



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035543

(51)⁸ C08J 9/34; H01Q 1/38; H01L 23/14

(13) B

(21) 1-2019-00686

(22) 06/04/2017

(86) PCT/JP2017/014375 06/04/2017

(87) WO2018/020746 01/02/2018

(30) 2016-145541 25/07/2016 JP

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/04/2019 373A

(73) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

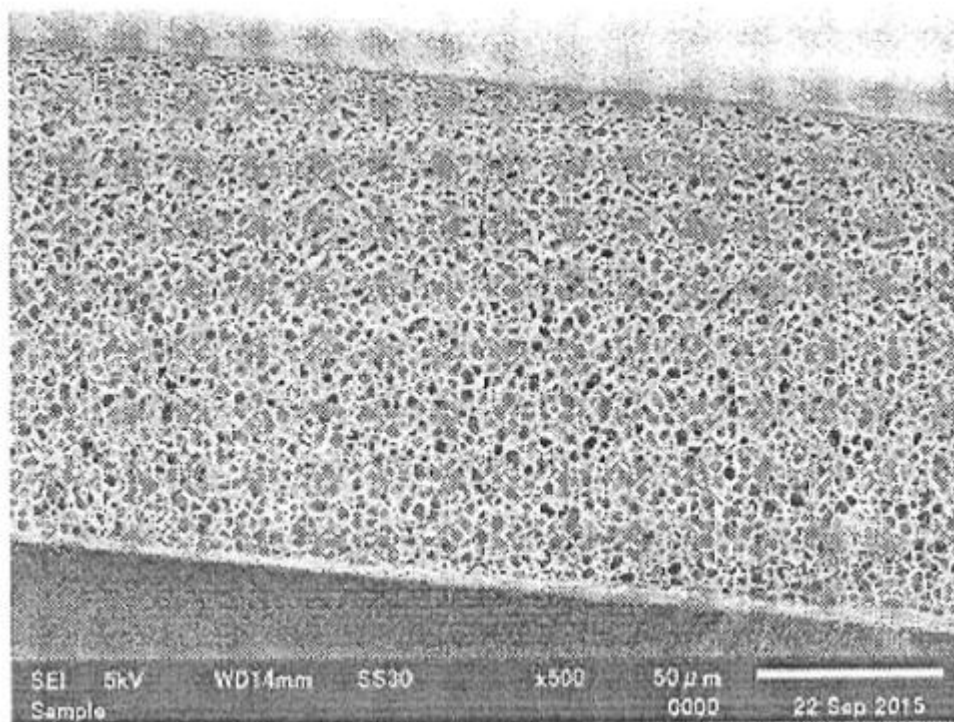
1-2, Shimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 5678680, Japan

(72) NAKAMURA Masayoshi (JP); HODONO Masayuki (JP); ITO Takahiko (JP);
NAGAOKA Naoki (JP); HISHIKI Tomoaki (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) MÀNG POLYME XÓP ĐIỆN MÔI THẤP VÀ BẢNG MẠCH DÙNG CHO
ANTEN SÓNG MILIMET

(57) Sáng chế đề xuất màng polyme xốp điện môi thấp có hằng số điện môi thấp ở các tần số sóng milimet cao và nhờ đó là hữu ích làm tấm dùng cho anten sóng milimet. Màng polyme xốp điện môi thấp này bao gồm: lớp vật liệu nền làm bằng vật liệu polyme và được tạo ra với các lỗ rỗng nhỏ phân tán trong nó; và một lớp phủ ngoài hầu như phẳng làm bằng cùng một vật liệu polyme để làm lớp vật liệu nền và được tạo ra trên ít nhất một bề mặt trong hai bề mặt của lớp vật liệu nền.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến màng polyme xếp điện môi thấp. Cụ thể, sáng chế đề cập đến màng polyme xếp điện môi thấp hữu ích làm tấm dùng cho anten sóng milimet.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sóng milimet là sóng điện từ có tần số nằm trong khoảng từ 30GHz đến 300GHz, nó được gọi như vậy là vì nó có bước sóng tính bằng milimet (1mm tới 10mm). Xét về khía cạnh loại sóng điện từ có tần số thấp hơn tần số của sóng milimet, như sóng cực ngắn, thường không bị ảnh hưởng nhiều bởi mưa hoặc thời tiết tương tự, nên nó đã và đang được sử dụng để phát sóng truyền hình, phát thanh và các lĩnh vực tương tự, truyền thông di động, và truyền thông không dây tầm xa. Trái lại, sóng milimet khó có thể được áp dụng trong truyền thông không dây tầm xa, vì nó bị suy giảm do mưa, và suy giảm do sự hấp thụ cộng hưởng gây ra bởi các phân tử oxy hoặc nước có trong không khí, hoặc yếu tố tương tự.

Mặt khác, do có bước sóng ngắn hơn, nên sóng milimet có khả năng truyền đồng thời một lượng dữ liệu lớn hơn. Hơn nữa, trong trường hợp sóng milimet được áp dụng cho kỹ thuật tạo ảnh, thì độ phân giải được cải thiện, khiến cho có thể tạo ra được hình ảnh có độ phân giải cao hơn so với độ phân giải có thể thu được bởi việc tạo ảnh nhờ sóng cực ngắn. Do đó, sóng milimet được kỳ vọng để ứng dụng cho ngành truyền thông không dây tầm ngắn và cho radar để lắp vào các phương tiện vận tải như ô tô.

Anten để sử dụng trong mô đun truyền thông sóng milimet (anten sóng milimet) thường có kết cấu trong đó mạng điện cực của anten được tạo ra từ các dây được tạo ra trên đế nhựa hoặc gốm. Tổn thất công suất của anten tỷ lệ với tổn thất trên dây và tổn thất bức xạ của anten, trong đó tổn thất trên dây tỷ lệ với căn bậc hai của hằng số điện môi của đế, và tổn thất bức xạ của anten tỷ lệ với hằng số

điện môi của đế, một cách tương ứng. Do đó, nhằm làm tăng độ lợi của anten sóng milimet để kéo dài khoảng truyền thông sóng milimet tới mức có thể, thì sẽ có hiệu quả nếu giảm hằng số điện môi của đế.

Hằng số điện môi của một chất dẻo như nhựa nói chung được quyết định bởi cấu trúc phân tử. Do vậy, một cách thức để giảm hằng số điện môi, đó là tìm cách cải biến cấu trúc phân tử. Tuy nhiên, ngay cả đối với polyetylen và polytetrafloetylen có các hằng số điện môi tương đối thấp, hằng số điện môi của chúng lần lượt là khoảng 2,3 và khoảng 2,1, thì vẫn có giới hạn đối với việc giảm hằng số điện môi của một chất dẻo bởi việc kiểm soát cấu trúc phân tử của chúng. Hơn nữa, việc cải biến cấu trúc phân tử có thể dẫn đến việc thay đổi theo cách không mong muốn các tính chất vật lý, như độ bền và hệ số giãn nở tuyến tính, của màng được tạo ra bằng chất dẻo này thay đổi theo chiều hướng xấu.

Nhựa polyimit được sử dụng rộng rãi làm các vật liệu cho các bộ phận hoặc linh kiện cần đến độ tin cậy, ví dụ, các linh kiện hoặc bộ phận điện và điện tử như bảng mạch, do chúng có các đặc tính như sự cách điện cao, độ ổn định kích thước, khả năng dễ tạo hình và nhẹ. Cụ thể, trong những năm gần đây, cùng với những cải tiến về hiệu suất và chức năng của các thiết bị điện hoặc điện tử, cần có các thiết bị điện hoặc điện tử để truyền thông tin nhanh hơn, và các linh kiện để sử dụng trong các thiết bị này cũng được đòi hỏi để thích ứng với sự truyền thông tin nhanh như vậy. Liên quan đến polyimit để sử dụng cho các thiết bị hoặc linh kiện như vậy, đã có nỗ lực nhằm giảm hằng số điện môi và tang tổn thất điện môi của nó để có được các tính chất điện phù hợp với việc truyền tốc độ cao hơn.

Là một cách thức khác để giảm hằng số điện môi, đã có nhiều phương pháp khác nhau được đề xuất nhằm làm xốp chất dẻo để kiểm soát hằng số điện môi tùy theo độ xốp của chất dẻo xốp thu được, dựa trên thực tế hằng số điện môi của không khí bằng 1.

Ví dụ, JP H09-100363A đề cập đến màng cách điện bằng chất dẻo, có tính điện môi thấp, chịu nhiệt có thể dùng được trong bảng mạch in của thiết bị điện tử hoặc thiết bị tương tự và dùng để ngăn cách khe trong máy có chuyển động tròn hoặc loại tương tự, trong đó màng này là chất dẻo xốp có độ xốp bằng hoặc lớn

hơn 10% thể tích, và có nhiệt độ chịu nhiệt bằng hoặc lớn hơn 100°C và hằng số điện môi bằng hoặc nhỏ hơn 2,5.

Hơn nữa, JP 2012-101438A đề cập đến tấm dạng lớp bao gồm lớp lá kim loại và lớp polyimit là lớp polyimit xấp, hữu ích làm bảng mạch in, trong đó lớp polyimit này là lớp polyimit không xấp, lớp polyimit xấp và lớp polyimit không xấp lần lượt được tạo lớp trên một bề mặt của lớp lá kim loại theo thứ tự này, và trong đó tổng độ dày của các lớp polyimit này nằm trong khoảng từ 10 đến 500 μ m, và độ dày của lớp polyimit xấp chiếm khoảng 10 tới 90% tổng độ dày của các lớp polyimit này.

Ví dụ về phương pháp thông thường để tạo ra polyme xấp bao gồm phương pháp khô và phương pháp ướt. Với phương pháp khô, đã biết phương pháp tạo xấp vật lý và phương pháp tạo xấp hóa học.

Phương pháp tạo xấp vật lý bao gồm các bước: phân tán chất tạo xấp là dung môi có điểm sôi thấp như cloflocacbon hoặc hydrocacbon, trong một polyme để tạo ra hỗn hợp; và sau đó làm nóng hỗn hợp này để làm bay hơi chất tạo xấp để nhờ đó tạo ra khối xấp.

