

# 一、緒論

## 1-1 半導體封裝簡介

半導體產業在台灣已經發展超過三十年，一直是政府重點栽培的高科技產業之一，不僅帶來大量的工作機會，也讓台灣的製造業在全球市場上佔有重要的地位，近年隨著電腦、手機和電視遊樂器等相關電子產品的熱賣，使得半導體產業蓬勃發展。半導體產業包含 IC 設計、光罩、製造、封裝、測試到銷售，Figure 1-1<sup>[1]</sup>為我國半導體產業結構圖。在台灣的分工機制極為精細且完備，從上游的 IC 設計、光罩製作、晶圓製造，到下游的封裝、測試，形成一個相當完整的產業結構。

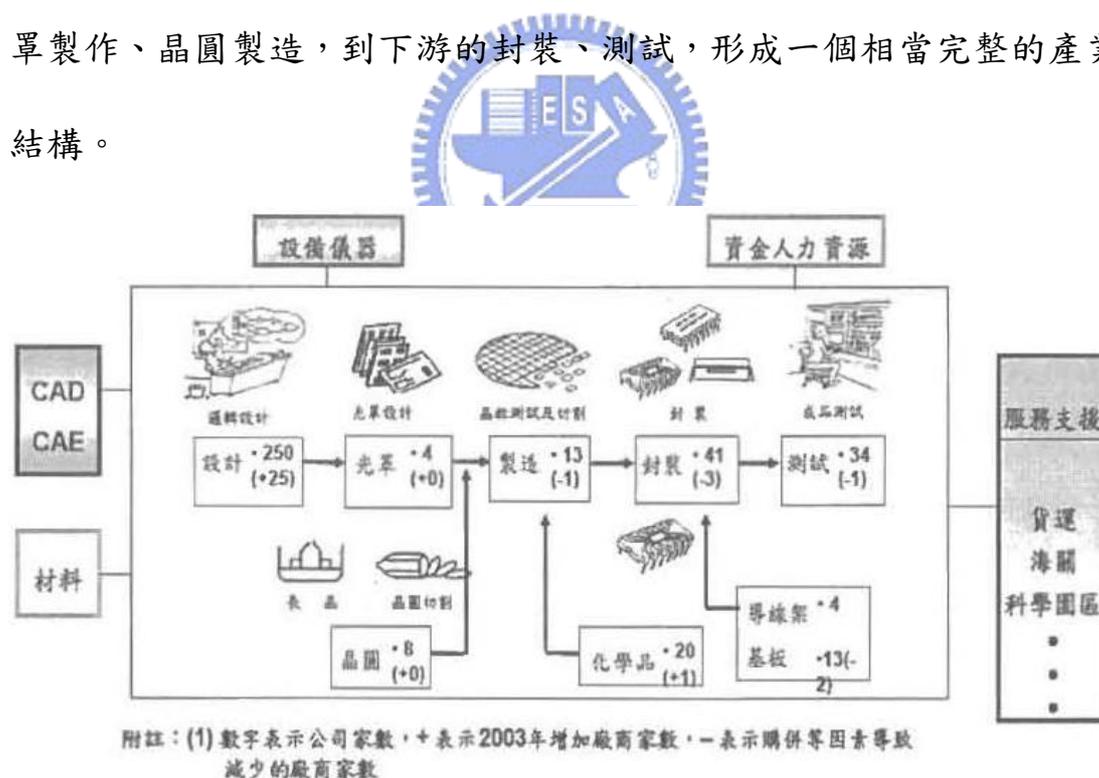
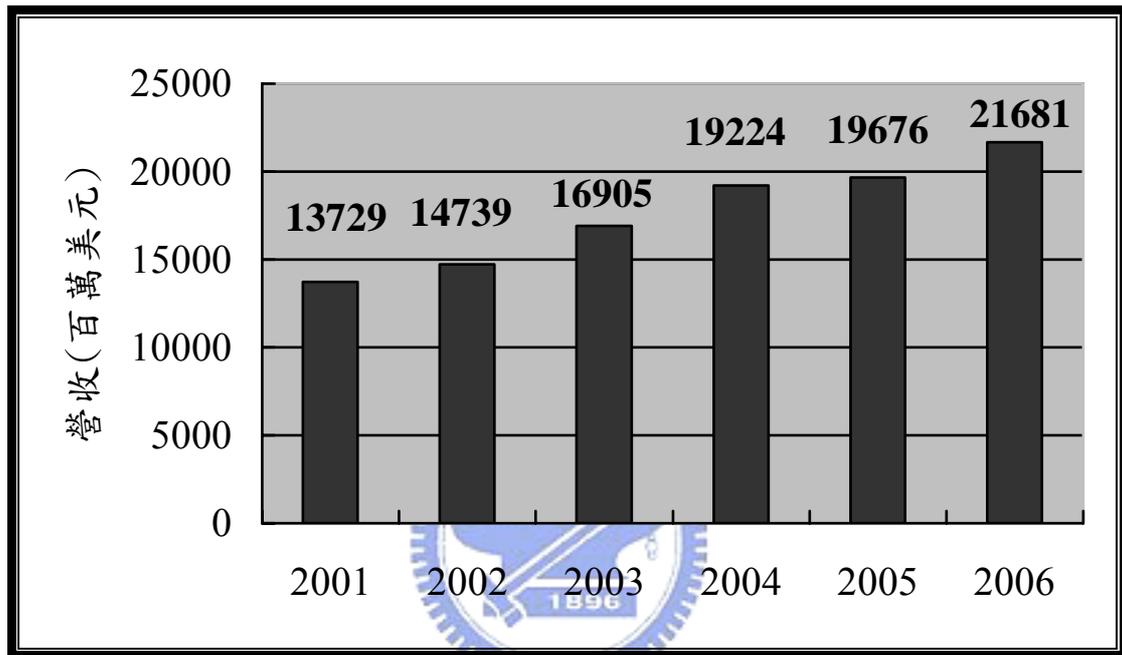


Figure 1-1 Industrial structure of semiconductor

以半導體產業的鏈結來看，封裝測試產業承接於晶圓代工之後，隨著現在電子產品的要求”輕、薄、短、小、功能強大”，促使封裝技術不斷發展，朝向高密度化、小型化、高腳數化的方向前進，也造就封裝產業的龐大產值，如 Figure 1-2<sup>[2]</sup>所示



資料來源：Electronic Trend Publications (2002)；工研院經貿中心 IT IS 計畫整理  
Figure 1-2 The revenue of global packaging market

電子封裝是將已製作完成的積體電路與其他電子元件，連接在同一個系統中，並提供適合的環境以發揮此系統設計的功能，電子封裝 (Electronic Packaging) 的目的在於提供系統電能傳導、訊號傳遞、散熱途徑和機械承載及保護等，主要目的可分為下列幾項：

1. 電源傳送：IC 需要外來電源的驅動，經過封裝層的適當分配，可使外來電源穩定地驅動 IC，使 IC 的工作效能穩定。
2. 訊號輸送：不管是 IC 產生的訊號，或是外界輸入 IC 的訊號，都

必須透過封裝層的線路傳遞，以到達確切的位置。

3. 散熱功能：IC 元件工作時，產生的熱能很大，藉由封裝技術的導熱效果，可使 IC 元件避免因溫度過高而降低效能或損壞。
4. 電路保護：封裝可將 IC 元件密封，隔絕外界空氣的污染
5. 機械強度：封裝後的 IC 元件，具有足夠的機械強度，以保護脆弱的晶片，並提供後段製程使用。

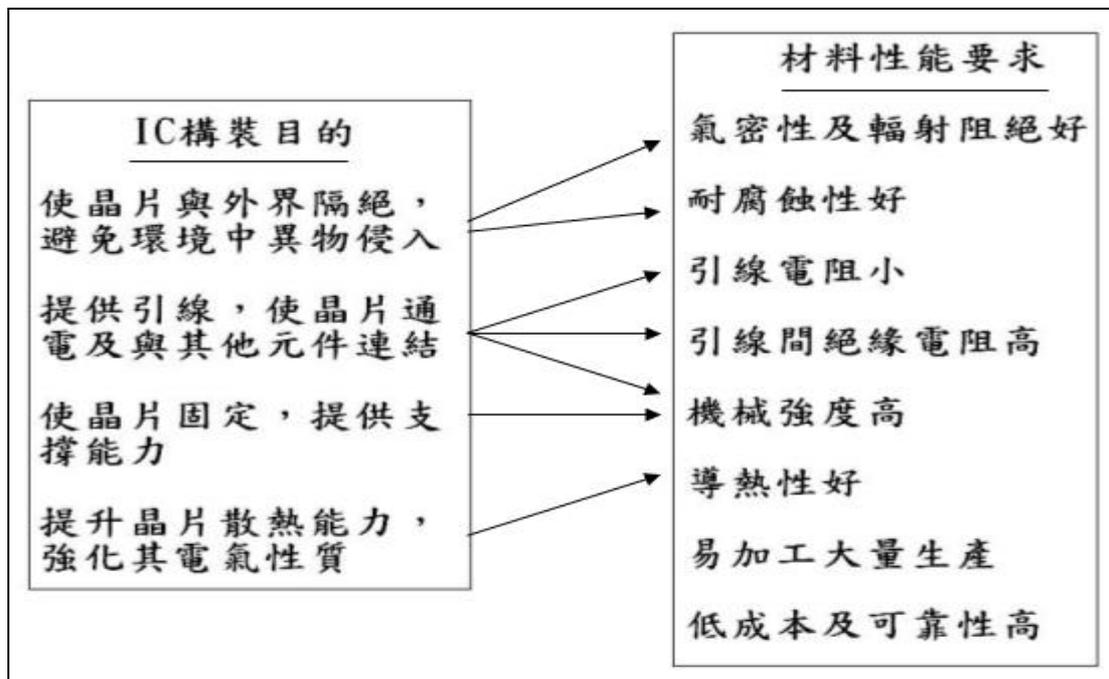


Figure 1-3 IC package and Material properties

如 Figure 1-3 所示，IC 封裝所用的材料，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，封裝材料需具備：(1)低熱膨脹係數；(2)不會受劇烈衝擊導致龜裂；(3)水氣透過性小；(4)與導線連接必須良好等基本性能要求。

除了封裝材料的特性要求，在近年來要求電子產品的小體積化和高性能化下，半導體封裝技術也朝向高密度封裝、薄型封裝等方向前進，封裝技術如晶片尺寸封裝<sup>[3]</sup>( Chip Scale Package , CSP )、覆晶封裝( Flip Chip Package )，在過去幾年被大幅探討，但隨著未來無線通訊、網路和家電整合的產品設計趨勢，傳統晶片尺寸構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 )及裸片構裝等新式構裝技術因而產生，以滿足新產品的構裝需求。



## 1-2 環氧樹脂簡介<sup>[4]</sup>

### 1-2-1 環氧樹脂之介紹

環氧乙基(oxirane ring)是由二個碳原子與一個氧原子形成的三員環，由於環的變形、氧原子的鹽基性、碳和氧的極性等關係，成為極易反應的物質，可藉陰離子或陽離子性觸媒來進行開環聚合。而所謂環氧樹脂(Epoxy Resin)是指一分子中含有兩個或兩個以上的環氧乙基(oxirane ring)結構，因此高分子前軀體的環氧樹脂，在適當的硬化劑存在下，可形成三次元網狀結構的熱固型塑膠。

從 1930 年代開始，便有許多國家致力於環氧樹脂的研究，最初是德國 I.G.公司於 1939 年取得德國專利，而環氧樹脂於 1947 年開始商業化後，得到工業界的大量使用。目前製造環氧樹脂的方法大致可分為三類<sup>[5]</sup>：

1. 活性氧化合物與環氧氯丙烷反應
2. 雙鍵化合物因過氧化氫或過酸所致之液相變化
3. 雙鍵化合物的空氣氧化

而傳統利用丙二酚(bisphenol A)和環氧氯丙烷(epichlorohydrin)反應合成環氧樹脂的方法，如 Figure 1-4，仍是目前市場上應用的主流，約佔全球環氧樹脂消耗量的七成以上<sup>[6]</sup>。

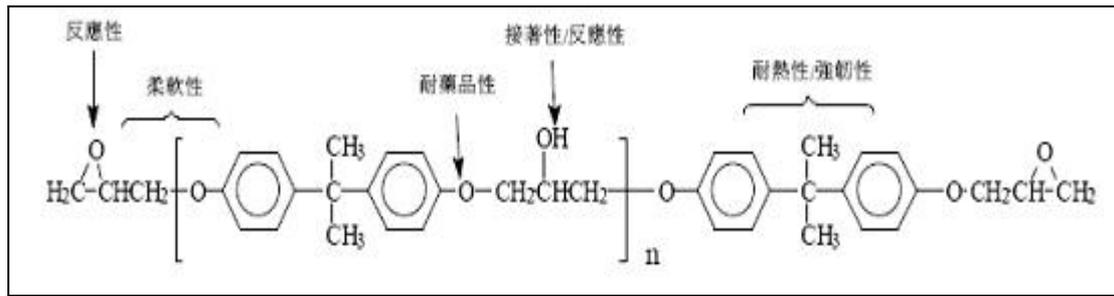


Figure 1-4 Chemical structure of Bisphenol A

目前環氧樹脂主要應用除轉製外，主要應用在印刷電路板產業、塗料、電子封裝、電絕緣材料、土木建築材料、接著劑和複合材料等。近來因電子與複合材料的需求，進而要求環氧樹脂具有高耐熱性、高純度化、高韌性、低吸水性、低應力化、低黏度和低誘電率等性質



