

矽氧烷雙胺單體對聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜之表面特性

影響

研究生：施雅婷

指導教授：黃華宗

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

本論文利用溶膠-凝膠法，成功地製備出聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜材料。其中加入乙醯丙酮作為螯合劑，藉由鈦烷氧化物與乙醯丙酮形成錯合物，來降低鈦烷氧化物之水解縮合速率，以達到均勻分散的效果。本研究第一部分主要是採用各二種不同組合的雙胺(ODA、TPE-R)及雙酸酐(PMDA、ODPA)單體組成三種不同系統(PMDA/ODA、ODPA/ODA、ODPA/TPE-R)去合成三種高分子鏈的柔軟度不同的聚亞醯胺酸，再混入不同比例的二氧化鈦奈米粒子，去觀察不同種類單體對二氧化鈦奈米粒子的分布以及大小的影響。經由TEM及SEM型態學的分析，三種不同結構的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成薄膜，其二氧化鈦粒子大小皆在35nm以下，且都可以均勻分散於聚亞醯胺材料中。而二氧化鈦奈米粒子大小在三種不同結構的聚亞醯胺中分佈，其中又以PMDA/ODA系統的粒子尺寸最小，而以表面結構來說，又以ODPA/TPE-R系統的較

為平整。

第二部分的研究由於無機分子的添加會造成有機高分子薄膜變得比較脆，因此在 ODPA/TPE-R 這個系統，多添加 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane 此一具有矽氧烷之雙胺單體，希望可以提高薄膜的韌性，而從實驗結果得知添加此一雙胺單體確實有改善其高分子薄膜的韌性及成膜性，而從 SEM 的形態學分析發現，加入此一單體也可改善高分子膜的表面分子結構，並且由 TGA 的分析來看亦可增強其熱性質。



Effect of Surface Characteristics of Polyimide /Titania Nano Hybrid Films with siloxane diamine

Student: Ya-Ting Shih Advisor: Wha-Tzong Whang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Polyimide/titania (PI/TiO₂) nano hybrid films have been successfully fabricated by an in situ sol-gel process. Acetylacetone was used as the chelating agent to reduce the hydrolysis and condensation rate of titanium alkoxide through the formation of an acetylacetonate complex. In first part of this research, the morphology of titania in different PI phases was investigated to realize the size and dispersed effects of TiO₂ phase. There are two diamines and two dianhydrides were chosen to form three different PI/TiO₂ nano hybrid films systems. In TEM and SEM images, the size of the TiO₂ nanoparticles in all PI/ TiO₂ nano hybrid films were under 35 nm. Titania nanoparticles can be well dispersed in polyimide films. By adding TiO₂ nanoparticles also can arise abilities of the thermal stability. The size of the TiO₂ nanoparticles in the ODPA/ODA polyimide is the smallest at the same amount of TiO₂ nanoparticles. And the surface in the ODPA/TPE-R polyimide is the smoothest at the same amount of TiO₂ nanoparticles.

The second part of this research, the 1,3-bis(3-aminopropyl) tetramethyldisiloxane were adding into the ODPA/TPE-R PI/ TiO₂ nano hybrid films to prove the ability of forming films. By adding 1,3-bis (3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane into the ODPA/TPE-R PI/ TiO₂ nano hybrid films, the surface characteristics of the PI surface also been changed. And it also increased the thermal stability of the ODPA/TPE-R PI/ TiO₂ nano hybrid films.



誌謝

說長不長說短也不算短的碩士班兩年生活就這樣過了，在交大的兩年內，亦在我的生活上寫下精彩的一頁，當初剛進交大的種種，彷彿還在眼前。在此最誠心的感謝我的指導教授黃華宗老師，感謝老師在碩士班兩年內在研究上對我的諄諄教誨，以及在心靈上的灌溉，是我即使在失意的時候也不致迷施我人生的方向。在此更感謝口試委員許聯崇教授，蔡美慧副教授在百忙之中抽空幫學生口試，使得這本論文更加完備。

在此更感謝光電高分子實驗室的各位伙伴，特別是蕭育生學長給予我論文以及實驗量測上的幫助，曾國倫學長、柯政榮學長在實驗儀器上的指導，蕭義男學長、徐守謙學長、陳柏霖學長、黃國容學長、方彥文學姐、陳玉芳學姐在生活上的陪伴，以及登元及宗哲兩位學弟扮演生活中的笑點，更要感謝兩位一起奮鬥的同學，育銓及惟升在生活中的互相勉勵以及關心。

還有林佳瑩學姐陪我一起度過辛苦的時候，我的同學切切、璧榮、明逸、阿蓮一起歡笑。最後則要感謝我的家人，爸爸、媽媽、弟弟以及我的姑姑、尤其是我的姑姑，感謝你一直在背後支持我、勉勵我，使我可以安心的在學業研究上。

實在有太多太多的感謝，沒有辦法一一說出，在交大這兩年，為我人生學習畫下了句點，我不會忘記在這兩年的日子裡所擁有的歡笑及淚水，他將是我人生中最精彩的一部分。

雅婷 2007.07.31



目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
圖目錄.....	XII
表目錄.....	XVII
第一章、緒論.....	1
1-1、前言.....	1
1-2、有機無機奈米混成材料.....	5
1-3、研究動機.....	8
第二章、文獻與理論回顧.....	10
2-1、聚亞醯胺.....	10
2-1-1、聚亞醯胺之製備.....	12
2-1-2、聚醯胺酸之反應機制.....	13
2-1-3、亞醯胺化之方法.....	14
2-1-4、影響聚醯胺酸分子量的因素.....	16
2-1-5、聚亞醯胺之基本特性.....	19
2-1-6、聚亞醯胺之應用.....	21

2-2、矽氧烷	23
2-2-1、含矽氧烷分子的聚亞醯胺	23
2-3、溶膠-凝膠法	25
2-3-1、溶膠-凝膠法之原理	25
2-3-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式	28
2-3-3、溶膠-凝膠法反應變因	29
2-4、X 光光電子能譜儀(XPS)	33
第三章、實驗方法及步驟	35
3-1、實驗藥品及材料	35
3-1-1、雙胺	35
3-1-2、雙酸酐	36
3-1-3、有機溶劑	36
3-1-4、其他藥品	37
3-1-5、材料	37
3-2、儀器	38
3-2-1、實驗儀器	38
3-2-2、分析儀器	39
3-3、藥品純化和事前處理	40
3-3-1、雙胺單體之純化	40

3-3-2、雙酸酐單體之純化.....	40
3-3-3、有機溶劑之純化.....	40
3-3-4、玻璃基板之前處理.....	40
3-4、實驗流程及步驟.....	41
3-4-1、實驗整體流程.....	41
3-4-2、未含矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備.....	42
3-4-2-1、未含矽氧烷之聚醯胺酸之製備.....	43
3-4-2-2、二氧化鈦前驅物之製備.....	43
3-4-2-3、未含矽氧烷之聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物混成材料之製備.....	43
3-4-3、含有矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備.....	44
3-4-3-1、含矽氧烷之聚醯胺酸之製備.....	44
3-4-3-2 含有矽氧烷之聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物混成材料之製備.....	46
3-4-4、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混層薄膜之製備.....	46
3-5 儀器分析.....	47
3-5-1、傅式轉換紅外線光譜儀分析(FTIR).....	47
3-5-2、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM).....	47
3-5-3、穿透式電子顯微鏡分析(TEM).....	47

3-5-4、熱重損失分析(TGA).....	48
3-5-5、X光光電子儀表面化學元素分析(XPS).....	48
第四章、實驗結果與討論	49
4-1、未含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備與 分析.....	49
4-1-1、未含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製 備.....	49
4-1-2、傅式轉換紅外線光譜儀分析(FTIR).....	50
4-2、未含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之性質分 析.....	54
4-2-1、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM).....	54
4-2-2、穿透式電子顯微鏡分析(TEM).....	60
4-2-3、熱重損失分析(TGA).....	62
4-3、含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備與分 析.....	66
4-3-1、含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備	66
4-3-2、傅式轉換紅外線光譜儀分析(FTIR).....	69
4-4、含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之性質分析.	74

4-4-1、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM).....	74
4-4-2、熱重損失分析(TGA).....	78
4-4-3、X光光電子儀表面化學元素分析(ESCA).....	84
第五章、結論.....	89
第六章、參考文獻	91



圖目錄

圖 2-1-1	聚亞醯胺之結構.....	10
圖 2-1-2	聚亞醯胺之應用範圍.....	12
圖 2-1-3	聚亞醯胺反應之流程圖.....	13
圖 2-1-4	聚醯胺酸生成反應之機制.....	14
圖 2-1-5	化學亞醯胺化法之反應機制.....	15
圖 2-1-6	熱溶液亞醯胺化法之反應機制.....	16
圖 2-1-7	聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖	17
圖 2-1-8	雙胺過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖	18
圖 2-1-9	雙酸酐過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖	19
圖 2-3-1	溶膠-凝膠反應於不同酸鹼條件下，所生成粒子大小	30
圖 2-3-2	Acetylacetone 之結構.....	32
圖 2-3-3	Acetylacetone 降低金屬烷氧化物水解速率之反應機制	32
圖 2-4-1	入射 X 光激發 K 層電子形成一光電子.....	33
圖 2-4-2	為鈉原子電子軌域能階譜線圖.....	34
圖 3-4-1	實驗整體流程圖.....	41
圖 3-4-2	未含矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備流程圖	42
圖 3-4-3	含有矽氧烷之聚醯胺酸之製備.....	45

圖 4-1-1、三種聚亞醯胺組合(A) PMDA + ODA (B) ODPA + ODA (C) ODPA + TPE-R	50
圖 4-1-2 PMDA/ODA 系統之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 FTIR 光譜圖	52
圖 4-1-2 ODPA/ODA 系統之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 FTIR 光譜圖	52
圖 4-1-5 文獻上不同比例 PI/TiO ₂ (wt%)混成材料之 IR 光譜圖	53
圖 4-2-1 PMDA/ODA 系統之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 Top view SEM 圖 (A)1.67 wt% (B)3.35 wt% (C)5 wt% (D)6.67 wt% TiO ₂	56
圖 4-2-2 ODPA/ODA 系統之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 Top view SEM 圖 (A)1.67 wt% (B)3.35 wt% (C)5 wt% (D)6.67 wt% TiO ₂	56
圖 4-2-3 ODPA/TPE-R 系統之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 Top view SEM 圖 (A)1.67 wt% (B)3.35 wt% (C)5 wt% (D)6.67 wt% TiO ₂	57
圖 4-2-4 TiO ₂ 含量皆為 1.67 wt% 不同聚亞醯胺系統之 SEM 圖 (A)PMDA/ODA (B)ODPA/ODA (C)ODPA/TPE-R.....	59
圖 4-2-5 TiO ₂ 含量皆為 3.35 wt% 不同聚亞醯胺系統之 SEM 圖 (A)PMDA/ODA (B)ODPA/ODA (C)ODPA/TPE-R.....	59
圖 4-2-6 TiO ₂ 含量皆為 5 wt% 不同聚亞醯胺系統之 SEM 圖 (A)PMDA/ODA (B)ODPA/ODA (C)ODPA/TPE-R.....	60
圖 4-2-7 PI(PMDA/ODA)/TiO ₂ 5 wt%混成薄膜之 TEM 圖	61
圖 4-2-8 PI/TiO ₂ 5 wt%混成薄膜之 TEM 圖(a)PMDA/ODA	

(b) ODPA/ODA (c)ODPA/TPE-R	61
圖 4-2-9 PI/TiO ₂ 5 wt% 混成膜之 EDX 圖 (a)PMDA/ODA (b) ODPA/ODA (c)ODPA/TPE-R	62
圖 4-2-10 PMDA/ODA 系統之 PI/TiO ₂ 奈米混成膜之 TGA 圖	63
圖 4-2-11 ODPA/ODA 系統之 PI/TiO ₂ 奈米混成膜之 TGA 圖	63
圖 4-2-12 ODPA/TPE-R 系統之 PI/TiO ₂ 奈米混成膜之 TGA 圖	64
圖 4-3-1 含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 FTIR 光譜圖	70
圖 4-3-2 含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 FTIR 光譜圖	71
圖 4-3-3 含不同矽氧烷相同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 FTIR 光譜圖	72
圖 4-3-4 含不同矽氧烷相同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 FTIR 光譜圖	72
圖 4-3-5 含不同矽氧烷相同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 FTIR 光譜圖	73
圖 4-4-1 含不同矽氧烷相同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 SEM 圖 TiO ₂ 1.67 wt%:Siloxane (A)0mol.% (B)0.25mol.% (C)0.5mol.% (D)0.75mol.% (E)1mol.%	74
圖 4-4-2 含不同矽氧烷相同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 SEM 圖 TiO ₂ 3.35 wt%:Siloxane (A)0mol.% (B)0.25mol.% (C)0.5mol.% (D)0.75mol.% (E)1mol.%	75
圖 4-4-3 含不同矽氧烷相同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 SEM 圖 TiO ₂ 5 wt%:Siloxane (A)0mol.% (B)0.25mol.% (C)0.5mol.%	

	(D)0.75mol.% (E)1mol.%.....	75
圖 4-4-4	含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 SEM 圖	
	Siloxane 0.25mol.% TiO ₂ : (A)0 wt% (B)1.67 wt% (C)3.35wt%	
	(D)5wt%.....	77
圖 4-4-5	含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成薄膜之 SEM 圖	
	Siloxane 0.75mol.% TiO ₂ : (A)0wt% (B)1.67wt% (C)3.35wt%	
	(D)5wt%.....	78
圖 4-4-6	含相同 TiO ₂ 不同矽氧烷之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	79
圖 4-4-7	含相同 TiO ₂ 不同矽氧烷之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	79
圖 4-4-8	含相同 TiO ₂ 不同矽氧烷之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	80
圖 4-4-9	含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	80
圖 4-4-10	含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	81
圖 4-4-11	含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	81
圖 4-4-12	含相同矽氧烷不同 TiO ₂ 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 TGA 圖	82
圖 4-4-13	siloxane 0.25mol.% TiO ₂ 5wt% 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 XPS 圖 ...	86
圖 4-4-14	siloxane 0.75mol.% TiO ₂ 5wt% 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 XPS 圖 ...	86
圖 4-4-15	siloxane 1mol.% TiO ₂ 5wt% 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 XPS 圖	87
圖 4-4-16	siloxane 1mol.% TiO ₂ 1.67wt% 之 PI/TiO ₂ 混成膜之 XPS 圖 ...	87

圖 4-4-17 siloxane 1mol.% TiO_2 3.35wt% 之 PI/ TiO_2 混成膜之 XPS 圖 ... 88



表目錄

表 4-1-1 聚亞醯胺酸及聚亞醯胺 IR 特定吸收峰位置	53
表 4-2-1 PI/TiO ₂ 奈米混成膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量.....	64
表 4-3-1 ODPA/TPE-R 系列 PI/TiO ₂ 的成膜性列表.....	67
表 4-4-1 PI/TiO ₂ 奈米混成膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量.....	82
表 4-4-2 同矽氧烷不同二氧化鈦比例之 XPS Ti 元素量表.....	88
表 4-4-3 不同矽氧烷相同二氧化鈦比例之 XPS Ti 元素量表.....	88



第一章

緒論

1-1 前言

在這個資訊傳遞迅速，科技發展迅速的時代，人們對於材料的種類和性能有更高的要求，因此一般傳統材料的性質已不足以滿足其需求，促使許多人著手研究新的材料。目前材料可分為兩大類，分別為有機材料與無機材料，常見的有機材料泛指高分子聚合物，其特性為擁有良好的韌性及加工性質，但卻無法有非常高的強度與耐熱特性。而無機材料則剛剛好相反，擁有非常高的強度與耐熱性質，卻沒有良好的韌性與加工特性。故許多學者認為若將此兩種物質的特性加以結合且改良製成為一種新材料，則預期可以得到同時兼具這兩物質特性之材料。

有機/無機混成材料(Organic/inorganic hybrid materials)的製備、特性及應用最近十年逐漸受到重視【1-4】。這是結合有機高分子及無機材料的新興材料領域，因為混成後材料的特性大幅提升，使得其應用範圍變得十分的廣泛【5-11】。有機/無機混成材料具有結合兩種組成物質性質的優點；除此之外，由於兩相間生成物理或化學性結合的可能性很高，因此可望產生特殊性質，且可藉由控制製程方法與調控有機、無機物的含量，來改變有機/無機混成材料之特性，如光電特性、

介電特性、機械性質與熱性質等【12-13】。

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

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

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

1. 耐熱性的提升

有機高分子材料最令人詬病的部分就是其熱性質部分，即使是像聚亞醯胺這種具有較好熱性質的有機高分子，跟無機材料比起來，仍有一大段的距離，尤其在電子元件的構裝或是半導體元件的絕緣層製作時，其製程溫度幾乎都高達 300 °C 以上。從化學結構來看，聚亞醯

胺因為具有芳香環、高度對稱性以及鏈的剛性夠，因此其具有較高的潛力能夠克服此問題。

2. 減低吸水性

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

3. 熱膨脹係數的降低

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

基於上述，了解到聚亞醯胺使用於高性能材料之可靠度上仍須加強。為了使聚亞醯胺在不同的應用領域中有更好的性能表現，因此發

展各種優異特性的聚亞醯胺複合材料為一熱門的研究重點。其中可藉由導入無機粒子可使聚亞醯胺複合材料具有更高的熱安定性、機械性質等良好性質。因此本實驗將利用溶膠-凝膠(Sol-gel)法中的溶液製程摻混在聚醯胺酸 (Polyamic acid, PAA)中，並藉由昇溫環化聚醯胺酸的同時，使得有機金屬錯合物可以在聚醯胺酸中原位生成(In-situ)奈米無機陶瓷。



1-2 有機無機奈米混成材料

混成材料主要是將兩種或兩種以上的材料，經由特定的加工方法製備而成，不僅具有個別組成材料之特性，所形成的複合材料之相型態、界面型態及微尺度大小更是決定了整體性能及特徵性質的關鍵因素【17-18】。通常複合材料【19-20】是以補強物加入至基材(Matrix)中而得到的，一般高分子中會添加一些無機物，通常是用來增強其原有高分子的物理性質，例如機械強度、熱穩定等性質，而有機和無機的混成程度必須要非常均勻 (Homogeneous)，這種複合材料的性質才有明顯的效果。



有機/無機奈米混成材料其性質主要受到下列三因素之影響，分別為：

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

一般有機/無機奈米混成材料其製備方法可分為五種，分別為【21】：

1. 層間插入法(Intercalation)

將有機分子夾入無機材料之層狀結構間，此法所形成的複合材料大部分皆以具有層狀結構的黏土來當補強材料。其又可分為下列三種：

(1)插層聚合法；(2)溶液插入法；(3)熔融插入法。

2. 原位法(In-situ)

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

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

(2). 原位聚合法

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

3. 分子複合材料(Molecular Composite)形成法

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

4. 超微粒子直接分散法

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

5. 其它

有機/無機奈米混成材料，可同時具有無機性(耐熱、耐拉)與有機性(可塑、透明、抗折)之特性，其潛在廣泛的應用領域正蓬勃發展中，包括在塗料、防腐蝕【22】、通訊【23】、光學材料【24】、電子元件【25】、生醫材料【26】及環保等之應用，這是因為此材料兼具了有機及無機材料之特性，因此賦予此新材料的未來有著無可限量的遠景。



1-3 研究動機

聚亞醯胺因具有優異的耐熱性、機械強度、電氣特性以及化學穩定性，其應用範圍極為廣泛。隨著材料的多功能化及高機能化，對於材料的特性要求亦越來越嚴苛。而有機/無機混成材料因能同時具有有機高分子的加工特性與韌性及無機材料的強度與耐熱性質，因此被廣泛地研究並應用於塗料、光學材料及電子元件等領域。聚亞醯胺複合材料於 1990 年，由 Angelo 等人第一次成功的在聚亞醯胺中加入金屬/金屬氧化物粒子【27】，之後，便廣泛地被討論，其應用的層面相當廣泛，甚至包含半導體及光電領域。

為了增加聚亞醯胺應用於高性能材料之可靠性，本實驗利用溶膠-凝膠(Sol-gel)法中的溶液製程將有機金屬錯合物鈦摻混於聚醯胺酸中，隨後在高溫下進行環化反應形成聚亞醯胺，並同時進行無機溶膠-凝膠反應，在聚亞醯胺中原位生成奈米無機陶瓷二氧化鈦，製備出有機/無機奈米混成材料，藉由無機奈米微粒以提升聚亞醯胺的耐熱性及機械強度等特性。

一般而言，高分子結構中含有苯環者具有較佳的熱安定性，含有極性基如：醚基(ether linkage)、羰基(carbonyl group)、sulfone 基、或適當分子量的聚矽氧烷、等官能基者，對於高分子材料的撓曲性、加工性、或黏著性具有提升的作用。因此本研究用多種不同結構的二胺及

二酸酐製備一系列之聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成材料，探討不同的聚亞醯胺高分子軟硬鏈結構對於二氧化鈦之形成的粒子大小及分佈影響。

聚亞醯胺經由矽氧烷適當的改質，可調控聚亞醯胺的熱裂解溫度，加工性，成膜性，降低吸水性，可提升與金屬基材間的界面黏著強度，本研究便對於添加不同含量的矽氧烷及不同含量的二氧化鈦，去觀察其粒子大小、表面性質以及熱性質的變化。



第二章

文獻與理論回顧

2-1、聚亞醯胺

聚亞醯胺 (Polyimide, PI) 是由雙胺 (Diamine) 單體與雙酸酐 (Dianhydride) 單體所衍生出的聚縮合高分子【28】，其含有亞醯胺基團 (Imide group)，可分為脂肪族 (Aliphatic) 及芳香族 (Aromatic) 兩類，其結構如圖 2-1-1 所示。其中，芳香族之聚亞醯胺由於具有傑出的機械性質和優異的熱安定性，故在商業及工業應用上受到極大的重視【29】。

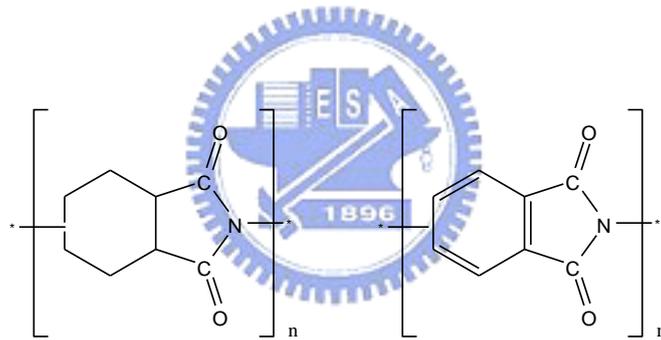


圖 2-1-1 聚亞醯胺之結構

早於 1908 年，Bogert 與 Renshaw 以 4-胺基鄰苯二酸酐 (4-amino-phthalic anhydride) 或 4-胺基鄰苯二酸二甲酯 (4-amino-dimethylphthalate)，進行分子內熔融聚縮和反應製備出聚亞醯胺，但當時並未做進一步的研究【30】。直至 1955 年由美國杜邦 (DuPont) 的 Edward 與 Robinson 發展出由脂肪族二胺與芳香族二甲酯熔融聚縮和而得脂肪族聚亞醯胺，並申請專利【31】，之後，聚亞醯

胺才開始受到各方面的注意。1959 年，由 Sroog、Endrey 以及 Abramo 等人，合成出芳香族聚亞醯胺，並克服脂肪族聚亞醯胺分子量不高的問題，並於 1961 年發展其商業化製程，並正常推出聚亞醯胺之商品。

