



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90107934.0

[51] Int.Cl⁵

G03F 7/06

[43] 公开日 1991年3月27日

[22] 申请日 90.8.21

[30] 优先权

[32] 89.8.21 [33] US [31] 396,492

[71] 申请人 纳嘉尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 威廉·约翰·内伯

詹姆斯·杰里·奥斯本

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

G03F 7/032

说明书页数: 21 附图页数:

[54] 发明名称 光敏半水液可显影的铜导体组合物

[57] 摘要

一种半水液可显影铜导体组合物,它在非氧化气氛中可以焙烧,在含 0.63%重量硼酸钠和 8.7%重量丁基溶纤剂的水溶液中可以显影。

1. 在一种半水液可显影的光敏铜导体组合物中, 该组合物在基本上非氧化气氛中能焙烧, 它含有下述组合物:

(a) 研细的铜固体颗粒, 其表面积与重量的比率不大于 $20 \text{ 米}^2/\text{克}$, 至少 80% 重量的颗粒大小为 $0.5 \sim 10$ 微米, 和

(b) 研细的无机粘合剂颗粒, 其玻璃化转变温度为 $550 - 825^\circ\text{C}$, 表面积与重量的比率不大于 $10 \text{ 米}^2/\text{克}$, 至少 90% 重量的颗粒大小为 $1 \sim 10$ 微米, (b) 与 (a) 的重量比为

$0.0001 \sim 0.25$, 分散在含有下列物质的有机连接料中

(c) 有机聚合物粘合剂,

(d) 光引发体系,

(e) 可光硬化的单体,

(f) 有机介质,

其改进包括有机聚合物粘合剂是含有下列物质的共聚物或共聚体,

(1) 含有丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基酯或甲基丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基酯的非酸性共聚单体, 和 (2) 含有乙烯基不饱和羧酸的酸性共聚单体, 其条件是所有酸性共聚单体的含量为聚合物的 5% 到小于 15% , 其中有机聚合物粘合剂的分子量不大于 $100,000$, 该组合物以影像方式曝露于光化辐射后, 在含有 0.63% 重量的硼酸钠和 8.7% 重量丁基溶纤剂的水溶液中是可显影的。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中有机聚合物粘合剂是甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其中酸性共聚单体的含量不大于粘合剂的 15% 重量。

4. 根据权利要求3的组合物, 其中有机聚合物粘合剂的分子量不大于50,000。

5. 根据权利要求4的组合物, 其中该分子量不大于20,000。

6. 根据权利要求1的组合物, 其中有机介质是丁基卡必醇乙酸酯。

7. 根据权利要求1的组合物, 其中有机介质含有分散剂。

8. 在制备半水液可显影的光敏铜导体组合物的方法中, 该组合物在基本上非氧化气氛中能焙烧, 它含有下述混合物:

(a) 研细的铜固体颗粒, 其表面积与重量的比率不大于20米²/克, 至少80%重的颗粒大小为0.5~10微米, 和

(b) 研细的无机粘合剂颗粒, 其玻璃化转变温度为550~825℃, 表面积与重量的比率不大于10米²/克, 至少90%重量的颗粒大小为1~10微米, (b)和(a)的重量比率为0.0001~0.25, 它分散在含有下述物质的有机连接料中:

(c) 有机聚合物粘合剂,

(d) 光引发体系, 它溶解在

(e) 可光硬的单体, 和

(f) 有机介质中,

其改进包括有机聚合物粘合剂是含有下列物质的共聚物和共聚体,(1) 含有丙烯酸C₁—C₁₀烷基酯, 甲基丙烯酸C₁—C₁₀烷基酯的非酸性共聚单体, 和(2)含有乙烯基不饱和羧酸的酸性共聚单体, 其条件是所有酸性共聚单体的含量为聚合物的5%到小于15%重量, 其中有机聚合物粘合剂的分子量不大于100,000, 该组合物以影像方

式曝露于光化辐射后，在含有 0.62 % 重量的硼酸钠和 8.7 % 重量的丁基溶纤剂的水溶液中是可显影的，而且，在各组分混合之前，组分 (b) 无机粘合剂的研细颗粒先被冷冻干燥。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中的有机介质含有分散剂。

光敏半水液可显影的

铜导体组合物

本发明涉及一种改进的光敏铜导体组合物，后者具有高的分辨能力和半水液加工性能。此外，它对已焙烧的铜导体图形起着前体的作用，并可用作导电材料，特别是用于制造多层厚膜电路。

多层厚膜电路已使用多年，以便增大每单位面积上的电路的功能。此外，电路技术的新发展对铜材料的这种应用提出了新的要求。在此以前，用于多级电路的大多数铜材料是惯用的厚膜铜组合物。它们含有铜固体细颗粒和分散在惰性有机介质中的无机粘合物。这样的厚膜材料通常用网板印刷法施用于导体所需的图形上。

