



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I864357 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：110147435

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B01J13/14 (2006.01)****C08F2/18 (2006.01)****C08F212/08 (2006.01)****C08F212/12 (2006.01)****C08F212/36 (2006.01)****C08F290/06 (2006.01)****H01B3/44 (2006.01)**

(30)優先權：2020/12/17 日本

2020-209332

(71)申請人：日商積水化成成品工業股份有限公司 (日本) SEKISUI KASEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松浦春彦 MATSUURA, HARUHIKO (JP)；岡本光一朗 OKAMOTO, KOICHIRO

(JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201843193A

JP 2000-311518A

JP 2000-313818A

JP 5401553B2

WO 2018/159080A1

審查人員：蔡豐欽

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：12 共 45 頁

(54)名稱

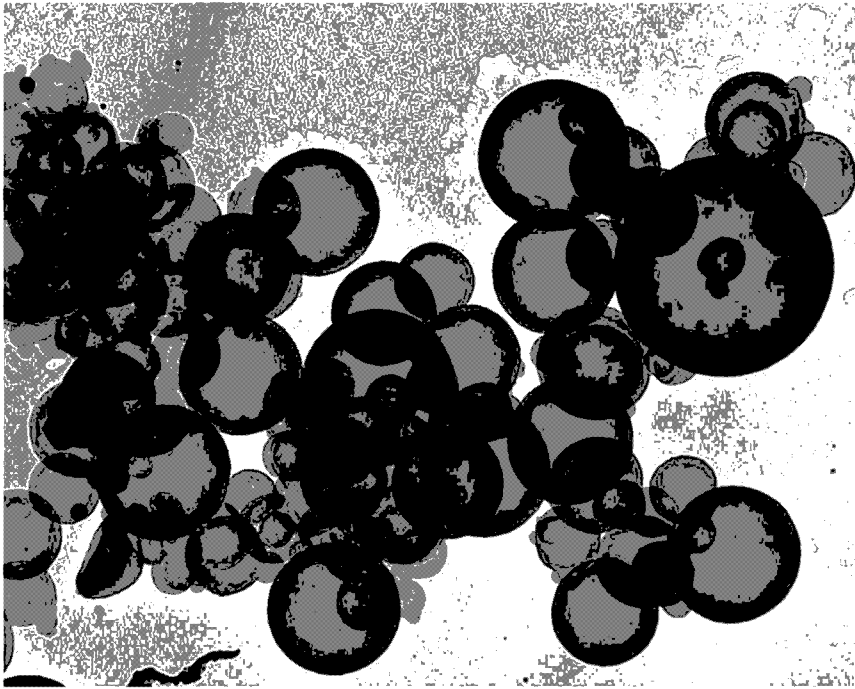
用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子

(57)摘要

本發明提供一種用於半導體構件用樹脂組合物之苯乙烯系中空樹脂粒子，其可藉由用於半導體構件用樹脂組合物而提供能夠表現出優異之低介電特性之半導體構件。

本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子係具有外殼部及由該外殼部包圍之中空部分之中空樹脂粒子，且該中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度為 200mg/kg 以下。

指定代表圖：



【圖1】



公告本

I864357

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子

【中文】

本發明提供一種用於半導體構件用樹脂組合物之苯乙烯系中空樹脂粒子，其可藉由用於半導體構件用樹脂組合物而提供能夠表現出優異之低介電特性之半導體構件。

本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子係具有外殼部及由該外殼部包圍之中空部分之中空樹脂粒子，且該中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度為200 mg/kg以下。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著各種電子機器之資訊處理量及通信速度之增大，所搭載之半導體元件之高積體化、配線之高密度化、及多層化等安裝技術正在急速發展。對於用於半導體元件中所使用之半導體構件之絕緣樹脂材料要求絕緣樹脂之相對介電常數及介電損耗正切較低，以提昇高頻信號之傳輸速度，減少信號傳輸時之損耗。

【0003】 針對此種要求報告有一種技術，其係藉由使具有外殼部及由該外殼部包圍之中空部分之中空粒子混合存在於絕緣樹脂中，而向絕緣樹脂內導入空的區域，實現低相對介電化、低介電損耗正切化。

【0004】 作為公知之中空粒子之一，已知有丙烯酸系中空樹脂粒子。例如，報告有如下情況：藉由將主成分為以三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或二季戊四醇六丙烯酸酯為代表之丙烯酸系多官能單體之單體與疏水性溶劑一起進行懸浮聚合，可獲得丙烯酸系中空樹脂粒子(專利文獻1)。然而，丙烯酸系樹脂之相對介電常數及介電損耗正切較高，會使低介電特性變差。因此，專利文獻1中所記載之丙烯酸系中空樹脂粒子無法適用於近年來之對高頻信號進行處理之半導體元件。

【0005】 另一方面，作為相對介電常數及介電損耗正切較丙烯酸系

中空樹脂粒子低之中空樹脂粒子，已知有苯乙烯系中空樹脂粒子。作為此種苯乙烯系中空樹脂粒子，例如報告有如下情況：藉由將二乙烯苯與碳數8～18之飽和烴類(具體而言為十六烷)一起進行懸浮聚合，可獲得聚二乙烯苯中空樹脂粒子(專利文獻2)。然而，專利文獻2中所記載之聚二乙烯苯中空樹脂粒子由於以聚乙烯醇作為分散劑，因此聚乙烯醇殘存於粒子表面，導致粒子自身之相對介電常數及介電損耗正切之數值升高，使低介電特性變差，因而無法適用於近年來之對高頻信號進行處理之半導體元件。進而存在如下問題：由於聚乙烯醇中包含用於皂化反應之鹼金屬氫氧化物之殘渣，因此會引起低介電特性變差。又，於使專利文獻2中所記載之聚二乙烯苯中空樹脂粒子混合存在於絕緣樹脂中製成絕緣樹脂材料之情形時，粒子表面與絕緣樹脂之間(粒子與絕緣樹脂之界面)容易出現空隙。因此，存在絕緣樹脂材料之強度下降之問題或低吸濕性變差之問題。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：日本專利第6513273號

專利文獻2：日本專利特開2002-080503號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 本發明之課題在於提供一種用於半導體構件用樹脂組合物之苯乙烯系中空樹脂粒子，其可藉由用於半導體構件用樹脂組合物而提供能夠表現出優異之低介電特性之半導體構件。

[解決問題之技術手段]

【0008】 本發明人假設使苯乙烯系中空樹脂粒子混合存在於絕緣樹

脂中製成半導體構件用樹脂組合物之情形，而對用以提昇半導體構件之低介電特性之技術進行了研究。其結果發現，藉由使用特定量之特定結構之單體作為苯乙烯系中空樹脂粒子之材料單體，可抑制所獲得之苯乙烯系中空樹脂粒子中所含之鹼金屬及鹼土金屬之含量，因此，可提供能夠表現出優異之低介電特性之半導體構件，從而完成本發明。

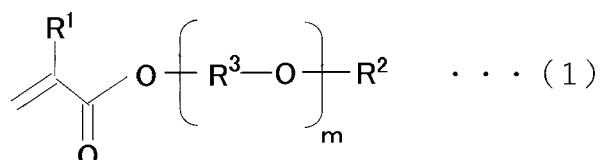
【0009】 本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子係具有外殼部及由該外殼部包圍之中空部分之中空樹脂粒子，且該中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度為200 mg/kg以下。

【0010】 於一個實施方式中，上述中空樹脂粒子中所含之氟化物離子、氯化物離子、亞硝酸離子、硝酸離子、磷酸離子、及硫酸離子之合計濃度為200 mg/kg以下。

【0011】 於一個實施方式中，上述中空樹脂粒子之平均粒徑為0.1 μm～5.0 μm。

【0012】 於一個實施方式中，上述外殼部包含芳香族系聚合物(P1)，該芳香族系聚合物(P1)係使包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之單體組合物進行聚合而獲得。

[化1]



(R¹表示H或CH₃，R²表示H、烷基或苯基，R³-O表示碳原子數2～18之氧伸烷基，m為該氧伸烷基之平均加成莫耳數，且表示1～100之數)

【0013】 於一個實施方式中，上述氧伸烷基係選自由氧伸乙基、氧伸丙基、及氧伸丁基所組成之群中之至少1種。

【0014】 於一個實施方式中，上述單體組合物包含10重量%~70重量%之芳香族系交聯性單體(a)、10重量%~70重量%之芳香族系單官能單體(b)、及1.0重量%~20重量%之通式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)。

【0015】 於一個實施方式中，上述外殼部包含上述芳香族系聚合物(P1)，且進而包含作為選自由聚烯烴、苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、及苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物所組成之群中之至少1種之非交聯性聚合物(P2)。

【0016】 於一個實施方式中，上述芳香族系交聯性單體(a)為二乙烯苯。

【0017】 於一個實施方式中，上述芳香族系單官能單體(b)係選自由苯乙烯及乙基乙烯苯所組成之群中之至少1種。

【0018】 本發明之實施方式之半導體構件包含本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子。

[發明之效果]

【0019】 根據本發明之實施方式，可提供一種用於半導體構件用樹脂組合物之苯乙烯系中空樹脂粒子，其可藉由用於半導體構件用樹脂組合物而提供能夠表現出優異之低介電特性之半導體構件。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖1係實施例1中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(1)之TEM(Transmission Electron Microscopy，穿透式電子

顯微鏡)照片圖。

圖2係實施例2中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(2)之TEM照片圖。

圖3係實施例3中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(3)之TEM照片圖。

圖4係實施例4中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(4)之TEM照片圖。

圖5係實施例5中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(5)之TEM照片圖。

圖6係實施例6中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(6)之TEM照片圖。

圖7係實施例7中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(7)之TEM照片圖。

圖8係實施例8中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(8)之TEM照片圖。

圖9係實施例9中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(9)之TEM照片圖。

圖10係實施例10中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(10)之TEM照片圖。

圖11係實施例11中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(11)之TEM照片圖。

圖12係實施例12中所獲得之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子(12)之TEM照片圖。

【實施方式】

【0021】 以下，對本發明之實施方式進行說明，但本發明並不限定於該等實施方式。

【0022】 於本說明書中，半導體構件意指構成半導體之構件，例如可例舉半導體封裝或半導體模組。於本說明書中，半導體構件用樹脂組合物意指用於半導體構件之樹脂組合物。因此，本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子用於半導體構件用樹脂組合物，因而適宜用於半導體封裝或半導體模組等半導體構件。此種半導體構件係本發明之實施方式之半導體構件，包含本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子。

【0023】 所謂半導體封裝，係將IC(Integrated Circuit，積體電路)晶片作為必需之構成構件，並使用選自塑模樹脂、底部填充材、塑模底部填充材、黏晶材、半導體封裝基板用預浸體、半導體封裝基板用金屬箔積層板、及半導體封裝用印刷電路基板之堆疊材料中之至少1種構件而構成者。

【0024】 所謂半導體模組，係將半導體封裝作為必需之構成構件，並使用選自印刷電路基板用預浸體、印刷電路基板用金屬箔積層板、印刷電路基板用堆疊材料、防焊材、覆蓋層膜、電磁波屏蔽膜、及印刷電路基板用接著片中之至少1種構件而構成者。

【0025】 於本說明書中，存在「(甲基)丙烯酸」這一表現之情形意指「丙烯酸及/或甲基丙烯酸」，存在「(甲基)丙烯酸酯」這一表現之情形意指「丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯」，存在「(甲基)烯丙基」這一表現之情形意指「烯丙基及/或甲基烯丙基」，存在「(甲基)丙烯醛」這一表現之

情形意指「丙烯醛及/或甲基丙烯醛」。又，於本說明書中，存在「酸(鹽)」這一表現之情形意指「酸及/或其鹽」。作為鹽，例如可例舉鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽，具體而言，例如可例舉鈉鹽、鉀鹽等。

【0026】 <<<中空樹脂粒子>>>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子用於半導體構件用樹脂組合物。如上所述，半導體構件用樹脂組合物係用於半導體構件之樹脂組合物。代表性而言，此種樹脂組合物包含絕緣樹脂。作為此種絕緣樹脂，可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之樹脂。作為此種絕緣樹脂，例如可例舉：聚苯醚、聚苯硫醚、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚雙馬來醯亞胺、聚芳酯、環氧樹脂、聚酯樹脂、聚胺酯樹脂、丙烯酸樹脂、氰酸酯樹脂、酚樹脂、聚苯乙烯樹脂、PTFE(Polytetrafluoroethylene，聚四氟乙烯)等氟樹脂、環烯烴樹脂等。

