



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116891638 A

(43) 申请公布日 2023.10.17

(21) 申请号 202310318364.3 *C08K 9/06* (2006.01)
(22) 申请日 2023.03.29 *C08K 3/22* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C08K 9/02* (2006.01)
2022-056755 2022.03.30 JP *C08K 3/28* (2006.01)
C09K 5/14 (2006.01)
(71) 申请人 株式会社力森诺科
地址 日本东京都
(72) 发明人 舟桥一 佐藤光 行武初
小林郁惠 家村武志
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 李渊茹 段承恩
(51) Int. Cl.
C08L 83/07 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

导热性组合物

(57) 摘要

一种导热性组合物,是包含树脂组合物、和导热性填料的导热性组合物,上述树脂组合物包含液态有机硅树脂和聚硅氧烷化合物,所述液态有机硅树脂的按照JIS Z8803:2011测定的25℃下的粘度为20~200,000,000mPa·s,所述聚硅氧烷化合物在末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且其不具有乙烯基,上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率[上述液态有机硅树脂/上述聚硅氧烷化合物]为50/50以上且小于90/10,上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份为300~5,000质量份,上述导热性组合物的固化物的按照ISO22007-2而测定的导热率为1.0W/mk以上。

1. 一种导热性组合物,其包含树脂组合物和导热性填料,

所述树脂组合物包含液态有机硅树脂和聚硅氧烷化合物,所述液态有机硅树脂的按照 JIS Z8803:2011测定的25℃下的粘度为20~200,000,000mPa·s,所述聚硅氧烷化合物在末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基并且其不具有乙烯基,

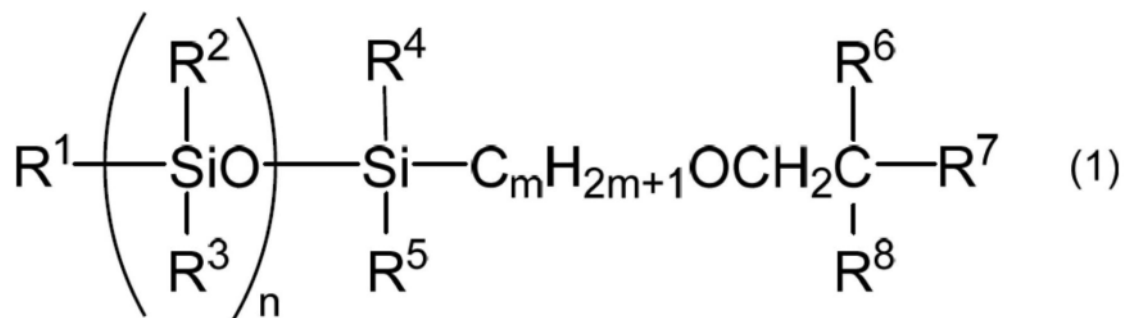
所述液态有机硅树脂与所述聚硅氧烷化合物的质量比率即所述液态有机硅树脂/所述聚硅氧烷化合物为50/50以上且小于90/10,

所述导热性填料的含量相对于所述树脂组合物100质量份为300~5,000质量份,

所述导热性组合物的固化物的按照ISO22007-2测定的导热率为1.0W/mk以上。

2. 根据权利要求1所述的导热性组合物,所述聚硅氧烷化合物在构成所述聚硅氧烷化合物的主链的一个末端具有2个以上未与硅原子直接结合的羟基。

3. 根据权利要求1或2所述的导热性组合物,所述聚硅氧烷化合物由下述通式(1)表示,



在式(1)中, R^1 为碳原子数1~18的烷基、或苯基, $R^2 \sim R^5$ 各自独立地为碳原子数1~18的烷基、或苯基, R^6 和 R^8 各自独立地为氢原子、羟基甲基、或羟基乙基, R^7 为碳原子数1~3的烷基、羟基、或苯基; n 为5~250, m 为1~20;在所述 R^2 和所述 R^3 存在多个的情况下,该多个 R^2 和 R^3 各自彼此可以相同也可以不同。

4. 根据权利要求3所述的导热性组合物,所述 R^1 为碳原子数1~18的烷基。

5. 根据权利要求3或4所述的导热性组合物,所述 R^6 和 R^8 各自独立地为羟基甲基、或羟基乙基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的导热性组合物,所述液态有机硅树脂为选自加成反应固化型有机硅树脂、缩合反应固化型有机硅树脂、和有机过氧化物固化型有机硅树脂中的至少1种。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的导热性组合物,所述导热性填料的含量相对于所述树脂组合物100质量份为3,000质量份以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的导热性组合物,所述液态有机硅树脂的按照JIS Z8803:2011测定的25℃下的粘度为10,000,000mPa·s以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的导热性组合物,其用于半导体封装用途。

10. 一种导热性组合物的制造方法,将所述液态有机硅、所述聚硅氧烷化合物、和所述导热性填料混合而获得权利要求1~9中任一项所述的导热性组合物。

11. 一种导热性组合物的使用方法,在将所述液态有机硅、所述聚硅氧烷化合物、和所述导热性填料混合后,填充于容器而使用。

12. 一种导热性组合物的使用方法,将所述液态有机硅、所述聚硅氧烷化合物、和所述导热性填料各自单独填充于容器后使用。

导热性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及导热性组合物。

背景技术

[0002] 近年来,从发热体除去热在各种领域中成为问题。特别是,从电子设备、个人电脑、汽车用的发动机控制单元(ECU)、电池等发热性的电子部件除去热成为重要的问题。最近从发热部件的发热量变大,因此使用了导热率高的散热材料作为热对策。

[0003] 作为散热材料,使用了作为成型用材料的在弹性体中添加了导热性填料的散热片、作为浇铸用材料的在有机硅材料中添加导热性填料而提高了导热率的、被称为灌封材的物质等。它们由于导热率较高,因此如果使用它们则能够实现散热体的小型化,能够实现电子部件的小型轻量化,因此被积极使用。然而,随着近年来的发热体的发热量的增加,要求导热率进一步高的物质。

[0004] 为了解决这些问题,一直以来提出了各种方法。例如,在专利文献1中,提出了一种多部型缩合固化性导热性有机硅粘接剂组合物,其包含:两末端具有与硅原子直接结合了的羟基的聚硅氧烷、两末端具有三烷氧基甲硅烷基的聚硅氧烷、选自钛酸酯和/或锆酸酯中的至少1种缩合催化剂、和导热性填充剂。

[0005] 此外,在专利文献2中,提出了以有机聚硅氧烷作为基础聚合物,作为导热性填充剂,将利用在单末端具有烷氧基的有机硅进行了表面处理的氧化铝与氮化铝并用而得的导热性有机硅组合物及其固化物。进而,该导热性有机硅组合物显示出具有5W/mk这样的高导热性,提出了包含加成反应固化型有机硅树脂、缩合反应固化型有机硅树脂、有机过氧化物固化型有机硅树脂、润滑脂等所有形态的有机硅树脂的散热材料。

[0006] 此外,在专利文献3中,提出了包含利用在单末端具有烷氧基的有机硅树脂、或在两末端具有烷氧基的有机硅树脂进行了表面处理的各种填料,并包含加成反应固化型有机硅树脂、缩合反应固化型有机硅树脂、润滑脂等的散热材料。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2019-527276号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2017-210518号公报

[0011] 专利文献3:美国专利申请公开第2018/230172号说明书

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 从具有高导热性、并且成型时和浇铸时等的作业性的观点考虑,散热材料要求在刚制造后为低粘度。此外,从同样的观点考虑,期望具有适度的反应速度,保存性优异。进一步,散热材料的固化物为了尽量不对基板、发热元件等施加荷重,要求不过硬而具有适度的硬度。

[0014] 另一方面,在专利文献1的方法中,导热性填充剂用三烷氧基硅烷进行了前处理。通过用三烷氧基硅烷进行前处理,从而可以降低固化前的多部型缩合固化性导热性有机硅粘接剂组合物的粘度,但由于三烷氧基硅烷也有交联剂的职责,因此有有时反应异常快、固化物的硬度异常变高这样的问题。

[0015] 在专利文献2的方法中,作为导热性填充剂的表面处理剂,使用了在单末端具有烷氧基的有机硅树脂,该有机硅树脂可以说硅烷剂的烷基的部分成为聚二甲基硅氧烷链。通过使用该有机硅树脂,从而可以使导热性有机硅组合物的粘度降低,但在使用缩合反应固化型有机硅树脂的情况下,也作为交联剂起作用,因此有有时反应异常变快,或保存性差,此外,固化物的硬度异常变高这样的问题。

[0016] 在专利文献3的方法中也与专利文献2的方法同样地,作为各种填料(热导电性填充剂)的表面处理剂,使用了具有烷氧基的有机硅树脂,因此在使用缩合反应固化型有机硅树脂的情况下,有有时反应异常变快,或保存性差,此外,固化物的硬度异常变高这样的问题。

[0017] 本发明是鉴于这样的实际情况而提出的,其目的是提供具有高导热性、并且刚制造后的粘度为低粘度、可以获得具有适度的硬度的固化物的导热性组合物。

[0018] 用于解决课题的方法

[0019] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现了,通过下述发明可以解决上述课题。

[0020] 即,本公开涉及以下方案。

[0021] [1]一种导热性组合物,其包含树脂组合物和导热性填料,

[0022] 上述树脂组合物包含液态有机硅树脂和聚硅氧烷化合物,所述液态有机硅树脂的按照JIS Z8803:2011测定的25℃下的粘度为20~200,000,000mPa·s,所述聚硅氧烷化合物在末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基并且不具有乙烯基,

