

知识介绍

聚对苯撑二甲基系列涂层的制备及其应用进展

浦鸿汀, 孙霞容

(同济大学高分子材料系, 上海 200092)

摘要:介绍了聚对苯撑二甲基系列涂层的制备方法和成膜机理, 讨论了化学气相沉积聚合的主要特点, 阐明了 Parylene 膜的结构与性能的关系以及几种常用 Parylene 膜的性能特点, 描述了 Parylene 膜的主要应用领域。

关键词:聚对苯撑二甲基; 派拉林; 化学气相沉积; Gorham 过程

聚对苯撑二甲基[poly(*p*-xylylene)]系列膜, 它的商品名称为派拉林(parylene), 是上世纪 60 年代发展起来的一种线性高分子聚合物。它的原料为对苯撑二甲基二聚体(Fluka 试剂), 目前最常用的有三种: Parylene N、Parylene C 和 Parylene D, 其化学结构如图 1 所示, 此外还有一些取代的聚对苯撑二甲基, 如引入羟基、羧基等基团。聚对苯撑二甲基系列产品是 1947 年被确认的, 1953 年由美国 Union Carbide 公司首先推出 Gorham^[1]法(即用二聚体通过化学气相沉积法聚合), 1965 年才工业化。有实用价值的聚对苯撑二甲基是由化学气相沉积(CVD)^[2,3]聚合工艺制备的高分子涂层材料, 它高纯、致密, 有优异的电

绝缘性能和物理机械性能。自 20 世纪 60 年代开发问世以来, 以其独特的工艺和性能优势在各种高技术领域不断得到应用。最初美国将该材料用于航天、军事领域, 1972 年该材料和工艺尚在专利保护期时, 就被列入美军标 Mil-1-46058C。作为涂敷印刷线路板用绝缘涂层的一种推荐使用材料, 70 年代初该材料就被用于各种航天飞行器, 飞上太空, 登上月球。近些年来, 聚对苯撑二甲基在美国、日本、西欧等国的应用得到了迅速发展, 在电子电路组件、微电子集成电路^[4]、微电子机械系统(MEMS)^[5,6]、传感器^[7]、生物医用电子^[8]、磁性材料^[9]、光纤光缆密封件等电子行业^[10]多个领域都出现了不少新的应用, 为高新技术发展提供了一种理想的配套材料^[11]。

作者简介:浦鸿汀(1966—), 男, 教授, 1996 年于上海交通大学博士毕业后进入同济大学任教。现为上海市化学化工学会高分子化学专业委员会委员。多年来主要从事功能和特种高分子材料的研究工作。

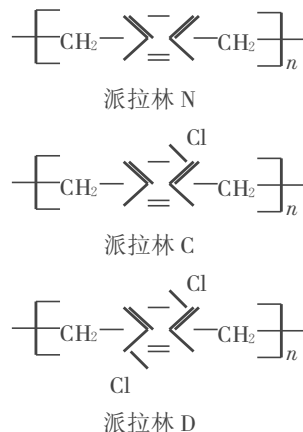


图 1 几种常用 Parylene 的化学结构

Figure 1 The chemical structure of commercial Parylenes

1 聚对苯撑二甲基的制备和成膜机理^[1]

Parylene 是聚对苯撑二甲基(PPX)系列聚合物的俗称,由于其高的耐溶剂性、高的熔点、低的介电常数和优良的阻隔性能在很多领域得到了广泛的应用。通过在苯环上引入不同的基团或侧链可得到一系列不同结构的 Parylene。Parylene 既可通过传统的化学方法聚合,也可通过化学气相沉积(CVD)聚合得到,但前者由于分子量过低无实用价值,目前主要采用 CVD 聚合的方法来制备 Parylene 膜,以 N 型为例说明成膜机理,N 型对苯撑二甲基二聚体为白色结晶体,其成膜反应过程是经过升华、高温裂解和冷凝聚合三步骤完成的,其典型的合成方法如图 2 所示:

