

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/004

G03F 7/033

G03F 7/038

H01J 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02820226.0

[43] 公开日 2005 年 12 月 28 日

[11] 公开号 CN 1714314A

[22] 申请日 2002.10.9 [21] 申请号 02820226.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.12 [33] US [31] 60/328,734

[86] 国际申请 PCT/US2002/033399 2002.10.9

[87] 国际公布 WO2003/032088 英 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.12

[71] 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 T·R·苏斯 J·D·史密斯

H·杨

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 用于制造可光成像黑色电极的可水显影光成像厚膜组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种可光成像组合物，它含有无机材料细颗粒和无机粘合剂；其中，所述无机材料细颗粒包含选自 RuO₂、钌基多元氧化物或其混合物的导电颗粒，所述无机粘合剂的玻璃化转变温度为 325 - 600℃，表面积不大于 10m²/g，且至少 85 重量%颗粒的大小为 0.1 - 10 微米；它们分散于有机介质中，所述有机介质包含可水显影的可光交联的聚合物、光引发体系和有机溶剂；所述聚合物是共聚物、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 C₁₋₁₀烷基酯、丙烯酸 C₁₋₁₀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℃，重均分子量为 2,000 - 250,000 的共聚物或共聚体或其混合物。

1. 一种可光成像的组合物，它包含：
- (I) 无机材料细颗粒，包含：
- 5 (d) 导电颗粒，选自 RuO_2 、钌基多元氧化物或其混合物，
- (e) 无机粘合剂，其玻璃化转变温度为 $325-600^\circ\text{C}$ ，表面积不大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，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：
- 10 (c) 可水显影的可光交联的聚合物，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，包括甲基丙烯酸 C_{1-10} 烷基酯、丙烯酸 C_{1-10} 烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合，(2)
- 15 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 $50-150^\circ\text{C}$ ，重均分子量为 2,000-250,000 的共聚物或共聚体或其混合物。
- (d) 光引发体系；
- (f) 有机溶剂。
- 20 2. 权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述乙烯基选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯基团以及它们的混合物。
3. 权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述第二官能单元选自环氧化物、醇、胺以及它们的混合物。
4. 权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述无机材料还包含 Au、Ag、Pd、
- 25 Pt、Cu 以及它们的混合物。
5. 权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述有机介质还包含可光硬化的单体。
6. 权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述组合物呈适于丝网印刷的糊剂形式。
- 30 7. 一种片材，所述片材包含一层权利要求 1 所述的组合物。
8. 一种制件，所述制件包含一层权利要求 1 所述的组合物，其中，所述组合物已经加热除去有机介质，且充分烧结所述无机材料。

用于制造可光成像黑色电极的可水显影光成像厚膜组合物

5 发明领域

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 RuO_2 和/或钌基多元氧化物以及在制造等离子体显示屏中可光成像黑色电极中所用的可光交联聚合物的组合物。

10 发明背景

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，
15 如美国专利 4912019、4925771 和 5049480 所述，先用可光成像厚膜组合物完全覆盖(印刷、喷涂、涂布或层压)基片，然后干燥。通过带有图案的光掩模对可光成像厚膜组合物进行光化辐射，从而产生图案的图像。然后对曝光的基片进行显影，洗掉图案上的未曝光部分，在基片上留下光成像的厚膜组合物，接着烧去有机材料，烧结无机材料。这种光形成图案方法表明线分辨率约为 30
20 微米，具体取决于基片光滑度、无机颗粒粒度分布、曝光和显影参数。已经证实这种技术可以用于制造等离子显示屏。

在直流(AC)等离子体显示屏(PDP)器件中图像的分辨率和亮度取决于电极宽度、互连导体栅距和介电层的透明度。当通过常规形成图案技术如丝网印刷、溅射或化学蚀刻方法施加这些材料时，很难获得用于形成电极和互连导体图案
25 所需的线和间距分辨率。而且，为了提高显示屏的对比度，必须降低来自前置玻璃基材上的电极和导体上的外部光线反射。如透过所述显示器前置面板所看到的，使所述电极和导体为黑色就最容易降低这种反射。

