

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

含矽氧烷與亞醯胺的新型氰酸酯之合成與性質研究

Synthesis and Properties of Novel Cyanate Ester Containing
Siloxane and Imide Groups

研究生：施宏旻

指導教授：林木獅 博士

中華民國 九十五年 五月

含矽氧烷與亞醯胺的新型氰酸酯之合成與性質研究

Synthesis and Properties of Novel Cyanate Ester Containing
Siloxane and Imide Groups

研究生：施宏旻

Student : Hung-Min Shih

指導教授：林木獅 博士

Advisor : Dr. Mu-Shih Lin

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in
Applied Chemistry
May 2006
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十五年 五月

含矽氧烷與亞醯胺的新型氰酸酯之合成與性質研究

研究生：施宏旻

指導教授：林木獅 博士

國立交通大學 應用化學研究所

摘要

本研究成功合成含矽氧烷與亞醯胺的氰酸酯，利用此新型氰酸酯硬化劑與商用 diglycidyl ether of bisphenol A (Epon828) 依不同當量比進行交聯。這些不同的配方比例可做出四組交聯產物。以動態DSC和FT-IR研究其交聯行為，熱機械性質則以TGA，TMA和DMA進行分析。動態DSC和FT-IR探討的結果，證明環氧樹脂與氰酸酯的反應機構，並在反應中生成 oxazolidinone。由於氰酸酯含有矽氧烷與亞醯胺基，使得材料保有相當高的玻璃轉移溫度(T_g)並且提高熱穩定性。交聯產物中含有矽氧烷，而達到增韌的效果。TMA的分析，氰酸酯當量比例增加，使得熱膨脹係數降低，而有較佳的尺寸安定性。另一方面，導入矽氧烷的氰酸酯硬化劑與環氧樹脂在交聯後的四組試片其介電常數皆在 3.7-4.0 左右，與傳統的環氧樹脂 4.6 相比，確實達到改質的效果。

Synthesis and Properties of Novel Cyanate Ester Containing Siloxane and Imide Groups

Student : Hung-Min Shih

Advisor : Dr. Mu-Shih Lin

Instituted of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Cyanate ester containing siloxane and imide groups were synthesized. Various equivalent ratios of Epon828/cyanate ester for 1/1, 1/0.8, 1/0.6 and 1/0.4 were mixed and cured to give four cross-linked materials. Curing behavior was studied by dynamic DSC and FT-IR. Thermal mechanical properties were measured with TGA, TMA and DMA. Experimental evidence as investigated by dynamic DSC and FT-IR shows that curing reaction between epoxy and cyanate ester results in the production of oxazolidinone. The cured materials not only showed good T_g and thermal stability but also were toughened by siloxane group. TMA analyses showed that Epon828/cyanate ester = 1/1 had lower CTE and good dimension stability. In addition, the cured materials with dielectric constant of 3.7-4.0 were lower than those of general epoxy resin with 4.6.

謝誌

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

感謝口試委員 黃華宗教授以及 李巡天博士能在百忙之中費心審查論文並給予批評指教，提供作學問的金玉良言。

感謝學長 李巡天給予我實驗上諸多的指導與幫忙。感謝學長 王明偉在我對論文感到灰心的時候幫助我尋得另外的方向並給予指導。謝謝學長 李承智、林志浩、鄭榮安、黃俊豪、林育澍、蘇仁鴻、周毓棟在我低落的時候，不忘了幫我加油打氣並在實驗上提供寶貴的經驗及意見。同學吳和穎與學弟楊時韋一同在實驗室經歷許多的挫折與收穫，常常討論電動和 NBA 陪我度過許多歡樂的時光。還有隔壁學長 吳昶慶、廖永明、何敏碩謝謝你們陪我度過許多天將開始亮的夜晚，在實驗技巧及方法細心的指導，並在感情世界中為我授業及解惑。學長 龔亮仁與張晉彥謝謝你們來實驗室，讓休息室熱鬧不少。還有同學簡辰翰、袁茂川每到星期四就約我到校外吃飯，讓我更認識新竹有許多好玩的地方。同學劉偉伯不要中午才來作實驗。另外感謝這兩年來陪我度過許多日子的室友吳俊瑋、林信宏、蕭力碩、林士超、柯伯翰，人家說交大人的革命情感都在宿舍裡培養的，一點也沒錯，在寢室裡我們一起討論功課、哈拉，聊天聊到半夜兩點多，而這種氣氛是別間寢室所不能及的，有情有義拉。洋蔥、紅龍、肉粽、雅雅、木瓜、蝗蟲、眼鏡、佳樺、佳祥、志忠、恐龍妹、雅黎、夢秋、小邱、俊宏、忠平、婉瑜、進文、俊穎、阿桐，謝謝你們陪我一起度過所有開心或難過的時刻。對於一些曾幫助過我的人，在此一併獻上最深的謝意。

最後，感謝養育我、栽培我的父母和兩位姐姐 幸婷、幸青，在我生活及精神上給予我最大的支持與鼓勵，讓我在任何時候都可以沒有後顧之憂的完成我的學業，也讓我有堅持下去的勇氣與毅力。茲將這份得來不易的成果獻給我最愛的家人及關心我的朋友們。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝誌.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
Scheme 目錄.....	viii
第一章 緒論	1
1.1 前言.....	1
1.2 環氧樹脂.....	1
1.3 聚亞醯胺.....	6
1.4 矽氧烷.....	7
1.5 含矽氧烷之亞醯胺或環氧樹脂之補強材料文獻回顧.....	8
1.5.1 含亞醯胺基環氧樹脂相關文獻.....	8
1.5.2 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻.....	10
1.5.3 含矽氧烷環氧樹脂相關文獻.....	10
1.6 氰酸酯.....	11
1.6.1 氰酸酯的合成反應原理.....	13
1.6.2 氰酸酯與環氧樹脂的硬化反應機構.....	14
1.7 研究動機.....	16
第二章 實驗	17
2.1 藥品.....	17
2.2 儀器.....	17
2.3 實驗流程.....	19
2.4 合成流程.....	19
2.5 單體合成.....	20
2.6 環氧當量滴定.....	22
2.7 單體鑑定.....	23

2.8	交聯行為分析.....	24
2.9	交聯產物性質測試.....	25
第三章	結果與討論.....	27
3.1	結構鑑定.....	27
3.2	交聯行為研究.....	28
3.3	交聯產物性質研究.....	35
第四章	結論.....	46
參考文獻	47
附錄	51
自傳	64



表目錄

Table 1-1	General curing agent in electrical industries.....	3
Table 3-1	The maxium exothermic temperature of samples.....	29
Table 3-2	Curing conditions of samples.....	30
Table 3-3	Gel fraction results of samples.....	36
Table 3-4	Thermogravimetric analysis of samples.....	37
Table 3-5	Thermal expansion coefficients of samples.....	39
Table 3-6	Storage modulus and glass transition temperature of samples.....	41
Table 3-7	DMA results (Peak Height and Area of Tan δ) of samples.....	42
Table 3-8	Dielectric constant and dissipation factor of samples.....	45



圖目錄

Figure 1-1	Curing reaction of three curing agent.....	4
Figure 3-1	Dynamic DSC thermograms for samples showing exothermic peaks during curing reactions.Epon828/cyanate ester = A (1/0.4), B (1/0.6), C (1/0.8), D (1/1), E (0/1).....	30
Figure 3-2	IR spectrum overlap of sample D cured at 120 °C.....	33
Figure 3-3	IR spectrum overlap of sample D cured at 190 °C.....	33
Figure 3-4	IR spectrum overlap (standard ν CH ₃ = 2961 cm ⁻¹) of sample D cured at 120 °C.....	34
Figure 3-5	IR spectrum overlap (standard ν CH ₃ = 2961 cm ⁻¹) of sample D cured at 190 °C.....	35
Figure 3-6	TGA thermograms of samples.....	38
Figure 3-7	TMA thermograms of samples.....	40
Figure 3-8	Storage modulus of samples.....	42
Figure 3-9	Loss modulus of samples.....	43
Figure 3-10	Tan δ of samples.....	44



Scheme 目錄

Scheme 2-1	Flow chart.....	19
Scheme 2-2	Synthesis of monomers.....	19



第一章 緒論

1.1 前言

近年來電子工業蓬勃發展，在半導體元件高密度化、高頻化、高速化的發展趨勢下，封裝材料也必須朝著小型化、細線化和多層化發展。於是各國競相投入半導體技術的研發和構裝技術改良，積極尋找新一代的封裝材料。

好的封裝材料是決定構裝技術成敗的主因。隨著半導體製程越來越高的要求，具有耐熱性、抗濕性、強韌性、低應力、強黏度、低介電及良好機械性質等新穎封裝材料將成為主要課題。為尋求較高耐熱性、較低介電常數，較佳接著性及增韌效果，本研究以製備含矽氧烷與亞醯胺的氰酸酯為主，並探討其特性，以評估其做為 IC 封裝與印刷電路板的優缺點。

1.2 環氧樹脂

環氧樹脂(epoxy resin)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。其定義為，在一個分子中含有兩個或兩個以上由兩個碳和一個氧之環氧基三圓環結構所組成的環氧化合物。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、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 1-1^[1]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，Figure 1-1^[2]列舉出三種常見環氧樹脂硬化反應。

Table 1-1 General curing agent in electrical industries

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

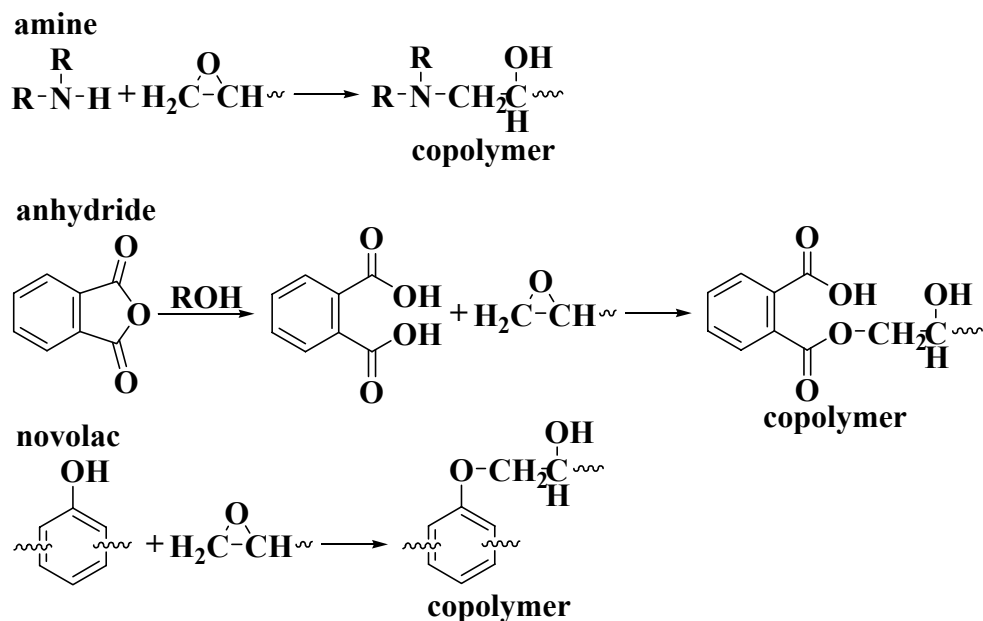


Figure 1-1 Curing reaction of three curing agent.

由於環氧樹脂具有接著、防蝕及成形等機能^[3-5]，且成形時無小分子產生，易加工，其固化物不具毒性，且具耐化學性，尺寸安定性，低收縮率，優異的黏著、機械、耐熱及電氣等性質，因此具有廣泛的用途。現今主要應用於塗裝材料、電絕緣材料、積層物構造材料、土木建築材料及接著劑等，也在先端科技領域，如航太，電子及複合材料展開其廣泛的用途。

常用的環氧樹脂為商業用 DGEBA，就分子結構/性質關係而言，DGEBA 分子結構中含有苯環結構，因而具有良好的耐熱性，同時亦有醚基，因此具有化學試劑抵抗性，而主鏈中的氫氧基，則使樹脂具有良好的接著性。而分子末端的環氧基所具有高活性，使其亦有高度反應性。

近年來國內電子、資訊工業蓬勃發展，應用於電子領域的環氧樹脂

越來越多樣化，其中已印刷電路(PCB)用量最高，其次為電子封裝材方面的應用。由於新一世代的半導體製程，對封裝材料的性質要求越來越高，物理性質方面應具高耐熱性、高抗濕性、高強韌性、低應力化、低黏度、低介電及快速硬化等，因此尋找新一代環氧樹脂材料乃刻不容緩。

現今針對環氧樹脂改質的研究十分熱絡，除了改變環氧樹脂自身的結構、使用各種硬化劑或是加入稀釋劑^[2-6](降低黏度、改善加工性、耐衝擊性、提升電學性質或耐藥性)和可撓性賦予劑^{[6] [7]}(改善環氧樹脂硬化物脆性增加彈性和韌性、薄膜產物的可撓性、減少硬化時產物的放熱與收縮；但易降低電學性質、耐溶劑性、耐熱性)，也可以選擇加入其他填充劑^[6](增進樹脂加工時的流動性、減少硬化過程的發熱、延長可用時間、減低熱膨脹係數改善熱傳導)。例如在 1996 年時Skourlis與Mccullough^[8]利用 DGEBA 型態的環氧樹脂與雙胺類硬化劑，控制聚合物前趨物不同的分子量以及改變雙胺硬化劑的相對比例，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。

而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。

1.3 聚亞醯胺^[9]

大多數的高強度與耐熱材料，皆因成膜性的問題，在未達實用階段就已消失，而聚亞醯胺(polyimide；PI)即為少數未被淘汰的耐熱性材料之一。一般於較高溫上應用之聚亞醯胺，專指主鏈上含有大量芳香環和亞醯胺環的芳香族聚亞醯胺(aromatic polyimide)。

PI 的發展最早可追溯至 1908 年，Bogert 和 Renshaw 首先發現 4-胺基鄰苯二甲酐和 4-胺基鄰苯二甲酯進行分子內熔融聚縮合反應可得。1950 年代中期，杜邦首先發展出聚亞醯胺專利之後，許多的大廠開始投入 PI 的應用與研發。在 1960 年代已有商品的聚亞醯胺用於電子工業上。1980 年 IBM 將聚亞醯胺引入 IC 半導體構裝應用領域，使聚亞醯胺正式進入電子材料的殿堂。



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，在整體材料或界面間容易發生缺陷，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。

1.4 矽氧烷

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 455 KJ/mol，比起 C-C 鍵的 346 KJ/mol 及 C-O 鍵的 258 KJ/mol 都強，使

得矽氧化合物較碳氧化合物有更高的熱穩定性。而矽氧鍵上的極性或部分離子特性，也使得矽原子上的甲基比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 T_g 偏低。另一方面由於Si-O鍵的距離為 0.64 nm，讓聚合物分子骨幹中的空間距離增加，造成骨幹更柔軟。

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

所以矽氧烷化合物是一個具有熱安定性、抗氧化性、良好的透氧性、電絕緣性、耐候性佳及低應力化的材料，對於增韌環氧樹脂及降低內應力上發展極具潛力^[10-13]。

1.5 含矽氧烷之亞醯胺或環氧樹脂之補強材料文獻回顧

1.5.1 含亞醯胺基環氧樹脂相關文獻

由於聚亞醯胺^[14-17]中亞醯胺基的雜環部分使高分子主鏈有很高的剛硬性。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^[18-26]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^[18]首先合成二亞醯胺二酸，再接上環氧基，合成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^[19-20]分別以 pyromellitic dianhydride 及 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 為起始物，合成的環氧樹脂，同樣以二亞醯胺二酸進行聚合，分子量可達上萬。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^[21-22]合成的環氧樹脂，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 等人^[24-26]以 bicyclo [2, 2, 2,] oct-7-ene-tetracarboxylic dianhydride 為起使物，合成新的亞醯胺環氧樹脂，再分別以酸酐、芳香族二胺及芳香族三級胺為硬化劑進行交聯反應。結果發現以芳香族三級胺催化高溫自交聯有最高的 T_g ，至於以酸酐或芳香族二胺硬化者之 T_g 則相近，約介於 20-100 °C 之間。以 TGA 分析其耐熱性質，三者的 10 % 裂解重量損失溫度大都在 350 °C 以上。

1995 年，Serra^[26]再以 tetrahydrophthalic anhydride 為起始物，合成兩端

為脂肪環之環氧樹脂，以酸酐為硬化劑，在三級胺催化下，得到的交聯產物 T_g 為 100-200 °C，10 %裂解重量損失溫度約在 400 °C以上。

1.5.2 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻

1983 年 G. E. 公司的 Ryang 及 Eddy 等人^[27-33]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^[34]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。

Tesoro 等人^[34]於 1987 年合成不同分子量之 poly(dimethylsiloxane) diamines，並與 3, 3', 4, 4'- benzophenone tetracarboxylic dianhydride 進行亞醯胺化，聚合成如下結構 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， T_g 則在 100 °C 左右，TGA 起使裂解溫度在 460 °C 以上。Copolymers 的 T_g 隨 poly(dimethylsiloxane) diamines 含量的不同而分佈在 215-268 °C 間，TGA 在 5 % 裂解重量損失溫度則在 480 °C 以上。

1.5.3 含矽氧烷環氧樹脂相關文獻

1992 年 Matsukawa 與 Hasegawa 等人^[1]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 T_g 、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^[8]利用DGEBA型態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^[2]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。同樣是1998時的一篇文獻，Shin及Ma合成脂肪族含矽氧烷四官能基環氧樹脂，以polyamine為交聯劑，硬化後 T_g 為 16°C ，並與DGEBA混合共交聯，成功達到增韌效果。

