

聚(醯胺-亞醯胺)薄膜製備及動態機械特性研究

蔡美慧 柯政榮 陳盈伶

國立勤益技術學院化學工程系

摘要

本文研究利用溶膠-凝膠技術，製備聚(醯胺-亞醯胺)混成材料。混合二胺 4,4'-Diaminodiphenyl ether (ODA)、二酸酐 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)與 Trimellitic anhydride chloride (TPCl)，同時利用單官能胺基結構之 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APrTMOS) 為末端官能基，合成分子鏈長為 5000 及 10000 g/mole 和未控制分子鏈長之 poly(amide-imide acid)寡聚合體溶液。poly(amide-imide acid)經水解/縮合反應後，獲得系列 PI 混成薄膜材料。由結果得知，在熱重分析(TGA)方面，PI 混成薄膜於空氣下，皆顯示一階段的熱重損失，並且 PI 混成薄膜之 5% 重量損失，皆高於 530 °C，表示於空氣下維持優異的熱性質。在動態機械分析(DMA)方面，較短的網目分子鏈長(5000g/mole 系列)皆比較長的網目分子鏈長(10000g/mole 系列)有較高的儲存模數，並有較低的玻璃轉移溫度與 damping 強度。系列混成薄膜中以 5000-PI-15-TPCl 其儲存模數和玻璃轉移溫度最高，且 damping 的強度最低，表示添加 APrTMOS 及 TPCl 的 PI 混成薄膜具有較高的熱和機械性質。

關鍵詞：溶膠-凝膠、poly(amide-imide)、傅式紅外線光譜分析(FTIR)、動態機械分析(DMA)

一、緒論

聚亞醯胺(Polyimide)具有相當優異的耐熱特性、耐化學藥品性、機械性質及電氣性質，因此廣泛應用於航太、電機、機械、汽車、電子等各種產業中。近年來國內半導體、電子、通訊等相關產業蓬勃發展，帶動國內經濟發展，對於電子用化學品和材料的需求亦日益提昇，聚亞醯胺樹脂在電子材料上也扮演著重要角色。聚亞醯胺樹脂在電子相關產業之應用型態以薄膜和塗料為主，主要應用在 IC 半導體製造、軟性印刷電路板、液晶顯示器上。

聚亞醯胺(Polyimide)，是一種具有多種優良特性的高分子材料，自 1955 年由杜邦公司發現以來，引起各方的注意。經過持續不斷的研究開發後，利用結構上優越的耐熱性、耐化學性及高機械強度，廣泛的被應用在工程塑膠業、電子業、航空業等方面 [4,6,10,11,12]。隨著電子產業的快速發展，電子元件必定朝向輕、薄、短、小及高功

能的方向發展，為因應此需求，高度體積化是必然的趨勢。欲達高密度化，有兩種途徑：一是細線幅(Fine Circuit Line)，二是多層配線(Multilayer)；聚亞醯胺在其間扮演重要的角色，而對聚亞醯胺性能的要求也愈來愈嚴苛，本研究將對電子用聚亞醯胺之特性提升作研究。

然而近年來，溶膠-凝膠(sol-gel)反應法已被廣泛的用在玻璃或陶瓷的製備上，此反應是將有機高分子嵌入無機材料上〔2,3,8,13,16〕，故有機/無機混成材料通常具有較高的透明性，而且可以改善單純無機材料的多孔率，是因為無機材料的孔隙被有機高分子填滿，而形成了互穿網狀結構，進而減少相分離的現象。此種材料的優點在於，無機材料以微相尺寸分散於高分子基材中，使材料形成黃色透明狀，此材料具有優良的機械性質與熱性質等各種特性。

而提升聚亞醯胺之耐熱性及機械強度，大部份利用溶膠-凝膠的混成方法。Spinu 等學者〔9〕於1990年首例研發使用溶膠-凝膠法製程，利用前驅物(precursors)在有機(polyimide)/無機物(TMOS；tetramethoxysilane)間產生化學鍵結。Morikawa 等學者〔3〕利用 sol-gel 方式製備 PMOA-ODA/silica 混成材料，報導 TMOS 含量超過 70%。不過卻嚴重產生相分離，silica 分佈於 polyimide 母質中其粒徑 $>5\mu\text{m}$ 。Wang 等學者〔17〕研究 polyimide/silica 組成其粒子形態、熱性質及機械性質。利用 aminophenyltrimethoxysilane 提供於 silica-like 間的鍵結試劑。它們發現少量的 aminophenyl-trimethoxysilane 可提升混成膜材料的抗張強度膜數和透明度。Hedrick 等學者〔5,14〕亦利用 aminophenyltrimethoxysilane 單官能胺基當末端基，控制 PI 分子鏈長為 10000 及 20000 g/mole 並加入 poly(silsesquioxane) (PSSQ) 當改質劑。

