

414873

公告本

申請日期	87. 6. 15
案 號	87109504
類 別	G03F 7/504

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

414873

一、發明 新 型	中 文	熱輔助光敏性組合物及其應用方法
	英 文	THERMAL ASSISTED PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD THEREOF
二、發明 人	姓 名	約翰 詹姆士 菲騰
	國 籍	美國
	住、居所	美國北卡羅來納州恰帕山莊席德小巷615號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安·迪·麥克奈海

- 1 -

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

414873

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權  
 美國 1997年9月18日 08/936,485 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於具有熱輔助催化劑之改良的光敏性厚膜組合物。本發明更關於應用此種組合物之一次印刷法。

發明背景

厚膜導體組合物之光成型長久以來被用於在高密度電路中獲致非常細的線(3密爾(mil)以下之線/空間節距)。不幸地，利用光成型方法所可得到之線的厚度或高度相當低。由於在應用於光敏方法之組合物中之金屬粉末為不透明，因而表面必須過度曝光以獲致在表面下方之交聯。過度曝光將導致倒陷及邊緣捲曲的現象。在曝光時，成型印刷物之上表面的寬度大於下層區域，而造成成型邊緣在顯影過程中之倒陷，及當在高溫下燒結成型印刷物時造成後續的邊緣捲曲。

再作進一步之說明，邊緣捲曲及倒陷的問題係由發生在具有強烈吸收UV光之顆粒相之光成型薄膜中之強烈的表面聚合所造成。由於丙烯酸系單體在聚合過程中會收縮數百分比以上(高達18%)，因而僅在上方表面聚合之薄膜會產生兩種情況。首先，其會使在表面上之單體強烈地交聯。其次，位在聚合層正下方之單體會遷移至聚合區域之邊界，在此其與在邊界之部分聚合材料反應。因此，在聚合區域正下方之區域變得缺乏單體，而使得在聚合前鋒正下方之薄膜中之區域在顯影過程中更快速地被洗除。然而，交聯的上方區域及尚未缺乏單體之在邊界下方之薄膜區域更緩慢地被洗除。如此在聚合邊界與薄膜之較深的未聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

## 五、發明說明(2)

部分之間處在成型物件之邊緣造成洗除間隙。由於薄膜邊緣之頂部及底部區域在分別燃燒此兩區域使燒結時，實際上被此皺摺或間隙所中斷，因而使頂部區域向上拉扯。據信由於薄膜之表面區域被最大量地聚合，且具有最大量的單體濃度，因而邊緣捲曲係向上。由於薄膜之表層的有機含量較高，因而其具有較低的金屬含量，且在燃燒過程中其將較在表面下方具有較高金屬含量之區域收縮地更多。如此產生類似於在雙金屬條狀物或恆溫器中之情況。一層較另一層收縮地更多，及薄膜在該方向-即向上-上捲曲。

如可在靠近曝光薄膜之表面上充分地降低過度的交聯，則大體上在曝光薄膜之下方將沒有薄弱的區域，因此將不會有倒陷或邊緣捲曲。例如，經證實在較少暴露至UV光之金膜中之邊緣捲曲相較於更大量曝光的薄膜有所降低。使用較低曝光之問題為將失去較細的部分，因此當降低曝光時，解析度及邊緣鮮明度兩者皆將蒙受不利。本發明提供此問題之解決之道。因此，本發明降低或消除邊緣捲曲，同時並於燃燒後將細線之可達到的高度增加至超過12微米，及實質上地降低產生高品質圖案所需之暴露至UV光之強度。此係利用一種新穎的組合物及方法所完成，其中由於在組合物中使用熱輔助催化劑，因而並不需使光完全穿透過印刷層。

發明概述

本發明係關於一種光敏性厚膜組合物，其包括下列成份之摻和物：(a)細微分割的導電性或介電顆粒，其分散於：

## 五、發明說明(3)

(b)有機介質中，其包括：(1)至少一種丙烯酸系單體，(2)光引發系統，(3)熱輔助催化劑，及(4)酸性丙烯酸系聚合物。

本發明更關於在基材上形成細導體線之一次印刷法，其包括以下之連續步驟：a.以足以產生厚度4至20微米之燒結圖案之量應用根據申請專利範圍第3項之糊，以覆蓋在基材上之待成型區域；b.在足以造成部分熱引發聚合及同時驅除溶劑之溫度下乾燥糊；c.逐影像地將乾燥糊逐型態地暴露至光合輻射，以產生潛像；d.將成型糊熱處理以引發進一步的聚合，而造成印刷物之曝光區域的交聯，以致曝光區域變得不溶解於顯影流體中；e.將成型糊於適當的顯影劑流體中顯影，以將成型糊之未曝光區域洗掉；及f.燒結成型糊。

發明之詳述

本發明之新穎組合物與方法結合而降低或消除邊緣捲曲及倒陷。本發明之一態樣歸因於實質上改良顆粒填充及增進光穿透之改良的顆粒大小選擇。最適化顆粒大小之另一好處為降低在成型前所需之薄膜厚度。目前使用於工業上之較佳的顆粒大小分佈(PSD)係平均2至3微米之單峰分佈；具有單峰PSD之較小的顆粒會過度地吸收光及使光聚合延緩。即使係對2至3微米之PSD，亦需要強烈的光暴露以穿透薄膜，並在薄膜中達到單體之適當的聚合。如此造成厚度6微米以下之完成線之高解析度及優良的邊緣鮮明度。此方法所需之由金屬粉末形成之薄膜的不透明度使邊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(4)

