

氮化硼粒径对甲基苯基硅树脂复合材料耐高温及介电性能的影响机制*

石金乐^{1)†} 夏乾善^{1)†} 王岩²⁾ 任鹭声¹⁾ 崔鹏¹⁾ 刘添一¹⁾ 夏宇良^{3)‡}

1) (哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 高效能特种电缆技术全国重点实验室, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨玻璃钢研究所有限公司, 哈尔滨 150029)

3) (福建理工大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘要

为满足高频电路封装技术对耐高温及低介电损耗的绝缘材料的迫切需求, 本研究采用 KH560 改性的甲基苯基硅树脂为基体, 通过引入三种不同粒径的氮化硼制备了多种氮化硼/甲基苯基硅树脂复合材料, 探究了氮化硼粒径对复合材料耐高温和介电性能的影响规律。研究表明, 大粒径氮化硼在基体中的取向度更高, 这一微观结构特征使得 10-BN/MSR 展现出最优的热稳定性、击穿强度及介电频率稳定性。其 5% 热失重温度达 402 °C, 较 MSR 显著提升, 且该复合材料在 1 MHz 下的相对介电系数的实部为 3.48, 损耗正切角值为 0.00595, 并展现出优异的频率稳定性。此外, 其击穿场强高达 111.1 kV/mm。本研究所制备的耐高温和低介电绝缘封装材料, 在电子封装领域具有良好的应用前景。

关键词: 氮化硼, 甲基苯基硅树脂, 热稳定性, 绝缘性能

PACS: 77.84.Lf, 77.55.Bh, 81.05.Lg, 65.60.+a

基金: 中国博士后科学基金(批准号:2021M701019)、黑龙江省博士后资助项目(批准号:LBH-Z20069)和黑龙江省高校基础研究基金(批准号:2022-KYYWF-0152)资助的课题。

#同等贡献作者.

†通信作者. E-mail: xiaqianshan@sina.com

‡通信作者. E-mail: yuliangxia@fjut.edu.cn

第一作者. E-mail: 18243606261@163.com

1 引言

随着 5G 通信、探测雷达及微电子技术的快速发展, 电子器件正面向高频、高集成度与高功率密度方向发展, 其工作温度也随之显著升高^[1]。因此, 封装材料不仅需具备优异的绝缘性能与低介电损耗, 还必须保持高温环境下的长期可靠性。环氧树脂^[2-5]和聚氨酯^[6, 7]等传统封装材料的工作温度通常低于 150 °C, 难以满足新一代电子器件的高温要求。

有机硅树脂因其主链中 Si-O 键的高键能 (约 460.5 kJ/mol), 展现出优异的热稳定性、高绝缘强度及低介电损耗, 被视为理想的高温封装材料^[8-14]。然而, 有机硅树脂的耐高温性能仍有一定局限, 通常需通过改性或复合工艺才能使其热分解温度提升至 300 °C 以上^[15]。其中, 引入耐高温无机填料, 如氮化铝、氮化硼、二氧化硅, 是一种简单且有效的增强途径, 可在提升材料热稳定性的同时改善其介电性能^[16-18]。

围绕有机硅基复合材料, 已有多种改性方法被研究, 例如 Xu 等^[19]通过引入 POSS 与有机硅树脂形成氢键, 有效限制了树脂分子链的热运动, 将改性有机硅树脂的分解温度提升了 45 °C, 显著改善了材料的热稳定性。Yang 等^[20]通过构建动态可逆交联网络, 制备了优异耐高温性的有机硅弹性体, 其 5%热失重温度达 354 °C。Yuan 等^[21]以可再生厚朴酚为原料合成聚苯并恶嗪, 制备了聚苯并恶嗪改性有机硅复合材料, 该复合材料的 5%热失重温度为 323.12 °C。然而, 上述

研究多侧重于热稳定性提升,兼具低介电损耗与高绝缘强度的有机硅基复合材料仍鲜有报道。因此,开发综合性能优异的有机硅基复合材料具有重要的研究意义。

综上所述,本研究采用 KH560 改性甲基苯基硅树脂 (MSR) 为基体,通过引入三种粒径的氮化硼,制备了多种氮化硼/甲基苯基硅树脂复合材料。系统研究不同粒径氮化硼/复合材料的微观结构演变对耐高温特性、宽频介电响应及绝缘击穿性能的影响规律,并深入分析了其对复合材料的热分解行为、极化弛豫行为及载流子迁移行为的内在影响机制。

2 实验

2.1 实验材料

甲基苯基硅树脂 (MSR, 固含量 50 wt%, 溶剂为甲苯) 购自中国湖北隆胜四海新材料有限公司。氮化硼 (BN) 购自臻焊新材料 (苏州) 有限公司。氨水购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 均购自康锦新材料科技有限公司。

