

第一部：矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂製備、交聯行為、
物性及在電子領域應用

**Preparations, Curing Behaviors, Properties of Siloxane-and
Imide-modified Epoxies and Their Applications in Electronics**



第一章 緒論

由於新一代的半導體製程，對電子構裝材料的性質要求愈來愈高，機械性質方面應具有高耐熱性、高抗濕性、高強韌性、低應力、快速硬化，電氣特性則需要具有低介電常數，因此開發符合先進電子構裝材料之新型環氧樹脂已是刻不容緩的。傳統酸酐作為環氧樹脂熱硬化劑，具有較佳的加工條件及相當快速的硬化反應等特色。但酸酐對濕氣相當敏感很容易吸濕水解，不但反應速率會大幅度降低同時硬化後的材料特性也會產生很大的變異，從而使得電子構裝信賴性發生失效的問題。

本研究是在環氧化合物及其硬化劑主鏈上導入矽氧烷及亞醯胺基團，再以適當的化學比例熱硬化使其成為具亞醯胺基及矽氧烷之熱固型環氧樹脂材料。期望藉由矽氧烷所具有較低的介電常數、低吸濕性、熱穩定性、低應力及較佳的韌性等優點，和亞醯胺具有良好的耐熱性、高玻璃轉移溫度，使得這樣的環氧樹脂材料可達成符合先進電子構裝特性要求。



第二章 文獻回顧

2.1 半導體封裝技術簡介

近年來半導體晶圓製作技術進步神速，更由於銅製程的導入以及晶片尺寸愈變愈大的趨勢，各種晶片在功能上不但記憶容量加大且運算速度亦快速提升；對應到電子產品的應用來看，由於可攜帶式電子產品蓬勃發展，為了順應產品輕薄短小化的需求，因此覆晶(flip-chip) 構裝技術的應用有逐漸擴大的趨勢。

在覆晶構裝中，底部充填膠(underfill)材料為其中的一個關鍵技術。傳統常見的底部充填膠材料由於是利用毛細流動方式，在高腳數(high I/O)構裝上會有流動不均的問題，再加上需要長時間的硬化過程。因此為了提高覆晶構裝的整體效能，近來亦不斷地有新的覆晶封裝製程方式及其相關的材料被開發出來，包括有迴焊底部充填 (Reflow underfill) 及異方性導電膠 (Anisotropic Conductive Paste or Film, ACP or ACF) 等，以下針對覆晶構裝用各式封裝材料與相關製程加以介紹。

2.1.1 底部充填膠材料(Capillary flow underfill) [1]

一般而言，覆晶構裝用的封裝材料最常見就是傳統的底部充填，它是利用點膠製程 (dispensing process)，在晶片周圍的一邊或兩邊(L 型)注入適量的膠材，利用毛細現象 (capillary flow)使膠材自然流入晶片與基板之間的縫隙，等到晶片下方充滿膠材，再在晶片四周封上封邊(fillet)即完成點膠製程(如 Fig. 1)。

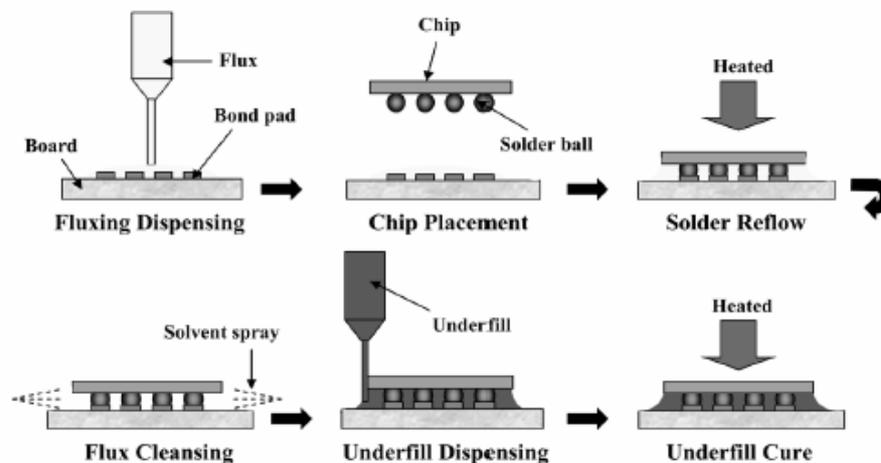


Figure 1 底部充填覆晶封裝製程示意圖

點膠路徑的選擇正確與否對於點膠過程中是否會形成空洞(voids)有很大的關係(如 Fig. 2)；材料流動性如黏度、溫度、表面張力、膠化時間、晶片與基板之間縫隙的高度及膠材流動時表面的濕潤性等等也是影響點膠製程結果的重要因素。

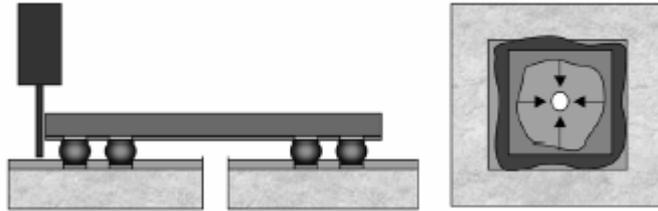


Figure 2 覆晶底部充填殘留空洞示意圖

底部充填材料的主要目的是為了防止介於矽晶片與基板間的錫球接點因環境熱脹冷縮所引起的熱應力而造成破壞、或造成與兩者介面間產生剝離的現象。當底部充填材填入晶片與基板之間の間隙(gap)並且進行材料的硬化之後，底部充填材在 X-Y 平面的熱脹冷縮現象被較低熱膨脹係數的晶片給限制住，同時也限制了基板於接觸底部充填材那一面的熱脹冷縮現象，達到應力分散的效果。

如此的覆晶封裝製程方式，由於必須經由覆晶接合、填膠、膠材烘烤固化等流程，雖然大幅提昇了覆晶構裝整體可靠度的表現，但是對產能卻有負面的影響。目前填膠製程仍是覆晶封裝製程中的瓶頸，因此底部充填材料仍致力於開發快速硬化、高流動性及可以自動封邊 (self-fillet forming) 的材料技術；另外，由於這樣的覆晶封裝製程所得到的可靠度仍是優於其他製程及材料，對於高腳數、高功率等高階產品的應用；高可靠度特性提升、高熱傳導特性、低介電常數特性及無鉛焊錫製程對應等材料技術開發仍是其未來重要發展的課題。

2.1.2 迴焊底部充填(Reflow Underfill)^[2]

近年來有鑑於一般底部充填用的覆晶封裝製程有著製程時間過長的缺點，為瞭解決製程時間長、產速過慢的問題，因此有人就提出將凸塊(bump)接點導通、填膠與材料硬化製程合而為一的想法，而液態封裝材料：迴焊底部充填也因此產生。

迴焊底部充填的製程，首先先將迴焊底部充填材以點膠製程方式將膠材點在欲進行構裝的基板上，再將晶片利用覆晶接合機(flip chip bonder)對位放置到基板上，接著進行覆晶接合迴焊的同時完成膠材的固化。迴焊底部充填製程示意圖如 Fig. 3 所示。

為了因應此種製程，迴焊底部充填膠材應具有高溫、快速硬化的特性；為了幫助金屬介面間的接合，此種底部充填也需加入助焊劑（flux）以去除金屬凸塊（bump）表面的金屬氧化物幫助金屬凸塊的熔融。在製程與材料技術開發上，下列幾點是必須注意的：

- 膠材反應性與金屬凸塊熔點的配合。
- 膠材固化後空洞的消除。
- 殘餘熱應力的降低。
- 助焊劑與金屬凸塊相容性的搭配。

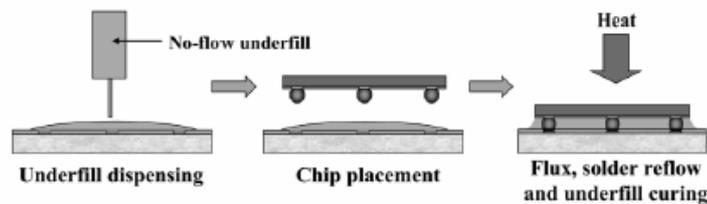


Figure 3 覆晶迴焊底部充填製程示意圖

2.1.3 整體覆晶封裝^[3]

利用液態封裝或固態模封方式進行整體覆晶封裝也是另一種正在研究的技術。藉由真空網印製程(vacuum printing process)或是含真空系統的固態模封製程方式一次同時進行多個覆晶封膠，達到提昇產能的目的，同時此種覆晶封裝方式亦具有提昇產品可靠度及美化外觀等作用。

一般以材料與製程區分的話，有液態及固態兩種；分別為：

• 真空整體覆晶封裝製程(vacuum printing process)^[4,5]

此技術是利用鋼板印刷方式或點膠方式將液態封裝材料塗佈於覆晶構裝的載具上、在同一時間達到底部充填及頂部封裝—整體覆晶封裝(如 Fig. 4 所示)。以鋼板網印封裝方式為例，首先，將欲網印面積進行鋼板的開孔，再在網印機真空狀態下利用刮刀將膠材充分填充於覆晶構裝基板上，它不但在製程時間上較點膠製程省去了許多時間、增加生產速率，而且在減壓真空的環境下脫泡容易，能避免因氣泡的聚集而降低可靠度通過可行性的機會。若選擇流動性適當的材料可以達到構裝上輕薄短小的目標。

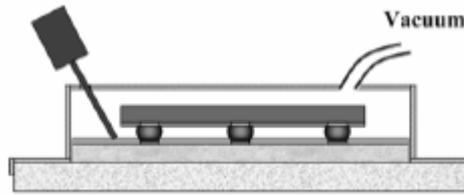


Figure 4 真空整體覆晶封裝製程示意圖

• 固態模封製程 (transfer molding process) [6]

傳統固態模封製程的特點，在於高產出效能和一致的成形外觀，而且由於使用需求大量的因素，材料價格較為低廉。早期發展底部充填材料製程時，由於產品需求小，再加上覆晶構裝結構複雜，不易排除氣泡，以及較傳統材料更細微的填充粉體 (fine filler) 所造成的毛邊 (flash) 問題，而無法應用在底部充填材料製程上。近來由於材料技術及模封製程的改善，再加上真空系統等新製程的導入，使得固態模封製程亦可成功的運用在覆晶構裝底部充填材料製程上 (如 Fig. 5 所示)。

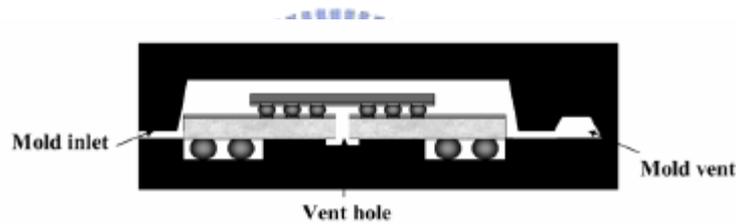


Figure 5 覆晶構裝整體固態模封製程示意圖

2.1.4 高密度覆晶構裝內部聯通材料 [7]

覆晶構裝中，除了錫鉛焊凸塊多應用在半導體 IC 封裝上，對於需要高構裝密度、細間距化之半導體構裝，則多是利用金作為凸塊材料。與傳統焊接技術相比，使用導電材料接合技術具有低操作溫度、可以達到高構裝密度、細間距化要求及簡化黏著製程等優點。因此，被廣泛地運用在 LCD 驅動 IC 系統構裝上。

目前金凸塊覆構裝內部聯通材料主要是用異方性導電膠 (Anisotropic conductive adhesive)。產品大致可以分成兩大類，包括膏狀 (paste type) 之異方性導電膏 (ACA or ACP) 及薄膜狀 (film type) 之異方性導電膜 (ACF)。其中由於 ACF 具有可以連續加工 (tape-on-reel) 及低材料損失的特性，因此成為目前此類構裝上較普遍使用的產品形式。ACF 材料具有製程快速、對位簡單、符合無鉛構裝製程技術、重工容易及具低溫製程可能性等優點。ACA 其導通原理是利用導電粒子連接導通 IC 晶片與基板兩者之電

極，同時又能避免相鄰電極間導通短路，而達成在 Z 軸單方向電氣導通之目的。其導通工作原理(如 Fig. 6 所示)。

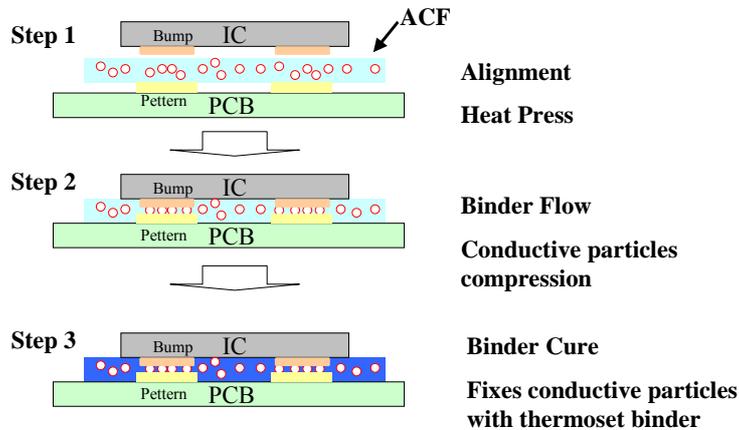


Figure 6 異方性導電膠膜覆晶構裝製程示意圖

在 ACF 壓合製程方面，其製程流程包括以設備貼附 ACF，已長凸塊的 IC 對準動作，放置 IC 後，由加熱頭加熱加壓進行壓合。壓合製程參數主要包括製程時間、溫度和壓力。其中壓合壓力對於導通電阻影響最大，太小的壓力會導致導電粒子與電極間的接觸面積不夠；太大的壓力會壓破導電粒子降低導通電阻。因此，必須將壓力控制在最佳範圍內以維持良好的導電性。而壓合時間和溫度則主要取決於樹脂本身的硬化速率。

ACA 主要組成包括有樹脂(binder)和導電粒子兩大類。在樹脂方面，其功能除了一般的防濕氣、接著、耐熱及絕緣功用外，主要為固定 IC 晶片與基板間電極相對位置並提供一壓迫力量以維持電極與導電粒子間的接觸面積。ACA 材料異方導電特性主要取決於導電粒子的充填率。雖然 ACA 其導電性會隨著導電粒子充填率之增加而提高，但同時亦會提升導電粒子互相接觸造成短路的機率。因此，基本原則上導電粒子的充填率必須遠低於等向導通臨界值，一般來講以約佔整體體積的 5~10% 左右為佳。另外，導電粒子的粒徑分佈和分佈均勻性亦會對異方導電特性有所影響。通常，導電粒子必須具有良好的粒徑均一性和真圓度，以確保電極與導電粒子間的接觸面積一致，維持相同的導通電阻，並同時避免部份電極未接觸到導電粒子，導致開路的情形發生。常見的粒徑範圍在 3~15 μm 之間，太大的導電粒子會降低每個電極接觸的粒子數，同時亦容易造成相鄰電極導電粒子接觸而短路的情形；太小的導電粒子則容易形成粒子聚集的問題，造成粒子密度不均一。目前在高可靠性和細間距化的趨勢下，導電粒子多採用表面鍍鎳鍍金之高分子塑膠粉體，其特點在於塑膠核心具可壓縮性，因此可以增加電極與導電粒子間的接

觸面積，降低導通電阻；同時，由於塑膠核心與樹脂matrix的熱膨脹性較為接近，可以避免熱循環和熱衝擊環境測試時，在高溫或低溫環境下，導電粒子因與樹脂基材(matrix)的熱膨脹性差異過大而減少與電極間的接觸面積，導致導通電阻爬升甚至於開路失效的情形發生。而為了達到更細間距化的要求，則有利用在此導電粉體表面進一步塗佈一層極細微的絕緣樹脂粒子組成，藉以降低橫向導電粒子互相接觸造成短路的機率^[8]。

異方性導電膠膜材料先天具有使用加工簡單，產率高等優點外，高密度電子構裝用異方性導電膠膜材料未來的技術發展趨勢有下列幾個方向：

1. 更細間距化(pitch：35 μm 以下)應用異方性導電膠膜材料技術開發。
2. 符合低溫壓合加工要求的膠材(200 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下)。
3. 提昇異方性導電膠膜的接著強度以及降低膠材吸水率等高可靠度特性要求。

隨著電子產品高速度化、高效能化、輕薄短小化及低價化的趨勢，覆晶構裝方式，也必須朝著細間距、容易組裝、低成本及高可靠性方向努力。覆晶構裝用封裝材料的主要目的即在於提供系統電能、訊號傳遞、散熱途徑與結構保護^[9]。因此IC構裝所用材料，必須有良好成形性、耐熱性、機械強度、電絕緣性等特性。為防止封裝元件性能低落，封裝材料須具備：(1) 低熱膨脹係數；(2) 不會受劇烈熱衝擊以致龜裂；(3) 水氣透過性小；(4) 與導線連接必須良好等基本性能要求。由於環氧樹脂具有接著、防蝕及成形等機能，且硬化時無小分子等副產物產生，易加工；其成品具有低毒性、耐化學性及尺寸安定性佳等優點，因此被廣泛應用於半導體封裝產品上。以下就簡單介紹環氧樹脂及其技術發展。

2.2 環氧樹脂簡介

環氧樹脂 (Epoxy Resin) 是指一個分子中含有一個或數個由兩個碳原子與一個氧原子形成的三元環之環氧乙基 (Oxirane) 結構，環氧樹脂在適當的硬化劑存在下，可形成三次元網狀結構的熱固性塑膠。環氧樹脂是從 1940 年瑞士的 Gastan 完成的「可硬化合成樹脂製造法」，由 Ciba 公司以此專利為基礎開發而成。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。

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。Table 1^[10] 列舉出在電子工業中常用的幾種交聯劑，而其中以胺類為硬化劑的型態佔有率最高，Fig. 7 列舉出三種常見環氧樹脂硬化反應。

Table 1 環氧樹脂在電子工業上常用的交聯劑

Dicyandiamide
Printed circuit boards
One-package adhesives
Novolac Phenolic Resins
Transfer molding compounds
Solder masks
Anhydrides
“Glob top” encapsulants
Opto-electronic encapsulants
Die-attach adhesives
Nonsemiconductor applications
Polyamines, Polyamides, and Aromatic Amines
Nonsemiconductor applications
Die-attach adhesives

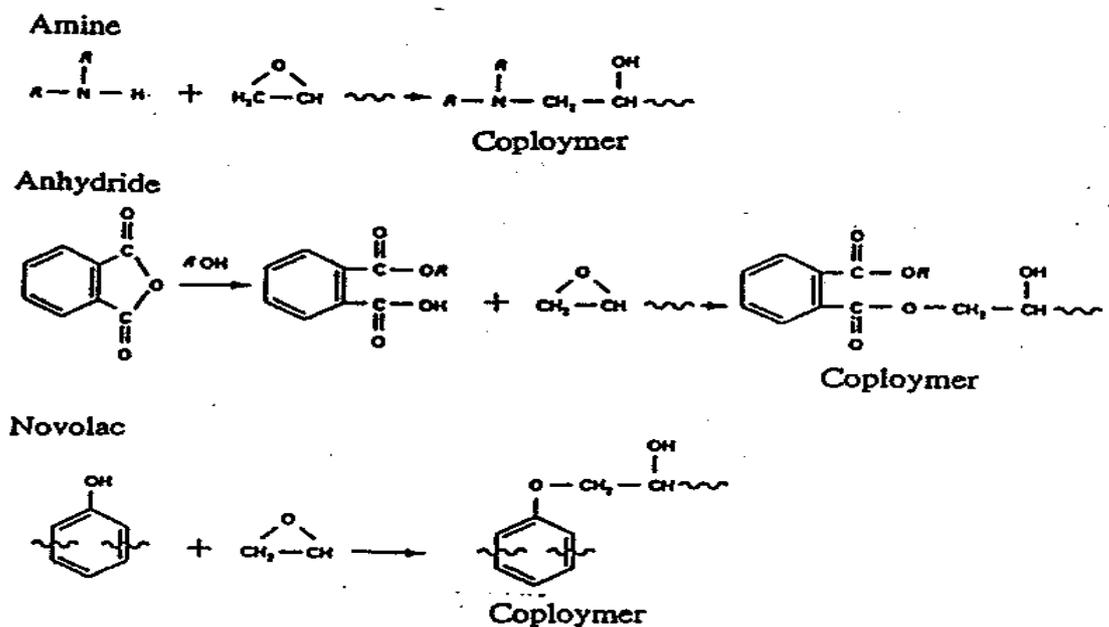


Figure 7 環氧樹脂的三種硬化反應

針對環氧樹脂與酸酐類交聯劑的反應，Tanaka^[11]等人提出在含有羥基的環境下，酸酐會與羥基先反應形成單酯基，開環後酸酐的另一個羥酸基便能與環氧樹脂進行開環反應，環氧基開環後又形成羥基，可再與另一個酸酐進行上述的反應，進而交聯成立體網狀結構(如Fig. 8 所示)。

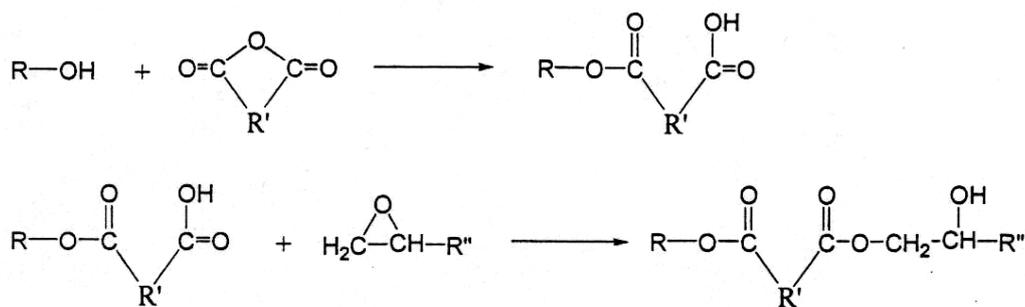


Figure 8 酸酐硬化環氧化合物反應機制(一)

Matejka^[11]等人提出在三級胺催化下，酸酐硬化環氧樹脂的反應機構如下：

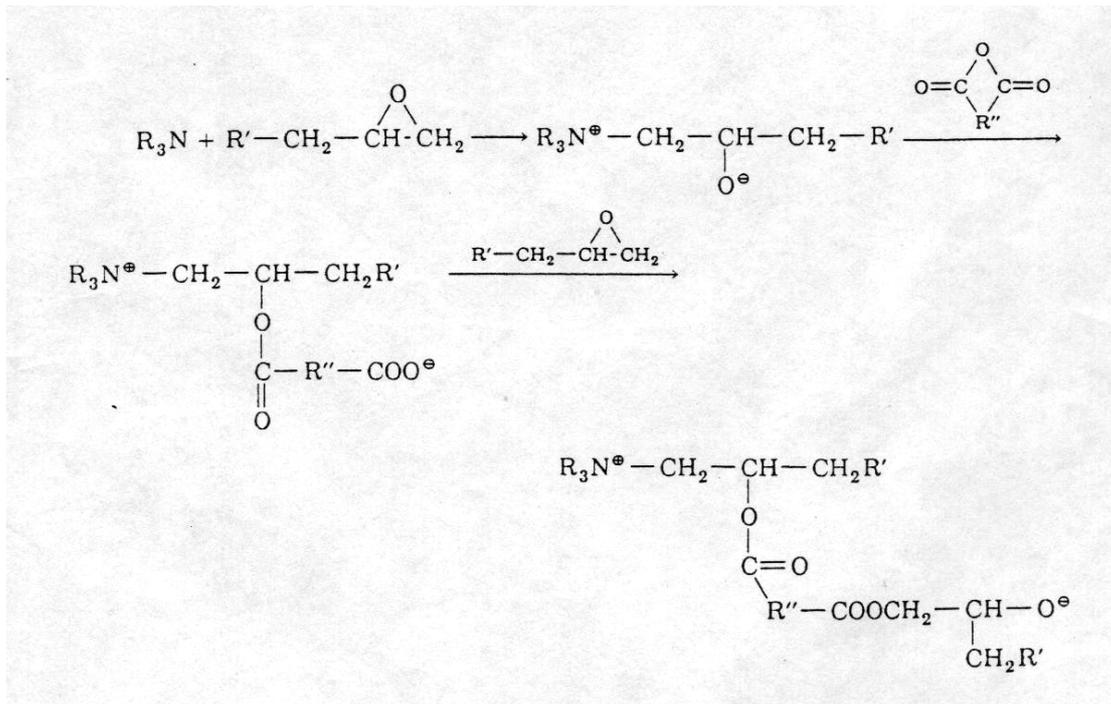


Figure 9 酸酐硬化環氧化合物反應機制(二)

