



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90107935.9

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

G03F 7/033

[43] 公开日 1991年9月11日

[22] 申请日 90.8.21

[30] 优先权

[32] 89.8.21 [33] US [31] 397 153

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 威廉·约翰·内伯

詹姆斯·杰里·奥斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

说明书页数: 24 附图页数:

[54] 发明名称 可水溶液显影的光敏金导电体组合物

[57] 摘要

公开了一种可在水溶液中显影的光敏金导电体组合物,它可在无氧大气中烧烤,并可在含0.8%重量碳酸钠的水溶液中显影。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种可水溶液显影的光敏金电导组合物, 可在有氧或基本上无氧大气中烧烤, 含下述混合物:

- ( a ). 固体金的细颗粒, 表面积与重量之比不超过  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , 并且至少这些颗粒重量的80%尺寸为  $0.5-10 \mu\text{m}$  和
- ( b ). 无机粘合剂的细颗粒、玻璃化转变温度为  $550-825^\circ\text{C}$ , 表面积与重量之比不超过  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少90%重量的颗粒尺寸为  $1-10 \mu\text{m}$ , ( b ) 与 ( a ) 重量之比在  $0.0001-0.25$  之间, 将其分散在组成如下( c-f ) 的有机载体中,
- ( c ). 有机高分子粘合剂,
- ( d ). 光引发体系,
- ( e ). 光固化单体,
- ( f ). 有机介质

其改进在于有机高分子粘合剂是共聚物或异分子聚合物 ( copolymer 或 interpolymer ), 该共聚物包含 ( 1 ) 非酸性共聚用单体、包括丙烯酸  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  烷基酯或甲基丙烯酸  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或其相结合, ( 2 ) 酸性共聚用单体、包括烯类不饱和羧酸、附带条件是、所有酸性共聚用单体, 占高分子重量的至少15%, 有机高分子粘合剂分子量不超过50000, 并且组合物用光化辐射线成像曝光以后, 可在含0.8%重量的碳酸钠水溶液中显影。

2. 权利要求1的组合物, 其特征在于高分子有机粘合剂是甲基丙烯酸甲酯的共聚物

3. 权利要求1的组合物, 其特征在于酸性共聚用单体含粘合剂

重量的30%以下。

4. 权利要求3的组合物，其特征在于有机高分子粘合剂的分子量不超过25000。

5. 权利要求4的组合物，其特征在于所说的分子量不超过15000。

6. 权利要求1的组合物，其特征在于有机介质是醋酸乙氧乙氧基乙酯。

7. 权利要求1的组合物，其特征在于有机介质含分散剂。

8. 制备可水溶液显影的光敏金电导组合物的方法，该组合物在含氧或基本上无氧大气中可烧烤，包括下述混合物：

(a). 固体金的细颗粒，表面积与重量之比不超过 $20\text{ m}^2/\text{g}$ ，且至少80%的颗粒重量尺寸为 $0.5-10\text{ }\mu\text{m}$ 和

(b). 无机粘合剂的细颗粒，其玻璃化转变温度在 $550-825\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内，表面积与重量之比不超过 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ，且至少90%重量的颗粒尺寸为 $1-10\text{ }\mu\text{m}$ 、(b)对(a)的重量之比在 $0.0001-0.25$ 的范围之内，分散在包括下述组份(c-f)的有机载体中，

(c). 有机高分子粘合剂，

(d). 光引发体系，溶于下述物质中：

(e). 光固化单体 和

(f). 有机介质，

其改进在于有机高分子粘合剂是共聚物，包括下述异分子聚合物

(1). 非酸性共聚用单体，包括丙烯酸 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基酯或甲基丙烯酸 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯及其结合物(2). 酸性共聚用单体，包括烯类不饱和羧酸，附带条件是所有酸性共聚用单体含高

分子总重的至少 15%，其中有机高分子粘合剂分子量不超过 50000，组合物用光化辐射线成像曝光之后，可在含 0.8% 重量的碳酸钠水溶液中显影，更进一步说，各成份混合以前，成份 (b) 的无机粘合剂细颗粒预先经冷冻干燥。

9. 权利要求 8 的方法，其特征在于有机介质含分散剂。

### 可水溶液显影的光敏金导电体组合物

本发明是关于一种改进的，具有高解像力和可被水溶液处理的光敏金导电组合物。更进一步说，这种组合物是一种能烧成金导电图形的前体，并且可特别有效地用于制造多层厚膜电路版的电导材料。

多年来，多层厚膜电路用于增加单位面积的电路功能度，而且，近年来由于电路技术的进展，提出了在此领域对金材料的新的需求。到目前为止，大部份用于多电路的金材料是常规厚膜金组合物。这些组合物含有固体金的细微颗粒及分散于惰性有机介质中的无机粘合剂。采用网板印刷技术，可将此种厚膜材料印制成所希望的电导体图形。

此类厚膜材料非常重要，而且势必越来越重要。然而当采用网板印刷将其印制成图形时，要获得精细线条和空间解像力是很困难的。要获得良好的产率，其主要点在于极为小心地控制并不断检测所有网板印刷的可变因素。例如网板质量、胶滚硬度、印刷速度、分散液性质等等。

一个代表性方法是：(1) 采用将其分散于光敏介质的办法，使金电导材料施于基底上形成一涂层；(2) 将此层以光化辐射线成像曝光，(3) 以溶剂将图形显影除去涂层中未曝光部份，(4) 烧烤保留图形的曝光部份，除去全部残留的有机物并烧结无机物。

