

申請日期	91.10.11.
案 號	91123463
類 別	60247/033

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	具光速增強劑之液態可顯像光可造像厚膜組合物
	英 文	"AQUEOUS DEVELOPABLE PHOTOIMAGEABLE THICK FILM COMPOSITIONS WITH PHOTOSPEED ENHANCER"
二、發明人	姓 名	1. 豪沃 大衛 葛利克曼 HOWARD DAVID GLICKSMAN 2. 海辛 楊 HAIXIN YANG
	國 籍	1. 美國 U.S.A. 2. 加拿大 CANADA
	住、居所	1. 美國北卡洛蘭那州杜漢市柯鎮路4106號 4106 COLVILLE ROAD, DURHAM, NORTH CAROLINA, 27707, U.S.A. 2. 美國北卡洛蘭那州教堂崗市新公園邊路402號 402 NEW PARKSIDE DRIVE, CHAPEL HILL, NORTH CAROLINA 27516 CANADA
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DALAWARE 19898, U.S.A
	代 表 人 姓 名	羅傑 鮑曼 ROGER A. BOWMAN

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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 2001 年 10 月 12 日 60/328,733 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係針對一種光成像法中所用之光可造像厚膜組合物，尤其是針對使用光速增強劑之組合物。

發明背景

因為工業上需要製造更小且更便宜之電子裝置，且提供功能上更高之解析度，因此發展新穎光可顯像物質以製造該裝置成為必要。光成像技術與傳統網印法比較時，提供均勻之細微電路及空間之解析。光成像法如 DuPont's FODEL[®] 使用如專利 U.S. 4,912,019；U.S. 4,925,771；及 U.S. 5,049,480 中所見之光可造像有機介質，因此先以光可造像厚膜組合物完全覆蓋(印刷、噴佈、塗佈或積層)基材且乾燥。電路圖案之造像係藉由將光可造像厚膜組合物暴露於經過帶有電路圖案光罩之光化輻射。接著使暴露之基材顯像。洗掉電路圖案未暴露之部分，在基材上留下光造像之厚膜組合物，接著經烘烤移除留下之有機物質，且燒結無機材料。該光成像法證明約30微米電路之解析依基材平滑度、無機顆粒粒徑分布、暴露及顯像之變數而定。

該系統除前述之進步外，廠家亦持續尋找可改善光速及電路與空間之更細解析度之組合物。該材料會增加製造製程之速度，但不會對電路圖案之電路及空間之高解析度妥協。本發明係針對該組合物。

發明概要

本發明係針對包括功能相顆粒；玻璃轉移溫度約325至600℃、表面積對重量之比不大於10 m²/g，且至少85 wt%

五、發明說明 (2)

之顆粒粒徑在0.1-10微米間之無機結合劑細微顆粒；為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之水性可顯像光可交聯聚合物，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括(1)包括C₁₋₁₀烷基甲基丙烯酸酯、C₁₋₁₀烷基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及(2)包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，其中2-20%含基團之羧酸與具有第一及第二官能基單元(其中第一官能基單元為乙烯基，且第二官能基單元可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵)之反應性分子反應，形成酸含量至少為全部聚合物重量之10 wt%，且玻璃轉移溫度為50-150℃，重量平均分子量為2,000-250,000之共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物；光起始系統；及光速增強劑，其中之增強劑包括選自硬脂酸及棕櫚酸；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸之比例為30/70至70/30之混合物。

本發明尚針對光可交聯組合物。包括功能相顆粒；玻璃轉移溫度為325至600℃，表面積對重量比大於10 m²/g，且至少85 wt%之顆粒粒徑為0.1-10微米之無機結合劑；為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之有機聚合物結合劑，其中各共聚物或異種高聚物共聚物(1)包括C₁₋₁₀烷基甲基丙烯酸酯、C₁₋₁₀烷基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及(2)包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，共聚物、異種高聚物共聚物或混合物之酸含量為全部聚合物重量之至少10 wt%，其玻

五、發明說明 (4)

其中

M係選自包含釷、鈾、鈾、鈣、鉛、銅及烯土金屬，

M'係選自包含鉑、鈦、鉻、銻、及銻，

M"係選自鈦、鈾或其混合物，

x代表0至2，其條件為對於單價銅， $x \leq 1$ ，

y代表0至0.5，其條件為當M"為銻，或鉑、鈦、鉻、銻、及銻之二種或多種時，y代表0至1，及

z代表0至1，其條件為當M為二價鉛或鎘時、z至少等於約 $x/2$ 。

此等鈦燒綠石氧化物詳述於美國專利第3,583,931號之說明中。較佳之鈦燒綠石氧化物為鈦酸鉍($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)及鈦酸鉛($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$)。

介電組合物中，功能相一般為玻璃或陶瓷。電介質厚膜組合物為非導電性組合物或絕緣體組合物，其可分離電荷，且可導致電荷之儲存。因此，厚膜電介質組合物一般含陶瓷粉末、氧化物及非氧化物玻璃質物質，結晶起始劑或起始劑、界面活性劑、著色劑、有機介質及該厚膜電介質組合物技藝中慣用之其他成分。陶瓷固體之實例包含：氧化鋁、鈦酸鹽、銻酸鹽、及錫酸鹽、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbTiO_3 、 CaZrO_3 、 BaZrO_3 、 CaSnO_3 、 BaSnO_3 及 Al_2O_3 、玻璃及玻璃陶瓷。亦可使用該物質之前驅物，亦即燒結時會轉化成電介質固體及轉化成其混合物之固體材料。