環氧樹脂雖然具有很多的優點，但同時也因為其高硬化密度而導致韌性不足的缺點產生。許多的研究是以加入柔軟劑或是摻混其他的高分子聚合物來增加環氧樹脂的韌性，但是這些方法不是效果不彰就是造成環氧樹脂的原有特性大幅度降低。1968年McMarry及Willner^[12]等人以具有反應性末端基的液態橡膠來改質環氧樹脂，利用低摻含量的液態橡膠可使樹脂的韌性提昇數倍之多，但是同樣的當此類橡膠混加量增加時，抗張強度、抗折強度、耐熱性均會下降。1983年Buckmall等人^[13]以高性能的熱塑性塑膠(如：PES)增韌環氧樹脂，以後陸續有其他的研究者分別以PEI、PSF、PEK、LCP等熱塑性高分子增韌環氧樹脂^[14-17]。這些熱塑性高分子和環氧樹脂間並不會發生化學反應，主要是利用樹脂硬化後彼此的相溶性不同而產生相分離結構從而達成材料增韌的效果^[18]。Pearson^[19]的研究發現，在橡膠改質的樹脂系統中，韌性會隨著樹脂交聯度的提昇而大幅度的降低，這是因為交聯程度高的系統中可塑性變形的區域減少，也無法產生較整體性或較大規模的shear flow現象。

新一代的半導體產品對封裝材料的性質要求愈來愈高，物理性質方面應具有高耐熱性、高抗濕性、高強韌性、低應力、低介電常數及快速硬化等，而傳統的環氧樹脂已無法滿足這些需求，因此開發符合先進電子構裝封裝材料之新型環氧樹脂是刻不容緩。由於聚亞醯胺具有優良的耐熱、機械、及電氣性，以廣泛應用於電子構裝材料，

對於亞醯胺基改質環氧樹脂也有相當多的研究。另外，聚矽氧烷由於具較低的介電常數、低吸濕性、低應力及較佳韌性，也常用於改質環氧樹脂。但聚矽氧烷與環氧樹脂因有相容性不佳的問題，因此新型的含矽氧烷基團之環氧樹脂也逐漸被開發出來。

2.3 聚亞醯胺簡介

二次世界大戰後，航太工業蓬勃發展，因此需要更多的材料來因應這麼高的技術，這些材料必須非常的輕，具有良好的熱安定性及機械性質，同時能夠在外太空的環境下操作，其後的 40 年間，許多具備此類性質之新的高分子材料相繼的被發現，然而，因成本太高及不易被製備成有用的形態等因素，所以只有少數的材料可以成功的被商品化，聚亞醯胺 (Polyimide, PI) 就是這少數中的一類，在 1960 年時就已被杜邦 (Du Pont) 公司成功的商品化了。

一般而言，聚亞醯胺大致可被分為縮合 (condensation) 及加成 (addition) 兩種類型。縮合型之聚亞醯胺是由雙胺 (diamine) 及雙酸酐 (dianhydride) 反應，形成高分子量的 poly(amic acid) 前驅物，在經由加熱 (thermal) 或化學 (chemical) 脫水的方式進行亞醯胺化，最後得到聚亞醯胺^[20]，反應如 Fig. 10 所示。

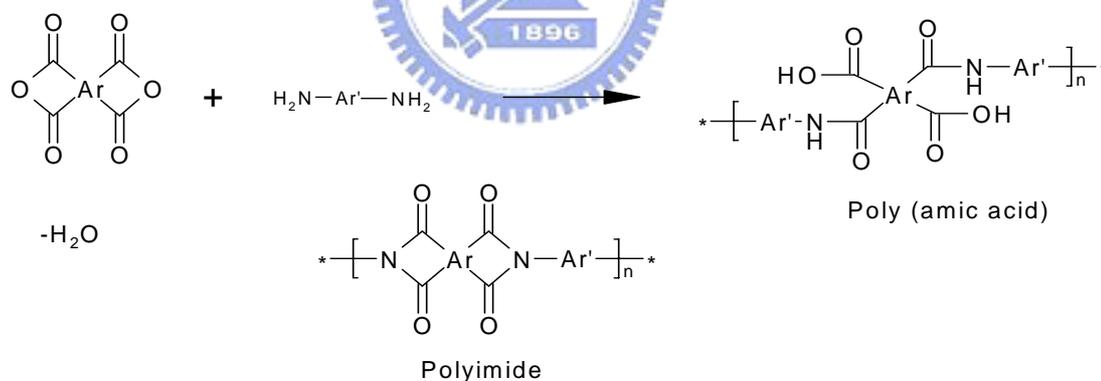


Figure 10 縮合聚亞醯胺的反應

另一類的聚亞醯胺是加成型 (addition) 的，它通常含有不飽和的片段，如：maleimido, ethynyl, 或 nadimido 等為末端官能機之低分子量的樹脂，在眾多此類的聚亞醯胺中，雙馬來亞醯胺 (Bismaleimide, BMI)，算是較重要要的一個系列，係由雙胺 (diamine) 及馬來酐 (maleic anhydride) 經兩階段的反應，即 Bismaleic acid 的形成及 imidization 的反應形成最後的雙馬來亞醯胺 (BMI)，其反應及結構如 Fig. 11 所示。

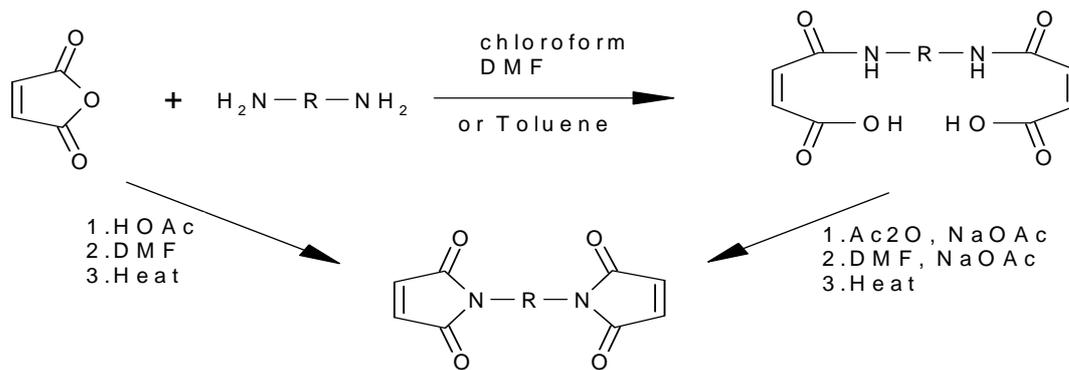


Figure 11 BMI 合成示意圖

1980 年 IBM 將聚亞醯胺引入 IC 半導體構裝應用領域，使聚亞醯胺正式進入電子材料的殿堂。聚亞醯胺可用於先進構裝技術 PBGA 及 Chip Size Package (CSP)。以 CSP 為例，聚亞醯胺主要是作為晶粒承載的基板，在導線架型 CSP 封裝中藉由聚亞醯胺接著膠帶來做晶粒與導線架的固定，而在晶圓級 CSP 構裝中，感光性聚亞醯胺更可製作想要的線路圖案。聚亞醯胺在元件製程上與別的材料（例如：銅或矽）配合使用時，在整體材料或介面間容易發生缺陷，例如斷裂、脫層、彎曲等現象。此類現象多為塗層薄膜與基材的熱膨脹係數差異造成熱應力過高所致。應力的存在可分為兩種情形：一為熱應力，另一為本質應力。熱應力是材料在準備過程中收縮及黏著於基板上後所造成的應力。本質應力則為聚亞醯胺/銅箔間因熱脹係數差異引致的熱應力。因此選擇具有低熱膨脹係數的耐高溫聚亞醯胺變成了可行的解決途徑。

聚亞醯胺除了具有耐熱性之外，也有抗輻射性、尺寸安定性、及良好的機械特性；另外由於其他低介電常數特性，也被廣泛應用於微電子構裝工業上。而在封裝方面，聚亞醯胺薄膜材料亦可作為 α -粒子的遮蔽層。另外在漆包線、印刷電路、感測元件及分離膜等，都有相當重要的應用。

2.4 矽氧烷簡介

二甲基矽氧烷具有四種內在特性即：1. 甲基原子團之間低分子作用力 2. 矽氧分子鏈之獨特柔軟性 3. 矽氧鍵之高鍵結能 4. 矽氧鍵結之部分離子性。由 1、2 項特性可解釋聚矽氧烷的物理性質，3、4 兩項特性則為聚矽氧烷的化學特性之主要原因。矽原子與氧原子的電負度相差 1.7，又矽氧共價鍵約有 41% 的離子性（極性），造成矽原子帶較多正電荷，可以穩定接在矽原子上的甲基，而使甲基不易遭受其他官能基的攻擊。矽氧鍵能為 455KJ/mol，比起 C—C 鍵的 346 KJ/mol 及 C—O 鍵的 258 KJ/mol 都強，使得矽氧化合物較碳氧化合物有更高的熱穩定性。而矽氧鍵上的極性或部分離子特性，也使得矽原子上的甲基比碳上的甲基具有更高的熱穩定性與抗氧化性。在物理性質方面，矽氧鍵的旋轉能量幾乎為零，此一自由旋轉的特性使得聚矽氧烷的 Tg 偏低。另一方面由於 Si—O 鍵的距離為 0.64nm，讓聚合物分子骨幹中的空間距離增加，造成骨幹更柔軟。

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

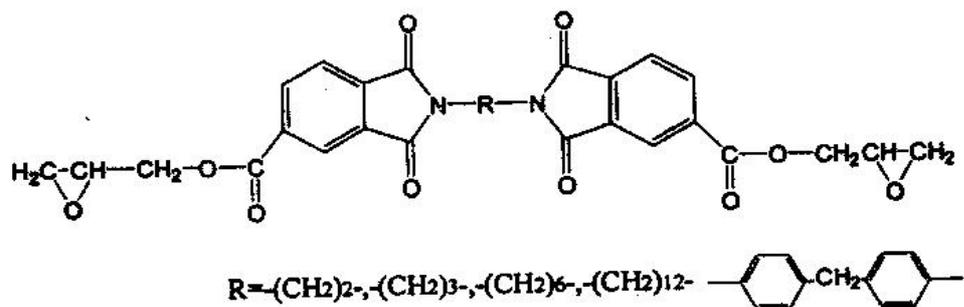
所以矽氧烷化合物是一個具有熱安定性、抗氧化性、良好的透氧性、電絕緣性、耐熱性佳及低應力化的材料，對於增韌環氧樹脂及降低內應力上發展極具潛力^[21-25]。

2.5 含矽氧烷之亞醯胺或環氧樹脂之補強材料文獻回顧

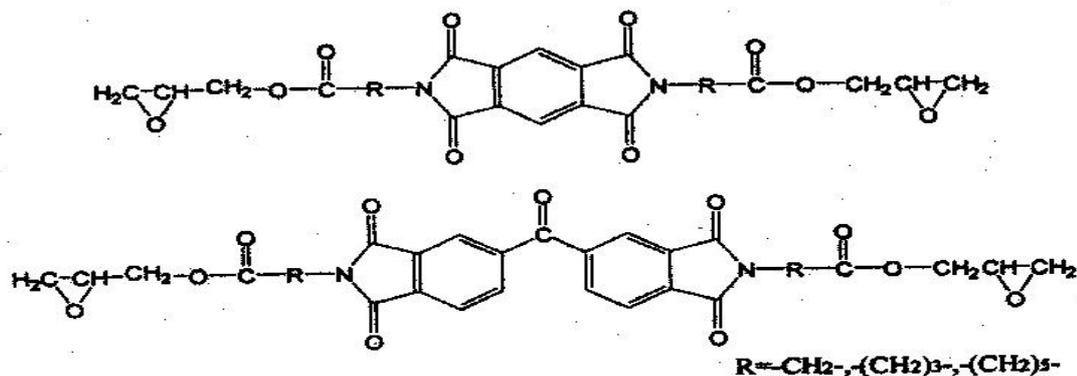
2.5.1 含亞醯胺基環氧樹脂相關文獻

由於聚亞醯胺（polyimide）中亞醯胺基的雜環部分使高分子主鏈有很高的剛硬性^[24,25]。因此具有很好的熱性質、抗化學性、機械及電氣性質，當在環氧樹脂的主鏈上導入亞醯胺基時，主要是希望藉由亞醯胺的耐熱性來提高整個樹脂的熱性質。

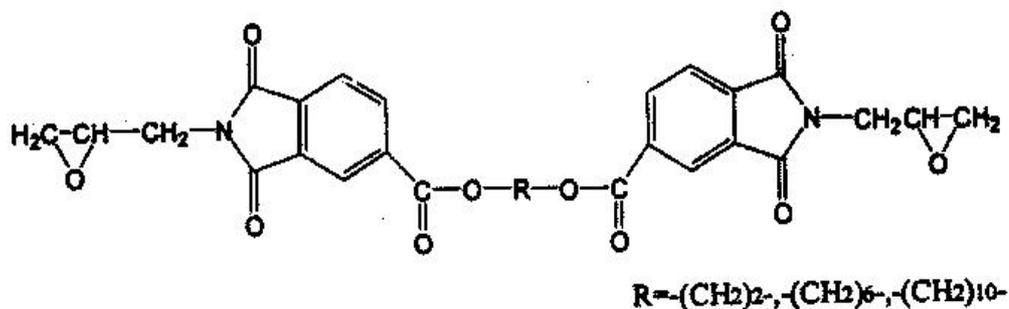
自 1985 年起，Serra 等人^[26-34]開始合成一系列的含亞醯胺基環氧樹脂，並探討其耐熱性。Serra 等人首先合成二亞醯胺二酸，再接上環氧基，形成如下的環氧樹脂單體並以合成的二亞醯胺二酸進行聚合反應，聚合後產物以 TGA 分析，10% 裂解重量損失溫度大約在 320-375°C。



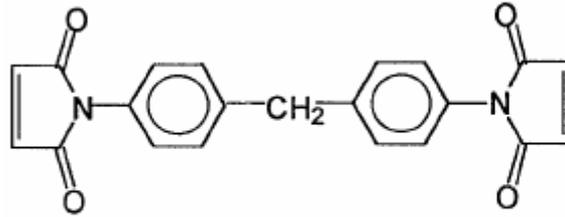
1986 年，Serra 等人又分別以 pyromellitic dianhydride 及 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 為起始物，合成如下結構的環氧樹脂，同樣以二亞醯胺二酸進行聚合，分子量可達到上萬。此聚合物用 TGA 分析，可測得其 10% 裂解重量損失溫度在 300°C 以上。



1987 年，Serra 等人合成以下結構的環氧樹脂，並使用反應時的中間體二亞醯胺進行聚合，形成線性聚合物。此種線性聚合物的溶解度佳，以 TGA 分析，其 10% 裂解重量損失溫度約為 300°C。另外以芳香族二胺及 phthalic anhydride 行交聯反應，10% 裂解重量損失溫度也在 270-350°C 之間。



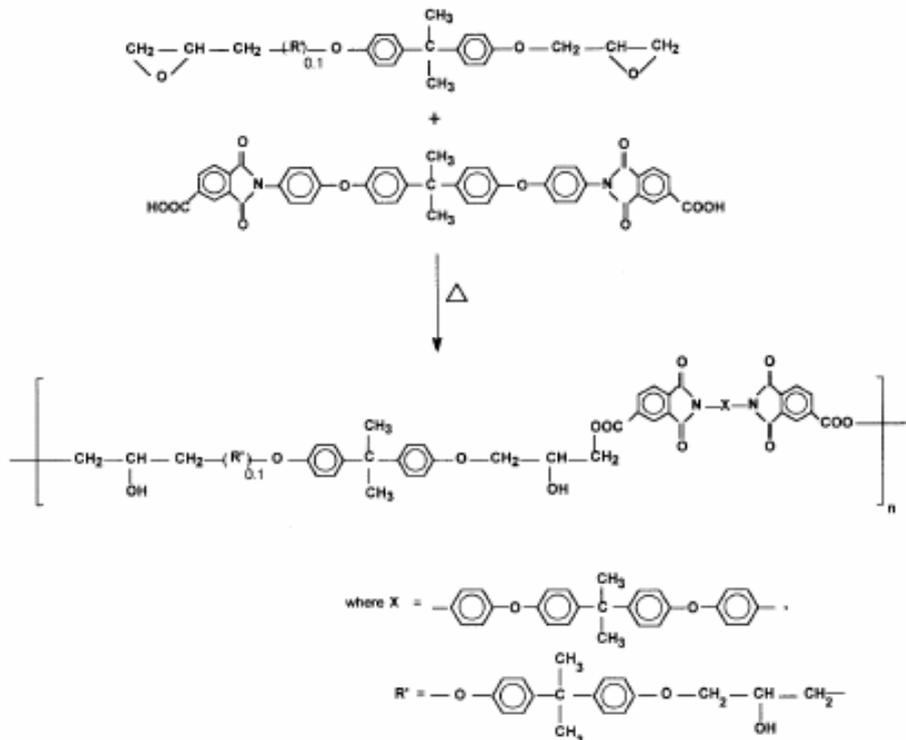
1995 年，Serra 以 bicyclo [2,2,2,] oct-7-ene-tetracarboxylic dianhydride 為起使物，



N,N'-bismaleimido-4,4'-diphenyl methane

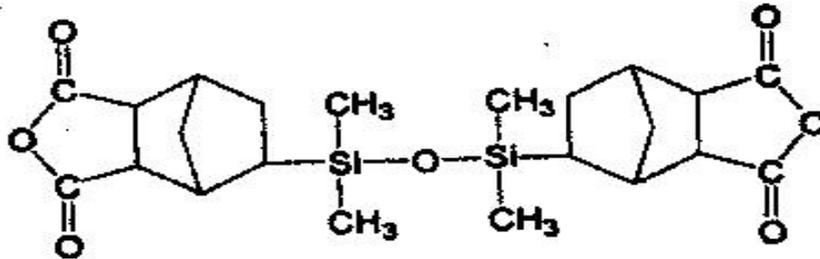
M. Alagar 的研究發現雖然長鏈矽氧烷在基材中會產生微相分離增加材料的韌性，但材料的機械特性（如：Tensile strength、Tensile modulus）會隨著 siloxane 含量的增加而降低，而 BMI 的聚摻混可以有效的抑制此下降趨勢。M. Alagar 的研究同時也發現矽氧烷及亞醯胺組成份可以有效提昇環氧樹脂材料的熱裂解溫度。

2002 年, G. Abraham^[38,39] 合成了 2,2-Bis[4-(4-trimellitimidophenoxy) phenyl]- propane (DIDA-V)，並以此作為環氧樹脂的硬化劑。研究發現此種具芳香環亞醯胺改質之熱固型環氧樹脂之Tg與接著強度隨DIDA-V的添加比例增加而提昇，而且由於芳香環亞醯胺具有良好的熱安定特性，所以即使在高溫(如：150°C)環境下其接著強度仍維持相當穩定的水準。



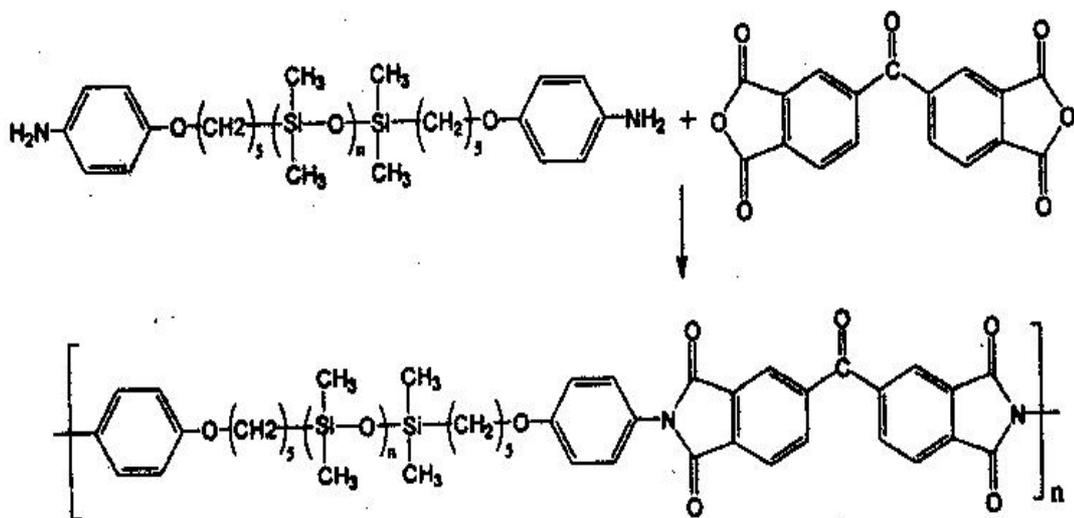
2.5.2 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻

1983年G.E.公司的Ryan及Eddy等人^[40-46]開始利用矽氫化反應 (hydrosilylation) 將矽氧烷基團導入兩酸酐間之主鏈上，合成含矽氧烷的二酸酐。



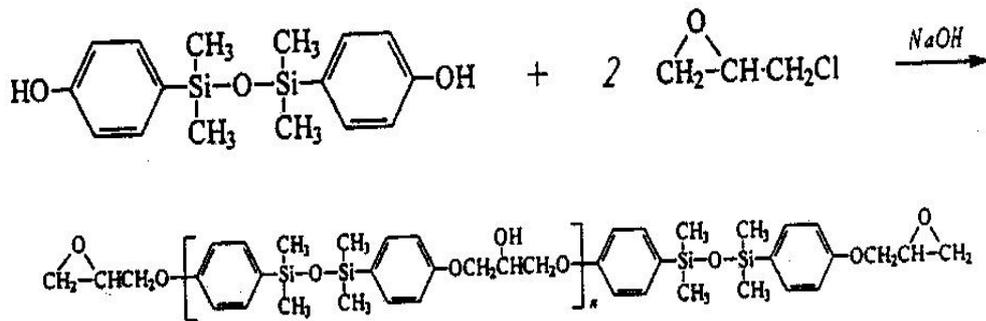
1990年Eddy等人將此含矽氧烷二酸酐與環氧樹脂 DGEBA 進行交聯反應，所得試片的熱變形溫度很高，且當矽氧烷含量增加會使得熱變形溫度降低。

另一方面，Shim等人於^[47]1987年合成不同分子量之poly (dimethyl - siloxane) diamines，並與3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride進行亞醯胺化，聚合成poly(siloxaneimides)的homopolymer。或是與4,4'-Methylenedianiline (MDA) 依不同比例跟dianhydrides形成copolymer。實驗結果顯示homopolymers之抗張強度隨矽氧烷含量增加而降低，Tg則在100°C左右，TGA起使裂解溫度在460°C以上。Copolymers的Tg隨poly (dimethylsiloxane) diamines含量的不同而分佈在215-268°C間，5%裂解重量損失溫度則在480°C以上。



2.5.3 含矽氧烷環氧樹脂相關文獻

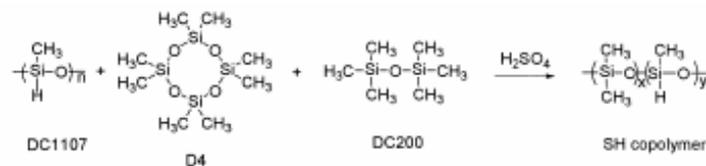
1992 年 Matsukawa 與 Hasegawa 等人^[48] 就曾以 1,3-bis (p-hydroxy phenyl) -1,1,3,3-tetramethyl disiloxane 為起始劑，研發出全新含矽氧烷的環氧樹脂，並與 DGEBA 按不同比例摻混再以 MDA 為硬化劑，結果發現當矽氧烷環氧樹脂導入系統後會降低交聯產物的 Tg、降低環氧當量 EEW，且由動態 DSC 中觀察到交聯反應的最大放熱溫度也隨之增加。



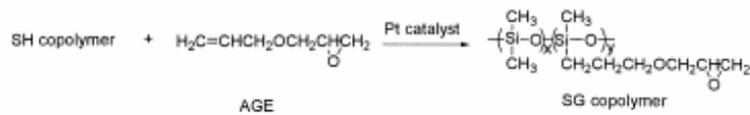
1996 年，Skourlis 與 Mccullough^[49] 利用 DGEBA 型環氧樹脂與雙胺類硬化劑控制聚合物前驅物不同的分子量以及改變雙胺交聯劑的相對比例，進而探討對於交聯產物薄膜拉伸性質、玻璃轉移溫度、及熱性質的影響。

1998 年，Lee 和 Kim^[50] 使用環氧樹脂 Tetramethyl biphenol diglycidyl ether (TMBPDGE) 與多種含不同分子量之聚矽氧雙胺硬化劑交聯。結果發現低分子量聚矽氧硬化劑與環氧樹脂相容性較佳，因此柔軟的矽氧烷基團更能融入交聯網狀系統中使得熱膨脹係數提升。