本发明涉及一种包含用于 PDP 装置的可光交联聚合物的黑色电极组合物，它通过使用光成像方法中所用的可光成像厚膜导体组合物制得，其中，所述黑
30 色电极在所述基材和导体电极排列之间，如美国专利 No. 5,851,732 和 6,075,319 所述。

发明概述

本发明涉及一种可光成像的组合物，它包含：

(I) 无机材料细颗粒, 包含:

- 5 (a) 导电颗粒, 选自 RuO_2 、钌基多元氧化物或其混合物,
(b) 无机粘合剂, 其玻璃化转变温度为 $325\text{--}600^\circ\text{C}$, 表面积不大于 $10\text{m}^2/\text{g}$, 且至少 85 重量%颗粒的大小为 $0.1\text{--}10$ 微米;
它们分散在有机介质中;

(II) 所述有机介质包含:

- 10 (a) 可水显影的可光交联的聚合物,它是共聚物、共聚体(interpolymer)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,包括丙烯酸 C_{1-10} 烷基酯、甲基丙烯酸 C_{1-10} 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。
- 15 (b) 光引发体系;
- (c) 有机溶剂。

发明详述

本发明组合物使用可光交联的聚合物以及分散在有机介质中的无机材料如导电颗粒和玻璃料。所述可光成像黑色电极组合物的主要组分描述如下。

I. 无机材料

25 A. 导电颗粒

本发明导电黑色组合物包含作为导电组分的 RuO_2 和/或钌基多元氧化物。所述导电颗粒任选地包含贵金属如金、银、铂、钯、铜以及它们的混合物。钌基多元氧化物是一种烧绿石氧化物，是含 Ru^{4+} 、 Ir^{4+} 或这些金属元素 (M^{n+}) 混合物的多组分化合物，所述化合物可用下述通式表示：

30 $(M_x Bi_{2-x})(M'_v M''_{2-v}) O_{7-z},$

其中：

M选自钇、铈、铟、镱、铅、铜和稀土金属；

M'选自铂、钛、铬、铈和铈；

M''是钇、铈或其组合；

x 在 0-2 之间，但对于单价铜， $x \leq 1$ ；

- 5 y 在 0-0.5 之间，但当 M'是铈或是铂、钛、铬、铈和铈中的一种以上时，y 在 0-1 之间，

z 在 0-1 之间，但当 M 是二价铅或镱时，z 至少约等于 $x/2$ 。

这些钇烧绿石氧化物在美国专利 3583931 的说明书中有详细描述，其内容参考引用于此。

- 10 优选的钇烧绿石氧化物是钇酸铋 ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)、钇酸铅 ($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$)、 $\text{Pb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{PbBiRu}_2\text{O}_{6.75}$ 和 $\text{GdBiRu}_2\text{O}_6$ 。容易获得这些材料的纯净形式，即使在空气中加热至约 1000°C ，它们也不会受玻璃粘合剂的不利影响。

以包含有机介质的整个组合物重量计，氧化钇和/或钇多元氧化物的比例为 4-50 重量%，优选 6-30 重量%，更加优选 5-15 重量%以及 9-12 重量%。

- 15 可以往所述黑色组合物中任选地加入导电金属。在实施本发明时可以使用肉眼观察为任何形状的金属粉末，包括球形颗粒和片状(棒、锥形和板)。所述优选的金属粉末是金、银、钯、铂、铜或者它们的混合物。优选所述颗粒为球形。已经发现本发明的分散系必须包含非显著量的粒度小于 0.1 微米的固体。当存在这种小颗粒时，在焙烧其膜或层以除去有机介质并进行无机粘合剂和金属固体的烧结时，难以充分烧去有机介质。当使用所述分散系制造厚膜糊剂(通常通过丝网印刷施涂)时，所述最大粒度必须不得超过丝网的厚度。优选至少 80 重量%导电固体在 0.5-10 微米的范围内。

