

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

新型含矽氧烷與亞醯胺之四官能基環氧樹脂特
性之研究



Study on the Properties of Novel Multifunctional Epoxy
Containing Siloxane and Imide Groups

研究生：吳和穎

指導教授：林木獅 博士

中華民國 九十五年 五月

新型含矽氧烷與亞醯胺之四官能基環氧樹脂特性之研究

Study on the Properties of Novel Multifunctional Epoxy
Containing Siloxane and Imide Groups

研究生：吳和穎

Student : Ho-Ying Wu

指導教授：林木獅 博士

Advisor : Dr.Mu-shin Lin



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

Study on the Properties of Novel Multifunctional Epoxy

Containing Siloxane and Imide Groups

Student : Ho-Ying Wu

Advisor : Dr. Mu-Shin Lin

Instituted of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This research is devoted to synthesize tetrafunctional epoxy containing siloxane and imide groups () by way of molecular design. Commercial tetraglycidyl meta-xylenediamine(GA-240)/ /MDA in various equivalent ratios of cured to 1/0/1 , 0.95/0.05/1 , 0.9/0.1/1 , 0.85/0.15/1 and 0.8/0.2/1 were mixed and study the property improvement for the commercial epoxy GA-240.

Curing behavior was studied with FT-IR. Kinetics analysis was studied with dynamic DSC. Thermal mechanical properties were measured with TGA , TMA and DMA. Kinetics study indicated that modification of epoxy resins has lower curing activation energy than GA-240 component, presumably catalyzed by the 3° amide meeting in

.These cured materials were generally toughened due to the presence of siloxane group in .While they still showed high glass transition temperature and good thermal properties.

新型含矽氧烷與亞醯胺之四官能基環氧樹脂特性之研究

研究生：吳和穎

指導教授：林木獅 博士

交通大學應用化學所

摘要

本研究以分子結構設計方式，合成含矽氧烷與亞醯胺之四官能基環氧樹脂。將商用環氧樹脂 Tetraglycidyl m-xylenediamine(GA-240) 及含矽氧烷與亞醯胺之四官能基環氧樹脂與硬化劑依不同當量比例 (1/0/1 ; 0.95/0.05/1 ; 0.9/0.1/1 ; 0.85/0.15/1 ; 0.8/0.2/1)混合並交聯，由這些不同的配方比例研究商用環氧樹脂的改質效果。

以 FT-IR 研究其交聯行為，以動態 DSC 探討其動力學，用 TGA、TMA、DMA 進行熱機械性質分析。研究結果顯示改質後的材料其硬化反應所需之活化能較單純 GA-240 為低，推測 GA-240 受四官能基 epoxy 所含三級胺的催化所致。硬化後材料較為柔韌可能係受到矽氧烷的影響，並且保有相當高的玻璃轉移溫度與良好的熱性質。

誌謝

感謝恩師 林木獅博士這兩年來的細心指導，不僅在學業上使學生獲益良多，也在人生哲學上給我許多啟發，在此致上最高敬意。

感謝口試委員 黃華宗教授能在百忙之中審閱學生論文並給予批評指教，以及您所給予的深切祝福。感謝口試委員 李巡天學長的金玉良言，提供許多做學問的寶貴意見。在實驗上的指導及測試承蒙您的鼎力相助，萬分感激。

實驗室的大學長 王sir，在您不斷的催生下使得本論文得以盡早三讀通過，感謝您在實驗上所提供的意見及方法。此外，感謝您所提供的法律知識以及讓我有機會參觀警局拘留室，並在警局裡做實驗，這不同的體驗令人印象深刻。一起打拼的同學小施、學弟時韋感謝你們陪伴我度過在實驗室的時光，學弟CS練強點再來找我PK阿。小高學長及張董感謝你們常來串門子，使實驗室熱鬧不少。老人輩的木東兄、瘦哈比人、月杏學姊、大乘，以及同學阿川、阿嚕咪感謝你們讓我度過了這多采多姿的歲月。

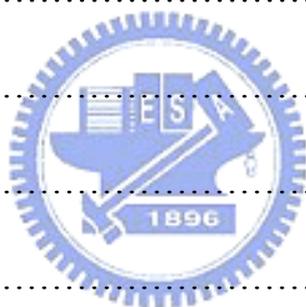
最後要感謝我的父母，您的全力支持使我能順利完成學業，茲將這份榮耀與您們分享。

目錄

英文摘要.....	i
中文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
一、序論.....	1
1-1 半導體封裝簡介.....	1
1-2 環氧樹脂.....	5
1-2-1 環氧樹脂介紹.....	5
1-2-2 環氧樹脂特性.....	6
1-2-3 環氧樹脂之硬化.....	7
1-2-4 環氧樹脂與胺類硬化劑.....	9
1-3 聚亞醯胺簡介.....	11
1-4 矽氧烷簡介.....	13
1-5 含矽氧烷之亞醯胺或環氧樹脂相互間補強材料.....	15



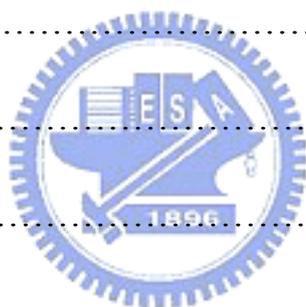
1-5-1 含亞醯胺基環氧樹脂相關文獻.....	15
1-5-2 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻.....	18
1-5-3 含矽氧烷環氧樹脂相關文獻.....	20
1-6 四官能基環氧樹脂相關文獻.....	22
1-7 研究動機.....	26
二、實驗.....	27
2-1 藥品與材料.....	27
2-1-1 環氧樹脂系統.....	28
2-2 試藥純化.....	29
2-3 儀器與設備.....	30
2-4 單體合成.....	32
2-5 環氧當量滴定.....	36
2-6 合成化合物鑑定.....	38
2-6-1 ^1H 核磁共振光譜.....	38
2-6-2 ^{13}C 核磁共振光譜.....	38
2-6-3 紅外線光譜分析.....	38
2-7 交聯行為分析.....	39
2-7-1 硬化反應配方.....	39
2-7-2 動態 DSC 分析.....	40



2-7-3 交聯過程的 FT-IR 分析.....	40
2-7-4 交聯樣品製作.....	40
2-8 交聯後材料性質測試.....	41
2-8-1 微差掃描熱卡計(DSC).....	41
2-8-2 熱膨脹係數的測試(TMA).....	41
2-8-3 熱重量分析儀分析(TGA).....	41
2-8-4 動態機械分析(DMA).....	41
2-8-5 凝膠分率測試(Gel fraction).....	42
2-8-6 介電常數的測試.....	42
三、結果與討論.....	43
3-1 合成流程.....	43
3-2 單體之合成與鑑定.....	44
3-2-1 5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboxylic anhydride.....	44
3-2-2 N,N'-bis(4-aminophenyl)-5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2, 3-dicarboximide.....	45
3-2-3 N,N,N',N'-tetraglycidyl-bis(4-aminophenyl)-5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboximide.....	46
3-3 交聯行為探討.....	48

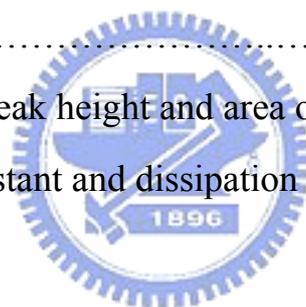


3-3-1 動態 DSC 分析.....	48
3-3-2 硬化條件.....	52
3-3-3 硬化過程之紅外線光譜分析.....	52
3-4 交聯產物性質研究.....	54
3-4-1 凝膠分率測試.....	54
3-4-2 熱膨脹係數分析.....	54
3-4-3 熱重損失分析.....	55
3-4-4 動態機械分析.....	57
3-4-5 介電常數測試.....	59
四、結論.....	60
五、參考文獻.....	61



表目錄

Table 3-1 The maximum exothermic temp. of samples (MDA).....	48
Table 3-2 The maximum exothermic temp. of samples (S).....	49
Table 3-3 Kinetic data of samples.....	51
Table 3-4 Curing conditions of samples.....	52
Table 3-5 Gel fraction results of samples.....	54
Table 3-6 Thermal expansion coefficients of samples.....	55
Table 3-7 Thermogravimetric analysis of samples.....	56
Table 3-8 Storage modulus and glass transition temperatures of samples.....	57
Table 3-9 DMA results (peak height and area of $Tan\delta$) of samples.....	58
Table 3-10 Dielectric constant and dissipation factor of samples.....	59



圖目錄

Figure 1-1 Industrial structure of semiconductor.....	1
Figure 1-2 Packaging trend.....	2
Figure 1-3 IC package and material properties.....	4
Figure 1-4 Chemical structure of Bisphenol A.....	6
Figure 1-5 Curing reaction of three curing agent.....	8
Figure 3-1 ¹ H NMR spectrum of compound	65
Figure 3-2 ¹³ C NMR spectrum of compound	66
Figure 3-3 FT-IR spectrum of compound	67
Figure 3-4 Mass spectrum of compound	68
Figure 3-5 ¹ H NMR spectrum of compound b.....	69
Figure 3-6 ¹³ C NMR spectrum of compound b.....	70
Figure 3-7 FT-IR spectrum of compound b.....	71
Figure 3-8 Mass spectrum of compound b.....	72
Figure 3-9 ¹ H NMR spectrum of compound	73
Figure 3-10 FT-IR spectrum of compound	74
Figure 3-11 Mass spectrum of compound	75
Figure 3-12 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=1/0/1).....	76
Figure 3-13 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1).....	77
Figure 3-14 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1) ...	78
Figure 3-15 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1).....	79
Figure 3-16 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1)....	80
Figure 3-17 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0/1/1).....	81

Figure 3-18 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1 ; F=0/1/1.....	82
Figure 3-19 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /S) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1 ; F=0/1/1.....	83
Figure 3-20 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=1/0/1) with different rise temp rate.....	84
Figure 3-21 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1) with different rise temp rate.....	85
Figure 3-22 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1) with different rise temp rate.....	86
Figure 3-23 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1) with different rise temp rate.....	87
Figure 3-24 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1) with different rise temp rate.....	88
Figure 3-25 1/Tm V.S ln(/Tm2) of sample (GA-240/ /MDA=0/1/1).....	89
Figure 3-26 1/Tm V.S ln(/Tm2) of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1).....	90
Figure 3-27 1/Tm V.S ln(/Tm2) of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1).....	91

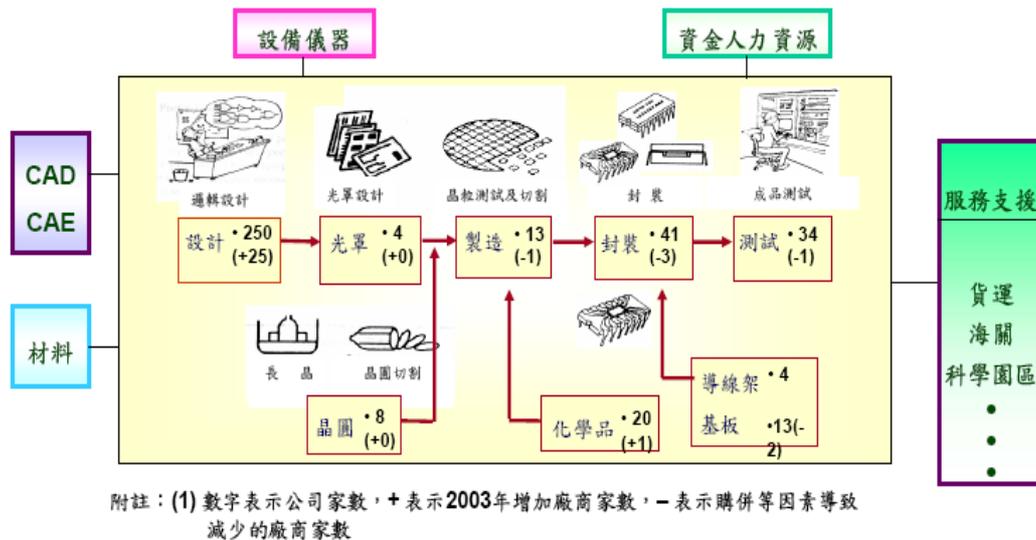
Figure 3-28 $1/T_m$ V.S $\ln(1/T_m^2)$ of sample (GA-240/III/MDA=0.85/0.15/1).....	92
Figure 3-29 $1/T_m$ V.S $\ln(1/T_m^2)$ of sample (GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1).....	93
Figure 3-30 FT-IR spectrum of sample (GA-240/ /MDA=1/0/1) , A=initial ; B=150°C/10mins ; C=180°C/10mins ; D= 180°C /20mins ; E=200°C/10mins.....	94
Figure 3-31 FT-IR spectrum of sample(GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1) , A=initial ; B=140°C/10mins ; C=170°C/10mins ; D= 170°C /20mins ; E=200°C/10mins.....	95
Figure 3-32 FT-IR spectrum of sample(GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1) , A=initial ; B=140°C/10mins ; C=170°C/10mins ; D= 170°C /20mins ; E=200°C/10mins.....	96
Figure 3-33 FT-IR spectrum of sample(GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1) , A=initial ; B=130°C/10mins ; C=160°C/10mins ; D= 160°C /20mins ; E=200°C/10mins.....	97
Figure 3-34 FT-IR spectrum of sample(GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1) , A=initial ; B=130°C/10mins ; C=160°C/10mins ; D= 160°C /20mins ; E=200°C/10mins.....	98

Figure 3-35 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=1/0/1).....	99
Figure 3-36 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1)...	100
Figure 3-37 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1).....	101
Figure 3-38 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1)...	102
Figure 3-39 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1).....	103
Figure 3-40 Thermogravimetric analysis of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1.....	104
Figure 3-41 Tan of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1.....	105
Figure 3-42 Storage modulus of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1.....	106

一、緒論

1-1 半導體封裝簡介

自聯電在新竹科學園區成立後，半導體產業啟動臺灣高科技的火車，更帶動幾十年來卓越的表現，但由於半導體產業競爭激烈，歷經經濟起伏與變化，整體產業已經漸漸走向所謂的微利時代，且從整體產業面看，臺灣的半導體於全球扮演的角色與影響力也愈來愈重。半導體產業結構，涵蓋的範圍可從 IC 設計、光罩、製造、封裝、測試，到出貨給終端客戶，Figure 1-1⁽¹⁾ 為我國半導體產業結構圖。而整體來說，台灣半導體體系相當完整，從 IC 設計、晶圓、光罩、化學品提供、IC 製造、IC 封裝、周邊直接材料、IC 測試、IC 銷售，而構成一個完整的產業結構。



資料來源：2004 半導體工業年鑑, May, 2004

Figure 1-1 Industrial structure of semiconductor

隨著電子及電氣產品中之半導體性能的高集積化、高性能化，IC 半導體朝向高速化、IC 尺寸之大型化、多腳數以及高功率的趨勢發展；半導體封裝技術也朝向高密度封裝、薄型封裝等多樣性的趨勢發展。因此，對於封裝材料的需求，也不再僅止於保護晶片與金線等要求，進一步提高封裝產品性能與可靠度，更是近年來對封裝材料不可或缺的性能要求。半導體封裝技術如晶片尺寸封裝⁽²⁾(Chip Scale Package ; CSP)、覆晶封裝(Flip Chip Package)在過去幾年不斷的被探討，而隨著未來無線通訊網路及家電整合的新產品設計趨勢，傳統晶片尺寸封裝已無法滿足產品功能與成本需求，因此新一代封裝技術如系統封裝(System in package ; SiP)、三次元立體封裝(3D Wafer Level Package)便應運而生，Figure 1-2 為半導體封裝趨勢。

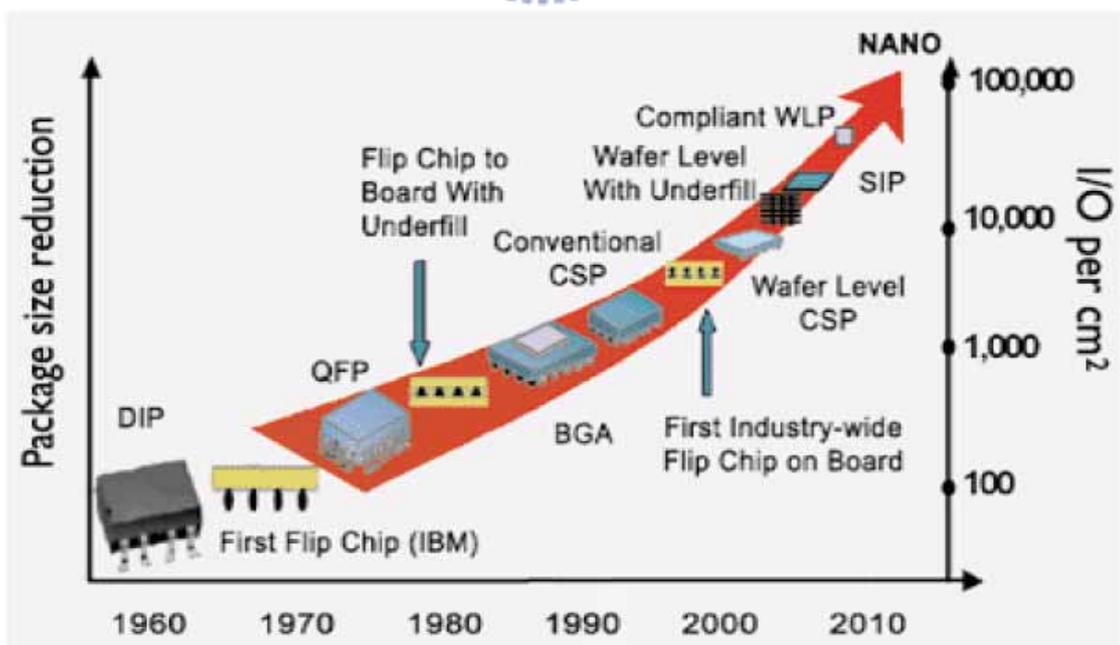


Figure 1-2 Packaging trend

電子封裝是將已製作完成的積體電路與其它相關的電子元件，共同連接於一系統中，並維持合宜的環境，以發揮此系統設計的功能。電子封裝（Electronic Packaging）的主要目的即在於提供系統電能傳送、訊號傳遞、散熱途徑與機械承載及保護。

1. 電源分佈：IC 要動作，需有外來的電源驅動，外來的電源經過封裝層內的重新分佈，可穩定地驅動 IC，使 IC 運作。

2. 信號分佈：IC 所產生的信號，或由外界輸入 IC 的訊號，均需透過封裝層線路的傳送以送達正確的位置。

3. 散熱功能：IC 的發熱量相當驚人，藉由封裝的熱傳技術，可將 IC 的發熱排出，使 IC 在可工作溫度下(通常小於 85 度)正常運作。

4. 保護功能：封裝可將 IC 密封，隔絕外界污染與外力的破壞。

5. 機械強度：第一層次封裝的一項主要目的，就是保護易碎的晶片，提供足夠的機械強度，供後續製程使用。

IC 封裝所用材料，必須有良好的成形性、耐熱性、機械強度、電絕緣性等特性。為防止封裝元件性能低落，封裝材料須具備：(1) 低熱膨脹係數；(2) 不會受劇烈熱衝擊以致龜裂；(3) 水氣透過性小；(4) 與導線連接必須良好等基本性能要求 (Figure 1-3)。高分子材

料不但可以密封構裝的元件，亦是許多構裝製程中主要的添加物，如印刷電路板基材、電路板塗封及 IC 晶片封膠材料。

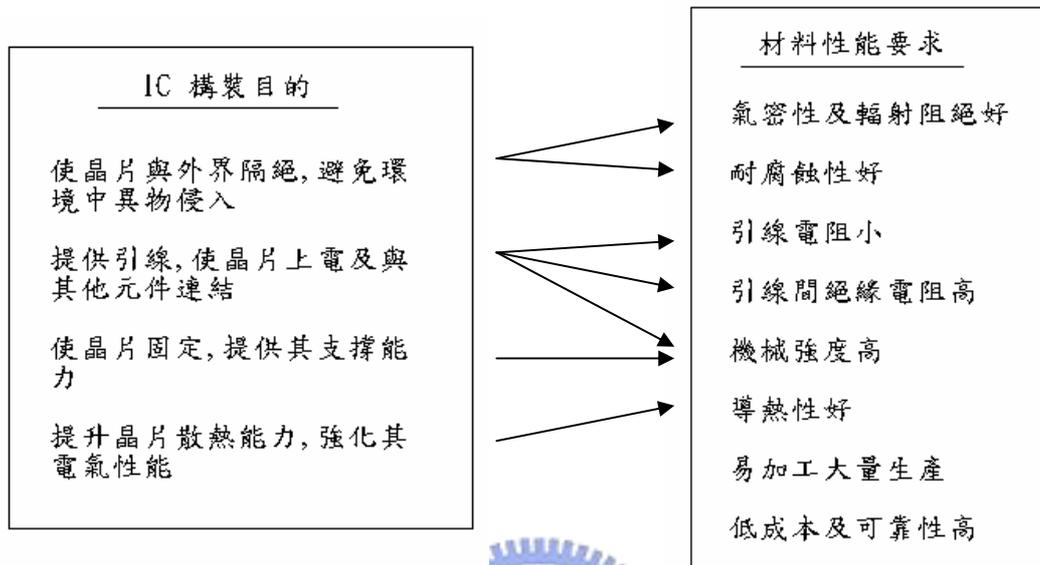


Figure 1-3 IC package and Material properties



1-2 環氧樹脂

1-2-1 環氧樹脂介紹⁽³⁾

環氧樹脂 (Epoxy Resin) 是指一個分子中含有兩個或兩個以上由兩個碳原子與一個氧原子形成的三圓環之環氧乙基 (Oxirane) 結構，此種三圓環化合物，因為環的變形，氧原子的鹽基性，碳與氧的極性等關係，成為極易反應的物質，可藉陰離子或陽離子性觸媒而進行開環聚合。作為高分子前軀體的環氧樹脂是一個分子中含有兩個以上此種富有反應性環氧化物的物質，在適當的硬化劑存在下，可形成三元網狀結構的熱固性塑膠。

在1930年代開始就有許多針對環氧樹脂之合成及化學反應的研究在許多國家進行。最初專利是德國I.G.染料公司於1939年取得德國專利，因第二次世界大戰而未能取得美國專利。最常見的環氧樹脂是環氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 與雙酚A (Bisphenol A) 兩種單體聚合衍生製造而來，如Figure 1-4。時至今日，雖已有許多種類的環氧樹脂上市，但此法仍為商業應用上的主流，約佔全球環氧樹脂消耗量七成以上⁽⁴⁾。

環氧樹脂由於擁有優異的物性又容易加工,因而被廣用於電子、電氣絕緣、封裝材料、塗料、接著劑、土木建築材料以及複合材料等。尤其是最近伴隨著電子與複合材料等先端科技的進展而要求環氧樹

脂具有高耐熱化、高耐水性、高純度化、強韌化、低應力化、低黏度化、低誘電率等性質。

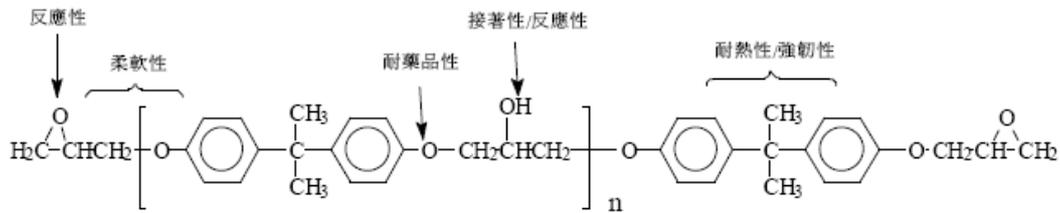


Figure 1-4 Chemical structure of Bisphenol A

1-2-2 環氧樹脂特性

因環氧樹脂成份與硬化劑不同，故環氧樹脂有以下各種優點：

1. 可藉著環氧樹脂成份、硬化劑與硬化條件的改變而得到所有的分子量或分子量分佈範圍。
 2. 具低收縮率(Shrinkage)，是一種加成反應，無副產品或揮發體發生，更重要的好處是在交聯硬化後，沒有氣泡的出現，故為實體結構。
 3. 容易進行交聯反應，其溫度範圍由5°C到200°C皆有，視其交聯劑的種類不同而有變化。
 4. 按環氧樹脂的化學結構、硬化劑與硬化條件而定，可以得到不同程度的物性，對使用者非常方便。
- 機械性質：包含硬度、柔軟性、撕裂強度、抗拉強度、延伸性、

壓縮強度、抗衝擊強度、抗拉強度係數...等。

- 化學性質：耐酸、鹼性、低含水率、耐老化與環境試驗特性。
 - 耐熱性：具熱穩定性，分解或裂解溫度甚高，故使用溫度很廣。
 - 電氣性質：則具有高絕緣電阻及介電常數很低等優點。
5. 高黏著強度(Adhesion)，由於環氧樹脂化學結構中存在有許多極性
氫氧基以及醚基，因此其黏著性極佳。
6. 交聯劑的類別甚多，而且可分別容忍催化劑從百萬分之五到百分之五十。
7. 功能性多，環氧樹脂可與多種不同的樹脂有均勻混合性以改善產
品的物性或降低成本，亦可選擇不同的交聯劑，改變化學結構或
加入填充物(fillers)，因此其應用範圍十分廣泛。

1-2-3 環氧樹脂之硬化

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

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(dicyamdiamide)、氰酸酯(cyanate ester)、

無水苯二甲酸等。

而其中以胺類為硬化劑的型態佔有率最高，Figure 1-5⁽⁵⁾列舉出三種常見環氧樹脂硬化反應。

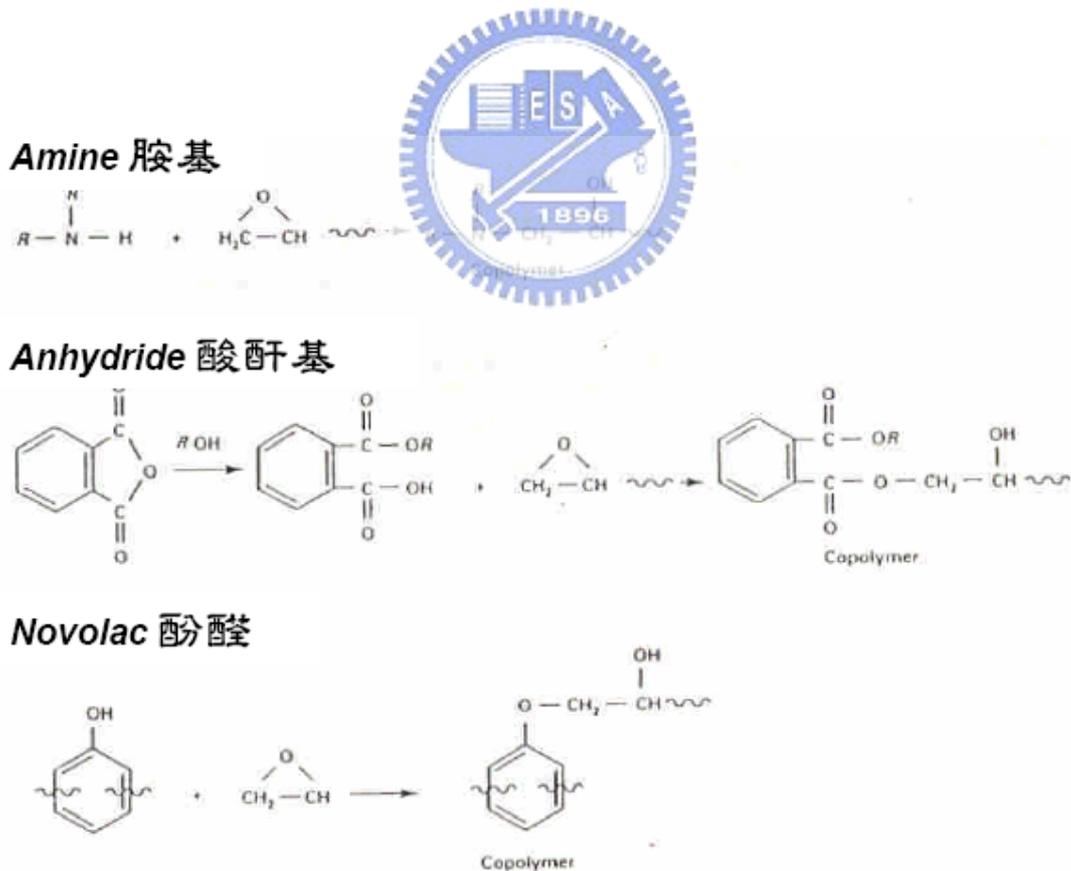
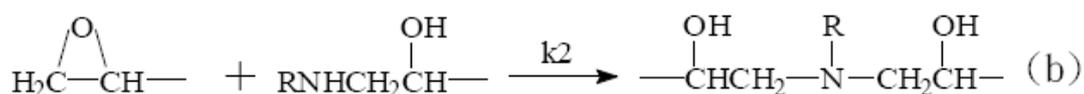
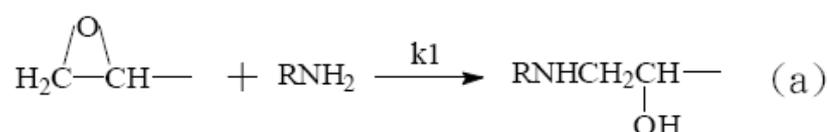


Figure 1-5 Curing reaction of three curing agent

1-2-4 環氧樹脂與胺類硬化劑

本實驗所用之硬化劑為 4-4'-Methylenedianiline 是一種 aromatic amine，是指胺基上的氮原子直接皆在苯環上的胺類，amine 與環氧基可能進行反應的方式⁽⁶⁾如下所示。



環氧基先和一級胺 (Primary amine) 進行開環反應產生一個羥基 (Hydroxyl group)，而一級胺則成為二級胺 (Secondary amine) 如 (a) 式，接著二級胺也與環氧基進行開環反應如 (b) 式，最後則以羥基進行自催化開環反應如 (c) 式，此為醚化反應 (etherification)。醚化反應是此三個反應中反應性最低的，在普通條件下不易發生。

由 aromatic amine 作為交聯劑的環氧樹脂系統比用 aliphatic amine 交聯的系統具有更良好的抗化學性，並且對於某些化學藥品的抵抗性也優於用 anhydride 作為交聯劑的系統，例如強鹼及溶劑⁽⁷⁾。

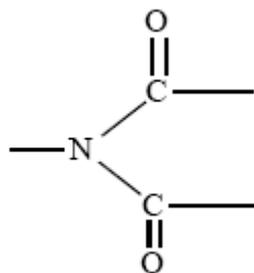
現今針對環氧樹脂改質的研究十分熱絡，除了改變環氧樹脂自身的結構、使用各種硬化劑或是加入稀釋劑⁽⁸⁾（降低黏度、改善加工性、耐衝擊性、提升電學性質或耐藥性）和可撓性賦予劑⁽⁸⁾⁽⁹⁾（改善環氧樹脂硬化物脆性增加彈性和韌性、薄膜產物的可撓性、減少硬化時產物的放熱與收縮；但易降低電學性質、耐溶劑性、耐熱性），也可以選擇加入其他填充劑⁽⁸⁾（增進樹脂加工時的流動性、減少硬化過程的發熱、延長可用時間、減低熱膨脹係數改善熱傳導）。



1-3 聚亞醯胺簡介⁽¹⁰⁾

二次世界大戰後，由於美蘇兩國在軍事及太空科技的競賽，使得航太工業蓬勃發展，而需要更多的材料來因應，這些材料必須非常輕且具有良好的熱安定性及機械性質，因此許多耐熱性樹脂被開發出來並利用，聚醯亞胺為其中一種。1980 年代以後，由於電子業的蓬勃發展，為因應其高性能化、小體積化及配線高密度化的特性，而衍生出的導電、耐熱及放熱的問題更使得耐熱性樹脂成為軍事上及工業上最重要的材料之一，因為聚醯亞胺的絕佳耐熱性，使得聚醯亞胺的應用又向電子業延伸。

聚亞醯胺 (polyimide；簡稱PI) 乃是分子鏈主體結構上含有亞醯胺基 (imide group) 的聚合物，其化學結構如下：



一般而言，聚亞醯胺大致可分為加成反應 (addition) 及縮合反應 (condensation) 兩種類型。加成型聚亞醯胺通常含有不飽和的片段，如 nadimido、maleimido 等為末端官能基之低分子量的樹脂。主要製作出易加工 (可溶解或熱融) 的聚醯亞胺單體或寡聚物而末端含有可進行加成聚合反應的官能基。在低溫下，無加成反應發生，可進行加工

處理；而在高溫下，以加成反應來完成網狀交聯結構。另一類縮合型之聚亞醯胺式由雙胺(diamine)及雙酸酐(dianhydride)反應，行成高分子量的poly(amic acid)前驅物，再經由加熱(thermal)及化學(chemical)脫水的方式進行亞醯胺化，最後得到聚亞醯胺⁽¹¹⁾。

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。

聚亞醯胺之所以受到高度研究，乃是其中的亞醯胺基使聚合物主鏈有很高的剛硬度及很強的分子間作用力，而表現出卓越的耐熱性及耐化學藥品性，並且也有抗輻射性、尺寸安定性、良好的機械特性、成形性及耐磨耗性優異。在封裝方面，聚亞醯胺薄膜材料亦可作為 α -粒子的遮蔽層⁽¹²⁾。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 矽氧烷簡介

二甲基矽氧烷具有四種內在特性：

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，造成矽原子帶較多正電荷，可以穩定接在矽原子上的甲基，而使甲基不易遭受其他官能基的攻擊。矽氧鍵能為 455KJ/mol，比起 C—C 鍵的 346 KJ/mol 及 C—O 鍵的 258 KJ/mol 都強，使得矽氧化合物較碳氧化合物有更高的熱穩定性。而矽氧鍵上的極性或部分離子特性，也使得矽原子上的甲基比碳上的甲基具有更高的熱穩定性與抗氧化性。在物理性質方面，矽氧鍵的旋轉能量幾乎為零，此一自由旋轉的特性使得聚矽氧烷的 Tg 偏低。另一方面由於 Si—O 鍵的距離為 0.64nm，讓聚合物分子骨幹中的空間距離增加，造成骨幹更柔軟。

