



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118043738 A

(43) 申请公布日 2024.05.14

(21) 申请号 202280066646.2

(22) 申请日 2022.08.25

(30) 优先权数据

2021-163960 2021.10.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/031972 2022.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/058351 JA 2023.04.13

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 佐野力也

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 金世煜

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

感光性糊剂和电子部件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种感光性糊剂,其含有包含成为多价金属离子的元素的无机粉末、碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂,将上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末以1重量%分散在纯水中而成的分散液的、从分散时起经过10分钟时的导电率为170mS/m以下。

1. 一种感光性糊剂,其特征在于,含有包含成为多价金属离子的元素的无机粉末、碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂,

将所述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末以1重量%分散在纯水中而成的分散液的、从分散时起经过10分钟时的导电率为170mS/m以下。

2. 根据权利要求1所述的感光性糊剂,其中,在所述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的表面,成为多价金属离子的元素的含有率小于2.0原子%。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性糊剂,其中,所述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的表面的至少一部分以陶瓷被膜覆盖。

4. 根据权利要求3所述的感光性糊剂,其中,所述陶瓷被膜的主成分为 SiO_2 。

5. 根据权利要求3或4所述的感光性糊剂,其中,所述陶瓷被膜的折射率 N_1 与所述碱溶性聚合物、所述感光性单体和所述光聚合引发剂的混合物的折射率 N_2 的差为 $|N_1 - N_2| \leq 0.3$ 。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光性糊剂,其中,所述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末是以金属氧化物晶体为主成分的绝缘体或以 SiO_2 为主成分的非晶质的绝缘体。

7. 根据权利要求6所述的感光性糊剂,其中,所述成为多价金属离子的元素为选自碱土金属、镧系元素、Ni、Cu、Pd、Al、Ti、Zr、Zn、Ga、Pb、Nb、Fe、Co和V中的至少一种元素。

8. 根据权利要求6或7所述的感光性糊剂,其中,所述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末为具有结晶点的玻璃粉末。

9. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光性糊剂,其中,所述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末为金属。

10. 根据权利要求9所述的感光性糊剂,其中,所述金属为贱金属。

11. 根据权利要求9或10所述的感光性糊剂,其中,所述金属包含选自碱土金属、镧系元素、Ni、Cu、Pd、Al、Ti、Zr、Zn、Ga、Pb、Nb、Fe、Co和V中的至少一种元素。

12. 根据权利要求9~11中任一项所述的感光性糊剂,其中,所述金属包含Cu元素或Ni元素。

13. 一种电子部件的制造方法,其特征在于,具备以下的工序:

使用绝缘糊剂形成绝缘层的工序,

在所述绝缘层上使用导体糊剂形成导体层的工序,

所述绝缘糊剂是权利要求6~8中任一项所述的感光性糊剂。

14. 根据权利要求13所述的电子部件的制造方法,其中,所述导体糊剂是权利要求9~12中任一项所述的感光性糊剂。

15. 一种电子部件的制造方法,其特征在于,具备以下的工序:

使用绝缘糊剂形成绝缘层的工序,

在所述绝缘层上使用导体糊剂形成导体层的工序,

所述导体糊剂是权利要求9~12中任一项所述的感光性糊剂。

感光性糊剂和电子部件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性糊剂和电子部件的制造方法。

背景技术

[0002] 在电子部件、印刷布线基板等的绝缘层、配线导体的形成中,已知有使用含有无机成分和有机成分的感光性糊剂方法。

[0003] 例如专利文献1中公开了一种具备含有玻璃粉末和陶瓷填料的无机成分、以及具有感光性的有机成分的感光性玻璃糊剂。作为具有感光性的有机成分,含有碱溶性聚合物、感光性单体、光聚合引发材料和溶剂等,作为碱溶性聚合物,可以举出甲基丙烯酸—甲基丙烯酸甲酯的共聚物等在侧链上具有羧基的聚合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2018/037729号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2012/067016号公报

发明内容

[0008] 专利文献1的用于感光性玻璃糊剂的玻璃粉末包含碱土金属元素、镧系元素。如果将这样的玻璃粉末与具有羧基等酸性官能团的聚合物混炼而糊剂化,则玻璃粉末的表面上存在的碱土金属元素等多价金属离子、从玻璃粉末溶出到糊剂中的碱土金属元素等多价金属离子吸附于聚合物的酸性官能团,并发生交联。由此,作为无机粉末的玻璃粉末与聚合物通过交联而结合,结果具有在糊剂中产生增稠(凝胶化)这样的问题。

[0009] 作为防止多价金属离子与聚合物的酸性官能团的吸附的对策,在专利文献2中公开了一种在除铜粒子和具有感光性的有机成分以外还含有聚羧酸与螯合剂的导电性糊剂。根据专利文献2,通过使聚羧酸和螯合剂这样的低分子量的有机酸吸附并覆盖在作为无机粉末的铜粒子的表面,能够防止铜粒子和聚合物的吸附,防止导电性糊剂的增稠。然而,添加的低分子量的有机酸是溶解于糊剂溶液的物质,因此无法防止铜离子溶出到糊剂中。