- 25 此外，优选所述导电颗粒的表面积不超过 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，较好不超过 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，更好不超过 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。当使用表面积超过 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的金属颗粒时，会对伴随无机粘合剂的烧结性能有不利地影响。难以充分烧尽，并且会出现气泡。

通常加入氧化铜来提高粘性。所述氧化铜应为细颗粒，较好其粒度约为 0.1-5 微米。当以 Cu_2O 存在时，氧化铜占所述整个组合物的约 0.1-3 重量%，较好约为 0.1-1.0%。可以使用摩尔当量的 CuO 替换部分或所有的 Cu_2O 。

30 B. 无机粘合剂

将上述导电粉末细分散于有机介质中，同时分散有无机粘合剂，并任选分

散有金属氧化物、陶瓷和填充剂，如其他粉末或固体。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的混合物，如 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CdO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 Na_2O 、 Li_2O 、 PbO 和 ZrO ，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。

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，批料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。

可以用常规的玻璃制造技术制造玻璃，即按所需比例混合所需组分，加热该混合物，形成熔体。如本领域所熟知的，加热要达到峰温，并且要持续一段时间，以使熔体完全变成均匀液体。玻璃转变温度在 $325-600^{\circ}C$ 范围内。

至少有 85% 的无机粘合剂颗粒的大小在 $0.1-10\mu m$ 范围内较好，其原因是具有高表面积 of 的较小颗粒易于吸附有机材料，因而能抑制完全分解。另一方面，粒度大的颗粒的烧结性质较差。无机粘合剂的重量与全部固体的重量之比宜在 $0.1-0.75$ 范围之内，更宜在 $0.2-0.5$ 范围之内。

25 II. 有机介质

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，使之处于能容易施用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。介质的主要组分如下：

30 A. 可光交联的有机聚合物

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。它们是可光交联的聚合物粘合剂。它们由共聚物、共聚体或它们的混合物制得，其中，各共聚物或共聚体包含：(1)非酸性共聚单体，包含丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯、甲基丙烯酸 C₁₋₁₀ 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，2-5 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。所述乙烯基的例子包括但不限于甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯基团。所述第二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、共聚体或它们的混合物酸含量至少占聚合物总重量的 10 重量%，玻璃化转变温度(T_g)为 50-150℃，重均分子10 量在 2,000-250,000 范围之内，及在此范围之中的所有范围之内。

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溶液完全洗掉。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。15 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。

