

[51] Int. Cl⁷

B32B 5/18

H01P 11/00 H01P 5/00

H01R 9/00 H01R 11/01

H05K 1/11



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00128595.5

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1144669C

[22] 申请日 2000.9.15 [21] 申请号 00128595.5

[30] 优先权

[32] 1999. 9. 16 [33] JP [31] 262328/1999

[71] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 平冈俊郎 浅川钢儿 堀田康之

审查员 齐 健

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 3 页

[54] 发明名称 三维结构及其生产方法

[57] 摘要

本发明公开了一种包括一多孔体和在该多孔体中填充有物质的大量区域的三维结构。为了形成光子谱带，填充有该物质的大量区域部分的平均节段为 $0.1 - 2 \mu m$ 。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种三维结构, 包括:
一孔径为 30nm-2000nm 的多孔体; 和
通过在该多孔体中穿过的导电材料形成的三维线路图;
其中所述三维线路图包括至少 3 个第一层, 每一层具有二维线路图并以
与该二维线路图的平面垂直的方向排列, 和
至少 2 个第二层, 它们夹在两个相邻第一层之间并具有连接部分以连接
夹在这两个第二层之间的第一线路层中的二维线路图。
2. 如权利要求 1 的三维结构, 其中所述多孔体是由微相分离结构形成的。
3. 如权利要求 1 的三维结构, 其中所述多孔体具有至少 40% 的孔隙率。
4. 如权利要求 1 的三维结构, 其中与所述二维线路图接触的所述连接部分
的端面具有锐角结构。
5. 如权利要求 1 的三维结构, 其中与所述二维线路图接触的所述连接部分
的端面具有至少一种选自由金、银和铂组成的组的金属。
6. 如权利要求 1 的三维结构, 其中所述多孔体的孔径在 50nm-1000nm 之
间。
7. 如权利要求 1 的三维结构, 其中所述多孔体的孔径在 100nm-500nm 之
间。
8. 一种三维结构, 包括:
薄片样第一多孔体, 并且使二维线路图穿过所述薄片样第一多孔体; 和
层压在所述第一多孔体上并与之成整体的薄片样第二多孔体;
其中所述第二多孔体具有与穿过所述第一多孔体的二维线路图连接的连接
部分, 所述连接部分含有穿过所述薄片样第二多孔体的导电材料;
第一和第二多孔体的孔是通孔, 所述多孔体的孔径为 30nm-2000nm。
9. 如权利要求 8 的三维结构, 其中所述第一和第二多孔体每个都是由微
相分离结构形成的。
10. 如权利要求 8 的三维结构, 其中所述多孔体具有至少 40% 的孔隙率。
11. 如权利要求 8 的三维结构, 其中与所述二维线路图接触的所述连接
部分的端面具有锐角结构。

12. 如权利要求 8 的三维结构, 其中与所述二维线路图接触的所述连接部分的端面具有至少一种选自由金、银和铂组成的组的金属。

13. 一种生产三维结构的方法, 包括步骤:

在具有多个二维图的三维线路图中以光线的入射方向选择性地将多孔体暴露到该光线中; 和

在暴露之后选择性地将导电材料或其前体穿到多孔体的暴露部分或未暴露部分中。

14. 一种三维结构, 包括:

多孔结构和通过在该多孔体的预定区域的孔中填充导电材料形成的导电区域,

其中所述多孔体是通过除去至少一种构成微相分离结构的相而形成的, 并且所述多孔体具有相对距离为构成该多孔结构的微小区域结构的横截面的回转半径的 $2\sqrt{3}$ 至 4 倍的连续孔。

15. 如权利要求 14 的三维结构, 其中所述微相分离结构为通过嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的微相分离结构。

16. 如权利要求 14 的三维结构, 其中所述微相分离结构是由交联聚(乙烯基乙烯)制备的聚合物材料形成的。

17. 如权利要求 14 的三维结构, 其中所述多孔体具有至少 40% 的孔隙率。

18. 如权利要求 14 的三维结构, 其中所述多孔体的孔径在 30nm-200nm 之间。

19. 如权利要求 14 的三维结构, 其中所述微相分离结构为有序双连续双金刚石结构或 Gyroid 结构。

三维结构和其生产方法

本申请基于 1999 年 9 月 16 日申请的申请号为 11-262328 的在先日本专利申请并要求其优先权，将其全部内容加入本文作为参考。

本发明涉及用于必需高密度安装在轻便设备上的光功能元件、多层接线板和立体接线板的光子晶体，和其生产方法。

可以将具有几 μm 到几百 μm 结构的三维结构应用到例如用于分支滤波器、光波导、光延迟元件或激光器的光功能元件的光子晶体上以及应用到例如用于组合接线板的立体线路上。在该光子晶体中，需要规则的周期结构以形成折光率彼此不同的物质。

光子晶体的最大特征在于其光学特性。例如，可以生产所谓光子带隙的波长区，其中光不向任意方向透射(E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58(20), 2059(1987))。而且，光子晶体呈现出非常大的光学各向异性或分散性。因此，迄今为止已提出光波导、起偏器和分支滤波器能控制自然光发射并具有非常小的弯曲角曲率半径，并且特别希望将这些装置投入实际应用。

具有折光率分布的三维结构如光子晶体可以通过例如以下方法制备：层压二氧化硅珠或聚合物的方法、使用例如聚合物的自组织结构的方法、利用 CVD 法的自克朗宁造模法、从三个方向三维地干刻蚀半导体的方法、层压晶片的方法、层压多晶硅层的方法、形成由两种光敏剂组成的光敏剂组合物光聚合介质分布的方法、和三维照相排版可聚合单体的光成形法。在这些方法中，可以形成的形状受到限制。例如，在层压珠的方法或使用例如聚合物的自组织结构的方法中，可以形成的三维结构受到限制。在自克朗宁造模法、干刻蚀法、晶片熔化法或多晶硅层压法中，需要相当昂贵的半导体加工。此外，物料选择宽度较窄。在形成组合物分布的方法中，在折光率彼此不同的区域中获得大的折光率比是很困难的，而且所用物料限制在聚合物。类似地，在光成形法中所用物料也限制在聚合物。而且，不可能形成例如分离区域的隔离区，这使其必需连续形成所有区域。

另一方面，必需将立体线路高密度安装，并且为了形成这种立体线路已提出了几种方法。通常，这些立体线路为多层结构，例如通过将二维印刷的接线板和多层接线板层压制备的组合接线板。这种方法难以形成具有自由三维形状的立体线路。该组合接线板或多层接线板具有相邻接线板层彼此通过称为通路的导电柱连接的结构。该通路是通过光刻法使用光敏聚酰亚胺或抗蚀剂加工经过涂敷的绝缘层形成的。为了通过这种方法形成通路，必需将抗蚀剂涂敷、曝光和蚀刻步骤重复多次，因此该通路形成非常费劲。此外，很难提高产量。

也可以使用钻孔机或 CO_2 激光器在组成印刷接线板的绝缘基片中形成预定大小的通孔(通路孔)，接着将导电糊剂喷镀到该通路孔上或填充到该通路孔中形成通路。然而，在这些方法中，在所需位置自由形成具有微米或更小级别的微小通路是很困难的。

至于在绝缘基片上不形成通路孔就形成导电柱的方法，建议通过无电镀的喷镀在例如 PTFE 的三维多孔膜的厚度方向形成导电柱来形成各向异性导电膜，该 PTFE 公开在例如 JP-昭 55-161306A、JP-平 7-207450A、UA5498467 和 JP-平 11-25755A 中。在该方法中，可以沿膜的厚度方向形成导电柱而不在预定位置形成通路孔。

在将其中形成有导电柱的各向异性导电膜用于多层接线板的通路层的地方，与单层各向异性导电膜不同，必需确保在该线路的通路端面 and 块(pat)之间以良好的电和机械结合性能、在该绝缘层部分中形成线路的线路层的良好搭接性能、良好的绝缘层的机械强度以及良好的电绝缘性能。但是，由于在膜中形成开孔，因此孔内壁上的表面导电性使得其绝缘性能降低，这是由于吸收水分产生的，并在多层线路基片的通路层(即，其中形成有通路的绝缘基片)中使用该膜的时候带来问题。而且，不能确保足够高的机械强度。在上面指出的传统技术中，在该通路成形之后例如使多孔部分成为实心以确保所需粘合性的热固性树脂浸渍到该多孔膜中。但是，如果在该通路成形之后该树脂浸渍的话，通路端面被热固性树脂覆盖，这使得结合差且接触电阻增加。为了除去覆盖在通路端面上的该树脂层，需要麻烦的额外步骤。

还提出了一种形成各向异性的导电薄片的方法，其中只有通路部分有孔，通路部分之外的部分为实心膜的形式。在该方法中，为了带来光氧化并因此

将暴露部分转变成聚硅氧烷，将聚硅烷薄片的预定区域暴露，这样使该薄片有孔。然后，将该多孔部分通过例如喷镀技术加载导电基片以形成一导电柱。在该技术中，所用绝缘物料限制为聚硅烷。应说明的是聚硅烷易于被酸性基片通过氧化反应等方法腐蚀。而且，聚硅烷通常不呈现出粘合性。因此，在使用聚硅烷形成的各向异性导电薄片作为多层接线板的通路层的情况下，重新需要用于粘结相邻层的粘合层。应说明的是该通路端面易于被新的粘合层覆盖。

将通过伸长例如 PTFE 的均匀膜制备的多孔膜用作形成线路或通路的三维多孔膜。特别地，在通过伸长使该膜具有多孔的地方，易于形成包括相对大的结样结构和与这些结样结构相互连接的纤维结构的不规则三维结构。由这种不规则三维结构组成的多孔膜通过改变温度和浸泡在溶剂中易于不均匀地在膜板中收缩，使其很难保持高的尺寸精度。同样，即使通过暴露形成导电图，但是不均匀结构使暴露光线散射，使其很难形成令人满意的暴露图。而且，在这种多孔膜中形成的导电柱中，导电材料在该孔中以不规则形状形成连续相，使其不能获得足够的电导率。为了使导电柱呈现满意的电导率，需要填充到该孔中的例如铜的电导材料，以高的填充比连续地填充到孔中。为了实现这种填充，需要该三维多孔膜的孔具有规则形状并且孔径均匀。还需要该三维多孔膜不含有例如结样结构的障碍结构并需要这些孔在膜中均匀形成。

通常，通过在具有形成的通路的绝缘薄片的每个表面上形成例如由铜组成的电导层，接着形成电导层图以获得在每一面上形成电路的双面接线板，以及接着将大量的这些双面接线板层压，从而制得多层接线板。但是，在这种情况下，由于在绝缘薄片的表面形成具有一定厚度的线路部分，因此该绝缘薄片的表面不规则。当双面接线板彼此层压时，在线路部分和非线路部分之间形成的不规则性带来问题。尤其在该绝缘层形成比较薄的地方该问题特别严重，使其必需通过某种方法将这些不规则弄平。至于弄平该不规则的方式，通常将浸渍有热固性树脂的半固化片用作绝缘薄片，以层压步骤不规则地填充该热固性树脂。但是，在该方法中，必需使该绝缘薄片比线路层厚得多，以便足够降低绝缘薄片厚度比较困难。在绝缘薄片厚的地方，不可能使通路的高径比(即通路的高与直径的比)足够大，因此不能使通路直径变小。

由此可见使线路孔距变小也是不可能的，因此难以形成细小线路图。

而且，在制备多层接线板的地方，例如由铜制成的电导层首先在具有通路的通路层上形成。然后，形成电导层图以形成线路、通路层和线路层，接着层压这些线路层以制得多层接线板。应说明的是，在形成通路层之后需要连续方法以形成电路。不可能集体层压分别形成的线路层和通路层，因为不使用需要形成通路的绝缘基片很难独立地形成线路层并且很难夹持和转移该独立的线路层用于层压。

在 JP-平 10-321989A 中公开了克服上述问题的技术。具体地说，它公开了在例如网样筛的蜂窝样多孔薄片上或者由电路封闭例如该筛的穿孔薄片上形成电路。根据该技术，由该网夹持该电路，并且电路的电导部分向外暴露，使其事实上可以形成多层结构。但是，由于该筛为平波纤维的形式，相对较难确保形状和大小的稳定性。同样，由于为了确保足够的机械强度必需将纤维直径增加到 μm 级，因此上面引证的现有技术中公开的技术不适宜形成不大于上面引用的等级的精细电路线路，不适宜形成不大于约 μm 级的精细电路线路。而且，在使用蜂窝样薄片的情况下，为了在侧面方向实现导电，必需在薄片上表面和下表面的每一面上形成导电层。导电层的形成自然产生不规则性。为了去除该线路的不规则性，也必需形成厚度与非导电部分中的线路厚度大致相等的绝缘层。例如 JP-昭 55-161306A 还提出了在三维多孔膜中形成条纹导电区的技术。但是，在现有技术中既没有公开也没有暗示这种三维多孔膜的层压结构。

在通过层压大量每个具有线路图或在其中形成有通路的薄片制备多层接线板的方法中，在层压步骤中引起位置偏差的问题。随着线路变细这种趋势更为突出。具体地说，在层压上述三维多孔膜的情况下，因为该三维多孔膜在尺寸稳定性、机械强度等方面比普通固体膜差，因此其位置对准精度不高。

如上所述，在形成具有以三维方向分布的折光率的三维结构如光子晶体中，传统方法的缺陷在于所形成的形状受到限制，并且不可能获得较大差异的折光率。同样，在传统方法中物料的选择宽度小。