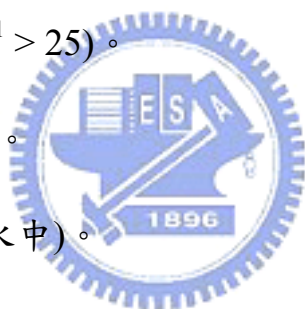
1.6 氰酸酯

在60年代時，Grigat，Martin及Jenson提出報告，成功合成穩定的芳香族氰酸酯，當時是利用酚系化合物與鹵化氰作用而得^[35]。1966年Bayer提出合成多官能基氰酸酯的專利，1976年Mobay (Bayer美國分公司)將之商業化，進入電子工業市場，但因不純物多、耐濕性低而逐漸淡出市場。1984年Allied宣稱經過六年研究終於發展出實用性的雙酚A型氰酸酯。1985年Hi-Tek polymer (後來被Rhone Poulenc於1989年購併)開發出商品代

號為Arocy的一系列產品。Dow Chemical發展出環脂鍊芳香族氰酸酯，以XU71787命名，可以當成低介電常數的積層樹脂。

氰酸酯的物性特徵如下^[36]：

1. 加成聚合反應，沒有負反應，降低缺陷。
2. 熱熔融可加工性。
3. 熱可交鍊性。
4. 低收縮性。
5. 高玻璃轉移溫度 T_g (260 ~ 290 °C)。
6. 低毒性(LD₅₀ rabbit kg⁻¹ > 25)。
7. 斷裂前延伸率 2 ~ 6 %。
8. 低吸濕性 1 ~ 3 % (沸水中)。
9. 良好的電氣性質。
10. 優異的耐熱性。



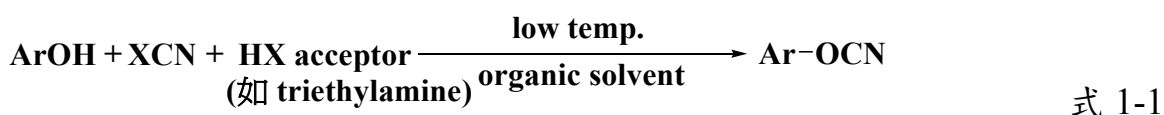
近年來，由於單一使用環氧樹脂有介電常數高，吸水性高等問題，無法應用於高速訊號的電器設備上。為了克服這些問題，許多學者將環氧樹脂加以改質^[37-38]，包括雙馬來醯亞胺-三氮雜苯(BT resin)，雙馬來醯亞胺(BMI)，酚醛樹脂等。根據前述所提到氰酸酯具有低介電常數、低吸濕率、優良的耐熱性及體積收縮率^[39-40]等特性，特別能滿足電子與航太工業的需求，故本研究結合環氧樹脂與氰酸酯，藉以改良環氧樹脂的缺

點。

在現有文獻中，Ohya^[41]結合兩者與玻纖布，高溫碳化後可製得高溫耐磨耗的煞車皮。Yokota^[42-43]利用兩者硬化後，可以得到耐熱性高、低收縮率的半導體膠和材料，介電常數為 3.05。若利用六氟雙酚A系氰酸酯，介電常數甚至可達到 2.71。Murayama^[44]發明了晶片粘著使用的銀膠，膠內成分包括了銀粉、環氧樹脂與氰酸酯，將矽晶片利用此膠固定於銅導線架上，測得粘著力 1830 g (350 °C)。J. Bauer與M. Bauer^[45]則對環氧樹脂與氰酸酯的反應機構，建立起動力學模式，可說是較完整的探討。

1.6.1 氰酸酯的合成反應原理

氰酸酯合成有四種方法^[46]。一般而言，以第一種方法較為常見，它是將多官能酚(phenol)和等當量的鹵化氰(cyanogen halide)在低溫下溶解於溶劑中，再加入三級胺當觸媒。此種方式會有微量的未反應酚及三氮雜苯(triazine)產生，而此種不純物會影響產物儲存的安定性。但因製程容易，為目前普遍使用的方法。本研究及採用此方法其反應式如式 1-1。

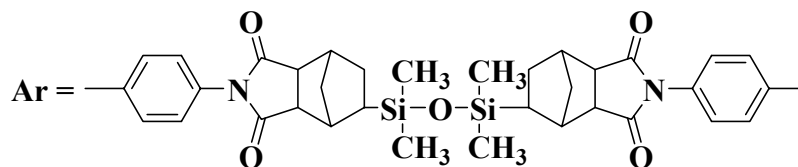


其反應機構如式 1-2 及式 1-3

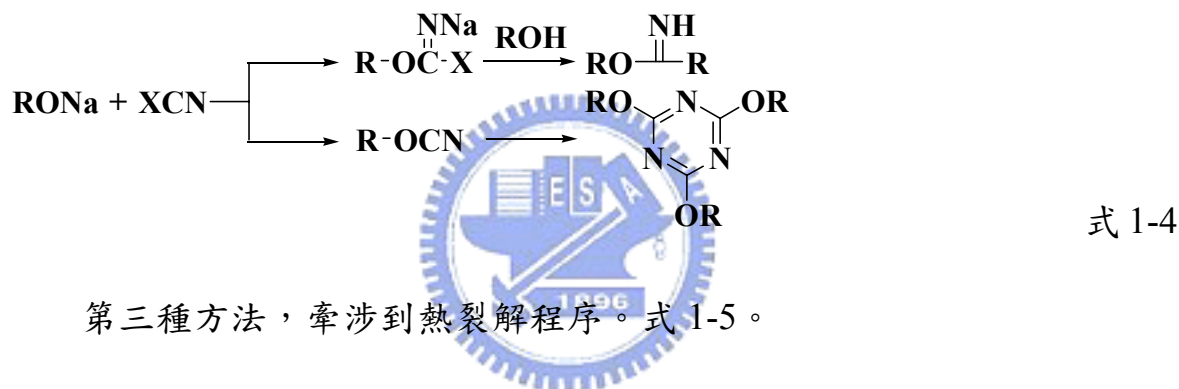




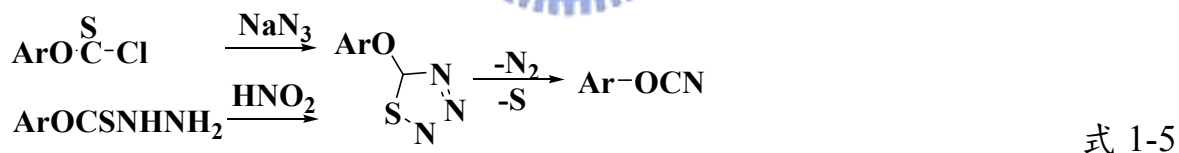
其中，Ar：



第二種方法，可得到較高純度的氰酸酯，將水溶性的苯酚鈉鹽與在水不互溶溶劑中的分散性氯化氰反應，以四級胺當觸媒，但製程較複雜。式 1-4。



第三種方法，牽涉到熱裂解程序。式 1-5。



第四種方法，通入溴氣在氰酸鉀水溶液中，然後加入含酚類的四氯化碳溶液，以四級胺為觸媒。式 1-6。



1.6.2 氰酸酯與環氧樹脂的硬化反應機構

環氧樹脂和氰酸酯共聚的反應，由Martin^[47]提出反應過程會生成oxazolidinone，Guku *et al.*^[48]以IR證明了oxazolidinone和isoxazole的存在。

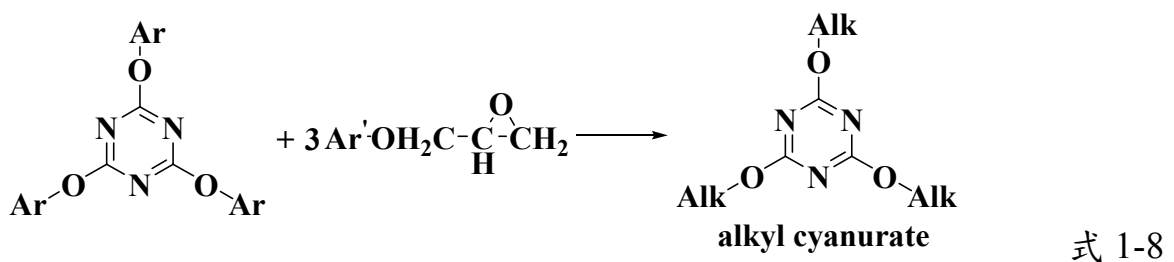
Shimp^[49] 使用 4-cumylphenyl cyanate (CPCy) 和 PGE，CPCy 比較接近 bisphenol A dicyanate 之 model compound，證明氰酸酯的三環化反應比環氧基消失更早發生，以及三氮雜苯是環氧樹脂和氰酸酯的反應中間時期產物。Bauer 等人^{[50][51]} 使用 4-chlorophenol cyanate (Cl. PCy) 和 phenyl glycidyl ether (PGE)，研究氰酸酯與環氧樹脂之間的反應，指出反應是多階段的。反應機構說明如下：

1. 氰酸酯本身先進行三聚合(trimerization, triazine)形成 aryl cyanurate。

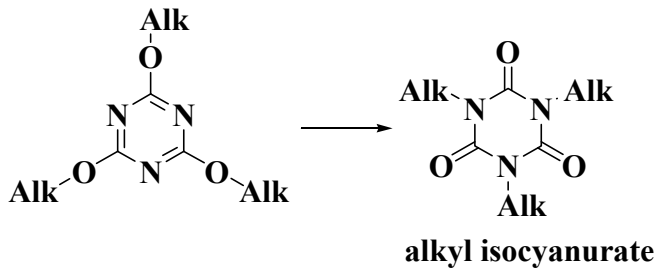
式 1-7。



2. aryl cyanurate 再與環氧樹脂進行插入反應(insertion)得到 alkyl cyanurate。式 1-8。



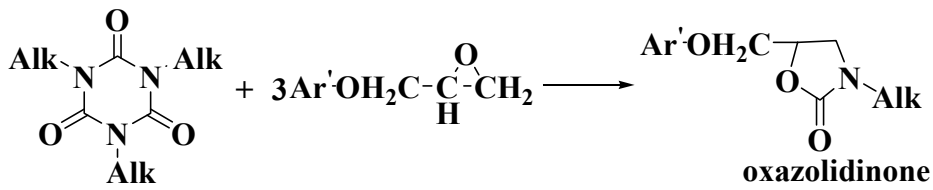
3. alkyl cyanurate 再重組(rearrangement)後得到 alkyl isocyanurate。式 1-9。



式 1-9

4. 環氧樹脂與 alkyl isocyanurate 進行開環重組(ring cleavage reformation)

得到 oxazolidinone。式 1-10。



式 1-10

1.7 研究動機

由於新一代的半導體製程，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，因此開發符合先進電子構裝封裝材料是刻不容緩的。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。

所以本研究將矽氧烷與亞醯胺導入至氰酸酯硬化劑中，期望藉由矽氧烷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特性與亞醯胺具有良好的耐熱性及機械性質，使得這樣的氰酸酯材料可達成符合先進覆晶電子構裝和高頻電路板基材的要求。

第二章 實驗

2.1 藥品

反應時所使用的 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。*N, N*-dimethyl-formamide 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。

- | | |
|---|-----------|
| 1. 5-norbornene-2, 3-dicarboxylic anhydride (nadic anhydride) | Acros |
| 2. tetramethyldisiloxane | Lancaster |
| 3. platinum-cyclovinyl-methylsiloxane complex | UCT |
| 4. 4-aminophenol | Lancaster |
| 5. toluene | Tedia |
| 6. <i>N, N</i> -dimethyl-formamide | Tedia |
| 7. benzene | Tedia |
| 8. acetone | Tedia |
| 9. triethylamine | Tedia |
| 10. cyanogen bromide | Tedia |
| 11. cobalt (III) acetylacetonate | Merck |
| 12. 4-nonyl phenol | TCI |
| 13. magnesium sulfate anhydride | Showa |
| 14. molecular sieve 0.4 nm | Merck |
| 15. chloroform-d + silver foil | TCI |



2.2 儀器

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)：

Nicolet Co. Avatar 380 FT-IR.，測試條件為resolution = 4 cm⁻¹。圖譜掃

描次數為 32 次，光譜的波數紀錄範圍為 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2. 核磁共振光譜儀(NMR)：

Varian Unity 300 MHz及Bruker DRX 500 MHz，以 CDCl_3 為溶劑，化學位移單位為 $\delta \text{ ppm}$ 。

3. 熔點測試機：MEL-TEMP。

4. 質譜儀(Mass Spectroscopy)：

T-200 GC-MS，以 EI 或 FAB 為游離方法。

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

Seiko SSC 5220 型，氮氣流量為 50 mL/min ，升溫速率 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

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

Du Pont TA 2950 型，氮氣流量為 70 mL/min ，升溫速率 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

7. 熱機械分析儀(Thermo Mechanical Analyzer，TMA)：

Du Pont TA 2940 型，升溫速率為 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

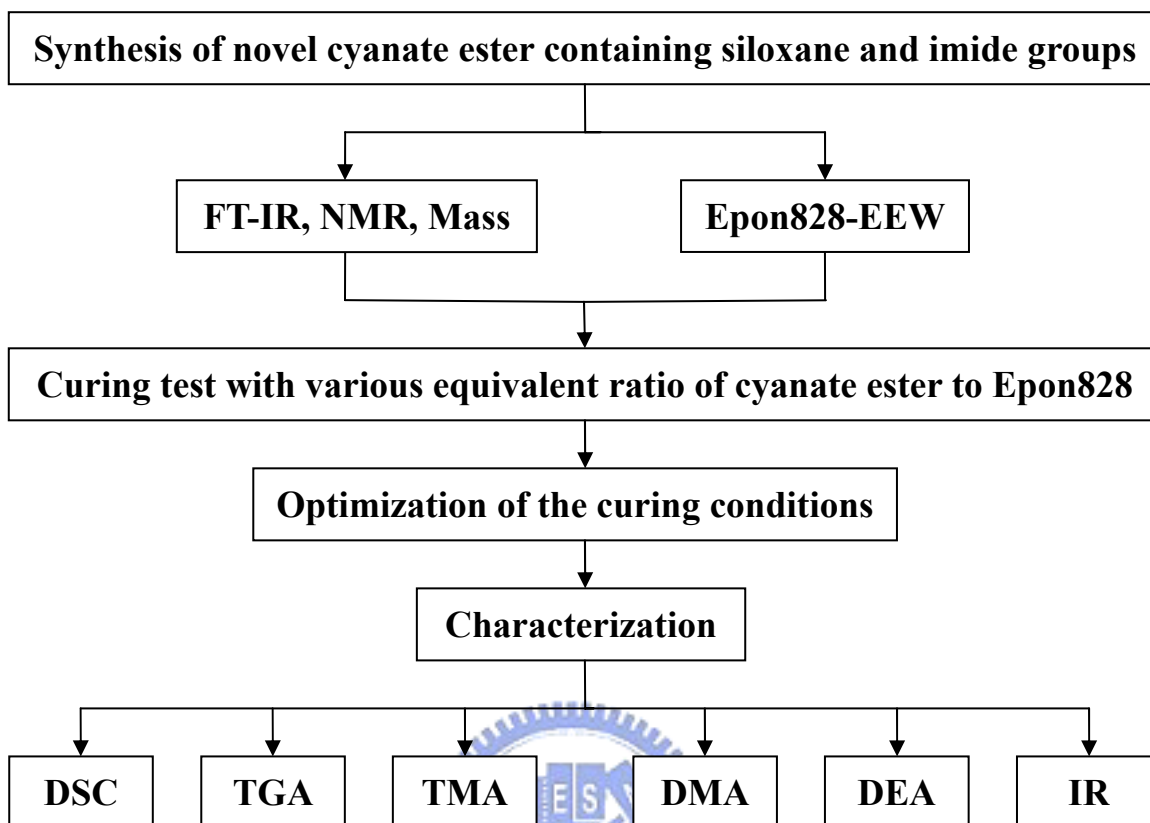
8. 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer，DMA)：

Du Pont TA 2980 型，樣品大小約 $4.0 \times 1.0 \times 0.2 \text{ cm}$ ，測試方法為單懸臂彎曲方式，振幅為 $30 \text{ }\mu\text{m}$ ，測試頻率為 1 Hz ，升溫速率為 $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ，範圍為 $25 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

9. 介電常數測試機(Dielectric Analyzer，DEA)：

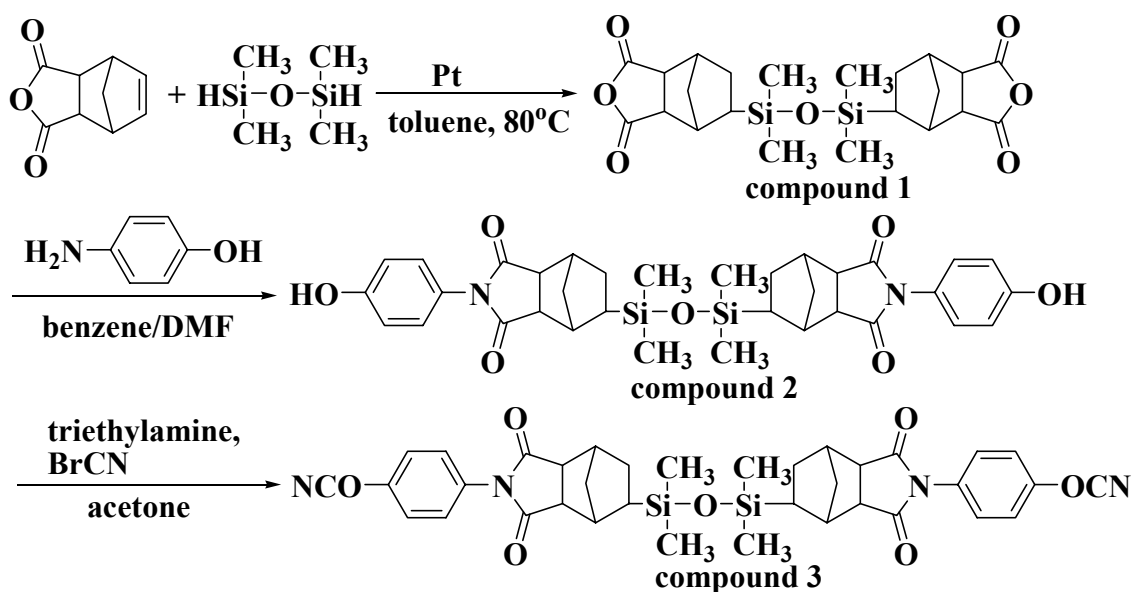
Du Pont TA 2970 型，頻率為 1 MHz 。

2.3 實驗流程



Scheme 2-1 Flow chart.

