

申請日期	91.10.11
案 號	91123450
類 別	G03F7/004

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	用於製造光可照像黑電極之液態可顯像光可造像厚膜組合物
	英 文	AQUEOUS DEVELOPABLE PHOTOIMAGEABLE THICK FILM COMPOSITIONS FOR MAKING PHOTOIMAGEABLE BLACK ELECTRODES
二、發明 創作人	姓 名	1.傑洛米 大衛 史密斯 3.海辛 楊 JEROME DAVID SMITH HAIXIN YANG
	國 籍	1.2.均美國 U.S.A. 3.加拿大 CANADA
	住、居所	1.美國北卡洛蘭那州卡瑞市慕斯卡丁路103號 103 MUSCADINE COURT CARY, NORTH CAROLINA 27513, U.S.A.
		2.美國北卡洛蘭那州拉利市沛斯佛瑞路11616號 11616 PACESFERRY DRIVE RALEIGH, NORTH CAROLINA 27614, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.
	代 表 人 名 姓	羅傑 鮑曼 ROGER A. BOWMAN

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：，☐有 ☐無主張優先權美國 2001年10月12日 60/328,734 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期：，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係針對一種光成像法中所用之光可造像厚膜組合物，尤其是針對製造電漿顯示器面板中所用光可造像黑電極中所用之使用 RuO_2 及/或以鈦為主之多相氧化物及光可交聯聚合物之組合物。

發明背景

因為工業上需要製造更小且更便宜之電子裝置，且提供功能上更高之解析度，因此發展新穎光可造像物質以製造該裝置成為必要。光成像技術與傳統網印法比較時，提供均勻之細微電路及空間之解析。光成像法如 DuPont's FODEL[®]使用如專利 U.S. 4,912,019; U.S. 4,925,771; 及 U.S. 5,049,480 中所見之光可造像有機介質，因此先以光可造像厚膜組合物完全覆蓋(印刷、噴佈、塗佈或積層)基材且乾燥。電路圖案之顯像係藉由將光可造像厚膜組合物暴露於經過帶有電路圖案光罩之光化輻射。接著使暴露之基材顯像。洗掉電路圖案未暴露之部分，在基材上留下光顯像之厚膜組合物，接著經烘烤移除留下之有機物質，且燒結無機材料。該光成像法證明約30微米電路之解析依基材平滑度、無機顆粒粒徑分布、暴露及顯像之變數而定。已經證明該技術可用於製造電漿顯示器面板。

AC電漿顯示器面板(PDP)裝置中造像之解析度及亮度依電極寬度、連接之導體間距及介電層之透明度而定。當此等材料以一般成像技術塗佈，如網印、濺射或化學蝕刻法時，並不易得到形成電極及連接導體圖案用之電路及空間

五、發明說明 (2)

之解析度。再者，未改善顯示器之對比，基本上係降低排列在前玻璃基材上之電極及導體之外部光線反射。反射之降低可藉由製造由顯示器之前面版觀看為黑色之電極與導體最輕易的達到。

本發明係針對含有用於藉由使用光成相法中所用光可造像厚膜組合物製造之PDP中所用之光可交聯聚合物之黑電極組合物，其中之黑電極係在基材及導體電極排列之間，如美國專利第5,851,732及6,075,319號中之敘述。

發明概要

本發明係針對一種光可造像組合物，包括：

(1)無機材料之細微顆粒，包括：

(a)選自 RuO_2 、以鈦為主之多相氧化物或其混合物之導電顆粒；

(b)玻璃轉移溫度為325至600°C、表面積不大於10 m^2/g ，且至少85 wt%之顆粒粒徑在0.1-10微米間之無機結合劑；

分散於下列中

(II)有機介質，包括

(a)為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之水性可顯像光可交聯聚合物，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括(1)包括 C_{1-10} 烷基丙烯酸酯、 C_{1-10} 烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及(2)包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，其中2-20%含基

五、發明說明(3)

團之羧酸與具有第一及第二官能基單元(其中第一官能基單元為乙烯基，且第二官能基單元可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵)之反應性分子反應，形成酸含量至少為全部聚合物重量之10 wt%，且玻璃轉移溫度為50-150°C，重量平均分子量為2,000-250,000之共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物；

(b) 光起始系統；及

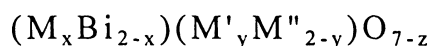
(c) 有機溶劑。

發明詳細敘述

本發明之組合物使用光可交聯聚合物，配合分散於有機介質中之無機物質，如導電顆粒及玻璃質物質。可造像黑電極組合物之主要成分將於下討論。

I. 無機材料A. 導電顆粒

本發明之導電黑電極組合物含有RuO₂及/或以鈦為主之多相氧化物作為導電成分。該導電顆粒可視情況含貴金屬，包含金、銀、鉑、鈮、銅或其結合物。以鈦為主之多相氧化物為一種燒綠石氧化物種類，其為以下列一般式表示之RU⁺⁴、Ir⁺⁴或其混合物(M'')之多成分化合物，



