

(11) Patent numeris: **4534**

(51) Int. Cl.⁶: **G03F 7/028**
G03F 7/033

(21) Paraiškos numeris: **97-161**

(22) Paraiškos padavimo data: **1997 10 07**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 04 26**

(45) Patent paskelbimo data: **1999 08 25**

(72) Išradėjas:

Valentinas Baltrušaitis, LT

(73) Patent savininkas:

UAB "HIBRIDAS", Savanorių pr. 271, 3009 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Šviesai jautri vandeniniais bazių tirpalais ryškinama kompozicija

(57) Referatas:

Išradimas priklauso mikroelektronikos sričiai ir yra skirtas storasluoksnės technologijos galimybių ir pritaikymo srities išplėtimui.

Pateikiama kompozicija, susidedanti (masės dalimis) iš: smulkių neorganinio užpildo miltelių (100,0), polimero (9-36), fotoiniciatoriaus (0,5-3,5), organinio disulfido (0,2-2,0), terminės polimerizacijos inhibitoriaus (0,01-0,35) ir organinio tirpiklio (5,5-21,5). Kompozicija tepama per ploną tinklėlį ant keraminių plokštelių, džiovinama, eksponuojama per fotošablono ultravioletiniais spinduliais, neapšviestos sritys nuplaunamos 0,5 % monoetanolamino tirpalu, o likęs ant plokštelės piešinys termiškai apdorojamas 850 ° C temperatūroje.

Išradimo uždavinys - padidinti kompozicijos skiriamąją gebą bei panaikinti jos jautrumą matomai šviesai ir ore esančiam deguoniui.

Šio uždavinio sprendimo esmė yra tame, kad plėvelę sudarantis ir tirpumą vandeniniuose bazių tirpaluose užtikrinantis polimeras yra fotochemiškai aktyvus, jo erdvinę polimerizaciją efektyviai inicijuoja matomai spektro daliai neįtraukiant fotoiniciatorių, o polimero šoninės grandys su alilo grupėmis ir papildomai pridėtas organinis disulfidas neutralizuoja inhibitorišką deguonies poveikį, kas užtikrina didesnę kompozicijos skiriamąją gebą.

Išradimas priklauso mikroelektronikos sričiai ir yra skirtas storasluoksnių hibridinių mikroschemų elementų (laidininkų, rezistorių, kondensatorių), daugiasluoksnių komutacinių plokščių ir specialios paskirties gaminių (temperatūros, drėgmės, dujų daviklių ir t.t.) charakteristikų pagerinimui bei funkcinių galimybių išplėtimui.

Charakteringas audringo šiuolaikinės mikroelektronikos vystymosi bruožas - nuolat didėjanti gaminių miniatiūrizacija, naujų medžiagų bei technologijų panaudojimas. Vis didesni reikalavimai keliama ir seniai žinomoms, klasikinėmis tapusiomis technologijoms, tame tarpe ir storasluoksnei technologijai, kuri, dėka savo paprastumo ir didelio našumo, šiuolaikinėje hibridinėje mikroelektronikoje yra išsikovojusį tvirtas pozicijas ir nesiruošia jų užleisti.

Storasluoksnės technologijos esmė - specialių daugiakomponenčių kompozicijų, vadinamų pastomis, tepimas per trafaretus ant keraminių pagrindų ir tolesnis jų terminis apdorojimas aukštose temperatūrose ($600-1000^{\circ}\text{C}$). Pastos, savo ruožtu - tai labai smulkių neorganinių komponentų miltelių dispersija inertinėje organinėje terpėje, kuri užtikrina reikiamą visos kompozicijos klampumą, reologines ir tiksotropines savybes. Terminio apdorojimo metu organinė terpė išdega, ir ant keraminio pagrindo lieka trafaretinio spausdinimo būdu suformuoti hibridinių mikroschemų elementai. Priklausomai nuo pastų neorganinių komponentų sudėties bei jų tarpusavio santykio, šiuo metodu formuojami laidininkai, rezistoriai, kondensatoriai, izoliaciniai sluoksniai, gaminamos daugiasluoksnės komutacinės plokštės bei kiti gaminiai. Pagrindinis storasluoksnės technologijos trūkumas slypi trafaretinio spausdinimo principu. Nepaisant didelės pažangos šioje srityje, trafaretinio spausdinimo būdu praktiškai neįmanoma suformuoti plonesnius nei 100 mikronų laidininkus, gauti siauresnius nei 100 mikronų tarpus tarp laidininkų arba mažesnes nei 200 mikronų klaurymes izoliaciniuose sluoksniuose. Masinės gamybos sąlygomis nurodytos ribinės reikšmės yra gerokai didesnės. Todėl, įvertinant gerąsias storasluoksnės technologijos puses, labai aktualu ieškoti galimybių padidinti jos skiriamąją gebą. Viena iš tokių galimybių - disperguoti pastų neorganinių komponentų miltelius šviesai jautrioje organinėje terpėje. Švitinant tokios pastos sluoksnį ant keraminio padėklo didelio intensyvumo ultravioletiniais spinduliais per fotošablono, kurio skaidrios spinduliavimui zonos atitinka būsimą plėvelinių elementų išsidėstymą, apšviestose vietose vyksta organinės terpės fotopolimerizacija. Eksponuoti tokios šviesai jautrios pastos plotai, skirtingai nuo neapšvitintų, praranda tirpumą ir, paveikus atitinkamu tirpikliu, lieka ant keraminio padėklo. Sekanti technologinė operacija (terminis apdorojimas) nesiskiria nuo įprastinės. Tuo būdu, pakeitus trafaretinį spausdinimą fotocheminiu procesu, žymiai padidėja storasluoksnės technologijos skiriamoji

