

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/033

G03F 7/38 H05K 3/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98119298.X

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1173231C

[22] 申请日 1998.9.18 [21] 申请号 98119298.X

[30] 优先权

[32] 1997.9.18 [33] US [31] 936485

[71] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·J·菲尔藤

审查员 李晓娜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 光敏厚膜组合物及形成精细导体线路的方法

[57] 摘要

一种包含下述混合物的光敏厚膜组合物，该混合物包含：(a) 细碎导电或介电粒子；(b) 有机介质，(a) 分散于其中，它包含：(1) 至少一种丙烯酸类单体，(2) 光引发系统，(3) 热助催化剂和(4) 酸性丙烯酸类聚合物。本发明的另一个目标是应用它的单次印刷方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种包含下述混合物的光敏厚膜组合物，该混合物包含：
 - (a) 细碎的导电或介电粒子；
 - (b) 有机介质，(a) 分散于其中，它包含：
 - 5 (1) 至少一种丙烯酸类单体；
 - (2) 光引发系统；
 - (3) 热助催化剂；
 - (4) 酸性丙烯酸类聚合物；和
 - (5) 任选的有机溶剂，
- 10 其中所述导电或介电粒子选自粒子的三众数型组合物或粒子的二众数型组合物。
 2. 权利要求 1 的组合物，其中三众数型导电粒子的从最大粒子到最小粒子的体积比为 10:3:1 至 4:2:1。
 3. 权利要求 1 的组合物，其中二众数型导电或介电粒子从大粒子到小15 粒子的体积比为 4:1 至 1:1。
 4. 权利要求 1 的组合物，还包含由金属氧化物或玻璃或其混合物组成的无机粘合剂。
 5. 一种在基质上形成精细导体线路的单次印刷方法，包含下列顺序步骤：
 - 20 a. 施加具有适于丝网印刷的糊状物稠度的权利要求 3 的组合物，以覆盖基质上待形成图案的区域，其量应足以产生厚度为 4~20 微米的烧结图案；
 - b. 将糊状物干燥，其温度应足以进行局部热致聚合，同时能分离出溶剂；
 - 25 c. 以成象方式将干燥糊状物以图案方式进行光化辐照中，以便产生潜在图象；
 - d. 热处理所形成的图案糊状物，以便引发进一步聚合，导致在印刷品曝光区中进行交联；这样，曝光区在显影液中成为不溶解性的；
 - e. 在适当显影液中使形成的图案糊状物显影，洗去其未曝光区域；以及30 及
 - f. 烘烤所形成的图案糊状物。
 6. 一种在基质上形成精细导体线路的方法，包含下列顺序步骤：

-
- a. 施加权利要求 4 的组合物, 其中通过蒸发除去有机溶剂从而形成光敏导电带, 以覆盖基质上待形成图案的区域;
 - b. 以成象方式使带以图案方式进行光化辐照中, 以便产生潜在图象;
 - c. 热处理带, 以引发进一步聚合作用, 导致带的曝光区交联, 这样曝光区在显影液中成为不溶性的;
- 5
- d. 使带在适当的显影液中显影, 洗去带的未曝光区; 以及
 - e. 烘烤该带。

光敏厚膜组合物及形成精细导体线路的方法

本发明的目标在于一种用热助催化剂改性的光敏厚膜组合物。本发明的另一个目标在于利用这种组合物的单次印刷方法。

长期以来应用厚膜导体组合物的光致图案形成方法获得在高密度电路中存在的十分精细的线条（三密耳或更小的线条/空间间距）。遗憾的是，采用光致形成图案的方法达到的线条厚度或线条高度相当低。因为在光敏方法所使用的组合物中含有的金属粉末是不透光的。所以为在表面下实现交联必须使表面受到过度曝光。过度曝光会引起凹陷(undercut)和卷边的现象。因曝光，形成的图案印刷品的上表面宽度大于下面的区域，致使显影期间形成的图案边缘下陷，接着发生的是，当在高温下对所形成的图案的印刷品进行烧结时，就引起卷边。

进一步解释，卷边和凹陷的问题是由在具有强烈吸收紫外光的特殊相的光致形成的图案的膜中发生的剧烈表面聚合所引起的。因为丙烯酸类单体在聚合时收缩百分之几或更多（如高达18%），仅仅在上表面进行聚合的膜会发生两种情况。第一，使表面的单体严重交联。第二，正好在聚合层下的单体迁移到已聚合区域的边界处，在那里它与在边界的部分已聚合的材料反应。因此，正好在已聚合区域的下面的区域会耗尽单体，使在薄膜中的正好在聚合作用下面的区域在显影过程中面对着更快地洗去的问题。然而，交联的顶区和在单体尚未耗尽的边界之下的薄膜的区域两者均较慢地洗去。这样，在形成图案细部的边缘中，在薄膜的聚合边界及其较深的未聚合部位之间的地方，形成了一个冲洗间隙。因为薄膜边缘的顶部和底部事实上被这种皱折或间隙所截断，在烘烤期间两个区域分离地烧结，从而将顶区向上拖拉。人们认为，向上卷边是因为薄膜的表面区域聚合作用最猛烈地进行，且那里单体浓度最大。因为顶层薄膜有机物含量较高，金属含量较低，在烘烤期间，其将比表面下金属含量较高的区域收缩得会更多。这将产生一种与双金属片或恒温

