



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I692890 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：106124864

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : H01L49/02 (2006.01)

H01Q1/44 (2006.01)

H01Q17/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/25 日本

2016-145541

2017/04/06 日本

2017-076009

(71)申請人：日東電工股份有限公司(日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中村將義 NAKAMURA, MASAYOSHI (JP)；程野將行 HODONO, MASAYUKI

(JP)；伊藤孝彥 ITO, TAKAHIKO (JP)；永岡直樹 NAGAOKA, NAOKI (JP)；日

紫喜智昭 HISHIKI, TOMOAKI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

CN 103347943A

審查人員：林弘恩

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 33 頁

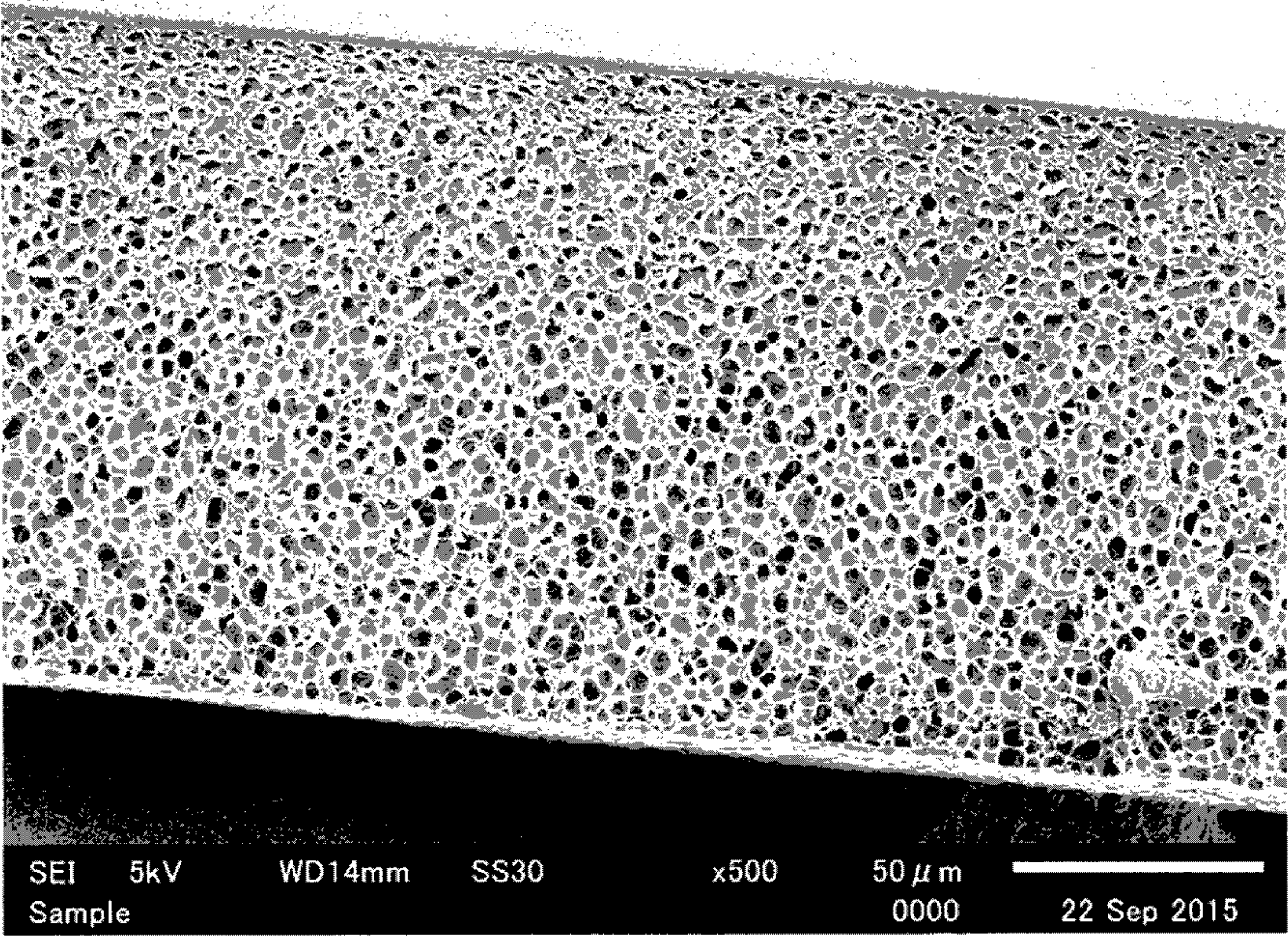
(54)名稱

毫米波天線用薄膜

(57)摘要

本發明是提供一種藉由在毫米波的高頻數下具有低介電係數，而可有用作為毫米波天線用薄片的多孔質低介電性聚合物薄膜。一種薄膜，是多孔質低介電性聚合物薄膜，且於由聚合物材料構成之基質材料層分散形成有微細空孔，該薄膜之特徵在於其於基質材料層之至少一表面形成有由基質材料層的聚合物材料構成之實質上平滑的表皮層。

指定代表圖：



【圖1a】



申請日：106年7月25日

I692890 請案號：106124864

IPC分類： H01L 49/02 (2006.01)
H01Q 1/44 (2006.01)
H01Q 17/00 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

毫米波天線用薄膜

【中文】

本發明是提供一種藉由在毫米波的高頻數下具有低介電係數，而可有用作為毫米波天線用薄片的多孔質低介電性聚合物薄膜。

一種薄膜，是多孔質低介電性聚合物薄膜，且於由聚合物材料構成之基質材料層分散形成有微細空孔，該薄膜之特徵在於其於基質材料層之至少一表面形成有由基質材料層的聚合物材料構成之實質上平滑的表皮層。

【指定代表圖】 圖1a

【代表圖之符號簡單說明】
無

【特徵化學式】
無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

毫米波天線用薄膜

【技術領域】

【0001】本發明是有關於多孔質低介電性聚合物薄膜。本發明特別是有關於可有用作為毫米波天線用薄片之多孔質低介電性聚合物薄膜。

【先前技術】

【0002】發明背景

毫米波因頻率數在30GHz~300GHz的電磁波，且波長在毫米級(1mm~10mm)，而有此稱呼。和毫米波相比頻率範圍較低的微波等電磁波，一般來說比較不會受下雨等因素影響，所以一直用在電視或廣播等播送、手機、或長距離的無線電通信上。相對於此，毫米波會因下雨而衰減，且因空氣中的氧或水分子的共鳴吸收等等產生衰減，而較難使用在長距離無線電通信上。

另一方面，以毫米波的情況來說，是可以藉由縮短波長而一次傳送大量的資料。還有，將毫米波適用於成像技術時，因分辨力高，故和微波成像相比，可期待得到高解析度的影像。所以毫米波期待可活用在近距離無線電通信或是汽車等車載雷達上。

【0003】毫米波通信模組所用的天線(毫米波天線)，一般是具有樹脂或是陶瓷製基材上經由天線電極配線設置有陣列的結構。天線的電力損耗是與配線的損耗及天線的

輻射損耗成正比，而配線的損耗是與基材的介電係數平方根成正比，天線的輻射損耗是與基材的介電係數成正比。所以，要讓毫米波天線高增益化並盡可能增長毫米波通信距離，有效手段為使基材低介電係數化。

【0004】樹脂等塑膠材料的介電係數通常是由其分子骨架所決定，故要降低介電係數有想到嘗試採用改變分子骨架的方法。但，就算是具有較低介電係數的聚乙烯其介電係數亦有約2.3，而聚四氟乙烯的介電係數亦有約2.1，故靠控制其分子骨架來降低介電係數是有界限的。另外由於骨架的變更，亦有使以塑膠材料形成的膜的強度和線膨脹係數等等的各物性產生變化等之問題發生。

【0005】由於聚醯亞胺樹脂有著高絕緣性、尺寸穩定性、易成形性、輕量等特徵，故作為需要信賴性的零件、構件，廣泛地使用在電路基板等的電子、電性機器或電子零件上。特別是近年來隨著電性、電子機器的高性能、高機能化，而要求資訊高速傳輸化，並且該等所使用的構件也被要求對應高速化。於是針對使用在這些用途上的聚醯亞胺材料，為了使其具有對應高速化的電性特性，而企圖嘗試進行低介電係數化、低介電損耗正切化。

【0006】其他低介電係數化的嘗試，有提案各種利用介電係數為1的空氣，將塑膠材料多孔化，並利用其空孔率控制介電係數的方法。

例如，日本特開平9-100363號公報公開了一種低介電係數塑膠絕緣薄膜，其具耐熱性，且可用於電子機器等的

印刷配線基板和旋轉機插槽的絕緣上，該低介電係數塑膠絕緣薄膜之特徵在於含有空孔率10vol%以上的多孔質塑膠，且耐熱溫度在100℃以上，介電係數在2.5以下。

另外，日本特開2012-101438公報公開了一種可有用作為印刷配線板用基板之積層體，其是積層含有多孔性聚醯亞胺層的聚醯亞胺層與金屬箔層而成者，該積層體之特徵在於其於金屬箔單面以非多孔性聚醯亞胺層、多孔性聚醯亞胺層、非多孔性聚醯亞胺層之順序積層有各聚醯亞胺層，聚醯亞胺層的合計厚度為10~500 μ m，且相對於聚醯亞胺層的合計厚度，多孔性聚醯亞胺層的厚度為10%~90%。

【0007】習知之獲取多孔質聚合物的方法有乾式法和濕式法等。乾式法是以物理發泡法和化學發泡法廣為人知。

物理發泡法，例如是利用氟氯碳化物類或是烴類等低沸點溶劑作為發泡劑，讓聚合物分散後，加熱使發泡劑揮發而形成孔格，製得多孔質體的方法。

另外，化學發泡法是於聚合物添加發泡劑使其熱分解產生氣體而形成孔格，製得發泡體的方法。

採用物理方式的發泡技術卻有發泡劑所用物質的有害性或臭氧層破壞等各種會對環境造成問題的情形。而且物理方式一般較適用於要製得具有數十 μ m以上孔徑的發泡體，故要形成微細且具有均一孔徑的發泡體很困難。