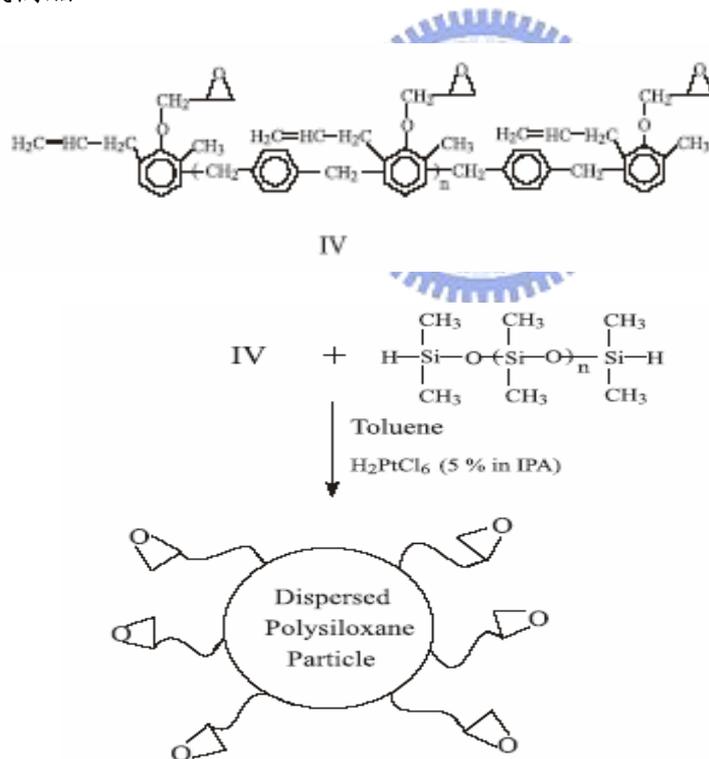
2000 年，P. L. Kuo^[51] 等人利用矽氫化反應合成以聚矽氧烷為主鏈而側鏈上帶有環氧環結構的矽氧烷改質環氧化合物 (Siloxane type epoxy: SG copolymer)；將市售環氧樹脂 (DGEBA) 與 SG copolymer 以不同比例混合均勻後，再以 dicyandiamide (DICY) 熱硬化製得相容性佳且 Tg 高於 100°C 的矽氧烷環氧樹脂材料。實驗結果顯示隨著矽氧烷含量的增加提昇了交聯材料的鏈柔軟性，熱裂解溫度也比未改質之環氧樹脂提昇了 12°C，熱裂解殘留物含量也提昇至 18wt%。



Equation 1

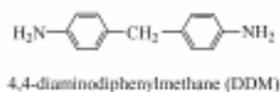
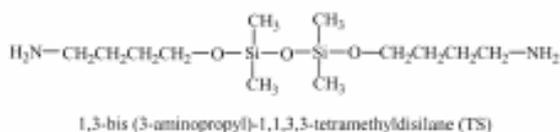
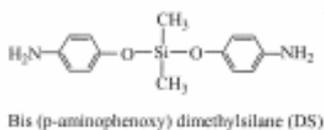
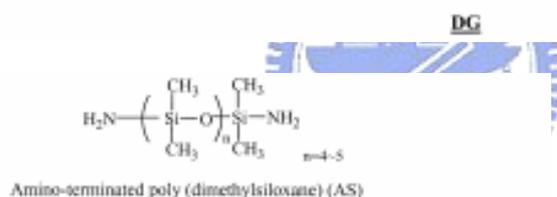
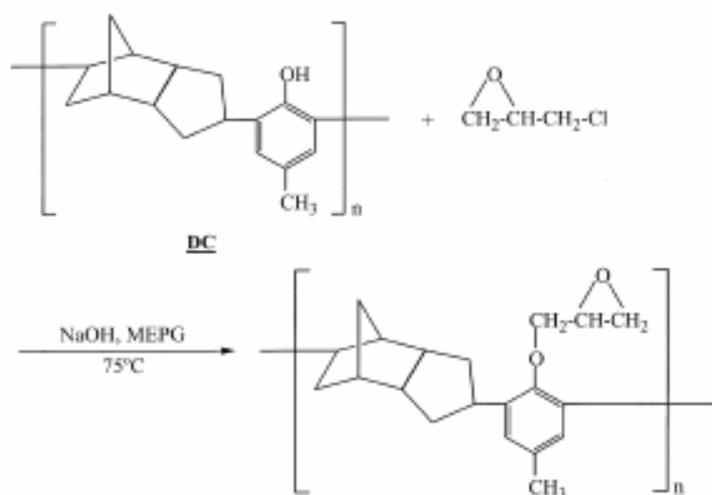


2001 年, C. S. Wang^[52]等學者先合成 aralkyl novolac 化合物, 再與 allyl chloride 在 195 °C 進行 Claisen rearrangement 得到 allyl aralkyl novolac 樹脂; 接下來將此新型 novolac 樹脂以 epichlorohydrin (EHC) 進行環氧官能基化; 最後也是用矽氫反應製得矽氧烷橡膠改質之環氧樹脂。



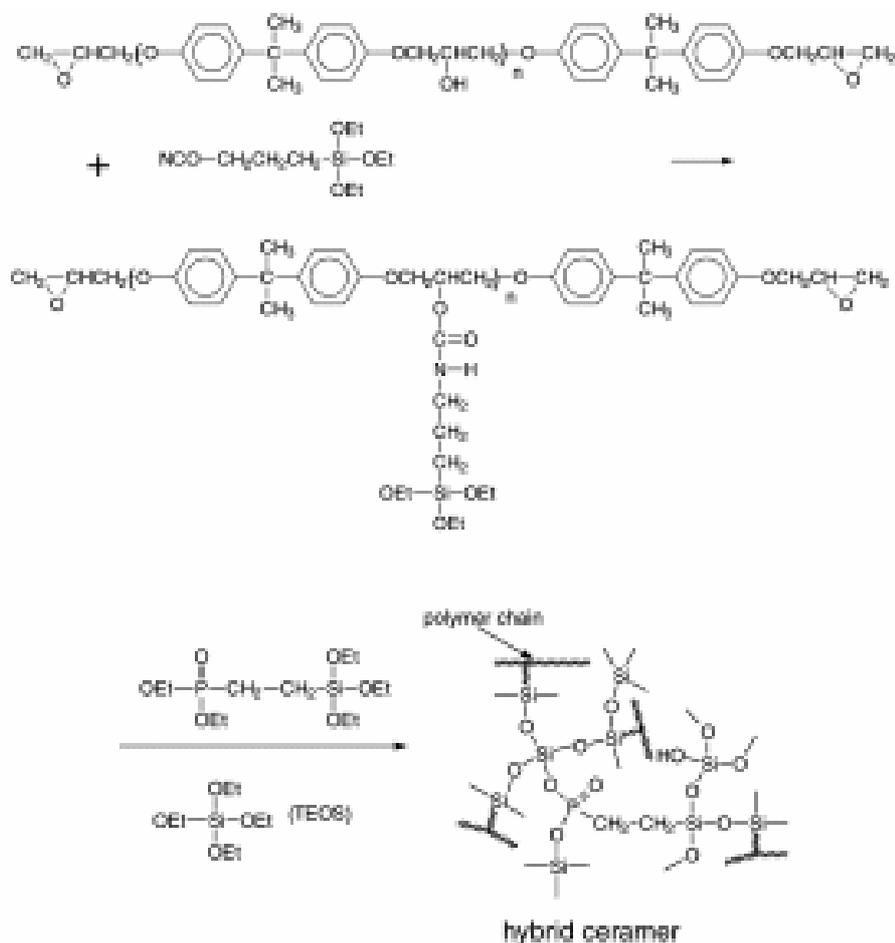
此矽氧烷橡膠改質之環氧樹脂在封裝材樹脂中可以形成島型結構(sea-island), 而使得封裝材料具有應力吸收功能。同時也由於矽氧烷所具有的低吸濕性、低熱膨脹係數以及低介電常數等特性, 此封裝材料可通過半導體構裝所需的信賴性測試。

同年, G. H. Hsiue^[53,54] 用 epichlorohydrin(EHC)與dicyclopentadiene-co-p-cresol (DC) 反應合成Dicyclopentadiene epoxy (DC-epoxy)。此DC-epoxy具有低硬化收縮和接著性佳的優點，但是仍然有材料特性過脆以及熱安定性不足的缺點。於是Hsiue選用三種具可反應性官能基矽氧烷化合物作為環氧樹脂共同硬化劑，研究結果顯示不僅可以增加矽氧烷與環氧樹脂的相容性並且可付予基材較佳的柔軟性。



Hsiue 也用 Dynamic Thermogravimetric Analysis (D-TGA)詳細研究矽氧烷硬化之環氧樹脂熱裂解行為。從實驗結果中可以明顯看出矽氧烷硬化之環氧樹脂的裂解活化能是未改質之環氧樹脂的 1.3 之多，而且難燃性也有大幅度的提昇。

2002 年, C. C. M. Ma^[55]等人利用 Sol-gel 方法製備 siloxane-與 phosphorus 改質之有機-無機奈米混成環氧樹脂材料, 並用 FT-IR、NMR 與 Si-mapping SEM 進行材料結構分析並證實此混成材料的分散尺寸均是小於 100nm。



此奈米混成材料之熱裂解殘留量可以從純環氧樹脂的 14.8% 提昇至 31% 而且 LOI 也是昇高至 32。

2003 年, J. V. Crivello^[56]等人發表了矽氫化反應合成可以陽離子光聚合之矽氧烷改質之 cycloaliphatic epoxy 研究結果。Crivello 除了詳細闡述矽氧烷改質之 cycloaliphatic epoxy 的合成方法以及用 FT-IR 研究光聚合反應結果外, 還在其研究中也同樣得到矽氧烷結構可以提昇環氧樹脂耐熱性的結論。

Table 2 矽氧烷環氧化合物結構及特性

Notation	Structure	Yield (%)	Calcd.		Found	
			C (%)	H (%)	C (%)	H (%)
V		94	54.29	9.49	54.70	9.58
VI		93	49.51	9.20	50.44	9.33
VII		86	50.16	9.68	49.93	9.72
VIII		82	56.89	10.57	56.56	10.80
IX		76	47.02	9.07	47.25	8.82
X		82	52.48	9.82	51.95	9.98
XI		75	37.33	8.70	37.44	8.63

Reference

1. Zhuqing Zhang, C.P. Wong, IEEE Transactions on Advanced Packaging, Vol. 27, No. 3, 515(2004).
2. Chihiro Hatano, Hiroyuki Takahashi, Takeshi Ichida, Electronic Components and Technology Conference, 398(2002).
3. Kai-Chi Chen, Nemoto, T., Shu-Chen Huang, Kitamura, K., Tsuji, T., Fukui, T., Hsun-Tien Li, Tzong-Ming Lee, Electronics Packaging Technology, Conference, 141(2003).
4. 陳凱琪, 李巡天, 黃淑禎, 李宗銘, 中華民國專利, TW591770 (2004).
5. Kai-Chi Chen, Hsun-Tien Li, US Patent, No. 6821818(2004).
6. Kai-Chi Chen, Hsun-Tien Li, Nemoto, T., Shu-Chen Huang, Fukui, T., Tzong-Ming Lee, Kitamura, K., Tsuji, T., Electronics Manufacturing Technology Symposium, 119(2004)
7. Mercado, L.L., White, J., Sarihan, V., Lee, T.-Y.T., Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions, Vol. 26, 509(2003).
8. Lee, C.; Yeo, A.; Electronics Packaging Technology Conference, 420 (2004)
9. 張俊彥, 積體電路製程及設備技術手冊, 八十六年七月
10. K. Matsukawa, K. Hasegawa. , J. Polym. Sci. Part A, Vol. 30, 2045(1992)
11. 賴耿陽, "環氧樹脂應用實務", 復漢出版社 (1999)
12. F. J. McGarry, A.M. Willner, Org. Coat Plast. Chem.(ACS), Vol. 28, 512(1968).
13. C.B. Bucknall, I.K. Partridge, Polym. Eng. Sci., Vol. 25, 54(1986).
14. K. Yamanaka, T. Inoue, Polymer, Vol. 30, 662(1989).
15. Y. S. Chen, J. S. Lee, T. L. Yu, Macromol. Chem. Phys., Vol.196,3447(1995).
16. Y. F. Yu, J. Cui, W. J. Chen, S. J. Li, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.A, Vol. 35, 121 (1998).
17. J.Cui, Y.F.Yu, S.J. Li, J. Macromol. Sci.,Pure Appl. Chem.A, Vol. 35, 649(1998).
18. C.C. Su, E.M. Woo, Polymer, Vol. 36, 2883(1995).
19. R. A. Pearson, A. F. Yee, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 48, 1051(1993).

20. Lin, S. C.; Pearce, E. M., "High Performance Thermosets", Hanser, New York, 1994.
21. Jiandong Tong, J. Apply. Polym. Sci., Vol. 52, 1373(1994).
22. Shyue-Tzoo Lin, Eur. Polym. J., Vol. 33, 365(1997).
23. Emel Yilgor, Polym., Vol. 39, 1691(1998).
24. K. L. Mittal, Polyimides Synthesis, Characterization, and Application, Vol.1, IBM Corporation Hopewell Junction, New York.(1982).
25. M. A. Meado, J. C. Johnston, P. J. Cavano and A. A. Frimer, Macromolecules , Vol. 30, 3215(1997).
26. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, Angew. Markromol. Chem., Vol. 133, 97(1985).
27. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, Angew. Markromol. Chem., Vol. 138, 185(1986).
28. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, Angew. Markromol. Chem., Vol. 140, 113(1986).
29. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, Angew. Markromol. Chem., Vol. 148, 149(1987).
30. J. G. Campa, J. Abajo, A. Mantecon and V. Cadiz, Eur polym. J., Vol. 23, 961(1987).
31. A. Mantecon and V. Cadiz, A. Serra, P. A. Martinez, Eur polym. J., Vol. 23, 481(1987).
32. M. Galia, A. Serra, A. Mantecon and V. Cadiz, J. Appl. Polym. Sci. , Vol. 56, 193(1995).
33. M. Galia, A. Serra, A. Mantecon and V. Cadiz, J. Appl. Polym. Sci. , Vol. 57, 413(1995).
34. D. Monte, M. Galia, A. Serra, A. Mantecon and V. Cadiz, Macromol. Chem. Phys , Vol. 196, 1051(1995).
35. A. Ashok Kumar, M. Alagar, R. M. V. G. K. Rao, Polym., Vol. 43, 693(2002).
36. A. Ashok Kumar, M. Alagar, R. M. V. G. K. Rao, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 81, 2330(2001).
37. A. Ashok Kumar, M. Alagar, R. M. V. G. K. Rao, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 81, 38(2001).
38. Ginu Abraham, S. Packirisamy, T. M. Vijayan, R. Ramaswamy, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 88, 1737(2003).
39. Ginu Abraham, S. Packirisamy, T. M. Vijayan, R. Ramaswamy, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 78, 1729(2000).
40. H. S. Ryang, U.S. Patent 1381396(1983).

41. H. S. Ryang, U.S. Patent 4404350(1984).
42. H. S. Ryang, U.S. Patent 14533737(1985).
43. V. J. Eddy and J. E. Hallgren, U.S. Patent 4542226(1985).
44. V. J. Eddy and J. E. Hallgren, J. Org. Chem , 52, 1903(1987).
45. S. A. Swint and M. A. Buese, J. Organmetallic Chem , Vol. 402, 145(1991).
46. V. J. Eddy, J. E. Hallgren, R. E. Colborn J. Polym. Sci. Part A, Vol. 28, 2417(1990).
47. J. S. Shim, W. Lee, and J. Jang, Polym. Bull., Vol. 25, 699(1991).
48. K. Matsukawa, K. Hasegawa. , J. Polym. Sci. Part A, Vol. 30, 2045(1992).
49. T. P. Skourlis, R. L. Mccullough, J. Polym. Sci. , Vol. 62, 481(1996).
50. S. S. Lee, S. C. Kim, J. Appl. Polym. Sci. , Vol. 69, 1291(1998).
51. S. S. Hou, Y. P. Chung, C. K. Chan, P. L. Kuo, Polym., Vol. 41, 3263(2000).
52. T. H. Ho, C. S. Wang, Eur. Polym., Vol. 37, 267(2001).
53. G. H. Hsiue, H. F. Wei, S. J. Shiao, W. J. Kuo, Y. A. Sha, J. Polym. Degrad. Stab., Vol. 73, 309(2001).
54. G. H. Hsiue, Y. L. Liu, J. Tsiao, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 78, 1(2000).
55. C. L. Chiang, C. C. M. Mai, Eur. Polym., Vol. 38, 2219(2002).
56. M. Jang, J. V. Crivello, J. Polym. Sci. Part A, 41, Vol. 3056 (2003).

第三章 含矽氧烷與亞醯胺之環氧樹脂及其硬化劑合成研究

3.1 前言

研究利用橡膠改質環氧樹脂以增加其韌性已有相當長的一段時間了，但是對於高交聯密度的環氧樹脂系統這樣方式的增韌效果會因為橡膠被包覆在環氧樹脂交聯網中而失去其降低剪切降服或是空穴形成導致增韌效果消失。隨著橡膠添加量的增加，環氧樹脂的模數、強度及Tg點下降。1980年代起，有學者開始嘗試將高性能的熱塑性功能高分子混摻至環氧樹脂基材中，開發出一種新的可以增韌又不破壞材料其他機械特性的方法^[1-4]。然而這樣的聚摻合系統主要是藉由控制熱塑性高分子材料的分子量、化學結構以及加工參數等形成不同的相分離結構而達成增韌的效果。這樣就大大的限制了材料加工的自由度，尤其是在強調加工性及信賴性並重的電子構裝應用上，電子構裝材料均要要同時具備寬廣的加工條件和穩定的材料特性^[5-7]。

本研究即是開發矽氧烷與亞醯胺改質之熱固型環氧樹脂材料。本章節先進行利用矽氫化反應製備矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂及其硬化劑之可行性研究。

3.2 藥品與材料

1. 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (nadic Anhydride) : Merck
2. Tetramethyldisiloxane : Lancaster
3. Platinum-cyclovinyl-methylsiloxane complex : UCT
4. 4-Aminophenol : Merck
5. Epichlorohydrin : Tedia
6. 4-Nitroaniline : Janssen
7. Diglycidyl ether bisphenol F : DIC Co. (trade name: 830LVP)
8. Sodium hydroxide : Showa
9. 1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MZCN) : TCI
10. Palladium / charcoal activated (10% Pd) : Merck
11. Molecular sieve 0.4nm : Merck

本研究所使用的溶劑採購自 Merck 和 Tedia。反應時所使用的甲苯 (Toluene) 以氫化鈣於氮氣下加熱迴流兩天除水，在氮氣下蒸出馬上使用。二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethylformamide) 以氫化鈣於常溫下攪拌數日除水，減壓蒸餾出加入分子篩並立刻密封保存。

3.3 試藥純化

1. 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (nadic anhydride)

加入甲苯加熱溶解，再加入活性碳吸附其中的雜質，趁熱過濾，將濾液於室溫下靜置再結晶，得透明顆粒狀晶體。

2. 4-Aminophenol

將對-氨基酚加熱溶解後，置入昇華管中，外部加熱至 120 °C，冷卻管中通入 0 °C 的冰水，抽真空至 10 tor，經昇華可得到米白色顆粒晶體，取出後應立即使用或封瓶置入乾燥櫃保存。

3. 4-Nitroaniline

純化步驟同 2，可得到淡黃色顆粒晶體。



3.4 儀器與設備

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR):

FT-IR的型號為Avatar 360FT-IR. Nicolet Co.，測試條件為Resolution=4 cm⁻¹。圖譜掃描次數為 16 次，光譜的波數紀錄範圍為 400~4000cm⁻¹。

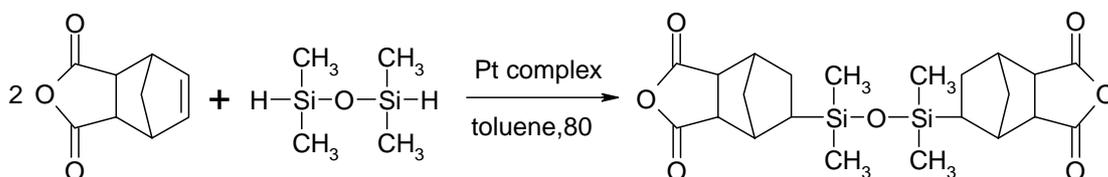
2. 核磁共振光譜儀 (NMR):

NMR的型號為Varian Unity 300MHz NMR，以CDCl₃為溶劑，化學位移單位為δppm。

3.5 實驗與測試

3.5.1 合成 5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-Disiloxane-1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboxylic anhydride (I)^[8]

Scheme 1 矽氧烷雙酸酐化合物(I)合成示意圖



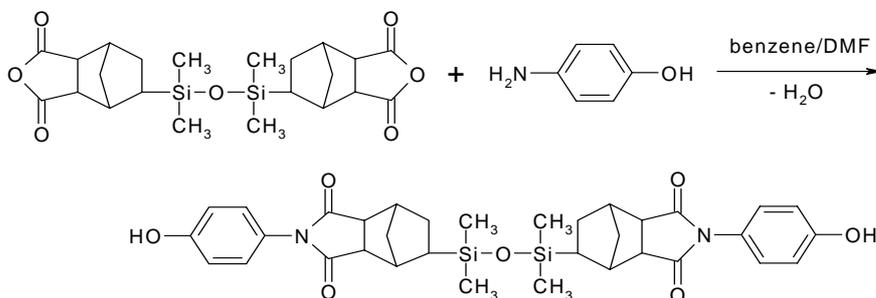
取純化過後的nadic anhydride (262.66 g, 1.6 mole) 置於三頸瓶中加入 1000ml 甲苯，以 Dean-starck 裝置加熱迴流除水 24 小時。將溫度降至 80 ，緩慢滴入催化劑 Platinum-cyclovinyl-methyl siloxane complex 0.5ml 攪拌均勻，再加入 Tetramethyldisiloxane (107.2 g, 0.8 mole)，反應 46 小時後，取出濃縮以除去大部分的甲苯，然後以低壓 (1 torr) 抽掉殘餘溶劑及未反應物，用乙醚再結晶純化，過濾烘乾得白色固體 282.3 g，產率約為 76 %，熔點為 136-138 (合成流程如scheme 1)。測¹H-NMR、¹³C-NMR及IR光譜鑑定化學結構(Fig. 12~ Fig. 14)。

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

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

3.5.2 合成 N,N'-bis(4-hydroxyphenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedilyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide()

Scheme 2 矽氧烷與亞醯胺雙酚化合物(II)合成示意圖



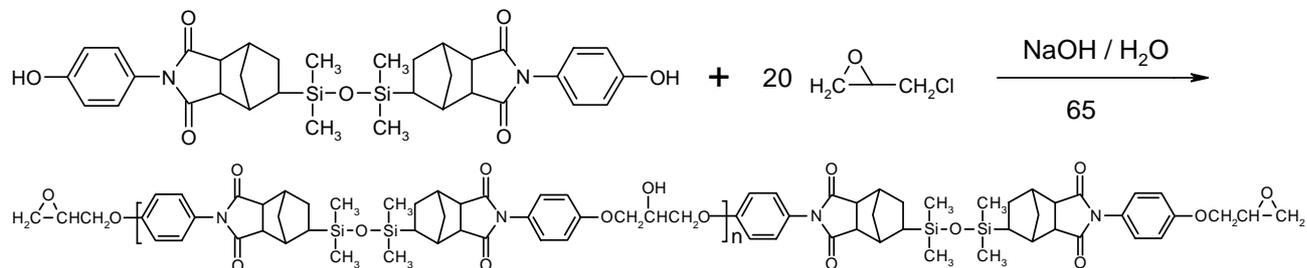
取化合物 (11.58 g, 0.025 mole) 置入三頸瓶中，加入 20ml DMF 溶解之，同時取 4-Aminophenol (5.95 g, 0.055 mole) 溶解於 20ml DMF，在氮氣、冰浴下緩慢滴入化合物的 DMF 溶液中，在室溫下反應 6 小時後，加入苯以 Dean-starck 裝置進行亞醯胺化 (imidization)，除水完成後將苯蒸出，反應溶液倒入二氯甲烷中並用水萃取數次，濃縮烘乾後可得到淡褐色固體 13.55 g，產率約 84 %。熔點為 123 (合成流程如 scheme 2)。¹H-NMR、¹³C-NMR 及 IR 光譜鑑定化學結構 (Fig. 15 ~ Fig. 17)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ: 0.01~0.02 (m, 12H), 0.61 (m, 2H), 1.54~1.62 (m, 8H), 2.74 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 3.12~3.17 (m, 4H), 6.70~6.73 (d, 4H), 6.90~6.94 (d, 4H), 7.42 (s, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) δ: -0.88, -0.84, 25.64, 26.54, 39.70, 40.57, 41.33, 48.54, 51.09, 116.16, 123.45, 127.81, 156.62, 178.57, 178.60, 178.82。