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

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

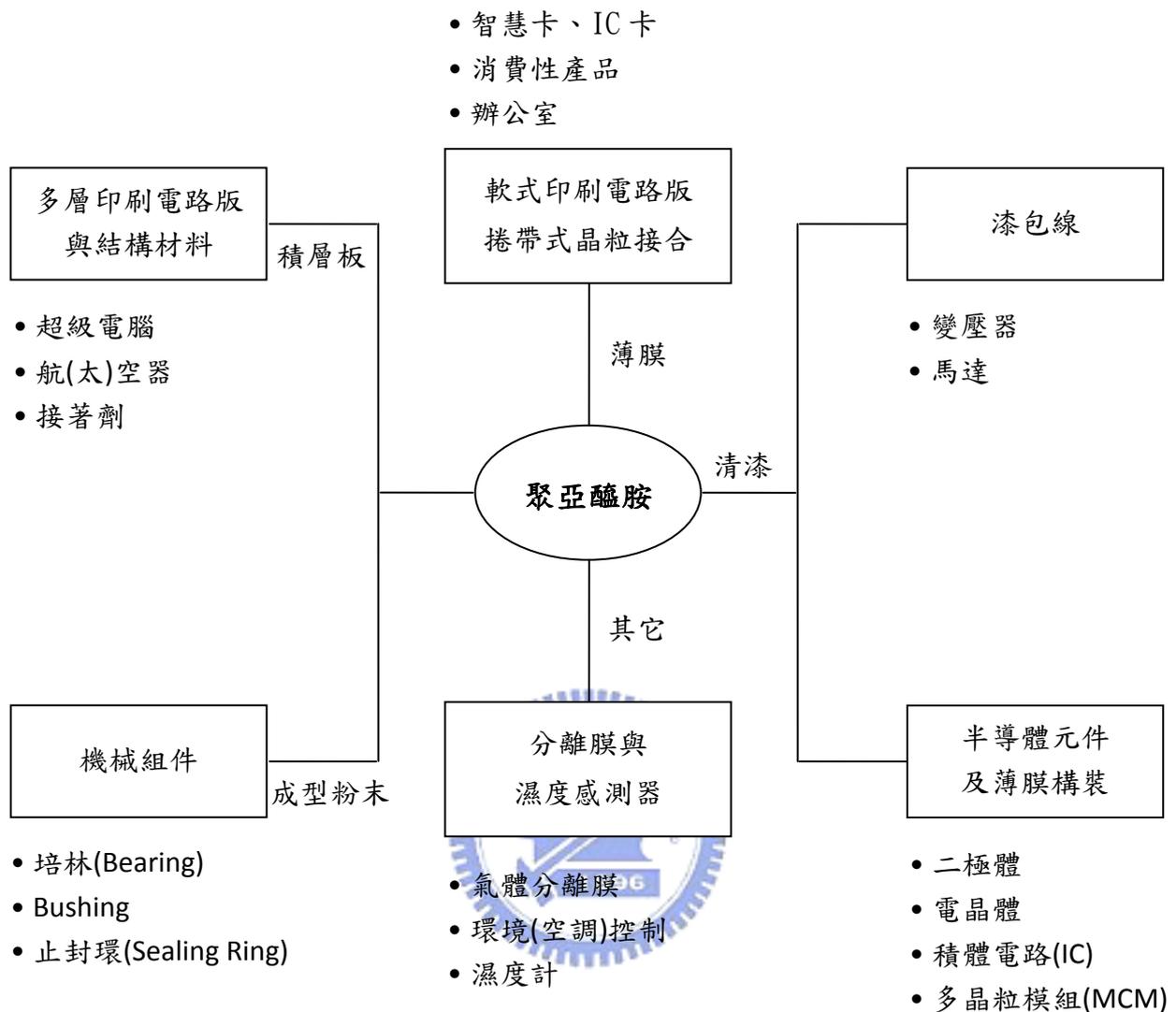


圖 2-1-2 聚亞醯胺之應用範圍【32】

2-1-1、聚亞醯胺之製備

聚亞醯胺的製備通常是由兩階段反應而成。第一階段是合成聚醯胺酸(Polyamic acid, PAA)，也就是聚亞醯胺的前驅物(Precursor)，此反應主要是先將雙胺溶於極性非質子性之溶劑(Polar aprotic solvent)中，如 DMSO (Dimethyl sulfoxide)、DMF (N,N-dimethylformamide)、DMAc (N,N-dimethylacetamide)、NMP(N-methylpyrrolidone)；再將雙

酸酐加入進行反應形成高分子量且可溶於溶劑中之聚醯胺酸。第二階段則是將可溶性的聚醯胺酸經由脫水環化反應，轉化成聚亞醯胺，此即為亞醯胺化(Imidization)，反應式如圖 2-1-3 所示。

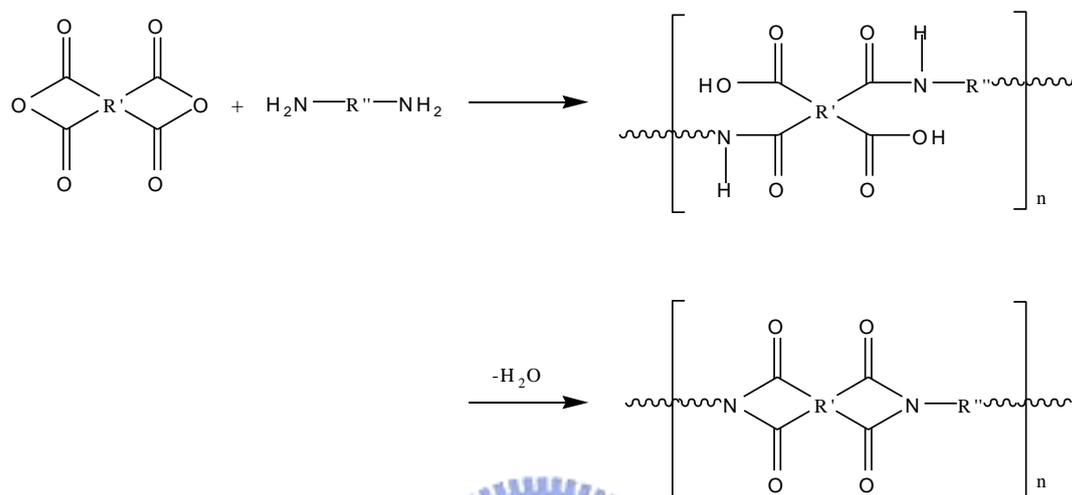


圖 2-1-3 聚亞醯胺反應之流程圖【15】

2-1-2、聚醯胺酸之反應機制【39】

聚醯胺酸生成的反應機制如圖 2-1-4 所示，此反應為一可逆反應 (Reversible reaction)。當反應開始向右進行時，雙胺與雙酸酐生成電荷轉移的活化複體 (Charge transfer complex)，接著在雙酸酐的一個 C=O 碳原子上發生親核性取代反應 (Nucleophilic substitution)，胺基親核基 N 上的未成對電子會攻擊此 SP² 之碳原子，且將緊鄰的羧基物 (Carboxylate) 取代。因為在最後一步的逆反應中涉及羧基上的質子 (Proton) 轉移至緊鄰的羧基醯胺基 (Carboxyamide) 上，若能找出阻止羧基質子轉移的試劑，即可使反應利於生成物的方向進行，而可達到此

效應的試劑即為極性非質子溶劑，該溶劑可與自由羧基形成強的氫鍵錯合物，使得自由羧基無法與羧基醯胺進行質子轉移，因此可得到高分子量的聚醯胺酸。

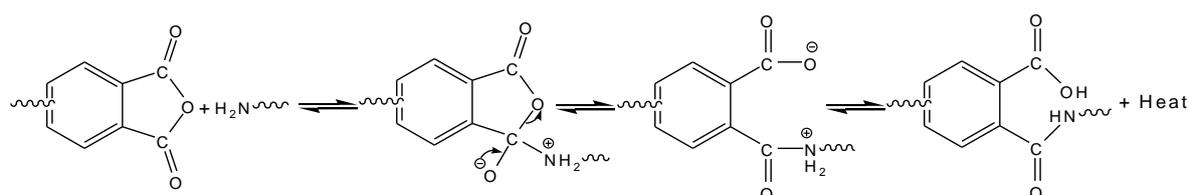


圖 2-1-4 聚醯胺酸生成反應之機制【33】

2-1-3、亞醯胺化之方法【34】

聚醯胺酸之脫水環化反應可分為熱亞醯胺化法(Thermal imidization)、化學亞醯胺化法(Chemical imidization)或是熱溶液亞醯胺化法(Thermal solution imidization)等三種方式【35-37】。

1. 熱亞醯胺化法

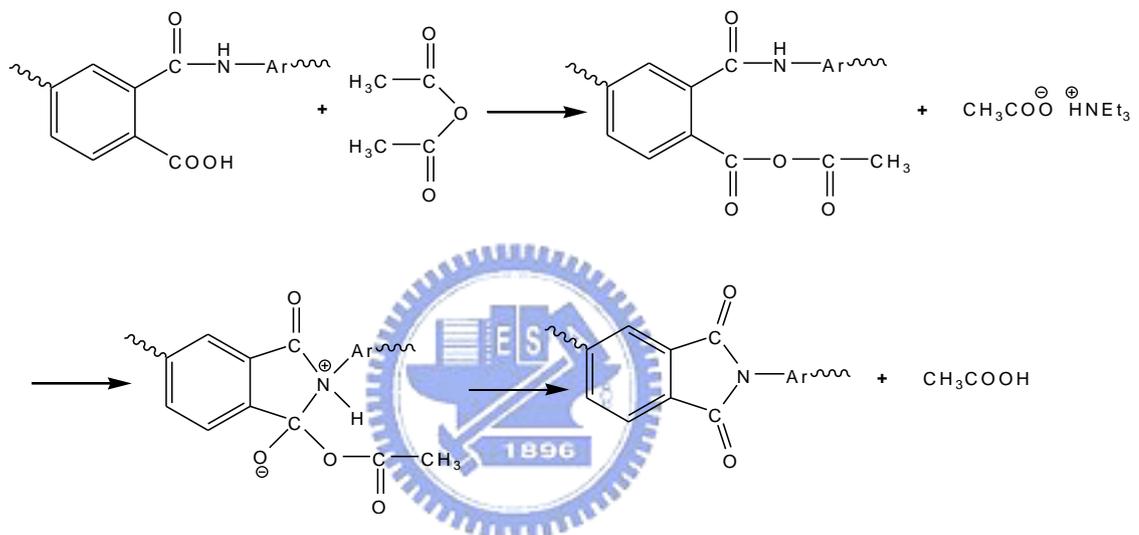
熱亞醯胺化法係將聚醯胺酸溶液塗佈成膜後，利用烘箱在適當高溫(300 °C ~ 400 °C)及適當烘烤時間下達到脫水環化之目的。

進行熱亞醯胺化反應時，大多採取梯度升溫方式，即以固定升溫速率達到特定的溫度後，持溫一段時間之後再升溫，再持溫，重覆以上的步驟至所設定的最高溫度。採用梯度升溫方式主要的目的是使溶劑停留在系統中的時間增加以提高亞醯胺化反應的程度【38】，因為溶劑會與聚醯胺酸形成強的氫鍵，可以防止在升溫過程中圖 2-1-4 所

示的反應向左進行而導致聚亞醯胺的分子量降低。

2. 化學亞醯胺化法

利用觸媒(Pyridine 或 Triethylamine)與脫水劑(Acetic anhydride)加入聚醯胺酸溶液中，在室溫下即可進行脫水環化反應，其中鹼性觸媒扮演著 Acid-acceptor 的角色，且其 pH 值與添加量將影響環化速率和



聚合物的分子量。其反應機構如圖 2-1-5 所示。

圖 2-1-5 化學亞醯胺化法之反應機制

3. 熱溶液亞醯胺化法

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

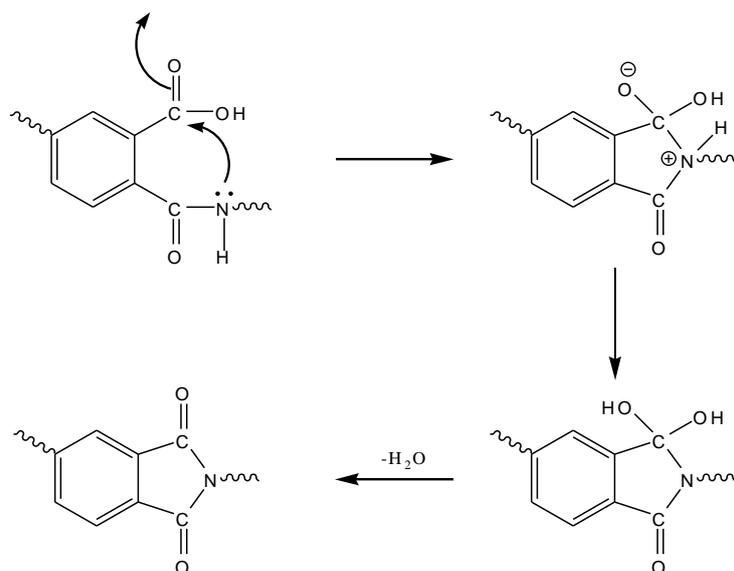


圖 2-1-6 熱溶液亞醯胺化法之反應機制

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

2-1-4、影響聚醯胺酸分子量的因素【39】

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

1. 溶劑作用

極性溶劑在聚合反應中扮演塑化劑的角色，可增加鏈的柔軟性，使反應物在環化過程中達到較有利的分子結構，加速閉環反應的速率，進而提高亞醯胺化的速率；鹼性越高、極性越強的溶劑，其形成聚醯

胺酸之速率越快；常見的非質子性極性溶劑如 DMF、DMSO、DMAc、NMP。

2. 溫度【40】

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

3. 固體含量之影響

由於聚醯胺酸之黏度會隨時間增長而降低，對於稀薄溶液其影響更大。經研究發現，當聚醯胺酸之固體含量越高，其黏度受時間影響越小。一般來說，固體含量至少要大於 10%，如圖 2-1-7 所示，而以 15~20% 為佳【41】。

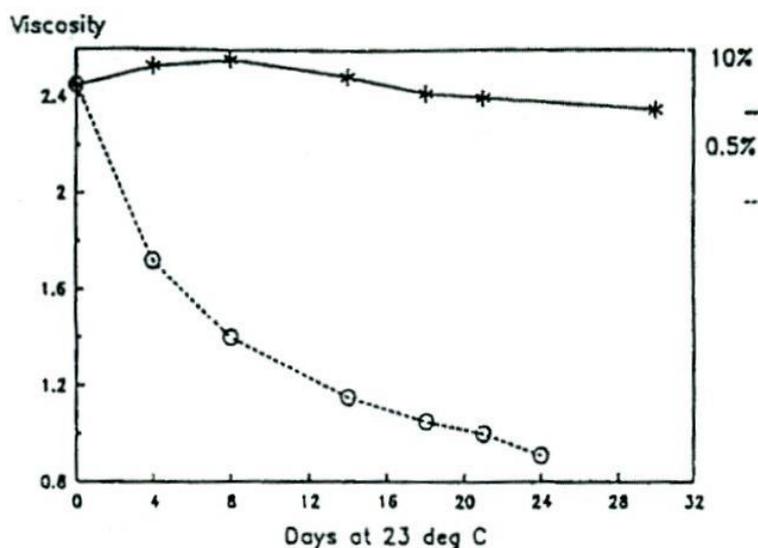


圖 2-1-7 聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖【41】

4. 單體加入之順序【35】

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

5. 單體的當量數比

當添加過量的雙胺時，尤其是高鹼性之雙胺，會和聚醯胺酸之羧基產生鹽類，此鹽類的形成將會阻止胺基將質子轉移至酸酐上，使得分子量降低，如圖 2-1-8 所示【42】。此外，若雙胺的鹼性過低將因親核性不足而無法或很難與雙酸酐反應，而雙胺最理想的 pKa 值在 4.5~6.0 之間。

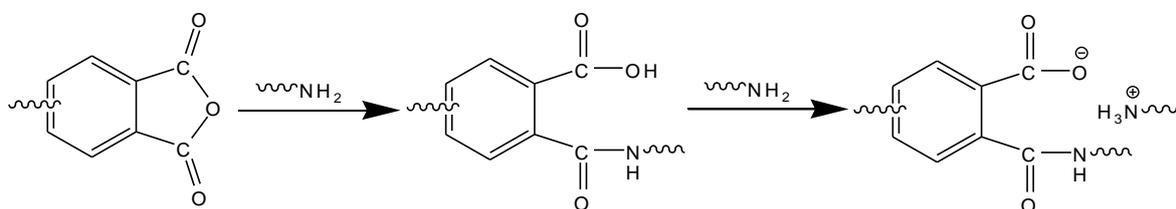


圖 2-1-8 雙胺過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖【42】

反之，若加入過量的雙酸酐時，則具有強脫水劑特性之雙酸酐將

使聚醯胺酸脫水成為聚亞醯胺，而自己本身則會水解變為鄰二酸 (Ortho-dicarboxylic acid)，無法再參與反應，導致聚醯胺酸的分子量受到限制，如圖 2-1-9 所示【15、36】。

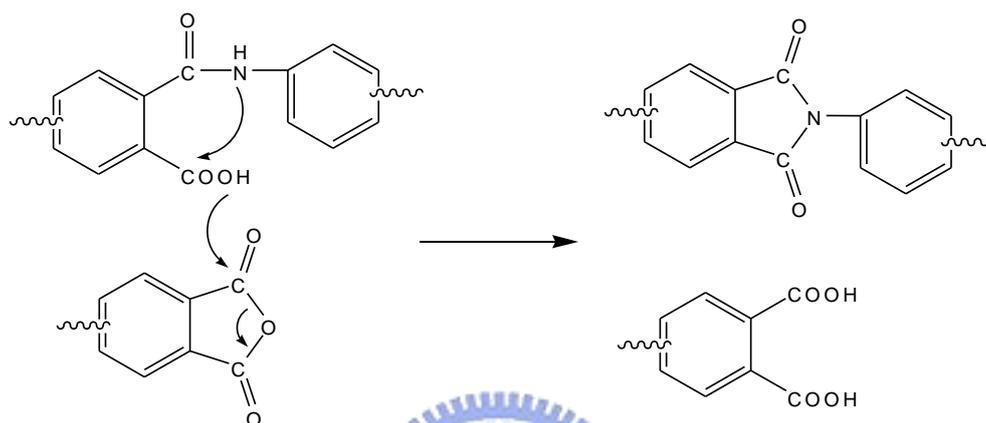


圖 2-1-9 雙酸酐過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖

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

2-1-5、聚亞醯胺之基本特性【43】

1. 耐熱性

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

2. 化學性

普通聚亞醯胺不會溶解於一般溶劑中，對化學藥品有很強的抵抗性，亞醯胺化完全的聚亞醯胺只會被強鹼所侵蝕，如 KOH、NaOH、聯胺等，此特性造成加工上的困擾。因此有些廠商發展出可溶性聚亞醯胺【44-45】，為了達到此目的，其分子結構必須具備下列特徵：(1) 分子主鏈上有大的極性或非極性基團；(2) 主鏈上含有柔軟或非對稱性之結構的鍵結。上述條件主要是希望能有柔曲之鍵結，降低分子結構之剛性，使聚亞醯胺較容易被溶解。

3. 吸水性

聚亞醯胺於常溫常壓下，有 1~4 % 的吸水率，而且其擴散速率相當快。影響吸水率的原因包括分子結構及亞醯胺化的過程。因此若使用對稱性較高的單體聚合，水分子較不易滲透；而亞醯胺化的過程若太快速，將導致有氣泡、孔洞的產生，則會幫助水分子滲透進入其中；此外，若有溶劑殘留，因為其高極性溶劑，易與水產生氫鍵，提高吸水率。因此為了降低聚亞醯胺之吸水率，已有學者研究出，即於主鏈上導入疏水基，如氟分子。含氟單體可降低其吸水性【46】，但卻降低其機械性質與黏著特性，並且含氟單體價格昂貴，故在工業上較不適用，或是採用另一方法，引進其矽氧烷分子，也可以降低其吸水性。

4. 玻璃轉移溫度(T_g)

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

5. 介電常數

因聚亞醯胺容易吸水，故當其處於高溫環境下，將導致介電常數升高。在降低介電常數的文獻上，通常會於主鏈結構中導入較大基團或氟原子【44-45】，前者之目的為增加薄膜自由體積分率；後者則是減少在電場下偏極化之作用。



2-1-6、聚亞醯胺之應用【17、47-48】

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

1. IC 半導體之應用

聚亞醯胺通常在半導體產業中做封裝、塗佈及黏貼材料。塗佈材料主要是做為 IC 保護膜以及做為多層配線的層間絕緣層；黏貼材料

則是接合 IC 與導線架；封裝材料則是將整個 IC 包在導線架上。

2. 軟性印刷電路板之應用

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

3. 液晶顯示器之應用

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

2-2、矽氧烷

含有二甲基矽氧烷一般來說具有下列四種內在特性：

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 項特性可以解釋聚矽氧烷的物理性質，而 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，而矽氧鍵能又比起 C-C 鍵及 C-O 鍵都強，使得矽氧化合物較碳氧化合物有更高的熱穩定性，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及抗氧化性。在物理性質方面，矽氧的旋轉能量非常小，此一自由旋轉的特性使得聚矽氧烷的玻璃轉移溫度偏低。另一方面由於矽氧鍵的距離為 0.64nm，讓聚合物骨幹分子中的空間距離增加，造成骨幹更柔軟。

2-2-1、含矽氧烷分子的聚亞醯胺

Tesoro 【 49 】 等人於 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(dimethylsiloxane)的 homopolymer。或是與 4,4'-methylenedianiline (MDA)一不同比例與 dianhydride 形成 copolymer，實驗結果顯示 homopolymers 之抗張強度隨著矽氧烷含量增加而降低，玻璃轉移溫度則在 100°C 左右，而 TGA 起始裂解溫度在 460°C 以上。Copolymers 的玻璃轉移溫度則隨著矽氧烷含量的不同而分布在 215-268°C 間，TGA 起始裂解溫度則在 480°C 以上。

一般添加無機材料做為混成材料者，若添加量增多，都會有易脆的情形發生，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，此外更可提升與金屬間的界面黏著強度及降低吸水性的優點。



2-3、溶膠-凝膠法【43】

早於十九世紀中期，已有科學家發現到可利用溶膠-凝膠法製造玻璃，但約在一百年後才開始應用於商業上。於 1971 年 Dislich 先發展以溶膠-凝膠法將金屬烷氧化物縮合成高純度的玻璃或陶瓷【50】，使得溶膠-凝膠法逐漸被學人所研究。以無機玻璃形成的溶膠-凝膠理論至此時已相當成熟，因此有人便開始嘗試將有機高分子以溶膠-凝膠法混入至無機玻璃中，進而發展出有機/無機混成材料(Hybrid materials)。

2-3-1、溶膠-凝膠法之原理【43】

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

溶膠(Sol)是指粒徑在 1~100 nm 間的膠體粒子均勻散佈於溶液中所形成的溶液；凝膠(Gel)則為溶膠中的膠體粒子經過水解與縮和反應後，所形成類似果凍的物質。溶膠-凝膠法之製程係將金屬鹽或金屬醇鹽類的起始物質先溶入醇類的有機溶劑後，進行加熱迴流，生成烷基鍵結的反應中間產物。隨後再進行水解縮合反應調整其流變性，