2.2 实验方法

向一定量的 MSR 中加入适量 KH560 和去离子水,将混合物在室温下搅拌 2 h,以确保 KH560 水解。之后加入适量氨水作为催化剂,在 50 °C 下搅拌 4 h,使其充分分散和与树脂预缩合,获得均匀的前驱体溶液。分别将三种尺寸氮化硼加入到适量甲苯中超声搅拌 1 h,而后加入上述前驱体溶液,机械搅拌 2 h。将上述溶液倒入聚四氟乙烯模具中,并转移至真空干燥箱。首先在 30 °C 和 -0.1 MPa 真空条件下脱泡 30 min,然后在 80 °C 和 -0.1 MPa 条件下挥发溶剂 6 h 实现初步交联。之后于 120 °C 和 150 °C 常压的条件下各加热 2 h 实现预固化。随后将样品

置于平板硫化机中，在 180 °C 和 8 MPa 条件下热压固化 1 h。随后经水冷却硫化机 10 min 后脱模得到 BN/MSR 复合材料。复合材料的制备过程如图 1 所示。掺杂粒径为 0.1 μm 、1 μm 和 10 μm 的氮化硼的复合材料分别命名为 0.1-BN/MSR、1-BN/MSR、10-BN/MSR。

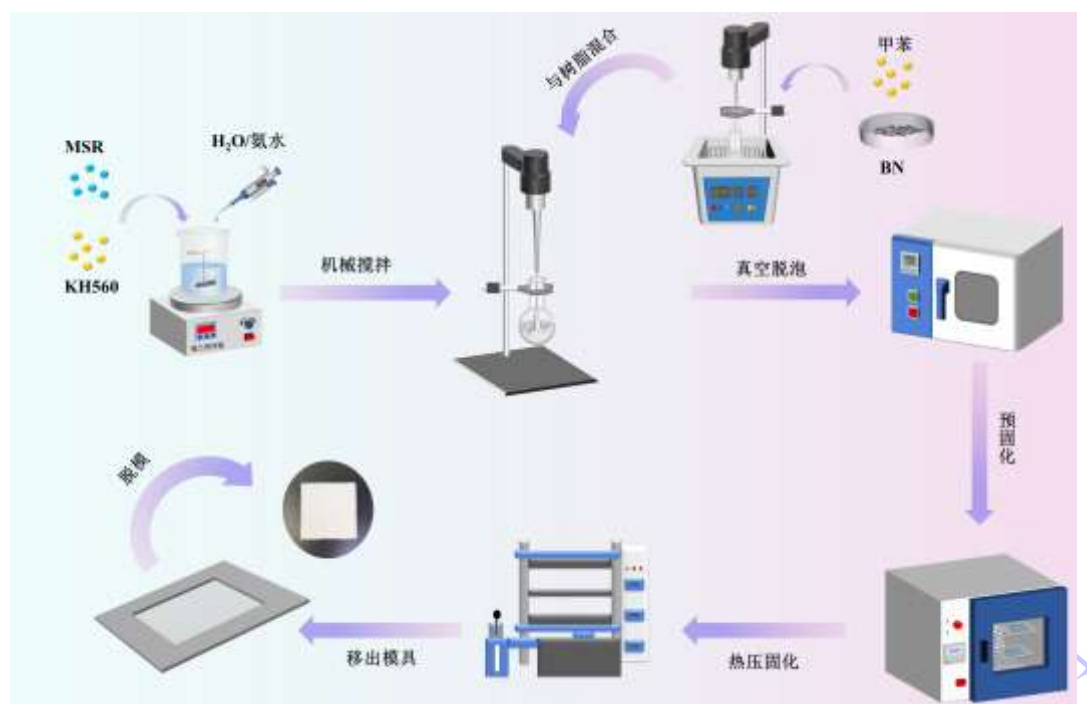


图 1 BN/MSR 复合材料的制备流程图

Fig. 1. The preparation flowchart of the BN/MSR composite.