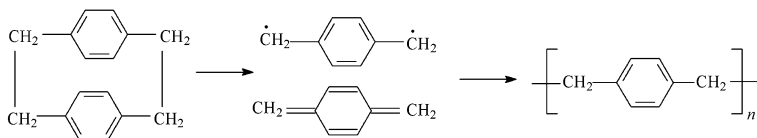


图 2 合成 Parylene 的基本反应流程

Figure 2 The regular synthetic route of Parylene

这一过程说明固体的对苯撑二甲基二聚体经减压和加热而热解,使其中的两个亚甲基-亚甲键断裂,生成带自由基的活泼单体,此时将温度降低,一些靠得近的单体就会相互偶合,形成自由基的中间体,这种中间体至少有三个单体链节,如下所示:



不同取代基的对苯撑二甲基二聚体系列的升华、裂解和沉积聚合的温度有所不同,基本的成膜机理还是如上所述。化学气相沉积最先是用在无机材料中的,在高分子中主要是用于聚对苯撑二甲基系列的聚合,因此较低的单体浓度、较低的沉积温度以及降低压力对实验是有利的。化学气相沉积聚合的主要操作流程一般分三步进行:升华、热解、沉积。图 3 为典型的聚对苯撑二甲基聚合的主要操作流程和典型反应条件。

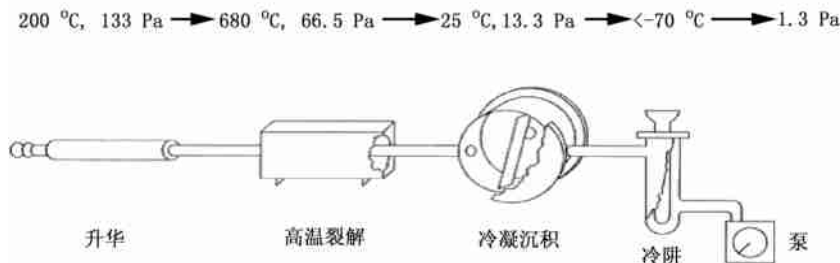


图 3 化学气相沉积聚合的主要操作流程和典型反应条件

Figure 3 The central operation process and typical reaction condition of chemical vapour deposition polymerization

2 聚对苯撑二甲基系列膜的特性^[12~14]

聚对苯撑二甲基能在真空室中的各种形状基材上完全敷形沉积聚合一层厚度均匀的透明绝缘涂层,给基材提供一个完整的优质防护涂层,抵御酸、碱、盐雾、霉菌及各种腐蚀性气体的侵害。在水汽阻隔性能方面,Parylene C 更比其它任何涂层要好,经 Parylene C 防护的电子电路组件甚至可以

在海水中连续工作。Parylene 的高频性能也很突出,因此,在国外 Parylene 也是高频微波电子器件和电路所不可多得的一种防护涂层材料。表 1 列出了 Parylene N、Parylene C、Parylene D 的力学性能,它们均具有高的弹性模量、高的抗张强度、良好的热稳定性、较高的结晶熔点,它们的电学性能非常优异,尤其是具有极低的损耗因子。表 2 为 Parylene N、Parylene C 和 Parylene D 对气体和水汽的渗透性能,它们对某些气体的渗透阻挡性良好,尤其是 Parylene C 和 Parylene D 对 N₂ 和 Cl₂ 的渗透阻挡性相当好。表 3 为 Parylene N、Parylene C、Parylene D 的耐溶剂性,在结晶熔点下,它们有强的耐溶剂性,仅能溶解在高沸点的溶剂中,如氯化联苯、甲基苯酸苄酯等。

表 1 Parylene N、Parylene C 和 Parylene D 的力学性能、热性能和电性能
Table 1 Mechanical, thermal, and electrical properties of Parylene N、C and D

