

計畫名稱：電子封裝用環氧樹脂/蒙特石奈米複合材料之研製

計畫編號：89-2216-E-002-038

執行期限：89/8/1-90/7/31

計畫主持人：林金福

執行機關：國立臺灣大學材料科學與工程學系

## 一、中文摘要

本研究先從台東樟原所採取的天然膨脹土中萃取蒙特石，再分別以 ethyldiamine (EDA)、十六烷基三甲基胺 (HDTMA)、2-乙基-4-甲基咪唑 (2,4-EMI) 和 diethylenetriamine (DETA) 有機化蒙特石，然後將上述四種有機蒙特石分別添加於 DGEBA/BPA/2,4-EMI 和 DGEBA/MA/BDMA 兩種電子封裝用環氧樹脂配方中。結果顯示，在 DGEBA/BPA/2,4-EMI/蒙特石及 DGEBA/MA/BDMA/蒙特石系統中，EDA 及 DETA 有機蒙特石與環氧樹脂具反應性，尤其是 EDA 有機蒙特石有開層甚至脫層效果，分散性較佳，透明度好，機械性質最佳；HDTMA 及 2,4-EMI 有機蒙特石在環氧樹脂中分散性雖好，但都以大尺寸的顆粒聚集，沒有明顯的脫層效果，透明度雖好，但機械性不佳。至於介電性質，添加 EDA 有機蒙特石可降低 DGEBA/BPA/2,4-EMI 樹脂的介電常數但提高 DGEBA/MA/BDMA 樹脂的介電常數。

## 英文摘要

The montmorillonites used in this study were prepared from the unearthen bentonite in the east Taiwan. They were then organized by ethyldiamine (EDA), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA), diethylenetriamine (DETA), and 2-ethy-4methyl-imidazole (2,4-EMI) respectively. Afterward, they

were dispersed into DGEBA/BPA/2,4-EMI and DGEBA/MA/BDMA respectively. In both DGEBA/BPA/2,4-EMI/montmorillonite and DGEBA/MA/BDMA/montmorillonite systems, EDA- and DETA-modified montmorillonites showed reactive to the epoxy resins. Especially, the former could intercalate and exfoliate in the epoxy resins, resulting in good dispersion, high transparency and better mechanical properties compared to others. Although HDTMA- and 2,4-EMI-modified montmorillonites showed good dispersion in the epoxy resins, they did not exfoliate so that the mechanical properties of composites were poor. As to the dielectric properties, the incorporation of EDA-modified montmorillonites decreased the dielectric constant of DGEBA/BPA/2,4-EMI resins but increased that of the DGEBA/MA/BDMA resins.

## 二、計畫緣由與目的

蒙特石 (Montmorillonite) 具有層狀結構，能與多種有機化合物形成插層複合物，進而在基材中分散開來(即蒙特石的去層化)，因此可與環氧樹脂製造奈米複合材料<sup>1,2</sup>。

本計畫利用自行萃取的蒙特石，經有機化處理後，添加在 DGEBA/BPA/2,4-EMI 和 DGEBA/MA/BDMA 兩種

電子封裝用環氧樹脂配方中<sup>3</sup>，希望製成奈米複合材料改善環氧樹脂的機械性質，耐熱性和電性。有機處理劑採用 ethyldiamine (EDA)、十六烷基三甲基胺 (HDTMA)、2-乙基-4-甲基咪唑 (2,4-EMI) 和 diethylenetri-amine (DETA)，分別處理蒙特石，探討不同有機處理劑對蒙特石在環氧樹脂分散性，開層化和脫層化的影響。其中，EDA 和 DETA 具低溫反應性，2,4-EMI 具高溫反應及催化效果，HDTMA 為一般常用的蒙特石有機處理劑，具插入及開層效果，但對環氧樹脂不具反應性。

### 三、 研究方法及成果

#### 1. 由膨礦土中萃取蒙特石

萃取步驟如下：

- 1) 將膨礦土加入足量的去離子水，配製成 20~30wt% 的礦漿，以攪拌機均勻攪拌，靜置 2~3 天，使膨礦土吸水軟化及膨潤。
- 2) 將膨礦土倒入大型過濾分離槽，轉速設為 60 rpm，收集分離槽排水口排出的懸浮液。
- 3) 由於懸浮液中 60% 仍為大顆粒的高嶺土，因此進行兩次高速離心，收集上層蒙特石水溶液。
- 4) 收集到的上層液進行冷凍乾燥 3~5 天，得到的蒙特石經 200 mesh 篩網篩得蒙特石粉末 (<75  $\mu\text{m}$ )。