Mặt khác, phương pháp tạo xấp hóa học bao gồm các bước: bổ sung chất tạo xấp vào một polyme để tạo ra hỗn hợp; và phân hủy nhiệt hỗn hợp này để tạo ra các ô rỗng nhờ khí được sinh ra bởi quá trình phân hủy nhiệt để nhờ đó tạo ra khối xấp.

Việc tạo xấp trên cơ sở phương pháp vật lý liên quan đến các vấn đề về môi trường khác nhau như các tính chất nguy hiểm độc hại của chất được dùng làm chất tạo xấp và sự phá hủy tầng ozon. Tiếp đó, nhìn chung, phương pháp vật lý là thích hợp để tạo ra khối xấp có đường ô rỗng vài chục micromet trở lên, nhưng khó có thể tạo ra được khối xấp có các ô rỗng với đường kính nhỏ và đồng đều.

Mặt khác, với việc tạo xấp trên cơ sở phương pháp hóa học, sau khi hoàn thành quá trình tạo xấp, dư lượng của chất tạo xấp tạo ra khí rất có thể bị nằm lại bên trong khối xấp. Do vậy, đặc biệt là để sử dụng trong các bộ phận điện tử thường đòi hỏi cao về tính gây ô nhiễm thấp, thì việc gây ô nhiễm bởi khí ăn mòn hoặc tạp chất có khả năng trở thành một vấn đề.

Hơn nữa, là một phương pháp để tạo ra khối xốp có đường kính ô rỗng nhỏ và mật độ ô rỗng cao, đã biết phương pháp bao gồm các bước: hòa tan khí trơ như khí nitơ hoặc khí cacbon đioxit, trong một polyme ở áp suất cao; và sau đó, sau khi giảm áp, làm nóng polyme này tới gần nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh hoặc nhiệt độ chảy mềm của nó để nhờ đó tạo ra các ô rỗng. Phương pháp tạo xốp này được thiết kế để tạo ra nhân từ trạng thái không ổn định nhiệt động lực, và cho phép nhân đã tạo ra này nở ra và phát triển để nhờ đó tạo ra các ô rỗng, vì vậy nó có được lợi thế là có thể tạo ra được khối xốp siêu rỗng chưa từng có trước đó.

Ví dụ, JP 2001-081225A đề cập đến quy trình tạo khối xốp có thể dùng làm, ví dụ, bảng mạch của thiết bị điện tử hoặc thiết bị tương tự, trong đó khối xốp này có các ô rỗng nhỏ và có hằng số điện môi thấp và tính chất chịu nhiệt. Quy trình này bao gồm bước loại bỏ ra khỏi hỗn hợp polyme có cấu trúc tách pha cỡ micromét trong đó các pha không liên tục có đường kính trung bình nhỏ hơn 10µm được phân tán trong pha liên tục của polyme, thành phần cấu thành pha không liên tục, bởi ít nhất một bước làm bay hơi hoặc phân hủy, và bước chiết, để nhờ đó làm xốp hỗn hợp polyme, trong đó cacbon đioxit đã được hóa lỏng hoặc cacbon đioxit ở trạng thái siêu tới hạn được dùng làm dung môi chiết cho thành phần cấu thành pha không liên tục.

Hơn nữa, JP 2002-146085A đề cập đến quy trình tạo ra polyimit xốp có thể dùng làm bảng mạch của thiết bị điện tử hoặc thiết bị tương tự, trong đó polyimit xốp này có cấu trúc ô rỗng nhỏ và có tính chất chịu nhiệt. Quy trình này bao gồm các bước: loại bỏ ra khỏi hỗn hợp polyme có cấu trúc tách pha cỡ micromét trong đó các pha không liên tục chứa hợp chất phân tán B và có đường kính trung bình nhỏ hơn 10µm được phân tán trong pha liên tục chứa tiền chất polyimit A, hợp chất phân tán B; và sau đó chuyển hóa tiền chất polyimit A thành polyimit để nhờ đó tạo ra polyimit xốp, trong đó thông số tương tác χ_{AB} giữa tiền chất polyimit A và hợp chất phân tán B thỏa mãn điều kiện: $3 < \chi_{AB}$, và trong đó cacbon đioxit siêu tới hạn được dùng làm dung môi chiết cho hợp chất phân tán B.

Tài liệu được trích dẫn

Tài liệu sáng chế 1: JP H09-100363A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2012-101438A

Tài liệu sáng chế 3: JP 2001-081225A

Tài liệu sáng chế 4: JP 2002-146085A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất màng polyme xốp điện môi thấp có hằng số điện môi thấp ở các tần số sóng milimet cao và nhờ đó là hữu ích làm tấm dùng cho anten sóng milimet.

Theo các kết quả nghiên cứu kỹ lưỡng nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các vấn đề nêu trên có thể giải quyết được nhờ màng polyme xốp điện môi thấp bao gồm lớp vật liệu nền làm bằng vật liệu polyme và được tạo ra với các lỗ rỗng nhỏ phân tán trong nó để có một lớp phủ ngoài hầu như phẳng làm bằng cùng một vật liệu polyme làm lớp vật liệu nền và tạo ra trên bề mặt của lớp vật liệu nền, và cuối cùng đã tạo ra sáng chế này.

Cụ thể, sáng chế đề xuất màng polyme xốp điện môi thấp bao gồm: lớp vật liệu nền làm bằng vật liệu polyme và được tạo ra với các lỗ rỗng nhỏ phân tán trong nó; và một lớp phủ ngoài hầu như phẳng làm bằng cùng một vật liệu polyme để làm lớp vật liệu nền và được tạo ra trên ít nhất một bề mặt trong hai bề mặt của lớp vật liệu nền.

Trong màng theo sáng chế, tốt hơn là lớp phủ ngoài có độ dày chiếm dưới 10%, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 5% tổng độ dày của màng này.

Hơn nữa, tốt hơn là lớp phủ ngoài có độ dày nằm trong khoảng từ 1 đến 5 μ m.

Trong màng theo sáng chế, lớp phủ ngoài có thể được tạo ra trên cả hai bề mặt của lớp vật liệu nền.

Hơn nữa, lớp phủ ngoài này có thể là không thấm chất lỏng.

Tốt hơn, nếu màng theo sáng chế có tốt hơn nếu độ xốp bằng hoặc lớn hơn 60% hoặc, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 95%.

Trong màng theo sáng chế, tốt hơn là lớp vật liệu nền có đường kính lỗ rỗng trung bình bằng hoặc nhỏ hơn 10 μ m.

Trong màng theo sáng chế, các lỗ rỗng có sự phân bố đường kính lỗ rỗng với độ rộng tối đa ở nửa cực đại được ưu tiên bằng hoặc nhỏ hơn $10\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn $5\mu\text{m}$.

Trong màng theo sáng chế, cấu trúc lỗ rỗng của màng có thể có cấu trúc dạng ô rỗng độc lập hoặc có thể có cấu trúc dạng ô rỗng thông nhau, để có tính chất điện môi. Tuy nhiên, xét theo khía cạnh dễ gia công bằng mạch, cấu trúc dạng ô rỗng độc lập là được ưu tiên.

Sở dĩ như vậy là do, ví dụ, trong quy trình sản xuất bằng mạch của anten, khi phơi gia công được khoan nhờ sử dụng dụng cụ khoan hoặc khoan bằng laze, và sau đó được mạ, thì sẽ có thể nảy sinh vấn đề là dung dịch mạ thấm vào lỗ rỗng từ một phần của nó tiếp xúc với phía ngoài của lỗ khoan, dẫn đến việc giải phóng Cu (sự thâm nhập của dung dịch mạ), hoặc trong quy trình tạo vật liệu dạng lớp có tính điện môi thấp thành bằng mạch, việc ép nóng có thể dẫn đến việc làm xẹp các lỗ (tính chất chống ép).

Trong phần mô tả này, thuật ngữ "cấu trúc dạng ô rỗng độc lập" được dùng để chỉ cấu trúc ô rỗng của màng có thể bao gồm không chỉ cấu trúc có các lỗ rỗng kín (mỗi lỗ rỗng không thông với các lỗ rỗng liền kề) mà cả cấu trúc có các lỗ rỗng nối thông (bao gồm một số lỗ rỗng nối thông với nhau) miễn là không ảnh hưởng đến các hiệu quả có lợi của sáng chế. Ví dụ, cấu trúc dạng ô rỗng độc lập này có thể được tạo ra dưới dạng cấu trúc lỗ rỗng trong đó các lỗ rỗng độc lập chiếm 80% hoặc cao hơn trong số toàn bộ các lỗ rỗng.

Khi cấu trúc lỗ rỗng của màng theo sáng chế là cấu trúc dạng ô rỗng độc lập này thì nó có thể được kiểm tra bằng cách sử dụng chất thấm chất lỏng để sử dụng trong, ví dụ, thử nghiệm thấm được thực hiện theo tiêu chuẩn JIS (JIS Z 2343-1, v.v.). Trong trường hợp này, tốt hơn là sử dụng chất thấm chất lỏng có góc tiếp xúc với bề mặt polyme bằng hoặc nhỏ hơn 25° , và độ nhót là $2,4\text{mm}^2/\text{giây}$ ($37,8^\circ\text{C}$). Cụ thể là, màng polyme xốp này được cắt gần như vuông góc với bề mặt của nó để tạo ra mặt cắt lỗ (bề mặt cắt) tiếp xúc với phía ngoài, và, sau khi nhúng mặt cắt này trong chất thấm như chất thấm đỏ trong 5 phút, độ sâu thấm chất lỏng (khoảng cách mà chất lỏng thấm vào màng polyme xốp này tính từ mặt cắt) được xác định. Khi độ sâu thấm chất lỏng này bằng hoặc nhỏ hơn

500 μ m, tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 300 μ m, thì cấu trúc lỗ rỗng của màng theo sáng chế có thể được xem là cấu trúc dạng ô rỗng độc lập.

Theo một ví dụ để tạo ra cấu trúc lỗ rỗng của màng theo sáng chế dưới dạng cấu trúc dạng ô rỗng độc lập, được mong muốn nếu sử dụng polyoxyetylen dimetyl ete làm chất tạo xốp (hoặc chất tạo lỗ rỗng) để sử dụng trong quy trình sản xuất màng, và, khi cần, chất tạo nhân như bột polytetrafloetylen (PTFE).

Màng theo sáng chế có hằng số điện môi đo được ở tần số 60GHz tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 2,0, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 1,4.