最後塗佈在基材上形成薄膜或其他樣式的反應。而其主要程序包含五個，分別為【51】：

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

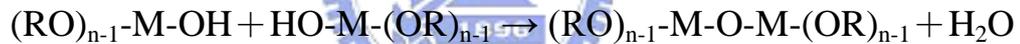
將金屬烷氧化物等起始物與水混合產生水解，在催化劑的催化下進行縮合反應，其反應過程敘述如下：

(1). 水解反應：

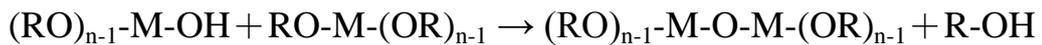


(2). 縮合反應：

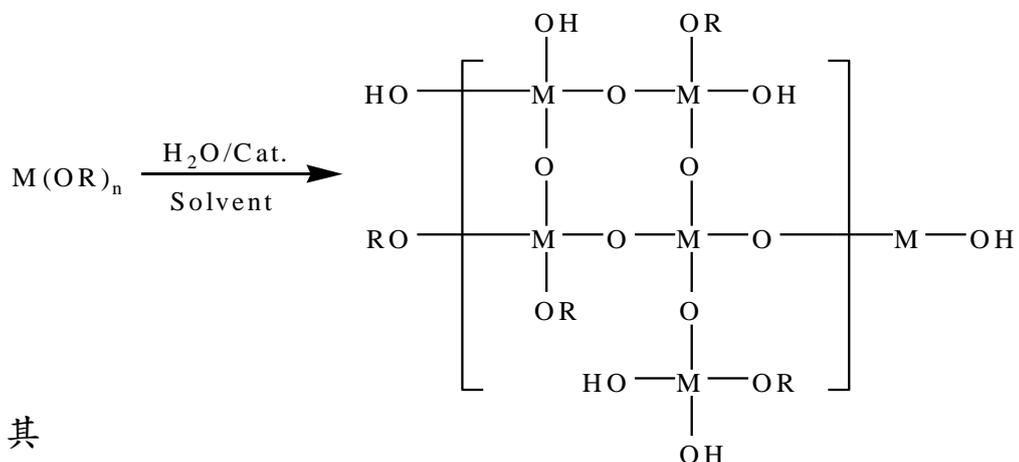
(a) 去水作用(Dehydration)：



(b) 去醇作用(Dealcoholation)：



(3). 聚縮合反應：



其

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

首先是金屬烷氧化物進行水解反應，係將金屬烷氧化物的烷氧基水解為醇基，此步驟一般而言較為快速，即使無催化劑下，於水氣中亦容易造成烷氧基的水解反應【2】；第二步驟則為縮合反應，乃將水解的醇基或未水解的烷氧基，縮合放出水分子或醇類小分子。此步驟往往是速率決定步驟，故通常會需加入酸或鹼催化劑，然而催化劑雖可促進反應，但易形成較大的粒子，而劣化機械性質【52】。

2. 凝膠化(Gelation)

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

3. 陳置(Aging)

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

4. 乾燥(Drying)

乾燥主要是為了清除殘餘溶劑。溶劑蒸發較迅速而產生一乾燥應力(Drying stress)，此種應力主要是溶劑在 < 20 nm 的孔洞中蒸發所產生的毛細應力(Capillary stress)，毛細應力與溶液的蒸氣壓成正比，與

孔洞大小成反比。孔洞大小分佈不均勻或溶劑蒸氣壓過高，均容易造成凝膠破裂。

5. 熱處理

熱處理即是將形成的結構，藉由熱能的供給，使其產生相變化結晶。

2-3-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式【53】

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

1. 含浸型混合材料

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

2. 有機嵌入型混合材料

此類是將有機物加到溶凝膠溶液中混合均勻，經凝膠化後有機物會陷入至多孔性氧化物中。其中，原位法分為原位充填形成法及原位聚合法兩種。而本實驗就是利用原位聚合法製備有機/無機奈米混成

材料，其原理係將聚合體與另一種單體溶於共同溶劑中聚合，或是將貴金屬錯合物溶於單體中分散聚合後，加熱使奈米金屬析出為分散於高分子基材中。

3. 化學鍵結型有機/無機混成材料

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

2-3-3、溶膠-凝膠法反應變因【53】

影響溶膠-凝膠法的因素有很多，例如酸鹼度、中心金屬離子種類、聚合物濃度、水解使用 H_2O 的量等，以下將常見的變因來做探討：

1. 酸鹼度

一般來說，溶膠-凝膠法中，水解和縮合反應是同時進行的，因此伴隨著不同 pH 值的變化，水解和縮合反應也會產生差異。在酸性條件下，水解速率大於縮合速率，反應所產生的粒子以小顆粒居多而成串長成，且若縮合速率慢表示網狀結構慢慢生成，使高分子能較均勻的穿插在網狀結構中，容易形成高密度的立體結構；在鹼性條件下，縮合速率大於水解速率，因此造成膠體粒子化，且高分子無法在無機

網狀中排列均勻，易產生相分離之現象。如圖 2-2-1 所示【54】。

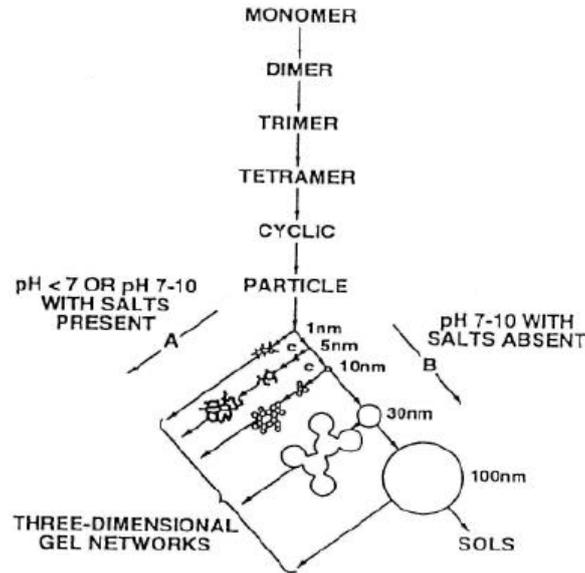


圖 2-3-1 溶膠-凝膠反應於不同酸鹼條件下，所生成粒子大小【54】

2. 中心金屬離子種類的影響

金屬烷氧化物其中心金屬離子種類不同，也會導致反應活性的不同，而中心離子的活性與其配位數、電子親和力及不飽和度有關，如 Al、Ti、Zr、Si... 等金屬烷氧化物中，Si 因具有較低的電子親和力與零不飽和度，因此 Si 的烷氧化物具有較低的反應活性；如果中心金屬離子活性較大時，如 Al、Zr... 等，將導致水解縮合反應不易控制，在反應過程中容易產生相分離或沉澱，因此必須利用長碳鏈的金屬烷氧化物做為起始劑或加入螯合劑來控制反應速率。金屬烷氧化物之活性高低順序如下【55-56】：



由於過渡金屬的烷氧化物活性大，反應過於快速，反應過程中容易有沉澱產生或相分離的現象，因此也增加反應的困難度。1955 年 Bradley 等人由實驗得知，四乙氧基鈦(Tetraethoxide)在有水的乙醇中，會快速反應形成六配位的 $\text{TiO}(\text{OEt})_2$ (Titanium oxide-ethoxide)【57】，而與 1953 年 Minami 等人在有水丁醇中的實驗相比【58】，有更高的反應速率，故可選擇碳鏈長度比起始物長的溶劑來抑制反應性。

由於本實驗所採取的鈦金屬烷氧化物其反應速度太快，為了有效的抑制 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的交聯反應，故本實驗利用螯合劑的添加，藉由螯合金屬烷氧化物以達到降低其反應速率，使反應能避免沉澱與相分離的情況。1988 年 M. Guglielmi 的文獻中指出，二醇(Glycols)、有機酸(Organic acid)以及 β -二酮(β -diketone)為較佳螯合劑官能基【59】。其中具有 β -二酮(β -diketone)官能基之螯合劑，可與聚醯胺酸有較佳之互溶性，因此本研究選擇乙醯丙酮(Acetylacetone)作為鈦金屬之螯合劑，其結構如圖 2-2-2 所示。

在文獻中【60】，顯示 Acetylacetone 對於鈦烷氧化物能有效的降低其水解速率，反應機制如圖 2-2-3 所示。其中乙酸根離子扮演了螯合物(Chelating ligand)的角色，直接以 Chelating bidentate 的形式鍵結於金屬鈦原子上，使其形成錯合物。由於 Chelating acetate 比烷氧基不易被水解，因此有效的控制烷氧化物的水解速率，降低水解速率，

使其不會因快速的水解反應而快速產生沉澱，便可製備微小粒子且分散均勻的溶凝膠澄清液。

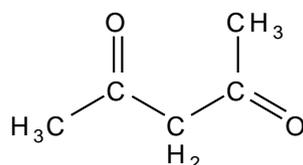


圖 2-3-2 Acetylacetonone 之結構

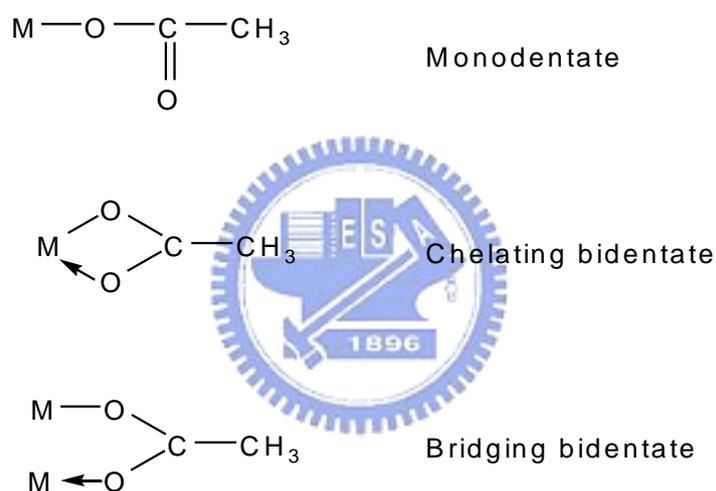


圖 2-3-3 Acetylacetonone 降低金屬烷氧化物水解速率之反應機制【60】

3. 起始物及介質的影響

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

2-4、X 光光電子能譜儀(XPS)

X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)亦稱化學分析電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)。其原理是利用特定波長(或能量)的 X 光，撞擊試片，使試片原子釋放出光電子，如圖 1.7 所示。XPS 能譜中的光電子譜線，習慣上用光譜符號表示，例如圖 1.8 為鈉原子電子軌域能階譜線圖，對應任一量子數(n 、 l 、 j)，可用能階符號 K、L、M、N、O 或光譜符號 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$...表示。

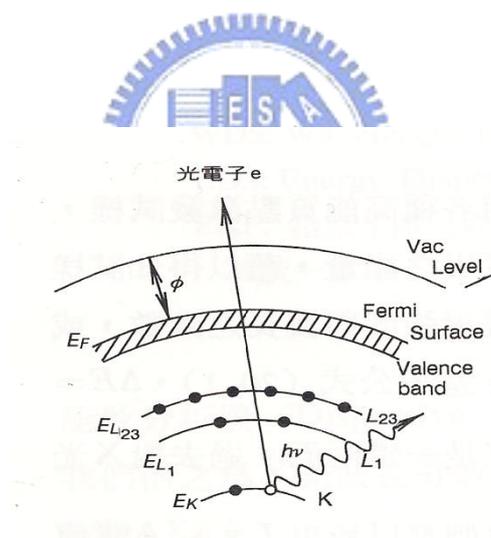


圖 2-4-1 入射 X 光激發 K 層電子形成一光電子【61】

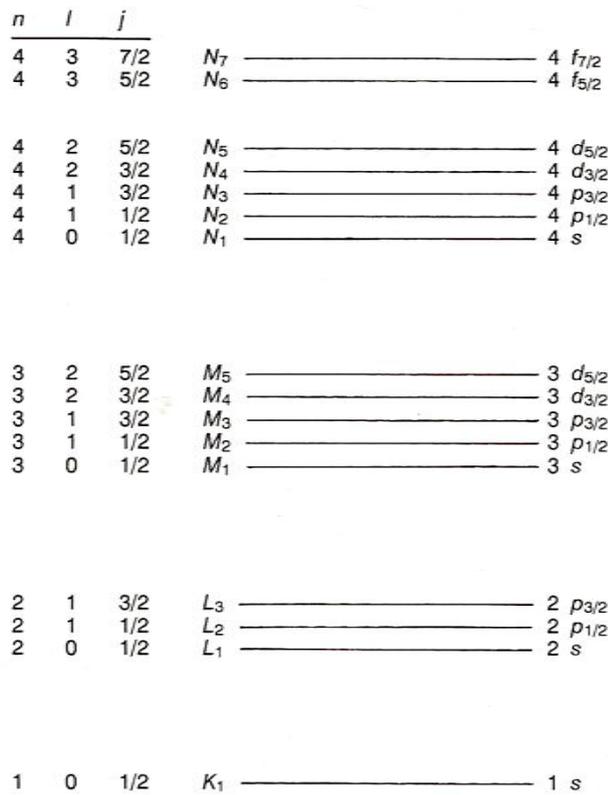


圖20.7

鈉原子電子軌域能階
光譜符號。

圖 2-4-2 為鈉原子電子軌域能階譜線圖【61】



環繞原子核之所有軌域上的電子，皆有可能被激發而成光電子，當入射的 X 光具有足夠的能量時，每一元素於任何能階所產生的光電子，有特定的束縛能，此為 XPS 可用於元素分析的原因。XPS 能量通常只能在 1400 eV 以下的光電子進行各種分析，主要原因是此能量的光電子較不易從材料中跑出來，僅有表層的原子所產生的光電子才有機會被偵測到，因此可用來做材料的表面化學分析。而在 XPS 的使用上有以下幾個用途：表面元素分析、局部表面元素分析、表面化學定量分析及表面元素縱深分佈分析【61】。

第三章

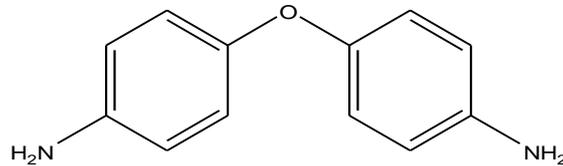
實驗方法及步驟

3-1、實驗藥品及材料

3-1-1、雙胺

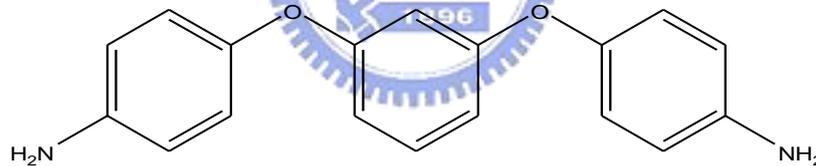
1,4,4'-diaminodiphenylether (4,4'-ODA, 98%):

來源:Aldrich Chemical Co., MW=200.24, m.p.=218°C。



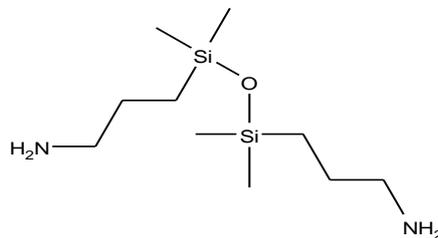
2,1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-R, 98%):

來源:Chriskev Co. Inc., MW=292.3, m.p.=116°C。



3,1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane

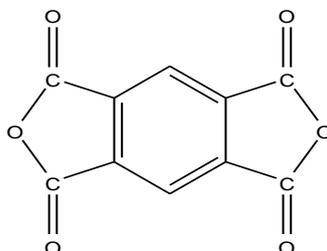
來源:UCT, MW=248.52, b.p.=132~139°C。



3-1-2、雙酸酐

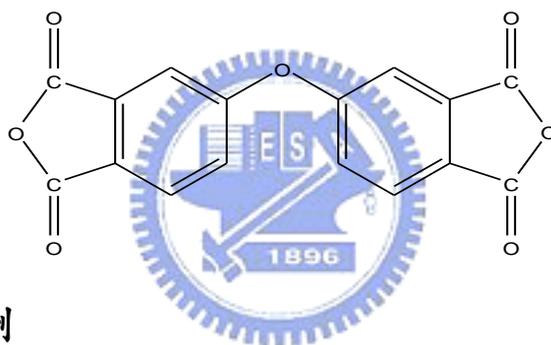
1. Pyromellitic dianhydride (PMDA):

來源: TCI, MW=218.12, m.p.=227°C。



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

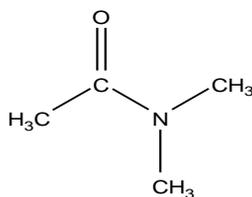
來源: Chriskev Co. Inc., MW=310.2, m.p.=225~229°C。



3-1-3、有機溶劑

1. Dimethylacetamide (DMAc, 99.5%):

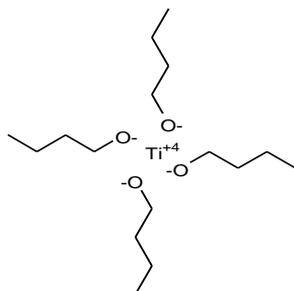
來源: TEDIA, HPLC 級, MW=87.12, b.p.=164~166°C。



3-1-4、其他藥品

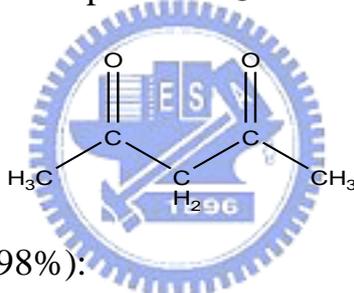
1. Titanium(IV) n-Butoxide(TBT, 97%)

來源:Aldrich, MW=340.32, b.p.=206°C。



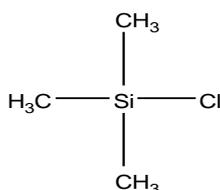
2. Acetylacetone(AcAc, 99%):

來源:TCI, MW=100.12, b.p.=140.4°C。



3. Chlorotrimethylsilane(98%):

來源:TCI, MW=108.64, b.p.=57°C。



3-1-5、材料

1.高純度氮氣：來源：新大氣體。

2.去離子水。

3.玻璃片：來源：東光玻璃。

3-2、儀器

3-2-1、實驗儀器

1. 玻璃管狀爐：GKR-50，BUCHI 公司，上泰儀器公司代理。
2. 鍍金機。
3. 真空幫浦。
4. 真空烘箱：DOV-30，詠欣。
5. 聚亞醯胺合成裝置:機械攪拌機，四頸反應器，鐵氟龍攪拌棒。
6. 超音波震盪機：台達電子。
7. 塗膜厚度控制用刮刀，650 μm 。
8. 平移式自動塗佈機(Applicator)：環洋精機製造，自行設計。
9. 超薄切片機(Leica ultramicrotome)。
10. 程式控制高溫烘箱：DV605，可達 450 $^{\circ}\text{C}$ ，Channel 公司。
11. 真空防潮乾燥器。

3-2-2、分析儀器

1. 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer , TGA) : Q500 , Thermal Analyzer 公司。
2. 場發射式掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope , FE-SEM) : JEOL-6500F。
3. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope , TEM) : JEOL-2000FX。
4. 傅式轉換紅外線光譜分析儀(Fourier Transfer Inferred Spectrometer , FT-IR) : Perkin Elmer 公司。
5. X 光光電子儀(X-ray Spectroscopy Chemical Analysis): VG Scientific , Microlab 350。



3-3、藥品純化和事前處理

3-3-1、雙胺單體之純化

將雙胺單體置於 100°C 真空烘箱除水 24 小時後即可使用。

3-3-2、雙酸酐單體之純化

由於酸酐類之單體在儲存時，容易與空氣中的水氣起水解反應形成羧酸而降低其反應性，因此在進行聚合反應之前的純化是必要的。

PMDA 以及 OPA 純化主要是利用昇華原理，將雙酸酐單體放入玻璃管瓶中抽真空，並加熱至 250 °C，使其昇華成結晶狀，待所有雙酸酐固體已昇華完畢時，使其自然回到室溫後，再將結晶之雙酸酐固體磨成粉末即可使用。



3-3-3、有機溶劑之純化

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

3-3-4、玻璃基板之前處理

由於含有矽氧烷或二氧化鈦之聚亞醯胺會與玻璃基板上的 Si 形成鍵結，造成聚亞醯胺薄膜無法從玻璃基板上取下，所以先對玻璃基板做表面處理，取 Chlorotrimethylsilane 與水配置成 10%(v/v)溶液，將玻璃基板浸泡且攪拌 10 分鐘，再以去離子水將未反應之溶液清洗掉，再將玻璃基板放入烘箱以 110°C 烘烤 1.5 小時以完成反應。