環氧樹脂在高度交聯的情況下，會有易脆的缺點。此一缺點可藉

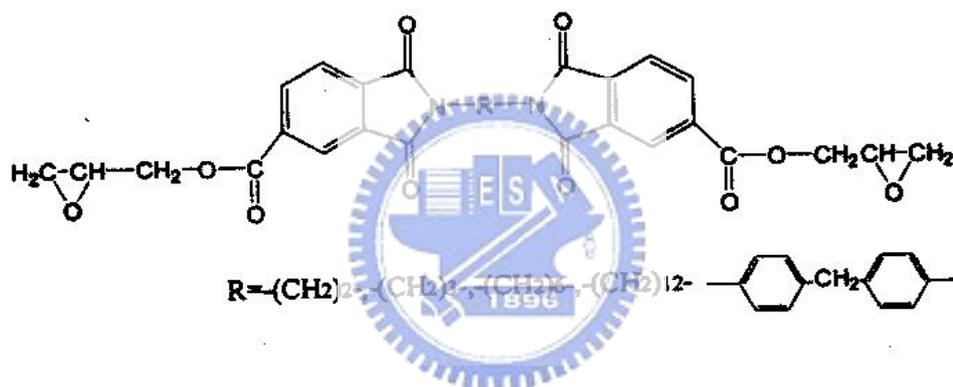
由不同的增韌途徑而獲得改善。在環氧樹脂的增韌研究中，一般研究者均注意到改質後材料對原基材在機械性質的影響。而聚矽氧烷彈性體，由於其特殊的分子結構，因此具有比其他彈性體更低的玻璃轉移溫度與非常好的熱穩定性。所以矽氧烷化合物是一個具有熱安定性、抗氧化性、良好的透氧性、電絕緣性、耐候性佳及低應力化的材料，對於增韌環氧樹脂及降低內應力上發展極具潛力。⁽¹³⁻¹⁷⁾



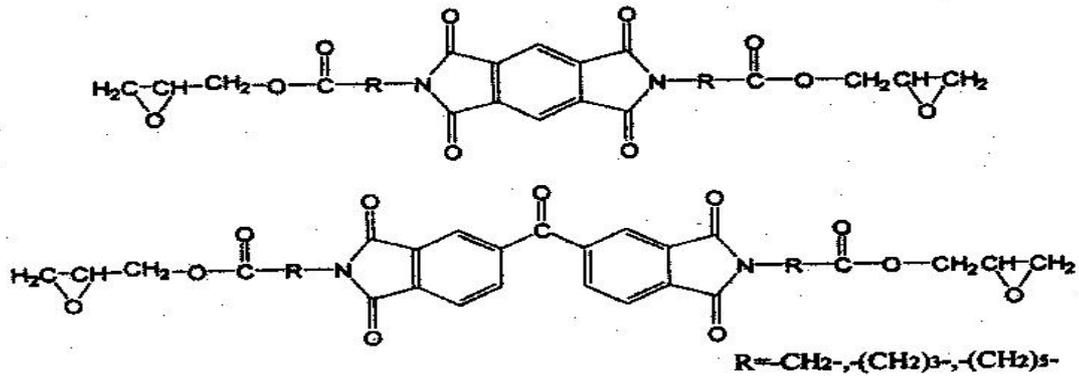
1-5 含矽氧烷之亞醯胺或環氧樹脂相互間補強材料

1-5-1 含亞醯胺基環氧樹脂相關文獻

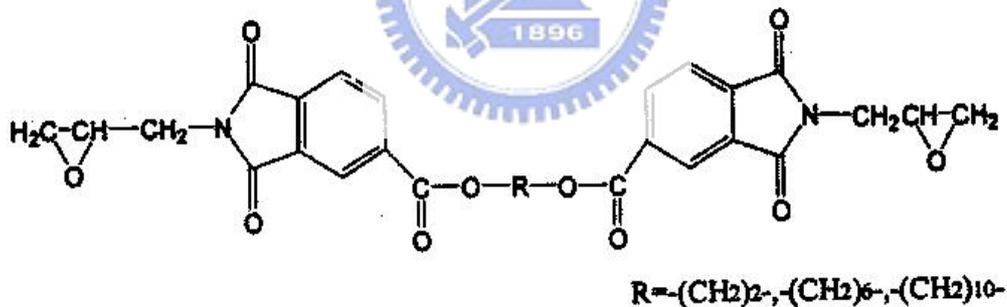
1985 年，Serra 等人⁽¹⁸⁻²⁶⁾開始合成一系列的含亞醯胺基環氧樹脂，並探討其耐熱性。Serra 等人⁽¹⁸⁾首先合成二亞醯胺二酸，再接上環氧基，形成如下的環氧樹脂單體並以合成的二亞醯胺二酸進行聚合反應，聚合後產物以 TGA 分析，10% 裂解重量損失溫度大約在 320-375°C。



1986 年，Serra 等人⁽¹⁹⁻²⁰⁾分別以 pyromellitic dianhydride 及 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 為起始物，合成如下結構的環氧樹脂，同樣以二亞醯胺二酸進行聚合，分子量可達上萬。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。

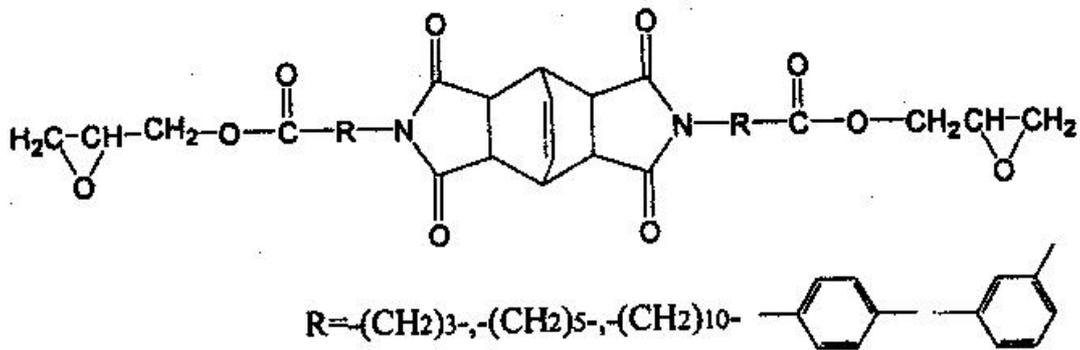


1987 年，Serra 等人⁽²¹⁻²²⁾合成以下結構的環氧樹脂，並使用反應時的中間體二亞醞胺進行聚合，形成線性聚合物。此種線性聚合物的溶解度佳，以 TGA 分析，其 10% 裂解重量損失溫度約為 300°C。另外以芳香族二胺及 phthalic anhydride 行交聯反應，10% 裂解重量損失溫度也在 270-350°C 之間



1995 年，Serra 等人⁽²³⁻²⁵⁾以 bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-tetracarboxylic dianhydride 為起使物，合成新的亞醞胺環氧樹脂，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 Tg，至於以酸酐或芳香族二胺硬化者之 Tg 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 Tg 為 100-200°C，10% 裂解重量損失溫度約在 400°C 以上。

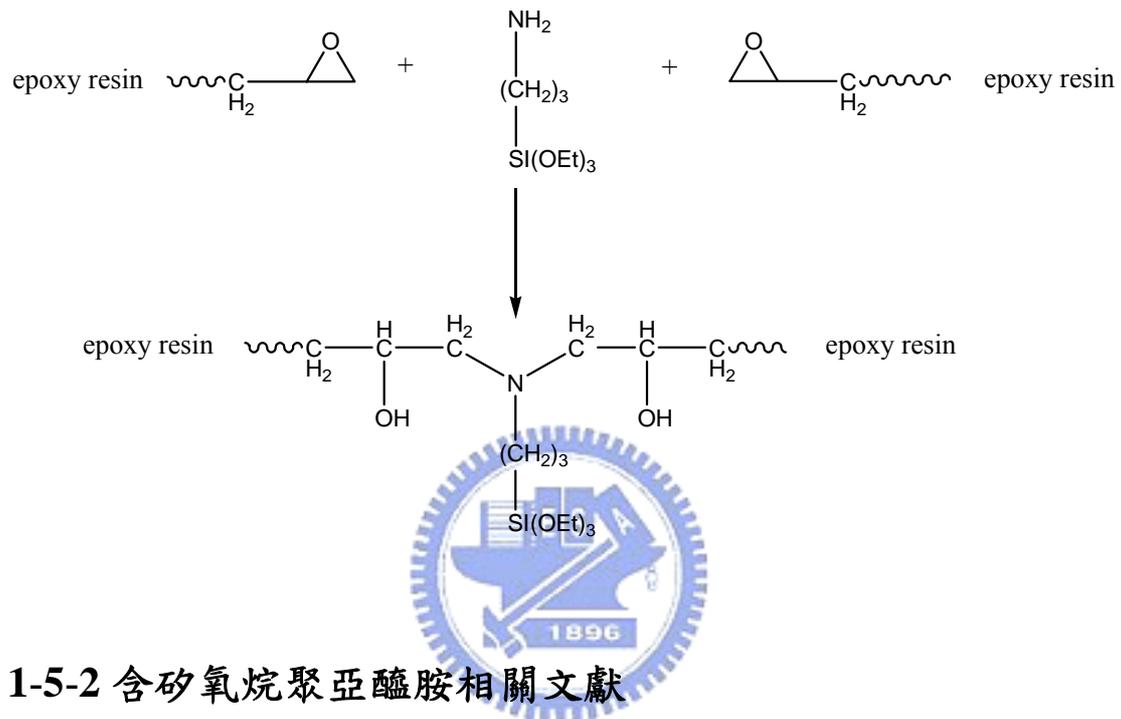
2001 年，M. Alagar⁽²⁷⁻²⁹⁾ 等人在 DGEBA 型環氧樹脂中添加不同比例的化合物如下所示。

1. hydroxyl-terminated-polydimethylsuloxane (HTPDMS)
2. *r*-aminopropyltriethoxysilanes (*r*-APS)
3. 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM)

並同時導入雙馬來亞醯胺 (Bismaleimid: BMI) 進行熱硬化聚摻合反應，以製備矽氧烷、亞醯胺改質之環氧樹脂材料。

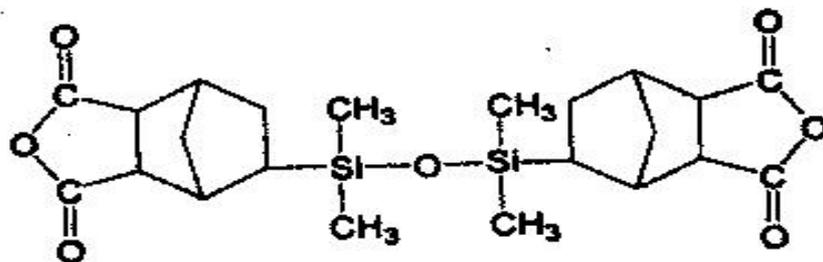
M. Alagar 的研究發現長鏈矽氧烷在基材中會產生微相分離增加材料的韌性，但材料的機械特性 (如 Tensile strength、Tensile modulus)

會隨著 siloxane 含量的增加而降低，而 BMI 的聚摻混可以有效的抑制此下降趨勢。M. Alagar 的研究同時也發現矽氧烷及亞醯胺組成份可以有效提升環氧樹脂的熱裂解溫度。

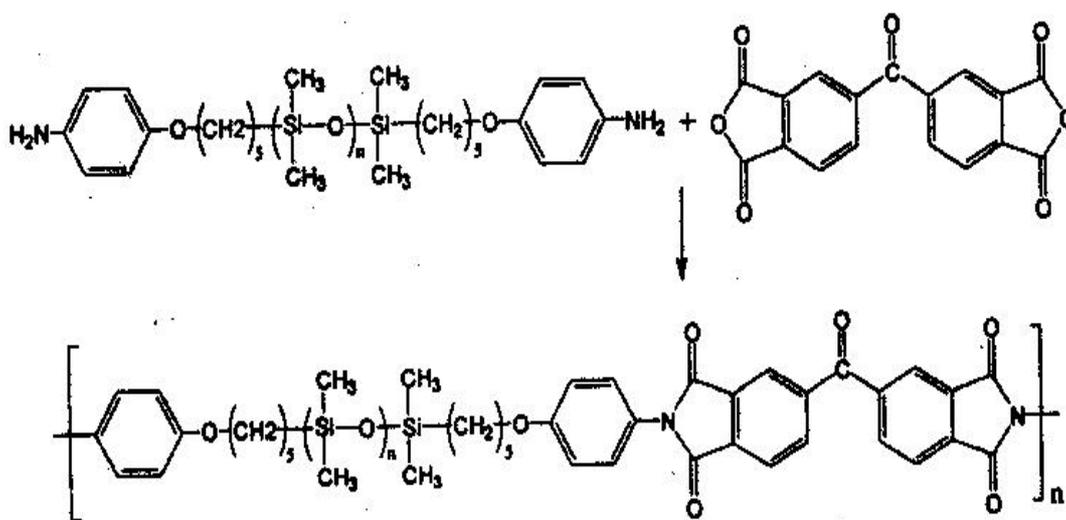


1-5-2 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻

1983 年，G.E.公司的 Ryang 及 Eddy 等人⁽³⁰⁻³⁶⁾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，合成含矽氧烷之雙酸酐。

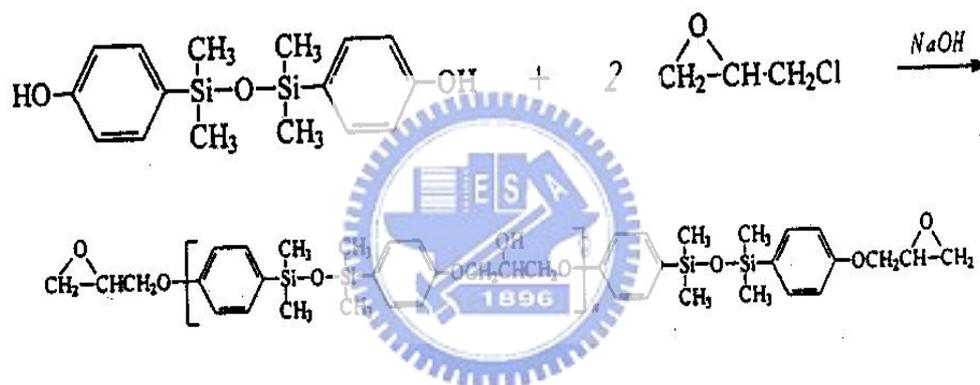


1990 年，Eddy 等人⁽³⁶⁾將此含矽氧烷雙酸酐與環氧樹脂 DGEBA 進行交聯反應，所得試片的熱變形溫度很高，且當矽氧烷含量增加會使得熱變形溫度降低。另一方面，Tesoro 等人於⁽³⁷⁾1987 年合成不同分子量之 poly (dimethyl - siloxane) diamines，並與 3,3',4,4' - benzophenone tetracarboxylic dianhydride 進行亞醯胺化，聚合成 poly(siloxaneimides)的 homopolymer。或是與 4,4'-Methylenedianiline (MDA) 依不同比例跟 dianhydrides 形成 copolymer。實驗結果顯示 homopolymers 之抗張強度隨矽氧烷含量增加而降低，Tg 則在 100°C 左右，TGA 起使裂解溫度在 460°C 以上。Copolymers 的 Tg 隨 poly (dimethylsiloxane)diamines 含量的不同而分佈在 215-268°C 間，TGA5 %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

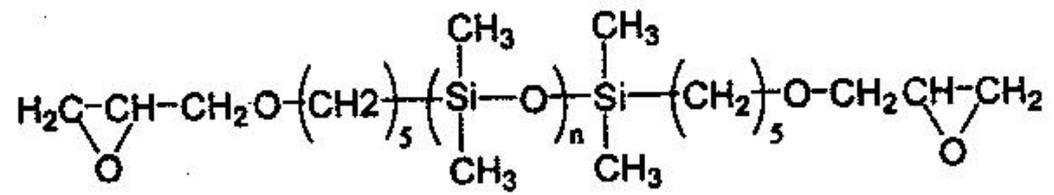
1992 年，Matsukawa 與 Hasegawa 等人⁽³⁸⁾就曾以 1,3-bis(p-hydroxy phenyl) -1,1,3,3-tetramethyl disiloxane 為起始劑，研發出全新含矽氧烷的環氧樹脂，並與 DGEBA 按不同比例摻混再以 MDA 為硬化劑，結果發現當矽氧烷環氧樹脂導入系統後會降低交聯產物的 Tg、降低環氧當量 EEW，且由動態 DSC 中觀察到交聯反應的最大放熱溫度也隨之增加。



1996 年，Skourlis 與 Mccullough⁽³⁹⁾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。

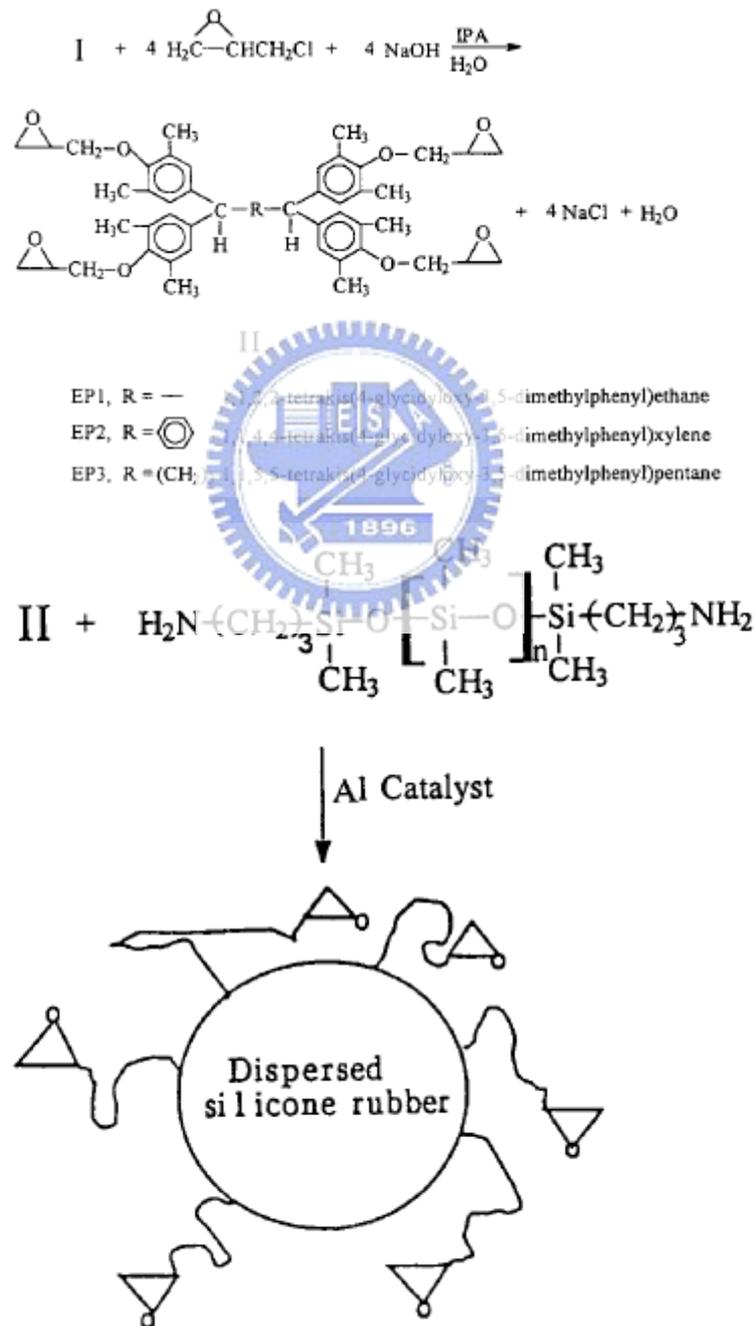
1998 年，Lee 和 Kim⁽³⁾使用環氧樹脂 Tetramethyl biphenol diglycidyl ether (TMBPDGE) 與多種含不同分子量之聚矽氧雙胺硬化劑交聯。結果發現低分子量聚矽氧硬化劑與環氧樹脂相容性較佳，因

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。

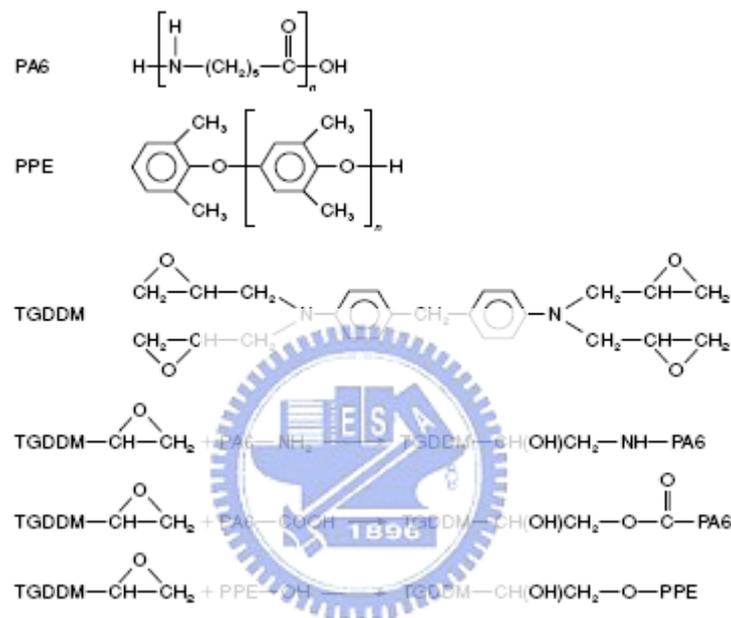


1-6 四官能基環氧樹脂相關文獻

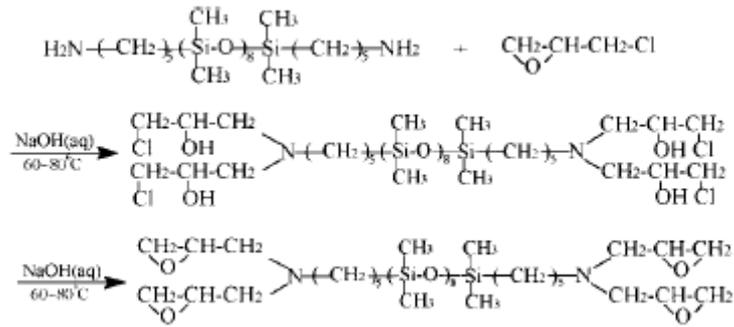
1996 年，Ming-Chun Lee⁽⁴⁰⁾等人合成出如下所示之三種四官能基環氧樹脂，其交聯產物皆具有相當高的交聯密度，而得到高的玻璃轉移溫度，但材料易脆，而又加入 silicone rubber 以達到增韌效果。



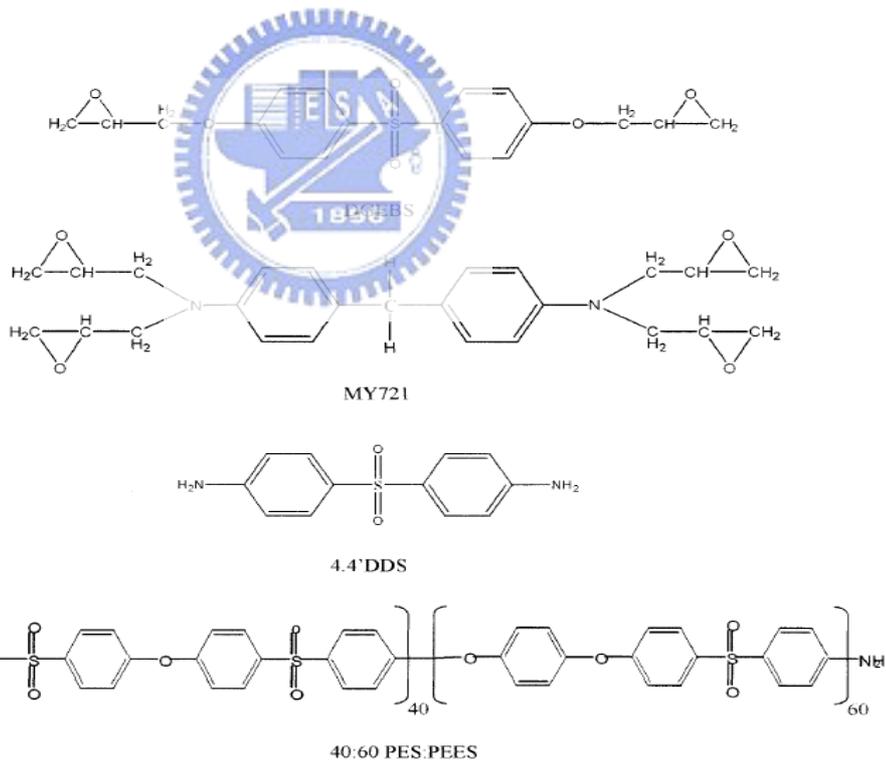
1998年，Chin-Rong Chiang⁽⁴¹⁾等人將*N,N,N',N'*-tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenyl methane (TGDDM)四官能基環氧樹脂與Polyamide-6及Poly(phenylene ether)進行共聚合反應，其結果顯示加入之環氧樹脂愈多能降低介面張力並提升介面黏著性。



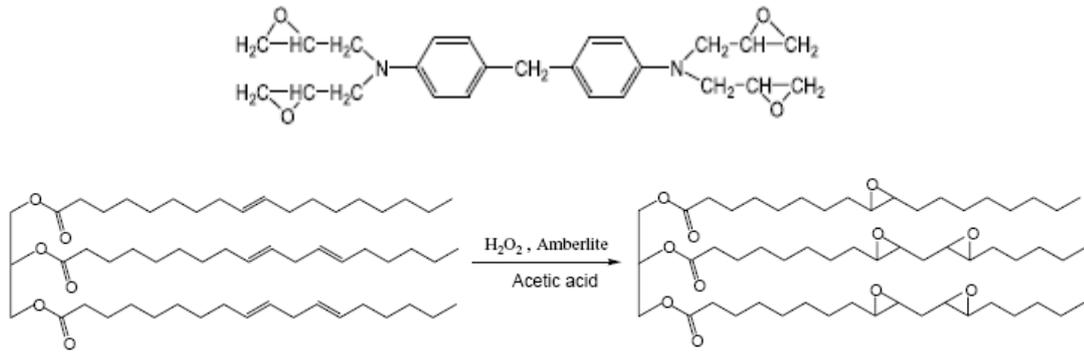
1998年，Wen-Chang Shih⁽⁴²⁾等人利用 α, ω -amino-organofunctional polydimethyl-siloxane 此矽氧化合物與環氧氯丙烷反應生成含矽氧烷之四官能基環氧樹脂。並利用此環氧樹脂對商用環氧樹脂Epon 828進行改質研究，而結果顯示材料的抗張強度及耐衝擊強度皆有提升，且沒有相分離的情形發生，且有明顯的增韌效果，玻璃轉移溫度亦只有小幅下降。



2003年，Ignazio Blanco⁽⁴³⁾等人藉由在環氧樹脂diglycidyl ether of bisphenol S (DGEBS)中加入四官能基環氧樹脂(TGDDM)來提高玻璃轉移溫度，並用共聚物PES、PEES來改善韌性問題。

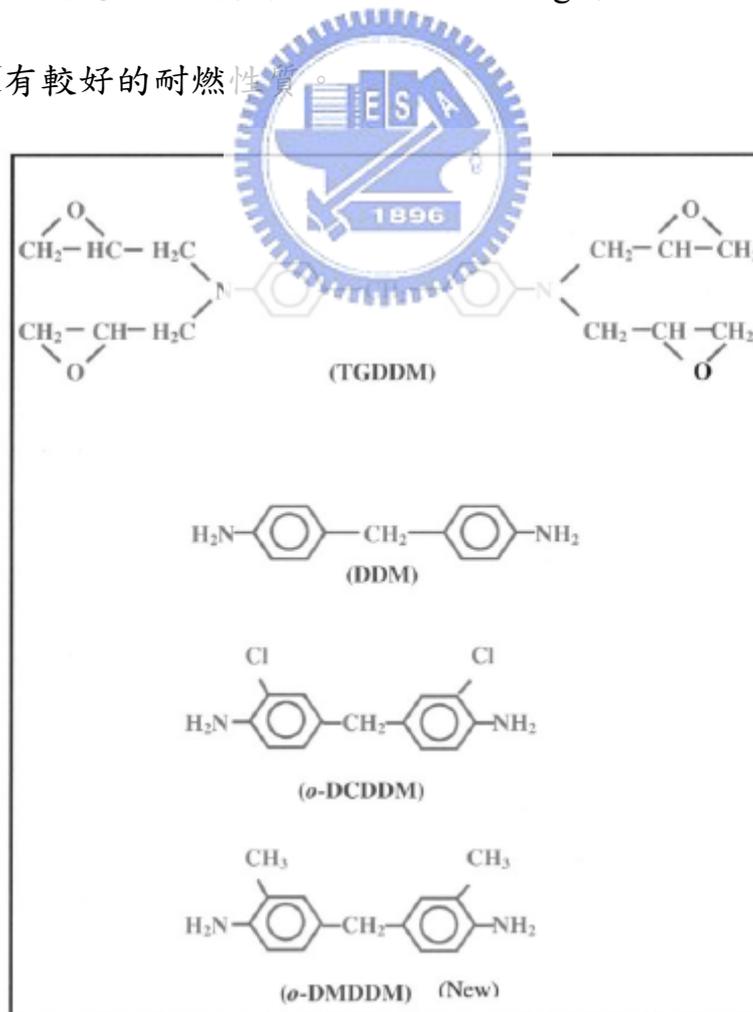


2004年，Soo-Jin Park⁽⁴⁴⁾等人藉由合成含環氧基的soybean oil來增韌四官能基環氧樹脂TGDDM，結果顯示其熱穩定性及Tg有略為下降，而在ESO含量達10%時有最好的增韌效果。



Scheme 1. Synthesis route of ESO.

2006年，K.S. Jagadeesh⁽⁴⁵⁾等人利用四種不同胺類硬化劑與TGDDM進行動力學、機械性質及耐燃性的研究，其中具electron-withdrawing的*o*-DCDDM反應活化能較具electron-releasing的*o*-DMDDM為高，且*o*-DCDDM有較好的耐燃性質。



1-7 研究動機

環氧樹脂是屬於用途最廣泛的熱固性樹脂，而近年來國內之電子、資訊工業發展迅速，新世代的半導體製程對環氧樹脂有高耐熱性、高流動性、高抗濕性、高強韌性、低應力、低介電常數等要求。一般來說，環氧樹脂在高溫下硬化會造成內應力殘存及性質過脆，相對的矽氧烷則具有低應力化及較佳的韌性，因此常使用矽氧烷進行環氧樹脂的增韌改質，但常有玻璃轉移溫度下降的缺點。

本實驗由分子結構著手，設計出含矽氧烷及亞醯胺基團的四官能基環氧樹脂，對商用環氧樹脂進行改質。期望藉由矽氧烷所具有較低的介電常數、熱穩定性、低應力及較佳的韌性等特性，亞醯胺具有的良好耐熱性，四官能基的高交聯密度來達到改質的目的。

二、實驗

2-1 藥品與材料

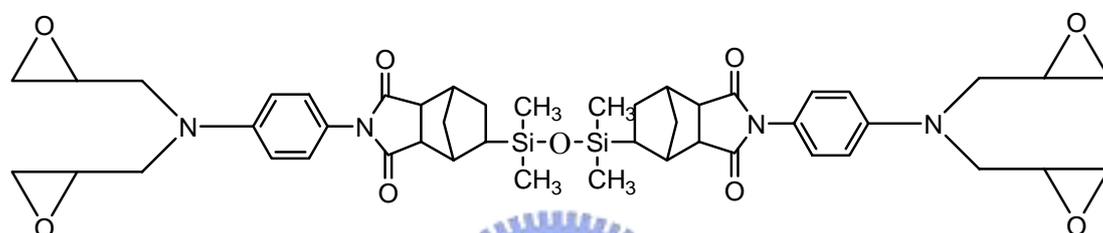
本研究所使用的溶劑採購自 Merck 和 Tedia。將反應時所使用的甲苯 (Toluene) 加入氫化鈣於氮氣環境下加熱迴流除水兩天，在氮氣環境下蒸出即馬上使用。二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethylformamide) 加入氫化鈣於常溫下攪拌數日除水，再減壓蒸餾出，加入分子篩後立刻密封保存。

1. 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (Nadic Anhydride) : Merck
2. Tetramethyldisiloxane : Lancaster
3. Platinum-cyclovinyl-methylsiloxane complex : UCT
4. Epichlorohydrin : Tedia
5. 4-Nitroaniline : Janssen
6. Sodium hydroxide : Showa
7. Palladium / charcoal activated (10% Pd) : Merck
8. Molecular sieve 0.4nm : Merck
9. Tetraglycidyl meta-Xylenediamine (GA-240) : CVC
10. 4,4'-Methylenedianiline (MDA) : TCI
11. 1,3-Bis(aminopropyl) tetramethyldisiloxane : Lancaster

2-1-1 環氧樹脂系統

環氧樹脂：

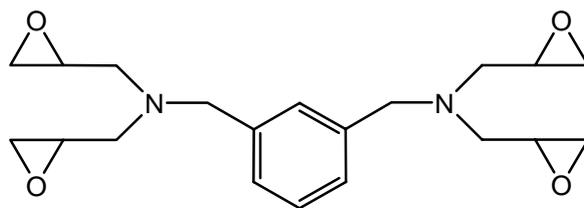
1. N,N,N',N'-tetraglycidyl-bis(4-aminophenyl)-5.5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedialyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboximide



EEW : 432



2. Tetraglycidyl meta-Xylenediamine

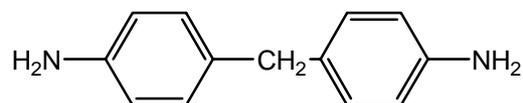


商品名：GA-240

EEW : 103

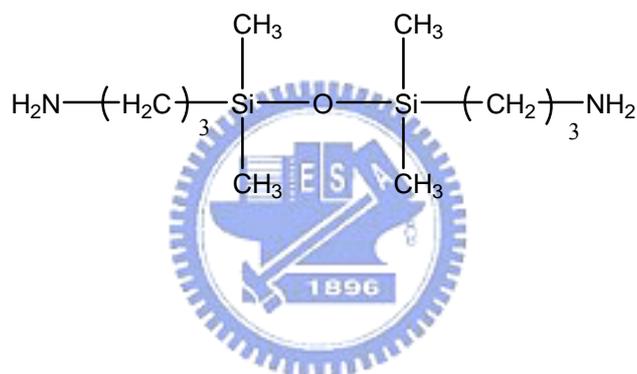
硬化劑：

1. 4,4'-Methylenedianiline (MDA)



分子量：198

2. 1,3-Bis(aminopropyl) tetramethyldisiloxane



分子量：248.52

2-2 試藥純化

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

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

2. 4-Nitroaniline

將 4-Nitroaniline 加熱熔解後，置入昇華管中，外部加熱至 120°C，冷卻管中通入 0°C 的冰水，抽真空至 10 torr，將之昇華可得到淡黃色顆粒晶體，取出後立即使用或封瓶置入乾燥櫃保存。

2-3 儀器與設備

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR) :

FT-IR 的型號為 Avatar 360FT-IR. Nicolet Co., 測試條件為 resolution = 4 cm^{-1} 。圖譜掃描次數為 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) :

