(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101755328 B
(45)授权公告日 2011.08.31

(21)申请号 200880024920.X
(22)申请日 2008.07.17
(30)优先权数据
188623/2007 2007.07.19 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.01.18
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/062906 2008.07.17
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/011383 JA 2009.01.22
(73)专利权人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪
(72)发明人 早川明伸 石泽英亮 竹田幸平 增井良平
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 朱丹
(51)Int.Cl.
H01L 21/52(2006.01)
C09J 11/04(2006.01)
C09J 163/08(2006.01)
C09J 201/00(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开2007-169448 A,2007.07.05, 全文.
JP 特开2005-216973 A,2005.08.11, 全文.
审查员 徐国亮

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54)发明名称

电子器件用胶粘剂

(57)摘要

本发明提供一种可得到涂布性出色而且对已接合的电子器件的耐污染性出色的可靠性高的电子器件的电子器件用胶粘剂。本发明是一种含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，其中，含有的液态成分的溶解度参数(SP值)为8以上、不到11，所述无机微粒至少为平均一次粒径50n m以下而且疏水化度(M值)30以上、50以下的无机微粒(A)与平均一次粒径50nm以下而且疏水化度(M值)60以上的无机微粒(B)的混合物。

CN 101755328 B

1. 一种电子器件用胶粘剂，其是含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

含有的液态成分的作为溶解度参数的 SP 值为 8 以上、不到 11，

所述无机微粒至少为平均一次粒径 50nm 以下而且作为疏水化度的 M 值 30 以上、47 以下的无机微粒 (A) 与平均一次粒径 50nm 以下而且作为疏水化度的 M 值 65 以上的无机微粒 (B) 的混合物，其中

相对于所述无机微粒 (A) 100 重量份的所述无机微粒 (B) 的配合量为 30 ～ 600 重量份，并且，相对于所述固化性化合物 100 重量份的所述无机微粒 (A) 与所述无机微粒 (B) 的合计量为 2 ～ 20 重量份。

2. 一种电子器件用胶粘剂，其是含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

含有的液态成分的作为溶解度参数的 SP 值为 11 以上、不到 12，

所述无机微粒至少为平均一次粒径 50nm 以下而且作为疏水化度的 M 值 20 以上、30 以下的无机微粒 (C) 与平均一次粒径 50nm 以下而且作为疏水化度的 M 值 65 以上的无机微粒 (D) 的混合物，其中

相对于所述无机微粒 (C) 100 重量份的所述无机微粒 (D) 的配合量为 30 ～ 600 重量份，并且，相对于所述固化性化合物 100 重量份的所述无机微粒 (C) 与所述无机微粒 (D) 的合计量为 2 ～ 20 重量份。

3. 一种电子器件用胶粘剂，其是含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

含有的液态成分的作为溶解度参数的 SP 值为 12 以上、14 以下，

所述无机微粒至少为平均一次粒径 50nm 以下而且作为疏水化度的 M 值 30 以下的无机微粒 (E) 与平均一次粒径 50nm 以下而且作为疏水化度的 M 值 64 以上的无机微粒 (F) 的混合物，其中

相对于所述无机微粒 (E) 100 重量份的所述无机微粒 (F) 的配合量为 30 ～ 600 重量份，并且，相对于所述固化性化合物 100 重量份的所述无机微粒 (E) 与所述无机微粒 (F) 的合计量为 2 ～ 20 重量份。

4. 根据权利要求 1 ～ 3 中任意一项所述的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

液态成分含有固化性化合物及液态固化剂。

5. 根据权利要求 1 ～ 3 中任意一项所述的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

固化性化合物含有环氧化合物 (A)，该环氧化合物 (A) 具有在重复单元中存在芳香环的 10 聚体以下的分子结构，并且，该环氧化合物 (A) 在 25℃下为结晶性固体且在 50 ～ 80℃的温度下利用 E 型粘度计测定的粘度为 1Pa・s 以下。

6. 根据权利要求 1 ～ 3 中任意一项所述的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

固化性化合物含有环氧化合物 (B)，该环氧化合物 (B) 在分子的两端具有环氧基团而且在一个环氧基团与另一个环氧基团之间具有数均分子量为 50 ～ 1000 的柔性的骨架。

7. 根据权利要求 6 所述的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

环氧化合物 (B) 具有丁二烯骨架。

8. 根据权利要求 1 ～ 3 中任意一项所述的电子器件用胶粘剂，其特征在于，

进一步含有 CV 值为 10％以下的间隔材粒子。

电子器件用胶粘剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可得到涂布性出色而且对已接合的电子器件的耐污染性出色的可靠性高的电子器件的电子器件用胶粘剂。

背景技术

[0002] 近年来，需要对半导体芯片等电子器件进行高集成化，例如，借助胶粘剂层接合多个半导体芯片从而成为半导体芯片的层叠体。

[0003] 这样的半导体芯片的层叠体是利用例如在一个半导体芯片的一个面上涂布胶粘剂，然后借助该胶粘剂层叠另一个半导体芯片，然后使胶粘剂固化的方法，或者利用在空出一定的间隔保持的半导体芯片之间的空间中填充胶粘剂，然后使胶粘剂固化的方法等来制造的。

[0004] 不过，在这样的半导体芯片之间的制造过程中，在使未固化的胶粘剂固化时，存在发生该胶粘剂中的液态成分从胶粘剂溢出的所谓的流失 (bleed) 现象的问题。如果发生流失现象，则存在从胶粘剂中溢出的液态成分污染半导体芯片从而半导体芯片的层叠体的可靠性降低的问题。

[0005] 针对这样的问题，例如在专利文献 1 中公开了含有数均分子量为 600 ～ 1000 的环氧化合物的胶粘剂作为接合多个半导体芯片的胶粘剂，如果利用该胶粘剂，则在制造半导体芯片的层叠体时，流失现象被消除。

[0006] 但是，近年来，日益需要对半导体芯片进行小型化，随之，半导体芯片的薄片化正在被推进。在这样的已被薄片化的半导体芯片中，除了良好的涂布性以外，还需要更严格地防止流失现象，但在专利文献 1 中公开的胶粘剂在近年的已被薄片化的半导体芯片的层叠中使用的情况下，不能充分地防止流失现象，需要可进一步抑制流失现象的发生的胶粘剂。

[0007] 专利文献 1 :特表 2001-178342 号公报

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种可得到涂布性出色而且对接合的电子器件的耐污染性出色的可靠性高的电子器件的电子器件用胶粘剂。

[0009] 第 1 本发明是一种电子器件用胶粘剂，其是含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，含有的液态成分的溶解度参数 (SP 值) 为 8 以上、不到 11，所述无机微粒至少为平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)30 以上、50 以下的无机微粒 (A) 与平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)60 以上的无机微粒 (B) 的混合物。

[0010] 第 2 本发明是一种电子器件用胶粘剂，其是含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，其中，含有的液态成分的溶解度参数 (SP 值) 为 11 以上、不到 12，所述无机微粒至少为平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)10 以上、40 以下的无机微粒 (C) 与平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)60 以上的无机微粒 (D) 的

混合物。

[0011] 第 3 本发明是一种电子器件用胶粘剂，其是含有固化性化合物、固化剂及无机微粒的液态的电子器件用胶粘剂，其中，含有的液态成分的溶解度参数（SP 值）为 12 以上、14 以下，所述无机微粒至少为平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度（M 值）40 以下的无机微粒（E）与平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度（M 值）50 以上的无机微粒（F）的混合物。

[0012] 其中，在本说明书中，上述液态成分是指从本电子器件用胶粘剂整体中除去固体成分的成分，通常包括后述的固化性化合物和液态固化剂。

[0013] 以下详述本发明。

[0014] 本发明人等发现，通过并用具有与在胶粘剂中含有的液态成分的亲水性（疏水性）比较接近的亲水性（疏水性）的无机微粒和具有与在胶粘剂中含有的液态成分的亲水性（疏水性）比较远离的亲水性（疏水性）的无机微粒，可得到维持良好的涂布性不变、还可显著地抑制流失现象的发生的电子器件用胶粘剂，以至完成本发明。

