



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109496222 B

(45) 授权公告日 2022.01.11

(21) 申请号 201780046367.9
(22) 申请日 2017.04.06
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109496222 A
(43) 申请公布日 2019.03.19
(30) 优先权数据
 2016-145540 2016.07.25 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.01.25
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2017/014371 2017.04.06
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/020745 JA 2018.02.01
(73) 专利权人 日东电工株式会社
 地址 日本大阪府

(72) 发明人 中村将义 程野将行 伊藤孝彦
 永冈直树 日紫喜智昭
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 王利波
(51) Int.Cl.
 C08J 9/26 (2006.01)
 C08G 73/10 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 103597016 A, 2014.02.19
 CN 102666096 A, 2012.09.12
 董娇等. “石墨纸-BaTiO₃/PI一体化复合薄膜的制备及研究”.《山东化工》.2014,第43卷第16-21页.
 审查员 王卓

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

毫米波天线用膜

(57) 摘要

本发明提供一种多孔的低介电性聚合物膜,其通过在毫米波的高频率下具有低介电常数,可用作毫米波天线用的片。所述多孔的低介电性聚合物膜在由聚合物材料形成的膜中分散形成有微细的孔隙,其中,膜的孔隙率为60%以上,孔隙的平均孔径为10 μm以下。

1. 一种多孔的低介电性聚合物膜,其在由聚合物材料形成的膜中分散形成有微细的孔隙,其中,
所述膜的孔隙率为70%以上,
所述孔隙的平均孔径为10 μm 以下,
所述聚合物选自聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、及含氟聚酰亚胺,
所述孔隙的孔径分布的半峰全宽为4 μm 以上且10 μm 以下,
以60GHz测得的该膜的介电常数为2.0以下。
2. 根据权利要求1所述的膜,其中,
所述膜的孔隙率为85%以上。
3. 根据权利要求2所述的膜,其中,
所述膜的孔隙率为95%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜,其中,
所述孔隙的孔径分布的半峰全宽为4 μm 以上且5 μm 以下。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜,其以60GHz测得的介电常数为1.4以下。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜,其中,
所述聚合物或所述聚合物的前体对有机溶剂为可溶性。
7. 根据权利要求6所述的膜,其中,
所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮。
8. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜,其厚度为50 μm ~500 μm 。
9. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜,其是在毫米波天线用的基板中使用的膜。
10. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜,其中,多孔结构为闭孔结构。

毫米波天线用膜

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔的低介电性聚合物膜。特别是本发明涉及作为毫米波天线用的片而有用的多孔的低介电性聚合物膜。

背景技术

[0002] 毫米波是频率为30GHz~300GHz的电磁波,波长为毫米级(1mm~10mm),因此这样称呼。频率低于毫米波的微波等电磁波通常不会受到雨等造成的影响,因此,可以已被用于电视、广播等的播放、手机、远程无线通信。与此相对,毫米波发生因雨导致的衰减、因空气中的氧、水分子的共振吸收等导致的衰减,因此,难以在远程无线通信中使用。

[0003] 另一方面,在毫米波的情况下,由于波长变短,可以一次发送大量的数据。另外,在将毫米波应用于成像技术的情况下,分辨率提高,因此,与微波成像相比,有望得到高精细的图像。因此,期待毫米波充分用于近程无线通信用途、汽车等的车载雷达等。

[0004] 毫米波通信模块中使用的天线(毫米波天线)通常具有在树脂或陶瓷制的基材上设有由天线电极的布线所形成的阵列的结构。天线的功率损耗与布线中的损耗和天线的辐射损耗成比例,其中,布线中的损耗与基材的介电常数的平方根成比例,天线的辐射损耗与基材的介电常数成比例。因此,为了使毫米波天线高增益而尽可能延长毫米波的通信距离,降低基材的介电常数是有效的。

[0005] 树脂等塑料材料的介电常数通常由其分子骨架而确定,因此,作为降低介电常数的尝试,可考虑对分子骨架进行改变的方法。但是,即使是具有较低的介电常数的聚乙烯,其介电常数也为约2.3,即使是聚四氟乙烯,也为约2.1,在通过控制其分子骨架进行低介电常数化方面存在限制。另外,通过骨架的变更,会产生由塑料材料形成的膜的强度、线膨胀系数等各物性发生变化等问题。