五、發明說明 (5)

B. 無機結合劑

上述電功能性粉末係均勻分散於有機介質中，且係伴隨無機結合劑，且視情況伴隨金屬氧化物、陶瓷、填料、或其他粉末固體。組合物中無機結合劑之功能係將顆粒彼此結合，且在烘烤後結合於基材上。無機結合劑之實例包含玻璃結合劑(玻璃質物質)、金屬氧化物及陶瓷。組合物中所用之玻璃結合劑為技藝中慣用者。部分實例包含硼矽酸鹽及鋁矽酸鹽玻璃。實例尚包含氧化物之組合，如 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CdO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 SiO_2 、 Na_2O 、 Li_2O 、 PbO 及 ZrO ，其可單獨使用或併用形成玻璃結合劑。厚膜組合物中所用之一般金屬氧化物為技藝中慣用者，且可為例如 ZnO 、 MgO 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 MnO 及其混合物。

最好使用之玻璃質物質為硼矽酸鹽玻璃質物質，如鉛硼矽酸鹽玻璃質物質、鉍、鎘、鋇、鈣、或其他鹼土金屬硼矽酸鹽玻璃質物質。該玻璃質物質之製備為習知，且包含例如將成分之氧化物形式之玻璃成分熔在一起，且將該熔融之組合物導入水中，形成玻璃質物質。該批成分當然可為在玻璃質物質製造之常用條件下獲得所需氧化物之任一種化合物。例如，硼氧化物可由硼酸製得，二氧化矽由火石製得，氧化鋇由碳酸鋇製得，等。玻璃較好在球磨機中以水研磨，降低玻璃質物質之粒徑，獲得實質均勻粒徑之玻璃質物質。接著於水中沉降，分離細微物質，且移除含細微物質之浮在上面之流體。同樣的可使用不同類之其他

五、發明說明(6)

方法。

玻璃係以一般製造玻璃之技術，藉由依所需比例將所需成分混合，且加熱混合物形成融熔物製備。如技藝中習知般，加熱係進行至最高溫及足夠之時間，使融熔物全部變成液體及均勻。玻璃轉移溫度為325至600℃。

本發明較好(但不限)至少85%之無機結合劑顆粒落在0.1至10微米之間。其理由為具有較高表面積之較小顆粒會吸收有機材料，且因此妨礙清潔之分解。另一方面，較大粒徑之顆粒之燒結特性較差。較好，無機結合劑對全部固體之重量比為0.1-2，更好為0.1-0.75，及其所含之所有範圍。

II. 有機介質

有機介質之主要目的為作為組合物細微固體分散之載劑，因此可立即用於陶瓷或其他基材上。因此，首先有機介質需為其中之固體為具有適當程度溶解度之可分散者。第二，有機介質之流變性需使其可對分散賦予良好應用性者。介質之主要成分如下：

A. 聚合物

聚合物結合劑對於本發明之組合物相當重要。其具有水性顯像性且提供高溶解驅動力。經發現此等需求可藉由選擇下列結合劑獲得滿足。本發明各具體例中使用二種一般聚合物結合劑敘述。其為市售之聚合物。其可單獨使用或併用。第一種為由(1)包括C₁₋₁₀烷基甲基丙烯酸酯、C₁₋₁₀烷基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非

五、發明說明 (7)

酸性共單體，及(2)包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體製成之共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物製成之結合劑，該共聚物或異種高聚物共聚物或其混合之酸含量至少為全部聚合物重量之10 wt%，且平均玻璃轉移溫度(Tg)為50-150℃，重量平均分子量為2,000-250,000及其中之所有範圍。

第二種為光可交聯聚合物結合劑。其係由共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物製成，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括(1)包括C₁₋₁₀烷基甲基丙烯酸酯、C₁₋₁₀烷基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及(2)包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，其中含2-20%之含基團之羧酸與具有第一及第二種官能基單元之反應性分子反應，其中之第一種官能基單元為乙烯基，且第二種官能基單元為可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵者。乙烯基之實例包含(但不限)甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。第二種官能基單元之實例包含(但不限)環氧化物、醇及胺。所得共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之酸含量至少為全部聚合物重量之10 wt%；玻璃轉移溫度為50-150℃，重量平均分子量為2,000-250,000及其中之所有範圍。

組合物中所含酸共單體成分在該技術中相當重要。酸官能基產生在水性鹼(如含0.4至2.0%碳酸鈉之水溶液)中顯像之能力。當所含酸性共單體之濃度低於10%時，組合物無法以鹼性水溶液完全清除。當所含酸性共單體之濃度大

五、發明說明(8)