2.3 表征分析

复合材料的断面形貌通过场发射扫描电子显微镜 (SEM, Apreo C, Thermo Scientific) 进行观察。复合材料的晶体结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean, Holland) 进行分析。复合材料的热稳定性通过热重分析 (TGA, DZ-TGA101, Nanjing Dazhan) 进行测定。复合材料的介电性能通过宽频介电谱仪 (BDS, Concept40, Novocontrol) 进行测量。复合材料的直流击穿场强通过由 YDZ-5 精密直流电源、YDK 实验变压器操作箱和不对称电极组成的直流击穿测试系统测

试。复合材料的直流电导率由高压直流电源、EST122 静电计、三电极系统和恒温控制箱组成的测试平台测试。

3. 结果与讨论

3.1 微观结构与相组成

图 2 为 BN/MSR 复合材料断面的微观形貌，图中的较亮区域为 BN 颗粒，较暗区域为甲基苯基硅树脂基体，从图中可以发现纳米级 BN 粉体发生了明显的团聚现象，而微米级 BN 粉体在甲基苯基硅树脂基体中的分散则较为均匀。这是因为其纳米粒子的尺寸小且表面能较大，粒子间的吸附能力较强。

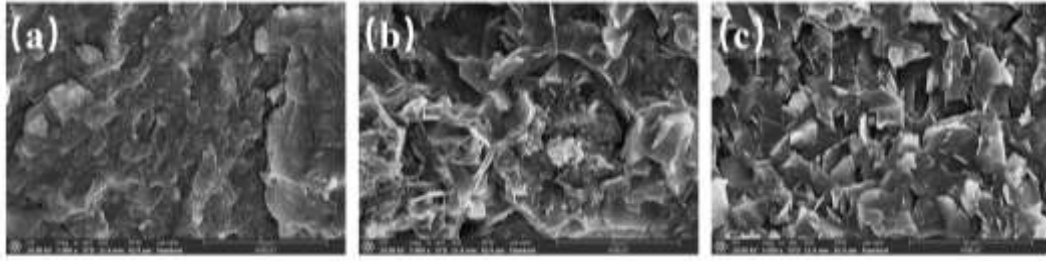


图 2 (a) 0.1-BN/MSR; (b) 1-BN/MSR; (c) 10-BN/MSR 复合材料断面的 SEM 图像
Fig. 2. SEM images of BN composite cross-sections (a) 0.1-BN/MSR; (b) 1-BN/MSR; (c) 10-BN/MSR.

图 3 (a) 与 (b) 分别为不同粒径 BN 粉末及其 MSR 基复合材料的 XRD 图谱。BN 粉末的衍射峰与氮化硼标准卡片 (PDF#34-0421) 吻合，表明 BN 结晶良好。树脂基体在 $10^{\circ} \sim 25^{\circ}$ 呈现非晶漫散射峰，而 BN 的 (002)、(100) 和 (004) 特征峰清晰可见，证明其晶体结构保持完整。根据 (002) 与 (100) 衍射峰的强度比 (δ) 可以判断 BN 片层在基体中的面内取向度。衍射峰强度比 δ 的计算公式如 (1) 所示^[22];

$$\delta = \frac{I_{(002)}}{I_{(002)} + I_{(100)}} \quad (1)$$

式中的 δ 为衍射峰强度比, I 为衍射峰强度。通过计算发现, 随着 BN 粒径从 $0.1\ \mu\text{m}$ 增加至 $10\ \mu\text{m}$, δ 值从 0.1-BN/MSR 的 88.9% 上升至 10-BN/MSR 的 97.5%。这表明大粒径 BN 在基体中具有更高的面内取向度, 更易在剪切力作用下沿平面方向排列。小粒径 BN 因比表面积大、易团聚而形成片层随机堆叠的团簇, 所以小粒径填料在复合介质中取向度变差。

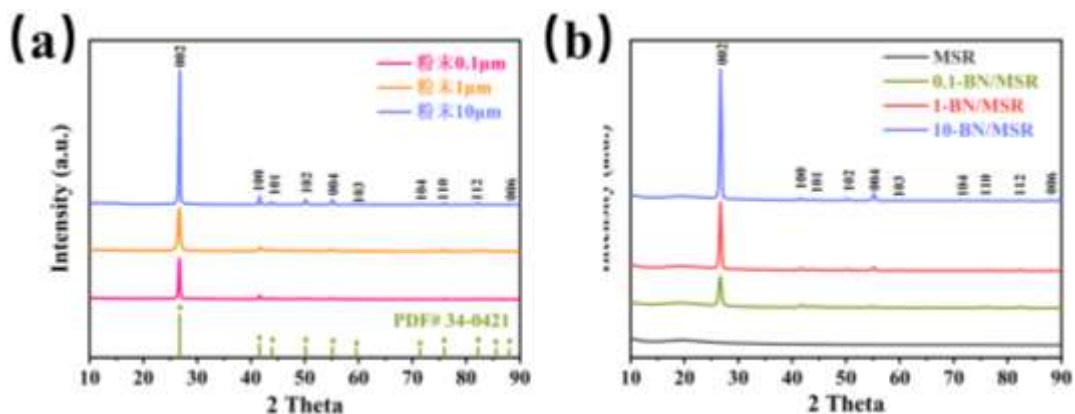


图 3 (a) 不同粒径的 BN 粉末和 (b) BN/MSR 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3. XRD spectra of (a) BN powders with different particle sizes and (b) BN/MSR composites.