[0010] 在光刻用糊剂的情况下,如果碱土金属元素、铜等多价金属离子溶出到糊剂中,则聚合物的酸性官能团在糊剂的阶段已经形成多价金属离子和盐,因此聚合物在碱性显影液中的溶解性降低。进而,溶出到糊剂中的多价金属离子与聚合性单体、低聚物发生暗反应,也会引起增稠(凝胶化)。在专利文献2的导电性糊剂中,由于无法防止在碱性显影液中的不溶化以及与聚合性单体的暗反应,因此不能兼顾凝胶化的防止与光刻性。

[0011] 本发明为了解决上述的问题,目的在于提供一种防止因多价金属离子而产生的增稠以及碱性显影液中的不溶化的感光性糊剂。本发明的目的还在于提供一种具备使用该感光性糊剂而形成绝缘层的工序的电子部件的制造方法。本发明的目的还在于具备使用该感光性糊剂而形成导体层的工序的电子部件的制造方法。

[0012] 本发明的感光性糊剂的特征在于含有包含成为多价金属离子的元素的无机粉末、

碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂,将上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末以1重量%分散在纯水中而成的分散液、从分散时起经过10分钟时的导电率为170mS/m以下。

[0013] 本发明的电子部件的制造方法具备使用绝缘糊剂形成绝缘层的工序、在上述绝缘层上使用导体糊剂形成导体层的工序。

[0014] 在本发明的第1电子部件的制造方法中,其特征在于,上述绝缘糊剂为本发明的感光性糊剂。

[0015] 在本发明的第2电子部件的制造方法中,其特征在于,上述导体糊剂为本发明的感光性糊剂。

[0016] 根据本发明,能够提供防止因多价金属离子而产生的增稠以及碱性显影液中的不溶化的感光性糊剂。

附图说明

[0017] 图1是表示将无机粉末以1重量%分散在纯水中而成的分散液的导电率的图。

[0018] 图2是表示在实施例中制作的感光性糊剂的布式(Brookfield)粘度的测定结果的图。

[0019] 图3A是表示使用含有用3重量%的四乙氧基硅烷进行被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺而形成的各种的图案的平面形状的照片。

[0020] 图3B是表示图3A的图案的剖面形状的照片。

[0021] 图4是表示使用含有用四乙氧基硅烷3重量%和聚乙烯吡咯烷酮进行被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺而形成的各种的图案的平面形状的照片。

[0022] 图5是表示使用含有用四乙氧基硅烷6重量%和聚乙烯吡咯烷酮进行被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺而形成的各种的图案的平面形状的照片。

[0023] 图6A是表示含有表面用丙二酸进行被覆后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺而形成的各种的图案的平面形状的照片。

[0024] 图6B是表示图6A的图案的剖面形状的照片。

具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的感光性糊剂、本发明的第1电子部件的制造方法以及本发明的第2电子部件的制造方法进行说明。应予说明,本发明不限于以下构成,可以在不脱离本发明的要旨的范围内进行适当地变更。另外,将以下记载的多个优选构成组合而成的技术也是本发明。

[0026] <感光性糊剂>

[0027] 本发明的感光性糊剂含有包含成为多价金属离子的元素的无机粉末、碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂。

[0028] 本发明的感光性糊剂包括绝缘层的形成中使用的感光性绝缘糊剂、或者导体层的形成中使用的感光性导体糊剂。

[0029] 首先,对本发明的感光性糊剂为感光性绝缘糊剂的情况进行说明。

[0030] [感光性绝缘糊剂]

[0031] (包含成为多价金属离子的元素的无机粉末)

[0032] 上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末中的“成为多价金属离子的元素”，只要是成为2价以上的金属离子的元素即可，没有特别限定，例如可以举出碱土金属、3族~14族的金属元素等。在本发明中，成为上述多价金属离子的元素优选为选自碱土金属、镧系元素、Ni、Cu、Pd、Al、Ti、Zr、Zn、Ga、Pb、Nb、Fe、Co和V中的至少一种元素。

[0033] 在本发明的感光性绝缘糊剂中，上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末，优选以金属氧化物晶体为主成分的绝缘体或者以SiO₂为主成分的非晶质的绝缘体。通过烧制含有以金属氧化物晶体为主成分的绝缘体或者以SiO₂为主成分的非晶质的绝缘体的感光性糊剂，得到强度高的绝缘体材料。

[0034] 作为以金属氧化物晶体为主成分的绝缘体，例如可以举出TiO₂、BaTiO₃、NiO等。

[0035] 作为以SiO₂为主成分的非晶质的绝缘体，例如可以举出SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-CaO-Al₂O₃系玻璃粉末、SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-Al₂O₃系玻璃粉末等。

[0036] 在本发明的感光性绝缘糊剂中，作为上述包含多价金属离子的元素的无机粉末，优选具有结晶点的玻璃粉末。这是由于通过烧制包含具有结晶点的玻璃粉末的感光性糊剂，可以得到更高强度的绝缘体材料。

[0037] 作为具有结晶点的玻璃粉末，例如可以举出包含SiO₂以外的B₂O₃、CaO、ZnO、Bi₂O₃、BaO、MgO、La₂O₃、Na₂O、K₂O和/或Al₂O₃等玻璃粉末，例如SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO系玻璃粉末、SiO₂-B₂O₃-BaO-ZnO-Al₂O₃-MgO-La₂O₃系玻璃粉末、SiO₂-B₂O₃-CaO-Al₂O₃-Na₂O-K₂O系玻璃粉末等。