### 1-2-2 環氧樹脂之特性

環氧樹脂依結構的不同，性能和應用的領域也各不相同，大體而言，環氧樹脂的主要優缺點如下：

優點

- (1) 耐溶劑性佳
- (2) 合適的機械強度
- (3) 優良的電氣絕緣性
- (4) 良好的尺寸安定性
- (5) 加工容易

(6) 具多樣性，可用於多種用途

缺點

(1) 耐熱性不佳

(2) 容易燃燒

### 1-2-3 環氧樹脂之硬化<sup>[4]</sup>

環氧樹脂的硬化劑種類很多，依照硬化劑的不同，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、加工條件也有所不同，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、硬化溫度可分類如下：



1. 依反應機構分類：

(1) 觸媒作用者：如三級胺類、三氟化硼-胺複合物。

(2) 與環氧樹脂官能基反應者：如胺類、酸酐、氰酸酯等。

2. 依硬化反應溫度分類：

(1) 常溫硬化：如聚醯胺樹脂、diethylene triamine 等。

(2) 中溫硬化：如diethyl amino propyl amine 等。

(3) 高溫硬化：如雙氰胺(dicyandiamide)、氰酸酯(cyanate ester)、無水苯二甲酸等。

3. 依化學結構分類：

- (1)胺類：如脂肪族胺類、芳香族胺類、二級及三級胺等。
- (2)酸酐。
- (3)聚醯胺樹脂。
- (4)三氟化硼-胺複合物。
- (5)雙氰胺。
- (6)氰酸酯。

而其中以胺類為硬化劑的型態佔有率最高，Figure 1-5<sup>[7]</sup>列舉出三種常見環氧樹脂硬化反應。

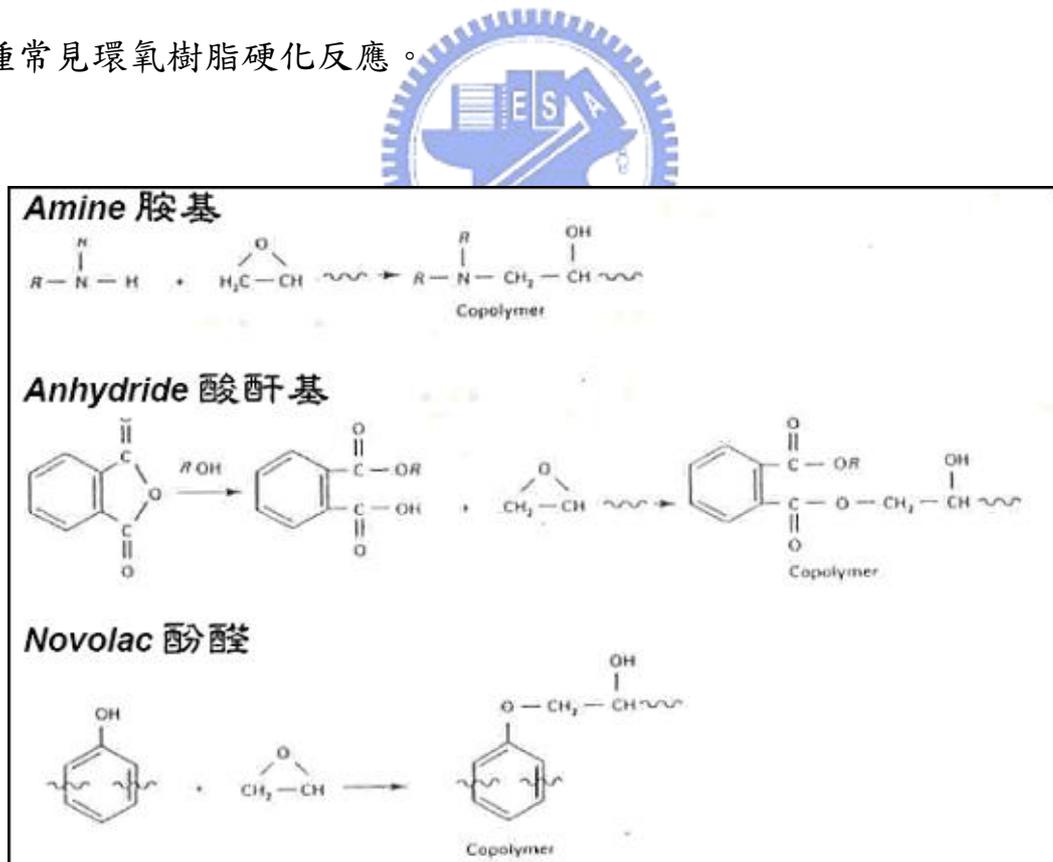
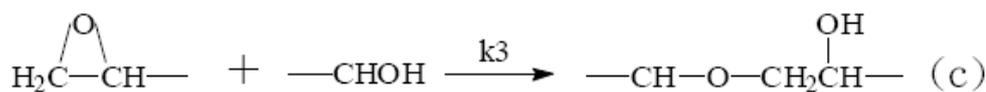
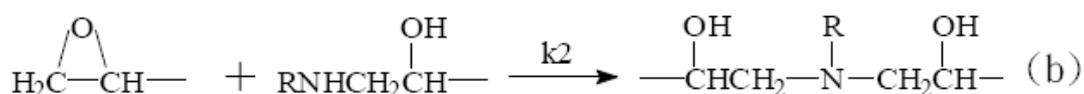
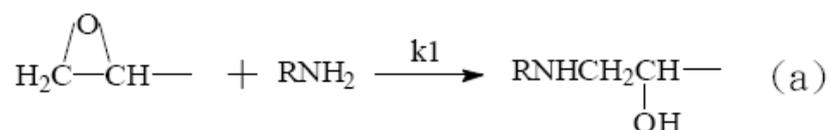


Figure 1-5 Curing reaction of three curing agent

#### 1-2-4 環氧樹脂與胺類硬化劑

本實驗催化反應為 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<sup>[8]</sup>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力也優於用 anhydride 作為交聯劑的系統，例如強鹼及溶劑<sup>[9]</sup>。

環氧樹脂雖然已發展超過半個世紀，但針對環氧樹脂改質的研究依舊相當熱絡，除了改變環氧樹脂自身的結構、使用各種硬化劑或是

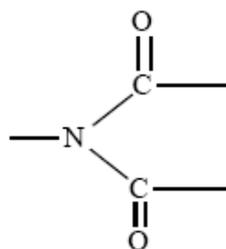
加入稀釋劑<sup>[10]</sup>（降低黏度、改善加工性、耐衝擊性、提升電學性質或耐藥性）和可撓性賦予劑<sup>[10],[11]</sup>（改善環氧樹脂硬化物脆性增加彈性和韌性、薄膜產物的可撓性、減少硬化時產物的放熱與收縮；但易降低電學性質、耐溶劑性、耐熱性），也可以選擇加入其他填充劑<sup>[10]</sup>（增進樹脂加工時的流動性、減少硬化過程的發熱、延長可用時間、減低熱膨脹係數改善熱傳導）。



### 1-3 聚亞醯胺簡介<sup>[12]</sup>

二次大戰過後，美蘇兩國陷入冷戰，也開啟了四十年的科技戰爭，兩國競相研發戰機，並同時爭奪外太空的控制權，促使航太工業蓬勃發展，為了配合高性能戰機的需求和外太空的嚴苛環境，必須要求材料要非常輕，並具有良好的熱安定性和機械性質，許多具備此類性質的高分子材料被相繼研發，但在成本考量、加工製程困難度等因素影響下，僅少數被商品化，其中之一就是聚亞醯胺(Polyimide；簡稱PI)，在1960年被杜邦(Du Pont)公司成功的商品化。電子業在1980年代後開始蓬勃發展，為因應高性能化、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及工業上最重要的材料之一，因為聚亞醯胺的絕佳耐熱性，使得聚亞醯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：



聚亞醯胺可分為加成反應(addition)及縮合反應(condensation)兩種。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）的聚亞醯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<sup>[13]</sup>。

IBM 於 1980 年將聚亞醯胺應用於 IC 半導體構裝，使聚亞醯胺正式進入應用於電子材料，聚亞醯胺可用於先進構裝技術 PBGA 及 Chip Size Package( CSP )。以 CSP 為例，聚亞醯胺主要用於晶粒承載的基板，在導線架型 CSP 封裝中，藉由聚亞醯胺接著膠帶，來做晶粒和導線架的固定，而在晶圓及 CSP 構裝中，感光性聚亞醯胺更可製作想要的線路圖案。聚亞醯胺和銅或矽配合使用在元件製程時，在整體材料或界面間易產生缺陷，如斷裂、脫層、彎曲等現象。此現象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：熱應力和本質應力。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  $\alpha$ -粒子的遮蔽層<sup>[14]</sup>。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 455 KJ/mol，比起 C-C 鍵的 346 KJ/mol 及 C-O 鍵的 258 KJ/mol 都強，使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 0.64 nm，讓聚合物分子骨幹中的空間距離增加，造成骨幹更柔軟。

環氧樹脂在高度交聯的情況下，會有易脆的缺點。此一缺點可藉

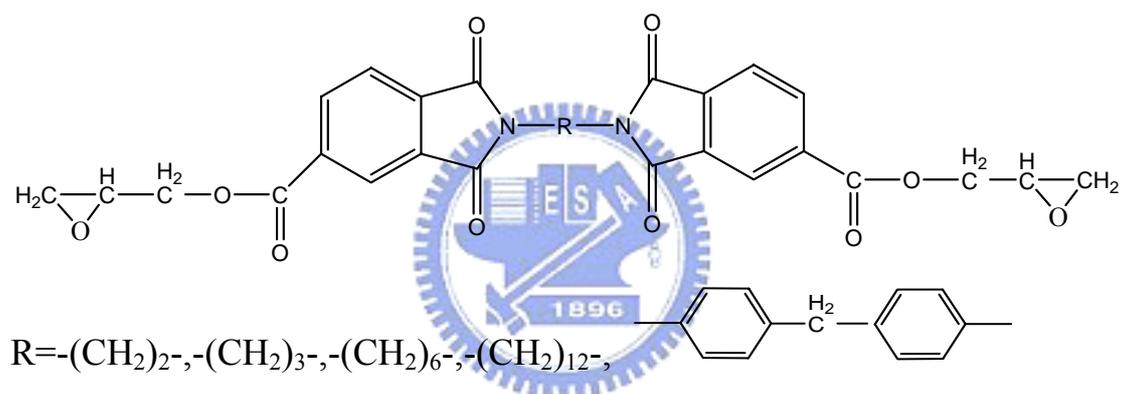
由不同的增韌途徑而獲得改善。在環氧樹脂的增韌研究中，一般研究者均注意到改質後材料對原基材在機械性質的影響。而聚矽氧烷彈性體，由於其特殊的分子結構，因此具有比其他彈性體更低的玻璃轉移溫度與非常好的熱穩定性。所以矽氧烷化合物是一個具有熱安定性、抗氧化性、良好的透氧性、電絕緣性、耐候性佳及低應力化的材料，對於增韌環氧樹脂及降低內應力上發展極具潛力<sup>[15-19]</sup>。



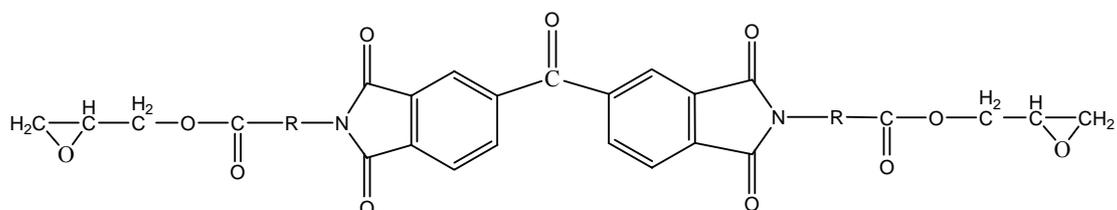
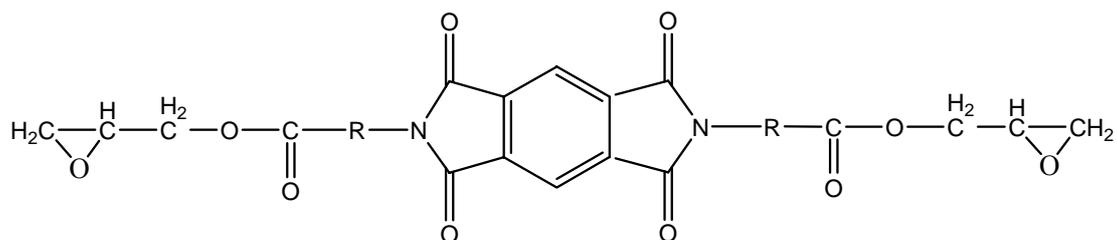
## 1-5 含矽氧烷之亞醯胺或環氧樹脂相互間補強材料

### 1-5-1 含亞醯胺基環氧樹脂相關文獻

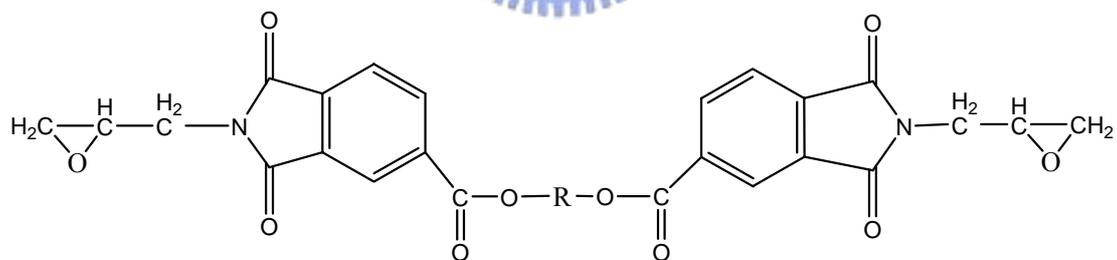
Serra 等人<sup>[20-28]</sup>於 1985 年，開始合成一系列含亞醯胺基的環氧樹脂，並探討其耐熱性。Serra 等人<sup>[20]</sup>首先合成二亞醯胺二酸，再接上環氧基，形成如下的環氧樹脂單體，並以合成的二亞醯胺二酸進行聚合反應，聚合後產物以 TGA 分析，10% 裂解重量損失溫度大約在 320-375 °C。