另一方面，採用化學方式的發泡技術，在發泡後，產

生氣體的發泡劑殘留在發泡體中的可能性很高。特別是在電子零件用途等上，由於對低污染性的要求較高，而有因為腐蝕性氣體或雜質造成污染問題的情形。

【0008】並且，有提案一種可製得具有孔徑小且高孔密度的多孔體的方法，該方法是在高壓下將氮或二氧化碳等的惰性氣體溶解在聚合物中後，釋放壓力，透過加熱至聚合物的玻璃轉化溫度或軟化點左右為止形成氣泡。該發泡方法是利用由熱力學不穩定的狀態形成核，使形成的核膨脹成長形成氣泡，而具有著可製得前所未有的微孔質發泡體的優點。

例如，日本特開2001-081225號公報公開了一種可有用作為電子機器等電路基板等之具有微細氣泡且低介電係數並具耐熱性之多孔質體的製造方法，該方法之特徵在於從具有聚合物的連續相中分散有平均徑小於 $10\mu\text{ m}$ 的非連續相的微相分離結構的聚合物組成物，透過進行選自蒸發及分解之至少一種操作和萃取操作去除構成前述非連續相的成分，使其多孔化，該多孔體的製造方法中，是使用液化二氧化碳或在超臨界狀態的二氧化碳作為構成非連續相之成分的萃取溶劑。

另外，日本特開2002-146085號公報公開了一種可有用作為電子機器等電路基板之具有微細的孔結構且具耐熱性之多孔質聚醯亞胺的製造方法，該方法是從具有由聚醯亞胺前驅物A構成之連續相中分散有由分散性化合物B構成之平均徑小於 $10\mu\text{ m}$ 的不連續相之微相分離結構的聚合

物組成物，除去分散性化合物**B**後，將聚醯亞胺前驅物**A**轉變成聚醯亞胺來製造多孔質聚醯亞胺，且該方法之特徵在於前述聚醯亞胺前驅物**A**和分散性化合物**B**的相互作用參數 χ_{AB} 為 $3 < \chi_{AB}$ ，而該多孔質聚醯亞胺的製造方法是使用超臨界二氧化碳作為分散性化合物**B**的萃取溶劑。

先前技術文獻

專利文獻

【0009】專利文獻 1：日本特開平9-100363號公報

專利文獻 2：日本特開2012-101438號公報

專利文獻 3：日本特開2001-081225號公報

專利文獻 4：日本特開2002-146085號公報

【發明內容】

【0010】發明概要

發明欲解決之課題

本發明的目的是提供一種藉由在毫米波的高頻率下具有低介電係數，而可有用作為毫米波天線用薄片的多孔質的低介電性聚合物薄膜。

用以解決課題之手段

【0011】本發明人等為解決上述問題進行深入研究，結果發現一種於由聚合物材料構成的薄膜分散形成有微細空孔之多孔質低介電性聚合物薄膜，其於基質材料層表面形成有由基質材料層的聚合物材料構成之實質上平滑的表皮層，藉此可解決上述課題，而完成本發明。

【0012】亦即，本發明是一種薄膜，其是多孔質低介

電性聚合物薄膜，且於由聚合物材料構成之基質材料層分散形成有微細空孔，該薄膜之特徵在於其於基質材料層之至少一表面形成有由基質材料層的聚合物材料構成之實質上平滑的表皮層。

本發明薄膜之表皮層厚度期望低於薄膜整體厚度的 10%，且更期望在 5% 以下。

又，表皮層厚度期望在 $1\sim 5\mu\text{ m}$ 。

本發明薄膜亦可於基質材料層兩面形成有表皮層。

又，表皮層亦可為不透液性。

本發明薄膜的空孔率期望在 60% 以上，且期望在 95% 以下。

本發明薄膜之基質材料層的平均孔徑宜在 $10\mu\text{ m}$ 以下。

本發明薄膜的空孔孔徑分布的半高寬值在 $10\mu\text{ m}$ 以下較為理想， $5\mu\text{ m}$ 以下更為理想。

【0013】另外，以介電特性來說，其多孔結構不論為獨立氣泡或是連續氣泡結構都沒關係，但從電路基板加工性的觀點上，獨立氣泡結構較為理想。

其是因考慮到譬如在製作天線電路基板時，使用鑽孔機或雷射等開孔並進行鍍敷處理時，會有鍍敷液從因開孔而露出的多孔部分侵入，使 Cu 析出等的問題(鍍敷液浸)，或者是有當將低介電材料貼合於基板時，孔因熱壓製被破壞等的問題(耐壓製性)。

在此，所謂「獨立氣泡結構」，除了薄膜的多孔質結

構僅由獨立孔(具有不與相鄰孔連通之結構的孔)構成的結構外，在不影響本發明效果的範圍內，也可為如有包含連續孔(具有與相鄰孔連通之結構的孔)的結構。例如，可製成如獨立孔佔所有孔的80%以上之多孔質結構。

本發明薄膜的多孔質結構是獨立氣泡結構此一情事，可以使用如JIS中規定的滲透探傷試驗(JIS Z 2343-1等)中使用的滲透液來確認。而較佳是使用相對於聚合物表面的接觸角為 25° 以下並且粘度為 $2.4\text{mm}^2/\text{s}$ (37.8°C)的滲透劑液。亦即，將多孔質薄膜以相對於表面幾乎垂直之方式切斷割使多孔質截面露出，並將該截面浸入紅色滲透液等的滲透液中5分鐘後，測量液浸長度(滲透液從截面滲透到的距離)。當液浸長度為 $500\mu\text{m}$ 以下，並且在 $300\mu\text{m}$ 以下時，可謂本發明薄膜的多孔質結構是獨立氣泡結構。

本發明薄膜為了將多孔結構製成獨立氣泡結構，例如是使用聚氧乙烯二甲基醚作為製造薄膜時使用的多孔化劑，並且根據需要適宜使用聚四氟乙烯(PTFE)粉末等之成核劑。

【0014】本發明薄膜在60GHz下測得知介電係數期望在2.0以下。

本發明薄膜中，前述聚合物為該聚合物或是其前驅物對如N-甲基吡咯啉酮(NMP)之有機溶劑具可溶性者較佳。

本發明薄膜中，前述聚合物宜為選自於由聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟化聚醯亞胺及聚碳酸酯所構成群組者。

本發明薄膜之厚度在 $50\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 較為理想。

本發明薄膜可製成使用在毫米波天線用基板的薄膜。

發明效果

【0015】根據本發明，能夠獲得在毫米波的高頻下具低介電係數的多孔質低介電性聚合物薄膜，並且透過使用該薄膜作為毫米波天線的基材，可以增加毫米波天線的增益以延長毫米波的通信距離。

【圖式簡單說明】

【0016】圖1a是於實施例1製得之薄膜的截面SEM照片。

圖1b是於實施例1製得之薄膜的表面SEM照片。

圖2a是於實施例2製得之薄膜的截面SEM照片。

圖2b是於實施例2製得之薄膜的表面SEM照片。

圖3a是於實施例3製得之薄膜的截面SEM照片。

圖3b是於實施例3製得之薄膜的表面SEM照片。

圖4a是於比較例製得之薄膜的截面SEM照片。

圖4b是於比較例製得之薄膜的表面SEM照片。

圖5是於實施例4製得之薄膜的截面SEM照片。

圖6是於實施例5製得之薄膜的截面SEM照片。

【實施方式】

【0017】用以實施發明之形態

本發明薄膜是多孔質低介電性聚合物薄膜，且於由聚合物材料構成之薄膜分散形成有微細空孔，並且其於基質材料層表面形成有由基質材料層的聚合物材料構成之實質上平滑的表皮層。

本發明薄膜的表皮層是形成於基質材料層其中一表面或兩表面之層，且為由與構成基質材料層之聚合物材料相同之聚合物材料構成者。本發明薄膜所具備之基質材料層分散形成有微細空孔，而表皮層則幾乎或完全不存在該所述空孔而實質上呈平滑，例如可以顯微鏡等觀察確認之。

由不致使薄膜整體的介電係數上昇之觀點來看，本發明薄膜之表皮層的厚度期望低於薄膜整體厚度的10%，更期望在5%以下。又，由可將薄膜整體的介電係數抑制地較低並能形成平滑的表皮層之觀點，表皮層的厚度期望為1~5 μ m。表皮層的厚度可利用如掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察之方法來測定。

表皮層由在其上形成配線時之鍍敷加工容易性等之觀點期望為不透液性。

為了獲得高的天線增益，根據本發明製成的薄膜最好具有低介電係數。由該觀點，其空孔率期望在60%以上。薄膜的空孔率在95%以下較為理想。薄膜的空孔率可從用電子比重計測得無孔薄膜的比重和多孔薄膜的比重計算來求得。

本發明薄膜若空孔粗大化，會使多孔質薄膜於彎曲時的機械強度顯著降低，故由此觀點來看，空孔的平均孔徑在10 μ m以下。並且，本發明薄膜之表皮層可適用於要在多孔質薄膜表面形成天線用配線時，但此時若表皮層表面產生凹凸，則亦會使形成於其上的配線形成凹凸。因此，表皮層必須平滑。另一方面，如果表皮層太厚，會使薄膜

整體的介電係數上升，故表皮層須製薄。根據本發明，藉由將空孔的平均孔徑製成在 $10\mu\text{ m}$ 以下，可以輕易於多孔質薄膜表面形成薄且平滑的表皮層。

又，由可更提升多孔質薄膜在彎曲時的機械強度之觀點，並且可更提升表皮層平滑性之觀點，空孔的孔徑分布的半高寬值期望在 $10\mu\text{ m}$ 以下。空孔的平均孔徑和半高寬值可以利用薄膜截面的SEM照片影像解析來測量。

【0018】本發明多孔薄膜，可以透過例如利用如下的乾誘導式相分離法形成具有微相分離結構的聚合物組成物，並進一步利用超臨界萃取法來獲得。亦即，於由聚醯胺前驅物之有機溶劑(NMP等)所得溶液中以預定摻混比例加入多孔化劑，並將其塗佈在PET膜或銅箔等的基材上成形成所欲形狀(例如薄片或薄膜等)後，進行乾燥除去溶劑，使多孔化劑不溶解於聚醯亞胺前驅物中，而製得具有於聚醯亞胺前驅物的連續相分散形成有由多孔化劑構成的不連續相的微相結構之聚合物組成物，並且，使用超臨界二氧化碳等萃取多孔化劑之後，將聚醯亞胺前驅物轉變(醯亞胺化)成聚醯亞胺。此時，藉由在低溫且短時間進行乾燥，並在蓄意殘存NMP等之有機溶劑的狀態下，用超臨界二氧化碳等萃取多孔化劑，可以得到具有所欲空孔率及空孔的平均孔徑的薄膜。