[0038] 上述具有结晶点的玻璃粉末优选根据烧制条件而调整软化点(Ts)和结晶点(Tc)，例如当在850℃~950℃下进行烧制时，优选使用Ts为800℃、Tc为890℃的玻璃粉末等。如果是具有同等的Ts和Tc的玻璃粉末，则上述具有结晶点的玻璃粉末的组成不限于上述的示例。

[0039] 作为包含这些多价金属离子的元素的无机粉末，可以单独使用一种，也可以组合两种以上使用。

[0040] 本发明的感光性绝缘糊剂的特征在于，将上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末以1重量%分散在纯水中而成的分散液的、从分散时开始经过10分钟时的导电率为170mS/m以下。感光性绝缘糊剂的增稠和碱溶性的恶化是由于碱溶性聚合物具有的羧基等酸性官能团与上述无机粉末表面的多价金属离子、从上述无机粉末溶出到糊剂中的多价金属离子发生交联而产生的。因此，无机粉末表面的多价金属离子越多，或者从无机粉末中越容易溶出多价金属离子，则越容易引起感光性绝缘糊剂的增稠和碱溶性的恶化。多价金属离子的溶出的难易可以通过将作为对象的无机粉末分散在纯水时的导电率来调查。

[0041] 本发明的感光性绝缘糊剂通过使用上述的导电率为170mS/m以下的无机粉末，能够抑制因多价金属离子而产生的感光性绝缘糊剂的增稠和碱性显影液中的不溶化。上述的导电率优选为100mS/m以下、更优选为50mS/m以下。另一方面，上述的导电率例如为0mS/m以上。

[0042] 本发明的感光性绝缘糊剂中，在上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的表面上，优选成为多价金属离子的元素的含有率优选小于2.0原子%。如果无机粉末的表面上成为多价金属离子的元素少于2.0原子%，则能够抑制无机粉末表面的多价金属离子吸

附于碱溶性聚合物,能够防止感光性绝缘糊剂的粘度升高。成为多价金属离子的元素的含有率更优选小于1.0原子%。另一方面,上述成为多价金属离子的元素的含有率也可以为0原子%。本说明书中,无机粉末表面上的成为多价金属离子的元素的含有率是通过X射线光电子能谱法(XPS)进行定性、定量得到的值。

[0043] 本发明的感光性绝缘糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的表面的至少一部优选以陶瓷被膜覆盖。通过使上述无机粉末的表面的至少一部分以化学稳定性高的陶瓷被膜覆盖,能够抑制碱溶性聚合物吸附于无机粉末,或者从无机粉末中溶出多价金属离子。更优选上述无机粉末的表面的全部以陶瓷被膜覆盖。

[0044] 上述陶瓷被膜的主成分优选为 SiO_2 。这是由于 SiO_2 的化学稳定性高,能够防止碱溶性聚合物吸附于无机粉末、或从无机粉末中溶出多价金属离子。

[0045] 上述陶瓷被膜中,除 SiO_2 以外还可以包含上述成为多价金属离子的元素,其浓度优选低于无机粉末内部。

[0046] 作为上述陶瓷被膜的主成分的 SiO_2 ,优选为上述陶瓷被膜的95质量%以上,更优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上。

[0047] 相对于上述陶瓷被膜的无机粉末的比例,以 SiO_2 换算计,相对于无机粉末100重量%,陶瓷被膜优选为2.5重量%~6.5重量%。如果陶瓷被膜的比例小于2.5重量%,则防止碱溶性聚合物吸附于无机粉末、多价金属离子的溶出的效果有时不充分,而即使超过6.5重量%,防止碱溶性聚合物吸附于无机粉末、多价金属离子的溶出的效果也不会进一步提高,因此在经济性上不优选。

[0048] 上述陶瓷被膜可以是包含 SiO_2 等无机成分和有机物的膜,另外,也可以是有机无机杂化膜。特别地,如果陶瓷被膜为有机无机杂化膜,则上述陶瓷被膜的柔软性提高,能够防止在陶瓷被膜上产生龟裂。作为上述有机物,可以使用具有酰胺羰基的聚(2-甲基咪唑啉)、聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等。上述陶瓷被膜中的有机物的比例以 SiO_2 换算计,相对于无机粉末100重量%,优选为0.01重量%~1.0重量%。

[0049] 本发明的感光性绝缘糊剂中,上述陶瓷被膜的折射率 N_1 与上述碱溶性聚合物、上述感光性单体和上述光聚合引发剂的混合物的折射率 N_2 之差优选为 $|N_1 - N_2| \leq 0.3$ 。如果陶瓷被膜与碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂的混合物的折射率差大,则照射光容易发生散射,图案的线粗变大,因此深层固化性有时会恶化。如果折射率差在上述范围内,则照射光的散射减少,能够提高分辨性。更优选为 $|N_1 - N_2| \leq 0.1$ 。另一方面,也可以为 $|N_1 - N_2| = 0$ 。

[0050] 作为以陶瓷被膜覆盖无机粉末的表面的方法,可以举出利用另外准备的陶瓷材料来进行覆盖无机粉末的表面的方法、将无机粉末进行氧化处理而在表面产生无机粉末的氧化被膜的方法、对无机粉末的表面通过热处理等使作为氧化物的溶液附着后,在规定的条件下进行热处理,使无机粉末的表面成为由陶瓷被覆的方法(例如溶胶-凝胶法等)等各种方法。由于容易形成有机无机杂化膜,因此优选溶胶-凝胶法。

