

DT
460
4404
100
225264

國立勤益科技大學
化工與材料工程系碩士班
碩士論文

聚亞醯胺/奈米矽溶膠混成薄膜之製備及性質探討

Preparation and Characterization of
Polyimide/silica-sol Hybrid Films



指導教授：蔡美慧 博士

研究生：黃奕嘉

中華民國 100 年 7 月

國立勤益科技大學圖書館



225264

國立勤益科技大學

博碩士論文全文上網授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之論文為授權人在國立勤益科技大學
 化工與材料工程系 **材料** 組 99 學年度第 **二** 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：聚亞醯胺/奈米矽溶膠混成薄膜之製備及性質探討
 指導教授：蔡美慧

■ 同意

本人具有著作權之論文全文資料，非專屬、無償授予本人畢業學校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化等各種方式重製與利用，提供讀者基於著作權法合理使用範圍內之線上檢索、閱覽、下載及列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

校內區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 立即公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 立即公開

授權人：黃奕嘉

簽名：

中 華 民 國

黃奕嘉

100年 8 月 22 日

國立勤益科技大學
研究所碩士班
論文口試委員會審定書

本校 化工與材料工程系 碩士班 黃奕嘉 君

所提論文：聚亞醯胺/奈米矽溶膠混成薄膜之製備及性質探討

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：

李瑞銘

蔡奕慧

李世傑

曾怡亭

指導教授：

蔡奕慧

系主任：

蔡明瞭

中華民國 一 百 年 七 月

摘要

第一部分：軟結構單體IDPA-BAPP 之polyimide/silica-sol混成薄膜

本實驗合成出擁有優良熱穩定性及機械性質之polyimide/silica-sol混成薄膜，首先利用二酸酐 [4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy) bis(phthalic anhydride)] (IDPA) 和二胺 2,2'-bis(4-(4-aminophenoxy) phenyl)propane (BAPP) 為單體，再控制單體之莫耳數比以低分子量之聚醯胺酸 poly(amic acid) (PAA) 與 silica-sol 充分混合後再於高溫下亞醯胺化得到混成薄膜。其結果顯示低分子量之 PAA 與 silica-sol 有良好的相容性，並且經由半互穿網 (semi-interpenetrating polymer network, semi-IPN) 結構使之分散良好。Silica-sol 之 Si-OH 和 polyimide 的 imide ring 之 C=O 間產生的氫鍵可以經由 FT-IR 觀察到，氫鍵可以使 silica-sol 在 PI 中有更好的分散效果，根據 SEM 和 TEM 顯示 silica-sol 分布於薄膜的粒子大小約為 20nm 且分散相當良好。純 PI 之熱膨脹係數 (CTE) 和穿透度 (@550nm) 為 76.5 ppm/°C、87.5%，而含有 50 wt.% silica 之 polyimide/silica-sol 混成薄膜其 CTE 和穿透度分別為 18.1 ppm/°C、81.4%。其結果顯示 PI 薄膜中添加高含量 silica-sol 時，可大幅降低其 CTE 且維持良好的穿透度。

第二部分：剛硬結構單體BPDA-PPD之polyimide/silica-sol混成薄膜

本部份探討較剛硬單體對polyimide/silica-sol混成薄膜之影響，利用二酸酐4,4'-Biphtalicanhydride(BPDA)以及二胺*p*-phenylene diamine (PPD)為單體，以與前述相同之合成方法合成polyimide/silica-sol混成薄膜，但就CTE而言與第一部分有相反的結果，結果得知純PI之CTE為5.6 ppm/°C，當silica-sol含量增為30 wt.%時，其CTE增加為24.7 ppm/°C。根據XRD顯示PI分子鏈之結晶度會隨silica含量增加而減少，而吸水率會隨silica-sol含量增加而增加，並且由Bondi's group contribution 可以發現薄膜之自由體積分率(FFV)會隨silica-sol的含量增加而增加，由螢光光譜可以發現隨silica-sol的增加螢光強度也會隨之增大，而放射波長在BP-PD時為510 nm，BP-PD-30則shift至502 nm，可知分子間作用力有減少的趨勢。

第三部分：多孔性聚亞醯胺混成薄膜之製備與性質探討

本部分使用前兩部分之薄膜進行介電分析與銅箔貼合黏著測試，首先將薄膜放入稀釋之HF水溶液中，將polyimide/silica混成薄膜製備為porous polyimide，根據結果顯示ID-BA-40-F的孔隙度為30.3%時，其介電常數可由純PI之3.2降至2.3，並且在孔隙度36.4%時仍然有70%以上的

穿透度(@ 550nm)，若導入含氟單體(6FDA-HFBAPP)更可以把介電常數降為2.0。本部分也將porous PI做表面分析並且使之與銅箔貼合，且進行peel strength之測試，ID-BA之peel strength為1.17 kg/cm，而ID-BA-30-F可達1.59 kg/cm。另外也利用導熱儀測試其熱導率，純PI熱導率為0.21而多孔性ID-BA-50-F之熱導率為0.11 W/m°C。



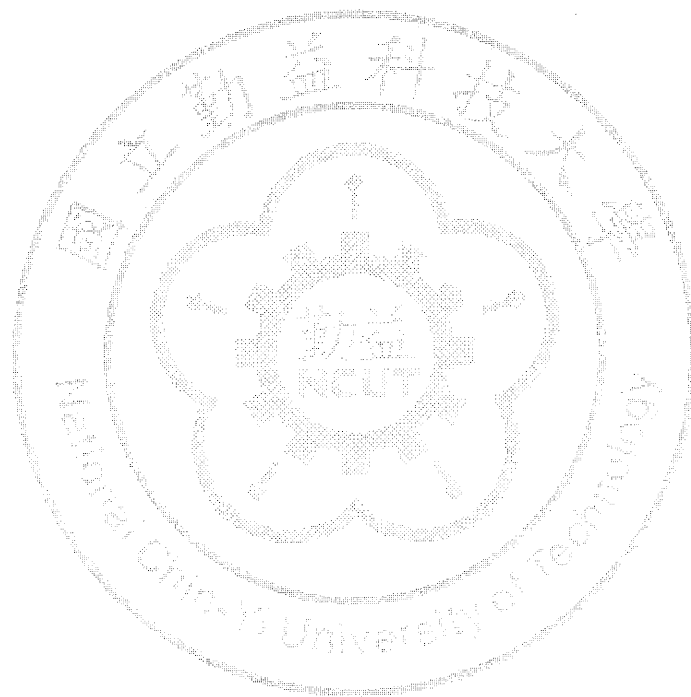
Abstract

Part 1 : A novel route to synthesize polyimide (PI)/silica-sol hybrid films with improved thermal and mechanical properties was developed. Low-molecular-weight poly(amic acid) (PAA), which is the precursor of PI, was successfully synthesized by controlling the molar ratio of monomers, [4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy) bis(phthalic anhydride)] (IDPA) and 2,2'-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)propane (BAPP). The PAA with its low-molecule-weight feature showed good compatibility with silica-sol and dispersed well within the network of silica-sol. Silica nanoparticles with an average size of 20 nm were obtained without adding coupling agents and dispersed homogenously within the resulting PI/silica-sol hybrid films due to the hydrogen bonding between Si-OH groups and C=O in imide rings of PI. The improvement in the storage modulus and the coefficient of thermal expansion (CTE) by hybrid films was revealed. With the presence of 50 wt.% silica-sol in hybrid films, the storage modulus was 5857 MPa and the CTE was 18.1 ppm/°C, compared with 1620 MPa and 76.5 ppm/°C for pure PI. Most importantly, the transmission at 550 nm was 81.4% for the hybrid films with 50 wt.% silica-sol, which is close to 87.5% for pure PI. The CTE of the hybrid film dropped to the level comparable with that of copper without sacrificing its transparency, which was associated with the well-dispersed silica nanoparticles and the semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) structure within the PI matrix.

Part 2 : In this part, the effects of monomers on the properties of PI/silica-sol hybrid films were reported. Besides the monomers BAPP-IDPA used in Part 1, *p*-phenylene diamine (PPD) and 4,4'-Biphthalicanhydride (BPDA) were selected in preparing PAA. The difference in stiffness of monomers led dissimilar thermal and mechanical properties of PI/silica-sol hybrid films. The effect of silica-sol content on CTE of PI(BP-PD)/silica-sol shows a reverse trend to that from hybrids derived from Part 1. The CTE of polyimide/silica-sol hybrid films in Part 2 increased from 5.6 ppm/°C for pure PI to 24.7 ppm/°C for polyimide/silica-sol hybrid films containing 30 wt.% silica-sol. According to the results of XRD, DMA, PL spectra, water absorption and the calculations of FFV by Bondi's group contribution, the crystallinity of PI was decreased with the incorporation of silica-sol to PI matrix.

Part 3 : The polyimide /silica-sol hybrid films from Part 1 and 2 were used to prepare porous PI by etching the silica-sol in diluted HF solution. The results showed that the dielectric constant decreases from 3.2 for pure PI (ID-BA) to 2.3 for porous film (ID-BA-40-F) with the porosity of 30.3%. Moreover, the PI films containing fluorine were synthesized by using 4,4-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride (6FDA) and 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy phenyl)] hexafluoropropane (HFBAPP) as monomers. The dielectric constant of the porous PI (6F-HF-40-F) is 2.0. In addition, the peel strength of ID-BA-30-F is 1.59 kg_f/cm which with the porosity

23.7%, comparing to that of pure (ID-BA) is 1.17 kg_f/cm. The thermal conductivities of PI (ID-BA) and ID-BA-50-F are 0.21 and 0.11 W/m°C, respectively.



謝誌

要謝的人太多了，那就謝天吧！



目錄

摘要	I
謝誌	VII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 有機/無機混成材料	7
第二章 理論及文獻回顧	11
2.1 聚亞醯胺合成理論	11
2.2 熱動態熱機械分析(DMA)	14
2.3 熱機械分析儀(TMA)	16
2.4 熱重損失分析儀(TGA)	20
2.5 介電常數(Dielectric Constant)	21
2.6 文獻回顧	24
2.6.1 Polyimide/silica 混成薄膜	24
2.6.2 Porous polyimide films	29
2.7 研究動機	34
第三章 實驗	35
3.1 儀器設備	35
3.2 藥品及材料	37
3.3 合成步驟	39
3.4 聚亞醯胺混成薄膜之製備	44
3.5 儀器分析	46
3.5.1 熱裂解溫度分析(TGA-Q500)	46
3.5.2 熱膨脹係數分析(TMA-Q400)	46
3.5.3 熱動態機械分析(DMA-2980)	47
3.5.4 介電量測(Agilent 4294A)	47
3.5.5 剝離強度分析(Peel strength)	48
3.5.6 場發射穿透式電子顯微鏡(2000FX) :	51
3.5.7 場發射掃描式電子顯微鏡(JSM-7401F)	52
3.5.8 螢光分光光譜儀 (RF-5301)	52
3.5.9 紫外光/可見光光譜儀 (UV-1800)	52
3.5.10 傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Nicolet 380)	52

3.5.11 X 光繞射光譜儀 (XRD-6000)	53
第四章 結果與討論	54
4.1 軟結構單體 IDPA-BAPP 之 polyimide/silica-sol 混成薄膜.....	54
4.2 剛硬結構單體 BPDA-PPD 之 polyimide/silica-sol 混成薄膜	63
4.3 多孔性聚亞醯胺混成薄膜之製備與性質探討.....	72
結論	80
參考文獻	82



表目錄

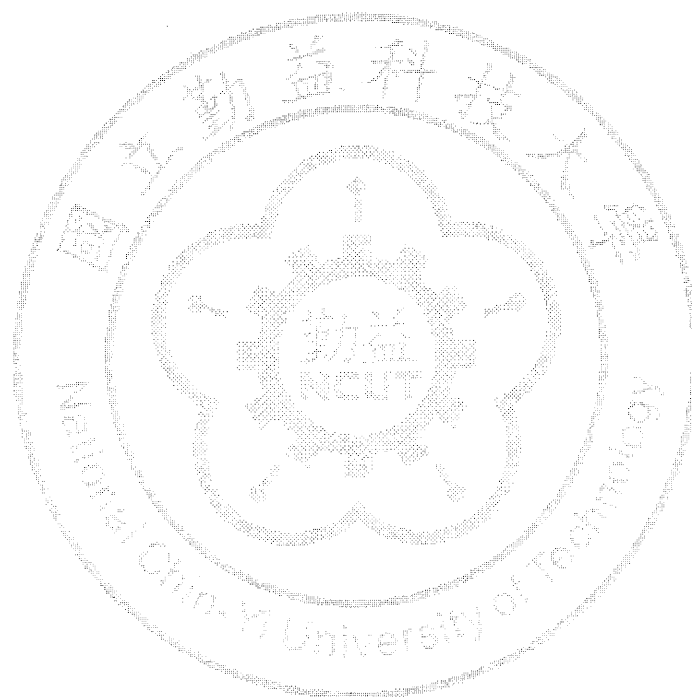
表 1-1、芳香族二酸酐電子親和性.....	5
表 1-2、Basicity pKa of Diamines and Their Reactivity Toward PMDA.....	6
表 2-1、不同形式的 TMA 探針種類.....	18
表 3-1、pure PI 與 PI/silica-sol 其成分組成及代號.....	39
表 3-2、rigid PI 與 PI/silica-sol 其成分組成及代號.....	41
表 3-3、porous polyimide 其成分組成及代號.....	43
表 4-1、聚亞醯胺特性官能基與吸收位置.....	54
表 4-2、ID-BA 系列混成薄膜性質分析.....	57
表 4-3、ID-BA 系列及 BP-PD 系列混成薄膜之性質對照表.....	68
表 4-4、BP-PD 系列混成薄膜之密度及自由體積分率表.....	68



圖目錄

圖 1-1、聚亞醯胺之應用領域.....	2
圖 1-2、Kapton 型聚亞醯胺結構.....	3
圖 2-1、聚亞醯胺反應流程圖.....	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、熱動態機械分析儀結構示意圖.....	14
圖 2-5、儲存模數簡要說明圖.....	15
圖 2-6、CTE 測試原理.....	17
圖 2-7、CTE 不匹配所遭遇的問題.....	19
圖 2-8、熱重損失分析儀結構示意圖.....	20
圖 2-9、極化效應機制.....	22
圖 3-1、polyimide/silica-sol 混成薄膜合成示意圖.....	40
圖 3-2、porous polyimide 薄膜製備示意圖.....	42
圖 3-4、聚亞醯胺混成薄膜固化條件.....	44
圖 3-5、剝離強度試驗示意圖.....	51
圖 4-1、pure PI 與 ID-BA 系列 FTIR 光譜圖.....	55
圖 4-2、pure PI 與 ID-BA 系列混成薄膜之 UV-vis 光譜圖.....	58
圖 4-3、(a)ID-BA-50 混成薄膜之 TEM 圖譜。(b)ID-BA-40 混成薄膜之 SEM 圖譜。.....	58
圖 4-4、ID-BA 系列混成薄膜 DMA 分析圖譜(a)儲存模數(b) Tan δ 。.....	60
圖 4-5、ID-BA 系列混成薄膜之 TMA 分析圖譜.....	61
圖 4-6、ID-BA 系列混成薄膜之 TGA 分析圖譜.....	62
圖 4-7、BP-PD 系列之 TMA 分析圖譜.....	63
圖 4-8、BP-PD 系列之 XRD 分析圖譜.....	64
圖 4-9、BP-PD 系列之 DMA 分析圖譜(a)儲存模數(b) Tan δ 。.....	65
圖 4-10、BP-PD 系列之特性分析圖.....	69
圖 4-11、BP-PD 系列 polyimide/silica-sol 混成薄膜之 PL 光譜.....	71
圖 4-12、ID-BA-40 與 ID-BA-40-F 之 FTIR 圖譜.....	72
圖 4-13、TEM 分析圖(a) ID-BA-40 混成薄膜 (b) ID-BA-40-F.....	73
圖 4-14、ID-BA 系列之密度跟孔隙度關係圖.....	74
圖 4-15、ID-BA 系列之孔隙度與介電常數之關係圖.....	75

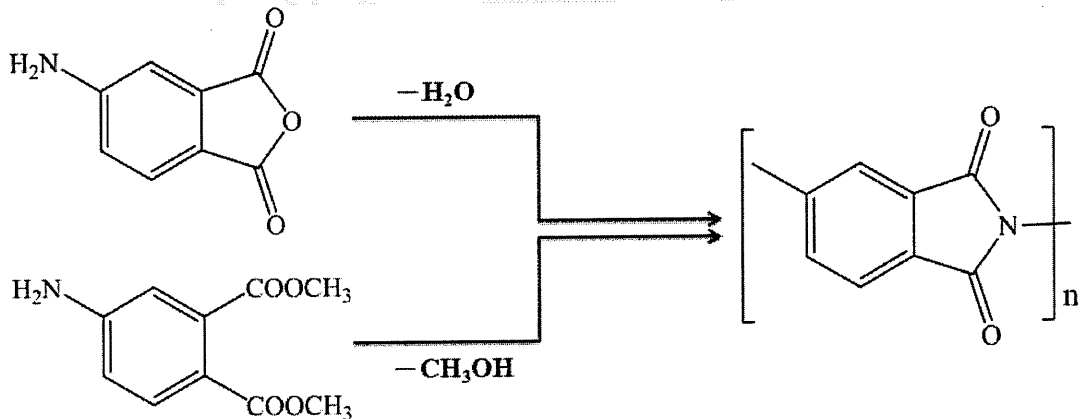
圖 4-17、多孔性薄膜之 UV-vis 圖譜	77
圖 4-18 多孔性 polyimide 之 DMA 分析圖譜	78
圖 4-19 多孔性 PI 與 ID-BA 系列 silica-sol 混成薄膜之熱導關係圖	79



第一章 緒論

1.1 前言

聚亞醯胺(Polyimide)為一具有 $-N(CO)_2-$ 結構之有機高分子，1908年，由 Bogert 及 Renshaw 所發現，其利用 4-胺基鄰苯二甲酸(4-amino phthalic anhydride)或 4-胺基鄰苯二甲酯(dimethyl-4-aminophthalate)行熔融縮合反應，脫去水或醇而生成聚亞醯胺。



聚亞醯胺，是一種具有多種優秀性質之高分子材料【1】，自 1955 年由 DuPont 及 NASA 公司合作下，所開發出的新材料，在研究之初，即引起各界的關注。經過不間斷之開發與研究後，利用其結構上優秀的耐熱性、耐化性、高機械強度及電氣特性，廣泛的被應用在工程塑

膠、電子業、IC 封裝、以及航太科技【2】等方面其應用領域如下圖 1-1

所示：

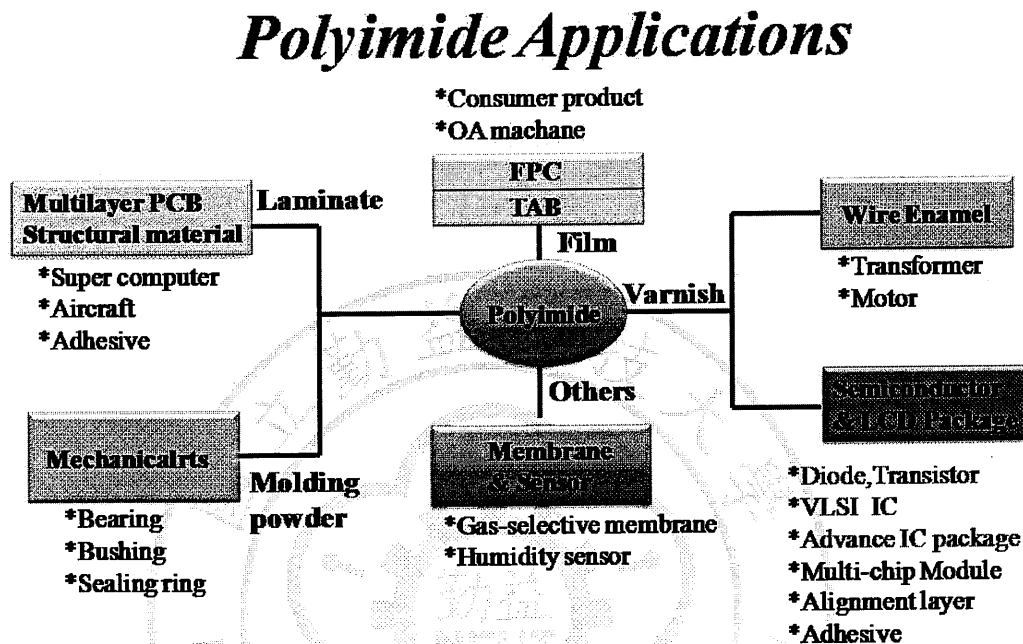


圖 1-1、聚亞醯胺之應用領域

以下針對聚亞醯胺的基本特質做一個簡介：

- 1、耐熱性：一般而言，聚亞醯胺具有優異的耐熱性，以 DuPont Kapton H film 而言，其合成單體以 PMDA-ODA 為主其結構如 1-2圖所示，由於其結構具有剛硬的苯環所以具有優異的耐熱性，在高溫下的熱安定性主要取決於其化學結構而定【3】，原則上單體越多苯環結構越剛硬者擁有較優異的熱性質。

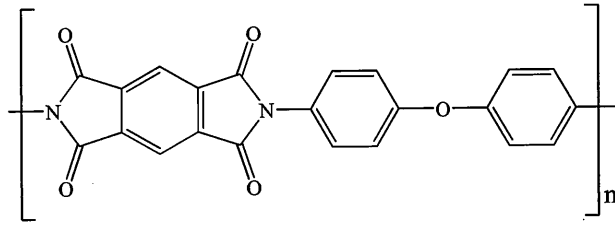


圖1-2、Kapton型聚亞醯胺結構

2、耐化學性：就一般芳香族聚亞醯胺而言不易被一般溶劑所溶解【1-2】，對化學藥品亦具有優異的抵抗性，完全亞醯胺化的聚亞醯胺，僅會被一些強鹼所膨潤甚至侵蝕裂解，如：KOH、NaOH、LiOH、Hydrazine ……等；由於這個特性造成聚亞醯胺在加工上的困難性，因此近來開發出不少可溶性聚亞醯胺【4-5】，為達此目的，在分子結構具有以下幾點特徵【1-2】：

- (1) 高分子結構擁有較大的側鏈。
- (2) 高分子主鏈上含有較柔軟或非對稱的結構性鍵結（例如：醚鍵或脂肪族結構）。

以上兩點特徵皆為增加其自由體積(Free volume)及增加主鏈之柔軟特性，降低高分子之結晶度，使聚亞醯胺較易被溶劑所溶解。

3、吸水性【6】：聚亞醯胺在一般環境下，有1-4%的吸水率，且其滲透擴散速率相當迅速，可在5秒內滲透進入1 μ m厚的聚亞醯胺薄膜中。

影響吸水率的原因如下：

(1) 分子結構：結構對稱性越高，其結晶度越高，則水分子較不易滲透進入之。

(2) 亞醯胺化過程：加熱速率過快則易產生針孔，水分子較易滲透。

(3) 溶劑殘留率：一般合成聚亞醯胺使用極性高的aprotic solvent，高極性溶劑易與水分子產生氫鍵，進而提高吸水率。

4、介電常數【7】：因聚亞醯胺容易吸水，故處於高溫環境下，會導致介電常數的提高，因此可藉由改變單體結構，來降低其介電常數。

一般而言具有低介電常數的聚亞醯胺單體的結構主要包含下面幾點：

(1) 高分子主鏈對稱性低者。

(2) 高分子擁有側鏈基團，自由體積較大者。

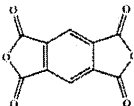
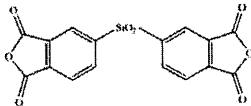
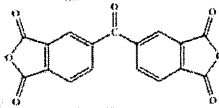
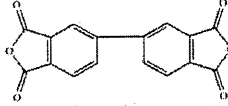
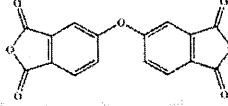
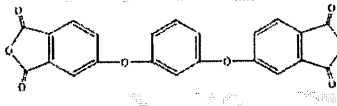
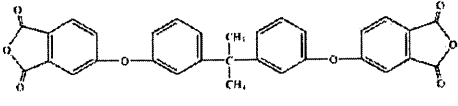
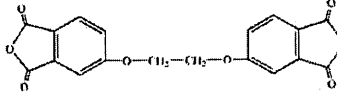
(3) 導入含氟的元素：具有強極性進而減少極化作用，可降低介電常數。

5、玻璃轉移溫度：主要與分子間鍵結強度及結構有關，單體上具有柔軟鏈段者如：醚基、脂肪族者，則所形成的聚亞醯胺玻璃轉移溫度(Tg)點較低，若聚亞醯胺主鏈具有對稱性、結晶性則有較高的Tg。

6、反應性：在形成聚醯胺酸過程為一親核性取代反應，二胺的amino group會攻擊二酸酐的carbonyl group，因此影響反應速率的首要因素為

增加二酸酐上羧酸基的親電子性與二胺上氮原子的親核性，便有助於聚醯胺酸的反應。將常用二酸酐與二胺單體反應性與活化能力列如下表 1-1、1-2：

表 1-1、芳香族二酸酐電子親和性

Dianhydrides	Abbreviation	E_a (eV)	Source
	PMDA	1.90	a
	DSDA	1.57	b,e
	BTDA	1.55	a,e
	BPDA	1.38	c,d,e
	ODPA	1.30	d,e
	HQDA	1.19	e
	BPADA	1.12	-
	EDA	1.10	-

^aAllco Chemical Corp., Pittsburg, KS.