【0019】可用於獲得本發明薄膜的聚醯亞胺前驅物只要為可轉變成聚醯亞胺的中間體即可，而可以利用公知且慣用方法製得。舉例來說，聚醯亞胺前驅物可使有機四

甲酸二酐和二胺基化合物(二胺)進行反應而製得。

【0020】上述有機四甲酸二酐可舉焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐等。該等有機四甲酸二酐可單獨或是混和2種以上使用。

【0021】上述二胺基化合物例如可舉間苯二胺、對苯二胺、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、2,2-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯氧基)六氟丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺-2,2-二甲聯苯、2,2-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯等，可以單獨或是混合2種以上使用。

【0022】前述聚醯亞胺前驅物可使有機四甲酸二酐和二胺基化合物(二胺)通常在有機溶劑中於0~90℃下進行反應1~24小時而獲得。前述有機溶劑可舉N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺和二甲亞砜等極性溶劑。如後所述，製造蓄意讓有機溶劑殘存在薄膜內之狀態並在該狀態下萃取多孔化劑，可製得具有高空孔率和空孔的平均孔徑小的薄膜，基於此想法，在製程上宜使用可透過控制乾燥條件而容易控制殘存量的N-甲基

-2-吡咯啉酮。

【0023】可用於製得本發明薄膜的多孔化劑，可舉可構成微相分離結構的不連續相(相當於多孔質體的空孔部位)者，且與聚醯亞胺前驅物混合時可分散之成分，更具體而言是可對聚醯亞胺前驅物形成微粒狀而微相分離形成海島結構的化合物。多孔化劑更宜為可透過使用超臨界二氧化碳等從聚醯亞胺前驅物進行萃取去除操作而去除之成分。

【0024】多孔化劑更具體例如可舉聚乙二醇、聚丙二醇等之聚伸烷基二醇；前述聚伸烷基二醇的一末端或兩末端甲基封端物、或是一末端或兩末端(甲基)丙烯酸酯封端物；苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等聚伸烷基二醇其中一末端被烷基或芳基封端、另一末端被(甲基)丙烯酸酯封端之化合物；胺甲酸乙酯預聚物；三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯等多元醇聚(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧酯、寡聚酯(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯系化合物等。該等可選一種或同時選擇多種。

【0025】本發明薄膜要將多孔結構製成獨立氣泡結構時，使用聚氧乙烯二甲基醚作為多孔化劑較佳。在此情況下，宜可更因應需要使用聚四氟乙烯(PTFE)粉末等成核劑。

【0026】要製作本發明薄膜時，如上述，首先以預定

混合比率將多孔化劑添加於聚醯胺前驅物之有機溶劑所得的溶液中，並將其形成薄片或薄膜等後，進行乾燥去除溶劑。

此時溶劑的乾燥溫度會依使用的溶劑種類有所不同，但為 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，且 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 更佳。而乾燥時間設為 $5\sim 60$ 分鐘，且宜設為 $5\sim 30$ 分鐘左右。

雖然不受限於特定理論，但是藉由於比習知技術在更低溫且短時間內進行乾燥來製造出蓄意殘存NMP等有機溶劑之狀態，並在該狀態下使用超臨界二氧化碳等進行多孔化劑的萃取，可以製得以習知技術無法達成之具高空孔率和空孔平均孔徑小的薄膜。

溶劑的殘存量宜相對於聚醯亞胺前驅物量設為 $15\sim 250$ 重量份，特別宜設為 $25\sim 250$ 重量份，更宜設為 $50\sim 150$ 重量份。

【0027】從可使空孔的平均孔徑製得很小的觀點來看，前述多孔化劑的添加量相對於聚醯亞胺前驅物 100 重量份宜設為 200 重量份以下。另外，從可使薄膜的介電係數很小的觀點來看，宜相對於聚醯亞胺前驅物 100 重量份摻混前述多孔化劑 10 重量份以上。

【0028】接下來，從具有由前述聚醯亞胺前驅物和多孔化劑構成的微相分離結構之聚合物組成物，除去多孔化劑來形成多孔質結構。除去多孔化劑的方法沒有特別限制，可以利用蒸發或分解等進行，但用萃取操作去除之方法較佳。利用萃取操作來進行去除，可伴隨多孔化劑的分

解、變質進行，也可以在分解、變質後萃取。

【0029】用於萃取除去多孔化劑的溶劑只要可溶解該多孔化劑即可沒有特別限制，但以其去除性、無毒性來看，二氧化碳、特別是超臨界二氧化碳較適宜。使用超臨界二氧化碳從前述聚醯亞胺組成物除去多孔化劑的方法中，實施溫度在超臨界二氧化碳的臨界點以上即可，但是在除去過程中，宜為聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化不會極端進行的溫度域。又，隨著升高溫度，多孔化劑對超臨界二氧化碳的溶解度會降低。因此，利用超臨界二氧化碳除去多孔化劑時其溫度(萃取溫度)在 $32\sim 230^{\circ}\text{C}$ 之範圍較佳， $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 更佳。

【0030】超臨界二氧化碳的壓力只要在超臨界二氧化碳的臨界點以上即可，而在 $7.3\sim 100\text{MPa}$ 、且在 $10\sim 50\text{MPa}$ 下實施更佳。

【0031】超臨界二氧化碳在加壓後，可利用計量泵持續供給進加入有具有微相分離結構的聚合物組成物之耐壓容器內，且也可以在前述耐壓容器中投入經加壓至預定壓力後的超臨界二氧化碳。萃取時間會依萃取溫度、萃取壓力、添加於聚醯亞胺前驅物中的多孔化劑量而異，但為 $1\sim 10$ 小時左右。

【0032】依上述方式去除多孔化劑而多孔質化的聚醯亞胺前驅物，在之後例如可經脫水閉環反應轉變成多孔質聚醯亞胺。聚醯亞胺前驅物的脫水閉環反應，舉例來說是加熱到 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右，使乙酸酐與吡啶的混合物等脫

水環化劑產生作用等來進行。

【0033】可依所述方法製得之本發明薄膜由低介電化的觀點來看，其在60GHz下測得之介電係數期望在2.0以下。薄膜的介電係數可以用如開放型共振器法的方法來測量。

另外，關於上述方法已針對前述聚合物為聚醯亞胺的情況做詳細說明，而本發明薄膜從可適用乾誘導式相分離、超臨界萃取法的觀點來看，前述聚合物為選自於由聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟化聚醯亞胺及聚碳酸酯所構成群組中者較佳。

本發明薄膜，在利用塗布、乾燥步驟製膜之性質上，其厚度在50 μ m~500 μ m較為理想。

本發明薄膜可以適用作為使用在毫米波天線用基板的薄膜。

實施例

【0034】以下列舉實施例來具體說明本發明，但本發明不受限於該等實施例。

此外，在實施例1~5中，實施例1~3為參考例，僅實施例4~5為本發明之實施例。

【0035】(表皮層的厚度、平均孔徑及孔徑分布評估)

表皮層的厚度、平均孔徑及孔徑分布係利用掃描型電子顯微鏡(日本電子(股)製 JSM-6510LV)觀察多孔形狀來進行。將樣品用剃刀切斷使截面露出。再於表面蒸鍍白金後進行觀察。表皮層的厚度、平均孔徑及孔徑分布(半高寬

值)是由SEM影像解析算出。影像解析是將SEM像進行二值化識別出孔後算出孔徑，並將數值轉成直方圖。解析軟體使用的是ImageJ。又，孔徑評估中的孔徑是適用可表現更實際之結構的最大徑作為其值。

【0036】（空孔率評估）

比重是用電子比重計(Alfa-Mirage(股)製 MD-3005)測量。且，空孔率是用下述式算出。

空孔率(%)=(1-聚醯亞胺多孔體的比重/聚醯亞胺無孔體的比重)×100

【0037】（電性特性的評估）

使用PNA網路分析儀(安捷倫科技公司製)、SPDR共振器測量10GHz的相對介電係數及介電損耗正切。並使用向量網路分析儀和開放型共振器測量60GHz的相對介電係數及介電損耗正切。

【0038】（彎曲時的機械強度評估）

彎曲時的機械強度是將多孔薄膜彎曲至90°的角度為止，並觀察此時有無破壞來評估。

【0039】（鍍敷加工性評估）

對製得之薄膜進行濺鍍處理與電鍍，形成厚度12um的Cu箔層後，利用實際形成配線的加工製程(減成法)來確認並實驗鍍敷液有無侵入薄膜內。之後，對薄膜截面進行X射線微量分析儀(XMA)分析，確認有無檢測出來自鍍敷液的元素(Cu、S等)。並將未檢測出之情況評估為具加工性。

【0040】（液浸性評估）

將聚醯亞胺多孔體截面用剃刀切斷，使截面露出。在紅色滲透液(太洋物產(股)製NRC-ALII)裡浸漬5分鐘後，拭去附在表面的滲透液。再將聚醯亞胺多孔體相對於又露出的截面垂直切斷後，以光學顯微鏡評估液浸長度。

【0041】（毀損評價）

將聚醯亞胺多孔體切成50mm×50mm，再以熱壓製法於180℃、3MPa下加壓60分鐘。測量壓製前後的厚度，再從其值算出壓製後的厚度減少作為變化率。

【0042】（遷移試驗）

於聚醯亞胺多孔體以1.52mm間距製作孔徑0.3mm的通孔，並在通孔形成正電極與負電極，在85℃/85%RH下施加60V的電壓後測量絕緣電阻值。

【0043】參考例

(聚醯亞胺前驅物[BPDA/PDA,DPE]的合成)