本研究是利用溶膠-凝膠(sol-gel)法，製備聚亞醯胺混成薄膜，二胺(ODA)及二酸酐(BTDA)，添加 Trimellitic Anhydride Chloride (TPCI)，形成鏈上氫鍵的 poly(amide-imide acid)，之外還導入 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APrTMOS)，控制 PI 的網目與分子鏈長進而希望能獲得較高的機械強度與耐熱性。並利用動態機械分析(DMA)、傅式紅外線光譜分析(FTIR)、熱重分析(TGA)等儀器，測試聚亞醯胺混成薄膜的特性，而著重於含 TPCI 與導入 APrTMOS 之玻璃轉移溫度(T_g)、動態機械性質、耐熱性作系列完整的探討。

二、實驗部分

2.1 藥品的純化

二酸酐單體 3,3',4,4'-Benzophenonetetra carboxylic dianhydride (以下簡稱 BTDA) (Acros organics)利用醋酸酐進行再結晶純化，將 BTDA 加入醋酸酐 Acetic anhydride (99.8%, Tedia)以 1 比 5 之比例相溶，持續加熱使其完全溶解於醋酸酐後，趁熱迅速過濾出雜質，於室溫下冷卻，再經靜置一夜後，過濾得結晶的二酸酐，將結晶物置於 125 真空烘箱持續真空熱處理 24 小時，以去除殘留的醋酸酐。二胺 4,4'-oxydianiline (以下簡稱 ODA) (98%, Lancaster)之純化，則是置於真空烘箱真空熱處理 24 小時。溶劑 N-methyl-2-pyrrolidinone (簡稱 NMP)(99%, Tedia)是用 4Å 顆粒狀的分子篩去除水分，進行純化。3-Aminopropyltrimethoxysilane (以下簡稱 APrTMOS) (TCI) 及 Trimellitic Anhydride Chloride (以下簡稱 TPCI) (TCI) 使用時未經純化。

2.2 聚亞醯胺薄膜的製備

室溫下將裝有攪拌棒之 250 毫升三頸瓶固定於攪拌機上,通入高純度氮氣以維持瓶內的乾燥。計量的二胺 ODA 與適量的 NMP 加入三頸瓶中,攪拌待完全溶解後加入 APrTMOS,經攪拌完全再加入計量 TPCl 攪拌,而後二酸酐 BTDA 分成三批加入,並確認前一批完全溶解後再加入次一批的 BTDA,於最後一批 BTDA 加入後,繼續攪拌反應 2 小時。反應完成後,置放於冷凍庫備用。

本研究利用添加 TPCl 形成鏈上氫鍵的 poly(amide-imide acid), 及加入 APrTMOS 單官能胺基作為控制聚亞醯胺分子鏈長的試劑,以製備其分子鏈長分子量=5000(和 10000g/mole) poly(amide-imide acid) [1], 此 poly(amide-imide acid)溶液的固含量為 18 % (W/W)。

薄膜製備的部分,將 PET 膜置於平坦的玻璃片上,再將 poly(amide-imide acid) 倒於 PET 膜上,使用 250 μ m 間隙的刮刀(資商公司代理)以適當的推力刮成平坦均勻的薄膜,再放入可強力排除空氣之程控烘箱中,60、100 各恆溫一小時後將薄膜移置於不銹鋼框中,再經 150、200、300 各加熱一小時,進行熱亞醯胺化縮合反應。製成薄膜以供熱分析、動態機械分析量測之用。

有關 FTIR 量測所用之試件則是將 poly(amide-imide acid)以旋轉塗佈 (spin-coater 新賢公司出品)在 KBr 上,隨即置入程控烘箱進行亞醯胺化處理。樣品代號為 x-PI-y-TPCl, 此處 x 為網目分子鏈長, y 為 TPCl 所佔之莫耳百分比,若 x 或 y 未標示,則表示未控制分子鏈長或未加 TPCl。(如實驗流程圖和結構流程圖 1 及圖 2)

2.3 儀器測定

2.3.1 傅式紅外線光譜之樣品分析 (FTIR)