这类厚膜材料是很重要的，并且在今后也将是很重要的。然而，当用网板印刷法在图形中使用这些厚膜材料时，很难得到细线条和间距分辨率。为了得到好的产品，网板印刷的所有可变因素如网板质量，刮板硬度，印刷速度，分散性质等等，必需十分仔细地予以控制，并经常进行监视。

可选择的方法是：（1）借助于在光敏介质中的分散，把铜导体材料层施加到基片上；（2）把该层用光化辐射进行影像曝光；（3）用溶剂显影该图形，以除去该层的未曝光部分；和（4）将图形的留下的已曝光部分进行焙烧以除去所有剩余的有机材料，并烧结此无机材料。

这种方法是 Felton 发现的，发表在 USP 4 5 9 8 0 3 7（1975年4月15日）中。该专利公开了含有下述混合物的涂料组合物：

(a) 研细的大小为 $0.4 \sim 4$ 微米的铜颗粒,

(b) 研细的铝硅酸镉无机粘合剂颗粒, 它分散在含有下述各物的有机介质中,

(c) 一种有机聚合物粘合剂, 它选自聚丙烯酸烷基酯, 聚甲基丙烯酸烷基酯, 及它们的混合物,

(d) 光引发体系,

(e) 可光硬化的单体, 和

(f) 挥发性无水有机溶剂。

正如这篇专利前面所述, 工艺方法包括将该涂料组合物 (1) 在陶瓷基片上进行网板印刷, (2) 用光化辐射进行影像曝光, 以使组合物的曝光区域发生固化, (3) 用有机溶剂进行显影, 以除去组合物的未曝光区域, 和 (4) 在氮气中焙烧, 使有机介质挥发, 并使无机粘合剂烧结。

现有技术的光敏铜导体组合物和特别是在 U S P 4 5 9 8 0 3 7 中公开的组合物的缺点是必须使用溶剂将已经用光化辐射进行了影像曝光的材料进行显影, 即用有机溶剂将未暴露于光化辐射的组合物区域除去, 而不除去已曝光的区域。有时是不希望使用有机溶剂的, 因为它们对健康和环境造成危害。因此, 对光敏铜导体组合物来说, 当它暴露于光化辐射之后, 需要在水溶液或半水溶液中进行显影。

本发明的主要目的在于提供一种在基本上非氧化气氛中能焙烧的半水液可显影的光敏铜导体组合物, 它含有下述混合物:

(a) 研细的铜固体颗粒, 其表面积与重量的比率不大于 $20 \text{ 米}^2/\text{克}$, 而且至少 80 % 重量的颗粒大小为 $0.5 \sim 10$ 微米, 和

(b) 研细的无机粘合剂颗粒, 其玻璃化转变温度为 $550 \sim$

825℃，其表面积与重量的比率不大于10米²/克，而且至少90%重量的颗粒大小为1~10微米，(b)与(a)的重量比为0.0001~0.25，(b)分散在含有下列各物的有机介质中，

(c)一种有机聚合物粘合剂，

(d)一种光引发体系，

(e)可光硬化的单体，和

(f)一种有机介质，

在其中本发明的改进之处包括有机聚合物粘合剂是含有(1)和(2)的共聚物或共聚体，其中(1)为非酸性共聚单体，这包括丙烯酸的C₁~C₁₀烷基酯，甲基丙烯酸的C₁~C₁₀烷基酯或它们的结合，(2)为包括烯属不饱和羧酸的酸性共聚单体，其前提是所有酸性共聚单体的含量为聚合物的5%到小于15%重量，其中有机聚合物粘合剂的分子量不大于100,000，并且当该组合物用光化辐射进行影像曝光时，它在含有0.62%重量的硼酸钠和8.7%重量的丁基溶纤剂的半水溶液中是可以显影的。

另一方面，本发明的目的在于提供制造上述光敏铜导体组合物的方法，其中组分(b)在与其它组分混合前先要冷冻干燥。

本发明涉及一种改进的光敏铜导体组合物，由于Felton在USP 4,598,037中发现的各组分经改进后可用于本发明，因此被参考引用，其中某些部分被直接再制造。除了必须使用不同的显影剂以除去未暴露于辐射之中的组合物面积之外，也可以将与USP 4598037相同的工艺步骤用于本发明的组合物。

A. 铜固体

实际上任何形状的铜粉末，包括球形颗粒和片状(棒、锥、板状)

都可以用于实施本发明，优选的颗粒为球形的。业已发现，本发明的分散液必须不含明显量的其粒度小于0.2微米的固体。当这种大小的小颗粒存在时，则当它们的薄膜或层状物进行焙烧以除去有机介质时，很难满意地将有机介质完全烧掉，也难于使无机合剂剂和铜固体进行烧结。此外，铜固体不应超过20微米。当使用该分散液制备通常用于网板印刷的厚膜浆料时，最大的颗粒大小必须不超过网板的厚度。当使用该分散液制备干光敏薄膜时，最大的颗粒大小必须不超过薄膜厚度。优选的是至少80%重量的铜固体在0.5~10微米范围内。