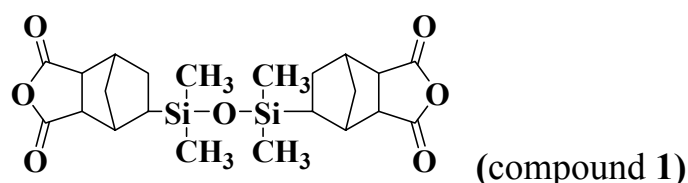
2.4 合成流程



Scheme 2-2 Synthesis of monomers.

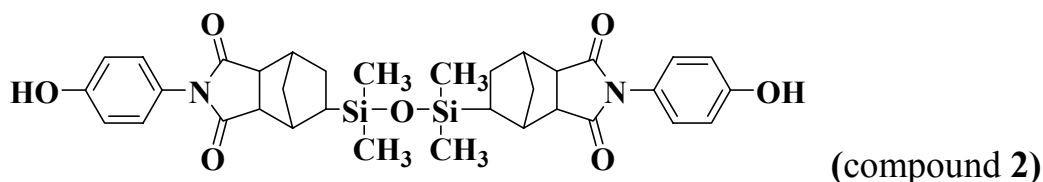
2.5 單體合成

1. 5, 5'-(1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2, 3-dicarboxylic anhydride (compound 1)



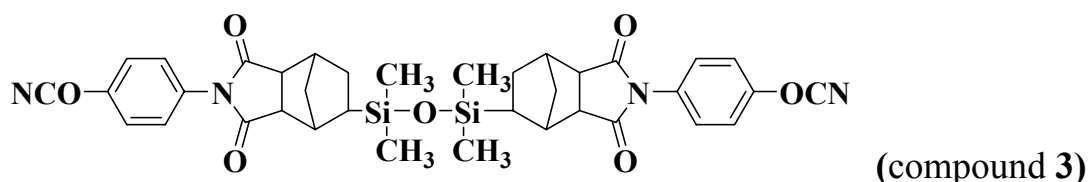
取nadic anhydride (164.16 g, 1.0 mol)置於雙頸瓶中加入 500 mL toluene, 在氮氣下以Dean-stark裝置加熱迴流除水 24 小時。將溫度降至 80 °C, 緩慢滴入催化劑platinum-cyclovinyl-methyl siloxane complex 0.5 mL 攪拌均勻, 再加入tetramethyldisiloxane (53.73 g, 0.4 mol), 反應約 46 小時後, 取出濃縮以除去大部分的toluene, 然後以低壓(1 torr)抽掉殘餘溶劑及未反應物, 用diethyl ester再結晶純化, 過濾烘乾得白色固體 152.70 g, 產率約為 82.5 %, 熔點為 136-138 °C。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.03 ~ 0.05 (s, 12 H), 0.62 ~ 0.67 (t, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 1.55 ~ 1.66 (m, 8 H), 2.73 ~ 2.76 (m, 2 H), 2.85 (m, 2 H), 3.39 ~ 3.43 (m, 4 H); ¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: -1.14 ~ -0.86, 25.82, 25.82, 40.42, 41.09 ~ 41.74, 41.64, 49.52, 52.69, 171.94 ~ 172.21; IR (KBr): ν 2961, 2870, 1852, 1781, 1221, 1254, 1082 cm⁻¹; GC-MS (*m/z*, EI⁺): 462。

2. *N, N'*-bis(4-hydroxyphenyl)-5, 5'-(1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2, 3-dicarboximide (compound 2)



取compound 1 (30.06 g, 0.065 mol)置入單頸瓶中，加入 90 mL DMF 溶解之，同時取 4-aminophenol (14.93 g, 0.136 mol)溶解於 40 mL DMF，置入加料漏斗後，在氮氣、冰浴下緩慢滴入compound 1 的DMF溶液中，在室溫下反應 6 小時後，加入苯以Dean-stark裝置進行亞醯胺化(imidization)，除水完成後將苯蒸出，反應溶液倒入dichloromethane中並用水萃取數次，濃縮烘乾後可得到淡褐色固體 39.72 g，產率約 94.7%。熔點為 123 °C。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.03 ~ 0.04 (s, 12 H), 0.64 (m, 2 H), 1.57 ~ 1.64 (m, 8 H), 2.76 (m, 2 H), 2.82 (m, 2 H), 3.21 (m, 4 H), 6.73 ~ 6.76 (d, *J* = 9 Hz, 4 H), 6.93 ~ 6.96 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H); ¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: -0.83, -0.73, 25.71, 26.65, 39.83, 40.68, 41.43, 48.61, 51.18, 116.29, 123.70, 127.89, 156.54, 178.39, 178.63; IR (KBr): ν 3399, 1770, 1695 cm⁻¹; GC-MS (*m/z*, FAB⁺): 646。

3. *N,N'*-bis(4-cyanatophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide (compound 3)



取compound 2 (19.35 g, 0.03 mol)，置入雙頸瓶中，加入 100 mL無水 acetone溶解之，同時取BrCN (9.54 g, 0.09 mol)，在氮氣下加入compound

2 的 acetone 溶液中，在冰-鹽浴下，溶液溫度保持在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。triethylamine (9.09 g, 0.09 mol) 置入加料漏斗後，緩慢滴入溶液中，維持溫度在 $-10\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反應過程中出現白色沈澱物，待 triethylamine 滴完後反應 2 小時。當反應回溫到室溫，過濾除去白色粉末，反應溶液倒入 dichloromethane 中並用水萃取數次，濃縮烘乾後可得到淡棕色固體 19.43 g，產率 93.1%，熔點 $72\sim73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.02 ~ 0.11 (s, 12 H), 0.60 ~ 0.64 (m, 2 H), 1.56 ~ 1.65 (m, 8 H), 2.78 (m, 2 H), 2.84 (m, 2H), 3.22 ~ 3.27 (m, 4H), 7.25 ~ 7.26 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 4 H), 7.37 ~ 7.38 (d, $J = 3.5\text{ Hz}$, 4 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : -0.11 ~ -0.81, 25.77, 26.79, 39.86, 41.41, 41.66, 49.46, 51.16, 108.16, 116.09, 116.11, 128.59, 130.34, 151.84, 176.79 ~ 176.96; IR (KBr): ν 2278, 2238 cm^{-1} ; GC-MS (m/z , FAB⁺): 696。

2.6 環氧當量滴定

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”，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。

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

測量方法：

取 Epon828 (0.50 g) 溶於 0.2 N HCl/pyridine (25.00 mL) 中加熱迴流 30 分鐘，冷卻至室溫後加入 25.00 mL 甲醇，另取 25.00 mL 的 0.2 N HCl/pyridine 加 25.00 mL 甲醇作為空白實驗，用 0.1 N 氫氧化鈉甲醇溶液滴定。由於 Epon828 溶於鹽酸—吡啶溶液後呈現深褐色，故不以酚酞為指示劑，而改用 pH meter 來測量滴定終點。滴定結果帶入以下公式

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

W：試藥的重量(g)

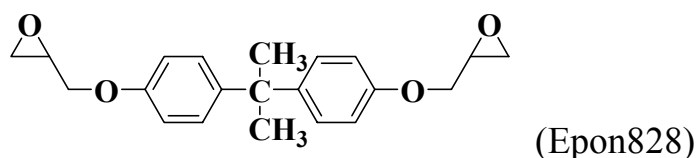
N：標準氫氧化鈉甲醇溶液的濃度(eq/L)

V_B ：空白實驗時NaOH的消耗量(mL)

V_S ：滴定試藥時NaOH的消耗量(mL)

本研究使用的環氧樹脂：diglycidyl ether of bisphenol A (Epon828)其

EEW = 188。其結構為：



2.7 單體鑑定

1. ^1H 核磁共振光譜

Varian Unity 300 MHz及Bruker DRX 500 MHz。由於欲分析樣品含矽氧烷基團，其化學位移在 0.00 ppm左右，故將要測的樣品溶於不含TMS

之 CDCl_3 ，以 CDCl_3 在 $\delta = 7.24$ ppm之位置為內標準進行光譜分析。

2. ^{13}C 核磁共振光譜

Varian Unity 300 MHz及Bruker DRX 500 MHz。由於分析樣品含矽氧烷基團，其化學位移在 0.00 ppm左右，故將要測的樣品溶於不含TMS之 CDCl_3 ，以 CDCl_3 在 $\delta = 77.00$ ppm之位置為內標準進行光譜分析。

3. 紅外線光譜分析

Nicolet Co. Avatar 380 FT-IR。將要測的樣品與KBr粉末磨碎後壓片，以 $\text{resolution} = 4 \text{ cm}^{-1}$ 進行紅外線光譜分析。

2.8 交聯行為分析

1. 硬化反應配方

配方：以合成出來的 **compound 3** 作為硬化劑與商用環氧樹脂 (Epon828)進行交聯。此配方是屬於氰酸酯對環氧基的開環反應。將配方皆以環氧基與硬化劑之當量比為 1/1、1/0.8、1/0.6、1/0.4 四種比例配製，並加入 4-nonyl phenol (相對於氰酸酯 1%)與 cobalt (III) acetylacetonate (相對於氰酸酯 0.5%)做為催化劑進行交聯。

2. 動態 DSC 分析

Seiko SSC 5220 型。將反應的環氧樹脂與交聯劑依配方比例混合均勻，精稱 5-10 mg 置於鋁製樣品盤中。於氮氣下，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率由 30°C 加溫至 350°C ，觀察其反應放熱曲線，用以選定交聯條件。



3. 交聯過程 FT-IR 分析

Nicolet Co. Avatar 380 FT-IR。將反應的環氧樹脂與交聯劑依配方比例混合均勻，塗抹在KBr試片上，等待溶劑完全揮發後，利用FT-IR resolution = 2 cm⁻¹，掃描次數為 32 次。個別在特定溫度、不同時間之下進行分析，觀察其特殊官能基隨時間的變化。

4. 交聯試片製作

將反應的環氧樹脂與交聯劑及催化劑依配方比例混合，交聯條件為在烘箱中先以 160 °C 加熱 1 小時再以 200 °C 反應 2 小時，最後再將烘箱升溫至 250 °C 加熱 6 小時。硬化完成待試片於烘箱中冷卻後取出，即可得到交聯試片。



2.9 交聯產物性質測試

1. 熱重量分析

Du Pont TA 2950 型。將交聯試片盡量磨成粉狀，精稱 5-10 mg 置於白金製樣品盤中，於氮氣下以 10 °C/min 的升溫速率，從 30 °C 至 800 °C 測試之。

2. 熱膨脹係數

Du Pont TA 2940 型。將交聯後所製成的試片，於熱機械分析儀進行測試，升溫速率每分鐘 10 °C，升溫範圍由 25 °C 至 250 °C。

3. 動態機械分析

Du Pont TA 2980 型。將硬化完畢的試片裁成大小 $4.0 \times 1.0 \times 0.2$ cm，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率，測試頻率為 1 Hz，從 25°C 至 250°C 測試得 E' ， E'' 及 $\text{Tan } \delta$ 。

4. 介電常數

Du Pont TA 2970 型。將交聯後所製成的試片，裁成特定大小 $1.0 \times 1.0 \times 0.2$ cm，夾於表面鍍金的平行電極板中，在室溫下以 1 MHz 的範圍內測定其介電常數。

5. 凝膠分率

取石綿套筒以丙酮浸泡一天，隨後在真空烘箱中烘至恆重並秤重之，將交聯後的樣品磨成粉末取 2-3 g 置於套筒中並秤重，將其置於 Soxhlet 萃取器中，以丙酮連續萃取三天，然後取出套筒並在真空烘箱中烘乾、秤重，詳細計算各組的凝膠量。

第三章 結果與討論

3.1 結構鑑定

1. 含矽氧烷雙酸酐(compound 1)

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 ^1H NMR及 ^{13}C NMR鑑定無誤，再以紅外線光譜分析其結構，發現酸酐的特性吸收 1852 、 1781 cm^{-1} (anhydride, C=O stretching)及 1220 cm^{-1} (anhydride, C-O-C stretching)仍存在。norbornene環上的雙鍵特性吸收 1680 cm^{-1} (C=C, stretching)則消失，並在 1225 cm^{-1} (C-Si stretching)及 1082 cm^{-1} (Si-O-Si stretching)有吸收峰的存在，顯示矽氧烷基團已成功地經由矽氫化反應接在酸酐的兩端。

2. 含矽氧烷雙亞醯胺之雙酚化合物(compound 2)

合成compound 2 並純化後，以 ^1H NMR及 ^{13}C NMR鑑定無誤，再以紅

外線光譜分析其結構，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。

3. 含矽氧烷及亞醯胺之氰酸酯(compound 3)

合成compound 3 並純化乾燥後，以 ^1H NMR及 ^{13}C NMR鑑定無誤，再以紅外線光譜分析其結構，發現產物於 2238、2278 cm^{-1} 出現cyanate的特性吸收。在 3100-3500 cm^{-1} 已無寬廣的OH基吸收峰。顯示產物已成功地合成，並在兩端接上cyanate基。

3.2 交聯行為研究

1. 動態 DSC 分析

將氰酸酯與環氧樹脂依配方比例混合，取 5-10 mg置於鋁樣品盤內，於氮氣下，以升溫速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，由 30 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 350 $^{\circ}\text{C}$ ，觀察各交聯反應的放熱溫度曲線，用以選定試片的硬化條件。由Table 3-1 及Figure 3-1 的DSC疊圖顯示，得到純氰酸酯(sample E；compound 3)自催化反應的放熱峰在 168 $^{\circ}\text{C}$ ，而sample A ~ D的放熱區間為 120 $^{\circ}\text{C}$ ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ ，可看出有三個放熱峰相互重疊，因此選取硬化條件溫度為 160 $^{\circ}\text{C}$ (1 h)、200 $^{\circ}\text{C}$ (2 h)、250 $^{\circ}\text{C}$ (6 h)。於Table 3-2，sample A ~ D的第一個放熱峰明顯看出為純氰酸酯(compound 3)本身自催化反應先進行三聚合(trimerization)形成



triazine的放熱峰，其分子結構中具有亞醯胺基，因為其三級胺結構也可催化環氧樹脂的交聯反應。而第二個放熱峰則是最大放熱峰溫度，第三個放熱峰略似第二個放熱峰的shoulder，但無法得知氰酸酯如何交聯環氧樹脂，所以另有其他的反應機制。因為動態DSC並不能看出其硬化行為，故藉由FT-IR探討硬化過程與反應機構，研究氰酸酯與環氧樹脂之間的反應。在FT-IR的探討中，第二放熱峰可能為triazine (aryl cyanurate)再與環氧樹脂進行插入反應得到alkyl cyanurate，alkyl cyanurate再重組後得到alkyl isocyanurate。而第三放熱峰是較高溫的放熱峰，所以是alkyl isocyanurate與環氧樹脂進行開環重組得到oxazolidinone。故氰酸酯當量比的增加，反應往高溫移動。

Table 3-1 The maximum exothermic temperature of samples

Sample	Epon828/cyanate ester Equivalent Ratio	The Max. Exothermic Temp. (°C)	
		Peak 1	Peak 2
A	1/0.4	175.1	197.5
B	1/0.6	174.5	200.2
C	1/0.8	174.2	200.5
D	1/1	173.9	199.6
E	0/1	168.1	

Table 3-2 Curing conditions of samples

Sample	Epon828/cyanate ester Equivalent Ratio	Curing Condition (°C/h)
A	1/0.4	160/1+200/2+250/6
B	1/0.6	160/1+200/2+250/6
C	1/0.8	160/1+200/2+250/6
D	1/1	160/1+200/2+250/6

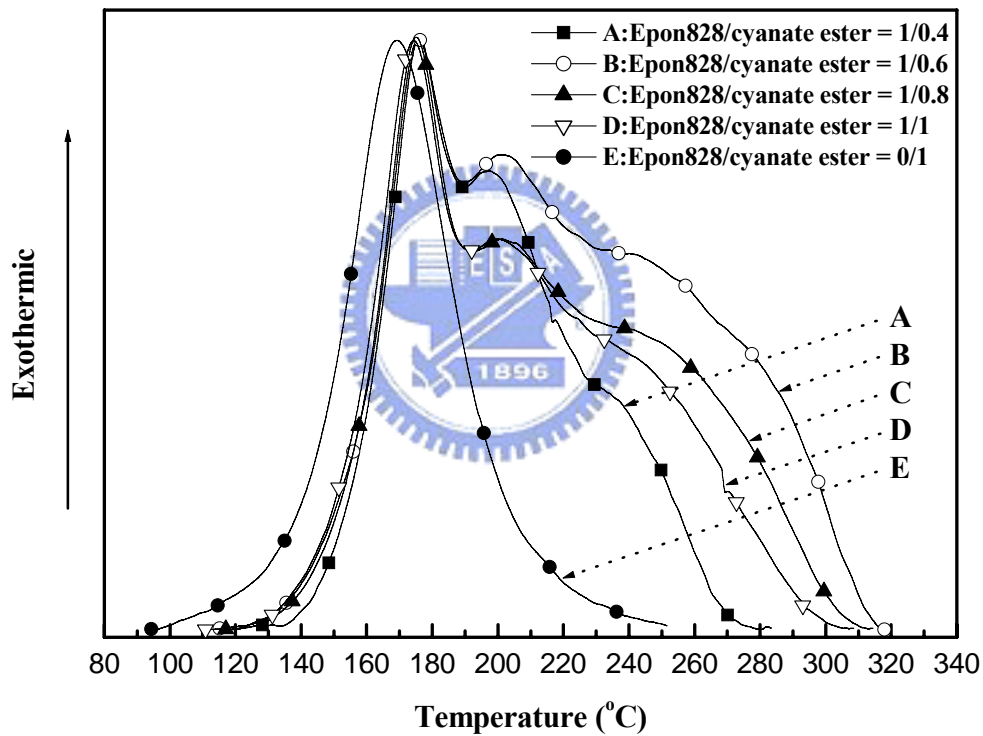


Figure 3-1 Dynamic DSC thermograms for samples showing exothermic peaks during curing reactions. Epon828/cyanate ester = A (1/0.4), B (1/0.6), C (1/0.8), D (1/1), E (0/1).