緣捲曲當厚度增加時快速地增加，並在8至9微米之燃燒厚度下開始產生裂紋。因而具有大於5至6微米之期望厚度的薄膜無法在整個薄膜依賴光聚合。本發明並不偏好單峰大小分佈。可使用許多類型之金或銀粉，或其他的傳導性或介電固體，以球形顆粒較佳，於實行本發明。可混合許多類型以獲致期望的顆粒大小分佈。大體上，所說明之方法可適用至任何固體系統，其限制條件為有機抵抗劑之固體填料會吸收光至其會干擾組合物之光聚合的程度。較佳的組合物包括使用粉末之三峰導電性組合，其中顆粒大小係經小心地選定，即存在於組合物中之最大顆粒的平均顆粒大小係直至8微米，及較佳大小至少為3微米。次大的大小為自最大顆粒大小之一半至八分之一將較佳，及最小的部分為第二部分大小之一半至八分之一較佳。體積關係以對各部分(大：中：小)接近於10:3:1至4:2:1之體積範圍較佳。粉末顆粒大小之另一選擇將係具有雙峰顆粒大小分佈之組合物，諸如大顆粒(3至8微米PSD)及小顆粒(0.4至4微米PSD)之混合物。本發明之雙峰組合物之較佳範圍係在4:1至1:1之範圍內，但在雙峰混合物中之較小顆粒為較大顆粒之體積的約三分之一更佳。例如，如使用5微米的大顆粒，則較小顆粒為0.6至2.5微米較佳。使用雙峰方式之好處在較高固體載入量及較佳流變控制方面並不如使用三峰顆粒大小分佈之好處大，但雙峰方式就整體性能而言優於單峰顆粒大小分佈。稱為無機固體之細微分割的導電性或介電固體包含組合物之50至88重量百分比，較佳範圍為對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(5)

介電固體為50-60重量百分比，對銀顆粒為65-78重量百分比，及對金顆粒為78-88重量百分比。

並不需要使整個薄膜聚合，以產生供線條形成用之令人滿意的圖案。曝光材料之穩定的表層以與標準的光阻劑保護下方銅箔以形成蝕刻銅電路相同之方式保護下層的未聚合薄膜。此外，計算顯示多峰顆粒大小分佈可使驚人量的光穿透薄膜。此係基於使用較大的PSD材料作為主要部分，及使用較小顆粒於填充在較大顆粒之間的空隙。較小的顆粒傾向於佔據在較大顆粒上方及下方之否則將空下來之空間；此等顆粒並不會促成有效的吸光，由於其實際上係佔據較大顆粒之陰影。同時並會產生較高的固體載入量，其會降低一定金屬含量所需之厚度。由於較大顆粒的不透明度將下層遮蔽住使不接收到光，因而未暴露至光之下層，接著經由使用組合物中之熱催化劑而進一步地硬化。熱催化劑使反應在整個薄膜內進行，因而使光阻劑部分交聯，但仍可保持可溶解於鹼性洗滌溶液中。在將薄膜暴露至UV光之過程中，有顯著比率的UV能量使單體分子與其他的單體分子反應，而成為二聚物或相當低MW之寡聚物。許多剩餘的UV能量使二聚物與其他分子反應而成為三聚物及寡聚物。此時薄膜仍可溶解於碳酸鹽中，但少量的進一步聚合將使薄膜交聯至顯著程度，而變成不可溶解。在說明於此之方法中，利用含單體聚合薄膜之此性質於獲得產生高解析度之適當的交聯，而不使用將過度聚合表面層之大量的UV光，因此而造成過度的倒陷／邊緣捲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明(6)

曲。大部分的交聯工作係藉由熱完成，因此須要相當少量的UV暴露以使曝光區域不溶解。如此有助於防止大量的單體遷移至薄膜表面，因而降低邊緣扭曲(“邊緣捲曲”)以及在已缺乏單體之薄膜之表面下方區域中在邊緣處之倒陷。熱輔助催化劑係其濃度足以經由在高溫下老化數分鐘至半小時較佳之可達到活性單體位置之直至70%反應之自由基催化劑。典型上，組合物之有機介質部分之0.3至1.2重量百分比為催化劑，及0.4至1.0重量百分比為較佳。熱輔助催化劑之例子為Vazo<sup>®</sup> 88 (1,1'-偶氮雙環己脒)、Vazo<sup>®</sup> 64 (2-甲基, 2,2'-偶氮雙丙脒)、及Vazo<sup>®</sup> 52 (2,4-二甲基, 2,2'-偶氮雙戊脒)，所有產品皆係購自德拉瓦州維明頓市(Wilmington)杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company)。

組合物之總有機部分之10至33%(重量)，及15至30%(重量)較佳，及15至35%較佳，係包括丙烯酸之“單體”或低分子量(典型上為<3000 A.U.，及<1000 A.U.較佳)酯類，其通常為三官能，其並可與四、二、或單官能單體結合。此處所定義之“三官能”係包含三個丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團之酯。例如，“TEOTA 1000”並非單一的純組合物，而係三羥甲基丙烷與在丙烯酸酯及三羥甲基丙烷間之數個環氧丙烷基團之丙烯酸酯。“TEOTA 1000”係經由使環氧乙烷、三羥甲基丙烷及丙烯酸反應所製得，且具有1000之平均分子量。同樣地，“TMPTA”係由以三莫耳的丙烯酸酯化一分子的三羥甲基丙烷以形成三羥甲基丙烷三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(裝