[0015] 认为具有与在上述胶粘剂中含有的液态成分的亲水性（疏水性）的亲水性（疏水性）比较远离的无机微粒通过在本发明的电子器件用胶粘剂中 形成直链状的连续体，可向本发明的电子器件用胶粘剂赋予作为胶粘剂优选的触变性从而起到使其发挥良好的涂布性的作用。

[0016] 另一方面，认为在涂布本发明的电子器件用胶粘剂时，具有与在上述胶粘剂中含有的液态成分的亲水性（疏水性）比较接近的亲水性（疏水性）的无机微粒液态成分起到防止渗出的作用。

[0017] 在此，作为表示上述液态成分的亲水性（疏水性）的指标，通常使用溶解度参数（SP 值）。作为在电子器件的胶粘中使用的胶粘剂的液态成分的 SP 值，通常要求 8 ～ 14 左右。

[0018] 上述 SP 值可利用原料的液态成分的 SP 值的加权平均求得。另外，原料的 SP 值例如可利用 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ 的式求得计算。在此，δ 表示 SP 值，E 表示蒸发能量（energy），V 表示摩尔体积。

[0019] 另一方面，作为表示像上述无机微粒那样的填充剂的亲水性（疏水性）的指标，通常使用疏水化度（M 值）。

[0020] 上述 M 值表示在水中滴注甲醇且无机微粒完全地溶胀时的甲醇浓度（重量％）。

[0021] 不能直接地换算作为表示上述液态成分的亲水性（疏水性）的指标的 SP 值与作为表示无机微粒的亲水性（疏水性）的指标的 M 值之间的关系。

[0022] 但是，本发明人等对上述液态成分的 SP 值与无机微粒的 M 值的对应得出以下见解。

[0023] 上述液态成分的 SP 值的 8 以上、不到 11 和上述无机微粒的 M 值的 30 以上、50 以下是比较接近的亲水性（疏水性）。

[0024] 上述液态成分的 SP 值的 11 以上、不到 12 的值和上述无机微粒的 M 值的 10 以上、40 以下的值是比较远离的亲水性（疏水性）。

[0025] 上述液态成分的 SP 值的 12 以上、14 以下的值和上述无机微粒的 M 值的 40 以下的值是比较接近的亲水性（疏水性）。

[0026] 因此，本发明的电子器件用胶粘剂的特征在于，将上述液态成分的 SP 值分成 8 以

上不到 11、11 以上不到 12 和 12 以上 14 以下的 3 组，选择含有对应各 SP 值的范围具有最适 M 值的无机微粒的组合。

[0027] 第 1 本发明的电子器件用胶粘剂是相对溶解度参数 (SP 值) 8 以上、不到 11 的液态成分 (以下也称为“液态成分 (1)”)，组合平均一次 粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值) 30 以上 50 以下的无机微粒 (A) 与平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值) 60 以上的无机微粒 (B) 的混合物作为无机微粒的电子器件用胶粘剂。

[0028] 在第 1 本发明的电子器件用胶粘剂中，相对上述液态成分 (1)，上述无机微粒 (A) 起到实现低流失性的作用，上述无机微粒 (B) 起到向涂布赋予优选的触变性的作用。

[0029] 上述液态成分 (1) 的 SP 值为 8 以上、不到 11。

[0030] 作为将上述液态成分的 SP 值调整成规定的范围内的方法，没有特别限定，例如可举出考虑它们具有的各自的 SP 值适当地选择使用后述的固化性化合物及固化剂等方法等。最有效的方法可举出考虑固化性化合物的 SP 值进行选择的方法。

[0031] 在第 1 本发明的电子器件用胶粘剂中，例如可具体举出选择使用双环戊二烯型环氧 (SP 值为 9 ～ 10)、丁二烯改性环氧 (SP 值为 8 ～ 10)、硅酮改性环氧 (SP 值为 7 ～ 8) 等作为上述固化性化合物的方法。

[0032] 作为上述无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 没有特别限定，例如可举出二氧化硅微粒、氧化钛微粒、炭黑等。其中，优选使用二氧化硅微粒。

[0033] 上述无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 的平均一次粒径的上限为 50nm。如果平均一次粒径超过 50nm，则触变性变得不充分从而涂布性差或者不能得到充分的低流失性。平均一次粒径的优选上限为 40nm、更优选上限为 30nm。

[0034] 上述无机微粒 (A) 的 M 值为 30 以上、50 以下。如果上述无机微粒 (A) 的 M 值在该范围外，则低流失性变得不充分。

[0035] 上述无机微粒 (B) 的 M 值的下限为 60。如果上述无机微粒 (B) 的 M 值不到 60，则上述触变性变得不充分从而涂布性差。

[0036] 作为将上述无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 的 M 值调整成上述范围的方法，没有特别限定，例如可举出向无机微粒实施表面处理来改变在表面上存在的亲水性基的数目的方法等。具体而言，例如可举出 :在选择二氧化硅微粒作为上述无机微粒的情况下，通过用 $-CH_3$ 修饰二氧化硅微粒的表面来调整碳含有量从而调整 M 值的方法等。利用这样的方法调整碳含有量的二氧化硅微粒例如从德山公司等出售。

[0037] 作为上述 M 值为 30 以上、50 以下的无机微粒 (A) 的市售品，例如可举出 DM-10(M 值为 48、碳含有量为 0.9 重量％)、MT-10(M 值为 47、碳含有量为 0.9 重量％)(以上均为德山公司制)、R-972(M 值为 48)(Degussa 公司制)、苯基硅烷偶合剂处理二氧化硅 (M 值为 30)(Admatechs 公司制) 等。

[0038] 作为上述 M 值的下限为 60 的无机微粒 (B) 的市售品，例如可举出 ZD-30ST(M 值为 62)、HM-20L(M 值为 64)、PM-20L(M 值为 65、碳含有量为 5.5 重量％)(以上均为德山公司制)、RX-200(M 值为 64)、R202(M 值为 65)(Degussa 公司制) 等。

[0039] 作为上述无机微粒 (A) 与无机微粒 (B) 的配合比没有特别限定，相对上述无机微粒 (A)100 重量份的上述无机微粒 (B) 的配合量的优选下限为 30 重量份、优选上限为 600 重量份。如果上述无机微粒 (B) 的配合量不到 30 重量份，则有时触变性变得不充分从而涂

布性差，如果超过 600 重量份，则有时低流失性变得不充分。上述无机微粒 (B) 的配合量的更优选下限为 50 重量份、更优选上限为 500 重量份。

[0040] 作为上述无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 的总含有量，相对上述固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 2 重量份、优选上限为 20 重量份。如果上述无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 的总含有量不到 2 重量份，则有时低流失性或触变性变得不充分，如果超过 20 重量份，则有时粘度变得过高。上述无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 的总含有量的更优选下限为 4 重量份、更优选上限为 10 重量份。

[0041] 第 2 本发明的电子器件用胶粘剂是相对溶解度参数 (SP 值) 为 11 以上、不到 12 的液态成分 (以下也称为“液态成分 (2)”)，组合平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)10 以上、40 以下的无机微粒 (C) 和平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)60 以上的无机微粒 (D) 的混合物作为无机微粒的电子器件用胶粘剂。

[0042] 在第 2 本发明的电子器件用胶粘剂中，相对上述液态成分 (2)，上述无机微粒 (C) 起到实现低流失性的作用，上述无机微粒 (D) 起到向涂布赋予优选的触变性的作用。

[0043] 上述液态成分 (2) 的 SP 值为 11 以上、不到 12。

[0044] 认为在第 2 本发明的电子器件用胶粘剂中，具体而言，例如通过选择使用双酚 A 型环氧 (SP 值为 11)、双酚 F 环氧 (SP 值为 11) 等作为上述固化性化合物来调整上述液态成分 (2) 的 SP 值。

[0045] 作为上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 没有特别限定，例如可举出二氧化硅微粒、氧化钛微粒、炭黑等。其中，优选使用二氧化硅微粒。