此方法见于 Felton 1976年4月15日发表的美国专利3,877,950，该专利公开了一种混合好的涂层组合物，其组成如下：

- (a) . 细微金颗粒，大小为  $0.4 - 4 \mu m$ ，
- (b) . 无机粘合剂细微颗粒，分散于有机介质中（其有机介

质组成如下( c ) - ( f ) )

( c ) 有机高分子粘合剂, 选自聚甲基丙烯酸甲酯类, 聚甲基丙烯酸乙酯类及其混合物组成的这一类高聚物,

( d ). 光引发体系

( e ). 光固化单体,

( f ). 挥发性非水有机溶剂。

正如该专利所述, 该涂布组合物的加工步骤为: ( 1 ). 网板印刷在陶瓷基底上, ( 2 ). 以光化辐射线成像曝光, 以使组合物的曝光部份硬化, ( 3 ). 以有机溶剂显影除去组合物的未曝光部份, ( 4 ). 在空气中烧烤, 使有机介质挥发并使无机粘合剂烧结。

现有技术的光敏金导电组合物和特殊组合物( 公开在美国专利 3, 8 7 7, 9 5 0 的 ) 的缺点是: 以光化辐射线成像曝光以后, 需用有机溶剂来显影这种材料, 即以有机溶剂来除去未被光化辐射线曝光的组合物区域, 却不至除去已曝光区域, 而有机溶剂并不理想, 因为它能损害健康、污染环境。因此就提出了一种要求, 研制出一种光敏金导电组合物, 经光化辐射线曝光以后在水溶液中显影。

本发明的第一个方面是关于一种可水溶液显影的光敏金导电组合物, 它可在氧化或基本上非氧化的大气中烧烤, 其含有如下组成的混合物:

( a ). 固态金的细颗粒, 表面积与重量之比不超过  $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ , 并且, 这些颗粒中至少 80 % ( 以重量计 ) 尺寸为  $0.5 - 1.0 \mu \text{m}$ ,

( b ). 无机粘合剂细颗粒, 其玻璃化转变温度在  $500 - 825 \text{ }^\circ\text{C}$  的范围, 表面积与重量之比不超过  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ , 并且颗粒的至少

90% (以重量计) 尺寸为 1-10  $\mu\text{m}$ , (b) 与 (a) 的重量之比在 0.0001-0.25 的范围内, 分散于有机介质中其有机介质组成如下 ((c)-(f)):

(c) 有机高分子粘合剂

(d) 光引发体系

(e) 光固化单体

(f) 有机介质

其中的改进是: 有机高分子粘合剂是共聚物或异分子聚合物

(copolymer 或 interpolymer) 它包括: (1) 含丙烯酸  $C_1-C_{10}$  烷基酯或甲基丙烯酸  $C_1-C_{10}$  烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或其相结合的非酸性共聚用单体, (2) 含乙烯类不饱和羧酸的酸性共聚用单体, 附加条件是: 所有酸性共聚用单体至少占聚合物总重的 15%, 其中有机高分子粘合剂分子量不超过 50000 并且该组合物经光化辐射线成像曝光后可在含 0.8% 重量的碳酸钠水溶液中显影。

本发明的第二方面是关于制备上述光敏金导电组合物的方法, 其中组份 (b) 在与别的组份混合以前被冷冻干燥。

本发明是有关一种改进的光敏金导电组合物。因为, Felton 的美国专利 3,877,950 中的组份可如此处所述加以修改后用于本发明中, 该专利的在此处复述的部份列入参考。除了使用不同的显影剂来除去组合物的未被辐射线曝光的部份外, 与美国专利 3,877,950 同样的加工步骤也可用于本发明。

### 金 固 体

事实上任何形状的金粉, 包括球形颗粒和薄片状 (杆、锥体、板)

都可用于实施本发明，以球形较好。业已发现，本发明的分散体中不能含有很大的尺寸小于  $0.2 \mu\text{m}$  的固体。因为当胶片或涂层被烧烤以除去有机介质并使无机粘合剂和固体金烧结时，若有小尺寸颗粒存在，则有机介质完全燃烧除尽是很困难的。此外，固体金也不应当超过  $20 \mu\text{m}$ 。当分散液用于制备厚膜浆，即通常用于网板印刷时，最大颗粒尺寸不得超过网板厚度。而当分散液用于制备干的光敏膜时，最大颗粒尺寸不得超过膜厚度。一般认为至少  $80\%$  重量的固体金需在  $0.5 - 10 \mu\text{m}$  范围内。

此外，金颗粒的表面积和重量之比优选不超过  $20 \text{m}^2 / \text{g}$ 。当金颗粒表面积与重量之比超过  $20 \text{m}^2 / \text{g}$  时，将不利于与其相伴的无机粘合剂的烧结特性，很难充分烧尽，并有气泡出现。

已经知道少量的其它金属可加入金导电组合物中，以改进导电性。常常是将钯加入金组合物中，钯粉一般由近似于球形的钯颗粒组成，优选直径近似于  $0.1 - 10$  微米者。钯粉约占组合物总重的  $0.05 - 1.0\%$ ，优选  $0.1 - 0.5\%$ 。

通常加入氧化铜以改进粘合性。氧化铜亦应以细颗粒的形式存在，以尺寸约  $0.5 - 5$  微米较宜。若用  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，则氧化铜约占组合物总重的  $0.1 - 3\%$ ，优选  $0.1 - 1.0\%$ ， $\text{Cu}_2\text{O}$  的部分或全部均可由等摩尔的  $\text{CuO}$  代替。

