

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

利用溶膠-凝膠法製備聚亞醯胺/二氧化鈦  
奈米混成薄膜及其特性研究

A Study on Preparation and Characteristics of Polyimide/Titania  
Nano Hybrid Films by Sol-Gel Method

研究生：方彥文

指導教授：黃華宗 博士

中華民國九十五年七月

利用溶膠-凝膠法製備聚亞醯胺/二氧化鈦  
奈米混成薄膜及其特性研究

A Study on Preparation and Characteristics of Polyimide/Titania  
Nano Hybrid Films by Sol-Gel Method

研 究 生：方彥文

Student：Yen-Wen Fang

指導教授：黃華宗 博士

Advisor：Dr. Wha-Tzong Whang

國 立 交 通 大 學  
材 料 科 學 與 工 程 學 系  
碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

# 利用溶膠-凝膠法製備聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜 及其特性研究

研究生：方彥文

指導教授：黃華宗

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

## 摘要

---

隨著科技的快速發展，舊有材料的性質已不敷使用，故許多人因而著手研究新的材料。其中奈米混成材料之廣泛應用正蓬勃發展中。本論文利用溶膠-凝膠法，成功地製備出聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜材料。其中加入乙醯丙酮作為螯合劑，藉由鈦烷氧化物與乙醯丙酮形成錯合物，來降低鈦烷氧化物之水解縮合速率，以達到均勻分散的效果。本研究主要是利用不同結構之雙胺單體 3,3'-Diaminodiphenyl sulfone (m-DDS) 及 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (p-DDS) 製備一系列之聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜，探討聚亞醯胺的結構對於二氧化鈦之形成的型態影響。經由 TEM 及 SEM 型態學的分析，以 m-DDS 為單體所製備出之 PI/TiO<sub>2</sub> 混成薄膜系統，相較於 p-DDS 系統可形成粒徑較小的 TiO<sub>2</sub> 粒子；在含 5 wt% TiO<sub>2</sub> 的混成薄膜中，m-DDS 所形成的 TiO<sub>2</sub> 粒子之粒徑大小在 27 與 56 nm，p-DDS 之 TiO<sub>2</sub> 為 165 nm，都可以均勻分散於聚亞醯胺材料中。

本研究亦利用 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA)、4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA)、m-DDS 及 p-DDS 等單體，並導入不同含量的二氧化鈦(介於 0.5~5 wt%)，成功地製備出光學透明度較高的 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜。研究中針對此混成薄膜之熱性質、機械性質、介電特性等作一系列探討後可發現，聚亞醯胺膜可藉由導入 TiO<sub>2</sub> 粒子，使其介電常數提升 20~40 %；熱裂解溫度以及玻璃轉移溫度則可提高 10~30 °C；儲存模數可提高 86~123 %；而熱膨脹係數則可降低 10 % 左右。

# **A Study on Preparation and Characteristics of Polyimide/Titania Nano Hybrid Films by Sol-Gel Method**

Student : Yen-Wen Fang    Advisor : Wha-Tzong Whang  
Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

---

Polyimide/titania (PI/TiO<sub>2</sub>) nano hybrid films have been successfully fabricated by an in situ sol-gel process. Acetylacetone was used as the chelating agent to reduce the hydrolysis and condensation rate of titanium alkoxide through the formation of an acetylacetae complex. In this research, the morphology of titania in different PI phases was investigated to realize the size and dispersed effects of TiO<sub>2</sub> phase. In Diaminodiphenyl sulfone systems, 3,3'-Diaminodiphenyl sulfone (m-DDS) and 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (p-DDS) were chosen to form the PI/TiO<sub>2</sub> nano hybrid films. In TEM and SEM images, it was indicated that the m-DDS systems of polyimide films can form smaller titania particles than the p-DDS systems. In 5 wt% TiO<sub>2</sub> PI hybrid, the titania particle size of m-DDS derived PI hybrid film were about 27 and 56 nm, and of p-DDS PI hybrid were about 165 nm. Titania nanoparticles can be well dispersed in polyimide films.

Besides, transparent polyimide hybrid films with different contents of titania (0~5 wt%) were successfully synthesized by using various monomers including 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphtalic anhyddide (6FDA) 、 4,4'-Oxydiphtalic anhyddide (ODPA) 、 m-DDS and p-DDS. By increasing the content of titania from 0.5 to 5 wt% in PI, the experimental results

demonstrated that the values about dielectric constant、thermal stability and storage modulus of the PI/TiO<sub>2</sub> nano hybrid films relative to pure polyimide increased 20~40 %, 10~30 °C and 86~123 %, respectively, and the coefficients of thermal expansion were reduced as titania content increased.

## 誌 謝

---

於交大兩年的碩士班生涯，將隨此論文之最後一部份--誌謝完成時隨之結束！一路跌跌撞撞、含著眼淚，亦帶著歡笑走過來了！這兩年在交大的所有人事物，都將在我的回憶裡寫下無法忘懷的一頁。在此先由衷的感謝指導教授黃華宗博士在研究上不厭其煩地予以指導，使得本論文得以順利完成，並從中學習到無數寶貴的經驗與知識；在生活上，也因與上帝的接觸得到許多啟發。此外，口試期間承蒙林宏洲老師、許聯崇老師以及蔡美慧老師的悉心指導與寶貴意見，使本論文更臻完善，特此感謝。

研究期間特別感謝工研院材化所 I500 副組長-金進興學長以及全體同仁在實驗上的協助與指導，使得研究工作得以順利進行，特別是張麗敏學姊，謝謝您即使在新婚蜜月期間，仍陪伴著我一起研究。此外，亦要感謝達邁科技股份有限公司林楹凱研發工程師在 DMA 的量測，讓我能順利完成論文研究；也非常感謝蕭育生學長與曾國倫學長在實驗儀器上的指導與協助；林鵬老師實驗室的李仁豪學長在實驗與生活上的經驗分享；系辦助理張麗娟、余蕙馨及郎克瑤在行政事務上的幫忙。

更要感謝光電高分子實驗室全部夥伴：蔣珮君學姊、蕭義男學長、徐守謙學長與洪金賢學長在生活與研究上的指導；孫旭昌學長、鄒惠晶學姊、陳玉芳學姊、張珮盈學姊、陳柏霖學長、徐昭業學長在生活上的加油打氣；以及我的戰友國容同學，謝謝你在課業與生活上的互相幫忙；還有學弟妹們：雅婷、育銓、惟升，雖然咱們相處只有一年，但非常謝謝你們這一年來的照顧，謝謝你們在口試時打理了一切，方能使口試順利完成，而且因為有你們以及實驗室所有成員，我的研究生活得以如此地充滿驚奇與歡樂!!

一起走過碩士生涯的俞婷、毓真、佳瑩、世莉、尚秀、紹睿、振平、舜民同學，讓我在求學生活中留下難忘的快樂回憶；尤其是我的室友們：李凌、俞婷、毓真、魏愷，謝謝妳們在生活上的照顧，給予我無止境的精神糧食，讓我心靈得以滋潤並安然地存活至今!!

這兩年也非常感謝男友-琮傑的陪伴，雖然你遠在成大不在我身旁，但每當我失意、生病時，你總是不忘關心我、替我打氣加油，甚至在我情緒不穩定時，還是一樣的容忍我，真的很謝謝你！

最後僅以此論文獻給我最愛的家人，感謝爸媽對我全心全力的支持與照顧，姐姐-巧玲以及妹妹-柏人在精神上的關心與鼓勵，讓我無後顧之憂地埋首於研究中，得以順利圓滿完成學業。

對每個人說的謝謝，怎麼樣都說不完。因為受到的幫助太多了，當然只能粗略的說感謝。但是這些事情我都永遠的記在心底，兩年的點點滴滴都因為你們而變得珍貴。謝謝！

彥文 2006.07.31 03:15

# 目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	II
誌 謝.....	IV
目 錄.....	VI
圖目錄.....	X
表目錄.....	XII
第一章、緒論.....	1
1-1、前言.....	1
1-2、有機/無機奈米混成材料.....	4
1-3、研究動機.....	6
第二章、文獻與理論回顧.....	7
2-1、聚亞醯胺.....	7
2-1-1、聚亞醯胺之製備.....	9
2-1-2、聚醯胺酸之反應機制.....	10
2-1-3、亞醯胺化之方法.....	11
2-1-4、影響聚醯胺酸分子量的因素.....	13
2-1-5、聚亞醯胺之基本特性.....	16
2-1-6、透明聚亞醯胺.....	18
2-1-7、聚亞醯胺之應用.....	18
2-2、溶膠-凝膠法.....	20
2-2-1、溶膠-凝膠法之原理.....	20
2-2-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式.....	22
2-2-3、溶膠-凝膠法反應變因.....	23



2-2-4、溶膠-凝膠法之優點與缺點 .....	27
2-3、介電性質 .....	28
2-3-1、介電原理 .....	28
2-3-2、介電常數 .....	31
2-3-3、介電損失 .....	32
2-3-4、聚亞醯胺之介電性質 .....	33
第三章、實驗方法及步驟 .....	35
3-1、實驗藥品及材料 .....	35
3-1-1、雙胺 .....	35
3-1-2、雙酸酐 .....	36
3-1-3、有機溶劑 .....	36
3-1-4、其餘藥品 .....	37
3-1-5、材料 .....	37
3-2、儀器 .....	38
3-2-1、實驗儀器 .....	38
3-2-2、分析儀器 .....	39
3-3、藥品純化 .....	40
3-3-1、雙酸酐單體之純化 .....	40
3-3-2、溶劑 .....	40
3-4、實驗流程與步驟 .....	41
3-4-1、實驗整體流程 .....	41
3-4-2、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備 .....	42
3-4-2-1、聚醯胺酸之製備 .....	42
3-4-2-2、二氧化鈦前驅物之製備 .....	42
3-4-2-3、聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物混成材料之製備 .....	44

3-4-2-4、聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備 .....	44
3-5、儀器分析 .....	45
3-5-1、聚醯胺酸之固有黏度(Inherent Viscosity)測定 .....	45
3-5-2、全反射傅式轉換紅外線光譜儀分析(ATR-FTIR) .....	45
3-5-3、穿透度測試(UV-Vis) .....	46
3-5-4、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM) .....	46
3-5-5、穿透式電子顯微鏡分析(TEM) .....	46
3-5-6、介電性質量測(LCR Meter) .....	47
3-5-7、熱重損失分析(TGA) .....	47
3-5-8、熱機械分析儀分析(TMA) .....	48
3-5-9、動態機械分析儀分析(DMA) .....	48
第四章、結果與討論 .....	49
4-1、聚醯胺酸之合成與分析 .....	49
4-1-1、聚醯胺酸之合成 .....	49
4-1-2、聚醯胺酸之固有黏度測定 .....	50
4-2、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備及分析 .....	51
4-2-1、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備 .....	51
4-2-2、全反射傅立葉紅外線光譜分析(ATR-FTIR) .....	52
4-3、穿透度測試(UV-Vis) .....	55
4-4、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之形態學分析 .....	58
4-4-1、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM) .....	58
4-4-2、穿透式電子顯微鏡分析(TEM) .....	60
4-5、介電特性之量測 .....	63
4-6、熱性質分析 .....	65
4-6-1、熱重損失分析(TGA) .....	65

4-6-2、熱機械分析(TMA) .....	68
4-7、機械性質分析(DMA) .....	71
4-7-1、玻璃轉移溫度之量測 .....	72
4-7-2、儲存模數之量測 .....	75
第五章、結論 .....	78
第六章、參考文獻 .....	80

## 圖目錄

圖 2-1-1、聚亞醯胺之結構.....	7
圖 2-1-2、聚亞醯胺之應用範圍.....	9
圖 2-1-3、聚亞醯胺反應之流程圖.....	10
圖 2-1-4、聚醯胺酸生成反應之機制.....	11
圖 2-1-5、化學亞醯胺化法之反應機制.....	12
圖 2-1-6、熱溶液亞醯胺化法之反應機制.....	13
圖 2-1-7、聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖.....	14
圖 2-1-8、雙胺過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖.....	15
圖 2-1-9、雙酸酐過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖.....	16
圖 2-2-1、溶膠-凝膠反應於不同酸鹼條件下，所生成粒子大小.....	24
圖 2-2-2、Acetylacetone之結構.....	25
圖 2-2-3、Acetylacetone降低金屬烷氧化物水解速率之反應機制.....	26
圖 2-3-1、具有Q·d能率之雙極.....	28
圖 2-3-2、HF分子之雙極.....	28
圖 2-3-3、材料的四種極化機制.....	29
圖 2-3-4、極化機制與頻率間之關係.....	31
圖 2-3-5、聚亞醯胺之介電行為.....	33
圖 3-4-1、實驗整體流程圖.....	41
圖 3-4-2、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備流程圖.....	43
圖 4-2-1、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之IR光譜圖.....	53
圖 4-2-2、文獻上不同比例PI/TiO <sub>2</sub> (wt%)混成材料之IR光譜圖.....	54
圖 4-3-1、ODPA /m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之UV-Vis光譜圖.....	55
圖 4-3-2、ODPA/p-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之UV-Vis光譜圖.....	56

圖 4-3-3、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之UV-Vis光譜圖	56
圖 4-3-4、三種不同系統之聚亞醯胺薄膜之UV-Vis光譜圖	57
圖 4-4-1、ODPA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之SEM圖	59
圖 4-4-2、ODPA/p-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之SEM圖	59
圖 4-4-3、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 混成薄膜之SEM圖	60
圖 4-4-4、PI/TiO <sub>2</sub> -3 wt%混成薄膜之TEM圖	60
圖 4-4-5、PI/TiO <sub>2</sub> -5 wt%混成薄膜之TEM圖	61
圖 4-5-1、PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之介電常數曲線圖	64
圖 4-6-1、ODPA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之TGA圖	65
圖 4-6-2、ODPA/p-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之TGA圖	66
圖 4-6-3、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之TGA圖	66
圖 4-6-4、ODPA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之TMA圖	68
圖 4-6-5、ODPA/p-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之TMA圖	69
圖 4-6-6、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之TMA圖	69
圖 4-7-1、ODPA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之tanδ圖	72
圖 4-7-2、ODPA/p-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之tanδ圖	73
圖 4-7-3、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之tanδ圖	73
圖 4-7-4、ODPA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之儲存模數圖	75
圖 4-7-5、ODPA/p-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之儲存模數圖	76
圖 4-7-6、6FDA/m-DDS系統之PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之儲存模數圖	76

## 表目錄

表 2-1-1、聚亞醯胺之特性.....	8
表 4-1-1、四種不同結構之聚醯胺酸之固有黏度.....	50
表 4-2-1、聚醯胺酸與聚亞醯胺之 IR 特性吸收位置.....	53
表 4-4-1、PI/TiO <sub>2</sub> -5 wt%混成薄膜其形成TiO <sub>2</sub> 粒子平均粒徑.....	62
表 4-5-1、PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之介電常數及介電散逸因子.....	63
表 4-6-1、PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量.....	67
表 4-6-2、PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之熱膨脹係數.....	70
表 4-7-1、PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之玻璃轉移溫度.....	74
表 4-7-2、PI/TiO <sub>2</sub> 奈米混成薄膜之儲存模數.....	77

# 第一章

---

## 緒論

### 1-1、前言

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

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

混成的材料以分子程度的共價鍵、離子鍵、氫鍵或凡得瓦爾力作為鍵結依據，其反應的型態可區分為混合法以及溶膠-凝膠(Sol-gel)法；其中溶膠-凝膠法可以克服薄膜平整度的問題，故本實驗是利用溶膠-凝膠法來製備出有機/無機混成材料。

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

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

### 1. 耐熱性的提升

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

### 2. 減低吸水性

聚亞醯胺於常溫常壓下，有 1~4 % 的吸水率，而且其擴散速率相當快。聚亞醯胺的高吸水特性對其電性與結構之可靠度有不良的影響，水分的吸收會提高聚亞醯胺的介電常數值，劣化其電性功能；在後續的高溫製程則可能使材料中的水分蒸發，導致聚亞醯胺起泡而脫落。因此使用聚亞醯胺時，降低吸水率或是製程中的去水程序都是相當重要的研究課題。



### 3. 熱膨脹係數的降低

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

基於上述，了解到聚亞醯胺使用於高性能材料之可靠度上仍須加強。為了使聚亞醯胺在不同的應用領域中有更好的性能表現，因此發展各種優異特性的聚亞醯胺複合材料為一熱門的研究重點。其中可藉由導入無機粒子可使聚亞醯胺複合材料具有更高的熱安定性、機械性質等良好性質。因此本實驗將利用溶膠-凝膠(Sol-gel)法中的溶液製程摻混在聚醯胺酸(Polyamic acid, PAA)中，並藉由昇溫環化聚醯胺酸的同時，使得有機金屬錯合物可以在聚醯胺酸中原位生成(In-situ)奈米無機陶瓷。

## 1-2、有機/無機奈米混成材料【17-18】

混成材料主要是將兩種或兩種以上的材料，經由特定的加工方法製備而成，不僅具有個別組成材料之特性，所形成的複合材料之相型態、界面型態及微尺度大小更是決定了整體性能及特徵性質的關鍵因素【19-20】。通常複合材料【21-22】是以補強物加入至基材(Matrix)中而得到的，一般高分子中會添加一些無機物，通常是用來增強其原有高分子的物理性質，例如機械強度、熱穩定等性質，而有機和無機的混成程度必須要非常均勻(Homogeneous)，這種複合材料的性質才有明顯的效果。

有機/無機奈米混成材料其性質主要受到下列三因素之影響，分別為：

1. 無機物在有機高分子基材中顆粒的大小。
2. 無機物在有機高分子基材中的分佈情形。
3. 無機物在有機高分子基材兩相間之作用力大小。

一般有機/無機奈米混成材料其製備方法可分為五種，分別為【23】：

### 1. 層間插入法(Inetrcalation)

將有機分子夾入無機材料之層狀結構間，此法所形成的複合材料大部分皆以具有層狀結構的黏土來當補強材料。其又可分為下列三種：(1)插層聚合法；(2)溶液插入法；(3)熔融插入法。

### 2. 原位法(In-situ)

- (1). 原位填充料形成法(In-situ filler)，即溶膠-凝膠(Sol-gel)法：

金屬烷氧化物在溫和條件下可製備出有機金屬氧化物。反應過程包括金屬烷氧化物的水解反應以及水解反應所產生的中間產物之聚縮合反應，透過原料的選擇和合成的控制可製備出有機/無機奈米混成材料。

## (2). 原位聚合法

將聚合體與另一單體溶於共同溶劑中聚合，或是貴金屬錯合物溶於單體中分散聚合後，加熱使奈米金屬析出微分散於高分子基材中。

## 3. 分子複合材料(Molecular Composite)形成法

主要是以硬桿狀之高分子(Rigid-rod polymer)補強柔軟性高分子基材(Flexible polymer matrix)，補強材料是以分子級(約數 10 nm)分散於高分子基材中，且無相分離現象。分子複合材料又可分為：(1)摻合型分子複合材料；(2)共聚合型分子複合材料。

## 4. 超微粒子直接分散法

在液相中製造 5~10 nm 之無機超微粒子時，於表面披覆單分子層之界面活性劑，與高分子於擠出機中熔融混煉，但需避免二次凝聚，而使得無機超微粒子達到奈米級的分散效果。

## 5. 其它

有機/無機奈米混成材料，可同時具有無機性(耐熱、耐拉)與有機性(可塑、透明、抗折)之特性，其潛在廣泛的應用領域正蓬勃發展中，包括在塗料、防腐蝕【24】、通訊【25】、光學材料【26】、電子元件【27】、生醫材料【28】及環保等之應用，這是因為此材料兼具了有機及無機材料之特性，因此賦予此新材料的未來有著無可限量的遠景。

### 1-3、研究動機

聚亞醯胺因具有優異的耐熱性、機械強度、電氣特性以及化學穩定性，其應用範圍極為廣泛。隨著材料的多功能化及高機能化，對於材料的特性要求亦越來越嚴苛。而有機/無機混成材料因能同時具有有機高分子的加工特性與韌性及無機材料的強度與耐熱性質，因此被廣泛地研究並應用於塗料、光學材料及電子元件等領域。聚亞醯胺複合材料於 1990 年，由 Angelo 等人第一次成功的在聚亞醯胺中加入金屬/金屬氧化物粒子【29】，之後，便廣泛地被討論，其應用的層面相當廣泛，甚至包含半導體及光電領域。

為了增加聚亞醯胺應用於高性能材料之可靠性，本實驗利用溶膠-凝膠 (Sol-gel)法中的溶液製程將有機金屬錯合物鈦摻混於聚醯胺酸中，隨後在高溫下進行環化反應形成聚亞醯胺，並同時進行無機溶膠-凝膠反應，在聚亞醯胺中原位生成奈米無機陶瓷二氧化鈦，製備出有機/無機奈米混成材料，藉由無機奈米微粒以提升聚亞醯胺的耐熱性及機械強度等特性。除此之外，本實驗利用不同結構的雙胺單體製備一系列之聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成材料，探討聚亞醯胺的結構對於二氧化鈦之形成的型態影響。