於30%時，組合物在顯像條件下之抗性較差，且在顯像部份中會發生部分顯像。適用之酸性共單體包含烯屬不飽和單羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、或巴豆酸，及烯屬不飽和二羧酸，如富馬酸、衣康酸、檸康酸、乙烯基丁二酸及馬來酸，以及其半酯，且在部分例中包含其酸酐及其混合物。因為在低氧氣下清潔劑會燃燒，因此甲基丙烯酸系聚合物優於丙烯酸系聚合物。

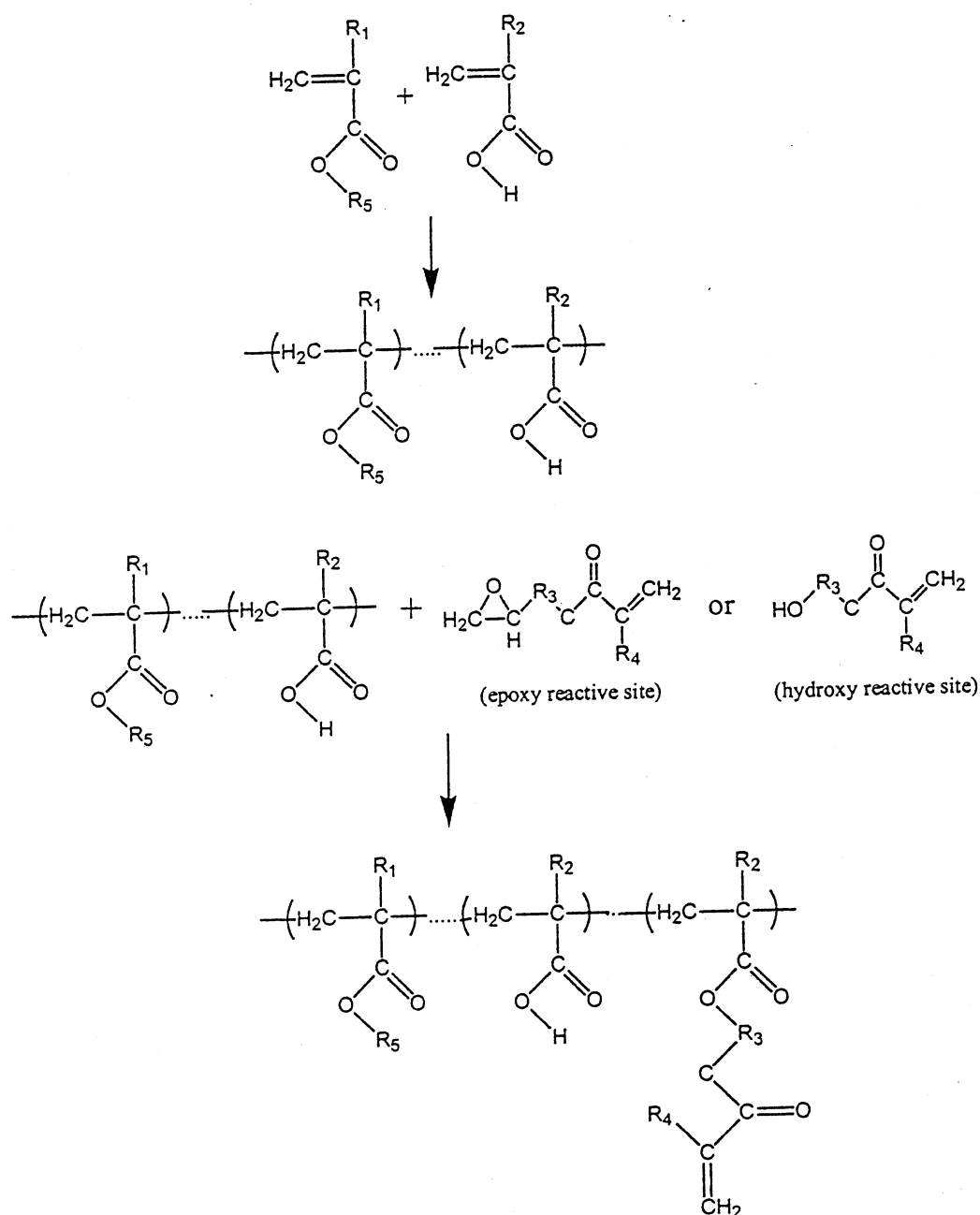
當非酸性共單體為如上述之丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯時，較好此等非酸性共單體構成聚合物結合劑之至少50 wt%，較好70-75 wt%。當非酸性共單體為苯乙烯或經取代之苯乙烯時，較好此等非酸性共單體構成聚合物結合劑之50 wt%，且其他50 wt%為酸酐，如馬來酸酐之半酯。較佳之經取代苯乙烯為 α -甲基苯乙烯。

雖然並非較佳，但聚合物結合劑之非酸性部分可含至多50 wt%之其他非酸性共單體作為聚合物之丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯或經取代苯乙烯部分之取代基。實例包含：丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙醯醯胺。然而，因為此等更不容易完全燒掉，因此較好在全部聚合物中使用較好低於25 wt%之該單體。經了解可使用單一共聚物或共聚物之結合物作為結合劑，只要滿足上述各種標準即可。除上述共聚物外，亦可添加小量之其他聚合物結合劑。部分實例包含聚烯烴如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、及乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯基醇聚合物(PVA)、聚乙烯基吡咯啉酮聚合物(PVP)、乙烯基醇及乙烯基吡咯啉酮共聚

