[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
G03F 7/032
H01B 3/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119618.3

[45]授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1083115C

[22]申请日 1993.9.23 [24]颁证日 2002.4.17
[21]申请号 93119618.3
[30]优先权
[32]1992.9.23 [33]US [31]946,862
[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 T·R·修斯 W·J·尼比
审查员 候海燕

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可流延的组合物和未加工的介电片材

[57]摘要

本发明涉及用于形成自支撑的介电片材的可流延的组合物 和光敏的自支撑的未加工的介电片材,所说的组合物和介电片 材的主要特征在于权利要求书的独立权利要求的内容。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 用于形成自支撑的介电片材的可流延的组合物，所说的组合物包含下述混合物:

(a) 细碎的无机粘结剂颗粒，和

(b) 不是必须的、细碎的陶瓷固体颗粒；所述混合物(a)和(b)分散于有机介质中，该有机介质包含:

(c) 包含含胺的有机聚合物或共聚物、共聚体或它们的混合物的有机聚合物粘结剂；每种共聚物或共聚体包含（1）丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，甲基丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，苯乙烯，取代的苯乙烯或它们的组合的非酸性共聚单体，和（2）包含含烯属不饱和羧酸部分的酸性共聚单体，上述共聚物、共聚体或混合物的酸含量至少为总聚合物重量的 15%，并且，该粘结剂的重均分子量在 50,000 至 500,000 或更大，平均玻璃化转变温度在 50° －100 ℃，和

(d) 分散于(e)和(f)中的光引发剂，

(e) 光可硬化的单体，和

(f) 有机溶剂，

该组合物在光化辐照成象时，在稀碱或稀酸水溶液中是可显影的。

2. 权利要求 1 的组合物，其中有机聚合物粘结剂或聚合物粘结剂的混合物的重均分子量为 50,000～400,000。

3. 权利要求 2 的组合物，其中有机聚合物粘结剂或聚合物粘结剂的混合物的重均分子量为 50,000～250,000。

4. 权利要求 1 的组合物，其中有机聚合物粘结剂是共聚物或共聚体或它们的混合物，每种共聚物或共聚体包含（1）丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，甲基丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，苯乙烯，取代的苯乙烯或它们的组合的非酸性共聚单体，和（2）包含烯属不饱和羧酸部分的酸性共聚单体，上述共聚物、共聚体或混合物的酸含量至少为总聚合物重量的 15%。

5. 权利要求 4 的组合物，其中由不饱和羧酸衍生的有机聚合物粘结剂部分不大于粘结剂重量的 30%。

6. 权利要求 5 的组合物，其中，有机聚合物粘结剂是甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的三元共聚物。

7. 光敏的自支撑的未加工的介电片材，包含如下的混合物：

(a) 细碎的无机粘结剂颗粒，和

(b) 不是必须的、细碎的陶瓷固体颗粒；所述混合物(a)和(b)分散于有机介质中，该有机介质包含：

(c) 包含含胺的有机聚合物或共聚物、共聚体或它们的混合物的有机聚合物粘结剂；每种共聚物或共聚体包含（1）丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，甲基丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，苯乙烯，取代的苯乙烯或它们的组合的非酸性共聚单体，和（2）包含含烯属不饱和羧酸部分的酸性共聚单体，上述共聚物、共聚体或混合物的酸含量至少为总聚合物重量的 15％，并且，该粘结剂的重均分子量在 50,000 至 500,000 或更大，平均玻璃化转变温度在 50° －100 ℃，和

(d) 分散于(e)和(f)中的光引发剂，和

(e) 光可硬化的单体，

该组合物在光化辐照成象时，在稀碱或稀酸水溶液中是可显影的。

8. 权利要求 7 的介电片材，其中有机聚合物粘结剂或聚合物粘结剂的混合物的重均分子量为 50,000～400,000。

9. 权利要求 8 的介电片材，其中有机聚合物粘结剂或聚合物粘结剂的混合物的重均分子量为 50,000～250,000。

10.权利要求 7 的介电片材，其中有机聚合物粘结剂包含共聚物或共聚体或它们的混合物，每种共聚物或共聚体包含（1）丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，甲基丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯，苯乙烯，取代的苯乙烯或它们的组合的非酸性共聚单体，和（2）包含含不饱和羧酸部分的酸性共聚单体，上述共聚物、共聚体或混合物的酸含量至少为总聚合物重量 15％。

11.权利要求 10 的介电片材，其中由不饱和羧酸衍生的有机聚合物粘结剂部分不大于粘结剂重量的 30％。

12.权利要求 11 的介电片材，其中，有机聚合物粘结剂是甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的三元共聚物。

说 明 书

可流延的组合物和未加工的介电片材

本发明涉及多层内连电路的制备。更准确地说，本发明涉及使用光敏介电片材进行多层内连电路的制备。

复合电路通常要求该电路是由被绝缘介电层分开的若干导电层构成的。在各层之间，导电层由通过介电层的被称为通道的导电通路而被连接。这样的多层内连结构使得电路变得更加密集。

用于构成多层内连电路的一种熟知的方法是，通过构图的网眼，顺序地将厚膜导体和绝缘材料印刷并烧制在刚性绝缘基片上。该刚性基片对构图的厚膜导体和介电层提供了机械支撑，二维稳定性，并有利于定位。然而，该厚膜法的缺点在于，通过网眼的印刷将在介电层中形成小孔或孔隙，这可能在导电层之间形成短路。如果在印刷期间将厚膜介电材料配制成足够流动性的糊剂并因此使形成小孔的趋势减至最小的话，那么随后，小通道的维持同样地是通过将介电糊剂流入通道的孔中而构成。另外，用于每一层的重复的印刷和烧制既费时，又昂贵。