上卷边。

如果在曝光薄膜表面附近能充分地减少过度交联,那末,在原则上,在曝光薄膜下面就没有弱交联区,因此,没有凹陷和卷边。例如,已经证实,紫外光曝光较少的金属膜与曝光多的薄膜比较,前者卷边减少。

- 5 关于应用较少曝光的问题是,丧失了较精细的特征,如此,分辨率和边缘清晰度因曝光减少而降低了。本发明提供了一种解决这个问题的方法。所以,本发明尽管在把烘烤后的精细线条的可得高度增加至12微米以上,同时还大大降低了为产生高质量图案所必须的紫外光曝光强度,但还是减少了或消除了卷边问题。这是采用一种新组合物及加工方法实现的,该方法中因为在组合物中使用了热助催化剂,而不必使光完全透
- 10 过印刷层。

发明概述

- 本发明的目标是一种包含下述混合物的光敏厚膜组合物,该混合物包含:(a)细碎的导电或介电粒子;(b)有机介质,(a)分散于其中,
- 15 它包含:(1)至少一种丙烯酸类单体,(2)光引发系统,(3)热助催化剂和(4)酸性丙烯酸类聚合物。

- 本发明的另一个目标是在基质上形成精细导线线路的单次印刷方法,该方法包括以下顺序步骤: a. 施加上述的光敏厚膜组合物,其中该组合物还包含有机溶剂且具有适于丝网印刷的糊状物稠度,以便
- 20 覆盖基质上待形成图案的区域,其量应足以产生厚度为4~20微米的烧结图案;b. 将糊状物干燥,其温度应足以进行局部热致聚合,同时能分离出溶剂;c. 以图象方式将干燥糊状物暴露到以图案方式的光化辐照中,以便产生潜影;d. 热处理所形成的图案糊状物,以便引发进一步聚合,导致在印刷品曝光区中进行交联;这样,曝光区在显影液中成为不
- 25 溶解性的;e. 在适当显影液中使形成的图案糊状物显影,以便洗去其未曝光区域;以及f. 烘烤所形成的图案糊状物。

发明详述

- 一类新组合物与本发明方法相结合减少了或消除了卷边或凹陷。本发明的一方面是由于改进了粒度选择,主要是改善了填料粒子 (particle
- 30 packing) 并提高了透光性。最佳粒度的另一个好处是,降低了在集成电路形成前的薄膜的必要厚度。当今工业上所使用的优选粒度分布 (PSD) 是单众数 (monomodal) 的,平均值为2~3微米;具有单众

数 PSD 的较小粒子吸收光过量,使光聚合作用受到抑制,即使 PSD 为 2 ~ 3 微米,也必须进行强烈曝光,以便光透过薄膜并实现薄膜内单体的充分聚合。这样才能使所制得的厚度为 6 微米和更小的线条具有高分辨率和良好的边缘清晰度。对于由此方法所必须的金属粉末形成的薄膜的不透明性,使卷边随厚度增加而迅速增加,同时当烘烤厚度为 8 ~ 9 微米时便开始产生裂缝。所需厚度大于 5 ~ 6 微米的薄膜,不能依靠贯穿薄膜的光聚合作用实现。本发明没有优选单众数粒度分布。在本发明实践中,可以使用许多种类金或银粉末,或其他导电或介电固体,优选球形粒子。可以将许多类型粒子混合,以便达到所需要的粒度分布。原则上,所述的种种方法均适用于任何固体系统,只要有机抗蚀剂的固体填料吸光至影响组合物的光聚合作用的程度。所优选的组合物包含应用粒度经仔细选择的三众数 (trimodal) 导电粉末组合,即:组合物中存在的最大粒子平均粒度至多为 8 微米,同时优选粒度为至少 3 微米。优选次级最大粒度为最大粒度的 1/2 至 1/8,同时优选最小部分为第二部分粒度的 1/2 至 1/8。优选各部分的体积关系为 10:3:1 至 4:2:1 (体积) (大:中:小)。粉末粒度的另一种选择可以是二众数 (bimodal) 粒度分布的组合物,例如大粒子 (3 ~ 8 微米 PSD) 和小粒子 (0.4 ~ 4 微米 PSD) 的混合物。优选本发明的二众数型组合物的范围为 4:1 至 1:1,而且更优选二众数型混合物中较小粒子为较大粒子的约 1/3 (体积)。例如:如果使用 5 微米大粒子,那末较小粒子优选为 0.6 ~ 2.5 微米。应用二众数型方法的优点是,在固体负载较高和流变调节较好方面虽不象三众数粒度分布那么大,但是二众数型方法在整个性能方面均优于单众数粒度分布。称作无机固体的微细导电或介电固体含量为组合物的 50 ~ 88 %,优选,对于介电固体为 50 ~ 60 % (重量),对于银粒子为 65 ~ 78 % (重量) 以及对于金粒子为 78 ~ 88 % (重量)。