[0006] 由于聚酰亚胺树脂具有高绝缘性、尺寸稳定性、易成型性、轻质等的特征,因此,作为需要可靠性的部件、构件,广泛用于电路基板等电子、电气设备、电子部件。特别是近年来,随着电气、电子设备的高性能化、高功能化,要求信息的高速传输化,对它们中使用的构件也要求对应的高速化。对这样用途中使用的聚酰亚胺,正在尝试以具有对应于高速化的电特性的方式谋求低介电常数化、低介质损耗角正切化。

[0007] 作为其它低介电常数化的尝试,提出了如下各种方法:利用空气的介电常数为1,使塑料材料多孔化,通过其孔隙率来控制介电常数。

[0008] 例如,在日本特开平9-100363号公报中公开了一种低介电常数塑料绝缘膜,其特征在于,作为电子设备等的印刷布线基板、旋转机的槽绝缘等所使用的具有耐热性的低介电常数塑料绝缘膜,含有孔隙率为10体积%以上的多孔塑料,耐热温度为100℃以上,且介电常数为2.5以下。

[0009] 另外,在日本特开2012-101438号公报中公开了一种叠层体,其叠层有含有多孔性聚酰亚胺层的聚酰亚胺层和金属箔层的叠层体,可用作印刷布线基板用基板,其中,在金属箔的一面以非多孔性聚酰亚胺层、多孔性聚酰亚胺层、非多孔性聚酰亚胺层的顺序叠层有

各聚酰亚胺层,聚酰亚胺层的总厚度为10~500 μm ,且多孔性聚酰亚胺层的厚度相对于聚酰亚胺层的总厚度为10%~90%。

[0010] 作为现有的得到多孔聚合物的方法,有干法、湿法等。作为干法,已知有物理发泡法和化学发泡法。

[0011] 物理发泡法是以例如氯氟烃类或烃类等低沸点溶剂作为发泡剂并使其分散于聚合物,然后进行加热使发泡剂挥发,从而形成泡孔,得到多孔体的方法。

[0012] 另外,化学发泡法是通过在聚合物中添加发泡剂并对其进行热分解,从而利用产生的气体形成泡孔,得到发泡体的方法。

[0013] 利用物理方法的发泡技术存在用作发泡剂的物质有害、对臭氧层造成破坏等各种环境问题。而且,物理方法通常适用于得到具有数十 μm 以上的泡孔径的发泡体,难以得到具有微细且均匀的泡孔径的发泡体。

[0014] 另一方面,利用化学方法的发泡技术在发泡后产生气体的发泡剂的残留物残留在发泡体中的可能性高。特别是在电子部件用途等中,由于对低污染性的要求高,因此,有时腐蚀性气体、杂质导致的污染会成为问题。

[0015] 此外,作为得到泡孔径小、且泡孔密度高的多孔体的方法,提出了如下方法:使氮、二氧化碳等非活性气体在高压下溶解于聚合物中,然后释放压力,加热至聚合物的玻璃化转变温度、软化点附近,由此形成气泡。该发泡方法是通过从热力学不稳定的状态下形成核并使形成的核膨胀生长而形成气泡的方法,具有能够得到前所未有的微孔的发泡体的优点。

[0016] 例如,日本特开2001-081225号公报公开了一种多孔体的制造方法,所述多孔体具有微细的气泡、具有介电常数低、且具有耐热性,可用作电子设备等的电路基板等,该方法的特征在于,从具有在聚合物的连续相中分散有平均直径低于10 μm 的非连续相而成的微相分离结构的聚合物组合物中,通过选自蒸发及分解中的至少1种操作和提取操作将构成所述非连续相的成分除去,进行多孔化,在该方法中,作为构成非连续相的成分的提取溶剂,使用液态二氧化碳或处于超临界状态的二氧化碳。