	性能	N 型	C 型	D 型
力学性能	弹性模量/GPa	2.4	3.2	2.8
	抗张强度/MPa	45	70	75
	屈服强度/MPa	42	55	60
	断裂伸长率/%	30	200	10
	屈服伸长率/%	2.5	2.9	3
热性能	结晶熔点/℃	420	290	380
	热容/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹), (25℃)	1.3	1.0	
电学性能	介电常数(1kHz)	2.65	3.15	2.84
	损耗因子(1kHz)	0.0002	0.020	0.004
	耐电压强度/(MV·m ⁻¹)	275	220	215

与传统的涂层法相比,Parylene 涂层有明显的优点,即在 CVD 涂层过程中,在已精确设计好的气相涂层进行时无需溶剂也无需引发剂,相对于沉积过程来说,它具有如下优点:(1)可用于绝大多数基质上,如金属或高聚物;(2)涂层过程中无需溶剂;(3)无需添加剂和引发剂,所以可减少潜在的细胞毒性;(4)在聚合过程中只需微小空间;(5)可在室温下对基质涂层;(6)有良好的单体分裂性,所以在对材质的几何形态有很高要求时它具有很好的连接精确性;(7)PPX 表面的耐化学性优异;(8)层厚可被精确控制。

表 2 Parylene N、Parylene C 和 Parylene D 对气体和水汽的渗透性能
Table 2 Gas permeability and water absorption of Parylene N、C and D

性能		N 型	C 型	D 型
吸水率/%		<0.1	<0.1	<0.1
	N ₂	3.50	4.5	20.4
	O ₂	178	32.7	145.3
气体渗透性/10 ⁻¹⁵ m ³ /m·s(单位时间单位长度内气体渗透量,25℃,/atm)	CO ₂	97.38	35.0	59.0
	H ₂ S	3609.3	59.0	6.6
	SO ₂	8603.3	49.9	21.6
	Cl ₂	336.0	1.6	2.5

表 3 Parylene N、Parylene C、Parylene D 的耐溶剂性
Table 3 Solvents resistance of Parylene N、C and D

溶剂	体积变化/%		
	N 型	C 型	D 型
二氯苯	0.2	3.0	1.8
二甲苯	1.4	2.3	1.1
氯代苯	1.1	1.5	1.5
三氯乙烷	0.5	0.8	0.8
丙酮	0.3	0.9	0.4
吡啶	0.2	0.5	0.5
氟利昂	0.2	0.2	0.2
水	0.0	0.0	0.0

3 聚对苯撑二甲基系列膜的应用

对聚对苯撑二甲基系列在工业上的运用很大程度上受到目前传统的制造技术的阻碍,因为它们一般是不溶于多数溶剂中的,不能用作以溶剂为基础的涂层,也不能用溶液来使其形成薄膜或纤维。因为它们的结晶熔点很高,熔融成型(模铸,挤出成型,抛光等)也很困难。然而,就是因为它们的耐溶剂性和高温机械性构成了 PPX 材料的优点,人们已经意识到气态 PX 能自发在底质表面形成聚合物膜,直到 1965 年人们利用 Gorham 过程从二聚体广泛生产纯净的 Parylene,标志着人们逐渐开始利用 Parylene 的奇特性质。Parylene 涂层是在室温时自发在底质上形成的,底质不需要比外界温度高,除了薄膜增长需花费时间外,不需花费其它时间,因为聚合是自发的,不需要催化剂。用于加速聚合的催化通常是离子或离子型物质,它们可能残留在涂层中,影响其电性能。Parylene 膜涂层一般比其它涂层薄,它们在基底的分散性好,可广泛地应用于以下几个领域。

3.1 印刷线路板^[15]