訂

## 五、發明說明(7)

丙烯酸酯(未加入環氧乙烷)所組成。可使用月桂醇及甲基丙烯酸之酯(甲基丙烯酸月桂酯)作為單體之添加物。由於此添加會降低交聯並限制分子量(由於只有一個官能基，因此交聯較不廣泛)，因而可預期其將降低在薄膜表面之有機物質量。

用於使乾燥薄膜固定在一起並增加厚膜糊之黏度的聚合物成份為甲基丙烯酸甲酯及自由甲基丙烯酸之共聚物。甲基丙烯酸對甲基丙烯酸甲酯之較佳比例係在5:1及3:1之間。典型上，如低於15%之聚合物的單體單元為甲基丙烯酸，則聚合物將不夠水溶性，以可在碳酸鹽溶液中顯影。如有多於30%為甲基丙烯酸，則聚合物將變得太可溶解，而有極易被洗掉的傾向。關於分子量(MW)，在網印的可光成型糊中，低分子量較有利，由於其會形成低黏度的溶液。此等組合物需要高樹脂含量，及低分子量可使可容易印刷的組合物具有樹脂及無機固體之高固體載入量。由於使用低MW樹脂之薄膜有較使用高MW聚合物之薄膜更易碎的傾向，因而承載於基材上之膠帶(TOS)組合物傾向於使用較高MW的樹脂，諸如B.F. Goodrich XPD-1034。由於此等材料係自低固體的流動料流延，因而高固體載入量對流變性質之作用並不適用。較高MW產生較不易碎，且較由XPD-1234製成之薄膜更易承受折曲之薄膜。

在用於需燒盡之厚膜之組合物中須要甲基丙烯酸甲酯，由於甲基丙烯酸甲酯可在相當低的溫度下完全的燒盡。在由甲基丙烯酸酯相對於由丙烯酸酯製成之薄膜中，可看到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明(8)

燒盡的差異，尤其係在氮中之燃燒。不幸地，某些甲基丙烯酸酯單體較以丙烯酸酯為基礎者聚合地更慢。實際上，由於較快的曝光時間，而使用丙烯酸酯。

使用於本發明之適當的光引發系統為不具熱活性，但當在 $185^{\circ}\text{C}$ 或低於 $185^{\circ}\text{C}$ 之下暴露至光合光時會產生自由基之系統。典型上，光引發系統組成有機介質之約3至9重量百分比，以5至7重量百分比較佳。其包括被取代或未被取代的多環醌，其為在共軛碳環系統中具有兩個環內碳原子之化合物，例如，9,10-蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、苯并蒽-7,12-二酮、2,3-萘葑-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(retenequinone)、7,8,9,10-四氫萘葑-5,12-二酮、及1,2,3,4-四氫苯并蒽-7,12-二酮。亦有用的其他光引發劑，即使其某些可能在低至 $85^{\circ}\text{C}$ 之溫度下具熱活性，說明於美國專利第2,760,863號，且其包括接近的縮酮基醇諸如安息香、三甲基乙醯偶姻(pivaloin)、醯偶姻(acyloin)醚，例如，安息香甲基及乙基醚； $\alpha$ -煙取代的芳香醯偶姻，包括 $\alpha$ -甲基安息香、 $\alpha$ -烯丙基安息香及 $\alpha$ -苯基安息香。可使用發表於美國專利第2,850,445、2,875,047、3,097,096、3,074,974、3,097,097、及3,145,104號中之可光還原的染料及還原劑，以及如說明於美國專利第3,427,161、3,479,185、及3,549,367中之口非口井、口罅口井、及醌種類之染料、米蚩酮(Michler's ketone)、二苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(裝

訂

訂

## 五、發明說明(9)

甲酮、2,4,5-三苯基咪唑基二聚物與氫供體包括隱色染料及其混合物作為引發劑。對於光引發劑及光抑制劑亦有效者為發表於美國專利第4,162,162號中之增敏劑。

可使用於本發明之玻料有助於燒結無機結晶顆粒，且可為具有低於陶瓷固體之熔融溫度之任何熟知的組合物。然而，為得到裝置之適當的密封性，無機黏合劑之玻璃轉移溫度( $T_g$ )為550-825°C較佳，及575-750°C又更佳。如在550°C以下發生熔融，則有機材料將很可能被包封住，及當有機物質分解時將有在介電層中生成氣泡的傾向。另一方面，當使用與銅金屬化相容之燒結溫度，例如900°C時，高於825°C之玻璃轉移溫度將有產生多孔性介電質的傾向。

所使用之最佳的玻料為硼矽酸鹽玻料，諸如鉛硼矽酸鹽玻料、鈹、鎢、鋇、鈣或其他鹼土硼矽酸鹽玻料。此等玻料之製備係為熟知，且其在於，例如，將呈成份之氧化物形式之玻璃成份熔融在一起，並將此種熔融組合物倒入水中或以其他方式快速冷卻，而產生高度應變的顆粒，接著將其進一步研磨而形成玻料。批次之成份當然可為在製造玻料之通常條件下將產生期望氧化物之任何化合物。例如，氧化硼將係由硼酸製得，二氧化矽將係由碳酸鋇製得等等。玻璃以在振動磨(史威可公司(Sweco Co.))中利用水研磨，以降低玻料之顆粒大小及製得實質上均勻大小的玻料較佳。