在将多层接线板用于形成立体线路的地方，在层压每个中形成有线路的薄片上或者在形成通路中需要麻烦的步骤。同样，在使用多孔膜中形成有导电柱的薄片的情况下，因为薄片多孔，因此其机械强度和电绝缘性能易于降

低。当然可以通过将树脂浸渍到其中形成有导电柱的多孔薄片来提高其机械强度和电绝缘性能。但是,在这种情况下,导电柱的端面被这种浸渍树脂覆盖,这样电性能更低。而且,降低该接线板的厚度比较困难,这是因为必需在形成多层接线板时将不规则的该线路弄平。因此,不可能将该通路直径变小,这样不能形成精细线路。同样,因为必需在其中形成有通路的绝缘薄片上形成电路,因此使加工方法麻烦。在通过层压大量薄片制备多层接线板的地方,很难精确对准薄片,因此引起难以使线路和通路精细的问题。

如上所述,难以容易地以低成本通过组合彼此的折光率差异足够大的基片加工具有以不同方式变化的晶体结构的光子晶体。同样,在多层接线板中,不能自由地并以高精度形成精细通路,并且不能在该接线板中以所需图案形成以三维方向排列的立体线路。

本发明的目的是提供一种具有三维折光率的三维结构,其中该三维结构的折光率的差异较大。

本发明的另一目的是提供一种适宜作为在电路设计上具有高度的自由度且具有精细线路的多层接线板或立体接线板的三维结构。

本发明的另一目的是提供一种具有精细线路和通路且在电特性方面优良的三维结构。

而且,本发明的又一目的是提供一种生产特定三维结构的方法。

根据本发明的第一方面,提供了一种三维结构,包括:多孔体;和在多孔体上形成并填充一物质的大量区域;其中填充有所述物质的所述复合区域部分的平均节段为 $0.1-2\mu\text{m}$,从而形成光子谱带。

在本发明的三维结构中,由多孔体支持形成该光子谱带的区域,使其可以获得具有稳定形状的光子晶体,因此,可以自由选择填充到光子谱带形成区域或除光子谱带形成区域之外的区域的物料。结果,可以增加光子谱带形成区域的折光率的变化,使其能够获得如所需具有在折光率上大的变化的满意的光子晶体。

根据本发明的第二方面,提供一种生产三维结构的方法,该三维结构包括多孔体和在该多孔体中形成并用一物质填充的大量区域,填充有所述物质的所述复合区域部分的平均节段为 $0.1-2\mu\text{m}$,从而形成光子谱带,该方法包括步骤:在多孔体的孔中填充光敏材料;选择性地暴露填充有所述光敏材料

的多孔体的预定区域；并暴露之后选择性地将多孔体的暴露区域或未暴露区域上的光敏材料除去。

在本发明用于生产三维结构的方法中，形成光子谱带的区域受多孔体的支持，使其能够获得具有稳定形状的光子晶体。因此，可以自由调整特定区域的周期性排列。此外，由于可以自由选择光子谱带形成区域或除光子谱带形成区域之外的区域填充的物料，因此可以增加折光率的变化。由此可见可以较低成本形成良好的光子晶体。

根据本发明的第三方面，提供了一种三维结构，包括多孔体，以及通过填充在多孔体中的导电材料形成的三维线路图，其中所述三维线路图包括至少三个第一层，每个具有二维线路图并以与二维线路图的板垂直的方向排列，和至少两个介于两个相邻第一层之间并具有连接部分的第二层，该连接部分连接介于这两个第二层之间的第一线路层的二维线路图。

在本发明的该三维结构中，该三维线路图是由填充在三维方向上具有连续通孔的多孔体中的导电材料形成的。由于该线路由多孔体支持，因此例如脱落的困难不可能发生。同样，本发明使其能够获得具有三维自由形状和高密度立体线路的三维结构并且适宜用作三维线路结构。此外，由于用于本发明的多孔体与例如网样筛的平波纤维类型不同，因此可以确保三维结构的形状和大小的稳定性。

根据本发明的第四方面，提供了一种三维结构，包括其中形成有二维线路图的薄片样第一多孔体，和层压在所述第一多孔体上并与之成一整体的薄片样第二多孔体，其中所述第二多孔体具有连接到在所述第一多孔体中形成的二维线路图上的连接部分，并且第一和第二多孔体具有通孔。

在本发明的该三维结构中，该二维线路图受薄片样第一多孔体的支持，并且因此不可能发生例如脱落的困难。同样，本发明使其能够第一次形成具有高尺寸精度的精细线路图和通路。此外，可以容易地形成该精细线路图和通路。该三维结构适宜用作三维线路结构。

根据本发明的第五方面，提供了一种加工三维结构的方法，包括步骤：选择性地以具有大量二维图的三维线路图以射线束的入射方向将多孔体暴露到射线束中，并选择性地暴露后在多孔体的暴露部分或未暴露部分的孔中填充导电材料或其前体。

在本发明用于生产三维结构的该方法中，利用三维暴露，使得在通过层压大量薄片制备的传统多层线路中的位置偏差根本没有发生。而且，在线路和通路之间的有缺陷的连接根本没有发生。由此可见本发明的方法使其可以容易地生产精细且复杂的立体线路结构。

而且，根据本发明的第六方面，提供了一种三维结构，包括通过微相分离结构形成的多孔结构和通过在该多孔体的预定区域中填充导电材料形成的导电区，其中所述多孔体是通过除去至少一种由微相分离结构组成的相来形成的。

在通过包括在本发明的三维结构中的微相分离结构形成的多孔体中，形成的孔均匀且规则。此外，孔的连续性也是令人满意的。结果，与使用通过例如伸长制备的传统多孔体的情况相比，尺寸稳定性优良且可以提高导电区的电导率。同样，由于可以均匀地形成亚微米级孔，因此可以形成精细线路和精细通路。而且，由于可以使导电区的宽度和厚度均匀，因此提高了阻抗特性。还应说明的是，由于在暴露步骤中可以减少光散射，因此可以形成具有高精度的精细图。

本发明的其它目的和优点将在本说明书的以下部分加以说明，并且从该说明中部分将是显而易见或者可以通过本发明的实践理解。本发明的目的和优点可以通过本文下面具体给出的手段和组合理解和获得。

加入并构成本说明书一部分的附图描述了本发明目前优选的实施方式，并与上面所给的总述和下面所给的优选实施方式的详细描述一起用于解释本发明的原理。

图1图示了本发明的一种三维结构；

图2图示了本发明的三维结构的另一例子；

图3为本发明的三维线路结构的横截面图；

图4A和4B为集中举例本发明用于生产三维线路结构的方法的横截面图；

图5为显示本发明三维线路结构的另一例子的横截面图；

图6A-6D为集中显示本发明用于生产三维线路结构的另一方法的横截面图；和

图7A-7D为集中举例本发明用于生产选择性导电元件的方法的横截面图。

现在详细描述本发明。

根据本发明第一个实施方式的三维结构可以通过使用彼此具有连续孔的多孔体以三维方向生产。用于本发明的多孔体与孔仅沿一个方向延伸的蜂窝样薄片不同。更具体地说,该多孔体具有可以在空间沿任意方向延伸的孔。

因为光不可能散射,因此希望待形成的该多孔体中的连续的孔规则并均匀。在用于本发明的多孔体中需要该连续孔向该多孔体外开放,并希望未向外开放的封闭孔的数量尽可能小。同样,为了扩大光子晶体中的折光率的差异,希望孔隙率高到可以保持多孔体的机械强度。更具体地,该孔隙率应希望为至少 40%,并且更希望至少 60%。只要可以保持该多孔体的结构,该孔隙率的上限在本发明中没有特别的限制,通常为约 99%。

在本发明的方法中,将该多孔体的内部区域暴露。因此,为了避免光散射,希望孔的直径相对暴露光的波长足够小。同样,在生产光子晶体的地方,必需将孔径调整到比信号光的波长足够小,以防止信号光散射。但是,如果孔径太小,在孔中填充光敏材料比较困难。而且,不可能通过例如刻蚀技术除去暴露部分或未暴露部分的光敏材料。在这种情况下,该多孔体的孔径应希望在 1nm-100nm 的范围内,更希望 5nm-50nm 之间,最希望 10nm-30nm 之间。

由具有形成以三维方向延伸的开孔的共连续结构组成的该多孔体可以由各种方法生产。例如,该多孔体可以通过层压硅石珠、聚合物等生产。具体构建的层压体包括硅石珠层压体的合成蛋白石和细陶瓷颗粒的聚集未火烧薄片。还可以使用例如 Y.A. Vlasov 等人(Adv. Mater, 11, No. 2, 165, 1999)和 S.A. Johnson 等人(Science Vol. 283, 963, 1999)报道的多孔体。这些多孔体是通过在珠的层压体空隙中填充树脂或金属氧化物凝胶,接着固化填充的物料然后除去这些珠来产生的。而且,还可以使用多孔结构聚合物,它是通过使用气泡或液泡的层压体替换珠作为模子制备的,例如 S.H. Park 等人(Adv. Mater., 10, No. 13, 1045, 1998)或 S.A. Jenekhe 等人(Science Vol. 283, 372, 1999)报道的。同样,理想的是使用至少 90%的孔隙率和约 100nm 或更小的孔径以及通过使硅溶胶经受超临界干燥获得的白炭黑,因为该白炭黑的孔隙率高且透明性优良。

还可以使用从通过例如聚合物呈现的微相分离结构或例如通过旋节线分离含聚合物、硅石、陶瓷物等的混合物形成的共连续相分离结构的相分离结

构中除去适宜相而形成的多孔体。还可以使用例如通过乳胶模板法制备的金属氧化物或聚合物的多孔体。而且，可以使用通过三维光成形法制备的多孔体，如例如 B. H. Cumpston 等人 (Nature, vol. 398, 51, 1999) 报道的。

具体地，理想的是使用例如通过用气泡或液泡的层压体作为模子制备的聚合物的多孔结构，因为孔隙率高的具有规则孔的多孔体可以较低成本获得。相同理由，还理想使用通过从例如由聚合物呈现的相分离结构除去适宜相制备的多孔体。附带地，由聚合物的相分离结构生产多孔体是最理想的，这是因为可以容易地控制孔径。聚合物的相分离结构没有特别的限制，包括例如通过旋节线分离由聚合物混合物呈现的相分离结构和由嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的微相分离结构。通过嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的微相分离结构是最好的，因为特定微相分离结构非常规则并且可以通过共聚物的分子量控制区域结构的大小。

特别地，在微相分离现象中的共连续结构是由两个彼此以三维方向连续的相组成的相分离结构，并且具有在三维方向连续的孔的多孔体可以通过选择性地除去一个相形成。在该共连续结构中一 OBDD 结构和 Gyroid 结构是理想的。选择性地从该微相分离结构中除去一个相的方法没有特别的限制，可以使用各种方法选择性除去一个相。例如，可以使用化学地切割偶合部分的方法：通过使用接枝共聚物或嵌段共聚物偶合两个 terpolymeric 聚合物，接着除去一个 terpolymeric 聚合物。还可以使用通过选择性的臭氧氧化分解和除去一个相的方法和通过氧等离子体或光解降解的除去方法。还可以通过能量束辐照选择性地分解和除去一个相。所得多孔体的孔径可以通过构成应从微相分离结构中除去的相的聚合物链的分子量控制。孔径还可以通过混合例如可与这种聚合物链配伍的均聚物来控制。

用于由相分离结构制备多孔体的聚合物原料没有特别的限制，并且可以使用选择性的聚合物。特别地，所用的该聚合物例如包括聚烯烃、丙烯酰基系列聚合物、例如聚烯丙醚的聚醚、例如聚烯丙酸酯的聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺和聚醚砜。还可以使用聚环己烷或聚降冰片烯。

在本发明用于生产三维结构的该方法中，首先将光敏材料填充到具有上述连续孔的多孔材料的孔中。所用的光敏材料包括例如含有例如丙烯酰基系列树脂单体的热固性树脂和优选地双光子吸收光固定催化剂的组合物。这种

光敏材料可以通过用这种光敏组合物本身或这种光敏材料的溶液浸渍该多孔体或者通过使用 CVD 法等来填充在多孔体的孔中。

具有填充在孔中的光敏材料的多孔体以形成光子谱带的周期性结构图的方式以三维方向暴露。通常，除了 β -射线(电子束)、X-射线等外，可以使用例如可见光或紫外线的光源用于暴露。最理想的是使用可见光或紫外线，因为这种暴露步骤简单。然而，还理想地使用在膜的厚度方向具有良好渗透性能的 β -射线(电子束)。

在进行三维方向的暴露时，可以使用例如扫描激光束等通过棱镜以三维方向收集在多孔体内的焦点的技术。还可以使用两个激光束，即线性激光束和片样激光束，使其入射到多孔体中并扫描这两个激光束在三维方向的交叉点。或者，可以在多孔体中形成干涉条纹。或者，足够允许大量准直光束入射并在多孔体中彼此干扰以形成干扰图。

在暴露之后，所暴露部分或未暴露部分的光敏材料被选择性地除去。在预定区域内除去光敏材料时，可以使用例如用溶剂冲洗的湿显影法、例如氧等离子体刻蚀的气相刻蚀或在不想要的部分通过加热蒸发的热显影法。通过除去预定区域的光敏材料，可以形成光敏材料保留未被除去的区域和光敏材料已被除去的区域以使其有孔，所述未被除去和已除去的区域彼此的折光率不同。由于可以选择不同材料作为光敏材料，只要该材料可以填充到孔中，因此可以自由改变并使折光率的差异变大。可以在已除去光敏材料的该多孔体中填充另一第二种材料。或者，可以用光敏材料不完全地填充孔，以便留有空隙并用例如金属通过平铺处理填充该空隙。在这种情况下，折光率的差异还可以扩大。