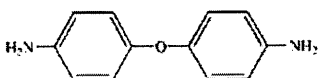
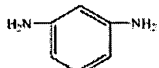
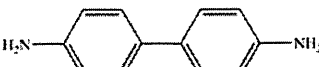
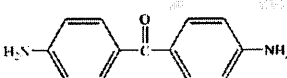
^bNew Japan Chemical Co., Tokyo, Jpan

^cUbe Industries Ltd., Tokyo, Japan.

^dOxyChem Co., Niagara Falls, NY.

^eKrischev Co., Leawood, KS.

表 1-2、Basicity pKa of diamines and their reactivity toward PMDA

Diamine	pK _a	logk
	6.08	2.12
	5.20	0.78
	4.80	0
	4.60	0.37
	3.10	-2.15

7、熱膨脹係數(CTE)【1-2,8】：以Kapton H而言，其熱膨脹係數約在 30-50 ppm/°C，聚亞醯胺之通常熱膨脹係數為矽(2.5 ppm/°C)或氧化鋁(8.0 ppm/°C)的十倍以上，或為銅的(17ppm/°C)或鋁(23.6ppm/°C)薄膜導線的二至三倍。故應用於電子元件上的構裝時，因彼此的熱膨脹係數不匹配，而產生應力不均，使得兩者介面產生龜裂(Crack)或脫層(Delamination)之現象，尤其是製程中需要多次的熱循環及聚亞醯胺的

高溫亞醯胺化，情況嚴重者甚至會造成基材彎曲不平，產生翹曲(Curl)，致使無法進行下一步製程。

1.2 有機/無機混成材料

隨著科技業的蓬勃發展，以及電子產品的普及化，使得資訊、通訊以及光電產業……等電子產品皆朝向「輕、薄、短、小」及「多功能化」的趨勢發展。對於材料的種類和性能有更高的需求，舊有材料特性已不敷使用，故各界專家開始發展新的多功能材料。

目前材料大致可分為兩大部分，分別為有機材料與無機材料之開發，常見的有機材料泛指高分子，其主要性質為擁有良好的韌性以及加工容易，但卻沒有足夠的強度與耐熱性。反觀無機材料，則擁有高強度與優秀的耐熱性質，但卻沒有良好的韌性與加工特性。綜觀兩種材料，現今發展各取其優點以符合現今材料所需特性，許多學者認為若能將此兩種物質的特性加以結合並改良製成一新材料，可以預期得到同時兼具這兩種物質特性之材料。

有機/無機混成材料(Organic/inorganic hybrid materials)除了具有結合兩種組成物質性質的優點，由於兩相間生成物理或化學鍵結的可能

性很高，因此可能產生出特殊的性質，在控制製程及調整有機無機物含量之下，有機/無機混成材料將具均勻性與改良其機械性質、光電性質、表面性質、介電特性及熱性質。因為混成後材料特性大幅提升，所以其應用範圍十分廣泛【9-17】。

隨著分散粒徑尺寸的遞減，混合的效果愈好【18】，介面作用力也隨之增加。

「奈米複合材料」(Nanocomposites)一詞，首見於1982年 Roy & Komarneni 之新造語，指稱溶膠(Sol)方法所製造之奈米異相(Nanoheterogeneous)材料，其中至少一組成相的尺寸在奈米(Nanometer)範圍。其他類似的名詞包括：高分子混成(polymer hybrid)、分子複合材料(Molecular Composites)、分子混成(Molecular Hybrid)……等等。

一般高分子添加一些無機物的目的通常是用來增強其原有高分子基材的物理性質，例如：機械強度、熱穩定性等性質，而有機和無機的混成程度必須要均勻(Homogeneous)，此複合材料之性質才有明顯的提升。有機/無機奈米複合材料其性質主要受到下列三因素影響，分別為：

- (1) 無機物在高分子基材中之顆粒大小。
- (2) 無機物於有機高分子基材中的分布情形。

(3) 無機物於高分子基材兩相間作用力之大小。

有機/無機奈米複合材料其製備方法可分為五種，分別為【19】：

一、層間插入法(Intercalation)

將有機分子插入無機材料之層狀結構間隙中，此法所形成的複合材大部分具有層狀結構，例如：以黏土(Clay)為補強材料。可分為下列三種：

(1)插層聚合法。

(2)熔融插入法。

(3)溶液插入法。

二、原位法(In-situ)

(1) 原位填充材料形成法(In-situ filler)，及溶膠-凝膠法(Sol-gel)：金屬烷氧化物在適當條件下可製備出有機金屬氧化物。反應過程包括金屬烷氧化物的水解反應及縮合反應，透過原料的選擇和合成條件之掌控即可製備出有機/無機奈米混成材料。

(2) 原位聚合法：將聚合體與另一單體溶於同溶劑中聚合，或是貴金屬錯合物溶於單體中分散聚合後，加熱使奈米金屬析出分散於有機高分子基材中。

三、分子複合材料(Molecular Composite)形成法：

是以硬桿狀之高分子(Rigid-rod polymer)補強柔軟高分子基材(Flexible polymer matrix)，補強材料是以分子級(約數 10 nm)分散於高分子基材中，且無相分離現象。分子複合材料又可分為：

- (1) 摻合型分子複合材料。
- (2) 共聚合型分子複合材料。

四、超微粒子直接分散法：

在液相中製造 5-10 nm 之無機粒子時，於其表面披覆單分子層之介面活性劑，並與高分子熔融混煉。

五、其他

有機/無機奈米混成材料，可同時具有有機材以及無機材的特點，其潛在廣泛應用領域正蓬勃發展中，包括在通訊【21】、光學材料【21】、電子元件【22】、生醫材料【23】等之應用，這是因為此材料兼具了有機與無機材料的優點，因此賦予新材料有著無可限量的應用空間。

第二章 理論及文獻回顧

2.1 聚亞醯胺合成理論

一般聚亞醯胺的合成大部分由兩階段反應而成(Two steps reaction)

【1】。說明如下：

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，此反應是將二胺溶解於非質子溶劑中(Aprotic solvent)，如 NMP、DMAc、DMF，再將二酸酐加入其中反應形成聚醯胺酸。

第二階段即是將聚醯胺酸經由熱亞醯胺化(Thermal imidization)或者經由化學亞醯胺(Chemical imidiazation)，脫水成為聚亞醯胺，如圖 2-1 所示其以 Kapton 為例。本研究將以熱亞胺醯化為主。

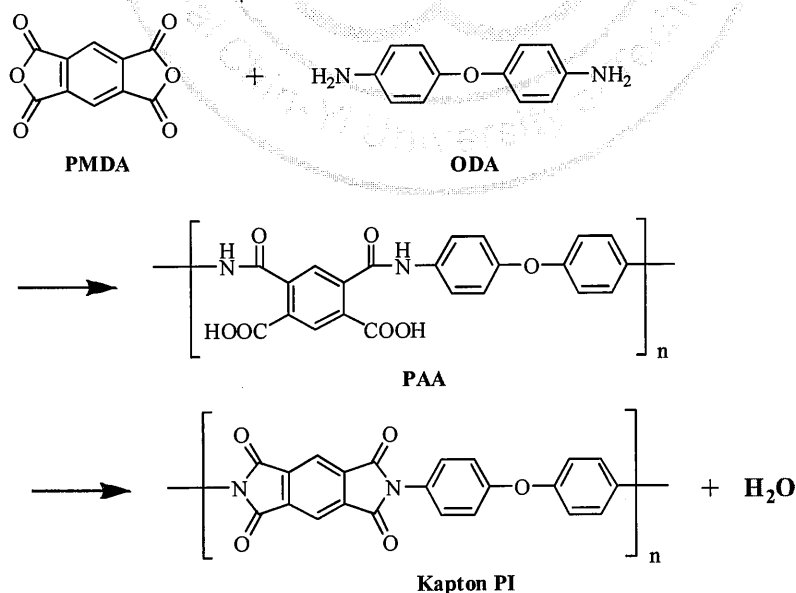


圖 2-1、聚亞醯胺反應流程圖

合成聚亞醯胺之過程中，控制二胺及二酸酐莫耳比例極其重要的，如果添加過量的二胺，尤其是高鹼性之二胺時，其胺基容易與聚醯胺酸之酸基產生鹽類，此鹽類的形成將會造成分子量無法成長，如圖 2-2 所示。如果二胺之鹼性不足將因其親核性過低而難以與二酸酐進行反應，最理想的 pKa 值在 4.5~6.0 之間【1-2】。

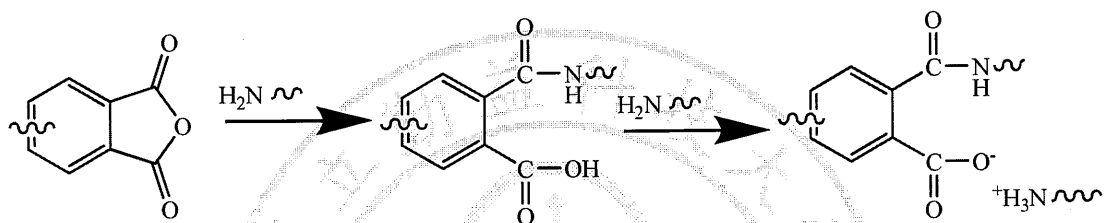


圖 2-2、二胺過量下，PAA 合成時產生之副反應

反之，若添加過量之二酸酐，則具有強脫水劑的二酸酐將使聚亞醯胺酸脫水亞醯胺化，而二酸酐本身則水解成為鄰二酸 (ortho-dicarboxylic acid)，則無法再參與聚合反應，而限制了聚醯胺酸之分子量。【1-2,24】，如圖 2-3 所示。

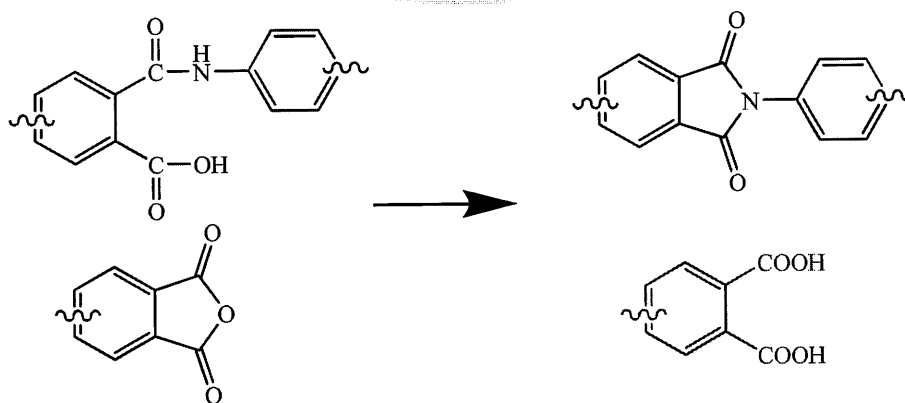
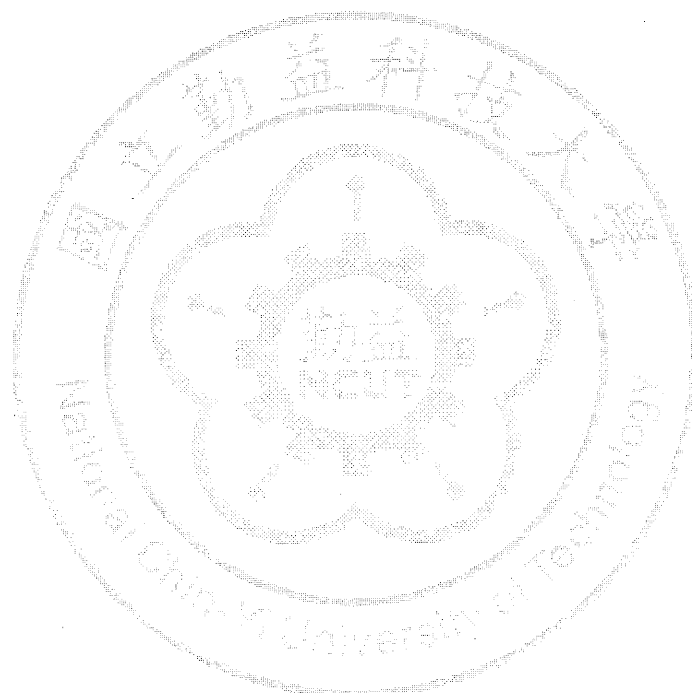


圖 2-3、二酸酐過量下，PAA 合成時產生之副反應

文獻研究指出當二酸酐/二胺之莫爾比為 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【25】。研究所使用之單體與溶劑也容易吸水，水會破壞聚合反應以及影響鏈長與聚合度，因此單體、溶劑的純化、除水及反應過程中的乾燥措施相當重要。



2.2 熱動態熱機械分析(DMA)

高分子材料通常在室溫時具較有彈性，高溫中變軟而較為黏性，此一現象總稱為黏彈性，一般高分子都具備有黏彈性。黏彈性物質受到外力(Stress)的拉伸或壓縮，物質會發生與施力方向相同(cos 方向)變化(Strain)，稱為彈性(Elastic)；若是與施力方向垂直(sin 方向)變化，則稱為黏性(Viscosity)。黏彈性質會隨時間、溫度、頻率、荷重的改變而發生變化【26】。

動態熱機械分析儀，如圖 2-4 所示：

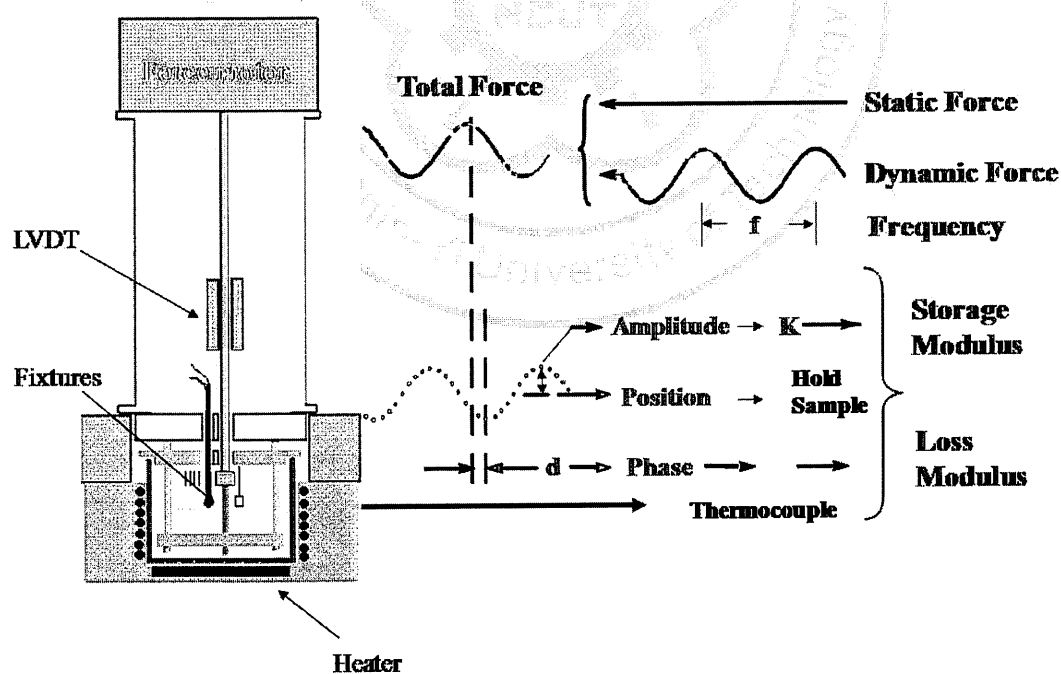


圖 2-4、熱動態機械分析儀結構示意圖

DMA 一般用在研究高分子材料的機械性質與高溫狀態的特性之變化，可檢測出高分子的儲存模數(Storage modulus; E')、損失模數(Loss modulus; E'') 及阻尼行為(Tan Delta; $\tan \delta$)，而 $\tan \delta$ 可以被定義為高分子內部之摩擦係數，表示為 $\tan \delta = E''/E'$ 。圖 2-5 為其說明圖，圖中顯示黑色泥球落在地面就停止不動，為完全黏性體，亦即 Loss modulus 值極大；而 Super ball 則是落到地面後反彈至原點，為一完全彈性體，可視為無 Loss，但可以發現網球落到地面後，反彈高度稱為儲存模數(Storage modulus)，而與原點落下高度差則為損失模數 (Loss modulus)。圖 2-5 為儲存模數與損失模數在升溫中的變化及玻璃轉移溫度的區域。

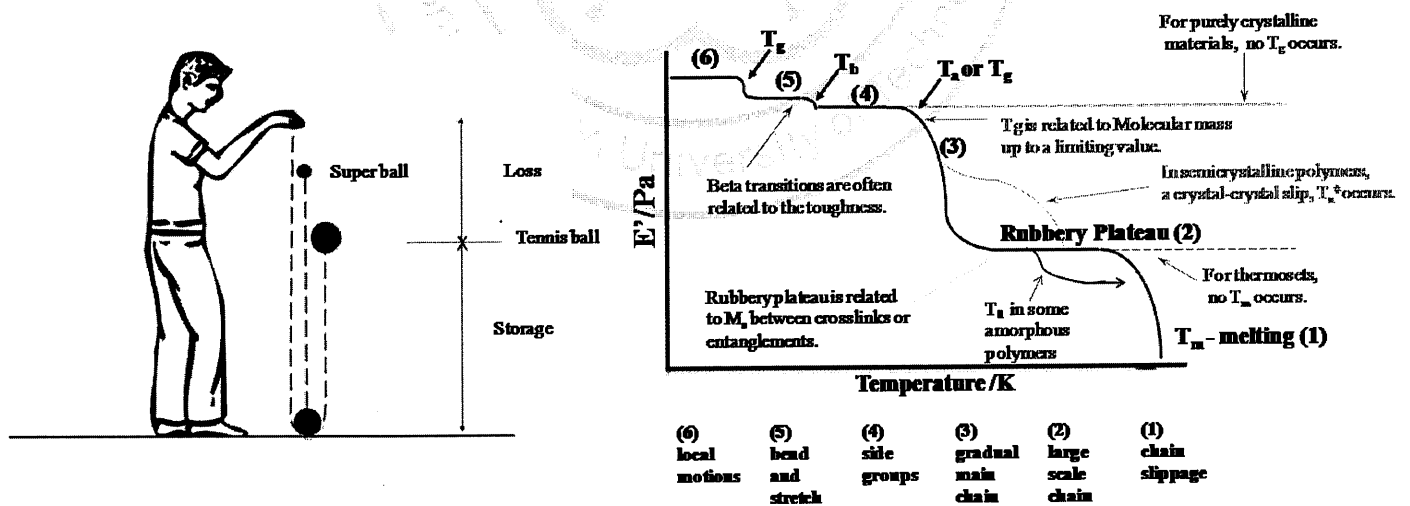


圖 2-5、儲存模數簡要說明圖

2.3 熱機械分析儀(TMA)

TMA 是在非振動之條件下測量樣品隨著溫度變化所產生形變之熱分析法。其從荷重產生處通過探針給予樣品壓力，一面經由加熱爐使樣品產生溫度變化。對應溫度變化，樣品的熱膨脹或軟化等的反應，使樣品產生變形之後，伴隨著變形產生的而探針的位置也有所變化，。依據荷重的加壓方式不同及探針形狀之不同，而有不同的模式；配合測量目的、樣品形狀而選擇適當測定模式是必須的。膨脹/收縮模式是指施予樣品一定的壓縮荷重，透過樣品之熱膨脹或 T_g 、軟化等的轉移產生的形變而進行測量的一種方式。試片在一定荷重之下，隨著溫度改變所產生尺寸之微量變化，由該改變量而進一步求出待測物之熱膨脹係數值(CTE)；在一般狀態下，TMA 可測得一般材料的線熱膨脹係數、熱硬化樹脂之玻璃轉移溫度、熱可塑性樹脂之軟化溫度，原理說明如圖 2-6。

一般材料受熱會膨脹，遇冷則會收縮，當兩種材料貼合時，遇熱會遇冷會產生變形量不匹配的狀況，而在材料內部產生內應力，嚴重時會有 cracking 或 delamination 產生；試片置入於加熱爐內，隨著爐內溫度的升高，促使試片尺寸膨脹變化，該膨脹量迫使頂桿 (Probe) 形

成軸向變化，連帶使得天秤失衡，在天秤上轉換器 (Transducer) 檢測下，得到膨脹變化量，即可獲致線性膨脹係數值；一般線性膨脹係數

值可由下式表示：

$$\Delta L = \alpha \times \Delta T \times L_0$$

ΔL ：長度變化量

L_0 ：試片原長

α ：線性膨脹係數

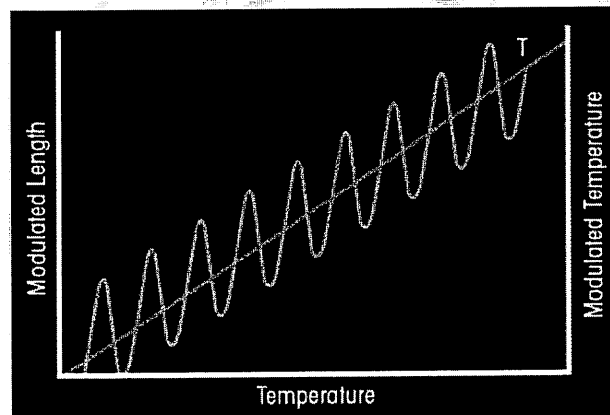
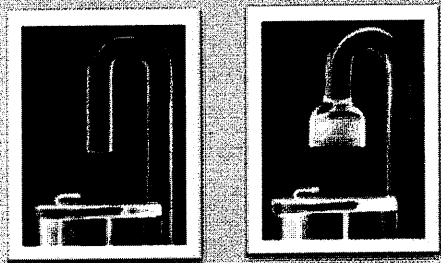
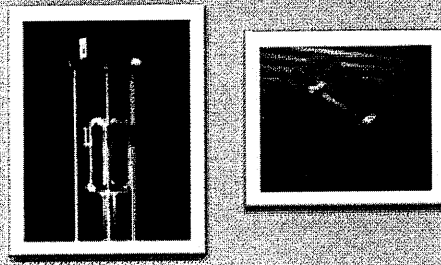