3.2 热稳定性

热稳定性是评价材料高温可靠性的关键指标^[23]。如图 4 (a) 所示, 掺杂 BN 后, 所有复合材料的 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$) 相较于 MSR 均显著提升, 且随填料粒径增大呈升高趋势。其中, 10-BN/MSR 表现出最优的耐热性, 其 $T_{5\%}$ 达到 $402\ ^\circ\text{C}$, 较 MSR 提升了 $92\ ^\circ\text{C}$ 。如图 4 (b) 所示, BN/MSR 复合材料的最大失重速率峰值温度 (T_p) 变化规律与 $T_{5\%}$ 一致。10-BN/MSR 的 T_p 最高, 达到了 $449\ ^\circ\text{C}$, 较 MSR 提高了 $42\ ^\circ\text{C}$ 。图 4 (c) 为 BN/MSR 复合材料的热分解机理示意图。微米级氮化硼分散均匀, 并形成高度取向的叠层结构, 在基体内形成了致密连续的片层堆叠, 有效抑制热分解产物的逸出与扩散, 同时延缓分子链的热运动, 可显著提升热分解温度, 且其大尺寸特征有利于降低界面缺陷密度。相比之下, 纳米级

氮化硼易在基体中形成无序的团聚体，将破坏基体连续性并引入界面缺陷，在高温下会成为热分解产物的优先扩散通道，导致其热稳定性提升幅度不及微米级复合材料。因此，10 微米粒径的氮化硼片层在基体中有利于形成较为连续的叠层结构，其对复合材料耐热性的提升最为显著。

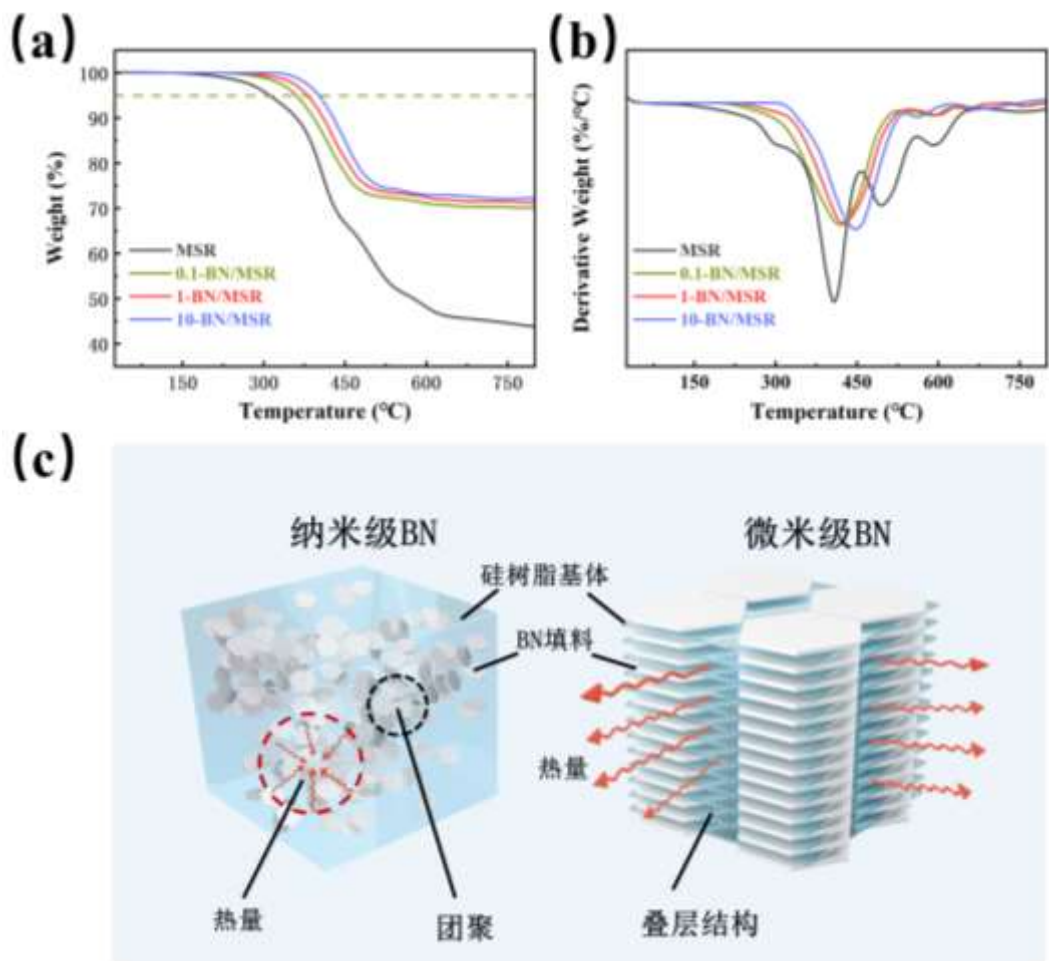


图 4 BN/MSR 复合材料的 (a) TG 图; (b) DTG; (c) 热分解机理示意

Fig. 4. (a) TG curve; (b) DTG curve; (c) schematic diagram of thermal decomposition mechanism of BN/MSR composites.