1986 年 Serra 等人<sup>[21-22]</sup>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。

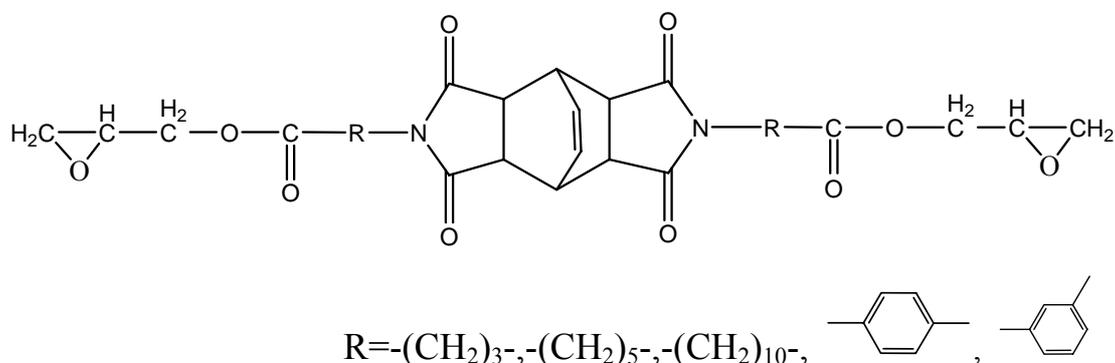


1987 年，Serra 等人<sup>[23-24]</sup>合成以下結構的環氧樹脂，並使用反應時的中間體二亞醯胺進行聚合，形成線性聚合物。此種線性聚合物的溶解度佳，以 TGA 分析，其 10% 裂解重量損失溫度也在 275-350 °C 之間。



1995 年，Serra 等人<sup>[25-27]</sup>以 bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-tetracarboxylic dianhydride 為起始物，合成新的亞醯胺環氧樹脂，再分別以酸酐、芳香族二級胺及芳香族三級胺為硬化劑進行交聯反應。結果發現以芳香族三級胺催化高溫自交聯有最高的 T<sub>g</sub>，至於以酸酐或芳香族二級胺

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<sup>[28]</sup> 再以 tetrahydrophthalic anhydride 為起始物，合成兩端為脂肪環的環氧樹脂，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。

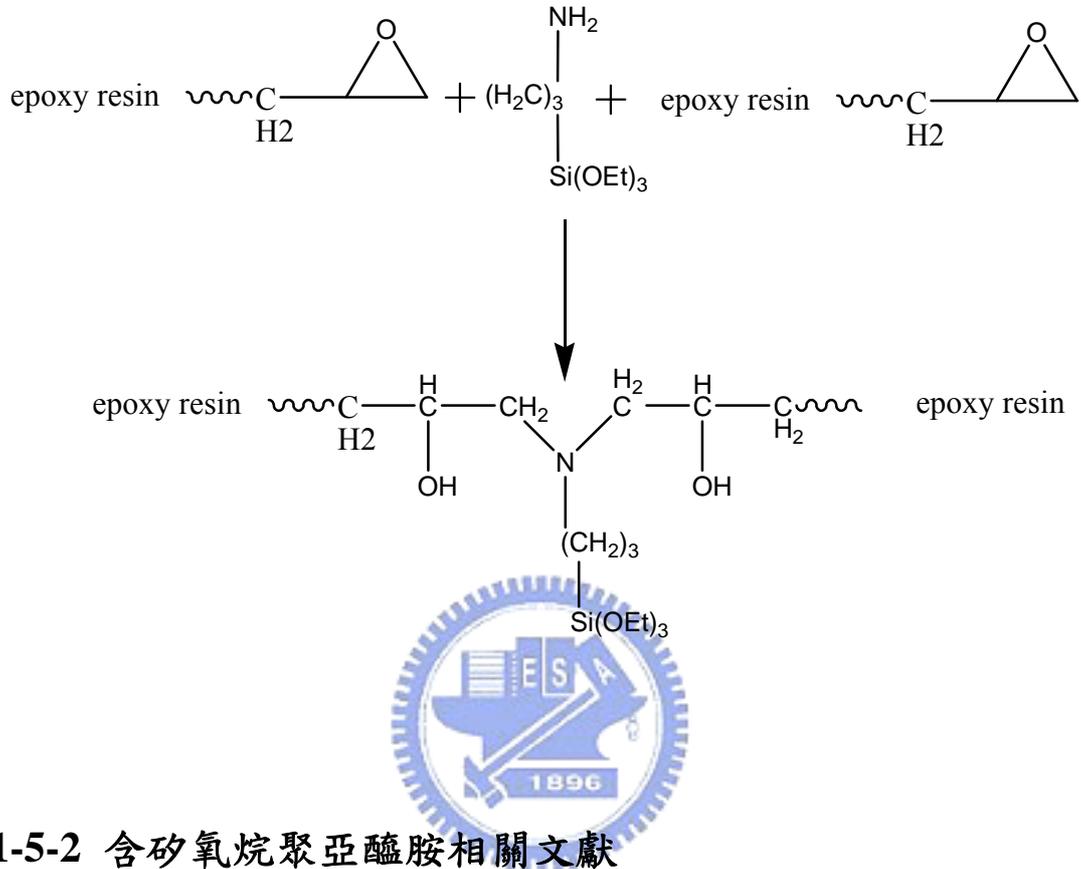
2001 年，M. Alagar<sup>[29-31]</sup> 等人在 DGEBA 型環氧樹脂中，添加不同比例的化合物如下：

1. hydroxyl-terminated-polydimethylsiloxane (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。

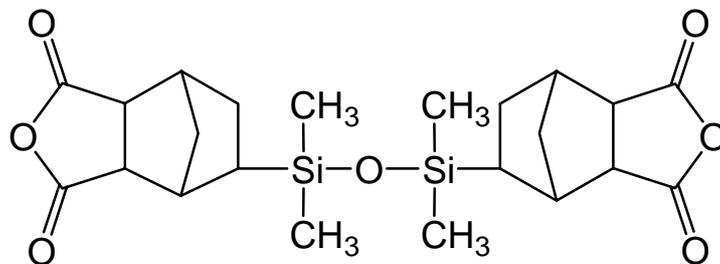
M. Alagar 的研究發現長鏈矽氧烷在基材中會產生微相分離增加材料的韌性，但材料的機械特性 (如 Tensile strength、Tensile modulus) 會隨著 Siloxane 含量的增加而降低，而 BMI 的聚摻混可以有效的抑

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。

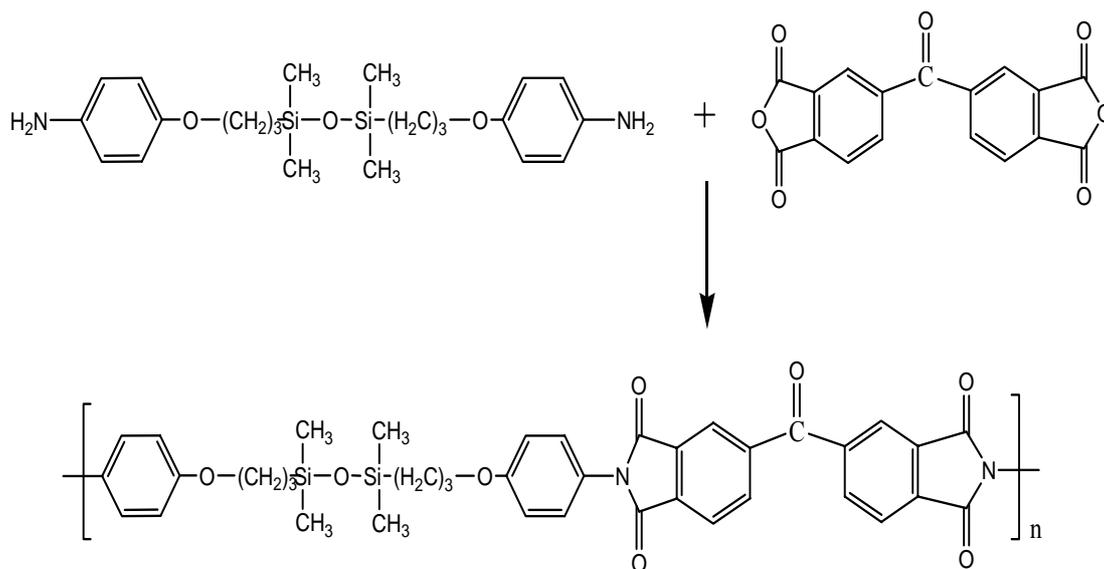


### 1-5-2 含矽氧烷聚亞醯胺相關文獻

1983 年，G.E.公司的 Ryang 及 Eddy 等人<sup>[32-38]</sup>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。

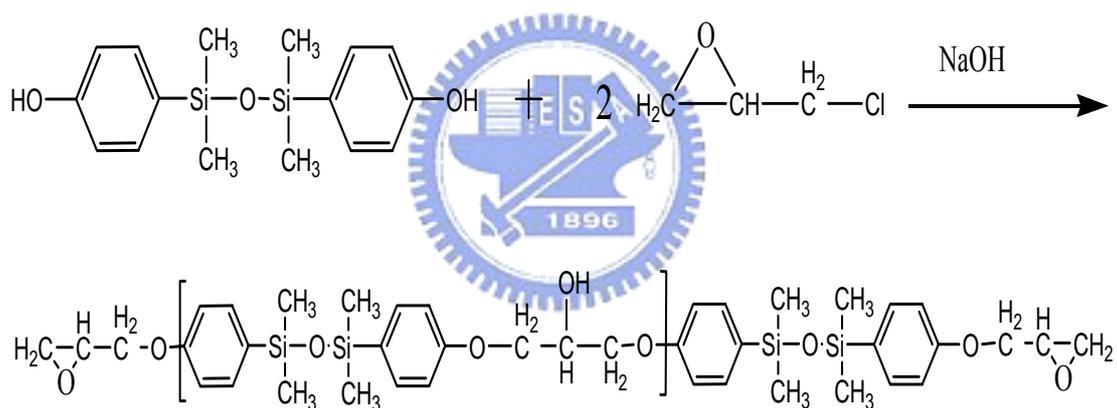


1990 年 Eddy 等人<sup>[38]</sup>將此含矽氧烷雙酸酐與環氧樹脂 DGEBA 進行交聯反應，所得試片的熱變形溫度很高，且當矽氧烷含量增加會使得熱變形溫度降低。另一方面，Tesoro 等人<sup>[39]</sup>於 1987 年合成不同分子量的 poly ( dimethyl-siloxane ) diamines，並與 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 進行亞醯胺化，聚合成 poly(siloxane imides) 的 homopolymer。或是與 4,4'-methylenedianiline (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 起始裂解溫度在 460 °C 以上。Copolymer 的 Tg 隨 poly ( dimethyl-siloxane ) diamines 含量的不同，而分佈在 215-268 °C 間，TGA 中 5 % 裂解重量損失溫度則在 480 °C 以上。



### 1-5-3 含矽氧烷環氧樹脂相關文獻

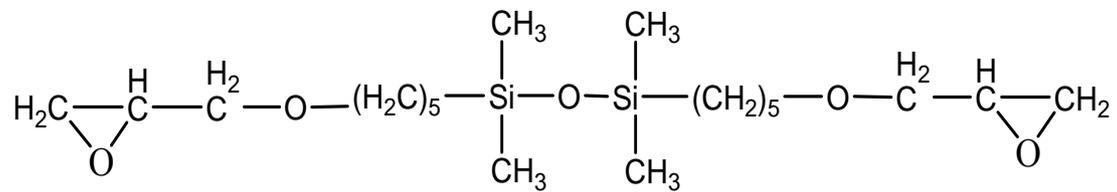
1992 年，Matsukawa 與 Hasegawa 等人<sup>[40]</sup>就曾以 1,3-bis( p-hydroxy phenyl )-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane 為起始劑，研發出全新含矽氧烷的環氧樹脂，並與 DGEBA 按不同比例摻混再以 MDA 為硬化劑，結果發現當矽氧烷環氧樹脂導入系統後會降低交聯產物的 Tg、降低環氧當量 EEW，且由動態 DSC 中觀察到交聯反應的最大放熱溫度也隨之增加。



1996 年，Skourlis 與 Mccullough<sup>[41]</sup>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、玻璃轉移溫度及其對熱性質的影響。

1998 年，Lee 和 Kim<sup>[4]</sup>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，使的熱膨脹係數提升。



## 1-6 氰酸酯簡介

### 1-6-1 氰酸酯介紹

在 60 年代時，Grigat，Martin 及 Jenson 提出報告，成功合成穩定的芳香族氰酸酯，當時是利用酚系化合物與鹵化氰作用而得<sup>[42]</sup>。

1966 年 Bayer 提出合成多官能基氰酸酯的專利，1976 年 Bayer 美國分公司將之商業化，進入電子工業市場，但因不純物多、耐濕性低而逐漸淡出市場。1984 年 Allied 經過六年研究終於發展出實用性的雙酚 A 型氰酸酯。1985 年 Hi-Tek polymer 公司開發出商品代號為 Arocy 的一系列產品。Dow Chemical 發展出環脂鏈芳香族氰酸酯，以 XU71787 命名，可以當成低介電常數的積層樹脂。

氰酸酯的物性特徵如下<sup>[43]</sup>：

1. 加成聚合反應，沒有負反應，降低缺陷。
2. 熱熔融可加工性。
3. 熱可交聯性。
4. 低收縮性。
5. 高玻璃轉移溫度  $T_g$  ( 260-290°C )。
6. 低毒性( $LD_{50}$  rabbit  $kg^{-1} > 25$ )。
7. 斷裂前延伸率 2 ~ 6 %。
8. 低吸濕性 1 ~ 3 % (沸水中)。

