印刷電路板上的配線需減短化，所使用的材料也必須低介電率化。因此基板材料的介電率減低可以增加信號傳遞的速度，此外由於配線長度的縮短與高密度配線可使基板電路細微化，而將低介電率材料用於多層基板可使厚度降低增加應用範圍[68]。

目前已有一些具低介電常數的熱固型樹脂被開發出來，如 bismaleimides(雙馬來醯亞)、bisbenzocyclobutenes(雙苯基環丁烯)及 cyanate ester(氰酸鹽酯)等[69]，但在使用時仍有高吸水率並促使塑化現象發生，造成介電常數升高與化學鍵結水解及耐熱性降低等缺點產生。因此對於電子零件縮小化的需求，開發具有低介電常數、高玻璃轉移溫度、易加工性與高經濟性的環氧樹脂是許多研究與努力的方向之一。

表2-1 多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與其它填充料之特性比較

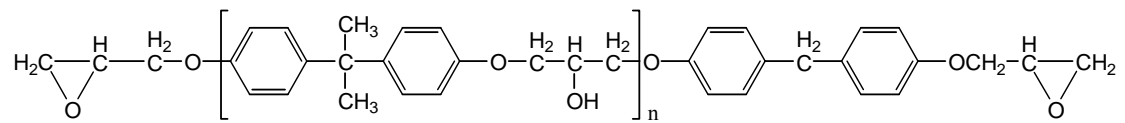
	POSS	有機黏土	填充材
材料摻混型態	POSS 奈米分子直接與高分子共聚	處理過之有機黏土再與高分子摻混	玻璃纖維或其它奈米粉體與高分子摻混
粒徑大小	1~3nm	>10nm	>20nm
密度	低	中	高
吸水性	X	O	O
熱穩定性	O	O	O
殘存金屬	X	O	O
生物相容性	O	X	O
氧氣穿透性	高	低	低
可回收性	O	X	X
摻混特性			
分散性	高	低	低
熔融摻混	O	O	X
接側鏈	O	X	X
共聚性	O	X	X
摻混後性質			
T _g	明顯上升	微小變化	微小變化
硬度	增加	多變	多變
熱穩定性	增加	增加	增加
耐衝擊性	增加	多變	多變
成膜性	O	X	X
抗腐蝕性	O	X	X

資料來源: <http://www.hybridplastics.com/>

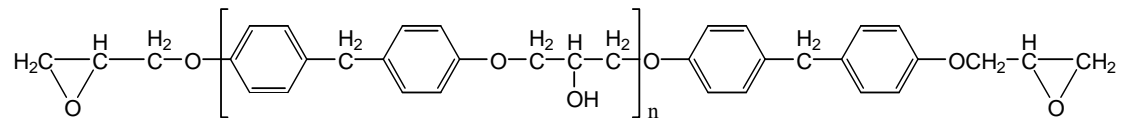
表2-2、多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子共聚方式優缺點

聚合方式	優點	缺點
金烯觸媒 (Metallocene)	<ol style="list-style-type: none"> 1.較高的烯烴官能基活性 2.立體規則選擇性之控制 3.可得較高分子量 	<ol style="list-style-type: none"> 1.不能聚合極性官能基 2.立體障礙高，產率低 3.觸媒易怕接觸空氣
開環聚合 (ROMP)	<ol style="list-style-type: none"> 1.可聚合含有極性官能基 2.適用環狀官能基 	<ol style="list-style-type: none"> 1.需再氫化，步驟多 2.高T_g不易達到
縮合聚合 (Condensation)	<ol style="list-style-type: none"> 1.適用Bead-type 2.反應簡單 	<ol style="list-style-type: none"> 1.應用範圍小，只能與特定高分子共聚
傳統自由基 (Free Radical)	<ol style="list-style-type: none"> 1.適用烯烴官能基 2.反應簡單 	<ol style="list-style-type: none"> 1.反應時間較長
原子轉移自由基 (ATRP)	<ol style="list-style-type: none"> 1.適用烯烴官能基 2.活性聚合 	<ol style="list-style-type: none"> 1.反應時間較長 2.觸媒易怕接觸空氣

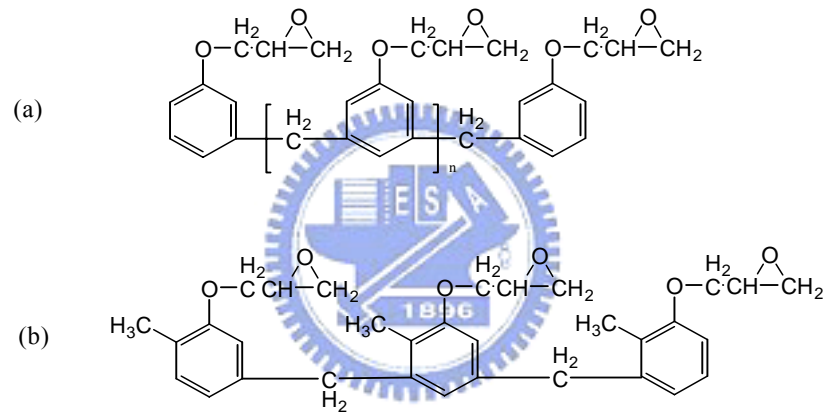
(I)



(II)



(III)



(IV)

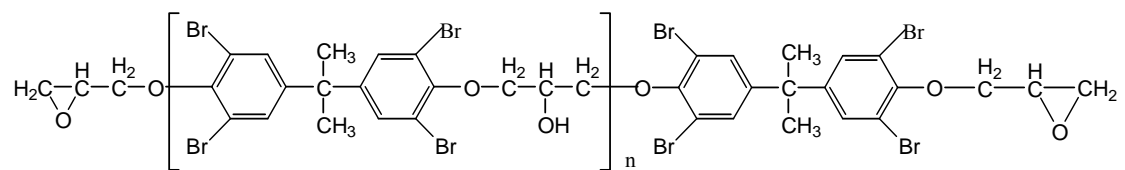


圖 2-1 環氧樹脂的種類 (I) Bisphenol A 型環氧樹脂 (BPA), (II) Bisphenol F 型環氧樹脂 (BPF), (III) (a) Phenol Novolac 型環氧樹脂 (b) Cresol Novolac 型環氧樹脂, (IV) Tetrabromo Bisphenol A 型環氧樹脂。

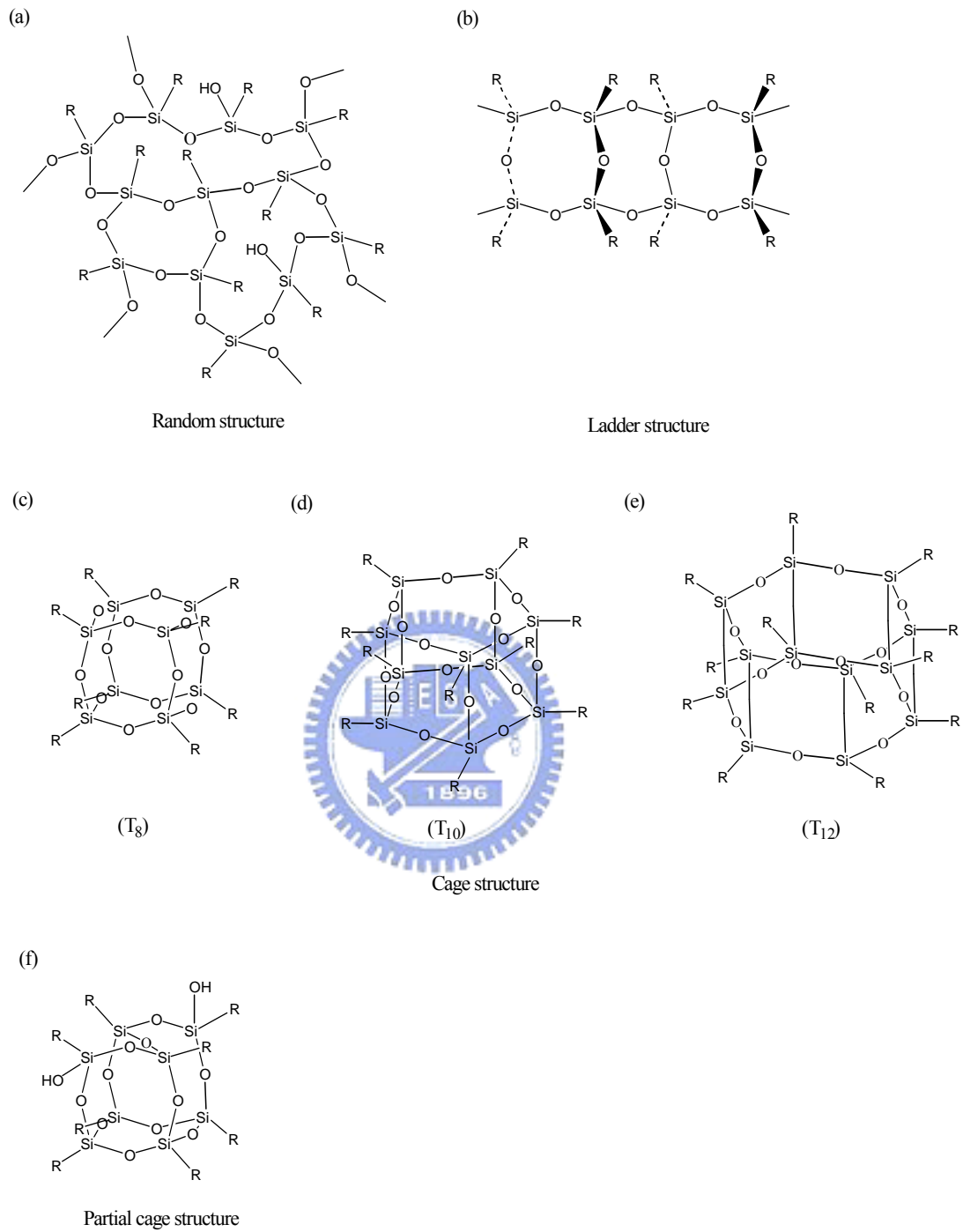


圖 2-2 多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)之結構，(a) Random structure；(b) Ladder structure；(c),(d),(e) Cage structure；(f) partial cage structure。

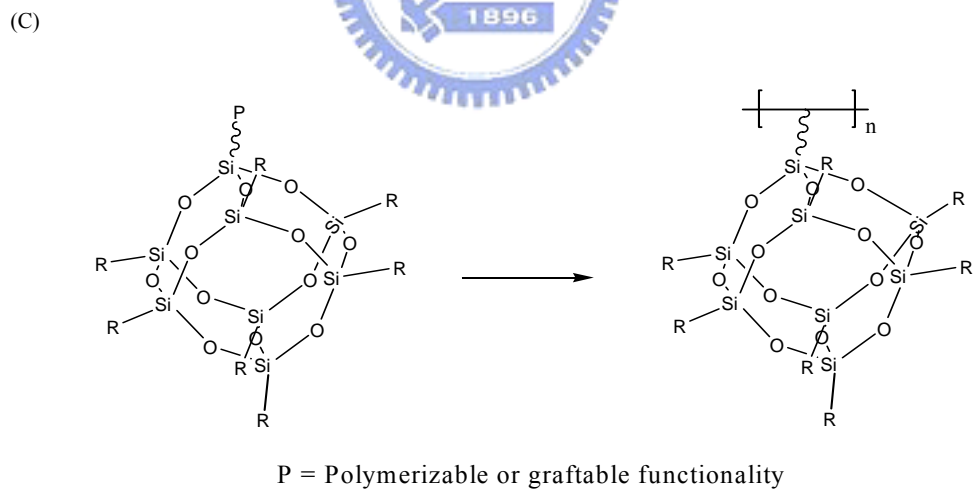
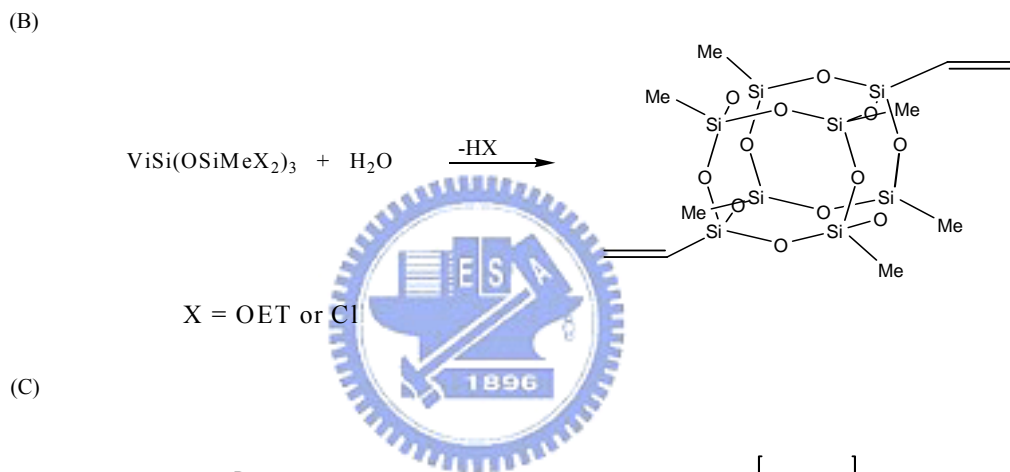
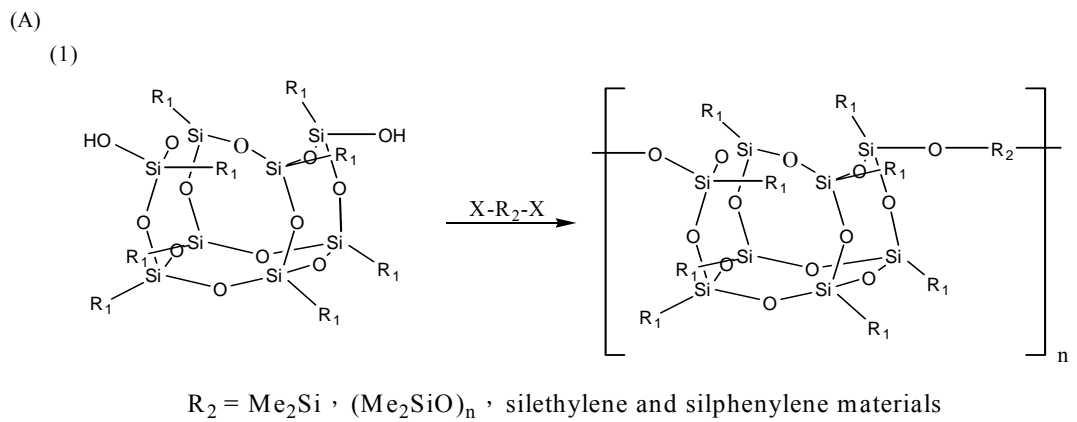
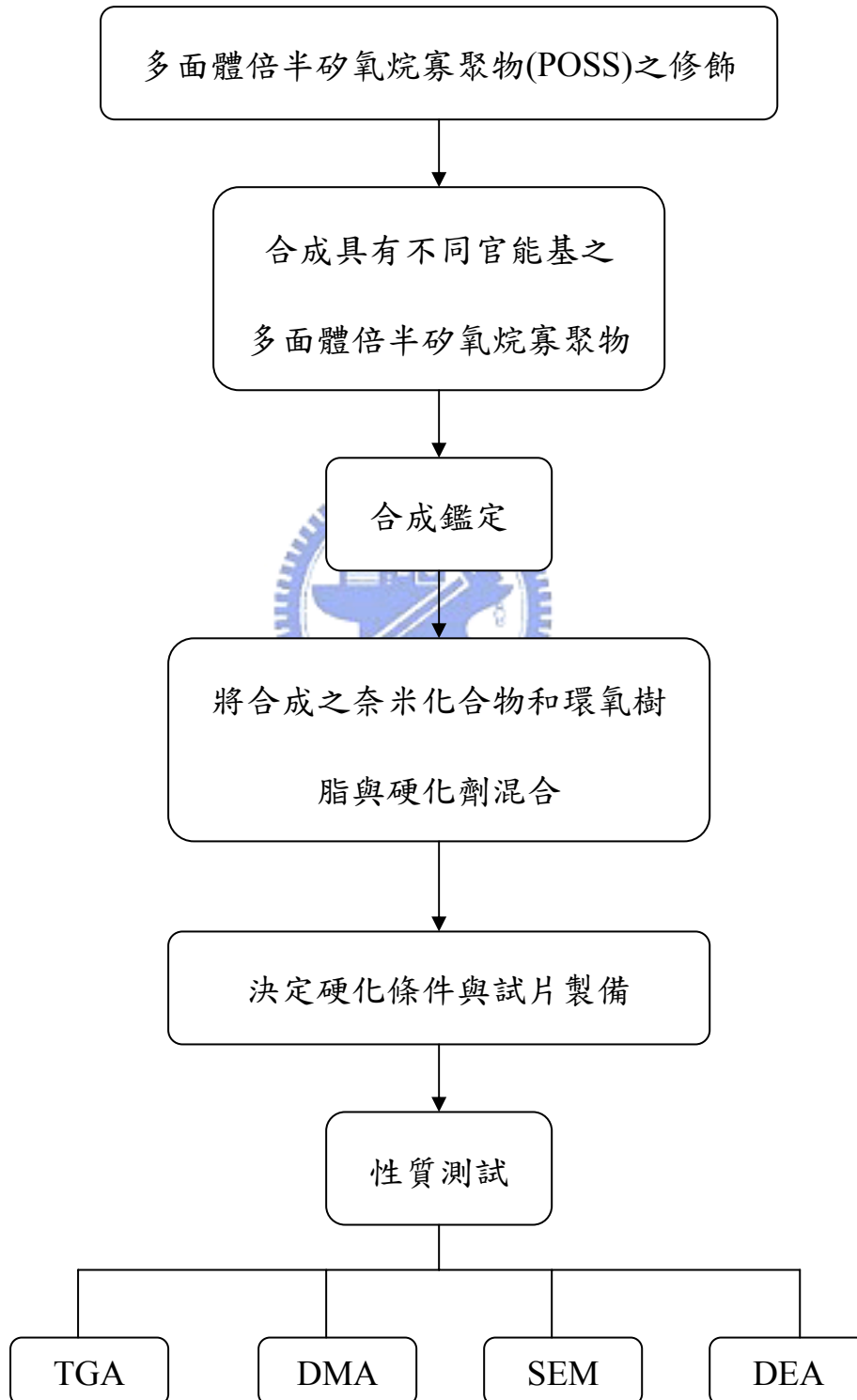


圖2-3 多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子基材共聚型態
 (a), (b) Bead-type ; (c) One functional-type

第三章 實驗部分

3-1 實驗流程



3-2 實驗藥品

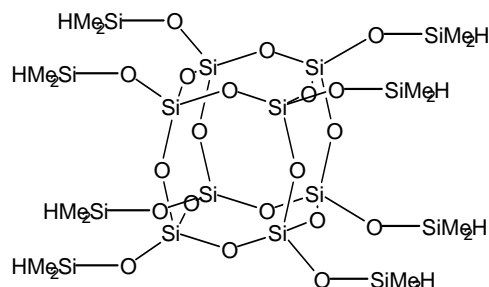
1. Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane(Q₈M₈^H)

化學式: (HMe₂SiOSiO_{1.5})₈

分子量: 1017.99

熔點: 250°C

來源: Hybrid Plastics 製造

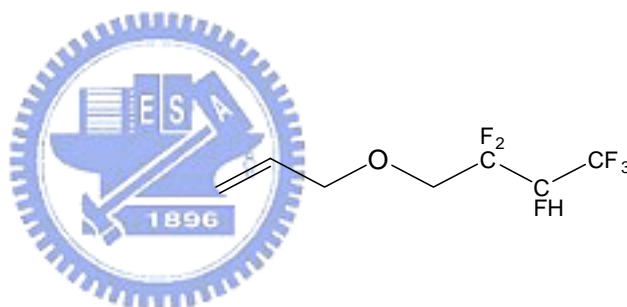


2. Ally 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl ether (AHFPE)

化學式: C₆H₆F₅O

分子量: 208.10

沸點: 86-89°C



3. Allyl glycidyl ether(AGE)

化學式: C₆H₁₀O₂

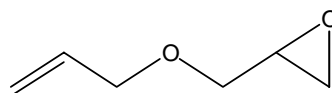
分子量: 114.14

熔點: -100°C

沸點: 154°C

密度: 0.962

來源: 東京化成(TCI)製造



4. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane complex [Pt(dvs)]

化學式: $C_8H_{18}OPtSi_2$

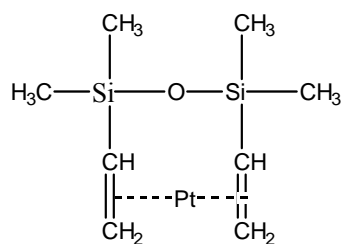
分子量: 381.5

熔點: 12-13 °C

沸點: 138°C

密度: 0.855(in solution in xylenes)

來源: Aldrich 製造



5. 甲苯(Toluene)

化學式: C_7H_8

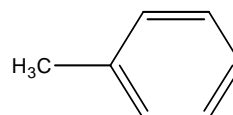
分子量: 92.14

熔點: -95°C

沸點: 110.6°C

密度: 0.86

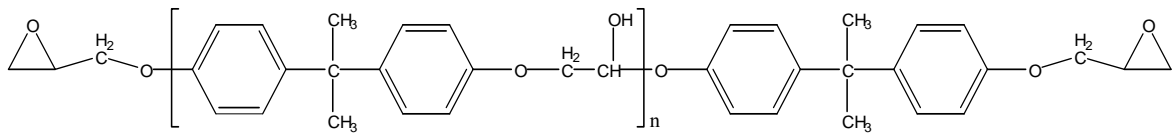
來源: TEDIA 製造



6. DGEBA 型環氧樹脂

環氧當量: (EEW) = 190g/eq

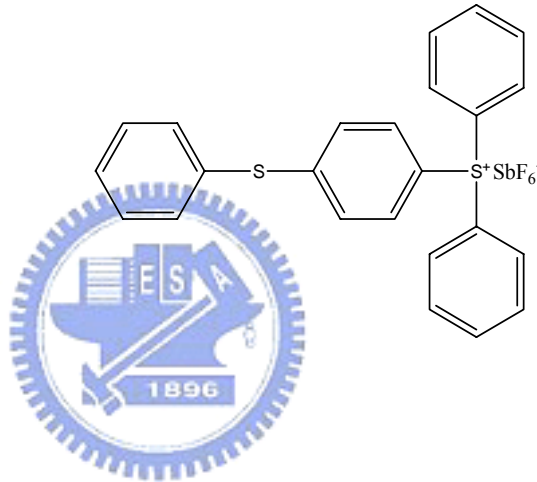
來源: Dow Chemical Company 製造



7. Triarylsulfonium hexafluoroantimonate (UVI 6974, Photoinitiator)

密度: 1.39

來源: Union Carbide Company 製造



8. Acetone

化學式: C_3H_6O

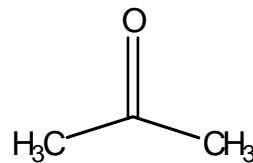
分子量: 58.08

熔點: $-94^{\circ}C$

沸點: $56^{\circ}C$

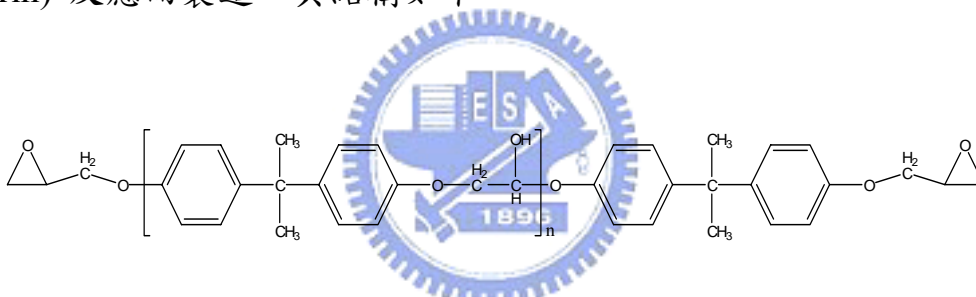
密度: 0.79

來源: Aldrich 製造



3-3 環氧樹脂的配方與製備

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。此類型環氧樹脂是在鹼的存在下，使雙酚 A (Bisphenol A) 與環氧-[1,2] -氯-[3] 丙烷 (epichlorohydrin) 反應而製造，其結構如下：



n 值可因反應條件而變化，從 n 值為 1 以下的液態樹脂到 n 值約15 的固態樹脂，有各種不同分子量的市售產品。由環氧樹脂的分子結構觀之，Diglycidyl 部份愈長，則樹脂的柔軟性愈佳。

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。環氧樹脂的硬化劑可依反應機構、硬化溫度、化學結構而加以分類[32]。

本研究所使用之硬化劑以陽離子聚合光起使劑為主，因為其反

應速率快所需時間短，在工業製程應用上具有較佳的競爭優勢。光起始劑中以 Diaryliodonium salts ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$) [70,71]與 Triarylsulfonium salts ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$) [72,73]應用較廣，因為其具有高度光敏感性與優異的熱穩定性。光起始劑中的光吸收物種為有機陽離子，其迅速行光分解 (photolysis)反應產生強質子酸，造成陽離子開環聚合反應進而形成交聯結構。