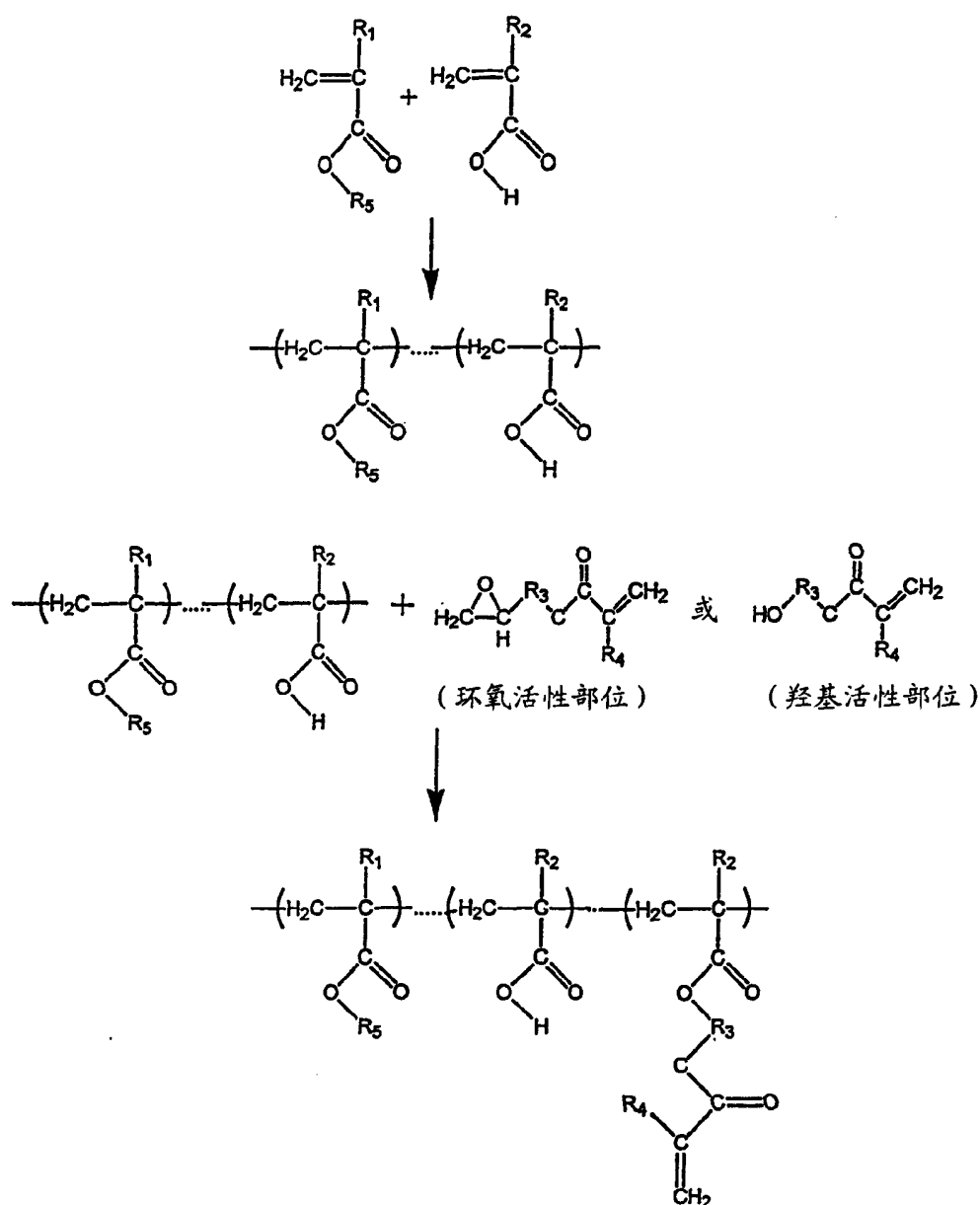
当非酸性共聚单体是上述丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯时，这些非酸性共聚单体宜至少占聚合物粘合剂的 50 重量%，更宜占 70-75 重量%。当所述20 非酸性共聚单体是苯乙烯或取代苯乙烯时，这些非酸性共聚单体宜占聚合物粘合剂的 50 重量%，而另外 50 重量%是酸酐，如马来酸酐的半酯。较好的取代苯乙烯是 α -甲基苯乙烯。

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%25 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所用含量宜低于约 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30 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。

所述酸性共聚单体提供具有活性位点的聚合物，来引入活性分子如可光交联的官能单元。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。

5 这些聚合物是本领域的技术人员所熟知的。



其中：

R_1 、 R_2 和 R_4 是甲基或氢或其混合物；

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；

10 R_5 是烷基(C_1 - C_{10})。

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(75-150℃)的有机溶剂中混合 α -或 β -烯键式不饱和酸(酸性共聚单体)和一种或多种可共聚合乙烯基单体(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。

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。

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高分子聚合物混合,以便形成带或膜。

在组合物中聚合物总量为 5-70 重量%及在此范围之内的任何范围内(以总组合物计)。

B. 可光硬化单体

常规可光硬化甲基丙烯酸酯单体可用于本发明。根据应用,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。

C. 光引发体系

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。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; α -烃基取代芳族偶姻, 包括 α -甲基苯偶姻, α -烯丙基苯偶姻和 α -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 所述吩噻嗪、噁嗪和醌类染料，Michler 酮，二苯甲酮，含无色染料之类氢给体的 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。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。

D. 溶剂

选择有机介质中的溶剂组分(所述溶剂可以是混合溶剂)以得到聚合物和其他有机组分的完全溶液。溶剂对组合物中的其他组分应为惰性(非活性)。对于可丝网印刷和可光成像的糊剂，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 α -或 β -萜烯醇或它们的混合物；乙二醇及其酯，如乙二醇单丁基醚和丁基纤溶剂乙酸酯；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。

