



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1809787 B

(45) 授权公告日 2010.11.03

(21) 申请号 02820222.8

(22) 申请日 2002.10.09

(30) 优先权数据

60/328,735 2001.10.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.04.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/033400 2002.10.09

(87) PCT申请的公布数据

W02003/032087 EN 2003.04.17

(73) 专利权人 E·I·内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·D·格里克斯曼 H·杨

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 周承泽

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/033 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5972564 A, 1999.10.26, 说明书第7栏最后一段.

US 5049480 A, 1991.09.17, 全文.

CN 1179557 A, 1998.04.22, 说明书第2页最后一段到第6页.

JP 特开平 11-249302 A, 1999.09.17, 全文.

EP 0809150 A1, 1997.11.26, 全文.

CN 87106227 A, 1988.03.30, 说明书第8页第3段.

EP 1008909 A, 2000.06.14, 全文.

审查员 陈俊

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

可水显影光成像厚膜组合物

(57) 摘要

可光成像组合物,它含有分散在有机介质中的无机材料细颗粒和无机粘合剂,所述无机材料包含至少部分涂覆至少一种表面活性剂的涂覆银颗粒,所述有机介质包含可水显影的聚合物、光引发剂体系和有机溶剂。

1. 一种可光成像的组合物,它包括:

(I) 无机材料细颗粒,它包含:

(a) 涂覆的银,其至少部分涂覆有至少一种表面活性剂,

(b) 无机粘合剂,其玻璃化转变温度为 325-600°C,表面积与重量之比不大于 10m<sup>2</sup>/g,且至少 85 重量%颗粒的大小为 0.1-10 微米;

它们分散在有机介质中;

(II) 所述有机介质包含:

(a) 可水显影的可光交联的聚合物,它是共聚物、共聚体或者它们的混合物,其中,各共聚物或共聚体包含 (1) 非酸性共聚单体,包含甲基丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合, (2) 酸性共聚单体,包括含烯键式不饱和羧酸的部分,其中 2-20% 的含羧酸部分与含有第一和第二官能单元的活性分子反应,其中第一官能单元是乙烯基,而第二个官能单元能与羧酸部分反应形成化学键,从而形成酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%,且玻璃化转变温度为 50-150°C,重均分子量为 2,000-250,000 的共聚物或共聚体或其混合物;

(b) 光引发体系;和

(c) 有机溶剂。

2. 权利要求 1 所述的组合物,所述组合物还包含选自硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们混合物的表面活性剂。

3. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述涂覆的银至少部分涂覆表面活性剂,所述表面活性剂选自硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们混合物。

4. 权利要求 3 所述的组合物,其特征在于,以所述涂覆银颗粒计,组合物中的表面活性剂为 0.1-1 重量%。

5. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述活性分子包含环氧基团或羟基。

6. 权利要求 1 所述的组合物,所述组合物还包含可光硬化的单体。

7. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述组合物具有适于丝网印刷的糊剂稠度。

8. 一种片材,所述片材包含一层权利要求 1 所述组合物的浇注层,其中,所述组合物已经干燥除去挥发性溶剂。

9. 一种制件,所述制件包含一层权利要求 1 所述组合物的浇注层,其中,所述组合物已经加热除去有机介质。

10. 一种可光成像的组合物,它基本上由如下物质组成:

(I) 无机材料细颗粒,它包含:

(a) 涂覆的银,其至少部分涂覆有表面活性剂,

(b) 无机粘合剂,其玻璃化转变温度为 325-600°C,表面积与重量之比不大于 10m<sup>2</sup>/g,且至少 85 重量%颗粒的大小为 0.1-10 微米;

它们分散在有机介质中;

(II) 所述有机介质包含:

(a) 有机聚合物粘合剂,它是共聚物、共聚体或者它们的混合物,其中,各共聚物或共聚体包含 (1) 非酸性共聚单体,包含甲基丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合, (2) 酸性共聚单体,包括含烯键式不饱和羧酸的部分,所述共聚

物或共聚体或其混合物的酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%，且玻璃化转变温度为 50-150℃，重均分子量为 2,000-250,000；

(b) 可光硬化的单体；

(c) 光引发剂体系；和

(f) 有机溶剂。

11. 权利要求 10 所述的组合物，其特征在于，所述组合物还包含选自硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们混合物的表面活性剂。

12. 权利要求 10 所述的组合物，其特征在于，所述涂覆的银至少部分涂覆表面活性剂，所述表面活性剂选自硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们混合物。

13. 权利要求 10 所述的组合物，其特征在于，以所述涂覆银颗粒计，组合物中的表面活性剂为 0.1-1 重量%。

14. 权利要求 10 所述的组合物，所述组合物具有适于丝网印刷的糊剂稠度。

15. 一种片材，所述片材包含一层权利要求 10 所述组合物的浇注层，其中，所述组合物已经干燥除去挥发性溶剂。

16. 一种制件，所述制件包含一层权利要求 10 所述组合物的浇注层，其中，所述组合物已经加热除去有机介质，且烧结所述无机材料。

## 可水显影光成像厚膜组合物

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及用于光形成图案方法中的可光成像厚膜组合物,更具体地,涉及使用涂覆银颗粒的组合物。

[0003] 发明背景

[0004] 由于制造又小又便宜的电子器件和提供更高的分辨率以提高性能是电子工业的发展趋势,因此有必要开发新的可光成像材料来生产这样的器件。与传统的丝网印刷方法相比,光形成图案技术提供了均匀的更细的线和间距分辨率。光形成图案方法,如 DuPont **FODEL**® 印刷系统,采用了可光成像有机介质,如美国专利 4912019、4925771 和 5049480 所述,先用可光成像厚膜组合物将基片完全覆盖住(印刷、喷涂、涂布或层压),然后干燥。通过带有电路图案的光掩模对可光成像厚膜组合物进行光化辐射,从而产生电路图案的图像。然后对曝光的基片进行显影,洗掉电路图案上的未曝光部分,在基片上留下光成像的厚膜组合物,接着烧去残留的有机材料,并烧结无机材料。这种光形成图案方法表明线分辨率约为 30 微米,具体取决于基片光滑度、无机颗粒尺寸分布、曝光和显影变量。