在具備有攪拌機及溫度計的1000ml燒杯中，加入對苯二胺(PDA)43.2g及二胺基二苯基醚(DPE)20g，並加入N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)768.8g後攪拌，讓其溶解。然後，於此溶液中慢慢加入聯苯四甲酸二酐(BPDA)147g，並在40℃下攪拌2小時，促進反應。再於75℃下攪拌12小時，進行時效老化處理，而得到固體成分濃度為20wt%的聚醯亞胺前驅物溶液。此聚醯亞胺前驅物之組成以物質質量比計為PDA：DPE：BPDA=0.8mol：0.2mol：1mol。

【0044】實施例1

於參考例製得之聚醯亞胺前驅物溶液中添加相對於聚醯亞胺樹脂前驅物100重量份為200重量份之重量平均分子量400的聚丙二醇(日油(股)製 品級：D400)，並加入二甲基乙醯胺400重量份後攪拌而得透明均勻的溶液。於製得的溶液中添加4.2重量份的2-甲基咪唑作為醯亞胺化觸媒、5.4重量份的苯甲酸酐作為化學醯亞胺化劑而製出摻混液。將此摻混液以模塗方式塗布在PET薄膜或是銅箔上，並在85℃下進行熱風乾燥15分鐘後，製作出厚度100 μ m之具有相分離結構的聚醯亞胺前驅物薄膜。

將此薄膜浸漬在經於40℃下加壓至30MPa的二氧化碳中並流通8小，促進聚丙二醇的萃取除去及殘存NMP的相分離、孔形成。之後，將二氧化碳減壓而得聚醯亞胺前驅物的多孔薄膜。

再將得到的聚醯亞胺前驅物多孔薄膜在真空下於380℃下熱處理2小時，促進殘存成分的去除及醯亞胺化，而製得聚醯亞胺多孔薄膜。

【0045】 實施例2

於參考例製得之聚醯亞胺前驅物溶液中添加相對於聚醯亞胺樹脂前驅物100重量份為200重量份之重量平均分子量400的聚丙二醇(日油(股)製 品級：D400)，並加入二甲基乙醯胺400重量份後攪拌而得透明均勻的溶液。於製得的溶液中添加4.2重量份的2-甲基咪唑作為醯亞胺化觸媒、1.1重量份的苯甲酸酐作為化學醯亞胺化劑而製出摻混液。將此摻混液以模塗方式塗布在PET薄膜或是銅箔

上，並在85℃下進行熱風乾燥15分鐘後，製作出厚度100 μ m之具有相分離結構的聚醯亞胺前驅物薄膜。

將此薄膜浸漬在經於40℃下加壓至30MPa的二氧化碳中並流通8小，促進聚丙二醇的萃取除去及殘存NMP的相分離、孔形成。之後，將二氧化碳減壓而得聚醯亞胺前驅物的多孔薄膜。

再將得到的聚醯亞胺前驅物多孔薄膜在真空下於380℃下熱處理2小時，促進殘存成分的去處及醯亞胺化，而製得聚醯亞胺多孔薄膜。

【0046】實施例3

於參考例製得之聚醯亞胺前驅物溶液中添加相對於聚醯亞胺樹脂前驅物100重量份為200重量份之重量平均分子量400的聚丙二醇(日油(股)製品級：D400)，並加入二甲基乙醯胺400重量份後攪拌而得透明均勻的溶液。將此摻混液以模塗方式塗布在PET薄膜或是銅箔上，並在80℃下進行熱風乾燥15分鐘後，製作出厚度100μ m之具有相分離結構的聚醯亞胺前驅物薄膜。

將此薄膜浸漬在經於40℃下加壓至30MPa的二氧化碳中並流通8小，萃取除去聚丙二醇。之後，將二氧化碳減壓而得聚醯亞胺前驅物的多孔薄膜。

再將得到的聚醯亞胺前驅物多孔薄膜在真空下於380℃下熱處理2小時，促進殘存成分的去處及醯亞胺化，而製得聚醯亞胺多孔薄膜。

【0047】實施例4

於參考例製得之聚醯亞胺前驅物溶液中添加相對於聚醯亞胺樹脂前驅物100重量份為200重量份之之重量平均分子量400的聚氧乙烯二甲基醚(日油(股)製 品級：MM400)，並加入150重量份的NMP後攪拌而得透明均勻的溶液。於製得的溶液中添加4.2重量份的2-甲基咪唑作為醯亞胺化觸媒，而作成摻混液。將此摻混液以模塗方式塗布在PET薄膜或是銅箔上，並在120℃下進行熱風乾燥30分鐘，而製作出厚度100μ m之具有相分離結構的聚醯亞胺前驅物薄膜。

將此薄膜浸漬在經於40℃下加壓至30MPa的二氧化碳中並流通8小，促進聚氧乙烯二甲基醚的萃取除去及殘存NMP的相分離、孔形成。之後，將二氧化碳減壓而得聚醯亞胺前驅物的多孔薄膜。

再將得到的聚醯亞胺前驅物多孔薄膜在真空下於380℃下熱處理2小時，促進殘存成分的去除及醯亞胺化，而製得聚醯亞胺多孔薄膜。

【0048】實施例5

於參考例製得之聚醯亞胺前驅物溶液中添加相對於聚醯亞胺樹脂前驅物100重量份為200重量份之重量平均分子量400的聚氧乙烯二甲基醚(日油(股)製 品級：MM400)、及10重量份之粒徑2μ m左右的PTFE粉末，並加入150重量份之NMP後攪拌而得透明均勻的溶液。於製得的溶液中添加4.2重量份的2-甲基咪唑作為醯亞胺化觸媒而作成摻混液。將此摻混液以模塗方式塗布在PET薄膜

或是銅箔上，並在 120°C 下進行熱風乾燥30分鐘，而製作出厚度 $100\mu\text{ m}$ 之具有相分離結構的聚醯亞胺前驅物薄膜。

將此薄膜浸漬在經於 40°C 下加壓至 30MPa 的二氧化碳中並流通8小，促進聚氧乙烯二甲基醚的萃取除去及殘存NMP的相分離、孔形成。之後，將二氧化碳減壓而得聚醯亞胺前驅物的多孔薄膜。

再將得到的聚醯亞胺前驅物多孔薄膜在真空下於 380°C 下熱處理2小時，促進殘存成分的去處及醯亞胺化，而製得聚醯亞胺多孔薄膜。

【0049】比較例

於參考例製得之聚醯亞胺前驅物溶液中添加相對於聚醯亞胺樹脂前驅物100重量份為300重量份之重量平均分子量400的聚丙二醇(日油(股)製品級：D400)，並加入二甲基乙醯胺400重量份後攪拌而製得透明均勻的溶液。將此摻混液以模塗方式塗布在PET薄膜或是銅箔上，並在 140°C 下進行熱風乾燥20分鐘，而製作出厚度 $100\mu\text{ m}$ 之具有相分離結構的聚醯亞胺前驅物薄膜。

將此薄膜浸漬在經於 40°C 下加壓至 30MPa 的二氧化碳中並流通8小，萃取除去聚丙二醇。之後，將二氧化碳減壓而得聚醯亞胺前驅物的多孔薄膜。

再將得到的聚醯亞胺前驅物多孔薄膜在真空下於 380°C 下熱處理2小時，促進殘存成分的去處及醯亞胺化，而製得聚醯亞胺多孔薄膜。

【0050】將利用SEM觀察於實施例1~3及比較例所製

得之薄膜的截面與表面所得之結果示於圖 1a 及圖 1b(實施例 1)、圖 2a 及圖 2b(實施例 2)、圖 3a 及圖 3b(實施例 3)、及圖 4a 及圖 4b(比較例)。該等圖中，a 為截面 SEM 像，b 為表面 SEM 像。

由圖可確認到，於本發明實施例所製得之薄膜中，其截面無存在空孔而表面形成有平滑的表皮層，而於比較例所製得之薄膜中，未存在該所述表皮層而其截面一樣存在有空孔，其表面存在有凹凸。

由 SEM 觀察結果可知，於實施例 1~3 所製得之薄膜所形成之表皮層厚度具有如表 1 所示之厚度。

【0051】 【表 1】

	表皮層厚度 (μm)	薄膜整體厚度 (μm)	表皮層厚度比率 (%)
實施例1	2. 2	1 3 0	1. 7
實施例2	3. 6	1 2 1	3. 0
實施例3	3. 7	1 0 8	3. 4

【0052】 並將針對於實施例 1~3 及比較例所製得之薄膜的測定結果示於表 2。

【0053】 【表 2】

	空孔率 (%)	平均孔徑 (μm)	半高寬值 (μm)	介電係數 10GHz	介電損耗正切 10GHz	介電係數 60GHz	介電損耗正切 60GHz	彎曲	加工性
實施例1	9 1	4.4	4	1.2 2	0.0017	1.2 0	0.0027	○	○
實施例2	8 4	7.5	6	1.4 0	0.0024	1.3 3	0.0046	○	○
實施例3	6 3	9.6	8	1.9 3	0.0063	1.8 0	0.014	○	○
比較例	7 6	1 9.3		1.5 4	0.0029	1.4 2	0.0056	×	×

【0054】由結果明顯可知，本發明薄膜在高頻下可展現低介電係數及介電損耗正切而具優異電性特性。

且，對於實施例及比較例所製得之薄膜評估鍍敷加工性後，於比較例所製得之薄膜來說其有液浸的問題，而於實施例所製得之薄膜來說其無該所述問題而可進行良好的鍍敷加工。

並且本發明薄膜在彎曲時的機械物性方面亦優異。

【0055】接著，將利用SEM觀察於實施例4及5所製得之薄膜截面所得之結果示於圖5(實施例4)及圖6(實施例5)。

由SEM觀察結果可知，於實施例4及5所製得之薄膜所形成之表皮層厚度具有如表3所示厚度。

【0056】 【表 3】

	表皮層厚度 (μm)	薄膜整體厚度 (μm)	表皮層厚度比率 (%)
實施例 4	4.8	120	4.0
實施例 5	6.0	120	5.0

【0057】並將針對於實施例4及5所製得之薄膜的測定結果示於表4。

【0058】 【表 4】

	空孔率 (%)	平均孔 徑 (μ m)	半高寬 值 (μ m)	介電係數 10GHz	介電損耗正切 10GHz	液浸性	毀損 評估	遷移
實施 例4	8 0	9 . 8	1 0	1 . 4 9	0.0040	200 μ m	6 %	5.88E+10 (Ω)
實施 例5	8 1	6 . 5	8	1 . 4 8	0.0040	20 μ m	4 %	6.93E+10 (Ω)