3-4 奈米粒子的修飾與製備

3-4.1 Octakis(dimethylsilyloxypropylglycidyl ether)silsesquioxane(OG)的合成



在本研究中，計劃將不同比例的多面體倍半矽氧烷寡聚物(OG)加入環氧樹脂(DGEBA)中，以OG上的環氧基與環氧樹脂共聚，研究其性質的改變，因此需先將環氧基成功的接到 Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$)上，在此，我們使用 Pt(dvs)當矽氫化(Hydrosilylation)反應的催化劑，以加速反應速率。其反應如圖 3-1 而實驗步驟如下：

1. 秤取(1g, 0.982mmole)Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane 及 15ml Toluene 於 100ml 雙頸瓶中加熱至 80°C 。

- 2.將 Allyl glycidyl ether 1.2ml 以針筒慢慢打入雙頸瓶中。
- 3.並加入 Pt(dvs)1 滴當催化劑。
- 4.過一段時間後，以針筒吸取反應中的溶液，用FT-IR測試Si-H的吸收峰(2140cm^{-1} 附近)是否還存在。
- 5.待 Si-H 的吸收峰消失後(完全反應需 5 小時)，冷卻至室溫後，將溶液通過 silica gel，以去除催化劑。
- 6.將所得溶液以迴旋蒸發儀抽乾並收集於樣品瓶中，用真空烘箱在 100°C 下去除多餘的 Allyl glycidyl ether。
- 7.最後得液狀 OG 1.72g(90%)。

3-4.2 Octakis (dimethylsiloxyhexafluoropropyl,propylglycidyl ether) silsesquioxane(OFG) 的合成

本研究中，計劃將不同比例的多面體倍半矽氧烷寡聚物 (OFG) 加入環氧樹脂(DGEBA)中，以OFG上的環氧基與環氧樹脂共聚，研究其性質的改變，因此需先將環氧基與含氟基成功的接到 Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$)上，在此，我們使用 Pt(dvs)當矽氫化(Hydrosilylation)反應的催化劑，以加速反應速率。其反應如圖3-2所示而實驗步驟如下：

- 1.秤取(1g，0.98mmole) Octakis(dimethylsilyloxy) silsesquioxane

- 及 15ml Toluene 於 100ml 雙頸瓶中加熱至 80°C。
2. 將 AHFPE (0.625ml, 3.92 mmol) 以針筒慢慢打入雙頸瓶中。
 3. 並加入 Pt(dvs) 5 滴當催化劑。
 4. 過一段時間後，以針筒吸取反應中的溶液，用 FT-IR 測試 Si-H 的吸收峰(2140cm⁻¹附近)是否還存在。
 5. 待 Si-H 的吸收峰存在並無減少現象(反應約需 4 小時)。
 6. 將 Allyl glycidyl ether 0.465ml 以針筒慢慢打入雙頸瓶中。
 7. 過一段時間後，以針筒吸取反應中的溶液，用 FT-IR 測試 Si-H 的吸收峰(2140cm⁻¹附近)是否還存在。
 8. 待 Si-H 的吸收峰消失後(完全反應需 4 小時)，以去離子水為 non-solvent 去除殘餘的 AHFPE。
 9. 將所得溶液以迴旋蒸發儀抽乾並收集於樣品瓶中，用真空烘箱在 100°C 下去除多餘的 Toluene 及殘留的 Allyl glycidyl ether。
 10. 最後得液狀 OFG = 1.63 g (72%)。

3-5 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料的製備

本研究是先將等量的 DGEBA 型環氧樹脂混合不同比例的多面

體倍半矽氧烷寡聚物(OG、OFG)並加入等量的光起始劑(Photoinitiator)進行紫外光硬化(UV Curing)反應及熱硬化反應後形成多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料。

3-5.1 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)之製備

1. 先將五個樣品瓶用鋁箔紙包好，防止光線進入。
2. 將 DEBGA、OG、UVI6974 和 10ml Acetone 先加到樣品瓶中(詳細的 DGEBA、UVI6974、OG 組成請參考表 3-1)，以磁石攪拌 24 小時。
3. 以旋轉蒸發儀除去樣品瓶中之 Acetone，並以均質機(21000 轉/分)攪拌 20 分鐘。
4. 將 OG0/DGEBA ~ OG15/DGEBA 五個樣品放置於超音波振盪池中 30 分鐘並於真空烘箱中(25°C)抽氣 1 小時，以去除氣泡，即得混合均勻的樣品。
5. 將 OG0/DGEBA ~ OG15/DGEBA 五個樣品用 600 μ m 的刮刀在投影片上刮出一薄膜，之後馬上放入 UV Crosslinker($\lambda_{\max} = 365\text{nm}$ ，能量強度為 0.12J)進行 UV Curing 反應，反應時間為 70 分鐘，此為 precured。

6. 將 precured 後的薄膜撕下，以 180°C 烘烤 120 分鐘，進行 postcured。
7. 之後可得平坦且透明的薄膜。

3-5.2 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OFG/DGEBA)之製備

1. 先將五個樣品瓶用鋁箔紙包好，防止光線進入。
2. 將 DEBGA、OFG、UVI6974 和 10ml Acetone 先加到樣品瓶中(詳細的 DGEBA、UVI6974、OFG 組成請參考表 3-2)，以磁石攪拌 24 小時。
3. 以旋轉蒸發儀除去樣品瓶中之 Acetone，並以均質機(21000 轉/分)攪拌 20 分鐘。
4. 將 OFG0~OFG15 五個樣品放置於超音波振盪池中 30 分鐘並於真空烘箱中(25°C)抽氣 1 小時，以去除氣泡，即得混合均勻的樣品。
5. 將 OFG0/DGEBA~OFG15/DGEBA 五個樣品用 600 μ m 的刮刀在投影片上刮出一薄膜，之後馬上放入 UV Crosslinker($\lambda_{\max} = 365\text{nm}$ ，能量強度為 0.12J)進行 UV Curing 反應，反應時間為 70 分鐘，此為 precured。
6. 將 precured 後的薄膜撕下，以 180°C 烘烤 120 分鐘，進行 postcured。
7. 之後可得平坦且透明的薄膜。



3-6 薄膜之密度量測

利用重量百分比計算與阿基米得原理分別對薄膜材料進行理論密度與整體密度量測，藉由兩者關係可以推算出薄膜的孔隙度。

(a) 薄膜之整體密度(Bulk Density)量測

將薄膜裁成一小塊，置於空氣中之稱盤上，得到空氣中薄膜的重量。另外採用的溶劑為Heptane，再將薄膜置於溶中之稱盤上，得到薄膜在溶液中的重，再經由換算公式可得到薄膜的整體密度(Bulk Density)。計算公式如下：

$$\rho_{bulk} = \frac{W_A}{W_A - W_B} \times \rho_0$$



ρ_{bulk} : 薄膜材料整體密度

W_A : 薄膜材料空氣中之重量

W_B : 薄膜材料在溶液中之重量

ρ_0 : 溶液之密度

(b) 薄膜之理論密度(Theoretical Density)量測[70]

薄膜複合材料之理論密度可以經由複合材料內組成分子之各別理論密度與各別組成分子在複合材料內的重量百分比計算而得。

3-7 實驗儀器原理及操作程序

(1) 微差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

操作程序: 使用Du-Pont DSC-9000 機型。取5~10 毫克之樣品放入鋁盤中，利用壓盤機密封。起始溫度為30°C，第一次掃描先每分鐘升溫20°C 至200°C，再用液氮降回室溫，第二次掃描每分鐘升溫10°C 至200°C 並記錄熱焓變化與溫度的關係。

(2) 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

操作程序: 使用Seiko TG/DTA 200 機型。樣品5~10 毫克放入白金盤中，在通氮氣的環境下，從室溫每分鐘10°C 升溫速率至800°C 並記錄熱重損失與溫度的關係。

(3) 傅立葉轉換紅外光光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

操作程序: 使用機型為Nicolet Avatar 320 機型。將樣品10 毫克溶於1mL 溶劑中，把溶液滴到溴化鉀(KBr)鹽片上，再烘乾溶劑即可掃描光譜。在通入氮氣的環淨下，掃描次數32 次，解析度1 波數(cm⁻¹)，範圍400~4000 波數。

(4) 液態核磁共振儀(Solution Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

操作程序： ^1H 與 ^{13}C 使用 Varian Unitynova 500 機型。樣品取 200~300 毫克溶於氘溶劑(d-solvent)中，實驗參數如下： ^{13}C -NMR at 75.4 MHz，掃瞄4048 次，溫度 20°C ，Broad-Band Decoupling。 ^1H -NMR at 300.1 MHz，掃瞄64 次，溫度 20°C 。

(5) 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

操作程序：使用機型為TA Instrument, Inc. DMAQ800 將試片做成約長40mm、寬5mm、厚度小於2mm之大小，升溫速率每分鐘 5°C ，頻率1Hz，由 30°C 升溫到 220°C 。

(6) 介電分析儀(Dielectric Analyzer, DEA)

操作程序：使用機型為 TA Instrument, Inc. DEA2970；將成膜後的樣品切 25mm × 25mm 的大小，至於 DEA 的夾具中，在固定頻率下(100kHz)，測量其在 25°C 的介電常數(Dielectric constant)。

(7) 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electronic Microscope, SEM)

操作程序：使用機型型號為Hitachi Co. S-4700i 高解析度場發射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀(EDS)；將試片以液態氮急速冷卻後淬斷，淬斷面以真空蒸鍍一層金粉後觀察。

(8) 穿透式電子顯微鏡(TEM)

操作程序：將環氧樹脂奈米複合材料以奧地利 Leica 公司之 Ultracut Uct超薄切片機以鑽石刀切至厚約 90 nm 之試片，並將所切之試片以鍍碳銅網撈起固定，即可利用日本 JEOL 公司之 EOL-2000FX 型之電子顯微鏡進行觀察，其加速電壓為 200 kV。



表3-1 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(DGEBA/UVI-6974/OG)的組成列表

樣品編號	DGEBA/UVI6974/OG 組成 (重量比)	
OG0	DGEBA : UVI 6974 : OG = 100 : 5 : 0	(phr)
OG3	DGEBA : UVI 6974 : OG = 100 : 5 : 3	(phr)
OG5	DGEBA : UVI 6974 : OG = 100 : 5 : 5	(phr)
OG10	DGEBA : UVI 6974 : OG = 100 : 5 : 10	(phr)
OG15	DGEBA : UVI 6974 : OG = 100 : 5 : 15	(phr)

表3-2 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(DGEBA/UVI-6974/OFG)的組成列表

樣品編號	DGEBA/UVI6974/OFG 組成 (重量比)	
OFG0	DGEBA : UVI 6974 : OFG = 100 : 5 : 0	(phr)
OFG3	DGEBA : UVI 6974 : OFG = 100 : 5 : 4	(phr)
OFG5	DGEBA : UVI 6974 : OF G= 100 : 5 : 6.7	(phr)
OFG10	DGEBA : UVI 6974 : OFG = 100 : 5 : 13.3	(phr)
OFG15	DGEBA : UVI 6974 : OFG = 100 : 5 : 20.1	(phr)

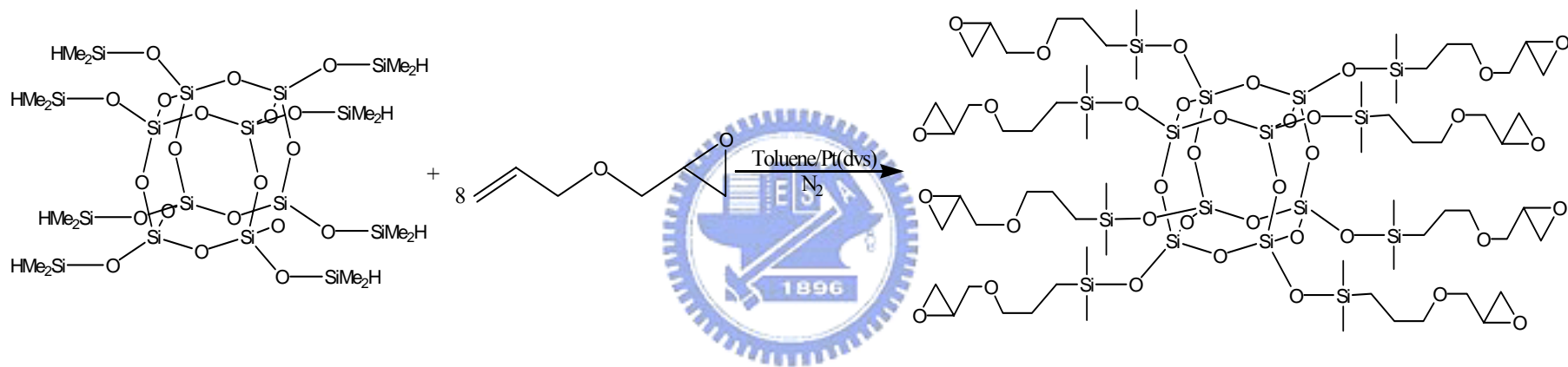


圖 3-1 OG 化合物之合成反應圖

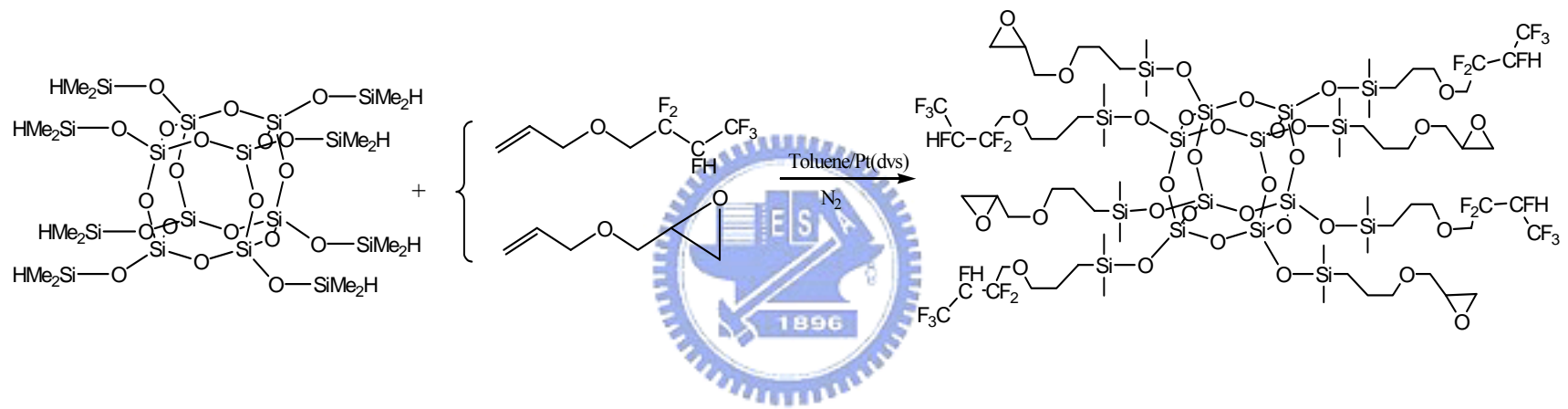


圖 3-2 OFG 化合物之合成反應圖

第四章 結果與討論

本章主要是利用數種儀器來鑑定與分析所合成的多面體倍半矽氧烷寡聚物 Octakis(dimethylsiloxypropylglycidyl ether) silsesquioxane (OG)和 Octakis (dimethylsiloxyhexafluoropropyl,propylglycidyl ether) silsesquioxane (OFG)，並研究此二種奈米化合物分別與環氧樹脂 (Diglycidyl Ether of Bisphenol A, DGEBA)交聯所形成之多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料的熱性質、相形態與介電性質。

4-1 Octakis(dimethylsiloxypropylglycidylether)silsesquioxane(OG)的鑑定與分析

具八個環氧基之多面體倍半矽氧烷寡聚物(OG)的合成是利用矽氫化 (Hydrosilylation) 反應將 Allyl glycidyl ether(AGE) 單體接在 Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane ($Q_8M_8^H$)單體上並經由傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)來確認反應是否完成，將OG純化後，再利用 FT-IR與核磁共振光譜儀(NMR)來做進一步的分析。

4-1.1 傅立葉紅外光光譜儀鑑定

圖 4-1 所顯示為合成的OG與反應物 $Q_8M_8^H$ 單體及AGE單體的紅外線光譜圖，由圖中純化後OG的紅外線光譜圖可用來判斷反應是否

完成，當反應完成時Si—H的伸縮振動將會消失，由圖中 $Q_8M_8^H$ 單體的紅外線光譜圖可看出 $\nu_s(\text{Si—O})$ 的吸收峰為 1100cm^{-1} ， $\nu_s(\text{Si—H})$ 的吸收峰為 2140cm^{-1} ；圖中AGE單體的紅外線光譜圖可看出 $\nu_s(\text{C=C})$ 的吸收峰約為 1640cm^{-1} ；圖中OG的紅外線光譜圖可看的出環氧基的的吸收峰約在 915cm^{-1} ，而圖中 $Q_8M_8^H$ 單體的紅外線光譜在 915cm^{-1} 也有一個吸收峰，其為 $\delta_s(\text{Si—H})$ 。

因此在利用FT-IR鑑定反應是否成功需從兩方面下手，其一為 $\nu_s(\text{Si—O})$ 的吸收峰(1100cm^{-1})，必須確定其無分裂的現象，以確保其仍保有六面體籠狀結構；其二為 $\nu_s(\text{Si—H})$ 的吸收峰(2140cm^{-1})，必須確定其完全消失，以確定反應完全。此外，由於 915cm^{-1} 的吸收峰為 $\delta_s(\text{Si—H})$ 與環氧基重疊的地方，故不適合當作鑑定反應是否成功的標準。因外，亦可經由核磁共振光譜($^1\text{H-NMR}$)分析並進一步確認反應結果。

4-1.2 $^1\text{H-NMR}$ 組成鑑定

將 $Q_8M_8^H$ 單體溶於 CDCl_3 溶液中所測得的液態核磁共振($^1\text{H-NMR}$)光譜圖表示在圖 4-2 中，由圖中可知 $-\text{CH}_3$ 的化學位移(Cheical shift)為 0.11ppm ， $-\text{Si—H}$ 的化學位移為 4.71ppm 。而圖 4-3 所表示的是AGE單體溶於 CDCl_3 中的液態 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖，由圖中可知 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的化

學位移為 5.63、5.01 和 4.92 ppm。

圖 4-4 所表示的是 OG 溶於 CDCl_3 的液態 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖，利用 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定結果來判斷反應是否有成功需從三方面下手，其一為確認 $-\text{Si}-\text{H}$ 的化學位移已消失 (4.71 ppm)，其二為確認 AGE 單體中 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 的化學位移 (5.63、5.01、4.92 ppm) 也消失，其三並確認增加了一 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的化學位移 (0.57、1.60 ppm)。因此，由傅立葉紅外線光譜 (FT-IR) 及液態核磁共振光譜 ($^1\text{H-NMR}$) 的分析結果皆顯示成功的合成出具八個環氧基的多面體倍半矽氧烷寡聚物 (OG)。

4-1.3 熱性質分析



OG 的熱性質是藉由微差掃描熱卡計 (DSC)，熱重分析儀 (TGA) 等熱分析儀器進行分析。圖 4-5 中表現出 OG 的玻璃轉移溫度變化，OG 的玻璃轉移溫度由圖中可知為 -75°C 。圖 4-6 中所表示的為 OG 隨溫度上昇的熱裂解變化。當 5 wt% 的質量損失時，溫度為 372°C 。而當溫度為 800°C 具有高的 char yield (殘留量 42 wt %)；並經由 DTG 分析得知 OG 有 2 個裂解峰而溫度分別在 416°C 和 517°C 處。

4-2 Octakis (dimethylsiloxyhexafluoropropyl,propylglycidyl ether)-silsesquioxane(OFG) 的鑑定與分析

具環氧基與含氟官能基之多面體倍半矽氧烷寡聚物(OFG)的合成，首先是利用矽氫化(hydrosilylation)反應將 Allyl 1,1,2,3,3,3 hexafluoropropyl ether (AHFPE)單體接在 Octakis (dimethylsilyloxy) silsesquioxane($Q_8M_8^H$)單體上(AHFPE/ $Q_8M_8^H$ 當量比 4:1)；反應一段時間後，再將Allyl glycidyl ether(AGE)單體加入反應(AGE/ $Q_8M_8^H$ 當量比 4:1)。再經由傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR) 來確認矽氫化 (Hydrosilylation)反應是否完成；將合成的OFG純化後，再利用傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)及核磁共振光譜儀(NMR)來做進一步的確認。



4-2.1 傅立葉紅外光光譜儀鑑定

圖 4-7 所顯示的為合成出具環氧基與含氟官能基的多面體倍半矽氧烷寡聚物(OFG)與反應物 $Q_8M_8^H$ 單體及AHFPE單體與AGE單體的紅外線光譜圖；由圖中純化後的OFG紅外線光譜圖可用來判斷反應是否完成，當反應完成時Si—H的伸縮振動將會消失，由圖中 $Q_8M_8^H$ 單體的紅外線光譜圖可以看出 $\nu_s(\text{Si—O})$ 的吸收峰為 1100cm^{-1} ， $\nu_s(\text{Si—H})$ 的吸收峰為 2140cm^{-1} ；圖中AHFPE單體的紅外線光譜圖可看出 $\nu_s(\text{C=C})$ 的吸收峰約為 1640cm^{-1} ， $\nu_s(\text{C—F}_3)$ 的吸收峰約為 710cm^{-1} ，

$\nu_s(\text{CHF})$ 的吸收峰約為 730 cm^{-1} ， $\nu_s(\text{C—F}_2)$ 的吸收峰約為 1230 cm^{-1} ，圖中 AGE 單體的紅外線光譜圖可看出 $\nu_s(\text{C=C})$ 的吸收峰約為 1640 cm^{-1} ，環氧基的的吸收峰約在 915 cm^{-1} ，而由圖中 OFG 的紅外線光譜圖可看出 AHFPE 單體與 AGE 單體於紅外線光譜圖中特殊吸收峰的存在。因此在利用 FT-IR 鑑定反應是否有成功需注意的部份為 $\nu_s(\text{Si—O})$ 的吸收峰 (1100 cm^{-1})，必須確定其無分裂的現象，以確保仍保有六面體籠狀結構；而 $\nu_s(\text{Si—H})$ 的吸收峰 (2140 cm^{-1}) 與 $\nu_s(\text{C=C})$ 的吸收峰 1640 cm^{-1} ，必須確定其完全消失，以確保反應完全。此外，AHFPE 單體與 AGE 單體的特殊吸收峰是否存在亦可當作鑑定反應是否成功的標準。



4-2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析結果

利用液態核磁共振光譜 ($^1\text{H-NMR}$) 來進一步鑑定 OFG，而圖 4-8 是將 APHPE 單體溶於 CDCl_3 的液態 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖，由圖中可知 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的化學位移為 5.90、5.35 與 5.25 ppm；圖 4-9 是 OFG 溶於 CDCl_3 的液態 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖。首先確認 —Si—H 的化學位移已消失 (4.71 ppm)，二為確認 APHPE 單體與 AGE 單體中的 $\text{CH}_2=\text{CH—}$ 化學位移 (5.90、5.35、5.25 ppm) 也消失，三為確認增加了一 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 的化學位移 (0.6、0.85、1.30、1.70 ppm)。而 APHPE 單體和 AGE 單體與 OFG

的液態¹H-NMR光譜圖中皆存在—CHF的化學位移(4.73、4.81ppm)與—CH₂—CH₂—的化學位移(0.57、1.60ppm)。因此，由FT-IR及¹H-NMR的分析結果皆顯示成功的合成出具環氧基與含氟官能基的多面體倍半矽氧烷寡聚物(OFG)。

此外，為了確認OFG中APHPE單體與AGE單體所佔的比例亦經由OFG分子的¹H-NMR光譜圖來進行分析，由圖 4-9 中—CHF的化學位移(4.73、4.81ppm)位置的積分面積與環氧基中—CH的化學位移(3.15ppm)位置的積分面積兩者進行比較；—CHF位置的積分面積為2.72，而—CH位置的積分面積為2.11；所以APHPE單體與AGE單體在OFG分子中所佔的比例分別為APHPE (56.25%)與AGE (43.75%)。



4-2.3 熱性質分析

多面體倍半矽氧烷寡聚物(OFG)的熱性質是藉由微差掃描熱卡計(DSC)，熱重分析儀(TGA)等熱分析儀器進行分析。圖 4-5 中表現出 OFG 的玻璃轉移溫度(T_g)，由圖中可知為 -69°C 。而圖 4-10 中所示為 OFG 隨溫度上昇的熱裂解變化；當 5 wt% 的質量損失時，溫度為 269°C 。當溫度為 800°C 時，具有高的 char yield(殘留量 25 wt%)。此外，經由DTG分析得知OFG具有3個裂解峰而溫度分別在 339°C 和 403

°C 與 519 °C 處。

4-3 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料 (OG/DGEBA)之性質分析

將具八個環氧基的多面體倍半矽氧烷寡聚物(OG)合成出來後，加入環氧樹脂(DGEBA)中一起共聚，形成多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)並經由熱性質分析、表面性質、介電性質分析來進行探討。

4-3.1 熱性質分析



多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)所進行的熱性質分析，主要有玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature, T_g)和熱裂解溫度(Thermal Decomposition Temperature, T_{dec})。在表 4-1 中列出了OG0/DGEBA ~ OG15/DGEBA五組樣品的 T_g 、 T_{dec} (5 wt% loss)、以及在 800°C 時的殘餘重量百分比。