[0005] 尽管这种系统已有上述的进展,但生产商仍不断地寻求这样的组合物,它能提高感光速度。此外,这种材料可以提高生产工艺速度,又不会降低电路图案中线 and 间距的高分辨率。本发明就是涉及这样一种组合物。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及可光成像组合物。它含有如下组分的混合物:至少部分涂覆有至少一种表面活性剂的涂覆银细颗粒;和无机粘合剂,所述无机粘合剂的玻璃化转变温度为 325-600°C,表面积与重量之比不大于 10m<sup>2</sup>/g,至少有 85 重量%的颗粒尺寸为 0.1-10 μm,它们分散在包含可水显影的可光交联聚合物、光引发体系和溶剂的有机介质中,所述聚合物是共聚物、共聚体(interpolymer)或它们的混合物,其中各共聚物或共聚体包含(1)非酸性共聚单体,包括甲基丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合;和(2)酸性共聚单体,包括含烯键式不饱和羧酸的部分,其中 2-20%的含羧酸部分与含有第一和第二官能单元的活性分子反应,其中第一官能单元是乙烯基,而第二个官能单元能与羧酸部分反应形成化学键,从而形成酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%,且玻璃化转变温度为 50-150°C,重均分子量为 2,000-250,000 的共聚物或共聚体或其混合物。

[0008] 本发明还涉及可光成像组合物,它包含至少部分涂覆表面活性剂的涂覆银细颗粒;和无机粘合剂,所述无机粘合剂的玻璃化转变温度为 325-600°C,表面积与重量之比不大于 10m<sup>2</sup>/g,至少有 85 重量%的颗粒尺寸为 0.1-10 μm;它们分散在包含有机聚合物粘合剂、可光硬化单体、光引发体系和溶剂的有机介质中,所述聚合物是共聚物、共聚体或它们的混合物,其中各共聚物或共聚体包含(1)非酸性共聚单体,包括甲基丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合;和(2)酸性共聚单体,包括含烯键式不饱和羧酸的部分,所述共聚物、共聚体或其混合物的酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%,玻璃化转变温度为 50-150°C,重均分子量为 2,000-250,000。

[0009] 发明详述

[0010] 本发明组合物具有使用涂覆银颗粒的导电相。所述有机介质和所述可光成像组合物的其他组分包含本身具有或不具有光敏性的聚合物。组合物各组分描述如下。

[0011] I. 无机材料

[0012] A. 涂覆银颗粒

[0013] 通常,导电厚膜可光成像组合物包含提供合适电功能性质如导电和介电性的功能相。所述功能相决定了其电性能,并且它包含分散在作为粉末载体的有机介质中的电功能粉末。所述功能相也影响烧制厚膜的加工时限、线和间距的分辨率以及机械性能。所述组合物的功能相是导电的涂覆银颗粒。

[0014] 所述涂覆银颗粒是至少部分涂覆有表面活性剂的颗粒。所述表面活性剂选自硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们的混合物。所述抗衡离子可以是(但不限于)氢、铵、钠、钾以及它们的混合。

[0015] 若使用硬脂酸和棕榈酸或其盐的混合物,优选在 30/70-70/30 之间的比例范围以及其中所含的所有比例范围。以所述银颗粒的重量计,组合物中存在的表面活性剂为 0.10-1 重量%,不论其是存在于银颗粒上还是加入到所述组合物中。

[0016] 通常将所述颗粒和溶剂以及适量的表面活性剂混合来涂覆所述银颗粒。一些合适溶剂的例子包括:水、醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(texanol)、萘品醇、二醇类和任何其它在厚膜配方工业中已知的溶剂。所述溶剂应为所述表面活性剂提供足够的溶解性,以进行涂覆工艺。一个实施方式是使用未干燥的银良好分散在水中的浆液,但是,在另一实施方式中,可以使用有机溶剂和/或干银粉。通过任何混合装置可以进行所述混合操作,但是通常是使用如具有旋转叶片的搅拌釜、球磨机、搅拌介质研磨机、振动磨和超声波分散器的装置。

[0017] 由于所述组合物通常进行丝网印刷,所述最大粒度应不超过所述丝网的厚度,但是当使用所述分散体制造干的可光成像膜时,最大粒度必须不超过所述膜的厚度。以所述全部组合物计,所述组合物中存在的颗粒约为 20-90 重量%,以及其中所含的任何范围。

[0018] B. 无机粘合剂

[0019] 将所述涂覆银颗粒和无机粘合剂分散于有机介质中,并任选加入金属氧化物、陶瓷、填充剂和任何这样的其他粉末或固体。无机粘合剂在组合物中的作用是使颗粒在烧制后彼此粘结起来,并粘结到基片上。无机粘合剂的例子包括玻璃粘合剂(玻璃料)、金属氧化物和陶瓷。可用于所述组合物中的玻璃粘合剂是该领域中的常规粘合剂。有些例子包括硼硅酸盐和铝硅酸盐玻璃。其他例子包括氧化物,如  $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CdO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $SiO_2$ 、 $Na_2O$ 、 $PbO$  和  $ZrO$  的混合物,它们可单独使用或组合使用,形成玻璃粘合剂。一般厚膜组合物中使用的金属氧化物是该领域中的常规金属氧化物,如  $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $FeO$ 、 $MnO$  和它们的混合物。

[0020] 最适宜采用的玻璃料是硼硅酸盐玻璃料,如硼硅酸铅玻璃料,铋、镉、钡、钙或其他碱土金属的硼硅酸盐玻璃料。这种玻璃料的制备方法是熟知的,例如包括:将氧化物形式的各种玻璃组分熔融在一起,将这种熔融组合物倒入水中,形成玻璃料。当然,批量组分可以是在玻璃料的常规生产条件下能产生所需氧化物的任何化合物。例如,从硼酸可以得到氧化硼,从燧石可以产生二氧化硅,从碳酸钡可以得到氧化钡,等等。所得玻璃宜在球磨机中