E. 其他添加剂

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。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、邻苯二甲酸丁基苄酯、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。组合物中还可以包含本领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。

通用糊剂的制备

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。此时可用合适的赋形剂或溶剂调节糊剂粘度，以获得适于加工的最佳粘度。

- 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
- 5 种污染会带来缺陷。

通用烧制曲线

- 本发明组合物可以通过采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或介电性质，以用于预定用途或应用。
- 10

15 通用带的制备

- 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形成的良好分散液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。
- 20
- 25

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。

30 测试方法

清除时间

将所述清除时间(TTC)定义为使用 0.5 重量%碳酸钠水溶液的装有传送带的喷涂处理机在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下以 10-20psi 的喷涂压力,完全显影除去基材上涂覆或打印的光成像糊剂所需的时间。在所述糊剂干燥之后,但是暴露在 UV 光之前在实验部分上确定所述 TTC。

5 线分辨率

使用缩放显微镜以 $20\times$ 和 $10\times$ 目镜观察所述成像样品。所述线之间没有任何断点(线间的连接点)或或缺口(线完全断开)的完好的最细的线组就是该样品的线分辨率。

干样品厚度

- 10 在 80°C 下干燥打印样品 20 分钟。用刮刀刮擦干燥的部分。使用 Tencor Alpha Step2000 在四个不同点处测量其厚度。

烧结样品的厚度

使用具有 10 分钟 520°C 峰的 3 小时加热曲线烧结所述印刷和干燥的样品。使用接触式轮廓曲线仪在四个不同点处测量其厚度。

15 颜色测量

肉眼观察其颜色。从样品非打印玻璃面上观察其颜色。

实施例

A. 制备有机载体

- 20 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。加入剩余的有机组分,并在 80°C 下搅拌所述混合物,直到所有固体溶解。使所述溶液冷却。

B. 玻璃料的制备

- 25 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。

C.打印条件

如上所述使用丝网通过丝网印刷技术将所述糊剂施加到玻璃基材上。在空气气氛炉中,在 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下干燥所述部分约 20 分钟。

- 30 所述部分作为两层结构进行测试。使用 355 目聚酯丝网通过丝网印刷技术将实施例的黑色糊剂首先沉积到玻璃基材上。然后,在空气气氛炉中干燥所述

糊剂约 20 分钟。接着, 使用 325 目不锈钢丝网通过丝网印刷技术用 DuPont Fodel®DC206 可光交联的 Ag 导体糊剂再次印刷所述部分。在 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的空气气氛炉中再次干燥所述部分 20 分钟。测量两层结构的干燥涂层厚度为 11-12 微米。

D. 工艺条件

- 5 各部件利用准直的 UV 辐射源, 通过与样品表面接触的控光工具(phototool)进行曝光。使用的能量为 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。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°C , 显影液以 10-20psi 的压力喷洒。用强制空气流吹去多余的水, 以干燥显影的部件。然后在空气中, 采用 3 小时曲线有 10 分钟, 在 520°C 的峰
- 10 温下对干燥的各部件进行烧制。

对表的解释

表 1 给出了实施例 1-3 的配方。

表 2 给出了表 1 中各配方的测试结果。

- 15 实施例 1 是不含可 UV 成像的聚合物的组合物, 在显影过程中洗涤除去所述成像的线。实施例 2 和 3 包含可 UV 成像的聚合物, 显示经过显影工艺后保留高线和间距分辨率。

表 1 中所有数据都是以组合物总重量计的重量%。

表 1

实施例	1	2	3
配方			
介质 I	43.23		
介质 II		43.23	
介质 III			43.23
玻璃料 1	9.61	9.61	9.61
单体 1	2.11	2.11	2.11
低聚物	8.45	8.45	8.45
丙二酸	0.86	0.86	0.86
Texanol	6.72	6.72	6.72
BHT	0.19	0.19	0.19
玻璃料 2 & 烧绿石	28.28	28.28	28.28