3-4、實驗流程及步驟

3-4-1、實驗整體流程

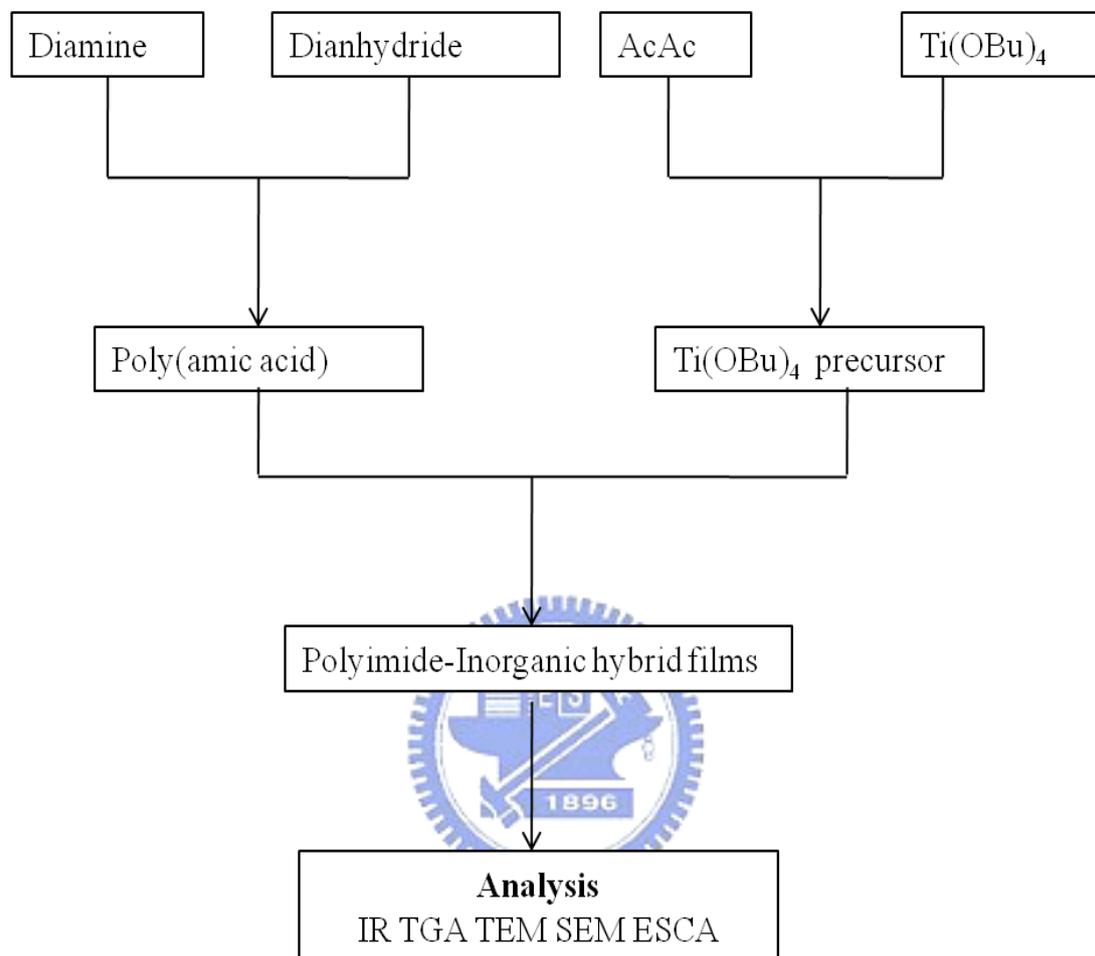


圖 3-4-1 實驗整體流程圖

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

3-4-2、未含矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備

未含矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備流程圖如圖 3-4-2

所示

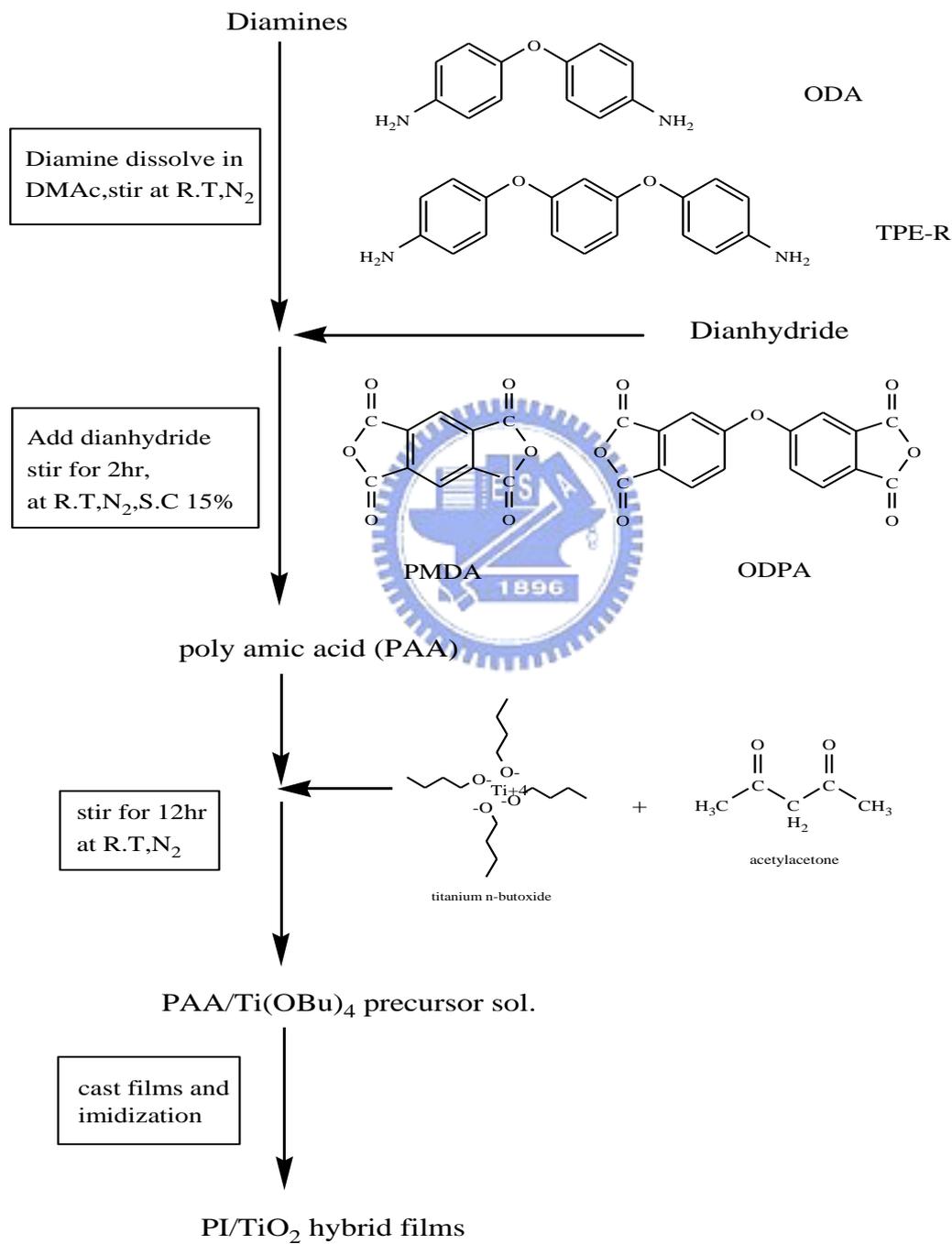


圖 3-4-2 未含矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備流程圖

3-4-2-1、未含矽氧烷之聚醯胺酸之製備

1. 在室溫下，將事先除水過的攪拌棒及 250 ml 反應瓶架設好，並且通入高純度之氮氣 10 分鐘，以確保實驗合成氣氛的乾燥。
2. 將雙胺單體 ODA 或 TPE-R 加入反應瓶中，再加入溶劑 DMAc 攪拌至雙胺單體完全溶解。
3. 將雙酸酐(ODPA 或 PMDA)分成五批依次加入上述反應瓶之中(其中雙酸酐與雙胺莫耳比為 1：1)，加入完最後一批雙酸酐單體後，在室溫下繼續攪拌反應 2 小時，即可得聚醯胺酸溶液(PAA)，其固體含量為 15 wt%。

3-4-2-2、二氧化鈦前驅物之製備

1. 計算二氧化鈦欲佔聚亞醯胺之重量百分比 0wt %、1.67 wt%、3.35 wt%、5 wt%、6.7 wt% 之理論值。並計算 Titanium n-Butoxide (TBT) 以及 Acetylacetone (AcAc) 所需之重量，其中 TBT 與 AcAc 莫耳比為 1：4。
2. 分別取適當量之 TBT 及 AcAc 於試樣品中，並以超音波震盪器振盪 1 小時，使其混合均勻。

3-4-2-3、未含矽氧烷之聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物混成材料之製備

1. 將已混合均勻之 0 wt%、1.67wt %、3.35 wt%、5 wt%、6.7 wt% 的

二氧化鈦前驅物溶液，緩慢地滴入已製備完全之未含矽氧烷聚醯胺酸溶液中，並快速攪拌。

2. 將聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物溶液快速攪拌 12 小時，使二氧化鈦前驅物能均勻分散於聚醯胺酸溶液中，以避免二氧化鈦產生聚。

3-4-3、含有矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備

含有矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之製備流程圖如圖

3-4-3 所示

3-4-3-1、含矽氧烷之聚醯胺酸之製備

1. 在室溫下，將事先除水過的攪拌棒及 250 ml 反應瓶架設好，並且通入高純度之氮氣 10 分鐘，以確保實驗合成氣氛的乾燥。
2. 將雙胺單體 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane 取代部分 TPE-R 占全部莫耳分率的 0 mol. %，0.25 mol. %，0.5 mol. %，0.75 mol. %，1 mol. %，加入反應瓶中，再加入剩下量的 TPE-R 及溶劑 DMAc 攪拌至雙胺單體完全溶解。
3. 將雙酸酐 ODPA 分成五批依次加入上述反應瓶之中(其中雙酸酐與雙胺莫耳比為 1.01 : 1)，加入完最後一批雙酸酐單體後，在室溫下繼續攪拌反應 2 小時，即可得聚醯胺酸溶液(PAA)，其固體含量為 15 wt%。

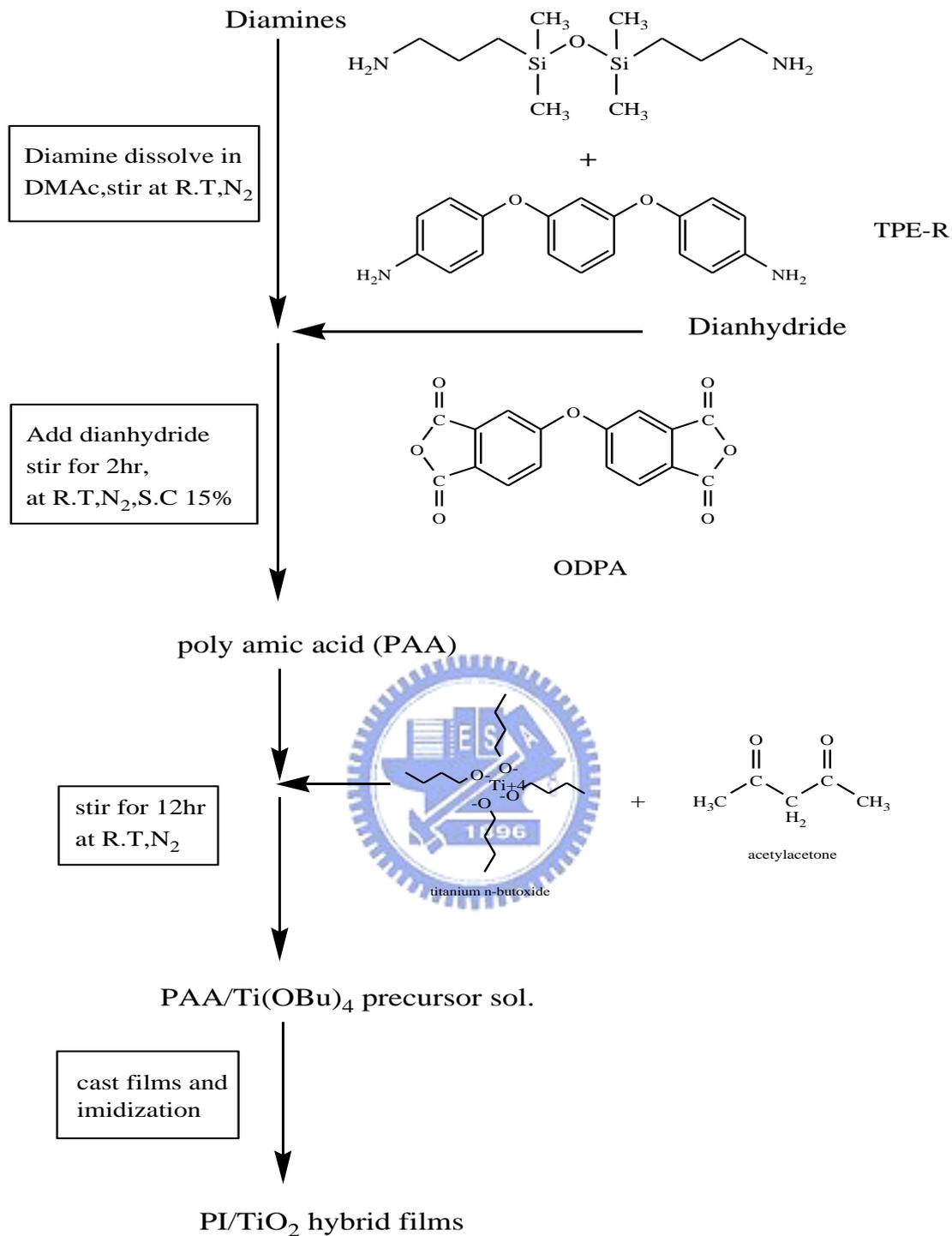


圖 3-4-3、含有矽氧烷之聚醯胺酸之製備

3-4-3-2 含有矽氧烷之聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物混成材料之製備

1. 將已混合均勻之 0wt %、1.67wt %、3.35 wt%、5 wt%、6.7 wt% 的二氧化鈦前驅物溶液，緩慢地滴入已製備完全之含矽氧烷聚醯胺酸溶液中，並快速攪拌。
2. 將聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物溶液快速攪拌 12 小時，使二氧化鈦前驅物能均勻分散於聚醯胺酸溶液中，以避免二氧化鈦產生聚集。

3-4-4、聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混層薄膜之製備

1. 將已清潔乾淨的玻璃片(200 mm×150 mm×3 mm)置於平移式自動塗佈機上，並將 650 μm 間隙的刮刀置於此玻璃片上。
2. 將已均勻分散之 0 wt%、1.67 wt%、3.35 wt%、5 wt%、6.7 wt% 之聚醯胺酸/二氧化鈦前驅物溶液倒入此刮刀的凹槽中，隨即以平移式自動塗佈機刮成平坦且均勻之薄膜。
3. 將已塗佈完成之玻璃片置於高溫熱風循環之程控烘箱中，於 100 °C、150 °C、200 °C、250°C、300°C、350°C 各加熱 1 小時，使其進行熱亞醯胺化反應。
4. 將已烘烤完成之玻璃片浸入去離子水中，其在室溫下會慢慢剝離。
5. 將已剝離之薄膜以 130 °C 烘烤 4 小時，以除去水分，最後所得之薄膜即為聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜。

3-5 儀器分析

3-5-1、傅式轉換紅外線光譜儀分析(FTIR)

將已製備好之薄膜裁剪成適當大小，置於傅氏轉換紅外線光譜分析儀(FTIR)中，掃描範圍為 $2000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數為 5 次。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定已合成之聚亞醯胺混成薄膜。

3-5-2、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

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



3-5-3、穿透式電子顯微鏡分析(TEM)

將試片包埋於 Epoxy 基材裡面，其中 Epoxy 的製備方法為選用 2.5 克的 ERL 4206、1.5 克的 DER 736、6.5 克的 NSA 及 0.075 克的 DMAE 四種試藥，使這四種試藥均勻混和變成金黃透明後，加入包埋的 cell 內，最後在真空下 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 進行 Epoxy 的聚合約 2 天即可。把包埋過的試片，經由超薄切片機切出試片的截面，並且由鍍碳銅網撈起，則為觀測 TEM 的試片。本實驗是使用 JEOL-2000FX 穿透式電子顯微鏡來觀察二氧化鈦於聚亞醯胺膜中分散狀態及粒徑大小。

3-5-4、熱重損失分析(TGA)

將已製備好之薄膜裁切適當大小，並取重約 5 mg 放入熱重分析儀之白金盤中，隨後置入熱重分析儀爐體內，並通入固定流量為 60 ml/min 之氮氣，且以 20 °C/min 之升溫速率加熱至 900 °C。在加熱過程中，樣品因受熱分解成小分子後造成重量損失。當熱重損失圖表兩線切線之交點，取作為熱裂解溫度，以此測定材料之熱穩定性。

3-5-5、X 光光電子儀表面化學元素分析(XPS)

將已製備好之薄膜裁成適當大小，並經由碳膠把試片黏貼於 ESCA 的法拉第杯上，再以銅膠貼在試片跟法拉第杯邊緣幫助其導通電子。將準備好之試片置於 X 光光電子儀，以鍵結能從 0 eV 掃到 1100 eV，以觀察表面到深度 5nm 左右的化學元素種類及大約相對含量。

第四章

實驗結果與討論

4-1、未含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜

之製備與分析

4-1-1、未含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製

備

本研究採用二種不同組合的雙胺及雙酸酐單體組成三種不同系統去合成三種不同的聚亞醯胺酸，再混入不同比例的二氧化鈦奈米粒子，去觀察不同種類單體對二氧化鈦奈米粒子的分布以及大小的影響，此三種不同結構的聚亞醯胺，其高分子鏈性質是由硬到軟，三種不同的單體組合圖 4-1-1 所示。

本實驗是利用兩步驟方式製備出聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜，首先是由聚縮合反應合成出聚醯胺酸(PAA)，再將TiO₂之前驅物Ti(OBu)₄慢慢滴入至PAA中，最後經由高溫環化反應形成聚亞醯胺/二氧化鈦混成材料。其高溫環化反應條件是以每分鐘4℃的升溫速率升溫至100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃各加熱1小時。採用梯度升溫方式是為了讓溶劑停留在系統中的時間增加，以提高亞醯胺化反應的程度【42】。

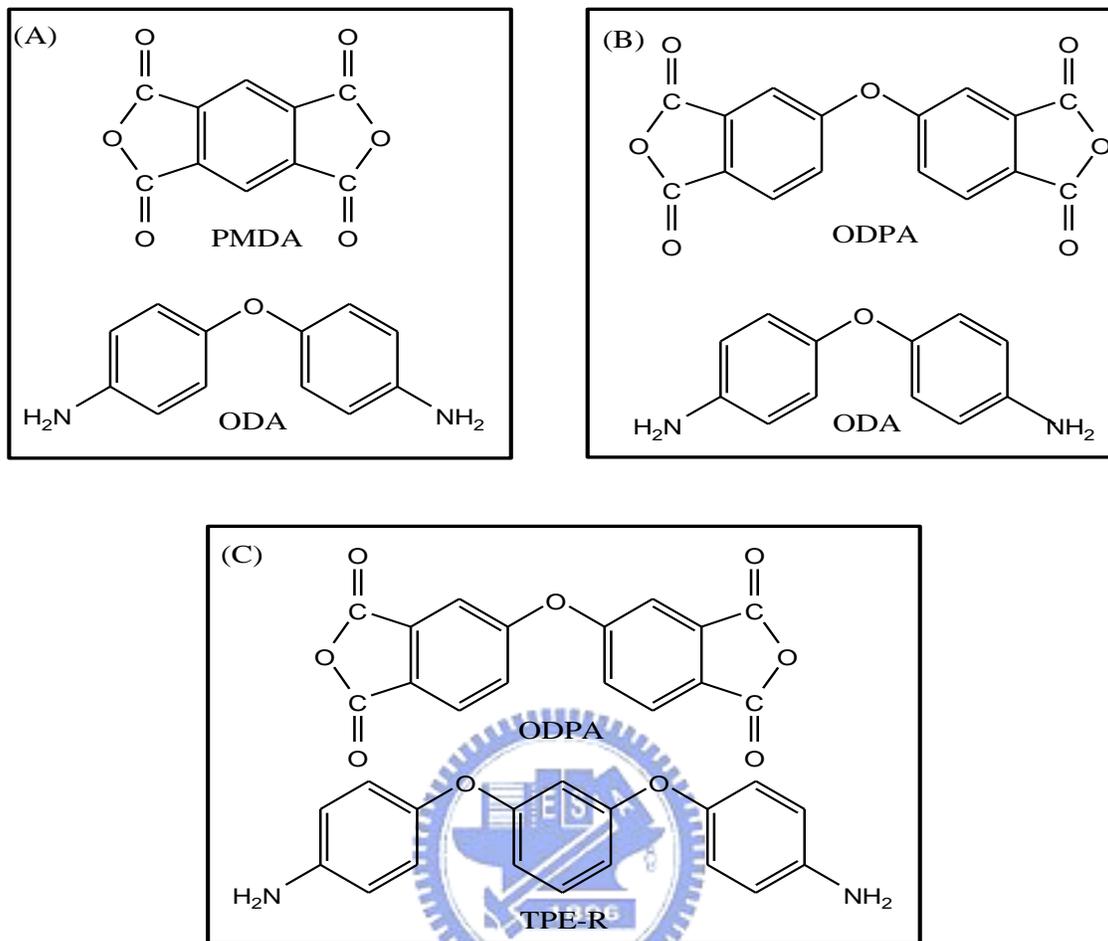


圖 4-1-1、三種聚亞醞胺組合

(A) PMDA + ODA (B) ODPA + ODA (C) ODPA + TPE-R

4-1-2、傅式轉換紅外線光譜儀分析(FTIR)

當分子振動或轉動時，因偶極矩的改變(決定於電荷差之大小及電荷中心的距離)，而改變與分子交互作用之幅射波電場，當幅射線之頻率與分子振動頻率相同時，紅外光就會被分子吸收，造成分子振動振幅改變。不同的官能基往往會吸收特定波長之紅外光，因此紅外光吸收光譜可用

來鑑定化合物中化學鍵結的種類。本實驗利用傅氏轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 來分析經高溫環化反應後的聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜是否已亞醯胺化完全。

圖 4-1-2 及圖 4-1-3 為添加不同比例 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 的 PMDA/ODA 以及 ODPA/ODA 系統之聚亞醯胺混成膜之 FTIR 圖譜。由光譜圖中可清楚看出，經熱亞醯胺化後的 PMDA/ODA 以及 ODPA/ODA 系統之 PI/ TiO_2 混成薄膜，於 1780 、 1720 、 1380 cm^{-1} 有典型的聚亞醯胺特性吸收峰產生，其中 1780 cm^{-1} 為亞醯胺的 $-\text{C}=\text{O}$ asymmetrical stretching 吸收峰； 1720 cm^{-1} 為亞醯胺的 $-\text{C}=\text{O}$ symmetrical stretching 吸收峰； 1380 cm^{-1} 則為亞醯胺的 $-\text{C}-\text{N}$ stretching 吸收峰。而聚醯胺酸於 1550 cm^{-1} 之 $-\text{CONH}$ 上的 $-\text{N}-\text{H}$ 主要特性吸收峰也明顯地消失，因此表示本研究所使用的熱亞醯胺化之條件可使 PI/ TiO_2 混成薄膜達到亞醯胺化完全的效果。聚醯胺酸與聚亞醯胺詳細的各振動吸收峰如表 4-1-1 【15、40】。

而 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 象徵 TiO_2 的特徵吸收峰【11】，會隨著 TiO_2 含量增加，其特徵吸收峰會越明顯，如圖 4-1-5 所示【12】。但因為本實驗 TiO_2 所添加的重量百分比分別為 0 wt%、1.67 wt%、3.35 wt%、5 wt%、6.7 wt%，其濃度並不高，因此無法很清楚地由實驗結果看出 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 之特徵吸收峰會隨著 TiO_2 的增加而越明顯。

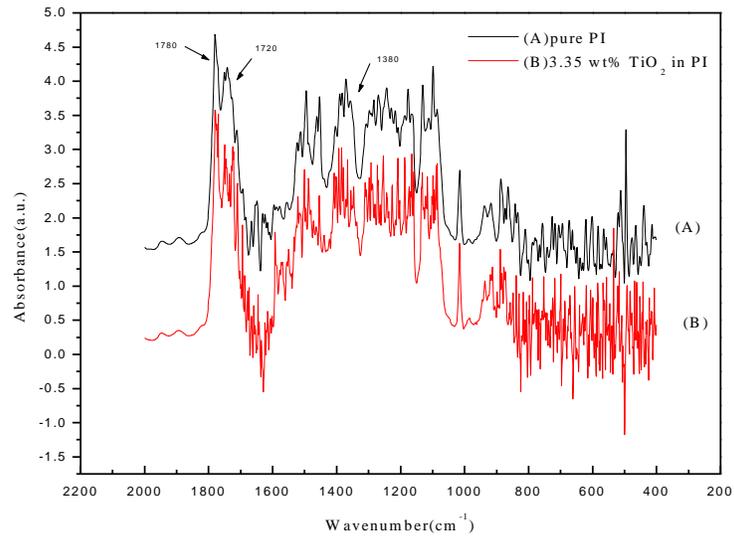


圖 4-1-2 PMDA/ODA 系統之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 FTIR 光譜圖

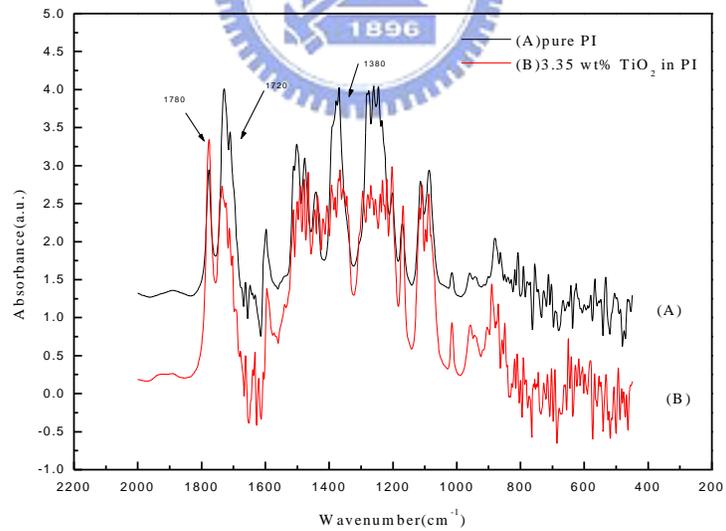


圖 4-1-2 ODPA/ODA 系統之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 FTIR 光譜圖