一般傳統的聚亞醯胺薄膜，雖然擁有非常高的耐熱溫度，但由於其具有共軛苯環及形成分子間及分子內的電荷轉移錯合體 (Charge transfer complex) 的結構，故呈現深黃色；且聚亞醯胺會隨著無機添加量的增加，使其薄膜顏色會越來越深，因此光學透明度較高的聚亞醯胺複合材料亦是本實驗研究的方向。製備無色透明聚亞醯胺主要是將發色的共軛苯環基團分開以及利用巨大的取代基來減少分子間的電子作用力，故本研究根據上述原理來選用適當的雙酸酐及雙胺單體以合成光學透明度較高的聚亞醯胺材料。

## 第二章

### 文獻與理論回顧

#### 2-1、聚亞醯胺

聚亞醯胺(Polyimide, PI)是由雙胺(Diamine)單體與雙酸酐(Dianhydride)單體所衍生出的聚縮合高分子【30】，其含有亞醯胺基團(Imide group)，可分為脂肪族(Aliphatic)及芳香族(Aromatic)兩類，其結構如圖 2-1-1 所示。其中，芳香族之聚亞醯胺由於具有傑出的機械性質和優異的熱安定性，故在商業及工業應用上受到極大的重視【31】。

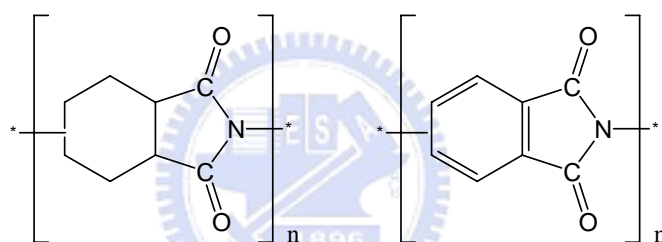


圖 2-1-1 聚亞醯胺之結構

早於 1908 年, Bogert 與 Renshaw 以 4-胺基鄰苯二酸酐(4-amino-phthalic anhydride)或 4-胺基鄰苯二酸二甲酯(4-amino-dimethylphthalate)，進行分子內熔融聚縮和反應製備出聚亞醯胺，但當時並未做進一步的研究【32】。直至 1955 年由美國杜邦(DuPont)的 Edward 與 Robinson 發展出由脂肪族二胺與芳香族二甲酯熔融聚縮和而得脂肪族聚亞醯胺，並申請專利【33】，之後，聚亞醯胺才開始受到各方面的注意。1959 年，由 Sroog、Endrey 以及 Abramo 等人，合成出芳香族聚亞醯胺，並克服脂肪族聚亞醯胺分子量不高的問題，並於 1961 年發展其商業化製程，並正常推出聚亞醯胺之商品，分別為 Kapton(薄膜)、Vespel(塑造)及 Pyre-ML(電線絕緣體)【34】。隨後，並不斷地開發出不同特性及多用途之聚亞醯胺商品。

聚亞醯胺可依不同需求以適當之單體，去聚合成不同性質的聚亞醯胺，一般可供選擇之單體有脂肪族及芳香族之類的單體，而芳香族的聚亞醯胺因其具有雜環的結構及鍵結能量高之芳香環，故展現出優越的耐熱性、耐化學性、高機械強度及電氣特性。表 2-1-1 為一般聚亞醯胺之特性：

表 2-1-1 聚亞醯胺之特性【35】

熱安定性	：5%重量損失溫度→560°C (TGA 升溫速率 5°C/min)
電氣特性	：介電強度→4500V/mil 介電常數→3.5 散逸因素→0.004 體積電阻率→ $10^{16}\Omega\text{-cm}$ 面積電阻率→ $10^{15}\Omega$
機械特性	：拉伸強度→12.1Kg/cm <sup>2</sup> 延伸率→23%
耐化學特性	：可承受製程當中使用的化學品

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

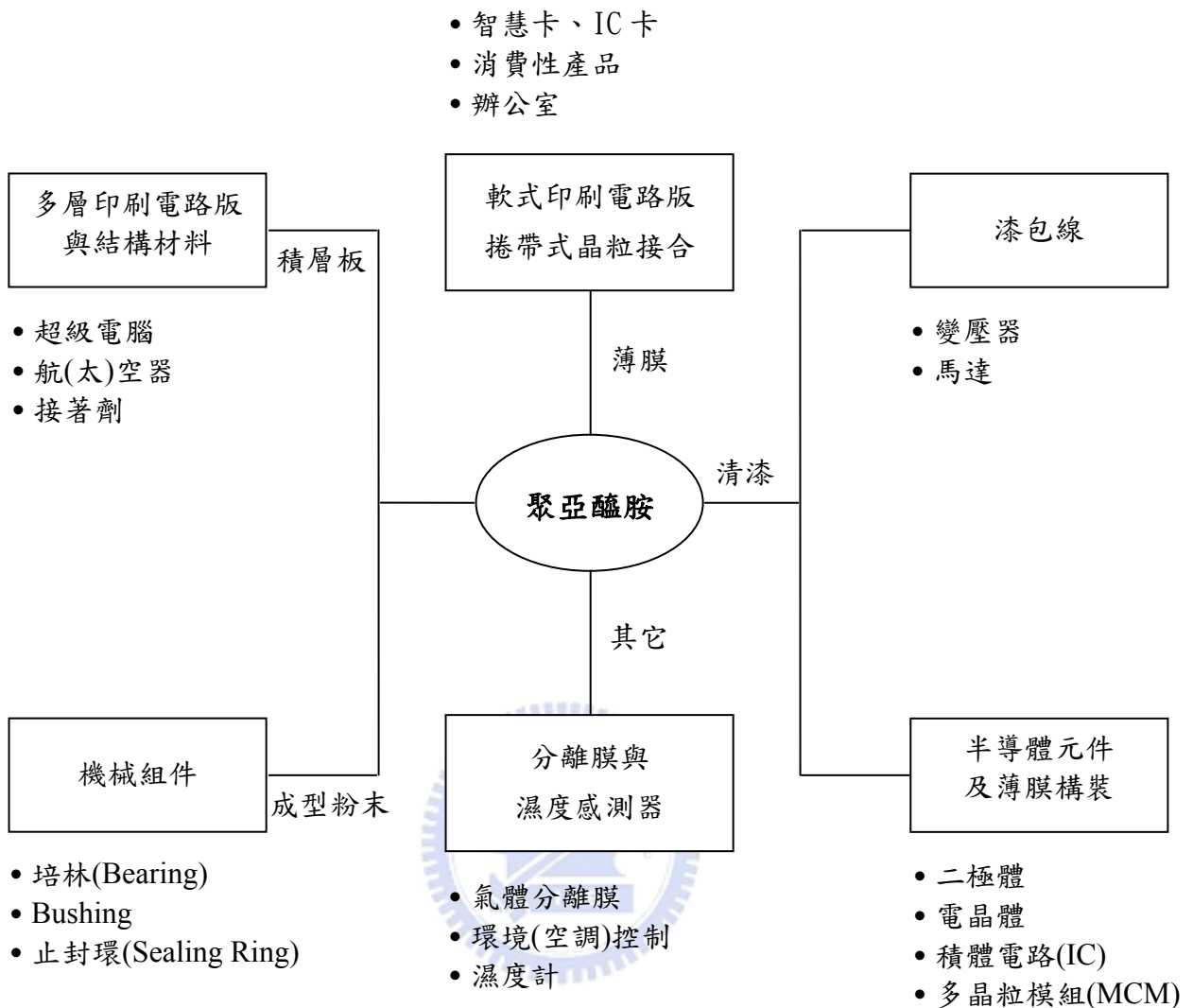


圖 2-1-2 聚亞醯胺之應用範圍【36】

### 2-1-1、聚亞醯胺之製備

聚亞醯胺的製備通常是由兩階段反應而成。第一階段是合成聚醯胺酸 (Polyamic acid, PAA)，也就是聚亞醯胺的前驅物(Precursor)，此反應主要是先將雙胺溶於極性非質子性之溶劑(Polar aprotic solvent)中，如 DMSO (Dimethyl sulfoxide)、DMF (N,N-dimethylformamide)、DMAc (N,N-dimethylacetamide)、NMP(N-methylpyrrolidone)；再將雙酸酐加入進行反應形成高分子量且可溶於溶劑中之聚醯胺酸。第二階段則是將可溶性

的聚醯胺酸經由脫水環化反應，轉化成聚亞醯胺，此即為亞醯胺化 (Imidization)，反應式如圖 2-1-3 所示。

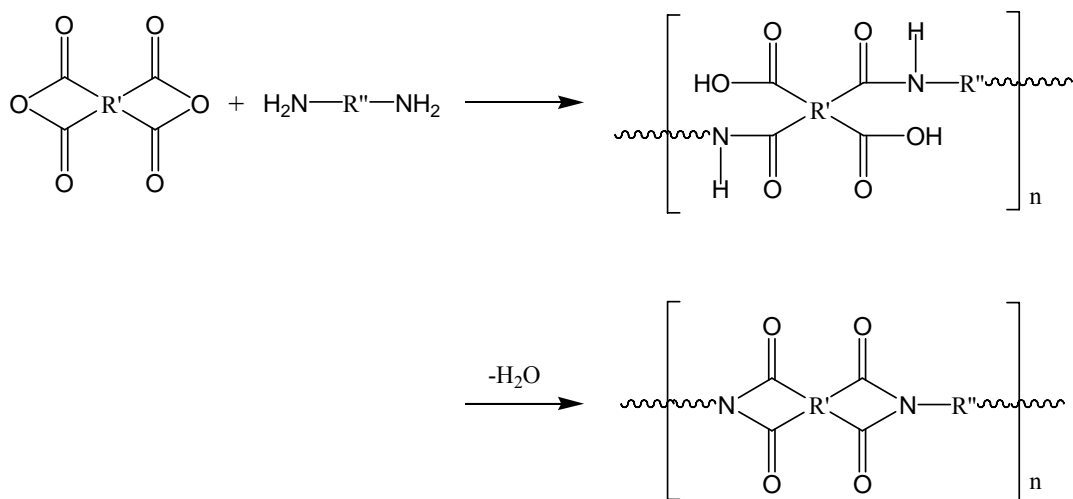


圖 2-1-3 聚亞醯胺反應之流程圖【15】

### 2-1-2、聚醯胺酸之反應機制【43】

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



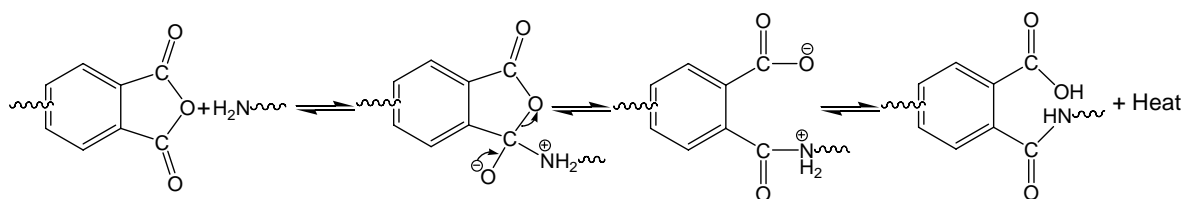


圖 2-1-4 聚醯胺酸生成反應之機制【37】

### 2-1-3、亞醯胺化之方法【38】

聚醯胺酸之脫水環化反應可分為熱亞醯胺化法(Thermal imidization)、化學亞醯胺化法(Chemical imidization)或是熱溶液亞醯胺化法(Thermal solution imidization)等三種方式【39-41】。

#### 1. 熱亞醯胺化法

熱亞醯胺化法係將聚醯胺酸溶液塗佈成膜後，利用烘箱在適當高溫(300 °C ~ 400 °C)及適當烘烤時間下達到脫水環化之目的。

進行熱亞醯胺化反應時，大多採取梯度升溫方式，即以固定升溫速率達到特定的溫度後，持溫一段時間之後再升溫，再持溫，重覆以上的步驟至所設定的最高溫度。採用梯度升溫方式主要的目的是使溶劑停留在系統中的時間增加以提高亞醯胺化反應的程度【42】，因為溶劑會與聚醯胺酸形成強的氫鍵，可以防止在升溫過程中圖 2-1-4 所示的反應向左進行而導致聚亞醯胺的分子量降低。

## 2. 化學亞醯胺化法

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

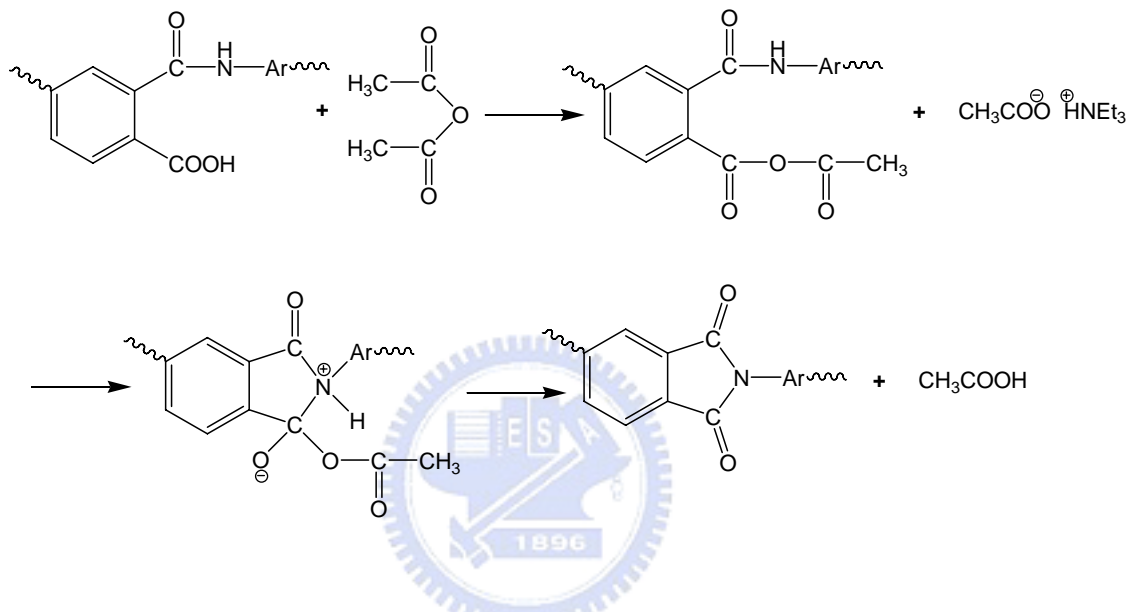


圖 2-1-5 化學亞醯胺化法之反應機制

## 3. 熱溶液亞醯胺化法

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

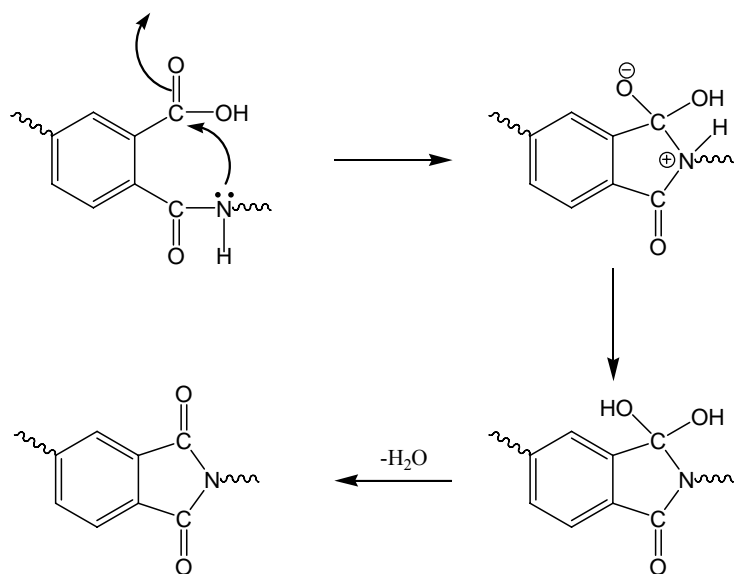


圖 2-1-6 熱溶液亞醯胺化法之反應機制

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

#### 2-1-4、影響聚醯胺酸分子量的因素【43】

欲得到性質較佳的聚亞醯胺，分子量是非常重要的因素。想製備出高分子量之聚亞醯胺，除了高轉化率外，合成聚醯胺酸的反應條件亦是相當重要的。

##### 1. 溶劑作用

極性溶劑在聚合反應中扮演塑化劑的角色，可增加鏈的柔軟性，使反應物在環化過程中達到較有利的分子結構，加速閉環反應的速率，進而提高亞醯胺化的速率；鹼性越高、極性越強的溶劑，其形成聚醯胺酸之速率越快；常見的非質子性極性溶劑如 DMF、DMSO、DMAc、NMP。

## 2. 溫度【44】

聚醯胺酸生成時為一放熱反應，故在冰浴下有利於生成物方向的進行，以達到高分子量；此外，聚醯胺酸在低溫(0 °C)下可保持相當長的一段時間，其黏度不會發生明顯變化。

## 3. 固體含量之影響

由於聚醯胺酸之黏度會隨時間增長而降低，對於稀薄溶液其影響更大。經研究發現，當聚醯胺酸之固體含量越高，其黏度受時間影響越小。一般來說，固體含量至少要大於 10 %，如圖 2-1-7 所示，而以 15~20 % 為佳【45】。

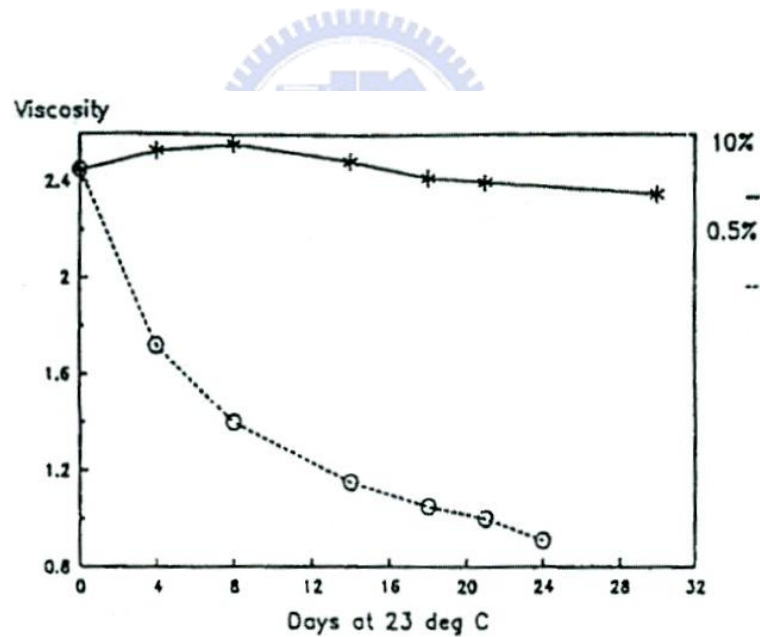


圖 2-1-7 聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖【45】

#### 4. 單體加入之順序【39】

單體加入的順序為，先將雙胺溶於溶劑中，再將雙酸酐分批加入，其目的是要阻絕溶劑與雙酸酐先形成錯合物，使後來加入的雙胺不利與雙酸酐反應，而導致聚醯胺酸的分子量下降；且為了使雙胺能完全包圍住雙酸酐，以避免溶劑與雙酸酐結合，因此雙酸酐分批加入次數越多、分批進料量越少，反應越佳。

#### 5. 單體的當量數比

當添加過量的雙胺時，尤其是高鹼性之雙胺，會和聚醯胺酸之羧基產生鹽類，此鹽類的形成將會阻止胺基將質子轉移至酸酐上，使得分子量降低，如圖 2-1-8 所示【46】。此外，若雙胺的鹼性過低將因親核性不足而無法或很難與雙酸酐反應，而雙胺最理想的 pKa 值在 4.5~6.0 之間。

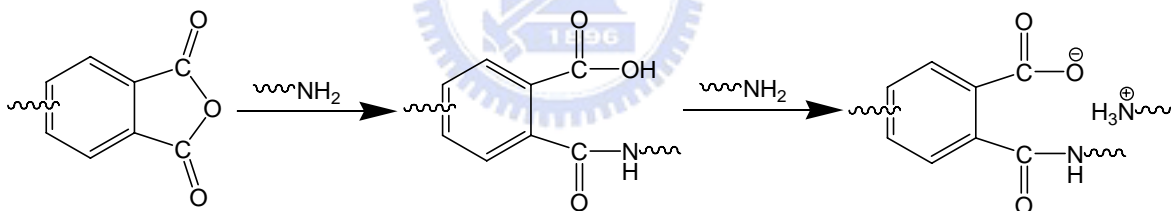


圖 2-1-8 雙胺過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖【46】

反之，若加入過量的雙酸酐時，則具有強脫水劑特性之雙酸酐將使聚醯胺酸脫水成為聚亞醯胺，而自己本身則會水解變為鄰二酸 (Ortho-dicarboxylic acid)，無法再參與反應，導致聚醯胺酸的分子量受到限制，如圖 2-1-9 所示【15、40】。