加水研磨,以减小玻璃料的粒度,获得尺寸大体均匀的玻璃料。然后将其置于水中分离细粉末,除去含有细粉末的上清液。也可以采用其他分级方法。

[0021] 可以用常规的玻璃制备技术制备玻璃,即按所需比例混合所需组分,加热混合物,形成熔体。如本领域所熟知的,加热要达到峰温,并且要持续足够时间,以使熔体完全变成均匀液体。玻璃转变温度在 325-600℃ 范围内。

[0022] 本发明优选但不限于至少有 85% 的无机粘合剂颗粒的尺寸在 0.1-10 μm 范围内以及其中所含的所有范围。其原因是具有更高表面积 of 的较小颗粒更容易吸附有机材料,因而能抑制完全分解,但是证实具有良好的烧结性能。优选无机粘合剂与固体之比为 0.1-2,更宜为 0.1-0.75,以及在此范围之中的所有范围之内。

[0023] II. 有机介质

[0024] 有机介质的主要作用是作为分散组合物中的细固体的载体,使之处于能容易涂布到陶瓷或其他基片上的形态。因此,有机介质首先必须能够分散固体,并且形成的分散体具有充分的稳定性。其次,有机介质的流变性必须要使分散体具有良好的涂布性。

[0025] A. 聚合物

[0026] 聚合物粘合剂对于本发明组合物是很重要的。它们可以在水溶液中显影,并且能得到高分辨能力。发现,这些要求可以通过选用以下粘合剂得到满足。在本发明的各种实施方式中,主要用到两类聚合物粘合剂,它们均为市售聚合物。在配方中它们可以单独使用,也可以一起使用。第一类是由共聚物、共聚体或它们的混合物制成的粘合剂,它们由下列单体制得:(1) 非酸性共聚单体,包括甲基丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合;和(2) 酸性共聚单体,包括含烯键式不饱和羧酸的部分;其中共聚物、共聚体或其混合物的酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%,平均玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>) 为 50-150℃,重均分子量在 2,000-250,000 范围之内,及在此范围之中的所有范围之内。

[0027] 第二类是可光交联聚合物粘合剂。它们由共聚物、共聚体或其混合物制成,其中每种共聚物或共聚体包含(1) 非酸性共聚单体,包括甲基丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、丙烯酸 C<sub>1-10</sub> 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合;和(2) 酸性共聚单体,包括含烯键式不饱和羧酸部分,其中 2-20% 的含羧酸部分与含有第一和第二官能单元的活性分子反应,其中第一官能单元是乙烯基,而第二个官能单元能与羧酸部分反应形成化学键。乙烯基基团的例子包括(但不限于)甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯基团。第二个官能单元的例子包括(但不限于)环氧化物、醇和胺。所得共聚物、共聚体或其混合物的酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%,玻璃化转变温度为 50-150℃,重均分子量在 2,000-250,000 范围之内,及在此范围中的所有范围之内。

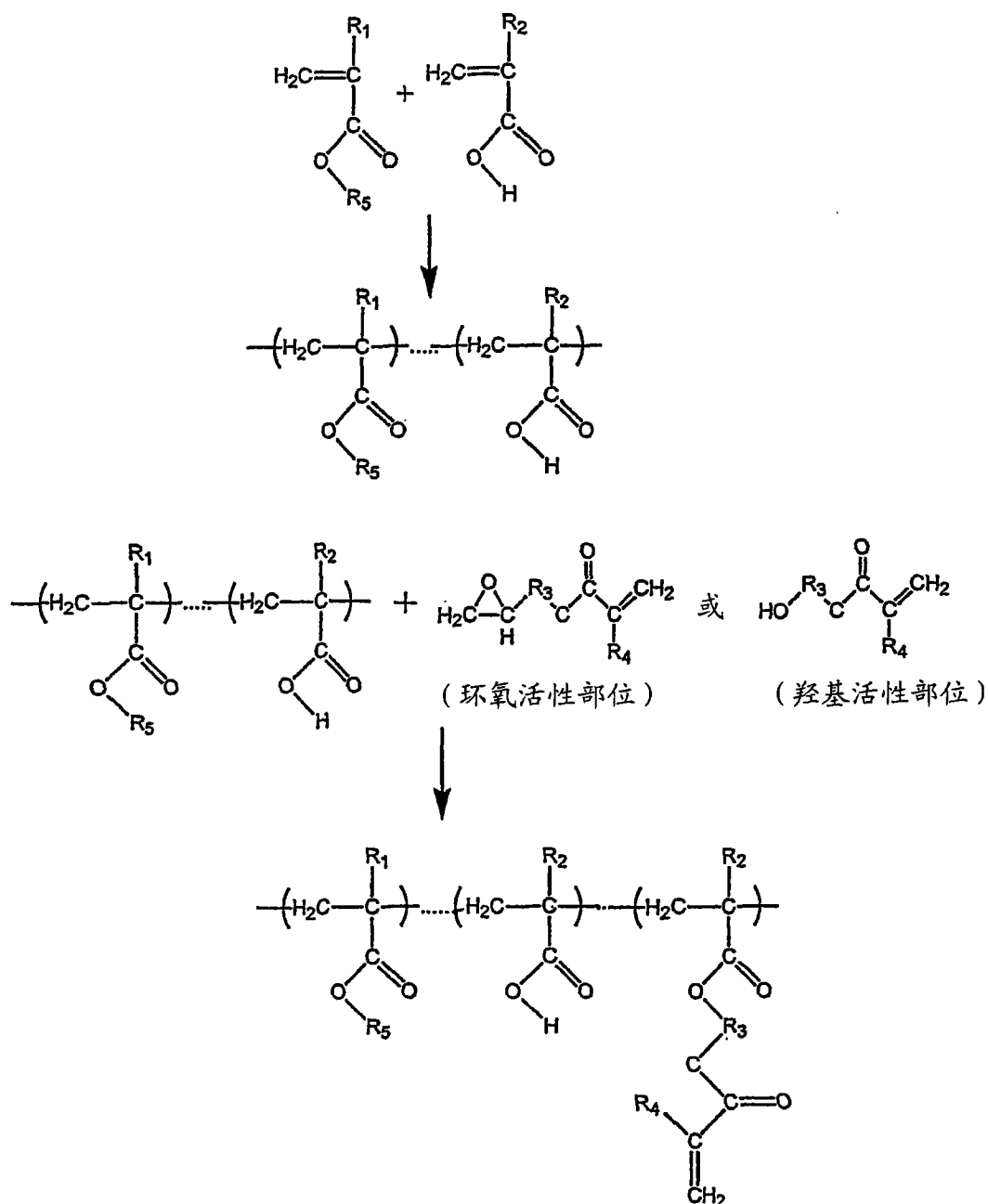
[0028] 在本技术中,组合物中存在酸性共聚单体组分非常重要。酸性官能团使得厚膜能够在碱水,如 0.4-2.0% 碳酸钠水溶液中显影。当酸性共聚单体的浓度低于 10% 时,所述组合物无法用碱水完全洗掉。当酸性共聚单体的浓度高于 30% 时,所述组合物在显影条件下抗蚀性较差,在图像部分会发生部分显影。合适的酸性共聚单体包括烯键式不饱和一元羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸或巴豆酸,烯键式不饱和二元羧酸,如富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基琥珀酸和马来酸,以及它们的半酯,某些情况下还可以是它们的酸酐及混合物。甲基丙烯酸类聚合物优于丙烯酸类聚合物,因为它们在低氧气氛中烧得更干净。