3.3 介电性能

电子封装材料不仅需具备低相对介电系数与损耗正切角值，还应确保其介电性能在宽频范围内的稳定性，以保障高频信号传输的可靠性^[24]。如图 5 (a) - (c) 所示，所有复合材料的损耗正切角值均显著低于树脂基体，表明 BN 的引入有效

抑制了聚合物的极化弛豫过程。MSR 在 1 MHz 下的相对介电系数的实部 (ϵ') 为 2.4758, 相对介电系数的虚部 (ϵ'') 为 0.02339, 损耗正切角值 ($\tan \delta$) 为 0.00945。随着填料粒径从 0.1 μm 增至 10 μm , 复合材料的 ϵ' 从 3.14 增加至 3.48, ϵ'' 从 0.01476 升至 0.02047, $\tan \delta$ 也从 0.00471 升至 0.00595, 其中 0.1-BN/MSR 复合材料具有最低的相对介电系数的虚部与损耗正切角值。为进一步表明 BN 填料对 MSR 介电性能的影响, 图 5 (d) - (f) 分别给出了三种复合材料相较于 MSR 的 ϵ' 、 ϵ'' 及 $\tan \delta$ 的相对变化量随频率的变化曲线。如图 5 (d) 所示, 三种复合材料的 ϵ' 的相对变化量均为正值, 表明复合材料的 ϵ' 相较于 MSR 均有上升, 其中 0.1-BN/MSR 的提高幅度最小。如图 5 (e) 和图 5 (f) 所示, 三种复合材料的 ϵ'' 与 $\tan \delta$ 的相对变化量均为负值, 其中 0.1-BN/MSR 的负值最小, 表明该复合材料具有最低的 ϵ'' 和 $\tan \delta$ 。与 MSR 相比, 所有复合材料的相对介电系数与损耗正切角值的频率稳定性均较好。其中 10-BN/MSR 复合材料展现出良好的频率稳定性, 这与其较高的片层取向度所形成的规整微观结构有关, 该结构有助于建立稳定的极化路径, 进而有效稳定弛豫过程。研究结果表明 BN 的加入可提升复合材料介电性能的频率稳定性, 使其适用于电子封装材料。

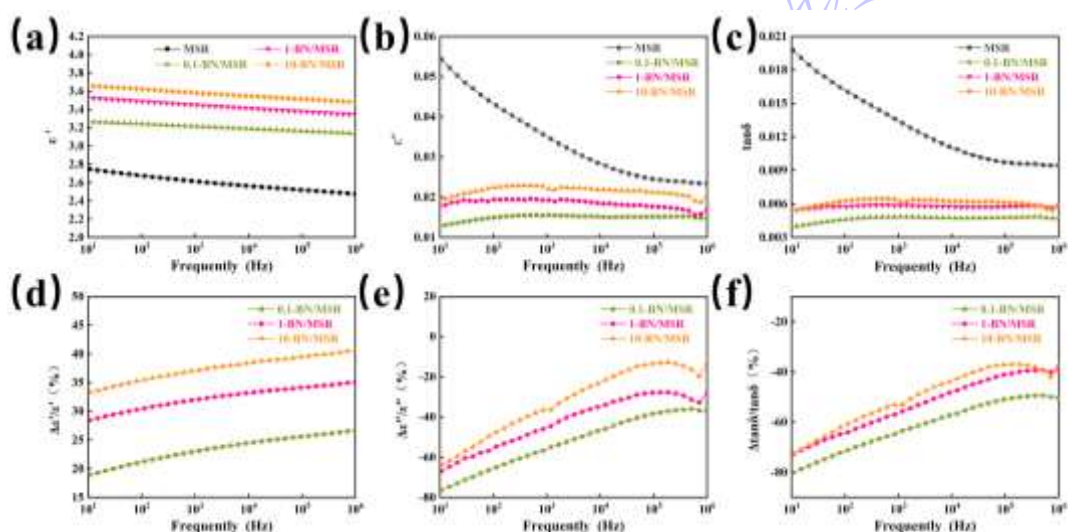


图 5 BN/MSR 复合材料的 (a) 相对介电系数的实部; (b) 相对介电系数的虚部;
(c) 损耗正切角值; (d) ϵ' 的相对变化量; (e) ϵ'' 的相对变化量; (f) $\tan \delta$ 的相对变
化量

Fig. 5. (a) ϵ' ; (b) ϵ'' ; (c) $\tan \delta$; (d) relative change in ϵ' ; (e) relative change in ϵ'' ; (f) relative change in $\tan \delta$ of BN/MSR composites.