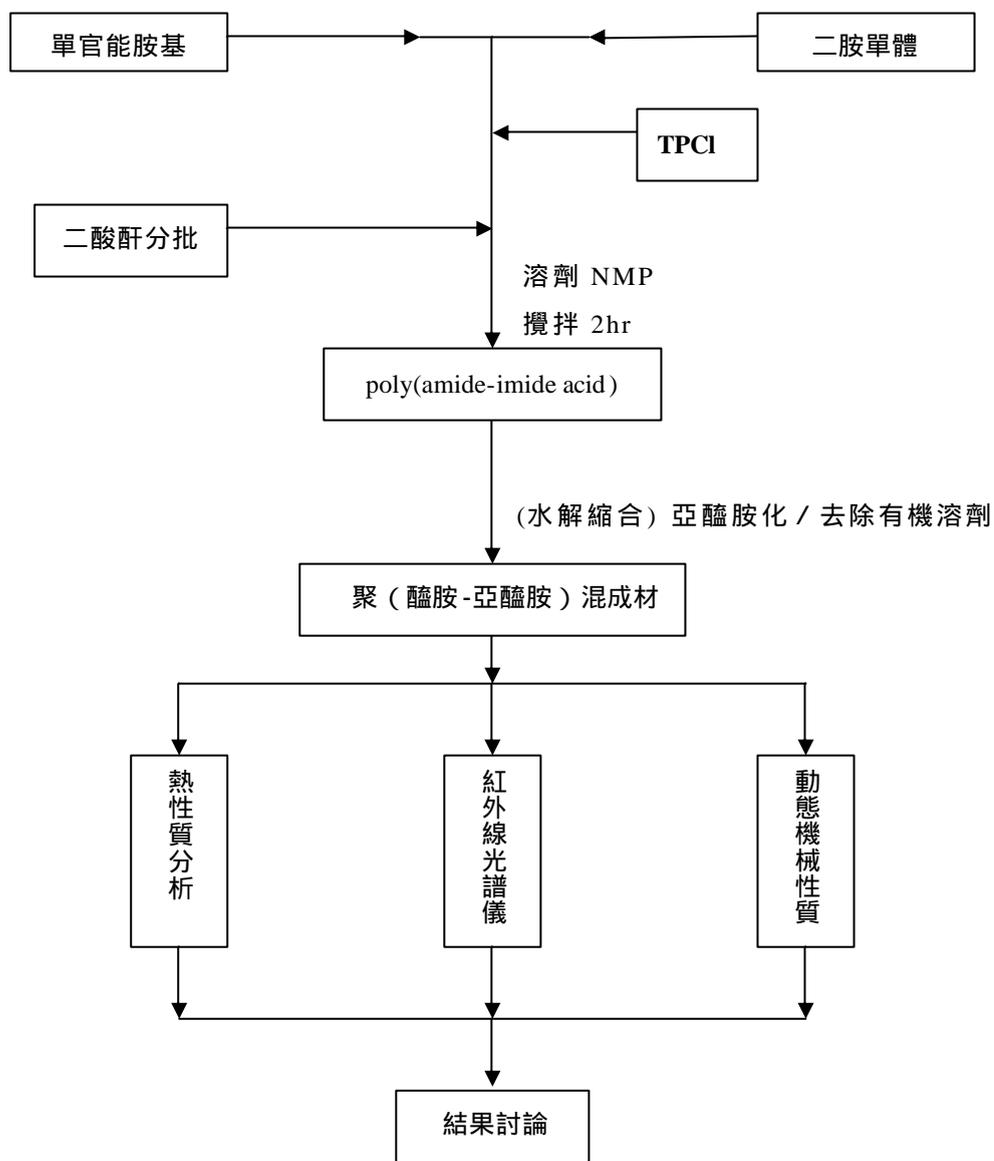
將待測試片置於傅式紅外線光譜儀(Nicolet 460 型之 FTIR)之槽內,室溫下量測其吸收度並記錄之,藉此分析混成膜之縮合反應程度,並利用升溫設備來探討含 TPCl 之 sample 在不同溫度下官能基的改變,以了解縮合反應的過程與變化。

2.3.2 熱重損失溫度的量測 (TGA)