[0051] 本发明的感光性绝缘糊剂中,除了以上述金属氧化物晶体为主成分的绝缘体、以 SiO_2 为主成分的非晶质的绝缘体外,还优选包含填料(骨材)。在本说明书中,填料是指作为在感光性糊剂的烧制温度区间(例如 $850^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$)也不会软化的粒子而存在的无机粒子。作为该填料,可以使用各种陶瓷材料,例如可以举出石英、氧化铝、氧化镁、尖晶石、二氧化

硅、镁橄榄石、滑石、氧化锆等结晶性填料。该填料可以使用1种或组合2种以上使用。通过使用该填料,能够降低绝缘层的热膨胀系数下降并避免烧制时的形成不良、破坏。

[0052] 作为填料,优选使用氧化铝、石英。氧化铝与碱溶性聚合物的折射率相近,如果使用氧化铝,则绝缘层获得良好的强度,且分辨率也优异。石英的折射率低,与碱溶性聚合物的折射率相近,所以能够维持分辨率并且控制烧结性。石英的结晶度没有特别限定。

[0053] 在本发明的感光性绝缘糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末和填料的粒径优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ 。如果粒径小于 $0.1\mu\text{m}$,则有时难以在糊剂中分散,如果粒径大于 $5.0\mu\text{m}$,则绝缘层的平滑性和显影后形成的凹槽形状可能会变形。更优选为 $0.3\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 。上述无机粉末和填料的粒径是通过堀场制作所制的激光衍射粒度分布仪(LA960)测得的值。

[0054] 在本发明的感光性绝缘糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末和填料的合计含量优选为50重量%~80重量%,更优选为60重量%~70重量%。

[0055] 上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末与填料的含有比例在将上述无机粉末与填料的合计设为100重量%的情况下,上述无机粉末优选为40重量%~60重量%。

[0056] (碱溶性聚合物)

[0057] 作为碱溶性聚合物,例如可以使用侧链上具有羧基等官能团的丙烯酸系共聚物等聚合物,具体而言,可以举出不饱和羧酸与不饱和羧酸以外的烯键式不饱和化合物的共聚物等。作为不饱和羧酸,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、乙烯基乙酸以及它们的酸酐等。另外,作为除不饱和羧酸以外的烯键式不饱和化合物,例如可以举出不饱和羧酸酯。具体而言可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等甲基丙烯酸酯、富马酸单乙酯等富马酸酯等。

[0058] 应予说明,作为侧链上具有羧基的丙烯酸系共聚物,可以使用导入了如下形态的不饱和键的丙烯酸系共聚物。

[0059] (1) 在丙烯酸系共聚物的侧链的羧基上加成可与其反应的例如具有环氧基等官能团的丙烯酸系单体。

[0060] (2) 在使不饱和单羧酸与导入环氧基取代侧链的羧基而成的上述丙烯酸系共聚物反应后,进一步导入饱和或不饱和多元羧酸酐。

[0061] 进而,作为侧链上具有羧基的丙烯酸系共聚物,优选重均分子量(Mw)为50000以下、且酸值为 $30\text{mgKOH/g} \sim 150\text{mgKOH/g}$ 。

[0062] 对于感光性单体和光聚合引发剂,没有特别限定,可以使用感光性糊剂中使用的公知的感光性单体和光聚合引发剂等。

[0063] 本发明的感光性绝缘糊剂中的碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂的含量优选为25重量%以上,更优选为30重量%以上,另外,优选为45重量%以下,更优选为35重量%以下。

[0064] 本发明的感光性绝缘糊剂可以进一步含有有机溶剂、有机染料等。对于有机溶剂和有机染料,可以使用感光性糊剂中使用的公知的有机溶剂和有机染料。

[0065] [感光性导体糊剂]

[0066] 接着,对本发明的感光性糊剂为感光性导体糊剂的情况进行说明,以下主要针对与上述的感光性绝缘糊剂不同的方面进行叙述。

[0067] 本发明的感光性导体糊剂中的“成为多价金属离子的元素”,可以举出与上述的感光性绝缘糊剂例示的相同的元素。

[0068] 在本发明的感光性导体糊剂中,作为上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末,优选金属。作为本发明的感光性导体糊剂中使用的金属,以往在感光性糊剂中成为增稠问题的贱金属是合适的。作为上述金属,优选为上述成为多价金属离子的元素,更优选为选自碱土金属、镧系元素、Ni、Cu、Pd、Al、Ti、Zr、Zn、Ga、Pb、Nb、Fe、Co和V中的至少一种元素。作为上述金属,进一步优选为Cu元素或Ni元素。

[0069] 在本发明的感光性导体糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末中的成为多价金属离子的元素的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,也可以为100质量%。

[0070] 在本发明的感光性导体糊剂中,在上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末为金属的情况下,在1种无机粉末中可以包含2种以上的金属,也可以包含2种以上的含有1种各不相同的金属的无机粉末。在包含2种以上的含有1种各不相同的金属的无机粉末的情况下,如果烧制感光性导体糊剂,则种类不同的金属彼此发生反应成为合金。在本发明的感光性导体糊剂中,在使用2种以上的金属的情况下,优选使用2种以上的含有各不相同的金属的无机粉末。

[0071] 本发明的感光性导体糊剂中,除了上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末外,还可以含有接合剂。作为上述接合剂,例如可以举出 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系玻璃粉末等,但不限于这些。

