



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201708455 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：105102107

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 22 日

(51) Int. Cl. :

C09J4/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

C09J201/02 (2006.01)

C09J5/06 (2006.01)

H01L21/52 (2006.01)

(30) 優先權：2015/01/22 日本

2015-010566

2015/01/22 日本

2015-010567

2015/07/22 日本

2015-144909

2015/07/22 日本

2015-144910

(71) 申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：谷川滿 TANIKAWA, MITSURU (JP)；渡邊貴志 WATANABE, TAKASHI (JP)；藤

田悠介 FUJITA, YUSUKE (JP)；藤田義人 FUJITA, YOSHITO (JP)；山田佑

YAMADA, TASUKU (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 52 頁

(54) 名稱

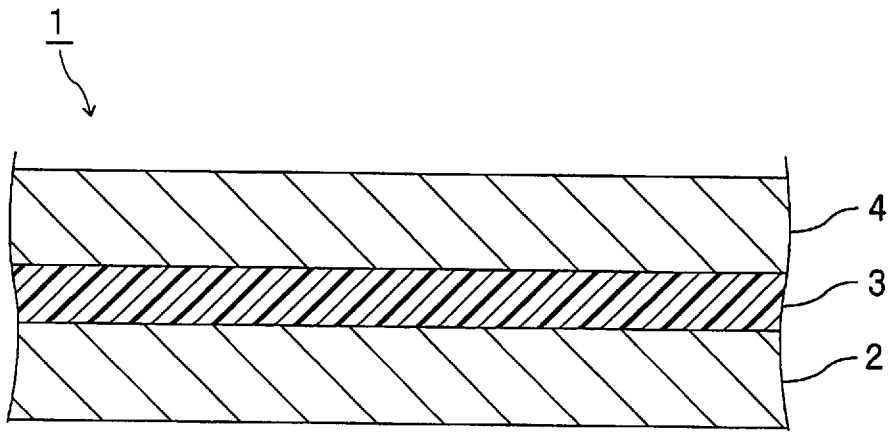
噴墨用接著劑、半導體裝置之製造方法及電子零件

(57) 摘要

本發明提供一種噴墨用接著劑，其係使用噴墨裝置進行塗佈而使用之接著劑，且可使接著劑層不易產生孔隙，進而於貼合後，可減少暴露於高溫下時之釋氣，且可提高耐濕可靠性。

本發明之噴墨用接著劑包含具有 1 個(甲基)丙烯醯基之第 1 光硬化性化合物、具有 2 個以上(甲基)丙烯醯基之第 2 光硬化性化合物、光自由基起始劑、具有 1 個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物、及能夠與熱硬化性化合物反應之化合物，且上述第 1 光硬化性化合物含有碳數 8~21 之(甲基)丙烯酸烷基酯。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 電子零件

2 . . . 第 1 電子零件
本體

3 . . . 接著劑層(加
熱後)

4 . . . 第 2 電子零件
本體

圖1

201708455

發明摘要

※ 申請案號： 105102109

※ 申請日： 105.1.22

※IPC 分類：

C09J4/02(2006.01)
C09J11/06(2006.01)
C09J163/00(2006.01)
C09J201/02(2006.01)
C09J5/06(2006.01)
H01L21/52(2006.01)

【發明名稱】

噴墨用接著劑、半導體裝置之製造方法及電子零件

【中文】

本發明提供一種噴墨用接著劑，其係使用噴墨裝置進行塗佈而使用之接著劑，且可使接著劑層不易產生孔隙，進而於貼合後，可減少暴露於高溫下時之釋氣，且可提高耐濕可靠性。

本發明之噴墨用接著劑包含具有1個(甲基)丙烯醯基之第1光硬化性化合物、具有2個以上(甲基)丙烯醯基之第2光硬化性化合物、光自由基起始劑、具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物、及能夠與熱硬化性化合物反應之化合物，且上述第1光硬化性化合物含有碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 電子零件
- 2 第1電子零件本體
- 3 接著劑層(加熱後)
- 4 第2電子零件本體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

噴墨用接著劑、半導體裝置之製造方法及電子零件

【技術領域】

本發明係關於一種使用噴墨裝置進行塗佈而使用之噴墨用接著劑。又，本發明係關於一種使用上述接著劑之半導體裝置之製造方法、以及使用上述接著劑之電子零件。

【先前技術】

於半導體元件與基板等支持構件之接合時，主要使用糊狀之接著劑作為半導體元件固定用接著劑。近年來，隨著半導體元件之小型化、半導體封裝之小型化、高性能化，亦對所使用之支持構件要求小型化。對於此種要求，糊狀之接著劑會產生潤濕擴散、溢出等問題。又，糊狀之接著劑難以控制厚度，其結果為，半導體元件傾斜，而產生線結合之不良情況等問題。因此，藉由對近年來之半導體封裝使用先前之糊狀之接著劑之接合，無法充分地進行處理。

又，近年來，如下述專利文獻1中所記載般使用具有膜狀之接著劑層之接著片材。

於使用該接著片材之接合方法中，首先，於半導體晶圓之背面貼附接著片材(接著劑層)，進而於接著劑層之另一面貼合切割片材。其後，藉由切割，於貼合有接著劑層之狀態下將半導體晶圓單片化而獲得半導體元件。繼而，拾取附有接著劑層之半導體元件，並接合於支持構件。其後，經過線接合、密封等組裝步驟而獲得半導體裝置。

但是，於使用接著片材之半導體裝置之製造中，由於接著片材會纏繞於切割時之切斷刀，故而有切斷性降低，半導體晶片缺損而良

率降低之問題。又，由於在基板等支持構件上存在配線圖案等階差，故而於階差部分容易殘留孔隙。孔隙成為使可靠性惡化之原因。

又，於專利文獻2中揭示有一種含有放射線聚合性化合物、光起始劑、及熱硬化性樹脂之接著劑。但是，此種接著劑有於存在配線圖案之階差之基板中產生孔隙，而可靠性降低之問題。

下述專利文獻3中揭示有一種包含(1)環氧樹脂、(2)自由基硬化性樹脂、(3)光自由基起始劑、及(4)潛伏性環氧硬化劑之接著劑。(4)潛伏性環氧硬化劑係使(a)特定之式(I)所表示之胺化合物、(b)分子內具有2個以上之胺基之多胺化合物、(c)有機聚異氰酸酯化合物、及(d)環氧化合物反應而獲得。但是，即便使用此種接著劑，亦有於存在配線圖案之階差之基板中產生孔隙，而可靠性降低之問題。

又，先前之接著劑存在貼合後之接著性降低之情形。進而，先前之接著劑亦有若暴露於高溫下則會產生釋氣而產生周邊構件之污染，或耐濕可靠性降低之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平3-192178號公報

[專利文獻2]WO2011/058998A1

[專利文獻3]日本專利特開2013-82836號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種噴墨用接著劑，其係使用噴墨裝置進行塗佈而使用之接著劑，且可使接著劑層不易產生孔隙，進而於貼合後，可減少暴露於高溫下時之釋氣，且可提高耐濕可靠性。又，本發明之目的亦在於提供一種使用上述接著劑之半導體裝置之製造方法、以及使用上述接著劑之電子零件。

[解決問題之技術手段]

根據本發明之較廣之態樣，提供一種噴墨用接著劑，其包含具有1個(甲基)丙烯醯基之第1光硬化性化合物、具有2個以上(甲基)丙烯醯基之第2光硬化性化合物、光自由基起始劑、具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物、及能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物，且上述第1光硬化性化合物含有碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯。

於本發明之接著劑之某特定之態樣中，上述第1光硬化性化合物與上述第2光硬化性化合物之合計100重量%中，上述第1光硬化性化合物之含量為50重量%以上且99.9重量%以下，上述第2光硬化性化合物之含量為0.1重量%以上且50重量%以下。

於本發明之接著劑之某特定之態樣中，上述具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物包含具有1個以上環氧基或環硫乙烷基之熱硬化性化合物。

於本發明之接著劑之某特定之態樣中，上述接著劑包含具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之光及熱硬化性化合物。

於本發明之接著劑之某特定之態樣中，上述具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之光及熱硬化性化合物包含具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環氧基或環硫乙烷基之光及熱硬化性化合物。

於本發明之接著劑之某特定之態樣中，上述光及熱硬化性化合物含有(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚。

於本發明之接著劑之某特定之態樣中，依據JIS K2283所測得之25°C及10 rpm下之黏度為5 mPa·s以上且1600 mPa·s以下。

根據本發明之較廣之態樣，提供一種半導體裝置之製造方法，

其包括如下步驟：於半導體元件搭載用之支持構件或半導體元件之表面上，使用噴墨裝置塗佈上述噴墨用接著劑，而形成接著劑層之塗佈步驟；藉由光之照射進行上述接著劑層之硬化，而形成B階化接著劑層之步驟；於上述B階化接著劑層之與上述支持構件或上述半導體元件側相反之表面上，積層半導體元件之步驟；及於上述半導體元件之積層後，使上述B階化接著劑層熱硬化之步驟。

根據本發明之較廣之態樣，提供一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：於半導體晶圓之表面上，使用噴墨裝置噴出上述噴墨用接著劑，而形成接著劑層之塗佈步驟；藉由光之照射進行上述接著劑層之硬化，而形成B階化接著劑層之步驟；於上述B階化接著劑層之與上述半導體晶圓側相反之表面上，積層覆蓋玻璃，而獲得積層體之步驟；使上述積層體中之上述B階化接著劑層熱硬化之步驟；及於熱硬化後切斷上述積層體之步驟。

根據本發明之較廣之態樣，提供一種電子零件，其具備第1電子零件本體、第2電子零件本體、及將上述第1電子零件本體與上述第2電子零件本體連接之接著劑層，且上述接著劑層為上述噴墨用接著劑之硬化物。

於本發明之電子零件之某特定之態樣中，上述第1電子零件本體為半導體元件搭載用之支持構件或半導體元件，且上述第2電子零件本體為半導體元件。

[發明之效果]

本發明之噴墨用接著劑包含具有1個(甲基)丙烯醯基之第1光硬化性化合物、具有2個以上(甲基)丙烯醯基之第2光硬化性化合物、光自由基起始劑、具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物、及能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物，且上述第1光硬化性化合物含有碳數8~16之(甲基)丙烯酸烷基酯，故而於使用噴墨裝

置塗佈本發明之噴墨用接著劑，且使之硬化時，可使接著劑層不易產生孔隙。進而於貼合後，可減少暴露於高溫下時之釋氣，且可提高耐濕可靠性。

【圖式簡單說明】

圖1係模式性地表示使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所獲得之電子零件之正面剖視圖。

圖2(a)~(e)係用以說明圖1所示之電子零件之製造方法之各步驟之剖視圖。

圖3係表示圖2所示之電子零件之製造方法中所使用之噴墨裝置之一例之概略構成圖。

圖4係表示圖2所示之電子零件之製造方法中所使用之噴墨裝置之另一例之概略構成圖。

圖5係模式性地表示圖1所示之電子零件之變化例之正面剖視圖。

圖6係模式性地表示使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所獲得之電子零件之第1變化例之正面剖視圖。

圖7係模式性地表示使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所獲得之電子零件之第2變化例之正面剖視圖。

【實施方式】

以下，詳細地說明本發明。

本發明之噴墨用接著劑(以下，有時簡稱為接著劑)係使用噴墨裝置進行塗佈而使用。本發明之接著劑不同於藉由網版印刷而塗佈之接著劑、及藉由分注器而塗佈之接著劑等。

本發明之接著劑係藉由光之照射及加熱使之硬化而使用。本發明之接著劑較佳為於藉由光之照射進行硬化後藉由加熱使之硬化而使用。本發明之接著劑為光及熱硬化性接著劑，具有光硬化性與熱硬化