【0027】 本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子係具有外殼部及由該外殼部包圍之中空部分之中空樹脂粒子。此處所謂之中空意指內部由樹脂以外之物質、例如氣體或液體等充滿之狀態，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，較佳為意指由氣體充滿之狀態。

【0028】 中空部分可由1個中空區域構成，亦可由複數個中空區域構成。就構成外殼部之樹脂成分相對增多，防止基材等浸入至中空部分之觀點而言，中空部分較佳為由1個中空區域構成。

【0029】 中空樹脂粒子之平均粒徑較佳為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.15\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.8\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $0.3\ \mu\text{m} \sim 0.6\ \mu\text{m}$ 。若中空樹脂粒子之平均粒徑處於上述範圍內，則可進一步表現出本

發明之效果。於中空樹脂粒子之平均粒徑未達 $0.1\ \mu\text{m}$ 之情形時，外殼部之厚度相對變薄，因此有無法成為具有充分強度之中空樹脂粒子之虞。於中空樹脂粒子之平均粒徑大於 $5.0\ \mu\text{m}$ 之情形時，有於懸浮聚合中單體成分聚合而產生之聚合物與溶劑難以產生相分離之虞，由此有難以形成外殼部之虞。

【0030】 關於本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，該中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度較佳為 $200\ \text{mg/kg}$ 以下，更佳為 $150\ \text{mg/kg}$ 以下，進而較佳為 $100\ \text{mg/kg}$ 以下，尤佳為 $50\ \text{mg/kg}$ 以下。若中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度處於上述範圍內，則可進一步表現出本發明之效果。若中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度偏離上述範圍且過大，則有包含該中空樹脂粒子之半導體構件無法表現出優異之低介電特性之虞。

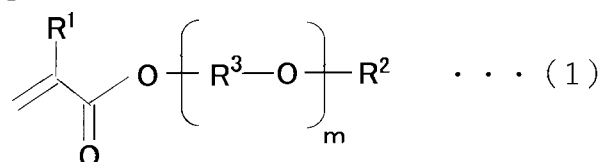
【0031】 關於本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，該中空樹脂粒子中所含之氟化物離子、氯化物離子、亞硝酸離子、硝酸離子、磷酸離子、及硫酸離子之合計濃度較佳為 $200\ \text{mg/kg}$ 以下，更佳為 $150\ \text{mg/kg}$ 以下，進而較佳為 $100\ \text{mg/kg}$ 以下，尤佳為 $50\ \text{mg/kg}$ 以下。若中空樹脂粒子中所含之氟化物離子、氯化物離子、亞硝酸離子、硝酸離子、磷酸離子、及硫酸離子之合計濃度處於上述範圍內，則可進一步表現出本發明之效果。若中空樹脂粒子中所含之氟化物離子、氯化物離子、亞硝酸離子、硝酸離子、磷酸離子、及硫酸離子之合計濃度偏離上述範圍且過大，則有包含該中空樹脂粒子之半導體構件無法表現出優

異之低介電特性之虞。

【0032】 <<外殼部>>

外殼部包含芳香族系聚合物(P1)，該芳香族系聚合物(P1)係使包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之單體組合物進行聚合而獲得。藉由外殼部包含此種芳香族系聚合物(P1)，即，使包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之單體組合物進行聚合而獲得之芳香族系聚合物(P1)，可進一步表現出本發明之效果。尤其是藉由採用特定結構之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)作為構成芳香族系聚合物(P1)之單體，可進一步表現出本發明之效果。又，藉由採用特定結構之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)作為構成芳香族系聚合物(P1)之單體，可利用芳香族系聚合物(P1)中具備之極性基，提高中空樹脂粒子與絕緣樹脂之密接性。

【0033】 [化2]



(R¹表示H或CH₃，R²表示H、烷基或苯基，R³-O表示碳原子數2~18之氧伸烷基，m為該氧伸烷基之平均加成莫耳數，且表示1~100之數)

【0034】 就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，外殼部中之芳香族系聚合物(P1)之含有比率較佳為60重量%~100重量%，更佳為70重量%~100重量%，進而較佳為80重量%~100重量%，尤佳為90重量%~100重量%。

【0035】 <芳香族系聚合物(P1)>

芳香族系聚合物(P1)係使包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之單體組合物進行聚合而獲得。即，芳香族系聚合物(P1)具有源自芳香族系交聯性單體(a)之結構單元、源自芳香族系單官能單體(b)之結構單元、源自式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之結構單元。

【0036】 就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，單體組合物較佳為包含10重量%~70重量%之芳香族系交聯性單體(a)、10重量%~70重量%之芳香族系單官能單體(b)、及1.0重量%~20重量%之式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)，更佳為包含20重量%~65重量%之芳香族系交聯性單體(a)、20重量%~65重量%之芳香族系單官能單體(b)、及2.0重量%~18重量%之式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)，進而較佳為包含30重量%~60重量%之芳香族系交聯性單體(a)、30重量%~60重量%之芳香族系單官能單體(b)、及4.0重量%~16重量%之式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)，尤佳為包含40重量%~50重量%之芳香族系交聯性單體(a)、40重量%~50重量%之芳香族系單官能單體(b)、及6.0重量%~14重量%之式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)。

【0037】 單體組合物包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，單體組合物中之芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之合計含有比率較佳為80重量%~100重量%，更佳為85重量%~100重量%，進而較佳為90重量%~100重量%，尤佳為95重量%~100重量%。

【0038】 單體組合物可於不損及本發明之效果之範圍內，包含除芳

香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)以外之任意適當之其他單體。其他單體可僅為1種，亦可為2種以上。

【0039】 (芳香族系交聯性單體(a))

芳香族系交聯性單體(a)只要為具有交聯性之芳香族系單體，便可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之芳香族系交聯性單體。作為此種芳香族系交聯性單體(a)，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，例如可例舉：二乙烯苯、二乙烯基萘、鄰苯二甲酸二烯丙酯等。就可更進一步表現出本發明之效果之方面、及反應性之方面而言，作為芳香族系交聯性單體(a)，較佳為二乙烯苯。

【0040】 芳香族系交聯性單體(a)可僅為1種，亦可為2種以上。

【0041】 (芳香族系單官能單體(b))

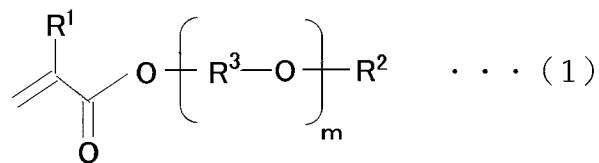
芳香族系單官能單體(b)只要為單官能之芳香族系單體，便可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之芳香族系單官能單體。作為此種芳香族系單官能單體(b)，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，例如可例舉：苯乙烯、乙基乙烯苯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘等。就可更進一步表現出本發明之效果之方面、及反應性之方面而言，作為芳香族系單官能單體(b)，較佳為選自由苯乙烯及乙基乙烯苯所組成之群中之至少1種。

【0042】 芳香族系單官能單體(b)可僅為1種，亦可為2種以上。

【0043】 ((甲基)丙烯酸酯系單體(c))

(甲基)丙烯酸酯系單體(c)由式(1)表示。

[化3]



【0044】 式(1)中， R^1 表示H或 CH_3 。

【0045】 式(1)中， R^2 表示H、烷基或苯基。

【0046】 式(1)中， $\text{R}^3\text{-O}$ 表示碳原子數2~18之氧伸烷基。即，式(1)中， R^3 表示碳原子數2~18之伸烷基。

【0047】 式(1)中， $\text{R}^3\text{-O}$ 為碳原子數2~18之氧伸烷基，較佳為碳原子數2~8之氧伸烷基，更佳為碳原子數2~4之氧伸烷基。又，於 $\text{R}^3\text{-O}$ 為選自氧伸乙基、氧伸丙基、及氧伸丁基中之至少2種以上之情形時， $\text{R}^3\text{-O}$ 之加成型態可為無規加成、嵌段加成、交替加成等之任一形態。再者，此處所謂之加成型態意指形態本身，而並非意指必須藉由加成反應獲得。

【0048】 式(1)中，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言， $\text{R}^3\text{-O}$ 係選自由氧伸乙基、氧伸丙基、及氧伸丁基(具有代表性的是氧四亞甲基)所組成之群中之至少1種。

【0049】 式(1)中， m 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數(有時稱為「鏈長」)。 m 為1~100之數，較佳為1~40之數，更佳為2~30之數，進而較佳為3~20之數，尤佳為4~18之數，最佳為5~15之數。藉由 m 處於上述範圍內，可進一步表現出本發明之效果。

【0050】 式(1)中，於 $\text{R}^3\text{-O}$ 為2種以上之情形時，例如包含氧伸乙基($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)及氧伸丙基($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)之情形時， m 為各氧伸烷基之平均加成莫耳數之合計。具體而言，例如於 $-(\text{R}^3\text{-O})_m-$ 為 $-[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q]-$ 之情形時(如上所述，加成型態可為無規加成、嵌段加成、交替加成等之任一形

態)， $m = p + q$ 。

【0051】 作為(甲基)丙烯酸酯系單體(c)，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，例如可例舉：甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、己氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇聚丙二醇甲基丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙二醇單甲基丙烯酸酯、聚乙二醇四亞甲基二醇單甲基丙烯酸酯、丙二醇聚丁二醇單甲基丙烯酸酯、單乙二醇單丙烯酸酯、聚丙二醇單丙烯酸酯等。

【0052】 作為(甲基)丙烯酸酯系單體(c)，亦可採用市售品，例如可採用日油股份有限公司製造之商品名「Blemmer」系列。

【0053】 (甲基)丙烯酸酯系單體(c)可僅為1種，亦可為2種以上。

【0054】 <非交聯性聚合物(P2)>

外殼部亦可包含芳香族系聚合物(P1)，且進而包含作為選自由聚烯烴、苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、及苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物所組成之群中之至少1種之非交聯性聚合物(P2)。

【0055】 就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，外殼部中之非交聯性聚合物(P2)之含有比率較佳為0重量%～40重量%，更佳為0重量%～30重量%，進而較佳為0重量%～20重量%，尤佳為0重量%～10重量%。

【0056】 作為聚烯烴，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚 α -烯烴等。就對單體組合物之溶解性之觀點而言，較佳為原料使用長鏈之 α -烯烴

之側鏈結晶性聚烯烴、由茂金屬觸媒製造之低分子量聚烯烴或烯烴低聚物之使用。

【0057】 作為苯乙烯系聚合物，例如可例舉：聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等。

【0058】 作為(甲基)丙烯酸系聚合物，例如可例舉：聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯等。

【0059】 作為苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物，例如可例舉：苯乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸丙酯共聚物等。

【0060】 <<中空樹脂粒子之相對介電常數>>

中空樹脂粒子之相對介電常數較佳為1.0~2.5，更佳為1.0~2.4，進而較佳為1.0~2.3。若中空樹脂粒子之相對介電常數處於上述範圍內，則可進一步表現出本發明之效果。於中空樹脂粒子之相對介電常數超過2.5之情形時，有包含該中空樹脂粒子之半導體構件無法表現出優異之低介電特性之虞。

【0061】 中空樹脂粒子之相對介電常數例如可參考「混合系統之介電常數」(應用物理，第27卷，第8號(1958))而計算出。於將分散介質與中空樹脂粒子之混合系統之相對介電常數設為 ϵ 、將作為分散介質之基材(例如聚醯亞胺或環氧樹脂等樹脂組合物)之相對介電常數設為 ϵ_1 、將中空樹脂粒子之相對介電常數設為 ϵ_2 、將混合系統中之中空樹脂粒子之體積率設為 ϕ 之情形時，下述式成立。即，若實驗性地求出 ϵ 、 ϵ_1 、 ϕ ，則可計算出中空樹脂粒子之相對介電常數 ϵ_2 。

[數1]