另外，铜颗粒的表面积/重量比率不超过20米²/克是优选的。当使用其表面积/重量比率大于20米²/克的铜颗粒时，所含无机粘合剂的烧结特性受到不利的影响，很难完全烧尽，并可能出现砂眼。

B. 无机粘合剂

本发明使用的玻璃料有助于铜颗粒的烧结，它可以是任何已知的熔点低于铜的组合物，然而，为了获得器件的合适导电性，玻璃化转变温度(T_g)为550~825℃的无机粘合剂是优选的，更优选的是575~750℃。如果熔融发生在550℃以下，有机材料很可能被密封起来，而由于有机物的分解，使在组合物中倾向于形成气泡。另一方面，当使用低于900℃的烧结温度时，若玻璃化转变温度高于825℃，则将制得粘合性差的组合物。

最优选使用的玻璃料是硼硅酸盐玻璃料，例如硼硅酸铅玻璃料，以及铋、镉、钡、钙或其他碱土金属的硼硅酸盐玻璃料。这些玻璃料的制备法是众所周知的，这包括例如把玻璃的各组分以其氧化物形式熔融到一起，将熔融了的组合物注入到水中，以生成玻璃料。当然，

一批投料的各组分可以是在通常的生产玻璃料条件下能生成所需氧化物的任何化合物，例如可从硼酸得到氧化硼，从燧石生产二氧化硅，从碳酸钡生产氧化钡等等。最好在振动磨（Sweco 公司出品）中将玻璃与水一起进行碾磨以降低玻璃料的粒度，并得到了基本上均匀的玻璃料颗粒。

由于该固体组合物应无烧结块，因此将该玻璃料通过一细目筛网以除去大颗粒。无机粘合剂的表面积与重量的比率不应大于 $10 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，最好至少 90 % 重量的粒度为 $0.5 \sim 10$ 微米。

无机粘合剂最好为铜重量的 0.01 ~ 25 % 重量。如果无机粘合剂的含量更高，则对基质的键合能力将会降低。

C. 有机聚合物粘合剂

粘合剂聚合物对本发明的组合物是关键的，它必须允许进行半水液的加工，而同时提供高的分辨率。业已发现，可通过选择含有下述（1）和（2）的共聚物或共聚体作为粘合剂来满足这些要求，（1）为非酸性共聚单体，包括丙烯酸 $C_1 - C_{10}$ 烷基酯，甲基丙烯酸 $C_1 - C_{10}$ 烷基酯，或它们的混合物，（2）为含烯属不饱和羧酸的酸性共聚单体，其条件是含酸单体含量为总聚合物量的至少 5 %，但不大于 15 % 重量，优选范围为 8 ~ 12 %。

该组合物中酸性共聚单体组分的存在对本技术是关键的。酸官能度在水和与水混溶有机溶剂的混合物中，例如在含 0.62 % 重量硼酸钠和 8.7 % 丁基溶纤剂的水溶液中产生了可显影性，这里，可显影性可称为半水液加工性，如 Alles 在 USP 3 458 311 中所公开的那样，此专利引作参考。如果这种酸性共聚单体少于聚合物量的 5 % 重量，则该组合物在半水液中不能洗掉，而当大于 15 % 重量

的酸性共聚单体存在时，则显影质量差。合适的酸性共聚单体包括烯属不饱和单羧酸，如丙烯酸，甲基丙烯酸和巴豆酸，以及乙烯基不饱和和二羧酸，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，适当时还有它们的酸酐及其混合物。由于它们在低氧气氛中能更干净燃烧，甲基丙烯酸类聚合物比丙烯酸类聚合物是更优选的。

丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚单体构成聚合物的至少 75% (最好是 88~92% 重量) 是优选的。

虽然不优选，但聚合物粘合剂的非酸性部分可含有高达约 50% 重量的其它非酸性共聚单体，以作为聚合物的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯部份的替代物，其例子包括丙烯腈，乙酸乙烯酯，丙烯酰胺，苯乙烯，甲基苯乙烯，等等。只要满足前面讨论的组合物标准，并满足下面所述的物理标准。然而，这类单体的用量最好不超过约 25% 重量，因为它们很难于干净烧掉。

可以认为，单一共聚物或共聚物的结合 (其中每一个均满足上述标准) 都可以用作粘合剂。除上述共聚物外，可加入少量其它聚合物粘合剂。这些粘合剂的例子包括聚烯烃，如聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，聚异丁烯，和乙烯-丙烯共聚物；较低级亚烷基氧化物的聚合物这类聚醚，如聚氧化乙烯。

这些聚合物可由在丙烯酸酯聚合技术领域的熟练人员用普通的溶液聚合技术来制备。典型的情况是，在低沸点 ($75 \sim 150^\circ\text{C}$) 有机溶剂中，将 α 或 β -乙烯基不饱和羧酸 (酸性共聚单体) 与一种或多种可共聚的乙烯基单体 (非酸性共聚单体) 混合，得到 10~60% 的单体混合物溶液。然后，加入聚合催化剂，并在大气压下在溶液的