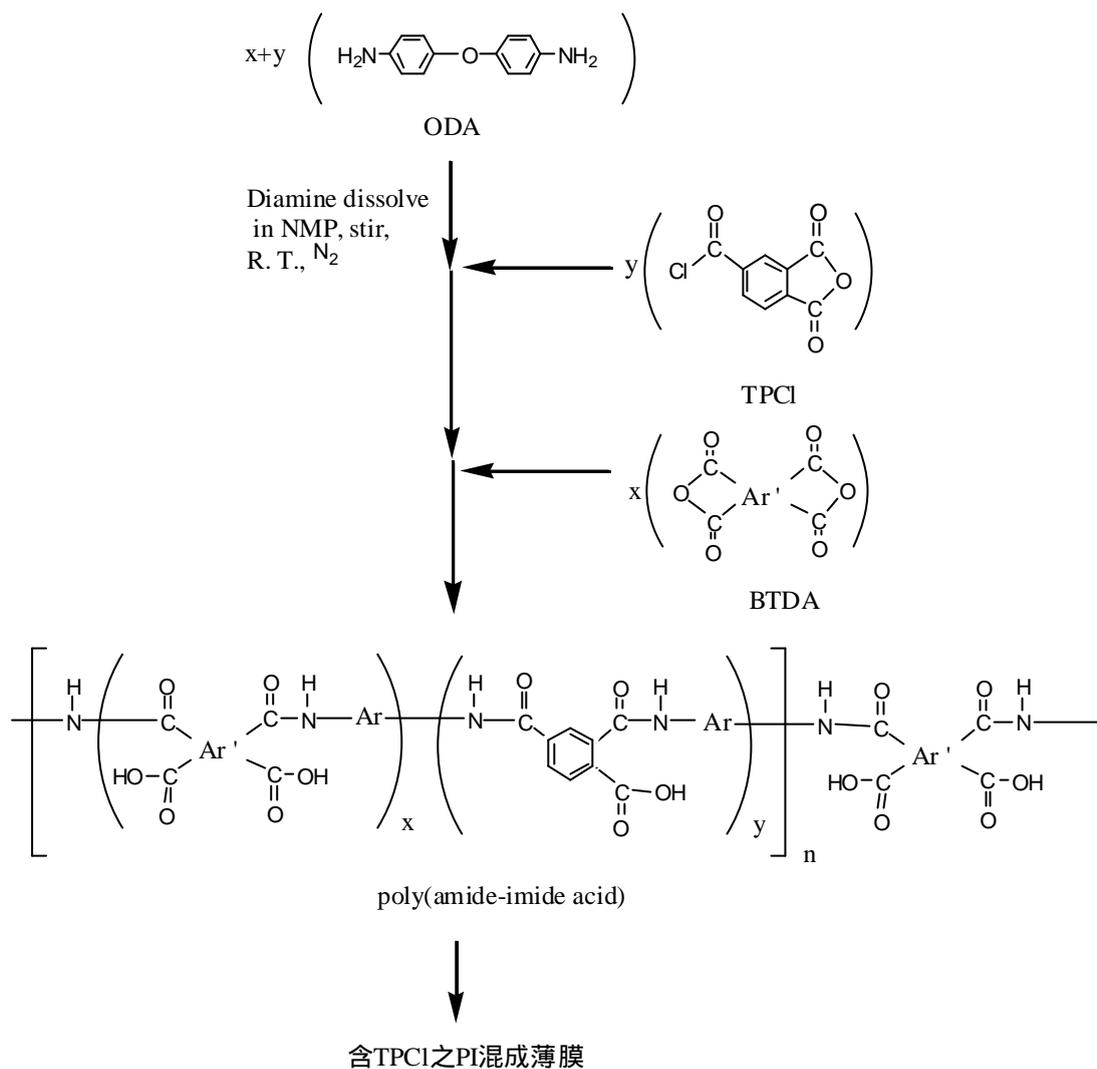
將製備之聚亞醯胺薄膜先置於烘箱 110 $^{\circ}$ C, 3 小時後,取重約 10 mg, 放入 Du Pont TGA-950 之 TGA 分析儀之白金樣品盤中,以每分鐘 10 $^{\circ}$ C 的升溫速率由 60 $^{\circ}$ C 升溫至 800 $^{\circ}$ C, 分別在大氣環境下進行材料之熱分解溫度量測。

2.3.3 機械性質的測量 (DMA)

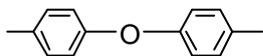
將所製備之薄膜裁成 45 mm \times 5 mm, 使用拉伸夾具 (tension clamp), 將試片 15 mm \times 5 mm 平整且勻稱地固定於夾具上, 使用 Thermal Analyzer DMA-2980 之 DMA 在頻率 1Hz 下, 以 3 $^{\circ}$ C/min 的升溫速率, 由 60 $^{\circ}$ C 量測至 350 $^{\circ}$ C, 可以測出儲存模數、 T_g 點及 damping。