2. 紅外線光譜分析

本研究以氰酸酯與環氧樹脂進行開環的反應機構，為了更瞭解環氧

樹脂與氰酸酯摻和後兩者之間的反應機構變化，藉由文獻上所提供的反應機構，再一次探討溫度對反應機構的影響。將氰酸酯與環氧樹脂依比例混和溶於dichloromethane中，均勻塗佈於KBr上。由於四組配方反應機構皆相同，因此僅舉sample D討論之。將sample D於 120 °C與 190 °C不同溫度下加熱進行硬化反應，利用FT-IR以resolution = 2 cm⁻¹追蹤交聯反應的進行，對不同反應時間之反應物做掃瞄，可得到各個官能基之振動吸收峰的變化，因而進一步探討溫度對環氧樹脂與氰酸酯之間反應機構的影響。詳細圖譜於Figure 3-2 ~ Figure 3-5。Figure 3-2 ~ Figure 3-3 為sample D在 120 °C與 190 °C不同時間下反應的FT-IR疊圖。Figure 3-4 ~ Figure 3-5 為sample D在 120 °C與 190 °C不同時間下反應，並以 2961 cm⁻¹ (ν CH₃)為內標準，得到在不同時間反應的相減圖。由疊圖觀察到當環氧樹脂與氰酸酯進行交聯反應時，910 cm⁻¹ (epoxy ring)，2278 cm⁻¹與 2238 cm⁻¹ (ν C≡N)位置有隨時間增長而吸收強度下降的趨勢，並在 1563 cm⁻¹ (triazine，ν C=N)，1366 cm⁻¹ (alkyl isocyanurate，ν C-N)和 1766 cm⁻¹ (oxazolidinone，ν C=O)位置逐漸開環生成強烈的吸收峰。120 °C時，觀察 1563 cm⁻¹處的吸收峰隨時間增長慢慢逐漸生成，可知氰酸酯有自催化反應發生，生成aryl cyanurate即triazine結構，推測氰酸酯自催化反應生成aryl cyanurate結構後，部分aryl cyanurate會自行重排，在 1366 cm⁻¹處生成alkyl isocyanurate結構。同時在 1766 cm⁻¹ (ν C=O)處生成特定吸收， 910 cm⁻¹

(epoxy ring)也有變少，表示alkyl isocyanurate會逐漸與epoxy ring進行反應生成oxazolidinone結構，對照Figure 3-2，推測此階段可能進行較低溫的放熱峰。升高溫度至 190 °C時，觀察在initial時，2278 cm^{-1} 與 2238 cm^{-1} ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$)位置逐漸消失並生成triazine，很快地隨時間增長自行重排生成isocyanurate且在 1766 cm^{-1} 的吸收峰則逐漸增強，並逐漸與epoxy ring進行反應生成oxazolidinone結構，對照Figure 3-3，推測此階段可能進行較高溫的放熱峰。在 1.6.2 節探討，Shimp等人證實了環氧基與氰酸酯的反應中，氰酸酯本身自催化先三聚合生成triazine，藉由FT-IR的實驗，本研究證明出氰酸酯的三環化反應比環氧基消失更早發生，以及三氮雜苯是環氧樹脂和氰酸酯反應時的中間產物，再與環氧基進行交聯生成isocyanurate 與oxazolidinone的結構，最後才重排。因此氰酸酯與環氧樹脂之間的反應是多階段的，故本研究以動態DSC和FT-IR配合使用的結果證明此硬化行為之正確性。

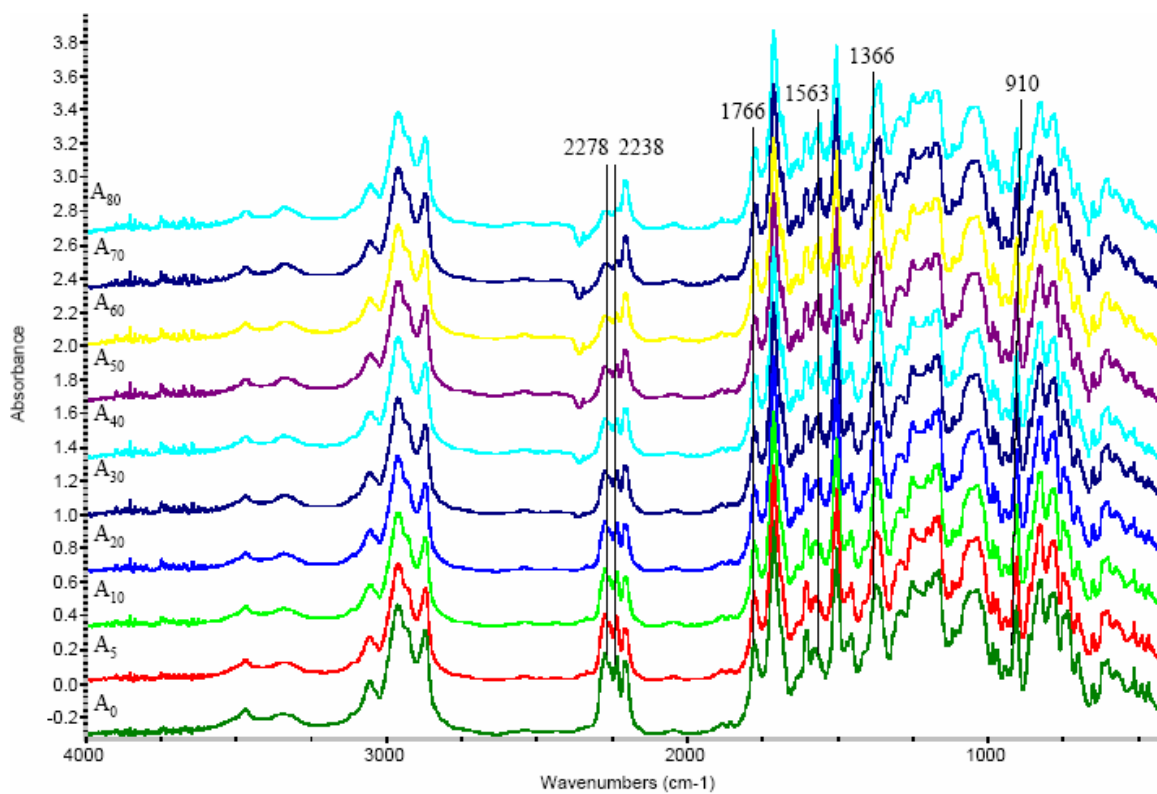


Figure 3-2 IR spectrum overlap of sample D cured at 120 °C.

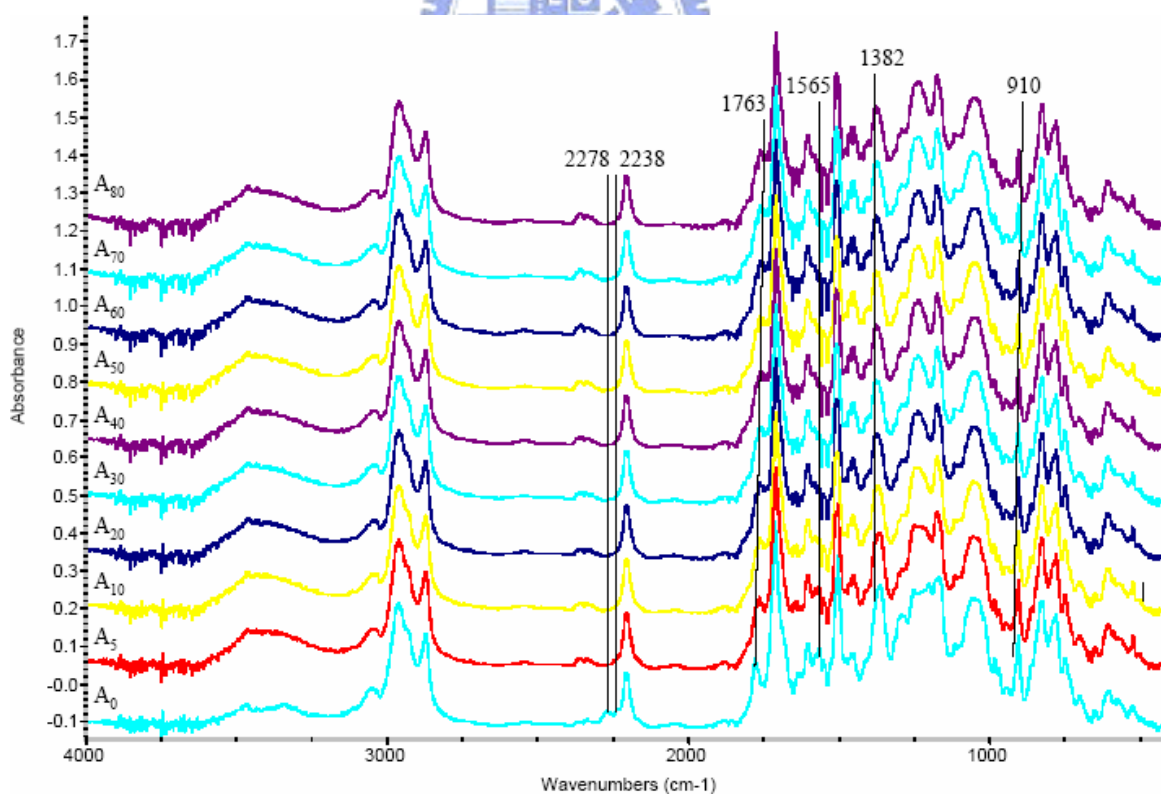


Figure 3-3 IR spectrum overlap of sample D cured at 190 °C.

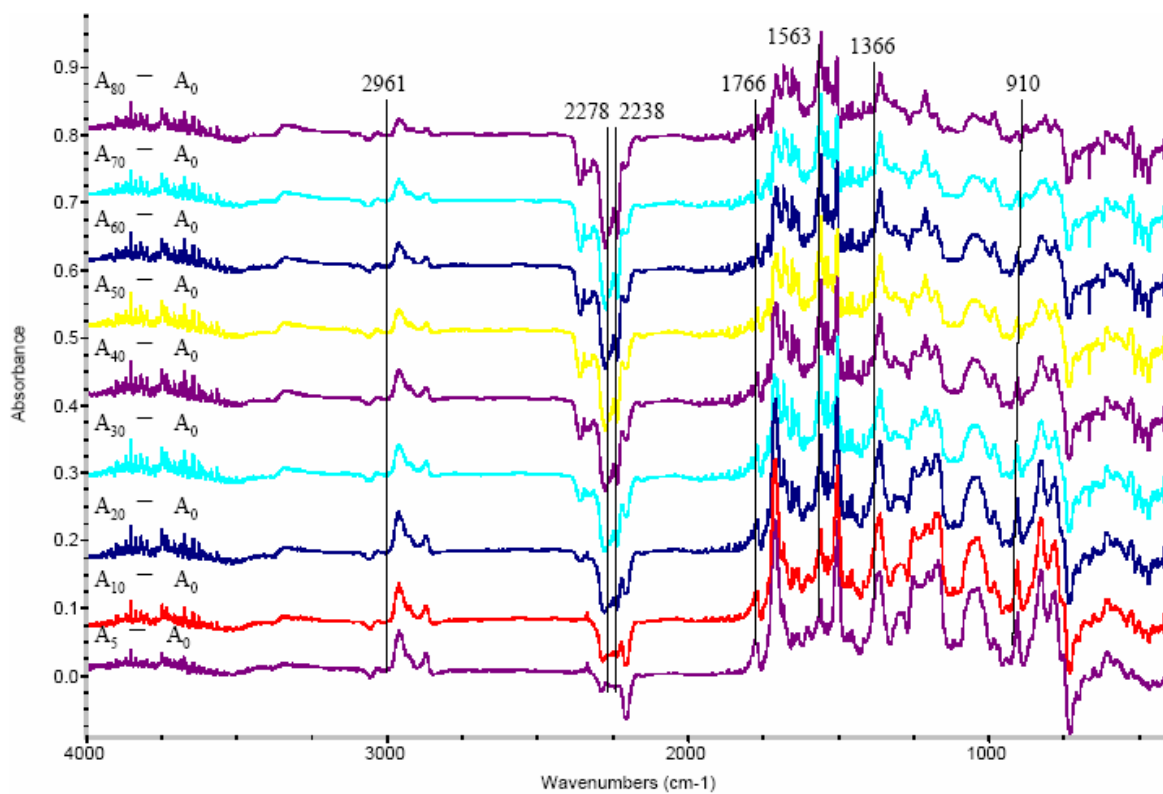
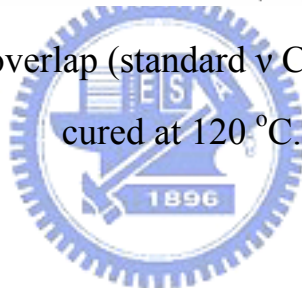


Figure 3-4 IR spectrum overlap (standard ν CH₃ = 2961 cm⁻¹) of sample D cured at 120 °C.



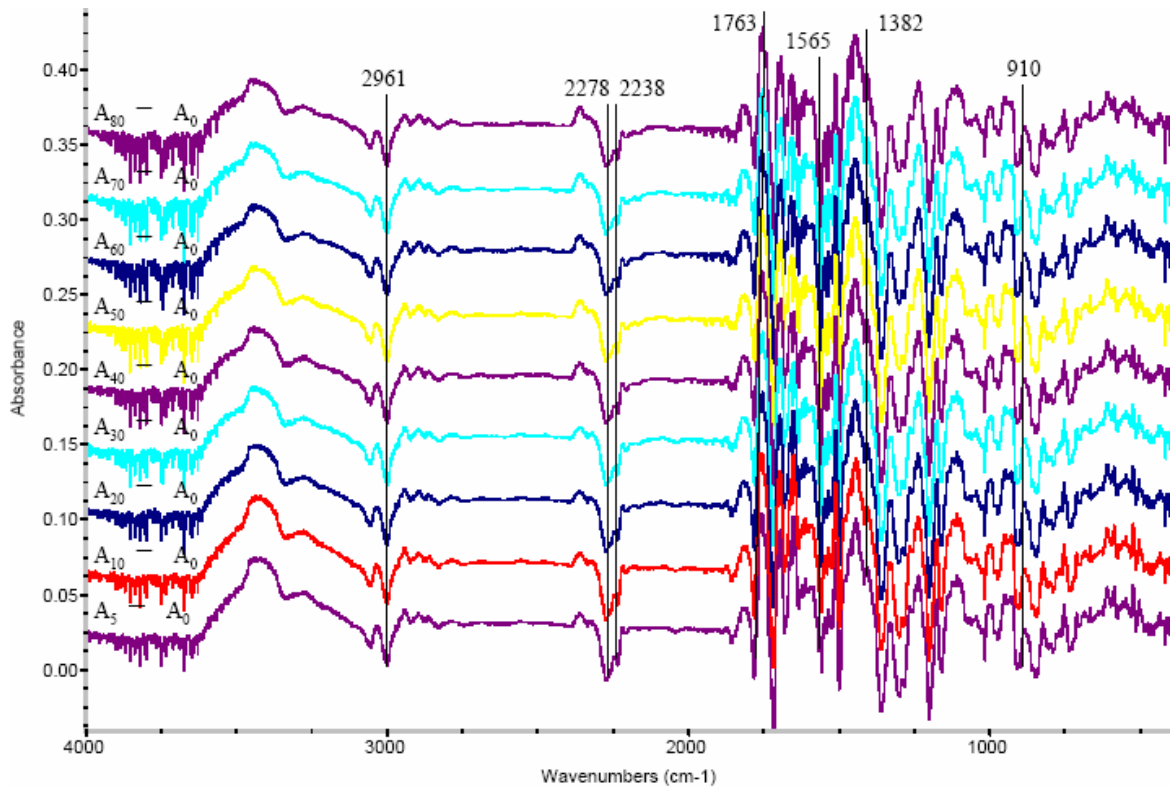


Figure 3-5 IR spectrum overlap (standard ν CH₃ = 2961 cm⁻¹) of sample D cured at 190 °C.