在本发明的该三维结构中，通过填充材料在该多孔体中形成大量区域，并且这些区域以 $0.1\text{--}2\mu\text{m}$ 的平均节段排列以形成光子谱带。将本发明的该三维结构用于范围在可见光区域和近红外区域之间的区域。在本发明中，考虑到上述光线的波长，需要多孔体用一物料填充以具有 $0.1\text{--}2\mu\text{m}$ 平均节段的区域。

图 1 图示了本发明的三维结构的构造。因为半导体中电子能量因潜在的周期性变化呈现能带结构，因此在称为光子晶体的该结构中，光的波数和频率即光子能量之间的关系因折光率的周期性变化呈现能带结构。如图 1 所示，

在多孔体 1 中形成填充一种材料的较多的区域 2, 并且这些区域以形成光子谱带的方式周期排列。也就是说, 区域 2 构成光子晶体。附带地, 填充有一材料的多孔体的该区域的节段约为所用光线波长的一半是较理想的。例如, 如果节段为 $0.3\mu\text{m}$, 那么所用的光线的波长为 $0.6\mu\text{m}$, 为节段 $0.3\mu\text{m}$ 的一倍, 这样使其可以形成可见光区域光子谱带。不需要使用具有最低能量的谱带头, 并且可以使用能量高的谱带头。

在周期性排列的这些区域中填充的材料不必特别限制在各种聚合物、例如金属氧化物的陶瓷材料和金属中。所填充的材料可以是液晶或非线性光学材料。由于填充区域和非填充区域之间的折光率的差异应理想地较大, 因此填充材料具有较大折光率是较理想的。更具体地说, 将例如氧化钛和氧化铝的金属氧化物和这些金属氧化物的超细粒子和聚合物之间的复合材料用作填充材料。除了周期性排列的区域之外, 这部分可以留作具有空隙的多孔部分。或者, 可以用例如象液晶的光调变材料或能够发射激光束的材料另一材料填充这部分。同样, 为了使该周期性结构失真并调变光子谱带特性, 可以提供例如压电元件、加热器或 Peltier 元件的温度调节装置、提供电场的电极、或者用于光照射本发明的三维结构的发射光的元件。

在如上所述生产的本发明的三维结构中, 由于多孔结构支持构成光子晶体的区域, 并且可以保持该结构, 因此可以自由调整该周期性区域的排列。此外, 由于待填充到周期性区域的材料或非该周期性区域的区域可以自由选择, 因此可以扩大折光率的变化。由此可见可以形成令人满意的光子晶体。同样, 抗时间通道变化或温度变化的尺寸稳定性也是令人满意的。同样, 如果在该光子晶体的周期性结构中形成干扰并且这些干扰彼此在一个方向连续, 那么该光子晶体可以用作光波导。如图 2 所示, 通过除去部分周期性的现有区域或通过多孔体内排列不同于周期性排列区域 2 的区域 R, 可以形成周期性结构的干扰。而且, 可以通过类似技术使信号光照射到光子晶体上或从其中发射形成光波导部分。更具体地说, 选择性地将该光子晶体暴露在光波导图中以形成起光波导和衬里部分的核心部分。典型地, 例如可以通过形成丙烯酸树脂单体线性填充在多孔部分中的区域获得光波导。在这种情况下, 可以通过使用大量不同种的丙烯酸树脂单体的混合物形成 GI 型光波导。通过在如上所述的光子晶体中形成信号光的光波导可以提高效率和微型化。

同样，通过形成具有变化折光率的部分和形成光子谱带的周期性排列区域组可以调变光子谱带。干扰周期性结构的这种区域起类似半导体中的杂质能阶的作用。结果，可以形成具有预定波长的光可以在光子带隙内传输的区域。例如，可以通过在本发明的三维结构中掺杂激光色料生产振荡损失小的光子晶体激光器，以使用激光色料的振荡波长区排列杂质能阶。

现在描述根据本发明的第二个实施方式的三维结构。根据本发明的第二个实施方式的该三维结构可以称为三维线路结构。

本发明的该三维线路结构可以使用均匀形成在三维方向连续的通孔的多孔体通过本发明的方法生产。用于本发明的多孔体与通孔仅沿一个方向延伸的蜂窝样薄片不同。更具体地说，该多孔体具有向空间任意方向延伸的通孔。

在该多孔体中存在的连续孔规则并均匀地形成是较理想的，因为这种多孔体不可能散射光。用于本发明的该多孔体的连续孔必需向该多孔体外开放，并且不对该多孔体外开放的封闭孔的数量尽可能小也是较理想的。同样，为了提高该线路的介电常数，理想地该孔隙率高至该多孔体可以保持其机械强度。更具体地说，理想地该孔隙率应为至少 40%，更理想至少 60%。该孔隙率的上限在本发明中没有特别的限制，只要能够维持多孔体的结构，通常为约 99%。

在本发明中，将该多孔体的内部区域暴露。这样，为了避免光散射，与用于暴露的光线的波长相比孔径应足够小是比较理想的。但是，应说明的是，如果孔径太小，通过平铺技术等用金属装载该孔是比较困难的。特别地，在形成线路的情况下，填充的金属必需在孔中足够连续。如果孔径太小，该金属即使通过平铺技术引入孔中，它在孔中也易于为彼此分离的细粒形式。为了避免这种不便，用于本发明的多孔体的孔径理想地应在 30nm-2000nm 的范围内，更优选 50nm-1000nm，最优选 100nm-500nm。

甚至在孔径不能落在上述范围内并且大于用于暴露的光的波长的地方，如果将接近或等于多孔体折光率的液体材料填充到孔中以防止光散射，那么在暴露步骤中也可以防止光散射。但是，如果孔径太大，通过平铺技术等将金属足够地填充到孔中是比较困难的，并且将该线路足够减小到 μm 级或更小也是比较困难的。同样，在生产多层接线板的情况下在相邻层之间易于发生短路。在这种情况下，在使用液体材料防止光在暴露步骤中散射的情况下，

理想地是多孔体的孔径调整到 $5\mu\text{m}$ 或更小。

在三维方向形成开孔的共连续多孔体可以通过在生产三维结构中已经叙及的各种方法制备。例如，可以使用通过层压珠制备的多孔体、未火烧的薄片形成的多孔体、使用珠的层压结构作为模子制备的多孔体、使用气泡或液泡的层压体作为模子制备的多孔体、通过旋节线分离含聚合物、硅石等的混合物产生的共连续结构制备的多孔体、通过乳胶模板法制备的多孔体和通过三维光成形法制备的多孔体。

特别地，使用例如通过使用气泡或液泡的层压体作为模子制备的聚合物的多孔结构是较理想的，因为孔规则排列且孔隙率高的多孔体可以较低加工成本制备。根据相同理由，通过从由聚合物呈现的相分离结构除去适宜相制备的多孔体也是较理想的。附带地，由聚合物的相分离结构生产多孔体是最理想的，因为可以容易地控制孔径并且降低了加工成本。聚合物的相分离结构在本发明中没有特别的限制。例如，用于本发明的聚合物的相分离结构包括通过聚合物掺合物呈现的旋节线分离形成的相分离结构和由嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的微相分离结构。使用嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的微相分离结构是最理想的，因为可以形成孔径可以容易地控制的规则多孔结构。共连续结构理想地是微相结构。特别理想的是例如 OBDD 结构和 Gyroid 结构。至于形成共连续结构，将构成聚合物中多孔体的聚合物链的重量份数调整到 30%-70% 之间是较理想的。

通过构成从相分离结构中除去的相的聚合物链的分子量可以调整所得多孔体的孔径。通过混合与这种聚合物链配伍的均聚物也可以控制多孔体的孔径。尽管通过单独使用一共聚物形成孔径不小于 100nm 的多孔体比较困难，但是通过使用混合均聚物的技术可以相对容易地制备具有这种孔径的多孔体。

在将多孔体用作基片形成线路的地方，较理想地使用绝缘金属氧化物或聚合物形成多孔体。特别地，较理想地使用例如聚酰亚胺、聚酰胺、多芳醚、聚丙烯酸酯和聚醚砜的耐热聚合物。同样，可以使用通过交联在侧链或主链上具有双键的聚合物制备的聚合物和通过聚合 1,2-键型或 1,4-键型的共轭二烯单体制备的聚合物如聚丁二烯。还可以使用聚环己烷和聚降冰片烯。

例如可以如下制备聚酰亚胺多孔体。第一步，将为聚酰亚胺前体的聚酰

胺酸与易热分解的聚合物如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或聚(甲基丙烯酸甲酯)混合。在该步骤中, 可以进行如嵌段共聚物或接枝共聚物的相分离。然后, 进行热处理以将聚酰胺酸转变成聚酰亚胺, 与此同时, 通过蒸发除去易热分解的聚合物。

从该结构的规则性角度考虑, 使用嵌段共聚物或接枝共聚物是较理想的。但是, 应说明的是, 在形成大小至少为 100nm 的孔的情况下, 相对较难合成嵌段共聚物, 因为易热分解的聚合物链的分子量超过约 100000。因此, 理想的是向例如易热分解的聚合物链的末端引入偶合基团, 接着合成嵌段共聚物。

更具体地说, 在例如聚酰胺酸和例如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的易热分解的聚合物之间合成接枝共聚物的情况下, 可以使用下面所述的技术。具体地说, 首先将氨基引入易热分解的聚合物链的末端如化学地与聚酰胺酸的侧链连接的偶合基团例如羧基上。然后通过混合易热分解的具有偶合基团引入其中的聚合物和聚酰胺酸合成接枝共聚物。同样, 将均聚物添加到该嵌段共聚物或接枝共聚物上可以控制该多孔体的孔径。如果在该步骤中添加例如双马来酰亚胺的可交联的增塑剂, 促进了微相分离结构的形成并提高了多孔体的耐热性和机械强度。

应说明的是通过添加自由基产生剂或交联剂以三维方向交联 1, 2-键合型聚丁二烯, 即聚(乙烯基乙烯), 以形成耐热性、电特性、耐湿性和机械特性优良的固化聚合物。此外, 由于聚(乙烯基乙烯)能够使聚合活化, 因此可以获得分子量高且分子量分布均匀的嵌段共聚物。由此可见, 在聚(乙烯基乙烯)和可以通过 β -射线照射分解和除去的聚(甲基丙烯酸酯)或易热分解的聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的情况下, 可以形成由具有所需孔径的交联聚(乙烯基乙烯)组成的规则多孔体。在这种情况下通过添加均聚物也可以控制该多孔体的孔径。

本发明所用的自由基产生剂包括例如, 如过氧化二枯基的有机过氧化物和如偶氮二异丁腈的偶氮腈。特别地, 理想地使用例如 2, 2-二(4, 4-二叔丁基过氧环己基)丙烷、3, 3', 4, 4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮的多功能自由基产生剂, 因为该多功能自由基产生剂还起交联剂的作用。以待交联的聚合物链计, 以 0.1-20wt%, 更优选 1-5wt%的量添加该自由基产生剂是较理想的。

如果该自由基产生剂的量太小,使得交联密度降低。另一方面,如果自由基产生剂的量太大,使得交联物的孔太多或者干扰了微相分离结构。

较理想地使用例如二(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、二(4-马来酰亚胺苯基)醚、2,2'-二[4-(对氨基苯氧基)苯基]丙烷和2,2'-二[4-(对氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷的二-马来酰亚胺作为交联剂。以待交联的聚合物链计,加入量应在0.1-20wt%,优选1-5wt%的范围内。如果交联剂的添加量太小,交联密度就低。但是,如果添加量过大,将干扰微相分离结构。

如果在形成微相分离结构之前进行交联反应,那么将削弱微相分离结构的形成。因此,理想地在微相分离结构充分形成之后开始交联反应。在高于形成共聚物的每种聚合物链的玻璃化温度的温度下进行微相分离结构的形成。因此,理想地聚合物链的玻璃化温度应比自由基产生剂的自由基产生温度足够低。

最优选的组合物的例子是向在聚(乙烯基乙烯)链和聚环氧乙烷链或聚环氧丙烷链中的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物以聚(乙烯基乙烯)链计以1-5wt%的量添加2,2-二(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷或3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮所制备的组合物。特别地,使用3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮作为自由基产生剂是最理想的。

聚(乙烯基乙烯)的玻璃化温度为约20℃。同样,聚环氧乙烷或聚环氧丙烷具有约0℃或更低的足够低的玻璃化温度。另一方面,当以4℃/min的加热速度受热时,2,2-二(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷和3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮的热分解开始温度分别为139℃和125℃,它们都足够高。因此,较理想通过从室温加热到约50℃,之后逐渐将该组合物加热到接近自由基产生剂的热分解温度,以形成微相分离结构,从而实现交联和固化。但是,应说明的是,如果将组合物加热到太高的温度,在实现足够交联之前超过有序-无序转变温度,那么使得熔融形成均匀组合物。在这种情况下,3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮是较理想的,因为不依靠热分解而使用紫外线照射产生自由基。

如上所述,向在聚(乙烯基乙烯)链和聚(甲基丙烯酸甲酯)链中的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物中以聚(乙烯基乙烯)链计以1-5wt%的量添加2,2-二(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷或3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮。