[0046] 上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的平均一次粒径的上限为 50nm。如果上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的平均一次粒径超过 50nm，则触变性变得不充分从而涂布性差或者不能得到充分的低流失性。上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的平均一次粒径的优选上限为 40nm、更优选上限为 30nm。

[0047] 上述无机微粒 (C) 的 M 值为 10 以上、40 以下。如果上述无机微粒 (C) 的 M 值在该范围外，则低流失性变得不充分。

[0048] 上述无机微粒 (D) 的 M 值的下限为 60。如果上述无机微粒 (D) 的 M 值不到 60，则触变性变得不充分从而涂布性差。

[0049] 作为将上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的 M 值调整成上述范围的方法，可举出与上述相同的方法。

[0050] 作为上述 M 值为 10 以上、40 以下的无机微粒 (C) 的市售品，例如可举出 UFP-80(M 值为 20)(电气化学公司制)、苯基硅烷偶合剂处理微粒二氧化硅 (M 值为 30)(Admatechs 公司制) 等。

[0051] 作为上述 M 值的下限为 60 的无机微粒 (D) 的市售品，例如可举出与上述的无机微粒 (B) 相同的无机微粒。

[0052] 作为上述无机微粒 (C) 与无机微粒 (D) 的配合比没有特别限定，相对上述无机微粒 (C)100 重量份的上述无机微粒 (D) 的配合量的优选下限为 30 重量份、优选上限为 600 重量份。如果上述无机微粒 (D) 的配合量不到 30 重量份，则有时触变性变得不充分从而涂布性差，如果超过 600 重量份，则有时低流失性变得不充分。上述无机微粒 (D) 的配合量的更优选下限为 50 重量份、更优选上限为 500 重量份。

[0053] 作为上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的总含有量，相对在本发明的第一方式的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重 量份，优选下限为 2 重量份、优选上限为 20 重量份。如果上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的总含有量不到 2 重量份，则有时低流失性或触变性变得不充分，如果超过 20 重量份，则有时粘度变得过高。上述无机微粒 (C) 及无机微粒 (D) 的总含有量的更优选下限为 4 重量份、更优选上限为 10 重量份。

[0054] 第 3 本发明的电子器件用胶粘剂是相对溶解度参数 (SP 值) 为 12 以上、14 以下的液态成分 (以下也称为“液态成分 (3)”) 组合平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)40 以下的无机微粒 (E) 和平均一次粒径 50nm 以下而且疏水化度 (M 值)50 以上的无机微粒 (F) 的混合物作为无机微粒的电子器件用胶粘剂。

[0055] 在第 3 本发明的电子器件用胶粘剂中，相对上述液态成分 (3)，上述无机微粒 (E) 起到实现低流失性的作用，上述无机微粒 (F) 起到向涂布赋予优选的触变性的作用。

[0056] 上述液态成分 (3) 的 SP 值为 12 以上、14 以下。

[0057] 认为在第 3 本发明的电子器件用胶粘剂中，具体而言，例如通过选择使用萘型环氧 (SP 值为 12)、丙二醇改性环氧 (SP 值为 13)、聚乙二醇改性环氧 (SP 值为 14) 等作为上述固化性化合物来调整上述液态成分 (3) 的 SP 值。

[0058] 作为上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 没有特别限定，例如可举出二氧化硅微粒、氧化钛微粒、炭黑等。其中，优选使用二氧化硅微粒。

[0059] 上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的平均一次粒径的上限为 50nm。如果上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的平均一次粒径超过 50nm，则触变性变得不充分从而涂布性差或者不能得到充分的低流失性。上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的平均一次粒径的优选上限为 40nm、更优选上限为 30nm。

[0060] 上述无机微粒 (E) 的 M 值的上限为 40。如果上述无机微粒 (E) 的 M 值超过 40，则低流失性变得不充分。

[0061] 上述无机微粒 (F) 的 M 值的下限为 50。如果上述无机微粒 (F) 的 M 值不到 50，则触变性变得不充分从而涂布性差。

[0062] 作为将上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的 M 值调整成上述范围 的方法没有特别限定，例如可举出与上述的无机微粒 (A) 及无机微粒 (B) 相同的方法。

[0063] 作为上述 M 值的上限为 40 的无机微粒 (E) 的市售品，例如可举出 QS-40(M 值为 0、碳含有量为 0 重量％)(德山公司制) 等。

[0064] 作为上述 M 值的下限为 50 的无机微粒 (F) 的市售品，例如除了在上述的无机微粒 (B) 中列举的无机微粒以外，还可举出 DM-30(M 值为 52、碳含有量为 1.7 重量％)、KS-20S(M 值为 56、碳含有量为 2.0 重量％)(以上均为德山公司制)、R-976(M 值为 52)(Degussa 公司制) 等。

[0065] 作为上述无机微粒 (E) 与无机微粒 (F) 的配合比没有特别限定，相对上述无机微粒 (E)100 重量份的上述无机微粒 (F) 的配合量的优选下限为 30 重量份、优选上限为 600 重量份。如果上述无机微粒 (F) 的配合量不到 30 重量份，则有时触变性变得不充分从而涂布性差，如果超过 600 重量份，则有时低流失性变得不充分。上述无机微粒 (F) 的配合量的更优选下限为 50 重量份、更优选上限为 500 重量份。

[0066] 作为上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的总含有量，相对在本发明的第一方式的

电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 2 重量份、优选上限为 20 重量份。如果上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的总含有量不到 2 重量份，则有时低流失性或触变性变得不充分，如果超过 20 重量份，则有时粘度变得过高。上述无机微粒 (E) 及无机微粒 (F) 的总含有量的更优选下限为 4 重量份、更优选上限为 10 重量份。

[0067] 本发明的电子器件用胶粘剂含有固化性化合物。上述固化性化合物是构成上述液态成分的成分。

[0068] 作为上述固化性化合物没有特别限定，例如可使用利用加聚、缩聚、加成聚合、加成缩合或开环重合等反应发生固化的化合物。具体而言，例如可举出脲醛树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、间苯二酚树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚苯并咪唑树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、二甲苯树脂、烷基 - 苯树脂、环氧丙烯酸酯树脂、硅树脂、聚氨酯树脂等热固性化合物。其中，从接合后得到的半导体装置等电子器 件的可靠性及接合强度出色的点出发，优选环氧树脂。

[0069] 作为上述环氧树脂没有特别限定，优选含有 :具有在重复单元中存在芳香环的 10 聚体以下的分子结构、在 25℃下为结晶性固体而且在 50 ～ 80℃的温度下利用 E 型粘度计测定时的粘度为 1Pa・s 以下的环氧化合物 (A)。

[0070] 上述环氧化合物 (A) 是具有在重复单元中存在芳香环的 10 聚体以下的分子结构的化合物。

[0071] 这样的环氧化合物 (A) 具有结晶性极高且在 25℃下成为结晶性固体并同时粘度在高于 25℃的温度区域急剧地降低的性质。认为这是因为，上述环氧化合物 (A) 在 25℃下如上所述地为结晶性固体，但为 10 聚体以下的低分子量，所以通过在超过 25℃的温度下加热，结晶结构破坏从而粘度降低。具体而言，上述环氧化合物 (A) 在 25℃下为结晶固体，在 50 ～ 80℃的温度范围利用 E 型粘度计测定时的粘度的上限变成 1Pa・s。如果上述环氧化合物 (A) 超过 10 聚体，则在 50 ～ 80℃的温度范围下的粘度变高，例如在本发明的电子器件用胶粘剂含有后述的间隔材粒子的情况下，如果使用该本发明的电子器件用胶粘剂进行电子器件的层叠等，则变得难以使电子器件间的间隔成为与间隔材粒子的粒径实质上相等的距离，从而在电子器件间隔中发生不均。上述环氧化合物 (A) 更优选为 3 聚体以下。其中，使上述粘度为 1Pa・s 的温度区域成为 50 ～ 80℃是考虑到在通常的电子器件层叠体的制造工序中的加热加压电子器件时的温度条件的结果。另外，使上述环氧化合物 (A) 为结晶性固体的温度成为 25℃是考虑到用于进行电子器件的接合的胶粘剂的涂布通常在室温下进行。