圖 2-6、CTE 測試原理

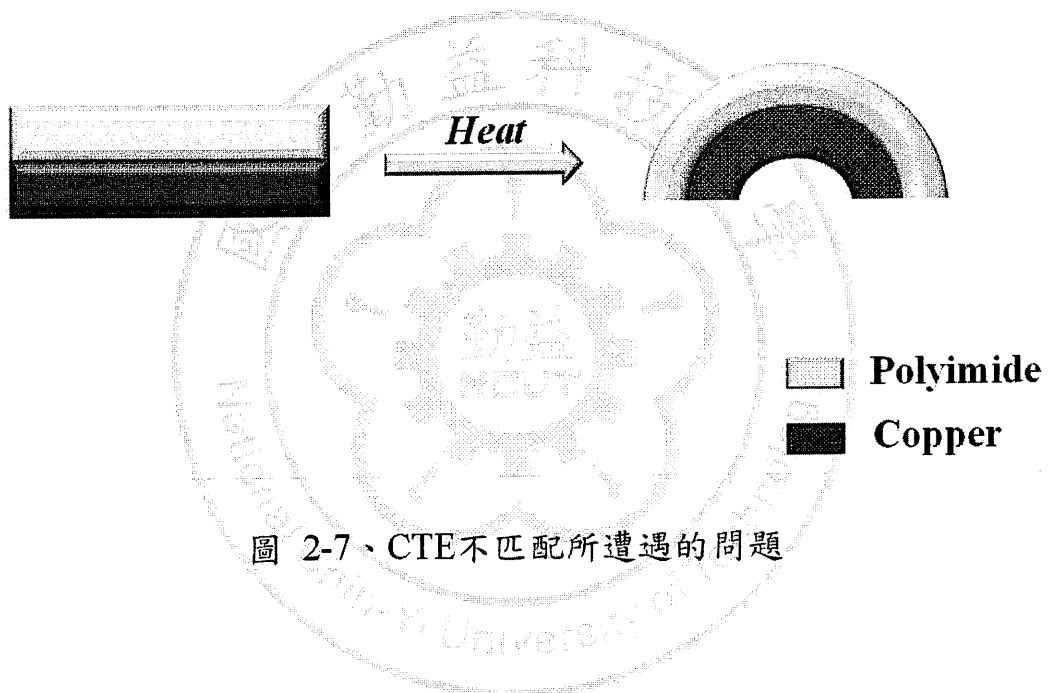
就所得之檢測圖型而言，縱軸為變型量，常以 m 為單位，橫軸則為溫度 (°C) 或時間 (sec)，整體試片量測範圍為平衡點位置上下 5 mm (±5 mm)，而探針的施力量則經線性馬達控制在 0-0.5N 的範圍內；所使用探針型態可依檢測樣品的種類不同而有所調整，如下表 2-1 所列：

表 2-1、不同形式的 TMA 探針種類

樣品種類	參數	探針種類
固態高分子 (Solid polymer)	Linear expansion coefficient Glass transition temperature Softening temperature Melting temperature Creep, compliance	
薄膜及纖維 (Film, Fiber)	Young's modulus Glass transition temperature Softening temperature Creep, cure Cross-link density Thin films, coating Hardness	
黏稠液體及膠體 (Viscous fluid, gels)	Viscosity Gelation Sol-gel transition Cure, elastic modulus	

不同型式的探針可用於不同檢驗需求，例如：用於薄膜的探針有平的和半球型兩種，分別可量測針入值和壓縮模數，楔型探針則則可用於固態結構撓曲變形模數，另外荷重設計為可隨時間變化模式則可作為動態機械分析儀（Dynamic mechanical analyzer；DMA）使用。

如圖 2-7。一般塑膠材料具有低價及高柔軟之特性，缺點是尺寸安定性不佳，所以本研究導入 silica-sol 進入聚亞醞胺薄膜，而期望產生低熱膨脹係數，卻擁有柔軟性之材料，所以藉由 CTE 的匹配達到高尺寸安定的特性，以降低材料之內應力。



2.4 熱重損失分析儀(TGA)

熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer ; TGA)是用於量測材料在特定溫度條件下的重量變化情形之儀器。其主要原理係將樣品置於一個程控式升溫、降溫或恆溫之加熱爐內，通入固定的環境氣體下(例如： N_2 或 O_2)，當溫度到達樣品中某一成分的蒸發溫度、裂解溫度、氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的變化，記錄樣品隨溫度或時間的重量的變化，即可判定材料的熱穩定性、裂解溫度、成分比例、水份含量、樣品純度、還原溫度及材料之抗氧化性等特性，裝置如圖 2-8 熱重損失分析儀結構示意圖：

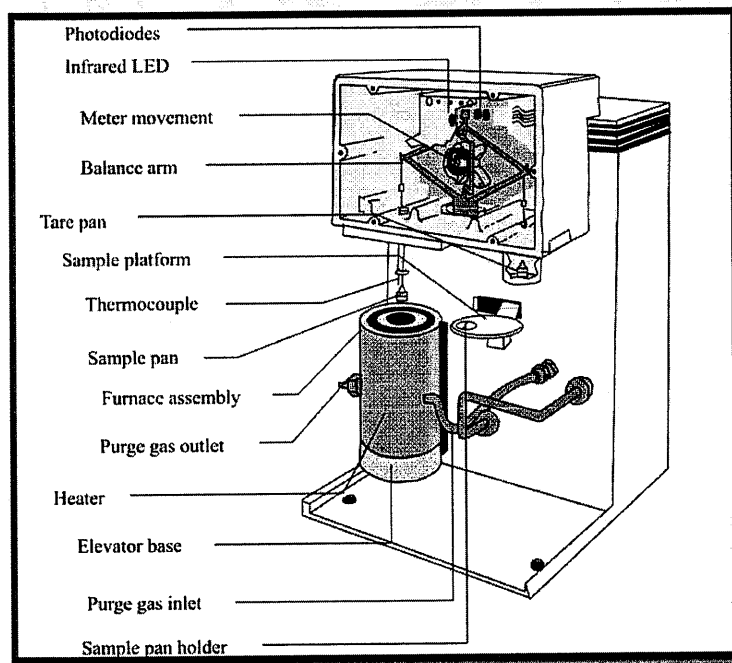


圖 2-8、熱重損失分析儀結構示意圖

2.5 介電常數(Dielectric Constant)

介電材料為電容器兩電極間之絕緣材料。介電材料因能彙集作用在導板間的力線(Field line)，故能儲存電能。為衡量各種介電材料對於建立電場的能力，乃定義介電常數或稱其電容率(Permittivity)，以符號 ϵ_r 表示之。介電常數與電容成正比。真空之介電常數 ϵ_r 為1，其他材料之介電常數乃是與 ϵ_0 之比值， ϵ 則稱之為絕對電容率(Absolute Permittivity)，可用 $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$ 來表示之， ϵ_0 為 permittivity of free space 其值為 8.85×10^{-12} F/m； ϵ_r 則稱之為相對電容率(Relative Permittivity)，其為 ϵ 和 ϵ_0 的比值故無單位，其值視不同材料而定。

高分子介電層主要是塗佈於基材表面，除其製程簡易外，高分子介電材料可以經由結構之設計，改變其化學官能基或材料之微結構而達到低漏電、低消散係數以及低介電常數之目的。一般而言，改變介電性質可以透過下列四種方式：

(1) 改變材料之極化【27】：

材料之極化行為可分為下列四種機制，如圖 2-9：

- A. 電子極化：電子受電場影響而產生位移。
- B. 離子極化：分子內部電荷不均而受電場影響產生離子化。

- C. 位向極化：分子之永久偶極矩受到外在電場影響所產生的極化效應，其可能跟殘存(吸收)之水分子或溶劑有關。
- D. 空間電荷極化：帶電粒子受電場影響，而在晶體中產生移動。

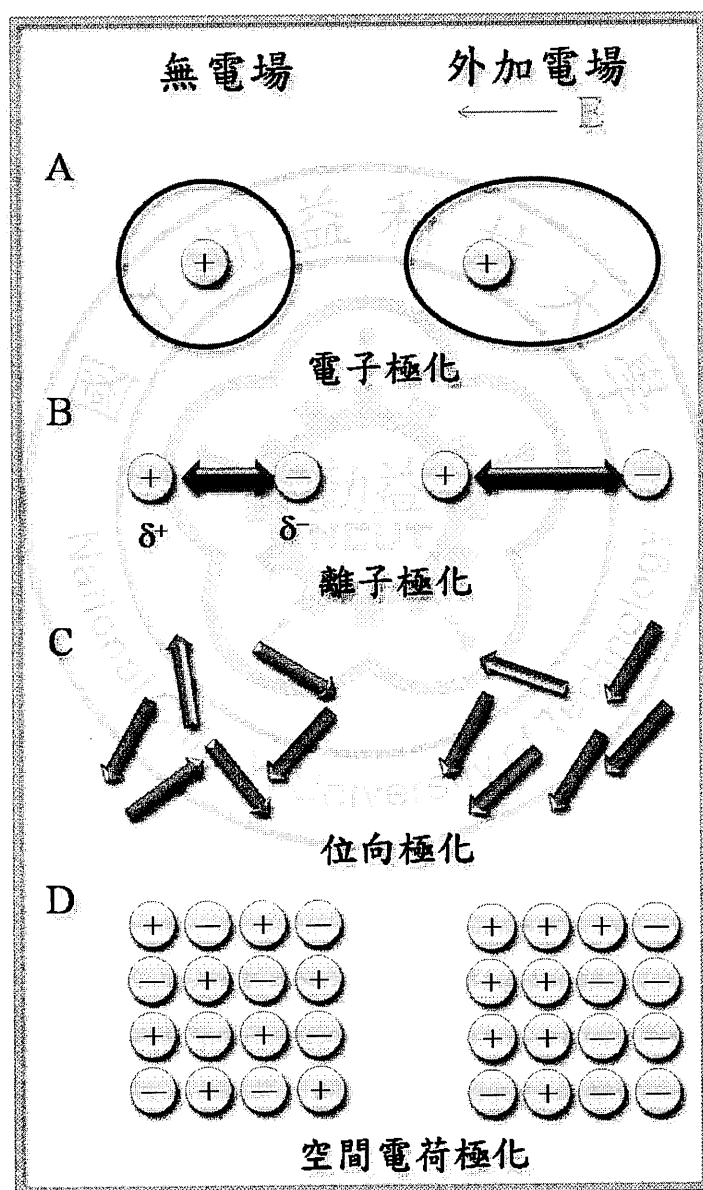


圖 2-9、極化效應機制

- (2) 改變分子結構【28】：當分子可極化官能基團數目減少時，可以減低介電常數之數值，除此之外，在聚合物側鏈導入立體障礙大之官能基團時，可造成材料之自由體積增加，以降低介電常數。
- (3) 改變材料之孔隙度【29】：由於空氣的介電常數接近於 1，所以導入大量空氣進入材料內部可以有效的減少介電常數。
- (4) 改變含氟量【1-2,28】：氟原子有最強的電負度，導入氟原子後可以有效的抑制電子不受外加電場的影響而產生極化作用。另外 CF_3 基團有很大的立體障礙，如此減低分子鏈的排列密度，進而增加自由體積。

2.6 文獻回顧

2.6.1 Polyimide/silica 混成薄膜

近年來有些研究者致力於 Polyimide/silica 材料的混成薄膜製備，其目標一致皆是期望能藉由無機材料的特質改善有機高分子材料的耐熱性及機械強度或降低其熱膨脹係數。Schmidt 等學者於 1984 年首例【30】利用 Sol-gel 方法結合高分子/金屬氧化物混成材料製備硬式高透明性隱形鏡片(Hard contact-lens)。硬式隱形鏡片需要具有高的機械韌性、透明度、氧氣滲透性、表面潤濕性及避免蛋白質黏附，故其在結構上設計含有 Dimethylsiloxane 及 hydroxy 基，以提升氧氣滲透率及濕潤性，使我們了解設計適當分子結構及官能基將可提供不同領域上所需要的性能。

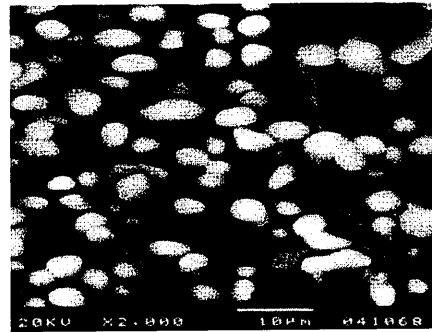
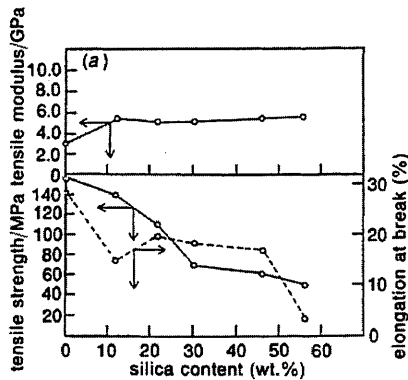
Wilkes 等學者【31】率先使高分子/金屬氧化物混成材料命名為『Ceramer』。而緊接著一系列高分子與矽氧烷類 (Tetra alkylsilane) 混成高分子/矽石之文獻研究一一出爐。

近年來 Polyimide/ silica 混成材料的研究相當熱門【32-47】，是將 silica 分散於聚亞醯胺之中，而提升聚亞醯胺之耐熱性及機械強度，文

獻中大部份係利 Sol-gel 法製備混成材料，並且利用共價鍵使之有較佳的分散性以保持薄膜透明性。

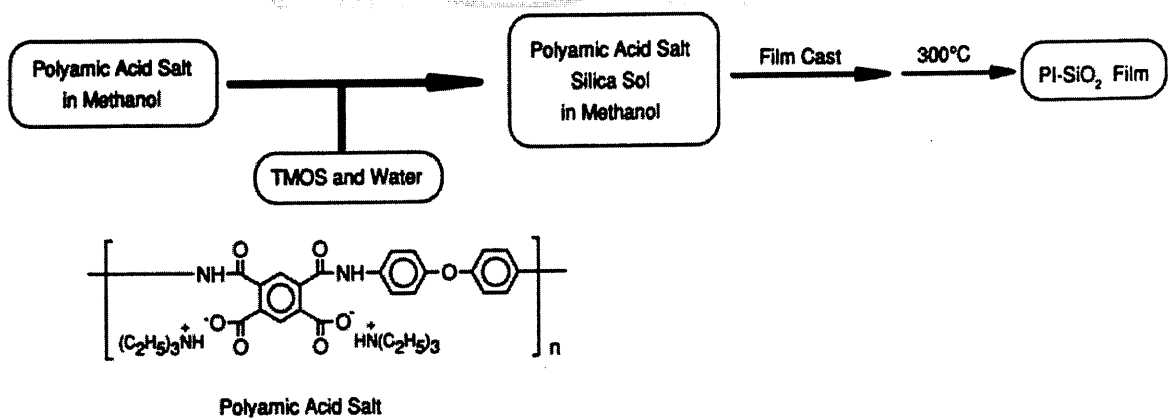
Spinu 等學者【32】於 1990 年首例研發使用 Sol-gel 法製程，利用前驅物(Precursors)在有機(Polyimide)/無機物(TMOS；tetramethoxy-silane)間產生化學鍵結，主要係聚亞醯胺寡聚合體含有 hexamethoxy group，經由 Sol-gel 法方式，於高溫及中等壓力下，經水解後與 TMS 產生共縮合(Co-condensed)反應。同時利用 ^{29}Si 固態核磁共振 ($^{29}\text{Si-NMR}$)研究在不同溫度下 TMOS 導入材料的轉化率及相關特性。

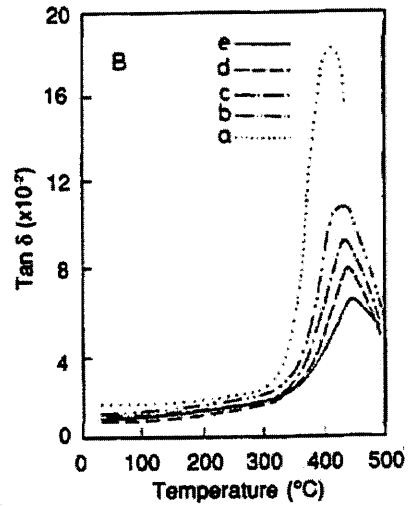
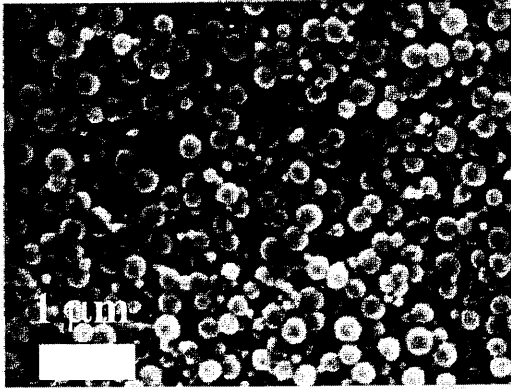
Morikawa 等學者【33-35】利用 Sol-gel 法方式製備 PMDA-ODA/silica 混成材料，於 1992 年首篇報導【34】TMOS 含量超過 70%。不過卻嚴重產生相分離，silica 分佈於 polyimide 中，其粒徑 $> 5 \mu\text{m}$ 。主要原因為，聚亞醯胺依其結構分為硬桿型鏈段 (Rigid chain segment)及軟桿型鏈段(Soft chain segment)兩種，而 PMDA-ODA 屬於前者的結構，故與無機 silica 產生較差的互溶性 (Miscibility)，因此造成較嚴重的相分離，添加 silica 雖可提升熱性質，然而機械性質卻減低了，因此材料結構設計的配合是相當重要的。



不同 silica 含量之機械性質以及 silica 含量為 70 wt.% 之 SEM 圖譜【34】

此方法後來由相同研究學者，做進一步改質【35】係合成多種在聚醯胺酸的主鏈上懸掛三級胺鹽，換言之就是導入 triethylamine 改質劑，做為二胺的單體，而進入聚亞醯胺中，並使用甲醇為溶劑，利用加熱至 300 °C 亞醯胺化。如此混成膜含有 50% 的 silica 時可獲得較小的粒徑(0.2-0.08 μm)，如此將可提高儲存模數使 T_g 上升，但此反應製程相當複雜。





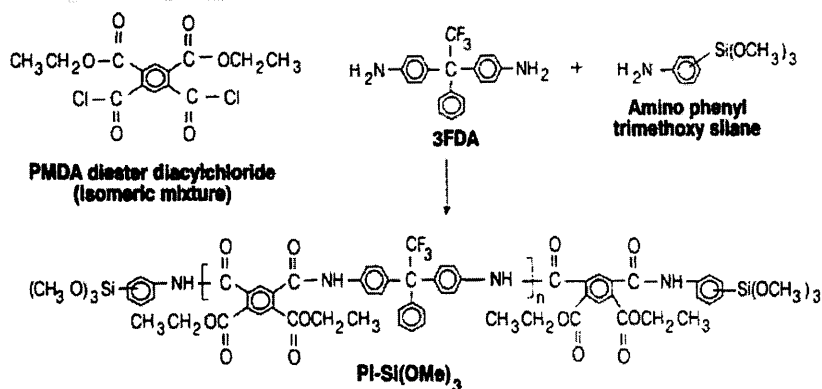
不同 silica 含量之 DMA 分析以及 silica 含量為 40 wt.% 之 SEM 圖譜【35】

以往各界學者研究的主題為 polyimide 與 silica 之間利用偶合試劑 APiTMOS 產生化學鍵結，將可提升機械性質並增加其相容性獲得具有高透明度的聚亞醯胺薄膜【36-39】。早期，Mascia 和 Kioul 等學者【40-41】使用 (γ -glycidyl propyl)-trimethoxysilane (GOTMS) 當偶合試劑，利用其成分組合之變化，使 TEOS 與聚亞醯胺酸因偶合試劑的加入產生較好的互溶性，並且形成 Interpenetrating (IPNS) 互穿網狀結構，獲得某範圍的微小分散粒子。另有一派學者 Liu 提出加入少量氧化物 Al_2O_3 【42】和 Qiu 等學者提出加入適量比例的 TiO_2 可使 SiO_2 形成較小的粒子分佈在聚亞醯胺中【43-44】提高透明度並且降低熱膨脹係數。

Wang 等學者【45-46】研究 polyimide/silica 組成其粒子形態、熱性質及機械性質。利用 p-aminophenyltrimethoxysilane 提供於 silica-like

間的鍵結試劑，它們發現少量的 p-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【47-48】亦利用 aminophenyltrimethoxysilane 單官能胺基當末端基，控制 polyimide 分子鏈長因有偶合試劑，所以可使 SiO₂ 達奈米級 (Nanocomposite) 的粒徑範圍，而此奈米級混成材料將可提升機械性質並降低聚亞醯胺薄膜之熱膨脹係數及保持透明度。由以上文獻得知，加入少量偶合試劑有助於 SiO₂ 分散於聚亞醯胺當中，提升機械性質、降低熱膨脹係數，但是光學透明性還是稍嫌不足。

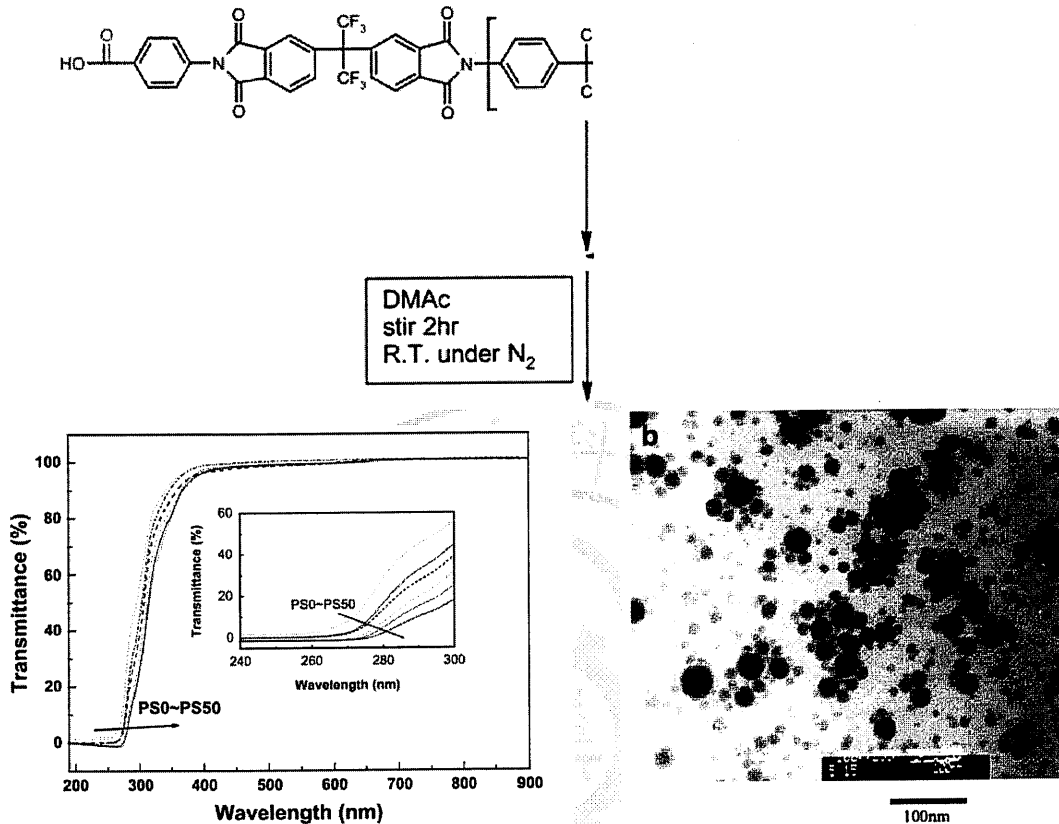


Theoretical (M_n) of precursor (g mol^{-1})	Tensile strength ^a (MPa)	Strain ^a (%)	Modulus ^a (MPa)
10000	110	8	2100
20000	103	14	1850

^a Crosshead speed: 5 mm min^{-1}

2010 年，Yu【49】等學者利用 4-aminobenzoic acid 當作高分子鏈之封端基，當 silica 加到 50 wt.% 時，仍然維持很好的穿透度，且有很

好的分散性，但是其製程繁瑣且成膜性不佳。



不同 silica 含量之 PI/silica 混成薄膜之 UV-vis 圖譜及含有 50wt.%silica 之混成薄膜之 TEM 圖【49】

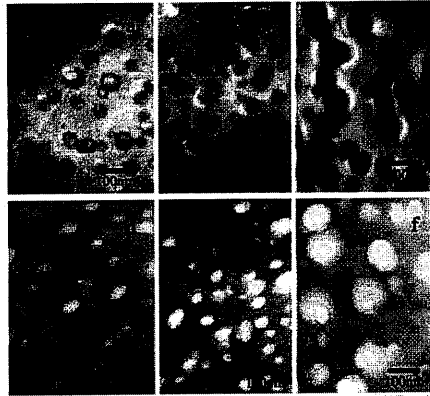
當 silica 含量高的時候，高分子鏈封端基含量會難以抉擇，封端基太多會導致主鏈太短，成膜性不佳，封端基太少時會使 silica 容易產生相分離，而減低機械性質以及光穿透度。