用于构成多层内连电路的另一方法使用厚膜导体和包含分散在有机聚合物粘结剂的无机介电粉末的未加工的介电片材。通过机械打孔或激光钻孔在各个片上形成通道。含通道的这些介电片对准层合至二维稳定的绝缘基片上，在所说的基片上已形成导电构图，并烧制了介电材料。接着，将这些通道进行金属化处理，并在对准通道的介电层的暴露表面上形成第二个导电层。重复顺序的添加介电层和金属化的步骤，直至获得希望的电路。使用未加工的介电片，顺序地层合至二

维稳定的基片上方法还描述于 US4，655，864 和 US4，645，552中。使用片状形式的介电材料避免了使用厚膜糊状介电材料的印刷和流动性的缺点，但是，通过机械和激光手段形成通道很费时。另外，在不同片中通道的对准排列是很困难的，而且，机械孔将使通道周围的片材受应力以及受损坏。

在US5，032，216中，Felten 披露了通过扩散构图形成通道。将使未加工的介材料水溶的化学剂以通道排列的图案加至片材上。在干燥期间，该化学剂将扩散进入未加工的介电材料中。然后，在水中冲洗介电材料，以形成希望的通道图案。该方法以比机械打孔和激光钻孔法少得多的时间形成通道母体。然而，扩散的化学剂必须用网板印刷在未加工的片材上，然后在室温以上进行干燥。因此，在不同片材上的图案对准是困难的，并且通道的最小直径被网眼的溶解和化学剂扩散进入未加工介电材料中的能力所限制，孔径约6～8密耳。网眼的堵塞也成问题。

在US 4，613，560中，Dueber披露了光敏陶瓷涂料组合物。它可借助无水有机液体如1，1，1－三氯乙烷显影。该组合物可配制成厚膜糊剂，或以薄膜形成进行流延，随后层合至刚性基片上，暴光、显影并烧制，以形成多层电路的介电层。该方法避免了网板印刷的缺点，但是，无水有机显影剂要求特殊的处理，而且，就加工而言，需将流延薄膜层合至刚性支撑体上，这将限制组合物的使用。

在US 4，912，019中，Nebe 披露了另一种可用作厚膜糊剂或支撑膜的光敏陶瓷涂料组合物。与 Deuber 的组合物不同的是，Nebe 的组合物可在仅含1 wt% Na_2CO_3 的水溶液中显影。普通的处理体系都能接着该显影剂而不需任何特殊的处理 。然而 ，正如

Deuber薄膜的情况，Nebe的薄膜也要层合至刚性支撑体上，暴光、显影，然后烧制，以形成多层电路的介电层。需要刚性支撑体同样有害地限制了薄膜的使用。

不管前述介电制品的优点，对介电组合物还有一个要求，就是在未加工阶段的自支撑，并能按照通道和/或电路的排列迅速构图。对介电薄膜还有一个要求就是，对多层内连电路的制备而言，该薄膜能用各种增加柔性的方法进行加工。

本发明涉及光敏介电片材组合物以及使用所说的片材制备多层内连电路。该片材是自支撑的，并能在稀水溶液中显影。利用单侧或两侧，或控制深度进行暴光的片材，能生产出多层内连电路。

本发明的光敏介电片材组合物包含下述组份的混合物：

（a）细碎的无机粘结剂颗粒，和

（b）不是必须的、细碎的陶瓷固体颗粒；它分散于有机介质中，该有机介质包含：

（c）包含含胺的有机聚合物或共聚物，共聚体或它们的混合物的有机聚合物粘结剂，每种共聚物或共聚体包含（1）丙烯酸C_1－C_{10}烷基酯，甲基丙烯酸C_1－C_{10}烷基酯，苯乙烯，取代的苯乙烯或它们的组合的非酸性共聚单体，和（2）包含含烯属不饱和羧酸部分的酸性共聚单体，上述共聚物、共聚体或混合物的酸含量至少为总聚合物重量的15%，并且，粘结剂的重均分子量在25，000－500，000或更大，平均玻璃化转变温度在50°－60℃，和

（d）分散于（e）和（f）中的光引发剂，

（e）光可硬化的单体，

（f）有机溶剂；

该组合物在光化辐照成象时，在稀碱或稀酸水溶液中是可显影的。

优选，本发明所用的不饱和羧酸衍生的有机聚合物粘结剂部分不大于粘结剂重量的30%。

所选择的无机粘结剂相对于体系内其它材料而言是化学上惰性的，它具有希望的电绝缘特性，并具有相应于坯体内任何陶瓷固体的适当的物理性质。

对于无机粘结剂的基本的物理性质优选为：（1）其烧结温度低于坯体内任何陶瓷固体的烧结温度，和（2）它在所使用的烧制温度下进行粘相烧结。

通常，当未烧制陶瓷带的无机粘结剂成份是玻璃时，在烧制条件下，它可以或者是结晶玻璃，或者是非结晶玻璃。其例子包括：硼硅酸盐玻璃，如硼硅酸铅玻璃，硼硅酸锌玻璃，铋、镉、钡、钙或其它碱土硼硅酸盐玻璃；和硼酸盐玻璃，如硼酸锌玻璃，硼铝酸锌玻璃和硼酸铋铅玻璃。

该无机粘结剂和任何陶瓷固体的粒径和粒径分布并不是在小范围内严格控制的，其粒径通常将在0.5和20微米之间。

在本发明的介电制品中，陶瓷固体不是必须的。当添加陶瓷固体时，所选择的陶瓷固体相对于体系中其它材料而言是化学上惰性的，它们具有希望的电绝缘性，并具有与制品中的无机粘结剂和光敏成份相应的适当的物理性质。实际上，陶瓷固体是调节如热膨胀和介电常数的填料。