为产生满意的线形图案,不必贯穿薄膜聚合。所曝光材料的稳定顶层防护着在下面的未聚合的薄膜,其防护方式大体上与为形成蚀刻铜线路的标准光致抗蚀膜防护下面的铜泊相同。另外,计算表明,多众数 (multimodal) 粒度分布允许数量惊人的光透过薄膜。这是以使用较大 PSD 材料作为主要部分,应用较小粒子充填较大粒子之间的空隙为基础的。较小粒子倾向于占据较大粒子上面或下面的空隙,换句话说说是较大

粒子没占据的空隙。这些粒子无助于有效光吸收，因为事实上它们占据着较大粒子的阴影。也产生较高固体负载，从而降低了给定金属含量所需要的厚度。因为大粒子不透明，大粒子遮蔽下面层，所以下面的层没有曝光，该层由在组合物中使用的热催化剂进一步固化。热催化剂使反应在整个薄膜内完成，借此光致抗蚀剂发生部分交联，但仍保持着可溶于碱洗溶液的性能。在用紫外光曝光薄膜的过程中，大部分紫外光能，使单体分子与其他单体分子反应，形成二聚体或较低分子量（MW）的低聚物。所剩余的大量紫外能，用于使二聚体与其他分子反应成为三聚体和低聚物。在这时，薄膜仍溶解于碳酸盐，而少量进一步聚合使薄膜交联到很大程度，而成为不溶解的。在本文所述的方法中，含有单体的聚合物薄膜的这种性能容许进行适当交联以产生高分辨率，而没有使用使表面层过度聚合的因此产生过分凹进/卷边的大量紫外光。大部分交联是在受热情况下进行的，于是对不溶解性曝光区域仅须进行较少量紫外曝光。这有助于防止大量单体迁移到薄膜表面，借此减少了边缘扭曲（卷边）并且减少在耗尽单体的薄膜表面下面区域中产生边缘凹陷。热助催化剂是一种游离基催化剂，其浓度应为借助高温下老化，优选几分钟至半小时，足以使70%活性单体位置进行反应。典型地，催化剂为组合物的有机介质部分的0.3~1.2%（重量），优选0.4~1.0%（重量）。热助催化剂的实例是 Vazo[®] 88（1, 1'-偶氮双环己烷腈（1, 1'-azobiscyclohexanecarbonitrile））、Vazo[®] 64（2-甲基-2,2-偶氮双丙烷腈）和 Vazo[®] 52（2,4-二甲基-2,2'-偶氮双戊烷腈），所有这些产品均为杜邦公司（特拉华州，威尔明顿）出品。

组合物中有机部分总量的10~33%（重量），优选为15~30%（重量），同时优选15~35%，由单体或者低分子量（典型<3000 A.U. 优选<1000 A.U）丙烯酸的酯构成，后者通常为三官能的，其可以与四、二或单官能单体组合。本发明所定义的“三官能”是含有三个丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。例如：“TEOTA 1000”不是一种纯组合物，而是在丙烯酸酯和三羟甲基丙烷之间具有几个环氧乙烷基的三羟甲基丙烷的丙烯酸酯。“TEOTA 1000”是由环氧乙烷、三羟甲基丙烷和丙烯酸反应生成的，其平均分子量为1000。同样，“TMPTA”由三摩尔丙烯酸酯化1摩尔三羟甲基丙烷形成的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯组成（没有

加入环氧乙烷)。月桂醇和甲基丙烯酸酯(甲基丙烯酸月桂酯)可以用作添加组分加入到单体中。因为这种添加组分能减少交联并限制分子量(仅仅一个官能基,如此交联延伸较少),所期待的是减少薄膜表面有机物的量。

- 5 为把干燥薄膜结合在一起而使用的、增加厚膜糊状物粘度的聚合物组分是甲基丙烯酸甲酯和游离甲基丙烯酸的共聚物。优选甲基丙烯酸对甲基丙烯酸甲酯的比例为5:1至3:1之间。一般,如果甲基丙烯酸为聚合物的单体单元的15%以下,那末聚合物的水溶性对在碳酸盐溶液中显影而言是不足的。如果甲基丙烯酸高于30%,那末聚合物可溶性过大,具有过易洗出的倾向。对于分子量(MW),在丝网印刷可光致形成图案糊状物中,分子量低是有好处的,因为它所形成的溶液粘度低。这类组合物需要树脂含量高以及分子量低,这使具有高的树脂和无机固体的固体负载的易印刷组合物成为可能。因为使用低分子量树脂的薄膜有比使用高分子量聚合物薄膜脆的倾向,在基质上的带组合物倾向于使用较
- 10 高分子量树脂,如B. F. Goodrich公司的XPD - 1034。因为这些材料是经铸塑而成的,以防少量固体滑移,所以高固体负载对流变性能的影响未起作用。分子量较高,能得到脆性较小的薄膜,比用XPD - 1234制的薄膜更易经受弯曲。