3.3 交聯產物性質研究

1. 凝膠分率測試

交聯前的環氧樹脂與氰酸酯皆可溶於丙酮，交聯產物則不溶於丙酮。分析其凝膠分率，詳細整理於 Table 3-3。從 Table 3-3 分析各交聯產物的凝膠分率，發現萃取後仍有部份未反應的小分子被洗掉。sample A ~ D 其凝膠分率為 95-98 %，顯示其交聯程度高。加入氰酸酯當量比增加時，在動態 DSC 觀察各交聯反應的放熱曲線，第一放熱峰為氰酸酯自催化反應，此時氰酸酯已交聯，第二放熱峰為 triazine (aryl cyanurate) 再與環氧樹脂進行插入反應得到 alkyl cyanurate，alkyl cyanurate 再重組後得到

alkyl isocyanurate。第三放熱峰是較高溫的放熱峰，是 alkyl isocyanurate 與環氧樹脂進行開環重組得到 oxazolidinone。故在交聯時網絡彼此的競爭，仍產生一些未反應的 oligomer 小分子或殘留的 cyanate 基，而造成凝膠分率的降低。

Table 3-3 Gel fraction results of samples

Sample	Epon828/cyanate ester Equivalent Ratio	Gel Fraction (%)
A	1/0.4	98.1
B	1/0.6	97.7
C	1/0.8	96.6
D	1/1	94.8

2. 熱性質分析

(1) 熱重量分析

TGA是研究材料安定性和裂解行為最有效的儀器，欲瞭解材料的耐熱性質，可由TGA的測試結果加以分析。材料重量隨溫度上升而損失之情形可得到材料的起始裂解溫度(T_d)、殘餘焦炭分率(Char Yield)等數值。一般而言，取重量損失為5%時的溫度作為裂解溫度的比較。本研究將熱重損失為5%時的溫度定義為起始裂解溫度(T_d)，在800 °C下，殘餘物之重量比率定義為殘餘焦炭分率(Char Yield)。實驗比較了重量損失5%時的起始裂解溫度及800 °C時的殘餘焦炭分率，整理於Table 3-4，各比例之TGA曲線圖於Figure 3-6。由Table 3-4 數據可知sample A與B的 T_d 皆在360

°C，而sample C與D皆在 340 °C，隨氰酸酯當量比的增加， T_d 有下降，其原因可能交聯密度下降，而導致 T_d 下降，但 T_d 都在 340 °C以上，表示熱安定性不錯。觀察Figure 3-6 中 200 ~ 700 °C區間的裂解曲線，sample A ~ D的裂解曲線皆呈 2 stages，第二stage在 500 ~ 700 °C區間，因compound 3含有耐熱性佳的亞醯胺基，其C-N鍵的鍵能較高而不易斷裂，需吸收較高的能量而使裂解速率趨於緩慢。而Sample C與D在第二stage中 450 ~ 600 °C區間，其原因可能為triazine或oxazolidinone結構的存在，使得sample C與D的裂解速率也趨於緩慢。在Char Yield部分，氰酸酯當量比例的增加，使得triazine或oxazolidinone結構的增加，故Char Yield也跟著提高。

Table 3-4 Thermogravimetric analysis of samples

Sample	Epon828/cyanate ester Equivalent Ratio	$T_{d,5\%}$ (°C)	Char Yield at 800 °C (%)
A	1/0.4	367.8	7.58
B	1/0.6	369.4	7.66
C	1/0.8	339.8	8.67
D	1/1	341.8	11.43

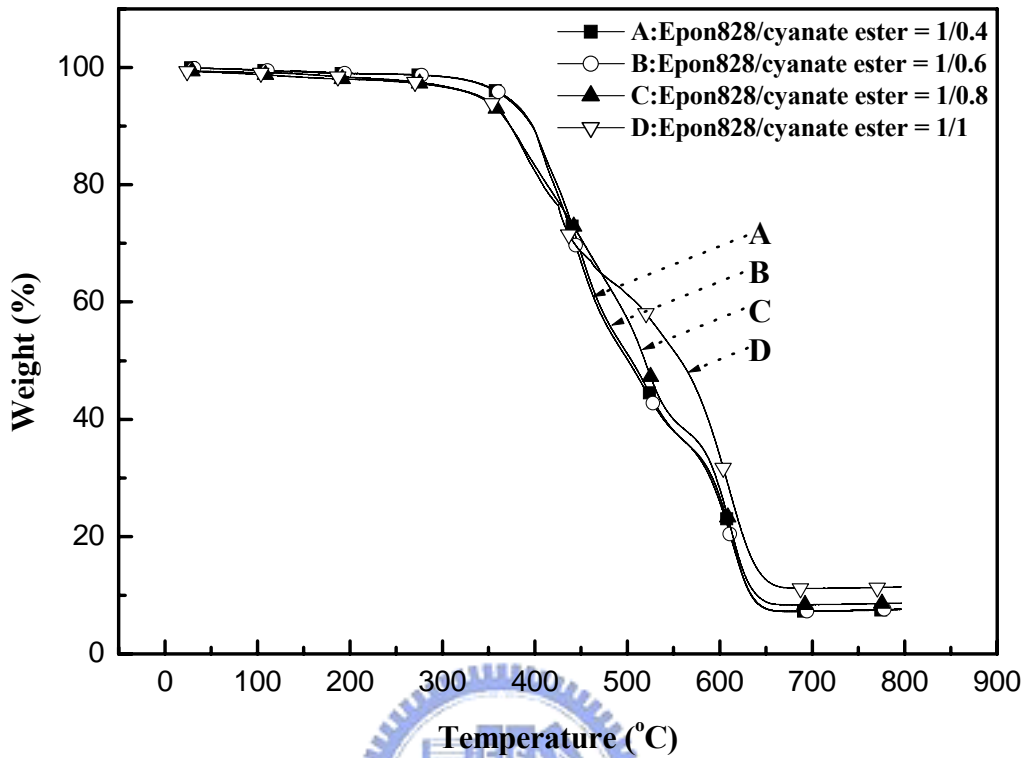


Figure 3-6 TGA thermograms of samples.

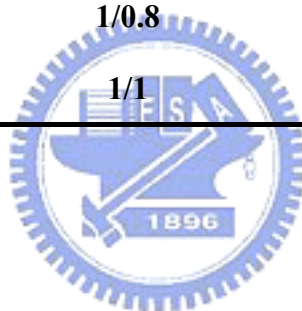
(2) 熱膨脹係數

硬化後樹脂的熱膨脹係數是以熱機械分析(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膨脹，當溫度到達玻璃轉移溫度，其熱膨脹係數會有較大的變化。而尺寸的安定性對環氧樹脂在加工上非常重要，尺寸安定性佳能確保元件在製程中良率的提高。各比例交聯產物之熱膨脹係數列於Table 3-5，Figure 3-7 為各交聯產物的TMA曲線圖。從凝膠分率測試的結果得知，sample A, B, C和D的交聯程度甚高，於TMA測試所得為 $80 \sim 90 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 之間，而sample D為 $59 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。硬化

後的交聯產物，因分子結構中有亞醯胺基使得聚合物主鏈有很高的剛硬度及很強的分子間作用力所致，所以隨氰酸酯當量比增加而增加，使得材料的CTE值降低。由結果得到，本研究以氰酸酯當硬化劑，可以得到尺寸安定性較佳的交聯產物。

Table 3-5 Thermal expansion coefficients of samples

Sample	Epon828/cyanate ester	CTE ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
	Equivalent Ratio	α , Below T_g
A	1/0.4	89.39
B	1/0.6	86.16
C	1/0.8	82.02
D	1/1	59.26



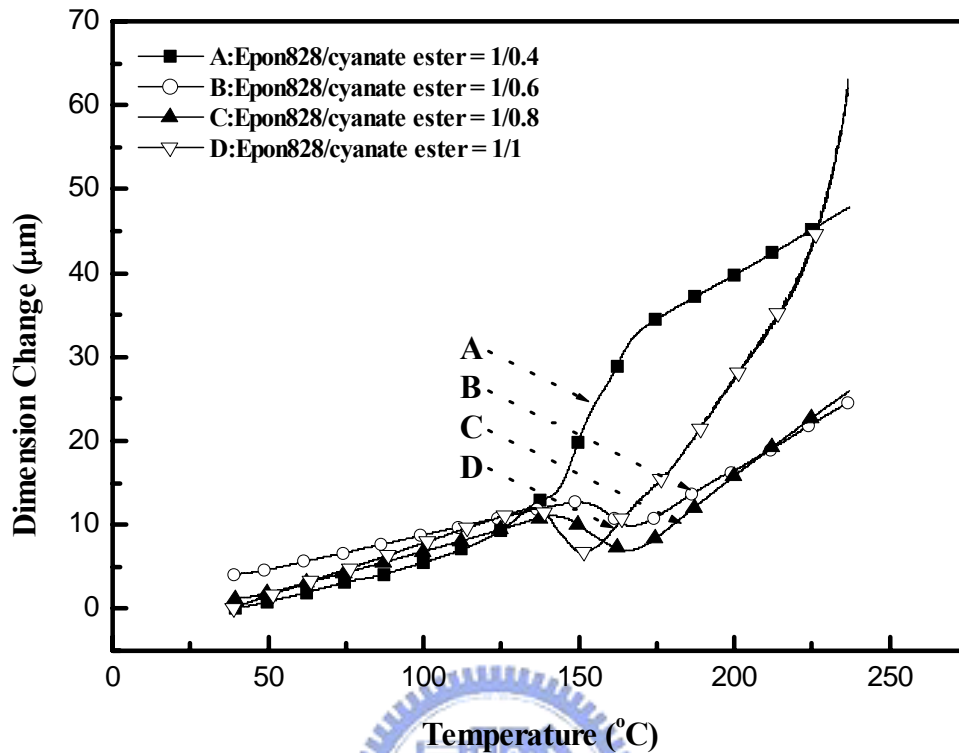


Figure 3-7 TMA thermograms of samples.

(3) 動態機械分析

我們利用動態機械分析來觀察材料中各種分子鏈的運動情況，由結果可得到材料的玻璃轉移溫度(T_g)、 $\tan \delta$ 、Storage Modulus (E')和Loss Modulus (E'')。將 $\tan \delta$ 對溫度做圖， $\tan \delta$ 的波峰通常可定為 T_g 點。Storage Modulus (E')與玻璃轉移溫度(T_g)列於Table 3-6。Peak Height和 $\tan \delta$ 的面積列於Table 3-7。Figure 3-8 ~ 3-10 為各交聯產物的DMA曲線圖。由Table 3-6 及Figure 3-10 可以發現，sample A ~ D的玻璃轉移溫度(T_g)皆在158-168 °C。隨氰酸酯當量比例愈高，可觀察到仍保有相當高的玻璃轉移

溫度。通常導入柔軟的矽氧烷鏈會使 T_g 下降，因氰酸酯與環氧基生成堅硬的triazine與oxazolidinone結構，結構中有硬質的亞醯胺基，增加了樹脂中堅硬的結構，故仍保有相當高的玻璃轉移溫度。彈性儲存模數(E')與 α 緩和峰在Tan δ 曲線的位置和交聯產物的化學結構有關。Storage Modulus方面，sample A之值為 1694 MPa，隨氰酸酯當量比例增加，Storage Modulus亦隨之提高，而sample D之值為 3316 MPa。當交聯產物接近 T_g 時，Storage Modulus由於相變化而逐漸損失，因產物中生成triazine與oxazolidinone結構，致使其值會大幅提高。一般而言，高交聯密度的環氧樹脂會有材料性質易脆的缺點。本研究藉由分子設計，導入矽氧烷於氰酸酯中加以改善這個缺點。由於compound 3 具有柔軟的矽氧烷鏈使整個分子易於撓動，而對環氧樹脂系統有增韌的效果。由Table 3-7 得知，sample D的Tan δ 積分面積皆高於sample C，B與A，表示氰酸酯對環氧樹脂系統具有增韌的效果。

Table 3-6 Storage modulus and glass transition temperature of samples

Sample	Epon828/cyanate ester Equivalent Ratio	Storage Modulus (MPa) at 50 °C	T_g (°C)
A	1/0.4	1694	158.3
B	1/0.6	2837	164.9
C	1/0.8	3325	167.9
D	1/1	3316	167.4

Table 3-7 DMA results (Peak Height and Area of Tan δ) of samples

Sample	Epon828/cyanate este Equivalent Ratio	Peak Height	Area of Tan δ
A	1/0.4	0.754	27.932
B	1/0.6	0.636	27.809
C	1/0.8	0.723	29.286
D	1/1	0.721	30.514

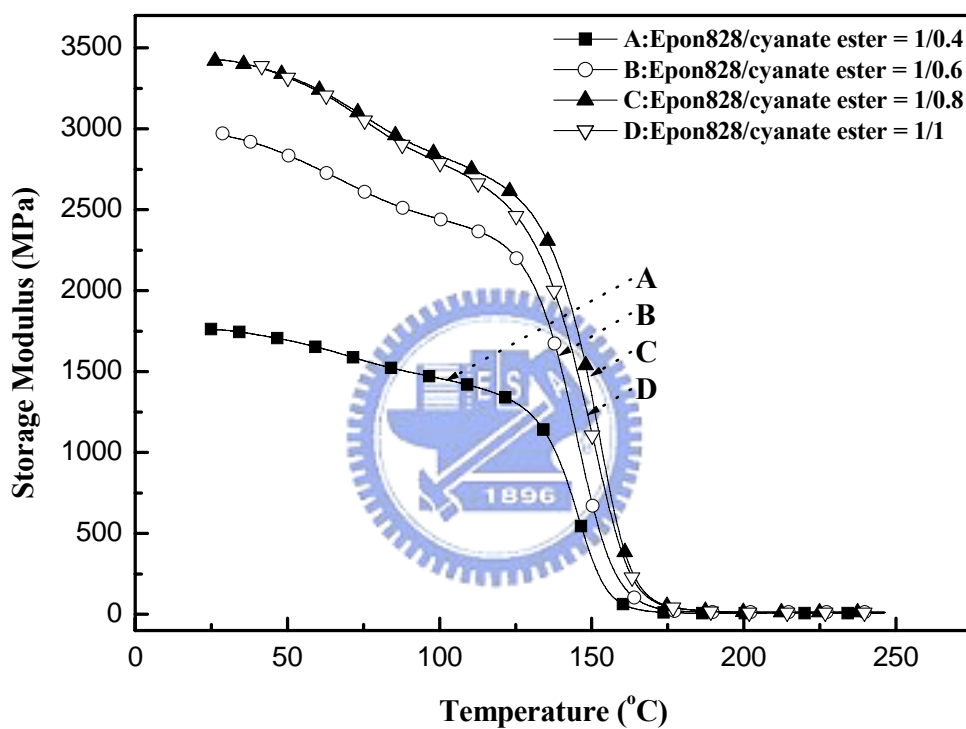


Figure 3-8 Storage modulus of samples.

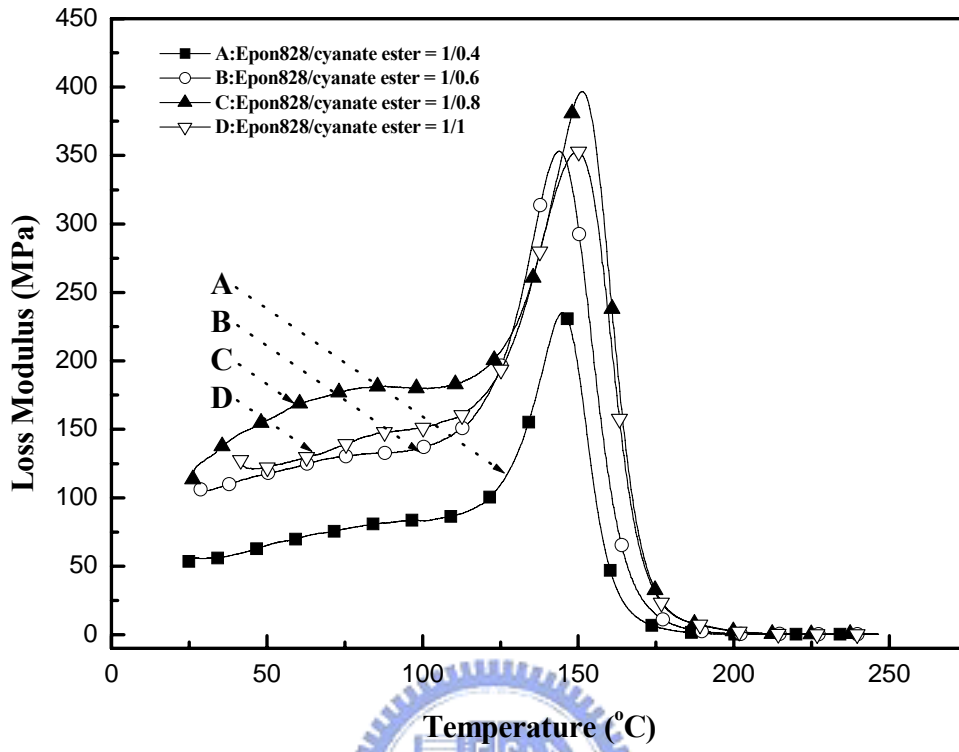


Figure 3-9 Loss modulus of samples.

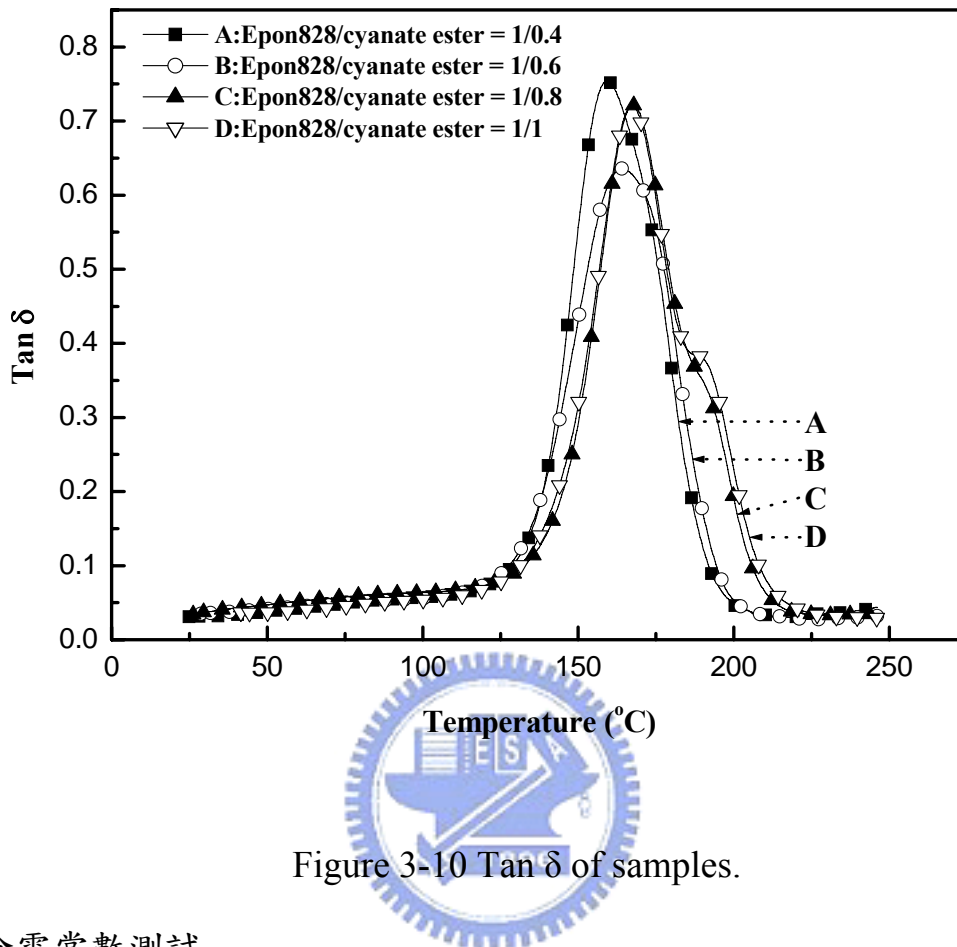


Figure 3-10 Tan δ of samples.