在这种情况下, 聚(甲基丙烯酸甲酯)具有约 105℃ 的相对高的玻璃化温度。因此, 在足够形成微相分离结构之前可能发生交联反应。由此可见聚(甲基丙烯酸甲酯)如果用 β -射线照射, 易于热分解和蒸发, 通过用溶剂冲洗或者在较低温度下的热处理使其可能形成多孔结构。由于聚(甲基丙烯酸甲酯)的玻璃化温度接近聚(甲基丙烯酸甲酯)开始交联的温度, 理想地从该溶液中慢慢蒸发溶剂来形成微相分离结构, 从而形成铸塑膜。在这种情况下, 如果在足够低于自由基产生剂的热分解温度的温度下进行溶剂的蒸发, 通过交联对微相分离结构的形成没有损害。但是, 形成铸塑膜的这种方法需要相当长的时间, 因此产量不太高。这也是用聚 α (甲基苯乙烯)替换聚(甲基丙烯酸甲酯)的原因。

在使用具有 3-6 个碳原子的烷基被取代的聚(甲基丙烯酸酯)或该烷基被苯基取代的聚(α -甲基苯乙烯)替换聚(甲基丙烯酸甲酯)或聚(α -甲基苯乙烯)的情况下, 玻璃化温度降低, 使其可以避免上述问题。更具体地说, 可以通过对共聚物膜(或模制品)在比该玻璃化温度高的温度下施加热处理迅速形成微相分离结构。例如, 聚(甲基丙烯酸正丙酯)和聚(甲基丙烯酸正丁酯)具有低的玻璃化温度, 即分别为 35℃ 和 25℃。在 4-位丁酸酯化的聚(α -甲基苯乙烯)也呈现较低的玻璃化温度。如果该烷基具有至少 6 个碳原子, 那么该玻璃化温度会更低。但是, 同时, 受 β -射线照射, 易于发生交联反应。既满足低玻璃化温度又满足促进 β -射线照射时的分解的聚合物包括例如, 聚(甲基丙烯酸正丙酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)。特别地, 最理想使用聚(甲基丙烯酸正丁酯)和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)。

当烷基为象 2-乙基己基的支链时, 通过 β -射线照射的分解的促进效果不可能被抑制, 因此, 使用支链烷基是较理想的。但是, 具有支链烷基的聚(甲基丙烯酸酯)对聚(甲基丙烯酸正丁酯)和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)的实际用途较差, 因为获得具有支链烷基的聚甲基丙烯酸酯的单体较困难。

还可以使用聚异丁烯和聚丙烯以及上述作为既满足低玻璃化温度又满足使用 β -射线照射的分解的促进效果的聚合物链的聚合物。

β -射线的照射量, 在本发明中没有特别的限制, 应在 100Gy-10MGy, 优选 1KGy-1MGy, 最优选 10KGy-200KGy 的范围内。如果照射量太小, 很难足够分解易分解的聚合物链。另一方面, 如果照射量太大, 易分解的聚合物链

的分解产物易于在三维方向交联从而固化。而且，不可能分解的聚合物链易于分解。加速电压，取决于共聚物模制体的厚度，即 β -射线穿透该模制体的长度，当模制体为约 μm 级或更小厚度的薄膜时，该加速电压应理想地在约20kV-2MV之间，当该模制体为例如厚度至少100 μm 的膜或块的模制体时，该加速电压应理想地为约500kV-10MV之间。当在模制体中含有金属模制体时，还可以增加该加速电压。

在使用 β -射线照射的情况下，聚(乙烯基乙烯)链交联，因此可以降低自由基产生剂的量，或者可以一点都不添加自由基产生剂。在这种情况下，不是绝对必需易热分解的聚合物链的玻璃化温度更低。因此，交联聚(乙烯基乙烯)呈现良好的特性，并尝试在接线板中使用交联聚(乙烯基乙烯)，尽管交联聚合物对用作线路材料的铜的粘合性不令人满意。但是，由于在本发明中由铜组成的线路和通路与多孔体整体地形成，因此在本发明的选择性导电元件中的困难可以避免。

可以用作多重接线板或三维线路的金属或金属氧化物的三维结构，可以通过本发明生产三维线路结构的方法形成。还可以通过使用本发明用于生产三维线路结构的方法形成例如碳或钻石的三维结构。还可以将这种结构用作光子晶体。在生产光子晶体的情况下，所用多孔体的孔径应理想地在10nm-500nm，更理想在20nm-100nm，并最理想在30nm-50nm之间。可以将金属氧化物或碳的结构用作在该三维线路结构中的电容器或电阻器。

在生产本发明的三维线路结构中，将具有上述连续通孔的多孔结构选择性地暴露以形成三维图的潜像。上述的三维图隐含了具有大量彼此在光的入射方向方面不同的二维图的图。作为暴露源，除了例如普通可见光或紫外线的暴露源，可以使用 β -射线(电子束)、X-射线等。最理想地使用可见光或紫外线，因为该暴露过程简单。但是，使用在膜的厚度方向具有良好穿透性能力的 β -射线也是较理想的。

可以通过三维方向扫描通过棱镜等将射线会聚的焦点来进行三维方向的暴露。或者，可以选择性地暴露在两束光线的交叉点。这两束光线中至少一个可以是片样光线。在这种三维暴露的情况下，孔内表面上的光敏材料可以吸收两个光子并呈现光敏性相对照射强度为非线性。或者，光敏材料可以呈现当用射线进行相同照射时具有两个不同波长的灵敏性。

通过进行三维暴露，暴露区域内孔的内表面经过化学改性。使金属或金属氧化物沉淀并围绕起核心作用的化学改性部分生长，从而使生长的金属或金属氧化物填充在孔的内部空间。由于金属或金属氧化物选择性地填充在暴露部分中，因此可以通过三维方向进行暴露，在多孔体内形成三维结构的金属或金属氧化物。在这种情况下，如果从靠近多孔体表面的部分开始沉淀，那么所沉淀的金属等封闭孔，从而抑制了沉淀深入多孔体内。这种情况下，较理想地使深入多孔体的暴露量大于封闭多孔体表面的部分上的，从而使金属等的沉淀从深入多孔体的区域开始。

通过暴露改性的孔的内表面可以是暴露构成多孔体的元件的表面。或者，用适宜涂敷剂涂敷的表面可以通过暴露改性的表面。该表面没有特别的限制，只要该表面元件通过暴露改性从而在沉淀金属或金属氧化物的步骤中起到催化剂核心的作用。

例如，在用硫酸铜水溶液润湿的聚酰亚胺膜表面用例如 ArF 激光束照射时，铜原子被带到聚酰亚胺膜的表面。该铜原子起催化剂核心的作用，从而使铜等通过无电喷镀选择性地沉淀在照射部分上。或者，当聚酰亚胺多孔体提前浸泡在硫酸铜的水溶液中，接着对多孔体进行三维暴露时，可以在聚酰亚胺多孔体内通过相同原理形成由铜制成的三维线路结构。

同样，通过下面所述的技术可以在多孔体中形成三维线路结构。具体地说，使用形成无电喷镀的催化剂的材料通过吸附等涂敷该多孔体的孔的内表面，接着对该多孔体进行三维暴露。然后，选择性地除去未暴露部分中的催化剂，接着进行无电喷镀，从而获得三维线路结构。能够升华的许多金属的乙酰丙酮络合物受紫外线照射分解从而丧失升华能力。在用这种络合物的化合物涂敷孔的内表面之后，对该多孔体进行三维暴露，接着优选在真空下进行热处理。结果，在未暴露部分的该络合物能够选择性地被除去，从而将提供喷镀的催化剂核心的该光解降解材料络合物留在暴露部分。

如果多孔体的表面为光敏性并形成能够与提供催化剂核心的材料粘合的粘合基团，可以允许提供催化剂核心的材料选择性地吸附在该暴露部分。例如如果在例如有水的情况下例如 PTFE 的含氟树脂用例如 ArF 激光器的激基缔合物激光照射，那么照射部分的表面可以制成亲水性。可以通过这种光化学表面改性进行选择性的喷镀。

当孔的内表面由二氧化钛形成时，通过使暴露部分具有亲水性可以使催化剂材料吸附在预定区域内。同样，当有机材料与二氧化钛表面接触时，通过分解有机材料可以使催化剂材料吸附在预定区域。例如，当暴露部分被制成亲水性的时，如果催化剂材料为亲水性，那么该催化剂材料可以选择性地吸附在暴露部分内。另一方面，当催化剂材料为疏水性时，催化剂材料可以选择性地吸附在未暴露部分中。通过分解吸附在二氧化钛层上的物质还可以选择性地使在暴露部分或未暴露部分中排列该催化剂，从而改变其升华能力和溶解能力。当暴露之后催化剂被吸附时，如果吸附在二氧化钛层上的材料能够吸附该催化剂，那么该催化剂可以选择性地吸附在未暴露部分中。另一方面，如果该催化剂由能够选择性地吸附在二氧化钛层表面上的材料组成时，该催化剂可以选择性地吸附在暴露部分中。

还应说明的是，例如，聚硅烷通过与贵金属化合物接触能够将贵金属化合物还原成贵金属，从而沉淀提供喷镀核心的贵金属细粒。但是，如果通过暴露到例如紫外线中经过光氧化，那么聚硅烷不能引起这种反应。由此可见，如果多孔体由聚硅烷形成或孔的内表面用聚硅烷涂敷，那么通过无电喷镀可以使金属选择性地仅沉淀在暴露部分。

在如上所述的多孔体的暴露部分或未暴露部分中通过选择性地排列催化剂核心形成催化剂区域之后，金属、金属氧化物、碳、钻石等在催化剂区域生长，从而在孔中填充生长的材料。在孔中填充这种材料时，可以使用例如诸如无电喷镀的喷镀法或 CVD 法。由于多孔体具有在三维方向连续并向多孔体外开放的孔，因此喷镀液或反应剂气体可以被流畅地引入在暴露区域或未暴露区域中形成的催化剂区域。同样，由于填充在连续孔中的材料如金属、金属氧化物、碳或钻石形成一连续体，因此例如金属的该填充材料起着线路的令人满意的功能。

在本发明用于生产三维线路结构的方法中，暴露多孔材料的孔的表面，目的是化学改性，并且选择性地排列用于喷镀或 CVD 的催化剂核心。通过暴露经化学改性的光敏材料足够暴露到孔的内表面上。换句话说，不必整个多孔材料都由光敏材料形成。相反，当多孔体在用于暴露的光的波长下具有强的吸收时，很难暴露该多孔体的内部区域。因此，理想地该多孔体在用于暴露的光线的波长下没有吸收性的材料形成并且仅仅孔的内表面用薄光敏材料

层涂敷。最理想地该光敏材料以单分子层的形式吸附在孔的内表面上。

通过对多孔介质进行三维暴露，接着将该多孔介质浸在无电电镀槽中从而选择性地金属沉积在暴露部分或未暴露部分中，由此可以形成三维线路。该金属线路可以在任意暴露部分或未暴露部分中沉淀。

如上所述，通过使用本发明用于生产三维线路结构的方法可以容易地生产细的复杂线路结构，并且没有产生位置偏差或在通过层压多个薄片制备的传统多层线路中发生的线路和通路之间的差的连接。

在本发明的三维线路结构中，在具有三维方向彼此连续的孔的多孔体中形成多层线路结构。图3为例证本发明的三维线路结构4的横截面图。

在图3所示的三维线路结构4中，在多孔体1内形成大量二维线路2。如该图所示，两个相邻二维线路2通过通路3彼此相连。理想地该多孔体的连续孔用由例如环氧树脂、聚酰亚胺、BT树脂、苯并环丁烯或交联聚丁二烯的热固性树脂组成的浸渍树脂填充。如果连续孔留有连续空隙，孔的内表面吸附水分从而破坏电绝缘性能。填充在孔中的材料没有特别的限制。例如可以使用树脂和例如由硅倍半氧烷(silsesquioxane)或聚硅氮烷形成的硅石的无机材料作为填充在孔中的材料。但是，从填充能力、粘合性等角度来看最理想地是使用浸渍树脂。在某些情况下更理想地该浸渍树脂含有纳米级无机填料。用于本发明的无机填料包括例如硅石或氧化铝的金属氧化物、例如氮化硅或氮化铝的金属氮化物和例如铂或钯的金属的细粒。该无机填料与浸渍树脂混合形成混合物并浸渍。或者，可以将无机填料前体和浸渍树脂的混合物进行浸渍，接着在孔中形成无机填料。使用硅倍半氧烷或聚硅氮烷作为无机填料前体令人满意。

本发明的三维线路结构还可以通过除上述三维暴露方法之外的方法生产。例如，优选将薄片样多孔体选择性地暴露在以二维电路图流出的平行光中，接着进行如上所述的无电电镀，从而形成在多孔体内的厚度方向具有一定厚度的电路图的线路，因此形成图4A中所示的线路薄片6a和6b。这些线路薄片6a和6b每个由多孔体8制成，并且线路图7在多孔体8中的预定区域形成。在某些情况下，可以与线路图7样线路薄片6b相同的薄片形成通路10。而且，除了暴露通路图之外，通过相同方法形成通路薄片9。理想地通路薄片9的通路的端面尖山样尖角，从而使通路和线路之间易于连接。还

可以用焊接剂覆盖通路的端面。如上述的理由,在这种情况下该通路还应理想地具有尖端面。当通路的端面平,该端面易于用浸渍树脂覆盖,结果损坏了接线。可以通过例如 Cu/Ni 共熔体系的针样喷镀形成该尖山样结构。使用例如金、银、铂或焊接剂涂敷端面也是理想的。在这种情况下形成锐角结构也是更理想的。如果该通路的端面平,那么该端面易于被浸渍树脂覆盖,从而损坏了接线。可以通过 Cu/Ni 共熔体系的针样喷镀形成该尖山样结构,例如 Fujinami 等人所报道的(Theses for 5th Meeting of Academic Speeches, 1999, Printed Circuit Institute, pp. 109-110)。还可以使用镍形成通路薄片的通路并使用铜形成线路薄片的线路。在这种情况下,由于镍比铜硬,在一个在另一个上面层压通路薄片和线路薄片的步骤中该镍通路咬合在铜中,从而实现令人满意的连接。具有在其中形成三维线路 12 的三维线路结构 11 可以通过如图 4B 中所示一个在另一个上面交替层压线路薄片 6a、6b 和通路薄片 9 来获得。