[0072] 在本发明的感光性导体糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的合计含量优选为60重量%~85重量%,更优选为65重量%~80重量%。

[0073] 在本发明的感光性导体糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末和接合剂的粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 。无机粉末和接合剂的粒径的测定可以按照对于上述的感光性绝缘糊剂的说明的方法来进行。

[0074] 在本发明的感光性导体糊剂中,上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的导电率、以及上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的表面的成为多价金属离子的元素的含有率与上述的感光性绝缘糊剂中的值相同。

[0075] 在本发明的感光性导体糊剂中,优选上述包含成为多价金属离子的元素的无机粉末的表面的至少一部分以陶瓷被膜覆盖,其形态、陶瓷被膜的组成等与上述的感光性绝缘糊剂相同。

[0076] 本发明的感光性导体糊剂所含的碱溶性聚合物、感光性单体、光聚合引发剂、有机溶剂和有机染料种类、形态与上述的感光性绝缘糊剂相同。

[0077] 本发明的感光性导体糊剂中的碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂的含量优选为10重量%以上,更优选为15重量%以上,另外,优选为35重量%以下,更优选为20重量%以下。

[0078] [电子部件的制造方法]

[0079] 本发明的电子部件的制造方法包括第1电子部件的制造方法,或者第2电子部件的制造方法。

[0080] 本发明的第1电子部件的制造方法的特征在于,具备使用绝缘糊剂形成绝缘层的

工序、在上述绝缘层上使用导体糊剂形成导体层的工序,上述绝缘糊剂为本发明的感光性绝缘糊剂。

[0081] 以下,对本发明的第1电子部件的制造方法的一个例子进行说明。

[0082] 首先,将本发明的感光性绝缘糊剂通过丝网印刷反复涂布,形成所期望的厚度的绝缘糊剂层。该绝缘糊剂层是位于导体层外侧的外层用绝缘层。

[0083] 在上述形成的绝缘糊剂层上通过光刻工艺形成内部电极图案的凹槽。

[0084] 接下来,在具有内部电极图案的凹槽的绝缘糊剂层上填充涂布导体糊剂,由此形成导体糊剂层,通过光刻工艺对所期望的图案的导体层的形状进行刻画图案。由此在成为内部电极的导体糊剂层上形成绝缘糊剂层。此时,可以在光掩模上描绘线圈图案。另外,本发明的第1电子部件的制造方法中使用的导体糊剂没有特别限定,例如可以使用公知的Ag糊剂等,也可以使用本发明的感光性导体糊剂。

[0085] 接下来,在导体糊剂层上涂布本发明的感光性绝缘糊剂,形成作为内部绝缘层的绝缘糊剂层,在利用光刻工艺除去不必要的位置后,填充涂布导体糊剂形成导体糊剂层。

[0086] 通过反复进行所需次数的上述工序,形成作为外层用绝缘层、内部绝缘层的绝缘糊剂层和导体糊剂层的糊剂层叠体。

[0087] 最后,通过丝网印刷将绝缘糊剂反复涂布在上述糊剂层叠体上,形成绝缘糊剂层。该绝缘糊剂层是相比于导体层位于更外侧的外层用绝缘层。

[0088] 经过以上工序,得到母层叠体。

[0089] 将得到的母层叠体通过切割等切成多个未烧制的层叠体。将切割得到的未烧制的层叠体在850℃~950℃下进行烧制,得到层叠体。对得到的层叠体根据需要而实施滚筒加工、镀膜加工。

[0090] 经过以上工序,完成电子部件。

[0091] 本发明的第2电子部件的制造方法的特征在于,具备使用绝缘糊剂形成绝缘层的工序、使用导体糊剂在上述绝缘层上形成导体层的工序,上述导体糊剂为本发明的感光性导体糊剂。

[0092] 本发明的第2电子部件的制造方法可以与作为上述的第1电子部件的制造方法的一个例子而叙述的方法同样地进行。在第2电子部件的制造方法中,绝缘糊剂可以使用公知的绝缘糊剂,例如可以使用公知的感光性玻璃糊剂等。导体层的形成使用本发明的感光性导体糊剂。

[0093] 实施例

[0094] 以下,示出更具体地公开了本发明的实施例。应予说明,本发明不仅限于这些实施例。

[0095] [感光性糊剂]

[0096] (无机粉末的溶胶凝胶涂层)

[0097] 作为包含成为多价金属离子的元素且具有结晶点的玻璃粉末,使用以 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO 为主成分、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、软化点(T_s)=800℃、结晶点(T_c)=890℃的玻璃料。将20g的该玻璃料添加到37.2g的乙醇中。接着,称量四乙氧基硅烷(TEOS),使得相对于玻璃料100重量%以 SiO_2 换算计成为3重量%或者6重量%,并添加到包含玻璃料的乙醇中,进行搅拌,制备TEOS的浓度不同的试样。进而,称量相对于玻璃料100重量%为0.1重

量%的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),使其溶解在3.2g的纯水中,并向包含玻璃料和3重量%的TEOS的乙醇中,或者包含玻璃料和6重量%的TEOS的乙醇中滴加,搅拌混合60分钟。通过以上得到用TEOS或TEOS和PVP进行被覆处理并形成有陶瓷被膜的玻璃料。

[0098] 另外,作为比较例,添加丙二酸代替TEOS和PVP,得到表面上形成了丙二酸被膜的玻璃料。

[0099] (感光性糊剂的制备)