#### 无机粘合剂

在本发明中使用玻璃熔结物帮助金颗粒烧结，也可使用熔点低于金熔点的任何已知组合物。不过，为使材料有充分的电导性，优选玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为  $550 - 825^\circ\text{C}$  的无机粘合剂，更为优选的是  $575 - 750^\circ\text{C}$ 。假如它们在低于  $550^\circ\text{C}$  的温度熔化，则有

有机物势必被密封在里面，当有机物分解时便在组合物中形成气泡。另一方面，如果玻璃化转变温度在  $825^{\circ}\text{C}$  以上，那么当于  $900^{\circ}\text{C}$  以下烧结时，组合物的粘合性就很差。

最为优选的玻璃熔结物是硅硼酸盐熔结物。例如，硅硼酸铅熔结物，铋、镉、钡、钙及其它碱土硅硼酸盐熔结物。这些玻璃熔结物的制备方法是众所周知的。例如经由下述步骤：将玻璃组份，以各组份氧化物的形式熔化在一起，然后将此熔化组合物倾入水中形成熔结物。当然，批量生产时，各组份可以在通常的熔结加工条件下能产生予期的氧化物的任何化合物。例如，硼氧化物将从硼酸获得，二氧化硅物将由燧石产生，钡氧化物将从碳酸钡生成等等。玻璃宜于在带水的震荡碾磨机 ( Sweco Co. ) 中磨碎，使减小熔结颗粒尺寸并能获得基本上均匀的熔结物颗粒。

熔结物需经过细筛除去大颗粒，因为固态组合物应具有不聚集成团的性能。无机粘合剂表面积与重量之比应当不超过  $10\text{ m}^2/\text{g}$ ，以至少  $90\%$  重量的颗粒为粒度  $0.5 - 10\ \mu\text{m}$  较宜。

无机粘合剂优选地应占金重量的  $0.01 - 25\%$ ，假如含量较高，对基底的粘合力将降低。

#### 有机高分子粘合剂

粘合剂高分子对本发明的组合物是至关重要的。它必须具水溶液加工稳定性，并同时给出高解像力。业已发现这些要求可选择共聚高分子粘合剂或异分子高聚物来满足，这些共聚高分子或异分子高聚物 ( copolymer 或 interpolymers ) 包括：( 1 )、含丙烯酸  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷基酯、甲基丙烯酸  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷基酯、苯乙烯，取代苯乙烯或它们结合物的非酸性共聚单体，( 2 )、含烯类不饱和羧酸

(羧酸基至少占高分子总重的15%)的酸性共聚单体。

酸性共聚用单体组份在组合物中存在，对本发明的技术是很关键的。酸官能团能产生碱水溶液显影能力，例如用0.8%碳酸钠溶液。当酸共聚用单体含量低于15%，则组合物在碱水溶液中不会被洗出，而当其含量在30%以上时，一般在潮湿条件下不稳定，能在影像面局部显影。适合的酸共聚用单体包括烯类不饱和单羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸及丁烯酸，也包括烯类不饱和二羧酸，例如富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基琥珀酸和马来酸以及它们的半酯，适当的酸酐及其混合物。因为能在低氧大气中比较干净的燃烧，甲基丙烯酸高分子优于丙烯酸高分子。

当非酸性共聚用单体如上所述，是丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯时，以非酸性共聚用单体占高分子粘合剂重量的至少50%为宜，优选70—75%。而当非酸性共聚单体是苯乙烯或取代苯乙烯时，优选这些非酸性单体占高分子粘合剂的重量的50%，而另外50%是酸酐的半酯、例如马来酸酐。优选的取代苯乙烯是 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

虽然不作为优选，但高分子粘合剂的非酸性部份，可用含有直到约50%重量的其它非酸性共聚用单体来代替高聚物中的丙烯酸烷基酯，甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯或取代苯乙烯，例如包括丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙烯酰胺等等，只要满足上面讨论的组合标准以及下面要提到的物理标准。但是这样的共聚用单体宁可不超过总高分子粘合剂重量的25%、因为要使它们干净地烧尽是更困难的。

将被确认。单种共聚体或共聚物的结合，只要它们各自满足上面的标准、均能用作粘合剂。除了上面所述的共聚物、也可加入其它少量的高分子粘合剂、例如、像聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯和

乙烯-丙烯共聚物这类聚烯类物质，又如聚环氧乙烷这类低级环氧烷类聚合物的聚醚。

高分子可采用该领域技术人员熟知的常规溶液聚合技术使丙烯酸酯类聚合而成。一般，将 $\alpha$ 或 $\beta$ 烯类不饱和酸（酸性共聚用单体）与一种或多种可共聚用烯类单体（非酸性共聚用单体）相结合，置于一种沸点相对较低（ $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）的有机溶剂中，获得10-60%的单体混合物溶液，然后加入聚合反应催化剂，并于大气压下加热混合物到迴流温度，使单体聚合，来制备酸性丙烯酸酯类高分子。待聚合反应基本完全后，将得到的酸性高分子溶液冷却至室温，并取样测定高分子的粘度、分子量、酸当量等等。