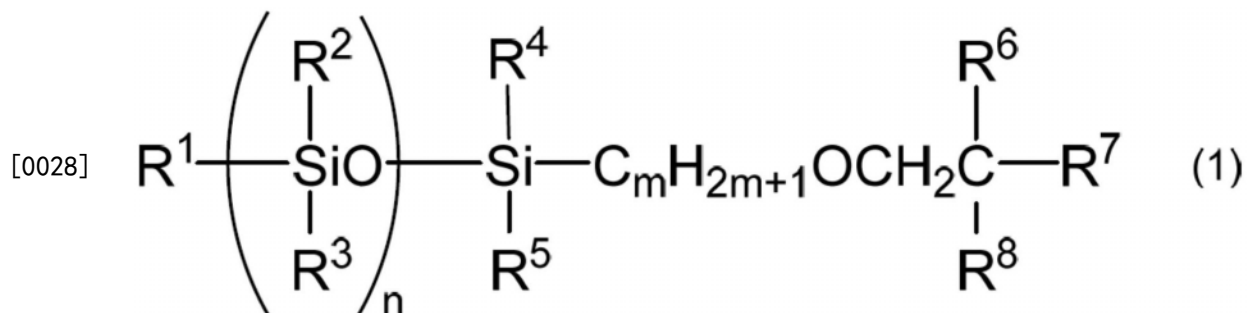
[0023] 上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率[上述液态有机硅树脂/上述聚硅氧烷化合物]为50/50以上且小于90/10,

[0024] 上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份为300~5,000质量份,

[0025] 上述导热性组合物的固化物的按照ISO22007-2测定的导热率为1.0W/mk以上。

[0026] [2]根据上述[1]所述的导热性组合物,上述聚硅氧烷化合物在构成上述聚硅氧烷化合物的主链的一个末端具有2个以上未与硅原子直接结合的羟基。

[0027] [3]根据上述[1]或[2]所述的导热性组合物,上述聚硅氧烷化合物由下述通式(1)表示。



[0029] (在式(1)中,R¹为碳原子数1~18的烷基、或苯基,R²~R⁵各自独立地为碳原子数1

~18的烷基、或苯基, R^6 和 R^8 各自独立地为氢原子、羟基甲基、或羟基乙基, R^7 为碳原子数1~3的烷基、羟基、或苯基。n为5~250, m为1~20。在上述 R^2 和上述 R^3 存在多个的情况下, 该多个 R^2 和 R^3 各自彼此可以相同也可以不同。)

[0030] [4]根据上述[3]所述的导热性组合物, 上述 R^1 为碳原子数1~18的烷基。

[0031] [5]根据上述[3]或[4]所述的导热性组合物, 上述 R^6 和 R^8 各自独立地为羟基甲基、或羟基乙基。

[0032] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的导热性组合物, 上述液态有机硅树脂为选自加成反应固化型有机硅树脂、缩合反应固化型有机硅树脂、和有机过氧化物固化型有机硅树脂中的至少1种。

[0033] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的导热性组合物, 上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份为3,000质量份以下。

[0034] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的导热性组合物, 上述液态有机硅树脂的25℃下的按照JIS Z8803:2011测定的粘度为10,000,000mPa·s以下。

[0035] [9]根据上述[1]~[8]中任一项所述的导热性组合物, 其用于半导体封装用途。

[0036] [10]一种导热性组合物的制造方法, 将上述液态有机硅、上述聚硅氧烷化合物、和上述导热性填料混合而获得上述[1]~[9]中任一项所述的导热性组合物。

[0037] [11]一种导热性组合物的使用方法, 在将上述液态有机硅、上述聚硅氧烷化合物、和上述导热性填料混合后, 填充于容器而使用。

[0038] [12]一种导热性组合物的使用方法, 将上述液态有机硅、上述聚硅氧烷化合物、和上述导热性填料各自单独填充于容器后使用。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明, 可以提供具有高导热性、并且刚制造后的粘度为低粘度、可以获得具有适度的硬度的固化物的导热性组合物。

具体实施方式

[0041] 以下显示关于本说明书中的术语和表述的定义。

[0042] 所谓液态有机硅树脂的25℃下的粘度, 是按照JIS Z8803:2011, 使用旋转粘度计(例如, 东机产业(株)制, 商品名:TVB-10, 转子No.3)在旋转速度20rpm的条件下测定的值。

[0043] 所谓“末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基并且其不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物”, 是指在构成聚硅氧烷化合物的主链的一个末端, 具有至少1个未与聚硅氧烷化合物所具有的硅原子直接结合的羟基, 并且, 不仅在末端而且在构成聚硅氧烷化合物的主链中也不具有乙烯基的化合物。

[0044] 所谓重均分子量(Mw), 是指通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0045] 所谓导热性组合物的固化物的导热率, 是指使用热盘法热物性测定装置(京都电子工业株式会社制商品名TPS 2500S), 按照ISO22007-2测定的值。

[0046] 关于优选的数值范围(例如, 含量等的范围), 阶段性地被记载的下限值和上限值可以各自独立地组合。例如, 根据“优选为10~90, 更优选为30~60”这样的记载, 也可以将“优选的下限值(10)”与“更优选的上限值(60)”组合, 设为“10~60”。

[0047] 所谓导热性组合物的刚制造后的粘度,是指从导热性组合物制造到5分钟后的粘度。

[0048] [导热性组合物]

[0049] 本实施方式的导热性组合物是包含树脂组合物、和导热性填料的导热性组合物,上述树脂组合物包含:按照JIS Z8803:2011测定的25℃下的粘度为20~200,000,000mPa·s的液态有机硅树脂;以及末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且其不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物,上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率[上述液态有机硅树脂/上述聚硅氧烷化合物]为50/50以上且小于90/10。进而,上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份为300~5,000质量份,上述导热性组合物的固化物的按照ISO22007-2测定的导热率为1.0W/mk以上。

[0050] 本实施方式的导热性组合物通过含有包含规定的液态有机硅树脂、和规定的聚硅氧烷化合物的树脂组合物,从而刚制造后的粘度变为低粘度,可以获得具有适度的硬度的固化物。

[0051] <树脂组合物>

[0052] 本实施方式的树脂组合物包含:按照JIS Z8803:2011测定的25℃下的粘度为20~200,000,000mPa·s的液态有机硅树脂;以及末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且其不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物。进而树脂组合物中的上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率[上述液态有机硅树脂/上述聚硅氧烷化合物]为50/50以上且小于90/10。

[0053] 本实施方式的导热性组合物中的上述树脂组合物的含量相对于导热性组合物总量优选为1.0质量%以上且30.0质量%以下,更优选为2.0质量%以上且20.0质量%以下,进一步优选为3质量%以上且15质量%以下。如果上述液态有机硅树脂的含量为1.0质量%以上,则可以将导热性填料用液态树脂炼合,如果为30.0质量%以下则可以赋予高导热性能。

[0054] (液态有机硅树脂)

[0055] 本实施方式中使用的液态有机硅树脂的按照JIS Z8803:2011而测定的25℃下的粘度为20~200,000,000mPa·s。这里,所谓液态有机硅树脂,是指在室温(25℃)下为液态或具有流动性的有机硅树脂。

[0056] 如果上述粘度为20mPa·s以上,则热稳定性优异,如果为200,000,000mPa·s以下,则可以高填充导热性填料。从这样的观点考虑,上述粘度优选为25~20,000,000mPa·s,更优选为30~10,000,000mPa·s,进一步优选为35~5,000,000mPa·s。

[0057] 液态有机硅树脂只要25℃下的粘度为上述范围内就没有特别限定,可举出例如,以有机聚硅氧烷结构作为主链的树脂。

[0058] 作为以有机聚硅氧烷结构作为主链的树脂,可举出固化型有机硅树脂、非固化型有机硅树脂。作为固化型有机硅树脂,有加成反应固化型有机硅树脂、缩合反应固化型有机硅树脂、有机过氧化物固化型有机硅树脂等。固化型有机硅树脂可以使用填充了导热性填料的物质作为散热片和散热凝胶。所谓非固化型有机硅树脂,是指基础聚合物不具有烯基那样的固化性官能团的有机聚硅氧烷,也被称为非反应性硅油。作为最一般的物质,可举出二甲基硅油,可以使用填充了导热性填料的物质作为散热润滑脂和散热油灰。硅油可以为

烷基改性硅油。

[0059] 另外,在本说明书中,所谓硅油,是指有机硅树脂之中,聚合度较低(例如,聚合度为50~10,000),且在常温(25℃)下为油状物质。

[0060] 在液态有机硅树脂为固化型有机硅树脂的情况下,可以具有除固化性官能团以外的官能团。

[0061] 在本实施方式中,从使刚制造后的粘度为更低粘度,获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,液态有机硅树脂优选为固化型有机硅树脂,即优选为选自加成反应固化型有机硅树脂、缩合反应固化型有机硅树脂、和有机过氧化物固化型有机硅树脂中的至少1种。

[0062] 加成反应固化型有机硅树脂(也简称为加成型有机硅树脂。)为通过作为反应性官能团而被包含的烯基发生加成反应而固化的树脂。

[0063] 作为加成型有机硅树脂,可举出例如,在分子的末端和/或侧链具备乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等烯基的有机聚硅氧烷。

[0064] 缩合反应固化型有机硅树脂(也简称为缩合型有机硅树脂。)为经过水解,发生缩合反应从而固化的树脂,具有与硅原子直接结合了的羟基。

[0065] 作为缩合型有机硅树脂,可举出例如,通过甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四氯硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等的水解反应和缩合反应而获得的树脂。

[0066] 有机过氧化物固化型有机硅树脂(也简称为过氧化物型有机硅树脂。)为由作为交联剂的有机过氧化物产生的自由基夺取过氧化物型有机硅树脂的Si-CH₃基的氢,生成了的Si-CH₂自由基彼此结合而交联反应进行的树脂。