geba. Pirmoji tokio tipo fotopolimerinė kompozicija (pasta) užpatentuota 1975 m. (JAV patentas Nr. 3877950). Šiame patente aprašyta kompozicija, susidedanti iš:

- 1) aukso miltelių, kurių dalelių dydis yra nuo 0.4 mikronų iki 4 mikronų;
- 2) stiklo miltelių, kurie užtikrina aukso adheziją ant keramikos;
- 3) inertinio organinio polimero (polimetilmetakrilatas, polietilakrilatas arba jų mišinys);
- 4) fotoinicijuojančios sistemos;
- 5) polifunkcionalaus monomero;
- 6) organinio tirpiklio.

Polimeras, fotoinicijuojančios sistemos komponentai ir polifunkcionalus monomeras ištirpinami organiniame tirpiklyje.

Dispergavus tokiu būdu paruoštoje šviesai jautrioje terpėje aukso ir stiklo miltelius, gaunama šviesai jautri pasta, kurią tepa per ploną tinklėlį ant keraminių pagrindų, džiovina, eksponuoja ultravioletiniais spinduliais per fotošablona, nuplauna neeksponuotas vietas suslėgto tetrachloretileno srove ir termiškai apdoroja likusią ant pagrindo pastą aukštoje temperatūroje konvejerinėje krosnyje.

Vienas iš šios kompozicijos trūkumų yra tai, kad neeksponuotos pastos pašalinimui nuo keraminio padėklo, vadinamam "ryškinimui", naudojamas neekologiškas ir sveikatai kenksmingas organinis tirpiklis - tetrachloretilenas.

Šio trūkumo neturi 0.8 % natrio karbonato vandeniniais tirpalais ryškinamos šviesai jautrios aukso laidininkų (JAV patentas Nr. 5032478) bei sidabro laidininkų (JAV patentas Nr. 5049480) kompozicijos (pastos).

Pagal sudėtį ir pasiekiamą rezultatą jos yra artimiausios patentuojamai fotopolimerinei kompozicijai. Abiejų nurodytų patentų išradimo apibrėžtys yra identiškos, išskyrus pirmąjį punktą, kuriame minimi arba aukso, arba sidabro milteliai, todėl abu nurodyti analogai gali būti nagrinėjami kartu. Analoguose aprašytos fotopolimerinės kompozicijos susideda iš:

- 1) aukso (arba sidabro) miltelių, kurių lyginamasis paviršius yra mažesnis nei 20 m²/g ir ne mažiau kaip 80 % aukso (arba sidabro) dalelių dydis yra 0.5-10 mikronų ribose ir
- 2) stiklo miltelių (lydymosi temperatūra tarp 500 °C ir 825 °C), kurių lyginamasis paviršius ne didesnis kaip 10 m²/g ir mažiausiai 90 % stiklo dalelių yra mažesnės nei 10 mikronų, disperguotų organiniame rišiklyje, susidedančiame iš
- 3) organinio polimero;
- 4) fotoinicijuojančios sistemos;
- 5) polifunkcionalaus monomero ir
- 6) organinės terpės, kurioje
 - a) organinis polimeras yra alkilakrilatų, alkilmetakrilatų, stirolo arba jų mišinio ir nesočiųjų karboksirūgščių (akrilo, metakrilo) kopolimeras, kurio molekulinė masė mažesnė nei 50000, o komonomero su laisvomis karboksilo grupėmis kiekis kopolimere yra ne mažesnis kaip 15 masės %, kas užtikrina polimero tirpumą vandeniniame dinatrio trioksokarbonato tirpale;

- b) fotoinicijuojančią sistemą sudaro benzofenonas ir Michlerio ketonas;
- c) polifunkcionalus monomeras yra trimetilolpropano triakrilatas arba polioksietilinto trimetilolpropano triakrilatas;
- d) organinę terpę sudaro organinis tirpiklis (karbitolacetatas arba β -terpineolis) bei kiti organiniai komponentai, kurie įeina (arba gali įeiti) į kompozicijos sudėtį (plastifikatoriai, dispersantai, terminės polimerizacijos inhibitoriai, adhezijos promotoriai, pigmentai ir t.t.).

