

航天器用 Parylene-C 涂覆材料空间辐照适用性研究

牛 虎 刘泊天 李 岩 高 鸿 邢 焰

(中国航天宇航元器件工程中心, 北京 100094)

文 摘 派瑞林(Parylene)薄膜主要用于功率电刷的三防,确保电功率的稳定传输。本文对两种规格(17和27 μm)Parylene 薄膜的厚度、热性能、绝缘性能、在铍青铜上的附着性能以及耐空间辐照性进行了研究。结果表明:通过真空气相沉积法制备的 Parylene-C 涂覆材料厚度误差可控在 2 μm 内;膜层在铍青铜上的附着力等级为 1 级,薄膜热分解温度为 453 $^{\circ}\text{C}$,两种厚度薄膜击穿电压分别为 3.65 kV(17 μm)和 5.27 kV(27 μm);经 2.5×10^{15} p/cm² 质子辐照后,膜层外观均完好,附着性能、热性能、绝缘性能仍满足工程使用需求;经 2.5×10^{16} e/cm² 电子辐照后,膜层出现严重开裂、起皮现象。对电子辐照前后膜层的热性能、红外结构等进行了进一步的研究,分析了电子辐照后膜层的失效机理并获得了 Parylene-C 涂覆材料膜层耐空间电子辐照上限为 1×10^{14} e/cm²。

关键词 涂覆材料, Parylene-C, 电子辐照, 质子辐照, 绝缘性能

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.02.007

Study on Space Irradiation Adaptability of Parylene-C Coating Material for Spacecraft

NIU Hu LIU Botian LI Yan GAO Hong XING Yan

(China Aerospace Components Engineering Center, Beijing 100094)

Abstract Parylene-C film was mainly used for three-proofings of power brushes to ensure the stable transmission of electric power. The thickness, thermal ability, insulation performance, adhesive force on beryllium bronze and space irradiation resistance of Parylene-C film (specifications: 17 and 27 μm) were studied. The results show that the thickness error of Parylene-C film made by vacuum gas phase deposition can be controlled within 2 μm ; the adhesion of Parylene-C on beryllium-bronze is 1 grade; thermal decomposition temperature is 453 $^{\circ}\text{C}$; the breakdown voltage of 17 and 27 μm Parylene-C film are 3.65 and 5.27 kV, respectively; the appearance is intact and adhesive force, thermal ability, insulation performance of Parylene-C film can meet the requirements of engineering application after 2.5×10^{15} p/cm² proton irradiation. However, serious cracks and peelings occur on Parylene-C film after 2.5×10^{16} e/cm² electron irradiation. At last, the thermal properties and FT-IR of Parylene-C film are further studied before and after electron irradiation, by which, the failure mechanism is analyzed and the electron irradiation upper limit 1×10^{14} e/cm² is obtained.

Key words Coating material, Parylene-C, Electron irradiation, Proton irradiation, Insulation performance

0 引言

太阳帆板驱动机构(SADA)作为长寿命大功率航天器能源系统的重要部件,通过驱动太阳帆板旋转实现对太阳的跟踪,从而高效地获取能源并利用导电环完成太阳帆板与航天器主体间的电功率与电

信号传输^[1-3]。功率电刷是SADA电功率传输的主要组件,通过和电缆、电连接器等共同组成SADA内完整的功率传输通道。

为保证功率电刷能够稳定工作,通常会在其表面喷涂三防保护涂料对其进行完整的绝缘防护,防

收稿日期:2020-07-23

第一作者简介:牛虎,1992年出生,工程师,主要从事材料质量保证技术研究工作。E-mail:455615961@qq.com

止在功率传输过程中高压情况下可能会出现间歇的电晕放电现象,保证电功率可靠传输,进而延长其使用寿命^[4]。对二甲苯二聚体(派瑞林,Parylene)作为一种常用的涂覆材料,它具备化学性质稳定、透明性好以及优异的电绝缘性等优点,在航空航天、电子产品、MEMS领域有着非常广阔的应用前景^[5-7]。目前,常用的Parylene主要有Parylene-C、Parylene-D和Parylene-N三种^[8]。其中Parylene-C因其同时具备优良的电性能、物理性能、耐腐蚀性以及易成膜性^[9-10],已被应用在SADA中的功率电刷上。Parylene-C粉料通过真空气相沉积工艺镀覆于功率电刷铍青铜材料表面实现对功率电刷的三防,确保电功率的稳定传输。