甲基丙烯酸甲酯在需要被烧光的厚膜所使用的组合物中是合乎要求的,因为甲基丙烯酸甲酯能干干净净烧光并且是在较低温度下。能够看出甲基丙烯酸酯制的薄膜与丙烯酸酯制的薄膜在烧光方面的差异,特别是在用氮烘烤的情况下。遗憾的是,某些甲基丙烯酸酯单体聚合比基于丙烯酸酯者更慢。实践中,使用丙烯酸酯,因为曝光时间较短。

20

本发明使用的适当的光引发系统是热惰性的但是在185℃或低于185℃因暴露于光化性光线而产生自由基者。典型地,光引发系统占有有机介质的约3~9%(重量),优选5~7%(重量)。该系统包括取代或未取代的多核的醌,它们是在共轭碳环的环系统中有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、

25

30

葱烯醌、7, 8, 9, 10 - 四氢 naphthracene - 5, 12 - 二酮、1, 2, 3, 4 - 四氢苯并葱 - 7, 12 - 二酮。也可以使用其他光引发剂, 即使有些在 85 °C 那样低的温度下可以是热活性的, 见美国专利 2760863 所述, 其中包括连酮醛基醇 (vicinal ketaldonyl alcohols), 例如苯偶姻、新戊偶姻、
5 偶姻醚, 如苯偶姻甲基乙基醚; α - 炔 - 取代芳香偶姻, 包括: α - 甲基苯偶姻、 α - 烯丙基苯偶姻和 α - 苯基苯偶姻。也能用作引发剂的还有: 美国专利 2850445、2875047、3097096、3074974、3097097 和 3145104 公开的光致还原染料和还原剂, 以及美国专利 3427161、3479185 和 3549367 叙述的吩嗪、噁嗪和醌类染料, 米蚩酮、二苯甲酮、
10 包括无色染料的具有氢供体的 2, 4, 5 - 三苯基咪唑基二聚体, 以及其混合物。美国专利 4162162 公开了光敏剂也可以与光引发剂和光抑制剂一起应用。

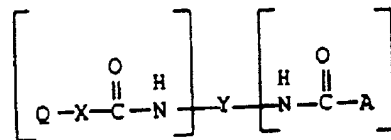
本发明中可以使用的玻璃料有利于使无机结晶粒料烧结, 其可以由任何熔点低于陶瓷固体的众所周知的组合物构成。尽管如此, 为了使设备具有足够的密封性, 优选无机粘合剂的玻璃化转变温度 (T_g) 为 550 -
15 825 °C, 更优选为 575 - 750 °C。如果在 550 °C 以下发生熔融, 似乎有机材料会被密封, 随着有机物分解, 在介电层有形成气泡的倾向。换句话说, 当所使用的烧结温度可与敷铜温度如 900 °C 相比时, 玻璃化转变温度高于 825 °C 将有产生多孔介电层的倾向。

20 最优选使用的玻璃烧结料是硼硅酸盐玻璃料, 例如硼硅酸铅玻璃料, 铋、镉、钡、钙或其他碱土金属的硼硅酸盐玻璃料。众所周知这类玻璃料的制备方法, 该方法包括, 例如: 将玻璃的各组分一起熔融形成各组分的氧化物, 然后将该熔融组合物倒入水中, 或用其他方式快速冷却, 以便生产高应变粒子, 然后再进一步研磨成玻璃料。当然, 各批拼
25 料可以是在玻璃料生产通用条件下能得到所需氧化物的任何化合物。例如: 氧化硼可以从硼酸得到, 二氧化硅可以从碳酸钡生产等。优选玻璃与水一起在振动磨 (Sweco 公司) 中研磨, 以便降低玻璃料的粒度, 得到粒度基本均匀的玻璃料。

此后, 优选用与陶瓷固体相似的方式加工玻璃料。使玻璃料通过细
30 目筛网除去大粒子, 因为固体组合物应该无附聚物。诸如陶瓷固体的无机粘合剂的表面对重量的比应不大于 10 米²/克, 并且优选至少 90 % (重量) 的粒子粒度为 1 - 10 微米。

所优选的是,无机粘合剂的 d_{50} 等于或小于陶瓷固体的 d_{50} , d_{50} 的定义是较大和较小粒子两者的重量份数相等。对于给定粒度的陶瓷固体,为达到密封性所需要的无机粘合剂与陶瓷固体之比随无机粘合剂粒度的减小而减小。对于给定陶瓷固体 - 无机粘合剂系统,如果无机粘合剂与陶瓷固体之比远比达到密封性所需要的高,在烘烤时,介电层有形成气泡的倾向。如果该比过低,烘烤的介电层将是多孔的,因而无密封性。

