行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

期末報告(下冊)

總計畫：積體電路化學品與材料之開發(II)

總計畫聯絡人：交大材料所　韋光華

子計畫一：超微細 Al_2O_3 及 Y-PSZ 粉末之合成及其化學機械研磨劑之製備(II)
交大材料所　涂肇嘉

子計畫二：化學機械研磨材料於積體電路製程之運用研究(II)
交大材料所　馮明憲

子計畫三：光酸化學催化型阻劑之物理與化學特性研究(I)
國家毫微米元件實驗室　廖明吉

子計畫四：積體電路封裝用含矽基聚亞醯胺材料之製備及相關特性研究(II)
交大材料所　黃華宗

子計畫五：積體電路封裝用熱固型聚亞醯胺之製備及相關特性研究(II)
交大應化所　林木獅

子計畫六：積體電路封裝用聚亞醯胺奈米複合材料機械及電氣性質之研究(II)
交大材料所　韋光華

中華民國 八十九 年 一 月 二十八 日

行政院國家科學委員會
88 年度石油暨化學產業科技學術合作研究計畫

子計畫四：積體電路封裝用含矽基聚亞醯胺材料之製備及相關性質研究

計畫編號： NSC 88-CPC-E-009-008

執行時限： 88 年 4 月 1 日至 88 年 12 月 31 日

計畫主持人： 黃華宗 教授

執行單位 ： 交通大學 材料科學與工程學系

中華民國八十八年十二月三十日

誌 謝

非常感謝行政院國科會暨中國石油公司的經費支援，使本研究計畫能夠順利執行。感謝旭龍精密工業股份有限公司熱心提供鎳-鐵合金片，始能順利完成有關聚亞醯胺與IC引線架基材間的黏著性能研究。

積體電路封裝用含矽基聚亞醯胺材料之製備及相關性質研究

中文摘要

關鍵詞：聚硅烷亞醯胺、組織形態、相分離、塑性變形、聚硅烷、溶解度參數、眞正界面黏著力、臨界表面張力，鎳-鐵合金，剝離強度

不同分子量之二胺基聚硅烷 (α,ω-bis (3-aminopropyl) polydimethyl-siloxane；APPS)分別與 3,3′,4,4′-benzophenone tetracarbo-xylic dianhydride (BTDA)/2,2-bis(4-[3-aminophenoxy]phenyl)sulfone (m-BAPS)製備一系列含不同分子量與含量之 APPS 的聚硅烷改質聚亞醯胺（poly(imide siloxane)s；PIS)薄膜。模擬覆晶式捲帶貼合(Lead-on-Chip； LOC)構裝的製程， PIS 薄膜材料經由高溫瞬間熱壓機於短時間內與引線架基材(如: alloy-42 鎳-鐵合金)直接壓合，進行此二材料之間的黏著性能研究。評估各薄膜材料之玻璃轉移溫度(Tg)、機械性與熱安定性的基本特性。採用平衡接觸角量測法評估材料的臨界表面張力(或稱表面能)，進行不同組成之 PIS 薄膜材料之表面能對 PIS/alloy-42 間界面黏著性的關係研究。針對為改質之純聚亞醯胺的溶解度參數與 PIS 中 APPS 含量與分子量對 PIS 之組織形態的影響，以及 PIS 之表面特性與組織形態對其機械性質、Tg 及其與 alloy-42 片間之界面黏著力的影響關係進行研究。本文亦合成以 pyromellitic dianhydride (PMDA) / p-phenylene di-

amine(p-PDA)為主基材之 PIS 薄膜材料，供作溶解度參數對材料之組織形態的影響分析與比較。

對 PMDA/p-PDA 為主基材之 PIS 而言，當其 APPS 的分子量 Mn 分別為 507 與 715 克/莫耳且其含量，亦即 APPS/PIS 莫耳分率，分別為 ≥ 0.5%、0.1%時，即產生相分離。對 BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 而言，當其 APPS 的分子量分別為 996、715 與 507 克/莫耳（分別簡稱為 PIS9Siy，PIS7Siy 及 PIS5Siy；其中的 y 代表 APPS/PIS 莫耳分率）且其"y"值分別為 ≥ 0.6%、1.1%與 2.7%時，即有相分離的現象產生；而當"y"值分別為 ≥ 7.7%、10.0%與 16.6%時，此 PIS 中富含硅烷之獨立相將會形成一連續性的相。由研究得知 APPS 分子量較大者，較易產生相分離及 APPS-rich 的連續相。這些剛剛好形成硅烷連續相之 PIS 薄膜者，具有明顯的塑性變形行為與最大的延伸率。具有相分離之 BTDA/m-BAPS 系統的 PIS 薄膜具有兩個 Tg 點，一個在-118℃ ~-115℃，另一個在 181℃ ~244℃之範圍。

PIS 薄膜之γ_c值大小隨 APPS 的含量與分子量的增加而降低。對同一 PIS 薄膜系列而言，其γ_c與表面矽濃度,[Sisurf],呈線性的反比關係；在 PIS7Siy 及 PIS5Siy 各系列中，其組織形態分別於"y"值等於 1.1%與 2.7%時，會由均勻相變為非均勻相，使其γ_c與[Sisurf]之間的關係曲線分別於此"y"值點處產生偏折。而 PIS9Siy 系列所得的關係曲線則沒有偏折的現象。

Alloy-42 片的表面經 UV/O_3 處理後，可改善其表面的潤濕性，提昇 PIS 薄膜與 alloy-42 間黏合界面之剝離強度達 20%以上。PIS 薄膜為同一組成分時，薄膜的流動性顯著地影響黏合界面的黏著強度；當 PIS 薄膜的組成分不同時，在相同的壓合溫度(400℃)下，薄膜的流動性並

非影響界面黏著強度的重要因素。PIS5Si0.6 與 alloy-42 間黏合界面的眞正界面黏著力比純 BTDA/ m-BAPS 聚亞醯胺者高出 80%；PIS9Siy 與 alloy-42 間黏合界面的眞正界面黏著力則皆為零。潤濕動力學的研究結果顯示，同一系列的 PIS（如：PIS5Siy 或 PIS9Siy 系）中 APPS 含量愈高者，相分離愈顯著，而活化能愈高。潤濕活化能昇高導致界面黏著力降低。由掃瞄式電子顯微鏡觀察得知，PIS/alloy-42 黏合材之界面黏著力愈強者，其 PIS 剝離膜面的表面形態愈粗糙。

A Study on Synthesis and Characteristics of Silicon-containing Polyimide for IC Package Application

ABSTRACT

Siloxane modified polyimides, called poly(imide siloxane)s,(PISs), were prepared. The dependence of morphology of the (PISs) on the solubility parameter of unmodified polyimides and the molecular weight and content of α,ω-bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane (APPS) has been studied. The effect of the morphology on the mechanical properties is also under investigation. The domain formation in the PISs with the APPS molecular weight Mn = 507 g/mole is not found until the mole ratio of APPS/PIS ≥ 0.5% in the pyromellitic dianhydride / p-phenylene diamine (PMDA/p-PDA) based PISs and at mole ratio ≥ 2.7% in the BTDA/m-BAPS based PISs. As the APPS Mn = 715 g/mole, the critical APPS concentrations of the domain formation in both types of PISs are equal to 0.1% and 1.1%, respectively. The critical concentration is equal to 0.6% in the BTDA/m-BAPS based PIS film with the APPS Mn = 996 g/mole. The isolated siloxane-rich phase in the BTDA/m-BAPS based PISs becomes a continuous phase as the mole ratio of APPS/PIS ≥ 7.7%, 10.0% and 16.6% as the APPS Mn = 996 g/mole, 715 g/mole, and 507 g/mole, respectively.

The effect of surface characteristics and morphology of the PIS film on the true interfacial adhesion between the PIS film and alloy-42 substrate has been studied. The effect of viscosity of PIS film and the surface treatment of UV/ozone (UV/O_3) on alloy-42 plates on the peel strength of PIS films/alloy-42 joints is also investigated. The γ_c of the PIS film decreases with the content and the molecular weight of APPS. The BTDA/m-BAPS based PIS films with the APPS molecular weight Mn = 996 g/mole (PIS9Siy) show two phases in all compositions and linear dependence of the γ_c on the surface concentration of silicon, $[Si_{surf}]$, on the PIS films. The PIS film with the APPS Mn = 507 g/mole (PIS5Siy) or Mn = 715g/mole (PIS7Siy) exhibit the morphology change from homogeneous phase to inhomogeneous phase starting at the mole ratio (y) of APPS/PIS = 2.7% and 1.1%, respectively. The curves of γ_c dependence on the $[Si_{surf}]$ discontinue or deflect at these two compositions respectively. The treatment of UV/O_3 on alloy-42 plates improves the wetting on the alloy surface and promotes the peel strength between the PIS films and alloy-42 plates by a magnitude of $\geq$ 20%. It shows that the flowability of the same PIS films bonding at different temperatures significantly affects the bonding strength of the joints, but the flowability of different PIS films bonding at the same temperature,

e.g. 400℃, is not the key factor governing the bonding strength of the joints. The true interfacial adhesion of the PIS5Si0.6/alloy-42 joint is of 80% higher than that of the unmodified BTDA/m-BAPS based polyimide film/alloy-42 joint. However, zero true interfacial adhesion is obtained between the PIS9Siy films and alloy-42 plates. The wetting kinetics study shows that the higher the siloxane content in the PIS, the higher the activation energy for the adhesive bonding process. And the phase separation significantly increases the activation energy. The scanning electron micrographs of the peeled-off PIS film surfaces from the PIS/alloy-42 joints reveal the rougher surface morphology from the sample with a higher interfacial adhesion.

Keywords : poly(imide siloxane) ; morphology ; phase separation ;solubility parameter ; polysiloxane ; plastic deformation ; peel strength ; phase separation ; critical surface tension ; true interfacial adhesion

誌 謝

非常感謝行政院國科會暨中國石油公司的經費支援，使本研究計畫能夠順利執行。感謝旭龍精密工業股份有限公司熱心提供鎳-鐵合金片，始能順利完成有關聚亞醯胺與IC引線架基材間的黏著性能研究。

目　　錄

頁次

中文摘要 ……i
英文摘要 ……iv
誌謝 ……vii
目錄 ……viii
表目錄 ……xi
圖目錄 ……xii
反應流程目錄……xvi
符號說明 ……xvii
一、 緒論……1
二、 原理……9
2.1 二胺基聚硅烷(APPS)之分子量的預估及反應物劑的推導……9
2.2 聚亞醯胺合成……9
2.3 臨界表面張力……12
2.4 剝離強度與界面黏著強度……15
三、 儀器與藥品……18
3.1 儀器設備 ……18
3.2 藥品或材料 ……20
四、 實驗
4.1 藥品的純化 ……22
4.2 APPS 預聚合物(oligomer)的合成……22
4.2.1 tetramethylammonium siloxanolate(TMAS)促進劑之合成製備……22
4.2.2 Mn = 507、715 或 996 克/莫耳之 APPS 預聚合物的製備……23
4.3 PIS 薄膜的製備……27
4.3.1 聚硅烷醯胺酸(poly(amic acid siloxane))的合成……27
4.3.2 聚硅烷亞醯胺薄膜的製備……29
4.4 剝離試驗用試件製作……30
4.4.1 Alloy-42 片潔淨處理……30
4.4.2 TPI 或 PIS 薄膜潔淨處理……30
4.4.3 TPI 或 PIS 薄膜與 alloy-42 片之熱壓合程序……30
4.5 PAAS 黏度的量測……31
4.6 光學顯微鏡觀察……32

4.7 表面張力的量測.....32
4.8 玻璃轉移溫度的量測.....32
4.9 熱分解溫度(Td)的量測.....33
4.10 機械性質的量測.....33
4.11 PIS 薄膜表面矽濃度[Sisurf]的量測.....33
4.12 PIS 薄膜動態黏度(dynamic viscosities)的量測.....33
4.13 剝離強度的測試.....34
4.14 電子顯微鏡觀察.....35
4.14.1 PIS 薄膜破斷面的觀察.....35
4.14.2 PIS 薄膜剝離面的觀察.....35
五、 結果與討論.....36
5.1 硅烷改質聚亞醯胺的組織形態與相關特性之研究.....36
5.1.1 PI 與 PIS 亞醯胺化的鑑定.....36
5.1.2 APPS 之分子量與添加量對 PIS 特性與組織形態的影響.....40
5.1.3 APPS 之分子量與添加量對 PIS 特性與組織形態的影響.....42
5.1.4 PIS 薄膜的 DMA(Tg、機械性質)分析.....57
5.1.5 PIS 薄膜的熱安定性或 TGA 分析.....70
5.2 PIS 的組織形態、表面特性、及 UV/O_3 表面處理對 PIS/alloy-42 接合材之界面黏著力的影響.....74
5.2.1 PIS 薄膜表面矽濃度與其臨界表面張力的關係.....74
5.2.1.1 PIS 薄膜 XPS 的定性分析結果.....80
5.2.1.2 PIS 薄膜的臨界表面張力.....80
5.2.1.3 PIS 薄膜的組織形態對其表面矽濃度與臨界表面張力間的關係影響.....81
5.2.2 UV/O_3 表面處理對 PIS/alloy-42 接合材剝離強度的影響.....81
5.2.3 黏著條件對 PIS/alloy-42 接合材剝離強度的影響.....87
5.2.3.1 黏合溫度的影響.....87
5.2.3.2 黏合時間與壓力的影響.....87
5.2.4 PIS 薄膜之臨界表面張力與其接合材剝離強度的關係.....87
5.2.5 PIS/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度及其影響因素.....92
5.2.6 PIS 薄膜與 alloy-42 黏結合的活化能.....97

5.2.7 PIS 薄膜之黏度與黏著強度的關係.....101
5.2.8 PIS 膜剝離面(peeled-off PIS surface)的組織形態與黏著強度.....101
六、 結論論與建議.....105
七、 參考資料.....109

表 目 錄

頁次

表 5.1 The Estimated Solubility Parameters (δ) and Glass Transition Temperatures(Tg) of Various Polyimides from Diamines and Dianhydrides.....41
表 5.2 Characteristics of BTDA/m-BAPS Based Poly(imide siloxane)s 43
表 5.3 Characteristics of PMDA/p-PDA Based Poly(imide siloxane)s..44
表 5.4 Ultimate Mechanical Properties of BTDA/m-BAPS Based Poly(imide siloxane)s at Different Testing Temperatures from Dynamic Mechanical Analyzer.....61
表 5.5 The Transition Temperatures of BTDA/m-BAPS Based Poly(imide siloxane)s from Dynamic Mechanical Analysis.....63
表 5.6 XPS Analysis of Poly(imide siloxane)s Film Surface.....75
表 5.7 Critical Surface Tensions of Poly(imide siloxane)s.....76
表 5.8 Changes in Water Contact Angles Upon Exposure to UV/O_3 for Alloy-42 or Slide Glass Substrate.....84
表 5.9 Effect of the UV/O_3 Treatment on the Peel Strength of PIS Film/alloy-42 Substrate Joints at a Bonding Temperature of Tg + 150°C.....86
表 5.10 The Peel Strength and True Interfacial Adhesion of PIS Films/alloy-42 Joints at a Bonding Temperature of 400°C.....96

圖 目 錄

頁次

圖 1.1 LOC 構裝示意圖.....1
圖 1.2 聚亞醯胺之應用分類圖.....3
圖 1.3 LOC Tape 的型式種類.....3
圖 2.1 聚亞醯胺反應之流程圖.....11
圖 2.2 二胺過量下，PAA 合成時產生之副反應.....12
圖 2.3 二酸酐過量下，PAA 合成時產生之副反應.....12
圖 2.4 一液滴平衡駐留於固體表面上之示意圖.....13
圖 2.5 cos θ 與表面張力之關係圖.....13
圖 2.6 薄膜厚度對剝離強度的影響之預測.....17
圖 4.1 Mn = 507 克/莫耳之 APPS 的 proton NMR 光譜.....24
圖 4.2 Mn = 715 克/莫耳之 APPS 的 proton NMR 光譜.....25
圖 4.3 Mn = 996 克/莫耳之 APPS 的 proton NMR 光譜.....26
圖 4.4 90° 剝離試驗裝置及剝離強度之典型曲線圖.....34
圖 5.1 BTDA/m-BAPS 合成之 TPI 的 FTIR 光譜.....38
圖 5.2 BTDA/m-BAPS/APPS 合成之 PIS5Si7.7 的 FTIR 光譜.....39
圖 5.3 POM micrographs of pristine BTDA/m-BAPS polyimide (unmodified).....46
圖 5.4 POM micrographs of PIS5Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 1.7%, (b) 2.7%, (c) 7.7%, (d) 14.2%, (e) 16.6%, (f) 19.0%.....47
圖 5.5 POM micrographs of PIS7Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 1.1%, (c) 7.7%, (d) 10.0%, (e)13.7%. 48
圖 5.6 POM micrographs of PIS9Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 6.1%, (c)7.7%, (d)10.0%.....49
圖 5.7 POM micrographs of: (a) pristine PMDA/p-PDA unmodified polyimide, (b) PIS5Si0.5%, and (c) PIS7Si0.1% (PMDA/p-PDA based).....50
圖 5.8 The critical APPS/PIS mole ratio and wt% of phase separation as a function of molecular weight of APPS in poly(imide siloxane).....52
圖 5.9 SEM micrograph of fractured surface of pristine BTDA/m-BAPS polyimide (unmodified).....53

圖 5.10 SEM micrographs of fractured surfaces of PIS5Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 1.7%, (b) 2.7%, (c) 7.7%, (d) 14.2%, (e) 16.6%.....54
圖 5.11 SEM micrographs of fractured surfaces of PIS7Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 1.1%, (c) 2.7%, (d) 7.7%, (e) 10.0%.....55
圖 5.12 SEM micrographs of fractured surfaces of PIS9Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 1.7%, (c) 4.2%, (d) 6.1%, (e) 7.7%.....56
圖 5.13 Stress-strain curves of PIS5Si1.7, PIS5Si14.2, PIS5Si16.6 and PIS5Si19.0 films (BTDA/ m-BAPS based) at different testing temperatures: (a) -118℃, (b) room temperature..... 58
圖 5.14 Stress-strain curves of PIS7Si1.7, PIS7Si7.7, PIS7Si10.0, and PIS7Si13.7 films (BTDA/m-BAPS based) at different testing temperatures: (a) -118℃, (b) room temperature.....59
圖 5.15 Stress-strain curves of PIS9Si1.7, PIS9Si6.1, PIS9Si7.7, and PIS9Si10.0 films (BTDA/m-BAPS based) at different testing temperatures: (a) -118℃, (b) room temperature.....60
圖 5.16 PIS5Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之 DMA 熱分析圖.....64
圖 5.17 PIS7Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之 DMA 熱分析圖.....65
圖 5.18 PIS9Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之 DMA 熱分析圖.....66
圖 5.19 PIS5Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之儲存模數與溫度變化關係圖.....67
圖 5.20 PIS7Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之儲存模數與溫度變化關係圖.....68
圖 5.21 PIS9Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之儲存模數與溫度變化關係圖.....69
圖 5.22 純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺的 Td 值及其 TGA 曲線圖.....70
圖 5.23 PIS5Si0.6 與 PIS5Si1.1 薄膜 (BTDA/m-BAPS 為主基材者) 的 Td 值及其 TGA 曲線圖.....71
圖 5.24 PIS7Si0.6 與 PIS7Si1.1 薄膜 (BTDA/m-BAPS 為主基材者) 的 Td 值及其 TGA 曲線圖.....72
圖 5.25 PIS7Si2.7 與 PIS9Si0.6 薄膜 (BTDA/m-BAPS 為主基材者) 的 Td 值及其 TGA 曲線圖.....73

圖 5.26 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS5Si0.6 的 XPS 光譜圖.....77
圖 5.27 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS7Si0.6 的 XPS 光譜圖.....78
圖 5.28 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS9Si0.6 的 XPS 光譜圖.....79
圖 5.29 The dependence of the critical surface tension on the surface concentration of silicon of the PIS films (a) PIS5Siy, (b) PIS7Siy, (c) PIS9Siy.....82
圖 5.30 Effect of the time of irradiation with UV/O_3 on the peel strength between the PIS5Si0.6 film and alloy-42 substrate by treating the film and substrate respectively.....85
圖 5.31 Effect of the bonding temperature on the peel strength between the PIS film and alloy-42 at a constant pressure of 6 kg/cm^2 and bonding time of 2 seconds.....88
圖 5.32 Effect of the bonding time on the peel strength between PIS film and alloy-42 at a constant temperature of 400℃ and pressure of 6 kg/cm^2 89
圖 5.33 Effect of the bonding pressure on the peel strength between the PIS film and alloy-42 at a constant temperature of 400℃ and bonding time of 2 seconds.....90
圖 5.34 The dependence of the peel strength of the PIS film/alloy-42 joint of the critical surface tension of the PIS films at a bonding temperature of Tg + 150℃.....91
圖 5.35 The measurement of the true interfacial adhesion between the PIS5Si0.6 film and alloy-42 from the dependence of the peel strength on the film thickness.....93
圖 5.36 The measurement of the true interfacial adhesion between the PIS5Siy films and alloy-42 from the dependence of the peel strength on the film thickness.....94
圖 5.37 The measurement of the true interfacial adhesion between the PIS films and alloy-42 from the dependence of the peel strength on the film thickness.....95
圖 5.38 The dependence of the true interfacial adhesion of PIS5Siy /alloy-42 joints on (a) the surface concentration of silicon (b) the critical surface tension of the PIS films.....98
圖 5.39 The peel strength between the PIS films and alloy-42 as a function of the reciprocal of bonding temperature.....100
圖 5.40 Viscosity as a function of temperature for poly(imide siloxane)s.....102

圖 5.41 Scanning electron micrographs of the peeled-off PIS film surface from PIS film/alloy-42 joints at 10 mm/min peel rate : (a) untreating UV/O3 to alloy-42 plate for PIS5Si0.6, and (b) ~ (e) treating UV/O3 to alloy-42 for (b) PIS5Si0.6, (c) PIS5Si1.1, (d) PIS5Si2.7, (e) PIS9Si0.6.....103

反 應 流 程 目 錄

		頁次
反應流程 I	APPS 之合成反應流程	10
反應流程 II	具硅烷亞醯胺(PIS)之合成反應流程	28

一、緒論

隨著半導體IC製程的快速發展，高功能、小尺寸之電子元件與構裝技術的提昇，成為IC產業追求的目標與主要發展的趨勢，因應這種潮流，使IC構裝（package）不斷地朝向小型化與高密度設計的方向開發，因而促使電子產品中記憶體晶片(例如DRAM，尤其是16 M以上的 DRAM)的構裝發展出以引線架(leadframe)配置在晶片上方的 LOC 構裝方式 [1-9]。此 LOC 構裝方法主要的功能在縮小引線架面積，使能容納更大面積的晶片，以便將 IC 包裝體積再縮小，預計 LOC 構裝技術將是未來 DRAM 構裝的主流方式。此構裝技術需要一些新型的構裝材料，其中黏著膠帶為最重要的關鍵材料。LOC 構裝的概要結構，如圖 1.1 所示。

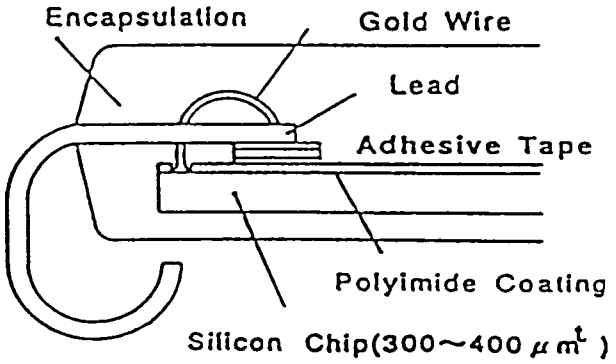


圖 1.1　LOC 構裝示意圖

目前具有 LOC 構裝用膠帶之生產能力者有 Hitach、Sumitomo 及 IBM 等少數幾家，此種膠帶材料通稱為 LOC Tape 。LOC 構裝用引線架經纏裝上 LOC Tape 後的獲利空間相當地大，目前國內引線架製造

廠對 LOC 構裝技術的開發十分地積極，矽品及佳茂等公司已各有一台 LOC 構裝用晶片貼合機，相信 LOC Tape 材料的開發，可為高分子工業開創出電子高分子產業發展的新領域。LOC Tape 的基本性能需求，除需具備高的熱安定性、低介電特性、良好的機械特性、 耐化學性、及低的離子不純度等特點外，亦需具有低的揮發性氣體釋出量、低的吸水性、可壓合加工性、於瞬間高溫熱壓下可與引線架黏合具有良好的黏著強度且受熱應力(thermal stress)後亦不會被剝離等性能。聚亞醯胺(PI)是一種具有多種優良特性的高分子材料，具有優越的耐熱性、耐化學性、低介電特性、良好的機械強度、超薄薄膜(ultrathin film)形成能力及高度的氣體滲透選擇性(gas permselectivity) [10,11]，廣泛地應用於工程塑膠業、航空工業 [12-14]、化學工程業、光電與電子業 [10,15-17]等方面，其應用的範圍，如圖 1.2 所示。另外，由於其平坦化(planarization)特性優於傳統的無機材料，且具高純度、低污染的特性而普遍應用於 IC 元件構裝上。換句話說，PI 具有大部份 LOC Tape 所要求的性能需求，因而開發具低吸水性、可壓合加工性、以及於瞬間高溫熱壓下具有良好黏著能力的 PI 遂成為 LOC Tape 材料最主要的選擇與目標。

LOC Tape 的型式有兩種，如圖 1.3 所示：一為傳統的三層結構 Tape，其組合為黏著劑/基膜/黏著劑，基膜的材料通常為聚亞醯胺膜，黏著劑可為環氧樹脂(epoxy)、酚樹脂(phenolic)、聚亞醯胺或其它適用之黏著劑，黏著劑塗佈披覆於基膜的兩面即形成三層結構的 Tape；另一種為單層結構 Tape，此單層結構 Tape 的材質以較具撓曲性之熱塑型聚亞醯胺為主。此二種型式的 Tape 在應用上各有其優缺點，可一依製程加工與應用的需求條件而選用；例如，單層結構者需使用雙軸延伸

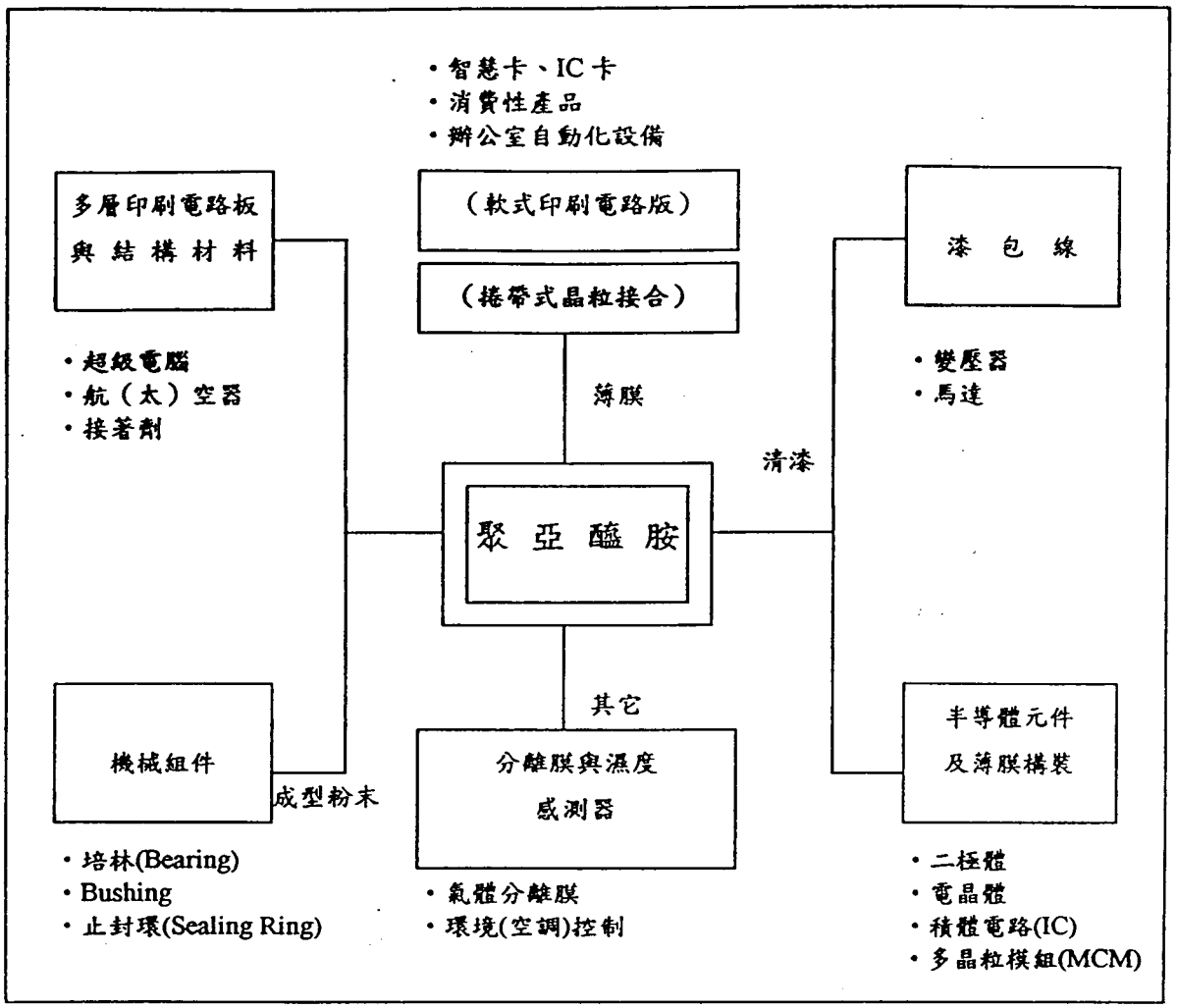


圖 1.2　聚亞醯胺之應用分類圖

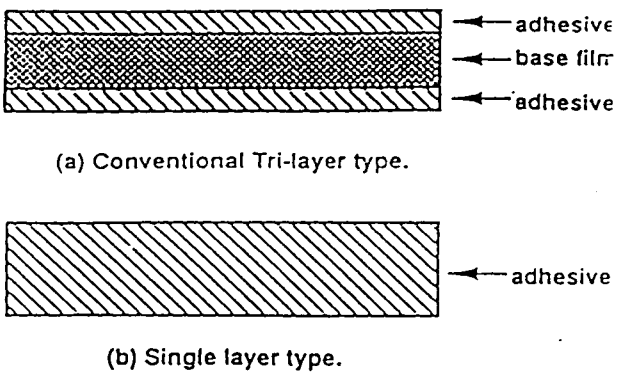


圖 1.3　LOC Tape 的型式種類

機，且厚度要大，製備上較不易，然其不會有脫層的現象；三層結構者製備加工較容易，但易產生界面脫層而影響構裝體的整體特性。本研究將針對單層 LOC Tape(亦可適用於三層結構 Tape 中之基膜材料)的特性與功能需求目標，以熱塑型聚亞醯胺(thermoplastic polyimide；TPI)材料為主基材進行改質並作有系統化的研究。

本計畫第一年度的研究結果証實分子結構變化(或胺基位置不同)確實會對熱塑型聚亞醯胺之耐溫性、加工性(撓曲性)與黏著性產生明顯的影響。胺基位於苯環上之間位(meta-)位置者，其 TPI 材料的 Tg 值不會太高，有利於加工性與黏著性能 [14]；在 TPI 中之二胺與二酸酐單體的主鏈中同時含有醚基者，具有提高黏著強度的效果，如：BTDA/1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene(m-BAPB) 、 4,4′-oxydiphthalic anhydride(ODPA)/m-BAPB 及 ODPA/2,2′-bis (4-[3-aminophenoxy] phenyl) sulfone(m-BAPS)等三種 TPI 系統皆具有良好的耐熱性與機械性質，且其與引線架用 alloy-42 合金之間的剝離強度皆已達到 IC 封裝的規範標準，10 N/cm。唯 ODPA 與 m-BAPB 單體的價格相當昂貴，為符合經濟成本效益，如何使材料之成本效益與性能需求達到合理的平衡，將是我們對 LOC Tape 材料研究的重要方向。由文獻知聚亞醯胺經由聚硅烷(polysiloxane)適當的改質，可調控聚亞醯胺的玻璃轉移溫度、加工性，降低其吸水性 [3]，且可提昇其與金屬基材間的界面黏著強度 [3,18-22]。因此本年度的研究將使用較便宜的單體 BTDA 與 m-BAPS 製備熱塑型聚亞醯胺，並在合成過程中加入硅烷二胺(siloxane diamine)聚合物，以改善界面黏著性，期使材料之特性與成本皆能合宜。

聚硅烷改質的聚亞醯胺(或稱為聚硅烷亞醯胺；PIS)是一種團鏈共聚合物(block copolymer)，由亞醯胺團塊(block)與硅烷團塊組成。此類

共聚合物於1966年首先由Kuckertz [23]使用PMDA與一系列低分子量的硅烷二胺(amine-termined siloxane dimer)合成製備而成。1988 年 Summers [24]使用不同分子量(Mn = 900 ~ 10,000 克/莫耳)及不同含量(5 ~ 40 wt%)的 APPS 針對 BTDA/3,3′-diaminodiphenyl sulfone (m-DDS)為主基材之聚亞醯胺進行改質，結果證實 APPS 的加入確實對聚亞醯胺的整體(bulk)特性與表面性質產生具體的改良效果。Ube 工業公司使用芳香族二胺、APPS 與 3,3′,4,4′-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA)開發出耐熱性的 PIS，亦顯示 APPS 的鏈長(segment length)與添加量會影響此類聚亞醯胺的特性，且當 APPS 的含量大於 3 wt%時，此 PIS 材料會有相分離的現象產生。Sumitomo Bakelite 公司亦以 ODPA、PMDA、BTDA、及 BPDA 等二胺單體與 APPS 及 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene 合成開發出一種低吸水性與耐熱性的 PIS 材料，應用於 LOC 構裝黏著膠帶方面 [3]。

到目前為止，有關聚硅烷改質聚亞醯胺的研究大多著重於 APPS 的添加量與分子量對 PIS 材料的機械性、電性、滲透性、熱性質、以及表面特性等性能的影響關係。這些研究並未針對 PIS 的微相(microphase)組織形態(morphology)方面進行適當的分析與探討，即使有也只是經由熱分析法或電子顯微鏡的觀察說明微相分離（或相分離(phase separation)）的存在而已。我們知道，共聚合物中各分子片段(segment)的相容性(compatibility)會影響聚合物的組織形態或相分離，其組織形態則與共聚合物的物性或表面特性息息相關。至今尚未發現有關的文獻報告，針對 PIS 的組織形態與其分子片段的相容性、及 APPS 之分子量與添加量之間的相互關係做有系統化的研究。本文將根據理論計算出 PIS 中組成分分子片段的溶解度參數(solubility parameter；δ)

瞭解探討各分子片段的相容性 [25]，根據理論計算的評估後，使用 APPS 分別與 BTDA/m-BAPS 單體系統及 PMDA/p-PDA 單體系統製備一系列含不同分子量(Mn＝507、715 或 996 克/莫耳)與添加量之 APPS 的 PIS 薄膜材料，經由偏光光學顯微鏡(polarizing optical microscope；POM)與掃瞄式電子顯微鏡(scanning electron microscope；SEM)的觀察進行 PIS 材料之組織形態研究，並以動態機械分析儀(dynamic mechanical analyzer；DMA)量測其機械性質與玻璃轉移溫度。其熱安定性則由熱重分析儀(thermal gravimetric analyzer；TGA)進行量測。

使用 LOC 結構進行積體電路記憶體封裝的製程中，，有關引線架/黏著膠帶(LOC Tape 或 PIS Tape)/晶片間的積層黏合過程，通常分為兩個步驟：首先， LOC Tape 在適當的溫度與壓力下，經由打衝(punched)、排列(aligned)、在幾秒鍾內積層到金屬引線架上；然後在同樣的溫度與壓力下，將此 Tape 的另一面於短時間內積層壓合在晶片上。於此過程中，LOC Tape 歷經兩次的熱處理。因此，LOC Tape 與金屬基材間必須具有足夠的界面黏著結合力與可靠度才行。就理論的觀點而言，材料間的黏著行為機構，主要可分為下列五種機構 [26-29]：(1) 機械連結機構(mechanical interlocking mechanism)，(2) 擴散理論(diffusion theory)，(3) 電子的理論(electronic theory)，(4) 吸附理論(adsorption theory)，(5)表面能及潤濕性為依據的理論(theories based on surface energies and wetting)。 而就實質量測的觀點而言，實質黏著力(practical adhesion) 是基本黏著力(fundamental adhesion)及一些其他相關因素(例如：黏著材與基材的機械性質、材料中存在的應力與瑕疵、塑性變形所消耗的能量、以及量測的技巧等因素)的函數 [30,31]。所謂基本黏著力，根據 K.B. Mittal [31]的定義認為是黏著材與基材之界面

間所有原子與原子間或分子與分子間作用力的總合。而就高分子/金屬之界面而言，其本質黏著力(intrinsic adhesion)的提昇絕大部份來自於眾多的吸附位置(sites)以及/或較強的吸附力(adsorption forces) [26]。

關於聚亞醯胺與各種基材(如：金屬或陶瓷)間界面的黏著性能研究，大部份皆直接使用聚醯胺酸(polyamic acid；PAA)先披覆在基材上，再熱亞醯胺化形成聚亞醯胺薄膜 [16,19-21,24,32-34]，或是使用化學氣體沈積法(chemical vapor deposition) [35]直接在基材上累積成膜。無論如何，特別是針對 LOC 結構的構裝，其 Tape 必須在短時間內能夠黏合在金屬基材上且需具有足夠且可靠的黏著強度(其剝離強度(peel strength)一般需要＞10 N/cm)。已知高分子(或黏著材)的黏著性能與其本身的表面特性（例如：臨界表面張力或表面能）具有密切的關係[26,36]，而且共聚合物的臨界表面張力與各均一聚合物的莫耳分率及臨界表面張力有關 [37]，可預期地，黏著材的表面能、黏著材對金屬基材的潤濕性、以及黏著材的流變(rheology)性質等特性將是影響其黏著行為的重要因素。

聚硅烷改質後的聚亞醯胺確認可以改善其與金屬基材界面間的黏著力，然而由於芳香族亞醯胺團塊(aromatic imide blocks)與硅烷亞醯胺團塊(siloxane imide blocks)之間溶解度參數的差異，加入不同含量與不同分子量的 APPS 可能會改變 PIS 薄膜的形態，亦即會有相分離的現象產生，此一現象對 PIS 與金屬基材間的黏著強度可能會造成影響。一般而言，硅烷屬於低表面能的材料常供作脫膜劑或離型劑(release agent)用，相對低的表面能促使硅烷容易地移動至高分子的表面[19,24]，表面的組成分(composition)對其表面的潤濕性則扮演著重要的角色，而高分子薄膜的流動性亦可能影響高分子膜與金屬基材間的潤濕效果及界

面黏著力。至目前為止尚未發現有關文獻報告，針對 PIS/alloy-42 引線架接合材(joints)之界面黏著力和 PIS 薄膜之形態、表面特性、以及高溫流動性之間的相互關係進行有系統化的研究。本研究將以不同分子量之 APPS 分別與 BTDA/m-BAPS 單體系統，製備一系列含有不同分子量與含量之 APPS 的聚硅烷亞醯胺薄膜，同時探討其組成分、組織形態、潤濕性、及流動性等因素對 PIS/alloy-42 接合材之界面黏著力的影響關係。本研究亦使用遠紫外線(deep UV light；波長 172 nm)經由簡單的方法在空氣中對金屬引線架基材做表面處理，期能改善此接合材的界面黏著力，此遠紫外線在空氣中能夠產生臭氧分子(ozone molecule)，臭氧分子可分解基材表面層的有機物而達到潔淨的效果。有關 PIS 與 alloy-42 基材間黏合的整個過程將模擬 LOC 構裝中 LOC Tape 與 alloy-42 引線架短時間熱壓合的製程，各個 PIS 薄膜皆在幾秒內(2 ~ 10 秒)經由熱壓機直接壓合在 alloy-42 基材上，使用剝離測試機(peel tester)量測其剝離強度。PIS 的其他性能測試方面，如 PIS 膜之臨界表面張力與表面組成分，分別由平衡接觸角量測器(goniometer)與 x-射線光電子光譜儀(x-ray photoelectron spectroscope；XPS)進行量測分析；PIS/alloy-42 接合材上 PIS 膜，經剝離開後其剝離面(peeled-off surface)的組織形態將由 SEM 進行觀察；流變動態光譜儀(rheometric dynamic spectrometer；RDS)則進行動態黏度(或流動性)的分析。

二、原理

2.1 二胺基聚硅烷 (APPS)之分子量的預估及反應物劑量的推導 [24]

1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DSX) 之分子量為 248.5 克/莫耳；octamethylcyclotetrasiloxane (D4)之分子量為 296.6 克/莫耳。APPS 的反應方法與過程，如反應流程 I 所示。假設欲合成 APPS 之分子量為 Mn = 380 克/莫耳，則：

380 克/莫耳(APPS 所期望的分子量)
−248.5 克/莫耳(DSX 的分子量)
131.5 克/莫耳 (D4 所需要的量)

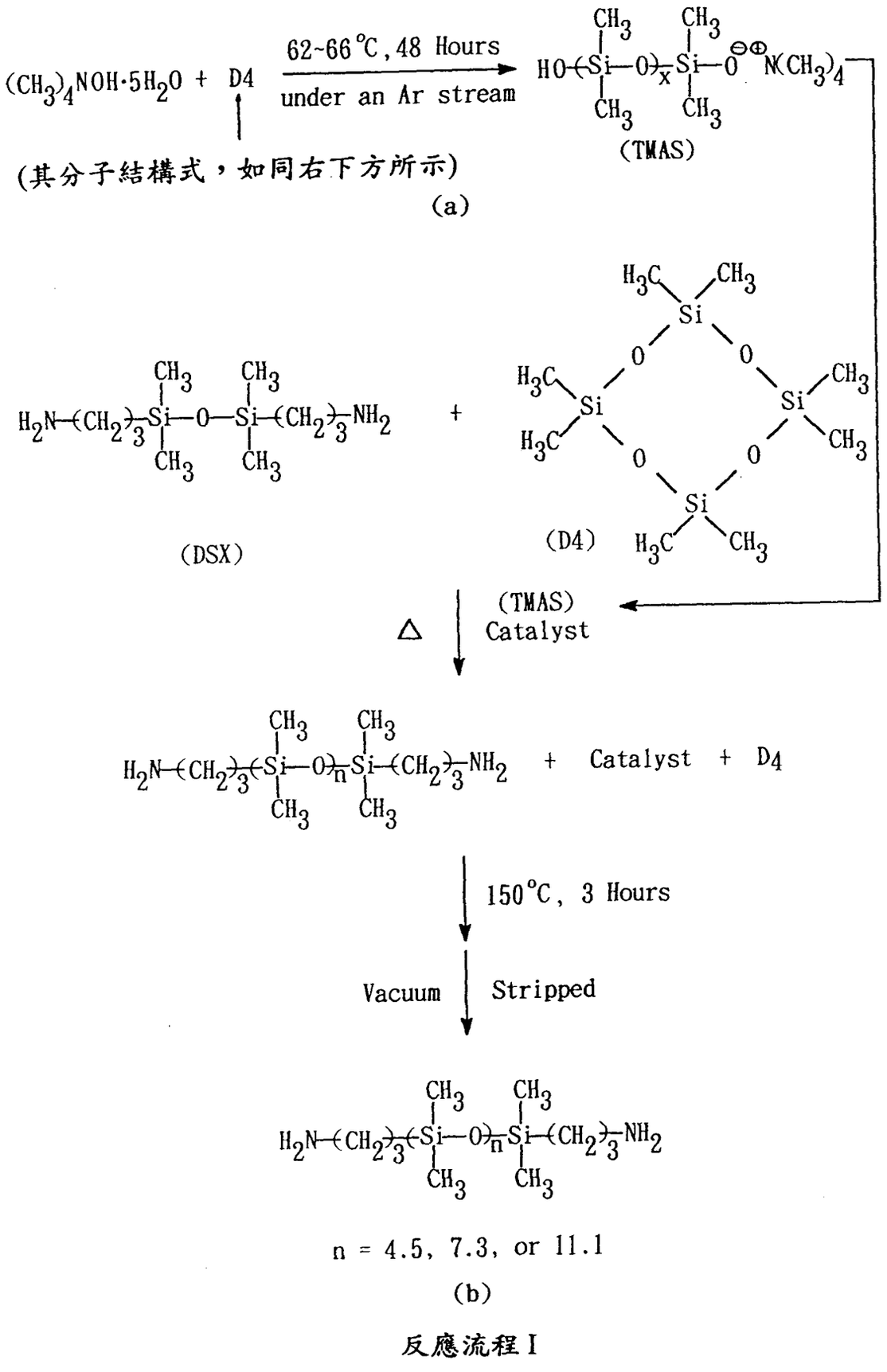
如果使用 DSX 的反應劑量為 8.42 克，那麼

$$\text{D4 所需的反應劑量(克)} = \frac{131.5 \text{ 克/莫耳} \times 8.42 \text{ 克}}{248.5 \text{ 克/莫耳}} = 4.45 \text{ 克}$$

D4 的反應劑量為 4.45 克，唯因在 DSX 與 D4 的反應過程中，有 10 ~ 15%的 D4 並未參與反應 [38]，所以本研究在合成時將添加過量(~ 12%)的 D4，亦即實際劑量應為 4.99 克。

2.2 聚亞醯胺合成

一般聚亞醯胺的合成大部份由兩階段反應而成(two steps reaction) [32]。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，此反應是將二胺先溶於極性非質子性的溶劑中(polar aprotic solvent)，如 NMP、DMAc、DMF 等；再將二


(CH3)4NOH·5H2O + D4
62~66°C, 48 Hours
under an Ar stream
(TMAS)
(其分子結構式，如同右下方所示)
(a)
(DSX)
(D4)
△
(TMAS)
Catalyst
+ Catalyst + D4
150°C, 3 Hours
Vacuum
Stripped
n = 4.5, 7.3, or 11.1
(b)

反應流程 I

酸酐加入進行反應形成聚醯胺酸。第二階段即是將聚醯胺酸經由熱亞醯胺化(thermal imidization)或者是經由化學亞醯胺(chemical imidization)，脫去水分轉變成為聚亞醯胺，如圖 2.1 所示。本研究將以熱亞醯胺化為主。

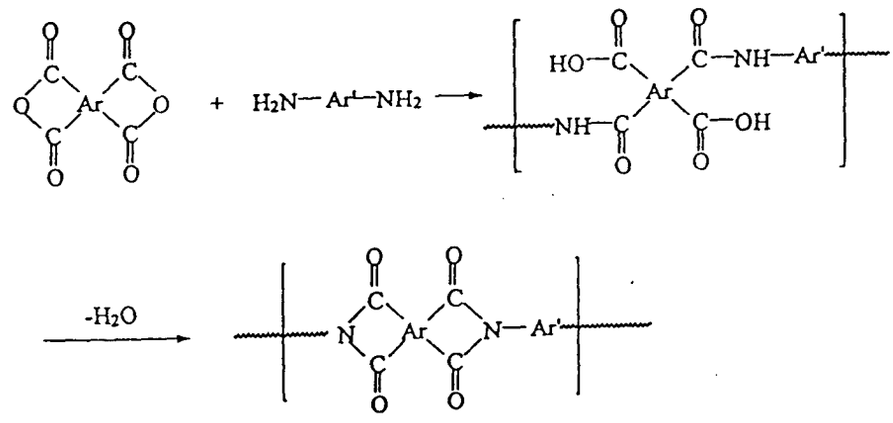


圖 2.1　聚亞醯胺反應之流程圖

合成聚醯胺酸的反應過程中，控制二胺與二酸酐單體之莫耳比是相當重要的，因為如果添加過量的二胺，尤其是高鹼性的二胺時，其胺基容易與聚醯胺酸之酸基產生鹽類，此鹽類的形成將阻止醯胺基(amide group)把質子轉移到酸酐上，造成分子量降低，如圖 2.2 所示 ； 另外，如果二胺的鹼性過低將因親和性不足而無法或很難與二酸酐反應，最理想的 pKa 值在 4.5 ~ 6.0 之間 [39]。反之，若添加過量的二酸酐，則具有強脫水劑特性的二酸酐將使聚醯胺酸脫水成為亞醯胺，而本身則水解成為鄰二酸(ortho-dicarboxylic acid)，無法再參與反應，而限制了聚醯胺酸的分子量 [40]，如圖 2.3 所示。

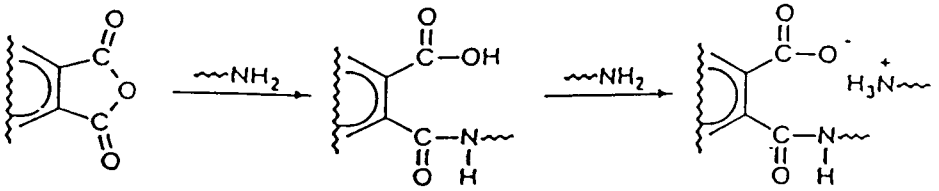


圖 2.2　二胺過量下，PAA 合成時產生之副反應

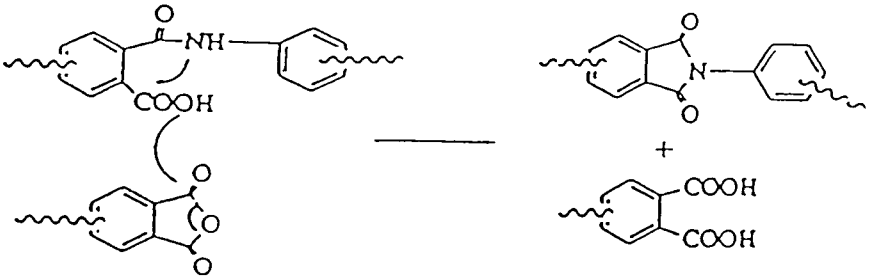


圖 2.3　二酸酐過量下，PAA 合成時產生之副反應

已知當二酸酐/二胺之莫耳比為 1.01 時，合成之聚亞醯胺將具有較高的拉伸強度與裂解溫度 [41]。本研究將採用此比例進行合成，溶劑則以 N-methyl-pyrrolidinone(NMP)為主。另外，本研究所使用的單體與溶劑相對地容易吸水，水會破壞聚合反應，因此單體、溶劑的純化、去水、及反應過程中的乾燥措施，也是合成聚亞醯胺過程中必須注意的事項。

2.3　臨界表面張力

臨界表面張力的觀念首先由 Fox 與 Zisman 提出[42]。亦即使用一系列已知表面張力(γ_{LV})之同族的 (homologous) 標準液體分別滴在一待測的固體表面上，分別測得它們之間的平衡接觸角(θ)，如圖 2.4 所示，

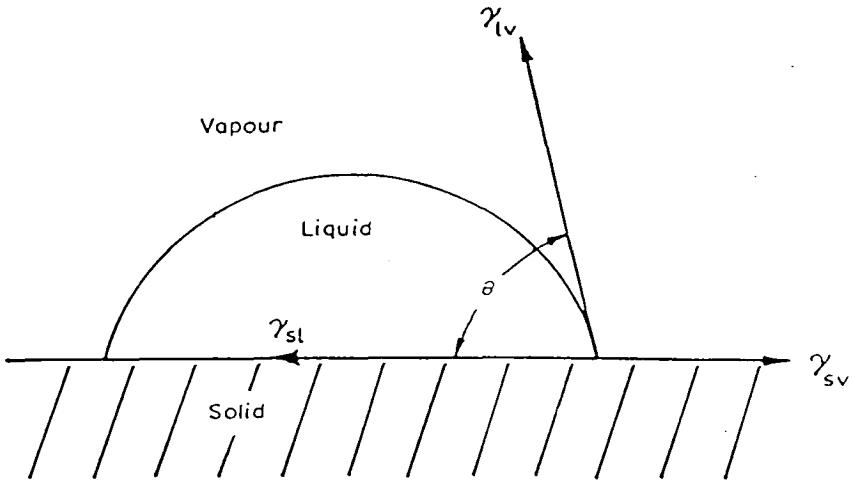


圖 2.4 一液滴平衡駐留於固體表面上之示意圖

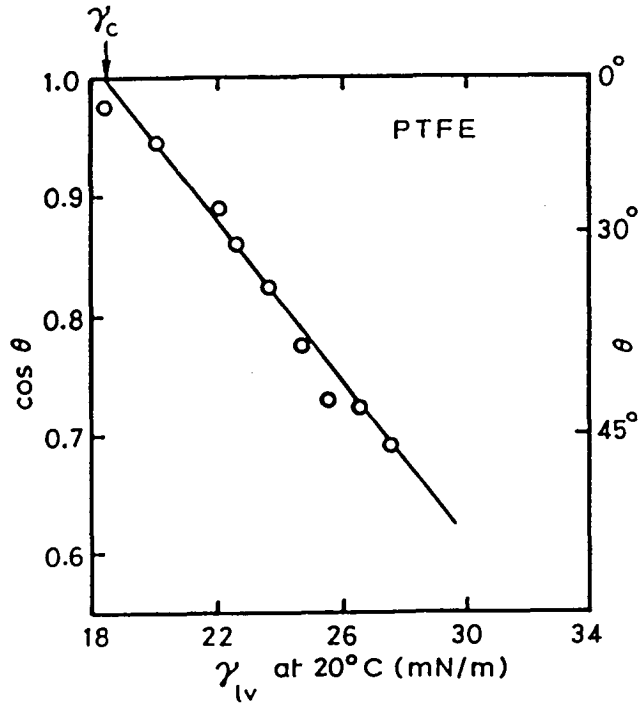


圖 2.5 cos θ 與表面張力之關係圖

在定溫下，由 $\cos\theta$ 與表面張力之間的關係，通常可獲得一直線關係，如圖 2.5 所示，經由外插至 $\cos\theta = 1$ 時之表面張力即為此固體的臨界表面張力 (γ_c)，而 $\cos\theta$ 對 γ_{LV} 所作的圖形稱為 Zisman plot。換句話說，固體之臨界表面張力相當於某液體的表面張力，而此液體與固體表面間的接觸角剛剛好等於零。根據楊氏方程式 (Young equation) [43]，亦稱作表面張力方程式，亦即

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \qquad (2.1)$$

臨界表面張力可由數學式的方式表示之 [36,44]，亦即

$$\gamma_c = \lim_{\theta \to 0} \gamma_{LV} \qquad (2.2)$$

$$= \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad (2.3)$$

或

$$= \gamma_S - \gamma_{SL} - \pi_e \qquad (2.4)$$

γ_{SV} ： 表面吸附有氣體(來自於液體)之固體表面張力(表面能)

γ_{SL} ： 固體/液體界面間之界面能(interfacial energy)

γ_{LV} ： 表面吸附有氣體之液體表面能

γ_S ： 固體在真空中之表面能

π_e ： 平衡擴展壓(equilibrium spreading pressure)，亦即固體表面覆蓋一層氣體時所減少的表面能

由式 (2.4)知 γ_c 值小於 γ_S ，其減小的量為($\gamma_{SL} + \pi_e$)，亦即臨界

表面張力並不完全等於固體的眞正表面能。而經由實驗獲得 $\cos\theta$ 與 γ_{LV} 的直線性關係，亦可由下列式子表示之

$$\cos\theta = 1 + k(\gamma_c - \gamma_{LV}) \qquad (2.5)$$

此 k 值的大小約 0.03 ~ 0.04 cm/dyne [45]，與所使用之已知表面張力的標準液體之性質有關。

2.4 剝離強度與界面黏著強度

剝離試驗的理論分析主要來自 Chen 與 Flavin [46]，Gent 與 Hamed [47]，Kim 與 Aravas 等人 [48-50]，以及 Brown 與 Yang [51]的文獻著作。剝離試驗所得的剝離強度(peel strength) 值常常被誤解其即為界面的黏著強度(interfacial adhesion strength)，事實上，此剝離強度值為薄膜剝離時所有破壞行為的綜合表現，當薄膜剝離時沿黏著界面剝離的模式通常不是唯一發生的行為，另一個伴隨發生的重要現象為薄膜的塑性變形(plastic deformation)，所以實驗所測得的剝離強度亦須包含供給塑性變形所需的應力或能量。根據上述文獻的研究顯示，剝離試驗所得的強度的確不能直接代表眞正的界面黏著強度(true interfacial adhesion strength)， 兩者的關係須視薄膜剝離時所發生的彎曲變形行為而定。當薄膜於基板表面剝離時，如果薄膜僅作彈性變形(elastic deformation)， 則薄膜彈性變形隨即回復，所測得的剝離強度值即代表眞正界面黏著強度的大小；若薄膜是發生塑性變形，則須自量測所得的剝離強度值中扣除塑性變形所消耗的強度部份才能計算出眞正的界面黏著強度。

Gent 與 Hamed 針對剝離時薄膜彎曲所需的塑性變形能量進行研究與計算，結果發現當薄膜剝離時其與基板之夾角為 90° 且彎曲之曲率半徑 R 很小時，供給塑性變形所需的剝離強度為

$$P_y = \sigma_y t^2 / 4R \qquad (2.6)$$

式(2.6)中 σ_y 為薄膜之降伏強度(yield strength)，t 為薄膜厚度。供給彎曲塑性變形之最大剝離強度 $P_{y,max}$ 在 R = t/2 時發生，此可表示為

$$P_{y,max} = \sigma_y t / 2 \qquad (2.7)$$

由式(2.7)可發現剝離時供給塑性變形所需的剝離強度與薄膜的厚度成正比的關係。同時 Gent 與 Hamed 也導出在 90° 剝離試驗中，當薄膜厚度大於一臨界值(t_c)時塑性變形將不會發生，此一臨界厚度可以下列之功式表示之：

$$t_c = 6EP_0 / \sigma_y^2 \qquad (2.8)$$

式(2.8)中 E 為薄膜之楊氏係數，P_0 為無塑性變形發生時之剝離強度。根據式(2.8)導引出的結果，Gent 與 Hamed 探討薄膜厚度對剝離強度的影響關係，發現兩者之間具有如圖 2.6 所示之變化關係：亦即當薄膜極薄時，塑性變形雖然容易發生，然而所耗費的能量因薄膜的體積相當小，所以佔整體剝離強度的比率極小；

而當薄膜厚度增加時，塑性變形所需的能量亦增加，剝離強度隨而增大；當薄膜厚度增加至一定程度之後塑性變形逐漸減少，剝離強度亦隨之降低；一旦厚度超過 t_c 值後，塑性變形不再發生，剝離強度則維持一常數值 (P_0)，不再隨後度變化而改變。其他有關的研究文獻亦證實此一結論 [52,53]。 因此，我們可從高分子薄膜厚度與剝離強度的關係圖形經由外插至薄膜厚度等於零時所得到的剝離強度可視為是沒有發生塑性變形的剝離強度，亦即為薄膜與基板間的眞正界面黏著強度。

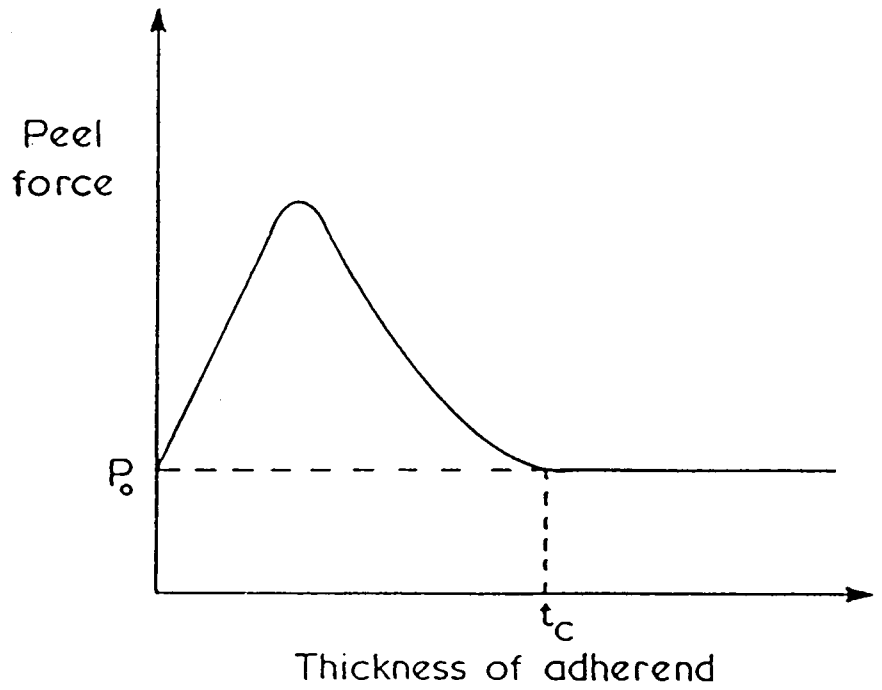


圖 2.6　薄膜厚度對剝離強度的影響之預測

三、儀器與藥品

3.1 儀器設備

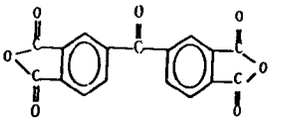
1. 眞空高溫爐：DV605，可達 450℃，Channel 公司.
2. 眞空烘箱：可達 250℃以上，TAICHY CO.LTD.
3. 自動平移式塗膜機：環洋公司(TL Electric Co. LTD.)出品.
4. 旋轉塗佈機(spin-coater)：新賢公司出品.
5. 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer，DMA)：DMA-2980，Thermal Analyzer 公司出品
6. 接觸角量測儀(Goniometer)：Model 100-00 115　rame-hart Inc. USA.
7. 聚醯胺酸合成裝置.
8. 程式控制高溫烘箱：DV605，可達 450℃　，Channel 公司.
9. 高溫瞬間熱壓機：自行設計組合，可達 500℃，可操作壓力範圍 0.8~15 Kg/cm^2.
10. 遠紫外線(deep UV)光源：λ = 172 nm，UER 20，USHIO公司出品.
11. 剝離測試機：Model HT-8116，Hung TA 儀器公司出品.
12. 四甲基氨硅烷鹽(tetramethylammonium siloxanolate)促進劑合成裝置.
13. α,ω-bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane (APPS)之合成裝置.
14. 表面張力量測計(autotensiomat)：Model KIOST，Fisher 公司出品.
15. 改良型掃瞄式歐傑顯微鏡(Mark III scanning Auger microscope equipped with a 150℃sector energy analyzer)：Mg Kα x-射線光源，可作為 x-射線光電子光譜研究(x-ray photoelectron spectro-

scopy；XPS)用，Model VG microlab 310F，VG Microlab 公司出品.

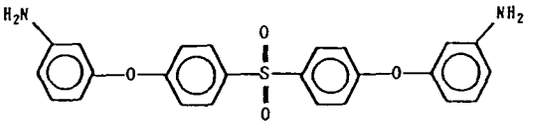
16. 掃瞄式電子顯微鏡：Hitachi S-4000.
17. 流變動態分光儀：RDS-7700，Rheometrics 公司出品.
18. 塗膜厚度控制用刮刀：控制膜厚之間距 100 ~ 450 μm，資商公司代理.
19. 薄膜厚度量測計：精密度 1μm.
20. 游標卡尺：精密度 0.01mm.
21. 眞空防潮乾燥器(desiccator).
22. 玻璃蒸發皿：直徑約 10 ~ 15 cm.
23. 不銹鋼框：框骨寬 20 mm x 厚 5 mm，中空尺寸長 180 mm x 寬 90 mm.
24. 偏光光學顯微鏡(polarizing optical microscope；POM)：Olympus BHSM 出品.
25. 核磁共振光譜儀(nuclear magnetic resonance；NMR)：Varian Unity-300.
26. 恆溫循環水槽：5 ~ 100℃，TungTec Instrument Co., BL-20.
27. 黏度量測計：Ubbelohde 三通管.
28. 傅式轉換紅外線光譜分析儀(FTIR)：Nicolet 460.
29. 熱重分析儀(TGA)：Du Pont 2950.

3.2 藥品或材料

1. 3,3′,4,4′-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)
   (96%， Alerich)， MW = 322.2 ， m.p.= 215-217 ℃

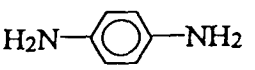


2. 2,2-bis(4-[3-aminodiphenoxy]phenyl) sulfone (m-BAPS)
   (98+%， Chris-kev)， MW = 432.5 ， m.p.= 130 ℃ min.

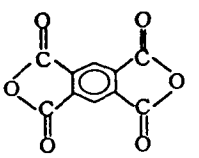


3. N-methyl-2-pyrrolidinone (99%，Tedia)
   C_5H_3NO MW=99.16 ， b.p.=202℃
4. 正己烷(n-hexane) (99%，Tedia)
   C_6H_{14} MW=86.17 ， b.p.=69℃
5. octamethylcyclotetrasiloxane (D4)：> 97% 純度，United Chemical Technologies 出品.
6. 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DSX)：> 97% 純度， United Chemical Technologies 出品.
7. tetramethylammonium hydroxide pentahydrate ：> 98% 純度，Lancaster Synthesis Ltd. 出品.

8. 表面張力測試溶液：溶液之表面張力 31, 40, 50, 55, 58 (dyne/cm)，英國 Sherman Treaters Ltd. 出品.
9. 鎳-鐵合金片(alloy-42)：42% 鎳成分，58% 鐵成分，厚度 0.2 mm，旭龍精密工業股份有限公司出品與提供.
10. 去離子水.
11. 去脂劑：5 wt% Galtin 212 去離子水溶液.
12. 超純度丙酮：純度 > 99.6%，Tedia 出品.
13. 氫氣.
14. 高純度氮氣.
15. 玻璃載玻片.
16. Poly(ethylene terephthalate)片：簡稱 PET 片，0.20 mm 厚，商品名為 Mylar.
17. 1,4-phenylene diamine (p-PDA)
    (98+%，TCI)，MW = 108.1，m.p. =145℃ min.



18. pyromellitic dianhydride (PMDA)
    (99.5%，Chriskev)，MW = 218.1，m.p. = 284℃ min.



19. 醋酸酐(acetic anhydride) (99.8%， Tedia)

    $(CH_3CO)_2O$ MW = 102.09 ， b.p.= 140 ℃

四、實驗

4.1 藥品的純化

二酸酐單體可利用醋酸酐來進行再結晶純化，約 40 g 的二酸酐單體，溶入 200 ml 的醋酸酐中，加熱至 140℃，使其沸騰回流，二酸酐單體全部溶解後，迅速趁熱過濾掉雜質，於室溫下冷卻，靜置一夜後，過濾出結晶的二酸酐，將結晶物置於 100℃真空烘箱中持續真空熱處理 24 小時，以去除殘留之醋酸酐。二胺單體置於 85℃真空烘箱中持續真空熱處理 8 小時以上，去除水氣。而溶劑 NMP 則用顆粒狀的分子篩去除水份，進行純化。

4.2 APPS 預聚合物(oligomer)的合成

4.2.1 tetramethylammonium siloxanolate(TMAS)促進劑之合成製備

32.11 g (0.1050 moles) D4 與 4.31 g (0.0233 moles)含五個結晶水之四甲基氫氧化銨(tetramethylammonium hydroxide pentahydrate)依次加入含有磁攪拌石之 50 ml 三頸瓶中，在 62～66℃與足夠強的氮氣氣流下攪拌反應 48 小時，此氮氣流須經由玻璃管導入溶液中使溶液明顯地產生氣泡，以達完全去除水分的目的 [38,54,55]。

反應完成後即可獲得黏滯半透明性的 TMAS 促進劑，此產物儲存於冷藏庫中備用。其反應過程亦如反應流程 I(a)所示(見 2.1 節)。

4.2.2 Mn = 507、715 或 996 克/莫耳之 APPS 預聚合物的製備 [54,56,57]

APPS 預聚合物的生成反應，如反應流程 I(b)所示(見 2.1 節)。假設欲合成 Mn = 380 克/莫耳之 APPS，其反應過程如下：4.99 克 D4 與 8.42 克 DSX 依次加入含有磁攪拌石之 50 ml 三頸瓶中，在高純度氮氣環境下攪拌加熱至 80℃，然後加入 0.13 克 (~ 1.0 wt. %)TMAS 促進劑，反應 48 小時後，溫度昇至 150℃，並反應 3 個小時使 TMAS 分解，冷卻此反應液至室溫後倒入蒸發皿中，於 105 ℃動態眞空下 (~ 0.1 torr)處理 4 個小時，以去除殘留的 D4 反應物，經由核磁共振儀(NMR)的光譜分析(使用 NMR 分析級的 chloroform-d；$CDCl_3$ 當作溶劑)，如圖 3.1 所示，可推算得此產物的數量平均分子量 Mn，其估算方法如下：由圖 3.1 知， 各分子團上的氫(H)所對應的化學位移(chemical shifts)如下表所示：

分子團上的氫(H)	積分值	化學位移(ppm)
A	0.08	2.60 ~ 2.65, a triplet
B	0.09	1.39 ~ 1.44, a doublet and a triplet
C	0.08	0.46 ~ 0.52, a triplet
D	0.66	-0.01 ~ +0.05, a multiplet

由表中資料可知，A 或 C 分子團上的氫之積分值對 D 分子團上的氫積分值的比率為 1：8.25，所以 A 或 C 分子團上氫的總數對 D 分子團上氫的總數之比率應為 1：8.25。已知每一個 APPS 預聚合物中 A 或 C 分子團上氫的總數為 4 個，因此可推算出每一個 APPS

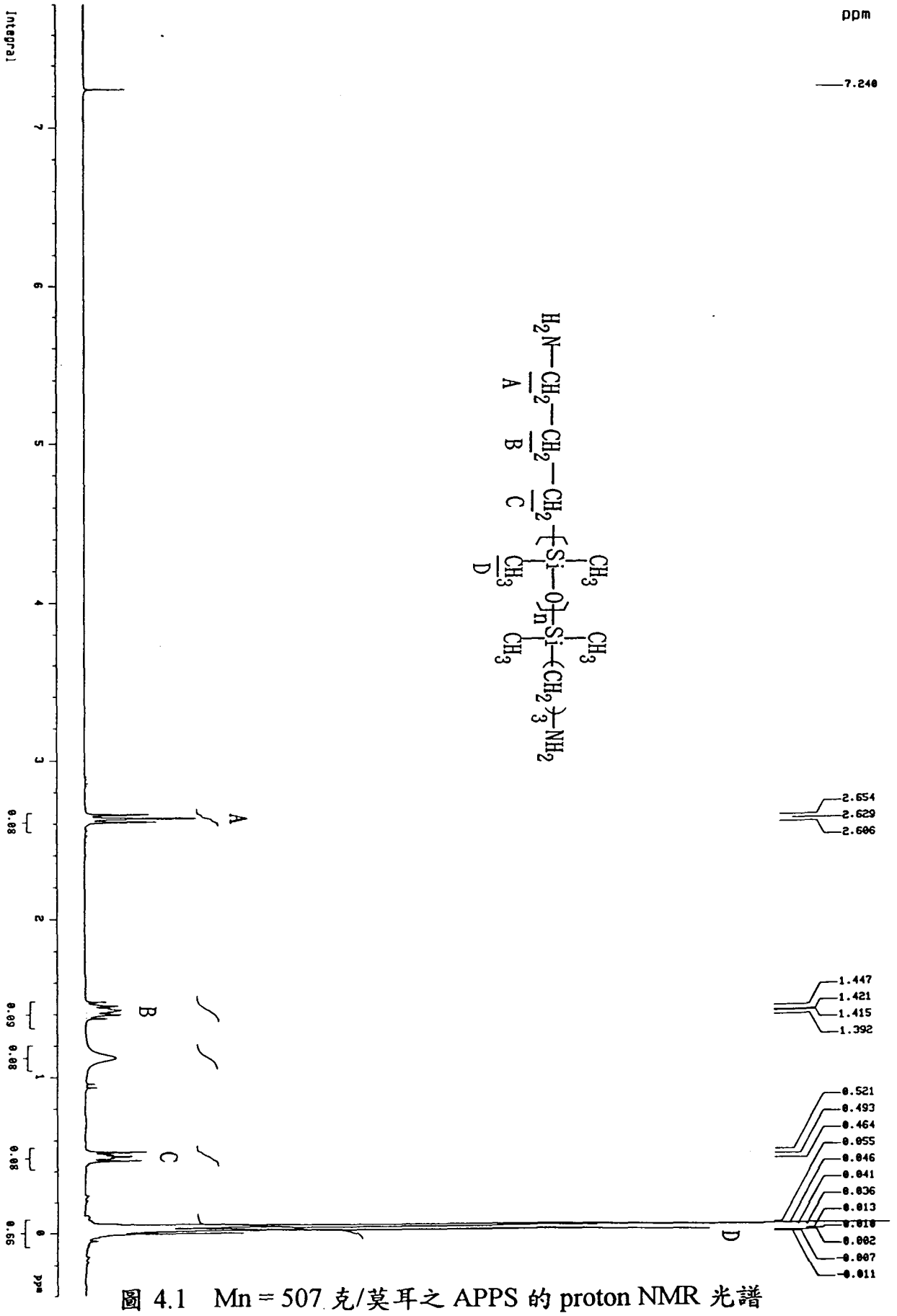


圖 4.1　Mn = 507 克/莫耳之 APPS 的 proton NMR 光譜

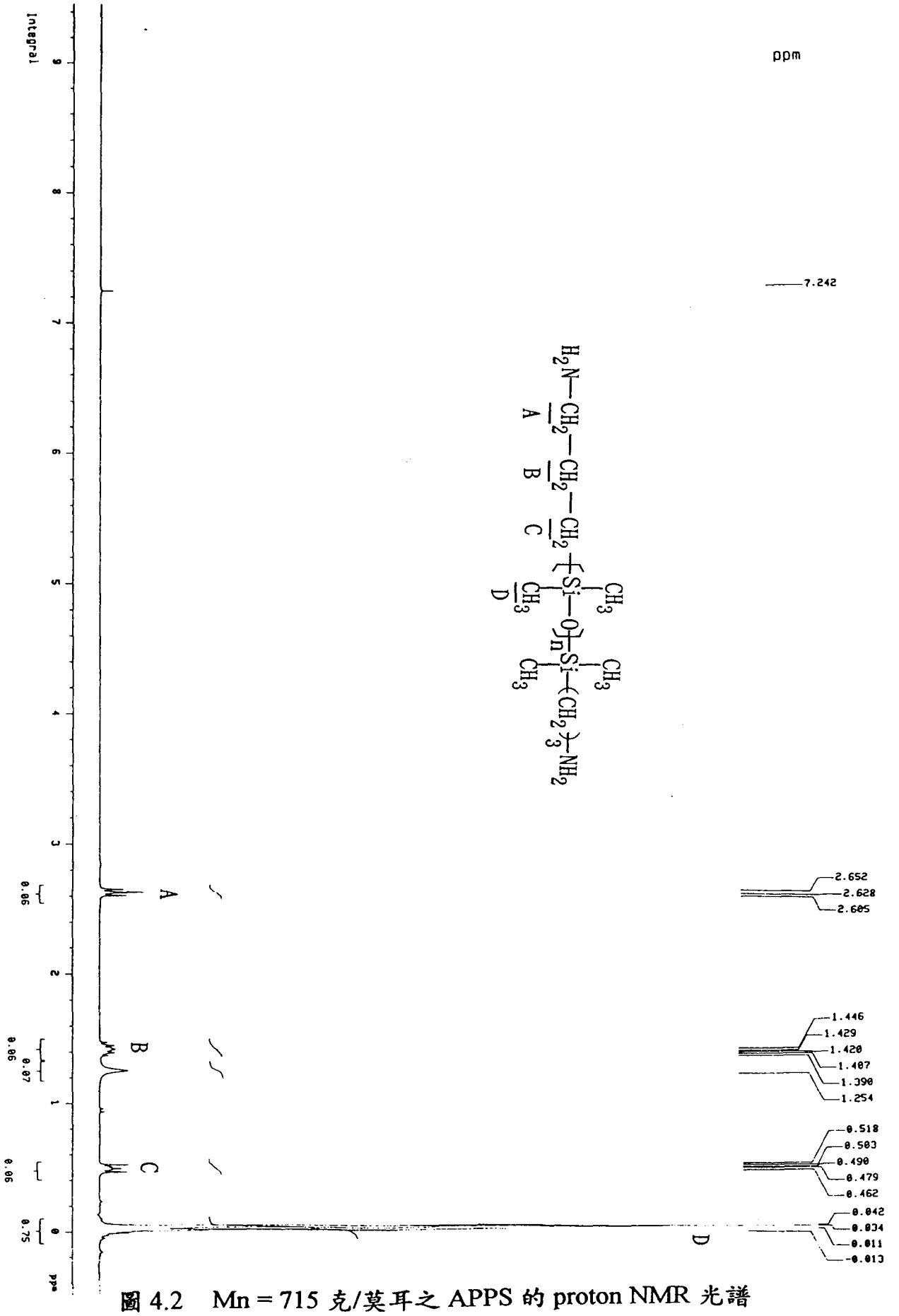


圖 4.2　Mn = 715 克/莫耳之 APPS 的 proton NMR 光譜

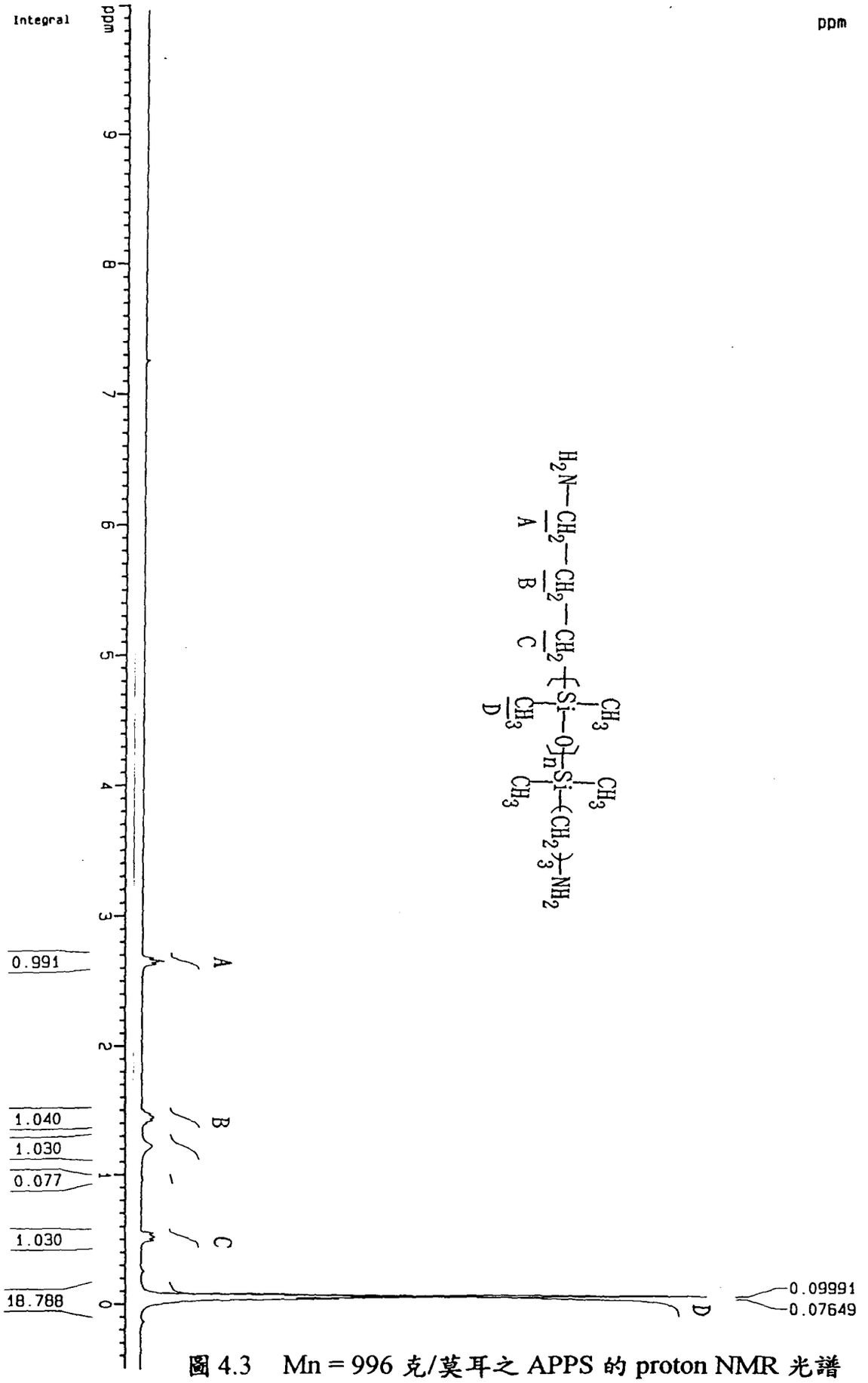


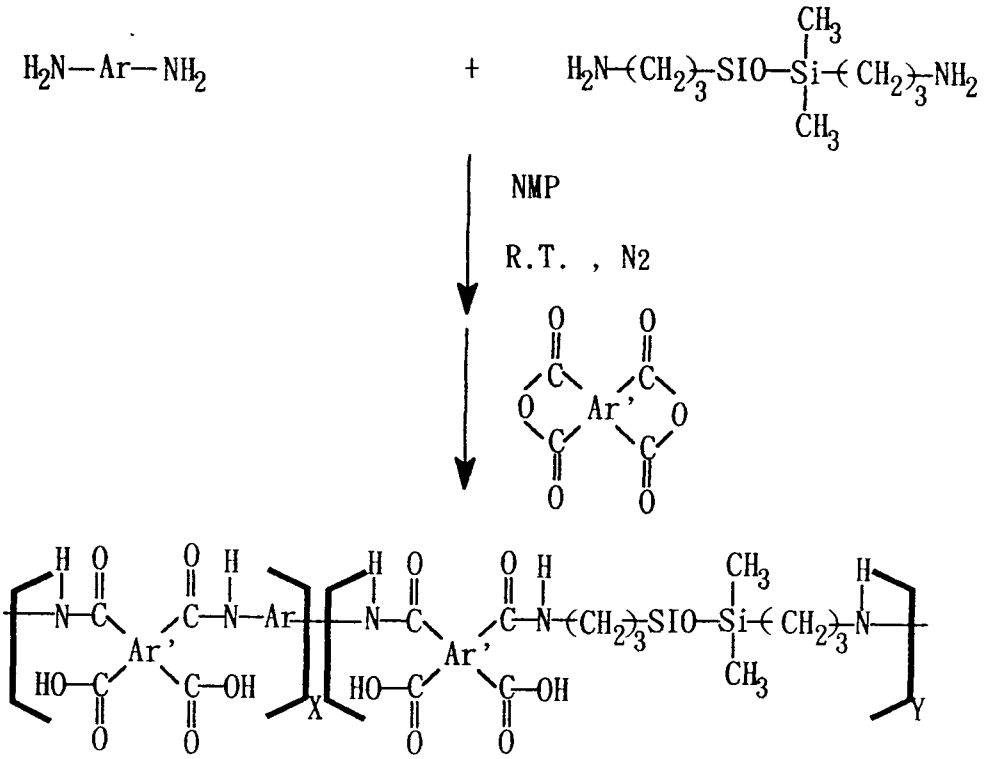
圖 4.3　Mn = 996 克/莫耳之 APPS 的 proton NMR 光譜

預聚合物中 D 分子團上氫的總數應為 33 個。已知每一個 APPS 預聚合物中 D 分子團上氫的總數為 6n + 6 個，且每一個 D 分子團上氫的總數為 6 個，因此可推算得 n 值等於 4.5，而此 APPS 預聚合物的數量平均分子量 Mn 則為 507 克/莫耳。此顯示 Mn 的理論值與實際分析所量測的值有一些差距。同理，預定合成 Mn = 600 克/莫耳與 840 克/莫耳之 APPS，根據 2.1 節所述，使用適當反應劑量的 DSX 與 D4 以及相同重量分率的促進劑進行反應， 經由 NMR 分析(如圖 3.2 與圖 3.3)可分別獲得 Mn = 715 與 996 克/莫耳之 APPS 預聚合物。

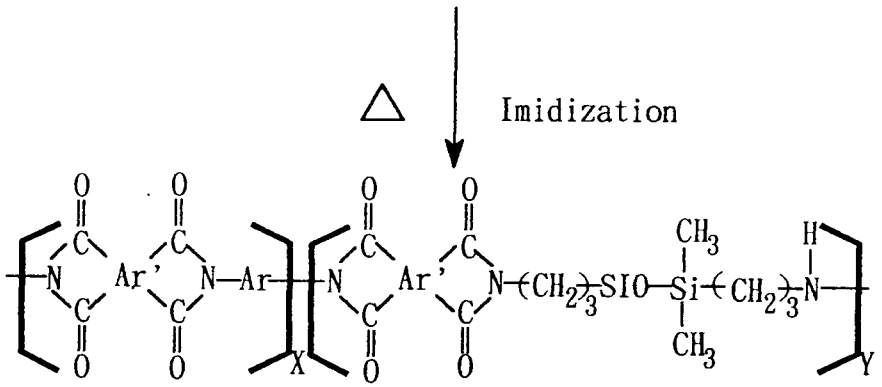
4.3 PIS 薄膜的製備

4.3.1 聚硅烷醯胺酸(poly(amic acid siloxane)； PAAS)的合成

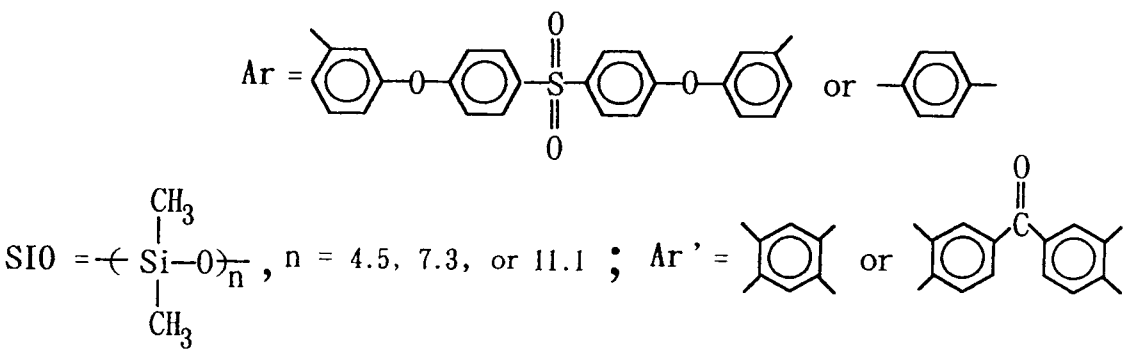
Mn 分別為 507、715 與 996 克/莫耳之 APPS 分別與 BTDA/m-BAPS，及 PMDA/p-PDA 之單體組合，反應合成一系列不同 APPS/PIS 莫耳比之聚亞醯胺，其反應程序如反應流程 II 所示。PIS 莫耳數代表二胺與二酸酐之莫耳數的總和，APPS/PIS 莫耳比的百分率分別為 0.1，0.5，0.6，1.1，1.7，2.7，4.2，6.1，7.7，10.0，13.7，14.2，16.6，19.0，49.7。和 TPI 的製備條件一樣，其二酸酐與二胺的總莫耳數比率為 1.01：1，先合成聚硅烷醯胺酸後再經由熱亞醯胺化變成聚硅烷亞醯胺。為了方便起見，本文



〔 Poly(amic acid siloxane) 〕



〔 Poly(imide siloxane) 〕



反應流程 II

使用代號 PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 分別代表含有 Mn = 507、715 與 996 克/莫耳 APPS 之硅烷改質聚亞醯胺(亦即，聚硅烷亞醯胺)，其中的 y 值代表 APPS/PIS 莫耳比的百分率。茲以 BTDA /m-BAPS 為主基材之 PIS5Si0.6 為例，進行 PIS 合成過程的介紹。室溫下，將裝有攪拌棒之 250 ml 三頸瓶固定於攪拌機上，通入高純度之氮氣以保持瓶內的乾燥，依序加入 5.3197 克(0.0123 moles) m-BAPS、26.9838 克 NMP 與 0.1014 克(0.0002 moles)APPS，待攪拌完全溶解後，4.0597 克(0.0126 moles)BTDA 分五批次加入反應液中(約 1 小時加入一次)，於最後一批 BTDA 加入後，繼續反應 2 小時，其全程反應的時間共約 6 小時。反應完成後此 PAAS 黏稠液儲存於冷凍庫(約-15℃)中備用。本研究有關 PMDA/p-PDA 及 BTDA/m-BAPS 之系統的固含量分別為 15%與 26%。

4.3.2 聚硅烷亞醯胺薄膜的製備

使用乾淨的 PET 片 (~ 250 x 200 x 0.18 mm)置於自動平移式塗膜機上，250 μm 間隙的刮刀置於此 PET 片上，將 PAAS 溶液倒入刮刀的凹槽中，隨即啓動開關，以 85 cm/min 的移動速率刮成平坦均勻的薄膜，隨即置入可強力排出空氣之程控烘箱中，於 100℃烘烤 1 小時後，將薄膜從 PET 片上剝離轉移至不銹鋼框上，使用另一個不銹鋼框夾合並拉襯之，同時依序以 150℃，1 小時；200℃，1 小時；250℃，1 小時；300℃，1 小時的加熱過程進行熱亞醯胺化處理。製成之 PIS 薄膜，厚度約為 28 ± 2 μm ，將供熱分析、機械性能、動態黏度(dynamic viscosities)與黏著強度測試用。同樣地，另外亦分別使用 100、200、300、350、400 與 450 μm 間隙的刮刀製作厚度分別約為 8 ± 1、20 ± 2、34 ± 1、43 ± 2、

52 ± 2 與 62 ± 1 μm 之 PIS 薄膜，供黏著強度測試用。同理，使用同樣的方法製備其他不同 APPS/PIS 莫耳比、不同分子量 APPS 以及不同厚度的 PIS 薄膜。8 ± 1 μm 厚之 PIS 薄膜，亦供作 FTIR 分析用。 有關臨界表面張力、表面組織形態與表面組成分之量測或觀察用之試件，則是經由旋轉塗佈法製作，轉速控制為：第一段轉速 550 rpm，5 秒鐘；第二段轉速為 2200 rpm，20 秒鐘；將 PAAS 均勻塗佈在清洗乾淨的載玻片上，隨即置入眞空高溫爐中進行眞空熱亞醯胺化處理。之後將試片置於有蓋子的塑膠盒中並儲存於相對濕度約為 55 ± 5%的乾燥箱中備用。

4.4 剝離試驗用試件製作

4.4.1 Alloy-42 片潔淨處理

Alloy-42 片裁成約 50 mm x 13 mm 的大小 → 置於 50℃的脫脂液(Galtin 212，5 wt%)中浸泡處理 3 分鐘 → 於去離子水中，超音波震盪處理 3 分鐘 → 於去離子水中，超音波震盪處理 2 分鐘 → 於超純度丙酮中，超音波震盪處理 3 分鐘 → 於去離子水中，超音波震盪處理 3 分鐘 → 於去離子水中，超音波震盪處理 2 分鐘 → 使用氮氣槍噴氣乾燥。

4.4.2 TPI 或 PIS 薄膜潔淨處理

TPI 或 PIS 薄膜裁成約 25 mm x 5 mm 的大小，表面使用正己烷擦拭乾淨。

4.4.3 TPI 或 PIS 薄膜與 alloy-42 片之熱壓合程序

將潔淨處理過的 TPI 或 PIS 薄膜及 alloy-42 片分別置於有蓋的玻璃皿中，160℃處理 10 分鐘， 冷卻後分別經由 UV/O_3 表面

照射處理 0，0.6，1，2，3，5，7，或 10 分鐘，照射距離約為 8.0 mm，之後立即置於本實驗室自行設計之高溫瞬間熱壓機加熱板上(板溫 Tg + 150℃或 350℃或 400℃)，同時將 TPI 或 PIS 膜貼附於壓頭下方(此壓頭在加熱板的上方距離約 5 mm，所感受到的溫度約 150℃)，預烘 8 分鐘後，立即以 3 ~ 13 Kg/cm^2 的壓力，熱壓 2 ~ 10 秒鐘，隨即取出壓合完成的試片(簡稱為 TPI/ alloy-42 或 PIS/alloy-42 接合材)並置於乾燥器中冷卻與儲存。為避免可能的水氣效應，各接合材應於 2 個小時內完成剝離試驗。

4.5 PAAS 黏度的量測

稱取 0.125 g 的 PAAS (不包含溶劑重)於 25 ml 量瓶中，加入適量的 NMP 溶劑，經超音波震盪(約 1 小時) 完全溶解均勻後，再加入 NMP 至刻度線，配製成濃度等於 0.5 g/dl 之溶液，倒入 Ubbelohde 型黏度計三通管中(毛細管的水流時間大於 120 秒者)，同時置入 25℃的恆溫水槽中約 1 小時，使 PAAS 溶液的溫度能平衡到 25℃，分別量測 NMP 溶劑與 PAAS 溶液流經兩刻度線所需的時間，並以下列的公式計算之，即可得其固有黏度 (inherent viscosity ; η_{inh})：

$$\eta_{inh} = \ln(t_s/t_0)/C$$

其中 C：溶液之濃度 = 0.5 g/dl

t_s：PAAS 溶液流經兩刻度線所需的時間

t_0：NMP 溶劑流經兩刻度線所需的時間

每一樣品需重複量測 3 ~ 5 次，求其平均值。

4.6 光學顯微鏡觀察

使用偏光光學顯微鏡(POM)觀察 PIS 薄膜表面的組織形態，觀察倍數放大 200 倍。

4.7 表面張力的量測

使用一系列已知表面張力之同族(homologue)的標準溶液(主成分為 2-ethoxyethanol foramide 與 methylene blue dye 的混合物)，其表面張力分別為 31,40,50,55,58 dyne/cm (於溫度 21~23℃，相對濕度為 55 ± 5%下，使用表面張力量測計針對這些溶液進行檢測與確認，其表面張力值的誤差皆低於-0.5 dyne/cm)，於相同的溫度與相對濕度下，使用注射針筒將標準溶液滴在 TPI 或 PIS 試片上(液滴的直徑約 1.5 ~ 2.0 mm)，經由接觸角量測儀於 25 秒內完成接觸角的量測，量測的誤差在 5%以內，每一種標準溶液各對同一試片至少量測 2~3 次，求其接觸角的平均值，算出接觸角的 $\cos\theta$值，然後與其對應之標準溶液的表面張力(γ_{LV})作圖，經由電腦程式的回歸(regression)處理可得一直線，外插至 $\cos\theta = 1$ 時之所對應的γ_{LV} 值，即為此 TPI 或 PIS 試片的γ_C值。

4.8 玻璃轉移溫度的量測

將 TPI 或 PIS 薄膜裁成 30 mm x 3.0 mm 大小之試片，使用 DMA 進行玻璃轉移溫度的量測，測試頻率 1 Hz，昇溫速率為 2 ℃/min，其 Tg 值以 $\tan\delta$ 為準。 TPI 的溫度測試範圍從 45℃到 350℃；PIS 的溫度測試範圍從-145℃到 300℃。

4.9 熱分解溫度(Td)的量測

將 TPI 或 PIS 薄膜剪成細碎片，重約 5 ~ 10 mg，放入 TGA 分析儀之白金樣品盤中，以每分鐘 30℃的昇溫速率昇至 160℃，持溫兩個鐘頭以去除可能殘存的水份及溶劑，於氮氣中將溫度降回室溫，再以每分鐘 20℃的昇溫速率由 25℃昇至 900℃，進行材料之熱分解溫度量測。

4.10 機械性質的量測

將 TPI 或 PIS 薄膜裁成 30 mm x 3 ~ 4 mm 大小之試片，使用 DMA 中的 TMA Controlled Force mode 分別於室溫與 -118℃下，以 4 N/min 的測試速率進行拉伸性能的量測，可測得薄膜材料的拉伸強度、拉伸模數及其延伸率。每一樣品至少量測五件試片，以求其平均值。

4.11 PIS 薄膜表面矽濃度[Sisurf]的量測

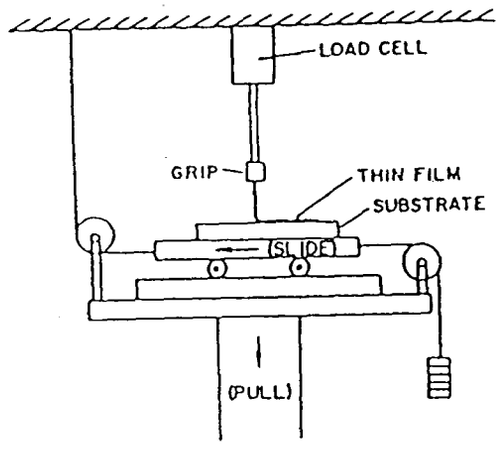
使用 XPS 量測 PIS 薄膜上矽的表面濃度[Sisurf]，XPS 系統的基本壓力(base pressure)低於 1 x 10^{-10} Torr，x-射線光源主要為 Mg Kα線(1253.6 eV)。每一樣品至少量測四個不同的點，以求其平均值。

4.12 PIS 薄膜動態黏度(dynamic viscosities)的量測

將厚度為 28 ± 2 μm 的 PIS 薄膜裁成直徑約 3 mm 的圓片 3 ~ 4 片，積成 90 μm 以上的厚度然後進行量測，使用 RDS 進行量測，測試的條件為：160℃烘 20 分鐘，快速加熱至 250℃，穩定 20 分鐘後，即以 2℃/min 的昇溫速率由 250℃昇溫到 420℃。

4.13 剝離強度的測試

使用鋒利的刀片將 TPI/ alloy-42 或 PIS/ alloy-42 接合材之薄膜裁成 2~3 mm 寬，採用 4 kg 的 load cell，解析度為 0.008 kg 之 90° 剝離試驗機，以 10 mm/min 測試速率進行 90° 剝離強度測試。每一樣品至少量測四個試片，以求其平均值。90° 剝離試驗裝置及剝離強度之典型曲線圖 [49]，如圖 3.4 所示。



Schematic of the peel test.