其後以與陶瓷固體類似之方式加工玻料較佳。由於固體組合物應沒有凝聚物，因而使玻料通過細網目篩網，以移

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(10)

除大顆粒。無機黏合劑如同陶瓷固體，應具有不多於10平方米/克之表面對重量比，及至少90重量百分比的顆粒具有1-10微米之顆粒大小較佳。

定義成爲較大及較小顆粒之相等重量份數之無機黏合劑的d50等於或小於陶瓷固體之d50較佳。對於一定顆粒大小的陶瓷固體，達成密封所需之無機黏合劑/陶瓷固體之比將隨無機黏合劑之大小的減小而減小。對於一定的陶瓷固體-無機黏合劑系統，如無機黏合劑對陶瓷固體之比例顯著高於達成密封性所需之比例，則介電層在燃燒時將有形成氣泡的傾向。如此比例顯著地較低，則經燃燒的介電質將爲多孔性，因此而不密封。

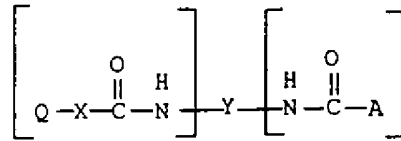
可使用分散劑於確保無機物質被無機聚合物及單體之有效潤濕。分散劑使聚合物黏合劑可結合或潤濕無機固體，而產生無凝聚物的系統。經成功使用的分散劑爲大致說明於H.L. Jakubauskas之“使用A-B嵌段聚合物作爲非水性塗布系統之分散劑(Use of A-B Block Polymers as Dispersants for Non-aqueous Coating Systems)”塗布技術期刊(Journal of Coating Technology)，第58冊，736號，71-82頁中之A-B分散劑。有效的A-B分散劑發表於美國專利第3,684,771、3,788,996、4,070,388及4,032,698號及英國專利第1,339,930號，將其各併入本文爲參考資料。較佳類別的A-B分散劑爲發表於以上之美國專利第4,032,698號中之由以下結構所表示之聚合材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(11)



其中

Q 為以下成份之聚合或共聚鏈段

- 丙烯酸或甲基丙烯酸與1-18個碳原子之烷醇之酯；
- 苯乙烯或丙烯腈；
- 酯基團包含2-18個碳原子之乙烯基酯；或

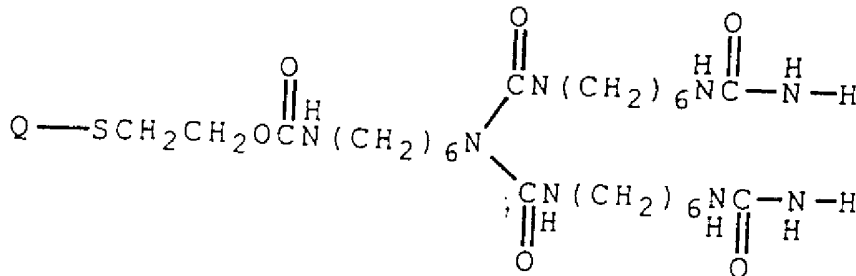
X 為鏈轉移劑之殘基；

Y 為於移除異氰酸酯基團後之二-、三-、或四異氰酸酯基根之殘基；

A 為鹼性基根之殘基，其實體在反應之前具有5-14之pK $\alpha$ 值，或其鹽；及

m及n為1、2或3，其總和不超過4，其限制條件為當n為2或3時，只有A需如所定義。

此類別之特佳者為由以下結構所表示之聚合材料，以下將其標示為A-B分散劑I



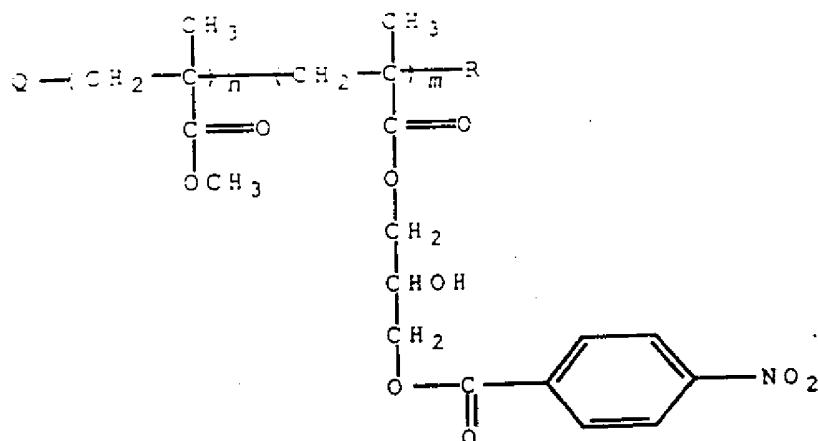
其中Q為具有在6000及8000之間之重量平均分子量之甲基丙烯酸甲酯聚合鏈段。亦特佳者為由以下結構所表示之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(12)