3.4 绝缘性能

在高功率工况下,封装材料的绝缘性能是决定电子设备安全可靠运行的关键因素。本研究通过分析复合材料的击穿场强与电导特性对其绝缘性能进行评价。如图 6 (a) 所示, MSR 的击穿场强为 113.1 kV/mm, 引入 BN 填料后, 复合材料的击穿场强较 MSR 树脂均有所下降。随着 BN 粒径增大, 复合材料的击穿场强提升。10-BN/MSR 的击穿场强最优, 达到 111.1 kV/mm, 略低于 MSR。其原因在于 10-BN/MSR 中微米级片层缺陷较少, 且较高的取向度有利于在基体内形成连续有序的叠层结构。该结构一方面延长了击穿路径, 另一方面抑制了局部电场集中与载流子注入, 从而有效延缓了击穿过程。复合材料的体电流密度的测试结果如图 6 (b) 所示。加入 BN 填料后, 复合材料的电流密度均有提升。然而, 10-BN/MSR 的电流密度为 6.38×10^{-16} A/mm², 相比 0.1-BN/MSR 降低了一个数量级, 进一步证实了大粒径的 BN 形成的绝缘结构能更有效地抑制载流子的迁移, 降低漏电流, 从而提升材料的绝缘可靠性。

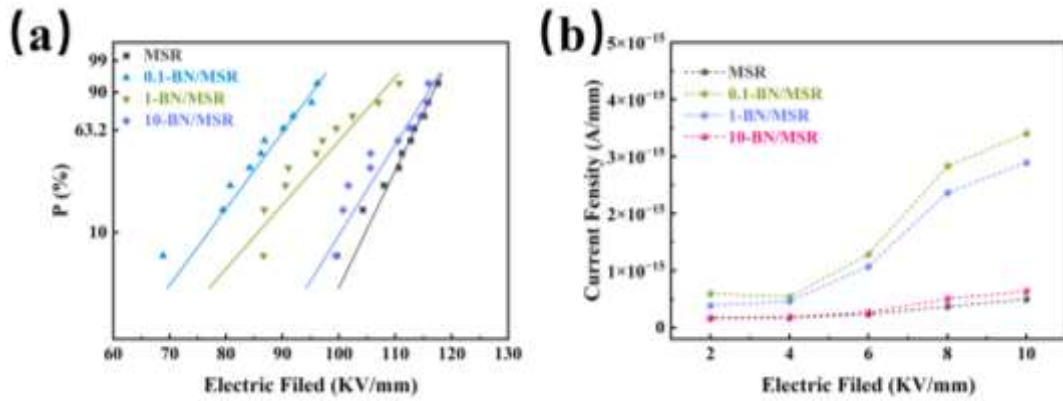


图 6 BN/MSR 复合材料的 (a) 击穿场强; (b) 电流密度

Fig. 6. (a) Breakdown field strength and (b) current density of BN/MSR composites.

4 结论

本研究以 KH560 改性甲基苯基硅树脂为基体, 分别引入三种粒径的氮化硼作为填料, 制备了三种不同填料尺寸的氮化硼/甲基苯基硅树脂复合材料。微观结构分析表明, 大粒径氮化硼在基体中具有较高的面内取向度, 能够形成连续致密的叠层结构。该结构在热稳定性方面有效抑制了热分解产物的逸出与扩散, 使得 10-BN/MSR 在 5% 热失重温度达到 402°C , 最大失重速率峰值温度达 449°C 。在介电性能方面, 规整的 BN 叠层结构构筑了稳定的极化路径, 显著抑制了弛豫过程的频率依赖性, 使 10-BN/MSR 在 1 MHz 下的相对介电系数的实部和虚部分别为 3.48 和 0.02047, 损耗正切角值为 0.00595, 并表现出良好的介电频率稳定性。在绝缘性能方面, 高取向度的大粒径氮化硼片层缺陷较少, 连续有序的 BN 叠层结构延长了击穿路径并限制了局部电场集中与载流子注入, 10-BN/MSR 的击穿场强高达 111.1 kV/mm , 且其电流密度仅为 $6.38 \times 10^{-16} \text{ A/mm}^2$ 。因此, 10-BN/MSR 实现了热稳定性、介电性能与绝缘性能的协同提升, 在电子封装材料领域展现出良好的应用前景。