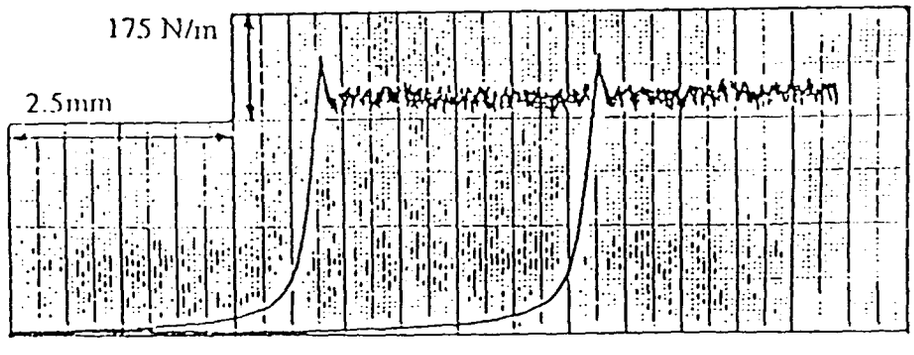


圖 4.4 90° 剝離試驗裝置及剝離強度之典型曲線圖 [49]

4.14 電子顯微鏡觀察

4.14.1 PIS 薄膜破斷面的觀察

將附著在載玻片上的 PIS 薄膜(參見 4.3.2 節下半段所述)，先在其背面的玻璃面上進行切割預裂，然後置入液態氮中使薄膜自然產生脆裂。經由氣體沈積法在 PIS 薄膜的破斷面上鍍一層黃金膜，使用 Hitachi S-4000 掃瞄式電子顯微鏡觀察 PIS 薄膜破斷面的組織形態。

4.14.2 PIS 薄膜剝離面的觀察

由 TPI/ alloy-42 或 PIS/ alloy-42 接合材上剝離開之 PIS 薄膜剝離面，經由氣體沈積法在 PIS 薄膜的剝離面上鍍一層黃金膜，使用 Hitachi S-4000 掃瞄式電子顯微鏡觀察 PIS 薄膜剝離面的組織形態。

五、結果與討論

5.1 硅烷改質聚亞醯胺(PIS)的組織形態與相關特性之研究

LOC 構裝中所使用的黏著材料 LOC Tape 必須具備有熱穩定性、足夠強的機械性質、於短時間(數秒鐘)內可與金屬基材黏接合產生良好的黏著強度等性質；高性能 PIS 具有這方面的特性，其吸水率又低，因而成為電子構裝(尤其是 LOC 構裝)中重要的材料 [3]。

硅烷加入聚亞醯胺中固然可提昇其與基材間的界面黏著力，然其畢竟是一種離型劑與撓曲性分子，一旦其添加量或分子量選用不當時，將會造成此聚亞醯胺 Tg 值的降低、機械性質與黏著強度的減弱等不良後果，為符合 LOC 的功能需求，PIS 中硅烷的含量應儘量地低為宜。我們知道高分子的組織形態會影響其機械性質與黏著特性，高分子的組織形態則與各分子團塊的溶解度參數有關。另一方面，為了防止吸濕及減低熱應力的生成，於 LOC 構裝過程中使用的熱壓溫度希望愈低愈好，通常不超過 400℃，一般對 PIS 材料而言，熱壓溫度高於其 Tg 值 100～150℃時，於短時間內即可達到不錯的黏著效果。本文首先將對純 TPI 的 Tg、溶解度參數(δ)，以及純 PIS 的 δ進行分析與評估，選出一適當的 PIS 系統，並針對硅烷的特性對 PIS 的組織形態的影響關係作有系統化的研究。

5.1.1 TPI 與 PIS 亞醯胺化的鑑定

因聚亞醯胺不易溶於 NMR 量測用特定的溶劑，因此沒有採用 proton-NMR 的鑑定方式。本研究僅就熱亞醯胺化後的 TPI 或 PIS 薄膜，針對是否已亞醯胺化 (imidization) 成聚亞醯胺，使用 FTIR 進行概要的分析與說明。 聚亞醯胺具有以下的典型吸收峰

[58-61]：

1778 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。

725 或 720 cm^{-1}：環狀 imide 的 C-O bending 吸收峰。

而以 BTDA/3,3′-diaminodiphenyl sulfone 為基材的 PIS 材料則具有下列的典型吸收峰[24]：

3100 cm^{-1} ：芳香族的 C-H (在亞醯胺片段中)

2960 cm^{-1} ：脂肪族的 C-H (在 APPS 硅烷片段中)

1776 cm^{-1}：芳香族 imide 的 C=O asymmetrical stretching 吸收峰。

1725 cm^{-1}：芳香族 imide 的 C=O symmetrical stretching 吸收峰。

1480 cm^{-1}：芳香族的 C-Cstretching 吸收峰。

1260 cm^{-1}：Si-C stretching 吸收峰。

1094, 1028 cm^{-1}：Si-O stretching 吸收峰。

702 cm^{-1}：環狀 imide 的 C-O bending 吸收峰。

由於一般聚醯胺酸固化為聚亞醯胺的熱亞醯胺化過程皆相同，本文僅舉兩例，亦即以 BTDA/m-BAPS 和以 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS5Si7.7 薄膜材料作為 FTIR 分析的代表圖，如圖 5.1 與圖 5.2 所示，分別是經熱亞醯胺化後所得之 BTDA/m-BAPS 熱塑型聚亞醯胺與 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS5Si7.7 的 FTIR 光譜圖。由此二光譜中可清楚看出，經熱亞醯胺化後的 TPI 或 PIS，其典型的特性吸收峰皆清楚地顯現出來，而代表含有聚醯胺酸的 carboxylic acid 與醯胺(amide)的吸收峰(約在 3200 ~ 3350 cm^{-1} 附近)

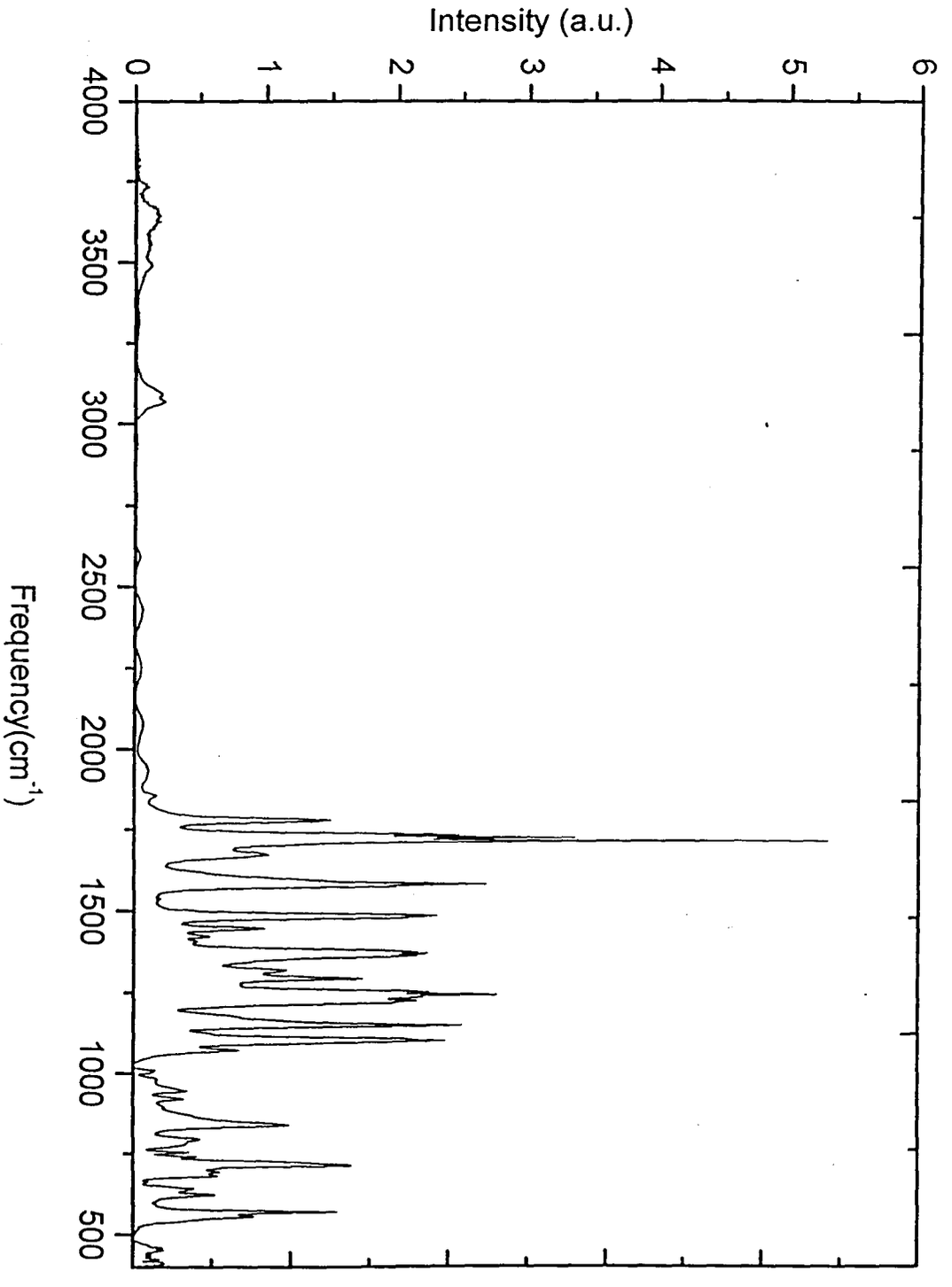


圖 5.1　BTDA/m-BAPS 合成之 TPI 的 FTIR 光譜.

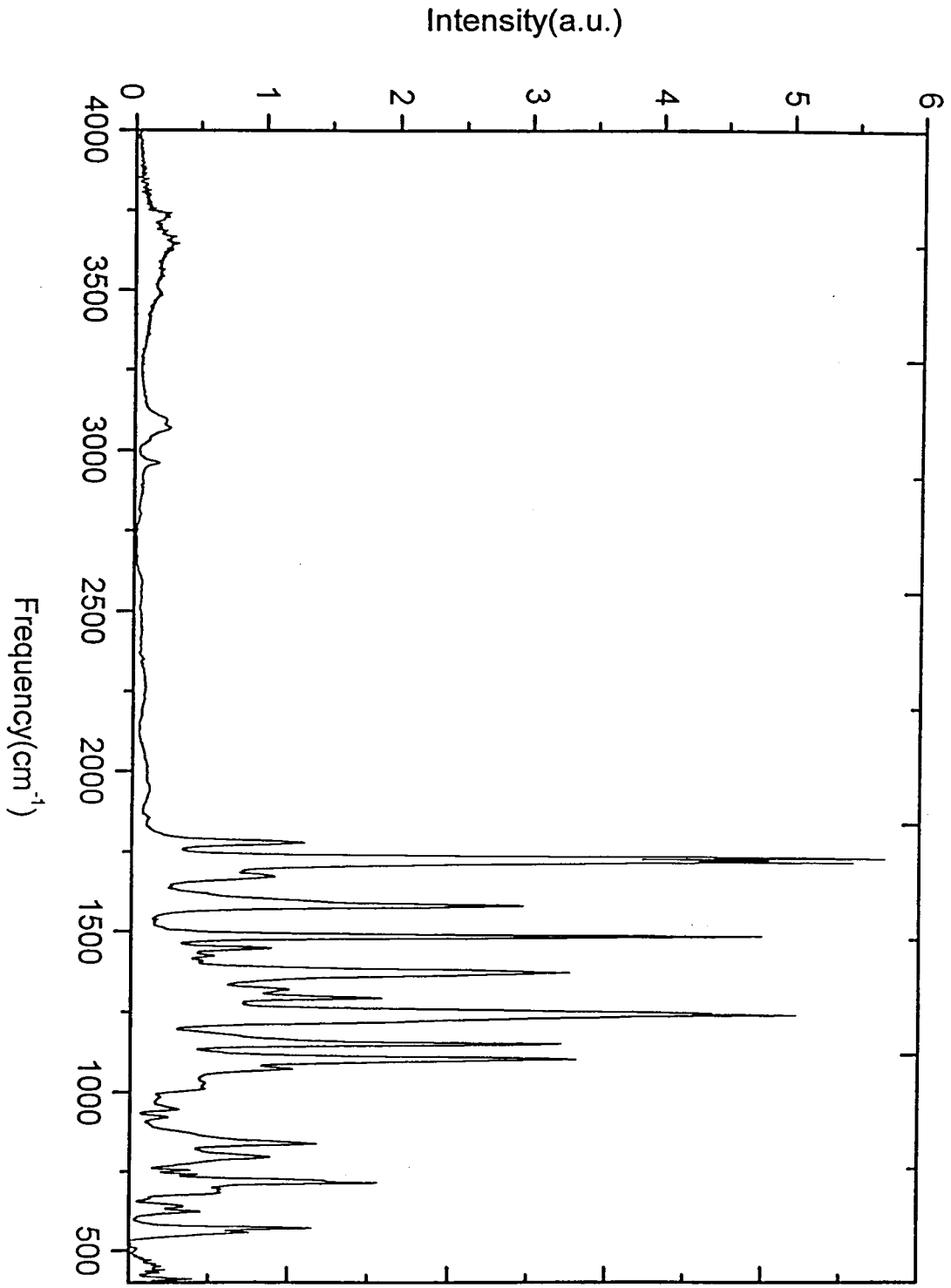


圖 5.2　BTDA/m-BAPS/APPS 合成之 PIS5Si7.7 的 FTIR 光譜.

皆已消失，顯示這些材料皆已完成亞醯胺化的效果。由於 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS5Si7.7 中 Si-C 的吸收峰 (~1260 cm^{-1})與 aryl ether 的吸收峰範圍 (1230 ~ 1270 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 ~ 1290 cm^{-1})相重疊，在光譜圖中不易清楚分辨，所以由圖 5.1 與圖 5.2 可發現，在頻率 2700 cm^{-1} 之前的吸收光譜圖大致相似。兩圖的差異主要在於 PIS5Si7.7 的光譜中有 2960 cm^{-1} 吸收峰，純 BTDA/m-BAPS 之 TPI 光譜則無此吸收峰，而此一吸收峰乃為 APPS 矽烷片段中脂肪族的 C-H 吸收峰，此應可說明 APPS 確實有與 BTDA 產生反應且形成聚矽烷亞醯胺。另外有關 PIS 之 XPS 研究，亦顯示 PIS 中確實含有足量的 Si 原子，將於本文後續的章節(5.3.1 節)中敘述之。

5.1.2 TPI 與 PIS 溶解度參數的評估 [25]以及 PIS 系統的選用

各種不同單體組合之純聚亞醯胺的溶解度參數及 Tg 值，如表 5.1 所示，表中資料顯示純 PIS(亦即僅以 APPS 為唯一的二胺單體)相對於其他純芳香族聚亞醯胺具有較低的 δ 值，另外除了含氟聚亞醯胺 (fluorinate polyimides)外，即以 m-BAPS 或 m-BAPE 二胺為單體的 TPI 者具有最低的δ 值，可預期的，這些芳香族亞醯胺團塊與同樣具有低δ 值的矽烷亞醯胺(siloxane imide) 團塊間將擁有較可行的互溶潛力。然而就 Tg 而言，以 m-BAPS 為主的 TPI，其 Tg 值(254 ~ 211℃)適中且高於以 m-BAPE 為主的 TPI (Tg 值為 212 ~ 181℃)。另就加工溫度、熱安定性、單體的價格與商業化可行性的考慮，本研究將選用以 BTDA/m-BAPS 為主基材之

表 5.1、 The Estimated Solubility Parameters (δ)[25] and Glass Transition Temperatures(Tg) of Various Polyimides from Diamines and Dianhydrides.

Dianhydride / Characteristics / Diamine[b]		BTDA		PMDA		BPDA		ODPA		6FDA[a]	
		Tg,℃	δ	Tg,℃	δ	Tg,℃	δ	Tg,℃	δ	Tg,℃	δ
m-BAPS		252[c] (224)[62]	30.6	286[c] (254)[62]	31.2	235[62]	30.2	244[c] (211)[62]	30.3	236[62]	27.1
APPS	n = 4.5	--[d]	19.7	--	18.5	--	19.2	--	19.3	--	18.3
	n = 7.3	--	17.7	--	16.8	--	17.3	--	17.4	--	16.8
	n = 11.1	--	16.3	--	15.6	--	16.0	--	16.1	--	15.7
m-BAPE		192[63]	30.3	212[62]	30.8	199[62]	29.9	181[62]	29.9	200[62]	26.6
m-ODA		--	32.7	--	34.6	--	32.2	205[62]	32.2	--	27.2
m-MDA		265[63]	31.9	308[63]	33.4	--	31.4	258[63]	31.4	248[63]	26.7
m-DABP		259[63]	33.2	326[63]	35.1	--	32.8	248[63]	32.7	260[63]	27.7
m-PDA		300[63]	33.1	442[63]	35.8	--	32.6	313[63]	32.5	303[63]	26.6
p- PDA		333[63]	33.1	--	35.8	--	32.6	342[63]	32.5	339[63]	26.6
m-6F-diamine		239[64]	27.7	--	27.7	267[64]	27.1	224[64]	27.2	250[64]	24.1

a: 6 FDA : 2,2′-bis- (3,4 - dicarboxy phenyl) hexafluoropropane dianhydride.

b: m-BAPE : 4,4′- bis (3 - aminophenoxy) diphenyl ether; m-ODA : 3,3′- diaminodiphenyl ether; m-MDA : 3,3′ - diaminodiphenylmethane; m-DABP : 3,3′- diaminobenzophenone; m-6F-diamine : 2,2′- bis (3 - aminophenyl) hexafluoropropane; m - PDA : m - phenylene diamine; p-PDA : p - phenylene diamine.

c: The data measured by DMA in our laboratory. d: Not determined.

聚亞醯胺進行 PIS 之研製與組織形態的研究。 表 5.1 亦顯示純 PMDA/ p-PDA 聚亞醯胺具有最高的溶解度參數，本文亦將對其 PIS 之組織形態進行分析與比較。

5.1.3 APPS 之分子量與添加量對 PIS 特性與組織形態的影響

一系列以 BTDA/m-BAPS 為主基材含有不同分子量與含量之 APPS 的 PIS 的特性，如表 5.2 所示。其 PIS 的前驅物 PAAS 之固有黏度(η_{inh})為 0.49～0.68 dl/g，可形成品質不錯、具有撓曲性的薄膜，顯示 PIS 具有足夠高的分子量。表 5.2 顯示，於 PIS5Siy 系列中當 y 值(APPS/PIS 之莫耳比)小於 2.7%時，其薄膜呈完全的透明狀，而 y 值 ≥2.7%時則呈不透明狀；對 PIS7Siy 與 PIS9Siy 系列而言，當其 y 值分別 ≥ 1.1%與 0.6%時即呈不透明狀。換言之，PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 各系列中開始產生相分離的臨界莫耳比(critical mole ratio)分別為 2.7%、1.1%與 0.6%(臨界重量比則分別為 3.6%、2.0%與 1.6%)，此顯示 PIS 產生相分離的臨界 y 值隨著 APPS 分子量的增加而降低，亦即較高分子量之 APPS 容易導致 PIS 薄膜產生相分離，此主要由於硅烷亞醯胺團塊與 BTDA/m-BAPS 亞醯胺團塊之間溶解度參數的差異隨著 APPS 分子量的增加而增大所致。以 PMDA/p-PDA 為基材之 PIS5Siy 與 PIS7Siy 各系列薄膜的有關特性，如表 5.3 所示。表中資料顯示當 PIS5Siy 與 PIS7Siy 之 y 值分別等於 0.5% 與 0.1% 時即呈不透明狀，明顯地，其臨界 y 值遠低於以 BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS5Siy 與 PIS7Siy 者。

純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺及其 PIS 的偏光顯微鏡圖(POM

表 5.2、 Characteristics of BTDA/m-BAPS Based Poly(imide siloxane)s.

Sample code / Characteristics / APPS/PIS mole ratio(%), "y"	PIS 5Siy			PIS 7Siy			PIS 9Siy		
	siloxane wt %	η_{inh}[a]	opacity[b]	siloxane wt %	η_{inh}[a]	opacity[b]	siloxane wt %	η_{inh}[a]	opacity[b]
0	0	0.77	-	0	0.77	-	0	0.77	-
0.6	0.8	0.68	-	1.1	0.65	-	1.6	0.65	+
1.1	1.5	0.67	-	2.0	0.62	+	2.9	0.61	+
1.7	2.2	0.64	-	3.2	0.60	+	4.3	0.60	+
2.7	3.6	0.65	+	5.0	0.64	+	6.9	0.60	++
4.2	5.2	0.60	+	7.7	0.56	++	10.4	0.56	++
6.1	--[c]	--	--	--	--	--	14.8	0.56	++
7.7	10.2	0.60	++	13.8	0.53	++	18.2	0.52	+++
10.0	--	--	--	17.6	0.49	+++	22.9	0.49	+++
13.7	--	--	--	23.5	0.50	+++	--	--	--
14.2	18.6	0.53	++	--	--	--	--	--	--
16.6	21.6	0.49	++	--	--	--	--	--	--
19.0	24.6	0.50	++	--	--	--	--	--	--

a : The inherent viscosity was determined at a concentration of 0.5 g/dl of the polyamic acids in NMP at 25°C.

b : The opacity was observed by bare eyes with the following classification : "—": clear ; "+" : slight cloudy ; "++" : cloudy ; "+++" : heavily cloudy.

c : Not determined.

表 5.3、 Characteristics of PMDA/p-PDA Based Poly(imide siloxane)s.

Sample code / Characteristics: APPS/PIS mole ratio(%), "y"	PIS 5Siy			PIS 7Siy		
	wt %	η_{inh}[a]	opacity[b]	wt %	η_{inh}[a]	opacity[b]
0	0	1.54	-	0	1.54	-
0.1	–[c]	--	--	0.6	0.61	++
0.5	1.4	0.68	++	--	--	--

a : The inherent viscosity was determined at a concentration of 0.5 g/dl of the polyamic acids in NMP at 25℃.

b : The opacity was observed by bare eyes with the following classification : "—": clear ; "++" : cloudy ;

c : Not determined.

圖) 如圖 5.3 ~ 圖 5.6 所示。 未經改質之純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺之 POM 圖 (圖 5.3)顯示出均勻的組織形態； 圖 5.4 為 PIS5Siy 之 POM 圖，當 y 值小於 2.7%時薄膜呈均勻的組織形態(圖 5.4a)，一旦 y 值 ≥2.7%時 APPS 分子片段(segment) 即積聚而形成獨立的相(圖 5.4b ~ 圖 5.4f)；相同的結果如圖 5.5、圖 5.6 所示，PIS7Siy 與 PIS9Siy 系列之薄膜當 y 值分別 ≥ 1.1%與 0.6%時即有獨立相域的生成 (domain formation)，而 PIS7Si0.6 薄膜的 POM 圖 (圖 5.5a)未顯現任何相分離的跡象，這些結果與前述有關薄膜透明性的觀察結果相互一致。另由 PIS 的 POM 圖可發現，其相域的數量隨著 PIS 共聚合物中 APPS 含量的增加而增多，而且其硅烷亞醯胺團塊(siloxane imide block)是以獨立相域的狀態分散於 PIS 薄膜中，直到 PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 各別系列中的 y 值分別不小於 16.6%、10.0%與 7.7%為止，如圖 5.4e、圖 5.5d 與圖 5.6c 所示，其硅烷亞醯胺團塊在 PIS 基材中是以連續相(continuous phase)的形態存在，而在 PIS5Si14.2 (圖 5.4 d)、PIS7Si7.7(圖 5.5 c)與 PIS9Si6.1(圖 5.6 b)等樣品中之硅烷亞醯胺團塊則是同時存在著部份相互連接(interconnect)的相域與獨立的相域。

純 PMDA/p-PDA 聚亞醯胺及其 PIS 的偏光顯微鏡圖，如圖 5.7 所示。同樣地，未經改質之純 PMDA/p-PDA 聚亞醯胺之 POM 圖(圖 5.7 a)亦顯示出均勻的組織形態；圖 5.7 b 與圖 5.7c 則分別為 PIS5Si0.5 與 PIS7Si0.1 的 POM 圖，圖中顯示 APPS 含量雖然分別僅為 0.5%與 0.1%，然其硅烷亞醯胺團塊即已聚集而造成相分離的產生。另由圖 5.7b 與圖 5.7c 亦可發現產生相分離的臨界 y 值與

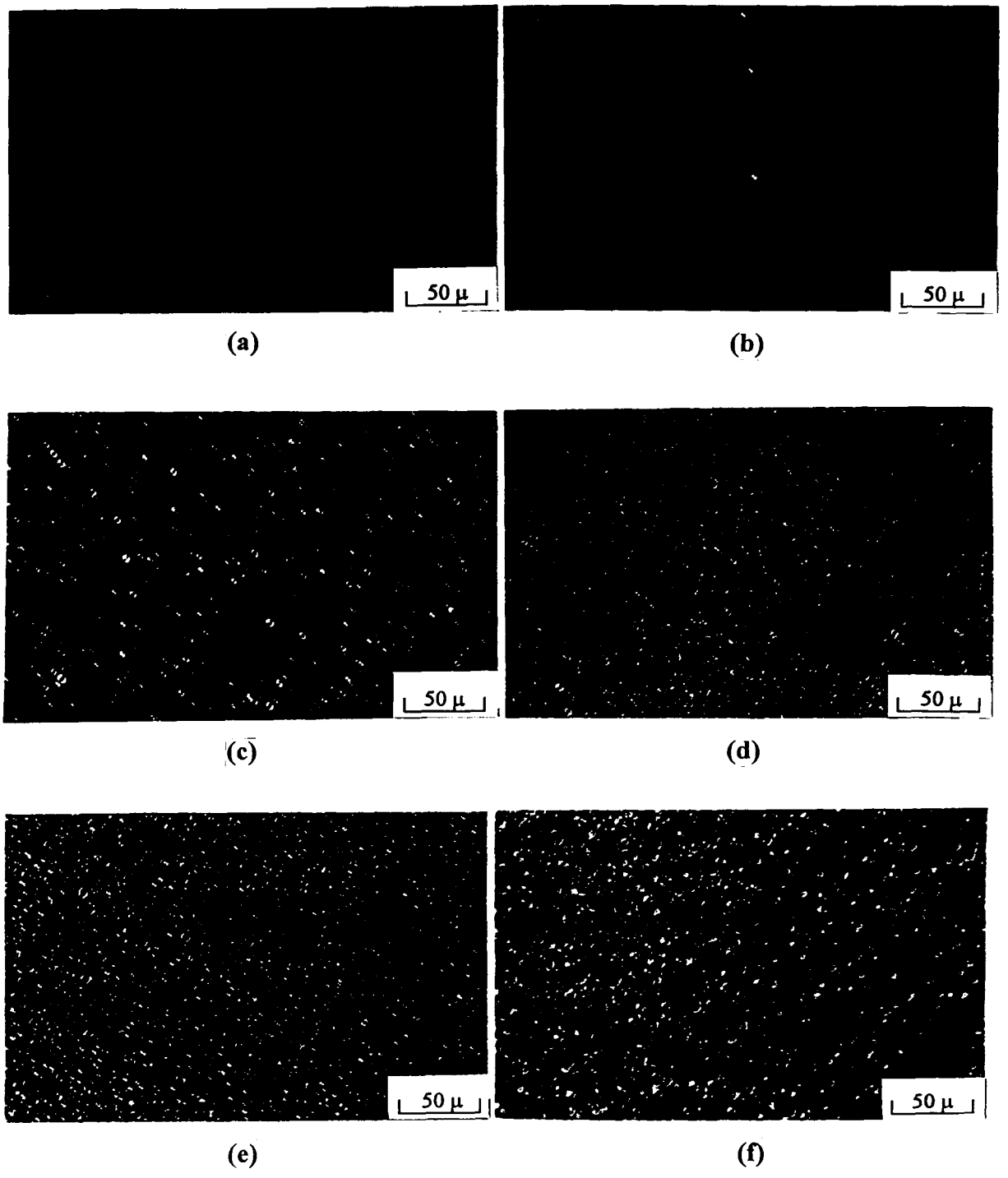


圖 5.4 POM micrographs of PIS5Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 1.7%, (b) 2.7%, (c) 7.7%, (d) 14.2%, (e) 16.6%,(f) 19.0%.

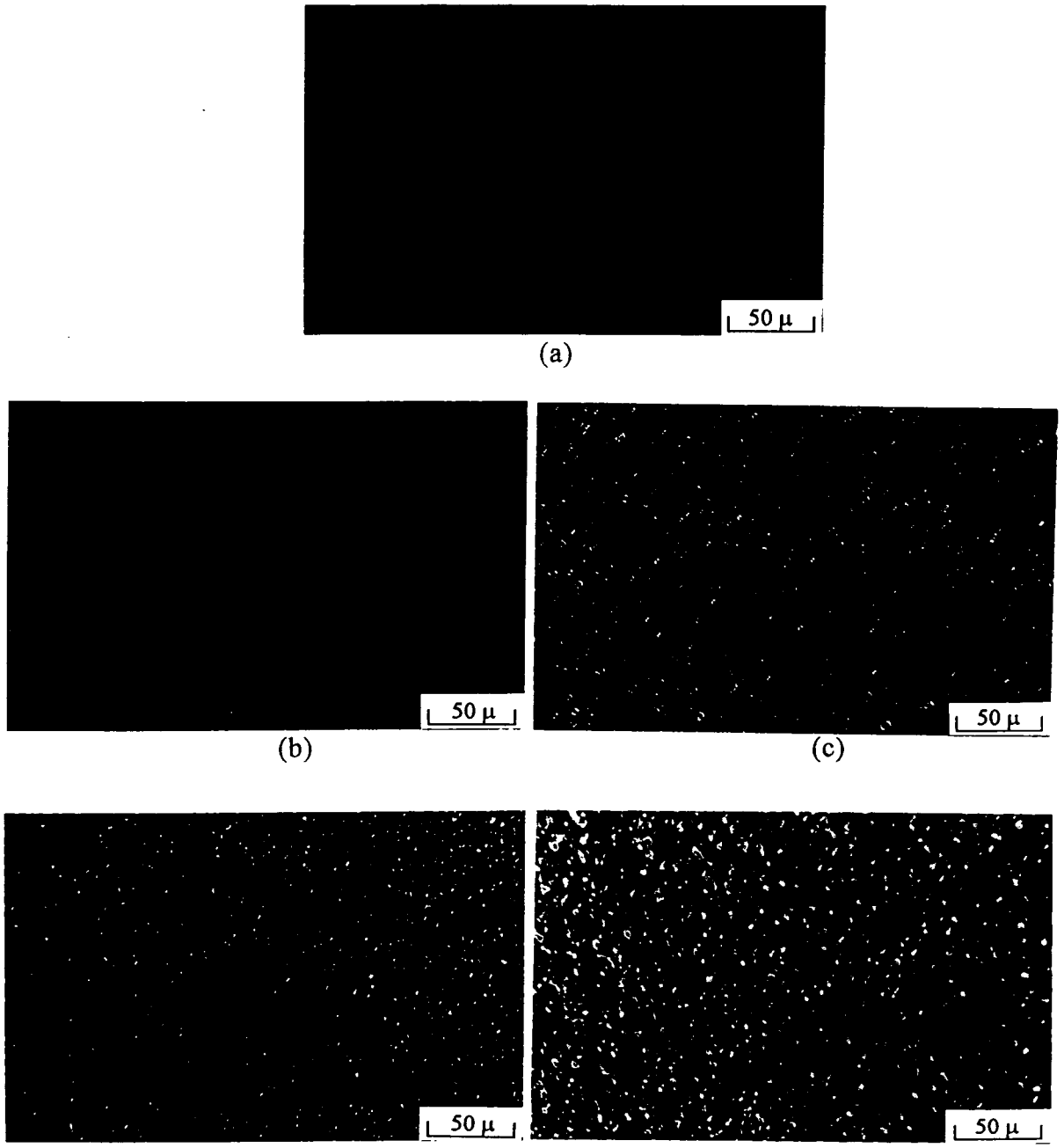


圖 5.5 POM micrographs of PIS7Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 1.1%, (c) 7.7%, (d) 10.0%, (e) 13.7%.

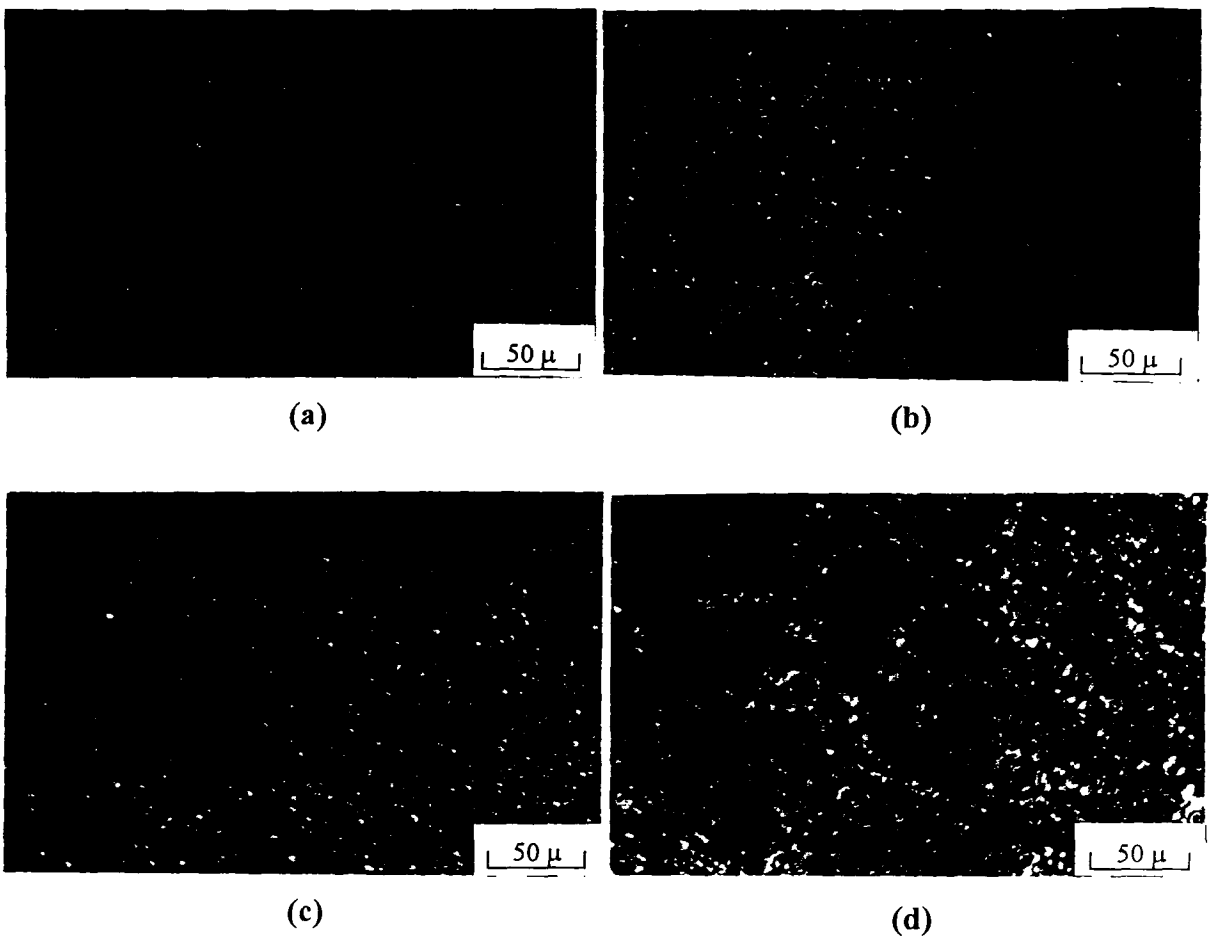
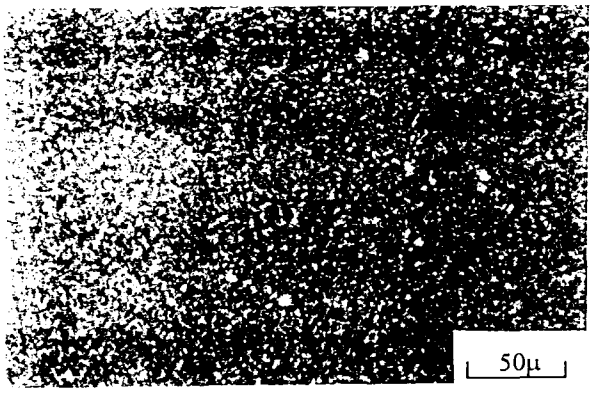


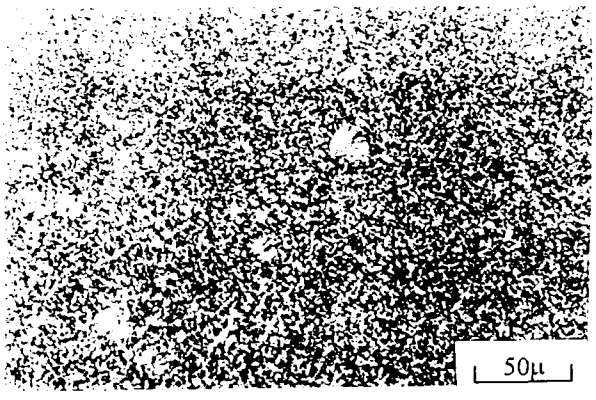
圖 5.6 POM micrographs of PIS9Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 6.1%, (c) 7.7%, (d) 10.0%.



(a)



(b)



(c)

圖 5.7 POM micrographs of: (a) pristine PMDA/p-PDA unmodified polyimide, (b) PIS5Si0.5%, and (c) PIS7Si0.1% (PMDA/p-PDA based).

其硅烷團塊的分子鏈長有關，亦即與其所含 APPS 的分子量亦有關。

綜合上述的結果可知，PMDA/p-PDA 為主基材之 PIS 薄膜產生相分離的臨界 y 值遠低於以 BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 薄膜者，此乃因為 PMDA/p-PDA 亞醯胺團塊之 δ 值與 PMDA/siloxane 亞醯胺團塊之 δ值之間的差異遠大於 BTDA/m-BAPS 與 BTDA/siloxane 兩者間 δ值的差異所致；換言之，純芳香族亞醯胺團塊之δ值愈高者，其所製備合成的 PIS 薄膜愈容易產生相分離。另外，APPS 之分子量對 PMDA/p-PDA 為主基材之 PIS 薄膜產生相分離之臨界 y 值的影響程度亦比 BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 者更加的明顯。

以 PMDA/p-PDA 或 BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 薄膜產生相分離之臨界值與其所含 APPS 之分子量的關係，如圖 5.8 所示。結果顯示，PIS 產生相分離之臨界值同時與其 APPS 的分子量及含量有關，亦即 APPS 分子量較高者即使在 PIS 中的含量很低，亦可能會積聚形成相域而產生相分離的現象，相反地，分子量較低的 APPS 即使有較高的含量，其 PIS 亦可能不會有相分離生成。另由圖 5.4 ~ 圖 5.7 可發現相域(domain)的大小隨著 APPS 分子量的增加而變大。

為進一步瞭解純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺及其 PIS 薄膜的組織形態與相分離的現象，本文亦針對其薄膜的破斷面進行 SEM 的觀察，結果如圖 5.9 ~ 圖 5.12 所示。純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺破斷面的 SEM 圖(圖 5.9)是平整的(smooth)； PIS5Si1.7 (圖 5.10 a)與 PIS7Si0.6(圖 5.11 a)亦顯示平整的破斷面，沒有相域的生

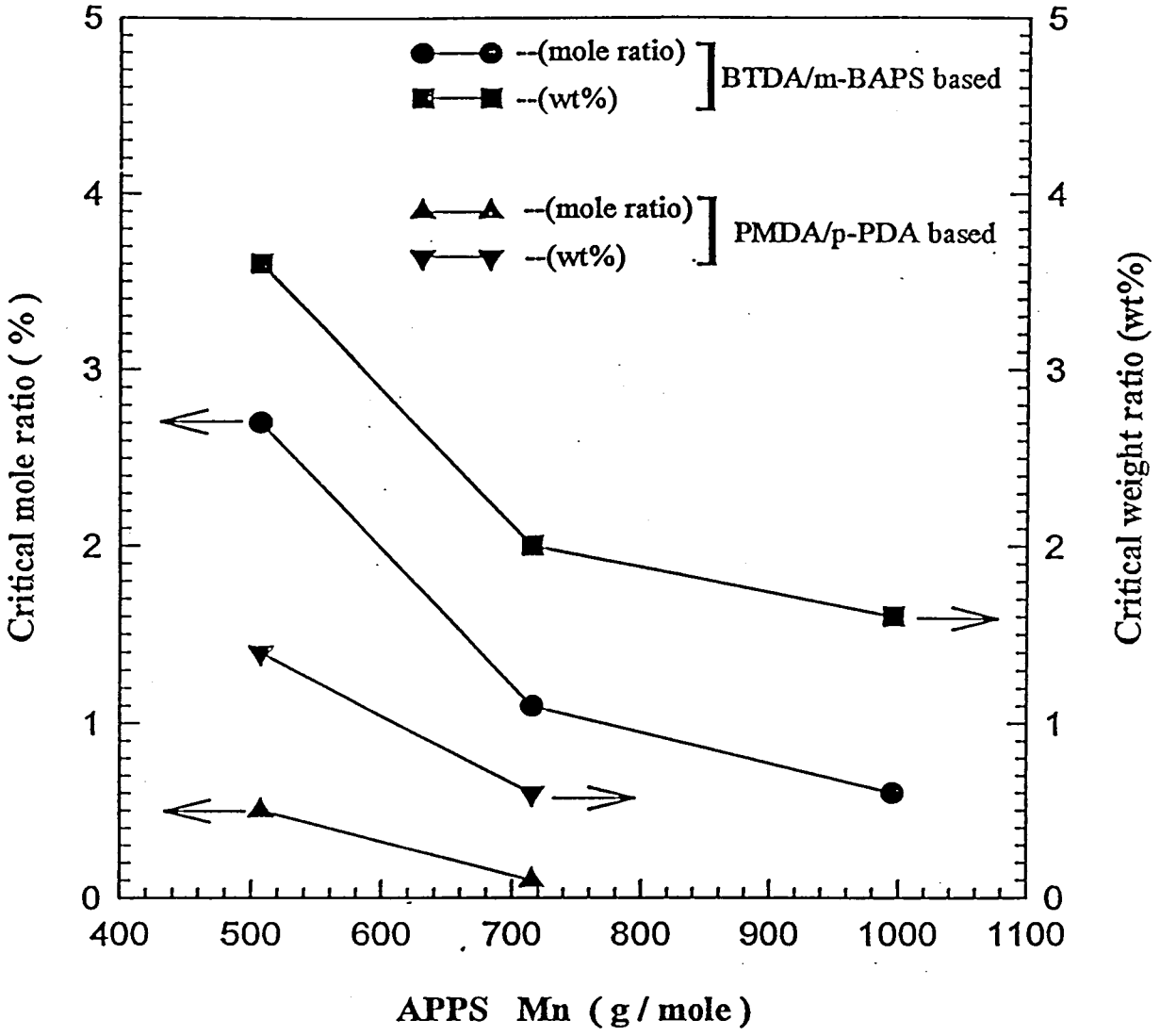


圖 5.8 The critical APPS/PIS mole ratio and wt% of phase separation as a function of molecular weight of APPS in poly(imide siloxane)s

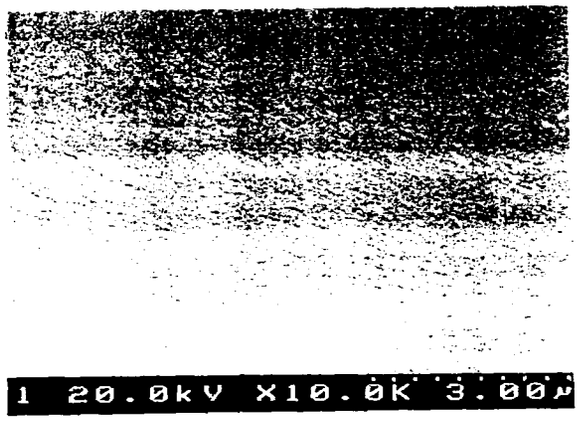


圖 5.9 SEM micrograph of fractured surface of pristine BTDA/m-BAPS polyimide (unmodified).



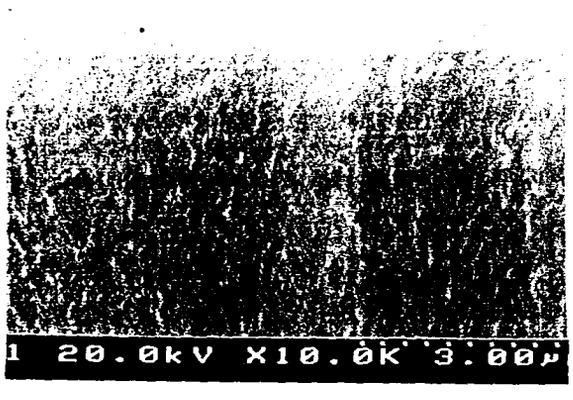
(a)



(b)



(c)

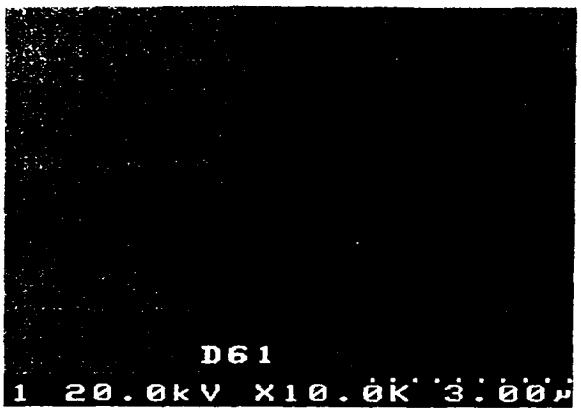


(d)

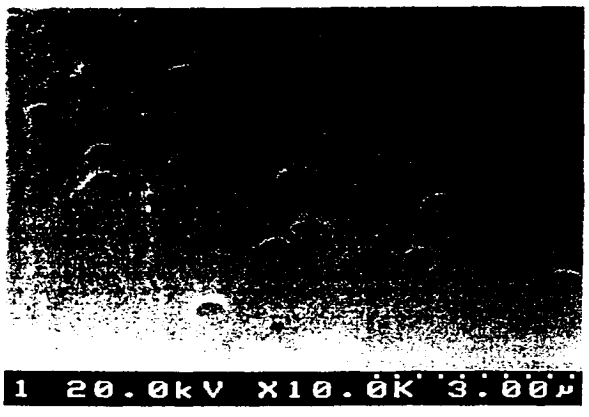


(e)

圖 5.10 SEM micrographs of fractured surfaces of PIS5Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 1.7%, (b) 2.7%, (c) 7.7%, (d) 14.2%, (e) 16.6%.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

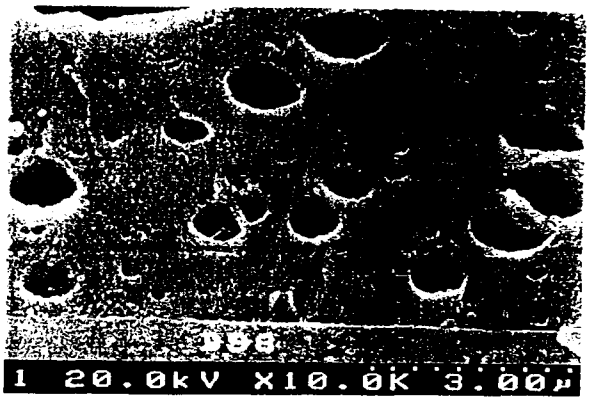
圖 5.11 SEM micrographs of fractured surfaces of PIS7Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 1.1%, (c) 2.7%, (d) 7.7%, (e) 10.0%.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

圖 5.12 SEM micrographs of fractured surfaces of PIS9Siy films (BTDA/m-BAPS based) with the "y" value equal to: (a) 0.6%, (b) 1.7%, (c) 4.2%,(d) 6.1%, (e) 7.7%.

成，當 PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 各系列中的 y 值分別為 ≥ 2.7%、1.1%與 0.6%時，其 PIS 的破斷面變成含有凹洞(holes)與隆起物(bumps)的粗糙面，此臨界 y 值與由 POM 觀察所得的結果相同，這些凹洞與隆起物顯然是富含硅烷的相域 (siloxane rich phases)。由圖 5.10b～5.10c、圖 5.11b～5.11c 與圖 5.12b～5.12c 可注意到其相域的形狀呈近球形狀，在相同的 y 值下，其相域的大小隨其 APPS 分子量的增加而變大。仔細觀察圖 5.10d、圖 5.11d 及圖 5.12d 可發現，富含硅烷的球狀相域，經由液態氮破裂後，有扭曲變形的現象；當其 APPS 的含量繼續增加到如 PIS5Si16.6、PIS7Si10.0 與 PIS9Si7.7 之樣品時，其富含硅烷的相域即產生更顯著的塑性變形，分別如圖 5.10e、圖 5.11e 及圖 5.12e 所示。這些結果透露出硅烷亞醯胺的連續相，有利於促進薄膜在破壞過程中的延展性(ductile)與可變形性(deformable)，這個現象歸因於 PIS 薄膜的撓曲性隨著 APPS/PIS 莫耳比與 APPS 分子量的增加而增強有關。

5.1.4 PIS 薄膜的 DMA(Tg、機械性質)分析

BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 薄膜，其於測試溫度分別為室溫與 -118℃ (PIS9Siy 樣品的第一個 Tg；Tg1)下的應力-應變曲線，如圖 5.13 ～ 圖 5.15 所示，而各 PIS 薄膜的拉伸模數(moduli)及伸長率(elongation)資料則列於表 5.4。這些資料顯示，無論測試溫度為室溫或-118℃，其材料斷裂時的伸長率(elongation at break)皆隨著 APPS 含量的增加而增加，其拉伸模數則隨 APPS 含量增加而降低。可預期的，PIS 薄膜在低溫下顯示出相對地堅硬(rigid)而具有較高的模數；相反地，在室溫時尤其是當 PIS 中富含硅烷

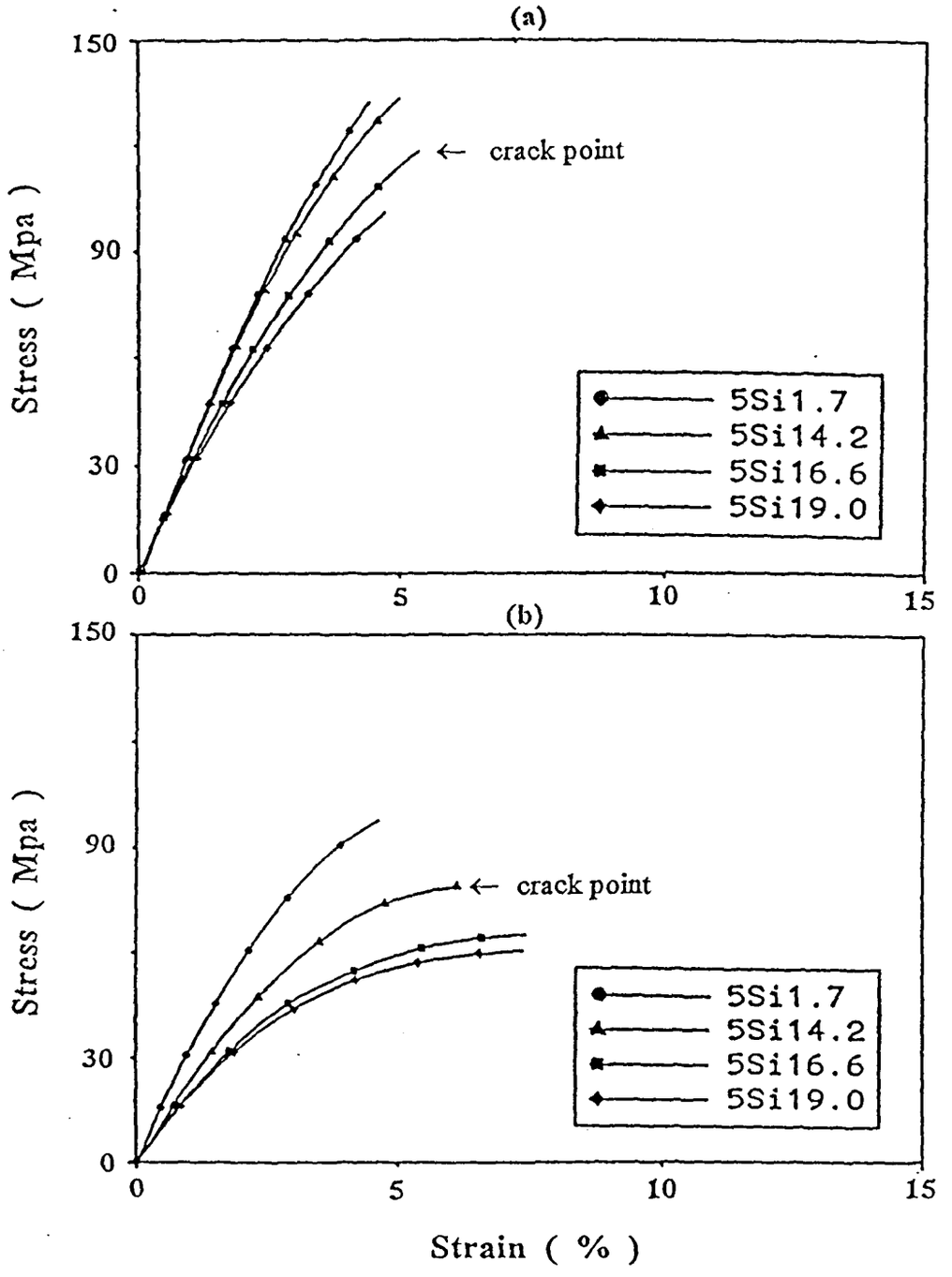


圖 5.13 Stress-strain curves of PIS5Si1.7, PIS5Si14.2, PIS5Si16.6 and PIS5Si19.0 films (BTDA/ m-BAPS based) at different testing temperatures: (a) -118 °C, (b) room temperature.

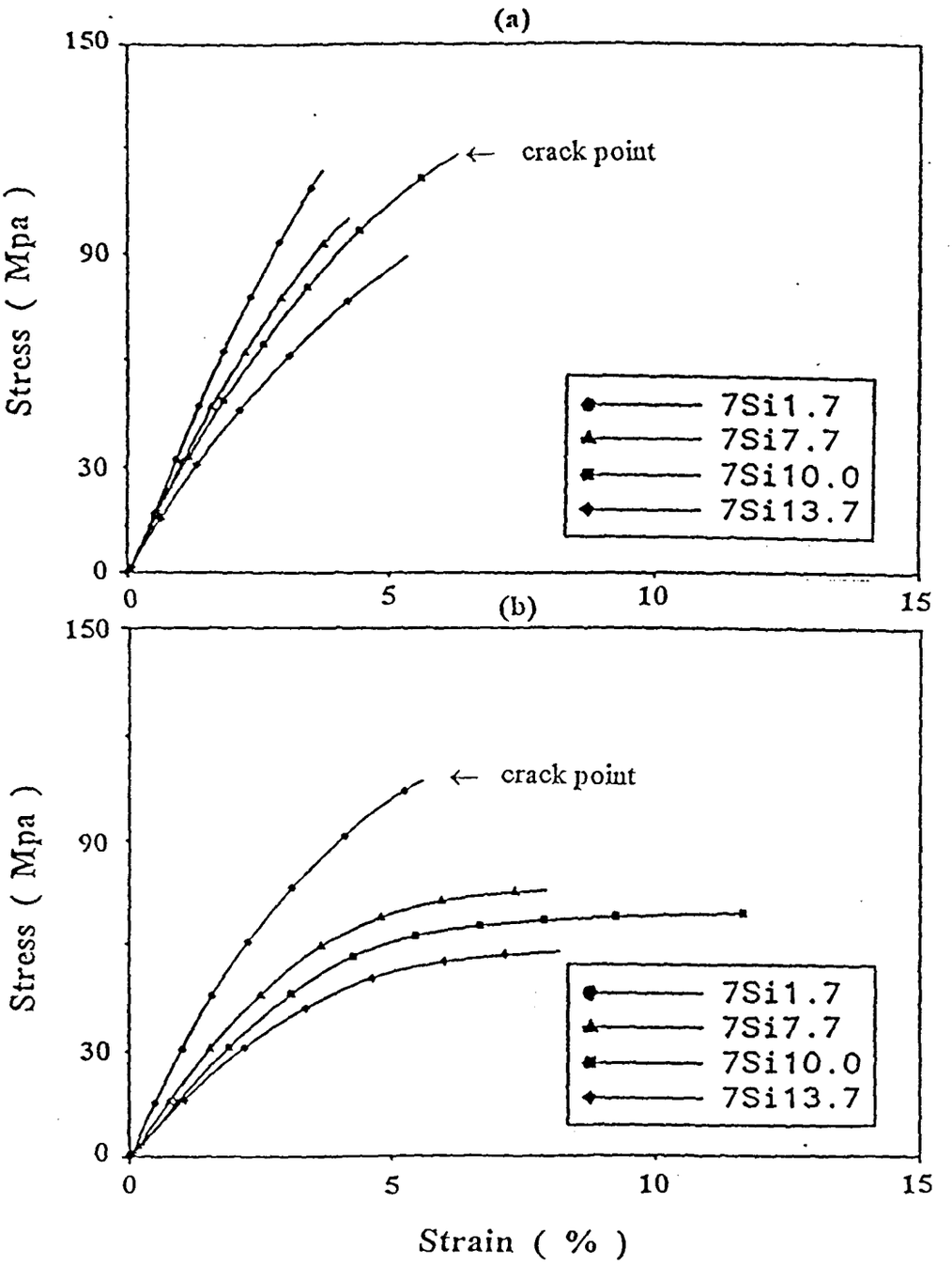


圖 5.14 Stress-strain curves of PIS7Si1.7, PIS7Si7.7, PIS7Si10.0, and PIS7Si13.7 films (BTDA/m-BAPS based) at different testing temperatures: (a) -118 °C, (b) room temperature.

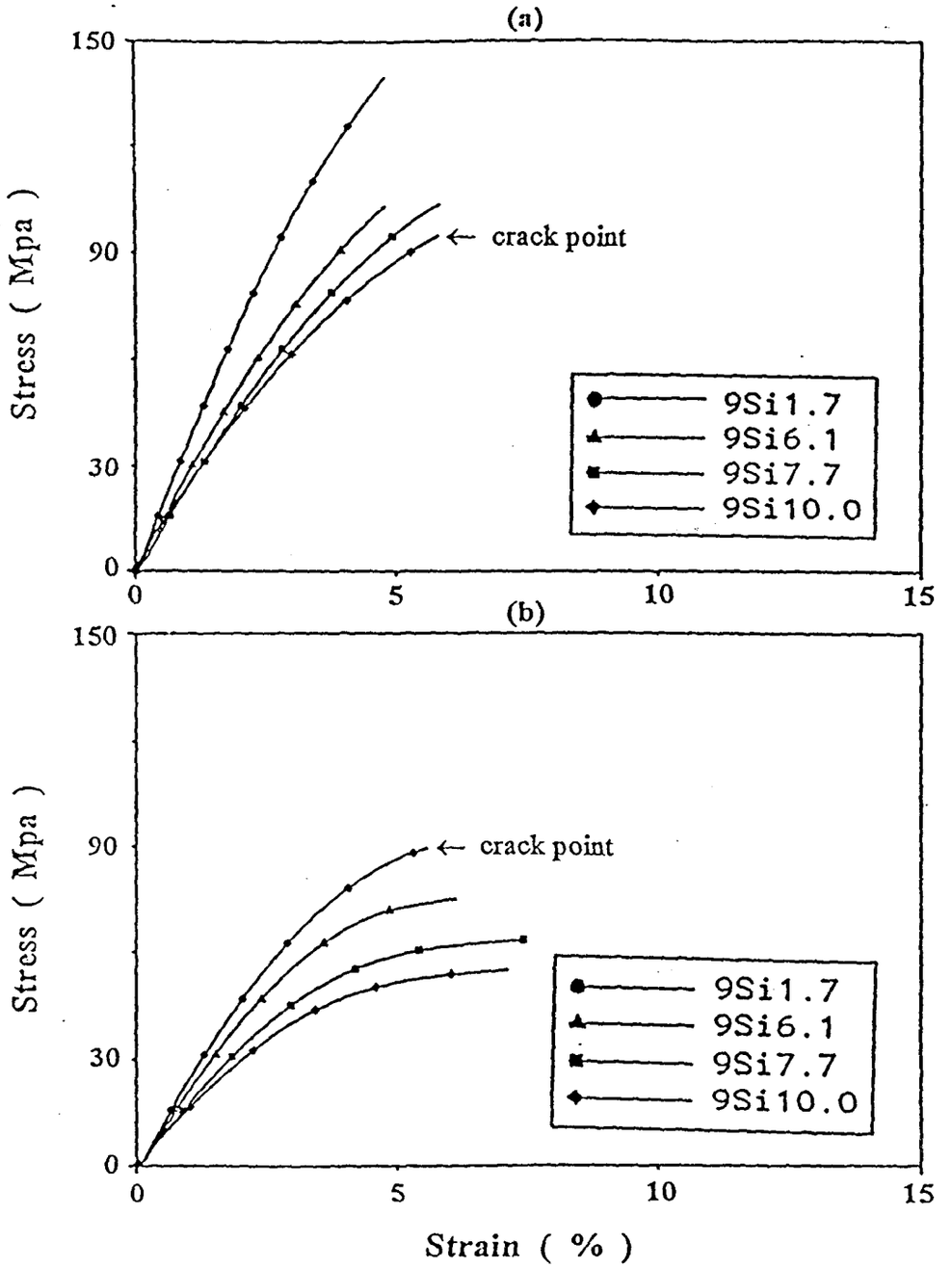


圖 5.15 Stress-strain curves of PIS9Si1.7, PIS9Si6.1, PIS9Si7.7, and PIS9Si10.0 films (BTDA/m-BAPS based) at different testing temperature: (a) -118 °C, (b) room temperature.

表 5.4、 Ultimate Mechanical Properties of BTDA/m-BAPS Based Poly(imide siloxane)s at Different Testing Temperatures from Dynamic Mechanical Analyzer.

Sample code / Properties / APPS/PIS mole ratio(%),"y"	5Siy				7Siy				9Siy			
	At -118 ℃		At room temp.		At -118 ℃		At room temp.		At -118 ℃		At room temp.	
	Tensile modulus (Gpa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (Gpa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (Gpa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (Gpa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (Gpa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (Gpa)	Strain at break (%)
1.7	3.66	4.45	3.00	4.79	3.58	3.73	2.93	5.54	3.60	4.79	2.47	5.54
6.1	--[a]	--	--	--	--	--	--	--	2.70	4.92	2.21	5.90
7.7	--	--	--	--	2.91	4.33	2.03	7.89	2.49	5.95	1.77	7.17
10.0	--	--	--	--	2.77	6.26	1.74	11.74	2.44	5.95	1.54	6.90
13.7	--	--	--	--	2.30	5.30	1.51	8.16	--	--	--	--
14.2	3.37	4.88	2.23	6.26	--	--	--	--	--	--	--	--
16.6	2.98	5.36	1.84	7.17	--	--	--	--	--	--	--	--
19.0	2.82	4.70	1.76	7.16	--	--	--	--	--	--	--	--

a : Not determined.

的相域是一連續相時(如：PIS5Si16.6、PIS7Si10.0 與 PIS9Si7.7)，其薄膜則顯示出韌性(tough)的行為，這些 PIS 薄膜在室溫下顯現出最高的斷裂時之應變 (strain at break)值；然而一個有趣的現象是，當其 y 值分別為大於 16.6%、10.0%與 7.7%時，其韌性行為並不會再繼續增加。

經由 DMA 量測而得之玻璃轉移溫度(Tg)資料，如表 5.5 所示。由表中資料可發現 Tg1 相當於硅烷亞醯胺團塊或富含硅烷相域的 Tg 值，對同一 PIS 系列而言，其 Tg1 值並不隨 APPS 含量的不同而改變；而 Tg2 則相當於富含 BTDA/m-BAPS 亞醯胺相域的 Tg 值 [24]，此 Tg2 值的大小與 APPS 的含量有關；如預期地，較具可撓性的 APPS 加入後，會造成富含 BTDA/m-BAPS 亞醯胺相域之 Tg 值的下降。由 DMA 量測所得的 Tg 數目，亦可用來作為判斷材料是否產生相分離的依據，當材料顯示兩個或兩個以上的 Tg 時，表示此材料存在著兩個相以上的組織形態；本研究針對 PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 各系列之 PIS 薄膜進行 DMA 量測，如圖 5.16～ 圖 5.18 所示。 結果顯示當其臨界 y 值分別為 7.7%、1.7%與 1.1%時，皆可測得兩個 Tg 點，亦即表示在此 y 值時各 PIS 薄膜才有相分離的現象產生。相較於 POM 與 SEM 的觀察結果，對相分離偵測的靈敏度而言， DMA 的解析度似乎比較低。另外由 PIS 材料之儲存模數(storage modulus；G')與溫度變化之 DMA 圖，如圖 5.19～ 圖 5.21 所示，可發現對同一系列之 PIS 而言，PIS 薄膜的 G'值隨 APPS 含量的增加而降低，其趨勢與拉伸模數測試的結果相符，此意謂著 PIS 薄膜的撓曲性隨 APPS 含量的增加而增加。

表 5.5 、 The Transition Temperatures of BTDA/m-BAPS Based Poly(imide siloxane)s from Dynamic Mechanical Analysis.

Sample code / Characteristics: APPS/PIS mole ratio(%), "y"	5Siy			7Siy			9Siy		
	siloxane wt %	Tg1	Tg2	siloxane wt%	Tg1	Tg2	siloxane wt%	Tg1	Tg2
0	0	UD[a]	252	0	UD	252	0	UD	252
0.6	0.8	UD	251	1.1	UD	244	1.6	UD	244
1.1	1.5	UD	245	2.0	UD	244	2.9	-118	243
1.7	2.2	UD	241	3.2	-116	242	4.3	-118	241
2.7	3.6	UD	238	5.0	-116	240	6.9	-118	239
4.2	5.2	UD	232	7.7	-116	231	10.4	-118	237
6.1	--[b]	--	--	--	--	--	14.8	-118	236
7.7	10.2	-115	224	13.8	-116	231	18.2	-118	233
10.0	--	--	--	17.6	-116	229	22.9	-118	226
13.7	--	--	--	23.5	-116	220	--	--	--
14.2	18.6	-115	206	--	--	--	--	--	--
16.6	21.6	-115	195	--	--	--	--	--	--
19.0	24.6	-115	181	--	--	--	--	--	--

a : UD means undetectable in the DMA.

b : Not determined.

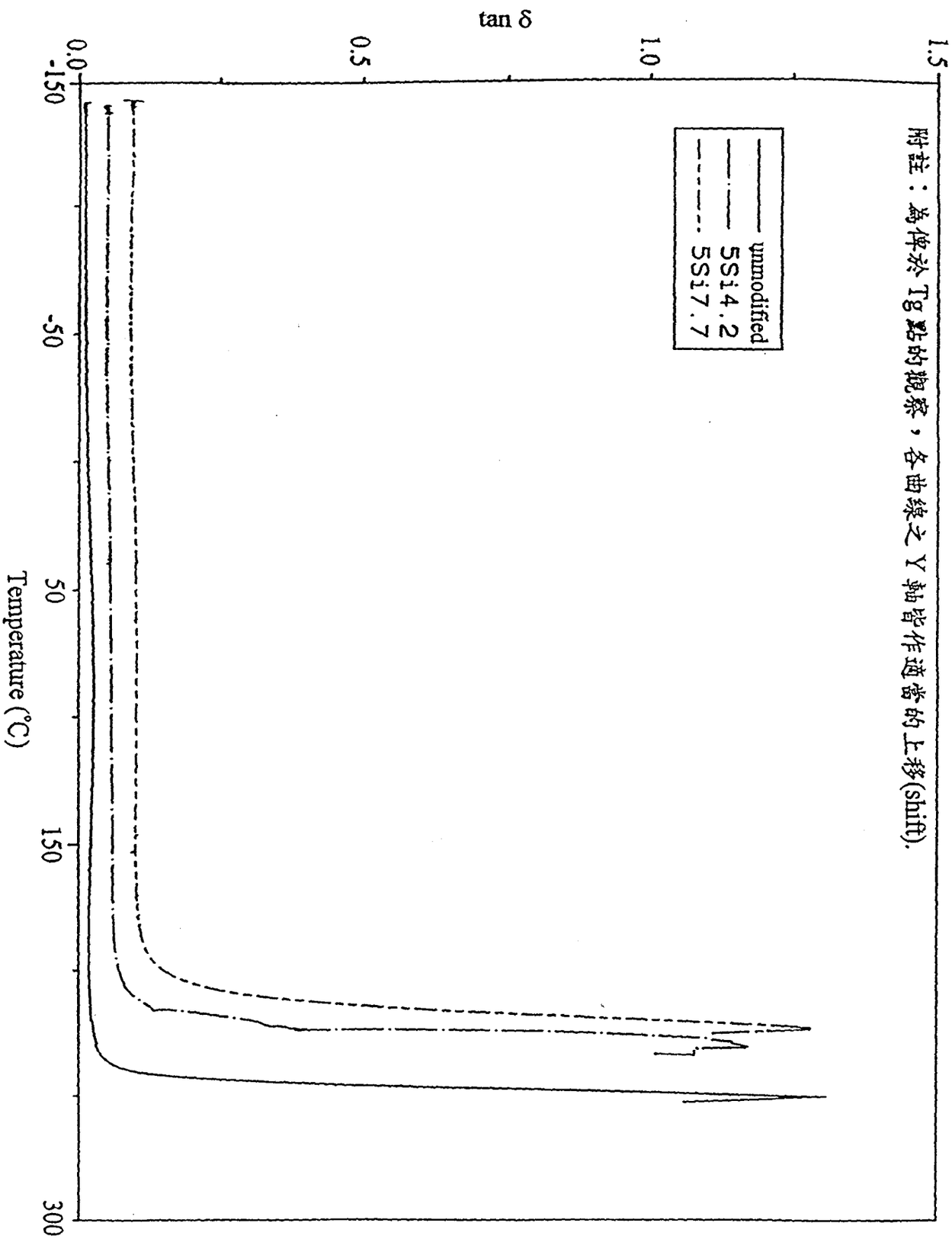


圖 5.16 PIS5Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之 DMA 熱分析圖.

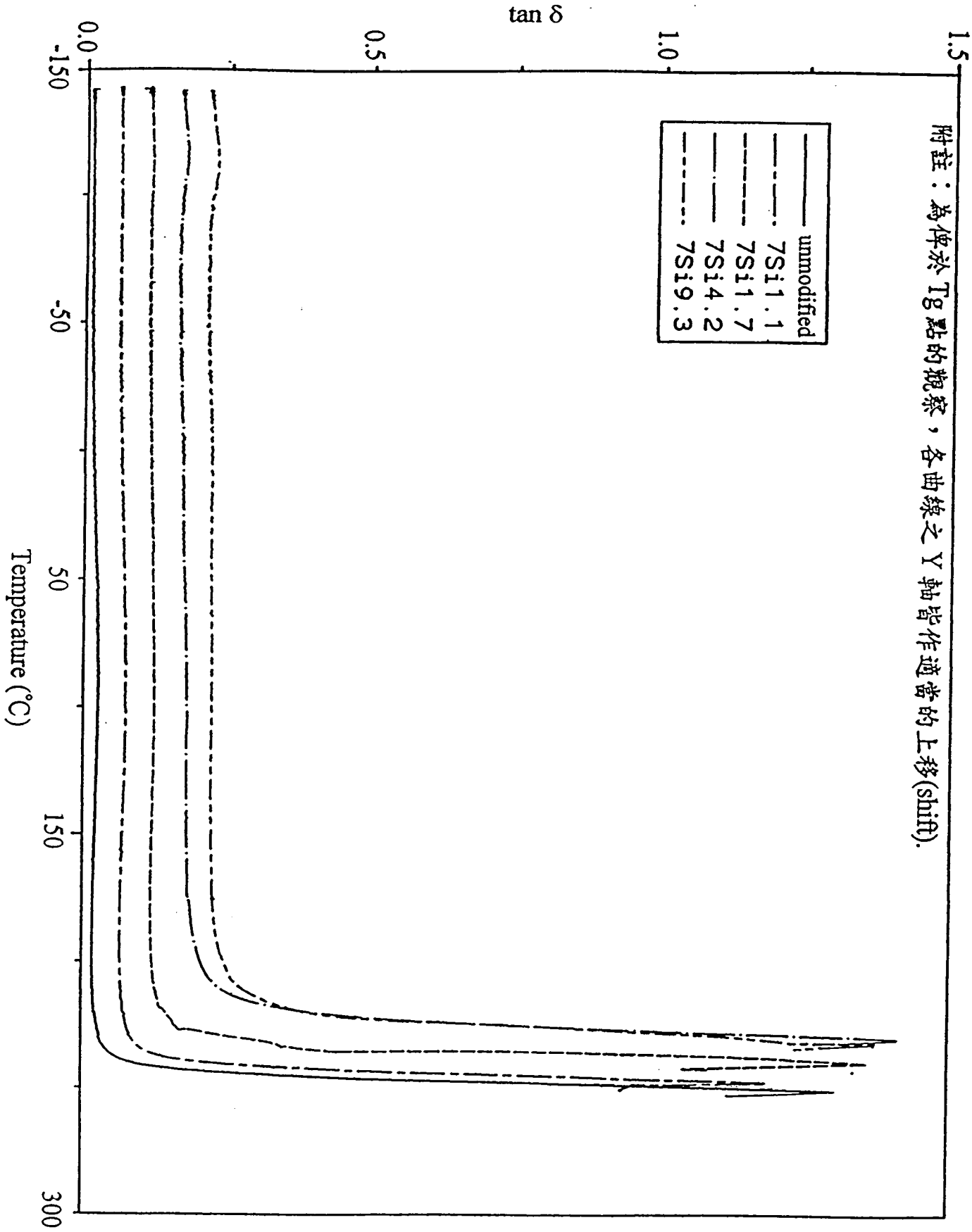


圖 5.17　PIS7Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之 DMA 熱分析圖.

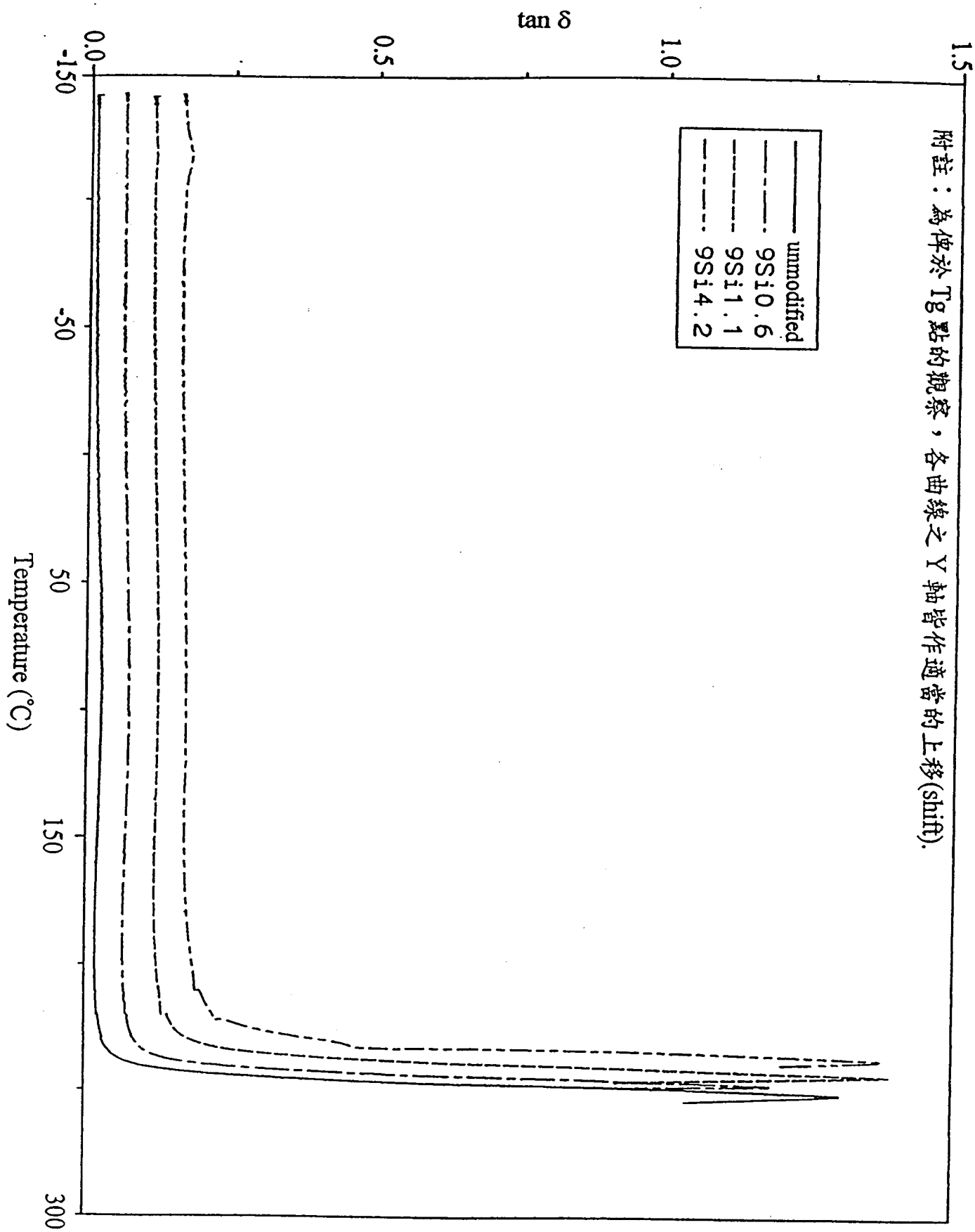


圖 5.18 PIS9Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之 DMA 熱分析圖.

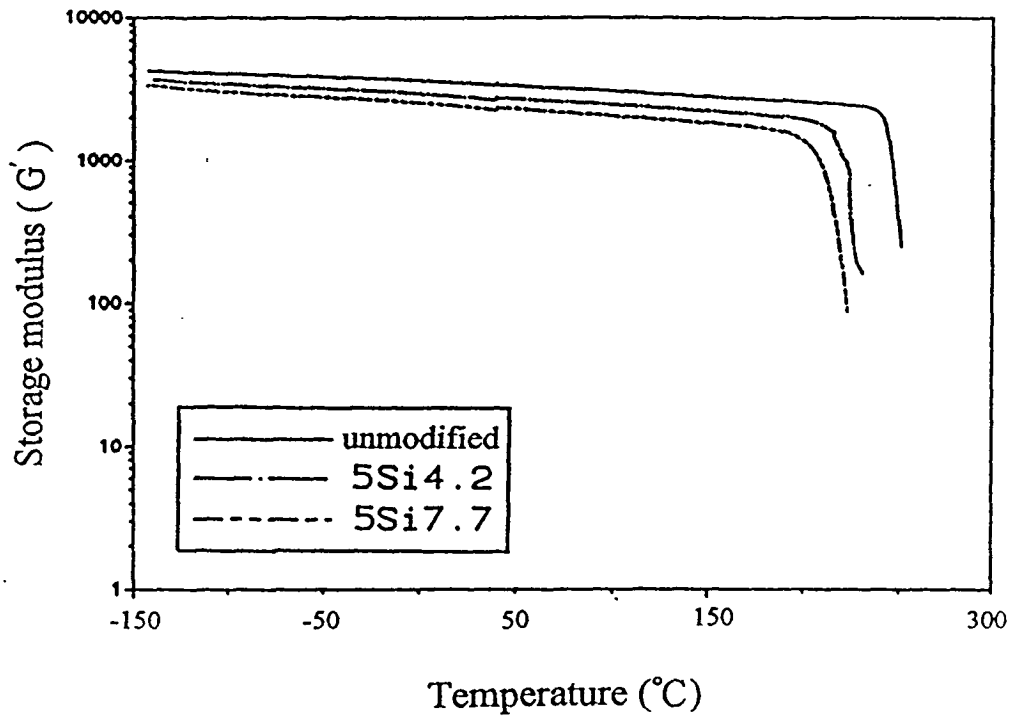


圖 5.19 PIS5Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之儲存模數與溫度變化關係圖.

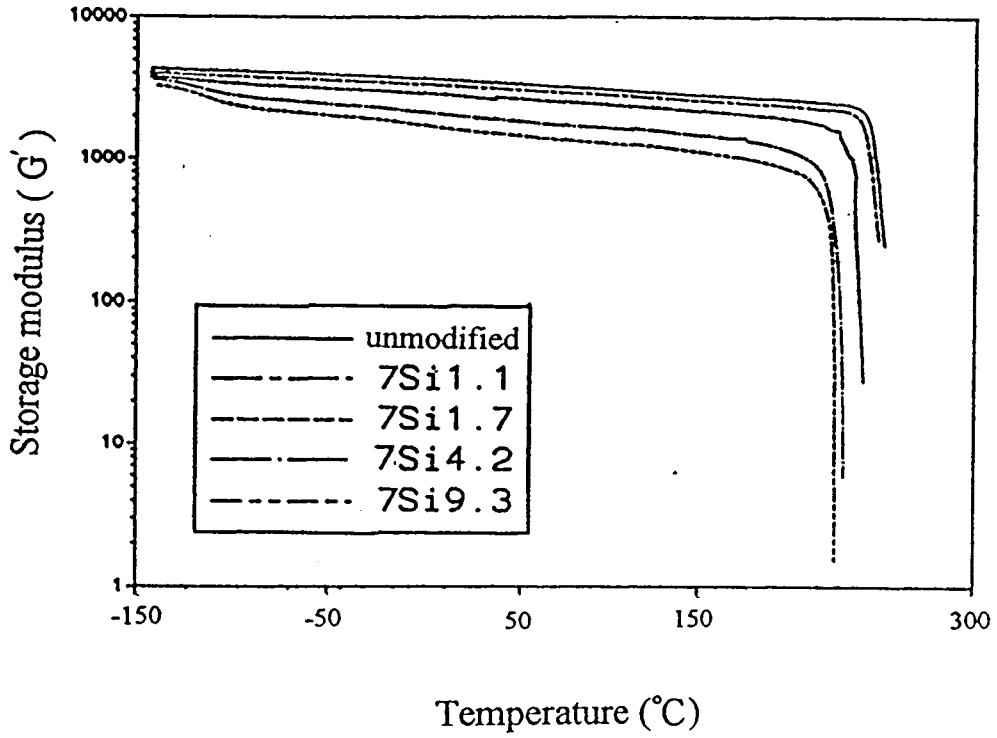


圖 5.20 PIS7Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之儲存模數與溫度變化關係圖.

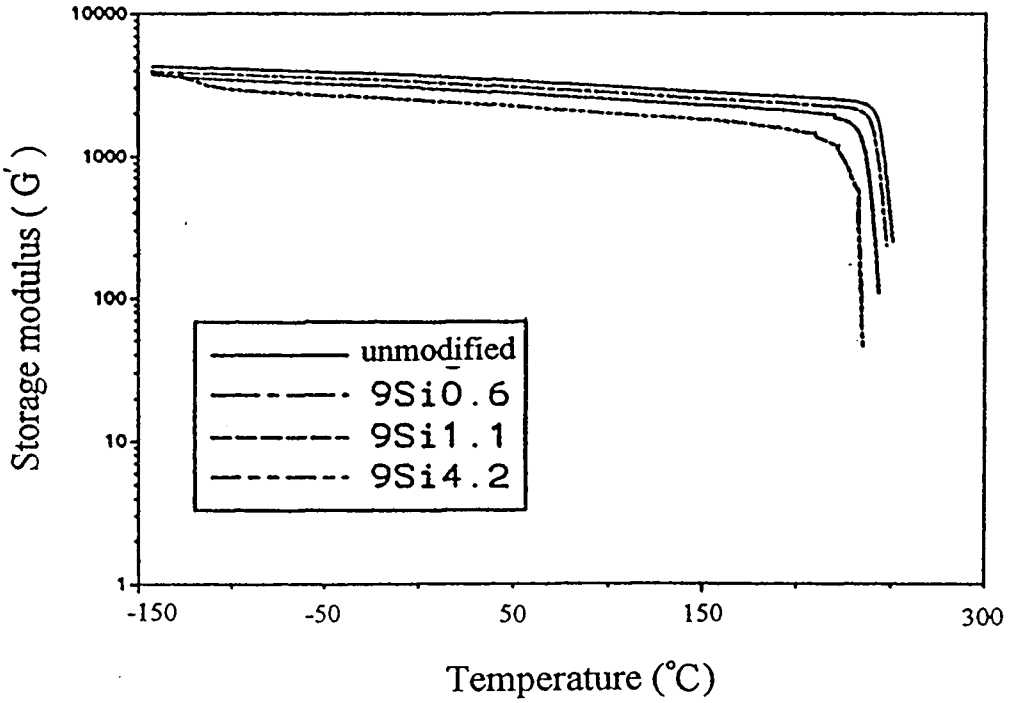


圖 5.21 PIS9Siy(BTDA/m-BAPS based)中不同 APPS 含量之儲存模數與溫度變化關係圖.

5.1.5 PIS 薄膜的熱安定性或 TGA 分析

純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺以及具代表性的部分 PIS 薄膜材料(BTDA/m-BAPS 為主基材者)之熱分解溫度(重量損失 5%時之溫度；Td)及其 TGA 曲線圖，如圖 5.22～ 圖 5.25 所示。結果顯示， BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺經由適當與適量的硅烷改質後，其 Td 值相對於未經改質者，並未造成明顯地下降。就 PIS5Si2.7 薄膜而言，其 APPS 的含量(莫耳分率)為 2.7%時，Td 值亦可達 548 ℃；而 PIS5Si0.6 薄膜的 Td 值更高達 563℃，仍維持相當好的熱安定性。此將有利於提昇 PIS 薄膜材料之其他優點(如：低吸水率、可提昇黏著性與加工性等特性)的應用性。

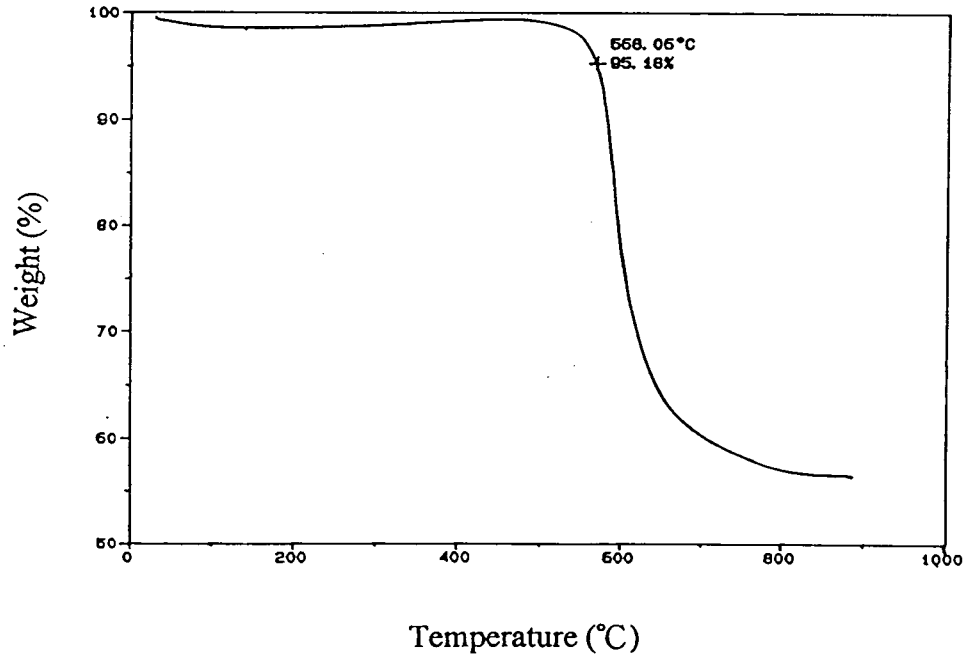
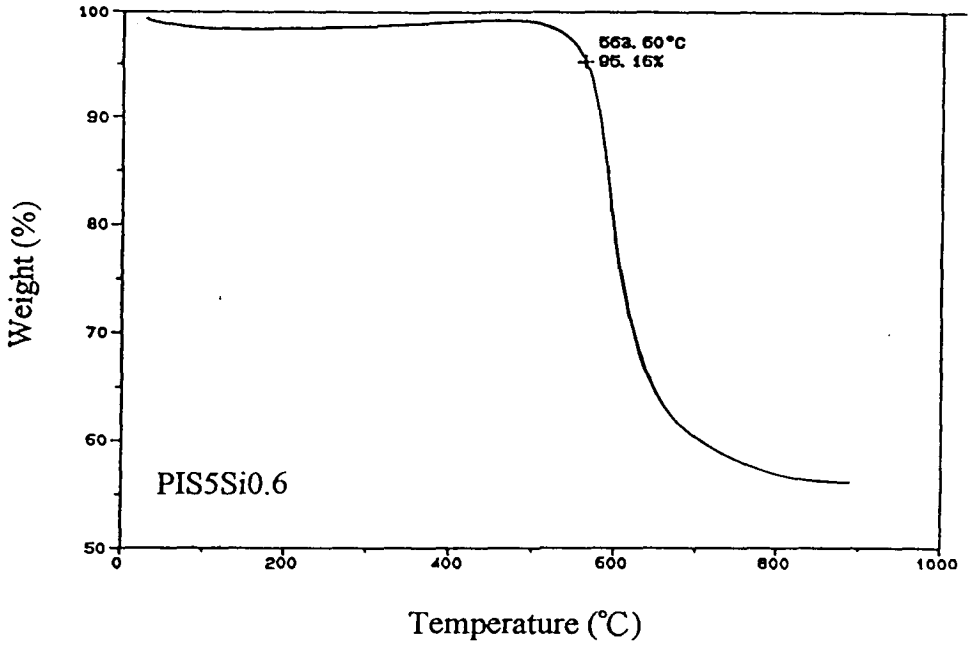
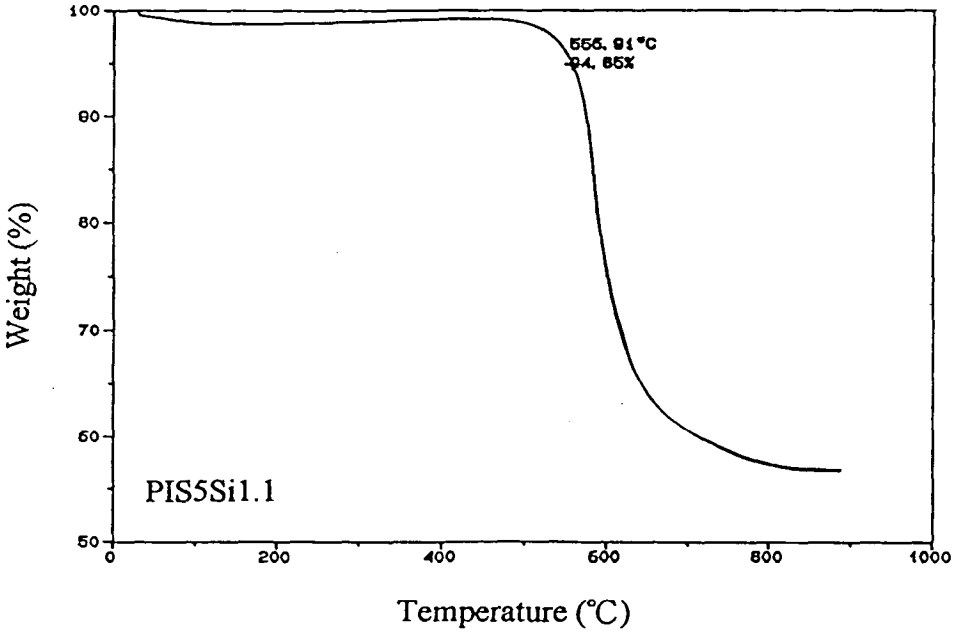


圖 5.22　　純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺的 Td 值及其 TGA 曲線圖.

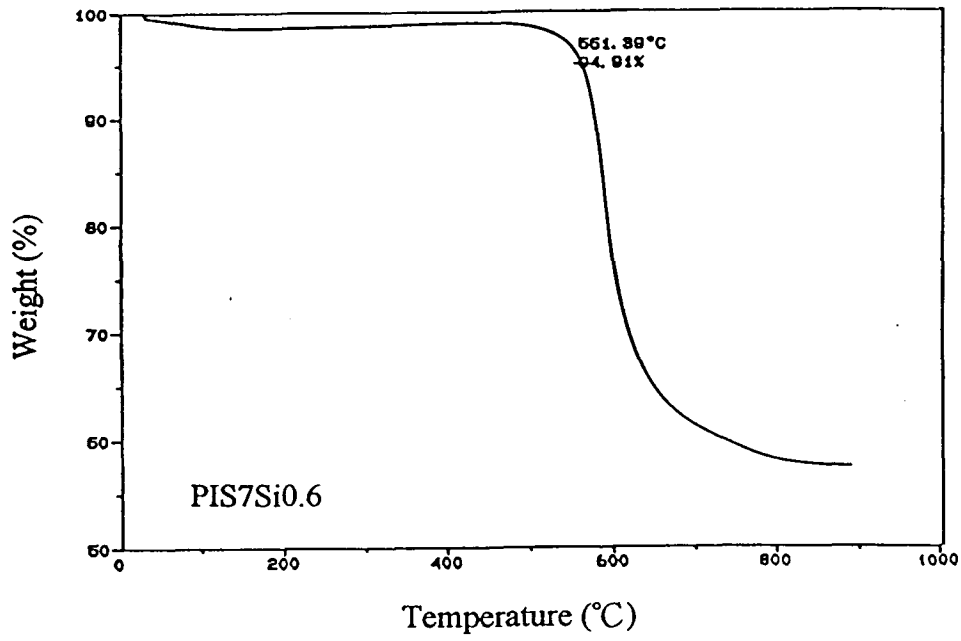


(a)

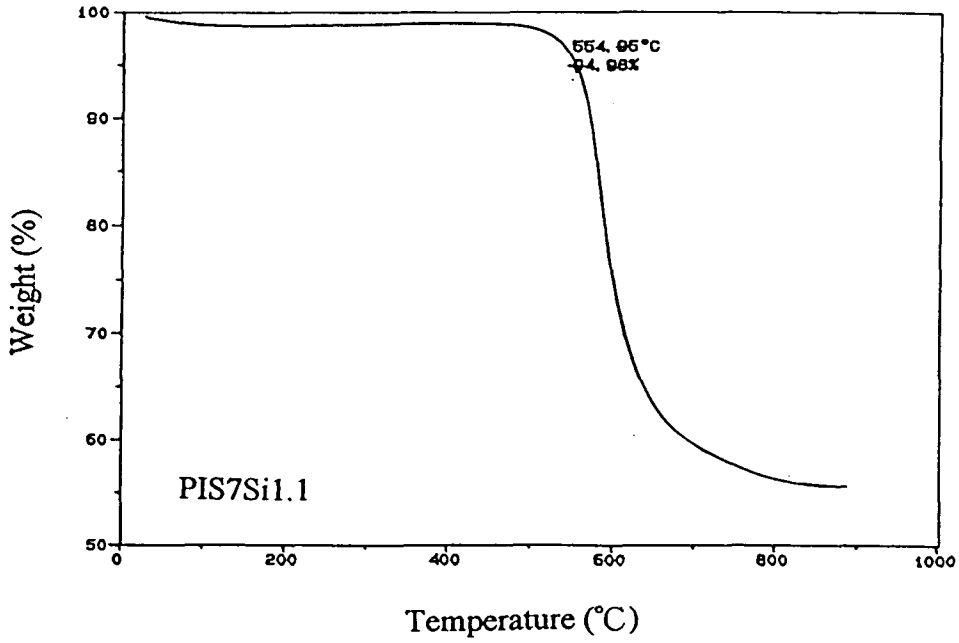


(b)

圖 5.23　(a) PIS5Si0.6 與 (b) PIS5Si1.1 薄膜 (BTDA/m-BAPS 為主基材者)的 Td 值及其 TGA 曲線圖.

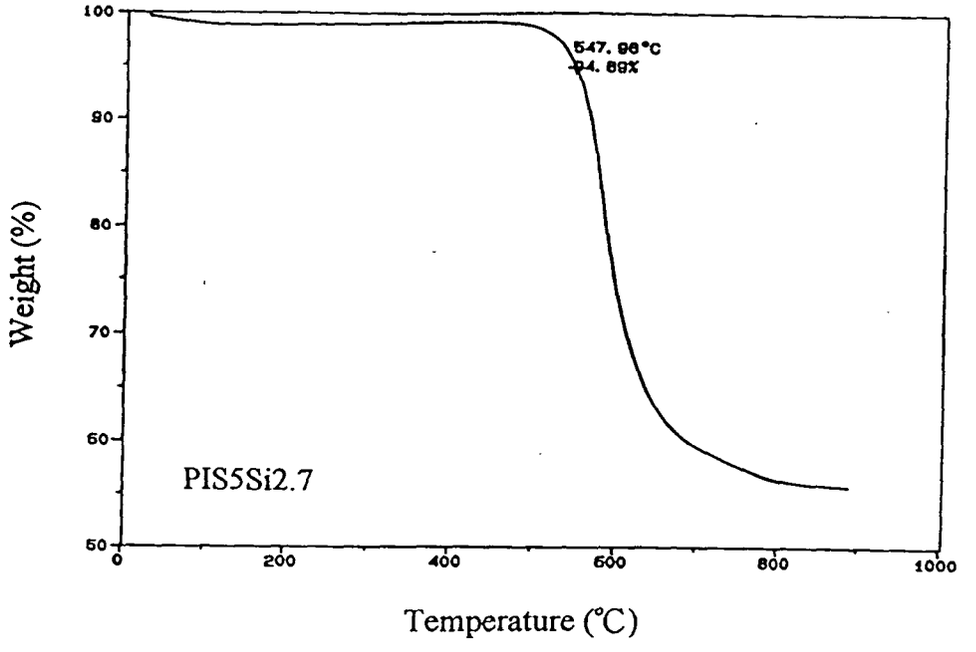


(a)

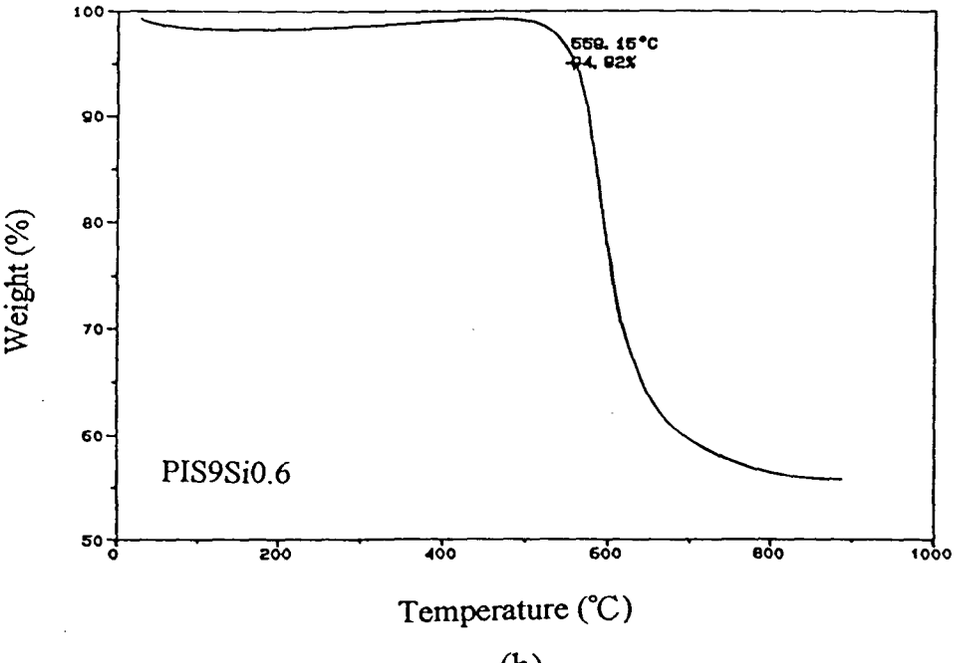


(b)

圖 5.24 (a) PIS7Si0.6 與 (b) PIS7Si1.1 薄膜 (BTDA/m-BAPS 為主基材者)的 Td 值及其 TGA 曲線圖.



(a)



(b)

圖 5.25　(a) PIS7Si2.7 與 (b) PIS9Si0.6 薄膜 (BTDA/m-BAPS 為主基材者)的 Td 值及其 TGA 曲線圖.