M係選自包含鈮、鉍、銦、鈣、鉛、銅及稀土金屬，

M'係選自包含鉑、鈦、鉻、鎳、及銻，

M''係選自鈦、銦或其混合物，

五、發明說明(4)

x代表0至2，其條件為對於單價銅， $x \leq 1$ ，

y代表0至0.5，但當M'為銻，或鉑、鈦、鉻、銩、及銻之超過一種時，y為0至1，及

z代表0至1，但當M為二價鉛或鎘時，z至少等於約 $x/2$ 。

此等鈳燒綠石氧化物詳述於美國專利第3,583,931號之說明中，該專利在此提出供參考。

較佳之鈳燒綠石氧化物為鈳酸鉍 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ，及鈳酸鉛 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{PbBiRu}_2\text{O}_{6.75}$ 、及 $\text{GdBiRu}_2\text{O}_6$ 。此等材料可輕易的以純的形式獲得，其不會因玻璃結合劑而受到負面影響，且即使在空氣中加熱至 1000°C 仍穩定。

氧化鈳及/或鈳燒綠石氧化物之使用比以包含有機介質之全部組合物重量為準為4-50 wt%，較好為6-30 wt%，更好為5-15 wt%，且最好為9-12 wt%。

導電金屬可視情況添加於黑電極組合物中。本發明實務中可使用實際上任何形狀之金屬粉末，包含球顆粒及片狀物(棒狀、錐形、及片狀)。較佳之金屬粉末為金、銀、鈮、鉑、銅或其結合物。較好，可粒為球型。經發現本發明之分散液需含不明顯量之粒徑低於0.1微米之固體。當含有該小粒徑之顆粒時，在其薄膜層烘烤移除有機介質，且進行無機結合機及金屬固體之燒結時，不容易始有機介質適當的燒除。當使用分散液製造厚模糊料時，其經常以網印塗佈，最大粒徑需不超過網版之厚度。較好至少80 wt%之導電材料粒徑在0.5-10微米之間。

另外，較好所用導電顆粒之表面積不超過 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較

五、發明說明 (5)

好不超過 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且更好不超過 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。當金屬顆粒之表面積超過 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，無機結合劑之燒結特性會受到負面影響。其不容易獲得適當之燒除且會產生起泡。

通常，添加氧化銅以改善黏著。氧化銅應以細微顆粒之形式存在，較好其粒徑為 0.1 至 5 微米。當以 Cu_2O 存在時，氧化銅之含量為全部組合物之約 0.1 至約 $3 \text{ wt}\%$ ，且較好約 0.1 至 1.0% 。部份或所有 Cu_2O 均可以以莫爾當量之 CuO 取代。

B. 無機結合劑

上述導電粉末係均勻分散於有機介質中，且係伴隨無機結合劑，且視情況伴隨金屬氧化物、陶瓷、填料、如其他粉末固體。組合物中無機結合劑之功能係將顆粒彼此結合，且在烘烤後結合於基材上。無機結合劑之實例包含玻璃結合劑(玻璃質物質)、金屬氧化物及陶瓷。組合物中所用之玻璃結合劑為技藝中慣用者。部分實例包含硼矽酸鹽及鋁矽酸鹽玻璃。實例尚包含氧化物之組合，如 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CdO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 SiO_2 、 Na_2O 、 Li_2O 、 PbO 及 ZrO ，其可單獨使用或併用形成玻璃結合劑。厚膜組合物中所用之一般金屬氧化物為技藝中慣用者，且可為例如 ZnO 、 MgO 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 MnO 及其混合物。

最好使用之玻璃質物質為硼矽酸鹽玻璃質物質，如鉛硼矽酸鹽玻璃質物質、鈹、鎢、鋇、鈣、或其他鹼土金屬硼矽酸鹽玻璃質物質。該玻璃質物質之製備為習知，且包含例如將成分之氧化物形式之玻璃成分熔在一起，且將該融

五、發明說明(6)

熔之組合物導入水中，形成玻璃質物質。該批成分當然可為在玻璃質物質製造之常用條件下獲得所需氧化物之任一種化合物。例如，硼氧化物可由硼酸製得，二氧化矽由火石製得，氧化鋇由碳酸鋇製得，等。玻璃較好在球磨機中以水研磨，降低玻璃質物質之粒徑，獲得實質均勻粒徑之玻璃質物質。接著於水中沉降，分離細微物質，且移除含細微物質之浮在上面之流體。同樣的可使用不同類之其他方法。

玻璃係以一般製造玻璃之技術，藉由依所需比例將所需成分混合，且加熱混合物形成融熔物製備。如技藝中習知般，加熱係進行至最高溫及足夠之時間，使融熔物全部變成液體及均勻。玻璃轉移溫度為325至600°C。

本發明較好(但不限)至少85%之無機結合劑顆粒落在0.1至10微米之間。其理由為具有較高表面積之較小顆粒會吸收有機材料，且因此妨礙清潔之分解。另一方面，較大粒徑之顆粒之燒結特性較差。較好，無機結合劑對全部固體之重量比為0.1-0.75，且更好為0.2至0.5。