9. 良好的電氣性質。

10. 優異的耐熱性。

近年來，由於單一使用環氧樹脂有介電常數高，吸水性高等問題，無法應用於高速訊號的電器設備上。為了克服這些問題，許多學者將環氧樹脂加以改質<sup>[44-45]</sup>，包括雙馬來亞醯胺 - 三氮雜苯 (BT resin)，雙馬來亞醯胺 (BMI)，酚醛樹脂等。根據前述所提到氰酸酯具有低介電常數、低吸濕率、優良的耐熱性及體積收縮率<sup>[46-47]</sup>等特性，能符合電子與航太工業的需求。

### 1-6-2 氰酸酯合成原理

氰酸酯合成方法有四種<sup>[48]</sup>：

1. 以多官能基酚 (phenol) 和等當量的鹵化氰 (cyanogens halide) 在低溫下溶解於溶劑中，加入三級胺當催化劑。此方法會有未反應酚及三氮雜苯 (triazine) 產生，但因製程容易，為目前最普遍的合成方法，本研究即採用此種方法。
2. 以水溶性的苯酚鈉鹽和氯化氰反應，並挑選和水不互溶的溶劑，以四級胺為催化劑，但因製程極為複雜，目前較少人使用。
3. 在氰酸鉀水溶液中，通入溴氣，然後加入含酚類的四氯化碳溶液，再以四級胺為催化劑，但此方法危險性較高。
4. 利用熱裂解的方法。

### 1-6-3 氰酸酯與環氧樹脂之反應機構

Martin<sup>[49]</sup>於 1964 年首先提出環氧樹脂和氰酸酯的共交聯反應，會生成 oxazolidinone。其後 Guku 等人<sup>[50]</sup>以 FT-IR 證實了 oxazolidinone 的存在。1992 年 Shimp<sup>[51]</sup>則證實，氰酸酯的三環化反應發生在環氧基消失之前，且在環氧樹脂和氰酸酯的反應中間期，會生成三氮雜苯 (triazine)。後來 Bauer 等人<sup>[52-53]</sup>，研究發現環氧樹脂和氰酸酯的交聯反應，是屬於多階段反應。其反映機構如 Figure 1-6<sup>[54]</sup>所示

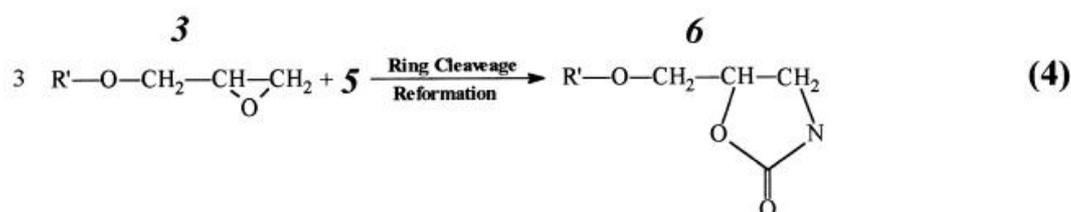
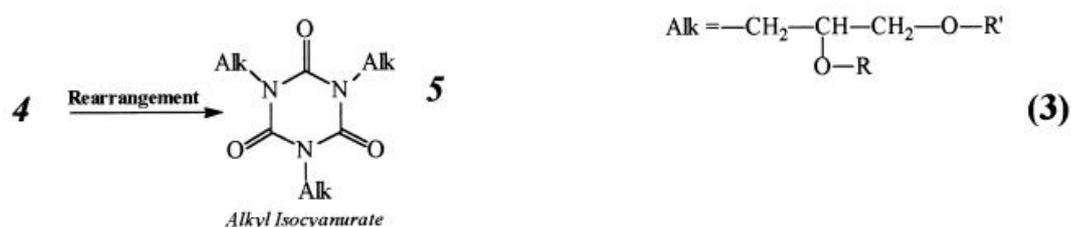
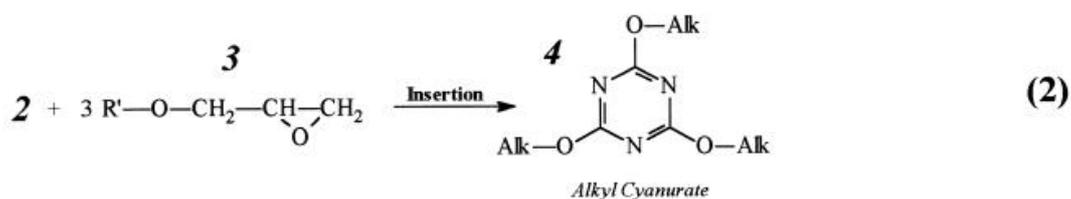
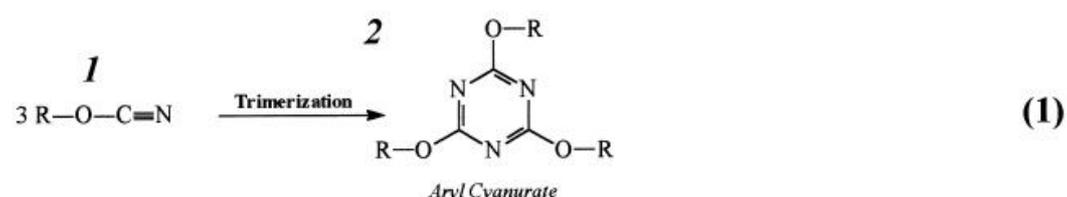


Figure 1-6 Reaction mechanism between epoxy monomer and cyanate ester resin

由 Figure 1-6 可知環氧樹脂和氰酸酯的反應反應可分為四段：

第一段：氰酸酯進行自催化反應，經三聚合反應( trimerization )生成

aryl cyanurate，如 Figure1-6 式(1)。

第二段：aryl cyanurate 生成後，再和 epoxy monomer 進行插入反應

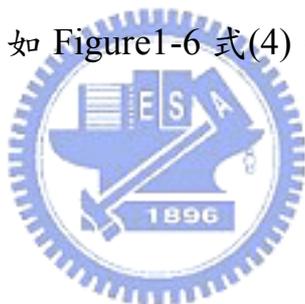
( insertion )，生成 alkyl cyanurate，如 Figure1-6 式(2)。

第三段：alkyl cyanurate 再重排生成 alkyl isocyanurate，如 Figure1-6

式(3)。

第四段：alkyl isocyanurate 再一次和 epoxy monomer 反應之後，生成

oxazolidinone，如 Figure1-6 式(4)。



## 1-7 研究動機

隨著人們對電子資訊產品要求的不斷升高，促使半導體製程不斷精進，對半導體封裝材料的要求也不斷升高，近年對環氧樹脂有高耐熱性、高強韌性、高抗濕性、低應力、低介電常數等要求。目前封裝材料中，主要的環氧樹脂在高溫下硬化時，會造成性質過脆及內應力殘存等問題。另一方面，傳統以酸酐做為環氧樹脂的硬化劑，有加工條件好和硬化速率快等特色，但酸酐對濕氣很敏感，容易吸濕水解，造成反應速率降低和硬化後材料性能下降。

因此本研究由分子結構著手，將矽氧烷和亞醯胺基團導入氰酸酯硬化劑中。期望藉由矽氧烷的熱穩定性、低應力、低介電常數、較佳的韌性，以及亞醯胺的良好耐熱性和機械性質等特性，使此氰酸酯材料符合近年對半導體構裝材料的要求。

## 二、實驗

### 2-1 藥品與材料

#### 2-1-1 藥品與材料

本實驗所使用的藥品如下：

1. 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (Nadic Anhydride) : Acros
2. Platinum-cyclovinyl-methylsiloxane complex : UCT
3. Tetramethyldisiloxane : Lancaster
4. 4-Aminophenol : Acros
5. Allyl bromide : Lancaster
6. Potassium Carbonate : 聯工
7. Cyanogen Bromide : SHOWA
8. Triethylamine : TEDIA
9. Molecular sieve 0.4nm : Merck
10. Tetraglycidyl meta-Xylenediamine (GA-240) : CVC
11. cobalt ( ) acetylacetonate : Merck
12. 4-nonyl phenol : TCI
13. chloroform-d + silver foil : TCI
14. Toluene : Tedia
15. N,N-dimethylformamide : Tedia



16. Acetone : Merck

17. Benzene : Tedia

### 2-1-2 試藥純化

1. 將氫化鈣加入甲苯 (Toluene) 中，於氮氣環境加熱迴流除水兩天，在氮氣下蒸出後立即使用或密封保存。

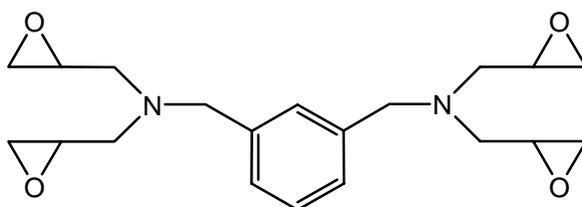
2. 二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethylformamide) 加入氫化鈣後，在常溫下攪拌數日除水，經減壓蒸餾後加入分子篩，立刻密封保存。

3. 5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (Nadic Anhydride) 加入甲苯加熱使之溶解，加入活性碳吸附雜質，趁熱過濾，將濾液於室溫下靜置，使其再結晶後得到透明顆粒狀晶體。

4. 將 4-Aminophenol 加熱熔解置入昇華管中，外部加熱至 120 °C，冷卻管中通入 0 °C 的冰水，抽真空至 10 torr，經由昇華可得到米白色顆粒晶體，取出後立即使用或封瓶置入乾燥櫃保存。

## 2-2 環氧樹脂系統

### 1. 環氧樹脂： Tetraglycidyl meta-Xylenediamine

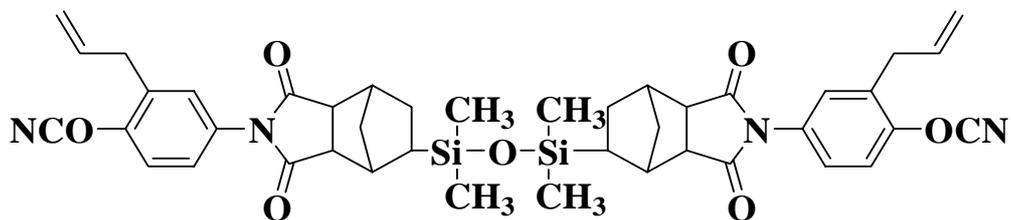


商品名：GA-240

EEW：103



### 2. 氰酸酯：N,N'-bis(3-allyl-4-cyanatophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide



## 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 =  $4\text{ cm}^{-1}$ 。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  $\text{CDCl}_3$  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，實驗前先利用銦(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， $\text{N}_{2(g)}$  流量為  $100\text{ ml/min}$ ，分別用不同的升溫速率  $3^\circ\text{C/min}$  ;  $5^\circ\text{C/min}$  ;  $10^\circ\text{C/min}$  ;  $15^\circ\text{C/min}$  測量之。

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

TGA 的型號為 Du Pont TA 2950，在  $100\text{ ml/min N}_{2(g)}$  下，升溫速

率 10°C/min。

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

TMA 的型號為 Du Pont TA2940 型，升溫速率為 10°C/min。

7. 質譜儀 (Mass Spectroscopy) :

T-200 GC-MS，以 FAB or EI 為游離方法。

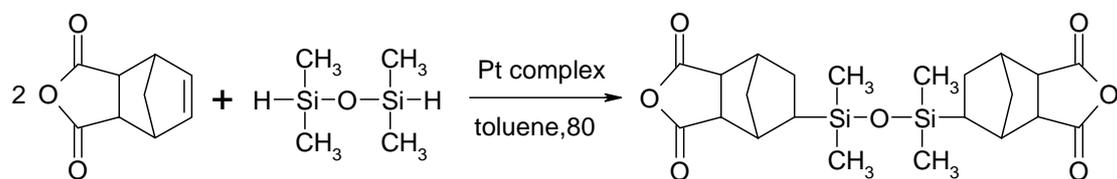
8. 介電常數測試機 (Dielectric Analyzer)

DEA Du Pont 2970 型，頻率為 1MHz



## 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 : ( )



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 0.5 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 151.01g, 產率約為 81.6 %, 熔點為 134-135°C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\delta$  :

0.03~0.06 (m, 12H), 0.62~0.68 (m, 2H), 1.52~1.68 (m, 8H)

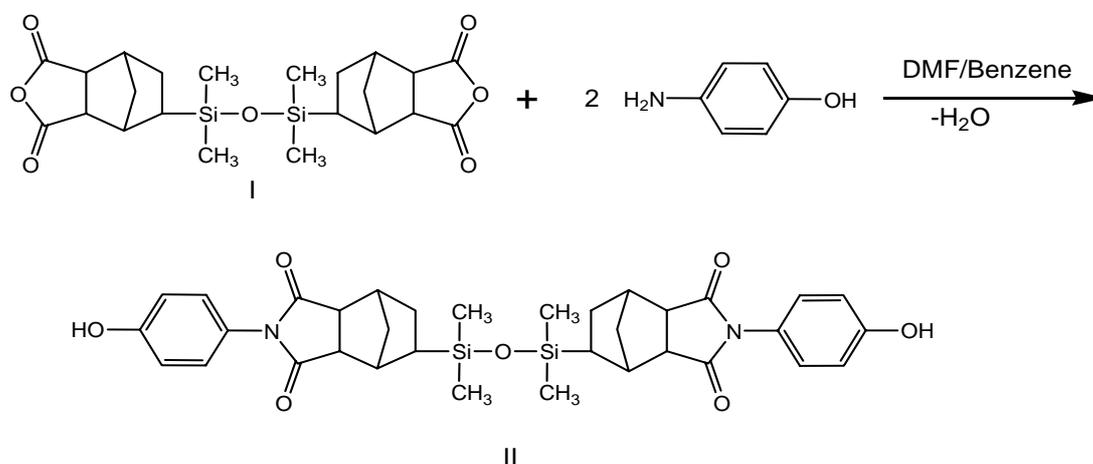
2.73~2.78 (m, 2H), 2.84~2.85 (m, 2H), 3.36~3.45 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\delta$  :