五、發明說明(9)

物，以及環氧烷聚合物之聚醚，如聚環氧乙烷。

上述第二聚合物結合劑中，酸性共單體提供具有反應性分子之聚合物，以導入官能基單元如光可交聯官能基單元。此係藉由使用2-20%之含基團羧酸與含乙烯基之反應性分子反應達成，如下列反應圖所示。最終之聚合物具有三個重複單元，如圖示。該聚合物為熟習本技藝者所習知。



五、發明說明 (10)

其中

R_1 、 R_2 及 R_4 為甲基或氫或其混合物；且

R_3 為可含芳基或其他原子，例如氧之直鏈、支鏈或環狀烷基；且

R_5 為烷基 (C_{1-10})。

本文所述之聚合物可由熟習丙烯酸酯聚合之技藝者以一般所用之溶液聚合技術製備。通常，該酸性丙烯酸系聚合物係藉由使 α - 或 β - 烯屬不飽和酸 (酸性共單體) 與一種或多種可共聚合乙烯基單體 (非酸性共單體)，在相對低沸點 ($75-150^\circ\text{C}$) 有機溶劑中混合，獲得 10-60% 單體混合物溶液，接著藉由添加聚合觸媒使單體聚合，且在一般壓力下加熱混合物至溶劑之回流溫度。聚合反應基本上完全後，將製備之酸性聚合物溶液冷卻至室溫。為製備第一類聚合物結合劑 (不含感光性者)，製程在該步驟終止。收集樣品，且測量聚合物黏度、分子量及酸當量。

為製得光可交聯聚合物結合劑，將反應性分子、游離基聚合起始劑及觸媒添加於上述冷卻之聚合物溶液中。攪拌溶液直到反應完全為止。視情況，可加熱溶液以加速反應。反應完全且反應性分子與聚合物主鏈化學性結合後，將聚合物溶液冷卻至室溫，收集樣品且測量聚合物黏度、分子量及酸當量。

另外，聚合物結合劑之重量平均分子量為 2,000-250,000 及其中之任一範圍。聚合物結合劑之分子量依應用而定。糊料組合物中通常使用之重量低於 10,000，且帶狀物或片

五、發明說明 (11)

狀物中通常使用之重量超過10,000。分子量低於10,000之聚合物其成膜性通常較低。其可用於帶狀物調配物中，但通常需要與其他可相容高分子量聚合物混合，形成薄膜或帶狀物。

當上述組合物經塗佈形成乾燥薄膜時，較好聚合物結合劑之Tg(玻璃轉移溫度)為50-150℃，且更好為50-100℃。組合物中所見之聚合物以全部組合物為準為5-70 wt%及其中所含之任何範圍。

B. 光可硬化單體

本發明可使用一般光可硬化甲基丙烯酸酯單體。依據應用，當使用可交聯聚合物時，本發明之組合物中通常不需包含單體。單體成分之含量以乾燥光可聚合層之總重為準為1-20 wt%。該較佳之單體包含第三-丁基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、六伸甲基二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、十伸甲基二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,4-環己烷二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、2,2-二羥甲基丙烷二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、季

五、發明說明 (12)

戊四醇三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、聚氧基乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、及美國專利第3,380,831號中揭示之類似化合物，2,2-二(對-羥基苯基)丙烷二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯及四甲基丙烯酸酯、2,2-二-(對-羥基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚氧基乙基-2,2-二-(對-羥基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、雙酚-A之二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羥基丙基)醚、雙酚-A之二-(2-甲基丙烯基氧基乙基)醚、雙酚-A之二-(3-丙烯氧基-2-羥基丙基)醚、雙酚-A之二-(2-丙烯氧基乙基)醚、1,4-丁二醇之二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羥基丙基)醚、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧基丙基三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1-苯基伸乙基-1,2-二甲基丙烯酸酯、富馬酸二烯丙酯、苯乙烯、1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-二異丙烯基苯、及1,3,5-三異丙烯基苯。亦使用者為重量平均分子量至少為300之烯屬不飽和化合物，例如由2至15個碳之烷二醇製備之烷二醇或聚烷二醇二丙烯酸酯，或1至10個醚鍵連聚伸烷基醚二醇，及美國專利第2,927,022號中揭示者，如具有許多游離基可聚合烯屬鍵連者，尤其是當含有封端鍵連時。最佳之單體為聚氧基乙基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙基化季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯及1,10-癸二醇二甲

五、發明說明 (13)