性。本發明之接著劑不同於僅進行光硬化之接著劑、及僅進行熱硬化之接著劑等。

本發明之接著劑包含光硬化性化合物(能夠藉由光之照射而進行硬化之硬化性化合物)、及熱硬化性化合物(能夠藉由加熱而進行硬化之硬化性化合物)。本發明之接著劑包含具有1個(甲基)丙烯酸基之第1光硬化性化合物、及具有2個以上(甲基)丙烯酸基之第2光硬化性化合物作為光硬化性化合物。進而，於本發明中，上述第1光硬化性化合物含有碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯。本發明之接著劑包含具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物作為熱硬化性化合物。又，本發明之接著劑包含光自由基起始劑、及能夠與熱硬化性化合物反應之化合物。

由於本發明之接著劑具備上述構成，故而於使用噴墨裝置塗佈本發明之噴墨用接著劑，且使之硬化時，可使接著劑層不易產生孔隙。尤其於使用噴墨裝置塗佈本發明之噴墨用接著劑，且藉由光之照射進行硬化後藉由加熱使之硬化時，可有效地使接著劑層不易產生孔隙。進而，本發明之接著劑於貼合後，可減少暴露於高溫下時之釋氣，且可提高耐濕可靠性。於使用本發明之接著劑進行接著後，接著物即便暴露於高溫下或高濕下等嚴苛之條件下，接著性亦不易降低。又，本發明之接著劑亦可提高接著劑層之厚度精度。

於本發明中，尤其藉由與第2光硬化性化合物、光自由基起始劑、具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物、及能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物組合，並使用碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯，而充分地發揮出上述效果。

於對本發明之接著劑以365 nm下之照度成為100 mW/cm²之方式照射累計光量1000 mJ/cm²之光而獲得B階化接著劑之情形時，B階化接著劑於25°C下之彈性模數較佳為5.0×10² Pa以上，更佳為8.0×10² Pa

以上，且較佳為 8.0×10^4 Pa以下，更佳為 5.0×10^4 Pa以下。若上述彈性模數為上述下限以上，則不易產生半導體晶片等之移動。若上述彈性模數為上述上限以下，則半導體晶片等於貼合後之接著力進一步增高，可抑制孔隙之產生。再者，照度係利用Ushio電機公司製造之「UIT-201」所測得之值。

上述彈性模數係使用TA Instruments公司製造之黏彈性測定裝置ARES，於 25°C 、測定板：直徑8 mm之平行板、及頻率1 Hz之條件下進行測定。再者，於本說明書中，上述彈性模數係指儲存模數(G')。

本發明之接著劑由於使用噴墨裝置塗佈，故而通常於 25°C 下為液狀。上述接著劑於 25°C 下之黏度較佳為 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上，更佳為 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上，更進一步較佳為 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上，進而較佳為 $160 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上，且較佳為 $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下，更佳為 $1600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下，進而較佳為 $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下。就進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，上述接著劑於 25°C 下之黏度尤佳為 $160 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上且 $1600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

上述黏度係依據JIS K2283，使用E型黏度計(東機產業公司製造之「TVE22L」)，於 25°C 及10 rpm之條件下進行測定。

上述接著劑可適宜地用於電子零件之接著。上述接著劑較佳為非抗蝕劑組合物，且較佳為並非用於形成抗蝕劑膜之組合物。

本發明之半導體裝置之製造方法包括如下步驟：於半導體元件搭載用之支持構件或半導體元件之表面上，使用噴墨裝置塗佈上述噴墨用接著劑，而形成接著劑層之塗佈步驟；藉由光之照射進行上述接著劑層之硬化，而形成B階化接著劑層之步驟；於上述B階化接著劑層之與上述支持構件或上述半導體元件側相反之表面上，積層半導體元件之步驟；及於上述半導體元件之積層後，使上述B階化接著劑層熱硬化之步驟。

又，本發明之半導體裝置之製造方法包括如下步驟：於半導體晶圓之表面上，使用噴墨裝置噴出上述噴墨用接著劑，而形成接著劑層之塗佈步驟；藉由光之照射進行上述接著劑層之硬化，而形成B階化接著劑層之步驟；於上述B階化接著劑層之與上述半導體晶圓側相反之表面上，積層覆蓋玻璃，而獲得積層體之步驟；使上述積層體中之上述B階化接著劑層熱硬化之步驟；及於熱硬化後切斷上述積層體之步驟。

若使用本發明之接著劑，則可提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層不易產生孔隙。因此，本發明之接著劑能夠適宜地用於本發明之半導體裝置之製造方法。

於利用上述噴墨裝置進行噴出時，較佳為於將上述接著劑加熱至40°C以上且100°C以下之狀態下，噴出上述接著劑。就以更高精度形成接著劑層，使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，較佳為一面使上述噴墨用接著劑循環一面進行塗佈。

上述噴墨裝置較佳為具有：墨水匣，其貯存上述接著劑；噴出部，其與上述墨水匣連接且噴出上述接著劑；及循環流路部，其一端與上述噴出部連接，另一端與上述墨水匣連接，且使上述接著劑於內部流動。

於塗佈上述接著劑時，於上述噴墨裝置內，使上述接著劑自上述墨水匣移動至上述噴出部後，使未自上述噴出部噴出之上述接著劑於上述循環流路部內流動而移動至上述墨水匣，藉此一面使上述接著劑循環一面進行塗佈。若一面使上述接著劑循環一面進行塗佈，則可更有效地獲得本發明之效果。即，可進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙。

又，於本發明中，能夠以高精度形成厚度較厚之接著劑層。又，於本發明中，即便為多層化之接著劑層，亦可微細且高精度地形

成。

以下，一面參照圖式，一面對本發明之具體之實施形態及實施例進行說明，藉此闡明本發明。

圖1係模式性地表示使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所獲得之電子零件之正面剖視圖。

圖1所示之電子零件1具備：第1電子零件本體2、配置於第1電子零件本體2之表面上之接著劑層3、及配置於接著劑層3之表面上之第2電子零件本體4。第2電子零件本體4係配置於接著劑層3之與第1電子零件本體2側相反之側。於接著劑層3之第1表面上，配置有第1電子零件本體2。於接著劑層3之與第1表面相反之側之第2表面上，配置有第2電子零件本體4。接著劑層3為光及熱硬化後之接著劑層，且為硬化後之接著劑層。為了形成接著劑層3，而使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑。該噴墨用接著劑係使用噴墨裝置進行塗佈，且於藉由光之照射進行硬化後藉由加熱進行硬化，而形成有接著劑層3。

作為上述電子零件本體，具體而言，可列舉：電路基板、半導體晶圓、切割後之半導體晶圓(經分割之半導體晶圓、半導體元件)、覆蓋玻璃、電容器、二極體、印刷基板、軟性印刷基板、玻璃環氧基板及玻璃基板等。上述電子零件本體亦可為半導體元件搭載用之支持構件。

就特別要求以高精度形成之接著劑層之觀點而言，上述電子零件本體較佳為電路基板、覆蓋玻璃、半導體晶圓或切割後之半導體晶圓。

就特別要求以高精度形成之接著劑層之觀點而言，上述第1電子零件本體較佳為半導體元件搭載用之支持構件或半導體元件，更佳為電路基板或半導體元件，進而較佳為電路基板或切割後之半導體晶圓。就特別要求以高精度形成之接著劑層之觀點而言，上述第2電子

零件本體較佳為半導體元件，更佳為切割後之半導體晶圓。

就特別要求以高精度形成之接著劑層之觀點而言，較佳為上述第1電子零件本體為電路基板或切割後之半導體晶圓，且上述第2電子零件本體為切割後之半導體晶圓，進而，更佳為上述第1電子零件本體為電路基板，且上述第2電子零件本體為切割後之半導體晶圓。上述電子零件較佳為半導體裝置用電子零件。

上述電子零件較佳為具備半導體元件，較佳為半導體裝置。

以下，一面參照圖2(a)~(e)，一面對圖1所示之電子零件之製造方法之一例進行說明。

首先，如圖2(a)所示，於第1電子零件本體2上，使用噴墨裝置11塗佈噴墨用接著劑，而形成接著劑層12(塗佈步驟)。此處，於第1電子零件本體2之表面上，對整體塗佈接著劑。塗佈後，接著劑之液滴相互混合，而成為圖2(b)所示之狀態之接著劑層12。

如圖3所示，噴墨裝置11於內部具有墨水匣21、噴出部22、及循環流路部23。

循環流路部23於循環流路部23內具有緩衝槽23A與泵23B。其中，如圖4所示之噴墨裝置11X般，循環流路部23X於循環流路部23X內亦可不具有緩衝槽與泵。上述循環流路部較佳為於上述循環流路部內具有上述緩衝槽，且較佳為具有上述泵。又，上述循環流路部於上述循環流路部內，除可具有緩衝槽及泵以外，亦可具有流速計、溫度計、過濾器、液面感測器等。

於墨水匣21中貯存有上述接著劑。自噴出部22(噴墨頭)噴出上述接著劑。噴出部22包含噴出噴嘴。噴出部22係與墨水匣21連接。墨水匣21與噴出部22係經由流路連接。循環流路部23之一端與噴出部22連接，另一端與墨水匣21連接。上述接著劑於循環流路部23之內部流動。

於具備緩衝槽23A或泵23B之情形時，較佳為緩衝槽23A及泵23B分別配置於噴出部22與墨水匣21之間。緩衝槽23A配置於較泵23B更靠噴出部22側。泵23B配置於較緩衝槽23A更靠墨水匣21側。上述接著劑暫時貯存於緩衝槽23A中。

作為上述噴出部，可列舉：熱方式、氣泡噴射方式、電磁閥方式或壓電方式之噴墨頭等。又，作為上述噴出部內之循環流路部，可列舉：自共用循環流路(歧管)向噴出噴嘴分支出之末端噴射型或使墨水於噴出噴嘴中循環之側部噴射型。就提高接著劑之噴出性而進一步提高微細之接著劑層之形成精度之觀點而言，較佳為上述噴墨裝置為使用壓電方式之噴墨頭之噴墨裝置，且於上述塗佈步驟中，藉由壓電元件之作用，塗佈上述接著劑。

關於上述接著劑之循環方法，能夠利用墨水之自重或利用泵等進行加壓、減壓等而進行循環。該等亦可組合複數種而使用。作為泵，可列舉：汽缸方式之無脈動泵、螺旋槳泵、齒輪泵及膜片泵等。就提高循環效率而進一步提高微細之接著劑層之形成精度之觀點而言，上述循環流路部較佳為包含於上述循環流路部內移送上述接著劑之泵。

於上述噴出部之噴出噴嘴中，較佳為保持為適當之壓力，且於該範圍內壓力變動(脈動)較少。於使用泵等之情形時，為了抑制泵之脈動，較佳為於泵與上述噴出部之間設置衰減器。作為此種衰減器，可列舉：暫時貯存上述接著劑之緩衝槽或膜式之阻尼器等。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述循環流路部較佳為於上述循環流路部內，包含暫時貯存上述接著劑之緩衝槽。

於一面對上述接著劑進行加熱一面使之循環之情形時，藉由向上述墨水匣內導入加熱器，或於上述循環流路部使用加熱器，能夠調節上述接著劑之溫度。

於一面對上述接著劑進行加熱一面使之循環之情形時，藉由向墨水匣21內導入加熱器，或於循環流路部23、23X使用加熱器，能夠調節上述接著劑之溫度。

於上述塗佈步驟中，於噴墨裝置11內，於使上述接著劑自墨水匣21移動至噴出部22後，使未自噴出部22噴出之上述接著劑於循環流路部23內流動而移動至墨水匣21。因此，較佳為於上述塗佈步驟中，一面使上述接著劑循環一面進行塗佈。

其次，如圖2(b)、(c)所示，於上述塗佈步驟後，自第1光照射部13向接著劑層12照射光，而進行接著劑層12之硬化(第1光照射步驟)。藉此，形成由第1光照射部13照射光之接著劑層12A。接著劑層12A為預硬化物，且為B階化接著劑層。較佳為將該上述B階化接著劑層於25°C下之彈性模數設為 5.0×10^2 Pa以上且 8.0×10^4 Pa以下。於自下述第2光照射部14照射光之情形時，自第1光照射部13照射之光之波長或照射強度與自下述第2光照射部14照射之光之波長或照射強度可相同亦可不同。就進一步提高接著劑層之硬化性之觀點而言，較佳為自第2光照射部14照射之照射強度強於自第1光照射部13照射之光之照射強度。於使用光硬化性化合物、光及熱硬化性化合物之情形時，為了控制光硬化性，較佳為進行上述第1光照射步驟與下述第2光照射步驟。