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

2. **4-(4-hydroxyphenyl)-8-[1-({1-[4-(4-hydroxyphenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0]decane-3,5-dione : ( II )**



取化合物 I(40g, 0.086mole)置入雙頸瓶中，加入 100ml DMF 溶解，同時取 4-Aminophenol(23.36g, 0.215mol)溶於 50mlDMF，置於加料漏斗，於氮氣及冰浴下緩緩滴入化合物 I 的溶液中，在室溫下反應約 8 小時，加入苯(benzene)以 Dean-Stark 裝置約 125°C 除水，以進行亞醯胺化 (imidization)。除完水後濃縮除去苯(benzene)，反應溶液加入二氯甲烷，並用水萃取數次，濃縮烘乾後得淡褐色固體 50.37g，產率：90.82%，熔點：122-123°C。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\delta$  :

0.02~0.11 (m, 12H), 0.62~0.67 (m, 2H), 1.57~1.65 (m, 8H)

2.64~2.95 (m, 4H), 3.01~3.22 (m, 4H), 6.80~6.88 (d, 4H)

6.88~6.99 (d, 4H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

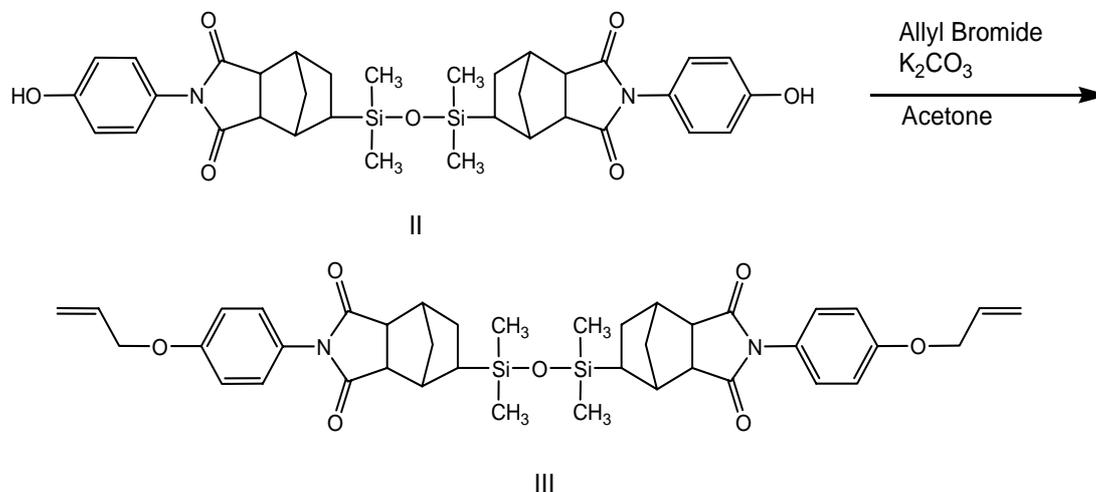
$\delta$  :

-0.8~-0.7 , 25.7 , 26.7 , 39.9 , 40.1 , 41.5 , 48.6 , 51.2 , 116.2

124.0 , 127.9 , 156.4



3. 4-[4-(allyloxy)phenyl]-8-{1-[(1-{4-[4-(allyloxy)phenyl]-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl)oxy]-1,1-dimethylsilyl}-4-azatricyclo[5,2,1,0]decane-3,5-dione : ( III )



取化合物 II( 30g, 0.0465mol ) 至於雙頸瓶中，在氮氣下加入 200ml 無水丙酮做為溶劑，然後加入  $K_2CO_3$ (16.06g, 0.116mol)，開始加熱至迴流溫度約  $60^\circ C$ ，待迴流穩定後緩慢滴入 Allyl Bromide(10.12ml, 0.116mol)，反應 6 小時後，以 TLC 片追蹤反應是否完全，待反應完全後，將溫度降至室溫，以抽氣過濾過濾分離沈澱物，將濾液以旋轉濃縮機濃縮，殘留物加入二氯甲烷，以水萃取數次，有機層以無水硫酸鎂除水，靜置後過濾，濾液濃縮並烘乾後，可得淡褐色固體之化合物 III 27.04g，產率：80.21%，熔點：58-59 。

$^1H$  NMR (  $CDCl_3$ , ppm )

$\delta$  :

0.02~0.11 ( m, 12H ), 0.62~0.67 ( m, 2H ), 1.55~1.67 ( m, 8H )

2.77~2.84 (m, 4H), 3.17~3.26 (m, 4H), 4.51~4.54 (m, 4H)

5.25~5.42 (m, 4H), 6.96~6.07 (m, 2H), 6.95~6.98 (d, 4H)

7.09~7.24 (d, 4H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

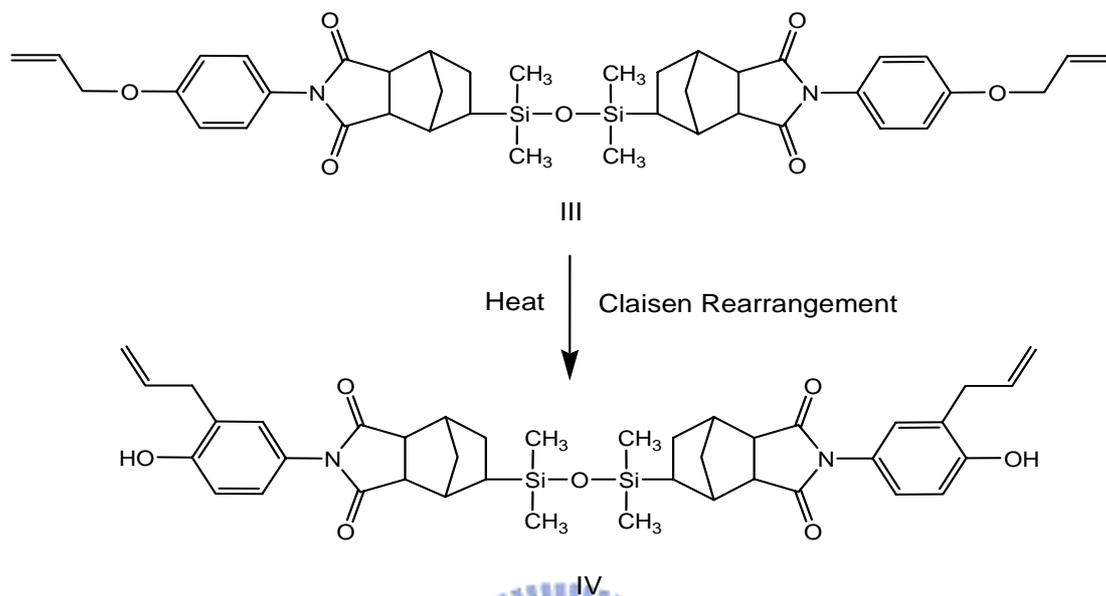
$\delta$  :

-0.74, 25.73, 26.65, 39.9, 40.8, 41.5, 48.6, 51.2, 69.1, 115.4,

117.9, 127.7, 132.9, 158.6



4. 4-(3-allyl-4hydroxyphenyl)-8-[1-({1-[4-(3-allyl-4hydroxyphenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0]decane-3,5-dione (IV)



取 10 g 的 III 化合物，以無溶劑的狀態，在氮氣環境下加熱至 230 ，反應數小時後以 TLC 片追蹤反應是否完全，待反應完全後，將溫度降至室溫，可得深褐色固體之 compound (IV) 9.11 g，產率：91.1%，熔點：138-139 。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\delta$  :

0.02~0.05 (m, 12H), 0.62~0.68 (m, 2H), 1.55~1.67 (m, 8H)

2.77~2.85 (m, 4H), 3.17~3.27 (m, 4H), 3.35~3.38 (d, 4H)

5.12~5.42 (m, 4H), 5.94~6.07 (m, 2H), 6.79~6.99 (d, 4H)

7.10~7.24 (d, 4H)

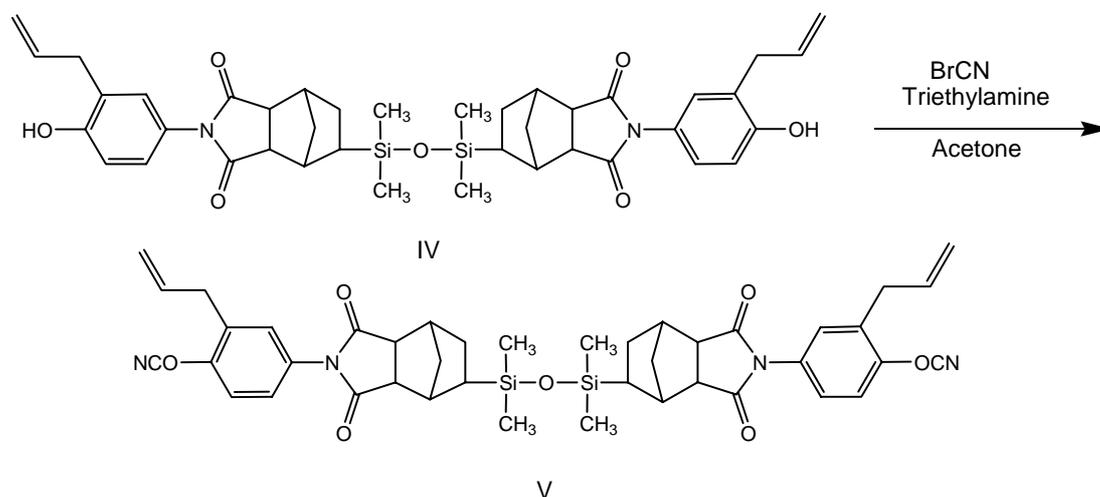
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\delta$  :

-0.76~-0.73 , 25.76 , 26.7 , 34.39 , 39.9 , 40.7 , 41.5 , 48.6 , 51.2 ,  
116.2 , 116.9 , 123.8 , 124.0 , 125.9 , 127.9 , 128.3 , 135.7 , 154.6 ,  
156.5 , 178.2 , 178.4



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



取 compound (IV) (20 g, 0.0276 mol)，置入雙頸瓶中，加入 100 mL 無水丙酮溶解，並置於冰-鹽浴中，使溶液溫度保持在 $-10^{\circ}\text{C}$ ，同時取 BrCN (8.77g, 0.0828mol)，在氮氣環境下加入 compound (IV) 的溶液中。Triethylamine (11.54ml, 0.0828 mol)置於加料漏斗中，緩慢滴入雙頸瓶中，維持溫度在 $-10 \sim -5^{\circ}\text{C}$ ，反應過程中出現白色沈澱物，待 Triethylamine 滴完後繼續反應 3 小時。回溫到室溫後，過濾除去白色粉末，以減壓濃縮機除去丙酮。殘留物加入二氯甲烷，並用水萃取數次，有機層以無水硫酸鎂除水，靜置後過濾，濾液濃縮可得棕色固體 19.76 g，產率 92.4%，熔點  $72-73^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\delta$  :

0.04 ~ 0.19 (m , 12 H) , 0.64 ~ 0.69 (m , 2 H) , 1.58 ~ 1.66 (m , 8 H)

2.77 ~ 2.91 (m , 4 H) , 3.18 ~ 3.26 (m , 4 H) , 3.32 ~ 3.43 (m , 4 H)

5.08 ~ 5.16 (m , 4 H) , 5.90 ~ 5.99 (m , 1 H) , 7.06 ~ 7.13 (m , 2 H)

7.28 ~ 7.29 (d , 1 H)

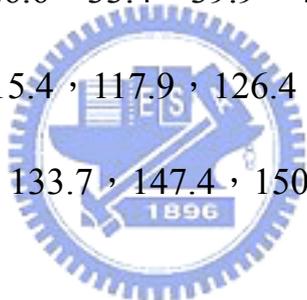
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  , ppm)

$\delta$  :

-0.74 , 12.85 , 25.8 , 26.6 , 33.4 , 39.9 , 40.8 , 41.5 , 45.9 , 48.6 ,

51.2 , 69.0 , 108.4 , 115.4 , 117.9 , 126.4 , 127.7 , 128.6 , 129.4 ,

129.6 , 130.4 , 132.9 , 133.7 , 147.4 , 150.4



FT-IR (KBr) :  $\nu$  2239, 2273  $\text{cm}^{-1}$

GC-MS ( FAB ) : 775 m/z

## 2-5 環氧當量滴定

本實驗採用常見的“鹽酸-吡啶法”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 Tetraglycidyl meta-Xylenediamine (GA-240) 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)。

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

W：試樣的重量 (g)

N：標準氫氧化鈉甲醇溶液的濃度 (eq/L)

V<sub>b</sub>：空白實驗 NaOH 的消耗量 (ml)

V<sub>s</sub>：滴定試樣 NaOH 的消耗量 (ml)

本實驗使用之環氧樹脂 EEW：

1. Tetraglycidyl meta-Xylenediamine (GA-240) EEW =103



## 2-6 合成化合物鑑定

### 2-6-1 $^1\text{H}$ 核磁共振光譜 (Varian Unity 300 MHz NMR)

由於分析樣品含有矽氧烷基團，其化學位移在 0.00 ppm 左右，故將要測的樣品溶於不含 TMS 的  $\text{CDCl}_3$ ，以  $\text{CDCl}_3$  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 multilet



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

由於分析樣品含矽氧烷基團，其化學位移在 0.00 ppm 左右，故將要測的樣品溶於不含 TMS 之  $\text{CDCl}_3$ ，以  $\text{CDCl}_3$  在  $\delta = 77.00$  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 360 FT-IR)