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \varphi$$

【0062】 再者，分散介質與中空樹脂粒子之混合系統中之中空樹脂粒子之體積率 ϕ 可按以下方式求出。

[數2]

$$\varphi = \frac{\frac{\text{混合系統中之中空樹脂粒子之重量(g)}}{\text{中空樹脂粒子之密度(g/cm}^3\text{)}}}{\frac{\text{混合系統中之中空樹脂粒子之重量(g)}}{\text{中空樹脂粒子之密度(g/cm}^3\text{)}} + \frac{\text{混合系統中之基材之重量(g)}}{\text{基材之密度(g/cm}^3\text{)}}}$$

【0063】 中空樹脂粒子之密度可使用比重瓶(COTEC股份有限公司，TQC50 mL比重瓶)及作為液狀聚合物之ARUFON UP-1080(東亞合成股份有限公司，密度1.05 g/cm³)實驗性地求出。具體而言，使用行星式攪拌消泡機(KURABO公司製造之MAZERUSTAR KK-250)，對中空樹脂粒子及ARUFON UP-1080進行消泡攪拌以使中空樹脂粒子之比率成為10重量%，從而製作評價用混合物。將評價用混合物填充於容量50 mL之比重瓶中，藉由將充滿混合物之比重瓶之重量減去空的狀態之比重瓶之重量，計算出所填充之評價用混合物之重量。根據該值，可使用以下式計算出中空樹脂粒子之密度。

[數3]

$$\text{中空樹脂粒子之密度(g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{評價用混合物之重量(g)} \times 0.1}{50(\text{cm}^3) - \frac{\text{評價用混合物之重量(g)} \times 0.9}{\text{UP-1080密度(g/cm}^3\text{)}}}$$

【0064】 <<<中空樹脂粒子之製造方法>>>

本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子可於不損及本發明之效果之範圍內，藉由任意適當之方法製造。

【0065】 作為此種製造方法，例如包括分散步驟(步驟1)、聚合步驟

(步驟2)、洗淨步驟(步驟3)、乾燥步驟(步驟4)。

【0066】 <<步驟1：分散步驟>>

步驟1係使包含單體組合物、聚合起始劑及沸點未達100℃之有機溶劑之有機混合溶液分散於包含分散劑之水溶液中的步驟，該單體組合物包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)。

【0067】 關於有機混合溶液於水溶液中之分散，只要能夠使有機混合溶液於水溶液中以液滴狀存在，便可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之分散方法。作為此種分散方法，具有代表性的是使用均質機之分散方法，例如可例舉超音波均質機或高壓均質機等。

【0068】 水溶液包含水性介質及分散劑。

【0069】 作為水性介質，例如可例舉水、水與低級醇(甲醇、乙醇等)之混合介質等。作為水，較佳為選自離子交換水及蒸餾水中之至少1種。

【0070】 作為分散劑，可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之分散劑。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，較佳為採用界面活性劑作為分散劑。作為界面活性劑，例如可例舉：陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑等。

【0071】 作為陰離子性界面活性劑，例如可例舉：烷基硫酸酯脂肪酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、烷磺酸鹽、烷基二苯醚磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、單烷基磺基琥珀酸鹽、聚氧乙烯烷基苯醚磷酸鹽等非反應性之陰離子性界面活性劑；聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯

銨鹽、聚氧乙烯烷基丙基苯醚硫酸酯銨鹽、聚氧伸烷基烯基醚硫酸銨等反應性之陰離子性界面活性劑等。

【0072】 作為陽離子性界面活性劑，例如可例舉：烷基三甲基銨鹽、烷基三乙基銨鹽、二烷基二甲基銨鹽、二烷基二乙基銨鹽、N-聚氧伸烷基-N,N,N-三烷基銨鹽等陽離子性界面活性劑等。

【0073】 作為兩性離子性界面活性劑，例如可例舉：月桂基二甲基氧化胺、磷酸酯鹽、亞磷酸酯系界面活性劑等。

【0074】 作為非離子性界面活性劑，例如可例舉：聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、聚山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、甘油脂肪酸酯、氧乙烯-氧丙烯嵌段聚合物等。

【0075】 相對於有機混合溶液100重量份，界面活性劑之添加量較佳為0.01重量份～1重量份。界面活性劑可僅為1種，亦可為2種以上。

【0076】 於水溶液中，可於不損及本發明之效果之範圍內，包含任意適當之其他成分。

【0077】 有機混合溶液包含單體組合物、聚合起始劑及沸點未達100℃之有機溶劑，該單體組合物包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)。

【0078】 作為有機混合溶液中所包含之單體組合物，可直接引用<<<中空樹脂粒子>>>項目中之說明。

【0079】 作為聚合起始劑，可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之聚合起始劑。

【0080】 聚合起始劑較佳為10小時半衰期溫度為90℃以下。若使用

此種聚合起始劑，則可將殘存於中空樹脂粒子內之聚合起始劑完全分解，例如，於藉由回流焊等對包含中空樹脂粒子之半導體構件進行加熱時，可抑制因殘存之聚合起始劑導致樹脂之氧化劣化或氣體產生。

【0081】 聚合起始劑較佳為於利用下述式計算出之聚合起始劑之分解率成為98%以上之反應溫度及反應時間之組合下進行聚合。藉由設為此種聚合條件，可將殘存於中空樹脂粒子內之聚合起始劑完全分解，例如，於藉由回流焊等對包含中空樹脂粒子之半導體構件進行加熱時，可抑制因殘存之聚合起始劑導致樹脂之氧化劣化或氣體產生。

$$\text{【0082】 分解率(\%)} = (1 - \exp(-k_d t)) \times 100$$

$$k_d = A \exp(-\Delta E/RT)$$

【0083】 上述式中， k_d 表示熱分解速度常數， t 表示反應時間(hr)， A 表示頻率因數(hr^{-1})， ΔE 表示活化能(J/mol)， R 表示氣體常數($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)， T 表示反應溫度(K)。

【0084】 作為聚合起始劑，例如可例舉：過氧化月桂醯、過氧化苯甲醯、鄰氯過氧化苯甲醯、鄰甲氧基過氧化苯甲醯、過氧化3,5,5-三甲基己醯、過氧化2-乙基己酸第三丁酯、二第三丁基過氧化物等有機過氧化物；2,2'-偶氮二異丁腈、1,1'-偶氮二環己甲腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物等。

【0085】 相對於單體組合物100重量份，聚合起始劑之添加量較佳處於0.1～5重量份之範圍內。聚合起始劑可僅為1種，亦可為2種以上。

【0086】 作為沸點未達 100°C 之有機溶劑，例如可例舉：庚烷、己烷、環己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、氯仿、四氯化碳等。

【0087】 沸點未達 100°C 之有機溶劑亦可為混合溶劑。

【0088】藉由使用沸點未達 100°C 之有機溶劑作為有機溶劑，容易自所獲得之中空樹脂粒子之中空部分去除溶劑，從而可降低製造成本。

【0089】相對於單體組合物100重量份，沸點未達 100°C 之有機溶劑之添加量較佳為20重量份～250重量份。

【0090】於有機混合溶液中，可於不損及本發明之效果之範圍內，包含任意適當之其他成分。作為此種其他成分，例如可例舉<<<中空樹脂粒子>>>之<<外殼部>>之<非交聯性聚合物(P2)>。

【0091】相對於單體組合物100重量份，非交聯性聚合物(P2)之添加量較佳為0重量份～67重量份。非交聯性聚合物(P2)可僅為1種，亦可為2種以上。

【0092】<<步驟2：聚合步驟>>

步驟2係對步驟1中所獲得之分散液進行加熱使其懸浮聚合之步驟。

【0093】聚合溫度只要為適於懸浮聚合之溫度，便可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之聚合溫度。作為此種聚合溫度，較佳為 30°C ～ 80°C 。

【0094】聚合時間只要為適於懸浮聚合之時間，便可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之聚合時間。作為此種聚合時間，較佳為1小時～20小時。

【0095】聚合後較佳地進行之後加熱係適宜用於獲得完成度較高之中空樹脂粒子之處理。

【0096】聚合後較佳地進行之後加熱之溫度可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之溫度。作為此種後加熱之溫度，較佳為 50°C ～ 120°C 。

【0097】 聚合後較佳地進行之後加熱之時間可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之時間。作為此種後加熱之時間，較佳為1小時～10小時。

【0098】 <<步驟3：洗淨步驟>>

步驟3係將步驟2中所獲得之漿料洗淨之步驟。

【0099】 作為洗淨方法，可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之洗淨方法。作為此種洗淨方法，例如可例舉如下等方法：(1)形成中空樹脂粒子後，使用高速離心機等，賦予非常高之離心加速度使該中空樹脂粒子沈降，去除上清液，新添加離子交換水或蒸餾水，使沈降之中空樹脂粒子於離子交換水中分散，將該操作重複進行多次，藉此去除雜質；(2)藉由使用陶瓷過濾器之橫流式過濾方法進行洗淨，藉此去除雜質；及(3)藉由對中空樹脂粒子添加作為粒子之凝集劑之溶劑，使粒子於溶劑中凝集沈降，使用過濾器等將該中空樹脂粒子分離，並利用洗淨溶劑進行洗淨。

【0100】 於上述(1)之洗淨方法中，較佳為離子交換水或蒸餾水使用漿料重量之5倍以上之量，進行洗淨。

【0101】 對於比重較小之中空樹脂粒子，較佳為(2)之使用陶瓷過濾器利用橫流式過濾方法進行洗淨。

【0102】 <<步驟4：乾燥步驟>>

步驟4係對步驟3中所獲得之洗淨後之漿料進行乾燥之步驟。

【0103】 作為乾燥方法，可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之乾燥方法。作為此種乾燥方法，例如可例舉利用加熱之乾燥。

【0104】 加熱溫度可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適

當之溫度。作為此種加熱溫度，較佳為50℃～120℃。

【0105】 加熱時間可於不損及本發明之效果之範圍內，採用任意適當之時間。作為此種加熱時間，較佳為1小時～10小時。

[實施例]

【0106】 以下，例舉實施例對本發明具體地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。再者，只要無特別說明，則「份」意指「重量份」，「%」意指「重量%」。

【0107】 <平均粒徑>

利用動態光散射法，測定中空樹脂粒子或粒子之Z平均粒徑，將測得之Z平均粒徑設為所獲得之中空樹脂粒子或粒子之平均粒徑。

即，首先用離子交換水將所獲得之漿料狀中空樹脂粒子或粒子稀釋，並向調整為0.1重量%之水分散體照射雷射光，以微秒單位之時間變化測定由中空樹脂粒子或粒子散射之散射光強度。繼而，將由所檢測之中空樹脂粒子或粒子產生之散射強度分佈適用於常態分佈，並藉由用以計算出平均粒徑之累積量解析法求出中空樹脂粒子或粒子之Z平均粒徑。

該Z平均粒徑之測定可藉由市售之粒徑測定裝置簡便地實施。於以下實施例及比較例中，使用粒徑測定裝置(Malvern Instruments Ltd製造之Zetasizer Nano ZS)測定Z平均粒徑。通常，市售之粒徑測定裝置搭載有資料解析軟體，藉由資料解析軟體自動解析測定資料可計算出Z平均粒徑。

【0108】 <TEM測定：觀察中空樹脂粒子或粒子有無中空及中空樹脂粒子或粒子之形狀>

對作為乾燥粉體之中空樹脂粒子或粒子，使用Meiwa Fosis公司製造

之「鐵鍍膜機Neoc-Pro」塗佈裝置進行表面處理(10 Pa，5 mA，10秒)。
繼而，藉由TEM(穿透式電子顯微鏡，日立高新技術公司製造之H-7600)
觀察中空樹脂粒子或粒子，確認有無中空及中空樹脂粒子或粒子之形狀。
此時，加速電壓設為80 kV，倍率設為5000倍或1萬倍而進行拍攝。

【0109】 <金屬元素量測定>

關於金屬元素量，按以下之方式進行測定。

(測定試樣)

於經洗淨過之50 mL聚乙烯容器中準確稱量0.5 g之中空樹脂粒子。
添加1 mL之洗淨用乙醇，充分進行混合分散。進而注入離子交換水50
mL，充分進行混合。實施超音波洗淨萃取約10 min後，於60℃恆溫槽中
靜置60 min。藉由水系0.20 μm層析盤對靜置後之漿料進行過濾，將所得
者作為測定試樣。