## 聚合材料之類別



其中Q為包含約20個甲基丙烯酸丁酯單元之甲基丙烯酸  
 烷酯聚合鏈段，n為20，m為8至12，及R為鏈終止劑殘  
 基。以下將此分散劑標示為A-B分散劑II。

將溶劑、單體、聚合物、引發劑、視需要使用的安定  
 劑、分散劑、塑化劑及少量其他成份之組合稱為有機介  
 質。有機介質包含厚膜組合物之約12至50重量百分比。有  
 機介質首先及最重要者為其必須為使固體可以適當的安定  
 性程度分散之溶劑。其次，有機介質之流變性質必需使其  
 可賦予分散物優良的應用性質。光敏性厚膜組合物典型上  
 係使用可溶解於稀薄碳酸鹽水溶液中之丙烯酸系樹脂。可  
 為溶劑混合物之有機介質之溶劑成份係選擇成可在其中得  
 到聚合物的完全溶液，及其揮發性夠高以使溶劑可經由在  
 大氣壓下施加相當少量的熱而自分散物蒸發。此外，溶劑  
 必需在低於包含於有機介質中之除熱催化劑外之任何其他  
 添加劑之沸點及分解溫度下蒸發。因此，最常使用可在100

## 五、發明說明(13)

°C以下容易地蒸發之溶劑。此等溶劑包括戊二醇-1,3-單異丁酸2,2,4-三乙酯及乙二醇單烷基及二烷基醚諸如乙二醇單-正丙基醚。例如，購自伊士曼化學品(Eastman Chemicals)之TEXANOL®被成功地使用作為在可光成型組合物中之溶劑。關於流延薄膜，諸如二氯甲烷之溶劑由於其揮發性而較佳。在為厚膜糊之另一種替代方式之生膠帶之配方中，完工膠帶之組合物類似於印刷及乾燥糊之組合物，其加入更多塑化劑以降低黏合劑聚合物之Tg。塑化劑有助於確保優良層合至陶瓷基材，並增進組合物之未曝光區域之可顯影性。塑化劑之選擇當然主要係由必須被改質的聚合物所決定。使用於各種黏合劑系統中之塑化劑有酞酸二乙酯、酞酸二丁酯、酞酸丁酯苄酯、酞酸二苄酯、磷酸烷基酯、聚仲烷基二元醇、甘油、聚(環氧乙烷)、羥基乙基化烷基酚、磷酸三甲苯酚酯、二醋酸三乙二醇酯及聚酯塑化劑。酉太酸二丁酯經常配合丙烯酸系聚合物系統使用，由於其可有效地以相當小的濃度使用。

本發明之光敏性組合物當塗布於襯底薄膜上時稱為“膠帶”。在此等膠帶中，必須，或至少極度須要藉由可移除的覆蓋用片材保護光敏性層，以防止當以捲筒形式貯存時，在光敏性層與襯底之反面間的黏連。在影像曝光過程中亦希望利用可移除的襯底薄膜保護層合至基材之層，以防止在層與照相工具間之黏連。

可光聚合的組合物係在約0.001至0.010吋(~25至50微米)以上之乾塗層厚度下塗布於襯底薄膜上。對溫度變化具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

加

## 五、發明說明(14)

高度尺寸安定性較佳之適當的可剝襯底可選自包括高聚合物，例如，聚醯胺、聚烯烴、聚酯、乙烯基聚合物、及纖維素酯之各式各樣的薄膜，且其可具有自0.0005吋(13微米)至0.008吋(~200微米)以上之厚度。如曝光係要於移除可剝襯底之前進行，則襯底當然必須可傳送入射於其上之實質比率的光合輻射。如可剝襯底係於曝光之前移除，則無此種限制。特別適當的襯底為具有約0.001吋(~25微米)厚度之透明的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

當組合物不包含可移除的保護性覆蓋用片材，且要以捲筒形式貯存時，則以將可剝襯底之反面塗上諸如蠟或聚矽氧之材料之薄的剝離層，以防止與可光聚合的層黏連較佳。或者，可經由對待塗布的襯底表面進行火焰處理或放電處理，而優先增加對塗布可光聚合層之黏合力。

適當的可移除保護性覆蓋用片材，當有使用時，其可選自前述之相同的高聚合物薄膜，且可具有相同的厚度寬廣範圍。0.001吋(~25微米)厚聚乙烯之覆蓋用片材尤其適當。如前所述之襯底及覆蓋用片材在使用前在貯存過程中對可光聚合的抵抗劑層提供良好的保護。無機固體對有機物質之比係視無機固體之顆粒大小、有機成份及無機固體之表面處理而定。當以有機矽烷偶聯劑處理顆粒時，無機固體對有機物質之比可增加。使用較低量值的有機物質，以使燃燒缺陷減至最低較佳。無機物質對有機物質之比應儘可能高尤為重要。適用於本發明之有機矽烷為對應於通式  $R_3Si(OR')_3$  之有機矽烷，其中  $R'$  為甲基或乙基，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

## 五、發明說明 ( 15 )

R係選自烷基、甲基丙醯烯基氧丙基、聚氧化伸烷基或其他會與薄膜之有機母材相互反應之有機官能基。

另一方面，當分散物要以厚膜糊應用時，可使用習知的厚膜有機介質經適當的流變調整，及使用較低揮發性之溶劑。

當將本發明之組合物調配成厚膜組合物時，其通常係利用網印塗施至基材。因此，其必須具有適當的黏度，以致其可容易地通過篩網。雖然流變性質最為重要，但以調配有機介質，使產生固體對基材之適當的潤濕性、良好的乾燥速率、足以承受粗暴操作之乾燥薄膜強度及優良的燃燒性質較佳。經燃燒組合物之令人滿意的外觀亦為重要。