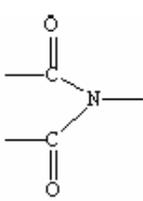
官能基 / 產物	Poly(amic acid) Wavenumbers(cm^{-1})	官能基 / 產物	Polyimide Wavenumbers(cm^{-1})
-COOH	1710 (-C=O, stretch) 3000-3500 (-O, stretch)		1780 (-C=O, asym stretch) 1720 (-C=O, sym stretch) 1380 (-C-N, ring stretch) 725 (-C-O, ring bending)
-CONH	1660 (-C=O, stretch) 1550 (-N-H, bending) 1300 (-C-N, stretch)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

表 4-1-1 聚亞醯胺酸及聚亞醯胺 IR 特定吸收峰位置

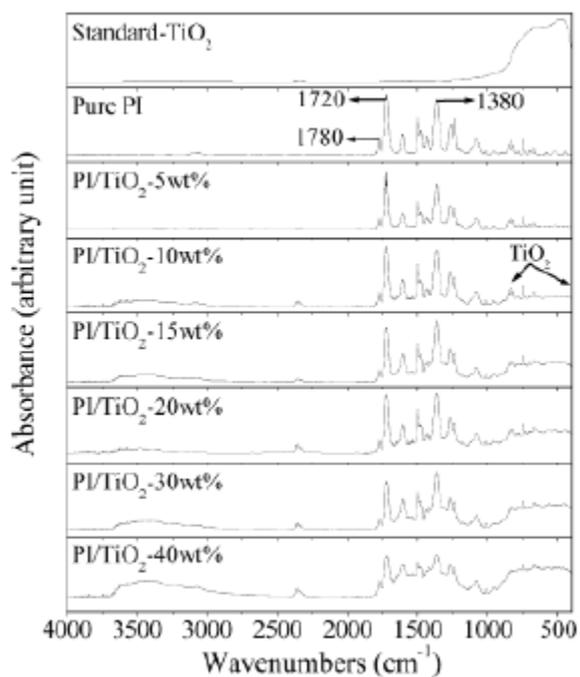


圖4-1-5 文獻上不同比例PI/TiO₂(wt%)混成材料之IR光譜圖【12】

4-2、未含矽氧烷不同單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之性質分析

4-2-1、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

圖 4-2-1、圖 4-2-2 及圖 4-2-3 分別為 PMDA/ODA、ODPA/ODA 以及 ODPA/TPE-R 此三種不同結構的聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之場發射電子顯微鏡分析(FE-SEM)其放大倍率皆為七萬倍，此三種不同結構的聚亞醯胺，其高分子鏈性質是由硬到軟，本研究此部分也就是探討對於不同結構的聚亞醯胺，其二氧化鈦奈米粒子在聚亞醯胺膜中的分佈狀況。



由圖 4-2-1 可觀察到 PMDA/ODA 系統的聚亞醯胺混成膜之 top view，當金屬烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 添加量為 1.6 wt% 時，其所產生的 TiO_2 粒子之平均大小為 20nm 以下，隨著 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 添加量增加到 6.67 wt% 時，所產生的 TiO_2 粒子越多且較大其平均大小為 35nm 左右。由圖 4-2-2 可觀察到 ODPA/ODA 系統的聚亞醯胺混成膜之 top view，當金屬烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 添加量為 1.67 wt% 時，其所產生的 TiO_2 粒子之平均大小為 18nm 左右，隨著 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 添加量增加到 6.67 wt% 時，所產生的 TiO_2 粒子越多且較大其平均大小為 36nm 左右。相同地，由圖 4-2-3 可觀察到 ODPA/TPE-R 系統的聚亞醯胺混成膜之 top view，當金屬烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 由添加量為 1.67 wt% 增加到 6.67 wt% 時，其所產生

的 TiO_2 粒子之平均大小從 17nm 成長到 35nm 左右，且粒子數也有明顯增多。

且由本實驗中可以觀察出當 TiO_2 在聚亞醯胺中的含量為 1.67 wt% 及 3.35 wt% 時，所形成的 TiO_2 的粒子尺寸大小幾乎平均在 18nm 左右，而當 TiO_2 在聚亞醯胺中的含量為 5 wt% 及 6.67 wt% 時，所形成的 TiO_2 的粒子尺寸大小成長到平均 35nm 左右。因此可發現到隨著金屬烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 添加量的增加，於聚亞醯胺混成膜中所產生的 TiO_2 粒子越多且較大，這是因為鈦金屬烷氧化物反應較快，造成添加量越多反應也越快，因此造成尺寸分散較為不均勻而形成聚集的現象，本實驗中所形成的 TiO_2 粒子尺寸皆小於 100nm，故可稱為奈米等級，並由 FE-SEM 分析可知，所形成的 TiO_2 粒子皆均勻的分散於聚亞醯胺混成薄膜中，故本實驗成功地利用螯合劑 AcAc 的添加，藉由螯合金屬烷氧化物以達到降低其反應速率。

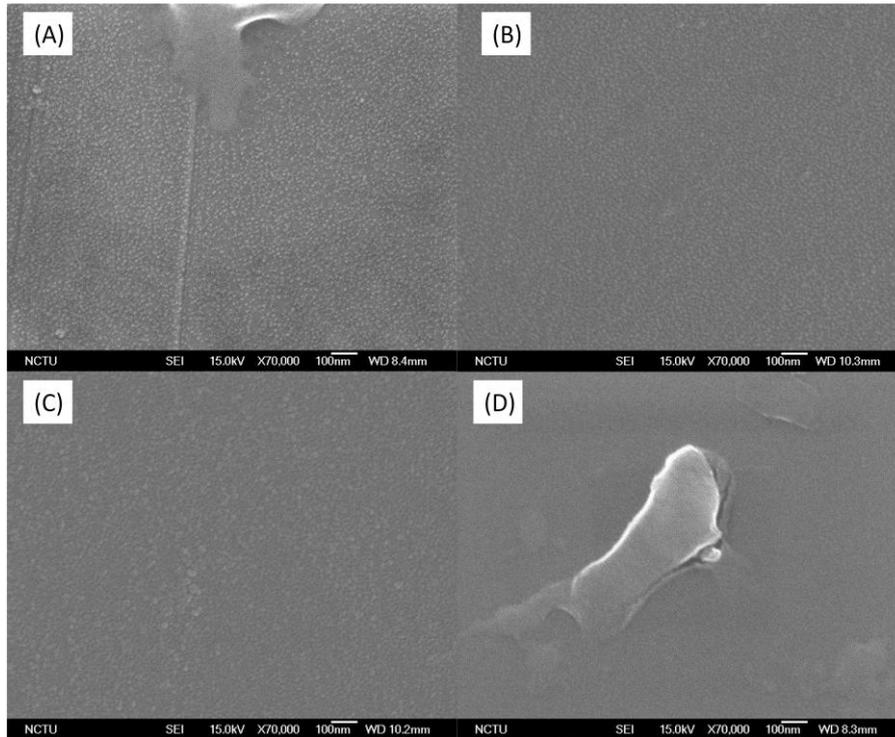


圖 4-2-1 PMDA/ODA 系統之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 Top view SEM 圖

(A)1.67 wt% (B)3.35 wt% (C)5 wt% (D)6.67 wt% TiO₂

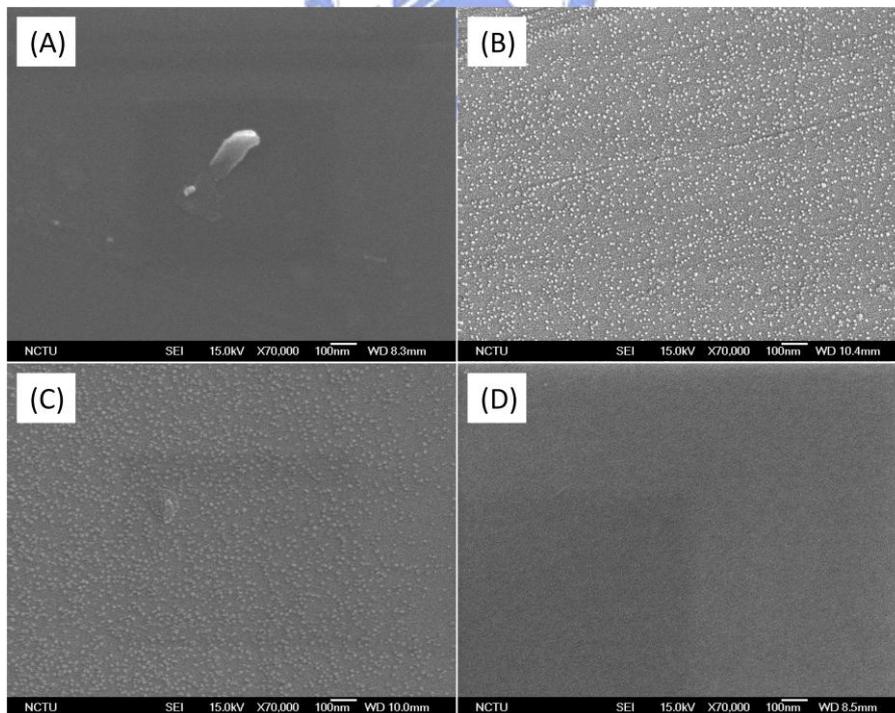


圖 4-2-2 ODPA/ODA 系統之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 Top view SEM 圖

(A)1.67 wt% (B)3.35 wt% (C)5 wt% (D)6.67 wt% TiO₂

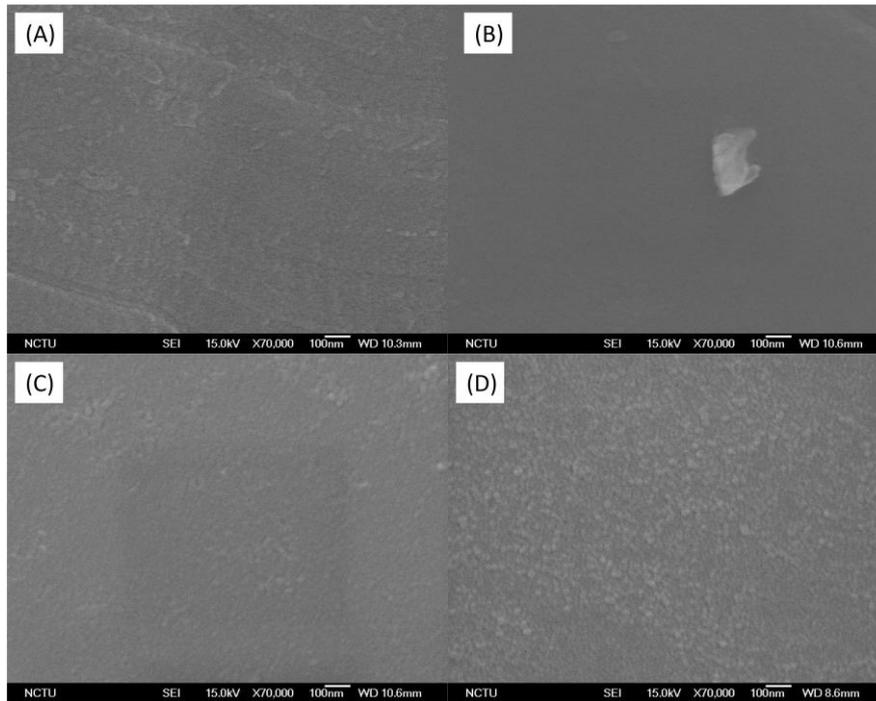


圖 4-2-3 ODPA/TPE-R 系統之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 Top view SEM 圖

(A)1.67 wt% (B)3.35 wt% (C)5 wt% (D)6.67 wt% TiO₂

圖 4-2-4、圖 4-2-5 以及圖 4-2-6 分別為 PMDA/ODA、ODPA/ODA 以及 ODPA/TPE-R 此三種不同結構的聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜在相同的 TiO₂ 含量下各別表現，其場發射電子顯微鏡分析(FE-SEM)其放大倍率皆為七萬倍。

圖 4-2-4 為三種不同結構聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜皆含有 1.67 wt% 的 TiO₂ 的奈米粒子之 Top view SEM 影像，而圖 4-2-5 為三種不同結構聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜皆含有 3.35 wt% 的 TiO₂ 的奈米粒子之 Top view SEM 影像，同樣的圖 4-2-6 為三種不同結構聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜皆含有 5 wt% 的 TiO₂ 的奈米粒子之 Top view SEM 影像，由這三張圖我們可以看出 PMDA/ODA 系統中形成的 TiO₂ 奈米粒子

其尺寸為最小，再來依序為 ODPA/ODA，最大尺寸的為 ODPA/TPE-R，而且從照片中我們也發現，其表面 TiO_2 奈米粒子最多的也是 PMDA/ODA 系統，再來依序為 ODPA/ODA，最少的為 ODPA/TPE-R。

這些上述的現象推測是由於高分子鏈段的柔軟度不同所造成的，PMDA/ODA 系統中平均粒子尺寸最小可能是因為其高分子鏈最硬， TiO_2 前驅物在 PMDA/ODA 聚醯胺酸中不易移動，所以也不容易聚集，反觀 ODPA/TPE-R 系統，相對來說其高分子鏈段較為柔軟，所以 TiO_2 前驅物在 ODPA/TPE-R 聚醯胺酸移動較容易，所以容易聚集造成其粒子尺寸相對來說較大。

PMDA/ODA 系統中表面粗糙度最高可能是因為其高分子鏈最硬， TiO_2 前驅物不易分散在 PMDA/ODA 聚醯胺酸中，所以在熱亞醯胺化的過程中， TiO_2 奈米粒子易形成在其薄膜表面，反觀 ODPA/TPE-R 系統，其表面粗糙度相對來說比較低，只有在較高含量的 TiO_2 時，其表面的粗糙度才有比較明顯提高。

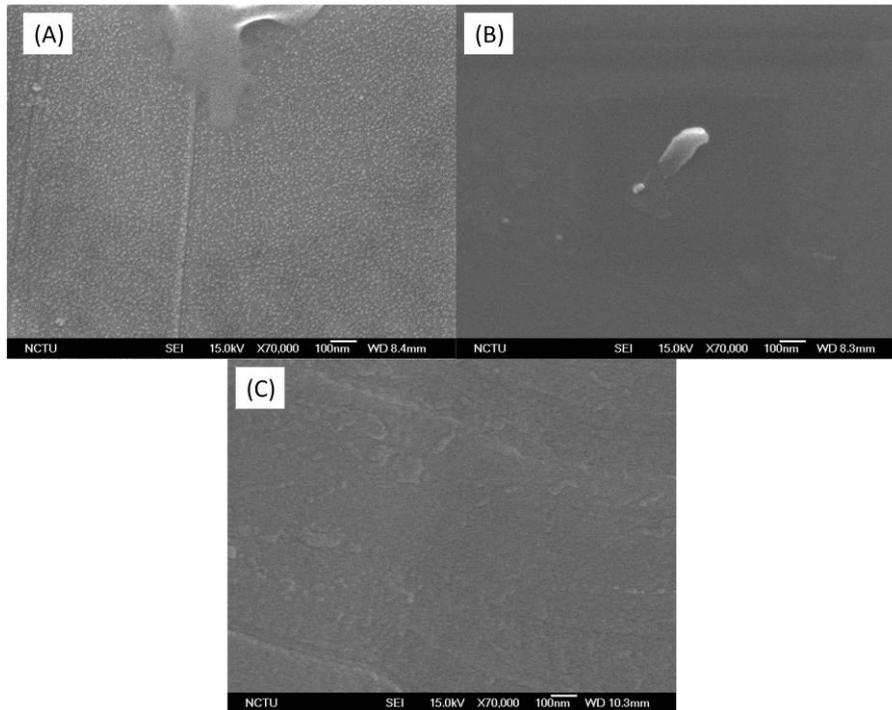


圖 4-2-4 TiO_2 含量皆為 1.67 wt% 不同聚亞醯胺系統之 SEM 圖

(A)PMDA/ODA (B)ODPA/ODA (C)ODPA/TPE-R

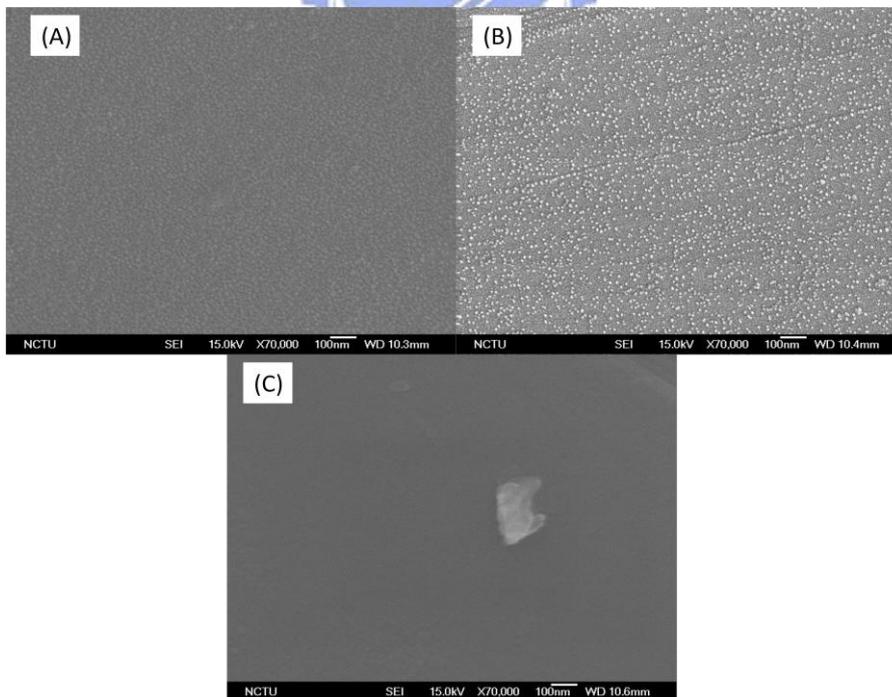


圖 4-2-5 TiO_2 含量皆為 3.35 wt% 不同聚亞醯胺系統之 SEM 圖

(A)PMDA/ODA (B)ODPA/ODA (C)ODPA/TPE-R

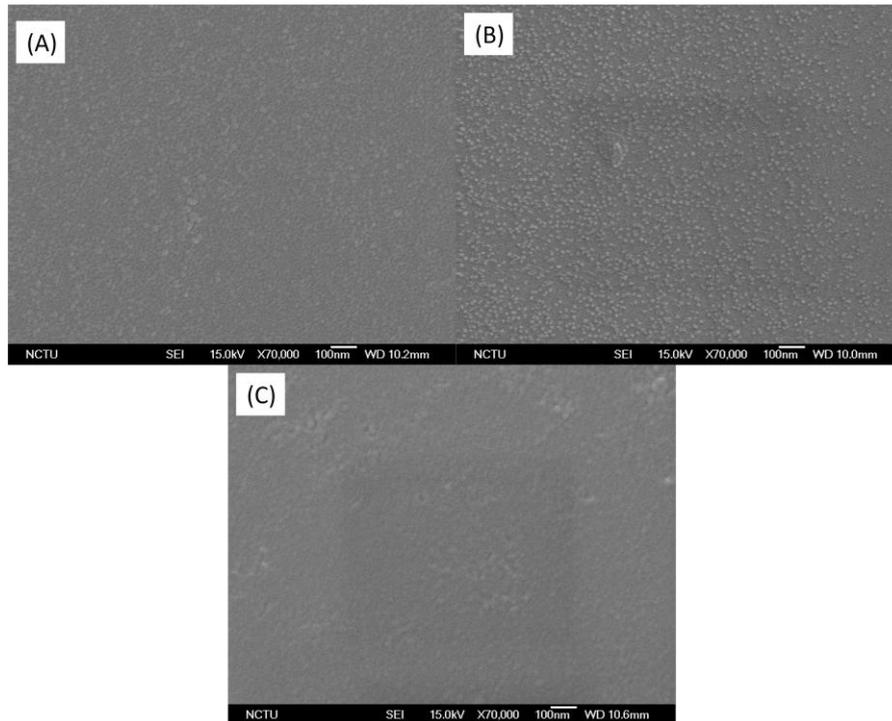


圖 4-2-6 TiO_2 含量皆為 5 wt% 不同聚亞醯胺系統之 SEM 圖

(A)PMDA/ODA (B)ODPA/ODA (C)ODPA/TPE-R



4-2-2、穿透式電子顯微鏡分析(TEM)

本實驗利用穿透式電子顯微鏡分析(TEM)來觀察聚亞醯胺二氧化鈦混成薄膜中 TiO_2 粒子之粒徑大小及分布情形，圖 4-2-7 為 PMDA/ODA 系統之 PI/ TiO_2 混成膜之 TEM 分析，其 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的添加量為 5 wt%。由圖 4-2-7 可以看出在 PMDA/ODA 系統中，其 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的添加量為 5 wt% 時，所形成的粒子大小大約為 10nm 左右，甚至更小，且分佈非常均勻。

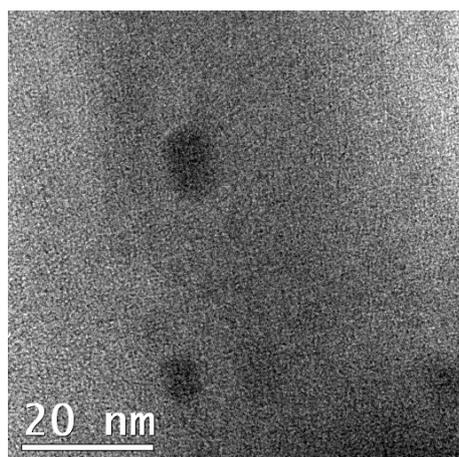


圖 4-2-7 PI(PMDA/ODA)/TiO₂ 5 wt%混成薄膜之 TEM 圖

圖 4-2-8 為三種不同聚亞醯胺結構之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 TEM 圖，Ti(OBu)₄ 的添加量為 5 wt%，其中只有 PMDA/ODA 系統中能清楚看到 TiO₂ 的分佈及粒子大小，另外 ODPA/ODA 系統及 ODPA/TPE-R 系統皆未有清楚拍到其 TiO₂ 粒子分佈及大小，由此判斷 ODPA/ODA 系統及 ODPA/TPE-R 內的 TiO₂ 粒子可能分佈非常均勻，且粒子尺寸很小，所以並沒有拍到清楚的粒子影像，但是我們可以從圖 4-2-9 的 EDX 的數據中看出，的確是有 TiO₂ 粒子的存在。