Tốt hơn là, trong màng theo sáng chế, polyme hoặc tiền chất của polyme hoà tan trong dung môi hữu cơ như N-metylpyrrolidon (NMP).

Tốt hơn là, trong màng theo sáng chế, polyme được chọn từ nhóm bao gồm polyimit, polyeteimit, polyimit được flo hoá, và polycacbonat.

Tốt hơn, nếu màng theo sáng chế có độ dày nằm trong khoảng từ 50 μ m đến 500 μ m.

Màng theo sáng chế có thể được sử dụng trong bảng mạch dùng cho anten sóng milimet.

Theo sáng chế này, có thể tạo ra được màng polyme xốp điện môi thấp có hằng số điện môi thấp ở các tần số sóng milimet cao, và có thể sử dụng màng này trong đế của anten sóng milimet, nhờ đó nâng cao độ lợi của anten sóng milimet để kéo dài khoảng truyền thông sóng milimet.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1a là ảnh chụp dưới kiến hiển vi điện tử quét (SEM) của mặt cắt màng thu được trong ví dụ 1 theo sáng chế.

Fig.1b là ảnh SEM của bề mặt màng thu được trong ví dụ 1 theo sáng chế.

Fig.2a là ảnh SEM của mặt cắt màng thu được trong ví dụ 2 theo sáng chế.

Fig.2b là ảnh SEM của bề mặt màng thu được trong ví dụ 2 theo sáng chế.

Fig.3a là ảnh SEM của mặt cắt màng thu được trong ví dụ 3 theo sáng chế.

Fig.3b là ảnh SEM của bề mặt màng thu được trong ví dụ 3 theo sáng chế.

Fig.4a là ảnh SEM của mặt cắt màng thu được trong ví dụ so sánh.

Fig.4b là ảnh SEM của bề mặt màng thu được trong ví dụ so sánh.

FIG. 5 là ảnh SEM của mặt cắt màng thu được trong ví dụ 4 theo sáng chế.

FIG. 6 là ảnh SEM của mặt cắt màng thu được trong ví dụ 5 theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Màng theo sáng chế bao gồm lớp vật liệu nền làm bằng vật liệu polyme trong đó các lỗ rỗng mịn được phân tán, và một lớp phủ ngoài hầu như phẳng làm bằng cùng một vật liệu polyme để làm lớp vật liệu nền và tạo ra trên bề mặt của lớp vật liệu nền.

Trong màng theo sáng chế, lớp phủ ngoài được tạo ra trên một bề mặt hoặc cả hai bề mặt của lớp vật liệu nền, và được làm bằng cùng một vật liệu polyme để làm lớp vật liệu nền. Trạng thái của màng theo sáng chế là trạng thái mà trong đó lớp vật liệu nền có các lỗ rỗng mịn được tạo ra dưới dạng phân tán trong nó, đồng thời lớp phủ ngoài hầu như hoàn toàn không có các lỗ rỗng như vậy và nhẵn, có thể kiểm tra được được, ví dụ, bởi việc quan sát bằng kính hiển vi.

Trong màng theo sáng chế, xét về khía cạnh tránh làm tăng hằng số điện môi của toàn bộ màng, thì độ dày của lớp phủ ngoài được ưu tiên là nhỏ hơn 10%, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 5% tổng độ dày của màng này. Tiếp đó, xét về khía cạnh để tạo ra lớp phủ ngoài nhẵn đồng thời vẫn đảm bảo hằng số điện môi của toàn bộ màng thấp, thì độ dày của lớp phủ ngoài được ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 μ m. Độ dày của lớp phủ ngoài này có thể xác định được bằng cách quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Hơn nữa, xét về khía cạnh dễ mạ trong quy trình tạo hình mẫu hình dây trên nó, lớp phủ ngoài được ưu tiên là không thấm chất lỏng.

Để có được độ lợi cao của anten, màng theo sáng chế phải có hằng số điện môi thấp. Nhằm mục đích này, độ xốp của màng này được ưu tiên là bằng hoặc lớn hơn 60%. Hơn nữa, độ xốp của màng này được ưu tiên là bằng hoặc nhỏ hơn 95%. Độ xốp của màng này có thể xác định được bằng cách tính toán dựa trên cơ sở trọng lượng riêng của màng không có lỗ rỗng và trọng lượng riêng của màng có lỗ rỗng, các trị số này được đo bằng máy đo trọng lượng riêng điện tử.

Xét về khía cạnh sự phòng quá mức của các lỗ rỗng dẫn đến sự suy giảm đáng kể về độ bền cơ học trong quá trình uốn của màng polyme xốp, nên màng

theo sáng chế được tạo ra sao cho các lỗ rỗng có đường kính lỗ rỗng trung bình là $10\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn. Hơn nữa, trong màng theo sáng chế, lớp phủ ngoài là hữu ích để tạo ra các dây anten trên bề mặt của màng polyme xốp này. Trong trường hợp này, nếu có các nốt nhám trên bề mặt của lớp phủ ngoài, thì các nốt nhám này sẽ hình thành một cách không mong muốn trong các dây được tạo ra trên nó. Vì lý do này, lớp phủ ngoài cần phải nhẵn. Mặt khác, khi tăng độ dày của lớp phủ ngoài, thì hằng số điện môi của toàn bộ màng sẽ tăng lên một cách không mong muốn. Do vậy, lớp phủ ngoài cần phải mỏng. Trong màng theo sáng chế, đường kính lỗ rỗng trung bình của các lỗ rỗng này được thiết lập ở mức bằng hoặc nhỏ hơn $10\mu\text{m}$. Điều này cho phép có thể dễ dàng tạo ra lớp phủ ngoài mỏng và nhẵn làm lớp bề mặt của màng polyme xốp này.

Hơn nữa, xét về khía cạnh cải thiện hơn nữa độ bền cơ học trong quá trình uốn của màng polyme xốp, và cải thiện hơn nữa độ nhẵn của lớp phủ ngoài, các lỗ rỗng được ưu tiên là có sự phân bố đường kính lỗ rỗng với độ rộng tối đa ở nửa cực đại (FWHM: độ rộng tối đa ở nửa cực đại) bằng hoặc nhỏ hơn $10\mu\text{m}$. Đường kính lỗ rỗng trung bình của các lỗ rỗng và độ rộng tối đa ở nửa cực đại theo sự phân bố đường kính lỗ rỗng của các lỗ rỗng có thể được xác định bởi phép phân tích ảnh của ảnh chụp dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mặt cắt của màng này.

Ví dụ, màng này có thể được tạo ra bằng cách tạo ra hỗn hợp polyme có cấu trúc tách pha cỡ micromét (microphage) theo phương pháp tách pha do gây khô sau đây, và sau đó sử dụng phương pháp chiết siêu tới hạn. Cụ thể là, chất tạo xốp được bổ sung vào dung dịch gồm tiền chất polyimide nhờ sử dụng dung môi hữu cơ (NMP hoặc dung môi tương tự) với tỷ lệ trộn đã định, và dung dịch thu được được tạo hình với hình dạng mong muốn (ví dụ, tấm, màng hoặc dạng tương tự), ví dụ, bởi việc phủ nó lên trên đế như màng PET, lá đồng hoặc đế tương tự. Sau đó, dung môi được loại bỏ ra khỏi khối đã tạo hình thu được bằng cách làm khô, và chất tạo xốp được làm cho không hòa tan được trong tiền chất polyimide để tạo ra hỗn hợp polyme có cấu trúc vi pha trong đó các pha không liên tục chứa chất tạo xốp được phân tán trong pha liên tục chứa tiền chất polyimide. Tiếp theo, chất tạo xốp được chiết bằng cách sử dụng cacbon đioxit siêu tới hạn hoặc tương

tự, và sau đó tiền chất polyimit được chuyển hóa thành polyimit (đã được imit hóa). Trong quy trình trên, việc làm khô được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp trong khoảng thời gian tương đối ngắn để cho phép một cách có chủ đích một phần của dung môi hữu cơ như NMP được giữ lại, và, ở trạng thái này, chất tạo xốp được chiết bằng cách sử dụng cacbon dioxide siêu tới hạn hoặc tương tự, nhờ đó màng có độ xốp mong muốn và đường kính lỗ rỗng trung bình mong muốn có thể được tạo ra.

Tiền chất polyimit có thể dùng được để tạo ra màng theo sáng chế có thể là hợp chất trung gian bất kỳ có khả năng chuyển hóa thành polyimit, và có thể được tạo ra bởi phương pháp đã biết hoặc thường được sử dụng. Ví dụ, tiền chất polyimit có thể được tạo ra bởi phản ứng giữa tetracarboxylic dianhydrit hữu cơ và hợp chất diamino (diamin).

Ví dụ về tetracarboxylic dianhydrit hữu cơ bao gồm pyromelic dianhydrit, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydrit, 2,2-bis(2,3-dicarboxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan dianhydrit, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan dianhydrit, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydrit, bis(3,4-dicarboxyphenyl)-ete dianhydrit, và bis(3,4-dicarboxyphenyl)-sulfonic dianhydrit. Các tetracarboxylic dianhydrit hữu cơ này có thể được sử dụng một mình hoặc dưới dạng hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều hợp chất này.

Ví dụ về hợp chất diamino bao gồm m-phenyldiamin, p-phenyldiamin, 3,4'-diaminodiphenyl ete, 4,4'-diaminodiphenyl ete, 4,4'-diaminodiphenyl sulfon, 3,3'-diaminodiphenyl sulfon, 2,2-bis(4-aminophenoxyphenyl) propan, 2,2-bis(4-aminophenoxyphenyl) hexafluoropropan, 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzen, 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzen, 2,4-diaminotoluen, 2,6-diaminotoluen, diaminodiphenylmetan, 4,4'-diamino-2,2-dimethylbiphenyl, và 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. Các hợp chất diamino này có thể được sử dụng một mình hoặc dưới dạng hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều hợp chất này.