3.5.3 合成 diglycidyl ether of N,N'-bis-(4-hydroxyphenyl)-5,5'-bis-(1,1,3,3-tetramethyl disiloxane -1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboximide oligomer (III)

Scheme 3 矽氧烷與亞醯胺環氧化合物(III)合成示意圖



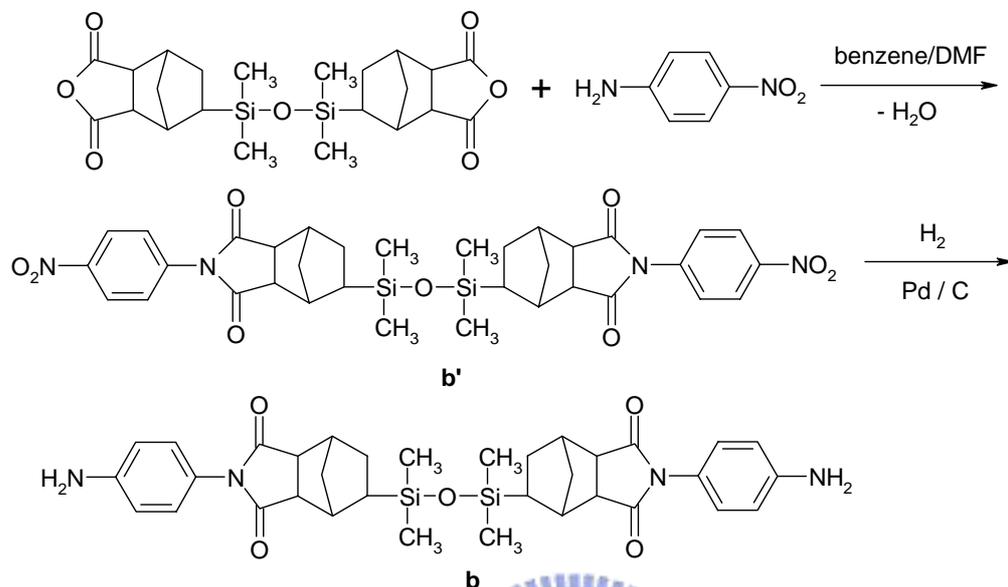
取化合物 (12.88g, 0.02mole), Epichlorohydrin (37g, 0.4 mole), 置於三頸瓶中, 攪拌混合均勻後, 緩慢滴入NaOH溶液 [1.6gNaOH(0.04mole)/3.2ml H₂O], 在 65 °C 下反應 6 小時, 待反應完成後, 倒入甲苯並用水萃取數次, 以除去鹽類。萃取完畢後收集有機層, 加入MgSO₄除去剩餘的水分, 過濾後架設蒸餾裝置除去溶劑、水及未反應物, 烘乾後得到暗紅色固體 8.02g, 產率約 53%, 熔點 100-103 °C (合成流程如scheme 3)。
¹H-NMR、¹³C-NMR及IR光譜鑑定化學結構(Fig. 18 ~ Fig. 20)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ : 0.01~0.16, 0.63, 1.54~1.64, 2.69~2.87, 3.20~3.21, 3.29~3.30, 3.92~3.94, 4.18~4.22, 6.93~6.97, 7.09~7.12

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) δ : -0.86, 25.62, 26.54, 39.76, 40.62, 41.33, 44.50, 48.50, 49.90, 51.07, 68.95, 115.17, 125.00, 127.72, 158.30, 177.35~177.57。

3.5.4 合成 N,N'-bis(4-aminophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethy-1,1,3,3-disiloxanedilyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide (b)

Scheme 4 矽氧烷與亞醯胺雙胺化合物(IIb)合成示意圖



取化合物 (11.58 g, 0.025 mole) 置入三頸瓶中，加入 20ml DMF 溶解之，同時取 4-Nitroaniline (7.60 g, 0.055 mole) 溶解於 20ml DMF，置入加料漏斗後，於冰浴下緩慢滴入化合物 的 DMF 溶液中，在室溫下反應 6 小時後，加入苯以 Dean-starck 裝置進行亞醯胺化 (imidization)，除水完成後將苯蒸出，反應溶液倒入二氯甲烷中並用水萃取數次，濃縮烘乾後可得到黃色固體 (b')。取合成好的 b' (7.07g, 0.01mole) 溶於 300ml ethanol, 再加入 0.4g Pd/C 催化劑，於氫氣室溫條件下劇烈攪拌，反應約 24 小時，過濾除去催化劑，濃縮烘乾後得到暗棕色固體(化合物：II) 5.87g, 產率約 91%(合成流程如 scheme 4)。¹H-NMR、¹³C-NMR 及 IR 光譜鑑定化學結構(Fig. 21 ~ Fig. 23)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ: 0.00~0.01 (m, 12H), 0.61 (m, 2H), 1.54~1.61 (m, 8H), 2.72 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 3.15 (m, 4H), 3.66 (s, 4H), 6.59~6.63 (d, 4H), 6.87~6.90 (d, 4H)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) δ: -0.88~-0.84, 25.64, 26.54, 39.70, 40.570, 41.33, 48.54, 51.09, 116.16, 123.45, 127.81, 156.52, 178.57~178.82。

3.5.5 環氧當量重量測定

為了得到精確環氧乙烷基的當量，可經由化學滴定的方法求證。本次實驗的滴定法

採用“鹽酸-吡啶法”^[9]，其反應是利用鹽酸將環氧乙烷開環後，再利用氫氧化鈉滴定未反應之鹽酸分子。

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

取化合物 (0.5g) 溶於 0.2N HCl/pyridine (25ml) 中加熱迴流 30 分鐘，冷卻至室溫後加入 25ml 甲醇，另取 25ml 的 0.2N HCl/pyridine 加 25ml 甲醇作為空白實驗，用 0.1N 氫氧化鈉甲醇溶液滴定。由於化合物 溶於鹽酸—吡啶溶液後呈現深褐色，故不以酚太為指示劑，而改用 pH meter 來測量滴定終點。滴定結果帶入以下公式：

$$\text{環氧當量 EEW} = \frac{W \times 1000}{N (V_B - V_S)}$$

其中：

W：試藥的重量 (g)

N：標準氫氧化鈉甲醇溶液的濃度 (eq/L)

V_B：空白實驗時 NaOH 的消耗量 (ml)

V_S：滴定試藥時 NaOH 的消耗量 (ml)

本研究之環氧樹脂，EEW (830LVP) = 161；EEW () = 477

3.6 結果與討論

3.6.1 含矽氧烷雙酸酐 (I)

本實驗將矽氧烷基團導入兩酸酐間，合成主鏈上含矽氧烷之二酸酐，所使用酸酐為 nadic anhydride，其 norbornene 環上的雙鍵與甲基二矽氧烷 (tetramethyldisiloxane) 中上的活性氫在鉑的催化下進行矽氫化反應 (hydrosilylation) 反應過程中以 ¹H-NMR 追蹤其反應程度發現，剛開始時，norbornene 環上的雙鍵 (δ 6.3 ppm) 與四甲基二矽氧烷上的活性氫 (δ 4.7 ppm) 的積分比例為 2:1。反應過程中，矽氫化反應發生使兩位置以等比例下降，同時生成的碳矽鍵中碳上的氫 (δ 0.6 ppm) 則以活性氫所消耗的量等量上升，反應約 24 小時，以 ¹H-NMR 觀察雙鍵及活性氫完全反應後，停止反應並純化得到

產物。

純化後的產物以 $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 12) 及 $^{13}\text{C-NMR}$ (Fig. 13) 鑑定無誤，再以紅外線光譜 (Fig. 14) 分析其結構，發現酸酐的特性吸收 1856 、 1780 cm^{-1} (anhydride, $\text{C}=\text{O}$ stretching) 及 1221 cm^{-1} (anhydride, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretching) 仍存在。Norbornene環上的雙鍵特性吸收 1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$, stretching) 則消失，並在 1225 cm^{-1} ($\text{C}-\text{Si}$ stretching) 及 1082 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ stretching) 有吸收峰的存在，顯示矽氧烷基團已成功地經由矽氫化反應接在酸酐的兩端上。

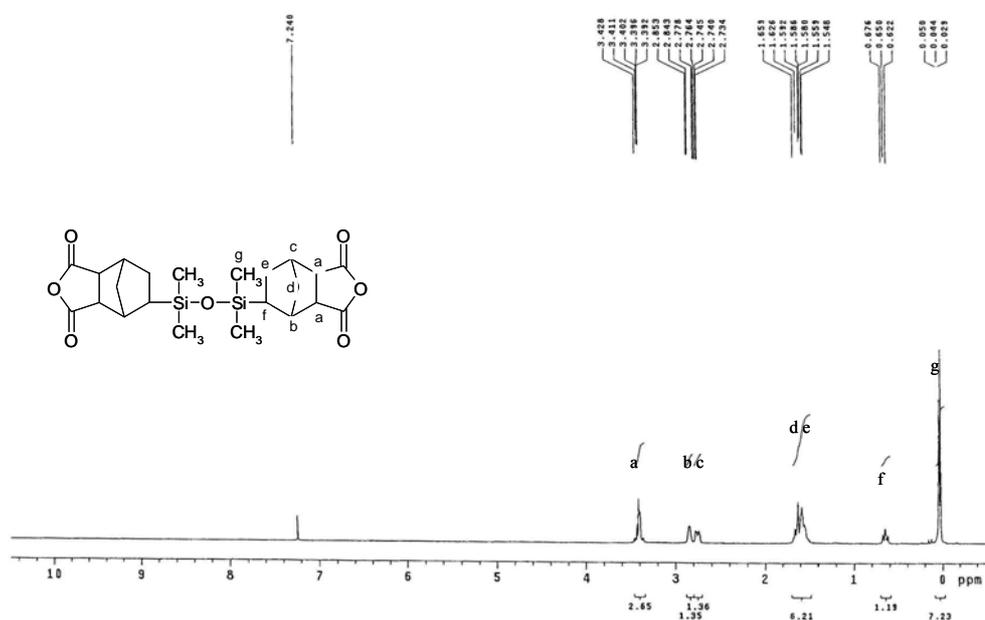


Figure 12 矽氧烷雙酸酐化合物(I)之 ^1H 核磁共振光譜

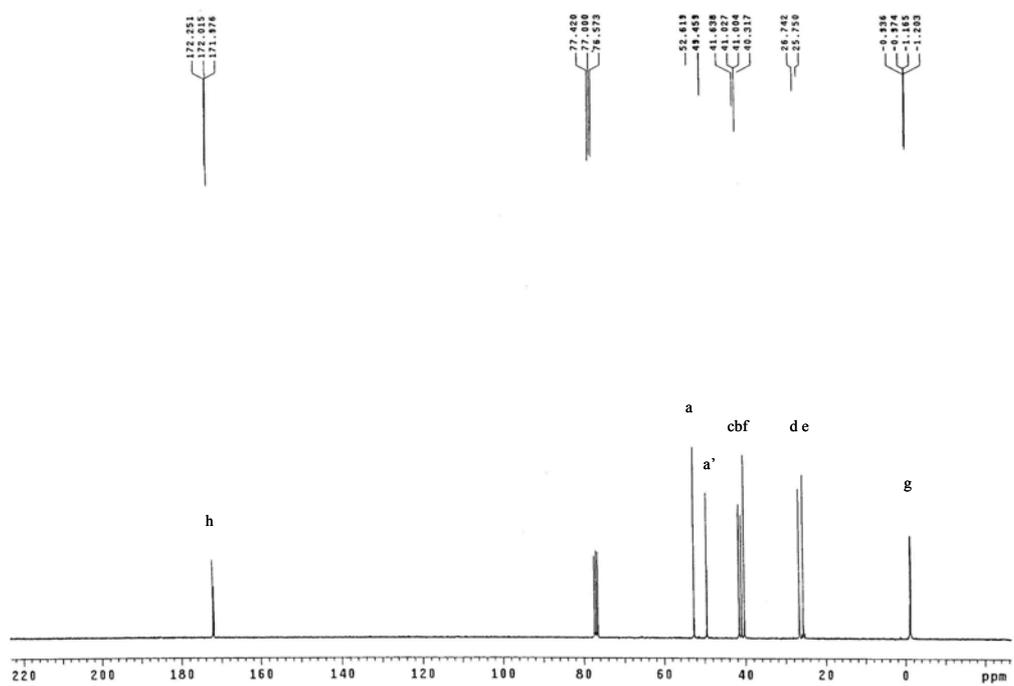


Figure 13 矽氧烷雙酸酐化合物()¹³C核磁共振光譜

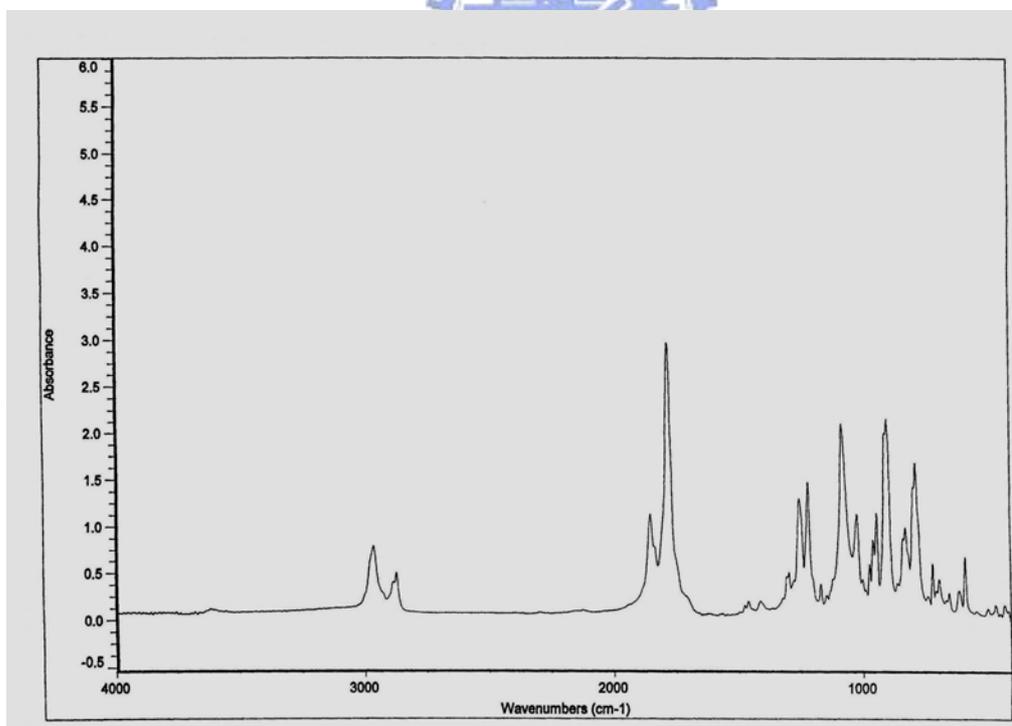


Figure 14 矽氧烷雙酸酐化合物()之紅外線光譜

3.6.2 含矽氧烷雙亞醯胺之雙酚化合物 (II)

合成化合物 並純化後，以¹H-NMR (Fig. 15) 及¹³C-NMR (Fig. 16) 鑑定無誤，再以紅外線光譜 (Fig. 17) 分析其結構，發現所有產物皆已完全亞醯胺化 (imidization)，於 1768、1705 cm⁻¹ (imide, C=O stretching) 有明顯的亞醯胺特性吸收。而且在 3100-3500 cm⁻¹ 生成一寬廣的OH基吸收峰。顯示產物已成功地完成亞醯胺化，並在兩端接上羥基。

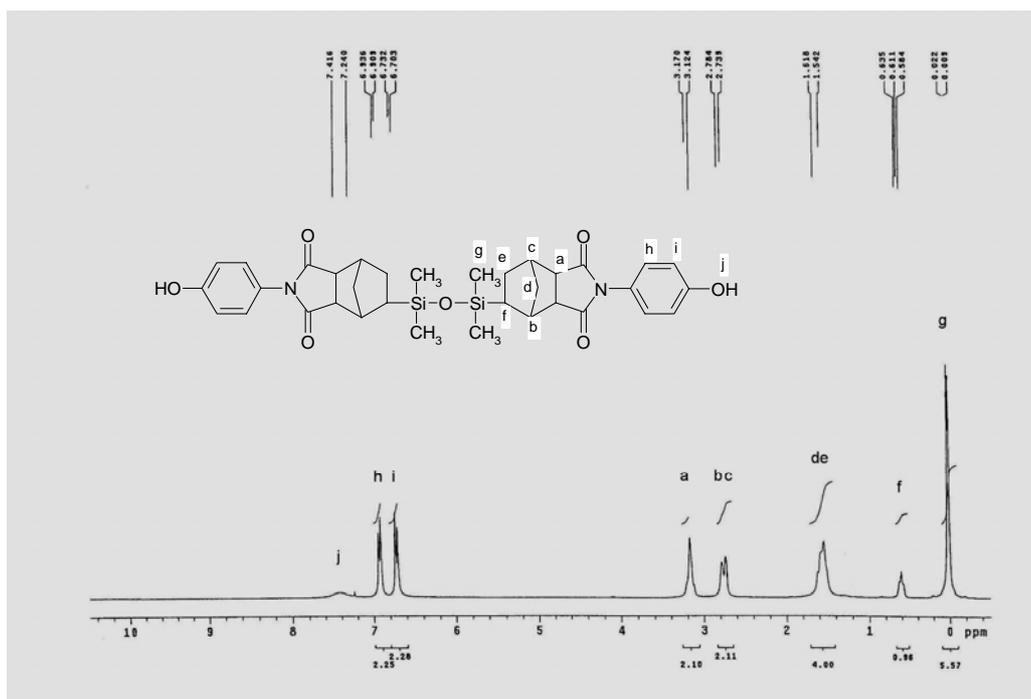


Figure 15 矽氧烷亞醯胺雙酚化合物(II)之¹H核磁共振光譜

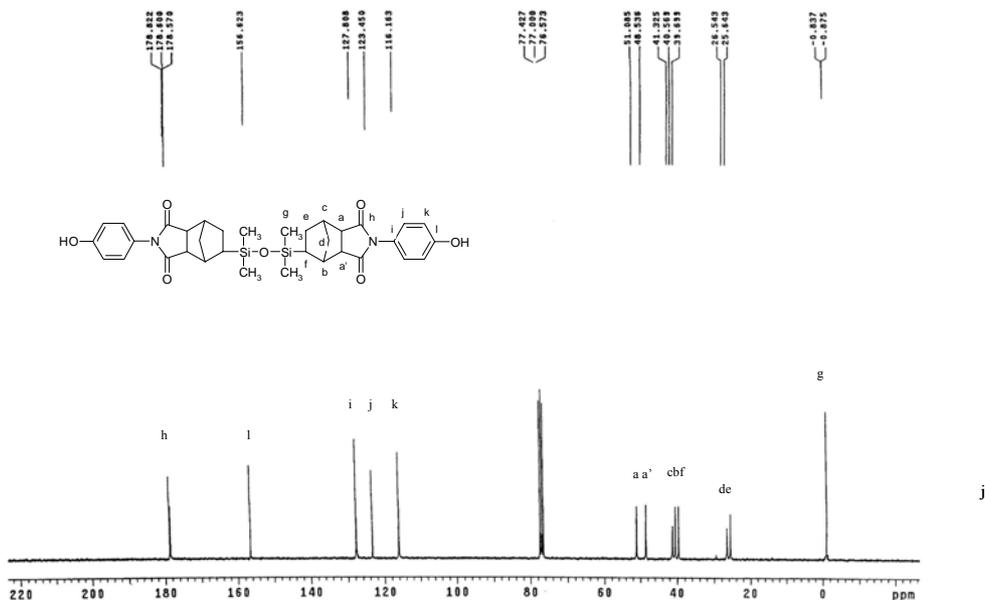


Figure 16 矽氧烷亞醯胺雙酚化合物(II)之¹³C核磁共振光譜

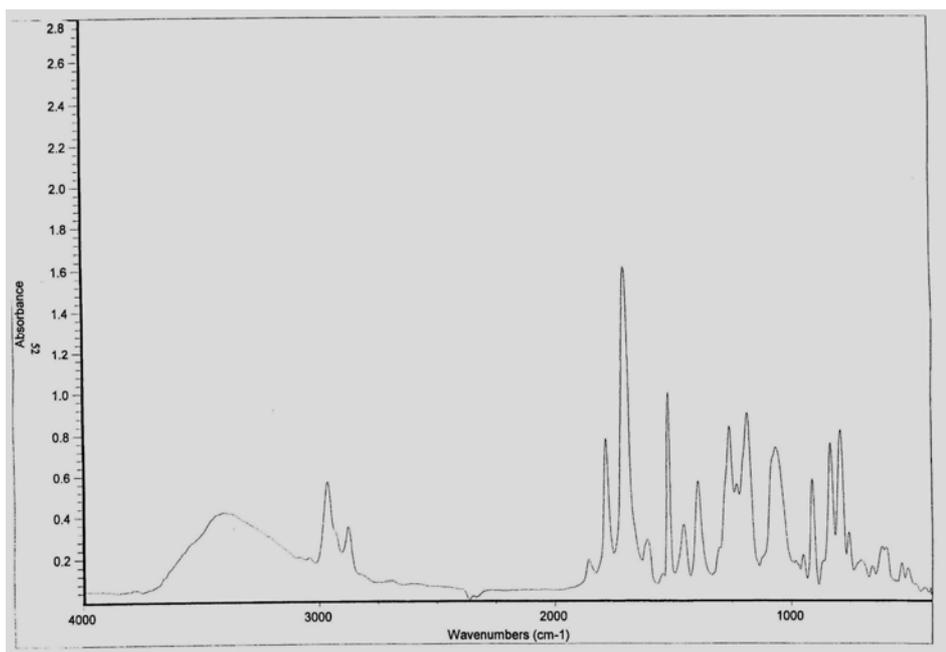


Figure 17 矽氧烷亞醯胺雙酚化合物(II)之紅外線光譜

3.6.3 含矽氧烷及亞醯胺之環氧樹脂()

合成化合物 並純化乾燥後，以¹H-NMR (Fig. 18) 及¹³C-NMR鑑定無誤，再以紅外線光譜 (Fig. 20) 分析其結構，發現產物於 904 cm⁻¹ (epoxy ring stretching) 出現環氧基的特性吸收。但在 3100-3500 cm⁻¹仍有一寬廣的OH基吸收峰。顯示產物並非環氧樹脂單體而為寡聚物。因此將化合物 進行環氧當量滴定以確定EEW，滴定結果經計算得