再者，「自第1光照射部13向接著劑層12照射光，而進行接著劑層12之硬化」亦包括進行反應而設為增黏狀態。

作為進行光照射之裝置，並無特別限定，可列舉：產生紫外線之發光二極體(UV-LED)、金屬鹵化物燈、高壓水銀燈、及超高壓水銀燈等。就進一步提高接著劑層之形成精度之觀點而言，尤佳為第1光照射部使用UV-LED。

其次，如圖2(c)、(d)所示，於上述第1光照射步驟後，亦可自與

第1光照射部13不同之第2光照射部14向自第1光照射部13被照射光之接著劑層12A照射光，而進一步進行接著劑層12A之硬化(第2光照射步驟)。藉此，形成由第2光照射部14照射光之接著劑層12B。接著劑層12B為預硬化物，且為B階化接著劑層。較佳為將該上述B階化接著劑層之表面於25°C下之彈性模數設為 5.0×10^2 Pa以上且 8.0×10^4 Pa以下。再者，上述第2光照射步驟後之B階化接著劑層與上述第1光照射後之B階化接著劑層之中，較佳為將上述第1光照射後之B階化接著劑層之表面於25°C下之彈性模數設為 5.0×10^2 Pa以上且 8.0×10^4 Pa以下。更佳為將上述第2光照射步驟後之B階化接著劑層與上述第1光照射後之B階化接著劑層之兩者的表面於25°C下之彈性模數設為 5.0×10^2 Pa以上且 8.0×10^4 Pa以下。

上述第2光照射步驟較佳為於下述積層步驟前進行，且較佳為於加熱步驟前進行。就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，較佳為進行上述第2光照射步驟。然而，上述第2光照射步驟未必需要進行，亦可於上述第1光照射步驟後，未進行上述第2光照射步驟，而進行下述積層步驟。

其次，如圖2(d)、(e)所示，於上述第2光照射步驟後，於被照射光之接著劑層12B上，配置第2電子零件本體4，而將第1電子零件本體2與第2電子零件本體4經由被照射光之接著劑層12B賦予壓力而貼合，從而獲得一次積層體1A(積層步驟)。再者，於上述第1光照射步驟後，於未進行上述第2光照射步驟之情形時，於被照射光之接著劑層12A上，配置第2電子零件本體4，而將第1電子零件本體2與第2電子零件本體4經由被照射光之接著劑層12A賦予壓力而貼合，從而獲得一次積層體(積層步驟)。

其次，於上述積層步驟後，對一次積層體1A進行加熱，使第1電子零件本體2與第2電子零件本體4之間之接著劑層12B硬化，而獲得

電子零件(加熱步驟)。作為結果，可獲得噴墨用接著劑之硬化物。以如上方式可獲得圖1所示之電子零件1。

再者，亦可藉由重複上述塗佈步驟與上述第1光照射步驟，將接著劑層多層化，而形成多層之接著劑層。如圖5所示，亦可獲得具備積層有複數層接著劑層32A、32B、32C之接著劑層32之電子零件31。

於上述電子零件之製造方法中，就提高接著劑之噴出性及移送性，以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，循環之上述接著劑之溫度較佳為30°C以上，更佳為40°C以上，且較佳為120°C以下，更佳為100°C以下。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，於上述積層步驟中，於貼合時所賦予之壓力較佳為0.01 MPa以上，更佳為0.05 MPa以上，且較佳為10 MPa以下，更佳為8 MPa以下。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，於上述積層步驟中，貼合時之溫度較佳為30°C以上，更佳為40°C以上，且較佳為150°C以下，更佳為130°C以下。

上述接著劑具有光硬化性及熱硬化性。上述接著劑包含上述第1光硬化性化合物、上述第2光硬化性化合物、上述熱硬化性化合物、上述光自由基起始劑、及能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物。上述第1光硬化性化合物含有碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯。上述接著劑較佳為包含光及熱硬化性化合物(能夠藉由光之照射及加熱之兩者而進行硬化之硬化性化合物)。上述接著劑較佳為包含硬化促進劑。

以下，對上述接著劑中可使用之各成分之詳細情況進行說明。

(光硬化性化合物)

將具有1個(甲基)丙烯醯基之光硬化性化合物稱為第1光硬化性化合物(A1)。將具有2個以上(甲基)丙烯醯基之光硬化性化合物稱為第2

光硬化性化合物(A2)。第1光硬化性化合物(A1)例如為單官能化合物。第2光硬化性化合物(A2)具有2個以上(甲基)丙烯醯基。第2光硬化性化合物(A2)例如為多官能化合物。第2光硬化性化合物(A2)由於具有2個以上(甲基)丙烯醯基，故而藉由光之照射而進行聚合，並進行硬化。第1光硬化性化合物(A1)及第2光硬化性化合物(A2)可分別僅使用一種，亦可併用兩種以上。

於本說明書中，具有(甲基)丙烯醯基之硬化性化合物係指具有甲基丙烯醯基及丙烯醯基中之至少一者之化合物。

藉由併用第1光硬化性化合物(A1)與第2光硬化性化合物(A2)作為光硬化性化合物，能夠以高精度形成硬化之接著劑層。

作為第2光硬化性化合物(A2)，可列舉：多元醇之(甲基)丙烯酸加成物、多元醇之環氧烷改性物之(甲基)丙烯酸加成物、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類、及(甲基)丙烯酸聚酯類等。作為上述多元醇，可列舉：二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、三羥甲基丙烷、環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、雙酚A之環氧烷加成物、及季戊四醇等。

作為第2光硬化性化合物(A2)之具體例，可為二官能之(甲基)丙烯酸酯，可為三官能之(甲基)丙烯酸酯，亦可為四官能以上之(甲基)丙烯酸酯。

作為二官能之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁基乙基丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化環己烷甲醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、寡乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基丙二醇二(甲

基)丙烯酸酯、三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、及二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

作為三官能之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷之環氧烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三((甲基)丙烯酸醯氧基丙基)醚、異三聚氰酸環氧烷改性三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三((甲基)丙烯酸醯氧基乙基)酯、及山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯等。

作為四官能之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、及丙酸二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

作為五官能之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

作為六官能之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、及磷腈之環氧烷改性六(甲基)丙烯酸酯等。

上述「(甲基)丙烯酸酯」之用語表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

上述「(甲基)丙烯酸」之用語表示丙烯酸或甲基丙烯酸。

第2光硬化性化合物(A2)較佳為具有多環骨架或胺基甲酸酯骨架，且具有2個以上(甲基)丙烯酸醯基之第2光硬化性化合物。藉由使用該第2光硬化性化合物，可提高上述接著劑之硬化物之耐濕性及耐濕熱性。因此，可提高電子零件之可靠性。上述多官能化合物(A1)可具有多環骨架，亦可具有胺基甲酸酯骨架。

第2光硬化性化合物(A2)若具有多環骨架或胺基甲酸酯骨架，且具有2個以上(甲基)丙烯酸醯基，則無特別限定。作為多官能化合物

(A1)，可使用具有多環骨架或胺基甲酸酯骨架，且具有2個以上(甲基)丙烯酸基之先前公知之多官能化合物。上述多官能化合物(A1)由於具有2個以上(甲基)丙烯酸基，故而藉由光之照射而進行聚合，並進行硬化。上述多官能化合物(A1)可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為具有多環骨架，且具有2個以上(甲基)丙烯酸基之第2光硬化性化合物(A2)之具體例，可列舉：三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、異苜基二甲醇二(甲基)丙烯酸酯及二環戊烯基二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。就進一步提高硬化物之耐濕性及耐濕熱性之觀點而言，第2光硬化性化合物(A2)較佳為三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯。

上述多環骨架係連續具有複數個環狀骨架之結構，且表示環進行縮合之結構。上述多環骨架不為如雙酚骨架、聯苯骨架或三苯基甲烷骨架等之2個以上之環未進行縮合，而分別包含之結構。作為上述多環骨架，可列舉：多環脂環式骨架及多環芳香族骨架等。

作為上述多環脂環式骨架，可列舉：雙環烷烴骨架、三環烷烴骨架、四環烷烴骨架及異苜基骨架等。

作為上述多環芳香族骨架，可列舉：萘環骨架、蔥環骨架、菲環骨架、稠四苯環骨架、蒽環骨架、聯三伸苯環骨架、苯并蔥環骨架、芘環骨架、稠五苯環骨架、芘環骨架及芘環骨架等。

具有胺基甲酸酯骨架，且具有2個以上(甲基)丙烯酸基之多官能化合物並無特別限定，例如可藉由以下之方法而獲得。使多元醇與2官能以上之異氰酸酯進行反應，進而使其餘之異氰酸酯基與具有醇或酸基之(甲基)丙烯酸單體進行反應。亦可使2官能以上之異氰酸酯與具有羥基之(甲基)丙烯酸單體進行反應。具體而言，例如使三羥甲基丙烷1莫耳與異佛爾酮二異氰酸酯3莫耳於錫系觸媒下進行反應。藉由使所獲得之化合物中殘留之異氰酸酯基與2莫耳之作為具有羥基之丙烯酸單體之丙烯酸羥基乙酯進行反應，可獲得上述胺基甲酸酯改性

(甲基)丙烯酸化合物。

作為上述多元醇，並無特別限定，例如可列舉：乙二醇、甘油、山梨糖醇、三羥甲基丙烷、及(聚)丙二醇等。

上述異氰酸酯只要為2官能以上，則無特別限定。作為上述異氰酸酯，例如可列舉：異佛爾酮二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、氫化MDI、聚合MDI、1,5-萘二異氰酸酯、降萘烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)、氫化XDI、離胺酸二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、三(異氰酸苯酯基)硫代磷酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、及1,6,10-十一烷三異氰酸酯等。

作為第1光硬化性化合物(A1)之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異萘酯、(甲基)丙烯酸二環戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸二羥基環戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊基酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、及(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

就進一步抑制孔隙，進一步減少暴露於高溫下時之釋氣，且進一步提高耐濕可靠性之觀點而言，第1光硬化性化合物(A1)包含碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯。上述碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯中之烷基可為直鏈狀，亦可進行分支。作為上述碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯，可使用碳數8~16之(甲基)丙烯酸烷基酯。就更有效地發揮出本發明之效果之方面而言，(甲基)丙烯酸烷基酯中之烷基之碳數較佳為18以下，更佳為16以下。

作為上述碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、及(甲基)丙烯酸異硬脂酯等。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述接著劑100重量%中，第1光硬化性化合物(A1)與第2光硬化性化合物(A2)之合計含量較佳為5重量%以上，更佳為10重量%以上，且較佳為80重量%以下，更佳為70重量%以下。就進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，上述接著劑100重量%中，第1光硬化性化合物(A1)與第2光硬化性化合物(A2)之合計含量尤佳為5重量%以上且80重量%以下。

就進一步抑制孔隙，進一步減少暴露於高溫下時之釋氣，且進一步提高耐濕可靠性之觀點而言，第1光硬化性化合物(A1)與第2光硬化性化合物(A2)之合計100重量%中，較佳為第1光硬化性化合物(A1)之含量為50重量%以上且99.9重量%以下，第2光硬化性化合物(A2)之含量為0.1重量%以上且50重量%以下，更佳為第1光硬化性化合物(A1)之含量為55重量%以上且99重量%以下，第2光硬化性化合物(A2)之含量為1重量%以上且45重量%以下，進而較佳為第1光硬化性化合物(A1)之含量為60重量%以上且98重量%以下，第2光硬化性化合物