實驗流程圖



Ar =



Ar' =

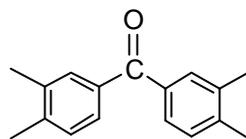


圖 1 PI-y-TPCl 結構及實驗流程圖

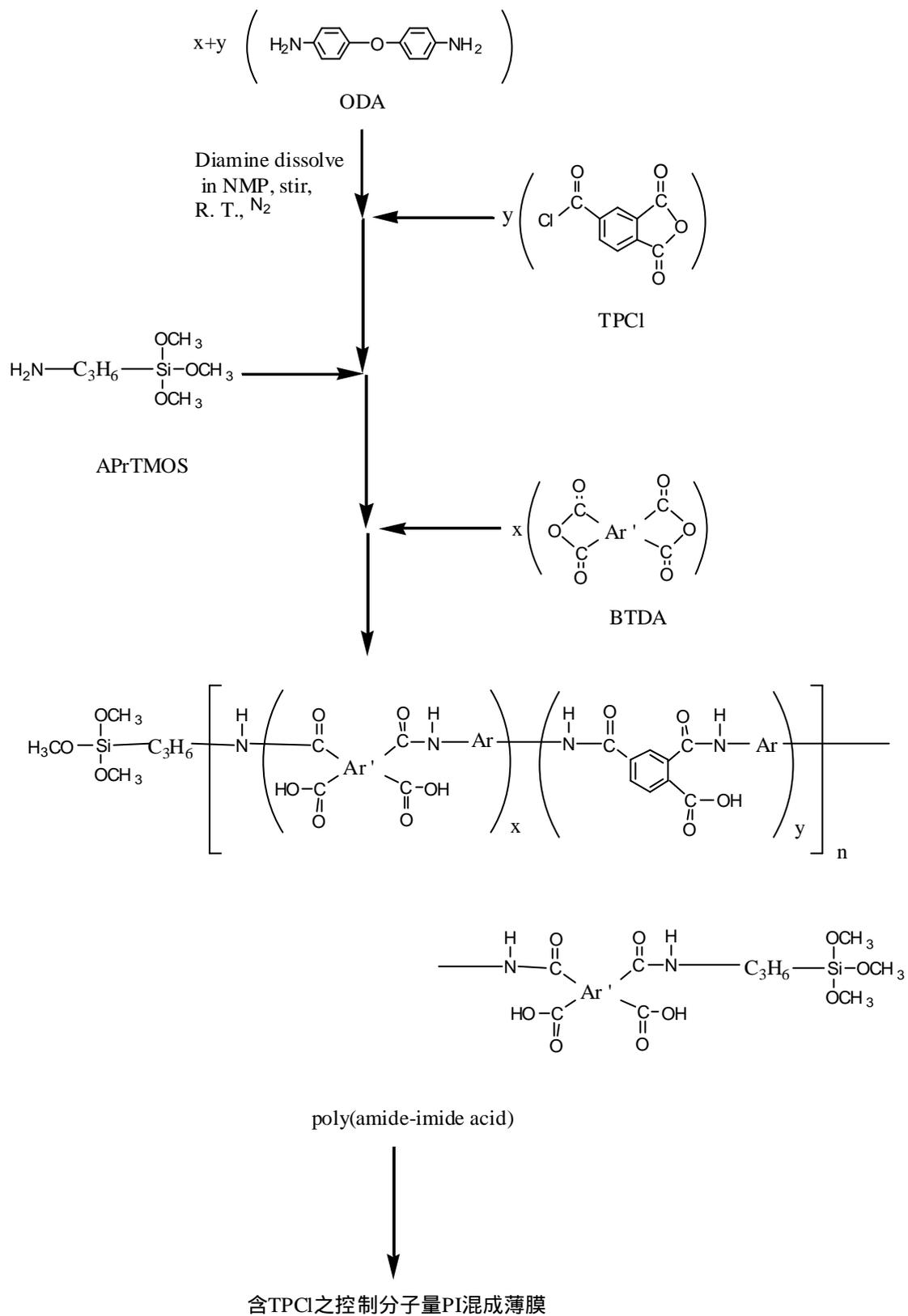


圖 2 X-PI-y-TPCl 結構及實驗流程圖

三、結果與討論

3.1 合成特性

本研究為製備聚(醯胺-亞醯胺)薄膜，加入系列 Trimellitic Anhydride Chloride (TPCl) 利用溶膠-凝膠水解/縮合反應形成 poly(amide-imide acid) 寡聚合體。再將 poly(amide-imide acid)寡聚合體經熱亞醯胺化所合成的聚亞醯胺混成薄膜，混成薄膜品質優異，具透明且柔曲特性。