[0067] 作为过氧化物型有机硅树脂,可举出例如,具有二甲基硅氧烷等作为主要结构单元的有机聚硅氧烷等。

[0068] 在本实施方式中,液态有机硅树脂没有特别限定,但从反应速度的控制的容易性、和保存性提高的观点考虑,优选包含缩合型有机硅树脂作为液态有机硅树脂。

[0069] 在包含选自加成型有机硅树脂和过氧化物型有机硅树脂中的至少1种作为液态有机硅树脂的情况下,从获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,本实施方式的树脂组合物中的上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率[上述液态有机硅树脂/上述聚硅氧烷化合物]优选为88/12以下,更优选为86/14以下,进一步优选为84/16以下,从使刚制造后的粘度为更低粘度的观点考虑,优选为55/45以上,更优选为60/40以上,进一步优选为65/35以上。即,在包含选自加成型有机硅树脂和过氧化物型有机硅树脂中的至少1种作为液态有机硅树脂的情况下,树脂组合物中的上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率优选为55/45以上且88/12以下,更优选为60/40以上且86/14以下,进一步优选为65/35以上且84/16以下。

[0070] 在包含缩合型有机硅树脂作为液态有机硅树脂的情况下,从获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,本实施方式的树脂组合物中的上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率[上述液态有机硅树脂/上述聚硅氧烷化合物]优选为85/15以下,更优选为80/20以下,从使刚制造后的粘度为更低粘度的观点考虑,优选为55/45以上,更优选为60/40以上。即,在包含缩合型有机硅树脂作为液态有机硅树脂的情况下,树脂组合物中的

上述液态有机硅树脂与上述聚硅氧烷化合物的质量比率优选为55/45以上且88/15以下,更优选为60/40以上且80/20以下。

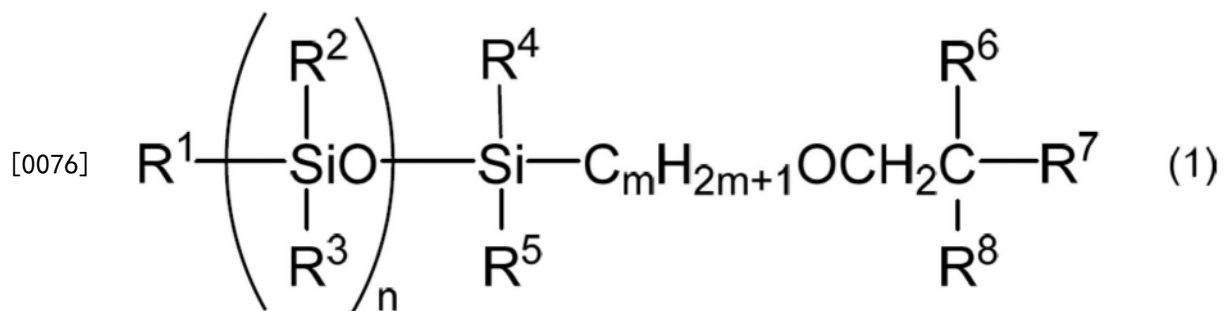
[0071] 液态有机硅树脂可以使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0072] (聚硅氧烷化合物)

[0073] 本实施方式的聚硅氧烷化合物在末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且其不具有乙烯基。上述聚硅氧烷化合物只要在末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基,就没有特别限定,但从使刚制造后的粘度为更低粘度,获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,优选在构成聚硅氧烷化合物的主链的一个末端具有至少2个未与硅原子直接结合的羟基。此外,从同样的观点考虑,上述聚硅氧烷化合物优选在与具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基的末端不同的另一个末端不具有未与硅原子直接结合的羟基。即,上述聚硅氧烷化合物优选在构成聚硅氧烷化合物的主链的一个末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基,在另一个末端不具有未与硅原子直接结合的羟基,更优选在主链的一个末端具有至少2个未与硅原子直接结合的羟基,在另一个末端不具有未与硅原子直接结合的羟基。

[0074] 从获得适度的硬度的固化物的观点考虑,聚硅氧烷化合物的重均分子量(Mw)优选为1,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为10,000以上,从使刚制造后的粘度为低粘度的观点、和高填充导热性填料的观点考虑,优选为20,000以下,更优选为18,000以下,进一步优选为17,000以下。即,聚硅氧烷化合物的重均分子量(Mw)优选为1,000以上且20,000以下,更优选为5,000以上且18,000以下,进一步优选为10,000以上且17,000以下。

[0075] 在本实施方式的一方案中,聚硅氧烷化合物优选为下述通式(1)所示的化合物。



[0077] 在式(1)中, R^1 为碳原子数1~18的烷基、或苯基, R^2 ~ R^5 各自独立地为碳原子数1~18的烷基、或苯基, R^6 和 R^8 各自独立地为氢原子、羟基甲基、或羟基乙基, R^7 为碳原子数1~3的烷基、羟基、或苯基。 n 为5~250, m 为1~20的整数。在上述 R^2 和上述 R^3 存在多个的情况下,该多个 R^2 和 R^3 各自彼此可以相同也可以不同。

[0078] 从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑, R^1 优选为碳原子数1~18的烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基,进一步优选为碳原子数1~5的烷基,更进一步优选为丁基。

[0079] 从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑, R^2 ~ R^5 各自独立地优选为碳原子数1~18的烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基,进一步优选为碳原子数1~5的烷基,更进一步优选为甲基。

[0080] 从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑, R^6 和 R^8 各自独立地优选为羟基甲基、或羟基乙基,更优选为羟基甲基。

[0081] 从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑，R⁷优选为碳原子数1~3的烷基，更优选为乙基。

[0082] 在包含选自加成型有机硅树脂和缩合型有机硅树脂中的至少1种作为液态有机硅树脂的情况下，从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑，n优选为5~80，更优选为8~70，在包含过氧化物型有机硅树脂作为液态有机硅树脂的情况下，从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑，优选为50~250，更优选为60~230。

[0083] 在包含选自加成型有机硅树脂和缩合型有机硅树脂中的至少1种作为液态有机硅树脂的情况下，从使刚制造后的粘度为更低粘度、获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑，m优选为1~20，更优选为1~10。

[0084] <导热性填料>

[0085] 本实施方式的导热性组合物中的上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份为300~5,000质量份。从获得具有更高导热性的导热性组合物的观点考虑，导热性组合物中的上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份，优选为500质量份以上，更优选为600质量份以上，进一步优选为700质量份以上，从将导热性填料用液态有机硅树脂均匀地炼合的观点考虑，优选为4,000质量份以下，更优选为3,000质量份以下，进一步优选为2,000质量份以下。即，导热性组合物中的上述导热性填料的含量相对于上述树脂组合物100质量份，优选为500质量份以上且4,000质量份以下，更优选为600质量份以上且3,000质量份以下，进一步优选为700质量份以上且2,000质量份以下。

[0086] 本实施方式中使用的导热性填料具有使从电子部件等产生的热传递到体系外的功能，可举出例如，金属、金属氮化物、金属氧化物、金属碳化物、金属氢氧化物等。导热性填料可以单独使用，或混合使用2种以上。

[0087] 从高导热性和绝缘性的观点考虑，导热性填料优选为金属氮化物、金属氧化物，可以将金属氮化物与金属氧化物并用。

[0088] 作为金属氮化物，可举出氮化硼、氮化铝、氮化硅等。其中，从导热性高、对树脂的填充性高这样的观点考虑，优选为氮化铝。

[0089] 作为金属氧化物，可举出氧化锌、氧化铝、氧化镁、二氧化硅、氧化铁等。其中，从导热性高、多种多样的粒度被排列、与金属氮化物的组合的自由度高这样的观点考虑，优选为氧化铝。

[0090] 从导热材料的厚度的调整、和在液态树脂中混炼导热性填料时的操作性的观点考虑，导热性填料的由激光衍射散射法得到的粒度分布中的累积体积50%时的粒径(以下，表述为D50。)优选为0.2 μm 以上且200 μm 以下，更优选为0.5 μm 以上且100 μm 以下，进一步优选为1.0 μm 以上且50 μm 以下。

[0091] 另外，导热性填料的D50可以通过粒度分析测定装置来测定，具体而言可以通过实施例所记载的方法来测定。

[0092] 导热性填料优选具有羟基。如果导热性填料具有羟基，则该羟基与末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基的聚硅氧烷化合物的羟基发生分子间力、氢键等相互作用，与此相伴，经由导热性填料彼此的羟基的相互作用降低，因此树脂组合物的粘度进一步下降，此外，更易于获得具有适度的硬度的固化物。

[0093] (氮化铝)

[0094] 氮化铝可以使用市售品等公知物质。氮化铝可以为通过任何制法而获得的,例如,可以为通过使金属铝粉与氮或氨直接反应的直接氮化法、一边将氧化铝进行碳还原一边在氮或氨气氛下加热而同时进行氮化反应的还原氮化法而获得的。

[0095] 氮化铝的形状没有特别限定,可举出例如,无定形(破碎状)、球形、椭圆状、板状(鳞片状)等。

[0096] 此外,氮化铝的由激光衍射散射法得到的粒度分布中的累积体积50%时的粒径(D50)优选为0.2 μm 以上且200 μm 以下,更优选为10 μm 以上且100 μm 以下,进一步优选为10 μm 以上且50 μm 以下。

[0097] 从耐湿性提高的观点考虑,氮化铝优选在其表面具有含有硅的氧化物被膜。即,氮化铝优选为进行了表面处理的物质。含有硅的氧化物被膜可以覆盖氮化铝的表面的一部分,也可以覆盖全部,但优选覆盖氮化铝的表面的全部。