【0059】由結果明顯可知，本發明多孔結構為獨立氣泡結構的薄膜，不僅具有優良的電性特性，也具有優良的液浸性和耐壓製性，並且在加工後還可展現高絕緣電阻值，故在電路基板加工性方面亦優良。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種薄膜，是多孔質低介電性聚合物薄膜，且於由聚合物材料構成之基質材料層分散形成有微細空孔，該薄膜之特徵在於：

前述基質材料層之至少一表面形成有由該基質材料層的聚合物材料構成之實質上平滑的表皮層；

前述薄膜之多孔質結構為獨立氣泡結構，

並且，前述表皮層的厚度低於前述薄膜整體厚度的10%。

【第2項】 如請求項1之薄膜，其中前述表皮層的厚度在前述薄膜整體厚度的5%以下。

【第3項】 如請求項1或2之薄膜，其中前述表皮層的厚度為1~5 μ m。

【第4項】 如請求項1或2之薄膜，其於前述基質材料層兩面形成有前述表皮層。

【第5項】 如請求項1或2項之薄膜，其中前述基質材料層的空孔率在60%以上。

【第6項】 如請求項1或2之薄膜，其中前述基質材料的空孔率在95%以下。

【第7項】 如請求項1或2之薄膜，其中前述基質材料層的平均孔徑在10 μ m以下。

【第8項】 如請求項1或2之薄膜，其中前述基質材料層的孔徑分布的半高寬值在10 μ m以下。

【第9項】 如請求項1或2之薄膜，其在60GHz下測出

的介電係數在2.0以下。

【第10項】如請求項1或2之薄膜，其中前述聚合物為該聚合物或其前驅物對有機溶劑具可溶性者。

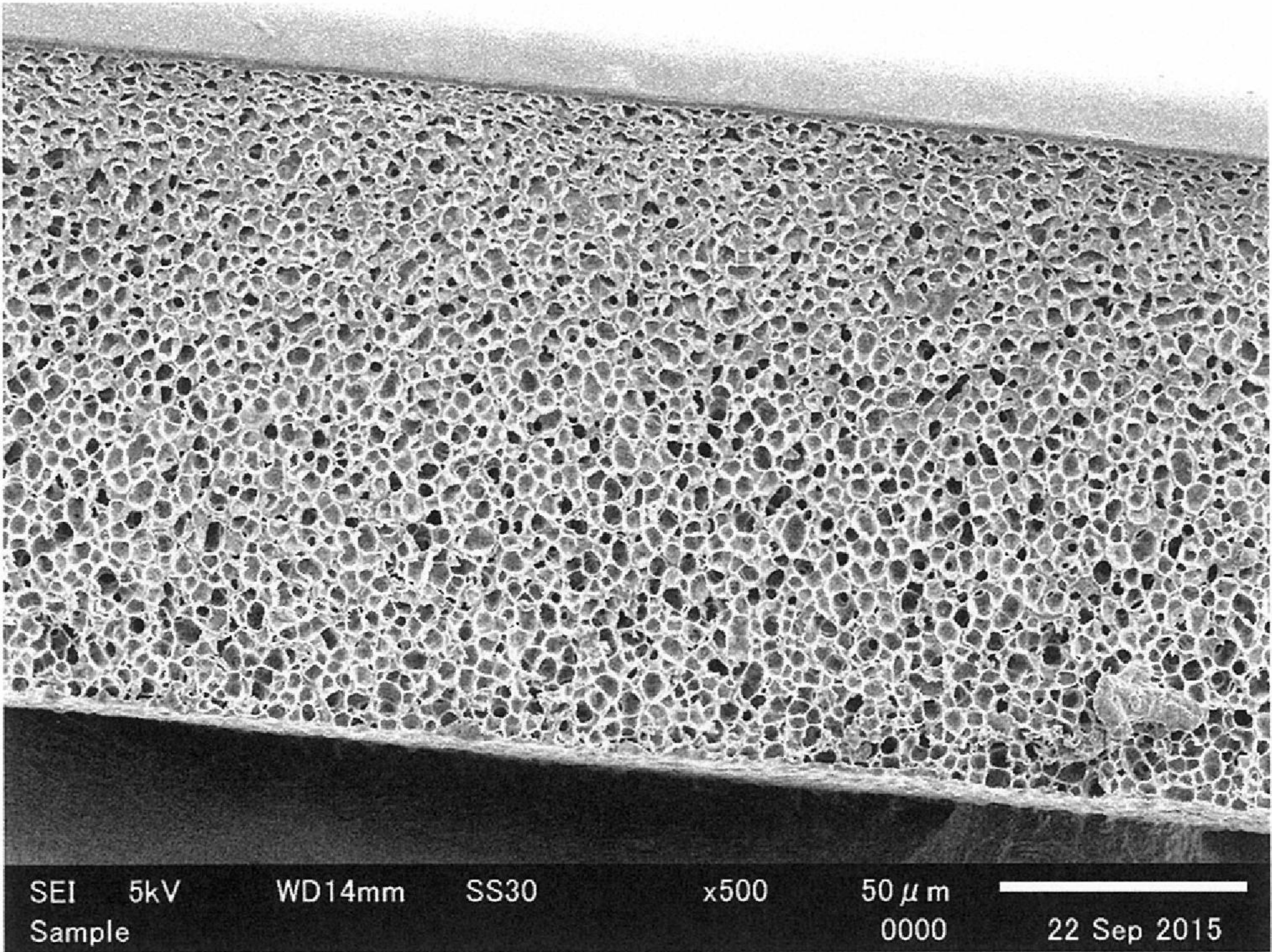
【第11項】如請求項10之薄膜，其中前述有機溶劑是N-甲基吡咯啉酮。

【第12項】如請求項1或2之薄膜，其中前述聚合物是選自於由聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟化聚醯亞胺及聚碳酸酯所構成之群組。