分散物中之有機介質對無機固體之比可有相當大的變化，且其係視分散物的應用方式及所使用之有機介質的種類而定。一般為達到良好的覆蓋，分散物將互補地包含以重量計為50-90%之固體及50-10%之有機介質。此種分散物通常為半流體之稠度，且一般稱為“糊”。

糊係方便地於三輥磨上製備。糊之黏度典型上係在25-200帕斯卡-秒之範圍內。所使用之有機介質(賦形劑)之量及類型主要係由最終期望的配方黏度及印刷厚度所決定。

在可光聚合組合物中可存在少量的其他成份，例如，顏料、染料、熱聚合抑制劑、增黏劑，諸如有機矽烷偶聯劑、塑化劑、塗布助劑諸如聚環氧乙烷等等，只要可光聚合組合物可保有其基本性質即可。以無機顆粒重量計之量在3重量百分比以下之有機矽烷可能特別有用。經處理的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

## 五、發明說明(16)

顆粒對於有機物質有較低的需求。因此，可降低在塗層中之有機物質的量值，其將造成當燃燒時更容易燒盡。有機矽烷亦可改良分散性質，且在相等的密封性下可容許較低的無機黏合劑／陶瓷固體比。

光敏性塗布組合物慣例上係塗施在適用於金屬陶瓷薄膜之基材上，以形成諸如呈塗施於基材之薄膜之形式，或諸如經由絲網印而塗施之糊形式之層。當以糊塗施時，形成足夠的層以覆蓋待成型區域，及使完成的燒結層有4-20微米。然後在足以造成某些熱引發聚合及若存在溶劑的話，同時將任何溶劑驅除之溫度下(典型上為80-120°C)將層進行熱處理。當組合物係以膠帶應用時，視最終用途之需求，而可能需要或不需要前述之熱處理。由於其餘的步驟對於以糊或以膠帶產生之層皆相同，其皆為除去溶劑之糊，或者對於其餘的方法說明將膠帶簡稱為“層”。其後逐影像地將層暴露至光合輻射，以得到經暴露至光合輻射之區域及未經曝光之區域。

再度將層熱固化至恰不足以變成不溶解於顯影劑溶液中之程度。關於此方法，將僅需相當少量的光合暴露，即紫外光(UV)暴露，以充分地聚合單體而使層不能溶解--其至少沒有熱輔助所需之量的三分之一以下。此性能再度經由在曝光前後將層部分熱固化而最大化。在曝光之前，推測單體主要係形成二聚物及寡聚物。據推測此等分子量較單體高之物質將較不易朝表面移動。如此看來可容許較高劑量的UV輻射，而不會造成將導致倒陷及邊緣捲曲之單體的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

過度擴散至層之表面。第二次的後曝光固化將層交聯至其即使係在表面下方之輕微曝光區域亦不溶解之程度。如此產生降低倒陷之又更大的好處。據懷疑後固化溫度(80至120°C)造成在邊界層之部分聚合材料及單體之一些相互遷移及交聯，而將層之頂部及底部結合在一起。如此加深保護其餘下層材料之層的不可溶解部分。未曝光之層的區域在稱為顯影之方法中移除。對於水性顯影，在未暴露至輻射之區域中的層將被移除，但曝光部分在典型的顯影期間內在顯影過程中實質上將不受諸如含0.3重量百分比至3.0重量百分比之碳酸鈉之全然水溶液之液體的影響。通常顯影發生在0.25至2分鐘之內。完全未曝光的區域儘管經由熱固化步驟而部分聚合，但仍充分地保持未交聯，以保持可溶解於洗除溶劑中，因此可在顯影過程中洗除。接著將經顯影的成型層燃燒，典型上係在大於500°C下。

本發明將經由實際例子而作更詳細的說明。然而，本發明之範圍完全不受此等實際例子之限制。

## 實施例

預料在以下實施例中所使用之無機粉末係熟悉糊製備技術之配方人士所知曉。除了TAOBN外，處方中之成份的精確度為 $\pm 0.1\%$ ，TAOBN之精確度為總重量之0.001%；所呈現的實際總和為100.014%。糊係利用熟悉糊製備技術人士所熟悉之技術製備得。網印係以熟悉技術人士熟悉之方式完成。

## 實施例I

## 五、發明說明 ( 18 )

以下之配方係供可印刷及燃燒至約9微米高度之雙峰金組合物用。對於鋁線的黏合性能需要添加少量的銀粉。

配方	份數(重量)
艾科塔溶劑(Ektasolve) DE 醋酸酯	6.00%
聚合物XPD-1234(PMMA/MAA共聚物)	6.06
Irgacure	0.36
Quantacure ITX	0.30
Quantacure EPD	0.30
苯并三唑	0.35
TAOBN	0.003
三環氧乙烷三丙烯酸酯(TEOTA-1000)	3.40
三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	0.70
研磨CdO粉末	0.40
玻璃粉末，硼矽酸鹽，無機黏合劑	1.30
銀粉，不規則6-9微米直徑	0.70
金粉，3至4微米不規則回轉橢圓體	40.00
金粉，2.4微米球狀	40.00
Vazo-88自由基來源	0.13