Organinis rišiklis paruošiamas tirpinant organiniame tirpiklyje polimerą, fotoiniatorių ir terminės polimerizacijos inhibitorių. Sprendžiant iš analoguose pateiktų pavyzdžių, geriausi rezultatai gaunami, esant tokiam komponentų santykiui, masės %:

75 % metilmetakrilato ir	50.00
25 % metakrilo rūgšties kopolimeras (M=10000)	
Karbitolacetatas	42.38
Benzofenonas	5.94
Michlerio ketonas	1.00
2,6-di-tret-butyl-4-metilfenolis	0.68

Aukso (arba sidabro) laidininkų formavimui skirtos pastos paruošiamos maišant organinį rišiklį ir polifunkcionalų monomerą (arba jų mišinį) su neorganinių komponentų milteliais. Geriausi rezultatai gaunami, esant tokiam komponentų santykiui, masės dalimis:

1 Lentelė

Komponentai	Sidabro pasta	Aukso pasta
Sidabro milteliai	70.8	-
Aukso milteliai	-	78.0
Stiklo milteliai	5.3	4.6
Organinis rišiklis	17.1	13.0
Trimetilolpropano triakrilatas	1.0	0.8
Polioksietilinto trimetilolpropano triakrilatas	4.2	3.4

Po to pastas tepa per ploną tinklėlį ant keraminių pagrindų ir džiovinama 75-100°C temperatūroje. Šviesai jautrių pastų sauso sluoksnio storis svyruoja tarp 16 mikronų ir 20 mikronų.

Organinio tirpiklio ir pastų paruošimo, pastų tepimo ir džiovinimo operacijos atliekamos geltonoje šviesoje, kadangi pastos yra jautrios matomai spektro daliai.

Eksponavimas ultravioletiniais spinduliais atliekamas specialiuose įrenginiuose, prapučiant azotu kamera, kurioje randasi keraminis pagrindas su šviesai jautrios pastos sluoksniu ir fotošablonas, o po to sudarant joje vakuumą. Tai daroma todėl, kad pastos yra jautrios inhibitoriškam ore esančio deguonies poveikiui ir jų fotopolimerizacija ore nevyksta arba vyksta labai lėtai.

Neeksponuotos pastos sluoksnio sritys nuplaunamos nuo keraminio pagrindo purškiant suslėgtą 0.8 % dinatrio trioksokarbonato vandeninį tirpalą, o likusi ant pagrindo pasta išdegama 900 °C temperatūroje konvejerinėje krosnyje.

Pateiktuose pavyzdžiuose nurodoma, kad aprašytos šviesai jautrios kompozicijos (pastos) leidžia formuoti 25 mikronų pločio aukso ir sidabro laidininkus, kurių paviršiaus kvadrato varža yra atitinkamai 4.4 mOm/kv ir 2.7 mOm/kv.

Analoguose aprašytos šviesai jautrios kompozicijos turi visą eilę trūkumų:

- 1) Organinio rišiklio pagrindą sudarantys kopolimerai yra fotochemiškai inertiški ir jų makromolekulės yra grynai mechaniškai fiksuojamos trimatėje erdvinėje struktūroje, susidarancioje vykstant polifunkcionalių monomerų fotopolimerizacijai. Selektyvus tirpumo praradimas apšviestose vietose sistemoje "inertinis polimeras - polifunkcionalus monomeras" galimas tik esant pakankamai dideliui monomero kiekiui. Analoguose pateiktuose pavyzdžiuose 1 g polimero tenka nuo 0.6 g iki 0.65 g polifunkcionalių monomerų, tačiau ir šiuo atveju polimeras ryškinimo metu brinksta.
- 2) Kompozicijos yra jautrios matomai spektro daliai, kas apsunkina darbą su jomis ir kelia specialius reikalavimus patalpų apšvietimui. Nepageidautiną jautrumą matomai spektro daliai nulemia fotoinicijuojanti sistema benzofenonas-Michlerio ketonas, kuri taip pat nepasižymi dideliu efektyvumu, palyginus su kitais žinomais fotoiniciatoriais.
- 3) Kompozicijos yra jautrios inhibitoriškam deguonies poveikiui, todėl jas eksponuoti reikia inertinėje atmosferoje arba vakuume, naudojant specialius sudėtingus įrenginius.