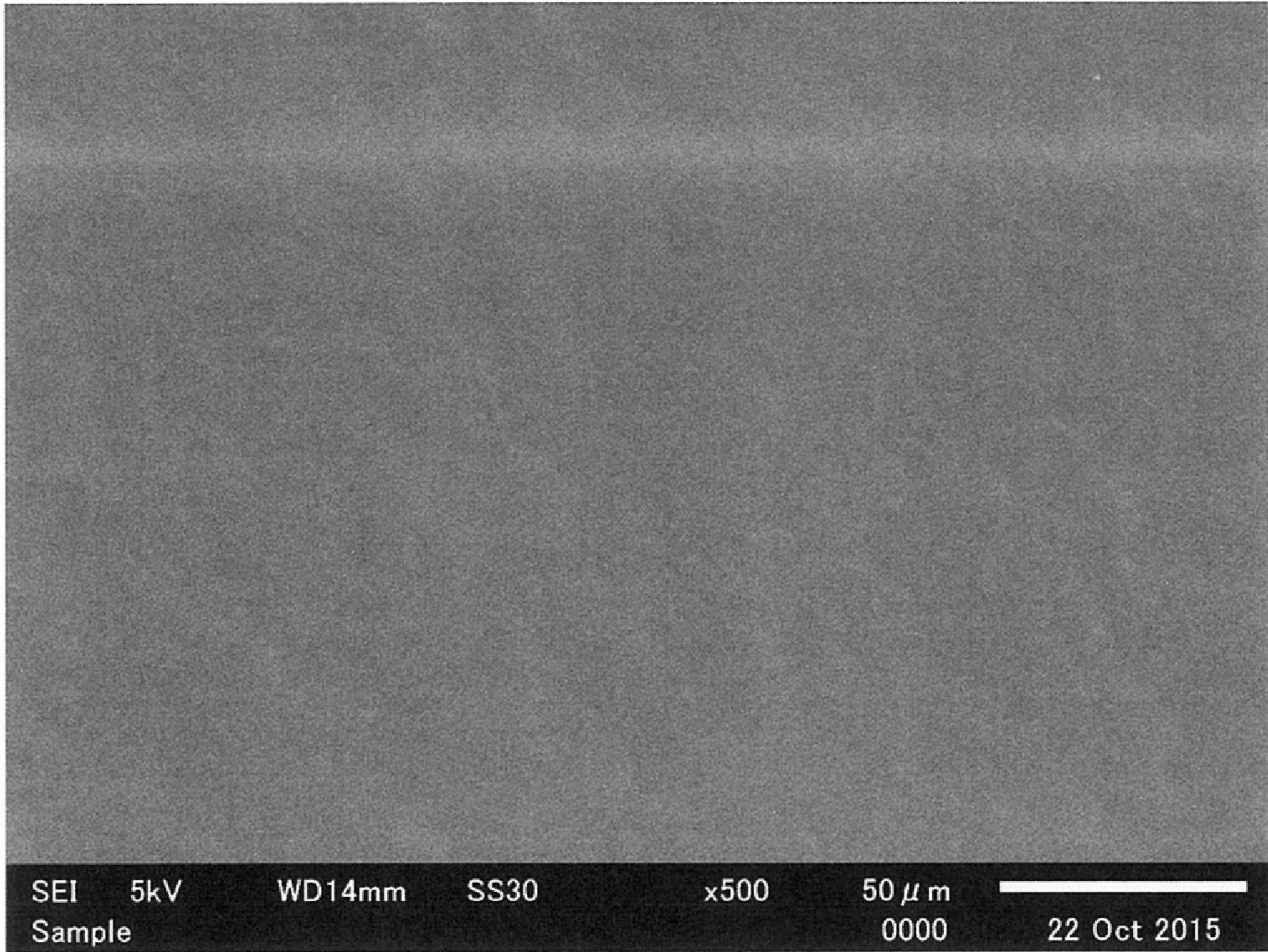
【第13項】如請求項1或2之薄膜，其厚度為50 μ m~500 μ m。

【第14項】如請求項1或2之薄膜，其是使用在毫米波天線用基板的薄膜。

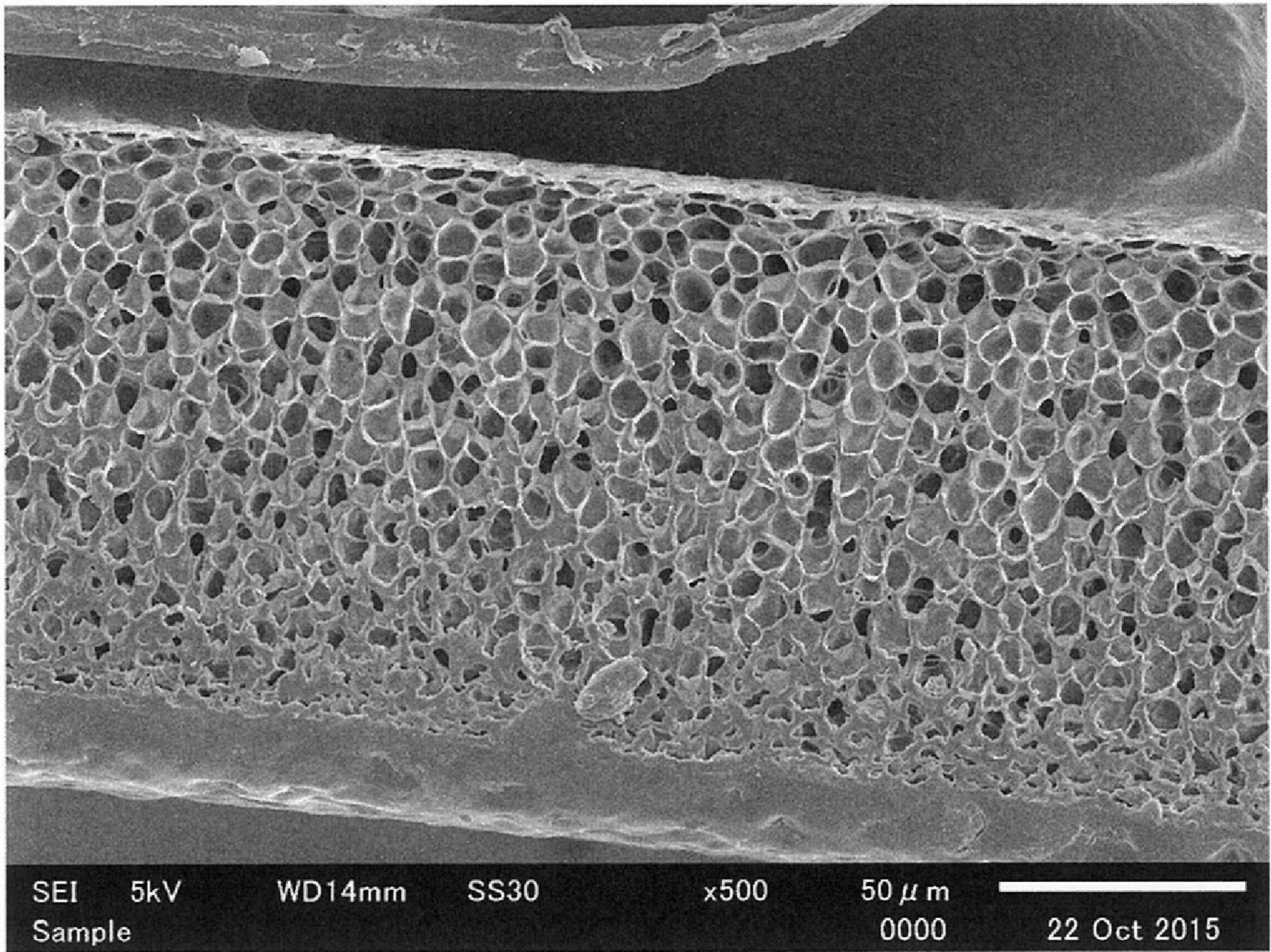
【發明圖式】