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

## 2-7 交聯行為分析

### 2-7-1 硬化反應配方

以合成出的氰酸酯 compound V 做為硬化劑和商用環氧樹脂 (GA-240) 進行交聯反應，依一定當量比例逐漸加入合成出的氰酸酯 compound V，並加入催化劑 cobalt ( ) acetylacetonate (相對於氰酸酯 1%) 和 4-nonyl phenol (相對於氰酸酯 2%)，配製比例如下：

A : GA-240 / V = 100 / 0

B : GA-240 / V = 70 / 30

C : GA-240 / V = 60 / 40

D : GA-240 / V = 50 / 50

E : GA-240 / V = 40 / 60

F : GA-240 / V = 0 / 100



### 2-7-2 動態 DSC 分析

將欲反應的環氧樹脂 GA-240 與氰酸酯 compound V 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 350°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(precure)，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 交聯過程之 FT-IR 分析

將欲反應的環氧樹脂 GA-240 與氰酸酯 compound V 依配方比例混合均勻，加入 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<sup>-1</sup>，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 GA-240 與氰酸酯 compound V 依配方比例混合均勻，以固體含量(solid content)為 50%溶於 Dichloromethane，再以刮刀均勻塗佈在銅箔上，再依動態 DSC 所測得之放熱曲線，決定硬化條件，將試片置於烘箱進行硬化。硬化完成後，待試片冷卻，以過硫酸胺溶液將銅箔蝕刻，即可得交聯薄膜試片。

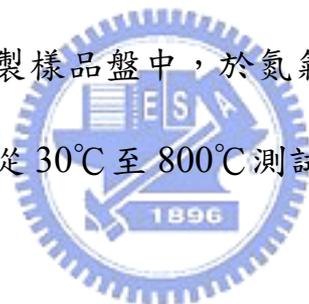
## **2-8 交聯後材料性質測試**

### **2-8-1 熱膨脹係數測試 ( 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 250°C，測試交聯後材料的熱膨脹係數(CTE)和玻璃轉移溫度(Tg)。

### **2-8-2 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。



### **2-8-3 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。

#### 2-8-4 介電常數測試 (DEA Du Pont 2970)

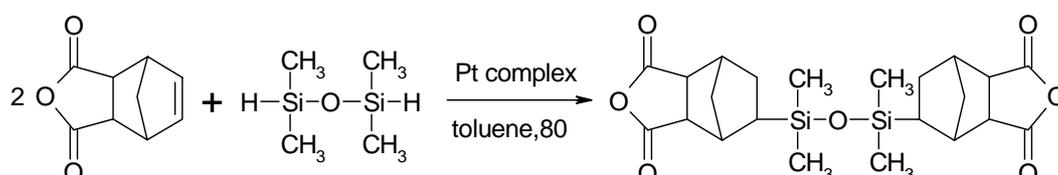
將交聯後之產物研磨製成大小  $1 \times 1 \times 0.2 \text{cm}$  之薄板，夾於表面鍍金的平行電極板中，在室溫下以  $1 \text{MHz}$  的範圍內測定其介電常數。



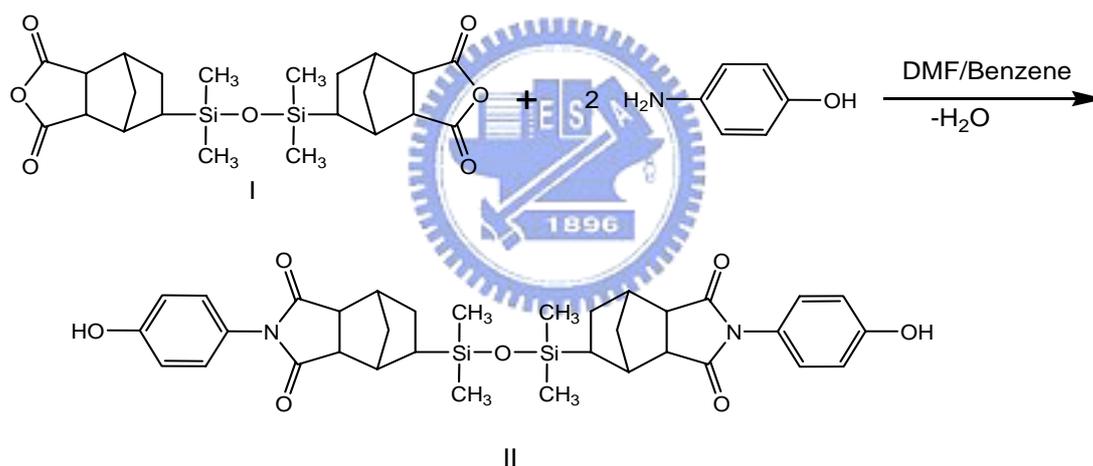
### 三、結果與討論

#### 3-1 單體之合成流程

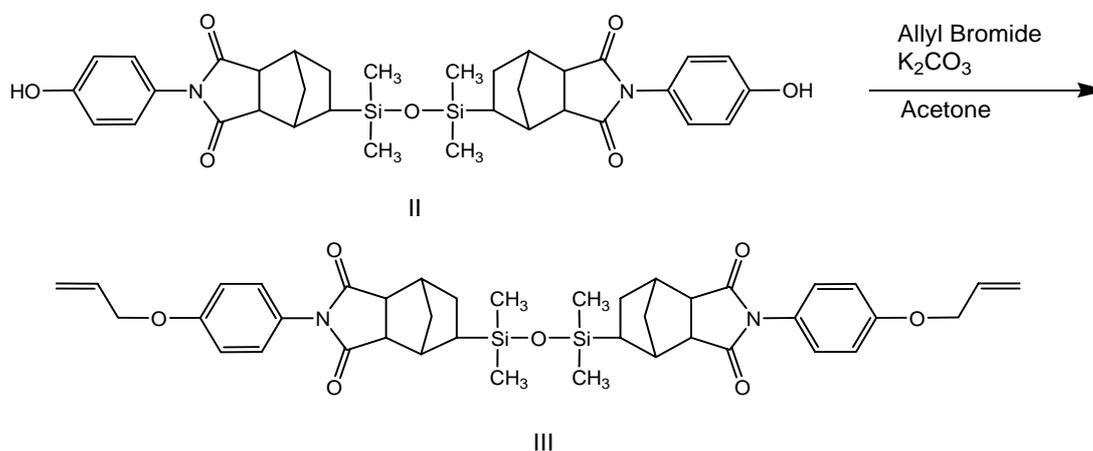
1. 5,5-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboxylic anhydride ( I )



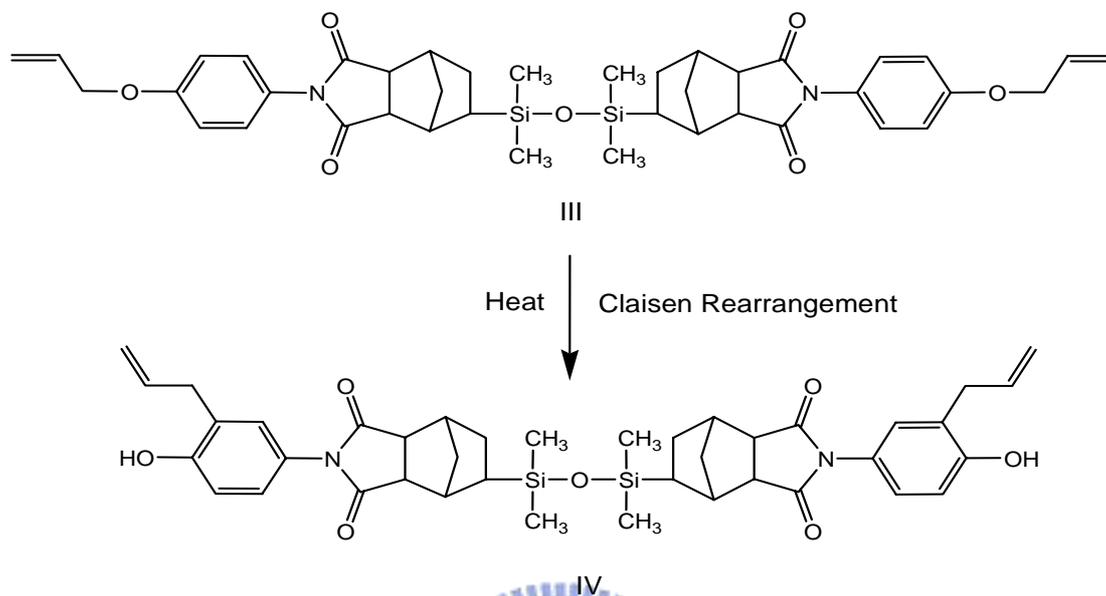
2. 4-(4-hydroxyphenyl)-8-[1-({1-[4-(4-hydroxyphenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0]decane-3,5-dione ( II )



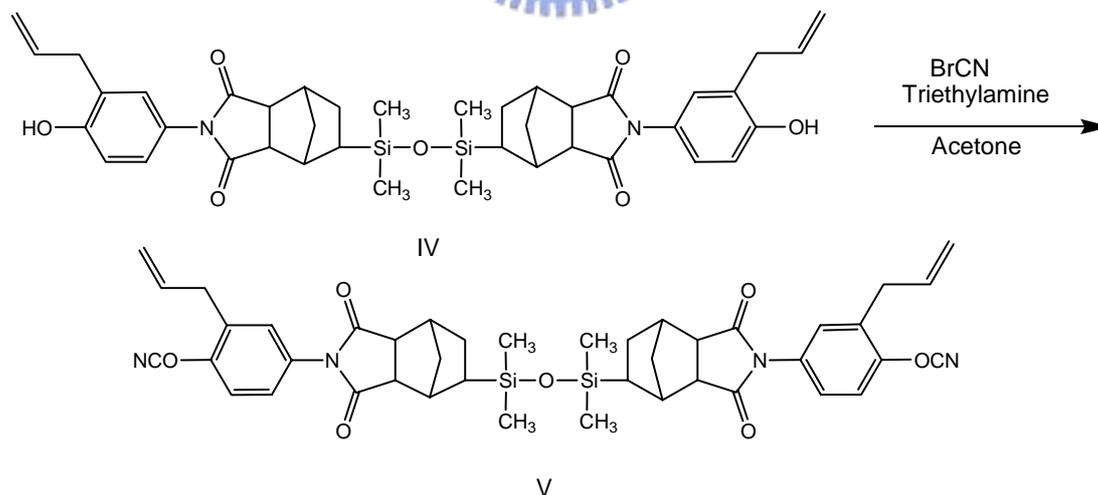
3. 4-[4-(allyloxy)phenyl]-8-[1-[(1-{1-[4-(4-(allyloxy)phenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0]decane-3,5-dione ( III )



4. 4-(3-allyl-4hydroxyphenyl)-8-[1-(1-[4-(3-allyl-4hydroxy phenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0] decane-3,5-dione ( IV )

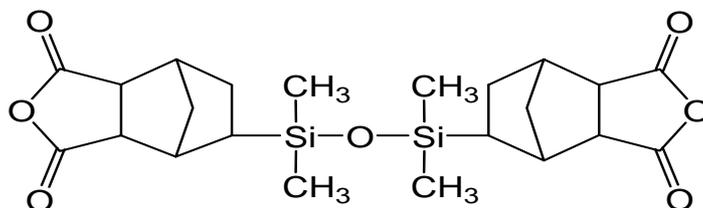


5. N,N'-bis(3-allyl-4-cyanatophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide ( V )



## 3-2 單體之分析鑑定

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



本實驗在兩個酸酐 nadic anhydride 中，導入矽氧烷基團，合成出主鏈上帶有矽氧烷基團的雙酸酐。在鉑金屬錯合物 (Platinum-cyclovinyl-methylsiloxane complex ) 的催化下，norbornene 環上的雙鍵和四甲基二矽氧烷進行矽氫化反應(hydrosilylation)，並利用  $^1\text{H-NMR}$  於反應過程，追蹤反應程度。起始物的  $^1\text{H-NMR}$  上，norbornene 環上的雙鍵 ( $\delta: 6.3 \text{ ppm}$ ) 和四甲基二矽氧烷上的活性氫 ( $\delta: 4.7 \text{ ppm}$ ) 之積分比例為 2 : 1。隨著矽氫化反應的進行，兩位置的積分成等比例下降，碳矽鍵中碳上的氫 ( $\delta: 0.62 \sim 0.68 \text{ ppm}$ ) 則以活性氫所消耗的量等量生成。合成物經純化乾燥後，經由  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  確認無誤後，再以紅外線光譜和質譜儀分析其結構。詳細  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、MASS 圖譜附於 Figure 3-1~3-4

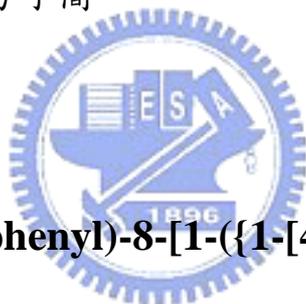
#### 1. $^1\text{H-NMR}$ 分析：Figure 3-1

$\delta=0.03 \sim 0.06 \text{ ppm}$  代表矽氧烷基團上四甲基的 H， $\delta=0.62 \sim 3.45$

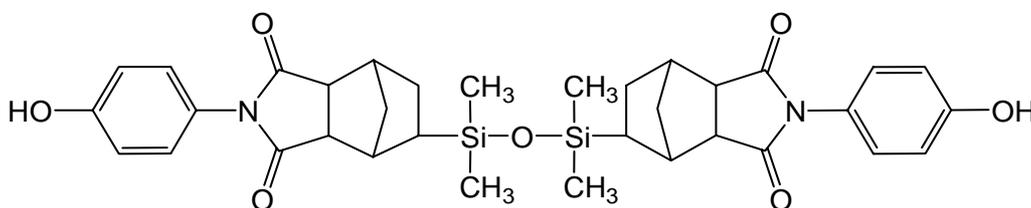
ppm 代表酸酐上的 H。

## 2. FT-IR 分析：Figure 3-3

由 FT-IR 圖譜可知，酸酐的特性吸收峰位在  $1782$ 、 $1852\text{ cm}^{-1}$  (anhydride, C=O stretching) 及  $1220\text{ cm}^{-1}$  (anhydride, C—O—C stretching)。由 Norbornene 環上的雙鍵特性吸收  $1680\text{ cm}^{-1}$  (C=C, stretching) 消失，且  $1083\text{ cm}^{-1}$  (Si—O—Si stretching) 及  $1258\text{ cm}^{-1}$  (Si—CH<sub>3</sub> stretching) 有吸收峰存在，代表矽氧烷基團已經由矽氫化反應成功導入兩個酸酐分子間。