[0098] 氮化铝由于导热性优异,因此表面具有含有硅的氧化物被膜的氮化铝(以下,也称为含有硅的氧化物被覆氮化铝)的导热性也优异。

[0099] 作为含有硅的氧化物被膜和含有硅的氧化物被覆氮化铝粒子的“含有硅的氧化物”,可举出二氧化硅、以及包含硅和铝的氧化物。

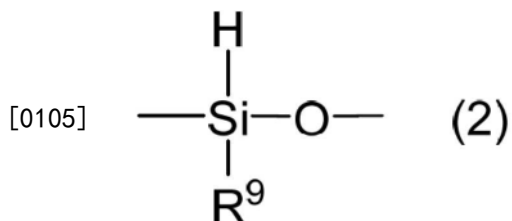
[0100] 含有硅的氧化物被覆氮化铝的覆盖氮化铝的表面的含有硅的氧化物被膜的由LEIS分析得到的被覆率优选为70%以上且100%以下,更优选为70%以上且95%以下,进一步优选为72%以上且90%以下,特别优选为74%以上且85%以下。如果上述被覆率为70%以上且100%以下,则耐湿性更优异。此外,如果超过95%则有时导热率降低。

[0101] 覆盖氮化铝的表面的含有硅的氧化物被膜(SiO_2)的由LEIS(低能离子散射(Low Energy Ion Scattering))分析得到的被覆率(%)由下述式求出。

$$[0102] \quad (S_{\text{Al}}(\text{AlN}) - S_{\text{Al}}(\text{AlN} + \text{SiO}_2)) / S_{\text{Al}}(\text{AlN}) \times 100$$

[0103] 在上述式中, $S_{\text{Al}}(\text{AlN})$ 为氮化铝的Al峰的面积, $S_{\text{Al}}(\text{AlN} + \text{SiO}_2)$ 为含有硅的氧化物被覆氮化铝的Al峰的面积。Al峰的面积可以由利用作为使离子源和稀有气体为探针的测定方法的低能离子散射(LEIS)的分析而求出。LEIS为将数keV的稀有气体作为入射离子的分析方法,是能够进行最表面的组成分析的评价方法(参考文献:The TRC News201610-04(October2016))。

[0104] 作为在氮化铝的表面形成含有硅的氧化物被膜的方法,可举出例如,具有将氮化铝的表面利用包含下述式(2)所示的结构的硅氧烷化合物而覆盖的第1工序;以及将利用硅氧烷化合物而覆盖了的氮化铝在300 $^{\circ}\text{C}$ 以上且800 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度下加热的第2工序的方法。



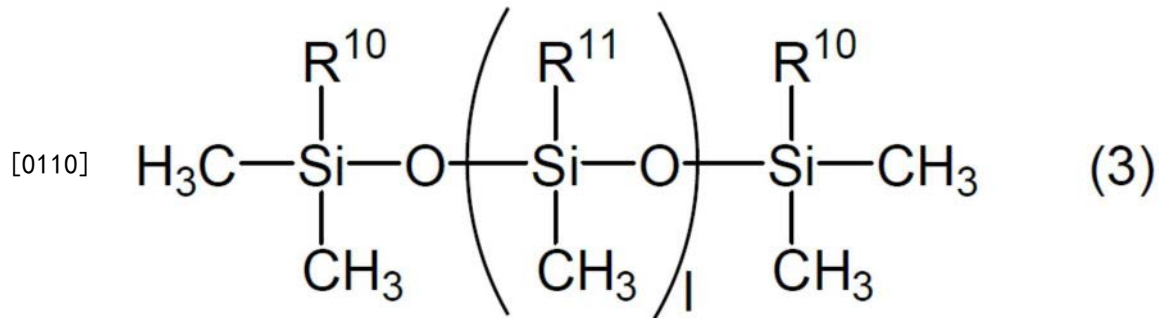
[0106] 在式(2)中, R^9 为碳原子数为4以下的烷基。

[0107] 式(2)所示的结构为具有Si-H键的氢硅氧烷结构单元。在式(2)中, R^9 为碳原子数为4以下的烷基,即,甲基、乙基、丙基或丁基,优选为甲基、乙基、异丙基或叔丁基,更优选为

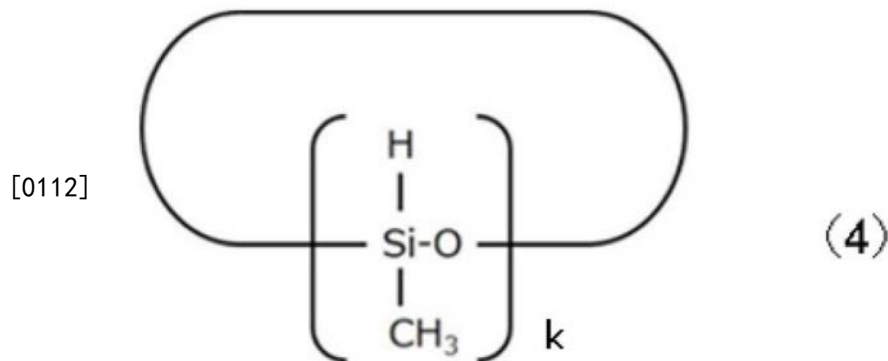
甲基。

[0108] 作为上述硅氧烷化合物,优选为包含式(2)所示的结构作为重复单元的低聚物或聚合物。此外,上述硅氧烷化合物可以为直链状、支链状和环状的任一者。从均匀的膜厚的含有硅的氧化物被膜的形成容易性的观点考虑,上述硅氧烷化合物的重均分子量优选为100~2000,更优选为150~1000,进一步优选为180~500。另外,上述重均分子量为由凝胶渗透色谱(GPC)得到的聚苯乙烯换算值。

[0109] 作为上述硅氧烷化合物,适合使用下述式(3)所示的化合物和/或下述式(4)所示的化合物。



[0111] 在式(3)中, R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基, R^{10} 和 R^{11} 中的至少任一者为氢原子。 l 为0~10的整数,优选为1~5,更优选为1。



[0113] 在式(4)中, k 为3~6的整数,优选为3~5,更优选为4。

[0114] 作为上述硅氧烷化合物,从良好的含有硅的氧化物被膜的形成容易性的观点考虑,特别优选为在式(4)中 k 为4的环状氢硅氧烷低聚物。

[0115] 在第1工序中,利用包含上述式(2)所示的结构的硅氧烷化合物而覆盖上述氮化铝的表面。

[0116] 在第1工序中,只要可以利用包含上述式(2)所示的结构的硅氧烷化合物而覆盖上述氮化铝的表面,方法就没有特别限定。作为第1工序的方法,可举出使用一般的粉体混合装置,一边搅拌作为原料的氮化铝一边将上述硅氧烷化合物通过喷雾等而添加,进行干式混合从而被覆的干式混合法等。

[0117] 作为上述粉体混合装置,可举出例如,亨舍尔混合机(日本コークス工業(株)制)、容器旋转型的V搅拌器、双锥型搅拌器等、具有混合翼的带式掺合器、螺旋型搅拌器、密闭型旋转窑、使用了磁力耦合器的密闭容器的采用搅拌子的搅拌等。温度条件没有特别限定,但优选为10℃以上且200℃以下,更优选为20℃以上且150℃以下,进一步优选为40℃以上且100℃以下的范围。

[0118] 此外,也可以使用使上述硅氧烷化合物的蒸气单独或与氮气等非活性气体的混合气体,附着或蒸镀于静置了的氮化铝表面的气相吸附法。温度条件没有特别限定,但优选为10℃以上且200℃以下,更优选为20℃以上且150℃以下,进一步优选为40℃以上且100℃以下的范围。进一步在必要的情况下,也可以使体系内加压或减压。作为可以在该情况下使用的装置,优选为密闭体系、并且可以容易地置换体系内的气体的装置,可以使用例如,玻璃容器、干燥器、CVD装置等。

[0119] 上述硅氧烷化合物在第1工序中的使用量没有特别限定。在第1工序中获得的、利用上述硅氧烷化合物而被覆盖了的氮化铝中,从氮化铝的由BET法求出的比表面积(m^2/g)算出的上述硅氧烷化合物的被覆量是每 1m^2 表面积优选为0.1mg以上且1.0mg以下,更优选为0.2mg以上且0.8mg以下的范围,进一步优选为0.3mg以上且0.6mg以下的范围。如果上述硅氧烷化合物的被覆量为上述范围内,则可以获得具有均匀的膜厚的含有硅的氧化物被膜的氮化铝。

[0120] 另外,从上述氮化铝的由BET法求出的比表面积(m^2/g)算出的每 1m^2 表面积的、上述硅氧烷化合物的被覆量可以通过将用硅氧烷化合物被覆前后的氮化铝的质量差除以从氮化铝的由BET法求出的比表面积(m^2/g)算出的表面积(m^2)而求出。

[0121] 另外,由BET法求出的比表面积可以由采用气体流动法的氮吸附BET1点法测定。作为评价装置,可以使用Mountech社制Macrosorb HM model-1210。

[0122] 在第2工序中,将在第1工序中获得的利用硅氧烷化合物覆盖了的氮化铝在300℃以上且850℃以下的温度下加热。由此,可以在氮化铝表面形成含有硅的氧化物被膜。加热温度更优选为400℃以上,进一步优选为500℃以上。

[0123] 从确保充分的反应时间,此外有效率地进行良好的含有硅的氧化物被膜的形成的观点考虑,加热时间优选为30分钟以上且6小时以下,更优选为45分钟以上且4小时以下,进一步优选为1小时以上且2小时以下的范围。

[0124] 上述加热处理时的气氛优选在包含氧气的气氛下,例如大气中(空气中)进行。

[0125] 在第2工序的热处理后,有时含有硅的氧化物被覆氮化铝粒子彼此部分地熔接,在这样的情况下,可以使用例如,辊磨机、锤磨机、喷射磨机、球磨机等一般的粉碎机进行粉碎,获得没有粘着和凝集的含有硅的氧化物被覆氮化铝。

