

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

聚氧代氮代苯并環己烷的研究與應用(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-021-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：張豐志

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期中進度報告

聚氧代氮代苯并環己烷的研究與應用(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 93 - 2216 - E - 009 - 021

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

計畫主持人：張豐志

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：精簡報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢
涉及專利或其他智慧財產權，一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 94 年 5 月 29 日

一、中文摘要

於高分子的領域中，其化學性質與物理性質皆具有相當的重要性，且兩者亦是相輔相成。藉由化學改質的方法來滿足某些物理性質的需求、或是以物理性質研究來延續合成產物的應用性與實用性。

Polybenzoxazine 本身具有一些相當優異的性質，如：交聯後的收縮率趨近於零、熱安定性高、低吸水性、高玻璃轉移溫度...等，此外，有別於一般價格昂貴的低介電材料，polybenzoxazine 具有相當的成本優勢。

本計畫係以 polybenzoxazine 為研究主體，改質此高分子的功能性、強化實際使用的可行性，並針對這些新型高分子的物性與化性做一深切的探討。

關鍵字：Polybenzoxazine、低介電常數

Abstract

The physical properties and chemical properties are both important in the polymer researches. Many properties will be enhanced after modifying the polymers.

Polybenzoxazine resins were found to possess several outstanding properties that fit the requirements of low dielectric constant materials, such as near-zero shrinkage after curing, high thermal stability, low water absorption, high glass transition temperature and low price.

In this project, we focus on the improvement of the practical utility of the materials based on polybenzoxazine.

In addition, we are still devoted to the study the physical and chemical properties of these novel polymer materials.

Keywords: Polybenzoxazine; Low dielectric constant

二、緣由與目的

本計畫以 polybenzoxazine 為研究主體，內容著重於 polybenzoxazine 與高分子間作用力以及熱交聯行為之研究、金剛烷修飾 polybenzoxazine 與還糊精錯合的基礎研究、polybenzoxazine 於低介電材料之研究...等，由於研究探討的系統相當的多，由於篇幅的限制，我們選擇其中的一篇文章（發表於 Polymer）來探討。

低介電材料一般主要是作為絕緣材料用，其研究伴隨著積體電路（IC）線寬的縮小日形重要，介電值已由傳統 4 左右的 SiO_2 逐步進展到了 3 以下，甚至許多的研究已經達到 2 以下的水準，時至今日，介電值小於 3 的材料才真正具有較大的應用性。在不改變現行銅製程的情況下，選用低介電值之材料作為絕緣用，乃是大幅地降低 RC delay 影響最直接的方法，這也是為何低介電材料被如此廣泛的研究與討論。而 polybenzoxazine 本身具有相當優異的特性，如：熱安定性高、低吸水性、高玻璃轉移溫度、交聯後之收縮率趨近於零 等，此外，其成本也較低，有別於一般高單價的低介電材料，因此，polybenzoxazine 應用於低介電

材料，具有相當的成本優勢。

本研究以 polybenzoxazine (PBZZ) 作為低介電材料的基材 (matrix)，並混摻入不同分子量的 poly(ϵ -caprolactone) (pa-PCL)，利用兩高分子混摻後所產生的微相分離及 PCL 本身的不穩定性，將 PCL 水解去除後，將原基材製成具奈米級的多孔性材料，來降低 polybenzoxazine 的介電值，以傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR)、微分掃描卡計 (DSC)、場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)、熱重損失分析儀 (TGA) 及高性能介電測試儀 (DEA) 作分析。

三、結果與討論

Scheme 1 為製備此低介電材料的製程，首先我們必須合成 pa-PCL。表一為其鑑定 PCL 的數據。圖一 (a) - (f) 乃是以 FE-SEM 分析 pa-PCL/PBZZ 共聚物在移除 pa-PCL 鍊段後的表面孔洞分析的結果，由此圖可看出利用鹼水解反應移除掉 pa-PCL 後，所得到的孔洞尺寸大小和 pa-PCL 的分子量有關，而當 pa-PCL 分子量由 3000 增加至 24000 時，我們也可由圖中觀察到，其所產生的孔洞也由閉鎖式孔洞轉為開放式的孔洞。