3. 介電常數測試

將交聯後的試片在室溫下以 1MHz 測量介電常數，測試結果整理於 Table 3-8。本研究以氰酸酯硬化環氧樹脂，由於氰酸酯屬於低介電材料，因此可進一步降低交聯後樹脂的介電常數。一般而言，導入疏水性質的矽氧烷結構也能降低交聯產物的介電常數。由 Table 3-8 測試結果分析，得到 sample A，B 與 C 之介電常數為 4.0-4.3 之間，而 sample D 為 3.7。其原因為 cyanate ester 硬化後會生成對稱且剛直的 triazine 結構，此結構為熱固化樹脂中具低介電常數。但實際交聯過程中，會因交聯反應的進

行網絡彼此的競爭，硬化中失去流動性而有未反應的 cyanate 基殘留，殘留的 cyanate 基因其高極性而使介電性質變差。sample A, B 與 C 的介電常數皆在 4.0 以上，這裡亦可以與動態 DSC、凝膠分率一起探討。氰酸酯當量比的減少，大部份為環氧樹脂被開環後，生成 triazine 的比例漸少，一連串與環氧樹脂反應生成 oxazolidinone 漸多，或在硬化中失去流動性而有未反應的 cyanate 基殘留，雖然交聯程度高，結果產物的極性提高，故其介電常數降低。而 sample D 隨氰酸酯當量比的增加，產生 triazine 的比例變多，相對於與環氧樹脂的反應變少，故其介電常數提高。本研究雖然由分子設計導入矽氧烷於氰酸酯中，並沒有得到很好的介電常數，其原因可能是分子量大，黏度提高，攪拌困難，因而導致少部分 cyanate 基殘留無反應，使得產物極性提高，介電常數降低不易。

Table 3-8 Dielectric constant and dissipation factor of samples

Sample	Epon828/cyanate ester Equivalent Ratio	Dielectric Constant (1MHz)	Dissipation Factor (1MHz)
A	1/0.4	4.1	0.051
B	1/0.6	4.3	0.045
C	1/0.8	4.2	0.038
D	1/1	3.7	0.041

第四章 結論

本研究已成功合成出含矽氧烷與亞醯胺的氰酸酯，並以此新型的氰酸酯來硬化環氧樹脂。為了探討環氧樹脂與氰酸酯熱硬化行為，以DSC和FT-IR相互配合使用，證明了此硬化行為的正確性。證實環氧樹脂與氰酸酯的反應中，氰酸酯會先形成triazine，再與環氧基形成isocyanurate及oxazolidinone的結構，最後才重組，而不是一開始就與環氧基進行交聯。氰酸酯結構於主鏈上同時含有柔軟的矽氧烷和硬質之亞醯胺基，其材料上具有較高的Tan δ 波峰而達到增韌的效果，同時又可以保有相當高的玻璃轉移溫度(T_g)。亞醯胺基團亦使材料展現良好的耐熱性質，其結構減緩了材料的裂解速率。TMA測試得知，氰酸酯當量比的增加，降低熱膨脹係數，而有較佳的尺寸安定性。介電常數方面，由於交聯網絡複雜或其分子量大，產生未反應的cyanate基數目甚多，產物的極性提高而使介電常數偏高，為降低介電常數可由分子結構的設計加以探討。



參考文獻

1. K. Matsukawa, K. Hasegawa. , *J. Polym. Sci. Part A*, **30**, 2045 (1992)
2. S. S. Lee, S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* , **69**, 1291 (1998)
3. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resin*, Blackie Academic & Professional, New York, pp.1-35 (1993)
4. R. S. Bauer, *Epoxy Resin Chemistry II*, American Chemical Society, Washington D. C., pp.21-54 (1983)
5. S. C. Lin and E. M. Pearce, *High-performance Thermosets*, Hanser Publishers, New York, pp.247-266 (1993)
6. 荻本英二 著，陳連春 譯，高密度 IC 封裝 CSP 技術，建興出版社，pp.668 (1998)
7. T. -H. Ho, C. -S. Wang, *Polymer*, **37**, 2733 (1996)
8. T. P. Skourlis, R. L. Mccullough, *J. Polym. Sci.* , **62**, 481 (1996)
9. 張鎮城，“聚亞醯胺之改質研究”，清華大學碩士論文，民國 86 年
10. E. M. Yorkgitis, *Advances in Polymer Science, Epoxy Resins and Composites 1*, **72**, 80 (1985)
11. J. Tong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1373 (1994)
12. S. -T. Lin, *J. Eur. Polym.*, **33**, 365 (1997)
13. E. Yilgor, *Polymer*, **39**, 1691 (1998)
14. R. H. Pater, *J. SAMPE*, **30**, 29 (1994)
15. M. I. Bessonov, V. A. Zubkov, *Polyamic Acidand Polyimides Synthesis, Transfomation, and Steucture*, CRC Press, Boca Raton, pp.47-107 (1993)

- 16.K. L. Mittal, *Polyimides Synthesis, Characterzation, and Application*, **1**, IBM Corparation Hopewell Junction, New York. pp.311-326 (1982)
- 17.M. A. Meado, J. C. Johnston, P. J. Cavano, A. A. Frimer, *Macromolecules*, **30**, 3215 (1997)
- 18.P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon, A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **133**, 97 (1985)
- 19.P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon, A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **138**, 185 (1986)
- 20.P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon, A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **140**, 113 (1986)
- 21.P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon, A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **148**, 149 (1987)
- 22.J. G. Campa, J. Abajo, A. Mantecon, V. Cadiz, *J. Eur. polym.*, **23**, 961 (1987)
- 23.A. Mantecon, V. Cadiz, A. Serra, P. A. Martinez, *J. Eur. polym.*, **23**, 481 (1987)
- 24.M. Galia, A. Serra, A. Mantecon, V. Cadiz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 193 (1995)
- 25.M. Galia, A. Serra, A. Mantecon, V. Cadiz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 413 (1995)
- 26.D. Monte, M. Galia, A. Serra, A. Mantecon, V. Cadiz, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1051 (1995)

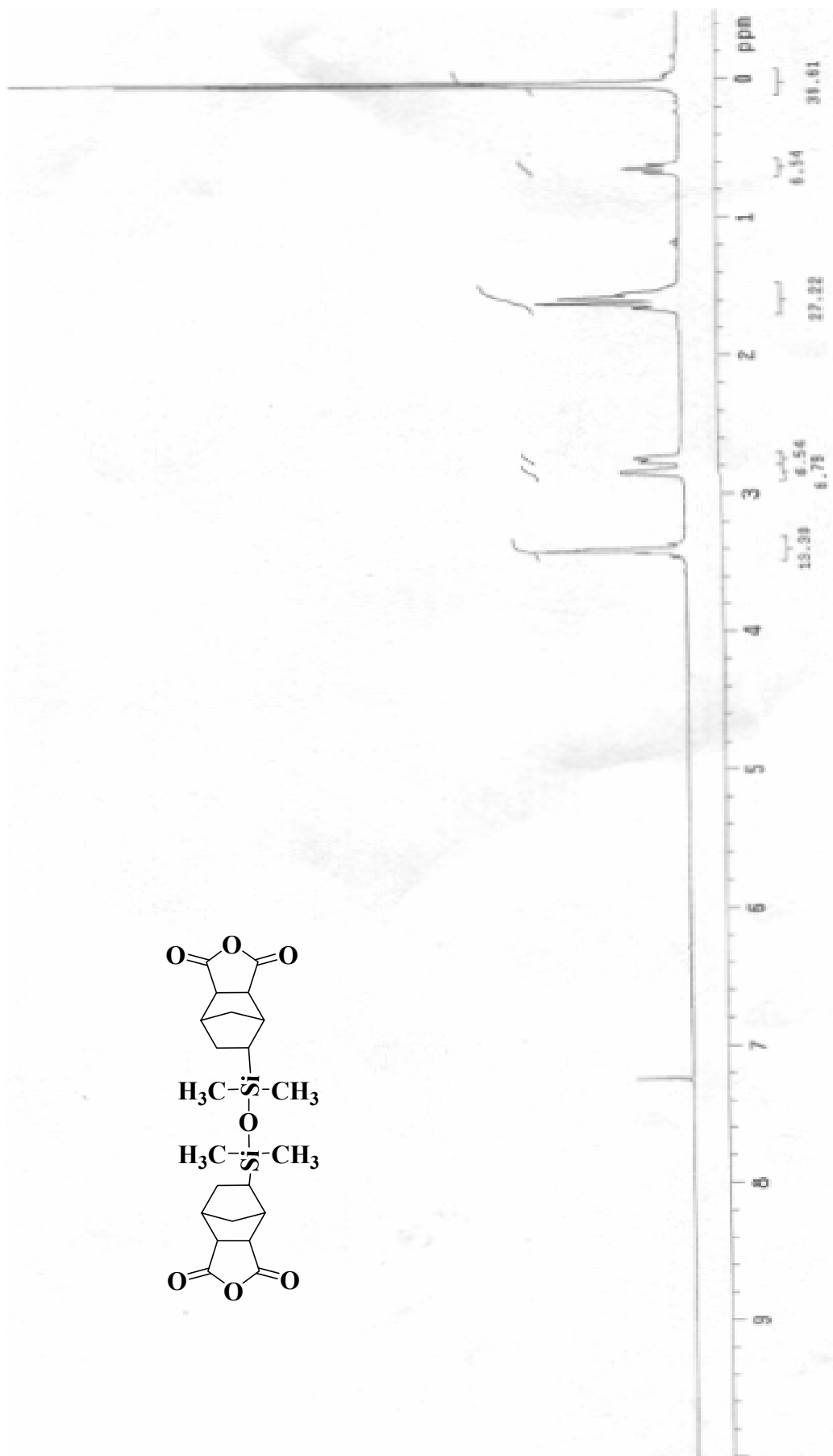
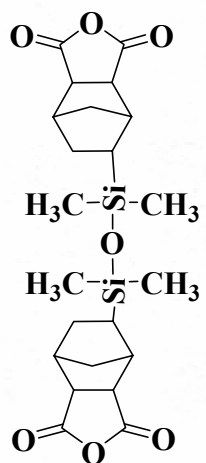
- 27.H. S. Ryang, U.S. Patent 1381396 (1983)
- 28.H. S. Ryang, U.S. Patent 4404350 (1984)
- 29.H. S. Ryang, U.S. Patent 14533737 (1985)
- 30.V. J. Eddy, J. E. Hallgren, U.S. Patent 4542226 (1985)
- 31.V. J. Eddy, J. E. Hallgren, *J. Org. Chem.*, **52**, 1903 (1987)
- 32.S. A. Swint, M. A. Buese, *J. Organometallic Chem.*, **402**, 145 (1991)
- 33.V. J. Eddy, J. E. Hallgren, R. E. Colborn, *J. Polym. Sci. Part A*, **28**, 2417 (1990)
- 34.J. S. Shim, W. Lee, J. Jang, *Polym. Bull.*, **25**, 699 (1991)
- 35.B. G. Richard, *Polymer. Prep.*, **27**, 491 (1986)
- 36.李明俊，“新穎含茶環氧樹脂之合成與性質研究”，成功大學博士論文，民國 87 年
- 37.J. T. Gotro, B. K. Appelt, K. I. Papathomas, *Polymer. Comp.*, **8**, 39 (1987)
- 38.D. S. Kim, M. J. Han, J. R. Lee, J. Y. Chang, *Polymer. Adv. Tech.*, **5**, 287 (1994)
- 39.R. B. Graver, *Polymer. Prep.*, **32**, 182 (1990)
- 40.D. Shimp, M. Southcott, 38th Int. SAMPE Symp., May, 370 (1993)
- 41.Eur. Pat. Appl. EP 554, 902 (1980)
- 42.JP 特開平 08-283409 (1996)
- 43.PCT Int. Appl. Wo 96, 20, 242 (1996)
- 44.JP 特開平 09-59487 (1997)

- 45.J. Bauer, M. Bauer, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, **27**, 117 (1990)
- 46.V. A. Pankratov, *Russ. Chem. Rev.*, **46**, 278 (1977)
- 47.D. Martin, *Angew. Chem.*, **76**, 303 (1964)
- 48.M. Guku, K. Suzuki, K. Nakamichi, US Patent 4, 110, 364 (1978)
- 49.D. A. Shimp, 37th Int. SAMPE Symp. and Exhibit., March 9-12, pp.293
(1992)
- 50.M. Bauer, *Acta Polymerica*, **40**, 335 (1989)
- 51.J. Bauer, M. Bauer, R. Ruhmann, G. Kuhn, *Acta Polymerica*, **40**, 397
(1989)
- 52.W. -F. Su, C. -M. Chuang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2419 (2002)
- 53.M. S. Lakshmi, B.S.R. Reddy, *European Polymer Journal*, **38**, 795 (2002)
- 54.J. -Y. Shieh, S. -P. Yang, M. -F. Wu, C. -S. Wang, *J. Polym. Sci. Part A*, **42**,
2589 (2004)

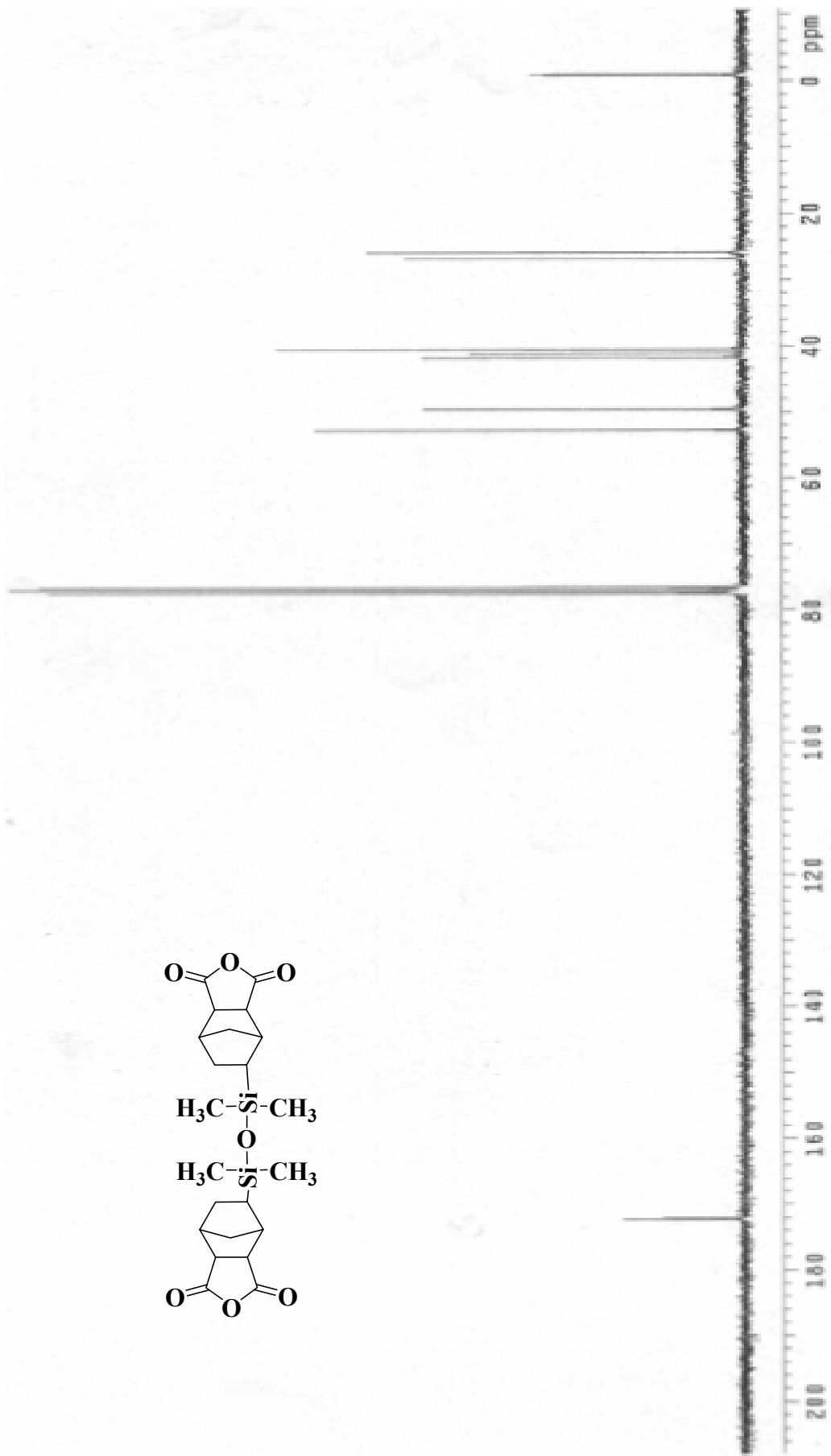
附錄

^1H NMR spectrum of compound 1	52
^{13}C NMR spectrum of compound 1	53
IR spectrum of compound 1	54
Mass spectrum of compound 1	55
^1H NMR spectrum of compound 2	56
^{13}C NMR spectrum of compound 2	57
IR spectrum of compound 2	58
Mass spectrum of compound 2	59
^1H NMR spectrum of compound 3	60
^{13}C NMR spectrum of compound 3	61
IR spectrum of compound 3	62
Mass spectrum of compound 3	63