Parylene 膜系列最重要的应用是作为印刷线路板的敷形涂层。CVD 聚合能在几何形状复杂的灵敏物件上生成一连续的、薄的保形涂层,这些涂层有极好的耐化学性、耐溶剂侵蚀性、耐霉菌侵蚀。此外它们表现出温度范围较广的稳定绝缘性,过程操作的可靠性减少了密集工件的复杂性和常规涂层的检测操作。

3.2 混合电路^[16, 17]

使用 Parylene 膜系列作为混合电路涂层和其在印刷线路板上的使用有同样的目的,主要的不同在于其对陶瓷材料获得了粘结性。在混合电路的涂层中,Parylene 膜提供了一些其它的功能,当器件与底质间的间隙小于 10 μ m,Parylene 膜的 CVD 聚合过程可渗透到这一狭小的区域,涂覆器件和底质的相邻部分,普通的涂层不能流到这样狭小的区域,必须在器件与底质间留出足够空间。当某些制造工艺需要连接器件和底质导体时,细的导线(直径 25 μ m)可用 Parylene 膜的 CVD 聚合过程涂覆到和其它表面同样的厚度,在混杂线路涂层的拉伸测试中发现线路结合强度得到很大提高,拉伸强度的提高有利于涂层对导线增强作用或增强器件与底质导体的连结强度。

3.3 半导体^[18~20]

大规模集成电路中需解决中间层的绝缘性, Parylene 膜特殊的均一性和绝缘性使其可作为一种绝缘层, 特别是一些异形面需要绝缘层仍具有一定的平整性。聚酰亚胺是第一种用于商业化半导体器件中的聚合物, 运用某些编织技术虽也可使其具有一定的平整性, 但 Parylene 膜与聚酰亚胺相比有更明显的优点, 如纯净、厚度易控制和低的潮气吸收, 因而受到了不断的关注。

3.4 电容器^[21~24]

Parylene 膜相当低的介电损耗使它们适用于在高质量的电容器中作绝缘层, 而且它们的介电常数和损耗在大的温度范围内保持不变, 此外它们容易形成薄的无针孔缺陷的薄膜, 在薄铝箔两边涂覆, 并成双地缠绕涂覆的箔制造出扁平金属薄膜电容器。Parylene 膜系列也用来涂覆小型的可变空气调谐电位器的滑槽和固定座, 涂覆固定座可提高电压, 这也有利于提高单位容积的电容量。

3.5 电介质^[25~27]

因为 Parylene 膜系列的结晶性和低的流动性, 它们可通过多种方式制成具有永久极性的薄膜, 一些 Parylene 膜电介质与其它聚合物相比更能在高温下保持其极性。

3.6 小型电器元件^[28, 29]

在生产变压器和发动机转子时, 线圈与线圈之间的电绝缘是必要的, 漆包线不能长时间进行过度密实的缠绕操作, 特别是在小装置中, 线轴需要特别的绝缘处理, 过厚的绝缘层需占用空间, 这些空间本可用来绕更多线圈, 这种厚度控制在线轴的涂覆中非常重要, 过薄容易形成缺陷(常规涂覆法), 从而影响其绝缘性, 过厚则浪费小型元件有限的空间(特别是小型电器)。Parylene 膜涂层可被用于高性能的小型异步电动机, 如那些用在手表中的微型电机, Parylene 膜也可作脉冲变压器、磁带头和小型电感线圈的铁芯涂层, 其中铁的腐蚀性很强, 在涂覆复杂的小物体时, CVD 工艺有减少工作量的作用, 它可以同时涂覆几万个同样的零件。

3.7 生物医学工程^[8, 30, 31]