Parylene-C薄膜作为一种高分子材料,当长期受到空间辐照时,会引起高分子链的降解、断裂或交联^[11-13],导致薄膜的开裂、变脆,并造成相应功能的退化,最终影响电功率传输的可靠性^[14]。本文以通过真空气相沉积法制备的Parylene-C薄膜及Parylene-C薄膜-铍青铜试片为研究对象,对薄膜厚度以及在铍青铜上附着力等镀覆工艺性能,薄膜热性能、电性能以及电子、质子辐照之后相关性能的变化情况和失效机理等进行研究分析,评估Parylene-C薄膜的耐空间辐照能力,拟为Parylene-C薄膜在SADA组件中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

Parylene-C膜、铍青铜-Parylene-C膜。

1.2 仪器设备

CHY-CB薄膜测厚仪;Vertex 70 V傅里叶红外光谱仪;STA449F3同步热分析仪;ZJC-20 kV击穿电压测试仪;КИФК型空间辐照环境综合模拟设备。

1.3 Parylene-C薄膜厚度测定

采用薄膜测厚仪进行测定,将载玻片上的Parylene-C薄膜取下,至少获取薄膜3片,测量厚度时需对薄膜的边缘和中间均进行测量,测量点数不得小于3个点。

1.4 附着力测定

利用1 mm切割间距的划格刀对Parylene-C薄膜在铍青铜试片上的附着力进行测试,测试方法采用GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》中的划格法,并根据标准中规定对附着力等级进行判定。

1.5 热性能测试

采用德国耐驰(NETZSCH)公司STA 449F3型同

步热分析仪在升温速率10 K/min条件下测试Parylene-C薄膜的热分解温度。实验所用样品的质量约为10 mg,气氛选用N₂,流量控制在50 mL/min,使用Al₂O₃坩埚,从室温加热至900 °C。

1.6 电性能测试

采用ZJC-20 kV击穿电压测试仪参照QJ 2220.3—1992《涂层电绝缘性能测试方法 工频下击穿电压、击穿强度、耐电压的测量方法》中的方法进行薄膜击穿电压测试。

1.7 红外测试

采用Vertex 70 V傅里叶红外光谱仪对Parylene-C薄膜和偶联剂的红外特征峰进行测试。

1.8 电子、质子辐照

采用КИФК型空间辐照环境综合模拟设备对单面镀Parylene-C膜的铍青铜试片进行辐照,电子辐照注量为1×10¹⁵、5×10¹⁵、1×10¹⁶、2.5×10¹⁶ e/cm²,质子辐照注量为1×10¹⁴、5×10¹⁴、1×10¹⁵、2.5×10¹⁵ p/cm²。

2 结果与分析

2.1 Parylene-C薄膜厚度

以SADA电刷组件中刷片为Parylene-C的应用对象,刷片对Parylene-C薄膜厚度要求为(17±3) μm和(27±3) μm。通过真空气相沉积工艺制备了两种规格的Parylene-C薄膜,厚度如表1和图1所示。

表1 Parylene-C薄膜厚度测试结果
Tab. 1 Thickness test results of Parylene-C films

样品编号	单膜平均/μm
SK17-HD	18.2
SK27-HD	26.0

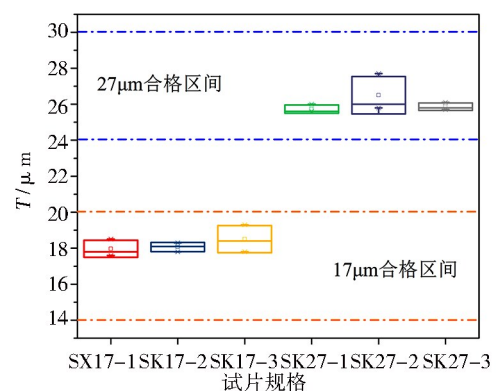


图1 Parylene-C薄膜厚度分布

Fig. 1 Thickness distribution of Parylene-C films

测试结果表明Parylene-C薄膜厚度平均值分别为18.2和26.0 μm,满足应用要求[(17±3) μm和(27±3) μm]。此外,通过对薄膜所有测试点分析可知,(17±3) μm和(27±3) μm两种规格厚度薄膜离散