[0017] 另外,日本特开2002-146085号公报公开了一种多孔聚酰亚胺的制造方法,所述多孔聚酰亚胺具有微细的泡孔结构、且具有耐热性,可用作电子设备等的电路基板,在该方法中,从具有微相分离结构的聚合物组合物中除去分散性化合物B,然后将聚酰亚胺前体A转变为聚酰亚胺,制造多孔聚酰亚胺,所述微相分离结构是在由聚酰亚胺前体A形成的连续相中分散有由分散性化合物B形成的平均直径低于10 μm 的非连续相而成的,该方法的特征在于,所述聚酰亚胺前体A与分散性化合物B的相互作用参数 x_{AB} 为 $3 < x_{AB}$,其中,作为分散性化合物B的提取溶剂,使用超临界二氧化碳。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开平9-100363号公报

[0021] 专利文献2:日本特开2012-101438号公报

[0022] 专利文献3:日本特开2001-081225号公报

[0023] 专利文献4:日本特开2002-146085号公报

发明内容

[0024] 发明所要解决的技术问题

[0025] 本发明的目的在于提供一种多孔的低介电性聚合物膜,其通过在毫米波的高频率下具有低介电常数,可用作毫米波天线用的片。

[0026] 用于解决问题的方法

[0027] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过在由聚合物材料形成的膜中分散形成有微细的孔隙而成的、且具有给定的孔隙率及孔隙的平均孔径的多孔的低介电性聚合物膜,可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0028] 即,本发明为一种多孔的低介电性聚合物膜,其在由聚合物材料形成的膜中分散形成有微细的孔隙,其中,所述膜的孔隙率为60%以上,所述孔隙的平均孔径为10 μm 以下。

[0029] 本发明的膜的孔隙率优选为70%以上,进一步优选为85%以上。另一方面,所述膜的孔隙率优选为95%以下。

[0030] 本发明的膜的孔隙的孔径分布的半峰全宽优选为10 μm 以下,进一步优选为5 μm 以下。

[0031] 另外,在介电特性中,该多孔结构可以为闭孔或开孔结构的任一种,从电路基板加工性的观点考虑,优选为闭孔结构。

[0032] 这是由于考虑到以下问题:例如在制作天线电路基板时,在用钻头、激光等进行开孔的基础上进行镀敷处理时,镀敷液从因开孔而露出的多孔部渗入,Cu会析出的问题(镀敷液浸入);或者,在将低介电材料贴合于基板时,由于热压而使孔压扁的问题(耐压制性)。

[0033] 这里,“闭孔结构”是指,除了膜的多孔结构仅由独立孔(具有与邻接的孔不连通的结构)形成的结构以外,还可以是在不损害本发明效果的范围内包含连续孔(具有与邻接的孔连通的结构)的结构。例如,可以制成独立孔占全部孔的80%以上的多孔结构。

[0034] 本发明的膜的多孔的结构为闭孔结构可以使用JIS中规定的渗透探伤试验(JIS Z 2343-1等)所使用的渗透液来确认。优选使用相对于聚合物表面的接触角为25°以下、且粘度为2.4 mm^2/s (37.8°C)的渗透液。即,将多孔膜相对于表面基本垂直地切断,使多孔截面露出,将该截面浸渍于红色渗透液等渗透液中5分钟,然后测定浸液长度(渗透液从截面渗透的距离)。在该浸液长度为500 μm 以下、进而为300 μm 以下的情况下,可以认为本发明的膜的多孔的结构为闭孔结构。

[0035] 在本发明的膜中,为了使多孔结构为闭孔结构,例如优选使用聚氧乙烯二甲醚作为在制作膜时使用的多孔化剂,并进一步根据需要使用聚四氟乙烯(PTFE)粉末等成核剂。

[0036] 本发明的膜的以60GHz测得的介电常数优选为2.0以下,进一步优选为1.4以下。

[0037] 本发明的膜的所述聚合物优选为该聚合物或其前体在N-甲基吡咯烷酮(NMP)这样的有机溶剂中为可溶性的物质。

[0038] 本发明的膜的所述聚合物优选为选自聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、含氟聚酰亚胺、以及聚碳酸酯中的物质。