可以通过加压层压该线路薄片 6a、6b 和通路薄片 9。在加压时,可以在相邻薄片之间插入粘合层。而且,如果在加压步骤和然后的固化之后,例如环氧树脂、聚酰亚胺、BT 树脂或苯并环丁烯树脂的浸渍树脂填充在多孔体中,那么可以获得较强的多层接线板。通过使用特定技术,可以非常容易地形成内部通路。同样,线路部分和非线路部分之间的水平差异可以非常小或者可以通过在多孔体的膜中形成该线路消除,从而非常容易地实现层压。还可以降低层厚并增加层压层的数量。在将多孔体的膜的厚度制成几 μm 薄时,这些效果特别突出。而且,由于基本上可以相同加工步骤制备线路薄片和通路薄片,因此可以简化加工步骤。

在图 4B 所示的实施例,分开制备线路薄片和通路薄片。但是,可以同时单个多孔薄片制备线路和通路。也就是说,通过在图 5 中所示的单个薄片形成线路图 15 和通路图 16,可以减少层压层的数量,从而简化加工步骤。例如,为了使用于暴露的光线(或者 β -射线的能量光线)的穿透长度约为薄片厚度一半,调整相对用于暴露的光线的波长的多孔体薄片的吸收性。在这种情况下,从多孔体薄片的一个表面暴露线路图,并且从另一表面暴露通路部分。然后,进行无电喷镀以获得具有线路图 15 和通路图 16 的三维线路结构 13,如图 5 所示。

同样，在加工其中形成有每层电路图的线路薄片，可以使用具有填充在孔中的例如抗蚀剂的光敏树脂组合物的多孔体薄片。在这种情况下，多孔体薄片选择性地暴露在线路图中，接着除去形成线路的部分中的抗蚀剂，从而使该薄片选择性多孔。然后，进行无电喷镀等以将一金属填充到多孔部分中，由此形成线路。附带地，可以通过排列适宜电极的电解喷镀进行形成线路的金属填充。通过相同技术形成通路薄片之后，一个在另一个上面交替地层压线路薄片和通路薄片以获得图 4B 所示的三维线路结构(多层接线板)。还可以通过在一个核心基片上层压该线路薄片和通路薄片生产组合接线板。

在使用上述方法的情况下，理想地使用光敏聚酰亚胺或光敏环氧树脂作为光敏树脂组合物，因为在形成线路之后不必除去该光敏组合物，并且该光敏组合物还在加压步骤中起粘合剂的作用。

用于生产多层接线板的大量线路薄片可以集体层压。或者，可以通过重复在线路薄片上重叠还未在其中形成线路的多孔薄片的步骤，接着进行暴露和喷镀生产多层线路。

还可以通过图 6A-6D 所示的步骤生产三维线路结构。具体地说，第一步，选择性地暴露形成每层的多孔体薄片以形成由例如用于无电喷镀的催化剂核心组成的潜像 18，如图 6A 所示。然后，如图 6B 所示，一个在另一个上层压该多孔体薄片 17，接着进行集体无电喷镀以形成如图 6C 所示的线路图 19。按需要，可以用环氧树脂或聚酰亚胺 20 浸渍该多孔体薄片，接着加热以固化树脂 20，并因此制备一整体结构，如图 6D 所示。在如上所述的层压之后的树脂浸渍是较理想的，因为可以改善层压薄片之间的接线。在这种情况下，理想地形成作为线路图的接地层 21，因为接地层 21 的形成用于降低内部线路层内的电磁噪音。

如上所述，在本发明的三维线路结构中自由和精确地形成细微通路和线路。还可以抑制通路或线路脱落。同样，该三维线路结构具有优良的机械性能和电性能。不用说，由于在多孔体内形成线路层使得提供至少 3 层，因此可以增加线路密度并使本发明的三维线路结构适应高密度装配。而且，通过使用至少 1 层，优选 2 个表层或者至少一个除作为接地线路的表面层之外的层，可以明显抑制内部线路层的电磁噪音。

为了生产包括至少 3 个线路层的多层三维线路结构，使用本发明的方法，

其中使用三维暴露并将大量多孔膜一个在另一个上面层压，是完全必要的。

现在描述根据本发明的第三个实施方式的三维结构。根据本发明的第三个实施方式的三维结构可以称之为选择性导电元件。

在本发明的选择性导电元件中，使用通过选择性地除去至少一种选自通过嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的微相分离结构的相制备的具有连续孔的多孔结构。用于本发明的多孔结构与具有仅沿一个方向延伸的孔的蜂窝样薄片不同。更具体地说，该多孔结构的孔在空间向任意方向延伸。导电材料填充在多孔结构的预定区域内的孔中，使得形成导电区或线路。可以将该选择性导电元件加到例如各向异性导电膜、印刷电路板或多层接线板上。有理由说明，在本发明的选择性导电元件中的多孔结构是由至少一种和不大于(N-1)种的由N种相组成的微分离结构相构成的。

通过嵌段共聚物或接枝共聚物呈现的该微相分离结构非常规则。通过共聚物的分子量可以控制该区域结构的磁场。具体地说，微相分离现象中的共连续结构是由以三维方向连续的两相组成的相分离结构。通过选择性地除去这两相中的一个可以形成具有在三维方向连续的孔的多孔结构。在该共连续结构中，特别优选 OBDD 结构和 Gyroid 结构。由共连续结构生产的三维多孔体具有相对距离为构成三维多孔结构的微小区域结构的横截面的回转半径的 $2\sqrt{3}$ 至 4 倍的连续孔。这可以通过小角度 X-射线散射法或光散射法得到证实。附带地，为了具有所示的相对距离，当测定相对预定区域结构中心的距离 r 的周围区域结构出现的概率，即在距离 r 的不是孔而是形成区域结构的特定点处填充区域的概率时，指示出现概率最大的距离。

从微相分离结构中选择性地除去一相的方法没有特别的限制，可以使用各种方法，包括例如，通过使用包括 2 个 terekeric 聚合物的嵌段共聚物或接枝共聚物化学地切割耦合点之后，刻蚀一个聚合物链的方法。还可以使用选择性地臭氧氧化一相使得分解和除去该特定相的方法或者通过氧等离子体或光解降解的除去方法。而且，还可以通过例如 β -射线(电子束)等照射选择性地分解和除去一相。

所得多孔体的孔径可以通过构成从微相分离结构中除去的相的聚合物链的分子量控制。同样，通过混合可与该聚合物链配伍的均聚物可以控制该孔径。

用于由该相分离结构生产多孔体的聚合物材料没有特别的限制，可以使用任意聚合物材料。特别地，理想地使用例如聚酰亚胺、聚酰胺、聚芳醚、聚芳酯或聚醚砜的耐热聚合物。还可以使用通过交联在侧链或主链上具有双键的聚合物制备的交联聚合物，所述聚合物是通过聚合例如 1,2-偶合型或 1,4-偶合型聚丁二烯的共轭二烯单体获得的。而且，可以使用聚环己烷或聚降冰片烯。

可以通过如下制备聚酰亚胺的多孔体。第一步，将为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸与易热分解的聚合物如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或聚(甲基丙烯酸甲酯)混合。在该步骤中，可以进行如嵌段共聚物或接枝共聚物的相分离。然后，进行热处理以将聚酰胺酸转变成聚酰亚胺，与此同时，通过蒸发除去易热分解的聚合物。

从该结构的规则性角度考虑，使用嵌段共聚物或接枝共聚物是较理想的。但是，应说明的是，在形成大小为 100nm 或更大的孔的情况下，易热分解的聚合物链的分子量超过约 100000，使其较难合成嵌段共聚物。因此，理想地通过将具有作为接枝链的末端偶合基团的易热分解的聚合物引入聚酰亚胺或聚酰胺酸中获得接枝共聚物。

更具体地说，在例如聚酰胺酸和例如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的易热分解的聚合物之间合成接枝共聚物的情况下，可以使用下面的技术。第一步，偶合基团与聚酰胺酸的侧链如羧基形成化学键，将氨基等引入易热分解的聚合物链的末端。然后，将具有引入其中的偶合基团的易热分解的聚合物与聚酰胺酸混合以合成接枝共聚物。

还可以将均聚物添加到该嵌段共聚物或接枝共聚物上控制该孔径。如果在该步骤中添加例如双马来酰亚胺的可交联的增塑剂，那么可以促进微相分离结构形成并提高多孔体的耐热性和机械强度。

应说明的是通过添加自由基产生剂或交联剂以三维方向交联 1,2-偶合型聚丁二烯，即聚(乙烯基乙烯)，以提供耐热性、电特性、耐湿性和机械特性优良的固化聚合物。此外，由于聚(乙烯基乙烯)能够使聚合活化，因此可以获得分子量高且分子量分布均匀的嵌段共聚物。由此可见，在聚(乙烯基乙烯)和可以通过 β -射线照射分解和除去的聚(甲基丙烯酸酯)或易热分解的聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的情况下，可以形成由具有所需孔径的交联聚(乙烯

基乙烯)组成的规则多孔体。在这种情况下通过添加均聚物也可以控制该多孔体的孔径。

本发明所用的自由基产生剂包括例如,如过氧化二枯基的有机过氧化物和如偶氮二异丁腈的偶氮腈。特别地,理想地使用例如 2,2-二(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮的多功能自由基产生剂,因为该多功能自由基产生剂还起交联剂的作用。以待交联的聚合物链计,以 0.1-20wt%,更优选 1-5wt%的量添加该自由基产生剂是较理想的。如果该自由基产生剂的量太小,使得交联密度降低。另一方面,如果自由基产生剂的量太大,使得交联物的孔太多或者干扰了微相分离结构。

较理想地使用例如二(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、二(4-马来酰亚胺苯基)醚、2,2'-二[4-(对氨基苯氧基)苯基]丙烷和 2,2'-二[4-(对氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷的二-马来酰亚胺作为交联剂。以待交联的聚合物链计,加入量应在 0.1-20wt%,优选 1-5wt%的范围内。如果交联剂的添加量太小,交联密度就低。但是,如果添加量过大,将干扰微相分离结构。

如果在形成微相分离结构之前进行交联反应,那么将削弱微相分离结构的形成。因此,理想地在微相分离结构充分形成之后开始交联反应。在高于形成共聚物的每种聚合物链的玻璃化温度的温度下进行微相分离结构的形成。因此,理想地聚合物链的玻璃化温度应比自由基产生剂的自由基产生温度足够低。

最优选的组合物的例子是向在聚(乙烯基乙烯)链和聚环氧乙烷链或聚环氧丙烷链中的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物以聚(乙烯基乙烯)链计以 1-5wt%的量添加 2,2-二(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷或 3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮所制备的组合物。特别地,使用 3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮作为自由基产生剂是最理想的。

聚(乙烯基乙烯)的玻璃化温度为约 20℃。同样,聚环氧乙烷或聚环氧丙烷具有约 0℃或更低的足够低的玻璃化温度。另一方面,当以 4℃/min 的加热速度受热时,2,2-二(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷和 3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮的热分解开始温度分别为 139℃和 125℃,它们都足够高。因此,较理想通过从室温加热到约 50℃,之后逐渐将该组合物加热到接近自由基产生剂的热分解温度,以形成微相分离结构,从而实现交联和固化。

但是,应说明的是,如果将组合物加热到太高的温度,在实现足够交联之前超过有序-无序转变温度,那么使得熔融形成均匀组合物。在这种情况下,3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮是较理想的,因为不依靠热分解而使用紫外线照射产生自由基。

如上所述,向在聚(乙烯基乙烯)链和聚(甲基丙烯酸甲酯)链中的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物以聚(乙烯基乙烯)链计以1-5wt%的量添加2,2-(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷或3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮。在这种情况下,聚(甲基丙烯酸甲酯)具有约105℃的相对高的玻璃化温度。因此,在足够形成微相分离结构之前可能发生交联反应。由此可见聚(甲基丙烯酸甲酯)如果用 β -射线照射,易于热分解和蒸发,通过用溶剂冲洗或者在较低温度下的热处理使其可能形成多孔结构。由于聚(甲基丙烯酸甲酯)的玻璃化温度接近聚(甲基丙烯酸甲酯)开始交联的温度,理想地从该溶液中慢慢蒸发溶剂来形成微相分离结构,从而形成铸塑膜。在这种情况下,如果在足够低于自由基产生剂的热分解温度的温度下进行溶剂的蒸发,通过交联对微相分离结构的形成没有损害。但是,形成铸塑膜的这种方法需要相当长的时间,因此产量不太高。这也是用聚(α -甲基苯乙烯)替换聚(甲基丙烯酸甲酯)的原因。

在使用具有3-6个碳原子的烷基被取代的聚甲基丙烯酸酯或该烷基被苯基取代的聚(α -甲基苯乙烯)替换聚(甲基丙烯酸甲酯)或聚(α -甲基苯乙烯)的情况下,玻璃化温度降低,使其可以避免上述问题。更具体地说,可以通过对共聚物膜(或模制品)在比该玻璃化温度高的温度下施加热处理以迅速形成微相分离结构。例如,聚(甲基丙烯酸正丙酯)和聚(甲基丙烯酸正丁酯)具有低的玻璃化温度,即分别为35℃和25℃。在4-位点丁酸酯化的聚(α -甲基苯乙烯)也呈现较低的玻璃化温度。如果该烷基具有至少6个碳原子,那么该玻璃化温度会更低。但是,同时,受 β -射线照射,易于发生交联反应。既满足低玻璃化温度又满足促进 β -射线照射时的分解的聚合物包括例如,聚(甲基丙烯酸正丙酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)。特别地,最理想使用聚(甲基丙烯酸正丁酯)和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)。