(測定方法)

於下述條件下對測定試樣中之金屬元素濃度進行測定。根據預先製
作之校準曲線求出金屬元素濃度。根據下式計算出金屬元素量。金屬元素
量(mg/kg)=測定金屬元素濃度(μg/mL)×51(mL)÷試樣量(g)，又，定量下
限值為1 mg/kg，於測定結果為定量下限值以下之情形時，將作為定量下
限值之1 mg/kg設為測定結果。

(ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)測定條件)

測定裝置＝島津製作所(股)製造之「ICPE-9000」全譜
(multitype)ICP發射光譜分析裝置

測定元素＝Ca、K、Li、Mg、Na

觀測方向＝軸向，

高頻輸出 = 1.20 kw ,

載子流量 = 0.7 L/min ,

電漿流量 = 10.0 L/min ,

輔助流量 = 0.6 L/min ,

曝光時間 = 30秒

校準曲線用標準液 = 美國SPEX公司「XSTC-13」通用混合標準溶液
31元素混合(基質5% HNO_3)-各約10 mg/L , 「XSTC-8」通用混合標準溶
液13元素混合(基質 H_2O /微量(trace)HF)-各約10 mg/L

【0110】 <離子量測定>

按以下方式測定離子量。

(測定試樣)

於經洗淨過之50 mL聚乙烯容器中準確稱量0.5 g之中空樹脂粒子。
添加1 mL之洗淨用乙醇，充分進行混合分散。進而注入離子交換水50
mL，充分進行混合。實施超音波洗淨萃取約10 min後，於60℃恆溫槽中
靜置60 min。藉由水系0.20 μm 層析盤對靜置後之漿料進行過濾，將所得
者作為測定試樣。

(測定方法)

於下述測定條件下測定標準液並製作校準曲線。繼而，於該條件下
測定試樣液。使用由層析圖獲得之各離子之峰面積值，根據校準曲線求出
試樣液中之離子溶出濃度。再者，校準曲線用標準液使用(富士膠片和光
純藥股份有限公司製造之陰離子混合標準液1)。根據下式計算出試樣之離
子量。離子量(mg/kg) = 測定離子溶出濃度($\mu\text{g/mL}$) $\times$ 51(mL) $\div$ 試樣量(g)，
又，定量下限值為1 mg/kg，於測定結果為定量下限值以下之情形時，將

作為定量下限值之1 mg/kg設為測定結果。

(離子層析測定條件)

測定裝置＝東曹(股)製造之「IC-2001」離子層析測定離子＝ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}

管柱＝TOSOH公司製造之「TSKGEK superIC-AZ」

流動相＝3.2 mM Na_2CO_3 ＋1.9 mM $NaHCO_3$

流速＝0.8 mL/min

管柱溫度＝40℃

注入量＝30 μ L

【0111】 [實施例1]

將苯乙烯(St)1.15 g、二乙烯苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司，81%含有品，19%為乙基乙烯苯(EVB))1.85 g、庚烷2.4 g、HS CRYSTA 4100(側鏈結晶性聚烯烴，豐國製油股份有限公司)0.3 g、Blemmer 50PEP-300(聚乙二醇丙二醇單甲基丙烯酸酯(於式(1)中， $R^1 = CH_3$ ， $R^2 = H$ ， $(R^3-O)_m = [(C_2H_4O)_{3.5}(C_3H_6O)_{2.5}]$ ，無規加成型態)，日油股份有限公司)0.3 g、PEROYL L(聚合起始劑，日油股份有限公司)0.099 g進行混合，製作油相。

繼而，將離子交換水34 g及RAPISOL A-80(界面活性劑，日油股份有限公司)0.017 g進行混合，製作水相。

於水相中添加油相，使用超音波均質機(BRANSON公司，SONIFIER450，條件：工作週期(Duty Cycle)＝50%，輸出控制(Output Control)＝5，處理時間3分鐘)製作懸浮液。藉由將所獲得之懸浮液於70℃下加熱4小時進行聚合，獲得分散有中空樹脂粒子之漿料。

使用具有50 nm之細孔徑之陶瓷過濾器以10倍量之離子交換水對所獲得之漿料進行橫流洗淨，去除雜質。

藉由將所獲得之洗淨後之漿料於100°C下加熱24小時，獲得作為乾燥粉體之中空樹脂粒子(1)。所獲得之中空樹脂粒子(1)之平均粒徑為356 nm，粒子密度為0.65 g/cm³。又，將所獲得之中空樹脂粒子(1)之TEM觀察結果示於圖1。可確認，中空樹脂粒子(1)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0112】 [實施例2]

除將苯乙烯(St)設為0.92 g、將二乙烯苯(DVB)810設為1.48 g、將庚烷設為3.0 g、將PEROYL L設為0.10 g以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(2)。所獲得之中空樹脂粒子(2)之平均粒徑為382 nm，粒子密度為0.64 g/cm³。又，將所獲得之中空樹脂粒子(2)之TEM觀察結果示於圖2。可確認，中空樹脂粒子(2)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0113】 [實施例3]

除將苯乙烯(St)設為1.49 g、將二乙烯苯(DVB)810設為2.41 g、將庚烷設為1.5 g、將PEROYL L設為0.126 g以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(3)。所獲得之中空樹脂粒子(3)之平均粒徑為329 nm，粒子密度為0.69 g/cm³。又，將所獲得之中空樹脂粒子(3)之TEM觀察結果示於圖3。可確認，中空樹脂粒子(3)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0114】 [實施例4]

除將苯乙烯(St)設為1.19 g、將二乙烯苯(DVB)810設為1.93 g、將

PEROYL L 設為 0.10 g、將聚苯乙烯(PS)(非交聯，重量平均分子量 30 萬)0.18 g 代替 HS CRYSTA 4100(側鏈結晶性聚烯烴，豐國製油股份有限公司)0.3 g 以外，進行與實施例 1 相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(4)。所獲得之中空樹脂粒子(4)之平均粒徑為 390 nm，粒子密度為 0.67 g/cm³。又，將所獲得之中空樹脂粒子(4)之 TEM 觀察結果示於圖 4。可確認，中空樹脂粒子(4)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表 1。

【0115】 [實施例 5]

除了將 Blemmer 50PEP-300 設為 0.6 g 且不使用 HS CRYSTA 4100 以外，進行與實施例 1 相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(5)。所獲得之中空樹脂粒子(5)之平均粒徑為 310 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(5)之 TEM 觀察結果示於圖 5。可確認，中空樹脂粒子(5)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表 1。

【0116】 [實施例 6]

除使用 Blemmer PME-100(聚乙二醇甲基丙烯酸酯(於式(1)中， $R^1 = CH_3$ ， $R^2 = CH_3$ ， $(R^3-O)_m = (C_2H_4O)_2$)，日油股份有限公司)0.3 g 代替 Blemmer 50PEP-300(聚乙二醇丙二醇單甲基丙烯酸酯(於式(1)中， $R^1 = CH_3$ ， $R^2 = H$ ， $(R^3-O)_m = [(C_2H_4O)_{3.5}(C_3H_6O)_{2.5}]$ ，無規加成型態)，日油股份有限公司)0.3 g 以外，進行與實施例 1 相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(6)。所獲得之中空樹脂粒子(6)之平均粒徑為 520 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(6)之 TEM 觀察結果示於圖 6。可確認，中空樹脂粒子(6)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表 1。

【0117】 [實施例7]

除使用0.3 g之Blemmer PME-100代替0.3 g之Blemmer 50PEP-300以外，進行與實施例3相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(7)。所獲得之中空樹脂粒子(7)之平均粒徑為501 nm，粒子密度為0.63 g/cm³。又，將所獲得之中空樹脂粒子(7)之TEM觀察結果示於圖7。可確認，中空樹脂粒子(7)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0118】 [實施例8]

除使用0.3 g之Blemmer 55PET-800(聚乙二醇四亞甲基二醇單甲基丙烯酸酯(於式(1)中， $R^1=CH_3$ ， $R^2=H$ ， $(R^3-O)_m=[(C_2H_4O)_{10}(C_4H_8O)_5]$ ，無規加成型態))代替使用0.3 g之Blemmer 50PEP-300以外，進行與實施例3相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(8)。所獲得之中空樹脂粒子(8)之平均粒徑為325 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(8)之TEM觀察結果示於圖8。可確認，中空樹脂粒子(8)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0119】 [實施例9]

除使用0.0081 g之Quartamin 86W(界面活性劑，花王股份有限公司)代替使用0.017 g之RAPISOL A-80以外，進行與實施例3相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(9)。所獲得之中空樹脂粒子(9)之平均粒徑為539 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(9)之TEM觀察結果示於圖9。可確認，中空樹脂粒子(9)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0120】 [實施例10]

除使用0.034 g之ADEKA MINE 4MAC-30(界面活性劑，ADEKA股

份有限公司)代替使用0.017 g之RAPISOL A-80以外，進行與實施例3相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(10)。所獲得之中空樹脂粒子(10)之平均粒徑為430 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(10)之TEM觀察結果示於圖10。可確認，中空樹脂粒子(10)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0121】 [實施例11]

除使用0.0076 g之ADEKA MINE 4MAC-30代替使用0.017 g之RAPISOL A-80以外，進行與實施例3相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(11)。所獲得之中空樹脂粒子(11)之平均粒徑為1270 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(11)之TEM觀察結果示於圖11。可確認，中空樹脂粒子(11)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0122】 [實施例12]

除使用1.38 g之苯乙烯(St)、2.22 g之二乙烯苯(DVB)810，使用1.5 g之環己烷代替庚烷，且使用0.6 g之HS CRYSTA 4100、0.054 g之PEROYL L、0.0085 g之RAPISOL A-80以外，進行與實施例3相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(12)。所獲得之中空樹脂粒子(12)之平均粒徑為416 nm。又，將所獲得之中空樹脂粒子(12)之TEM觀察結果示於圖12。可確認，中空樹脂粒子(12)為具有由外殼包圍之中空之中空樹脂粒子。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0123】 [實施例13]

於中空樹脂粒子之橫流洗淨中，使用蒸餾水代替離子交換水，除此以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得中空樹脂粒子(13)。所獲得之中空樹脂粒子(13)之平均粒徑為356 nm。將調配組成或測定結果等示於表1。

【0124】 [表1]

			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	實施 例9	實施 例10	實施 例11	實施 例12	實施 例13	
油相	單體	DVB810	1.85	1.48	2.41	1.93	1.85	1.85	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.22	1.85
		DVB810 DVB： 81% EVB： 19%	1.15	0.92	1.49	1.19	1.15	1.15	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.38	1.15
		50PEP300	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		PME-100	-	-	-	-	-	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-
		55PET800	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-
		有機溶劑	庚烷	2.4	3	1.5	2.4	2.4	2.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
	環己烷		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-
	非交聯 性聚合 物	HS4100	0.3	0.3	0.3	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.3
		PS	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		聚合起 始劑	PEROYL L	0.099	0.1	0.126	0.1	0.099	0.099	0.126	0.126	0.126	0.126	0.126	0.054	0.099
水相	分散溶 劑	水	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	界面活 性劑	A-80	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	-	-	-	0.0085	0.017	
		86W	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0081	-	-	-	-	
		4MAC-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.034	0.0076	-	-
平均粒徑(nm)			356	382	329	390	310	520	501	325	539	430	1270	416	356	
洗淨 條件	水之種類		離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	離子 交換 水	蒸餾 水	
	洗淨水量(對漿料 量)		10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍	10倍
雜質 量 測 定	金屬元 素量 [mg/kg]	Ca	2	7	4	2	2	5	8	4	2	6	2	2	1	
		K	1	2	1	1	1	2	2	1	1	2	1	1	1	
		Li	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Mg	3	2	3	3	2	1	2	2	3	6	3	3	1	
		Na	32	36	55	32	42	22	36	35	25	62	26	38	18	
		合計	39	48	64	39	48	31	49	43	32	77	33	45	22	
	離子量 [mg/kg]	F ⁻	3	5	6	5	3	7	4	2	3	3	6	6	1	
		Cl ⁻	10	23	17	20	11	16	19	23	7	16	10	6	5	
		NO ₂ ⁻	1	1	1	1	1	1	1	1	9	4	1	1	1	
		NO ₃ ⁻	1	1	1	1	1	1	1	1	6	4	1	1	1	
		PO ₄ ³⁻	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	
		SO ₄ ²⁻	2	3	7	4	4	8	5	6	5	15	6	5	2	
		合計	15	29	27	27	18	27	27	32	28	42	19	14	10	