2.6.2 Porous polyimide films

(1) 以 sol-gel 法製備 porous polyimide films【50】

2006 年 Jiang 等作者使用 sol-gel 法製備出 PI/SiO₂ 的奈米複合

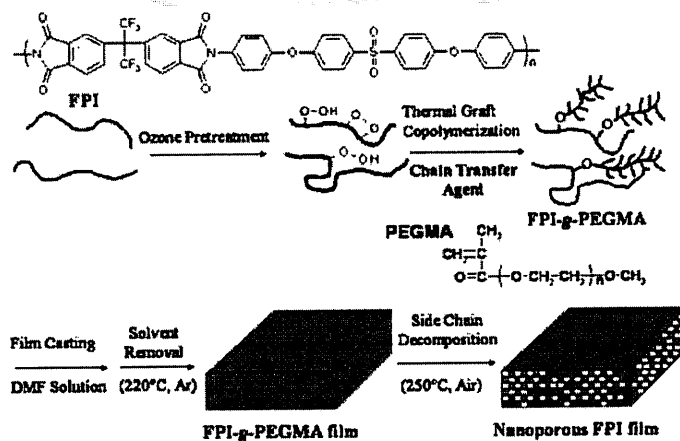
薄膜後，再使用 HF 去除 SiO₂，進而產生孔洞以製備出 porous polyimide 薄膜，由 TEM 顯示其孔徑大小分布介於 20-120nm。



(a, b, c) 為 PI/silica 混成薄膜，其 silica 含量分別為 5%、10%、20%(d, e, f) 為其相對應之 porous PI【50】

(2) 以嵌段共聚物(block copolymer)製備奈米多孔性材料

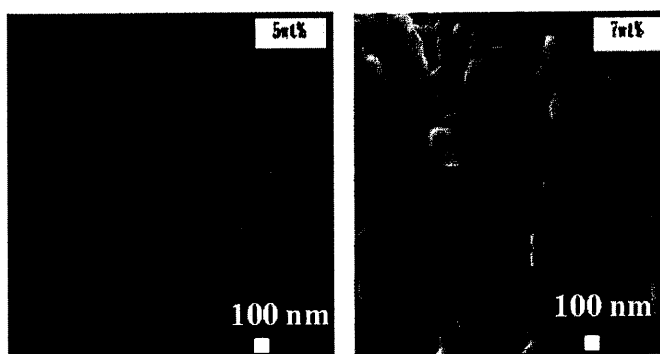
首先利用特殊合成方法將兩種高分子聚合為嵌段共聚物高分子，再用熱裂解溫度的差異使較不耐熱之材料裂解，而製備出多孔性材料，其製備流程圖如下【51】：



(3) 以混摻不同高分子之方式製備多孔性材料

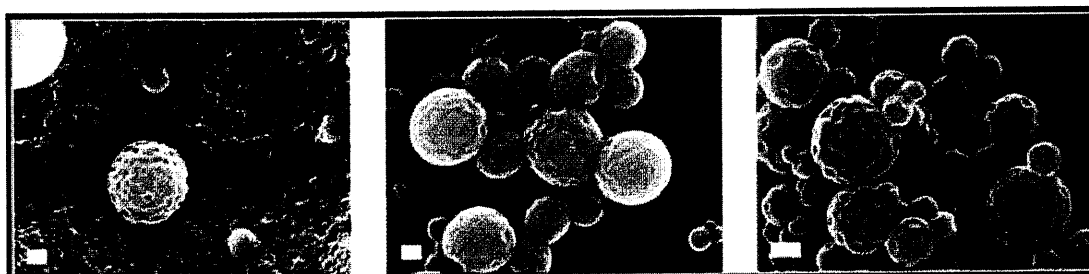
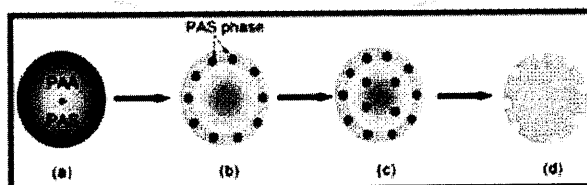
此製備方法是將兩種不同之高分子混摻，再利用熱裂解溫度之不同，將較不耐熱之高分子裂解，進而形成多孔性材料

【52】。Zhang 等人將 PEO 混入 polyimide 之中，再加熱使 PEO 分解，下圖為其 SEM 剖面圖。



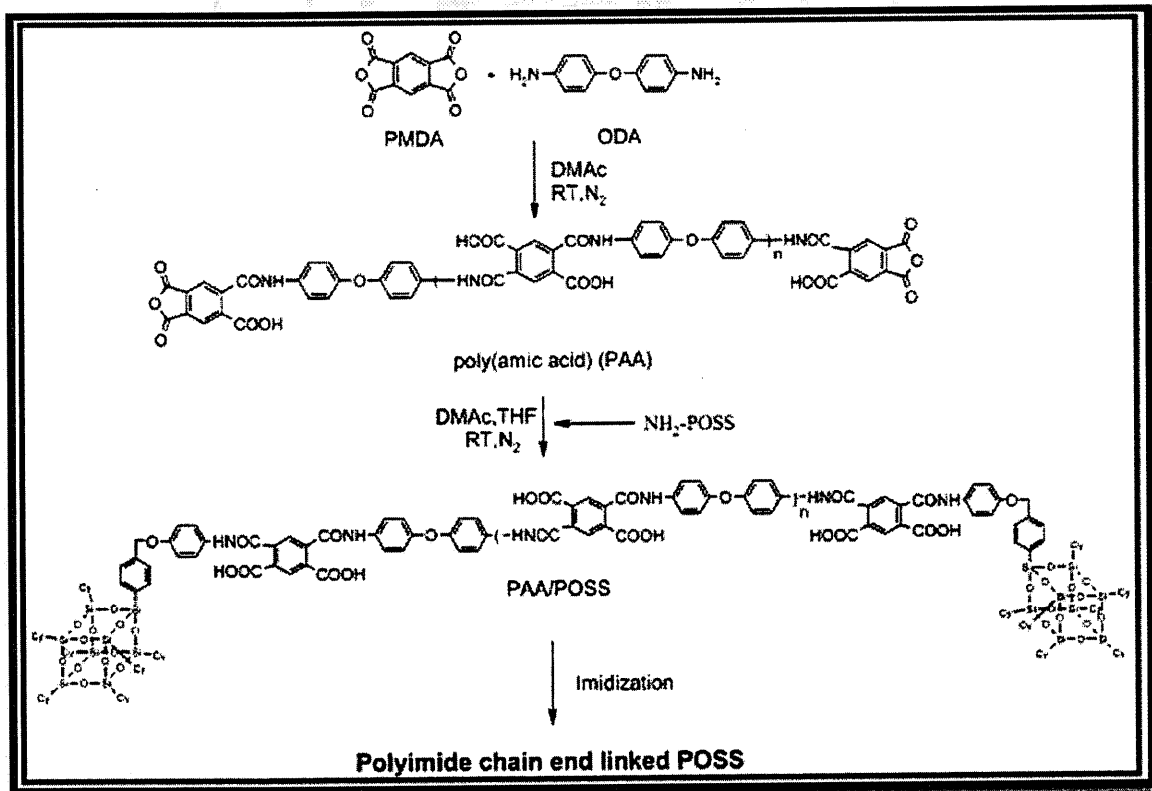
分別為導入 5% 以及 7% PEO 之 PI 薄膜之 SEM 圖【52】

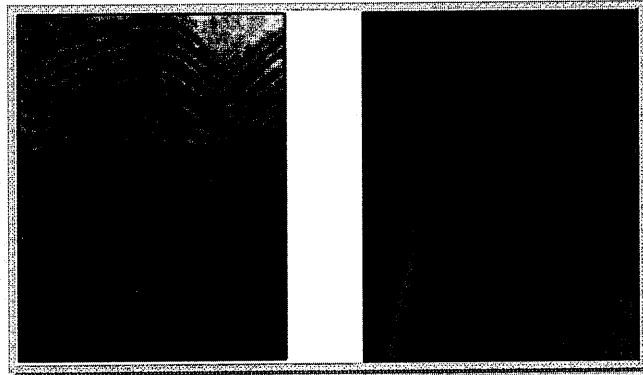
2007 年，Zhao 等人先將 PAA 和 PAS (polyacrylic acid) 溶於 NMP 中，再利用溶解度參數的差異，將 PAA 和 PAS 放入 cyclohexane 中使其析出，再加熱至 270°C 使 PAS 裂解【53】。



(4) 以 POSS 製備多孔性奈米複合材料

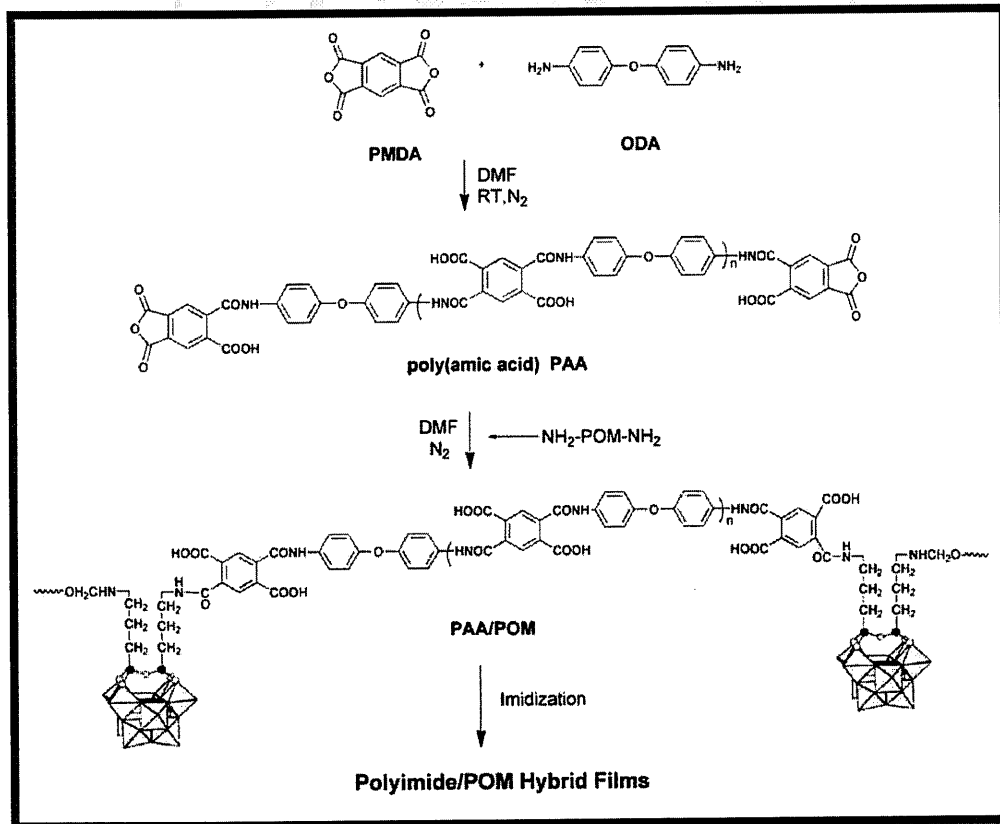
1993 年，POSS(Polyhedral oligomeric silsesquioxane)以不同的方式加入高分子基材中，大幅改變原有材料之性質，將 POSS 導入高分子來料中，可以改善其熱性質以及機械性質，也可以讓高分子材料達到特定功能，例如：催化材料、多孔性材料、發光材料、透氣薄膜等，其主要原因為 POSS 有高比表面積，也可以依需求改變 POSS 的官能基【54】。以下為 PI/POSS 奈米複合材料之合成示意圖及 TEM 剖面圖。





PI/POSS 混成薄膜之 TEM 圖：左圖為 out-plane 右圖為 in-plane

Chen 等人將有很大立體障礙之 POM 分子接於 PI 上，形成具有孔隙之聚亞醯胺。以下為 PI/POM 奈米複合材料之合成示意圖及 SEM 表面圖。



2.7 研究動機

由於電子書、軟性顯示器、軟性太陽能電池、軟性照明、透明軟性電子元件等方面的市場需求日漸增加。因此透明聚亞醯胺之研究也變得相當重要。然而現有的透明基板(PET、PES)，雖然透明但耐熱性差，但是現有耐熱性好的聚亞醯胺透明性不佳，故需製備出透明且耐熱性之聚亞醯胺。舉凡軟性電子基板、軟性太陽能電池、ITO 製程溫度為 200~300°C 遠超過 PET、PES 的工作範圍。面板廠在對位時，常因為層與層熱膨脹係數差異過大，導致破片與滑片現象，導致良率減低，會因為高溫產生尺寸變化，導致層與層之間材料翹曲，然而無機層材料與軟性塑膠基板材料兩者間的熱膨脹係數差異極大，將會大幅度的影響兩者之間的穩定性，導致塑膠基板本身的翹曲變形，因此需要製備較低的熱膨脹係數來增加與無機層材料之間的相容性，有鑑於此需製備出低熱膨脹係數的聚亞醯胺。以往導入無機材進入高分子薄膜往往可以明顯使其熱膨脹係數降低，但容易減少其穿透度故本研究重點放在維持透明及降低熱膨脹係數之研究。

第三章 實驗

3.1 儀器設備

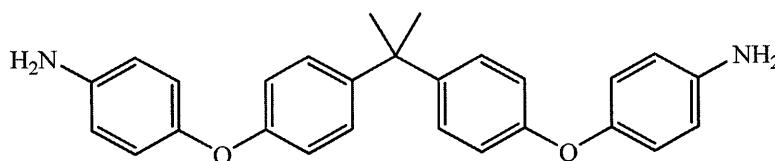
1. 合成裝置：機械攪拌器、三頸瓶。
2. 真空烘箱：可達250°C以上，TAICHY CO. LTD。
3. 程式控制高溫烘箱：DV605，可達450°C，Channel公司。
4. 塗膜厚度控制刮刀：膜厚間距150~650 μm ，資商公司代理。
5. 薄膜厚度量測器：精密度1 μm 。
6. 真空防潮乾燥器 (Desiccator)。
7. 動態機械分析儀 (DMA)：Thermal Analyzer DMA-2980。
8. 傅式轉換紅外線光譜分析儀 (FTIR)：Nicolet 460。
9. 熱重損失分析儀 (TGA)：TGA-Q500。
10. 熱機械分析儀 (TMA)：TMA-2940。
11. 穿透式電子顯微鏡 (TEM)：JEOL-2000FX。
12. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)：JEOL JSM-7401F)。
13. 介電特性量測儀：Aglient 4249A。
14. 紫外光-可見光光譜儀：Shimadzu-UV1800。

15. X光繞射光譜儀(XRD)：Shimadzu XRD-6000。
16. 傅利葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)：Nicolet 380。
17. 螢光分光光譜儀(PL)：Shimadze RF-5301。

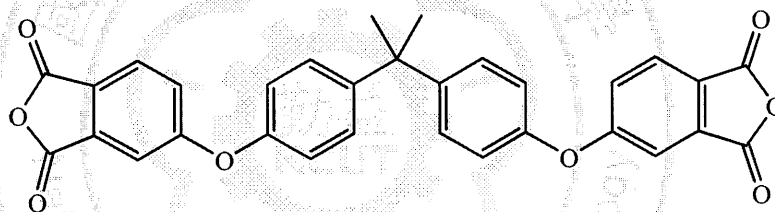


3.2 藥品及材料

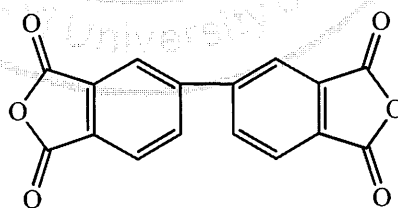
1. 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane(BAPP)(98%,TCI)



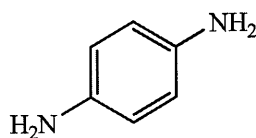
2. 4,4-(4,4-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride) (IDPA) (97%, Aldrich)



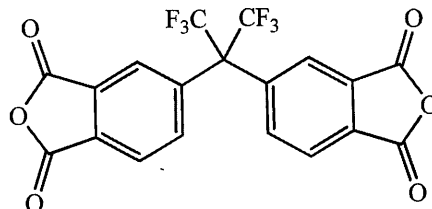
3. 4,4-Biphthalicanhydride (BPDA) (98%, Taimide Technology)



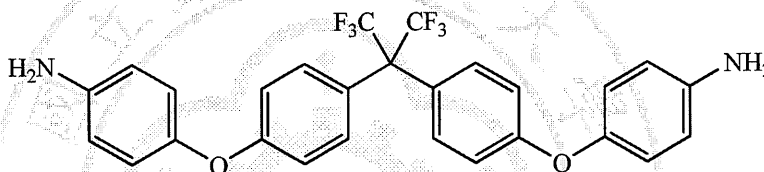
4. *p*-phenylene diamine (PPD) (98%, Taimide Technology)



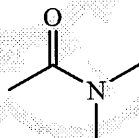
5. 4,4-(hexafluoroisopropylidene)- diphthalic anhydride (6FDA)
(97%, Aldrich)



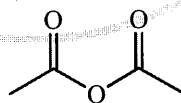
6. 2,2-Bis [4-(4-aminophenoxy phenyl)] hexafluoropropane
(HFBAPP) (97%, Aldrich)



7. Dimethylacetamide (99.5%, Tedia)



8. Acetic anhydride (99.8%, Tedia)



9. Silica-sol (DMAC-ST, Nissan Chemical, 20nm)

10. 高純度氮氣

11. 4 Å 分子篩

12. 玻璃片

13. 去離子水

3.3 合成步驟

3.3.1：軟結構單體IDPA-BAPP 之polyimide/silica-sol混成薄膜

室溫下將裝有攪拌棒之100 ml 三頸瓶固定於攪拌機上，通入高純度之氮氣，維持瓶子內的乾燥以避免水氣造成副反應，首先將已計量好的silica-sol放入三頸瓶中，再加入二胺單體，溶解後等待六小時再加入二胺單體莫耳數之二分之一的二酸酐，均勻攪拌並且等待十二小時後再把剩下的二酸酐補齊。待完全溶解後繼續攪拌反應12小時，即可得到PAA/silica-sol之混合溶液，其合成示意圖如圖3-1。反應過程中，必須觀察溶液是否澄清，如不透明則代表有相分離產生。而二胺單體及二酸酐單體每次加料後需回秤且需力求其莫耳數是否相等，並且控制其高分子含量為15wt.%，根據其不同silica-sol含量，其成分組成及代號如表3-1所示。

表 3-1、pure PI 與PI/silica-sol其成分組成及代號

	BAPP (g)	IDPA (g)	DMAc (g)	Silica-sol (g)
ID-BA	1.9842	2.5158	25.5	0.00
ID-BA-10	1.9842	2.5158	23.0	2.50
ID-BA-20	1.9842	2.5158	19.87	5.63
ID-BA-30	1.9842	2.5158	15.86	9.64
ID-BA-40	1.9842	2.5158	10.50	15.00
ID-BA-50	1.9842	2.5158	3.00	22.50

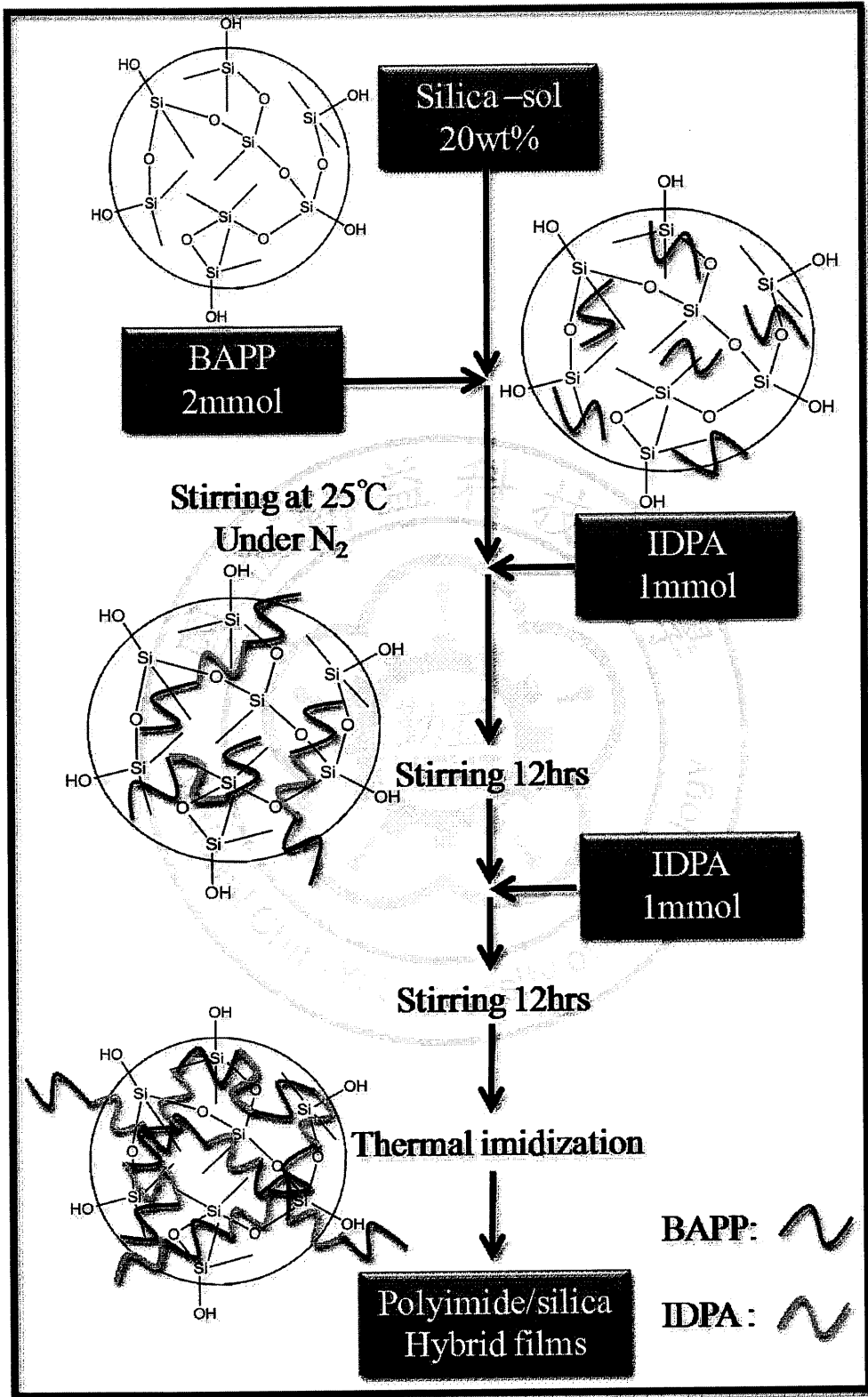


圖 3-1、polyimide/silica-sol 混成薄膜合成示意圖

3.3.2： 剛硬結構單體BPDA-PPD之polyimide/silica-sol混成薄膜

本部份探討較剛硬單體對polyimide/silica-sol混成薄膜之影響。首先將三頸瓶固定於攪拌器上，再將已計量好的silica-sol放入三頸瓶中，再加入二胺單體，溶解後等待六小時再加入二胺單體莫耳數之二分之一的二酸酐，均勻攪拌並且等待十二小時後再把剩下的二酸酐加入之。待完全溶解後繼續攪拌反應12小時，即可得到PAA/silica-sol之混合溶液，其合成示意圖如圖3-1。反應過程中，必須觀察容易是否澄清，如不透明則代表有相分離產生。而二胺單體及二酸酐單體每次加料後需回秤且需力求其莫耳數是否相等，並且控制其高分子含量為14wt.%，根據其不同silica-sol含量，其成分組成及代號如表3-2所示。

表 3-2、rigid PI 與PI/silica-sol其成分組成及代號

	PPD (g)	BPDA (g)	DMAc (g)	Silica-sol (g)
BP-PD	1.1288	3.0712	25.8	0.00
BP-PD-20	1.1288	3.0712	20.6	5.25
BP-PD-30	1.1288	3.0712	16.8	9.00

3.3.3：多孔性聚亞醯胺混成薄膜之製備與性質探討

本部分將利用第一部份之合成方法所合成出具高均勻性之 polyimide/silica-sol 混成薄膜，再將其置入 3% 之 HF 水溶液中 24 小時後取出烘乾。其示意圖如圖 3-2，成分組成及代號如表 3-3 所示。而 HF 水溶液之配製方法為：先取 360 ml 的去離子水倒入 Teflon 燒杯，再用塑膠吸量管吸取 20 ml 之 50 wt.% 之 HF 溶液後再攪拌均勻。