(1) 動態機械分析儀(DMA)分析結果

OG/DGEBA 奈米複合材料的玻璃轉移溫度(T_g)測定是利用DMA量測所得的儲存模數(Storage modulus, E')及損耗模數(Loss

modulus, E''), 再根據 $E''/E' = \tan \delta$ 求出 $\tan \delta$ 值。而 $\tan \delta$ 對溫度作圖所得曲線之高峰即得分子鏈的鬆弛行為(Relaxation), 或稱作為 α -relaxation, 也就是系統的玻璃轉移溫度(T_g)的位置。由圖 4-11 可知, $\tan \delta$ 的值會隨交聯密度(Crosslinking density)的增加而降低, 而 T_g 最初會隨 OG 分子的加入而有提昇的現象。但隨著 OG 分子加入的量過多時, T_g 反而下降, 主要原因可能因為當 OG 分子加入環氧樹脂(DGEBA)造成自由體積增加, 雖然其交聯密度持續地增加, 但在自由體積增加與交聯密度增加兩者相互競爭的情形下, 當自由體積對 T_g 的影響超過交聯密度對 T_g 的影響時其 T_g 因而下降。



(2) 熱重分析儀(TGA)分析結果

多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)經由TGA分析的結果表示在圖 4-12, 當OG加入環氧樹脂(DGEBA)中的量逐漸增加時, 其熱裂解溫度(T_{dec})並沒有明顯上升的趨勢, 但若OG加入的量太多時(15 phr), T_{dec} 反而下降, 這和 $\tan \delta$ 的分析結果相同。此外, 800°C 時的殘餘重量百分比, 會隨著OG加入的量而上升, 這主要是因為OG在高溫下會分解為 SiO_2 分子, 所以當加入OG量增加時, 殘餘重量百分比也會隨著增加。

4-3.2 傅立葉紅外光光譜儀分析

以紅外線光譜儀分析多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)交聯後殘留環氧基的比率來判斷光交聯(photocure)反應與熱交聯反應(thermocure)的程度；由圖 4-13 可知 OG/DGEBA 的環氧基數目會隨著加入的 OG 數量增加而增加，具有 8 個環氧基的 OG 會與 DGEBA 環氧樹脂進行交聯反應，但因為交聯產生立體障礙所以 OG 的 8 個環氧基並非完全反應；因此，殘留環氧基的比率會隨著加入的 OG 數量增加而增加。此外，由上述結果可知光交聯反應能促進多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)約為 65% 的交聯程度，而再經由熱交聯反應能達到約為 80% 的交聯程度，其結果詳列於表 4-2。



4-3.3 相形態分析

多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)的相形態分析主要是經由光學顯微鏡(OM)和掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)進行分析。

OG/DGEBA 奈米複合材料首先嘗試以光學顯微鏡(OM)來觀察相形態的變化與奈米粒子分散的情形，但經由光學顯微鏡(OM)的觀察過程中並不能明顯地觀察到相分離的情形與奈米粒子聚集的現象。

再經由掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察交聯後的相形態的變化與奈米粒子分散的情形其結果如圖4-14至圖4-17中，由圖中可發現OG奈米粒子分散的情形需在15 k放大倍率下，才能觀察的到其分散的情形並隨著OG加入比例的增加而逐漸出現聚集的現象；如圖4-17所示當加入比例達15 phr時，便能明顯的觀察到有大量聚集的情形發生，其觀察的到奈米粒子尺寸約為60 nm左右。

為了證實所觀察到的聚集為OG奈米粒子的聚集，因而嘗試以能量分散光譜儀(EDS)來進行分析其結果如圖4-18所示，圖4-18(b)為觀察到的圖形，圖中十字標示處為量測的位置，圖4-18(a)為能量分散光譜儀(EDS)所分析的結果，因為聚集物的尺寸已經接近儀器量測的極限範圍，因此量測範圍會略為增加而量測目標物的訊號會有減少的情形發生，由圖4-18(a)中可發現Si原子的存在，所以由掃描式電子顯微鏡(SEM)所觀察到的聚集物應為OG奈米粒子所聚集而成。

圖4-19為OG/DGEBA環氧樹脂奈米複合材料薄膜的斷面穿透式電子顯微鏡圖；圖中黑色部分代表OG所造成的影像，圖中灰色部分為環氧樹脂所造成的影像，圖中所呈現出OG的聚集直徑約為30-50 nm 的黑色球形物。

從穿透式電子顯微鏡圖可以得到OG與環氧樹脂交聯聚合的相形態為一微相分離系統(micro-phase separated system)，造成此微相分離

的原因可能是OG結構所產生的立體障礙，而OG分子的聚集與環氧樹脂並不相容故形成一微相分離系統。

4-3.4 介電性質分析

本節是利用介電分析儀(DEA)在固定頻率下(100kHz)，測量OG0/DGEBA~OG15/DGEBA五組樣品在 25°C 時的介電常數(Dielectric constant)，分析的結果列於表 4-4 中，而分析的結果顯示當環氧樹脂中OG含量增加時，其介電常數有下降趨勢，表示OG的加入確實有助於介電常數的降低。而OG對於降低環氧樹脂其介電常數的影響可由OG和OG/DGEBA奈米複合材料中的孔洞率(ϕ_r)與自由體積(FFV)變化來進行討論。

多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)的理論密度(d^T)及測量密度 (d^M)列於表 4-4 中，其中 d^T 是由OG和DGEBA與光起始劑(UVI-6974)的密度(1.23C和 1.35 及 1.39 g/cm³)配合OG在環氧樹脂中的重量百分比計算而得。從所得數據可以發現實際測量的密度均小於理論密度；主因是奈米複合材料中有空孔的存在與高分子因為OG的加入造成高分子鏈的堆疊變得不緊密(自由體積的增加)。[71,72,73]

利用表 4-4 中的理論密度 (d^T)、測量密度(d^M)，OG在環氧樹脂

的體積百分比及OG空孔體積佔有率(0.048)以方程式(1)計算出奈米複合材料中空孔的含有率。 ϕ_r 為相對空孔增加百分率

$$\phi_r = \underbrace{\left[\frac{(d^T - d^M)}{d^T} \right] \times 100\%}_{\text{due to packing}} + \underbrace{(0.048 \times V\%)}_{\text{due to porosity core of OG}} \quad (1)$$

方程式(1)中的第一項為 OG 至環氧樹脂中因排列鬆散所造成的空洞率，第二項為 OG 內細微空孔的體積百分率。由計算得到奈米複合材料中的孔洞率隨著 OG 添加量增加而增加，此可證明奈米複合材料介電常數下降的原因。其中大部分孔洞的形成是因為 OG 的加入造成奈米複合材料中分子鏈堆疊較為鬆散，只有少部分是因為 OG 本身的微細空孔。



此外，在實驗中假設OG的密度為固定的，利用OG在環氧樹脂中的重量百分比及測量密度(d^M)可以算出環氧樹脂在多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OG/DGEBA)中的密度(d^N)如表4-4所示。然後再利用以下公式計算出因為OG分子的加入環氧樹脂中所造成的自由體積變化。[73,74]

$$FFV = (V_{sp} - V_0) / V_{sp} \quad (2)$$

$$V_{sp} = 1/d^N \text{ and } V_0 = 1.3V_w \quad (3)$$

公式中FFV 是fractional free volume， V_{sp} ：高分子的bulk specific volume， V_0 :高分子鏈所占有體積， V_w ： van der Waals volume。

V_w 可以由group contribution methods 計算而得。其計算結果如表4-4所示。DGEBA的FFV值隨著OG含量增加而由0.35增加至0.42。含有OG的環氧樹脂比起單純的環氧樹脂具有較低的介電常數，主要是OG加入環氧樹脂中使得自由體積增加與空孔率的上升，而OG籠狀結構中Si-O 八面體核心的體積為整個分子體積的4.8%。此外，而其它部分的成分為脂肪族的C-C、C-H，其受到極化程度低。這些對降低介電常數都有幫助，因此得到低的介電常數。

4-4 多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料 (OFG/DGEBA)之性質分析

將具環氧基與含氟官能基之多面體倍半矽氧烷寡聚物(OFG)合成出來後並加入環氧樹脂一起共聚，形成多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OFG/DGEBA)並經由熱性質分析、表面性質、介電性質分析來進行探討。

4-4.1 熱性質分析

在熱性質分析方面有主要有玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature, T_g)和熱裂解溫度(Thermal Decomposition Temperature, T_{dec})，表 4-5 列出了OFG0/DGEBA ~ OFG15/DGEBA五組樣品的 T_g 、

T_{dec} (5 wt % loss)、及 800°C 時的殘餘重量百分比。

(1) 動態機械分析儀(DMA)分析結果

OFG/DGEBA 奈米複合材料的玻璃轉移溫度(T_g)測定是利用DMA量測所得的儲存模數 (Storage modulus, E') 及損耗模數 (Loss modulus, E'')，再根據 $E''/E' = \tan \delta$ 求出 $\tan \delta$ 值；而 $\tan \delta$ 對溫度作圖所得曲線之高峰即為分子鏈的鬆弛行為 (Relaxation)，或稱作為 α -relaxation，也就是系統的玻璃轉移溫度(T_g)的位置。由圖 4-20 可知， $\tan \delta$ 的值會隨交聯密度 (Crosslinking density) 的增加而降低，而 T_g 最初會隨 OFG 的加入而有提昇的現象。但隨著 OFG 加入的量過多時， T_g 反而下降，主要原因可能因為當 OFG 加入環氧樹脂造成自由體積增加，而其交聯密度也並未增加的情形，在自由體積增加與交聯密度未增加的兩者影響情形下因而使得 T_g 下降。

(2) 熱重分析儀(TGA)分析結果

多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OFG/DGEBA)經由TGA分析的結果表示在圖 4-21，當 OFG 加入環氧樹脂中的量逐漸增加時，其熱裂解溫度(T_{dec})有沒有明顯上昇的趨勢，但若 OFG 分子加入的量太多時(15 phr, OFG15)， T_{dec} 反而下降，這和 $\tan \delta$ 的分析結果相同。另外，800°C 時的殘餘重量百分比，隨著 OFG 加入的量而上升，

這主要是因為 OFG 在高溫下會分解為 SiO_2 分子，所以當 OFG 量增加時，殘餘重量百分比也會隨著增加。

4-4.2 傅立葉紅外光光譜儀分析

以紅外線光譜儀分析多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OFG/DGEBA)交聯後殘留環氧基的比率來判斷光交聯(procure)反應與熱交聯反應(postcure)的程度，由圖 4-22 可知 OFG/DGEBA 的環氧基數目會隨著加入的 OFG 數量增加而增加，具有環氧基與含氟官能基的 OFG 會與環氧樹脂進行交聯反應，但因為交聯反應與 OFG 本身結構中氟原子基所產生之立體障礙影響所以 OFG 的環氧基並非完全反應；因此，殘留環氧基的比率會隨著加入的 OFG 數量增加而增加。此外，由上述結果可知光交聯反應能促進多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OFG/DGEBA)約為 65% 的交聯程度，再經由熱交聯反應能達到約為 80% 的交聯程度，其結果詳列於表 4-3。

4-4.3 相形態分析

多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料(OFG/DGEBA)的相形態分析主要是經由光學顯微鏡(OM)和掃描式電子顯微鏡(SEM)

與穿透式電子顯微鏡(TEM)進行分析。

OFG/DGEBA 奈米複合材料首先嘗試以光學顯微鏡(OM)來觀察交聯前後相形態的變化與奈米粒子分散的情形，其結果如圖4-23至圖4-26，經由OM的觀察過程中能明顯的觀察到微相分離(micro phase separated)的情形與奈米粒子聚集的現象，在試片未進行光交聯與熱交聯時，其分相機制主要為Spinodal decomposition (SD)，當分散相為圓形粒子時，其相形態趨於固定，並經由光交聯後其相形態固定；而後經由熱交聯程序，可發現奈米粒子聚集大小並無明顯的變化，主要為光交聯與熱交聯處理時其相分離的進行受到高黏度及交聯障礙反應的影響，最終的相形態為相分離與聚合反應兩個競爭因素的平衡。

再經由掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察交聯後的相形態的變化與奈米粒子分散的情形其結果如圖4-27至圖4-30，由圖中可發現在0.5k放大倍率下能觀察到OFG奈米粒子分散的情形並且隨著OFG奈米粒子加入比例的增加逐漸出現聚集的現象，如圖4-30所示當加入量達15 phr時，便能明顯的觀察到有大量聚集的情形發生。此外，由圖中亦可發現存在著二個相形態，其一為OFG rich相與Epoxy rich的兩者明顯共存的相形態，在OFG rich相中奈米粒子聚集尺寸約為 $5\mu\text{m}$ 左右，其二為Epoxy rich的相中包含著許多分散的較小OFG聚集，而奈米粒子聚集尺寸約為200 nm左右。

為了證實在這二種相形態中所觀察到的聚集物為OFG奈米粒子的聚集，因而嘗試以能量分散光譜儀(EDS)來進行分析其結果如圖4-31與圖4-32所示，圖4-31與圖4-32為觀察到OFG rich相與Epoxy rich的兩者明顯共存的相形態圖形，圖4-31(b)和圖4-32(b)中十字標示處為OFG rich相中量測的位置，圖4-31(a)和圖4-32(a)為能量分散光譜儀(EDS)所分析的結果，由圖4-33中可發現大量Si原子的存在，所以由掃描式電子顯微鏡(SEM)所觀察到OFG rich相中的聚集物應為OFG奈米粒子所聚集而成。此外，圖4-33(b)為觀察到OFG rich相與Epoxy rich的相形態的圖形，而圖中十字標示處為Epoxy rich相中量測的位置，圖4-33(a)為能量分散光譜儀(EDS)所分析的結果，由圖4-33(a)中可發現大量C原子，因此可證實OFG rich與Epoxy rich相形態的存在。

為了證實Epoxy rich的相中包含著許多分散的較小OFG聚集，因而嘗試以能量分散光譜儀(EDS)來進行分析；圖4-34為Epoxy rich相中包含著許多分散較小的物，圖4-34(b)中十字標示處為Epoxy rich相中量測聚集物的位置，圖4-34(a)為能量分散光譜儀(EDS)所分析的結果，因為聚集物的尺寸已經接近儀器量測的極限範圍，因此量測範圍會略為增加而量測目標物的訊號會有減少的情形發生，由圖4-34中可發現Si原子的存在，所以由掃描式電子顯微鏡(SEM)所觀察到的奈米粒子應為OFG奈米粒子。

圖4-35為OFG/DGEBA奈米複合材料薄膜的斷面穿透式電子顯微鏡圖；圖中黑色部分代表OFG所造成的影像，圖中灰色部分為環氧樹脂所造成的影像，圖中所呈現出OFG的聚集直徑約為40-60 nm 的黑色球形物。

從穿透式電子顯微鏡圖可以得到OFG與環氧樹脂交聯聚合的相形態為一微相分離系統(micro-phase separated system)，造成此微相分離的原因可能是OFG結構所產生的立體障礙，而OFG的聚集與環氧樹脂並不相容故形成一微相分離系統。

4-4.4 介電性質分析



本節是利用介電分析儀(DEA)在固定頻率下(100kHz)，測量OFG0/DGEBA ~ OFG15/DGEBA 五組樣品在 25°C 的介電常數(Dielectric constant)，分析的結果列於表 4-6，而分析的結果顯示當OFG 分子含量增加時，其介電常數有下降趨勢，表示 OFG 的加入確實有助於介電常數的降低。而 OFG 特性對於降低環氧樹脂其介電常數的影響可由 OFG 和 OFG/DGEBA 奈米複合材料中的孔洞率與自由體積(FFV)變化與 OFG 結構來進行討論。

OFG/DGEBA奈米複合材料的理論密度(d^T)及測量密度 (d^M)列於表 4-6 中，其中 d^T 是由OFG和DGEBA與光起始劑(UVI-6974)的密

度(1.31 與 1.35 及 1.39 g/cm³)配合OFG在環氧樹脂中的重量百分比計算而得。而OFG/DGEBA奈米複合材料的孔洞率(ϕ_r)與自由體積(FFV)的計算方式如同 4-3.3 節中所示，其計算結果詳列於表 4-6。DGEBA的FFV值隨著OFG分子含量增加而由 0.35 增加至 0.42。

含有OFG的環氧樹脂比起單純的環氧樹脂具有較低的介電常數，主要為OFG分子的籠形結構子中Si-O 八面體核心的體積為整個分子體積的4.8%，而其它部分的成分為脂肪族的C-C、C-H、C-F。

此外，由於含氟官能基的存在，其具有高陰電性及低極性可降低吸水性並增加自由體積可以降低整體材料的極性。因此，OFG加入環氧樹脂中可使的自由體積增加和空孔率的上升與降低整體材料的極性，這些現象對於降低介電常數都有幫助。

所以此二種多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料與單純的環氧樹脂比較起來具有較低的介電常數。

表 4-1 OG/DGEBA 奈米複合材料的熱性質分析

Code	T_g (°C)	$\tan \delta$	T_{dec} (°C, 5wt %loss)	Char Yield (wt %) at 800°C
OG0	136.97	0.60	383.25	12.79
OG3	139.19	0.58	379.34	16.16
OG5	145.90	0.56	379.14	17.73
OG10	151.58	0.47	383.90	21.97
OG15	143.06	0.44	383.86	25.12

表 4-2 OG/DGEBA 奈米複合材料交聯後之環氧基殘留比率

OG/DGEBA	OG(0phr)	OG(1phr)	OG(5phr)	OG(10phr)	OG(15phr)
Precure Glycidyl residual ratio (%)	30.82	33.55	36.42	42.45	46.03
Postcure Glycidyl residual ratio (%)	9.85	12.95	19.5	21.15	28.5

表 4-3 OFG/DGEBA 奈米複合材料交聯後之環氧基殘留比率

OFG/DGEBA	OFG(0phr)	OFG(1phr)	OFG(5phr)	OFG(10phr)	OFG(15phr)
Precure Glycidyl residual ratio (%)	30.82	31.05	34.6	38.55	42.6
Postcure Glycidyl residual ratio (%)	9.85	12.67	18.2	19.55	29.41

表 4-4 OG/DGEBA 奈米複合材料的介電常數、密度及孔洞率計算與自由體積比較表

mol% OG in Epoxy Resin	Dielectric constant	Theoretical density (d^T) (g/cm^3)	Measured density (d^M) (g/cm^3)	Relative-porosity-Increase (ϕ_r) (%)	Density of Epoxy Resin in nanocomposite (d^N) (g/cm^3)	Fraction Free volume (FFV)
0	3.71	1.35	1.35	0	1.35	0.35
0.28	3.55	1.35	1.25	7.14	1.25	0.36
1.38	3.11	1.34	1.23	9.67	1.23	0.37
2.73	2.83	1.34	1.20	10.33	1.20	0.39
4.04	2.79	1.33	1.15	14.14	1.13	0.42

表 4-5 OFG/DGEBA 奈米複合材料的熱性質分析

Code	T_g (°C)	$\tan \delta$	T_{dec} (°C, 5wt %loss)	Char Yield (wt %) at 800°C
OFG0	136.97	0.60	383.25	12.79
OFG3	141.84	0.55	378.93	15.28
OFG5	148.33	0.58	378.46	15.43
OFG10	146.71	0.64	379.14	17.73
OFG15	123.17	0.75	346.06	20.51

表 4-6 OFG/DGEBA 奈米複合材料的介電常數、密度及孔洞率計算與自由體積比較表

mol% OFG in Epoxy Resin	Dielectric constant	Theoretical density (d^T) (g/cm^3)	Measured density (d^M) (g/cm^3)	Relative-porosity- Increase (ϕ_r) (%)	Density of Epoxy Resin in nanocomposite (d^N) (g/cm^3)	Fraction Free volume (FFV)
0	3.71	1.35	1.35	0	1.35	0.35
0.26	3.18	1.35	1.22	10.11	1.21	0.39
1.28	2.95	1.34	1.20	11.43	1.18	0.40
2.55	2.76	1.34	1.18	12.63	1.16	0.41
3.77	2.63	1.34	1.17	13.06	1.15	0.43