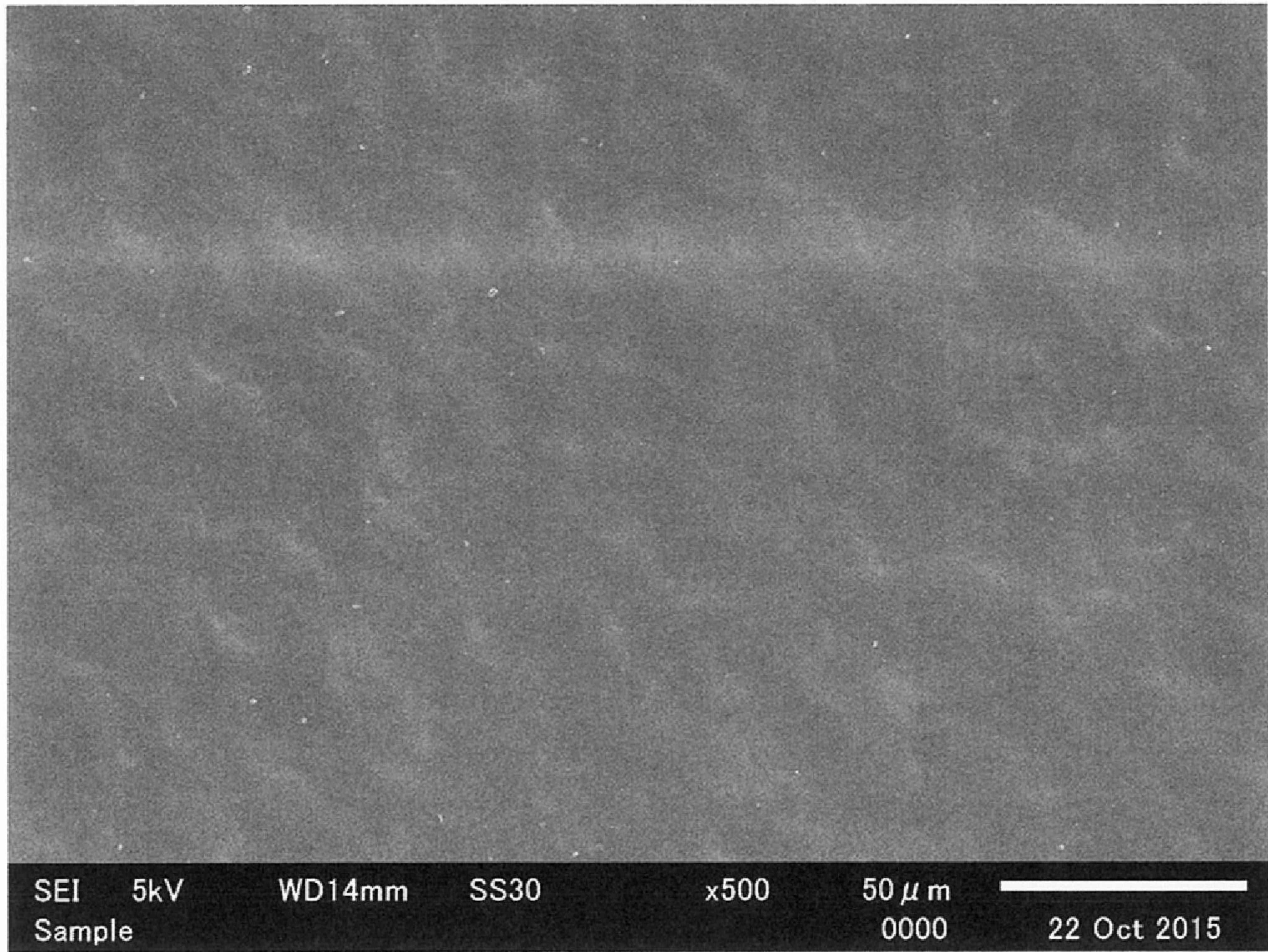
【圖1a】



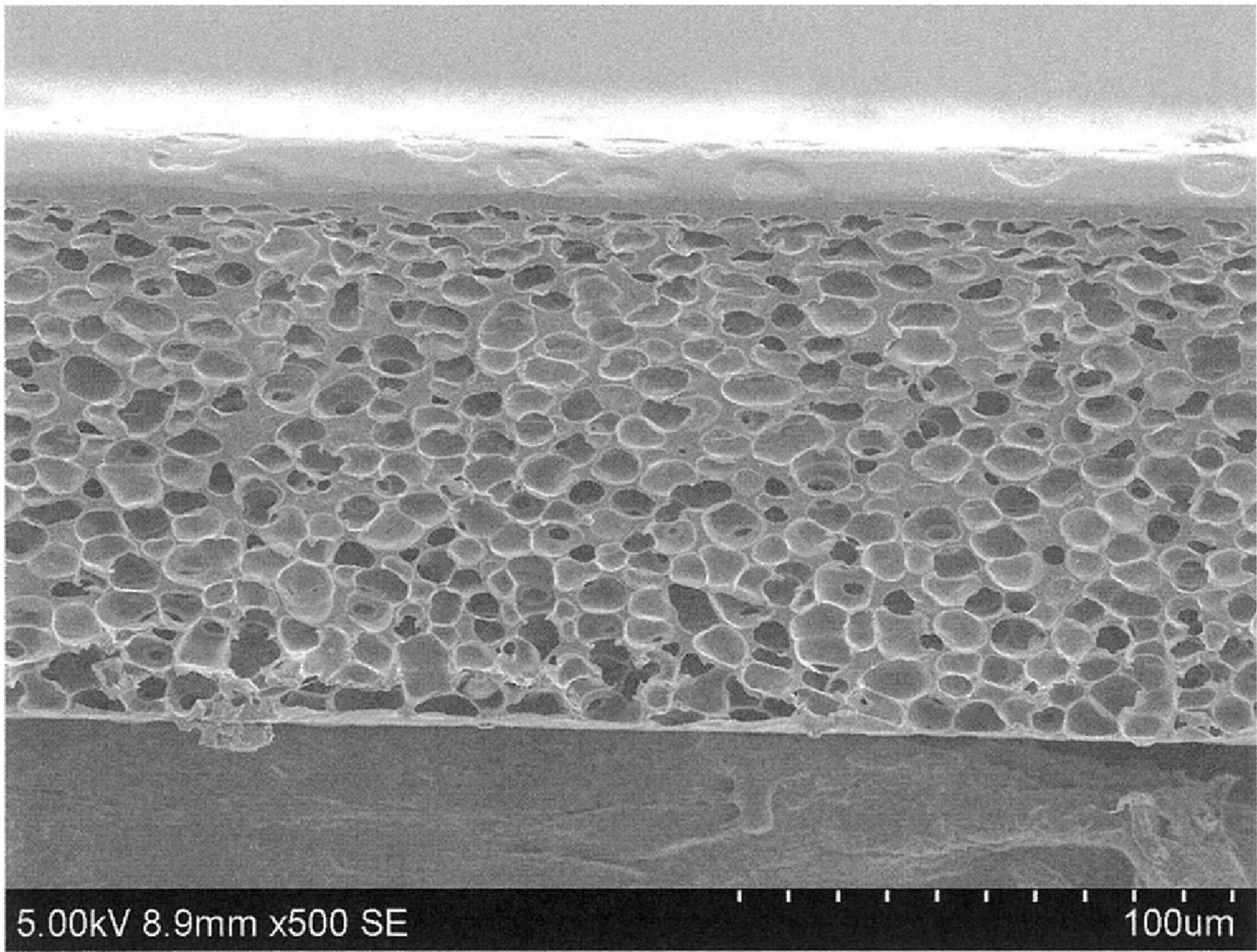
【圖1b】



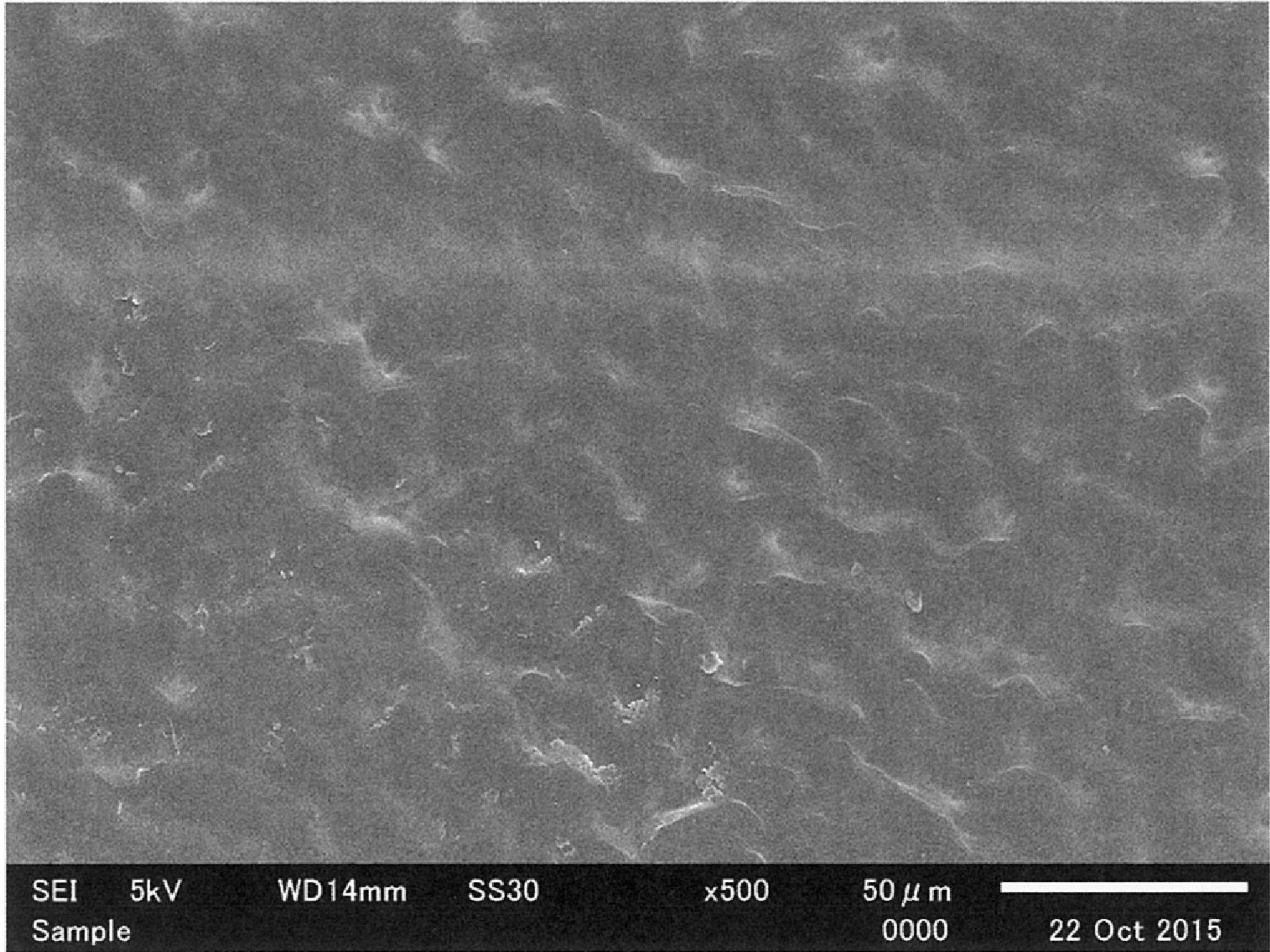
【圖2a】



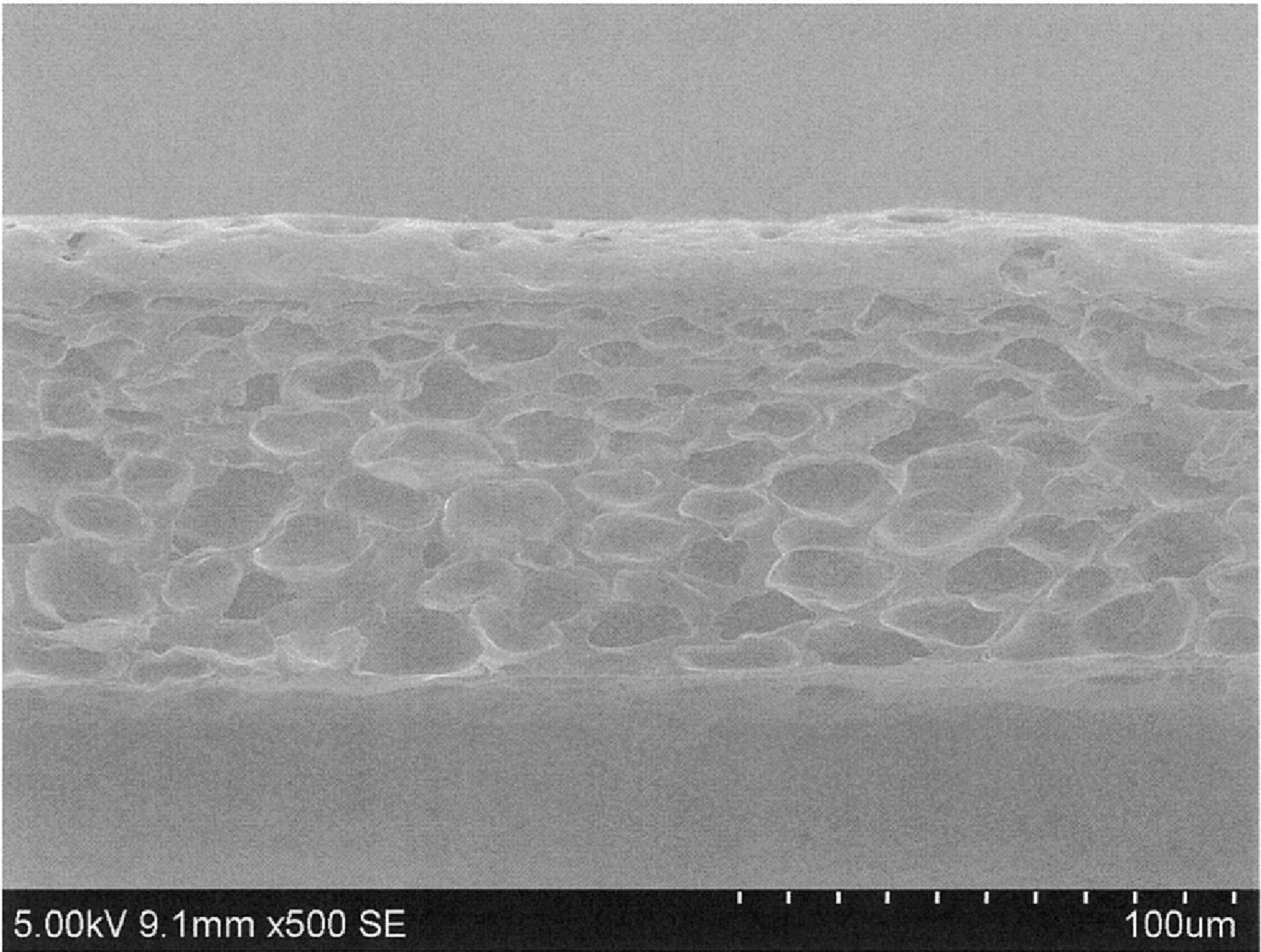