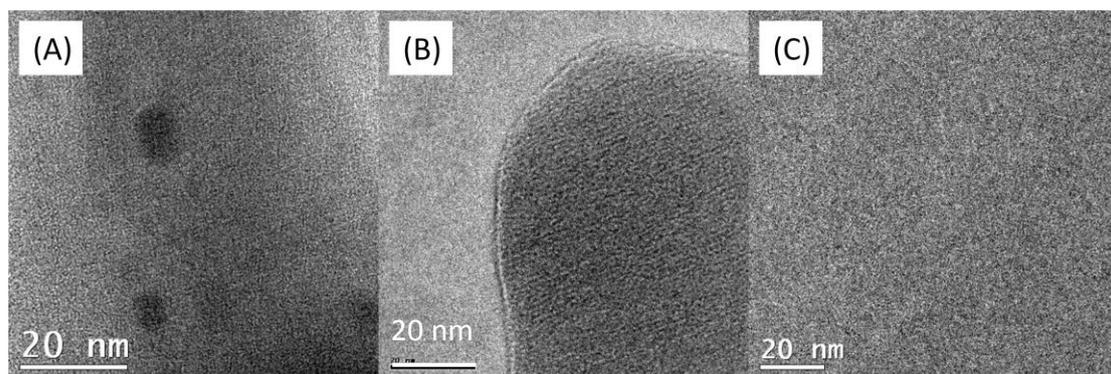


圖 4-2-8 PI/TiO₂ 5 wt%混成薄膜之 TEM 圖

(a)PMDA/ODA (b) ODPA/ODA (c)ODPA/TPE-R

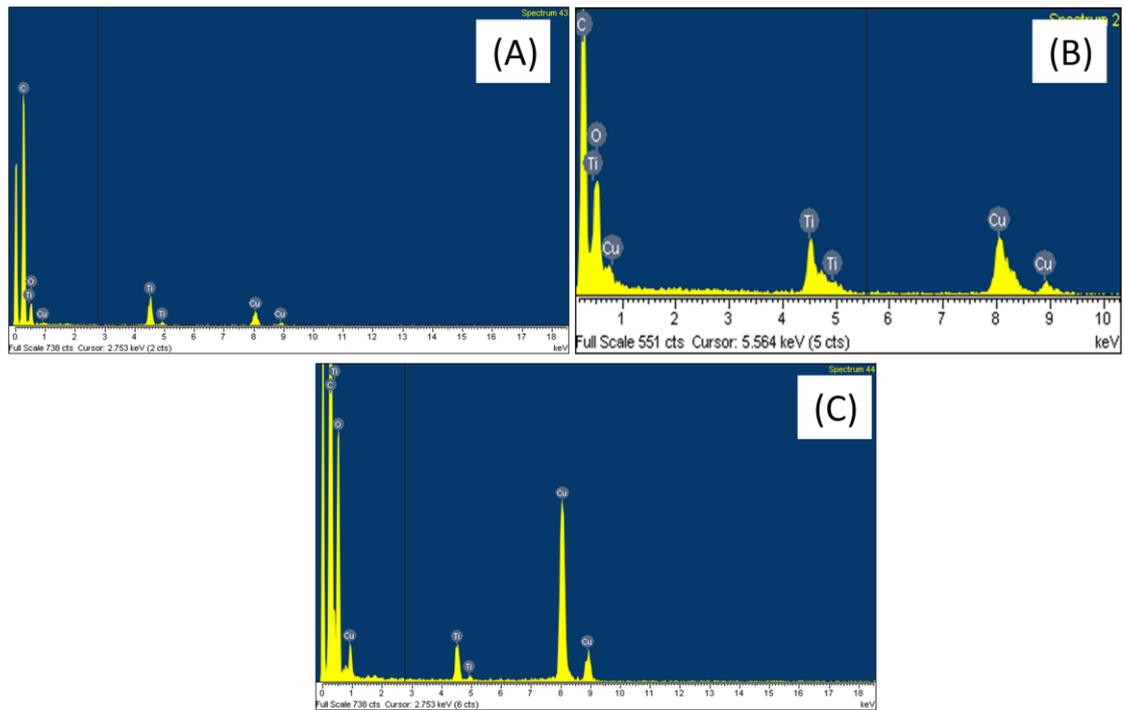


圖 4-2-9 PI/TiO₂ 5 wt%混成膜之 EDX 圖

(a)PMDA/ODA (b) ODPA/ODA (c)ODPA/TPE-R

4-2-3、熱重損失分析(TGA)

熱重分析是觀察在連續的加溫過程中，樣品重量與溫度間之相對變化量，可提供材料的熱裂解溫度(T_d)及重量變化資料。本實驗使用 TGA 對不同系統的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜做分析，來觀察隨著二氧化鈦含量的增加，PI/TiO₂ 奈米混成膜之熱裂解溫度，此時之熱裂解溫度定義點為其切線之交點(onset 點)，而 char yield 為到達 900 °C 時剩下的殘渣量，圖 4-2-10、圖 4-2-11 以及圖 4-2-12 分別為 PMDA/ODA、ODPA/ODA 以及 ODPA/TPE-R 不同系統的聚亞醯胺二氧化鈦奈米混成膜之 TGA 圖，其結果將整理於表 4-2-1 中。

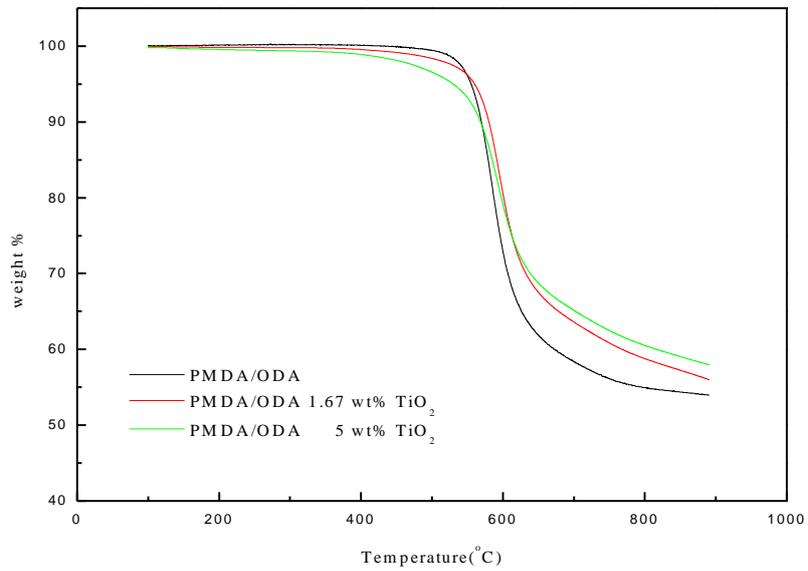


圖 4-2-10 PMDA/ODA 系統之 PI/TiO₂ 奈米混成膜之 TGA 圖

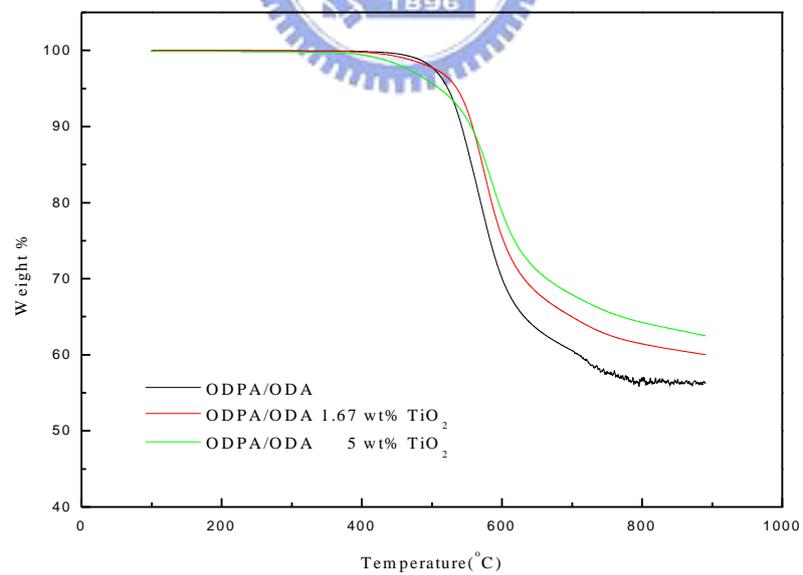


圖 4-2-11 ODPA/ODA 系統之 PI/TiO₂ 奈米混成膜之 TGA 圖

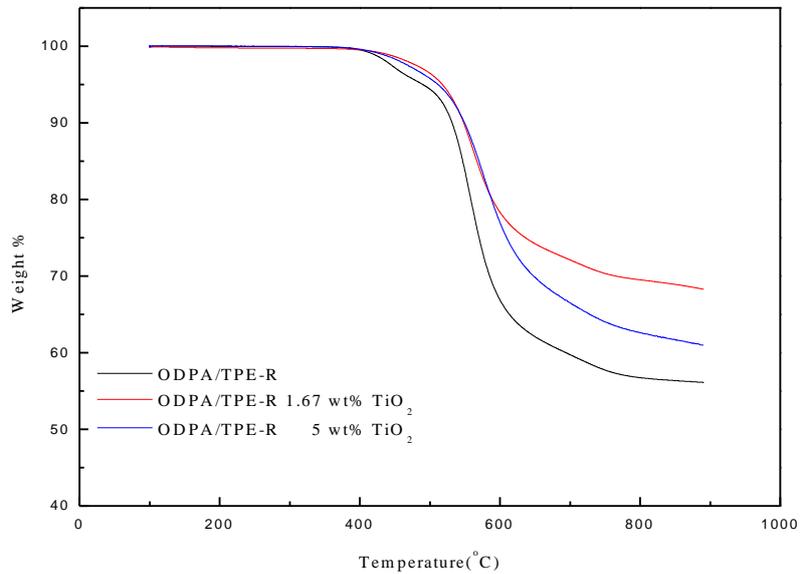


圖 4-2-12 ODPA/TPE-R 系統之 PI/TiO₂ 奈米混成膜之 TGA 圖

表 4-2-1 PI/TiO₂ 奈米混成膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量

TiO ₂ content	PMDA/ODA		ODPA/ODA		ODPA/TPE-R	
	T _d (°C)	Char Yield (%)	T _d (°C)	Char Yield (%)	T _d (°C)	Char Yield (%)
0 wt%	533	53.9	516	56.4	513	56.1
1.67 wt%	563	55.9	533	60	514	68.2
5 wt%	565	57.9	534	62.5	517	61

從表4-2-1中可明顯的看出，三種不同系統的PI/ TiO₂奈米混成膜之熱裂解溫度(T_d)，皆會因二氧化鈦含量的增加而隨之增加。當TiO₂含量增加至5 wt%時，在PMDA/ODA系統的PI/ TiO₂混成膜中，其T_d

由533 °C 提升至565 °C，增加了32 °C；於ODPA/ODA系統之PI/ TiO₂混成薄膜中，T_d由516 °C 增加至534 °C，提升了18 °C；而在ODPA/TPE-R系統的PI/ TiO₂混成膜中，T_d由513 °C 提升至517 °C，提高了4 °C。熱裂解溫度會隨著TiO₂含量的增加而提高，這可能是因為有機高分子被網狀結構的無機氧化物糾纏保護著，而使整個混成膜之熱裂解溫度可提高。

此外，碳渣殘餘量(Char yield)也隨著TiO₂含量的增加而增加，其主要是因為在900 °C 時，大部份的有機高分子早已裂解，少部份沒有形成交聯的無機氧化物亦被裂解，故剩下的殘餘量大部份為已形成交聯網狀的無機氧化物，因此在900 °C 時碳渣殘餘量會隨著無機氧化物的增加而增加。但由實驗得知，無添加二氧化鈦之聚亞醯胺在900 °C 時，碳渣殘餘量竟還有54 % 以上，其原因可能是因為在高溫下，樣品的表面會形成一層碳渣，即樣品被包附在碳渣裡面；而碳渣具有阻燃的效果，因此使得樣品不會在高溫下燃燒怠盡。

4-3、含矽氧烷雙胺單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備與分析

4-3-1、含矽氧烷雙胺單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之製備

經由前一部分的實驗中可以了解到，ODPA/TPE-R 聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜中，若加入較多的二氧化鈦，會造成薄膜的成膜性不佳或是易脆的性質，因此在此一部分實驗中選用 ODPA/TPE-R 這個系統，並多添加 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane 此一聚有矽氧烷之雙胺單體來當作增韌劑，由於 ODPA/TPE-R 這個系統中的兩種單體，反應性較先前的兩個系統來說比較差，所以在製作聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜時有因為反應性差而造成分子量太小，成膜性有問題，所以添加此一聚有矽氧烷之雙胺單體希望可以藉由提高其反應性來改善此一成膜問題。

表 4-3-1 為所有 ODPA/TPE-R 系列聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜的成膜性列表。

表 4-3-1 ODP/PA/TPE-R 系列 PI/TiO₂ 的成膜性列表

Polyimide			成 膜 性	Polyimide			成 膜 性
sample name	siloxane (mol.%)	TiO ₂ (wt%)		sample name	siloxane (mol.%)	TiO ₂ (wt%)	
OT1	0	0	x	OT12	0.25	5	o
OT2	0	3.35	x	OT13	0.5	1.67	x
OT3	0	6.7	x	OT14	0.5	3.35	x
OT4	0	1.67	x	OT15	0.5	5	x
OT5	0	5	x	OT16	0.75	1.67	o
OT6	0.25	0	x	OT17	0.75	3.35	o
OT7	0.5	0	x	OT18	0.75	5	o
OT8	0.75	0	x	OT19	1	1.67	o
OT9	1	0	x	OT20	1	3.35	o
OT10	0.25	1.67	x	OT21	1	5	o
OT11	0.25	3.35	x				

*x:不能成膜 ; o:可成膜

由表中可以看到，未添加 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane 的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜的成膜性相對來說為較差，隨著 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane 添加量的增加，其成膜性

也漸漸轉好，但是在本實驗中含有矽氧烷的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜在玻璃基板上成膜時，會與玻璃基板上的 Si-O 鍵結，導致含有矽氧烷的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜無法順利且平整的將膜從基本上取下，即使完整取下也因為用力過度導致膜變型無法進行許多需要大面積膜的量測，如 DMA 等，



4-3-2、傅式轉換紅外線光譜儀分析(FTIR)

含有矽氧烷的聚亞醯胺/二氧化鈦奈米混成膜，在 FTIR 的圖譜上，除了原本應該要有的聚亞醯胺典型吸收峰如下所示： 1778 cm^{-1} 或 1780 cm^{-1} ：芳香族 imide 的 C=O asymmetrical stretching 吸收峰。 1720 cm^{-1} ：芳香族 imide 的 C=O symmetrical stretching 吸收峰。 1380 cm^{-1} ：芳香族 imide 的 C-N stretching 吸收峰。

也會具有矽氧烷中的某些典型吸收峰如下所示： 1260 cm^{-1} ：Si-C stretching 吸收峰。 1028 cm^{-1} 與 1094 cm^{-1} ：Si-O stretching 吸收峰。

圖 4-3-1 以及圖 4-3-2 為含有相同比例的矽氧烷但添加不同比例 TiO_2 的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺混成膜之 FTIR 圖譜。由光譜圖中可清楚看出，經熱亞醯胺化後的 ODPA/TPE-R 系統之 PI/ TiO_2 混成薄膜，於 1780 、 1720 、 1380 cm^{-1} 有典型的聚亞醯胺特性吸收峰產生，其中 1780 cm^{-1} 為亞醯胺的 -C=O asymmetrical stretching 吸收峰； 1720 cm^{-1} 為亞醯胺的 -C=O symmetrical stretching 吸收峰； 1380 cm^{-1} 則為亞醯胺的 -C-N stretching 吸收峰。而聚醯胺酸於 1550 cm^{-1} 之 -CONH 上的 -N-H 主要特性吸收峰也明顯地消失，因此表示此部分實驗所使用的熱亞醯胺化之條件可使 PI/ TiO_2 混成膜達到亞醯胺化完全的效果。

而 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 象徵 TiO_2 的特徵吸收峰，會隨著 TiO_2 含量

增加，其特徵吸收峰會越明顯。但因為本實驗 TiO_2 所添加的重量百分比分別為 0 wt%、1.67 wt%、3.35 wt%、5 wt%、，其濃度並不高，因此無法很清楚地由實驗結果看出 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 之特徵吸收峰會隨著 TiO_2 的增加而越明顯。

Si-C 的吸收峰($\sim 1260\text{ cm}^{-1}$)與 aryl ether 的吸收峰範圍($1230\sim 1270\text{ cm}^{-1}$)相近，另外 Si-O 的吸收峰(1094 cm^{-1} 、 1028 cm^{-1})亦與芳香族的 C-H in-plane deformation vibration 吸收峰的範圍($1000\sim 1290\text{ cm}^{-1}$)相重疊，在光譜圖中不易看清楚。

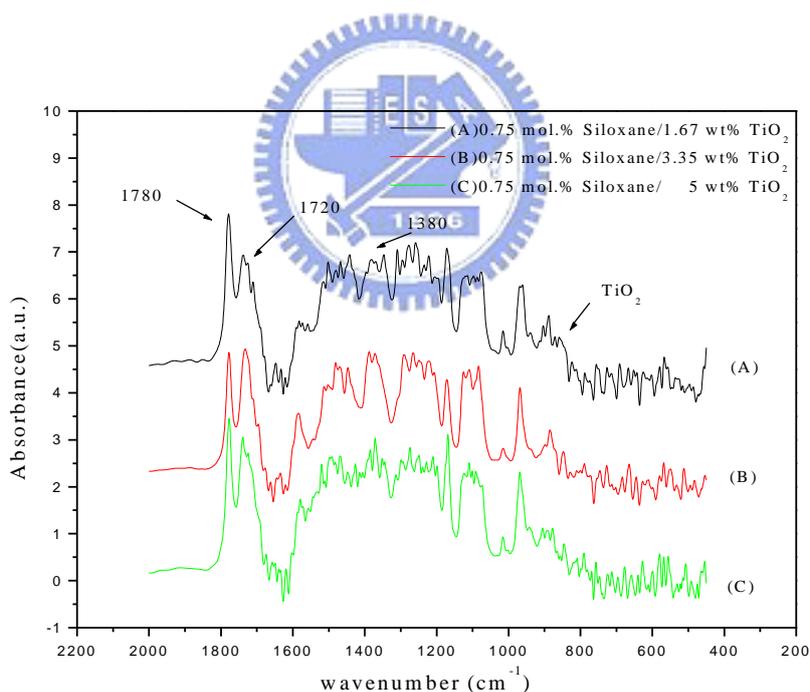


圖 4-3-1 含相同矽氧烷不同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 FTIR 光譜圖

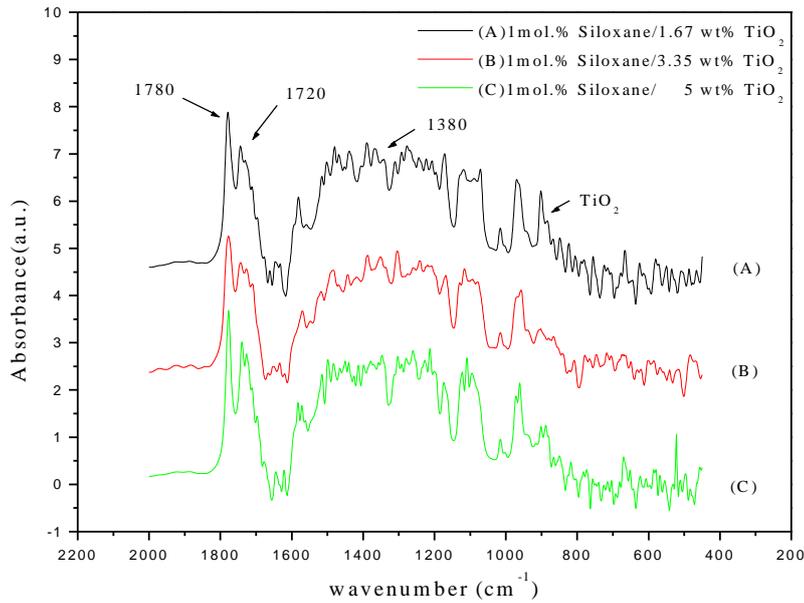


圖 4-3-2 含相同矽氧烷不同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 FTIR 光譜圖

圖 4-3-3、圖 4-3-4 以及圖 4-3-5 為含有相同比例 TiO_2 的但添加不同比例矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之 FTIR 圖譜。但因為本實驗 TiO_2 所添加的重量百分比分別為 0 wt%、1.67 wt%、3.35 wt%、5 wt%、，其濃度並不高，因此無法很清楚地由實驗結果看出 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 之特徵吸收峰會隨著 TiO_2 的增加而越明顯。

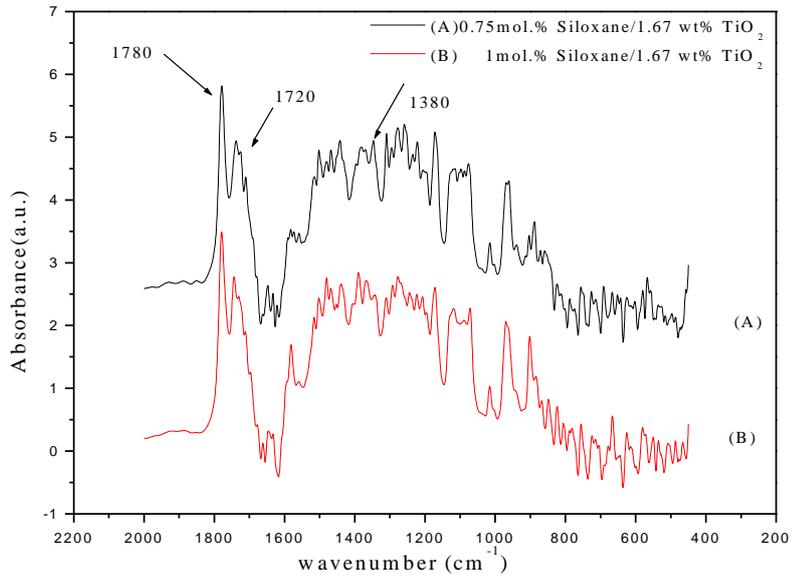


圖 4-3-3 含不同矽氧烷相同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 FTIR 光譜圖

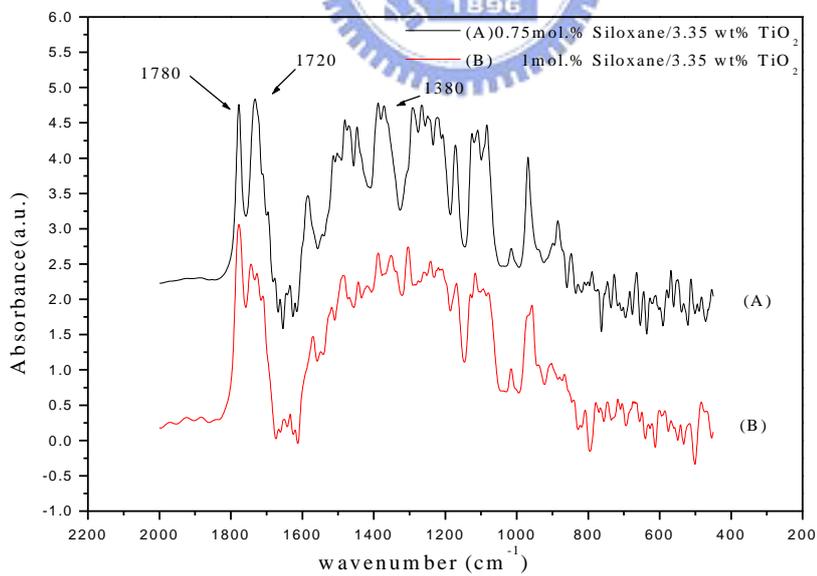


圖 4-3-4 含不同矽氧烷相同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 FTIR 光譜圖

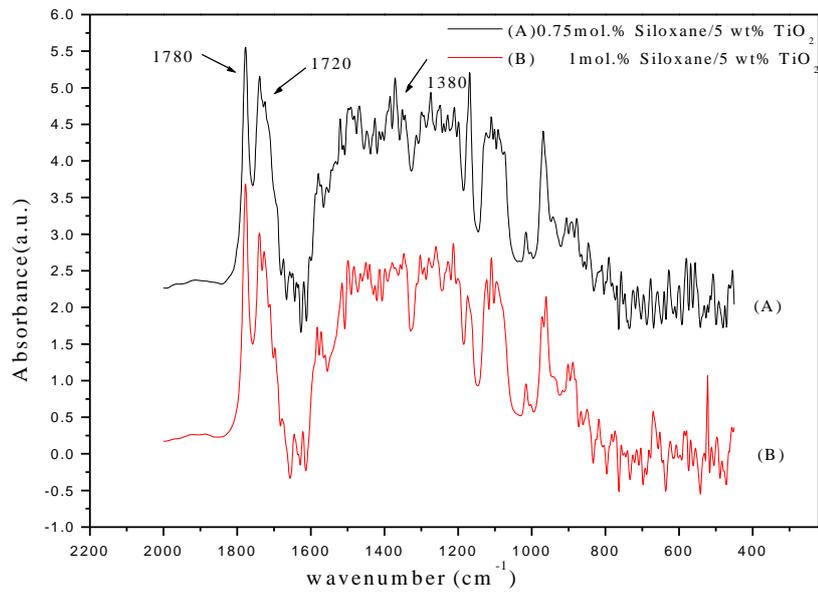


圖 4-3-5 含不同矽氧烷相同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 FTIR 光譜圖



4-4、含矽氧烷雙胺單體之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之性質分析

4-4-1、場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

圖 4-4-1、圖 4-4-2 及圖 4-4-3 分別為含有相同比例 TiO_2 的但添加不同比例矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之場發射電子顯微鏡分析(FE-SEM)其放大倍率皆為七萬倍，本研究此部分也就是探討對於添加不同比例的矽氧烷，其二氧化鈦奈米粒子在聚亞醯胺膜中的分佈狀況。