在介电材料中，陶瓷固体的最希望的物理性质是：（1）它们具有比无机粘结剂更高的烧结温度，和（2）在本发明的烧制步骤期间，它们不经受烧结。因此，在本发明文章中，术语“陶瓷固体”指的是无机材料，通常是氧化物，它们在经受本发明的烧制条件下，基本上不进行任何的烧结，并具有有限地溶于无机粘结剂的趋向。

以上述的标准为条件，实际上任何高熔点的无机固体都能用作介电带的陶瓷固体成份。其例子包括：如 $BaTiO_3$，$CaTiO_3$，$SrTiO_3$，$PbTiO_3$，$CaZrO_3$，$BaZrO_3$，$CaSnO_3$，$BaSnO_3$，Al_2O_3 的材料，如碳化硅的金属碳化物，如氮化铝的金属氮化物，矿物质，如富铝红柱石和蓝晶石，堇青石，氧化锆，镁橄榄石，钙长石，和各种形式的硅石。这些材料的前体和它们的混合物也是合适的，也就是，在烧制时，这些固体材料被转变成介电固体。甚至高软化点的玻璃也能用作陶瓷成份，只要这些玻璃具有足够高的软化点。此外，这样的材料的混合物也可以使用。

对于本发明的制品而言，粘结剂聚合物是要求高的。它必须便于含水加工性能，同时提供高的溶解性和生料强度。业已发现，选择如下的粘结剂能满足上述要求，该粘结剂包含（A）PKa 值为 8－12 的含胺有机聚合物，或平均PKa值为8－12的含胺有机聚合物的混合物，或者（B）共聚物，共聚体或它们的混合物，其中，每个共聚物或共聚体包含（1）包括丙烯酸C_1－C_{10}烷基酯、甲基丙烯酸C_1－C_{10}烷基酯，苯乙烯，取代的苯乙烯，或它们的组合的非酸性共聚单体，和（2）包含含烯属不饱和羧酸部分的酸性共聚单体，上述共聚物、共聚体或混合物的酸含量至少为总聚合物重量的15%。在（B）中的混合物可以包含共聚物、共聚体，或两者。当该粘结剂是含胺有机聚合物时，显影剂溶液必须含有酸性成份。相反，酸性聚合物粘结剂（B）必须借助含碱性成份的溶液来显影。

对于酸性聚合物／碱性显影剂体系，聚合物粘结剂（B）的酸官能度在碱水中，如0．8%至2．0%的Na_2CO_3或K_2CO_3溶液中产生显影性。当酸性共聚单体以低于15%的浓度存在时，这

些组合物不能用碱水迅速或充分地洗掉。当酸性共聚单体以高于30%的浓度存在时，这些组合物在潮湿条件下通常是不稳定的，并且还将在成象区域部分地显影。合适的酸性共聚单体包括：烯属不饱和单羧酸，如丙烯酸，甲基丙烯酸和丁烯酸和烯属不饱和二羧酸，如富马酸，衣康酸，柠康酸，乙烯基丁二酸和马来酸，以及它们的半酯，和它们的合适的酸酐和它们的混合物。

因为它们是在低氧和基本上无氧化气氛下进行更完全的燃烧，所以，当希望低氧压气氛时，在丙烯酸类聚合物中优选甲基丙烯酸聚合物。术语“基本上无氧化气氛”意思是，含不足以使铜金属产生显著氧化作用的氧气气氛，但尽管如此，它含有足以使有机材料产生氧化作用的氧化材料。

优选非酸性共聚单体构成至少５０%、最好为７０－７５wt%的粘结剂聚合物。当酸性共聚单体是酸酐如马来酸酐的半酯时，优选酸性共聚单体构成５０%重量的粘结剂聚合物，另外５０%重量是非酸性共聚单体，如苯乙烯或取代的苯乙烯。优选的取代的苯乙烯是α－甲基苯乙烯。聚合物粘结剂的非酸性部分能含多至约５０wt%的其它的非酸性共聚单体，它们用作该聚合物的丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯或取代的苯乙烯部分的取代物。其例子包括：丙烯腈，酯酸乙烯基酯，丙烯酰胺等，只要能满足先前所述的成份的标准以及下述的物理标准。然而，因为这样的单体更难被完全烧掉，所以优选使用不大于占总粘结剂聚合物约２５%重量的这些单体。

应该认识的是，不管是单一共聚物还是共聚物的组合，只要它们都能满足上述标准，都可以用作粘结剂。除上述共聚物外，还能添加少量其它的聚合物粘结剂。这些聚合物的例子包括：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，和聚醚，它们是低级链烯化氧的聚合物，如聚环氧乙烷。

对于含胺聚合物／酸性显影剂体系而言，该聚合物粘结剂（A）的胺官能度在有机或无机酸水溶液、如0．8～2．0wt %的乙酸、草酸、乳酸或柠檬酸的水溶液中产生显影性。合适的含胺聚合物包括：聚乙烯亚胺和含胺的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，如丙烯酸2－二甲基氨基乙基酯和甲基丙烯酸2－二甲基氨基乙基酯。

这些聚合物可由聚合领域的熟练技术人员通过常规工艺制得。例如，酸性丙烯酸酯聚合物可通过下述方法制得：将α－或β－烯属不饱和酸（酸性共聚单体）和一种或多种可共聚的乙烯基单体（非酸共聚单体）在相对低沸点（75°－150℃）的有机溶剂中混合，以获得10－60%的单体混合物溶液；然后，通过添加聚合催化剂，并在大气压下，在溶液的回流温度加热该混合物，使这些单体进行聚合。在聚合反应基本完成后，将生成的酸性聚合物溶液冷却至室温，并取试样以测定聚合物的粘度，分子量，酸当量等。另外，含酸的粘结剂聚合物的重均分子量必须保持在不低于 25，000，优选在25，000－500，000，更优选在35，000－400，000，最佳在50，000－250，000。