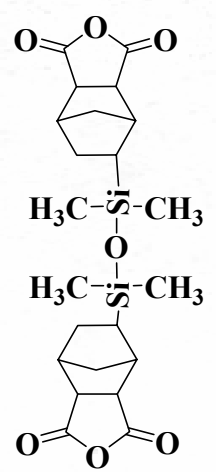


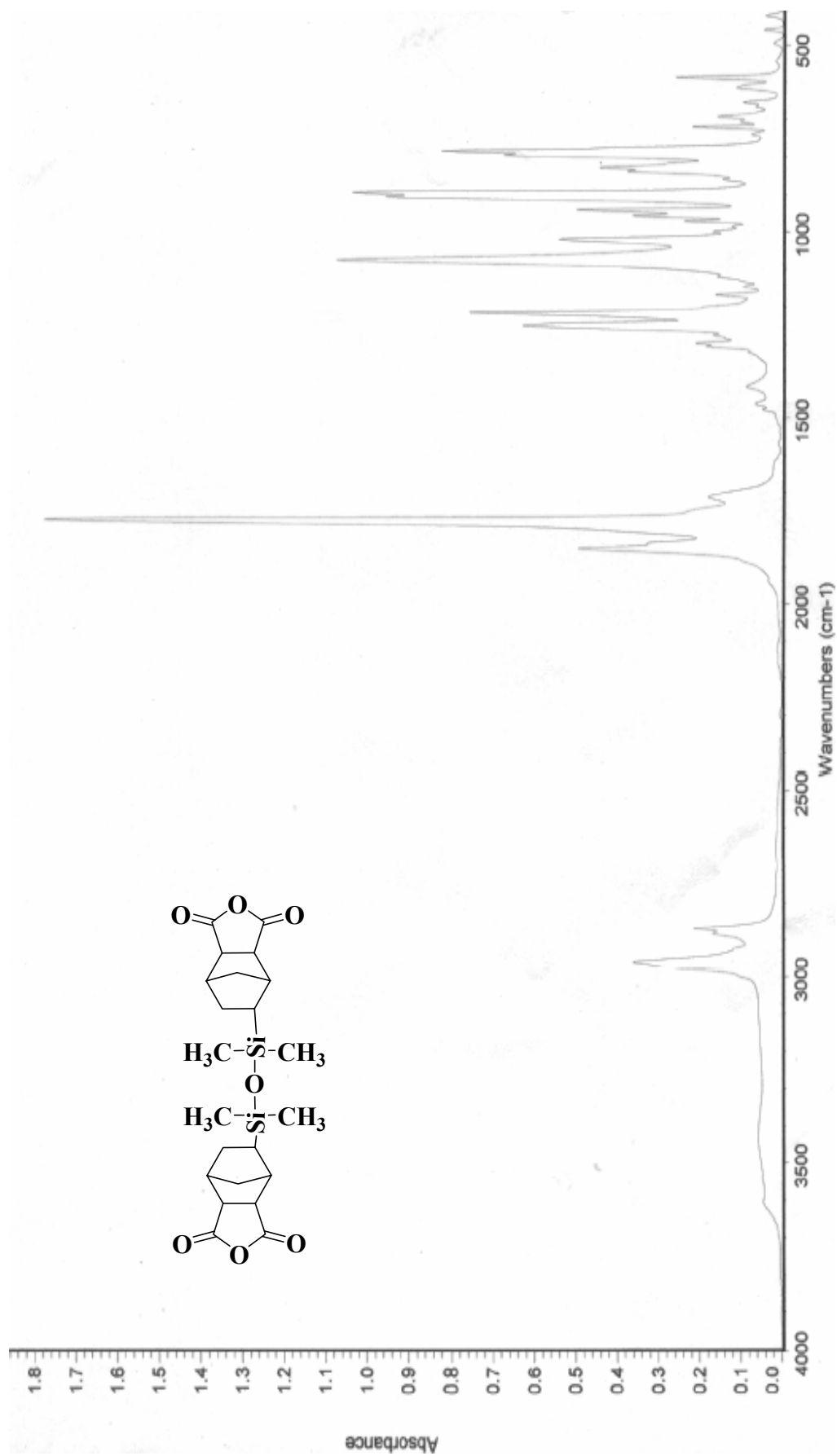


¹H NMR spectrum of compound **1**

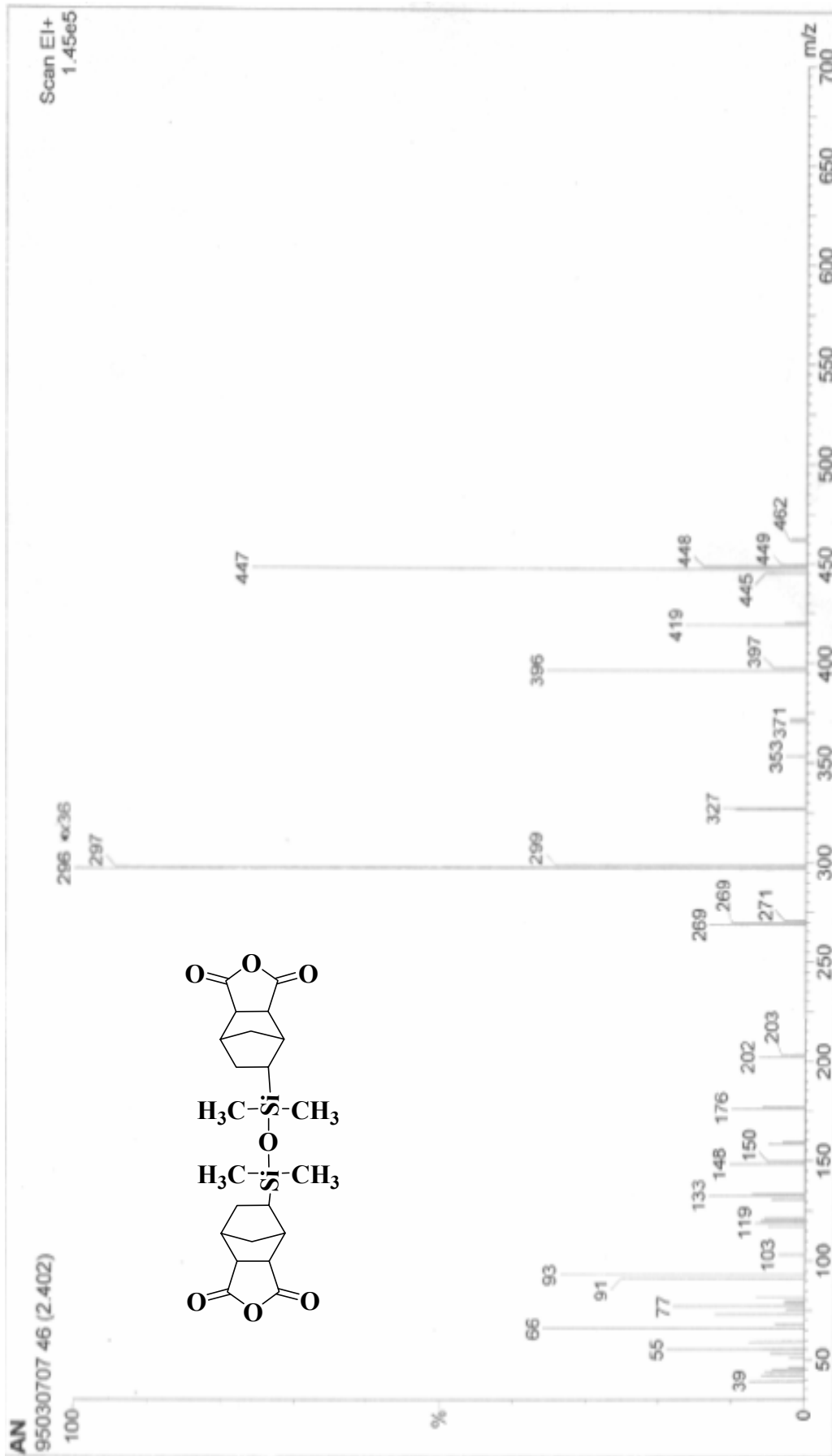


^{13}C NMR spectrum of compound **1**

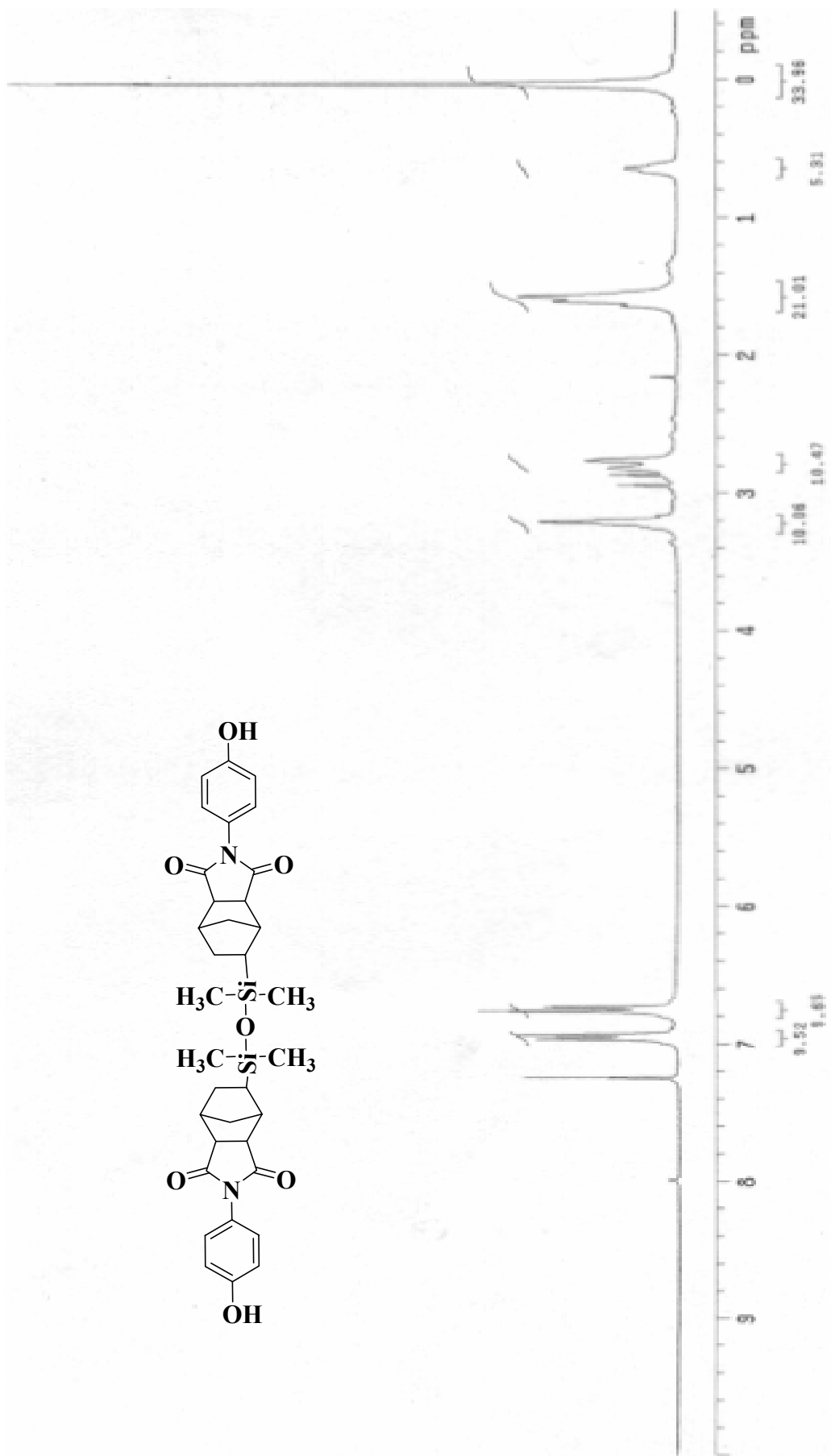
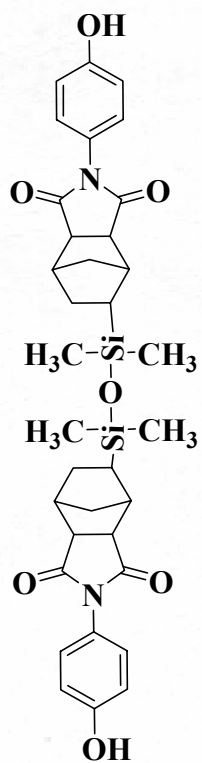