【圖2b】



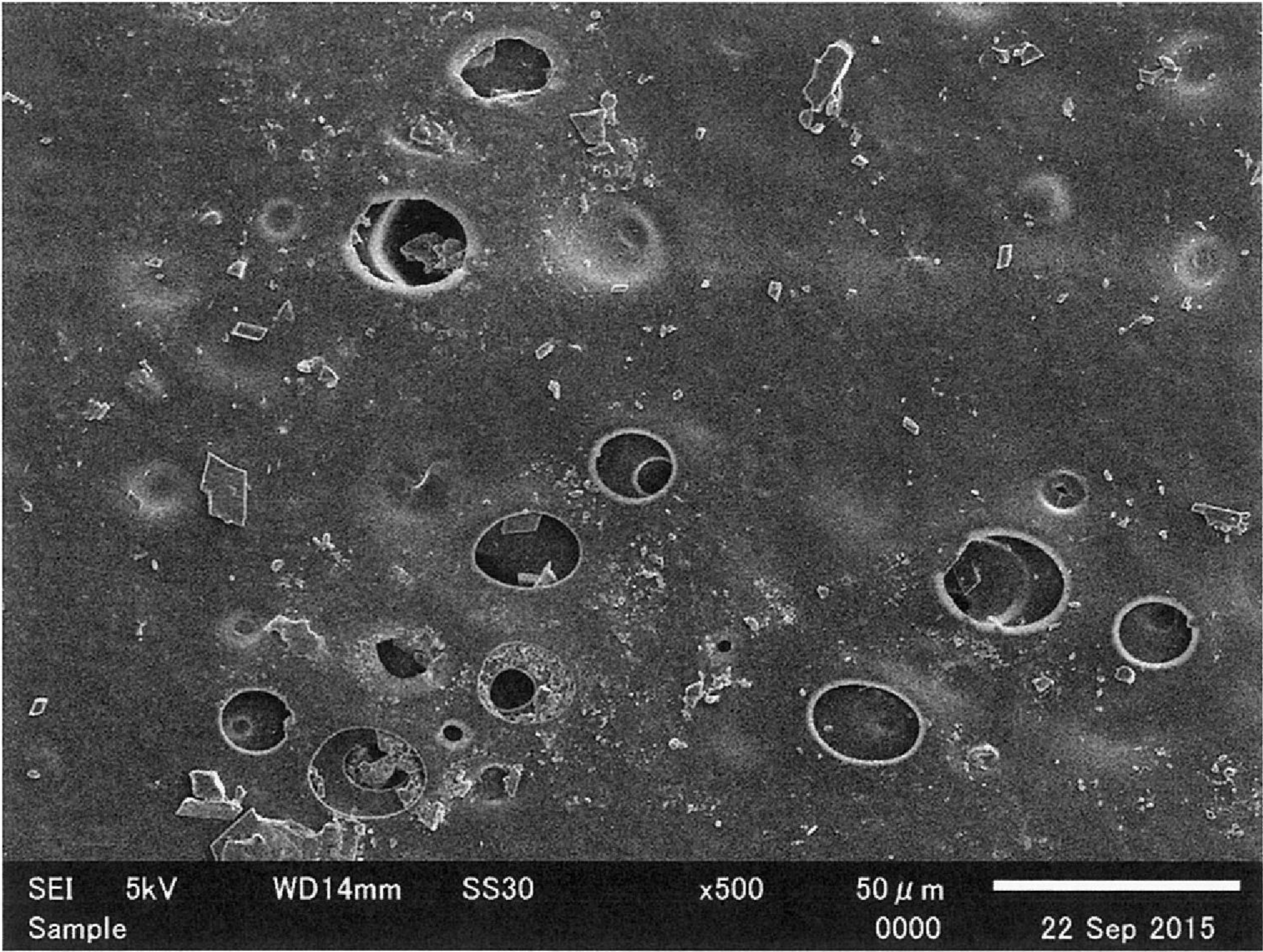
【圖3a】



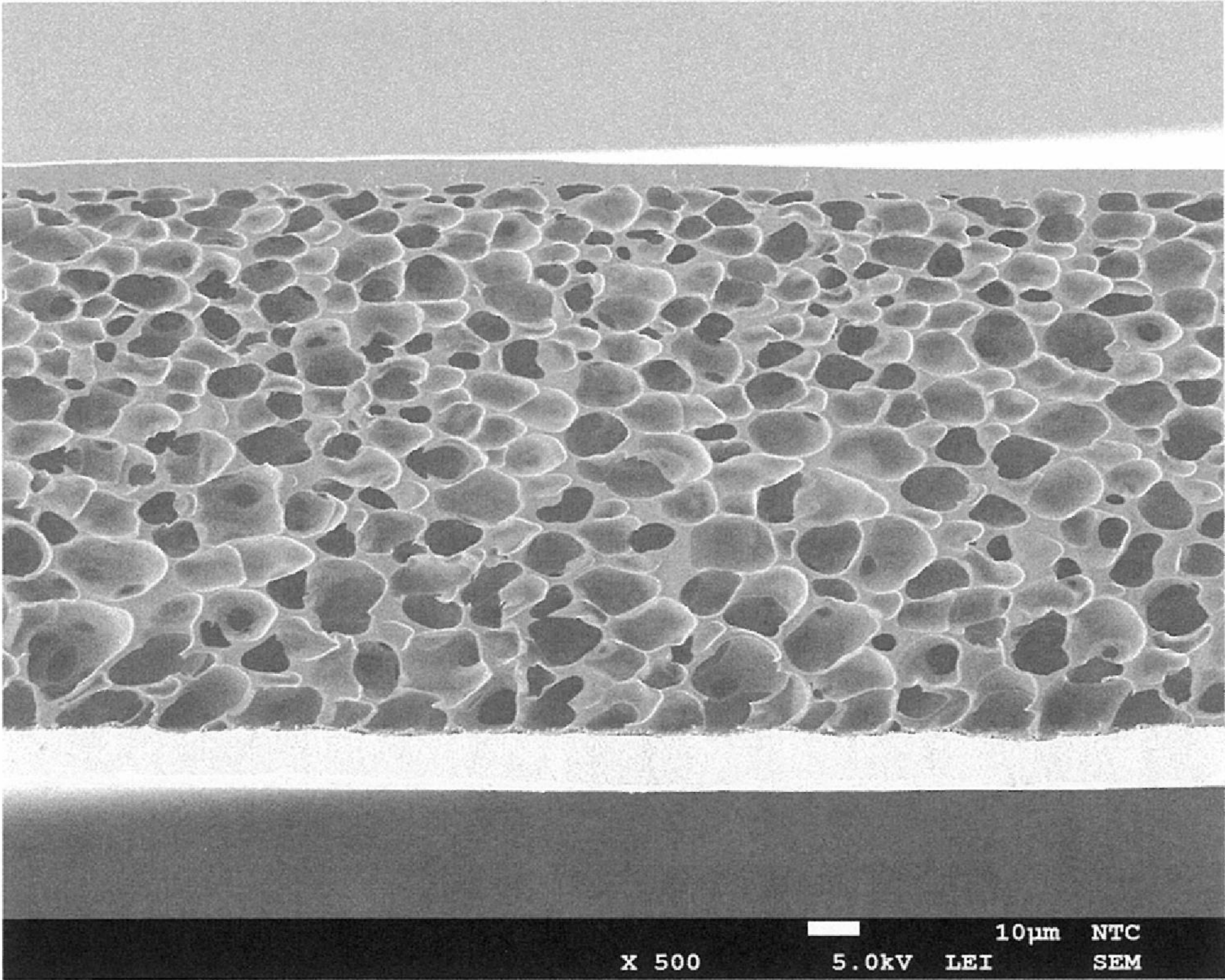
【圖3b】



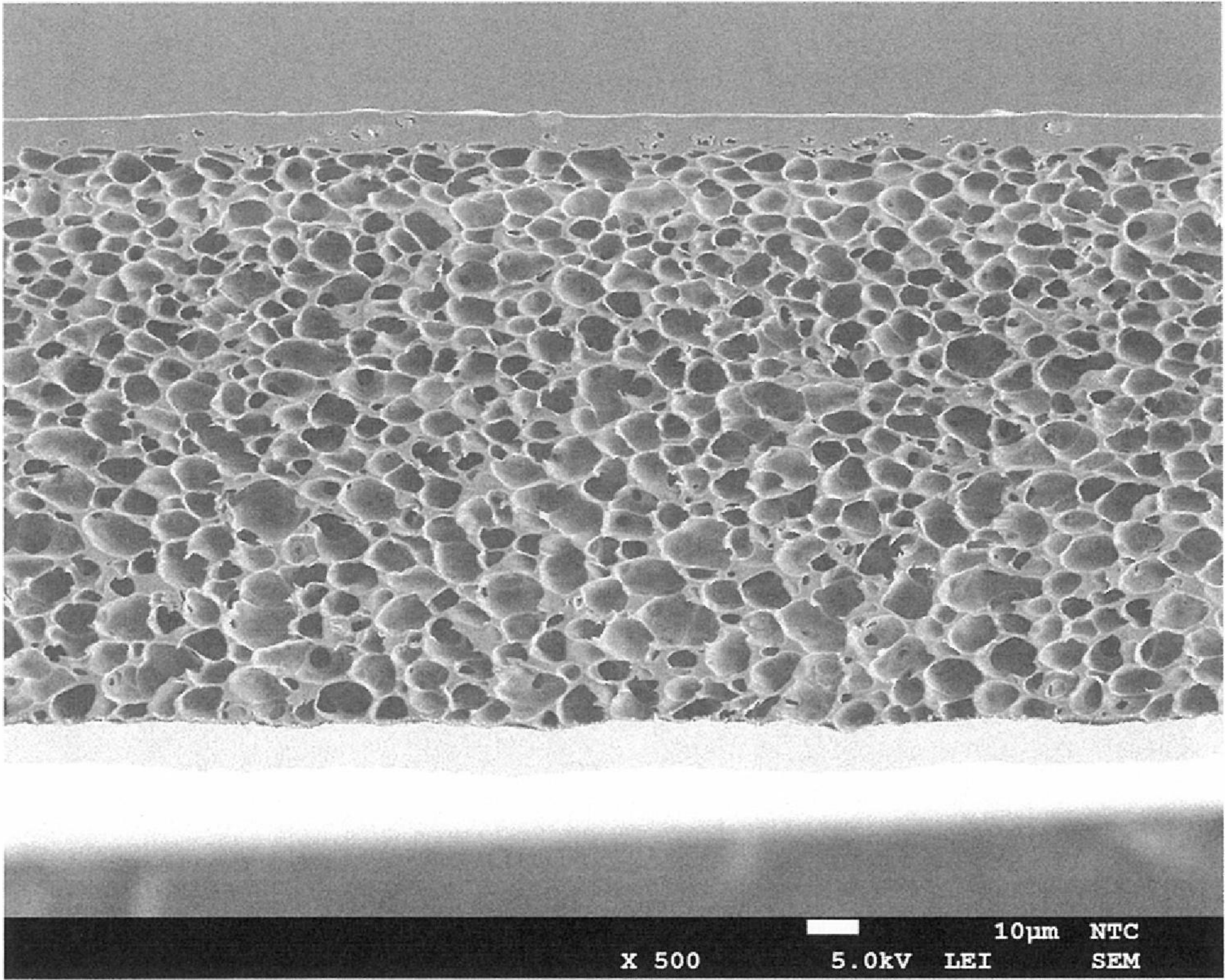
【圖4a】



【圖4b】



【圖5】



【圖6】