II. 有機介質

有機介質之主要目的為作為組合物細微固體分散之載劑，因此可立即用於陶瓷或其他基材上。因此，首先有機介質需為其中之固體為具有適當程度溶解度之可分散者。第二，有機介質之流變性需使其可對分散賦予良好應用性者。介質之主要成分如下：

五、發明說明(7)

A. 光可交聯有機聚合物

聚合物結合劑對於本發明之組合物相當重要。其具有水性顯像性且提供高溶解驅動力。

其為光可交聯聚合物結合劑。其係由共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物製成，其中各聚合物或異種高聚物共聚物包括(1)包括C₁₋₁₀烷基丙烯酸酯、C₁₋₁₀烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及(2)包括含基團之烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，其中含2-20%之含基團之羧酸與具有第一及第二種官能基單元之反應性分子反應，其中之第一種官能基單元為乙烯基，且第二種官能基單元為可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵者。乙烯基之實例包含(但不限)甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。第二種官能基單元之實例包含(但不限)環氧化物、醇及胺。所得共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之酸含量至少為全部聚合物重量之10 wt%；玻璃轉移溫度為50-150°C，重量平均分子量為2,000-250,000及其中之所有範圍。

組合物中所含酸共單體成分在該技術中相當重要。酸官能基產生在水性鹼(如含0.4至2.0%碳酸鈉之水溶液)中顯像之能力。當所含酸性共單體之濃度低於10%時，組合物無法以鹼性水溶液完全清除。當所含酸性共單體之濃度大於30%時，組合物在顯像條件下之抗性較差，且在顯像部份中會發生部分顯像。適用之酸性共單體包含烯屬不飽和單羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、或巴豆酸，及烯屬不飽

五、發明說明 (8)

和二羧酸，如富馬酸、衣康酸、檸康酸、乙烯基丁二酸及馬來酸，以及其半酯，且在部分例中包含其酸酐及其混合物。因為在低氧氣下清潔劑會燃燒，因此甲基丙烯酸系聚合物優於丙烯酸系聚合物。

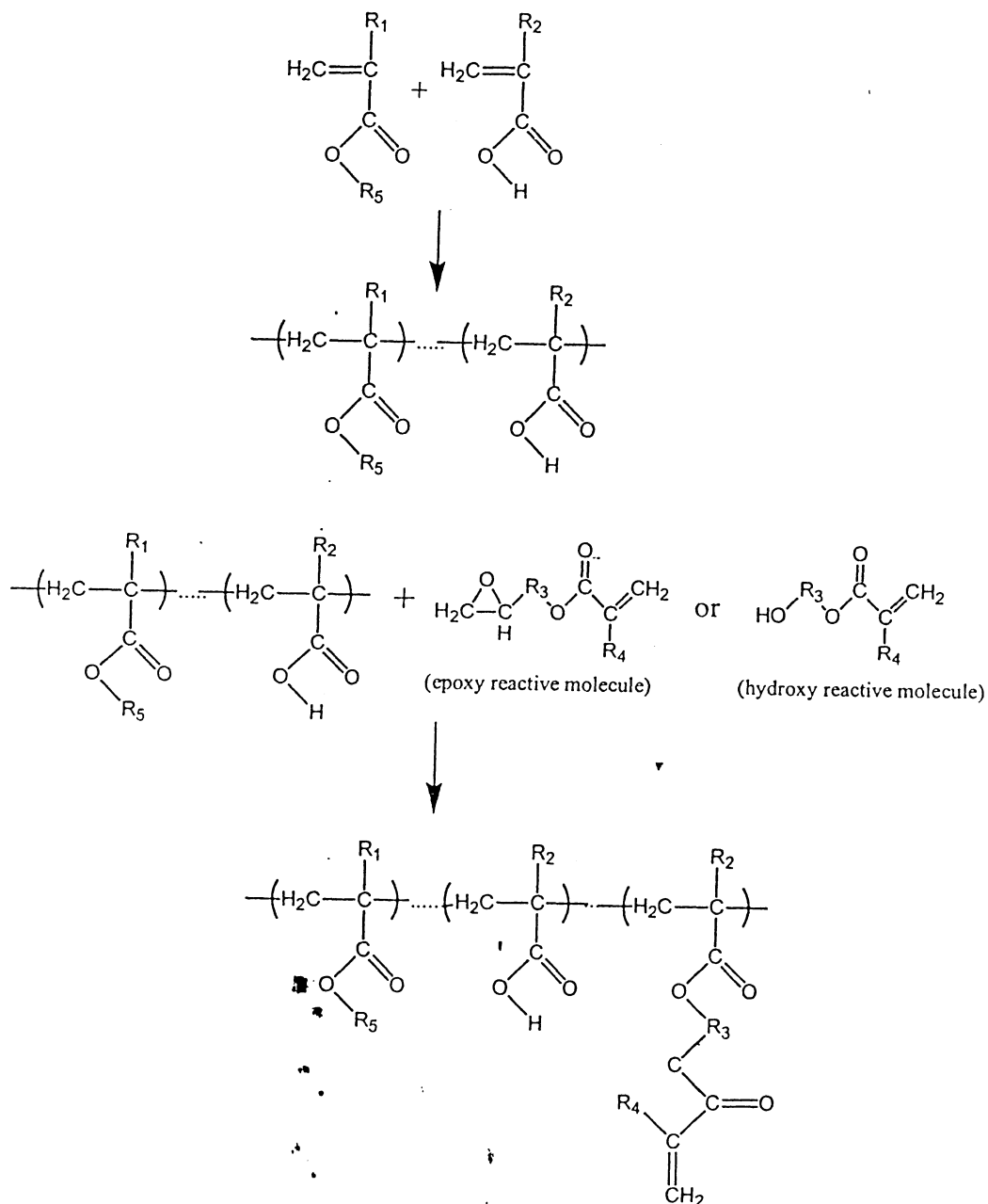
當非酸性共單體為如上述之丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯時，較好此等非酸性共單體構成聚合物結合劑之至少 50 wt%，較好 70-75 wt%。當非酸性共單體為苯乙烯或經取代之苯乙烯時，較好此等非酸性共單體構成聚合物結合劑之 50 wt%，且其他 50 wt% 為酸酐，如馬來酸酐之半酯。較佳之經取代苯乙烯為 α -甲基苯乙烯。