【0125】 如實施例1～13所示，可知本發明之實施方式之用於半導體

體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子中，其中所含之鹼金屬及鹼土金屬之含量可得到抑制。因此，本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子可提供能夠表現出優異之低介電特性之半導體構件。

[產業上之可利用性]

【0126】 本發明之實施方式之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子用於半導體構件用樹脂組合物，因此適宜利用於半導體封裝或半導體模組等半導體構件。

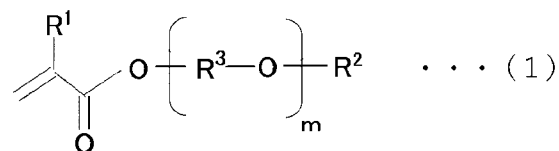
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其係具有外殼部及由該外殼部包圍之中空部分之中空樹脂粒子，

該中空樹脂粒子中所含之鋰元素、鈉元素、鉀元素、鎂元素、及鈣元素之合計濃度為200 mg/kg以下，且

上述外殼部包含芳香族系聚合物(P1)及非交聯性聚合物(P2)，該芳香族系聚合物(P1)係使包含芳香族系交聯性單體(a)、芳香族系單官能單體(b)、及式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)之單體組合物進行聚合而獲得，該非交聯性聚合物(P2)係聚烯烴，



(R¹表示H或CH₃，R²表示H、烷基或苯基，R³-O表示碳原子數2～18之氧伸烷基，m為該氧伸烷基之平均加成莫耳數，且表示1～100之數)。

【請求項2】

如請求項1之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述中空樹脂粒子中所含之氟化物離子、氯化物離子、亞硝酸離子、硝酸離子、磷酸離子、及硫酸離子之合計濃度為200 mg/kg以下。

【請求項3】

如請求項1或2之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述中空樹脂粒子之平均粒徑為0.1 μm～5.0 μm。

【請求項4】

如請求項1或2之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述氧伸烷基係選自由氧伸乙基、氧伸丙基、及氧伸丁基所組成之群中

第 1 頁(發明申請專利範圍)

之至少1種。

【請求項5】

如請求項1或2之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述單體組合物包含10重量%~70重量%之芳香族系交聯性單體(a)、10重量%~70重量%之芳香族系單官能單體(b)、及1.0重量%~20重量%之通式(1)所表示之(甲基)丙烯酸酯系單體(c)。

【請求項6】

如請求項1或2之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述外殼部進而包含作為選自由苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、及苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物所組成之群中之至少1種之非交聯性聚合物(P2)。

【請求項7】

如請求項1或2之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述芳香族系交聯性單體(a)為二乙烯苯。

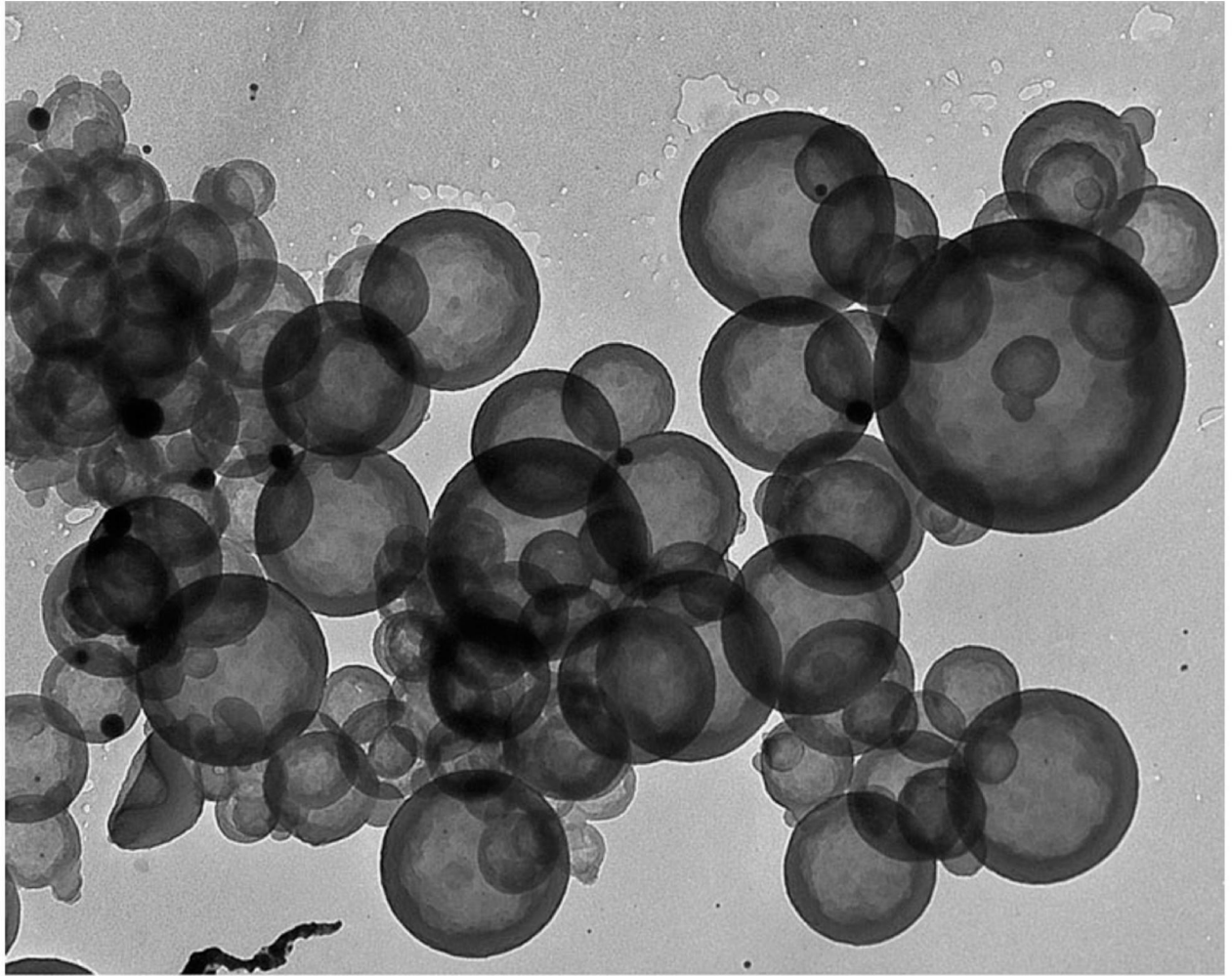
【請求項8】

如請求項1或2之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子，其中上述芳香族系單官能單體(b)係選自由苯乙烯及乙基乙烯苯所組成之群中之至少1種。