### 3-2-2 4-(4-hydroxyphenyl)-8-[1-({1-[4-(4-hydroxyphenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0]decane-3,5-dione (II)



化合物 II 利用化合物 I 和 4-Aminophenol 反應，形成 amic acid 型式的中間產物，再經由 Benzene 共沸脫水，進行亞醯胺化而得。合成物經純化乾燥後，經由  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  確認無誤後，再以紅

外線光譜和質譜儀分析其結構。詳細  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、  
MASS 圖譜附於 Figure 3-5~3-8

### 1. $^1\text{H-NMR}$ 分析：Figure 3-5

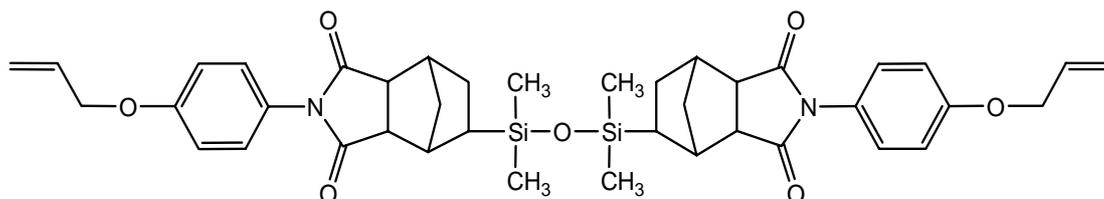
$\delta=0.02\sim 0.11$  ppm 代表矽氧烷基團上四甲基的 H， $\delta=6.80\sim 6.99$   
ppm 代表苯環上的 H。

### 2. FT-IR 分析：Figure 3-7

在 FT-IR 的圖譜上  $1768$ 、 $1705\text{ cm}^{-1}$  ( 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 )，而在  $3100$ -  
 $3500\text{ cm}^{-1}$  生成一寬廣的 OH 基吸收峰，表示 compound II 已成功合成。



### 3-2-3 4-[4-(allyloxy)phenyl]-8-{1-[(1-{4-[4-(allyloxy)phenyl] l]-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl}-1,1-dimeth ylsilyl)oxy]-1,1-dimethylsilyl}-4-azatricyclo[5,2,1,0]de cane-3,5-dione ( III )



化合物 III 利用化合物 II 和 Allyl Bromide 反應，進行醚化反應而

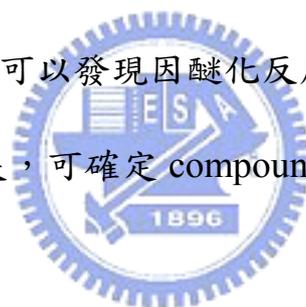
得，合成物經純化乾燥後，經由  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  確認無誤後，再以紅外線光譜和質譜儀分析其結構。詳細  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、MASS 圖譜附於 Figure 3-9~3-12

### 1. $^1\text{H-NMR}$ 分析：Figure 3-9

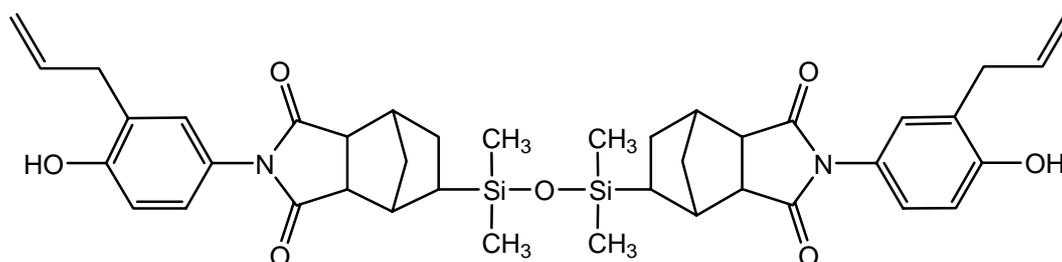
$\delta=0.02\sim 0.11$  ppm 代表矽氧烷基團上四甲基的 H， $\delta=6.95\sim 7.24$  ppm 代表苯環上的 H， $\delta=4.51\sim 6.01$  代表主鏈末端雙鍵上的 H。

### 2. FT-IR 分析：Figure 3-11

在 FT-IR 的圖譜中，可以發現因醚化反應的產生，而使  $3100-3500\text{ cm}^{-1}$  的 OH 基吸收峰消失，可確定 compound III 成功合成。



### 3-2-4 4-(3-allyl-4hydroxyphenyl)-8-[1-({1-[4-(3-allyl-4hydroxyphenyl)-3,5-dioxo-4-azatricyclo[5,2,1,0]dec-8-yl]-1,1-dimethylsilyl}oxy)-1,1-dimethylsilyl]-4-azatricyclo[5,2,1,0] decane-3,5-dione ( IV )



化合物 IV 是由化合物 III 在加熱的環境下，進行克萊森重排反應 (Claisen rearrangement)<sup>[55]</sup> 而得，其反應機制如 Fig 3-17 所示。此反應需精準控制反應溫度，才能得到完全轉換的產物。因此利用 DSC 對化合物 III 的放熱曲線做研究，結果在 250°C 發現一寬廣的放熱峰，因此定 230°C 為反應溫度，以得到純度較高的化合物 IV。合成物經純化乾燥後，經由 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 確認無誤後，再以紅外線光譜和質譜儀分析其結構。詳細 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、FT-IR、MASS 圖譜附於 Figure 3-13~3-16

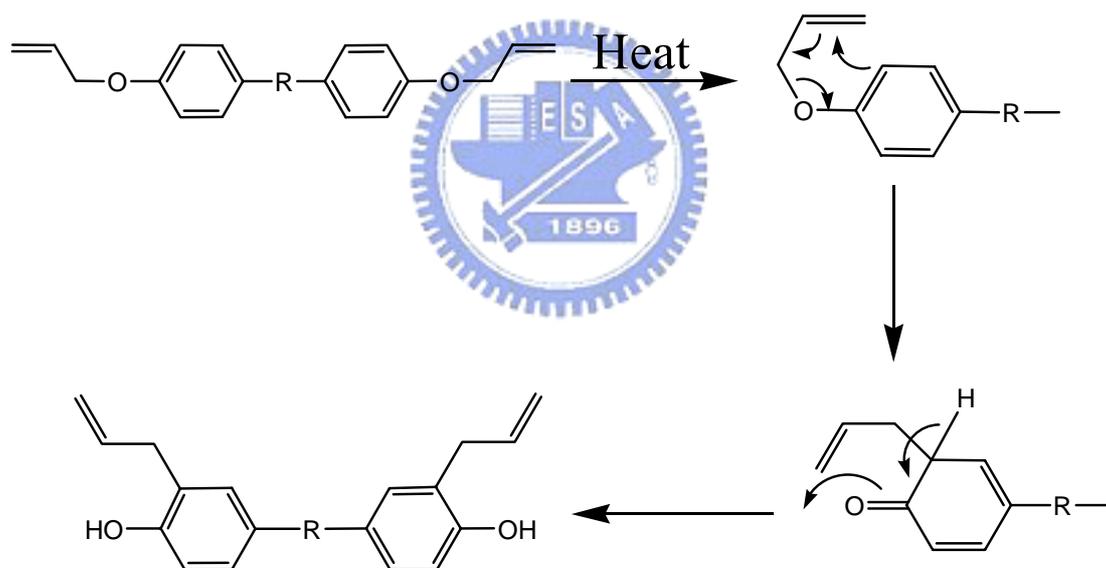


Fig 3-17 Mechanism of Claisen rearrangement

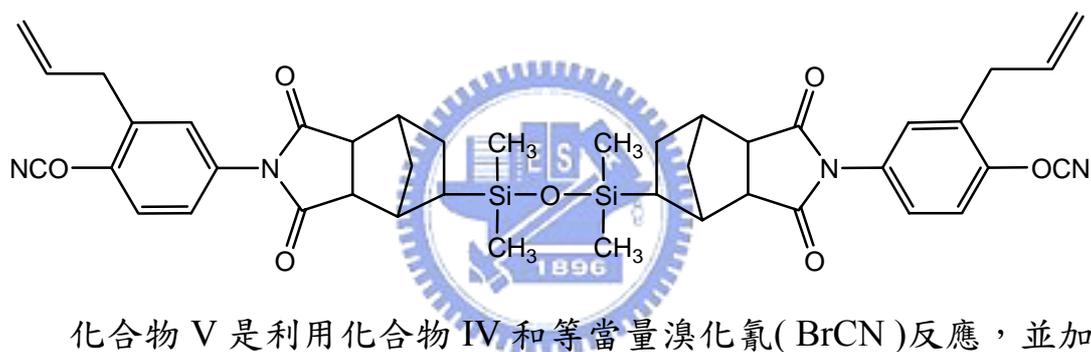
### 1. <sup>1</sup>H-NMR 分析：Figure 3-13

在 <sup>1</sup>H-NMR 的圖譜中可發現，原本位在  $\delta=4.51\sim 4.54$  ppm，代表末端雙鍵的 peak，轉移至  $\delta=3.35\sim 3.38$  ppm。

### 2. FT-IR 分析：Figure 3-15

在 FT-IR 的圖譜中可發現，在 3100- 3500  $\text{cm}^{-1}$  消失的 OH 基吸收峰，因為 Claisen rearrangement 而重新出現。

### 3-2-5 N,N'-bis(3-allyl-4-cyanatophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide ( V )



化合物 V 是利用化合物 IV 和等當量溴化氰( BrCN )反應，並加入三乙基胺( Triethylamine )當觸媒，合成物經純化乾燥後，經由  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  確認無誤後，再以紅外線光譜和質譜儀分析其結構。詳細  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、MASS 圖譜附於 Figure 3-18 ~3-21

#### 1. $^{13}\text{C-NMR}$ 分析：Figure 3-19

在  $^{13}\text{C-NMR}$  的圖譜上，可看到位在  $\delta=108.4$  ppm 的 cyanate 基。

#### 2. FT-IR 分析：Figure 3-20

在 FT-IR 的圖譜中，可看到在  $2238$ 、 $2275\text{cm}^{-1}$  出現 cyanate 基的吸收峰，在  $3100$ - $3500\text{cm}^{-1}$  的 OH 基吸收峰完全消失，顯示兩端均接上 cyanate 基，由此可知 compound V 已成功合成。

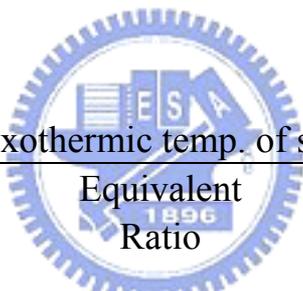


### 3-3 交聯行為討論

#### 3-3-1 動態 DSC 分析

將商用環氧樹脂 GA-240 與 compound V 依配方比例混合，並加入催化劑 cobalt ( ) acetylacetonate (相對於氰酸酯 1%) 和 4-nonyl phenol (相對於氰酸酯 2%)。混合均勻後取 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 350°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。各比例之反應放熱峰疊圖如 Figure 3-22 所示

Table 3-1 The maximum exothermic temp. of samples



Sample	Equivalent Ratio	Max. exothermic temp(°C)
GA-240/OCN	A (100/0)	258.3
	B (70/30)	161.2
	C (60/40)	157.0
	D (50/50)	154.8
	E (40/60)	151.6
	F (0/100)	141.2

商用環氧樹脂 GA-240 本身具有三級胺結構可催化反應，在反應放熱圖 Figure 3-22 可看到最大放熱峰溫度位在 258.3°C。由放熱峰疊圖 Figure 3-22 和 Table 3-1 可看出，加入氰酸酯使得最大放熱峰溫度

大幅降低到 161.2°C。因氰酸酯 V 結構中的亞醯胺基團，對環氧樹脂硬化有催化作用，故隨著氰酸酯 V 的當量比例增加，最大放熱峰溫度往低溫位移。

由 Figure 3-22 可看到，當加入氰酸酯，有兩個放熱峰重疊，推論第一個放熱峰為氰酸酯自催化，先進行三聚合反應( trimerization ) 形成 aryl cyanurate，然後與環氧樹脂進行插入反應( insertion ) 得到 alkyl cyanurate，再重組得到 alkyl isocyanurate。第二個放熱峰則為 alkyl isocyanurate 開環重組( ring cleavage reformation )，然後得到 oxazolidinone。由於動態 DSC 不能看出確切硬化行為，仍須藉由 FT-IR 探討硬化過程和反應機構，研究氰酸酯和環氧樹脂間的反應。

利用動態 DSC 可得到各配方的交聯反應活化能，分別以不同的升溫速率 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 3-23~3-27 是各配方不同升溫速率的放熱峰疊圖。藉由 Kissinger 由動態 DSC 實驗數據，所推算的活化能公式(1)，來計算其反應活化能：

$$\frac{2.303}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} \frac{d \ln \left( \frac{\Phi}{T_m^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} = \frac{-Ea}{R} \quad (1)$$

$T_m$ ：最高放熱峰溫度( K )

R：Gas constant ( 8.314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> )

$\Phi$  : 升溫速率( °C/min )