[0029] 当非酸性共聚单体是上述丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯时,这些非酸性共聚单体宜至少占聚合物粘合剂的 50 重量%,更宜占 70-75 重量%。当所述非酸性共聚单体是苯乙烯或取代苯乙烯时,这些非酸性共聚单体宜占聚合物粘合剂的 50 重量%,而另外 50 重量%是酸酐,如马来酸酐的半酯。较好的取代苯乙烯是  $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0030] 虽然不是优选的,但聚合物粘合剂的非酸性部分可以含有最高约 50 重量%的其他非酸性共聚单体,取代聚合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部分。例子包括:丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺。然而,由于这些单体更难以完全烧掉,所以它们在全部分聚合物粘合剂中的用量宜低于约 25 重量%。这些共聚物单独或组合用作粘合剂都是可以的,只要每种共聚物都能满足上述各种标准。除了上述共聚物外,也可以加入少量其他聚合物粘合剂。一些例子包括聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯和乙烯-丙烯共聚物,聚乙烯醇聚合物(PVA),聚乙烯吡咯烷酮聚合物(PVP),乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮共聚物,以及为低级环氧烷聚合物的聚醚,如聚环氧乙烷。

[0031] 在上述第二种聚合物粘合剂中,酸性共聚单体为聚合物提供了活性分子,引入官能单元,如可光交联官能单元。这可以通过使 2-20%含羧酸的部分与含有乙烯基的活性分子反应来实现,如以下反应路线所示。最终的聚合物有三个重复单元,如图所示。这些聚合物是本领域的技术人员所熟知的。

[0032]



[0033] 其中：

[0034]  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_4$  是甲基或氢或其混合基团；

[0035]  $\text{R}_3$  是直链、支链或环烷基，它可以含有芳基或其他原子，例如氧；

[0036]  $\text{R}_5$  是烷基 ( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ )。

[0037] 丙烯酸酯聚合反应领域的技术人员可通过常用溶液聚合反应技术制备这里所述的聚合物。一般，这种酸性丙烯酸酯聚合物可这样制备：在较低沸点 ( $75\text{-}150^\circ\text{C}$ ) 有机溶剂中混合  $\alpha$ -或  $\beta$ -烯键式不饱和酸（酸性共聚单体）和一种或多种可共聚乙烯基单体（非酸性共聚单体），得到 10-60% 的单体混合物溶液，然后加入聚合反应催化剂并在常压下加热混合物至溶剂的回流温度，使单体发生聚合。聚合反应基本完成后，将所得酸性聚合物溶液冷却到室温。为了获得第一种聚合物粘合剂（没有光敏性的一种），此反应过程在此步骤停止。收集样品，测定聚合物的粘度、分子量和酸当量。

[0038] 为了获得可光交联聚合物粘合剂，要在上述冷却的聚合物溶液中加入活性分子、

自由基聚合反应抑制剂和催化剂。搅拌溶液至反应完成。可任选加热溶液,以加速反应。在反应完成并将活性分子用化学方法连接到聚合物主链上之后,将聚合物溶液冷却到室温,收集样品,并测定聚合物的粘度、分子量和酸当量。

[0039] 此外,聚合物粘合剂的重均分子量在 2000-250,000 范围之内以及在此范围之中的任何范围之内。聚合物粘合剂的分子量取决于其应用。分子量低于 10000 的聚合物粘合剂通常用于糊状组合物中,而分子量高于 10,000 的粘合剂通常用于带或片中。分子量低于 10,000 的聚合物的成膜能力一般较低。它们可用于带配方中,但一般需要与其他相容性高分子量聚合物混合,以便形成薄膜或带。

[0040] 当涂布上述组合物形成干膜时,聚合物粘合剂的 Tg(玻璃化转变温度)宜在 50-150℃之内,更宜在 50-100℃之内。所述聚合物在组合物中占 5-70 重量%及在此范围内的任何范围内(以总组合物计)。