雖然並非較佳，但聚合物結合劑之非酸性部分可含至多 50 wt% 之其他非酸性共單體作為聚合物之丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯或經取代苯乙烯部分之取代基。實例包含：丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙醯醯胺。然而，因為此等更不容易完全燒掉，因此較好在全部分子中使用較好低於 25 wt% 之該單體。經了解可使用單一共聚物或共聚物之結合物作為結合劑，只要滿足上述各種標準即可。除上述共聚物外，亦可添加小量之其他聚合物結合劑。部分實例包含聚烯烴如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、及乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯基醇聚合物(PVA)、聚乙烯基吡咯啉酮聚合物(PVP)、乙烯基醇及乙烯基吡咯啉酮共聚物，以及環氧烷聚合物之聚醚，如聚環氧乙烷。

酸性共單體提供具有反應性位置之聚合物，以導入反應性分子如光可交聯官能基單元。此係藉由使用 2-20% 之含

五、發明說明 (9)

基團羧酸與含乙烯基之反應性分子反應達成，如下列反應圖所示。最終之聚合物具有三個重複單元，如圖示。該聚合物為熟習本技藝者所習知。



五、發明說明 (10)

其中：

R_1 、 R_2 及 R_4 為甲基或氫或其混合物；且

R_3 為可含芳基或其他原子，例如氧之直鏈、支鏈或環狀烷基；且

R_5 為烷基(C_{1-10})。

本文所述之聚合物可由熟習丙烯酸酯聚合之技藝者以一般所用之溶液聚合技術製備。通常，該酸性丙烯酸系聚合物係藉由使 α -或 β -烯屬不飽和酸(酸性共單體)與一種或多種可共聚合乙烯基單體(非酸性共單體)，在相對低沸點($75-150^{\circ}\text{C}$)有機溶劑中混合，獲得10-60%單體混合物溶液，接著藉由添加聚合觸媒使單體聚合，且在一般壓力下加熱混合物至溶劑之回流溫度。聚合反應基本上完全後，將製備之酸性聚合物溶液冷卻至室溫。為製備第一類聚合物結合劑(不含感光性者)，製程在該步驟終止。收集樣品，且測量聚合物黏度、分子量及酸當量。

將反應性分子、游離基聚合起始劑及觸媒添加於上述冷卻之聚合物溶液中。攪拌溶液直到反應完全為止。視情況，可加熱溶液以加速反應。反應完全且反應性分子與聚合物主鏈化學性結合後，將聚合物溶液冷卻至室溫，收集樣品且測量聚合物黏度、分子量及酸當量。

另外，聚合物結合劑之重量平均分子量為2,000-250,000及其中之任一範圍。聚合物結合劑之分子量依應用而定。糊料組合物中通常使用之重量低於10,000，且帶狀物或片狀物中通常使用之重量超過10,000。分子量低於10,000之

五、發明說明 (11)

聚合物其成膜性通常較低。其可用於帶狀物調配物中，但通常需要與其他可相容高分子量聚合物混合，形成薄膜或帶狀物。

組合物中之聚合物以全部組合物為準為5-70 wt%及其中所含之任何範圍。

B. 光可硬化單體

本發明可使用一般光可硬化甲基丙烯酸酯單體。依據應用，當使用可交聯聚合物時，本發明之組合物中通常不需包含單體。單體成分之含量以乾燥光可聚合層之總重為準為1-20 wt%。該較佳之單體包含第三-丁基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、六伸甲基二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、十伸甲基二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,4-環己烷二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、2,2-二羥甲基丙烷二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、聚氧基乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、及美國專利第3,380,831號中揭示之類似化合物，2,2-二(對-羥基苯基)丙

五、發明說明 (12)