某些种类的 Parylene 膜作为一种新的成分在获得血液相容性方面倍受重视, 通过较多地涂覆 Parylene 膜, 固定在活动壁上的微纤非纺织织物为细胞内生长物提供了骨架, 尽管这一成果未应用, 但仍有大量 Parylene 膜的重要生物相容性数据, 尤其是在细胞的伤害性方面, Parylene 膜对细胞生长具有最小的干扰。腐蚀性的生物学环境不会影响 Parylene 膜, 它不会被水降解。目前, Parylene 膜在生物医学工程方面的应用还与电子学连在一起, 某些起搏器生产用它作敷形涂层涂覆在起搏器电路系统中, 涂覆的电路系统被密封在金属容器中, 以使 Parylene 膜涂层作一个背衬。在生产小型电极时它也可用于作电极绝缘层, 长期植入体内, 以记录和刺激中心或外围神经系统的神经细胞, 作为实验性的神经中枢的前沿, 最近报道了大脑里植入功能性 Parylene 膜电极的一只猴子存活了三年。在血液相容性材料的开发研究中, Parylene 膜可起到如下几种作用: (1) 改善细胞粘性和生物相容性; (2) 形成一层阻隔层, 减少小分子进出底物的扩散; (3) 在底物上形成活性点有利于生物分子的生长, 有利于细胞吸附。

3.8 阻挡层^[32~35]

由于聚对苯撑二甲基系列膜的渗透率比较低, 用化学气相沉积法将它们涂敷在材料上可以起到防护的作用。聚对苯撑二甲基作为一种新型材料, 在光电器件、纳米材料、医药卫生产品以及活性化学物质的防护, 文物、档案、标本的保护等方面还有不少新的应用。

4 结语

聚对苯撑二甲基系列膜采用 CVD 聚合的方法制备,其聚合过程无需溶剂、热塑剂、催化剂和促进剂等,引入的杂质比较少,且这些膜的介电常数和损耗因子比较小,热稳定性比较好,对 O_2 、 H_2O 等的阻隔性好,性能优越,可以应用到很多领域,除了这些优异的性能外,它们也有一些缺点,如:对光滑平面的附着力比较小,长时间紫外光辐射会降解等。它们在国外应用广泛,但在国内其应用领域仍未得到广泛的开拓,作为一种比较优越的材料,这就有待于我们进行新技术新工艺的引进和吸收以及原材料的研制,来为国内一些领域服务。同时新的 Parylene 膜品种也有待于进一步的开发, Parylene 的结构与性能的关系有待于进一步的深入研究,它们的其它特性还有待我们继续去发掘,其应用和开发值得我们进一步的研究和探讨。

参考文献:

- [1] Gorham W F. USP, 3342754. 1967, Sept. 19.
- [2] Waters J F, Sutter J K, Meador M A. J Polym Sci, Part A-1, 1991, 29, 1917.
- [3] Lahann J, Klee D, Hooker H. Macromol Rapid Commun, 1998, 19, 441.
- [4] Senkevich Jay J, Yang G R, Lu T M. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 214, 119.
- [5] Wang X Q, et al. Parylene Micro Check Valve. Proceedings of the Technical Digest of 12th IEEE International Conference on MEMS, Florida, USA, January 17, 1999, 177.
- [6] Pomsin-Sirirak T N, et al. Flexible Parylene Actuator for Macro Adaptive Flow Control. Proceedings of the Technical Digest of 14th IEEE International Conference on MEMS, Interlaken, Switzerland, January 21, 2001, 511.
- [7] Minami K, Morishita H, Esashi M. Sensors and Actuators A: Physical, 1999, 72(3), 269.
- [8] Xu C Y, Lemon W, Liu C. Sensors and Actuators A, 2002, 96, 78.
- [9] Idzerda Y U, Chen C T, Lin H J, et al. Physical B, 1995, 208&209, 746.
- [10] Moorman M, Hesketh P, Zheng J T, et al. Sensors and Actuators B, 2003, 94, 13.
- [11] Hubers H W, Schubert J, Krabbe A, et al. Infrared Physics and Technology, 2001, 42(1), 41.
- [12] Gorham W F. J Polym Sci, Part A-1, 1966, 4, 3027.
- [13] Mark H, Bikales N, Overberger C, et al. Encyclopedia of Polymer Sci & Eng, 1985, 17, 991.
- [14] 肖意轩, 钟漠, 刘平生. 化学通报, 1989, 5, 48.
- [15] Stewart D D. USP, 3600216, 1971.
- [16] Slater B L, Riley T J, Janssen W. Proceedings of the IEEE Power Electronics Specialists Conference, Pasadena, Calif, 1973, June 11, 163.
- [17] Kale V S, Riley T J. Parts Hybrids Package. IEEE Trans, 1977, PHP-1(3), 273.
- [18] Matsuo T, Nakajima H, Osa T, et al. Sensors and Actuators, 1986, 9(2), 115.
- [19] Olson R. Electron Packag Prod, 1980, 5, 213.
- [20] Olson R. Circuits Manufacturing, 1986, 1, 57.
- [21] Valley D J. USP, 3327184, 1967.
- [22] Carliou F E, Loeb W E, Valley D J. USP, 3319141, 1967.
- [23] Odagiri S, Nuka M, Shinba N, et al. USP, 3949280, 1976.
- [24] Lefeber J, DeJonge J. GP, 2546332, 1976.
- [25] Nowlin T E, Rashke C R. USP, 4291245, 1981.
- [26] Beach W F, Mahoney D M. USP, 4281244, 1981.
- [27] Chiang A M, Butler N R. USP, 4147562, 1979.
- [28] Gorham W F, Willard H L. USP, 3300332, 1967.
- [29] Tittmann F R. GP, 2329186, 1974.