圖二為以不同分子量的 pa-PCL 所產生具孔洞的基材及改變基材中的 pa-PCL 含量測其對介電常數的影響，而由圖中可看出，在 pa-PCL 分子量為 3000，含量佔 25% 時，我們可成功地得到一非常低的介電常數 1.95。

計畫成果自評

本年度的計劃總計發表了 7 篇的國際期刊，成果相當的不錯，整理如下：

1. Yuan-Jyh Lee, Shiao-Wei Kuo, Yi-Che Su, Jem-Kun Chen, Cheng-Wei Tu, and Feng-Chih Chang "Syntheses, thermal properties, and phase morphologies of novel benzoxazines functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites" *Polymer* 2004, 45, 6321-6331.
2. Yuan-Jyh Lee, Jieh-Ming Huang, Shiao-Wei Kuo, Jem-Kun Chen and Feng-Chih Chang "Synthesis and Characterizations of a Vinyl-Terminated Benzoxazine Monomer and its Blending with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)" *Polymer* 2005, 46, 2320-2330.
3. Yi-Che Su, Wan-Chun Chen and Feng-Chih Chang, "Investigation of Thermal Properties of Novel Adamantane-Modified Polybenzoxazine" *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94, 932-940.
4. Jem-Kun Chen, Fu-Hsiang Ko and Feng-Chih Chang, "Behavior and Surface Energy of Polybenzoxazine Polymerized by Argon, Oxygen, and Hydrogen Plasma" *J. Polym. Sci., Polym. Phys Ed.*, 2004, 42, 4063-4074.
5. Yi-Che Su, Ding-Ru Yei and Feng-Chih Chang, "The Kinetics of B-a and P-a Type Copolybenzoxazine via Ring Opening Process" *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 95, 730.

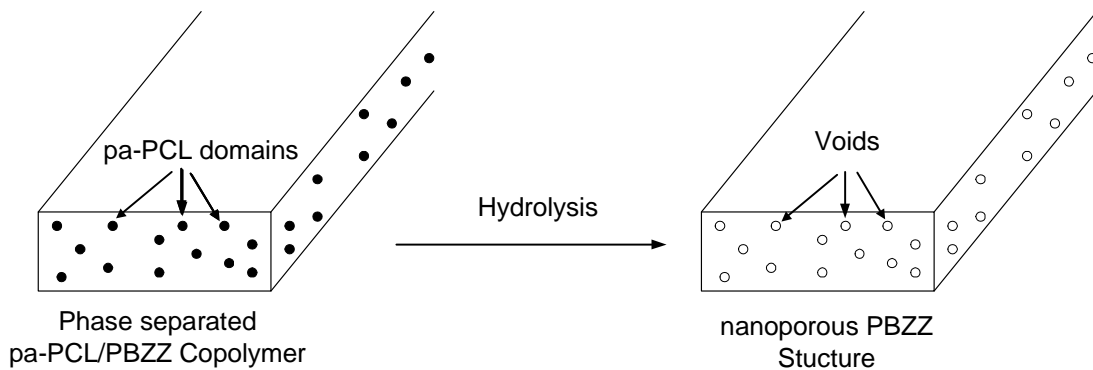
6. Yi-Che Su, Wan-Chun Chen, and Feng-Chih Chang "Preparation and Characterization of Polyseudorataxanes Based on AdamantaneModified Polybenzoxazine and b-Cyclodextrins" *Polymer*, 2005, 46, 1617-1623.
7. Yi-Che Su, Wan-Chun Chen, and Feng-Chih Chang " "Study of the Morphologies and Dielectric Constants of Nanoporous Materials Derived from Benzoxazine-Terminated Poly(ϵ -caprolactone)/Polybenzoxazine Copolymers" *Polymer*, 2005, 46, 3758-3766.