EEW為 477，即分子量約為 954，n值約等於 0.26。

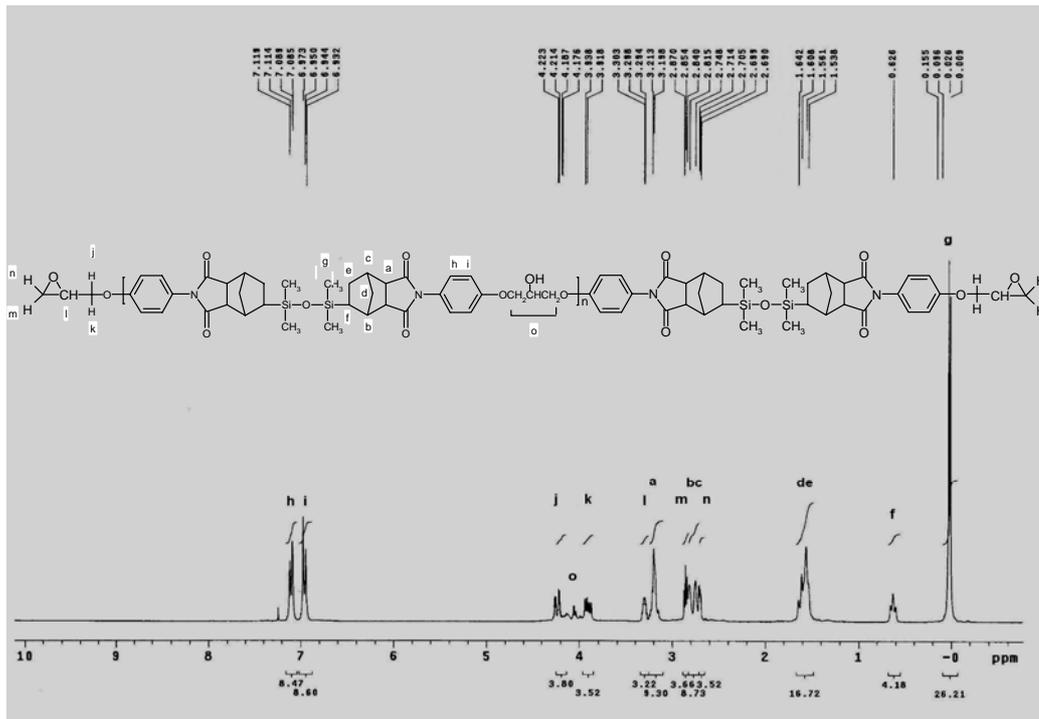


Figure 18 矽氧烷亞醯胺環氧化合物(III)之 ^1H 核磁共振光譜

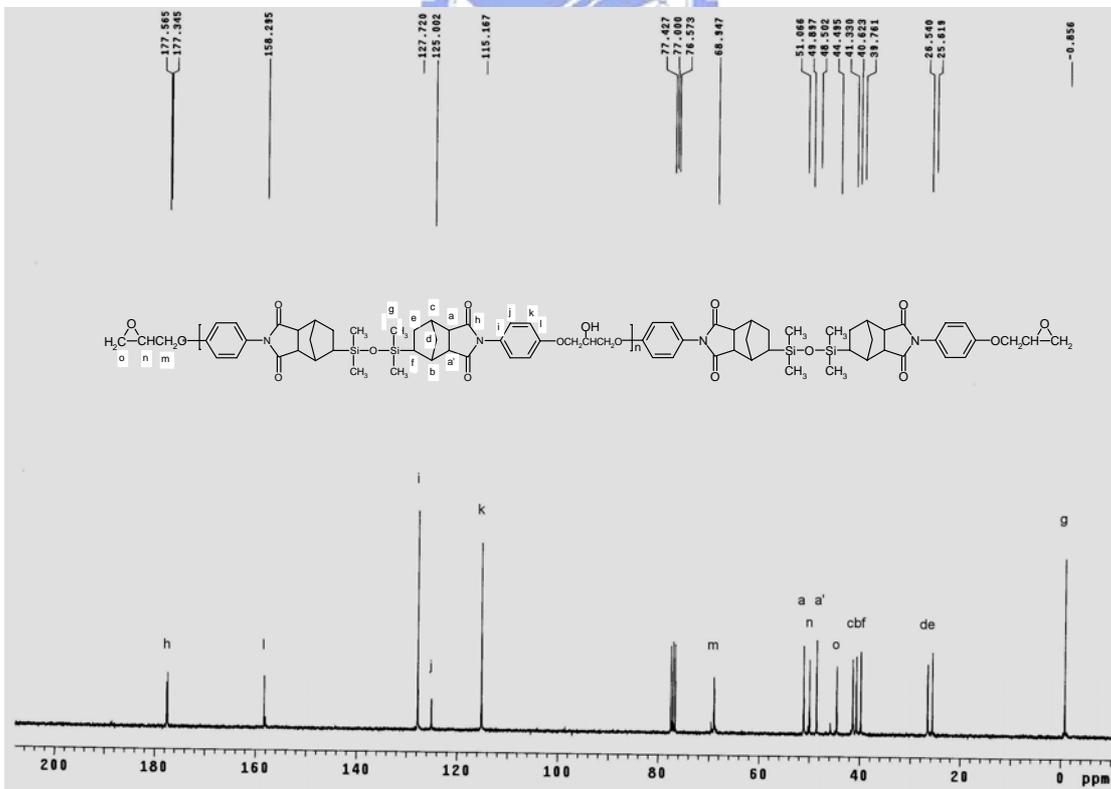


Figure 19 矽氧烷亞醯胺環氧化合物(III)之 ^{13}C 核磁共振光譜

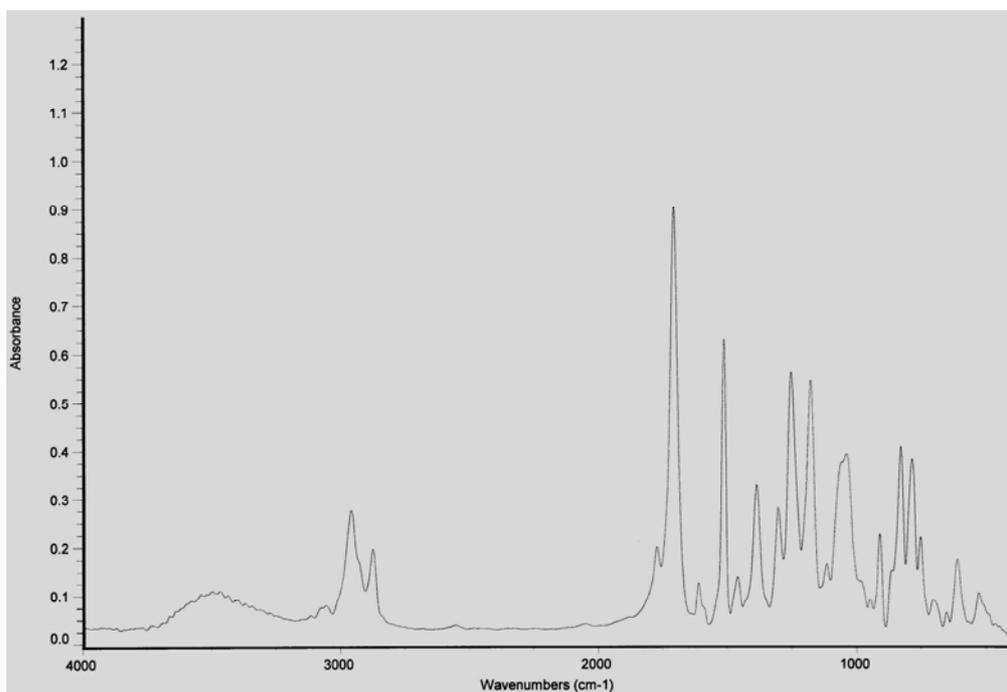


Figure 20 矽氧烷亞醯胺環氧化合物(III)之紅外線光譜

3.6.4 含矽氧烷雙亞醯胺之雙胺化合物(b)

合成化合物 b 純化乾燥後，以¹H-NMR (Fig. 21) 及¹³C-NMR (Fig. 22) 鑑定無誤，再以紅外線光譜 (Fig. 23) 分析其結構，發現所有產物皆已完全亞醯胺化 (imidization)，於 1768、1705 cm⁻¹ (imide, C=O stretching) 有明顯的亞醯胺特性吸收。而且在 3460、3369cm⁻¹ 有兩根 N-H 吸收峰，顯示產物已成功地完成亞醯胺化，並在兩端接上胺基。

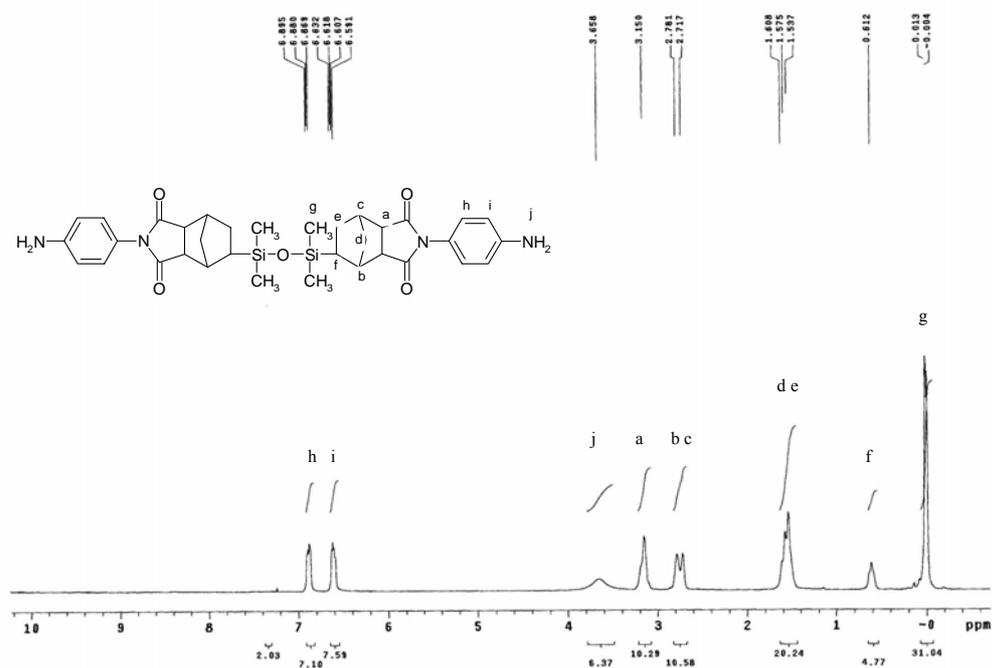


Figure 21 矽氧烷亞醯胺雙胺合物(IIb)之¹H核磁共振光譜

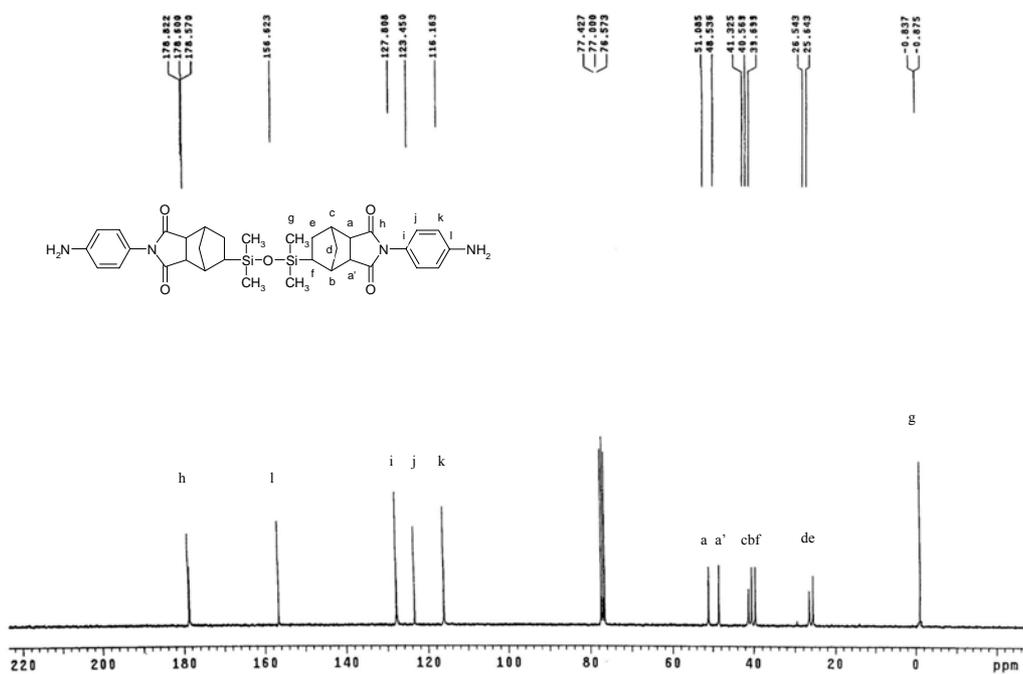


Figure 22 矽氧烷亞醯胺雙胺合物(IIb)之¹³C核磁共振光譜

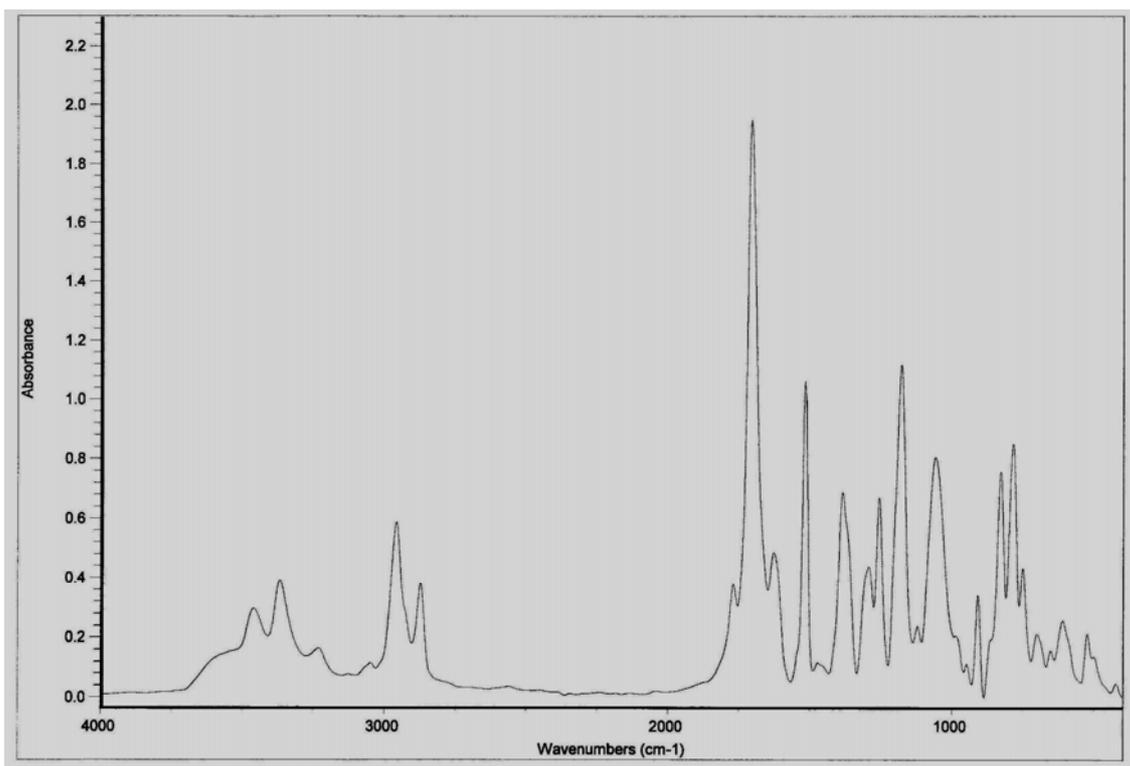


Figure 23 矽氧烷亞醯胺雙胺化合物(IIb)之紅外線光譜

3.7 結論

實驗結果證明以 nadic anhydride 和 tetramethyldisiloxane 為起始物可以成功合成出高產率的含矽氧烷基團之雙酸酐化合物，再以此為核心化合物經由亞醯胺化反應即可得到矽氧烷亞醯胺醯胺化合物以及雙胺化合物，最後再與環氧氯丙烷反應可以得到新型之矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂。

Reference

1. B. Guo, D. Jia, Polymer International, Vol. 53, 1378-1381(2004).
2. A. Rajulu, Babu Rao Varada, Devi G, L. Ganga, Polymer Composites, Vol.25, 563 (2004).
3. X. Q. Shi, Z. P. Wang, J. P. Pickering, Microelectronics Reliability, Vol.43, 1105(2003).
4. K. Dinakaran, M. Alagar, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 2853 (2002).
5. Chao-Ming Lin, IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Part B: Vol.27, 533 (2004).
6. Lemmi, F., Chua, C.L., Jeng-Ping Lu, Electron Device Letters, IEEE Vol.25, 378(2004).
7. Suthiwongsunthorn, N., Kilbey, N., Cordery, A, IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Part A: Packaging Technologies, IEEE ,Vol.26, 503(2003)
8. V. J. Eddy, J. E. Hallgren, E. Robert, J Polym Sci., Part A: 2417(1990).
9. 賴耿陽，”環氧樹脂應用實務”，復漢出版社（1999）



第四章 矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂

交聯硬化行為與物性研究

4.1 前言

如前文所述，環氧樹脂雖然具有易加工性、良好的機械特性、接著特性佳等優點而被廣泛地應用於工業用途上，但是也因為環氧樹脂的高交聯硬化密度而導致材料過脆的問題。傳統利用液態橡膠直接混摻增韌的方法又會降低材料的機械特性以及熱安定性，若是用矽利康樹脂聚摻增韌也會有相容性不佳以及矽利康浮上表面的問題^[1,2]。如何增加環氧樹脂的韌性又保有其基本材料特性一直是眾所關心的課題，而本研究的構想是合成主鏈上同時含有柔軟結構之矽氧烷基團和剛硬性結構的亞醯胺(norborane-2,3-dicarboximide)改質之新型環氧化合物，並將此環氧化合物以具有同樣矽氧烷結構的雙酸酐硬化。如此製備而成的熱固型環氧樹脂材料不僅同時具有極佳的相容性、良好的柔軟性和材料機械特性，也因為矽氧烷基團的導入而具有優良的低介電常數^[3-8]。本章節即是研究矽氧烷亞醯胺改質之新型環氧化合物(diglycidyl ether of N,N'-bis-(4-hydroxylphenyl)-5,5'-bis-(1,1,3,3-tetramethyldisiloxane-1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboximide oligomer)之硬化行為、材料特性、熱安定性以及電氣特性。

4.2 藥品與材料

1. 5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedilyl-bis- norbornane-2, 3-dicarboxylic anhydride)：自行合成
2. Diglycidyl ether of N,N'-bis-(4-hydroxylphenyl)-5,5'-bis- (1,1,3,3-tetramethyl disiloxane -1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboximide oligomer：自行合成
3. Diglycidyl ether of bisphenol-F：DIC Co. (商品名: 830LVP)
4. 2-Ethyl-4-methyl-1-ethylcyanoimidazole：四國化成公司 (商品名: 2E4MZCN)

4.3 實驗與測試

4.3.1 硬化反應系統製備

將合成之diglycidyl ether of N,N'-bis-(4-hydroxyphenyl)-5,5'-bis- (1,1,3,3-tetramethyl disiloxane -1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboximide oligomer (縮寫: III)和5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanediy)-bis- norbornane-2, 3-dicarboxylic anhydride (縮寫: I)分別以當量比1/0.8、1/1的配比溶解於丙酮溶液中，同時也加入1phr的2-ethyl-4-methyl-1-ethylcyanoimidazole(縮寫: 2E4MZCN)作為催化劑。再將溶液倒入鋁盤並在50°C真空烘箱中除去丙酮得到混合均勻之樹脂系統。為了進行比較也以同樣的配比與程序製備了 bisphenol F epoxy (縮寫: 830LVP)和 I 的樹脂系統。

4.3.2 動態 DSC 分析

首先用銦(In)與鋅(Zn)標準品測試校正 DSC(Perkin-Elmer DSC 7)之溫度及熔融熱，將精稱 5-10mg 之樣品置於鋁製樣品盤中。於流量為 100ml/min 氮氣下，分別以 3°C/min、5°C/min、10°C/min 和 15°C/min 四種不同升溫速率由 45°C 加溫至 280°C 觀察反應放熱曲線，用以選定交聯條件和計算硬化反應活化能。

4.3.3 凝膠分率之測試 (Gel fraction)

將石綿套筒 (thimber) 以丙酮浸泡一天，隨後在真空烘箱中烘至恆重並稱重之，將交聯後的樣品磨成粉末取 2-3 克置於套筒中並稱重，將其置於 Soxhlet extractor，以丙酮 60 連續萃取三天，然後取出套筒在真空烘箱中烘乾並稱重，詳細計算各組的凝膠分率。

4.3.4 材料玻璃轉移溫度(Tg)和熱膨脹係數(CTE)分析

取 2-3 克樣品放置倒入鋁盤中並依 130°C/0.5hrs+150°C/3hrs.+200°C/0.5hrs 硬化條件將材料硬化完全後，在氮氣環境下用 TMA (TA 2940, Dupont)以 10°C/min. 升溫速率測試硬化後材料的熱膨脹係數(CTE)和玻璃轉換溫度(Tg)。

4.3.5 材料動態機械特性分析 (DMA)

取約 3 克樣品放入具離型處理的模具中並依相同的硬化條件將材料硬化完全，待模具冷卻回室溫後開模即可製成尺寸為 60×8×1mm 的 DMA 測試片。在氮氣環境下，以

頻率：1Hz、昇溫速率：3°C/min.條件測試材料的動態機械特性變化行為。

4.3.6 材料熱安定性分析(TGA)

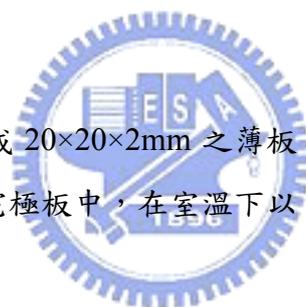
取2-3克樣品放置倒入鋁盤中並依 130°C/0.5hrs+150°C/3hrs.+200°C/0.5hrs.硬化條件將材料硬化完全後，取約5-10mg樣品放在TGA(TA2950, DuPont)白金樣品盤中並分別用 5°C/min.、10°C/min.、15°C/min. 以及20°C/min.的昇溫速率測試30°C至800°C材料在氮氣和空氣環境下熱裂解行為和計算裂解活化能。

4.3.7 耐酸鹼性測試

取4-5克硬化完全樣品分別浸泡於60°C/10%NaOH和60°C/10%HCl的溶液中60小時，用清水清洗樣品並用真空烘箱乾燥24小時後，觀察樣品表面是否有空洞等缺陷產生。再將此樣品製成粉末放入Soxhlet extractor中以丙酮 60 萃取 24小時後計算重量損失百分比。

4.3.8 介電常數的測試

將硬化後所樣品研磨製成 20×20×2mm 之薄板，並將其表面鍍金後夾於介電常數測試機 (HP4237A L.C.R)平行電極板中，在室溫下以 1M Hz 的範圍內測定其介電常數。



4.4 結果與討論

4.4.1 動態 DSC 分析

動態 DSC 實驗結果(Fig. 24~Fig. 27) 顯示 III/I 系統的硬化反應放熱區間與 830LVP/I 系統相當接近均是在 120-215°C 之間，所以可以用相同的硬化條件。再詳細地分析 Dynamic -DSC 圖譜可以看出 III/I 系統在最大放熱峰位置的轉換率均高於 830LVP 系統，這說明環氧化合物 III 結構中的亞醯胺基團對交聯硬化反應產生了催化作用。