$E_a$  : 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 3-2，Figure 3-28~3-32 為各交聯配方系統的  $\ln(\Phi/T_m^2)$  對  $1/T_m$  作圖。

Table 3-2 Dynamic DSC data of samples

Sample	Equivalent Ratio	Heating Rate $\Phi$ (°C/min)				$E_a$ (KJ/mol)
		3	5	10	15	
GA-240 / V	A (100/0)	241.2	250.5	258.3	273.7	74.2
	B (70/30)	143.8	151.4	161.2	170.3	35.0
	C (60/40)	140.1	148.3	157.0	167.7	32.9
	D (50/50)	137.4	146.4	154.8	164.1	32.6
	E (40/60)	133.4	145.2	151.6	160.7	30.6

Table 3-2 中 A 為純商用環氧樹脂 GA-240 反應，經由公式(1)所得之反應活化能為 74.2 KJ/mol，而氰酸酯 V 加至 0.6 當量時的 Sample E，其反應活化能降低至 30.6 KJ/mol，從 Table 3-2 可清楚看出，隨著氰酸酯 V 的當量比例增加，反應活化能也隨之降低。以氰酸酯 V 而

言，其分子結構中包含亞醯胺基團，其三級胺結構可催化環氧樹脂的交聯反應，使反應活化能降低。而氰酸酯 V 中柔軟的矽氧烷基團，可以增加分子可撓性，促使反應容易進行，也能因此降低反應活化能，說明了上述實驗結果。

### 3-3-2 硬化條件

按照 Figure 3-22 中各 DSC 反應放熱峰曲線，來選取適當的硬化溫度，取反應放熱峰曲線前段約三分之一處的溫度為初始硬化溫度 (preure temp.)，以放熱峰最高溫度為硬化溫度，再以後三分之一處溫度為後段硬化溫度 (post cure)，各比例之硬化條件如 Table 3-3 所示：

Table 3-3 Curing condition of samples

Sample	Equivalent Ratio	Curing Condition Temp/Time (°C/hour)
GA-240/V	A (100/0)	200/1 + 220/1 + 250/3
	B (70/30)	130/1 + 160/2 + 190/2
	C (60/40)	125/1 + 160/2 + 190/2
	D (50/50)	125/1 + 155/2 + 190/2
	E (40/60)	120/1 + 150/2 + 185/2

### 3-3-3 硬化過程之紅外線光譜分析

為探討氰酸酯和環氧樹脂進行開環的反應機構，瞭解溫度對反應機制的影響，及反應過程各個官能基的變化情形。本實驗挑選配方比例為(GA-240/V=50/50)的樣品，分別在 130°C 和 190°C 的定溫環境下，以 FT-IR 追蹤各個官能基吸收峰對時間的光譜變化。130°C 下的 FT-IR 疊圖如 Figure 3-33~3-37 所示，190°C 下的 FT-IR 疊圖如 Figure 3-39~3-43 所示，再以  $\nu_{\text{CH}_3}=2961\text{ cm}^{-1}$  吸收為內標準得到不同時間下的相減圖 Figure 3-38、3-44。

由 Figure 3-33、3-38 可知，130°C 的環境下，氰酸酯的吸收峰  $2275\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ )，在反應的前 10 min 快速下降，隨著氰酸酯反應，在  $1560\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ )、 $1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ ) 逐漸形成 aryl cyanurate 和 alkyl cyanurate 的吸收峰，環氧樹脂在  $910\text{ cm}^{-1}$  (epoxy ring) 的吸收峰，也有逐漸下降的趨勢。在反應經過 30 min 後，看到 alkyl isocyanurate 在  $1680\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ ) 的吸收峰，隨時間逐漸增強。當反應經過 60 min 後，才發現 oxazolidinone 位在  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) 的吸收峰，有明顯增長的趨勢。

在 Figure 3-39、3-44 可看到，190°C 之下，當反應進行到 10 min 時，氰酸酯的吸收峰  $2275\text{ cm}^{-1}$ 、 $2238\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) 便快速下降，而 aryl cyanurate ( $1560\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ )，alkyl cyanurate ( $1370\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ )、alkyl

isocyanurate(  $1680\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-N}}$ )的吸收峰有逐漸增強的趨勢，同時 epoxy ring(  $910\text{ cm}^{-1}$ )也有逐漸下降的趨勢。當反應經過 30 min 之後，才發現 oxazolidinone (  $1760\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=O}}$ )的吸收有增長的趨勢。

由以上圖譜的分析，可知氰酸酯和環氧樹脂為四段式反應：

第一段：氰酸酯自催化反應，經三聚合反應( trimerization )生成 aryl cyanurate(  $1560\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=N}}$  )。

第二段：aryl cyanurate(  $1560\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=N}}$  )生成後隨即和 epoxy ring(  $910\text{ cm}^{-1}$ )反應生成 alkyl cyanurate (  $1370\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-N}}$  )。

第三段：alkyl cyanurate(  $1370\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-N}}$  )重排生成 alkyl isocyanurate (  $1680\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-N}}$  )。

第四段：alkyl isocyanurate (  $1680\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-N}}$  )再和 epoxy ring(  $910\text{ cm}^{-1}$  )反應生成 oxazolidinone (  $1760\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=O}}$  )

由圖譜可知，前三段反應速率較快，推斷第四段反應放熱峰應位於較高溫的位置。與動態 DSC 圖比較，可應證前三段反應為第一個放熱峰，而第四段反應則為第二個放熱峰。

### 3-4 交聯產物性質測試

#### 3-4-1 凝膠分率測試

為瞭解環氧樹脂 GA-240 和氰酸酯 V 反應後的交聯程度，利用交聯前 GA-240 和氰酸酯 V 均溶於丙酮，而交聯後不溶於丙酮的特性，將交聯後產物置於 SOXHLET 萃取器中，利用丙酮萃取三天，藉此計算凝膠分率，判斷氰酸酯 V 對物性的影響，結果列於 Table 3-4。

Table 3-4 Gel fraction results of samples

Sample	Equivalent Ratio	Gel fraction (%)
GA-240/V	A (100/0)	95.2 %
	B (70/30)	94.5 %
	C (60/40)	94.5 %
	D (50/50)	93.8 %
	E (40/60)	93.5 %
	F (0/100)	95.1 %

Sample B~E 的凝膠分率大致維持在 93.5 % 以上，顯示其交聯程度高，但是隨著氰酸酯 V 的加入，卻有略微下降的趨勢，

和動態 DSC 及 FT-IR 圖譜比較後推論，由於氰酸酯和環氧樹脂的反應，是屬於多段式，一開始氰酸酯自催化反應，交聯形成 aryl cyanurate，隨即和 epoxy 反應生成 alkyl cyanurate，然後重組形成 alkyl

isocyanurate，最後再和 epoxy 反應成 oxazolidinone。反應過程中，由於 aryl cyanurate 和 alkyl cyanurate 的形成很快，且各階段的網絡彼此競爭，造成一些小分子或 cyanate 基團來不及反應，即被網絡包覆，造成凝膠分率的下降。

### 3-4-2 熱膨脹係數分析

我們以熱機械分析儀來測定樹脂硬化後的熱膨脹係數。一般來說，當溫度升高時，材料的尺寸也會隨著增加，當熱膨脹係數有較大的變化時，表示溫度到達玻璃轉移溫度。尺寸安定性對材料的加工極為重要，尺寸安定性佳，才不易造成製程中，元件因受熱而變形，使良率下降。Figure 3-45 為各配方比例的 TMA 曲線疊圖，詳細熱膨脹係數(CTE)和玻璃轉移溫度(Tg)列於 Table 3-5。

Table 3-5 Thermal expansion coefficient of samples

Sample	Equivalent Ratio	CTE( $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ )	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )
GA-240/V	B (70/30)	120.7	199.0
	C (60/40)	118.7	202.4
	D (50/50)	111.7	203.9
	E (40/60)	87.7	207.3

由 Table 3-5 中可知，當加入氰酸酯 V 的當量比逐漸提高時，熱膨脹係數逐漸由  $120.7\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$  降到  $87.7\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ ，而玻璃轉移溫度也

由 199.0°C 提高至 207.3 °C，顯示加入氰酸酯 V 可以得到尺寸安定性較佳的產物。

這是因為分子結構中的亞醯胺基團，使聚合物主鏈有很強的剛硬度及很強的分子間作用力，且交聯產物中含有硬質的六圓環 triazine 和五圓環 oxazolidinone 結構，因而避免因導入柔軟的矽氧烷，而造成玻璃轉移溫度( $T_g$ )下降的可能性。

### 3-4-3 熱重機械分析



TGA 是研究材料熱安定性和熱裂解行為最有效的儀器，當溫度上升時，由材料重量的損失情形，可得到材料的起始裂解溫度( $T_d$ )、裂解殘餘量(Char Yield)等數值，藉由分析 TGA 的測試結果，來瞭解材料的耐熱性質。一般以材料重量損失 5 % 時的溫度為起始裂解溫度( $T_d$ )，而在 800 °C 時，材料的重量比率為殘餘焦炭分率(Char Yield)。本實驗比較重量損失 5 % 時的起始裂解溫度，和 800 °C 時的殘餘焦炭分率，整理於 Table 3-6，各配方比例的 TGA 分析疊圖列於 Figure 3-46。

由 Table 3-6 的 TGA 結果得知，Sample A 的重量損失 5 % 時之裂解溫度為 286 °C，殘餘焦炭分率(Char Yield)則為 15.6 %。加入氰酸酯 V 後，隨著當量比例逐漸提高，材料的熱裂解溫度( $T_d$ )逐漸由 286

°C 上升至 350 °C。而殘餘焦炭分率( Char Yield )，則由 15.6 % 上升至 20.4 %。同時觀察 Figure 3-46 中，Sample A 在 300~600°C 間快速裂解，反觀 Sample B~E 在相同區間時，熱裂解曲線呈現 2 stages，且 Sample E 最為明顯，代表隨著氰酸酯 V 當量比的增加，可延緩交聯產物的裂解速率。

由此推論是因氰酸酯 V 的結構中含有亞醯胺基團，其 C-N 鍵的鍵能較高而不易斷裂，需吸收較高的能量而使裂解速率趨緩，而且交聯後的材料，結構中含有六圓環 triazine 和五圓環 oxazolidinone，使得熱安定性佳，造成氰酸酯 V 的當量增加時，熱裂解溫度( $T_d$ )和殘餘焦炭分率( Char Yield )都有上升的趨勢。

Table 3-6 Thermogravimetric analysis of samples

Sample	Equivalent Ratio	5% weight Loss Temp(°C)	Char Yield at 800°C
GA-240/V	A (100/0)	285.8	15.6 %
	B (70/30)	310.7	18.7 %
	C (60/40)	335.0	19.6 %
	D (50/50)	341.1	20.4 %
	E (40/60)	350.1	20.4 %
	F (0/100)	354.6	28.0 %

### 3-4-4 介電常數分析

將交聯後的薄膜試片，在室溫下以 1MHz 測量介電常數，測試結果整理於 Table 3-7。一般而言，GA-240 交聯後的介電常數，大多在 5 以上，例如藉商用硬化劑 4-4'-Methylenedianiline (MDA)，以 1:1 的當量比例來硬化 GA-240 的介電常數便為 5.71<sup>[56]</sup>。由測試結果可知，隨著氰酸酯 V 的當量比例增加，交聯產物的介電常數(Dielectric constant)由 4.3 降低至 3.2，而散逸係數(Dissipation factor)由 0.048 降低至 0.037。一般來說，導入亞醯胺基團和疏水性質的矽氧烷結構可降低介電常數，且氰酸酯交聯後的 triazine 結構，亦可降低交聯產物的極性，使介電常數下降。



Table 3-7 Dielectric constant and Loss factor of samples

Sample	Equivalent Ratio	Dielectric constant	Dissipation factor
GA-240/V	B (70/30)	4.3	0.048
	C (60/40)	3.9	0.043
	D (50/50)	3.5	0.038
	E (40/60)	3.2	0.037

## 四、結論

本實驗已成功合成出含矽氧烷與亞醯胺基的氰酸酯 V，其結構經  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、MASS 鑑定無誤。並以此新型氰酸酯和環氧樹脂(GA-240)來進行硬化反應，反應過程以動態 DSC 和 FT-IR 互相配合，證實硬化過程會先經過三聚合反應(trimerization)產生 aryl cyanurate，接著和環氧樹脂反應產生 alkyl cyanurate，隨即重排形成 alkyl isocyanurate 後，再與環氧樹脂反應成 oxazolidinone。而硬化後的產物可歸納為以下幾點：

1. 由於氰酸酯 V 具有亞醯胺基，其三級胺具有催化反應的效果，和商用環氧樹脂 GA-240 產物比較，使得反應活化能降低，有利於提升材料的加工性質。
2. 通常導入柔軟的矽氧烷，會使得玻璃轉移溫度( $T_g$ )下降，且氰酸酯硬化過程產生的小分子，和來不及反應的氰酸酯基，造成凝膠分率的下降。但是主鏈結構中，含有硬質的亞醯胺基，硬化產物中，則含有剛硬的 triazine 和 oxazolidinone 結構，反而成功提升玻璃轉移溫度( $T_g$ )，並降低了熱膨脹係數(CTE)，而有較佳的尺寸安定性。

3. 亞醯胺基團具有良好的耐熱性質，加上 triazine 和 oxazolidinone 結構的熱安定性佳，促使氰酸酯 V 在 TGA 的測試中，成功提升交聯產物的熱裂解溫度( $T_d$ )和殘餘焦炭分率(Char Yield)，展現良好的耐熱性質。
4. 在分子結構中導入矽氧烷和亞醯胺基團，均可降低材料的介電常數，加上氰酸酯反應產生的 triazine 結構，可降低材料的極性，因而使交聯產物的介電常數，隨氰酸酯 V 的當量比例增加而減少。