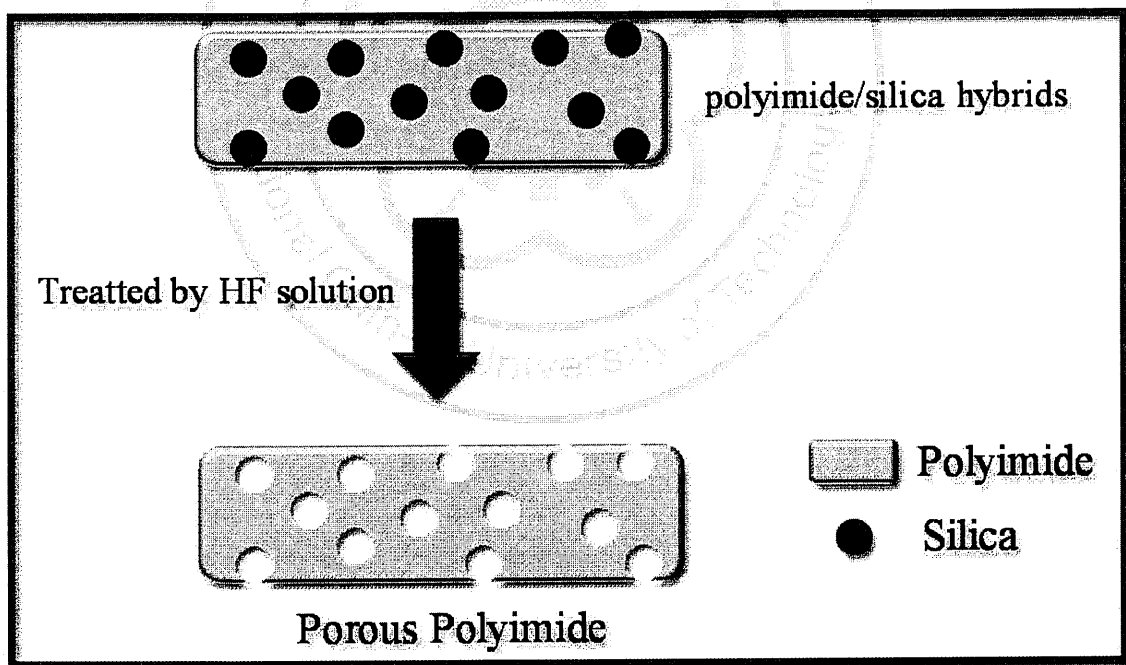


圖 3-2、Porous polyimide 薄膜製備示意圖

表 3-3、porous polyimide 其成分組成及代號

	dianhydride	diamine	原 silica sol (wt. %)
ID-BA-10-F	IDPA	BAPP	10
ID-BA-20-F	IDPA	BAPP	20
ID-BA-30-F	IDPA	BAPP	30
ID-BA-40-F	IDPA	BAPP	40
ID-BA-50-F	IDPA	BAPP	50
BP-PD-20-F	BPDA	PPD	20
BP-PD-30-F	BPDA	PPD	30
6F-HF-40-F	6FDA	HFBAPP	40



3.4 聚亞醯胺混成薄膜之製備

將玻璃片置於平坦的自動塗佈平台上，以 $250\ \mu\text{m}$ 間隙的doctor blade置於玻璃片上將PAA solution倒入刮刀凹槽內，倒入時應避免氣泡產生，導致膜面不良情形，隨後立即開啟自動塗佈機，以 $70\ \text{rpm}/\text{min}$ 的轉速推動，刮成平坦均勻的薄膜，置入高溫熱風循環程控烘箱中，預先將烘箱升溫至 80°C ，在此溫度下將薄膜置入，接著升溫至 170°C ($90\ \text{min}$)、 170°C 恆溫 ($60\ \text{min}$)、升溫至 300°C ($90\ \text{min}$)、 300°C 恆溫($60\ \text{min}$)最後等待其自動冷卻降回室溫(R.T.)。

採用多段溫控之目的分別為： 170°C 是為去除溶劑，並以90分鐘升溫至 300°C ，避免加熱過快溶劑過速蒸發而形成孔洞，以減少表面孔洞形成， 300°C 為熱亞醯胺化縮合反應溫度，盡量使薄膜亞醯胺化完全，程控升溫條件示意如下圖3-4所示。

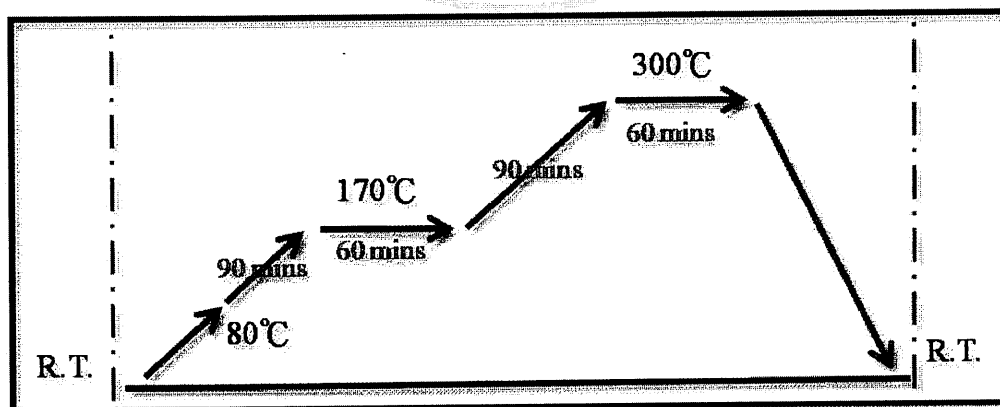


圖 3-4、聚亞醯胺混成薄膜固化條件

所製備之聚亞醯胺混成薄膜其膜厚範圍約25-30 μm ，提供做熱分析、熱動態機械分析、透光度之量測、介電性質、...等性質分析。



3.5 儀器分析

3.5.1 熱裂解溫度分析(TGA-Q500)

將所製備好之薄膜裁剪成碎片，先以酒精沖洗表面，接著以蒸餾水沖洗表面，最後將裁剪好的薄膜置入110°C的循環烘箱中，烘烤24 hr以上，去除水分及溶劑，稱取重量約為8-10 mg，將其置入白金盤內，置入前先將白金盤以酒精燈烘烤至通紅，再將白金盤置於TA Instruments TGA-Q500的白金自動送樣平台上，通入氣體將溫度先升至100°C恆溫5 min，再以20 °C/min的升溫速率升溫至800°C，進行混成薄膜5%的熱裂解溫度(Td)測量分析。

3.5.2 熱膨脹係數分析(TMA-Q400)

將製備好之薄膜，先以酒精清洗後，再以蒸餾水清洗，清洗完畢則置入熱風循環烘箱中以110°C烘烤24 hr，確認水分已去除，並將樣品裁切成：長×寬= 40 mm × 0.45 mm的樣品大小，放入夾具中，鎖上螺絲並確認表面平坦無張力影響，利用TA Instruments TMA-Q400量測混成薄膜的熱膨脹係數，先恆溫在30°C (5min)，再以10°C/min的升溫速率升溫至400°C，接著使用TA Universal Analysis軟體分析所測得結果。

3.5.3 熱動態機械分析(DMA-2980)

首先將待測混成薄膜樣品裁成：長×寬 = 50 mm x 5 mm大小之試片，使用DMA進行熱動態機械測量，測試頻率為1 Hz、Preload force = 0.5N、Amplitude = 25 μ m、Force track = 200 %及升溫速率為3°C/min，升溫條件如下：

1. Equilibrate 60°C
2. Isothermal 3 min
3. Ramp 3°C/min to 400°C

即可測得薄膜的儲存模數，而Tg值以Tan δ 波峰位置的最大值之對應溫度定義之；所有薄膜檢測範圍皆為60~400°C。

3.5.4 介電量測(Agilent 4294A)

所測定之薄膜必須於測量前先以蒸餾水沖洗表面確認無汙染，後置於真空烘箱中以130°C之烘箱除水24 hr，以降低水分對實驗數據的影響。為了減少誤差，薄膜的厚度量測，採用電子式膜厚儀測定薄膜厚度，以20 points平均作為膜厚標準，再代入公式計算，調整測試頻率為1 MHz以觀察電氣性質。將薄膜裁切成2 cm x 2 cm 之大小試片，以直徑1 cm之圓形鍍罩將薄膜夾住，以真空蒸鍍機在薄膜上下二面各鍍上厚約1 μ m之金箔，鍍金後之試片以Agilent 4294A在頻率1 MHz下量測

電容值。代入下列公式計算，便可得介電常數：

$$D_k = C \times d / A \times \epsilon_0$$

D_k ：介電常數

C ：量測電容值

d ：膜之厚度

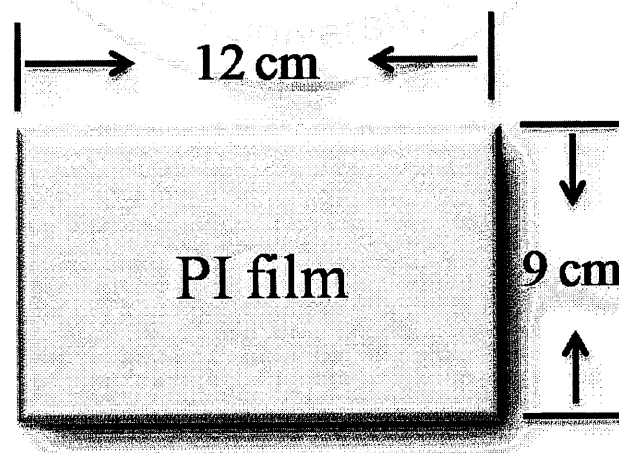
A ：量測面積

ϵ_0 ：真空常數(8.85×10^{-14} F/cm)

3.5.5 剝離強度分析(Peel strength)

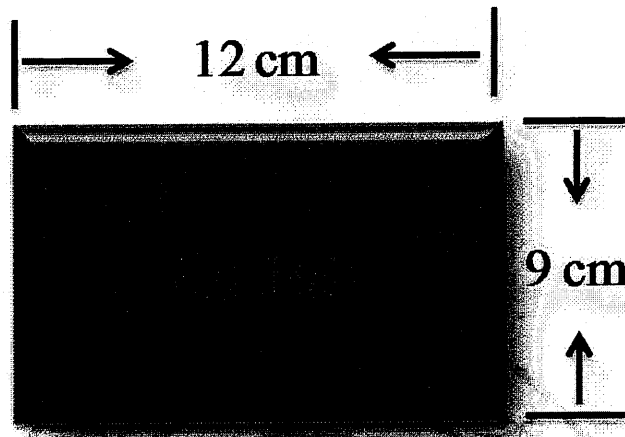
測試樣品製備方式如下所示：

- (1) 聚亞醯胺薄膜製備：裁切樣品大小為9 cm × 2 cm，測試介面以成膜時的接觸空氣面為接著面。

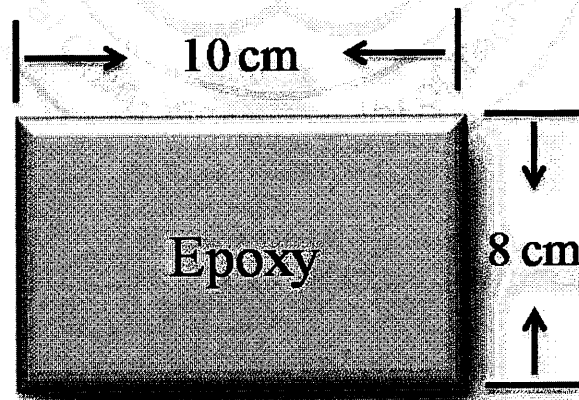


- (2) 銅箔樣品製備：裁切約為1盎司(oz)的銅箔，裁切面積

同為9 cm × 12 cm，裁切時注意銅箔表面，使用面為經過表面處理之處理面，並且保持乾淨，樣品大小如下所示：



(3) 膠片製備：取Epoxy系乾膜膠片，樣品大小為8 cm × 10 cm，裁切時保持膜面清潔且避免污染，樣品大小與面積如下圖所示：



(4) 假性貼合：接著以護貝機進行假性貼合，假性貼合操作條件如下：

1. 溫度100°C
2. 速度4 rpm/min

在經由假性貼合後，可使銅箔與膠片及聚亞醯胺間成為假性黏著狀態。

(5) 壓合：將假性貼合後樣品進行壓合，壓合時以離型膜做為分離用，以Silicon rubber為均壓作用及緩衝墊效果，再以拋光鋼板做為均熱作用，上、下各三層，壓合條件如下：

1. 排氣：190°C，壓合10 sec
2. 壓合：190°C，壓合120 sec

(6) 熟化處理：完成壓合後，將製備樣品，進行熟化處理，以高溫熱風循環烘箱處理，處理前先以去離子水清潔表面，放置於玻璃板上，操作條件如下：

1. Ramp 3 °C/min to 160°C.
2. Isothermal 160°C for 60 min

(7) 剝離強度測試方法：將準備好樣品混成薄膜與銅箔間，進行剝離強度測試試驗，試驗時使用90°剝離試驗機(Model HT-8116 Hung TA)。測試速率條件以50.8 cm/min的速率進行90°剝離強度試驗，每件樣品至少取5個試片進行測試，測試裝置如圖3-5所示：

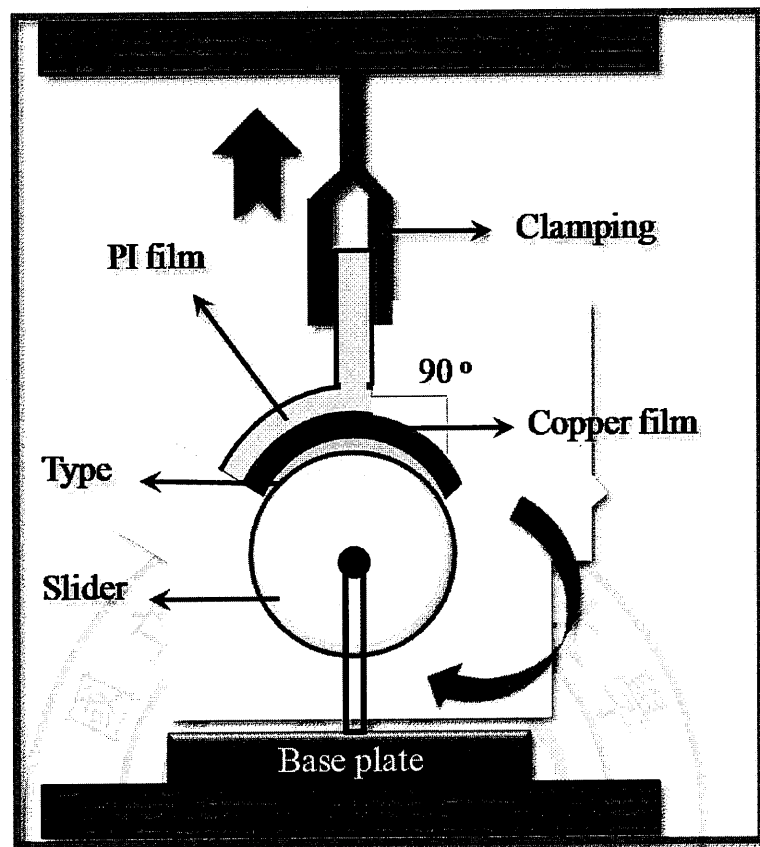


圖 3-5、剝離強度試驗示意圖

3.5.6 場發射穿透式電子顯微鏡(JEOL-2000FX)：

將樣品經由環氧樹脂包埋之後，使用超薄切片機切成奈米級薄片撈至銅網上，在進行烘烤去除水氣，以降低水氣對實驗數據之影響。

操作條件：加速電壓：200KV，觀察於穿透試片上電子所成影像，且取適當影像調整焦距後，即可攝影其影像。主要觀察 silica-sol 在 PI 薄膜中之分散性。

3.5.7 場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7401F)

將樣品經由液態氮浸泡之後，使用兩隻夾子把樣品薄膜折斷，使其折斷截面平整，把待測樣品黏貼在導電碳膠上，接著進行鍍金後即可量測。利用電子束掃描方向與角度不同，觀察樣品截面三度空間的微細結構。主要觀察二氧化矽在聚亞醯胺薄膜截面上之分散性。

3.5.8 螢光分光光譜儀 (PL, Shimadze RF-5301)

將薄膜固定於反射式之夾具，置於儀器內，以search λ 功能來檢測樣品之激發及放射波長；再以366 nm之固定激發波長激發樣品獲得範圍350-700 nm之螢光放射光譜圖。

3.5.9 紫外光/可見光光譜儀 (UV-vis, Shimadze UV-1800)

本研究因所製備出之樣品皆為薄膜型態，故不採用石英槽而改用薄膜夾具，將薄膜固定於薄膜夾具上，並以200-800nm波長之光源檢測其穿透與吸收光譜，其光源為氬燈與鎢絲燈。

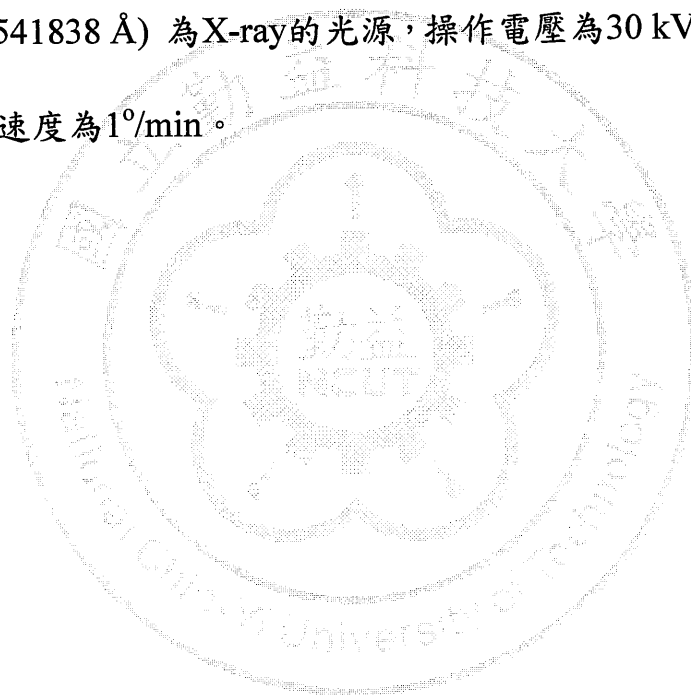
3.5.10 傅利葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR, Nicolet 380)

將待測試片置於傅式紅外線光譜儀之內，於室溫下量測其吸收度

並記錄之，偵測範圍為 4000cm^{-1} - 600cm^{-1} ，藉此分析合成出的材料的結構並且判斷其官能基。

3.5.11 X 光繞射光譜儀 (Shimadzu XRD-6000)

在本實驗中之PI/silica-sol混成薄膜的結晶利用XRD來觀察，以CuK α 靶(λ :1.541838 Å) 為X-ray的光源，操作電壓為30 kV，操作電流為20Ma，掃描速度為1°/min。



第四章 結果與討論

4.1 軟結構單體 IDPA-BAPP 之 polyimide/silica-sol 混成薄膜膜

在材料的分析與鑑定上，紅外線吸收光譜分析扮演著非常重要的角色，它可以針對某一樣品做半定量與定性分析，其中最常用的區域為中段紅外線光譜，範圍由 $4000-700\text{ cm}^{-1}$ 。

本研究系利用熱亞醯胺化後的pure PI與ID-BA系列混成薄膜，針對是否已完全亞醯胺化(Imidization)成為聚亞醯胺，使用 FT-IR進行概要的分析與說明。說明聚亞醯胺常見的有以下幾個典型的特徵吸收峰如表 4-1【1】：

表 4-1、聚亞醯胺特性官能基與吸收位置

Function	Item	Absorption band (cm ⁻¹)	Intensity	Origin
Aromatic imides		1780	S	C = O asym. stretch
		1720	VS	C = O sym. stretch
		1340	S	C - N stretch
		725	M	C = O bending
Amic acids		2900 - 3200	M	COOH and NH ₂
		1710	S	C = O(COOH)
		1660 amide I	S	C = O(CONH)
		1550 amide II	M	C - NH

在傅立葉紅外線光譜可用於官能基鑑定與分析，圖4-1(a)中可以發現四個polyimide的特徵吸收峰： 1780 cm^{-1} (C=O asymmetric stretch)、 1380 cm^{-1} (C-N stretch)、 1720 cm^{-1} (C=O symmetric stretch)和 725 cm^{-1} (C=O bending)，由此可知polyimide已經成功的被合成出來了。

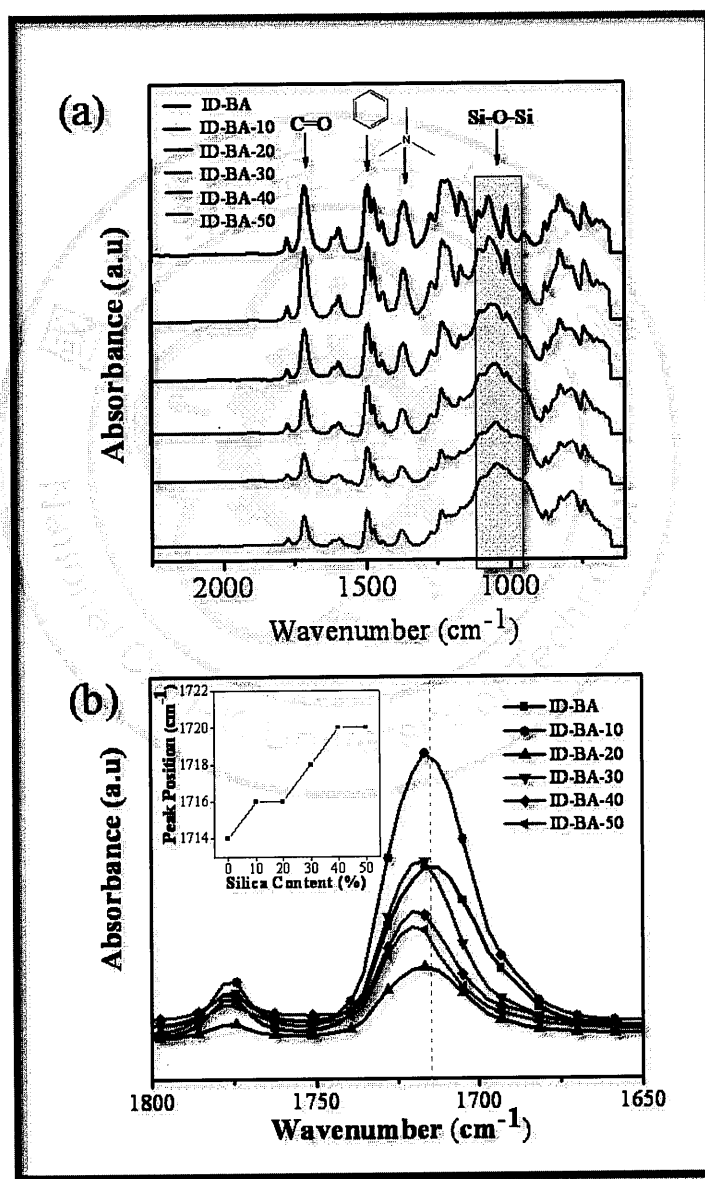


圖 4-1、pure PI與ID-BA系列FTIR光譜圖

Silica的特徵吸收峰則位於 805 cm^{-1} (Si-O-Si symmetric stretch)、 960 cm^{-1} (Si-OH stretch)和 $1060\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si asymmetric stretch)，而且這些silica的特徵吸收峰也可以在polyimide/silica-sol混成薄膜內被觀察到，而且Si-OH和Si-O-S的波峰有隨silica-sol含量增加而有相對提升的趨勢。如圖4-1(b)所示，C=O吸收峰的位置有隨silica-sol含量不同而有所改變，ID-BA的C=O吸收位置為 1714 cm^{-1} ，而在ID-BA-50的時候則為 1720 cm^{-1} ，在4-1(b)的插入圖可以看出不同silica-sol含量C=O吸收位置則不同，C=O的波數有隨silica-sol含量增加而增加的趨勢。這種現象是因為Si-OH和imide ring的C=O有hydrogen bonding所致【55】。先前研究表示，hydrogen bonding可以讓silica-sol在polyimide之中分散的更好【56】。

本研究採用接觸角計觀察ID-BA系列之親疏水性，其結果如表4-2所示，ID-BA的接觸角為 77° 、而ID-BA-30則是 98° ，再ID-BA-50的時候卻又降到 42° 。隨著silica-sol的含量增加，薄膜先變的疏水，當silica-sol的含量更高時卻反而變的親水。一般來說，隨著silica-sol加入PI中，會使薄膜變的較疏水【57-58】，但本研究發現ID-BA-50相當親水，可能是Si-OH的含量極高，由FTIR也可觀察出在ID-BA-50擁有較多的Si-OH。