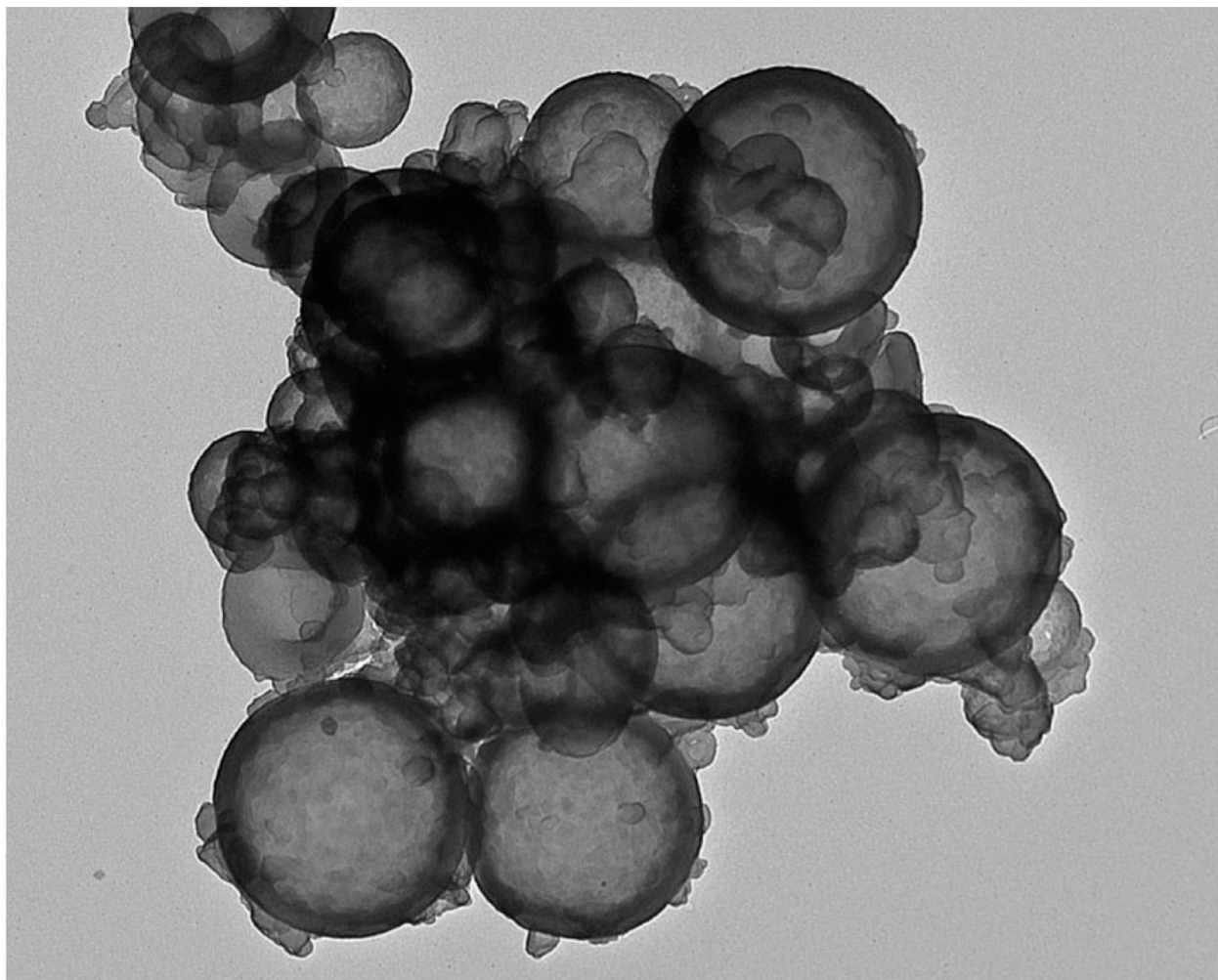
【請求項9】

一種半導體構件，其包含如請求項1至8中任一項之用於半導體構件用樹脂組合物之中空樹脂粒子。

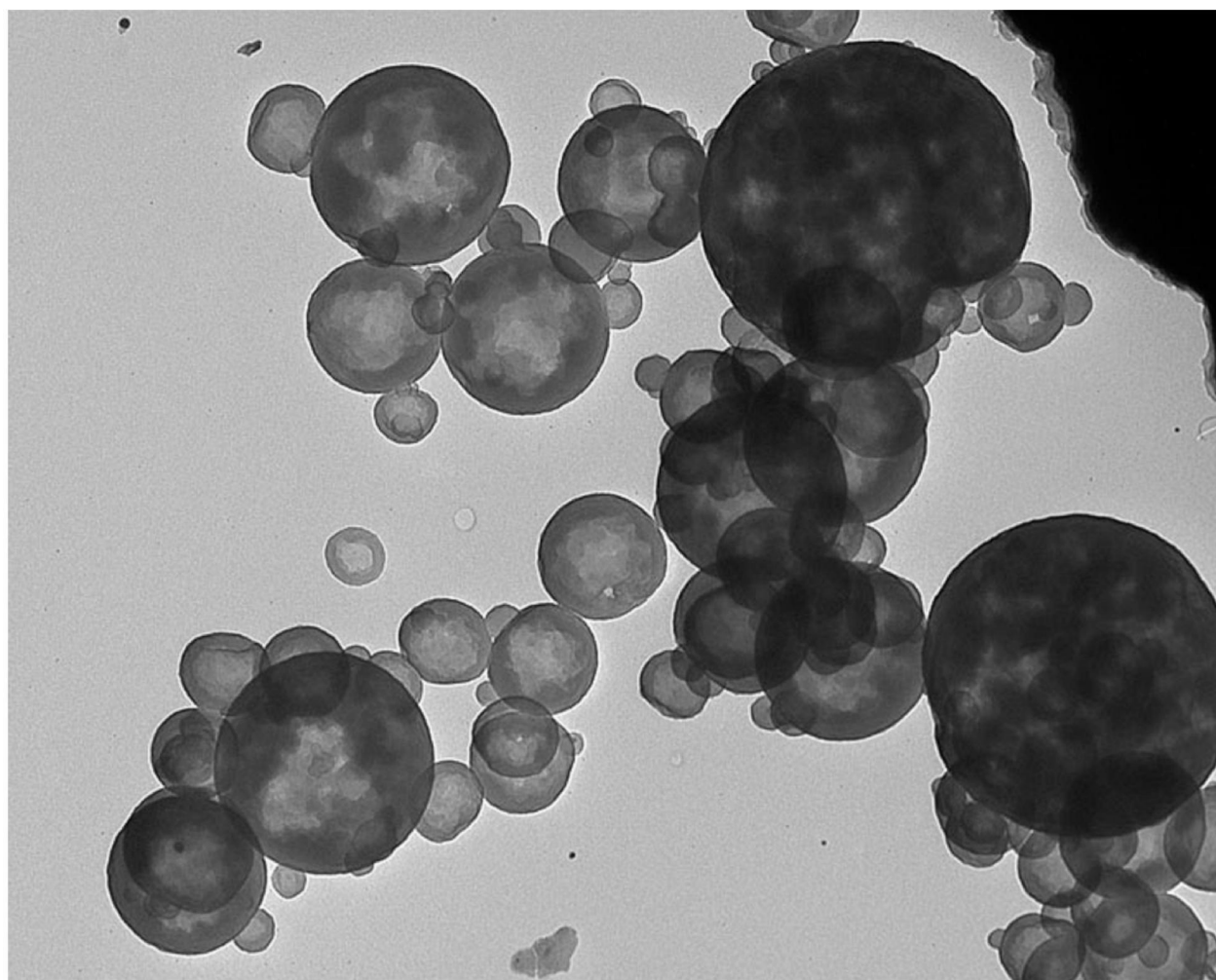
【發明圖式】



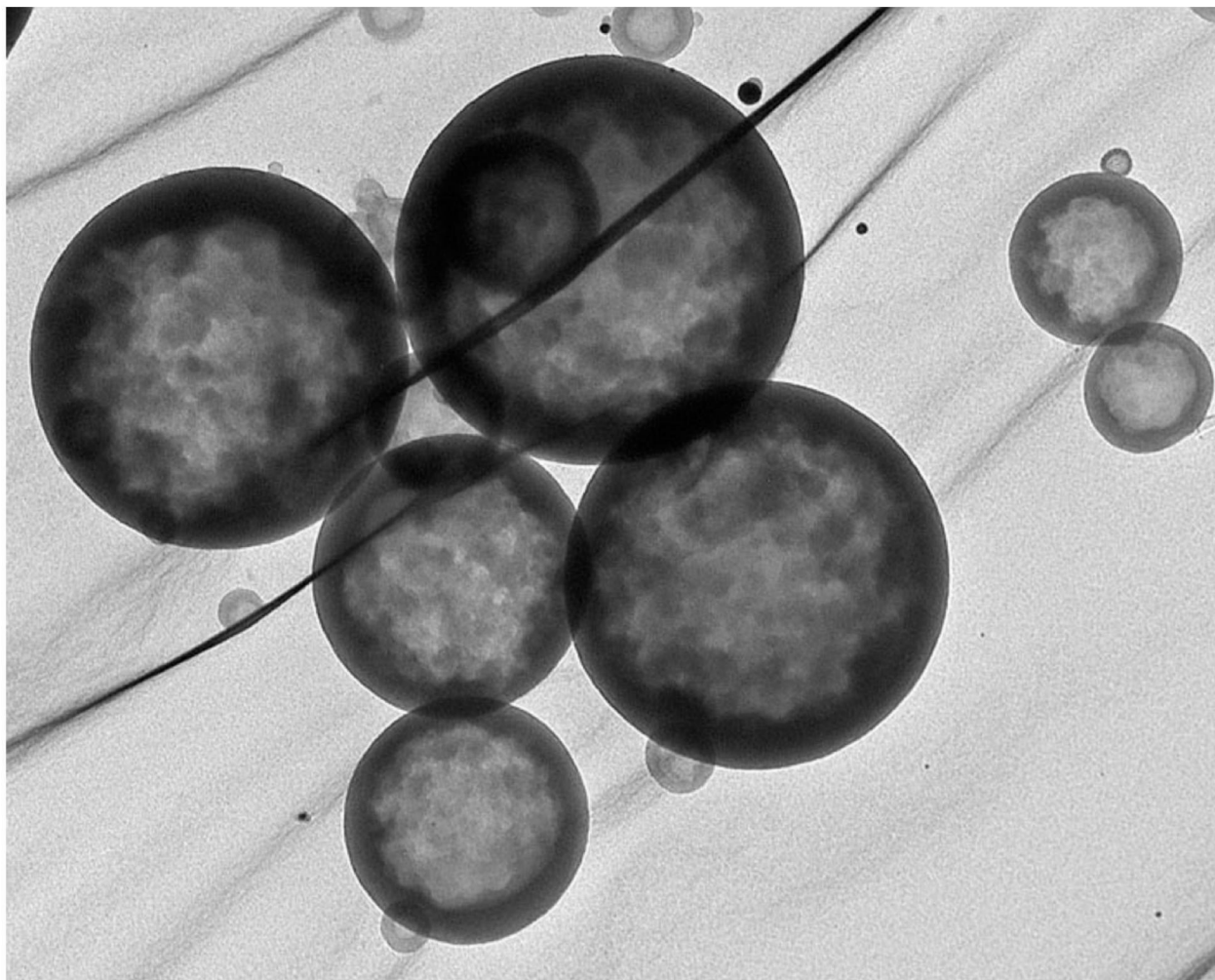
【圖1】