聚亞醯胺混成薄膜的獲得是利用溶膠-凝膠水解/縮合反應的程序。一般溶膠-凝膠的反應需經兩個程序：一是水解反應；二是縮合反應。本實驗聚亞醯胺混成薄膜的獲得，是將塗佈完成的 poly(amide-imide acid)以 60, 100, 150, 200, 300 階段式的升溫各持溫 1 小時，以進行縮合反應。而縮合過程所釋放的小單位水分子亦可提供部份甲氧基的水解，最後獲得線性和網狀交聯結構聚亞醯胺混成薄膜。

3.2 傅式紅線光譜之鑑定 (IR)

本研究熱亞醯胺化後的純 PI(pure-PI)及 poly(amide-imide acid)成膜過程，使用 FTIR 針對是否已亞醯胺化(imidization)成聚亞醯胺及 poly(amide-imide acid)在升溫成膜的過程中，其特殊吸收峰的變化，進行分析與說明。純聚亞醯胺具有以下的典型吸收峰：[4,10,11] 1777 cm^{-1} 或 1780 cm^{-1} : 芳香族 imide 的 C=O asymmetrical stretching 吸收峰。1720 cm^{-1} : 芳香族 imide 的 C=O symmetrical stretching 吸收峰。1379 cm^{-1} : 芳香族 imide 的 C-N stretching 吸收峰。

由於 pure-PI 和 poly(amide-imide acid)熱亞醯胺化的過程皆相同，本文僅舉兩例，亦即以 pure-PI 和 PI-15-TPCl 作為 FTIR 分析的代表圖。如圖 3 和圖 4 光譜圖中可清楚看出，經熱亞胺化後的 pure-PI 和 PI-15-TPCl，其典型的聚亞醯胺特性吸峰皆清楚地顯現出來，而含有聚醯胺酸的 Carboxylic acid 與醯胺(amide)的吸收峰(約在 3200~3350 cm^{-1} 附近)及二胺單體中胺基的吸收峰(約在 3250~3450 cm^{-1} 附近)也已消失，顯示這些材料皆已完成亞醯胺化的效果。

在聚亞醯胺混成薄膜方面本文僅舉 PI-15-TPCl 為代表圖如圖 4 (a)~(f)，圖中顯示在升溫進行水解/縮合的程序，發現吸收峰醯胺和羧酸(3500~3200 cm^{-1})隨著溫度升高而吸收峰的強度降低，直到成膜後此處的吸收峰已不存在，而芳香族 imide 的 C=O asymmetrical stretching 吸收峰(1777、1780 cm^{-1})、C=O symmetrical stretching 吸收峰(1720 cm^{-1})與 C-N stretching 吸收峰(1379 cm^{-1})，在室溫時 poly(amide-imide acid)的特性吸收峰並不明顯，而由室溫開始升溫直到成膜的過程中可以發現 PI 的特性吸收峰越來越明顯，實驗證明薄膜的亞醯胺化是反應完全的。

3.3 熱性質分析(TGA)

圖 5 為 pure-PI, PI-10-TPCl, PI-15-TPCl, 在空氣氣氛下的動態熱重分析曲線。純 PI 和系列混成膜都呈現一個階段的熱分解。pure-PI 在空氣環境下 5% 熱損失溫度大約是 530 ；而聚亞醯胺混成薄膜在空氣中的環境下為 530 以上。表示含 TPCl

之聚亞醯胺薄膜在空氣下皆較純 PI 有較優異的熱性質。由圖形可知含 TPCl 的熱性質最高而 PI-15-TPCl 5% 熱損失溫度大於 PI-10-TPCl。

3.4 機械性質的測量 (DMA)