烷二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯及四甲基丙烯酸酯、2,2-二-(對-羥基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚氧基乙基-2,2-二-(對-羥基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、雙酚-A之二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羥基丙基)醚、雙酚-A之二-(2-甲基丙烯基氧基乙基)醚、雙酚-A之二-(3-丙烯氧基-2-羥基丙基)醚、雙酚-A之二-(2-丙烯氧基乙基)醚、1,4-丁二醇之二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羥基丙基)醚、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧基丙基三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1-苯基仲乙基-1,2-二甲基丙烯酸酯、富馬酸二烯丙酯、苯乙烯、1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-二異丙烯基苯、及1,3,5-三異丙烯基苯。亦使用者為重量平均分子量至少為300之烯屬不飽和化合物，例如由2至15個碳之烷二醇製備之烷二醇或聚烷二醇二丙烯酸酯，或1至10個醚鍵連聚仲烷基醚二醇，及美國專利第2,927,022號中揭示者，如具有許多游離基可聚合烯屬鍵連者，尤其是當含有封端鍵鏈時。最佳之單體為聚氧基乙基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙基化季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯及1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯。

C. 光起始系統

適用之光起始系統為常溫下曝曬於光化之光線下可產生

五、發明說明 (13)

游離基者。此等包含在共軛之碳環系統中具有二環內碳原子之化合物之經取代或未經取代多核醌，，例如2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)-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-第三丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、苯并蒽-7,12-二酮、2,3-萘并萘-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、7,8,9,10-四氫萘并萘-5,12-二酮、及1,2,3,4-四氫苯并蒽-7,12-二酮。美國專利第2,760,863號中敘述亦可使用之其他光起始劑，甚至部分在溫度低至85℃下亦可熱活化，且包含vicinal ketaldonyl醇，如苯偶因、pivaloin、偶因醚，例如苯偶因甲基及乙基醚； α -烴取代之芳系偶因包含 α -甲基苯偶因、 α -烯丙基苯偶因、及 α -苯基苯偶因、硫代氧雜蒽酮及/或硫代氧雜蒽酮衍生物，及適當之氫給予體。光可還原染料及還原劑揭示於美國專利第2,850,445、2,875,047、3,097,096、3,074,974、3,097,097及3,145,104號，以及夾二氫蒽、喹啉及醌類之染料。可使用如美國專利第3,427,161、3,479,185及3,549,367中所述之包含無色染料及其混合物之具有氫給予體之Michler酮、二苯甲酮、2,4,5-三苯基咪唑基二聚物當作起始劑。亦配合光起始劑及光抑制劑者為美國專利第4,162,162號中揭示之敏化劑。該光起始劑及光抑制劑系統中之含量以無水光可聚合層之總重為準含0.05至10 wt%。

五、發明說明(14)

D. 溶劑

可為溶劑混合物之有機介質之溶劑成分係經選擇，以獲得聚合物及其他有機成分之完全溶液。溶劑對於組合物之其他成分應為惰性(無反應性)。對於可網印或可顯像之糊料，溶劑對於糊料之其他成分應為惰性(無反應性)。溶劑應具有夠高之揮發性，使溶劑可在常壓下加上相對少量之熱自分散液揮發，然而，溶劑應不過分揮發，使糊料在印刷製程之過程中於一般室溫下在網版上快速乾燥。糊料組合物所用較佳溶劑之沸點在常壓下應低於300℃，且較好低於250℃。該溶劑包含脂系醇，該醇之酯，例如乙酸酯及丙酸酯；帖烯如松油及 α -或 β -香油腦，或其混合物；乙二醇及其酯。如乙二醇單丁基醚及丁基溶纖素乙酸酯；卡必醇酯如丁基卡必醇、乙酸丁基卡必醇酯及乙酸卡必醇酯其其他適當之溶劑如Texanol®(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯)。對於鑄造帶狀物，溶劑之沸點低於可網印糊料所用之溶劑。該溶劑包含乙酸乙酯、甲醇、異丙醇、丙酮、二甲苯、乙醇、甲乙酮及甲苯。

E. 其他添加劑

通常有機介質亦含有一種或多種可塑劑。該可塑劑可協助擔保對基材良好之積層，且提昇組合物未曝曬區域之顯像性。可塑劑之選擇主要係由需改良之聚合物而定。曾用於各種結合劑系統中之可塑劑為苯二酸二乙酯、苯二酸二丁酯、苯二酸丁基苄酯、苯二酸二苄酯、磷酸烷酯、聚烷二醇、甘油、聚(環氧乙烷)、羥基乙基化烷基酚三甲苯基

五、發明說明 (15)

磷酸酯三乙二醇二乙酸酯及聚酯可塑劑。組合物中可含熟習本技藝者所知之額外成分，包含分散劑、安定劑、離型劑、分散劑、氣提劑、抗發泡劑及保濕劑。一般揭示之適當物質係揭示於美國專利第5,049,480號中。