Tiền chất polyimit có thể được tạo ra bằng cách tạo ra phản ứng giữa tetracarboxylic dianhydrit hữu cơ và hợp chất diamino (diamin), thông thường trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 90°C trong khoảng

thời gian 1 tới 12 giờ. Ví dụ về dung môi hữu cơ bao gồm các dung môi phân cực như N-metyl-2-pyrrolidon, N,N-dimethylaxetamid, N,N-dimethylformamid, và dimethylsulfoxit. Trong số đó, xét về khía cạnh để màng có độ xốp tương đối cao và đường kính lỗ rỗng trung bình tương đối nhỏ có thể được tạo ra bởi việc tạo ra một cách có chủ đích trạng thái mà trong đó một phần của dung môi hữu cơ nằm lại trong màng, và, ở trạng thái này, chiết chất tạo xốp, tốt hơn là sử dụng N-metyl-2-pyrrolidon với lượng còn lại có thể kiểm soát được một cách dễ dàng thông qua việc kiểm soát điều kiện làm khô, trong quy trình sản xuất màng này, như được mô tả ở dưới.

Chất tạo xốp có thể dùng được để tạo ra màng theo sáng chế có thể là hợp phần chứa các pha không liên tục trong cấu trúc tách vi pha (tương ứng với các lỗ rỗng trong màng polyme xốp) và có khả năng phân tán trong tiền chất polyimit khi được trộn với tiền chất polyimit, cụ thể hơn là hợp chất có khả năng tách ra khỏi tiền chất polyimit, dưới dạng các vi pha có hình dạng hạt mịn, để tạo ra cấu trúc kiểu biển-đảo. Tốt hơn nữa là, chất tạo xốp là hợp phần dễ loại bỏ ra khỏi tiền chất polyimit bởi công đoạn loại bỏ bằng cách chiết nhờ sử dụng cacbon đioxit siêu tới hạn hoặc tương tự.

Cụ thể hơn là, ví dụ về chất tạo xốp bao gồm: polyalkylen glycol như polyetylen glycol hoặc polypropylen glycol; hợp chất trong đó một trong hai hoặc cả hai đầu của polyalkylen glycol được phong bế bởi metyl hoặc (met)acrylat; hợp chất trong đó một trong hai đầu của polyalkylen glycol như phenoxypolyetylen glycol (met)acrylat được phong bế bởi nhóm alkyl hoặc aryl, và đầu kia được phong bế bởi (met)acrylat; chất tiền trùng hợp uretan; rượu đa polyhydric poly(met)acrylat như trimetylolpropan tri(met)acrylat và dipentaerytritol hexa(met)acrylat; và hợp chất trên cơ sở (met)acrylat như ϵ -caprolacton (met)acrylat, uretan (met)acrylat, epoxy (met)acrylat, và oligoeste (met)acrylat. Chất tạo xốp này có thể được sử dụng bằng cách chọn một trong số các hợp chất này hoặc chọn đồng thời hai hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất này.

Trong màng theo sáng chế, khi cấu trúc lỗ rỗng của màng được tạo ra dưới dạng cấu trúc dạng ô rỗng độc lập, được ưu tiên nếu sử dụng chất tạo xốp là

polyoxyetylen đimetyl ete. Tiếp đó, trong trường hợp này, được ưu tiên nếu sử dụng chất tạo nhân như bột polytetrafloetylen (PTFE), nếu cần.

Trong quy trình tạo ra màng theo sáng chế, trước tiên, chất tạo xốp được bổ sung vào dung dịch gồm tiền chất polyimit nhờ sử dụng dung môi hữu cơ với tỷ lệ trộn đã định, và, sau khi tạo hình dung dịch thu được thành tấm, màng hoặc dạng tương tự, dung môi được loại bỏ ra khỏi tấm hoặc dạng tương tự này bằng cách làm khô, như đã mô tả ở trên.

Nhiệt độ của quá trình làm khô để loại bỏ dung môi có thể được thiết lập để nằm trong khoảng từ 60 đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 120°C, mặc dù nó khác nhau tùy thuộc vào loại dung môi được sử dụng. Tiếp đó, khoảng thời gian làm khô được ưu tiên thiết lập để nằm trong khoảng từ 5 đến 60 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 30 phút.

Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết bất kỳ, song màng có độ xốp cao và đường kính lỗ rỗng trung bình nhỏ mà không thể tạo ra được bởi kỹ thuật thông thường có thể được tạo ra bằng cách thực hiện việc làm khô trong khoảng thời gian ngắn hơn so với kỹ thuật thông thường để nhờ đó tạo ra một cách có chủ đích trạng thái mà trong đó một phần của dung môi hữu cơ như NMP nằm lại trong màng, và, ở trạng thái này, chiết chất tạo xốp bằng cách sử dụng cacbon đioxit siêu tới hạn.

Lượng nằm lại của dung môi được ưu tiên thiết lập để nằm trong khoảng từ 15 đến 250 phần khối lượng, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 25 đến 250 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 150 phần khối lượng, so với lượng tiền chất polyimit.

Xét về khía cạnh để thiết lập đường kính lỗ rỗng trung bình trong một khoảng đủ nhỏ, chất tạo xốp được ưu tiên bổ sung vào với lượng bằng hoặc nhỏ hơn 200 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng tiền chất polyimit. Tiếp đó, xét về khía cạnh để thiết lập hằng số điện môi của màng này ở giá trị đủ nhỏ, chất tạo xốp được ưu tiên bổ sung vào với lượng bằng hoặc lớn hơn 10 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng tiền chất polyimit.

Sau đó, cấu trúc lỗ rỗng được tạo ra bởi việc loại bỏ chất tạo xốp ra khỏi hỗn hợp polyme có cấu trúc tách pha cỡ micromét chứa tiền chất polyimit và chất

tạo xốp. Phương pháp loại bỏ chất tạo xốp không bị giới hạn cụ thể, và việc loại bỏ này có thể được thực hiện bởi phương pháp bất kỳ như làm bay hơi hoặc phân hủy, phương pháp loại bỏ bằng bước chiết là được ưu tiên. Việc loại bỏ nhờ sử dụng bước chiết có thể bao gồm việc phân hủy hoặc chuyển hóa chất tạo xốp, hoặc có thể được thực hiện sau khi phân hủy hoặc chuyển hóa.

Dung môi được sử dụng cho việc loại bỏ bằng cách chiết chất tạo xốp không bị giới hạn cụ thể, miễn là nó có khả năng làm chất tạo xốp. Cacbon đioxit, đặc biệt là cacbon đioxit siêu tới hạn, là được ưu tiên khi xét về khía cạnh tính năng loại bỏ và sự vô hại của nó. Trong phương pháp loại bỏ chất tạo xốp ra khỏi hỗn hợp polyimit bằng cách sử dụng cacbon đioxit siêu tới hạn, nhiệt độ để thực hiện phương pháp này là bằng hoặc lớn hơn điểm tới hạn của cacbon đioxit siêu tới hạn. Nhiệt độ này được ưu tiên thiết lập nằm trong khoảng mà ở đó quá trình imit hóa tiền chất polyimit không tiến triển cực độ trong quá trình loại bỏ. Tiếp đó, khi nhiệt độ tăng cao, thì độ hòa tan của chất tạo xốp vào cacbon đioxit siêu tới hạn trở nên thấp hơn. Do đó, nhiệt độ trong quá trình loại bỏ chất tạo xốp bằng cách sử dụng cacbon đioxit siêu tới hạn (nhiệt độ chiết) được ưu tiên thiết lập để nằm trong khoảng từ 32 đến 230°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 200°C.

Áp suất của cacbon đioxit siêu tới hạn trong quá trình loại bỏ (áp suất chiết) là bằng hoặc lớn hơn điểm tới hạn của cacbon đioxit siêu tới hạn. áp suất chiết được ưu tiên thiết lập để nằm trong khoảng từ 7,3 đến 100MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 50MPa.

Cacbon đioxit siêu tới hạn có thể được nén và sau đó liên tục được cấp vào bình chứa chịu áp chứa hỗn hợp polyme có cấu trúc tách pha cỡ micromét bằng cách sử dụng bơm định lượng, hoặc cacbon đioxit siêu tới hạn đã được nén ở áp suất nhất định có thể được phun vào bình chứa chịu áp. Khoảng thời gian chiết được thiết lập để nằm trong khoảng từ 1 đến 10 giờ, và có thể thay đổi tùy thuộc vào nhiệt độ chiết, áp suất chiết, và lượng chất tạo xốp được bổ sung vào tiền chất polyimit.

Tiền chất polyimit đã được tạo xốp mà đã được loại bỏ chất tạo xốp theo cách nêu trên sau đó được chuyển hóa thành polyimit xốp thông qua, ví dụ, phản

ứng đóng vòng loại nước. Phản ứng đóng vòng loại nước của tiền chất polyimit được thực hiện bằng cách nung nóng tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C, hoặc bằng cách sử dụng chất loại nước đóng vòng như hỗn hợp gồm axetic anhydrit và pyridin.

Màng theo sáng chế mà có thể được tạo ra bởi phương pháp nêu trên tốt hơn là có hằng số điện môi đo được ở tần số 60GHz bằng hoặc nhỏ hơn 2,0, khi xét về khía cạnh để giảm hằng số điện môi. Hằng số điện môi của màng này có thể xác định được bằng phương pháp bộ cộng hưởng hở hoặc phương pháp tương tự.

Mặc dù mặc dù quy trình đã được mô tả một cách chi tiết ở trên dựa trên cơ sở một ví dụ mà trong đó polyme là polyimit, song tốt hơn nếu polyme được chọn từ nhóm bao gồm polyimit, polyeteimit, polyimit được flo hoá, và polycarbonat, xét về khía cạnh phương pháp tách pha do gây khô và phương pháp chiết siêu tới hạn có thể được áp dụng đối với màng theo sáng chế.

Màng theo sáng chế tốt hơn là có độ dày nằm trong khoảng từ 50µm đến 500µm, xét về khía cạnh màng này được tạo ra nhờ quy trình phủ và làm khô.