为保证有机聚合物和单体有效地润湿无机物可以使用分散剂。分散剂起使聚合物粘合剂缔合或润湿无机固体的作用,以便得到没有附聚物的系统。已成功使用的分散剂是 A - B 分散剂,其概括内容载于涂料工艺学杂志 (Journal of Coating Technology) 第 58 卷,第 736 期,第 71 - 82 页, H. L. Jakubauskas 著 "A - B 嵌段聚合物作为非水涂料系统分散剂的应用"。有用的 A - B 分散剂公开在美国专利 3684771、3788996、4070388 和 4032698 以及美国专利 1339930 中,在此引入上述各篇供作参考。所优选的 A - B 分散剂类别是上述美国专利 4032698 公开的聚合物材料,用下述结构式表示:



20

式中:

Q 是下述聚合或共聚链段

a. 丙烯酸或甲基丙烯酸与 1 - 18 个碳原子的链烷醇的酯;

b. 苯乙烯或丙烯腈;

25 c. 酯基含有 2 - 18 个碳原子的乙烯基酯; 或者

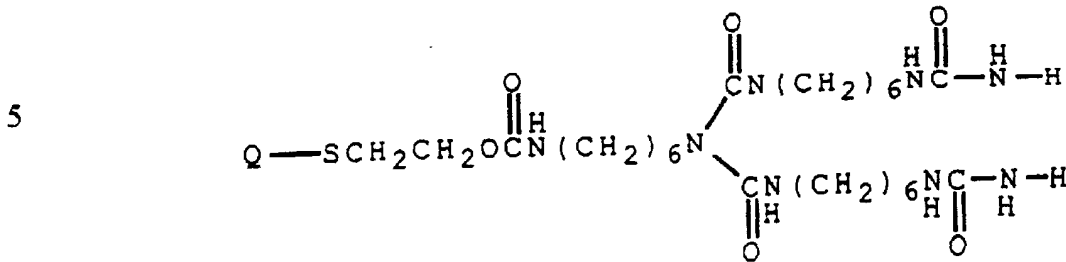
X 是链转移剂的残基;

Y 是除去异氰酸酯基后二、三或四异氰酸酯基的残基;

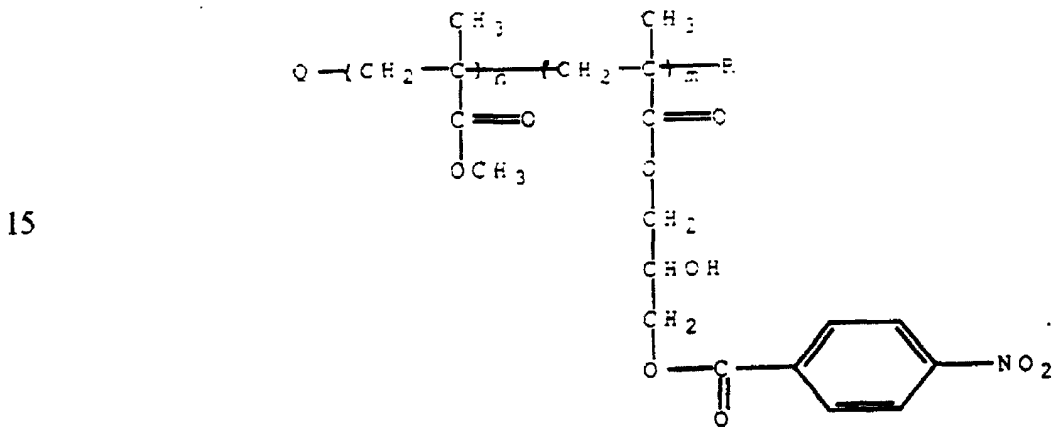
A 是碱性基的残基,其在反应前作为一个整体 pK_a 值为 5 - 14, 或者为其盐; 以及

30 m 和 n 为 1, 2 或 3, 总和不能超过 4, 假定 n 为 2 或 3, 如所限定的那样, 需要的仅为 A。

该类所特别优选的是一种用下述结构式表示的聚合物材料，在下文中称作 A - B 分散体 I。



10 式中：Q 是重均分子量为 6000 ~ 8000 的甲基丙烯酸甲酯聚合物链段。另外，特别优选的是用以下结构式表示的一类聚合物材料：



20 式中，Q 是含有约 20 个单元的甲基丙烯酸丁酯的甲基丙烯酸烷基酯聚合物链段，n 为 20，m 为 8 ~ 12，R 是链终止剂残基。该分散剂下文称作 A - B 分散剂 II。

25 溶剂、单体、聚合物、引发剂、任选稳定剂、分散剂、增塑剂和少量其他组分的组合称作有机介质。有机介质含量为厚膜组合物的 12 ~ 50% (重量)。有机介质首先必须是固体可在其中以足够稳定程度分散者。第二，有机介质的流变性能必须是能赋予分散体优良的涂布性能。光敏厚膜组合物通常使用溶解于稀碳酸盐水溶液的丙烯酸类树脂。有机介质的溶剂组分，也可以是溶剂混合物的选择，应使聚合物在其中完全呈溶液状态，并且其应有足够高的挥发性，以便在常压下施加较少量热