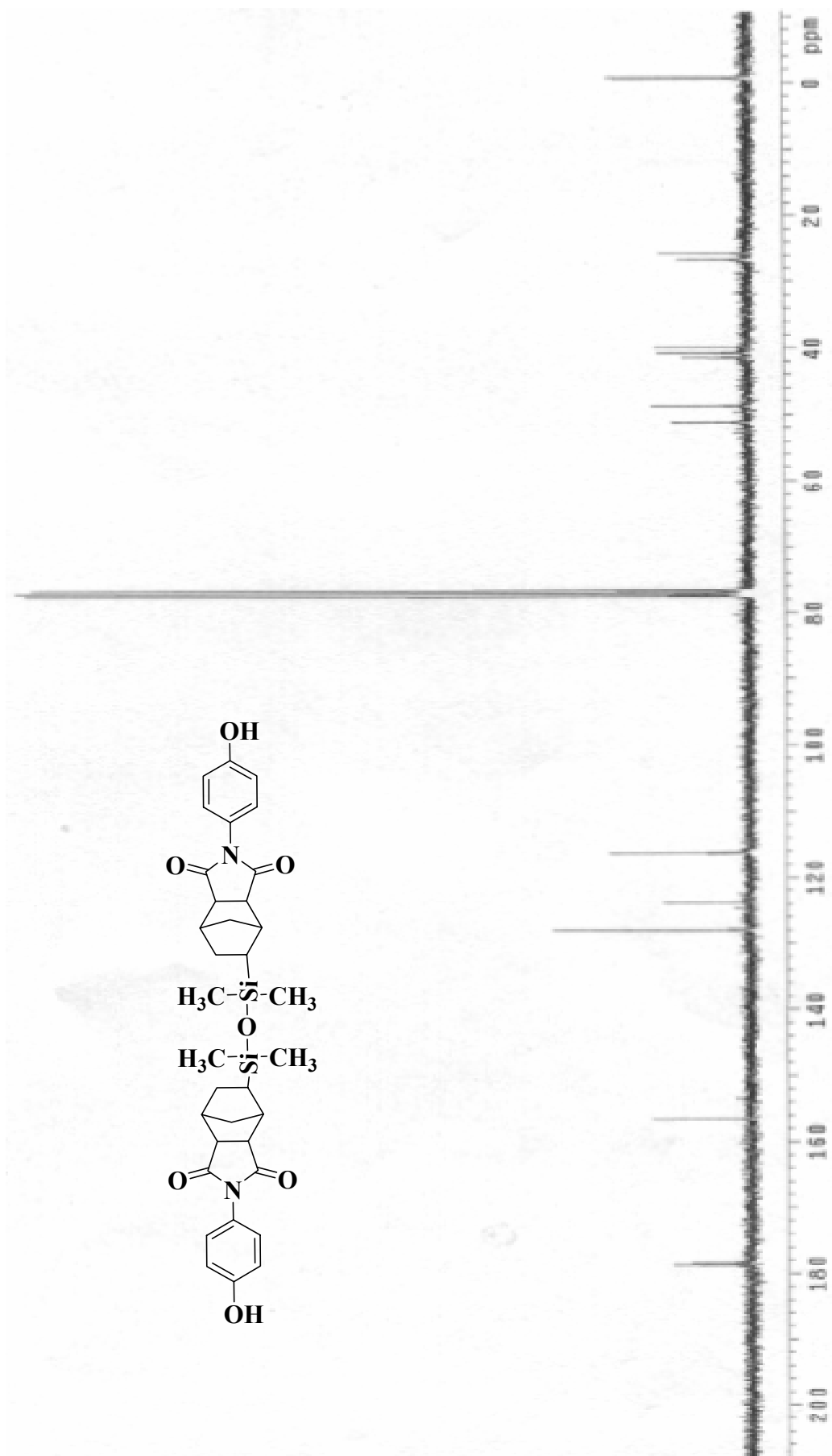
IR spectrum of compound **1**



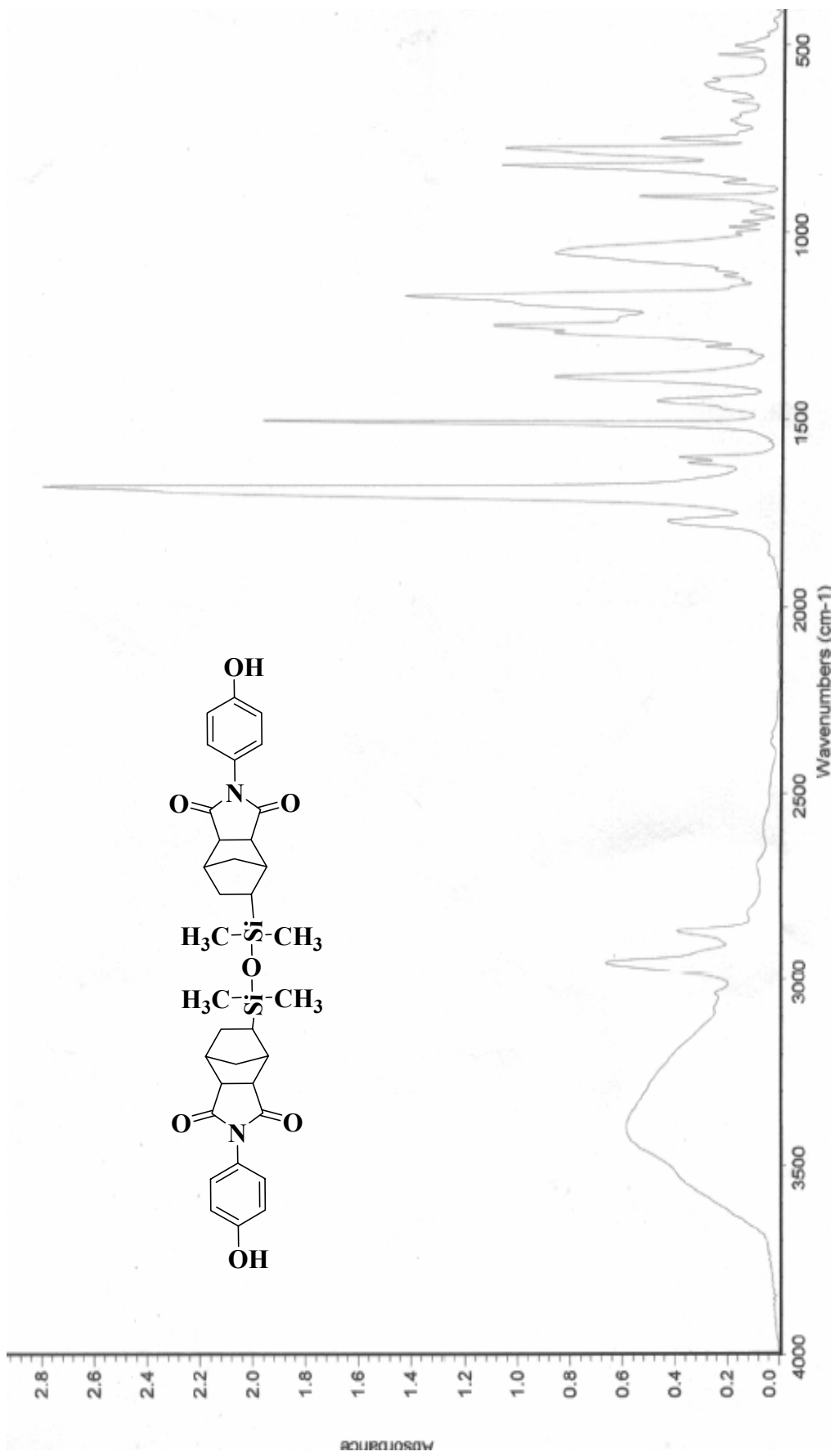
Mass spectrum of compound 1



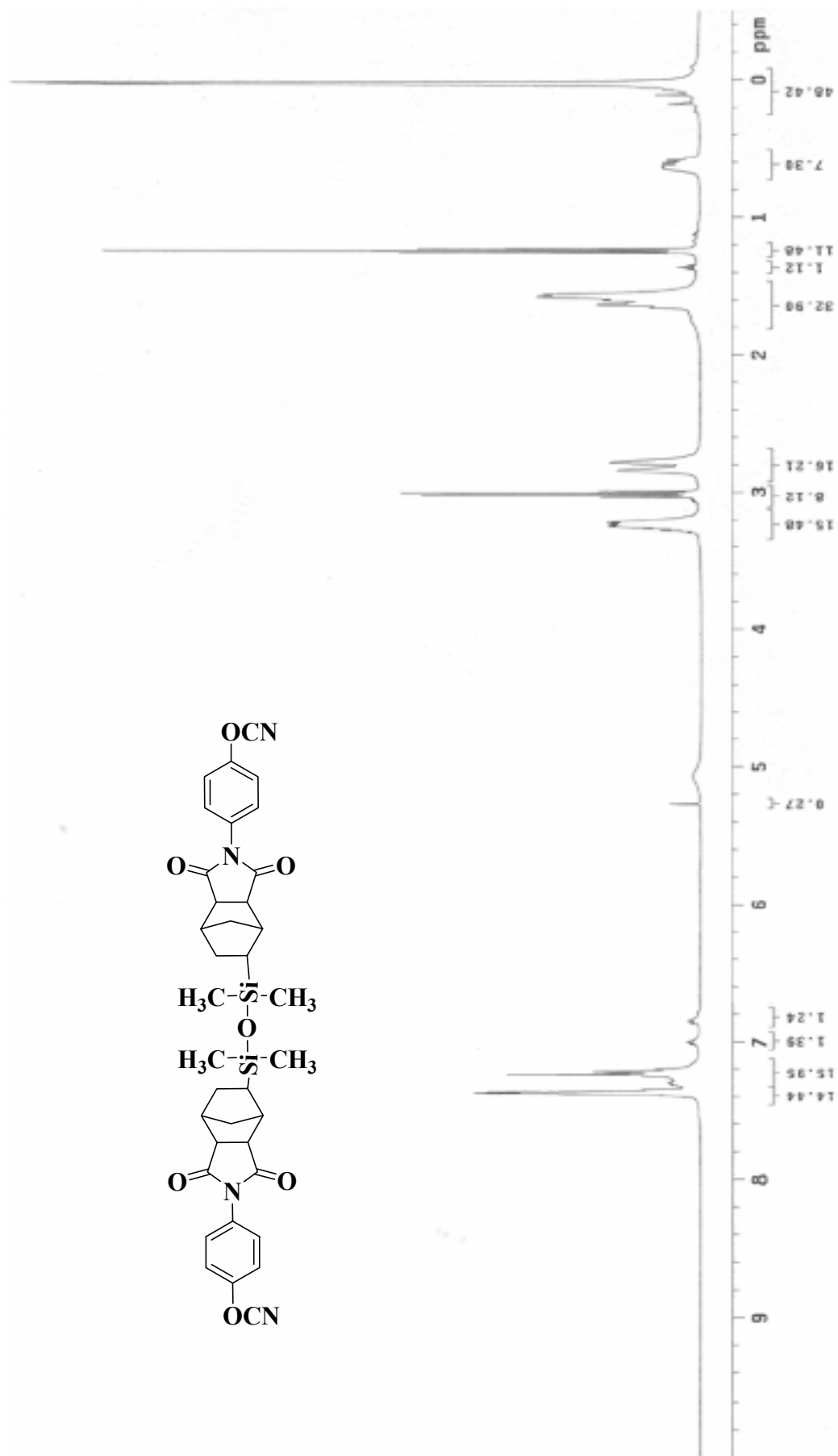
¹H NMR spectrum of compound 2



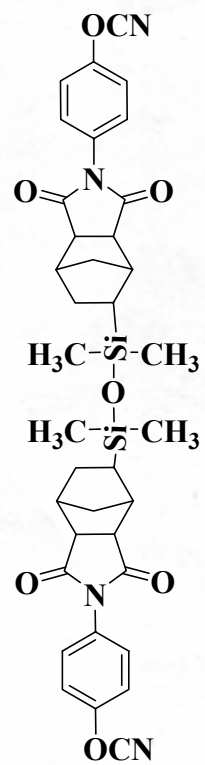
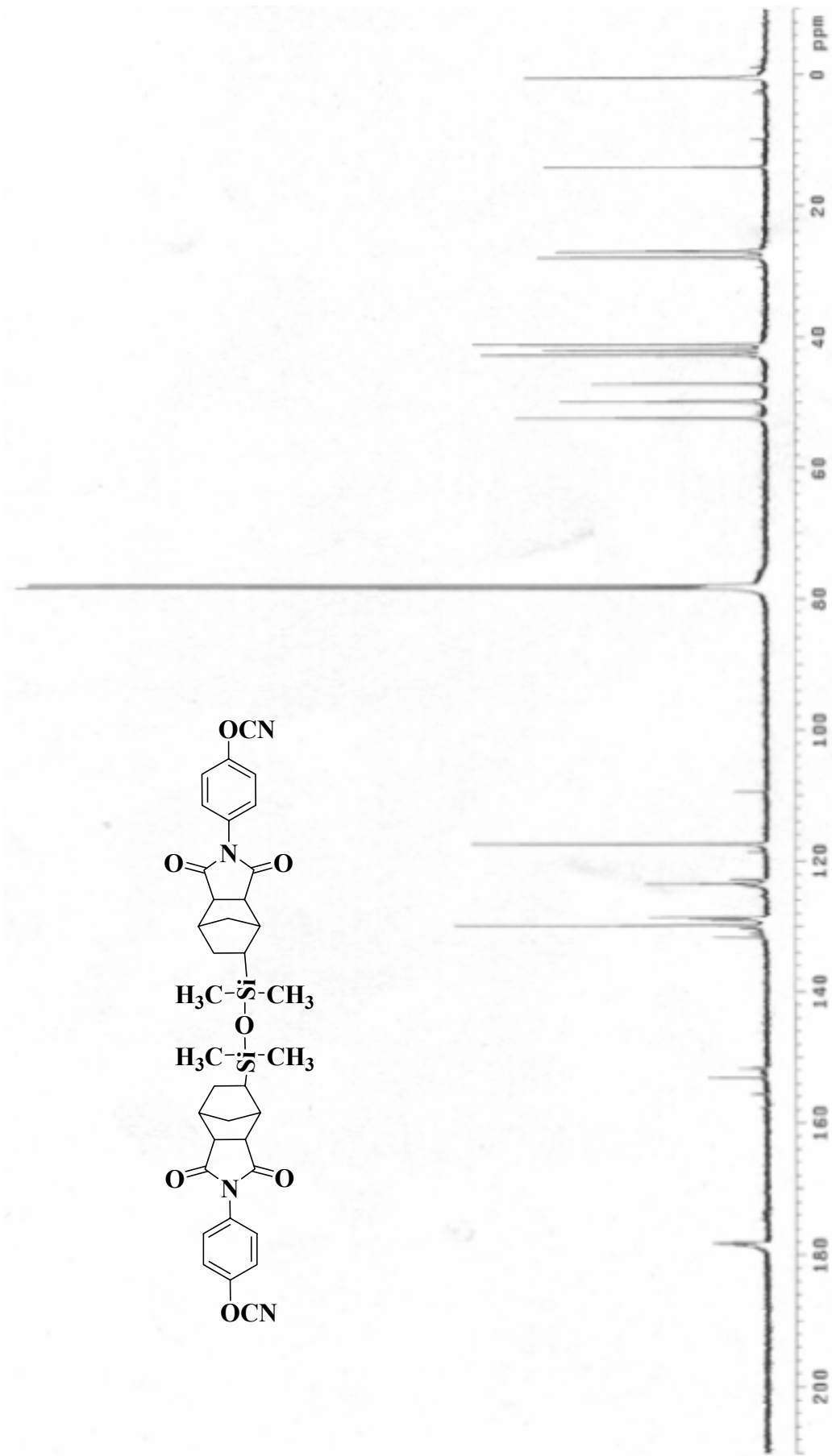
^{13}C NMR spectrum of compound 2

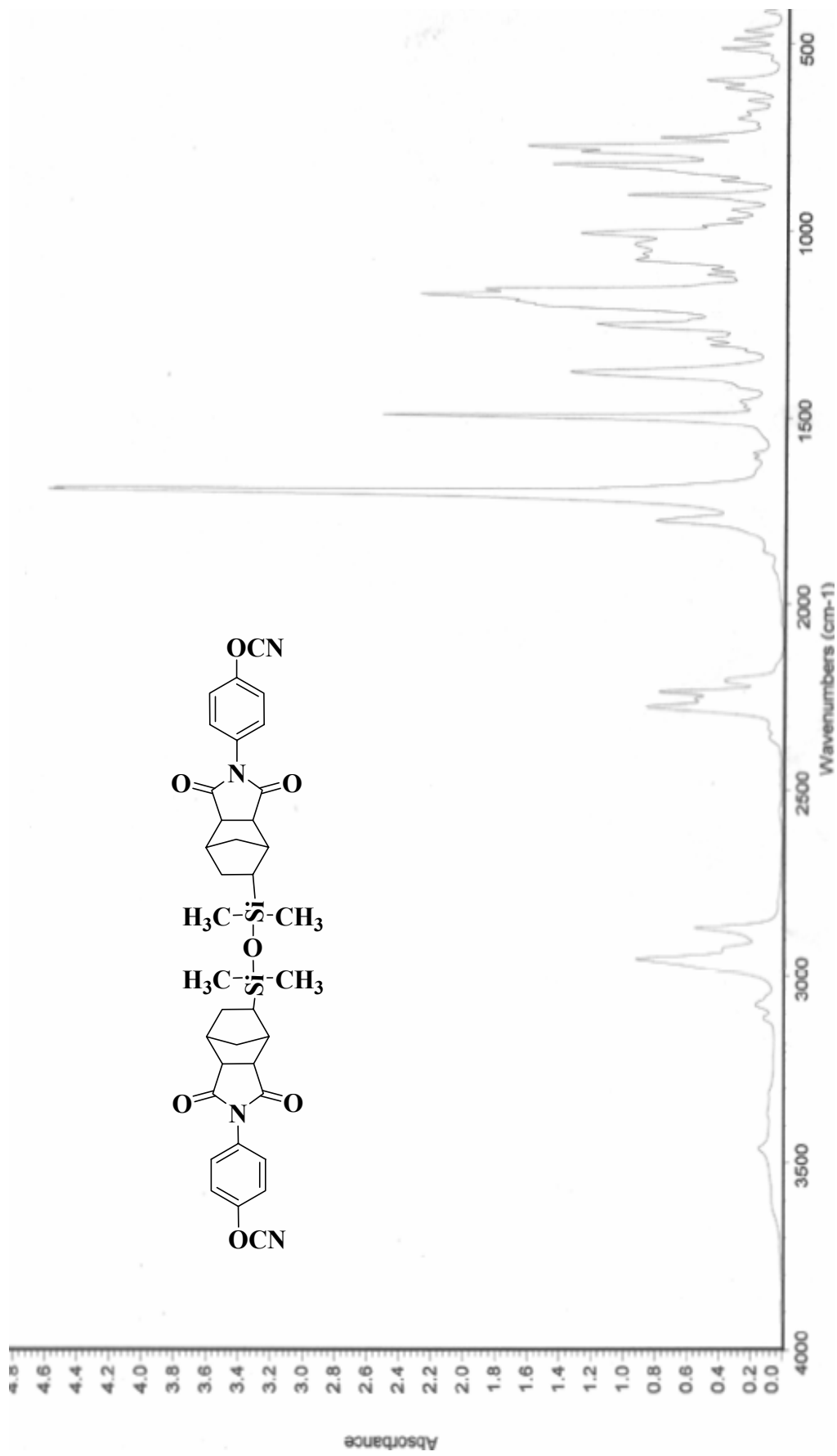


IR spectrum of compound 2

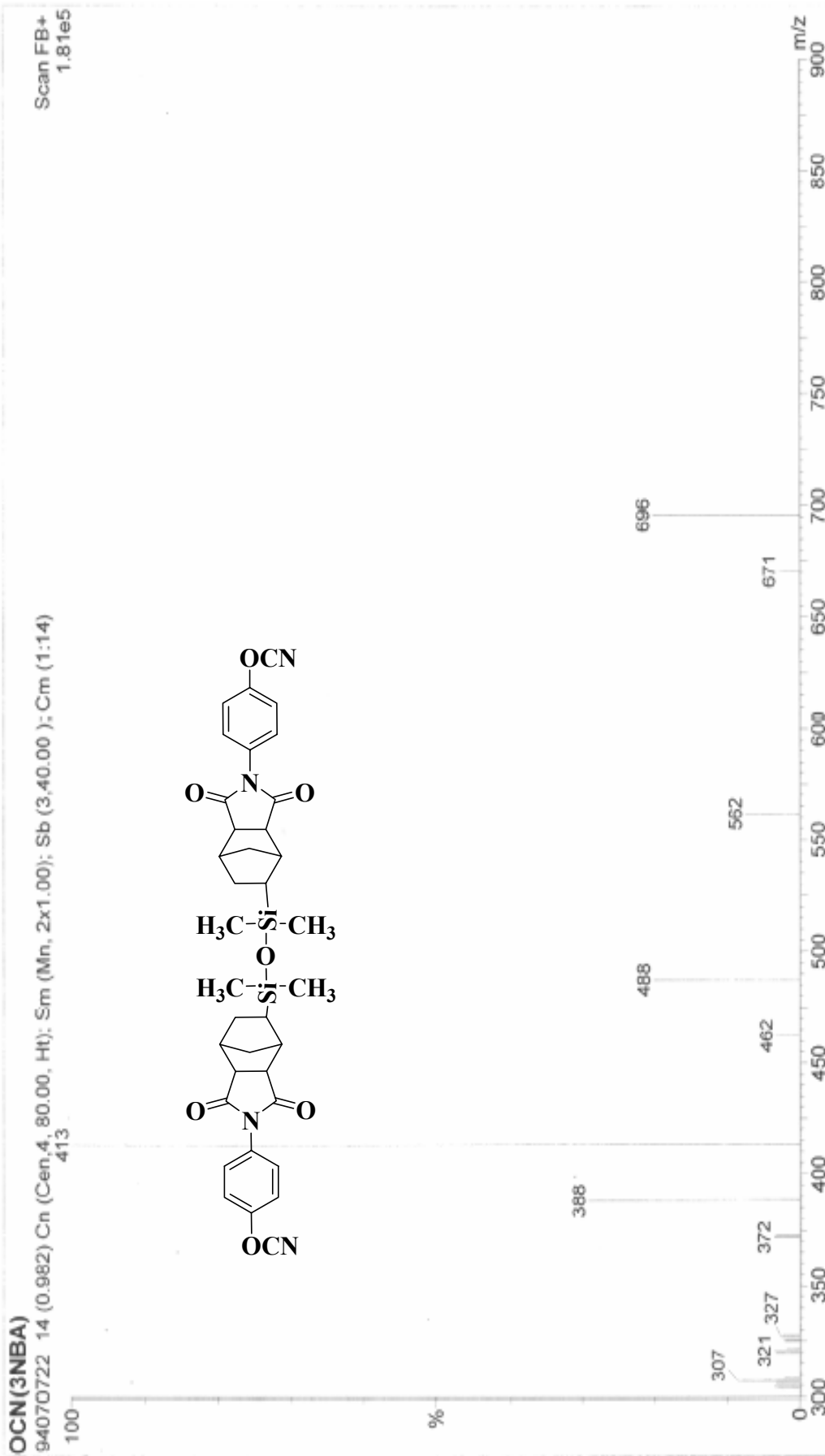


¹H NMR spectrum of compound 3





IR spectrum of compound 3



Mass spectrum of compound 3

自傳

姓名：施宏旻

籍貫：臺灣省彰化縣

生日：民國 69 年 10 月 24 日

住址：彰化縣鹿港鎮興化里 3 鄰金盛巷 71 號

學歷：民國 95 年 國立交通大學 應用化學研究所碩士班畢業

民國 93 年 國立高雄應用科技大學 化學工程系畢業

民國 88 年 國立員林高級中學畢業