该粘结剂聚合物的Tg大于50℃，最好是在50°－100℃。以干的光可聚合层总重量为准，该有机聚合物粘结剂的含量通常为4～45%重量。

合适的光敏引发体系是，它们是热钝化的，但是，在85℃或更低的温度暴露于光化光中时，它们产生游离基。它们包括：取代的或未取代的多环醌，它们是在共轭碳环体系中有两个内环碳原子的化合

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－5，12－二醌，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，惹烯醌，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。在 US2，760，863 中描述的其它的光引发剂，它们也是有用的，即使有些在 85℃那样低的温度时可能是热活化的；这些引发剂包括：连 ketaldonyl 醇类，如苯偶姻，新戊偶姻；酰偶姻醚类，例如，苯偶姻甲基和乙基醚；α－烃取代的芳香酰偶姻，包括：α－甲基苯偶姻，α－烯丙基苯偶姻和α－苯基苯偶姻。披露于 US2，850，445；2，875，047：3，097，096：3，074，974：3，097 和 3，145，104 中的光可还原染料和还原剂，以及如在 US3，427，161；3，479，185 和 3，549，367 中描述的吩嗪染料，噁嗪染料和醌类染料，Michler′s 酮，乙基 Michler′s 酮，二苯酮，包括无色染料的带氢给体的 2，4，5－三苯基咪唑基二聚物也能用作引发剂。也可用作光引剂和光抑制剂的是披露于 US4，162，162 中的敏化剂。

本发明的光可硬化单体组份是由具有至少一个可聚合的乙烯基的至少一种可加成聚合的烯属不饱和化合物组成。通过游离基引发的链增长加成聚合，这样的化合物能形成高聚物。这类单体化合物是非气态的，即，它们具有高于 100℃的标准沸点，并且对有机聚合物粘结剂有增塑作用。

能单独使用或与其它单体组合使用的合适的单体包括：丙烯酸和

甲基丙烯酸的叔丁酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的1，5－戊二醇酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的N，N－二乙基氨基乙基酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的乙二醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的1，4－丁二醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的二甘醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的己二醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的1，3－丙二醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的癸二醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的1，4－环己二醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的2，2-二羟甲基丙烷酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的甘油酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的三丙二醇酯，三丙烯酸和三(甲基丙烯酸)的甘油酯，三丙烯酸和三(甲基丙烯酸)的三羟甲基丙烷酯，三丙烯酸和三(甲基丙烯酸)的季戊四醇酯，三丙烯酸和三(甲基丙烯酸)的多氧乙基化三羟甲基丙烷酯和披露于US 3，380，831中的类似的化合物，2，2－二－(对羟苯基)丙烷二丙烯酸酯，四丙烯酸和四(甲基丙烯酸)的季戊四醇酯，2，2－二－(对羟苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯，二丙烯酸三乙基乙二醇酯，二(甲基丙烯酸)的多氧乙基1,2-二－(对羟苯基)丙烷酯，双酚A的二－(3－甲基丙烯酰氧-2－羟丙基)醚，双酚A的二－(2-甲基丙烯酰氧乙基)醚，双酚A的二－(3-丙烯酰氧－2－羟丙基)醚，双酚A的二－(2-丙烯酰氧乙基)醚、1，4－丁二醇的二－(3-甲基丙烯酰氧-2－羟丙基)醚，二(甲基丙烯酸)三乙二醇酯，三丙烯酸的多氧丙基三羟甲基丙烷酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的丁二醇酯，三丙烯酸和三(甲基丙烯酸)的1，2，4－丁三醇酯，二丙烯酸和二(甲基丙烯酸)的2，2，4－三甲基－1，3－戊二醇酯，1－苯基亚乙基－1，2－二甲基丙烯酸酯，富马酸二烯丙酯，苯乙烯，二(甲

基丙烯酸）1，4－苯二醇酯，1，4－二异丙烯基苯和1，3，5－三异丙烯基苯。同样有用的是分子量至少300的烯属不饱和化合物，例如由C_{2-15}的亚烷基二醇或1～10个醚键的多亚烷基醚二醇制得的二丙烯酸亚烷基二醇酯，或二丙烯酸多亚烷基二醇酯；和披露于US2，927，022中的化合物，例如，它们是具有大量可加成聚合的烯键、特别是当以末端键存在时的化合物。优选的单体是三丙烯酸和甲基丙烯酸的多氧乙基化三羟甲基丙烷酯,三丙烯酸乙基化季戊四醇酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类，单羟基五丙烯酸二季戊四醇酯和二（甲基丙烯酸）1，10－癸二醇酯。其它优选的单体为： 单丙烯酸单羟基聚已内酯， 二丙烯酸多乙二醇酯（分子量约200），和二（甲基丙烯酸）多乙二醇酯（分子量约400）。以干的光可聚合层的总重量为准，不饱和单体组份的量为1～25%重量。

选择溶剂组份，以便得到完全的聚合物溶液，并且该溶剂具有足够高的挥发性，使得能在大气压下，通过相当低水平的加热而从分散体中蒸发掉。此外，在包含于有机介质中的任何其它添加剂的沸点和分解温度以下，该溶剂必须能良好地沸腾。因此，最常用的溶剂是大气沸点在150℃以下的那些。这样的溶剂包括：丙酮，二甲苯，甲醇，乙醇，甲基·乙基酮，1，1，1－三氯乙烷，乙酸戊酯，乙酸乙基酯，甲苯和二氯甲烷，以及它们的混合物。