[0039] 本发明的膜的厚度优选为50 μm ~500 μm 。

[0040] 本发明的膜可以作为在毫米波天线用的基板中使用的膜。

[0041] 发明的效果

[0042] 根据本发明,可以得到在毫米波的高频率下具有低介电常数的多孔的低介电性聚

合物膜,通过将该膜用于毫米波天线的基材,可以使毫米波天线高增益化而延长毫米波的通信距离。

具体实施方式

[0043] 本发明的膜是在由聚合物材料形成的膜中分散形成有微细的孔隙、且具有给定的膜的孔隙率及孔隙的平均孔径的多孔的低介电性聚合物膜。

[0044] 为了获得高天线增益,优选对本发明的膜进行低介电化。从该观点考虑,其孔隙率为60%以上,优选为70%以上,进一步优选为85%以上。膜的孔隙率优选为95%以下。膜的孔隙率可以根据用电子比重计测得的无孔膜的比重和多孔膜的比重进行计算而求出。

[0045] 另外,从孔隙粗大化时、多孔膜在弯曲时的机械强度明显降低的观点考虑,本发明的膜的孔隙的平均孔径为10 μ m以下。另外,对于本发明的膜而言,可以在多孔的膜的表面形成由构成膜的聚合物材料形成的实质上平滑的表皮层。该表皮层在多孔的膜的表面形成天线用布线时是有用的,此时,如果表皮层的表面存在凹凸,则形成于其上的布线也会形成凹凸。因此,表皮层必需是平滑的。另一方面,表皮层厚时,膜总体的介电常数会升高,因此,需要使表皮层减薄。根据本发明,通过将孔隙的平均孔径设为10 μ m以下,可以容易地实现在多孔的膜的表面形成薄且平滑的表皮层。

[0046] 另外,从进一步提高多孔的膜在弯曲时的机械强度的观点考虑,进而从在多孔的膜的表面形成表皮层时进一步提高表皮层的平滑性的观点考虑,孔隙的孔径分布的半峰全宽优选为10 μ m以下,进一步优选为5 μ m以下。孔隙的平均孔径、半峰全宽可以通过膜截面SEM照片的图像分析进行测定。

[0047] 本发明的多孔膜例如可以通过形成具有利用以下的干燥诱导相分离法得到的微相分离结构的聚合物组合物、并进一步通过超临界提取法而得到。即,在聚酰胺前体的有机溶剂(NMP等)形成的溶液中以给定的配合比例添加多孔化剂,将其涂布于PET膜、铜箔等基体等,成型为希望的形状(例如片或膜等),然后,通过干燥而除去溶剂,使多孔化剂在聚酰亚胺前体中变得不溶,由此得到具有在聚酰亚胺前体的连续相中分散有由多孔化剂形成的非连续相的微相结构的聚合物组合物,进而,在使用超临界二氧化碳等提取了多孔化剂后,将聚酰亚胺前体转变为聚酰亚胺(酰亚胺化)。此时,在低温/短时间内进行干燥,在有意使NMP等有机溶剂残留的状态下进行利用超临界二氧化碳等的多孔化剂的提取,由此可以得到具有希望的孔隙率及孔隙的平均孔径的膜。

[0048] 作为为了得到本发明的膜而可使用的聚酰亚胺前体,只要是能够转变成聚酰亚胺的中间体即可,可以通过公知或惯用的方法得到。例如,聚酰亚胺前体可以通过使有机四羧酸二酐与二氨基化合物(二胺)反应而得到。

[0049] 作为上述有机四羧酸二酐,可列举:均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐等。这些有机四羧酸二酐可以单独使用,或者混合2种以上使用。

[0050] 作为上述二氨基化合物,可列举例如:间苯二胺、对苯二胺、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、2,2-双(4-氨基苯氧

基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯氧基苯基)六氟丙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-2,2-二甲基联苯、2,2-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯等,可以单独使用,或者混合2种以上使用。

[0051] 上述聚酰亚胺前体通常通过在0~90℃下于有机溶剂中使有机四羧酸二酐与二氨基化合物(二胺)反应1~24小时而得到。作为上述有机溶剂,可列举:N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等极性溶剂。如后所述,通过形成使有机溶剂有意残留于膜内的状态,并在该状态下进行多孔化剂的提取,可以得到具有高孔隙率和小孔隙平均孔径的膜,从这样的想法出发,优选在制造工艺上使用易于通过干燥条件的控制而控制残硫量的N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0052] 作为为了得到本发明的膜而可使用的多孔化剂,可以列举:构成微相分离结构的非连续相(相当于多孔体的孔隙部位)、且在与聚酰亚胺前体混合时能够分散的成分,更具体而言,可列举相对于聚酰亚胺前体成为微粒状并进行微相分离而可形成海岛结构的化合物。多孔化剂更优选为可以通过使用了超临界二氧化碳等的提取除去操作而从聚酰亚胺前体中除去的成分。