(A2)之含量為2重量%以上且40重量%以下。第1光硬化性化合物(A1)與第2光硬化性化合物(A2)之合計100重量%中，可為第1光硬化性化合物(A1)之含量為50重量%以上且99.95重量%以下，第2光硬化性化合物(A2)之含量為0.05重量%以上且50重量%以下，可為第1光硬化性化合物(A1)之含量為70重量%以上且99.9重量%以下，第2光硬化性化合物(A2)之含量為0.1重量%以上且30重量%以下，亦可為第1光硬化性化合物(A1)之含量為80重量%以上且99.5重量%以下，第2光硬化性化合物(A2)之含量為0.5重量%以上且20重量%以下。

就進一步抑制孔隙，進一步減少暴露於高溫下時之釋氣，且進一步提高耐濕可靠性之觀點而言，上述接著劑100重量%中，第1光硬化性化合物(A1)中所含之碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯之含量較佳為1重量%以上，更佳為5重量%以上，且較佳為70重量%以下，更佳為50重量%以下。

(光及熱硬化性化合物)

就進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，上述接著劑較佳為包含光及熱硬化性化合物。作為上述光及熱硬化性化合物，可列舉具有各種光硬化性官能基(光硬化性反應性基)與各種熱硬化性官能基之化合物。就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述光及熱硬化性化合物之上述光硬化性反應性基較佳為(甲基)丙烯醯基。就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述光及熱硬化性化合物較佳為具有1個以上(甲基)丙烯醯基，且具有環狀醚基或環狀硫醚基1個以上(環狀醚基與環狀硫醚基之合計數)，更佳為具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環氧基或環硫乙烷基，又，較佳為具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環狀醚基，更佳為具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環氧基。上述光及熱硬化性化合物亦可具有環狀硫醚基。上述光及熱

硬化性化合物可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

上述第1光硬化性化合物、上述第2光硬化性化合物及上述熱硬化性化合物係作為不同於上述光及熱硬化性化合物之成分而進行調配。

作為上述光及熱硬化性化合物，並無特別限定，可列舉：具有(甲基)丙烯醯基與環氧基之化合物、環氧化合物之部分(甲基)丙烯酸化物、胺基甲酸酯改性(甲基)丙烯酸環氧化合物等。

作為上述具有(甲基)丙烯醯基與環氧基之化合物，可列舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、及(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚等。

作為上述環氧化合物之部分(甲基)丙烯酸化物，可藉由使環氧化合物與(甲基)丙烯酸根據常法於觸媒之存在下反應而獲得。作為上述環氧化合物之部分(甲基)丙烯酸化物可使用之環氧化合物，可列舉：酚醛清漆型環氧化合物及雙酚型環氧化合物等。作為上述酚醛清漆型環氧化合物，可列舉：酚系酚醛清漆型環氧化合物、甲酚酚醛清漆型環氧化合物、聯苯酚醛清漆型環氧化合物、三酚系酚醛清漆型環氧化合物、及二環戊二烯酚醛清漆型環氧化合物等。作為上述雙酚型環氧化合物，可列舉：雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧化合物、氫化雙酚型環氧化合物、及聚氧丙烯雙酚A型環氧化合物等。藉由適當變更環氧化合物與(甲基)丙烯酸之調配量，可獲得所需之丙烯基化率之環氧化合物。相對於環氧基1當量，(甲基)丙烯酸之調配量較佳為0.1當量以上，更佳為0.2當量以上，且較佳為0.7當量以下，更佳為0.5當量以下。

上述胺基甲酸酯改性(甲基)丙烯酸環氧化合物例如可藉由以下之方法而獲得。使多元醇與2官能以上之異氰酸酯進行反應，進而使其餘之異氰酸酯基與具有酸基之(甲基)丙烯酸單體及去水甘油反應。或者，亦可未使用多元醇，使2官能以上之異氰酸酯與具有羥基之(甲

基)丙烯酸單體及去水甘油反應。或者，即便使具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯單體與去水甘油反應，亦可獲得上述胺基甲酸酯改性(甲基)丙烯酸環氧化合物。具體而言，例如，首先，使三羥甲基丙烷1莫耳與異佛爾酮二異氰酸酯3莫耳於錫系觸媒下進行反應。藉由使所獲得之化合物中殘留之異氰酸酯基與作為具有羥基之丙烯酸單體之丙烯酸羥基乙酯、及作為具有羥基之環氧之去水甘油反應，可獲得上述胺基甲酸酯改性(甲基)丙烯酸環氧化合物。

作為上述多元醇，並無特別限定，例如可列舉：乙二醇、甘油、山梨糖醇、三羥甲基丙烷、及(聚)丙二醇等。

上述異氰酸酯只要為2官能以上，則無特別限定。作為上述異氰酸酯，例如可列舉：異佛爾酮二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、氫化MDI、聚合MDI、1,5-萘二異氰酸酯、降萘烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)、氫化XDI、離胺酸二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、三(異氰酸苯酯基)硫代磷酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、及1,6,10-十一烷三異氰酸酯等。

上述具有(甲基)丙烯醯基與環狀硫醚基之化合物例如可藉由將上述具有(甲基)丙烯醯基與環氧基之化合物之環氧基轉換為環狀硫醚基而獲得。作為上述轉換為環狀硫醚基之方法，較佳為向包含硫化劑之第1溶液中，連續或間斷地添加包含上述具有(甲基)丙烯醯基與環氧基之化合物之溶液後，連續或間斷地進而添加包含硫化劑之第2溶液之方法。藉由該方法，可將上述環氧基轉換為環狀硫醚基。

作為上述硫化劑，可列舉：硫氰酸鹽類、硫脲類、硫化磷、二甲硫基甲醯胺及N-甲基苯并噻唑-2-硫酮等。作為上述硫氰酸鹽類，可列舉：硫氰酸鈉、硫氰酸鉀及硫氰酸鈉等。

就進一步提高硬化之接著劑層之厚度精度，進一步抑制孔隙之產生，而進一步提高耐濕性之觀點而言，上述光及熱硬化性化合物較佳為包含(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚，更佳為包含丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述接著劑100重量%中，上述光及熱硬化性化合物之含量較佳為0.5重量%以上，更佳為1重量%以上，且較佳為80重量%以下，更佳為70重量%以下，(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚之含量較佳為0.5重量%以上，更佳為1重量%以上，且較佳為80重量%以下，更佳為70重量%以下。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述接著劑100重量%中，上述光硬化性化合物與上述光及熱硬化性化合物之合計含量較佳為10重量%以上，更佳為20重量%以上，且較佳為80重量%以下，更佳為70重量%以下。

(熱硬化性化合物)

作為熱硬化性化合物，可列舉：具有環狀醚基之熱硬化性化合物、及環硫乙烷基等具有環狀硫醚基之熱硬化性化合物等。就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，作為熱硬化性化合物，可使用具有環狀醚基或環狀硫醚基1個以上(環狀醚基與環狀硫醚基之合計數)之熱硬化性化合物。具有環狀醚基之熱硬化性化合物更佳為具有環氧基之熱硬化性化合物(環氧化合物)。上述熱硬化性化合物亦可為具有環狀硫醚基之熱硬化性化合物。上述熱硬化性化合物可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述環氧化合物，並無特別限定，例如可列舉：酚醛清漆型環氧化合物及雙酚型環氧化合物等。作為上述酚醛清漆型環氧化合物，可列舉：酚系酚醛清漆型環氧化合物、甲酚酚醛清漆型環氧化合物、聯苯酚醛清漆型環氧化合物、三酚系酚醛清漆型環氧化合物、及

二環戊二烯酚醛清漆型環氧化合物等。作為上述雙酚型環氧化合物，可列舉：雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧化合物、氫化雙酚型環氧化合物、及聚氧丙烯雙酚A型環氧化合物等。又，作為上述環氧化合物，此外亦可列舉：環式脂肪族環氧化合物、及縮水甘油胺等。上述環氧化合物可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

上述具有環狀硫醚基之熱硬化性化合物例如可藉由將上述具有環氧基之環氧化合物之環氧基轉換為環狀硫醚基而獲得。作為上述轉換為環狀硫醚基之方法，較佳為向包含硫化劑之第1溶液中，連續或間斷地添加包含上述具有環氧基之環氧化合物之溶液後，連續或間斷地進而添加包含硫化劑之第2溶液之方法。藉由該方法，可將上述環氧基轉換為環狀硫醚基。

作為上述硫化劑，可列舉：硫氰酸鹽類、硫脲類、硫化磷、二甲硫基甲醯胺及N-甲基苯并噻唑-2-硫酮等。作為上述硫氰酸鹽類，可列舉：硫氰酸鈉、硫氰酸鉀及硫氰酸鈉等。

就以更高精度形成接著劑層，使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，上述熱硬化性化合物較佳為具有芳香族骨架。

就以更高精度形成硬化之接著劑層之觀點而言，上述接著劑100重量%中，上述熱硬化性化合物之含量較佳為10重量%以上，更佳為20重量%以上，且較佳為80重量%以下，更佳為70重量%以下。

(光自由基起始劑)

作為光聚合起始劑，可列舉：光自由基聚合起始劑及光陽離子聚合起始劑等。於本發明中，作為光聚合起始劑，可使用光自由基聚合起始劑。上述光自由基起始劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

上述光自由基聚合起始劑並無特別限定。上述光自由基聚合起始劑係用於藉由光之照射而產生自由基，而開始自由基聚合反應之化

合物。作為上述光自由基聚合起始劑之具體例，例如可列舉：安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚等安息香化合物；2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮等烷基苯酮化合物；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等苯乙酮化合物；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲基胺基苯乙酮等胺基苯乙酮化合物；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌等蒽醌化合物；2,4-二甲基-9-氧硫吡啶、2,4-二乙基-9-氧硫吡啶、2-氯-9-氧硫吡啶、2,4-二異丙基-9-氧硫吡啶等9-氧硫吡啶化合物；苯乙酮二甲基縮酮、苯偶醢二甲基縮酮等縮酮化合物；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等醯基氧化膦化合物；1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(鄰苯甲醯基肟)]、乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(鄰乙醯肟)等肟酯化合物；雙(環戊二烯基)-二苯基鈦、雙(環戊二烯基)-二氯鈦、雙(環戊二烯基)-雙(2,3,4,5,6-五氟苯基)鈦、雙(環戊二烯基)-雙(2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯基)鈦等二茂鈦化合物等。上述光自由基聚合起始劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

亦可將上述光自由基聚合起始劑與光聚合起始助劑一併使用。作為該光聚合起始助劑，可列舉：N,N-二甲基胺基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲基胺基苯甲酸戊酯、三乙基胺及三乙醇胺等。亦可使用該等以外之光聚合起始助劑。上述光聚合起始助劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

上述接著劑100重量%中，上述光自由基起始劑之含量較佳為0.1重量%以上，更佳為0.2重量%以上，且較佳為10重量%以下，更佳為

5重量%以下。

(能夠與熱硬化性化合物反應之化合物)

能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物較佳為熱硬化劑。能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物，可列舉：有機酸、胺化合物、醯胺化合物、醯肼化合物、咪唑化合物、咪唑啉化合物、苯酚化合物、脲化合物、聚硫醚化合物及酸酐等。作為能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物，亦可使用胺-環氧加成物等改性多胺化合物。亦可使用該等以外之熱硬化劑。

上述所謂胺化合物係指具有1個以上之一～三級之胺基之化合物。作為上述胺化合物，例如可列舉：(1)脂肪族胺、(2)脂環族胺、(3)芳香族胺、(4)醯肼、及(5)胍衍生物等。又，亦可使用環氧化合物加成多胺(環氧化合物與多胺之反應物)、麥可加成多胺(α,β -不飽和酮與多胺之反應物)、曼尼希加成多胺(多胺與福馬林及苯酚之縮合體)、硫脲加成多胺(硫脲與多胺之反應物)、酮封阻多胺(酮化合物與多胺之反應物[酮亞胺])等加成物。

作為上述(1)脂肪族胺，可列舉：二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、及二乙基胺基丙胺等。

作為上述(2)脂環族胺，可列舉：薄荷烷二胺、異佛爾酮二胺、N-胺基乙基哌啶、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷加成物、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、及雙(4-胺基環己基)甲烷等。