[0041] B. 可光硬化单体

[0042] 常规可光硬化甲基丙烯酸酯单体可用于本发明。根据应用,在使用可光交联聚合物时,本发明组合物中不一定总要包含单体。以干的可光聚合层的总重量计,单体组分的含量为 1-20 重量%。优选单体包括丙烯酸叔丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯,1,5-戊二醇二丙烯酸酯和 1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯,丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯和甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯,乙二醇二丙烯酸酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-丁二醇二丙烯酸酯和 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,二甘醇二丙烯酸酯和二甘醇二甲基丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯和 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯,1,3-丙二醇二丙烯酸酯和 1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯,1,10-癸二醇二丙烯酸酯和 1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-环己二醇二丙烯酸酯和 1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯,2,2-二羟甲基丙烷二丙烯酸酯和 2,2-二羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯,二丙烯酸甘油酯和二甲基丙烯酸甘油酯,三丙二醇二丙烯酸酯和三丙二醇二甲基丙烯酸酯,三丙烯酸甘油酯和三甲基丙烯酸甘油酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇三甲基丙烯酸酯,聚氧乙基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和聚氧乙基化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯及美国专利 3380831 中所述类似化合物,2,2-二(对羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯和季戊四醇四甲基丙烯酸酯,2,2-二(对羟基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,聚氧乙基-2,2-二(对羟基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯,双酚 A 的二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,双酚 A 的二-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)醚,双酚 A 的二-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,双酚 A 的二-(2-丙烯酰氧基乙基)醚,1,4-丁二醇的二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚,三甘醇二甲基丙烯酸酯,聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丁二醇二丙烯酸酯和丁二醇二甲基丙烯酸酯,1,2,4-丁三醇三丙烯酸酯和 1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二丙烯酸酯和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二甲基丙烯酸酯,1-苯基乙二醇 1,2-二甲基丙烯酸酯,富马酸二烯丙酯,苯乙烯,1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-二异丙烯基苯和 1,3,5-三异丙烯基苯。也可以使用重均分子量至少为 300 的烯键式不饱和化合物,例如由含 2-15 个碳原子的亚烷基二醇或含 1-10 个醚键的聚亚烷基醚二醇制备的烷撑二醇二丙烯酸酯或聚烷撑二醇二丙烯酸酯,以及美国专利 2927022 所述化合物,例如含有多个可自由基聚合烯键,尤其是作为端基存在时的化合物。特别优选的单体是聚氧乙基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙基化季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇

单羟基五丙烯酸酯和 1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯。

#### [0043] C. 光引发体系

[0044] 合适的光引发体系是在室温下受光照后能产生自由基的体系。这些体系包括取代或未取代多环醌,它们是在共轭碳环体系中含有两个环内碳原子的化合物,例如 2-苄基-2-(二甲氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,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,蒽醌,7,8,9,10-四氢并四苯-5,12-二酮和 1,2,3,4-四氢苯并蒽-7,12-二酮。也可以采用的其他光引发剂见美国专利 2,760,863 的描述,即便有一些在 85℃ 那样低的温度下具有热活性,具体包括连位酮醛基醇,如苯偶姻、新戊偶姻 (pivaloin)、偶姻醚,例如苯偶姻甲醚和乙醚;  $\alpha$ -烃基取代芳族偶姻,包括  $\alpha$ -甲基苯偶姻,  $\alpha$ -烯丙基苯偶姻和  $\alpha$ -苯基苯偶姻,噻吨酮和 / 或噻吨酮衍生物以及合适的氢给体。美国专利 2,850,445、2,875,047、3,097,096、3,074,974、3,097,097 和 3,145,104 所述可光还原染料和还原剂,以及美国专利 3,427,161、3,479,185 和 3,549,367 所述吩嗪、噻嗪和醌类染料,Michler 酮,二苯甲酮,包含有无色染料带有氢给体的 2,4,5-三苯基咪唑基二聚体以及它们的混合物,都可以用作引发剂。也可以与光引发剂和光抑制剂一起使用的有美国专利 4162162 所述敏化剂。以干的可光聚合层的总重量计,光引发剂或光引发剂体系的含量在 0.05-10 重量%之间。

#### [0045] D. 有机溶剂

[0046] 选择有机介质中的溶剂组分要能够得到聚合物和其他有机组分的完全溶液,所述溶剂可以是混合溶剂。溶剂应当不与组合物中的其他组分反应 (呈惰性)。对于可丝网印刷和可光成像糊剂,所述溶剂应对所述糊剂组合物的其它组分来说是惰性的 (不可反应)。溶剂应当具有足够高的挥发性,以便在常压施加较少热量就能使溶剂从分散体中蒸发掉,但溶剂又不能太容易挥发,以防在印刷过程中,丝网上的糊剂在正常室温下过快干燥。优选用于糊剂组合物中的溶剂在常压下的沸点应低于 300℃,宜低于 250℃。这样的溶剂包括脂族醇、这些醇的酯,例如乙酸酯和丙酸酯;萜烯如松油和  $\alpha$ -或  $\beta$ -萜品醇或它们的混合物;乙二醇及其酯,如乙二醇单丁基醚和丁基溶纤剂乙酸酯;卡必醇酯,如丁基卡必醇和丁基卡必醇乙酸酯和卡必醇乙酸酯,以及其他合适的溶剂,如 **Texanol®** (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)。对于浇注带,所用溶剂的沸点低于用于可丝网印刷糊剂中的溶剂的沸点。这样的溶剂包括乙酸乙酯,甲醇,异丙醇,丙酮,二甲苯,乙醇,甲乙酮和甲苯。

#### [0047] E. 其他添加剂

[0048] 如果需要增加膜的柔软性,则有机介质还常常可以包含一种或多种增塑剂。这种增塑剂有助于保证将膜良好地层压到基片上,并且能提高组合物未曝光部分的显影性。但是,这种材料的用量应尽可能少,以减少烧制浇铸膜时须除去的有机材料的量。增塑剂的选择主要取决于必须进行改性的聚合物。在各种粘合剂体系中使用的增塑剂有邻苯二甲酸二乙酯、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、聚亚烷基二醇、甘油、聚环氧乙烷、羟基乙基化烷基苯酚、磷酸三甲苯酯、二乙酸三甘醇酯和聚酯增塑剂。所述组合物可以包含本领域那些技术人员已知的其它表面活性剂。优选的表面活性剂选自硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们的混合物。组合物中还可以包含本领域

域技术人员所知道的其他组分,包括分散剂、稳定剂、脱模剂、剥色剂和消泡剂。美国专利 5049480 对合适的材料作了总括介绍。

[0049] 通用糊剂的制备

[0050] 厚膜组合物通常配制成具有糊状稠度,并称作“糊剂”。一般,所述糊剂是在黄光照射下,在混合器中混合有机载体、单体和其他有机组分制备的。然后向有机组分的混合物中加入无机材料。接着搅拌全部组合物,直到无机粉末被有机材料润湿,再用三辊研磨机对混合物进行辊磨。此时可用合适的载液或溶剂调节糊剂粘度,以获得适于加工的最佳粘度。