5.2 PIS 的組織形態、表面特性、及 UV/O3 表面處理對 PIS/alloy-42 接合材之界面黏著力的影響

本研究以 BTDA/m-BAPS 為主基材所製備的 PIS 皆可形成撓曲自立(free standing)的薄膜，其熱性質與組織形態已於前面之章節描述與說明。為獲得適合 LOC 構裝用之 PIS 薄膜，本章節將針對 PIS 薄膜與 alloy-42 合金基材黏結合的黏合條件，PIS 薄膜的表面特性、組織形態及其流動性等因素對 PIS/alloy-42 接合材之界面黏著強度進行研究，瞭解 APPS 對此接合材黏著性能的影響。LOC 構裝過程中，有關黏著材料與引線架或晶片間的黏結條件中，希望黏合的溫度不要太高(不超過 400℃為原則)，且要有足夠而良好的黏著強度。就 PIS 材料而言，熱壓溫度為 Tg + 150℃ 即可使 PIS 薄膜在金屬基材上達到足夠的潤濕效果 [3]，且黏合溫度愈高愈有利於接合材的黏著強度。因此本章將以 400℃或 Tg + 150℃ 為熱壓溫度進行 PIS/alloy-42 接合材之界面黏著強度的研究。

5.2.1 PIS 薄膜表面矽濃度與其臨界表面張力的關係

PIS 薄膜表面上經由理論計算而得的矽濃度[Sibulk]以及 XPS 分析而得的矽濃度[Sisurf]，結果如表 5.6 與圖 5.26 ~ 圖 5.28 (PIS 薄膜之 XPS 分析代表圖)所示。 另外有關純 BTDA/m-BAPS 與純 BTDA/APPS 之聚亞醯胺(poly(siloxane imide)； PSI)、及一系列 PIS 薄膜之臨界表面張力(或表面能)的資料，亦列於表 5.7 。表 5.6 的資料顯示，對同一 PIS 薄膜而言，其[Sisurf]皆遠高於[Sibulk]。一般而言， 一固體樣品在平衡狀態下其表面能皆以其最低的能量狀態存在；由表 5.7 知，純 BTDA/APPS 之聚亞醯胺相對於純 BTDA/

表 5.6 、 XPS Analysis of Poly(imide siloxane)s Film Surface.

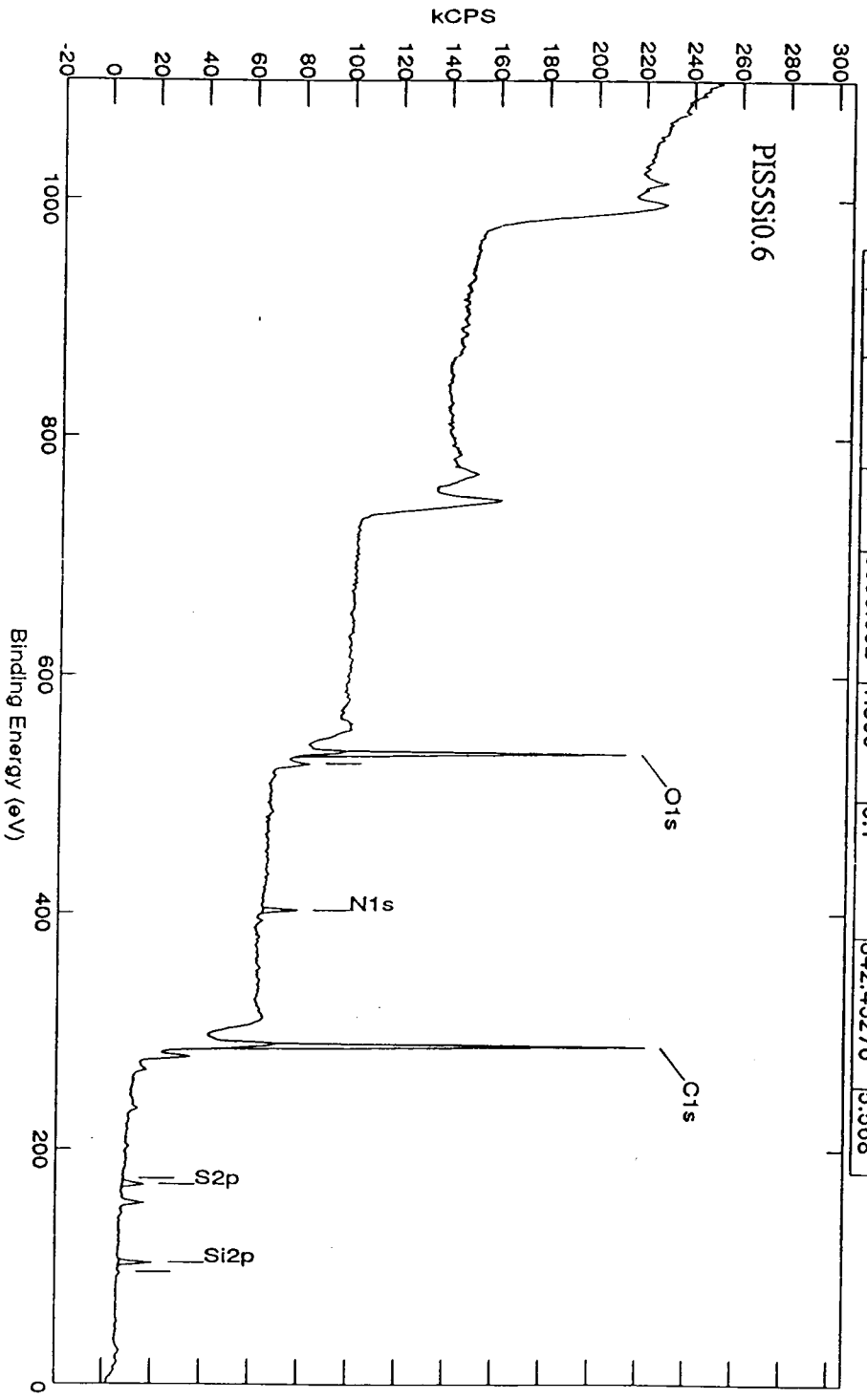
Sample code / Characteristics / APPS/PIS mole ratio (%), "y"	PIS5Siy			PIS7Siy			PIS9Siy		
	[Si_{bulk}] % (calculated)	[Si_{surf}] % (surface)	[Si_{surf}] / [Si_{bulk}]	[Si_{bulk}] % (calculated)	[Si_{surf}] % (surface)	[Si_{surf}] / [Si_{bulk}]	[Si_{bulk}] % (calculated)	[Si_{surf}] % (surface)	[Si_{surf}] / [Si_{bulk}]
0.6	0.11	6.0 ± 0.4	54.5	0.18	8.1 ± 0.8	45.0	0.27	9.1 ± 0.6	33.7
1.1	0.20	7.3 ± 0.9	36.5	0.33	9.2 ± 0.9	27.9	0.49	10.2 ± 0.7	20.8
1.7	0.31	8.1 ± 0.8	26.1	0.51	9.2 ± 0.7	18.0	--[a]	--	--
2.7	0.49	9.4 ± 0.7	19.2	--	--	--	1.20	12.0 ± 0.8	10.0
7.7	1.47	10.1 ± 0.6	6.9	2.27	11.5 ± 0.4	5.1	3.26	15.5 ± 0.3	4.8
10.0	--	--	--	2.93	12.1 ± 0.4	4,1	4.16	15.8 ± 0.5	3.8
13.7	--	--	--	3.97	12.3 ± 0.8	3.1	--	--	--
16.6	3.21	11.2 ± 1.0	3.5	--	--	--	--	--	--
19.0	3.70	11.2 ± 0.8	3.0	--	--	--	--	--	--
Pure BTDA/APPS, PSI[b]	10.1	13.8 ± 1.0	1.4	13.1	16.1 ± 1.0	1.2	15.5	19.9 ± 1.2	1.3

[a] Not determined. [b] The pristine BTDA/APPS poly(siloxane imide) (PSI).

表 5.7 、 Critical Surface Tensions of Poly(imide siloxane)s[a].

Sample code / Property APPS/PIS mole ratio (%), "y"	PIS5Siy	PIS7Siy	PIS9Siy
	γ_c (dyne/cm)	γ_c (dyne/cm)	γ_c (dyne/cm)
0	32.2	32.2	32.2
0.6	23.6	22.0	20.6
1.1	23.0	21.7	20.4
1.7	22.6	21.7	20.3
2.7	22.6	21.6	20.1
7.7	22.3	21.1	19.8
10.0	--[b]	20.8	19.8
13.7	--	20.8	--
16.6	21.6	--	--
19.0	21.6	--	--
Pure BTDA/APPS, PSI[c]	20.9	20.4	19.7

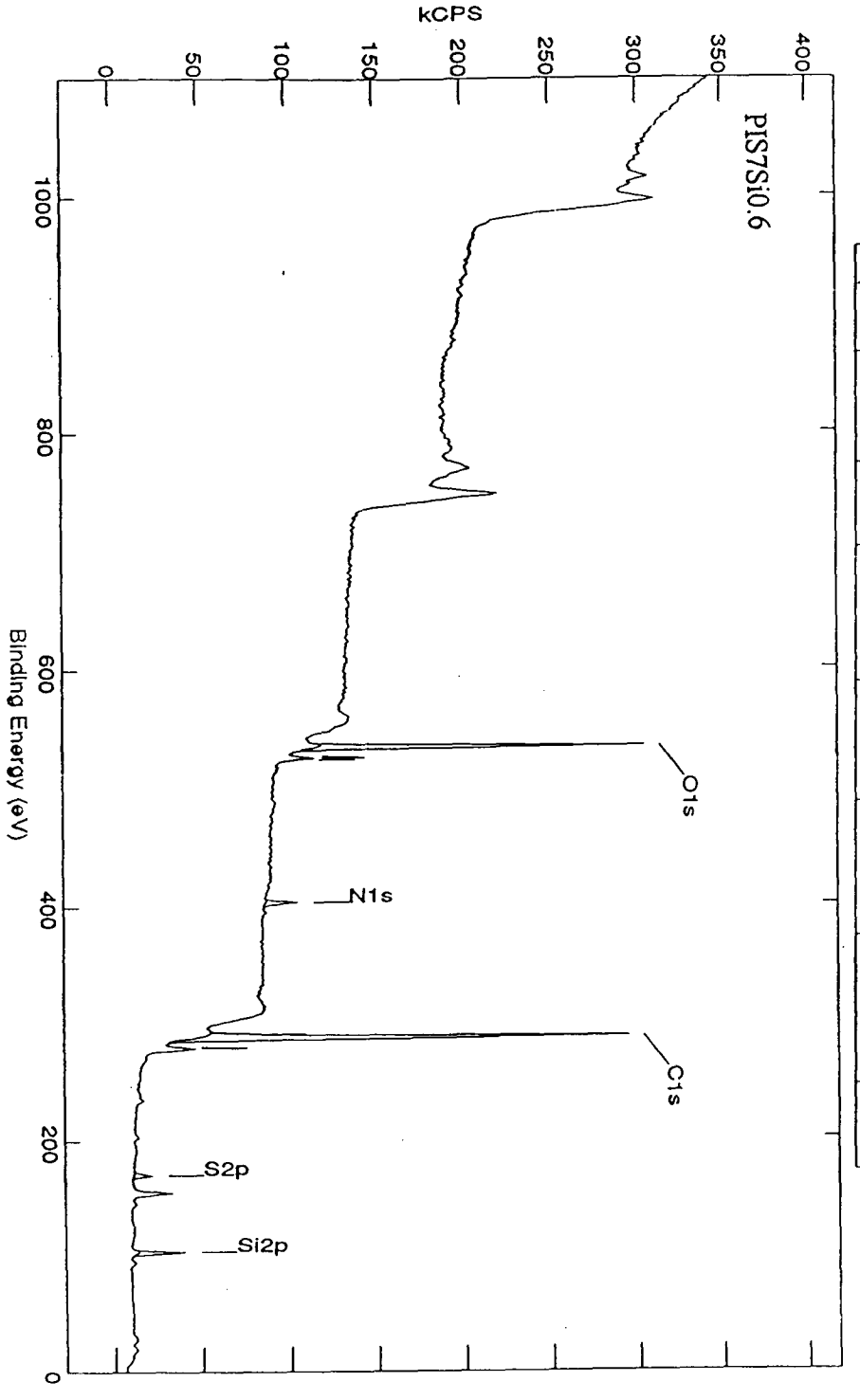
[a] Errors are less than 5 percent.
[b] Not determined.
[c] The pristine BTDA/APPS poly(siloxane imide) (PSI).



Quantification Table for Experiment

Peak	Centre	SF	Pk Area	FWHM	Tx. Function	Norm Area	[AT]%
O1s	534.30	2.85	53260.602	1.300	0.2	2164.48779	14.307
N1s	402.90	1.77	10225.316	1.800	0.2	657.97711	4.349
C1s	287.30	1.00	97991.016	1.500	0.1	11019.45215	72.836
S2p	170.40	1.74	6960.577	2.500	0.1	444.74396	2.940
Si2p	104.30	0.87	6593.562	1.800	0.1	842.45276	5.568

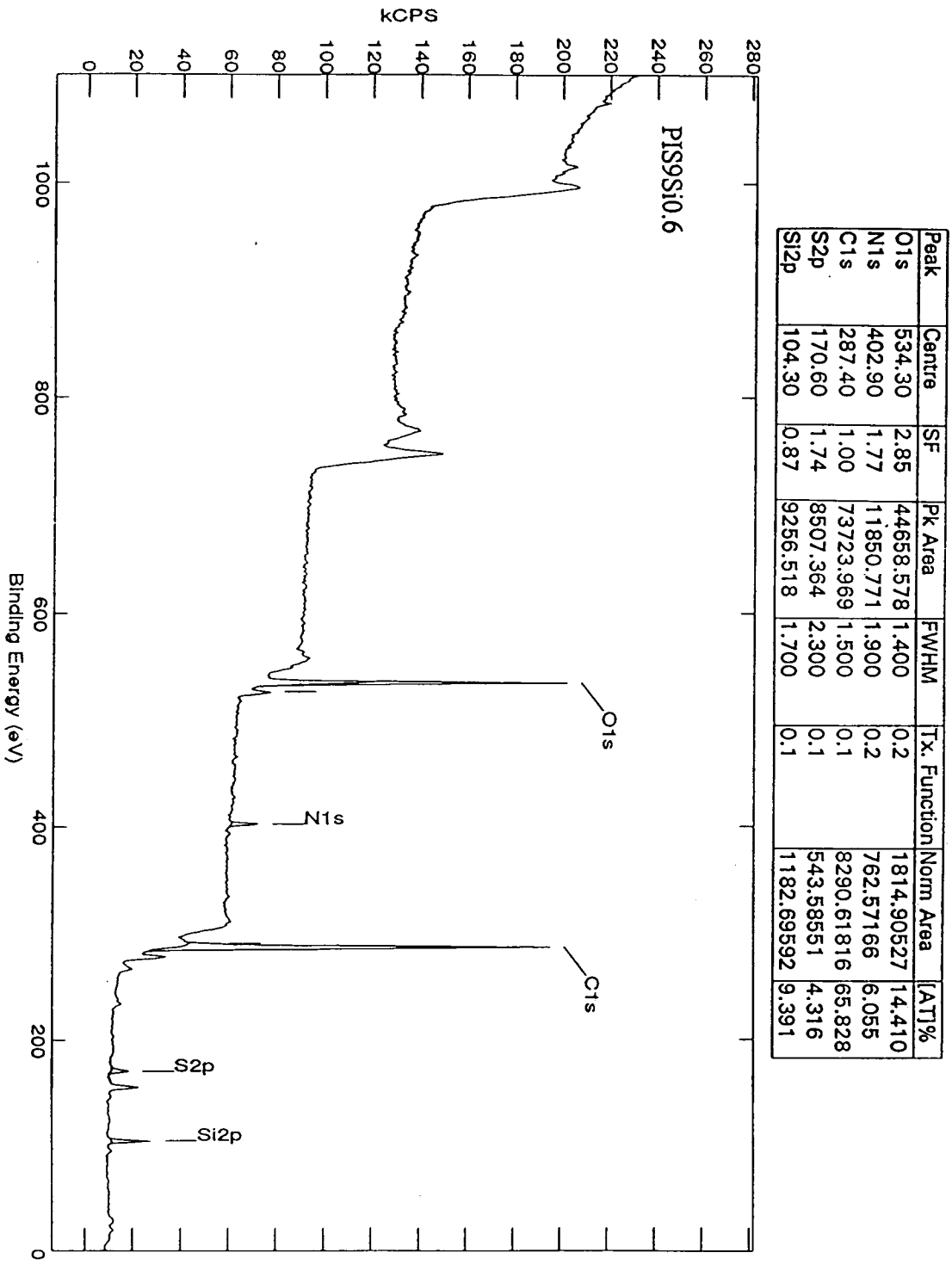
圖 5.26　BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS5Si0.6 的 XPS 光譜圖.



Quantification Table for Experiment

Peak	Centre	SF	Pk Area	FWHM	Tx. Function	Norm Area	[AT]%
O1s	534.80	2.85	132853.031	1.400	0.2	5399.46533	18.827
N1s	403.40	1.77	16170.128	1.700	0.2	1040.57410	3.628
C1s	287.80	1.00	170714.172	1.500	0.1	19198.43359	66.942
S2p	170.90	1.74	7580.000	2.300	0.1	484.34418	1.689
Si2p	104.90	0.87	20006.801	1.600	0.1	2556.38232	8.914

圖 5.27 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS7Si0.6 的 XPS 光譜圖.



Peak	Centre	SF	Pk Area	FWHM	Tx. Function	Norm Area	[AT]%
O1s	534.30	2.85	44658.578	1.400	0.2	1814.90527	14.410
N1s	402.90	1.77	11850.771	1.900	0.2	762.57166	6.055
C1s	287.40	1.00	73723.969	1.500	0.1	8290.61816	65.828
S2p	170.60	1.74	8507.364	2.300	0.1	543.58551	4.316
Si2p	104.30	0.87	9256.518	1.700	0.1	1182.69592	9.391

圖 5.28　BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS9Si0.6 的 XPS 光譜圖.

m-BAPS 者具有較低的臨界表面張力，所以 APPS 比較會傾向於移至表面而使 PIS 薄膜的表面能降低。表 5.6 的資料亦顯示 [Sisurf] 隨著 APPS 含量與分子量的增加而增加，直到 PIS9Siy、PIS7Siy 與 PIS5Siy 中 APPS/ PIS 的莫耳比值分別達到 7.7%、10.0%與 16.6% 時，其 [Sisurf] 不會再進一步改變， 此可能與硅烷亞醯胺團塊於 PIS9Siy、PIS7Siy 與 PIS5Siy 中之 y 值分別大於或等於 7.7%、10.0% 與 16.6%時會形成連續相有關，此已於前面章節描述過。 然而對 [Sisurf]/ [Sibulk]之比值而言，則隨 PIS 薄膜中 APPS 的含量與分子量的增加而降低，此可能與下列三項因素有關：(1) [Sibulk]隨 APPS 的含量與分子量的增加而增加，(2) 而 B TDA/APPS 之硅烷亞醯胺團塊的表面能隨 APPS 的含量與分子量的增加而降低，(3) 對含有較低含量與較短分子片段的 APPS 之 PIS 薄膜而言，為了獲得儘可能低的表面能，會使更多的 APPS 分子移至表面。 另外在表 5.6 亦可發現各純 BTDA/APPS 之聚亞醯胺的 [Sisurf]/[Sibulk]比值在 1.2 ~ 1.4 之間，此意謂著即使是純 BTDA/APPS 之聚亞醯胺，其[Sisurf] 仍然略高於[Sibulk]。

5.2.1.1 PIS 薄膜 XPS 的定性分析結果

圖 5.26 ~ 圖 5.28 分別為 PIS5Si0.6、PIS7Si0.6 與 PIS9Si0.6 之 XPS 分析圖，各 XPS 圖中皆顯示出 PIS 共聚合物中存在的原子(H 原子除外)，包含硫(S)、氮(N)、氧(O)、矽(Si)、碳(C)等原子。

5.2.1.2 PIS 薄膜的臨界表面張力(γ_c)

BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 薄膜的臨界表面張力，如表 5.7 所示，由表中資料可注意到純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺經

由硅烷改質後其 γ_c 值明顯地下降，即使在很低的 APPS 含量下亦是如此。PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 系列之 γ_c 值範圍分別為 23.6～21.6、22.0～20.8 與 20.6～19.8 dyne/cm，PIS 薄膜之 γ_c 值大小隨 APPS 的含量與分子量的增加而降低。根據 L. H. Lee [37]研究的結果獲知，共聚合物的臨界表面張力與其各均一聚合物的莫耳分率及臨界表面張力有關，所以 PIS 共聚合物的臨界表面張力受其表面組成份(composition)的影響。而材料間之界面黏著力亦與材料的 γ_c 值有關，因此，PIS 薄膜表面層的組成份將影響 PIS 與金屬基材 (如：alloy-42 合金片)間的界面黏著強度，此將於後續章節進行探討。

5.2.1.3 PIS 薄膜的組織形態對其表面矽濃度與臨界表面張力間的關係影響

PIS 薄膜的臨界表面張力與其表面矽濃度的關係，如圖 5.29 所示。對 PIS5Siy 而言，其 γ_c 與[Sisurf]間呈直線性的反比關係，然而於 γ_c = 22.6 dyne/cm 處有一轉折點(deflection)，此點剛好是 PIS5Siy 之組織形態由均勻態(homogeneous)變為非均勻態(inhomogeneous)的轉折點(參見 5.2.3 節所述)。同樣地，PIS7Siy 薄膜之 γ_c 與[Sisurf]間亦呈直線性的反比關係，且在 γ_c = 21.7 dyne/cm 處有一轉折點，此點亦是產生相分離的起始點。而 PIS9Siy 薄膜之 γ_c 與[Sisurf]間的直線性反比關係圖，則無轉折的現象存在，此因為所有 PIS9Siy 之組織形態皆是兩相存在的非均勻態。

5.2.2 UV/O_3 表面處理對 PIS/alloy-42 接合材剝離強度的影響

在液晶顯示器(liquid crystal display；LCD)製作方面，其 ITO

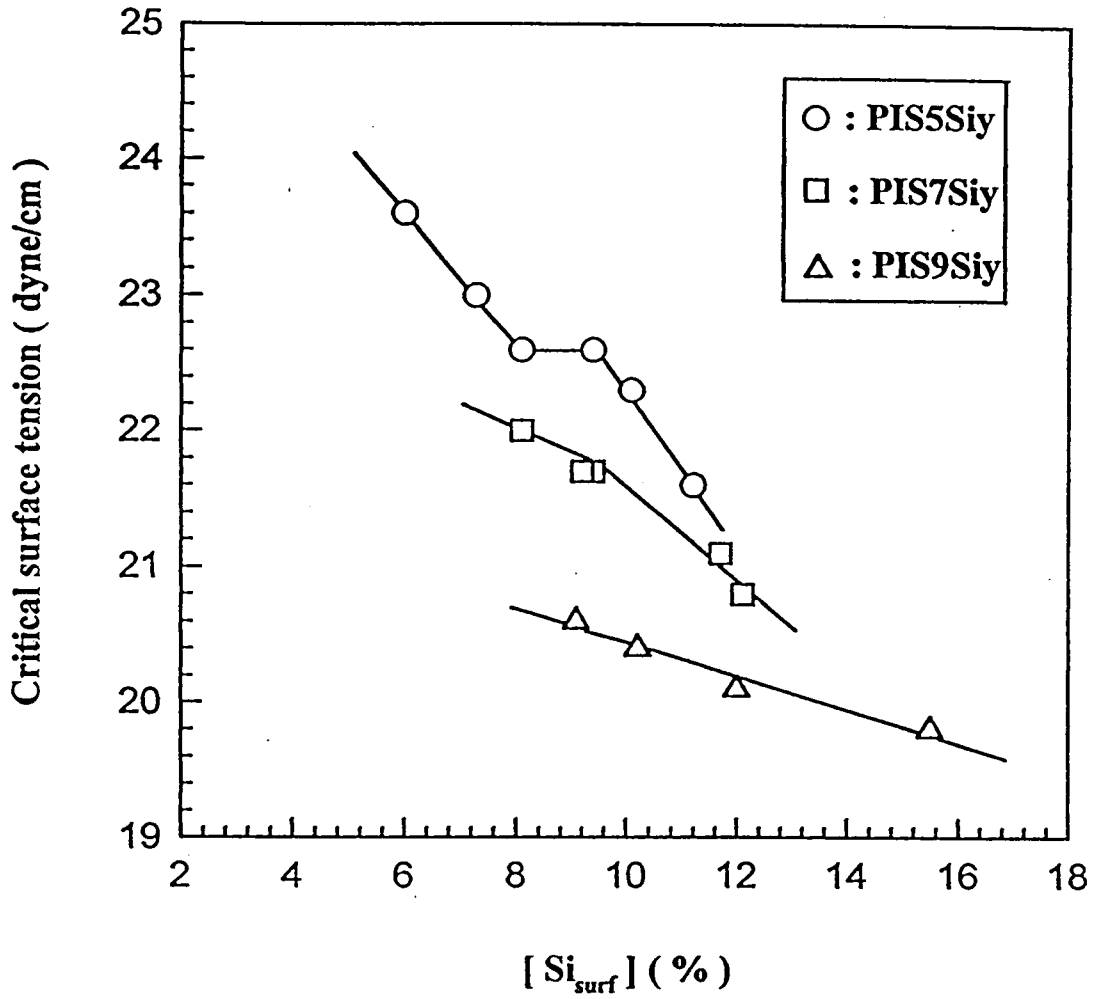


圖 5.29 The dependence of the critical surface tension on the surface concentration of silicon of the PIS films (a) PIS5Siy, (b) PIS7Siy, (c) PIS9Siy.

玻璃在組合之前，經過一般正常的去脂與化學溶劑潔淨程序作表面處理後，再經由 UV/O_3 的表面處理，可明顯地改善其表面的潤濕效果。其理論依據為：遠指外線(deep UV)能將空氣中的氧分子(O_2)分解成氧原子(O)，此氧原子隨即與空氣中的氧分子結合形成臭氧分子(O_3)，此臭氧分子會與吸附在玻璃表面上的有機物發生特殊的化學反應並分解之，而達到表面潔淨的效果。 因此本研究亦將使用 UV/O_3 對 alloy-42 基材與 PIS 薄膜做表面處理，瞭解 UV/O_3 處理對 alloy-42 基材表面潤濕性與 PIS/alloy-42 接合材剝離強度的影響，期能改善此接合材的剝離強度。Alloy-42 合金片與玻璃載玻片經由 UV/O_3 表面處理後，去離子水滴在其表面的潤濕效果，如表 5.8 所示。表中顯示 alloy-42 片經由 UV/O_3 處理 20 秒後其與水滴的接觸角即由 32° 降至 4°，而處理 1 分鐘時即可降至 0°；同樣地，玻璃載玻片經由 UV/O_3 處理 20 秒後其與水滴的接觸角即由 33° 降至 6°，而處理 1 分鐘時即降至 0°；此顯示基材片經由 UV/O_3 處理 1 分鐘後即可顯著地改善其表面的潤濕性。

UV/O_3 處理對 PIS5Si0.6/alloy-42 接合材之剝離強度的影響關係，如圖 5.30 所示。圖中可發現，UV/O_3 對 alloy-42 表面處理 1 分鐘可提昇接合材的剝離強度達 20%之強，然而對 PIS 薄膜處理時則顯著地減損其剝離強度，此顯示 UV/O_3 對 PIS 的分子鏈或是極性官能機具有分解的效果。一系列 PIS5Siy/alloy-42 接合材之剝離強度的測試結果，如表 5.9 所示 (其中 PIS5Siy 皆未經 UV/O_3 處理，alloy-42 片則分為有經 UV/O_3 處理與未經 UV/O_3 處理者兩種)，表中的資料進一步確認 alloy-42 片經由 UV/O_3 做表面處理僅僅 1 分鐘的時間，即可提昇接合材的剝離強度至少 20%。因此，

表 5.8 、 Changes in Water Contact Angles Upon Exposure to UV/O_3 for Alloy-42 or Slide Glass Substrate.

Substrate	Exposure time (sec.)	Water contact angle (°)
Alloy-42	0	32
Alloy-42	20	4
Alloy-42	40	3
Alloy-42	60	0
Alloy-42	120	0
Slide glass	0	33
Slide glass	20	6
Slide glass	40	5
Slide glass	60	0
Slide glass	120	0

[a] Errors are less than 5 percent.

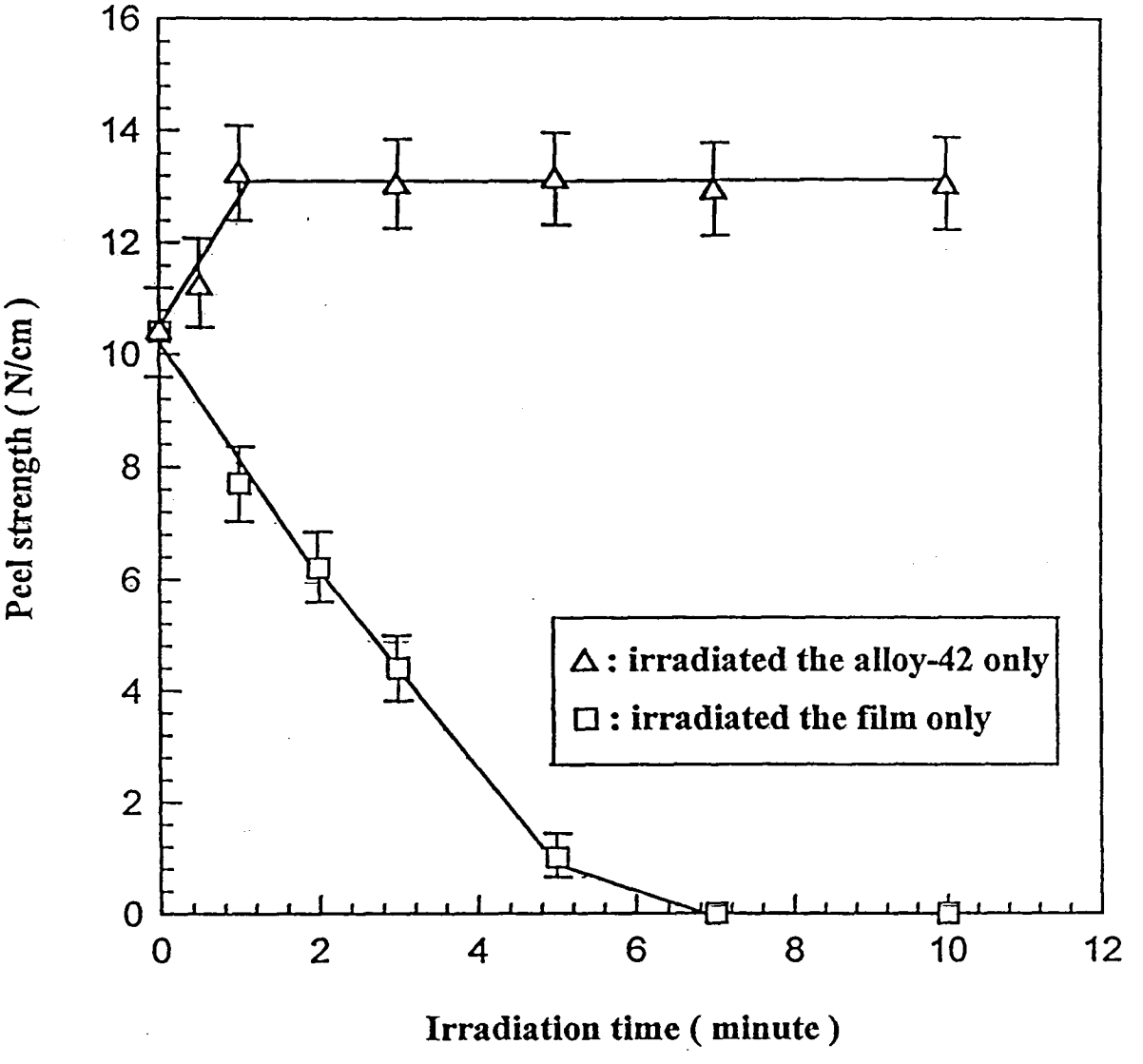


圖 5.30 Effect of the time of irradiation with UV/O_3 on the peel strength between the PIS5Si0.6 film and alloy-42 substrate by treating the film and substrate respectively.

表 5.9 、 Effect of the UV/O_3 Treatment on the Peel Strength of PIS Film/alloy-42 Substrate Joints at a Bonding Temperature of Tg + 150 ℃.

Property / Sample code[a]	Peel strength (N/cm)	
	Untreated	Treated[b]
5Si0.6	10.4 ± 0.6	12.8 ± 0.7
5Si1.1	9.4 ± 0.5	11.4 ± 0.5
5Si1.7	8.1 ± 0.7	9.8 ± 0.5
5Si2.7	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2
5Si7.7	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1
5Si16.6	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1

[a] The film thickness is 52 ± 2 μm.

[b] The alloy-42 substrate is additionally treated with UV/O_3 for 1 minute.

UV/O_3 處理可視為是改善 PIS/alloy-42 接合材之剝離強度的一種簡單而實用的方法。

5.2.3 黏著條件對 PIS/alloy-42 接合材剝離強度的影響

5.2.3.1 黏合溫度的影響

PIS5Si0.6/ alloy-42 及 PIS5Si1.1/ alloy-42 接合材的剝離強度與黏合溫度的關係圖，如圖 5.31 所示。由圖可知接合材的剝離強度隨黏合溫度增加而增強，溫度愈高剝離強度愈強，此可能因為同一 PIS 薄膜在較高的溫度下具有較大流動性的關係。

5.2.3.2 黏合時間與壓力的影響

PIS5Si0.6/ alloy-42 及 PIS5Si1.1/ alloy-42 接合材的剝離強度與黏合時間與壓力的關係圖，分別如圖 5.32 與圖 5.33 所示。由圖可發現接合材欲獲得較高的剝離強度，其黏合壓力不得低於 6 kg/cm^2，而黏合時間在 2～10 秒範圍內，其剝離強度幾乎一直維持在一定的水準沒有改變。 為了比較 PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 等系列之 PIS 薄膜與 alloy-42 之間的界面黏著強度，本文後續有關 PIS 薄膜與 alloy-42 接合的黏合條件，皆將固定為黏合溫度 400℃或 Tg + 150℃、黏合壓力為 6 kg/ cm^2 以及黏合時間為 2 秒鐘。

5.2.4 PIS 薄膜之臨界表面張力與其接合材剝離強度的關係

PIS 薄膜之臨界表面張力 (γ_c)與 PIS/alloy-42 接合材之剝離強度的關係，如圖 5.34 所示。對 PIS5Siy 系列之圖形而言，其剝離強度與 γ_c 間呈直線性的正比關係，然而於 γ_c = 22.6 dyne/cm 處有

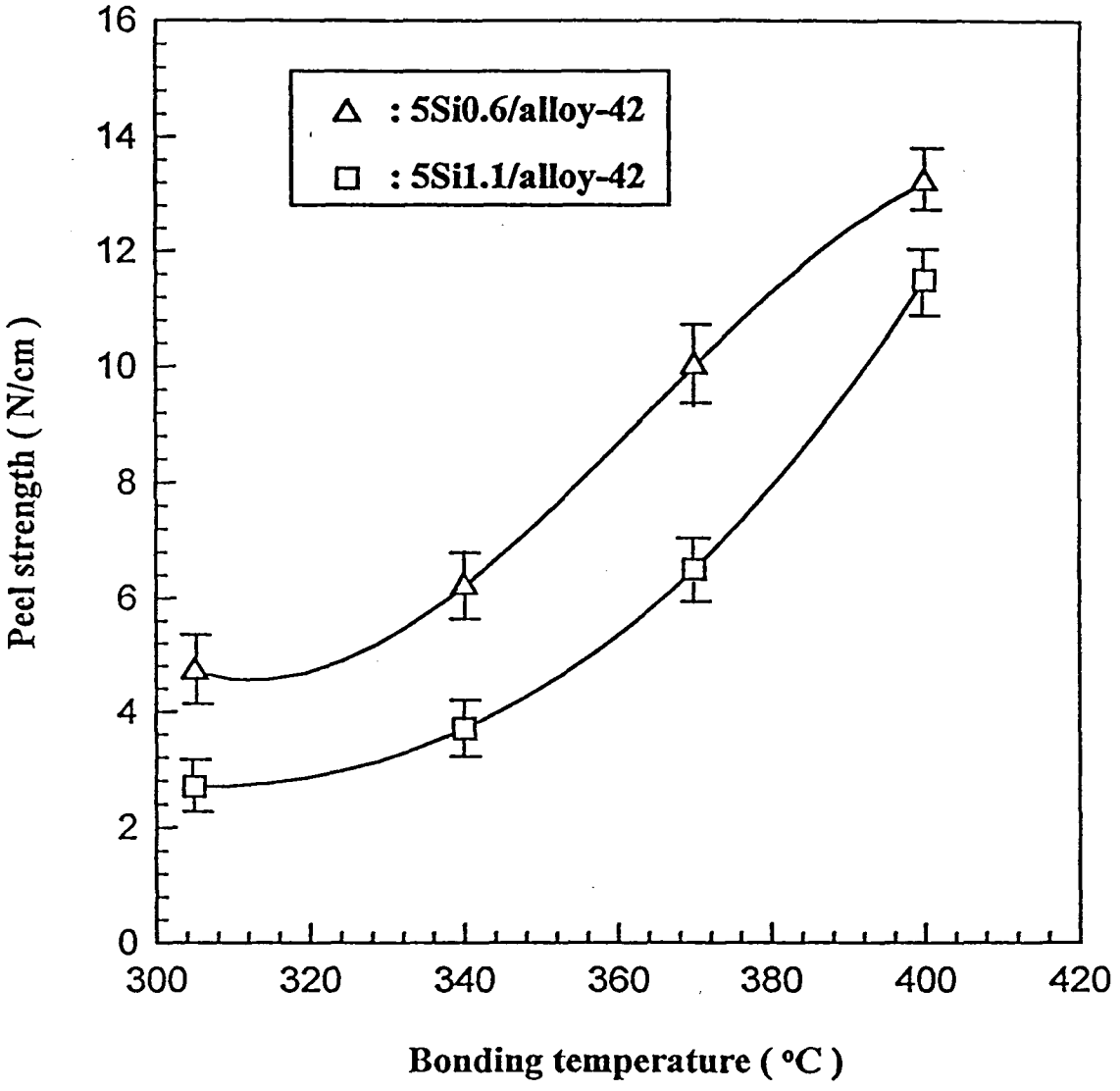


圖 5.31 Effect of the bonding temperature on the peel strength between the PIS film and alloy-42 at a constant pressure of 6 kg/cm^2 and bonding time of 2 seconds.

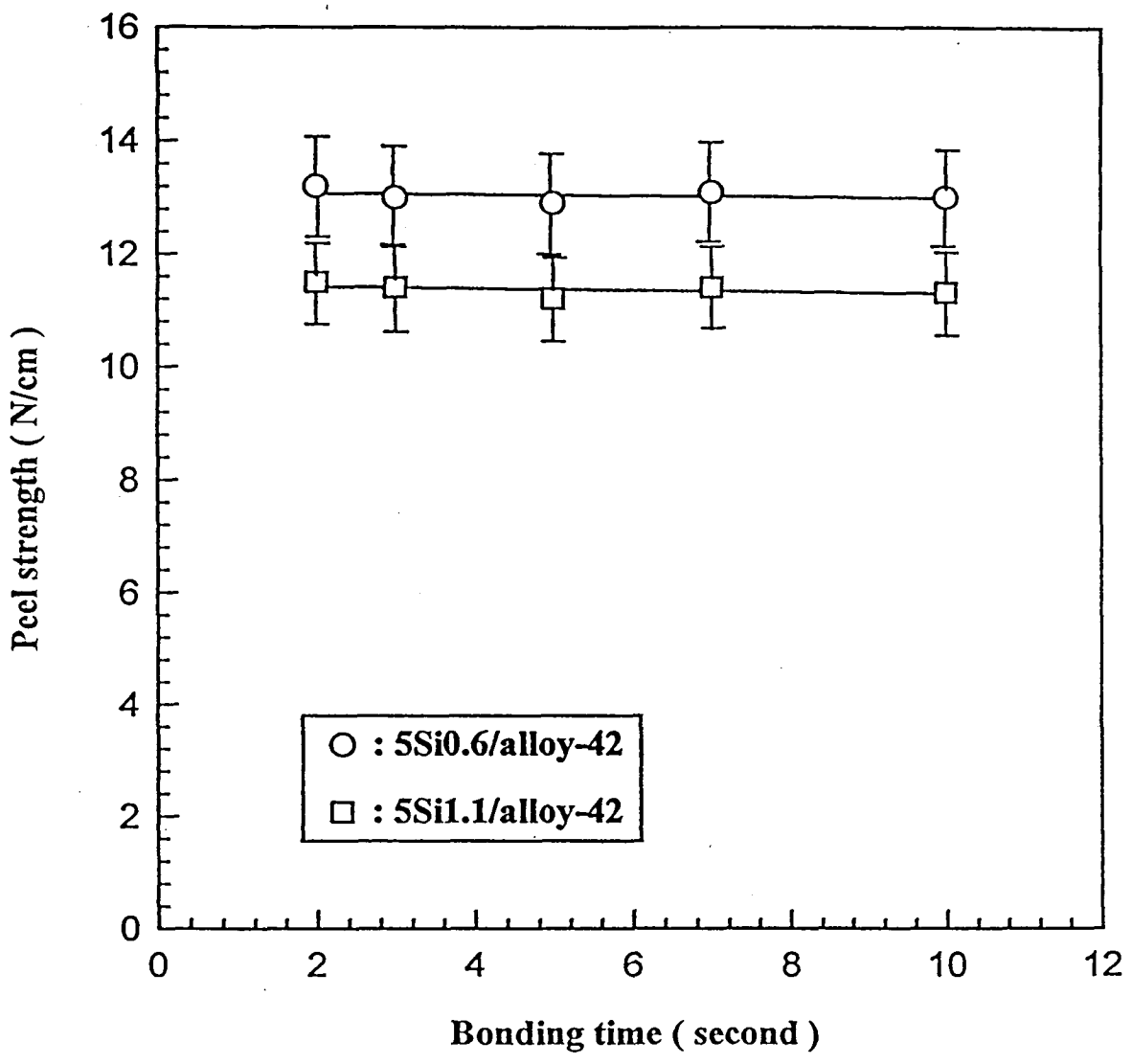


圖 5.32 Effect of the bonding time on the peel strength between the PIS film and alloy-42 at a constant temperature of 400 °C and pressure of 6 kg/cm^2.

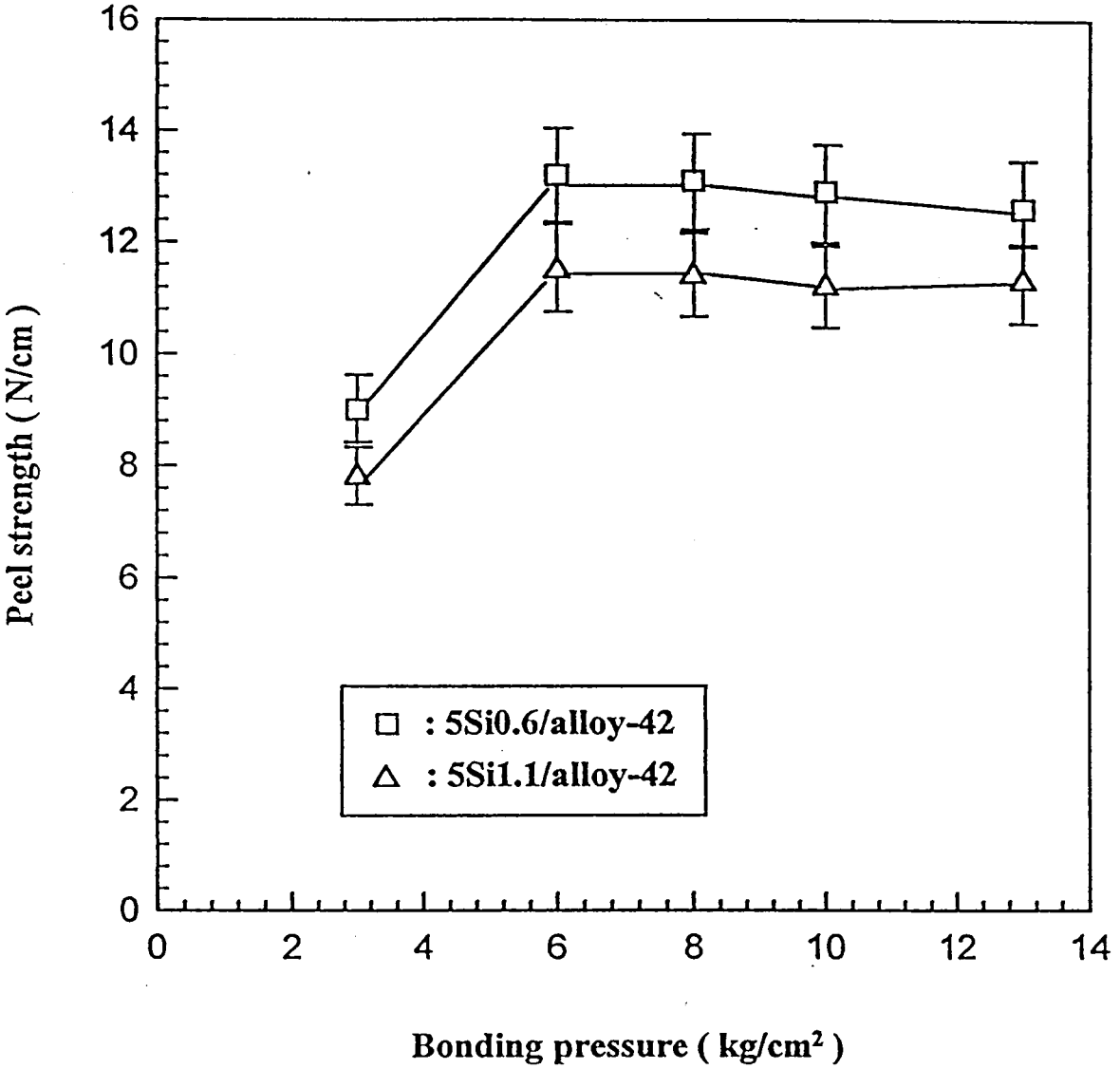


圖 5.33 Effect of the bonding pressure on the peel strength between the PIS film and alloy-42 at a constant temperature of 400 °C and bonding time of 2 seconds.

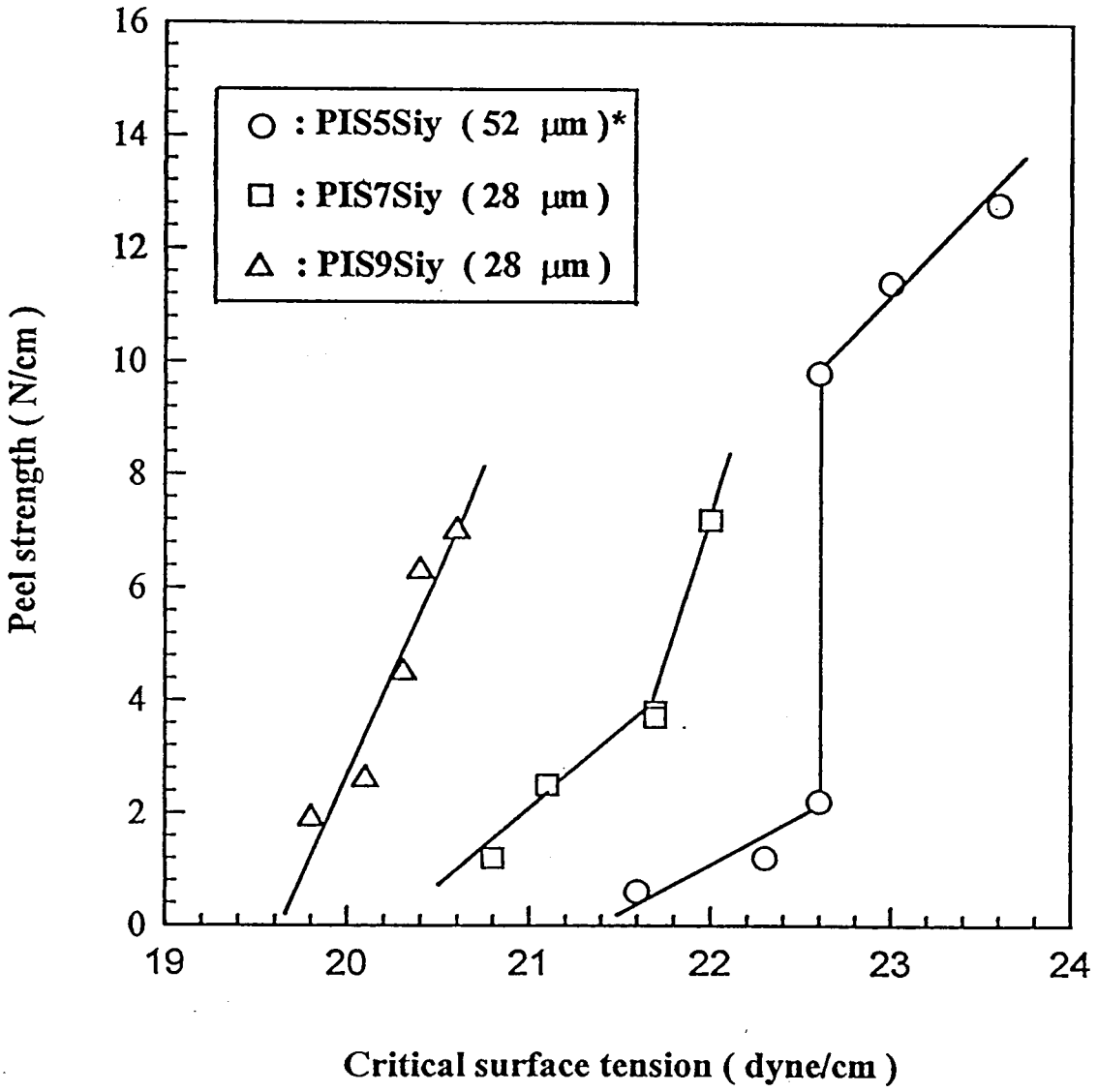


圖 5.34 The dependence of the peel strength of the PIS film/alloy-42 joint on the critical surface tension of the PIS films at a bonding temperature of Tg + 150 °C. (* film thickness)

一轉折點，此點剛好是 PIS5Siy 之組織形態由均勻態變為非均勻態的轉折點，另外可發現在此轉折點上端的直線曲線之斜率與其下端之直線曲線者並不相同，此可能告訴我們，同一分子組成的材料於不同組織形態下，其剝離強度與 γ_c 間的相對變化關係將有所不同。同樣地，PIS7Siy 薄膜之剝離強度與 γ_c 間亦呈直線性的正比關係且在 $\gamma_c = 21.7$ dyne/cm 處有一轉折點，此點亦是其產生相分離的起始點。而 PIS9Siy 薄膜之剝離強度與 γ_c 間的直線性正比關係圖中則無轉折存在，此因為所有 PIS9Siy 之組織形態皆是兩相存在的非均勻態。明顯地，PIS 薄膜的組織形態會影響 PIS/alloy-42 接合材剝離強度的行為。有關 PIS 薄膜(PIS5Siy 或 PIS9Siy)與 alloy-42 基材之間界面黏著的行為，將於下一節做進一步的討論。

5.2.5 PIS/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度及其影響因素

PIS/alloy-42 接合材及未改質(unmodified)TPI(亦即純 BTDA/m-BAPS 聚亞醯胺)/alloy-42 接合材之剝離強度與其 PIS 或 TPI 薄膜厚度的變化關係，如圖 5.35 ~ 圖 5.37 與表 5.10 所示。已知高分子薄膜黏著材與金屬基材板之間的剝離強度主要是由它們之間的眞正界面黏著強度以及高分子薄膜於剝離過程中塑性變形消耗的能量組合而成 [46-51]。根據 Gent 和 Hamed 的理論說明 [47]，此眞正界面黏著強度(true interfacial adhesive strength)可由接合材之剝離強度與其薄膜厚度的關係圖形，經由外插至厚度等於零時之剝離強度而得，如圖 5.35 所示，而薄膜本身塑性變形的能量大小，可由剝離強度扣除眞正界面黏著強度而得。 關於 PIS5Siy 系

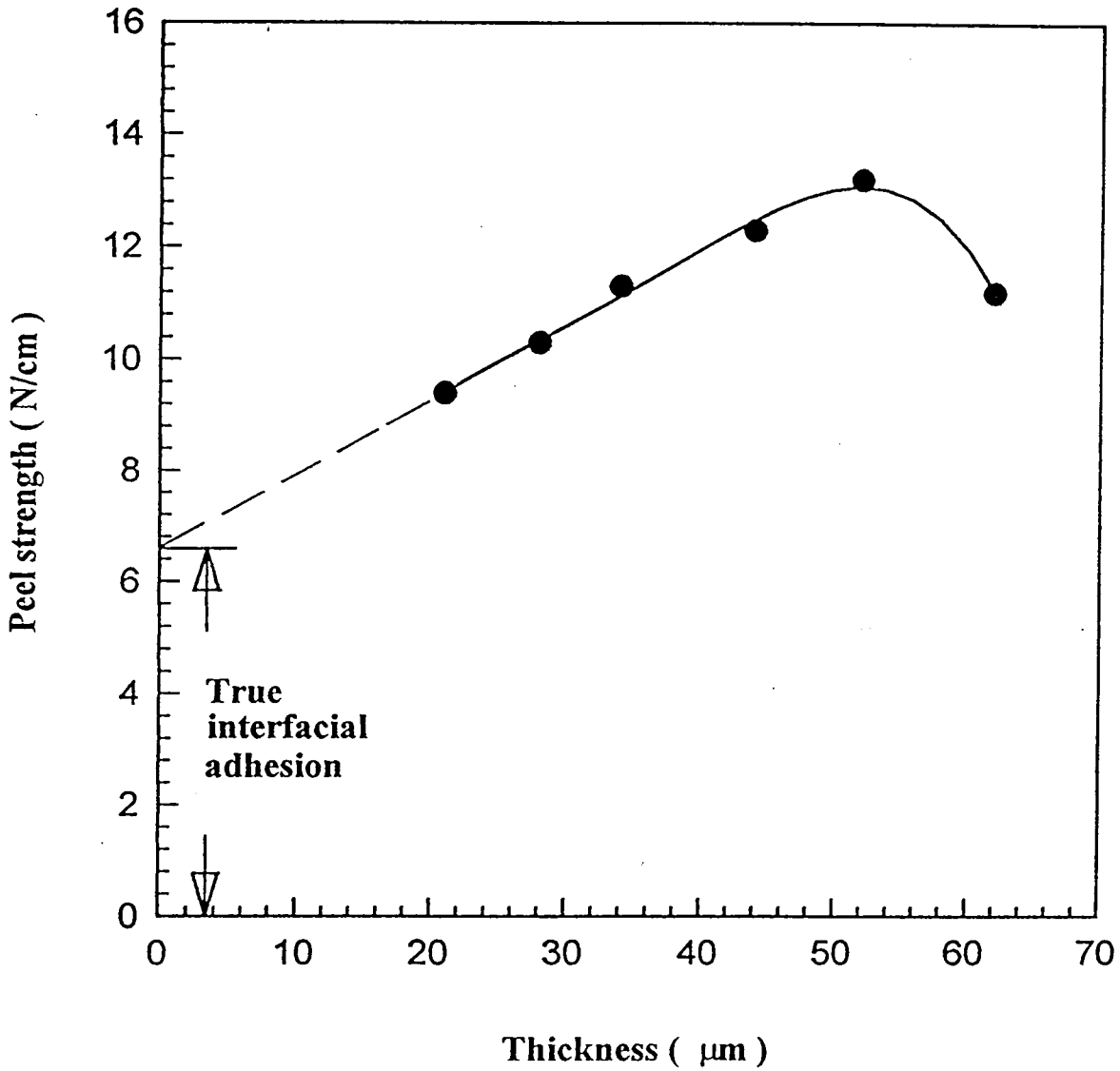


圖 5.35 The measurement of the true interfacial adhesion between the PIS5Si0.6 film and alloy-42 from the dependence of the peel strength on the film thickness.

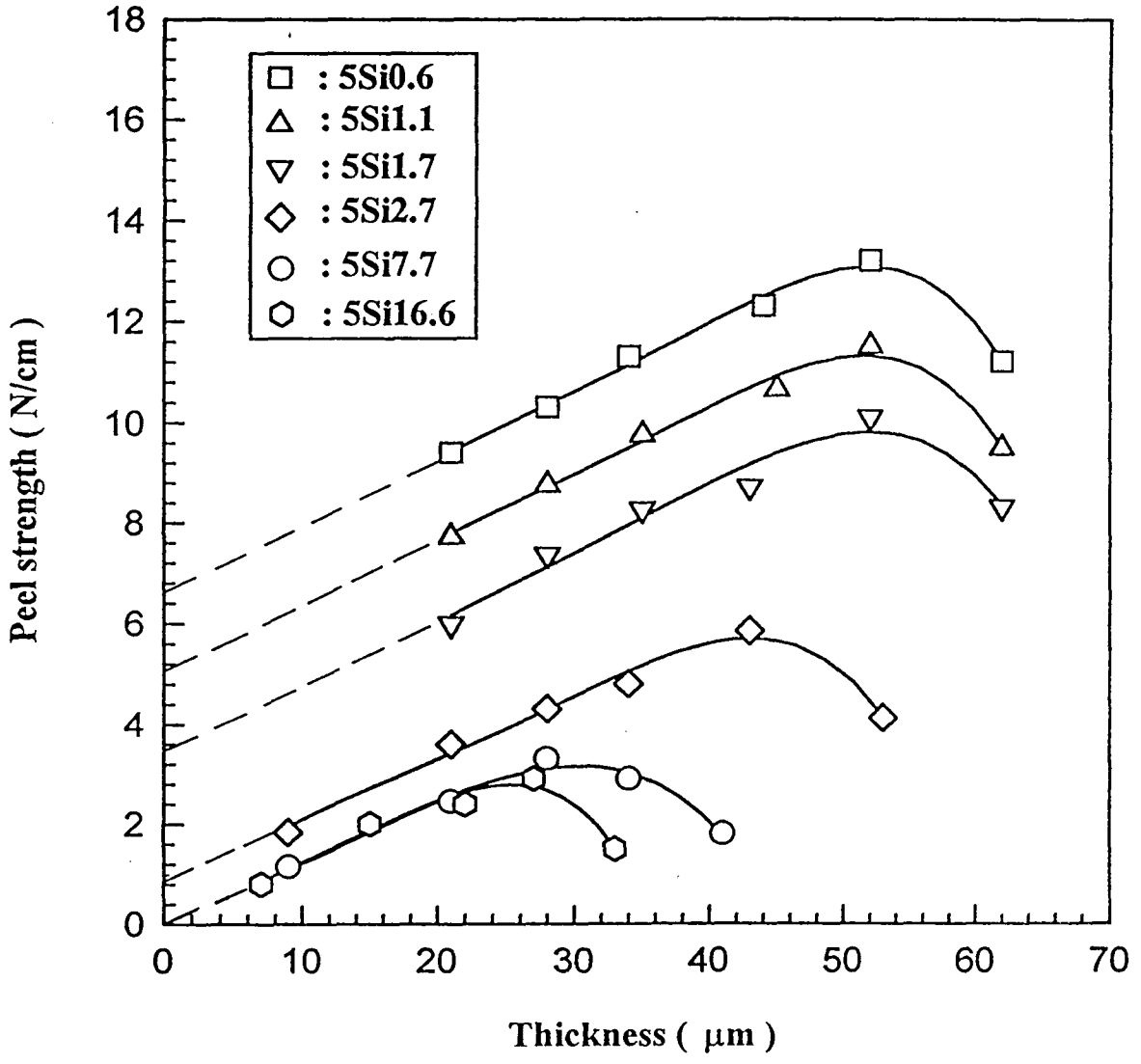


圖 5.36 The measurement of the true interfacial adhesion between the PIS5Siy films and alloy-42 from the dependence of the peel strength on the film thickness.

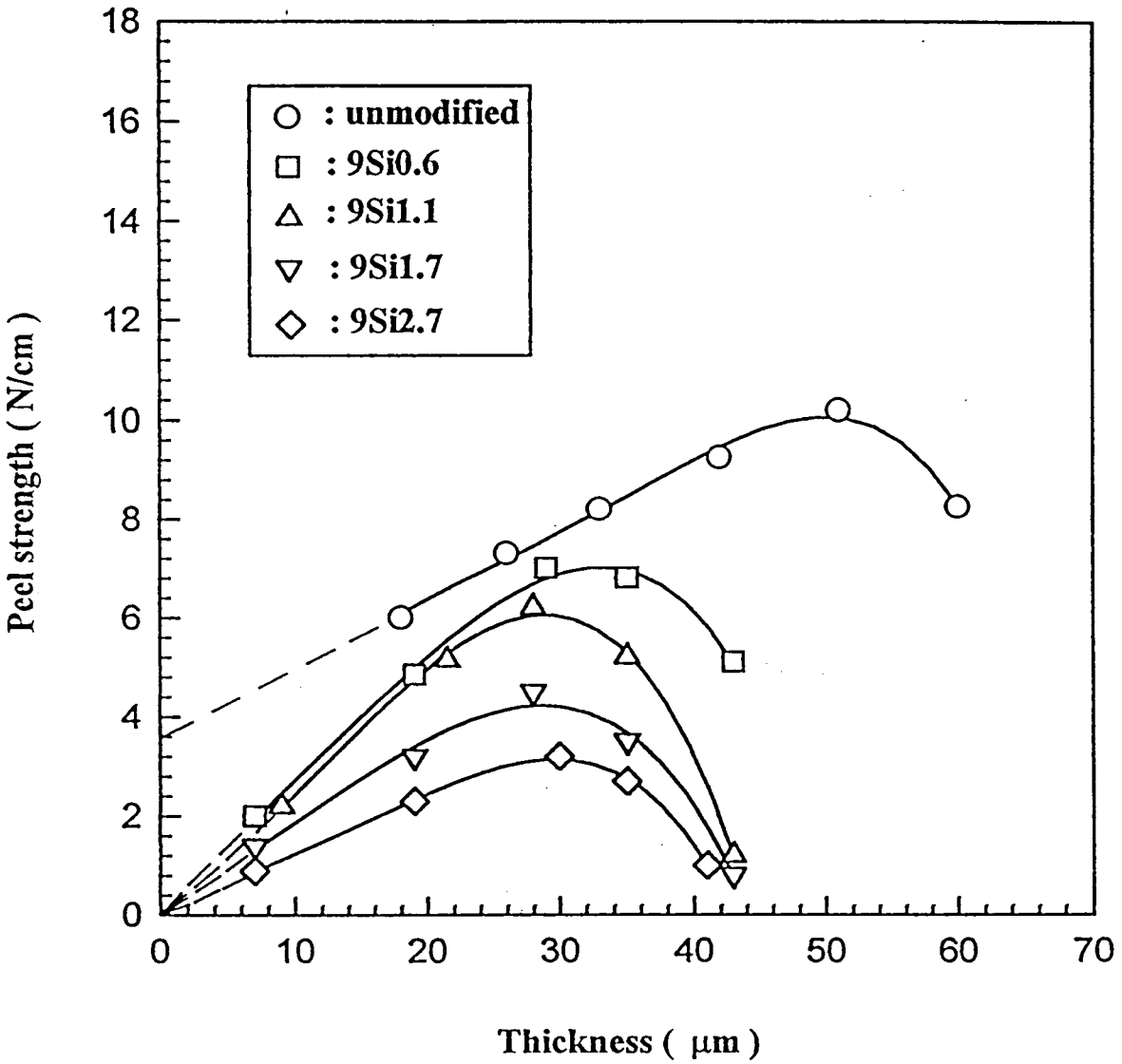


圖 5.37 The measurement of the true interfacial adhesion between the PIS films and alloy-42 from the dependence of the peel strength on the film thickness.

表5.10、The Peel Strength and True Interfacial Adhesion of PIS Films /alloy-42 Joints at a Bonding Temperature of 400 ℃.

Strength (N/cm) Characteristics / Sample code	Thickness (μm)							True interfacial adhesion (N/cm)
	8 ± 1	20 ± 2	28 ± 2	34 ± 1	43 ± 2	52 ± 2	62 ± 1	
Unmodified	C.B.P.[a]	6.0 ± 0.5	7.3 ± 0.6	8.2 ± 0.7	9.2 ± 0.6	9.9 ± 0.6	8.2 ± 0.7	3.6
5Si0.6	C.B.P.	9.0 ± 0.5	9.9 ± 0.5	10.9 ± 0.6	12.2 ± 0.8	13.2 ± 0.7	10.9 ± 0.6	6.6
5Si1.1	C.B.P.	7.8 ± 0.7	8.7 ± 0.6	9.6 ± 0.5	10.6 ± 0.7	11.5 ± 0.6	9.3 ± 0.5	5.1
5Si1.7	C.B.P.	5.9 ± 0.5	7.2 ± 0.6	7.8 ± 0.7	8.6 ± 0.7	9.9 ± 0.5	8.1 ± 0.6	3.5
5Si2.7	1.8 ± 0.2	3.3 ± 0.3	4.1 ± 0.4	4.5 ± 0.4	5.8 ± 0.6	3.6 ± 0.3	--[b]	0.9
5Si7.7	1.1 ± 0.2	2.5 ± 0.4	3.3 ± 0.3	2.9 ± 0.3	1.8 ± 0.3	1.2 ± 0.3	--	0
5Si16.6[c]	1.0 ± 0.2	2.4 ± 0.3	2.9 ± 0.4	1.5 ± 0.3	0.9 ± 0.2	0.6 ± 0.1	--	0
9Si0.6	2.2 ± 0.2	5.0 ± 0.4	7.0 ± 0.6	6.8 ± 0.6	4.9 ± 0.4	1.1 ± 0.2	--	0
9Si1.1	2.2 ± 0.2	5.3 ± 0.4	6.4 ± 0.4	4.8 ± 0.4	1.0 ± 0.2	--	--	0
9Si1.7	1.4 ± 0.1	3.2 ± 0.3	4.7 ± 0.4	3.2 ± 0.4	0.8 ± 0.1	--	--	0
9Si2.7	0.9 ± 0.2	2.4 ± 0.3	3.0 ± 0.5	2.6 ± 0.3	0.8 ± 0.2	--	--	0

[a] The PIS film cracked before peeling (C.B.P.) from the alloy-42 plate.

[b] Not determined.

[c] The peel strength was 1.9 ± 0.2 N/cm for the film thickness of 15 μm.

列或 PIS9Siy 系列(含未改質的 BTDA/m-BAPS)之剝離強度與其薄膜厚度的關係圖形，分別如圖 5.36、圖 5.37 與表 5.10 所示，由圖表中的資料可發現含有低含量與低分子量 APPS 之 PIS 者可改善 PIS/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度。 就 PIS5Si0.6 而言，其眞正界面黏著強度比未改質者高出 80%，然而，一旦 APPS 的含量增加時，其 PIS 的最高剝離強度隨之降低。

為了瞭解 PIS 薄膜之表面矽濃度與臨界表面張力對眞正界面黏著強度的影響關係，本文亦針對 PIS5Siy/alloy-42 接合材進行這方面的研究，結果如圖 5.38 所示。圖 5.38 (a)顯示 PIS5Siy/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度與 [Sisurf] 呈直線性的反比關係， 當 [Sisurf] > 9.4%時其眞正界面黏著強度變為零；而當 APPS 的含量在較低的情況下(亦即 PIS5Siy 之組織形態皆為均勻相時)其眞正界面黏著強度與γ_c則呈直線性的正比關係，直到 PIS5Siy 薄膜中呈現不均勻的兩相組織形態(始於 PIS5Si2.7)時，其眞正界面黏著強度快速下降，如圖 5.38(b)所示。在另一方面，PIS9Siy/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度則顯現完全不一樣的結果，亦即對所有不同 APPS 含量之 PIS9Siy 薄膜而言，其眞正界面黏著強度皆為零(如表 5.10 所示)，此可能與這些 PIS 薄膜皆呈兩相存在的組織形態有關，其中的硅烷相域(siloxane domain)顯現出離型劑(release agent) 的特性。綜合上述可知，兩種不同型式的 PIS 薄膜顯示出不一樣的眞正界面黏著性能的行為。

5.2.6 PIS 薄膜與 alloy-42 黏結合的活化能

根據形成鍵結合的潤濕動力學(wetting kinetics of bond forma-

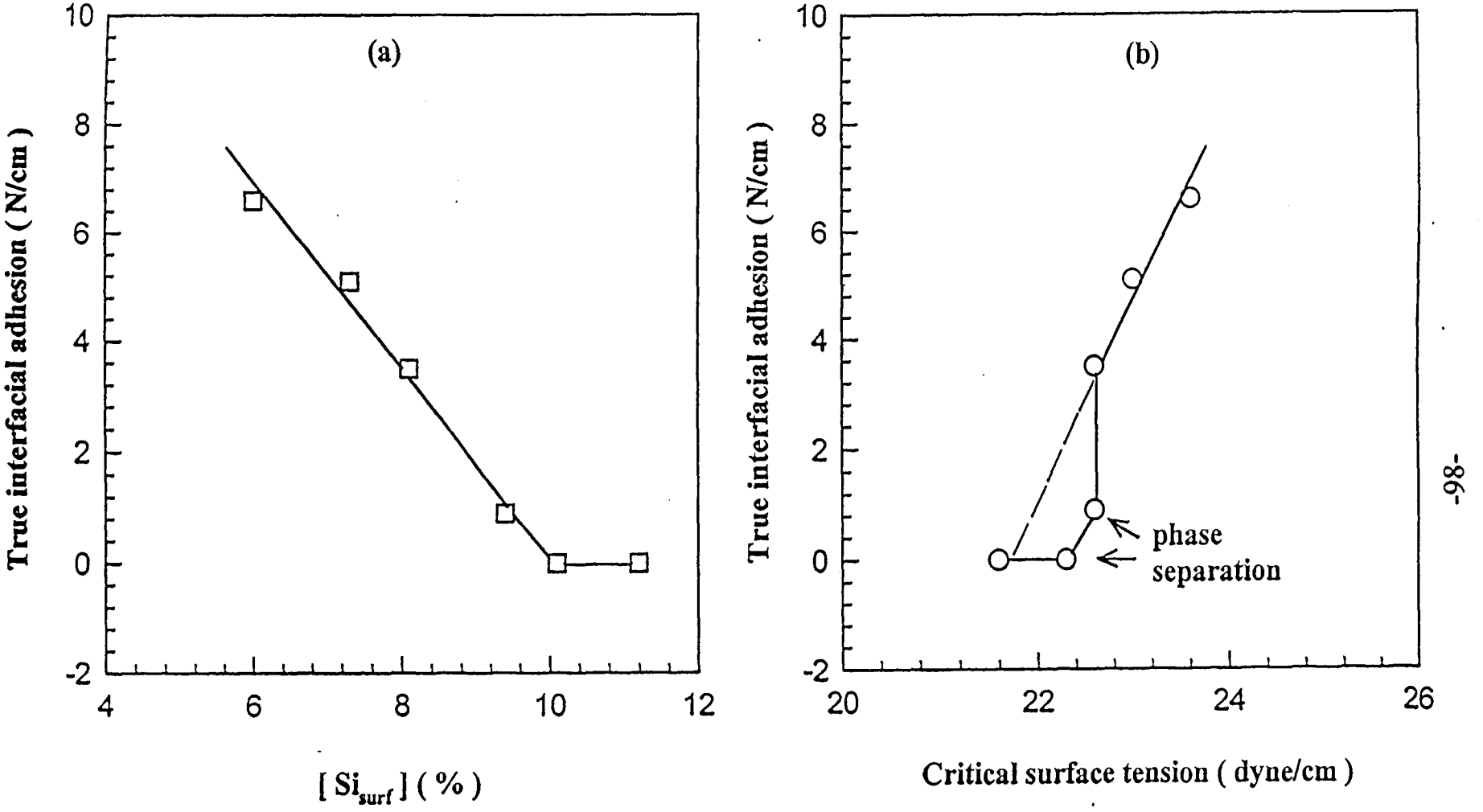


圖 5.38 The dependence of the true interfacial adhesion of PIS5Siy/alloy-42 joints on (a) the surface concentration of silicon and (b) the critical surface tension of the PIS films.

tion)，高分子黏著材與金屬基材之間的黏著強度與其黏合溫度的關係，可由下列式子表示之

$$\sigma_f = \sigma_f^{\circ} \exp(-E_a / RT) \qquad (5.1)$$

式中σ_f 為黏合時間為 t 時之高分子黏著材與金屬基材之間的黏著強度；σ_f° 為黏合時間為零時之高分子黏著材與金屬基材之間的黏著強度；E_a 為黏合過程的活化能（ activation energy for the adhesive bonding process)；R 為氣體常數(gas constant)；T 為黏合溫度(bonding temperature；°K)。 根據式(5.1)可由 log σ_f 對 1/T 做圖得一直線的斜率，經由計算可得 E_a 值(亦即 E_a 值 ＝2.303 x 斜率值)。為瞭解 PIS 薄膜與 alloy-42 片黏合過程的活化能，本研究針對 PIS5Siy 與 PIS9Si0.6 分別和 alloy-42 片，於數個不同黏合溫度下壓合製作成接合材，各於室溫下量測其剝離強度，由剝離強度的 log 值與所對應之黏合溫度的倒數(1/T)作圖可得一直線，如圖 5.39 所示，獲得各直線的斜率後可計算出 PIS5Si0.6、PIS5Si1.1 及 PIS5Si2.7 分別與 alloy-42 黏合的 E_a 值，分別為 7.9，15.7，47.5 kcal/mole，這些 E_a 值中以 PIS5Si2.7(組織形態屬非均勻態者)者最高，且遠大於其它二同族系者(組織形態皆屬均勻態者)，由此顯然地可發現，同一族系的 PIS 薄膜中，具有相分離之組織形態者易導致其與 alloy-42 黏合過程的活化能迅速提高。另一方面關於 PIS9Si0.6 (亦屬於非均勻相態者)與 alloy-42 黏合過程的 E_a 值則為 24.4 kcal/mole 亦大於 PIS5Si0.6 與 PIS5Si1.1，但小於 PIS5Si2.7 者。此可能因為 PIS9Si0.6 之[Si_{surf}]小於 PIS5Si2.7 者有關。

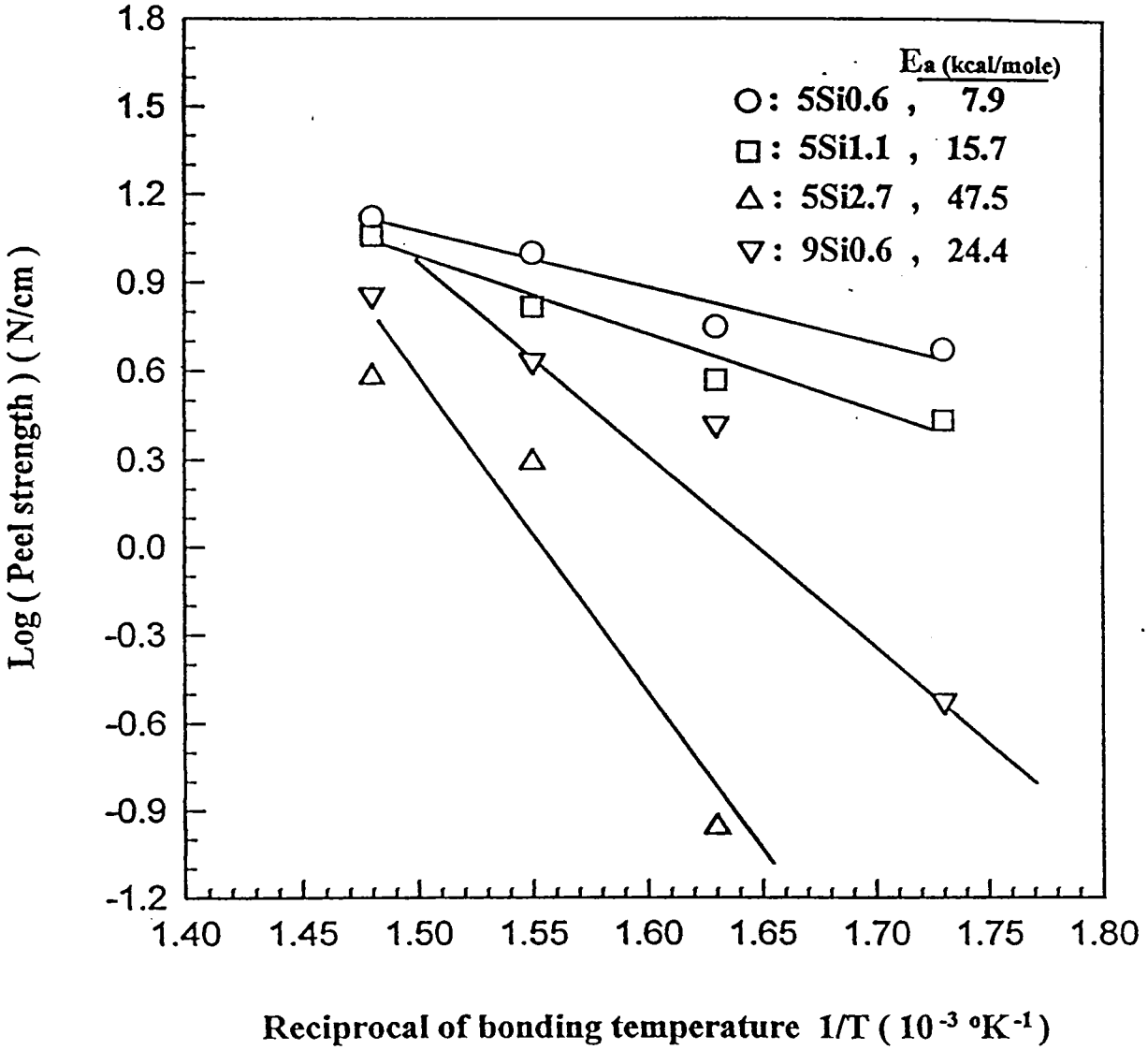


圖 5.39 The peel strength between the PIS films and alloy-42 as a function of the reciprocal of bonding temperature.

5.2.7 PIS 薄膜之黏度與黏著強度的關係

在已知的黏合壓力下，高分子黏著材的流動性隨其黏度的不同而改變，黏度愈高者，流動性愈低。假定擴散(diffusion)行為是此黏合過程的主要控制因素，那麼高分子黏著材的流動性對其黏著強度將可能產生重要的影響。本文針對 PIS5Siy 系列與 PIS9Si0.6 使用 RDS 進行黏度與溫度關係的量測，結果如圖 5.40 所示。圖中顯示，於 400℃ 時各 PIS 薄膜的黏度大小順序為： PIS5Si0.6 > PIS5Si1.1 > PIS5Si2.7 ~ PIS9Si0.6。 一般而言，黏度愈低者，流動性愈高，愈有利於擴散過程的進行，有利於黏著強度的提昇； 而在另一方面，其與 alloy-42 間之眞正界面黏著強度的大小亦為相同的順序，亦即 PIS5Si0.6 > PIS5Si1.1> PIS5Si2.7 > PIS9Si0.6。 換句話說，在此黏合溫度下，流動性並非是影響 PIS 薄膜與 alloy-42 間黏著力大小的主要因素。

5.2.8 PIS 膜剝離面(peeled-off PIS surface)的組織形態與黏著強度

高分子薄膜/金屬接合材上之高分子膜，經由剝離後，其剝離面的 SEM 觀察，有助於接合材之黏合界面破壞機構的瞭解。本研究亦針對 PIS/alloy-42 接合材的 PIS 膜之剝離面進行 SEM 觀察，如圖 5.41 所示。 圖 5.41(a)與圖 5.41(b)分別為 alloy-42 表面未經 UV/O_3 處理、與有經過 UV/O_3 處理之 PIS5Si0.6/alloy-42 接合材，其 PIS5Si0.6 薄膜經剝離後之剝離面的 SEM 圖；比較兩者可發現 alloy-42 的表面有經 UV/O_3 處理者，其所黏合之 PIS 薄膜的剝離面顯示出較廣面的粗糙變形度。

有關 PIS 薄膜中 APPS 組成份對 PIS 剝離面之粗糙變形程度

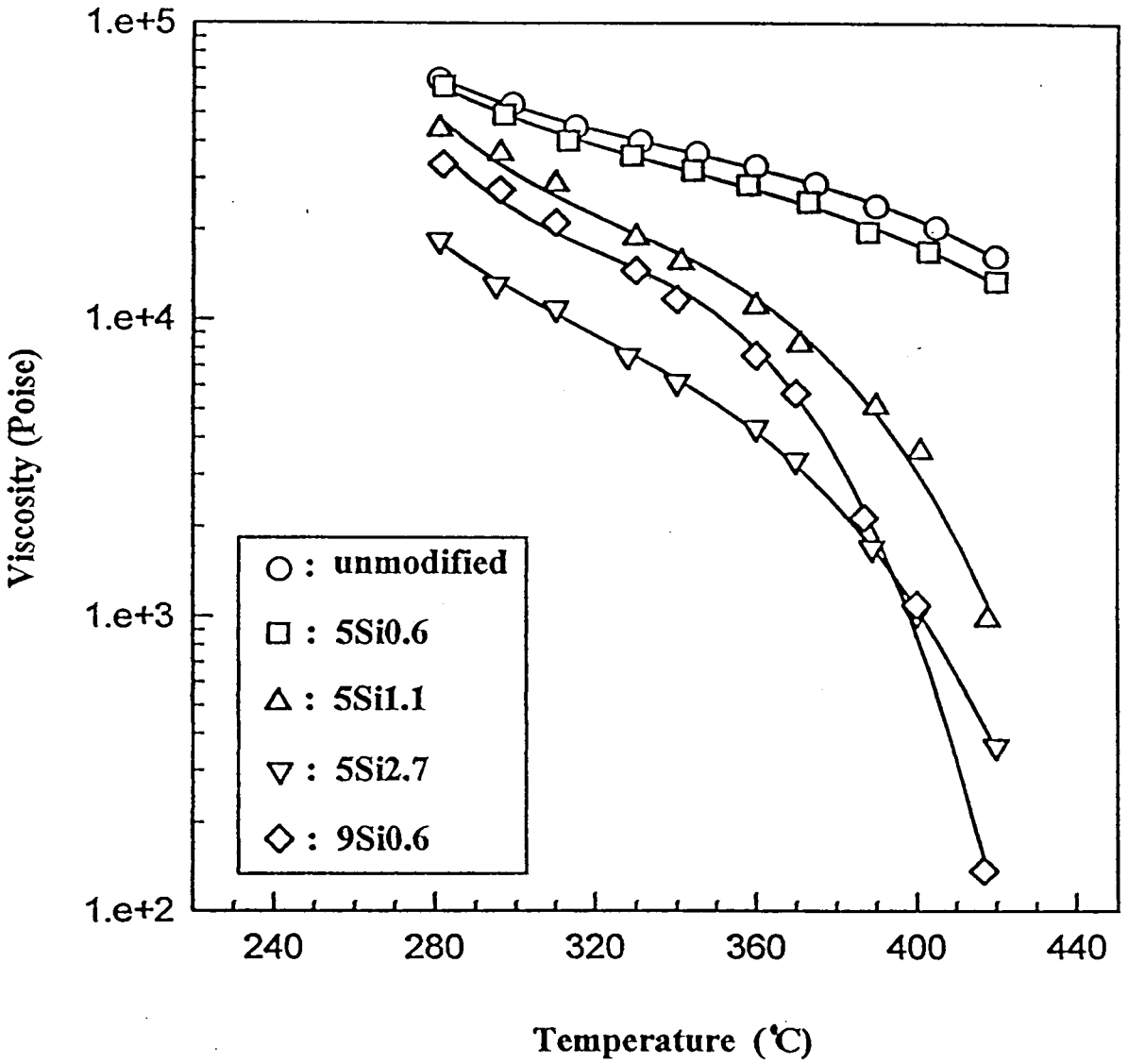
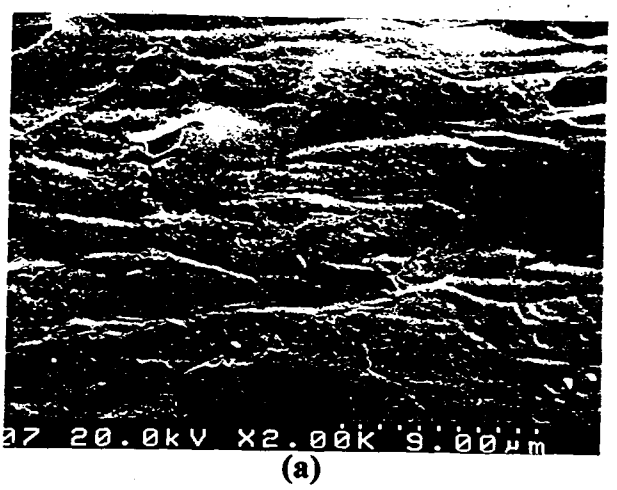
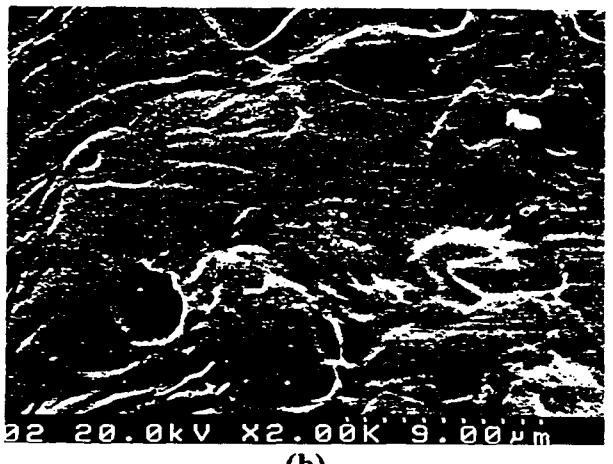


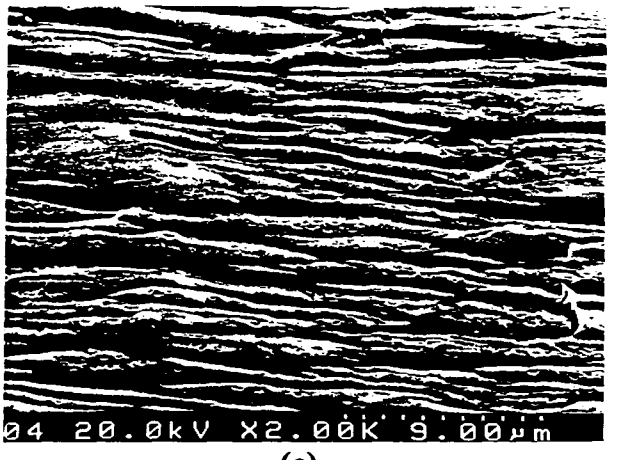
圖 5.40 Viscosity as a function of temperature for poly(imide siloxane)s.



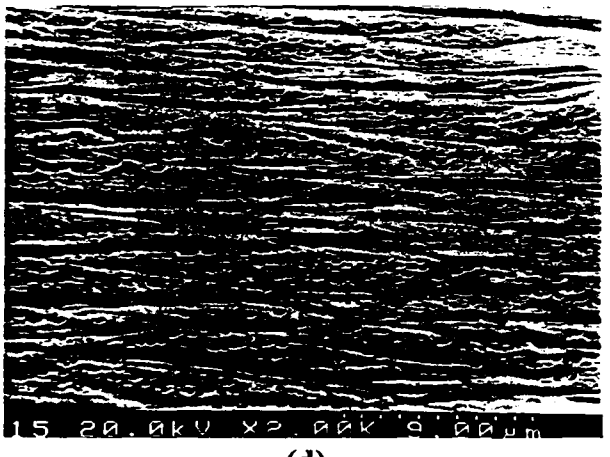
(a)



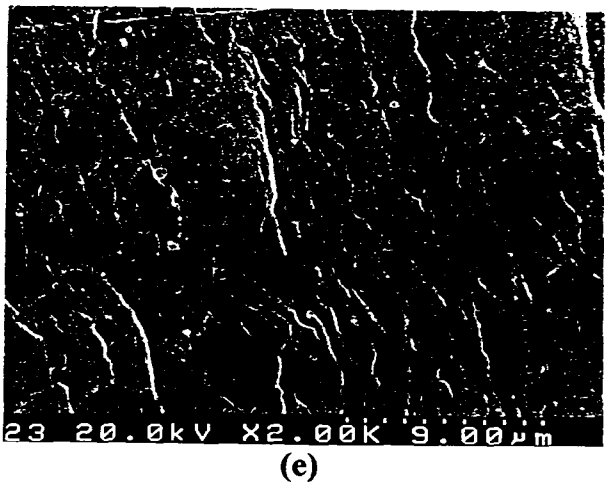
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 5.41 . Scanning electron micrographs of the peeled-off PIS film surface from PIS film/alloy-42 joints at 10 mm/min peel rate : (a) untreating UV/O_3 to alloy-42 plate for 5Si0.6, and (b)~(e) treating UV/O_3 to alloy-42 for (b) 5Si0.6, (c) 5Si1.1, (d) 5Si2.7, (e) 9Si0.6.

的影響，如圖 5.41(b)～ 圖 5.41(e)所示。由圖可知粗糙變形的範圍大小順序為：PIS5Si0.6 > PIS5Si1.1> PIS5Si2.7 > PIS9Si0.6，而此大小順序和其眞正界面黏著強度的大小排序亦相同，這意謂著界面黏著力愈強者，PIS 薄膜愈不容易由 alloy-42 片上剝離，需要更大的力量與消耗更多的能量才能將PIS 薄膜剝開。所以其PIS /alloy-42 接合材之眞正界面黏著力較強者， PIS 剝離面的表面組織形態較為粗糙不平整(rough)。

另外由表 5.10 可發現，PIS9Si0.6/alloy-42 接合材之眞正界面黏著強度為零，其剝離強度則大於具有眞正界面黏著強度為 0.9 N/cm 之 PIS 5Si2.7 者，而由圖 5.41(e)與圖 5.41(d)觀察得知，前者之 PIS 剝離面的組織形態比後者較為平坦，因此我們以合理的推論，PIS9Si0.6/alloy-42 接合材的剝離強度主要來自於 PIS9Si0.6 薄膜於剝離過程中塑性變形的力量。

六、結論和建議

本研究有系統地完成 APPS 之分子量與含量對以 PMDA/p-PDA 為基材，以及以 BTDA/m-BAPS 為基材之 PIS 薄膜的組織形態、相分離、熱特性與機械性質的研究，此研究結果將有利於其它 PIS 材料之組織形態的瞭解。在 PIS 中 APPS 的分子量與含量、及其未改質的 TPI(亦即純 TPI)的溶解度參數明顯地影響 PIS 中相域的形成或相分離的產生。PMDA/p-PDA 為主基材之 PIS 薄膜產生相分離的傾向，遠大於 BTDA/m-BAPS 為主基材之 PIS 薄膜者。PIS 薄膜中的 APPS 含量超過某臨界值而產生的相分離現象，可經由 POM 或 SEM 觀察而得，當 APPS 的分子量與含量高達某一定程度時，產生相分離的 PIS 中富含硅烷的相域會相互連結而形成連續相。當 APPS 的 Mn =507 克/莫耳時，PMDA/p-PDA 系統與 BTDA/m-BAPS 系統之 PIS 薄膜會產生相分離的臨界 APPS/PIS 莫耳比值，"γ_{crit}"，分別為 0.5%和 2.7%；當 APPS 之 Mn = 715 克/莫耳，此二 PIS 薄膜產生相分離的 γ_{crit} 分別為 0.1%和 1.1%，亦即 PMDA/p-PDA 系統之 PIS 薄膜相對比較容易產生相分離；而當 APPS 之 Mn 達 996 克/莫耳時，BTDA/m-BAPS 系統之 PIS 的 γ_{crit} 值降至 0.6%。

在 POM 的觀察研究中可發現，BTDA/m-BAPS 系統之 PIS5Si16.6、PIS7Si10.0 與 PIS9Si7.7 及其更高 APPS 含量者之 PIS 薄膜中的硅烷亞醯胺團塊會聚積形成連續相；且 APPS 分子量較大者，較易產生相分離及產生 APPS-rich 的連續相。另從 SEM 圖中可觀察出，具有硅烷亞醯胺(富含硅烷者)連續相之 PIS 薄膜的破斷面，明顯地顯示出塑性變形的現象。在 APPS 含量不高的情況下，BTDA/m-BAPS 系統之 PIS 薄膜的破斷面顯現有凹洞或隆起物的存在， 且其範圍大小隨 APPS 的分子

量增加而變大。

在 PIS5Siy、PIS7Siy 與 PIS9Siy 各系列中，剛剛好形成硅烷亞醯胺連續相之 PIS 薄膜者(亦即 PIS5Si16.6、PIS7Si10.0 與 PIS9Si7.7 者)，其在-118℃或在室溫下所得的應力-應變測試資料，皆顯示出具有最高的延伸率，之後即使 APPS 的含量繼續增加，其 PIS 薄膜的延伸率也不會再提昇。 具有相分離組織形態的 BTDA/m-BAPS 系統之 PIS 薄膜，可由 DMA 分析顯示出兩個 Tg 點，第一個 Tg 點(Tg1)的範圍為 -118℃ ~ -115℃，第二個 Tg 點(Tg2)的範圍為 181℃ ~244℃，對同一系列之 PIS 薄膜(如：PIS5Siy)而言，其 Tg1 值不受 APPS 含量的影響而改變，此由於富含硅烷之相域者；而 Tg2 則屬富含芳香族亞醯胺之相域者，其值則隨 APPS 的含量而變。綜合 DMA 熱分析之儲存模數與溫度間的關係變化曲線、以及拉伸測試的結果可確認，PIS 薄膜中 APPS 含量愈多者，其薄膜的拉伸模數愈低。

BTDA/m-BAPS 系統之 PIS 薄膜的表面特性及其組織形態會影響 PIS 薄膜與 alloy-42 基材間的眞正界面黏著力。 PIS 薄膜表面的矽濃度[Sisurf]遠大於由理論計算而得的矽濃度[Sibulk]，[Sisurf]隨著 PIS 薄膜中 APPS 的含量與分子量的增加而增加，然而[Sisurf]/ [Sibulk]的比率則隨 PIS 薄膜中 APPS 的含量與分子量的增加而降低。PIS 薄膜的臨界表面張力(γ_c) 隨其 APPS 的含量與分子量的增加而降低；PIS 薄膜的γ_c 亦與其組織形態及[Sisurf]有關，當 PIS 的組織形態處於均勻態或是非均勻態時，其γ_c 皆與[Sisurf]呈直線性的反比關係，然而一旦其組織形態由均勻態轉變為非均勻態時，此線性關係會有不連續性的現象(亦即有轉折的現象)。就 PIS5Siy 與 PIS7Siy 之薄膜系列而言，其組織形態由均勻相變為非均勻相者分別起始於 PIS5Si2.7 與 PIS7Si1.1；PIS9Siy 系列中所有

薄膜皆成兩相存在的組織形態，其γ_c與[Sisurf]亦呈直線性的反比關係，曲線中則沒有不連續的現象。PIS/alloy-42 接合材的剝離強度與其 PIS 之臨界表面張力間呈直線性的正比關係，其相互間的關係變化也同樣顯示出如上所述的組織形態效應。換言之，PIS 之薄膜的組織形態亦影響 PIS 薄膜與 alloy-42 基材間之剝離強度的行為。

對同一薄膜而言，PIS5Si0.6/alloy-42 接合材的剝離強度受黏合溫度的影響相當大，溫度愈高，剝離強度愈強。Alloy-42 基材表面經由 UV/O_3 處理 1 分鐘後，能夠改善 alloy-42 表面的潤濕性，可提昇 alloy-42 片與 PIS 薄膜之間的剝離強度達 20%以上。對不同組成之 PIS 薄膜而言，於 400℃的黏合溫度下，其流動性並非決定 PIS /alloy-42 接合材黏著性能的主要因素。經由硅烷改質的熱塑型聚亞醯胺，確實可改善 PIS /alloy-42 接合材的黏著能力，例如 PIS5Si0.6 的眞正界面黏著強度比未經改質的 BTDA/m-BAPS 熱塑型聚亞醯胺/alloy-42 接合材者高出 80%；不過必須注意的是，APPS 的含量與分子量愈高時，各 PIS 系列的最大剝離強度會隨之降低，眞正界面黏著力亦明顯下降。 對 PIS9Siy 系列而言，其 PIS9Siy/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度皆為零，此可能與 PIS9Siy 薄膜皆呈兩相存在的組織形態有關。PIS5Siy/alloy-42 接合材的眞正界面黏著強度與其 PIS 薄膜的表面矽濃度[Sisurf]呈直線性的反比關係，而[Sisurf] > 9.4%時其黏著力變為零；另外當 PIS5Siy 薄膜的組織形態為均勻相，亦即"y" 值 ≤ 1.7%時，其接合材的眞正界面黏著強度則與其臨界表面張力呈直線性的正比關係；而當"y"值 ≥ 2.7%時，亦即有兩相存在的組織形態時，其眞正界面黏著強度即迅速地下降。

PIS5Siy/alloy-42 及 PIS9Si0.6/alloy-42 接合材之黏結過程的活化能可根據黏結合的潤濕動力學計算而得。PIS5Si0.6、 PIS5Si1.1、PIS5Si2.7

及 PIS9Si0.6 薄膜各與 alloy-42 片黏結過程的活化能分別為 7.9、15.7、47.5 與 24.4 kcal/mole，這個結果顯示 PIS 中 APPS 含量愈高者，相分離愈易生成，其黏結過程的活化能則愈高，界面黏著力就愈。

由上述四種接合材之 PIS 膜經剝離後之剝離面的 SEM 圖可知，具有較高之眞正界面黏著力者，其剝離面會呈現較粗糙；界面黏著力差者，破壞面較平整。

一般 TPI 為了降低其黏貼合時的加工溫度及時間，通常會選用較柔軟的單體進行 TPI 的研製(例如本研究使用 APPS 進行 TPI 的改質，即是一例) ，期能降低其 Tg 值。黏著材料的 Tg 值降低，容易在高溫熱壓黏合時造成流膠(adhesive melt flow)的現象，此將引起 LOC 構裝體於熱循環或熱衝擊的環境下產生老化與破損(failure)。因此在 89 年度(第三年度)研究計畫中擬針對含矽基(硅烷)聚亞醯胺於熱壓合過程中的流膠現象進行研究。雙馬來亞醯胺(Bismaleimide；BMI)是一種相當普遍與低價格的熱固型聚亞醯胺，於高溫時會形成交聯的架橋(crosslink)結構，本研究擬在含矽基(硅烷)聚亞醯胺中添加 Bismaleimide，分析探討 BMI 與聚亞醯胺的種類、相對量、互溶性、與微相分離等因素變化和其相互關係，希望能同時達到改善流膠現象與降低成本的目標。

七、參考資料

1. Mike Lamson, "*Lead-on-chip technology for high performance packaging*", *IEEE*, 1045(1993).
2. Masazumi Amagai, Hideo Seno, and Kazuyoshi Ebe, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part-B, **18**, 119(1995).
3. Y. Okugawa, T.Yoshida, and T. Suzuki, *IEEE*, 570(1994).
4. H. Nakayoshi, N. Izawa, T. Ishikawa, and T. Suzuki , *IEEE*, 575(1994).
5. A. L. Endrey, *US Patent*, 3,179,630(1965).
6. A. L. Endrey, *US Patent*, 3,179,631(1965).
7. W. R. Hendrix, *US Patent*, 3,179,632(1965).
8. A. L. Endrey, *US Patent*, 3,179,633(1965).
9. R. J. Angelo, *US Patent*, 3,282,898(1965).
10. M. K. Ghosh and K. L. Mittal (Eds), *Polyimides : Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, New York ,1996, p. 759.
11. Y. Tsujita, K. Yoshimura, H. Yoshimizu, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *Polymer*, **34**, 2597(1993).
12. E. Sacher, J. E. Klemberg-Sapieha, H. P. Schreiber, and M. R. Wertheimer, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **38**, 163(1984).