另外，还需控制含酸粘合剂高分子的分子量不得超过50,000，优选不超过25,000，更为优选不大于15,000。

假如组合物应用于网板印刷，粘合剂高分子的 $T_g$ 以 $100^{\circ}\text{C}$ 以上为宜。网板印刷后，浆液通常在最高 $100^{\circ}\text{C}$ 下干燥，如果 $T_g$ 低于这个温度，那么组合物会很粘。较低的 $T_g$ 值适用于非网板印刷的材料。

有机高分子粘合剂一般占光聚合层干重的5-45%。

#### 光引发体系

适合的光引发体系是这些材料：对热不敏感，但能在 $185^{\circ}\text{C}$ 以下，经光化线曝光后产生自由基。它包括取代或未被取代的多核醌类，系在共轭碳环体系中具两个环内碳原子的化合物，例如9,10-蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、苯并蒽-7,12-二酮、2,3-并四苯-5,12-二酮、2-甲基-1,4-萘醌、1,4-二甲基-

蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、  
 蒽烯醌、7,8,9,10-四羟基并四苯-5,12-二酮和1,  
 2,3,4-四羟基苯并蒽-7,12-二酮。其它的光引发剂也可  
 使用,即使某些在85℃那么低的温度下可受热活化的也可,它们被  
 记载在美国专利2760863中 包括连酮醇例如像二苯乙醇酮甲  
 醚或乙醚这样的苯偶姻、新戊偶姻、偶姻酯、 $\alpha$ -烃取代的芳香偶姻,  
 包括 $\alpha$ -甲基苯偶姻、 $\alpha$ -烯丙基苯偶姻和 $\alpha$ -苯基苯偶姻。美国专  
 利2850445,287504 ,3197096,3074974,  
 3097097和3143104公开的光还原染料及还原剂、以及  
 记载在美国专利3427161 ,3473185和  
 3549367中的吩嗪、恶嗪及醌类、Michler酮、二苯甲酮,  
 带氢给体的2,4,5-三苯基咪唑二聚体,包括无色染料及其混合  
 物都可作为引发剂使用。公开在美国专利4162162中的敏化剂  
 也可与光引发剂和光抑制剂一起使用。光引发剂和光引发剂体系占干  
 的光聚合层总重量的0.05-10%。

### 光固化单体

本发明的光固化单体成份至少含一种有至少一个可聚合烯类基团的  
 的加成聚合烯类不饱和化合物。这类化合物可通过自由基引发,链增  
 长加成聚合反应而形成高聚物。这些单体化合物不会气化、也就是说、  
 一般它们的沸点在100℃以上,并在有机高分子粘合剂中有增塑作  
 用。

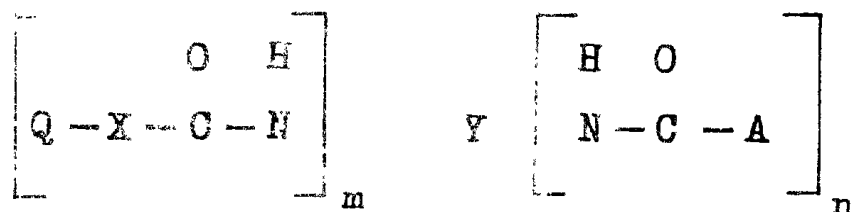
可单独使用或可与其它单体相结合使用的适合的单体包括:丙烯  
 酸叔丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1,5-  
 戊二醇酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的N,N-二乙基氨基乙酯、二丙烯

酸和二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的 1, 4-丁二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的二乙二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的己二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的 1, 3-丙二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的癸二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的 1, 4-环己二醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的 2,2-二羟甲基丙酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的甘油酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸的三亚丙基二醇酯、三丙烯酸和三甲基丙烯酸的甘油酯、三丙烯酸和三甲基丙烯酸的三羟甲基丙酯、三丙烯酸和三甲基丙烯酸的季戊四醇酯、三丙烯酸和三甲基丙烯酸的聚乙氧基化三羟甲基丙酯以及美国专利3380831记载的类似化合物。二丙烯酸 2, 2-二(对-羟基苯基)丙酯、四丙烯酸和四甲基丙烯酸的季戊四醇酯、二甲基丙烯酸的 2, 2-二(对-羟基苯基)丙酯、二丙烯酸三亚乙基二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙氧基化-1, 2-二(对-羟基苯基)丙酯、双酚 A 的二-(3-甲基丙烯酰氧-2-羟基丙基)醚、双酚 A 的二-(2-甲基丙烯酰氧乙基)醚、双酚 A 的二-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚、双酚 A 的二-(2-丙烯酰氧乙基)醚、双酚 A 的二-(2-丙烯酰氧乙基)醚、1, 4-丁二醇的二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚、二甲基丙烯酸三亚乙基二醇酯、三丙烯酸聚氧丙基三羟甲基丙酯、二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、三丙烯酸和三甲基丙烯酸 1, 2, 4-丁三醇酯、二丙烯酸和二甲基丙烯酸 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇酯、1-苯基乙二醇-1, 2-二甲基丙烯酸酯、富马酸二烯丙基酯、苯乙烯、二甲基丙烯酸 1, 4-苯二酚酯、1, 4-二异丙烯基苯和 1, 3, 5-三异丙烯基苯, 分子量至少 300 的烯类不饱和化合物也可使用 例如由 2-15 个碳原子的烷