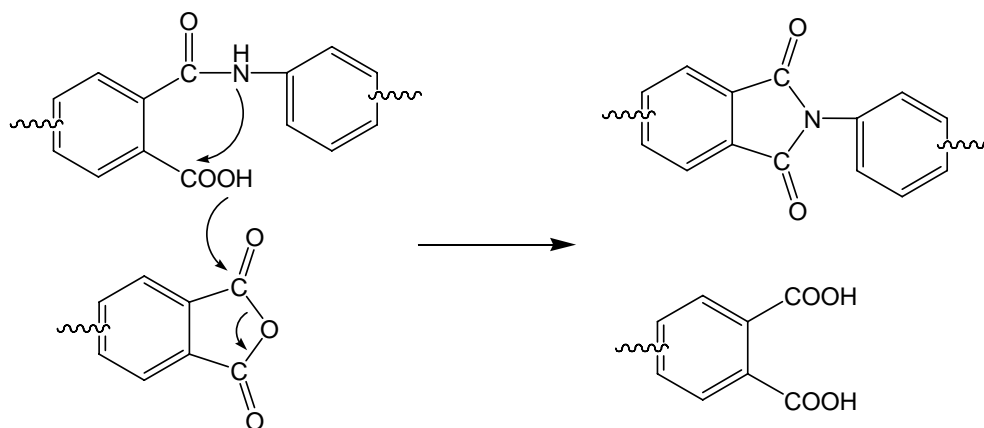


圖 2-1-9 雙酸酐過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖

製備高分子量之聚亞醯胺除了受上述因素影響外，單體的高純度與合成過程中嚴防水氣進入，都有助於聚醯胺酸的分子量提高。

## 2-1-5、聚亞醯胺之基本特性【47】

### 1. 耐熱性

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

### 2. 化學性

普通聚亞醯胺不會溶解於一般溶劑中，對化學藥品有很強的抵抗性，亞醯胺化完全的聚亞醯胺只會被強鹼所侵蝕，如 KOH、NaOH、聯胺等，此特性造成加工上的困擾。因此有些廠商發展出可溶性聚亞醯胺【48-49】，為了達到此目的，其分子結構必須具備下列特徵：(1)分子主鏈上有大的極性或非極性基團；(2)主鏈上含有柔軟或非對稱性之結構的鍵結。上述條件

主要是希望能有柔曲之鍵結，降低分子結構之剛性，使聚亞醯胺較容易被溶解。

### 3. 吸水性

聚亞醯胺於常溫常壓下，有 1~4 % 的吸水率，而且其擴散速率相當快。影響吸水率的原因包括分子結構及亞醯胺化的過程。因此若使用對稱性較高的單體聚合，水分子較不易滲透；而亞醯胺化的過程若太快速，將導致有氣泡、孔洞的產生，則會幫助水分子滲透進入其中；此外，若有溶劑殘留，因為其高極性溶劑，易與水產生氫鍵，提高吸水率。因此為了降低聚亞醯胺之吸水率，已有學者研究出，即於主鏈上導入疏水基，如氟分子。含氟單體可降低其吸水性【50】，但卻降低其機械性質與黏著特性，並且含氟單體價格昂貴，故在工業上較不適用。

### 4. 玻璃轉移溫度( $T_g$ )

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

### 5. 介電常數

因聚亞醯胺容易吸水，故當其處於高溫環境下，將導致介電常數升高。在降低介電常數的文獻上，通常會於主鏈結構中導入較大基團或氟原子【48-49】，前者之目的為增加薄膜自由體積分率；後者則是減少在電場下偏極化之作用。

## 2-1-6、透明聚亞醯胺【38】

一般傳統的聚亞醯胺薄膜如Kapton<sup>®</sup>雖然擁有非常高的耐熱溫度(>350 °C)，但是由於其具有共軛苯環及形成分子間及分子內的電荷轉移錯合體(Charge transfer complex)的結構，故呈現深黃色。

根據文獻上有關無色透明聚亞醯胺之合成方法主要是將發色的共軛苯環基團分開以及利用巨大的取代基來減少分子間的電子作用力，即電荷轉移錯合體的形成【51】。曾被採用的方法包括在雙酸酐或雙胺單體中插入柔軟性之基團【52-55】、非對稱結構【56】、大的取代基【57-58】及脂肪族成份【59-61】。在本實驗中，根據上述原理來選用適當的雙酸酐及雙胺單體以合成光學透明度較高的聚亞醯胺材料。

## 2-1-7、聚亞醯胺之應用【17、62-63】

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

### 1. IC 半導體之應用

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



## 2. 軟性印刷電路板之應用

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

## 3. 液晶顯示器之應用

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



## 2-2、溶膠-凝膠法【47】

早於十九世紀中期，已有科學家發現到可利用溶膠-凝膠法製造玻璃，但約在一百年後才開始應用於商業上。於 1971 年 Dislich 先發展以溶膠-凝膠法將金屬烷氧化物縮合成高純度的玻璃或陶瓷【64】，使得溶膠-凝膠法逐漸被學人所研究。以無機玻璃形成的溶膠-凝膠理論至此時已相當成熟，因此有人便開始嘗試將有機高分子以溶膠-凝膠法混入至無機玻璃中，進而發展出有機/無機混成材料(Hybrid materials)。

### 2-2-1、溶膠-凝膠法之原理【18、47】

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

溶膠(Sol)是指粒徑在 1~100 nm 間的膠體粒子均勻散佈於溶液中所形成的溶液；凝膠(Gel)則為溶膠中的膠體粒子經過水解與縮和反應後，所形成類似果凍的物質。溶膠-凝膠法之製程係將金屬鹽或金屬醇鹽類的起始物質先溶入醇類的有機溶劑後，進行加熱迴流，生成烷基鍵結的反應中間產物。隨後再進行水解縮合反應調整其流變性，最後塗佈在基材上形成薄膜或其他樣式的反應。而其主要程序包含五個，分別為【65】：

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

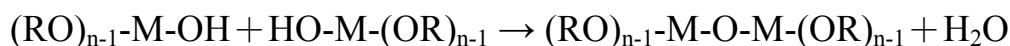
將金屬烷氧化物等起始物與水混合產生水解，在催化劑的催化下進行縮合反應，其反應過程敘述如下：

(1). 水解反應：

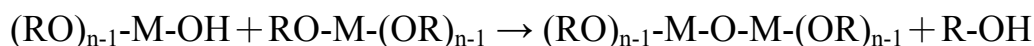


(2). 縮合反應：

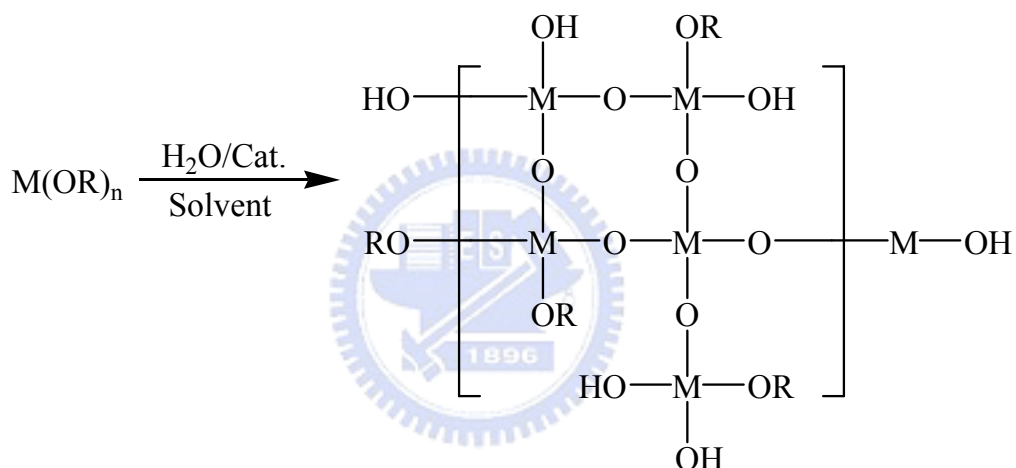
(a) 去水作用(Dehydration)：



(b) 去醇作用(Dealcoholation)：



(3). 聚縮合反應：



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

首先是金屬烷氧化物進行水解反應，係將金屬烷氧化物的烷氧基水解為醇基，此步驟一般而言較為快速，即使無催化劑下，於水氣中亦容易造成烷氧基的水解反應【2】；第二步驟則為縮合反應，乃將水解的醇基或未水解的烷氧基，縮合放出水分子或醇類小分子。此步驟往往是速率決定步驟，故通常會需加入酸或鹼催化劑，然而催化劑雖可促進反應，但易形成較大的粒子，而劣化機械性質【66】。

## 2. 凝膠化(Gelation)

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

## 3. 陳置(Aging)

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

## 4. 乾燥(Drying)

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

## 5. 熱處理

熱處理即是將形成的結構，藉由熱能的供給，使其產生相變化結晶。

### 2-2-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式【67】

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

## 1. 含浸型混合材料

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

## 2. 有機嵌入型混合材料

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

## 3. 化學鍵結型有機/無機混成材料

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

### 2-2-3、溶膠-凝膠法反應變因【67】

影響溶膠-凝膠法的因素有很多，例如酸鹼度、中心金屬離子種類、聚合物濃度、水解使用H<sub>2</sub>O的量等，以下將常見的變因來做探討：

#### 1. 酸鹼度

一般來說，溶膠-凝膠法中，水解和縮合反應是同時進行的，因此伴隨著不同 pH 值的變化，水解和縮合反應也會產生差異。在酸性條件下，水解速率大於縮合速率，反應所產生的粒子以小顆粒居多而成串長成，且若

縮合速率慢表示網狀結構慢慢生成，使高分子能較均勻的穿插在網狀結構中，容易形成高密度的立體結構；在鹼性條件下，縮合速率大於水解速率，因此造成膠體粒子化，且高分子無法在無機網狀中排列均勻，易產生相分離之現象。如圖 2-2-1 所示【68】。

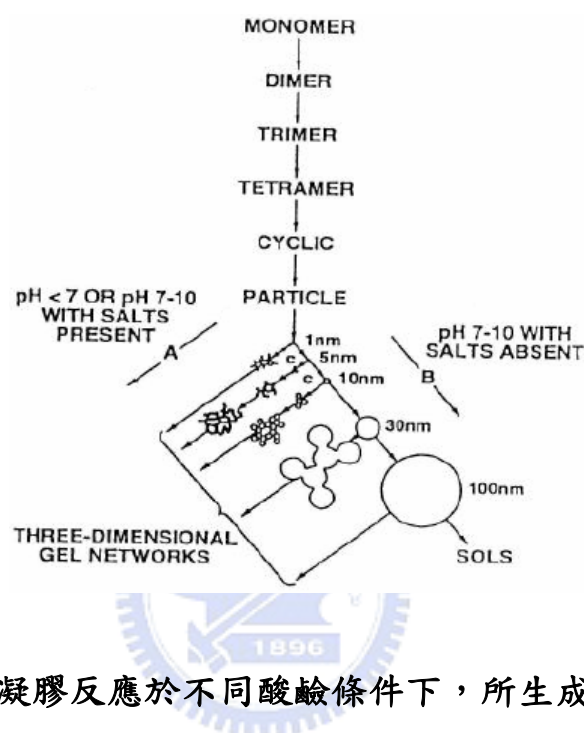


圖 2-2-1 溶膠-凝膠反應於不同酸鹼條件下，所生成粒子大小【68】

## 2. 中心金屬離子種類的影響

金屬烷氧化物其中心金屬離子種類不同，也會導致反應活性的不同，而中心離子的活性與其配位數、電子親和力及不飽和度有關，如 Al、Ti、Zr、Si...等金屬烷氧化物中，Si 因具有較低的電子親和力與零不飽和度，因此 Si 的烷氧化物具有較低的反應活性；如果中心金屬離子活性較大時，如 Al、Zr...等，將導致水解縮合反應不易控制，在反應過程中容易產生相分離或沉澱，因此必須利用長碳鏈的金屬烷氧化物做為起始劑或加入螯合劑來控制反應速率。金屬烷氧化物之活性高低順序如下【69-70】：



由於過渡金屬的烷氧化物活性大，反應過於快速，反應過程中容易有沉澱產生或相分離的現象，因此也增加反應的困難度。1955年Bradley等人由實驗得知，四乙氧基鈦(Tetraethoxide)在有水的乙醇中，會快速反應形成六配位的 $TiO(OEt)_2$ (Titanium oxide-ethoxide)【71】，而與1953年Minami等人在有水丁醇中的實驗相比【72】，有更高的反應速率，故可選擇碳鏈長度比起始物長的溶劑來抑制反應性。

由於本實驗所採取的鈦金屬烷氧化物其反應速度太快，為了有效的抑制 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的交聯反應，故本實驗利用螯合劑的添加，藉由螯合金屬烷氧化物以達到降低其反應速率，使反應能避免沉澱與相分離的情況。1988年M. Guglielmi的文獻中指出，二醇(Glycols)、有機酸(Organic acid)以及 $\beta$ -二酮( $\beta$ -diketone)為較佳螯合劑官能基【73】。其中具有 $\beta$ -二酮( $\beta$ -diketone)官能基之螯合劑，可與聚醯胺酸有較佳之互溶性，因此本研究選擇乙醯丙酮(Acetylacetone)作為鈦金屬之螯合劑，其結構如圖 2-2-2 所示。

在文獻中【74】，顯示 Acetylacetone 對於鈦烷氧化物能有效的降低其水解速率，反應機制如圖 2-2-3 所示。其中乙酸根離子扮演了螯合物(Chelating ligand)的角色，直接以 Chelating bidentate 的形式鍵結於金屬鈦原子上，使其形成錯合物。由於 Chelating acetate 比烷氧基不易被水解，因此有效的控制烷氧化物的水解速率，降低水解速率，使其不會因快速的水解反應而快速產生沉澱，便可製備微小粒子且分散均勻的溶凝膠澄清液。

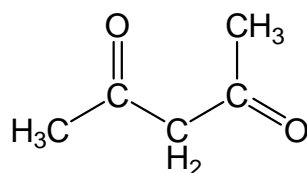


圖 2-2-2 Acetylacetone 之結構

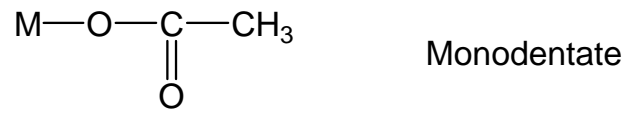


圖 2-2-3 Acetylacetonone 降低金屬烷氧化物水解速率之反應機制【74】

### 3. 起始物及介質的影響

在低烷基烷氧化物通常形成較大的高分子，而在低級醇中得到的水解物有較高的氧化物含量。





#### 2-2-4、溶膠-凝膠法之優點與缺點【47、67】

近年來，利用溶膠-凝膠法將有機高分子嵌入無機材料內，藉以製備複合材料的比例越來越多，而此項技術的優點如下：

1. 大部分的前驅物為液體，容易處理且均勻度良好，在分子層級上形成互穿式網狀結構，增加材料間的相容性，避免相分離。
2. 所製備的有機/無機複合材料，多為透明物質，可作為光學用途。
3. 製程溫度低。
4. 可精準控制材料的結構，以及有機/無機分子比例，達到可調整材料特性的目的。
5. 可補足無機材料反應高溫導致加工困難的不足。
6. 與其他薄膜製程相比，如化學氣相沉積法(CVD)，薄膜製程簡單，且可面積塗佈。

而其缺點有：

1. 反應製備時間較長
2. 溶膠-凝膠反應在乾燥過程中，因材料的收縮應力不同，而導致龜裂。
3. 原料成本較貴。

## 2-3、介電性質【18】

### 2-3-1、介電原理

當材料正、負電荷的中心不相疊時，則產生偶極能率於材料的內部。如圖 2-3-1，假定有一庫倫的一個電荷 $-Q$ ，位於 1 公分的材料右端，另一庫倫的正電荷 $Q$ ，處在材料的左端。當一電場(Electric field)導入右方時，材料即產生能率(Moment)或稱扭矩(Torque)，且其值為 $\mu = Q \cdot d = 1 \text{ coul} \cdot \text{cm}$ 。因此，高分子材料由於電子、離子或分子帶電荷而產生雙極能率。

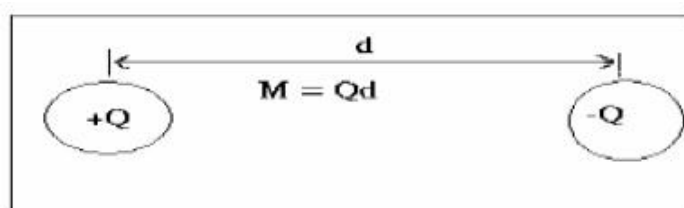


圖 2-3-1 具有  $Q \cdot d$  能率之雙極

又如圖 2-3-2 中，由於電子雲包圍了氟原子而游離了氫原子變為質子，結果正電荷和負電荷的中心不一致而導致電的偶極增加，所以在分子內產生偶極能率。雖然每一個雙極的能率並不大，但整個材料的總合則變為可觀的現象。因此，介電常數(Dielectric constant)可用來表示材料的分極程度或是絕緣程度。

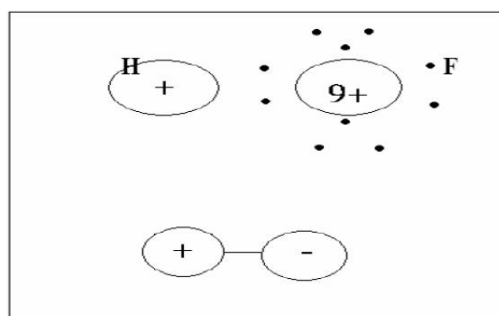


圖 2-3-2 HF 分子之雙極

當材料放在一個外加電場中，其內部的自由電荷因受到電場的作用，即負電荷向正極端移動，正電荷向負極端移動，如圖 2-3-2 而產生極化現象。極化現象的發生會對材料的介電特性產生影響，例如：介電常數、介電損耗及共振頻率溫度係數。極化現象跟頻率具有密不可分的關係，依照頻率高低可分為四種不同的極化機制，如圖 2-3-3 所示：

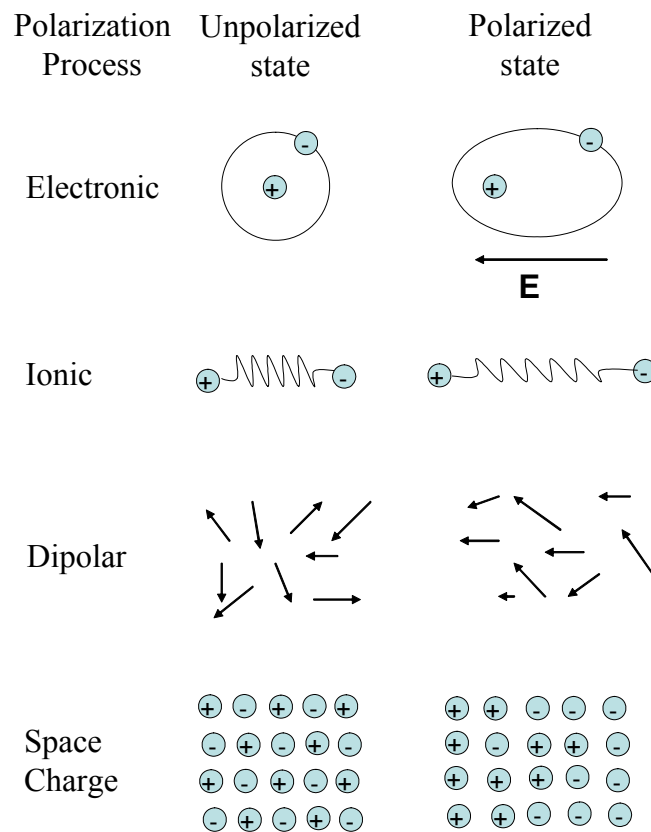


圖 2-3-3 材料的四種極化機制【75】

### 1. 空間電荷極化(Space charge polarization, $P_s$ )

由於可移動的電荷或非出自一電極的電荷，受到界面的阻擾，或是被拘留在材料中造成的。故又稱為界面分極(Interfacial polarization)，其發生頻率範圍約在無線電波區( $10^{-3} \sim 10^2$  Hz)。

## 2. 電偶極極化(Dipole polarization, $P_d$ )

此種極化現象又稱為方向極化(Orientation polarization)。原子或錯離子中常常存在著不平衡的電荷分佈，當受到外加電場作用時，這些電荷(電偶極)會隨電場方向平行排列，造成所謂的方向極化。其發生頻率範圍約在無線電波區( $10^3 \sim 10^8$  Hz)。

## 3. 離子極化(Ionic polarization, $P_i$ )

當離子鍵晶體受到外加電場作用下，正負離子受到電場作用而產生偏移，形成電偶極而極化。其發生頻率範圍約在紅外光區( $10^9 \sim 10^{13}$  Hz)。

## 4. 電子極化(Electronic polarization, $P_e$ )

材料內部原子是由原子核和周圍電子所組成的，因此當加入電場時，會使電子受到電場作用而產生偏移，使正負電荷不在同一點上，因此產生了電偶極而形成極化。其發生頻率範圍約在紫外光區( $10^{14} \sim 10^{16}$  Hz)。

材料的總極化率為上述四種極化機制的總合。當頻率增加至微波範圍時，空間電荷和電偶極此兩種極化機制無法隨電場反應，跟不上頻率的變化而消失。此時離子極化與電子極化為主要機制，亦為決定材料介電特性的主要機構。

圖 2-3-4 顯示在頻率變化之下所存在的四種機制，在較低頻時，材料的空間電荷和偶極矩的機制都可存在；但是當頻率增加到一定程度時，因為雙極能率和空間電荷都跟不上頻率，就只剩下離子極化與電子極化存在，所以，一般的材料在頻率增加時，其介電常數也會呈現下降的趨勢。