当烷基为象2-乙基己基的支链时,通过 β -射线照射的分解的促进效果不可能被抑制,因此,使用支链烷基是较理想的。但是,具有支链烷基的聚(甲

基丙烯酸酯)对聚(甲基丙烯酸正丁酯)和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)的实际用途较差,因为获得具有支链烷基的聚甲基丙烯酸酯的单体较困难。

还可以使用聚异丁烯和聚丙烯以及上述作为既满足低玻璃化温度又满足使用 β -射线照射的分解的促进效果的聚合物链的聚合物。

β -射线的照射量,在本发明中没有特别的限制,应在 100Gy-10MGy,优选 1KGy-1MGy,最优选 10KGy-200KGy 的范围内。如果照射量太小,很难足够分解易分解的聚合物链。另一方面,如果照射量太大,易分解的聚合物链的分解产物易于在三维方向交联从而固化。而且,不可能分解的聚合物链易于分解。加速电压,取决于共聚物模制体的厚度,即 β -射线穿透该模制体的长度,当模制体为约 μm 级或更小厚度的薄膜时,该加速电压应理想地在约 20kV-2MV 之间,当该模制体为例如厚度至少 100 μm 的膜或块的模制体时,该加速电压应理想地为约 500kV-10MV 之间。当在模制体中含有金属模制体时,还可以增加该加速电压。

在使用 β -射线照射的情况下,聚(乙烯基乙烯)链交联,因此可以降低自由基产生剂的量,或者可以一点都不添加自由基产生剂。在这种情况下,不是绝对必需使易热分解的聚合物链的玻璃化温度更低。因此,交联聚(乙烯基乙烯)呈现良好的特性,并尝试在接线板中使用交联聚(乙烯基乙烯),尽管交联聚合物对用作线路材料的铜的粘合性不令人满意。但是,由于在本发明中由铜组成的线路和通路与多孔体整体地形成,因此在本发明的选择性导电元件中的困难可以避免。

特别地,通过交联例如聚(乙烯基乙烯)的共轭二烯聚合物获得的前述交联聚合物具有优良的耐热性、电性能、耐湿性和机械性能,因此是理想的。

在由该微相分离结构生产的多孔结构中,这些孔均匀且规则地形成,并且孔的连续性令人满意。也降低了剩余应力。因此,与使用通过伸长等的传统技术制备的多孔体相比,尺寸稳定性优良并且可以改善导电区的电导率。同样,由于可以均匀地形成亚微米级的孔,因此可以形成微细线路和微细通路。而且,由于可以使得导电区的宽度和厚度均匀,因此也可以改善其阻抗。

在由微相分离结构生产的多孔体中形成导电区时,可以使用与生产前述三维线路结构的情况中相同的技术。可以通过三维暴露形成三维线路结构,并且也可以通过单个地制备线路薄片和通路薄片,接着层压这些线路薄片和

通路薄片来生产多层线路结构。同样，可以通过筛网印花替换喷镀的技术填充导电糊剂或导电聚合物。例如尖山型结构的 Cu/Ni 共熔体系的尖形结构当在生产三维线路结构以实现良好接线时，可以用于由导电区或该线路的多孔结构暴露的端面中。

在由该微相分离结构生产的多孔体中，可以容易地控制孔内表面的状态。更具体地说，在除去微相分离结构中一相时，该微粒相未被完全除去并允许将一部分保留在孔的内表面中，从而改变该内表面的表面状态。例如，在由相 A 组成的多孔相通过从相 A 和 C 各自的分子量都比相 B 的大得多的 A-B-C 三嵌段共聚物中除去相 C 形成时，将相 B 排列在孔的内表面上。结果，可以改变孔内表面的性能，而作为一整体的多孔体性能没有明显改变。由此可见在进行位置上选择性的无电喷镀时可以提高喷镀核心的吸收性能。而且，可以改善浸渍树脂和多孔体之间的粘合性。在这种情况下，由于相 B 通过化学结合与相 A 完全结合，因此相 A 和 B 之间的关系在粘合性上优于普通表面吸收型的表面处理剂。

还应指出的是，在使用形成具有由例如紫外线或 β -射线的能量光线照射分解的相组成的的一相的共连续相分离结构形成的薄片的情况下，可以容易地以图案装饰。易分解的相包括例如，聚(α -苯乙烯)和在 α -位具有甲基取代的象聚(甲基丙烯酸酯)的聚烯烃如聚(甲基丙烯酸甲酯)。

在形成选择性导电元件时，在通路图中将该微粒薄片用紫外线或 β -射线照射以分解照射部分的易分解相。分解之后，通过加热进行蒸发和用溶剂刻蚀除去该已分解的相以提供多孔结构。可以在多孔部分通过应用例如电镀或无电喷镀通过填充如金属的导电材料形成通路或线路。

可以将本发明的选择性导电元件应用到双面印刷电路板上。图 7A-7D 为选择性地举例生产由本发明的选择性导电元件组成的双面印刷电路板的方法的横截面图。

第一步，使微相分离膜 22 的预定区域选择性地制成多孔以形成多孔部分 23，如图 7A 所示。可以使用上述的技术形成多孔部分 23。然后，通过多孔部分 23 中填充导电材料形成导电区 24，如图 7B 所示。而且，在微相分离膜的两个表面上形成导电层 25，如图 7C 所示，接着以图案装饰导电膜以在两个表面上形成线路图 26，如图 7D 所示，因此获得双面印刷电路板 27。

还可以形成半导体的多层芯片的夹层线路。更具体地说，可以形成用于上、下部分每个都有垫板的层压半导体芯片的夹层线路。例如，在多孔薄片的厚度方向形成与半导体芯片的垫板的位置一致的柱状线路或与半导体芯片的垫板的位置不一致排列的柱状线路。可以通过在两个半导体芯片之间插入具有因此形成其中的柱状线路形成两个相邻半导体芯片之间的线路，接着层压所得三层结构。还可以氧化或热分解除去该多孔体薄片。而且，在除去该多孔体薄片之后，通过应用例如电解喷镀或无电喷镀可以使多孔线路密集。

在上述实施方式中，使用例如通过喷镀沉淀金属的其它技术在该多孔体薄片内形成线路或通路。但是，本发明不限于该特定技术。例如，可以通过消去技术在多孔体薄片内形成线路或通路。在这种情况下，在该多孔体薄片内提前填充金属，接着通过使用一抗蚀图刻蚀除去不想要的金属部分。

同样，可以形成在浸渍树脂的固化材料中形成有通路或线路的接线板。为了形成这种接线板，使用一可以通过例如热分解容易地除去的多孔体，并且将导电材料填充在预定区域以形成通路或线路。然后，在固化浸渍树脂之前，除去该多孔体以形成在浸渍树脂的固化材料中形成有通路或线路的接线板。当固化浸渍树脂时，在压力下对该多孔体加压。结果通过除去该多孔体在该导电区域形成的空间倒塌，使得该导电材料彼此结合，从而提高了该导电区域的导电性。

而且，在使用孔内表面提前用例如热固性树脂的粘合剂涂敷的多孔体的情况下，可以防止层压时通路端面被浸渍树脂覆盖从而损坏接线的难点。

可以通过与形成上述通路或线路的相似的技术在多孔体内形成由金属氧化物、碳或钻石组成的结构。在这种情况下，可以在电路中同时形成电容器、电阻器和半导体部分。同样，可以使用除金属之外的导电材料。例如，也可以使用导电聚合物作为形成通路或线路的导电材料。

使用本发明用于形成三维结构的方法可以形成可以应用到具有光功能的不同设备上的光子晶体。也可以容易地生产必需高密度安装到轻便设备或麦克风上以及必需安装适宜用于立体线路的球形半导体、多层线路或三维线路的高性能的多层接线板或夹层。

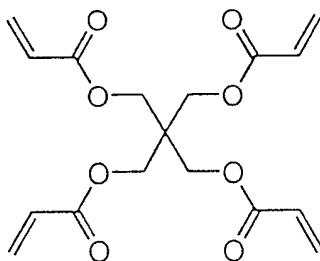
现在参照实施例详细描述本发明。不用说，本发明并不限于以下实施例。

(实施例 1)

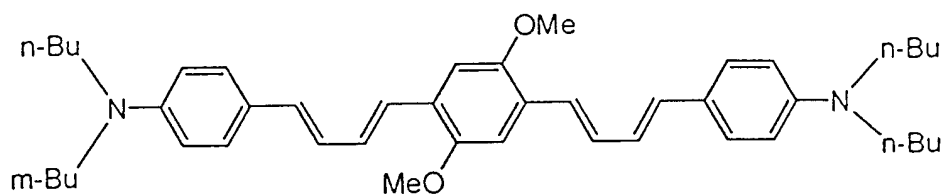
制备聚苯乙烯 (PS)-聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 的二嵌段共聚物 ($M_w=75000$, 聚苯乙烯单元重量分数=66%, $M_w/M_n=1.10$) 的丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMA) 溶液。

通过铸塑法由该溶液制备厚度为 $150\mu\text{m}$ 的薄片。所得薄片在 70°C 下经受空气干燥, 接着在氮气流以及 135°C 下退火 10 小时。然后, 在 2MV 的加速电压和 160K Gy 下用 β -射线照射该薄片。照射之后, 在 MIBK-异丙醇 (体积比 3:7) 的混合溶剂中冲洗该薄片, 从而获得多孔体薄片。因此获得的该多孔体薄片为其上转移有 35nm 孔的双连续型相分离结构的多孔结构。

另一方面, 通过向苯乙烯和具有下面给定的化学式的四功能丙烯酸酯单体 1 的混合物中添加 0.1wt% 的具有下面给定的化学式的光引发剂 2 制备光敏组合物, 苯乙烯和四功能丙烯酸酯单体 1 的混合比为 9:1, 接着用这样制备的光敏组合物浸渍该多孔体:



四功能丙烯酸酯单体 1



光引发剂 2

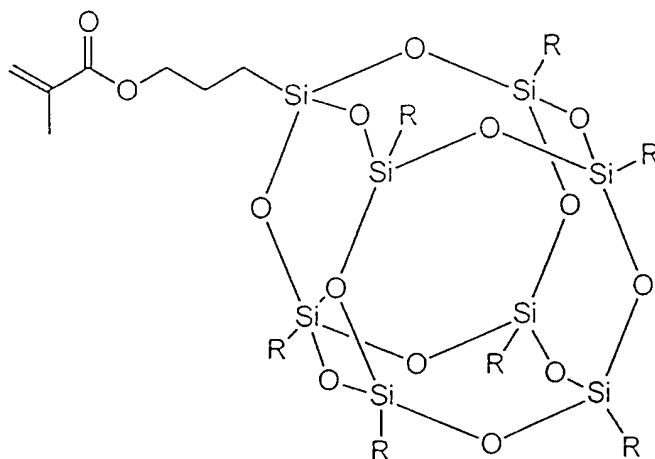
然后, 对用以下光敏树脂组合物浸渍的多孔体薄片进行三维暴露。特别地, 使用 Ti:Sapphire 激光器 (脉冲宽度: 150fs; 重复: 76MHz; 点直径: $0.4\mu\text{m}$) 作为光源。通过移动该多孔体薄片以便在该多孔体薄片内扫描该激光束的焦点, 从而进行三维暴露。在暴露之后, 将该多孔体薄片浸泡在异丙醇中以除去未固化的苯乙烯和丙烯酸酯单体 1。

结果, 获得提供以下结构的光子晶体的三维结构: 通过在该多孔体薄片内的暴露部分中具有直径为 $0.6\mu\text{m}$ 的球形成具有 $1.2\mu\text{m}$ 的边的体心立方点格。

在所得三维结构中的暴露部分和未暴露部分的折光率发现分别是 1.58 和 1.24。

(实施例 2)

通过向由与实施例 1 中所用的相等的四功能丙烯酸酯单体 1、具有以下给定化学结构的甲基丙烯酸酯单体 3 和苯乙烯组成并以 0.5:0.5:9 的重量混合比混合的混合物中添加与实施例 1 中所用相等的 0.1wt% 的光引发剂 2, 制备光敏树脂组合物。如实施例 1 制备提供光子晶体的三维结构, 只是在实施例 2 中使用上述的光敏树脂组合物。



甲基丙烯酸酯单体 3

(R 代表正丙基)

在所得三维结构中的暴露部分和未暴露部分的折光率发现分别是 1.57 和 1.24。

(实施例 3)

使用白炭黑多孔体作为在三维方向具有连续通孔的多孔体。该多孔体的平均孔径为约 30nm, 孔隙率不低于 95%, 折光率为 1.03 并且大小为 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。

用通过向含有甲基丙烯酸甲酯和与实施例 1 中所用相等的四功能丙烯酸

酯单体 1 且混合比为 8:2 的混合物中添加 0.1wt% 的光引发剂 2 制备的光敏树脂组合物浸渍该多孔体。这样用该光敏树脂组合物浸渍的多孔体可以在 XYZ 轴的方向上驱动的压电元件驱动阶段上经处理，并如下对多孔体进行三维暴露。特别地，使用 Ti:Sapphire 激光器(脉冲宽度: 150fs; 重复: 76MHz; 点直径: $0.4\mu\text{m}$)作为光源。通过移动该多孔体以便在该多孔体内扫描该激光束的焦点，从而进行三维暴露。