3.4.1 不同網目分子鏈長之特性分析

於動態機械性質研究上，圖 6、圖 7 曲線為頻率 1 Hz 下，60~350 間之儲存模數 (storage modulus; E') 與 $\tan\delta$ 之曲線圖，聚亞醯胺薄膜其儲存模數皆為溫度的函數。在低於 150 以前儲存模數隨著溫度的上升，而有較大幅度的下降趨勢，150~250 之間，儲存模數則趨減緩慢下降，最後在 250~300 接近玻璃轉移溫度時，其儲存模數則明顯的急速下降。圖 6 為不同分子鏈長之 pure-PI、5000-PI 和 10000-PI 之儲存模數與 $\tan\delta$ 代表圖，圖中顯示無論於高溫或低溫 PI 分子鏈長 5000g/mole (APrTMOS 含量較多) 的儲存模數皆高於 PI 分子鏈長 10000g/mole (APrTMOS 含量較少) 與 pure-PI。其主要原因為系列混成膜中，當 PI 分子鏈長較短時，則具有較高的交聯密度分子結構，而網狀密度的提升使薄膜呈現較剛硬 (rigid) 的性質，而導致儲存模數的提升。審視圖 6 的 $\tan\delta$ 之 damping 之強度為 pure-PI > 10000-PI > 5000-PI 依序遞減。於 Nielsen 的文獻中 [7] 提及當 $\tan\delta$ 之波峰較低，表示交聯密度較高，本研究亦得到相同的結果。然而，其玻璃轉移溫度卻沒有因網狀交聯結構之增加而提昇，反而隨著 APrTMOS 的含量增加而輕微下降，此與先前之研究使用之 p-Aminophenyltrimethoxysilane (APTS) 偶合試劑有所不同 [15]，可能的原因為 BTDA-ODA 為半硬桿結構，而 APrTMOS 的結構中含有較軟的脂肪族丙基 (-CH₂CH₂CH₂-)，在交聯密度與軟鏈的雙重競爭效應下，使得混成薄膜中加入越多的 APrTMOS 其 T_g 呈現輕微下降之現象。

3.4.2 不同 TPCl 含量之特性分析

圖 7 表示 pure-PI、PI-15-TPCl 和 PI-15-TPCl 之儲存模數曲線圖，本研究嘗試加入 TPCl 在主鏈形成帶有氫鍵的亞醯胺結構，由圖 7 看出含 TPCl 結構的混成薄膜，其儲存模數皆高於 pure-PI，且 TPCl 含量愈高其儲存模數愈大，探究其原因，可能是分子間氫鍵影響主鏈之剛硬程度，以致於儲存模數隨著 TPCl 含量的增加而增加。一般而言高分子的結構會影響高分子主鏈的移動，圖 8 乃不同 TPCl 含量對 $\tan\delta$ 作圖，由 damping 波峰之溫度的位置，可得知隨 TPCl 含量的增加，damping peak 往高溫位移，此表示 TPCl 含量增加使玻璃轉移溫度亦隨之增加，主要原因為分子間氫鍵之相互作用力，而牽制分子鏈之移動而使得 T_g 增加。審視圖 8 的 damping 高度乃隨 TPCl 含量之增加而降低，此更進一步說明 TPCl 含量增加，因分子間氫鍵之數目提昇使分子鏈間作用力增加而限制分子鏈之協同性 (cooperative)，而使 damping 強度下降。另由圖 8 顯示 pure-PI、PI-15-TPCl 和 PI-15-TPCl 之 T_{and} 曲線圖，圖中明顯可見 PI-15-TPCl 之 T_{and} 顯示的玻璃轉移溫度最高 (291.3)，damping 最低，可得知 TPCl 含量增加其 T_g 上升而 T_{and} 波峰高度 (damping) 減低，可能為微相中的分子。

3.4.3 5000g/mole 網狀分子鏈長不同 TPCl 含量之特性分析

本研究嘗試加入 APrTMOS 和 TPCl 來改變 PI 之機械性質。圖 9 為比較相同 PI 分子鏈長，但導入不同含量的 TPCl 之 5000-PI、5000-PI-10-TPCl 和 5000-PI-15-TPCl 其儲存模數和 $\tan\delta$ 圖形，圖中明顯可見不論高低溫度時 5000-PI-15-TPCl 之儲存模數皆高於 5000-PI 與 5000-PI-10-TPCl，而 T_g 點也是以 5000-PI-15-TPCl 最高，分析其主要原因為 TPCl 結構中具有較高的分子間氫鍵含量。在相同 5000g/mole 網目分子鏈長中，有添加 TPCl 的 PI 混成膜比起 5000-PI 表現出更優異的機械性能，因此得知 APrTMOS 與 TPCl 對 pure-PI 在機械性能上有明顯的提升。