[0053] 作为多孔化剂,更具体而言,可以列举例如:聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇;上述聚亚烷基二醇的单末端或双末端甲基封端物、或者上述聚亚烷基二醇的单末端或双末端(甲基)丙烯酸酯封端物;苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇的一个末端被烷基或芳基封端、另一个末端被(甲基)丙烯酸酯封端的化合物;氨基甲酸酯预聚物;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多元醇聚(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、低聚酯(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯类化合物等。这些化合物可以选择其一种,或者同时选择多种。

[0054] 对于本发明的膜而言,在使多孔结构为闭孔结构的情况下,作为多孔化剂,优选使用聚氧乙烯二甲醚。在该情况下,优选进一步根据需要使使用聚四氟乙烯(PTFE)粉末等成核剂。

[0055] 在得到本发明的膜的情况下,如上所述,首先,在聚酰亚胺前体的有机溶剂形成的溶液中以给定的配合比例添加多孔化剂,将其成型为片或膜等,然后通过干燥而除去溶剂。

[0056] 此时的溶剂的干燥温度根据使用的溶剂的种类而不同,为60~180℃,更优选为60~120℃。另外,干燥时间优选设为5~60分钟,进一步优选设为5~30分钟左右。

[0057] 并不限于特定的理论,但与现有技术相比,通过在低温/短时间内进行干燥,形成有意使NMP等有机溶剂残留的状态,并在该状态下进行利用超临界二氧化碳等的多孔化剂的提取时,可以获得现有技术所无法得到的具有高孔隙率、小孔隙平均孔径的膜。

[0058] 相对于聚酰亚胺前体的量,溶剂的残留量优选设为15~250重量份,特别优选设为25~250重量份,进一步优选设为50~150重量份。

[0059] 从使孔隙的平均孔径足够小的观点考虑,相对于聚酰亚胺前体100重量份,上述多孔化剂的添加量优选设为200重量份以下。另外,从使膜的介电常数足够小的观点考虑,优选相对于聚酰亚胺前体100重量份配合上述多孔化剂10重量份以上。

[0060] 接着,通过从上述具有由聚酰亚胺前体和多孔化剂形成的微相分离结构的聚合物组合中除去多孔化剂而形成多孔结构。多孔化剂的除去方法没有特别限定,也可以通过

蒸发、分解等来进行,优选通过提取操作进行除去的方法。利用提取操作的除去可以伴有多孔化剂的分解、变质,也可以在分解、变质之后进行提取。

[0061] 作为在多孔化剂的提取除去中使用的溶剂,只要是可溶解该多孔化剂的溶剂,就没有特别限制,从其除去性、无害性方面考虑,优选二氧化碳,特别优选超临界二氧化碳。在使用超临界二氧化碳从上述聚酰亚胺组合物中除去多孔化剂的方法中,只要实施的温度为超临界二氧化碳的临界点以上即可,优选为在除去过程中不极大地进行聚酰亚胺前体的酰亚胺化的温度范围。另外,随着提高温度,多孔化剂对超临界二氧化碳的溶解度降低。因此,利用超临界二氧化碳除去多孔化剂时的温度(提取温度)优选为32~230℃的范围,进一步优选为40~200℃。

[0062] 超临界二氧化碳的压力只要是超临界二氧化碳的临界点以上即可,优选在7.3~100MPa下进行,进一步优选在10~50MPa下进行。

[0063] 对于超临界二氧化碳而言,可以在进行加压后利用定量泵连续地供给至加入了具有微相分离结构的聚合物组合物的耐压容器内,另外,也可以在上述耐压容器中投入加压至给定压力的超临界二氧化碳。提取时间取决于提取温度、提取压力、添加于聚酰亚胺前体的多孔化剂的量,为1~10小时左右。