一般糊料之製備

通常，厚膜組合物係經調配成具有似糊料之稠度，且稱之為"糊料"。通常，糊料係在黃光下，藉由在混合槽中混合有機載劑、單體及其他有機成分製備。接著將無機物質加於有機成分之混合物中。接著混合全部組合物，直到有機物直潤濕無機粉末為止。再使用三滾筒研磨機滾磨混合物。此時之糊料黏度可以適當之載劑或溶劑調整，以達到加工最佳之黏度。

製備糊料及製備零件之製程中需小心以避免污物污染，因為該污染會造成缺陷。

一般之烘烤變化曲線

本發明之組合物可藉由使用烘烤變化曲線處理。烘烤變化曲線為熟習厚膜技術之技藝者習知之知識。有機介質之移除及無機材料之燒結係依烘烤變化曲線而定。變化曲線決定介質是否實質上自最終物件移除，及無機物質是否實質於最終物件中燒結。本文中所用之"實質"一詞意指至少移除95%之介質，且燒結無機物質至可提供期望之使用或應用至少適當之電阻性或導電性之點。

一般帶狀物之製備

本發明之化合物可以帶狀物形式使用。若組合物欲以帶

五、發明說明 (16)

狀物之形式使用，則需製備條狀物且用於帶狀物鑄造。條狀物為製造帶狀物之組合物之總稱，且為分散於有機介質中之無機粉末之適當分散混合物。達到無機粉末在有機介質中良好分散之一般方法係使用慣用之球磨製程。球磨機包含陶瓷球磨缸及研磨介質(球狀或圓柱型氧化鋁或氧化鋇顆粒)。將全部混合物置於研磨缸中，且添加研磨介質。以密封蓋將缸密封後，轉動在最佳混合效率之滾動速度下產生缸內研磨介質之研磨作用。滾動之時間為達到無機顆粒充分分散至符合性能規格所需之時間。條狀物可藉由刮版或棒狀塗佈法加於基材上，接著常溫或加熱乾燥。乾燥後之塗層厚度依應用而定可在數微米至數十微米之間。

帶狀物在捲繞成廣用之滾筒之前可以覆蓋片積層。可使用矽酮塗佈之對苯二酸酯PET膜、聚丙烯或聚乙烯當作覆蓋片。覆蓋片在積層於最終之基材之前去除。

試驗程序清洗時間

清洗時間(TTC)係定義為其中之光可造像糊料(塗佈或印刷在基材上)在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 及10-20 psi之噴霧壓力下，使用輸送噴佈處理器(含0.5 wt%碳酸鈉之水)以顯像完全移除之時間。TTC係在糊料已經乾燥後，但暴露於UV光之前測定。

電路解析度

使用變焦顯微鏡，在10倍目鏡之20倍最小放大下檢查顯像之樣品。電路最細微群(其完全沒有任何短路(電路間連通)或開口(電路完全斷裂)之受損)為該樣品之電路解析度。

五、發明說明 (17)

乾燥樣品之厚度

印刷之樣品在80°C下乾燥二十分鐘。以刮刀刮取二乾燥之零件。使用Tencor Alpha Step 2000測量四不同點之厚度。

烘烤樣品之厚度

使用3小時加熱變化曲線，以10分鐘且最高溫為520°C烘烤印刷及乾燥之樣品。使用接觸輪廓劑測量四不同點之厚度。

色彩之測量

色彩係以目視觀察。色彩係由樣品之未印刷玻璃面觀察。

實例

組合物之製備

A. 有機載劑之製備

混合溶劑及丙烯酸系聚合物，且攪拌加熱至80°C。持續加熱及攪拌直到所有結合劑聚合物均溶解為止。添加剩餘之有機成分，且在80°C下攪拌該混合物，直到所有固體均溶解為止。使溶液冷卻。

B. 玻璃質物質之製備

玻璃質物質可以外購使用或若需要藉由在Sweco Mill中使用0.5英吋直徑×0.5英吋長之氧化鋁圓柱體水研磨製備。接著凍乾或熱空氣加熱玻璃質物質混合物。熱空氣乾燥一般係在150°C之溫度下進行。

C. 印刷條件

使用下述之網版，以網印將糊料塗佈於玻璃基材上。零件於空氣烘箱中，在~80°C下烘乾約20分鐘。

五、發明說明 (18)

零件以二層結構試驗。先使用355網目聚酯網，以網印將實例之黑電極糊料沉積在基材之上。接著使零件於空氣烘箱中， $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下烘乾約20分鐘。接著，使用325不銹鋼網目網，藉由網印，以DuPont Fodel®DC206光可造相Ag導體糊料過印刷零件。零件再於空氣烘箱中， $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下烘乾約20分鐘。二層結構之烘乾塗層厚度經測量為11-12微米。

D. 製程條件

經過使用對準UV曝曬源之光具曝曬零件。所用之能量為600 mJ/sq.cm。使用含0.5 wt%碳酸鈉之水溶液作為顯像溶液之輸送噴佈處理器使曝曬之零件顯像。顯像劑溶液溫度維持在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，且在10-20 psi下噴佈顯像劑溶液。顯像之零件以強制空氣流吹掉過量之水烘乾。經乾燥之零件再以10分鐘3小時輪廓之 520°C 最高峰溫度下於空氣中烘烤。