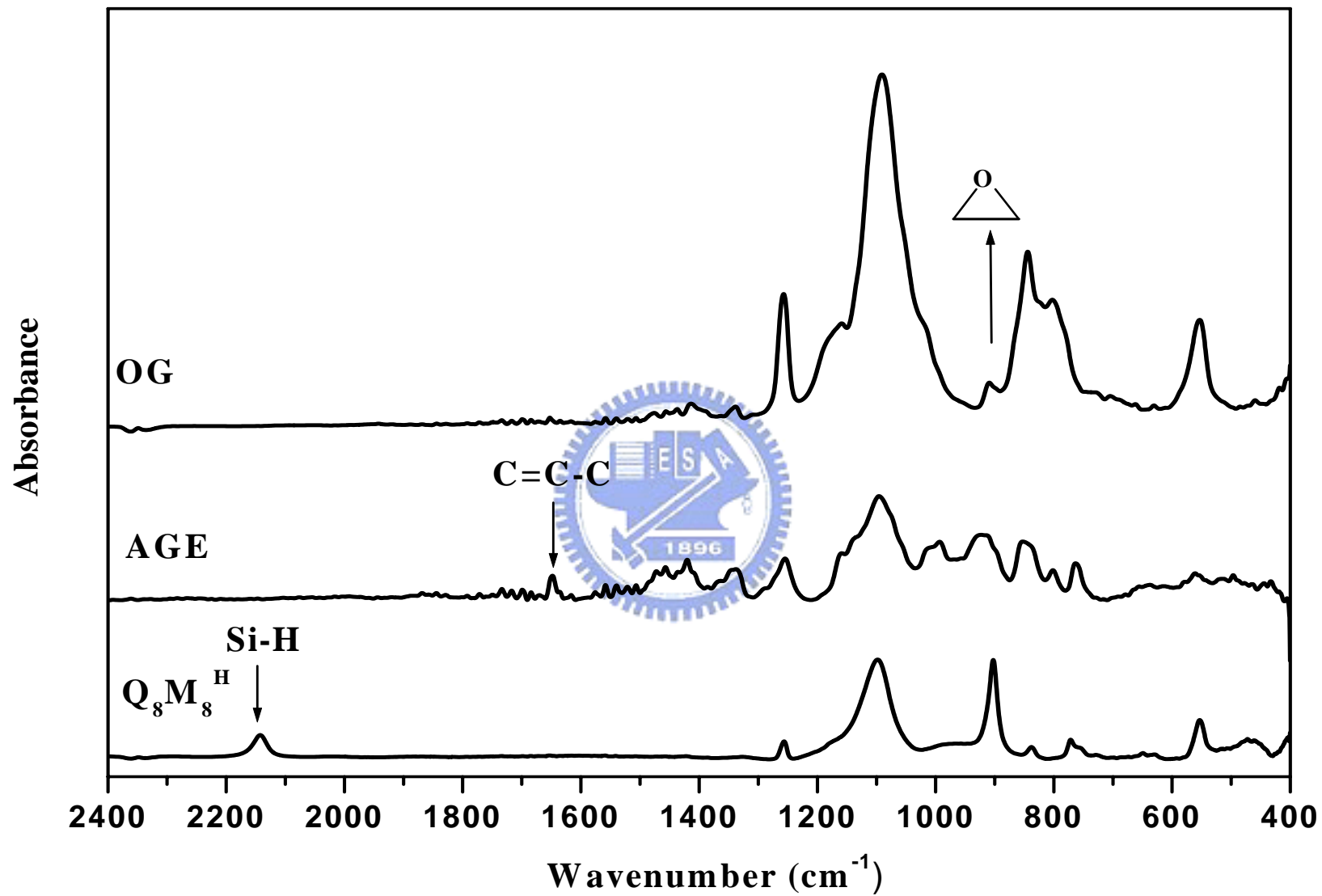


圖4-1 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ 、AGE、OG的紅外線光譜圖

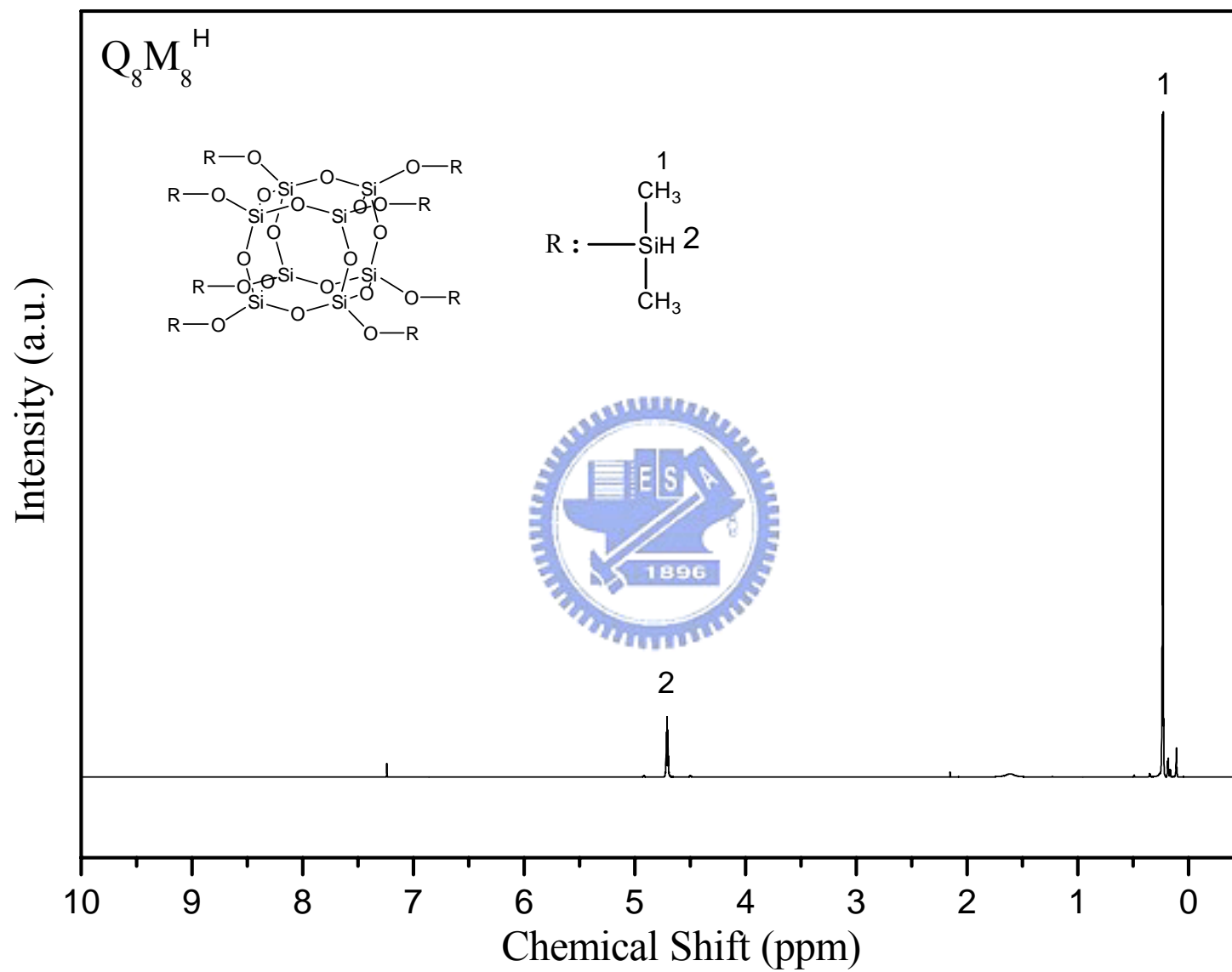


圖 4-2 $Q_8M_8^H$ 的 ^1H -NMR光譜圖

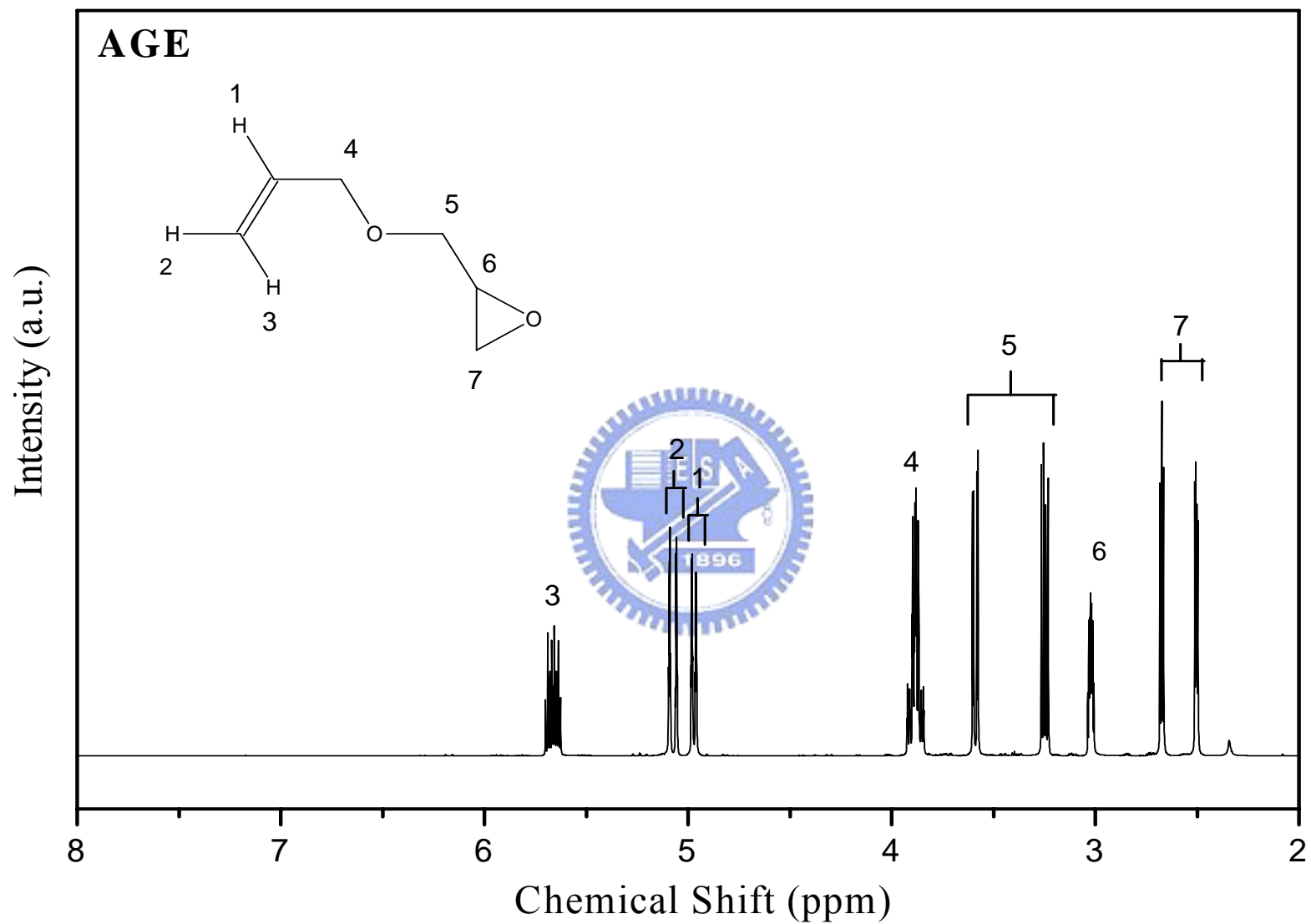


圖 4-3 AGE的¹H-NMR光譜圖

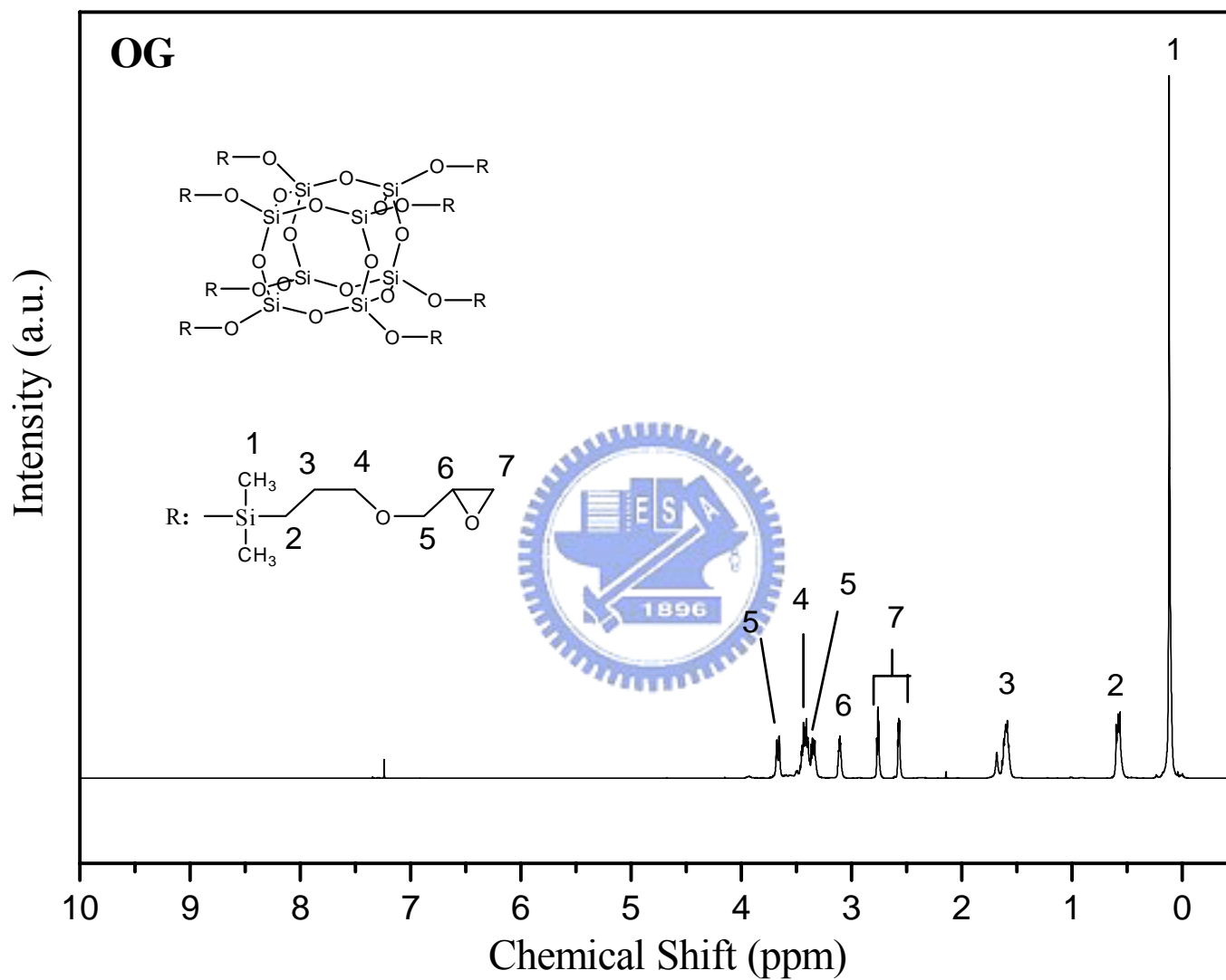


圖 4-4 OG的¹H-NMR光譜圖

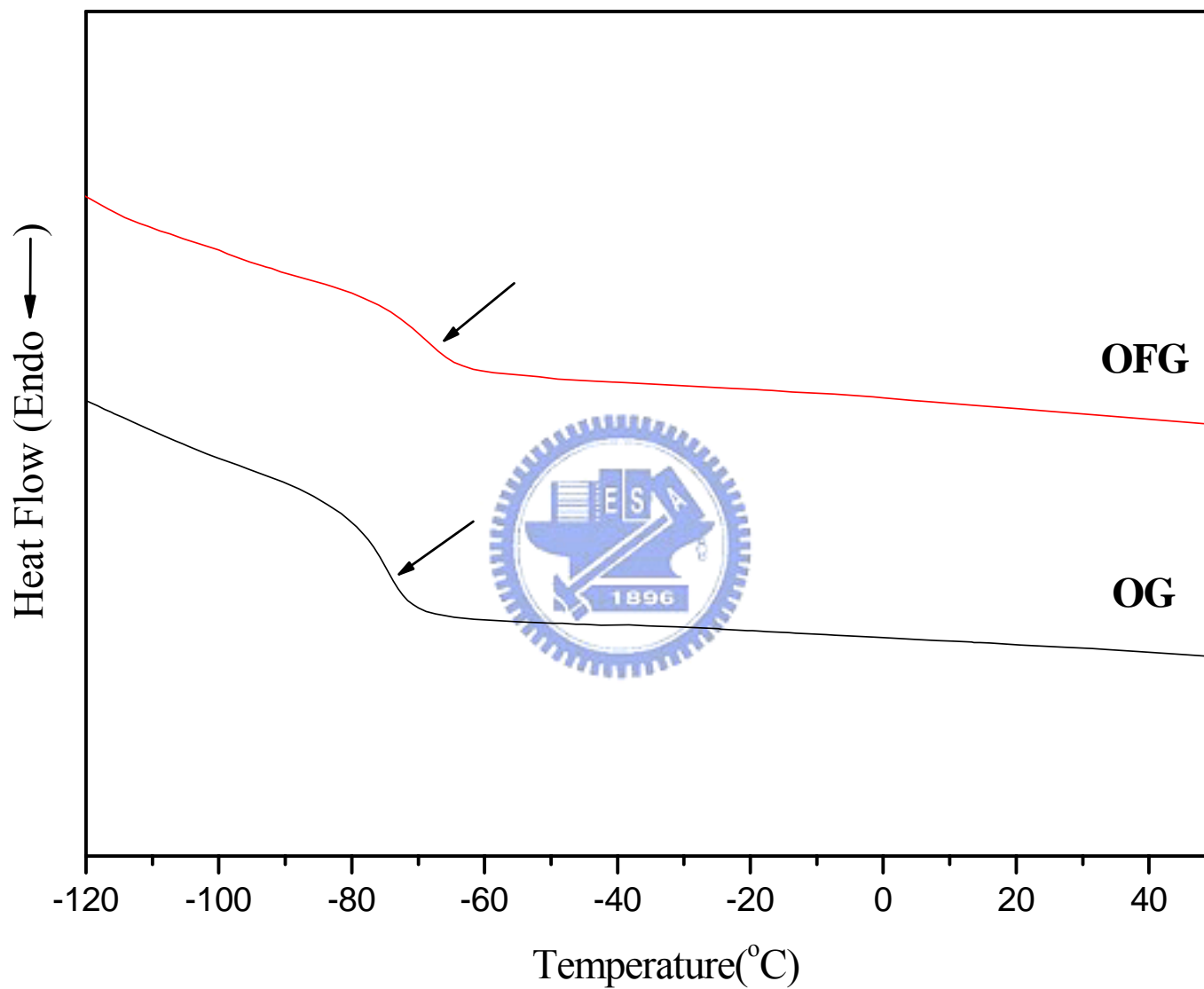


圖 4-5 OG、OFG 的玻璃轉移溫度(T_g)