表 2

实施例	1	2	3
线和间距的分辨率(微米)	洗去	40	30
干燥样品的厚度(微米)	11.3	11.5	11.2
清除时间(秒)	6.5	6.5	6.2
曝光能量(mJ/cm ²)	600	600	600
烧结样品厚度	洗去	3.8	3.2
颜色	洗去	黑色	黑色

材料中的词汇

I. 无机材料

5 料 1: 硼硅酸铅铋玻璃料; (组分重量%), Bi₂O₂(82)、PbO(11)、B₂O₃(3.5)、SiO₂(3.5)

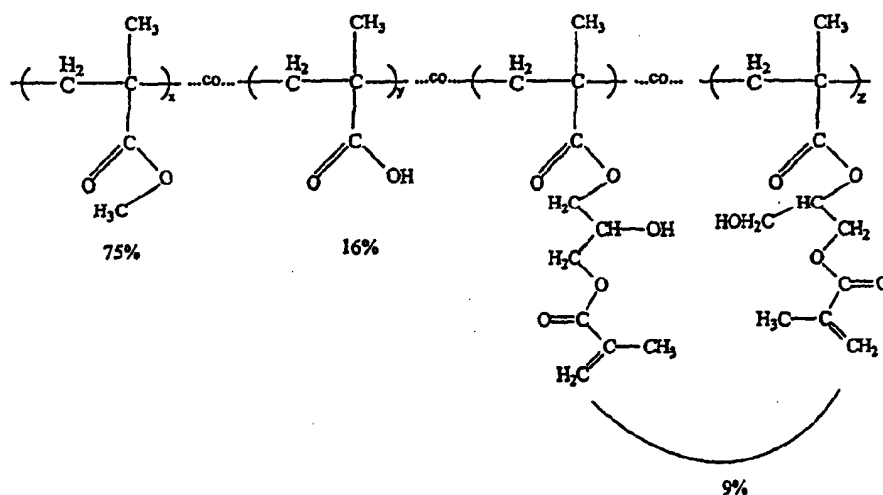
料 2: 以重量计, 约 50%玻璃料[(组分重量%), SiO₂(9.1), Al₂O₃(1.4), PbO(77.0), B₂O₃(12.5)]以及~50%烧绿石铅铋钨(PbBiRu₂O_{6.75})。

II. 聚合物

10 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, 从 ISP Technologies 购得。

聚合物 II: 75%甲基丙烯酸甲酯和 25%甲基丙烯酸的共聚物, 重均分子量 Mw=~7000, 酸数=~150, 从 B.F.Goodrich 购得。

15 聚合物 III: 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%甲基丙烯酸酯, 所述共聚物通过在起始聚合物主链上由甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸反应生成的。它的转变温度为 102℃, 重均分子量为 6500。该聚合物的化学结构如下:



聚合物 IV: Cyclomer-P(ACA)2015TX, 从 Diacel Chemical Industries, Japan 购得。

5 III. 其它有机物

单体 1: SR-454(三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯), 从 Sartomer 购得。

低聚物: CN-138, 混合有甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和芳族丙烯酸氨基甲酸酯的低粘度丙烯酸低聚物, 从 Sartomer 购得。

Irgacure 651: 2,2-二甲氧基-2-苯基乙氧基, 购自 Ciba Specialty Chemicals。

10 Irgacure 369: 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮, 从 Ciba Specialty Chemicals 购得。

BHT: 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 从 Aldrich Chemicals 购得。

TAOBN: 1,4,4-三甲基-2,3-二氮二环[3.2.2]壬-2-烯-N,N'-二氧化物。

Texanol: 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇一异丁酸酯, 从 Eastman Chemicals 购得。

15 介质组成:

组分	介质编号		
	I	II	III
Texanol	65.4	65.4	65.4
聚合物 I	1.53	1.53	1.53
聚合物 II	36.4		
聚合物 III			36.14
聚合物 IV		36.14	
TAOBN	0.07	0.07	0.07
Irgacure 651	4.86	4.86	4.86
Irgacure 369	2.0	2.0	2.0