除了前述的以外，有机介质还包括一些添加剂，如分散剂，聚合抑制剂，着色剂，增塑剂，脱模剂，反萃剂，防污剂和湿润剂。

可以添加分散剂，以保证无机材料被有机聚合物和单体有效地润湿。在具有所需特性的光致活化带的制备中，完全分散的无机材料是

所希望的，所说的所需特性为具有良好的柔性，生料强度，并且在烧制期间有机物能被完全烧掉。该分散剂所起的作用就是，使聚合物粘结剂结合或润湿无机固体，从而产生一无聚集物的体系。这些选择的分散剂是熟知的A－B分散剂，通常描述于“Use of A-B Block Pol-ymers as Dispersants for Nonaqueous Coating Systems” by H. K. Jakubauskas, Journal of Coating Technology, Vol 58; Number 736; Pages 71-82 。

虽然通常希望包括抑制剂，以防止在干燥和贮存期间的热聚合，但对光可聚合组合物来说，这并不是绝对必需的。能用于光可聚合组合物的热聚合抑制剂包括：对甲氧基苯酚，氢醌，以及烷基和芳基取代的氢醌和醌，叔丁基邻苯二酚，焦棓酚，树脂酸铜，萘胺，β－萘酚，氯化亚铜，2，6－二叔丁基－对－甲酚，酚噻嗪，吡啶，硝基苯和二硝基苯，对－甲苯醌和氯醌。也可用作热聚合抑制剂的是披露于ＵＳ４，１６８，９８２中的亚硝基成份。

可以添加各种染料和颜料，以增加加工期间带子的可见性。合适的着色剂应该与各组份是相容的，并且最好应该是所使用的光化辐照能透过的。使用如标明为“Window dyes”和描述于ＵＳ４，６２２，０８８中的有机颜料将提供易褪的颜色，这是由于它们在烧制处理期间将被烧掉的缘故。对于材料的永久着色（包括在烧制后）而言，优选无机颜料。

相对于粘结剂聚合物的少量增塑剂用来降低粘结剂聚合物的玻璃化转变温度（Ｔｇ）。然而，这样的材料的使用应该限制在最小程度，以便减少当由此流延的薄膜进行烧制时必须除去的有机材料量。当然，增塑剂的选择主要是由必须被改性的聚合物来确定。在各种粘结剂体

系中已经使用的增塑剂中，它们是，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸丁基苄基酯，磷酸烷基酯类，多亚烷基二醇，甘油，（聚）环氧乙烷，羟乙基化烷基苯酚，二烷基二硫代磷酸酯和（聚）异丁烯。当然，在丙烯酸聚合物体系中，邻苯二甲酸丁基苄基酯是最常被使用的，因为它能以相当小的浓度被有效地使用。

最后，将陶瓷固体，无机粘结剂和有机介质混合物配制成未加工的介电片。形成这样的带的一种方法包含：将该组合物流延在一柔性基片上，如铜带或聚合物薄膜，然后，加热该流延层，以除去挥发性有机溶剂。最常用的是，柔性基片为聚合物薄膜，并且，该组合物在该薄膜上流延、加热和储存。

借助介电片材和适当的导电和电阻组合物，制造包括如线路、电容和电阻这样的零件的多层内连电路。为此，首先，通过如通道和空腔的孔的希望的图案的图象，将介电片材光化辐照成象，它将完全透过该片材，而且，在如线路、电阻和电容这类零件处的切口将部分地透过该片材。这些不同图案的元件是通过控制暴光周期或强度以及将每个片材的一侧或两侧暴露至相同或不同的图案中而形成的。在切口是在片材中形成的场合，必须对片材的两侧进行暴光。例如，如果希望得到孔的图案，可将本发明的片材的一侧暴光 4～秒，或将片材的两侧以同样图案的相对准的图象暴光 2—4 秒。如果希望孔和切口（例如通道和线路）的混合图案，将片材的一侧相对用于孔和切口的图案的图象暴光 1—7 秒，片材的另一侧暴光于同样的孔图案的互补对准图象 1—7 秒。在光聚合技术领域的熟练技术人员将很清楚，借助该方法在片材中形成的切口的深度能通过给片材每一侧的暴光量的改变而得到控制或改变。增加切口相反一侧的暴光量将在介电材料中提供一更浅的切口，相反地，减少给予切口相反一侧片材的暴光量将增另片材的切口深度。

将暴光的片材在稀水溶液中显影。暴光改变了光敏介电片暴光部分的溶解度，显影从孔（通道和空腔）和切口图案中除去未暴光和未聚合的材料。如前所述，当介电片材中的有机聚合物粘结剂是酸性聚合物（B）时，该显影剂是稀碱水溶液，当有机聚合物粘结剂是含胺

聚合物（A）时，显影剂是稀酸水溶液。借助常规的方法，如浸渍，涂刷和喷射，能对该片材进行显影处理。由于介电片材的优异的生料强度，（这是由于光聚合期间形成的三维聚合物网络）因此本发明的介电片材也能通过以10—35Psi压力将合适的溶液喷在置于网眼或其它这类多孔支撑上的片材上而显影，用显影剂处理后，通常是用自来水或最好是去离子水漂洗。

然后，将显影的片材干燥，以备进一步的处理和加工。例如，横穿显影片材吹气，并在烘箱中加热片材是合适的干燥方法，正如任何其它常规的不有害地影响片材性质的方法一样。通常，40～120℃的温度是合适的。

为了建立多层内连电路的各层，利用导电组合物将合适构图的介电片材中的通道孔金属化。合适的组合物包括厚膜组合物和导电片状组合物，它们是容易得到的和熟知的。在这类组合物中，常用的导电金属是银，金，铜，钯，铂和它们的混合物。