NMR 的型號為 Varian Unity 300MHz NMR，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. 微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) :

Seiko Instruments Inc. DSC200 型，實驗前先利用錒(In)與鋅(Zn)標準品測試校正溫度及熔融熱，所有樣品的測試皆在氮氣下進行，

$\text{N}_{2(\text{g})}$ 流量為 100 ml/min ，分別用不同的升溫速率 3°C/min ; 5°C/min ;

10°C/min ; 15°C/min 測量之。

5. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) :

TGA 的型號為 Du Pont TA 2950，在 100 ml/min $N_2(g)$ 下，升溫速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

6. 熱機械分析儀 (Thermomechanical Analyzer) :

TMA 的型號為 Du Pont TA2940 型，升溫速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

7. 動態機械分析儀 (Dynamic Mechanical Analyzer) :

DMA 的型號為 Du Pont, model 2980，樣品大小約 $4\times 1\times 0.2\text{cm}$ ，測試方法為單懸臂彎曲方式，振幅為 $30\ \mu\text{m}$ ，測試頻率為 1Hz，升溫速率為 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，範圍為 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 。



8. 介電常數測試機 (Dielectric Analyzer) :

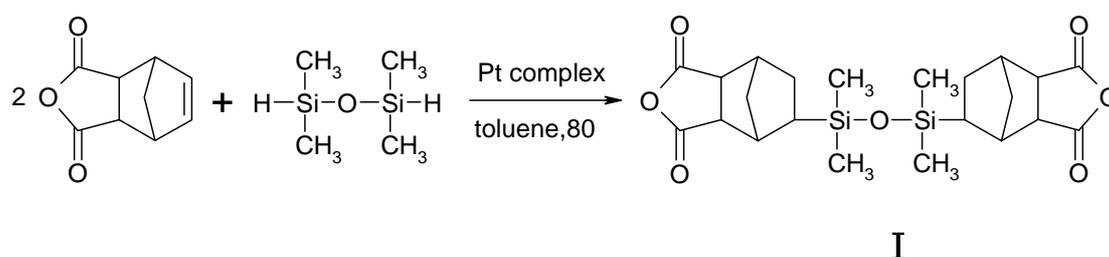
DEA Du Pont 2970 型，頻率為 1MHz。

9. 質譜儀 (Mass Spectroscopy) :

T-200 GC-MS，以 FAB or EI 為游離方法。

2-4 單體合成

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



取純化過的 Nadic anhydride (131.33g, 0.8 mole) 置於三頸瓶中加入 500 ml Toluene, 在氮氣環境下以 Dean-starck 裝置加熱迴流除水 24 小時。將溫度降至 80°C, 緩慢加入催化劑 Platinum-cyclovinyl-methyl siloxane complex 0.25 ml 攪拌均勻, 再加入 Tetramethyldisiloxane (53.6g, 0.4 mole), 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, 加入 Ether 再結晶純化, 過濾烘乾得白色固體 130.1g, 產率約為 70%, 熔點為 134-137°C。¹H-NMR、¹³C-NMR、IR 及 Mass 光譜附於 Figure 3-1~ Figure 3-4。

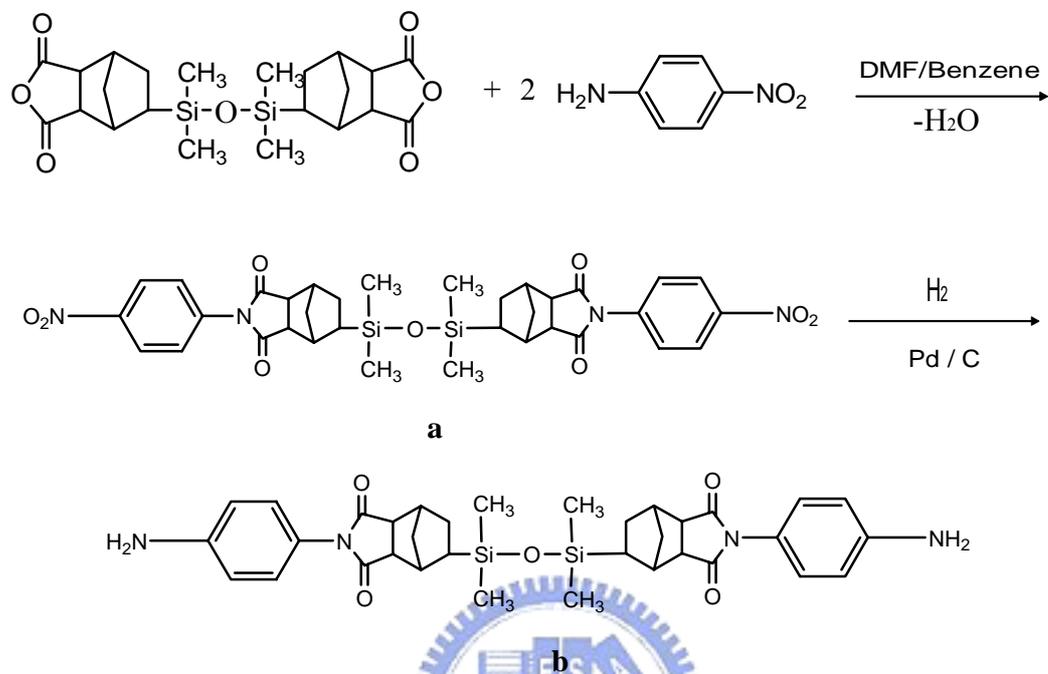
¹H-NMR (CDCl₃, ppm)

δ : 0.03~0.05 (m, 12H), 0.63~0.68 (m, 2H), 1.56~1.68 (m, 8H), 2.75~2.78 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.39~3.43 (m, 4H)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm)

δ : -1.2~-0.9, 25.8, 26.7, 40.3, 41.0, 41.6, 49.5, 52.6, 172.0~172.3

2. *N,N'*-bis(4-aminophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide ; **b**



取化合物 I (11.58 g, 0.025 mole) 置入三頸瓶中，加入 20 ml DMF 使之溶解，同時取 4-Nitroaniline (7.60g, 0.055 mole) 溶解於 20 ml DMF，置入加料漏斗後，於氮氣、冰浴環境下緩慢滴入化合物 I 的 DMF 溶液中，在室溫下反應 6 小時，加入 Benzene 以 Dean-starck 裝置進行亞醯胺化 (imidization)，除水完成後將 Benzene 蒸出，將反應溶液加入 Dichloromethane 並用去離子水萃取數次，加入 $MgSO_4$ 除去剩餘的水分，濃縮烘乾後可得到黃色固體 (a)。取合成好的 a (7.07g, 0.01 mole) 溶於 300 ml Ethanol，再加入 0.4g Pd/C 催化劑，於氮氣室溫環境下劇烈攪拌，反應約 24 小時，過濾除去催化劑，濃縮烘乾後得到暗紅色固體 5.67g，產率約 88%。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IR 及 Mass 光譜附於 Figure 3-5~Figure 3-8。

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

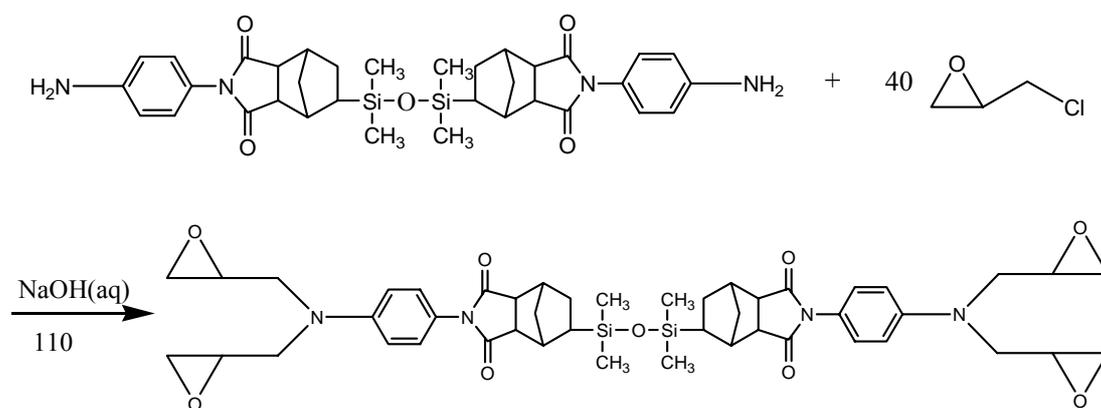
δ : 0.00~0.01 (m, 12H), 0.61 (m, 2H), 1.54~1.61 (m, 8H),
2.72 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 3.15 (m, 4H), 3.66 (s, 4H), 6.59
~6.63 (d, 4H), 6.87~6.90 (d, 4H)

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

δ : -0.9~-0.8, 25.6, 26.5, 39.7, 40.6, 41.3, 48.5, 51.1, 116.2,
123.5, 127.8, 156.6, 178.6~178.8



3. *N,N,N',N'*-tetraglycidyl-bis(4-aminophenyl)-5.5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide ; III



取化合物 b(20g, 0.031 mole), Epichlorohydrin (96.97 ml, 1.24 mole), 置於雙頸瓶中, 攪拌混合均勻後, 於氮氣環境下緩慢滴入 NaOH 溶液 [7.44gNaOH(0.186 mole)/15.12 ml H₂O], 在 110°C 下反應 8 小時, 待反應完成後, 加入 Dichloromethane 並用去離子水萃取數次, 以除去鹽類。萃取完畢後收集有機層, 加入 MgSO₄ 除去剩餘的水分, 過濾後架設蒸餾裝置除去溶劑、水及未反應物, 烘乾後得到墨綠色固體 20.6g, 產率 76.7%, 熔點 127-131°C。¹H-NMR、IR 及 Mass 光譜附於 Figure 3-9~Figure 3-11。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm)

δ : 0.04~0.06 (m, 12H), 0.67 (m, 2H), 1.60 (m, 8H), 1.82~1.87 (m, 4H), 2.57 (m, 4H), 2.78~2.85 (m, 8H), 3.16~3.23 (m, 8H), 6.83~6.85 (d, 4H), 7.04 (d, 4H)

2-5 環氧當量滴定

本實驗採用常見的“鹽酸-吡啶法”⁽³⁵⁾ 滴定環氧當量，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，配製成 0.2N 的鹽酸-吡啶溶液，接著將氫氧化鈉加入甲醇溶劑中，配成 0.1N 的標準溶液 (以 KHP 標準有機酸反滴定之)。

取化合物 置入 250 ml 錐型瓶中，加入 25 ml 0.2N 之鹽酸-吡啶溶液，於 40°C 下維持 40 分鐘，待試樣完全溶解後，置於 115-120°C 之迴流裝置下加熱維持 30 分鐘，待冷卻至室溫後加入 25 ml 甲醇，即可進行滴定，另取 25 ml 0.2N 之鹽酸-吡啶溶液加 25 ml 甲醇作為空白實驗。

用 0.1N 氫氧化鈉甲醇溶液進行滴定，以 PH-meter 來判斷滴定終點，可得到滴定試樣的消耗量 V_s ，再以相同方法得到空白實驗的消耗量 V_b 。將實驗所得的數據，利用下列方程式，即可得到環氧當量 (EEW)。

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

W：試樣的重量 (g)

N：標準氫氧化鈉甲醇溶液的濃度 (eq/L)

V_b：空白實驗 NaOH 的消耗量 (ml)

V_s：滴定試樣 NaOH 的消耗量 (ml)

本實驗使用之環氧樹脂 EEW：

1. GA-240 EEW = 103

2. EEW = 432



2-6 合成化合物鑑定

2-6-1 ^1H 核磁共振光譜 (Varian Unity 300MHz NMR)

由於分析樣品含矽氧烷基團，其化學位移在 0.0 ppm 左右，故將所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。

s：單峰 singlet

d：雙峰 doublet

t：三重峰 triplet

m：多重峰 multiplet



2-6-2 ^{13}C 核磁共振光譜 (Varian Unity 300MHz NMR)

由於分析樣品含矽氧烷基團，其化學位移在 0.0 ppm 左右，故將所要測的樣品溶於不含 TMS 之 CDCl_3 ，以 CDCl_3 在 $\delta = 77.0$ ppm 之位置為內標準進行光譜分析。

2-6-3 紅外線光譜分析 (Nicolet Co. Avatar 360FT-IR)

將所要測的樣品與 KBr 粉末磨碎後壓片，以 $\text{resolution} = 4 \text{ cm}^{-1}$ 進行紅外線光譜分析。

2-7 交聯行為分析

2-7-1 硬化反應配方

以商用硬化劑 4,4'-Methylenedianiline (MDA)與商用環氧樹脂 GA-240 進行交聯反應，並依一定當量比例逐漸加入合成出來之環氧樹脂，參與交聯反應。

配製比例如下：

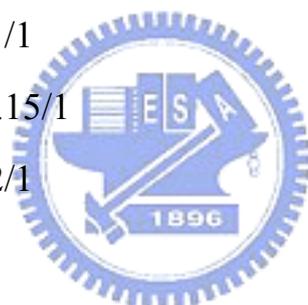
GA-240/ /MDA=1/0/1

GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1

GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1

GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1

GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1



以商用硬化劑 1,3-Bis(aminopropyl) tetramethyldisiloxane (S)與商用環氧樹脂 GA-240 進行交聯反應，並依一定當量比例逐漸加入合成出來之環氧樹脂，參與交聯反應。

配製比例如下：

GA-240/ /S=1/0/1

GA-240/ /S=0.95/0.05/1

GA-240/ /S=0.9/0.1/1

GA-240/ /S=0.85/0.15/1

GA-240/ /S=0.8/0.2/1

2-7-2 動態 DSC 分析 (Seiko Instruments Inc. DSC200)

將欲反應的環氧樹脂單體與交聯劑依配方比例充分混合均勻，精秤 3-10mg 密封於 DSC 的液態鋁製樣品盤中。於氮氣環境下，分別以 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min 的升溫速率由 30°C 加溫至 300°C，觀察其反應放熱曲線，以反應放熱峰的前段約三分之一處的溫度選取為初始硬化溫度，再提高硬化溫度，分階段做後段硬化(post cure)，用以選定交聯條件，並利用公式計算反應活化能。

2-7-3 交聯過程的 FT-IR 分析 (Nicolet Co. Avatar 360FT-IR)

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

2-7-4 交聯樣品製作

將欲反應的環氧樹脂單體與交聯劑依配方比例混合均勻，加入少量 Dichloromethane 使之溶解，再將其倒入圓形鋁盤或模具中。將鋁盤或模具放入真空烘箱中，加熱至 50°C 並持續抽真空使溶劑揮發，待溶劑完全揮發後，再依各組不同的交聯條件進行反應，硬化完成待試片於烘箱中冷卻後再取出，即可得到交聯樣品。

2-8 交聯後材料性質測試

2-8-1 微差掃描熱卡計 (DSC) (Seiko Instruments Inc. DSC200)

將交聯產物盡量磨成粉狀，精秤 5-10mg 置於鋁製樣品盤中，於氮氣環境下(100ml/min)以 10°C/min 升溫速率，從 30°C 加熱至 280°C 觀察其玻璃轉移溫度(Tg)。

2-8-2 熱膨脹係數的測試 (TMA) (Du Pont TA2940)

取 2-3g 交聯產物放置倒入鋁盤中，用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 300°C，測試交聯後材料的熱膨脹係數(CTE)和玻璃轉移溫度(Tg)。



2-8-3 熱重量分析儀分析 (TGA) (Du Pont TA2950)

樣品為不同配方已硬化完畢的樹脂，將交聯產物盡量磨成粉狀，精秤 5-10mg 置於白金製樣品盤中，於氮氣環境下 (100ml/min) 以 10°C/min 的升溫速率，從 30°C 至 800°C 測試之。

2-8-4 動態機械分析 (DMA) (Du Pont, model 2980)

將硬化完畢的試片裁成大小 4×1×0.2cm，利用 DMA 2980 以 3°C/min 的升溫速率，測試頻率為 1Hz，從 30°C 至 300°C 測試材料的動態機械特性變化行為。

2-8-5 凝膠分率測試 (Gel fraction)

將石綿套筒 (thimber) 以丙酮浸泡一天，隨後在真空烘箱中烘至恆重並秤重，將交聯後的樣品磨成粉末取 5-10g 置於套筒中並秤重，將其置於 SOXHLET 萃取器中，以丙酮 60°C 連續萃取三天，然後取出套筒在真空烘箱中烘乾並秤重，詳細計算各組的凝膠分率。

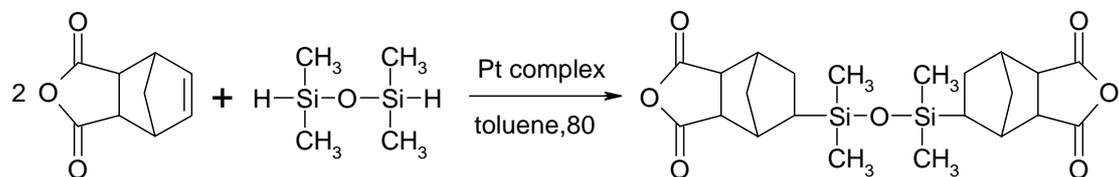
2-8-6 介電常數的測試 (DEA Du Pont 2970)

將交聯後之產物研磨製成大小 1×1×0.2cm 之薄板，夾於表面鍍金的平行電極板中，在室溫下以 1MHz 的範圍內測定其介電常數。

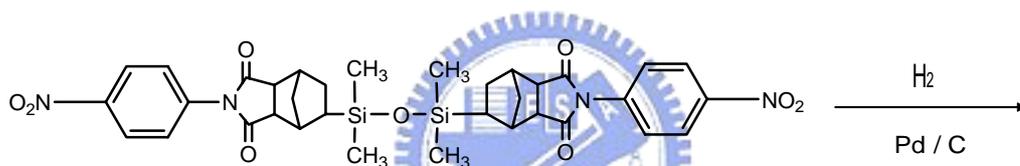
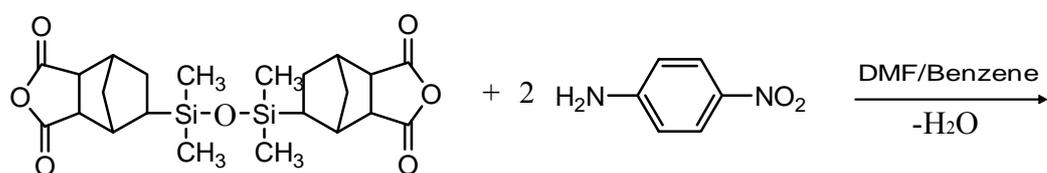


三、結果與討論

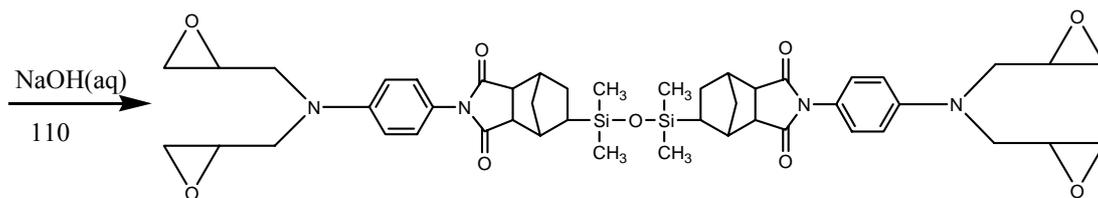
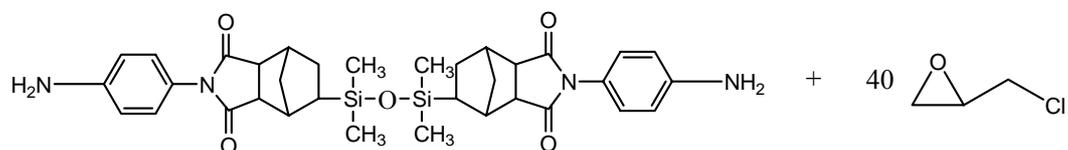
3-1 合成流程



I

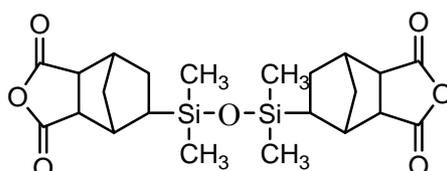


b



3-2 單體之合成與鑑定

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



本實驗使用之酸酐為 nadic anhydride，在兩個 nadic anhydride 分子間導入矽氧烷基團，合成主鏈上含有矽氧烷基團之雙酸酐。norbornene 環上的雙鍵與四甲基二矽氧烷 (tetramethyldisiloxane) 上的活性氫在鉑金屬錯合物的催化下進行矽氫化反應 (hydrosilylation) 且在反應過程中以 ¹H-NMR 追蹤其反應程度。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，矽氫化反應的發生使兩位置的積分以等比例下降，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 小時後，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 ¹³C-NMR 鑑定無誤，再以紅外線光譜分析其結構。

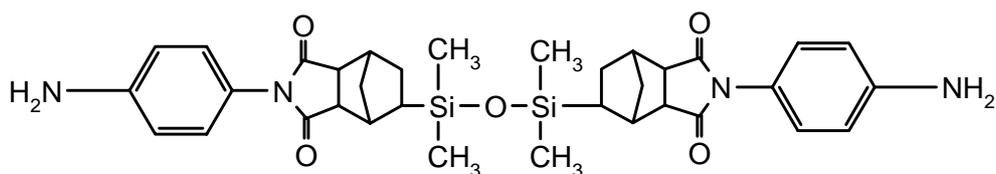
1. FT-IR 分析：Figure 3-3

酸酐的特性吸收 1782 、 1852 cm^{-1} (anhydride, $\text{C}=\text{O}$ stretching) 及 1220 cm^{-1} (anhydride, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretching)。而 Norbornene 環上的雙鍵特性吸收 1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$, stretching) 消失，且 1083 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ stretching) 及 1258 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$ stretching) 有吸收峰存在，表示矽氧烷基團已成功地經由矽氫化反應導入兩個酸酐分子間。

2. ^1H -NMR 分析：Figure 3-1

$0.03\sim 0.05\text{ ppm}$ 表示矽氧烷基團上四甲基的 H， $0.63\sim 3.43\text{ ppm}$ 表示酸酐上的 H。

3-2-2 $\text{N,N}'\text{-bis(4-aminophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide}$



合成化合物經純化乾燥後，以 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 鑑定無誤，再以紅外線光譜分析其結構。

1. FT-IR 分析：Figure 3-7

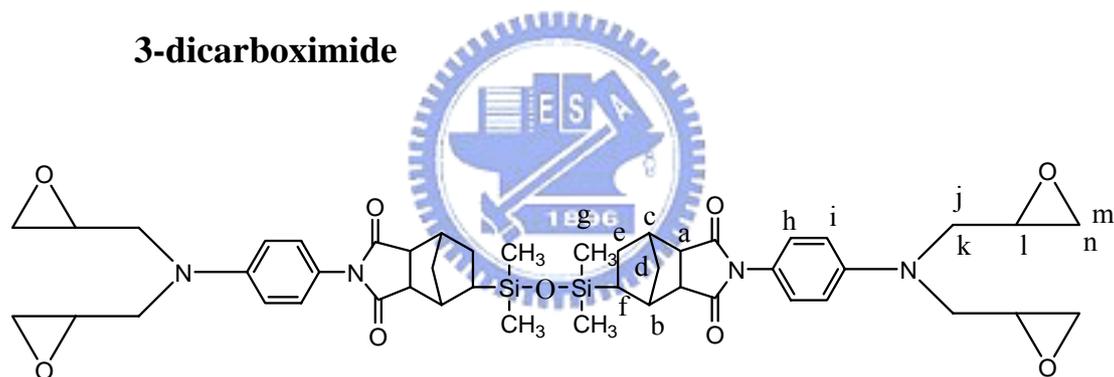
1768 、 1705 cm^{-1} (imide, $\text{C}=\text{O}$ stretching) 有明顯的亞醯胺特性吸

收，表示產物已亞醯胺化 (imidization)。而且在 3460 、 3369 cm^{-1} 有兩根 N-H 吸收峰，顯示所有產物已成功地完成亞醯胺化，並在兩端接上胺基。

2. $^1\text{H-NMR}$ 分析：Figure 3-5

$0.00\sim 0.01\text{ ppm}$ 表示矽氧烷基團上四甲基的 H， 3.66 ppm 表示胺基上的 H， $6.59\sim 6.90\text{ ppm}$ 表示苯環上的 H。

3-2-3 N,N,N',N'-tetraglycidyl-bis(4-aminophenyl)-5.5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide



1. FT-IR 分析：Figure 3-10

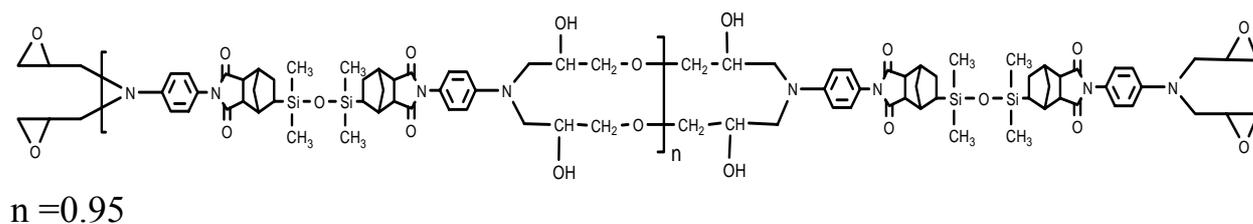
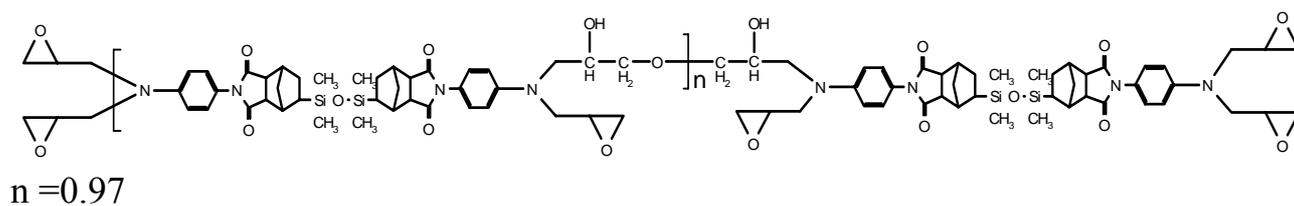
隨著氫氧化鈉觸媒的加入，反應逐步進行，產物於 910 cm^{-1} (epoxy ring stretching) 出現環氧基的特性吸收，而矽氧烷化合物末端上的胺基隨著反應的進行而逐步消失，但在 $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 仍有一寬廣的羥基吸收峰。顯示產物並非環氧樹脂單體而為寡聚物。

2. $^1\text{H-NMR}$ 分析：Figure 3-9 δ (ppm)

H_g : 0.04~0.06 (12H), H_f : 0.67(2H), $H_{d,e}$: 1.60(8H), H_m : 1.82~1.87(4H), H_n : 2.57(4H), $H_{b,c,l}$: 2.78~2.85 (8H), $H_{a,j}$: 3.16~3.23 (8H), H_i : 6.83~6.85 (4H), H_h : 7.04(4H)。

H_h 代表苯環上的一組 H, H_m 各代表環氧基上的一組 H, 由分子結構上來看, 一分子的化合物 所含 H_h 的數量為 4, 若為四官能基化合物則 H_m 之數量應為 4, 因此 H_h 比 H_m 之理論數量比要為 1 : 1, 由 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中可以觀察到 H_h 比 H_m 之積分比例約為 1 : 1, H_h 比 H_n 之積分比例亦為 1 : 1, 與理論比例相符。

3. 由鹽酸-吡啶法滴定測得其 EEW = 432, 則分子量為 1728, 其可能形成的分子結構如下所示, 經計算其 n 值約接近 1, 故可能形成 dimer 化合物。



3-3 交聯行為探討

3-3-1 動態 DSC 分析

將環氧樹脂與商用硬化劑(MDA)依配方比例混合均勻，並取 5-10mg 樣品置於液態鋁製樣品盤內，於氮氣環境下 (100ml/min)，以升溫速率 10°C/min，由 30°C 升溫至 300°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。各比例之反應放熱圖 Figure 3-12 ~ 3-17，反應放熱疊圖 Figure 3-18。

Table 3-1 The maxium exothermic temp. of samples (MDA)

Sample	Equivalent Ratio	Max. exothermic temp.()
GA-240/ MDA	A(1/0/1)	179.9
	B(0.95/0.05/1)	173.1
	C(0.9/0.1/1)	170.3
	D(0.85/0.15/1)	166.6
	E(0.8/0.2/1)	165.2
	F(0/1/1)	152.2

由反應放熱圖及 Table 3-1 中，可以清楚看出 Sample A 商用環氧樹脂 GA-240 與 MDA 硬化反應的最大放熱峰溫度約 179.9°C，而隨著化合物的逐漸加入，其最大放熱峰溫度逐漸向低溫位移，當加入 0.2 當量的環氧樹脂 時，最大放熱峰溫度降到 165.2°C，而 Sample F 為化合物 與 MDA 硬化反應的最大放熱峰溫度約 152.2°C。由此可

見，化合物 與 MDA 硬化所需的溫度較低，而環氧樹脂 的結構中所含有的亞醯胺基團對環氧樹脂硬化反應有明顯的催化作用，所以當加入環氧樹脂 的當量比例愈高時，最大放熱峰溫度會向低溫位移。

將環氧樹脂與硬化劑 1,3-Bis(aminopropyl) tetramethyldisiloxane (S)依配方比例混合均勻，並取 5-10mg 樣品置於液態鋁製樣品盤內，於氮氣環境下 (100ml/min)，以升溫速率 10°C/min，由 30°C 升溫至 300°C，觀察各交聯反應的放熱溫度曲線。各比例之反應放熱疊圖

Figure 3-19。

Table 3-2 The maxium exothermic temp. of samples (S)

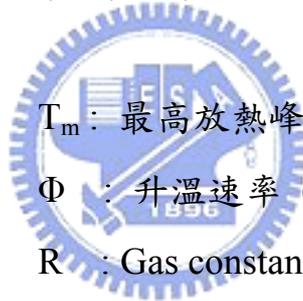
Sample	Equivalent Ratio	Max. exothermic temp.()
GA-240/ /S	A(1/0/1)	131.6
	B(0.95/0.05/1)	119.7
	C(0.9/0.1/1)	119.4
	D(0.85/0.15/1)	115.7
	E(0.8/0.2/1)	114.6
	F(0/1/1)	105.8

由反應放熱圖及 Table 3-2 中，可以看出隨著環氧樹脂 的當量比例增加而最大放熱峰溫度亦向低溫位移，最大放熱峰溫度由 131.6 °C 下降至 114.6°C。此實驗結果與上述實驗一致，可以說明環氧樹脂 所含有的亞醯胺基團對環氧樹脂硬化反應有明顯的催化作用，所以

當加入環氧樹脂 的當量比例愈高時，最大放熱峰溫度會向低溫位
移。

利用動態 DSC 我們可得到各交聯反應的活化能。分別用不同的
升溫速率 3°C/min ; 5°C/min ; 10°C/min ; 15°C/min 測量樣品的最大放
熱峰溫度，Figure 3-20 ~ 3-24 為各比例不同升溫速率的放熱峰疊圖。
並依照 Kissinger 由 dynamic DSC 實驗數據推算活化能公式(1)⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾
計算其反應活化能：

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



T_m : 最高放熱峰溫度 (K)

Φ : 升溫速率 (°C/min)

R : Gas constant (8.314 JK⁻¹mol⁻¹)

E_a : 反應活化能 (KJ/mole)

以 $1/T_m$ 為 X 座標， $\ln(\Phi/T_m^2)$ 為 Y 座標作圖，用線性回歸求出斜
率(E_a/R)，計算出活化能 E_a ，將各配方比例的反應活化能歸納列於
Table 3-3，Figure 3-25 ~ 3-29 為各交聯反應系統的 $\ln(\Phi/T_m^2)$ 對 $1/T_m$
作圖。

Table 3-3 Kinetic data of samples

Sample	Equivalent Ratio	Heating Rate (/min)				Ea (KJ/mole)
		3	5	10	15	
GA-240/ /MDA	A(1/0/1)	151	163.1	179.9	193.6	55.51
	B(0.95/0.05/1)	142.8	156	173.1	184.9	53.8
	C(0.9/0.1/1)	139.6	151.7	170.3	181	52.97
	D(0.85/0.15/1)	137.1	148.3	166.6	179.1	51.81
	E(0.8/0.2/1)	135.2	147.6	165.2	178.1	50.75

由公式(1) 計算得到的活化能來看，Sample A 為商用環氧樹脂 GA-240 與硬化劑 MDA 反應，其反應活化能為 55.51 KJ/mole。而 Sample E 為加入 0.2 當量之化合物 參與交聯反應，其反應活化能減為 50.75 KJ/mole。由 Table 3-3 可以清楚看出，隨著化合物的當量比例增加使反應活化能隨之降低，由 55.51 KJ/mole 降低至 50.75 KJ/mole。以環氧樹脂 而言，其分子結構中所含有的亞醯胺基團，因為其三級胺結構可催化環氧樹脂的交聯反應，所以降低了反應所需的活化能。此外，環氧樹脂 具有較柔軟的矽氧烷基團結構增加了分子鏈的可撓性，而使反應易於進行，這說明了上述實驗結果。

3-3-2 硬化條件

依照 DSC 測得之反應放熱曲線來選取適當的硬化條件，以反應放熱峰的前段約三分之一處的溫度選取為初始硬化溫度，再提高硬化溫度，分階段做後段硬化(post cure)，各比例之硬化條件如 Table 3-4 所示。

Table 3-4 Curing conditions of samples

Sample	Equivalent Ratio	Curing Conditions [Temp(°C)/Time(hr)]
GA-240/MDA	A(1/0/1)	150/2 + 180/4 + 200/2
	B(0.95/0.05/1)	140/2 + 170/4 + 200/2
	C(0.9/0.1/1)	140/2 + 170/4 + 200/2
	D(0.85/0.15/1)	130/2 + 160/4 + 200/2
	E(0.8/0.2/1)	130/2 + 160/4 + 200/2

3-3-3 硬化過程之紅外線光譜分析

本實驗以胺類硬化劑與環氧樹脂進行開環的反應機構，Figure 3-30 ~ 3-34 紀錄著本實驗五組試樣: Sample A ~ Sample E 依各比例不同的硬化條件之 IR 追蹤光譜。由於五組試樣反應機構皆相同，因此我們僅試舉 Sample A 及 Sample B 加以討論。本實驗以苯環 $\nu_{C=C}=1511$ cm^{-1} 吸收為內標準。當環氧樹脂與硬化劑 MDA 進行交聯反應時， 910 cm^{-1} (epoxy ring) 的吸收度隨時間增長而下降的趨勢，而且原本在 3460 、 3369 cm^{-1} (ν_{N-H}) 的胺基吸收峰亦隨著時間增長而逐漸變為一寬