二醇制备的二丙烯酸烷酯或多烷二醇酯。或者1—10个醚链的多烷乙二醇醚，以及美国专利2927022中公开的这类化合物、例如有加成聚合烯类链的复合体，特别是烯类链作为端基链存在时。优选的单体是三丙烯酸和甲基丙烯酸的环氧乙烷加成三羟甲基丙酯、三丙烯酸的含乙基季戊四醇酯、三丙烯酸和甲基丙烯酸的三甲基丙酯类、单羟基五丙烯酸二季戊四醇和二甲基丙烯酸1、10—癸二醇酯。其它优选的单体是单丙烯酸单羟基多己内酯、二丙烯酸多乙二醇酯(分子量约为200)、二甲基丙烯酸多乙二醇酯400(分子量约为400)。不饱和单体成份占光聚合层总干重量的2—20%

#### 分散剂

最好加入分散剂保证无机物及有机高分子和单体的有效湿度，在制备光活性的具有良好网板印刷特性，均匀并能烧烤完全的浆液时无机物要充分分散、分散剂的作用是使高分子粘合剂与无机固体相结合或使之润湿、得到非聚集体系。选择的分散剂一般是A—B分散剂、记载在H. K. Jakubauskas的“A—B嵌段高分子作为非水涂布体系分散剂使用”一文中(“涂布技术杂志”第58卷、736期。71—82页)，具体使用的是美国专利3684771、3788996，4070388和4032698以及英国专利1339930公开的那些分散剂，以上专利均列为参考。优选的A—B分散剂是高分子材料、公开在上述美国专利4032698中、由下述结构式表示：



其中Q是高分子或共聚高分子片段。该片段含有 a. 丙烯酸或甲基丙烯酸与 1—18 个碳原子的烷醇的酯； b. 苯乙烯或丙烯腈； c. 乙烯酯。其酯部份含 2—18 个碳原子； d. 乙烯醚。