[0072] 含有这样的分子结构、即含有在重复单元中存在芳香环而且为 10 聚体以下的环氧化合物 (A) 的本发明的电子器件用胶粘剂如果在电子器件间等的接合中使用，则可高精密度地保持已接合的电子器件间的距离而且得到可靠性高的电子器件层叠体。

[0073] 即，上述环氧化合物 (A) 通过在重复单元中具有芳香环而在 25℃下成为结晶性固体，所以含有该环氧化合物 (A) 的本发明的电子器件用胶粘剂变成在 25℃下的粘度高的电子器件用胶粘剂，在要接合的电子器 件上涂布时，涂布形状不会流塑。另外，上述环氧化合物 (A) 由于被加热而急剧地成为低粘度，所以例如在本发明的电子器件用胶粘剂含有后述的间隔材粒子的情况下，在进行电子器件之间的层叠时，可不在间隔材粒子与电子器件间残留胶粘剂地进行 1 个电子器件与其他电子器件的层叠，可使电子器件间的间隔成为与

间隔材粒子的粒径实质上相等的距离。另外，如果在电子器件的层叠结束后将温度恢复至25℃，则上述环氧化合物 (A) 的粘度急剧地上升，层叠电子器件之间之后的本发明的电子器件用胶粘剂也不会流塑。

[0074] 在此，以往的含有间隔材粒子的电子器件用胶粘剂为了充分地排除要接合的电子器件与间隔材粒子之间的胶粘剂并保持电子器件间的水平性而通过添加稀释剂来实现低粘度化。但是，在这样的胶粘剂中添加的稀释剂通常较多地含有挥发性成分，所以以往的通过只添加稀释剂而成为低粘度的胶粘剂存在在固化时的加热的作用下发生空隙 (void) 的问题。与此相对，本发明的电子器件用胶粘剂如果含有上述环氧化合物 (A)，则可通过使其含有该环氧化合物 (A) 而实现加热时的低粘度，所以像以往的通过只添加稀释剂而成为低粘度的胶粘剂那样，也不会发生空隙。另外，上述环氧化合物 (A) 由于变成耐热性出色的化合物，所以含有该环氧化合物 (A) 的本发明的电子器件用胶粘剂也变成耐热性出色的电子器件用胶粘剂。

[0075] 上述环氧化合物 (A) 优选在 1 分子中具有 2 个以上环氧基。通过含有这样的分子结构的环氧化合物 (A)，本发明的电子器件用胶粘剂的胶粘性变得更出色。

[0076] 作为这样的环氧化合物 (A)，只要是具有上述的分子结构的环氧化合物即可，没有特别限定，例如可举出苯酚型环氧化合物、萘型环氧化合物、联苯基型环氧化合物等。作为这样的环氧化合物 (A) 的市售品，例如可举出 EX-201（长濑产业公司制）、YSLV-80XY（东都化成公司制）等。

[0077] 作为上述环氧化合物 (A) 的含有量没有特别限定，相对在本发明的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 5 重量份、优选上限为 50 重量份。如果上述环氧化合物 (A) 的含有量 不到 5 重量份，则几乎不能得到添加上述环氧化合物 (A) 的效果，如果超过 50 重量份，则有时在本发明的电子器件用胶粘剂中不能得到后述的粘度特性。上述环氧化合物 (A) 的含有量的更优选下限为 10 重量份、更优选上限为 30 重量份。

[0078] 本发明的电子器件用胶粘剂优选含有具有柔性的骨架的环氧化合物 (B) 作为上述固化性化合物。通过含有具有柔性的骨架的环氧化合物 (B)，本发明的电子器件用胶粘剂成为实现其固化物在常温区域的低弹性模数并同时电子器件与基板的胶粘性出色的电子器件用胶粘剂。其中，在本说明书中，“柔性的骨架”是指只包括该骨架在内的树脂的玻璃化温度成为 25℃以下的骨架。

[0079] 在具有上述柔性的骨架的环氧化合物 (B) 中，作为柔性的骨架部分的分子量没有特别限定，数均分子量的优选下限为 50、优选上限为 1000。如果柔性的骨架部分的分子量不到 50，则有时本发明的电子器件用胶粘剂的固化物在常温下的柔性变得不充分，如果超过 1000，则有时本发明的电子器件用胶粘剂的胶粘性变得不充分。柔性的骨架部分的分子量的更优选下限为 100、更优选上限为 500。

[0080] 上述环氧化合物 (B) 优选在分子的两端具有环氧基而且在一个环氧基与另一个环氧基之间具有上述分子量的柔性的骨架。

[0081] 作为这样的环氧化合物 (B) 没有特别限定，例如可举出 1,2- 聚丁二烯改性双酚 A 缩水甘油醚、1,4- 聚丁二烯改性双酚 A 缩水甘油醚、聚环氧丙烷改性双酚 A 缩水甘油醚、聚环氧乙烷改性双酚 A 缩水甘油醚、丙烯酸橡胶改性双酚 A 缩水甘油醚、聚氨酯树脂改性双酚

A 缩水甘油醚、聚酯树脂改性双酚 A 缩水甘油醚、1,2- 聚丁二烯改性缩水甘油醚、1,4- 聚丁二烯改性缩水甘油醚、聚环氧丙烷改性缩水甘油醚、聚环氧乙烷改性缩水甘油醚、丙烯酸橡胶改性缩水甘油醚、聚氨酯树脂改性缩水甘油醚、聚酯树脂改性缩水甘油醚及它们的氢化物等。这些环氧化合物 (B) 可单独使用，也可并用 2 种以上。其中，优选使用上述柔性的骨架来源于从包括丁二烯橡胶、环氧丙烷、环氧乙烷、丙烯酸橡胶及它们的氢化物在内的组中选择的至少 1 种化合物的环氧化合物 (B)

[0082] 另外，从反应速度变快的点出发，例如优选使用具有 1,2- 聚丁二烯改性双酚 A 缩水甘油醚、1,4- 聚丁二烯改性双酚 A 缩水甘油醚、聚环氧丙烷改性双酚 A 缩水甘油醚、聚环氧乙烷改性双酚 A 缩水甘油醚、丙烯酸橡胶改性双酚 A 缩水甘油醚、聚氨酯树脂改性双酚 A 缩水甘油醚、聚酯树脂改性双酚 A 缩水甘油醚等的芳香族骨架的环氧化合物 (B)。

[0083] 在上述环氧化合物 (B) 中，从反应速度变得更快的点出发，更优选芳香环与缩水甘油基直接相连。作为这样的环氧化合物 (B) 的市售品，例如可举出 EPB-13(日本曹达公司制)、EXA-4850(大日本油墨公司制) 等。

[0084] 作为上述环氧化合物 (B) 的含有量没有特别限定，相对在本发明的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 5 重量份、优选上限为 30 重量份。如果上述环氧化合物 (B) 的含有量不到 5 重量份，则几乎不能得到添加环氧化合物 (B) 的效果，如果超过 30 重量份，则有时在本发明的电子器件用胶粘剂中不能得到后述的粘度特性。上述环氧化合物 (B) 的含有量的更优选下限为 10 重量份、更优选上限为 20 重量份。

[0085] 本发明的电子器件用胶粘剂也可含有其他环氧化合物 (C) 作为上述固化性化合物。可通过含有这样的环氧化合物 (C) 来调节本发明的电子器件用胶粘剂的粘度，另外还可调节玻璃化温度。

[0086] 作为上述环氧化合物 (C) 没有特别限定，例如可举出双酚 A 型环氧化合物、双酚 F 型环氧化合物等。

[0087] 作为上述环氧化合物 (C) 的含有量没有特别限定，相对在本发明的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 10 重量份、优选上限为 60 重量份。如果上述环氧化合物 (C) 的含有量不到 10 重量份，则几乎不能得到添加环氧化合物 (C) 的效果，如果超过 60 重量份，则有时在本发明的电子器件用胶粘剂中不能得到后述的粘度特性。上述环氧化合物 (C) 的含有量的更优选下限为 20 量部、更优选上限为 30 重量份。