Màng theo sáng chế thích hợp để dùng làm màng để dùng trong bảng mạch của anten sóng milimet.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Mặc dù sáng chế sẽ được mô tả một cách cụ thể dưới đây trên cơ sở các ví dụ, song cần phải hiểu rằng sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Xác định độ dày của lớp phủ ngoài, đường kính lỗ rỗng trung bình và sự phân bố đường kính lỗ rỗng

Độ dày của lớp phủ ngoài, đường kính lỗ rỗng trung bình và sự phân bố đường kính lỗ rỗng được xác định bằng cách quan sát cấu trúc lỗ rỗng nhờ sử dụng kính hiển vi điện tử quét (JSM-6510LV của hãng JEOL Ltd.). Mẫu được cắt bằng dao cạo để lộ ra mặt cắt (bề mặt cắt). Hơn nữa, mặt cắt này được lắng phủ platin bằng cách mạ bốc hơi, và sau đó được quan sát. Đường kính lỗ rỗng trung bình và sự phân bố đường kính lỗ rỗng (độ rộng tối đa ở nửa cực đại) được tính

toán bởi phép phân tích SEM. Trong phép phân tích ảnh, ảnh SEM được xử lý nhị phân để nhận diện các lỗ rỗng, và sau đó đường lỗ rỗng được tính toán để lập biểu đồ. Phần mềm ImageJ được sử dụng cho phép phân tích này. Đường lỗ rỗng tối đa tiêu biểu nhất cho một cấu trúc thực tế được lấy làm trị số của đường kính lỗ rỗng cho việc xác định kính lỗ rỗng.

Xác định độ xốp

Trọng lượng riêng được đo bằng cách sử dụng máy đo trọng lượng riêng điện tử (MD-3005 của hãng Alfa Mirage). Hơn nữa, độ xốp được tính toán theo công thức sau.

Độ xốp (%) = $(1 - \text{trọng lượng riêng của khối polyimide xốp} / \text{trọng lượng riêng của khối polyimide không xốp}) \times 100$

Xác định các đặc tính điện

Hằng số điện môi (độ thấm tương đối) và tang tổn thất điện môi ở tần số 10GHz đã được đo nhờ sử dụng bộ phân tích mạng PNA (Agilent Technologies Inc.) và bộ cộng hưởng điện môi sau tách (SPDR). Tiếp đó, hằng số điện môi và tang tổn thất điện môi ở tần số 60GHz đã được đo nhờ sử dụng bộ phân tích mạng vector và bộ cộng hưởng hở.

Xác định độ bền cơ học khi uốn

Độ bền cơ học khi uốn được xác định bằng cách uốn màng polyimide xốp với góc 90° và quan sát xem trong khi uốn có xuất hiện các vết nứt hay không.

Xác định đặc tính mạ

Màng thu được được mạ phun và mạ điện phân để tạo ra lớp lá đồng dày 12μm, và, sau khi được tạo mẫu hình dây thực tế (quy trình ăn mòn), nó được thử nghiệm kiểm chứng để kiểm tra liệu rằng dung dịch mạ có thâm nhập vào màng này hay không. Sau đó, mặt cắt của màng này được phân tích bởi thiết bị vi phân tích bằng tia X (XMA) để kiểm tra sự có mặt hay không sự hiện diện của nguyên

tổ có nguồn gốc từ quá trình mạ (như Cu hoặc S). Trong trường hợp không có sự hiện diện, màng này được xem là có khả năng dễ gia công.

Xác định sự thấm chất lỏng

Khối polyimide xốp được cắt bằng dao cạo để lộ ra mặt cắt. Mặt cắt này được ngâm trong chất thấm đỏ (NRC-ALII của hãng Taiyo Bussan Co. Ltd.) trong 5 phút, và chất thấm bám dính vào mặt cắt được làm sạch. Thân polyimide xốp này được cắt tiếp theo phương vuông góc với mặt cắt đã lộ ra để xác định độ sâu thấm chất lỏng bằng kính hiển vi quang học.

Xác định độ xẹp

Khối polyimide xốp được cắt với kích thước 50mm x 50mm, và mẫu thu được được ép bằng máy ép nóng ở 180°C và 3MPa trong 60 phút. Các độ dày tương ứng của mẫu trước và sau khi ép được đo, và, dựa trên cơ sở các trị trị đo được này, mức giảm độ dày của mẫu sau khi ép được tính toán làm mức độ thay đổi.

Thử nghiệm về sự di chuyển

Các lỗ thông có đường kính lõi 0,3mm được tạo ra trong khối polyimide xốp với bước 1,52mm, và điện cực dương và điện cực âm được tạo ra trong mỗi lỗ thông này. Sau đó, điện áp 60V được cấp giữa điện cực dương và điện cực âm ở 85°C và độ ẩm tương đối 85% để đo trị số điện trở cách điện.

Ví dụ đối chứng

Tổng hợp tiền chất polyimide [BPDA/PDA, DPE]

43,2g p-phenylenđiamin (PDA) và 20g điaminodiphenyl ete (DPE) được nạp vào bình cầu loại 1000ml được trang bị máy khuấy và nhiệt kế, và 768,8g N-metyl-2-pyrrolidone (NMP) được bổ sung vào và được hòa tan trong đó bởi việc khuấy. Sau đó, 147g axit biphenyltetracarboxylic dianhydrit (BPDA) được bổ sung từ từ vào dung dịch trên, và dung dịch thu được được khuấy ở 40°C trong 2 giờ để xúc tiến phản ứng. Tiếp đó, hỗn hợp này được khuấy ở 75°C trong 12 giờ

để thực hiện việc hoá giả. Kết quả là, dung dịch tiền chất polyimit có hàm lượng chất rắn là 20% khối lượng đã được tạo ra. Tiền chất polyimit này có tỷ lệ giữa các thành phần như sau: PDA:DPE:BPDA = 0,8mol:0,2mol:1mol.

Ví dụ 1 theo sáng chế

100 phần khối lượng của dung dịch tiền chất polyimit thu được trong ví dụ đối chứng được bổ sung 200 phần khối lượng polypropylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình khối là 400 (loại: D400, của hãng NOF Corporation) và 400 phần khối lượng dimethylacetamid. Sau đó, dung dịch thu được này được khuấy để thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Sau đó, 4,2 phần khối lượng 2-methylimidazol dùng làm chất xúc tác imit hoá và 5,4 phần khối lượng benzoic anhydrit dùng làm chất imit hoá hóa học được bổ sung vào dung dịch thu được ở trên để tạo ra dung dịch đã được trộn. Dung dịch đã được trộn này được phủ lên trên màng PET hoặc lá đồng bởi quy trình đúc, và được làm khô bằng không khí nóng ở 85°C trong 15 phút để tạo ra màng tiền chất polyimit dày 100µm có cấu trúc tách pha.

Màng này được ngâm trong cacbon đioxit được tuần hoàn ở 40°C trong khi được nén tới 30MPa, trong 8 giờ, để xúc tiến quá trình loại bỏ bằng cách chiết của polypropylen glycol, tách pha NMP tồn dư, và tạo lỗ rỗng. Sau đó, cacbon đioxit được giảm áp để tạo ra màng tiền chất polyimit xốp.

Tiếp theo, màng tiền chất polyimit xốp thu được được xử lý nhiệt trong chân không ở 380°C trong 2 giờ để xúc tiến quá trình loại bỏ các hợp phần còn lại và quá trình imit hóa để nhờ đó tạo ra màng polyimit xốp.

Ví dụ 2 theo sáng chế

100 phần khối lượng của dung dịch tiền chất polyimit thu được trong ví dụ đối chứng được bổ sung 200 phần khối lượng polypropylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình khối là 400 (loại: D400, của hãng NOF Corporation) và 400 phần khối lượng dimethylacetamid. Sau đó, dung dịch thu được này được khuấy để thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Sau đó, 4,2 phần khối lượng 2-methylimidazol dùng làm chất xúc tác imit hoá và 1,1 phần khối lượng benzoic

anhydrit dùng làm chất imit hoá hóa học được bổ sung vào dung dịch thu được ở trên để tạo ra dung dịch đã được trộn. Dung dịch đã được trộn này được phủ lên trên màng PET hoặc lá đồng bởi quy trình đúc, và được làm khô bằng không khí nóng ở 85°C trong 15 phút để tạo ra màng tiền chất polyimit dày 100µm có cấu trúc tách pha.

Màng này được ngâm trong cacbon đioxit được tuần hoàn ở 40°C trong khi được nén tới 30MPa, trong 8 giờ, để xúc tiến quá trình loại bỏ bằng cách chiết của polypropylen glycol, tách pha NMP tồn dư, và tạo lỗ rỗng. Sau đó, cacbon đioxit được giảm áp để tạo ra màng tiền chất polyimit xốp.

Tiếp theo, màng tiền chất polyimit xốp thu được được xử lý nhiệt trong chân không ở 380°C trong 2 giờ để xúc tiến quá trình loại bỏ các hợp phần còn lại và quá trình imit hóa để nhờ đó tạo ra màng polyimit xốp.

Ví dụ 3 theo sáng chế

100 phần khối lượng của dung dịch tiền chất polyimit thu được trong ví dụ đối chứng được bổ sung 200 phần khối lượng polypropylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình khối là 400 (loại: D400, của hãng NOF Corporation) và 400 phần khối lượng dimethylacetamid. Sau đó, dung dịch thu được này được khuấy để thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Dung dịch này được phủ lên trên màng PET hoặc lá đồng bởi quy trình đúc, và được làm khô bằng không khí nóng ở 85°C trong 15 phút để tạo ra màng tiền chất polyimit dày 100µm có cấu trúc tách pha.

Màng này được ngâm trong cacbon đioxit được tuần hoàn ở 40°C trong khi được nén tới 30MPa, trong 8 giờ, để loại bỏ bằng cách chiết polypropylen glycol. Sau đó, cacbon đioxit được giảm áp để tạo ra màng tiền chất polyimit xốp.

Tiếp theo, màng tiền chất polyimit xốp thu được được xử lý nhiệt trong chân không ở 380°C trong 2 giờ để xúc tiến quá trình loại bỏ các hợp phần còn lại và quá trình imit hóa để nhờ đó tạo ra màng polyimit xốp.

Ví dụ 4 theo sáng chế

100 phần khối lượng của dung dịch tiền chất polyimit thu được trong ví dụ đối chứng được bổ sung 200 phần khối lượng polyoxyetylen đimetyl ete có trọng lượng phân tử trung bình khối là 400 (loại: MM400, của hãng NOF Corporation) và 150 phần khối lượng NMP. Sau đó, dung dịch thu được này được khuấy để thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Sau đó, 4,2 phần khối lượng 2-metylimidazol dùng làm chất xúc tác imit hoá được bổ sung vào dung dịch thu được ở trên để tạo ra dung dịch đã được trộn. Dung dịch đã được trộn này được phủ lên trên màng PET hoặc lá đồng bởi quy trình đúc, và được làm khô bằng không khí nóng ở 120°C trong 30 phút để tạo ra màng tiền chất polyimit dày 100µm có cấu trúc tách pha.