廣的 OH 基吸收峰。這表示環氧樹脂硬化反應進行，環氧基開環產生 OH 基。由 IR 圖譜可知，當 Sample A 的加熱條件到達 180°C/20min 時的環氧基吸收度變化趨於穩定，而 Sample B 反應則較快完全，當升溫曲線到達 170°C/20min，官能基變化已趨於穩定。與動態 DSC 資料相對照，由於 Sample B，環氧樹脂 具有自催化效果，反應所需活化能較低，反應時間也較短。



3-4 交聯產物性質研究

3-4-1 凝膠分率測試

交聯前的環氧樹脂 GA-240、與硬化劑 MDA 皆可溶解於丙酮，交聯產物則不溶於丙酮。分析其凝膠分率，詳細整理如 Table 3-5。五組比例的凝膠分率皆在 97% 以上，顯示交聯反應完全，未有過多沒反應的小分子被洗出，由於各組皆是四官能基的交聯反應，因此交聯程度甚高。

Table 3-5 Gel fraction results of samples

Sample	Equivalent Ratio	Gel fraction (%)
GA-240/MDA	A(1/0/1)	98.3
	B(0.95/0.05/1)	97.6
	C(0.9/0.1/1)	97.4
	D(0.85/0.15/1)	98.0
	E(0.8/0.2/1)	97.1

3-4-2 熱膨脹係數分析

硬化後樹脂的熱膨脹係數是以熱機械分析法(TMA)來測定，一般而言大部份材料之尺寸會隨著溫度之升高而增加，當溫度到達玻璃轉移溫度，其熱膨脹係數會有較大的變化。而尺寸的安定性對環氧樹

脂在加工上非常重要，尺寸安定性佳能確保元件在組裝製程中良率的提高。各比例交聯產物之熱膨脹係數列於 Table 3-6, Figure 3-35 ~ 3-39 為各產物的 TMA 曲線圖。

由於各比例交聯產物的交聯程度甚高，於 TMA 測試所得的 Dimension 變化曲線中不易觀測其玻璃轉移溫度(Tg)。Sample A 的熱膨脹係數為 $79.6 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，而 Sample B ~ Sample E 的熱膨脹係數約在 $53.68 \sim 56.55 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 之間，顯示加入環氧樹脂 可以得到尺寸安定性較佳的交聯產物，這是因為亞醯胺基使聚合物主鏈有很高的剛硬度及很強的分子間作用力所致。

Table 3-6 Thermal expansion coefficients of samples

Sample	Equivalent Ratio	CTE ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
GA-240/MDA	A(1/0/1)	79.6
	B(0.95/0.05/1)	56.55
	C(0.9/0.1/1)	55.95
	D(0.85/0.15/1)	53.68
	E(0.8/0.2/1)	55.33

3-4-3 熱重損失分析

TGA 是研究材料熱安定性和熱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。由材料重量隨溫

度上升的損失情形可得到材料的起始裂解溫度、裂解殘餘量等數值，一般在應用上取重量損失百分之五時的溫度作為裂解溫度的比較。故本實驗比較了重量損失百分之五時的溫度及 450°C 時的殘餘重量，整理於 Table 3-7，各比例之 TGA 分析疊圖附於 Figure 3-40。

Table 3-7 Thermogravimetric analysis of samples

Sample	Equivalent Ratio	5% Weight Loss Temp()	Residue Weight (%) at 450
GA-240/ /MDA	A(1/0/1)	302.23	43.27
	B(0.95/0.05/1)	278.31	47.75
	C(0.9/0.1/1)	283.63	53.38
	D(0.85/0.15/1)	257.36	54.79
	E(0.8/0.2/1)	251.44	60.73

由 TGA 分析結果得知，Sample A 的重量損失百分之五時的裂解溫度約 302°C 而 Sample E 則為 251°C。顯示當所加入環氧樹脂的當量比例增加時，材料的熱裂解溫度往低溫偏移。由於環氧樹脂含有部分寡聚物，交聯反應後的結構甚為複雜，而使得熱裂解行為提前產生。

觀察 200 ~ 500°C 區間的裂解曲線，發現 Sample A 的裂解曲線呈 1 stage，而 Sample B ~ Sample E 的裂解曲線則為 2 stages，表示 Sample B ~ Sample E 的裂解速率較 Sample A 緩慢。且 Sample E 最為明顯，

表示當環氧樹脂 的當量比例增加時，交聯產物的裂解速率較為緩慢。這是因為環氧樹脂 含有耐熱性佳的亞醯胺基團，其 C-N 鍵的鍵能較高而不易斷裂，需吸收較高的能量而致使裂解速率趨於緩慢。

3-4-4 動態機械分析

我們利用動態黏彈性分析來觀察材料中各種分子鏈的運動情況，由分析結果可得到材料的玻璃轉移溫度(Tg)、 $\tan \delta$ 、Storage Modulus(E')。將 $\tan \delta$ 對溫度作圖時， $\tan \delta$ 的波峰通常可定為 Tg 點。Figure 3-41 ~ 3-42 為各交聯產物的 DMA 曲線圖，Storage Modulus(E') 與玻璃轉移溫度(Tg)列於 Table 3-8。

Table 3-8 Storage modulus and glass transition temperatures of samples

Sample	Equivalent Ratio	Storage Modulus (MPa)	Tg ()
GA-240/ /MDA	A(1/0/1)	1775	217.1
	B(0.95/0.05/1)	1210	213.8
	C(0.9/0.1/1)	1099	226.3
	D(0.85/0.15/1)	636	227.1
	E(0.8/0.2/1)	443	185.5 , 228.5

由 Figure 3-41 及 Table 3-8 可以發現，Sample A 的玻璃轉移溫度(Tg)約為 217.1°C，隨著環氧樹脂 的當量比例愈高，可觀察到仍保有相當高的玻璃轉移溫度(Tg)。通常，導入柔軟的矽氧烷鏈會使玻璃

轉移溫度(Tg)下降,但硬質之亞醯胺結構及四官能基環氧樹脂之高交聯密度則會提高玻璃轉移溫度(Tg),因此本實驗結果在這三種因素的影響下,仍保有相當高的玻璃轉移溫度(Tg)。此外, Sample E 在 185 °C 左右觀察到有一 shoulder, 為較柔軟的矽氧烷鏈轉動所致。Storage Modulus 方面, Sample A 約 1775 MPa, 而隨著環氧樹脂 的當量比例增加, Storage Modulus 亦隨之減少, Sample E 降至 443 MPa 左右。顯示環氧樹脂 對高交聯密度的環氧樹脂系統具有很好的增韌效果, 因為其中有矽氧烷的成分。

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。本實驗藉由導入環氧樹脂 以改善這個缺點, 由於環氧樹脂 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 3-9, Sample B ~ Sample E 的 Tan δ 波峰和面積皆高於 Sample A, 表示環氧樹脂 具增韌效果。

Table 3-9 DMA results (peak height and area of Tan δ) of samples

Sample	Equivalent Ratio	Peak height	Area of Tan
GA-240/ MDA	A(1/0/1)	0.237	13.8265
	B(0.95/0.05/1)	0.373	20.6355
	C(0.9/0.1/1)	0.402	25.355
	D(0.85/0.15/1)	0.453	28.988
	E(0.8/0.2/1)	0.479	34.3965

3-4-5 介電常數測試

將交聯後薄板試片在室溫下以 1MHz 測量介電常數，測試結果整理於 Table 3-10。一般而言，導入疏水性質的矽氧烷結構能降低交聯產物的介電常數。由測試結果分析，當隨環氧樹脂 的當量比例增加時，介電常數並無明顯降低反而偏高。通常，環氧樹脂與硬化劑進行開環反應時會產生羥基(OH)，而開環反應產生的羥基也會再與環氧基進行開環反應，因而保有的羥基數目愈多，則產物的極性亦隨之提高。而本實驗所用之環氧樹脂皆具有四個環氧基團，且與硬化劑配製的當量比例為 1：1 的情況下，反應完成後所保有的羥基數目甚多，導致介電常數提高。



Table 3-10 Dielectric constant and dissipation factor of samples

Sample	Equivalent Ratio	Dielectric constant	Dissipation factor
GA-240/ /MDA	A(1/0/1)	5.71	0.036
	B(0.95/0.05/1)	5.16	0.0355
	C(0.9/0.1/1)	5.43	0.038
	D(0.85/0.15/1)	7.21	0.081
	E(0.8/0.2/1)	6.02	0.069

四、結論

本實驗藉由合成出之環氧樹脂 導入商用環氧樹脂 GA-240 中以達到改質的目的，由於環氧樹脂 具有亞醯胺基，其三級胺具有催化反應的效果，使得其反應活化能較商用環氧樹脂 GA-240 產物的活化能為低，因此有利於提升材料的加工性質。材料在結構上由於主鏈上同時含有柔軟的矽氧烷結構和硬質之亞醯胺基團而使得材料具有較高的 Tan 波峰及較大的轉移能量而達到增韌的效果，同時又可以保有相當高的玻璃轉移溫度(Tg)。亞醯胺基團也使得此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 測試分析得知，加入環氧樹脂 使得熱膨脹係數降低，而有較佳的尺寸安定性。介電常數方面，由於產生的羥基數目甚多而使介電常數偏高，為降低介電常數可藉由減少硬化劑比例獲得改善。

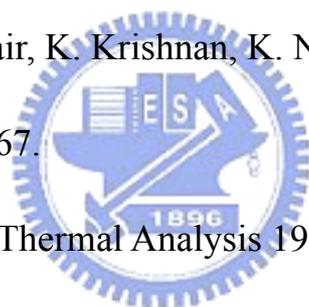
五、參考文獻

1. 半導體工業年鑑，May 2004
2. 李宗銘，”新世代半導體構裝技術對封裝材料的技術需求”，工業材料雜誌，175 期，July 2001
3. 桓內弘著，賴耿陽譯，”環氧樹脂應用實務”，復漢出版社，1999
4. 林金雀，”全球環氧樹脂市場概況”，化工資訊，July 2000
5. S. S. Lee, S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1291 (1998)
6. J. Duchet, J. P. pascault Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part B : Polym Phys*, **41**, 2422-2432 (2003)
7. H. Lee, K. Neville, ”*Handbook of Epoxy Resins*”, 10-16 (1972)
8. 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)
9. T. H. Ho, C. S. Wang, *Polymer*, **37**, 2733-2742 (1996)
10. 張鎮城，聚亞醯胺之改質研究，國立清華大學，碩士論文，民國 86 年
11. S.C. Lin, E.M. Pearce, ”*High Performance Thermosets*”, Hanser, New York, 1994
12. K. Sato, S. Haada, T. Saiki, A. T. Okubo, T. Kimura, K. Mukai, *IEEE Trans. Parts, Hybrids and Packing, PHP-9*, **176**, 1973

13. E. M. Yorkgitis, "Siloxane Modified Epoxy Resin", *Advances in Polymer Science, Epoxy Resins and Composites* 1, **72**, 80 (1985)
14. J. L. Hedrick, B. Haidae, "Synthesis and Properties of Segmented and Black Poly(Hydroxy-Epoxy)Resins and Composites 1", **72**, 80 (1985)
15. J. Tong, *J. Apply. Polym. Sci.*, **52**, 1373 (1994)
16. S.T. Lin, *Eur. Polym. J.*, **33**, 365 (1997)
17. E. Yilgor, *Polym.*, **39**, 1691 (1998)
18. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **133**, 97 (1985)
19. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **138**, 185 (1986)
20. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **140**, 113 (1986)
21. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, *Angew. Markromol. Chem.*, **148**, 149 (1987)
22. J. G. Campa, J. Abajo, A. Mantecon and V. Cadiz, *Eur polym. J.* ,**23**, 961 (1987)
23. A. Mantecon and V. Cadiz, A. Serra, P. A. Martinez, *Eur polym. J.* ,**23**, 481 (1987)
24. M. Galia, A. Serra, A. Mantecon and V. Cadiz, *J. Appl. Polym. Sci.* , **56**, 193 (1995)

25. M. Galia, A. Serra, A. Mantecon and V. Cadiz, *J. Appl. Polym. Sci.* ,
57, 413 (1995)
26. D. Monte, M. Galia, A. Serra, A. Mantecon and V. Cadiz, *Macromol.
Chem. Phys* , **196**, 1051 (1995)
27. A. Ashok Kumar, M. Alagar, R. M. V. G. K. Rao, *Polym.*, **43**, 693
(2002)
28. A. Ashok Kumar, M. Alagar, R. M. V. G. K. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*
81, 2330 (2001)
29. A. Ashok Kumar, M. Alagar, R. M. V. G. K. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*
81, 38 (2001)
30. H. S. Ryang, *U.S. Patent* 1381396 (1983)
31. H. S. Ryang, *U.S. Patent* 4404350 (1984)
32. H. S. Ryang, *U.S. Patent* 14533737 (1985)
33. V. J. Eddy and J. E. Hallgren, *U.S. Patent* 4542226 (1985)
34. V. J. Eddy and J. E. Hallgren, *J. Org. Chem* , **52**, 1903 (1987)
35. S. A. Swint and M. A. Buese, *J. Organometallic Chem* , **402**, 145
(1991)
36. V. J. Eddy, J. E. Hallgren, R. E. Colborn *J. Polym. Sci. Part A*, **28**,
2417 (1990)
37. J. S. Shim, W. Lee, and J. Jang, *Polym. Bull.*, **25**, 699 (1991)
38. K. Matsukawa, K. Hasegawa., *J. Polym. Sci. Part A*, **30**, 2045 (1992)

39. T. P. Skourlis, R. L. Mccullough, *J. Polym. Sci.* , **62**, 481 (1996)
40. M. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 217-225 (1996)
41. C. R. Chiang, *J. Polym. Sci. Part B*, **36**, 1805-1819 (1998)
42. W. C. Shih, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 51-58 (1998)
43. I. Blanco, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 268-273 (2003)
44. S. J. Park, *Materials Science and Engineering A* , **347**, 109-114
(2004)
45. K. S. Jagadeesh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 480-491 (2006)
46. C. P. Reghunadhan Nair, K. Krishnan, K. N. Ninan. *Thermochimica acta* 2000; 359: pp61-67.
47. T. Ozawa., *Journal of Thermal Analysis* 1976; 9: pp369-373.



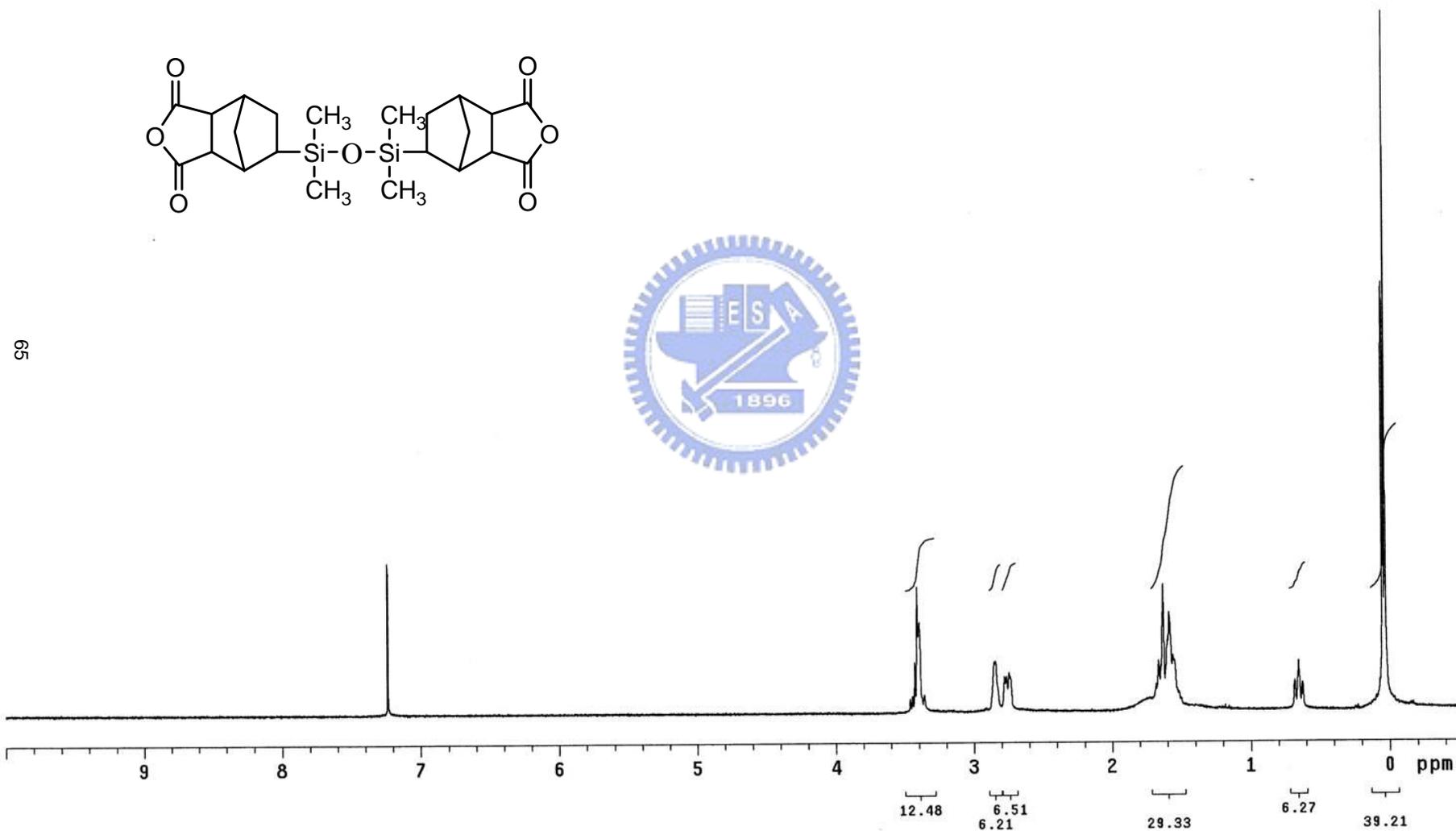
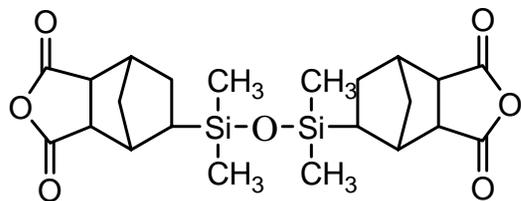
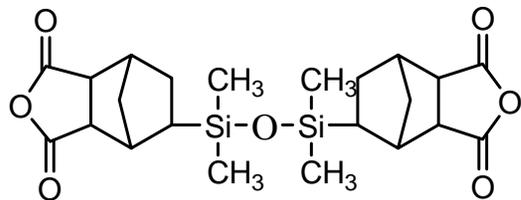


Figure 3-1 ^1H NMR spectrum of compound



172.251
172.015
171.376

77.420
77.000
76.573

52.619
49.459
41.638
41.027
41.004
40.317

26.742
25.750

-0.936
-0.974
-1.165
-1.203

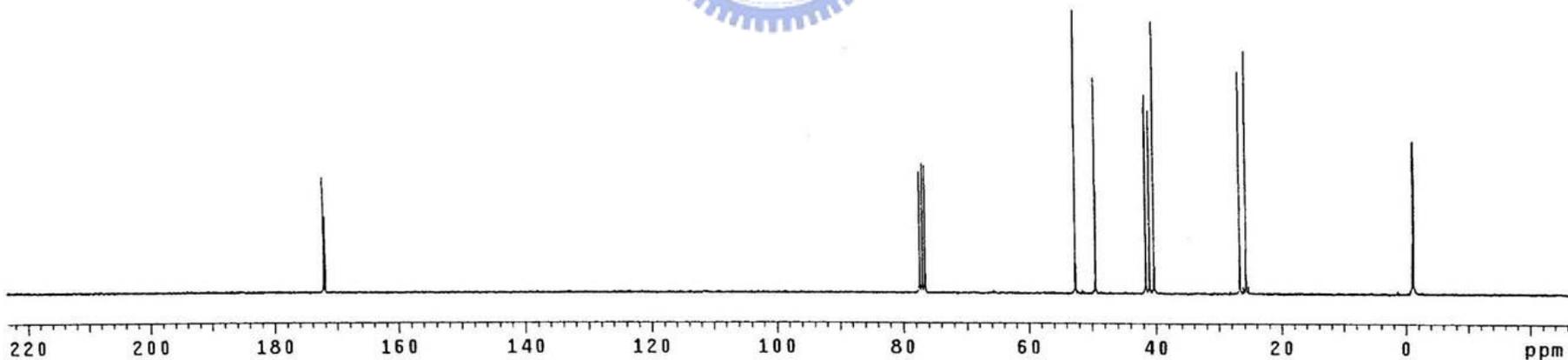


Figure 3-2 ^{13}C NMR spectrum of compound

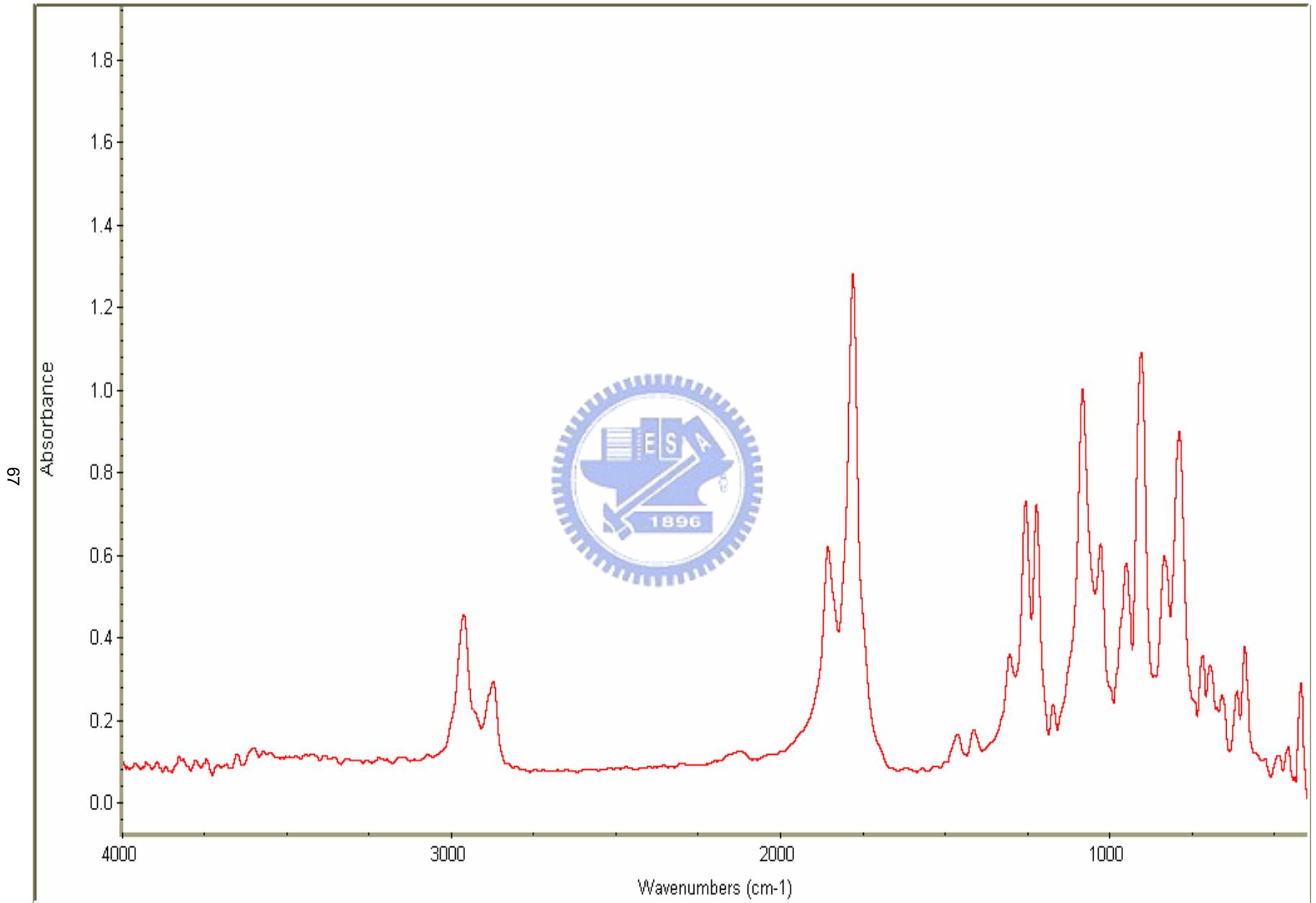


Figure 3-3 FT-IR spectrum of compound

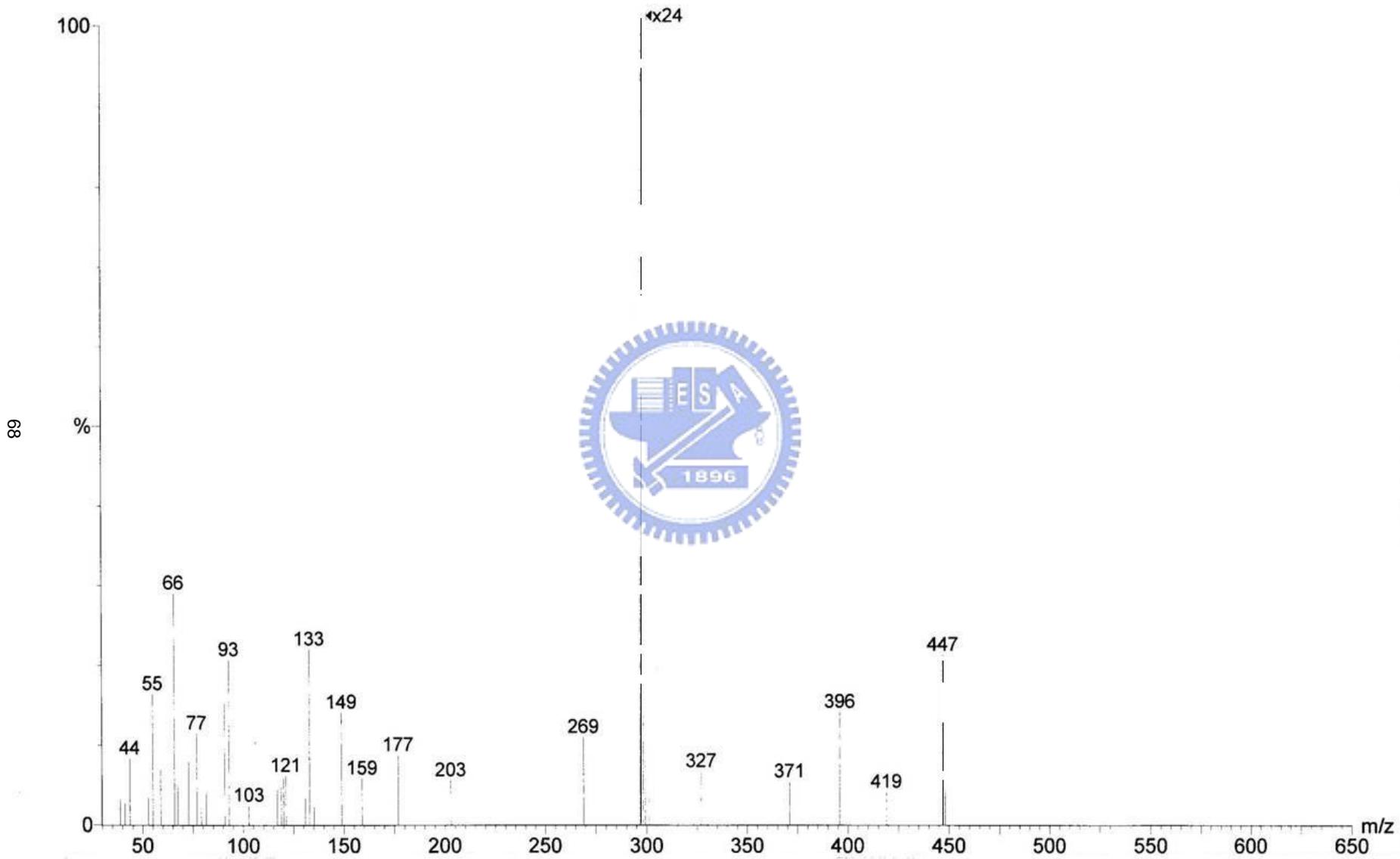


Figure 3-4 Mass spectrum of compound

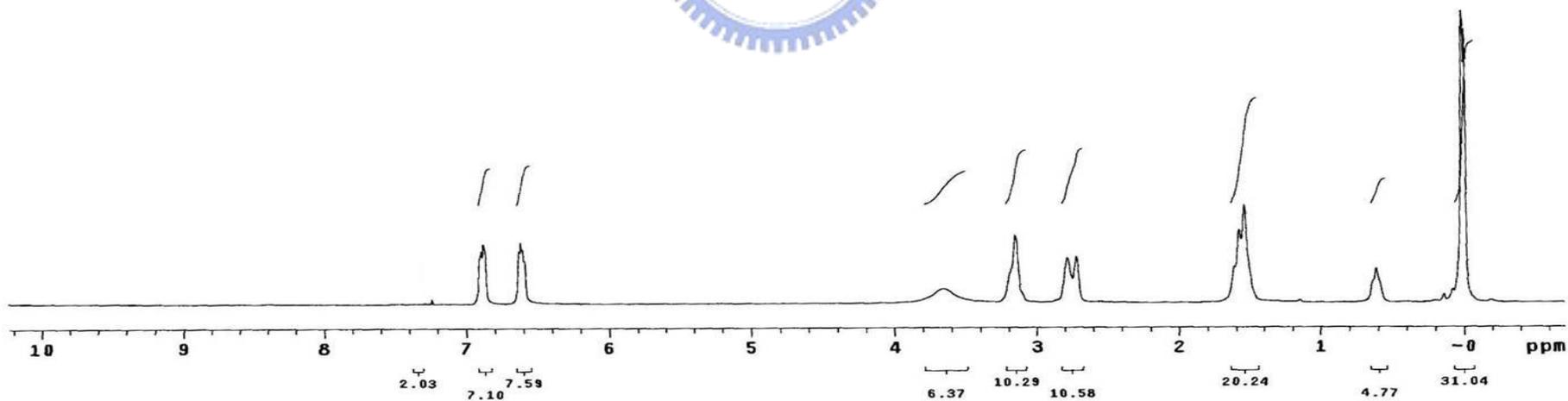
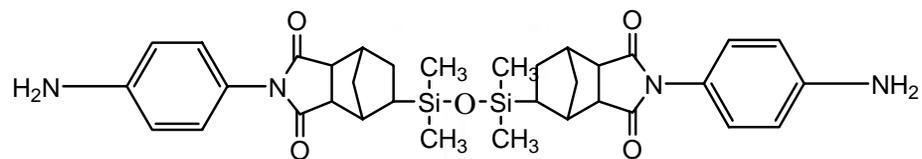