参考文献

- [1] Li X, Zhou Y, Bao Y, Wei W, Fei X, Li X, Liu X 2022 *Ind. Eng. Chem. Res.* **61** 419
- [2] Ren J W, Jiang G Q, Chen Z J, Wei H C, Zhao L H, Jia S L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 281 (in Chinese) [任俊文, 姜国庆, 陈志杰, 魏华超, 赵莉华, 贾申利 2024 物理学报 **73** 281]
- [3] Yin K, Li J, Teng C Y, Hu Y S, Chen X R, Zha J W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 308 (in Chinese) [阴凯, 李静, 滕陈源, 胡怡霜, 陈向荣, 查俊伟 2025 物理学报 **74** 308]
- [4] Liu X C, Yang Z, Guo H, Chen Y, Luo X L, Chen J Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 264 (in Chinese) [刘秀成, 杨智, 郭浩, 陈颖, 罗向龙, 陈健勇 2023 物理学报 **72** 264]
- [5] Han Y, Shi X, Wang S, Ruan K, Lu C, Guo Y, Gu J 2021 *Compos. Part B: Eng.* **210** 108666
- [6] Merillas B, Villafañe F, Rodríguez-Pérez M Á 2022 *Nanomaterials*. **12** 2232
- [7] Ismail Y A, Abolibda T Z, Almohammed A, Aly K A, Gomha S M, Ahmed H A, Ibrahim M S 2024 *Surf. Coat. Technol.* **478** 130424
- [8] Shi Y C, Ma B G, Guan J P, Ye B, Yu L C, Wu Z M, Habaue S 2022 *J. Mater. Res. Technol.* **19** 3867
- [9] Lu H, Yang D 2022 *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **163** 107200
- [10] He D, Wang H, Li Y, Wang Y, Li Q, Li Q 2025 *High Voltage*. **10** 1135
- [11] Huang R, Yao J, Mu Q, Peng D, Zhao H, Yang Z 2020 *Polymers*. **12** 2284

-
- [12] Pan Z, Zeng K, Huang B, Zhu L 2020 *Silicon* **12** 3005
- [13] Zhang Y, Zeng X, Lai X, Li H, Zhou Q, Huang X 2017 *ACS Omega* **2** 5111
- [14] Chen W, Zeng X, Lai X, Li H, Pan Z 2018 *Polym. Test.* **70** 162
- [15] Zhang T, Jiang B, Huang Y 2018 *Compos. Part B* **140** 214
- [16] Yin H, Song T, Peng X G, Zhang P, Yu R S, Chen Z, Cao X Z, Wang B Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 164 (in Chinese) [尹昊 宋通 彭雄刚 张鹏 于润升 陈喆 曹兴忠 王宝义 2023 物理学报 **72** 164]
- [17] Lü C W, Wang C J, Gu J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 238 (in Chinese) [吕常伟, 王臣菊, 顾建兵 2019 物理学报 **68** 238]
- [18] Pan D, Li Q, Zhang W, Dong J, Su F, Murugadoss V, Liu Y, Liu C, Naik N, Guo Z 2021 *Compos. Part B.* **209** 108609
- [19] Xu Y Y, Long J, Zhang R, Du Y, Guan S, Wang Y 2020 *Polym. Degrad. Stab.* **174** 109082
- [20] Yang L, Hu W J, Qin Y Q, Cao C F, Li Y, Gong L X, Tang L C 2025 *Compos. Part B Eng.* **295** 112205
- [21] Yuan G M, Yang H, Liu Z, Zheng H, Tao Y, Yang B, Shi J 2025 *Biomacromolecules.* **26** 7152
- [22] Zhang G J, Yang H, Zhang N 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127702 (in Chinese) [张冠杰, 杨豪, 张楠 2020 物理学报 **69** 127702]
- [23] Xu X, Wu C, Zhang B, Dong H 2013 *J. Appl. Polym. Sci.* **128** 4189
- [24] Kuang B, Song W, Ning M, Li J, Zhao Z, Guo D, Cao M, Jin H 2018 *Carbon.* **127** 209

Effect of boron nitride particle sizes on the high-temperature resistance and dielectric properties of methylphenyl silicon resin matrix composites*

Shi Jin-le ¹⁾# Xia Qian-shan ¹⁾† Wang Yan ²⁾# Ren Lu-sheng ¹⁾# Cui Peng ¹⁾# Liu Tian-yi ¹⁾# Xia Yu-liang³⁾‡

1) (State Key Laboratory of High-Efficiency Special Cable Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

2) (Harbin Fiberglass Research Institute Co., Ltd., Harbin 150029, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

Abstract

To address the urgent demand for insulation materials in the high-frequency circuit packaging field, methylphenyl silicone resin (MSR) modified with KH560 was employed as the matrix and three particle sizes of boron nitride (BN) powders were used as fillers, to prepare a series of composites with high thermal stability and insulating properties. The influence of BN particle sizes on the thermal stability, dielectric properties and insulating properties of the composites was investigated in detail. The results indicated that the large boron nitride particles exhibited a high degree of orientation in the matrix. Due to its highly oriented microstructure, the 10-BN/MSR composite displayed the excellent thermal stability and insulating properties. The temperature at 5% weight loss ($T_{5\%}$) of the composite reached 402 °C and was higher than that of the MSR.