30 就能从分散体中蒸发出溶剂。另外，溶剂必须在低于在有机介质中含有的除热催化剂之外的任何其他添加剂的沸点和分解温度的温度下蒸发。

这样, 最经常使用可以在 100 °C 以下容易蒸发的溶剂。这类溶剂包括 2, 2, 4 - 三乙基戊二醇 - 1, 3 - 单异丁酸酯和乙二醇单烷基和二烷基醚, 如乙二醇单正丙基醚。例如, Eastman 化学公司出品的 TEXANOL® 已成功地在可光致形成图案的组合物中用作溶剂。对于薄膜, 优选诸如二氯甲烷之类的溶剂, 这是因为它们的挥发性。在形成作为厚膜糊状物替换物的生带材中, 成品带组合物与印刷及干燥糊状物的组合物相似, 只是其中加了更多增塑剂以降低粘合聚合物的 Tg。增塑剂有助于保证对陶瓷基质的良好层压性, 并提高组合物未曝光区的显影性。当然, 增塑剂的选择主要由必须改性的聚合物决定。在各种粘合剂系统已经使用的增塑剂中有邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苯甲基酯、邻苯二甲酸二苯甲基酯、磷酸烷基酯、聚亚烷基二醇、甘油、聚环氧乙烷、羟基乙基取代的烷基酚、磷酸三甲苯酯、三乙二醇二醋酸酯和聚酯增塑剂。对于丙烯酸类聚合物系统经常使用邻苯二甲酸二丁酯, 因为它能以较低浓度有效地使用。

15 本发明的光敏组合物当涂布到支撑薄膜上时被称为带。在这类带中, 必须是, 至少非常需要是, 采用可取下的覆盖层保护光敏层, 以便防止以卷状贮存时, 在光敏层和支撑的反面之间发生粘着。在成象曝光期间也需要借助可取下的支撑薄膜防护层压到基质上的该层, 以防其与照象工具之间粘着。

20 以干涂层厚度为约 0.001 ~ 0.010 吋 (~ 25 至 50 微米) 或更大将可光聚合的组合物涂布到支持体薄膜上。优选对温度变化具有高度尺寸稳定性的适宜的可剥离的支持体选自各种高聚物构成的薄膜, 例如聚酰胺、聚烯烃、聚酯、乙烯基聚合物和纤维素酯, 其厚度可以为 0.0005 吋 (13 微米) 至 0.008 吋 (~ 200 微米) 或更大。如果曝光在除去可剥离支持体之前进行, 当然, 它必须能透过入射其上的大部分光化性辐照。如果在曝光之前除去可剥离支持体, 则没有此种限制。特别合适的支持体是厚度为约 0.001 吋 (~ 25 微米) 的透光的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜。

30 当组合物没装可取下的防护覆盖层并且以卷状贮存时, 优选在可剥离的支持体的背面施加一薄层诸如蜡或硅氧烷等材料的隔离层, 以防与可光聚合层粘着。另外, 可以优选采用火焰处理或放电处理待涂层支持体表面来增加对可光聚合涂层的粘合性。

所用的适当的可取走的防护覆盖层可选自上述高聚物薄膜的同类材料，并且可有相同的广泛的厚度范围。厚度为 0.001 吋（- 25 微米）的聚乙烯覆盖层是特别适用的。如上所述的支持体和覆盖层，在应用前贮存期间，对可光聚合的抗蚀层能提供良好的保护。无机固体对有机物的比例取决于无机固体的粒度、有机组分和无机固体的表面预处理。当用有机硅烷偶联剂处理粒子时，无机固体对有机物的比例能够增加。优选有机物用量较低，以便减少烘烤缺陷。特别重要的是，无机物对有机物的比例应尽可能高。本发明适用的有机硅烷是符合通式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 者，其中 R' 是甲基或乙基，R 选自烷基、甲基丙烯酰氧丙基、聚亚烷基氧化物或其他与薄膜的有机基质能反应的有机官能基。

另一方面，当分散体以厚膜糊状物形式施加时，借助调节流变性于适当水平，并且使用较低挥发性的溶剂，能使用传统厚膜有机介质。

当本发明的组合物被配制成厚膜组合物时，通常借助丝网印刷将它们施加到基质上。所以，它们必须有适当的粘度，以便能够通过丝网。在流变性为第一重要者的同时，优选配制有机介质，以便赋予对基质的适当固体润湿能力，以及具有良好的干燥速度，足以经受剧烈处理的干燥薄膜强度和良好的烘烤性能。烘烤过的组合物的外观令人满意也是重要的。

在分散体中有机介质对无机固体的比例能够在很大范围内变化，该比例取决于分散体施加方式和所使用的有机介质的种类。通常，为达到良好的覆盖度，分散体应互补地含有 50 ~ 90 % (重量) 固体和 50 ~ 10% 有机介质。这种分散体通常具有半流动性的稠度，并通常称为“糊状物”。