金糊係利用270網目之網以1.1線裝置在偏離正交22度而印刷。起始的乾燥為在100-110°C下15分鐘，接著在自150至450毫焦耳/平方公分下曝光。以下對實施例1，將除去溶劑之金糊稱為“薄膜”。於曝光後，採用在110-125°C下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(19)

10至15分鐘之第二次熱固化。熱固化達成薄膜中之額外的交聯。最適的交聯程度係使未曝光區域保持可溶解於顯影流體中，但接近於使層變得不可溶解之程度。當接近於使層變得不可溶解之程度，則薄膜之曝光速度增加，及倒陷及邊緣捲曲之程度減小。顯影係於輸送噴霧單元中完成，其中將經曝光及後固化之薄膜噴灑碳酸鹽水溶液，接著再以水沖洗及以高壓空氣流吹乾。

試驗結果概述於表I，其概述在曝光前及曝光後利用熱輔助加工之零件的外觀。

表I

乾燥 時間	溫度 °C	曝光@15mj/cm <sup>2</sup> (Sec.)	後固化 分鐘	溫度 固化	方法結果		
					邊緣 捲曲	邊緣 鮮明度	解析度，n@60 μ線空間
10	100	20	10	115	1	1.5	1
10	100	27	10	115	1	3	1
10	100	35	10	115	1	3	1
10	100	20	15	115	2	2	1
10	100	27	15	115	1	2	1
10	100	35	15	115	1	2	1
10	100	20	15	120	1	1	3
10	100	27	15	120	2	2	3
10	100	35	15	120	1	3	1
10	110	20	10	120	4	1	5
10	110	27	10	115	1	1	1

## 五、發明說明(20)

10	110	35	10	115	1	2	1
10	110	20	15	115	2	1	4
10	110	27	15	115	2	1	3
10	110	35	15	115	1	2	1
10	110	20	15	120	3	1	4
10	110	27	15	120	1	3	1
10	110	35	15	120	1	2	3

表之解說：邊緣鮮明度：1=非常鮮明，5=嚴重腐蝕。

邊緣捲曲：1至5，大致以微米為單位；解析度：1，解析20微米之線條，及5，不良地解析60微米之線條。解析度大部分係由於線條洗除所損失。

實施例2-5

此係可焊的Pt/Ag系列；實施例2具有雙峰顆粒大小分佈，及3-5實質上為三峰。將微量的Pt加入以阻止焊料瀝濾，並促進鋁線之黏合。三峰PSD可容許降低賦形劑含量。

糊成份說明	份數(重量)			
	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
賦形劑(列示於下)	21	20	19	21.0
Eastman Texanol	0	1.4	3.7	3.6
氧化銅，Y-研磨	0			
鈦酸鋇綠燒石	1.1	0.5	0.5	0.5
硼化鎳，研磨	0.7	0.4	0.4	0.4

## 五、發明說明(21)

氧化鈹，研磨	1.2	1	1	1.0
氧化鈹，細研磨	1.2	1	1	1.0
玻料	3.6	0	0	3.4
1,1"-偶氮雙環己脒	0.1	0.1	0.1	
氧化鋅	0	0.3	0.3	0.5
5 $\mu$ Ag粉末	45.6	39.1	39.2	0
3.75微米 "P3011"	0	0	0	38
次微米銀	0	7	7	6.8
球狀銀粉，1.5-2微米	18	19	19	18.5
Pt粉末，樹枝狀	0.7	0.5	0.5	0.5
TEOTA 1000	5.3	5	3.9	3.8
TMPTA	1.3	1	0.7	0.7
Baker Thixatrol ST	0.2	0.2	0.2	0.20
1,1"-偶氮雙環己脒	0.1	0.1	0.1	0.1

賦形劑成份	份數(重量)
Texanol溶劑	52.2
聚乙烯基丙醇/乙酸乙烯酯乳劑	1.65
BFG XPD-1234	38.8
Irgacure	2.75
Quantacure ITX	2.3
Quantacure EPD	2.3

## 五、發明說明(22)

利用熟悉糊配方技術人士熟悉之技術加工以上材料，以製造糊。賦形劑係製備如下。將溶劑及樹脂加入，並在氮氣中加熱至 $110^{\circ}$  30分鐘，以驅除樹脂之水份含量。然後將樹脂／溶劑溶液冷卻至 $70^{\circ}$ ，並加入其餘成份。

可光成型糊係製造如下。將有機成份混合在一起，之後加入無機成份並持續混合，最後再將銀粉加入。於將成份徹底混合在一起後，將所得混合物輾磨，以製備可接受的分散物(由優於15/8之海格曼研磨規格證實)。

使用325、280、230或200網目之網印刷糊。325網目之印刷於燃燒後為8-9微米厚；270及230網目之印刷產生9-11微米之燃燒薄膜；及200網目之印刷產生10至12微米厚之燃燒薄膜。印刷後之乾燥為在 $100^{\circ}$ 下15分鐘。曝光為在15毫焦耳／平方公分下15至30秒，及在30毫焦耳／平方公分下約一半的時間。曝光後之固化使熱交聯為在 $120^{\circ}\text{C}$ 下15分鐘。燃燒係在30分鐘的爐分佈上進行(在爐消音器之加熱部分30分鐘)，其中10分鐘係在 $850^{\circ}\text{C}$ 之尖峰溫度下。