回流温度下加热该混合物，使这些单体进行聚合，制得酸性丙烯酸酯聚合物。聚合反应基本上完成后，将生成的酸性聚合物溶液冷却到室温，取出样品，测定聚合物的粘度、分子量、酸当量等等。

另外，有必要使含酸粘合剂聚合物的分子量不大于100,000，优选的是不大于50,000，更优选的是不大于20,000。

如果该组合物以网板印刷施用，粘合剂聚合物的T_g最好高于100℃。被网板印刷后，通常在高达100℃的温度下将浆料干燥。当T_g低于该温度时，通常得到很粘的组合物。较低的T_g值可适用于不以网板印刷法施用的材料。

有机聚合物粘合剂的含量通常为干光聚合层总重量的5~45%。

D. 光引发体系

合适的光引发体系是那些对热不活泼的但在185℃或低于185℃下曝露于光化光中能产生游离基的化合物。这些化合物包括取代的或未取代的多核醌类，它们是在共轭碳环体系中具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-特丁基蒽醌，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，蒽烯醌，7,8,9,10-四氢并四苯-5,12-二酮，以及1,2,3,4-四氢苯并蒽-7,12-二酮。其它光引发剂也是适用的，尽管有些在85℃的低温下是热活泼的，这些光引发剂在USP 2,760,863中作了描述。它们包括Vicinal ketaldehydonyl alcohols，如苯偶姻，pivaloin，偶姻醚（例如苯偶姻甲基醚和乙基醚）；α-

烃取代的芳偶姻，包括 α -甲基苯偶姻， α -烯丙基苯偶姻，及 α -苯基苯偶姻。美国专利2,850,445，2,875,047，3,097,096，3,074,974，3,097,097，和3,145,104中所述的光致还原染料及还原剂，以及吩噻，噁噻及醌类染料，美国专利3,427,161，3,479,185和3,549,367中所述的米蚩酮，二苯甲酮，带有氢给体的2,4,6-三苯基咪唑基二聚体，包括无色染料及其混合物，都能用作引发剂。美国专利4,162,162中所述的敏化剂用作光引发剂和光抑制剂也是有用的。光引发剂或光引发体系的存在量为干的光可聚合层总重量的0.05~10%重量。

E. 可光硬化的单体

本发明的可光硬化单体组分至少包含一种至少含有一个可聚合乙烯基的可加成聚合的烯属不饱和化合物。这样的化合物通过引发游离基、链增长加成聚合能形成高聚物。这些单体化合物是非气相的，即它们的标准沸点在100℃以上，并且对有机聚合物粘合剂具有增塑作用。

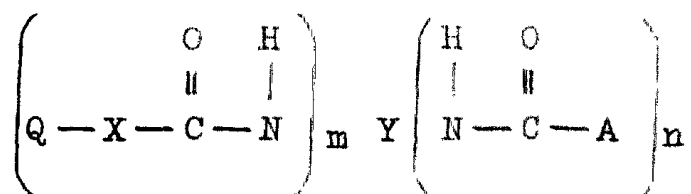
能单独使用或与其他单体结合使用的合适单体包括丙烯酸特丁酯和甲基丙烯酸特丁酯，1,5-戊二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，丙烯酸N,N-二乙基氨乙酯和甲基丙烯酸N,N-二乙基氨乙酯，乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，1,4-丁二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，二乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，己二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，1,3-丙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，癸二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，1,4-环己二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，2,2-二羟甲基丙

烷的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，丙三醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，三丙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，丙三醇的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，季戊四醇的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，聚氧乙基化三羧甲基丙烷的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯以及美国专利 3,380,831 中公开的类似化合物，2,2-二-(对-羟苯基)-丙烷的二丙烯酸酯，季戊四醇的四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯，2,2-二-(对-羟苯基)-丙烷的二甲基丙烯酸酯，三乙二醇二丙烯酸酯，聚氧乙基-1,2-二-(对-羟苯基)丙烷的二甲基丙烯酸酯，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，三乙二醇二甲基丙烯酸酯，聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，丁二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，1,2,4-丁三醇的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，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，1,4-二异丙烯苯和 1,3,5-三异丙烯苯。分子量大小至少为 300 的烯属不饱和化合物也可以使用，例如由含 2~15 个碳的亚烷基二醇，或含 1~10 个醚键的聚亚烷基醚二醇制备的亚烷基二醇二丙烯酸酯或聚亚烷基二醇的二丙烯酸酯，以及在美国专利 2,927,022 中公开的那些化合物，例如，特别是那些具有许多可加成聚合的烯属键（尤其是以端键形式出现时）的化合物。优选的单体是聚氧乙基化的三羟甲基丙烷三丙烯

酸酯和甲基丙烯酸酯，乙基化季戊四醇三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，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。其它优选的单体是单羟基聚己内酯单丙烯酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯（分子量约为200）、和聚乙二醇400二甲基丙烯酸酯（分子量约为400）。不饱和单体组份的存在量为干的光聚合层总重量的2~20%。