Išradimo uždavinys - sukurti tobulesnę šviesai jautrią vandeniniais bazių tirpalais ryškinamą kompoziciją plėvelinių elementų formavimui storasluoksnės technologijos metodu, kuri būtų nejautri matomai spektro daliai ir inhibitoriškam deguonies poveikiui, pasižymėtų dideliu fotopolimerizacijos greičiu ir didesne skiriamąja geba. Šį uždavinį išsprendžia patentuojama kompozicija pagal apibrėžties 1 punkto bendrąją dalį tuo, kad organinės terpės pagrindą sudarantis polimeras yra fotochemiškai aktyvus, t.y. atlieka ne tik plėvelę sudarančio ir tirpumą vandeniniuose bazių tirpaluose užtikrinančio komponento vaidmenį, bet tuo pačiu yra ir stambiamolekulis polifunkcionalus monomeras, kurio fotopolimerizaciją efektyviai inicijuoja matomai spektro daliai nejautrus fotoiniciatorius, o polimero šoninės grandys su alilo grupėmis ir papildomai į organinę terpę pridėtas organinis disulfidas neutralizuoja inhibitorišką deguonies poveikį esant tokiam komponentų santykiui, masės dalimis:

neorganinio užpildo milteliai	100.00
polimeras	9.00 - 36.00
fotoiniciatorius	0.50 - 3.50
organinis disulfidas	0.20 - 2.00
terminės polimerizacijos inhibitorius	0.01 - 0.35
organinis tirpiklis	5.50 - 21.50

Patentuojamos kompozicijos pranašumai pasireiškia tuo, kad visos technologinės operacijos (šviesai jautrios organinės terpės paruošimas, jos sumaišymas su neorganinio užpildo milteliais, gautos kompozicijos tepimas ant keraminių pagrindų ir džiovinimas) gali būti atliekamos išsklaidytoje dienos šviesoje arba esant įprastam dirbtiniam apšvietimui.

Be to, žymiai supaprastėja ir eksponavimo procesas, kadangi nereikia imtis specialių priemonių, siekiant išvengti kompozicijos paviršiaus kontakto su ore esančiu deguonimi. Vykstant fotopolimerizacijai, linijinės polimero makromolekulės, turinčios šonines grandis su akrilo ir alilo grupėmis, sudaro tankią erdvinę struktūrą, todėl apšviestose vietose polimeras tampa visiškai netirpus vandeniniuose bazių tirpaluose. Dėka to atsiranda galimybė padidinti kompozicijos skiriamąją gebą, o panaudotas acilfosfinų klasės fotoiniciatorius leidžia sutrumpinti kompozicijos eksponavimo laiką.

Išradimas toliau aprašomas konkretizuojant išradimo apibrėžtyje minimus neorganinio užpildo bei organinės terpės komponentus ir pateikiant pavyzdžius su eksperimentų rezultatais.

A. Neorganiniai komponentai

- 1) Aukso milteliai, kurių dalelės yra sferinės formos. Specifinis paviršius $0.33 \text{ m}^2/\text{g}$, dalelių dydis nuo 0.5 mikronų iki 2.0 mikronų, 90 masės % dalelių yra mažesnės nei 1.85 mikronų.
- 2) Sidabro milteliai, kurių dalelės yra netaisyklingos formos. Specifinis paviršius $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$, dalelių dydis nuo 0.2 mikronų iki 2.0 mikronų, 50 masės % dalelių yra mažesnės nei 1.5 mikrono.
- 3) Paladžio milteliai, kurių dalelės yra netaisyklingos formos. Specifinis paviršius $5 \text{ m}^2/\text{g}$, dalelių dydis nuo 0.1 mikrono iki 2.0 mikronų, 50 masės % dalelių yra mažesnės nei 1.0 mikronas.
- 4) Platinos milteliai, kurių dalelės yra netaisyklingos formos. Specifinis paviršius $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, dalelių dydis nuo 0.5 mikrono iki 4.0 mikronų, 50 masės % dalelių yra mažesnės nei 2.0 mikronai.
- 5) Stiklas Nr.1, lydymosi temperatūra $710-720^\circ\text{C}$, esant tokiam komponentų santykiui, molio %:

CdO	-	9.8
CuO	-	15.9
Na ₂ O	-	14.3
B ₂ O ₃	-	27.0
SiO ₂	-	31.6
Bi ₂ O ₃	-	1.4

- 6) Stiklas Nr.2, lydymosi temperatūra $660-680^\circ\text{C}$, esant tokiam komponentų santykiui, molio % :

SiO ₂	-	33.4
Al ₂ O ₃	-	2.6
PbO	-	41.3
B ₂ O ₃	-	8.0
ZnO	-	14.7

- 7) Stiklas Nr.3, lydymosi temperatūra 780-795 °C, esant tokiam komponentų santykiui, molio % :

SiO ₂	-	57.6
PbO	-	26.7
B ₂ O ₃	-	1.4
Al ₂ O ₃	-	5.6
BaO	-	3.8
CuO	-	3.5
K ₂ O	-	1.4

- 8) Stiklas Nr.4 - specialus besikristalinantis stiklas tarpsluoksninei izoliacijai, kristalizacijos temperatūra 850 °C.