字彙解釋：

艾科塔溶劑DE醋酸酯：購自伊士曼化學品之溶劑／塑化劑

聚合物XPD-1234：購自固得力公司(B.F. Goodrich)之PMMA/MAA共聚物

Irgacure®：購自杜邦之被取代的苯乙酮

Quantacure ITX：購自杜邦之異丙基-異二苯甲酮氧化物

Quantacure EPD：購自杜邦之4-二甲基胺基苯甲酸乙酯

TAOBN：購自杜邦之自由基截斷劑

## 五、發明說明(23)

TEOTA-1000：聚乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，  
 $M_w=1162$

TMPTMA：購自賓州西柴斯特(West Chester)沙托摩公司  
(Sartomer Co.)之三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯， $M_w=338$

研磨CdO粉末：研磨至3微米d50顆粒大小以下之氧化鎘

VAZO-88：購自杜邦公司之1,1'-偶氮雙環己脒

Texanol®：購自伊士曼化學品之醇／醚／酯溶劑

使用於實施例2、3、及4之玻料為77.5重量百分比之  
 $Bi_2O_3$ 、7.5重量百分比之PbO及15重量百分比之 $SiO_2$ 。

次微米銀：經由專利方法沉澱至<1微米顆粒大小之銀

Thixatrol ST：購自貝克公司(Baker)之氫化蓖麻油微晶體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

分

## 四、中文發明摘要(發明之名稱:熱輔助光敏性組合物及其應用方法)

一種光敏性厚膜組合物，其包括下列成份之摻和物：(a) 細微分割的導電性或介電顆粒，其分散於：(b)有機介質中，其包括：(1)至少一種丙烯酸系單體，(2)光引發系統，(3)熱輔助催化劑；及(4)酸性丙烯酸系聚合物。本發明更關於配合其之應用之一次印刷法。

## 英文發明摘要(發明之名稱:THERMAL ASSISTED PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD THEREOF)

A photosensitive thick film composition comprising an admixture of:  
 (a) finely divided electrically conductive or dielectric particles, dispersed in;  
 (b) an organic medium, comprising: (1) at least one acrylic monomer, (2) a photoinitiation system, (3) a thermal assist catalyst; and (4) an acidic acrylic polymer. The invention is further directed to a single print process for the use thereof.

## 六、申請專利範圍

1. 一種光敏性厚膜組合物，其包括下列成份之摻和物：
  - (a) 細微分割的導電性或介電顆粒，其分散於：
  - (b) 有機介質中，其包括：
    - (1) 至少一種丙烯酸系單體；
    - (2) 光引發系統；
    - (3) 熱輔助催化劑；及
    - (4) 酸性丙烯酸系聚合物。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包括有機溶劑。
3. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其係適合於網印之糊稠度。
4. 一種包含一層根據申請專利範圍第2項之組合物之光敏性導電性膠帶，其中有機溶劑已經由揮發而移除。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該導電性或介電顆粒係為顆粒之三峰組合。
6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其中該三峰導電性顆粒具有在10:3:1至4:2:1範圍內之自最大至最小顆粒之體積比。
7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該導電性或介電顆粒係為顆粒之雙峰組合。
8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中該雙峰導電性或介電顆粒具有在4:1至1:1範圍內之自大至小顆粒之體積比。
9. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該導電性顆粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- 係為金或銀。
10. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其以總組合物計，包含50-88重量百分比之細微分割的導電性或介電顆粒及12-50重量百分比之有機介質。
  11. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包括包含金屬氧化物或玻璃或其摻和物之無機黏和合劑。
  12. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包括塑化劑。
  13. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包括無機黏合劑。
  14. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包括分散劑。
  15. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該熱輔助催化劑係為1,1'-偶氮雙環己腈。
  16. 一種在基材上形成細導體線之一次印刷法，其包括以下之連續步驟：
    - a. 以足以產生厚度4至20微米之燒結圖案之量應用根據申請專利範圍第3項之糊，以覆蓋在基材上之待成型區域；
    - b. 在足以造成部分熱引發聚合及同時驅除溶劑之溫度下乾燥糊；
    - c. 逐影像地將乾燥糊逐型態地暴露至光合輻射，以產生潛像；
    - d. 將成型糊熱處理以引發進一步的聚合，而造成印刷物之曝光區域的交聯，以致曝光區域變得不溶解於顯影流體中；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- e. 將成型糊於適當的顯影劑流體中顯影，以將成型糊之未曝光區域洗掉；及
- f. 燒結成型糊。
17. 一種在基材上形成細導體線之方法，其包括以下之連續步驟：
- a. 應用根據申請專利範圍第4項之膠帶，以覆蓋在基材上之待成型區域；
- b. 逐影像地將膠帶逐型態地暴露至光合輻射，以產生潛像；
- c. 將膠帶熱處理以引發進一步的聚合，而造成膠帶之曝光區域的交聯，以致曝光區域變得不溶解於顯影流體中；
- d. 將膠帶於適當的顯影劑流體中顯影，以將膠帶之未曝光區域洗掉；及
- f. 燒結膠帶。
18. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中於步驟a. 之後將膠帶在足以造成部分熱引發聚合之溫度下熱處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線