表之說明

表1列出實例1-3之調配物。

表2顯示表1中之調配物之試驗結果。

實例1為不含UV-可造像聚合物之組合物，其中造像之電路係在顯像過程中洗掉。實例2及3含UV-可造像聚合物，顯示經過顯像製成後留下之高解析電路及空間。

表1中列出之所有值均為以組合物為主之重量%。

五、發明說明 (19)

表 1

實例	1	2	3
調配			
介質I	43.23		
介質II		43.23	
介質III			43.23
玻璃質物質1	9.61	9.61	9.61
單體I	2.11	2.11	2.11
寡聚物	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
玻璃質物質2 & 燒綠石	28.82	28.82	28.82

表 2

實例	1	2	3
電路及空間解析度(微米)	洗掉	40	30
乾燥樣品厚度(微米)	11.3	11.5	11.2
清除時間(秒)	6.5	6.5	6.2
曝曬能量(mJ/cm ²)	600	600	600
烘烤樣品之厚度	洗掉	3.8	3.2
色彩	洗掉	黑色	黑色

五、發明說明 (20)

材料用語I. 無機材料

玻璃質物質 1：硼矽酸鉛鈹玻璃(成分重量%)， $\text{Bi}_2\text{O}_3(82)$ ， $\text{PbO}(11)$ ， $\text{B}_2\text{O}_3(3.5)$ ， $\text{SiO}_2(3.5)$ 。

玻璃質物質 2：以重量為準約 50%之玻璃質物質(成分重量%)， $\text{SiO}_2(9.1)$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3(1.4)$ ， $\text{PbO}(77.0)$ ， $\text{B}_2\text{O}_3(12.5)$ 及~50%鉛鈹釷燒綠石($\text{PbBiRu}_2\text{O}_{6.75}$)。

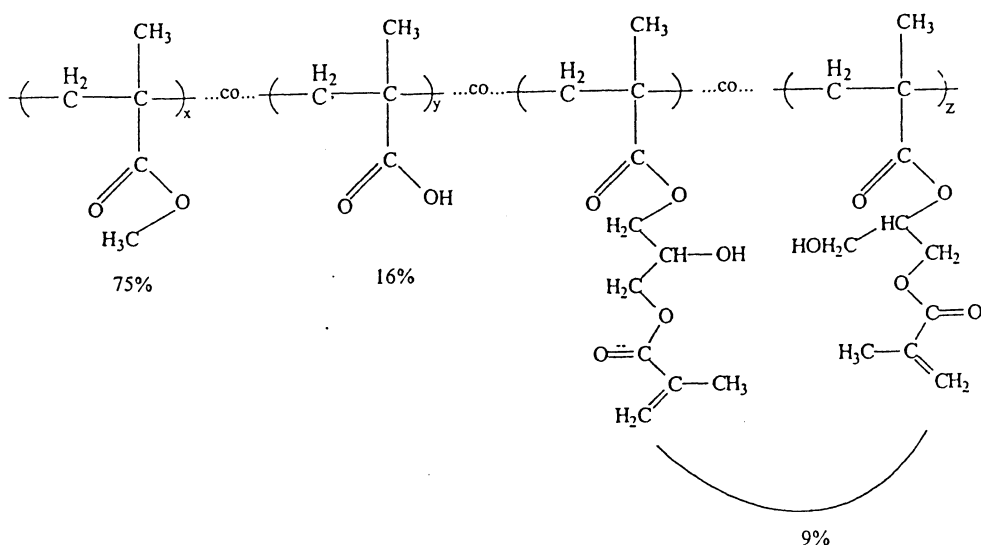
II. 聚合物

聚合物 I：PVP/VA S-630，60%乙烯基吡咯啉酮及 40%乙酸乙烯酯之共聚物，k-值=30-50，購自 ISP Technologies。

聚合物 II：75%甲基丙烯酸甲酯及 25%甲基丙烯酸之共聚物，重量平均分子量 $M_w \sim 7000$ ，酸數 ~ 150 ，購自 B.F. Goodrich。

聚合物 III：包括 75wt%甲基丙烯酸甲酯、16%甲基丙烯酸及 9%甲基丙烯酸酯之光可交聯共聚物，其係由甲基丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸反應形成。其轉移溫度為 102°C ，且重量平均分子量為 6,500。聚合物之化學結構如下：

五、發明說明 (21)



聚合物IV：共聚物-P(ACA)2015TX，購自日本Diacel化學工業公司。

III. 其他有機物質

單體1：購自Sartomer之SR-454(三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯)。

寡聚物：CN-138，與甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯及芳基胺基甲酸酯丙烯酸酯混合之低黏度丙烯酸系-寡聚物，購自Sartomer。

Irgacure 651：2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮，購自Ciba Specialty化學公司。

Irgacure 369：2-苄基-2-(二甲基二胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮，購自Ciba Specialty化學公司。