Figure 3-5 ¹H NMR spectrum of compound b

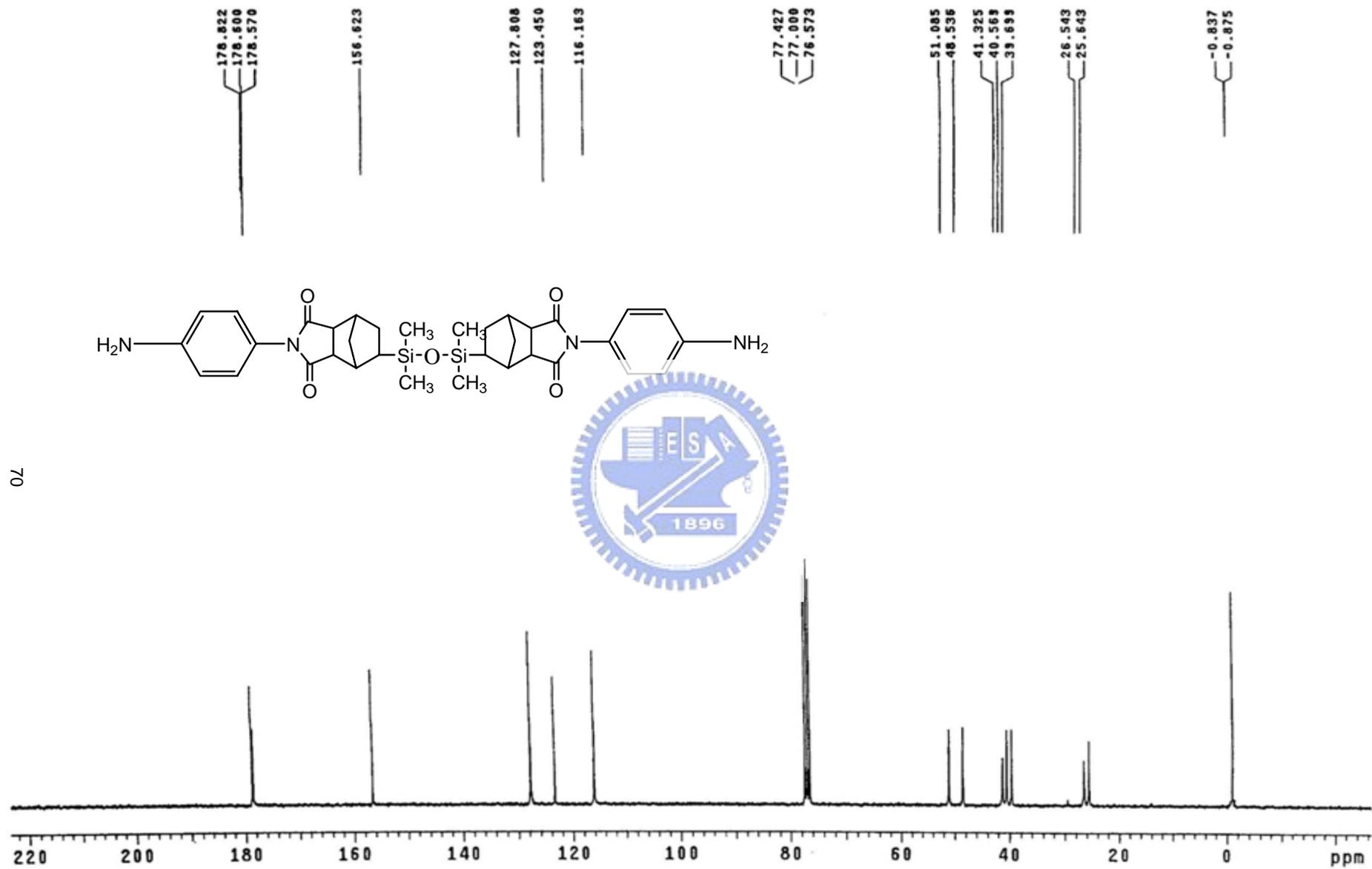


Figure 3-6 ^{13}C NMR spectrum of compound **b**

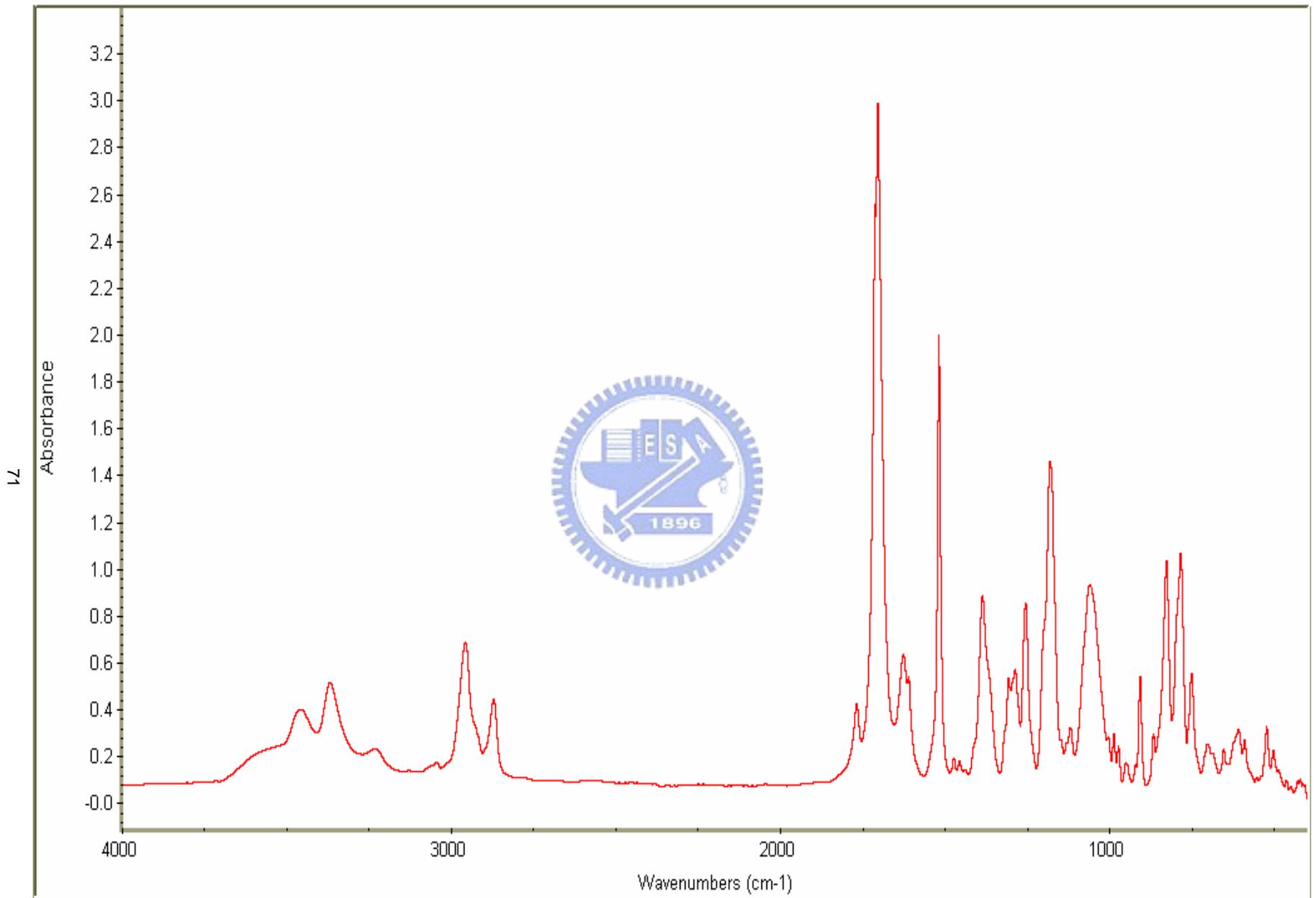


Figure 3-7 FT-IR spectrum of compound b

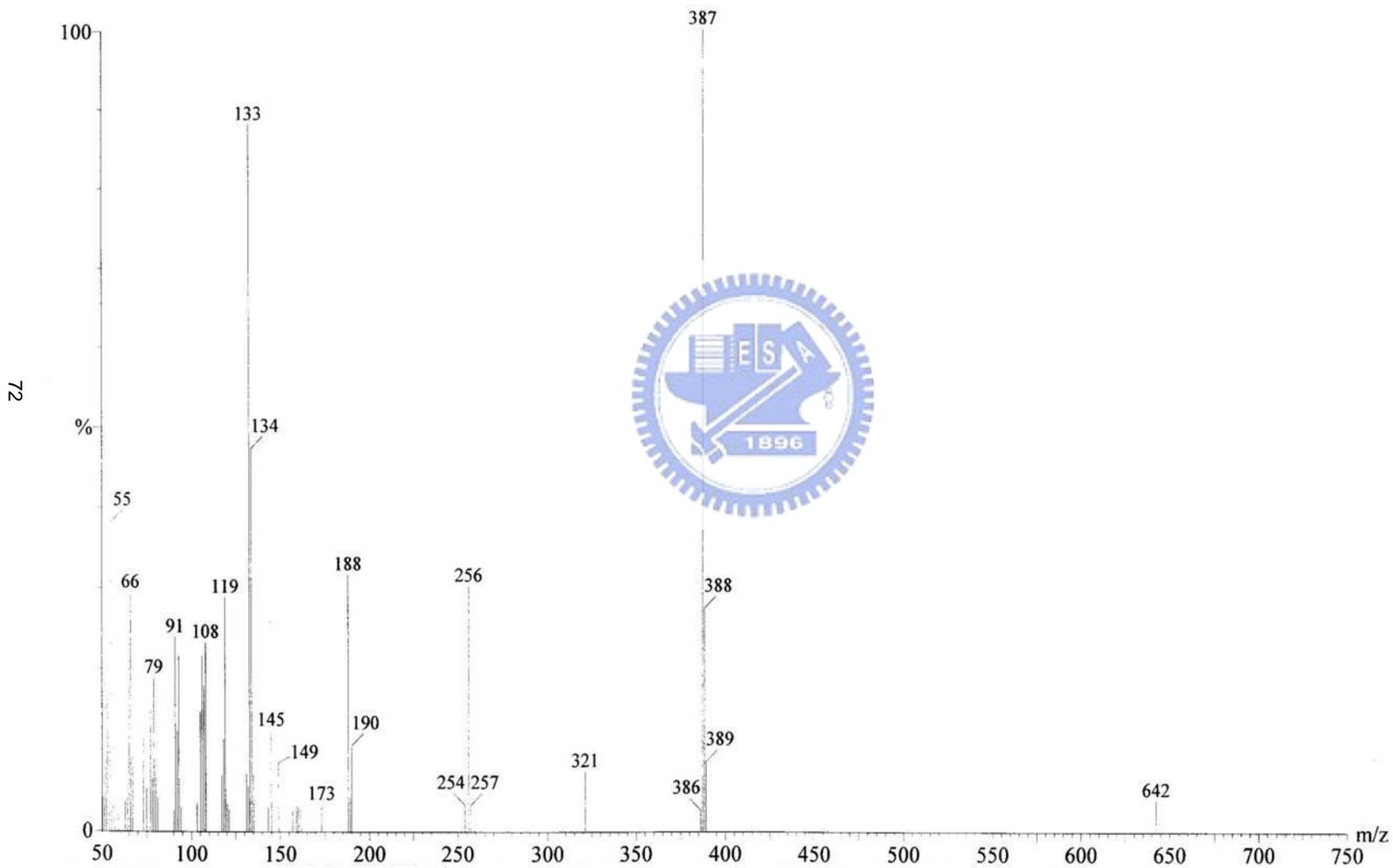


Figure 3-8 Mass spectrum of compound b

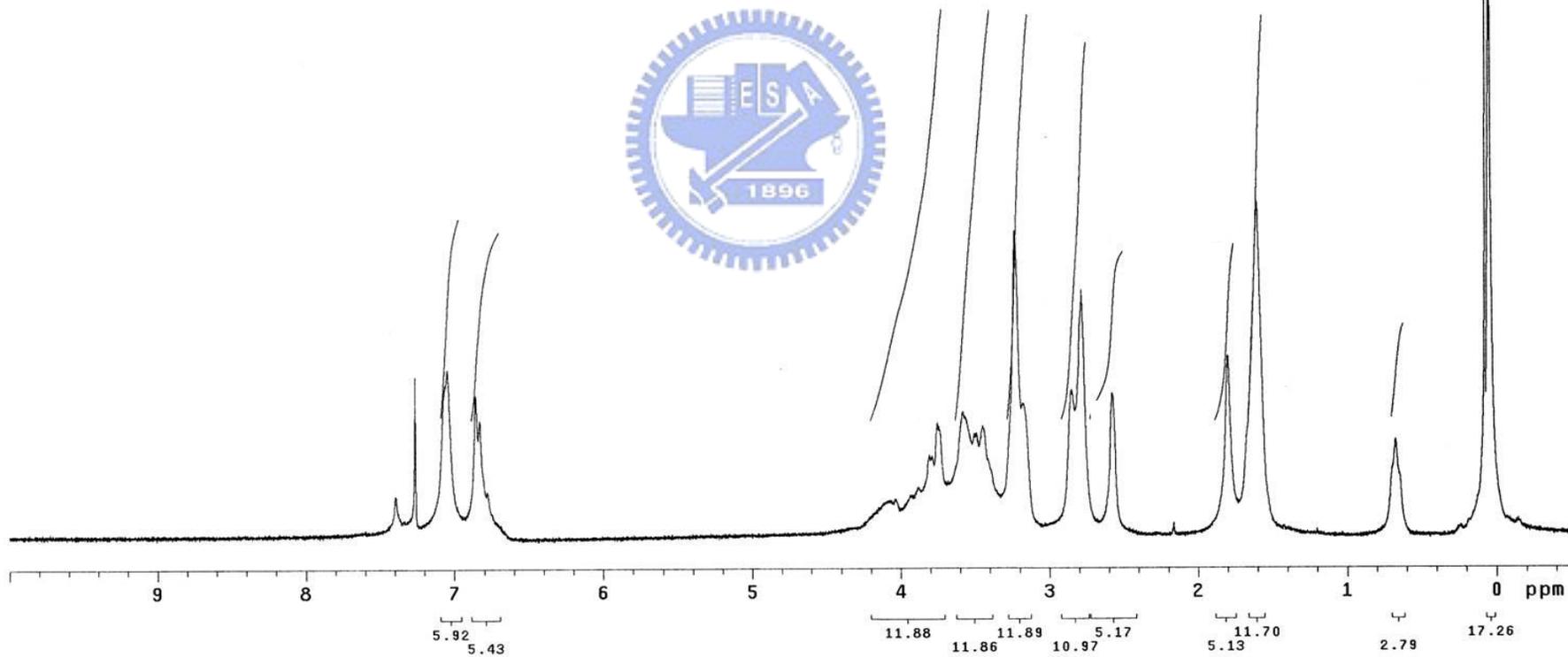
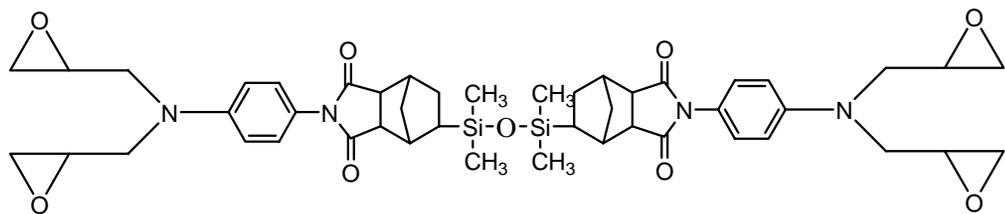


Figure 3-9 ¹H NMR spectrum of compound

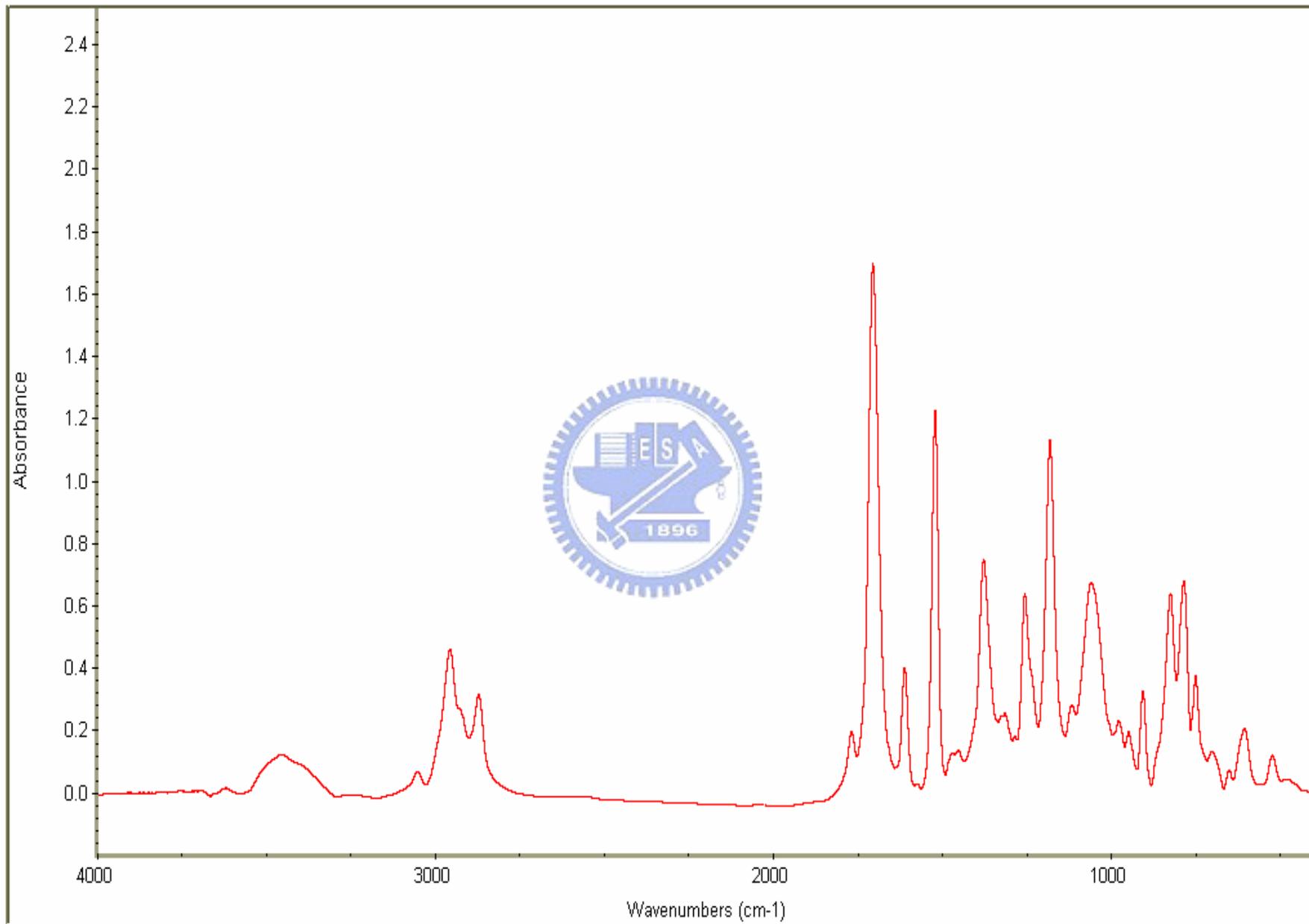


Figure 3-10 FT-IR spectrum of compound

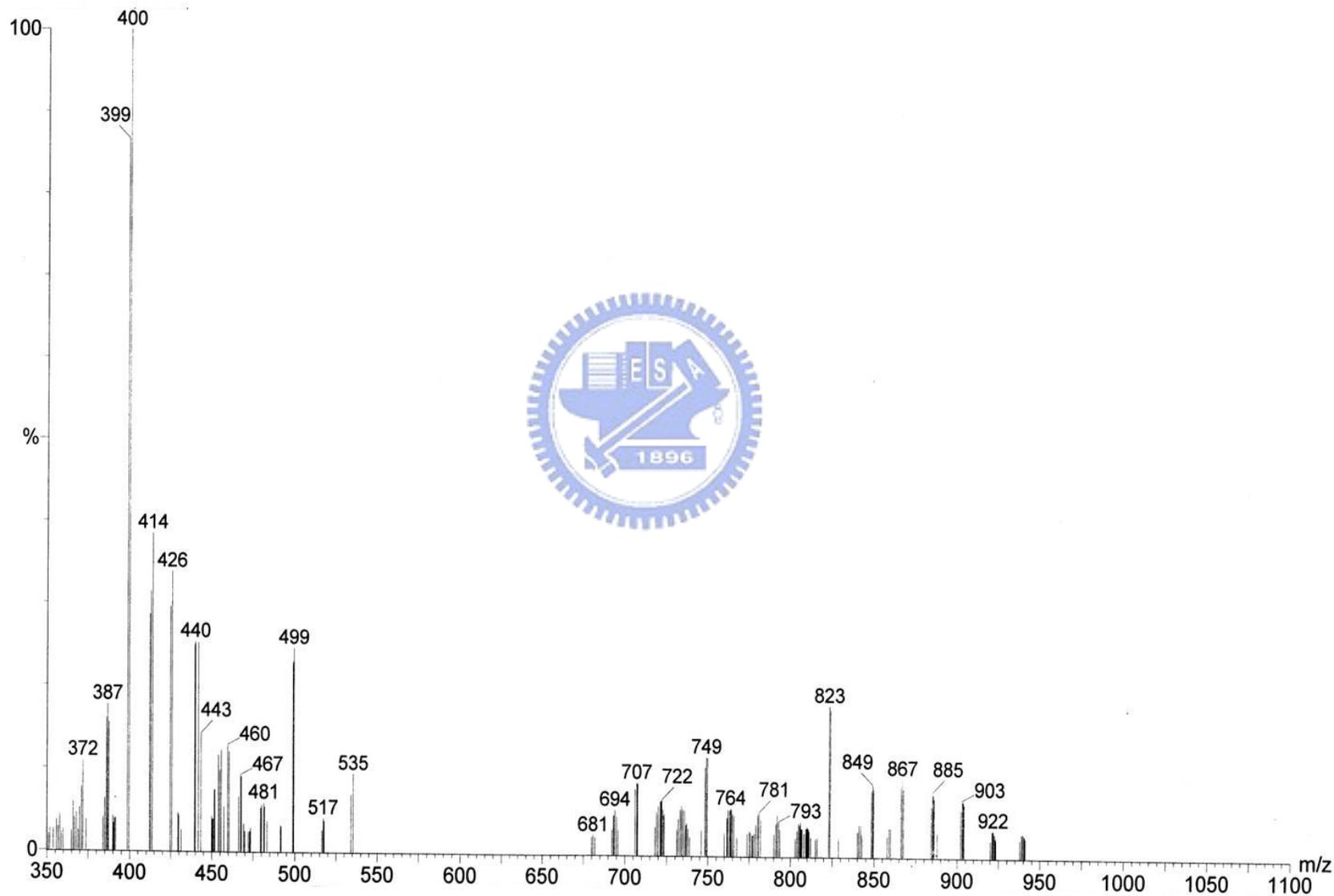


Figure 3-11 Mass spectrum of compound

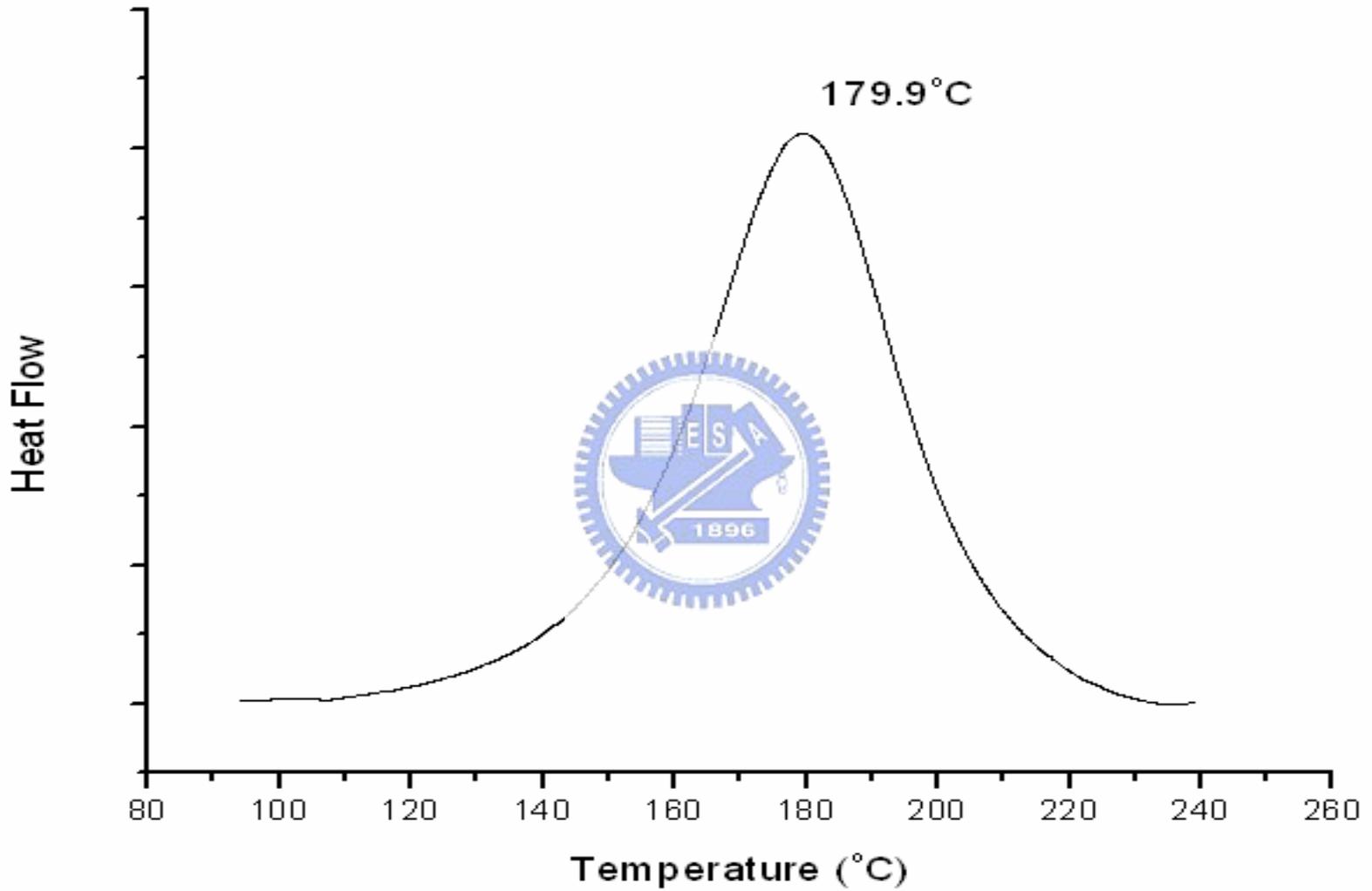


Figure 3-12 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=1/0/1)

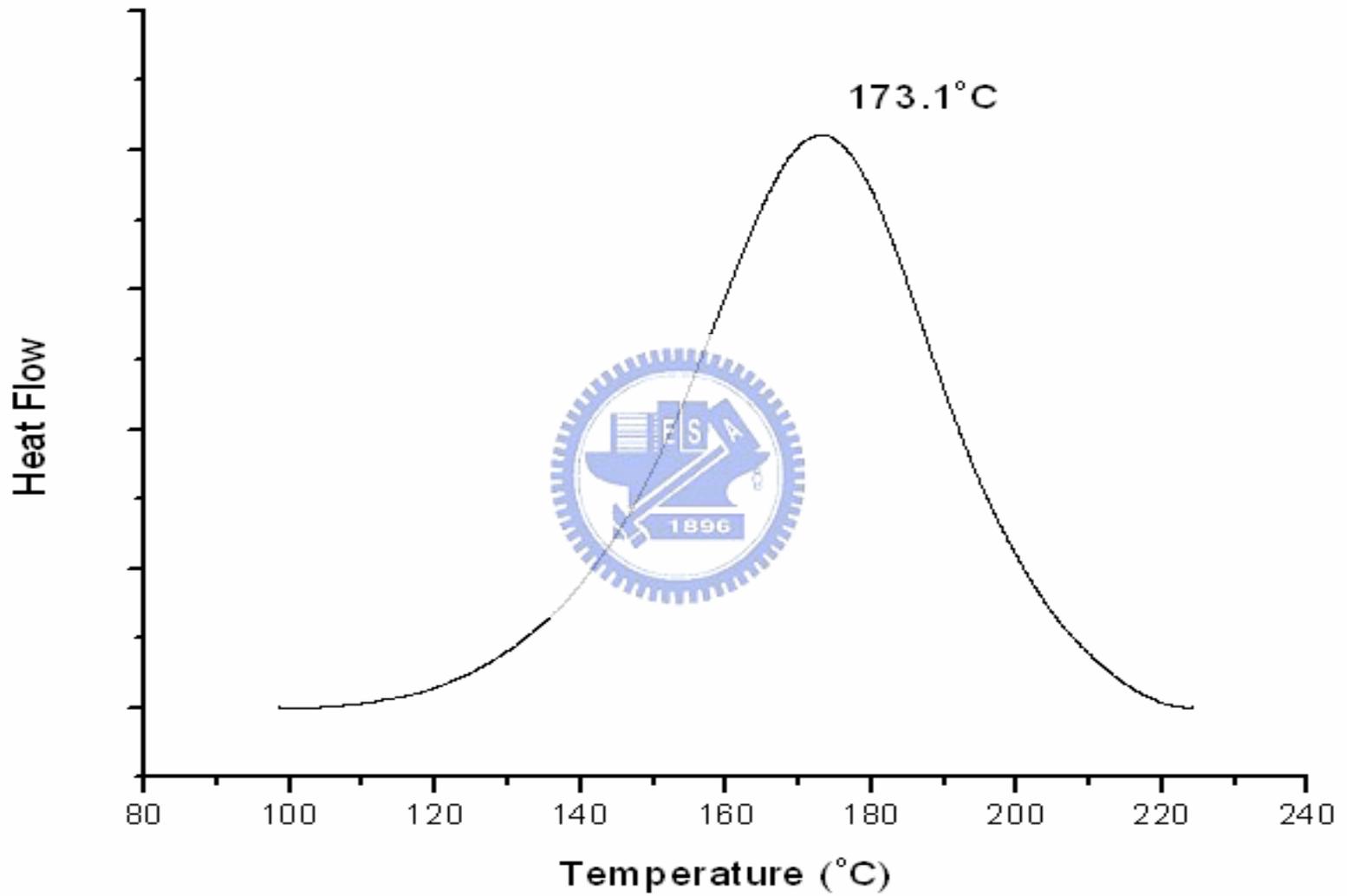


Figure 3-13 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1)

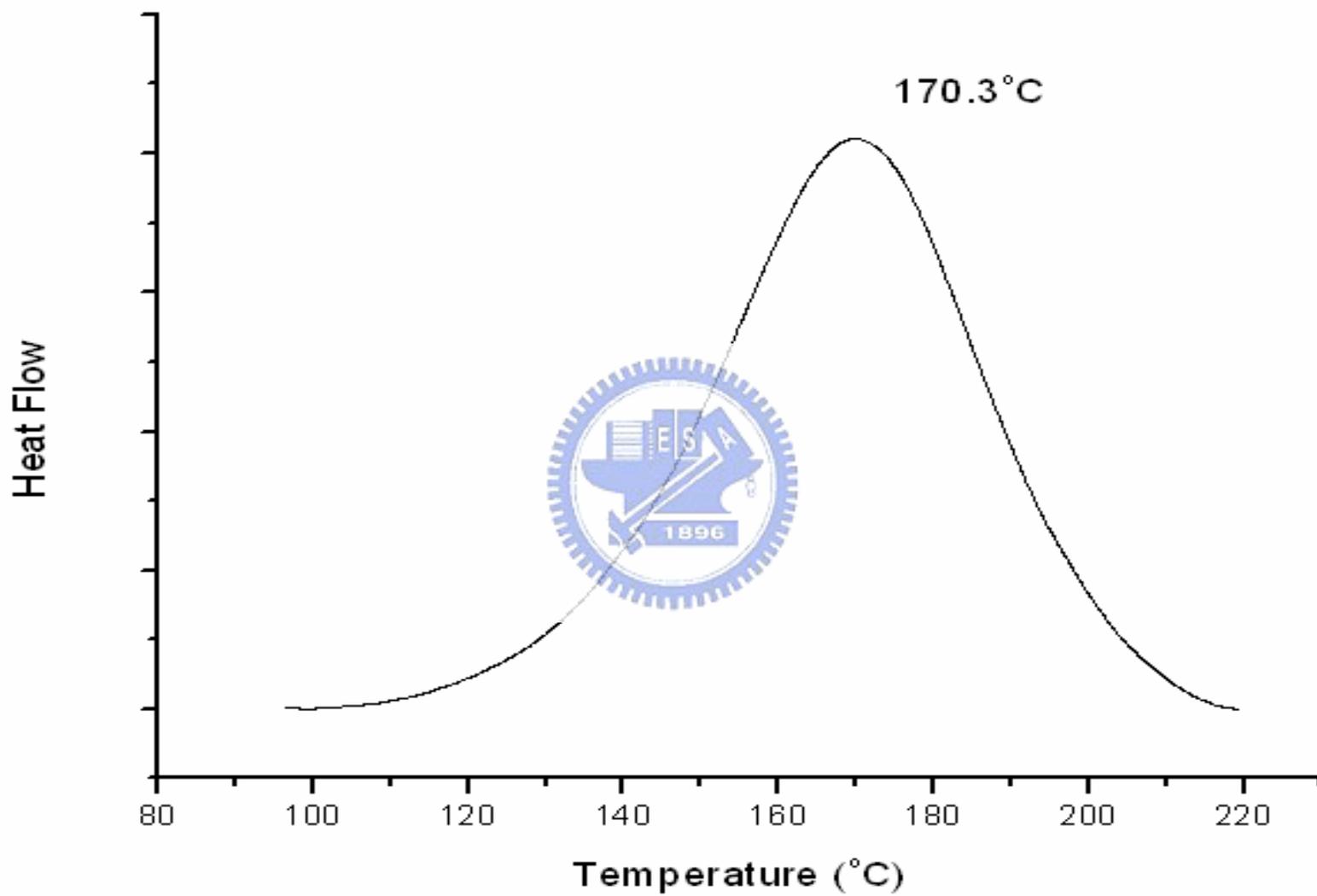


Figure 3-14 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1)

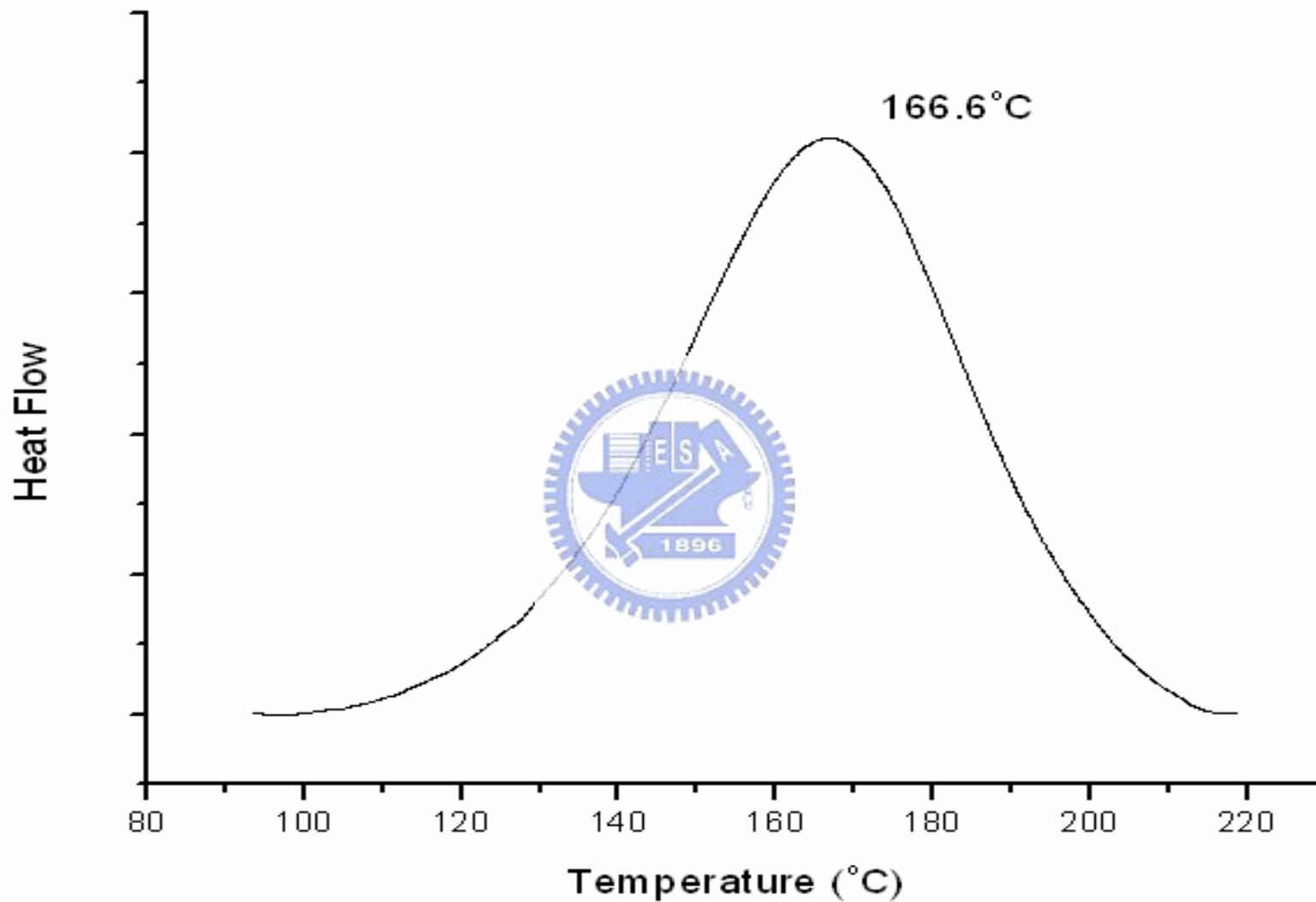


Figure 3-15 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1)