F. 分散剂

为了确保无机化合物被有机聚合物和单体有效地润湿，最好加入分散剂。在制备具有良好的网板印刷特性、流平性和焙烧特性等所需性能的光活化浆料时，需要完全分散的无机化合物。分散剂的作用是使聚合物粘合剂与无机固体结合或润湿，得到无凝聚物的体系。选择的分散剂通常是H. L. Jakubauskas 在 Journal of Coating Technology, 第58卷, 第736期, 第71~82页上刊载的题目为“用A—B嵌段共聚物作为非水涂料的分散剂”一文中所述的A—B分散剂。有用的A—B分散剂是USP 3, 684, 771, 3, 788, 996, 4, 070, 388, 4, 032, 698和英国专利UKF 1, 339, 930中所公开的分散剂，每一篇都在此引作参考。优选的A—B分散剂是USP 4, 032, 698中所公开的以下列结构式表示的聚合物：



式中Q是下面的聚合链段或共聚合链段：

a. 丙烯酸或甲基丙烯酸与含1—18个碳原子的烷基醇的酯；

b. 苯乙烯或丙烯腈;

c. 乙烯基酯, 它的酯基部分含有 2~18 碳原子; 或

d. 乙烯基醚;

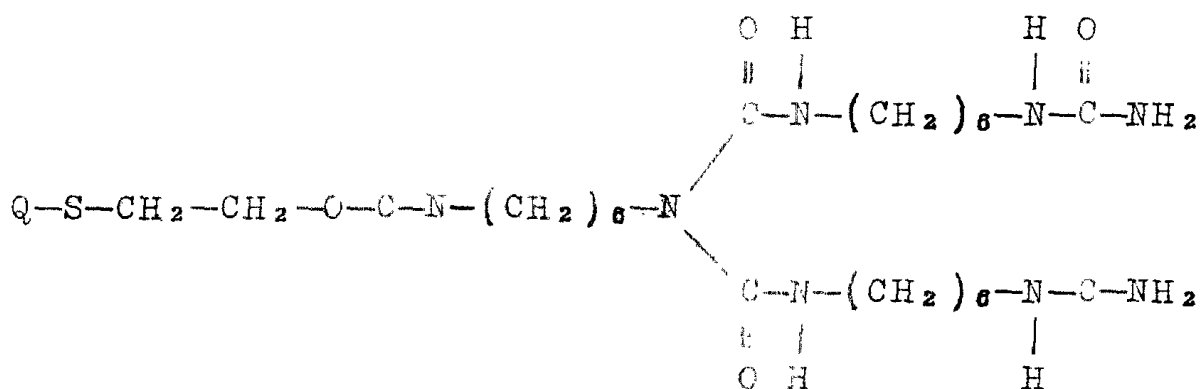
X 是链转移剂的残基;

Y 是二、三或四异氰酸酯基除去异氰酸酯基后的残基;

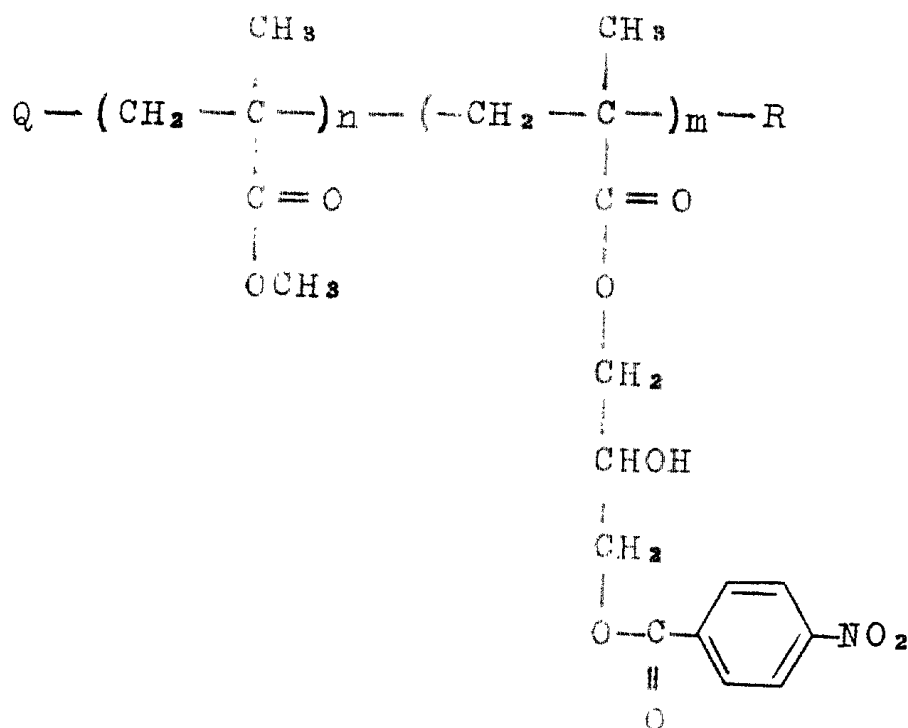
A 是碱性基团的残基, 此碱性基团在反应前作为一个整体, 其 PKa 值为 5~14, 或它的盐; 以及

m 和 n 是 1、2 或 3, 其总数不超过 4, 假若 n 是 2 或 3 时, 只有一个 A 需要如定义那样的话。

这组分散剂中, 特别优选的成员是一种聚合物材料 (下文用 A—B 分散剂 I 表示), 以下面结构表示:



式中, Q 是平均分子量在 6000 和 8000 之间的甲基丙烯酸甲酯聚合物链段。下面结构所表示的一组聚合物中的一个成员也是特别优选的:



式中，Q是含约20个单元甲基丙烯酸丁酯的甲基丙烯酸烷基酯聚合物链段，n是20，m是8~12，而R是终链剂残基。这种分散剂下文中称为A—B分散剂Ⅱ。

分散剂的存在量通常为光敏导电组合物重量的0.1~5.0%重量。

G. 稳定剂

在本发明的铜导体组合物中最好加入稳定剂。如果没有稳定剂，铜与聚合物粘合剂的酸官能度反应，结果产生交联，形成难于加工的硬块。凡能阻止这种交联并对光敏铜导体组合物的其他性质不产生有害影响的任何化合物均可在焙烧前或焙烧后使用。这可通过与酸官能度形成盐与铜络合而完成，或通过别的反应来完成。虽然反应机理并不十分清楚，但已经知道，三唑化合物作为本发明组合物的稳定剂的效果是良好的。特别优选的是苯并三唑。

H. 有机介质

有机介质的主要目的是起本组合物细固体分散液的连接料的作用，使之呈这样一种形状，很容易施加到陶瓷或其他基片上。因此，有机介质首先必须是这样一种物质，它能使固体分散在其中，而且具有适宜的稳定性；其次，有机介质的流变性能必须能赋予分散液以良好的应用性质。

当分散液被加工成薄膜时，陶瓷固体和无机粘合剂均分散在其中的该有机介质由聚合物粘合剂、单体和引发剂（它们都溶解在挥发性有机溶剂中）组成，也可以含有其它可溶性材料，如增塑剂，脱模剂，分散剂，剥离剂，防污剂和润湿剂。

有机介质的溶剂组分（它可以是各种溶剂的混合物）应如此选择，以便得到聚合物和其他有机组分均能完全溶解在其中的溶液，而且溶剂组分应具有足移高的挥发性，在大气压下施加相当低的热量就能使溶剂从分散液中蒸发出来。另外，溶剂必须在低于有机介质的任何其他添加剂沸点和分解温度下能很好地沸腾。因此，在大气中沸点低于 150°C 的溶剂是最常用的。这些溶剂包括苯，丙酮，二甲苯，甲醇，乙醇，甲乙酮，1, 1, 1-三氯乙烷，四氯乙烷，乙酸戊酯，2, 2, 4-三乙基戊二醇-1, 3-单异丁酸酯，甲苯，二氯甲烷，及乙二醇单烷基和二烷基醚，如乙二醇单正丙醚。对于铸膜，二氯甲烷是特别优选的溶剂，因为它容易挥发。

有机介质常常也可以含有一种或多种用于降低粘合剂聚合物 T_g 的增塑剂，这些增塑剂有助于与陶瓷基片很好地层压，并提高该组合物未曝光部分的显影能力。然而，当由其铸成的薄膜焙烧时，为了减少必须除去的有机材料的数量，这些材料的用量应减到最少。当然，

增塑剂的选择主要决定于必须改性的聚合物。在已用于各种粘合剂体系的增塑剂中,有邻苯二甲酸二乙酯,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸丁基苄基酯,邻苯二甲酸二苄酯,磷酸烷基酯,聚亚烷基二醇,丙三醇,聚(氧化乙烯),羟乙基化的烷基酚,磷酸三甲苯酯,三乙二醇二乙酸酯,及聚酯增塑剂。丙烯酸聚合物体系中常常使用邻苯二甲酸二丁酯,因为它能在相当低的浓度下被有效地使用。

将该可光聚合的组合物涂敷在载体膜上,干涂层厚度为约0.0001英寸(0.0025厘米)到0.01英寸(0.025厘米)或更厚。对温度变化具有高尺寸稳定性的合适的可剥离载体,可以从各种各样的由高聚物组成的薄膜中选择,例如可选自聚酰胺、聚烯烃、聚酯、乙烯基聚合物和纤维素酯,其厚度可从0.0005英寸(0.0013厘米)到0.008英寸(0.02厘米)或更厚。如果在除去可剥离载体之前进行曝光,当然必须把大部分光化辐射照射到它的上面。如果在曝光之前先取出可剥离的载体,则就没有这些限制了。特别优选的载体是厚度为约0.0001英寸(0.0025厘米)的聚对苯二甲酸亚乙酯薄膜。

当一个元件不含有可除去的保护盖片并以卷的形式贮存时,最好在可剥离载体的反面涂一层薄的脱模材料(如蜡或硅油)以免粘在可光聚合的材料上。相反,通过燃烧处理或放电处理被涂敷的载体表面,可优先增大它与所涂敷的光聚合层的粘合性。