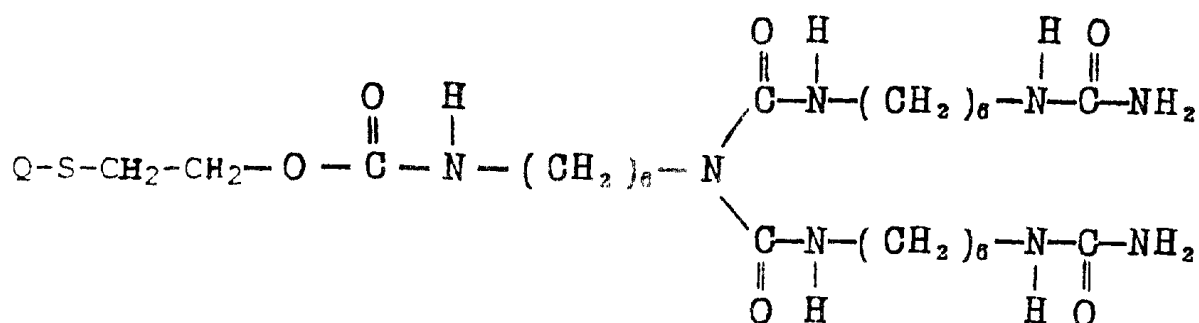
X是链转移剂残基

Y是除去异氰酸酯基团以后的二、三、四聚异氰酸酯自由基残基

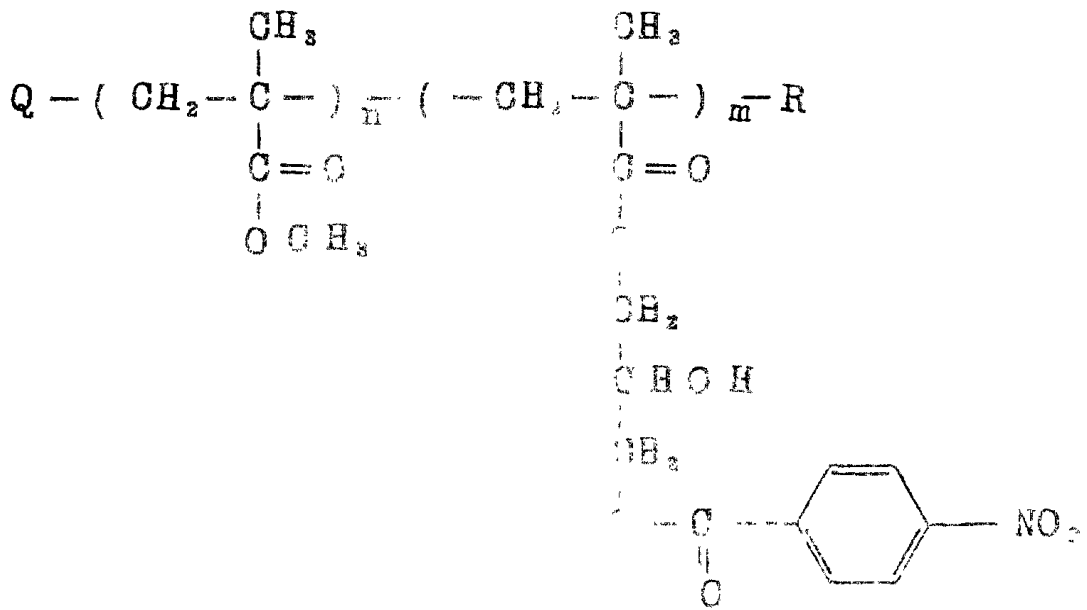
A是碱性自由基残基或其盐，在反应以前作为一个整体，它有 pka值 5—14，

m和n是 1、2 或 3，其总数不超过 4，例如当 n 是 2 或 3，正如所定义的、仅需要一个 A。

这类中特殊优选的成员是高分子材料。如下式的 A—B 分散剂 I、其结构是：



其中，Q是甲基丙烯酸甲酯高分子片段，重均分子量为 6000—8000。高分子材料的这类优选化合物由下式表示：



其中Q是甲基丙烯酸烷基酯的高分子片段含大约20甲基丙烯酸丁酯单元，n是20，m是8-12，R是链中止剂残基，这种分散剂在下文中称作A-B分散剂II。

一般分散剂占光敏导电组合物总重的0.1—5.0%。

#### 稳定剂

当有铜或氧化铜存在于金电导组合物中时最好加入稳定剂。如果没有稳定剂，铜或氧化铜与高分子粘合剂中的酸官能团反应，生成难以加工的硬块交联产物，任何可避免交联反应，并在烧烤前后，对光敏电导组合物无不良影响的化合物均可使用。可通过铜或氧化铜的配位反应、与酸官能团成盐反应或其它反应来达到此目的。虽然并不完全了解其机理，但在本发明的组合物中，三唑化合物很宜于作为稳定剂，特别优选的是苯并三唑。

#### 有机介质

有机介质的主要目的是作为组合物中细粒固体分散液的载体，使

分散液可容易地涂于陶瓷或其它基质上。这样，它的首要条件是固体能具充分稳定度地分散于其中，第二是它的流变特性必须保证它对分散液提供良好应用特性。

当分散液欲制成薄膜，陶瓷固体和无机粘合剂分散于其中的有机介质的组成是：高分子粘合剂、单体和引发剂（它们被溶介在挥发性有机溶剂中）及其它任意溶解后的物质，例如增塑剂、脱模剂、分散剂、剥离剂、防污剂、润湿剂。

有机介质的溶剂成份可以是溶剂混合物，选择原则是：能使高分子和其它有机成份充分溶解，并有足够高的挥发性，能在大气压相对低的温度下从分散液中蒸发出去。此外，溶剂的沸点必须大大低于含在有机介质中的其它添加剂的沸点及分解温度。这样，大气压下沸点为  $150^{\circ}\text{C}$  以下的溶剂最常用。这些溶剂包括苯、丙酮、二甲苯、甲醇、乙醇、甲乙酮、1, 1, 1-三氯乙烷、四氯乙烷、醋酸戊酯、戊二醇-1, 3-异丁酸 2, 2, 4-三乙酯、甲苯、二氯甲烷和乙二醇单烷基醚或二烷基醚、例如乙二醇单正丙醚。对于注塑薄膜来说，特别优选二氯甲烷，因为它的挥发性好。

常常有机介质中也含一种或多种增塑剂，以降低粘合高分子的  $T_g$ 。这些增塑剂也有助于保证组合物良好地叠压到陶瓷基质上，并增长未曝光部份的可显影性。然而这些材料的应用应限制到极小值，以降低有机物的含量，因它们在铸膜被烧烤时要被除去的。当然，增塑剂的选择主要决定于所必须被改性的高分子，在各种粘合剂体系中使用的增塑剂是邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二苄酯、磷酸烷基酯、聚乙二醇、甘油、聚环氧乙烷、羧基乙基化烷基酚、磷酸三甲苯酯、二醋酸三聚乙二醇酯和聚酯增塑剂、

邻苯二甲酸二丁酯常常用于丙烯类高分子体系、因为它在相当小的浓度时也是有效的。

光聚合组合物被涂布于支持胶片上、其干涂层厚度约0.0001英寸(0.0025 cm)至0.01英寸(0.25 cm)或更厚。适宜的可剥离支持体最好对温度的变化有很高的几何尺寸稳定性,可广泛地从高分子胶片内选择、例如聚酰胺类、聚烯类、聚酯类、乙烯高分子及纤维酯、厚度可为0.0005英寸(0.0013 cm)到0.008英寸(0.2 cm)或更厚。假如欲在除去可剥离支持体以前曝光、那么,当然光化辐射线的大部份要能透射过去、假如在曝光以前除去可剥离支持体,就没有这样的限制。特别适宜的支持体是透明聚对苯二甲酸乙二醇酯胶片、厚度约为0.0001英寸(0.0025 cm)。

当一种不含可除去保护掩膜的材料要以卷的形式存放时、最好在可剥离支持体的背面涂上像腊或硅这样的一层薄脱模层、以免支持体粘到光聚合材料上。要么,可通过火焰或放电处理欲涂布的支持体表面,使得它与涂布的光聚合层大大增加粘合性。

当使用掩膜时、适宜的可除去的保护掩膜可从上面描述的高分子胶片的同一组中选择、厚度也有同样的范围。厚度为0.0001吋(0.0025 cm)的聚乙烯掩膜特别适合、正如上面所述、支持体和掩膜在使用前贮存时,对光聚合层有很好的保护作用。

另一方面,当分散液欲作为厚膜浆使用时,可使用有适当流变学调节作用的常规厚膜有机介质,并使用较低挥发性溶剂。

当本发明的组合物被配制成厚膜组合物、它们通常是通过网板印刷涂于基体上,在这个情况下,组合物是涂上光滑连续层而不是一种

图形，因此组合物必须具适当的粘性，以便能容易地通过网板。流变学特性是第一重要，而有机介质的较好配方也要给出对固体和基底的适当润湿性，良好的干燥速度，其干膜强度也要足以经得起粗加工并具有良好的烧烤特性。烧烤后的组合物有满意的外观也是重要的。