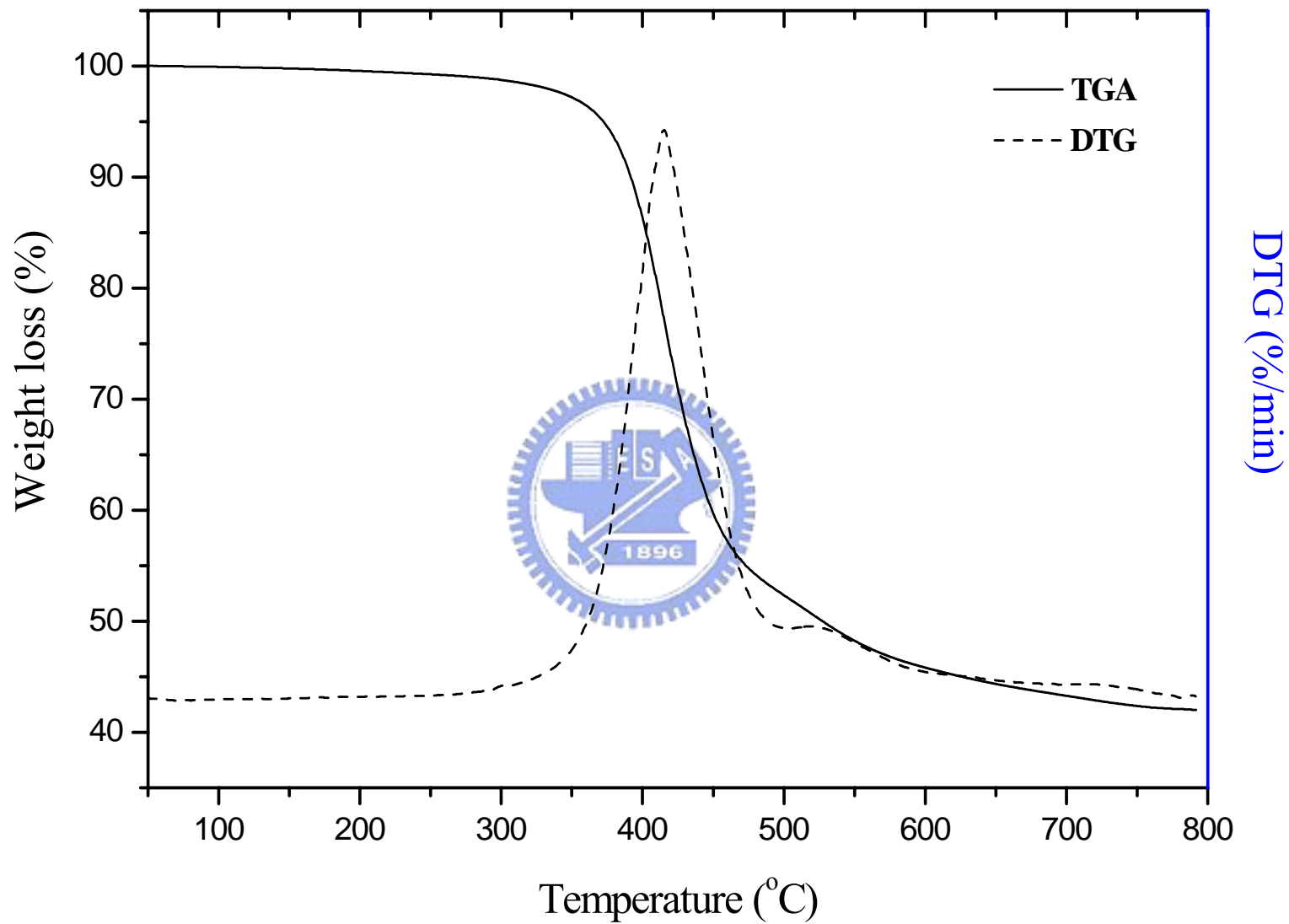


圖 4-6 OG 的 TGA 與 DTG 圖

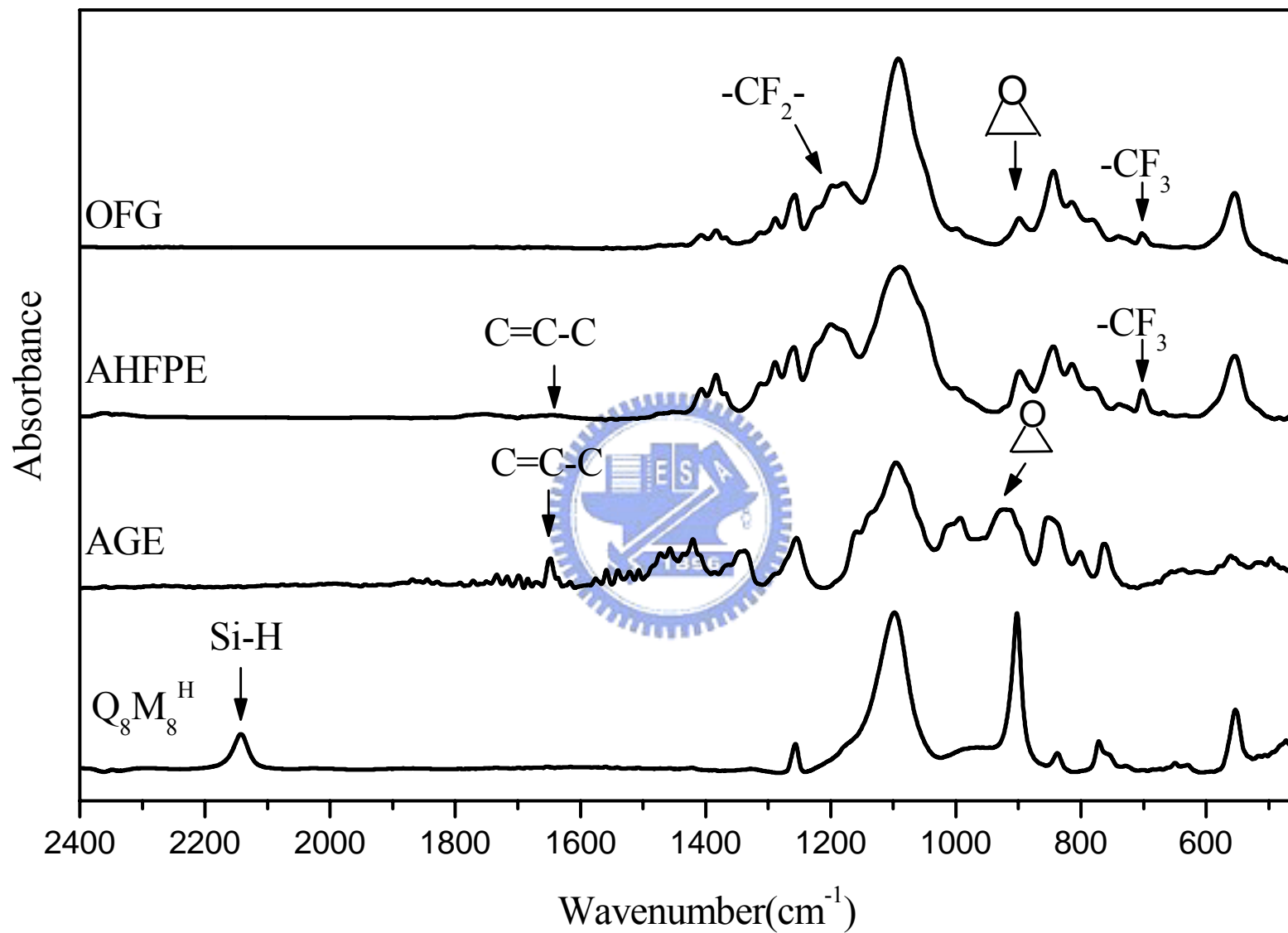


圖4-7 OFG的紅外線光譜圖

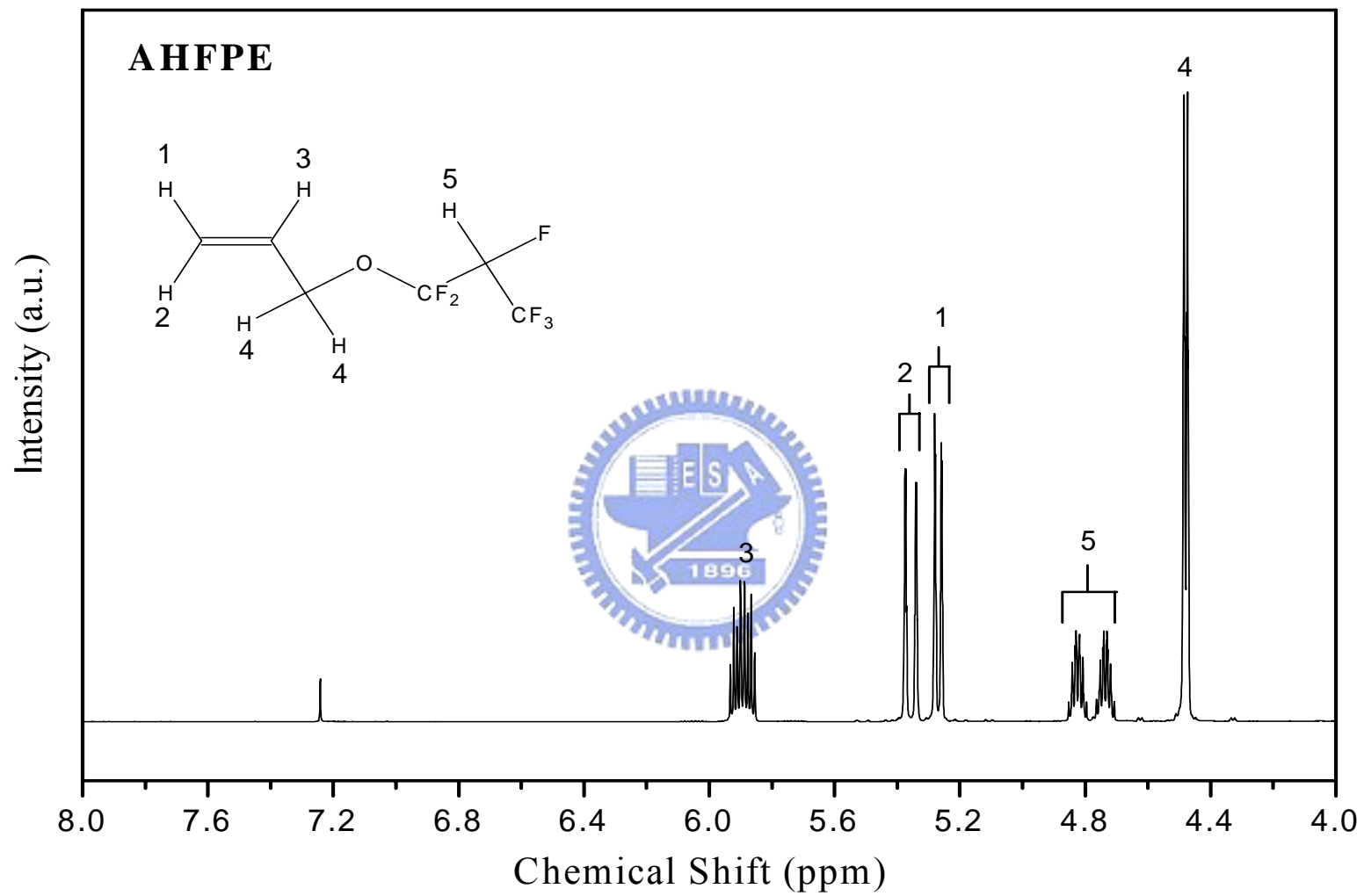


圖4-8 AHFPE的¹H-NMR光譜圖

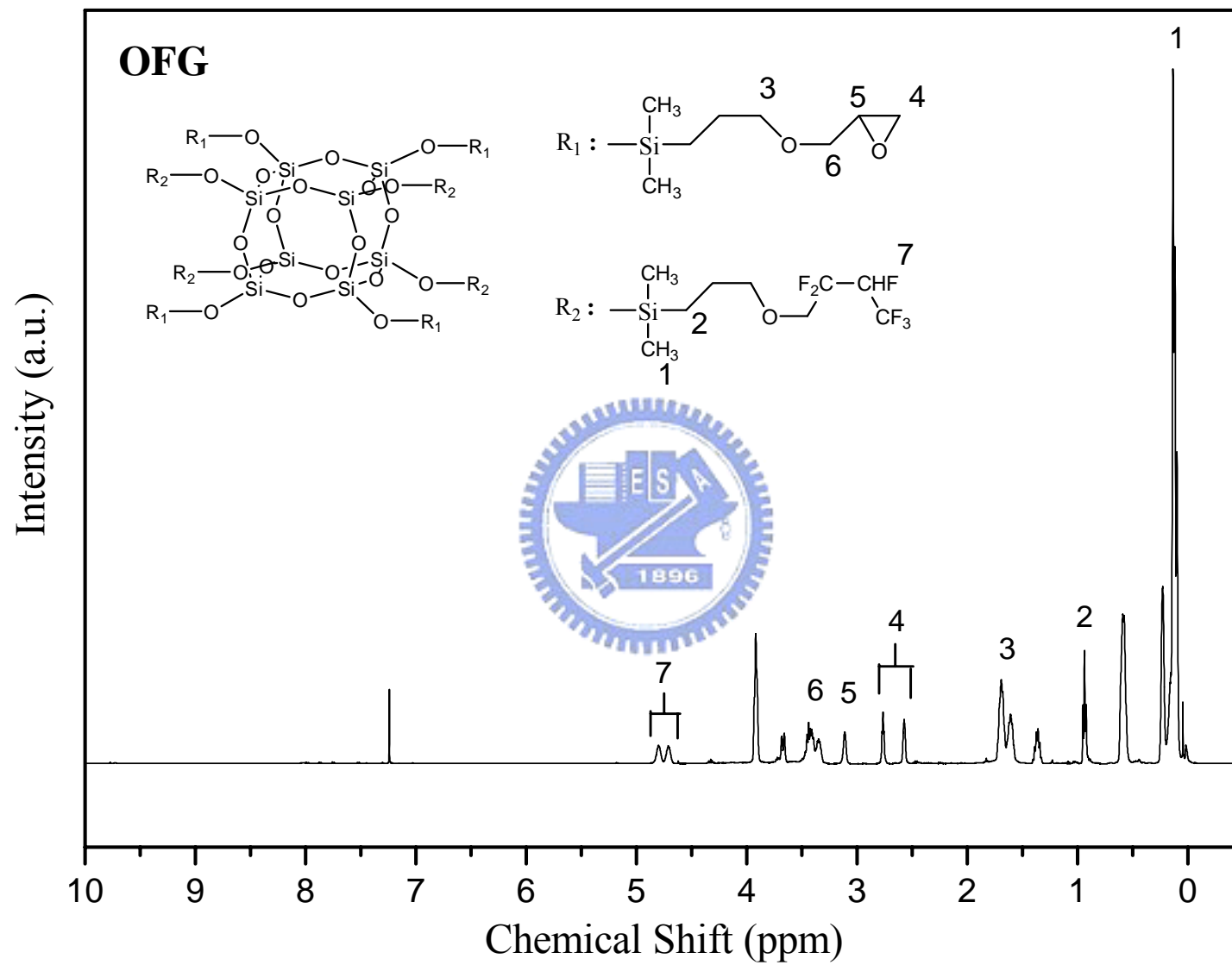


圖 4-9 OFG的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

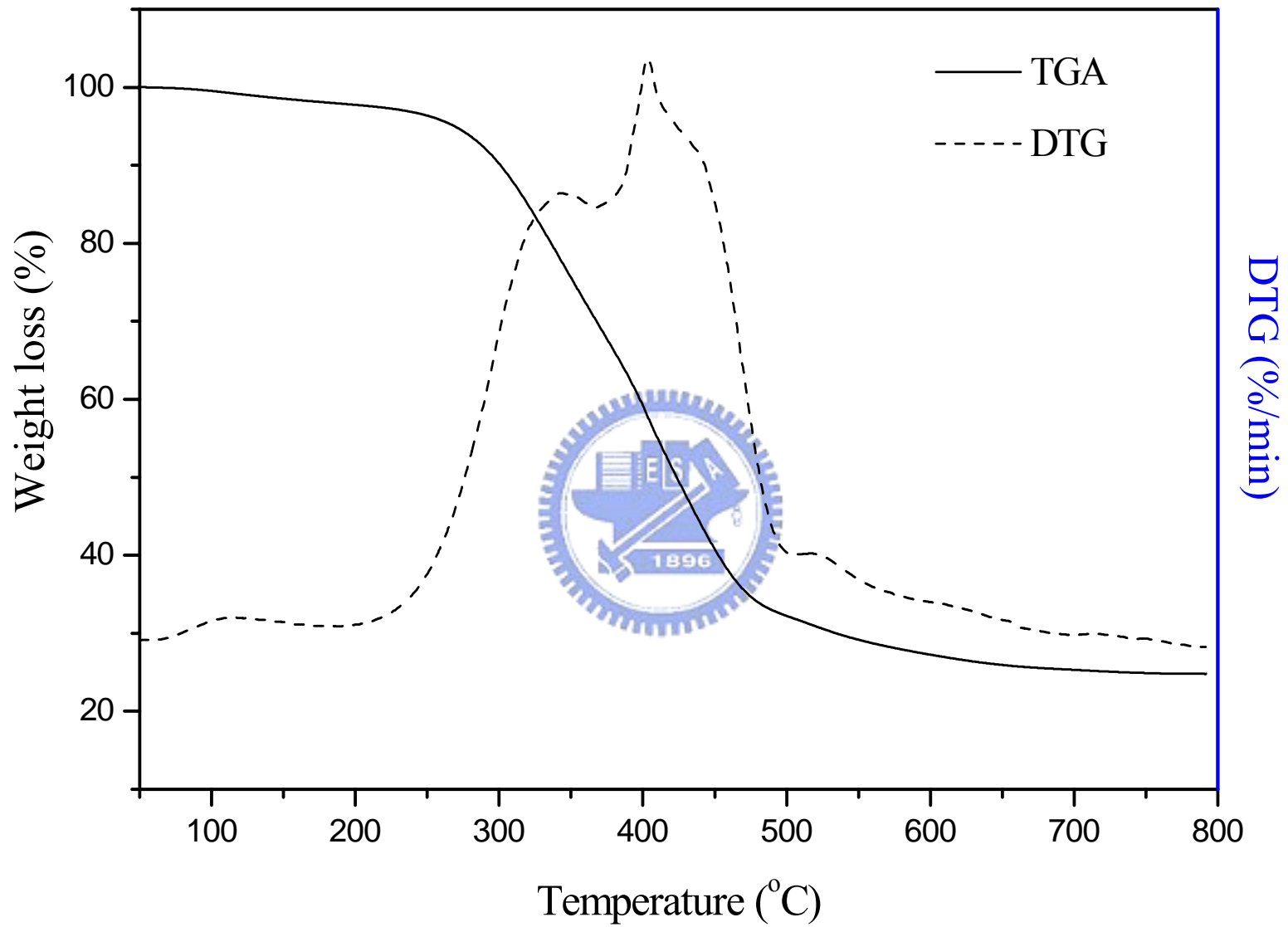


圖 4-10 OFG 的 TGA 與 DTG 圖

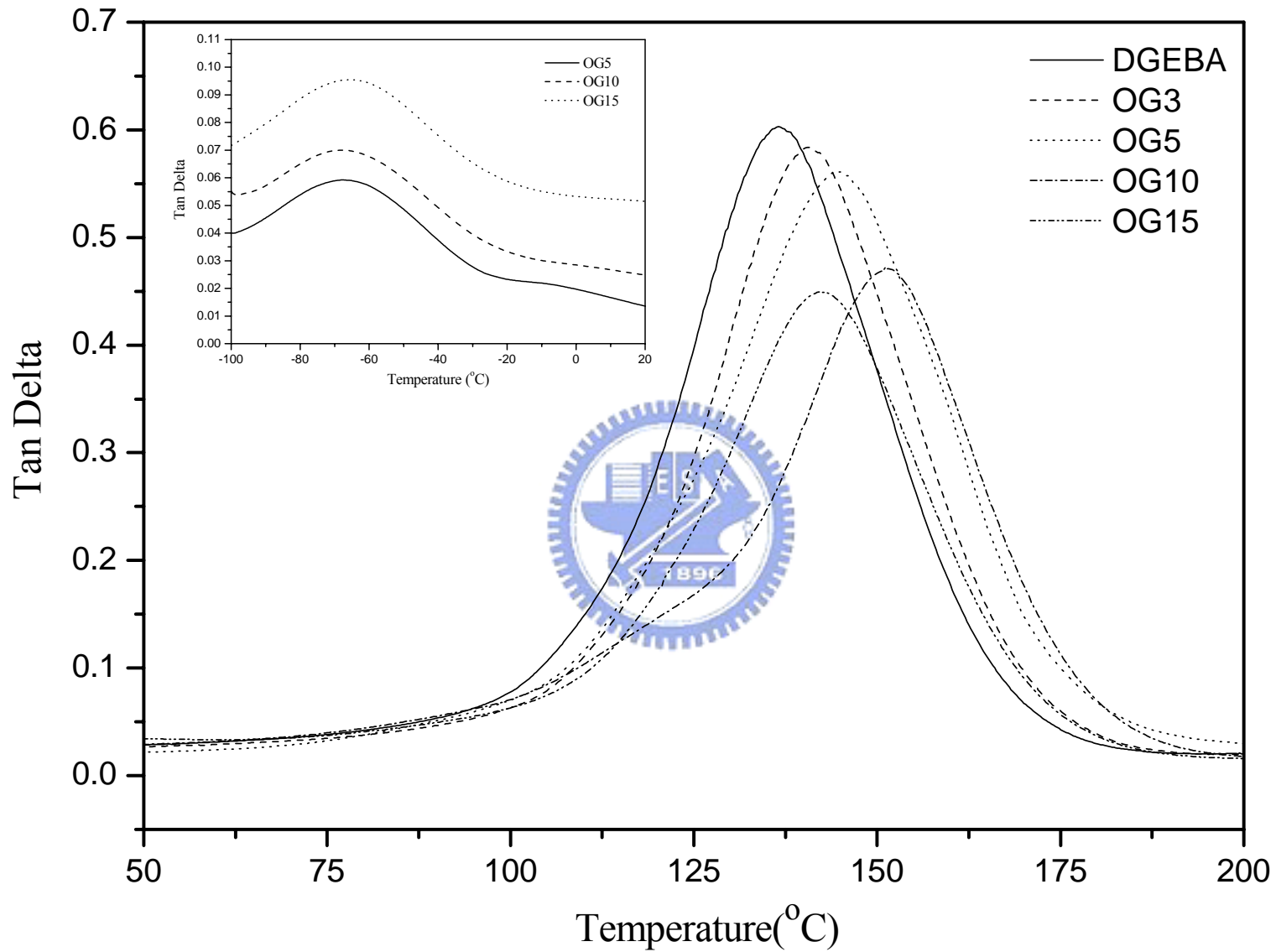


圖 4-11 OG/DGEBA 奈米複合材料之 Tan delta 與溫度之關係圖

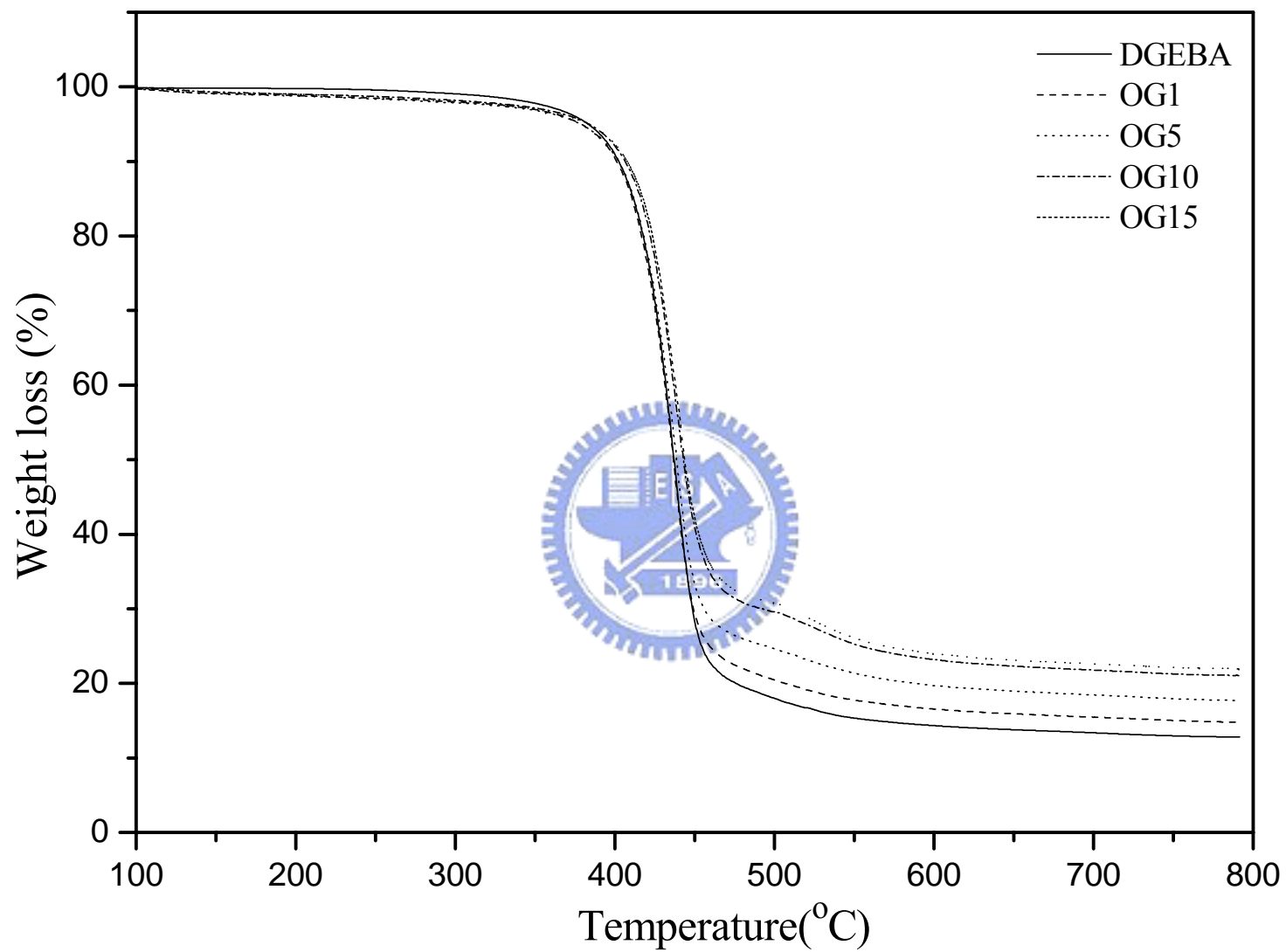


圖 4-12 OG/DGEBA 奈米複合材料的熱裂解溫度(T_{dec})