基丙烯酸酯。

C. 光起始系統

適用之光起始系統為常溫下曝曬於光化之光線下可產生游離基者。此等包含在共軛之碳環環系統中具有二環內碳原子之化合物之經取代或未經取代多核醌，，例如2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)-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-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-萘并萘-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、7,8,9,10-四氫萘并萘-5,12-二酮、及1,2,3,4-四氫苯并蒽-7,12-二酮。美國專利第2,760,863號中敘述亦可使用之其他光起始劑，甚至部分在溫度低至85℃下亦可熱活化，且包含vicinal ketaldonyl醇，如苯偶因、pivaloin、偶因醚，例如苯偶因甲基及乙基醚； α -煙取代之芳系偶因包含 α -甲基苯偶因、 α -烯丙基苯偶因、及 α -苯基苯偶因、硫代氧雜蒽酮及/或硫代氧雜蒽酮衍生物，及適當之氫給予體。光可還原染料及還原劑揭示於美國專利第2,850,445、2,875,047、3,097,096、3,074,974、3,097,097及3,145,104號，以及夾二氮蒽、嘮井及醌類之染料。可使用如美國專利第3,427,161、3,479,185及3,549,367中所述之包含無色染料及其混合物之具有氫給予體之Michler酮、二苯甲酮、2,4,5-三苯基咪唑基二聚物當作起始劑。亦配合光起始劑及光抑制劑者為美國專利第

五、發明說明 (14)

4,162,162 號中揭示之敏化劑。該光起始劑及光抑制劑系統中之含量以無水光可聚合層之總重為準含 0.05 至 10 wt%。

D. 有機溶劑

可為溶劑混合物之有機介質之溶劑成分係經選擇，以獲得聚合物及其他有機成分之完全溶液。溶劑對於組合物之其他成分應為惰性(無反應性)。對於可網印或可顯像之糊料，溶劑對於糊料之其他成分應為惰性(無反應性)。溶劑應具有夠高之揮發性，使溶劑可在常壓下加上相對少量之熱自分散液揮發，然而，溶劑應不過分揮發，使糊料在印刷製程之過程中於一般室溫下在網版上快速乾燥。糊料組合物所用較佳溶劑之沸點在常壓下應低於 300 °C，且較好低於 250 °C。該溶劑包含脂系醇，該醇之酯，例如乙酸酯及丙酸酯；帖烯如松油及 α -或 β -香油腦，或其混合物；乙二醇及其酯。如乙二醇單丁基醚及丁基溶纖素乙酸酯；卡必醇酯如丁基卡必醇、乙酸丁基卡必醇酯及乙酸卡必醇酯其其他適當之溶劑如 TEXANOL[®](2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯)。對於鑄造帶狀物，溶劑之沸點低於可網印糊料所用之溶劑。該溶劑包含乙酸乙酯、甲醇、異丙醇、丙酮、二甲苯、乙醇、甲乙酮及甲苯。

E. 其他添加劑

通常若需要額外之薄膜柔軟度，則有機介質亦含有一種或多種可塑劑。該可塑劑可協助擔保對基材良好之積層，且提昇組合物未曝曬區域之顯像性。然而，應盡量少使用該物質，以降低由其鑄造之薄膜烘烤時需移除之有機物質

五、發明說明 (15)

量。可塑劑之選擇主要係由需改良之聚合物而定。曾用於各種結合劑系統中之可塑劑為苯二酸二乙酯、苯二酸二丁酯、苯二酸丁基苄酯、苯二酸二苄酯、磷酸烷酯、聚烷二醇、甘油、聚(環氧乙烷)、羥基乙基化烷基酚三甲苯基磷酸酯三乙二醇二乙酸酯及聚酯可塑劑。組合物中可含熟習本技藝者所知之額外成分，包含分散劑、安定劑、離型劑、分散劑、氣提劑、及抗發泡劑。一般揭示之適當物質係揭示於美國專利第5,049,480號中。

F. 光速增強劑

光速增強劑係添加於有機介質中或直接加於組合物中。光速增強劑係選自下列：硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸之鹽、棕櫚酸之鹽，其中之平衡離子可選自(但不限)氫、銨、鈉及鉀或其混合物。該混合物之比例一般為30/70至70/30及其所含之所有範圍。該混合物之實例包含：硬脂酸及棕櫚酸；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸。組合物中增強劑之含量以功能相之重量為準為0.10-1 wt%及其所含之所有範圍。

一般糊料之製備

通常，厚膜組合物係經調配成具有似糊料之稠度，且稱之為"糊料"。通常，糊料係在黃光下，藉由在混合槽中混合有機載劑、單體及其他有機成分製備。接著將無機物質加於有機成分之混合物中。接著混合全部組合物，直到有機物直潤濕無機粉末為止。再使用三滾筒研磨機滾磨混合物。此時之糊料黏度可以適當之載劑或溶劑調整，以達到

五、發明說明 (16)

加工最佳之黏度。

製備糊料及製備零件之製程中需小心以避免污物污染，因為該污染會造成缺陷。

一般之烘烤變化曲線

本發明之組合物可藉由使用烘烤變化曲線處理。烘烤變化曲線為熟習厚膜技術之技藝者習知之知識。有機介質之移除及無機材料之燒結係依烘烤變化曲線而定。變化曲線決定介質是否實質上自最終物件移除，及無機物質是否實質於最終物件中燒結。本文中所用之"實質"一詞意指至少移除95%之介質，且燒結無機物質至可提供期望之使用或應用至少適當之電阻性或導電性之點。