如果介电片材在其中一侧或两侧包含构图的切口的话，该切口用合适的导电或电阻组合物进行金属化。能通过许多方法实现金属化。例如，可将金属组合物通过网板印刷在切口中，或将金属组合物施加至另一介电片材的表面，该片材随后与切口图案对准。切口图案使元件如电容和电阻以及任何线路能位于其中，而不落在多层电路中的介电片材面上。对于多层电路而言，这实现了更平滑的表面构形。由于有更平滑的表面，使用多层电路表面的连接变得更容易方便。

通常，将含合适电阻和导电组合物的构图的电功能层对准通道和空腔（如果有的话）和构图的切口（如果有的话）施加至介电片材的表面上。如果希望的话，可将通道和切口进行金属化，并在同一步骤中施加构图的电功能层。同样地，可以在一个步骤中将通道和切口进行金属化，而在另一个步骤中施加构图的功能层。

正如本领域普通技术人员熟知的那样，根据应用的电功能性，物理尺寸和形状要求，多层内连电路的设计的变化很大。通过将具有合适孔和切口图案的合适数量的介电片材进行暴光、显影、干燥和金属化，能安装出希望的内连电路。

通常，将已进行希望金属化的构图的片材重叠并层合，形成未加

工的单块。也能层对层地形成单个组合，但是该方法更费时，而且，效率更低。

在单块组装完后，进行烧制。可用一步法或两步法完成烧制。通常，为烧掉有机物一步法将使用伸展带式炉，而两步法可以使用程序可控的箱式炉和用于烧制的常规的厚膜炉。烧制时间和温度必须根据希望的物理性质以及在组合物中所用的无机粘结剂和陶瓷固体进行优化。例如，在下述的实施例中，烧掉和烧制是在 12 区炉中一步完成的。单块经受 10℃ / 分的升温速率并在 200℃和 500℃之间保持一小时。然后将温度升至 850℃，并将试样于此温度保持约 20 分钟，然后冷却。在 600℃以上的总时间约 48 分钟，而整个烧掉

和烧制循环需要历时3小时。必须调节这些时间和温度，以与组合物中的陶瓷固体和无机粘结剂相匹配。

使用本发明的光敏介电片材，能以高至5000个孔／秒的速率在片材中形成孔，能形成切口，能同时形成带通道的空腔和切口，而且在4密耳厚的带中直径为4密耳的通道，能可靠地并且复制地溶解。

实施例

下列特定量的材料是实施例中所使用的。除非另有说明，百分数均为重量百分数。

陶瓷固体

具有2.0－2.4μm的50%PSD（粒径分布）的硅石粉末石英。

氧化铝是含表面积为7.4～9.0m^2／g的颗粒的氧化铝粉。

无机粘结剂

玻璃料是由56.5%SiO_2，17.2%PbO，9.1%Al_2O_3，8.0%CaO，4.5%B_2O_3，2.4%Na_2O，1.7%K_2O和0.6%MgO组成的硼硅酸铅玻璃粉，该颗粒料的表面积为3.8－4.6m^2／g。

有机聚合物粘结剂

粘结剂Ⅰ是44%甲基丙烯酸甲酯（MMA），35%丙烯酸乙酯（EA）和21%甲基丙烯酸（MAA）的共聚物，Mw= 50,000,

Tg＝８７℃，酸值＝１２０。

粘结剂Ⅱ是４１％ＭＭＡ，３８％ＥＡ和21％ＭＡＡ的共聚物，Mw＝６５，０００，Tg＝９８℃，酸值＝１２０。

粘结剂Ⅲ是３８％ＭＭＡ，３８％ＥＡ和２４％ＭＡＡ的共聚物，Mw＝５７，０００，Tg＝９１℃，酸值＝１４５。

粘结剂Ⅳ是３７％ＭＭＡ，５５％ＥＡ和８％ＭＡＡ的共聚物，Mw＝２５０，０００，Tg＝３５℃，酸值＝８５。

粘结剂Ⅴ是７５％ＭＭＡ和２５％ＭＡＡ的共聚物，Mw＝6,100，Tg＝１１０℃，酸值＝１５５。

粘结剂Ⅵ是２０％苯乙烯（Sty），２１％ＭＭＡ，３８％ＥＡ，２１％ＭＡＡ的共聚物，Mw＝６５，０００，Tg＝８０℃，酸值＝１３５。

光引发剂

二苯酮，Michler's 酮（４，４′－双（二甲基氨基）二苯酮）和乙基Michler's 酮（４，４′－双（二乙基氨基）二苯酮）。

光可硬化单体

ＴＭＰＴＡ是三丙烯酸的三羟甲基丙烷酯。

ＴＥＯＴＡ－１０００是三丙烯酸乙氧基化三羟甲基丙烷酯，Mw＝１０００。

ＴＭＰＥＯＴＡ是三丙烯酸的乙氧基化三羟乙基丙烷酯，Mw＝４２８。

溶剂

甲基·乙基酮，1，1，1－三氯乙烷，乙酸乙酯和甲醇。

抑制剂

Ionol是2，6－二叔丁基－4－甲基苯酚。

分散剂

Pluronic 31R1是聚丙烯和聚环氧乙烷的A－B－A嵌段共聚物，Mw＝3，200。

实施例1

介电组合物的重量份数(pbw)：

石英	8.18
氧化铝	33.30
玻璃料	65.18
粘结剂II	9.16
二苯酮	0.92
Michler's 酮	0.18
TEOTA－1000	3.18
TMPTA	0.80
甲基·乙基酮	30.00
1，1，1－三氯乙烷	60.00
Ionol	0.06
共计	210.96