[0051] 在制备糊剂组合物和制备各部件的过程中,要注意避免污物污染,因为这种污染会带来缺陷。

[0052] 通用烧制曲线

[0053] 本发明组合物可以通过使用烧制曲线进行加工。烧制曲线是厚膜技术领域的人员所熟知的。有机介质的清除和无机材料的烧结依赖于烧制曲线。所述曲线决定了介质是否能从成品中基本上清除,成品中的无机材料是否能基本上烧结。这里所用术语“基本上”指介质至少清除了 95%,而无机材料烧结到这样一种程度,即至少能够提供足够的电阻率或电导率,以用于预定用途或应用。

[0054] 通用的带的制备

[0055] 本发明组合物可以带的形式使用。如果要以带形式使用组合物,可以先制备粉浆,然后用来浇铸带。粉浆是用于制备带的组合物的通用术语,它是无机粉末完全分散于有机介质中的混合物。获得无机粉末在有机介质中的良好分散体常用方法是采用常规球磨工艺。球磨机由陶瓷研磨罐和研磨介质(球形或圆柱形氧化铝或氧化锆小球)构成。将全部混合物投入研磨罐中,并加入研磨介质。用密封盖盖好罐后,滚动罐,使罐内的研磨介质产生研磨作用,滚动速度要使得混合效率达到最佳,滚动时间要使得无机颗粒获得良好的分散,以满足性能要求。可以用刮涂或棒涂方法将粉浆施涂到基片上,然后在室温下干燥或加热干燥。干燥后涂层的厚度可以在几微米至几十微米之间,具体取决于应用的需要。

[0056] 可用覆盖片层压该带,然后卷成宽料卷。涂布硅氧烷的对苯二甲酸酯 PET 膜、聚丙烯或聚乙烯都可以用作覆盖片。在层压到最终的基片上之前,需除去覆盖片。

[0057] 实施例中所用测试方法

[0058] 用来测试实施例 1-14 的组合物的方法如下:

[0059] 干样品厚度

[0060] 在 80℃ 下干燥打印样品 20 分钟。用刮刀刮擦两个干燥的部件。使用 TencorAlpha Step2000 在四个不同点处测量其厚度。在整个部件上所得厚度应均匀。

[0061] 清除时间

[0062] 将所述清除时间 (TTC) 定义为使用包含 0.5 重量%碳酸钠水溶液的装有传送带的喷射处理机在 ~ 30℃ 下以 10-20psi 的喷射压力,通过用显影完全除去基材上涂覆或打印的可光成像糊剂所需的时间。在所述糊剂干燥之后,但是在 UV 曝光之前测定所述 TTC。

[0063] 显影时限

[0064] 显影时限是可由曝光过程中所得的潜像显影形成可接受的图像所需的时间范围。这一时间范围通常由 TTC 的倍数来定义,如 2×TTC 等。倍数越大,则显影时限越好。换句话说,显影时限是操作时间窗,在该时间窗之内可以显影形成可接受的图像。

[0065] 通过测定所述最小的线宽,要满足标准(1)在显影过程中所有粘结到基材上的线不会除去以及(2)除去线间所有的物质,留下可以界限分明的线,由此评价样品的线和间距分辨率。

[0066] 感光速度步阶式楔

[0067] 感光速度通过感光速度步阶式楔测定。结果是用Riston® 25-步阶密度片测定的,所述步阶密度片购于 DuPont Company。

[0068] Riston® 25-步阶这密度片(步阶片)是MYLAR®聚酯膜带,它含有25个(步阶)编号片,其光密度递增。它用来测定 DuPont Riston®光聚合物膜在印刷线路板生产的成像步骤中受紫外(UV)光辐射后的聚合程度。

[0069] 制备步阶片时,要使每步的光密度按规定量增加。随着步阶数的增加,通过每步阶的UV光的量减少。在给定曝光能量下,有一步没有足够的光通过该步阶片来聚合可光成像糊剂样品。因此,该步阶片可用来量度可光成像糊剂样品在曝光过程中所接受的光的总量。

[0070] 记录的楔步阶数是最高步阶数编号,此步阶测试组合物覆盖超过50%。

[0071] 线分辨率

[0072] 使用变焦显微镜以20x和10x目镜的最小放大倍数观察所述成像样品。所述线之间没有任何欠缺或线之间连接的完好的最细的一组线就是该样品的线分辨率。不能出现线的分层、缺口、断点或者抬升。

[0073] 通过实施例进一步详细地说明本发明。但是,本发明的范围决不限于这些实施例。

[0074] 实施例

[0075] 制备实施例1-14中的组合物的步骤如下:

[0076] A. 制备介质

[0077] 混合溶剂和丙烯酸类聚合物,在搅拌下加热至80°C。继续加热搅拌,直至所有的粘合剂聚合物溶解。然后将溶液冷却至70°C,加入其余的有机组分。然后在70°C搅拌此混合物,直至所有的固体溶解。如果需要,用325目滤网过滤溶液,并冷却。

[0078] B. 玻璃料的制备

[0079] 玻璃料可以用现成的,如果需要,也可以在Sweco Mill中用直径0.5英寸长0.5英寸的氧化铝圆柱体进行水磨来制备。然后所得玻璃料可以冷冻干燥或热空气干燥。热空气干燥通常在150°C的温度下进行。

[0080] C. 糊剂的配制

[0081] 糊剂通过在黄光下,在混合器中混合一种或多种有机介质、一种或多种单体和其他有机组分来制备。然后向有机组分的混合物中加入无机材料,接着搅拌全部组合物,直至无机粉末为有机材料所湿润。所得混合物或者用三辊研磨机进行辊磨,或者在M5型Hoover自动粉碎机上粉碎。糊剂可直接使用,也可在635目网筛上过筛。此时可用合适的介质或溶剂调节糊剂的粘度,以获得加工的最佳粘度。所述组合物的配方见表1。