一般帶狀物之製備

本發明之化合物可以帶狀物形式使用。若組合物欲以帶狀物之形式使用，則需製備條狀物且用於帶狀物鑄造。條狀物為製造帶狀物之組合物之總稱，且為分散於有機介質中之無機粉末之適當分散混合物。達到無機粉末在有機介質中良好分散之一般方法係使用慣用之球磨製程。球磨機包含陶瓷球磨缸及研磨介質(球狀或圓柱型氧化鋁或氧化鋇顆粒)。將全部混合物置於研磨缸中，且添加研磨介質。以密封蓋將缸密封後，轉動在最佳混合效率之滾動速度下產生缸內研磨介質之研磨作用。滾動之時間為達到無機顆粒充分分散至符合性能規格所需之時間。條狀物可藉由刮版或棒狀塗佈法加於基材上，接著常溫或加熱乾燥。乾燥後之塗層厚度依應用而定可在數微米至數十微米之

五、發明說明 (17)

間。

帶狀物在捲繞成廣用之滾筒之前可以覆蓋片積層。可使用矽酮塗佈之對苯二酸酯PET膜、聚丙烯或聚乙烯當作覆蓋片。覆蓋片在積層於最終之基材之前去除。

本發明將以下列實際之實例詳細敘述。然而本發明之範圍並不以任何方式受限於此等實際之實例。

實例中所用之試驗程序

試驗供實例1-8之組合物用之程序如下所示。

光速步驟之加入

光速步驟係藉由光速步驟加入決定。使用Riston® 25-步驟密度片測量結果。該片係購自杜邦公司。

Riston® 25-步驟密度片(步驟片)為一條增加光學密度之含25數字塊(步驟)之MYLAR® 聚酯膜。其係用於測量DuPont Riston® 光聚合物膜在印刷佈線版製造之顯像步驟中暴露於紫外線(UV)之聚合程度。

步驟片係經製備因此各步驟之光學密度係以特定之量增加。當步驟數增加時，通過各步驟之UV光量減少。在既定之暴露能量下，其步驟將為不足之光通過步驟片，使光可造像糊料樣品聚合。因此，該步驟片係用於測量曝曬過程中，光可造像糊料樣品接受之光總量。

所紀錄之加入步驟數為以預試驗之組合物覆蓋超過50%之最高數目步驟。

實例

製備實例1-8之組合物之程序如下。

五、發明說明 (18)

A. 介質之製備

混合溶劑及丙烯酸系聚合物，且攪拌加熱至80℃。持續加熱及攪拌直到所有結合劑聚合物均溶解為止。再將溶液冷卻至70℃，且添加剩餘之有機成分，包含所用之光速增強劑。接著在70℃下攪拌該混合物，直到所有固體均溶解為止。若需要可使該溶液通過325網目過濾網，且使其冷卻。

B. 玻璃質物質之製備

玻璃質物質可以外購使用或若需要藉由在Sweco Mill中使用0.5英吋直徑×0.5英吋長之氧化鋁圓柱體水研磨製備。接著凍乾或熱空氣加熱玻璃質物質混合物。熱空氣乾燥一般係在150℃之溫度下進行。

C. 糊料調配物

糊料係在黃光下，於混合槽中混合有機介質或各介質、單體或各單體、及包含所用光速增強劑之其他有機成分製備。接著添加無機物質於有機成分之混合物中。再混合全部組合物，直到無機粉末以有機物質潤濕為止。接著使用三滾筒研磨機滾動研磨或在Hoover Automatic Muller, Model M5上混合。接著直接使用糊料或經過635網目之網過篩使用。此時之糊料黏度可以以適量之介質或溶劑調整，以達到加工所需之最佳黏度。組合物之調配列於表1中。

D. 銀之製備

銀粉之製備

先將105.4克之硝酸銀溶於1000毫升去離子水中製備銀

五、發明說明 (19)

烷醇胺錯合物。攪拌時，添加88毫升之單乙醇胺，形成可溶之銀烷醇胺錯合物。將17克氫醌溶於600毫升去離子水中製備還原溶液。攪拌之同時添加700毫升單乙醇胺。1小時後，將銀烷醇胺錯合物於低於5秒內添加於還原溶液中。二分鐘後，將反應混合物加熱至70℃。所得銀粉以去離子水洗滌，直到洗滌水中之導電性低於10微歐姆為止。接著收集粉末且凍乾。

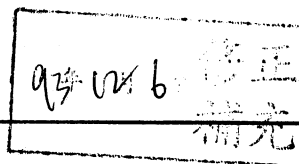
E. 製程條件

製備糊料及製備零件之製程中需小心以避免污物污染，因為該污染會造成缺陷。使用325網目之網印將糊料加於玻璃基材上。在空氣烘箱中~80℃下使零件乾燥。乾燥之塗層厚度經測量約為10微米。

接著以對準之UV曝曬源，經過與樣品表面接觸之光具曝曬零件。使用含0.5 wt%碳酸鈉之水溶液作為顯像溶液之輸送噴佈處理器使曝曬之零件顯像。顯像劑之溫度維持在~30℃，且再10-20 psi下噴佈顯像劑溶液。最佳之曝曬時間及顯像速率係藉由針對各組合物製備具有一定範圍之曝曬時間及顯像速率之零件基質決定。顯像後顯微檢視零件或得最佳之曝曬時間及顯像速率資訊，使之可再製獲得各組合物最大之電路寬度或孔洞直徑。顯像之零件顯像後以強制空氣流吹掉過量之水烘乾。經乾燥之零件再於520℃之最高溫下於空氣中烘烤。