- [30] Lahann J, Klee D, Hooker H. *Biomaterials*, 2001, 22(8); 817.
- [31] Schmidt E M, McIntosh J S, Bak M J. *Med Biolog Eng Comput*, 1988, 1; 96.
- [32] Shechter L, Leob W E. *USP*, 3523839, 1970.
- [33] Gorham W F, Leob W E. *USP*, 3556881, 1971.
- [34] Castorina T C, Smetana A F. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18; 1373.
- [35] Yasuda H, Yu Q S, Chen M. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41; 273.

Advance in Preparation and Application of Poly(*p*-xylylene)

PU Hong-ting, SUN Xia-rong

(*Department of Polymer Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Preparation method and polymerization mechanism of poly(*p*-xylylene) are reviewed in this paper. The main character of Chemical Vapor Deposition(CVD) polymerization is also introduced. The relations between the properties and structures of parylenes are discussed. Advance in application of parylenes is commented.

Key words: Poly(*p*-xylylene); Parylene; Chemical Vapor Deposition; Gorham process

(上接 77 页)

- [7] Zhong C, Masuoka H. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 123; 59.
- [8] Bertucco A, Mio C. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 111; 18.
- [9] Chen J, Fishcher K, Gmehling J. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 200; 411.
- [10] Wang, L S, Ahlers J, Gmehling J. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42; 6205.
- [11] Hansen T K, Schiller M, Gmehling J. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(10); 2352.
- [12] Wen H, Elbro H S, Alessi D. *Porymer Solution Data Collection, DECHEMA; Frankfurt am Main*, 1991.
- [13] Surana R K, Danner R P, Dehanna A B, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 139; 361.

Prediction of the Vapor-liquid Equilibria for Polymer Solutions Based on PSRK Model

LI Min, WANG Li-sheng, LIANG Zhao-feng

(*Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract: To extend PSRK model to describe polymer — solvent vapor-liquid equilibria (VLE), the modified mixing rule for the parameter b is an exponent of $1/2$ for the binary parameter b_{ij} . For pure polymers, a set of parameters (a/MW and b/MW) are employed to keep the parameters to be independent of molecular weight (MW). The PSRK model with modified mixing rule is applied to the prediction of VLE data for binary polymer solutions over a large rang of temperature and pressure with satisfactory results.

Key words: PSRK model; Vapor-liquid equilibria; Polymer solutions; Mixing rule