[0088] 本发明的电子器件用胶粘剂含有固化剂。上述固化剂是构成上述的液态成分的成分。

[0089] 作为上述固化剂没有特别限定，例如可举出胺系固化剂、酸酐固化剂、苯酚系固化剂等。其中，优选使用酸酐。

[0090] 作为上述酸酐没有特别限定，优选使用在常温下为液体的双官能酸酐固化剂。

[0091] 作为上述在常温下为液体的双官能酸酐固化剂没有特别限定，例如可举出邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、内次甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐、马来酐等双官能酸酐等。

[0092] 在本发明的电子器件用胶粘剂中，也可含有在常温下为固体的三官能以上的酸酐固化剂粒子作为上述固化剂。通过含有这样的在常温下为固体的三官能以上的酸酐固化剂粒子，本发明的电子器件用胶粘剂变得具有包括低弹性模数的海成分和高弹性模数的岛成

分在内的海岛结构，本发明的电子器件用胶粘剂在高温区域具有适度的柔软性并同时半导体芯片等电子器件与基板的胶粘性出色，可防止在基板上胶粘的电子器件发生大的翘曲，所以优选。

[0093] 作为上述在常温下为固体的三官能以上的酸酐固化剂，没有特别限定，作为三官能的酸酐固化剂，例如可举出酸酐偏苯三酸酐等，作为 4 官能以上的酸酐固化剂，例如可举出均苯四酸二酐、二苯甲酮四酸酐、甲基环己烯四甲酸酐、聚壬二酸酐等。

[0094] 上述三官能以上的酸酐固化剂粒子的熔点的优选下限为 80℃。如果熔点不到 80℃，则如果选择混合成与上述固化性化合物的互溶性变差，则在较低温下变成液态，从而在本发明的电子器件用胶粘剂中扩散。此外，在将三官能以上的酸酐固化剂粒子选择成与上述固化性化合物的互溶性变差的情况下，对于熔点不到 80℃的三官能以上的酸酐固化剂粒子而言，也可使用。

[0095] 作为上述三官能以上的酸酐固化剂粒子的平均粒径，优选下限为 0.1μm、优选上限为 10μm。如果上述三官能以上的酸酐固化剂粒子的平均粒径不到 0.1μm，则在使其固化时即使也可形成海岛结构，岛成分也会变得过小，有时不能实现高温区域下的高弹性模数。如果上述三官能以上的酸酐固化剂粒子的平均粒径超过 10μm，则在使其固化时， 岛成分变得过大，有时在常温领域下的柔软性不足从而不能改善半导体芯片等电子零件的翘曲。

[0096] 在本发明的电子器件用胶粘剂中，作为上述固化剂的含有量没有特别限定，相对在本发明的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 30 重量份、优选上限为 70 重量份。如果上述固化剂的含有量不到 30 重量份，则有时本发明的电子器件用胶粘剂没有充分地固化，如果超过 70 重量份，则有时本发明的电子器件用胶粘剂的接续可靠性降低。上述固化剂的含有量的更优选下限为 40 重量份、更优选上限为 60 重量份。

[0097] 在上述固化剂含有上述的在常温下为液体的双官能酸酐固化剂和在常温下为固体的三官能以上的酸酐固化剂的情况下，作为它们的配合比没有特别限定，用在常温下为液体的双官能酸酐固化剂的配合量（重量）除三官能以上的酸酐固化剂粒子的配合量（重量）所得的值的优选下限为 0.1、优选上限为 10。如果用在常温下为液体的双官能酸酐固化剂的配合量（重量）除上述三官能以上的酸酐固化剂粒子的配合量（重量）所得的值不到 0.1，则有时在本发明的电子器件用胶粘剂的固化物中没有形成上述的岛成分，如果超过 10，则有时上述固化物整体的强度不充分。用在常温下为液体的双官能酸酐固化剂的配合量（重量）除上述三官能以上的酸酐固化剂粒子的配合量（重量）所得的值的更优选下限为 0.2、更优选上限为 5。

[0098] 本发明的电子器件用胶粘剂为了调整固化速度或固化物的物性等而优选进一步含有固化促进剂。

[0099] 作为上述固化促进剂没有特别限定，例如可举出咪唑系固化促进剂、叔胺系固化促进剂等。其中，从容易控制用于调整固化速度或固化物的物性等的反应体系出发，优选使用咪唑系固化促进剂。这些固化促进剂可单独使用，也可并用 2 种以上。

[0100] 作为上述咪唑系固化促进剂没有特别限定，例如可举出用氰基乙基保护咪唑的 1 位的 1- 氰基乙基 -2- 苯基咪唑或用三聚异氰酸保护碱性的咪唑系固化促进剂（商品名

“2MA-OK”、四国化成工业公司制）等。这些咪唑系固化促进剂可单独使用，也可并用 2 种以上。

[0101] 作为上述固化促进剂的配合量没有特别限定，相对在本发明的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 1 重量部、优选上限为 20 重量份。如果上述固化促进剂的配合量不到 1 重量份，则有时本发明的电子器件用胶粘剂没有充分地固化，如果超过 20 重量部，则有时本发明的电子器件用胶粘剂的胶粘可靠性降低。

[0102] 本发明的电子器件用胶粘剂优选进一步含有 CV 值为 10％以下的间隔材粒子。

[0103] 通过含有这样的间隔材粒子，例如如果使用本发明的电子器件用胶粘剂进行 2 个以上电子器件的胶粘，则可利用上述间隔材粒子的粒径准确地控制要胶粘的电子器件的间隔。

[0104] 上述间隔材粒子的 CV 值的上限为 10％。如果上述间隔材粒子的 CV 值超过 10％，则粒径的不均大，所以变得难以将电子器件间的间隔保持为一定，变得不能充分地实现作为间隔材粒子的功能。上述间隔材粒子的 CV 值的优选上限为 6％、更优选上限为 4％。

[0105] 其中，在本说明书中的 CV 值是指利用下述式 (1) 求得的数值。

[0106] 粒径的 CV 值 (％) = (σ2/Dn2) × 100 (1)

[0107] 式 (1) 中，σ2 表示粒径的标准偏差，Dn2 表示数均粒径。

[0108] 作为上述间隔材粒子的平均粒径，没有特别限定，可选择可实现需要的电子器件间距离的粒径，但优选下限为 5μm、优选上限为 200μm。如果上述间隔材粒子的平均粒径不到 5μm，则有时变得难以将电子器件间距离缩短至间隔材粒子的粒径程度，如果超过 200μm，则有时电子器件之间的间隔变得大到必要以上。上述间隔材粒子的平均粒径的更优选下限为 9μm、更优选上限为 50μm。

[0109] 上述间隔材粒子的平均粒径优选为除了间隔材粒子以外添加的固体成分的平均粒径的 1.1 倍以上。如果上述间隔材粒子的平均粒径不到 1.1 倍，则有时难以将电子器件间距离可靠地缩短至间隔材粒子的粒径程度。上述间隔材粒子的平均粒径更优选为 1.2 倍以上。

[0110] 上述间隔材粒子优选粒径分布的标准偏差为间隔材粒子的平均粒径的 10％以下。通过使上述间隔材粒子的粒径分布的标准偏差成为 10％以下，在层叠电子器件的情况下，可使其更稳定地水平地层叠。

[0111] 上述间隔材粒子的由下述式 (2) 表示的 K 值的优选下限为 $980N/mm^2$、优选上限为 $4900N/mm^2$。

[0112] $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ (2)

[0113] 式 (2) 中，F、S 分别表示树脂微粒的 10％压缩变形时的负荷值 (kgf)、压缩变位 (mm)，R 表示该间隔材的半径 (mm)。

[0114] 上述 K 值可利用以下的测定方法测定。

[0115] 首先，在具有平滑表面的钢板上散布粒子之后，从其中选择 1 个粒子，使用微小压缩试验机，用金刚石 (diamond) 制的直径 50μm 的圆柱的平滑的端面压缩微粒。此时，作为电磁力，电检出压缩负荷，作为利用差动变压器的变位，电检出压缩变位。接着，从得到的压缩变位－负荷的关系分别求 10％压缩变形下的负荷值、压缩变位，从得到的结果算出 K 值。