表之說明

表1列出實例1至8之調配物。表2顯示調配物之試驗結



五、發明說明 (20)

果。

實例 1-5 用於顯示硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸及棕櫚酸之混合物直接添加於糊料中之作用。實例 1 及 2 顯示純棕櫚酸或純硬脂酸並未增加光速。實例 3-6 顯示硬脂酸及棕櫚酸之 50/50 (重量) 混合物對於光速具有最佳之改善。

實例 6 具有加於介質中之硬脂酸及棕櫚酸之 50/50 (重量) 混合物。該實例對於光速具有如實例 3 類似之作用。

實例 7 具有 UV-可造像聚合物，顯示光速增強劑可與 UV-可造像聚合物充分配合。

實例 8 為不含光速增強劑之比較例。

表 2 顯示如本文上述之各試驗結果。

表中所列之所有值均為以全部組合物為準之重量 %。

表 1

實例	1	2	3	4	5	6	7	8
調配物								
硬脂酸(C-18)	0.34							
棕櫚酸(C-16)		0.34						
硬脂酸/棕櫚酸50/50(wt)			0.34			0.34		
硬脂酸/棕櫚酸70/30(wt)				0.34			0.34	
硬脂酸/棕櫚酸30/70(wt)					0.34			
介質I	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4		20.4	20.4
介質II	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94		1.94
介質III						20.4		
介質IV							1.94	

五、發明說明 (21)

銀粉	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6
玻璃質物質	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
丙二酸	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		0.15
Texanol	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91		2.91
單體	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72

表 2

實例	1	2	3	4	5	6	7	8
光速步驟加入	2	3	17	15	14	17	20	0

實例用語I. 玻璃質物質

玻璃質物質係由下列成分之wt%組成：SiO₂ (9.1)、Al₂O₃ (1.4)、PbO (77.0)、B₂O₃ (12.5)。

II. 聚合物

聚合物 I：PVP/VA S-630，60% 乙烯基比咯啉酮及 40% 乙酸乙烯酯之共聚物，K-值=30-50。

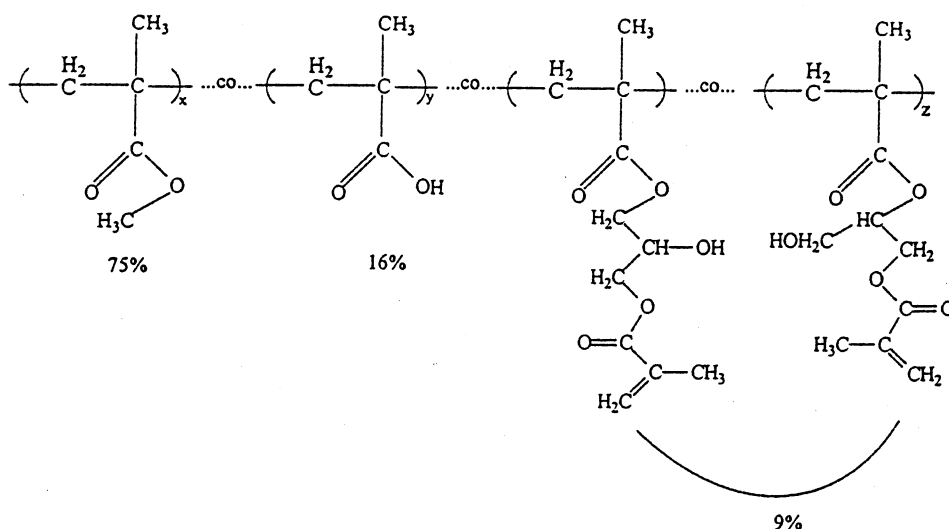
聚合物 II：B.F. Goodrich之Carboset XPD1708G，75% 甲基丙烯酸甲酯及 25% 甲基丙烯酸之共聚物，重量平均分子量 Mw=~7000，酸價=150。

聚合物 III：B.F. Goodrich之Carboset XPD1234，80% 甲基丙烯酸甲酯及 20% 甲基丙烯酸之共聚物，重量平均分子量 Mw=~6000，酸價=120。

聚合物 IV：包括 75 wt% 甲基丙烯酸甲酯、16% 甲基丙烯

五、發明說明 (22)

酸及9%甲基丙烯酸酯之光可交聯共聚物，其係由甲基丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸反應形成。其轉移溫度為102℃，且重量平均分子量~6,500。聚合物之化學結構如下。



III. 單體

單體 I：TMPEOTA-Sartomer 之三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯。

五、發明說明 (23)