[0064] 如上所述除去多孔化剂并进行了多孔化的聚酰亚胺前体随后通过例如脱水闭环反应而转变多孔聚酰亚胺。聚酰亚胺前体的脱水闭环反应例如通过加热至300~400℃左右、或通过使用乙酸酐和吡啶的混合物等脱水环化剂等进行。

[0065] 对于可通过这样的方法制作的本发明的膜而言,从低介电化的观点考虑,以60GHz测得的介电常数优选为2.0以下,进一步优选为1.4以下。膜的介电常数可以通过开放式谐振器法这样的方法进行测定。

[0066] 另外,关于上述的方法,对上述聚合物为聚酰亚胺的情况进行详细说明,从本发明的膜可以适用于干燥诱导相分离、超临界提取法的观点考虑,上述聚合物优选为选自聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、含氟聚酰亚胺、以及聚碳酸酯中的化合物。

[0067] 从通过涂布、干燥工序进行成膜的性质方面考虑,本发明的膜的厚度优选为50μm~500μm。

[0068] 本发明的膜可以作为在毫米波天线用的基板中使用的膜而优选使用。

[0069] 实施例

[0070] 以下,列举实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0071] (孔隙率的评价)

[0072] 使用电子比重计(ALFA MIRAGE公司制造MD-3005)测定了比重。另外,使用下式计算出了孔隙率。

[0073] 孔隙率(%) = (1 - 聚酰亚胺多孔体的比重 / 聚酰亚胺无孔体的比重) × 100

[0074] (平均孔径及孔径分布的评价)

[0075] 平均孔径及孔径分布通过使用扫描电子显微镜(日本电子株式会社制造的JSM-6510LV)观察多孔形状来进行。将样品用剃刀切断,使截面露出。进一步在表面蒸镀铂,然后进行观察。平均孔径及孔径分布(半峰全宽)通过SEM图像分析进行计算。在图像分析中,对SEM图像实施2值化,识别孔,然后计算出孔径,制成直方图。分析软件使用了ImageJ。另外,孔径评价中的孔径使用更能表示实际结构的最大直径作为值。

[0076] (电特性的评价)

[0077] 使用PNA网络分析仪(Agilent Technologies公司制造)、SPDR谐振器测定了10GHz的相对介电常数及介质损耗角正切。另外,使用矢量网络分析仪、开放式谐振器测定了60GHz的相对介电常数及介质损耗角正切。

[0078] (弯曲时的机械强度的评价)

[0079] 对于弯曲时的机械强度而言,将多孔膜弯曲成90°的角度,对此时有无破坏进行观察并进行了评价。

[0080] (浸液性的评价)

[0081] 将聚酰亚胺多孔体截面用剃刀切断并使其露出。浸渍于红色渗透液(太洋物产株式会社制造的NRC-ALII)5分钟,然后擦拭附着于表面的渗透液。进一步将聚酰亚胺多孔体相对于露出截面垂直地切断,利用光学显微镜评价了浸液长度。

[0082] (压扁评价)

[0083] 将聚酰亚胺多孔体切成50mm×50mm,使用热压在180℃、3MPa下加压60分钟。测定了压制前后的厚度,根据该值将加压后的厚度的减少作为变化率进行计算。

[0084] (迁移试验)

[0085] 在聚酰亚胺多孔体中以1.52mm间距制作孔径为0.3mm的通孔,并在通孔中形成正电极和负电极,于85℃/85%RH下在电极之间施加60V的电压,测定了绝缘电阻值。

[0086] 参考例

[0087] (聚酰亚胺前体[BPDA/PDA、DPE]的合成)

[0088] 在具备搅拌机及温度计的1000ml烧瓶中加入对苯二胺(PDA)43.2g及二氨基二苯基醚(DPE)20g,加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)768.8g进行搅拌,使其溶解。接着,在该溶液中缓慢地添加联苯四羧酸二酐(BPDA)147g,在40℃下搅拌2小时,促进反应。进一步在75℃下搅拌12小时,进行时效处理,得到了固体成分浓度为20重量%的聚酰亚胺前体溶液。该聚酰亚胺前体的组成以物质的量比计为PDA:DPE:BPDA=0.8mol:0.2mol:1mol。