从所有这些标准看来，很多惰性液体可作为有机介质使用，用于大多数厚膜组合物的有机介质是有机成份（粘合剂、单体、光引发剂等等）在有机溶剂中的典型溶液，这些溶剂的沸点一般在130—350℃范围内。

最为广泛用于厚膜的溶剂是萜类。例如， $\alpha$ 或 $\beta$ 萜品醇、煤油、邻苯二甲酸二丁酯、醋酸乙氧乙氧基乙酯、醋酸丁基乙氧基乙酯、1,6亚己基二醇及高沸点醇和醇酯或其混合物。将这些和其它溶剂不同地结合、配制，使其达到满足各种用途所希望的粘度和挥发性要求。

按照常规技术，最后的组合物是触变的（*thixotropic*），或具牛顿特性的，这取决于引入组合物的添加剂，优选是牛顿特性的组合物。

在分散液中，有机介质对无机固体之比可有很大变化范围，取决于分散液的应用方式及使用的有机介质的种类。一般来说，为得到良好涂层，分散液将含50—90%重量的固体和50—10%有机介质（彼此互补）。这样的分散液通常是半流动的粘稠物，即通常所说的“浆”。

这种浆液在三滚滚轧机上可很方便地配制，其粘度一般在25—200 P. S. 之间。使用的有机介质量和类型主要由最后希望的混合物粘度和印刷厚度来决定。

有机介质可包括少量其它成份，例如，颜料、染料、热聚合反应抑制剂、粘合促进剂、比如有机硅偶合剂、增塑剂、涂布助剂、例如聚环氧乙烷等等，只要光聚合组合物保留其基本特性即可。有机硅占无机颗粒重量的3.0%或更少特别有用。处理过的颗粒需要较少的有机物、这样有机物在涂层中含量可降低，完全烧尽也就很容易。

### 加工

光敏金电导组合物，按常规是以薄膜的形式涂于基底上，或者以浆液的形式使用。比如采用网板印刷。此后，确定曝光面，将金电导组合物用光化辐射线进行成像曝光。除去涂层的未曝光部份即可显影。使用液体、比如含0.8%重量的碳酸钠全水溶液、对组合物进行水溶液显影，将除去未被射线曝光的部份。而对曝光部份基本上无影响。在本发明中，了解到显影实际并不以0.8%重量的碳酸钠溶液、例如其它碱的水溶液也可以，然而本发明的组合物在这样的碳酸盐溶液中确有显影能力。显影一般在0.25—2分钟内发生。

其它加工步骤、可按常规、在烧烤操作之前进行。将挥发性有机成份烧掉、并使无机粘合剂和金固体烧结。烧烤是在含氧或基本上无氧大气中进行、优选的含氧大气是空气。“基本上无氧大气”这个术语、意味着一种仅含足够氧促使有机物氧化反应的大气。实际、已发现含10—500ppm氧的氮气、可以使用于烧烤本发明的电导组合物。

### 实施例

在下面的实施例中，除非特殊指明的外，所有浓度按重量份数计，所有温度均为摄氏度。

## 组成材料

### A、无机物

玻璃熔结物 I: (成份为摩尔%) 氧化硼 (18.6)、二氧化硅 (9.5)、氧化铝 (3.1)、氧化镉 (68.8)。

玻璃熔结物 II: (成份为摩尔%) 氧化钙 (4.0)、氧化钡 (0.9)、氧化锌 (27.6)、二氧化硅 (21.7)、氧化硼 (26.7)、氧化钠 (8.7)、氧化铅 (0.7)、氧化铝 (5.7)、氧化锆 (4.0)。

玻璃熔结物 III: (成份为摩尔%) 氧化铅 (63.3)、二氧化硅 (29.6)、氧化镉 (3.1)、氧化铝 (4.0)。

金粉 I: 球形金粒, 颗粒尺寸为  $1.7 - 2.7 \mu\text{m}$ ,

金粉 II: 薄片金,  $3.0 - 5.0 \mu\text{m}$ ,

氧化亚铜: 表面积  $1.3 - 3.2 \text{ m}^2/\text{gm}$ ,

钯: 表面积  $6.1 - 9.6 \text{ m}^2/\text{gm}$ ,

### B、高分子粘合剂

粘合剂 I: 50% 苯乙烯和 50% 马来酸酐的异丁半酯的共聚物,  $M_w = 2500$ ,  $T_g = 62^\circ\text{C}$ 、酸编号为 175。

粘合剂 II: 75% 甲基丙烯酸甲酯和 25% 甲基丙烯酸共聚高分子,  $M_w = 7000$ 、 $T_g = 120^\circ\text{C}$  酸号为 164。

粘合剂 III: 21% 甲基丙烯酸、38% 丙烯酸乙酯和 41% 甲基丙烯酸甲酯的共聚物,  $M_w = 50000$ 、 $T_g = 101^\circ\text{C}$ 、酸号为 120。

粘合剂 IV: 75% 甲基丙烯酸甲酯和 25% 甲基丙烯酸的共聚物,  $M_w = 10,000$ ,  $T_g = 120^\circ\text{C}$ , 酸号 164。