Visi stiklai buvo malami šlapiu būdu firmos "Fritsh" planetariniame malūne agato būgnuose 20 valandų, o gauta suspensija frakcionuojama tos pačios firmos vibrosietais. Eksperimentams buvo panaudota smulkiausioji miltelių, nufiltruotų, praplautų acetonu ir išdžiovintų vakuume 50 °C temperatūroje, frakcija. Specifinis miltelių paviršius 6-8 m²/g, 50 masės % dalelių mažesnės nei 1.5 mikrono.

- 9) Rutenio oksido milteliai buvo gauti termiškai skaidant rutenio (IV) hidroksichloridą. Miltelių specifinis paviršius 10 m²/g, 50 masės % dalelių mažesnės nei 1.0 mikronas.

B. Organiniai komponentai

1) Polimerai.

Patentuojamos kompozicijos šviesai jautrios organinės terpės pagrindą sudarančiam polimerui keliama visa eilė reikalavimų. Jis turi būti tirpus vandeniniuose bazių tirpaluose, sudaryti kambario temperatūroje nelipnią plėvelę, užtikrinti reikiamą visos kompozicijos klampumą, aktyviai dalyvauti fotoinicijuotoje radikalinėje polimerizacijoje deguonies turinčioje aplinkoje, o polimero terminė destrukcija turi užsibaigti kaip galima žemesnėje temperatūroje.

Nustatyta, kad šiuos reikalavimus geriausiai atitinka akrilo arba vinilo monomerų ir nesočiųjų karboksirūgščių (akrilo, metakrilo) kopolimerai, kurių

molekulinė masė yra nuo 10000 iki 20000, o nesočios karboksirūgšties kiekis kopolimere yra nuo 15 iki 30 masės %.

Yra žinoma, kad deguonis yra labai aktyvus laisvaradikalinių procesų inhibitorius, tačiau jo įtaka mažėja, didėjant akrilo monomerų molekulinei masei.

Taip pat yra žinoma, kad alilo monomerų polimerizacijai, vykstančiai pagal kitą mechanizmą, deguonis įtakos neturi.

Pasinaudojus šiais seniai žinomais principais ir esterifikavus dalį inertinio bazinio kopolimero laisvų karboksi grupių glicidilakrilatu arba glicidilmetakrilatu ir alilglicidiniu eteriu, buvo susintetinti polimerai, pasižymintys dideliu fotocheminiu aktyvumu ir mažai jautrūs inhibitoriškam deguonies poveikiui.

Baziniai kopolimerai pagal apibrėžties 3 ir 4 punktus buvo susintetinti pagal bendrą metodiką, lašinant monomerų mišinį su ištirpintu terminės polimerizacijos iniciatoriumi į maišomą verdantį izo-propilo spiritą ir tęsiant reakciją inertinėje atmosferoje 18 valandų. Po to į polimero tirpalą pridedami terminės polimerizacijos inhibitorius ir katalizatorius (tretinis aminas arba ketvirtinė amonio bazė), sulašinamas glicidinių monomerų mišinys ir reakcija tęsiama tirpiklio virimo temperatūroje 6 valandas. Reakcijos mišinys atšaldomas, atskiedžiamas izo-propilo spiritu ir, intensyviai maišant, išpilamas į dešimteriopai didesnę vandens tūrį.

Polimero dribsniai filtruojami, plaunami ant filtro vandeniu ir džiovinami 40 °C temperatūroje vakuumu 24 valandas. Pagal šią metodiką buvo susintetinti polimerai, sąlyginai pavadinti polimerais A ir B (komponentų kiekis nurodytas masės %).

Polimeras A (M=15000)

Stirolas	-	24.0
Akrilo rūgštis	-	36.0
Glicidilmetakrilatas	-	30.0
Alilglicidino eteris	-	10.0

Polimeras B (M=15000)

Butilmetakrilatas	-	17.5
Metakrilo rūgštis	-	42.5
Glicidilakrilatas	-	30.0
Alilglicidino eteris	-	10.0

2) Organinis disulfidas.

Patentuojamoje kompozicijoje aprašomi polimerai, turintys šonines grandis su akrilo ir alilo grupėmis, žymiai sumažina organinės terpės jautrumą inhibitoriškam deguonies poveikiui, tačiau galutinai jo nepanaikina.

Yra žinoma, kad deguonies poveikį neutralizuoja organiniai disulfidai, kurių bendra formulė

$R_1 - CH_2 - S - S - CH_2 - R_2$, aprašyti EP Nr. 0028749, G03C 1/68, 1981.05.20, kurioje R_1 ir R_2 yra vienodi arba skirtingi alkilo, cikloalkilo, arilo, arilalkilo arba karbamoilalkilo radikalai.