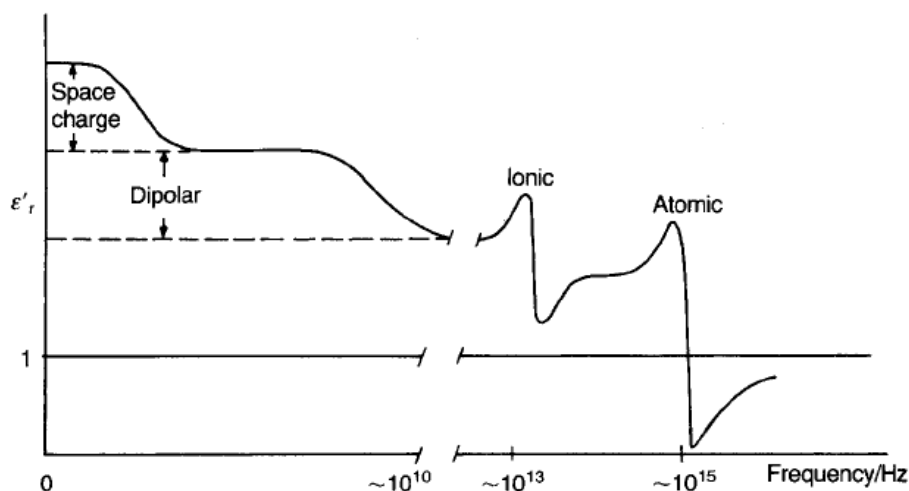


圖 2-3-4 極化機制與頻率間之關係【76】

### 2-3-2、介電常數【47】

介電常數的大小與材料的極化大小有關，極化越大，介電常數亦越大。在真空中兩平行板面積為  $A$ ，距離為  $d$ ，在外加電壓時，板上會累積電荷  $Q$ ，即令電容量(Capacitance)為：

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

其中  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$  F/cm，此為真空中的介電常數(Permittivity of vacuum)。但若兩板間夾有介電材料時，在同一電壓下，介電材料會因外加電場而產生極化量  $P$ ，此時電容量為：


$$\epsilon_r = 1 + P \frac{d}{\epsilon_0 V} \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

其中  $\epsilon_r$  為相對介電常數，和所採用的介電材料本身特性有關。

由前面敘述可知，高分子材料的介電常數主要是由分子結構中的鍵結種類和排列狀態所決定的，例如像 PE、PP、PTFE 等聚合物，因為其分子之對稱結構，所以不具有雙極性，故其電子被牢固的固定在分子內，因此，雖然有電場存在，也很難使其移動而產生極化，所以其介電常數非常小。而某些屬於極性聚合物(Polar polymer)的熱固型塑膠，因極易產生極化而具有較高的介電常數。

### 2-3-3、介電損失【47、77】

薄膜電容因不為理想電容，所以應看成電容C和電阻R並聯，因此除了通過電容的電流 $I_C = \omega CV \cos(\omega t)$ 外，還會有 $I_R = V \sin(\omega t/R)$ 。V和 $I_C$ 有 $\pi/2$ 的相位差， $I_R$ 和V同相，因此 $I_C$ 和 $I_R$ 也有 $\pi/2$ 的相位差。因此可知 $I_R/I_C$ 比例有一個tan關係：


$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C}$$

相位差的產生將導致電路能量的損失，損失最大值發生在極化鬆弛週期與外加電場週期相同時，其中 $\delta$ 稱之為損失角(Loss angel)，而 $\tan\delta$ 稱為散逸因子(Dissipation factor)，是表示一個介電材料損失大小的參數。

散逸因子( $\tan\delta$ )與相對介電常數( $\epsilon_r$ )的乘積稱為介電損失因子(Dielectric loss factor)，而電容在使用時的能量消耗和本身的介電常數、介電損失因子及頻率有關。而介電損失主要成因有三種，分別為：(1)電子極化損失(Electronic polarization losses)；(2)離子振動與變形損失(Ion vibration and deformation losses)；(3)離子遷移損失(Ion migration losses)。

### 2-3-4、聚亞醯胺之介電性質

聚亞醯胺之介電行為如圖 2-3-5 所示【78】。由於聚亞醯胺的分子擁有許多苯環，而在其苯環上面的 C-N 以及 C-O 鍵存在著偶極的能率，又因立體障礙的緣故，故將偶極能率以 X、Y、Z 的方向來探討。其偶極能率由於立體障礙而抵消，因此造成了聚亞醯胺擁有較低的介電常數。

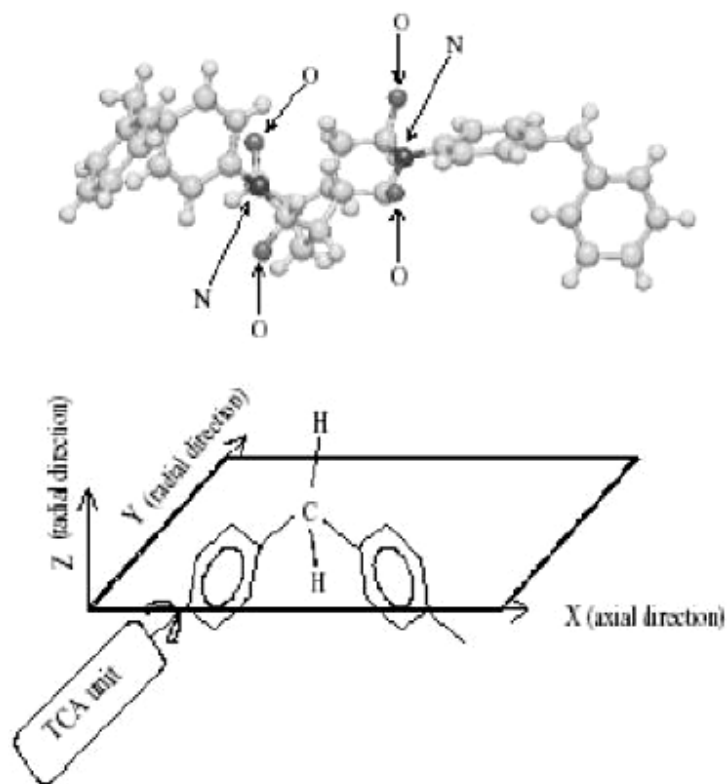


圖 2-3-5 聚亞醯胺之介電行為【78】

聚亞醯胺的介電性質受到下列因素影響【79】：

### 1. 極化能力(Polarizability)

減少聚亞醯胺結構中的極性基團，使極化能力下降，降低其介電常數。

### 2. 自由體積(Free volume)

增加自由體積，使高分子間不易堆疊(Packing)，降低其介電常數。增加自由體積的因素如下：高分子鏈的支鏈多、雙胺及雙酸酐單體結構為間位(Meta-)排列時，有上述兩種狀況時，高分子間即不易堆疊，因此可降低聚亞醯胺的介電常數。

### 3. 氟基含量(Fluorine content)

增加聚亞醯胺結構中的氟基數量，降低其介電常數。

### 4. 結構對稱性(Structure symmetry)

選擇高對稱性的雙胺及雙酸酐單體，使聚亞醯胺結構對稱性高，降低其介電常數。



## 第三章

---

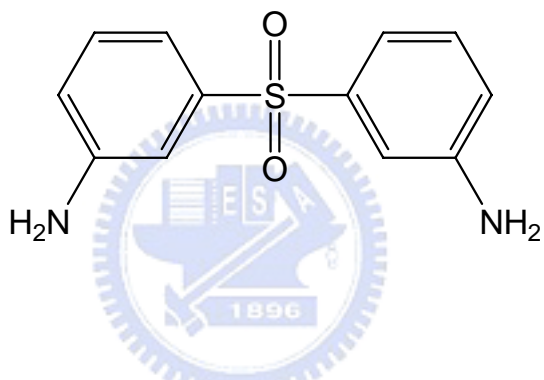
### 實驗方法及步驟

#### 3-1、實驗藥品及材料

##### 3-1-1、雙胺

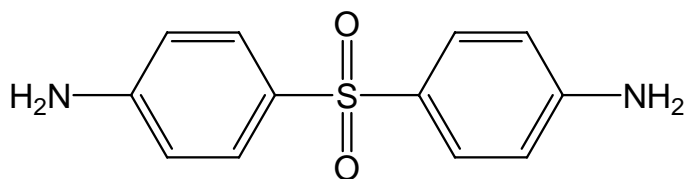
1. 3,3'-Diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDS, 98 %) :

來源：TCI。(Mw= 248.3, m.p.= 170~173 °C)。



2. 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (4,4'-DDS, 97 %) :

來源：TCI。(Mw= 248.3, m.p.= 175~177 °C)。

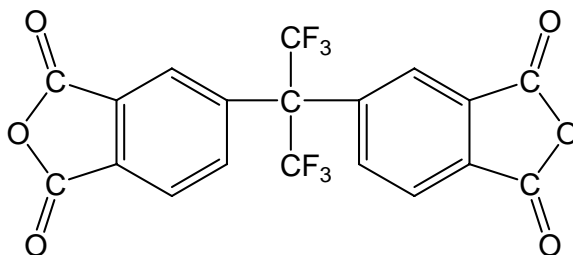


### 3-1-2、雙酸酐

#### 1. 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) :

來源：Chriskev Co. Inc.。使用前須在真空 250 °C 下經由昇華，將其純化。

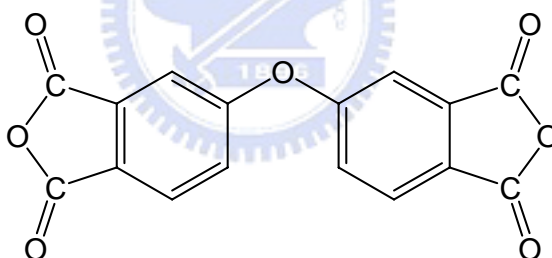
(Mw= 444.2 , m.p.= 246.5 °C)。



#### 2. 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA) :

來源：Chriskev Co. Inc.。使用前須在真空 250 °C 下經由昇華，將其純化。

(Mw= 310.2 , m.p.= 225~229 °C)。

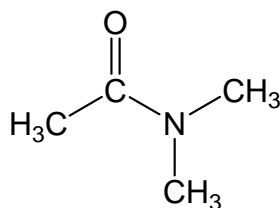


### 3-1-3、有機溶劑

#### 1. Dimethylacetamide (DMAc , 99.5 %) :

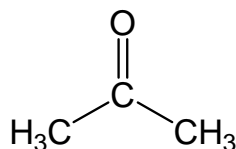
來源：TEDIA , HPLC 級。使用前，利用分子篩除水。

(Mw= 87.12 , b.p.= 164~166 °C)。



## 2. Acetone :

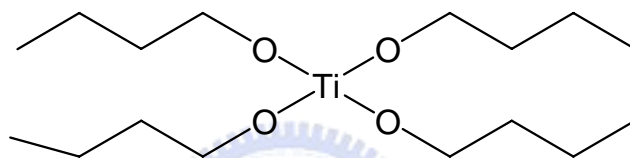
來源：景明化工，工業級。(Mw= 58.08，b.p.= 56 °C)。



## 3-1-4、其餘藥品

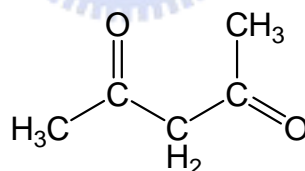
### 1. Titanium (IV) n-Butoxide (TBT，97%) :

來源：Aldrich。(Mw= 340.32，b.p.= 206 °C)。



### 2. Acetylacetone (AcAc，99%) :

來源：TCI。(Mw= 100.12，b.p.= 140.4 °C)。



## 3-1-5、材料

1. 高純度氮氣：來源：新大氣體。

2. 去離子水

3. 玻璃片

## 3-2、儀器

### 3-2-1、實驗儀器

1. 玻璃管狀爐：GKR-50，BUCHI 公司，上泰儀器公司代理。
2. 低溫循環水槽：BL-720，裕德儀器。
3. 真空幫浦。
4. 真空烘箱：DOV-30，詠欣。
5. 定時定速攪拌機：祥泰精機。
6. 超音波震盪機：台達電子。
7. 塗膜厚度控制用刮刀，250 $\mu\text{m}$ 。
8. 平移式自動塗佈機(Applicator)：環洋精機製造，自行設計。
9. 旋轉塗佈機：K-359SD-1，KYOWARIKEN 公司。
10. 程式控制高溫烘箱：DV605，可達 450 $^{\circ}\text{C}$ ，Channel 公司。
11. 真空防潮乾燥器。
12. 鍍金機。
13. 超薄切片機(Leica ultrathin microtome)。

### 3-2-2、分析儀器

1. 自動黏度量測系統：Ubbelohde 三通管黏度計。
2. 傅式轉換紅外線光譜分析儀(Fourier Transfer Inferred Spectrometer , FT-IR)：Perkin Elmer 公司。
3. 高階紫外線可見光譜儀(Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometer , UV-Vis)：Lambda 900 , Perkin Elmer 公司。
4. 多頻 LCR 量測儀：HP-4275A。
5. 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer , DMA)：DMA-2980 , Thermal Analyzer 公司。
6. 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer , TGA)：Q500 , Thermal Analyzer 公司。
7. 熱機械分析儀(Thermomechanical Analyzer , TMA)：Q400 , Thermal Analyzer 公司。
8. 場發射式掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope , FE-SEM)：JEOL-6500F。
9. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope , TEM)：JEOL-2000FX。

### 3-3、藥品純化

#### 3-3-1、雙酸酐單體之純化

由於酸酐類之單體在儲存時，容易與空氣中的水氣起水解反應形成羧酸而降低其反應性，因此在進行聚合反應之前的純化是必要的。6FDA 以及 ODPA 純化主要是利用昇華原理，將雙酸酐單體放入玻璃管瓶中抽真空，並加熱至 250 °C，使其昇華成結晶狀，待所有雙酸酐固體已昇華完畢時，使其自然回到室溫後，再將結晶之雙酸酐固體磨成粉末即可使用。

#### 3-3-2、溶劑

溶劑 DMAc 在使用前，利用顆粒狀的 4 Å 分子篩除水 48 小時，即可使用。



### 3-4、實驗流程與步驟

#### 3-4-1、實驗整體流程

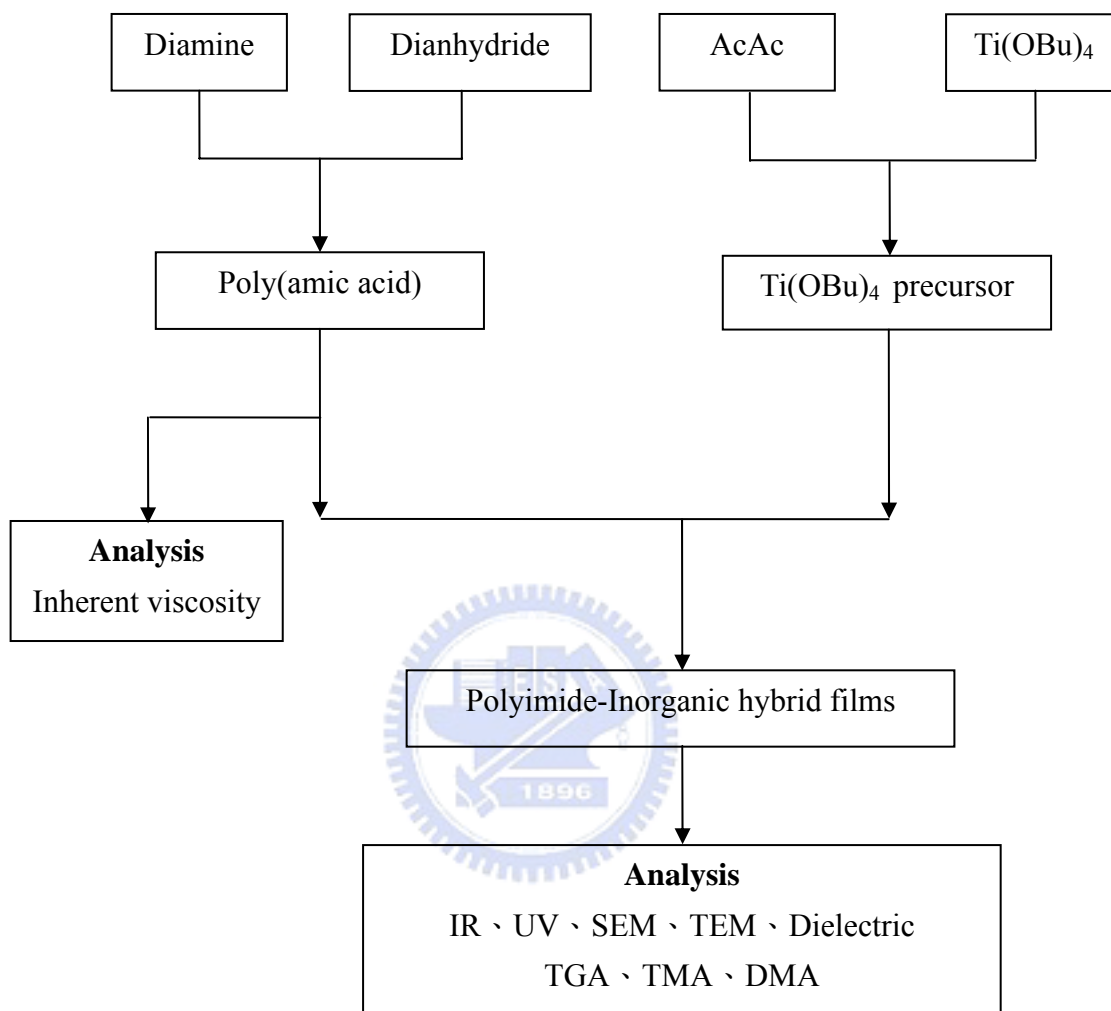


圖 3-4-1 實驗整體流程圖

本實驗整體流程如圖 3-4-1 所示，首先由雙胺以及雙酸酐製備出聚亞醯胺的前驅物-聚醯胺酸(Polyamic acid, PAA)。此外，並將 Titanium n-Butoxide (TBT)與 Acetylacetone (AcAc)以莫耳比 1：4 混合後，緩慢地滴入已製備出之 PAA 溶液中，最後將此溶液塗佈於玻璃基板上，放入高溫烘箱中烘烤，最後所得到之薄膜即為聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜，並將所得之薄膜進行一系列之特性分析。

### 3-4-2、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備

聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜製作流程如圖 3-4-2 所示。

#### 3-4-2-1、聚醯胺酸之製備

1. 在室溫下，將事先除水過的攪拌棒及 250 ml 反應瓶架設好，並且通入高純度之氮氣 10 分鐘，以確保實驗合成氣氛的乾燥。
2. 將雙胺單體 DDS (3,3'-DDS 或 4,4'-DDS)加入反應瓶中，再加入溶劑 DMAc 攪拌至 DDS 完全溶解。
3. 將雙酸酐(ODPA 或 6FDA)分成五批依次加入上述反應瓶之中(其中雙酸酐與雙胺莫耳比為 1：1)，加入完最後一批雙酸酐單體後，在室溫下繼續攪拌反應 12 小時，即可得聚醯胺酸溶液(PAA)，其固體含量為 30 wt%。
4. 將聚合完成的聚醯胺酸溶液以適當量之溶劑 DMAc 稀釋至固體含量為 20 wt%，並快速攪拌使其混合均勻。

#### 3-4-2-2、二氧化鈦前驅物之製備

1. 計算二氧化鈦欲佔聚亞醯胺之重量百分比 0%、0.5%、1%、3%、5% 之理論值。並計算 Titanium n-Butoxide (TBT)以及 Acetylacetonone (AcAc)所需之重量，其中 TBT 與 AcAc 莫耳比為 1：4。
2. 分別取適當量之 TBT 及 AcAc 於試樣品中，並以超音波震盪器振盪 1 小時，使其混合均勻。