在暴露之后，将该多孔体浸泡在异丙醇中以除去未固化的丙烯酸酯单体 1。

结果，获得提供以下结构的光子晶体的三维结构：通过在该多孔体薄片内的暴露部分中具有直径为 $0.6\mu\text{m}$ 的球形成具有 $1.2\mu\text{m}$ 的边的体心立方点格。

在所得三维结构中的暴露部分和未暴露部分的折光率发现分别是 1.03 和 1.45。

同样，通过向 100 重量份的甲基丙烯酸甲酯中添加 2 重量份的偶氮异丁腈和 1 重量份的若丹明 6G 制备浸渍树脂，将形成三维结构的多孔体用这样制备的浸渍树脂浸渍，接着通过加热固化该浸渍树脂。结果，除了形成体心立方点格的球形部分之外，形成填充有若丹明 6G 的光子晶体。

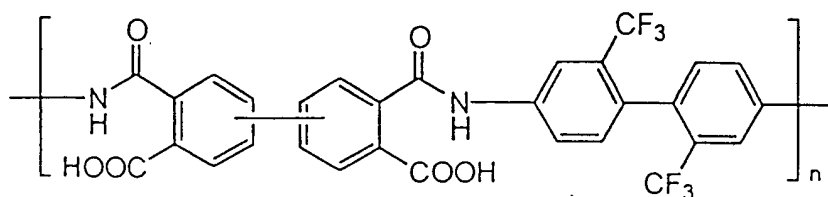
而且，可以用 E-7(由 Merc Inc. 生产的液晶商品名)替换含若丹明 6G 的树脂浸渍该多孔体。

通过与用于生产光子晶体相似的技术还可以形成具有生成光子晶体入射部分的光波导的直径为 $5\mu\text{m}$ 的核心。

而且，暴露形成体心立方点格的区域，接着进一步进行三维暴露，从而形成在一维方向连续的区域。暴露之后，将该多孔体浸泡在异丙醇中以除去未固化的丙烯酸酯单体 1。结果，获得在该多孔体中形成的三维结构。该三维结构是这样形成的：在每个直径为 $0.6\mu\text{m}$ 的球形成具有 $1.2\mu\text{m}$ 的边的体心立方点格的结构中形成在一维方向排列的直径为 $1\mu\text{m}$ 的球的光波导。每个直径为 $1\mu\text{m}$ 的球以相邻球中心之间的距离固定在 $0.8\mu\text{m}$ 排列。

(实施例 4)：双面印刷接线板

制备含以下化学式所示的聚酰胺酸 4 和末端为二甲氧乙醚基团的聚环氧乙烷(分子量 $M_w=21000$; $M_w/M_n=1.2$)的混合溶液：



聚酰胺酸 4

通过铸塑法由该溶液制备薄片。将这样制得的薄片在 30 分钟内在氮气流下从室温升高到 150℃。在 150℃下将该薄片保温 1 小时。然后，在 30 分钟内将该薄片加热到 250℃并在 250℃下保温 1 小时。而且，在 30 分钟内将该薄片加热到 350℃并在 350℃下保温 1 小时。结果，获得厚度为 30μm 的聚酰亚胺多孔体薄片。

用发射电子显微镜观察热处理之后的薄片。已发现双连续型微相分离结构转移到该薄片上。并且该薄片为具有孔径为 0.2μm 的孔的多孔结构并在三维方向连续形成。

将所得多孔体薄片用“Photoneeth UR-3410”（由 Toray Inc. 生产的光敏聚酰亚胺的商品名）浸渍，接着将厚度为 18μm 的铜箔与该多孔体薄片的下表面结合。通路部分的图案从上表面（在该多孔体薄片侧面）暴露之后，将该暴露部分显影使该通路部分多孔。在该多孔通路部分中通过电解喷镀填充铜以形成通路。而且，向该通路上端进行焊接剂喷镀之后，通过喷墨法用环氧树脂涂敷除通路部分之外的上表面，接着将铜箔排列在厚度为 18μm 的铜箔上表面上。然后，使用热压设备对所得结构加热加压，因此获得层压体。

下一步，通过普通 PEP 法对两个表面上的铜箔以图案装饰以获得内部形成夹层传导的具有普通 IVH 的双面印刷接线板。发现双面印刷接线板中通路的直径为 50μm。发现其线路宽度也为 50μm。

（实施例 5）：双面印刷接线板

通过与实施例 4 中相似的技术获得厚度为 10μm 的聚酰亚胺多孔体薄片。已发现双连续型微相分离结构转移到该聚酰亚胺多孔薄片。并且该薄片为具有孔径为 0.2μm 的孔的多孔结构并在三维方向连续形成。

所得多孔体薄片用“Photoneeth UR-3410”（由 Toray Inc. 生产的光敏聚酰亚胺的商品名）浸渍，接着干燥该多孔体薄片并因此用保护膜保护上表

面。然后，通过无电喷镀和电解喷镀在下表面上形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的铜箔，它们是连续进行的。在通路部分的图案从上表面(在该多孔体薄片侧面)暴露之后，将该暴露部分显影使该通路部分多孔。然后，在该多孔通路部分中通过电解喷镀填充铜以形成通路。

而且，与下表面相同在上表面上形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的铜层。最后，通过普通 PEP 法对两个表面上的铜箔以图案装饰以获得内部形成夹层传导的具有普通 IVH 的双面印刷接线板。

所得多孔体薄片用“Photoneeth UR-3410”(由 Toray Inc. 生产的光敏聚酰亚胺的商品名)浸渍，接着干燥该多孔体薄片。然后，将通路部分的图案从上表面(在该多孔体薄片侧面)暴露，接着将该暴露部分显影使该通路部分多孔。在该多孔通路部分中通过无电喷镀填充铜以形成通路，并向该通路的端面进行焊接剂喷镀。而且，通过喷墨法用环氧树脂涂敷除通路部分之外的上表面，以获得通路薄片。

将提前制备的双面印刷接线板夹在这样制得的两个通路薄片之间。对准所得结构的薄片元件，然后，使用热压设备加热加压以形成层压结构。层压过程之后，对两个表面都进行铜喷镀以在每个表面形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的铜层。

通过普通 PEP 法在铜层中形成线路图以获得具有四层电路线路的多层接线板。将每个具有四层电路线路的两个多层接线板彼此通过相似方法结合以获得具有 10 层的多层接线板。发现该多层接线板中通路的直径为 $10\mu\text{m}$ 。另一方面，发现该线路宽度为 $5\mu\text{m}$ 。

(实施例 6)：通过集体无电喷镀形成多层线路

将厚度为 $20\mu\text{m}$ 、平均孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 并且孔隙率为 72% 的 PTFE 多孔体薄片在甲醇中浸泡 10 分钟，然后在水中浸泡 10 分钟，接着用 4wt% 的硼酸水溶液浸渍该多孔体薄片。用一 ArF 激光束(能量密度： $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ；重复：50pulses/sec)通过一电路图罩照射该 PTFE 多孔体薄片，从而使该多孔体薄片选择性地与该电路图一致的亲水。照射之后，该多孔体薄片用纯水冲洗，然后干燥以获得线路图经过暴露的薄片。

通过与上述相同的技术，只是暴露该通路图，形成通路图经过暴露的多孔体薄片。

将线路图经过暴露的薄片和通路图经过暴露的另一薄片对齐并一个在另

一个上面层压,接着在铜的无电喷镀槽中浸泡该层压结构。结果,铜在具有亲水性的部分沉淀,从而形成线路图宽度为 $20\mu\text{m}$ 且通路直径为 $20\mu\text{m}$ 的电路线路。形成线路图之后,进行氧等离子体处理以使整个体系亲水。

最后,该层压体用环氧树脂浸渍并通过使用热压设备加热加压,从而固化该环氧树脂并使该层压体成为一整体,因此获得具有 3 个线路层的多层接线板。发现多层接线板中的通路直径为 $20\mu\text{m}$ 。还发现线路宽度为 $20\mu\text{m}$ 。

(实施例 7)通过三维暴露形成三维线路

通过铸塑法从与实施例 4 中使用的相同的混合溶液制备薄片。所得薄片在 1 小时内在氮气流下从室温升高到 70°C 并在 70°C 下保温 5 小时。然后,在 5 小时内将该薄片加热到 150°C ,并在 150°C 下保温 5 小时,接着在 1 小时内将该薄片加热到 250°C 。在 250°C 下将该薄片保温 2 小时之后,进一步在 30 分钟内该薄片加热到 350°C 并在 350°C 下保温 1 小时。结果,获得厚度为 $500\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺多孔体薄片。

用发射电子显微镜观察热处理之后的薄片。已发现双连续型微相分离结构转移到该薄片上。并且该薄片为具有孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的孔的多孔结构并在三维方向连续形成。

将这样获得的聚酰亚胺多孔体薄片通过氧等离子体处理使其亲水,接着将该薄片浸泡在十六烷基铵基吡啶钯络合物 ($[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{2+}[\text{PdI}_4]^{2-}$) 的甲醇溶液中,接着将该多孔体薄片干燥。

干燥之后按如下对多孔体薄片进行三维暴露。具体地说,该多孔体薄片用波长为 420nm 、脉冲宽度为 10 nsec 、重复为 10Hz 且点直径为 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 二次谐波组分刺激的色料激光束照射,接着在该多孔体中扫描该点,从而实现三维暴露。然后,用甲醇冲洗该多孔体薄片以除去未暴露部分中的钯络合物,接着在铜无电喷镀槽中浸泡该多孔体。结果,铜在暴露部分沉淀,从而形成在三维方向与激光点的扫描方式一致的线路宽度为 $20\mu\text{m}$ 的铜线路。

(实施例 8)

通过将 2 重量份 3,3'-4,4'-四(叔丁基过氧碳酸酯)二苯酮和聚-1,2-丁二烯(聚(乙烯基乙烯))和聚(甲基丙烯酸甲酯)之间的二嵌段共聚物($M_w=287000$; 聚丁二烯单元重量分数=32%; $M_w/M_n=1.05$)混合制得一溶液。通过铸塑法由所得溶液制备厚度为 $500\mu\text{m}$ 的薄片。

这样获得的薄片在氮气流下在 135℃ 经受 2 小时的热处理,接着在 2MV 的加速电压和 160K Gy 剂量下用 β -射线照射。照射之后的薄片用乳酸乙酯冲洗以获得多孔体薄片。

所得该多孔体薄片具有孔径约 50nm 的双连续相分离结构转移其上的多孔结构。

除了使用该多孔体薄片之外,如实施例 7 通过进行暴露和喷镀到该多孔体薄片形成一三维线路结构。

将其中形成三维线路结构的该聚丁二烯多孔体薄片用以下给定的浸渍树脂浸渍,接着在预定温度下对多孔体薄片进行热处理以固化该浸渍树脂,因此获得多层接线板。

(1)通过以 100:10:3 的重量比将 2,2'-二[4-(对氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、甲基丙烯酸酯单体 3 和过氧化二枯基混合制备浸渍树脂。这里所用的甲基丙烯酸酯单体 3 与实施例 2 中所用的化合物相同。

其中形成三维结构的聚丁二烯多孔体薄片用这样制备的浸渍树脂浸渍,接着在 170℃ 下对该浸渍多孔体薄片进行 30 分钟的热处理以获得多层接线板。

(2)如上面(1)制备多层接线板,只是使用向聚-1,2-丁二烯(聚(乙烯基乙炔))($M_w=120000$; $M_w/M_n=1.06$)中添加 5 重量份的过氧化二枯基制备的混合物作为浸渍树脂。

(3)如上面(1)制备多层接线板,只是使用苯并环丁烯树脂溶液(商品名: cyclotene, 由 Dow Chemical Inc. 生产),并且用该树脂溶液浸渍之后,用热空气干燥该多孔体薄片,接着通过在氮气流下在 220℃ 加热 1 小时固化该浸渍树脂。

(4)使用聚(1,2-二甲基硅氮烷)作为浸渍树脂。而且,在这种情况下,该多孔体薄片还经过如下变化。具体地说,如(1)中获得其中形成有三维线路的多孔体薄片,只是使用一改性二嵌段共聚物替换聚-1,2-丁二烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)的二嵌段共聚物,该改性二嵌段共聚物是通过将聚-1,2-丁二烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)的二嵌段共聚物($M_w=287000$; 聚丁二烯单元重量分数=32%; $M_w/M_n=1.05$; 取代比: 约 20%)的乙烯基用三乙氧甲硅烷基乙基取代制得的。

该多孔体薄片用上述的浸渍树脂浸渍并在如上所述的相同条件下加热以固化浸渍树脂，因此获得多层接线板。

在这样制备的每种多层接线板中，通路直径为 $20\mu\text{m}$ 且线路宽度也为 $20\mu\text{m}$ 。在 300°C 下对该多层接线板进行 300 秒钟的热处理。没有观察到异常。同样，在焊接步骤中发现该多层接线板表现出足够的耐热性。

(实施例 9)

通过将 5 重量份 3,3'-4,4'-四(叔丁基过氧碳酸酯)二苯酮和聚-1,2-丁二烯和聚(甲基丙烯酸仲丁酯)之间的二嵌段共聚物($M_w=290000$; 聚丁二烯单元重量份数=31%; $M_w/M_n=1.03$)混合制得一溶液。然后，通过帘幕式涂布法由该溶液制备厚度为 $50\mu\text{m}$ 的薄片。