系数分别为2.8%和2.5%,表明所用涂覆工艺比较稳定,可获得所需不同厚度的涂层。

2.2 附着力

利用真空相沉积制备了单面镀覆 Parylene-C 薄膜的铍青铜试片,使用划格刀具对两种规格薄膜在铍青铜上附着力的测试如图2所示。

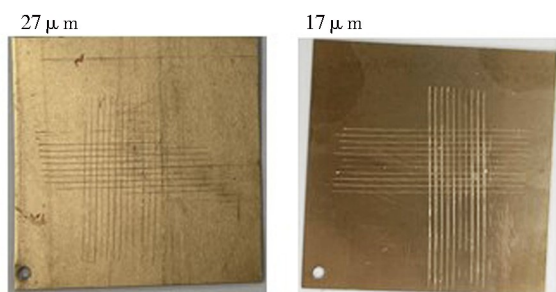


图2 铍青铜-Parylene-C薄膜划格试片

Fig. 2 The cross cut test pieces of beryllium bronze-Parylene-C films

参照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》中测试及评级方法,对两规格薄膜附着力的判定结果如表2所示。

表2 两规格 Parylene-C 薄膜的附着力测试结果

Tab. 2 Adhesion test results of two specifications of Parylene-C films

样品编号	附着力等级
SK17-FZL	1级
SK27-FZL	1级

由附着力测试结果可知,两规格 Parylene-C 薄膜在铍青铜试片上的附着力等级均为1级,表明薄膜与铍青铜基材黏结性好,Parylene-C 粉料经真空相沉积工艺后可较好地附着在铍青铜表面。

2.3 热分解温度

在10 K/min升温速率条件下,获得了 Parylene-C 薄膜的TG曲线,如图3所示。可看出,Parylene-C 薄膜的热分解主要包括一个阶段,在大约453℃开始分解(以

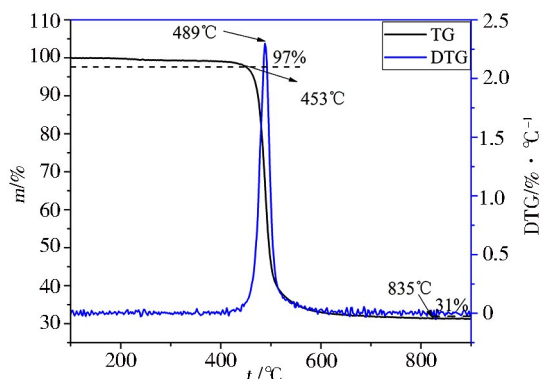


图3 Parylene-C薄膜TG-DTG曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of Parylene-C film

分解3%计),当温度达到489℃时分解速度达到最快,整个过程降解深度约为69%,在835℃时分解结束。

2.4 击穿电压

每种规格薄膜选取5件在0.5 kV/s 升压速率条件下的击穿电压测试结果如表3和图4所示。

表3 Parylene-C薄膜击穿电压

Tab. 3 Breakdown voltage of Parylene-C films

样品编号	击穿电压平均值/kV
SK17-JCDY	3.65
SK27-JCDY	5.27

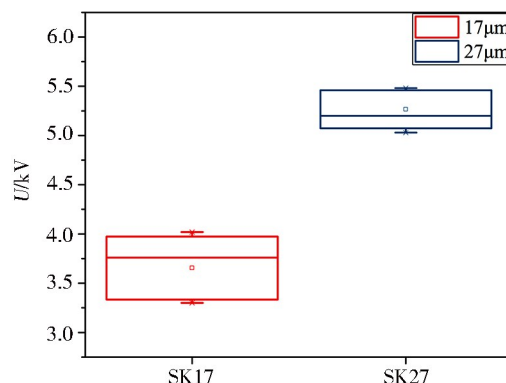


图4 Parylene-C薄膜击穿电压

Fig. 4 Breakdown voltage of Parylene-C films

从表3中可知,所选17 μm薄膜击穿电压平均值为3.65 kV,27 μm薄膜击穿电压平均值为5.27 kV,随着膜厚的增加,薄膜击穿电压增大,27 μm厚薄膜抗击穿水平约比17 μm薄膜抗击穿水平高44%。SADA中电刷组件工作电压通常在(50~150) V^[15],因此,两种规格薄膜均可满足正常环境下的应用要求。