### C、单体

单体 I: T E O T A 1 0 0 0 — 聚环氧乙烷化的三丙烯酸三羟甲基丙酯、 $M_w = 1162$ 。

单体 II: T M P T A — 三丙烯酸三羟甲基丙酯。

### D、溶剂

$\beta$  — 萜品醇: 1 — 甲基 — 1 — ( — 甲基 — 4 — 羟基环己基 ) 乙烷、

醋酸乙氧乙氧基乙酯

### E、引发剂

B P / M K 二苯甲酮 / Michler 酮

### F、稳定剂

Ionol : 2, 6 — 二叔丁基 — 4 — 甲基酚苯并三唑

### G、分散剂

A — B 分散剂 I 一见前面描述的

A — B 分散剂 II 一见前面描述的

### 光活性可水加工浆液的制备

#### A、有机载体的制备:

将有机成份, 溶剂和丙烯酸高分子混合, 搅拌下加热至  $120^\circ\text{C}$ 、并继续加热搅拌直到所有高分子粘合剂溶解。将溶液冷却至  $90^\circ\text{C}$ 、加入引发剂和稳定剂。再将此混合物于  $90^\circ\text{C}$  搅拌直到固体溶解。将溶液通过 400 目过滤器过滤后任其冷却。

使用的载体有如下组成, 其浓度按份数给出:

成 份	载 体					
	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
粘合剂 I	—	—	—	—	10.00	20.00
粘合剂 II	50.00	50.00	—	—	—	—
粘合剂 III	—	—	—	4.00	20.00	20.00
粘合剂 IV	—	—	40.00	36.00	10.00	—
醋酸乙氧乙氧基乙酯	42.38	42.68	—	—	—	—
二苯甲酮	5.94	5.94	4.00	4.00	4.75	4.75
Michler 酮	1.00	1.00	0.80	0.80	0.80	0.80
Ionol	0.68	0.38	0.30	0.30	0.30	0.30
β-萘品醇	—	—	54.90	54.90	54.15	54.15
苯并三唑	3.0	—	—	—	—	—

## B、熔结玻璃的制备：

将熔结玻璃 8 kg，用 Sweco 碾磨机，以直径 0.5、长度 0.5 的氧化铝圆筒，在 8 立升水中研磨 16 小时，得到 D 50 颗粒，尺寸分布为 2.3—2.7 微米。将熔结物与水的混合物通过 S. G.

Franz 241 F 2 型磁分离器，此磁分离器接 11.5 伏 (V)、30 安培 (amps) 的直流电源。

然后将熔结玻璃混合物用 Virtis Console 12 型冷冻干燥器冷冻干燥。除去所有的水份，此程序通常需 3 天。

## C、浆液配制：

在黄色灯光下，将有机载体、单体或多种单体及分散剂放进混合容器中混合配制。熔结玻璃和金粉然后被加入，组合物混合 30 分钟之后，被老化约 12 小时，并使用三滚磨机，在 150 psi 滚压下碾磨。通常通过磨机五次，即可使组合物彻底混合。浆液然后以 400 目筛网过筛。浆液的粘度，可以用载体溶剂，如醋酸乙氧乙氧基乙酯或  $\beta$ -萜品醇来调节，使之达到适于网板印刷的最优化之点。

## D、加工条件：

在制备涂布组合物的过程中及准备配件时务必小心避免脏物污染，这种污染可导致产生疵点。故此过程应在级别 100 的清洁房间内进行。

使用 325—400 目的网板，采用网板印刷将浆液刷于陶瓷元件上。元件于 75—100 °C 在氮气或空气炉中干燥。干燥涂层的厚度为 16—20 微米。将元件通过带有 Berkey—Askor 真空印制机或准直 HTG UV 曝光光源的光靶曝光，使用真空印制机的

15 秒氮气净化和 15 秒下落。优化曝光时间由经一系列曝光后得出，

这一系列曝光能给出最佳曝光信息。在最佳曝光后经显影能得到正确尺寸的线条。

用 Dupont ADS-24 加工机，以含 0.8% 重量的碳酸钠水溶液为显影剂，将曝光元件显影，温度保持 20—45℃。将碳酸钠显影液以 30 psi 的压力喷向按 3—15 ft / 分速度通过 4 ft 显影仓的显影元件。显影后的元件放于 75℃ 的强气流炉内干燥 15 分钟。

干燥后的元件在大气中于 900℃ 烧烤二个半小时。

将曝光元件通过试验靶测定解像力，以最细线条的间距来表示，在这个间距，线条是直的，不重叠，并可复制。感光度的测定是：以光度计测量干燥光敏导电组合物表面上所照的光强度再以优化曝光所需时间相乘。

#### 实施例 1—9

使用按下述浓度份数配制的组合物，照上面描述的方法制备元件，得到的线解像力和感光速度列于下表：



组份	实 施 例 号								
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
载体 IV	—	—	—	4.05	—	—	—	—	—
载体 V	—	—	—	—	16.2	—	—	—	—
载体 VI	—	—	—	—	—	16.2	14.58	—	—
单体 I	3.4	3.4	3.4	4.2	4.2	4.2	4.2	3.4	3.4
单体 II	0.8	0.8	0.8	—	—	—	—	0.8	0.8
分散剂 I	—	—	—	0	0.5	1.0	1.0	—	—
分散剂 II	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
β-萘品醇	—	—	—	0.2	0.7	—	1.82	—	—
解像力 ( mils )	1	1	1	2	3	4	—	4	2
感光度 ( mj / cm <sup>2</sup> )	960	900	900	500	300	600	—	900	640
								1400	1600

### 实施例 10

使用一块 800 square (square=100 平方呎) 试验图形版、按例 1—9 描写的方法用例 3 的组合物制备一个元件, 用 Fluke<sup>®</sup> 万用表测定其电阻是每 square 4.4 毫欧姆。