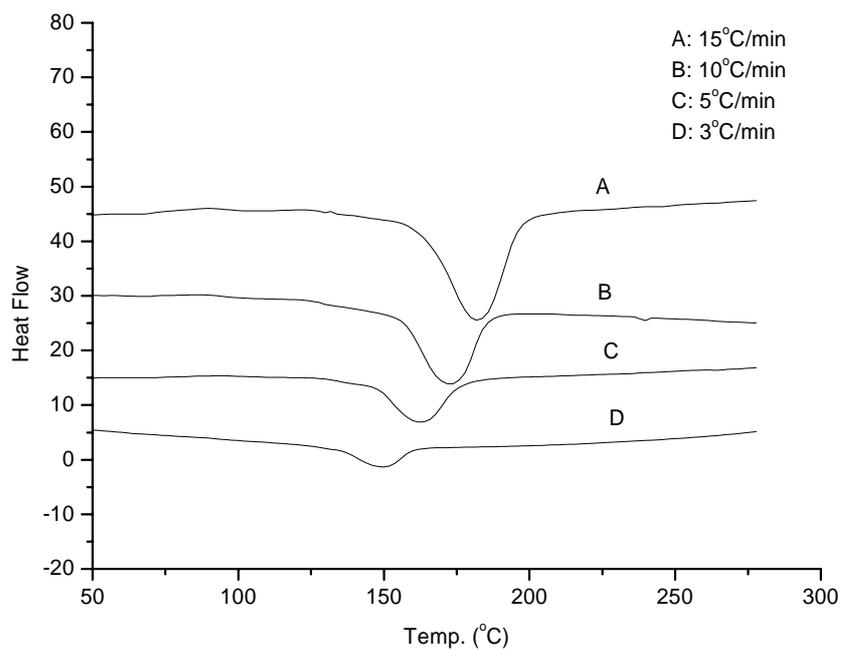


Figure 24 830LVP/I=1/1 之 Dynamic DSC

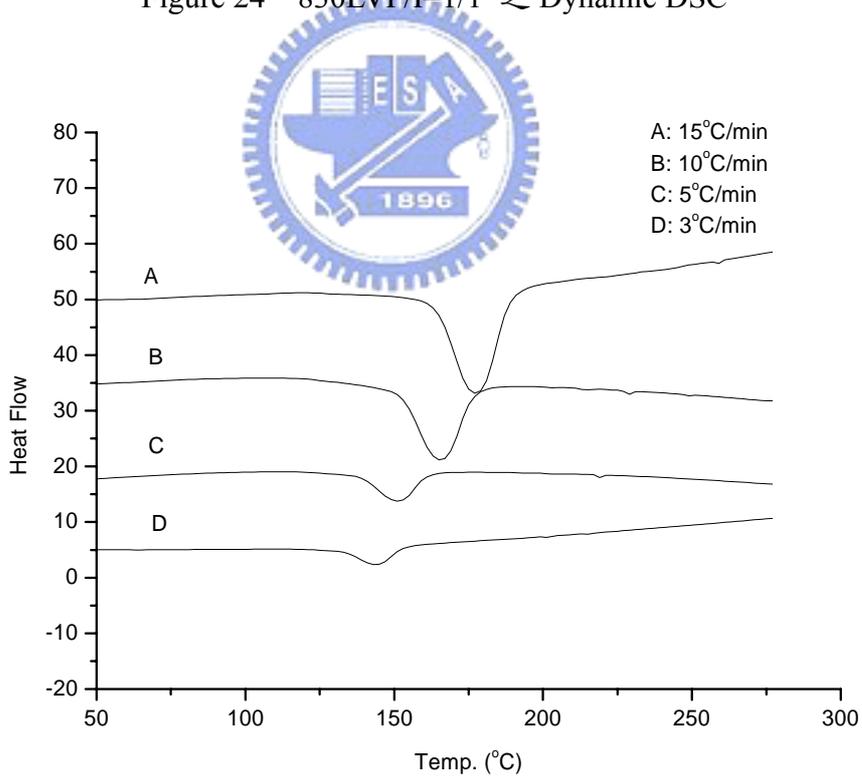


Figure 25 830LVP/I=1/0.8 之 Dynamic DSC

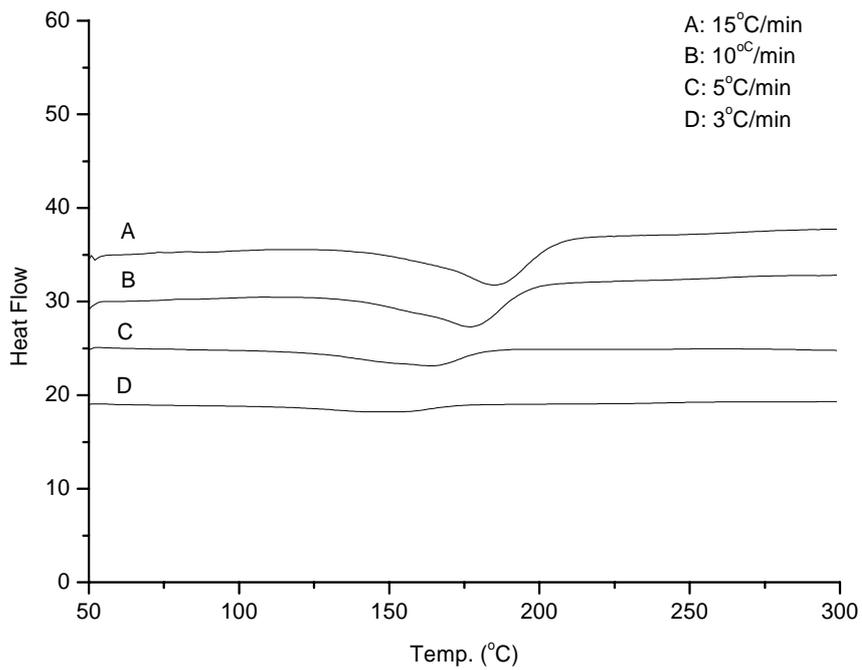


Figure 26 III/I=1/1 之 Dynamic DSC

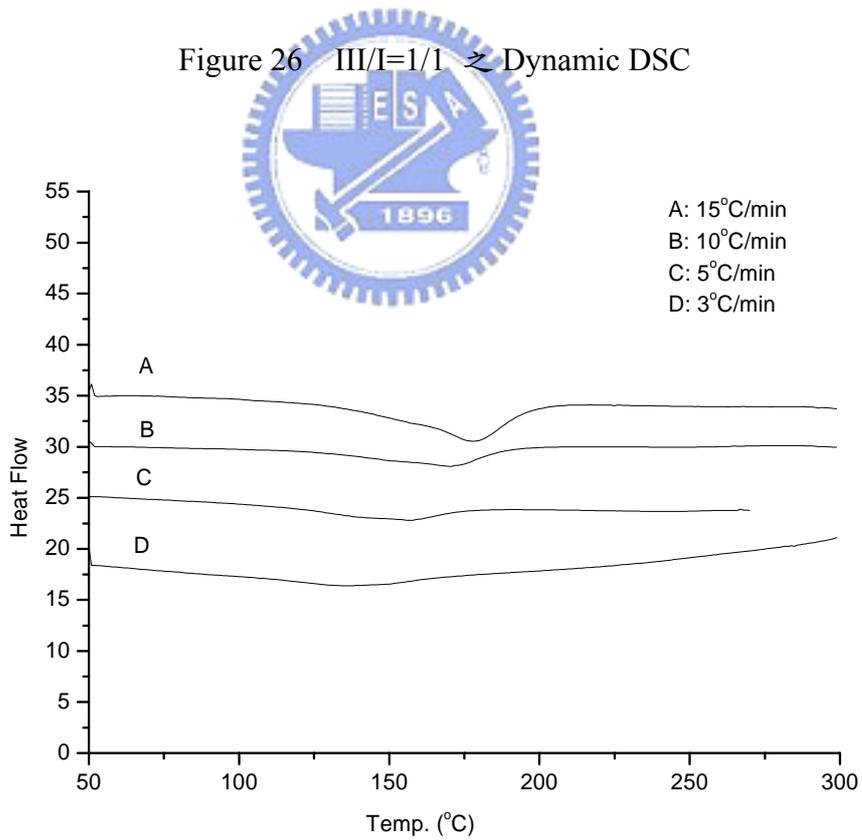


Figure 27 III/I=1/0.8 之 Dynamic DSC

計算 830LVP/I與III/I系統的Dynamic-DSC在最大放熱峰的轉換率可以發現基本上是

固定的並不會隨昇溫速率的升高而有明顯的變化(Table 3)。這樣的結果表明可以適合用 Dynamic-DSC實驗數據依下列公式計算其反應活化能^[9-15]：

$$2.303 \log(\Phi/T_m^2) / d(1/T_m) = -E_a/R \quad (1)$$

T_m ：最高放熱峰溫度 (K)

Φ ：升溫速率 (°C/min)

R ：Gas constant (8.314 JK⁻¹mol⁻¹)

E_a ：反應活化能 (KJ/mole)

以 $1/T_m$ 為 X 座標， $\ln(\Phi/T_m^2)$ 為 Y 座標作圖，以線性回歸求出斜率 (E_a/R)，計算出活化能 E_a ，將各組系統的反應活化能歸納列於 Table 3，Fig. 28 ~ Fig. 31 為各交聯反應系統的 $\ln(\Phi/T_m^2)$ 對 $1/T_m$ 作圖。

Table 3 830LVP/I 與 III/I 系統動態 DSC 結果表

		Heating Rate (°C/min)				Ea (Kcal/Mole)	R ²
		15	10	5	3		
830LVP/I=1/1	T_{peak} (°C) ¹	176.3	168.71	153.33	143.41	17.27	0.9904
	Yield at peak (%) ²	56.74	55.55	54.95	55.31		
830LVP/I=1/0.8	T_{peak} (°C) ¹	177.51	167.03	152.98	144.23	16.41	0.9903
	Yield at peak (%) ²	57.8	58.3	59.42	59.7		
III/I=1/1	T_{peak} (°C) ¹	185.52	177.73	164.28	147.27	14.40	0.9906
	Yield at peak (%) ²	69.01	70.61	69.94	67.53		
III/I=1/0.8	T_{peak} (°C) ¹	178.25	169.85	157.65	136.65	12.44	0.9894
	Yield at peak (%) ²	69.83	69.72	71.05	68.93		

1: The temperature at the maximum heat flow of dynamic DSC

2: The reaction conversion at peak temperature

III/I系統活化能的計算結果都比相對應的830LVP/I系統的低，與E. M. Pearce^[16] 用芳香族雙胺硬化環氧樹脂研究所計算之活化能為22.4Kcal/mole；E. M. Woo^[17] 用4,4'-DDS硬化四官能基環氧樹脂(tetraglycidyl- 4,4'-diamino- diphenylmethane)研究所計算之活化能為19.19Kcal/mole；C. C. Riccardi^[18,19] 用環化酸酐(hexahydrophthalic anhydride)硬化四官能基環氧樹脂計算出之反應活化能為16.61Kcal/mole，而本研究所計算之活化能最低可以到12.44Kcal/mole。這主要是由於：(1)在III/I系統中存有大量的亞醯胺基團，這樣的亞醯胺成份對環氧樹脂硬化反應有很明顯的催化作用；(2)III/I系統不論是環氧化合物還是雙酸酐化合物均具有較柔軟的矽氧烷基團結構增加了分子鏈的可撓

性使反應易於進行。

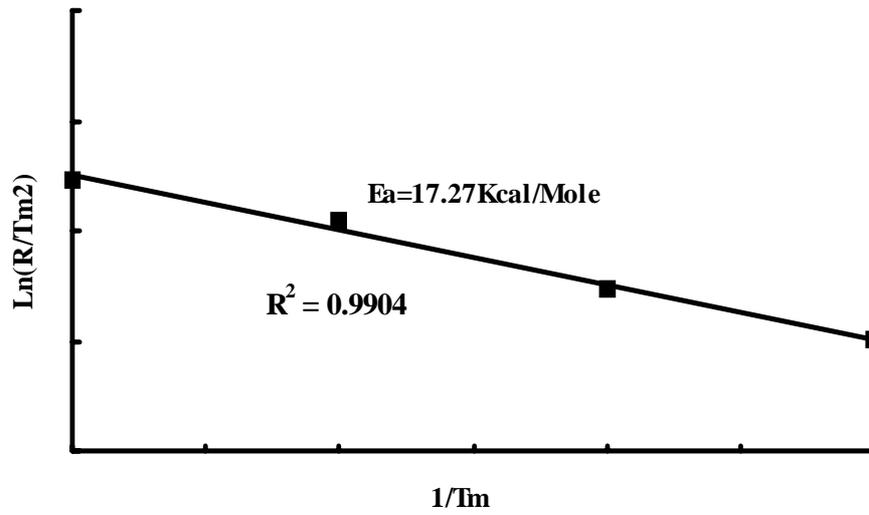


Figure 28 830LVP/I=1/1 之 Dynamic DSC

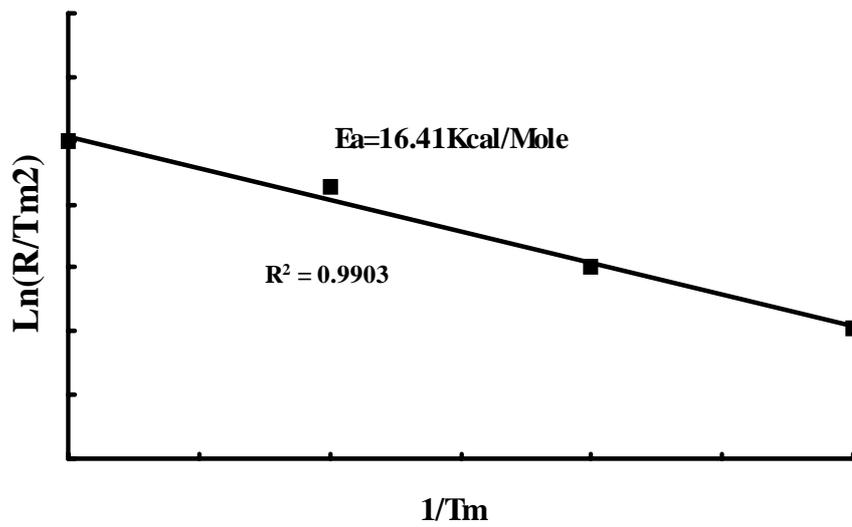


Figure 29 830LVP/I=1/0.8 之 Dynamic DSC

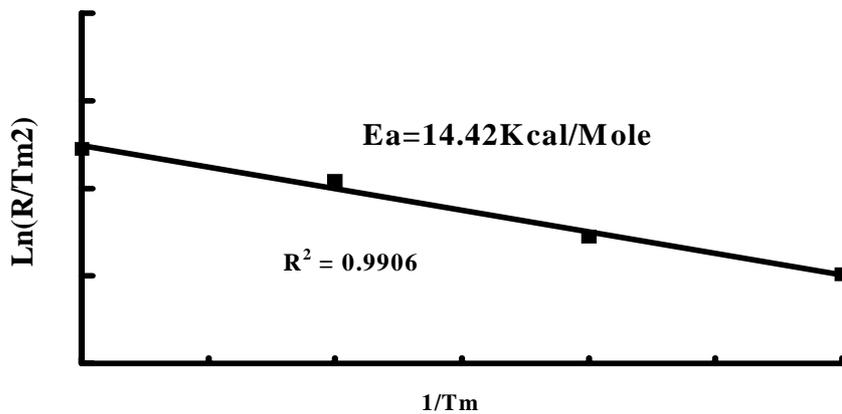


Figure 30 III/I=1/1 之 Dynamic DSC

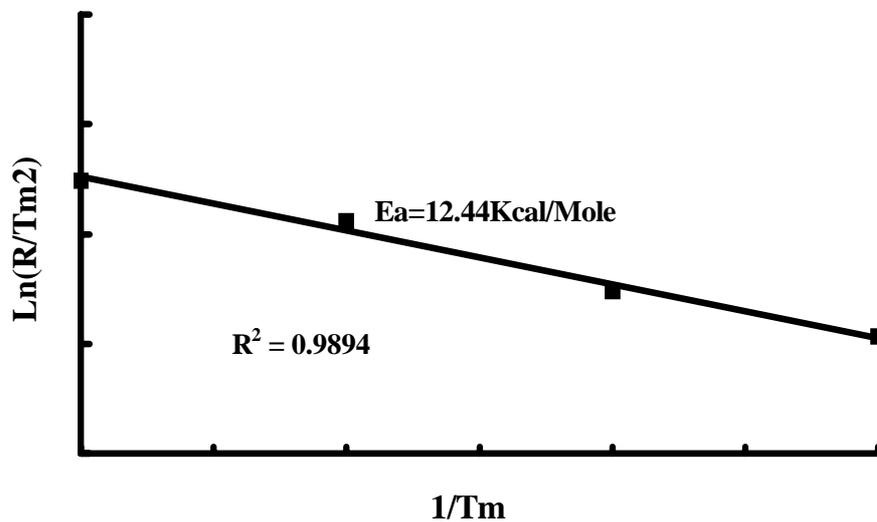


Figure 31 III/I=1/0.8 之 Dynamic DSC

4.4.2 硬化反應追蹤

本實驗以酸酐交聯劑與環氧樹脂進行開環的反應機構，Fig. 32 ~ Fig. 35 記錄著本實驗四組試樣：830LVP/ I =1/1、1/0.8/和 III/ I =1/1、1/0.8隨硬化條件（130°C/0.5hrs. + 150/1hrs.、2hrs.、3hrs. + 200°C/0.5hrs.）追蹤IR圖譜，由於樣品反應機構皆相同，因此僅舉 III/ I =1/1討論。定苯環 $\nu_{c=c}$ =1511 cm^{-1} 吸收為內標準，發現當 III與 I 進行交聯硬化反應時，904 cm^{-1} (epoxy ring)及1780,1856 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1737 cm^{-1} (ester C=O)的位置逐漸形成一個因為酸酐開環形成酯基強烈的吸收訊號。由IR圖譜可知，當加熱條件到達200°C/30min 830LVP/ I 系統的環氧

基、酸酐官能基變化趨於穩定，而III/I反應則較快完全，當升溫曲線到達150°C/180min，官能基變化已趨於穩定，與動態DSC (Dynamic DSC)資料相對照，環氧樹脂III具有自催化效果，反應所需活化能較低，反應時間也較短。