2.5 电子辐照

两种规格的 Parylene-C 薄膜-铍青铜试片4种注量下的电子辐照试验后外观如图5所示。

从图5中可知,1×10¹⁵ e/cm²注量的电子辐照后,17 μm的薄膜外观均完好,无起泡、开裂现象,27 μm有一片出现开裂现象;经5×10¹⁵和1×10¹⁶ e/cm²剂量的电子辐照后,17和27 μm的薄膜均出现不同程度的起泡现象,且表现出膜越厚,起泡越严重的现象;经2.5×10¹⁶ e/cm²注量的电子辐照后,17和27 μm的薄膜均未出现明显的起泡和开裂现象,但测试时发现薄膜明显变脆,轻微接触即大面积开裂,如图6所示。

针对电子辐照时 Parylene-C 薄膜出现开裂、起泡、变脆的原因进行如下分析:涂覆材料试片在制备过程中是先在铍青铜试片上涂刷少量的偶联剂,然后在气相沉积作用下进行 Parylene 膜层镀覆,因此电子辐照过程中起泡和开裂的原因与偶联剂和涂覆材料本身均可

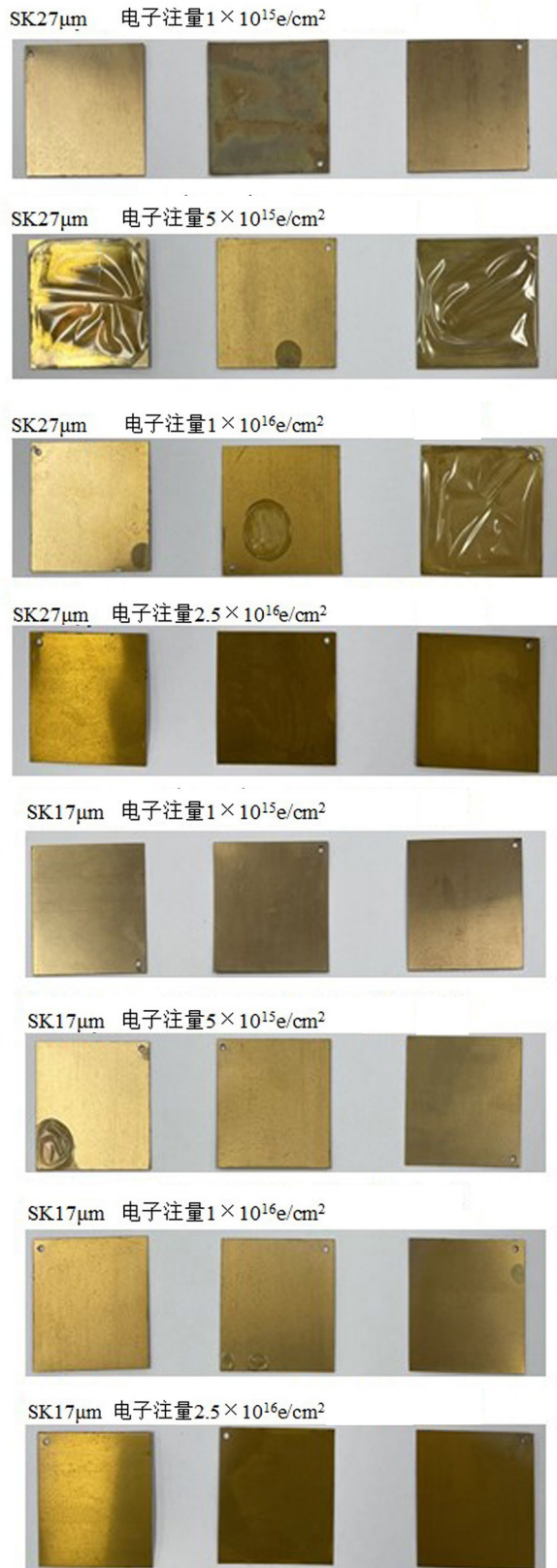


图5 Parylene-C薄膜电子辐照后外观

Fig. 5 Appearance of Parylene-C films after electron irradiation

能有关系。从图5可知,膜越厚,涂覆材料起泡和开裂现象越严重,且由于在制备17和27 μm的薄膜时所用偶联剂的量是近似相同的,因此,初步分析认为起泡现

象主要与Parylene膜有关,为了进一步验证起泡原因,对单组分Parylene膜、单组分偶联剂以及辐照前后涂覆材料薄膜(Parylene膜+偶联剂)进行了红外光谱分析,结果如图7所示。