当使用合适的可除去的保护盖片时,它可以从上面所述的同一组高聚物中去选择,其厚度范围同样宽。0.0001英寸(0.0025厘米)厚的聚乙烯盖片是特别合适的。在使用之前的贮存过程中,上面所述的载体和盖片对光聚合层起着良好的保护作用。

另一方面，当分散液按厚膜浆料使用时，可使用具有适宜流变调节和低挥发性溶剂的普通厚膜有机介质。

当本发明的组合物按厚膜组合物配制时，通常使用网板印刷方法将组合物施加到基片上，在这种情况下，该组合物作为光滑的连续层而被应用，而不是以图形的形式被应用。因此，该组合物必须具有合适的粘度以便易于通过筛网板。当流变特性是十分重要的时候，还要优选配制有机介质，以便固体和基片获得合适的润湿度，良好的干燥速率，足以经得起粗心使用的干薄膜强度，以及良好的焙烧性质。焙烧过的组合物的令人满意的外观也是很重要的。

考虑到所有这些标准，可使用各种各样惰性有机液体作为有机介质。大多数厚膜组合物的有机介质是各种有机成分（粘合剂，单体，光引发剂，等等）在溶剂中的溶液。通常，溶剂的沸点在 $130 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的范围内

对厚膜应用而言，最广泛使用的溶剂是萘烯，如 α 或 β -萘品醇，煤油，邻苯二甲酸二丁酯，卡必醇乙酸酯，丁基卡必醇乙酸酯，己二醇，高沸点醇，以及醇酯，或它们的混合物。将它们和其他溶剂配制成各种混合物，以得到对各种应用所必需的粘度及所需的挥发性。

按照惯用技术，最终的组合物可以是触变性的，或具有牛顿特性，这取决于加入到组合物中的添加剂。优选的组合物是具有牛顿特性的。

分散液中有机介质与无机固体的比例变化很大，这取决于所使用的分散方法及所用有机介质的种类。通常，为了得到良好的涂敷层，分散液互补地含有 $50 \sim 90\%$ 重量的固体和 $50 \sim 10\%$ 重量的有机介质。这样的分散液通常具有半流体粘度，通常称其为“浆料”。

这类浆料通常用三辊磨制备之。浆料粘度的典型值为 $25 \sim$

200 P. S。所用有机介质的量和类型主要由最终所需配方的粘度和印刷厚度来决定。

只要光聚合组合物保持其基本性质，有机介质可包括少量其他成分，例如颜料，染料，热聚合抑制剂，粘合促进剂（如有机硅烷偶联剂），增塑剂，涂料助剂（如聚氧化乙烯），等等。有机硅烷特别适用的量是无机颗粒重量的3.0%重量或更小。处理过的颗粒对有机物的要求较低，因此可减少涂料中有机物的量，结果在焙烧时更容易烧掉。

加工

光敏铜导体组合物通常以用于基片的薄膜形式或者以例如网板印刷法把所使用的浆料施涂到基片上。然后，将铜导体组合物用光化辐射进行影像曝光以划定曝光的区域。除去该层的未曝光区域即实现了显影。对半水液显影来说，用例如含0.62%重量的硼酸钠和8.7%重量的丁基溶纤剂在水中的完全水溶液这种液体，将可以把组合物已曝光的部分除去，而对已曝光部份实际上没有影响。在本公开中，人们明白，在实际使用中显影时不一定需要使用含0.62%重量的硼酸钠和8.7%重量的丁基溶纤剂的水溶液，例如可以用其它的碱和其它的溶剂。然而，本发明的组合物在这种硼酸盐和溶剂的溶液中具有显影能力。一般在0.25~2分钟内产生显影。通常，加入的溶剂量是适当显影所需的最小量，最好小于20%重量。

在进行焙烧之前，可进行惯用的其他加工步骤。进行焙烧是为了使有机组分挥发掉，并使无机粘合剂和铜固体被烧结。光敏铜导体组合物的焙烧能在基本上非氧化气氛中进行。术语“基本上非氧化气氛”是指这样一种气氛，它含有的氧化剂不足以使铜金属产生任何有效的

氧化作用，但是它无疑含有能使有机材料产生氧化作用的足够氧化剂。实际上，已经发现可使用含 $10 \sim 200 \text{ PPM } \text{O}_2$ 的氮气气氛来焙烧本发明的导体组合物。此外，可以使用在美国专利申请序号 235273 (1988年8月23日申请) 中所披露的 CO 和 CO_2 气氛。

实施例

在下列实施例中，除非另外说明，所有浓度用重量份数来表示，所有温度用摄氏度表示。

各组份材料

A. 无机物

玻璃料：(组分摩尔%) 氧化铋 (82.0)，氧化铅 (11.0)，氧化硼 (3.5)，二氧化硅 (3.5)。

铜：球形铜，粒度 $1.5 \sim 7.5$ 微米。

B. 聚合物粘合剂：粘合剂 I：90% 甲基丙烯酸甲酯和 10% 甲基丙烯酸的共聚物， $M_w = 50,000$ ， $T_g = 120^\circ\text{C}$ ，酸值 120。

粘合剂：90% 甲基丙烯酸甲酯和 10% 甲基丙烯酸的共聚物， $M_w = 20,000$ ， $T_g = 120^\circ\text{C}$ ，酸值 120。