#### 2. 鈉-蒙特石的製備

- 1) 將蒙特石加適量的去離子水，並靜置數小時，使蒙特石分散於水溶液中。
- 2) 加入 0.1 M 的 NaCl，並攪拌兩天。
- 3) 蒙特石水溶液進行過濾，並重複

以去離子水清洗，除去水溶液中的氯離子，並以  $\text{AgNO}_3$  測試水溶液中是否仍有氯離子存在。

4) 採用冷凍乾燥法將多餘的水分去除。

5) 得到的蒙特石經 200 mesh 篩網篩得蒙特石粉末 (<75  $\mu\text{m}$ )。

#### 3. 蒙特石有機化處理

1) 配置特定濃度的 EDA，HDTMA，2,4-EMI，和 DETA 有機胺水溶液 500 mL。

2) 加入 5 g 蒙特石於上述溶液，再攪拌使之均勻分散。

3) 吸附二天後，溶液進行冷凍乾燥，所得產物以 200 mesh 篩網篩得有機蒙特石粉末 (<75  $\mu\text{m}$ )。

#### 4. DGEBA/BPA/2,4-EMI/蒙特石複合材料製備

1) 將定量的 Bisphenol A 熱融於環氧樹脂 (DGEBA) 中。

2) 將不同量的有機蒙特石 (0.5、1、2、4phr) 加入環氧樹脂 (DGEBA) 中，攪拌 20 分。

3) 加入化學當量比的硬化劑 2,4-EMI，再攪拌均勻，於真空狀態下抽除氣泡灌模。

4) 80°C 反應 2 小時，128°C 過硬化 6 小時。

#### 5. DGEBA/MA/BDMA/蒙特石複合材料製備

1) 將不同量的有機蒙特石加入環氧樹脂 (DGEBA) 中，攪拌 20 分。

2) 加入化學當量比的硬化劑 MA、硬化促進劑 BDMA，再攪拌均勻，於真空狀態下抽除氣泡後灌模。

2) 80°C 反應 8 小時，150°C 過硬化

2 小時。

#### 6. 性質測試

1) X-Ray 繞射 (X-Ray Diffraction Analyzer) 分析蒙特石改質後

(001) 面的層間距改變情形。

2) Izod 耐衝擊試驗

測試方法與試片規格根據 ASTM D256 標準。

3) 撓曲強度與模數測試

測試方法與試片規格根據 ASTM D790-81 標準。

4) 小型張力試片測試

測試方法與試片規格參加文獻(4)。

5) 動態機械分析

將 40mm x 12mm x 2.5mm 長方形複合材料試片置於動態機械分析儀夾具中，控制振幅 1.0mm，頻率 0.5Hz，以 5°C/min 升溫速率由 -100°C 升溫至 250°C，觀察不同材料玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 變化。

6) 微介電儀 (DEA)

試片規格：25mm X 25 mm X (0.15 ~ 0.75mm)，試片置於兩片陶瓷極板間，固定溫度 50°C 恆溫，掃描頻率有 100、1000、10000 Hz。記錄介電常數值。

7) 穿透式電子顯微鏡分析

將撕裂過的複合材料試片破斷面鍍上白金，再鍍上碳膜，並以 PAA 滴在碳膜上，置於乾燥箱 24 小時，使碳膜附著於 PAA 上，待 PAA 固化後取出，置於去離子水使其溶於水中，剩下碳膜的部分，以銅網撈起碳膜，再以 TEM 觀察其微觀結構。

#### 四、結果與討論

自行萃取的蒙特石，與自 Acros 藥商購買的蒙特石比較，以及兩者製

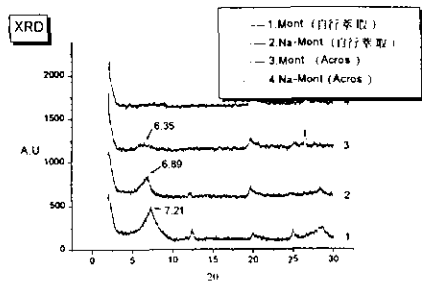
備的鈉-蒙特石相互比較，由圖(一)x-光繞射圖可知，自行萃取的蒙特石具有較明顯的層狀結構。