作為上述(3)芳香族胺，可列舉：1,3-二胺基甲苯、1,4-二胺基甲苯、2,4-二胺基甲苯、3,5-二乙基-2,4-二胺基甲苯、3,5-二乙基-2,6-二胺基甲苯、2,4-二胺基苯甲醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基

二苯基砜、4,4'-亞甲基-雙[2-氯苯胺]、4,4'-二胺基二苯醚、2,2-雙[4-[4-胺基苯氧基]苯基]丙烷、雙[4-[4-胺基苯氧基]苯基]砜、1,3-雙[4-胺基苯氧基]苯、亞甲基雙-(2-乙基-6-甲基苯胺)、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、及3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷等。

作為上述(4)醯肼，可列舉：碳二醯肼、己二醯肼、癸二醯肼、十二烷二酸二醯肼、及間苯二甲二醯肼等。

作為上述(5)胍衍生物，可列舉：雙氰胺、1-鄰甲苯基二胍、 α -2,5-二甲基胍、 α,ω -二苯基二胍、 α,α -雙甲脒基胍基二苯醚、對氯苯基二胍、 α,α -六亞甲基雙[ω -(對氯苯酚)]二胍、苯基二胍草酸鹽、乙醯胍、及二乙基氰基乙醯胍等。

作為上述苯酚化合物，可列舉多酚化合物等。作為上述多酚化合物，例如可列舉：苯酚、甲酚、乙基苯酚、丁基苯酚、辛基苯酚、雙酚A、四溴雙酚A、雙酚F、雙酚S、4,4'-聯苯苯酚、含萘骨架之酚系酚醛清漆樹脂、含苯二甲基骨架之酚系酚醛清漆樹脂、含二環戊二烯骨架之酚系酚醛清漆樹脂、及含萸骨架之酚系酚醛清漆樹脂等。

作為上述酸酐，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基耐地酸酐、十二烷基琥珀酸酐、氯茵酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、甲基環己烯四羧酸二酐、偏苯三甲酸酐、及聚壬二酸酐等。

就進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物較佳為含有酸酐或芳香族胺，更佳為含有芳香族胺。

上述接著劑100重量%中，能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物之含量較佳為1重量%以上，更佳為5重量%以上，且較佳為60重量%以下，更佳為50重量%以下。

(硬化促進劑)

作為上述硬化促進劑，可列舉：三級胺、咪唑、四級銨鹽、四級磷鹽、有機金屬鹽、磷化合物及脲系化合物等。

上述接著劑100重量%中，上述硬化促進劑之含量較佳為0.01重量%以上，更佳為0.1重量%以上，且較佳為10重量%以下，更佳為5重量%以下。

(溶劑)

上述接著劑不含或包含溶劑。上述接著劑可含有溶劑，亦可不含。就進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，上述接著劑中之溶劑之含量越少越佳。

作為上述溶劑，可列舉水及有機溶劑等。就進一步提高殘留物之去除性之觀點而言，較佳為有機溶劑。作為上述有機溶劑，可列舉：乙醇等醇類，丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類，甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烴類，溶纖素、甲基溶纖素、丁基溶纖素、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二乙醚、三丙二醇單甲醚等二醇醚類，乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、溶纖素乙酸酯、丁基溶纖素乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、碳酸伸丙酯等酯類，辛烷、癸烷等脂肪族烴類，以及石油醚、石腦油等石油系溶劑等。

於上述接著劑包含上述溶劑之情形時，上述接著劑100重量%中，上述溶劑之含量較佳為5重量%以下，更佳為1重量%以下，進而較佳為0.5重量%以下。

(填料)

上述接著劑不含或包含填料。上述接著劑可含有填料，亦可不含。就進一步提高接著劑層之厚度精度，進而使接著劑層更不易產生孔隙之觀點而言，上述接著劑中之填料之含量越少越佳。進而，上述

接著劑中之填料之含量越少，越可抑制由噴墨裝置所引起之噴出不良之產生。

作為上述填料，可列舉：二氧化矽、滑石、黏土、雲母、水滑石、氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鋁、氮化鋁及氮化硼等。

於上述接著劑包含上述填料之情形時，上述接著劑100重量%中，上述填料之含量較佳為5重量%以下，更佳為1重量%以下，進而較佳為0.5重量%以下。

(其他成分)

上述接著劑亦可含有其他成分。作為其他成分，並無特別限定，可列舉：偶合劑等接著助劑、顏料、染料、調平劑、消泡劑、及聚合抑制劑等。

(電子零件之具體例)

以下，對使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所獲得之電子零件之其他具體例進行說明。

圖6係模式性地表示使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所獲得之電子零件之第1變化例之正面剖視圖。

圖6所示之半導體裝置71為電子零件。半導體裝置71具備基板53A、接著劑層72、及第1半導體晶圓73。基板53A於上表面具有第1連接端子53a。第1半導體晶圓73於上表面具有連接端子73a。基板53A未設置第2連接端子53b，除此以外，係與下述基板53同樣地形成。

於基板53A上，介隔接著劑層72而積層有第1半導體晶圓73。接著劑層72係藉由使上述接著劑進行光硬化及熱硬化而形成。

第1半導體晶圓73於上表面具有連接端子73a。自連接端子73a拉出有配線74。藉由配線74，連接端子73a與第1連接端子53a電性連接。

圖7係模式性地表示使用本發明之一實施形態之噴墨用接著劑所

獲得之電子零件之第2變化例之正面剖視圖。

圖7所示之半導體裝置51為電子零件。半導體裝置51具備積層構造體52。積層構造體52具有基板53、接著劑層54、及於基板53上介隔接著劑層54積層而成之第2半導體晶圓55。於基板53上，配置有第2半導體晶圓55。於基板53上，間接地積層有第2半導體晶圓55。於俯視時，基板53大於第2半導體晶圓55。基板53具有較第2半導體晶圓55更向側方突出之區域。

接著劑層54例如係藉由使硬化性組合物硬化而形成。使用硬化前之硬化性組合物之硬化性組合物層可具有黏著性。為了形成硬化前之硬化性組合物層，亦可使用硬化性組合物片材。

基板53於上表面具有第1連接端子53a。第2半導體晶圓55於上表面具有連接端子55a。自連接端子55a拉出有配線56。配線56之一端與設置於第2半導體晶圓55上之連接端子55a連接。配線56之另一端與設置於基板53上之第1連接端子53a連接。藉由配線56，連接端子55a與第1連接端子53a電性連接。配線56之另一端亦可與第1連接端子53a以外之其他連接端子連接。配線56較佳為接合線。

於積層構造體52中之第2半導體晶圓55上，介隔接著劑層61而積層有第1半導體晶圓62。接著劑層61係藉由使上述接著劑進行光硬化及熱硬化而形成。

基板53於上表面具有第2連接端子53b。第1半導體晶圓62於上表面具有連接端子62a。自連接端子62a拉出有配線63。配線63之一端與設置於第1半導體晶圓62上之連接端子62a連接。配線63之另一端與設置於基板53上之第2連接端子53b連接。藉由配線63，連接端子62a與第2連接端子53b電性連接。配線63之另一端亦可與第2連接端子53b以外之其他連接端子連接。配線63較佳為接合線。

半導體裝置51可藉由如下方法而獲得：於第2半導體晶圓55上，

自噴墨裝置噴出具有光硬化性及熱硬化性且為液狀之接著劑，而形成接著劑層61。相對於此，半導體裝置71可藉由如下方法而獲得：於基板53A上，自噴墨裝置噴出具有光硬化性及熱硬化性且為液狀之接著劑，而形成接著劑層72。

以下，列舉實施例及比較例，具體地說明本發明。本發明並不僅限定於以下之實施例。

具有環硫乙烷基之化合物(A)之合成：

向具備攪拌機、冷卻機及溫度計之2 L之反應機內，添加乙醇250 mL、純水250 mL、及硫氰酸鉀20 g，使硫氰酸鉀溶解，而製備第1溶液。其後，將容器內之溫度保持為20~25°C之範圍內。其次，一面攪拌保持為20~25°C之容器內之第1溶液，一面以5 mL/min之速度滴加雙酚A型環氧樹脂160 g。滴加後，進而攪拌30分鐘，而獲得含環氧化合物之混合液。其次，準備於包含純水100 mL與乙醇100 mL之溶液中，溶解有硫氰酸鉀20 g之第2溶液。向所獲得之含環氧化合物之混合液中，以5 mL/min之速度添加所獲得之第2溶液，然後攪拌30分鐘。攪拌後，進而準備於包含純水100 mL與乙醇100 mL之溶液中，溶解有硫氰酸鉀20 g之第2溶液，進而將該第2溶液以5 mL/min之速度添加至容器內，並攪拌30分鐘。其後，將容器內之溫度冷卻至10°C，攪拌2小時，使之反應。其次，向容器內添加飽和鹽水100 mL，並攪拌10分鐘。攪拌後，向容器內進而添加甲苯300 mL，並攪拌10分鐘。其後，將容器內之溶液轉移至分液漏斗，靜置2小時，使溶液分離。排出分液漏斗內之下方之溶液，取出上清液。向所取出之上清液中添加甲苯100 mL並加以攪拌，再靜置2小時。進而，添加甲苯100 mL並加以攪拌，再靜置2小時。其次，向添加有甲苯之上清液中，添加硫酸鎂50 g，並攪拌5分鐘。攪拌後，利用濾紙去除硫酸鎂，使溶液分離。使用真空乾燥機，將所分離之溶液於80°C下減壓乾燥，藉此

去除殘留之溶劑。以如上方式獲得環氧基被取代為環硫乙烷基之具有環硫乙烷基之於25°C下為液狀之化合物(A)。

具有環硫乙烷基之化合物(B)之合成：

於具有環硫乙烷基之化合物(A)之合成中，將雙酚A型環氧樹脂變更為丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚，除此以外，進行同樣之操作，而獲得環氧基被取代為環硫乙烷基之具有環硫乙烷基之於25°C下為液狀之化合物(B)。

(實施例1)

接著劑A之製備：

將作為光硬化性化合物之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(IRR-214K，Daicel Allnex公司製造)2重量份、丙烯酸辛酯(NOAA，共榮社化學公司製造)11重量份、作為光及熱硬化性化合物之丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚(4HBAGE，日本化成公司製造)41重量份、作為熱硬化性化合物之雙酚A型環氧樹脂(YD-127，新日鐵住金化學公司製造)20重量份、作為熱硬化劑之液狀酚樹脂(苯酚硬化劑，MEH8000H，明和化成公司製造)20重量份、作為硬化促進劑之DBU(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene，1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯)-辛酸鹽(UCAT SA-102，San-Apro公司製造)1重量份、及作為光聚合起始劑之2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1(IRGACURE369，BASF公司製造)5重量份均勻地混合，而獲得接著劑A。

(實施例2~18及比較例1、2)

將調配成分之種類及調配量變更為如下述表1-4所示，除此以外，獲得以下之表2-4所示之接著劑B~P及AA~AE。

(釋氣量)

於矽晶圓上依據上述電子零件之製造方法，經過圖2(a)~(e)所示

之各步驟，而形成接著劑層。重複一面使上述接著劑於70℃下循環一面進行塗佈之上述塗佈步驟、及上述第1光照射步驟(以365 nm作為主波長之UV-LED燈，100 mW/cm²，0.1秒)，而形成長度50 mm×寬度50 mm×200 μm之接著劑層，並於第2光照射步驟(超高壓水銀燈，100 mW/cm²，10秒)中使之光硬化。進而藉由放入至160℃、7個氣壓之加壓烘箱內中，進行3小時加熱，而進行熱硬化，藉此獲得試片。

測定該試片之重量，於260℃下加熱5分鐘後，再次測定重量，藉此算出釋氣量。

[釋氣判定基準]

○：釋氣量未達0.3%

×：釋氣量為0.3%以上

(半導體裝置之孔隙之確認)