Meanwhile, its peak temperature (T_p) reached 449 °C, which was 42 °C higher than that of the MSR. The 10-BN/MSR exhibited a real part of the dielectric constant of 3.48, and was higher than that of the MSR. The imaginary part of the dielectric constant and dielectric loss tangent of the 10-BN/MSR at 1 MHz were 0.02047 and 0.00595, both lower than those of the MSR. It indicated that the introduction of BN into MSR effectively suppressed its polarization relaxation. In addition, the 10-BN/MSR composite achieved a high breakdown strength of 111.1 kV/mm. The current density of the 10-BN/MSR composite was 6.38×10^{-16} A/mm², which was an order of magnitude lower than that of the 0.1-BN/MSR composite. The results confirmed that the oriented BN network significantly impeded the injection and transport of charge carriers. The insulating packaging composite with thermal stability and insulating properties exhibited promising application prospects in the electronic packaging field.

Key words: Boron nitride, methyl phenyl silicone resin, thermal stability, insulating properties

PACS: 77. 84. Lf, 77. 55. Bh, 81. 05. Lg, 65. 60. +a

These authors contributed equally.

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No.: 2021M701019), the Heilongjiang Provincial Postdoctoral Funding Project (Grant No.: LBH-Z20069), the Fundamental Research Foundation for Universities of Heilongjiang Province, China (Grant No.: 2022-KYYWF-0152).

† Corresponding author. E-mail: xiaqianshan@sina.com

‡ Corresponding author. E-mail: yuliangxia@fjut.edu.cn

The first author. E-mail: 18243606261@163.com

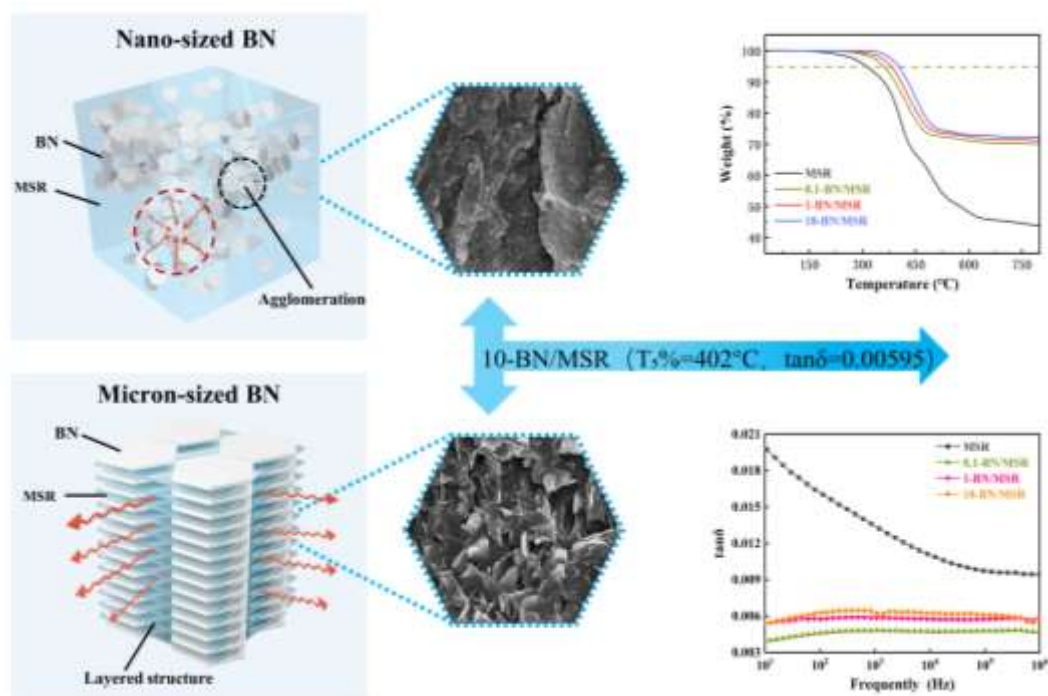


Fig. 7. Graphic abstract