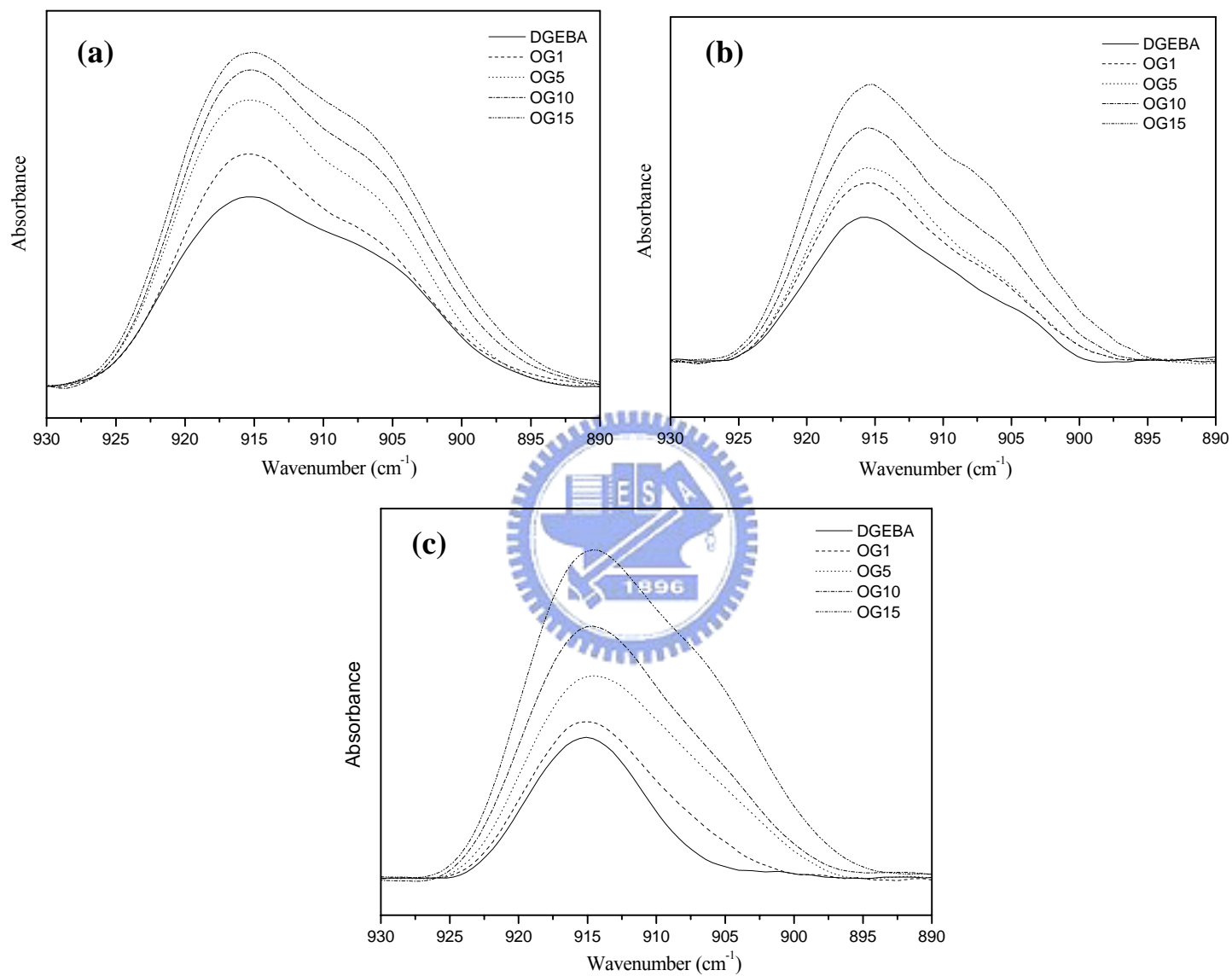


圖 4-13 OG/DGEBA 奈米複合材料之環氧基變化 (a)uncure, (b)precure, (c)postcure

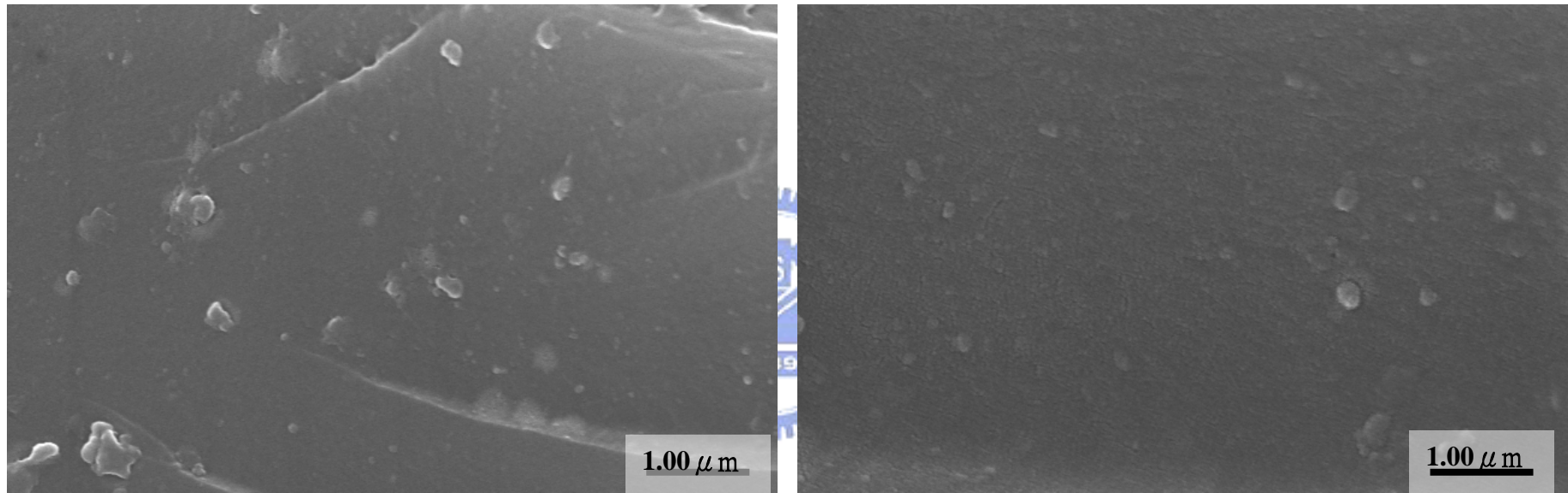


圖 4-14 OG(1 phr)/DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖

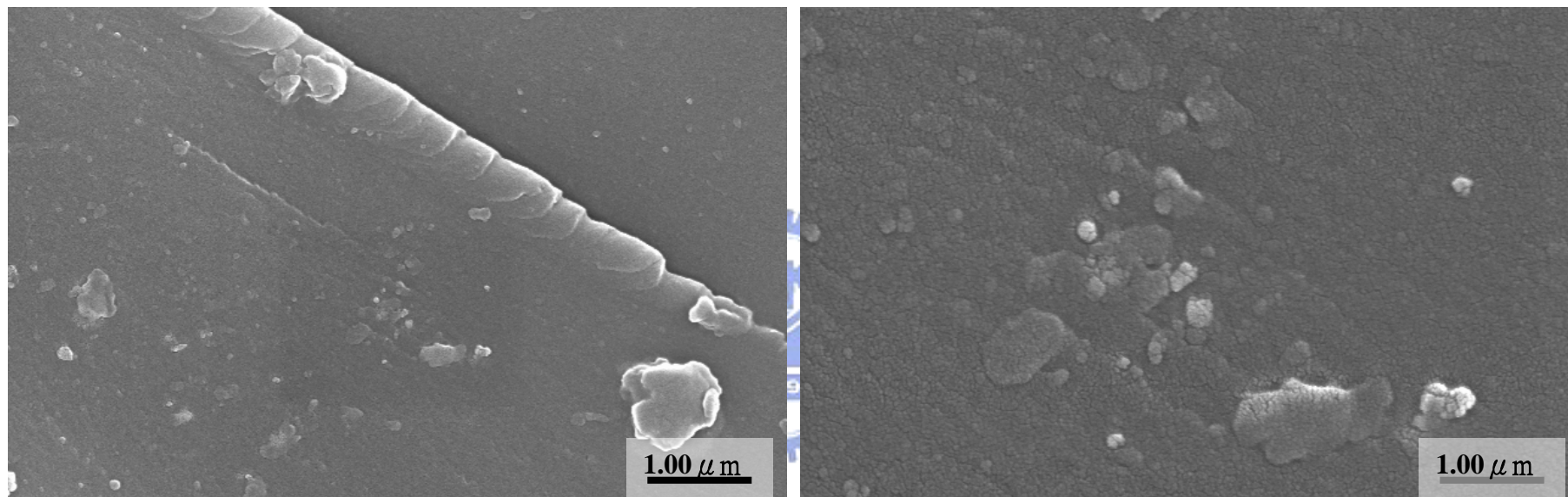


圖 4-15 OG (5 phr)/DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖

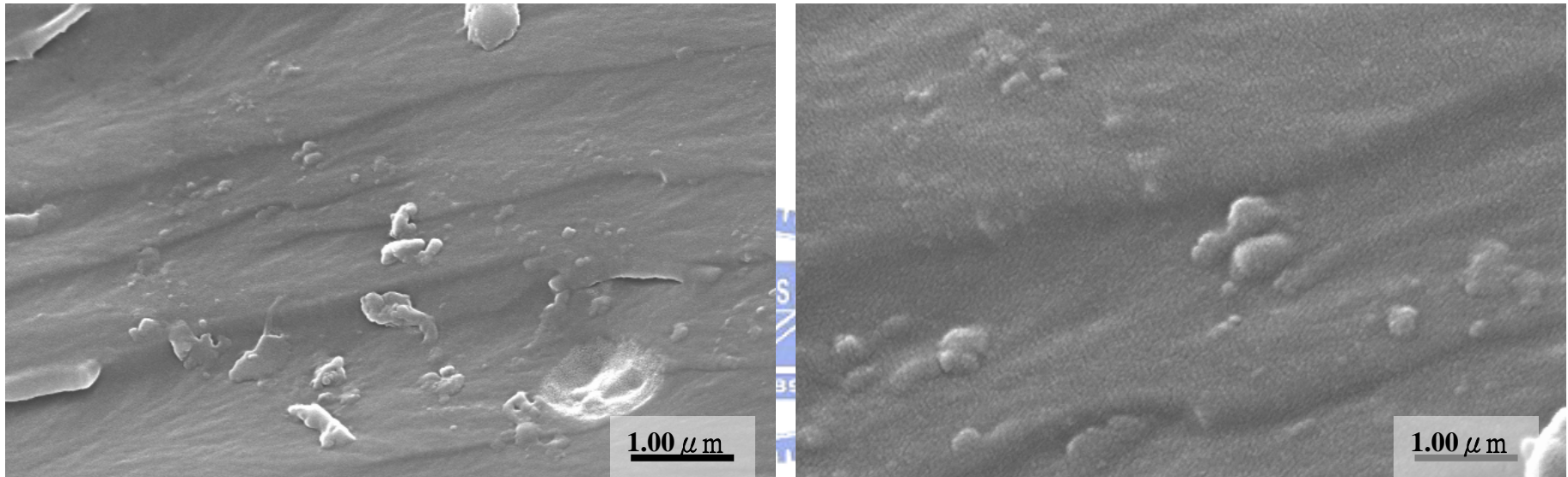


圖 4-16 OG(10 phr) /DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖

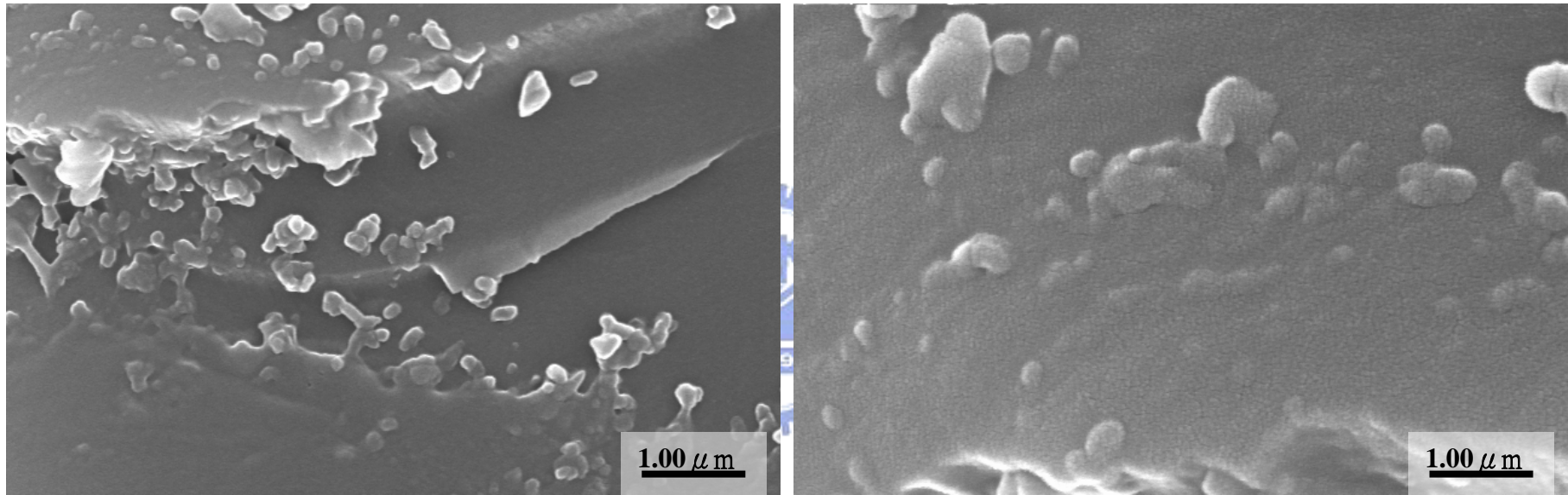


圖 4-17 OG(15 phr) /DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖

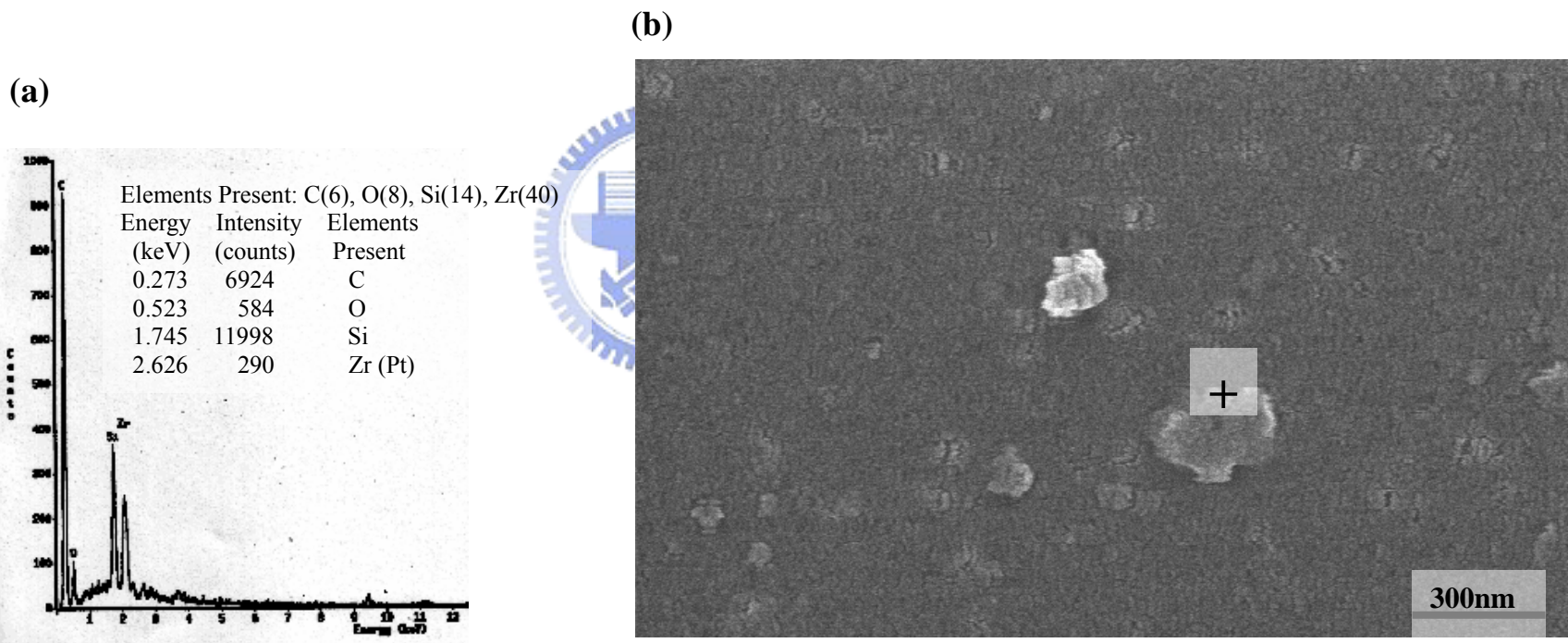


圖 4-18 (a) OG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 EDS 分析圖,(b) OG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 SEM 圖,其中十字標示為量測之區域。

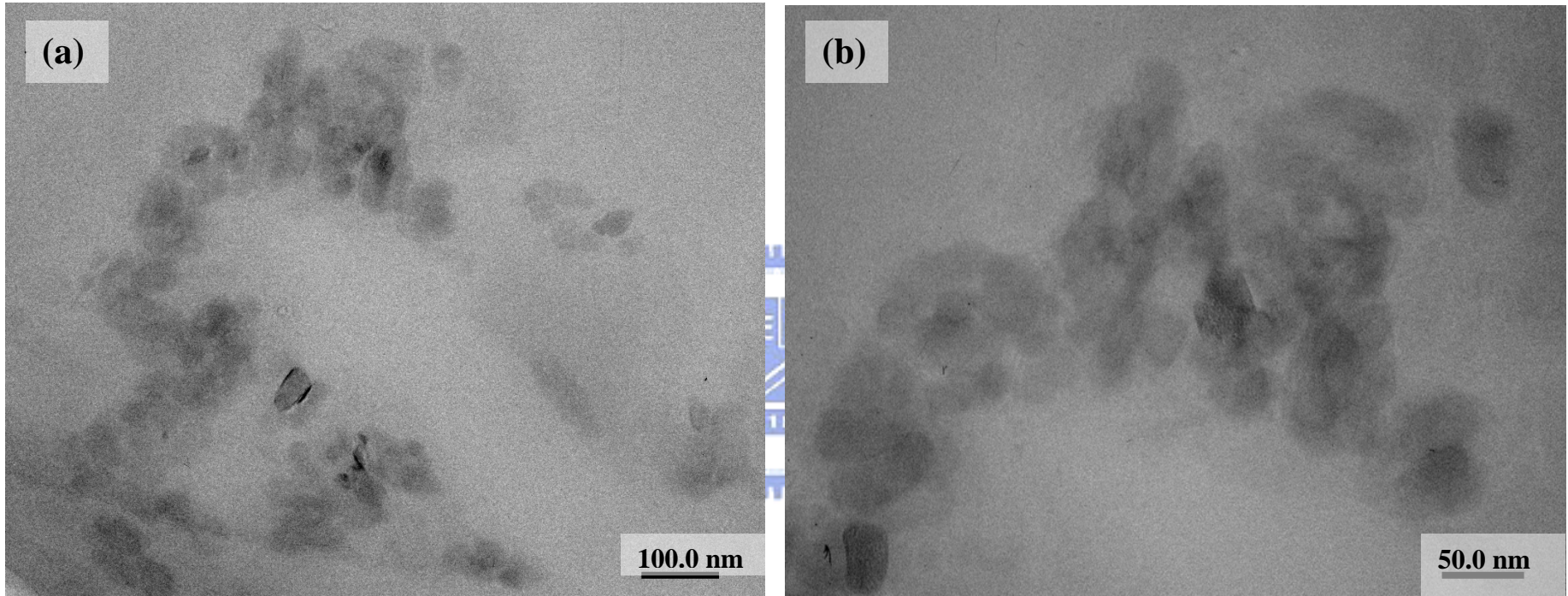


圖 4-19 OG(10 phr)/DGEBA 奈米複合材料之斷面穿透式電子顯微鏡圖

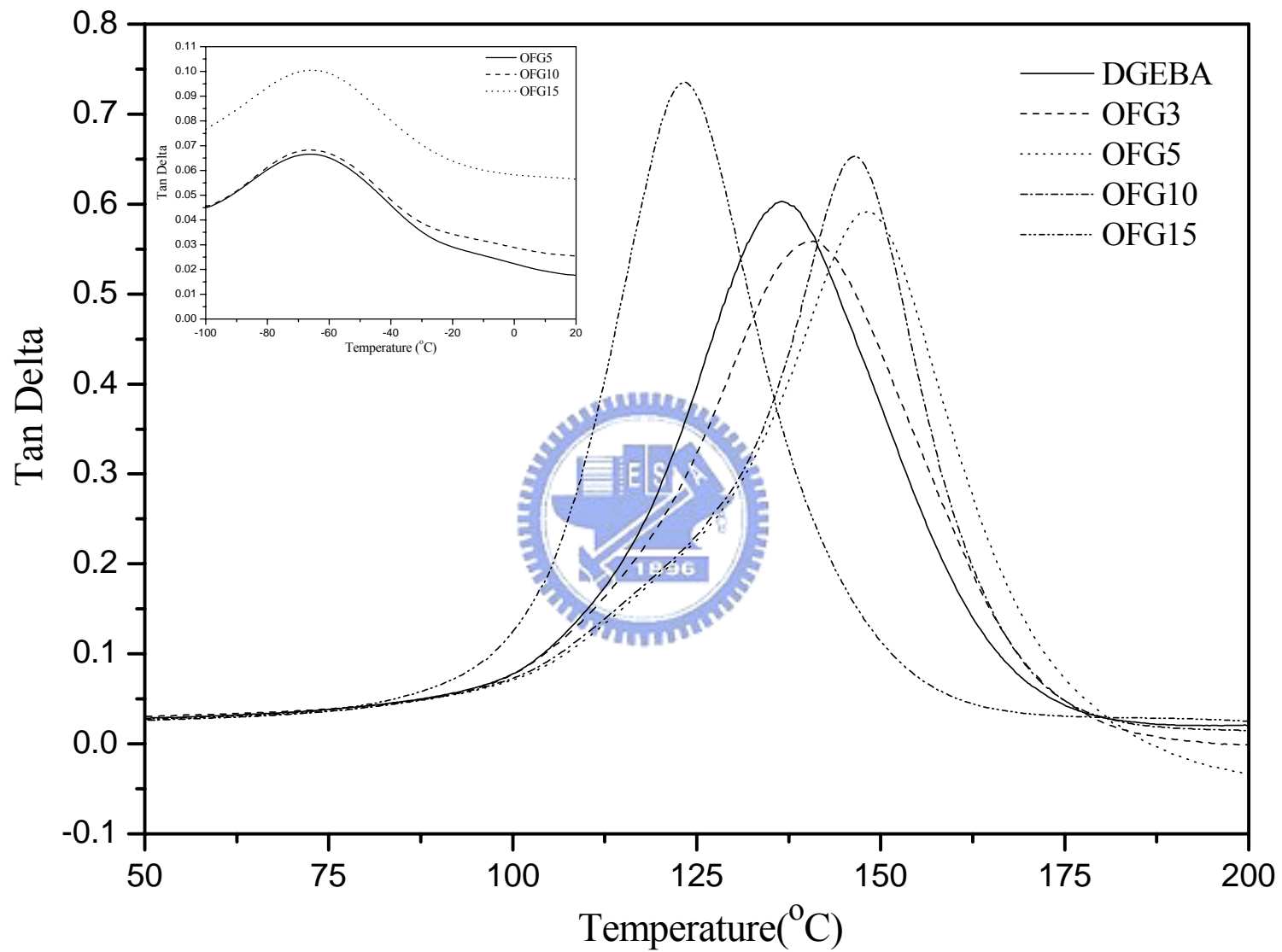


圖 4-20 OFG/DGEBA 奈米複合材料之 Tan delta 與溫度之關係圖

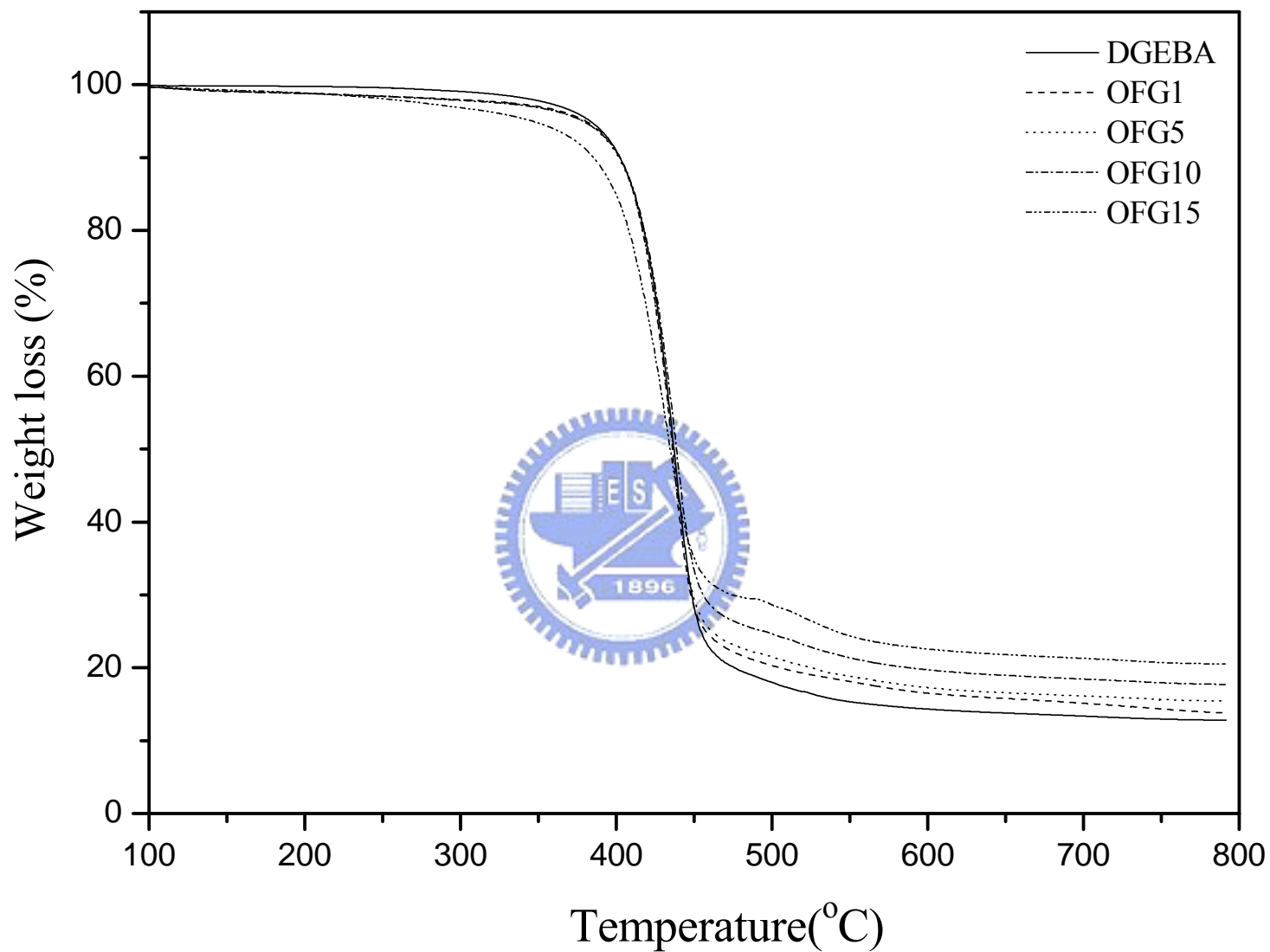


圖 4-21 OFG/DGEBA 奈米複合材料的熱裂解溫度(T_{dec})變化

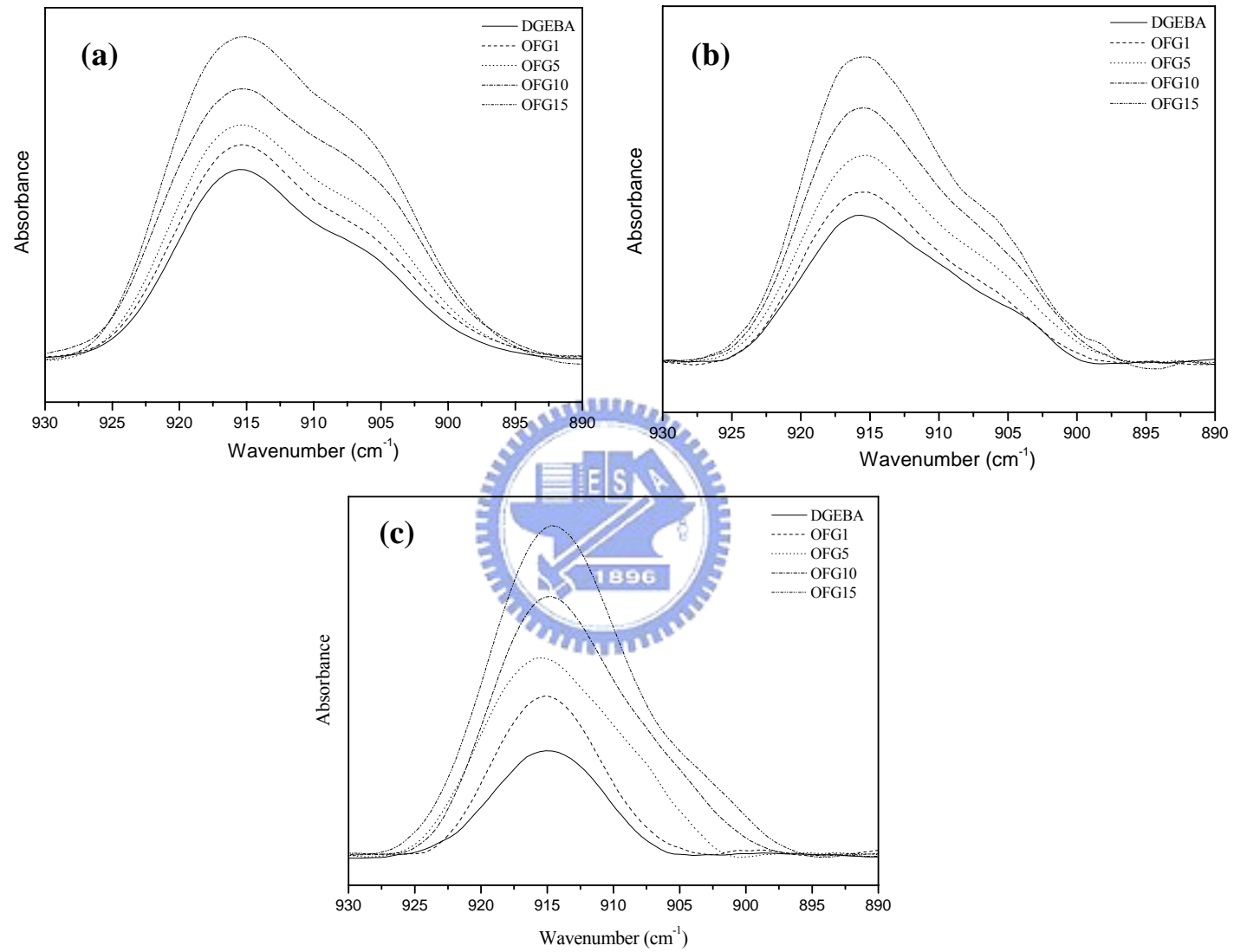


圖 4-22 OFG/DGEBA 奈米複合材料之環氧基變化 (a)uncure, (b)precure, (c)postcure

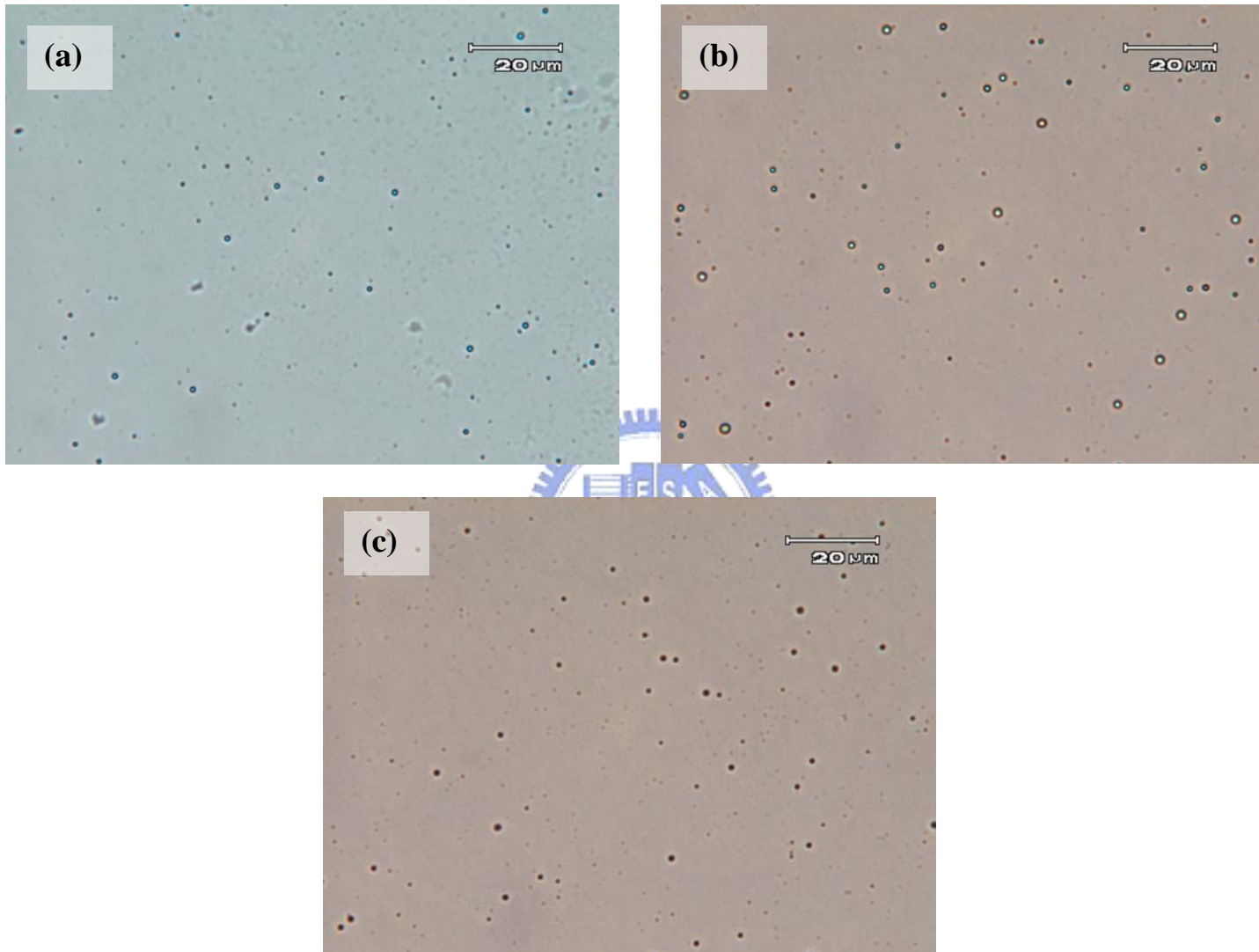


圖 4-23 (a) OFG(1 phr)/DGEBA 奈米複合材料在 25°C 下，未交聯的 OM 圖, (b) OFG(1 phr)/DGEBA 奈米複合材料 UV 光交聯後的 OM 圖, (c) OFG(1 phr)/DGEBA 在熱交聯後的 OM 圖