13. L. Ying and R. Edelman, *31st National SAMPE Symposium*, **31**, 1131(1986).

14. A. K. St. Clair and T. L. St. Clair, in *Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications*, K. L. Mittal (Ed.), **Vol.2**, Plenum Press, New York, 1984, p. 977.

15. L. F. Thompson, C. G. Willson and S. Tagawa, Eds., *Polymers for Microelectronics :Resists and Dielectrics.*Am.Chem.Soc.,Washington, DC, 1994, p. 380.

16. P. P. Policastro, J. H. Lupinski and P. K. Hernandez, in : *Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection*, J. H. Lupinski and R. S. Moore, Eds., Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1989, p. 140.

17. S. Tamai, A. Yamaguchi, and M. Ohta. *Polymer*, **37**,3683(1996).

18. J. M. Kaltenecker-Commercon, T. C. Ward, A. Gungor, and J. E. McGrath, *J. Adhesion*, **44**, 85(1994).

19. K. Cho, D. Lee, T.O. Ahn, K. H. Seo, and H. M. Jeong, *J. Adhesion Sci. Technol.* **12**, 253(1998).

20. G. C. Davis, B. A. Heath and G. Gildenblat, in : *Polyimides : Synthesis, Characterization, and Applications*, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York , Vol. **2**, 1984, p. 847.

21. Y. D. Lee, C. C. Lu, and H. R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 77(1990).

22. T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kunimune, Y. Murao, *Thin Solid Films*, **235**, 80(1993).

23. V. H. Kuckertz, *Die. Makromol. Chem.*, **98**, 101(1966).

24. Summers, John Donald, Ph. D. Dissertation : *Siloxane Modified Engineering Polymers : Synthesis and Characteristics*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 1988.

25. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, *Properties of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976, Chapter 7.

26. A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives, Science and Technology*, Chapman and Hall, London, New York. 1987, Chapter 3.

27. L. P. Buchwalter, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **4**, 697(1990).

28. W. J. Van Ooij, in *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*, K. L. Mittal (ed.), Vol.**2**, Plenum Press, New York, 1984, p. 1035.

29. Lieng-Huang Lee (ed.), *Adhesive Bonding*, Plenum Press, New York, 1991, Chapter 3.

30. K.L. Mittal, *Pure Appl. Chem.*, **52**,1295(1980).

31. K.L. Mittal, *Polym. Eng. Sci.*, **17**,467(1977).

32. G. M. Bower and L. Frost, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 3135(1963).

33. L. P. Buchwalter, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 941(1993).

34. Jwo-Huei Jou, Chiung-Hong Liu, Jong-Min Liu, and Jing-Shin King, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1219(1993).

35. S. P. Kowalczyk, C. D. Dimitrakopoulos, and S. E. Molis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **227**, 55(1991).

36. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, New York: Marcel Dekker, 1982, p. 360.

37. L. H. Lee, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, **5**, 1103(1967).

38. P. J. Andolino Brandt, C. L. Senger Elsbernd, N. Patel, G. York and J. E. McGrath, *Polymer*, **31**, 180(1990).

39. W. Volksen, *Adv. Polym. Sci.*, **117**, 112(1993).

40. M. K. Ghosh, K. L. Mittal, "*Polyimides*", 1995, Chapter 1.

41. 黃華宗，金進興，*現代化工研討會專輯*, **16-19**, 259(1986).

42. W. A. Zisman, " *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*", in : *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Adv. Chem. Series, **43**,1-51(1964).

43. J. E. McNutt and G. M. Andes, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1300(1959).

44. B. D. Ratner, P. K. Weathersby, A. S. Hoffman, M. A. Kelly and L. H. Scharpen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 643(1978).

45. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1967, Chapter 3.

46. W. T. Chen, T. F. Flavin, *IBM J. of Res. and Develop.*, **16**, 203(1972).

47. A. N. Gent and G. R. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21,** 2817(1977).

48. K. S. Kim and N. Aravas, *Int. J. Solids Structures*, **24**(4), 417(1988).

49. K. S. Kim and J. Kim, *J. Eng. Mater. and Technol.*, **110,** 266(1988).

50. N. Aravas, K. S. Kim and M. *J. Loukis, Mater. Sci. Eng.*, **107,** 159(1989).

51. H. R. Brown and A. C. M. Yang, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**(3), 333(1992).

52. D. Statas and F. Egan, *Adhesive Age*, **9**(8), 22(1966).

53. J. Johnson, *Adhesive Age*, **11**(4), 20(1968).

54. J. S. Riffle, I. Yilgor, A. K. Banthia, C. Tran, G. L. Wilkes and J. E. McGrath, in : *Epoxy Resin Chemistry II*, R. S. Bauer, Ed., ACS Symp. Series **221**, 1983, p. 21.

55. A. R. Gilbert and S. W. Kantor , *J. Polym. Sci.*, **40**, 35(1959).

56. J. D. Summers, C. S. Elsbernd, P. M. Sormani, P. J. A. Brandt, C. A. Arnold, I. Yilgor, J. S. Riffle, S. Kilic, and J. E. McGrath, in : *Inorganic and Organometallic Polymer*, M. Zeldin, K. J. Wynne, and H. R. Allcock, Eds., ACS Symp., 1988, p. 360.

57. P. V. Wright, in : *Ring-Opening Polymerization*, K. J. Ivin and T. saegusa, Eds., Elsevier, New York, Vol. **2**, 1984, p. 1055.

58. C. A. Pryde, *J. Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **27**, 711(1989).

59. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Die Makromolekulare Chemie*, **143**, 189(1971).

60. P. D. Frayer, in : *Polyimides : Synthesis, Characterization, and Application*, Vol. 1, K. L. Mittal, ed., Plenum, New York, 1984, p. 273.

61. H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Bear, and J. L. Koening, *Macromolecules*, **13**, 826(1980).

62. S. Tamai, A. Yamaguchi, and M. Ohta. *Polymer*, **37**,3683(1996).

63. T. L. St. Clair, A. K. St. Clair, and E. N. Smith, in : *Structure- Solubility Relationships in Polymer*, F. W. Harries and R. B. Seymour, Eds., Academic Press, New York, 1977, p. 199.

64. Tai-Shung Chung and E. Ronald Kafchinski, *Polymer*, **37**, 1635(1996).

期末報告

積體電路（IC）化學品材料開發

子計劃五：積體電路封裝用熱固型聚亞醯胺之研製及特性研究（Ⅱ）

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

主 持 人：林木獅教授

計劃編號：88-CPC-E-009-006

執行期限：88 年 4 月 1 日起至 88 年 12 月 31 日止

摘要

本研究合成含矽氧烷、含長碳鏈、含短碳鏈雙馬來亞醯胺。雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 1:1 莫耳比例在 50°C 反應 2 小時生成的寡聚物，可以作為環氧樹脂的硬化劑。雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 2:1 和 3:1 莫耳比例 50°C 反應 1 小時生成的寡聚物，加熱可自行交聯。本研究也合成含矽氧烷的環氧樹酯。將所合成的含矽氧烷環氧樹酯與商業產品 DGEBA 分別與上述三種寡聚物反應，得六種雙馬來亞醯胺交聯環氧樹脂。寡聚物硬化 DGEBA 在玻璃轉移溫度、耐熱性、介電和機械強度上優於寡聚物硬化含矽氧烷環氧樹脂。寡聚物經加熱交聯的產物在玻璃轉移溫度、耐熱性質和介電性質，優於寡聚物與環氧樹脂交聯後產物。柔軟長鏈可以增加黏著強度和降低介電常數，但是相對的也降低了機械強度、玻璃轉移溫度和提高了熱膨脹係數。本研究交聯的產物在黏著、介電、耐熱性質上與目前既有的封裝材料性質相近甚至更好，適於做電子元件的封裝.

關鍵字：含矽氧烷雙馬來亞醯胺、含矽氧烷環氧樹脂、寡聚物、電子封裝材料

目錄

一、緒論
1-1 前言.....1
1-2 聚亞醯胺簡介.....2
1-3 環氧樹脂簡介.....4
1-4 矽氧烷簡介.....6
1-5 動機.....8

二、實驗部分
2-1 試藥及材料.....9
2-2 儀器與設備.....9
2-3 單體的合成.....10
2-4 寡聚物的合成.....12
2-5 寡聚物的滴定.....12
2-6 交聯樣品的製作.....13
實驗流程圖.....15

三、結果與討論
3-1 寡聚物動態交聯分析
3-1-1 動態 DSC 分析.....18
3-1-2 交聯紅外線光譜.....19
3-1-3 交聯反應的黏度變化.....19
3-2 樣品化學與物理性質測試
3-2-1 溶解度測試.....20
3-2-2 凝膠分率的測試.....21
3-2-3 黏著性質.....22
3-2-4 熱性質分析.....23
3-2-5 介電常數的測試.....24
3-2-6 熱膨脹係數之測試.....25
3-2-7 薄膜機械強度測試.....26

四、結論.....28

五、參考文獻.....29

表目錄

表 1 :合成單體的 ^{1}H 和 ^{13}C 之核磁共振光譜.....11
表 2 :寡聚物 1、2 和 3 的滴定結果.....13
表 3 :寡聚物與環氧樹脂最大放熱溫度.....18
表 4 :寡聚物溶解度測試結果.....20
表 5 :寡聚物與環氧樹脂的溶解度測試結果.....21
表 6 :交聯產物溶解度測試結果.....21
表 7 :交聯產物的凝膠分率.....22
表 8 :寡聚物交聯後的黏著性測試結果.....23
表 9 :交聯產物的 DSC 分析結果.....23
表 10 :交聯產物的 TGA 分析結果.....24
表 11 :交聯產物的介電常數.....25
表 12 :交聯產物的熱膨脹係數.....26
表 13 :交聯產物的薄膜抗張強度.....27

圖目錄

圖 1. 1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxane 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)..... 31

圖 2. 1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)..... 32

圖 3. 1,10-Bismaleimidodecane 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm).... 33

圖 4. 1,10-Bismaleimidodecane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)...34

圖 5. 1,4-Bismaleimidobutane 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)..... 35

圖 6. 1,4-Bismaleimidobutane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm).... 36

圖 7. 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm) 37

圖 8. 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm) 38

圖 9. 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 之紅外線光譜..... 39

圖 10. 寡聚物 1 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm) 40

圖 11. 寡聚物 1 之紅外線光譜..... 41

圖 12. 寡聚物 2 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm) 42

圖 13. 寡聚物 2 之紅外線光譜..... 43

圖 14. 寡聚物 3 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm) 44

圖 15. 寡聚物 3 之紅外線光譜..... 45

圖 16. 寡聚物 4 之紅外線光譜..... 46

圖 17. 寡聚物 5 之紅外線光譜..... 47

圖 18. 以寡聚物 1 與硬化還氧樹脂之動態 DSC 圖..... 48

圖 19. 以寡聚物 2 與硬化還氧樹脂之動態 DSC 圖..... 49

圖 20. 以寡聚物 3 與硬化還氧樹脂之動態 DSC 圖..... 50

圖 21. 以寡聚物 2、3 加熱交聯之動態 DSC 圖..... 51

圖 22. 寡聚物 1 與 DGEBA 在 160°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖..... 52

圖 23. 寡聚物 2 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖..... 53

圖 24. 寡聚物 3 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖..... 54

圖 25. 寡聚物 1 與 DGEBA 在 160°C 交聯反應，並以 1608cm^{-1} 為內標準之紅

外線光譜相減圖 55
圖 26. 寡聚物 2 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，並以 1608cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖 56
圖 27. 寡聚物 3 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，並以 1608cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖 57
圖 28. 寡聚物 1 與含矽氧烷環氧樹脂在 160°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖 58
圖 29. 寡聚物 2 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖 59
圖 30. 寡聚物 3 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖 60
圖 31. 寡聚物 1 與含矽氧烷環氧樹脂在 160°C 交聯反應，並以 1551 cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖 61
圖 32. 寡聚物 2 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，並以 1551 cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖 62
圖 33. 寡聚物 3 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，並以 1551cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖 63
圖 34. 寡聚物 4 在 130°C 反應之紅外線光譜相減圖(以 1251cm^{-1} 為內標準)...64
圖 35. 寡聚物 5 在 140°C 反應之紅外線光譜相減圖(以 1251cm^{-1} 為內標準)...65
圖 36. 不同寡聚物與環氧樹脂在不同溫度下反應之黏度變化圖 66
圖 37. 含矽氧烷的環氧樹脂與以寡聚物 1、2、3 為硬化劑，於兩銅片間的剪切黏著強度之測試 67
圖 38. DGEBA 以寡聚物 1、2、3 為硬化劑，於兩銅片間之剪切黏著強度之測試 68
圖 39. 寡聚物 4 和 5 於兩銅片間之剪切黏著強度之測試 69
圖 40. 寡聚物 1、2 和 3 硬化環氧樹脂之 DSC 分析圖 70
圖 41. 寡聚物 4、5 加熱聚合產物之 DSC 分析圖 71
圖 42. 寡聚物 1、2 和 3 與 DGEBA 交聯產物之 TMA 圖 72
圖 43. 寡聚物 1、2 和 3 與含矽氧烷的環氧樹脂交聯產物之 TMA 圖 73
圖 44. 寡聚物 4 和 5 加熱聚合產物之 TMA 圖 74
圖 45. 寡聚物 1 與環氧樹脂交聯產物之薄膜拉伸圖 75
圖 46. 寡聚物 2 與環氧樹脂交聯產物之薄膜拉伸圖 76
圖 47. 寡聚物 3 與環氧樹脂交聯產物之薄膜拉伸圖 77
圖 48. 寡聚物 4、5 加熱聚合產物之薄膜拉伸圖 78

一、緒論

1-1 前言

近年來電子工業蓬勃發展，在半導體元件高集積化的發展趨勢下，封裝材料也必須朝著小形化和薄形化發展。於是各國競相投人半導體技術的研發和構裝技術改良的同時，也積極尋找新一代的封裝材料。

好的封裝材料是決定構裝技術成敗與否的主因。聚亞醯胺和環氧樹脂已廣泛使用於電子產業，隨著半導體製程越來越高的要求，具有耐熱性、抗濕性、強韌性、低應力、強黏度、低介電及良好機械等性質的新型封裝材料將成為的主要課題。為尋求較高的耐熱性，較低介電常數及較佳的接著性，本研究以製備含矽氧烷的雙馬來亞醯胺為主，並探討其特性，以評估其做為 IC 封裝之優缺點。

1-2 聚亞醯胺簡介

耐高溫的聚合物的種類繁多[2]，尤其是具芳香族或雜環類(hetreocyclic)的高分子[3]，而多數的耐高溫聚合物，除了耐熱性外也都同時兼備了抗溶劑性、抗熱氧化性、抗輻射性、尺寸安定性、低介電常數、低加工溫度、良好的光刻成型性及良好的機械性質等優點，聚亞醯胺為常用且主要的耐熱性高分子[4]，因此已被廣泛的應用於絕緣介電層。

聚亞醯胺(polyimide, 簡稱 PI)，為含有-$R(CO)_2N$-結構之有機高分子物質。聚亞醯胺依其在熱熟化加工過程所的反應與現象可分為三類 : 縮合型、加成型及熱可塑性型。

縮合型聚亞醯胺乃是由等莫耳數的雙胺單體（diamine monomer）和雙酸酐單體(dianhydride monomer)於高極性的非質子性溶劑，在常溫或低溫下進行聚合反應，形成聚醯胺酸 (Polyamic acid，簡稱 PAA)後，再經由熱處理方式，即所謂熱亞醯胺化(thermal imidization)或加人適當之化學試劑和催化劑，即化學法亞醯胺化進行縮合脫水環化反應，即可得聚亞醯胺。由此種縮合反應所得到的聚亞醯胺，具有較高的玻璃轉移溫度(Glass Transition) 。

加成型聚亞醯胺是由雙胺單體、雙酸酐單體及含有雙鍵或參鍵之胺基或酸酐化合物藉由共聚合製成分子量較低之亞醯胺，再經由化學法亞醯胺化製成亞醯胺類預聚物。由於此種預聚物之分子量甚低，故需再經由熱熟化處理步驟使之產生交聯體，以強化材料之各種性質。此種材料，如雙馬來亞醯胺因交聯密度(Crosslinking Density)太高而導致材料不具韌性，致使其在結構性材料發展上仍有所限。

至於熱可塑性聚亞醯胺類，因能改進縮合型聚亞醯胺加工上之缺陷，近年在研究發展亦受重視，但因受限於 Tg 問題，在材料結構設計上較為困難。

聚亞醯胺的發展最找可追溯至 1908 年。Bogert 和 Renshaw 首先發現 4-胺基鄰苯二甲酐和 4-胺基鄰苯二甲酯進行分子內熔融聚縮合反應可得亞醯胺。1950 年代中期，杜邦首先發展出聚亞醯胺專利之後，許多的大廠開始投入聚亞醯胺的應用與研發。在 1960 年代已有商品的聚亞醯胺用於電子工業上。

聚亞醯胺亦可用於鈍化膜(Passiviative Layer)的第二層保護層。一般 IC 元件所使用的鈍化膜是二氧化矽及氮化矽或兩者一起使用，但由沉積成長速率所產生的針孔問題，和在封裝時，尖銳的填充材料在高溫及高壓的影響下會對鈍化膜產生衝擊應力，此應力將使無機鈍化膜在封裝時造成受損，我們所以可以利用高分子金屬平坦化技術來克服問題，也就是經由金屬導線和基材間加人一層較柔軟的高分子層作為緩衝，避免鈍化層遭到破壞，而連續兩次的旋轉塗佈高分子層也可降低針此密度、提高產率與可靠性。

當聚亞醯胺在元件製程上與別的材料(例如 ： 銅或矽)配合使用時，常常容易發生在整體材料或界面間的破壞，例如斷裂、脫層、彎曲或曲等現象。此現象大部份歸咎於塗層薄膜與基材之熱膨脹係數差異所造成的熱應力過高。應力的存在一般可分為兩種情形 ： 一為熱應力(thermal stress)另一為本質應力(intrinsic stress)，前都為材料準備過程中收縮及黏著於基板上後引致的本質應力，後者為聚亞醯胺/銅箔間因熱膨脹係數差異引致的熱應力，所以選擇具有低熱膨脹係數之耐高溫聚亞醯胺便成了極可行的解決途徑。若作為可撓式或高層次印刷電路基板材料的 PI 薄膜，應具有與銅箔相近的熱膨脹係數(17ppm/^{0}C)，如杜邦的 Kapton 薄膜;若作為晶片載體的聚亞醯胺，則具有與矽晶片相近的熱膨脹係數，2.5ppm/^{0}C。

聚亞醯胺在 IC 製程中，除了作為鈍化層、緩衝層、α粒子遮蔽層，以及層間的絕緣膜外，在電子構裝、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。

1-3 環氧樹脂簡介

環氧樹脂(Epoxy Resin)乃指一個分子中含有兩個或兩個以上由兩個碳原子與一個原子氧子形成的三環之環氧乙基(oxirane)結構的樹脂，此三元環因環的變形、氧原子的鹽基性碳與氧的分極性等關係而成為極易反應的物質。環氧樹脂在適當的硬化劑存在下，可形成三次元網狀結構的熱固性塑膠。

若從化學構造的觀點來分，環氧樹脂所使用的硬化劑可分成下列數種：(I)胺類、(II)酸酐、(III)聚亞醯胺類、(IV)多硫化物樹脂、(V)三氟化硼胺複合物、(VI)合成樹脂初期縮合物，例如：酚醛樹脂、(VII)其他硬化劑等。不同種類的硬化劑和環氧樹脂的反應，會對硬化樹脂之性質產生不同的影響。

環氧樹脂在高溫硬化後通常缺乏韌性，而且會有內應力存在的現象．為改善這些缺點，已有許多有關增韌環氧樹脂之研究，例如加入柔軟劑或與其他高分子聚摻合物，但是這些方法不是效果不彰，便是造成部分原來的優良性質大幅降低。

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

1966 年 McGarry 及 Willner[5] 等人以具有反應性末端基的液態橡膠（如 CTBN）來改質環氧樹脂，利用低摻合量（~10 phr）的 CTBN 便可提升樹脂韌性數倍之多，但是以液態橡膠增韌也有它的缺點，當液態橡膠含量增多時，抗張強度、抗折強度、耐熱性均會下降．1983 年 Bucknall[6]首先以高性能的韌性熱塑性塑膠 (PES)增韌環氧樹脂．爾後，陸續有其它的研究者分別以 PEI、PSF、PEK、PPO、LCP、PES 等熱塑性高分子來增韌環氧樹脂，以達到增加環氧樹脂的破裂韌性而不降低其熱性質與機械強度的目的。這些用來改質環氧樹脂的熱塑性

高分子和環氧樹脂間均不發生化學反應·

Pearson 及 Yee[7] 也曾做過韌性的研究，當環氧樹脂當量愈高，系統基材的交聯程度愈低，發現在純樹脂系統中，韌性的大小受基材交聯程度的影響不大·但是在橡膠改質樹脂系統中，韌性會隨基材交聯度的減低而急速的增大，這是因為在橡膠改質樹脂的系統中，由於引發形變的膠粒數目眾多、形變區域很大，一旦基材交聯度減低，塑性變形變得更容易，改質樹脂的韌性會急速的上升·另外，Kinloch 研究以不同硬化溫度來改變基材交聯程度，亦發現與上述相同的結論·

一般硬化劑之官能基間的距離愈長，則交聯密度愈低·基材相的 Tg 無疑的會受到基材相交聯度的影響，但是也會受限於其他變數，例如分子鏈內部之極性、分子鏈剛硬程度之影響等，故基材相的 Tg 應是基材相的一個綜合性質·Meeks 研究結果指出，基材的 Tg 愈高，橡膠增韌樹脂的效果愈小，但此結論必須考慮到各系統膠粒相的形態，因為不同硬化劑/硬化條件會有相當大的差異·

環氧樹脂的主要用途包括塗裝材料、電氣絕緣材料、積體電路板，結構材料、土木，建築材料及接著劑等用途。隨著電子時代的來臨，環氧樹脂在積體電路版與半導體製程上有著重要的角色，所以我們可以預測合成高耐熱與高物理特性的環氧樹脂，將是研究環氧樹脂的重要課題。

1-4 矽氧烷

二甲基矽氧烷具有具四種內在特性即 : 1.甲基原子團之間低分子作用力 2.矽氧分子鏈之獨特柔軟性 3.矽氧鍵之高鍵結能 4.矽氧鍵結之部分離子性。

我們可以藉由上述 1.2.項特性，解釋聚矽氧烷的物理性質，3.4.兩項特性說明聚矽氧烷的化學特性之主要成因。首先就聚矽氧烷之極性與鍵能加以說明。依據 Pauling 的電負度原則，矽原子與氧原子的陰電性差為 1.7，則矽氧共價鍵約有 41%的離子性（極性），因此矽原攜帶較多正電荷，可以穩定接在矽原子上的甲基，而使其較不容易遭受其他官能基的攻擊。矽氧鍵能為 455KJ/mol，其值大於 C-C 鍵的 346KJ/mol，與 C-O 鍵的 258KJ/mol，由於解離矽氧鍵需要額外的能量，因此矽氧化合物較碳氫化合物高的熱穩定性;而矽氧鍵上的極性或部分離子特性，亦使得矽元素上的甲基較碳鍵上的甲基具有更高熱穩定性與抗氧化性。就物理性質而言，矽氧鍵的旋轉能量幾乎為零，此一自由旋轉的特性，則顯示在聚矽氧烷的低 Tg 上。另外一個重要的原因則是聚合物分子骨幹中元素的空間距離(Si-O 鍵 0.64nm)，元素鍵結長度越長，骨幹則越柔軟。

當材料承受一應變時，能量可藉由分子鏈的延伸、鍵的彎曲與鍵結轉動等模式而儲存，能量的消失則必須藉由鍵斷裂或者黏彈性流動等現象，所以聚合物的強度係由材料中抵抗外加負荷力的分子鏈數目所決定，因此增加分子鏈的數目可減少承受過應力分子鏈的濃度，而過應力現象可藉由應力鬆弛機構[8](如屈伏)所降低。在屈伏(yielding)過程中，材料應力從過度負荷區(裂痕尖端)傳導致鄰近區，直到屈伏值而止。基本上，提升材料對破裂行為的抵抗性即是增加材料中分子鏈塑形變形程序。但是在交聯態聚合物中，由於分子鏈運動受到限制，因而此一程序常受到限制，因此可推測環氧樹脂材料則是相當脆的。為促進材料塑形變形程序，必須增加分子鏈的運動，但是增加分子鏈的運動，常會造成彈性模數、熱扭曲溫度及硬度的降低。

環氧樹脂在高度交聯的情況下，會有易脆(brittle)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對基材原基材的機械性質之影響。而聚矽氧烷(Polysiloxane)彈性體，由於其特殊的分子結構，因而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良好的熱安定性、抗氧化性、良好的透氣性、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將很有潛力。

1-5 研究動機:

本研究以分子設計的觀點，將含矽氧烷雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 1:1 莫耳比例反應成寡聚物 1，再以此寡聚物為硬化劑改質環氧樹脂。矽氧烷由於其特殊的分子結構，再加上含有矽晶圓相同的元素，因此具有低應力、良好的熱穩定性、增韌特性與晶圓黏著效果。而聚亞醯胺具有耐熱性、抗溶劑性、抗氧化性、抗輻射性、尺寸安定性及良好的機械性質。我們將探討結合了矽氧烷、聚亞醯胺和環氧樹脂的新型素材在熱、黏著、電器及機械性質上的表現，期望能適用於電子封裝材料。

以化學結構的觀點，將含長碳鏈和含短鏈的雙馬來亞醯胺分別與 MXDA 以 1：1 莫耳比例反應成寡聚物 2 和 3，再以此寡聚物為硬化劑改質環氧樹脂。含長碳鏈的雙馬來亞醯胺相似於含矽氧烷雙馬來亞醯胺，與之比較將使加入矽氧烷鏈的功能更為清楚。本研究也合成了含短鏈的雙馬來亞醯胺作為對照組，我們將討論因增韌而降低交聯密度的長碳鏈在各種性質上的得失，以做為分子設計的參考。

本實驗也合成了含矽氧烷的環氧樹脂。含矽氧烷的環氧樹脂和商業用的環氧樹脂 DGEBA 分別與先前合成出的三種寡聚物交聯後，觀察不同聚合物的熱、黏著、電器及機械等性質。

最後我們將含矽氧烷的雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 2：1 和 3：1 莫耳比例反應成寡聚物 4 和 5，再將合成出的寡聚物加熱交聯成聚合物，並與寡聚物 1 改質環氧樹脂後的聚合物比較，觀察不同聚合物在熱、黏著、電器及機械上的表現，期望能適用於電子封裝材料。

二、實驗部分

2-1 試藥及材料:

本研究所使用的溶劑採購自 Merck 或 Tedia 公司。丙酮以 4A 分子篩為乾燥劑靜置一天。二甲基甲醯胺(N,N'-Dimethylforamide)和甲苯(Toluene)均加入氫化鈣常溫攪拌數日，減壓蒸餾出立即密封保存。其他溶劑不經處理直接取用。

實驗所使用的藥品不經純化直接使用，供應廠商分別為:

1. Maleic Anhydride.....Merck
2. 1,3-Bis(aminopropyl)-tetramethyldisiloxane.....Lancaster
3. 1,10-Diaminodecane.....TCI
4. 1,4-Diaminobutane.....TCI
4. Allyl-2,3-epoxy-propyl-ether.....Merck
5. Tetramethyldisiloxane.....Lancaster
6. Platium-cyclovinyl-methylsiloxane complex 2-3%..UCT
7. *m*-Xylenediamine(MXDA).....Aldrich
8. Sodium Acetate.....Merck
9. Acetic Anhydride.....Aldrich

2-2 儀器與設備:

1. 霍式紅外線光譜儀(FT-IR):使用 Nicolet FT-IR Spectroscopy 520，解析度為(resolution=1cm^{-1})。
2. 核磁共振光譜儀(NMR):使用 Varian Unity 300MHz NMR，以 $CDCl_3$ 為溶劑，化學位移單位為 ppm。
3. 微差少掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter,DSC): 使用 Seiko DSC 5200 型 DSC。
4. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer,TGA): 使用 Seiko TGA/DTA 200，加熱速率 10℃/min。
5. 拉伸機: 使用 Chun Yen Testing Machine，依照 ASTM D882-83 測試。

6. 介電常數測試儀(Dielectric Analyzer): 使用 DEA Du Pont 2970 型。
7. 熱機械分析儀 (TMA): 使用 TMA Du Pont 2940 型。
8. 黏度計(Viscosity meter):使用 Brookfield RTV，以七號轉子測試。

2-3 單體的合成:

2-3-1 合成 1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane(1)

將 maleic anhydride(4.116g，0.042mol)溶於 DMF(10ml)中，在氮氣、冰浴下緩慢滴入 1,3-Bis(aminopropyl)-tetramethyl disiloxane (5g，0.02mol)。在室溫下反應 5 小時後加入 Sodium acetate(0.43g)和 Acetic anhydride(4.16ml)，反應溫度 80 度，反應 1 小時後將反應溶液倒入氯仿中並用水萃取數次。濃縮後，以矽膠作為管柱色層分析分離(沖提溶劑為 EA/Haxane = 1/8 v/v)得到一白色固體(產率 51%，熔點 69 度)。^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 光譜附於圖 1 至 2，並歸納於表 1。

2-3-2 合成 1,10-Bismaleimidodecane(2) 及 1,4-Bismaleimidobutane (3)

上述合成方法類似，取 maleic anhydride(2.984g，0.0304mol)溶於 DMF (30ml)，在氮氣、冰浴下緩慢滴入 1,10-Diaminodecane (2.498g，0.0145mol) 或 1,4-Diaminobutane(1.278g，0.0145mol)。在室溫下反應 5 小時後，加入 Sodium acetate 0.29g 和 Acetic anhydride 3.01ml，反應溫度 80 度，反應 1 小時後將反應溶液倒入氯仿中過濾並用水萃取濾液數次。濃縮後，用甲醇和水做再沉澱，得白色固體(2 及 3 的產率分別為 51%及 55%)。化合物 2、3 的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 光譜附於圖 3 至 6，並歸納如表 1 所示。

2-3-3 合成 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane(4)

取 Allyl-2,3-epoaypropylether(7.3056g，0.064mol)溶於 toluene(20ml)，在氮氣下以 Dean -starck 裝置加熱回流除水 24 小時。將溫度降至 80 度，緩慢滴入催化劑 Platium-cyclovinyl-methylsiloxane complex 和 Tetramethyldisiloxane(5.656ml，0.032mol)，反應 2 小時後濃縮，以矽膠作為管柱色層分析分離(沖提溶劑 EA/Haxane = 1:10 v/v)得到無色透明的液體(產率 75%)。^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 IR 光譜附於圖 7 至 9，並歸納於表 1。

表 1 ： 合成單體之 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 光譜資料

Monomer	^{1}H-NMR spectra	^{13}C-NMR spectra
1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxane ($CDCl_3$、ppm)	H_1=0.011(s,12H)，$H_2$0.438(t,4H)，H_3= 1.546 (m,4H)，H_4=3.466(t,4H)，H_5=6.661(s,4H)	C_1=0.215，C_2=15.307，C_3=22.547，C_4= 40.713，C_5=170.887，C_6=134.002
1,10-Bismaleimidodecane ($CDCl_3$、TMS、ppm)	H_1, H_2, H_3 =1.262(m,12H)，H_4=1.569 (m,4H)，H_5=3.502(t,4H)，H_6=6.081(s,4H)	C_1=29.000，C_2=29.292，C_3=26.655，C_4 = 28.476，C_5=37.886，C_6=170.858 C_7=134.002
1,4-Bismaleimidobutane ($CDCl_3$、TMS、ppm)	H_1=1.585(m,4H)，H_2=3.521(m,4H)，H_3=6.689(s,4H)	C_1=25.766，C_2=37.144，C_3=170.727，C_4=133.886
1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane ($CDCl_3$、ppm)	H_1=0.032(s,12H)，H_2 =0.466(t,4H)，H_3= 1.565 (m,4H)，H_4 =3.660(m,4H)，H_5=3.699 (d,2H)，3.660(m,2H)，H_6=3.130(m,2H)，H_7=2.582 (m,2H)、2.765(m,2H)	C_1=0.230，C_2=14.200，C_3=23.450，C_4=71.406，C_5=74.305，C_6=50.837，C_7=44.325

2-4 寡聚物的合成:

2-4-1 合成不同雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 1:1 莫耳比例形成的寡聚物

Oligomer 1.....(1,3-Bismaleimidobispropyl-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane/MXDA=1/1)

Oligomer 2.....(1,10-Bismaleimidodecane/ MXDA=1/1)

Oligomer 3.....(1,4-Bismaleimidobutane/ MXDA=1/1)

上述合成方法類似，以 Oligomer 2 為例，取化合物 2 (2g，0.00601mol)溶於丙酮(5ml)與氯仿(10ml)中，將 MXDA (0.794ml，0.00601mol)緩慢滴入反應瓶，反應溫度 50 度，反應 2 小時後抽氣過濾、濃縮，再用 ether 做再沉澱，過濾後得到淡紅色固體。^{1}H-NMR 和 IR 光譜附於圖 10 至 15。

2-4-2 合成 1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 與 MXDA 分別以 2:1 和 3:1 莫耳比例形成的寡聚物

Oligomer 4.....(1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-Tetramethyl-disiloxane/ MXDA=2/1)

Oligomer 5.....(1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-Tetramethyl-disiloxane/ MXDA=3/1)

上述合成方法類似，以 Oligomer 4 為例，取化合物 1 (2g，0.00489mol)溶於 Acetone(15ml)中，將 MXDA (0.3229ml，0.00244mol)緩慢滴入反應瓶中，反應溫度 50 度反應 1 小時後抽氣過濾、濃縮，再用甲醇做再沉澱，過濾後得到白色固體,IR 光譜附於圖 16 至 17。

2-5 寡聚物的滴定:

步驟一

先將實驗所需的水煮沸數分鐘。再把已知濃度的 Potassium Biphthalate(KHP)與數滴酚太放入錐形瓶中，混合後再將 KOH 溶液慢慢滴入錐形瓶中並充分搖晃，直到溶液顏色由無色透明變成粉紅色，

此時為滴定終點。紀錄下所使用的 KOH 量即可換算出 KOH 的實際濃度。

步驟二

將 HCl 溶液倒入錐形瓶中，並加入幾滴酚太，再用已知濃度的 KOH 滴定 HCl。記錄下滴定終點時所使用的 KOH 量即可換算出 HCl 的實際濃度。

步驟三

將 phenol 35g、methanol 19ml 和少許的指示劑 Thymol Blue 倒入錐形瓶中，再用已知濃度的 HCl 滴入錐形瓶，當顏色由藍綠色變成黃色時即達滴定終點。記錄下滴定終點時所使用的 HCl 量即可換算出每克含有多少莫耳的 NH。

表 2:寡聚物 1、2 和 3 的滴定結果

	mol NH/g
Oligomer 1	0.00212
Oligomer 2	0.00222
Oligomer 3	0.00234

2-6 交聯樣品的製作

2-6-1 聚合 Polymer 1 (Oligomer 1 與 DGEBA 交聯)

Polymer 2 (Oligomer 2 與 DGEBA 交聯)

Polymer 3 (Oligomer 3 與 DGEBA 交聯)

上述交聯方法類似，以聚合物 1 為例，Oligomer 1 與等當量的 DGEBA 溶於 DMF 中，混和均勻後倒入鐵氟龍材質的容器，放進 160℃ 烘箱中，反應 12 小時熟化，同時 DMF 揮發得乾燥產物。

2-6-2 聚合

Polymer 4 (Oligomer 1 與 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 交聯)

Polymer 5 (Oligomer 2 與 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 交聯)

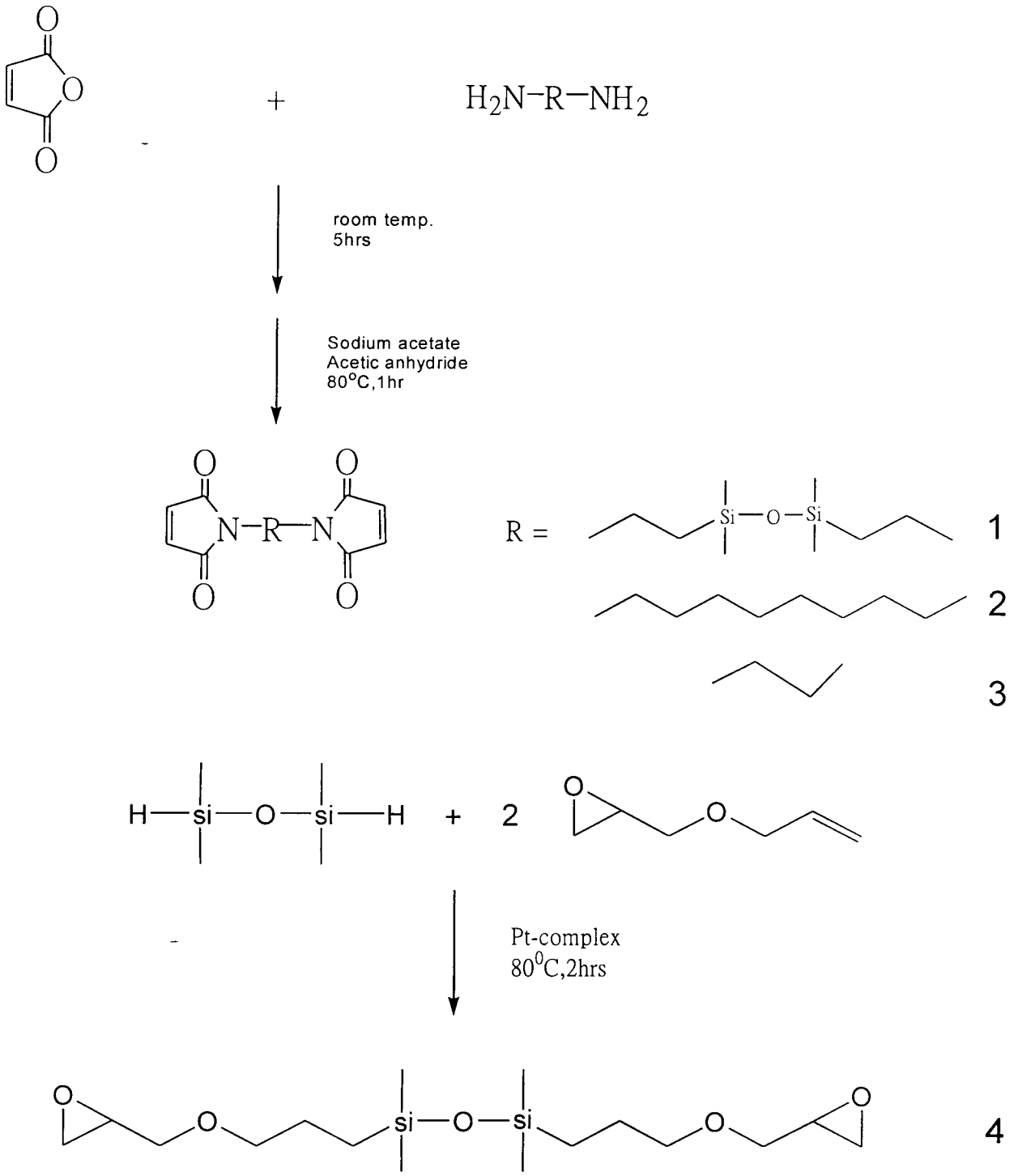
Polymer 6 (Oligomer 3 與 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 交聯)

上述交聯方法類似，以聚合物 4 為例，Oligomer 1 與等當量的 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 溶於 DMF 中，混和均勻後倒入鐵氟龍材質的容器，放進 160℃ 烘箱中，反應 12 小時熟化，同時 DMF 揮發得乾燥產物。

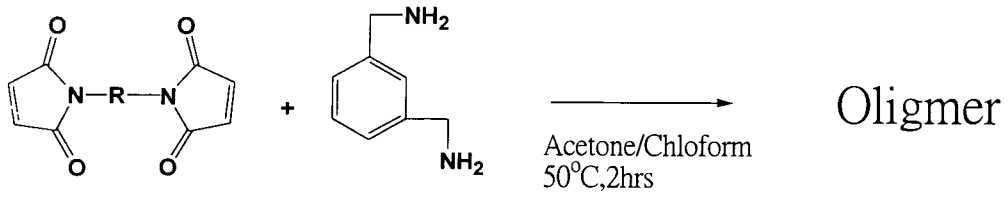
2-6-3 聚合 Polymer 7 (Oligomer 4 加熱自聚合)

Polymer 8 (Oligomer 5 加熱自聚合)

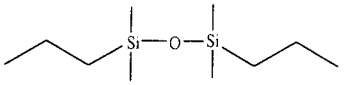
上述交聯方法類似以聚合物 7 為例，將 Oligomer 4 溶於 DMF 中，倒入鐵氟龍材質的容器，放進 130℃ 烘箱中，反應 12 小時熟化，同時 DMF 揮發得乾燥產物。



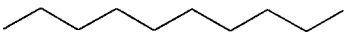
流程 1 ：單體 1-4 之合成流程



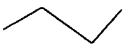
BMI： MXDA＝1： 1

R = 

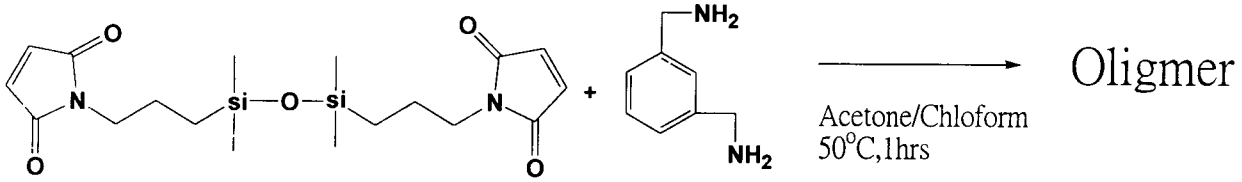
Oligomer 1



Oligomer 2

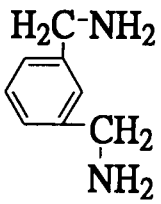


Oligomer 3



BMI : MXDA ＝ 2 : 1 Oligomer 4

3 : 1 Oligomer 5



MXDA

流程 2 ： 寡聚物 1-5 之合成流程

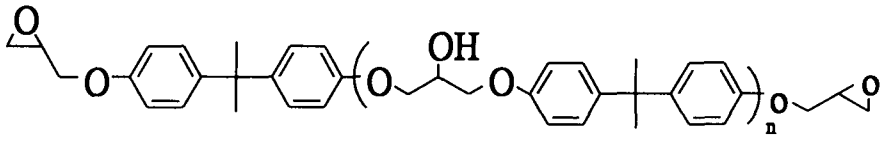
(一)

Oligomer 1 ⟶ cured DGEBA

Oligomer 2

Oligomer 3 ⟶ cured Si-epoxy

	curing agents		
	Oligomer 1	Oligomer 2	Oligomer 3
DGEBA	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3
Si-epoxy	Polymer 4	Polymer 5	Polymer 6



DGEBA

(二)

Oligomer 4
Oligomer 5 —heat / 16hrs⟶ crosslinked Polymers 7 & 8

流程 3 ： 聚合物 1-8 之合成流程

三、結果與討論

3-1 寡聚物動態交聯分析

3-1-1 動態 DSC 分析

將反應樣品做動態 DSC 測試，觀察各交聯反應的放熱溫度曲線，並歸納於表 3。

由圖 18 可以看出寡聚物 1 與環氧樹脂反應時的主要放熱區間為 150-220°C，判斷為反應熱，因此取 160°C 為寡聚物 1 與環氧樹脂的硬化條件溫度。由圖 19 和 20 可以看出寡聚物 2 和 3 與環氧樹脂反應時的主要放熱區間為 130-190°C，因此以 160°C 為寡聚物 2 和 3 與環氧樹脂的硬化條件溫度。

由圖 21 可以看出寡聚物 4 和 5 的主要放熱區間為 115-150°C，判斷為反應熱，因此分別取 130°C、140°C 為硬化條件溫度。

整體而言，以寡聚物硬化含矽氧烷環氧樹脂的最大放熱溫度比寡聚物硬化 DGEBA 時的最大放熱溫度高了 20°C，而含矽氧烷寡聚物硬化環氧樹脂的最大放熱溫度比含矽氧烷寡聚物自行加熱聚合時的最大放熱溫度高了 40°C。

表 3: 寡聚物與環氧樹脂最大放熱溫度

	最大放熱溫度 (°C)
Polymer 1	180.2
Polymer 2	154.1
Polymer 3	160.5
Polymer 4	203.2
Polymer 5	163.0
Polymer 6	187.8
Polymer 7	128.7
Polymer 8	142.6

3-1-2 動態交聯紅外線光譜

圖 22 至 24 為寡聚物 1、2 和 3 分別與 DGEBA 在不同時間下反應的 FT-IR 圖，並以苯環上的υ_{C-C} =1608cm^{-1} 為內標準，得到寡聚物 1、2 和 3 分別與 DGEBA 交聯在不同時間反應的相減圖，分別為圖 25、26 和 27。由相減圖顯示寡聚物與環氧樹脂進行交聯反應時，環氧基的吸收峰 917cm^{-1} 有隨時間而消失，並在 3400cm^{-1} 左右生成 OH 基，表示有交聯反應進行。

同樣以寡聚物 1、2 和 3 分別與含矽氧烷環氧樹脂反應。於不同時間下反應的 FTIR 圖譜為圖 28、29 和 30，以υ_{C-Si}=1251-cm^{-1} 為內標準，得到圖 31 至 33 的相減圖，發現環氧基的吸收峰 906cm^{-1} 有隨時間而下降，並且在 3400cm^{-1} 左右生產 OH，表示有交聯反應發生。

至於寡聚物 3 和 5 自行加熱反應方面，以υ_{C-Si}=1251-cm^{-1} 為內標準，得到的 FTIR 相減圖 34 和 35 中，發現了 C=C 的吸收峰 1611cm^{-1} 隨時間而消失，表示有交聯反應進行。這個結果與 C. D. Giulio[14] 等人在 1984 年提出的結果吻合，也就是雙馬來亞醯胺與 MXDA 反應時，當雙馬來亞醯胺的反應莫耳比過量時，產物兩端高比例的反應性 C=C 雙鍵會進行自聚合反應。

3-1-3 交聯反應的黏度變化

分別將寡聚物 1、2 和 3 直接與等當量的環氧樹脂均勻混合，以各寡聚物交聯最大放熱溫度為硬化條件，利用黏度計的 7 號轉子觀察其黏度變化情形，並將結果整理於圖 36。我們可以觀察到寡聚物與 DGEBA 交聯反應在 6-8 分鐘後的黏度急速趨近於無限大，顯示交聯反應已達到膠化程度而呈網狀結構的聚分子；而寡聚物與含矽氧烷的環氧樹脂交聯反應的黏度陡升則在 12-18 分鐘。

就分子結構而言，不同寡聚物 1、2 和 3 與 DGEBA 交聯黏度變化的時間為：長碳鏈<短碳鏈<含矽氧烷長鏈，但是寡聚物與含矽氧烷環氧樹脂可能因為相容性的問題，使交聯黏度變化時間為：含矽氧烷長鏈<長碳鏈。

3-2 樣品化學與物理性質測試

3-2-1 溶解度測試

分別將合成好的不同寡聚物及交聯後的樣品磨碎後，放入不同的溶劑中，三天後觀察其溶解情形。

寡聚物溶解度的測試結果列於表 4 和表 5，顯示不同的雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 1：1 莫耳比例反應時所生成的寡聚物 1、2 和 3 可溶於數種溶劑，甚至可溶於環氧樹脂中；而與 MXDA 以 2：1 或 3：1 莫耳比例反應時所生成的寡聚物 4 和 5 幾乎不溶於各種溶劑。

寡聚物交聯後的溶解度測試結果列於表 6，發現寡聚物交聯後的產物幾乎不溶於各種溶劑，顯示交聯反應已達到膠化程度而呈網狀結構，以致溶劑無法將其溶解。

表 4 ： 寡聚物溶解度測試結果

Solvent	Oligmer1	Oligmer2	Oligmer3	Oligmer4	Oligmer5
DMF	S [a]	S	S	I	I
DMSO	S	S	S	I	I
DMAc	S	S	S	I	I
THF	S	S	S	I	I
Chloroform	S	S	S	I	I
Toluene	S	I	I	I	I
Methanol	I [b]	I	I	I	I
n-Hexane	I	I	I	I	I
Acetone	S	S	S	I	I

[a] : Soluble

[b] : Insoluble

表 5: 寡聚物與環氧樹脂的溶解度測試結果

	Oligmer 1	Oligmer 2	Oligmer 3
DGEBA	+	+	+
Si-Epoxy	++	+	-

++, soluble at room temperature ; +, soluble on heating ; -, insoluble

表 6: 交聯產物溶解度測試結

	DMF	DMSO	DMAc	THF	$CHCl_3$	Toluene	Methanol	n-Hexane
Polymer 1	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 2	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 3	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 4	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 5	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 6	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 7	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer 8	-	-	-	-	-	-	-	-

++, soluble at room temperature ; +, soluble on heating ; +-, partial soluble ; -, insoluble

3-2-2 凝膠分率的測試

取石綿套筒以丙酮浸泡一天，並在真空烘箱中烘至恆重並秤重之。將交聯後的樣品製成粉末，置於套筒中並稱重，置於 SOXHLET 萃取器中，以丙酮連續萃取三天，取出套筒在真空烘箱中烘乾並稱重以計算凝膠量。

各交聯產物的凝膠分率結果列於表 7，發現萃取後有部份未反應的小分子被洗掉。寡聚物與含矽的環氧樹脂交聯後產物的凝膠分率在 82-90%，與 DGEBA 交聯交聯後產物的凝膠分率在 95-97%，而寡聚物 4 和 5 加熱自行聚合後產物的凝膠分率為 99.2%。

表 7:交聯產物的凝膠分率

	凝膠分率(%)
Polymer 1	97.08
Polymer 2	97.65
Polymer 3	95.80
Polymer 4	90.48
Polymer 5	87.84
Polymer 6	82.18
Polymer 7	99.20
Polymer 8	99.20

3-2-3 黏著性質

本實驗以 ASTM D1002-72 方法測試。以銅片為黏著基材，分別將交聯前的樣品溶於 DMF 中，塗佈於兩銅片中，兩銅片重疊區約 $3cm^2$，以夾子夾住後放入烘箱熟化，再以拉伸機測試。所測得的黏著強度為剪切強度(Lap shear strength)，圖 37-39 為室溫下黏著強度的測試結果，並歸納於表 8。

測試結果顯示寡聚物 5 加熱聚合的黏著強度大於寡聚物 4 加熱聚合的黏著強度，寡聚物與環氧樹脂對銅片的黏著強度大於寡聚物加熱聚合的黏著強度。而寡聚物與含矽氧烷環氧樹脂交聯後的黏著強度大於與 DGEBA 交聯後的黏著強度。就結構和言，長碳鏈大於含矽氧的長鏈大於短碳鏈。

整體而言，寡聚物熟化環氧樹酯對銅片的黏著強度為 862-1734psi，已達一般商用黏著劑標準(1000psi)，但是低於環氧樹脂黏著劑(1500-5000psi 於室溫)和[15]聚亞醯胺黏著劑(1250-5250psi)

表 8: 寡聚物交聯後的黏著性測試結果

	Adhesion(psi)
Polymer 1	1094.13
Polymer 2	1178.70
Polymer 3	1052.58
Polymer 4	1525.94
Polymer 5	1734.31
Polymer 6	862.11
Polymer 7	417.41
Polymer 8	768.30

3-2-4 熱性質分析微分掃描卡計(DSC)

分別秤取交聯後的樣品 5-10mg，在氮氣環境下以每分鐘上升 10 ℃的加熱速率測量，測量範圍由 30℃-350℃，並歸納於表 9。

由圖 40 和 41 顯示寡聚物與環氧樹脂交聯產物的玻璃轉移溫度小於寡聚物加熱自聚合產物的璃轉移溫度，而寡聚物 5 加熱聚合產物的玻璃轉移溫度大於寡聚物 4 加熱自聚合產物的玻璃轉移溫度。

由表 9 也可看出寡聚物與 DGEBA 交聯產物的璃轉移溫度大於與含矽氧的環氧樹脂交聯後產物的璃轉移溫度近 20 ℃。這一系列聚合物如預期的，柔軟的鏈降低了產物的璃轉移溫度，所以往後的設計應增加些剛硬結構補強。

表 9: 交聯產物的 DSC 分析結果

	玻璃轉移溫度(℃)
Polymer 1	73.9
Polymer 2	76.7
Polymer 3	77.2
Polymer 4	47.2
Polymer 5	49.0
Polymer 6	58.7
Polymer 7	75.3
Polymer 8	76.4

熱重分析(TGA)

分別秤取交聯後的樣品 5-10mg，在通氮氣環境下以每分鐘上升 10 ℃的加熱速率測量，測量範圍由 30℃-750℃。

表 10 顯示了寡聚物與環氧樹脂交聯產物的 5%重量損失溫度在 285-336 ℃，而寡聚物 4 和 5 加熱聚合產物的 5%重量損失溫度在 370-380 ℃。

由表 10 也可看出寡聚物與 DGEBA 交聯後的熱穩定性大於與含矽氧烷的環氧樹脂交聯後的熱穩定性，寡聚物 4 加熱自聚合的 5%重量損失溫度大於寡聚物 5 加熱聚合的 5%重量損失溫度。就分子結構和言，含矽氧的長鏈大於短碳鏈大於長碳鏈，顯示了矽氧烷的加入提昇了熱穩定性。

表 10: 交聯產物的 TGA 分析結果

	5%重量損失溫度(℃)	10%重量損失溫度(℃)	700℃ 重量殘餘分率(%)
Polymer 1	336.2	367.4	23.99
Polymer 2	330.6	258.9	16.44
Polymer 3	285.4	346.1	32.4
Polymer 4	311.9	347.2	24.75
Polymer 5	287.0	323.2	12.97
Polymer 6	296.2	341.7	31.36
Polymer 7	374.0	400.4	31.36
Polymer 8	382.4	404.2	23.36

3-2-5 介電常數的測試

分別將交聯所製成的薄膜，夾於平行電極板中，在室溫氮氣下使用 DEA Du Pont 2970 型，以 1Hz-10000Hz 測定介電常數。

由表 11 顯示寡聚物與含矽氧烷環氧樹脂交聯後的介電常數大於與 DGEBA 交聯後的介電常數，寡聚物 4 加熱交聯後的介電常數大於寡聚物 5 加熱交聯後的介電常數。就分子結構和言，長碳鏈的介電常

數小於含矽氧的長鏈小於短碳鏈。

這次所合成聚合物的介電常數在 2.0~3.0 之間，與一般環氧樹脂與硬化劑交聯產物[16]的介電常數(2.8-4.6)和聚亞醯胺[17](3.4 左右)比較，已成功降低了介電常數。

表 11: 交聯產物的介電常數

	1Hz	10Hz	100Hz	1000Hz	10000Hz
Polymer 1	2.55	2.52	2.49	2.46	2.19
Polymer 2	2.06	2.05	2.04	2.04	1.99
Polymer 3	2.79	2.73	2.69	2.65	2.59
Polymer 4	2.77	2.66	2.57	2.52	2.40
Polymer 5	2.39	2.32	2.26	2.21	2.14
Polymer 6	3.12	2.93	2.80	2.71	2.70
Polymer 7	2.24	2.23	2.22	2.21	2.14
Polymer 8	2.44	2.43	2.42	2.40	2.37

3-2-6 熱膨脹係數之測試

分別將交聯所製成的薄膜，長度為 25mm, 寬為 4.8mm，以 TMA 升溫速率為 10℃/min，升溫範圍 30-200℃，並將測得結果附於圖 42-44。

由表 11 顯示寡聚物 4 加熱聚合後產物的熱膨脹係數大於寡聚物 5。寡聚物與含矽氧烷環氧樹脂交聯後的熱膨脹係數，短碳鏈小於長碳鏈的小於含矽氧烷的長鏈;而寡聚物與 DGEBA 交聯後的熱膨脹係數，短碳鏈小於長碳鏈的相似於含矽氧的長鏈。

整體來說所聚合產物在玻璃轉移溫度前的熱膨脹係數在 45~95 μm/m°C 之間，與一般的環氧樹脂(DGEBA[18][19]等約在 50-70 μm/m°C)和以 polysiloxanes 改質環氧樹脂[21](約在 60-100)相當，但是稍高於低熱膨脹係數的聚亞醯胺[17][20](2.6-50 μm/m°C)。

表 11 ： 交聯產物的熱膨脹係數

	α (μm/m℃)
Polymer 1	74.4
Polymer 2	76.0
Polymer 3	43.4
Polymer 4	90.8
Polymer 5	69.6
Polymer 6	41.1
Polymer 7	94.4
Polymer 8	90.1

3-2-7 薄膜機械強度測試

依據 ASTM D882-83 中方法 A 的規定，待測薄膜的長度至少大於兩夾具達到分離的間距 50mm，寬度至少 5.0mm，夾具拉扯的速率為 25mm/min，室溫環境下並將結果附於圖 45-48。

由表 13 顯示寡聚物與含矽氧烷環氧樹脂交聯後的模數(modulus)小於與 DGEBA 交聯後的模數，寡聚物 4 加熱交聯後的模數大於寡聚物 5 加熱交聯後的模數。

整體來說所聚合產物的繞曲模數(modulus)為 158-1368 MPa，如預期的比一般 DGEBA[17][22] 的繞曲模數(2500-4000 MPa)和聚亞醯胺(15)(23)的繞曲模數(2300-7400MPa)低了許多。至於破壞點的應力強度，寡聚物與含矽氧烷環氧樹脂交聯後的應力強度在 8-35，寡聚物與 DGEBA 交聯後的強度在 45-65，與一般聚亞醯胺(100-140 MPa)和環氧樹脂(70 MPa)[24]相比稍嫌不足。

表 13 ： 交聯產物的薄膜抗張強度

	Max. Stress (Mpa)	Max. Strain (%)	Modulus (Mpa)
Polymer 1	44.39	5.38	937.86
Polymer 2	50.96	5.80	650.60
Polymer 3	65.17	4.97	1368.08
Polymer 4	13.72	3.85	323.40
Polymer 5	7.84	10.16	158.27
Polymer 6	34.59	4.49	638.96
Polymer 7	23.13	2.40	1084.86
Polymer 8	33.32	4.98	632.10

四、結論

1. 本研究發現將含矽氧烷、長碳鏈和短碳鏈的雙馬來亞醯胺與MXDA等莫耳比例反應時，所生成的寡聚物可以作為環氧樹脂的硬化劑。並歸納出導入一柔軟長鏈可以增加黏著強度和降低介電常數，但是相對的也降低了機械強度、玻璃轉移溫度和提高了熱膨脹係數。

2. 以寡聚物分別硬化含矽氧烷環氧樹脂和 DGEBA 得到六種交聯產物。交聯產物經測試比較後發現，以寡聚物硬化含矽氧烷環氧樹脂在黏著強度和繞曲模數(modulus)上優於寡聚物硬化 DGEBA，而寡聚物硬化 DGEBA 在玻璃轉移溫度、耐熱性、介電和機械強度上優於寡聚物硬化含矽氧烷環氧樹脂。

3. 本研究發現雙馬來亞醯胺與 MXDA 以 2:1 和 3:1 莫耳比例反應時所生成的寡聚物，可以加熱聚合。自聚合產物在玻璃轉移溫度、耐熱性質和介電性質上優於寡聚物與環氧樹脂交聯後產物，而寡聚物與環氧樹脂交聯後產物僅在黏著強度上優於寡聚物加熱自聚合產物。

4. 本實驗的交聯產物性質，熱膨脹係數為 45-95 μm/m°c 與一般環氧樹脂相當，對銅片的黏著強度為 862-1734 psi 已達商業標準，介電常數為 2.0-3.1 與一般環氧樹脂相比已有明顯降低，5% 重量損失溫度可達到 374-382°C，僅在玻璃轉移溫度與機械強度上還有待改進。

五、參考文獻

1.'Polymer Materials for Electronic Application', ACS Symposium seriers ,184 , pp. 124 (1982)。

2. T. P. Critchley,G. J. Knight and W. W. Wright, Heat Resistant Polymer, Plenum Press, New York (1983)。

3. C. Arnold, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 14, 265 (1979)。

4. S. Nishizaki and A. Fukami, Kagayo Kagaku Zasski, 66(3), 382(1963)。

5. R. S. Drake and F. J. Mc Garry, Rubber World, Oct, 159(1968)。

6. C. O. Bucknall, I. K. Partridge, 'Phase Separation in Crosslinked Resins Containing Polymeric Modifies', polym.,24, 639(1983)。

7. R. A. Pearson and A. F. Yee, 'Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxys Part3 The Effect of Cross-link Density', J. Mater. Sci., 24, 2571(1989)。

8. Turner, S., Mechanical testing of Plastics, Longman, London, 1983。

9. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, 'Siloxane Modified Epoxy Resins', Advances in Polymer Science, Epoxy Resins and Composites 1, NO. 72, 80(1985)。

10. J. L. Hedrick, B. Haidae, 'Synthesis and Properties of Segmented and Black Poly(Hydroxy-Eppoxy Resins and Composites 1, NO. 72, 80(1985)。

11. Jiangdong Tong, Caiyuan Pan, 'Flexibility Improvement of Epoxy Resins by using Polysiloxanes and Their Derivatives, 'J. Appl. Polum. Sci., 52, 1373(1994)eir Derivatives, 'J.Appl. Polym. Sci., 52, 1373(1994)。

12. Shyue-Tzoo Lin, Steve k. Huang, 'Thermal Degradation Study of siloxane-DGEBA Epoxy copolymers', Eur. Polym. J., 33, 365(1997)。

13. Emel Yilgor and Iskender Yilgor, '1, 3-bis(aminopropyltetramethyldisiloxane Modified Epoxy Resins;curing and Characterization' Polym., 39, 1691(1998) ◦

14. C. D. Giulio, M. Gautier, and B. Jassses, J. Appl. Polym. Sci., 29, pp. 1771-1779(1984) ◦

15. D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother, Polyimides, Black &Son Ltd., New York, pp. 158~-86(1990) ◦

16. R.S.Bauer, "Application of Epoxy Resins in Electronic" in C.P. Wong edited, " polymers for Electronic and Photonic Application", Academic Press. San Diego, 1993, pp. 287-330 ◦

17. C. P. Wang, Polymers for Electronic and Photonic Applications, Academic Press, Inc., New York, pp. 221-331(1993) ◦

18. W-F. A. Su, J. Ploym. Sci., Part A, 31, 3251(1993) ◦

19. P. A. Madsen and R. T. Foister, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1931(1989) ◦

20. Y. Echigo, Y. Iwaya, I. Tomioka and H. Yamada, Marcromolecullues, 28, 4861(1995) ◦

21. S. S. Lee and S. C. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 69, 1291(1998) ◦

22. T. P. Skourlis and R. L. Mccullough, J. Appl. Polym. Sci., 62, 481(1996) ◦

23. S. Trofimerko and B.C. Auman, Macromolecules, 27, 1136(1994) ◦

24. C. P. Wong, "Polymers for Electronic and Photonic Applications ", Academic Press, San Diego, 1993, pp. 167-214 ◦

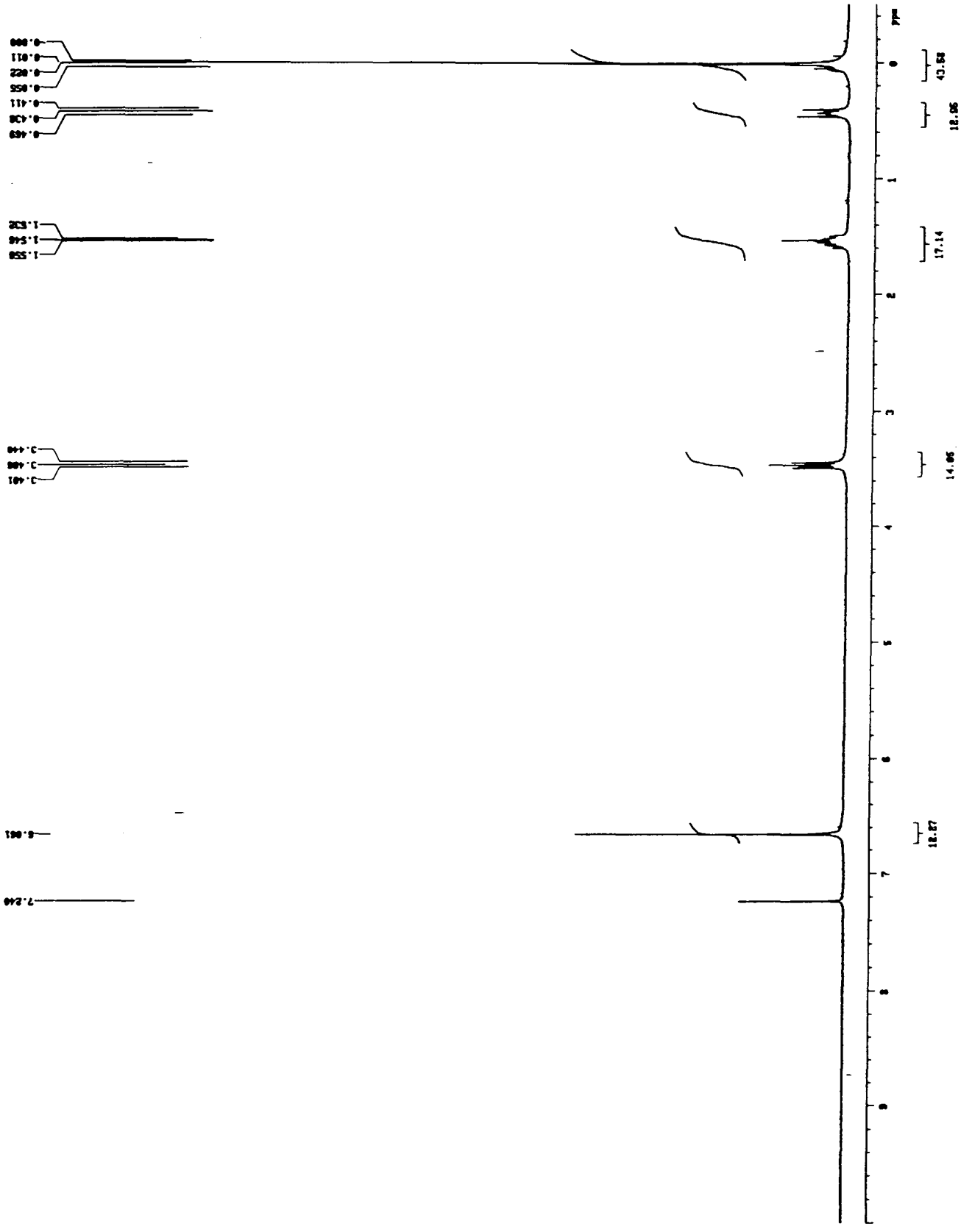


圖 1. 1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxane 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)

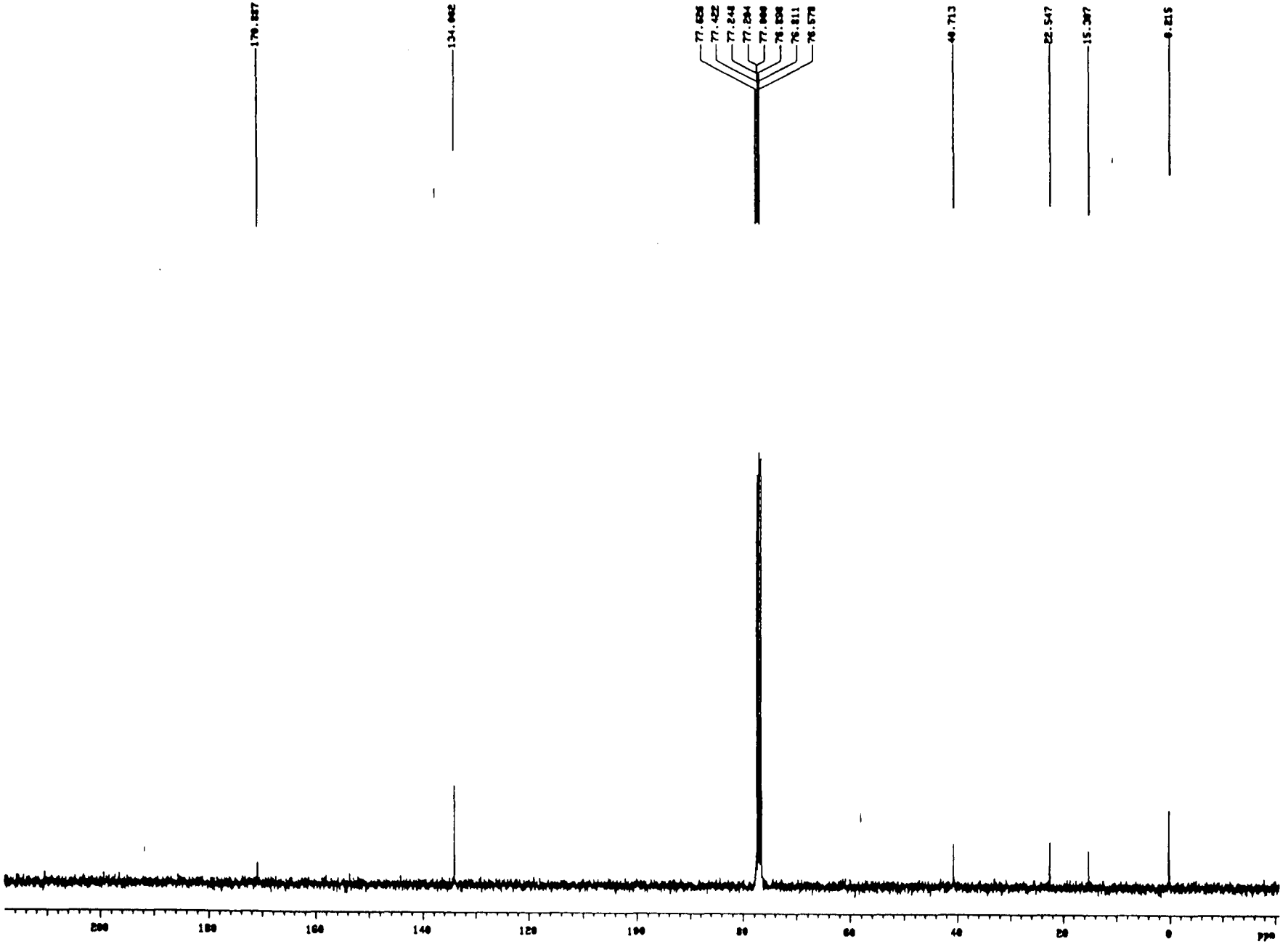


圖 2. 1,3-Bismaleimido-bispropyl-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)

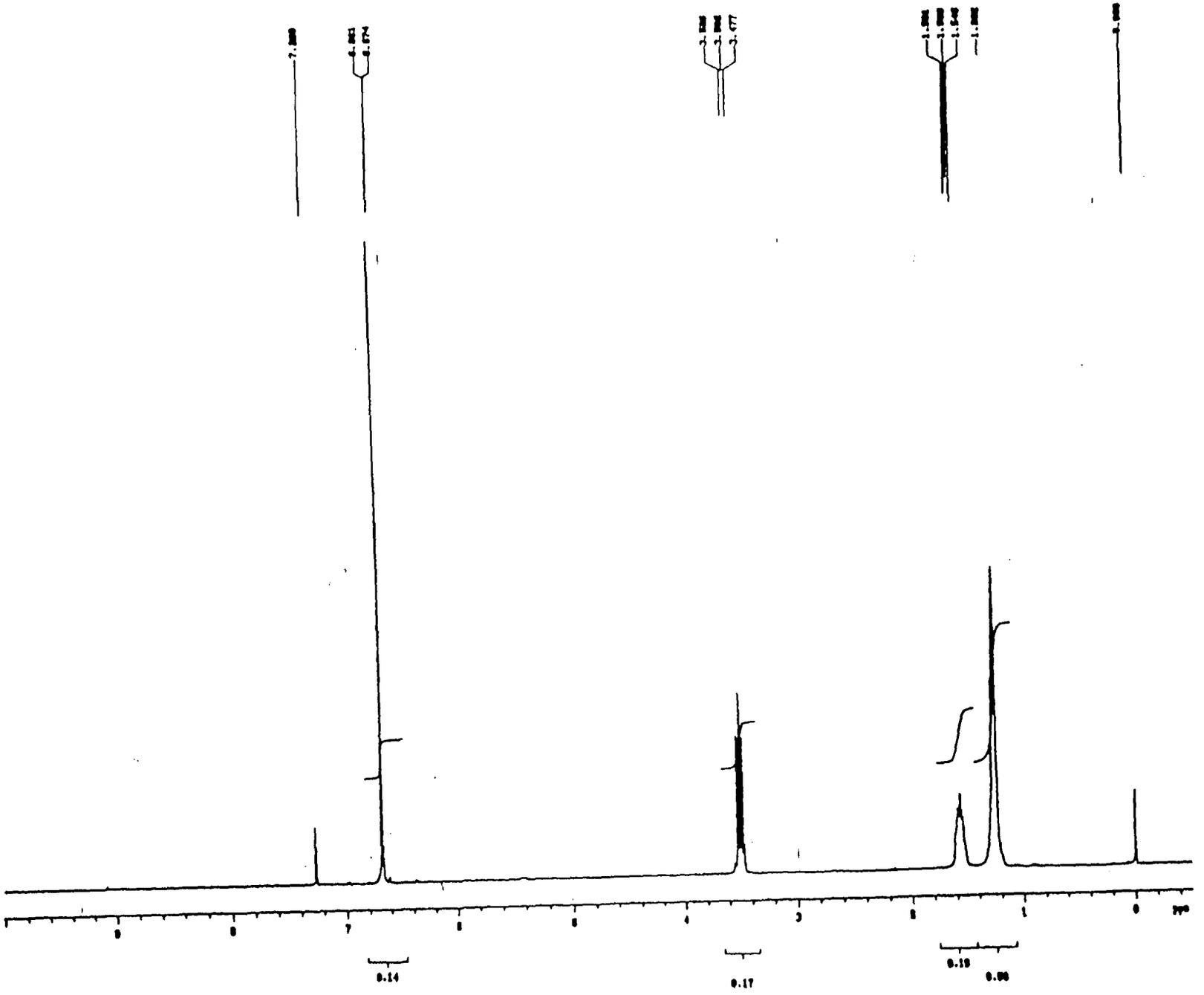


圖 3. 1.10-Bismaleimidodecane 之 ^1H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)

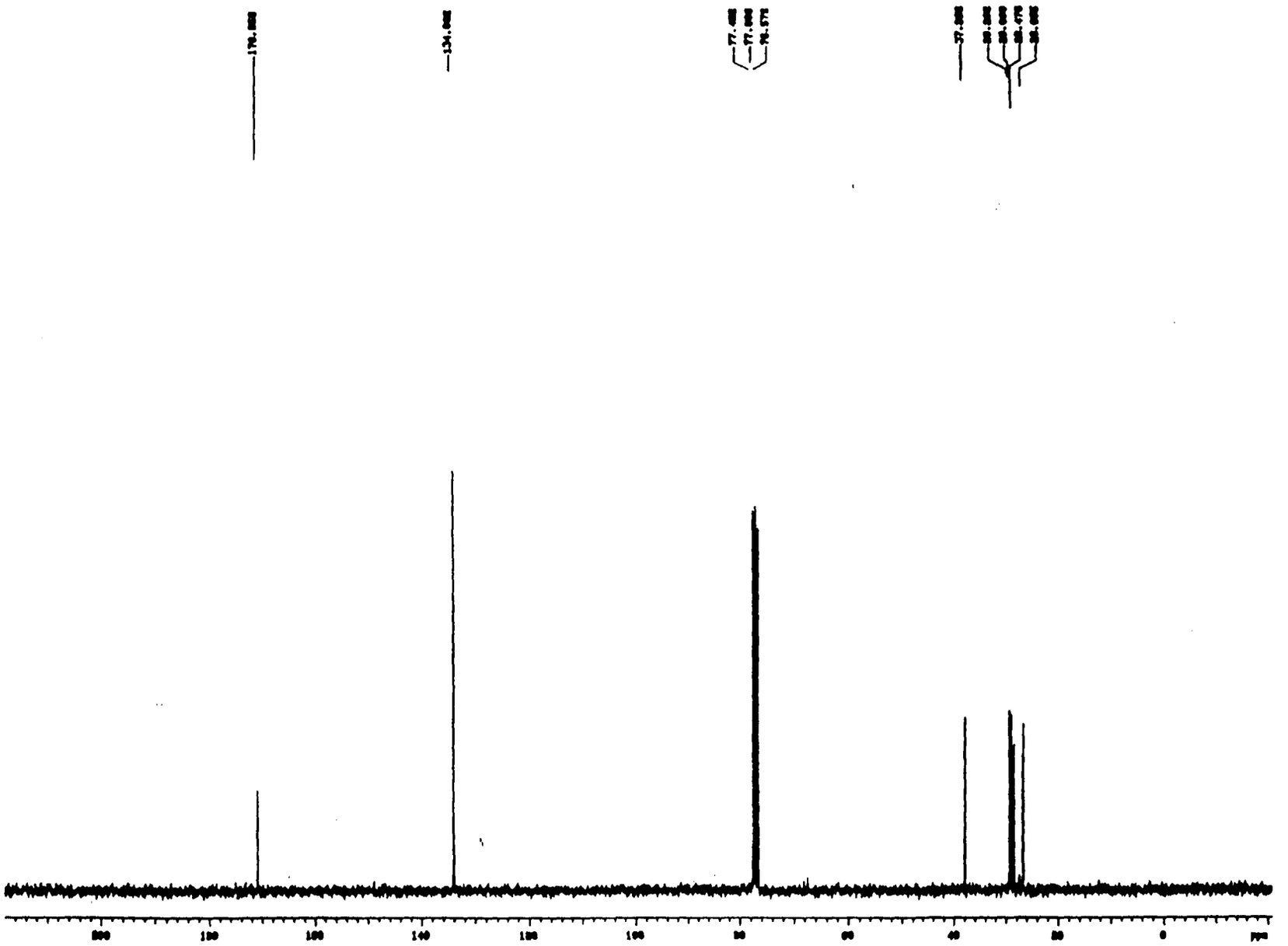


圖 4. 1.10-Bismaleimidodecane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)

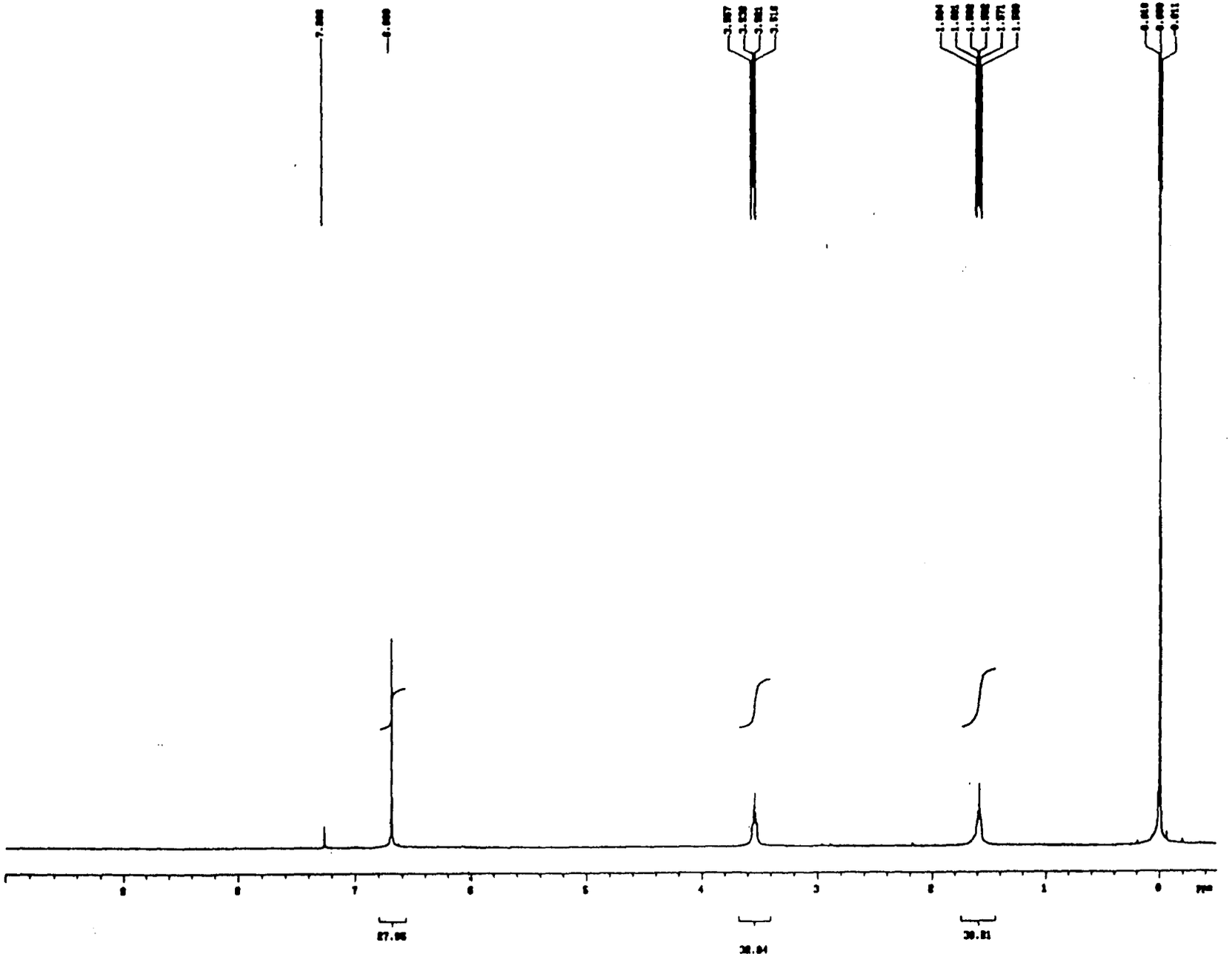


圖 5. 1.4-Bismaleimidobutane 之 ^1H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)

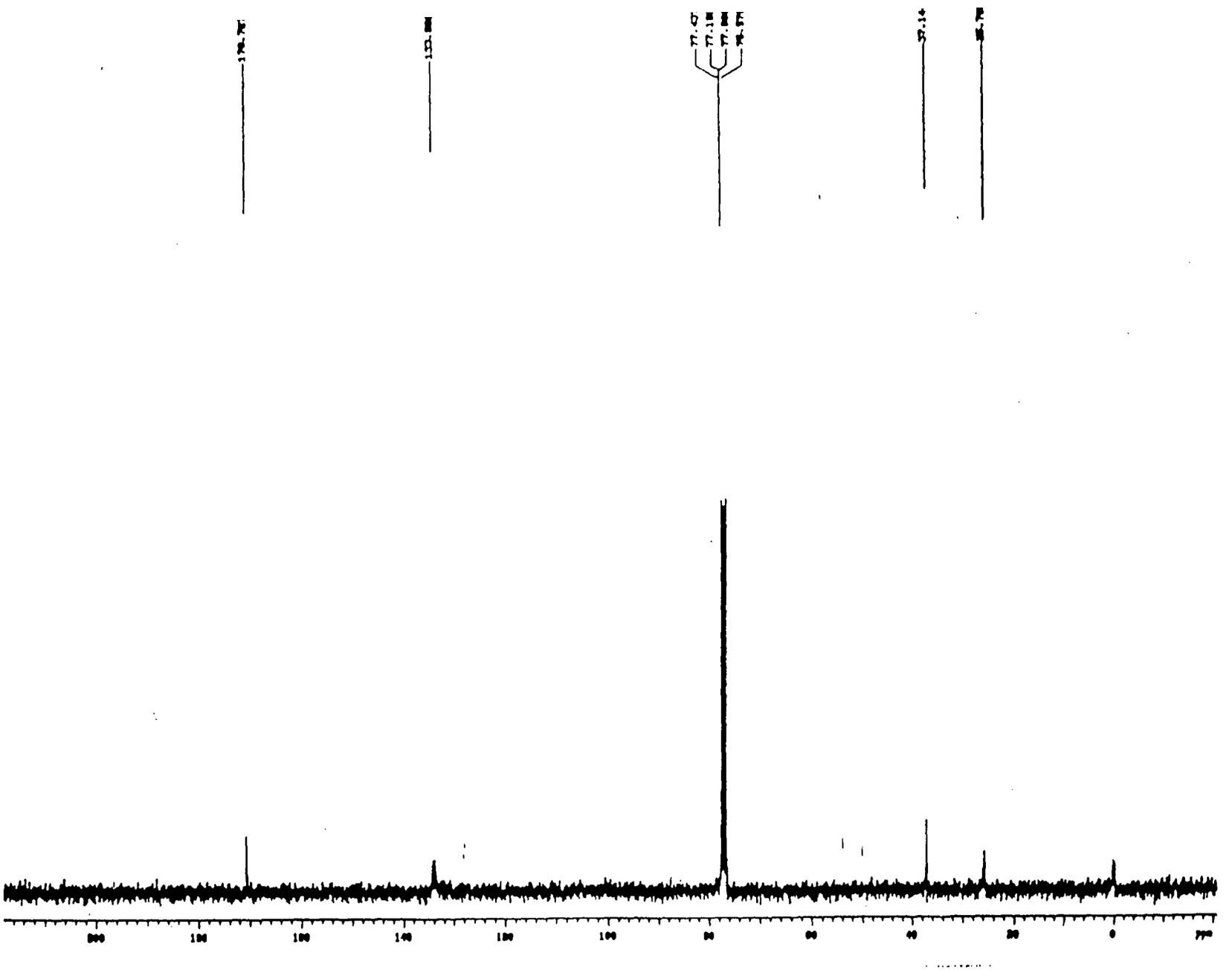


圖 6. 1.4-Bismaleimidobutane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)

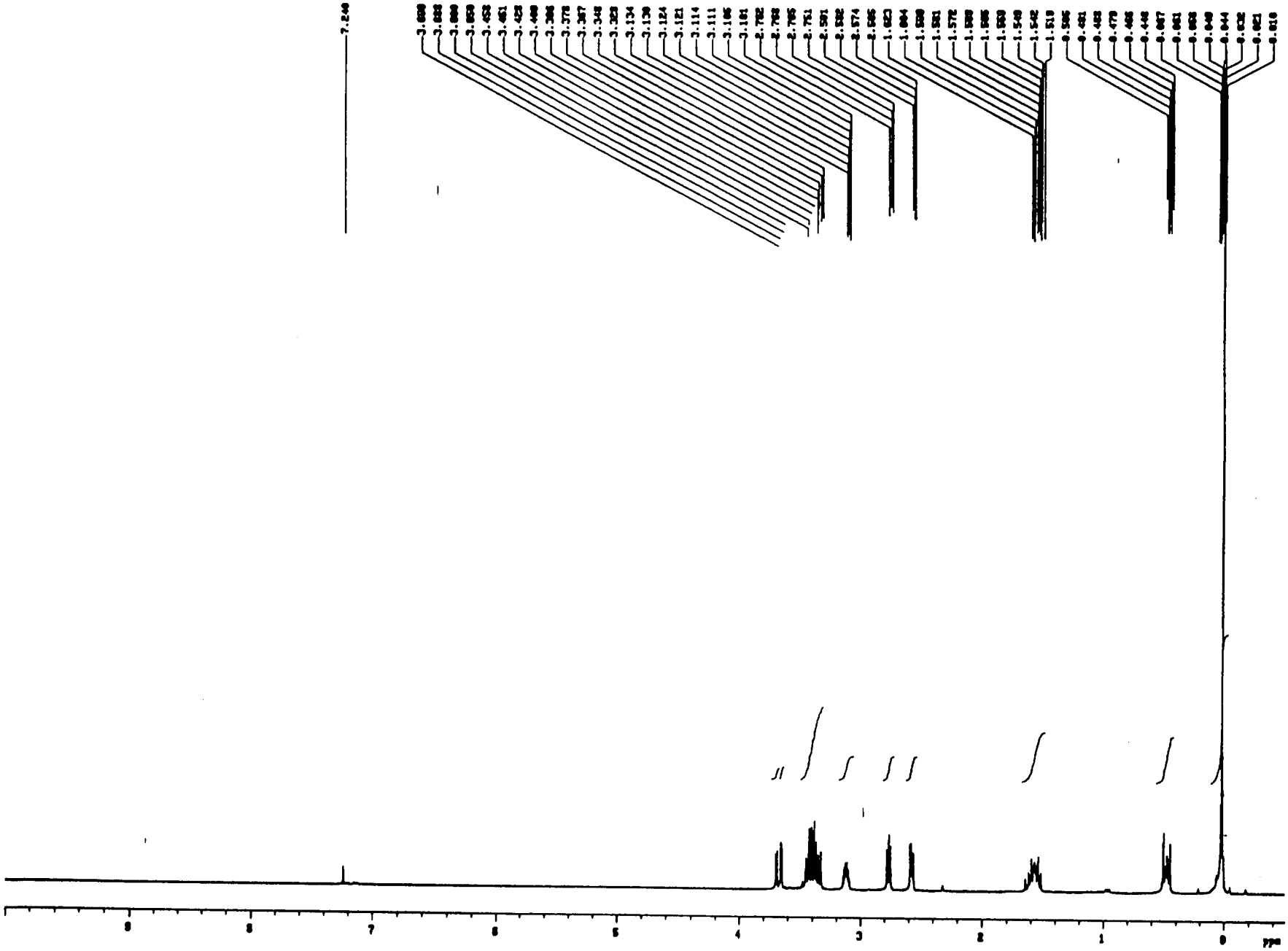


圖 7. 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)

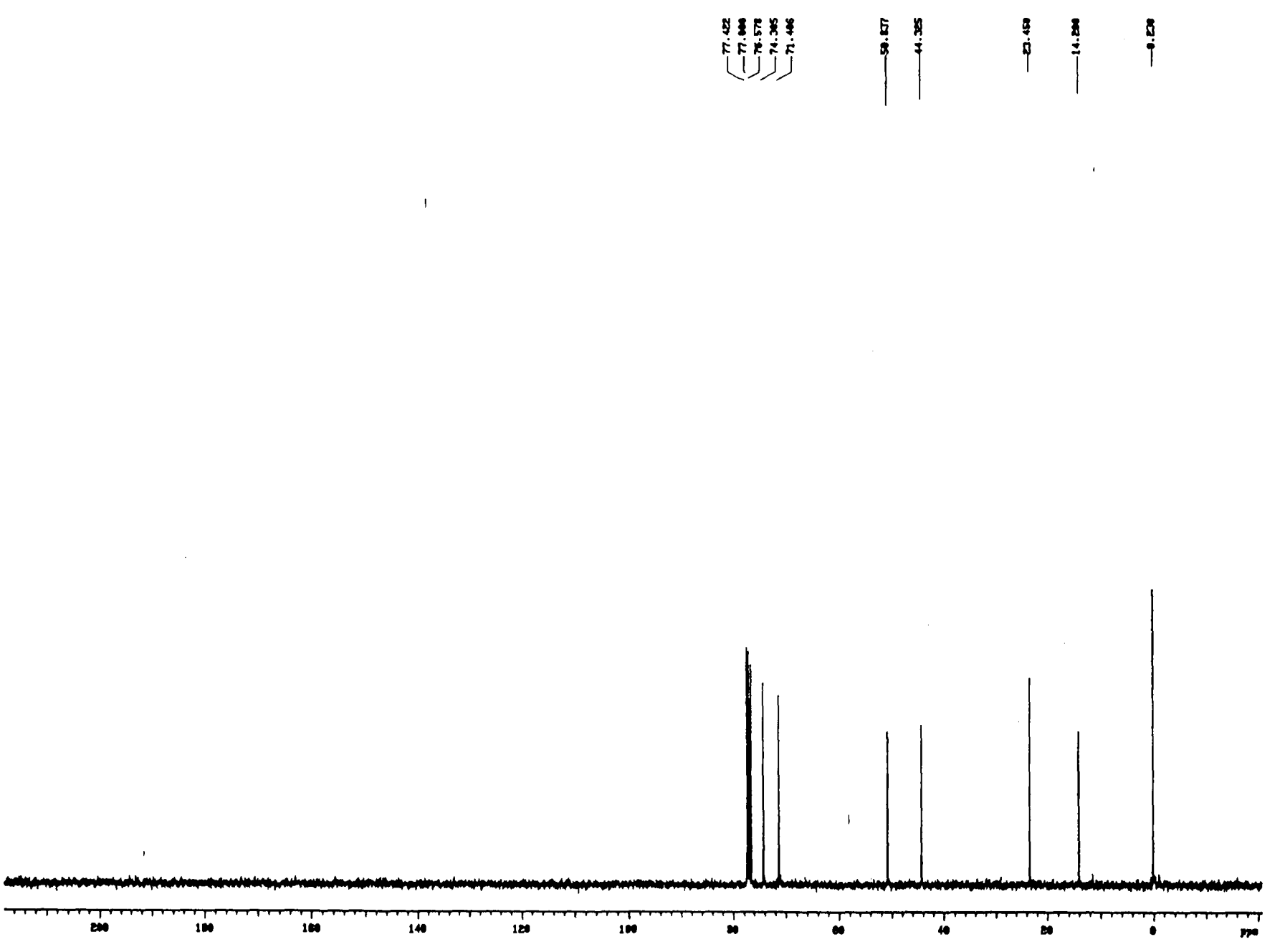


圖 8. 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 之 ^{13}C 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)

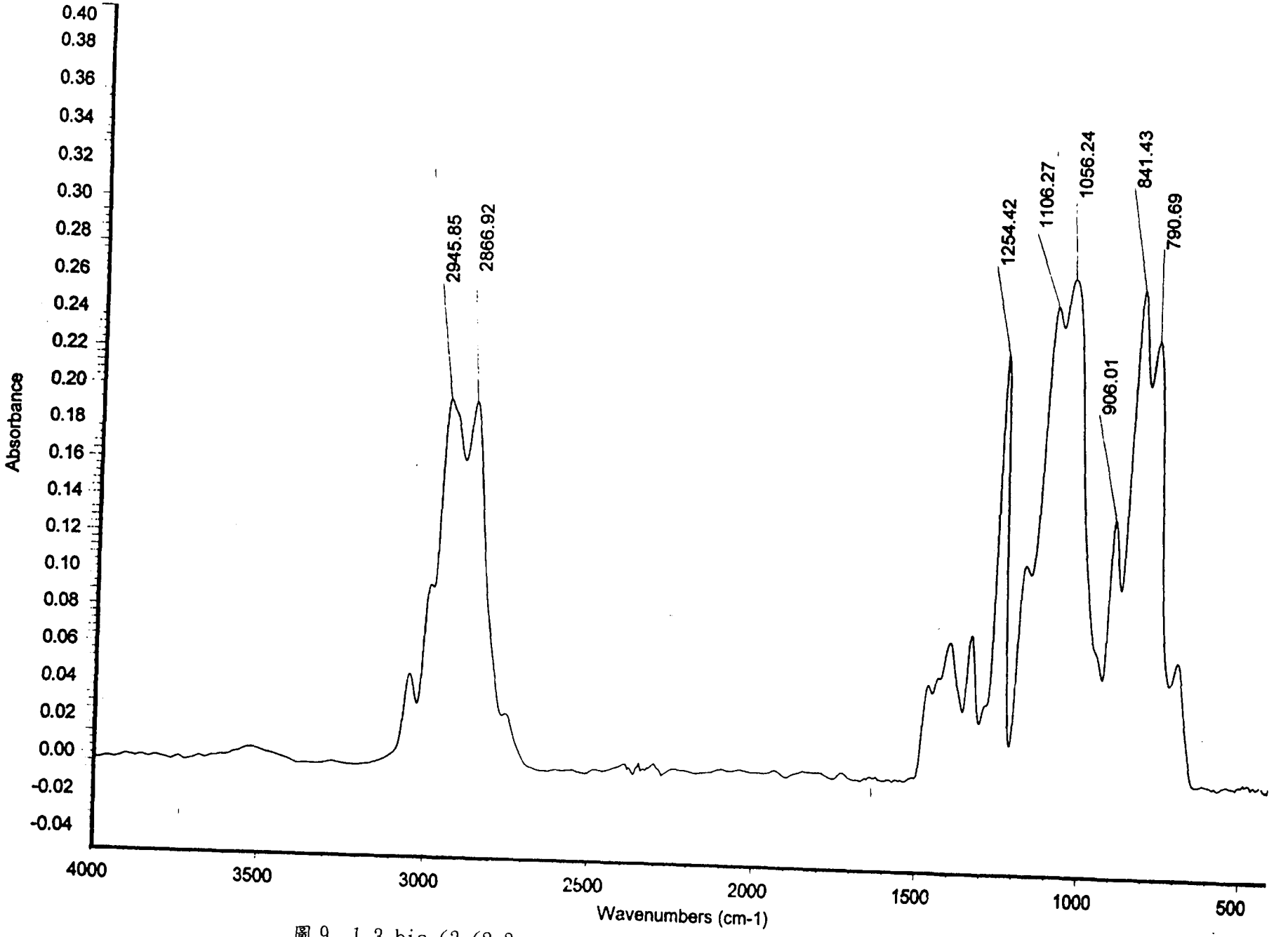


圖 9. 1,3-bis-(3-(2,3-epoxy-propoxy)-propyl)-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxane 之紅外線光譜