參考文獻

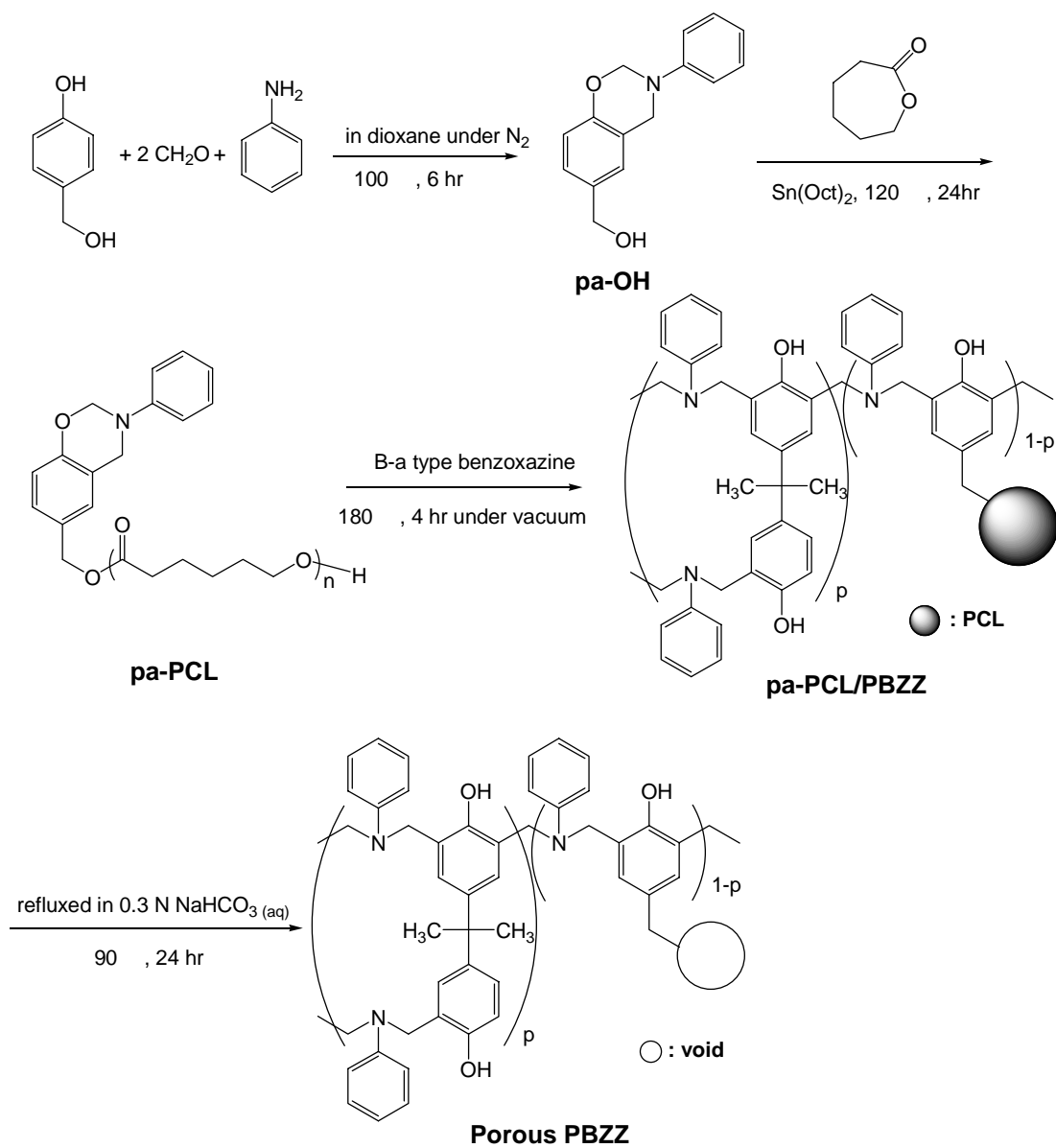
1. Yi Che Su, Wan Chun Chen, Feng Chih Chang, *Journal of Polymer Science*, **2004**, Vol. 94, 932
2. Yi Che Su, Wan Chun Chen, Feng Chih Chang, *Polymer* , **2005**, Vol. 46, 1671
3. Yi Che Su, Feng Chih Chang, *Polymer* , **2003**, Vol. 44, 7989
4. Shiao Wei Kuo, Feng Chih Chang, *Macromolecules*, **2001**, Vol 34, 7737
5. De Juana R, Cortazar M, *Macromolecules*, **1993**, Vol 26, 1170
6. Ishida H, Sanders DP, *Macromolecules*, **2000**, Vol 33, 8149
7. Wang YX, Ishida H, *Macromolecules*, **2000**, Vol 33, 2839
8. Jeon O, Lee SH, Li, SH, Lee YM, Kim YH, *Macromolecules*, **2003**, Vol 36, 5585