这样获得的薄片在氮气流下在 60°C 经受 5 小时的热处理，接着使用低压水银灯作为能源用紫外线照射该薄片。用紫外线照射之后，将该薄片在 60°C 下保温 1 小时，接着在 30 分钟内将该薄片加热到 170°C 。然后，在 170°C 下将该薄片保温 30 分钟。该热处理之后，在 2MV 的加速电压和 160K Gy 剂量下用 β -射线照射该薄片。照射之后的薄片用乳酸乙酯冲洗以获得多孔体薄片。

发现这样获得的该多孔体薄片具有孔径约 50nm 的共连续相分离结构转移其上的多孔结构。同样，通过热处理而不依赖铸塑法获得该微相分离结构。

将该多孔体薄片浸泡在十六烷基铵基吡啶钯络合物($[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{2+}[\text{PdI}_4]^{2-}$)的甲醇溶液中，接着将该多孔薄片干燥。干燥之后，该多孔体薄片用 Nd^{3+} :YAG 二次谐波组分刺激的色料激光束(波长: 420nm; 脉冲宽度: 10 nsec; 重复: 10Hz; 点直径: $10\mu\text{m}$)作为能源以点样二维图照射，然后，用甲醇冲洗该多孔体薄片以除去未暴露部分中的钯络合物，接着在铜无电电镀槽中浸泡该多孔体薄片。结果，铜在多孔体膜的暴露部分沉淀，从而形成通过该多孔体膜延伸、具有点直径为 $20\mu\text{m}$ 且排列形成相邻铜柱中心之间的距离固定在 $40\mu\text{m}$ 的二维图的铜柱。

这样形成的铜柱的端面用 Cu/Ni 低共熔混合物电镀以形成高度为 2-3 μm 的尖山样结构。如下制备将浸渍在其中形成有铜柱的该多孔体薄片中的树脂组合物。

具体地说，将 30wt% 的 2,2-二[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]添加到通过 1 当量 3,3'-4,4'-二苯酮四羧酸二酐和 1 当量 2,2'-二-[4-(对氨基苯氧

基)苯基]丙烷在二甲基乙酰胺中反应制得的聚酰胺酸清漆中制备一浸渍溶液。

其中形成有铜柱的多孔体薄片用上述的浸渍溶液浸渍,接着用热空气干燥除去溶剂。然后,在200℃下将该浸渍薄片加热30分钟以生产粘性各向异性导电膜。

(实施例10)

如实施例9制备厚度为20μm的多孔体薄片。同样制成线路薄片,其中通过实施例9中的激光照射和无电电镀形成由线路宽20μm且焊盘直径(land diameter)为50μm的二维图组成的线路,并且其中形成每个具有20μm的通路直径的通路薄片。通路薄片中通路的端面具有实施例9中的尖山样结构。4个线路薄片和3个通路薄片交替地一个层压在另一个上面并将所得层压结构压缩,接着用树脂溶液cycloprene(由Dow Chemical Inc.制备的苯并环丁烯树脂溶液的商品名)浸渍该层压结构。通过热空气干燥除去溶剂之后,通过在氮气流中在240℃下加热1小时固化该层压结构以获得多层接线板。

如上面详细所述的,本发明提供了由具有两个区域彼此的折光率差异很大的光子晶体组成的三维结构。本发明还提供了作为适宜在电路设计中有高度自由度的并由微细线路组成的多层接线板或立体接线板的三维线路结构的三维结构,并且还提供了作为具有微细线路和通路并且阻抗特性优良的选择性导电元件的三维结构。而且,本发明提供了生产这种三维结构的方法。

本发明的技术思想可以适用于例如各种光功能设备和多层接线板的各个领域,因此有非常高的工业价值。

其它优点和改进对本领域技术人员来说将是显而易见的。因此,在其更广范围的本发明并不限于本文所示和所述的具体详述和代表性实施方式。因此,可以进行各种改进而不背离所附权利要求书和其等价物所定义的总发明观念的精神或范围。

图 1

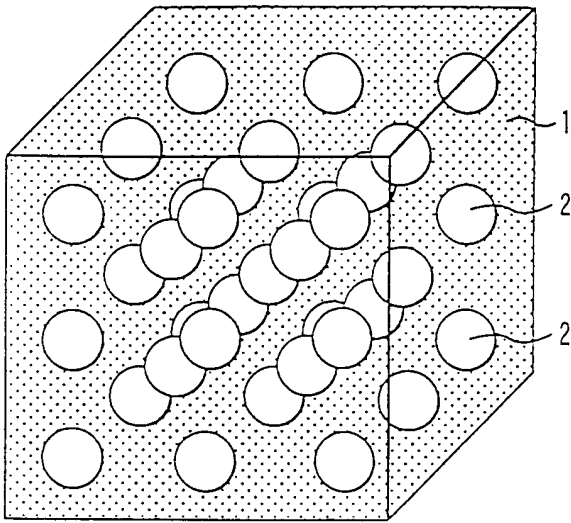


图 2

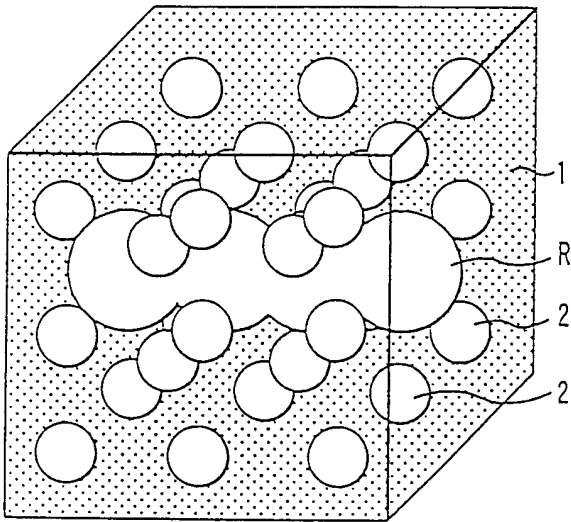
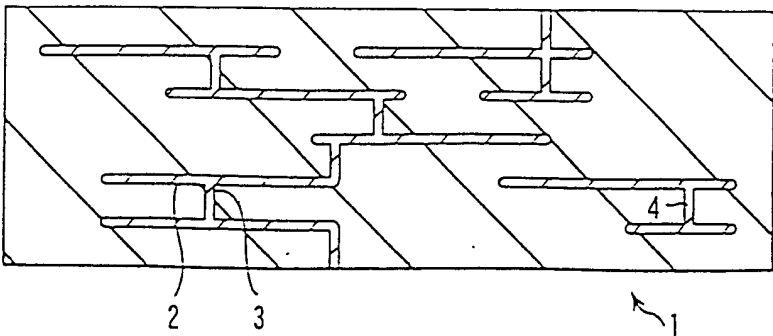


图 3



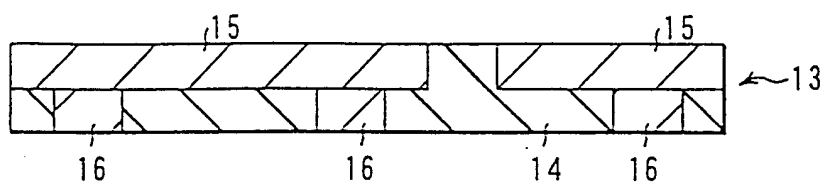
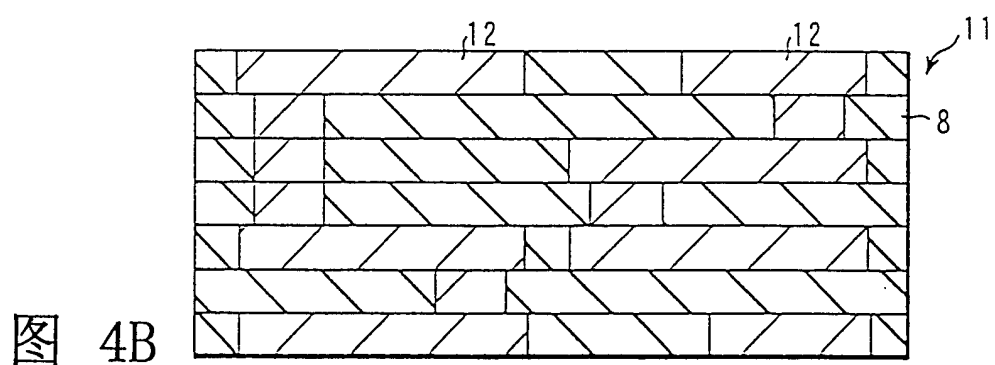
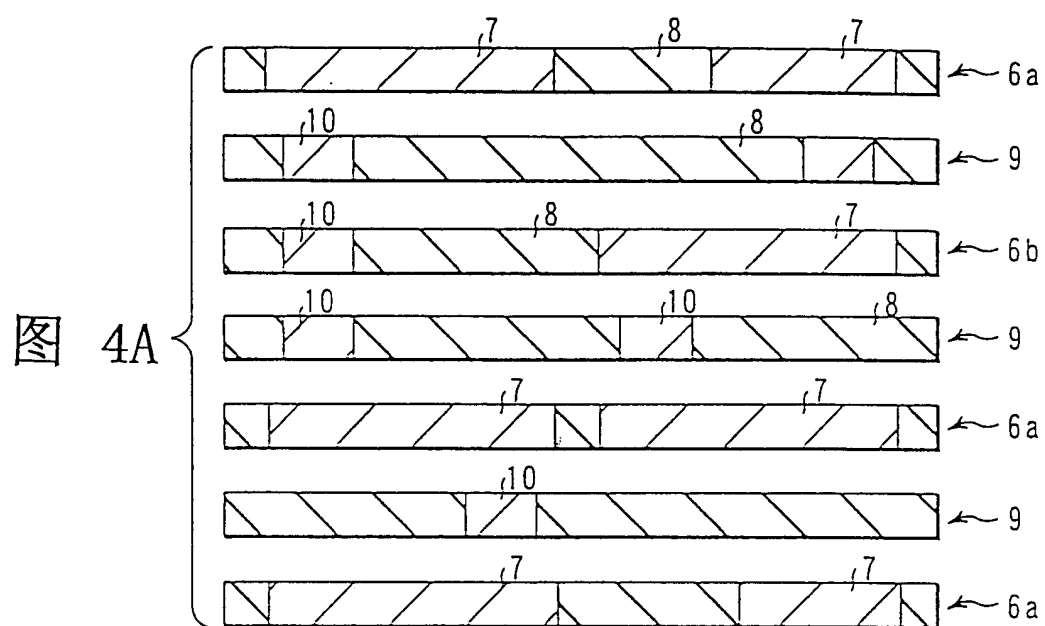


图 5

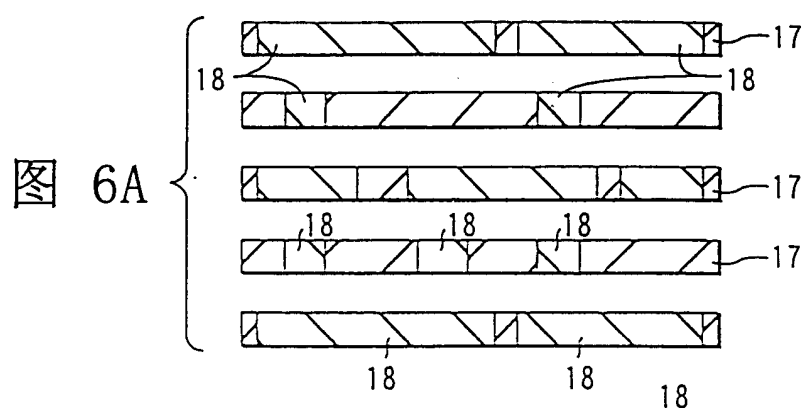


图 6B

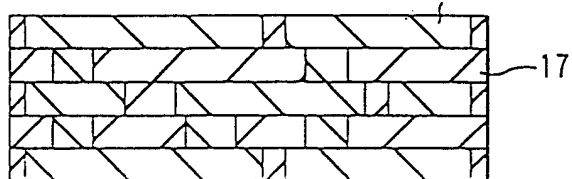


图 6C

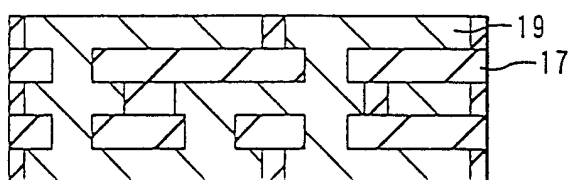


图 6D

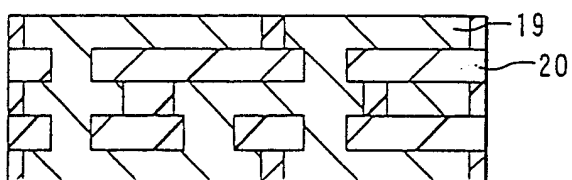


图 7A

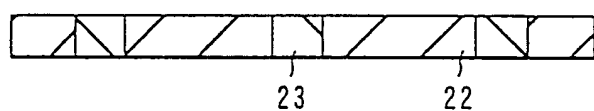


图 7B

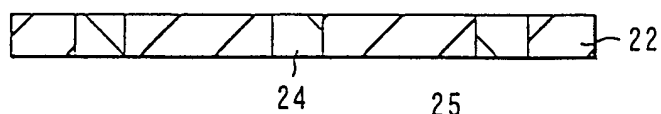


图 7C

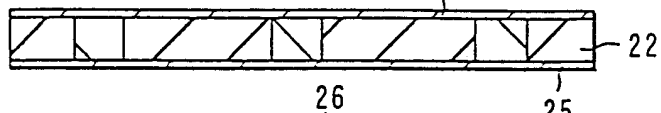


图 7D