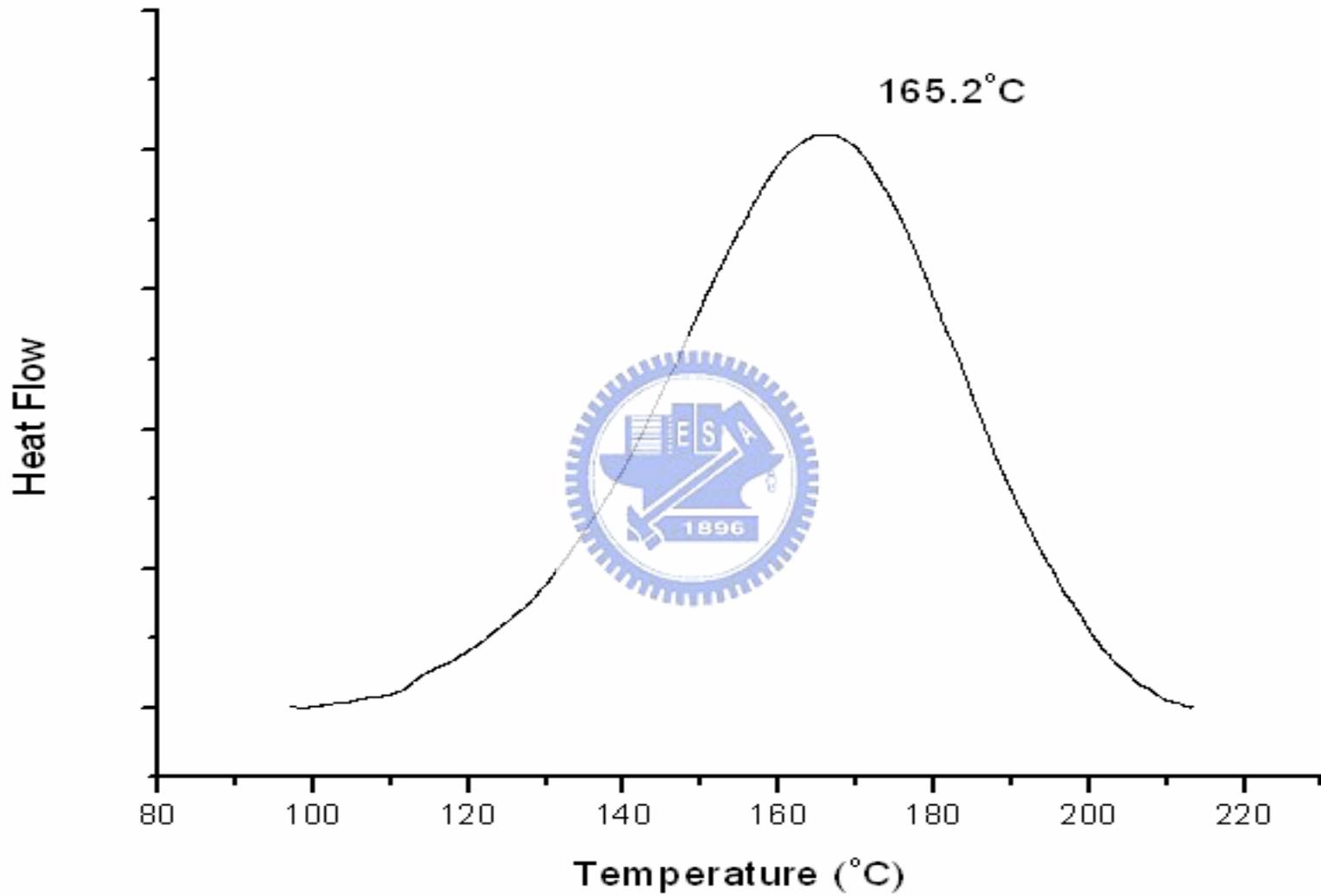


Figure 3-16 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1)

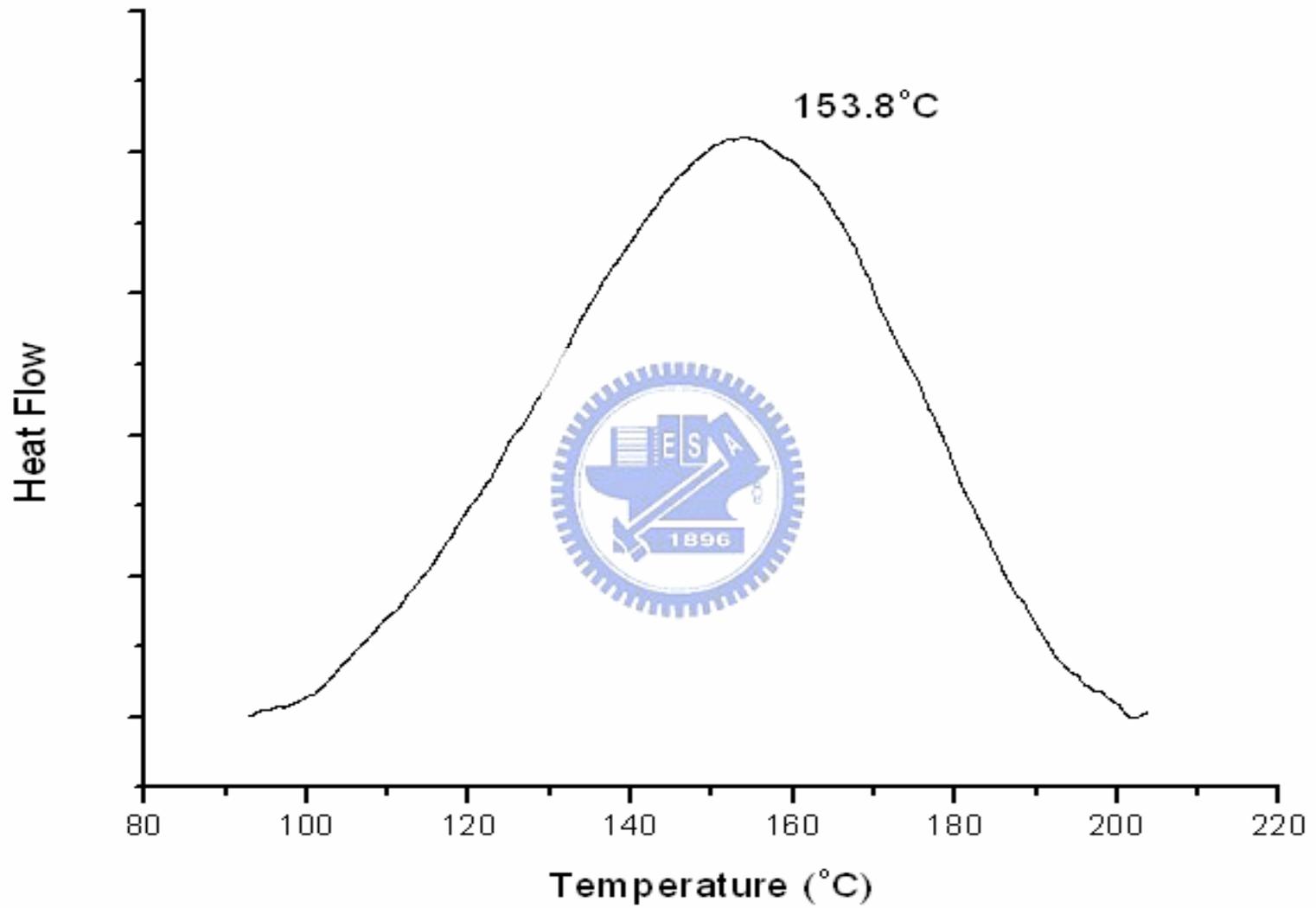


Figure 3-17 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0/1/1)

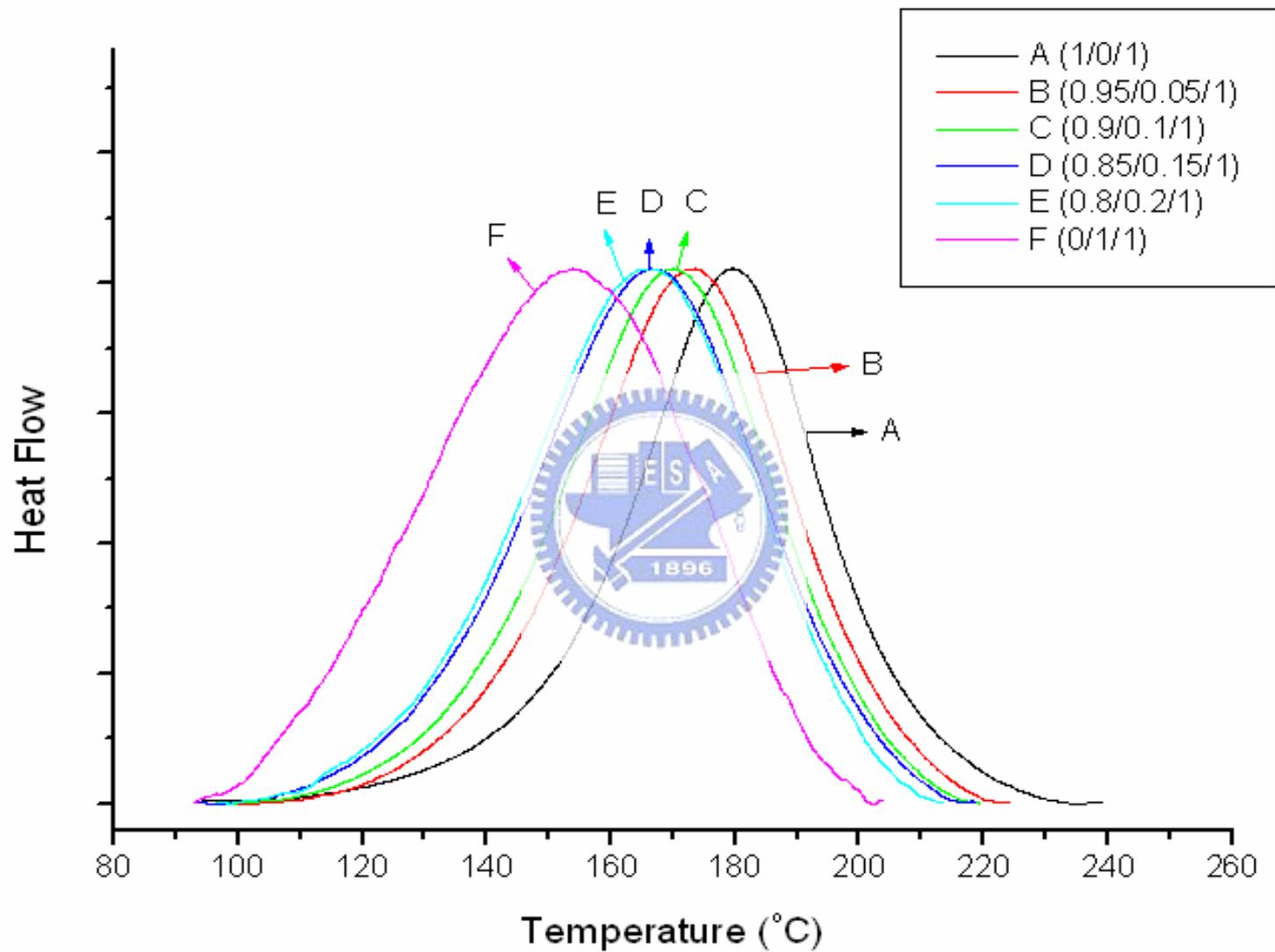


Figure 3-18 Dynamic DSC of sample (GA-240/MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1 ; F=0/1/1

Heat Flow

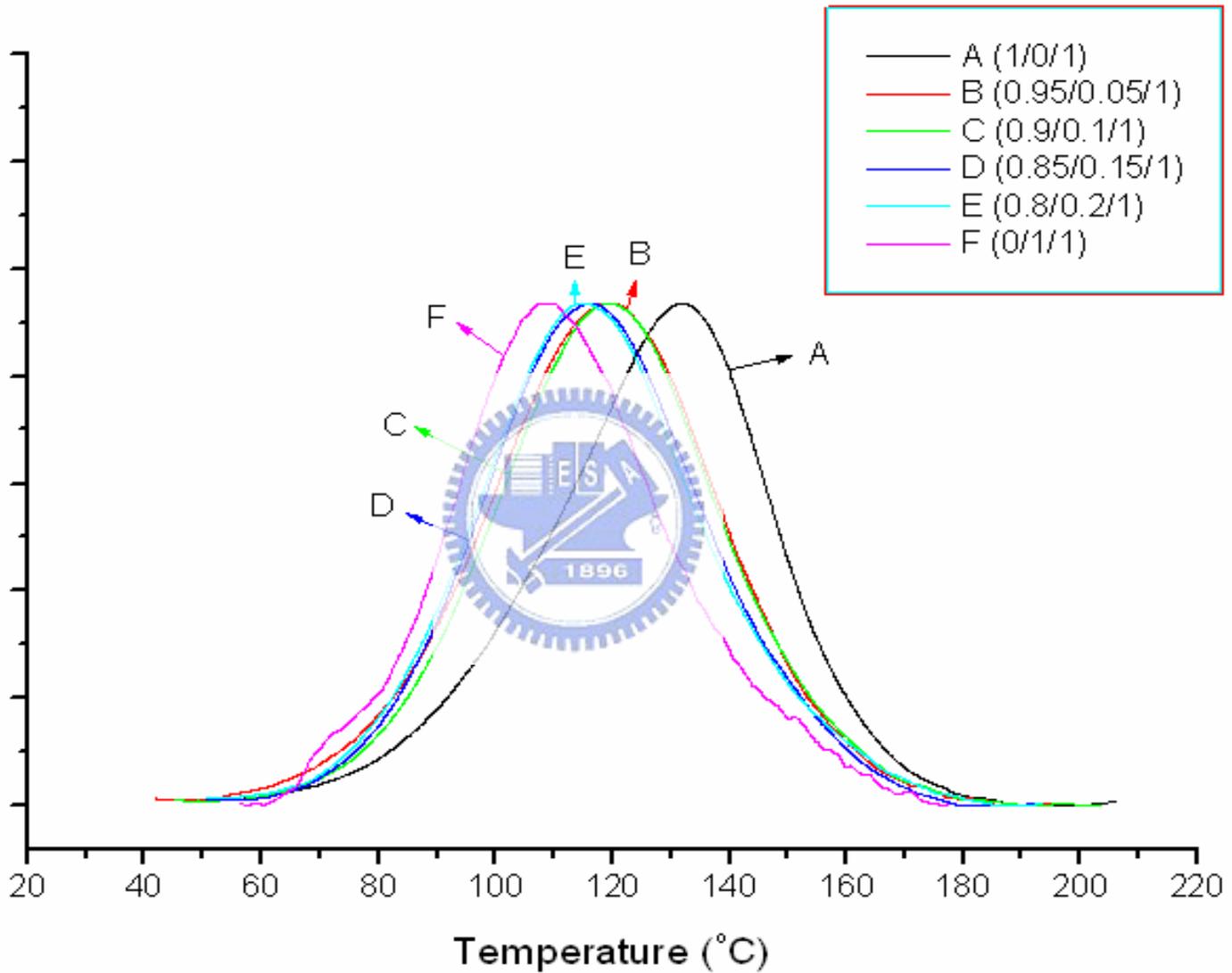


Figure 3-19 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /S) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ;
C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1 ; F=0/1/1

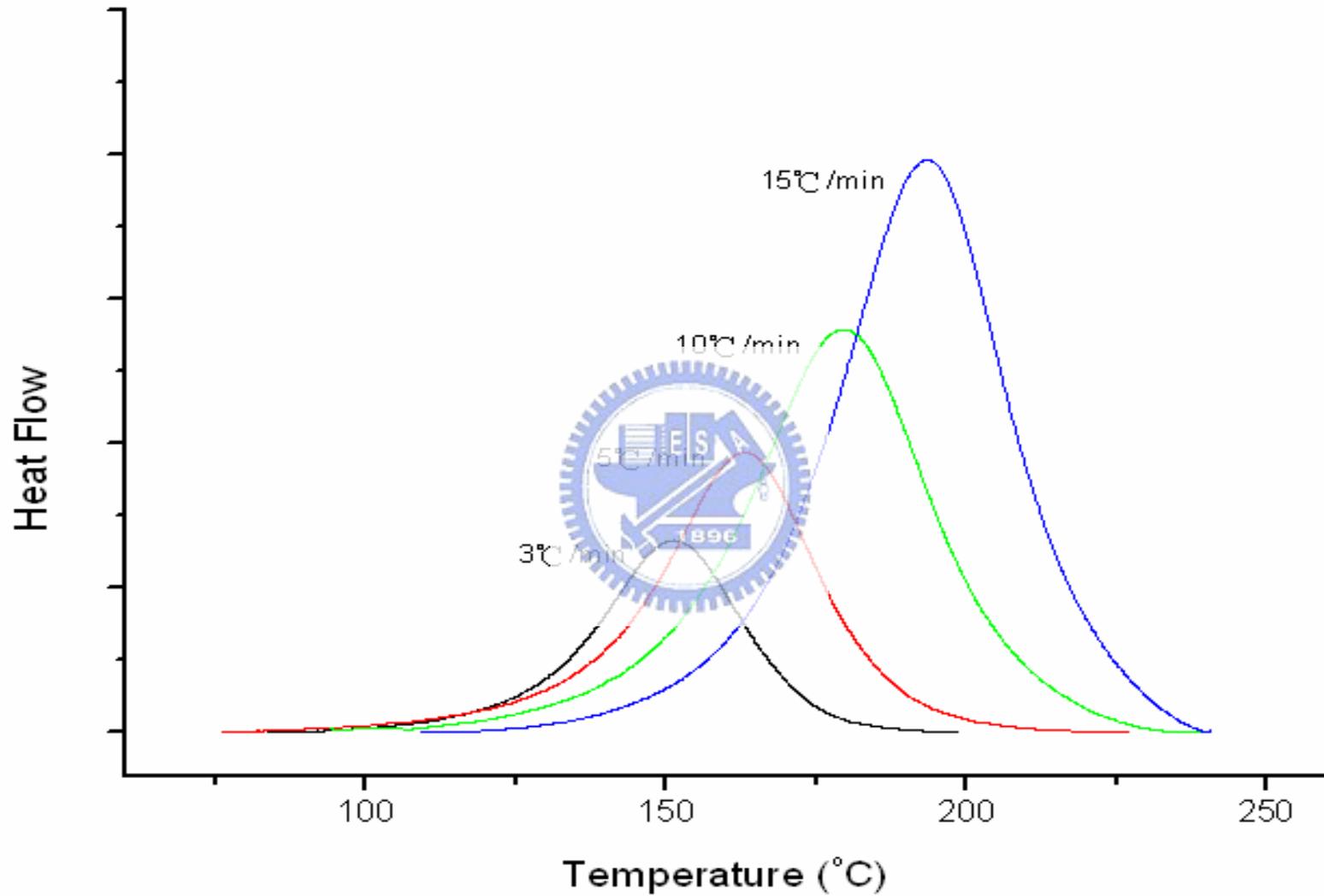


Figure 3-20 Dynamic DSC of sample (GA-240/MDA=1/0/1) with different rise temp rate

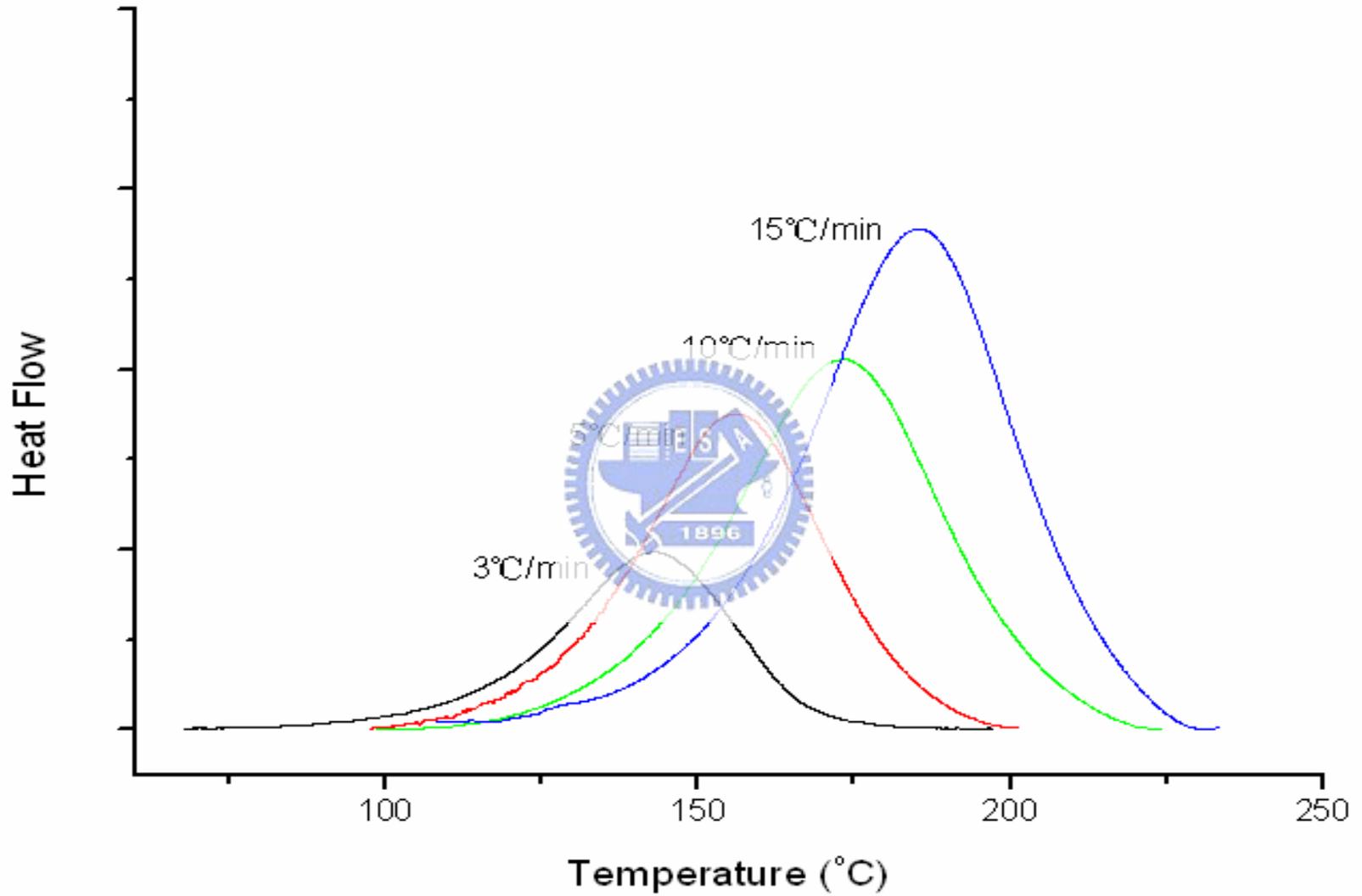


Figure 3-21 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1) with different rise temp rate

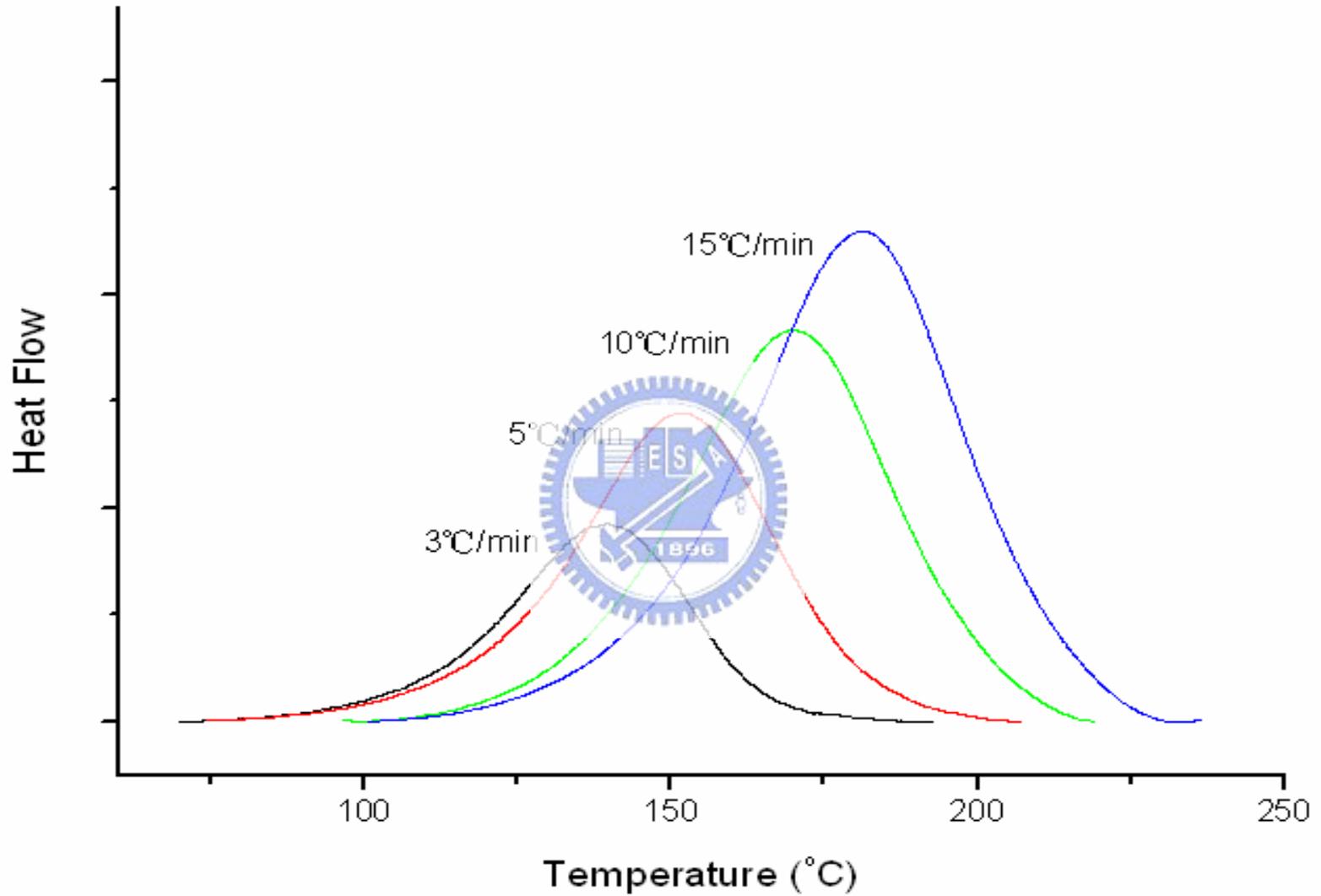


Figure 3-22 Dynamic DSC of sample (GA-240/MDA=0.9/0.1/1) with different rise temp rate

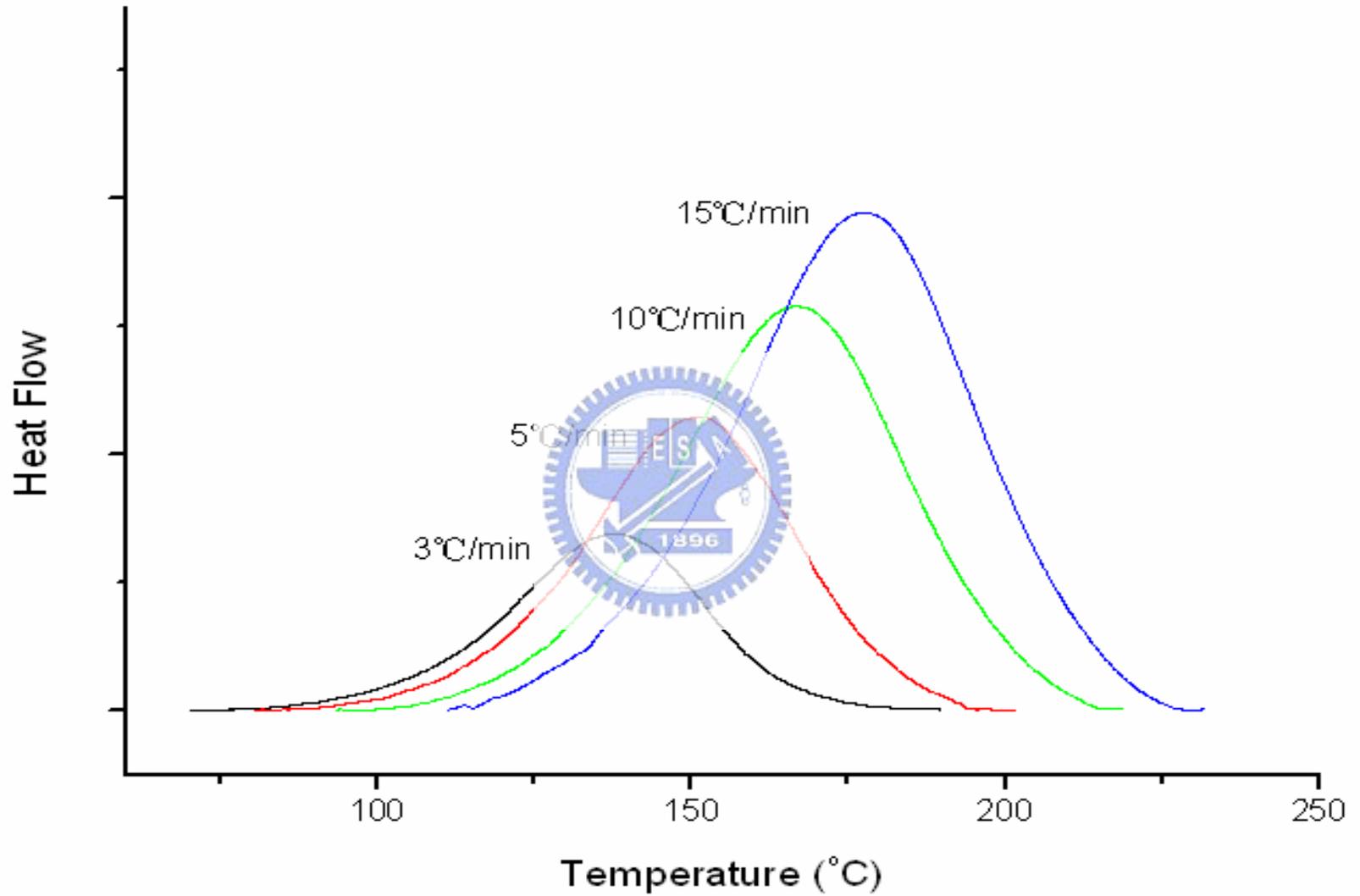


Figure 3-23 Dynamic DSC of sample (GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1) with different rise temp rate

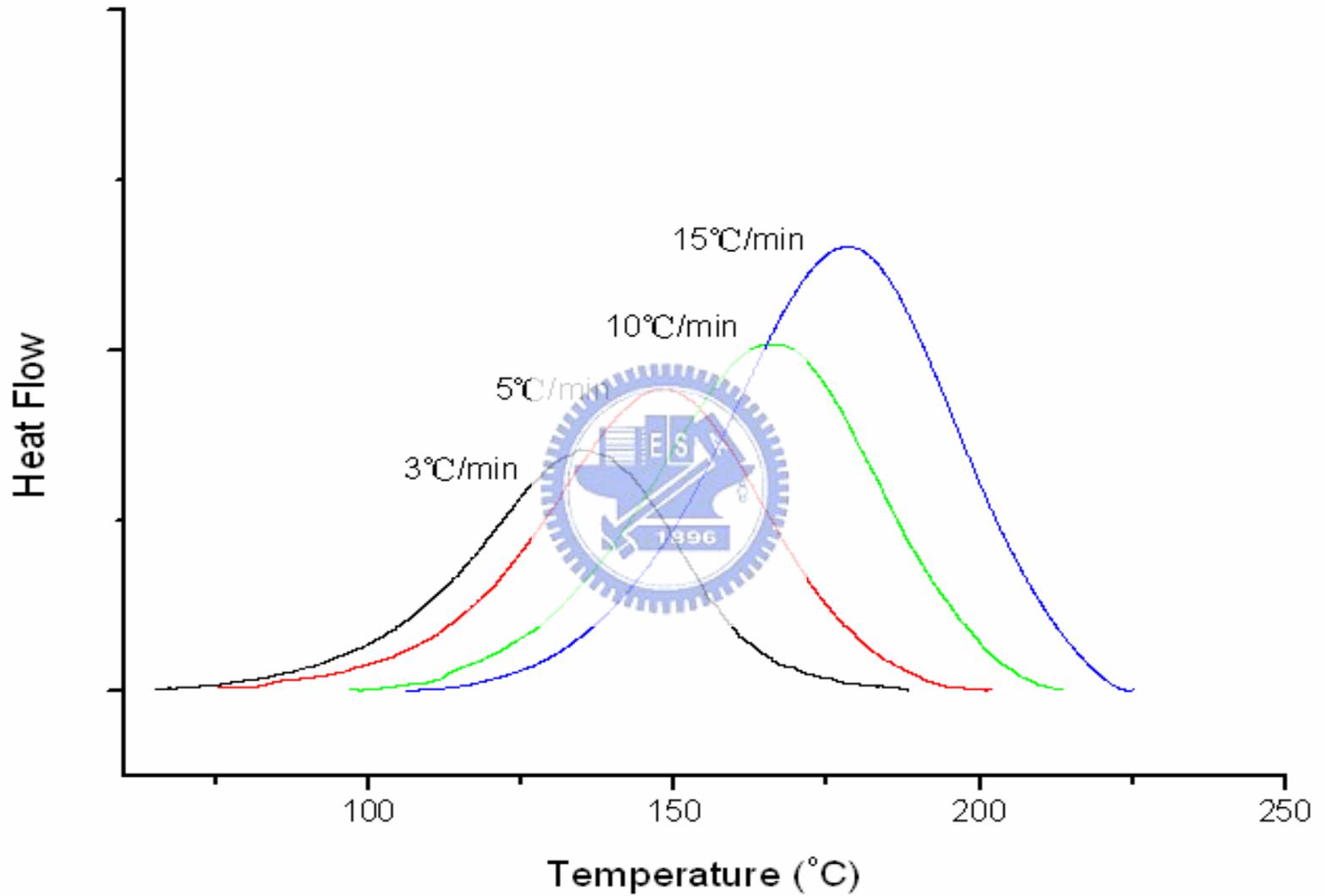


Figure 3-24 Dynamic DSC of sample (GA-240/MDA=0.8/0.2/1) with different rise temp rate