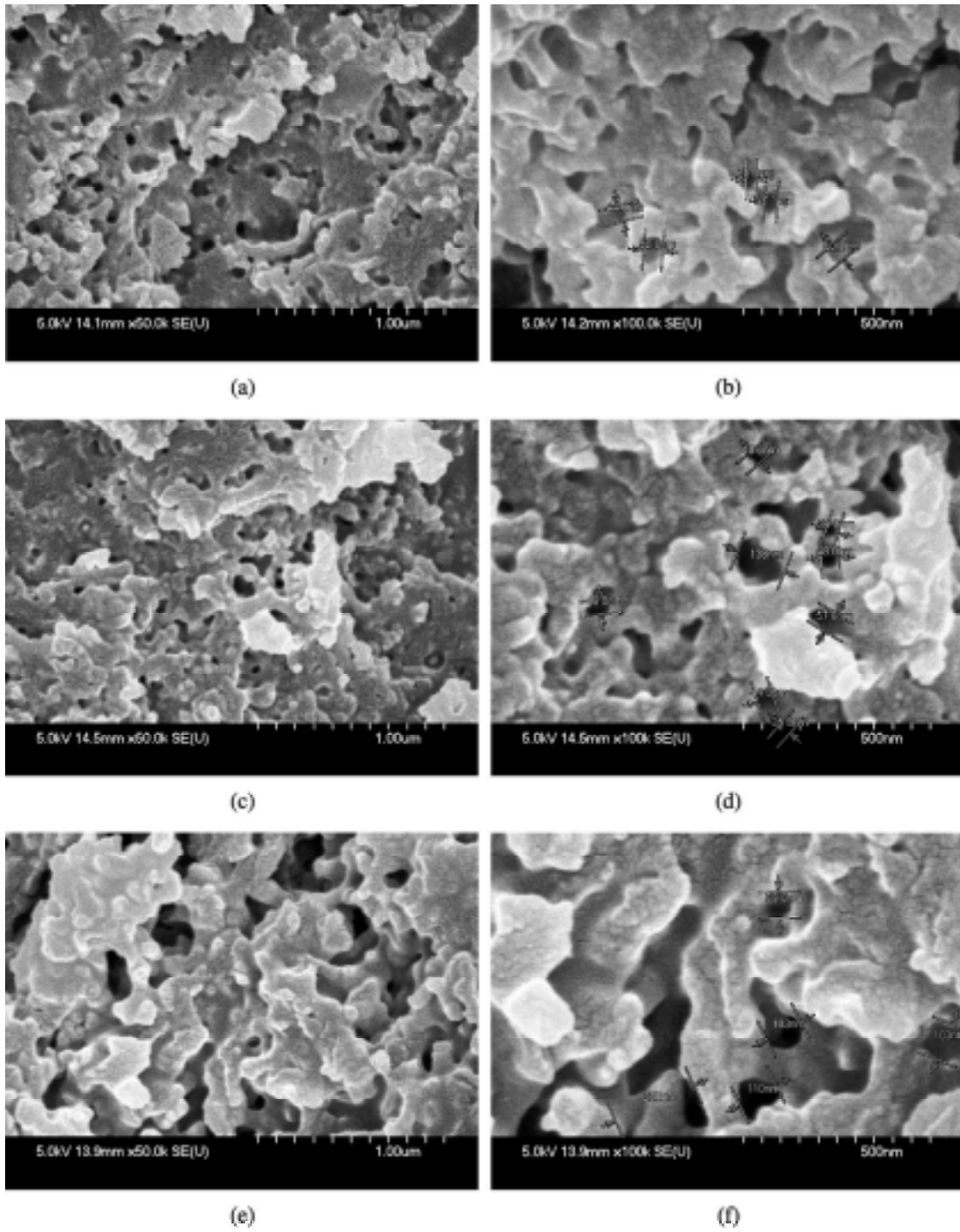
Table 1. Results of the Homopolymerization of ϵ -Caprolactone (CL) with Various Amounts of pa-OH in Bulk at 120 °C and [CL]/[SnOct₂] = 1000; Polymerization Time: 24 h

entry	[M]/[I]	$M_{n,GPC}$	$M_{n,NMR}$	M_w / M_n	Yield (%)
1a	30	3,000	5,100	1.15	95.5
1b	120	14,800	28,700	1.54	94.4
1c	200	24,000	41,600	1.71	90.5