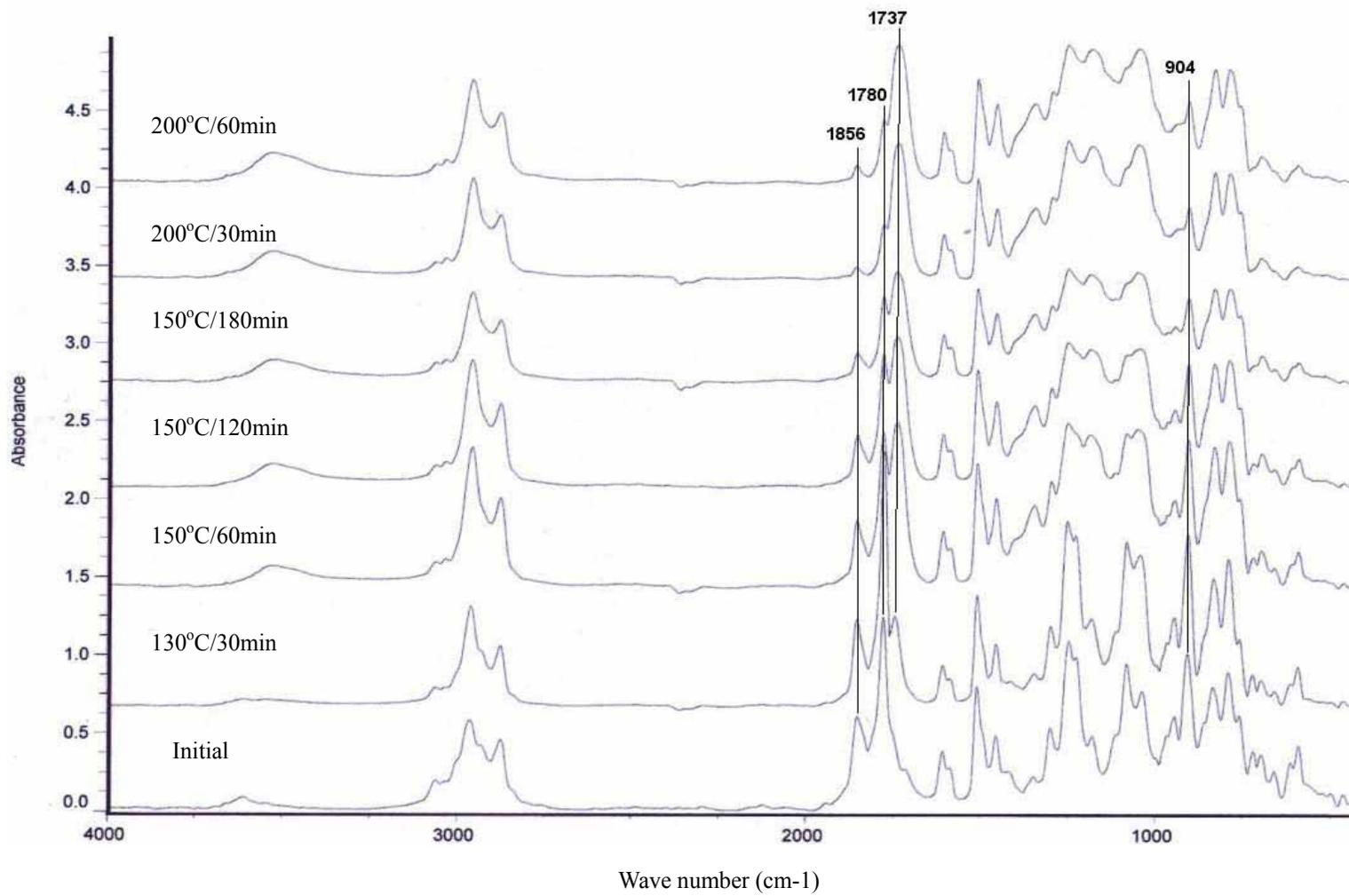


Figure 32 830LVP/I=1/1 系統之 FT-IR 光譜

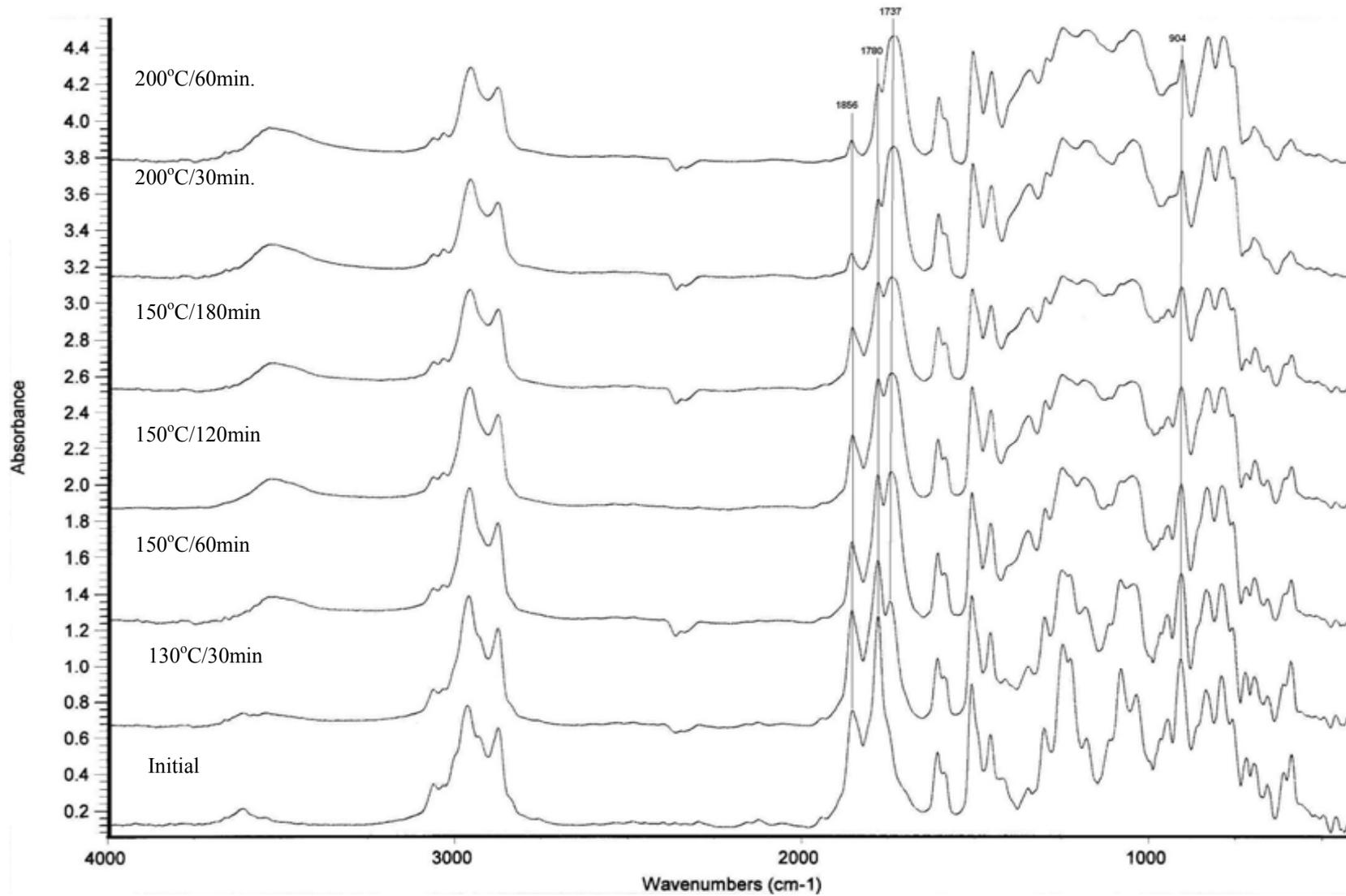


Figure 33 830LVP/I=1/0.8 系統之FT-IR光譜

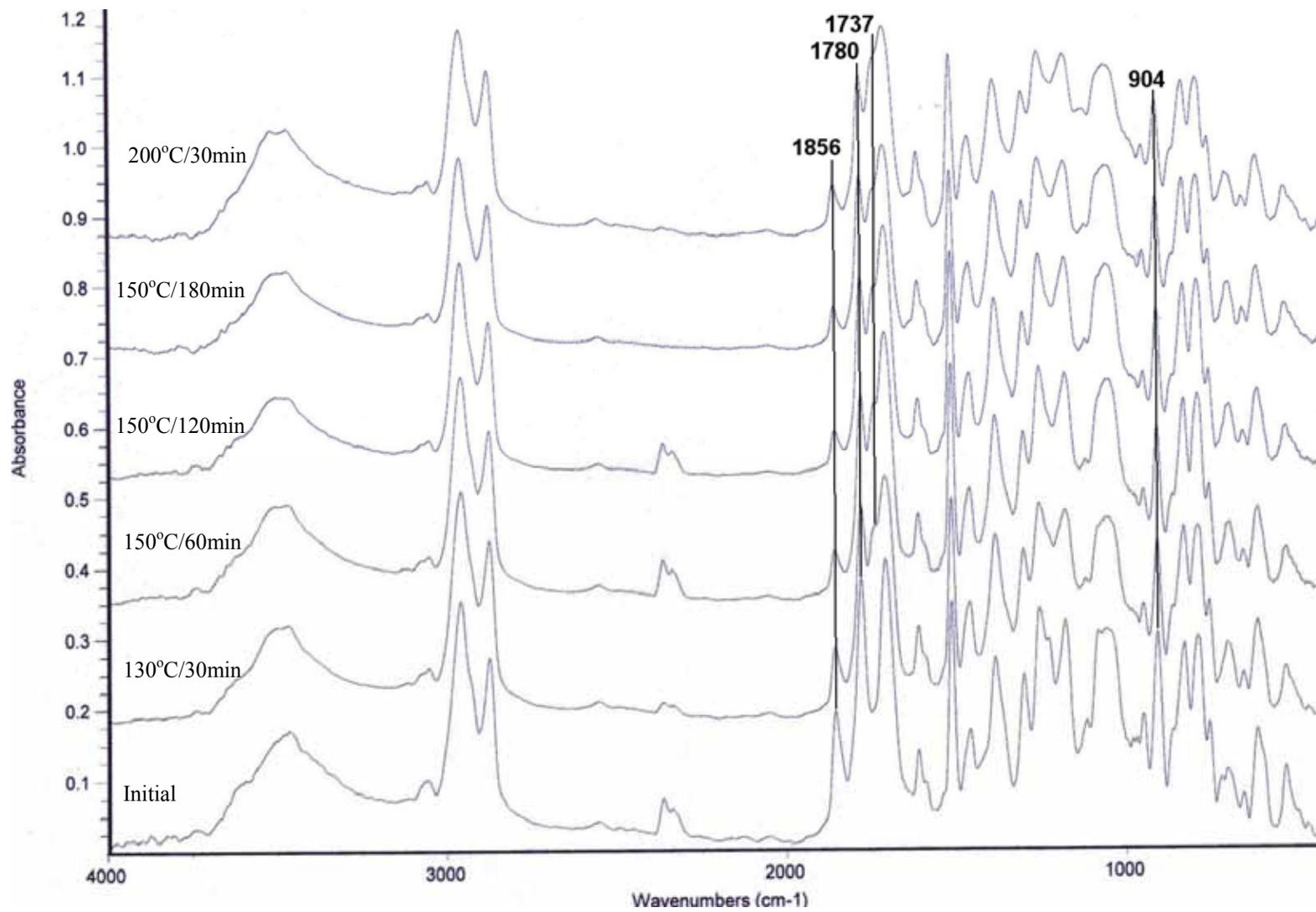


Figure 34 III/I=1/1 系統之FT-IR光譜

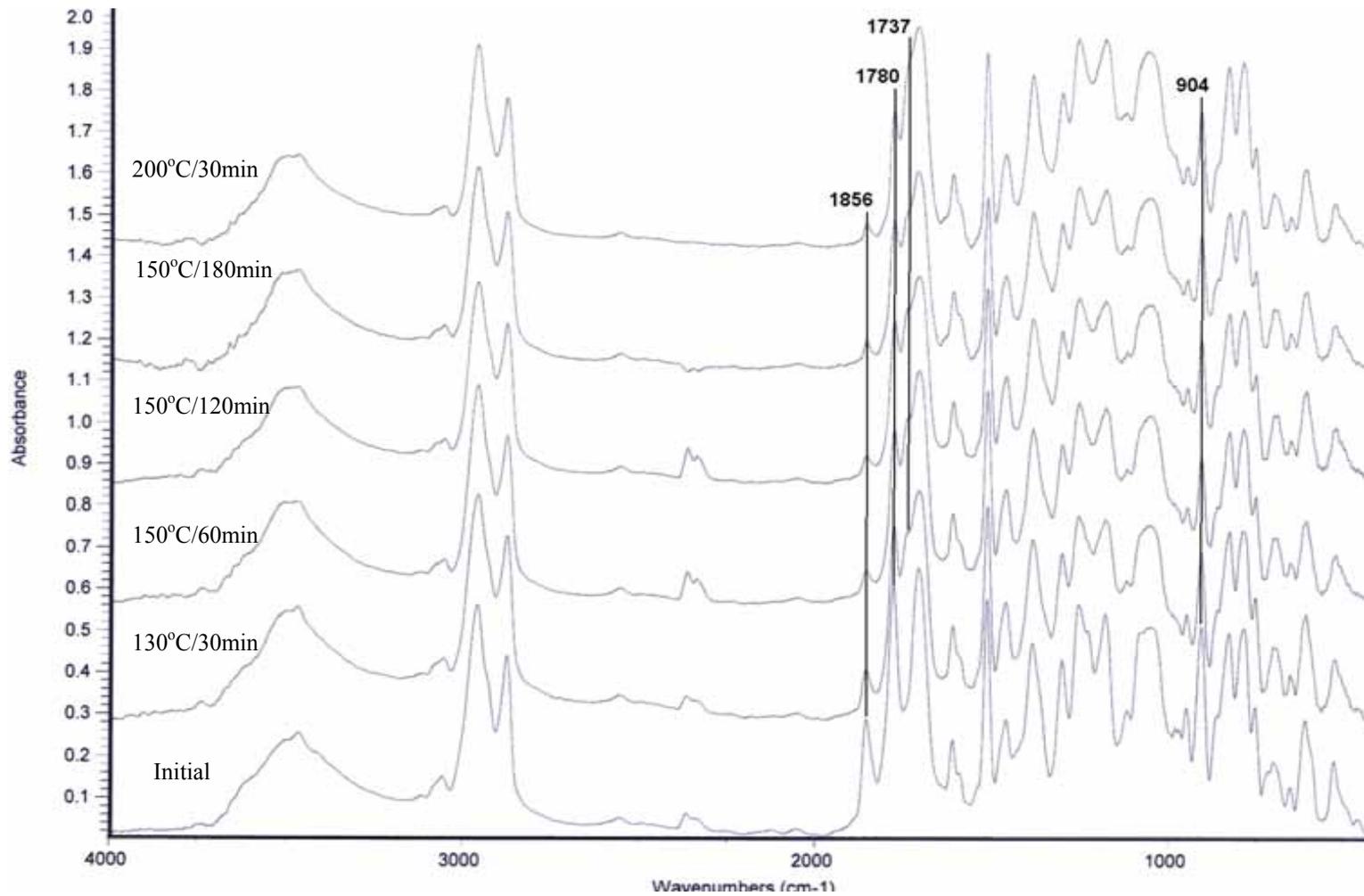


Figure 35 III/I=1/0.8 系統之FT-IR光譜

4.4.3 凝膠分率測試

交聯前後的環氧樹脂（830LVP；Ⅲ）與酸酐硬化劑都可溶於丙酮之中，交聯產物則不溶於丙酮。分析其凝膠分率，詳細整理如下 Table 4。兩個系統配方硬化後之產物的凝膠分率皆高於 95%，這顯示兩系統反應完全，交聯程度高。

Table 4 交聯產物之凝膠分率結果

當量比		凝膠分率(%)
830LVP/I	1/1	96.4
	1 / 0.8	97.7
Ⅲ/I	1/1	97.1
	1 / 0.8	97.6

4.4.4 材料玻璃轉移溫度(Tg)和熱膨脹係數(CTE)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。Fig. 36 為 830LVP/I 與 Ⅲ/I 系統之 TMA 曲線圖，熱膨脹係數與玻璃轉移溫度列於 Table 5。830LVP/ I 系統的 Tg 接近 200°C，Ⅲ/ I 系統產物的 Tg 則在約 170°C 左右。此兩系統當量比 1/0.8 與 1/1 交聯產物之 Tg 差別不大。結果顯示，雖然 830LVP/I 與 Ⅲ/I 系統同樣具有含矽氧烷的酸酐硬化劑(I)，但是Ⅲ主鏈上具有柔軟的矽氧烷基團，而 830LVP 則是較為剛硬的苯環結構，因此 Ⅲ/I 系統的玻璃轉移溫度較低。

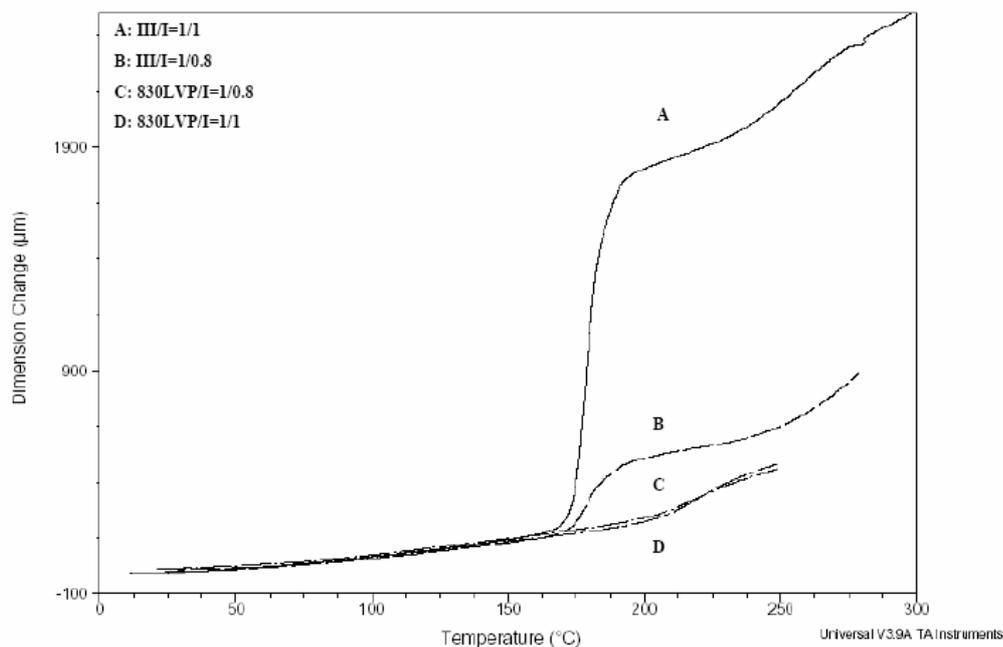


Figure 36 830LVP/I 及 III/I 系統之 TMA 圖

Table 5 交聯產物之 TMA 分析結果

當量比		玻璃轉移溫度(°C)	熱膨脹係數 $\alpha(\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$
830LVP/I	1/0.8	201.9	95.5
	1 / 1	204.1	95.6
III/I	1/0.8	171.1	97.7
	1 / 1	173.2	94.7

4.4.5 材料動態機械特性分析 (DMA)

高分子的機械性質可由黏性 (viscosity) 及彈性 (elasticity) 共同表現出來，通常我們利用動態黏彈性分析來看材料中各種分子鏈的運動，其中是可用來觀察摻合系統中各成分的玻璃轉移溫度(Tg)、相分離程度；將Tan δ 對溫度作圖時，tan δ 的波峰通常可定為高分子材料玻璃轉移溫度點(Tg)。Fig. 37、Fig. 38 及 Table 6 中可看出DMA測得的Tg結果和TMA測得的是相當一致的。另外，III/I系統Tan δ

的波峰和面積都較 830LVP/I 系統的高。這都是說明主鏈含有矽氧烷結構對高交聯密度的環氧樹脂系統有很好的增韌效果。而且Tan δ 對溫度作圖，各材料均呈現單一波峰，這也顯示此新型矽氧烷與亞醯胺改質之環氧化合物因改質基團均在硬化樹脂主鏈上所以不會發生傳統直接混摻合會有相分離的問題^[20]。從 Mapping-SEM 的圖譜(Fig.39 ~Fig. 42)上也可以再確認所有實驗組成的C、Si、O 成份在整個系統中是呈現均勻分佈的。

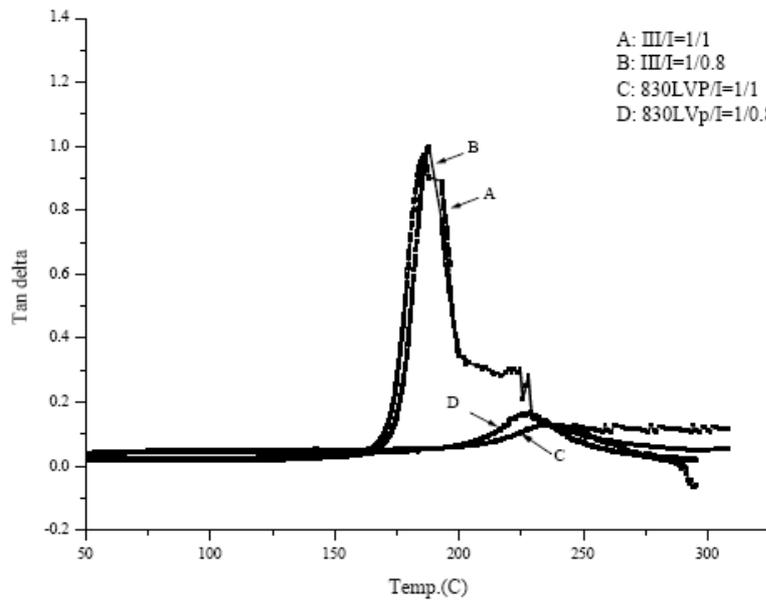


Figure 37 830LVP/I 及 III/I 系統之 Tan δ 圖

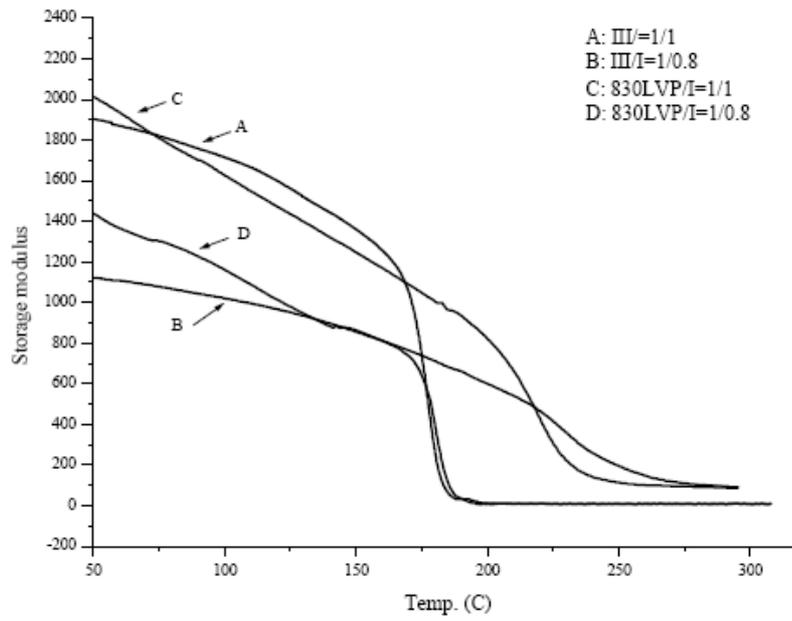


Figure 38 830LVP/I 及 III/I 系統之 Storage modulus (E')圖

Table 6 830LVP/I 與 III/I 系統機械特性表

System	Tg ^a (°C)	CTE ^a ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$)	Tan δ (°C)	peak height ^b	Area of Tan δ	E' _{glass} (Mpa)	E' _{rub.} (Mpa)
III/I=1/1	173.2	97.7	185.6	0.97014	36.8967	1903.71	6.60436
III/I=1/0.8	171.1	94.7	187.6	0.9964	37.764	1122.02	6.60436
830LVP/I=1/1	204.1	95.5	227.7	0.163053	14.3721	2012.5	92.1669
830LVP/I=1/0.8	201.9	95.6	237.2	0.128354	14.9059	1436.93	95.919

a: Tg's and CTE's obtained from TMA thermograms; CTE means the coefficient of thermal expansion

b: Peak height was measured from damping curve of DMA thermograms

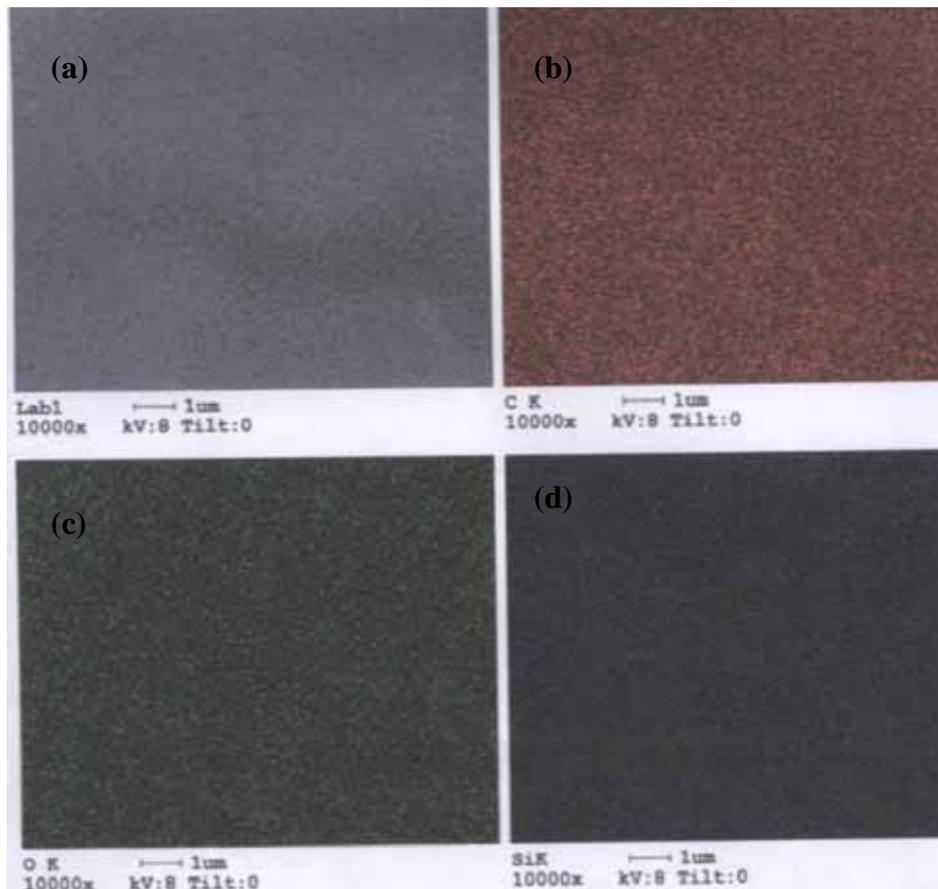


Figure 39 Mapping-SEM of 830LVP/I=1/1. (a) SEM , (b) C-Mapping SEM , (c) O-Mapping SEM , (d) Si-Mapping SEM

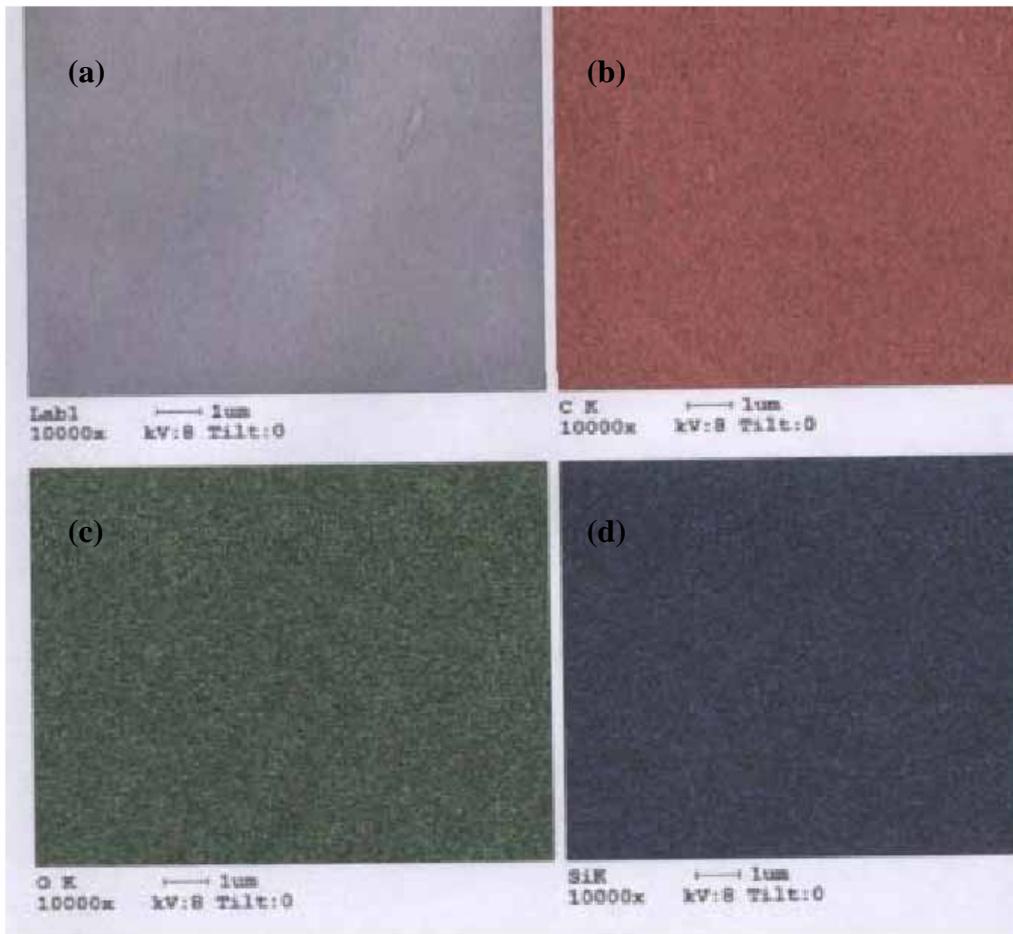


Figure 40 Mapping-SEM of 830LVP/I=1/0.8. (a) SEM , (b) C-Mapping SEM , (c) O-Mapping SEM , (d) Si-Mapping SEM

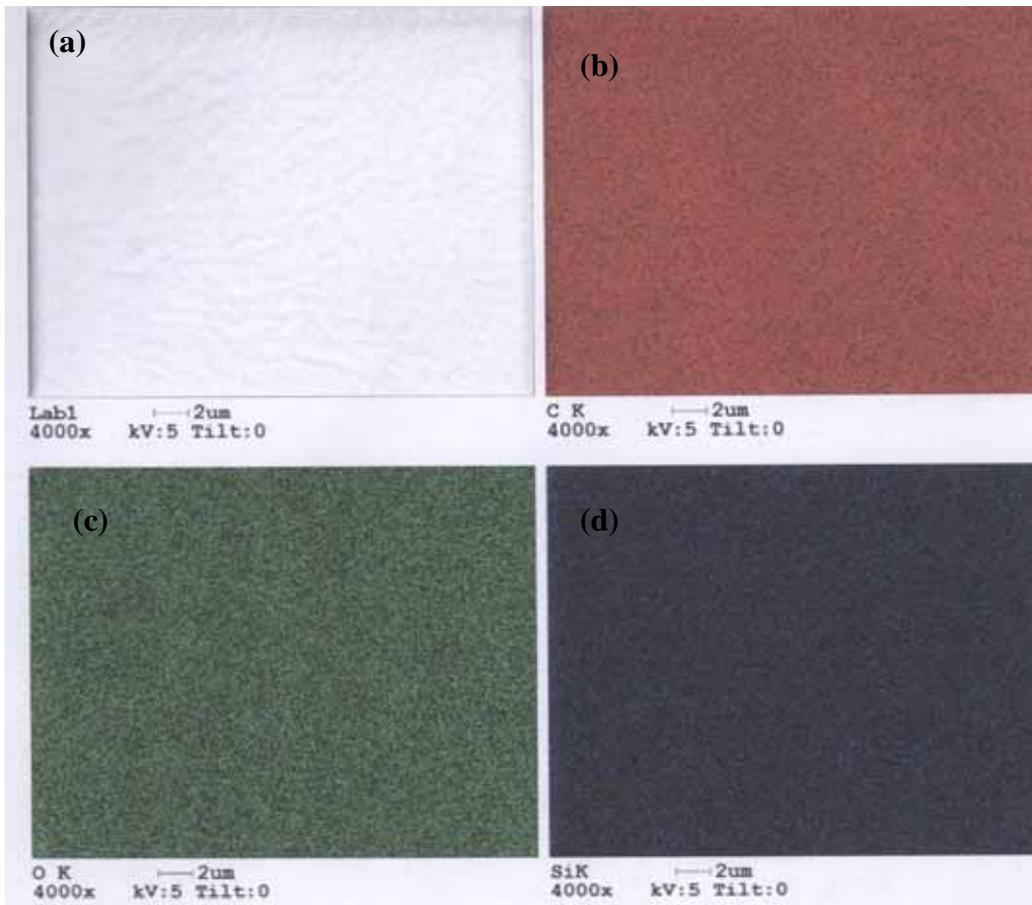


Figure 41 Mapping-SEM of III/I=1/1. (a) SEM , (b) C-Mapping SEM , (c) O-Mapping SEM , (d) Si-Mapping SEM