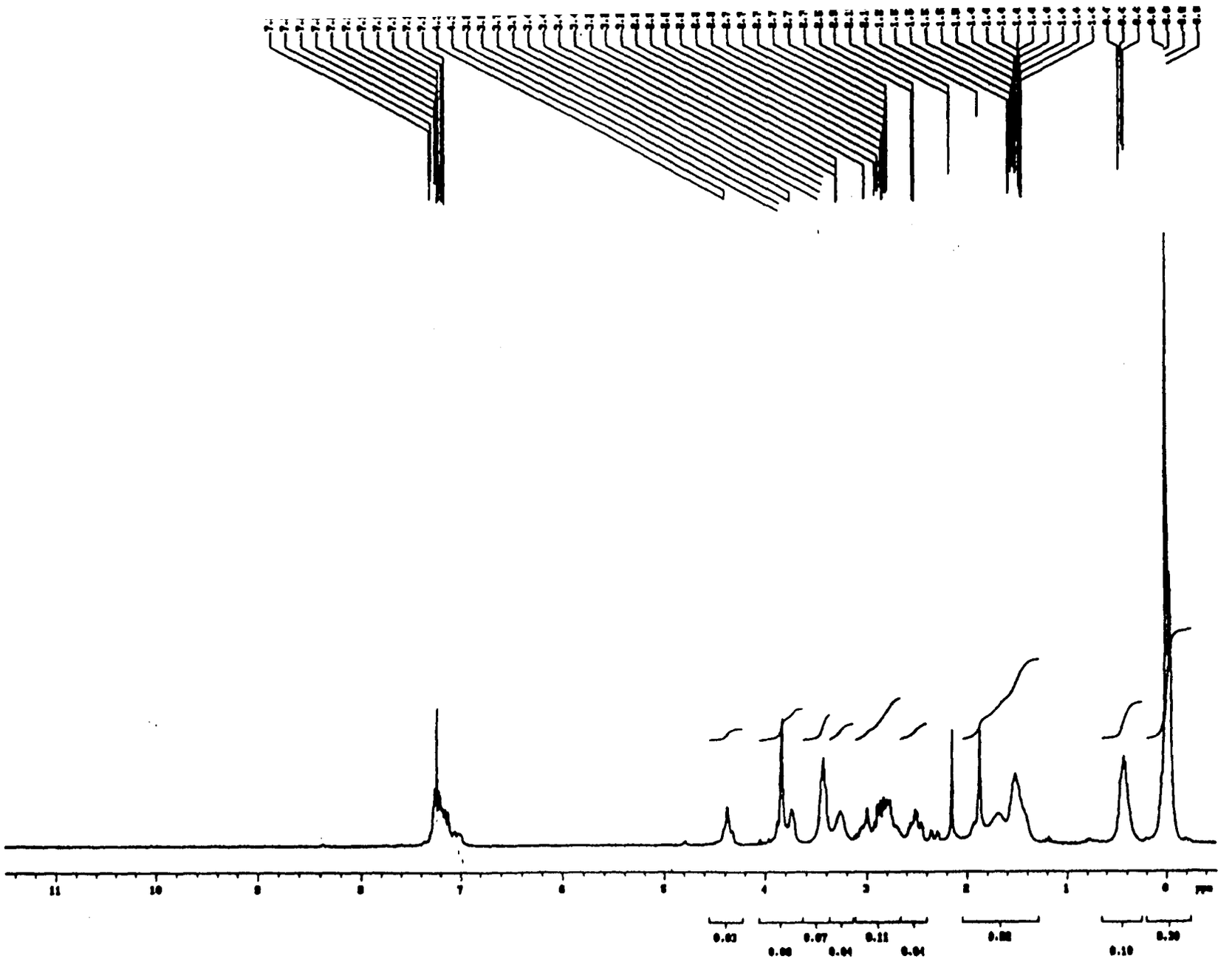


圖 10. 寡聚物 1 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • ppm)

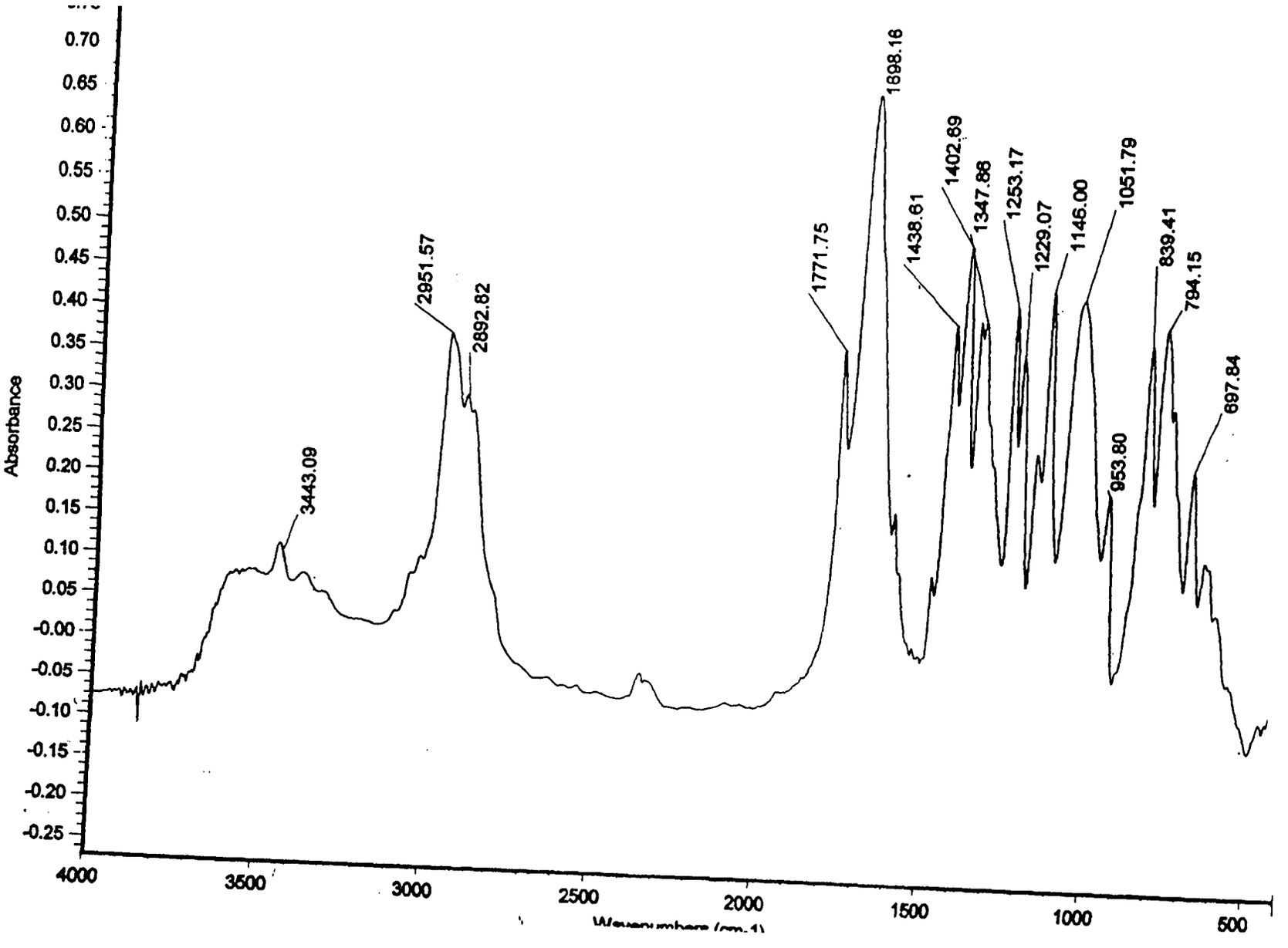


圖 11. 寡聚物 1 之紅外線光譜

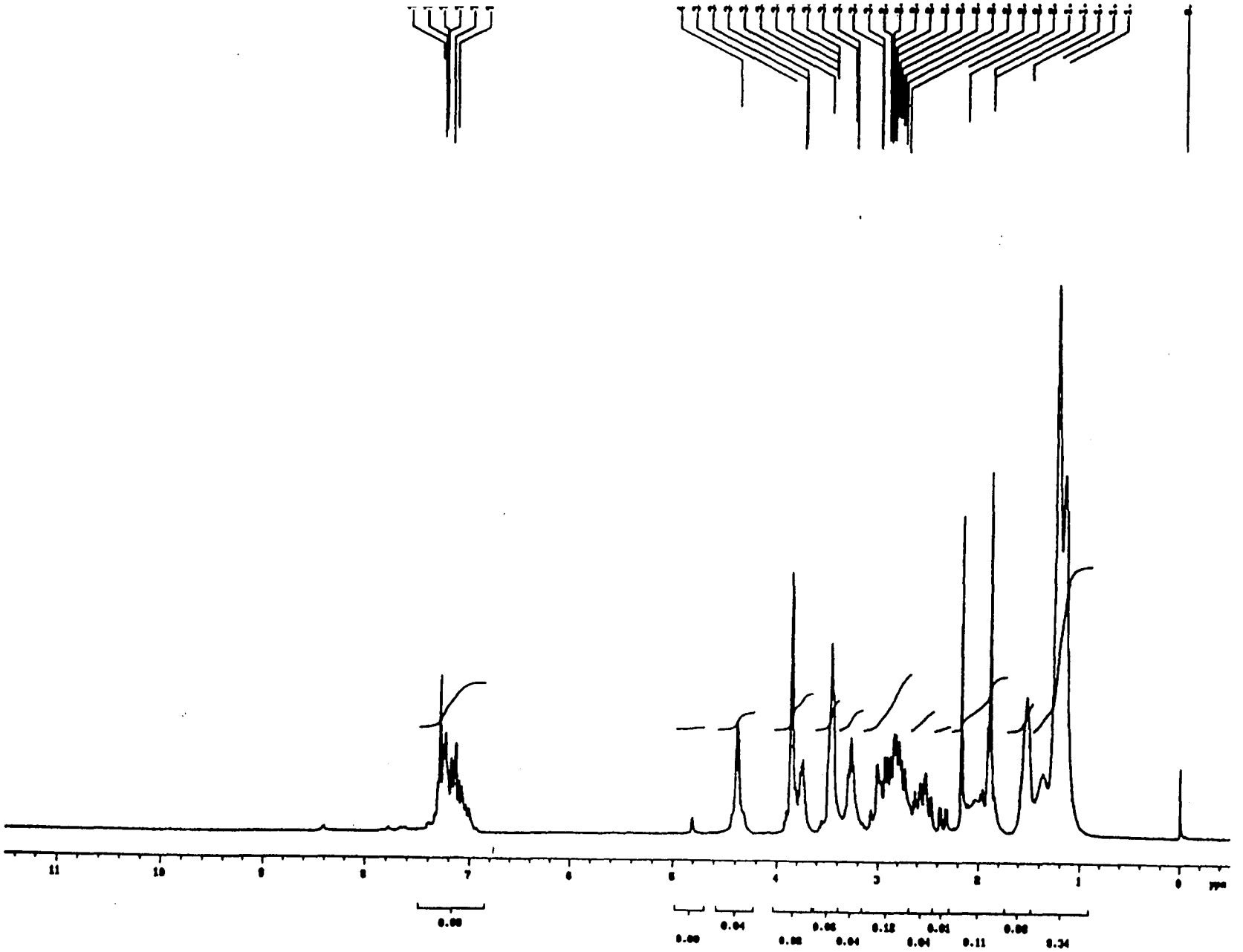


圖 12. 寡聚物 2 之 ^{1}H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)

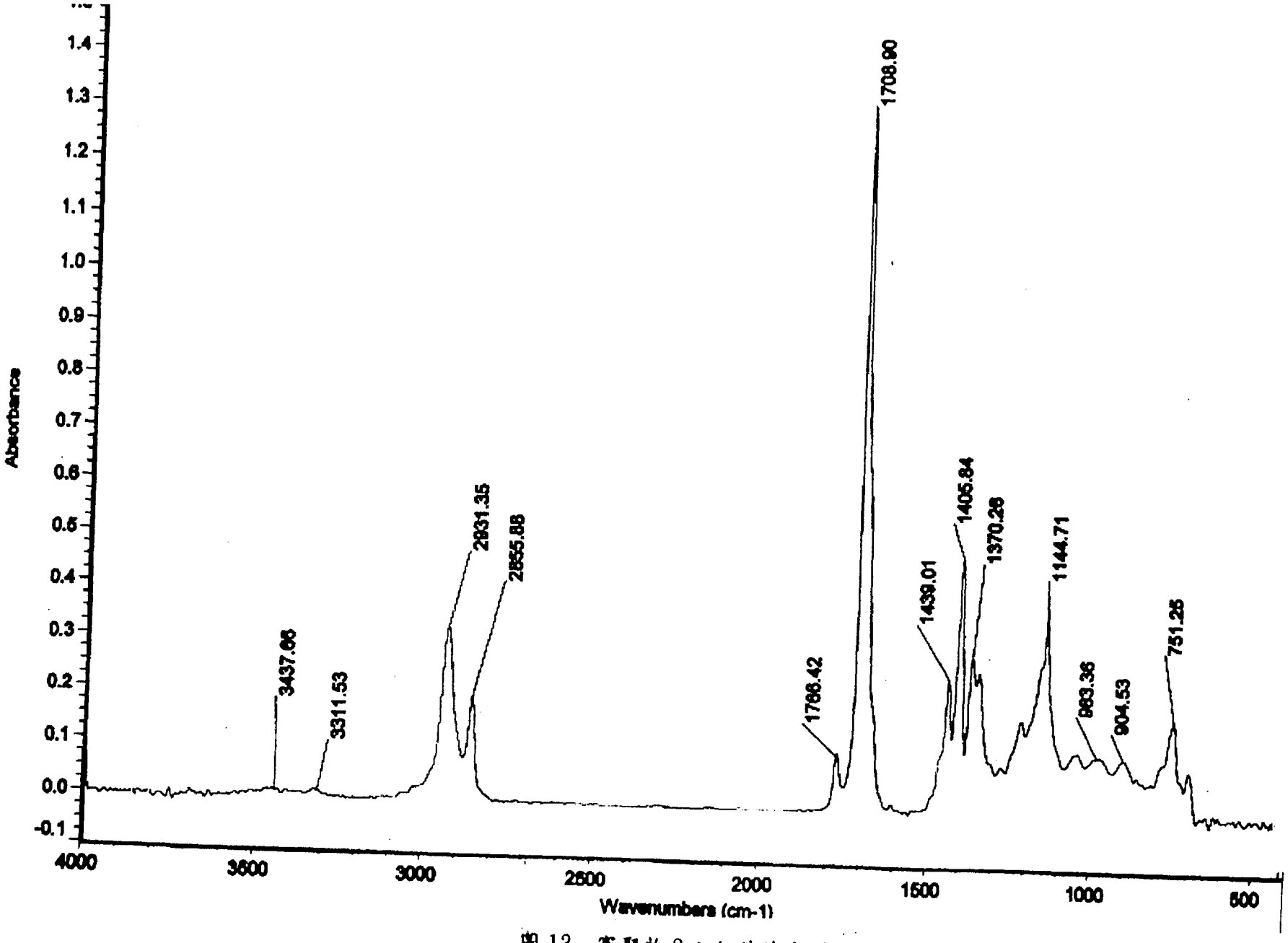


圖 13. 寡聚物 2 之紅外線光譜

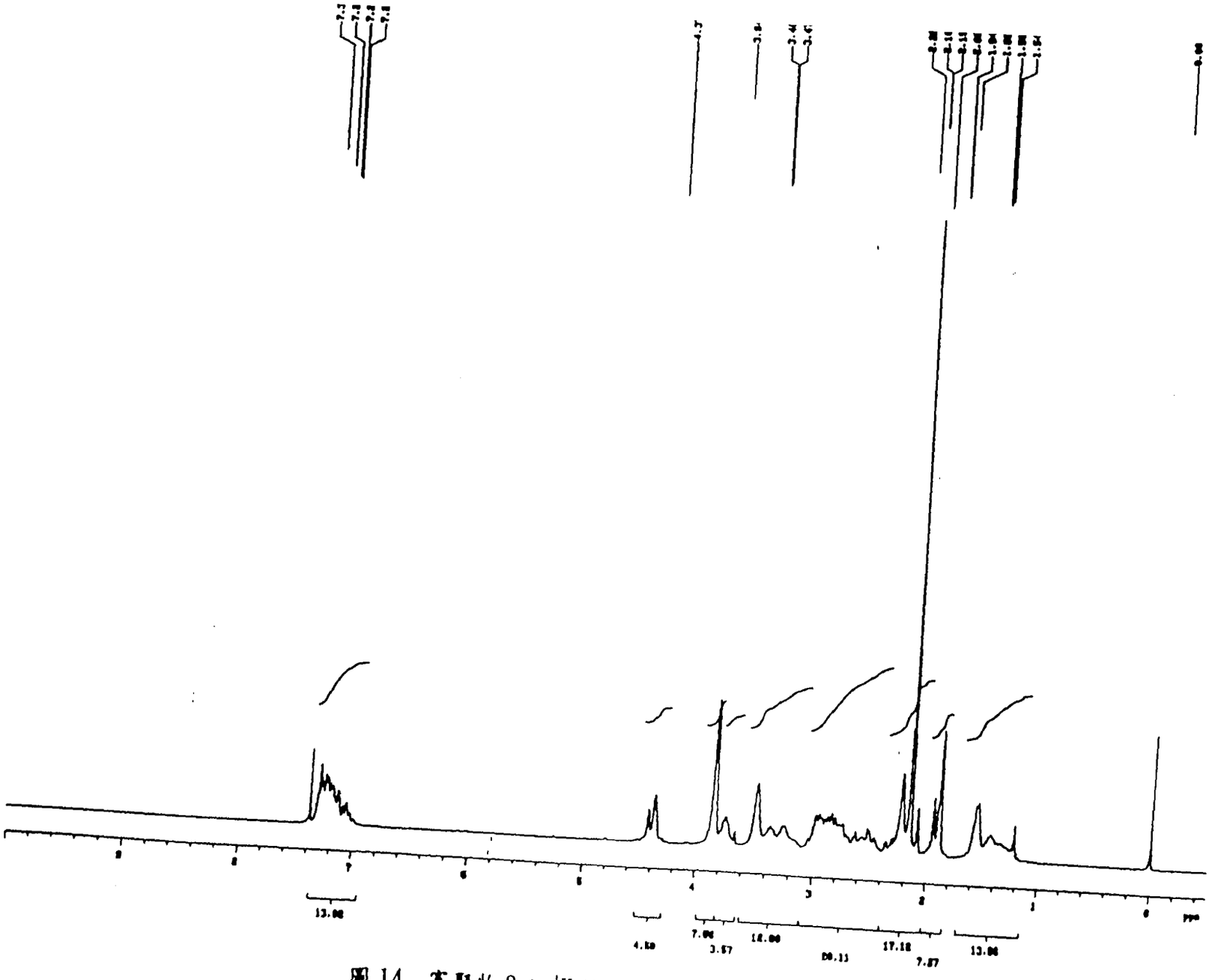


圖 14. 寡聚物 3 之 ^1H 核磁共振光譜($CDCl_3$ • TMS • ppm)

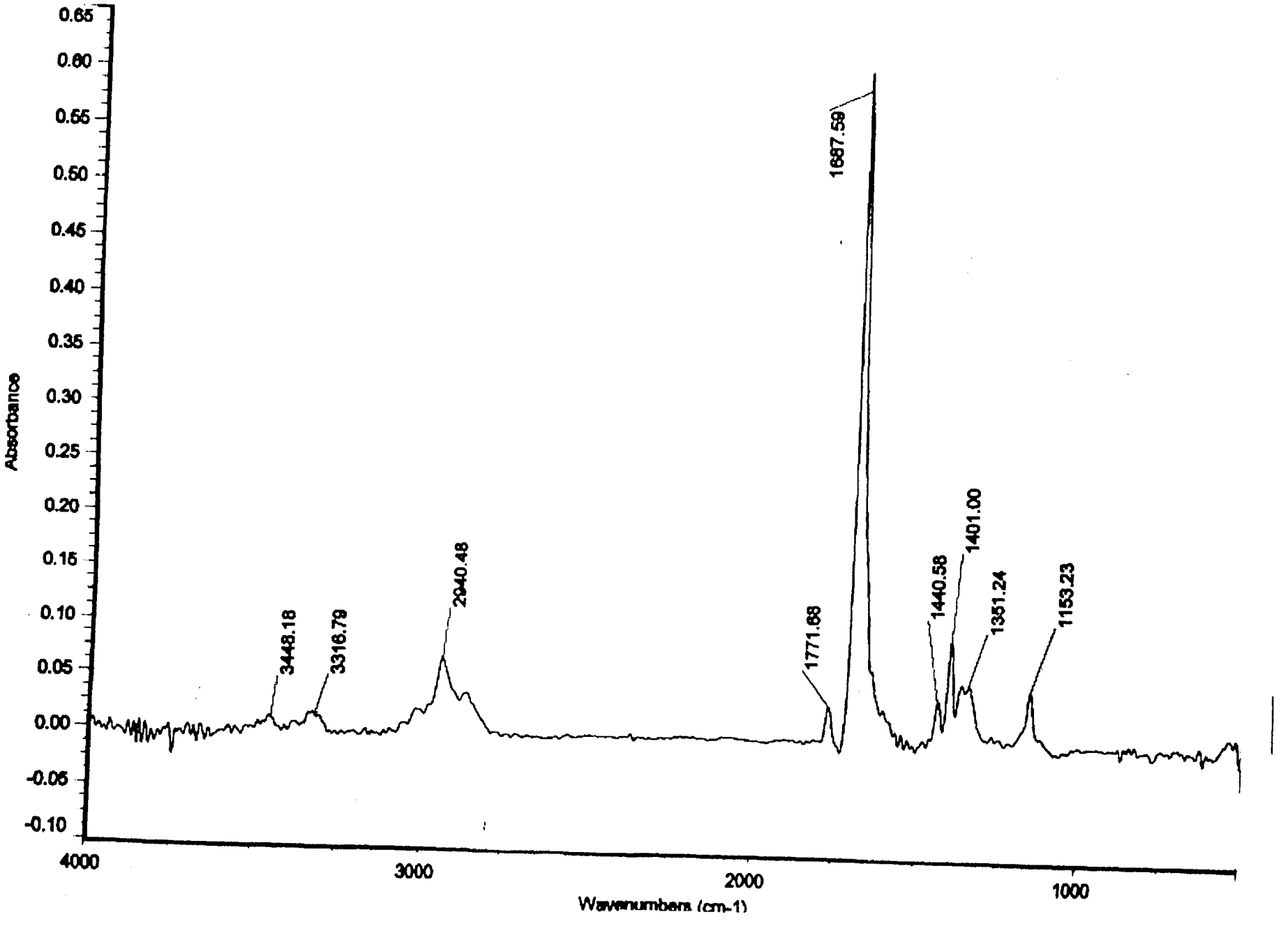


圖 15. 寡聚物 3 之紅外線光譜

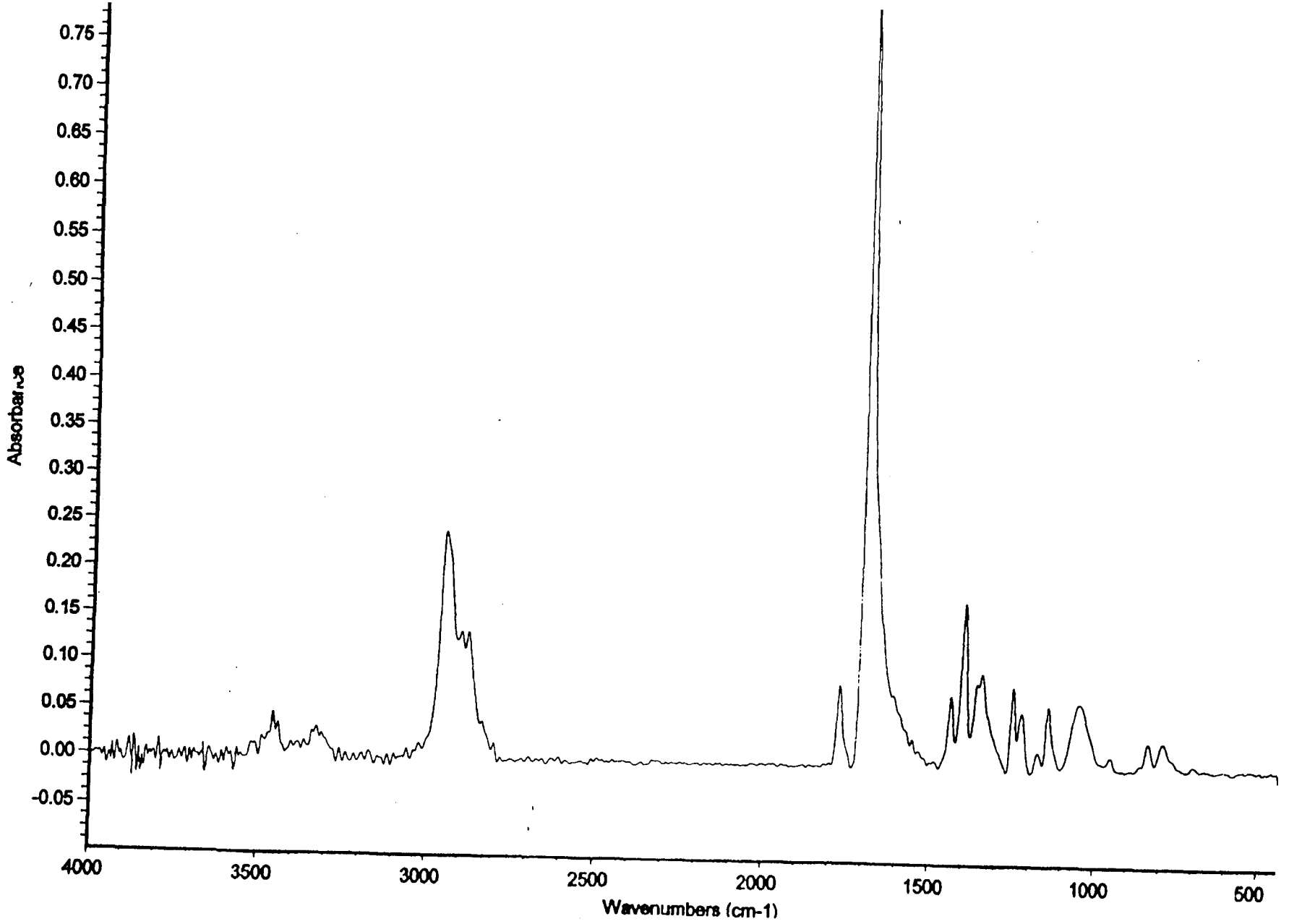


圖 16. 寡聚物 4 之紅外線光譜

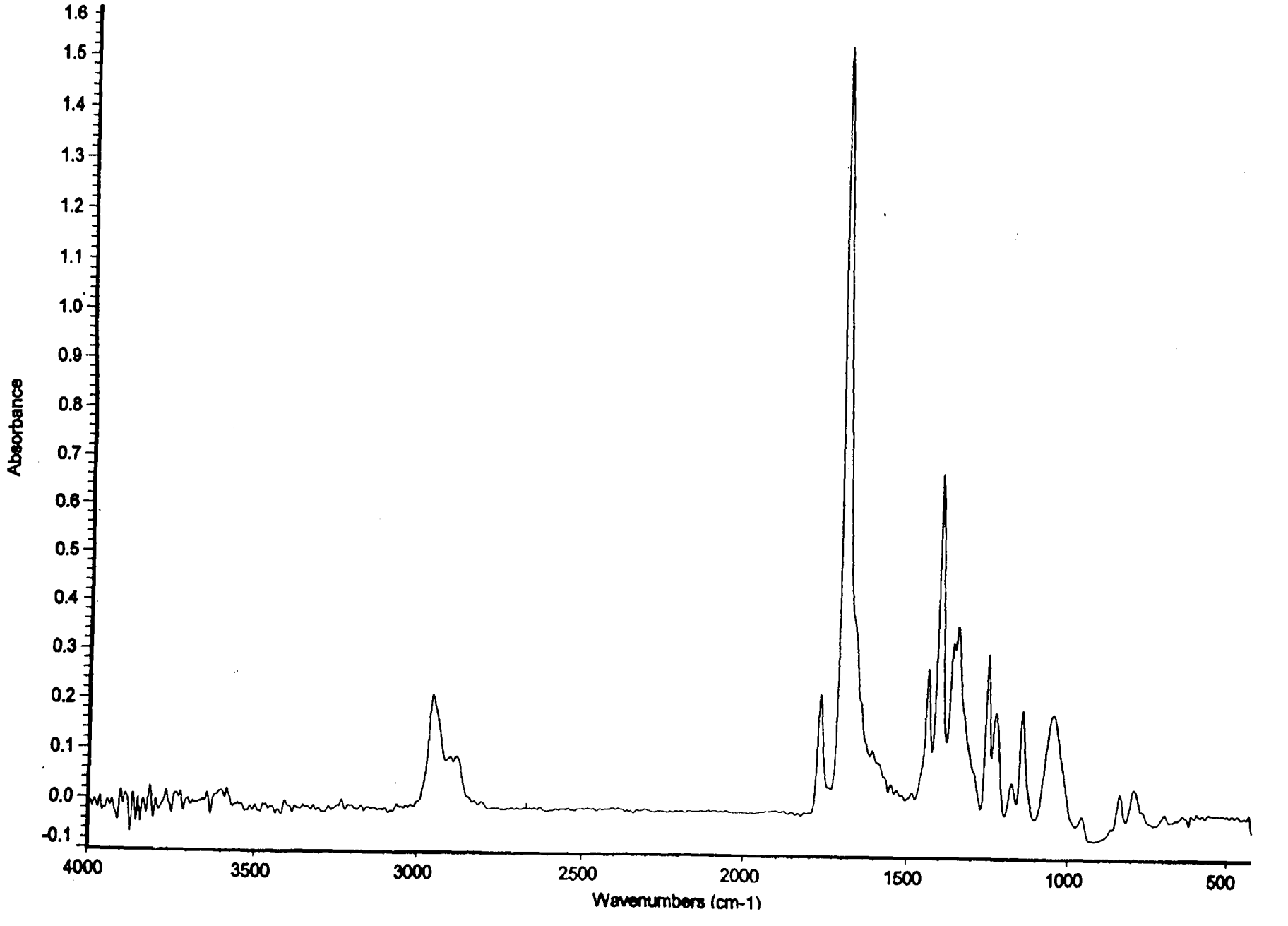
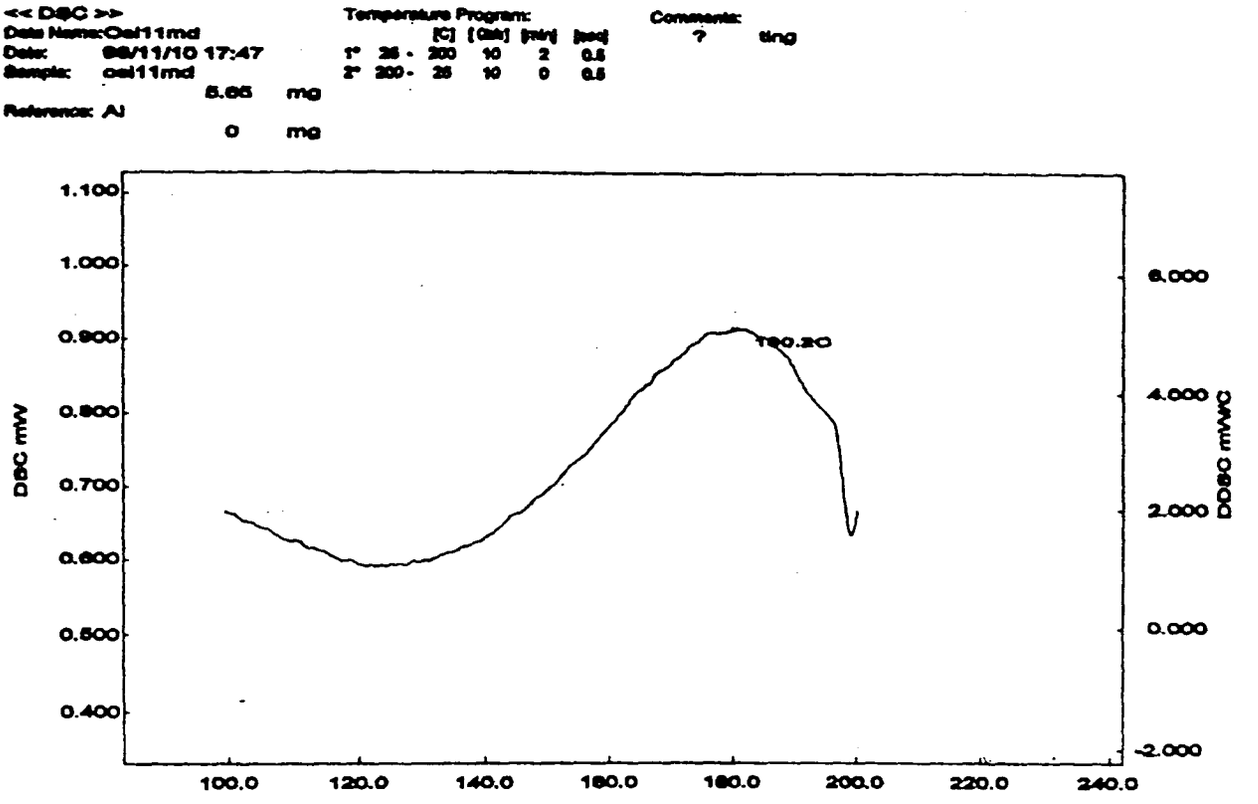


圖 17. 寡聚物 5 之紅外線光譜



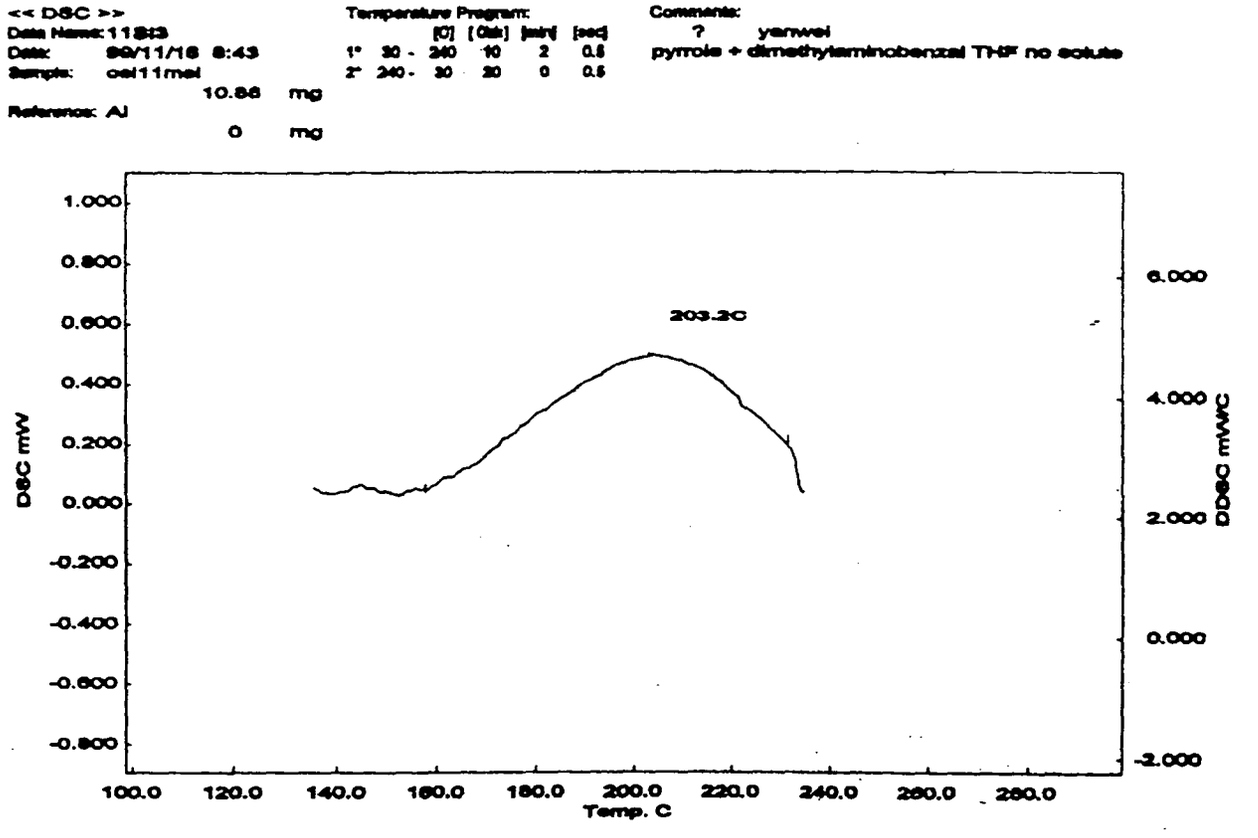
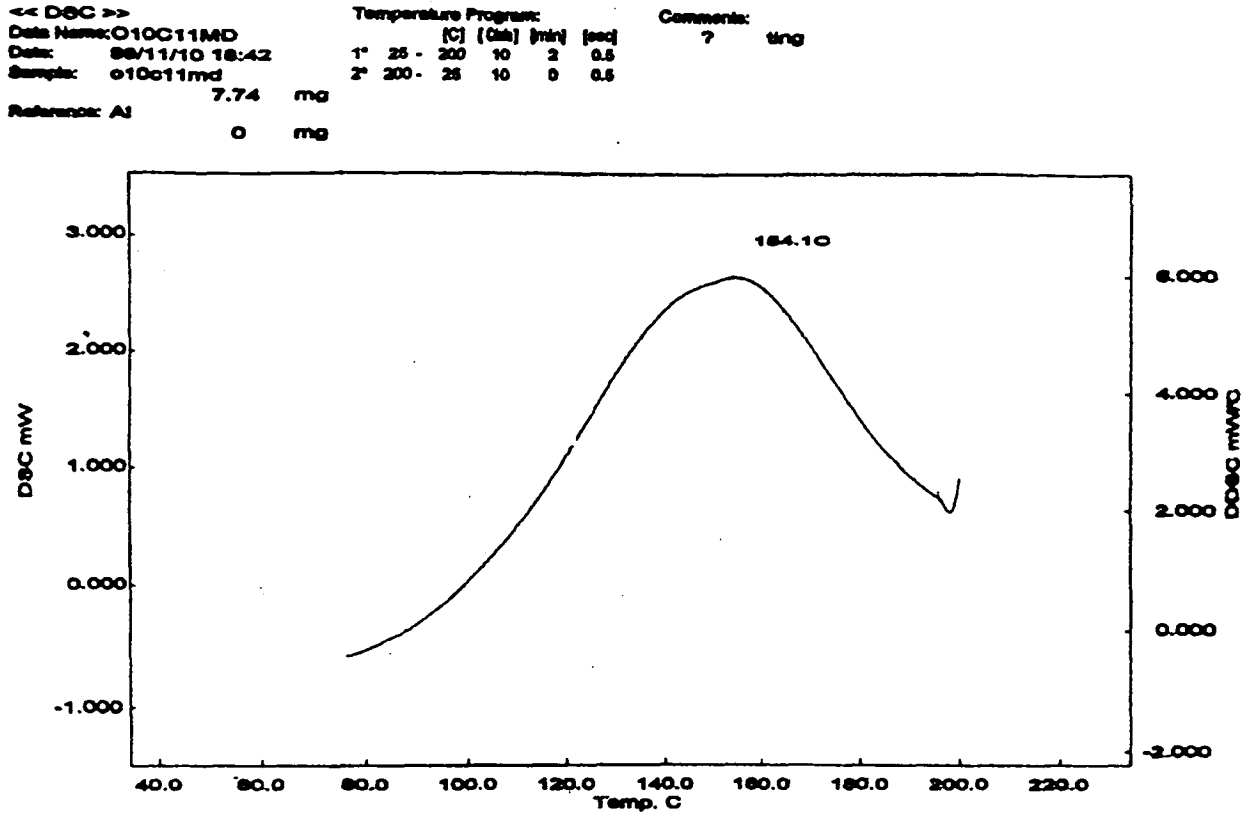


圖 18. 以寡聚物 1 製硬化還氧樹脂之動態 DSC 圖



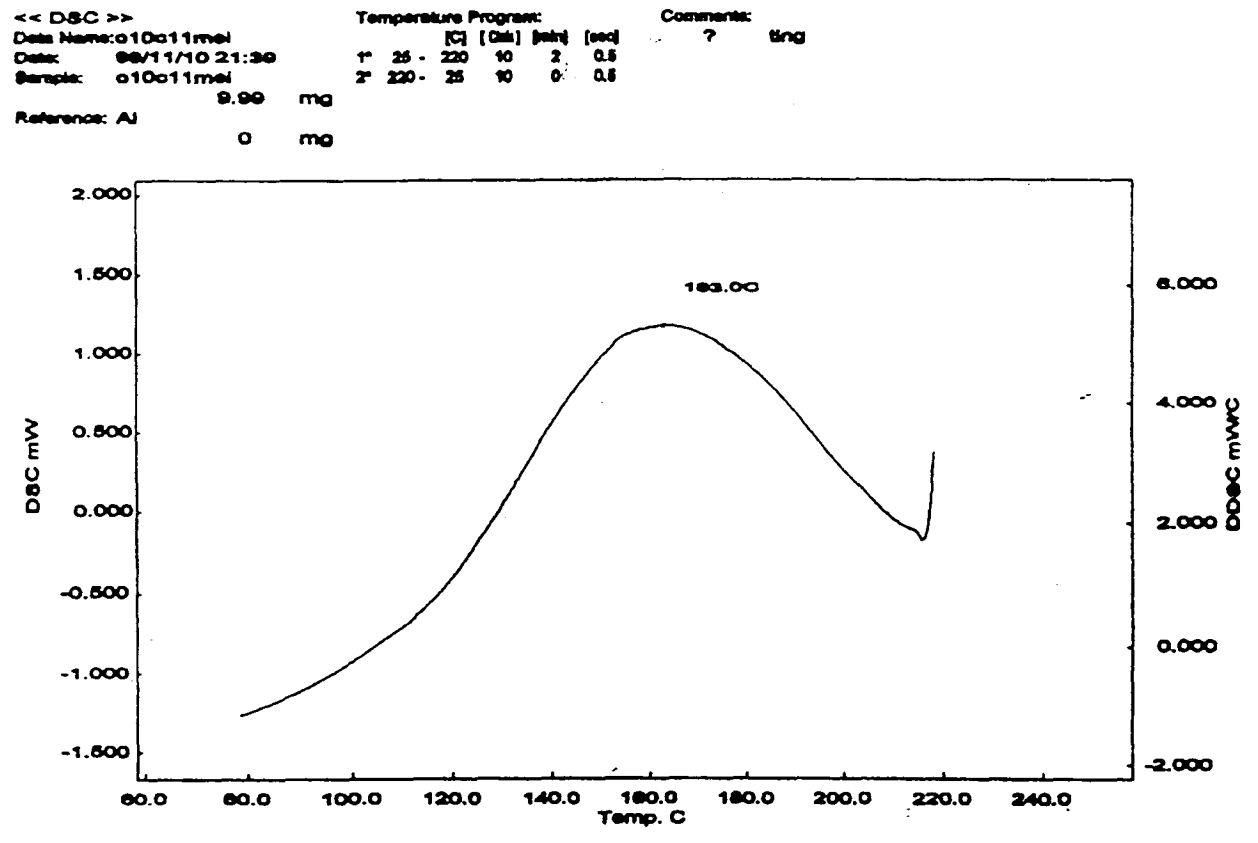
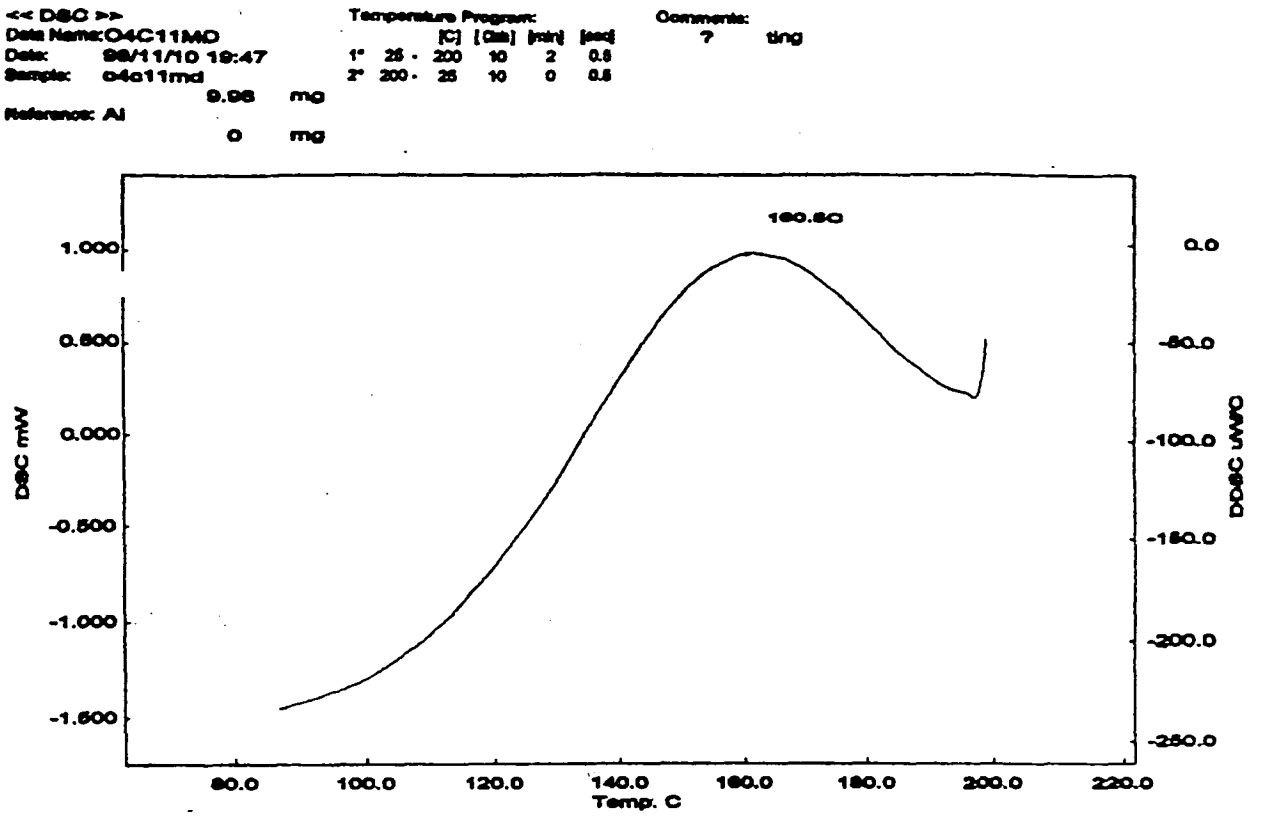


圖 19. 以寡聚物 2 彎硬化環氧樹脂之動態 DSC 圖



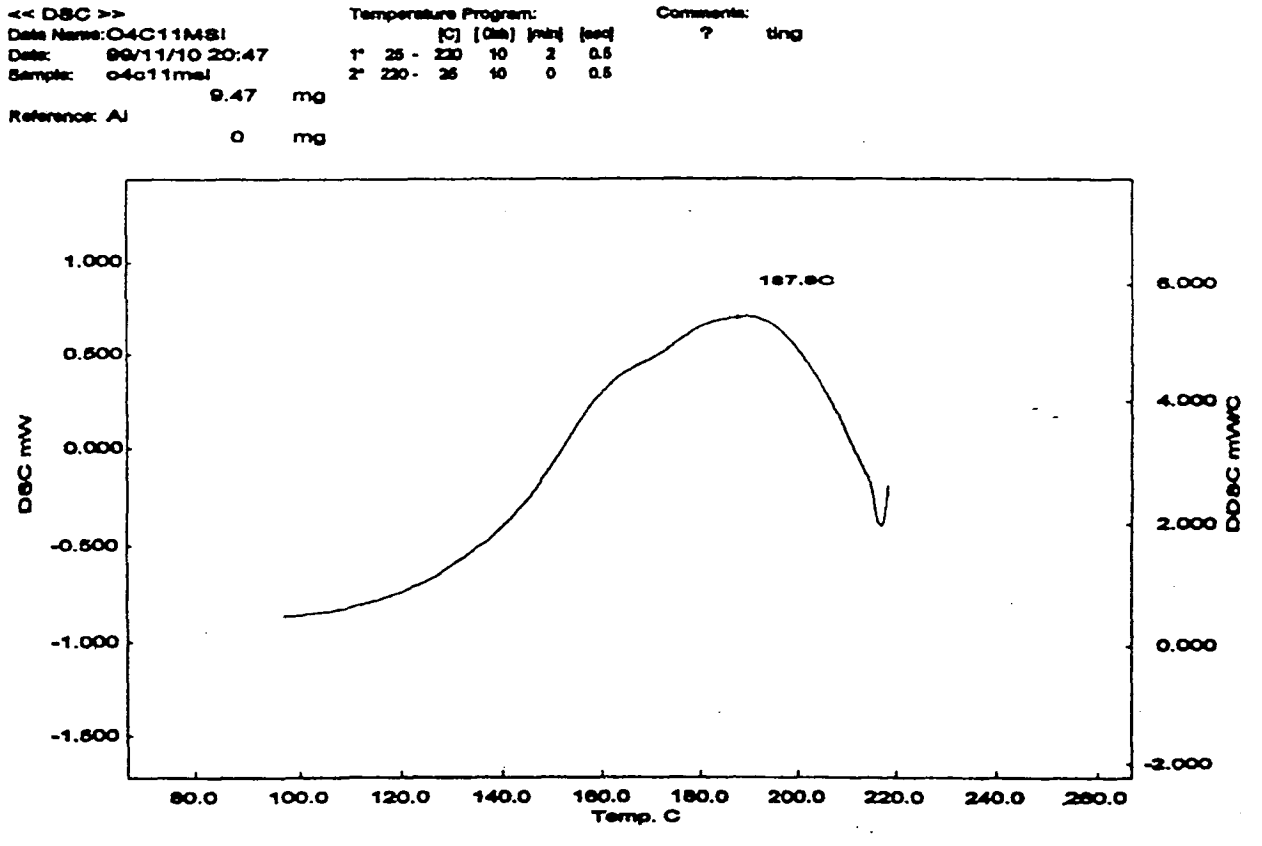
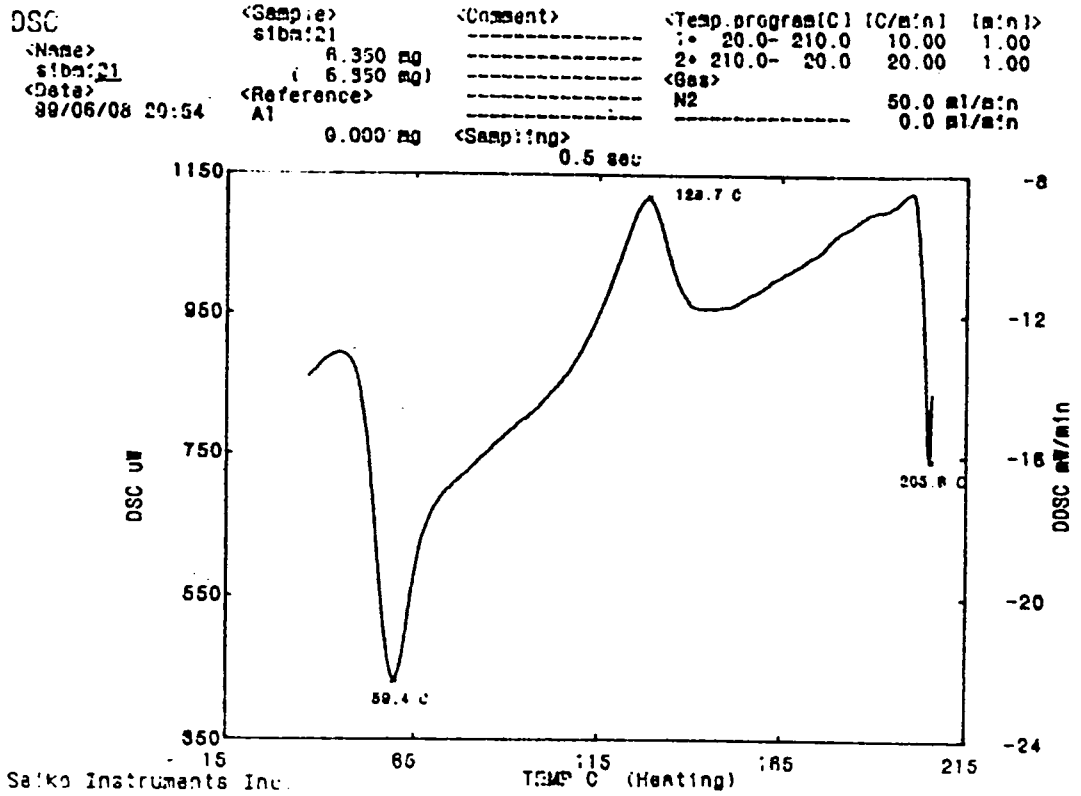


圖 20. 以寡聚物 3 與硬化環氧樹脂之動態 DSC 圖



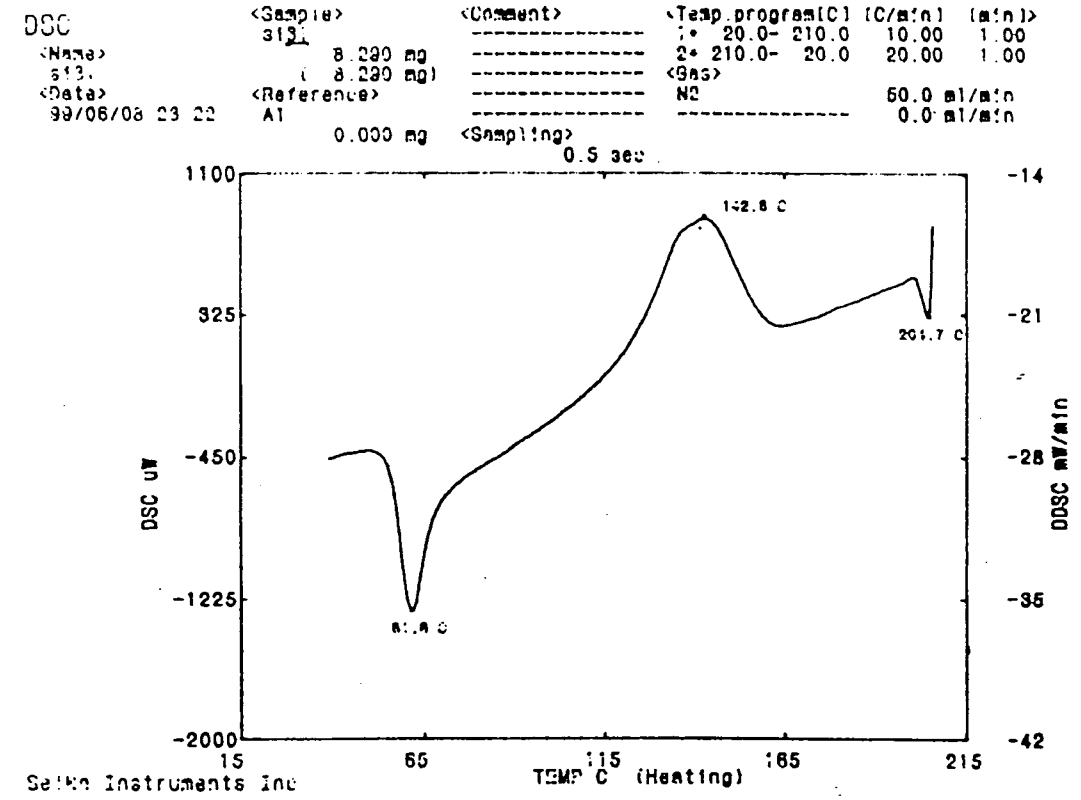


圖 21. 以寡聚物 2、3 加熱交聯之動態 DSC 圖

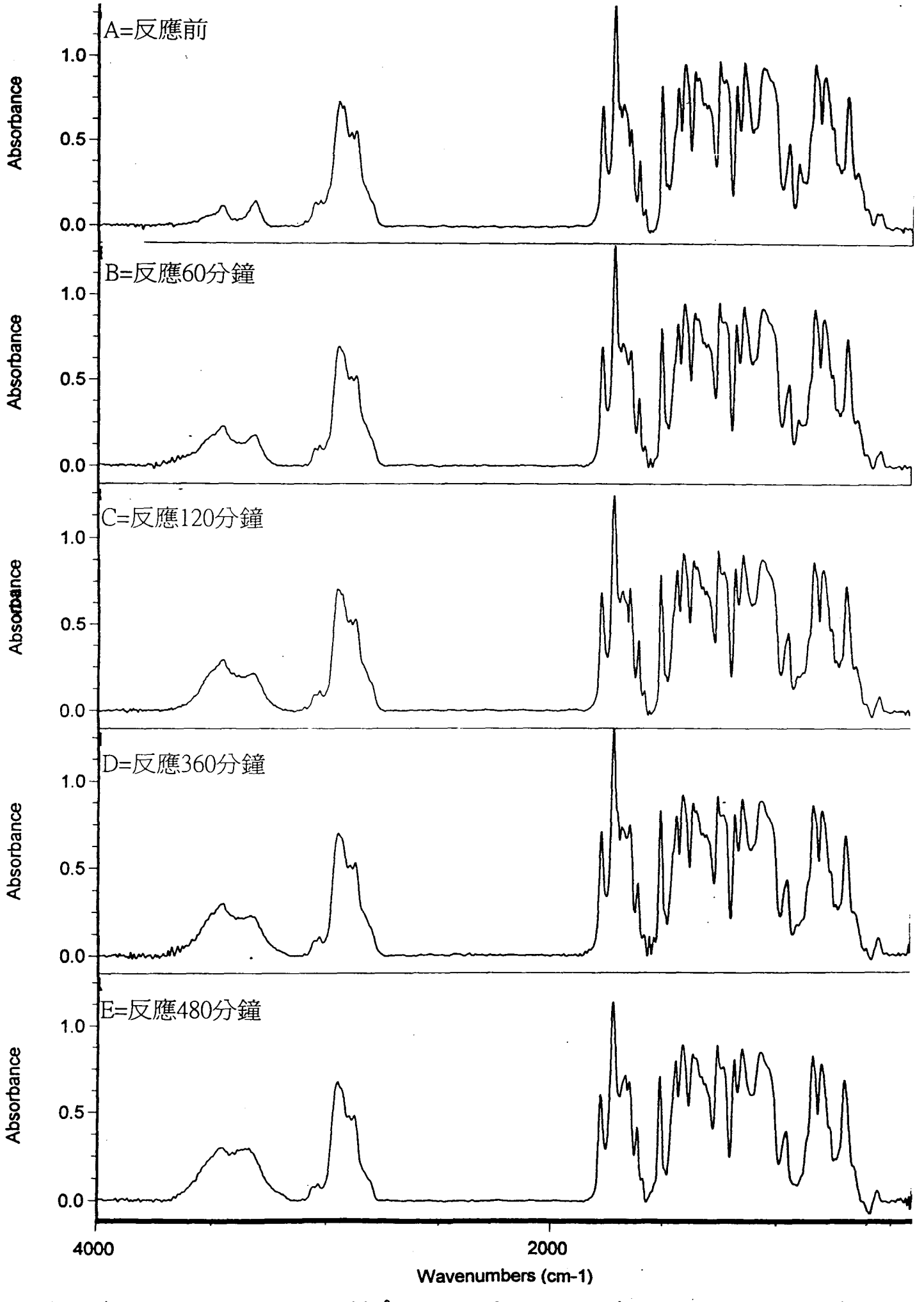


圖 22. 寡聚物 1 與 DGEBA 在 160°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖

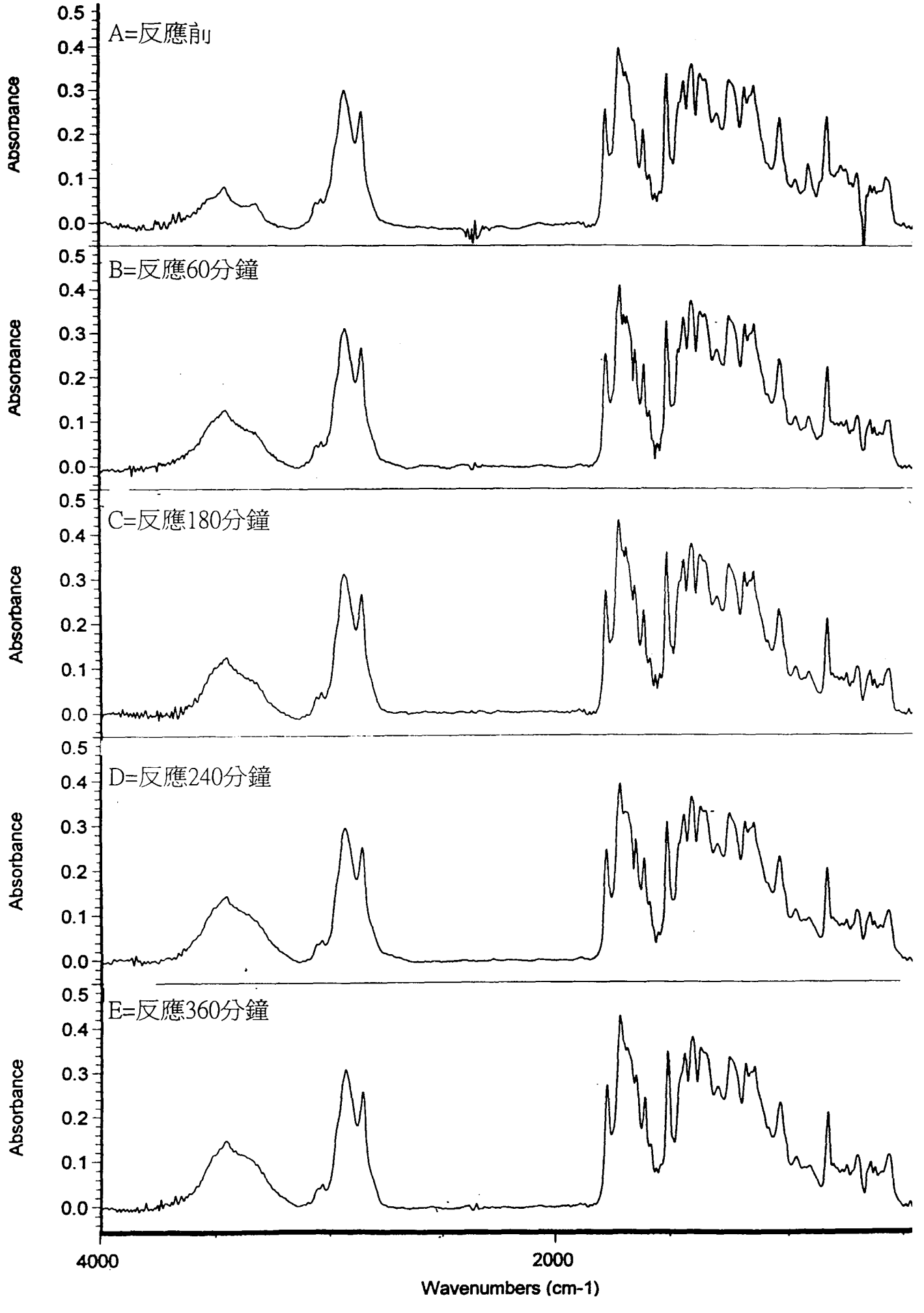


圖 23. 寡聚物 2 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖

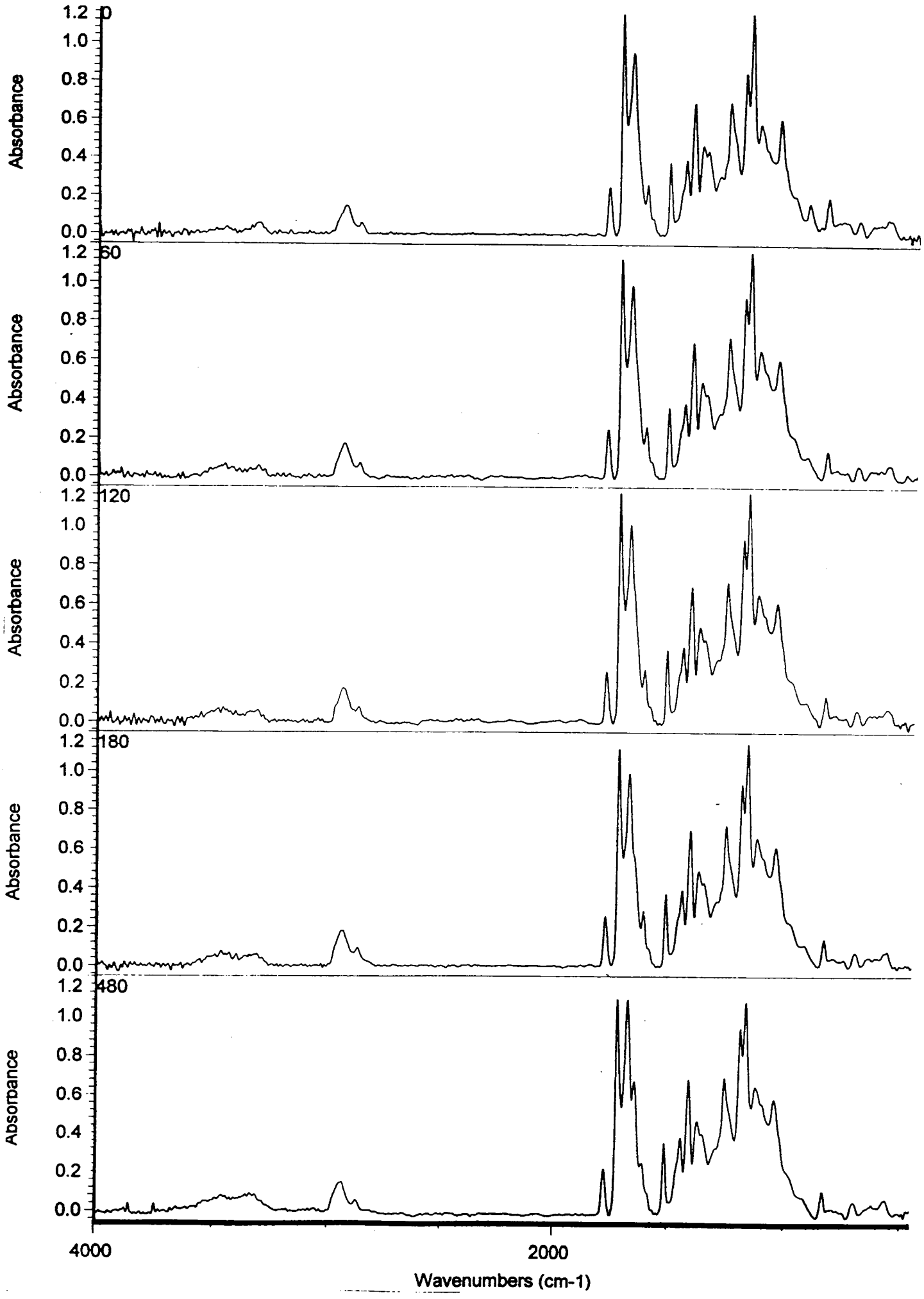


圖 24. 寡聚物 3 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊圖

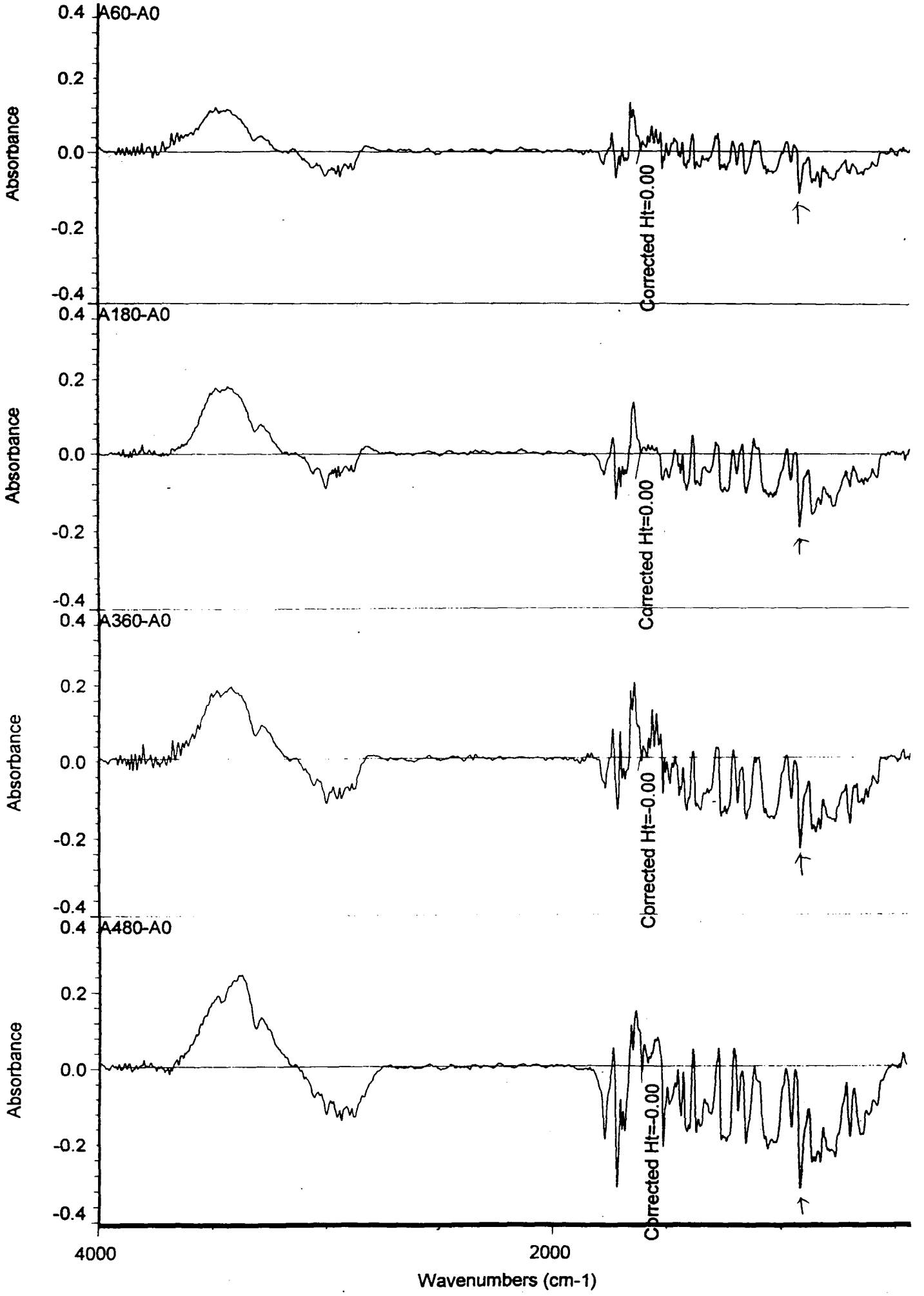
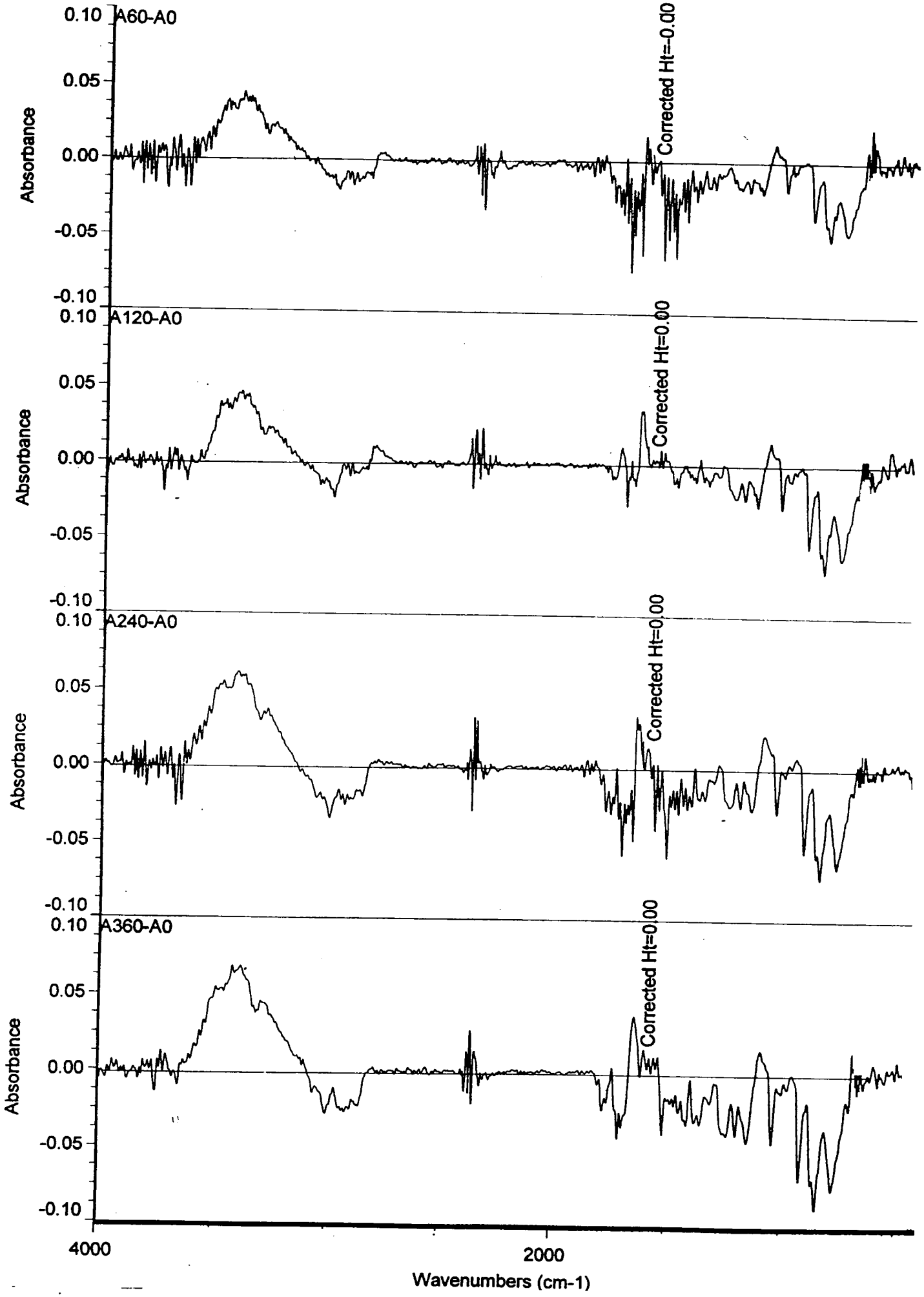


圖 25. 寡聚物 1 與 DGEBA 在 160°C 交聯反應，並以 1608cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相



26. 寡聚物 2 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，並以 1608cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減

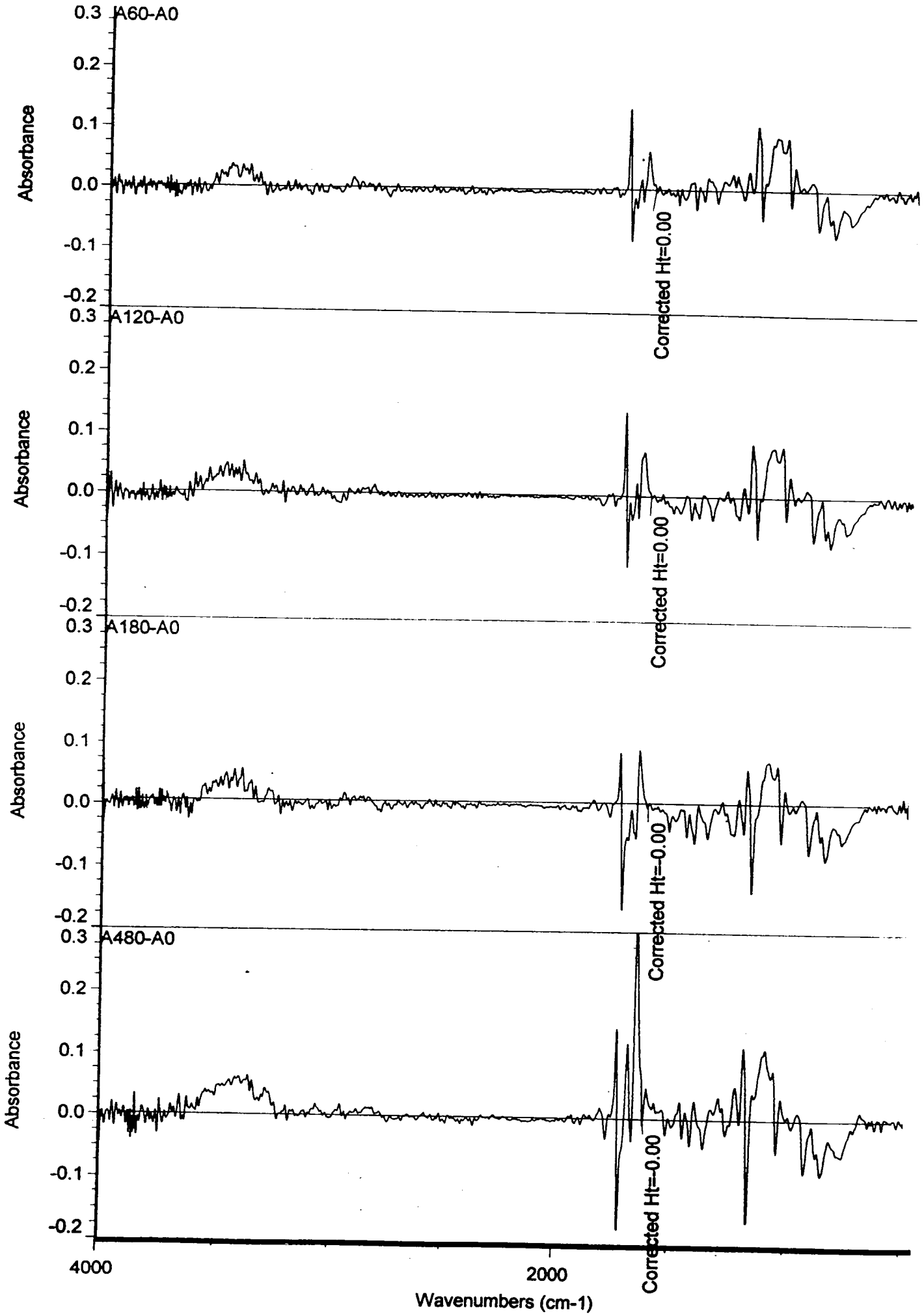
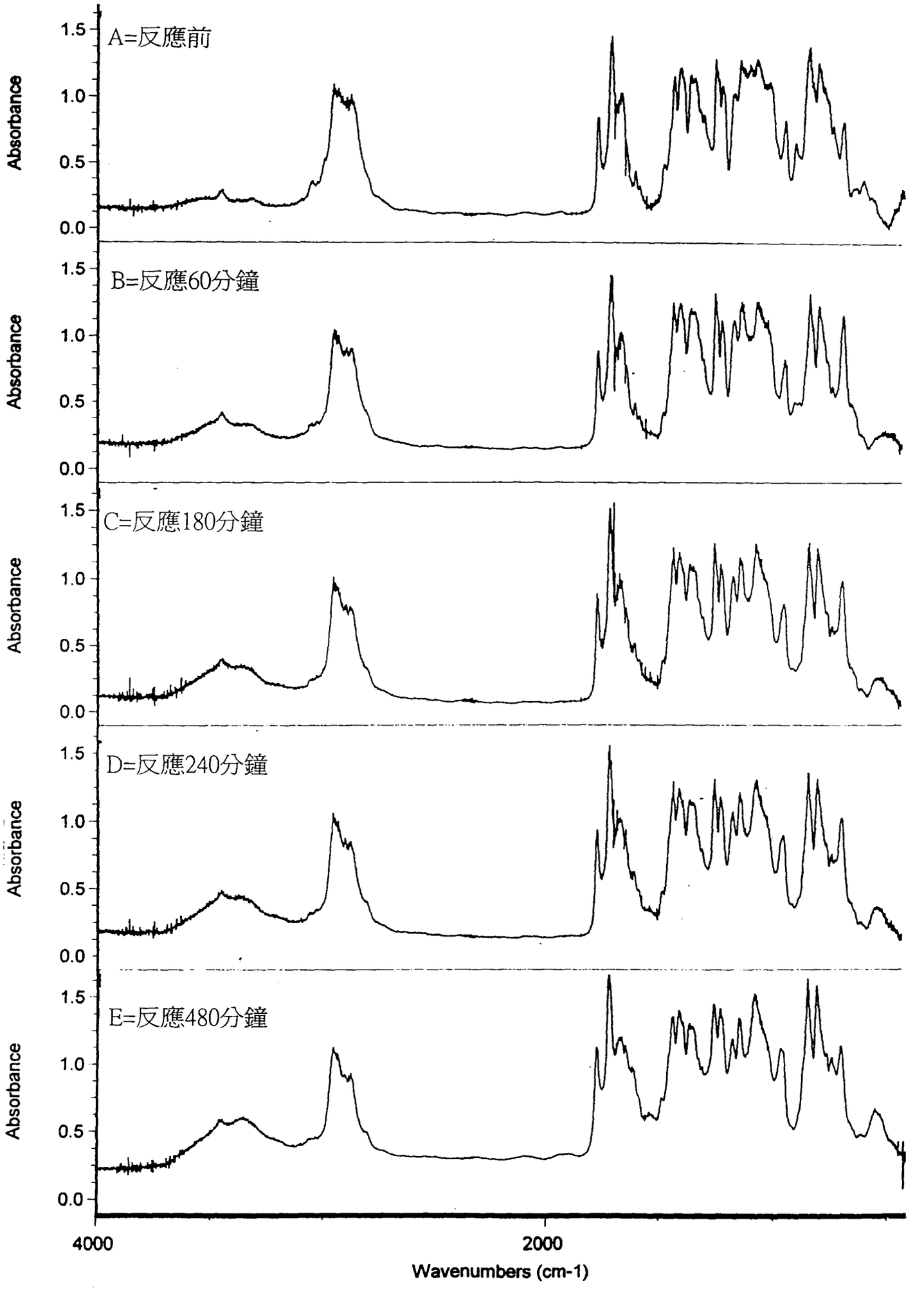


圖 27. 高聚物 3 與 DGEBA 在 150°C 交聯反應，並以 1608cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減



28. 寡聚物1與含矽氧烷環氧樹脂在160°C交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜圖

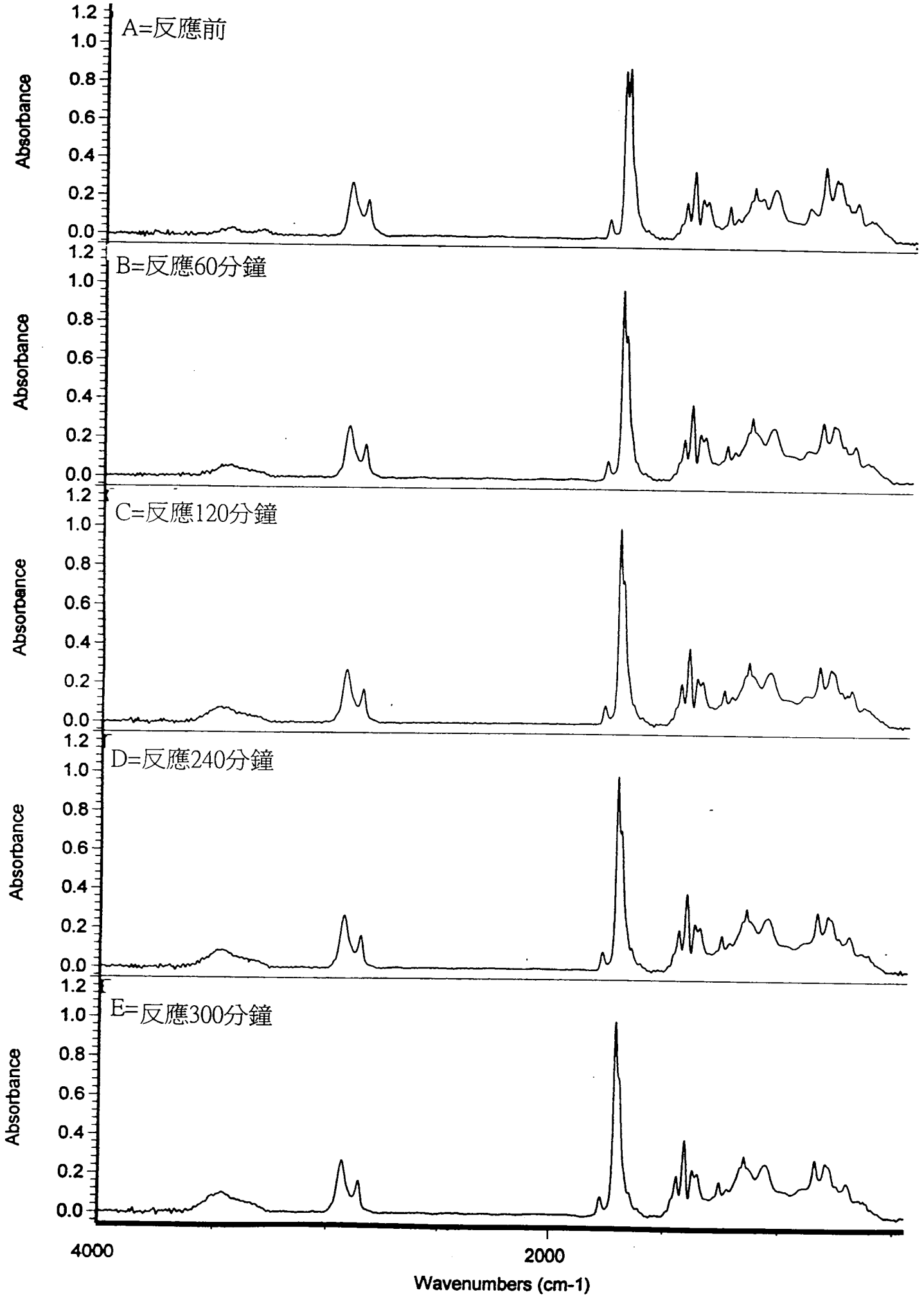


圖 29. 寡聚物 2 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊

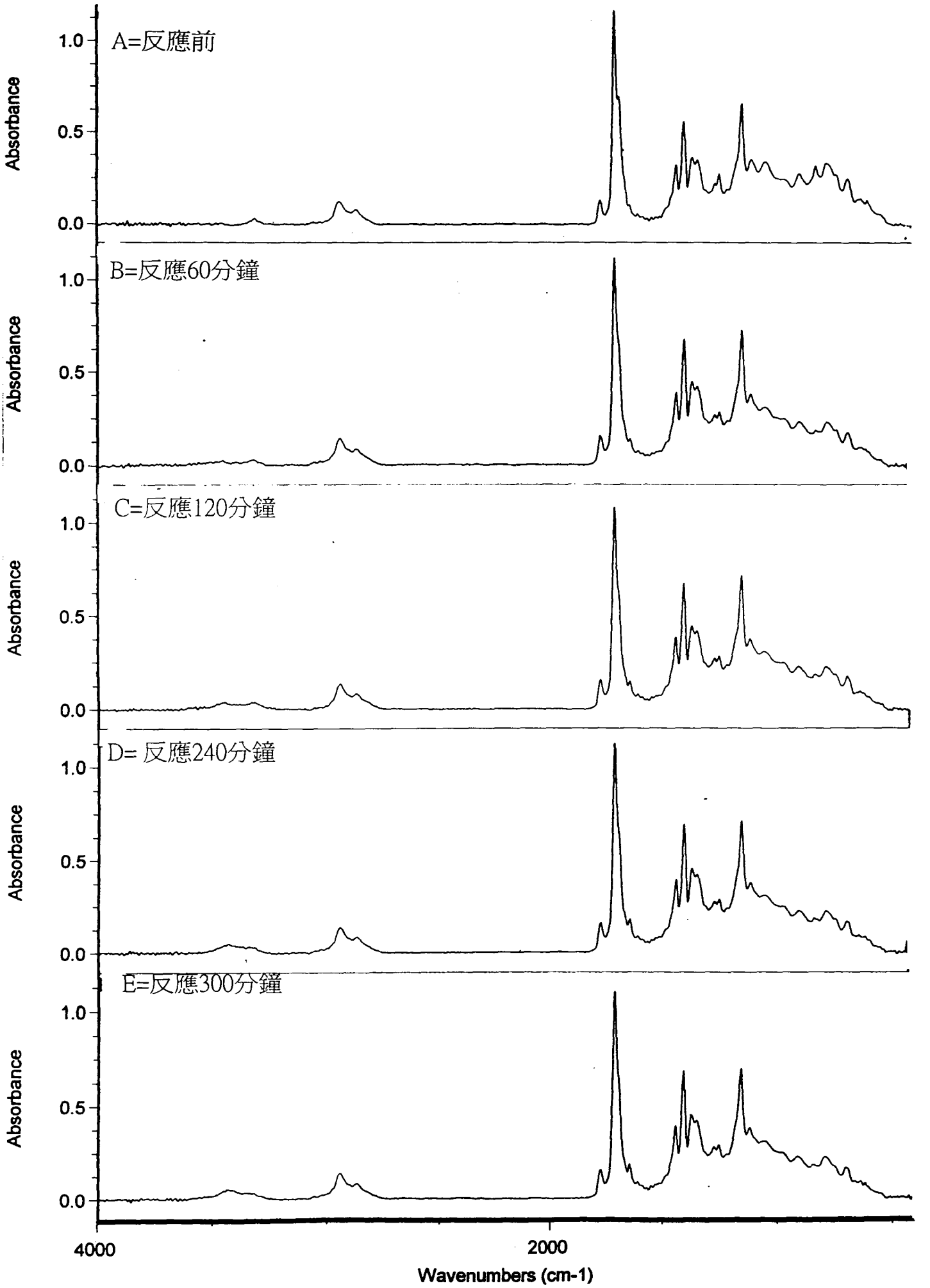


圖 30. 寡聚物 3 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，於不同時間下的紅外線光譜疊

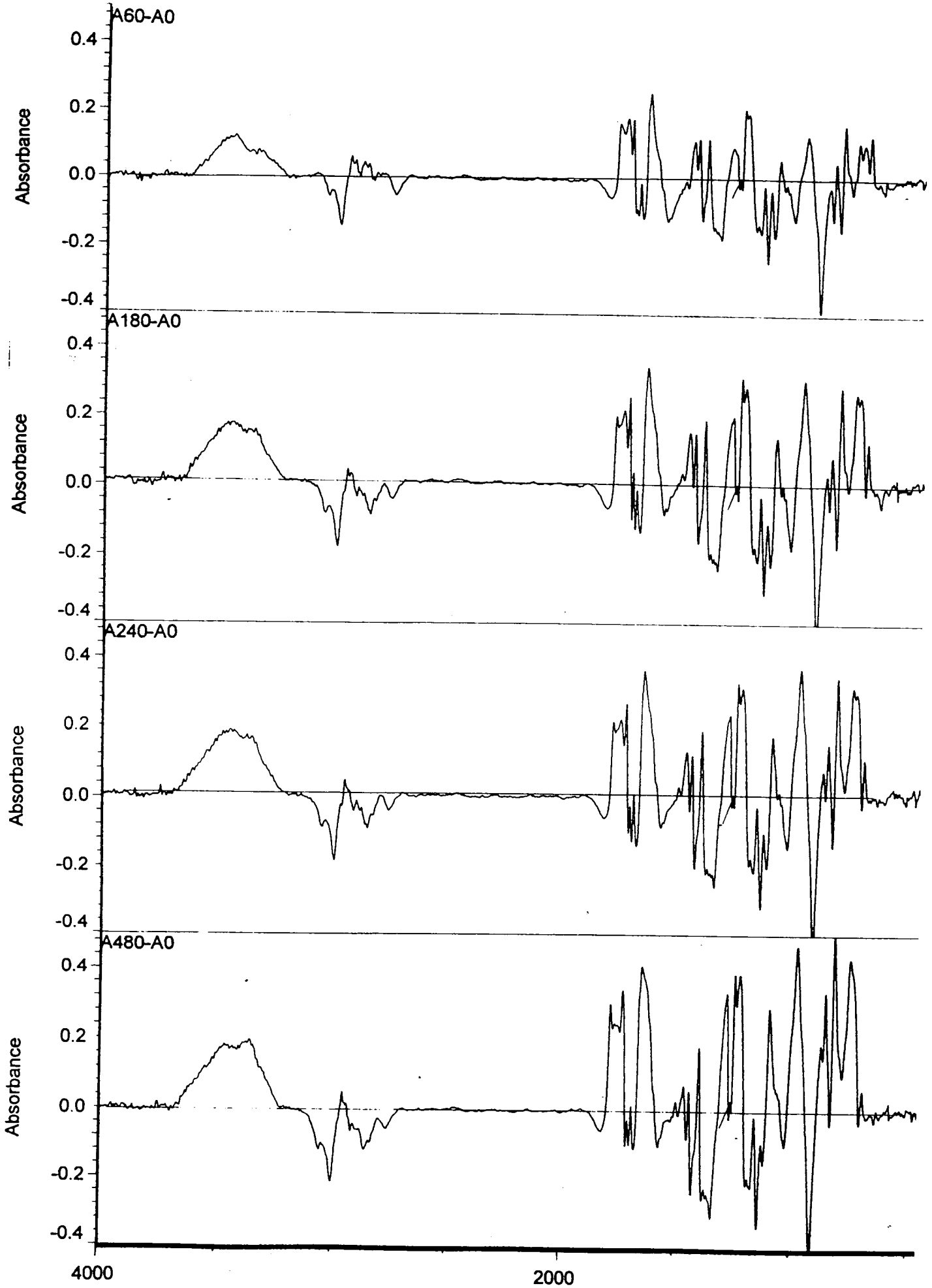


圖 31. 寡聚物 1 與含矽氧烷環氧樹脂在 160°C 交聯反應，並以 1551cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖

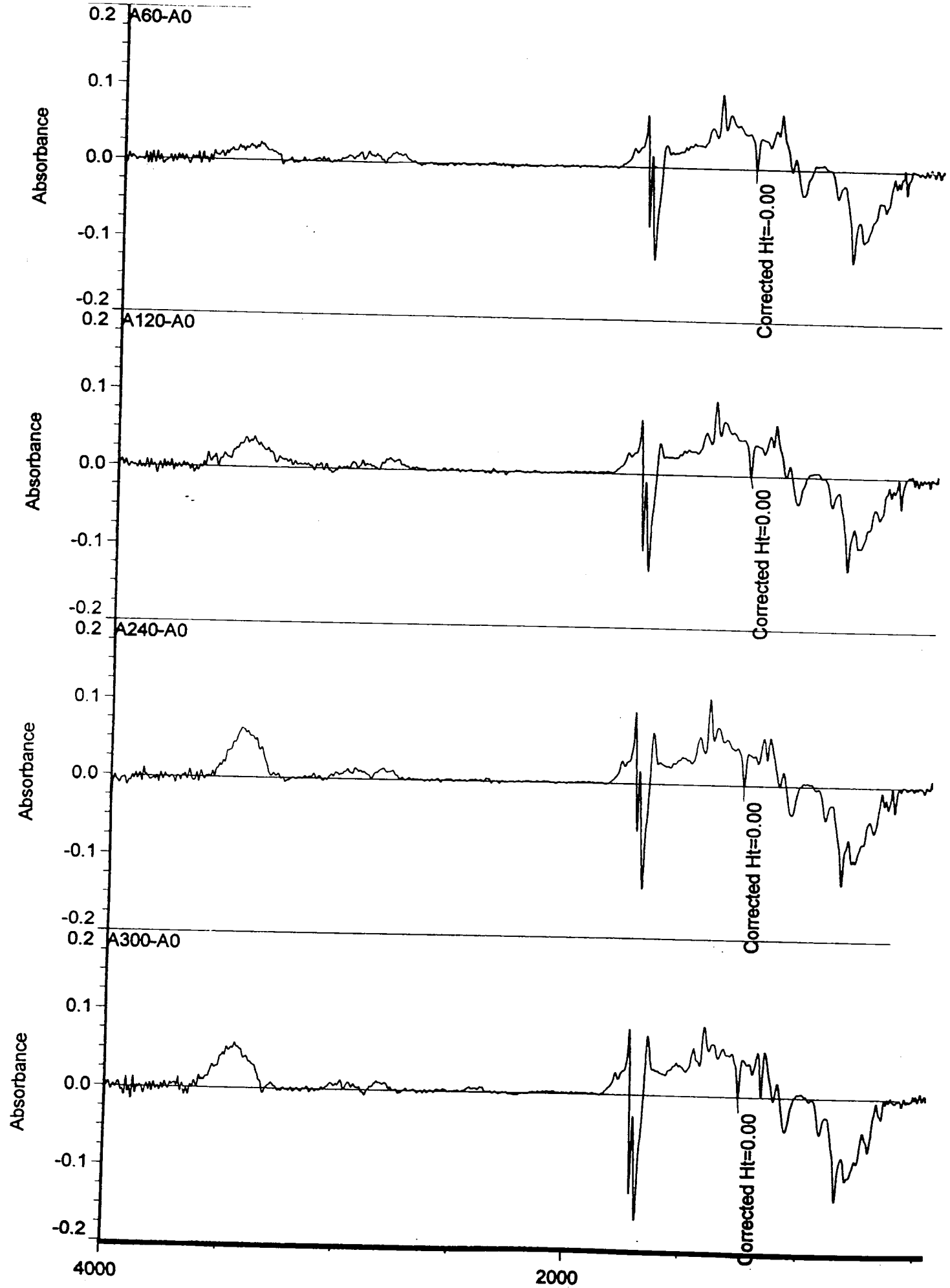


圖 32. 寡聚物 2 與含矽氧烷環氧樹脂在 150°C 交聯反應，並以 1551 cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖

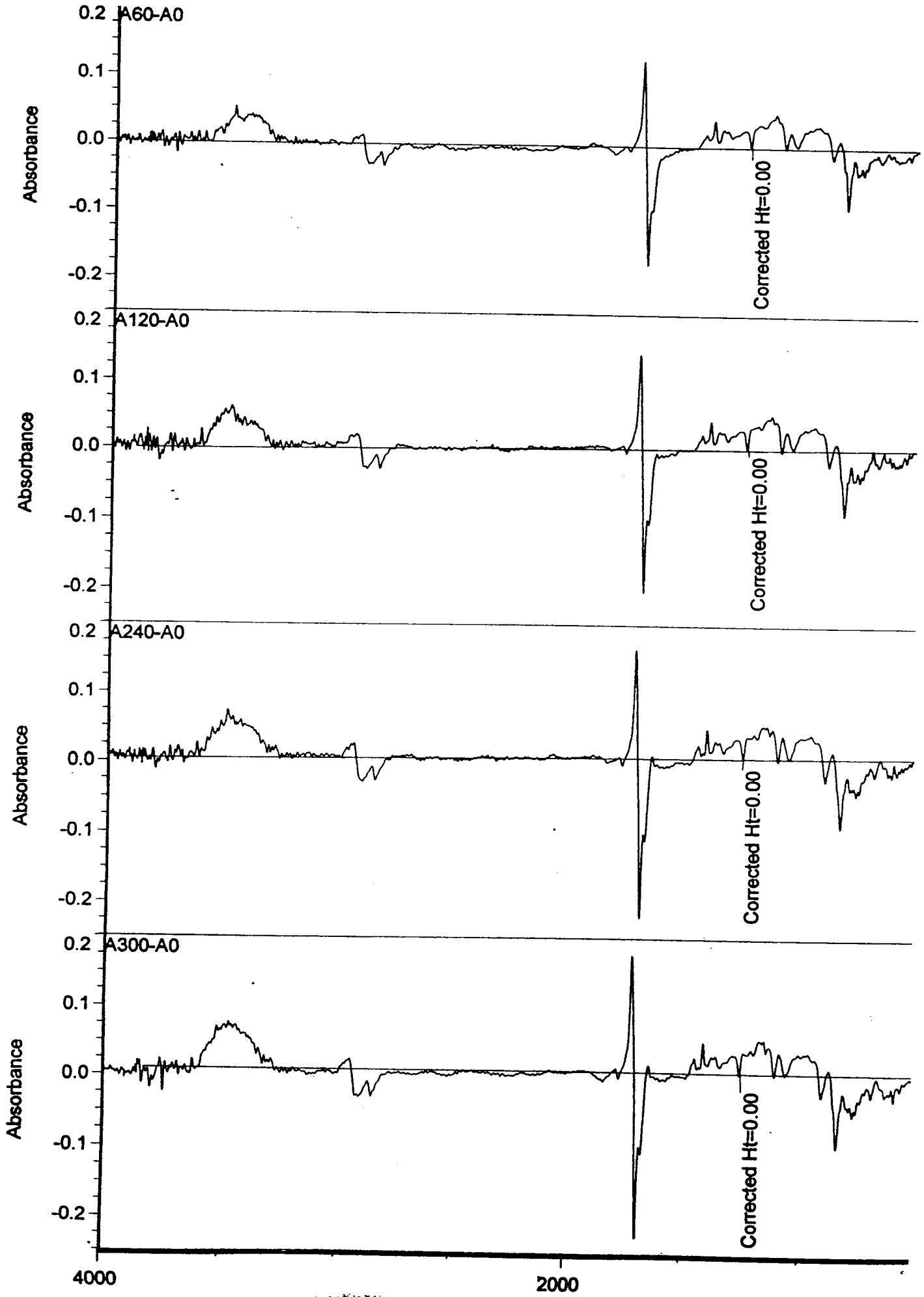


圖 33. 寡聚物 3 與含矽氧烷環氧樹脂 在 150°C 交聯反應，並以 1551cm^{-1} 為內標準之紅外線光譜相減圖

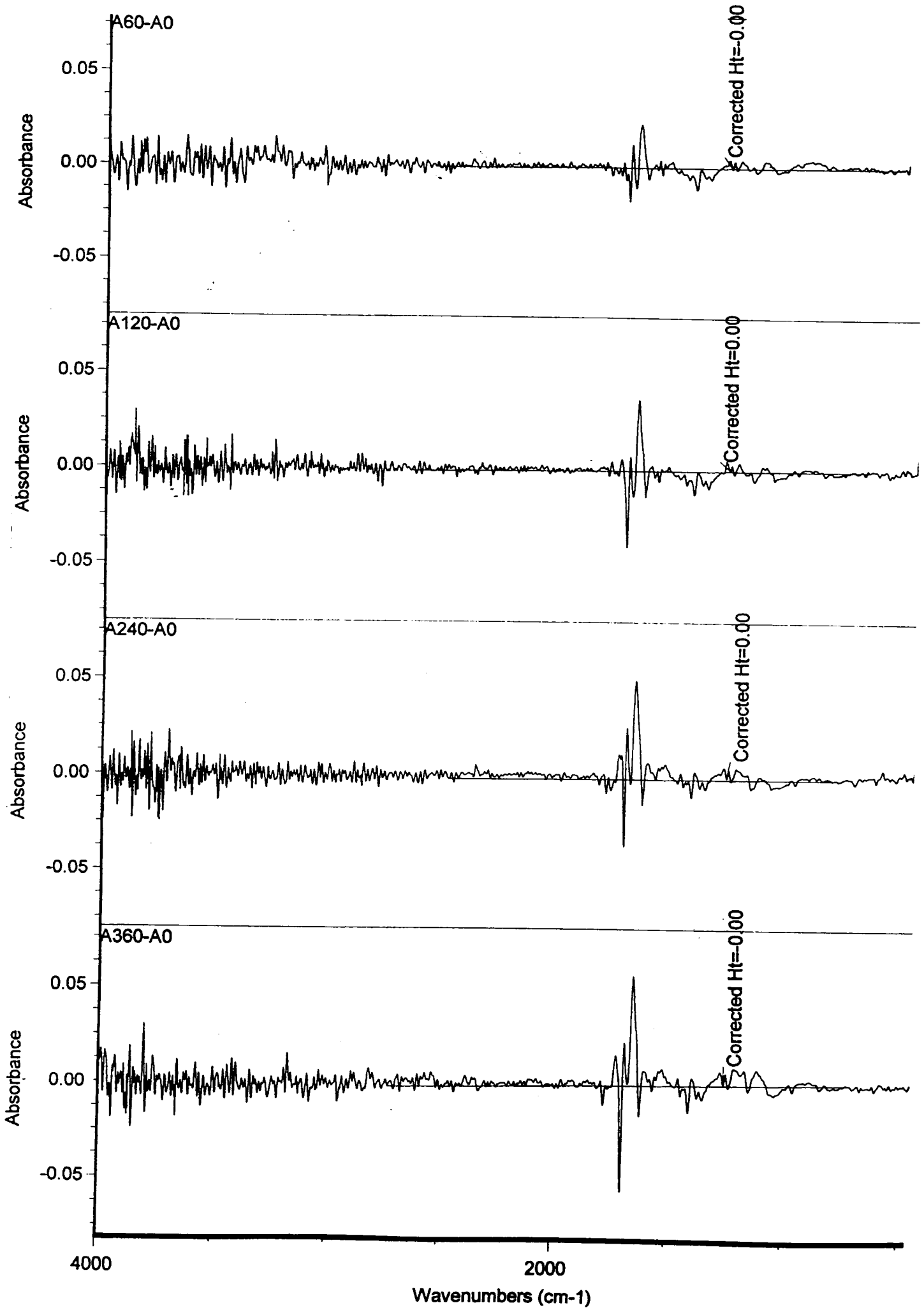


圖 34. 寡聚物 4 在 130°C 反應之紅外線光譜相減圖(以 1251cm^{-1} 為內標準)

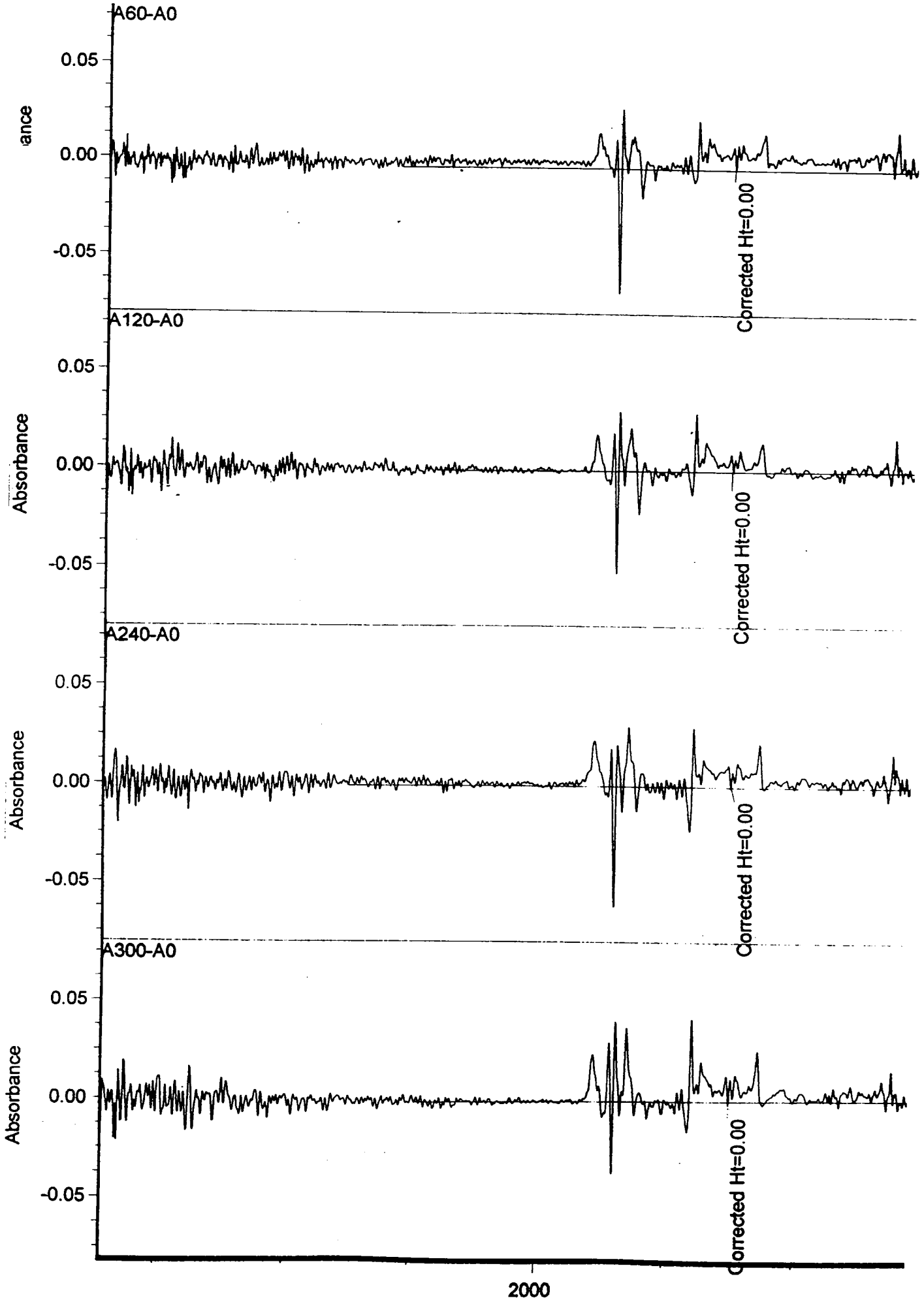


圖 35. 寡聚物 5 在 140°C 反應之紅外線光譜相減圖(以 1251cm^{-1} 為內標準)

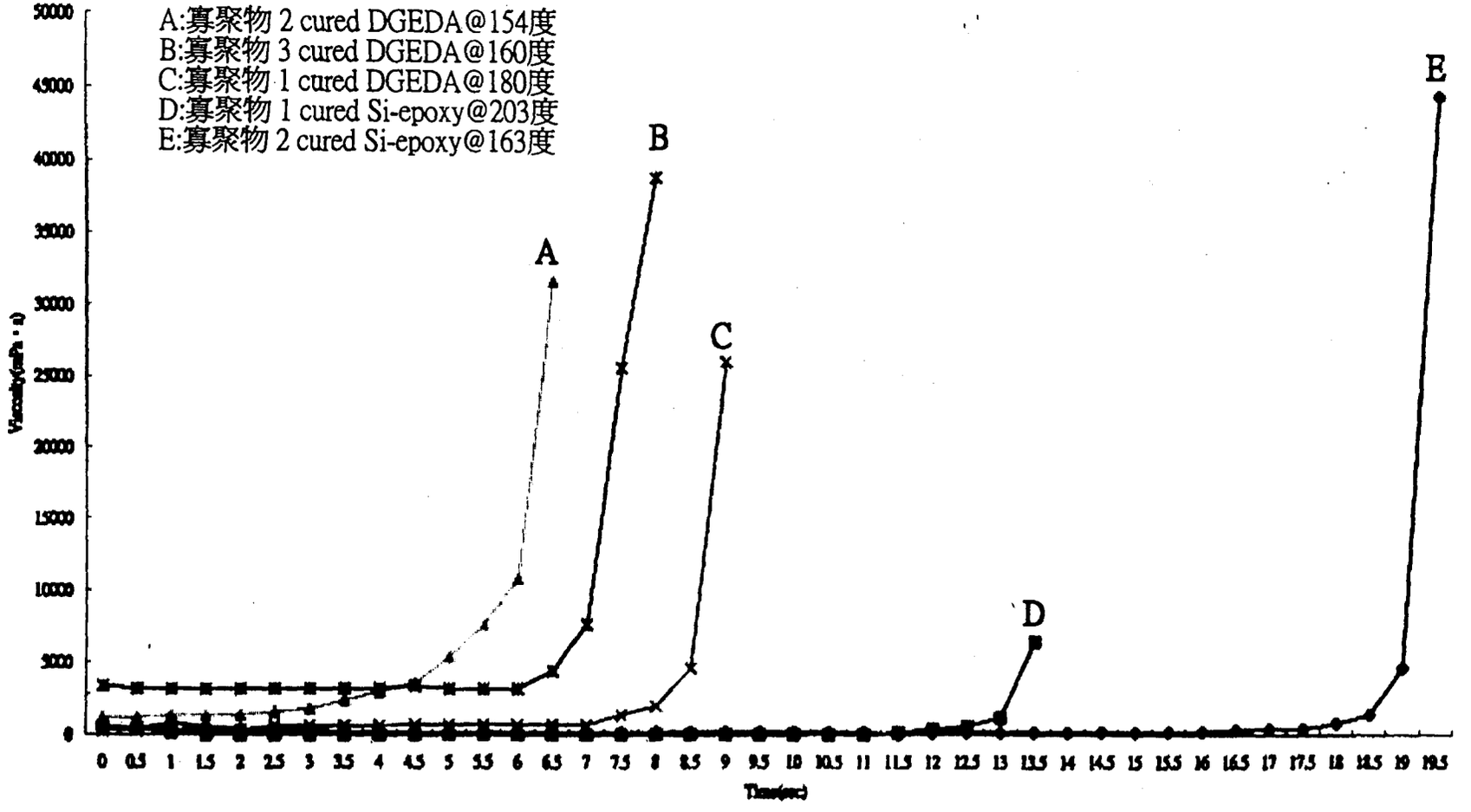


圖 36. 不同寡聚物與環氧樹脂在不同溫度下反應之黏度變化圖

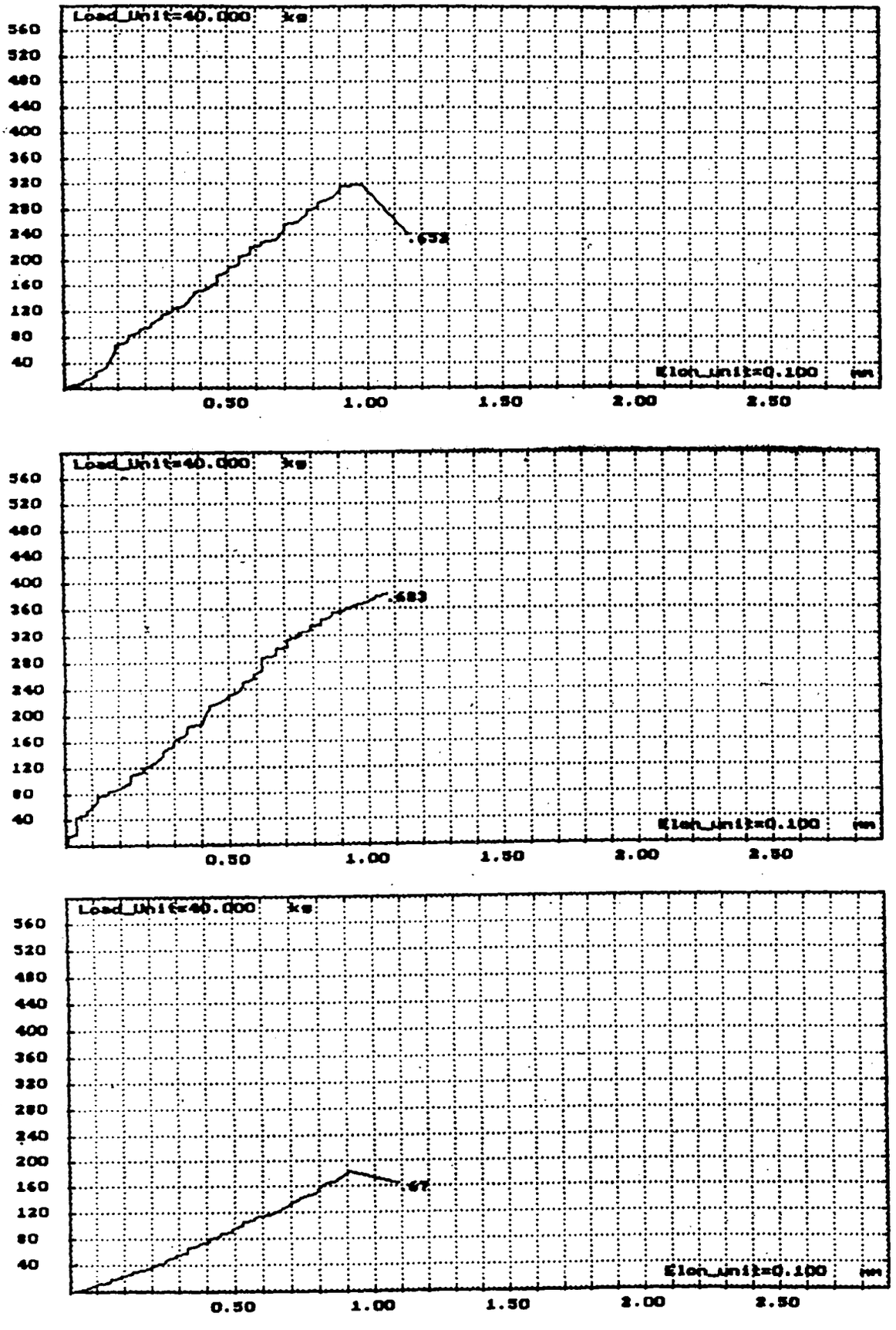
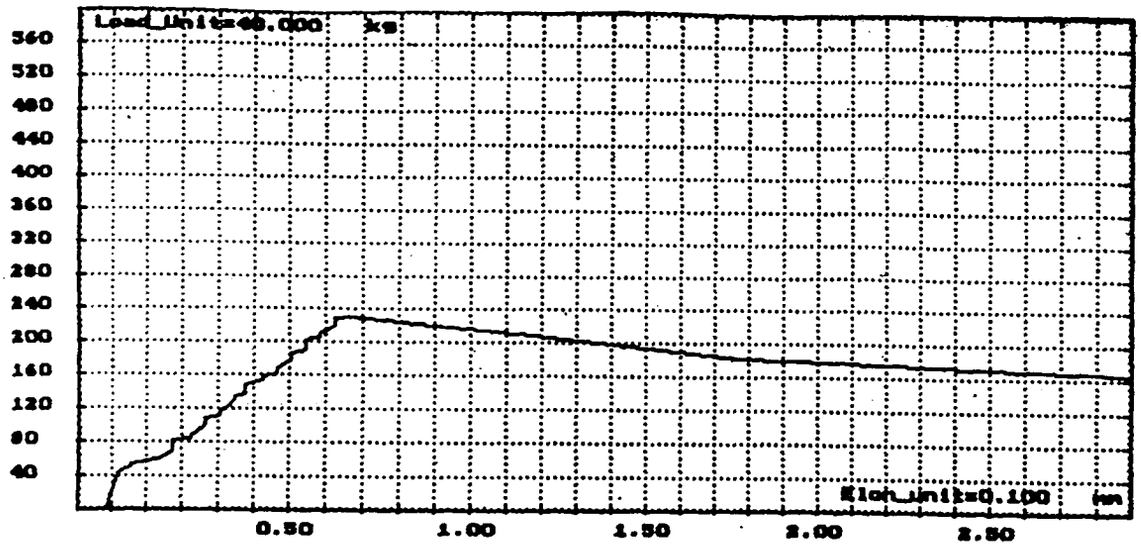
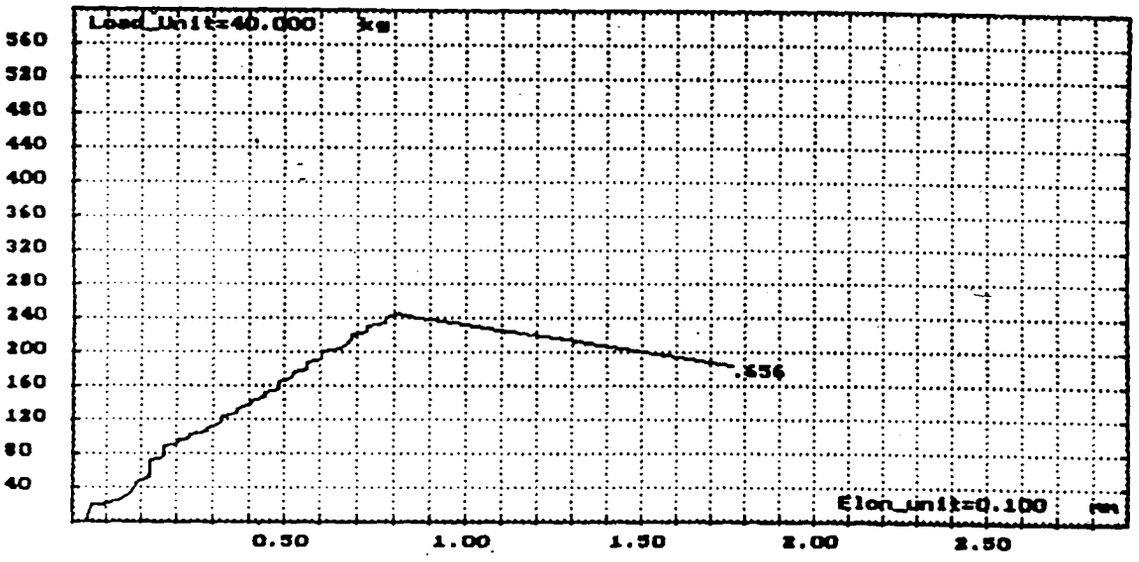


圖 37. 含矽氧烷的環氧樹脂與以寡聚物 1、2、3 為硬化劑，於兩銅片間的剪切黏著強度之測試





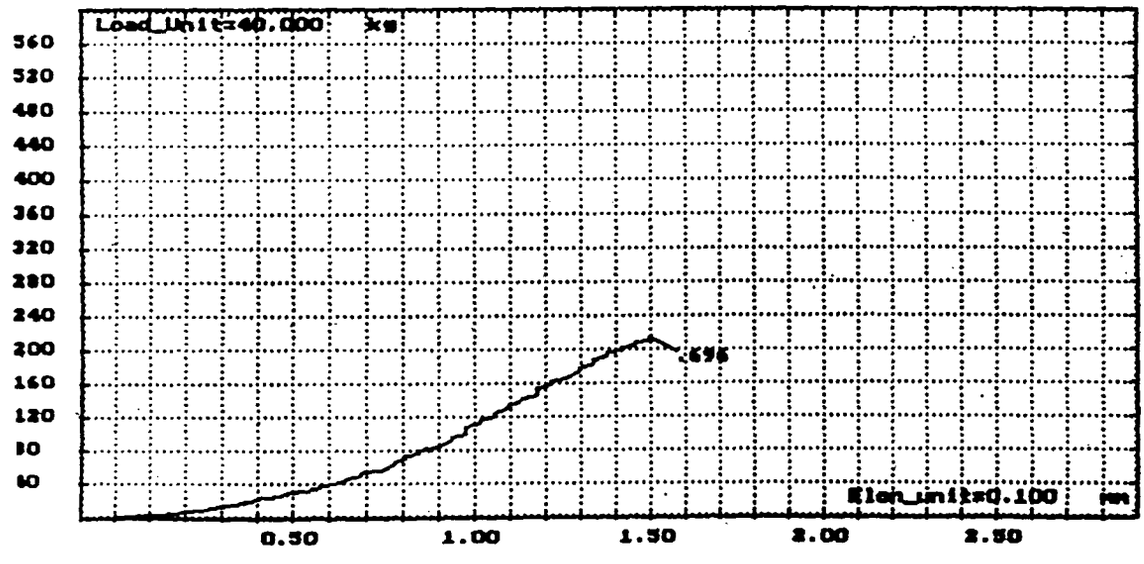


圖 38. DGEBA 以寡聚物 1、2、3 為硬化劑，於兩銅片間之剪切黏著強度之測試

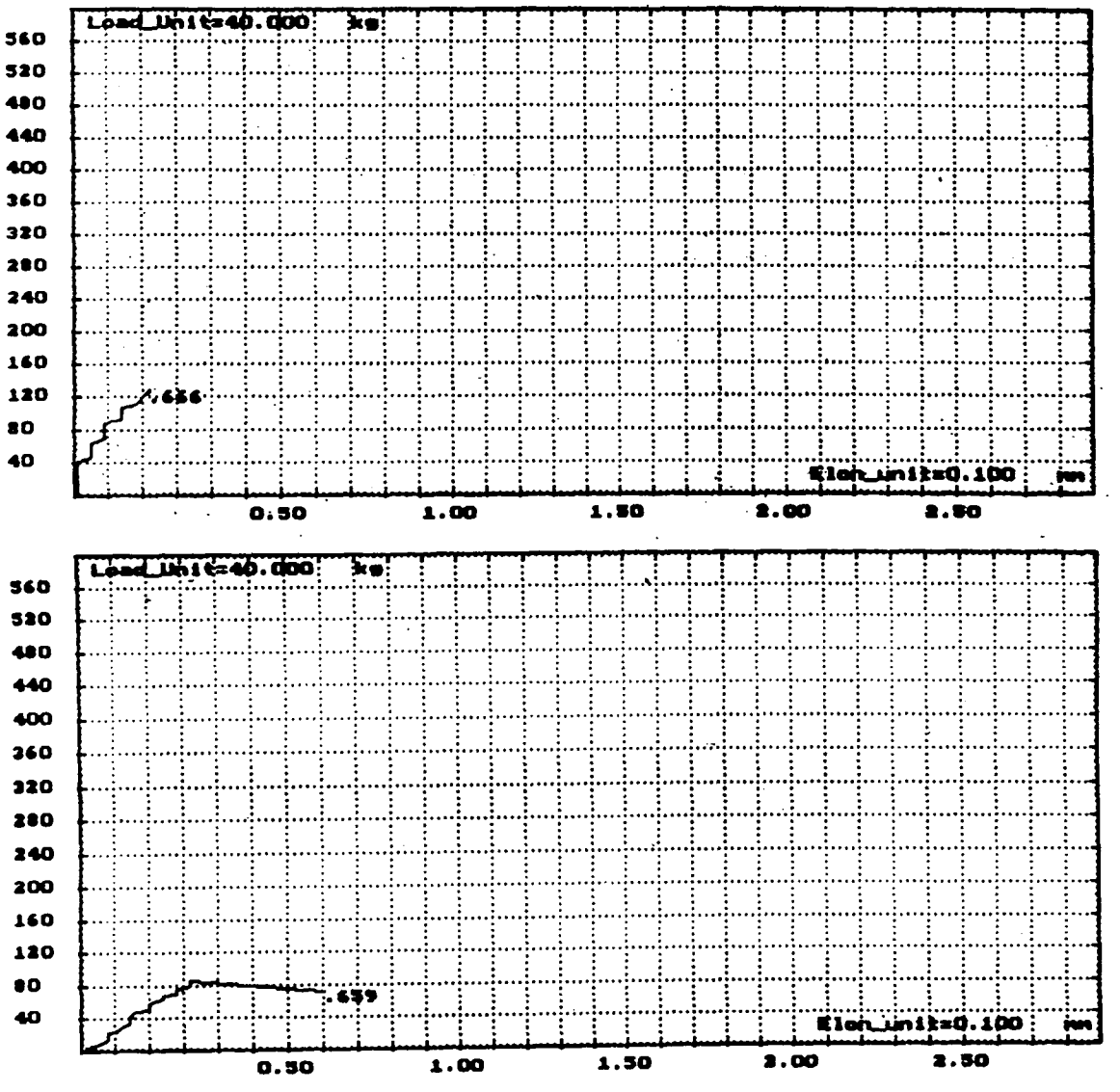
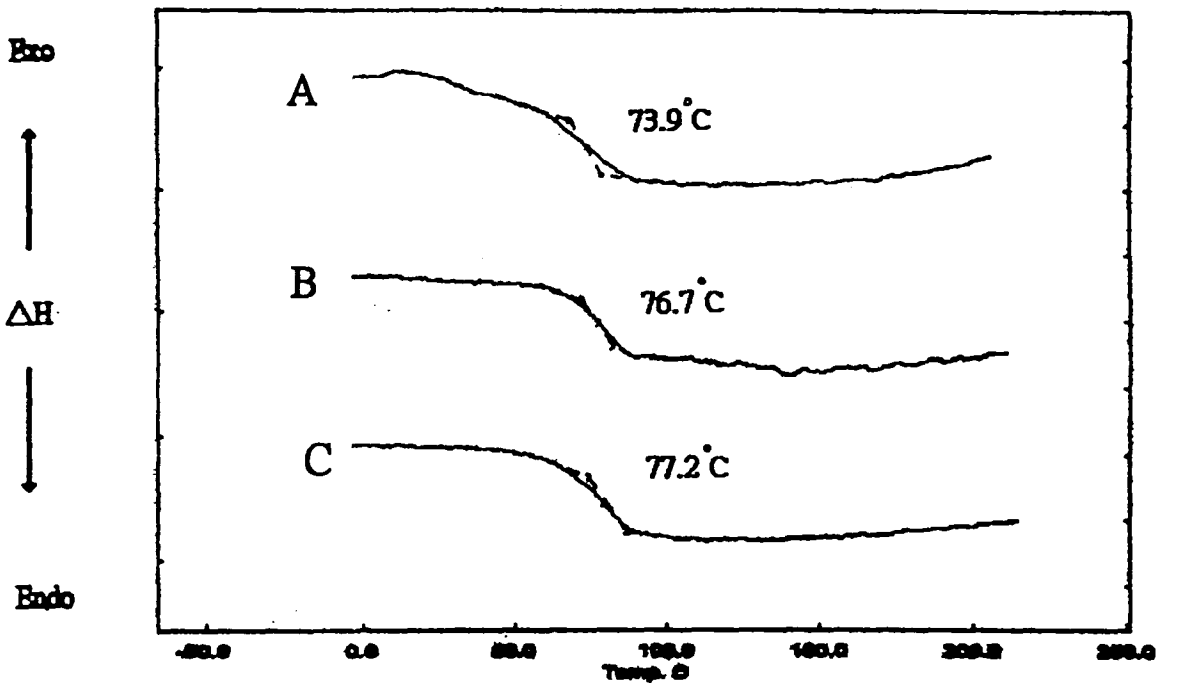
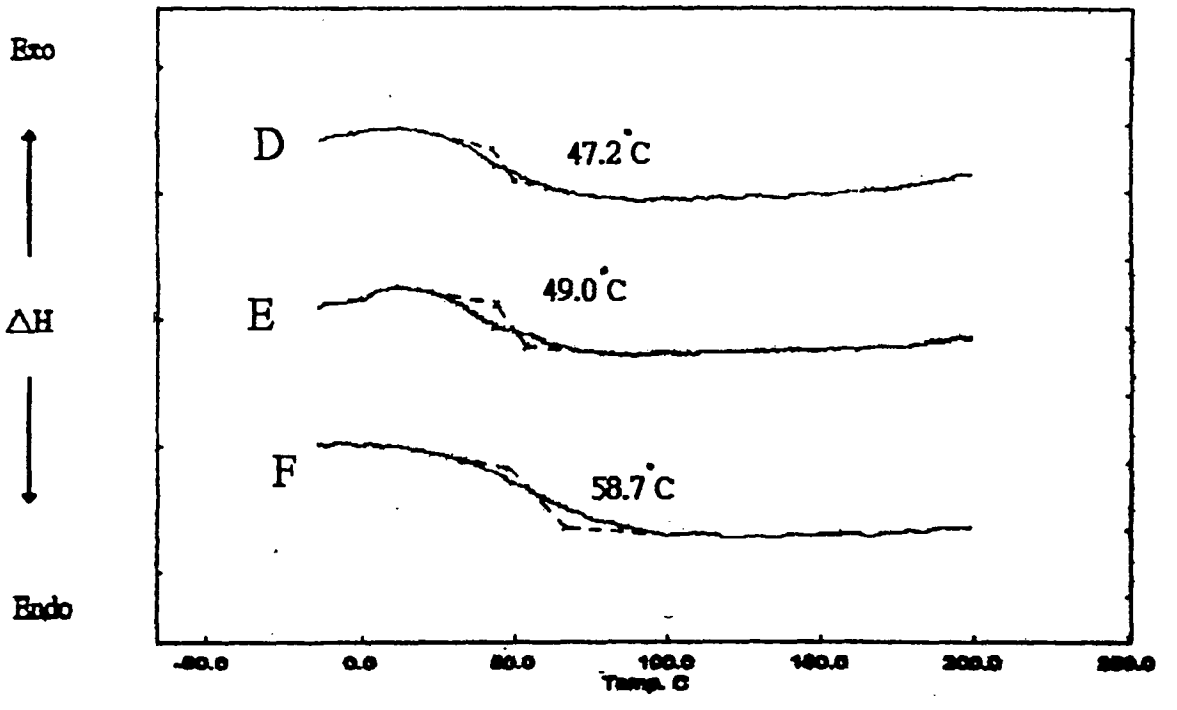


圖 39. 寡聚物 4 和 5 於兩銅片間之剪切黏著強度之測試

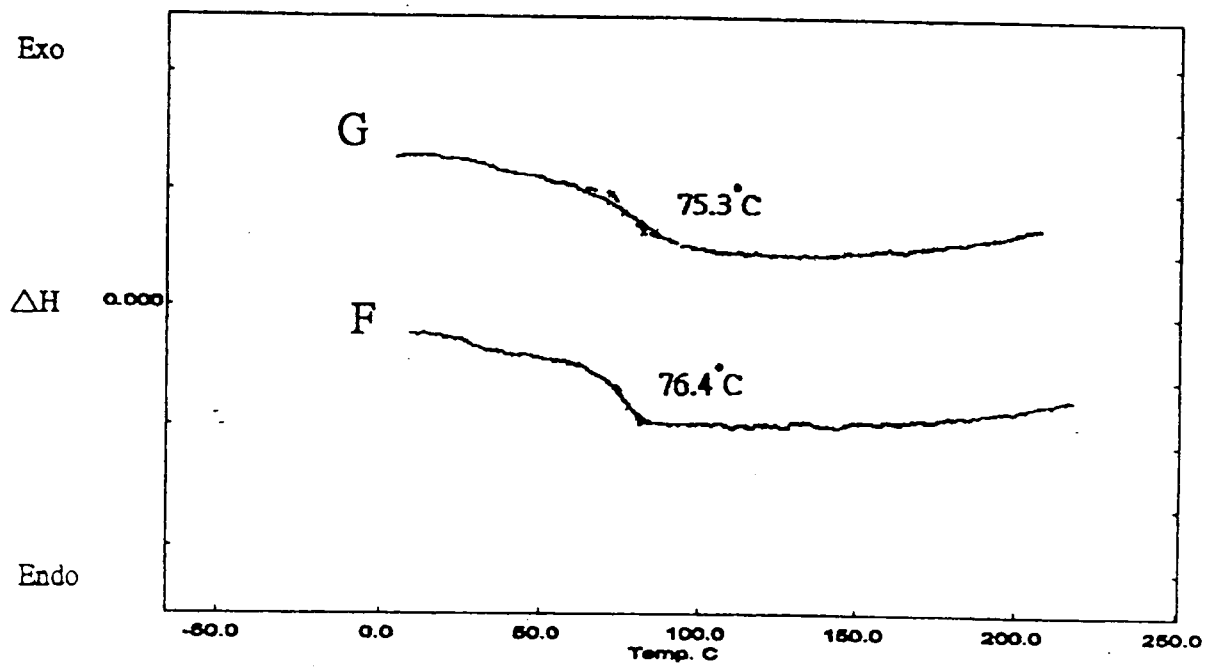


A.以寡聚物1硬化環氧樹脂DGEBA B.以寡聚物2硬化環氧樹脂DGEB.
C.以寡聚物3硬化環氧樹脂DGEBA



D.以寡聚物1硬化含矽氧烷的環氧樹脂 E.以寡聚物2硬化含矽氧烷的環氧樹脂 F.以寡聚物3硬化含矽氧烷的環氧樹脂

圖 40. 寡聚物 1、2 和 3 硬化環氧樹脂之 DSC 分析圖



G.寡聚物4自行加熱聚合產物　　F.寡聚物5自行加熱聚合產物

圖 41. 寡聚物 4 和 5 加熱聚合產物之 DSC 分析圖

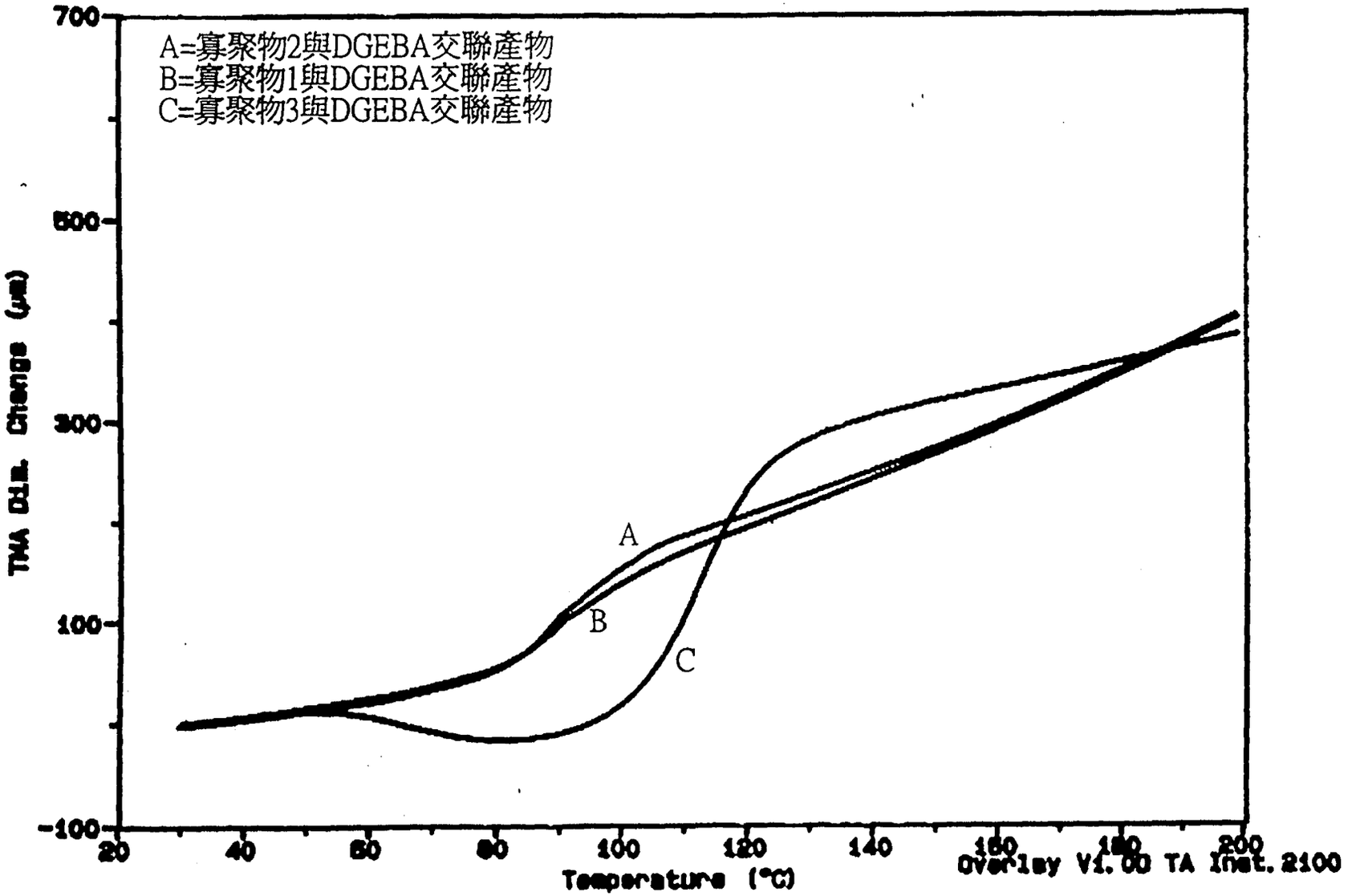


圖 42. 寡聚物 1、2 和 3 與 DGEBA 交聯產物之 TMA 圖

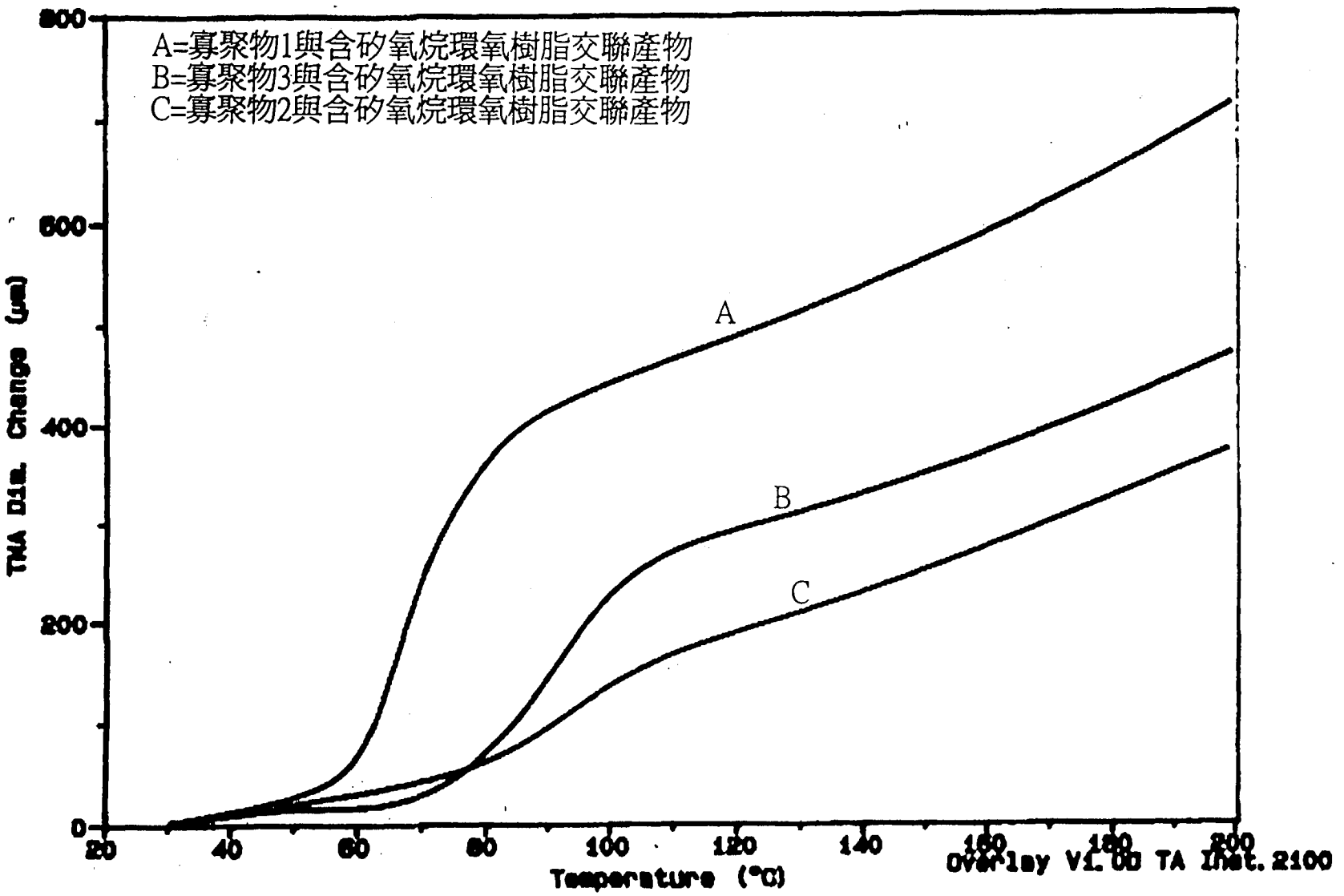


圖 43. 寡聚物 1、2 和 3 與含矽氧烷的環氧樹脂交聯產物之 TMA 圖

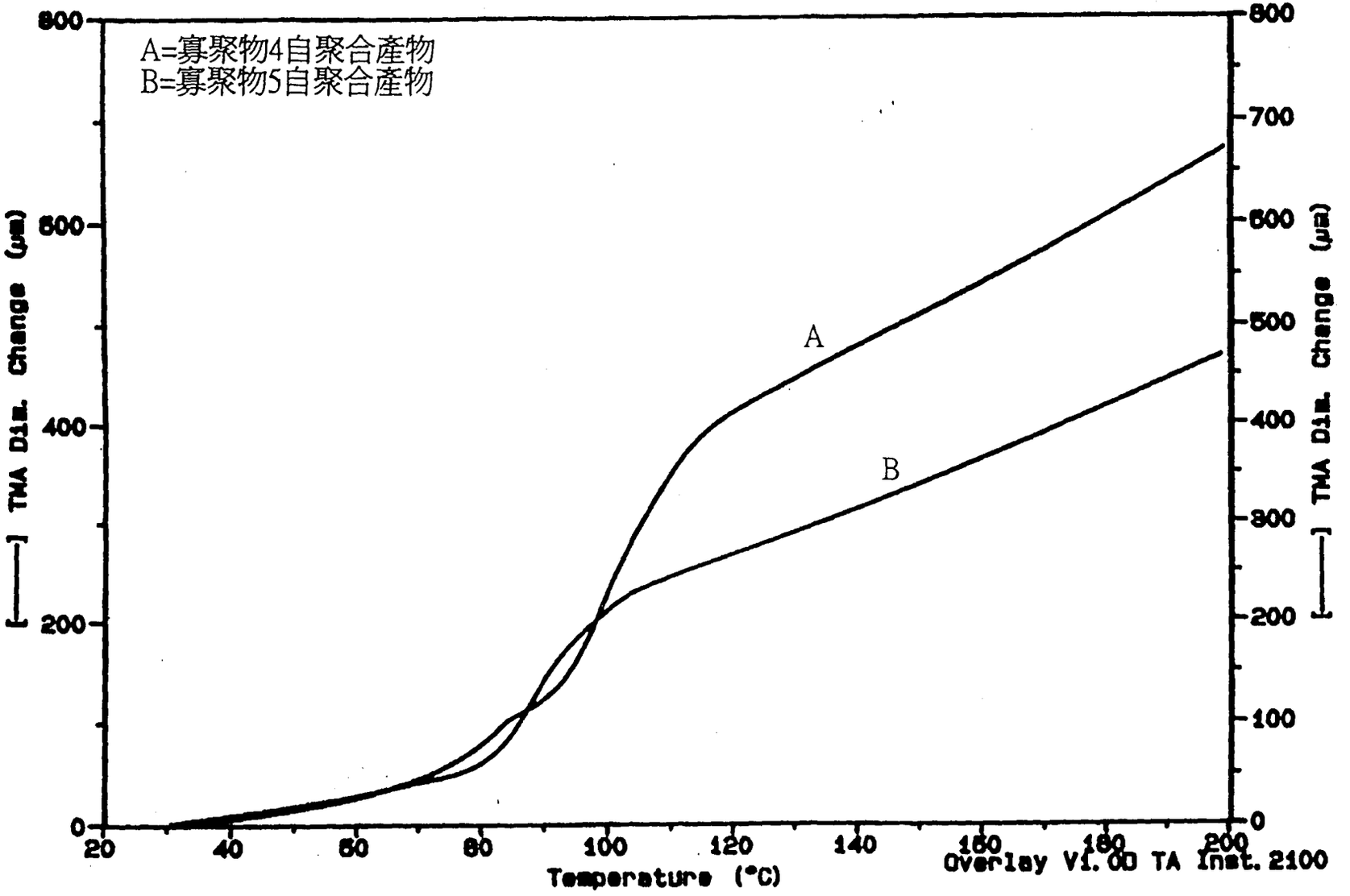


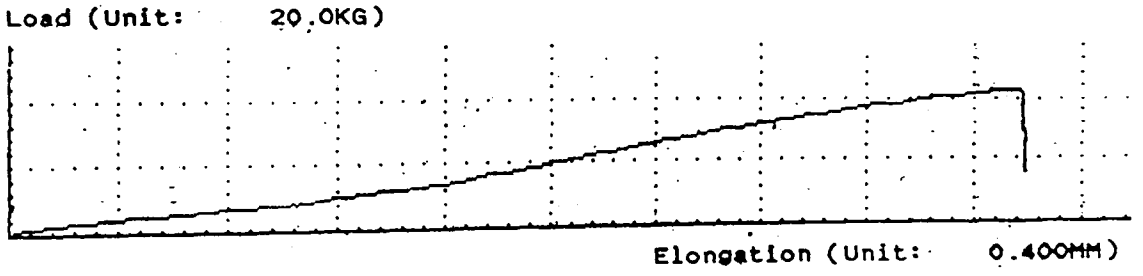
圖 44. 寡聚物 4 和 5 加熱聚合產物之 TMA 圖

Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
59.000	9.11360	12.8000	0.71200

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
22.592	75.2610	93.1

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	20.0	21.	2.030	3.44
P2:	40.0	43.	3.420	5.79
YP:	40.4	44.	3.440	5.83
YS:	42.2	46.	3.665	6.21
Peak:	42.4	46.	3.675	6.22
Break:	15.2	16.	3.790	6.42



Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
60.000	7.73520	13.2000	0.58600

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
18.496	19.1580	33.0

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	2.0	2.	0.395	0.65
P2:	5.2	6.	1.145	1.90
YP:	5.2	6.	1.145	1.90
YS:	9.0	11.	2.240	3.73
Peak:	10.0	12.	2.730	4.55
Break:	3.0	3.	3.115	5.19

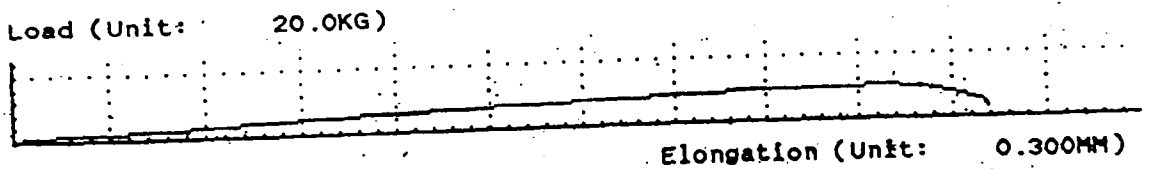


圖 45. 寡聚物 1 與環氧樹脂交聯產物之薄膜拉伸圖

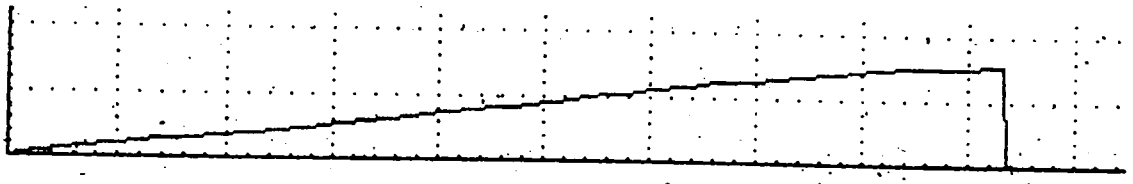
Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
60.000	5.65250	13.3000	0.42500

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
22.272	63.0420	96.5

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	5.6	9.	0.590	0.98
P2:	16.2	28.	1.755	2.92
YP:	16.2	28.	1.755	2.92
YS:	30.4	53.	3.465	5.77
Peak:	31.0	54.	3.720	6.20
Break:	0.0	0.	3.740	6.23

Load (Unit: 20.0KG)



Elongation (Unit: 0.400MM)

Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
54.500	4.14700	13.0000	0.31900

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
54.656	27.4940	19.5

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	1.4	3.	0.410	0.75
P2:	2.6	6.	1.215	2.22
YP:	2.6	6.	1.215	2.22
YS:	3.2	7.	2.270	4.16
Peak:	3.8	0.9.	3.935	7.22
Break:	0.0	0.	9.105	16.70

Load (Unit: 20.0KG)



Elongation (Unit: 1.000MM)

圖 46. 寡聚物 2 與環氧樹脂交聯產物之薄膜拉伸圖

Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
59.500	6.15330	12.9000	0.47700

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
21.120	79.0950	135.2

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	20.0	33.	1.470	2.29
YP:	40.0	65.	3.100	5.21
YS:	42.2	68.	3.375	5.67
Peak:	42.6	69.	3.440	5.78
Break:	22.8	37.	3.550	5.96



Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
59.000	8.60600	13.0000	0.66200

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
32.832	114.6420	62.8

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	5.0	5.	0.480	0.81
P2:	13.2	15.	1.375	2.33
YP:	13.4	15.	1.385	2.34
YS:	26.0	30.	2.955	5.00
Peak:	30.2	35.	3.950	6.69
Break:	7.2	8.	5.515	9.34

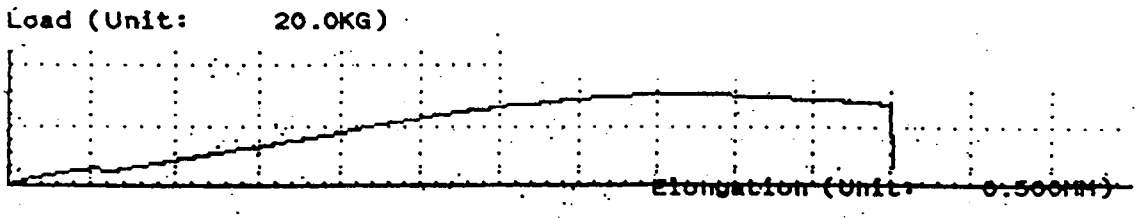


圖 47. 寡聚物 3 與環氧樹脂交聯產物之薄膜拉伸圖

Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
60.000	3.21280	12.8000	0.25100

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
19.776	6.6330	106.7

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	0.8	2.	0.055	0.09
P2:	1.4	4.	0.160	0.26
YP:	1.4	4.	0.160	0.26
YS:	3.8	11.	0.790	1.31
Peak:	7.4	23.	1.620	2.70
Break:	3.4	10.	1.640	2.73

Load (Unit: 20.0KG)



Elongation (Unit: 0.200MM)

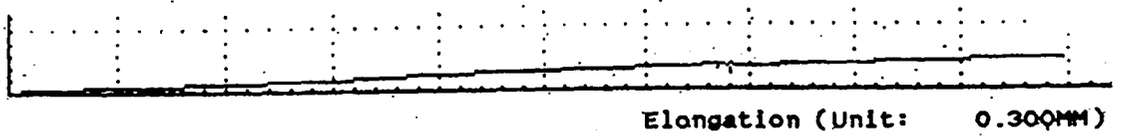
Length(MM)	Area(MM2)	Width(MM)	Thickness(MM)
53.000	2.66250	12.5000	0.21300

Test Time(SEC)	Energy(KG-MM)	Y. Modulus(KG/MM2)
17.792	16.0710	66.3

P1: 20.0 KG P2: 40.0 KG YS Ratio: 0.20 %

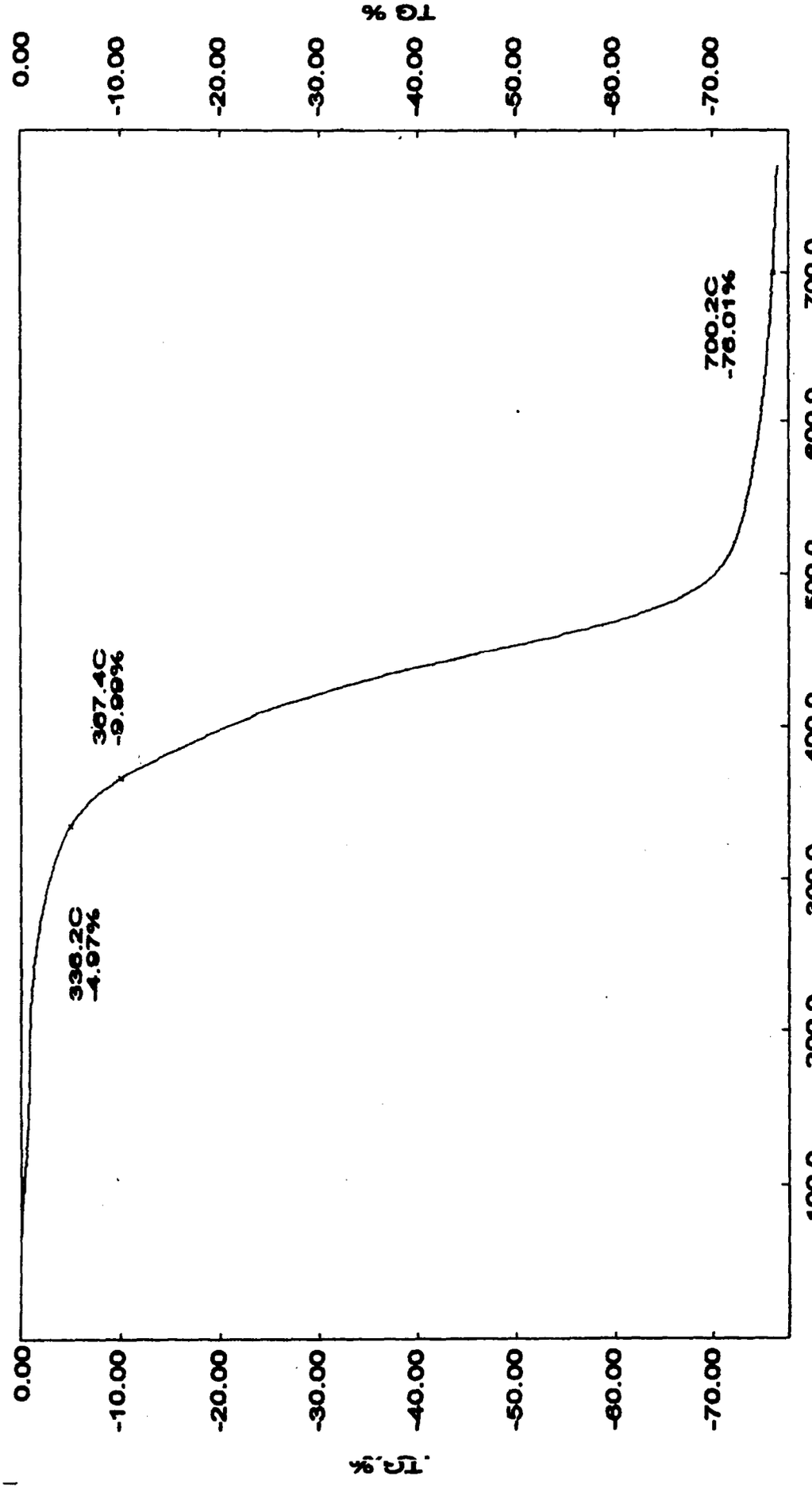
	Load(KG)	Stress(KG/MM2)	Elongation(MM)	Strain(%)
P1:	1.6	6.	0.350	0.66
P2:	3.8	14.	1.010	1.90
YP:	3.8	14.	1.010	1.90
YS:	9.2	34.	2.870	5.41
Peak:	9.6	36.	2.985	5.63
Break:	9.6	36.	2.995	5.65

Load (Unit: 20.0KG)

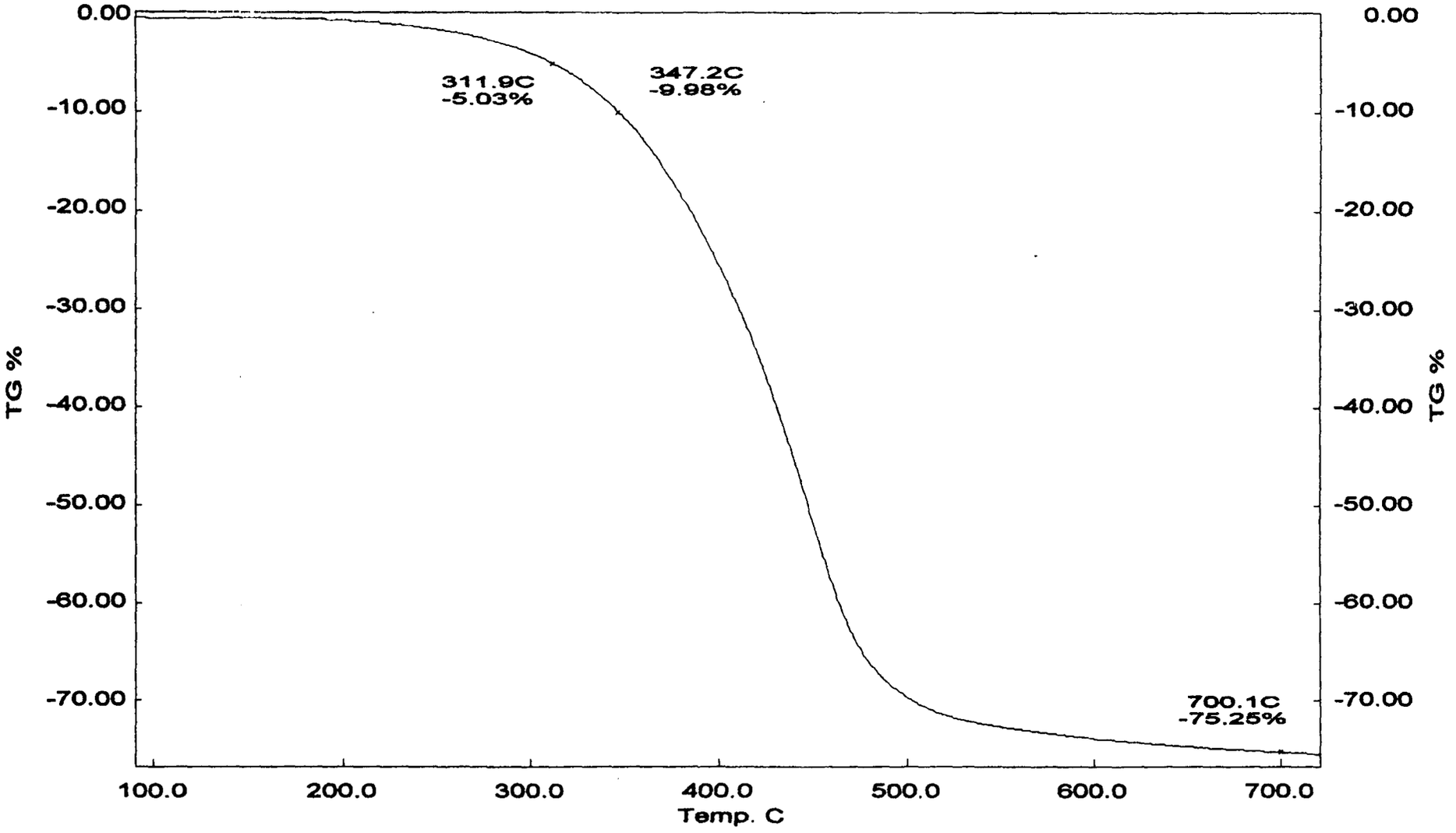


Elongation (Unit: 0.300MM)

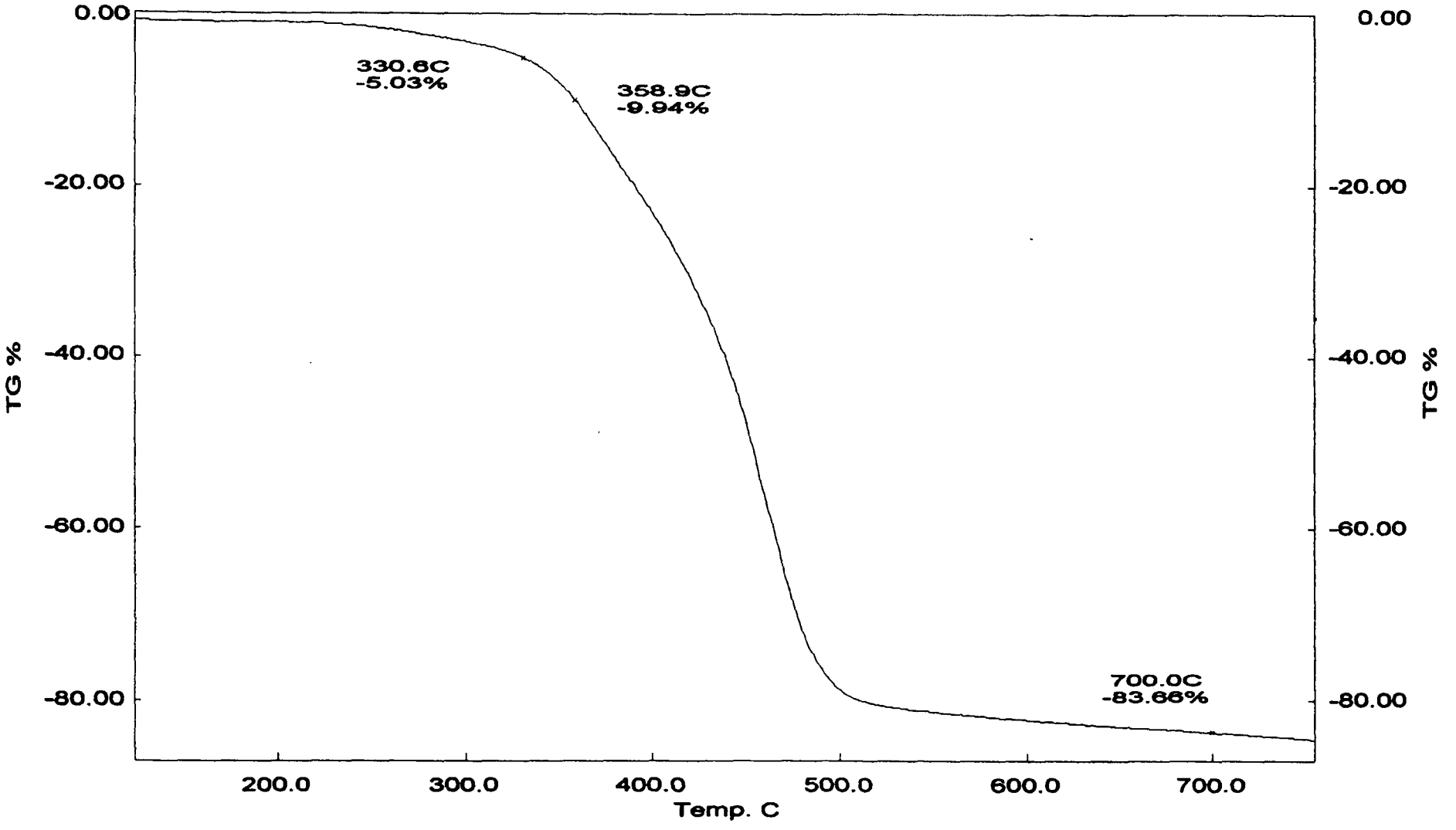
圖 48. 寡聚物 4、5 加熱聚合產物之薄膜拉伸圖



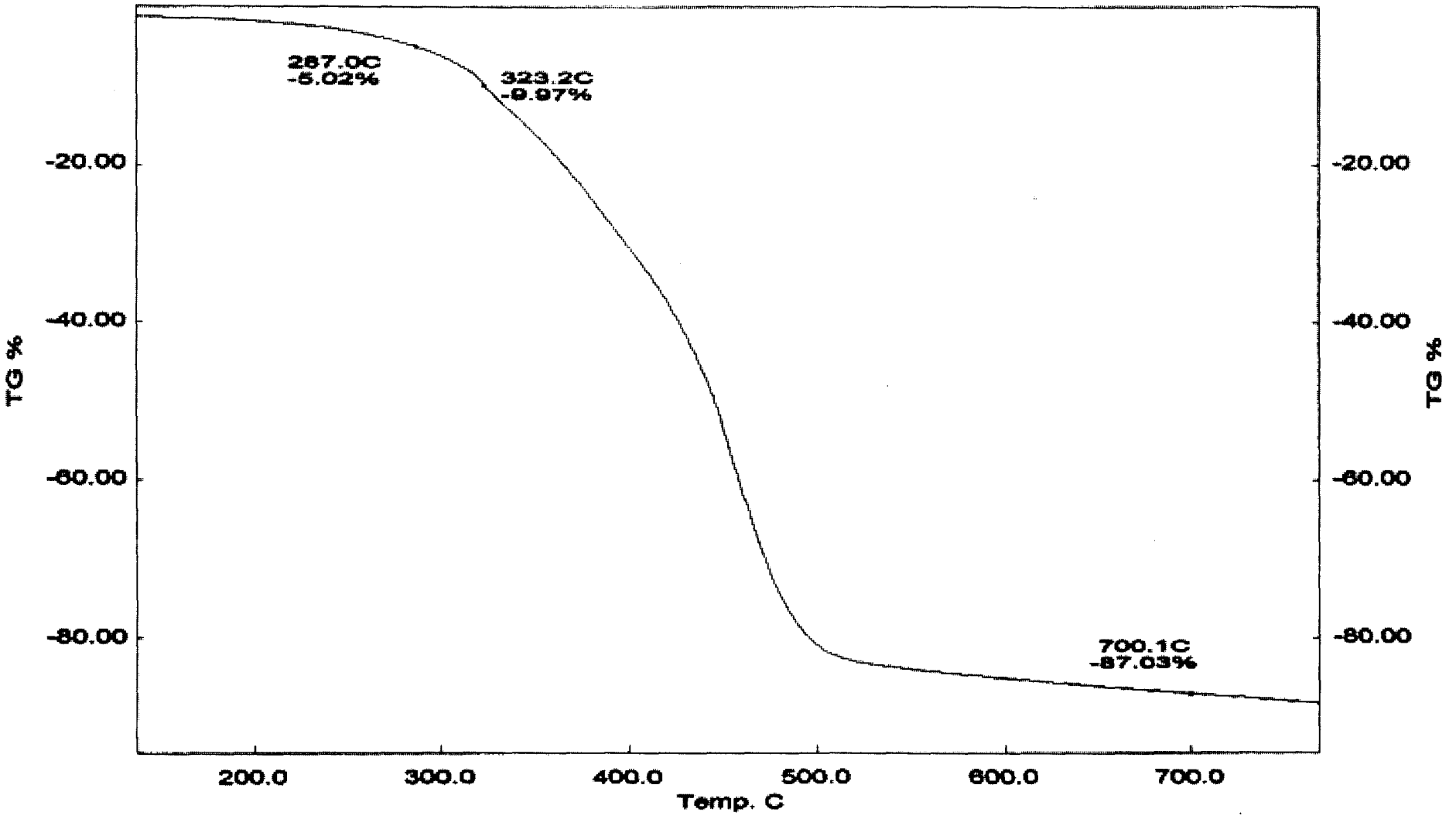
案例物1與DGEBA交聯產物之TGA圖



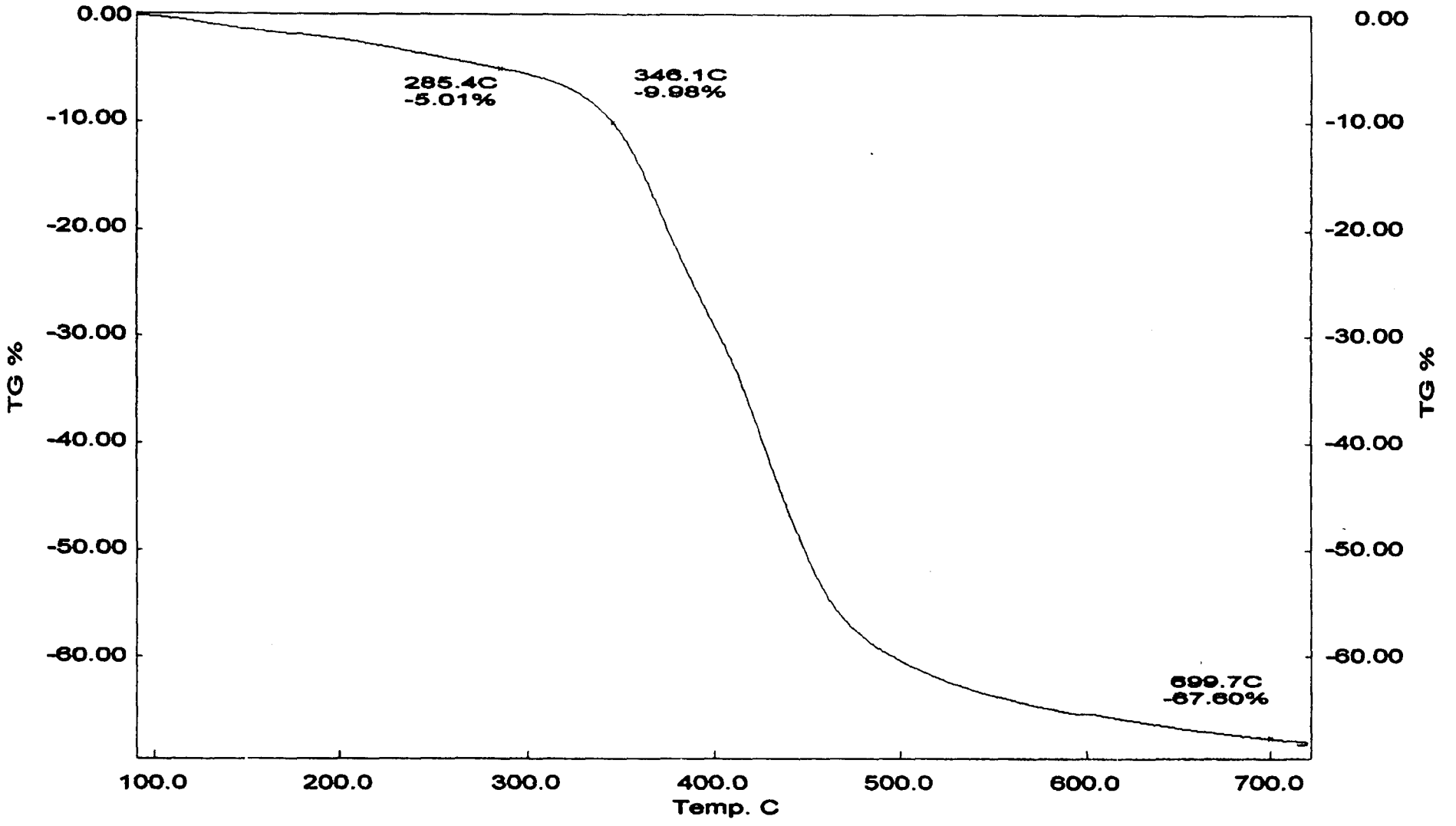
寡聚物1與含矽氧烷環氧樹脂交聯產物之TGA圖



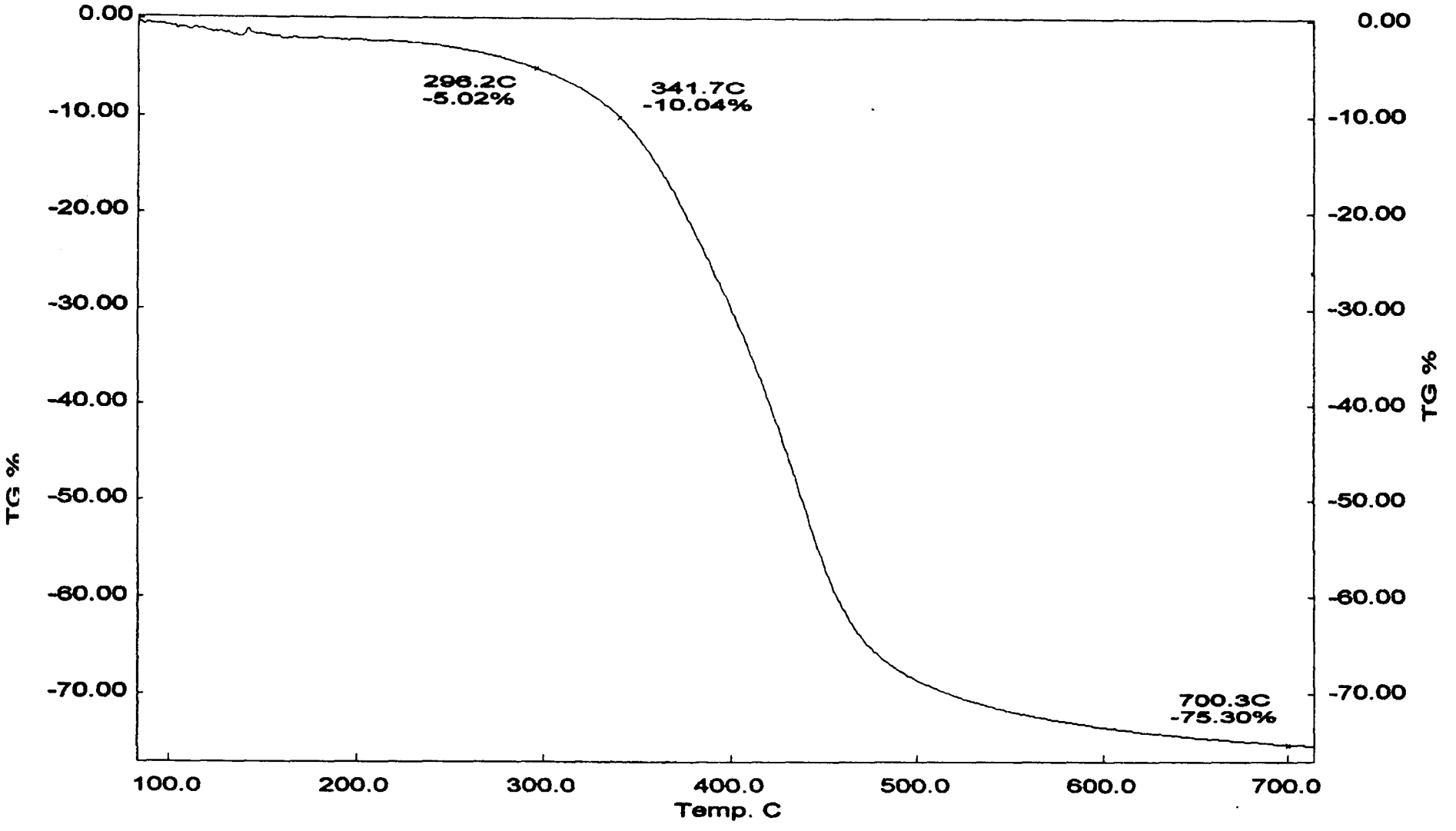
寡聚物2與DGEBA環氧樹脂之TGA圖



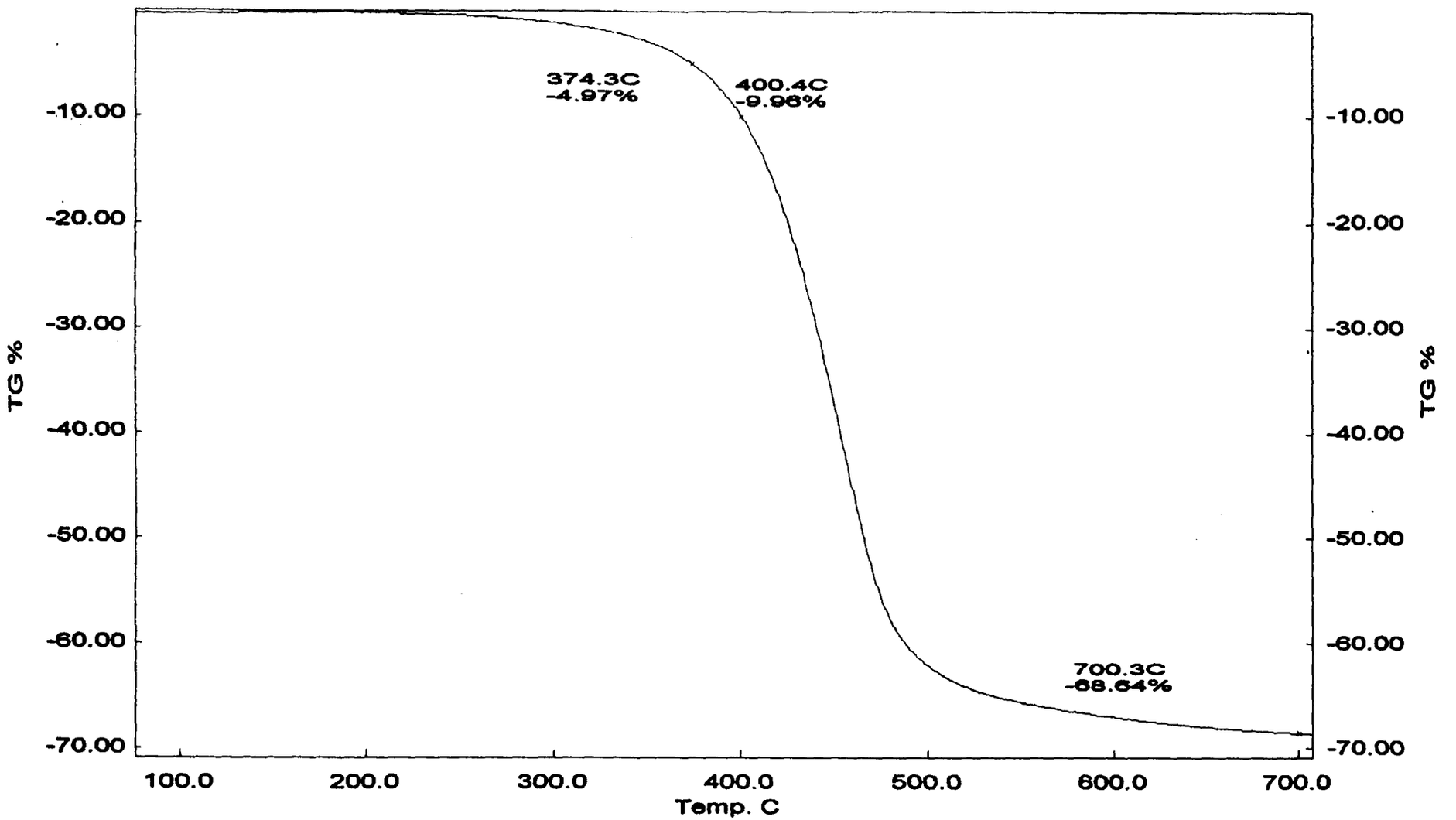
寡聚物2與含矽氧烷環氧樹脂交聯產物之TGA圖



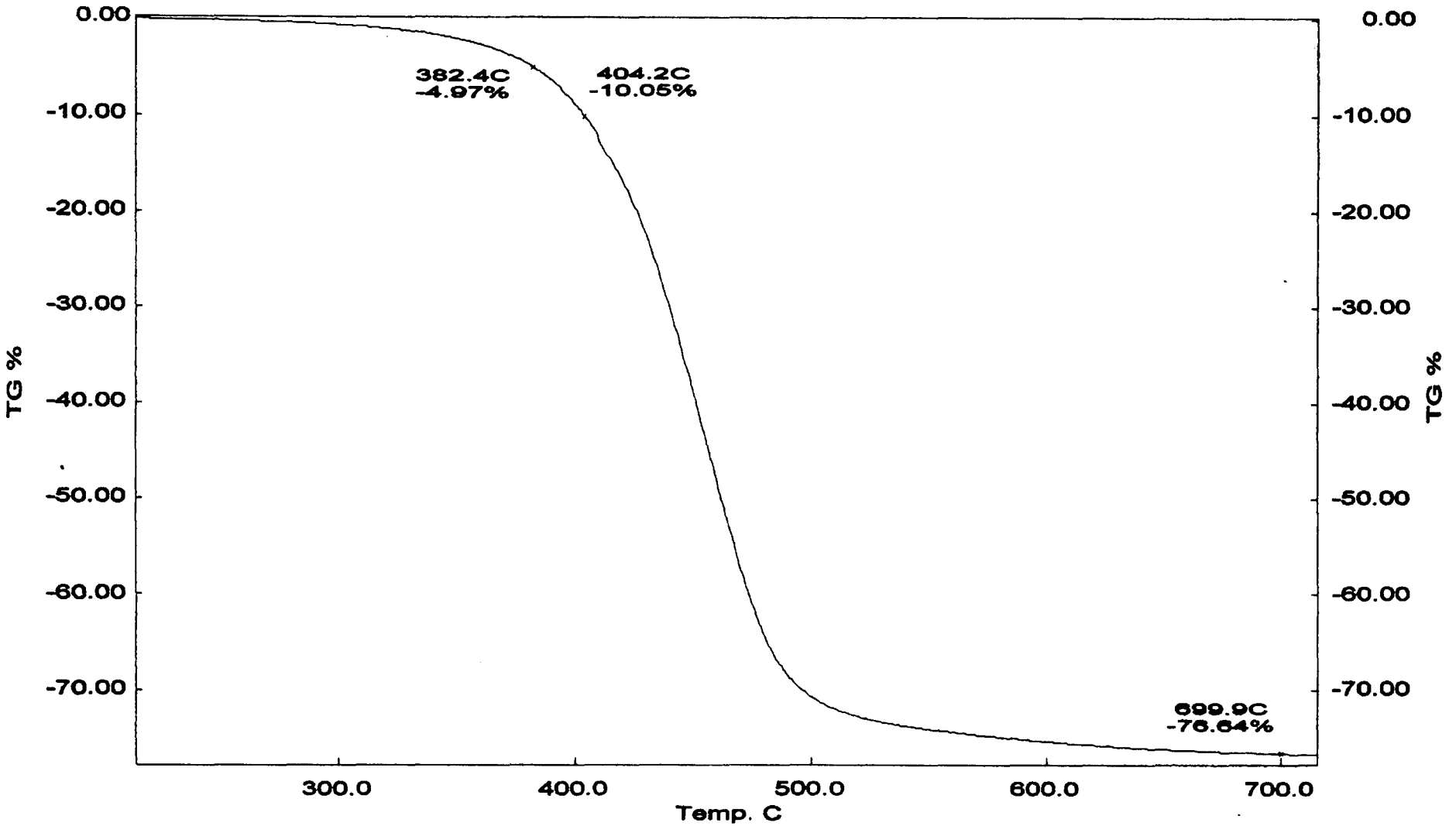
寡聚物3與DGEBA交聯產物之TGA圖



寡聚物3與含矽氧烷環氧樹脂交聯產物之TGA圖



寡聚物4加熱自聚合產物之TGA圖



寡聚物5加熱自聚合產物之TGA圖

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

子計畫六：積體電路封裝用聚亞醯胺奈米複合材料機械及電氣性質之研究(II)

期 末 報 告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫編號：NSC 88-CPC -E- 009-007

執行期間：88 年 4 月 1 日至 88 年 12 月 31 日

計畫主持人：韋光華　教授

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程研究所

中華民國 八十九 年 一 月 十五 日

積體電路化學品與材料之開發－子計畫六：
積體電路封裝用聚亞醯胺奈米複合材料機械及電氣性質之研究(Ⅱ)

目前研究之重要成果：

一、半結晶之聚亞醯胺（BPDA-ODA）系統

1. 成功利用 *p*-phenylene diamine（PPD）作為夾入劑來改質蒙特納石（Na^+-Montmorillonite）成為有機黏土（PPD-MONT）。
2. 經由 X-光繞射及穿透式電子顯微鏡(TEM)分析證實形成半結晶聚亞醯胺/黏土奈米複合材料。
3. 經由即成傅式紅外光譜 (FTIR)光譜圖分析，添加 7%(phr)的有機黏土能使得完全亞醯胺化的溫度由 300℃降到 250℃(2 min 內完成 100% 亞醯胺化)；而活化能則較純的聚醯胺酸的亞醯胺化活化能降低 20%。
4. 熱重損失分析儀(TGA)得知，添加 7%(phr)有機黏土能使熱裂解溫度提高約 40℃(628℃vs 668℃)。
5. 熱差掃瞄分析儀(DSC)顯示，含有 7%(phr)有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料會使半結晶聚亞醯胺結晶度降低 65%，熔融溫度則下降 6℃。
6. 添加 3%(phr)有機黏土時，可使半結晶聚亞醯胺之破壞

電壓值提高 14%。

7. 添加 5 phr 有機黏土時，在 230℃能使熱膨脹係數降低 20%，在 100℃降低 11%，顯示奈米級分散對於熱膨脹係數影響很大。
8. 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料會使聚亞醯胺的楊氏模數增加，添加 5 phr 的有機黏土約提高楊氏模數 16 %，添加 7 phr 的有機黏土約提高楊氏模數 36 %。
9. 添加 2 phr 的 ODA-Mont 時，其水氣吸收率亦較純的 BPDA-ODA 降低 47 % 。

二、非結晶之聚亞醯胺（BTDA-ODA）系統

1. 成功利用 4,4'- oxydianiline（ODA）作為夾入劑來改質蒙特納石（Na^+-Montmorillonite）成為有機黏土（ODA-MONT）。
2. 經由 X-光繞射及穿透式電子顯微鏡(TEM)分析證實形成非結晶聚亞醯胺/黏土奈米複合材料。
3. 加入 7 % 之 ODA-Mont 於 BTDA-ODA 中時，其平行薄膜平面(in-plane)之熱膨脹係數較純的 BTDA-ODA 下降 30 % 。
4. 對水氣吸收率(moisture absorption)而言，添加 3 % ODA-Mont 時，其水氣吸收率亦較純的 BTDA-ODA 降低 43 % 。

目前研究之成果發表：

國外期刊方面：

1. Tyan, H. L.; Liu, Y. C.; Wei, K. H. Polymer 1999, 40, 4877.
2. Tyan, H. L.; Liu, Y. C.; Wei, K. H. Chem Mater 1999, 11, 1942.
3. Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed 1999, 37, 2225.
4. Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H. Polymer, 2000, 41, 1345.
5. Tyan, H. L.; Wei, K. H. J. Polym. Sci. Polym. Phys. publish.

國內研討會方面：

1. 田宏隆 韋光華〝黏土/聚亞醯胺(BTDA-ODA)奈米複合材料之合成與物性〞1999 年材料學年會論文集, 1999.
2. 田宏隆 韋光華〝聚亞醯胺/黏土納米複合材料熱膨脹之研究〞第二十二屆高分子研討會論文集, 高分子電子材料, 85, 1999.
3. 田運宜 陳登桂 韋光華〝聚胺基甲酸乙酯與黏土奈米複合材料〞第二十二屆高分子研討會論文集, 高分子電子材料, 381, 1999.
4. 田宏隆 韋光華〝聚亞醯胺與黏土納米複合材料之電氣性質〞第二十一屆高分子研討會論文集, AP9, 88, 1998.
5. 田運宜 韋光華〝聚胺基甲酸乙酯與黏土奈米複合材料之合成及特性分析〞第二十一屆高分子研討會論文集, 140, 1998.

目　錄

中文摘要 I
英文摘要 III
目錄 VI
表目錄 VIII
圖目錄 IX
一、緒論 1
二、實驗 11
2.1 實驗材料 11
2.2 分析儀器 13
2.3 實驗步驟 14
2.3.1 有機黏土的製備 14
2.3.1.1 BPDA-ODA 系統 14
2.3.1.2 BTDA-ODA 系統 15
2.3.2 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之製備 17
2.3.2.1 BPDA-ODA 系統 17
2.3.2.2 BTDA-ODA 系統 18
2.4 材料測試與分析 19
三、結果與討論 23
3.1 聚亞醯胺/黏土複合材料分散程度之鑑定 23
3.1.1 黏土改質之 XRD 鑑定 23
3.1.2 聚醯胺酸/黏土複合材料之 XRD 鑑定 24

3.1.3 聚亞醯胺/黏土複合材料之 XRD 鑑定.....24
3.1.4 溶劑效應.....27
3.1.5 基材效應.....28
3.2 黏土對亞醯胺化之催化效果.....28
3.3 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之耐熱性質.....32
3.4 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之結晶性質.....32
3.5 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之破壞電壓.....34
3.6 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之熱膨脹性質.....35
3.7 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之機械性質.....37
3.8 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之吸濕性質.....38
3.9 聚亞醯胺（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料之熱膨脹性質.....39
3.10 聚亞醯胺（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料之吸濕性質.....39
四、結論.....41
五、參考文獻.....45

表 目 錄

表 1 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料在不同溫度亞醯胺化之亞醯胺化程度.....49
表 2 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料在不同溫度亞醯胺化之反應速率常數、Pre-exponential Factor 及活化能.....50
表 3 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之熱裂解溫度.....51
表 4 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之融點、熔融熱及玻璃轉化溫度.....52
表 5 添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之不同溫度的熱膨脹係數 CTE 及玻璃轉化溫度.....53
表 6 添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數、伸長率及拉伸應力.....54

圖 目 錄

圖 1-1 蒙特納石之結構圖 55
圖 1-2 高分子/黏土複合材料之分散型態 56
圖 2-1（a）BPDA-ODA 聚亞醯胺合成之反應式 57
圖 2-1（b）BTDA-ODA 聚亞醯胺合成之反應式 58
圖 3-1 蒙特納石及有機黏土之 XRD 圖 59
圖 3-2（a）有機黏土及聚醯胺酸（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 60
圖 3-2（b）有機黏土及聚醯胺酸（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 61
圖 3-3（a）有機黏土及聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 62
圖 3-3（b）有機黏土及聚亞醯胺（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 63
圖 3-4 添加(a)3 phr 及(b)5phr 有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米黏土複合材料 TEM 照片 64
圖 3-5 在 KBr 鹽片上以 150℃ 亞醯胺化之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 65
圖 3-6 在 KBr 鹽片上以 200℃ 亞醯胺化之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 66
圖 3-7 在 KBr 鹽片上以 250℃ 亞醯胺化之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖 67

圖 3-8 純聚醯胺酸在 200℃不同時間亞醯胺化之 FTIR 光譜圖 ....
.....68
圖 3-9 添加 5 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米黏土複合材料在 200℃不同時間亞醯胺化之 FTIR 光譜圖 69
圖 3-10 添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 150℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度 70
圖 3-11 添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 170℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度 71
圖 3-12 添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 200℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度 72
圖 3-13 添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 230℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度 73
圖 3-14 添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 250℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度 74
圖 3-15 純聚醯胺酸在不同溫度亞醯胺化之-ln（1-p）對時間圖
.....75
圖 3-16 添加 1 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在不同溫度亞醯胺化之-ln（1-p）對時間圖 76
圖 3-17 添加 3 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在不同溫度亞醯胺化之-ln（1-p）對時間圖 77
圖 3-18 添加 5 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在不同溫度亞醯胺化之-ln（1-p）對時間圖 78
圖 3-19 添加 7 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土複合材料在不同溫度亞醯胺化之-ln（1-p）對時間圖 79

圖 3-20 聚醯胺酸進行亞醯胺化反應式.....80
圖 3-21 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 ln k 對 1000/T 圖.....81
圖 3-22 添加不同含量有機黏土的圖 3-3（a）有機黏土及聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之 XRD 圖亞醯胺化反應活化能.....82
圖 3-23 添加有機黏土（a）0 phr（b）1 phr（c）3 phr（d）5 phr（e）7 phr 的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 TGA 圖.....83
圖 3-24 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 DSC 圖.....84
圖 3-25 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之破壞電壓.....85
圖 3-26 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料在 50℃、100℃、150℃、200℃和 230℃之熱膨脹係數.....86
圖 3-27 添加 3phr 有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 TMA 圖.....87
圖 3-28 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數.....88
圖 3-29 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之最大應力關係圖.....89
圖 3-30 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之伸長率變化關係圖.....90
圖 3-31 純的 BPDA-ODA 及不同組成 PPD-Mont/BPDA-ODA 奈

米複合材料之水氣吸收率.....91
圖 3-32 不同有機黏土含量之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料於平行薄膜平面的平均熱膨脹係數.....92
圖 3-33 純的 BTDA-ODA 及不同組成 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率.....93

摘　要

本研究乃合成半結晶之 BPDA-ODA 聚亞醯胺/ 黏土與非結晶之 BTDA-ODA 聚亞醯胺奈米複合材料並分析其性質。使用的黏土為蒙特納石（Na^+-Montmorillonite），並分別以 *p*-phenylene diamine（PPD）和 4,4´-oxydianiline (ODA)作為夾入劑來改質黏土，製備有機黏土 PPD-Mont 和 ODA-Mont，其中半結晶之 BPDA-ODA 聚亞醯胺/ 黏土奈米複合材料系統所使用之有機黏土為 PPD-Mont；而非結晶之 BTDA-ODA 聚亞醯胺/ 黏土奈米複合材料系統所使用之有機黏土為 ODA-Mont。所製備之聚亞醯胺/黏土薄膜經 X-光繞射分析與電子顯微鏡分析確定其為奈米複合材料。

經由即時傅式紅外光譜 (FTIR)光譜圖分析聚醯胺酸/黏土奈米複合材料亞醯胺化之動力學，發現有機黏土具有催化作用，能降低亞醯胺化溫度及時間，添加 7 phr 的有機黏土能使得完全亞醯胺化的溫度由 300℃降到 250℃，並且使得完全亞醯胺化時間降至 2 min，使用一級反應來模擬亞醯胺化反應初期，添加 7phr 的有機黏土比純的聚醯胺酸的亞醯胺化活化能降低 20%。

由熱重損失分析儀(TGA)分析顯示聚亞醯胺/黏土奈米複合材料可提高聚亞醯胺的耐熱性質，添加 7 phr 有機黏土能使熱裂解溫度提高約 40℃。在熱差掃瞄分析儀(DSC)顯示聚亞醯胺/黏土奈米複合材料會使聚亞醯胺結晶度及熔融溫度下降，添加 7phr 有機黏土會使得其結晶度降低 65%，熔點則下降 6℃。

當添加 3phr 有機黏土時，其破壞電壓為 208.6(kV/mm)，較純的聚亞醯胺本身之破壞電壓值提高 14%。在機械性質試驗結果顯示聚亞醯胺/黏土奈米複合材料會使聚亞醯胺的楊氏模數增加，添加 5 phr 的有機黏土約提高楊氏模數 16 %。

在 TMA 分析中顯示黏土的增加確實降低聚亞醯胺/黏土奈米複合材料的熱膨脹係數，而在高溫能熱膨脹係數降低的幅度比在低溫時大，添加 5 phr 有機黏土之 BPDA-ODA 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料在 230℃之熱膨脹係數較純的聚亞醯胺降低 20%。在 BTDA-ODA 系統中，當 ODA-Mont 含量為 7 phr 時，BTDA-ODA 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之平行薄膜平面的熱膨脹係數則降低至 30.9 ppm/℃，較純的 BTDA-ODA 降低了 30 % 。

在吸濕性方面，純的 BPDA-ODA 之水氣吸收率為 0.83 % ；而隨 PPD-Mont 含量的增加，則其水氣吸收率隨之下降，當添加 2 % PPD-Mont 時，其水氣吸收率亦降至最低 0.54 % ，較純的 BPDA-ODA 降低了 35 % 。純的 BTDA-ODA 之水氣吸收率為 1.29 % ，隨 ODA-Mont 含量的增加，則其水氣吸收率亦隨之下降，當添加 3 % ODA-Mont 時，其水氣吸收率亦降至最低 0.74 % ，較純的 BTDA-ODA 降低了 43 % 。

Abstract

The semi-crystalline polyimide (BPDA-ODA) /organoclay nanocomposites and amorphous polyimide (BTDA-ODA) /organoclay nanocomposites have been synthesized, and the properties of these polyimide/organoclay nanocomposites were investigated. The Na^+-montmorillonite was intercalated with *p*-phenylene diamine to form organoclay (PPD-Mont), and different amount of organoclay in DMAc was mixed with polyamic acid (BPDA-ODA) and was cast into films. The different amount of ODA-Mont was mixed with polyamic acid (BTDA-ODA) and was cast into films. Then, the polyimide/clay nanocomposites were confirmed by X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy (TEM).

These organoclay/poly(amic acid) films were subsequently subject to thermal treatment for converting to polyimide/clay nanocomposites. It was found that by dispersing a small amount of organoclay in nanometer scale in the poly(amic acid) both the imidization temperature and the imidization time can be reduced through Fourier Transform Infrared analysis. In specific, the imidization temperature was lowered by 50℃(250℃ versus 300℃) and the imidization time at 250℃ can be reduced to 2 min for achieving a complete imidization. Using a first-order reaction to model the imidization kinetics of poly(amic acid)/organoclay, a 20% drop in activation energy for imidization of 7 phr BPDA-ODA/clay

nanocomposites was obtained as compared to the neat BPDA-ODA.

The thermal properties of these BPDA-ODA/clay nanocomposites were promoted by the presence of silicate layers. The thermal degradation temperature (at 5% weight loss) of 7 phr BPDA-ODA/clay nanocomposites was 40℃ higher than that of neat BPDA-ODA(628℃versus 668℃). The degree of crystallinity of 7phr BPDA-ODA/clay nanocomposites was also reduced 65% by the presence of silicate layers as compared to that of neat BPDA-ODA.

The breakdown voltage of 3 phr BPDA-ODA/clay nanocomposite showed a 14% increase as compared to that of neat BPDA-ODA. The Young's modulus of 5 phr BPDA-ODA/clay nanocomposites was 16% higher than that of pure BPDA-ODA.

Moreover, the in-plane thermal expansion coefficient of BPDA-ODA/PPD- Mont （5 phr） nanocomposites was reduced by 20% as compared to that of pure BPDA-ODA at 230℃. The in-plane coefficient of thermal expansion of these ODA-Mont/BTDA-ODA nanocomposites was 30.9 ppm/℃, that also decreased with the amount of ODA-Mont. It was reduced by 30% as compared to that of pure BTDA-ODA.