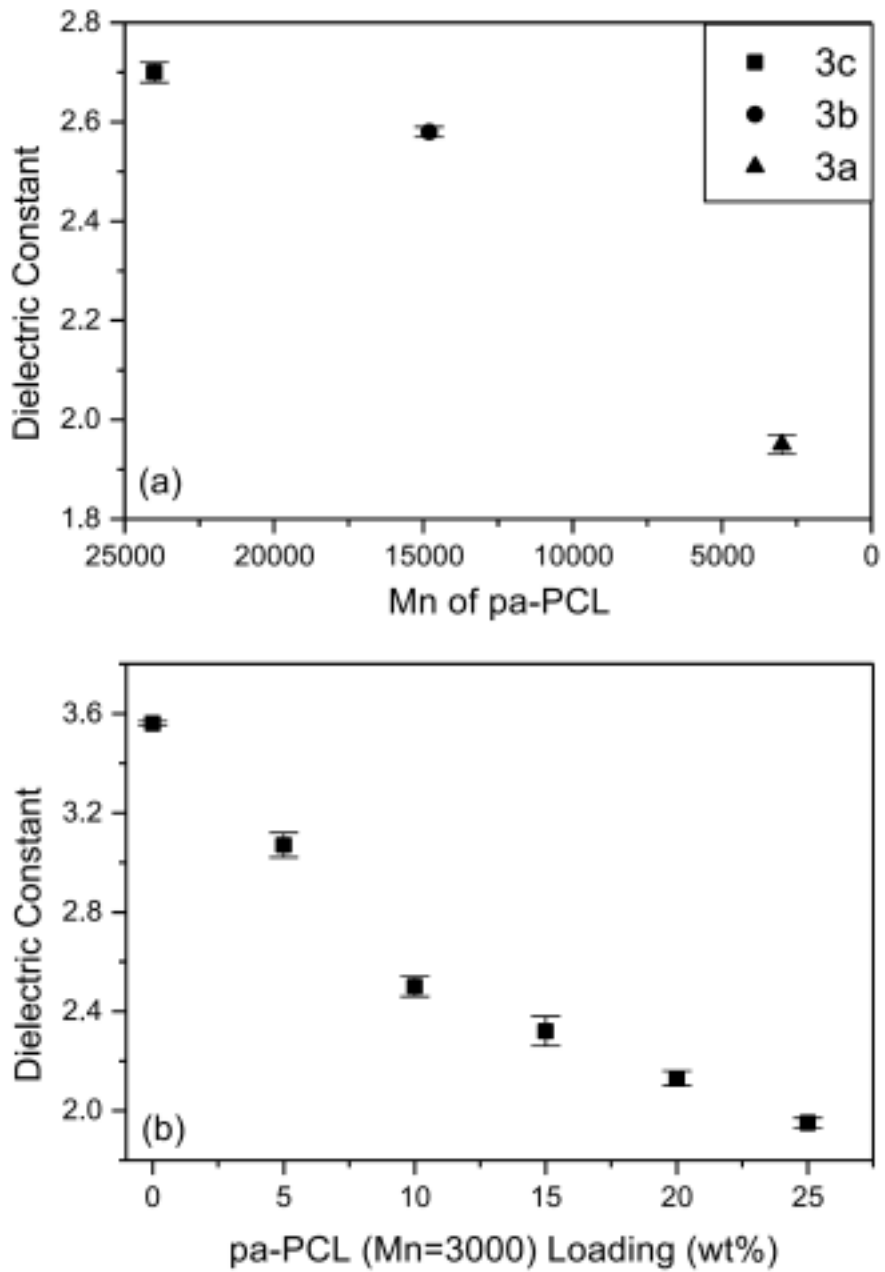


Scheme 1





圖一 FE-SEM images of cross-sections of pa-PCL/PBZZ after hydrolysis recorded at high magnifications : (a) 3a, 50KX, (b) 3a, 100KX, (c) 3b, 50KX, (d) 3b, 100KX, (e) 3c, 50KX, (d) 3c, 100KX.



圖二 Dielectric constant of PBZZ materials obtained using (a) pa-PCL of different molecular weights at a constant loading of 25% at 10^5 Hz and 298 K and (b) different loading percentages of the pa-PCL ($M_n=3000$).