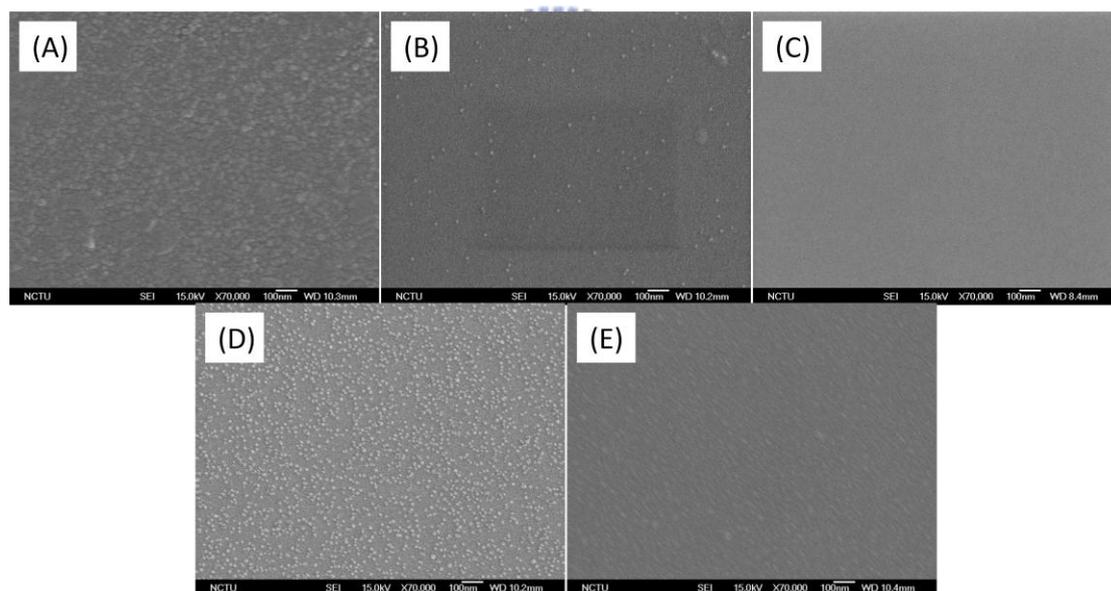


圖 4-4-1 含不同矽氧烷相同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 SEM 圖

TiO_2 1.67 wt%:Siloxane (A)0mol.% (B)0.25mol.% (C)0.5mol.%

(D)0.75mol.% (E)1mol.%

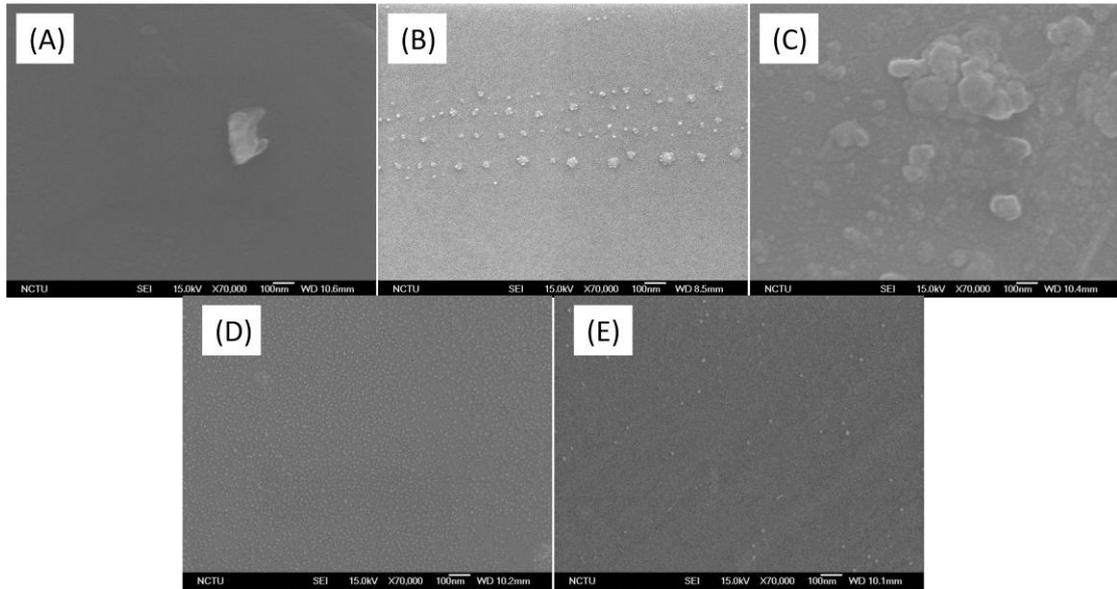


圖 4-4-2 含不同矽氧烷相同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成膜之 SEM 圖

TiO_2 3.35 wt%:Siloxane (A)0mol.% (B)0.25mol.% (C)0.5mol.%

(D)0.75mol.% (E)1mol.%

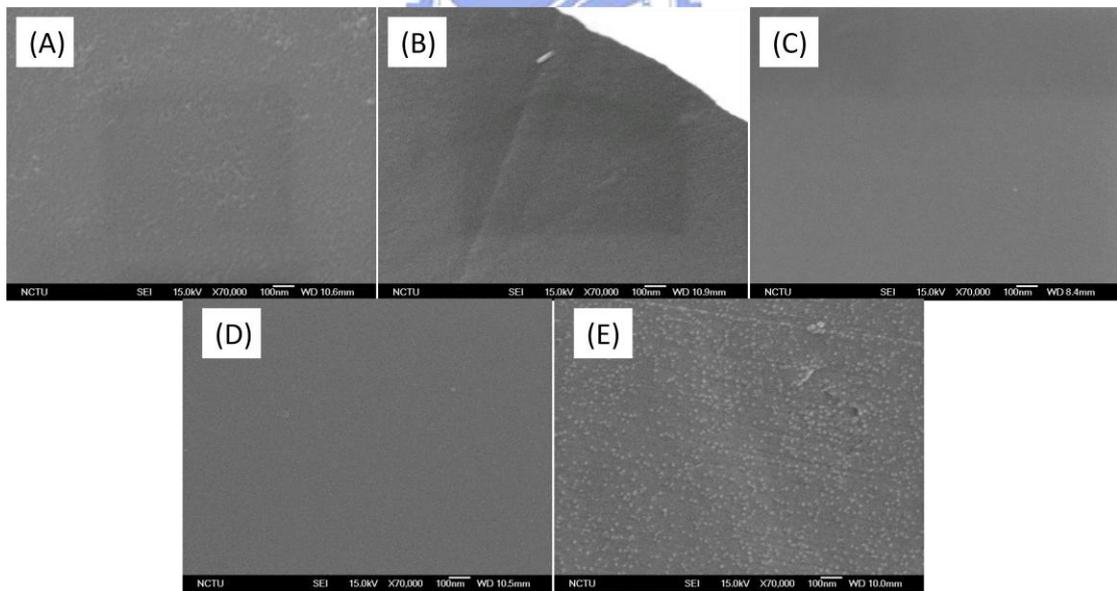


圖 4-4-3 含不同矽氧烷相同 TiO_2 之 PI/ TiO_2 混成薄膜之 SEM 圖

TiO_2 5 wt%:Siloxane (A)0mol.% (B)0.25mol.% (C)0.5mol.%

(D)0.75mol.% (E)1mol.%

由圖 4-4-1、圖 4-4-2 及圖 4-4-3 可觀察到，當金屬烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 添加量為 1.67 wt% 矽氧烷含量為 0mol.% 時，其所產生的 TiO_2 粒子之平均大小為 20nm 以下，隨著矽氧烷添加量增加到 1% 時，所產生的 TiO_2 粒子大小並沒有太大改變。且可以明顯的看出，當矽氧烷含量增加時，其 TiO_2 在表面分部有大幅減少的趨勢，使得其含有相同比例 TiO_2 的但添加不同比例矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜的表面有隨著矽氧烷含量的增加有逐漸趨於平整及光滑的趨勢，此一結果證明，添加 1,3-bis(3-aminopropyl)

tetramethyldisiloxane 對於 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜的表面有其效果。



圖 4-4-4 及圖 4-4-5 分別為含有相同比例的矽氧烷但添加不同比例 TiO_2 的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之場發射電子顯微鏡分析(FE-SEM)其放大倍率皆為七萬倍，本研究此部分也就是探討對於添加不同比例的 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ，其二氧化鈦奈米粒子在聚亞醯胺膜中的分佈以及其表面的粗糙度狀況。

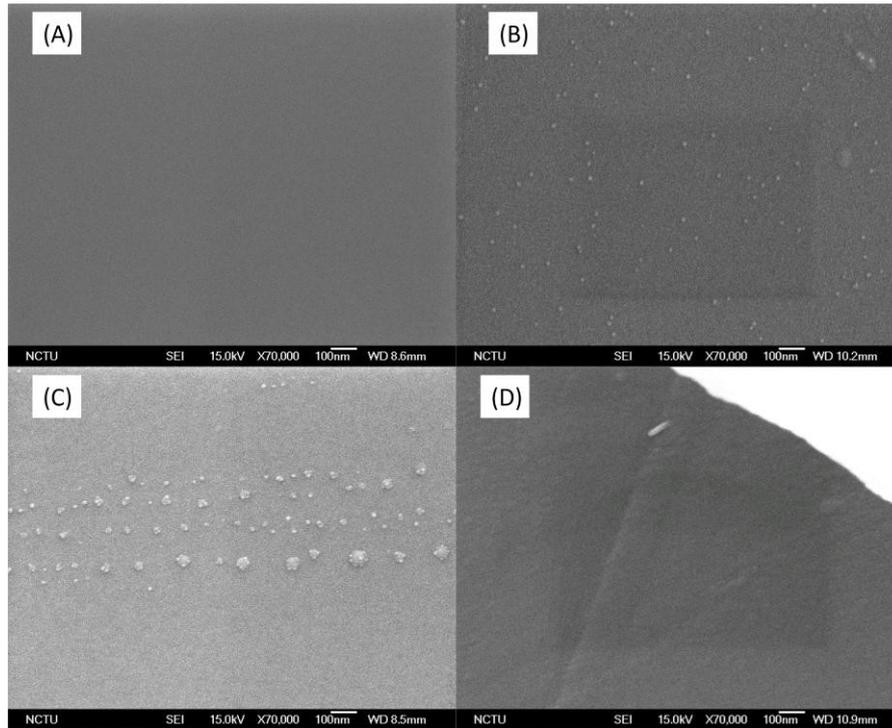


圖 4-4-4 含相同矽氧烷不同 TiO₂ 之 PI/TiO₂ 混成膜之 SEM 圖

Siloxane 0.25mol.% TiO₂: (A)0 wt% (B)1.67 wt% (C)3.35wt% (D)5wt%

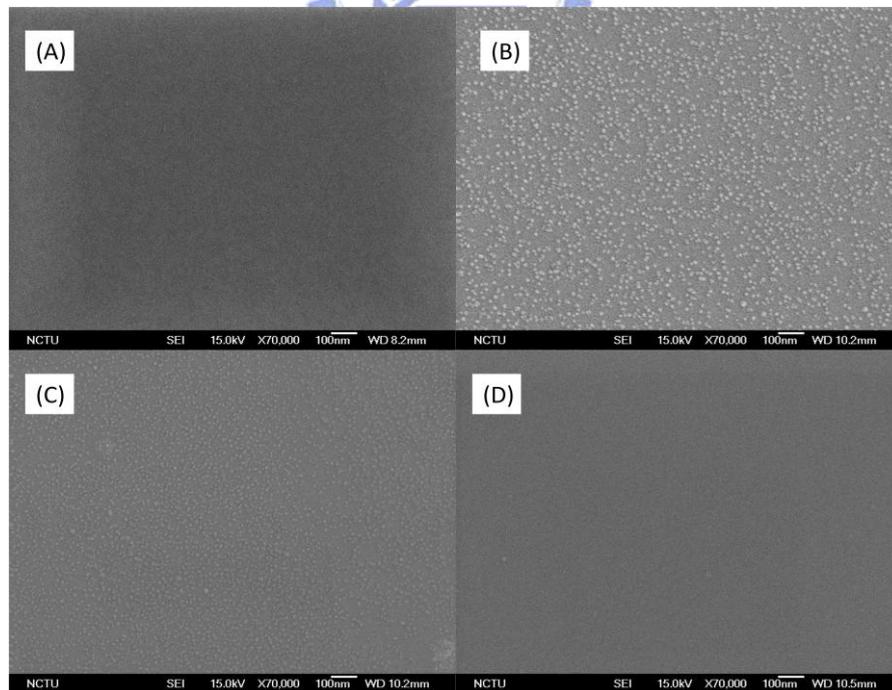


圖 4-4-5 含相同矽氧烷不同 TiO₂ 之 PI/TiO₂ 混成薄膜之 SEM 圖

Siloxane 0.75mol.% TiO₂: (A)0wt% (B)1.67wt% (C)3.35wt% (D)5wt%

由圖 4-4-4 及圖 4-4-5 可觀察到，當矽氧烷含量為 0.25mol.% 金屬烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 添加量為 1.67wt% 時，其所產生的 TiO_2 粒子之平均大小為 20nm 以下，隨著 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 添加量增加到 5wt% 時，所產生的 TiO_2 粒子大小並沒有太大改變。且可以明顯的看出，當 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 矽氧烷含量增加時，其 TiO_2 在表面分部有大幅增加的趨勢，使得其含有相同比例矽氧烷的但添加不同比例 TiO_2 的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜的表面有隨著 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 含量的增加有逐漸趨向粗糙的趨勢，這部分也跟前面未含有矽氧烷之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜的實驗結果相符合。



4-4-2、熱重損失分析(TGA)

圖 4-4-6、圖 4-4-7 以及圖 4-4-8 分別為含有相同比例 TiO_2 的但添加不同比例矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜之 TGA 圖，圖 4-4-9、圖 4-4-10、圖 4-4-11 以及圖 4-4-12 分別為含有相同比例矽氧烷的但添加不同比例 TiO_2 的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之 TGA 圖，其結果將整理於表 4-4-1 中。