In moisture absorption, the percentage of pure BPDA-ODA polyimide was 0.83%, and decreased with the amount of PPD-Mont. The minimum value was 0.54% at 2 phr PPD-Mont, and reduced

about 35% as compared to that of pure BPDA-ODA. The percentage of pure BTDA-ODA polyimide was 1.29%, and decreased with the amount of ODA-Mont. The minimum value was 0.74% at 3 phr ODA-Mont, and reduced about 43% as compared to that of pure BTDA-ODA.

一、緒 論

近年來，聚亞醯胺因為具有良好的耐熱性、化學穩定性及電氣性質而大量地被應用在微電子工業上，同時高分子的平坦化特性在製程上較傳統的無機材料有優勢，而大量地被使用在電子元件的構裝。隨著電子元件的積集化、密度的提高，更好的可靠性構裝變得十分重要，必須在構裝技術及材料的選擇上有所突破，由於構裝密度增加及構裝體積的輕薄化雙重要求下，具有高耐熱、耐化學、低介電、易加工的聚亞醯胺，成了新構裝材料的最佳選擇[1]。

雖然聚亞醯胺大量應用於電子構裝材料上，但仍然有一些問題需要加以改善[2]，其中之一為熱膨脹係數的降低，一般聚亞醯胺的熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）都較矽基材及金屬高出很多，所以應用在電子元件構裝時，因為彼此的 CTE 不匹配而產生應力不均勻，使得兩者之界面產生龜裂及脫層現象，尤其是製程中需要多次的熱循環以及聚亞醯胺的形成需要高溫亞醯胺化，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。

第二為耐熱性的提升，因為在電子元件的構裝時，一般製程溫度都相當高，甚至可達到 500℃，此時可符合這樣高溫耐熱的高分子就不多了，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，所以其熱安定性還算不錯，但是一般有機材料的耐熱性質還是比無機材料低一些。

第三為吸水率及介電常數的降低，在聚亞醯胺的吸濕性及介電常數改善方面，有人研究在聚亞醯胺的主鏈中導入疏水性取代基的分子例如含氟分子，或是使用一些剛性分子來降低聚亞醯胺的吸水率，通常選用較對稱及剛性較高的單體來合成，使得聚亞醯胺分子有較高之剛性，排列更緊密，可因緻密性的提高而降低聚亞醯胺之吸水率，但這樣的聚亞醯胺卻得犧牲和基材的黏著性，並且因為高剛性的分子使其溶解度變差，無法有高固含量的效果，使得聚亞醯胺的平坦化效果較差。而含氟的高分子其機械性質較差[3]，因此這種改質方式並不盡理想。

複合材料是由兩種以上材料組合而成，不僅具備個別組成材料的性質特徵，所形成的複合材料其相型態、界面性質及微粒尺寸大小，更是決定整體性質的關鍵因素。已知隨著分散相粒徑尺寸的遞減，混合效果越好，界面的作用力也會增加，進而力學補強加成的效果會越好，複合材料達到的機械性質也更為優異，除此之外，奈米微粒於複合材料中亦表現出特殊的電氣、磁性、化學、物理、量子等機能特性。

高分子材料中常會加入一些無機物，如玻璃纖維、黏土或碳黑等，作為填充料或補強劑，而無機材料的補強效果取決於其在基材中的分散程度，無機材料在高分子中若能分散到奈米級的大

小，會因為有機與無機質的界面達到奈米級的鍵結，而發揮複合材料的最大機能，因此奈米複合材料的開發應用極具潛力。

黏土是自然界產量最豐富的礦產之一，價格便宜，並且具有相當好的機械性質與耐化學特性及較低的熱膨脹係數，故常常作為高分子的補強材料，而且大部分的黏土為層狀結構，每一層的厚度約為 10Å 左右[4]，層與層之間靠著凡得瓦力以及與金屬離子的離子鍵結合在一起 。以蒙特納石為例[5]，其結構為層狀矽酸鹽，如圖 1-1 所示，兩層 SiO_2 四面體包夾住一層 Al_2O_3 八面體，尺寸大小為 1000Å×1000Å×10Å 的片狀結構，其具有低熱膨脹係數以及高的阻氣性質，因此若能合成出聚亞醯胺與黏土奈米複合材料，就可解決聚亞醯胺熱膨脹係數及吸水率的問題，同時可提高耐熱性質及機械強度。

奈米複合材料(Nanocomposites)一詞首見於 1982~1983 年間，由 Roy & Komarneni 及其同僚[6]所提出的新名詞，用於指稱其中至少一組成相的尺寸大小在奈米（Nanometer）範圍的複合材料，因此奈米複合材料為分散相粒徑介於 1 nm~100 nm 之間的複合材料。

自 1987 年日本 Toyota 研究發展中心首次公開發表[7]，利用反應性較強之烷基氨(alkylammonium)有機分子與黏土之矽酸鹽層長廊(galleries)間的陽離子，進行離子交換(ionic exchange cations)取代黏土內之陽離子，而使有機分子夾入(intercalated)矽酸鹽層之長廊

間，使原先為親水性的黏土，改質使其矽酸鹽層表面成為疏水性之有機黏土(organoclay)，再與有機分子進行聚合或摻合反應，如此將可大大地提高天然黏土在高分子基材內之分散性與相容性，而形成夾入型(intercalated)或脫層型(exfoliated)之黏土(clay)/高分子(polymer)奈米複合材料(nanocomposites)。1990 年日本宇部(Ube)興產株式會社先以合成尼龍(Nylon)之單體(monomer)，己內醯胺(ω-caprolactam)，改質 Na^+-蒙特納石使成有機黏土後，再與己內醯胺聚合反應形成黏土(clay)/尼龍(Nylon)奈米複合材料，其性質與純的尼龍相比，其抗曲模數(flexural modulus)增加一倍以上，而熱變形溫度(heat distortion temperature)更增加 80 ℃[8-10]，此一驚人的補強效果為一般傳統之無機(inorganic)/有機(organic)高分子複合材料所無法達到的。此外，經實驗分析結果亦證實黏土於尼龍基材中達脫層型(exfoliated)之奈米尺寸分散時，亦有助於提升尼龍之尺寸安定性、氣體阻隔性，甚至可增加尼龍之防火性[9-11]。因此，近幾年來黏土/高分子奈米複合材料非常的受到學術界及產業界的重視與興趣。

暨日本 Toyota 研究發展中心於 1993 年發表第一篇黏土/尼龍奈米複合材料後，世界各先進國家也相繼研究出其它高分子基材之黏土/高分子奈米複合材料，包括黏土/環氧樹脂(epoxy)[12-15]、黏土/聚胺基甲酸酯(polyurethane, PU)[16-19]、黏土/聚丙烯(polypropylene)[20-22]、黏土/聚亞醯胺(polyimide)[3,5,23-25]、黏土/聚苯乙烯(polystyrene)[26-27]、黏土/對苯二甲酸乙酯(poly(ethylene

terephthalate), PET)[28]及黏土/Poly(ethylene oxide)[29]奈米複合材料等等。有鑑於此，本論文研究以具有雙官能基($-NH_2$)之二胺(*p*-phenylenediamine (PPD)或 4,4´-oxydianiline (ODA)改質 Na^+-蒙特納石使成為有機黏土(organoclay)，再與電子構裝用聚亞醯胺(pyromellitic dianhydride—4,4´-oxydianiline (PMDA-ODA)或 4,4´-benzophenone tetracarboxylic dianhydride — 4,4´-oxydianiline (BTDA-ODA))之前驅物(precursor)聚醯胺酸(poly(amic acid), PAA)高分子形成黏土/聚醯胺酸奈米複合材料，經加熱亞醯胺化後形成黏土/聚亞醯胺奈米複合材料，除了研究分析黏土對聚醯胺酸的亞醯胺化的影響外，亦分析黏土的添加對聚亞醯胺之熱性質(包括耐熱性、相變化及熱膨脹係數等)、機械性質及吸濕性的影響。

傳統複合材料通常皆利用機械方式將無機材分散至高分子基材中，但是機械方式的分散效果有限，一般只能將無機物分散至微米級左右，因此如何有效地將無機物均勻分散至高分子材料中，是複合材料相當重要的課題。要將無機材料在高分子中分散到奈米級尺寸，光靠機械方式是不夠的，必須針對無機物的特性，採用其它更有效的方法。

大部分的黏土為層狀結構，每一層的厚度約為 10Å 左右，層與層之間靠著凡得瓦力以及與金屬離子的離子鍵結合在一起 ，層間有可交換的陽離子，吸水膨潤後體積可膨脹數十倍。欲達到奈米級分散，必須破壞層與層間的鍵結，最理想的方式是以單體插入黏土層間或將黏土各層分散開來，再進行聚合反應。利用這種方

法高分子能夠很容易地插入黏土層與層間，而形成奈米複合材料，奈米複合材料的無機物與高分子的接觸面積遠大於傳統複合材料，因此只要極少量約 1~5 wt %[23]，就能大量提升材料的耐熱性、機械性質等等。

一般而言高分子/黏土奈米複合材料具有以下優點[5,12-13,30-31]：

（1）低熱膨脹係數（2）低吸水率（3）高耐熱性（4）優良的機械性質（5）低透氣率（6）低水氣透過率等。因此，在聚亞醯胺中加入黏土形成奈米複合材料，不僅可以保留聚亞醯胺原本的特性，並且更可藉由黏土在聚亞醯胺中達到奈米級分散程度，而達到更優異的特性。

然而，天然無機黏土具有親水性的表面阻礙了其在高分子基材中的分散性，為了提高無機黏土和高分子鏈之間的相容性，必須對黏土進行改質，使得黏土表面成為疏水性而易於分散在有機溶劑中，有利於與高分子的混合。然而能直接分散黏土的單體不多，因此一般需藉助溶劑或膨潤劑將黏土層撐開，再引進單體進行聚合反應。

黏土其結構為層狀結構，層與層之間堆疊形成長廊（gallery）的型態，其在高分子內之分散型態[4,32]主要有三種(如圖 2-2 所示)：

（1）傳統複合材料（Conventional Composites）

黏土層狀結構仍保持其完整的結晶性，而以 aggregates 之方式分佈於高分子中，高分子與黏土之間沒有很強的鍵結，某部分之機械性質可能比純的聚合物好一些，但另一部份之機械性質可能比純的聚合物為差。以 X-ray 分析時，因其層與層間距離不變且仍具結晶性，所以可以觀察到有<001>結晶 peak 產生，其 d-spacing 等於黏土的層間距離。

（2）插入型奈米複合材料（Intercalated Nanocomposites）

其形成示意圖如圖 1-2 所示，黏土層狀結構仍保有其層狀重現性，但層與層間距離較傳統複合材料大，高分子鏈可插入層與層間，形成高分子與黏土間之鍵結，其性質較傳統複合材料強很多。以 X-ray 分析時，因其層與層間距離變大但仍具結晶性，所以可以觀察到有<001>結晶 peak 產生，其 d-spacing 大於有機黏土的層間距離。

（3）脫層型奈米複合材料 （Exfoliated Nanocomposites）

其形成示意圖如圖 1-2（b）所示，黏土層狀結構已經完全不具結晶性，而且脫層散佈於有機分子鏈之中，其性質也較傳統複合材料強很多。以 X-ray 分析時，因其層與層堆疊的結構被破壞而不具結晶性，所以沒有<001>結晶 peak 產生，其層與層間距離無法由 X-ray 分析得知，必須使用 TEM 來分析。

奈米高分子複合材料的性質特徵在少量奈米尺寸分散相存在

下，物性及機械性質即大幅提升，與添加 30~40%無機填充材或玻璃纖維的傳統複合材料比較，奈米高分子複合材料僅需 10%以下的微分散奈米補強材，即有相當程度的效果[33-35]。若以每 1%補強材添加量所提升的彈性模數來看，奈米高分子複合材料約是傳統複合材料的 4~10 倍。以 Nylon 6 / clay 奈米複合材料為例，添加 4.2%的黏土，其每 1%添加量所提升的彈性模數增加率為 21.6%；而添加 30%的玻璃纖維於 Nylon 6 中所形成的傳統複合材料，其每 1%添加量所提升的彈性模數增加率為 5.0%，兩者相差了約 4 倍。

高分子基材在高溫環境使用時會軟化而受到很大的限制，因此耐熱性質的提升，一直是研究努力的方向。不管是有機耐高溫聚合體、無機充填料或玻璃纖維的添加，與奈米複合材料 5%以下的無機層狀材料添加量所致的耐熱性改善效果比較，在奈米複合材料中每 1%添加劑所提升的耐熱溫度約為傳統複合材料的 5~40 倍左右。例如 Nylon 6 / clay 奈米複合材料[36]，添加 4.2%的黏土，其每 1%添加量所提升的耐熱溫度為 20.7℃；而添加 30%的玻璃纖維所形成的傳統複合材料，其每 1%添加量所提升的耐熱溫度為 4.43℃，兩者相差了將近 5 倍。由此可看出奈米複合材料在材料熱及機械性質的提升上比傳統複合材料更具優勢，未來發展潛力極大。

聚亞醯胺（Polyimide）的合成是典型的聚縮合反應[8,37-38]，分成兩個階段進行，二酸酐和二胺先在極性溶劑中形成聚亞醯胺的前驅物（Precursor）聚醯胺酸（Polyamic Acid），再脫水成為聚亞醯胺，由控制兩種單體的純度及莫耳比，可得到高分子量的聚亞

醯胺。聚醯胺酸（Polyamic Acid）可藉由加熱或化學觸媒（醋酸酐、Pyridine）來脫水轉化成聚亞醯胺，這個步驟被稱為亞醯胺化（Imidization），因為化學轉化法會有環境污染的問題，因此目前大多數皆採用加熱法。蒙特納石經證實具有催化的效果，能降低反應溫度，因此合成聚亞醯胺/黏土奈米複合材料不僅具有耐熱性提升、熱膨脹係數降低、阻氣性增加、吸濕率降低、機械性質提高等優點外，還能降低亞醯胺化反應溫度，在製程上提供更加有利的因素。

而本實驗室於民國 85 年初開始對高分子/黏土從事先導性之研究，找出了能使黏土脫層之有機分子，並完成一般聚亞醯胺（PMDA-ODA）/黏土奈米複合材料的製備，為國內在高分子/黏土研究領域之先驅，之後更經實驗結果證實黏土的加入具有降低聚醯胺酸(PMDA-ODA)之亞醯胺化溫度與縮短亞醯胺化之時間並分別發表於 87，88 年高分子研討會及 SCI 期刊上[39-40,24]，而對熱膨脹係數和機械性質部分亦做深入研究與探討，發現聚亞醯胺（PMDA-ODA）/黏土奈米複合材料的形成可降低聚亞醯胺(PMDA-ODA)之熱膨脹係數達 50%(垂直於平面之熱膨脹係數)及提高其機械性質(楊氏模數增加 2.5 倍)並發表於 SCI 期刊上[25]。

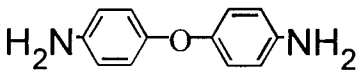
本計畫為期三年，主要目的在於研究不同成分之聚亞醯胺/黏土以及熱固性聚亞醯胺醯胺/黏土奈米複合材料所形成薄膜之平面內（x-y 平面)和垂直於平面(厚度方向，z 方向)之熱膨脹係數、動態機械及流變性質受到黏土含量之影響。以了解此類納米

複合材料應用於電子構裝之可行性。本計畫第二年度工作內中前四個月之進度容已完成有機黏土、合成半結晶之聚亞醯胺(BPDA-ODA)及半結晶聚亞醯胺/有機黏土奈米複合材料，並測量此半結晶聚亞醯胺/有機黏土奈米複合材料之物性、型態與熱性質分析分析，包括奈米複合材料之X光與穿透式電子顯微鏡之鑑定、耐熱性質、破壞電壓及黏土對半結晶聚亞醯胺之催化作用之表現。

二、實 驗

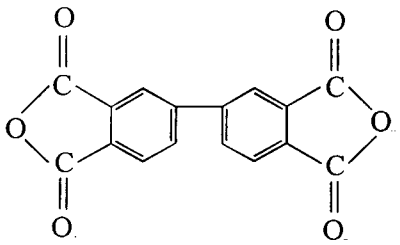
2.1 實驗材料

（1） 二苯胺 （diamine） ： 4,4'- oxydianiline （簡稱 ODA） ，（ 99%，TCI ）

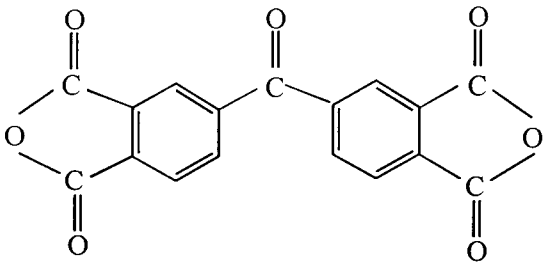


（2） 二酸酐（dianhydride）：

3,3',4,4',-biphenyl tetracarboxylic dianhydride（簡稱 BPDA），（ 99.5%，Chriskev ）



3,3´, 4,4´-benzophenone tetracarboxylic dianhydride（簡稱 BTDA)，(99.5 % ，Chriskev)

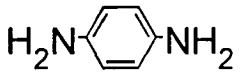


（3） 黏土（clay）： Na^+-montmorillonite；SWy-1；CEC = 76.4 meq/100g（Source Clay Minerals Repository, 101 Geological Science Building, Univ. of Missouri, Columbia ,MO 65211）

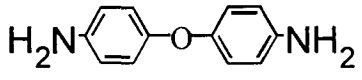
成分：SiO_2 : 62.9% ; Al_2O_3 : 19.6% ; TiO_2 : 0.092% ; Fe_2O_3 : 3.35% ; FeO : 0.32% ; MnO : 0.006% ; MgO : 3.05% ; CaO : 1.68% ; Na_2O : 1.53% ; K_2O : 0.53% ; P_2O_5 : 0.049% ; S : 0.05% ; F : 0.111%

（4） 夾入劑 （intercalating agent）：

p-phenylene diamine（簡稱 PPD），（ 97%，Janssen Chmica ）



4,4'- oxydianiline （簡稱 ODA） ， （ 99%，TCI ）



（5） 溶劑 （solvent）：N,N-dimethylacetamide（簡稱 DMAc），（ 99.95%，Tedia ）， $CH_3CON(CH_3)_2$

（6） 濃鹽酸（Hydrochloric Acid）， conc.HCl（32N，OSAKA）

（7） 硝酸銀（Silver Nitrate），$AgNO_3$（99.8%，SHOWA）

2.2 分析儀器

（1）X 光繞射儀 （X-ray diffractometer, XRD）

Material Analysis and Characterization M18XHF

（2）熱重分析儀 （Thermogravimetric Analyzer, TGA）

Du Pont Instrument TGA 2950

（3）微差掃瞄式熱分析儀 （Differential Scanning Calorimeter, DSC）

Du Pont Instrument DSC 2910

（4）傅立葉轉換紅外線光譜分析儀 （ FTIR ）

Nicolet PROTÉGÉ-460

（5）熱機械分析儀 （Thermomechanical Analyzer, TMA）

Du Pont Instrument TMA 2940

（6）微拉力機

HUNG TA Instrument Model-HT-8116

（7）恆溫恆濕烘箱

2.3 實驗步驟

2.3.1 有機黏土的製備

2.3.1.1 BPDA-ODA 系統

（1） 將 20 克的蒙特納石倒入 800 ml 的水中，劇烈攪拌 1 小時，使黏土在水中膨潤分散。

（2） 將 1.89 ml 的濃鹽酸 （conc. HCl） 倒入 200 ml 水中，再加入 1.65 克的 p-phenylene diamine（簡稱 PPD），攪拌至 PPD 溶解。

（3） 將（2）溶液倒入（1）溶液中，劇烈攪拌 1 小時，使黏土呈現膨鬆狀。

（4） 水洗過濾數次，直至濾液以 0.1 N $AgNO_3$ 滴定無白色沈澱產生為止。

（5） 將水洗過濾後之有機黏土，置於 70℃烘箱內烘乾 24 小時。

（6） 將乾燥後的有機黏土以瑪瑙缽擣碎，再利用 325 mesh 的篩網過篩即可。

有機黏土 （PPD-MONT）製備的反應如下：

$$H_2N(C_6H_4)NH_2 + 2HCl \rightleftharpoons H_3N^+(C_6H_4)NH_3^+ + 2Cl^-$$

$$Na^+\text{-}MONT + H_3N^+(C_6H_4)NH_3^+ \rightleftharpoons H_3N^+(C_6H_4)NH_3^+\text{-}MONT + Na^+$$

2.3.1.2 BTDA-ODA 系統

（1）取 10g Na^+-蒙特納石倒入 800 ml 之去離子水並劇烈攪拌 1 小時，使黏土在水中均勻分散膨潤。

（2）將 1.89 g 之濃鹽酸(HCl)倒入 200 ml 之去離子水，再加入 1.83 g 之 4,4´-oxydianiline (ODA)劇烈攪拌至 ODA 完全溶解。

（3）將(1)溶液倒入(2)溶液中，劇烈攪拌 1 小時，使黏土與 ODA 進行離子交換，其反應式如下。

$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + 2HCl \rightleftharpoons {}^+H_3N\text{-}R\text{-}NH_3^+ + 2Cl^-$$

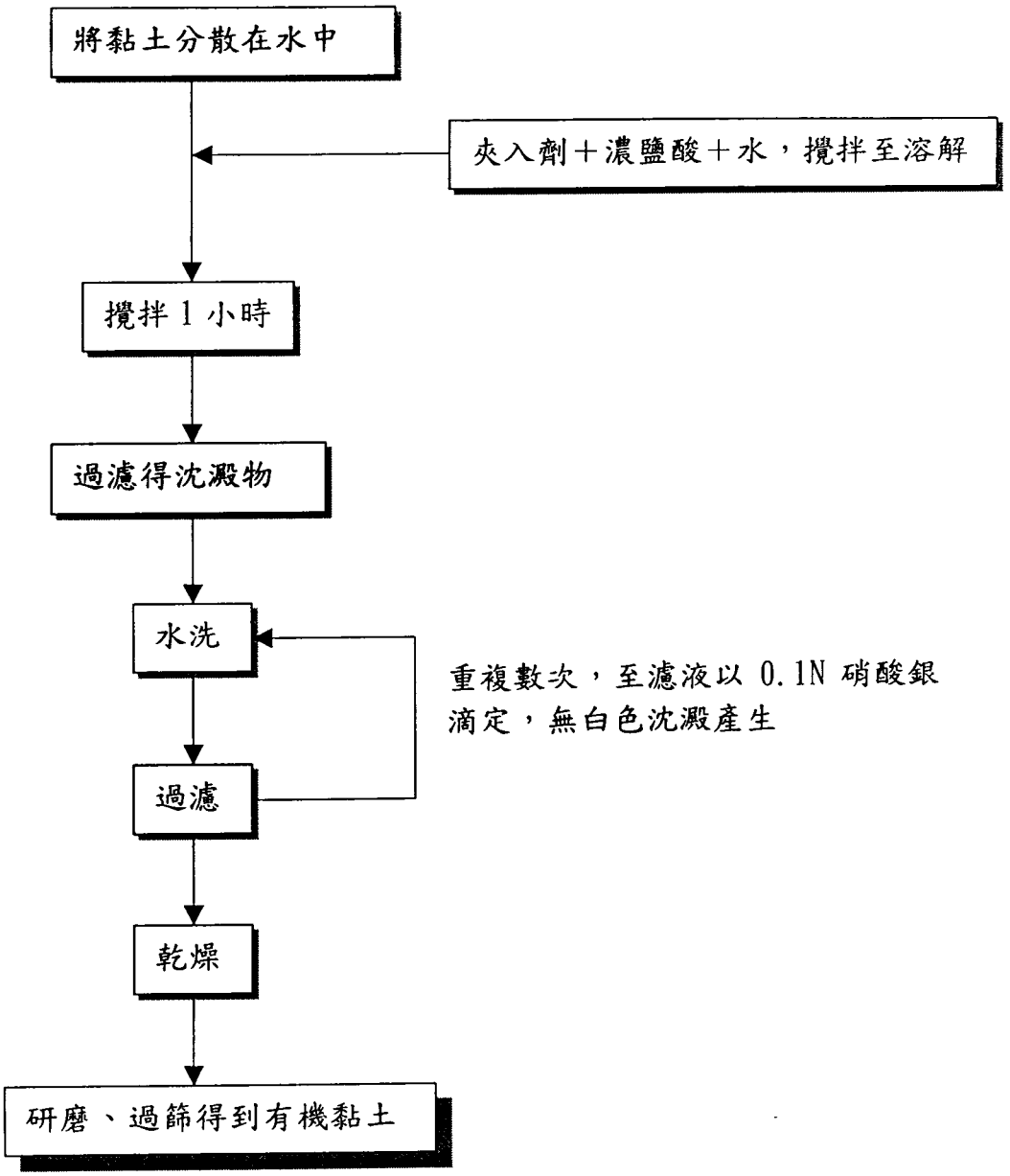
$$Na^+\text{-}MONT + {}^+H_3N\text{-}R\text{-}NH_3^+ \rightleftharpoons {}^+H_3N\text{-}R\text{-}NH_3^+\text{-}MONT + Na^+$$

其中 R 為 $(C_6H_4)_2O$

（4）將上述溶液水洗過濾至以 $AgNO_3$ 溶液滴定該溶液後無白色沈澱物為止。

（5）將上述產物於 100 ℃真空烘乾後再研磨即成 ODA-Mont 有機黏土。

有機黏土製備的流程圖如下所示：



2.3.2 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之製備

2.3.2.1 BPDA-ODA 系統

（1） 使用三口反應槽，在室溫下、氮氣環境中，將 3.0 克的二苯胺（diamine）ODA 加入 29.64 克的溶劑 DMAc，使用攪拌棒攪拌，待其完全溶解。

（2） 分批加入 4.41 克的二酸酐（dianhydride）BPDA，繼續攪拌直至單體完全溶解，形成固含量為 20 wt %黏稠狀的聚醯胺酸。

（3） 分別將 0.074、0.222、0.371、0.519 克的有機黏土 PPD-MONT 加入 19.95 克的 DMAc 中，攪拌 8 小時，使其均勻分散在 DMAc 中。

（4） 將分散在 DMAc 中的有機黏土懸浮液，倒入固含量為 20 wt%的聚醯胺酸溶液中，攪拌 12 小時，使有機黏土與聚醯胺酸充分混合，最後形成固含量為 13 wt%，有機黏土含量為 1, 3, 5, 7 phr （有機黏土重量：單體總重 ＝1：100 ） 的聚醯胺酸/有機黏土混成物。

（5） 將聚醯胺酸/有機黏土混成物利用旋轉塗佈或刮刀塗佈的方式在玻璃板上成膜，置於真空烘箱 30℃、24 小時，趕走大部分的溶劑。

（6） 在熱風循環箱中，利用 100℃、150℃、200℃、300℃、350℃，持溫 1 小時的升溫程序，將聚醯胺酸/有機黏土混成物加熱脫水，形成聚亞醯胺/黏土複合材料。

Dianhydride （BPDA）+Diamine （ODA） 聚合成聚醯胺酸，再經由加熱脫水閉環反應，形成聚亞醯胺的反應式如圖 2-1（a）所示。

2.3.2.2 BTDA-ODA 系統

（1）在室溫下，使用三頸瓶並通以氮氣，將 0.0147 mole 的 ODA 溶入 24.62 g 的 DMAc 中，待 ODA 完全溶解後再分批將 0.015 mole 的 BTDA 加入，直至 BTDA 完全溶解後，繼續攪拌 1 小時，而形成黏稠狀之聚醯胺酸溶液(固含量為 24 %)。

(2)取 0.078、0.156、0.233、0.389 和 0.545 g 之有機黏土(ODA-Mont)分別倒入 16.20 g 之 DMAc 中，混拌 12 小時。

(3)將上述均勻分散於 DMAc 中之 ODA-Mont 和(1)中之 PAA 溶液混拌 8 小時，而得聚醯胺酸固含量為 16 % ，有機黏土重量比分別為 1、2、3、5 和 7 wt % 之有機黏土/聚醯胺酸奈米複合材料。

（4）將聚醯胺酸/有機黏土混成物利用刮刀塗佈的方式在玻璃板上成膜，置於真空烘箱 30℃、24 小時，趕走大部分的溶劑。

（5）在熱風循環箱中，利用 100℃、150℃、200℃、300℃、350℃，持溫 1 小時的升溫程序，將聚醯胺酸/有機黏土混成物加熱脫水，形成聚亞醯胺/黏土複合材料。

Dianhydride（BPDA）+Diamine（ODA）聚合成聚醯胺酸，再經由加熱脫水閉環反應，形成聚亞醯胺的反應式如圖 2-1（b）所示。

2.4 材料測試與分析

（1）X-ray 繞射分析（XRD）

使用電壓 50 kV，電流 250 mA，以銅靶產生 X-ray，經由鎳濾波器（Ni-filter），以掃瞄速率 4° / min，掃瞄範圍為 2θ = 3°~10°進行 X-ray 繞射分析，由 X-ray 繞射圖譜中 peak 的位置（2θ），分析有機黏土中黏土層間距離，藉此瞭解夾入劑對於黏土膨潤的效果。經由同樣的方法，分析聚亞醯胺/黏土複合材料，由 X-ray 繞射圖譜中 peak 的消失與否，瞭解有機黏土在聚亞醯胺中的分散情況，藉此判斷是否形成奈米複合材料。

（2）亞醯胺化程度測量（FTIR）

壓製鹽片（KBr）後，利用旋轉塗佈（轉速 6000 rpm 30 秒）的方式，將聚醯胺酸/黏土混成物在鹽片上成膜，置於真空烘箱中 30℃，24 小時趕掉溶劑後，將樣品放在一加熱裝置中（此加熱設備可架設於 FTIR 中）通氮氣，分別在 150℃、250℃加熱進行亞醯胺化反應，以 In-situ FTIR 測量的方式，每隔 5 分鐘測量一次。另外，將樣品放入高溫爐管內通氮氣，以 300℃加熱持溫 3 小時達到完全亞醯胺化，以 FTIR 測量。分析 FTIR 光譜圖中 peak 的強度，藉此得知亞醯胺化的程度，並且由亞醯胺化程度對時間的關係，可研究亞醯胺化反應的動力學。

（3）熱重損失分析（TGA）

先將樣品（5~10 mg）置於 TGA 中，在氮氣環境下以 20℃/min 的加熱速率，加熱到 200℃，除去水分，再讓溫度自然冷卻至室溫。此時以加熱速率 20℃/min，由 30℃加熱至 900℃進行測試，得到重量損失對溫度的關係圖。由 TGA 曲線圖可得到熱裂解溫度。

（4） 微差掃瞄式熱分析（DSC）

取約 3 mg 的樣品置於 DSC 樣品盤中，以空的樣品盤為參考品（reference），在氮氣環境中，以升溫速率為 20℃/min，由 40℃加熱至 500℃，測量樣品的吸放熱情形，藉由 DSC 曲線圖可觀察樣品的玻璃轉化溫度 Tg（glass transition temperature）、融點 Tm

（melting point）及熔融熱ΔHm（heat of melting）。

（5）熱膨脹性質分析（TMA）

將樣品裁成長 25mm 寬 4mm 的大小，厚度控制在 7μm~10μm，以夾具(如圖 2-2(a)所示)固定，使用測量薄膜 in-plane 熱膨脹係數的的探針，將樣品放置於探針上(如圖 2-2(b)所示)，以 0.08N 的力，在氮氣環境下，升溫速率 5℃/min，由 30℃加熱至 450℃，測量其尺寸隨溫度的變化，由長度變化對溫度的關係圖，可得到各個溫度的熱膨脹係數；也可得到某個溫度範圍的平均熱膨脹係數。

（6）機械性質測試

將樣品裁成長 25mm 寬 5mm 的大小，厚度在 7μm~10μm 之間，以微拉力機進行薄膜拉伸試驗，拉伸速度為 2 mm/min，最大負荷為 0.4 kg，測量樣品的彈性模數（Modulus）、伸長率（Elongation）、拉伸強度（Tensile Strength）。

（7）吸濕性質分析

將所製備之純的 BPDA-ODA 及 PPD-Mont/BPDA-ODA 與純的 BTDA-ODA 及 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料薄膜，先置於真空烘箱 160 ℃乾燥 48 小時後秤重，再將樣品置入 25 ℃，相對濕度為 85 % 的恆溫恆濕箱內，經 72 小時後，將樣品取出秤

重，以分析瞭解有機黏土的添加對黏土/聚亞醯胺奈米複合材料薄膜之吸濕性影響。

三、結果與討論

3.1 聚亞醯胺/黏土複合材料分散程度之鑑定

3.1.1 黏土改質之 XRD 鑑定

本實驗使用的黏土為 Na^+蒙特納石，其結構由層狀矽酸鹽層所組成，具有規則的排列，所以可由 X 光繞射鑑定其層間距離。經由 XRD 分析如圖 3-1 所示在 $2\theta = 7.56°$ 有一較為寬的 peak 產生，在 $2\theta = 8.76°$ 則有一小 peak 產生，由此可推算得知 Na^+蒙特納石其層間距離（d-spacing）主要為 11.7Å，而有部分結構其層狀堆積較緊密其層間距離為 10.1 Å。

經由夾入劑 *p*-phenylene diamine（PPD）進入黏土層間膨潤改質之後，所得到的有機黏土（PPD-Mont） 經由 XRD 分析如圖 3-1 所示在 $2\theta = 6.44°$ 有一較大的 peak 產生，其相對應的層間距離為 13.7Å。由以上結果得知夾入劑可將黏土層間距離撐開 2.0 ~3.6 Å 之間，並且由 XRD 圖看出有機黏土的 peak 較蒙特納石的 peak 大，表示夾入劑可將原本蒙特納石中不均等的層間距離結構撐開，而且使得其層間距離變成較為均勻的結構。這是因為原本的 Na^+蒙特納石層間會吸附水分子，當吸附的水分子含量不同時，層間距離就不同；而夾入劑加入取代層間 Na^+陽離子之後，由於夾入劑 PPD 含有苯環，其結構較硬（rigid），所以能夠撐開層間距離並且使層間距離保持一定，因此可得到大部分層間距離相等的有機黏土，

這對於黏土均勻分散在高分子基材中有幫助。

3.1.2 聚醯胺酸/黏土複合材料之 XRD 鑑定

聚醯胺酸/黏土複合材料的 XRD 分析如圖 3-2 所示，圖 3-2(a)為 BPDA-ODA 聚醯胺酸添加 1 、3、5、7phr 的有機黏土，其在 2θ=3°~10° 的範圍內都沒有 peak 產生，在 2θ=3°~10°其相對應的層間距離（d-spacing）為 29.4Å~8.8Å，表示黏土在 BPDA-ODA 聚醯胺酸中可能達到奈米級程度的分散，為聚醯胺酸/黏土奈米複合材料。

圖 3-2（b）為 BTDA-ODA 聚醯胺酸/黏土和經改質後之 ODA-Mont 有機黏土的 XRD 分析圖，結果顯示經 ODA 改質後之有機黏土 ODA-Mont 在 2θ=5.9° 有一很強之 X-ray 結晶繞射峰出現，此乃有機黏土之矽酸鹽層的(001)結晶面所貢獻的，其所對應之晶面距離（d-spacing）為 1.5 nm。此結果與利用 PPD 改質 Na^+-Mont 後所形成之 PPD-Mont 有機黏土的層間距離相近。在聚醯胺酸/黏土複合材料的結果方面，BTDA-ODA 聚醯胺酸/黏土系統和 BPDA-ODA 聚醯胺酸/黏土系統一樣，在 2θ=3°~10°的量測範圍內並無 peak 產生，表示有機黏土在 BTDA-ODA 聚醯胺酸中可能達到奈米級程度的分散，為 BTDA-ODA 聚醯胺酸/黏土奈米複合材料。

3.1.3 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之鑑定

分別將 BPDA-ODA 聚醯胺酸/黏土和 BTDA-ODA 聚醯胺酸/黏土複合材料經過亞醯胺化反應後，形成聚亞醯胺/黏土複合材料，利用 X 光繞射分析，其結果如圖 3-3（a）、（b）所示。圖 3-3（a）為 BPDA-ODA 聚醯胺酸/黏土複合材料的 XRD 圖，顯示當添加 1、3、5 phr 的有機黏土時，所得到的聚亞醯胺/黏土複合材料其在 $2\theta = 3°\sim10°$ 的範圍內都沒有 peak 產生，表示有機黏土在聚亞醯胺中可能達到奈米級的分散程度，為聚亞醯胺/黏土奈米複合材料。而添加 7 phr 的有機黏土在 $2\theta = 7.36°$ 有 peak 產生，沒有形成奈米複合材料，其相對應的層間距離為 12.0Å，比有機黏土的層間距離 13.7Å 還小，但是比 Na^+蒙特納石的層間距離 11.7Å 大，這表示添加較多的有機黏土在亞醯胺化過程中，原本被撐開的黏土層間距離會因為在除溶劑的過程中被壓縮，雖然還是比原本的 Na^+蒙特納石層間距離大，但是不利於形成奈米複合材料。

圖 3-3(b)所示為 BTDA-ODA 聚亞醯胺/黏土複合材料之 XRD 分析圖，顯示添加 1、2、3、5 和 7 phr 的有機黏土所製備的聚亞醯胺/黏土複合材料其在 $2\theta = 3°\sim10°$ 的範圍內都沒有 peak 產生，表示有機黏土在 BTDA-ODA 聚亞醯胺中可能達到奈米級的分散程度，為 BTDA-ODA 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料。

比較 BPDA-ODA 聚亞醯胺/黏土和 BTDA-ODA 聚亞醯胺/黏土複合材料兩系統之 X 光繞射分析圖，發現當有機黏土的含量達 7phr 時，在 BTDA-ODA 聚亞醯胺仍能達奈米分散，而在 BPDA-ODA 聚亞醯胺中則不行，這可能是和 BTDA-ODA 聚亞醯

胺為非結晶性而 BPDA-ODA 聚亞醯胺為半結晶性高分子有關，非結晶性高分子的分子鏈較具撓曲性，所以可以承受在亞醯胺化過程時，因溶劑除去時所必須的空間縮減與當溶液移除時同時將周圍分子鏈帶離開的力量，而維持分子鏈仍然在層間間距之間；而半結晶性的 BPDA-ODA 聚亞醯胺的分子鏈較具硬性，所以當亞醯胺化時，溶劑除去而造成空間縮減時其分子鏈無法待在原來的位置，必然隨溶劑而一同移出矽酸鹽層的層間位置，而導致矽酸鹽層的層間距離會再被壓縮，而這現象當所添加的有機黏土含量增加時將更為明顯，所以半結晶性之 BPDA-ODA 聚亞醯胺/黏土複合材料在 7phr 有機黏土添加量時，其 X 光繞射圖有 peak 產生，而非結晶性之 BTDA-ODA 聚亞醯胺/黏土複合材料在 7phr 有機黏土添加量時，其 X 光繞射圖無 peak 產生，故可知撓曲性的高分子鏈之高分子基底較容易達到奈米級的分散。

圖 3-4 所示為添加有機黏土 2phr 及 5phr 之薄膜橫截面之穿透式電子顯微鏡照片，圖中顯示黑線為有機黏土之矽酸鹽層(約為 1nm)，圖中顯示該矽酸鹽層呈均勻分散於聚亞醯胺中，而矽酸鹽層之層與層間相距約 4~15nm 不等，此已遠大於有機黏土在未加入聚亞醯胺前之矽酸鹽層間(僅約 1.5nm)的層間距離。此外矽酸鹽層則幾乎相互平行於薄膜之表面，這應該和製備薄膜時的刮刀呈膜之方向性有關。

3.1.4 溶劑效應

聚亞醯胺的合成是使用溶劑 DMAc 進行溶液聚合法，由二苯胺及二酸酐先聚合成聚醯胺酸，再經由加熱脫水閉環反應形成聚亞醯胺，在亞醯胺化過程中溶劑也會被趕掉，而原本在聚醯胺酸中黏土能達到奈米級的分散程度是因為溶劑有膨潤的效果，能使得黏土層間距離不被壓縮，有利於高分子鏈進入黏土層間。

亞醯胺化過程中其溫度需達到 350℃，而溶劑（DMAc）的沸點為 166℃，因此當溶劑揮發跑掉時，其在薄膜中移動的過程會帶動高分子鏈的移動，使得原本已經進入黏土層間的高分子鏈又游離出來，所以層間距離會縮短，甚至有部分黏土層狀結構會聚集，而無法達到奈米級的分散，當有機黏土的添加量越多時，這種現象會更明顯。經由比較聚醯胺酸/黏土複合材料的 XRD 圖（圖 3-2（a））及聚亞醯胺/黏土複合材料的 XRD 圖（圖 3-3（a））可看出，在聚醯胺酸/黏土複合材料的 XRD 圖中沒有 peak 產生，顯示其為奈米複合材料；而在聚亞醯胺/黏土複合材料的 XRD 圖，添加 1、3、5 phr 的有機黏土均沒有 peak 產生，當添加量達到 7 phr 時就有 peak 產生。

溶劑效應另外也可由圖 3-5 至圖 3-7 驗證，圖 3-5、圖 3-6、圖 3-7 為聚醯胺酸/黏土複合材料以旋轉塗佈法塗佈在 KBr 鹽片上，分別在 150℃、200℃、250℃加熱進行脫水閉環反應，所形成的聚亞醯胺/黏土複合材料之 XRD 圖。由這三個圖可看出，在 150℃加

熱後的樣品以 XRD 分析沒有 peak 產生，而在 250℃加熱後的樣品以 XRD 分析則有 peak 產生，這是因為溶劑的沸點在 150℃以上，因此以 150℃加熱大部分的溶劑還留在薄膜中，比較不會造成高分子鏈的移動；而在 250℃加熱溶劑跑掉的速率較快，容易造成高分子鏈移動而跑出黏土層間，比較不容易形成奈米複合材料。

3.1.5 基材效應

塗佈在玻璃基板上所形成的聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土複合材料之 XRD 圖（圖 3-3（a））與塗佈在 KBr 鹽片上所形成的聚亞醯胺/黏土複合材料之 XRD 圖（圖 3-7）其 peak 產生的位置有些差異，在玻璃基板上的樣品其 peak 位置在 $2\theta = 7.36°$；而在 KBr 鹽片上的樣品其 peak 位置在 $2\theta = 6.46°$ 及 6.38°，其層間距離與有機黏土相近，表示在 KBr 鹽片上進行亞醯胺化溶劑跑掉對高分子鏈的移動影響比在玻璃基板上小，因此黏土層間距離比較沒有受到壓縮。

3.2 黏土對亞醯胺化之催化效果

圖 3-8 為純的聚亞醯胺在未經亞醯胺化以及在 200℃亞醯胺化 5 min、30 min、60 min 之 FTIR 光譜圖。圖中 740 cm^{-1} 為聚亞醯胺

cyclic imide ring（C=O）的吸收峰，可由圖中看出隨著反應時間增加，吸收峰強度越高。圖 3-9 為添加 5 phr 有機黏土的聚醯胺酸在 200℃亞醯胺化的 FTIR 光譜圖，與圖 3-8 比較其在 740 cm^{-1} 的吸收峰強度明顯地比較強。

聚亞醯胺可由 FTIR 的吸收峰 740 cm^{-1} （ bending of the cyclic imide ring C=O）、1380 cm^{-1} （stretching of the imide ring C－N）、1720 cm^{-1} （stretching of the asymmetric C=O）及 1780 cm^{-1} （stretching of the asymmetric C=O）分析[26-28]，1720 cm^{-1} 容易受到 anhydride 以及聚醯胺酸在加熱過程中產生的物質干擾，選擇 740 cm^{-1} 作定性分析較為適當，因為其再現性較高而且受到溶劑 DMAc 的干擾最少。為了消除樣品厚度差異的效應，達到定量標準化，使用 1014 cm^{-1} （aromatic vibration）作為內標準品。

亞醯胺化程度的計算方式如下：

$$P_{T℃}（\%）=[（A_{740}/A_{1014}）_{T℃} /（A_{740}/A_{1014}）_{300℃}]\times 100\ \%$$

上式中 $P_{T℃}$ 為 T℃亞醯胺化程度百分率，A_{740} 和 A_{1014} 分別為聚亞醯胺在 FTIR 光譜圖中 740 cm^{-1} 和 1014 cm^{-1} 吸收峰的強度，以 300℃亞醯胺化 3 小時作為完全亞醯胺化的標準。

圖 3-10 至圖 3-14 為添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土複合材料分別在 150℃、170℃、200℃、230℃及 250℃之亞醯胺化程度，由圖可看出在固定溫度進行亞醯胺化反應，隨著有機黏土

含量的增加，亞醯胺化程度越高，這表示黏土具有催化亞醯胺化的效果。由表 1 可得知添加 5 phr 的有機黏土在 150℃可比純的聚醯胺酸亞醯胺化程度增加 64 %，而隨著溫度的提高，亞醯胺化程度增加的比例越少；添加 5 phr 的有機黏土在 250℃，亞醯胺化程度只增加 36 %，由此可知有機黏土的添加對於低溫亞醯胺化的幫助更大，因此藉由黏土的添加可降低亞醯胺化溫度。

由圖 3-14 可看出在 250℃純的聚醯胺酸在 15 分鐘後其亞醯胺化程度變化趨於平坦；添加 3 phr 有機黏土的聚醯胺酸在 10 分鐘後其亞醯胺化程度變化趨於平坦；添加 5 phr 有機黏土的聚醯胺酸在 5 分鐘後其亞醯胺化程度變化趨於平坦；添加 7 phr 有機黏土的聚醯胺酸在 2 分鐘後其亞醯胺化程度變化就趨於平坦，由此可知添加有機黏土除了提高亞醯胺化程度之外，對於亞醯胺化的反應速率也有提高的效果。

根據過去的研究[29]發現聚醯胺酸最初亞醯胺化的動力學是屬於一級反應，在此採用一級反應動力學去模擬亞醯胺化反應，一級反應的動力學方程式可由以下公式表示：

$$-\ln(1-p) = kt$$

上式中 p 為亞醯胺化反應程度，k 為反應速率常數，t 為反應時間。純的聚醯胺酸及各種不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土複合材料之 $-\ln(1-p)$ 對時間作圖如圖 3-15 至圖 3-19 所示，由圖中可看出

隨著溫度增加其反應速率常數越高，此外，隨著有機黏土含量的增加其反應速率常數亦隨之增加，聚醯胺酸在各種溫度以及各種有機黏土添加量的反應速率常數如表 2 所列。由圖中顯示只有在反應初期才符合一級反應，這是因為脫水閉環反應在反應初期可由圖 3-20 中的結構（a）直接反應成為聚亞醯胺，而在反應後期則需要將結構（b）先轉換成結構（a）才能閉環成為聚亞醯胺，因此反應後期速率趨於緩慢。

根據 Arrhenius 反應速率式：

$$k = A \exp(-Ea / RT)$$

上式中 k 為速率常數，A 為 pre-exponential factor，Ea 為活化能，T 為絕對溫度（K），R 為氣體常數。將上式轉換後成為 $\ln k = \ln A - Ea / RT$，以 ln k 對 1000/T 作圖如圖 3-21 所示，可由斜率推算得活化能 Ea，由截距得 pre-exponential factor，計算所得之值如表 2 所列。

將活化能 Ea 對有機黏土含量作圖如圖 3-22 所示，隨著有機黏土含量的增加，反應的活化能隨之降低，尤其是添加 5 phr 之後，活化能更是明顯降低，活化能比純的聚亞醯胺降低了 17%。由圖中可看出有機黏土添加量由 3 phr 增加到 5 phr 時，活化能降低的幅度比從 5 phr 增加到 7 phr 時大，此乃因含 5 phr 有機黏土的聚亞醯胺為奈米複合材料，黏土在聚亞醯胺達到奈米級分散的效果，

使得有機黏土提供更多的表面活化位置，有利於聚醯胺酸進行脫水閉環反應。

3.3 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之耐熱性質

純的聚亞醯胺及聚亞醯胺/黏土複合材料之TGA分析如圖3-23所示，以5%重量損失的溫度定義為熱裂解溫度，由TGA圖上分析所得之熱裂解溫度列於表3，純的聚亞醯胺其熱裂解溫度為629℃，添加1 phr 、3 phr、 5 phr 、7 phr的有機黏土其熱裂解溫度分別為635℃、646℃、651℃、668℃，添加5 phr的有機黏土其耐熱溫度提高約23℃左右，由圖中很明顯可看出隨著有機黏土含量的增加，其耐熱性質越佳，這是因為所添加的無機材料本身耐熱溫度就比較高，因此添加量越多，相對的耐熱溫度會提高，而且有機黏土在聚亞醯胺基材中達到奈米級的分散，使得高分子鏈得以進入層與層間，與黏土形成更好的混合，高分子鏈受到黏土層狀結構的保護，受熱後比較不會很快裂解，因此形成奈米複合材料對於耐熱性的提高有幫助。

3.4 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之結晶性質

圖 3-24 為純的聚亞醯胺及添加有機黏土的聚亞醯胺之微差掃

瞄式熱分析（DSC）圖，由圖中可以很明顯看到隨著有機黏土含量的增加，結晶熔融吸熱峰越小，顯示出有機黏土的添加會阻礙聚亞醯胺的結晶性，這是因為純的聚亞醯胺（BPDA-ODA）本身高分子鏈具有結晶特性，當溫度達到 Tc 點時，高分子鏈會朝向結晶格子規則排列，而添加有機黏土形成奈米複合材料時，黏土的層狀結構會分散在聚亞醯胺中，使得高分子鏈插入黏土層與層間，當溫度過了玻璃軟化點 Tg，此時高分子鏈的移動性開始增加，當達到結晶溫度 Tc 時，高分子鏈會開始移動朝向規則排列進行，但是此時黏土層狀結構的存在會使高分子鏈的移動性會受到限制，因此有部分高分子鏈無法排進結晶格子內，導致結晶度的下降。

由 DSC 圖中可分析 Tg 點、熔點 Tm 及熔融熱ΔHm，茲將圖中分析所得的結果列於表 4，隨著有機黏土含量的增加，Tm 會有些微下降的現象，尤其是當添加 7 phr 的有機黏土時，其 Tm 下降了 6℃，這是因為黏土沒有達到完全奈米級分散，對於高分子鏈的移動性阻礙更大，使得結晶度下降的緣故。

在 DSC 中分析得到的 Tg 點變化不大，添加 5 phr 的有機黏土 Tg 只增加 3℃左右，表示有機黏土的添加對於提高 Tg 的幫助不大，與 TMA 所測量到的結果相差很多，因為在 TMA 測量時是對薄膜樣品施予一固定負荷，再加熱測量其尺寸的變化，高分子鏈並不是自主性的運動，此時有機黏土的添加對於 Tg 的提升才有幫助。

熔融熱是由積分熔融吸熱峰面積所得，由於聚亞醯胺中含有有機黏土，而熔融吸熱是由高分子的結晶貢獻，因此需要將測量的熔融熱標準化（normalization），例如添加 5 phr 有機黏土的聚亞醯胺所測得的熔融熱需除以 0.95 得到的值才是真正高分子結晶熔融的熔融熱，由結果顯示隨著有機黏土含量的增加，熔融熱越低，表示結晶度有下降的趨勢，添加 5 phr 有機黏土的聚亞醯胺其結晶度會降低 62%。

3.5 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之破壞電壓

圖 3-25 中顯示純的聚亞醯胺之破壞電壓(Breakdown Voltage)為 183.6(kV/mm)，剛開始聚亞醯胺薄膜的破壞電壓隨著有機黏土含量的增加而逐漸增加，當有機黏土含量增加至 1phr 時，其破壞電壓為 197(kV/mm)；而當有機黏土含量增加至 3phr 時，其破壞電壓達最高值，為 208.6(kV/mm)，較純的聚亞醯胺本身之破壞電壓值提高 14%。

而後則隨有機黏土含量的增加，其破壞電壓值則呈明顯的遞減，當所添加之有機黏土含量為 5phr 時，降至 192.4(KV/mm)；而當所添加之有機黏土含量為 7phr 時其破壞電壓降至 172.8(KV/mm)，比純的聚亞醯胺薄膜還低。

由此結果顯示，微量之有機黏土的加入有助於提高聚亞醯胺之破壞電壓值，這應是所添加之有機黏土有達到均勻之奈米分散，且矽酸鹽層間的間距有充分撐開或是以達剝離型之奈米分散。而當有機黏土含量高至 7phr 後則反而比純的聚亞醯胺本身之破壞電壓值還低，此可能因有機黏土含量增加時，有機黏土於聚亞醯胺內之分散情形僅達到夾入型之分散所致(如圖 3-3 所示)，且層間的間距雖有被撐開但仍維持僅數十 nm 的範圍，而導致聚亞醯胺之破壞電壓值較純的聚亞醯胺本身低。

3.6 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之熱膨脹性質

圖 3-26 為純的聚亞醯胺及聚亞醯胺/黏土複合材料在不同溫度所測量之平行於薄膜平面（in-plane）的熱膨脹係數，由圖中可看出在各個溫度中隨著有機黏土含量的增加，其熱膨脹係數皆有下降的趨勢，由此結果顯示添加層狀結構的無機材料於高分子基材中，有助於降低熱膨脹係數，這是因為黏土本身具有低熱膨脹係數（12.5 ppm / ℃）。

而且當有機黏土在聚亞醯胺基材中達到奈米級分散，高分子鏈進入黏土層與層間，當材料受熱時，高分子鏈受到黏土層狀結構的限制，其熱運動性降低，因此熱膨脹係數會降低，尤其是在

高溫時黏土的存在對於降低熱膨脹係數影響更大，隨著溫度增加，熱膨脹係數下降的幅度越大，由表 5 所列在 50℃添加 5 phr 的有機黏土可比純的聚亞醯胺之熱膨脹係數降低約 10%；在 230℃添加 5 phr 的有機黏土則可降低約 20%左右，在高溫改善的效應約為低溫的 2 倍，這對於應用在電子構裝時非常有用，因為製程上常會需要使用高溫，此時在高溫能降低更多熱膨脹係數是非常有幫助的。

在 200℃及 230℃時，添加 1 phr 的有機黏土其熱膨脹係數降低幅度比從 5 phr 到 7 phr 的降低幅度大，這是因為添加 7 phr 的有機黏土在聚亞醯胺中無法達到完全奈米級分散，因此其降低熱膨脹係數的效應不是很明顯，由此可知形成奈米複合材料對於降低熱膨脹係數會有很大的效應。

由 TMA 圖中也可分析玻璃轉化點 Tg，如圖 3-27 所示為添加 3 phr 有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 TMA 圖，將薄膜樣品以夾具固定，以 0.08N 的力固定施於樣品上，當溫度升高時薄膜長度的尺寸隨之增加，當溫度超過 250℃以上時，薄膜長度劇烈增加，表示高分子鏈有急遽的運動，表示溫度已達 Tg[41]，經由 TMA 圖分析得的 Tg 列於表 5 中，隨著有機黏土含量的增加其 Tg 點溫度隨之增高，添加 5 phr 的有機黏土可使得 Tg 增加 32℃，為純的聚亞醯胺的 10%，由此結果顯示添加層狀無機材料，使高分子鏈進入黏土層與層間，由於層狀結構會限制高分子鏈的運動，因此可提高 Tg，此結果與測量熱膨脹係數的結果相符。

3.7 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之機械性質

表 6 為聚亞醯胺/黏土複合材料拉伸測試的結果，圖 3-28 為添加不同含量之有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數（Young's modulus）關係圖，純的 BPDA-ODA 聚亞醯胺薄膜的楊氏模數為 315 kg/mm^2，而添加 1 phr 有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數為 320 kg/mm^2；而添加 3 phr 有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數為 344 kg/mm^2，增加了 9 %；添加 5 phr 有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數為 385 kg/mm^2，增加了 16 %；而添加 7 phr 有機黏土之聚亞醯胺/黏土複合材料之楊氏模數為 410 kg/mm^2，較原先純的聚亞醯胺薄膜增加 36 %為最高，顯示隨著有機黏土的增加，其楊氏模數隨之提高，傳統的複合材料需添加 30%玻璃纖維才能達到同樣的效果，這表示有機黏土在聚亞醯胺基材中只要大部分達到奈米級分散，由於有機黏土層狀結構與高分子鏈之間接觸面積增加，相互作用力增強，其補強效果會比傳統複合材料好，因此對機械性質的提升有很大的作用。

圖 3-29 為添加不同含量之有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之最大應力關係圖，而圖 3-30 為添加不同含量之有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之伸長率變化關係圖。由圖 3-29 和圖 3-30 顯示在伸長率及拉伸應力方面，有機黏土的添加影響不

大，可能是聚亞醯胺中還是有少部分的有機黏土沒有達到奈米級分散，因此整體的效果不明顯。

3.8 聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料之吸濕性質

圖 3-31 所示，分別為純的 BPDA-ODA 及不同組成 PPD-Mont/BPDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率(moisture absorption)。圖中顯示，純的 BPDA-ODA 在 25 ℃，相對濕度為 85 % 的恆溫恆濕箱內，經 72 小時後之水氣吸收率為 0.83 % ；而隨 PPD-Mont 含量的增加，則其水氣吸收率亦隨之下降，當添加 2 % PPD-Mont 時，其水氣吸收率亦降至最低 0.54 % ，較純的 BPDA-ODA 降低了 35 % ；而後隨 PPD-Mont 的含量增加時，其水氣吸收率亦反而隨之逐漸增加。此乃因 BPDA-ODA 聚亞醯胺薄膜之水氣吸收率受分佈於薄膜表面之矽酸鹽層本身的氣體阻隔性與表面之吸水率兩者相互抗衡競爭的結果。

當於聚亞醯胺薄膜中添加少量(2 %)之有機黏土時，因薄膜表面之矽酸鹽層的水氣阻隔性大於本身之吸水率，而阻隔了水氣進入 BPDA-ODA 薄膜內部，故使整體之 PPD-Mont/BPDA-ODA 奈米複合材料的水氣吸收率下降，而當添加更多的有機黏土時，因聚亞醯胺薄膜表面之矽酸鹽層含量增加，使得矽酸鹽層本身之吸水率大於其水氣阻隔性，故使整體之 PPD-Mont/BPDA-ODA 奈

米複合材料之水氣吸收率又隨黏土含量的增加而提高。

3.9 聚亞醯胺（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料之熱膨脹性質

不同組成有機黏土之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料，在 50 ～ 250 ℃間之平行薄膜平面(in-plane)的平均值熱膨脹係數(coefficients of thermal expansion, CTE)繪於圖 3-32。顯示純的 BTDA-ODA 平行薄膜平面的熱膨脹係數為 43.9 ppm/℃，而隨 ODA-Mont 含量的增加，其平行薄膜平面的熱膨脹係數亦逐漸隨之遞減，當添加 1 % 之 ODA-Mont 時，平行薄膜平面(in-plane) 的熱膨脹係數降低至 38.9 ppm/℃，較純的 BTDA-ODA 降低 11 %，而當 ODA-Mont 含量為 7 % 時，BTDA-ODA 之平行薄膜平面的熱膨脹係數則降低至 30.9 ppm/℃，較純的 BTDA-ODA 降低了 30 %；由此結果亦顯示，在 BTDA-ODA 之基材內添加微量的 ODA-Mont 時，具有明顯降低其平行薄膜平面的熱膨脹係數。

3.10 聚亞醯胺（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料之吸濕性質

圖 3-33 所示，分別為純的 BTDA-ODA 及不同組成 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率(moisture absorption)。圖中顯示，純的 BTDA-ODA 在 25 ℃，相對濕度為 85 % 的恆溫恆

濕箱內，經 72 小時後之水氣吸收率為 1.29 % ，其明顯較純的 BPDA-ODA 之水氣吸收率高；而隨 ODA-Mont 含量的增加，則其水氣吸收率亦隨之下降，當添加 3 % ODA-Mont 時，其水氣吸收率亦降至最低 0.74 % ，較純的 BTDA-ODA 降低了 43 % ；而後隨 ODA-Mont 的含量增加時，其水氣吸收率亦反而隨之逐漸增加。此現象和 BPDA-ODA 相似，是因 BTDA-ODA 聚亞醯胺薄膜之水氣吸收率受分佈於薄膜表面之矽酸鹽層本身的氣體阻隔性與表面之吸水率兩者相互抗衡競爭的結果。

當於聚亞醯胺薄膜中添加少量(3 %)之有機黏土時，因薄膜表面之矽酸鹽層的水氣阻隔性大於本身之吸水率，而阻隔了水氣進入 BTDA-ODA 薄膜內部，故使整體之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料的水氣吸收率下降，而當添加更多的有機黏土時，因聚亞醯胺薄膜表面之矽酸鹽層含量增加，使得矽酸鹽層本身之吸水率大於其水氣阻隔性，故使整體之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率又隨黏土含量的增加而提高。

四、結 論

本研究乃製備具反應性之 PPD-Mont 和 ODA-Mont 之有機黏土，並分別再合成半結晶性之聚醯胺酸（BPDA-ODA）與非結晶性聚醯胺酸（BTDA-ODA），在溶劑 DMAc 中混合成聚醯胺酸/黏土奈米複合材料，經由加熱脫水閉環反應形成聚亞醯胺/黏土奈米複合材料，並分析此二種複合薄膜的化學性質、熱性質、機械性質、吸濕性質及破壞電壓之分析。

1. BPDA-ODA 系統

由 XRD 分析有機黏土證實夾入劑 PPD 確實將蒙特納石層間距離撐開 2~3.6Å 左右，有利於聚醯胺酸高分子鏈的進入，形成插入型或脫層型的分散。而以 XRD 與 TEM 分析聚亞醯胺/黏土複合材料，添加 1 phr、3 phr 及 5 phr 之聚亞醯胺（BPDA-ODA）/黏土奈米複合材料確實達到奈米級的分散。

比較聚醯胺酸/黏土複合材料與聚亞醯胺/黏土複合材料之 XRD 分析，發現溶劑對於形成奈米複合材料的影響很大，例如在含有 7 phr 有機黏土之聚醯胺酸複合材料中仍然可達到奈米級分散，而在含有 7 phr 有機黏土之聚亞醯胺複合材料中則僅部分形成奈米級分散。

由傅式紅外線光譜(FTIR)光譜圖分析研究亞醯胺化動力學，顯

示有機黏土對聚醯胺酸之亞醯胺化具有催化作用，當達到奈米級分散時有機黏土含量越多聚醯胺酸之亞醯胺化程度越高，而且亞醯胺化反應速率會增加，添加 7 phr 有機黏土可使聚醯胺酸之亞醯胺化活化能降低約 20%，並且能降低完全亞醯胺化反應所需溫度 50℃。

由熱重損失分析儀(TGA)分析顯示，添加 7 phr 有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料能使聚亞醯胺之熱裂解溫度提高約 40 ℃。

在熱分析儀(DSC)分析顯示，添加 7phr 有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料會使聚亞醯胺結晶度降低 65%，熔點則下降 6 ℃。

當添加 3phr 有機黏土時，其破斷電壓為 208.6(kV/mm)，較純的聚亞醯胺本身之破壞電壓值提高 14%。

在 TMA 分析中顯示聚亞醯胺/黏土奈米複合材料在高溫能使熱膨脹係數降低的幅度比在低溫時大，添加 5 phr 有機黏土在 230 ℃能使熱膨脹係數降低 20%，在 100℃降低 11%，顯示奈米級分散對於熱膨脹係數影響很大。

在機械性質試驗結果顯示聚亞醯胺/黏土奈米複合材料會使聚亞醯胺的楊氏模數增加，添加 5 phr 的有機黏土約提高楊氏模數 16 %。

在吸濕性方面，純的 BPDA-ODA 之水氣吸收率為 0.83 % ；而隨 PPD-Mont 含量的增加，則其水氣吸收率隨之下降，當添加 2 % PPD-Mont 時，其水氣吸收率亦降至最低 0.54 % ，較純的 BPDA-ODA 降低了 35 % 。

2. BTDA-ODA 系統

由 XRD 分析有機黏土證實夾入劑 ODA 確實將蒙特納石層間距離撐開，將有利於聚醯胺酸高分子鏈的進入，形成插入型或脫層型的分散。而以 XRD 與 TEM 分析聚亞醯胺/黏土複合材料，添加 1 phr、3 phr 及 5 phr 之聚亞醯胺（BTDA-ODA）/黏土奈米複合材料確實達到奈米級的分散。

純的 BTDA-ODA 平行薄膜平面的熱膨脹係數為 43.9 ppm/℃，而隨 ODA-Mont 含量的增加，其平行薄膜平面的熱膨脹係數亦逐漸隨之遞減，當 ODA-Mont 含量為 7 % 時，BTDA-ODA 之平行薄膜平面的熱膨脹係數則降低至 30.9 ppm/℃，較純的 BTDA-ODA 降低了 30 % 。

純的 BTDA-ODA 在 25 ℃，相對濕度為 85 % 的恆溫恆濕箱內，經 72 小時後之水氣吸收率為 1.29 % ，隨 ODA-Mont 含量的增加，則其水氣吸收率亦隨之下降，當添加 3 % ODA-Mont 時，其水氣吸收率亦降至最低 0.74 % ，較純的 BTDA-ODA 降低了 43 % 。

而後隨 ODA-Mont 的含量增加時，其水氣吸收率亦反而隨之逐漸增加。此現象和 BPDA-ODA 相似，是因 BTDA-ODA 聚亞醯胺薄膜之水氣吸收率受分佈於薄膜表面之矽酸鹽層本身的氣體阻隔性與表面之吸水率兩者相互抗衡競爭的結果。當於聚亞醯胺薄膜中添加少量之有機黏土時，因薄膜表面之矽酸鹽層的水氣阻隔性大於本身之吸水率，而阻隔了水氣進入 BTDA-ODA 薄膜內部，故使整體之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料的水氣吸收率下降，而當添加更多的有機黏土時，因聚亞醯胺薄膜表面之矽酸鹽層含量增加，使得矽酸鹽層本身之吸水率大於其水氣阻隔性，故使整體之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率又隨黏土含量的增加而提高。

五、參考文獻

1. M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, and H. Chang, *J. Appl. Phys.* , 81, 698, 1997

2. Brian C. Auman, Tanya L. Myers, David P. Higley, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym.Chem.*, 35, 2441, 1997

3. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym.Chem.*, 31, 2493, 1993

4. Emmanuel P. Giannelis, *Adv. Mater.*, 8, 29, 1996

5. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym.Chem.*, 35, 2289, 1997

6. S. Komarnei, *J. Mater. Chem.*, 2, 1219, 1992

7. Fukushima, Y.; Inagaki, S. *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 473.

8. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1174.

9. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179.

10. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185.

11. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 1259.

12. Lan, T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2216.

13. Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1719.

14. Wang, M. S.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1820.

15. Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2144.

16. Wang, M. S.; Pinnavaia, T. *J. Chem. Mater.* 1998, *10*, 3769.

17. Zilg, C.; Thomann, R.; Mulhaupt, R.; Finter, *J. Adv. Mater.* **1999**, *11*, 49.

18. Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* **1999**, *37*, 2225.

19. Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H. *Polymer* **2000**, *41*, 1345.

20. Usuki, A.; Kato, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 137.

21. Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1781.

22. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6333.

23. Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 573.

24. Tyan, H. L.; Liu, Y. C.; Wei, K. H. *Polymer* **1999**, *40*, 4877.

25. Tyan, H. L.; Liu, Y. C.; Wei, K. H. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1942.

26. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8000.

27. Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8080.

28. Ke, Y. C.; Long, C. F.; Qi, Z. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1139.

29. Giannelis, E. P. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29.

30. M. S. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 6, 468, 1994

31. K. E. Gonsalves, X. Chen, M. I. Baraton, *NanoStruc. Mater.*, 9, 181, 1997

32. A. Okada, A. Usuki, T. Kurauchi, et.al.,*Hydrid Organic-Inorganic Composites*, ACS Symp. Series ,585, 55, 1995

33. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. : part A : Polym.Chem.*, 33, 1047, 1995

34. H. Inoue, Y. Sasaki, T. Ogawa, *J. App. Polym. Sci.*, 60, 123, 1996

35. A. M. Chan, T. H. Wang, J. S. King, *J. App. Polym. Sci.*, 48, 291, 1993

36. A. Akelah, A. Moet, *J. App. Polym. Sci. : App. Polym. Sym.*, 55, 153, 1994

37. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, et. al., *J. Polym. Sci. : part A :*

Polym.Chem., 31, 983, 1993

38. Y. J. Kim, T. E. Glass, G. D. Lyle, J. E. McGrath, *Macromolecules*, 26, 1344, 1993

39. 第二十屆高分子研討會論文集, 113

40. 第二十一屆高分子研討會論文集, 高分子電子材料, 88

41. M. T. Pottiger, J. C. Coburn, J. R. Edman, *J. Polym. Sci. : part B : Polym.Physics.*, 32, 825, 1994

表 1　添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料其在不同溫度進行亞醯胺化的亞醯胺化程度 $P_{T℃}$

PI/Organoclay	$P_{150℃}$(%)	$P_{170℃}$(%)	$P_{200℃}$(%)	$P_{230℃}$(%)	$P_{250℃}$(%)
100 / 0	18.5	33.8	57.8	71.4	73.3
100 / 1	24.6	43.4	63.8	82.4	83.9
100 / 3	26.3	47.0	78.0	85.7	93.1
100 / 5	30.2	51.3	80.1	96.0	100
100 / 7	34.6	55.8	86.8	96.1	100

表 2　添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料其在不同溫度亞醯胺化的反應速率常數 k、Pre-exponential Factor　A 及活化能 Ea

PI/Organoclay	$K_{150℃}$	$K_{170℃}$	$K_{200℃}$	$K_{230℃}$	$K_{250℃}$	A (min^{-1})	Ea (kJ/ mole)
100 / 0	2.94×10^{-3}	9.53×10^{-3}	4.85×10^{-2}	1.72×10^{-1}	3.21×10^{-1}	1.91×10^{8}	87.4
100 / 1	4.40×10^{-3}	1.34×10^{-2}	6.43×10^{-2}	2.46×10^{-1}	3.59×10^{-1}	8.98×10^{7}	83.1
100 / 3	6.84×10^{-3}	2.16×10^{-2}	9.46×10^{-2}	2.62×10^{-1}	5.16×10^{-1}	4.44×10^{7}	79.2
100 / 5	1.20×10^{-2}	3.39×10^{-2}	1.16×10^{-1}	3.56×10^{-1}	6.07×10^{-1}	1.12×10^{7}	72.5
100 / 7	1.95×10^{-2}	4.45×10^{-2}	1.47×10^{-1}	4.94×10^{-1}	8.12×10^{-1}	8.54×10^{6}	70.1

表 3　添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料其 5 %熱重損失之熱裂解溫度

PI/Organoclay	5 % weight loss (℃)
100 / 0	628.8
100 / 1	635.5
100 / 3	646.4
100 / 5	651.5
100 / 7	667.7

表 4　添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料其融點 Tm、熔融熱 ΔHm 及玻璃轉化溫度 Tg

PI/Organoclay	Tm (℃)	ΔHm (J/g)	Tg (℃)
100 / 0	467.0	18.7	341.7
100 / 1	465.7	12.6	342.1
100 / 3	465.4	7.9	343.7
100 / 5	465.2	6.9	344.1
100 / 7	461.0	6.1	344.6

表 5 添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料其在不同溫度的熱膨脹係數 CTE 及玻璃轉化溫度 Tg

PI/Organoclay	CTE $_{50℃}$ (ppm/℃)	CTE $_{100℃}$ (ppm/℃)	CTE $_{150℃}$ (ppm/℃)	CTE $_{200℃}$ (ppm/℃)	CTE $_{230℃}$ (ppm/℃)	Tg (℃)
100 / 0	25.8	29.9	34.9	44.3	50.4	335
100 / 1	25.6	28.7	33.9	41.2	46.4	340
100 / 3	25.5	28.5	33.4	40.3	44.1	345
100 / 5	23.6	26.6	33.4	40.2	40.9	367
100 / 7	23.0	25.7	31.8	38.8	39.8	376

表 6 添加不同含量有機黏土之聚亞醯胺/黏土奈米複合材料其楊氏模數(Young's Modulus)、伸長率(Elongation)及拉伸應力(Stress)

PI/Organoclay	Modulus (kg/mm^2)	Elongation(%)	Stress (kg/mm^2)
100 / 0	315	5.8	11.0
100 / 1	320	6.9	10.3
100 / 3	344	4.8	7.9
100 / 5	385	5.8	9.6
100 / 7	410	5.1	9.6

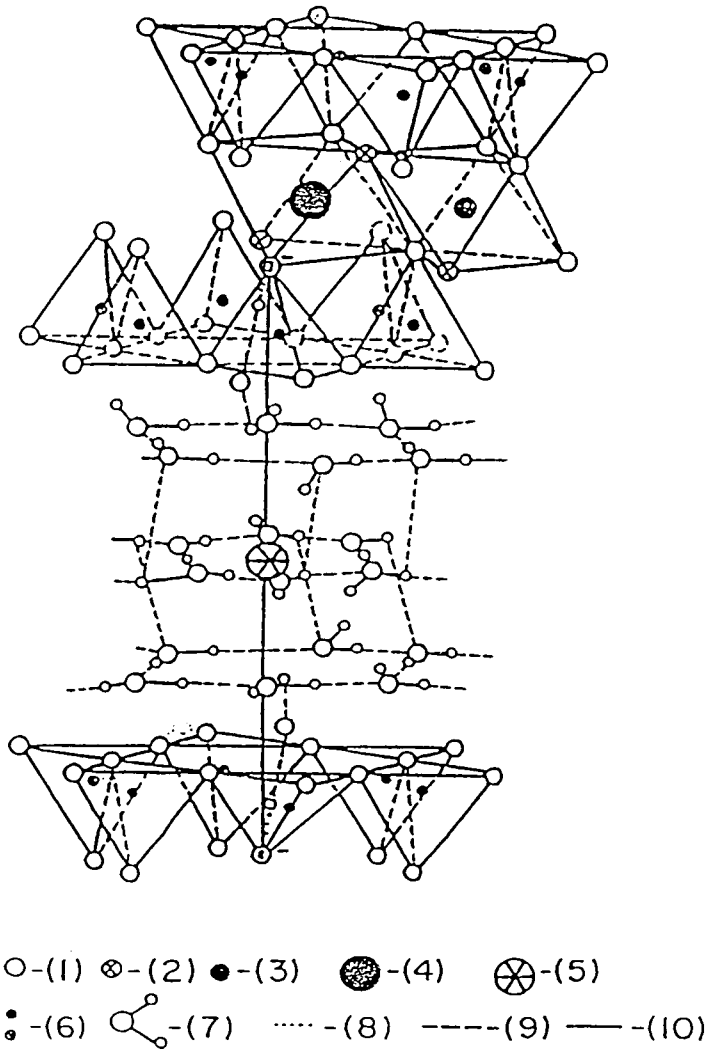


圖 1-1 蒙特納石之結構圖(1) oxygen (2) hydroxyl (3) aluminum (4) magnesium (5) sorbed cation (6) silicon (7) water molecule (8) hydroxyl bond (9) hydrogen bond (10) electrovalent bond

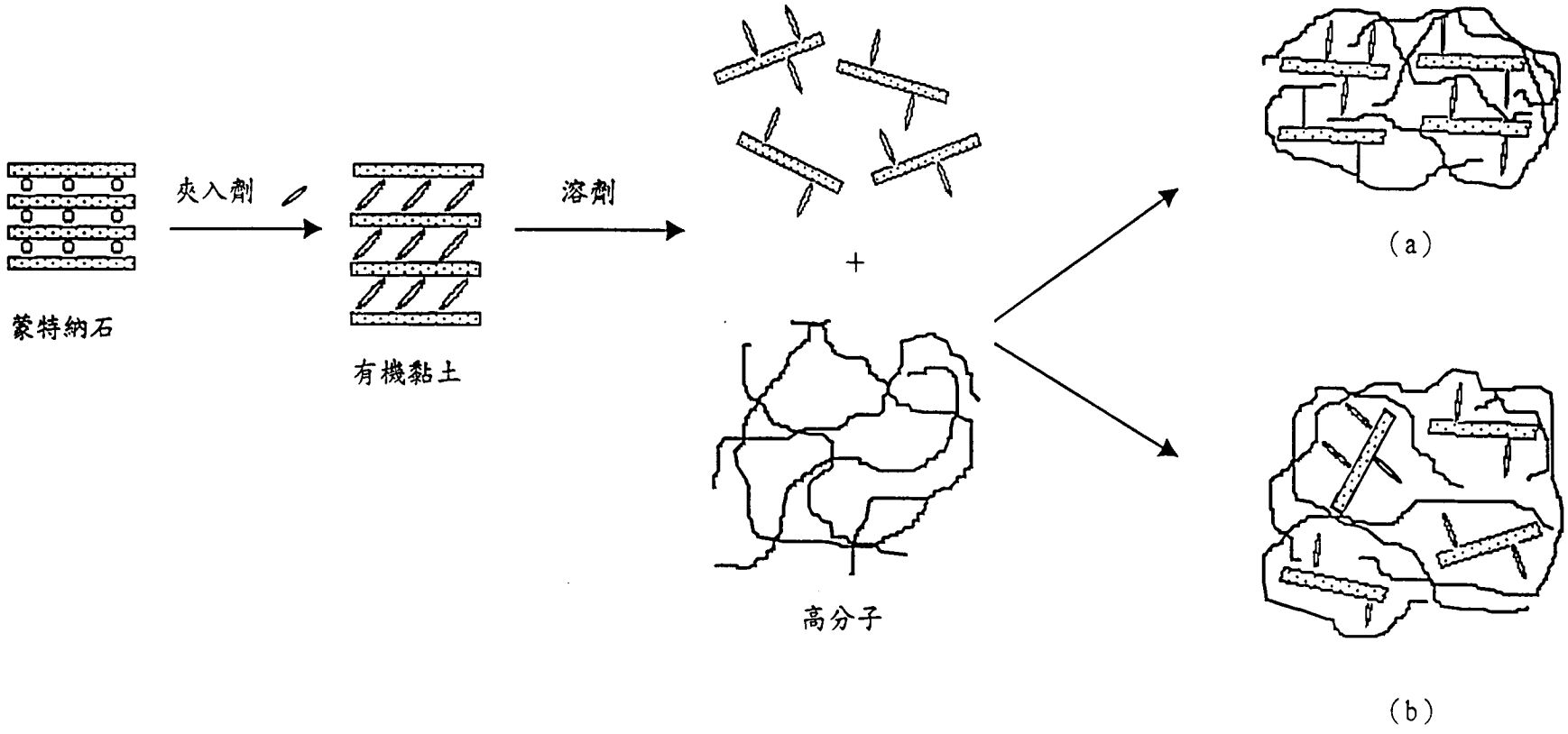


圖 1-2 (a)插入型奈米複合材料 (b)脫層型奈米複合材料之形成示意圖

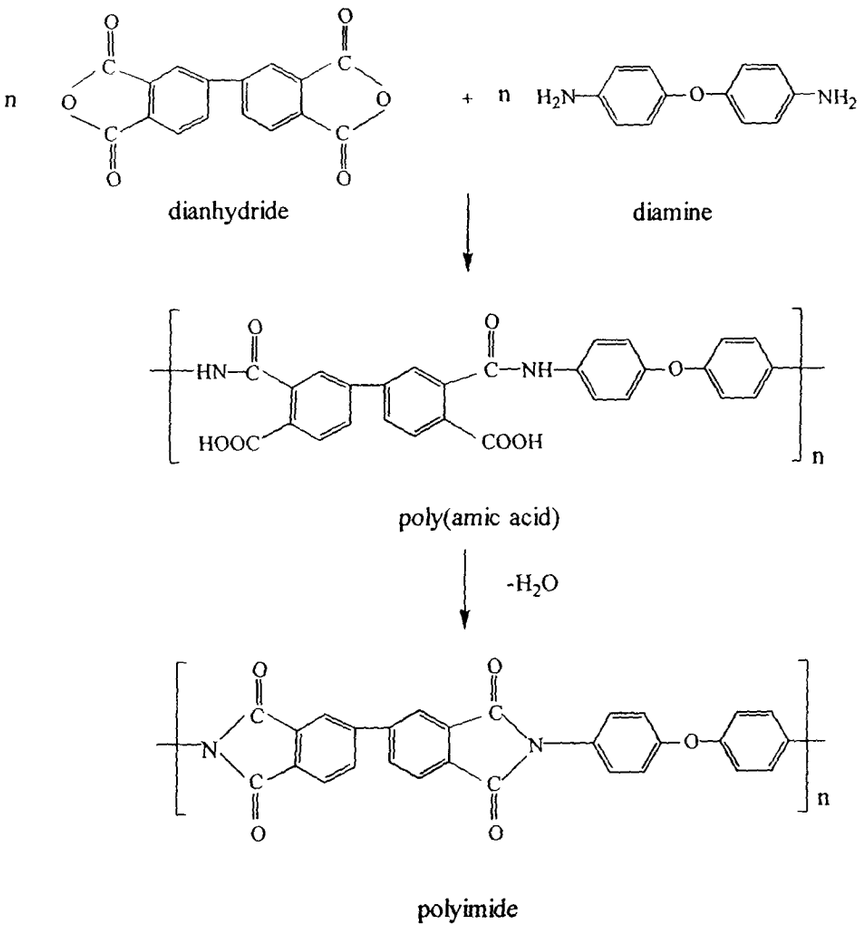


圖 2-1（a）聚亞醯胺合成之反應式

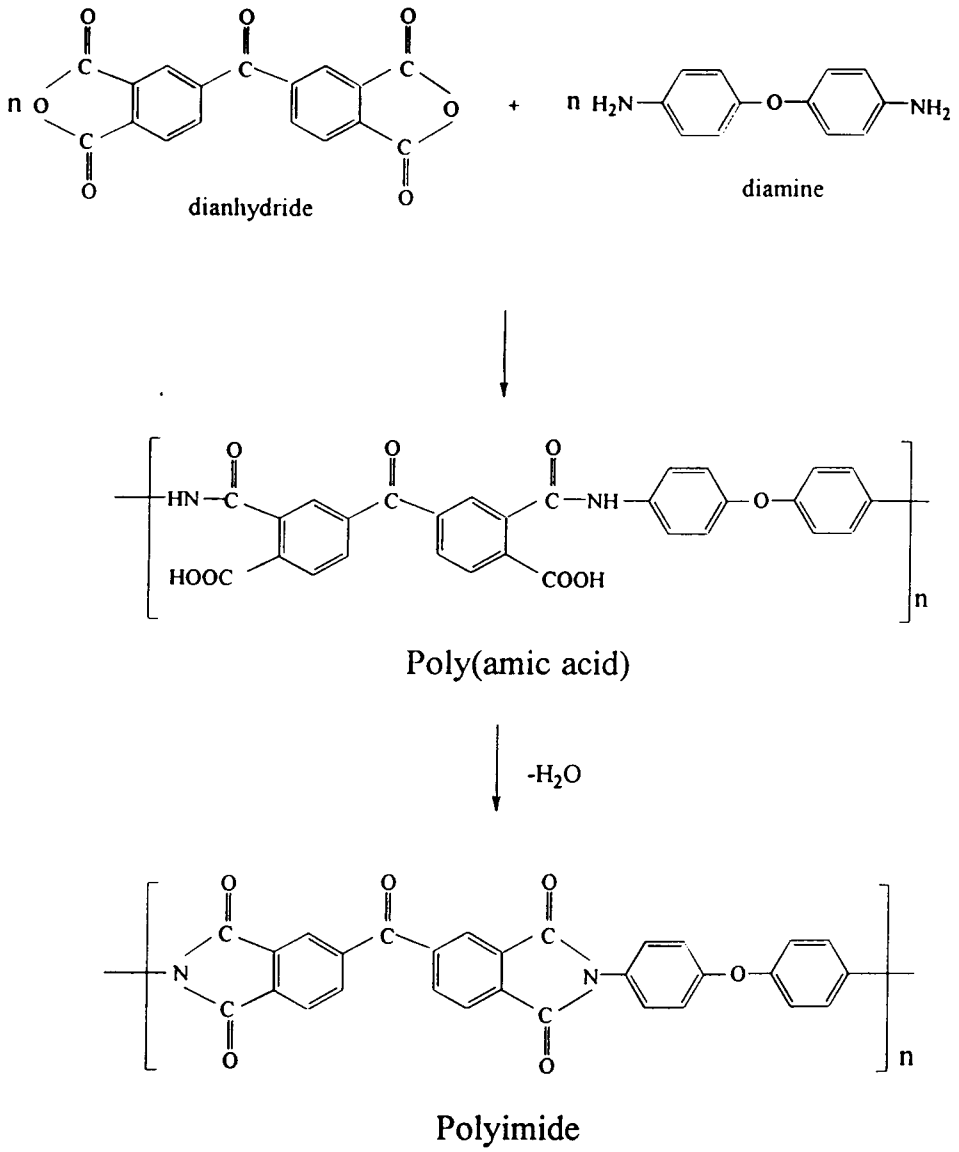


圖 2-1（b）聚亞醯胺合成之反應式

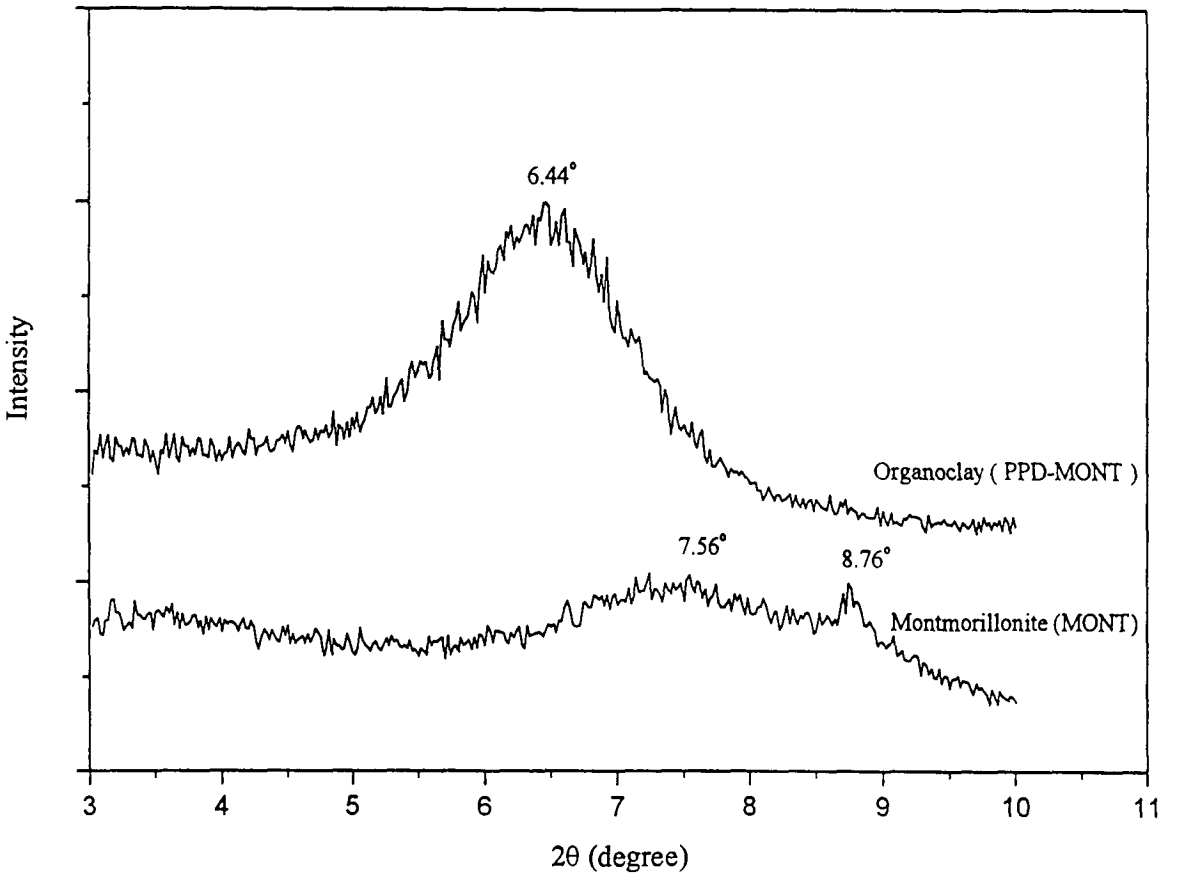


圖 3-1 蒙特納石（MONT）及有機黏土（PPD-MONT）之 XRD 圖

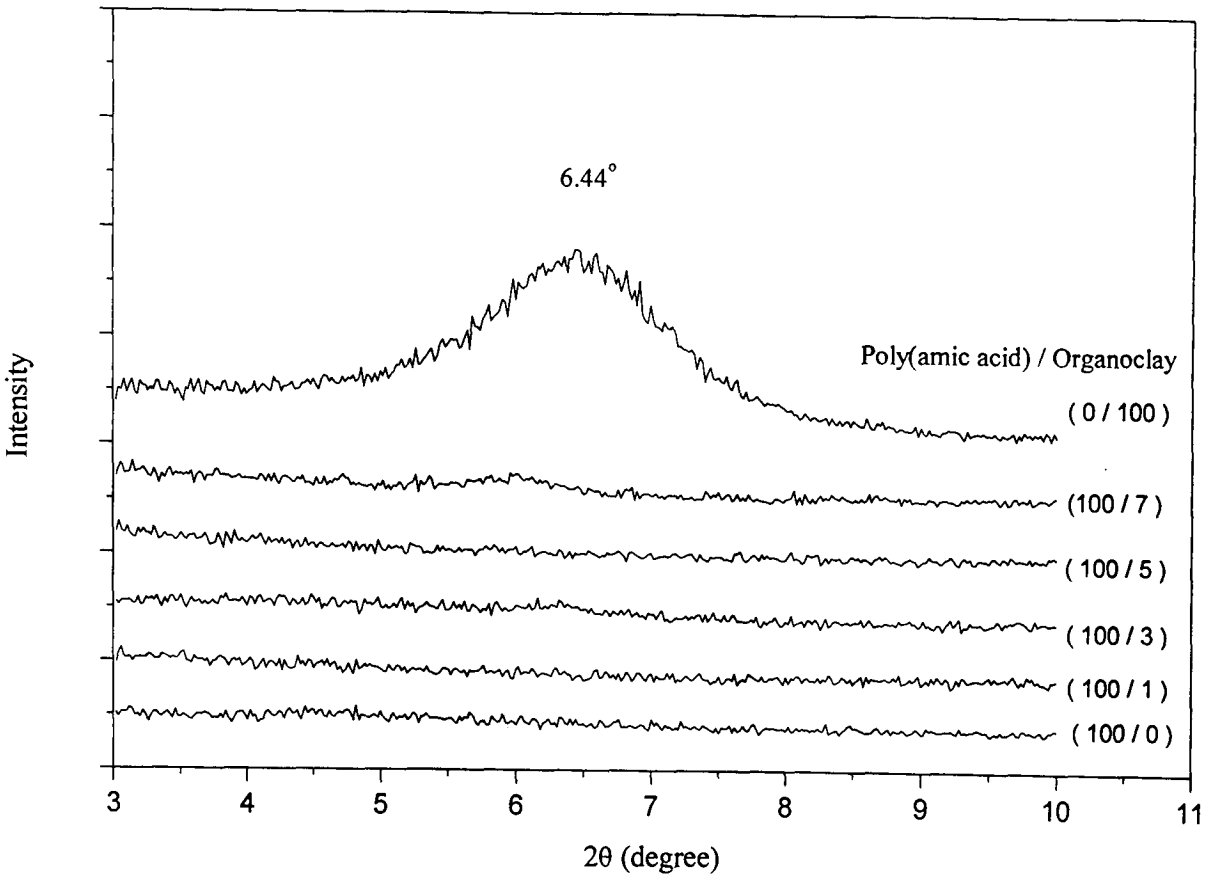


圖 3-2（a）有機黏土及聚醯胺酸/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

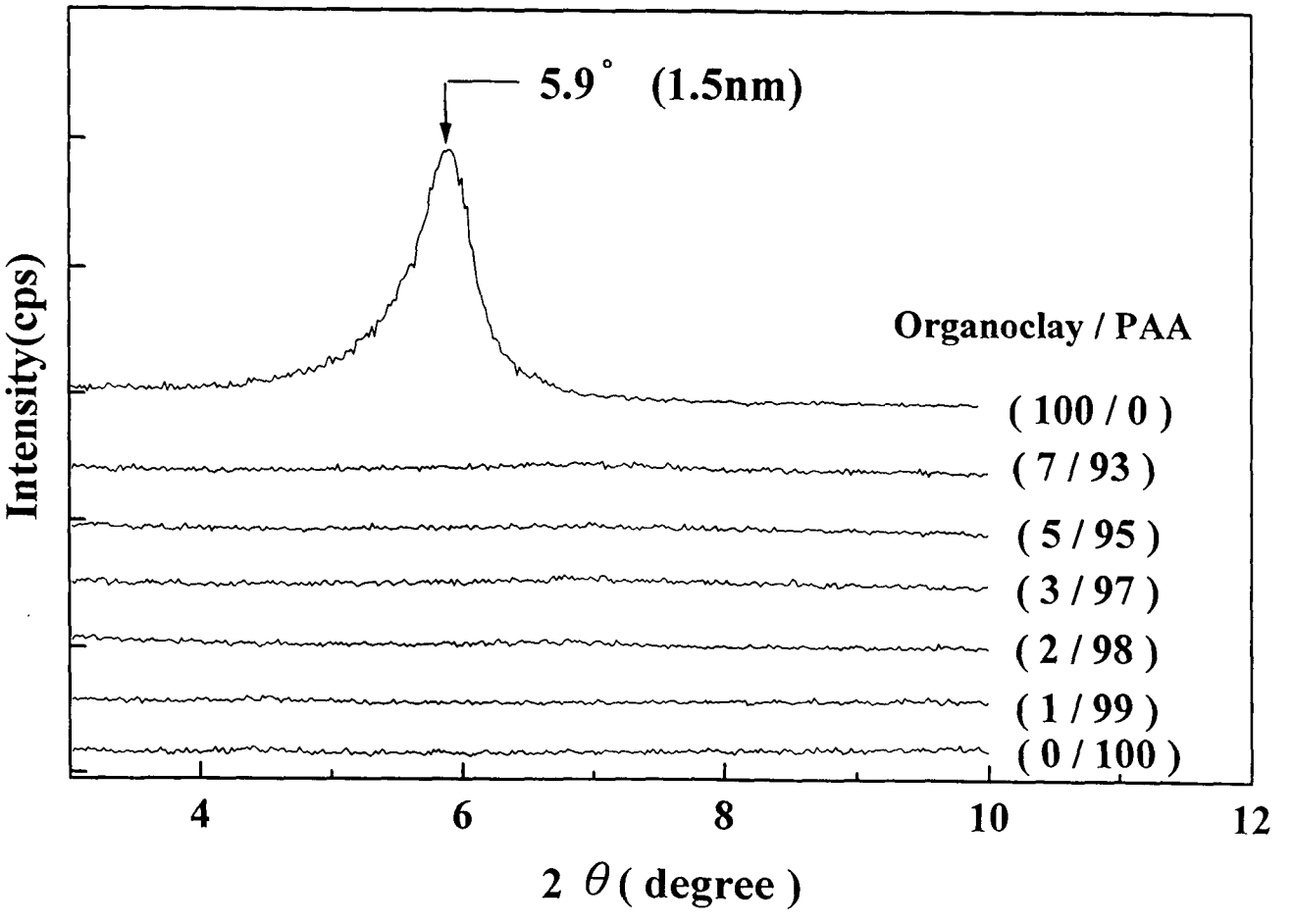


圖 3-2（b）有機黏土及聚醯胺酸/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

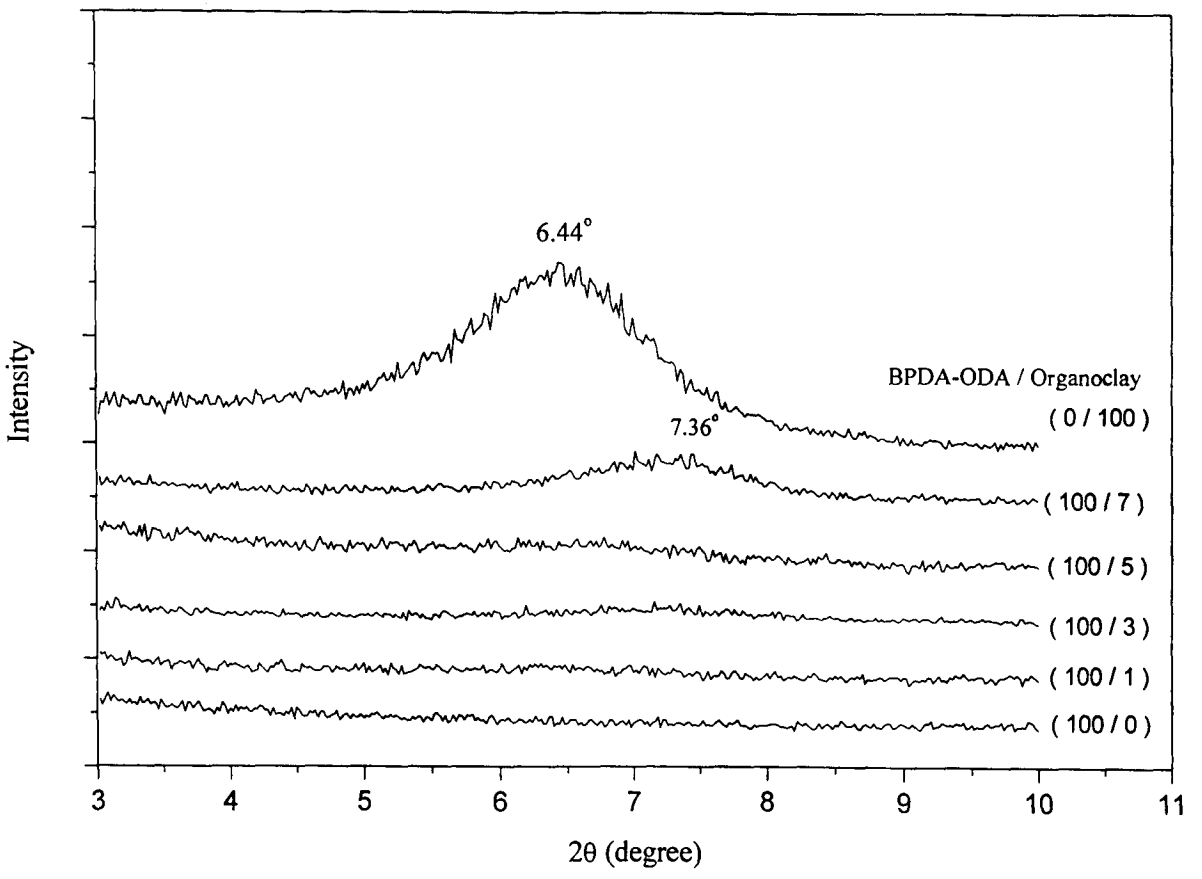


圖 3-3（a）有機黏土及聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

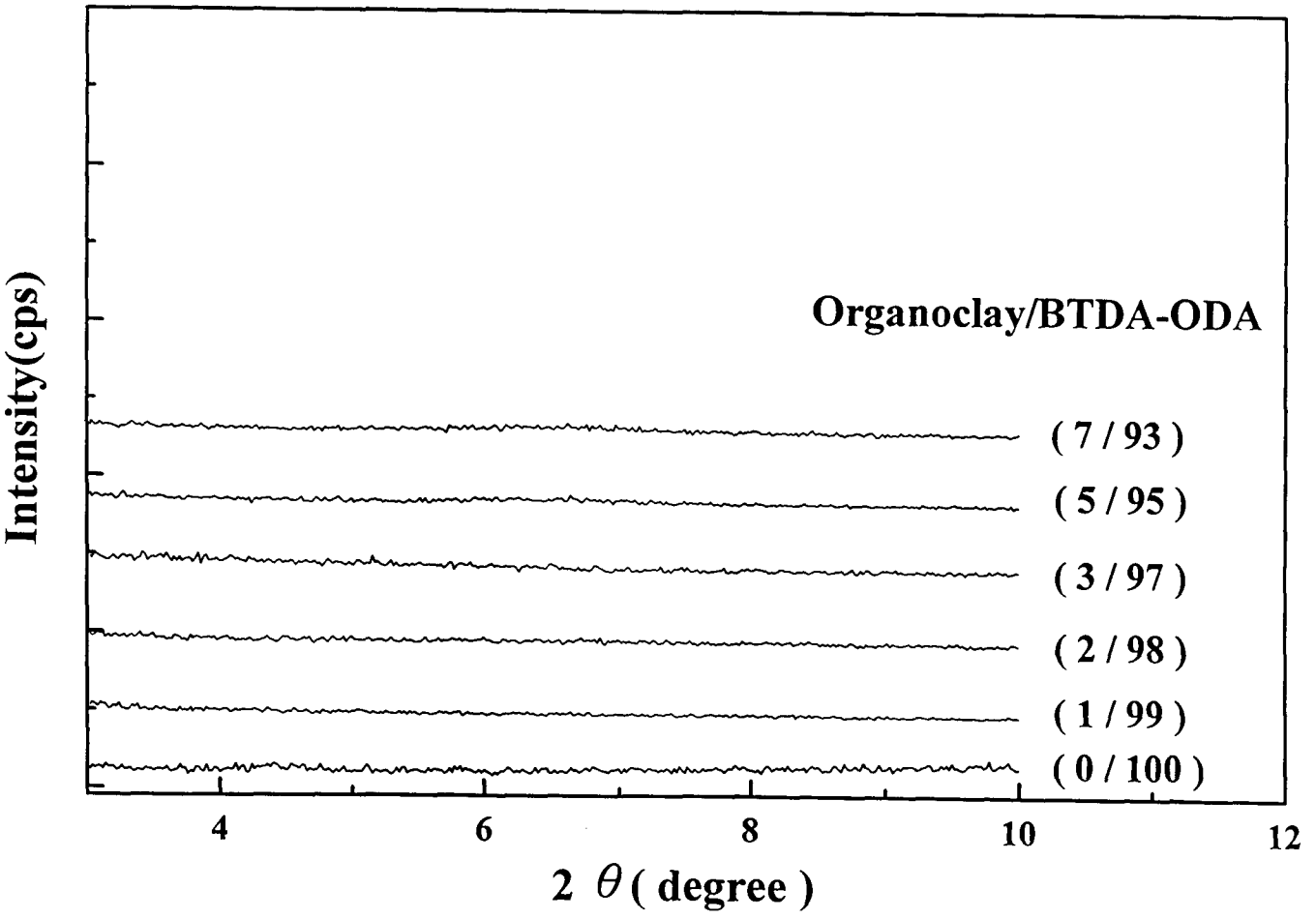


圖 3-3（b）有機黏土及聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

(a)