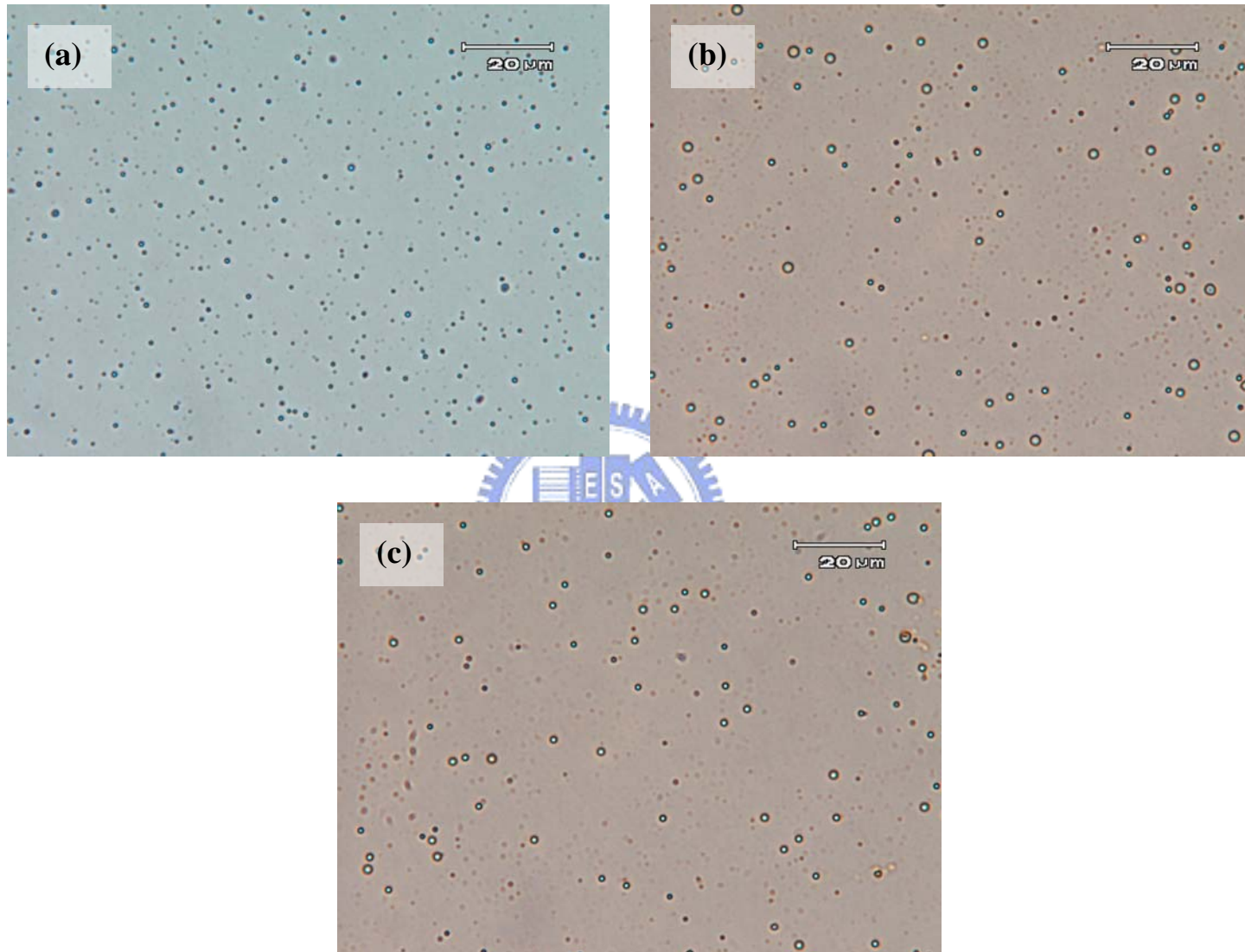


圖 4-24 (a) OFG(5 phr)/DGEBA 奈米複合材料在 25°C 下，未交聯的 OM 圖, (b) OFG(5 phr)/DGEBA 奈米複合材料 UV 光交聯後的 OM 圖, (c) OFG(5 phr)/DGEBA 奈米複合材料在熱交聯後的 OM 圖

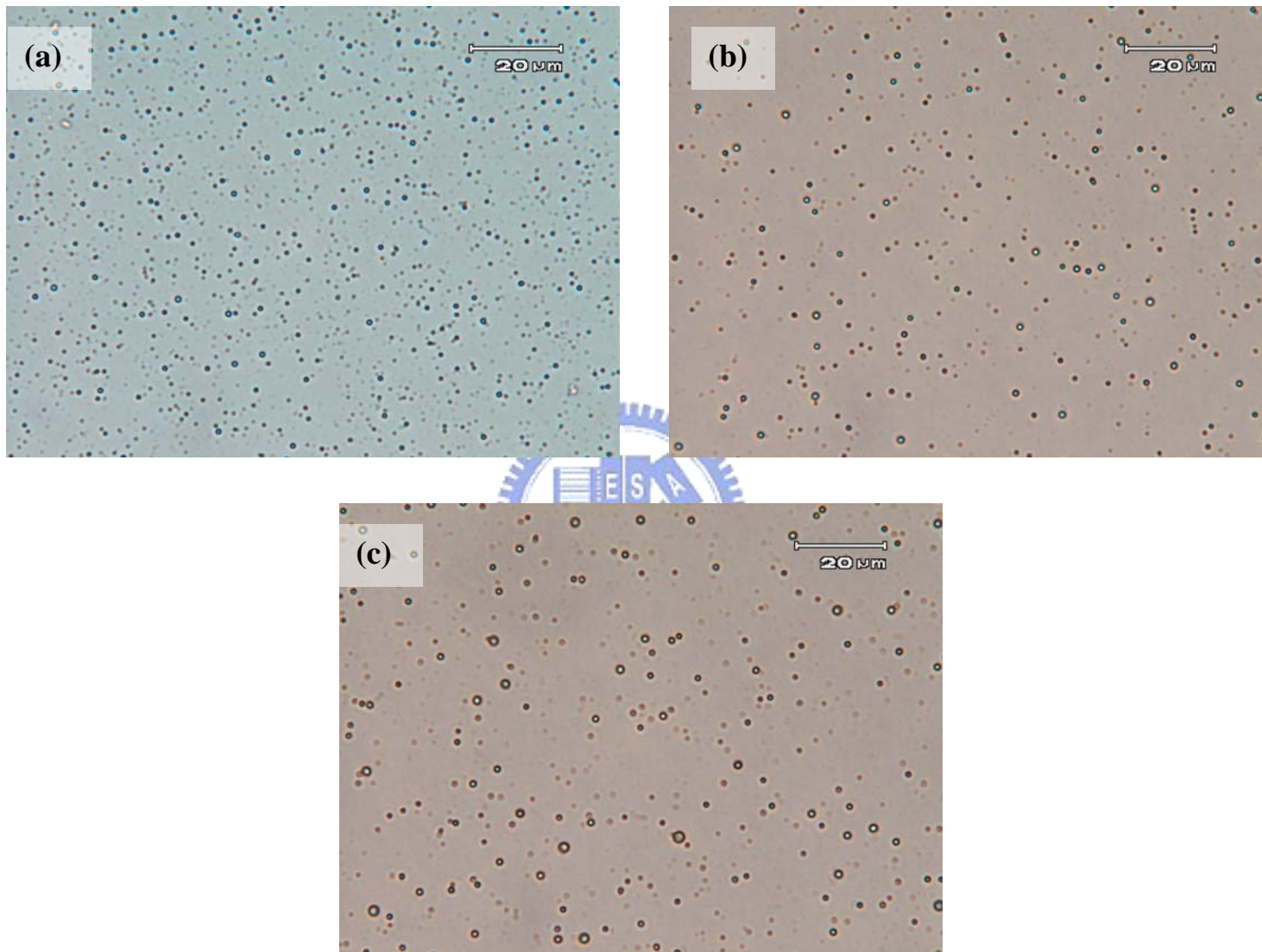


圖 4-25 (a) OFG(10 phr)/DGEBA 奈米複合材料在 25°C 下，未交聯的 OM 圖，(b) OFG(10 phr)/DGEBA 奈米複合材料 UV 光交聯後的 OM 圖，(c) OFG(10 phr)/DGEBA 奈米複合材料在熱交聯後的 OM 圖

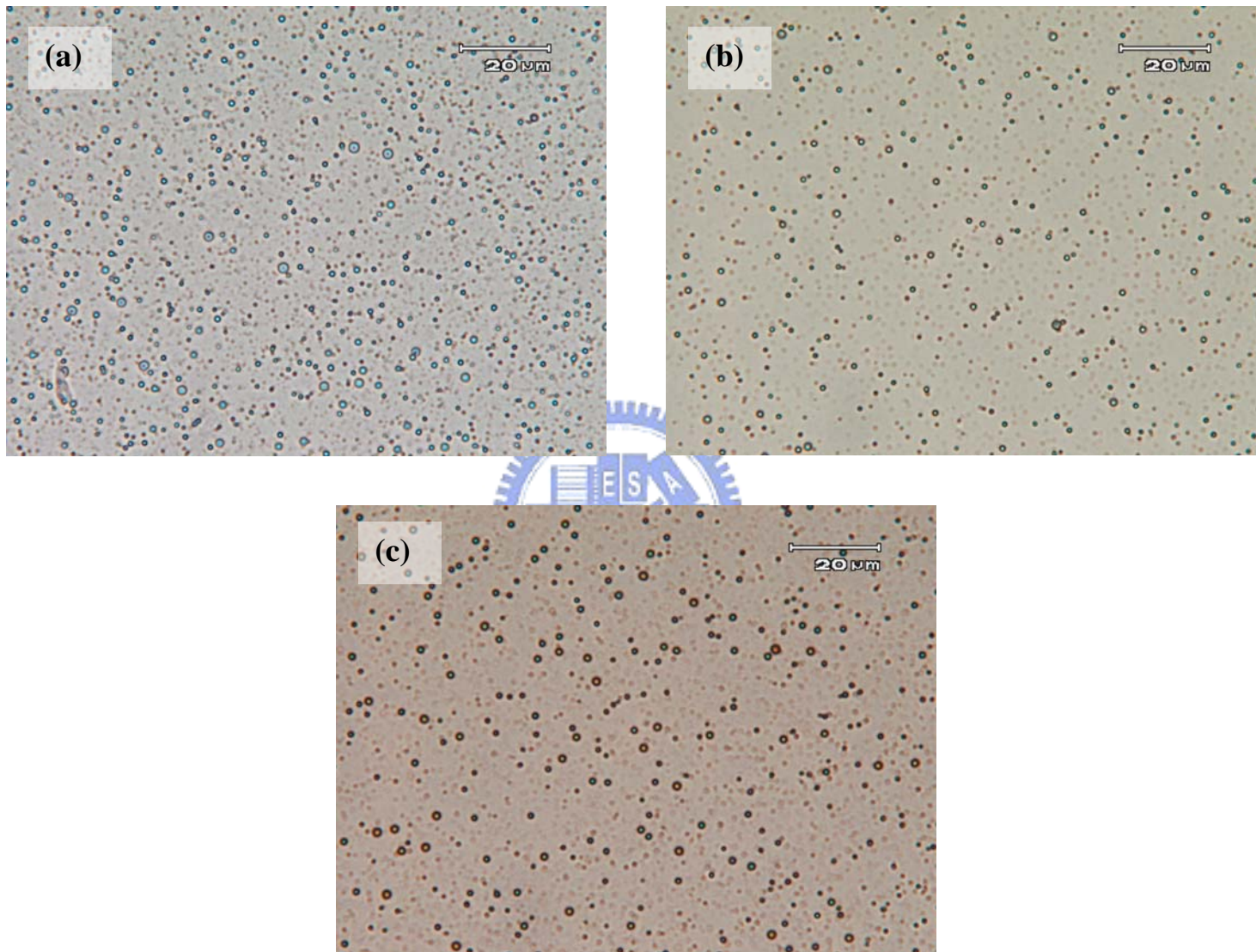


圖 4-26 (a) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料在 25°C 下，未交聯的 OM 圖, (b) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料 UV 光交聯後的 OM 圖, (c) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料在熱交聯後的 OM 圖

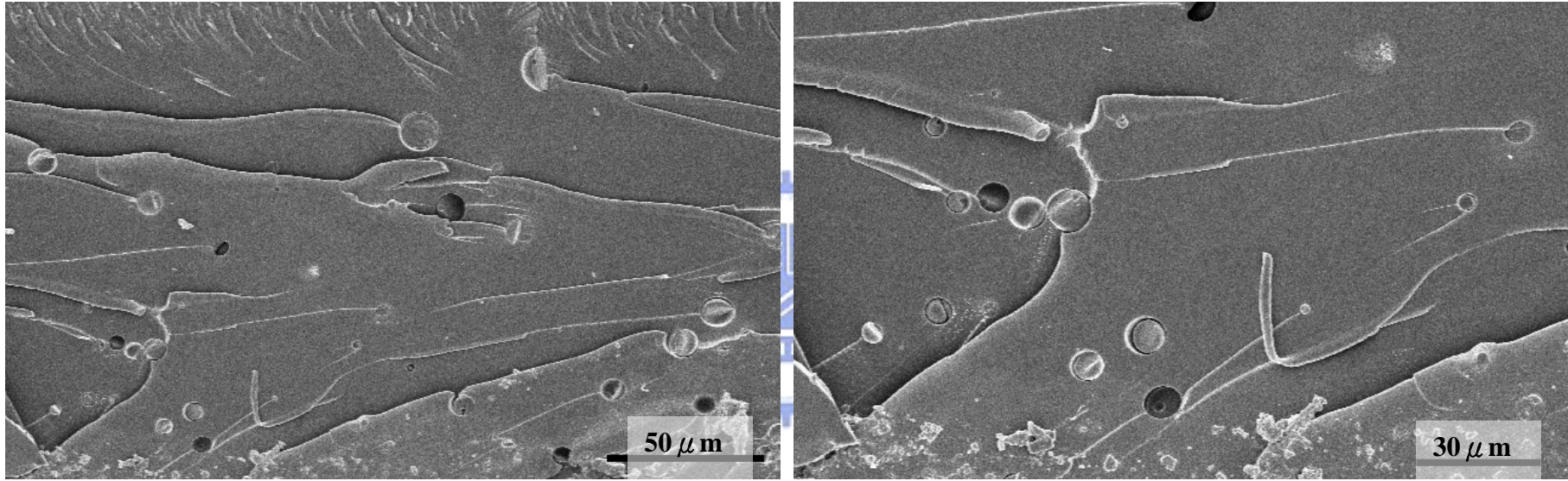


圖 4-27 OFG(1 phr)/DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖

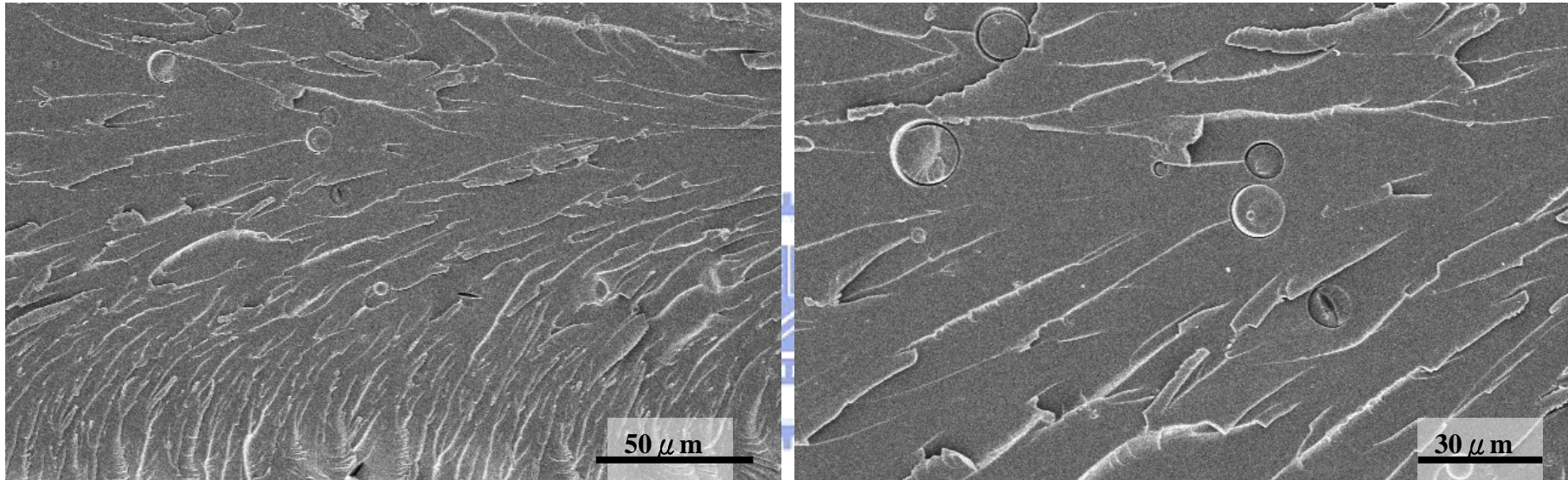


圖 4-28 OFG(5 phr)/DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖。

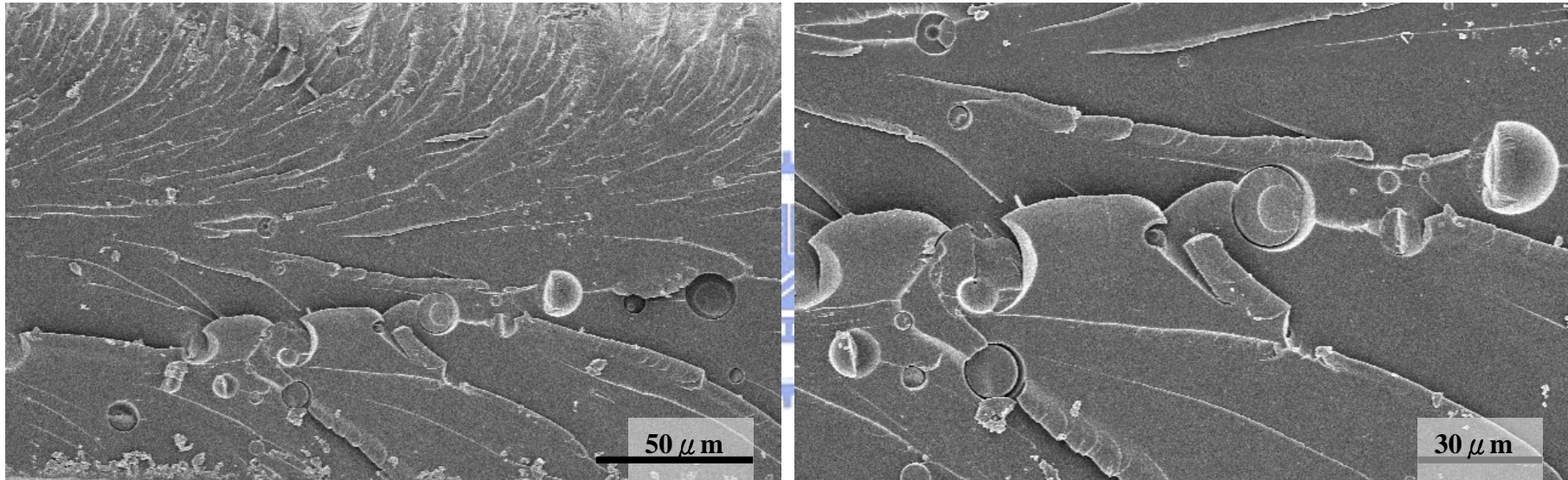


圖 4-29 OFG(10 phr)/DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖。

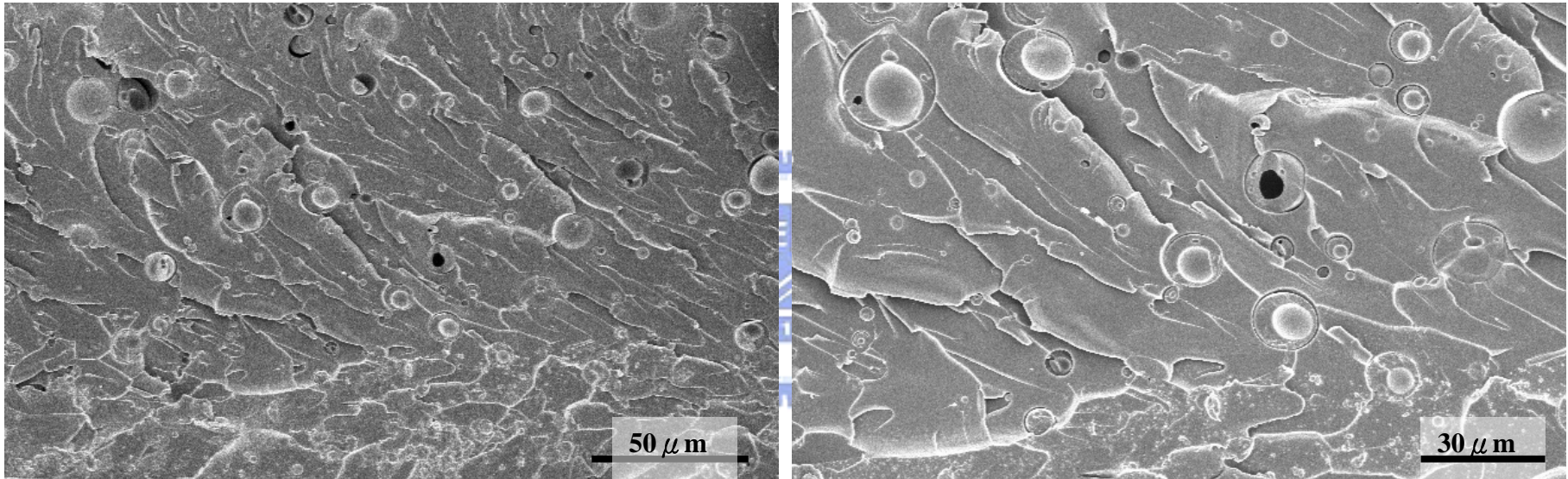


圖 4-30 OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料斷裂面之 SEM 圖。

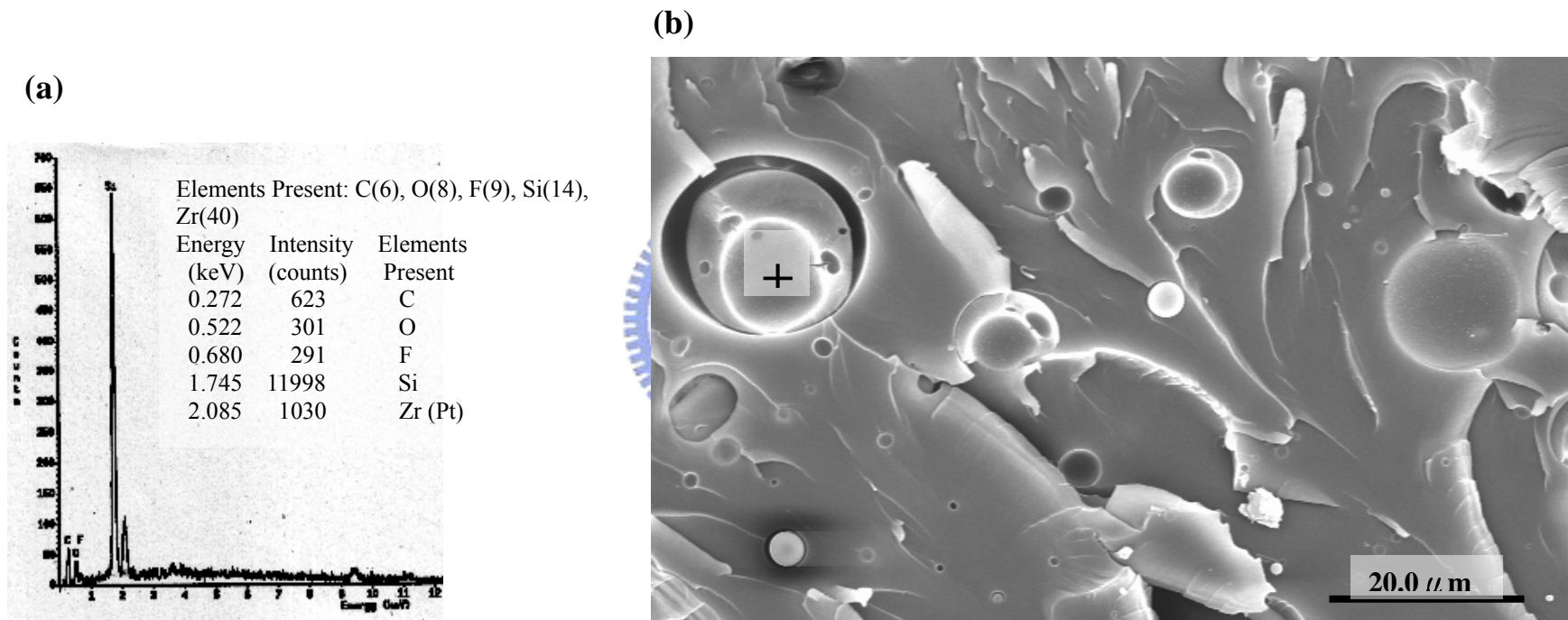


圖 4-31 OFG rich zone (Phase I), (a) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 EDS 分析圖。(b) OFG(15phr)/DGEBA 奈米複合材料之 SEM 圖,其中十字標示為量測之區域。