Màng này được ngâm trong cacbon đioxit được tuần hoàn ở 40°C trong khi được nén tới 30MPa, trong 8 giờ, để xúc tiến quá trình loại bỏ bằng cách chiết của polyoxyetylen đimetyl ete, tách pha NMP tồn dư, và tạo lỗ rỗng. Sau đó, cacbon đioxit được giảm áp để tạo ra màng tiền chất polyimit xốp.

Tiếp theo, màng tiền chất polyimit xốp thu được được xử lý nhiệt trong chân không ở 380°C trong 2 giờ để xúc tiến quá trình loại bỏ các hợp phần còn lại và quá trình imit hóa để nhờ đó tạo ra màng polyimit xốp.

Ví dụ 5 theo sáng chế

100 phần khối lượng của dung dịch tiền chất polyimit thu được trong ví dụ đối chứng được bổ sung 200 phần khối lượng polyoxyetylen đimetyl ete có trọng lượng phân tử trung bình khối là 400 (loại: MM400, của hãng NOF Corporation), 10 phần khối lượng bột PTFE có cỡ hạt khoảng 2µm và 150 phần khối lượng NMP. Sau đó, dung dịch thu được này được khuấy để thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Sau đó, 4,2 phần khối lượng 2-metylimidazol dùng làm chất xúc tác imit hoá được bổ sung vào dung dịch thu được ở trên để tạo ra dung dịch đã được trộn. Dung dịch đã được trộn này được phủ lên trên màng PET hoặc lá đồng bởi quy trình đúc, và được làm khô bằng không khí nóng ở 120°C trong 30 phút để tạo ra màng tiền chất polyimit dày 100µm có cấu trúc tách pha.

Màng này được ngâm trong cacbon đioxit được tuần hoàn ở 40°C trong khi được nén tới 30MPa, trong 8 giờ, để xúc tiến quá trình loại bỏ bằng cách chiết của

polyoxyetylen dimetyl ete, tách pha NMP tồn dư, và tạo lỗ rỗng. Sau đó, cacbon đioxit được giảm áp để tạo ra màng tiền chất polyimit xếp.

Tiếp theo, màng tiền chất polyimit xếp thu được được xử lý nhiệt trong chân không ở 380°C trong 2 giờ để xúc tiến quá trình loại bỏ các hợp phần còn lại và quá trình imit hóa để nhờ đó tạo ra màng polyimit xếp.

Ví dụ so sánh

100 phần khối lượng của dung dịch tiền chất polyimit thu được trong ví dụ đối chứng được bổ sung 300 phần khối lượng polypropylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình khối là 400 (loại: D400, của hãng NOF Corporation) và 400 phần khối lượng dimethylacetamid. Sau đó, dung dịch thu được này được khuấy để thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Dung dịch này được phủ lên trên màng PET hoặc lá đồng bởi quy trình đúc, và được làm khô bằng không khí nóng ở 140°C trong 20 phút để tạo ra màng tiền chất polyimit dày 100µm có cấu trúc tách pha.

Màng này được ngâm trong cacbon đioxit được tuần hoàn ở 40°C trong khi được nén tới 30MPa, trong 8 giờ, để loại bỏ bằng cách chiết polypropylen glycol. Sau đó, cacbon đioxit được giảm áp để tạo ra màng tiền chất polyimit xếp.

Tiếp theo, màng tiền chất polyimit xếp thu được được xử lý nhiệt trong chân không ở 380°C trong 2 giờ để xúc tiến quá trình loại bỏ các hợp phần còn lại và quá trình imit hóa để nhờ đó tạo ra màng polyimit xếp.

Các kết quả thu được bằng cách quan sát các ảnh SEM của các mặt cắt và các bề mặt của các màng thu được ở các ví dụ 1 tới 3 theo sáng chế và ví dụ so sánh được thể hiện trên Fig.1a và Fig.1b (Ví dụ 1 theo sáng chế), Fig.2a và Fig.2b (Ví dụ 2 theo sáng chế), Fig.3a và Fig.3b (Ví dụ 3 theo sáng chế) và Fig.4a và Fig.4b (Ví dụ so sánh), trong đó các Fig.1a, Fig.2a, Fig.3a và Fig.4a là ảnh SEM của mặt cắt, và các Fig.1b, Fig.2b, Fig.3b và Fig.4b là ảnh SEM của bề mặt.

Các kết quả đã cho thấy rằng các màng này thu được ở các ví dụ 1 tới 3 theo sáng chế có lớp bề mặt được tạo ra dưới dạng lớp phủ ngoài nhẵn và có mặt cắt không có lỗ rỗng, trong khi đó màng thu được trong ví dụ so sánh không có

lớp phủ ngoài nhẵn như vậy, trong đó các lỗ rỗng trong mặt cắt của nó một cách đồng đều, và sự có mặt của các nốt nhám được quan sát trên bề mặt của nó.

Từ các kết quả quan sát ảnh SEM, lớp phủ ngoài được tạo ra trong các màng thu được ở các ví dụ 1 tới 3 theo sáng chế có độ dày được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

	Độ dày của lớp phủ ngoài (μm)	Tổng độ dày của màng (μm)	Tỷ lệ độ dày của lớp phủ ngoài (%)
Ví dụ 1 theo sáng chế	2,2	130	1,7
Ví dụ 2 theo sáng chế	3,6	121	3,0
Ví dụ 3 theo sáng chế	3,7	108	3,4

Ngoài ra, các kết quả được thực hiện đối với các màng thu được ở các ví dụ 1 tới 3 theo sáng chế và ví dụ so sánh được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2

	Độ xốp (%)	Đường kính lỗ rỗng trung bình (μm)	Độ rộng tối đa ở nửa cực đại (μm)	Hằng số điện môi ở tần số 10GHz	Tang tổn thất điện môi ở tần số 10GHz	Hằng số điện môi ở tần số 60GHz	Tang số điện môi ở tần số 60GHz	Độ bền uốn
Ví dụ 1 theo sáng chế	91	4,4	4	1,22	0,0017	1,20	0,0027	Tốt
Ví dụ 2 theo sáng chế	84	7,5	6	1,40	0,0024	1,33	0,0046	Tốt
Ví dụ 3 theo sáng chế	63	9,6	8	1,93	0,0063	1,80	0,014	Tốt
Ví dụ so sánh	76	19,3	Không xác định	1,54	0,0029	1,42	0,0056	Không tốt

Như thấy rõ được từ các kết quả nêu trên, màng theo sáng chế có hằng số điện môi tương đối thấp và tang tổn thất điện môi tương đối thấp, tức là có các đặc tính điện rất tốt, ở các tần số cao.

Ngoài ra, các màng thu được ở các ví dụ 1 tới 3 theo sáng chế và ví dụ so sánh được xác định về đặc tính mạ của nó. Kết quả là, màng thu được trong ví dụ so sánh có vấn đề về sự thấm chất lỏng, trong khi đó các màng thu được ở các ví dụ 1 tới 3 theo sáng chế có thể dễ dàng mạ được một cách thích đáng mà không có bất cứ vấn đề nào.

Các màng theo sáng chế cũng rất tốt về các tính chất cơ học hoặc vật lý trong khi uốn.

Tiếp theo, các kết quả thu được bằng cách quan sát các ảnh SEM của các mặt cắt của các màng thu được ở các ví dụ 4 và 5 theo sáng chế được thể hiện trên Fig.5 (Ví dụ 4 theo sáng chế) và Fig.6 (Ví dụ 5 theo sáng chế).

Từ các kết quả quan sát các ảnh SEM, lớp phủ ngoài được tạo ra trong các màng này thu được ở các ví dụ 4 và 5 theo sáng chế có độ dày được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3

	Độ dày của lớp phủ ngoài (μm)	Tổng độ dày của màng (μm)	Tỷ lệ độ dày của lớp phủ ngoài (%)
Ví dụ 4 theo sáng chế	4,8	120	4,0
Ví dụ 5 theo sáng chế	6,0	120	5,0

Ngoài ra, các kết quả được thực hiện đối với các màng thu được ở các ví dụ 4 và 5 theo sáng chế được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4

	Độ xốp (%)	Đường kính lỗ rỗng trung bình (μm)	Độ rộng tối đa ở nửa cực đại (μm)	Hằng số điện môi ở tần số 10GHz	Tang tổn thất điện môi ở tần số 10GHz	Sự thấm chất lỏng	xác định độ xếp	Sự dịch chuyển
Ví dụ 4 theo sáng chế	80	9,8	10	1,49	0,0040	200 μm	6%	5,88E + 10 (Ω)
Ví dụ 5 theo sáng chế	81	6,5	8	1,48	0,0040	20 μm	4%	6,93E + 10 (Ω)

Như thấy rõ được từ các kết quả nêu trên, màng theo sáng chế có cấu trúc lỗ rỗng là cấu trúc dạng ô rỗng độc lập là rất tốt về sự thấm chất lỏng và độ bền ép, cũng như các đặc tính điện rất tốt, và có trị số điện trở cách điện cao ngay sau khi gia công, khiến cho nó có khả năng dễ gia công bằng mạch rất tốt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Màng polyme xốp điện môi thấp bao gồm:

lớp vật liệu nền làm bằng vật liệu polyme và được tạo ra với các lỗ rỗng nhỏ phân tán trong nó; và

một lớp phủ ngoài hầu như phẳng làm bằng cùng một vật liệu polyme để làm lớp vật liệu nền mà không có các lỗ rỗng và được tạo ra trên ít nhất một bề mặt trong hai bề mặt của lớp vật liệu nền;

trong đó lớp phủ ngoài có độ dày nằm trong khoảng từ 1 đến $5\mu\text{m}$;

trong đó lớp vật liệu nền có độ xốp bằng hoặc lớn hơn 60%;

trong đó các lỗ rỗng của lớp vật liệu nền có đường kính lỗ rỗng trung bình bằng hoặc nhỏ hơn $10\mu\text{m}$; và

trong đó màng này có hằng số điện môi đo được ở tần số 60GHz bằng hoặc nhỏ hơn 2,0, tất cả các giá trị được xác định ở trên được xác định theo các phương pháp được đề cập đến trong phần thử nghiệm của bản mô tả này.