Patentuojamoje kompozicijoje panaudotas didodecildisulfidas buvo susintetintas oksiduojant dodecilmerkaptaną geležies (III) chloridu organiniame tirpiklyje. Gauti adatų pavidalo bespalviai kristalai, lydymosi temperatūra 45 °C.

3) Fotoiniciatorius.

Šiuo metu yra žinoma labai daug organinių junginių, kurie yra termiškai stabilūs, tačiau generuoja laisvus radikalus pagal vienokį ar kitokį mechanizmą, absorbuedami šviesą ultravioletinėje arba matomoje spektro dalyje. Galima paminėti antrachinono, fenantrenchinono ir kitų daugiabranduolinių chinonų darinius, λ -diketonus ir jų dialkilketalius, aciloinus ir jų eterius, akridino, chinoksalino, oksazino, tioksantono darinius ir daugybę kitų įvairių organinių klasių atstovų.

Vieni iš efektyviausių šiuo metu žinomų fotoiniciatorių yra acilfosfinų klasės junginiai, aprašyti EP Nr.0040721, CO7F 9/50, 1981.12.12.

Patentuojamoje kompozicijoje panaudotas 2,6-dimetoksibenzoildifenilfosfinas buvo susintetintas pagal šią metodiką:

Keturgurklėje kolboje su hermetine maišykle, grįžtamuoju šaldytuvu, lašinamuoju piltuvu ir vamzdeliu dujoms leisti oras išstumiamas sausu argonu ir 500 ml bevandenio dietilo eterio ištirpinama 46.5 g difenilfosfino ir 25 g trietilamino.

Maišant tirpalą ir palaikant ne aukštesnę kaip 20 °C temperatūrą sulašinamas 50 g 2,6- dimetoksibenzoilchlorido tirpalas 100 ml sauso dietilo eterio. Reakcijos mišinys virinamas inertinėje atmosferoje 5 valandas, po to atšaldomas, nufiltruojamas susidaręs trietilamino hidrochloridas, o filtratas nugarinamas rotaciniame garintuve. Aliejingas likutis valomas chromatografiškai kolonėlėje su silikagėliu, eliuentas - toluenas/eteris (2:1).

Išeiga 17 g (10 % teorinės). Lydymosi temperatūra 113-115 °C

$\lambda_{\max}$ = 336 nm.

Apskaičiuota, %: C 72.0 H 5.43 P 8.86

Rasta, %: C 71.7 H 5.4 P 8.7

4) Tirpiklis

Šviesai jautrių kompozicijų sudėtyje esantis organinis tirpiklis turi gerai tirpinti visus organinius komponentus, jis turi būti mažai lakus kambario temperatūroje ir pakankamai greitai išgaruoti 80-100 °C temperatūroje. Dažniausiai naudojami tirpikliai yra terpenai (α ir β -terpineolis), karbitolacetatas, butilkarbitolacetatas, aukštesniųjų alkoholių esteriai. Nustatyta, kad patentuojamai kompozicijai tinkamiausias tirpiklis yra benzilo spiritas.

5) Terminės polimerizacijos inhibitorius turi užtikrinti visos kompozicijos stabilumą, ypač džiovinimo metu. Nustatyta, kad tinkamiausias inhibitorius yra 2,6-di-tret-butyl-1,4- krezolis.

Šviesai jautri organinė terpė paruošiama tirpinant benzilo spirite likusius organinius komponentus 60 °C temperatūroje. Klampus tirpalas perkošiamas per tankų nerūdijančio plieno tinklelį ir atšaldomas.

Šiuo būdu buvo paruoštos tolimesniuose eksperimentuose panaudotos organinės terpės, esant tokiam komponentų santykiui, masės dalimis:

2 Lentelė

Komponentai	Organinė terpė			
	I	II	III	IV
Polimeras A	100	-	-	-
Polimeras B	-	100	100	100
2,6-dimetoksibenzoildifenilfosfinas	7.5	7.5	7.5	-
Didodecildisulfidas	5.0	-	5.0	5.0
2,6-di-tret-butyl-1,4-krezolis	0.5	0.5	0.5	0.5
Benzilo spiritas	60	60	60	60
Benzofenonas	-	-	-	12
Michlerio ketonas	-	-	-	12

Pastaba: Organinėje terpėje IV panaudota analoguose aprašyta fotoinicijuojanti sistema benzofenonas/Michlerio ketonas, siekiant palyginti fotoiniciatorių efektyvumą.

Šviesai jautrios kompozicijos pagal apibrėžties 9-14 punktus buvo paruoštos maišant neorganinių komponentų miltelius su šviesai jautria organine terpe. Pirminis sumaišymas atliekamas rankiniu būdu agato grūstuvėliuose, o galutinis - specialioje trijų velenų maišyklėje, kuri užtikrina tolygų neorganinio užpildo miltelių pasiskirstymą organinėje terpėje.