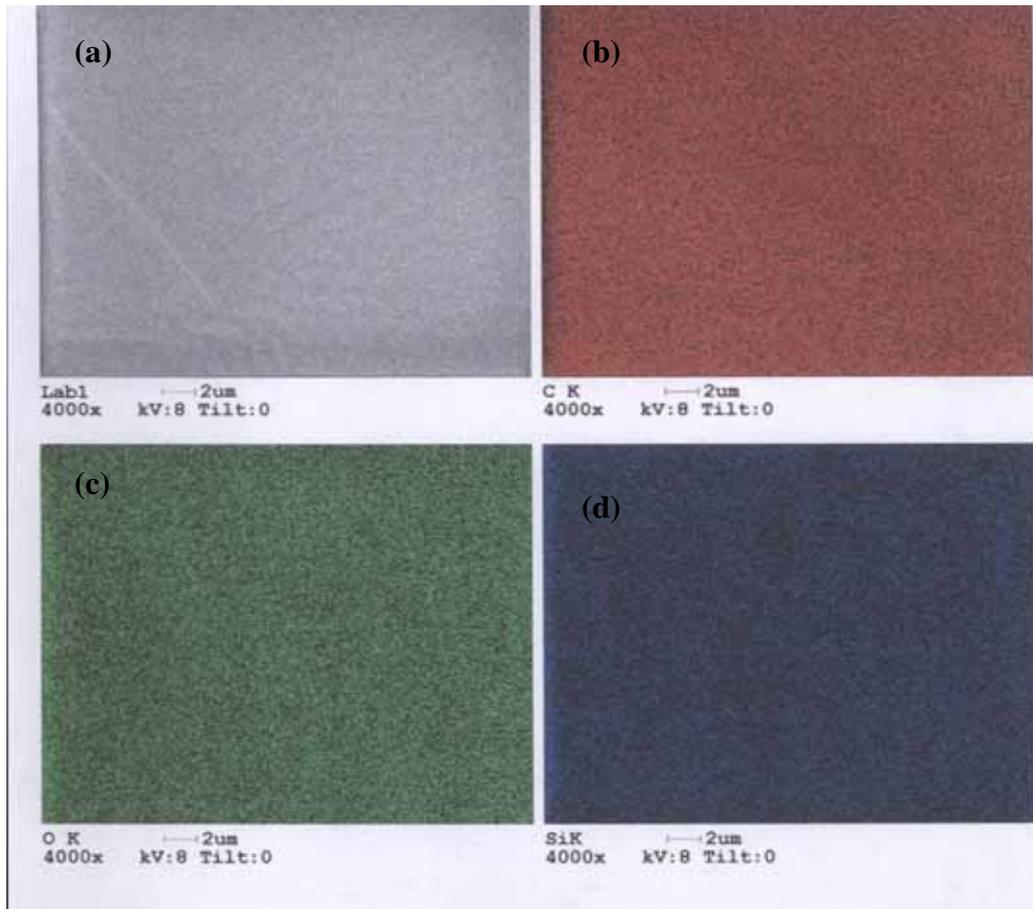


Figure 42 Mapping-SEM of III/I=1/1. (a) SEM , (b) C-Mapping SEM , (c) O-Mapping SEM , (d) Si-Mapping SEM

4.4.6 熱裂解行為分析

TGA是研究材料熱安定性和熱裂解行為最有效的儀器^[21-23]。在氮氣環境下，III/I=1/0.8 配方 5wt%熱重量損失溫度介於 320.0°C~365.7°C；III/I=1/1 配方 5wt%熱重量損失溫度介於 319.5°C~356.4°C。在空氣環境下，III/I=1/0.8 配方 5wt%熱重量損失溫度介於 321.7°C~346.8°C；III/I=1/1 配方 5wt%熱重量損失溫度介於 310.1°C~356.7°C(Fig. 43)。與 830LVP/I系統比較可看出III/I系統的熱裂解速率緩慢很多而且具有較多的裂解殘留物，這完全是由於III/I系統含有耐熱性佳的矽氧烷與亞醯胺基團提昇了材料的耐熱性(Fig. 44)。III/I系統在 800°C熱解實驗後會有 10-25wt%白色片狀的殘留物，經元素分析可判定主要是silicone dioxide成份(Fig. 45)，而就是這樣的熱安定性片狀物質阻礙了裂解反應的順利進行因而提昇了材

料的熱安定性。

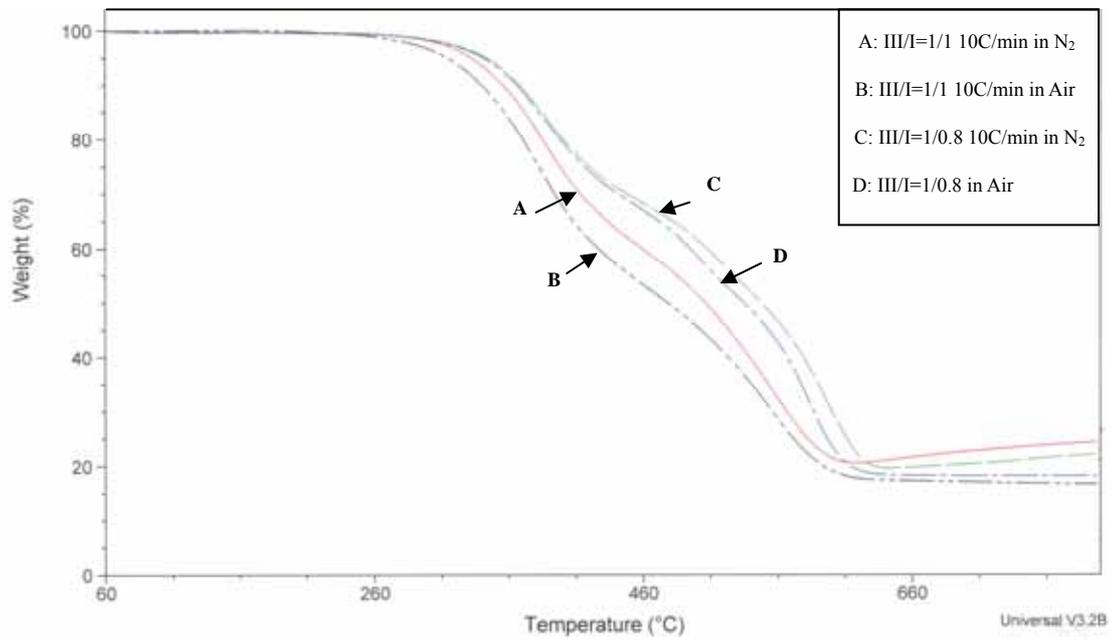


Figure 43 III/I 系統之 TGA 圖

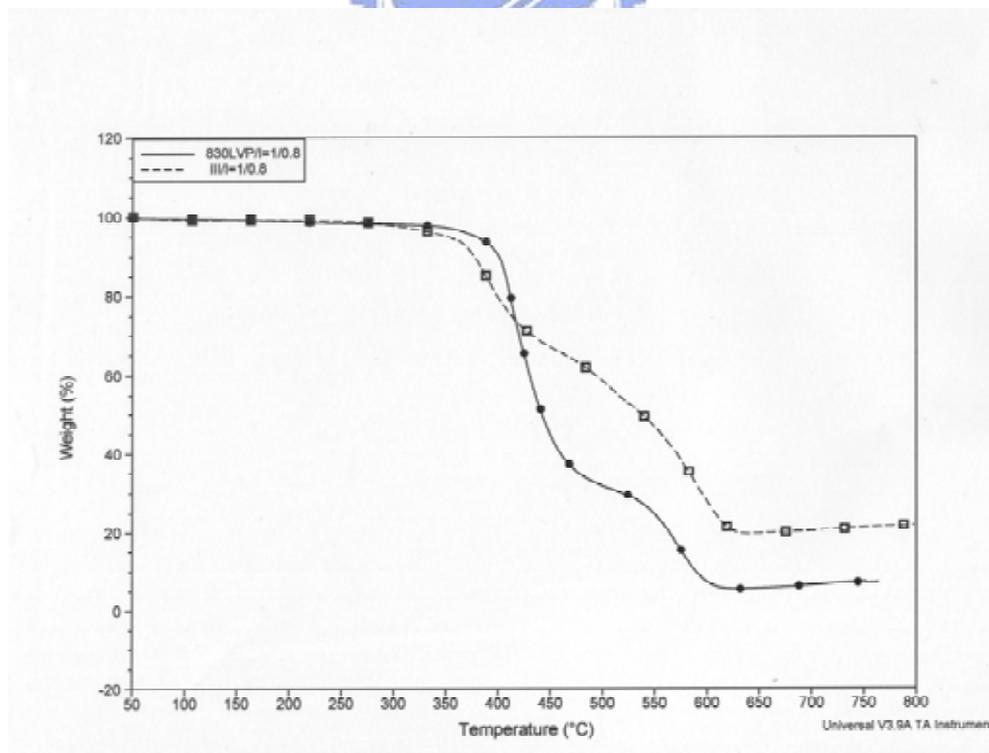


Figure 44 830LVP/I 與 III/I 系統 TGA 比較圖

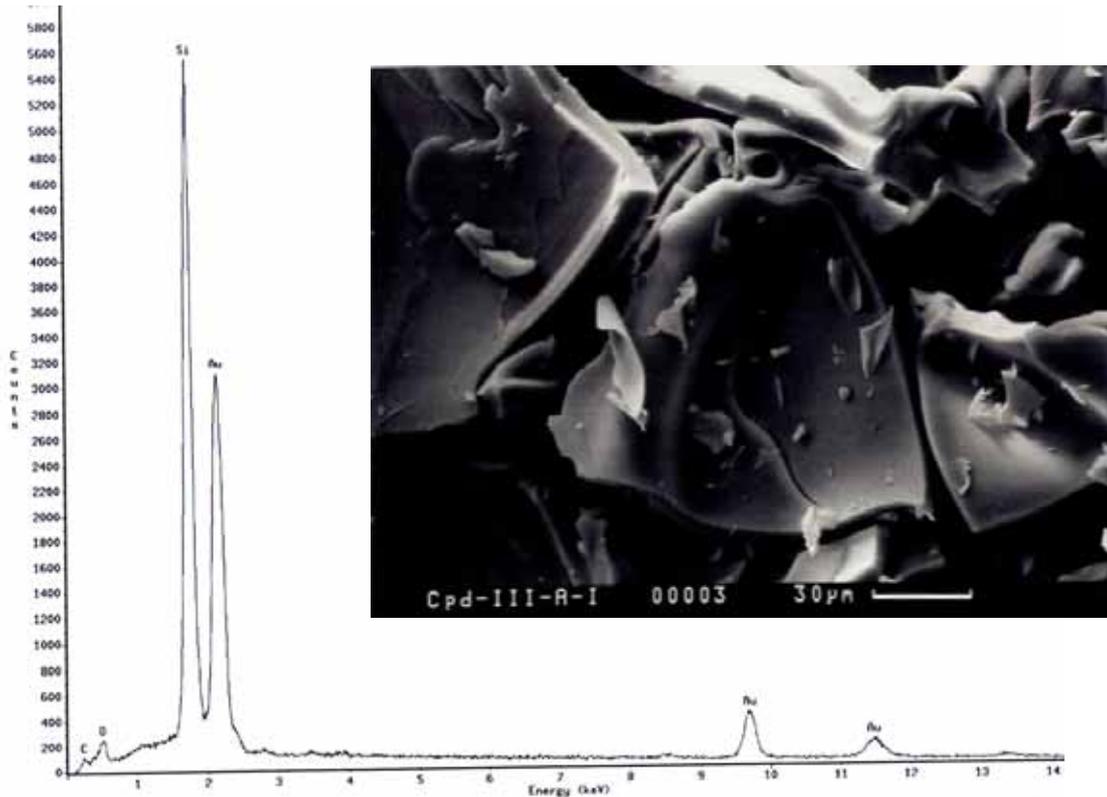


Figure 45 III/I 系統熱裂解殘留物成份分析圖

4.4.7 熱裂動力學分析

動態TGA常常被用來進行高分子材料熱裂解活化能研究，Kissinger^[24-32]等人利用數值分析建構出一套不需要詳細分析固體高分子材料裂解機構而用動態TGA實驗數據即可計算出材料熱裂解活化能的方法。依照他們的方法，只需要先進行數個不同昇溫速率的TGA實驗，再將實驗結果代入下列公式中：

$$\ln(\beta/T_{\max}^2) = \{ \ln(AR/Ea) + \ln [n(1-\alpha_{\max})^{n-1}] \} - Ea/RT_{\max}$$

其中：β 是昇溫速率

T_{\max} 是高裂解速率溫度點

α_{\max} 是 T_{\max} 所對應的裂解反應轉換率

n 是反應級數

A 是反應常數

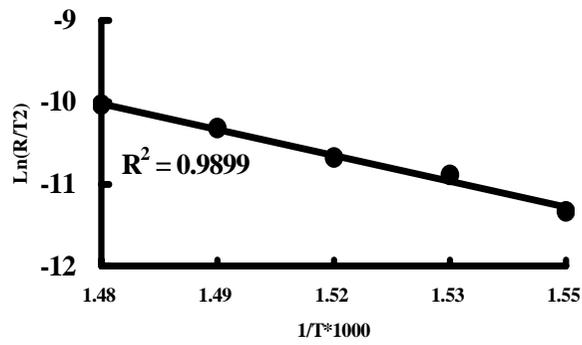
Ea 是裂解活化能

然後將 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 對 T_{\max} 倒數作圖並利用線性迴法計算斜率就是測試

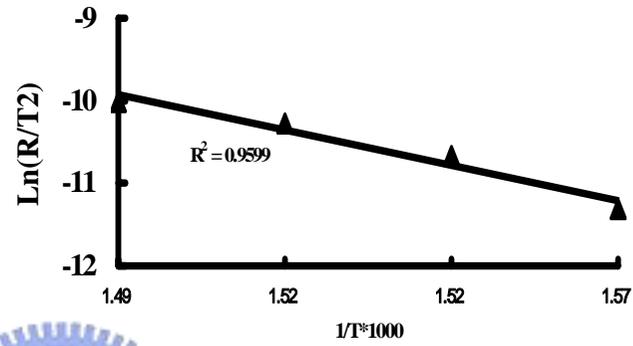
樣品的裂解活化能。III/I系統的TGA數據計算可以得到相關係數非常高的直線，並進一步用此斜率計算出材料的裂解活化能(Fig. 46 和 Table 7)。III/I=1/0.8 的活化能分別是 111.40KJ/mole(氮氣)、117.80KJ/mole(空氣)；III/I=1/1 的活化能則分別是 149.18KJ/mole(氮氣)、147.61KJ/mole(空氣)。從以上的結果可以看出，在交聯硬化系統中含有愈多量的矽氧烷和亞醯胺成份其裂解活化能就愈高。更特別的是，III/I在不同的環境下裂解活化能值欲是相當接近的，這與一般熱硬化環氧樹脂的裂解行為是非常不同的。這樣的分析結果也再次印證了矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂是在裂解過程中材料表面披覆了一層片狀的耐熱性物質(silicone dioxide)而阻礙了裂解反應順利進行。



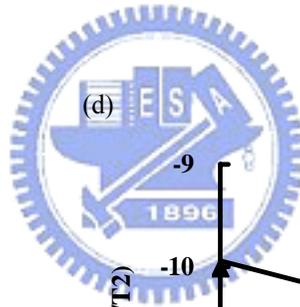
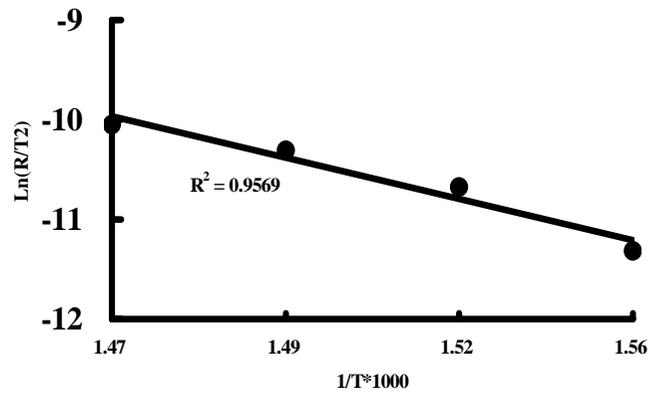
(a)



(b)



(c)



(d)

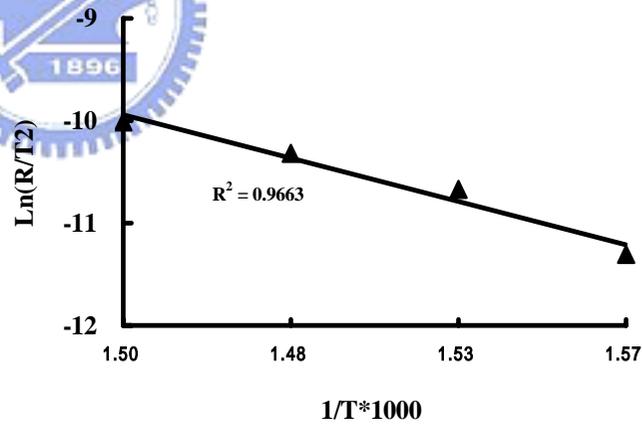


Figure 46 III/I Dynamic TGA (a) III/I=1/1 in N_2 ; (b) III/I=1/1 in Air ; III/I=1/0.8 in N_2 ; III/I=1/0.8 in Air



Table 7 III/I 系統 Dynamic TGA 表

III/I=1/0.8 Heating rate (/min)	5% T(K)	Peak ₁ T(K)	Yield (%)	Ea ₁ (KJ/mole)	Peak ₂ T(K)	Yield (%)	Char yeild (%)	Ea ₂ (KJ/mole)
N ₂	20	638.85	681.44	84.17	111.4	915.03	36.09	14.35
	15	623.34	669.28	82.99		883.28	29.29	12.44
	10	617.61	657.25	83.12		866.25	34.29	18.81
	5	593.66	639.91	81.65		816.25	33.68	23.22
Air	20	619.97	667.87	79.35	117.08	866.81	31.02	16.49
	15	630.48	673.59	81.06		907.16	33	18.3
	10	619.29	655.08	85.33		852.14	34.35	18.46
	5	594.82	638.14	81.94		830.16	28.85	18.26
III/I=1/1 N ₂	20	629.58	674.25	78.45	149.18	849.14	35.46	19.13
	15	623.32	672.66	78.85		875.1	28.71	24.94
	10	615.12	659.14	80.12		826.35	35.1	24.71
	5	592.68	646.17	74.67		805.68	27.8	24.62
Air	20	629.88	670.54	81.14	147.61	869.05	31.11	18.01
	15	623.16	659	83.53		859.15	28.47	18.04
	10	590.06	655.84	74.6		831.32	29.11	16.59
	5	583.24	638.55	76.64		790.08	32.81	16.76

4.4.8 耐酸鹼性測試

現今半導體製程中會用到許多的化學藥品及溶劑。為了要評估本研究所合成之化合物未來作為半導體構裝材料之可行性，特別依照國際印刷電路板協會所訂定之基板耐化學藥品規範(IPC-TMA650-2.3.3)進行硬化後材料之抗化性實驗。在進行完環境測試後除了依規定檢視樣品外觀變化以及重量變化外，還進一步用凝膠分率法測量耐化測試後材料凝膠分率的變化。

實驗的結果如 Table 8 所不示，測試四個組成不僅外觀上沒有空洞、白化、塌陷等缺陷產生，而且凝膠分率的結果也幾乎沒有變化。這說明交聯硬化材料中的矽氧烷結構有很好的疏水性和抗化學藥品性。這樣良好的耐化性意謂著本研究所製備之熱固型材料是可以滿足半導體構裝用基材製程抗化性要求的。

Table 8 830LVP/I 及 III/I 系統耐酸鹼測試結果表

	Without testing (%)	After HCL testing (%)	Afer NaOH testing (%)
III/I=1/1	97.1	96.8	96.6
III/I=1/0.8	97.6	96.9	96.4
830LVP/I=1/1	96.4	95.8	95.3
830LVP/I=1/0.8	97.7	96.2	95.8

4.4.9 介電常數分析

將交聯後薄板試片在室溫下以 1MHz 測量介電常數。結果顯示 III/I 系統產物的介電常數低於 830LVP/I 系統產物的介電常數，這是因為環氧樹脂(III)中的矽氧烷結構具有疏水性質，與 830LVP 比較更能降低交聯產物的介電常數(Table 9)。兩個系統皆隨著酸酐當量比的增加，其介電常數也逐漸增加，因為當酸酐當量比較少時，環氧樹脂開環後產生的羥基也會再與環氧基進行開環反應；當酸酐當量數提高時，未與酸酐硬化劑開環反應的環氧基愈來愈少，需要與環氧樹脂反應的羥基也減少，因而保有的羥基愈多，產物的極性提高，介電常數也隨著酸酐當量比增加而升高。

各系統交聯產物的介電常數約 3.3-3.9 之間，比起一般環氧樹脂 DGEBA 在 4.6 低很多，而且 III/I 系統比聚亞醯胺的介電常數也略低，可見導入矽氧烷於環氧樹脂或硬化劑中，能夠降低材料的介電常數。

Table 9 830LVP/I 與 III/I 系統之介電常數

當量比		介電常數
830LVP/I	1/0.8	3.6
	1 / 1	3.9
III / I	1/0.8	3.3
	1 / 1	3.5

4.5 結論

本章詳細探討了矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂硬化行為，結果發現由於此環氧樹脂(III)具有亞醯胺基團具有催化反應的效果，其反應活化能經計算為 12.4KJ/mole~14.40KJ/mole 較 830LVP/I 系統之活化能為低。硬化後材料 DMA 和 TMA 研究都顯示主鏈上同時含有柔軟的矽氧烷結構和硬質之亞醯胺基團 (bis-norborane-2,3-dicarboximide)設計使得此材料具有較高 Tan δ 以及較大的轉移能量而達到增韌效果，同時又可以保有相當高的玻璃轉移溫度(III/I=1/1 之 Tg：173.2°C)。矽氧烷與亞醯胺基團也使得此硬化材料展現良好的耐熱特性，尤其是裂解過程中材料本身會產生片狀的 Silicon dioxide 而阻礙了裂解反應的順利進行。這樣良好的熱機械特性以及較低的介電常數都說明此新型硬固型環氧樹脂是十分適合應用於高性能半導體構裝產品上。



Reference

1. K. Matsukawa, K. Hasegawa, H. Inoue, A. Fukuda, Y. Arita, J. Polym. Sci., Vol. 30,2045(1992).
2. M. Ochi, S. Shimaoka, Polymer, Vol. 40, 1305(1999)
3. Ochi, M. Takemiya, K. Key Engineering Materials, Vol. 137, 220(1998).
4. Anand Prabu, Alagar, Muthukaruppan , Polymer Journal, Vol. 36, 848(2004).
5. Prabu, A. Alagar, M. Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry, Vol. 42 A, 175(2005).
6. Ochi, M. Takemiya, K., Kiyohara, O. Nakanishi, T. Polymer, Vol. 41, 195(2000).
7. Ananda Kumar, S. Sankara Narayanan, T.S.N. Progress in Organic Coatings, Vol. 45, 323(2002).
8. Ochi, Mitsukazu , Takemiya, Keizo; Kiyohara, Osamu; Nakanishi, Takayuki Polymer, Vol. 39, 725(1998).
9. H. E. Kissinger, Analytic Chemistry, Vol. 29, 1702(1957).
10. T. Ozawa, J. Thermal Anal., Vol. 9, 369(1976).
11. P. M. Madhusudanan, K. Krishnan, K. N. Ninan, Thermochim. Acta., Vol. 97, 189(1986).
12. J. M. Criado, J. Malek, A. Ortega, Thermochim. Acta., Vol. 147, 377(1989).
13. R. H. Lin, A. C. Su, J. L. Hong, J. Polym. Res., Vol. 4, 191(1997).
14. L. F. Yang, K. D. Yao, W. Koh, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 73, 1501(1999).
15. C. S. Wang, T. S. Leu, Polym., Vol. 40 5407(1999).
16. A. Moroni, J. Mijovic, E. M. Pearce, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 32, 3761(1986).
17. C. C. Su, E. M. Woo, Polym., Vol. 36, 2883(1995).
18. N. MAURI, C. C. RICCARDI, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 85, 2342(2002).
19. SHIGANG SHEN, YANFANG LI, JUNGANG GAO, HANWEN SUN, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 3 558(2001)

20. T. S. Chung, Wei-Yu Chen, Y. H. Lin, K. P. Pramoda, J. Polym. Sci. Part B: Vol. 38, 1449(2000).
21. Y. L. Lin et al, Polymer, Vol.44, 565(2003).
22. M. D. Shau et al, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 86 141(2002)
23. T. S. Chung et al, J. Polym. Sci.: Part A, Vol.39, 2215(2001).
24. K. H. Wu, T. C. Chang, Y. T. Wang, Y. S. Chiu, J. Polym. Sci.: Part A, Vol.37, 2275(1999).
25. C. P. Reghunadhan et al, Thermochim. Acta, Vol.359, 61(2000).
26. G. H. Hsiue et al, J. Polym. Degrad. Stab., Vol.73, 309(2001).
27. L. Barral et al., Eur. Polym. J., Vol.37, 1613(2001).
28. N. Regnier, S. Fontaine, J. Therm. Anal., Vol.64, 591(2001).
29. N. Regnier, S. Fontaine, J. Therm. Anal., Vol.64, 789(2001).
30. J. G. Gao et al, J. Appl. Polym. Sci., Vol.83, 1586(2002).
31. W. Y. Chiu et al, J. Appl. Polym. Sci., Vol.82, 2741(2002).
32. C. P. Reghunadhan et al, Eur. Polym. J., Vol.38, 503(2002).