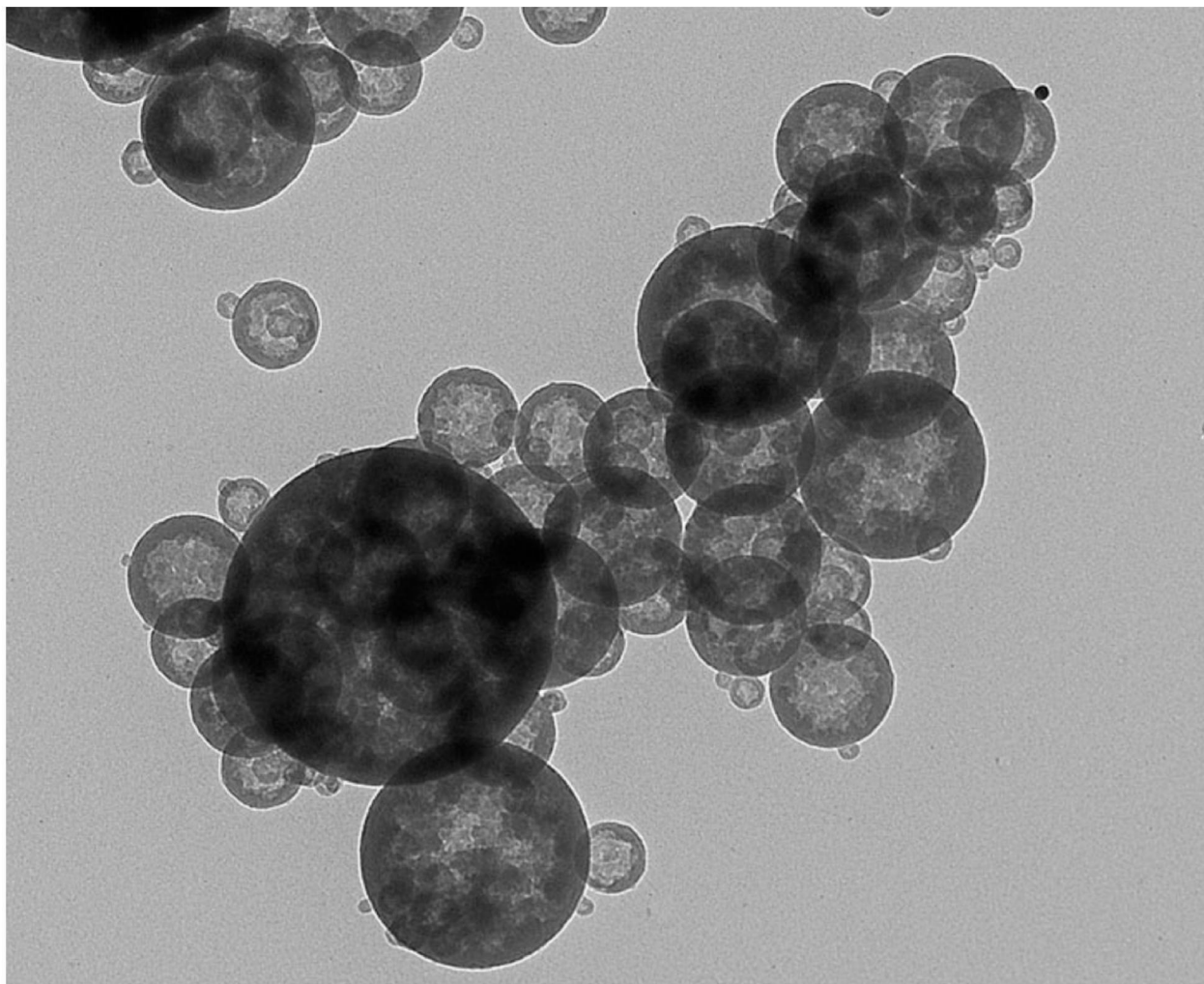
【圖2】



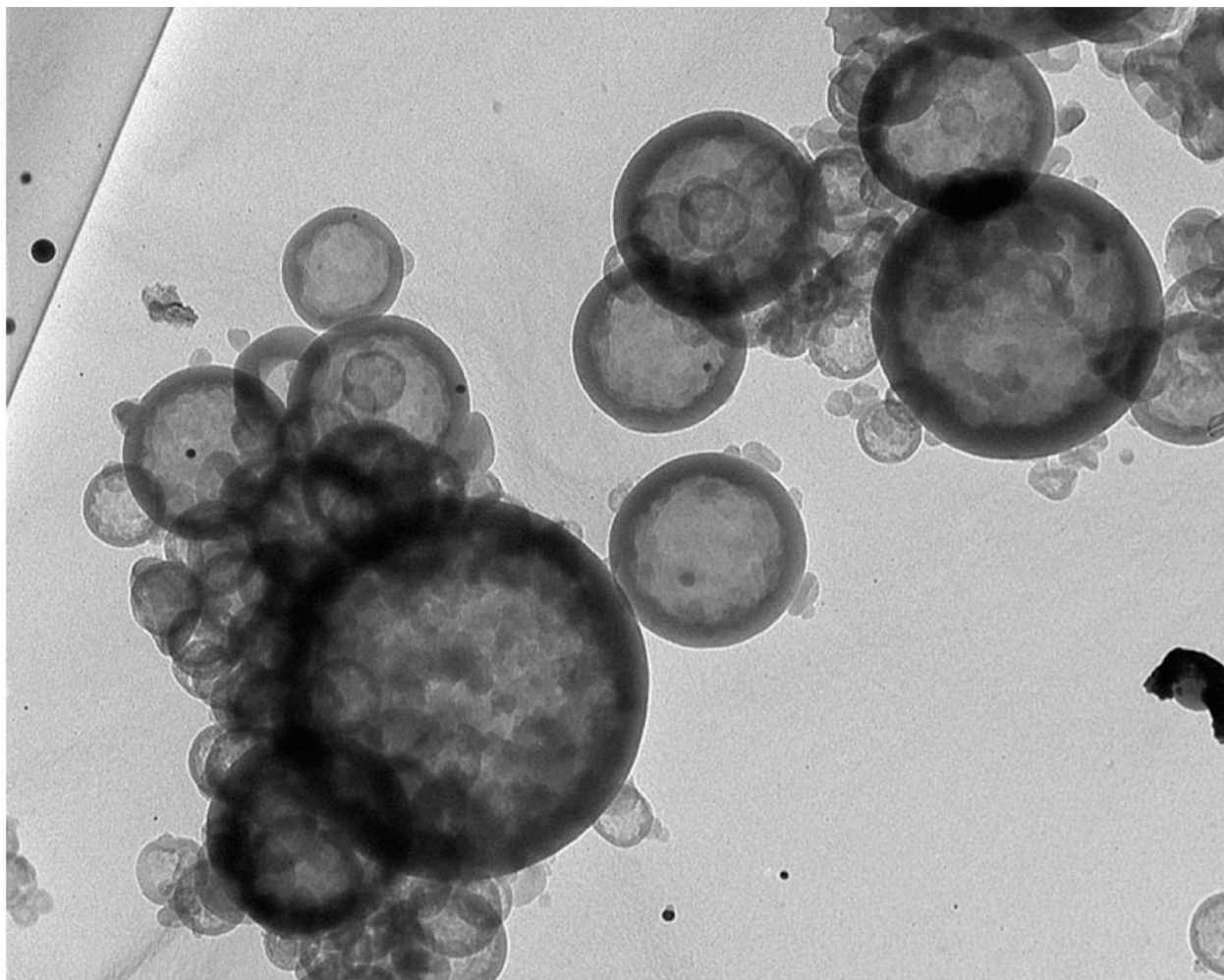
【圖3】



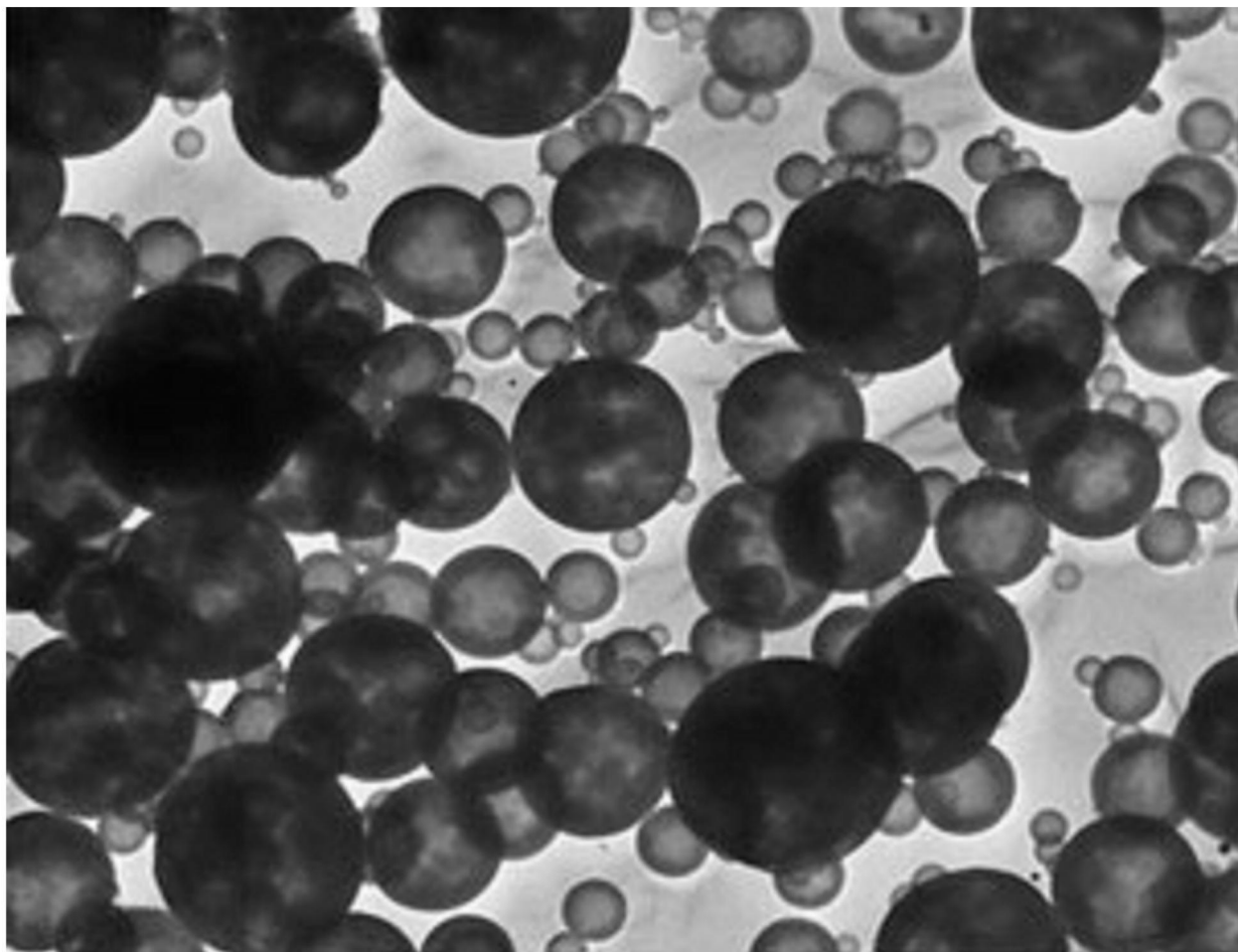
【圖4】



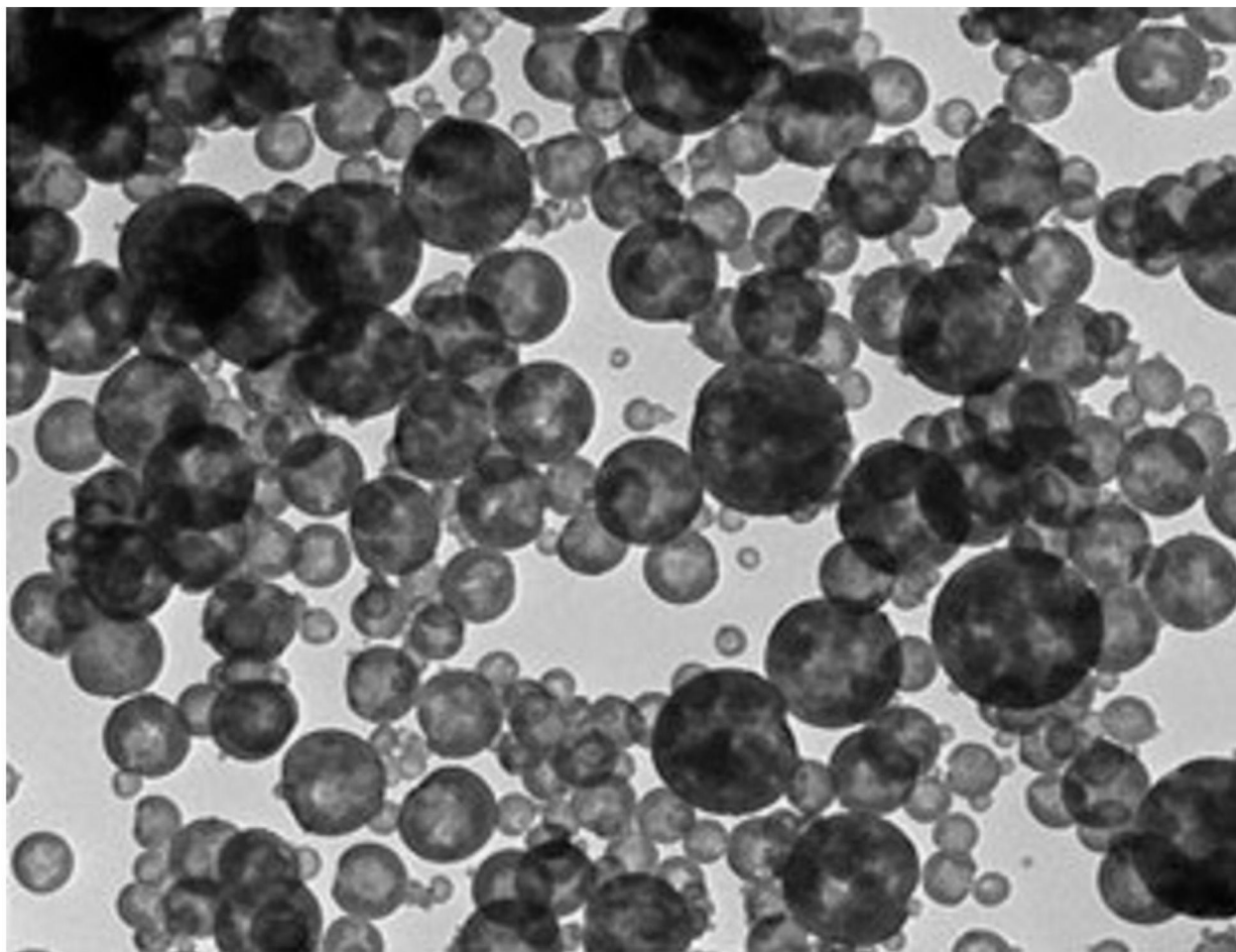
【圖5】