Paruoštos tokiu būdu šviesai jautrios kompozicijos buvo tepamos per nerūdijančio plieno tinklelį (tinklelio storis 80 mikronų, siūlo storis 40 mikronų, akučių dydis 90x90 mikronų) ant aliuminio oksido keramikos pagrindų, naudojant įprastą technologinę įrangą.

Užteptos ant pagrindų kompozicijos buvo džiovinamos 10 minučių 100 °C temperatūroje elektrinėse krosnyse, o po to eksponuojamos per specialų fotošablona, leidžiantį įvertinti tiriamų kompozicijų bei jų pagrindų suformuotų plėvelinių elementų charakteristikas (skiriamąją gebą, specifinę varžą, adheziją ir t.t.).

Šviesos šaltinis, panaudotas eksponavimo įrenginyje - "Philips" halogeninė 1000 W lempa HPA1000, kurios emisijos spektras sukoncentruotas 320-400 nm srityje. Optimalus eksponavimo laikas kiekvienai kompozicijai buvo nustatytas

eksperimentiškai, įvertinant rezultatus, gautus "išryškinus", t.y. nuplovus nuo padėklo neeksponuotas kompozicijos sluoksnio sritis.

Ryškinimas buvo atliekamas specialiaame įrenginyje, purškiant ant besisukančio 3000 aps/min greičiu padėklo su eksponuotos pastos sluoksniu 0.5 % monoctanolamino vandeninio tirpalo aerozolį. Paduodamo į purškimo galvutę tirpalo ir suspausto oro slėgius galima reguliuoti plačiose ribose, o purškimo trukmę reguliuoti 0.1 sekundės tikslumu. Tipinis ryškinimo laikas yra nuo 2 iki 5 sekundžių, kai tirpalo slėgis 1.5 baro, o oro slėgis 2.5 baro. Pasibaigus ryškinimo ciklui, likusi ant padėklo kompozicija plaunama tame pačiame įrenginyje 2-3 sekundes distiliuotu vandeniu, o po to džiovinama 10-15 sekundžių, esant tam pačiam sukimosi greičiui.

Pagamintos tokiu būdu testinės struktūros buvo termiškai apdorotos elektrinėje konvejerinėje krosnyje, išlaikant jas maksimalioje 850 °C temperatūroje 15 minučių.

Eksperimentų rezultatai pateikti lentelėje Nr.3, komponentų kiekiai nurodyti masės dalimis.

Sugretinus kompozicijų Nr.2,3,4 ir 5, besiskiriančių tik organinės terpės sudėtimi, bandymų rezultatus, galima padaryti šias išvadas:

- 1) Polimerų, turinčių šonines grandis su akrilo grupėmis (kompozicija Nr.4), fotocheminis aktyvumas didesnis, nei polimerų su šoninėmis metakrilo grupėmis (kompozicija Nr.2).
- 2) Panaudojus tą patį polimerą, organinio disulfido priedas pilnai neutralizuoja inhibitorišką deguonies poveikį ir 3 kartus sutrumpina eksponavimo laiką (kompozicijos Nr.3 ir 4).
- 3) Patentuojamoje kompozicijoje panaudotas fotoiniciatorius yra žymiai efektyvesnis už analoguose aprašytą fotoiniciuojančią sistemą benzofenonas/Michlerio ketonas (kompozicijos Nr.4 ir 5).

Kompozicijos Nr.1, 4 ir 6 leidžia formuoti itin siaurus laidininkus storasluoksnės technologijos metodu, kas žymiai praplečia jos galimybes ir pritaikymo sritį.

Panaudojus kompozicijas Nr.1 (arba Nr.5) ir Nr.8, galima formuoti pakaitomis einančius komutacinius ir izoliacinius sluoksnius ir pagaminti ypač didelio integracijos laipsnio daugiasluoksnės komutacines plokštes.

Kompozicijos Nr.7 ir Nr.9 gali būti panaudotos miniatiūrinių temperatūros daviklių su dideliu temperatūriniu varžos koeficientu gamybai.