[0082] D. 银的未涂覆制备

[0083] I. 制备银粉

[0084] 链烷醇胺银配合物溶液可如下制备:先在1000ml去离子水中溶解105.4g硝酸银,搅拌下加入88ml单乙醇胺,形成可溶性链烷醇胺银配合物。在600ml去离子水中溶解17g氢醌,制成还原溶液。搅拌下加入700ml单乙醇胺。1小时后,在5秒钟之内将链烷醇胺银

配合物溶液加入还原溶液中。2 分钟后,将反应混合物加热至 70℃。用去离子水洗涤所得银粉,直到洗涤水中的电导率小于 10 微姆欧。然后收集粉末并冷冻干燥。

[0085] II. 制备涂覆银粉

[0086] 除了在完成洗涤之后将所述粉末和 2000ml 去离子水混合,并往所述浆液中加入涂覆材料(表面活性剂)外,使用 and I 类似的方法。继续混合 15 分钟。使用所述烧结的玻璃过滤器过滤所述浆液,并冷冻干燥所述涂覆的粉末。

[0087] E. 工艺条件

[0088] 在制备糊剂组合物和制备各部件的过程中,要注意避免污物污染,因为这种污染会带来缺陷。糊剂用 325 目丝网印刷施涂到玻璃基片上。各部件在空气炉中于约 80℃ 下干燥。干燥涂层厚度经测定约为 10 微米。

[0089] 接着,各部件利用准直的 UV 辐照源,通过与样品表面接触的控光工具(phototool)进行曝光。经曝光的部件用设有传输带的喷雾装置显影,所述喷雾装置内含 0.5 重量%碳酸钠水溶液作为显影液。显影液温度约保持在约 30℃,显影液在 10-20psi 的压力下喷洒。最佳曝光时间和显影速度通过用每种组合物以各种曝光时间和显影速度制备各部件基体来确定。显影后,通过对各部件进行显微镜检测,可以获得最佳曝光时间和显影速度的信息,以使每种组合物都可重复地获得最小线宽或通径。显影后,用强气流吹去多余的水,以干燥显影的部件。然后在空气中,在 520℃ 的峰温下对干燥的各部件进行常规烧制。

[0090] 对表的解释

[0091] 表 1 给出了实施例 1-14 的配方。如上所述配制所述组合物。

[0092] 表 2 给出了实施例 1-14 配方如上所述的测试结果。

[0093] 实施例 1 使用涂覆银粉,提供在感光速度方面最佳的改进。

[0094] 实施例 2-4 用于显示改变所述粘合剂聚合物对线和间距分辨率以及显影时限的影响。实施例 2 使用非光交联的粘合剂聚合物。实施例 3 和 4 使用可光交联的粘合剂聚合物,并且显示其改进了线和间距的分辨率以及显影时限。

[0095] 实施例 5 和 8 显示了使用涂覆银粉和非光交联粘合剂聚合物的影响。包含涂覆银粉的实施例 5 相比包含未涂覆银粉的实施例 8 改进了感光速度。

[0096] 实施例 6 是用作粉浆形成带的制剂。

[0097] 实施例 7 是所述银颗粒上没有表面活性剂的对比例。

[0098] 表中所有数据都是重量%,以组合物总重量计。

[0099]

表 1

| 实施例      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 介质 I     | 20.4 |      |      |      |      |      | 20.4 |      | 20.4 | 20.4 | 20.4 | 20.4 | 20.4 | 20.4 |
| 介质 II    | 1.94 |      |      |      |      |      | 1.94 |      | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.94 |
| 介质 III   |      | 23.1 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 介质 IV    |      |      | 23.1 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 介质 V     |      |      |      | 23.1 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 介质 VI    |      | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  |      |      | 2.0  |      |      |      |      |      |      |
| 介质 VII   |      |      |      |      | 21.0 |      |      | 21.0 |      |      |      |      |      |      |
| 介质 VIII  |      |      |      |      |      | 8.5  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 银粉       |      |      |      |      |      |      | 68.6 | 71.0 |      |      |      |      |      |      |
| 涂覆银粉末 A  | 68.6 | 71.0 | 71.0 | 71.0 | 71.0 | 70   |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 涂覆银粉 B1  |      |      |      |      |      |      |      |      | 68.6 |      |      |      |      |      |
| 涂覆银粉 B2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 68.6 |      |
| 涂覆银粉 B3  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 68.6 |
| 涂覆银粉 C   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 68.6 |      |      |      |      |
| 涂覆银粉 D   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 68.6 |      |      |      |
| 涂覆银粉 E   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 68.6 |      |      |
| 玻璃料      | 1.94 | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 70   | 1.94 | 2.0  | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.94 |
| 单体 I     | 3.69 | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 3.8  | 10.5 | 3.69 | 3.8  | 3.69 | 3.69 | 3.69 | 3.69 | 3.69 | 3.69 |
| 单体 II    |      | 1.5  | 1.5  | 1.5  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 单体 III   |      | 2.0  | 2.0  | 2.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 丙二酸      | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 2.0  | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| Texanol® | 2.91 | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 3.0  |      | 2.91 | 3.0  | 2.91 | 2.91 | 2.91 | 2.91 | 2.91 | 2.91 |
| 柠檬酸      |      |      |      |      |      | 3.5  |      |      |      |      |      |      |      |      |

[0100]

表 2

| 实施例                       | 1  | 2   | 3   | 4    | 5   | 7 | 8   | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---------------------------|----|-----|-----|------|-----|---|-----|----|----|----|----|----|----|
| 显影时限(n x TTC)             |    | 3   | 4.5 | 5    | 3   |   | 差   |    |    |    |    |    |    |
| 线 and 间距的分辨率(微米)          |    | 40  | 30  | 20   | 40  |   | 差   |    |    |    |    |    |    |
| 感光速度步阶式楔                  | 20 | 17  | 17  | 17   | 18  | 0 | 0   | 16 | 0  | 9  | 6  | 0  | 11 |
| 干燥样品厚度(微米)                |    | 10  | 10  | 10.1 | 9.8 |   | 10  |    |    |    |    |    |    |
| 清除时间(秒)                   |    | 6.9 | 6.6 | 7    | 7   |   | 4   |    |    |    |    |    |    |
| 曝光能量(mJ/cm <sup>2</sup> ) |    | 400 | 400 | 300  | 400 |   | 400 |    |    |    |    |    |    |