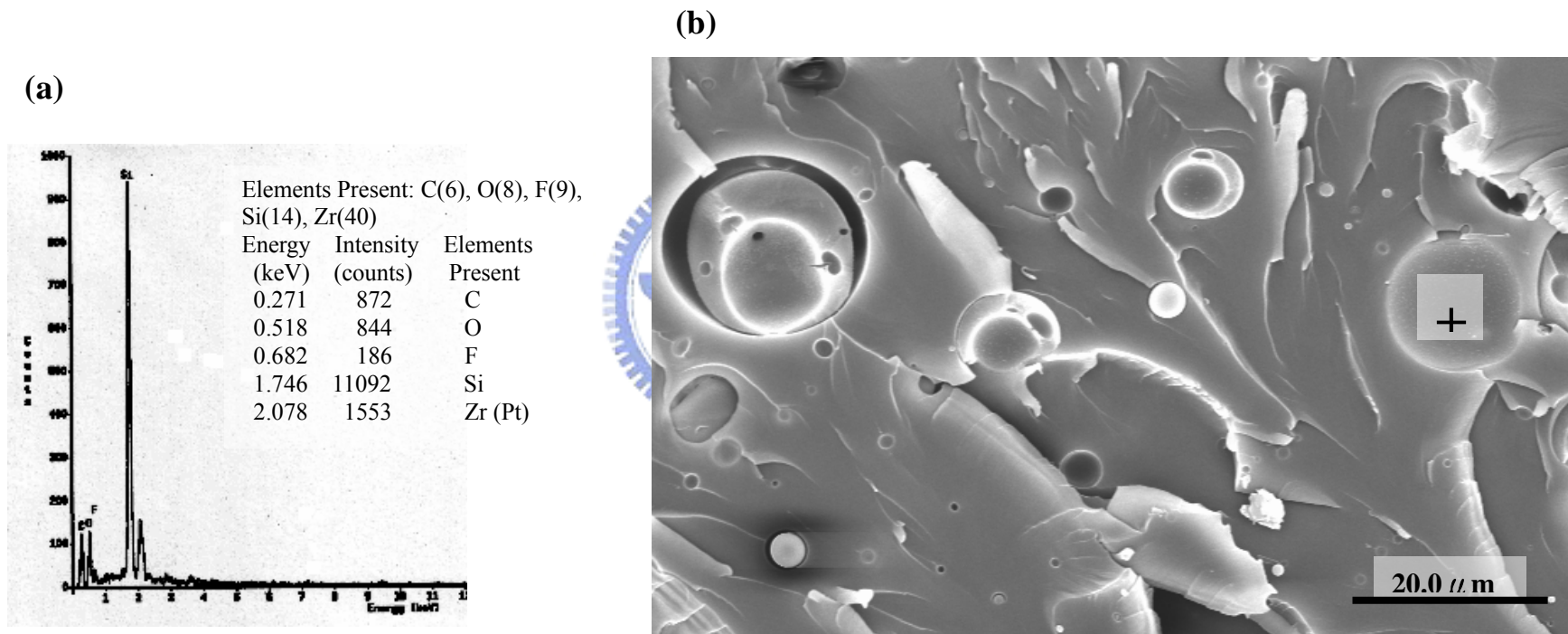


圖 4-32 OFG rich zone (Phase I) , (a) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 EDS 分析圖。(b) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 SEM 圖,其中十字標示為量測之區域。

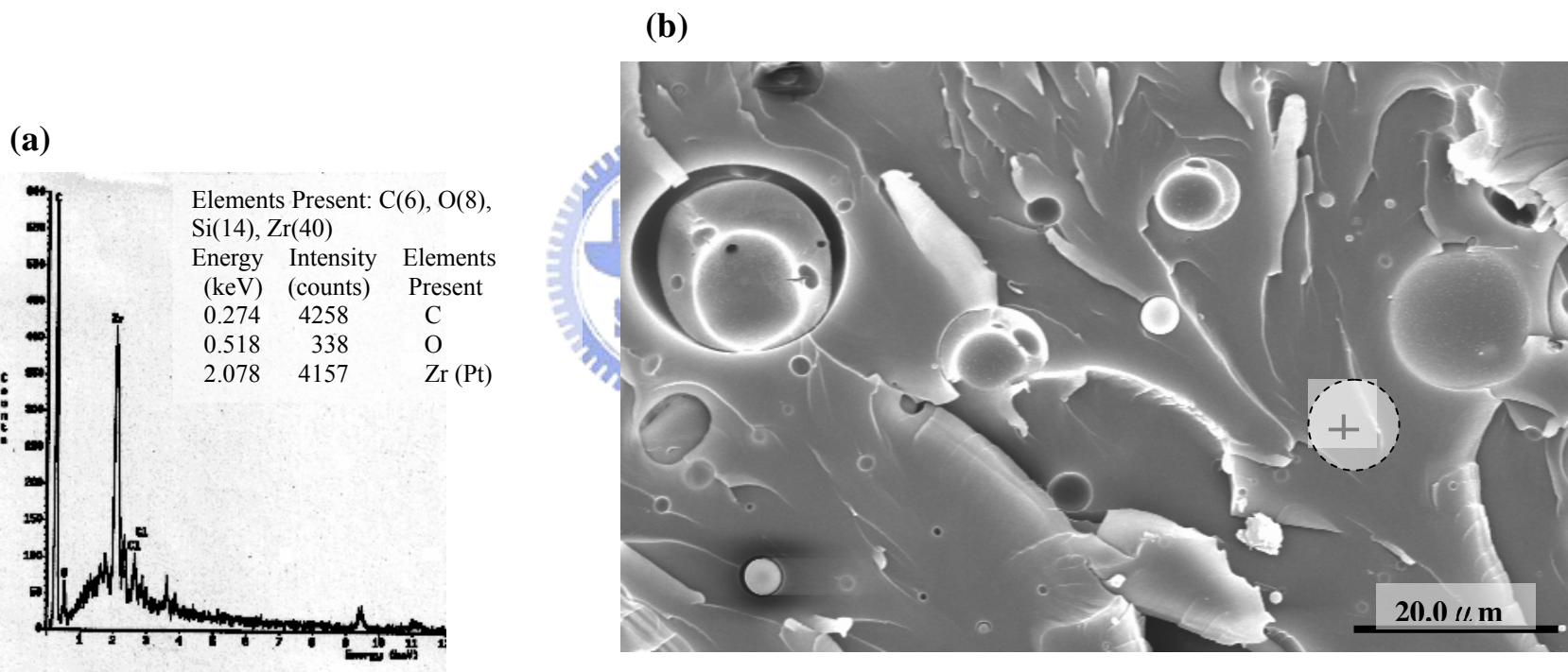


圖 4-33 Epoxy rich zone (Phase I), (a) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 EDS 分析圖。(b) OFG(15phr)/DGEBA 奈米複合材料之 SEM 圖,其中十字標示為量測之區域。

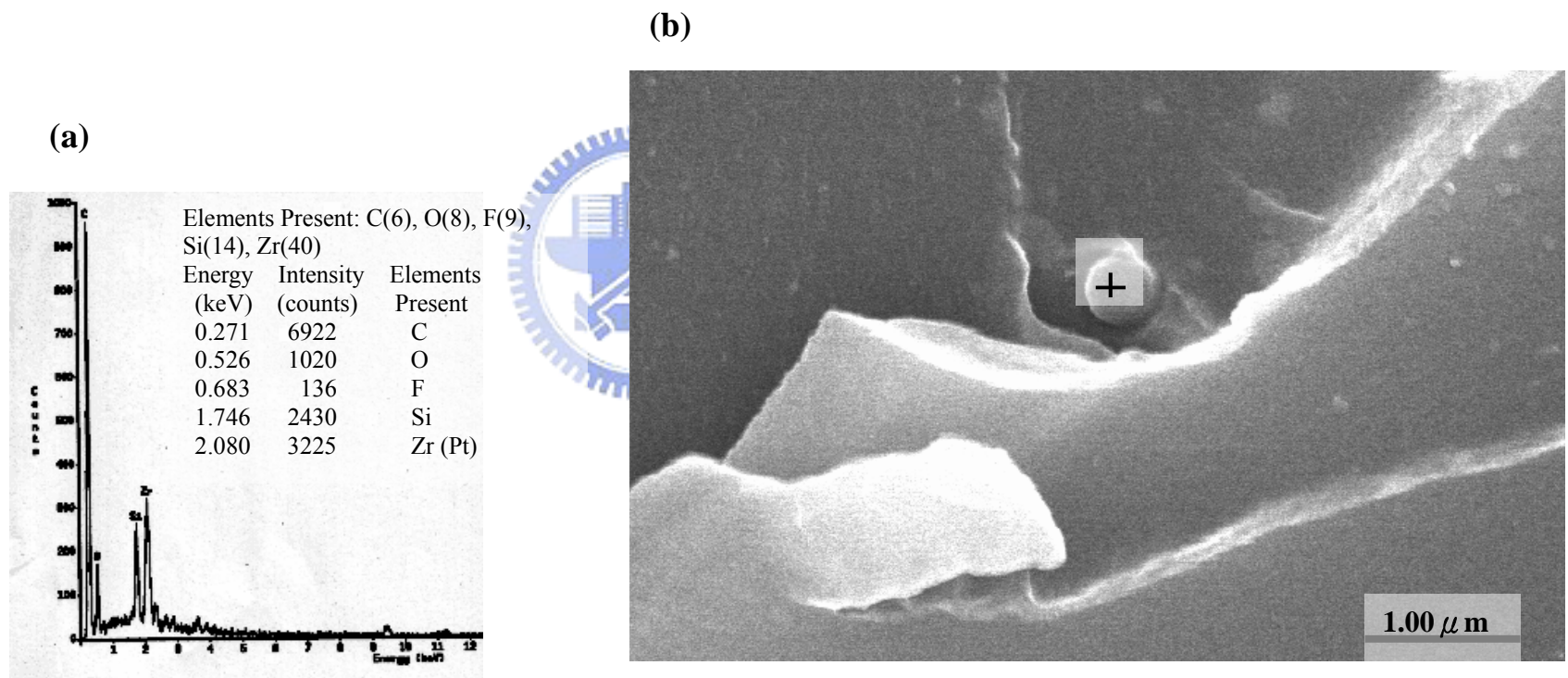


圖 4-34 Epoxy rich zone (Phase II), (a) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 EDS 分析圖。(b) OFG(15 phr)/DGEBA 奈米複合材料之 SEM 圖,其中十字標示為量測之區域。

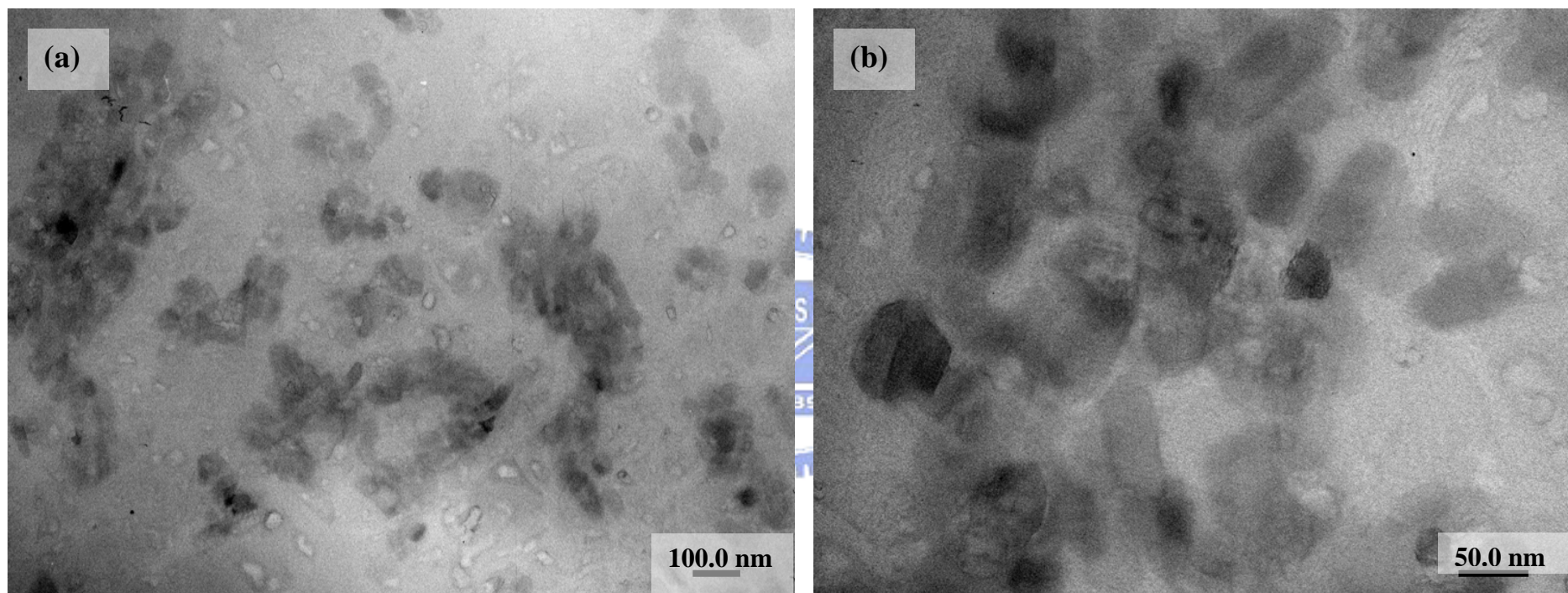


圖 4-35 OFG (10 phr)/DGEBA 奈米複合材料之斷面穿透式電子顯微鏡圖

第五章 結論

從本研究的結果中得知已成功的製備出具低介電常數的環氧樹脂奈米複合材料。而多面體倍半矽氧烷寡聚物(POSS)與環氧樹脂(DGEBA)製備成低介電多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料，其中關鍵步驟為合成具反應性多面體倍半矽氧烷寡聚物。

在本實驗中將具反應性的多面體倍半矽氧烷寡聚物和光起使劑以摻混的方式加入環氧樹脂中並經由機械攪拌的方式達到均勻分散的目的。所置備的低介電性環氧樹脂奈米複合材料，其熱性質、介電性質與相形態的變化可經由加入POSS的變化量來加以討論。

在熱性質方面，OG/DGEBA奈米複合材料其玻璃轉移溫度(T_g)最初會隨OG的加入而有提昇的現象，但隨著OG加入的量過多時，玻璃轉移溫度(T_g)反而下降，主要原因可能因為當OG與環氧樹脂共聚時造成自由體積增加，雖然其交聯密度持續地增加，但是在自由體積增加與交聯密度增加兩者相互競爭的情形下，當自由體積對玻璃轉移溫度(T_g)的影響超過交聯密度對玻璃轉移溫度(T_g)的影響時其玻璃轉移溫度(T_g)因而下降；在熱裂解溫度變化方面隨OG的加入沒有明顯的變化現象，但在 800°C 時其殘留率隨著加入OG比例增加而增加。

而OFG/DGEBA奈米複合材料其玻璃轉移溫度(T_g)最初會隨OFG

的加入而有提昇的現象。但隨著OFG(15 phr)加入的量過多時，玻璃轉移溫度(T_g)反而下降，主要原因可能因為當OFG與環氧樹脂共聚造成自由體積增加，而其交聯密度也並未增加；在自由體積增加與交聯密度未增加的情形下使得玻璃轉移溫度(T_g)因而下降。在熱裂解溫度變化方面當OFG為高組成(15 phr)時其明顯的下降；在 800°C 時其殘留率隨著加入OFG比例增加而增加。

多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料的介電常數隨著POSS 含量增加而下降。藉由密度的量測、自由體積計算及配合文獻資料可瞭解其降低介電常數的原因。其中原因主要有三，一為POSS分子結構中所含的微細孔洞，但此部分的貢獻可能有限。二為環氧樹脂的自由體積受到 POSS 分子的影響而增加。三為 POSS 分子具有含氟官能基的影響，所以能降低環氧樹脂奈米複合材料的介電值。

綜合上述討論，環氧樹脂本身其介電值為3.71；其加入10 phr的OG所形成的多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料其介電值降為2.83；而加入10 phr的OFG所形成的多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料其介電值更下降為2.76。環氧樹脂奈米複合材料的介電常數會隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物含量增加而下降，其主要原因為多面體倍半矽氧烷寡聚物結構中所含的微細孔洞和

環氧樹脂的自由體積增加與多面體倍半矽氧烷寡聚物具有含氟官能基的影響所至。

另一方面，在導入等量多面體倍半矽氧烷寡聚物的情形下，OFG化合物相較於OG化合物更能有效的降低複合材料之介電值，但亦能保有相同熱性質。在相形態分析上，經由電子顯微鏡分析，此二種多面體倍半矽氧烷寡聚物/環氧樹脂奈米複合材料為一微相分離系統 (micro-phase separated system); 但摻有OG化合物之環氧樹脂具有較佳的分散形態，而含有OFG化合物之環氧樹脂具有較大的聚集區塊。



參考文獻

1. 郭文法, 「納米複合材料加工應用」, *工業材料*, 129, 1997.
2. Shi, H.; Lan, T. and Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1584.
3. Lan, T.; Kaviratna, P. D. and Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1005.
4. Lan, T.; Kaviratna, P. D. and Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1995**, 8, 1584.
5. Lan, T.; Kaviratna, P. D. and Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, 6, 1005.
6. Roy, R.; Komarneni, S.; Roy, D. M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, 22, 347.
7. 牟中原、陳家俊, 「奈米材料研究發展」, *科學發展月刊*, 第28卷, 第四期。
8. 盧成基、徐文泰, 「奈米材料科技在台灣之展望」, *工業材料*, 179期。
9. Waddel, W. H.; Haver, J. H.; Evans, L. R. and Harwell, J. H. *J Appl Polym Sci.* **1995**, 55, 1627.
10. Godovski, D. Y.; Sukharev, V. Y. and Volkov, A. V. *Phy Chem Solids.* **1993**, 54, 1613.
11. Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 525.
12. Yang, W. *Opt. Comm.* **1987**, 61, 233.
13. Hansen, N.; Leffers, T. and Lilholt, H. “*Inter. Sympos. On Metal. And Mater. And Mater. Sci.*”, Rskidle, Denmark, p.15, **1981**.
14. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. and Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1179.
15. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.;

- Kurauchi, T. and Kamigaito, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 1259.
16. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. and Kamigaito, O. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1993**, *31*, 983.
17. Kato, C.; Kuroda, K. and Takahara, H. *Clay and Clay Minerals* **1981**, *29*, 294.
18. Komareni, S. *J. Mater., Chem.* **1992**, *2*, 1219.
19. 曾振瑞, 「奈米高分子複合材料的製備與性質」, 國立交通大學, 博士論文, **2001**..
20. Bhattacharya, J. and Saha, S. K. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1990**, *28*, 2249.
21. Vaia, R.; Ishi, H. and Giannelis, E. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1694.
22. Vaia, R.; Jandt, K.; Kramer, E. and Giannelis, E. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2628.
23. Giannelis, E. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29.
24. Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7302.
25. Gao, F.; Culbertson, B. M.; Tong, Y.; Schrick, S. R. *Polym. Prepr.* **2001**, *41*, 580.
26. Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Romo-Uribe, A.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1194.
27. Fu, B. X.; Hsiao, B. S.; White, H.; Rafailovich, M.; Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Phillips, S.; Lichtenhan, J. D.; Schwab, J. J. *J. Polym. Int.* **2000**, *49*, 437.
28. Zhang, C.; Laine, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6979.
29. Laine, R. M.; Choi, J.; Lee, I. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 800.
30. Choi, J.; Harcup, J.; Yee, A. F.; Zhu, Q.; Laine, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11420.
31. Tamaki, R.; Tanaka, Y.; Asuncion, M. Z.; Choi, J.; Laine, R. M. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12416.
32. 賴耿陽, "環氧樹脂應用實務", **1999**.
33. 王春山, 「環氧樹脂簡介與最近的發展(四)」, *化工技術*, **1995**, *22*, 166.
34. McGarry, F. J. and Willner, A. M. *Org. Coat Plast. Chem.* **1968**, *28*, 512.
35. Lan, T. and Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2216.
36. Messermith, P. B. and Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1719.
37. Wang, Z. and Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1820.
38. Meads, J. A. and Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1915**, *107*, 459.
39. Brown, J. F. and Vogt, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313.
40. Brown, J. F. *ibid.* **1965**, *87*, 4317.
41. Baney, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
42. Haddad, T. S. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *81*, 611.
43. Feher, F. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2525.
44. Feher, F. J.; Soulivong, D. and Lewis, G. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11323.
45. Feher, F. J.; Soulivong, D. and Frank, N. *Chem. Commun.* **1998**, 1279 .
46. Feher, F. J. *ibid.* **1999**, 1705.
47. Feher, F. J.; Terroba, R. and Ziller, J. W. *ibid.* **1999**, 2153.
48. Claudia, M. and Gion, C. *Appl. Organometal.* **1999**, *13*, 213.
49. Martynova, T. N. and Chupakhina, T. I. *J. Organometal. Chem.* **1998**, *345*, 11.
50. Calzaferri, G. and Imhof, R. *J. Chem. Soc.* **1992**, 3391.
51. Marcolli, C.; Imhof, R. and Calzaferri, G. *Microchim. Acta* **1997**, *14*, 493.
52. Auner, N. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3402.

53. Claudia, M. and Gion, C. *Appl. Organometal.* **1999**, *13*, 213.
54. Zheng, L.; Farris, R. J. and Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8034.
55. Zheng, L. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 885.
56. Akira, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2818.
57. Mather, T. P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1194.
58. Zheng, L.; Richard, J. F. and Coughlin, E. B. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2920.
59. Laine, E. R. *Organic/Inorganic Hybrid Materials; Materials Research Society: Warrendale, PA*, **1998**, 519.
60. Haddad, T. S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Polym. Div.)* **1999**, *40*, 496.
61. Jeffrey, P. and Krzysztof, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 217.
62. Ricardo, O. R. and Wander, L. V. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5398.
63. Haddad, T. S. and Lichtenhan, J. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7302.
64. Lichtenhan, J. D.; Otonari, Y. A. and Carr, M. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8435.
65. 楊正杰；鄭晃忠，「低介電常數與製程」，*電子月刊*，**2000**，*6*，10.
66. 曾海鑫；邱碧秀，「低介電材料簡介」，*電子月刊*，**2002**，*8*，4.
67. Ho, P. S. “Low K Dielectrics For Submicron Interconnect Application”, *Low K tutorial Taiwan*, May **2000**.
68. 鐘文斌，「低介電塑膠材料的開發」，*高分子工業*，**1997**，*69*，4.
69. 林秀清，「高性能及低介電性質熱固性樹脂」，*化工資訊*，**1990**，*6*，3.
70. Hildeb, J. H.; Scott, R. L. “The Solubility of Non-Electrolytes”, Dover, New York, 1964.
71. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *Macromolecules* **1997**, *10*, 1307.
72. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci.* **1976**, *56*, 383

73. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W.; Moore, J. E.; Schroeter, S. H. *J. Rad. Curing* **1978**, *5*, 2.
74. Leu, C. M.; Chang, Y. T.; Wei, K. H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3721.
75. Merkel, T.C.; Freeman, B. D. ; Spontak, R. J. ; He, Z. ; Pinnau, I. ; Meakin, P.; Hill, A. *Science*, **2002**, *296*, 519.
76. Becker, O.; Cheng, Y. B.; Varley, R. J.; Simon, G. P. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1616.
77. Merkel, T. C.; Freeman, B. D.; Spontak, R. J.; He, Z.; Pinnau, I.; Meakin, P.; Hill, A. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 109.
78. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.



作者簡歷

姓名：詹家明

籍貫：台灣省 台北市

生日：民國64年11月11日

學歷：民國87年9月~91年6月 國立台北科技大學化學工程系學士

民國91年9月~93年6月 國立交通大學應用化學所碩士

Email：cmchan.ac91g@nctu.edu.tw

相關著作：



1. Shen-Ming Chen*；Chia-Ming Chan *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 543, 161.

2. 陳文億；詹家明, 「低介電環氧樹脂奈米複合材料之研究」, 高分子年會壁報論文, 2004.

3. 詹家明；張豐志, 「聚(乙二醇)甲醚丙烯酸-甲基丙烯胺共聚物/黏土奈米複合材料之研究與製備」, 高分子年會壁報論文, 2004.

附注：如欲將本論文研究成果公開發表或引用，需經本人同意書面授權方可。