Šviesai jautrių kompozicijų charakteristikos

3 Lentelė

Komponentai	Kompozicija								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aukso milteliai	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Sidabro milteliai	-	100	100	100	100	85	-	-	-
Paladžio milteliai	-	-	-	-	-	15	-	-	-
Platinos milteliai	-	-	-	-	-	-	55	-	-
Stiklas Nr.1	3	-	-	-	-	-	-	-	40
Stiklas Nr.2	-	2	2	2	2	4	-	-	-
Stiklas Nr.3	-	-	-	-	-	-	45	-	-
Stiklas Nr.4	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Rutenio (IV) oksidas	-	-	-	-	-	-	-	-	60
Organinė terpė I	-	35	-	-	-	-	-	-	-
Organinė terpė II	-	-	35	-	-	-	-	-	-
Organinė terpė III	16	-	-	35	-	40	40	60	80
Organinė terpė IV	-	-	-	-	35	-	-	-	-
Eksponavimo laikas, s	15	10	15	5	60	20	5	0.5	30
Skiriamoji geba, μm : Linija	10	10	20	10	30	20	30	-	50
Tarpas	20	20	30	20	40	30	50	50	50
Įdegto sluoksnio storis, μm	10	9	9	9	9	8	7	16-18	6
Kvadrato varža, Om/kv	0.003	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.014	0.5	-	2.0

Pastaba: Kompozicijai Nr.8 nurodyta skiriamoji geba reiškia, kad izoliaciniame sluoksnyje galima suformuoti 50x50 mikronų dydžio kiaurymę.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Šviesai jautri vandeniniais bazių tirpalais ryškinama kompozicija plėvelinių elementų formavimui storasluoksnės technologijos metodu, susidedanti iš smulkių neorganinio užpildo miltelių, disperguotų šviesai jautrioje organinėje terpėje, susidedančioje iš plėvelę sudarančio polimero, fotoiniciatoriaus, terminės polimerizacijos inhibitoriaus ir organinio tirpiklio, *besiskirianti* tuo, kad organinės terpės sudėtyje nėra polifunkcinio monomero, o jos pagrindą sudarantis polimeras fotochemiškai aktyvus, be to, į organinę terpę papildomai pridėtas organinis disulfidas, kai yra toks komponentų santykis, masės dalimis:

neorganinio užpildo milteliai	100.00	
polimeras	9.00	- 36.00
fotoiniciatorius	0.50	- 3.50
organinis disulfidas	0.20	- 2.00
terminės polimerizacijos inhibitorius	0.01	- 0.35
organinis tirpiklis	5.50	- 21.50

2. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad plėvelę sudarantis polimeras yra alkilakrilatų arba alkilmetakrilatų, kurių alkilinis radikalas turi nuo 1 iki 12 anglies atomų, cikloalkil(met) akrilatų, arilalkil(met) akrilatų, stirolo, akrilonitrilo arba jų mišinio ir nesočiųjų karboksirūgščių kopolimeras, kurio laisvų karboksilo grupių dalis yra esterifikuota 2,3- epoksipropil(met) akrilatu ir alilglicidino eteriu.
3. Kompozicija pagal 2 punktą, *besiskirianti* tuo, kad plėvelę sudarantis polimeras yra stirolo ir akrilo rūgšties kopolimeras, kuriame yra 15 masės % neesterifikuotos akrilo rūgšties, 15 masės % akrilo rūgšties, esterifikuotos 2,3-epoksipropilmetakrilatu, o 6 masės % - alilglicidino eteriu.
4. Kompozicija pagal 2 punktą, *besiskirianti* tuo, kad plėvelę sudarantis polimeras yra butilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimeras, kuriame yra 15 masės % neesterifikuotos metakrilo rūgšties, 20 masės % metakrilo rūgšties, esterifikuotos 2,3-epoksipropilmetakrilatu, o 7.5 masės % - alilglicidino eteriu.
5. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad fotoiniciatorius yra 2,6 - dimetoksibenzoildifenilfosfinas.
6. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad organinis tirpiklis yra benzilo alkoholis.
7. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad į organinę terpę papildomai pridėtas disulfidas yra didodecildisulfidas.
8. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad terminės polimerizacijos inhibitorius yra 2,6- di-tret-butyl-1,4-krezolis.
9. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad neorganinį užpildą sudaro aukso ir stiklo miltelių mišinys, kuriame 100 masės dalių aukso tenka nuo 1 iki 4 masės dalių stiklo.

10. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad neorganinį užpildą sudaro sidabro ir stiklo miltelių mišinys, kuriame 100 masės dalių sidabro tenka nuo 1 iki 3 masės dalių stiklo.
11. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad neorganinį užpildą sudaro sidabro, paladžio ir stiklo miltelių mišinys, kuriame 85 masės dalims sidabro tenka 15 masės dalių paladžio, o stiklo kiekis sudaro 3-5 %, skaičiuojant nuo bendro sidabro ir paladžio miltelių svorio.
12. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad neorganinį užpildą sudaro besikristalinančio stiklo milteliai.
13. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad neorganinį užpildą sudaro platinos ir stiklo miltelių mišinys, kuriame yra 55 masės % platinos ir 45 masės % stiklo.
14. Kompozicija pagal 1 punktą, *besiskirianti* tuo, kad neorganinį užpildą sudaro rutenio oksido ir stiklo miltelių mišinys, kuriame yra 60 masės % rutenio oksido ir 40 masės % stiklo.