[0126] 此外,在第2工序结束后,可以进一步依次进行第1工序和第2工序。即,可以重复执行依次进行第1工序和第2工序的工序。

[0127] (氧化铝)

[0128] 氧化铝具有导热性并且耐湿性优异。氧化铝优选为 α -氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。除 α -氧化铝以外,还可以包含 γ -氧化铝、 θ -氧化铝、 δ -氧化铝等。

[0129] 氧化铝可以使用市售品等公知物质。市售品等公知的氧化铝可以选择粒径和形状等的种类丰富且最佳的物质,此外,便宜。

[0130] 关于氧化铝的制法,可以为通过任何制法而获得的,例如,可以为通过铵明矾的热分解法、铵铝碳酸盐的热分解法、铝的水中火花放电法、气相氧化法、和烷醇铝的水解法等而获得的。

[0131] 氧化铝的形状没有特别限定,可举出例如,无定形(破碎状)、球形、圆形状、多面体状等。

[0132] 此外,氧化铝的由激光衍射散射法得到的粒度分布中的累积体积50%时的粒径(D50)没有特别限定,但优选为0.1 μm 以上且50 μm 以下。

[0133] 例如,在氧化铝的情况下,从获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,优选实施表面处理。作为表面处理的方法,可举出例如,使用硅烷偶联剂进行氧化铝的表面处理的方法。硅烷偶联剂可举出例如,丁基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷等。其中,从获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,优选为辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷,更优选为癸基三甲氧基硅烷。

[0134] 硅烷偶联剂可以单独使用,或混合使用2种以上。

[0135] 硅烷偶联剂的使用量相对于氧化铝100质量份优选为0.01质量份以上且10质量份以下,更优选为0.02质量份以上且5质量份以下。通过将硅烷偶联剂在上述范围内使用,从而可以充分进行氧化铝的表面处理。

[0136] 作为氧化铝的硅烷偶联剂处理的代表性的方法,有使用一般的粉体混合装置,一边搅拌作为原料的氧化铝一边将上述硅烷偶联剂以喷雾等添加,进行干式混合的方法。

[0137] 作为上述粉体混合装置,可举出例如,亨舍尔混合机(日本コークス工業(株)制)、スパルタンリユージャー(搅拌造粒机)(ダルトン(株)制)。

[0138] 对于上述氧化铝的硅烷偶联剂处理,优选在混合后,在温度100~140 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1~5小时加热处理,更优选在温度110~130 $^{\circ}\text{C}$ 下进行2~4小时加热处理。

[0139] 从提高导热性的观点考虑,上述导热性填料中包含的氮化铝和氧化铝的合计含量优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上,特别优选为100质量%。

[0140] 上述导热性填料可以使用粒径不同的物质。例如,通过由粒径小的氧化铝(例如D50为0.1 μm 以上且50 μm 以下)和与氧化铝相比粒径大的氮化铝(例如D50为10 μm 以上且100 μm 以下)构成,从而可以使导热性组合物中的导热性粉末填充量(质量%)多,因此可以使导热性组合物的导热率更高。

[0141] 上述导热性填料的含量相对于本实施方式的导热性组合物总量优选为70.0质量%以上且99.0质量%以下,更优选为75.0质量%以上且99.0质量%以下,进一步优选为80质量%以上且98质量%以下。如果上述导热性粉末的含量为70.0质量%以上,则可以提高导热性组合物的导热性,如果为99.0质量%以下,则可以将导热性填料用液态有机硅树脂炼合。

[0142] 本实施方式的导热性组合物除了以上各成分以外,在不损害本发明的效果的范围内,可以根据需要混配交联剂、反应促进剂、延迟剂、耐热剂、阻燃剂、颜料、增挠剂(flexibilizers)、无机离子捕获剂、颜料、染料、稀释剂等添加剂。

[0143] 导热性组合物中的添加剂的含量相对于本实施方式的树脂组合物100质量份优选为0质量份以上且200质量份以下。

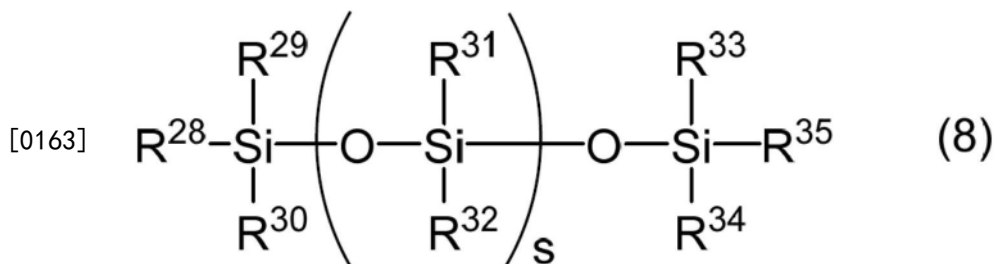
[0144] 导热性组合物中的添加剂的含量相对于本实施方式的导热性组合物总量优选为0质量%以上且20质量%以下。

[0145] <交联剂>

[0146] 从获得具有更适度的硬度的固化物的观点考虑,本实施方式的导热性组合物可以包含交联剂。

[0161] r为10~500。

[0162] 在液态有机硅树脂包含过氧化物型有机硅树脂的情况下,优选将下述式(8)所示的液态有机硅树脂、与作为交联剂的有机过氧化物并用。



[0164] 在式(8)中,R²⁸和R³⁵各自独立地为碳1~8的烷基、烯基或羟基,优选为烯基、更优选为乙烯基。

[0165] R²⁹~R³⁴为甲基或苯基,优选为甲基。

[0166] s为600~3000。

[0167] 作为上述有机过氧化物,可举出例如,过氧化苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化对甲基苯甲酰、过氧化邻甲基苯甲酰、过氧化2,4-二枯基、2,5-二甲基-双(2,5-叔丁基过氧化)己烷、过氧化二-叔丁基、过苯甲酸叔丁酯、1,1-双(叔丁基过氧化羧基)己烷等。

[0168] 它们之中,从挤出加工的可能性的观点考虑,优选为过氧化苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化对甲基苯甲酰、和过氧化邻甲基苯甲酰。

[0169] 导热性组合物中的交联剂的含量相对于本实施方式的导热性组合物总量优选为0.001质量%以上且10质量%以下,更优选为0.01质量%以上且5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0170] <反应促进剂>

[0171] 本实施方式的导热性组合物可以包含反应促进剂。

[0172] 在液态有机硅树脂包含加成型有机硅树脂的情况下,作为反应促进剂,可举出例如,铂催化剂等。作为铂催化剂,可举出例如,氯铂酸、醇改性铂、硅氧烷改性铂等。

[0173] 在液态有机硅树脂包含缩合型有机硅树脂的情况下,作为反应促进剂,可举出例如,有机金属化合物、叔胺化合物等。作为有机金属化合物,可举出例如,有机锡化合物、有机钛化合物、有机铝化合物、有机锆化合物、有机铋化合物、有机钨化合物、有机钼化合物、有机钴酸化合物、有机锌化合物、有机钾化合物、有机铁化合物等。

[0174] 在液态有机硅树脂包含过氧化物型有机硅树脂的情况下,作为反应促进剂,可举出例如,胺化合物、有机钴酸等。

[0175] 反应促进剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0176] 反应促进剂优选选择对反应机理适当的化合物及其量。

[0177] 导热性组合物中的反应促进剂的含量相对于本实施方式的树脂组合物100质量份优选为0质量份以上且1质量份以下。

[0178] 导热性组合物中的反应促进剂的含量相对于本实施方式的导热性组合物总量优选为0质量%以上且1质量%以下。

[0179] <延迟剂>

[0180] 本实施方式的导热性组合物可以包含延迟剂。

[0181] 在液态有机硅树脂包含加成型有机硅树脂的情况下,作为延迟剂,可举出例如,炔属醇等。作为炔属醇的具体例,可举出例如,2-甲基-3-丁炔-2-醇、乙炔基环己醇等。

[0182] 在液态有机硅树脂包含缩合型有机硅树脂的情况下,作为延迟剂,可举出例如,为低分子量,并且在两末端具有羟基的硅氧烷等。

[0183] 在液态有机硅树脂包含过氧化物型有机硅树脂的情况下,作为延迟剂,可举出例如,氢醌类。作为氢醌类的具体例,可举出例如,4-叔丁基苯酚等。

[0184] 反应促进剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0185] 反应促进剂优选选择对反应机理适当的化合物及其量。

[0186] 导热性组合物中的延迟剂的含量相对于本实施方式的树脂组合物100质量份优选为0质量份以上且5质量份以下。

[0187] 导热性组合物中的延迟剂的含量相对于本实施方式的导热性组合物总量优选为0质量%以上且1质量%以下。

[0188] 本实施方式的导热性组合物的刚制造后的粘度优选为50Pa·s以上且2,000Pa·s以下,更优选为100Pa·s以上且1,500Pa·s以下,进一步优选为150Pa·s以上且1,000a·s以下。

[0189] 上述粘度可以使用流动粘度计通过按照JIS K7210:2014的方法而测定,具体而言可以通过实施例所记载的方法来测定。

[0190] 本实施方式的导热性组合物的稠度优选为250以上且400以下,更优选为260以上且350以下。

[0191] 另外,在本说明书中所谓稠度,是表示导热性组合物的柔软性的指标,值越大,则表示导热性组合物越柔软,即粘度越低。

[0192] 上述稠度可以通过按照JIS K2220:2013的方法而测定,具体而言,可以通过实施例所记载的方法来测定。

[0193] [导热性组合物的制造方法]