[0100] 按照下述的比例混合各材料,由此制作感光性糊剂。具体而言,称量各材料,用行星式搅拌机搅拌称量物30分钟后,在三辊磨机中通过四次,进行混炼,由此制作感光性糊剂。另外,作为比较例,使用未经过被覆处理的玻璃料代替经过被覆处理的玻璃料,制作感光性糊剂。

[0101] <有机成分>

[0102] 碱溶性聚合物:甲基丙烯酸—甲基丙烯酸甲酯的共聚物 24.7重量份

[0103] 感光性单体:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 8.2重量份

[0104] 溶剂:戊二醇 2.6重量份

[0105] 光聚合引发剂(1):2—甲基—1—[4—(甲硫基)苯基]—2—吗啉代丙—1—酮 0.4重量份

[0106] 光聚合引发剂(2):2,4—二乙基硫杂蒽酮 0.2重量份光聚合引发剂(3):双(2,4,6—三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦 0.7重量份黄色染料:油黄129(商品名、ORIENT化学工业株式会社制)0.2重量份

[0107] <无机成分>

[0108] 无机粉末混合物计63重量份

[0109] 上述的无机粉末混合物是将上述经被覆处理的玻璃料、氧化铝、石英以体积比50:20:30的比例进行配合而制备的。

[0110] 应予说明,碱溶性聚合物、感光性单体和光聚合引发剂(1)~(3)的混合物的折射率约为1.5,TEOS为3重量%的陶瓷被膜的折射率为1.55。应予说明,TEOS为3重量%且包含PVP的陶瓷被膜的折射率、TEOS为6重量%且包含PVP的陶瓷被膜的折射率分别为1.50~1.80。

[0111] [无机粉末的评价]

[0112] (导电率的测定和评价)

[0113] 将1g用TEOS进行被覆处理后的玻璃料或者1g用TEOS和PVP进行被覆处理后的玻璃料,加入到纯水100g中,然后用刮刀搅拌约60秒,制作玻璃料1重量%分散液,用导电率计(堀场制作所社制的D—54,355—10D)测定分散液的导电率。从添加玻璃料时起经过5分钟为止,以1分钟间隔测量分散液的导电率,然后测定经过8分钟、经过10分钟时的分散液的导电率。对于未被覆处理的玻璃料(无涂层)、表面用丙二酸进行被覆后的玻璃料(丙二酸涂层)也同样地测定导电率。将结果示于图1。

[0114] 图1是表示将无机粉末以1重量%分散在纯水中而成的分散液的导电率的图。如图1所示,用TEOS被覆处理后的玻璃料和用TEOS和PVP被覆处理后的玻璃料,从分散后立即开始到经过10分钟时,导电率较低、为170mS/m以下。未被覆处理的玻璃料(无涂层)和用丙二酸进行被覆的玻璃料(丙二酸涂层)从分散后立即开始到经过10分钟时,导电率较高、为

1200mS/m以上。在被覆处理后玻璃料中,仅用TEOS进行被覆处理后的玻璃料的导电率最低。

[0115] (无机粉末表面的元素组成的测定)

[0116] 通过XPS法(X射线光电子能谱法)对被覆处理前的玻璃料与被覆处理后的玻璃料的表面的元素组成进行测定、分析。将结果示于表1。

[0117] 装置:Ulvac・PHI公司制VersaProbe

[0118] 测定区域:100 μ m ϕ

[0119] 分析深度:数nm

[0120]

[表1]

试样	表面元素组成(原子%)						
	B	C	N	O	Al	Si	Ca
无涂层	4	23	-	51	2	10	9
TEOS 3重量%	-	38	3	43	-	15	<1
TEOS 3重量% +PVP	-	24	-	55	-	21	<1
TEOS 6重量% +PVP	-	28	3	49	-	19	1

[0121] 表1中的数值不是绝对值,是使所有组成的合计成为100原子%而计算的。

[0122] 表1中的“-”表示检测限值以下。

[0123] 应予说明,在表1中,由于省略微量的原子的记载,因此合计有时达不到100原子%。

[0124] 如表1所示,在未被覆处理的玻璃料(无涂层)的表面,成为多价金属离子的元素的

Ca的含有率为9原子%，但被覆处理后的玻璃料的Ca的含有率为1原子%以下。

[0125] [感光性糊剂的评价]

[0126] (粘度测定)

[0127] 感光性糊剂的粘度是使用布式粘度计(BF粘度计),在转速100rpm、25℃条件下进行测定的。在制备出感光性糊剂后立即(第0天)、第3天、第10天、第38天进行测定。将结果示于图2。

[0128] 图2是表示实施例制作的感光性糊剂的BF粘度的测定结果的图。如图2所示,含有进行了被覆处理的玻璃料的感光性糊剂,从制备时起到10天为止,粘度逐渐升高,但之后粘度几乎不升高,即使从制备开始38天后也能用于丝网印刷等。另一方面,含有未被覆处理的玻璃料的感光性糊剂与有机成分混炼后,立即凝胶化,而无法进行粘度的测定。在含有进行了被覆处理的玻璃料的感光性糊剂中,含有用3重量%的TEOS进行被覆处理的玻璃料的感光性糊剂、用TEOS 3重量%和PVP进行被覆处理的玻璃料的感光性糊剂的粘度较低。

[0129] (显影性)