[0116] 上述间隔材粒子在从 20℃、10％的压缩变形状态解放时的压缩恢复率的优选下限

为 20％。在使用具有这样的压缩恢复率的间隔材粒子的情况下，即使在已被层叠的电子零件间存在大于平均粒径的粒子，也可利用压缩变形恢复形状，使其发挥作为间隙调整材料的作用。因而，可以更稳定的一定间隔平行地层叠电子器件。

[0117] 上述压缩恢复率可利用以下的测定方法测定。

[0118] 利用与上述 K 值的测定的情况相同的手法，作为利用差动变压器的变位，电检出压缩变位，压缩至反转负荷值之后，减去负荷，测定此时的负荷与压缩变位之间的关系。从得到的测定结果算出压缩恢复率。不过，除负荷下的终点不是负荷值零，而是 0.1g 以上的原点负荷值。

[0119] 作为上述间隔材粒子的材质没有特别限定，优选为树脂粒子。作为构成上述树脂粒子的树脂没有特别限定，例如可举出聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚苯醚、聚缩醛等。其中，因为容易调整间隔材粒子的硬度和恢复率，对于耐热性而言，也可使其提高，所以优选使用交联树脂。其中，在本说明书中，（甲基）丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0120] 对上述交联树脂没有特别限定，例如可举出环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、二乙烯基苯聚合物、二乙烯基苯－苯乙烯 共聚物、二乙烯基苯－丙烯酸酯共聚物、邻苯二甲酸二烯丙基酯聚合物、三聚异氰酸三烯丙基酯聚合物、苯鸟粪胺聚合物等具有网状结构的树脂。其中，优选二乙烯基苯聚合物、二乙烯基苯－苯乙烯系共聚物、二乙烯基苯－（甲基）丙烯酸酯共聚物、邻苯二甲酸二烯丙基酯聚合物等。在使用它们的情况下，在焊接 (bonding) 芯片之后，对固化过程 (process)、回流焊 (reflow) 过程等热处理过程的耐性出色。

[0121] 上述间隔材粒子优选根据需要进行表面处理。

[0122] 通过对上述间隔材粒子实施表面处理，在本发明的电气器件用胶粘剂中实现后述的粘度特性成为可能。

[0123] 对上述表面处理的方法没有特别限定，例如在本发明的电子器件用胶粘剂作为整体示出疏水性的情况下，优选向表面赋予亲水基。作为这样的手段没有特别限定，例如可举出在使用上述树脂粒子作为间隔材粒子的情况下，利用具有亲水基的偶合剂处理树脂粒子的表面的方法等。

[0124] 作为上述间隔材粒子的形状，优选为球状。另外，上述间隔材粒子的纵横尺寸比的优选上限为 1.1。通过使纵横尺寸比为 1.1 以下，在层叠电子器件时，可稳定地将电子器件之间的间隔保持为一定。其中，在本说明书中的纵横尺寸比是指关于粒子的长径和短径，相对短径的长度的长径的长度的比（用短径的长度除长径的长度的值）。该纵横尺寸比的值越接近 1，则间隔材粒子的形状越变得接近球。

[0125] 作为上述间隔材粒子的配合量没有特别限定，优选下限为 0.01 重量％、优选上限为 10 重量％。如果上述间隔材粒子的配合量不到 0.01 重量％，则有时不能准确地控制要胶粘的电子器件间隔，如果超过 10 重量％，则有时本发明的电子器件用胶粘剂的胶粘可靠性会降低。

[0126] 另外，除了上述间隔材粒子以外，在含有具有上述间隔材粒子的平均粒径以上的直径的固形成分的情况下，这样的固形成分的配合量的优选上限为 1 重量％。另外，该固形

成分的熔点优选为固化温度以下。

[0127] 进而，固形成分的最大粒径优选为间隔材粒子的平均粒径的 1.1 ～ 1.5 倍，更优选为 1.1 ～ 1.2 倍。

[0128] 另外，本发明的电子器件用胶粘剂也可在不妨碍本发明的效果的范围内含有稀释剂。作为上述稀释剂，优选在本发明的电子器件用胶粘剂的加 热固化时被掺入到固化物中的反应性稀释剂。其中，为了不使上述固化物的胶粘可靠性变差而优选在 1 分子中具有 2 个以上官能团的反应性稀释剂。

[0129] 作为这样的反应性稀释剂，例如可举出脂肪族型环氧、环氧乙烷改性环氧、环氧丙烷改性环氧、环已烷型环氧、双环戊二烯型环氧、苯酚型环氧等。

[0130] 在本发明的电子器件用胶粘剂含有上述稀释剂的情况下，对其含有量没有特别限定，相对在本发明的电子器件用胶粘剂中含有的固化性化合物的总 100 重量份，优选下限为 1 质量份、优选上限为 50 质量份。如果上述稀释剂的含有量不到 1 重量份，则有时几乎不能得到添加上述稀释剂的效果，如果超过 50 重量份，则有时本发明的电子器件用胶粘剂的胶粘可靠性差或者不能得到后述的粘度特性。上述稀释剂的含有量的更优选下限为 5 重量份、更优选上限为 20 重量份。

[0131] 本发明的电子零件用胶粘剂也可根据需要含有溶媒。

[0132] 对上述溶媒没有特别限定，例如可举出芳香族烃类、氯化芳香族烃类、氯化脂肪族烃类、醇类、酯类、醚类、酮类、乙二醇醚（溶纤剂）类、脂环式烃类、脂肪族烃类等。

[0133] 本发明的电子器件用胶粘剂在使用 E 型粘度计在 25℃下测定粘度时，0.5rpm 下的粘度的优选下限为 20Pa·s、优选上限为 1000Pa·s。如果本发明的电子器件用胶粘剂的粘度不到 20Pa·s，则缺乏本发明的电子器件用胶粘剂的形状保持性，如果超过 1000Pa·s，则有时缺乏本发明的电子器件用胶粘剂的喷出稳定性。

[0134] 另外，本发明的电子器件用胶粘剂在将使用 E 型粘度计在 25℃、5rpm 的条件下测定的粘度设为 T_1、将使用 E 型粘度计在 25℃、0.5rpm 的条件下测定的粘度设为 T_2 时，T_2/T_1 的下限优选为 2、上限优选为 8。通过使上述 T_2/T_1 处于上述范围内，本发明的电子器件用胶粘剂变得具有涂布时优选的触变性。

[0135] 本发明的电子器件用胶粘剂可在例如在配合规定量并混合上述的固化性化合物、固化剂及无机微粒以及根据需要配合的固化促进剂、稀释剂、其他添加剂等之后进一步配合间隔材粒子的情况下，利用配合该间隔材粒 子的方法制造。

[0136] 对上述混合的方法没有特别限定，例如可使用利用高速分散机 (homodisper)、万能搅拌器 (mixer)、班伯里混炼机 (Bumbury mixer)、捏合机 (kneader) 等的方法。

[0137] 可通过使用本发明的电子器件用胶粘剂将 2 张以上的电子器件层叠成多层，利用密封剂等密封来制作电子器件装置。

[0138] 另外，本发明的电子器件用胶粘剂不仅在层叠 2 张以上的电子器件的情况下优选使用，还可优选作为用于在基板上装载电子器件或接合传感器等器件的胶粘剂使用。

[0139] 本发明的电子器件用胶粘剂优选在硅片 (silicon wafer) 的镜 (mirror) 面上涂布 0.2mg 来形成直径 500μm 的圆形的胶粘剂层，使该胶粘剂层在 170℃、10 分的条件下固化成为固化物时，从该固化物溢出的液态成分的渗出距离优选不到 50μm。如果上述液态成分的渗出距离为 50μm 以上，则在使用本发明的电子器件用胶粘剂接合电子器件时，不能

充分地防止流失现象，从而变得不能得到可靠性高的电子器件，不能充分地应对近年的电子器件的小型化、高集成化。上述渗出距离的优选上限为 30μm、更优选上限为 10μm。