[0089] 实施例1

[0090] 在参考例中得到的聚酰亚胺前体溶液中相对于聚酰亚胺树脂前体100重量份添加重均分子量为400的聚丙二醇(日油株式会社制造、等级:D400)200重量份,进一步加入二甲基乙酰胺400重量份,进行搅拌,得到了透明的均匀溶液。在得到的溶液中添加作为酰亚胺化催化剂的2-甲基咪唑4.2重量份、作为化学酰亚胺化剂的苯甲酸酐5.4重量份,制成配合液。将该配合液以模头方式涂敷于PET膜或铜箔,在85℃下热风干燥15分钟,制作了厚度100μm的具有相分离结构的聚酰亚胺前体膜。

[0091] 将该膜浸渍于在40℃下加压至30MPa的二氧化碳,流动8小时,由此促进了聚丙二醇的提取除去及残留NMP的相分离、孔形成。然后,将二氧化碳进行减压,得到了聚酰亚胺前体的多孔膜。

[0092] 进一步将得到的聚酰亚胺前体的多孔膜在真空下、380℃下热处理2小时,促进残留成分的除去及酰亚胺化,由此得到了聚酰亚胺多孔膜。

[0093] 实施例2

[0094] 在参考例中得到的聚酰亚胺前体溶液中相对于聚酰亚胺树脂前体100重量份添加重均分子量为400的聚丙二醇(日油株式会社制造、等级:D400)200重量份,进一步加入二甲

基乙酰胺400重量份,进行搅拌,得到了透明的均匀溶液。在得到的溶液中添加作为酰亚胺化催化剂的2-甲基咪唑4.2重量份、作为化学酰亚胺化剂的苯甲酸酐1.1重量份,制成配合液。将该配合液以模头方式涂敷于PET膜或铜箔,在85℃下热风干燥15分钟,制作了厚度100 μm 的具有相分离结构的聚酰亚胺前体膜。

[0095] 将该膜浸渍于在40℃下加压至30MPa的二氧化碳,流动8小时,由此促进了聚丙二醇的提取除去及残留NMP的相分离、孔形成。然后,将二氧化碳进行减压,得到了聚酰亚胺前体的多孔膜。

[0096] 进一步将得到的聚酰亚胺前体的多孔膜在真空下、380℃下热处理2小时,促进残留成分的除去及酰亚胺化,由此得到了聚酰亚胺多孔膜。

[0097] 实施例3

[0098] 在参考例中得到的聚酰亚胺前体溶液中相对于聚酰亚胺树脂前体100重量份添加重均分子量为400的聚丙二醇(日油株式会社制造、等级:D400)200重量份,进一步加入二甲基乙酰胺400重量份,进行搅拌,得到了透明的均匀溶液。将该配合液以模头方式涂敷于PET膜或铜箔,在80℃下热风干燥15分钟,制作了厚度100 μm 的具有相分离结构的聚酰亚胺前体膜。

[0099] 将该膜浸渍于在40℃下加压至30MPa的二氧化碳,流动8小时,由此提取除去了聚丙二醇。然后,将二氧化碳进行减压,得到了聚酰亚胺前体的多孔膜。

[0100] 进一步将得到的聚酰亚胺前体的多孔膜在真空下、380℃下热处理2小时,促进残留成分的除去及酰亚胺化,由此得到了聚酰亚胺多孔膜。

[0101] 实施例4

[0102] 在参考例中得到的聚酰亚胺前体溶液中相对于聚酰亚胺树脂前体100重量份添加重均分子量为400的聚氧乙烯二甲醚(日油株式会社制造、等级:MM400)200重量份,进一步加入150重量份的NMP,进行搅拌,得到了透明的均匀溶液。在得到的溶液中添加作为酰亚胺化催化剂的2-甲基咪唑4.2重量份,制成配合液。将该配合液以模头方式涂敷于PET膜或铜箔,在120℃下热风干燥30分钟,制作了厚度100 μm 的具有相分离结构的聚酰亚胺前体膜。