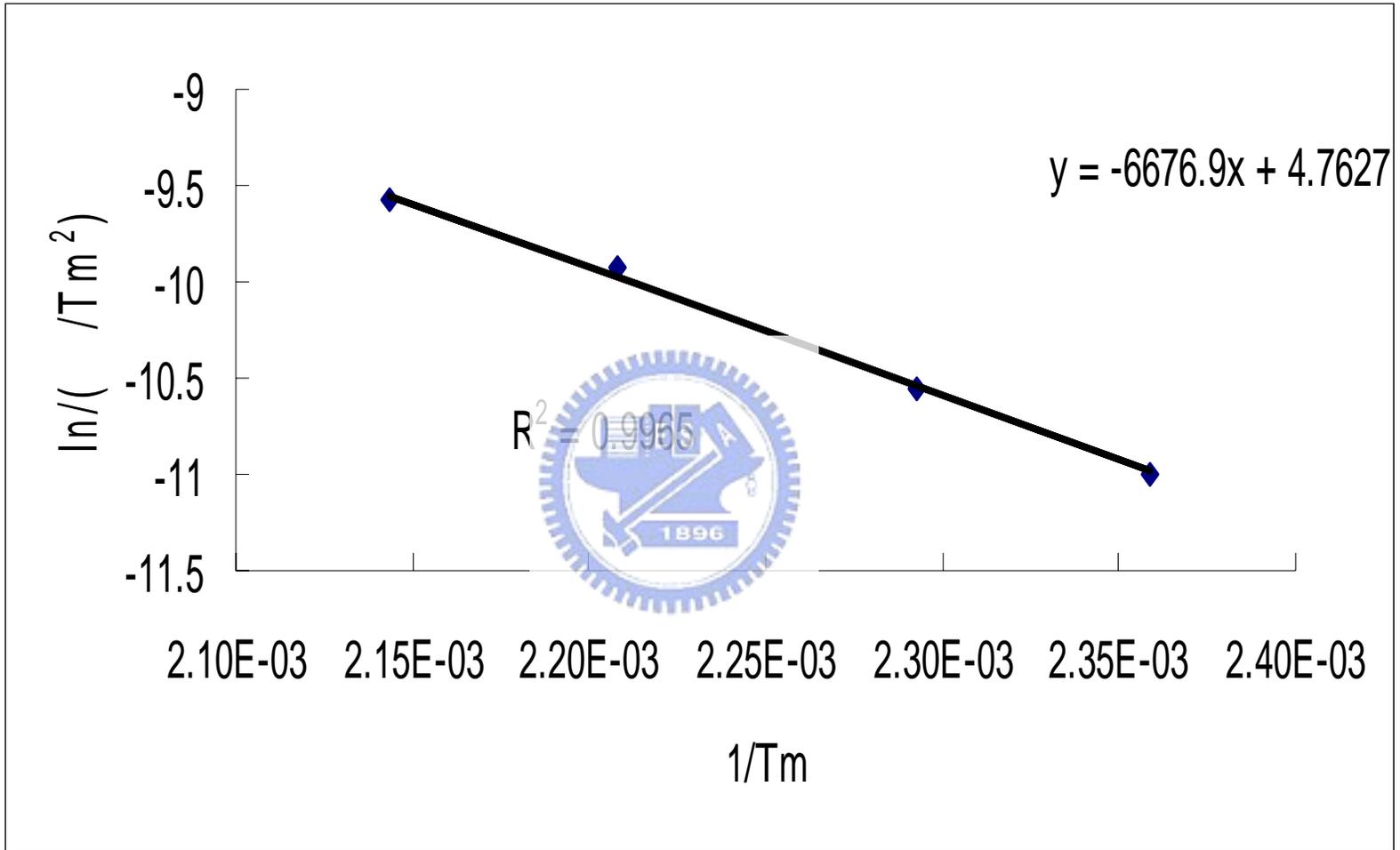


Figure 3-25 $1/T_m$ V.S $\ln(H_m / T_m^2)$ of sample (GA-240/MDA=0/1/1)

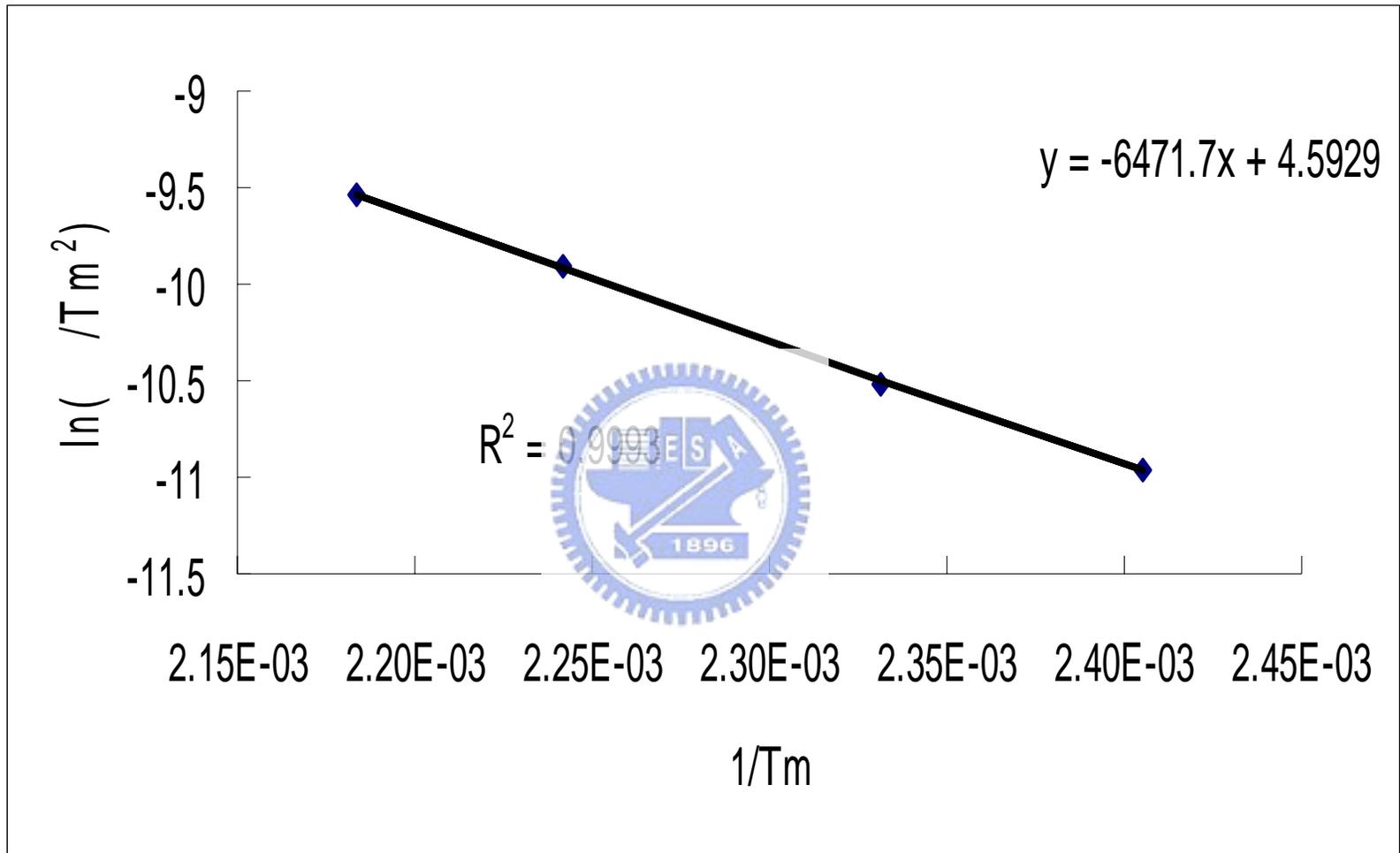


Figure 3-26 $1/T_m$ V.S $\ln(\Delta H_m / T_m^2)$ of sample (GA-240/MDA=0.95/0.05/1)

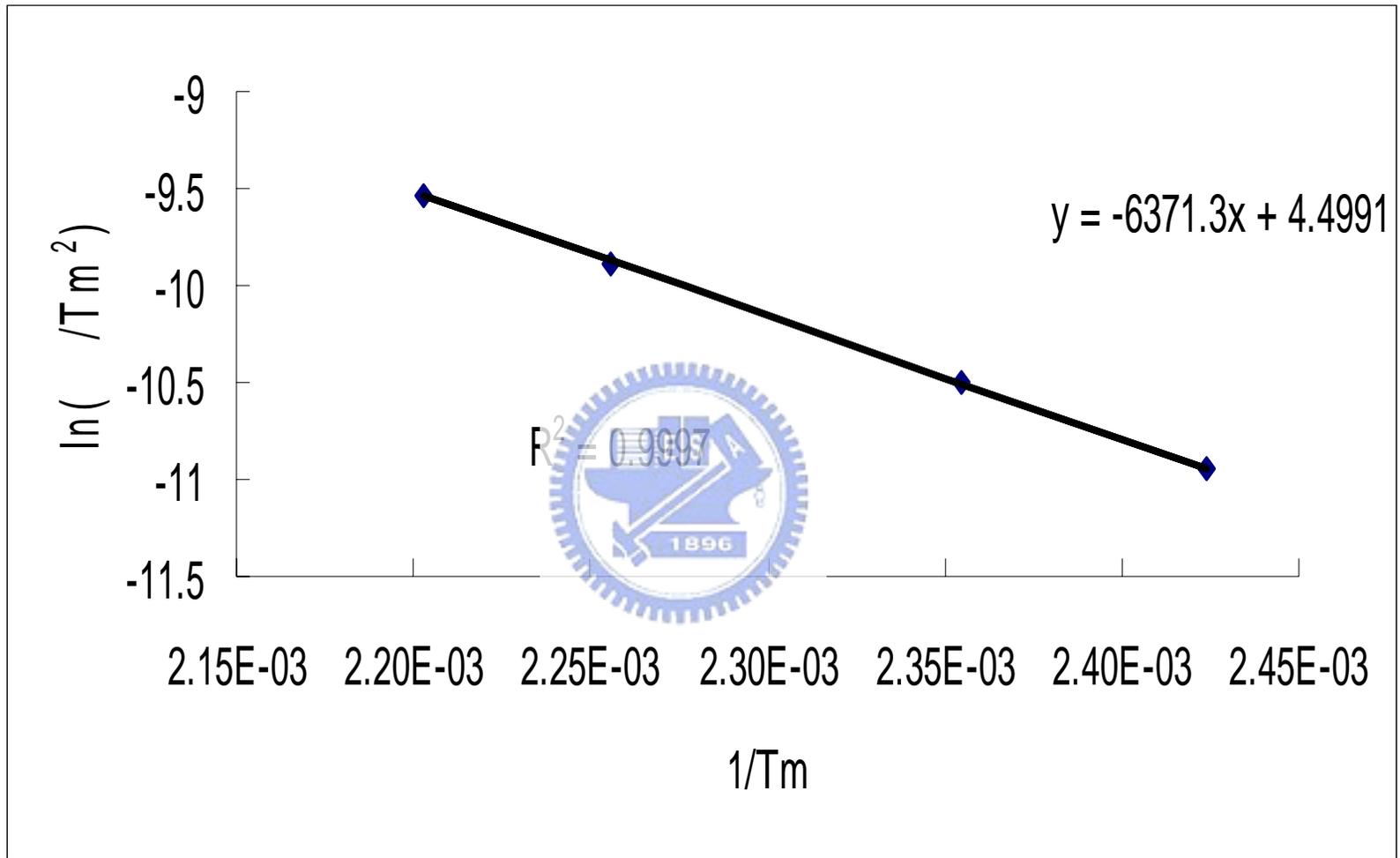


Figure 3-27 $1/T_m$ V.S $\ln(\Delta H_m / T_m^2)$ of sample (GA-240/MDA=0.9/0.1/1)

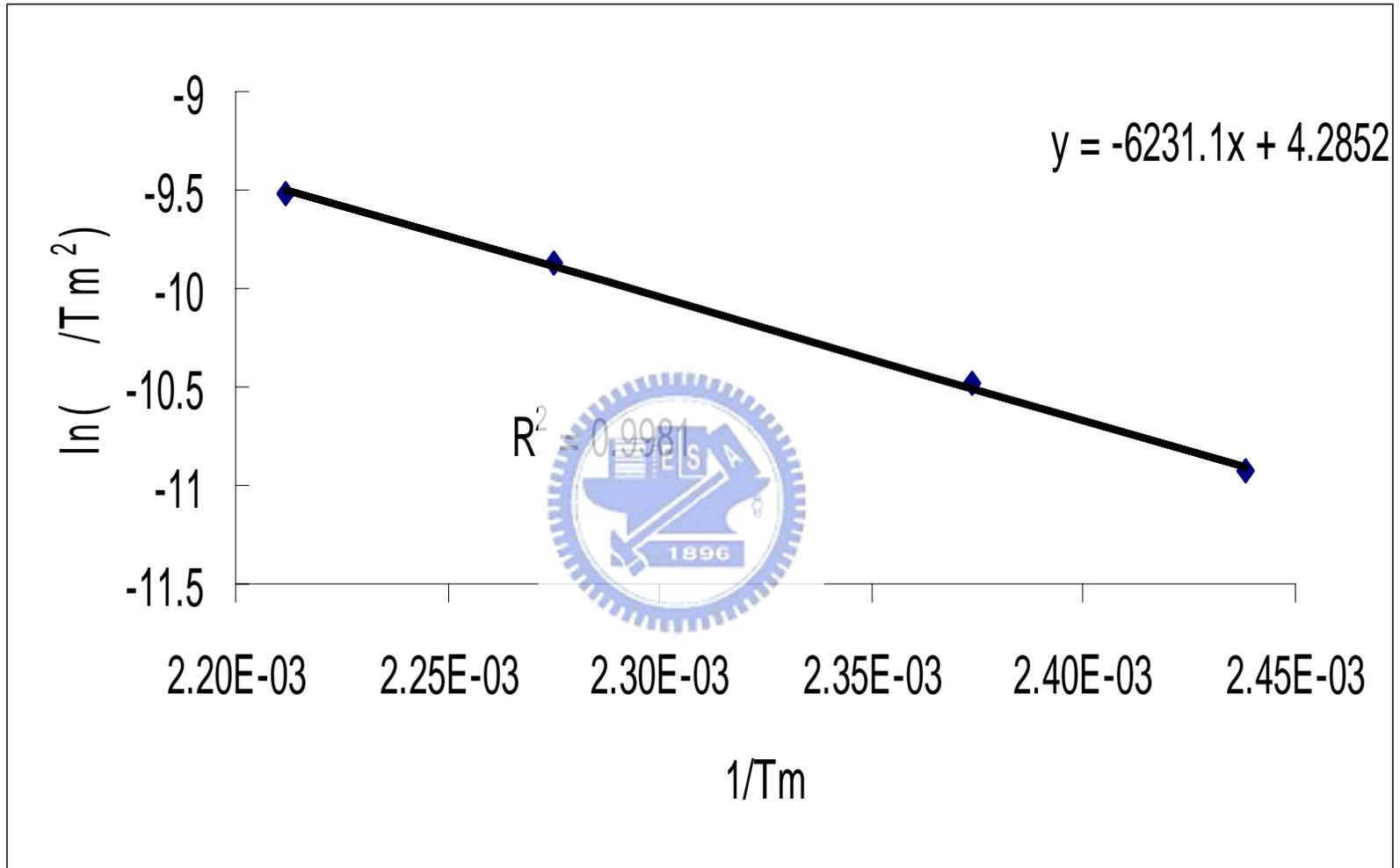


Figure 3-28 $1/T_m$ V.S $\ln(\Delta H_m / T_m^2)$ of sample (GA-240/MDA=0.85/0.15/1)

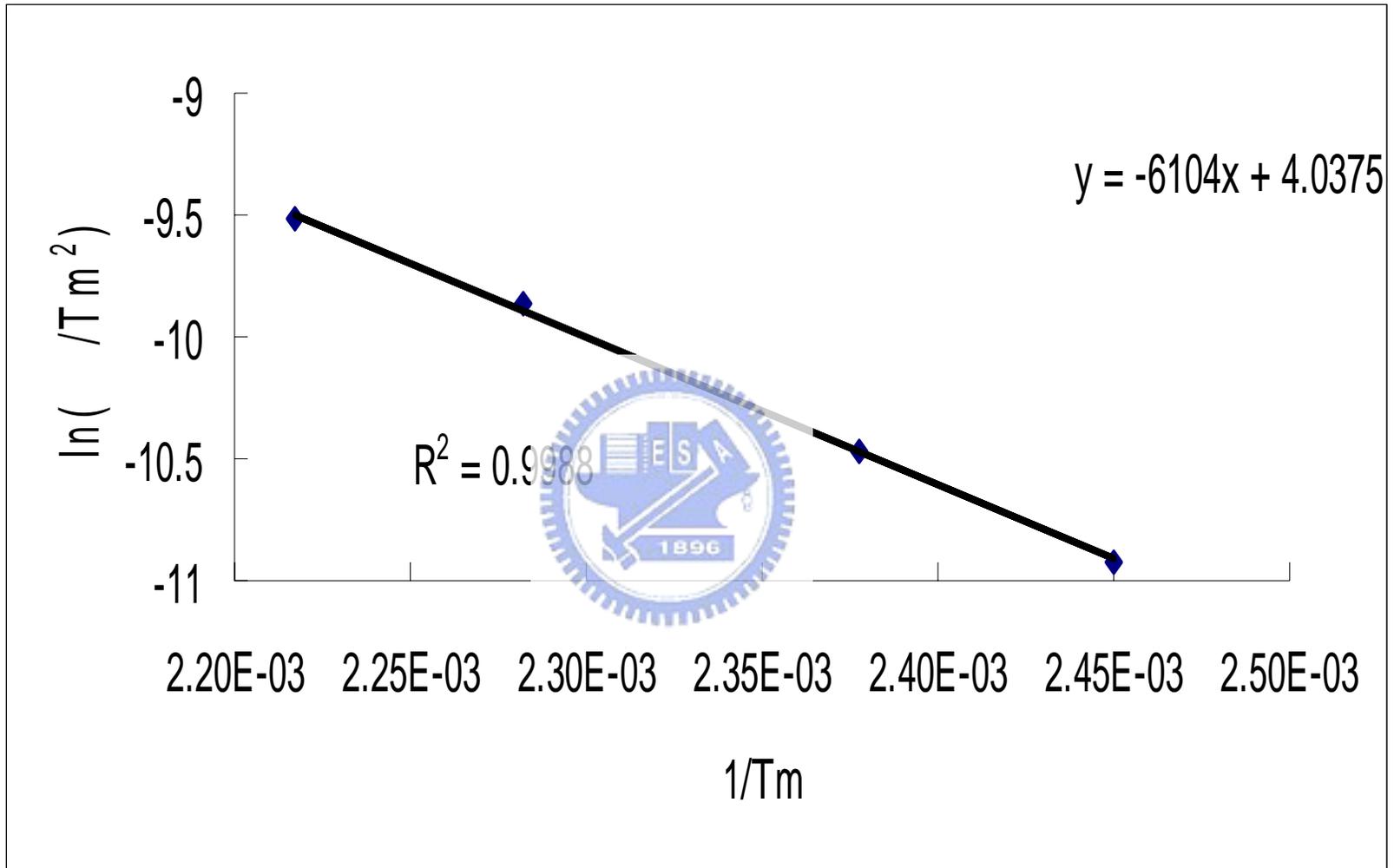


Figure 3-29 $1/T_m$ V.S $\ln(X_c/T_m^2)$ of sample (GA-240/ X_c /MDA=0.8/0.2/1)

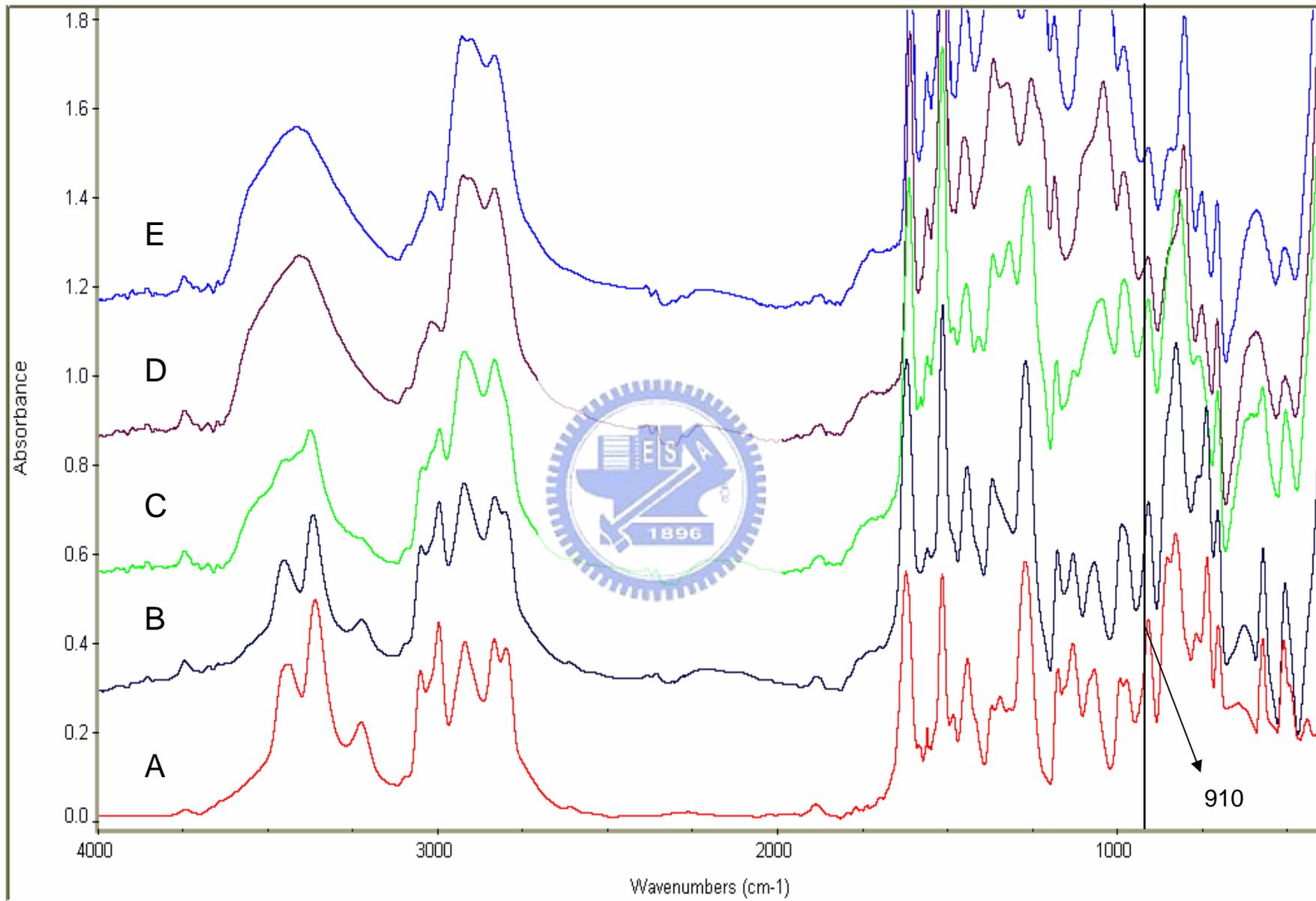


Figure 3-30 FT-IR spectrum of sample (GA-240/MDA=1/0/1) , A=initial ; B=150 /10mins ; C=180 /10mins ; D= 180 /20mins ; E=200 /10mins

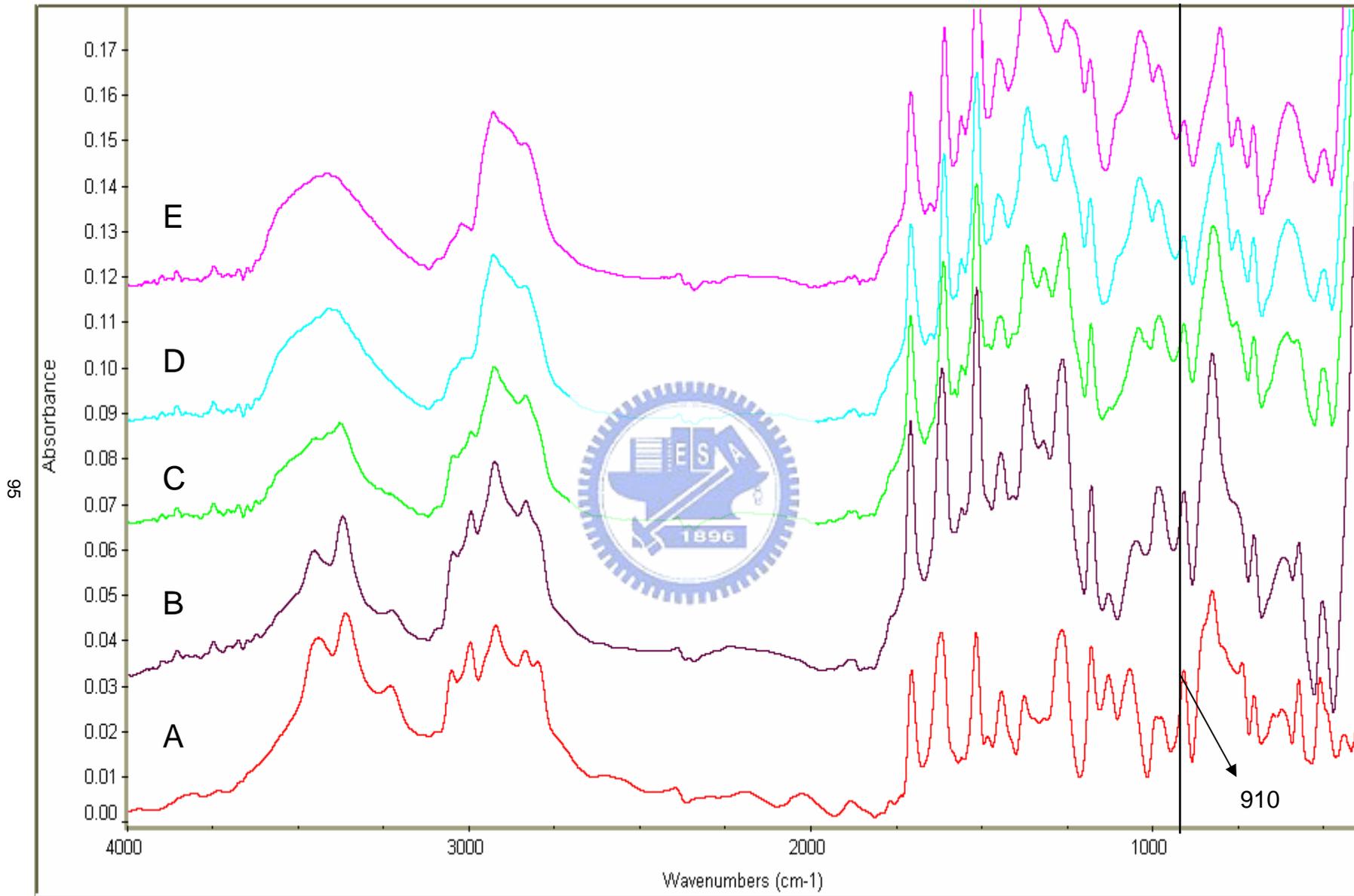


Figure 3-31 FT-IR spectrum of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1) , A=initial ; B=140 /10mins ; C=170 /10mins ; D= 170 /20mins ; E=200 /10mins

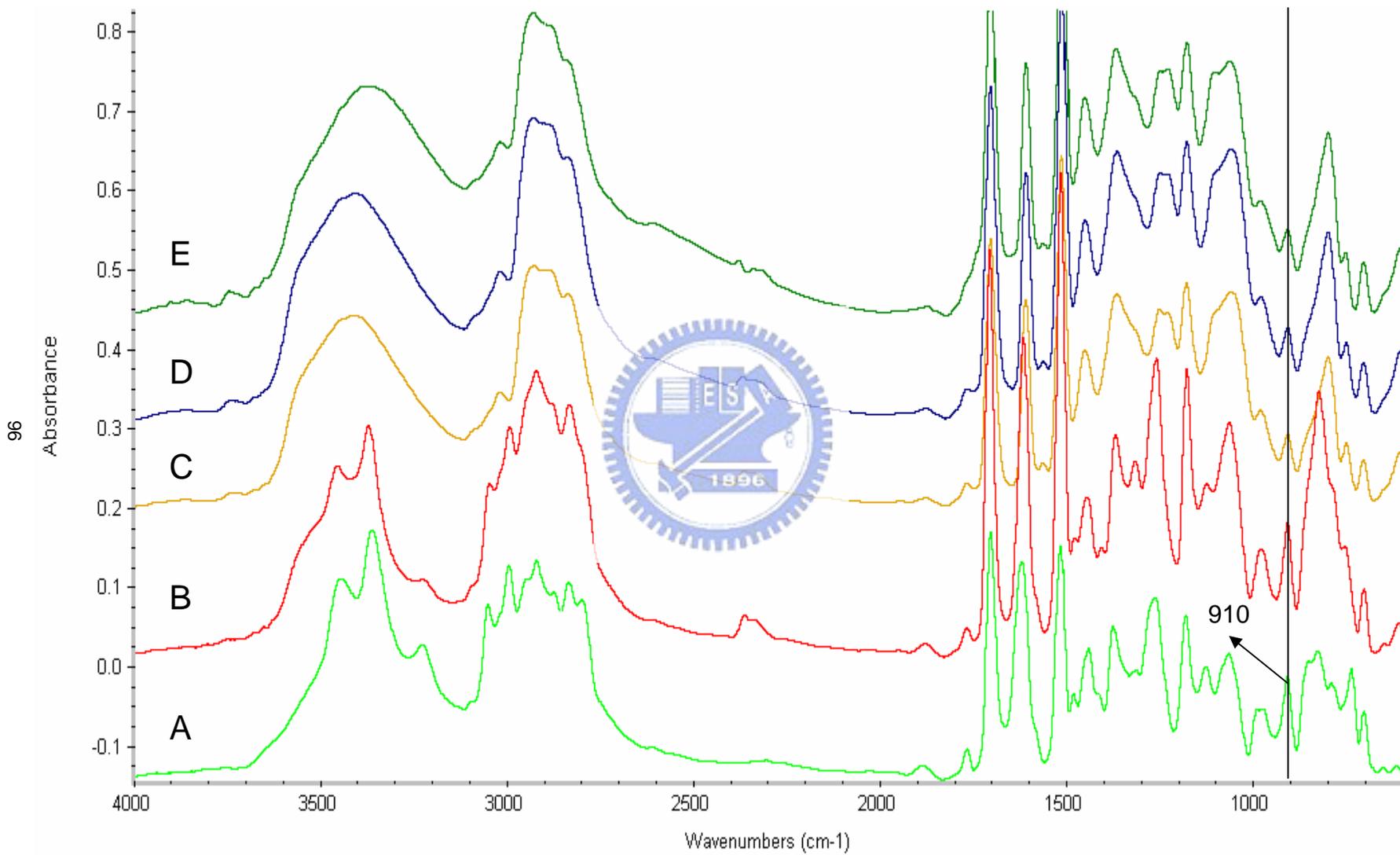


Figure 3-32 FT-IR spectrum of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1) , A=initial ; B=140 /10mins ; C=170 /10mins ; D= 170 /20mins ; E=200 /10mins

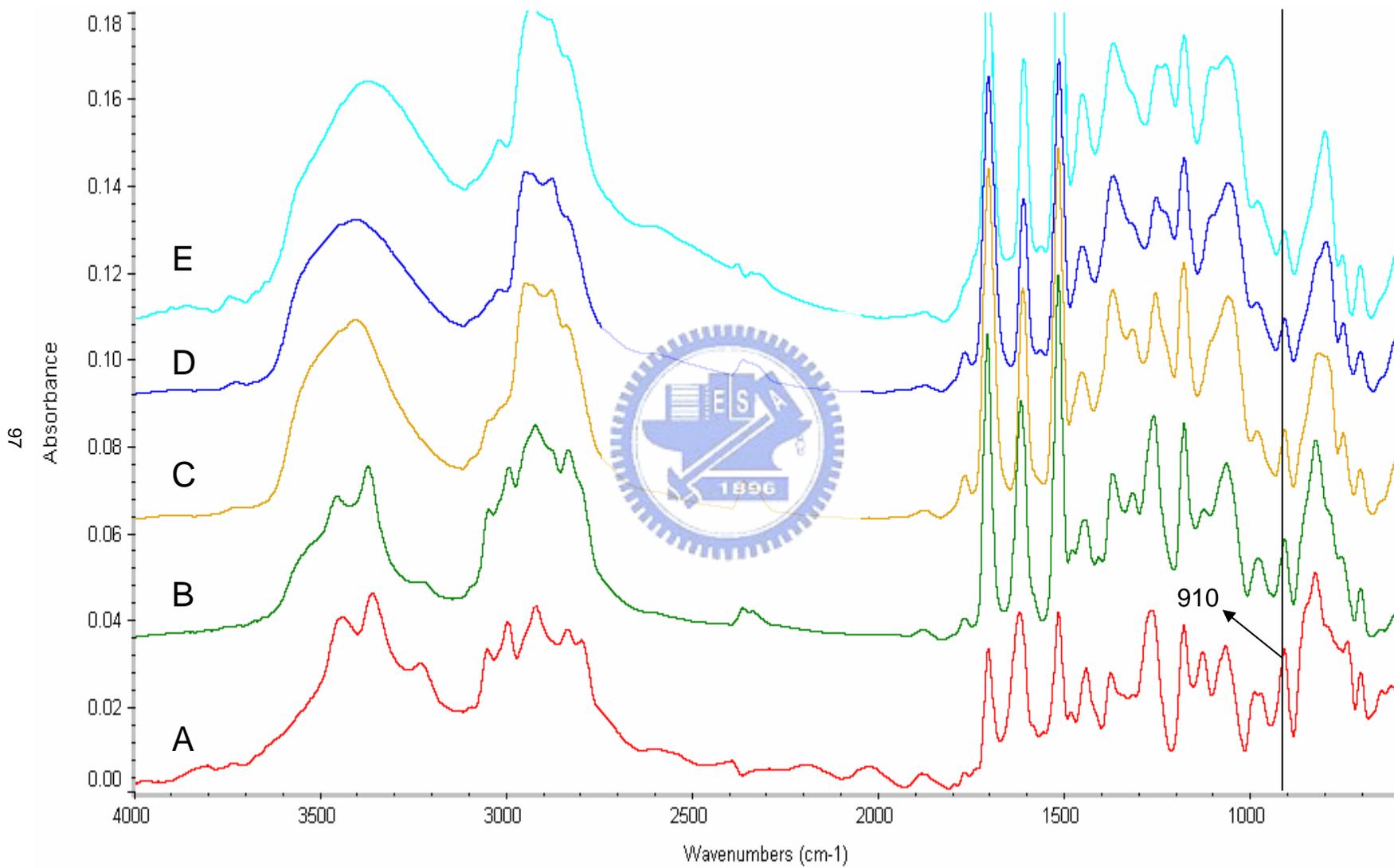


Figure 3-33 FT-IR spectrum of sample (GA-240/ /MDA=0.85/0.15/1) , A=initial ; B=130 /10mins ; C=160 /10mins ; D= 160 /20mins ; E=200 /10mins