BHT：購自Aldrich化學公司之2,6-二第三丁基-4-甲基酚。

TAOBN：1,4,4-三甲基-2,3-二疊氮雙環[3,2,2]-人-2-烯-N,N'-二氧化物。

五、發明說明 (22)

Texanol：購自 Eastman 化學公司之 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯。

介質組成

成分	介質編號		
	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

四、中文發明摘要（發明之名稱：用於製造光可照像黑電極之液態可顯像光可造像厚膜組合物）

本發明係關於一種光可造像組合物，包括：包括選自 RuO_2 、以鈦為主之多相氧化物或其混合物之導電性顆粒之無機材料之細微顆粒；玻璃轉移溫度 325 至 600°C 、面積不大於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且至少 $85 \text{ wt}\%$ 之顆粒粒徑在 0.1 - 10 微米間之無機結合劑；分散於有機介質中，該有機介質包括為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之水性可顯像光可交聯聚合物，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括 (1) 包括 C_{1-10} 烷基丙烯酸酯、 C_{1-10} 烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其結合物之非酸性共單體，及 (2) 包括含基團之乙烯屬不飽和羧酸之酸性共單體，其中 2 - 20%

英文發明摘要（發明之名稱：AQUEOUS DEVELOPABLE PHOTOIMAGEABLE THICK FILM COMPOSITIONS FOR MAKING PHOTOIMAGEABLE BLACK ELECTRODES）

The invention relates to a photoimageable composition comprising: finely divided particles of inorganic material comprising conductive particles selected from RuO_2 , ruthenium-based polynary oxides or mixtures thereof; inorganic binder having a glass transition temperature in the range of from 325 to 600°C , a surface area of no greater than $10 \text{ m}^2/\text{g}$ and at least $85 \text{ wt. \%}$ of the particles having a size of 0.1 - $10 \mu\text{m}$; dispersed in an organic medium comprising aqueous developable photocrosslinkable polymer which is a copolymer, interpolymers or mixture thereof, wherein each copolymer or interpolymers comprises (1) a nonacidic comonomer comprising a C_{1-10} alkyl acrylate, C_{1-10} alkyl methacrylate, styrenes, substituted styrenes or combinations thereof and (2) an acidic comonomer comprising ethylenically unsaturated carboxylic acid containing moiety, wherein 2 - 20% of the carboxylic acid containing moiety is reacted with a reactive molecule having a first and second functional unit wherein the

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

含基團之羧酸與具有第一及第二官能基單元(其中第一官能基單元為乙烯基，且第二官能基單元可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵)之反應性分子反應，形成酸含量至少為全部聚合物重量之10 wt%，且玻璃轉移溫度為50-150℃，重量平均分子量為2,000-250,000之共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物；光起始系統及溶劑。

英文發明摘要(發明之名稱：)

first functional unit is a vinyl group and the second functional unit is capable of forming a chemical bond by reaction with the carboxylic acid moiety; forming the copolymer, interpolymer or mixtures thereof having an acid content of at least 10 wt. % of the total polymer weight; a glass transition temperature of 50-150°C and a weight average molecular weight in the range of 2,000-250,000; photoinitiation system; and organic solvent.

六、申請專利範圍

1. 一種光可交聯組合物，包括：

(1)無機材料之細微顆粒，包括：

(a) 選自 RuO_2 、以鈦為主之多相氧化物或其混合物之導電顆粒，其中導電顆粒的表面積不大於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

(b) 玻璃轉移溫度為 325 至 600°C 之範圍且至少 $85 \text{ wt\%}$ 之顆粒粒徑在 0.1 - 10 微米間之無機結合劑；

分散於下列中

(II)有機介質，包括：

(a) 為共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物之水性可顯像光可交聯聚合物，其中各共聚物或異種高聚物共聚物包括(1)包括 C_{1-10} 丙烯酸烷基酯、 C_{1-10} 甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、或其組合之非酸性共單體，及(2)包括含乙烯屬不飽和羧酸基團之酸性共單體，其中 2 - 20% 含羧酸基團與具有第一及第二官能基單元(其中第一官能基單元為乙烯基，且第二官能基單元可藉由與羧酸基團反應形成化學鍵)之反應性分子反應，形成酸含量至少為全部聚合物重量之 $10 \text{ wt\%}$ ，且玻璃轉移溫度為 50 - 150°C ，重量平均分子量為 $2,000$ - $250,000$ 之共聚物、異種高聚物共聚物或其混合物；

(b) 光起始系統；及

(c) 有機溶劑。

六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該乙烯基係選自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基及其混合物。
3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中第二種官能基單元係選自環氧化物，醇、胺及其混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該無機材料尚包括Au、Ag、Pd、Pt、Cu及其混合物。
5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中有機介質中尚包括光可硬化單體。
6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其呈適用於網印之糊料形式。
7. 一種片狀物，其包括一層如申請專利範圍第1項之組合物，其中該組合物已經乾燥移除有機溶劑。
8. 一種物件，其包括一層如申請專利範圍第1項之組合物，其中該組合物已經加熱以實質地移除有機介質且實質地燒結該無機材料。