[0140] 上述渗出距离是指在利用光学显微镜观察胶粘剂固化物时，在胶粘剂固化物的周围存在的颜色不同的部分向中心方向的长度。

[0141] 也将本发明的电子器件用胶粘剂的从固化物的液态成分的渗出距离满足上述条件的性质称为“低流失性”。

[0142] 在使用含有间隔材粒子的本发明的电子器件用胶粘剂将 2 张以上电子器件层叠成多层的情况下，电子器件间的距离优选为间隔材粒子的直径的 1 ～ 1.5 倍。如果电子器件间的距离不到 1 倍，则不能排除间隔材粒子与电子器件间的本发明的电子器件用胶粘剂，从而变得不能利用间隔材粒子控制电子器件间的距离，有时发生高度不均。如果电子器件间的距离大于 1.5 倍，则电子器件间距离不能利用间隔材粒子的粒径控制，结果，有时高度不均变大。其中，上述电子器件间距离优选为间隔材粒子的直径的 1 倍。如果电子器件间的距离为 1 倍，则可很好地排除间隔材粒子与电 子器件间的本发明的电子器件用胶粘剂，从而可利用间隔材粒子很好地控制电子器件间的距离，高度不均受到。

[0143] 作为这样的本发明的电子器件用胶粘剂接合的电气器件没有特别限定，例如可举出半导体芯片、传感器、线圈铁心等。其中，可很好地在半导体芯片的层叠、变压器器件用的线圈铁心间隙形成用中使用。

[0144] 作为上述变压器器件的线圈铁心没有特别限定，例如可优选使用 EI 型或 EE 型。

[0145] 如果利用本发明，则可提供可得到涂布性出色而且相对接合的电子器件的耐污染性出色的可靠性高的电子器件的电子器件用胶粘剂。

具体实施方式

[0146] 以下举出实施例更详细地说明本发明，但本发明不限定于这些实施例。

[0147] （实施例 1 ～ 6、比较例 1 ～ 9）

[0148] 按照表 1 及表 2，使用高速分散机搅拌混合各材料，配制实施例 1 ～ 6、比较例 1 ～ 9 中的电子器件用胶粘剂。

[0149] 其中，各实施例及比较例中的液态成分的 SP 值利用各液态成分的 SP 值的加权平均求得。另外，原料的 SP 值利用 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ 的式求得。在此，δ 表示 SP 值，E 表示蒸发能量，V 表示摩尔体积。

[0150] （评价）

[0151] 对实施例 1 ～ 6、比较例 1 ～ 9 中的电子器件用胶粘剂，利用以下的方法进行评价。

[0152] 将结果示于表 1 及表 2。

[0153] (1) 流失量的评价

[0154] 将在实施例及比较例中配制的电子器件用胶粘剂涂布于硅片上，形成直径 500μm 的圆形的胶粘剂层。然后，放入 170℃的烘箱中 10 分钟，使胶粘剂层固化，从而得到固化物。

[0155] 对得到的固化物，使用光学显微镜测定液态成分的流失部分的距离。将单侧的流失部分的距离为 50μm 以下的情况评价为○，将超过 50μm 的情况评价为 ×。

[0156] (2) 涂布性的评价

[0157] 将在实施例及比较例中配制的电子器件用胶粘剂，利用武藏 Engineering 公司制

气动分配器 (air dispenser)，在硅芯片上，以圆点 (dot) 状进行 100 点的涂布。在涂布成圆点径的平均为 400 ～ 600μm 时，将圆点径的最大值与最小值的差不到 100μm 的情况评价为○，将 100 以上的情况评价为 ×。

[0158] (3) 综合评价

[0159] 在上述 (1)、(2) 的评价中，将两个评价结果为○的情况评价为综合评价○，将 × 为一个的情况评价为 ×。

[0160]

[表 1]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
组成（重量份）	固化性化合物	双环戊二烯型环氧 EP－4088S	3	3	5	5	—	—
		双环戊二烯型环氧 HP－7200HH	—	—	5	5	—	—
		间苯二酚型环氧化合物 EX－201	—	—	—	—	3	3
		NBR 改性双酚 A 型环氧化合物 EPR－4030	—	—	—	—	7	7
		丁二烯改性环氧 R－45EPT	7	7	—	—	—	—
	固化剂	双官能酸酐固化物 YH－306	—	—	5	5	5	5
	固化促进剂	咪唑固化促进剂 2MA－OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液态成分的 SP 值		8	8	9	9	10	10
	无机微粒	表面苯基处理纳米二氧化硅（M 值 30）	—	0.2	—	0.3	—	0.3
		火城二氧化硅（MT－10，M 值 47）	0.2	—	0.3	—	0.3	—
		火城二氧化硅（PM－20L，M 值 65）	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
评价		流失量	○	○	○	○	○	○
		涂布性	○	○	○	○	○	○
		综合判断	○	○	○	○	○	○

[0161]

[表 2]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
组成（重量份）	固化性化合物	双环戊二烯型环氧 EP－4088S	3	3	3	5	5	5	—	—	—
		双环戊二烯型环氧 HP－7200HH	—	—	—	5	5	5	—	—	—
		间苯二酚型环氧化合物 EX－201	—	—	—	—	—	—	3	3	3
		NBR 改性双酚 A 型环氧化合物 EPR－4030	—	—	—	—	—	—	7	7	7
		丁二烯改性环氧 R－45EPT	7	7	7	—	—	—	—	—	—
	固化剂	双官能酸酐固化物 YH－306	—	—	—	5	5	5	5	5	5
	固化促进剂	咪唑固化促进剂 2MA－OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液态成分的 SP 值		8	8	8	9	9	9	10	10	10
	无机微粒	表面环氧基处理纳米二氧化硅（UFP－80，M 值 20）	—	0.2	—	—	0.3	—	—	0.3	—
		表面苯基处理纳米二氧化硅（M 值 30）	—	—	0.2	—	—	0.3	—	—	0.3
		火城二氧化硅（MT－10，M 值 47）	—	—	0.2	—	—	0.3	—	—	0.3
		火城二氧化硅（HM－20L，M 值 64）	0.2	—	—	0.3	—	—	0.3	—	—
		火城二氧化硅（PM－20L，M 值 65）	0.2	0.2	—	0.3	0.3	—	0.3	0.3	—
评价		流失量	×	×	○	×	×	○	×	×	○
		涂布性	○	○	×	○	○	×	○	○	×
		综合判断	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0162] （实施例 7 ～ 8、比较例 10 ～ 12）

[0163] 按照表 3，使用高速分散机搅拌混合各材料，配制实施例 7 ～ 8、比较例 10 ～ 12 中

的电子器件用胶粘剂，进行相同的评价。

[0164] 其中，各实施例及比较例中的液态成分的 SP 值利用各液态成分的 SP 值的加权平均求得。另外，原料的 SP 值利用 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ 的式求得。在此，δ 表示 SP 值，E 表示蒸发能量，V 表示摩尔体积。

[0165]

[表 3]

			实施例 7	实施例 8	比较例 10	比较例 11	比较例 12
组成（重量份）	固化性化合物	双酚 A 型环氧 YL－980	5	5	5	5	5
		间苯二酚型环氧化合物 EX－201	5	5	5	5	5
	固化剂	双官能酸酐固化物 YH－306	5	5	5	5	5
	固化促进剂	咪唑固化促进剂 2MA－OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		液态成分的 SP 值	11	11	11	11	11
	无机微粒	火成二氧化硅（QS－40，M 值 0）	—	—	—	0.3	—
		表面环氧基处理纳米二氧化硅（UFP－80，M 值 20）	0.3	—	—	—	0.3
		表面苯基处理纳米二氧化硅（M 值 30）	—	0.3	—	—	—
		火成二氧化硅（MT－10，M 值 47）	—	—	0.3	—	0.3
		火成二氧化硅（PM－20L，M 值 65）	0.3	0.3	0.3	0.3	—
评价		流失量	○	○	×	×	○
		涂布性	○	○	○	○	×
		综合判断	○	○	×	×	×