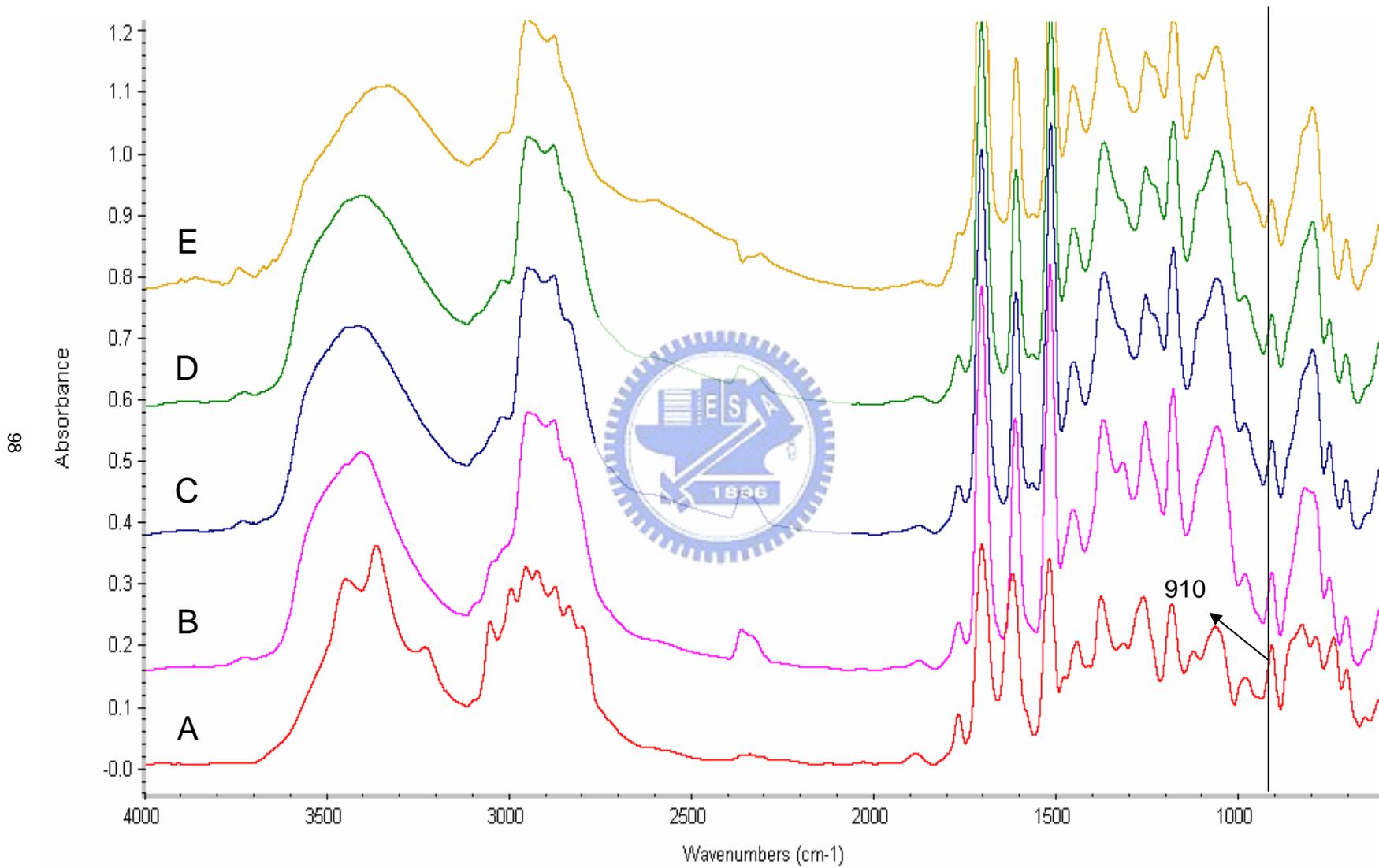


Figure 3-34 FT-IR spectrum of sample (GA-240/ /MDA=0.8/0.2/1) , A=initial ; B=130 /10mins ; C=160 /10mins ; D= 160 /20mins ; E=200 /10mins

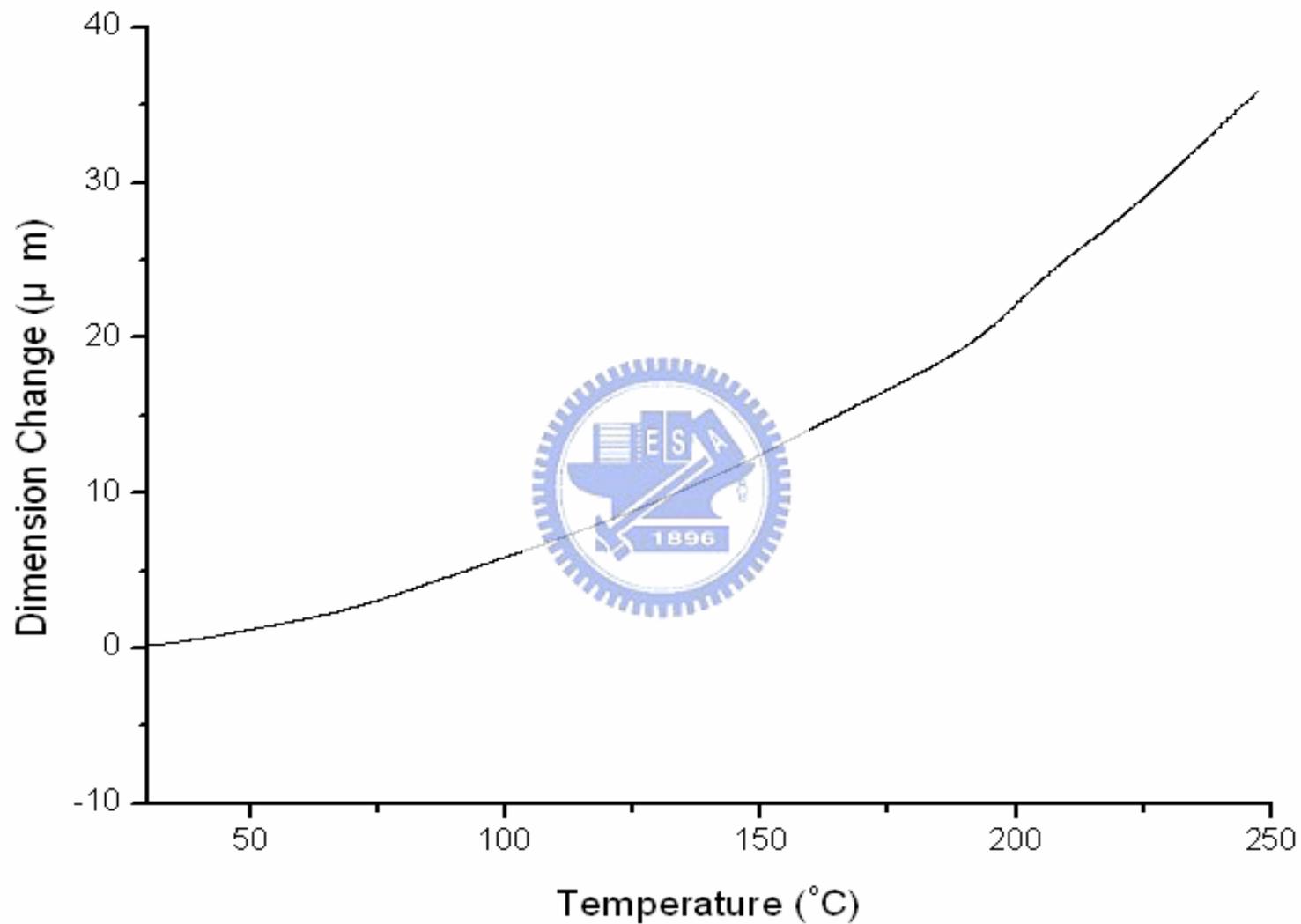


Figure 3-35 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=1/0/1)

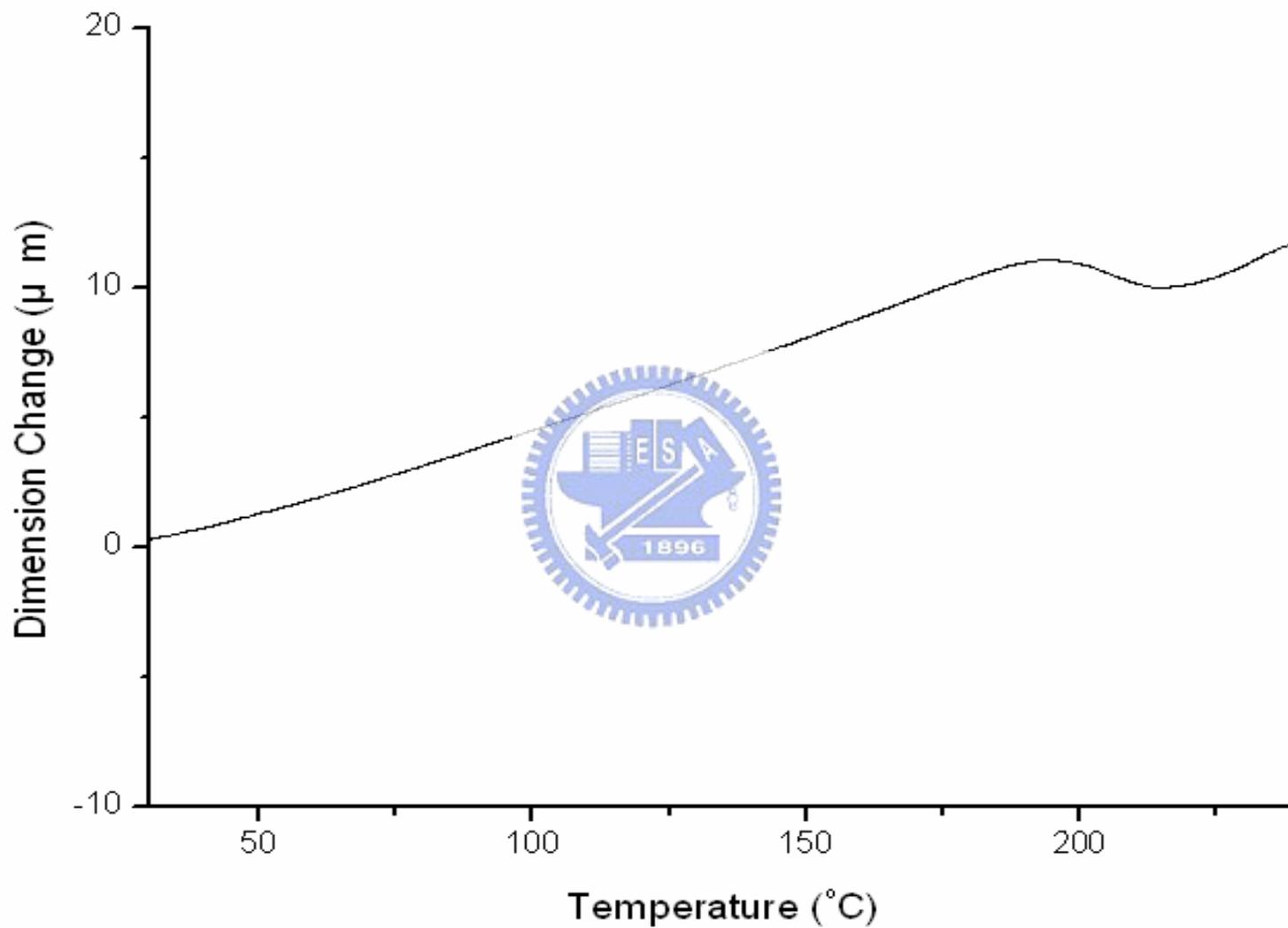


Figure 3-36 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=0.95/0.05/1)

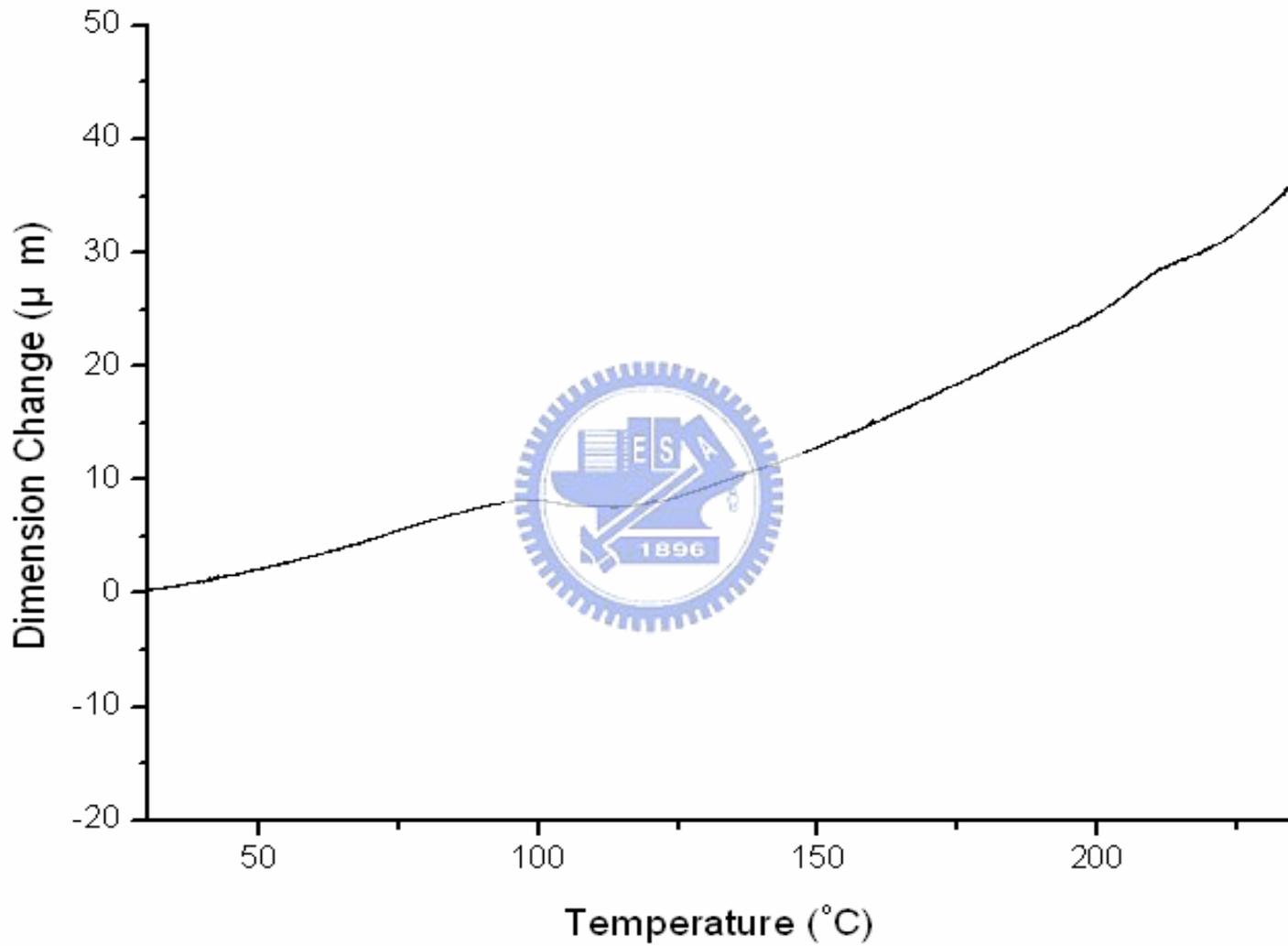


Figure 3-37 TMA results of sample (GA-240/ /MDA=0.9/0.1/1)

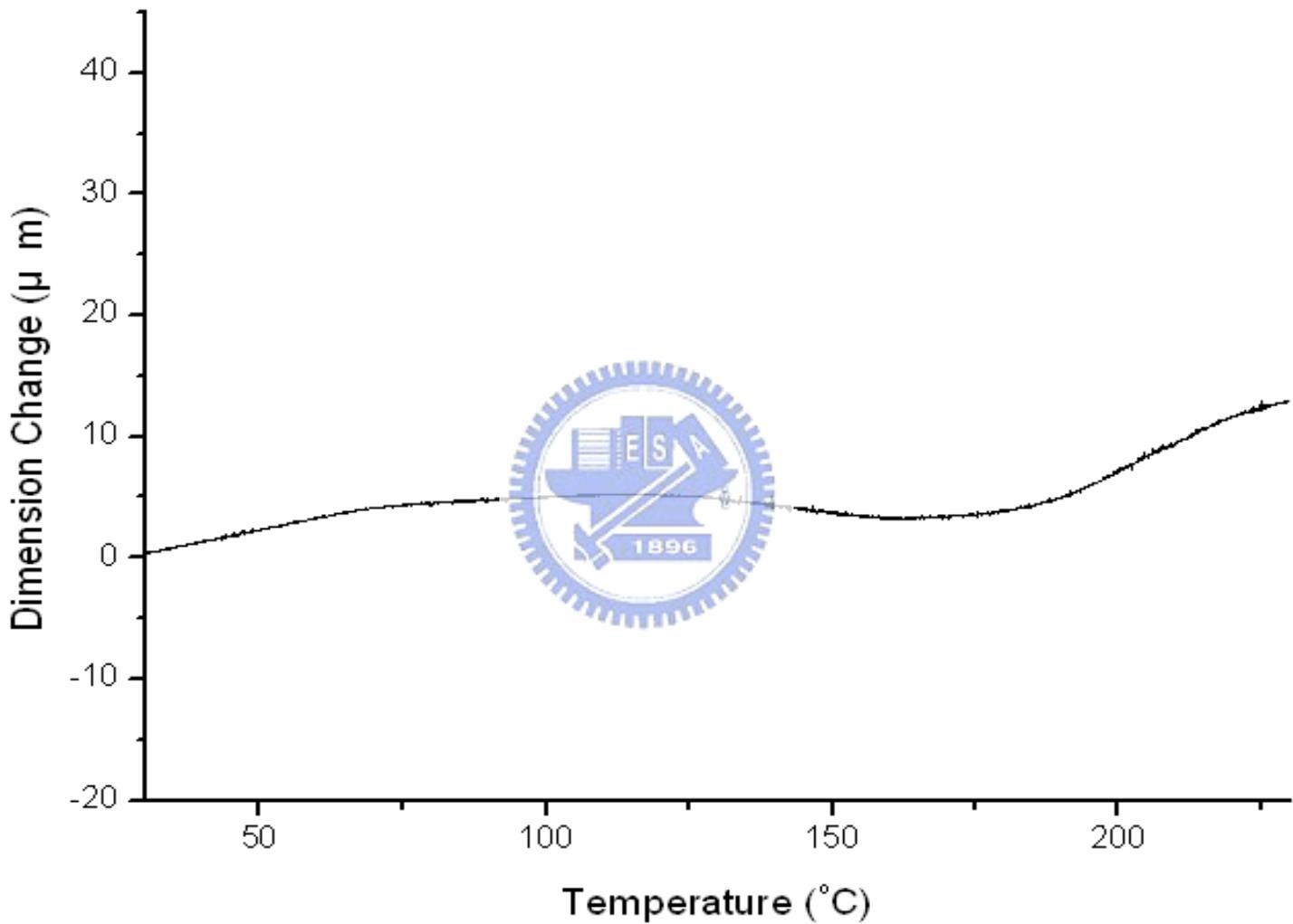


Figure 3-38 TMA results of sample (GA-240/MDA=0.85/0.15/1)

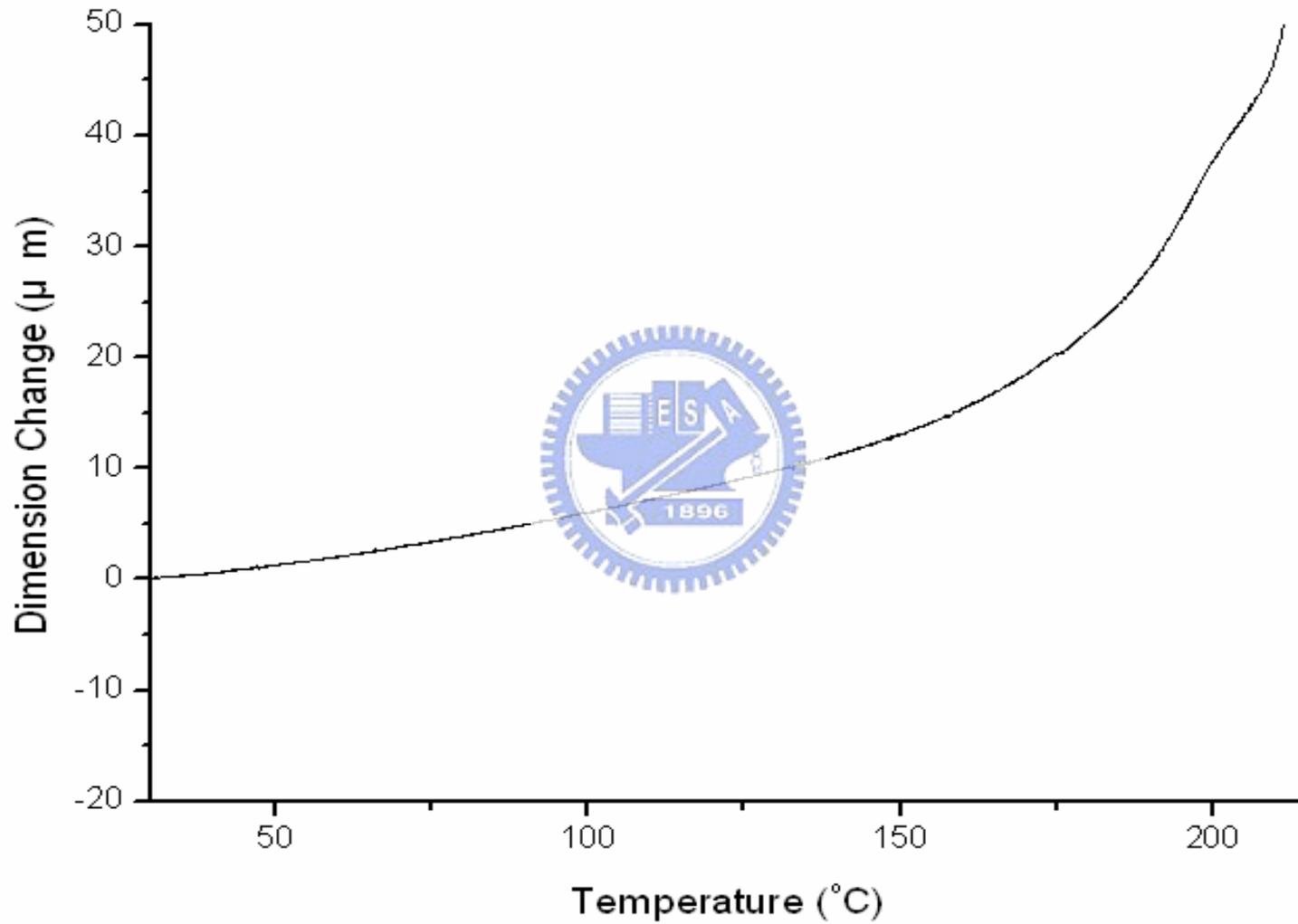


Figure 3-39 TMA results of sample (GA-240/MDA=0.8/0.2/1)

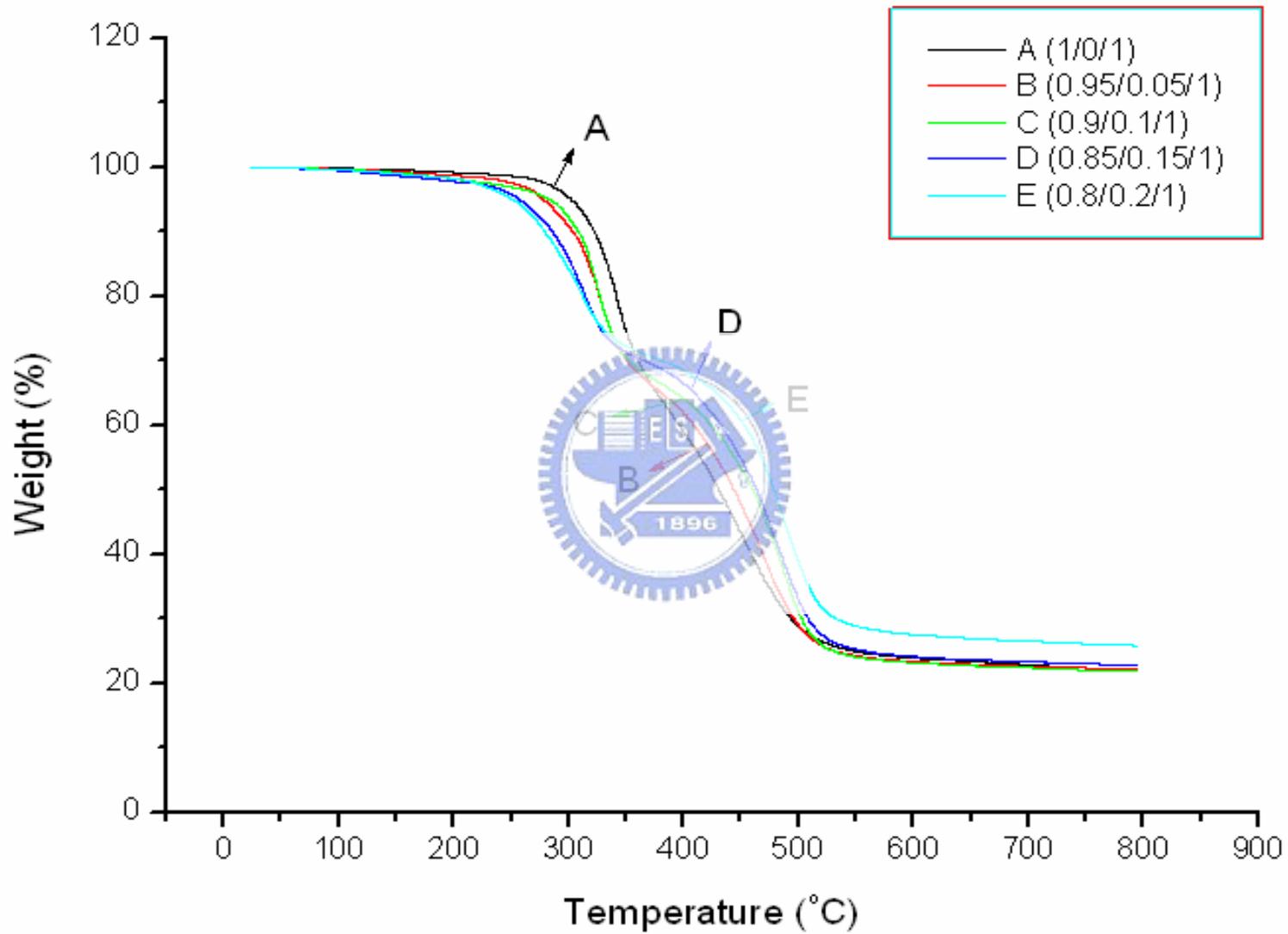


Figure 3-40 Thermogravimetric analysis of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1

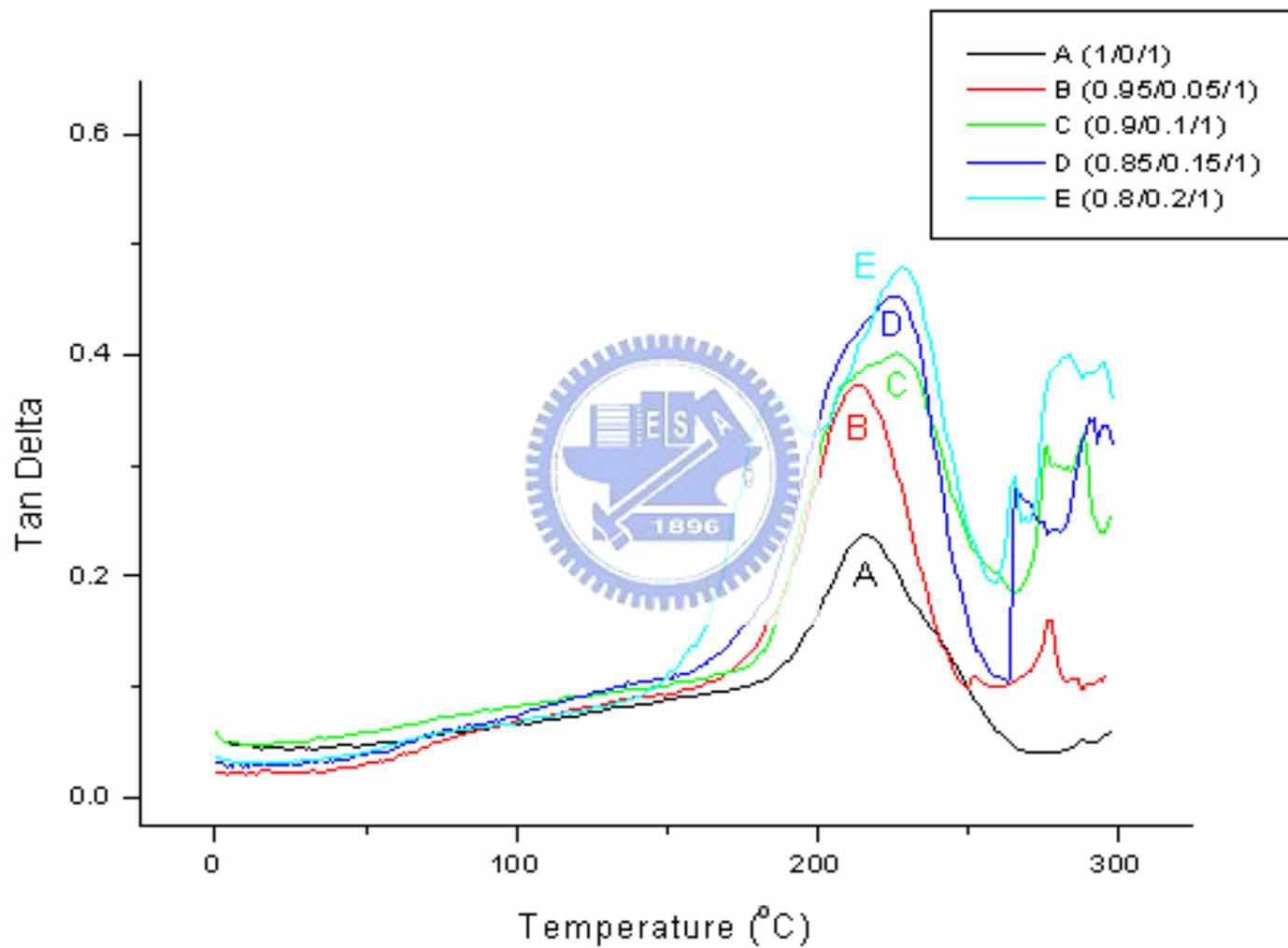


Figure 3-41 Tan Delta of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ;
C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1

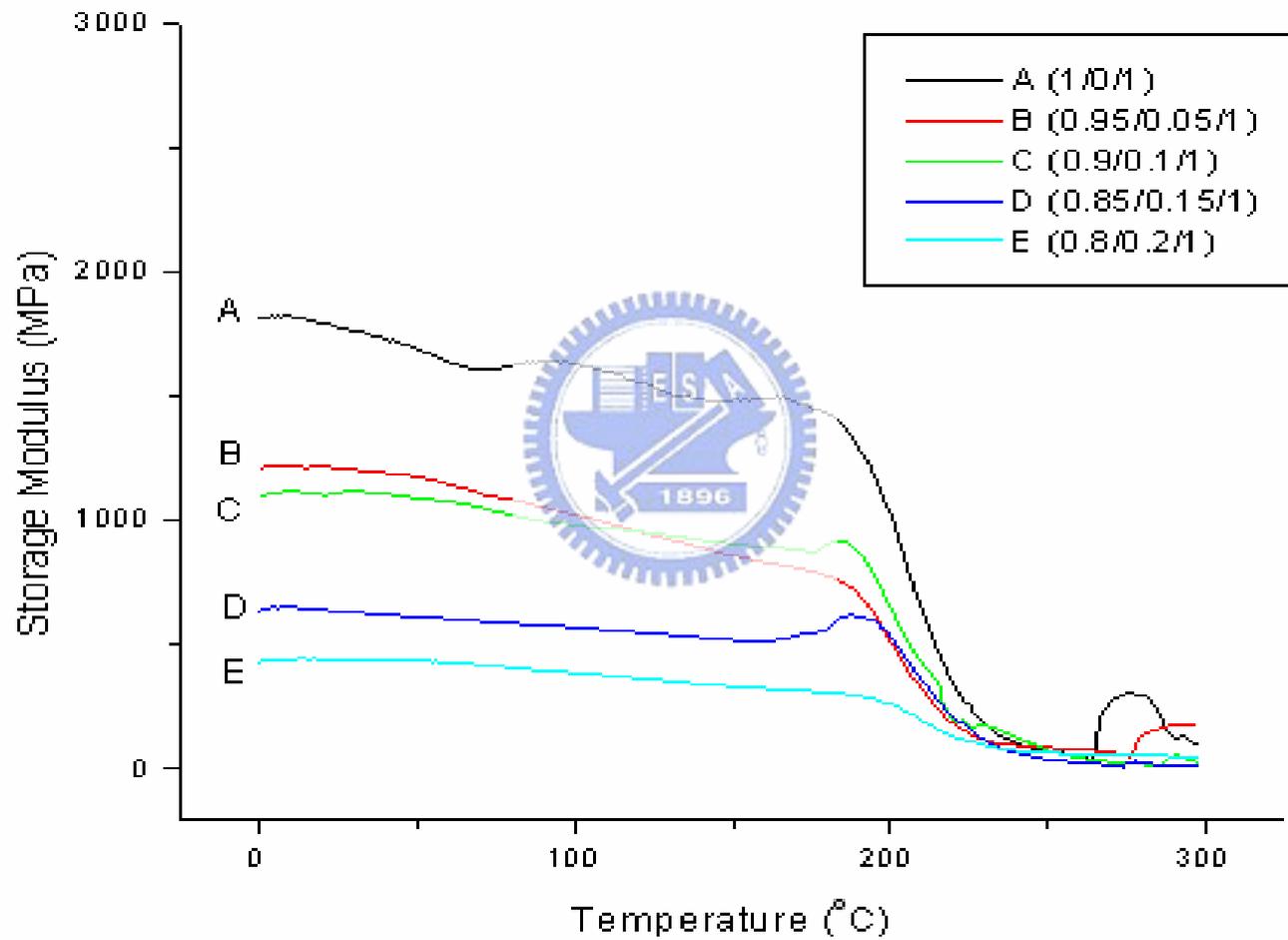


Figure 3-42 Storage modulus of sample (GA-240/ /MDA) , A=1/0/1 ; B=0.95/0.05/1 ; C=0.9/0.1/1 ; D=0.85/0.15/1 ; E=0.8/0.2/1