表 4-2、ID-BA系列混成薄膜性質分析

Sample name	Transmittance ^a	Contact Angle(°)	DMA			TMA
			Tg (°C) ^b	E'(Mpa) ^c	Tan δ ^d	CTE (ppm/°C)
ID-BA	87.5	77	207.9	1620	1.47	76.5
ID-BA-10	87.0	84	208.9	1788	1.24	60.9
ID-BA-20	87.9	97	210.4	2493	0.78	51.2
ID-BA-30	86.1	98	211.1	3570	0.46	44.0
ID-BA-40	75.8	95	210.2	4688	0.02	32.9
ID-BA-50	81.4	42	208.9	5857	0.13	18.1

^aPI/silica-sol混成薄膜於550nm時的穿透度。

^bTan δ 為大值時定義為 Tg

^cPI/silica-sol混成薄膜於60°C時的儲存模數

^dTan δ之波峰強度

^eCTE範圍為50-190°C

不同silica-sol含量的UV-vis光譜如圖4-2所示，可以觀察出ID-BA系列的cut-off wavelength都落在360-370nm之間，且其穿透度整理於表4-2，當達到高silica-sol含量時，仍然維持很好的穿透度，如此好的穿透度可以歸功於好的分散性。而其分散性如圖4-3所示，由SEM和TEM可以觀察到silica的平均粒徑約為20nm，分散良好且無任何團聚之現象產生。利用此合成方式(如圖3-1)可以使PI和silica-sol有很好的相容性，首先將二胺單體均勻分散在silica-sol的網狀結構之內，再利用已計量之二酸酐單體莫耳數控制PAA之分子量以達到良好分散的效果，根據結果顯示

即使不用偶合試劑當silica-sol含量達到50 wt.%其分散性依舊良好，此歸功於半互穿網(semi-IPN)結構所致。

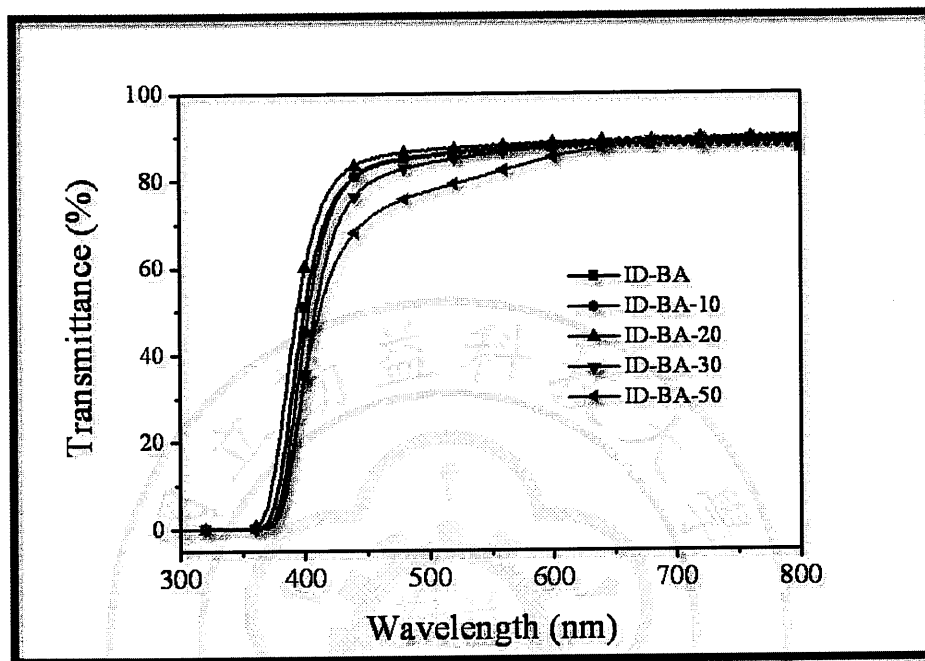


圖 4-2、pure PI與ID-BA系列混成薄膜之UV-vis光譜圖

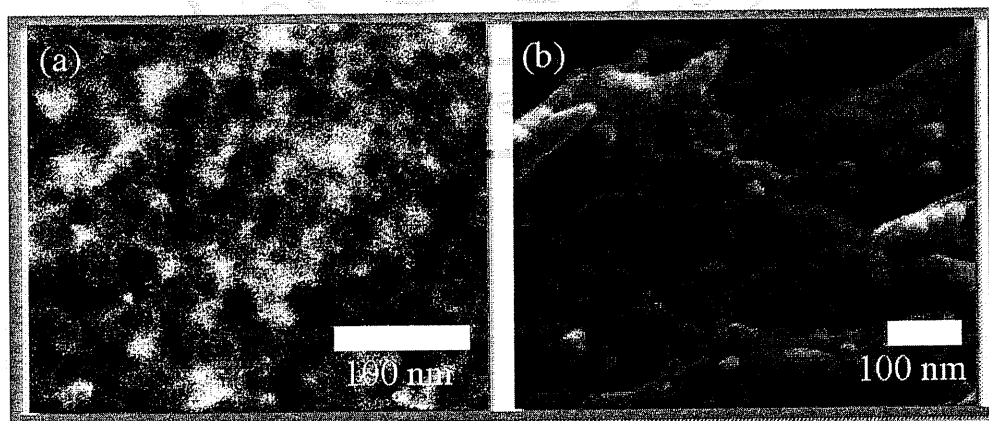


圖 4-3、(a)ID-BA-50混成薄膜之TEM圖譜。(b)ID-BA-40混成薄膜之SEM圖譜。

ID-BA系列之PI/silica-sol混成薄膜之玻璃轉移溫度(Tg)以及儲存模數(E')是由DMA分析所取得的，其結果表示於圖4-4以及表4-2。值得注意的是其儲存模數隨silica含量增加而有大幅增加的趨勢，不論是低溫區域(60°C)或是在高溫區域(300°C)，PI/silica-sol混成薄膜之儲存模數皆大於純PI許多，如圖4-4(a)所示，在60°C時ID-BA-50之儲存模數為5857 MPa相對於ID-BA為1620 MPa 增加許多。

Silica-sol的增加不但會影響儲存模數，也會影響Tan δ 的大小，如圖4-4(b)所示，在純PI時，Tan δ 的最大值為1.47，當silica-sol達到50 wt.%時Tan δ 的最大值降為0.13，而Tan δ 是代表材料黏性和彈性的的比值，如Tan δ >>1 則代表其為liquid-like的材料，而Tan δ <<1則表示其為solid-like材料【59】。因此當silica-sol含量增加時，材料會變的更加彈性，也就是所謂的solid-like。

圖 4-5 為不同silica-sol含量之TMA分析，ID-BA在100-190°C之CTE為76.5 ppm/°C，而ID-BA-50在同溫度範圍下則為18.1 ppm/°C，大幅下降了76%，在溫度超過Tg點以後，ID-BA的Dimensional change隨溫度大幅增加，而導入silica-sol之PI/silica-sol混成薄膜則相對穩定許多。

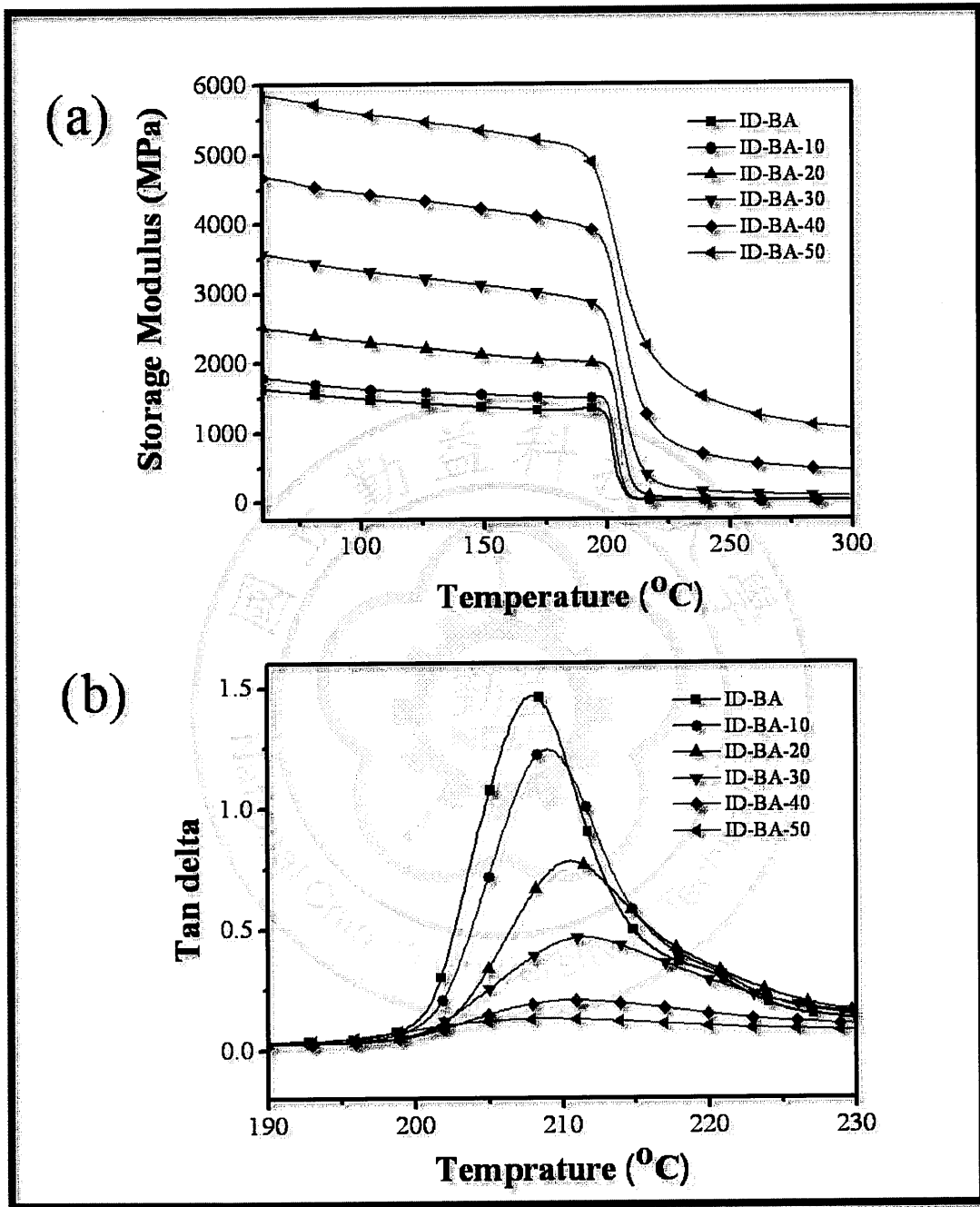
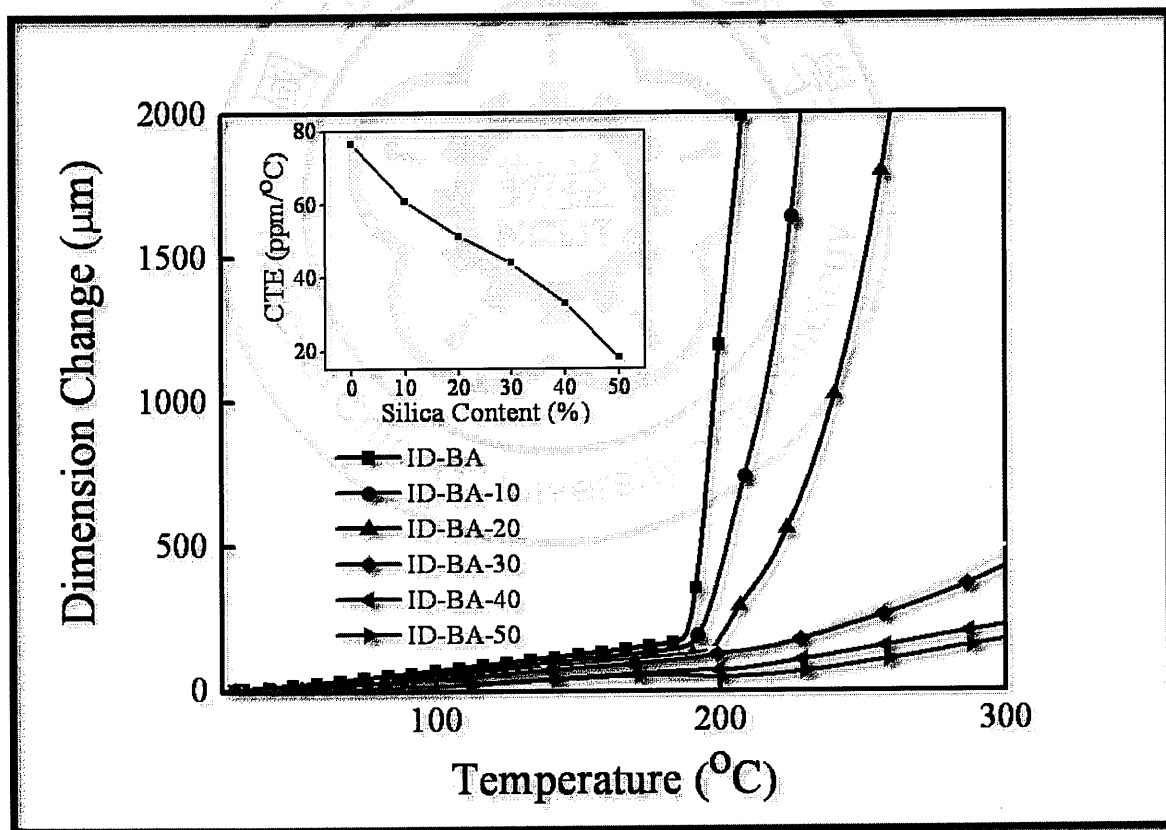


圖 4-4、ID-BA 系列混成薄膜 DMA 分析圖譜 (a) 儲存模數 (b) $\text{Tan } \delta$ 。

經觀察可以發現添加含 silica-sol 之 PI 薄膜，不但可有助於增加高溫

區之熱安定性進而降低熱膨脹係數，在低溫區有也有顯著的提升，經由導入silica-sol可以大大的提升耐候性與高溫下之熱安定性。經由導入silica-sol可以大幅改善尺寸安定性，可以使其CTE接近銅金屬，可以大幅減少與銅貼合時的因受熱而產生的應力及脫層的現象。造成CTE大幅下降的原因為Si-O-Si可以限制PI高分子鏈之移動，而隨著Si-O-Si的含量增加，CTE的降幅也就越大，Si-O-Si的含量可以由圖4-1 FTIR



光譜觀察到。

圖 4-5、ID-BA系列混成薄膜之TMA分析圖譜

將所製備好之混成薄膜經由TGA進行熱裂解溫度分析, ID-BA所測得Td (5%)超過510°C, 而加入silica-sol之後都比純PI來的高, 由此可知加入silica-sol也可以提升材料之熱穩定性。

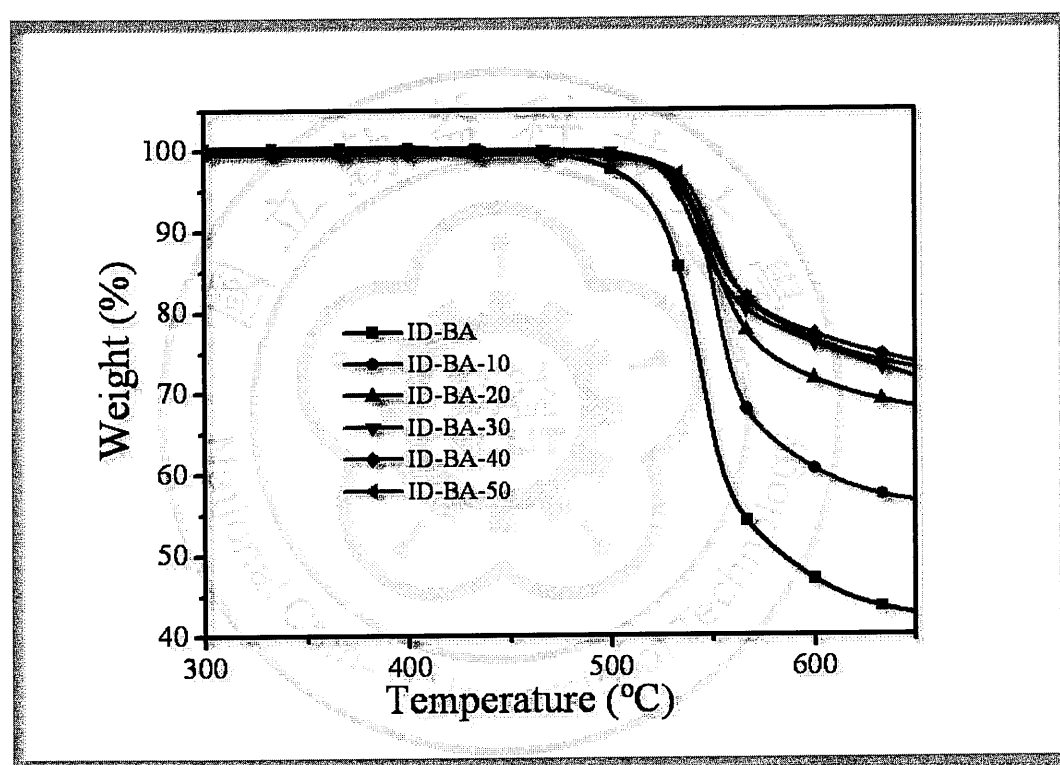


圖 4-6、ID-BA系列混成薄膜之TGA分析圖譜

4.2 剛硬結構單體 BPDA-PPD 之 polyimide/silica-sol 混成薄膜

第一部分中顯示導入silica-sol進入PI基材中，可以使CTE大幅下降，在本部分發現，使用BPDA和PPD為單體時有相反的效果，與Agag等人使用caly加入BPDA-PPD之PI類似【60】，但其未多做探討。如圖 4-7 BP-PD系列之TMA圖譜所示。

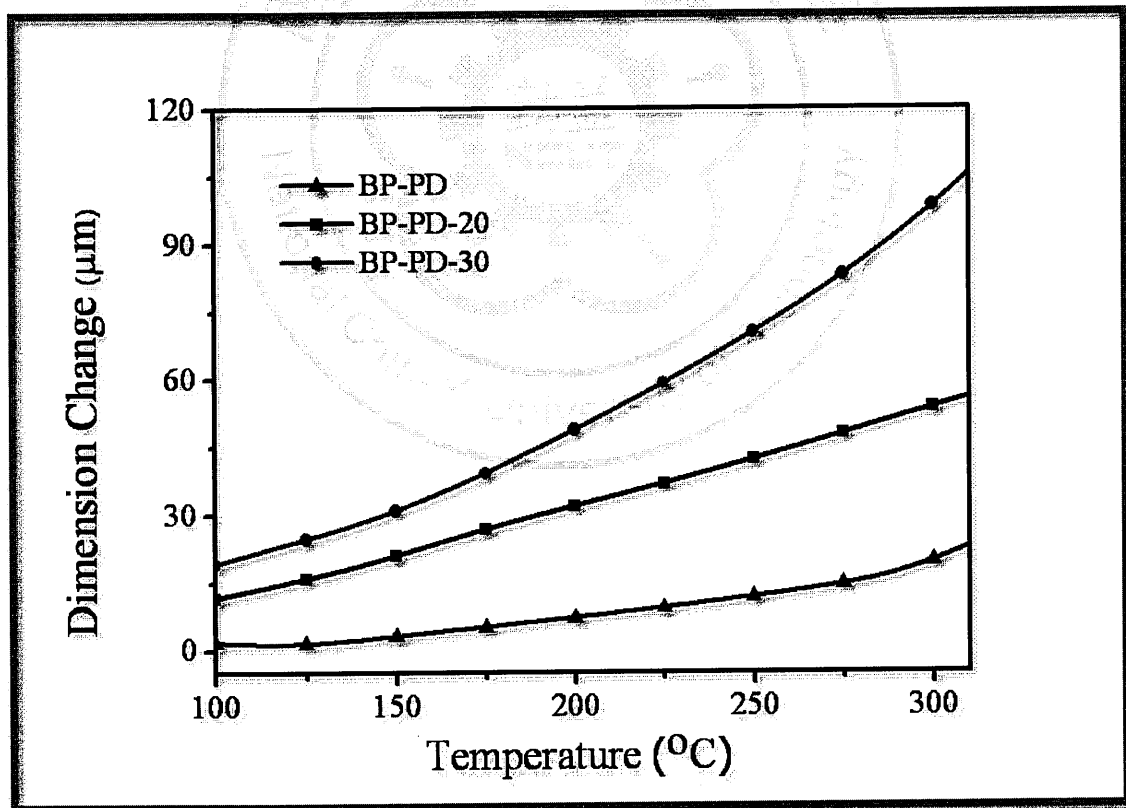


圖 4-7、BP-PD系列之TMA分析圖譜

BP-PD在100-300°C的CTE為5.6 ppm/°C，BP-PD-20和BP-PD-30分別為13.1和24.7 ppm/°C，可以得知CTE會隨silica-sol含量增加而增加，當silica-sol達到30 wt.%時，CTE為純PI的4.4倍。

由XRD分析圖譜顯示，當添加silica-sol時，會使材料的結晶度減少，可能是因為BP-PD為rod-like且為semi-crystalline的PI，當有silica-sol加入時，會使其有立體障礙以導致不利於結晶產生，進而影響CTE的變