[0194] 导热性组合物的制造方法没有特别限定,例如,可以通过将上述液态有机硅树脂、上述聚硅氧烷、和上述导热性填料、根据需要被混配的各种添加剂一并或分开向分散/溶解装置供给,根据需要一边加热一边混合、溶解、混炼来获得。作为分散/溶解装置,可举出例如,研磨搅拌器、行星式混合机、自转/公转混合机、捏合机、辊磨机等。

[0195] [导热性组合物的固化物]

[0196] 本实施方式的导热性组合物的固化物的按照ISO22007-2而测定的导热率为1.0W/mK以上。从进一步由发热体除去热的观点考虑,导热率优选为3W/mK以上,更优选为5.0W/mK以上,进一步优选为6W/mK以上,从粘度即涂布性、加工性的观点考虑,优选为12W/mK以下,更优选为10W/mK以下,进一步优选为8W/mK以下。即,导热性组合物的固化物的导热率优选为3W/mK以上且12W/mK以下,更优选为5.0W/mK以上且10W/mK以下,进一步优选为6W/mK以上且8W/mK以下。

[0197] 在本实施方式的导热性组合物包含加成型有机硅树脂的情况下,导热性组合物的固化物按照JIS K7312:1996的硬度试验(C型)而测定的C硬度优选为20以上且75以下,更优选为25以上且70以下,进一步优选为30以上且65以下。如果上述C硬度为上述范围内,则可以具有适度的硬度的固化物。

[0198] 上述C硬度具体而言可以通过实施例所记载的方法来测定。

[0199] 另外,该C硬度的测定用的固化物可以通过包含加成型有机硅树脂的实施例所记载的方法来制作。

[0200] 在本实施方式的导热性组合物包含缩合型有机硅树脂的情况下、或包含过氧化物型有机硅树脂的情况下,导热性组合物的固化物按照JIS K7312:1996的硬度试验(A型)而测定的A硬度优选为20以上且100以下,更优选为25以上且97以下,进一步优选为30以上且95以下。如果上述A硬度为上述范围内,则可以制成具有适度的硬度的固化物。

[0201] 上述A硬度具体而言可以通过实施例所记载的方法来测定。

[0202] 另外,包含缩合型有机硅树脂的导热性组合物中的、上述A硬度测定用的固化物可以通过包含缩合型有机硅树脂的实施例所记载的方法来制作。

[0203] 此外,包含过氧化物型有机硅树脂的导热性组合物中的、上述A硬度测定用的固化物可以通过包含过氧化物型有机硅树脂的实施例所记载的方法来制作。

[0204] [导热性组合物的固化物的制造方法]

[0205] 本实施方式的导热性组合物的固化物例如可以通过使导热性组合物通过室温(25℃)、加热、或湿气而固化来获得固化物。

[0206] 在液态有机硅树脂包含加成型有机硅树脂的情况下,例如,可以通过室温(25℃)或加热使其反应而获得固化物。在使上述导热性组合物通过加热而固化的情况下,该加热优选在温度50℃以上且150℃以下、5分钟以上且2小时以下的条件下进行,更优选在温度60℃以上且120℃以下、10分钟以上且1小时以下的条件下进行。

[0207] 在液态有机硅树脂包含缩合型有机硅树脂的情况下,例如,可以通过室温(25℃)、加热、或湿气使其反应来获得固化物。在使上述导热性组合物通过加热而固化的情况下,该加热优选在温度50℃以上且150℃以下、5分钟以上且2小时以下的条件下进行,更优选在温度60℃以上且120℃以下、10分钟以上且1小时以下的条件下进行。

[0208] 在液态有机硅树脂包含过氧化物型有机硅树脂的情况下,例如,可以通过室温(25℃)或加热使其反应而获得固化物。在使上述导热性组合物通过加热而固化的情况下,优选在温度50℃以上且150℃以下、优选为温度60℃以上且120℃以下、5分钟以上且2小时以下、优选为10分钟以上且1小时以下的条件下进行一次硫化,接着,在温度100℃以上且250℃以下、优选为150℃以上且230℃以下、1小时以上且10小时以下、优选为2小时以上且6小时以下的条件下进行二次硫化来进行。另外,在一次硫化时,优选在压力0.1~1.0MPa的条件下进行。

[0209] [导热性组合物的使用方法]

[0210] 在本实施方式的一方案中,本实施方式的导热性组合物可以在将上述液态有机硅、上述聚硅氧烷化合物、和上述导热性填料混合后,填充于容器而使用。

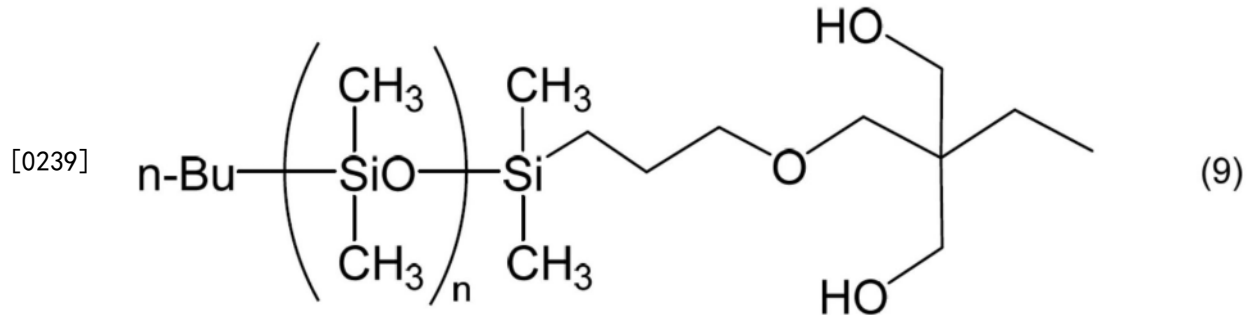
[0211] 在本实施方式的另一方案中,本实施方式的导热性组合物可以将上述液态有机硅、上述聚硅氧烷化合物、和上述导热性填料各自单独填充于容器后使用。

[0212] 本实施方式的导热性组合物由于刚制造后的粘度为低粘度,可以获得具有适度的硬度的固化物,因此可以适合用于电子设备、个人电脑、汽车用的ECU、电池等发热性的电子部件,特别适合于半导体封装用途。

[0213] 实施例

- [0214] 接下来通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些例子任何限定。
- [0215] [原料化合物]
- [0216] 制造例A-1~A-4、制造例B-1和B-2、实施例1~14、以及比较例1~20中使用的原料化合物的详细内容如下所述。
- [0217] (金属氧化物(导热性填料))
- [0218] • 填料A-1(氧化铝):AES-12、住友化学株式会社制、平均粒径:0.5 μm 、比表面积(BET法):5.8 m^2/g
- [0219] • 填料A-2(氧化铝):BAK-5、上海百图株式会社制、平均粒径:5 μm 、比表面积(BET法):0.36 m^2/g
- [0220] • 填料A-3(氧化铝):高纯度氧化铝AKP-30、住友化学株式会社制、平均粒径:0.3 μm 、比表面积(BET法):7.0 m^2/g
- [0221] • 填料A-4(氧化铝)高级氧化铝(advanced alumina)AA-03、住友化学株式会社制、平均粒径:3.0 μm 、比表面积(BET法):0.5 m^2/g
- [0222] • 填料A-5(氧化铝):氧化铝AL45H、昭和电工株式会社制、平均粒径:3.0 μm 、比表面积(BET法):1.2 m^2/g
- [0223] • 填料A-6(氧化铝):圆形状氧化铝AS-05、昭和电工株式会社制、平均粒径:45 μm 、比表面积(BET法):0.1 m^2/g
- [0224] (烷氧基硅烷)
- [0225] • 烷氧基硅烷1:KBM-3103C(癸基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制
- [0226] • 烷氧基硅烷2:**Dynasylan®**9116(十六烷基三甲氧基硅烷)、エボニックジャパン社
- [0227] (金属氮化物(导热性填料))
- [0228] • 填料B-1(氮化铝):トーヤルナイトTFZ-S60X、東洋アルミニウム株式会社制、平均粒径:55 μm 、比表面积(BET法):0.1 m^2/g 、粉碎状
- [0229] • 填料B-2(氮化铝):トーヤルナイトTFZ-N15P、東洋アルミニウム株式会社制、平均粒径:15 μm 、比表面积(BET法):0.9 m^2/g 、粉碎状
- [0230] 填料B-3(氮化铝):FAN-f80-A1、古河电子株式会社制、平均粒径:76 μm 、比表面积(BET法):0.05 m^2/g 、颗粒状
- [0231] (硅氧烷化合物)
- [0232] • 硅氧烷化合物1(D4H):1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、东京化成工业株式会社
- [0233] (液态有机硅树脂)
- [0234] • 加成型有机硅树脂1:DOWSIL™ EG-3100(含有乙烯基的二甲基硅橡胶)、ダウ・東レ株式会社制、25℃下的粘度:320 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
- [0235] • 缩合型有机硅树脂1:XP1465(两末端羟基聚硅氧烷)、JNC株式会社制、重均分子量:14,000、25℃下的粘度:230 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
- [0236] • 过氧化物型有机硅树脂1:TSE201、モメンティブ社制、重均分子量:800,000、25℃下的粘度:1,000,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且3,000,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下
- [0237] (聚硅氧烷化合物)
- [0238] • 聚硅氧烷化合物1:下述式(9)所示的化合物(末端二醇聚硅氧烷、下述式(9)的n

为5~250)、重均分子量:5,000、25℃下的粘度:80~160mPa·s



[0240] • 聚硅氧烷化合物2:上述式(9)所示的化合物(末端二醇聚硅氧烷、上述式(9)的 n 为5~250)、重均分子量:15,000、25℃下的粘度:300~700mPa·s