四、結論

本研究利用溶膠-凝膠之水解/縮合反應，成功的製備聚亞醯胺混成材料。所得的聚亞醯胺混成薄膜，有高透明的混成材料，並且具有高的耐熱性及機械性質。在傅式紅外線光譜分析 (FTIR) 上，在含 TPCl 之光譜圖顯示在升溫進行的程序，發現 N-H 吸收峰 ($3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) 隨著溫度升高而吸收峰的強度降低，而其特性吸收峰隨著溫度的升高而趨於明顯，代表反應完全的。熱重分析 (TGA) 方面，PI 混成薄膜於空氣下，皆顯示一階段的熱重損失，並且 PI 混成薄膜之 5% 重量損失，皆高於 530，表示於空氣下維持優異的熱性質。PI 混成薄膜動態機械 (DMA) 性質研究方面：於 pure-PI、5000-PI 與 10000-PI 的混成薄膜，儲存模數隨著網目 PI 分子鏈的縮短而增加，而 damping 強度和玻璃轉移溫度隨著網目 PI 分子鏈的縮短而降低，其主要原因乃是；PI 分子鏈長較短時，則具有較高的交聯密度分子結構，而網狀密度的提升使薄膜呈現較剛硬 (rigid) 的性質，而導致儲存模數的提升及 damping 降低，其 T_g 隨著 APrTMOS 的含量增加而下降，是因 APrTMOS 的結構中含有軟鏈段的丙基結構。而在添加 TPCl 系列中，儲存模數隨著 TPCl 的含量增加而增加， $\tan\delta$ 波峰隨著 TPCl 含量的增加而向高溫位移且 $\tan\delta$ 波峰高度 (damping) 減低。在添加 TPCl 系列中，控制網目分子鏈長為 5000g/mole 系列之儲存模數和玻璃轉移溫度以添加 15mole% 之 TPCl 最高，且 damping 的強度最低，表示 5000-PI-15-TPCl 混成薄膜具有較高的熱和機械性質，其主要原因為添加 APrTMOS 所造成網狀結構之外，TPCl 的添加亦造成分子鏈間氫鍵的產生，而使其機械性質提昇。

五、參考文獻

1. 蔡美慧，聚亞醯胺/苯取代矽石混成奈米材料的製備和特性研究，國立交通大學材料科學與工程學系博士論文，民國 90 年 5 月。
2. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y.J. Imai. Mater Chem 1992; 2: 679.
3. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Imai Y. Polym. J 1992; 24:107.
4. D. Wilson, H.D. Stenzenberger, P.M. Hergenrother. Eds. Polyimides. New York: Blackie, 1990.
5. J.L. Hedrick, H.J. Cha, R.D. Miller, D.Y. Yoon, H.R. Brown, S. Srinivasan, R. Di

- Pietro, R.F. Cook, J.P. Hummel, D.P. Klaus, E.G. Liniger, E.E. Simonyi. *Macromolecules* 1997; 30: 8512.
6. J.M. Abadie, B. Sillion. Eds. *Polyimids and other High-Temperature Polymers*. New York: Elsevier, 1991.
 7. L.E. Nielsen. *Mechanical Properties of Polymers and Composites. Volume 2*. New York: Marcel Dekker, 1974.
 8. L. Mascia, A. Kioul. *Polymer* 1995;36: 3649.
 9. M.H. Tsai, W.T. Whang. *J Appl Polym Sci*. 2001,10,2500
 10. M.K. Ghosh, K.L. Mittal. Eds. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. New York : Marcel Dekker, 1996.
 11. M.K. Mittal. *Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications*. New York: Plenum Press, 1984.
 12. P.P. Policastro, J.H. Lupinski, P.K. Hernandez. *Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection*, J.H. Lupinski, R.S. Moore, Eds., Am Chem Soc., Washington, DC, 1989, p. 140.
 13. S. Wang, Z. Ahmad, J.E. Mark. *Chem Mater* 1994; 6: 943.
 14. S.A. Srinivasan, L.J. Hedrick, R.D. Miller, R. Di Pietro. *Polymer* 1997; 38: 3129
 15. A.B. Spinu M, Brennan, K. Rancourt, G.L. Wilkes, K.E. McGrath. *Mater Res Soc Symp Proc* 1990; 175, 179.
 16. S. Wang, Z. Ahmad, J.E. Mark. *Poly Bull* 1993; 31: 323.
 17. S.A. Srinivasan, L.J. Hedrick, R.D. Miller, R. Di Pietro. *Polymer* 1997; 38: 3129