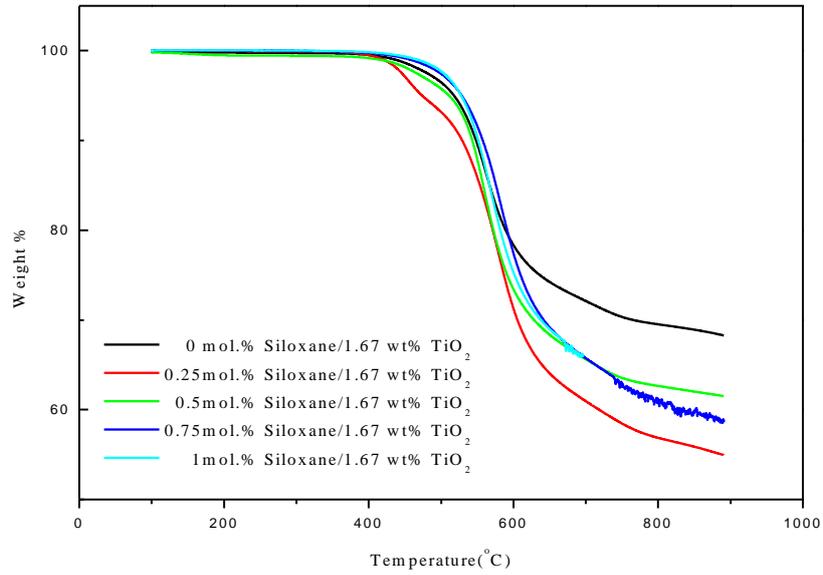


圖 4-4-6 含相同 TiO₂ 不同矽氧烷之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

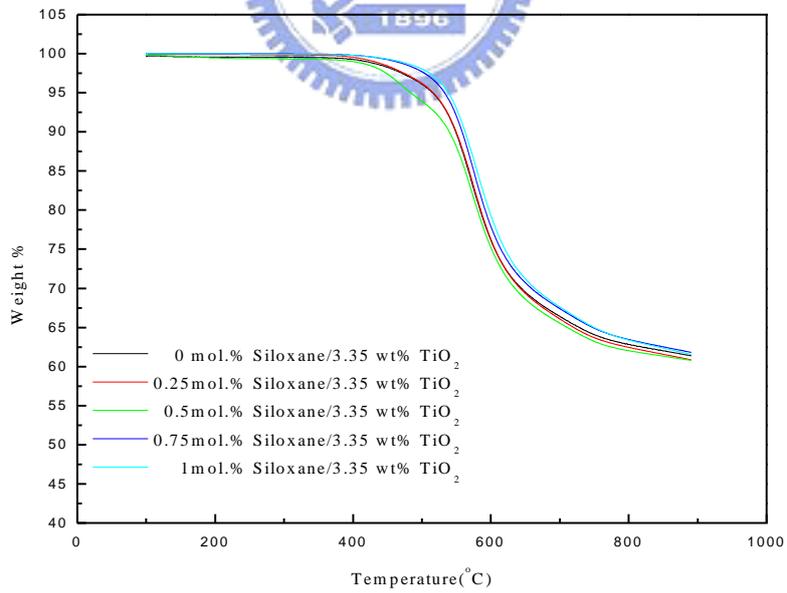


圖 4-4-7 含相同 TiO₂ 不同矽氧烷之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

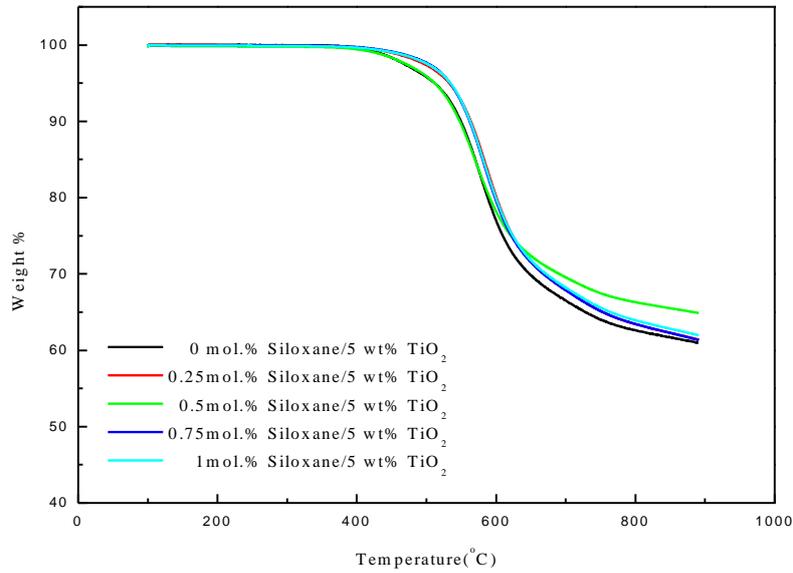


圖 4-4-8 含相同 TiO₂ 不同矽氧烷之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

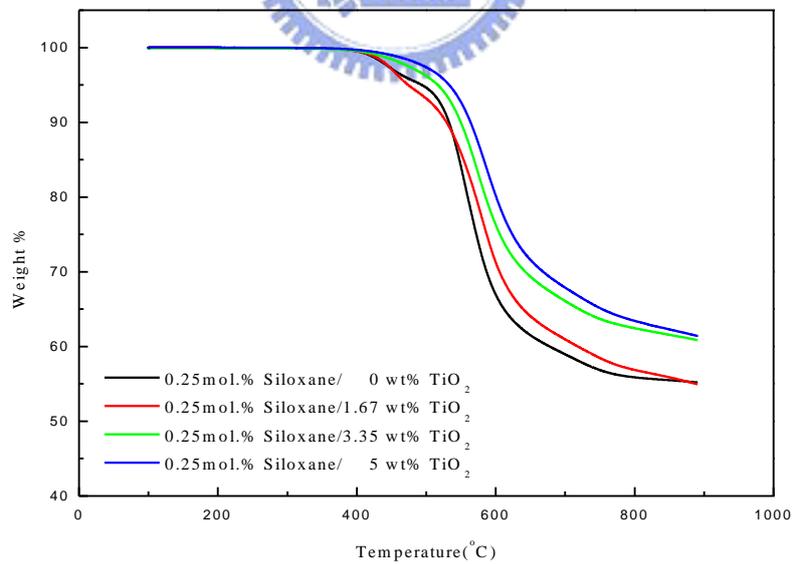


圖 4-4-9 含相同矽氧烷不同 TiO₂ 之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

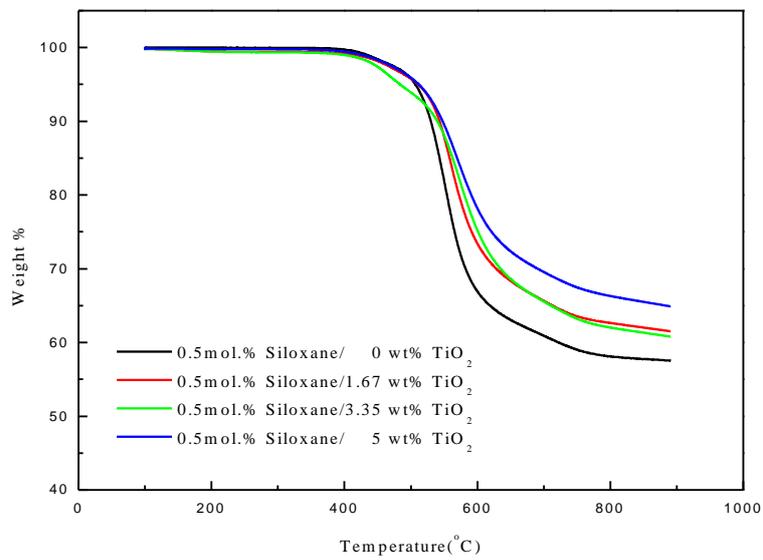


圖 4-4-10 含相同矽氧烷不同 TiO₂ 之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

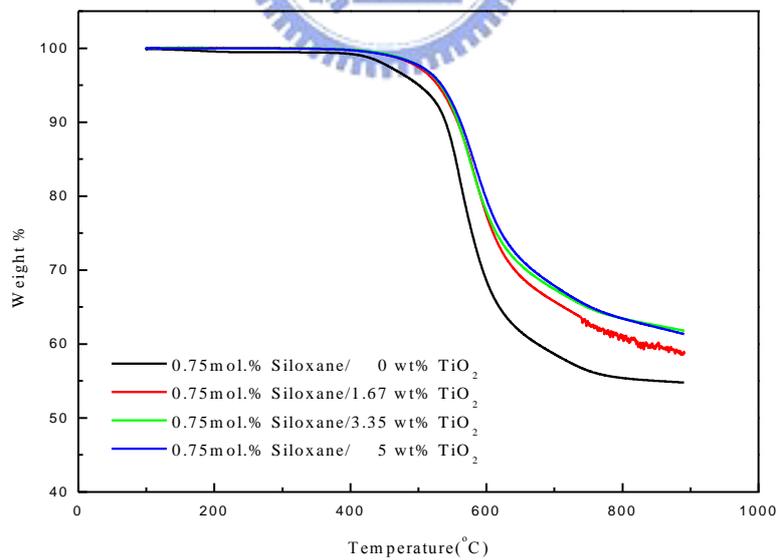


圖 4-4-11 含相同矽氧烷不同 TiO₂ 之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

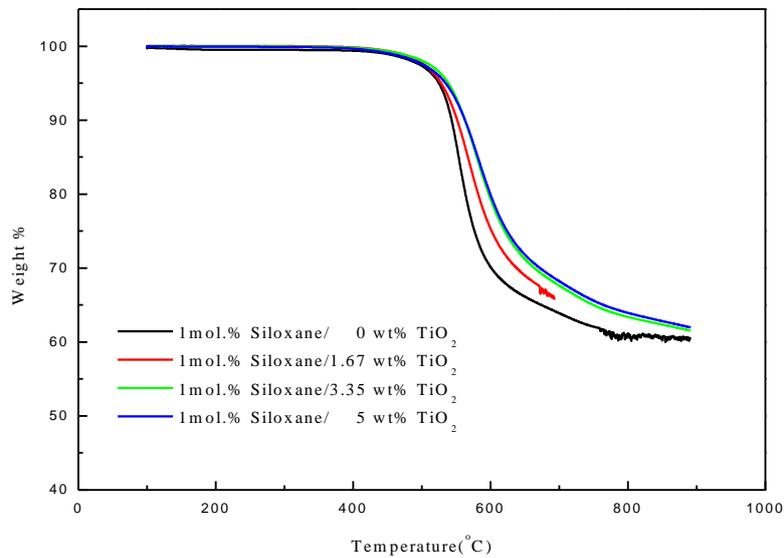


圖 4-4-12 含相同矽氧烷不同 TiO₂ 之 PI/TiO₂ 混成膜之 TGA 圖

表 4-4-1 PI/TiO₂ 奈米混成膜之熱裂解溫度及碳渣殘餘量

TiO ₂ content	Siloxane 0mol.%		Siloxane 0.25mol.%		Siloxane 0.5mol.%		Siloxane 0.75mol.%		Siloxane 1mol.%	
	Td	Char	Td	Char	Td	Char	Td	Char	Td	Char
	°C	Yield (%)	°C	Yield (%)	°C	Yield (%)	°C	Yield (%)	°C	Yield (%)
0 wt%	513	56.1	512	55.2	511	57.5	521	54.8	524	50.5
1.67wt%	513	68.3	513	55	513	61.5	525	58.8	527	56.2
3.35wt%	515	61.4	519	60.8	515	60.8	527	61.8	530	61.5
5 wt%	517	61	532	61.4	515	64.9	530	61.3	533	61.9

從表4-4-1中可明顯的看出，含有相同比例矽氧烷的但添加不同比例TiO₂的ODPA/TPE-R系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之熱裂解溫度(Td)，皆會因二氧化鈦含量的增加而隨之增加。當TiO₂由含量

0wt%增加至5 wt%時，在矽氧烷添加量為0mol.%，其 T_d 由513 °C提升至517 °C，提高了4 °C在矽氧烷添加量為0.25mol.%，其 T_d 由512 °C提升至532 °C，提高了20 °C；在矽氧烷添加量為0.5mol.%，其 T_d 由511°C提升至515 °C，提高了4 °C，在矽氧烷添加量為0.75mol.%，其 T_d 由521 °C提升至530°C，提高了9 °C，在矽氧烷添加量為1mol.%，其 T_d 由524°C提升至533 °C，提高了9 °C。熱裂解溫度會隨著 TiO_2 含量的增加而提高，這可能是因為有機高分子被網狀結構的無機氧化物糾纏保護著，而使整個混成薄膜之熱裂解溫度可提高。此外，碳渣殘餘量(Char yield)也隨著 TiO_2 含量的增加而增加。



含有相同比例 TiO_2 的但添加不同比例矽氧烷的ODPA/TPE-R系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜之熱裂解溫度(T_d)，皆會因矽氧烷含量的增加而隨之增加。當矽氧烷由含量0mol.%增加至1mol.%時，在二氧化鈦添加量為0wt%，其 T_d 由513 °C提升至524 °C，提高了11 °C，在二氧化鈦添加量為1.67wt%，其 T_d 由513 °C提升至527 °C，提高了14 °C；在二氧化鈦添加量為3.35wt%，其 T_d 由515°C提升至530 °C，提高了15 °C，在二氧化鈦添加量為5wt%，其 T_d 由517 °C提升至533°C。熱裂解溫度會隨著矽氧烷含量的增加而提高，這可能是因為矽氧烷內中含有Si-O鍵以及含有矽等無機原子的關係，而使整個混成膜之熱裂解溫度可提高。此外，碳渣殘餘量(Char yield)則是沒有太多明顯的變化，

原因也可能是因為在本實驗中的矽氧烷添加量不多的關係。

4-4-3、X 光光電子儀表面化學元素分析(XPS)

圖 4-4-13、圖 4-4-14 以及圖 4-4-15 為含有相同比例 TiO_2 的但添加不同比例矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜，在圖中我們可以觀測到 C 1s、N 1s、O 1s、Ti 2p 以及 Si 2p 等的 binding energies，而尤其 XPS 的觀測縱深為從表面開始向下大約 10nm 左右，因較能看出其元素表面的分佈，在圖 4-4-13、圖 4-4-14 以及圖 4-4-15 中可以發現，當矽氧烷含量增加時，並未觀察到 Si 的訊號有增強的趨勢，可能是矽氧烷雙胺單體在含矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜的高分子鏈中並未分布的很均勻，而且觀測表面範圍也較小，較不能做整面的定量分析。

圖 4-4-15、圖 4-4-16 以及圖 4-4-17 為含有相同比例的矽氧烷但添加不同比例 TiO_2 的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成膜，在圖中我們可以觀測到 C 1s、N 1s、O 1s、Ti 2p 以及 Si 2p 等的 binding energies，在圖 4-4-15、圖 4-4-16 以及圖 4-4-17 中可以發現，當 TiO_2 含量增加時，並未觀察到 Ti 的訊號有增強的趨勢，可能是 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 在含矽氧烷的 ODPA/TPE-R 系統之聚亞醯胺/二氧化鈦混成薄膜的高分子鏈中並未分布的很均勻或是比較存在於膜內部而非表面附近，而且觀測表面範圍也較小，較不能做整面的定量分析。

表 4-4-2 是相同矽氧烷含量但是不同二氧化鈦含量的 XPS 表面 Ti 元素含量分析表，由表中所列我們可以發現，隨著二氧化鈦的含量增加，其表面 Ti 元素的含量則是漸漸減少，推測是因為隨著二氧化鈦含量增加，其二氧化鈦粒子大小也會增加，因此二氧化鈦粒子便被限制在聚合物膜內部，而較不會出現在表面。

而表 4-4-3 是不同矽氧烷含量相同二氧化鈦含量的 XPS 表面 Ti 元素含量分析表，由表中所列我們可以發現，隨著矽氧烷含量的增加，並未發現有其明顯的趨勢，其推斷有可能是類似高斯曲線的趨勢，但是由於缺少其中矽氧烷含量 0.5mol.% 的數據，所以無法判定其趨勢狀況為類似高斯曲線，或是矽氧烷含量為 0.75mol.% 的實驗數據點為誤差值，此一部份需做進一步的 XPS 檢測來確認。

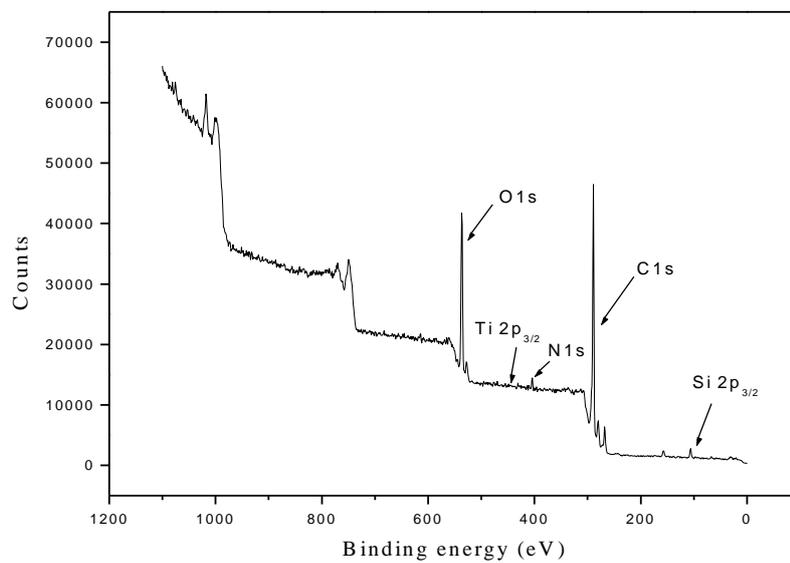


圖 4-4-13 siloxane 0.25mol.% TiO_2 5wt%之 PI/ TiO_2 混成膜之 XPS 圖

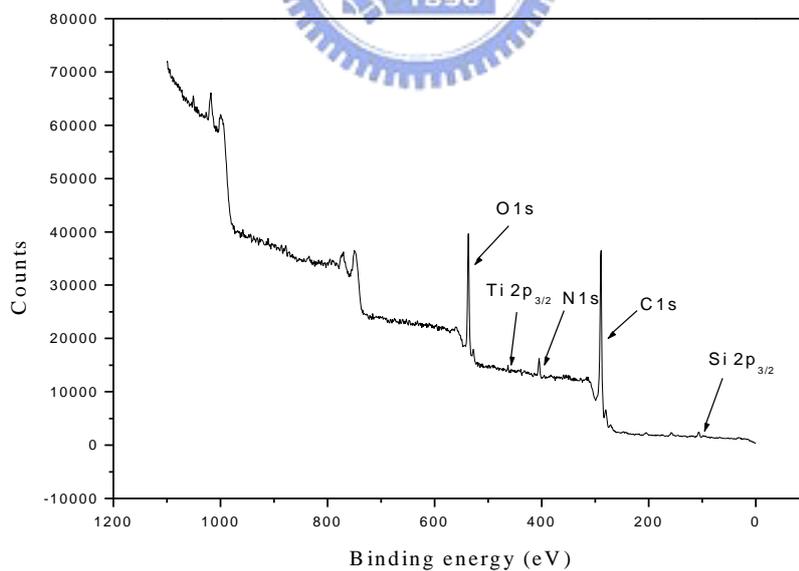


圖 4-4-14 siloxane 0.75mol.% TiO_2 5wt%之 PI/ TiO_2 混成膜之 XPS 圖

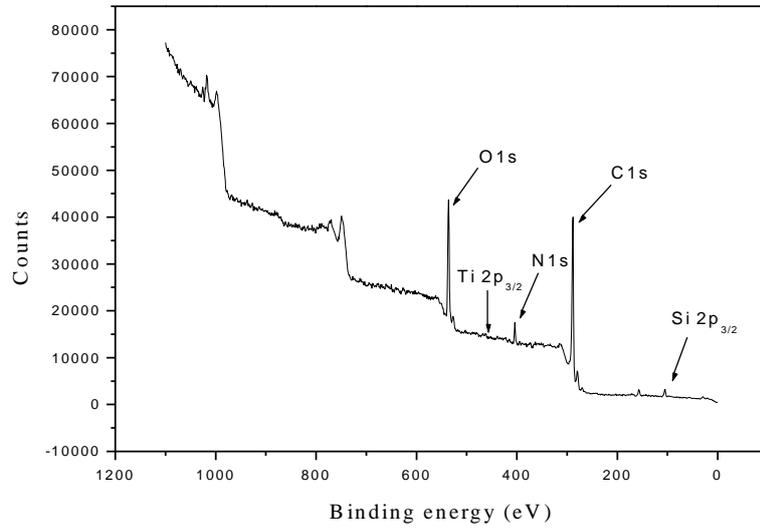


圖 4-4-15 siloxane 1mol.% TiO₂ 5wt%之 PI/TiO₂ 混成膜之 XPS 圖

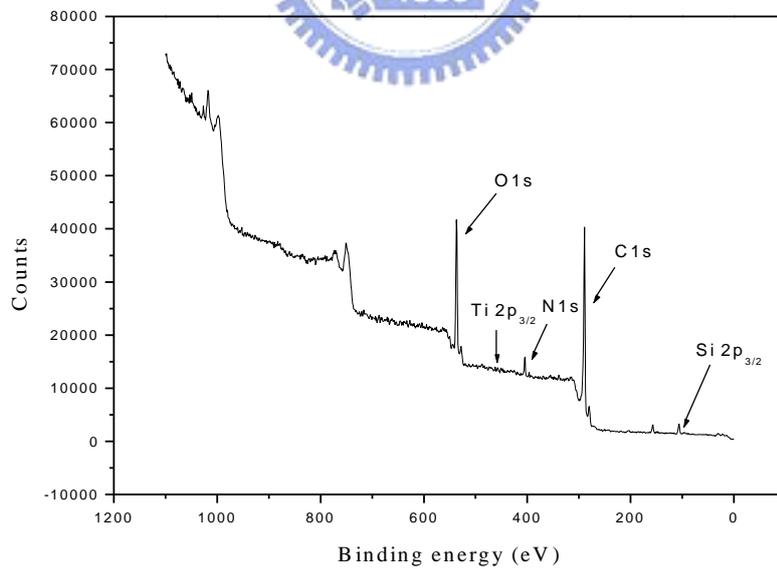


圖 4-4-16 siloxane 1mol.% TiO₂ 1.67wt%之 PI/TiO₂ 混成膜之 XPS 圖

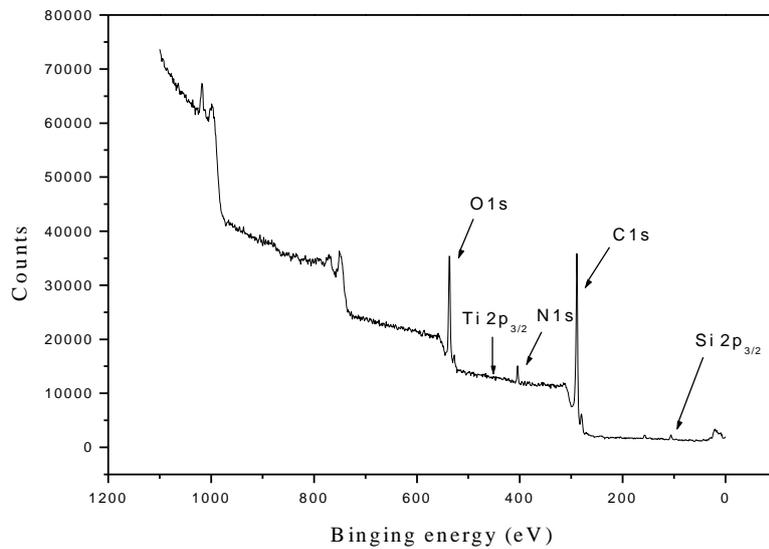


圖 4-4-17 siloxane 1mol.% TiO_2 3.35wt%之 PI/ TiO_2 混成膜之 XPS 圖

表 4-4-2 同矽氧烷不同二氧化鈦比例之 XPS Ti 元素量表

sample name	siloxane mol.%	TiO_2 wt%	Ti At.%
OT19	1	1.67	0.09
OT20	1	3.35	0.04
OT21	1	5	0

表 4-4-3 不同矽氧烷相同二氧化鈦比例之 XPS Ti 元素量表

sample name	siloxane mol.%	TiO_2 wt%	Ti At.%
OT12	0.25	5	0
OT18	0.75	5	0.36
OT21	1	5	0

第五章

結論

本研究第一部分利用乙醯丙酮(Acetylacetone)作為無機氧化物 TiO_2 前驅體 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 之螯合劑，藉由鈦烷氧化物與乙醯丙酮形成錯合物，來降低鈦烷氧化物之水解縮合速率，以達到均勻分散的效果。並利用溶膠-凝膠法，將 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 前驅物混摻於聚醯胺酸中，隨後在高溫下進行環化反應形成聚亞醯胺，並同時進行無機溶膠-凝膠反應，在聚亞醯胺中生成奈米無機二氧化鈦。

在SEM及TEM觀察下，本研究所製備之三種不同結構的聚亞醯胺混成膜系統中，確實可以達到均勻分散且控制其二氧化鈦粒子大小的目的，而在高分子鏈較為硬的系統PMDA/ODA的系統中，能形成相較於其他兩系統較小的二氧化鈦粒子，而在高分子鏈較軟的ODPA/TPE-R的系統中則是較能改善其表面的成分組成，再綜觀其他性質分析，也因為加入二氧化鈦奈米粒子而有所提升。

第二部分的實驗中，在ODPA/TPE-R這個系統，並多添加1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane此一聚有矽氧烷之雙胺單體來當作增韌劑，而在此部分的成膜性列表中，可以發現到在固含量為15%的時候，此系統本來無法成膜，在加入此一含有矽氧烷之雙胺

單體，確實有幫助其成膜性變好，而隨著矽氧烷雙胺單體量的增加，，即使是二氧化鈦添加量達到5%時，其二氧化鈦粒子的奈米混成膜，，仍可以保有好的成膜性。

在SEM及XPS的觀測下可以發現，此一系列的聚亞醯胺奈米混成薄膜，加入含有矽氧烷之雙胺單體，對於其表元素組成的也有所顯著的改善，而由TGA的分析中觀察其熱性質也有因為添加此1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane單體而有所提升。



第六章

參考文獻

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

Applications, Maecel Dekker, New York, P.7, **1996**。

- 【16】 蔡美慧，聚亞醯胺/苯取代矽石混成奈米材料的製備和特性研究，
國立交通大學，博士論文，**2001**。
- 【17】 廖建勳，塑膠資訊，17，**1998**。
- 【18】 廖建勳，塑膠資訊，22，**1998**。
- 【19】 郭文法，工業材料，125，**1997**。
- 【20】 H. Gleiter, Progree in Mater. Sci., 33, P.233, **1989**。
- 【21】 廖建勳，工業材料，125，**1997**。
- 【22】 蔡宗燕，化工資訊，2，**1998**。
- 【23】 G.R. Brubaker, Corrosion Chemistry, **1979**。
- 【24】 Y. Wang, N. Herron, Solid State Commun., 77, **1991**。
- 【25】 S.P. Armes, S. Gottesfeld, and J.G. Berry, Polymer, 32, **1991**。
- 【26】 S.K. Kobayashi, T. Saegusa, Chem., 64, P.1, **1992**。
- 【27】 M. Nandi et al., Chem. Mater., 3, P.201, **1991**。
- 【28】 N. Yoda, H.J. Hiramoto, Macromol. Sci. Chem., 3, P.1641, **1984**。
- 【29】 H.F. Mark et al., In Encyclopedia of Polymer Science and
Engineering, Maecel Dekker, New York, P.364, **1987**。
- 【30】 M.T. Bogert, R.R. Renshaw, J. Am. Chem. Soc., 30, P.1140, **1908**。

- 【31】 W.M. Edwards, I.M. Robinson, U.S. Pat., 2710853, **1955** ; U.S. Pat., 2712543, **1955** 。
- 【32】 金進興, 聚亞醯胺與電子構裝, 工業材料, 114期, P.118, **1996** 。
- 【33】 A.Y. Ardashnikov, I.Y. Kardash, and A.N. Pravednikov, Polym. Sci.USSR, 13, P.2092, **1971** 。
- 【34】 李東霖, 耐高溫ITO/聚亞醯胺透明塑膠基板的製備, 國立成功大學, 碩士論文, **2005** 。
- 【35】 C.E. Sroog et al., J. Polym. Sci. Part A, 3, P.1373, **1965** 。
- 【36】 M.K. Ghosh, K.L. Mittal, Polyimides : Fundamentals and Applications, Maecel Dekker, New York, P.15, **1996** 。
- 【37】 Y.J. Kim et al., Macromolecules, 26, P.1344, **1993** 。
- 【38】 V.M. Svetlichnyi et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR (Eng. Transl.), 237, P.63, **1977** 。
- 【39】 王淑慧, LiMn₂O₄/聚亞醯胺混成膜之製備及其特性研究, 國立交通大學, 碩士論文, **2001** 。
- 【40】 G.M. Bower, L.W. Frost, J. Polym. Sci. Part A, 1, P.3135, **1963** 。
- 【41】 D. Wilson, H.D. Stenzenberger, and P.M. Hergenrother, Polyimides, Blackie, Glasgow, **1990** 。

- 【42】 W. Volksen, *Advances in Polymer Science*, 117, P.112, **1993**。
- 【43】 陳良湘, PI-doping Ta₂O₅複合薄膜介電層之合成與物理性質之分析及有機薄膜電晶體元件製作, 國立交通大學, 碩士論文, **2005**。
- 【44】 G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw, *Macromolecules*, 27, P.3642, **1994**。
- 【45】 C. Auman et al., *Polymer*, 36, P.651, **1995**。
- 【46】 A.K. St. Clair, U.S. Pat., 5338826, **1994**。
- 【47】 林金雀, 聚醯亞胺薄膜全球市場及應用現況, *化工資訊*, 13, P.58, **1999**
- 【48】 林金雀, 聚醯亞胺樹脂在電子產業之應用, *化工資訊*, 13, P.29, **1999**。
- 【49】 J. S. Shim, W. Lee, J. Jang, *Polym. Bull.*, 25, P699, **1991**
- 【50】 H. Dislich, *Ber. Glastechn.*, 1, P.44, **1971**。
- 【51】 T. Saequsa, *J. Macromol. Sci. Chem. Part A*, 28, P.817, **1991**。
- 【52】 L.L. Beecroft, N.A. Johnen, and C.K. Ober, *Polym. Advan. Tech.*, 8, P.289, **1997**。
- 【53】 馬振基, 奈米材料科技原理與應用, Chapter 4, P.4-80。
- 【54】 C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Chapter 3。

- 【55】 D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Guar, Metal alkoxides, Academic London, **1978**。
- 【56】 F. Ribot, P. Toledano, and C. Sanchez, Chem. Mater., 3, P.759, **1991**。
- 【57】 D.C. Bradley, R. Gaze, and W. Wadlaw, J. Chem. Soc., P.721, **1955**。
- 【58】 S. Minami, Tishino, Technol. Rept. Osaka. Univ, 3, P.357, **1953**。
- 【59】 M. Guglielmi, G. Carturan, J. Non-Crystalline Solids, 100, P.16, **1998**。
- 【60】 S. Doeuff et al., J. Non-Crystalline Solids, 89, P.206, **1987**。
- 【61】 許樹恩, 吳泰伯, X光繞射原理與材料結構分析, 中國材料科學學會, 修訂版, **1996**