準備配線之階差存在5 μm之BGA(BALL GRID ARRAY，球柵陣列)基板(放置厚度0.3 mm、塗佈有市售之阻焊劑之長度10 mm×寬度10 mm之半導體晶片之場所於5列×16行中設置80處)。依據上述電子零件之製造方法，經過圖2(a)~(e)所示之各步驟，而形成接著劑層。重複一面使上述接著劑於70℃下循環一面進行塗佈之上述塗佈步驟、及上述第1光照射步驟(以365 nm作為主波長之UV-LED燈，100 mW/cm²，0.1秒)，而形成長度10 mm×寬度10 mm×厚度30 μm之接著劑層，並於第2光照射步驟(超高壓水銀燈，100 mW/cm²，10秒)中使之光硬化。其後，於接著劑層上，使用黏晶裝置，將視為半導體晶片(長度10 mm×寬度10 mm×厚度80 μm)之裸矽晶片於110℃且0.1 MPa之條件下加壓1秒鐘，而獲得積層體。於積層裸矽晶片後，使用光學顯微鏡(基恩士公司製造之「數位顯微鏡VH-Z100」)，確認到接著劑層之溢出未達100 μm。藉由將所獲得之積層體放入至160℃、7個氣壓之加壓烘箱內中，進行3小時加熱，而進行熱硬化，藉此獲得80個半導體裝置

(積層構造體)。

使用超音波探查圖像裝置(Hitachi Kenki FineTech公司製造之「mi-scope hyper II」)，觀察所獲得之半導體裝置之接著劑層之孔隙，並藉由下述基準進行評價。

[孔隙之判定基準]

○○：幾乎未觀察到孔隙

○：略微觀察到孔隙(使用上並無問題)

×：觀察到孔隙(使用上存在問題)

(耐濕長期可靠性試驗)

於矽晶圓上依據上述電子零件之製造方法，經過圖2(a)~(e)所示之各步驟，而形成接著劑層。重複一面使上述接著劑於70℃下循環一面進行塗佈之上述塗佈步驟、及上述第1光照射步驟(以365 nm作為主波長之UV-LED燈，100 mW/cm²，0.1秒)，而形成長度3 mm×寬度3 mm×厚度30 μm之接著劑層，並於第2光照射步驟(超高壓水銀燈，100 mW/cm²，10秒)中使之光硬化。其後，於接著劑層上，使用黏晶裝置，將視為半導體晶片(長度3 mm×寬度3 mm×厚度750 μm)之裸矽晶片於110℃且0.1 MPa之條件下加壓1秒鐘，並藉由放入至160℃、7個氣壓之加壓烘箱內中，進行3小時加熱，而進行熱硬化，藉此獲得接著試片。使用晶片剪切強度測定裝置(Dage公司製造之「Dage系列4000」，試驗溫度：260℃)，進行初始晶片剪切強度之測定，將未測定之接著試片於121℃、100 RH%、2個氣壓之條件下放置100小時，300小時及500小時，並於100℃下使之乾燥3小時後，使用晶片剪切強度測定裝置(Dage公司製造之「Dage系列4000」，試驗溫度：260℃)進行耐濕接著試驗後之晶片剪切強度之測定。藉由以下之基準判定耐濕長期可靠性試驗。

[耐濕長期可靠性試驗之判定基準]

○○：接著力之降低為0%以上～未達10%

○：接著力之降低為10%以上～未達50%

△：接著力之降低為50%以上～未達70%

×：接著力之降低為70%以上

將所使用之調配成分之詳細情況示於下述表1，將組成及結果示於下述表2-4。調配成分之調配單位為重量份。

[表 1]

光硬化性化合物	多官能(甲基)丙烯酸酯	IRR-214K	三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯	Daicel Allnex公司製造	
		TMPTA	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	Daicel Allnex公司製造	
	單官能(甲基)丙烯酸酯	2官能芳香族丙烯酸胺基甲酸酯	EBECRYL 210	2官能芳香族丙烯酸胺基甲酸酯	Daicel Allnex公司製造
			UA-4400	2官能聚酯系丙烯酸胺基甲酸酯	新中村化學工業公司製造
		NOAA	丙烯酸辛酯	共榮社化學公司製造	
		IOAA	丙烯酸異辛酯	共榮社化學公司製造	
		AEH	丙烯酸2-乙基己酯	日本觸媒公司製造	
		INAA	丙烯酸異壬酯	共榮社化學公司製造	
		L-A	丙烯酸月桂酯	共榮社化學公司製造	
		S-A	丙烯酸硬脂酯	共榮社化學公司製造	
		ISTA	丙烯酸異硬脂酯	共榮社化學公司製造	
		CD587	二十二醇丙烯酸酯	共榮社化學公司製造	
	光及熱硬化性化合物	AIB	丙烯酸異丁酯	Sartomer公司製造	
		4HBAGE	丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚	大阪有機化學工業公司製造	
熱硬化性化合物	Blemmer GH	-	甲基丙烯酸縮水甘油酯	日油公司製造	
			具有環硫乙烷基之化合物(B)	積水化學工業公司製造	
	YD-127	雙酚A型環氧樹脂	新日鐵住金化學公司製造		
	YDF170	雙酚F型環氧樹脂	新日鐵住金化學公司製造		
	JER630	縮水甘油胺型環氧樹脂	三菱化學公司製造		
	HP7200L	二環戊二烯型環氧樹脂	DIC公司製造		
	EP-4088S	二環戊二烯型環氧樹脂	ADEKA公司製造		
	熱硬化劑	-	具有環硫乙烷基之化合物(A)	積水化學工業公司製造	
			具有粘烯骨架之酸酐	三菱化學公司製造	
		YH306	液狀酚樹脂	明和化成公司製造	
MEH8000H		1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯	Mitsui Fine Chemicals公司製造		
光聚合起始劑	APB-N	2-羧基-2-二甲基胺基-1-(4-咪唑基苯基)-丁酮-1	BASF公司製造		
	IRGACURE369	DBU-辛酸鹽	San-Apro公司製造		
硬化促進劑	UCAT SA-102				

[表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
	接著劑 A	接著劑 B	接著劑 c	接著劑 D	接著劑 E	接著劑 F	接著劑 G	接著劑 H
光硬化性化合物	IRR-214K	2	2	2	2	2	2	2
	TMPTA							
	EBECRYL210							
	UA-4400							
	NOAA	11						
	IOAA		11					
	AEH			1t				11
	INAA				11			
	L-A					11		
	S-A							
ISTA							11	
CD587								
AIB								
4HBAGE	41	41	41	41	41	41	41	41
Blemmer GH								
具有環硫乙烷基之化合物(B)								
YD-127	20	20	20	20	20	20	20	20
HP7200L								20
具有環硫乙烷基之化合物(A)								
MEH8000H	20	20	20	20	20	20	20	20
APB-N								
熱硬化劑								
光聚合起始劑	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化促進劑	1	1	1	1	1	1	1	1
UCAT SA-102	0	0	0	0	0	0	0	0
釋氣量(260°C、5分鐘)	00	00	00	00	00	00	00	00
半導體裝置之孔隙確認	00	00	00	00	00	00	00	00
100小時後	00	00	00	00	00	00	00	00
300小時後	00	00	00	00	00	00	00	00
500小時後	00	00	00	00	00	00	00	00
耐濕長期可靠性試驗								

[表 3]

		實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1	比較例 2	實施例 12	實施例 13
		接著劑 I	接著劑 J	接著劑 K	接著劑 L	接著劑 M	接著劑 O	接著劑 P
多官能(甲基)丙烯酸酯	IRR-214K	2		2	2	2	2	2
	TMPTA		2					
	EBECRYL 210							
	UA-4400							
	NOAA							
	IOAA							
	AEH	11	11	11			11	11
	INAA							
	L-A							
	S-A							
單官能(甲基)丙烯酸酯	ISTA							
	CD587				11			
	AIB					11		
	4HBAGE	41	41		41	41		41
	Blemmer GH			41				
	具有環硫乙烷基之化合物(B)							
	YD-127				20	20	20	
	HP7200L	20	20	20				
	具有環硫乙烷基之化合物(A)							
	MEH8000H				20	20	20	20
熱硬化劑	APB-N	20	20	20				
	IRGACURE369	5	5	5	5	5	5	5
	UCAT SA-102	1	1	1	1	1	1	1
	釋氣量(260°C、5分鐘)	○	○	○	○	×	○	○
	半導體裝置之孔隙確認	○○	○○	○	○	○○	○○	○○
	100小時後	○○	○○	○○	△	△	○○	○○
	300小時後	○○	○○	○○	×	×	○○	○○
	500小時後	○○	○	○	×	×	○○	○○
	耐濕長期可靠性試驗							

[表 4]

		實施例 14 接著劑 AA	實施例 15 接著劑 AB	實施例 16 接著劑 AC	實施例 17 接著劑 AD	實施例 18 接著劑 AE
光硬化化合物	多官能(甲基)丙烯酸酯	IRR-214K				
		TMPTA				
		EBECRYL 210	7	7	7	
		UA-4400				8
		NOAA	12			
	單官能(甲基)丙烯酸酯	IOAA		12		
		AEH			12	11
		INAA				
		L-A				
		S-A				
光及熱硬化性化合物	ISTA					
	CD587					
	AIB					
	4HBAGE	35	35	35	35	
	Blemmer GH					
	具有環硫乙烷基之化合物(B)					
	YD-127					
	HP7200L	20	20	20	20	
	具有環硫乙烷基之化合物(A)					
	MEH8000H					
熱硬化性化合物	熱硬化劑	20	20	20	20	
	光聚合起始劑	5	5	5	5	
	硬化促進劑	1	1	1	1	
	釋氣量(260°C、5分鐘) 半導體裝置之孔隙確認	○	○	○	○	
耐濕長期可靠性試驗	100小時後	○○	○○	○○	○○	
	300小時後	○○	○○	○○	○○	
	500小時後	○○	○○	○○	○○	
		○○	○○	○○	○○	

再者，關於實施例之接著劑，依據JIS K2283，使用E型黏度計(東機產業公司製造之「TVE22L」)，25℃及10 rpm下之接著劑之黏度為5 mPa·s以上且1600 mPa·s以下。

【符號說明】

1	電子零件
1A	一次積層體
2	第1電子零件本體
3	接著劑層(加熱後)
4	第2電子零件本體
11	噴墨裝置
11X	噴墨裝置
12	接著劑層
12A	由第1光照射部照射光之接著劑層
12B	由第2光照射部照射光之接著劑層
13	第1光照射部
14	第2光照射部
21	墨水匣
22	噴出部
23	循環流路部
23A	緩衝槽
23B	泵
23X	循環流路部
31	電子零件
32	多層之接著劑層(加熱後)
32A	接著劑層(加熱後)
32B	接著劑層(加熱後)

32C	接著劑層(加熱後)
51	半導體裝置
52	積層構造體
53	基板
53A	基板
53a	第1連接端子
53b	第2連接端子
54	接著劑層
55	第2半導體晶圓
55a	連接端子
56	配線
61	接著劑層
62	第1半導體晶圓
62a	連接端子
63	配線
71	半導體裝置
72	接著劑層
73	第1半導體晶圓
73a	連接端子
74	配線
P	泵

申請專利範圍

1. 一種噴墨用接著劑，其包含：
具有1個(甲基)丙烯醯基之第1光硬化性化合物、
具有2個以上(甲基)丙烯醯基之第2光硬化性化合物、
光自由基起始劑、
具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物、及
能夠與上述熱硬化性化合物反應之化合物，且
上述第1光硬化性化合物含有碳數8~21之(甲基)丙烯酸烷基酯。
2. 如請求項1之噴墨用接著劑，其中上述第1光硬化性化合物與上述第2光硬化性化合物之合計100重量%中，上述第1光硬化性化合物之含量為50重量%以上且99.9重量%以下，上述第2光硬化性化合物之含量為0.1重量%以上且50重量%以下。
3. 如請求項1之噴墨用接著劑，其中上述具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之熱硬化性化合物包含具有1個以上環氧基或環硫乙烷基之熱硬化性化合物。
4. 如請求項1之噴墨用接著劑，其包含具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之光及熱硬化性化合物。
5. 如請求項4之噴墨用接著劑，其中上述具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環狀醚基或環狀硫醚基之光及熱硬化性化合物包含具有1個以上(甲基)丙烯醯基且具有1個以上環氧基或環硫乙烷基之光及熱硬化性化合物。
6. 如請求項5之噴墨用接著劑，其中上述光及熱硬化性化合物含有(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚。
7. 如請求項1至6中任一項之噴墨用接著劑，其依據JIS K2283所測