圖(二)及(三)說明 DGEBA/BPA/2,4-EMI/蒙特石複合材料三點撓曲強度和模數隨蒙特石含量及不同有機處理劑的變化圖。其中性質最好的是 DGEBA/BPA/2,4-EMI/2phr(EDA) 蒙特石複合材料，由本實驗室過去的研究發現，蒙特石經 EDA 處理後，與 DGEBA 具反應性。圖(四)顯示其破壞面的 TEM 照片，可看出蒙特石脫層的情形。圖(五)說明 DGEBA/BPA/2,4-EMI/蒙特石複合材料的介電常數隨蒙特石含量及不同有機處理劑的變化圖。介電常數隨 EDA-蒙特石增加有下降的趨勢，但幅度不大。

DGEBA/DGEBA/MA/BDMA/蒙特石複合材料的機械性質變化基本上與 DGEBA/BPA/2,4-EMI/蒙特石類似，但 Izod 衝擊值有較大的上升趨勢，如圖(六)所示。另外，介電常數值隨蒙特石添加亦略為上升。

#### 五、參考文獻

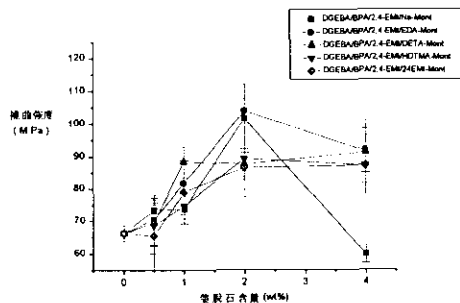
1. Usuki, A., Mizutani, T., Fukushima, Y., Fujimoto, M., Kamigaito, O., U.S. Patent 4,889,885, 1989.
2. Lan, T.; Pinnavaia, T. J., Chem. Mater. 1994, 6, 2216.
3. Chen, Y. C.; Chiu, W. Y.; Lin, K. F., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1999, 37, 3233.
4. Lin, K. F.; Shu, W. Y.; Wey, T. L., Polymer 1993, 34, 277.



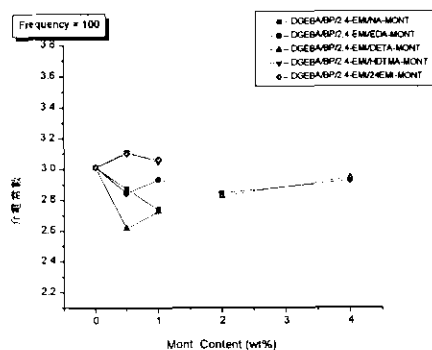
圖(一)、各種蒙特石之 X-光繞射圖。



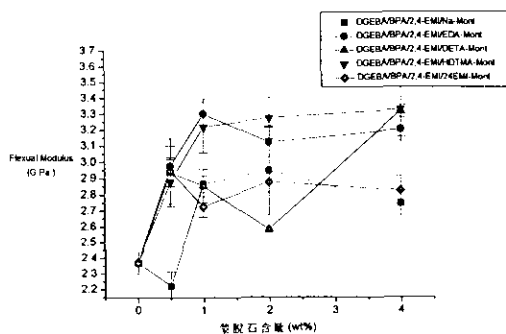
圖(四)、DGEBA/BPA/2,4-EMI/2phr (EDA)蒙特石複合材料破壞面的 TEM 照片，(放大倍率 x100,000)



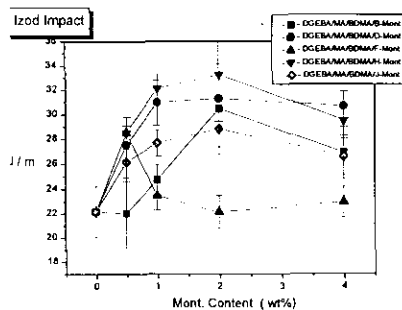
圖(二)、DGEBA/BPA/ 2,4-EMI/蒙特石複合材料三點撓曲強度隨蒙特石含量及不同有機處理劑的變化圖。



圖(五)、DGEBA/BPA/2,4-EMI/蒙脫石複合材料的介電常數隨蒙特石含量及不同有機處理劑的變化圖。



圖(三)、DGEBA/BPA/ 2,4-EMI/蒙特石複合材料三點撓曲模數隨蒙特石含量及不同有機處理劑的變化圖。



圖(六)、DGEBA/MA/BDMA/蒙特石複合材料的 Izod 衝擊值隨蒙特石含量及不同有機處理劑的變化圖。