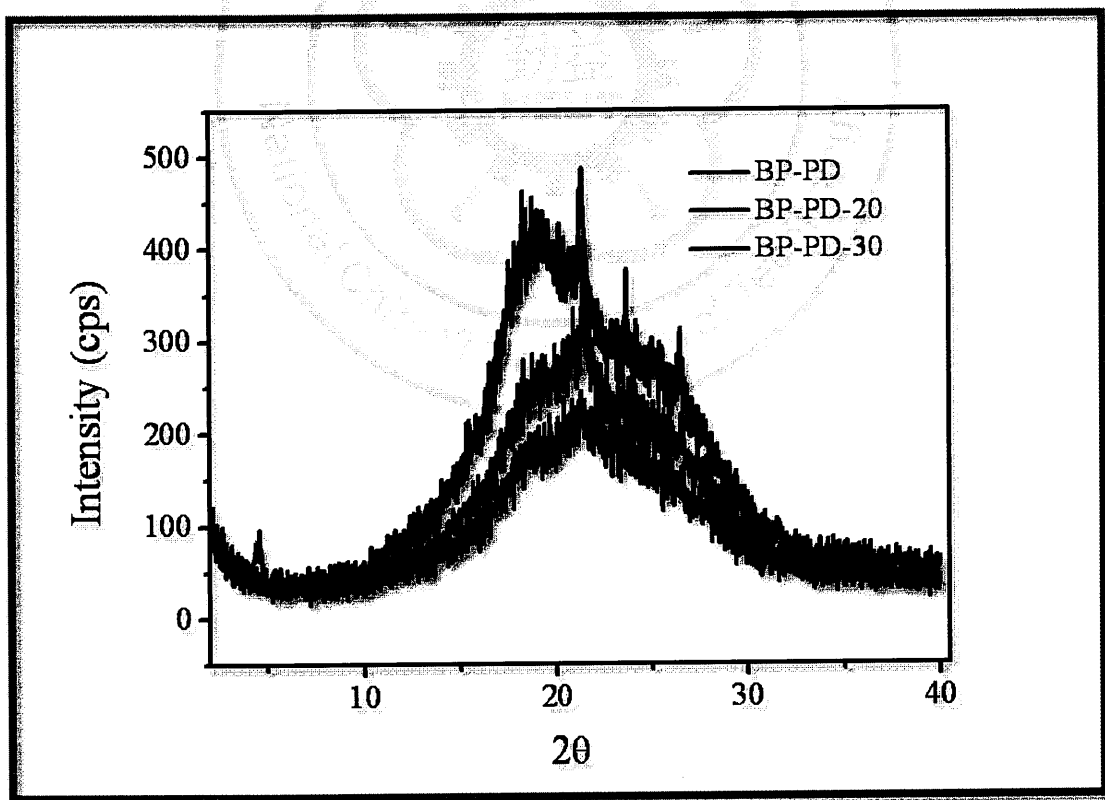


圖 4-8、BP-PD系列之XRD分析圖譜

化，而ID-BA系列的PI是屬於amorphous的PI，所以不會因silica-sol加入而影響結晶度，因此在CTE的表現上，兩種PI有不一樣的結果。

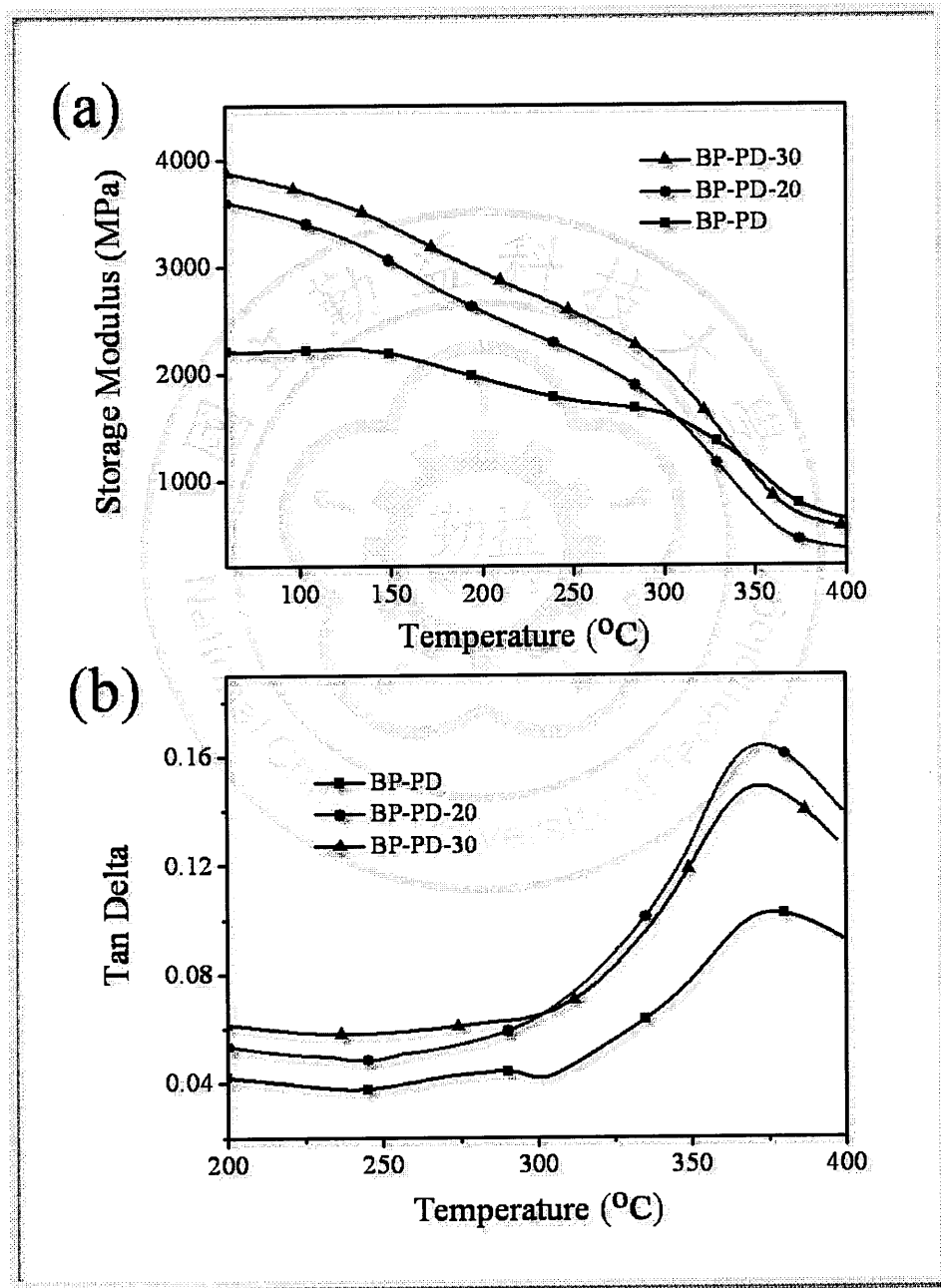


圖 4-9、BP-PD系列之DMA分析圖譜(a)儲存模數(b) Tan δ 。

就BP-PD系列而言Silica-sol的增加不但會影響儲存模數，也會影響Tan δ 的大小，如圖4-9(b)和表4-3所示，在純PI時，Tan δ 的最大值約為0.1左右，而silica-sol添加到30 wt.%時增加到0.16，此結果不同於ID-BA系列。

在圖4-9(a)及表4-3中，其顯示不同樣品在不同溫度下之儲存模數，在低溫下(60°C)時，BP-PD系列之儲存模數隨silica-sol含量增加而增加，BP-PD在60°C時的儲存模數為2193 MPa，其儲存模數隨silica-sol含量增加而增加，在BP-PD-30則顯示為3887 MPa，這表示再低溫區域時，材料會隨silica-sol的量增加會變的更加彈性。但是在高溫區域卻不是如此，在接近T_g時BP-PD-20和BP-PD-30之彈性模數下降的幅度會比BP-PD大，所以再高溫區域的時後，BP-PD的彈性會比BP-PD-20和BP-PD-30來的大，其原因如圖2-5所示purely crystalline的材料不會有T_g，而semi-crystalline的材料的儲存模數在接近T_g時隨溫度下降的幅度較amorphous的材料平緩【1】，而BP-PD之儲存模數在接近T_g點時下降較BP-PD-20和BP-PD-30平緩，所以可以推測BP-PD之結晶度較BP-PD-20和BP-PD-30高，可知由於silica-sol的介入使rod-like之PI較難結晶，而有此現象產生，如圖4-8所示可知結晶度確實因silica-sol的填入而降低。

由於結晶度的降低，這可能是導致加入silica-sol卻使CTE提高的原因。

兩系列之PI/silica-sol混成薄膜之吸水率整理於表4-3，就ID-BA系列而言，吸水率會因silica-sol的含量增加而減少。反觀BP-PD系列之吸水率卻會因silica-sol含量增加而增加，純BP-PD之吸水率為1.67%，BP-PD-30則為3.10%，增加了86%左右，其差異性可能來自於單體的軟硬程度以及結晶度變化所造成的結果。

薄膜的密度可以用於計算薄膜之自由體積分率(Fraction of free volume, FFV)，而FFV之計算方式如下：

$$FFV = (V - V_0) / V$$

$$V_0 = 1.3 V_w$$

$$V = M / \rho$$

V：薄膜之體積

V_0 ：分子所佔據之體積

M：薄膜之質量

ρ ：薄膜之密度

V_w ：利用Bondi's group contribution【61】計算到的凡得瓦爾體積

表 4-3、ID-BA系列及BP-PD系列混成薄膜之性質對照表

	CTE(ppm/°C)	Tan δ^a	E'(MPa)		Water uptake (%)
			@ 60 °C	@ T _g	
ID-BA	76.5	1.47	1620	25	3.21
ID-BA-10	60.9	1.24	1788	47	3.18
ID-BA-20	51.2	0.78	2493	265	3.02
ID-BA-30	44.0	0.46	3570	663	2.97
ID-BA-40	32.9	0.20	4688	1704	2.90
ID-BA-50	18.1	0.13	5857	2767	2.74
BP-PD	5.6	0.10	2193	774	1.67
BP-PD-20	13.1	0.14	3584	650	2.28
BP-PD-30	24.7	0.16	3887	443	3.10

^a tan δ 之最大值

表 4-4、BP-PD系列混成薄膜之密度及自由體積分率表

	Density of Bulk (g/cm ³)	Density of PI(g/cm ³)	FFV(%) of PI	FFV (%)
BP-PD	1.4521	1.4521	4.46	4.46
BP-PD-20	1.3939	1.2765	16.01	14.07
BP-PD-30	1.4303	1.2438	18.16	14.75

BP-PD系列之密度隨silica-sol增加，卻沒有一定的趨勢，影響密度的因素可能有兩個：

- (1) Silica-sol本身之密度較PI高，所以加入silica-sol會增加薄膜密度。

(2) 加入silica-sol會減低其結晶度，進而減少薄膜密度。

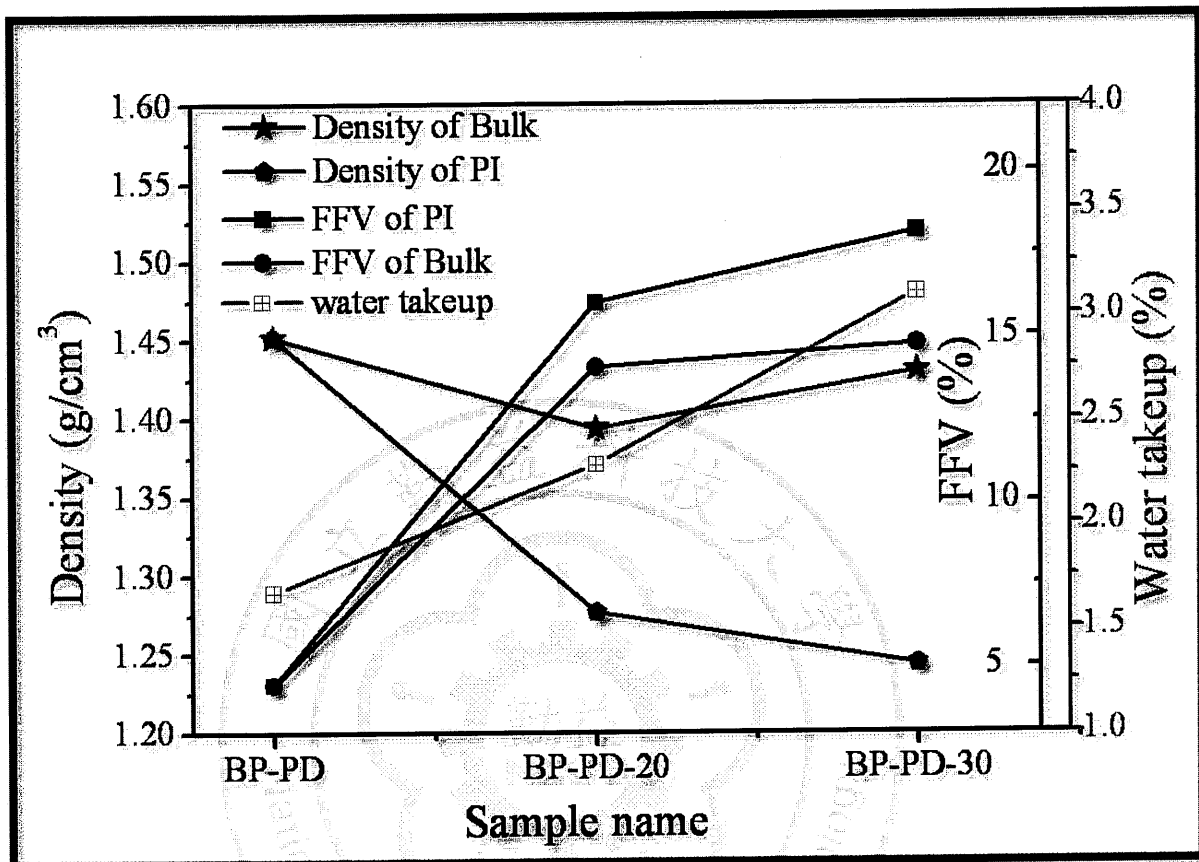


圖 4-10、BP-PD系列之特性分析圖

利用高分子之密度量測可以得知高分子薄膜之自由體積，但材料為混成薄膜，所以量測密度時為bulk的密度，如此一來在FFV之計算時會遇到障礙，所以在計算時會把silica-sol的理論重量及體積扣除，可以得PI的密度，其計算方法如下：

$$\frac{V \times \rho \times (1 - X)}{V - \frac{V \times \rho \times X}{\rho_s}} = \rho_{PI}$$

V：薄膜體積

ρ ：薄膜bulk密度

X：silica-sol之體積分率

ρ_s ：silica-sol之密度

ρ_{PI} ：扣除silica-sol後之PI密度

扣除silica-sol之重量和體積後即可得到PI的密度，PI的密度整理於表4-4和圖4-10，由其可知PI之密度會隨silica-sol含量的增加而減少，其原因為導入silica-sol會影響rod-like之PI的結晶度所致，其結果和XRD以及DMA分析不謀而合。

圖 4-11 為 BP-PD 系列 polyimide/silica-sol 混成薄膜之 PL 光譜，BP-PD、BP-PD-20 和 BP-PD-30 之 peak position 分別為 510、509 和 502 nm。BP-PD 結晶度高分子間作用機會大，容易系統造成跨越等減少螢光強度，所以 BP-PD 的 peak position 比較偏向長波長且螢光強度較低。然而 BP-PD-30 可能因有 silica-sol 摻入，而使其結晶度減少，進而減低其分子作用之機會，所以 peak position 會有藍位移產生，並且會使螢光強度增大。

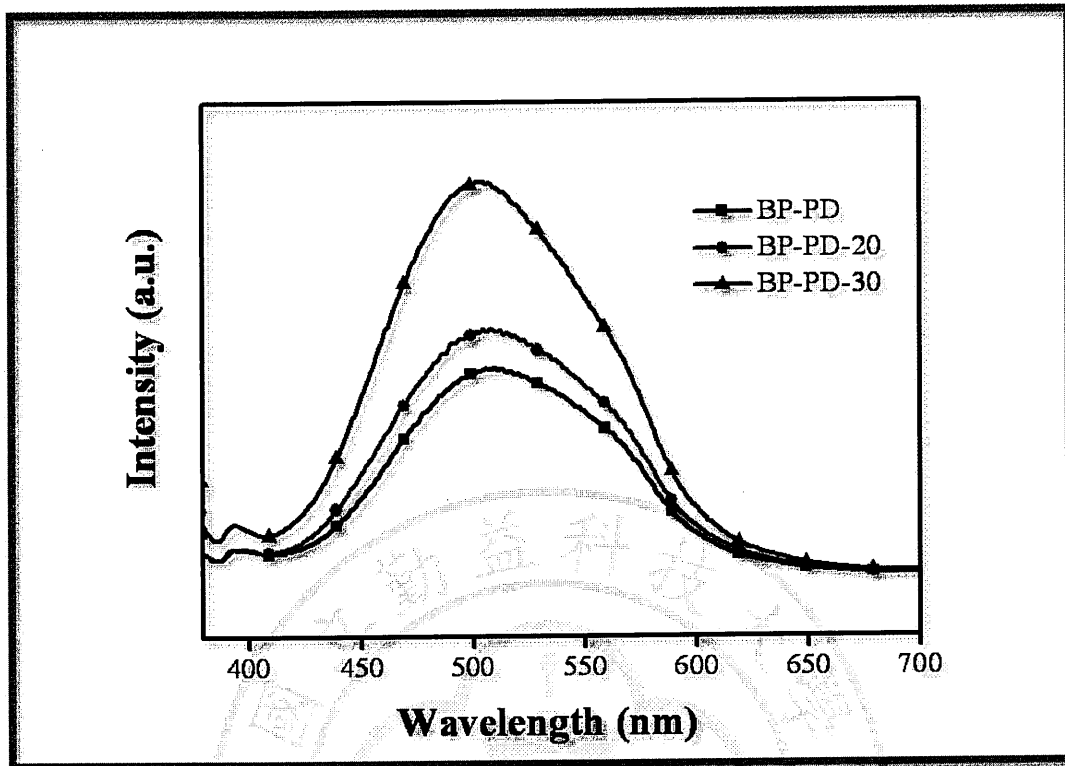


圖 4-11、BP-PD系列polyimide/silica-sol混成薄膜之PL光譜

4.3 多孔性聚亞醯胺混成薄膜之製備與性質探討

本部份使用前兩部分之薄膜進行實驗，將其放入稀釋之HF水溶液中，使PI/silica-sol混成薄膜成為porous polyimide薄膜。

利用紅外線光譜是一個很方便判斷薄膜內部是否含有silica-sol的方法之一，由圖4-12可以觀察到ID-BA-40在900-1100 cm^{-1} 有又寬又強的Si-O-Si吸收波峰，當材料受到HF處理後可以觀察到Si-O-Si的吸收波消失，此結果可以證明silica-sol經由HF處理過後已經被除去了。

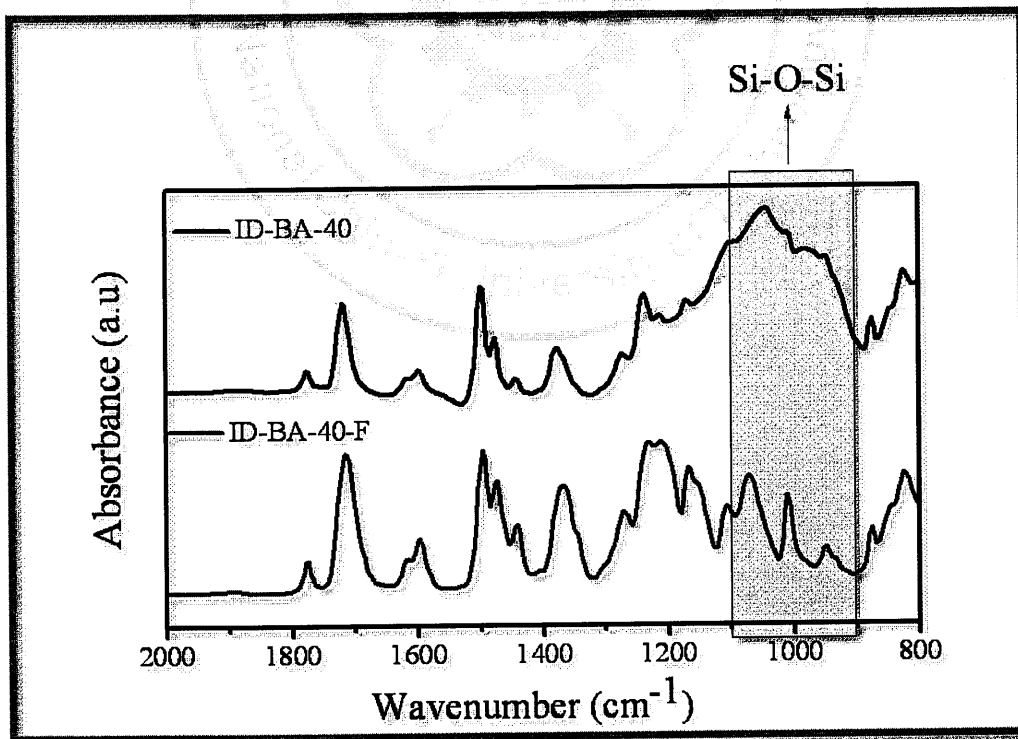


圖 4-12、ID-BA-40與ID-BA-40-F之FTIR圖譜

由TEM可以觀察到ID-BA-40粒子分散的狀況，如圖4-13(a) ID-BA-40，可以看到許多silica顆粒分散於材料內部，經過HF處理過的薄膜如圖(b) ID-BA-40-F，可以發現ID-BA-40和ID-BA-40-F的morphology大大不同，在ID-BA-40-F中觀察不到任何silica顆粒，由此可以證明PI/silica-sol薄膜經過HF處理後，可以將silica-sol除去，此結果與圖4-12相同。

既然silica-sol已經在薄膜中移除，其密度應當會有明顯的改變，圖4-14為ID-BA系列經過HF處理過後之密度與孔隙度關係圖，由圖中可以發現隨著密度的減少，材料孔隙度有增加的趨勢。ID-BA之密度為



圖 4-13、TEM分析圖(a) ID-BA-40混成薄膜 (b) ID-BA-40-F

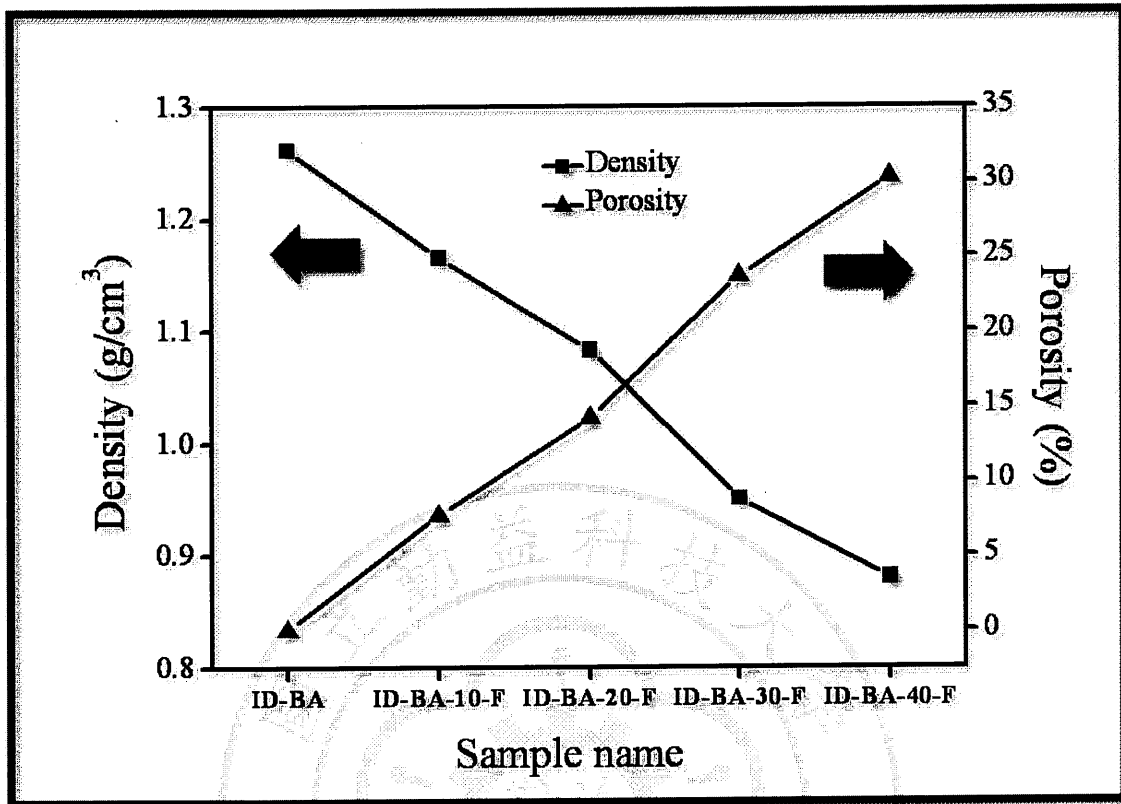


圖 4-14、ID-BA系列之密度跟孔隙度關係圖

1.2621 g/cm³，然而ID-BA-40F之密度降為0.8802 g/cm³，利用材料的密度可以推算其孔隙度，假設ID-BA之孔隙度為0%，再經由計算可推測出ID-BA-40F之孔隙度約為30.3%。

介電常數(Dk)應該會跟孔隙度和密度有很大的關係，由於空氣的介電常數約為1，所以孔隙度極高的材料其介電常數會較為接近1。

由圖 4-15指出材料之介電常數隨孔隙度的增加而減少，搭配圖 4-14可以推測擁有較高密度之薄膜其介電常數較高，介電常數會隨著密

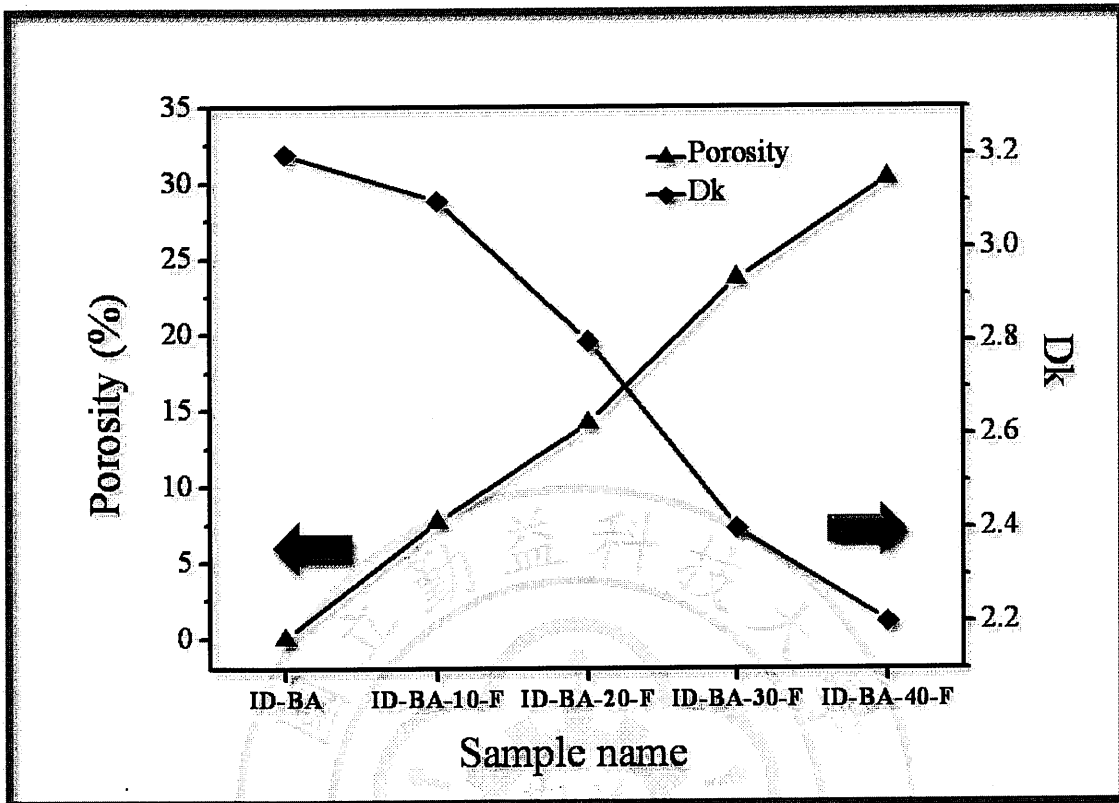


圖 4-15、ID-BA系列之孔隙度與介電常數之關係圖

度的減少而減低。ID-BA之介電常數為3.2，導入40%之silica-sol再經HF處理過之薄膜其介電常數可降為2.2左右。使用表3-3之配方6F-HF-40-F可使介電常數降至2.0。