[0130] 将含有进行了被覆处理的玻璃料的感光性糊剂通过丝网印刷以20μm的厚度进行印刷,在用安全烘箱干燥后,经由具有各种尺寸的开口部的光掩模进行曝光处理,用碱水溶液进行显影,从而形成图案。对于含有表面用丙二酸进行被覆后的玻璃料的感光性糊剂,也同样地形成图案。将结果示于图3A、图3B、图4、图5、图6A和图6B。

[0131] 图3A是表示使用含有用3重量%的TEOS进行被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺而形成的各种的图案的平面形状的照片。图3B是表示图3A的图案的剖面形状的照片。

[0132] 图4是表示使用含有用TEOS 3重量%和PVP被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺形成的各种的图案的平面形状的照片。

[0133] 图5是表示使用含有用TEOS 6重量%和PVP被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂并通过光刻工艺而形成的各种的图案的平面形状。

[0134] 图6A是表示使用含有表面用丙二酸进行被覆后的玻璃料的感光性糊剂并通过使用光刻工艺而形成的图案的平面形状。图6B是表示图6A的图案的剖面形状的照片。

[0135] 如图3A、图3B、图4和图5所示,包含用TEOS或者TEOS和PVP进行被覆处理后的玻璃料的感光性糊剂,在碱水溶液中溶解而形成凹槽,但如图6A和图6B所示,包含表面用丙二酸进行被覆后的玻璃料的感光性糊剂的未曝光部未在碱水溶液中溶解并溶胀,未形成凹槽。