糊状物可用三辊磨制备。糊状物粘度通常为 25 ~ 200 帕斯卡秒。所使用的有机介质（载体）的数量和类型主要由所需配方的最终粘度和印刷厚度决定。

在可光聚合的组合物中，可以有少量其他组分，例如：颜料、染料、热聚合抑制剂、诸如有机硅烷偶合剂的增粘剂、增塑剂、诸如聚环氧乙烷的涂料助剂等，只要可光聚合的组合物保持其基本性能就行。以无机粒子的重量为基准计，数量为 3 % (重量) 或更少的有机硅烷可以是特别有用的。处理过的粒子对有机物的需要下降。如此，在涂层中有机物的量能下降，这样就易于烘烤烧光。有机硅烷也能改善分散体的性能，并使在相当气密性下的无机粘合剂与陶瓷固体之比下降。

光敏涂层组合物通常采用诸如丝网施加到适用于陶瓷合金薄膜的基
质上，形成一层诸如以施加薄膜或以施加糊状物到基质上的形式的层状
物。当以糊状物形式施加时，应形成一层足以覆盖待形成图案区域的层，
并且该层足以制得4~20微米的成品烧结层。然后，将该层在某温度（通
常为80~120℃）下进行热处理，该温度应足以进行某些热致聚合，同
时，如果存在溶剂，则应足以排出任何溶剂。当组合物以带的形式施加
5 时，依最终应用的需要，上述热处理可以必须进行，或者不是必须的。
因为对于源于糊状物或带的层而言其余步骤是相同的，对于工艺叙述的
其余部分，总起来说，糊状物，没有溶剂的，或者带统称为“层”。此
10 后，将层以图象方式曝光于光化辐照中，以获得已曝光于光化辐照的区
域或未曝光的区域。

然后，将层热固化至恰恰不足以成为在显影液中不溶解的程度。按
照该工艺，仅需要较少量的光化曝光，例如紫外线（UV）曝光，就能
使单体足够地聚合至使层不溶解，其量少至为无热助催化剂条件下所需
15 要量的1/3或更少。采用曝光前后部分热固化该层，其得到的效益会增
加到最大值。在曝光之前，推测单体主要形成了二聚体和低聚体。因其
分子量比单体高，推测它们向表面迁移得并不容易。这样看起来，似乎
允许较高剂量紫外辐照，而不会发生过量单体扩散到层表面而导致凹陷
和卷边。第二次后曝光固化，使层交联至在表面下面即使很少量曝光的
20 区域中也不溶解的程度。这在减少凹陷方面有更大的好处。据推测，后
固化温度（80~120℃）使界面层的部分聚合的材料和单体发生某些内
迁移和交联，而将顶层和底层结合在一起。这加深了层的不溶解部分，
它保护着下面的其余材料。在称为显影的工艺中，除去层的未曝光区域。
对于水显影，所除去的层的区域是未暴露到辐照中的区域，但已曝光的
25 部分是，采用诸如从整体来说含有0.3%~3.0%（重量）碳酸钠的水溶
液的液体、以通常显影持续时间显影基本不受影响的区域。通常显影进
行0.25~2分钟。完全未曝光的区域，虽然部分通过热固化工序聚合，
但仍保持足够的未交联，而在洗出溶剂中保持溶解性，因此在显影期间
可被洗出。然后，一般将已显影形成图案层在500℃以上烘烤。

30 通过下述切实可行的实例进一步详述本发明。然而，本发明范围并
不以任何方式受这些切实可行的实例的限制。

实例

预料以下实例中所使用的无机粉末对于制备糊状物领域的配方师是已知的。在配方中，除了 TAOBN 精确到总重量的 0.001% 外，其余成分精确到 $\pm 0.1\%$ ，如此存在的实际总量为 100.014%。采用制备糊状物领域中的技术人员熟悉的工艺制备糊状物。丝网印刷以本领域技术人员熟悉的方法进行。

实例 I

以下配方是关于二众数型金组合物，它能印刷烘烤到约 9 微米高。为铝线的粘合性能，需加入微小银粉。

配方	份数 (重量)
Ektasolve DE Acetate	6.00%
Polymer XPD-1234 (PMMA/MAA copolymer)	6.06
Irgacure	0.36
Quantacure ITX	0.30
Quantacure EPD	0.30
苯并三唑	0.35
TAOBN	0.003
三环氧乙烷三丙烯酸酯 (TEOTA-1000)	3.40
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	0.70
研磨的 CdO 粉末	0.40
玻璃粉, 硼硅酸盐, 无机粘合剂	1.30
银粉, 不规则, 直径 6~9 μ	0.70
金粉, 3~4 μ 不规则椭球形	40.00
金粉, 2.4 μ 球形	40.00
Vazo - 88 自由基源	0.13

10

采用偏离垂直 22° 的 1.1 金属丝制成的 270 目丝网印刷金糊状物。最初在 100~110℃ 下干燥 15 分钟，然后在 150~450 毫焦/厘米² 下曝光。此后，对于实例 1 没有溶剂的金糊状物称为“薄膜”。曝光后，采用二次热固化，在 110~125℃ 下进行 10~15 分钟。在薄膜中热固化产生另外的交联。最佳交联度为未曝光区域在显影液中保持可溶性，但接近

15

于该层成为不溶解的程度。因为这种情况达到了该层不溶解的程度，所以薄膜曝光速度增加，凹陷和卷边程度减小。在传送带化的喷射装置中进行显影，在其中用碳酸盐水溶液喷射曝光并后固化的薄膜，随后水洗，再用高压空气喷射流吹干。