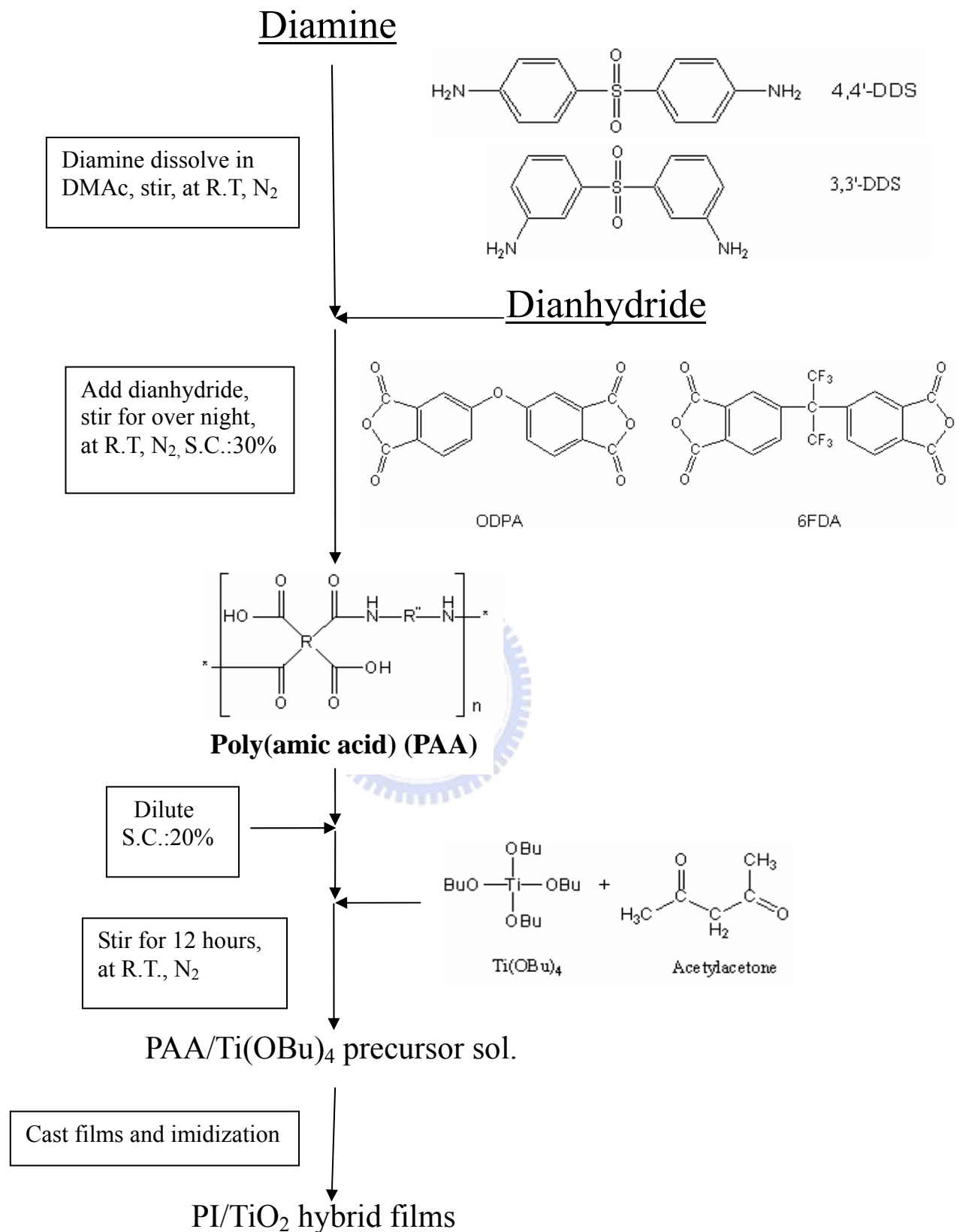


圖 3-4-2 聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備流程圖

### 3-4-2-3、聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物混成材料之製備

1. 將已混合均勻之 0 %、0.5 %、1 %、3 %、5 % 的二氧化鈦前驅物溶液，緩慢地滴入已製備完全之聚醯胺酸溶液中，並快速攪拌。
2. 將聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物溶液快速攪拌 12 小時，使二氧化鈦前驅物能均勻分散於聚醯胺酸溶液中，以避免二氧化鈦產生聚集。

### 3-4-2-4、聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備

1. 將已清潔乾淨的玻璃片 (200 mm×150 mm×3 mm) 置於平移式自動塗佈機上，並將 250 μm 間隙的刮刀置於此玻璃片上。
2. 將已均勻分散之 0 %、0.5 %、1 %、3 %、5 % 之聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物溶液倒入此刮刀的凹槽中，隨即以平移式自動塗佈機刮成平坦且均勻之薄膜。
3. 將已塗佈完成之玻璃片置於高溫熱風循環之程控烘箱中，於 80 °C、100 °C、150 °C、200 °C 各加熱 1 小時，並於 300 °C 加熱 2 小時，使其進行熱亞醯胺化反應。
4. 將已烘烤完成之玻璃片浸入去離子水中，其在室溫下會慢慢剝離。
5. 將已剝離之薄膜以 130 °C 烘烤 4 小時，以除去水分，最後所得之薄膜即為聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜。

### 3-5、儀器分析

#### 3-5-1、聚醯胺酸之固有黏度(Inherent Viscosity)測定

本實驗係使用尤柏落得(Ubbelohde)型三通管黏度計做固有黏度之測定。先將溶劑DMAc倒入Ubbelohde黏度計中，並將其置入 25 °C 的恆溫水槽中 20 分鐘，使DMAc溶劑之溫度能平衡至 25 °C，隨後以計時器量測DMAc溶劑流經黏度計上之兩條刻度線所需之時間( $t_0$ )。之後再以DMAc為溶劑，將聚醯胺酸溶液配製成濃度為 0.5 g/dL，同樣地將其倒入Ubbelohde黏度計中，並將其置入 25 °C 的恆溫水槽中 20 分鐘，隨後以計時器量測聚醯胺酸溶液流經黏度計上之兩條刻度線所需之時間( $t$ )。將所測得之時間代入下列公式計算，可得固有黏度 $\eta_{inh}$ 。為了減少誤差，每一個樣品須重覆量測 3 次，求其平均值，再代入公式計算。

$$\eta_{inh} = \ln(t/t_0)/C$$

$t_0$ ：純溶劑通過毛細管之兩條刻度線所需時間(sec)

$t$ ：溶液通過毛細管之兩條刻度線所需時間(sec)

$C$ ：溶液之濃度(g/dL)

#### 3-5-2、全反射傅式轉換紅外線光譜儀分析(ATR-FTIR)

將已製備好之薄膜裁剪成適當大小，置於全反射傅氏轉換紅外線光譜分析儀(ATR-FTIR)中，掃瞄範圍為 4000~650  $\text{cm}^{-1}$ ，掃瞄次數為 16 次。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定已合成之聚亞醯胺混成薄膜。

### 3-5-3、穿透度測試(UV-Vis)

本實驗是以紫外線可見光光譜儀(UV-visible absorption spectrometer)來進行可見度測試。將已製備好之薄膜裁剪成適當大小，每片薄膜之厚度約 20~30  $\mu\text{m}$ ，置於紫外線可見光光譜儀放置樣品之夾具中。掃瞄範圍為 800~300 nm，掃瞄速度為 400 nm/min，掃瞄間格為 1 nm，測量波長相對於穿透度(T%)之變化，並取波長 500~700 nm 之穿透率作為薄膜之可見度。

### 3-5-4、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

將已製備好之薄膜裁成適當大小，並經由銅膠把試片黏貼於 SEM 的 holder 上，再以鍍金機真空鍍金。將鍍金後之試片置於場發射式掃描式電子顯微鏡，以固定之倍率來進行聚亞醯胺/二氧化鈦混成材料的斷裂面型態學的分析。本實驗是使用 JEOL FE-SEM 場發射式掃描式電子顯微鏡來分析。

### 3-5-5、穿透式電子顯微鏡分析(TEM)

將試片包埋於 Epoxy 基材裡面，其中 Epoxy 的製備方法為選用 2.5 克的 ERL 4206、1.5 克的 DER 736、6.5 克的 NSA 及 0.075 克的 DMAE 四種試藥，使這四種試藥均勻混和變成金黃透明後，加入包埋的 cell 內，最後在真空下 70  $^{\circ}\text{C}$  進行 Epoxy 的聚合約 2 天即可。把包埋過的試片，經由超薄切片機切出試片的截面，並且由鍍碳銅網撈起，則為觀測 TEM 的試片。本實驗是使用 JEOL-2000FX 穿透式電子顯微鏡來觀察二氧化鈦於聚亞醯胺膜中分散狀態及粒徑大小。

### 3-5-6、介電性質量測(LCR Meter)

將已製備好之薄膜裁切成 1.5 cm×1.5 cm 之大小，以直徑為 1 cm 之圓形鍍罩將膜夾住，以真空鍍金機在薄膜上下兩面各鍍上一層約 1 μm 之金膜。隨後，將已鍍金之薄膜以 LCR Meter 在頻率為 1 MHz 下量測其電容值以及介電損失值。將所測得之電容值代入下列公式計算，可得介電常數。

$$k=(C \times d) / A \times \epsilon_0$$

k：介電常數

C：電容值

d：薄膜之厚度

A：鍍金之面積

$\epsilon_0$ ：真空常數( $8.85 \times 10^{-14}$  F/cm)

欲量測之薄膜必須於測量前置於 130 °C 之烘箱除水，以降低水分對實驗的影響。此外，為了減少誤差，每一個樣品其電容值及介電損失值須重覆量測 5 次，求其平均值，再代入公式計算。至於薄膜厚度則是選取厚度較為平均之部份，使用螺旋測微器以五點平均方式求薄膜厚度。

### 3-5-7、熱重損失分析(TGA)

將已製備好之薄膜裁切適當大小，並取重約 5 mg 放入熱重分析儀之白金盤中，隨後置入熱重分析儀爐體內，並通入固定流量為 60 ml/min 之氮氣，且以 20 °C/min 之升溫速率加熱至 900 °C。在加熱過程中，樣品因受熱分解成小分子後造成重量損失。當熱重損失達 5 % 時之溫度，取作為熱裂解溫度，以此測定材料之熱穩定性。

### 3-5-8、熱機械分析儀分析(TMA)

將已製備好之薄膜裁切成適當大小之尺寸，並將所裁好之薄膜平整且勻稱地固定於夾具上，隨後置入熱機械分析儀爐體內，並通入固定流量為 100 ml/min之氮氣，固定於 0.05 N中，且以 10 °C/min之升溫速率加熱至 350 °C。藉此分析可量測出材料之玻璃轉移溫度( $T_g$ )及熱膨脹係數(CTE)。

### 3-5-9、動態機械分析儀分析(DMA)

將已製備好之薄膜裁切成適當大小之尺寸，並將所裁好之薄膜平整且勻稱地固定於拉伸夾具上，以 1 Hz之頻率，固定以 0.05 N拉伸，並以 5 °C/min之升溫速率加熱至 400 °C。藉此分析可量測出材料之機械性質及玻璃轉移溫度( $T_g$ )。



## 第四章

### 結果與討論

#### 4-1、聚醯胺酸之合成與分析

##### 4-1-1、聚醯胺酸之合成

一般的聚亞醯胺薄膜雖然具有非常高的耐熱溫度，但是由於其具有共軛苯環及形成分子間及分子內的電荷轉移錯合體的結構，故呈現深黃色。根據文獻上有關無色透明聚亞醯胺之合成方法主要是將發色的共軛苯環基團分開以及利用巨大的取代基來減少分子間的電子作用力，即電荷轉移錯合體的形成【51】。其方法包括在雙酸酐或雙胺單體中插入柔軟性之基團【52-55】、非對稱結構【56】、大的取代基【57-58】及脂肪族成份【59-61】。本研究根據上述原理，選用適當之雙酸酐及雙胺單體以合成光學透明度較高的聚亞醯胺複合材料。本研究除了選用具有大的CF<sub>3</sub>基團之雙酸酐單體 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA)外，亦選擇中間具有-O-基團之雙酸酐單體 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA)作為比較。在雙胺單體方面，則選擇中間具有SO<sub>2</sub>基團且非對稱性結構之 3,3'-Diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDS, m-DDS) 以及對稱性結構之 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (4,4'-DDS, p-DDS)來做比較並深入地探討。

本研究合成出四種不同結構之聚醯胺酸系統。第一個系統是由 ODPA 和 m-DDS 反應形成；第二個系統是以 ODPA 與 p-DDS 反應形成；第三個系統則是由 6FDA 和 m-DDS 反應形成；最後，第四個系統是利用 6FDA 與 p-DDS 反應形成。聚亞醯胺合成反應是在非質子極性溶劑 Dimethylacetamide(DMAc)中進行，由於此反應對水氣極為敏感，故所使用之溶劑 DMAc 已事先經過除水處理，且反應皆於乾燥的氮氣氣氛下進行。

#### 4-1-2、聚醯胺酸之固有黏度測定

對於高分子來說，黏度為重要性質之一，黏度可代表聚合物分子量之大小，因此黏度的量測是高分子合成後首要的工作。本研究先以溶劑 DMAc 為空白實驗，其流經黏度計上之兩條刻度線所需時間平均為 106 秒，再將已合成出四種系統之聚醯胺酸 ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS、6FDA/m-DDS、6FDA/p-DDS 以 DMAc 為溶劑稀釋至濃度為 0.5 g/dL 之溶液，並計時其流經黏度計上之兩條刻度線所需之時間。為減少實驗誤差，每一個系統須重覆量測 3 次，求其平均值，其平均所需時間分別為 137 秒、122 秒、133 秒、112 秒，最後在代入前述固有黏度公式計算，可得固有黏度值，分別為 0.49 dL/g、0.32 dL/g、0.43 dL/g、0.15 dL/g，如表 4-1-1 所示。

表 4-1-1 四種不同結構之聚醯胺酸之固有黏度

Inherent Viscosity (dL/g)			
ODPA/m-DDS	ODPA/p-DDS	6FDA/m-DDS	6FDA/p-DDS
0.49	0.32	0.43	0.15

由表 4-1-1 可發現到四種不同結構之聚醯胺酸系統中，若所使用的雙胺單體為 p-DDS 者，即 ODPA/p-DDS 系統與 6FDA/p-DDS 系統，所合成出來的聚醯胺酸其固有黏度明顯地比使用 m-DDS 之雙胺單體系統來的低，這是因為 p-DDS 此單體其反應活性較 m-DDS 單體低【80】。此外，若所使用的雙酸酐單體為 ODPA 之系統其固有黏度較 6FDA 系統高，這是因為 ODPA 單體之反應性比 6FDA 單體要來得好。本實驗中的 6FDA/p-DDS 系統之固有黏度非常低，其值為 0.15 dL/g，造成此聚醯胺酸系統無法成膜，因此本研究將不對此系統之聚亞醯胺作分析討論。



## 4-2、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備及分析

### 4-2-1、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之製備

1990年，Nandi等人首度將 $Ti(OEt)_4$ 直接加入至聚醯胺酸(PAA)【29】，但由實驗發現到直接將 $Ti(OEt)_4$ 加入到PAA中，會產生凝膠化的現象。由於本實驗所採取的鈦金屬烷氧化物其反應速度太快，為了有效的抑制鈦金屬烷氧化物的交聯反應，故本實驗根據文獻選用乙醯丙酮(AcAc)作為螯合劑，藉由螯合 $Ti(OEt)_4$ 以達到降低鈦金屬烷氧化物反應速率，使反應能避免沉澱與相分離的情況【12】。本研究係先將 $Ti(OBu)_4$ 與乙醯丙酮反應，形成 $Ti(OBu)_4$ 之前驅物，接著將此前驅物慢慢滴入至聚醯胺酸中，製備出聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜的先驅物。

本實驗是利用兩步驟方式製備出聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜，首先是由聚縮合反應合成出聚醯胺酸，再將 $Ti(OBu)_4$ 之前驅物慢慢滴入至PAA中，最後經由高溫環化反應形成聚亞醯胺/二氧化鈦混成材料。其中，高溫環化反應條件是以每分鐘 $4^\circ C$ 的升溫速率升溫至 $80^\circ C$ 、 $100^\circ C$ 、 $150^\circ C$ 、 $200^\circ C$ 各加熱1小時，並於 $300^\circ C$ 加熱2小時。本實驗採用梯度升溫方式主要的目的是為了讓溶劑停留在系統中的時間增加，以提高亞醯胺化反應的程度【42】。

#### 4-2-2、全反射傅立葉紅外線光譜分析(ATR-FTIR)

當分子振動或轉動時，因偶極矩的改變(決定於電荷差之大小及電荷中心的距離)，而改變與分子交互作用之幅射波電場，當幅射線之頻率與分子振動頻率相同時，紅外光就會被分子吸收，造成分子振動振幅改變。不同的官能基往往會吸收特定波長之紅外光，因此紅外光吸收光譜可用來鑑定化合物中化學鍵結的種類。本實驗利用全反射傅氏轉換紅外線光譜儀(ATR-FTIR)來分析經高溫環化反應後的聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜是否已亞醯胺化完全。

圖 4-2-1 為添加不同比例TiO<sub>2</sub>的 6FDA/m-DDS系統之聚亞醯胺混成薄膜之 ATR-FTIR 圖譜。由光譜圖中可清楚看出，經熱亞醯胺化後的 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜，於 1780、1720、1380 cm<sup>-1</sup>有典型的聚亞醯胺特性吸收峰產生，其中 1780 cm<sup>-1</sup>為亞醯胺的-C=O asymmetrical stretching 吸收峰；1720 cm<sup>-1</sup>為亞醯胺的-C=O symmetrical stretching 吸收峰；1380 cm<sup>-1</sup>則為亞醯胺的-C-N stretching 吸收峰。而聚醯胺酸於 1550 cm<sup>-1</sup>之-CONH上的-N-H主要特性吸收峰也明顯地消失，因此表示本研究所使用的熱亞醯胺化之條件可使PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜達到亞醯胺化完全的效果。聚醯胺酸與聚亞醯胺詳細的各振動吸收峰如表 4-2-1 【15、40】。

而 400 cm<sup>-1</sup>到 850 cm<sup>-1</sup>象徵TiO<sub>2</sub>的特徵吸收峰【11】，會隨著TiO<sub>2</sub>含量增加，其特徵吸收峰會越明顯，如圖 4-2-2 所示【12】。但因為本實驗TiO<sub>2</sub>所添加的量分別為 0 wt%、0.5 wt%、1 wt%、3 wt%及 5 wt%，其濃度並不高，因此無法很清楚地由實驗結果看出 400 cm<sup>-1</sup>到 850 cm<sup>-1</sup>之特徵吸收峰會隨著TiO<sub>2</sub>的增加而越明顯，如圖 4-2-1 所示。

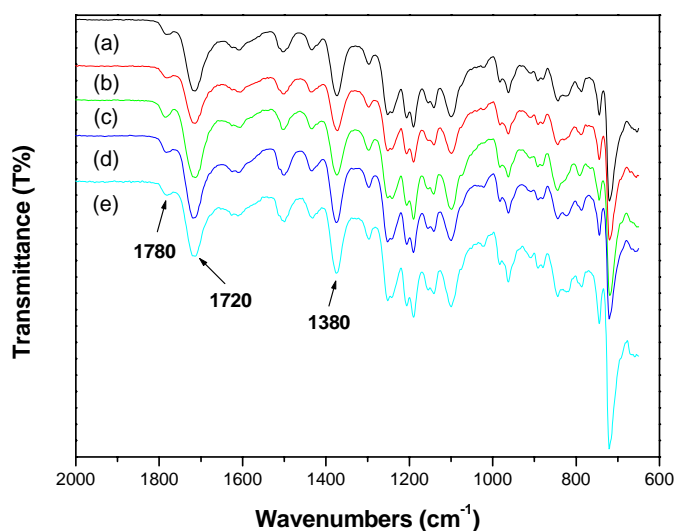


圖 4-2-1 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之ATR-FTIR光譜圖

(a) pure PI ; (b) 0.5 wt% TiO<sub>2</sub> ; (c) 1 wt% TiO<sub>2</sub> ; (d) 3 wt% TiO<sub>2</sub> ; (e) 5 wt% TiO<sub>2</sub>

表 4-2-1 聚醯胺酸與聚亞醯胺之 IR 特性吸收位置【15、40】

產物 官能基	Poly(amic acid) Wavenumbers(cm <sup>-1</sup> )	產物 官能基	Polyimide Wavenumbers(cm <sup>-1</sup> )
-COOH	1710 (-C=O, stretch) 3000-3500 (-O, stretch)		1780 (-C=O, asym stretch) 1720 (-C=O, sym stretch) 1380 (-C-N, ring stretch) 725 (-C-O, ring bending)
-CONH	1660 (-C=O, stretch) 1550 (-N-H, bending) 1300 (-C-N, stretch) 3360 (-N-H, stretch)		
Phenyl ring	1600 (phenyl vibrations) 1550 (phenyl vibrations)	Phenyl ring	1600 (phenyl vibrations) 1550 (phenyl vibrations)

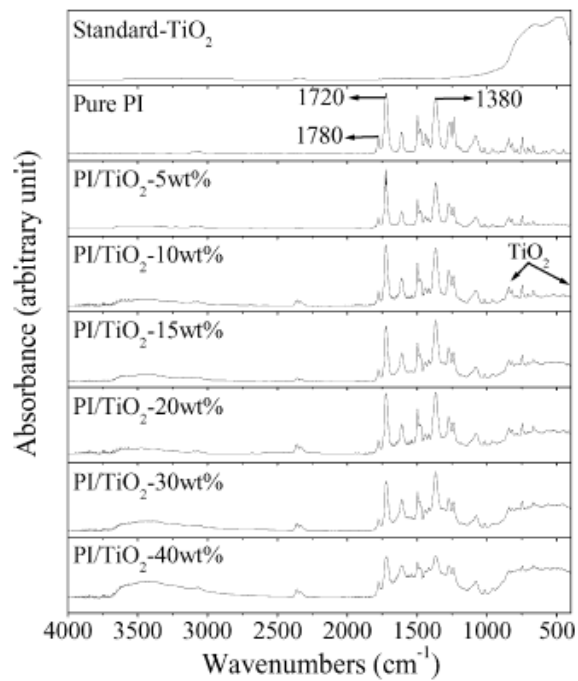


圖 4-2-2 文獻上不同比例PI/TiO<sub>2</sub>(wt%)混成材料之IR光譜圖【12】

### 4-3、穿透度測試(UV-Vis)

本實驗是以紫外線可見光光譜儀(UV-Vis)來進行可見度測試。欲測試之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜厚度約 20~30  $\mu\text{m}$ ，並以空氣作校正，測得在可見光波長範圍 400~700 nm內之穿透度。圖 4-3-1、圖 4-3-2 及圖 4-3-3 各為不同系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜的UV-Vis光譜圖，從圖中觀察到本實驗所製備出之三種系統的聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜，在可見光波段 500~700 nm內之穿透度都有 80 %以上，由此可知複合薄膜並不會因為  $\text{TiO}_2$  的含量增加而造成其穿透度下降，這也代表  $\text{TiO}_2$  在聚亞醯胺膜內分散的非常均勻，不會隨著  $\text{TiO}_2$  含量的增加而使得  $\text{TiO}_2$  產生聚集現象【81】。