[0241] • 聚硅氧烷化合物3:KF96-100cs(二甲基硅油、末端不具有羟基)、信越化学工业株式会社、重均分子量:6000、25℃下的粘度:96.5mPa·s

[0242] • 聚硅氧烷化合物4:KF96-500cs(二甲基硅油、末端不具有羟基)、信越化学工业株式会社、重均分子量:17300、25℃下的粘度:96.5mPa·s

[0243] (交联剂)

[0244] • 交联剂1:TSL8123N(甲基三乙氧基硅烷)、モメンティブ社制

[0245] • 交联剂2:HTS-M(己基三甲氧基硅烷)、JNC株式会社制

[0246] (增塑剂)

[0247] • 增塑剂1:TSF458-50(聚二甲基硅氧烷)、モメンティブ社制、粘度50mPa·s

[0248] (催化剂)

[0249] • 催化剂1:ネオスタンS-1(烷基锡盐与硅酸酯的反应物)、日东化成株式会社制

[0250] • 催化剂2:オルガチックスTC-100(乙酰丙酮钛)、マツモトファインケミカル株式会社

[0251] (有机过氧化物)

[0252] • 硫化剂(固化剂):TC-1(过氧化苯甲酰)、モメンティブ社制

[0253] (添加剂)

[0254] • KN320(四氧化三铁、颜料)、户田工业株式会社制

[0255] [导热性填料的表面处理]

[0256] 关于作为金属氧化物的导热性填料(填料A-1~A-4)、和作为金属氮化物的导热性填料(填料B-1~B-3),进行了表面处理。

[0257] 另外,上述金属氧化物和上述金属氮化物的平均粒径和比表面积通过下述测定方法测定。

[0258] (1)平均粒径

[0259] 由在使用激光衍射式粒度分布测定装置(マイクロトラック・ベル株式会社制,商品名:MT3300EXII)而测定的粒度分布中累计体积成为50%的粒径(50%粒径D50)而求出。

[0260] 另外,在本说明书中,所谓“体积累积粒径D50”,表示相对于某粒度分布而体积累积的累计值成为50%的粒径,是由在使用上述激光衍射式粒度分布测定装置而测定的粒度分布中累计体积成为50%的粒径(50%粒径D50)而求出的值。

[0261] (2)比表面积

[0262] 使用比表面积测定装置(株式会社マウンテック制、商品名:Macisorb MS30),通过采用氮吸附的BET 1点法而测定。

[0263] <金属氧化物的表面处理>

[0264] 在下述制造例A-1~A-4中进行了金属氧化物的表面处理。

[0265] (制造例A-1)

[0266] 向填料A-1 100质量份,将其乘以填料A-1的比表面积再除以烷氧基硅烷1的最小被覆面积($298\text{m}^2/\text{g}$)而得的值(1.95质量份)作为烷氧基硅烷1的含量进行计量而加入,相对于填料A-1 100质量份添加5质量份乙醇,进一步添加对填料A-1 100质量份乘以填料1的比表面积再除以烷氧基硅烷1的最小被覆面积而得的值的一半的量(0.97质量份)的水而制成药剂,添加于填料A-1,利用自转/公转混合器(株式会社シンキー制,商品名:ARV-310P),以转速1000rpm搅拌混合30秒后解除,将该操作重复4次,暂时风干了。接下来,在热风循环烘箱中,在温度 120°C 下加热2小时然后冷却,获得了利用烷氧基硅烷1进行了表面处理的处理填料A-1。

[0267] (制造例A-2)

[0268] 在制造例A-1中,代替填料A-1而使用填料A-2,向填料A-2 100质量份,将其乘以填料A-2的比表面积再除以烷氧基硅烷1的最小被覆面积($298\text{m}^2/\text{g}$)而得的值(0.12质量份)作为烷氧基硅烷1的含量进行计量而加入,相对于填料A-2 100质量份添加5质量份的乙醇,进一步添加对填料A-2 100质量份乘以填料2的比表面积再除以烷氧基硅烷1的最小被覆面积而得的值的一半的量(0.06质量份)的水而制成药剂,添加于填料A-2,除此以外,利用同样的操作,获得了利用烷氧基硅烷1进行了表面处理的处理填料A-2。

[0269] (制造例A-3)

[0270] 向填料A-3 100质量份,将其乘以填料A-3的比表面积再除以烷氧基硅烷2的最小被覆面积($226\text{m}^2/\text{g}$)而得的值(3.10质量份)作为烷氧基硅烷2的含量进行计量而加入,相对于填料A-3 100质量份添加5质量份的乙醇,进一步添加对填料A-3 100质量份乘以填料A-3的比表面积再除以烷氧基硅烷2的最小被覆面积而得的值的一半的量(1.55质量份)的水而制成药剂,添加于填料A-3,利用自转/公转混合器(株式会社シンキー制,商品名:ARV-310P),以转速1000rpm搅拌混合30秒后解除,将该操作重复4次,暂时风干了。接下来,在热风循环烘箱中,在温度 120°C 下加热2小时然后冷却,获得了利用烷氧基硅烷2进行了表面处理的处理填料A-3。

[0271] (制造例A-4)

[0272] 在制造例A-3中,代替填料A-3而使用填料A-4,向填料A-4 100质量份,将其乘以填料A-4的比表面积再除以烷氧基硅烷2的最小被覆面积($226\text{m}^2/\text{g}$)而得的值(0.22质量份)作为烷氧基硅烷2的含量进行计量而加入,相对于填料A-4 100质量份添加5质量份的乙醇,进一步添加对填料A-4 100质量份乘以填料A-4的比表面积再除以烷氧基硅烷2的最小被覆面积而得的值的一半的量(0.11质量份)的水而制成药剂,添加于填料A-4,除此以外,利用同样的操作,获得了利用烷氧基硅烷2进行了表面处理的处理填料A-4。

[0273] <金属氮化物的表面处理>

[0274] 在下述制造例B-1~B-3中进行了金属氮化物的表面处理。

[0275] (制造例B-1和B-2)

[0276] 使用板厚20mm的丙烯酸系树脂制作且内尺寸为260mm×260mm×100mm、用具有贯通孔的隔层而分成了上下三层的结构的真空干燥器,在上层将填料B-1和B-2分别各200g在铝不锈钢托盘中均匀地摊开而静置。接下来,在真空干燥器的下层,将10g硅氧烷化合物1加入到玻璃制培养皿中静置。然后,关闭真空干燥器,在80℃的烘箱中进行了30小时的加热。另外,通过反应而产生的氢气采用从真空干燥器所附带的开放阀逸出等安全对策而进行了操作。接下来,将从干燥器取出的样品加入到氧化铝制的坩埚中,在大气中,将D4H附着了的填料B-1和B-2在700℃、3小时的条件下进行热处理,从而获得了作为含有硅的氧化物被覆氮化铝的、含有硅的氧化物被覆氮化铝B-1和B-2。

[0277] (制造例B-3)

[0278] 使用板厚20mm的丙烯酸系树脂制作且内尺寸为260mm×260mm×100mm,用具有贯通孔的隔层而分成了上下三层的结构的真空干燥器,在上层将200g填料B-3在铝不锈钢托盘中均匀地摊开而静置。接下来,在真空干燥器的下层,将10g硅氧烷化合物1加入到玻璃制培养皿中静置。然后,关闭真空干燥器,用80℃的烘箱进行了30小时的加热。另外,通过反应而产生的氢气采用从真空干燥器所附带的开放阀逸出等安全对策而进行了操作。接下来,将从干燥器取出的样品加入到氧化铝制的坩埚中,在大气中,将D4H附着了的填料B-3在800℃、3小时的条件下进行热处理,从而获得了作为含有硅的氧化物被覆氮化铝的、含有硅的氧化物被覆氮化铝B-3。

[0279] <实施例1>

[0280] 将85质量份加成型有机硅树脂1、15质量份聚硅氧烷化合物1、400质量份处理填料A-1和500质量份处理填料A-2投入到自转/公转混合器(株式会社シンキー制,商品名:ARV-310P)中,以转速2000rpm一边进行30秒减压一边进行了搅拌混合。接着,进行冷却直到室温(25℃)后,投入含有硅的氧化物被覆氮化铝B-1 800质量份,以转速2000rpm进行30秒搅拌混合,获得了实施例1的导热性组合物。

[0281] <实施例2~4、以及比较例1和2>

[0282] 变更为表1所记载的种类和混配量的各成分,除此以外,与实施例1同样地操作而获得了实施例2~4以及比较例1和2的导热性组合物。

[0283] <实施例5>

[0284] 使85质量份缩合型有机硅树脂1、15质量份聚硅氧烷化合物1、520质量份填料A-5、和520质量份填料A-6在温度100℃下在烘箱中干燥30分钟后,用自转/公转混合器(株式会社シンキー制,商品名:ARV-310P),以转速2000rpm搅拌了30秒。冷却直到室温(25℃)后,添加4质量份交联剂2,利用自转/公转混合器以转速2000rpm脱泡搅拌30秒。在冷却直到室温(25℃)后,进一步,添加催化剂2(TC-100)4质量份,利用自转/公转混合器以转速2000rpm进行30秒脱泡搅拌,获得了实施例5的导热性组合物。

[0285] <实施例6~15、和比较例3~9>

[0286] 变更为表2~4所记载的种类和混配量的各成分,除此以外,与实施例5同样地操作而获得了各实施例和比较例的导热性组合物。

[0287] <实施例16>

[0288] 将80质量份过氧化物型有机硅树脂1、20质量份聚硅氧烷化合物2、200质量份处理填料A-3、250质量份处理填料A-4、添加剂(四氧化三铁)2质量份、有机过氧化物(TC-1)5质