[0101] 实施例中的词汇

[0102] I. 玻璃料

[0103] 玻璃料中各组分的重量百分含量如下:  $\text{SiO}_2$  (9.1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.4),  $\text{PbO}$  (77.0),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (12.5)。

[0104] II. 聚合物

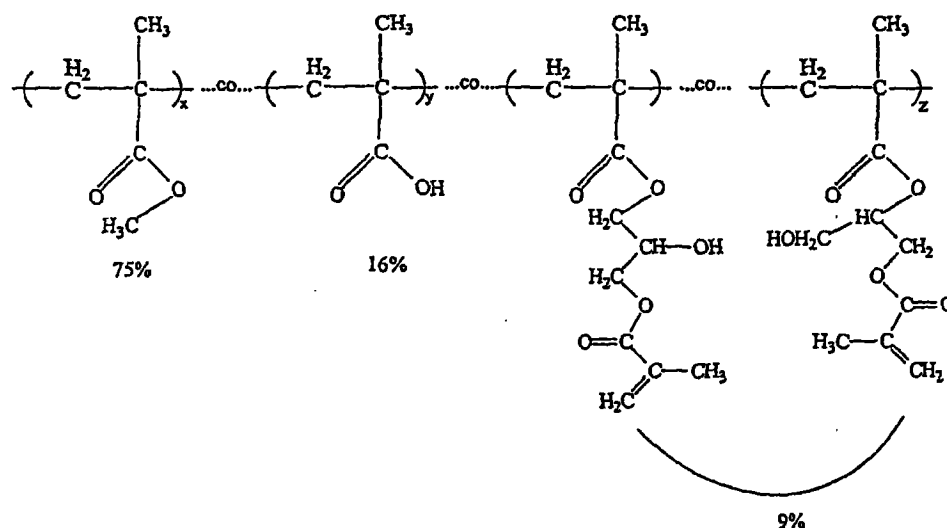
[0105] 聚合物 I :PVP/VA S-630,60% 乙烯基吡咯烷酮与 40% 乙酸乙烯酯的共聚物。K 值 = 30-50。

[0106] 聚合物 II :Carboset XPD1708G, 购于 B. F. Goodrich, 75% 甲基丙烯酸甲酯和 25% 甲基丙烯酸的共聚物, 重均分子量  $M_w = \sim 7000$ , 酸值 = 150。

[0107] 聚合物 III :Carboset XPD1234, 购于 B. F. Goodrich, 80% 甲基丙烯酸甲酯和 20% 甲基丙烯酸的共聚物, 重均分子量  $M_w = \sim 6000$ , 酸值 = 120。

[0108] 聚合物 IV :可光交联共聚物, 包含 75 重量% 甲基丙烯酸甲酯和 16 重量% 甲基丙烯酸及 9 重量% 由甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸反应生成的甲基丙烯酸酯。它的转变温度为  $102^\circ\text{C}$ , 平均分子量  $\sim 6500$ 。该聚合物的化学结构如下:

[0109]



[0110] 聚合物 V :可光交联的 Cyclomer-P, 从日本的 Diacel Chemical industries 购得。

[0111] 聚合物 VI :和聚合物 IV 相同, 但是平均分子量为  $\sim 32000$ 。

[0112] III. 单体

[0113] 单体 I :TMPEOTA- 三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯, 购于 Sartomer。

[0114] 单体 II :三个丙氧化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 从 Sartomer 购得。

[0115] 单体 III :十五个乙氧化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0116] IV. 涂覆银颗粒

[0117] 涂覆银颗粒 A 涂覆有 0.5 重量% 硬脂酸 / 棕榈酸 (50/50 比例)。

[0118] 涂覆银颗粒 B1 涂覆有 0.5 重量% 硬脂酸。

[0119] B2 涂覆有 0.3 重量% 硬脂酸。B3 涂覆有 0.7 重量% 硬脂酸。

[0120] 涂覆银颗粒 C 涂覆有 0.5 重量% 棕榈酸。

[0121] 涂覆银颗粒 D 涂覆有 0.5 重量% 硬脂酸 / 棕榈酸 (15/85 比例)。

[0122] 涂覆银颗粒 E 涂覆有 0.5 重量% 硬脂酸 / 棕榈酸 (85/15 比例)。

[0123] Texanol®: 由 Union Carbide 提供。

[0124]

IV. 介质组成

| 组成                                  | 介质编号  |       |       |       |       |       |       |      |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                                     | I     | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII   | VIII |
| 溶剂: Texanol                         | 55.34 | 46.87 | 65.4  | 65.4  | 65.4  | 46.87 | 55.34 |      |
| 聚合物 I                               | 1.53  | 1.48  | 1.53  | 1.53  | 1.53  | 1.48  | 1.53  |      |
| 聚合物 II                              |       | 34.95 |       |       |       | 34.95 |       |      |
| 聚合物 III                             | 36.20 |       | 36.14 |       |       |       | 36.2  |      |
| 聚合物 IV                              |       |       |       |       | 36.14 |       |       |      |
| 聚合物 V                               |       |       |       | 36.14 |       |       |       |      |
| 聚合物 VI                              |       |       |       |       |       |       |       | 37   |
| 1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂二环[3.2.2]          | 0.07  | 0.06  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.06  | 0.07  | 0.5  |
| 壬-2-烯-N,N'-二氧化物                     |       |       |       |       |       |       |       |      |
| 苄基二甲基-酮缩醇                           | 2.56  | 2.56  |       |       |       |       |       |      |
| 异丙基噻吨酮                              | 2.15  | 8.32  | 2.15  | 2.15  | 2.15  | 8.32  | 2.15  |      |
| 4-甲基氨基苯甲酸乙酯                         | 2.15  | 8.32  | 2.15  | 2.15  | 2.15  | 8.32  | 2.15  |      |
| 溶剂: 乙酸乙酯                            |       |       |       |       |       |       |       | 52.5 |
| 2, 2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯                   |       |       |       |       |       |       |       | 4.0  |
| 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代<br>苯基)-1-丁酮 |       |       |       |       |       |       |       | 6.0  |