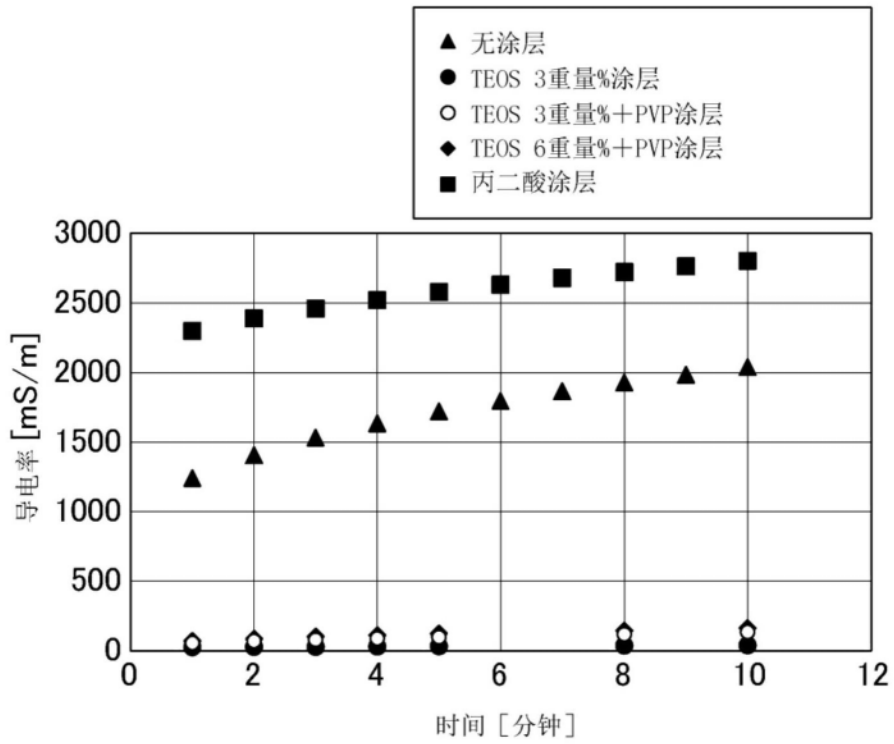


图1

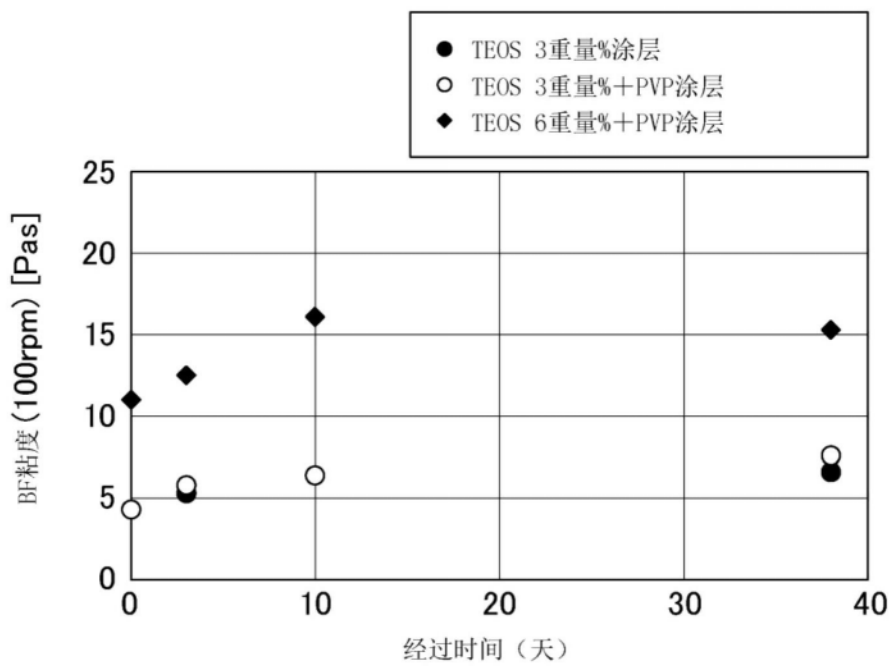


图2

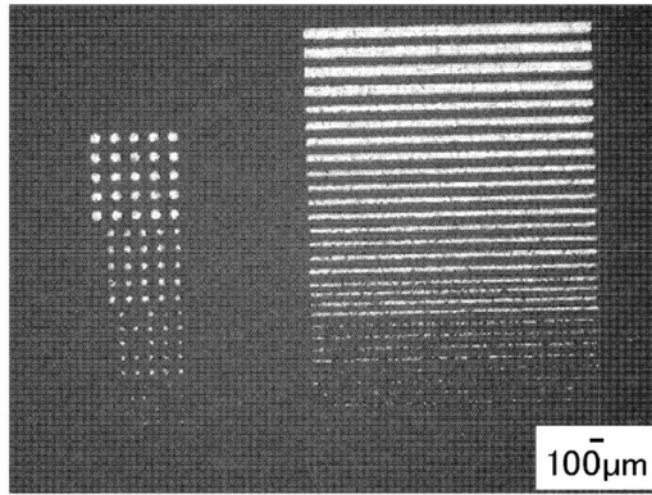


图3A

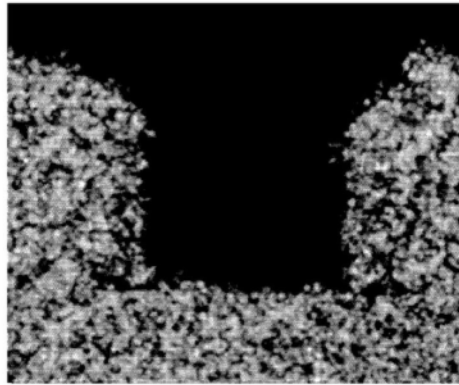


图3B

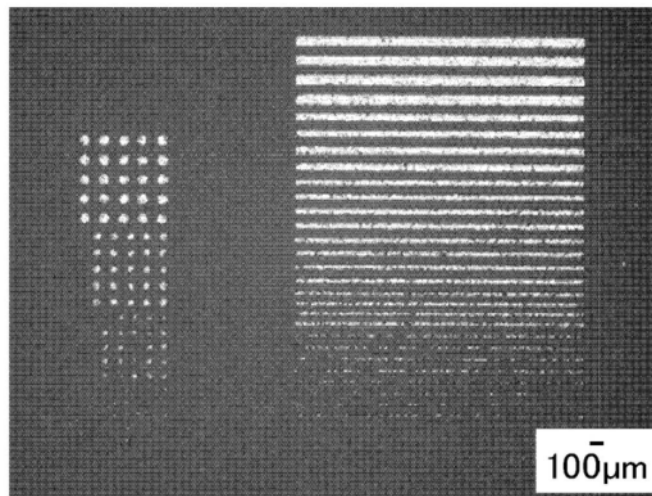


图4

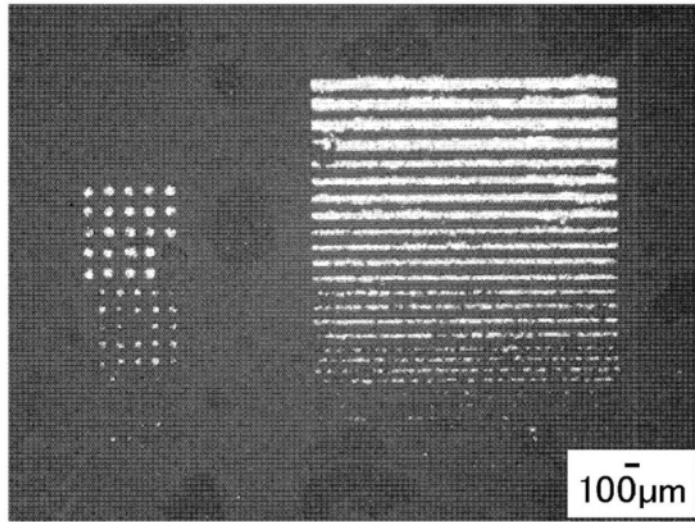


图5

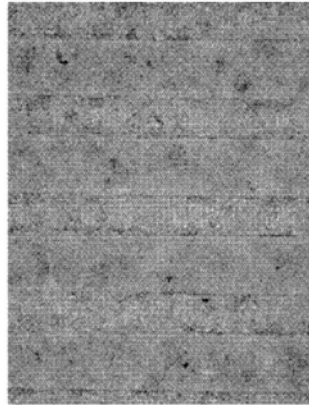


图6A

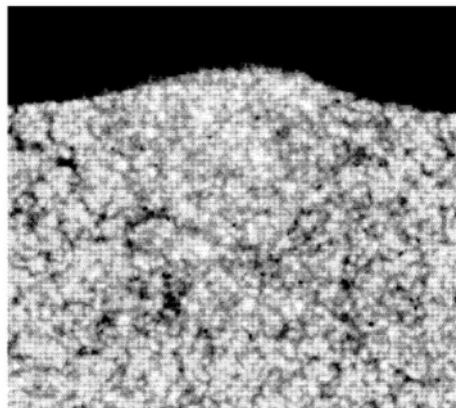


图6B