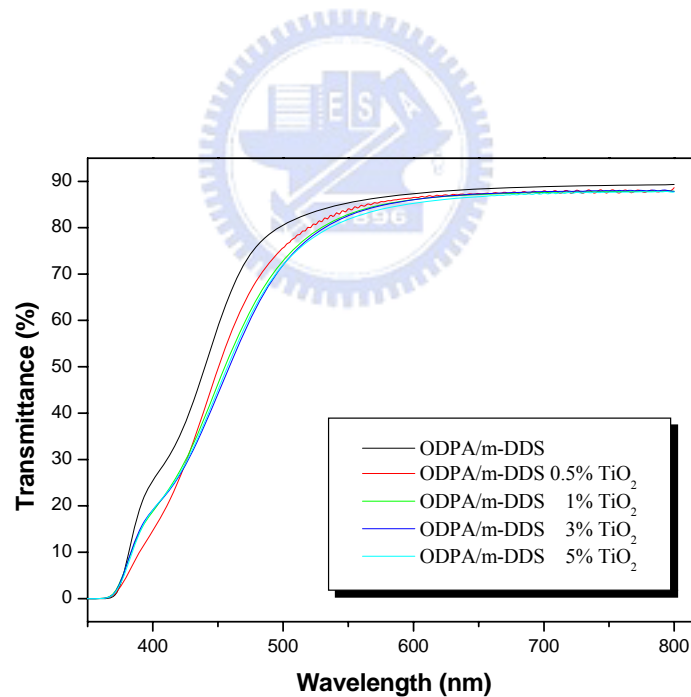


圖 4-3-1 ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之UV-Vis光譜圖

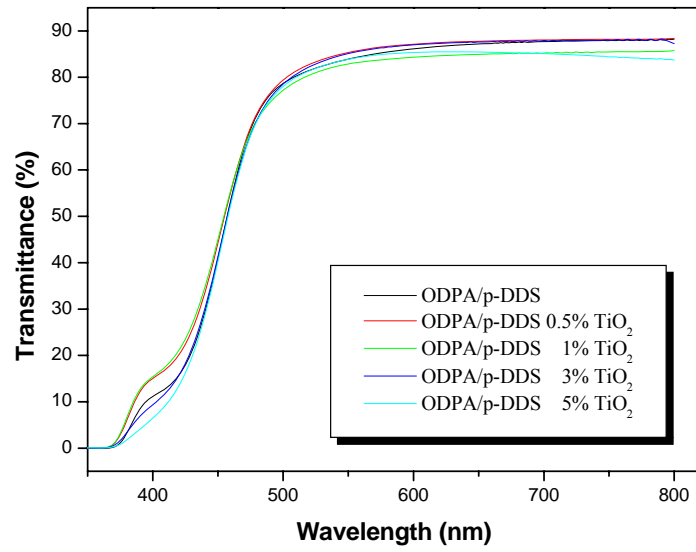


圖 4-3-2 ODPA/p-DDS系統之PI/ $\text{TiO}_2$ 混成薄膜之UV-Vis光譜圖

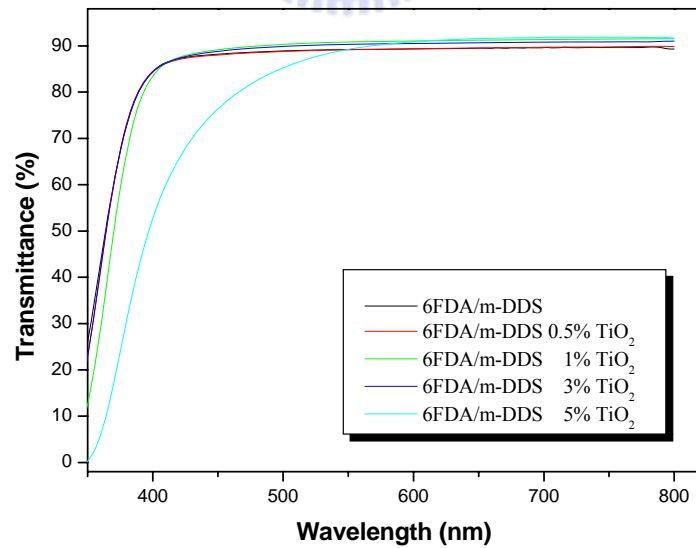


圖 4-3-3 6FDA/m-DDS系統之PI/ $\text{TiO}_2$ 混成薄膜之UV-Vis光譜圖

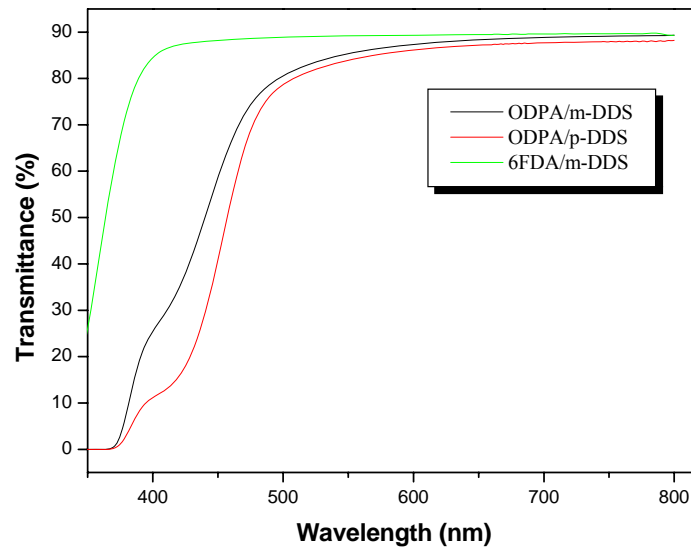


圖 4-3-4 三種不同系統之聚亞醯胺薄膜之 UV-Vis 光譜圖

一般傳統的聚亞醯胺薄膜因具有共軛苯環及形成分子間及分子內的電荷轉移錯合體的結構，故呈現深黃色。根據文獻指出可選用具有非對稱結構，或是拉電子基團之雙酸酐或雙胺單體，如 $\text{CF}_3$ 或是 $\text{SO}_2$ 基團；另外亦可在雙酸酐或雙胺單體中插入柔軟性之基團，如 $-\text{O}-$ 基團等方法，來製備出無色透明之聚亞醯胺薄膜【51】。其主要原理是將發色的共軛苯環基團分開以及利用巨大的取代基來減少分子間的電子作用力，即電荷轉移錯合體的形成。故本研究選用具有大的 $\text{CF}_3$ 基團之雙酸酐單體 6FDA，及中間具有 $-\text{O}-$ 基團之雙酸酐單體 ODPA；在雙胺單體方面，則選擇中間具有 $\text{SO}_2$ 基團且非對稱性結構之 m-DDS，且另選用對稱性結構之 p-DDS 作為比較。

由本實驗可觀察到，利用非對稱結構之雙胺單體 m-DDS 製備出來的聚亞醯胺薄膜，其穿透度確實比對稱結構之雙胺單體 p-DDS 較好；另外，在雙酸酐單體方面，則是以 6FDA 單體所製備出的聚亞醯胺薄膜之穿透度要比 ODPA 單體來的高，如圖 4-3-4 所示。

## 4-4、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之形態學分析

### 4-4-1、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

圖 4-4-1、圖 4-4-2 及圖 4-4-3 分別為ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS以及 6FDA/m-DDS不同結構的聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之場發射式掃描式電子顯微鏡分析圖(FE-SEM)，其放大倍率皆為十萬倍。由圖 4-4-1 可觀察到ODPA/m-DDS系統的聚亞醯胺混成薄膜，當金屬烷氧化物Ti(OBu)<sub>4</sub>添加量為 1 wt%時，其所產生的TiO<sub>2</sub>粒子之平均大小約為 21 nm；隨著Ti(OBu)<sub>4</sub>添加量增加至 5 wt%時，所產生的TiO<sub>2</sub>粒子越多且較大，其平均大小約為 29nm左右。在ODPA/p-DDS系統的聚亞醯胺混成薄膜中，隨著Ti(OBu)<sub>4</sub>添加量由 1 wt%增加至 5 wt%時，其所產生的TiO<sub>2</sub>粒子之平均大小從 20 nm增至 23 nm，如圖 4-4-2 所示；同樣地，在 6FDA/m-DDS系統的聚亞醯胺混成薄膜亦可發現到，隨著Ti(OBu)<sub>4</sub>添加量由 1 wt%增加至 3 wt%時，所產生的TiO<sub>2</sub>粒子平均大小從原本的 21 nm增為 25 nm，如圖 4-4-3 所示。

由本實驗可觀察出當TiO<sub>2</sub>於聚亞醯胺中的含量為 1 wt%及 3 wt%時，所形成的TiO<sub>2</sub>粒子尺寸大小幾乎平均在 20 nm；而當TiO<sub>2</sub>含量增為 5 wt%時，所形成之TiO<sub>2</sub>粒子大小範圍變為在 23~30 nm內。因此可發現到隨著金屬烷氧化物Ti(OBu)<sub>4</sub>添加量的增加，於聚亞醯胺混成薄膜中所產生的TiO<sub>2</sub>粒子越多且較大，這是因為鈦金屬烷氧化物反應較快，造成添加量越多反應也越快，因此造成分散較為不均勻而形成聚集的現象。本實驗所形成的TiO<sub>2</sub>粒子尺寸大小皆小於 100 nm，故可稱為奈米層級；並由FE-SEM分析可知，所形成的TiO<sub>2</sub>粒子皆均勻地分散於聚亞醯胺混成薄膜中，故本實驗成功地利用螯合劑的添加，藉由螯合金屬烷氧化物以達到降低其反應速率，並利用溶膠-凝膠法製備出聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜。



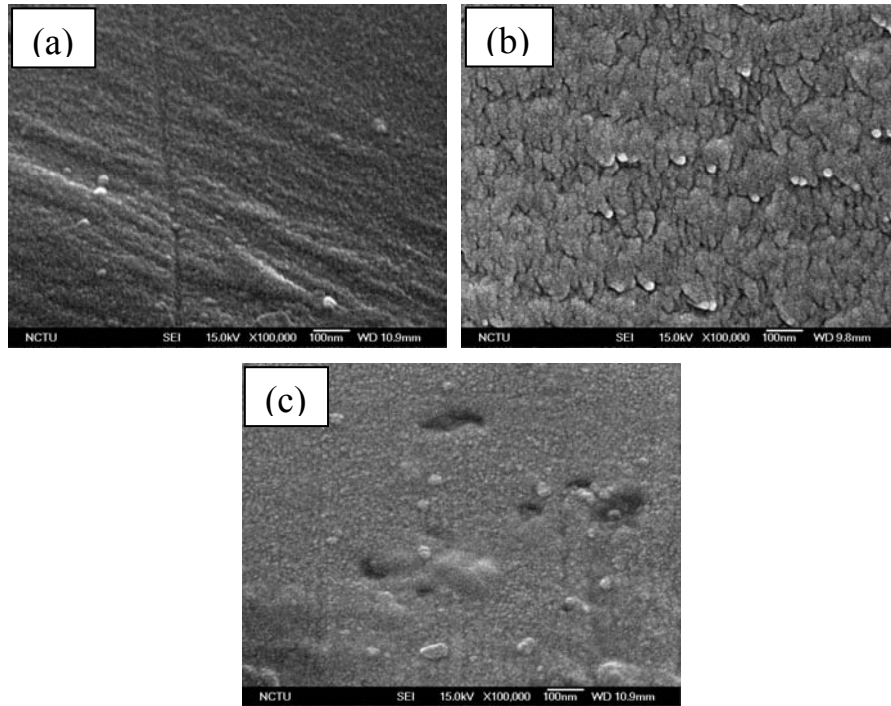


圖 4-4-1 ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之SEM圖

(a) 1 wt% TiO<sub>2</sub> ; (b) 3 wt% TiO<sub>2</sub> ; (c) 5 wt% TiO<sub>2</sub>

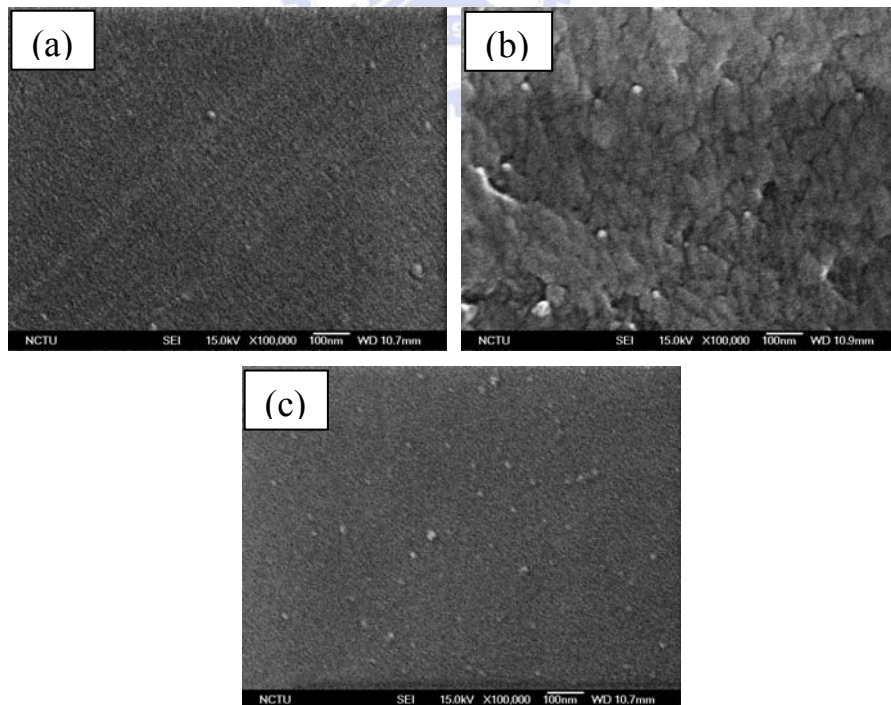


圖 4-4-2 ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之SEM圖

(a) 1 wt% TiO<sub>2</sub> ; (b) 3 wt% TiO<sub>2</sub> ; (c) 5 wt% TiO<sub>2</sub>

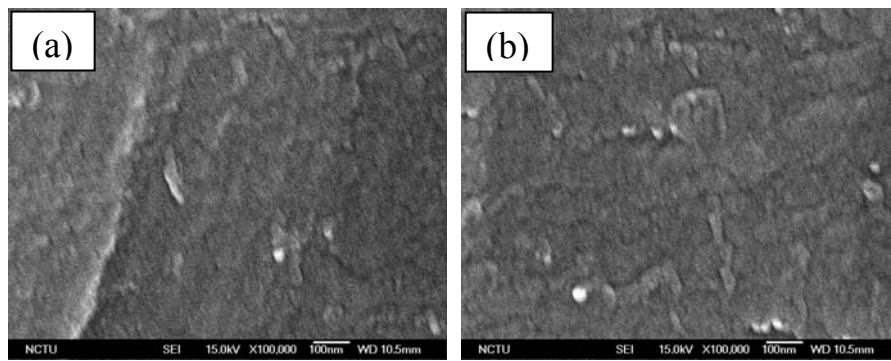


圖 4-4-3 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之SEM圖

(a) 1 wt% TiO<sub>2</sub> ; (b) 3 wt% TiO<sub>2</sub>

#### 4-4-2、穿透式電子顯微鏡分析(TEM)

本實驗利用穿透式電子顯微鏡分析(TEM)來觀察聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜中TiO<sub>2</sub>粒子之粒徑大小及分佈情形。圖 4-4-4 為 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之TEM圖，其Ti(OBu)<sub>4</sub>的添加量為 3 wt%。由圖 4-4-4 可看出當Ti(OBu)<sub>4</sub>之添加量為 3 wt%時，所形成之TiO<sub>2</sub>粒子大小約為 10 nm 左右，甚至更小，且分佈非常均勻。

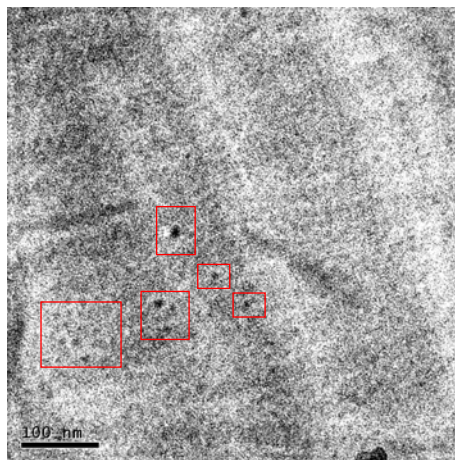


圖 4-4-4 PI/TiO<sub>2</sub>-3 wt%混成薄膜之TEM圖

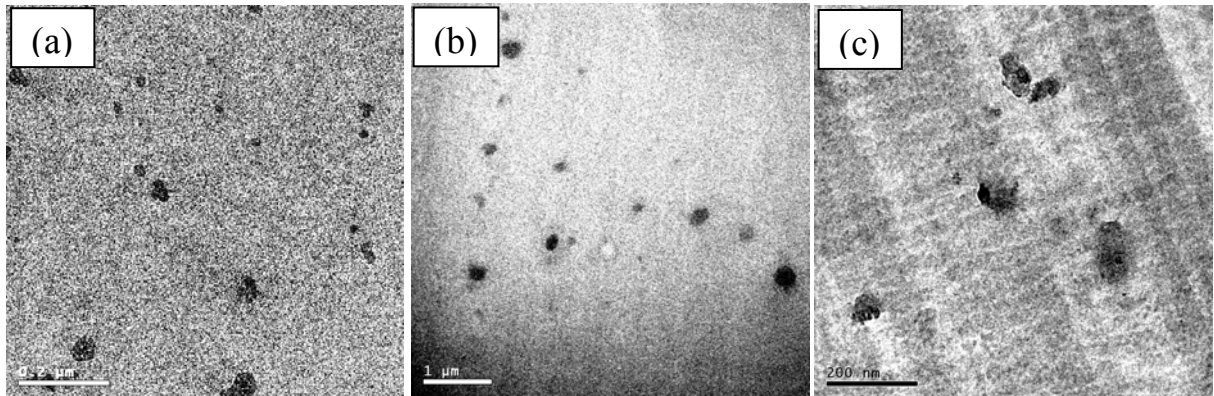


圖 4-4-5 PI/TiO<sub>2</sub>-5 wt%混成薄膜之TEM圖

(a) ODPA/m-DDS；(b) ODPA/p-DDS；(c) 6FDA/m-DDS

圖 4-4-5 為三種不同聚亞醯胺結構之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜之TEM圖，其Ti(OBu)<sub>4</sub>的添加量為5 wt%。其中(a)為ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜，所形成之TiO<sub>2</sub>粒子尺寸大小介於10~50 nm範圍內，其平均大小約為27 nm；(b)為ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜，其所產生之TiO<sub>2</sub>粒子尺寸範圍在100~280 nm，平均大小約165 nm；(c)為6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜，所生成之TiO<sub>2</sub>粒子大小範圍介於22~82 nm內，其平均大小約56 nm左右。並且從圖 4-4-5 可觀察到，本實驗所製備的PI/TiO<sub>2</sub>-5 wt%混成薄膜，所形成的TiO<sub>2</sub>粒子皆均勻地分散於PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中。

表 4-4-1 為添加 5 wt%  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  的三種不同系統之 PI/ $\text{TiO}_2$  混成薄膜，其所形成的  $\text{TiO}_2$  粒子平均粒徑大小。由圖 4-4-5 及表 4-4-1 中可以很明顯地發現到三種不同結構之聚亞醯胺混成薄膜系統中，若所使用的雙胺單體為 p-DDS 者，即 ODPA/p-DDS 系統，其所生成的  $\text{TiO}_2$  粒子大小明顯地比使用 m-DDS 之雙胺單體系統來的大許多，即其粒徑大小為 ODPA/m-DDS 系統的 6 倍大以及是 6FDA/m-DDS 系統的 3 倍大。這是因為 p-DDS 為對位(Para-)且具有高對稱性結構的雙胺單體，故使聚亞醯胺結構對稱性高，並且使高分子之間容易堆疊(Packing)緊密，降低自由體積；若選擇間位(Meta-)結構的雙胺單體，即 m-DDS，其高分子間不易堆疊緊密，造成自由體積增加。當自由體積較小時，較不容易將  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  之前驅物分散得非常均勻，容易有聚集現象產生，而使得所形成的  $\text{TiO}_2$  粒子粒徑較大；當自由體積較大時， $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  之前驅物較易分散得均勻，聚集現象不易發生，使得所形成的  $\text{TiO}_2$  粒子粒徑較小。

表 4-4-1 PI/ $\text{TiO}_2$ -5 wt% 混成薄膜其形成  $\text{TiO}_2$  粒子平均粒徑

Polyimide $\text{TiO}_2$	ODPA/m-DDS	ODPA/p-DDS	6FDA/m-DDS
平均粒徑 (nm)	27	165	56

## 4-5、介電特性之量測

由於聚亞醯胺的分子擁有許多苯環，而且在其苯環上的 C-N 以及 C-O 鍵存在著偶極矩，又因為立體障礙之緣故，可將偶極矩以 X、Y、Z 軸方向來探討。其偶極矩由於立體障礙而抵消，故造成了聚亞醯胺擁有較低的介電常數【18】。