2. Màng theo điểm 1, trong đó lớp phủ ngoài có độ dày chiếm dưới 10% tổng độ dày của màng.

3. Màng theo điểm 2, trong đó độ dày của lớp phủ ngoài bằng hoặc nhỏ hơn 5% tổng độ dày của màng.

4. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó lớp phủ ngoài được tạo ra trên cả hai bề mặt của lớp vật liệu nền.

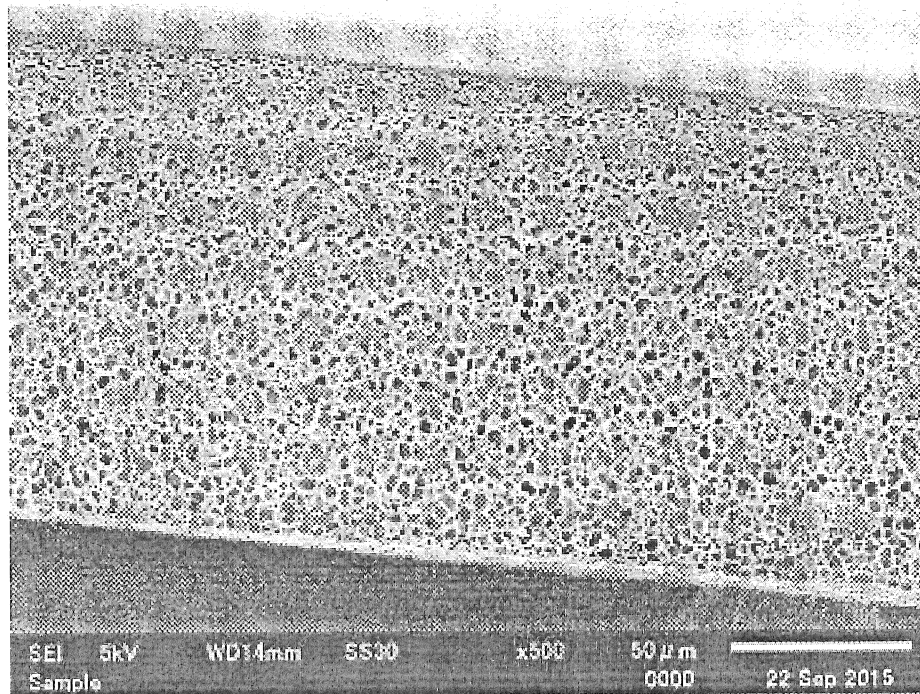
5. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó lớp phủ ngoài không thấm chất lỏng.

6. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó lớp vật liệu nền có độ xốp bằng hoặc nhỏ hơn 95%.

7. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó lớp vật liệu nền có sự phân bố đường kính lỗ rỗng với độ rộng tối đa ở nửa cực đại bằng hoặc nhỏ hơn $10\mu\text{m}$.
8. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, trong đó polyme hoặc tiền chất của polyme dễ hoà tan trong dung môi hữu cơ, tốt hơn nếu dung môi hữu cơ này là N-metylpyrrolidon.
9. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8, trong đó polyme được chọn từ nhóm bao gồm polyimit, polyeteimit, polyimit được flo hoá, và polycacbonat.
10. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó màng này có độ dày nằm trong khoảng từ $50\mu\text{m}$ đến $500\mu\text{m}$.
11. Màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 10, trong đó màng này có cấu trúc lỗ rỗng được tạo ra dưới dạng cấu trúc dạng ô rỗng độc lập.
12. Bảng mạch dùng cho anten sóng milimet bao gồm màng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11.

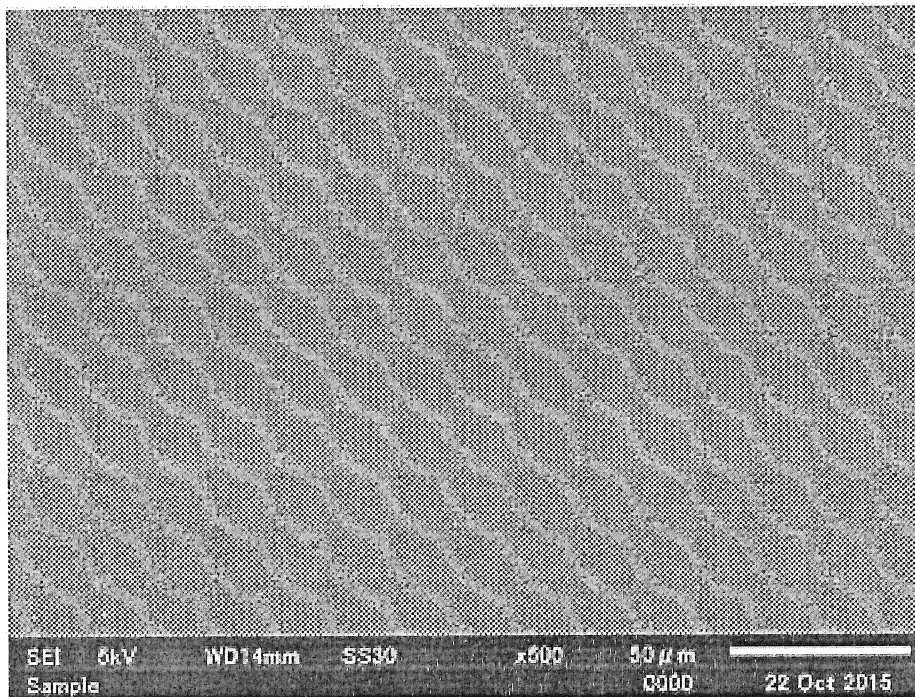
[FIG. 1a]

FIG.1a



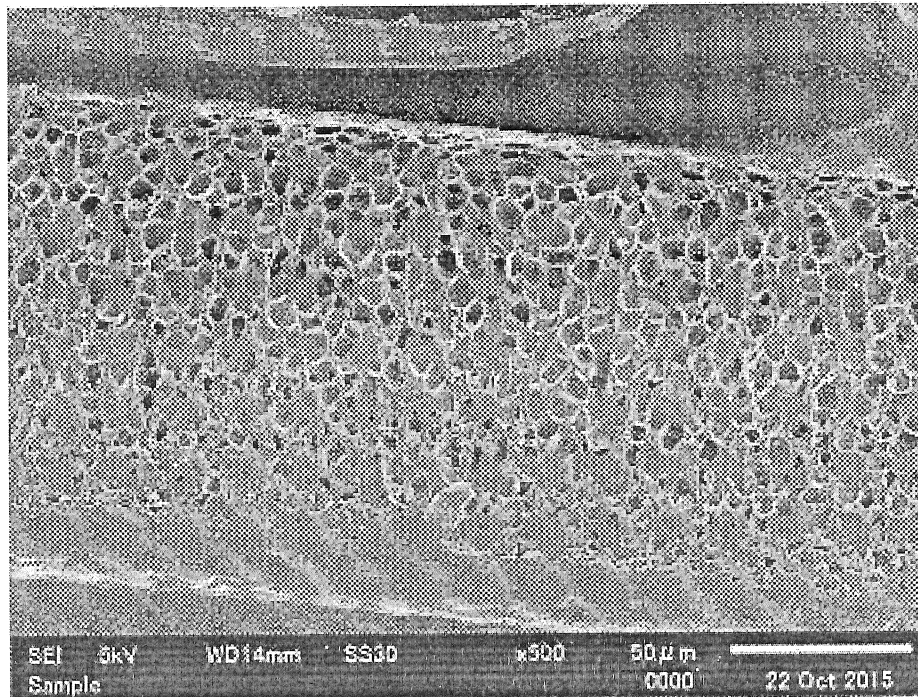
[FIG. 1b]

FIG.1b



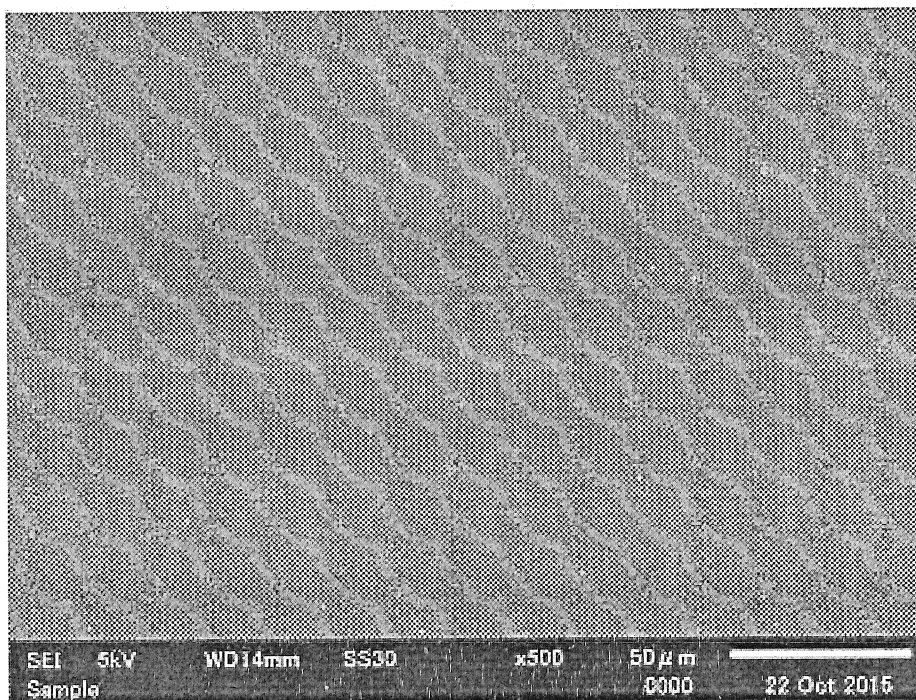
[FIG. 2a]