IV. 介質組成

成分	介質編號			
	I	II	III	IV
溶劑：Texanol	55.34	46.87	54.44	65.4
聚合物I	1.53	1.48	1.51	1.53
聚合物II		34.95		
聚合物III	36.20		35.6	
聚合物IV				36.14
1,4,4-三甲基-2,3-二疊氮雙環	0.07	0.06	0.07	0.07
[3,2,2]-non-2-2n2-N,N'-二氧化物				
苯并二甲基縮酮	2.56	2.56	2.51	
異丙基硫代氧雜蒽酮	2.15	8.32	2.11	2.15
4-二甲基胺基苯甲酸乙酯	2.15	8.32	2.11	2.15
硬脂酸/棕櫚酸50/50 (wt)			1.63	

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：具光速增強劑之液態可顯像光可
造像厚膜組合物)

本發明係針對包括包括選自導電性、電阻及介電顆粒之功能相顆粒之無機材料之細微顆粒；及分散在包括水性可顯像聚合物之有機介質中之無機結合劑；光起始系統；及光速增強劑(其中該增強劑包括選自硬脂酸及棕櫚酸；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸之比例為30/70至70/30之混合物)；及有機溶劑之光可造像組合物。

英文發明摘要(發明之名稱："AQUEOUS DEVELOPABLE
PHOTOIMAGEABLE THICK FILM
COMPOSITIONS WITH PHOTOSPEED
ENHANCER")

A photoimageable composition comprising finely divided particles of inorganic materials comprising functional phase particles selective from electrically conductive, resistive and dielectric particles; and inorganic binder dispersed in organic medium comprising an aqueous developable polymer; photoinitiation system; and a photospeed enhancer wherein the enhancer comprises a ratio of 30/70 to 70/30 mixture selected from stearic acid and palmitic acid; salt of stearate and salt of palmitate; stearic acid and salt of palmitate; salt of stearate and palmitic acid; and organic solvent.

六、申請專利範圍

1. 一種光可造像組合物，包括：

(I) 無機材料之細微顆粒，包括：

(a) 選自導電性、電阻性及介電顆粒之功能相顆粒；

(b) 玻璃轉移溫度約 325 至 600 °C 範圍內、表面積對重量之比不大於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且至少 85 wt% 之顆粒粒徑在 0.1-10 微米範圍間之無機結合劑；分散於下列之中：

(II) 有機介質，包括

(c) 為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之水性可顯像光可交聯聚合物，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括 (1) 包括 C_{1-10} 烷基甲基丙烯酸酯、 C_{1-10} 烷基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及 (2) 包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，其中 2-20% 含基團之羧酸與具有第一及第二官能基單元 (其中第一官能基單元為乙烯基，且第二官能基單元可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵) 之反應性分子反應，形成酸含量至少為全部聚合物重量之 10 wt%，且玻璃轉移溫度為 50-150 °C 範圍間，重量平均分子量為 2,000-250,000 範圍間之共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物；

(d) 光起始系統；及

六、申請專利範圍

- (e) 光速增強劑，其中該增強劑包括選自硬脂酸及棕櫚酸；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸之比例為30/70至70/30範圍之混合物；及
- (f) 有機溶劑。
2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該光速增強劑含量以功能相顆粒為準為0.1-1 wt%範圍內。
 3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該反應性分子含環氧化物基或羥基。
 4. 如申請專利範圍第1項之組合物，尚包括光可硬化單體。
 5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其具適用於網印之糊料稠度。
 6. 一種片狀物，其包括如申請專利範圍第1項之組合物之澆鑄層，其中該組合物已經烘乾移除揮發性溶劑。
 7. 一種物件，其包括如申請專利範圍第1項之組合物之澆鑄層之物件，其中該組合物已經加熱以實質地移除有機介質，且實質地燒結無機物質。
 8. 一種光可造像組合物，包括：
 - (I) 無機材料之細微顆粒，包括：
 - (a) 選自導電性、電阻性及介電顆粒之功能相顆粒；
 - (b) 玻璃轉移溫度約325至600℃範圍內、表面積對重量之比不大於10 m²/g，且至少85 wt%之

六、申請專利範圍

顆粒粒徑在 0.1-10 微米範圍間之無機結合劑；分散於下列之中：

(II) 有機介質，包括

- (c) 為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之有機聚合物結合劑，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括 (1) 包括 C_{1-10} 烷基甲基丙烯酸酯、 C_{1-10} 烷基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及 (2) 包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，該共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之酸含量至少為全部聚合物重量之 10 wt%，且玻璃轉移溫度為 50-150 °C 範圍內，重量平均分子量為 2,000-250,000 範圍內；
- (d) 光可硬化單體；
- (e) 光起始系統；
- (f) 光速增強劑，其中該增強劑包括選自硬脂酸及棕櫚酸；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸及棕櫚酸鹽之鹽；硬脂酸鹽之鹽及棕櫚酸之比例為 30/70 至 70/30 範圍間之混合物；及
- (g) 有機溶劑。

9. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該組合物中光速增強劑含量以功能相顆粒為準為 0.1-1 wt% 範圍內。

10. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其具適用於網印之

六、申請專利範圍

糊料稠度。

11. 一種片狀物，其包括如申請專利範圍第8項之組合物之澆鑄層，其中該組合物已經烘乾移除揮發性溶劑。
12. 一種物件，其包括如申請專利範圍第8項之組合物之澆鑄層，其中該組合物已經加熱以實質地移除有機介質，且實質地燒結無機物質。

裝

訂