得之25℃及10 rpm下之黏度為5 mPa·s以上且1600 mPa·s以下。

8. 一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：

於光半導體元件搭載用之支持構件或半導體元件之表面上，使用噴墨裝置塗佈如請求項1至7中任一項之噴墨用接著劑，而形成接著劑層之塗佈步驟；

藉由光之照射進行上述接著劑層之硬化，而形成B階化接著劑層之步驟；

於上述B階化接著劑層之與上述支持構件或上述半導體元件側相反之表面上，積層半導體元件之步驟；及

於上述半導體元件之積層後，使上述B階化接著劑層熱硬化之步驟。

9. 一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：

於半導體晶圓之表面上，使用噴墨裝置噴出如請求項1至7中任一項之噴墨用接著劑，而形成接著劑層之塗佈步驟；

藉由光之照射進行上述接著劑層之硬化，而形成B階化接著劑層之步驟；

於上述B階化接著劑層之與上述半導體晶圓側相反之表面上，積層覆蓋玻璃，而獲得積層體之步驟；

使上述積層體中之上述B階化接著劑層熱硬化之步驟；及

於熱硬化後切斷上述積層體之步驟。

10. 一種電子零件，其具備第1電子零件本體、第2電子零件本體、及將上述第1電子零件本體與上述第2電子零件本體連接之接著劑層，且

上述接著劑層為如請求項1至7中任一項之噴墨用接著劑之硬化物。

11. 如請求項10之電子零件，其中上述第1電子零件本體為光半導體元件搭載用之支持構件或半導體元件，且
上述第2電子零件本體為半導體元件。

圖式

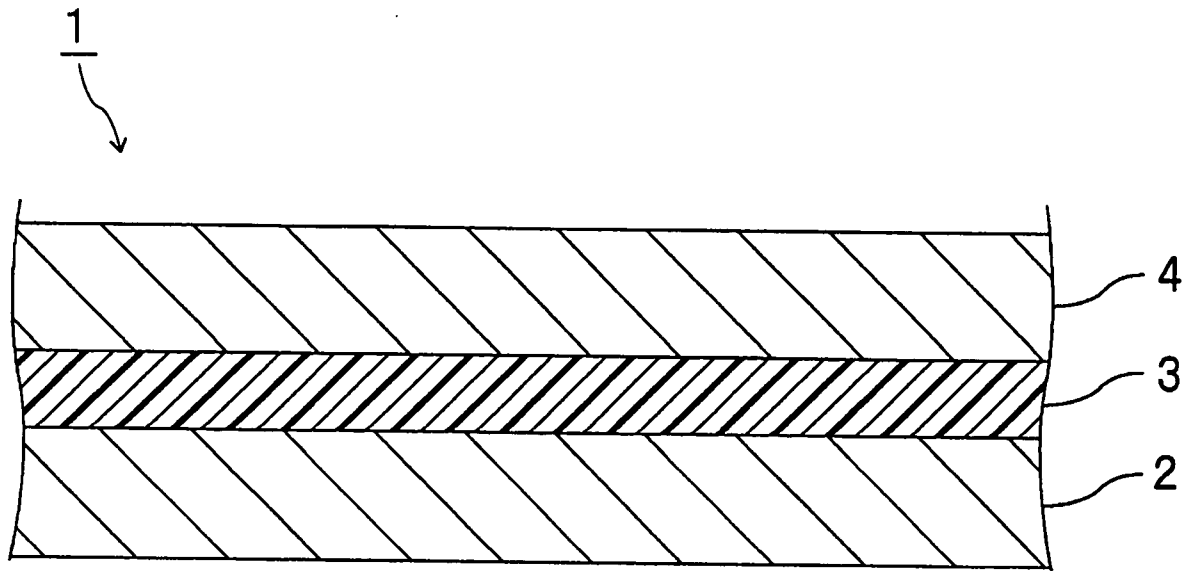


圖1

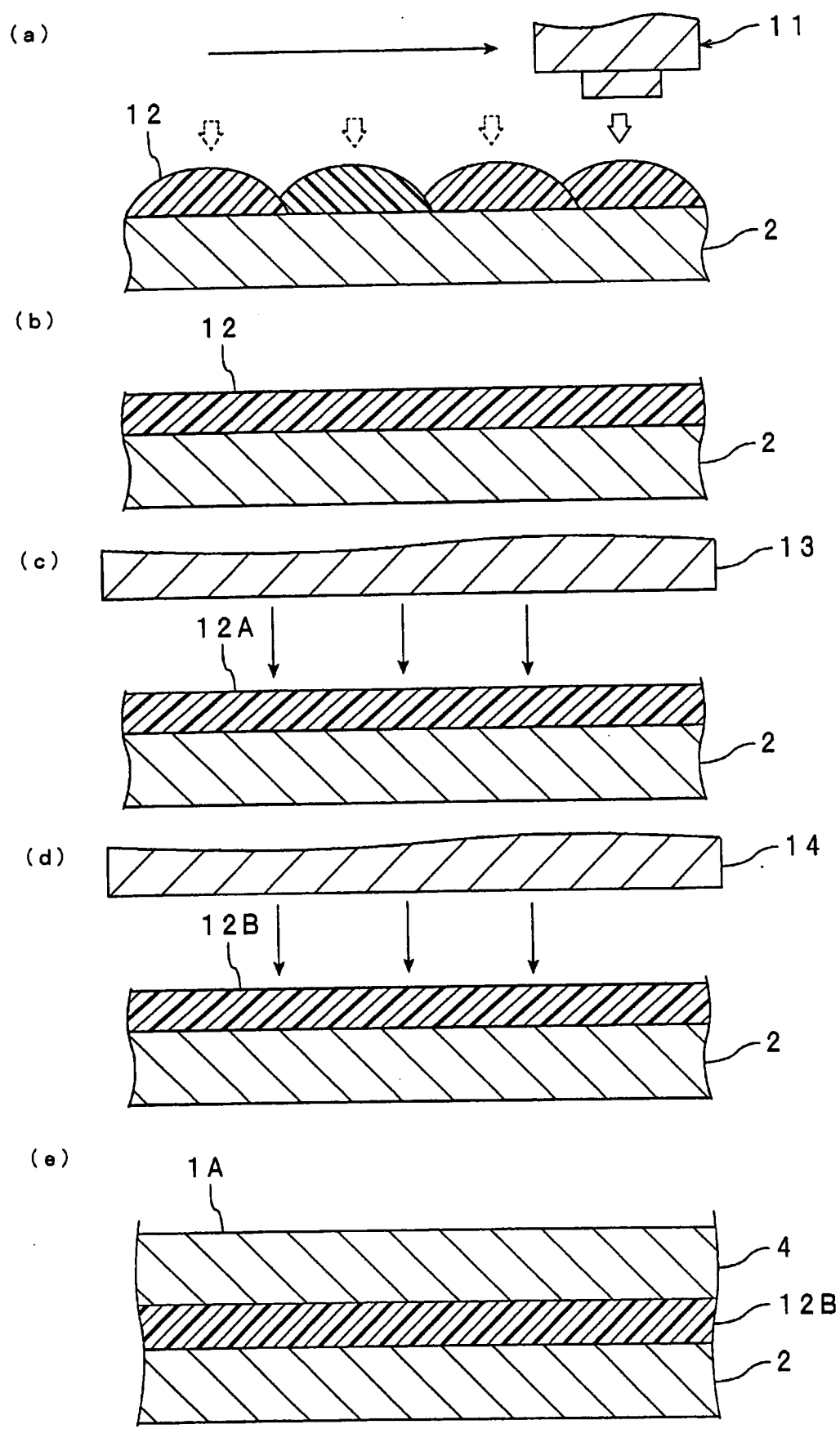


圖2

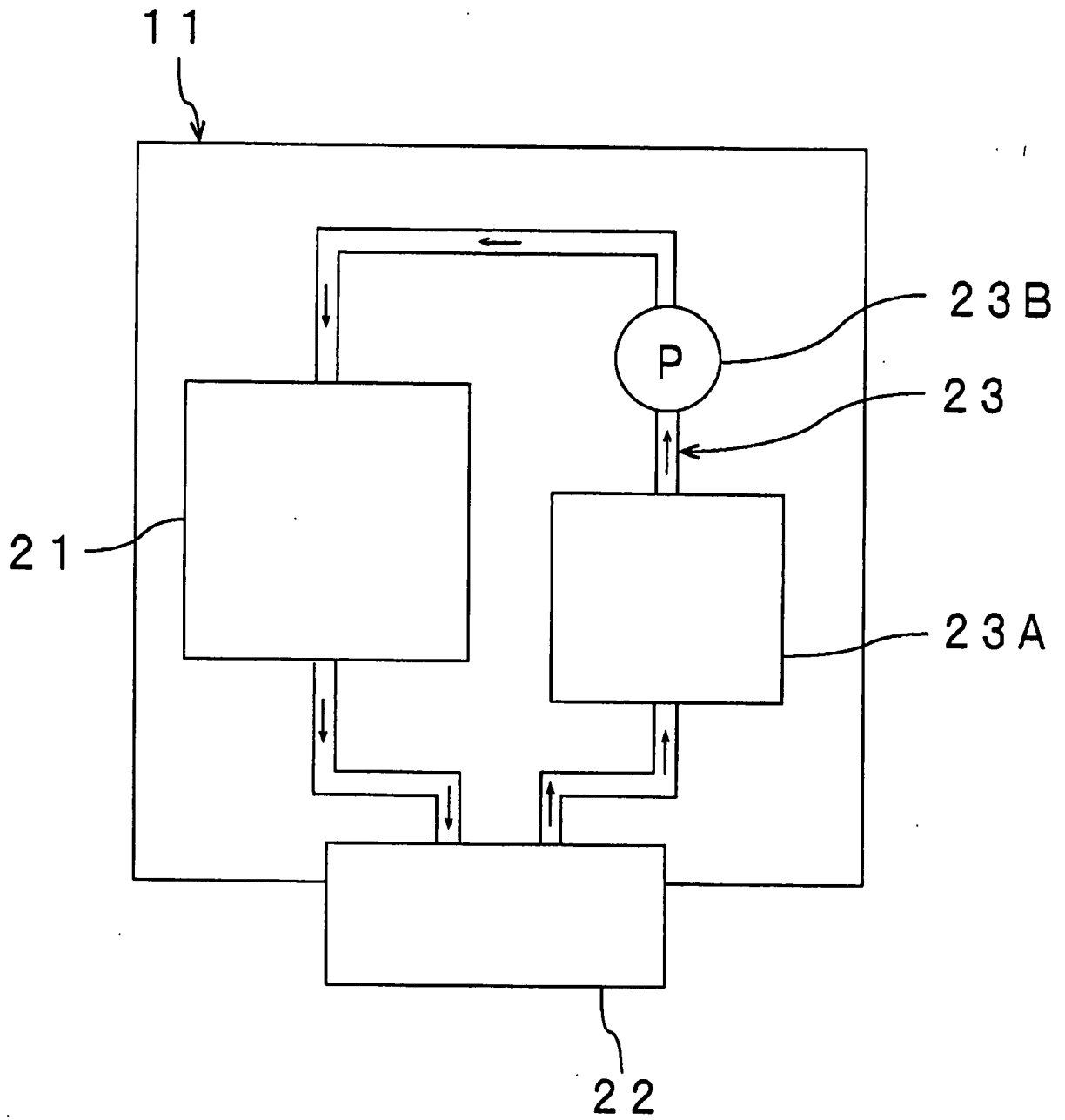


圖3

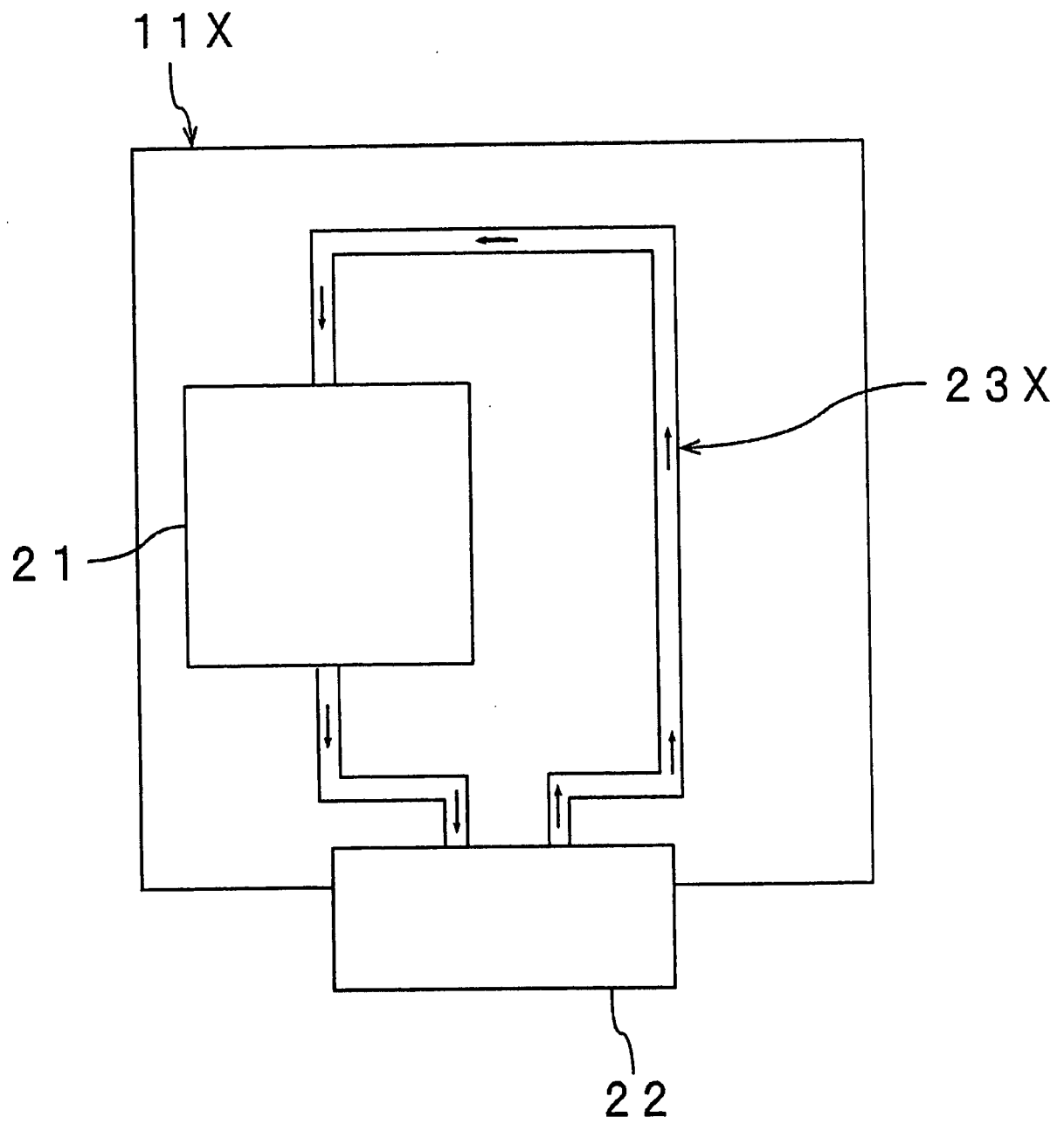


圖4

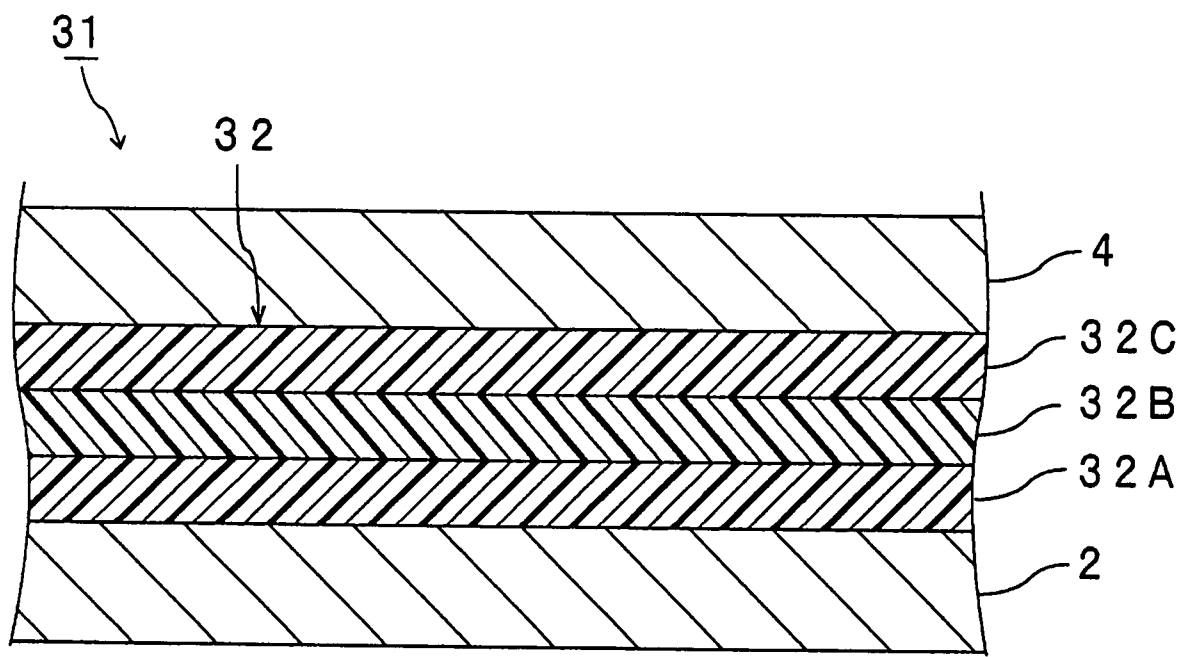


圖5

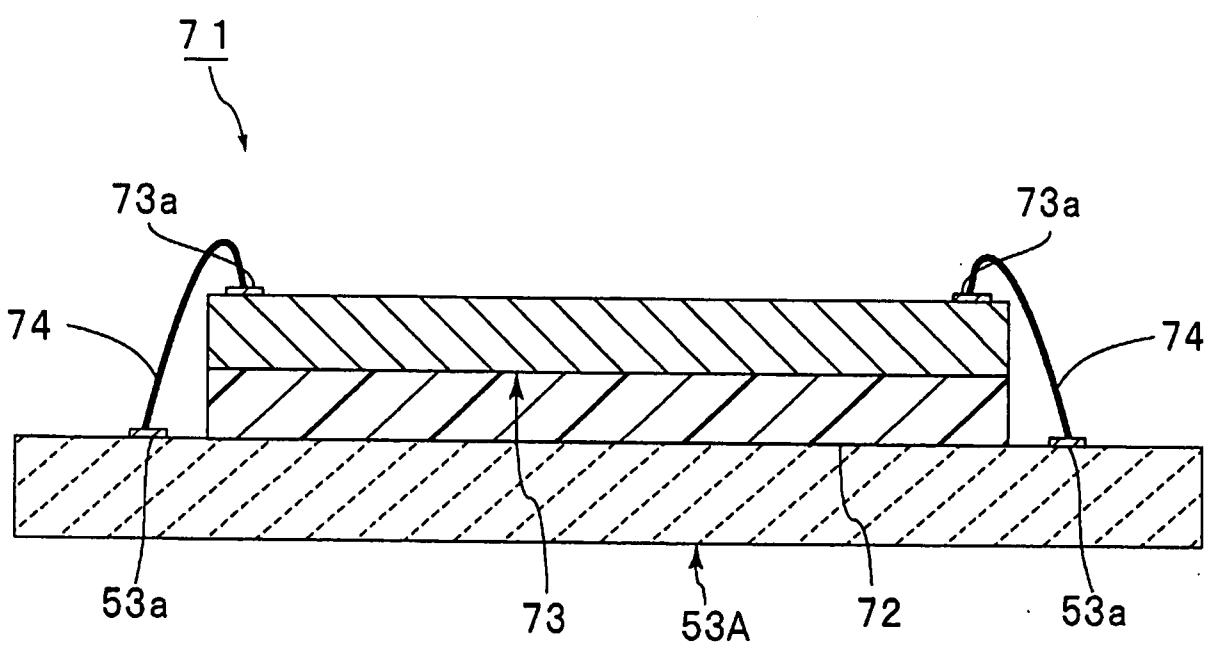


圖6

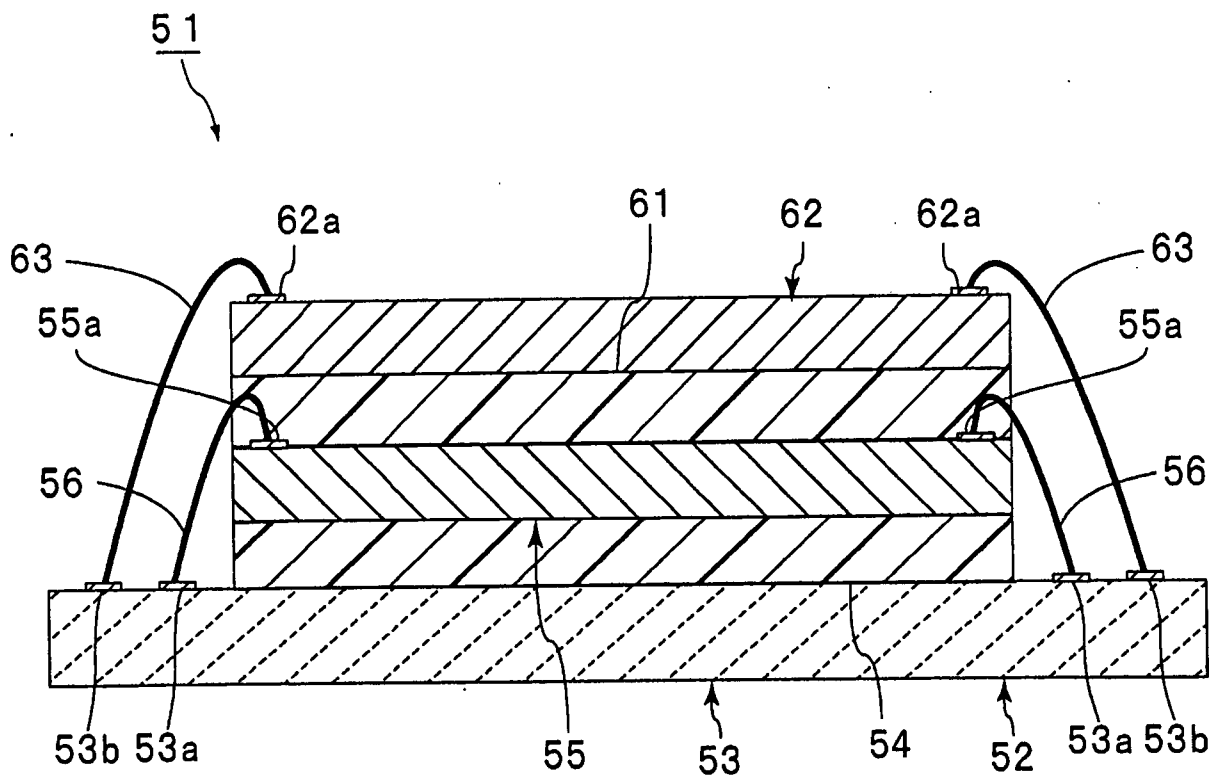


圖7