圖 4-16 為ID-BA系列經過HF處理過之多孔性薄膜之Peel strength分析與熱處理後，使用萬能拉力試驗機進行剝離強度測試(Peel

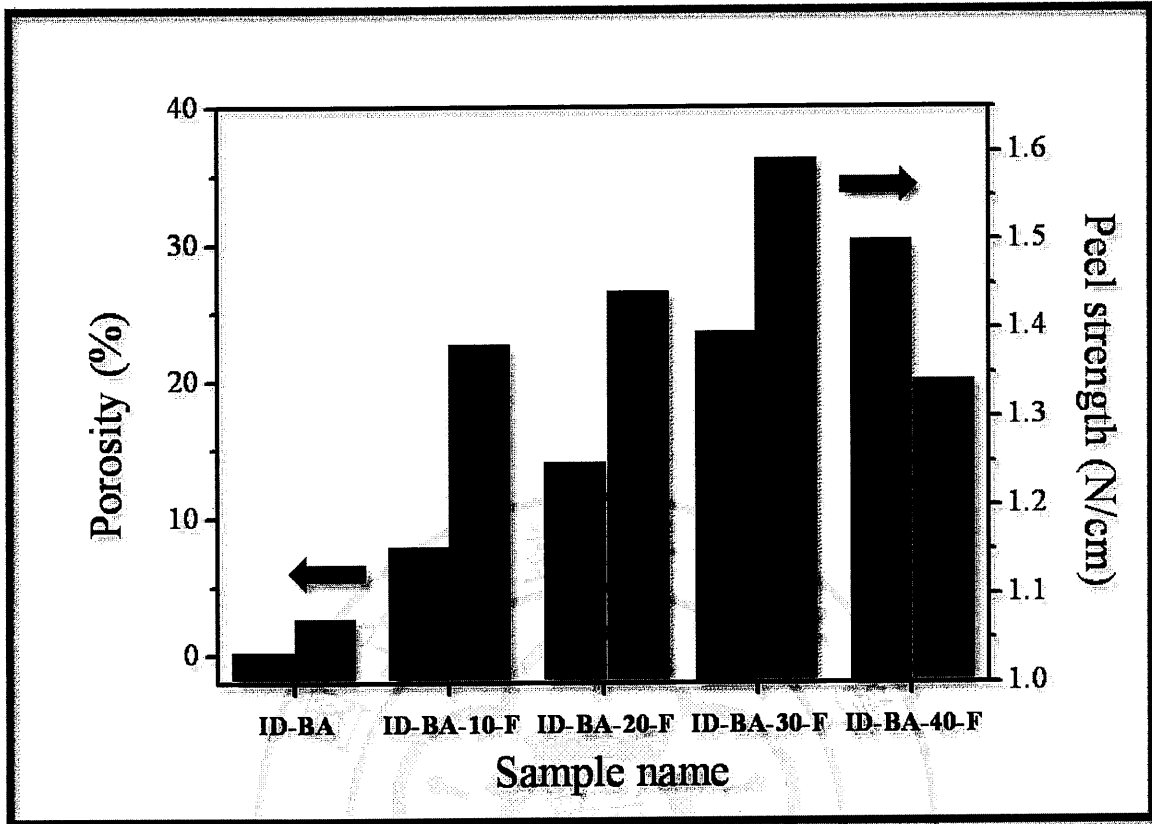


圖 4-16、孔隙度與剝離強度之關係圖

strength)所獲得之數據，可以發現孔隙度在23.7% (ID-BA-30-F)之前，其Peel strength會隨著孔隙度的增加而增加，可由ID-BA的1.07 N/cm增加至1.59 N/cm左右，這可能歸功於表面孔洞所造成的mechanical interlocking [62]，然而到了ID-BA-40-F時，Peel strength反而有下降的趨勢，其可能為silica由薄膜去除後會產生大量的內應力所造成，此應力會使薄膜產生皺折，因此使其難以接著良好。

圖 4-17是多孔性薄膜之UV-vis圖譜，相對應圖4-2，可以觀察到經

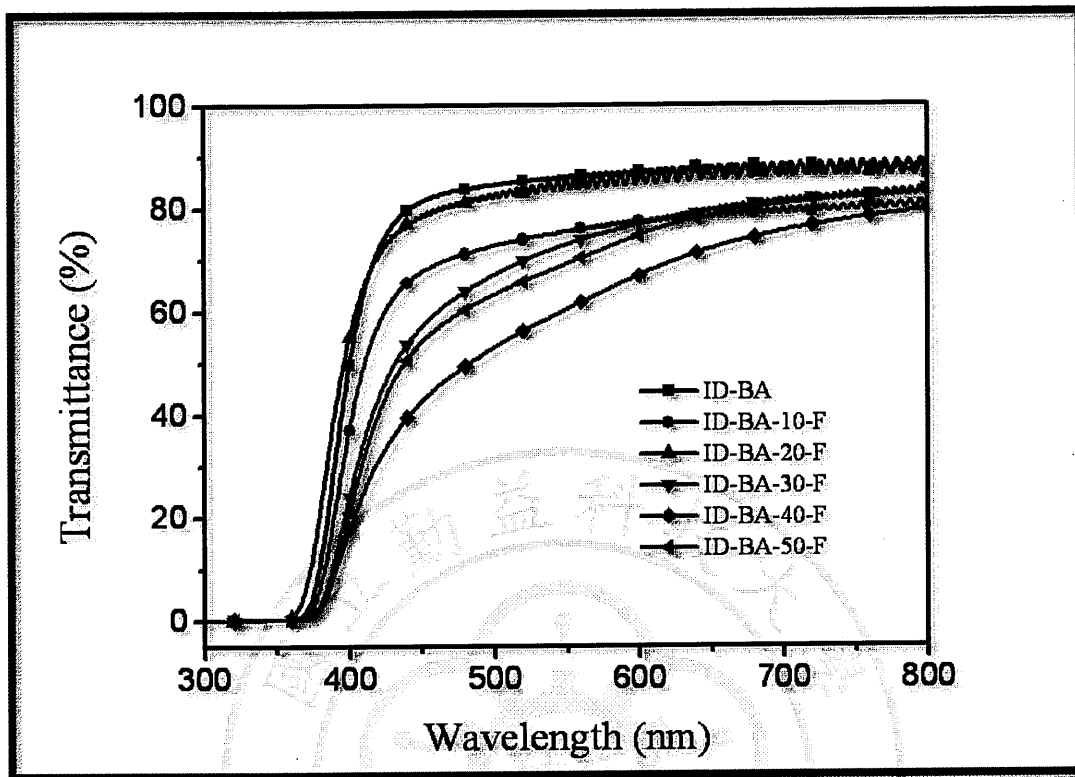


圖 4-17、多孔性薄膜之UV-vis圖譜

過HF處理過後的薄膜穿透度有稍微下降的趨勢，但是仍然能夠維持一定的穿透度。

圖4-18為多孔性PI之DMA分析圖譜，由圖4-17(a)中可以觀察到在60°C時，ID-BA的儲存模數為1620 MPa，然而當有孔隙產生時，儲存模數會大幅的下降，這代表著材料因為孔洞而更具有黏性，然而在超過T_g點以後，無論是ID-BA或者是多孔性的PI都有差不多的儲存模數。圖4-18(a)中，在150°C到200°C之間可以觀察到一個特殊的現象，隨著

材料的孔隙度增加，在這個溫度區間內儲存模數有較大下降趨勢，這可能是孔洞可以提升高分子的黏性而導致的結果。並且在圖4-18 (b)也可以發現到在在150°C到200°C也有相同的趨勢。

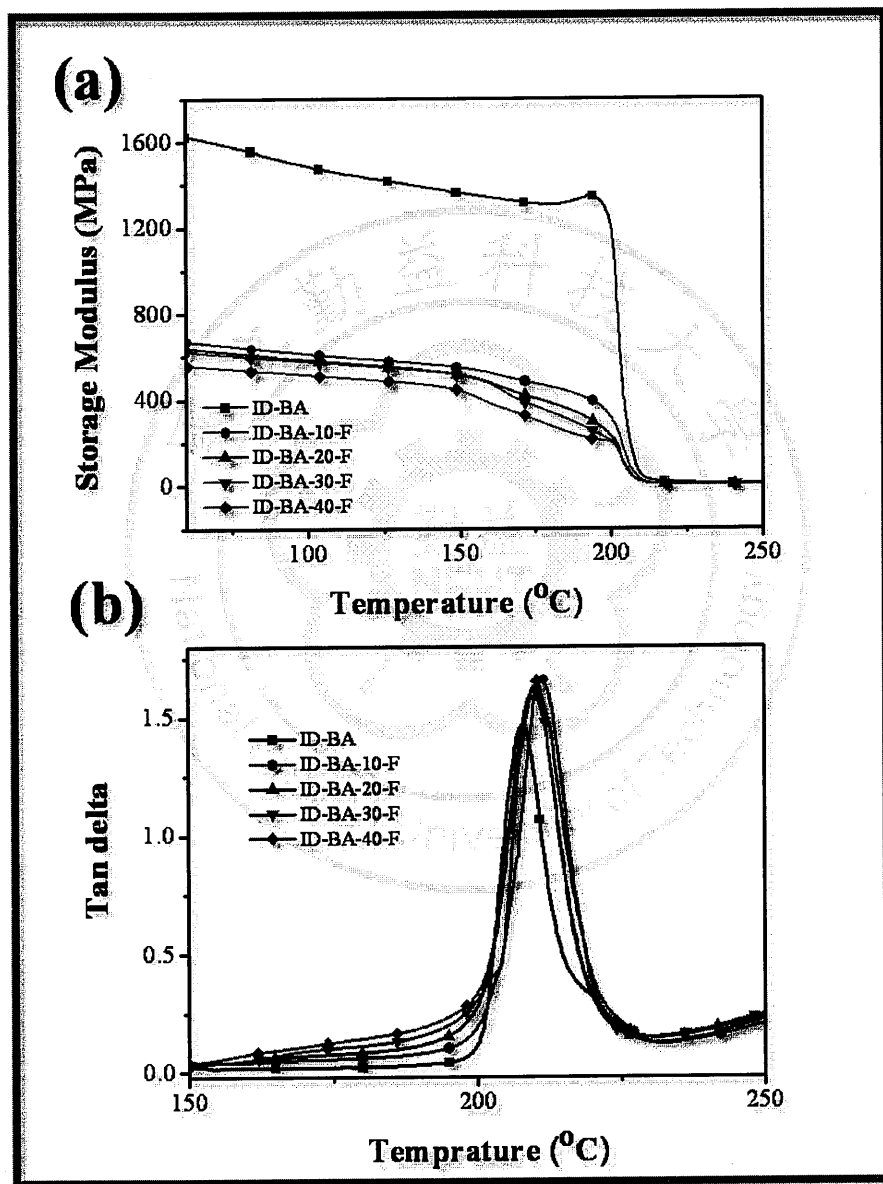


圖4-18 多孔性polyimide之DMA分析圖譜

由圖4-19可以觀察到porous PI隨著孔隙度的增加其熱傳導係數隨之下降，其原因為空氣之熱傳導係數極低所致。

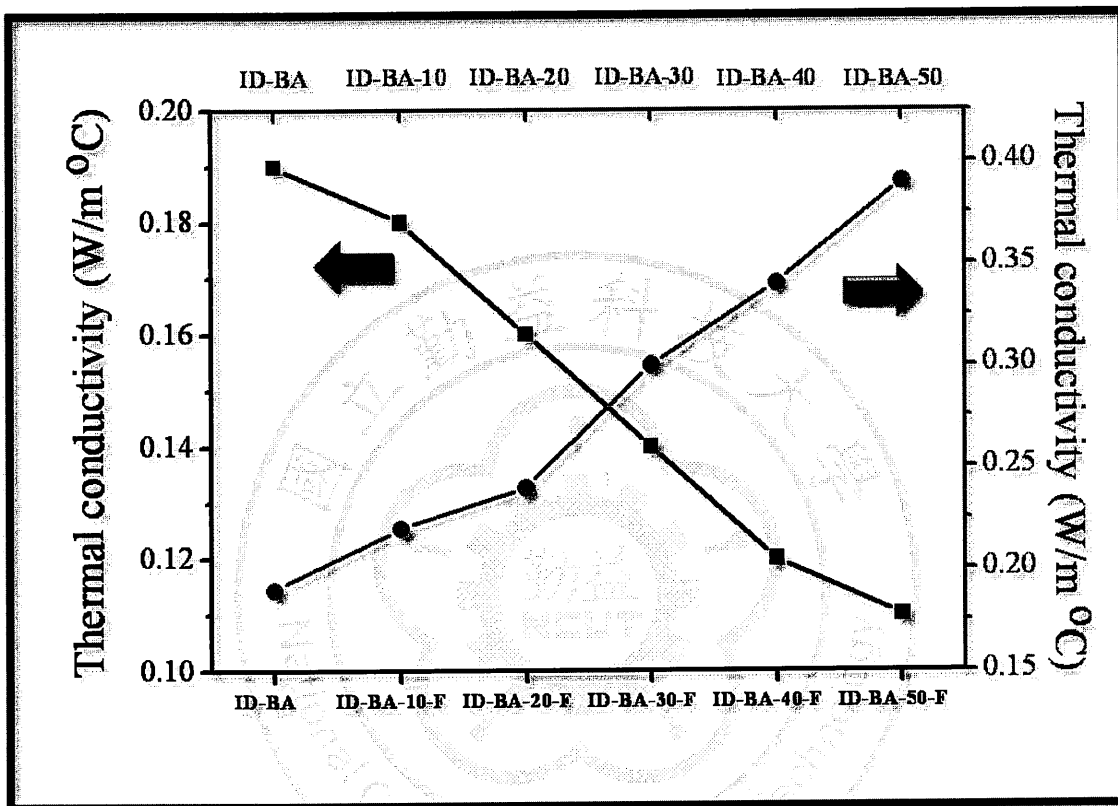


圖4-19 多孔性PI與ID-BA系列silica-sol混成薄膜之熱導關係圖

結論

第一部分：軟結構單體IDPA-BAPP 之polyimide/silica-sol混成薄膜

1. 本部分成功合成出擁有低熱膨脹係數之polyimide/silica-sol混成薄膜，使用較軟之單體並且控制單體之莫耳數比以低分子量之PAA將之與silica-sol混合，其結果顯示低分子量之PAA與silica-sol有良好的相容性，並且經由semi-IPN結構使之分散良好。
2. 由FT-IR可以觀察到silica-sol的Si-OH和PI之imide ring之C=O之間的氫鍵，然而氫鍵可以使PI和silica-sol有更好的分散性，根據SEM和TEM顯示silica-sol的粒子大小約為20nm且分散相當良好。
3. 純PI之CTE和穿透度(@ 550nm)為76.5 ppm/°C、87.5%，而含有50 wt.% silica之polyimide/silica混成薄膜其CTE和穿透度個別為18.1 ppm/°C、81.4%。其結果顯示在大量silica加入時，可以大幅降低其CTE而維持良好的穿透度。

第二部分：剛硬結構單體BPDA-PPD之polyimide/silica-sol混成薄膜

1. 本部分探討較剛硬單體對polyimide/silica混成薄膜之影響，採用BPDA以及PPD為單體，由於導入silica-sol使PI主鏈難以排列結晶

反而使CTE大幅上升。

2. 純PI(BP-PD)之CTE為5.6 ppm/°C，當silica含量增為30 wt.%時，其CTE增加為24.7 ppm/°C。根據XRD、DMA、PL以及FFV之計算，可發現PI之結晶度會隨silica含量增加而減少，而由於自由體積增加，BP-PD系列之polyimide/silica-sol混成薄膜之吸水率會隨silica含量增加而增加，

第三部分：多孔性聚亞醯胺混成薄膜之製備與性質探討

1. 本部分使用前兩部分之薄膜進行實驗，將其放入稀釋之HF水溶液中，將polyimide/silica混成薄膜變成porous PI，根據結果顯示當孔隙度為30.3%時，其介電常數可由純PI之3.2降至2.3，並且在孔隙度36.4%時仍然有70%以上的穿透度，導入含氟單體之PI(6F-HF-40-F)更可以把介電常數降為2.0。
2. 使用porous PI使之與銅箔貼合，且進行peel strength之測試，純PI(ID-BA)之peel strength為1.17 kg_f/cm，而多孔性PI(ID-BA-30-F)可達1.59 kg_f/cm。也將其利用導熱儀測試其熱導率，純PI(ID-BA)和多孔性PI(ID-BA-50-F)之導熱率分別為0.21和0.11 W/m°C。

參考文獻

- [1] M. K. Ghosh, K. L. Mittal, *Polymides Fundamentals and Applications*, Chap, 1996.
- [2] K.L. Mittal, *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*, Plenum 245 Press, New-York, 1991.
- [3] M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev and L. A. Laius, *Polyimides: Thermally Stable Polymers*, Consultants Bureau, New York, 1987.
- [4] G. Hougham, G. Tesoro, J. Shaw, *Macromolecules*, 27 (1994) 3642.
- [5] C. Auman, P. Higley, V. Scherer Jr, F. McCord, H. Shaw Jr, *Polymer*, 36 (1995) 651.
- [6] R. Willian, P. Woo, J. Polym. Sci. A, 33 (1993) 2081.
- [7] E. Arnold Jr, Z. D. Cheng, L. Chsu, C. J. Lee, W. Harris, S. F. Lau, *Polymer*, 33 (1992) 5179.
- [8] J.F. Li, Z.Q. Zheng, X.W. Li, Z.W. Peng, *Materials and Design* 30 (2009) 314.
- [9] H. Schmidt, H. Wolter, *J Non-Cryst Solid*, 121(1990) 428.
- [10] C. J. Wung, *Polymer*, 32 (1991) 604.
- [11] M. Smaih, *J. Membrane. Sci.*, 116 (1996) 211.
- [12] M. Yoshida, P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 235.
- [13] W. Que, *Thin Solid Films*, 358 (2000) 16.
- [14] L. H. Lee, W. C. Chen, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1137.
- [15] L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 74 (2002) 210.
- [16] P. C. Chiang, W. T. Whang, *Polymer*, 44 (2003) 2249.
- [17] P. C. Chiang, W. T. Whang, M. H. Tsai, S. C. Wu, *Thin Solid Films*, 447 (2004) 359.
- [18] H. Gleiter, *Progree in Mater. Sci*, 33 (1989) 223.
- [19] 廖建勳, *工業材料*, 125 (1997).
- [20] G. R. Brubaker, *Corros Chem*, (1979).
- [21] Y. Wang, N. Herron, *Solid State Commun*, 77 (1991) 526.
- [22] S. P. Armes, S. Gottesfeld, J. G. Berry, *Polymer*, 32(1991) 275.
- [23] M. Suzuki, A. Ii, T. Saegusa, *Macromolecules*, 25 (1992) 7071.
- [24] S. L. Jwo, W. T. Whang, T. E. Hsieh, F. M. Pan, W. C. Liaw, *J. Polym.*, 6 (1999) 175.
- [25] N. C. Stoffel, E. J. Kramer, W. Volksen, T. P. Russell, *Polymer*, 34 (1993) 4524.
- [26] Y.H. Hyun, S.T. Lim, H.J. Choi, M.S. Jhon, *Macromolecules*, 34 (2001) 8084.
- [27] 張勁燕, *深次微米矽製程技術*, 68, 五南圖書出版公司(2002)

- [28] S. Ukishima, M. Iijima, M. Sato, Y. Takahashi, E. Fukada, *Thin Solid Films*, 475 (1997) 308.
- [29] L. Jiang, J. Liu, D. Wu, H.n Li, R. Jin, *Thin Solid Films*, 510 (2006) 241.
- [30] H. Schmidt, H. Scholze, G. J. Tonker, *J Non-Cryst Solids*, 80 (1986) 557.
- [31] D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, M. Vincens, *J Non-Cryst Solids*, 82 (1986) 210.
- [32] M. Spinu, A.B. Brennan, K. Rancourt, G.L. Wilkes, K.E. McGrath, *Mater Res Soc Symp Proc*, 175 (1990) 179.
- [33] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 679.
- [34] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, *Polym. J.*, 4 (1992) 107.
- [35] A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 913.
- [36] Y. Q. Li, Q. Y. Pan, M. Li, S. Y. Fu, *Compos Sci Technol*, 67 (2006) 54.
- [37] H. Iida, Y. Yamada, J. Sakai, T. Suzuki, *Polymer Preprints*, 55 (2006) 926.
- [38] M. Y. Zhang, S. J. Zeng, T. Q. Dong, S. Zhou, Y. Fan, X. H. Zhang, Q. Q. Lei, *Journal of Harbin Institute of Technology*, 13 (2006) 439.
- [39] Y. Terui, S. Ando, *High Performance Polymers*, 18(2006) 825.
- [40] L. Mascia, A. Kioul, *Polymer*, 36 (1995) 3649.
- [41] A. Kioul, L. Mascia, *J Non-Cryst Solids*, 175 (1994) 169.
- [42] L. Liu, B. Liang, W. Wang, Q. Lei, *J. Compos. Mater.*, 40 (2006) 2175.
- [43] S. Goizet, J. C. Schrotter, M. Smaïhi, A. Deratani, *New J Chem*, 21 (2006) 461.
- [44] D. Q. Wu, *Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology*, 14 (2006) 436.
- [45] S. Wang, Z. Ahmad, J. E. Mark, *Macromol. Reports*, 31 (1994) 411.
- [46] J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem Mater*, vol. 8 (1996) 1667.
- [47] S. A. Srinivasan, L. J. Hedrick, R. D. Miller, R. D. Pietro, *Polymer*, 38 (1997) 3129.
- [48] J. L. Hedrick, R. D. Cha, H. J. Miller, D. Y. Yoon, H. R. Brown, S. Srinivasan, R. D. Pietro, R. F. Cook, J. P. Hummel, D. P. Klaus, E. G. Liniger, E. E. Simonyi, *Macromolecules*, 30 (1997) 8512.
- [49] Y.Y. Yu, W.C. Chien, T.W. Tsai, *Polym. Test.*, 29 (2010) 33.
- [50] L. Jiang, J. Liu, D. Wu, H. Li, R. Jin, *Thin Solid Films*, 510 (2006) 241.
- [51] Y.W. Chen, W. C. Wang, W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, R. H. Vora, C. K. Ong, L.F. Chen, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1406.
- [52] Y. Zhang, S. Ke, H. Huang, L. Zhao, L. Yu, H.L.W. C, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 052910.

- [53] G. Zhao, T. Ishizaka, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 1901.
- [54] C.M. Leu, G.M. Reddy, K.H. Wei, C.F. Shu, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2261.
- [55] S. Cheng, D. Shen, X. Zhu, X. Tian, D. Zhou, L.J. Fan, *Eur. Polym. J.*, 45 (2009) 2767.
- [56] C.T. Yen, W.C. Chen, D.J. Liaw, H.Y. Lu, *Polymer*, 44 (2003) 7079.
- [57] E. Hamciuc, C. Hamciuc, M. Olariu, *Polym. Eng. Sci.*, 50 (2010) 520.
- [58] I. SAVA, *J. Macromol. Sci. B*, 50 (2011) 201.
- [59] Y.H. Hyun, S.T. Lim, H.J. Choi, M.S. Jhon, *Macromolecules*, 34 (2001) 8084.
- [60] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi, *Polymers*, 42 (2001) 3399.
- [61] Bondi A., *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- [62] J.W. McBain, D.G. Hopkins, *J. Phys. Chem.*, 29 (1925) 188.