将有机聚合物粘结剂，光引发剂，光可硬化单体，抑制剂，有机溶剂，陶瓷固体以及无机粘结剂称重，并加至含 1360g 锆介质的 00 号球磨缸中，将该混合物研磨 16 小时，以溶解和／或分散这些配料。将该分散体从球磨缸中取出，并利用具有 20 密耳间隙的刮刀将之流延在柔性聚酯片上。将该涂层于室温干燥 2 小时以上，然后进行试验。当进行干燥时，该涂层出现一些大龟裂。当进行弯曲试验时，该干燥的介电片显示出良好的柔性。通过含 25，10，8，6 和 4 密耳通道的图案图象，在该片材的一侧进行光化辐照不同的时间（1－30 秒）。然后在 85℃于 0.8%的 Na_2CO_3 水溶液中显影。在显影期间，10 密耳的通道被溶解。

实施例 2

除了使用 15 密耳的刮刀间隙外，重复实施例 1，以形成介电片材。当进行弯曲试验时，该干燥的介电片材显示出了良好的柔性，当用如实施例 1 一样的方法进行暴光和显影时，10 密耳的通道被溶解。

实施例 3

利用下列重量份数的组合物，重复实施例1：

石英	8．18
氧化铝	33．30
玻璃料	65．18
粘结剂 I	9．16
二苯酮	0．92
Michller's 酮	0．18
TEOTA－100	3．18
TMPTA	0．80
甲基·乙基酮	30．00
1，1，1－三氯乙烷	60．00
Ionol	0．06
共计	210．96

当进行干燥时，该涂层出现一些大龟裂。当进行弯曲试验时，该干燥的介电片材显示出轻微的脆性。通过含25，10，8，6和4密耳通道的图案图象，在该片材的一侧进行光化辐照不同的时间（1～30秒），然后在85℃于0．8%Na_2CO_3水溶液中进行显影。在显影期间，10密耳的通道被溶解。

实施例4

介电组合物的重量份数如下:

石英	8.18
氧化铝	33.30
玻璃料	65.18
粘结剂Ⅲ	14.00
二苯酮	2.08
乙基Michler's 酮	0.40
TEOTA-1000	14.18
TMPTA	3.53
乙酸乙酯	75.20
甲醇	5.00
Ionol	0.01
共计	221.15

将有机聚合物粘结剂，光引发剂，光可硬化单体，抑制剂和有机溶剂加至清洁的玻璃缸中，并进行搅拌，直到所有材料都溶解，并形成溶液为止。将陶瓷固体和无机粘结剂加至含1350g 锆介质的00号磨缸，并滚动1小时以混合该无机材料。打开磨缸，并将早先形成的有机组份的溶液倒入该磨缸中，继续滚动16小时，以形成分散体。研磨后，将分散体从介质中滤出，并利用具有20密耳间隙的刮刀流延在柔性聚酯片上。将该涂层于室温干燥2小时以上，然后进行试验。5密耳厚的干燥涂层只出现十分轻微的大龟裂。当进行弯曲试验时，该干燥的介电片材显示出良好的柔性。通过含25，10，8，6和

4密耳通道的图案图象，在该片材的一侧进行光化辐照不同的时间（1－15秒）。然后在85℃于0.85%Na_2CO_3水溶液中将该片进行显影。在4～6秒的暴光时间时，在显影期间，8密耳的通道被溶解。

实施例5

利用15密耳的刮刀间隙，重复实施例4，以提供厚度为4.2密耳的干燥涂层。该涂层的物理性质相似。在4－5秒暴光时间时，在显影期间，6密耳的通道被溶解。

实施例6

利用12，00重量份粘结剂Ⅲ，重复实施例4。5密耳厚的干燥涂层显示出很轻微的大龟裂。当进行弯曲试验时，该干燥的介电片材显示出良好的柔性。通过含25，10，8，6和4密耳通道的图案图象，在该片材的一侧进行光化辐照不同的时间（1～15秒）。然后在85℃于0.85%Na_2CO_3水溶液中将该片进行显影。在暴光时间为4～6秒时，在显影期间，8密耳的通道被溶解。

实施例7

利用25密耳的刮刀间隙重复实施例6，以提供6密耳的干燥涂层。利用4～10秒的暴光时间，并在0.85% Na_2CO_3水溶液中显影时，该介电片材显示出良好的柔性，而且10密耳的通道被溶解。

实施例 8

以 4338.2g 的更大配料规模制备实施例 4 的组合物。预先溶解各有机组分，然后加至 3 加仑的磨缸中，该磨缸含有 50%缸体积的锆介质、无机粘结剂和陶瓷颗料，它们已通过滚动研磨 1 小时预先被分散。再继续研磨 16 小时，以分散所有组分，并形成泥釉（最终的分散体）。研磨后，通过 140 目的尼龙滤布将泥釉滤出。利用装用刮刀涂布头的机械涂布器，将该泥釉涂布在柔性聚酯上。使用 2 英尺 / 分钟的涂布速度，干燥温度为 140～165° F。调节刮刀以获得约 4 密耳厚度的干涂层。该介电片材的涂层的质量很好，具有平滑均匀的表面，无大龟裂。当弯曲时该介电片材是柔性的，抗拉强度大于 600psi，伸长率大于 14%。

通过含 25，10，8，6 和 4 密耳通道的图案图象，在该介电片的一侧以不同的能级进行光化辐照（10－90mj/cm^2）。然后在 85℃于 0.85%Na_2 CO_3 水溶液中显影，并在热空气涡轮干燥器中干燥。在约 55mj/cm^2 的能级时，在显影期间，6 密耳的通道被完全溶解。大通道的排列图案通过将介电片材一侧暴露于 40～70mj/cm^2 的光化辐照（大通道的排列图案有 1～4 种，含大于 160，000 个 8 密耳的通道，每个图案的中心距为 15.4 密耳），显影，并在热空气涡轮干燥器中干燥而形成。将具有 4 种图案的介电片材（总计多于 640，000 个通道）进行光化辐照、显影、并在约 2 分钟内干燥。