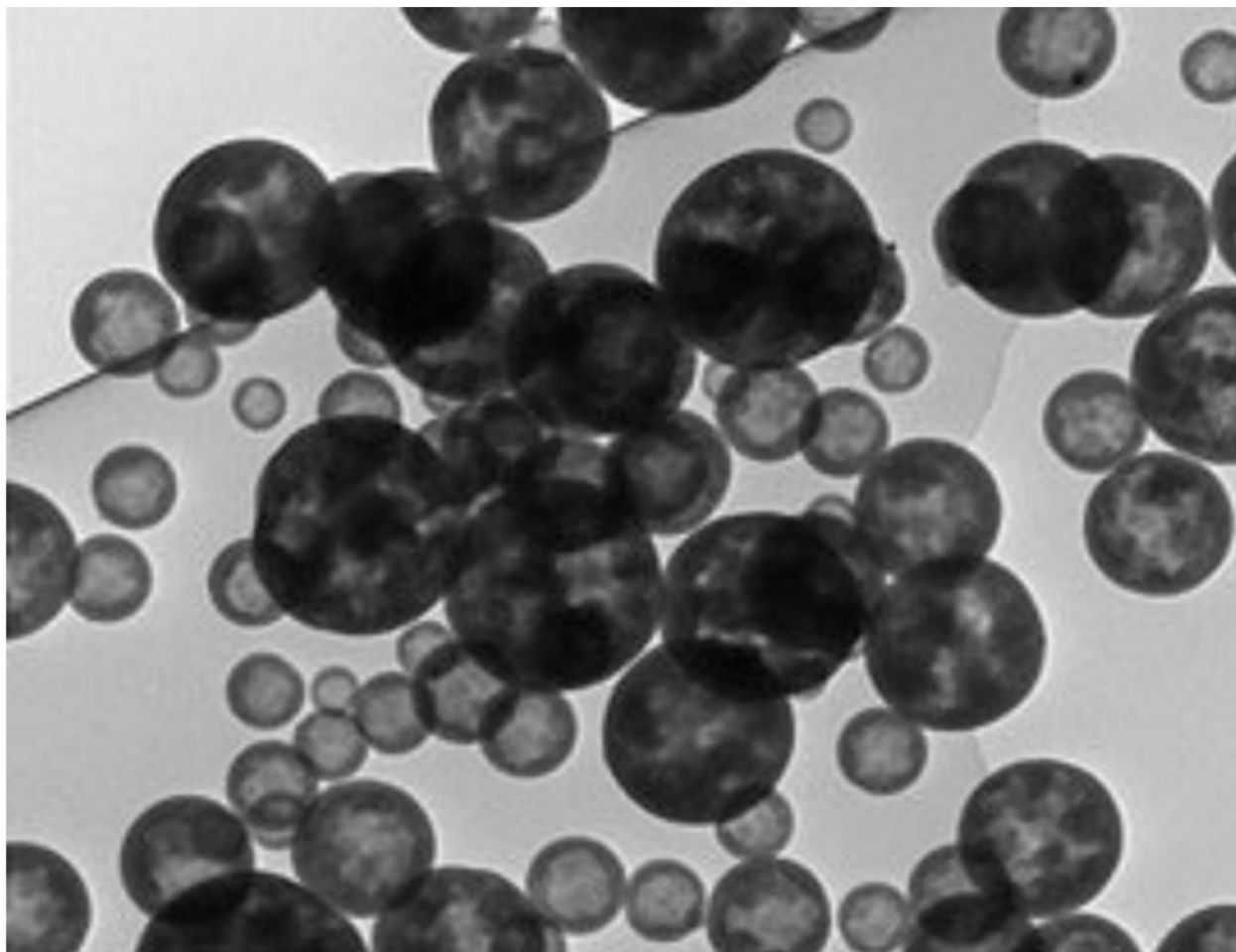
【圖6】



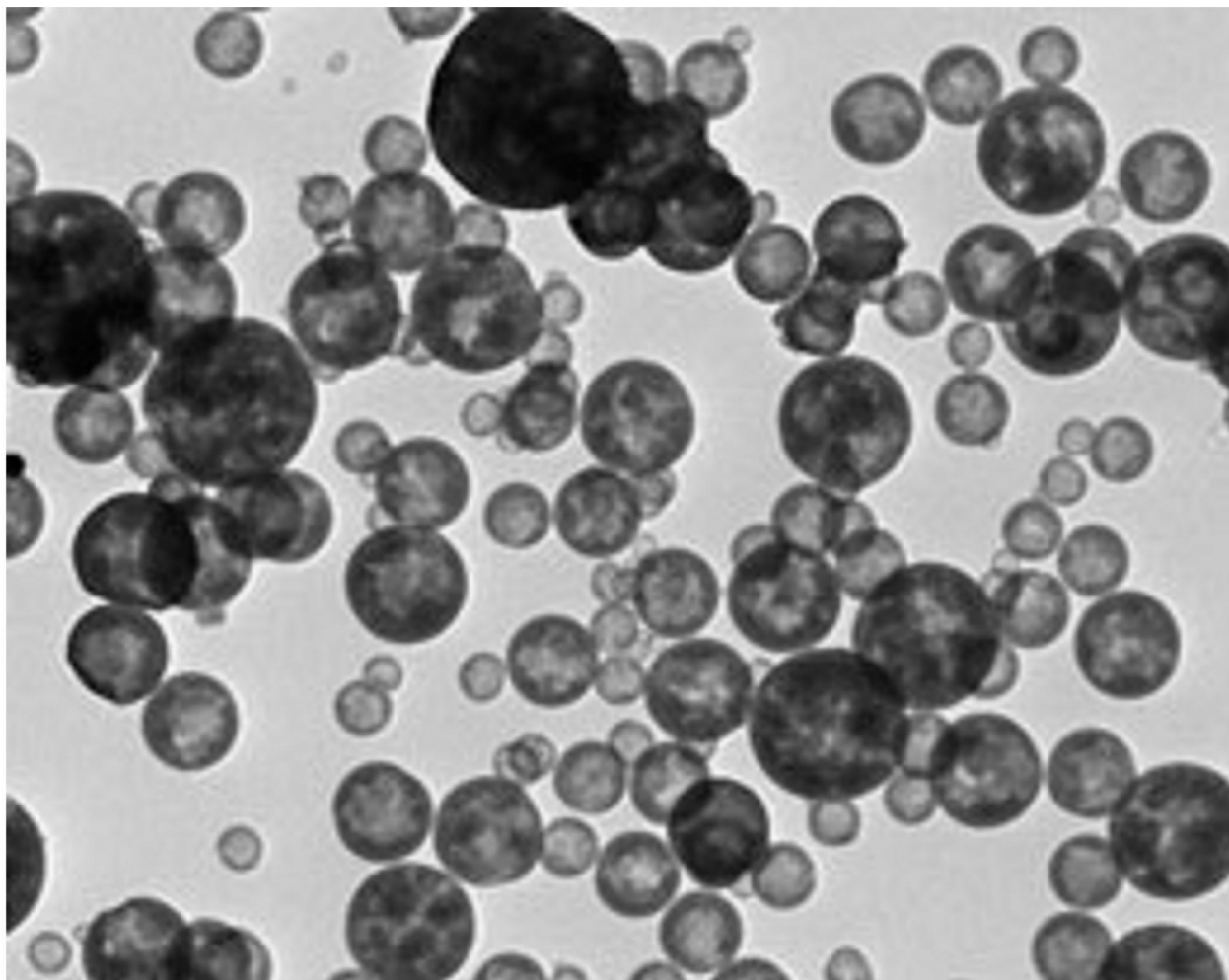
【圖7】



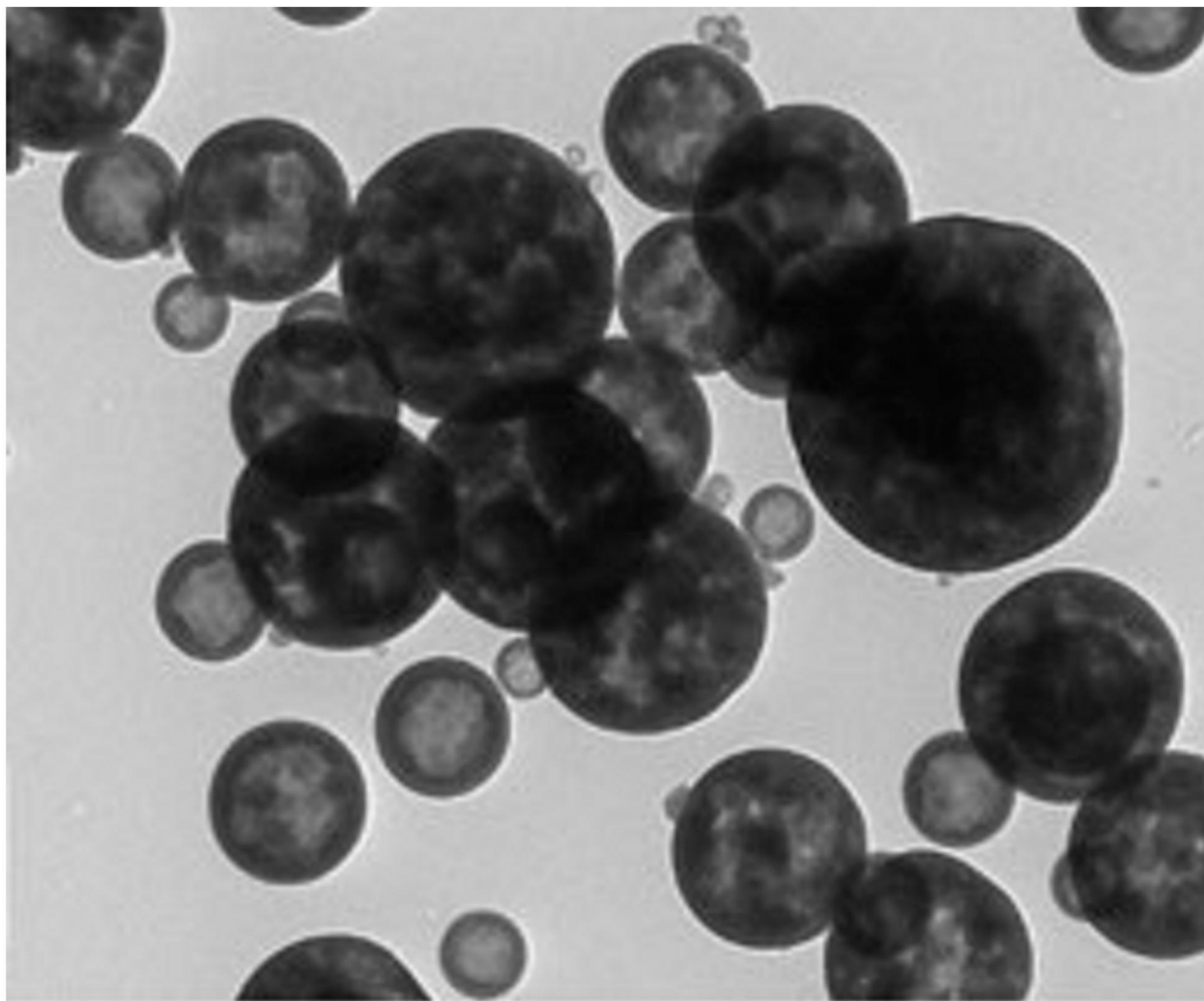
【圖8】



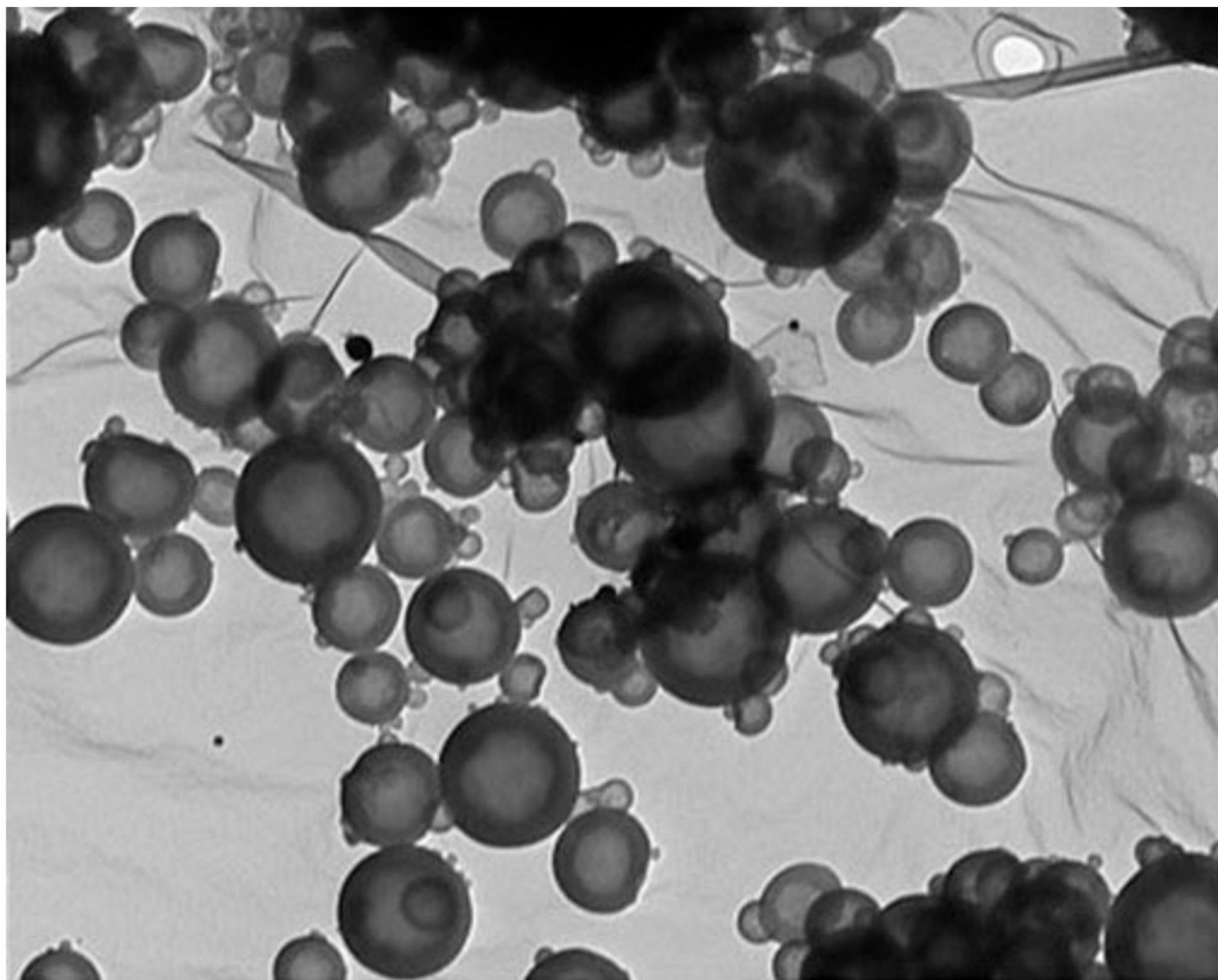
【圖9】



【圖10】



【圖11】



【圖12】