(b)



圖 3-4 添加(a)3 phr 及(b)5phr 有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米黏土複合材料 TEM 照片

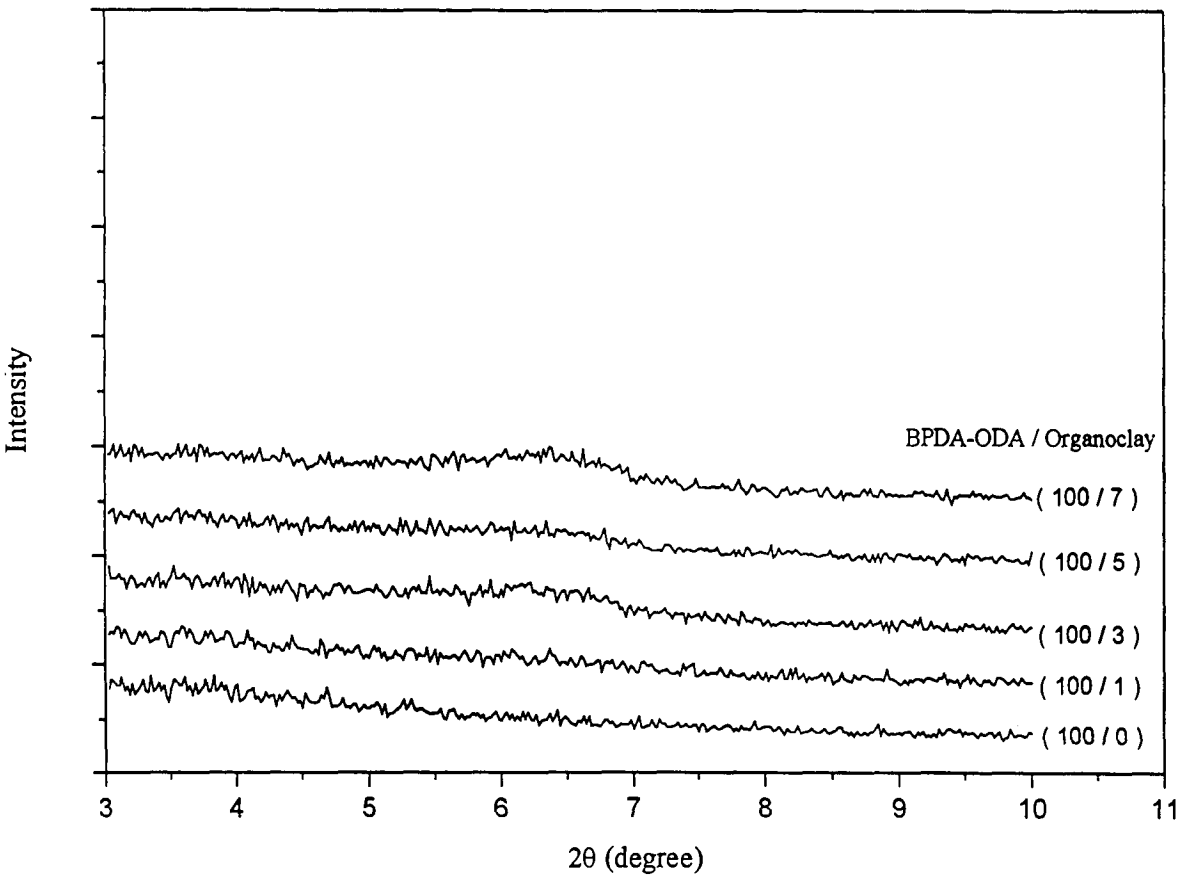


圖 3-5 塗佈在 KBr 鹽片上以 150℃進行亞醯胺化的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

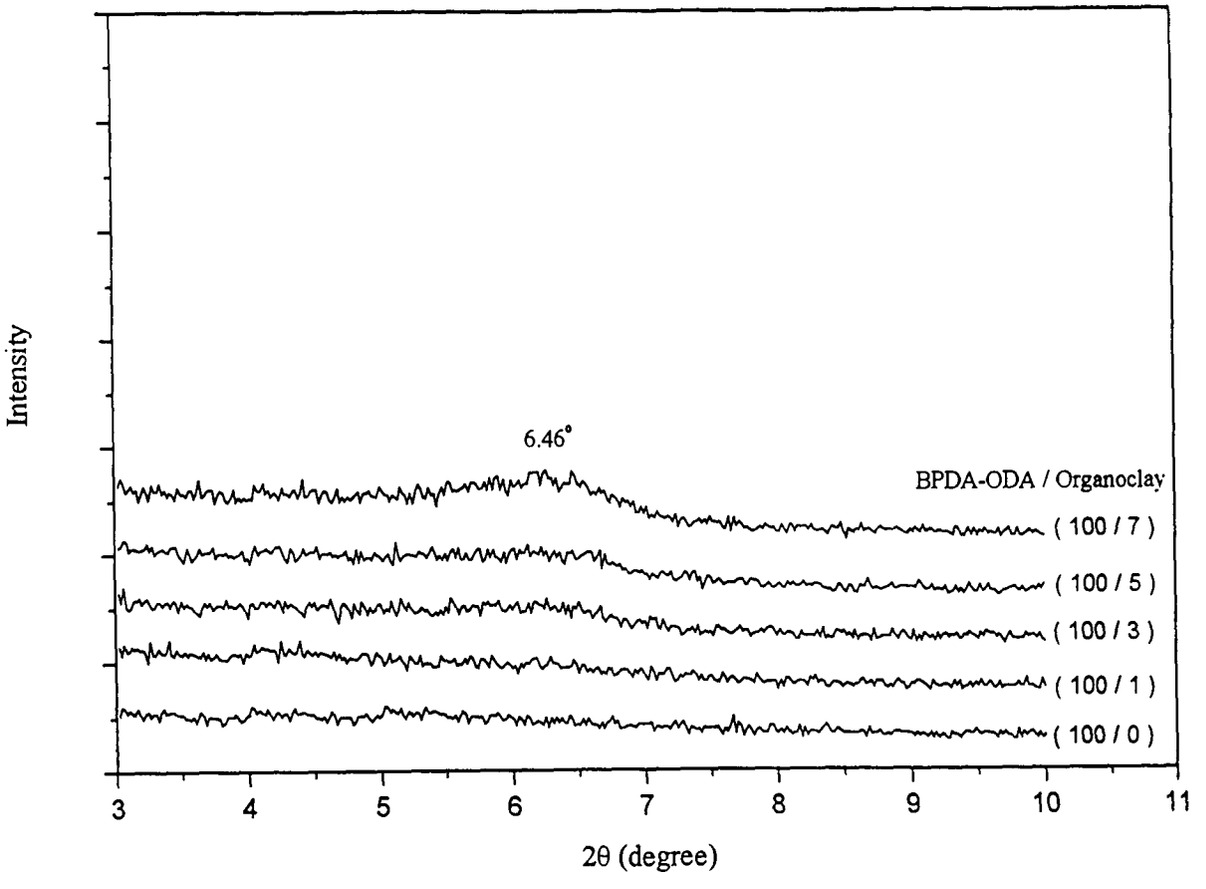


圖 3-6 塗佈在 KBr 鹽片上以 200℃進行亞醯胺化的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

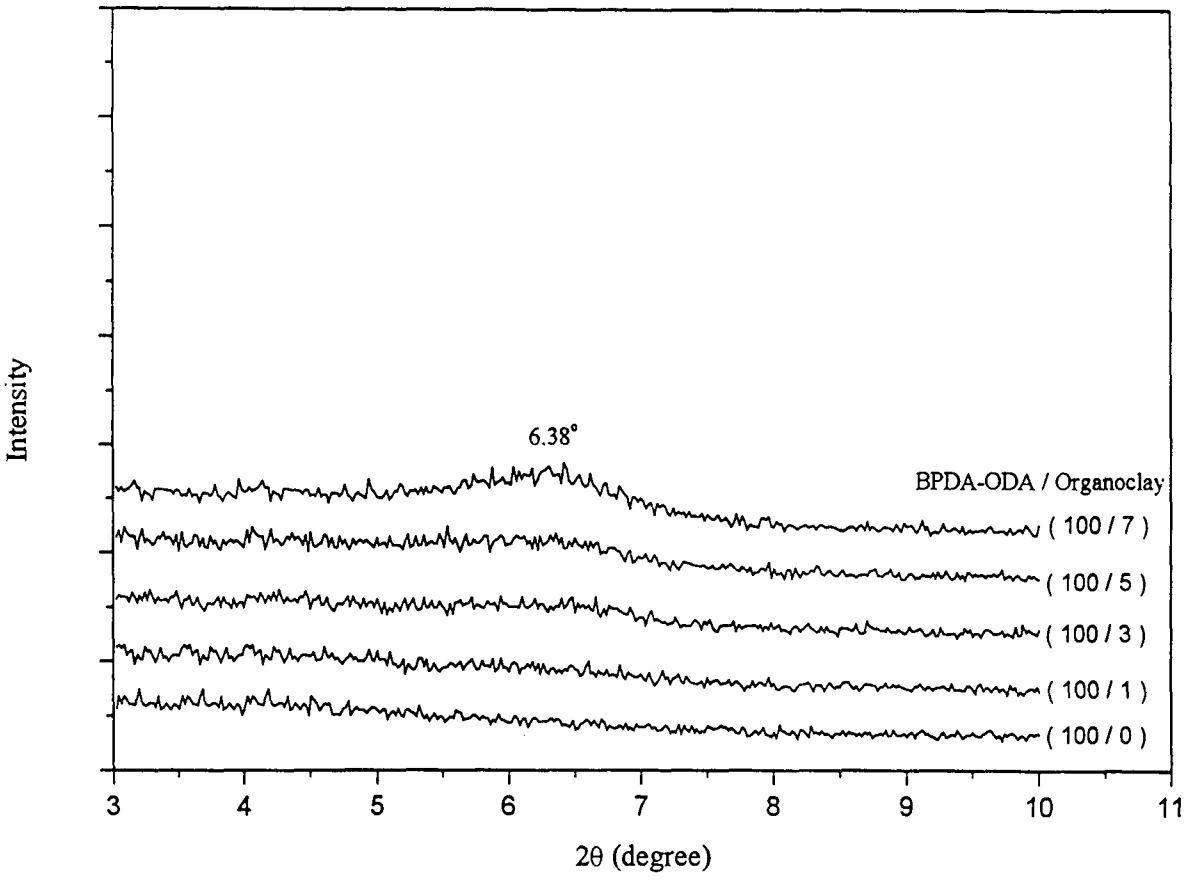


圖 3-7 塗佈在 KBr 鹽片上以 250℃進行亞醯胺化的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 XRD 圖

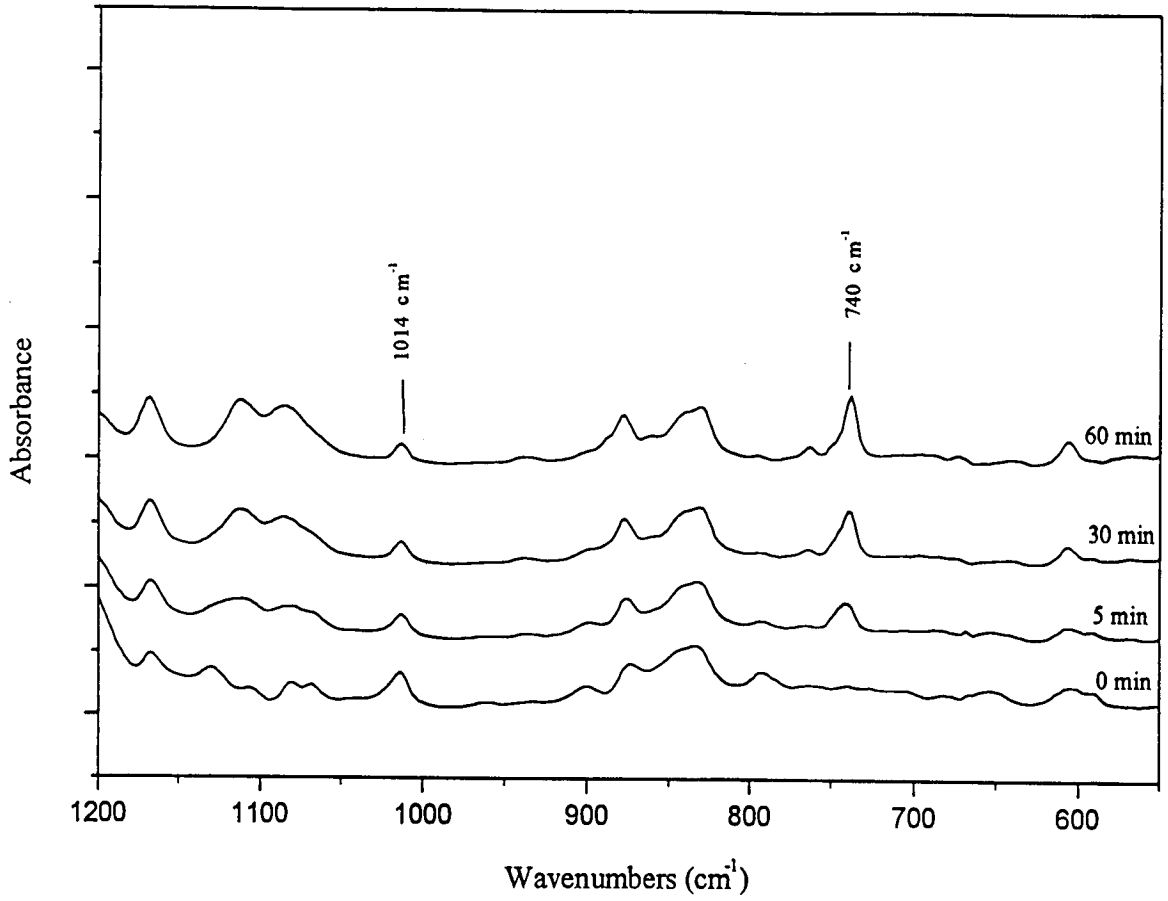


圖 3-8 純聚醯胺酸在 200℃不同時間亞醯胺化之 FTIR 光譜圖

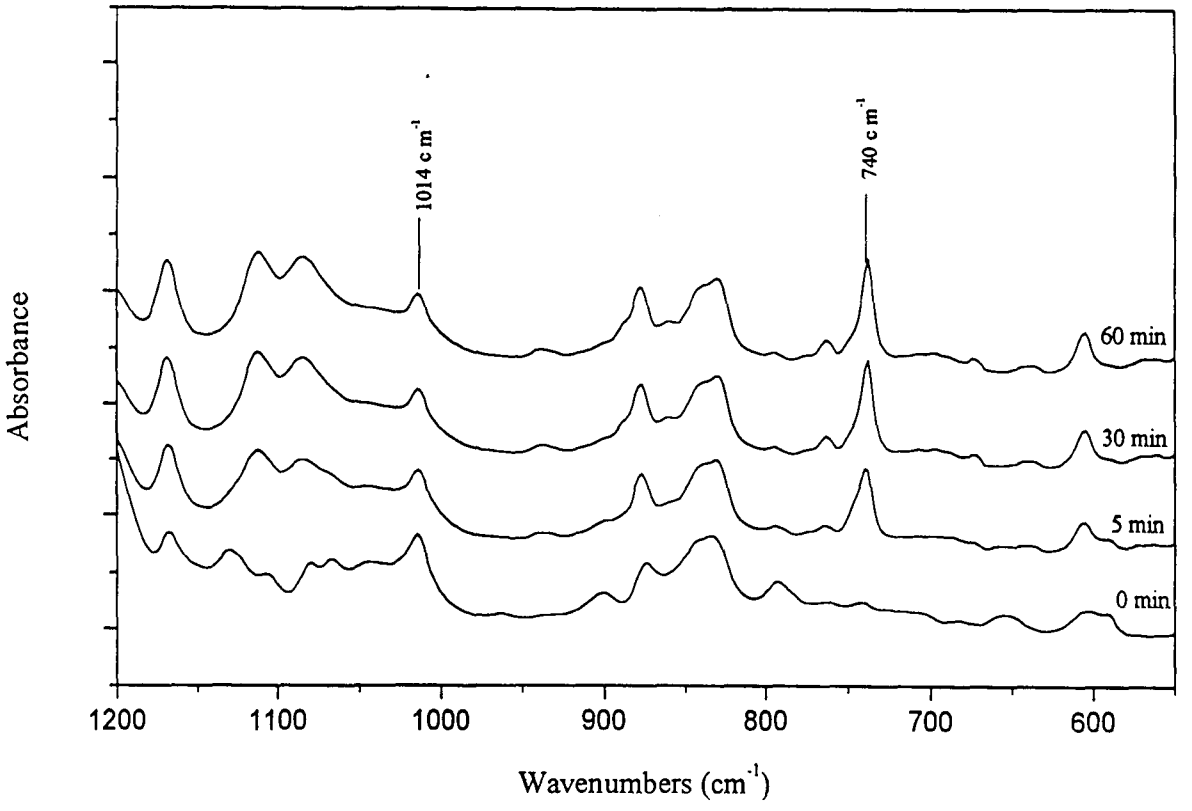


圖 3-9 添加 5 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 200℃不同時間亞醯胺化之 FTIR 光譜圖

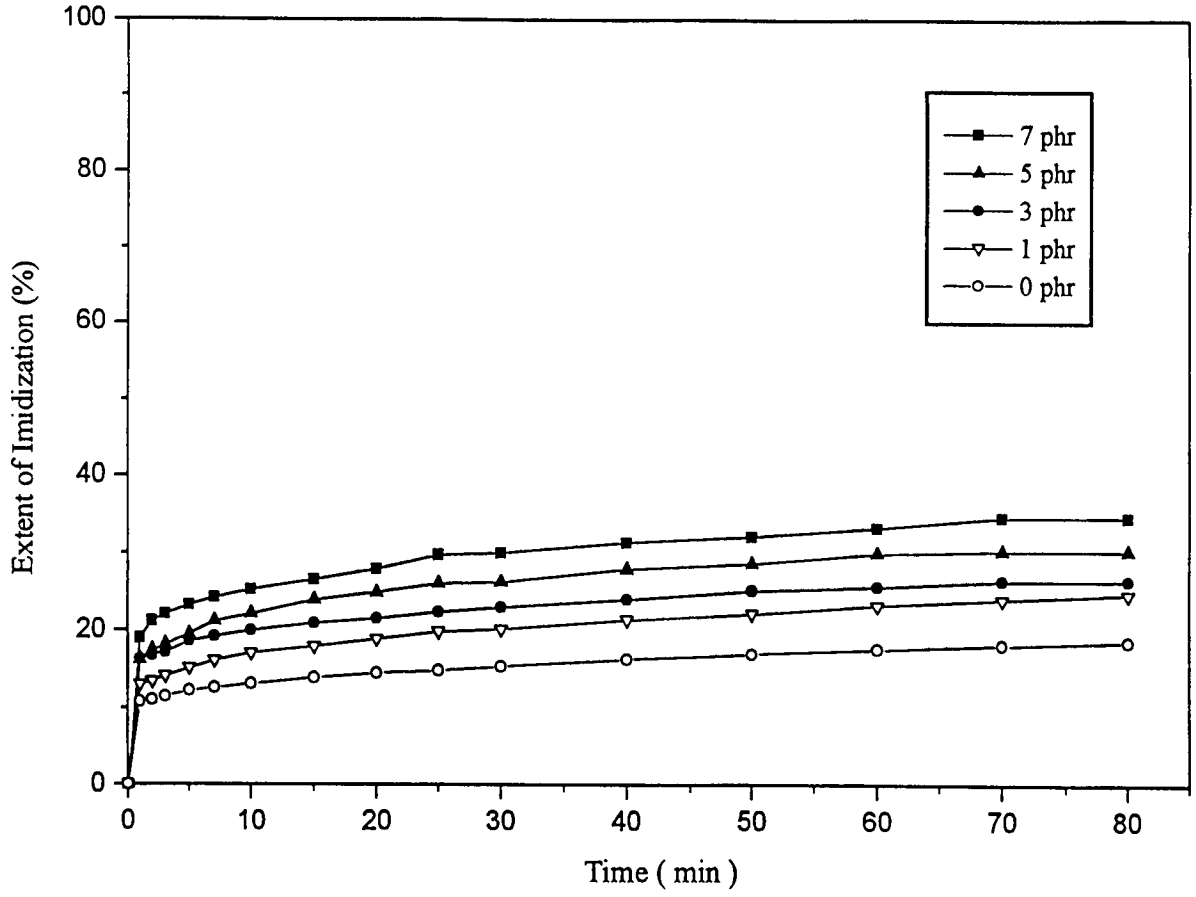


圖 3-10 聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 150℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度

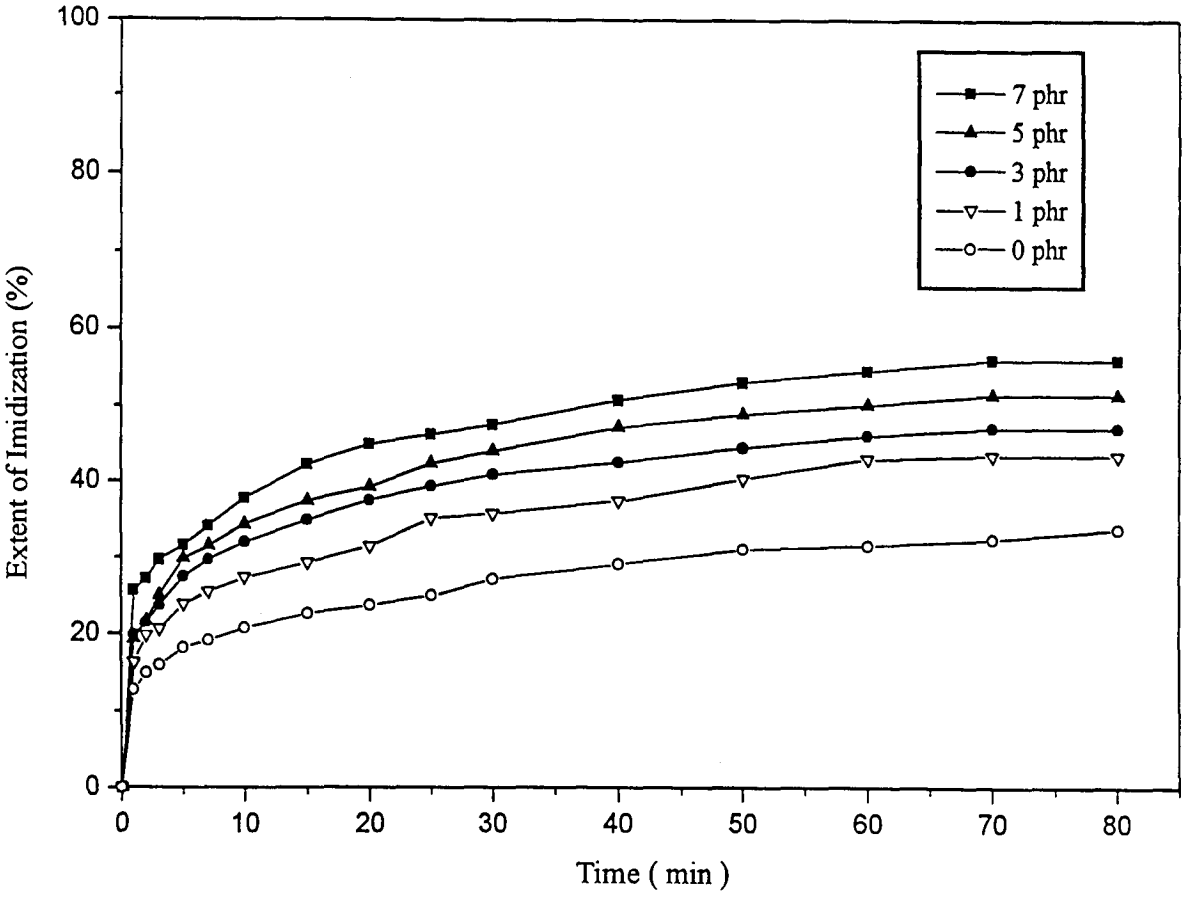


圖 3-11 聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 170℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度

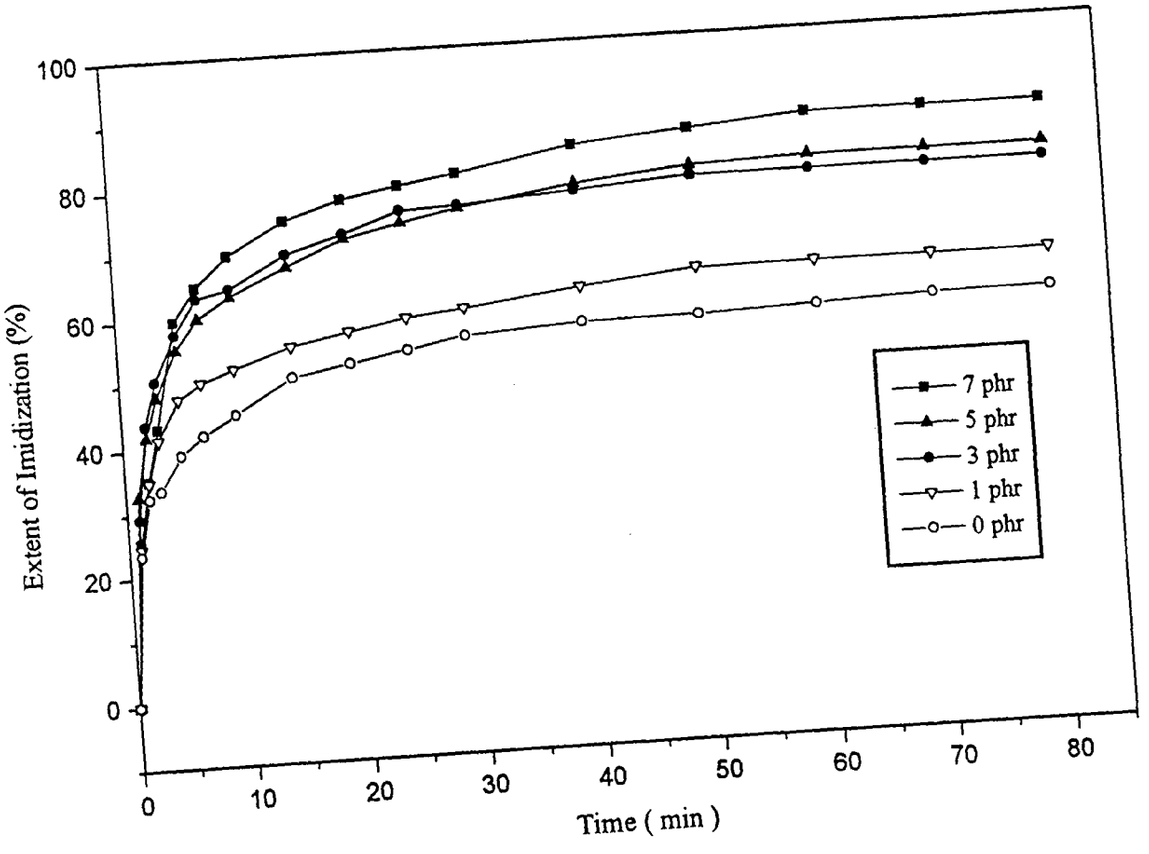


圖 3-12 聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 200℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度

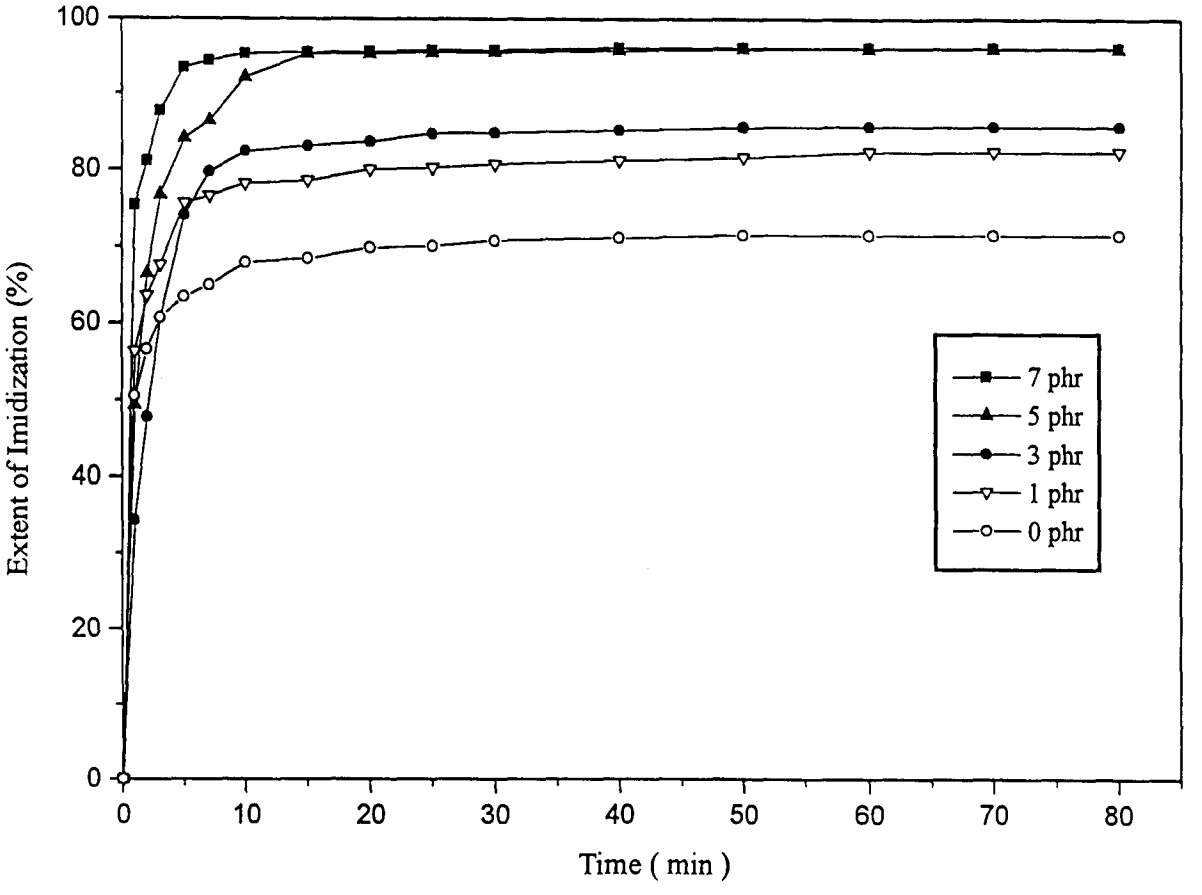


圖 3-13 聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 230℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度

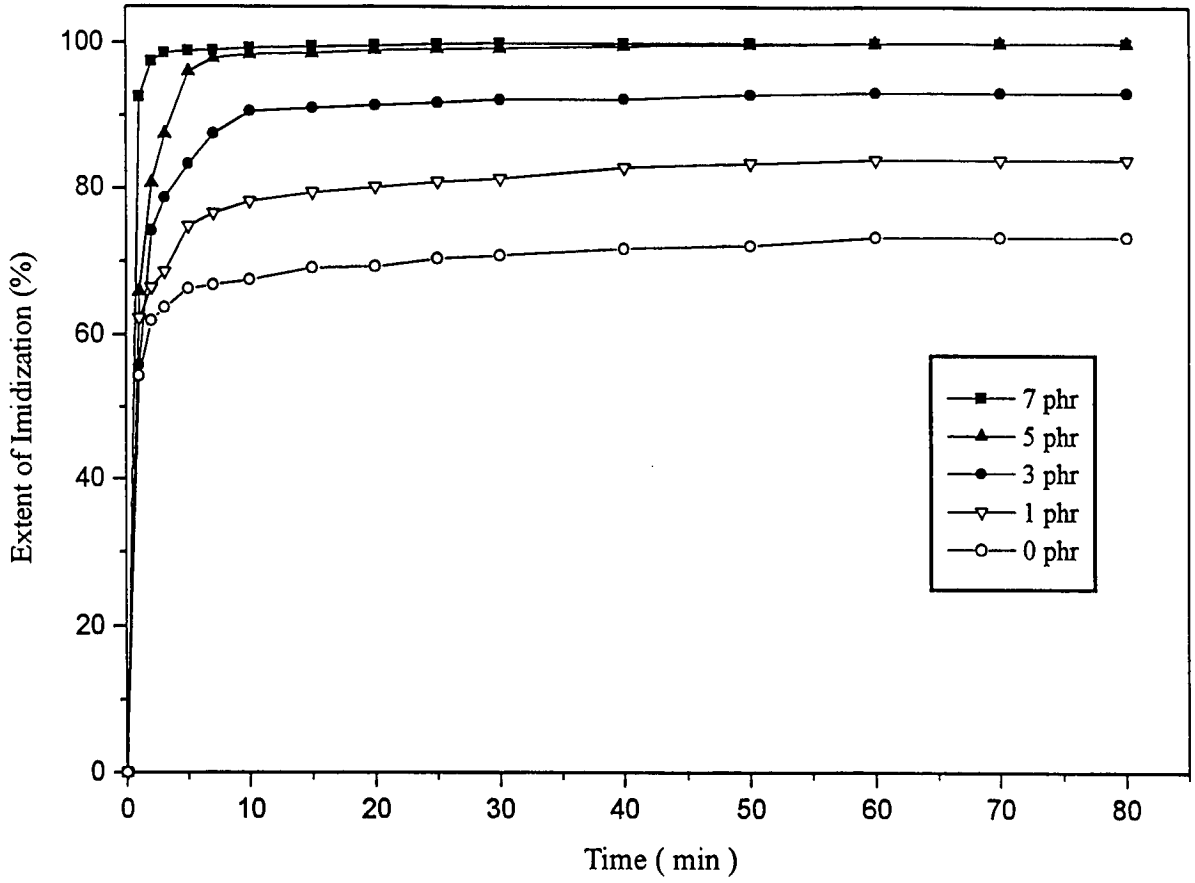


圖 3-14 聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在 250℃不同時間亞醯胺化之亞醯胺化程度

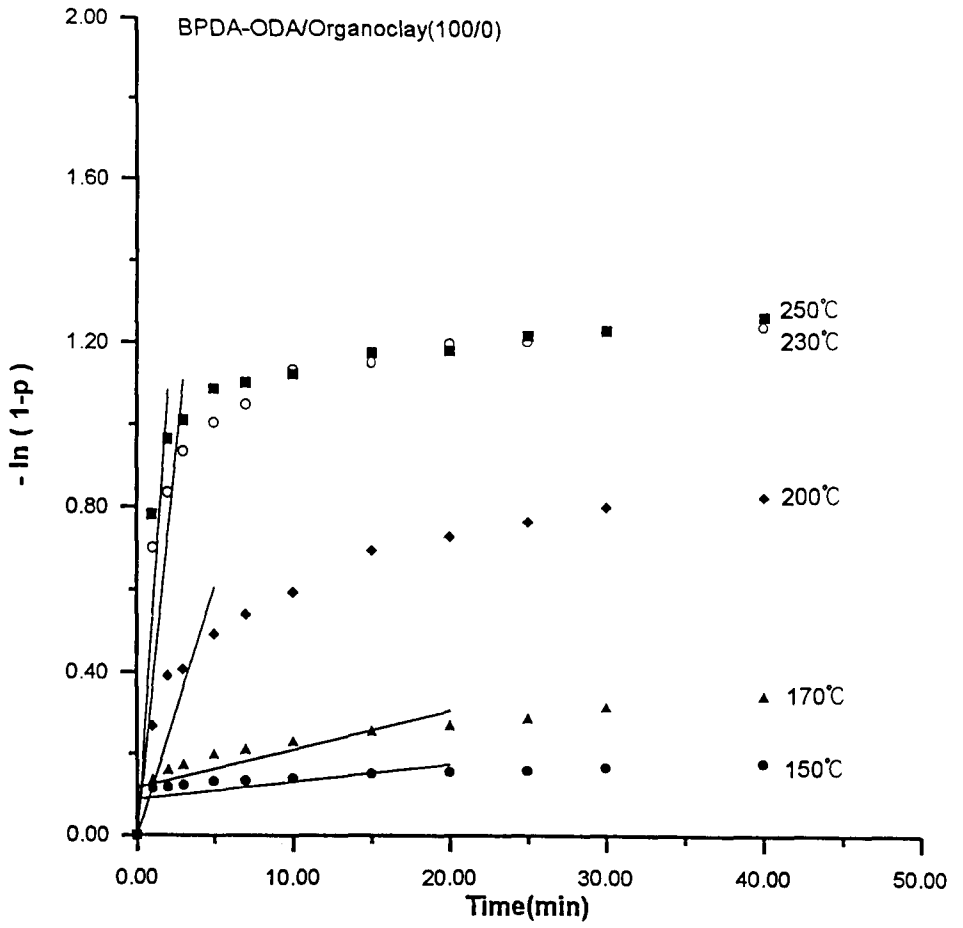


圖 3-15 純聚醯胺酸在不同溫度進行亞醯胺化反應之 -ln（1-p）對反應時間作圖

（ p 為亞醯胺化反應程度）

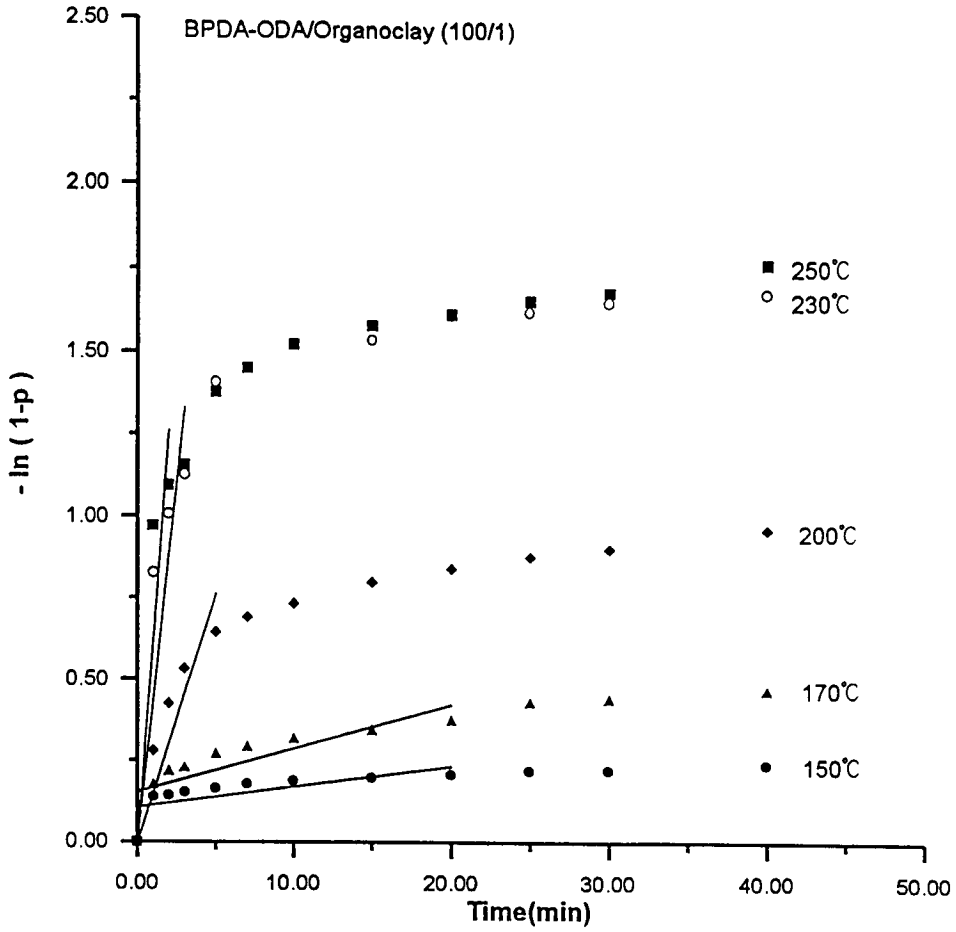


圖 3-16 添加 1 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在不同溫度進行亞醯胺化之 -ln（1-p）對反應時間作圖 （ p 為亞醯胺化反應程度）

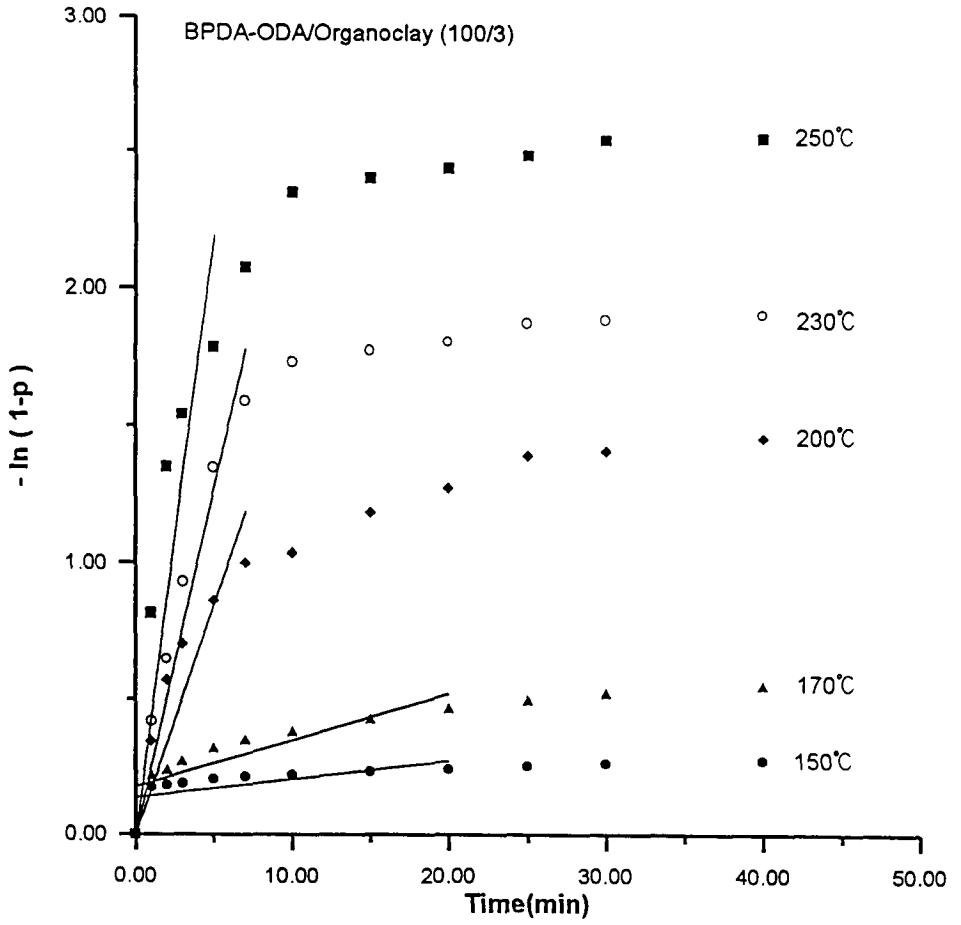


圖 3-17 添加 3 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在不同溫度進行亞醯胺化之 -ln（1-p）對反應時間作圖 （ p 為亞醯胺化反應程度）

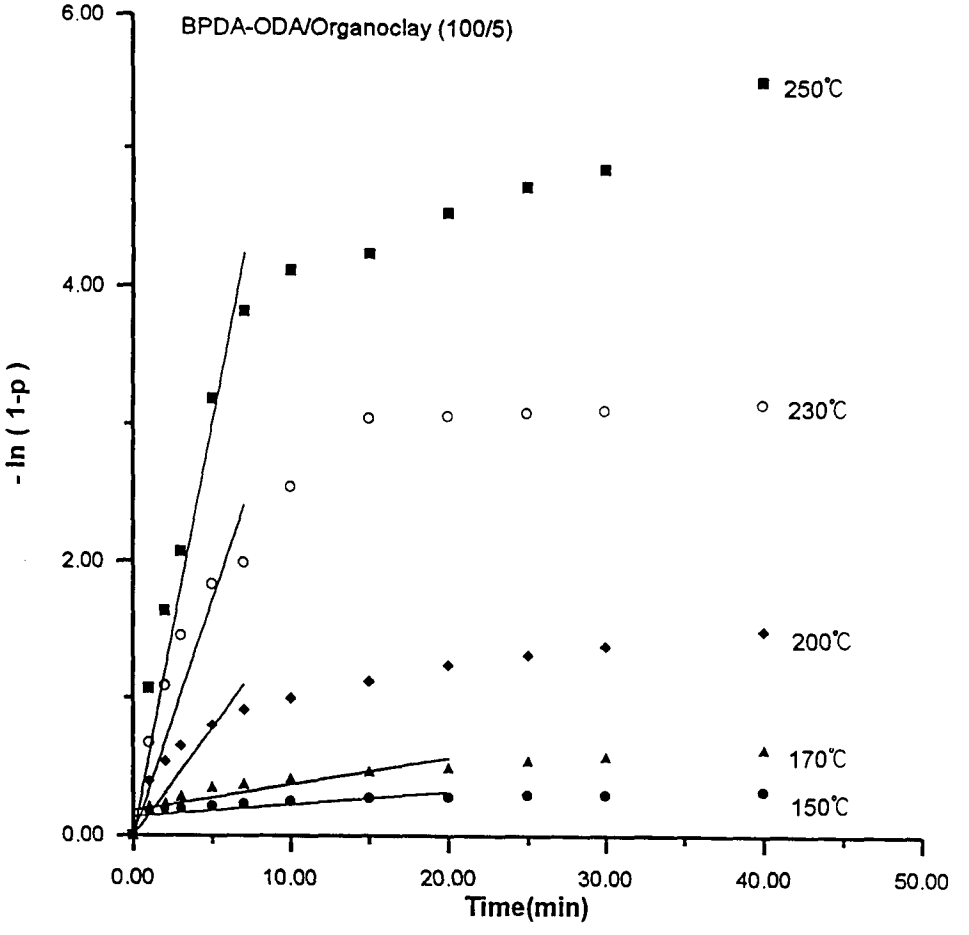


圖 3-18 添加 5 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料在不同溫度進行亞醯胺化之 -ln（1-p）對反應時間作圖 （ p 為亞醯胺化反應程度）

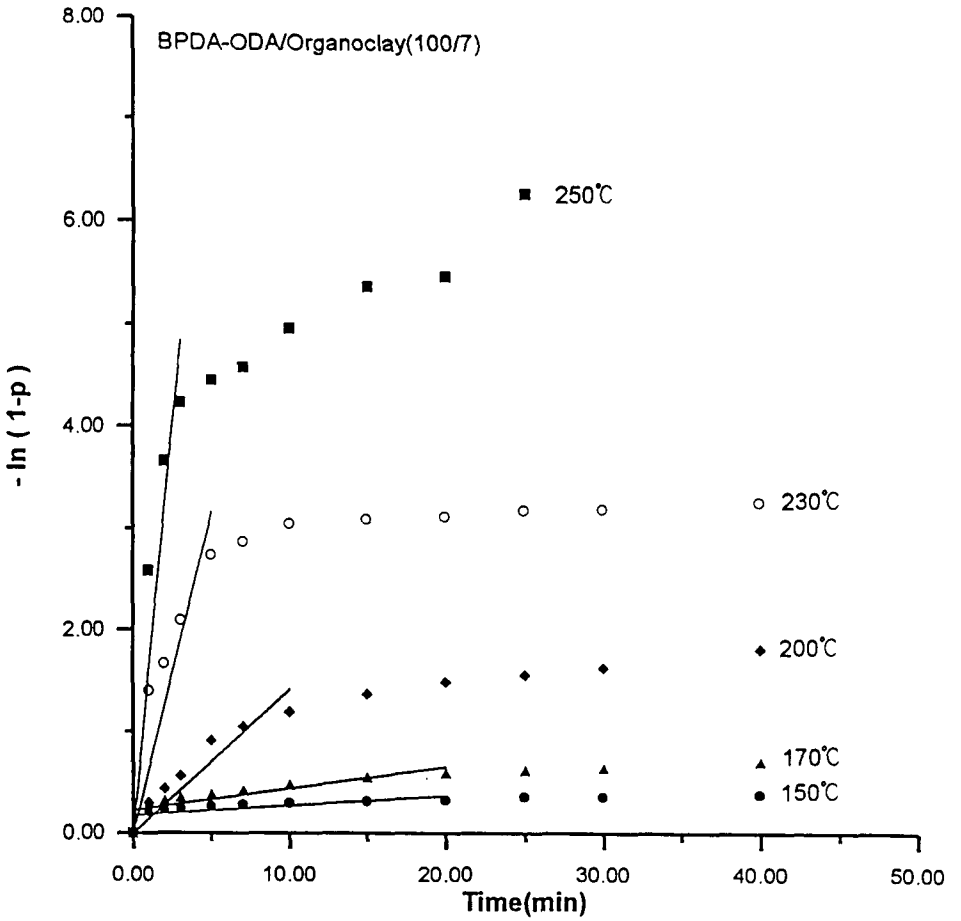


圖 3-19 添加 7 phr 有機黏土的聚醯胺酸/黏土複合材料在不同溫度進行亞醯胺化之 -ln（1-p）對反應時間作圖 （ p 為亞醯胺化反應程度）

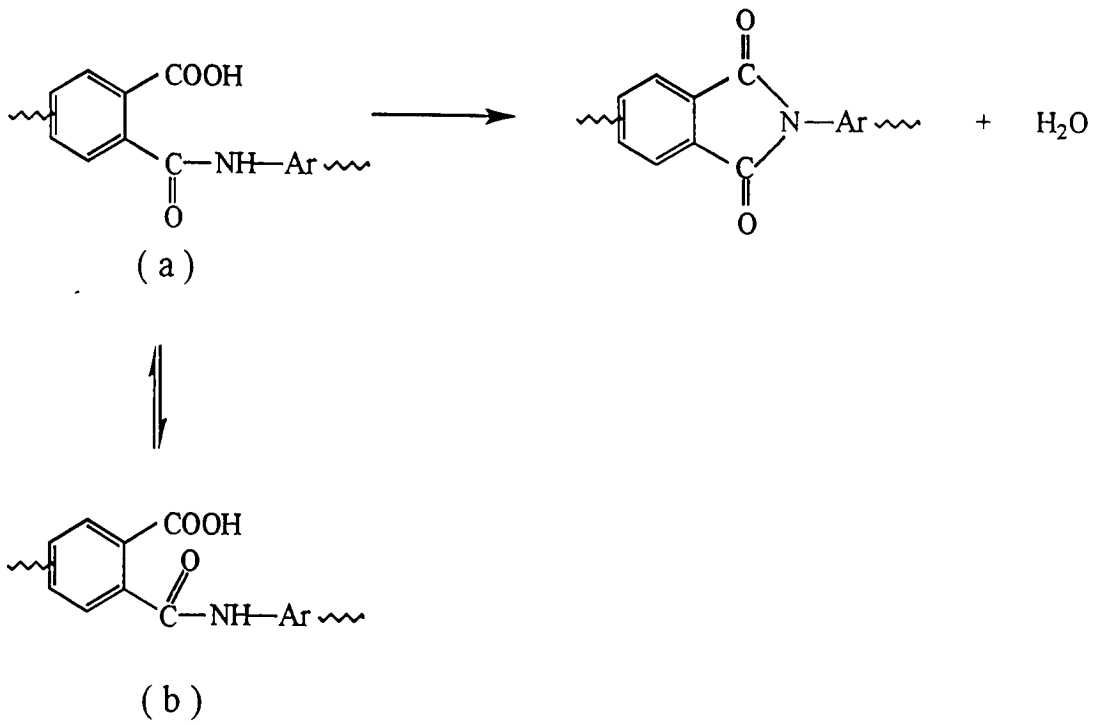


圖 3-20 聚醯胺酸進行脫水閉環反應形成聚亞醯胺之反應式

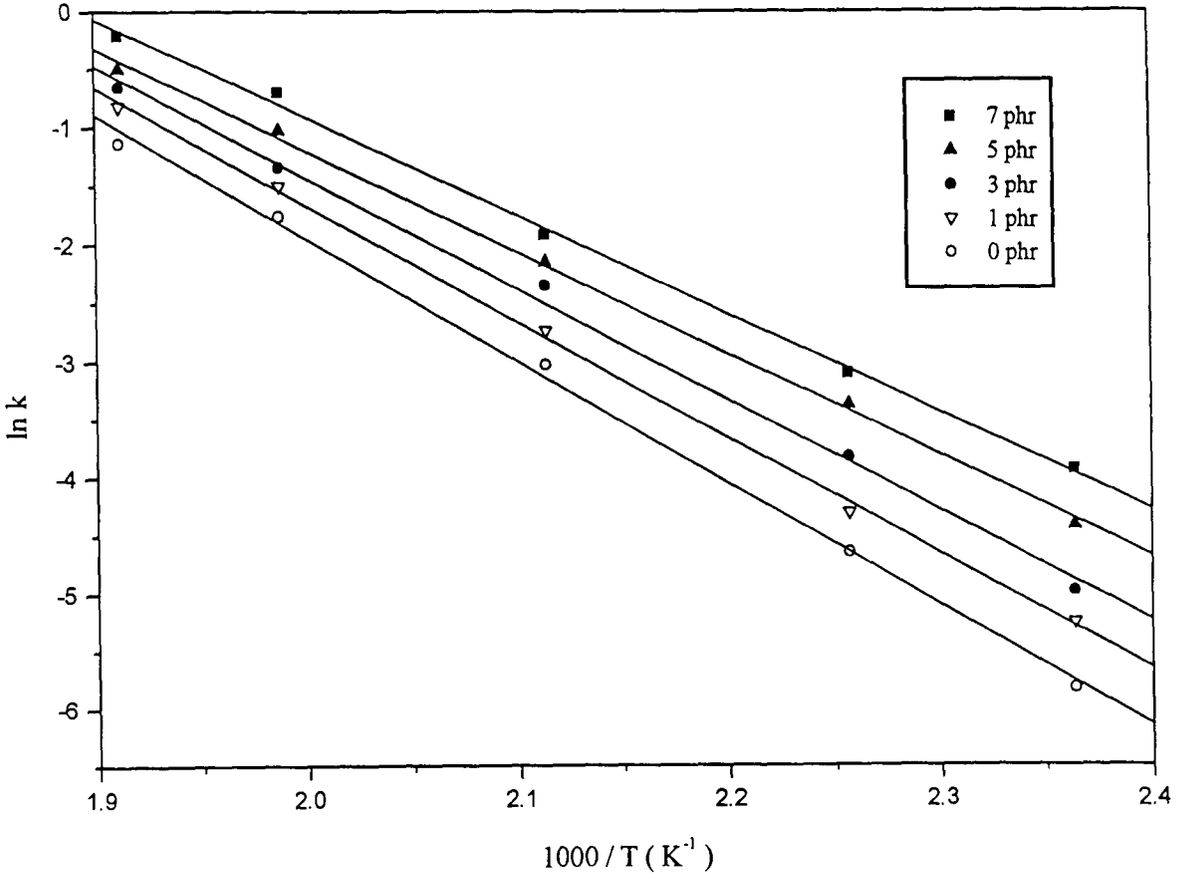


圖 3-21 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 ln k 對 1000/T 之關係圖

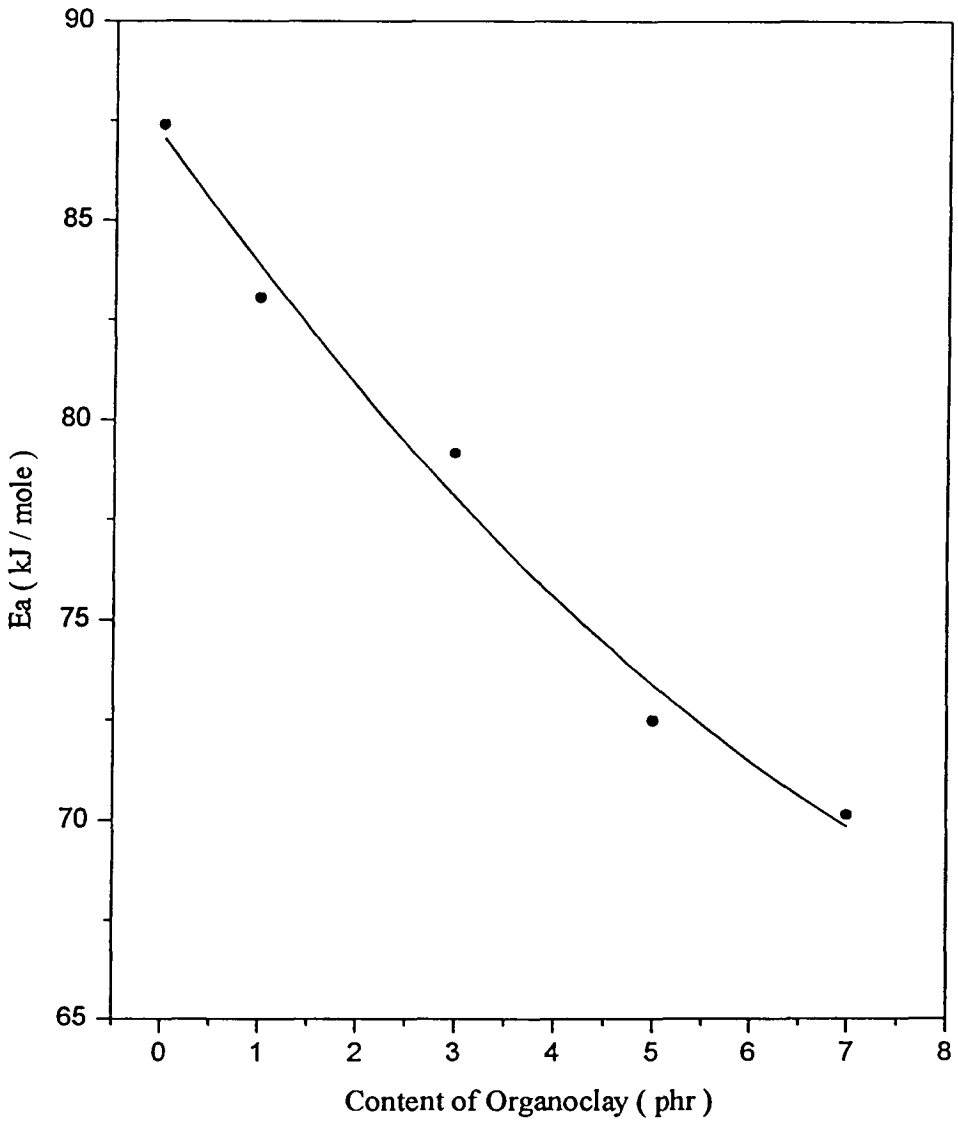


圖 3-22 添加不同含量有機黏土的聚醯胺酸/黏土奈米複合材料之亞醯胺化反應活化能 Ea

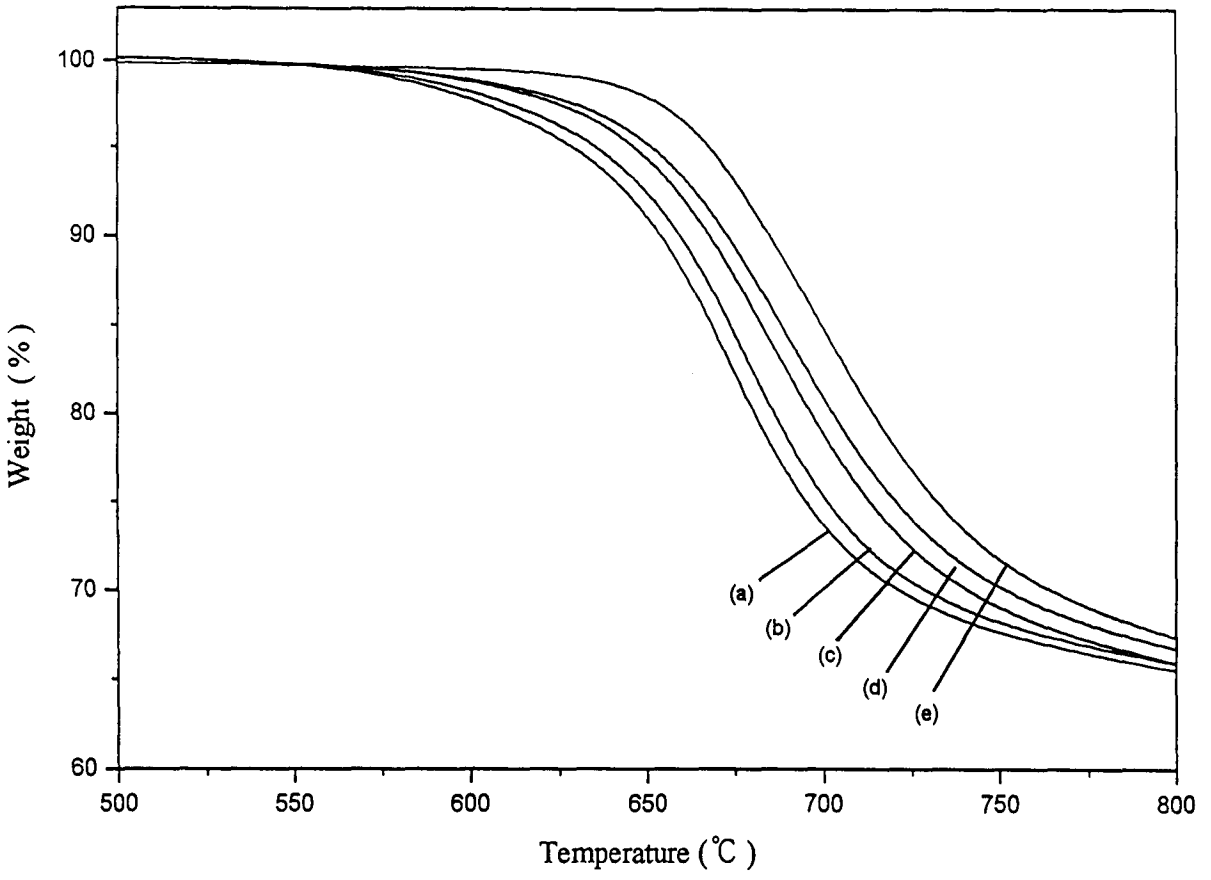


圖 3-23 添加不同含量有機黏土（a）0 phr （b）1 phr （c）3 phr （d）5 phr （e）7 phr 的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 TGA 圖

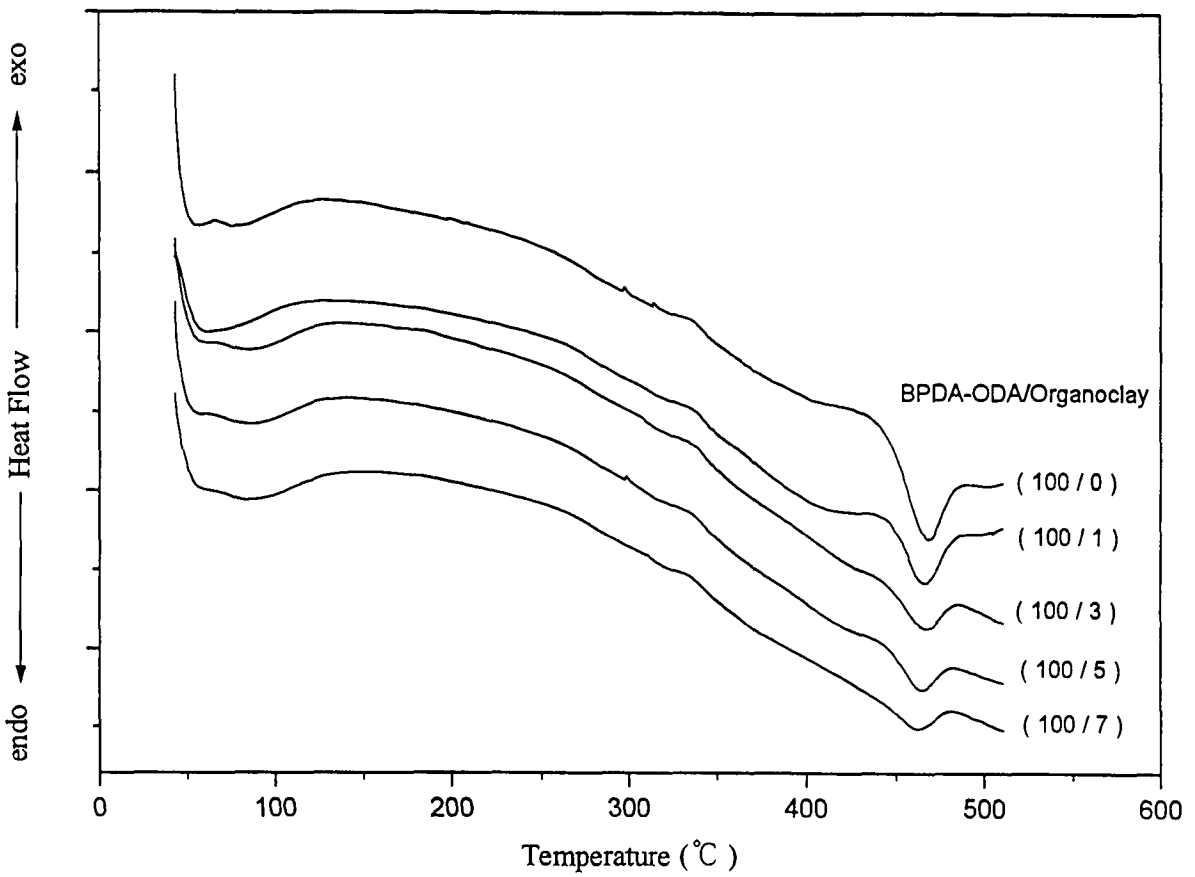


圖 3-24 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之 DSC 圖

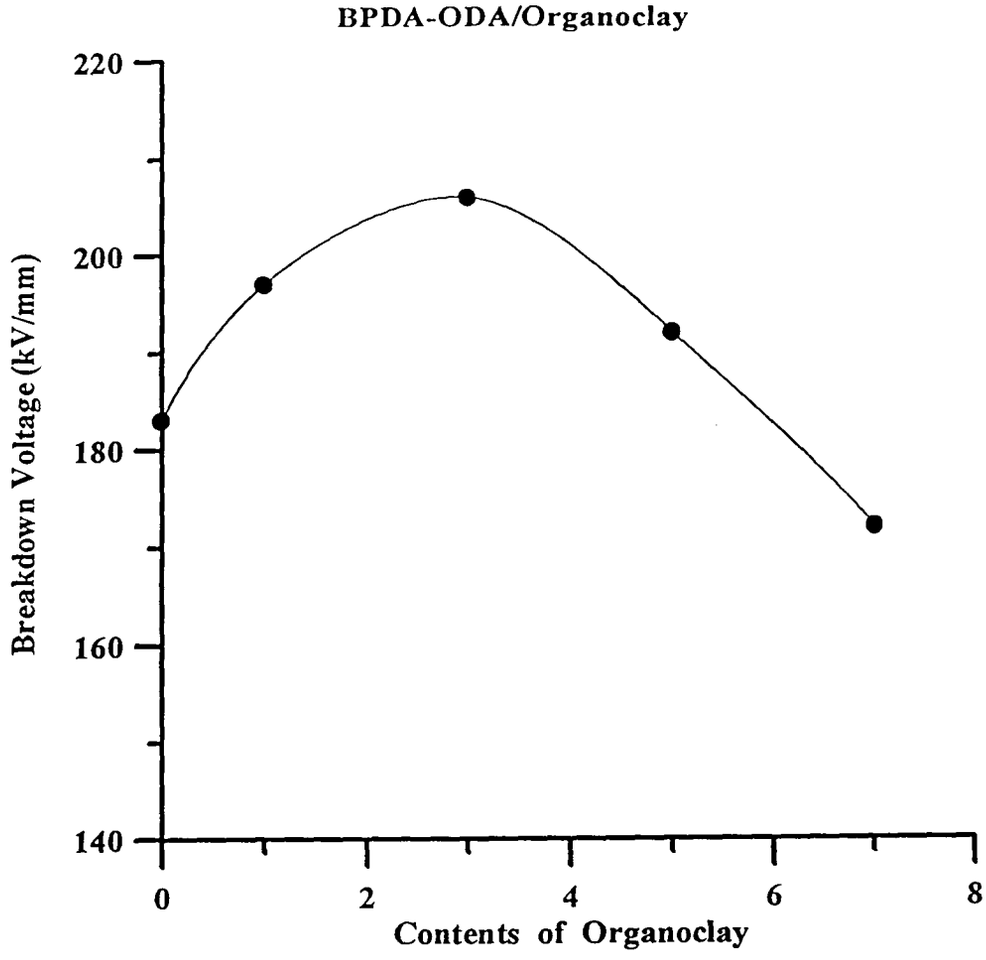


圖 3-25 添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之破壞電壓

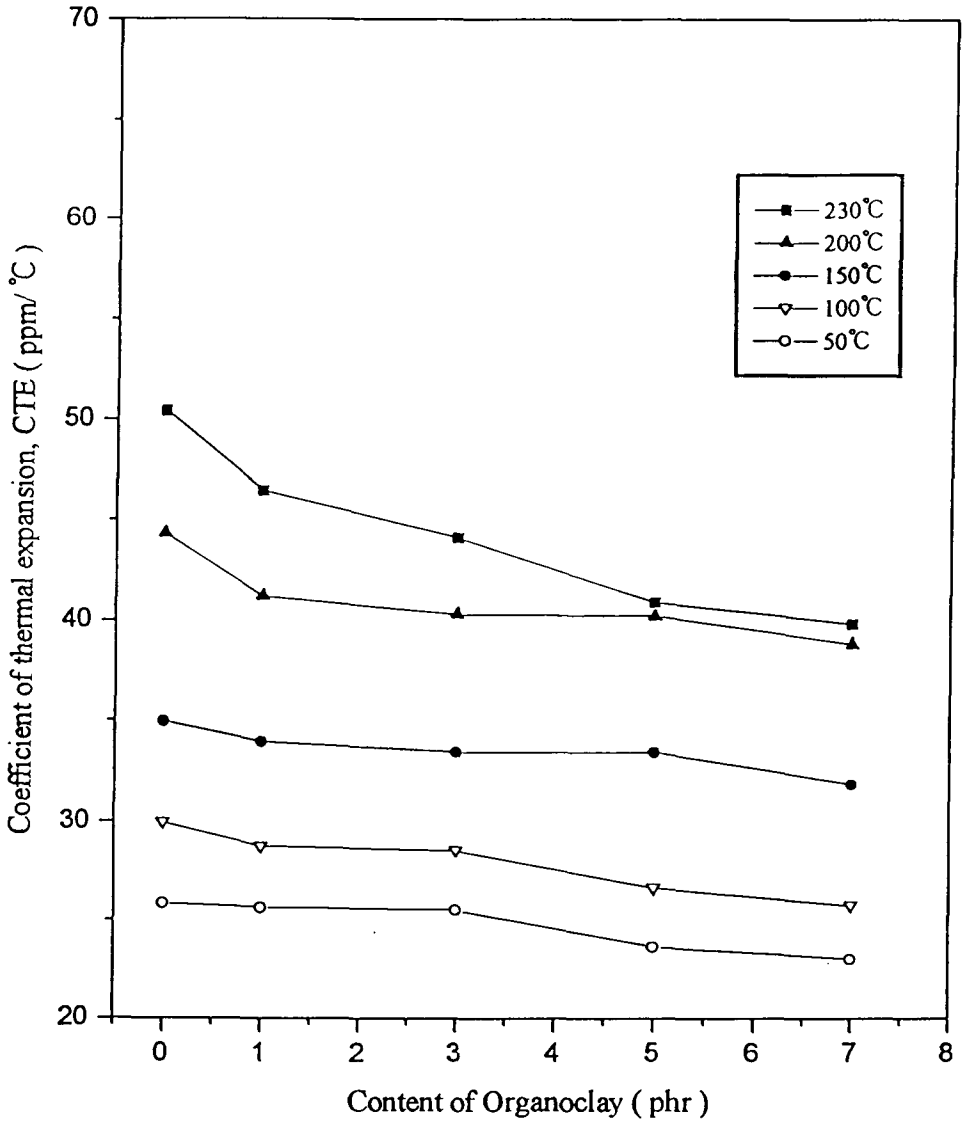


圖 3-26 聚亞醯胺/黏土奈米複合材料在 50℃、100℃、150℃、200℃、230℃之熱膨脹係數

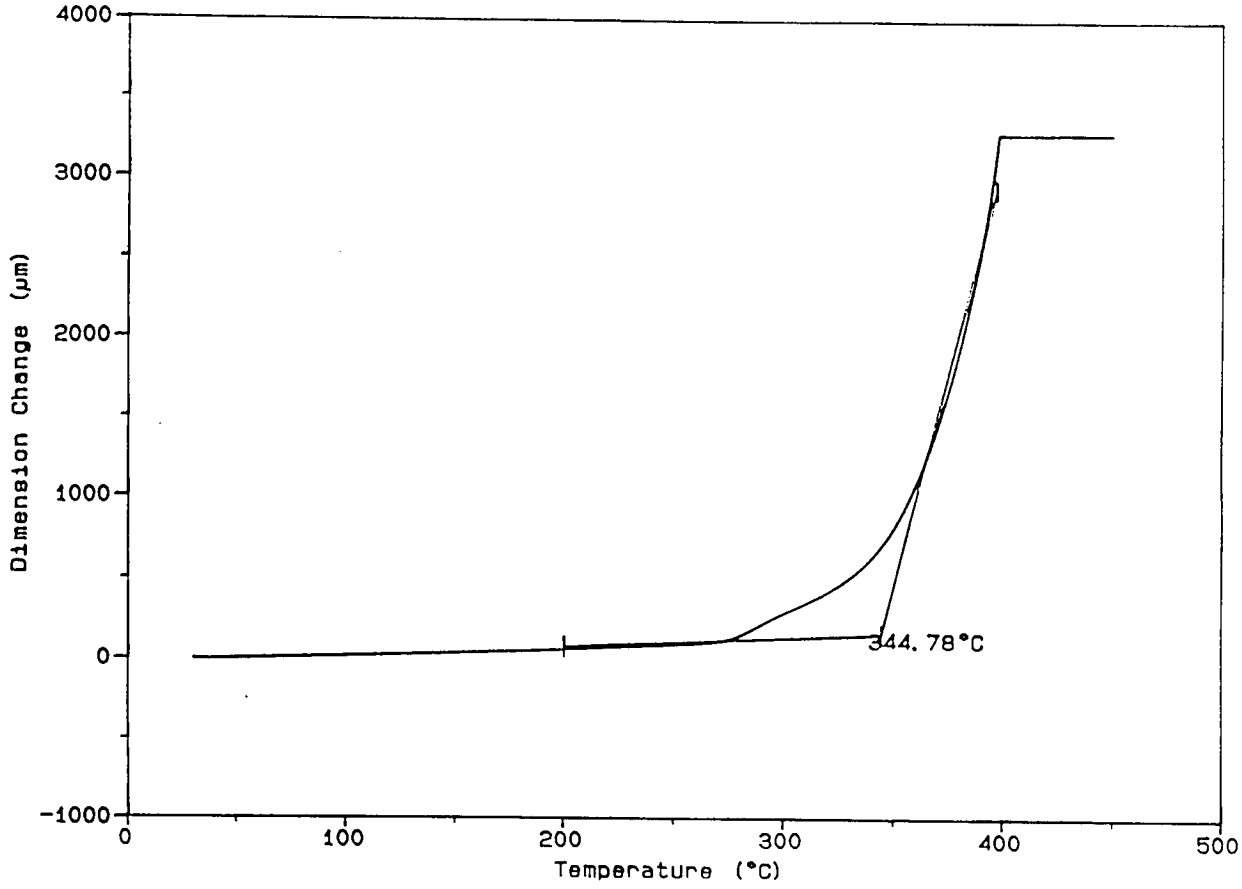


圖 3-27　添加 3 phr 有機黏土的聚亞醯胺/奈米黏土複合材料之 TMA 圖

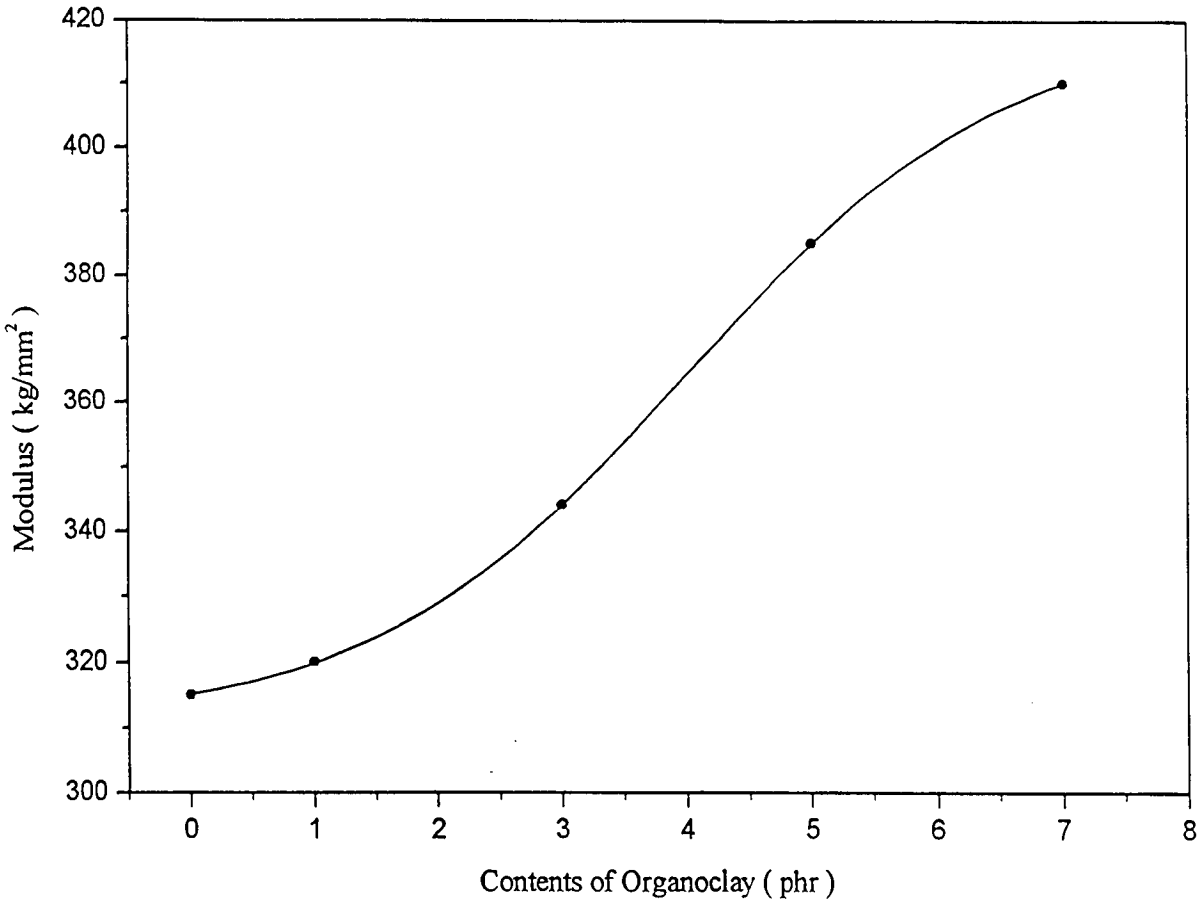


圖 3-28　添加不同含量有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之楊氏模數

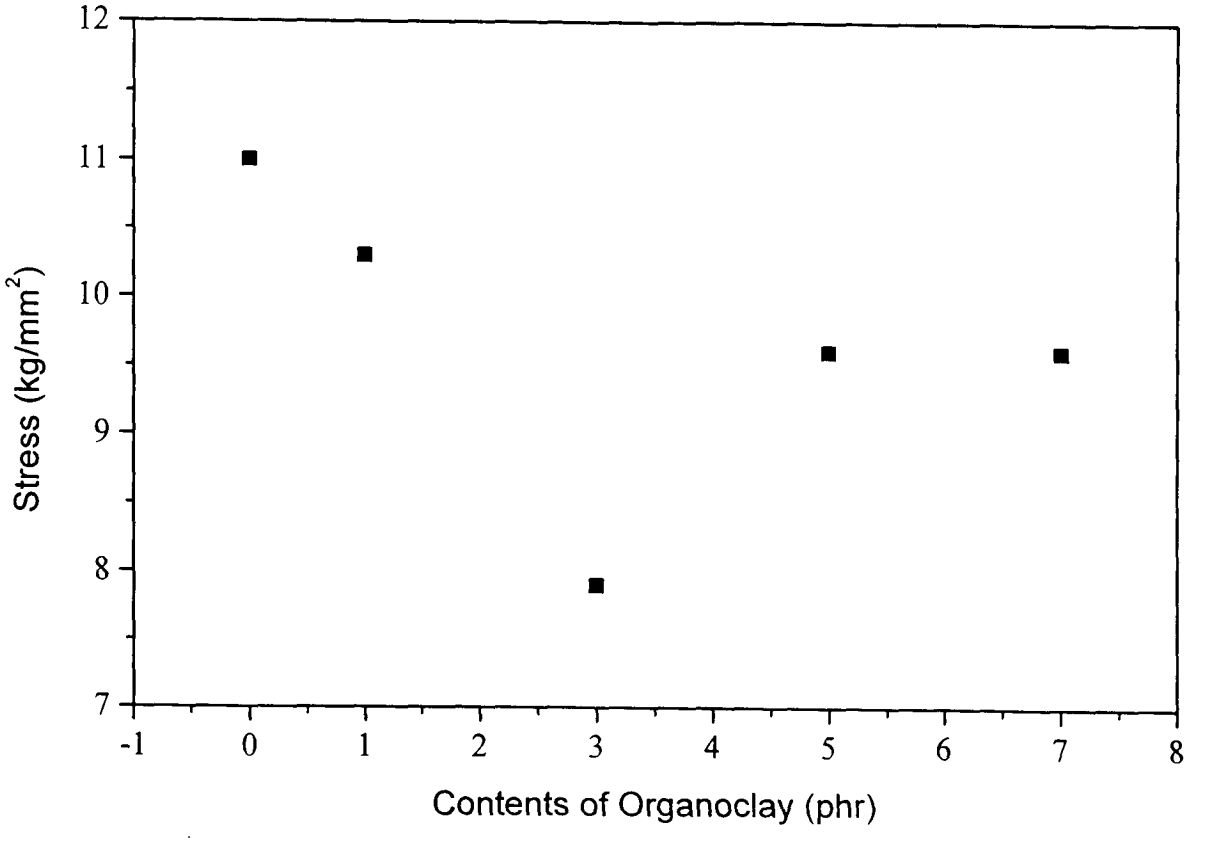


圖 3-29 添加不同含量之有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之最大應力關係圖

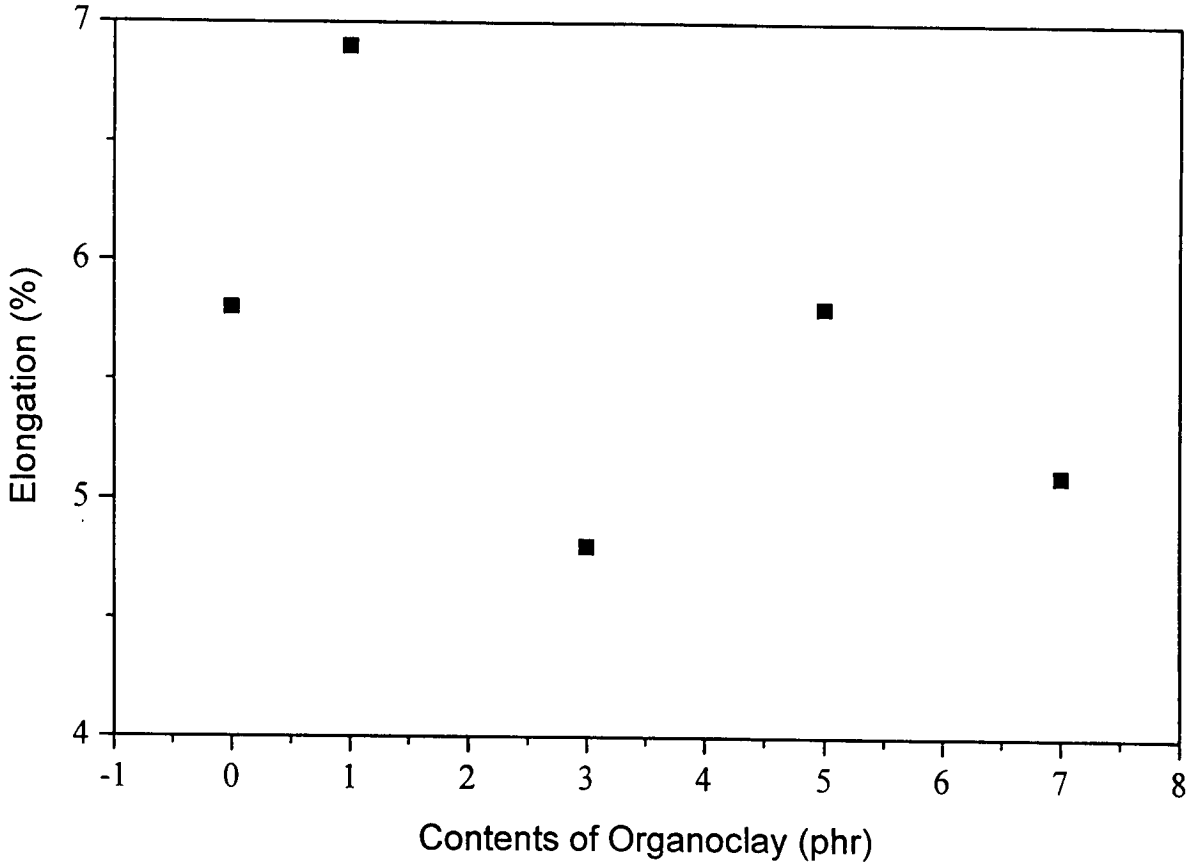


圖 3-30 添加不同含量之有機黏土的聚亞醯胺/黏土奈米複合材料之伸長率變化關係圖

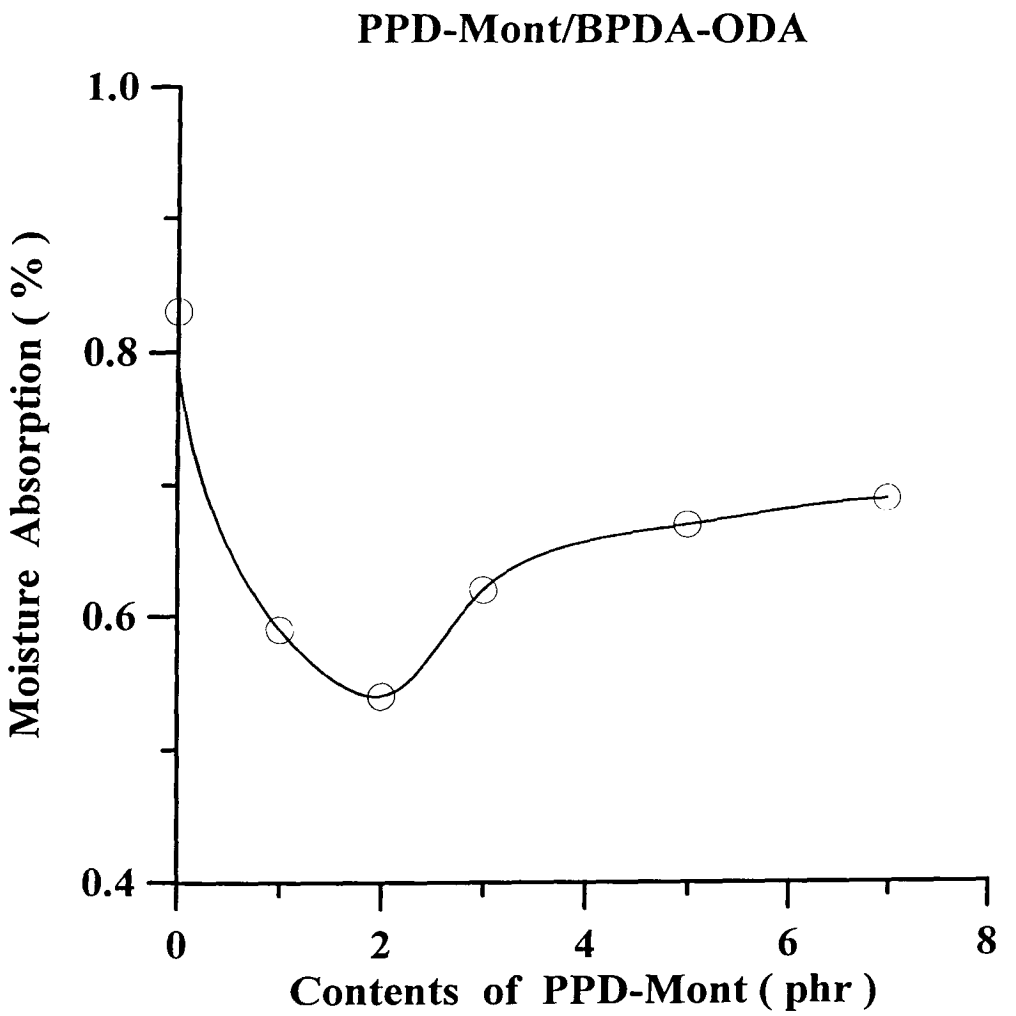


圖 3-31 純的 BPDA-ODA 及不同組成 PPD-Mont/ BPDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率

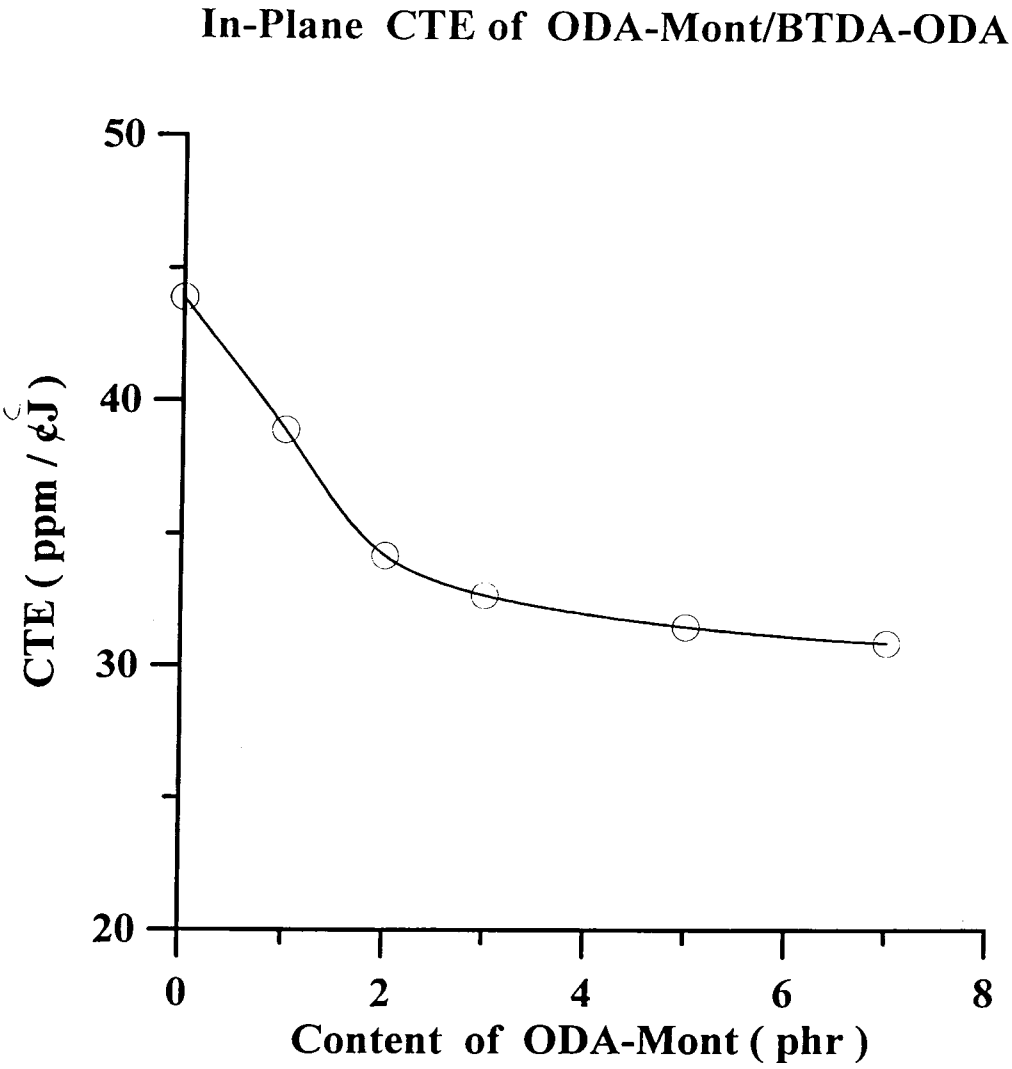


圖 3-32 不同有機黏土含量之 ODA-Mont/BTDA-ODA 奈米複合材料於平行薄膜平面(in-plane)的平均熱膨脹係數

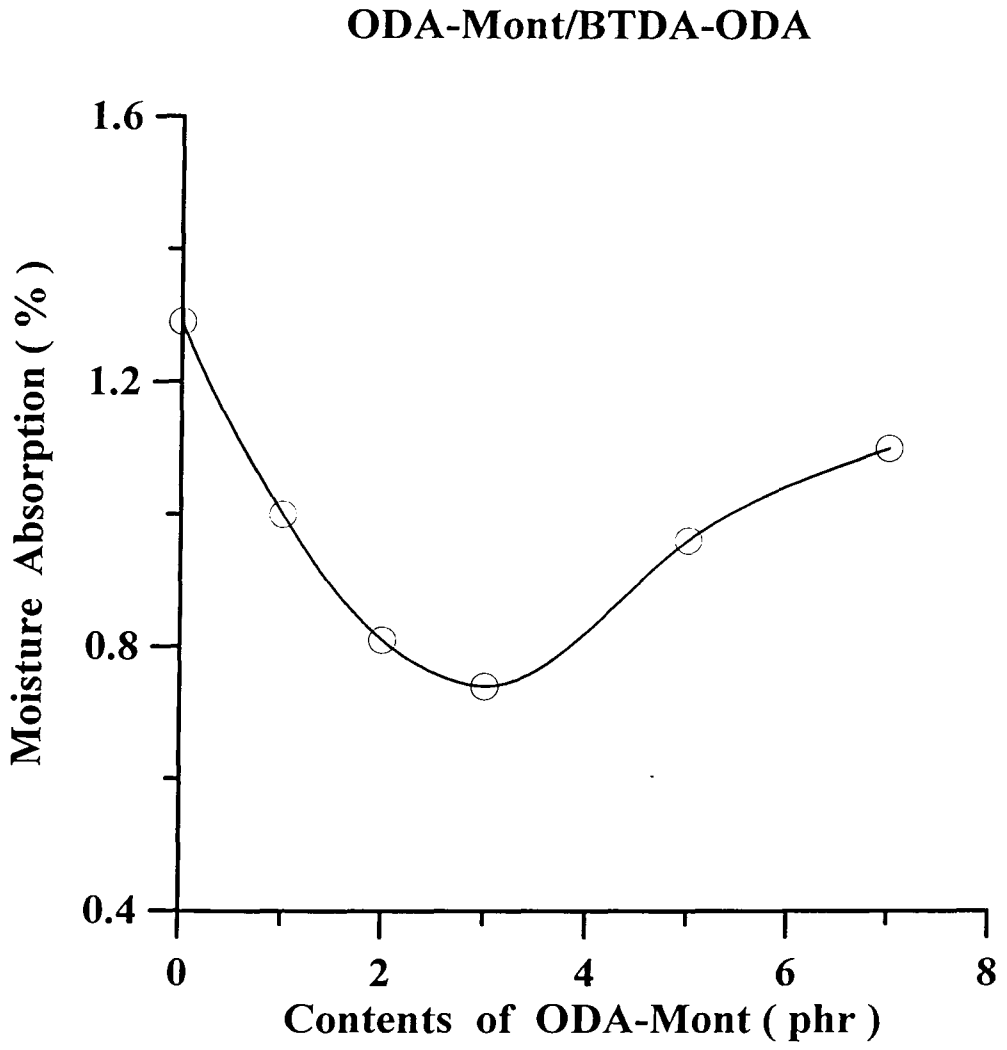


圖 3-33 純的 BTDA-ODA 及不同組成 ODA-Mont/ BTDA-ODA 奈米複合材料之水氣吸收率