FIG. 2a



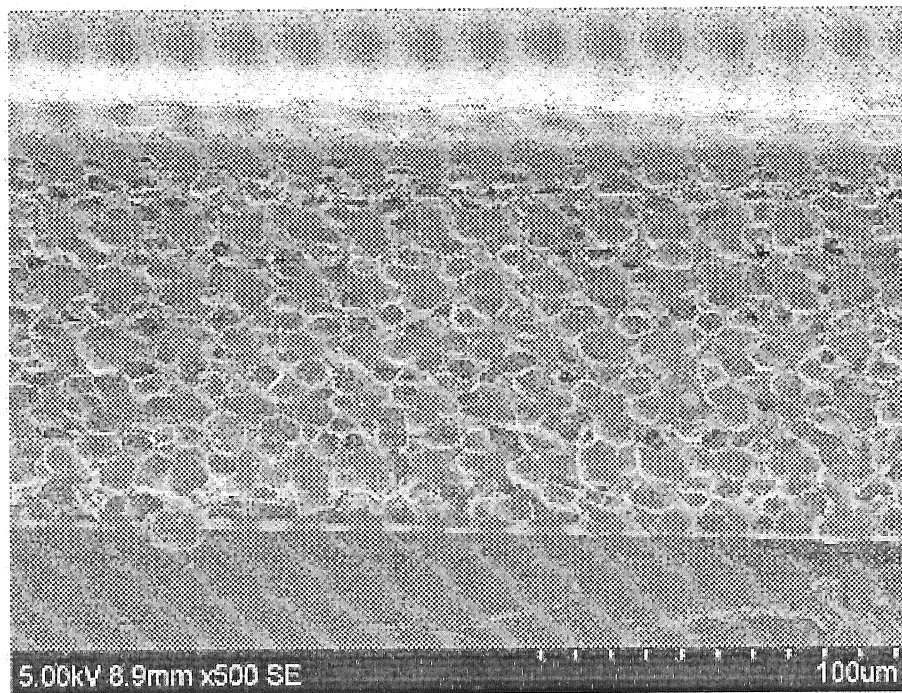
[FIG. 2b]

FIG. 2b



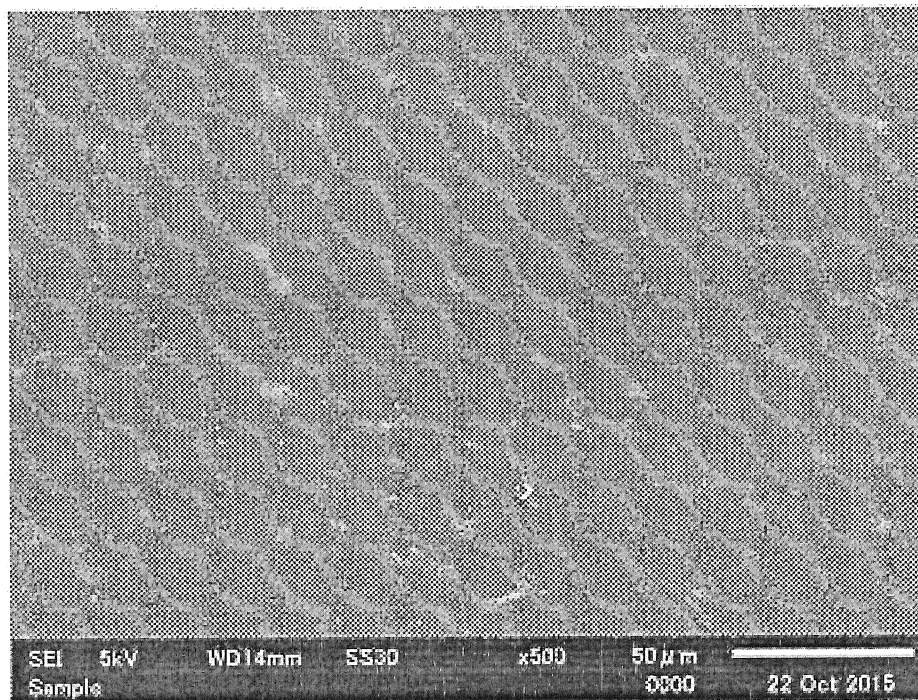
[FIG. 3a]

FIG. 3a



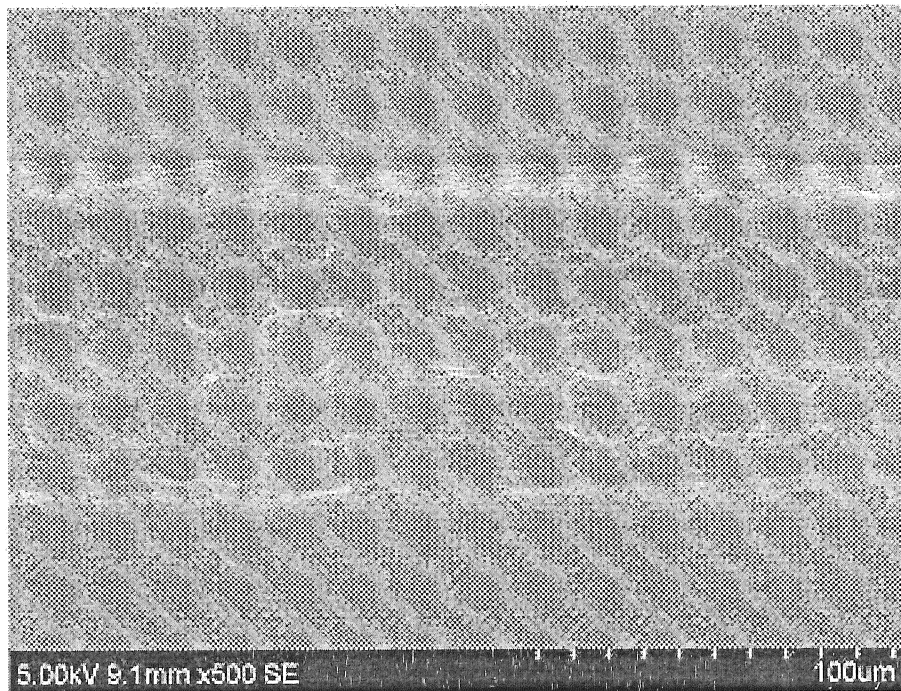
[FIG. 3b]

FIG. 3b



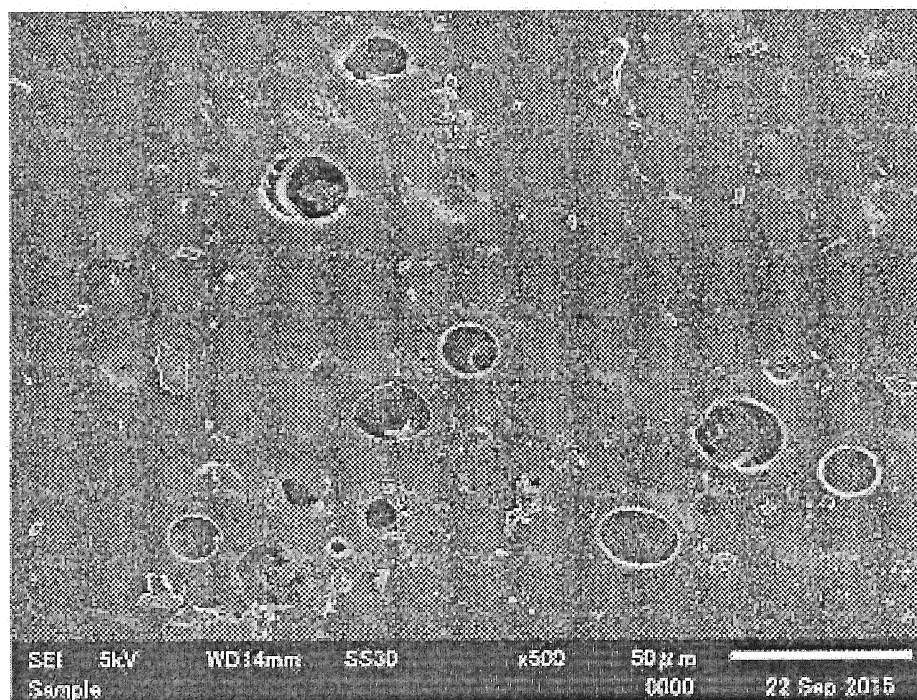
[FIG. 4a]

FIG. 4a



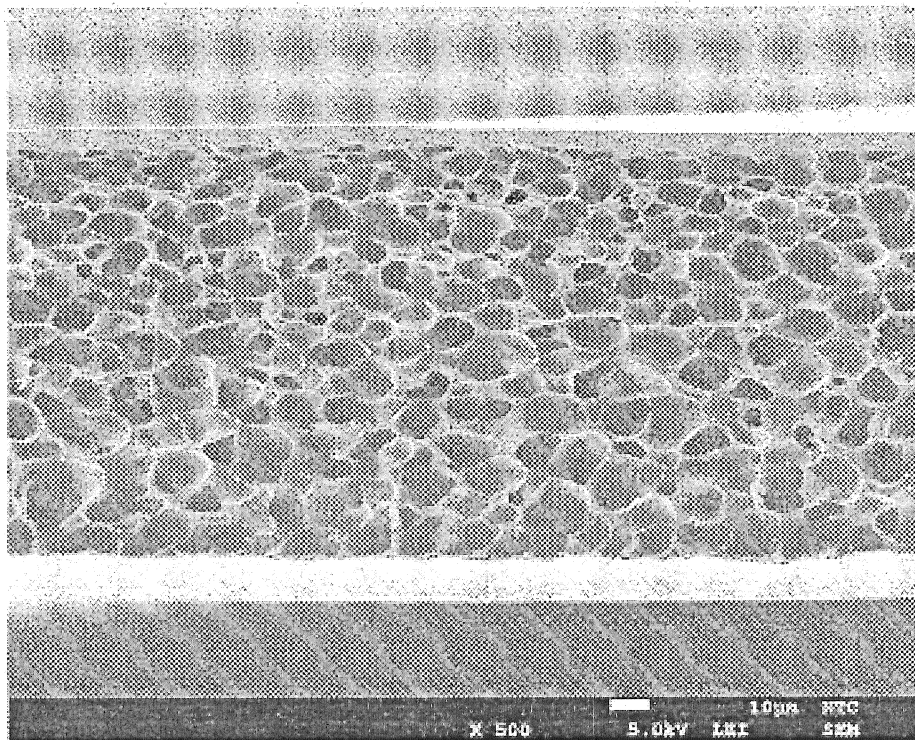
[FIG. 4b]

FIG. 4b



[FIG. 5]

FIG. 5



[FIG. 6]

FIG. 6