[0166] （实施例 9 ～ 14、比较例 13 ～ 18）

[0167] 按照表 4 及表 5，使用高速分散机搅拌混合各材料，配制实施例 9 ～ 14、比较例

13 ～ 18 中的电子器件用胶粘剂，进行相同的评价。

[0168] 其中，各实施例及比较例中的液态成分的 SP 值利用各液态成分的 SP 值的加权平均求得。另外，原料的 SP 值利用 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ 的式求得。在此，δ 表示 SP 值，E 表示蒸发能量，V 表示摩尔体积。

[0169]

[表 4]

			实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
组成（重量份）	固化性化合物	聚醚改性环氧 EX－861	—	—	—	—	10	10
		聚四亚甲基二醇改性环氧（EpogoseyPT）	—	—	2	2	—	—
		间苯二酚型环氧化合物 EX－201	7	7	—	—	—	—
		柔软性环氧 EXA－4850－150	—	—	8	8	—	—
		柔软性环氧 EXA－4850－1000	3	3	—	—	—	—
	固化剂	双官能酸酐固化物 YH－306	5	5	—	—	—	—
	固化促进剂	咪唑固化促进剂 2MA－OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	无机微粒	液态成分的 SP 值	12	12	13	13	14	14
		火城二氧化硅（QS－40，M 值 0）	0.3	—	0.2	—	0.2	—
		表面苯基处理纳米二氧化硅（M 值 30）	—	0.3	—	0.2	—	0.2
		火城二氧化硅（HM－20L，M 值 64）	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
评价		流失量	○	○	○	○	○	○
		涂布性	○	○	○	○	○	○
		综合判断	○	○	○	○	○	○

[0170]

[表 5]

			比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16	比较例 17	比较例 18
组成（重量份）	固化性化合物	聚醚改性环氧 EX－861	—	—	—	—	10	10
		聚四亚甲基二醇改性环氧（EpogoseyPT）	—	—	2	2	—	—
		间苯二酚型环氧化合物 EX－201	7	7	—	—	—	—
		柔软性环氧 EXA－4850－150	—	—	8	8	—	—
		柔软性环氧 EXA－4850－1000	3	3	—	—	—	—
	固化剂	双官能酸酐固化物 YH－306	5	5	—	—	—	—
	固化促进剂	咪唑固化促进剂 2MA－OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液态成分的 SP 值		12	12	13	13	14	14
	无机微粒	表面苯基处理纳米二氧化硅（M 值 30）	—	0.3	—	0.2	—	0.2
		火城二氧化硅（MT－10，M 值 47）	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
		火城二氧化硅（HM－20L，M 值 64）	0.3	—	0.2	—	0.2	—
评价		流失量	×	○	×	○	×	○
		涂布性	○	×	○	×	○	×
		综合判断	×	×	×	×	×	×

[0171] （实施例 15）

[0172] 相对在实施例 7 中制作的电子器件用胶粘剂 100 重量份，配合平均粒径 10 μ m、CV

值 4%的间隔材粒子 (Micro Pearl SP-210)0.1 重量份，使用高速分散机搅拌混合，制作电子器件用胶粘剂。

[0173] 将得到的电子器件用胶粘剂填充于 10mL 注油器 (syringe)（岩下 Engineering 公司制），在注油器顶端安装精密喷嘴（岩下 Engineering 公司制、喷嘴顶端直径 0.3mm)，使用分配器装置（“SHOT MASTER300”、武蔵 Engineering 公司制），以喷出压 0.4MPa、半导体芯片与针头（ニードル）之间的间隙 200μm、涂布量 5mg，在玻璃基板上涂布。涂布量为（在接合部分的外周部的涂布量 / 在中央部的涂布量）= 4。

[0174] 在进行涂布之后，通过使用倒装式接合机 (flip chip bonder)(DB-100、涉谷工业公司制)，利用 0.15MPa 的压力按压 5 秒以圆周 (peripheral) 状具有 172 个 110μm 的衬垫 (pad) 开口部的半导体芯片（芯片 1)（厚 80μm、8mm×12mm 见方、网眼 (mesh) 状图案、氧化铝布线 :厚 0.7μm、L/S = 15/15、表面的氮化硅膜的厚度 :1.0μm)，来层叠。接着，使用上述的分配器装置在芯片 1 上涂布电子器件用胶粘剂。使用上述的接合 (bonding) 装置，以芯片 1 的长边与芯片 2 的长边交叉的方式载置与芯片 1 相同的半导体芯片（芯片 2)，通过在温度 25℃下利用 0.15MPa 按压 5 秒来层叠。之后，在热风干燥炉内，在 80℃下放置 60 分钟，然后在 150℃下加热 60 分钟，使电子器件用胶粘剂固化，从而制作半导体芯片层叠体。

[0175] 利用上述方法，制作 10 个半导体芯片层叠体，利用激光位移计 (KS-1100、KEYENCE 公司制）观测各半导体芯片层叠体的层叠状态。测定芯片 1 与芯片 2 的上面之间的阶梯差，通过从测定值减去芯片厚度，来求得芯片 1 与芯片 2 间的芯片间距离。作为 3σ（σ ;标准偏差）算出芯片间距离的不均。结果，3σ 为 1.2。

[0176] 另一方面，使用在实施例 7 中制作的电子器件用胶粘剂（没有添加间隔材粒子的电子器件用胶粘剂)，利用相同的方法制作半导体芯片层叠体， 对芯片间距离的不均进行评价，结果 3σ 为 7.8。

[0177] 下面示出在表 1 ～ 5 中使用的各材料。

[0178] （固化性化合物）

[0179] (1) 环氧 (A)

[0180] 间苯二酚型环氧化合物 (EX-201、SP 值 12、长濑化学技术公司制）

[0181] (2) 环氧 (B)

[0182] NBR 改性双酚 A 型环氧化合物 (EPR-4030、SP 值 9、ADEKA 公司制）

[0183] 柔软性环氧 (EXA-4850-1000、SP 值 13、大日本油墨化学工业公司制）

[0184] 柔软性环氧 (EXA-4850-150、SP 值 13、大日本油墨化学工业公司制）

[0185] 丁二烯改性环氧 (R-45EPT、SP 值 8、长濑化学技术公司制）

[0186] 聚醚改性环氧 (EX-861、SP 值 14、长濑化学技术公司制）

[0187] 聚四亚甲基二醇改性环氧 (EpogoseyPT、SP 值 13、四日市合成公司制）

[0188] (3) 其他环氧

[0189] 双环戊二烯型环氧 (EP-4088S、SP 值 9、ADEKA 公司制）

[0190] 双环戊二烯型环氧 (HP-7200HH、SP 值 9、大日本油墨化学工业公司制）

[0191] 双酚 A 型环氧 (YL-980、SP 值 11、日本环氧树脂公司制）

[0192] （固化剂）

[0193] 双官能酸酐固化物 (YH-306、日本环氧树脂公司制、在常温下为液体）

[0194] （固化促进剂）

[0195] 咪唑固化促进剂（2MA-OK、四国化成工业公司制）

[0196] （无机微粒）

[0197] 火城二氧化硅（fumed silica）(QS-40、德山公司制、平均一次粒径 7nm、M 值 0、碳含有量 0 重量％）

[0198] 火城二氧化硅（MT-10、德山公司制、平均一次粒径 15nm、M 值 47、碳含有量 0.9 重量％）

[0199] 火城二氧化硅（HM-20L、德山公司制、平均一次粒径 12nm、M 值 64、碳含有量 2.4 重量％）

[0200] 火城二氧化硅（PM-20L、德山公司制、平均一次粒径 12nm、M 值 65、碳含有量 5.5 重量％）

[0201] 表面环氧基处理纳米（nano）二氧化硅（UFP-80、电气化学公司制、平均一次粒径 34nm、M 值 20）

[0202] 表面苯基处理纳米二氧化硅（Admatechs 公司制、平均一次粒径 40nm、M 值 30）

[0203] 产业上的可利用性

[0204] 如果利用本发明，则可提供可得到涂布性出色而且对已接合的电子器件的耐污染性出色的可靠性高的电子器件的电子器件用胶粘剂。