- 5 试验结果总结于表 1，概括了采用热助催化剂预曝光和后曝光加工过的零件的状态。

表 1

干燥 时间	温度 (°C)	曝光在 15 毫焦 /厘米 ² 下(秒)	后固化 (分钟)	固化 温度	结果		
					卷边	边缘 清晰度	分辨率, n 在 60 微米 线条间隔下
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
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

表中代号: 边缘清晰度: 1 为很清晰, 5 为严重侵蚀。卷边: 1 ~ 5, 为近似值, 单位为微米; 分辨率: 1 表示分辨 20 微米线条而 5 表示粗略分辨 60 微米线条。分辨率下降主要由于线条洗蚀。

实例 2 ~ 5

这是一种可焊的 Pt/Ag 系列; 实例 2 具有二众数粒度分布, 而实例 3 ~ 5 基本上是三众数。加入 3 痕量 Pt, 以便阻止焊料浸出, 并有助于铝线粘合。三众数 PSD 有可能降低载体含量。

糊状物成分	份数(重量)			
	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
载体 (如后所列)	21	20	19	21.0
Eastman Texanol	0	1.4	3.7	3.6
氧化铜, Y 形研磨	0			
钨酸铋, 烧绿石	1.1	0.5	0.5	0.5
硼化镍, 研磨	0.7	0.4	0.4	0.4
氧化铋, 研磨	1.2	1	1	1.0
氧化铋, 精细研磨	1.2	1	1	1.0
玻璃料	3.6	0	0	3.4
1, 1'' - 偶氮双环己烷脒	0.1	0.1	0.1	
氧化锌	0	0.3	0.3	0.5
5 微米 Ag 粉	45.6	39.1	39.2	0
3.75 微米 "P3011"	0	0	0	38
亚微米银	0	7	7	6.8
圆形银粉, 1.5 ~ 2 微米	18	19	19	18.5
Pt 粉末, 树枝状	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'' - 偶氮双环己烷脒	0.1	0.1	0.1	0.1

载体成分	份数 (重量)
Texanol 溶剂	52.2
聚乙烯基丙醇/乙烯醋酸酯乳液	1.65
BFG XPD - 1234	38.8
Irgacure	2.75
Quantacure ITX	2.3
Quantacure EPD	2.3

采用糊状物配方领域技术人员熟悉的技术，加工上述材料，生产糊状物。按如下方法制备载体。加入溶剂和树脂并在氮气氛围下加热至 110 °C，加热 30 分钟，以便排出树脂中的水分。然后将树脂/溶剂溶液冷却到 70 °C，再加入剩余成分。

可光致形成图案的糊状物按下述制备。将有机成分混合在一起，此后，加入无机成分，同时连续混合，最后加入银粉。在充分将各成分混合在一起之后，将所得混合物辊磨，以便生产可接受的分散体（采用赫格曼研磨细度仪，表明优于 15/8）。

用 325、280、230 或 200 目丝网印刷该糊状物。325 目印刷品烘烤后厚度为 8 ~ 9 微米；270 和 230 目印刷品得到 9 ~ 11 微米烘烤薄膜；200 目印刷品得到 10 ~ 12 微米厚的烘烤薄膜。印刷后在 100 °C 下干燥 15 分钟。在 15 毫焦/厘米² 下曝光 15 ~ 30 秒，在 30 毫焦/厘米² 下曝光约一半时间。曝光后，在 120 °C 下热交联固化 15 分钟。用炉子以 30 分钟内型（furnace profile）曲线烘烤（在马弗炉的加热区中 30 分钟），最高温度 850 °C 下 10 分钟。

词汇表

- Ektasolve DE Acetate：溶剂/增塑剂，Eastman 化学公司出品
- 20 Polymer XPD - 1234：PMMA/MAA 共聚物，B. F. Goodrich 公司出品
- Irgacure[®]：取代的苯乙酮，杜邦公司出品
- Quantacure ITX：异丙基-异咕吨酮，杜邦公司出品
- Quantacure EPD：4-二甲基氨基苯甲酸乙酯，杜邦公司出品

TAOBN：自由基截取剂，杜邦公司出品

TEOTA - 1000：聚乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯， $\bar{M}_w = 1162$

5 TMPTMA：三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯， $\bar{M}_w = 338$ ，Sartomer 公司（宾夕法尼亚州，西切斯特）出品

研磨 CdO 粉末：氧化镉，研磨至粒度 d_{50} 为 3 微米

VAZO - 88：1,1'-偶氮双环己烷脒，杜邦公司出品

Texanol[®]：醇/醚/酯溶剂，Eastman 化学公司出品

10 实例 2，3 和 4 中使用的玻璃料为 77.5 %（重量） Bi_2O_3 ，7.5 %（重量） PbO 和 15 %（重量） SiO_2

亚微米银：采用专利方法沉淀的银，粒度 < 1 微米

Thixatrol ST：氯化蓖麻油微晶，Baker 公司出品