也可以在这些介电片材的两侧进行不同能级（10－50mj/cm^2）的光化辐照，在多孔支撑上显影，然后干燥。20mj/cm^2 的暴光完全溶解了介电片材中 4 密耳的通道。根据通道和线路图案，通过将片材两侧进行 30－40mj/cm^2 的光化辐照，并在多孔支撑上将片材显影，在介电片材中同时形成通道和切口。

在如上所述的条件下，将没有金属化的 4 和 9 层的单一介电片材和层合单块用一步法在延伸的 12 区炉中烧制，以生产陶瓷基片。

实施例 9

以更大配制规模（4350.2g）制备实施例 6 的组合物。预先溶解好有机组分，然后加至 3 加仑的研磨缸，该磨缸含有 50%缸体积的锆介质、无机粘结剂和陶瓷颗粒，它们已通过滚动研磨 1 小时而预先

被分散。继续研磨 16 小时，以分散所有成份，并形成泥釉（最终的分散体）。研磨后，通过 140 目的尼龙滤布将泥釉滤出。利用装有刮刀涂布头的机械涂布器，将该泥釉涂布于柔性聚酯上。使用 2 英尺 / 分钟的涂布速度，干燥温度为 140～165° F。调节刮刀以获得约 4.2 密耳厚的干燥涂层。介电片材的涂层质量很好，具有平滑均匀的表面，无大龟裂。当进行弯曲时，该介电片材是柔性的，抗拉强度大于 550psi，伸长率大于 13%。

通过含 25，10，8，6 和 4 密耳通道的图案图象，在介电片材的一侧上进行不同能级（10－90mj/cm^2）的光化辐照。然后在 85℃于 0.85%Na_2CO_3 水溶液中显影，并在热空气涡轮干燥器中干燥。在约 65mj/cm^2 的能级时，在显影期间，6 密耳的通道被完全溶解。大通道的排列图案通过将介电片材一侧暴露于 40－70mj/cm^2 的光化辐照（大通道的排列图案有 1～4 种，大于 160，000 个密耳的通道，每个图案的中心距为 15.4 密耳），显影，并在热空气涡轮干燥器中干燥而形成。将具有 3 种图案的介电

片材（总计多于４８０，０００个通道）进行光化辐照、显影、并在约２分钟内干燥。

实施例１０

介电组合物的重量份数:

石英	１５５．４
氧化铝	６３２．７
玻璃料	１２３８．４
粘结剂Ⅲ	１５２．０
粘结剂Ⅳ	３８．０
二苯酮	３９．５
乙基Michler' s 酮	７．６
ＴＭＰＥＯＴＡ	３３２．５
Ionol	３．１
乙酸乙酯	１６０７．０
甲醇	１０６．０
总计	４３１２．２

将有机成份预先溶解，然后加至３加仑的磨缸中，该磨缸含有50%缸体积的锆介质、无机粘结剂和陶瓷颗料，它们已通过滚动研磨１小时而被预先分散。继续研磨１６小时，以分散所有成份，并形成泥釉（最终的分散体）。研磨后，通过１４０目的尼龙滤布将泥釉滤出。利用装有刮刀涂布头的机械涂布器，将该泥釉涂布在柔性聚酯上。使用２英尺／分钟的涂布速度，干燥温度为１４０～１６５ °Ｆ。调节刮刀以获得约４．０密耳厚的干燥涂层。介电片材的涂层质量尚好，

具有少量的大龟裂。当弯曲时，该介电片材是柔性的，抗拉强度大于2000psi，伸长率大于2%。

通过含8密耳通道的图案图象，将介电片材的一侧暴露于55mj/cm^2的光化辐照。然后，在85℃于0.85%Na_2CO_3水溶液中显影，并在热空气涡轮干燥器中干燥。在显影期间，8密耳的通道被完全溶解。

实施例11

添加2 pbw的Pluronic 31R1，通过如实施例6的同样的研磨步骤制备实施例6的组合物。然后，利用在小机械涂布器上的刮刀，将该组合物流延在柔性聚醚酰亚胺片材上。涂层在150°F的加热烘缸上干燥。5.4密耳的涂层没有大龟裂，并且当弯曲时是柔性的。通过含25，10，8，6和4密耳通道的图案图象，将该片材的一侧光化辐照不同的时间（2－10秒）。然后在85℃于0.85%Na_2CO_3水溶液中显影。

在暴光时间分别为4和6秒时，6和8密耳的通道被溶解。

实施例12

用粘结剂Ⅵ代替粘结剂Ⅲ，用如实施例11相同的方法，制备、流延并处理实施例4的组合物。5.3密耳的涂层具有良好的质量，没有大龟裂，当弯曲时显示出良好的柔性。在使用与实施例11中相同的暴光条件下，在6，8和10秒的暴光时间时，8密耳的通道被完全溶解。

实施例１３

介电组合物的重量份数:

石英	8．2
氧化铝	33．3
玻璃料	65．2
粘结剂Ⅵ	10．0
粘结剂Ⅴ	4．0
二苯酮	2．1
乙基Michler′s 酮	0．4
TMPTA	3．5
TEOTA－1000	14．2
Ionol	0．1
乙酸乙酯	75．2
甲醇	5．0
共计	221．2

用与实施例１１相同的方法、制备、流延和处理该组合物。6.3密耳的涂层是柔性的，没有任何大龟裂。在４～１０秒的暴光时间，２５密耳的通道被完全溶解。