[0103] 将该膜浸渍于在40℃下加压至30MPa的二氧化碳,流动8小时,由此促进了聚氧乙烯二甲醚的提取除去及残留NMP的相分离、孔形成。然后,将二氧化碳进行减压,得到了聚酰亚胺前体的多孔膜。

[0104] 进一步将得到的聚酰亚胺前体的多孔膜在真空下、380℃下热处理2小时,促进残留成分的除去及酰亚胺化,由此得到了聚酰亚胺多孔膜。

[0105] 实施例5

[0106] 在参考例中得到的聚酰亚胺前体溶液中相对于聚酰亚胺树脂前体100重量份添加重均分子量为400的聚氧乙烯二甲醚(日油株式会社制造、等级:MM400)200重量份、以及粒径2 μm 左右的PTFE粉末10重量份,进一步加入150重量份的NMP,进行搅拌,得到了透明的均匀溶液。在得到的溶液中添加作为酰亚胺化催化剂的2-甲基咪唑4.2重量份,制成配合液。将该配合液以模头方式涂敷于PET膜或铜箔,在120℃下热风干燥30分钟,制作了厚度100 μm 的具有相分离结构的聚酰亚胺前体膜。

[0107] 将该膜浸渍于在40℃下加压至30MPa的二氧化碳,流动8小时,由此促进了聚氧乙烯二甲醚的提取除去及残留NMP的相分离、孔形成。然后,将二氧化碳进行减压,得到了聚酰

亚胺前体的多孔膜。

[0108] 进一步将得到的聚酰亚胺前体的多孔膜在真空下、380℃下热处理2小时，促进残留成分的除去及酰亚胺化，由此得到了聚酰亚胺多孔膜。

[0109] 比较例

[0110] 在参考例中得到的聚酰亚胺前体溶液中相对于聚酰亚胺树脂前体100重量份添加重均分子量为400的聚丙二醇(日油株式会社制造、等级:D400)300重量份，进一步加入二甲基乙酰胺400重量份，进行搅拌，得到了透明的均匀溶液。将该配合液以模头方式涂敷于PET膜或铜箔，在140℃下热风干燥20分钟，制作了厚度100μm的具有相分离结构的聚酰亚胺前体膜。

[0111] 将该膜浸渍于在40℃下加压至30MPa的二氧化碳，流动8小时，由此提取除去了聚丙二醇。然后，将二氧化碳进行减压，得到了聚酰亚胺前体的多孔膜。

[0112] 进一步将得到的聚酰亚胺前体的多孔膜在真空下、380℃下热处理2小时，促进残留成分的除去及酰亚胺化，由此得到了聚酰亚胺多孔膜。

[0113] 将对实施例1~3及比较例中得到的膜进行了测定的结果示于表1。

[0114] [表1]

	孔隙率 (%)	平均孔径 (μm)	半峰全宽 (μm)	介电常数 10GHz	介质损耗角正切10GHz	介电常数 60GHz	介质损耗角正切60GHz	弯曲
[0115] 实施例1	9.1	4.4	4	1.22	0.0017	1.20	0.0027	○
实施例2	8.4	7.5	6	1.40	0.0024	1.33	0.0046	○
实施例3	6.3	9.6	8	1.93	0.0063	1.80	0.014	○
比较例	7.6	19.3	无法评价	1.54	0.0029	1.42	0.0056	×

[0116] 根据结果可知，本发明的膜在高频率下显示出低介电常数及介质损耗角正切，具有优异的电特性，并且在弯曲时的机械物性方面也优异。

[0117] 接着，将对实施例4及5中得到的膜进行了测定的结果示于表2。

[0118] [表2]

	孔隙率 (%)	平均孔径 (μm)	半峰全宽 (μm)	介电常数 10GHz	介质损耗角正切 10GHz	浸液性	压扁评价	迁移
[0119] 实施例4	8.0	9.8	1.0	1.49	0.0040	200 μm	6%	5.88E+10(Ω)
实施例5	8.1	6.5	8	1.48	0.0040	20 μm	4%	6.93E+10(Ω)

[0120] 根据结果可知，多孔结构为闭孔结构的本发明的膜具有优异的电特性，并且浸液性、耐压制性优异，加工后也显示出高绝缘电阻值，因此在电路板加工性方面也优异。