量份投入到自转/公转混合器(株式会社シンキー制,商品名:ARV-310P)中,以转速2000rpm一边进行30秒减压一边进行了搅拌混合。接着,进行冷却直到室温(25℃)后,投入400质量份含有硅的氧化物被覆氮化铝B-2,以转速2000rpm脱泡搅拌30秒,获得了实施例16的导热性组合物。

[0289] <实施例17、以及比较例10~12>

[0290] 变更为表5所记载的种类和混配量的各成分,除此以外,与实施例16同样地操作而获得了各实施例和比较例的导热性组合物。

[0291] 另外,在比较例12中,由于不包含末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基的聚硅氧烷化合物,因此组合物的粘度不会充分降低,不能填充导热性填料(与导热性填料混合)。

[0292] [试验片(固化物)的制作]

[0293] (1)实施例1~4、以及比较例1和2的导热性组合物的固化物

[0294] 在实施了氟脱模处理的厚度0.1mm的聚酯膜上,注入脱泡了的导热性组合物,从其上方以不混入空气的方式覆盖厚度0.1mm的聚酯膜,利用轧辊进行成型,在100℃下使其固化15分钟,进一步在室温(23℃)下放置一天后,制作出厚度2mm的片。将该片以宽度20mm切为长条,重叠3片而制成各实施例和比较例的试验片(纵80mm、横20mm、厚度6mm)。

[0295] (2)实施例5~15、和比较例3~9的导热性组合物的固化物

[0296] 将实施了氟脱模处理的厚度0.1mm的聚酯膜设置在直径45mm、厚度6mm的模具内。在其中以不进入空气的方式注入脱泡了的导热性组合物,将表面用刮刀平坦地弄平后,在温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\% \text{RH}$ 的恒温室中放置1周,获得了各实施例和比较例的试验片(直径45mm、厚度6mm)。

[0297] (3)实施例16~17、和比较例10~12的导热性组合物的固化物

[0298] 将实施了氟脱模处理的厚度0.1mm的聚酯膜设置在直径45mm、厚度6mm的模具内。在其中以不进入空气的方式注入脱泡了的导热性组合物,进一步以不进入空气的方式载置厚度0.1mm的聚酯膜。将其用铝板夹着,利用压机在120℃下以30分钟0.5MPa进行了一次硫化后,进一步,用热风循环烘箱进行200℃4小时二次硫化,获得了各实施例和比较例的试验片(直径45mm、厚度6mm)。

[0299] [测定评价]

[0300] 通过以下所示的测定条件,使用在各实施例和比较例中获得的导热性组合物、和作为其固化物的试验片而测定了特性。将结果示于表1~5中。

[0301] (1)粘度

[0302] 按照JIS K7210:2014,使用流动粘度计(GFT-100EX,(株)岛津制作所制),在温度30℃、模孔径(直径)1.0mm、试验力40(重物7.8kg)的条件下测定导热性组合物的刚制造后(制造后~5分钟)的粘度。

[0303] (2)硬度

[0304] 关于作为在实施例1~4、以及比较例1和2中获得的导热性组合物的固化物的试验片,按照JIS K7312:1996,使用橡胶用硬度计(高分子计器株式会社,商品名:Asker橡胶硬度计C型),测定了Asker C硬度。

[0305] 关于作为在实施例5~17、和比较例3~12中获得的导热性组合物的固化物的试验

片,按照JIS K7312:1996,使用橡胶用硬度计(高分子计器株式会社,商品名:Asker橡胶硬度计A型),测定了Asker A硬度。

[0306] (3) 导热率

[0307] 使用热盘法热物性测定装置(京都电子工业株式会社制商品名TPS 2500S),按照ISO22007-2测定了上述试验片的导热率。

[0308] (4) 无粘性时间

[0309] 准备实施了氟脱模处理的厚度0.1mm的聚酯膜,设置在直径45mm、厚度6mm的模具内。在其中以不进入空气的方式注入脱泡了的导热性组合物,将表面用刮刀平坦地弄平后,置于温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\% \text{RH}$ 的恒温室,每15分钟或每5分钟测定直到表面的粘性消失为止的时间。

[0310] 另外,无粘性时间为速干性的指标,无粘性时间越长,则表示反应速度越慢。

[0311] (5) 稠度

[0312] 导热性树脂组合物的稠度为由JIS K2220:2013所记载的1/4锥得到的针入度,使用自动针入度试验器(株式会社离合社制,RPM-101)进行了测定。

[0313]

表1

组成		单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2
树脂 组合物	液态有机硅树脂	质量份	85	80	75	70	100	80
	聚硅氧烷化合物		15	20	25	—	—	
	聚硅氧烷化合物*2		—	—	—	—	20	
导热性 填料	液态有机硅树脂/聚硅氧烷化合物*3	—	85/15	80/20	75/25	70/30	—	—
	处理填料A-1	质量份	400	400	400	400	400	400
	处理填料A-2		500	500	500	500	500	
	含有硅的氧化物被覆氧化铝B-1		800	800	800	800	800	
	合计含量		1700	1700	1700	1700	1700	
粘度	mPa·s		481	801	805	806	960	
硬度 (Asker C硬度)	—	51	48	42	37	66	61	
导热率	W/m·k	7.35	7.41	7.32	7.31	7.30	7.29	

- 1: 末端具有2个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物
- 2: 末端不具有未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物
- 3: 末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0314]

表2

树脂组合物	液态有机硅树脂		单位	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例3	比较例4	比较例5	实施例9	实施例10	实施例11	比较例12	比较例6
	聚硅氧烷化合物	缩合型有机硅树脂		85	80	75	70	100	95	90	65	60	55	50	80
组成	聚硅氧烷化合物1 ^{*4}		质量份	15	20	25	30	0	5	10	35	40	45	50	-
	液态有机硅树脂/聚硅氧烷化合物 ^{*5}		-	85/15	80/20	75/25	70/30	100/0	95/5	90/10	65/35	60/40	55/45	50/50	-
	填料A-5			520	520	520	520	520	520	520	520	520	520	520	520
	填料A-6			520	520	520	520	520	520	520	520	520	520	520	520
	合计含量			1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040
评价	增塑剂		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	交联剂			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	催化剂			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	无粘性时间		分钟	10	10	10	10	5	5	5	10	15	30	30	5
稠度 (1/4锥)			329	337	335	333	287	287	287	342	340	352	358	298	
硬度 (Asker A硬度)			82	74	70	42	90	88	88	32	28	10	7	74	
导热率		W/m·k	2.91	2.87	2.86	2.85	2.94	2.93	2.91	2.88	2.89	2.92	2.91	2.87	

*4: 末端具有2个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物
 *5: 末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0315] 表3

				单位	实施例13	实施例14	比较例7	
[0316]	组成	树脂组合物	液态有机硅树脂	缩合型有机硅树脂1	质量份	55	50	40
			聚硅氧烷化合物	聚硅氧烷化合物1*6		45	50	60
			液态有机硅树脂/聚硅氧烷化合物*7			—	55/45	50/50
	导热性填料	填料A-5	质量份	520	520	520		
		填料A-6		520	520	520		
		合计含量		1040	1040	1040		
		交联剂		交联剂1	4	4	4	
	催化剂	催化剂1	4	4	4			
	评价	无粘性时间		分钟	15	15	30	
		稠度(1/4锥)		—	352	358	368	
硬度(Asker A硬度)		—	82	83	37			
导热率		W/m·k	2.93	2.91	2.91			

[0317] *6:末端具有2个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0318] *7:末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0319] 表4

				单位	实施例15	比较例8	比较例9	
[0320]	组成	树脂组合物	液态有机硅树脂	缩合型有机硅树脂1	质量份	80	80	100
			聚硅氧烷化合物	聚硅氧烷化合物1*8		20	—	—
			液态有机硅树脂/聚硅氧烷化合物*9			—	80/20	—
	导热性填料	填料A-3	质量份	432	432	432		
		填料A-4		540	540	540		
		含有硅的氧化物被覆氮化铝B-3		864	864	864		
		合计含量		972	972	972		
	交联剂	交联剂1	—	20	—			
	催化剂	催化剂2	4	4	4			
	评价	无粘性时间		分钟	10	5	5	
稠度(1/4锥)		—	181	159	91			
硬度(Asker A硬度)		—	95	95	98			
导热率		W/m·k	8.15	8.21	8.21			

[0321] *8:末端具有2个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0322] *9:末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0323]

表5

		单位	实施例16	实施例17	比较例10	比较例11	比较例12
树脂组合物	液态有机硅树脂	质量份	80	80	100	80	100
	过氧化合物型有机硅树脂1		20	20	-	-	
	聚硅氧烷化合物*10		-	-	-	20	
	聚硅氧烷化合物*11						
	液态有机硅树脂/聚硅氧烷化合物 *12	-	80/20	80/20	-	-	-
导热性填料	处理填料A-3	质量份	200	300	200	200	300
	处理填料A-4		250	375	250	250	375
	含有硅的氧化物被覆氧化铝B-2		400	600	400	400	600
	合计含量		850	1275	850	850	1275
	四氧化三铁		2	2	2	2	2
添加剂	TC-1		5	5	5	5	
粘度		Pa·s	253	322	534	229	-
硬度 (Asker A硬度)			85	95	91	90	-
导热率		W/m·k	3.04	4.96	3.05	3.05	-
组成							
评价							

*10：末端具有2个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

*11：末端不具有未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

*12：末端具有至少1个未与硅原子直接结合的羟基且不具有乙烯基的聚硅氧烷化合物

[0324] 通过实施例与比较例的比较,可知通过导热性组合物包含末端具有羟基的聚硅氧烷化合物,从而刚制造后的粘度低,可获得具有适度的硬度的固化物。