C. 单体

单体 I：TEOTA1000—聚氧乙基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯， $M_w = 1162$ 。

单体 II：TMPTA—三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

D. 溶剂：丁基卡必醇乙酸酯。

E. 引发剂。

BP: 二苯甲酮

MK: 米蚩酮

F: 稳定剂

IONOL (2, 6-二特丁基-4-甲基苯酚)

苯并三唑

G. 分散剂

A—B分散剂 I: 见上面说明书

A—B分散剂 II: 见上面说明书

光活化半水液加工浆料的制备

A. 制备有机连接料

将有机组分、溶剂和粘合剂聚合物混合，并在搅拌下加热至 135℃，继续加热并搅拌之，直至粘合剂聚合物完全溶解。然后，将该溶液冷却至 100℃，加入引发剂和稳定剂，在 100℃ 搅拌该混合物，直至固体溶解，此后使该溶液通过 400 目过滤器并冷却之。

使用的连接料组成如下 (浓度用份数表示):

组 份	连接料 I	连接料 II	连接料 III
粘合剂 I	30.0	—	35.0
粘合剂 II	—	40.0	—
丁基卡必醇乙酸酯	64.9	53.9	59.9
二苯甲酮	4.0	4.0	4.0
米蚩酮	0.8	0.8	0.8
Ionol®	0.3	0.3	0.3
苯并三唑	—	1.0	—

B. 制备玻璃料

将玻璃料8公斤，在Sweco磨中，用直径为0.5英寸、长为0.5英寸的铝圆筒在8升水中碾磨约16小时，得到D50粒度分布为2.3~2.7微米。然后使该玻璃料和水的混合物通过一个S. G. Franz 241 F2型磁性分离器（直流电，11.5伏，30安）。

然后，用Virtis Consol 12冷冻干燥器将该玻璃料混合物进行冷冻干燥。该方法通常需要三天时间以除去所有的水。

C. 浆料配方

在黄光照射下，在混合容器中，将有机连接料、单体和分散剂进行混合，以制备铜浆料。然后加入玻璃料和铜粉，随后将该组合物混合30分钟。使该混合物老化约12小时，然后用三辊磨在辊压150磅/英寸²下进行辊磨。通常通过用该磨进行五次碾磨，即足以使该组合物充分混合。然后，通过400目筛网来筛分该浆料。这时应用丁基卡必醇乙酸酯溶剂调节浆料粘度，以获得网板印刷的最佳粘度。

D. 工艺条件

在制备涂料组合物的过程中及制备零件时，应小心操作，以免污物的污染，因为这种污染会导致产生缺陷。在100级的超净房间里进行加工。

用325~400目筛网进行网板印刷，将浆料施加到陶瓷零件上。把零件放在氮气或空气烘箱中，在75°和100℃之间进行干燥。干燥后的涂层厚16~20微米。

该零件通过一个光靶进行曝光，使用Berkey—Askor真空光刻机，或者使用准直HTG UV曝光光源，曝光时在真空光刻机

中进行氮气吹洗15秒钟，降下后又吹15秒钟。从曝光系列以确定最佳曝光时间。曝光系列能产生最佳曝光信息，以便显影后得到正确大小的线条。

使用含0.62%重量的硼酸钠，8.7%重量的丁基溶纤剂和其余为水的溶液，用Dupont ADS-24加工机使已曝光的零件进行显影。显影温度保持在20~45℃，在30磅/英寸²的压力下喷上显影剂溶液，基片以3.4~15英尺/分钟的速度通过一个4英尺的室。已显影的零件在强制通风烘箱中在75℃干燥15分钟。

已干燥的零件在含有10~50 ppm氧的氮气中，在900℃焙烧2½小时。

从已通过试验靶进行曝光的零件，以其最细线条的间距来确定分辨率。这些线是直线，且不重叠，并能复制。用照度计测量干燥的光敏导体组合物表面上的光强度，乘以最佳曝光所需的时间，从而确定曝光速度。

实施例1~6

用下面给定的组合物，如上所述来制备零件。浓度用份数表示。也给出了线条分辨率和曝光速度。

组 份	实 施 例					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
铜粉	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4
玻璃料	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
连接料 I	30.0	—	—	—	30.0	—
连接料 II	—	30.0	—	—	—	—
连接料 III	—	—	30.0	20.0	—	30.0
单体 I	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
单体 II	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
分散剂 I	—	—	—	—	2.0	—
分散剂 II	—	—	—	—	—	2.0

分辨率 (密耳)

2 2 2 2 2

曝光速度

80—160 48—96 8—16 80—160 16—48 8—16

(毫焦/厘米²)