將所製備好之 ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS 以及 6FDA/m-DDS 不同系統的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜在頻率為 1 MHz 下，以 LCR Meter 測出其介電常數 (Dielectric constants,  $D_k$ ) 以及介電散逸因子 (Dielectric dissipation factors,  $D_f$ )。表 4-5-1 為聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之介電常數及介電散逸因子。所測得的介電常數範圍在 2.29~3.92；介電散逸因子範圍為 0.0078~0.0165。並由表 4-5-1 觀察到三種不同系統之 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜，其介電常數及介電散逸因子會隨著二氧化鈦含量的增加而變大，這除了是因為所添加的 TiO<sub>2</sub> 其本身的介電常數值較高之外(如：Anatase 相的介電常數為 48)【82】；另外也是因添加了 TiO<sub>2</sub>，而影響了吸水率、自由體積 (Free volume) 以及極化能力 (Polarizability) 所造成的。

表 4-5-1 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜之介電常數( $D_k$ )及介電散逸因子( $D_f$ )

TiO <sub>2</sub> Content	ODPA/m-DDS		ODPA/p-DDS		6FDA/m-DDS	
	$D_k$	$D_f$	$D_k$	$D_f$	$D_k$	$D_f$
0 wt%	3.11	0.0078	3.23	0.0144	2.29	0.0109
0.5 wt%	3.30	0.0083	3.42	0.0151	2.40	0.0119
1 wt%	3.36	0.0102	3.52	0.0165	2.63	0.0123
3 wt%	3.53	0.0111	3.73	0.0160	3.06	0.0144
5 wt%	3.73	0.0123	3.92	0.0154	3.19	0.0139

於此三種不同系統之聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜中，可觀察到隨著二氧化鈦含量增加至 5 wt%時，其介電常數皆有大幅的提升。在 ODPA/m-DDS 系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，其介電常數由 3.11 增加至 3.73，提升了 20 %；於ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，介電常數由原本的 3.23 增加至 3.92，提高了 21 %；而在 6FDA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，其介電常數從 2.29 提升至 3.19，增加了 39 %。

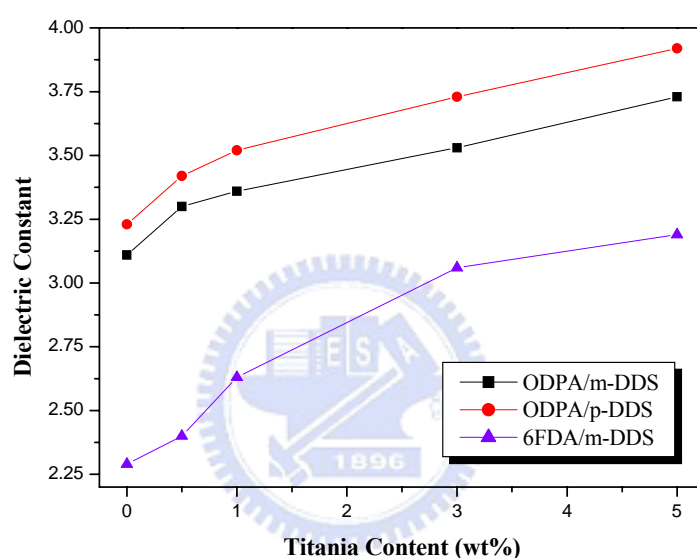


圖 4-5-1 PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之介電常數曲線圖

由圖 4-5-1 可發現到，利用非對稱結構之雙胺單體m-DDS製備出來的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜，其介電常數比對稱結構之雙胺單體p-DDS較低，這是因為自由體積增加所造成的。當高分子支鏈較多或是雙胺及雙酸酐單體結構為間位排列時，高分子間排列較不易堆疊緊密，故自由體積因此而增加，造成介電常數的降低。另外，在雙酸酐單體方面，以 6FDA單體所製備出的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之介電常數要比ODPA單體來的低許多，這是因為聚亞醯胺結構中的氟基團數增加，降低了聚亞醯胺的介電常數。

## 4-6、熱性質分析

### 4-6-1、熱重損失分析(TGA)

熱重分析是觀察在連續性的加熱過程中，樣品質量與溫度間之相對變化量，可提供材料的熱裂解溫度及質量變化資料。本實驗使用TGA對不同系統的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜作分析，來觀察隨著二氧化鈦含量的增加，PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之 5 wt%的重量損失溫度(T<sub>d</sub>)的變化。圖 4-6-1、圖 4-6-2 及圖 4-6-3 分別為ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS以及 6FDA/m-DDS不同系統的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之TGA圖，其結果將整理於表 4-6-1 中。

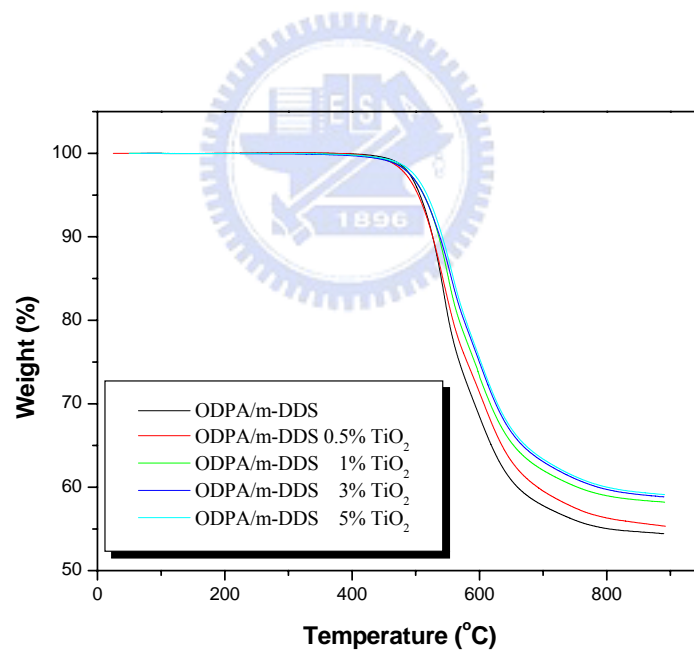


圖 4-6-1 ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之TGA圖

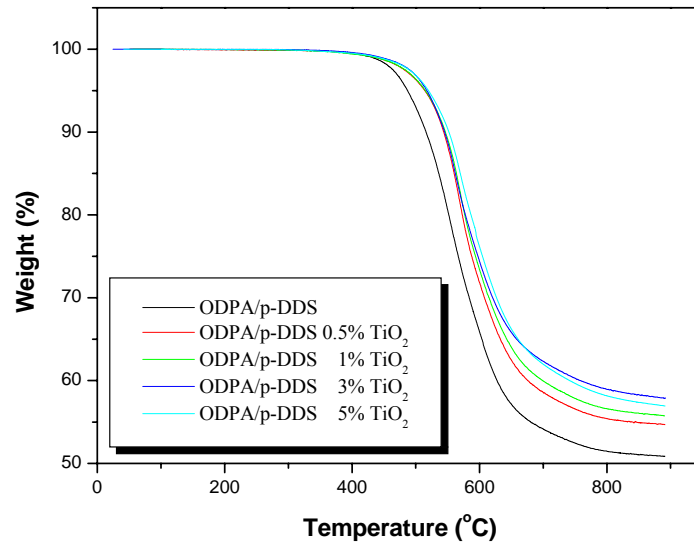


圖 4-6-2 ODPa/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之TGA圖

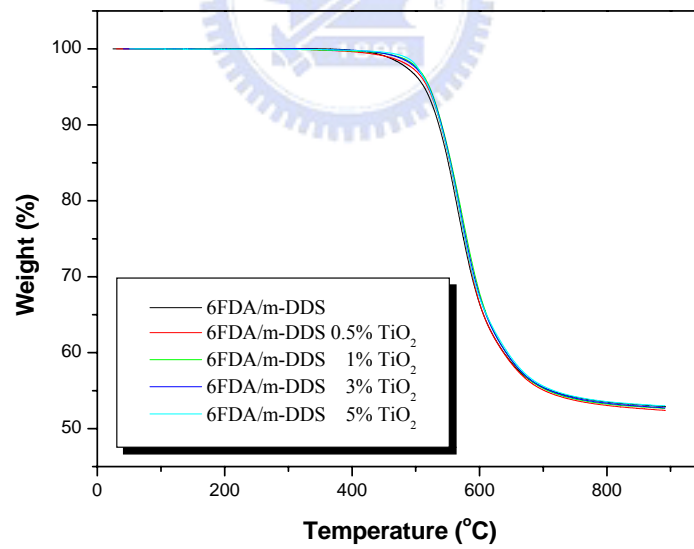


圖 4-6-3 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之TGA圖



從表 4-6-1 中可明顯的看出，三種不同系統的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之熱裂解溫度(T<sub>d</sub>)，皆會因二氧化鈦含量的增加而隨之增加。當TiO<sub>2</sub>含量增加至 5 wt%時，在ODPA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，其T<sub>d</sub>由 507 °C 提升至 519 °C，增加了 12 °C；於ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，T<sub>d</sub>由 488 °C增加至 521 °C，提升了 33 °C；而在 6FDA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，T<sub>d</sub>由 514 °C提升至 521 °C，提高了 7 °C。熱裂解溫度會隨著TiO<sub>2</sub>含量的增加而提高，這可能是因為有機高分子被網狀結構的無機氧化物糾纏保護著，而使整個混成薄膜之熱裂解溫度可提高。

此外，碳渣殘餘量(Char yield)也隨著TiO<sub>2</sub>含量的增加而增加，其主要是因為在 900 °C時，大部份的有機高分子早已裂解，少部份沒有形成交聯的無機氧化物亦被裂解，故剩下的殘餘量大部份為已形成交聯網狀的無機氧化物，因此在 900 °C時碳渣殘餘量會隨著無機氧化物的增加而增加。但由實驗得知，無添加二氧化鈦之聚亞醯胺在 900 °C時，碳渣殘餘量竟還有 52 %以上，其原因可能是因為在高溫下，樣品的表面會形成一層碳渣，即樣品被包附在碳渣裡面；而碳渣具有阻燃的效果，因此使得樣品不會在高溫下燃燒怠盡。

表 4-6-1 PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量

TiO <sub>2</sub> Content	ODPA/m-DDS		ODPA/p-DDS		6FDA/m-DDS	
	T <sub>d</sub> (°C)	Char Yield (%)	T <sub>d</sub> (°C)	Char Yield (%)	T <sub>d</sub> (°C)	Char Yield (%)
0 wt%	507	54.4	488	50.9	514	52.9
0.5 wt%	505	55.3	516	54.7	519	52.4
1 wt%	513	58.2	516	55.8	520	52.6
3 wt%	513	58.8	519	57.9	521	52.7
5 wt%	519	59.1	521	56.9	521	53.0

#### 4-6-2、熱機械分析(TMA)

本實驗是利用熱機械分析儀分析(TMA)，測量不同系統的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之熱膨脹係數(Coefficients of Thermal Expansion, CTE)，並觀察二氧化鈦含量對材料之熱膨脹係數的影響，本實驗之熱膨脹係數是以 50 °C 到 200 °C 兩點間的斜率求得。圖 4-6-4、圖 4-6-5 及圖 4-6-6 分別為 ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS 以及 6FDA/m-DDS 不同系統的 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜之 TMA 圖，其結果將整理於表 4-6-2 中。

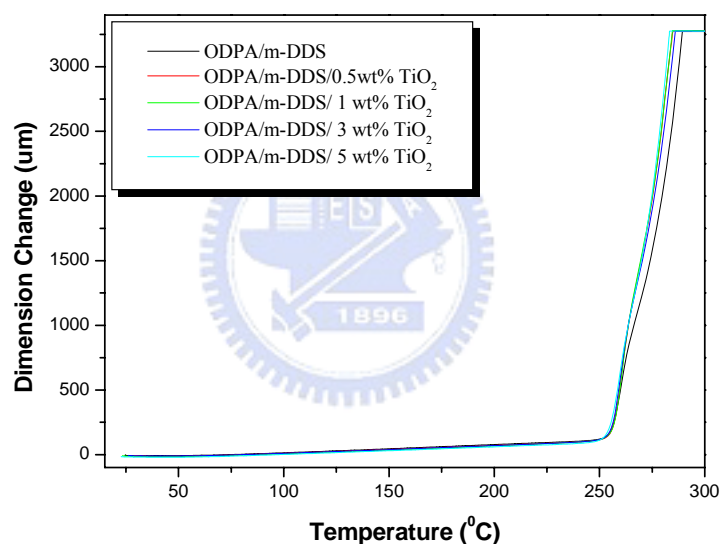


圖 4-6-4 ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之TMA圖

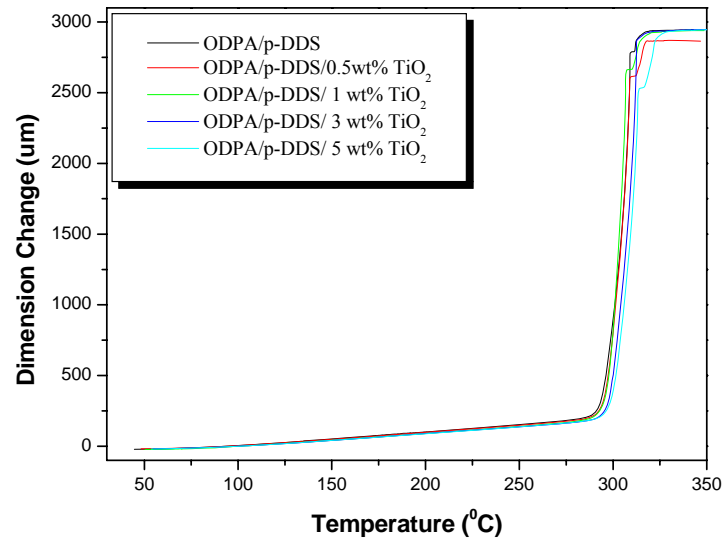


圖 4-6-5 ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之TMA圖

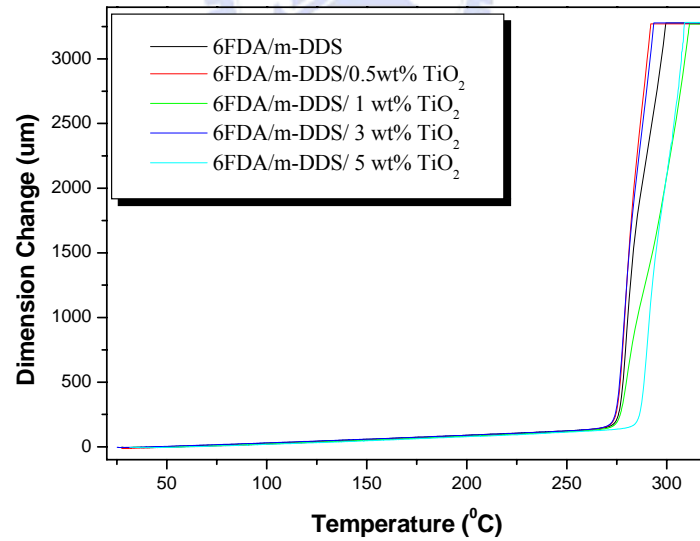


圖 4-6-6 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之TMA圖

從表 4-6-2 中可明顯的看出，在三種不同系統的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜中，隨著二氧化鈦含量的增加，薄膜的熱膨脹係數隨之降低，這可能是因為金屬與無機材料(TiO<sub>2</sub>)具有較低之熱膨脹係數所造成；另外，也有可能是因無機氧化物已形成交聯網狀的結構，而降低聚亞醯胺高分子主鏈之運動性【13】。當TiO<sub>2</sub>含量增加至 5 wt%時，ODPA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，其熱膨脹係數由 63.7 ppm/°C降至 59.3 ppm/°C，降低了 7 %；於ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，熱膨脹係數由 52.9 ppm/°C下降至 48.6 ppm/°C，降低了 8 %；而在 6FDA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，熱膨脹係數由 62.9 ppm/°C降低至 59.7 ppm/°C，下降了 5 %。

此外，由表 4-6-2 可發現到，雙胺單體若使用p-DDS者，所製備出來的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜，其熱膨脹係數會比使用m-DDS之雙胺單體系統來的低。這是因為p-DDS為高對稱性結構之雙胺單體，使聚亞醯胺結構對稱性高，並且使高分子之間容易堆疊緊密，而降低自由體積，因此造成熱膨脹係數較低。

表 4-6-2 PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之熱膨脹係數(CTE)

TiO <sub>2</sub> Content	Coefficients of thermal expansion (CTE) ( $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ )		
	ODPA/m-DDS	ODPA/p-DDS	6FDA/m-DDS
0 wt%	63.7	52.9	62.9
0.5 wt%	61.8	51.2	62.7
1 wt%	60.9	50.1	61.7
3 wt%	60.1	49.6	61.5
5 wt%	59.3	48.6	59.7

#### 4-7、動態機械分析(DMA)

動態機械分析儀(DMA)係利用高分子的黏彈性來測定玻璃轉移溫度( $T_g$ )，由於較為靈敏，因此與DSC或是TMA之 $T_g$ 比較，DMA所測得到的 $T_g$ 會較高。其原理是給予樣品一個動態應力(Dynamic stress)，使材料本身產生應力回應(Stress response)，所給予的應力為一週期波，利用此兩者應力的相角差(Phase angle)經由理論推導，可得材料本身隨溫度變化時彈性力與黏性力的變化關係，經由此一量測工具可得到三種主要的分析數據，即儲存模數(Storage modulus,  $E'$ )、損失模數(Loss modulus,  $E''$ )及散逸因子( $\tan\delta$ )。 $E'$ 代表材料本身的彈性能量； $E''$ 代表材料的黏性能量； $\tan\delta$ 為 $E''$ 與 $E'$ 的比值，代表著高分子的鬆弛行為(Relaxation)。由於高分子對於溫度的動態變化十分靈敏，分子支鏈的擾動或是分子鏈的滑動皆可造成 $E'$ 及 $E''$ 的變化。當溫度達到材料的玻璃轉移溫度時，聚合物的彈性迅速下降而黏性上升，使得 $\tan\delta$ 有一最大峰的出現，稱為 $\alpha$ -relaxation，此峰的最高點即為材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )，若聚合物支鏈有烷基等易轉動的懸掛基，則可能在較低溫處出現較小的鬆弛峰，稱為二級鬆弛(Secondary-relaxation)，DMA為測定材料的二級鬆弛行為最佳的熱分析儀器【83】。

#### 4-7-1、玻璃轉移溫度之量測

本研究係利用動態機械分析儀(DMA)來量測聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之玻璃轉移溫度( $T_g$ )。圖 4-7-1、圖 4-7-2 及圖 4-7-3 分別為 ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS 以及 6FDA/m-DDS 不同系統的 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜之  $\tan\delta$  圖，圖中  $\tan\delta$  會有一最大峰的出現，此峰的最高點即為材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )，並將所測得的  $T_g$  整理於表 4-7-1 中。

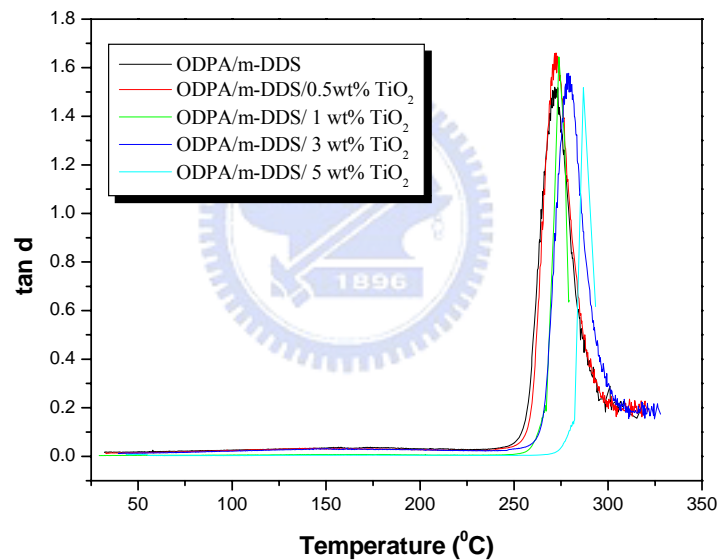


圖 4-7-1 ODPA/m-DDS 系統之 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜之  $\tan\delta$  圖

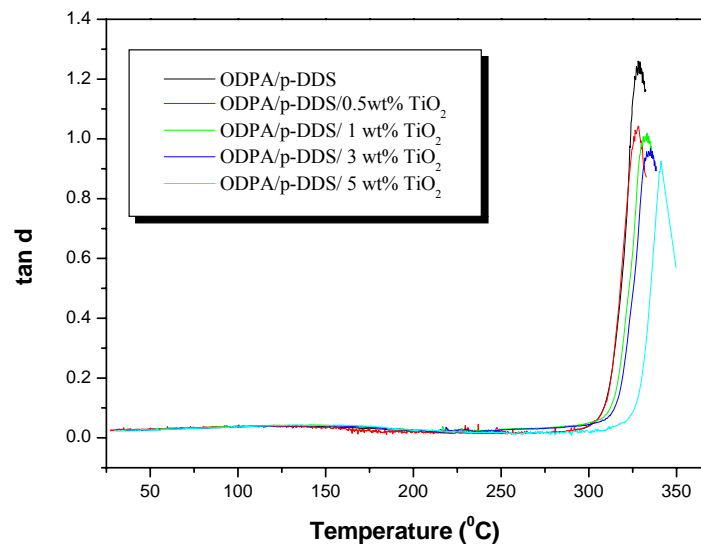


圖 4-7-2 ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之tanδ圖

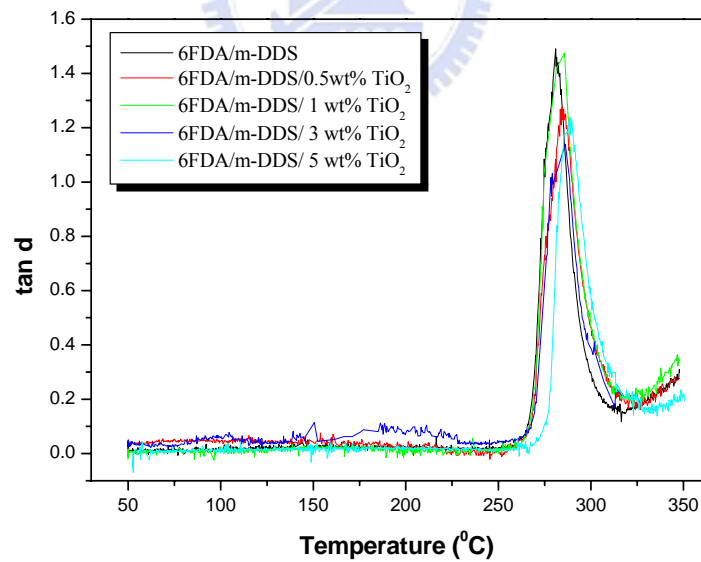


圖 4-7-3 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之tanδ圖

表 4-7-1 PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

TiO <sub>2</sub> Content	Glass Transition Temperature (T <sub>g</sub> ) (°C)		
	ODPA/m-DDS	ODPA/p-DDS	6FDA/m-DDS
0 wt%	271.6	328.1	281.0
0.5 wt%	272.4	329.0	284.5
1 wt%	273.9	333.1	285.7
3 wt%	279.1	335.3	286.1
5 wt%	286.9	341.0	288.5

從表 4-7-1 中可明顯的看出，三種不同系統的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)，會隨著TiO<sub>2</sub>含量的增加而隨之提升。當TiO<sub>2</sub>含量增加至 5 wt%時，ODPA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，其T<sub>g</sub>由 271.6 °C增加至 286.9 °C，提升了 6 %；於ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，T<sub>g</sub>由 328.1 °C提升至 341 °C，增加了 4 %；而在 6FDA/m-DDS系統的PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，T<sub>g</sub>由 281 °C提升至 288.5 °C，增加了 3 %。因此PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜隨著二氧化鈦含量的增加，其T<sub>g</sub>會有上升的現象，這可能是因為添加螯合劑，使得有機高分子和無機物之間有很強的鍵結，不易打斷；或當少量的無機材料粒子(TiO<sub>2</sub>)填充於聚亞醯胺材料內，因有機材料與無機材料之相容性良好，使得聚亞醯胺高分子結構更加緊密，因而限制了高分子主鏈之移動或轉動的空間【17、18】。



#### 4-7-2、儲存模數之量測

圖 4-7-4、圖 4-7-5 及圖 4-7-6 分別為ODPA/m-DDS、ODPA/p-DDS以及 6FDA/m-DDS不同系統的PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜利用DMA所測得的機械性質-儲存模數(Storage modulus)圖，並將不同系統的聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜在 50 °C 時的儲存模數整理於表 4-7-2 中。

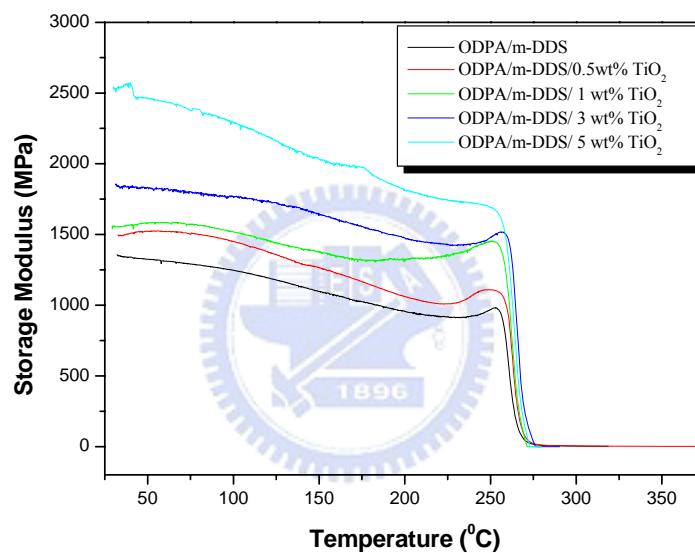


圖 4-7-4 ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之儲存模數圖

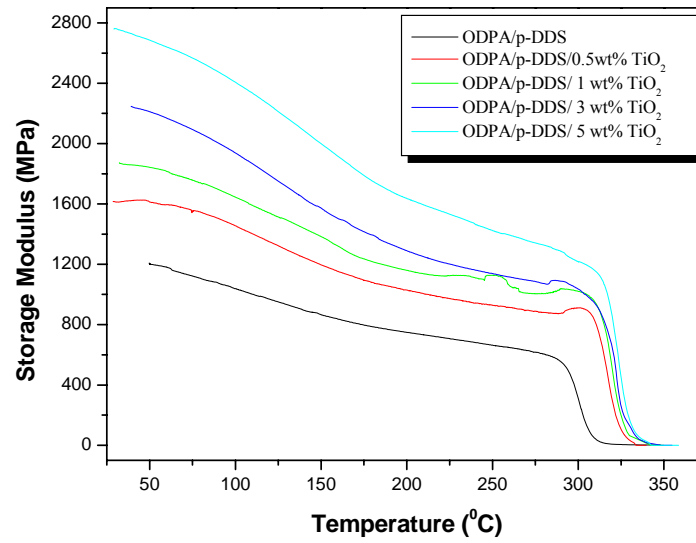


圖 4-7-5 ODPa/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之儲存模數圖

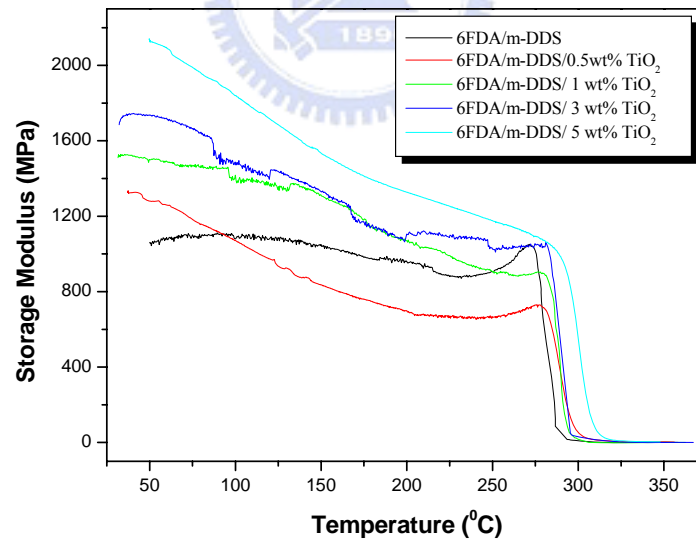


圖 4-7-6 6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之儲存模數圖

表 4-7-2 PI/TiO<sub>2</sub>奈米混成薄膜之儲存模數(於 50 °C)

TiO <sub>2</sub> Content	Storage Modulus (E') (MPa)		
	ODPA/m-DDS	ODPA/p-DDS	6FDA/m-DDS
0 wt%	1326	1204	1074
0.5 wt%	1522	1613	1281
1 wt%	1580	1843	1503
3 wt%	1830	2211	1725
5 wt%	2463	2685	2111

從表 4-7-2 中可以發現到，儲存模數會隨著二氧化鈦含量的增加，其儲存模數(Storage modulus, E')亦隨之提升。當TiO<sub>2</sub>含量增加至 5 wt%時，ODPA/m-DDS 系統的 PI/TiO<sub>2</sub> 混成薄膜中，其 E' 由 1326 MPa 增加至 2463 MPa，提升了 86 %；於ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜中，E' 由 1204 MPa 提升至 2685 MPa，增加了 123 %；而在 6FDA/m-DDS 系統的 PI/TiO<sub>2</sub> 混成薄膜中，E' 由 1074 MPa 提升至 2111 MPa，增加了 97 %。因此 PI/TiO<sub>2</sub> 奈米混成薄膜隨著二氧化鈦含量的增加，其機械強度-儲存模數 E' 有增強的趨勢，這主要是因為鋼硬的無機交聯骨架和聚亞醯胺分子之間產生很強的界面作用力，隨著TiO<sub>2</sub>的增加，其無機交聯之骨架會越細密，故可提升機械強度。

## 第五章

### 結 論

本論文利用乙醯丙酮(Acetylacetone)作為無機氧化物TiO<sub>2</sub>前驅體Ti(OBu)<sub>4</sub>之螯合劑，藉由鈦烷氧化物與乙醯丙酮形成錯合物，來降低鈦烷氧化物之水解縮合速率，以達到均勻分散的效果。並利用溶膠-凝膠法，將Ti(OBu)<sub>4</sub>前驅物摻混於聚醯胺酸中，隨後在高溫下進行環化反應形成聚亞醯胺，並同時進行無機溶膠-凝膠反應，在聚亞醯胺中原位生成奈米無機陶瓷二氧化鈦。

經由SEM及TEM型態學的分析，本研究所製備之三種不同結構的聚亞醯胺混成薄膜系統中，ODPA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜其形成的TiO<sub>2</sub>粒子大小平均約為 27 nm；ODPA/p-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜為 165 nm；6FDA/m-DDS系統之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜則為 56 nm。故本實驗以m-DDS為單體所製備出之PI/TiO<sub>2</sub>混成薄膜系統，相較於p-DDS系統可形成粒徑較小的TiO<sub>2</sub>粒子，並且可以均勻分散於聚亞醯胺材料中。因此本實驗成功地製備出聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜。

此外，本研究亦成功地利用 6FDA、ODPA、m-DDS 及 p-DDS 等單體製備出光學透明度較高的聚亞醯胺複合材料。其中雙胺單體為 m-DDS 系統之透明性優於 p-DDS 系統之聚亞醯胺；雙酸酐單體則以 6FDA 系統透明性比 ODPA 系統較好。

介電特性方面，所測得的介電常數範圍在 2.29~3.92；介電散逸因子為 0.0078~0.0165。隨著增加TiO<sub>2</sub>之含量，可將聚亞醯胺薄膜之介電常數提升 20~40 %；但散逸因子亦會增加。其中以 6FDA/m-DDS系列擁有較低的介電常數，其值介於 2.29~3.19 範圍內。

於熱性質部份，熱裂解溫度(T<sub>d</sub>)範圍在 488~521 °C 內；玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)則在 271~341 °C 範圍內，而且T<sub>d</sub>及T<sub>g</sub>會因TiO<sub>2</sub>含量的增加隨之增加，並可提升 10~30 °C。

熱膨脹係數可藉由添加TiO<sub>2</sub>來降低，最高可降低 10 % 左右，其中又以 ODPA/p-DDS擁有較低的熱膨脹係數，其值約為 48.6 ppm/°C。

在機械強度方面，聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜之儲存模數亦會隨著TiO<sub>2</sub>的增加而有所提升，可將機械強度增強 86~123 %。

綜觀所測得之材料性質，於機械性質、熱性質等，均隨著無機物TiO<sub>2</sub>的含量增加，其性質有所提升。這是因為二氧化鈦均勻分散於聚亞醯胺中，使得聚亞醯胺有更多機會與二氧化鈦產生作用力，因此較不易產生相分離的現象，使得聚亞醯胺高分子結構更加緊密，故增加材料的韌性，並限制高分子鏈之移動或轉動空間，因而使熱裂解溫度、玻璃轉移溫度以及機械性質均有提升，並降低熱膨脹係數。

## 第六章

---

### 參考文獻

- 【1】 F. Hide, K. Nito, and A. Yasuda, *Thin Solid Films*, 240, P.157, **1994** ◦
- 【2】 J. Wen, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, 8, P.1667, **1996** ◦
- 【3】 J.E. Mark, *Polym. Eng. Sci.*, 36, P.2905, **1996** ◦
- 【4】 K.G. Sharp, *Adv. Mater.*, 10, P.1243, **1998** ◦
- 【5】 H. Schmidt, H. Wolter, *Jour. Non-Cryst. Solids*, 121, P.428, **1990** ◦
- 【6】 C.J. Wung et al., *Polymer*, 32, P.604, **1991** ◦
- 【7】 M. Smaihi et al., *J. Membrane Sci.*, 116, P.211, **1996** ◦
- 【8】 M. Yoshida, P.N. Prasad, *Chem. Mater.*, 8, P.235, **1996** ◦
- 【9】 W. Que et al., *Thin Solid Films*, 358, P.16, **2000** ◦
- 【10】 L.H. Lee, W.C. Chen, *Chem. Mater.*, 13, P.1137, **2001** ◦
- 【11】 L. Li et al., *Mater. Chem. and Phys.*, 74, P.210, **2002** ◦
- 【12】 P.C. Chiang, W.T. Whang, *Polymer*, 44, P.2249, **2003** ◦
- 【13】 P.C. Chiang et al., *Thin Solid Films*, 447-448, P.359, **2004** ◦
- 【14】 C.E. Sroog., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 11, P.161, **1976** ◦

- 【15】 M.K. Ghosh, K.L. Mittal, *Polyimides :Fundamentals and Applications*, Maecel Dekker, New York, P.7, **1996** 。
- 【16】 蔡美慧, 聚亞醯胺/苯取代矽石混成奈米材料的製備和特性研究, 國立交通大學, 博士論文, **2001** 。
- 【17】 莊燕鈴, 聚亞醯胺/蒙脫土及聚亞醯胺/二氧化鈦奈米複合材料之製備與特性研究, 私立中原大學, 碩士論文, **2003** 。
- 【18】 莊金木, 聚亞醯胺/二氧化鈦複合材料之製備與特性研究, 私立中原大學, 碩士論文, **2005** 。
- 【19】 廖建勳, 塑膠資訊, 17, **1998** 。
- 【20】 廖建勳, 塑膠資訊, 22, **1998** 。
- 【21】 郭文法, 工業材料, 125, **1997** 。
- 【22】 H. Gleiter, *Progree in Mater. Sci.*, 33, P.233, **1989** 。
- 【23】 廖建勳, 工業材料, 125, **1997** 。
- 【24】 蔡宗燕, 化工資訊, 2, **1998** 。
- 【25】 G.R. Brubaker, *Corrosion Chemistry*, **1979** 。
- 【26】 Y. Wang, N. Herron, *Solid State Commun.*, 77, **1991** 。
- 【27】 S.P. Armes, S. Gottesfeld, and J.G. Berry, *Polymer*, 32, **1991** 。
- 【28】 S.K. Kobayashi, T. Saegusa, *Chem.*, 64, P.1, **1992** 。
- 【29】 M. Nandi et al., *Chem. Mater.*, 3, P.201, **1991** 。

- 【30】 N. Yoda, H.J. Hiramoto, *Macromol. Sci. Chem.*, 3, P.1641, **1984**。
- 【31】 H.F. Mark et al., *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Maecel Dekker, New York, P.364, **1987**。
- 【32】 M.T. Bogert, R.R. Renshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 30, P.1140, **1908**。
- 【33】 W.M. Edwards, I.M. Robinson, *U.S. Pat.*, 2710853, **1955** ; *U.S. Pat.*, 2712543, **1955**。
- 【34】 顏慶山, 全芳香族聚醯亞胺的加工與應用, *高分子工業雜誌*, 77 期, P.73, **1998**。
- 【35】 張靖霖, 軟板製程技術與應用全覽, *亞洲智識*。
- 【36】 金進興, 聚亞醯胺與電子構裝, *工業材料*, 114 期, P.118, **1996**。
- 【37】 A.Y. Ardashnikov, I.Y. Kardash, and A.N. Pravednikov, *Polym. Sci. USSR*, 13, P.2092, **1971**。
- 【38】 李東霖, 耐高溫 ITO/聚亞醯胺透明塑膠基板的製備, 國立成功大學, 碩士論文, **2005**。
- 【39】 C.E. Sroog et al., *J. Polym. Sci. Part A*, 3, P.1373, **1965**。
- 【40】 M.K. Ghosh, K.L. Mittal, *Polyimides :Fundamentals and Applications*, Maecel Dekker, New York, P.15, **1996**。
- 【41】 Y.J. Kim et al., *Macromolecules*, 26, P.1344, **1993**。
- 【42】 V.M. Svetlichnyi et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Eng. Transl.)*, 237, P.63, **1977**。



- 【43】 王淑慧,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /聚亞醯胺混成膜之製備及其特性研究, 國立交通大學, 碩士論文, **2001**。
- 【44】 G.M. Bower, L.W. Frost, *J. Polym. Sci. Part A*, 1, P.3135, **1963**。
- 【45】 D. Wilson, H.D. Stenzenberger, and P.M. Hergenrother, *Polyimides*, Blackie, Glasgow, **1990**。
- 【46】 W. Volksen, *Advances in Polymer Science*, 117, P.112, **1993**。
- 【47】 陳良湘, PI-doping  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 複合薄膜介電層之合成與物理性質之分析及有機薄膜電晶體元件製作, 國立交通大學, 碩士論文, **2005**。
- 【48】 G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw, *Macromolecules*, 27, P.3642, **1994**。
- 【49】 C. Auman et al., *Polymer*, 36, P.651, **1995**。
- 【50】 A.K. St. Clair, *U.S. Pat.*, 5338826, **1994**。
- 【51】 A.K. St. Clair, T.L. St. Clair, *U.S. Pat.*, 4603061, **1986**。
- 【52】 W.A. Feld, B. Ramalingam, and F.W. Harris, *J. Polym. Sci. Part A*, 21, P.319, **1983**。
- 【53】 A.K. St. Clair, T.L. St. Clair, and K.I. Shevket, *Proceedings of the Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, 51, P.62, **1984**。
- 【54】 A.K. St. Clair, W.S. Slempe, *SAMPE J.*, 21, P.28, **1985**。

- 【55】 G.C. Eastmond, J. Paprotny, and R.S. Trwin, *Macromolecules*, 29, P.1382, **1996**。
- 【56】 P.M. Hergenrother et al., *Polymer*, 46, P.5077, **2002**。
- 【57】 W.G. Kim, A.S. Hay, *Macromolecules*, 28, P.371, **1993**。
- 【58】 R. Giesa et al., *J. Polym. Sci. Part A*, 31, P.141, **1993**。
- 【59】 T. Matsumoto, *Macromolecules*, 32, P.4933, **1999**。
- 【60】 W. Volksen et al., *React. Funct. Polym.*, 30, P.61, **1996**。
- 【61】 E. Schab-Blacierzak et al., *Euro. Polym. J.*, 38, P.423, **1996**。
- 【62】 林金雀, 聚醯亞胺薄膜全球市場及應用現況, *化工資訊*, 13, P.58, **1999**。
- 【63】 林金雀, 聚醯亞胺樹脂在電子產業之應用, *化工資訊*, 13, P.29, **1999**。
- 【64】 H. Dislich, *Ber. Glastechn.*, 1, P.44, **1971**。
- 【65】 T. Saequsa, *J. Macromol. Sci. Chem. Part A*, 28, P.817, **1991**。
- 【66】 L.L. Beecroft, N.A. Johnen, and C.K. Ober, *Polym. Advan. Tech.*, 8, P.289, **1997**。
- 【67】 馬振基, 奈米材料科技原理與應用, Chapter 4, P.4-80。
- 【68】 C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Chapter 3。
- 【69】 D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Guar, *Metal alkoxides*, Academic London, **1978**。

- 【70】 F. Ribot, P. Toledano, and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 3, P.759, **1991**。
- 【71】 D.C. Bradley, R. Gaze, and W. Wadlaw, *J. Chem. Soc.*, P.721, **1955**。
- 【72】 S. Minami, Tishino, *Technol. Rept. Osaka. Univ*, 3, P.357, **1953**。
- 【73】 M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non-Crystalline Solids*, 100, P.16, **1998**。
- 【74】 S. Doeuff et al., *J. Non-Crystalline Solids*, 89, P.206, **1987**。
- 【75】 H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapter 18, John Wiley & Sons Inc., **1975**。
- 【76】 A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics : materials properties applications*, Chapman & Hall, P.16-82, **1990**。
- 【77】 吳朗, 電子陶瓷, Chapter 2, 全欣科技圖書。
- 【78】 呂紹臺, 高分子-黏土奈米複合材料的製備與其介電特性之研究, 私立中原大學, 碩士論文, **2003**。
- 【79】 H.W. Wang et al., *J. of Applied Polymer Science*, 92, P.2402, **2004**。
- 【80】 丁孟賢, 何天白, 聚醯亞胺新型材料, 科學出版社, **1998**。
- 【81】 M. Yoshida et al., *J. of Mater. Sci.*, 32, P.4047, **1997**。
- 【82】 R.J.H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, **1968**。
- 【83】 邱致銘, 可溶性聚亞醯胺/二氧化矽奈米複合材料之合成與性質研究, 國立成功大學, 碩士論文, **2003**。