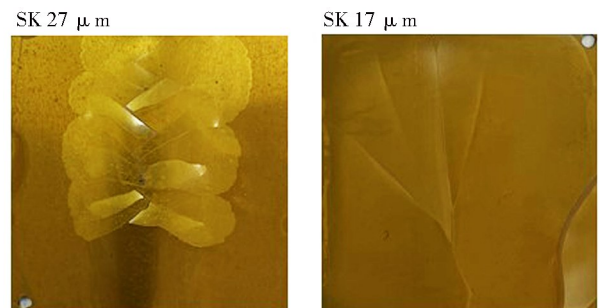


图6 2.5×10¹⁶ e/cm²注量电子辐照后轻微接触时开裂现象

Fig. 6 Cracking phenomenon when slight contact after 2.5×10¹⁶ e/cm² electron irradiation

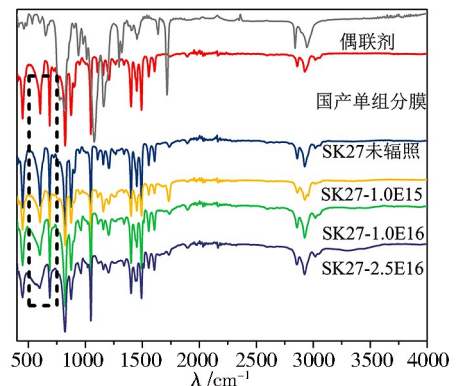


图7 Parylene-C薄膜电子辐照前后红外特征峰

Fig. 7 Infrared characteristic peaks of Parylene-C films before and after electron irradiation

从图中可知,Parylene薄膜在600~700 cm⁻¹处的峰强均随着辐照注量的增加而减弱,该峰为Parylene中苯环上C—H或C—Cl的吸收峰,可推断出电子辐照过程中Parylene中苯环上C—H或C—Cl键发生了断裂^[16-18],表明辐照过程中的气泡主要是由于Parylene膜分解产生的。此外,2.5×10¹⁶ e/cm²注量电子辐照后薄膜的热

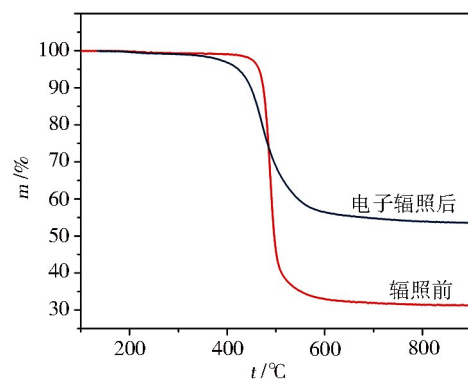


图8 Parylene-C薄膜电子辐照前后热重曲线

Fig. 8 TG curves of Parylene-C films before and after electron irradiation

失重测试结果如图8所示。从图8中可知,电子辐照后 Parylene-C 薄膜热分解温度约为 396 °C,和辐照前相比降低了 57 °C,且整个降解过程较辐照前发生了明显的改变,这均表明经电子辐照后,Parylene-C 薄膜结构上发生了改变导致其热稳定性下降。为了获得 Parylene-C 薄膜电子辐照的耐受上限注量,选取了 27 μm 规格的试片继续开展了 $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 注量的电子辐照试验,试验结束后涂覆材料外观和附着力的测试如图9和表4所示。



图9 Parylene-C 薄膜经 $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 电子辐照后外观
Fig. 9 Appearance of Parylene-C films after $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ electron irradiation

表4 $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 电子辐照后附着力测试结果
Tab. 4 Adhesion test results after $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ electron irradiation

样品编号	附着力等级
SK27-DZFZ-FZL	1级

结果表明, $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 注量的电子辐照后 Parylene-C 薄膜外观均完好,无起泡、开裂现象。此外,其附着力等级为 1 级,表明该注量辐照后, Parylene-C 薄膜仍可较好地粘结在铍青铜上。因此,试验结果表明 Parylene-C 涂覆材料可在电子辐照注量不超过 $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 的条件下进行使用。

2.6 质子辐照

两种规格的 Parylene-C 薄膜-铍青铜试片 4 种注量下的质子辐照试验后外观如图 10 所示。

图 10 中能看出,经 4 种注量的质子辐照后,17 和 27 μm 的 Parylene-C 薄膜外观均完好,无起泡、开裂现象。最大注量质子辐照后薄膜附着力、红外以及热失重的测试结果如表 5、图 11 和图 12 所示。

经最大注量为 $2.5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 的质子辐照后, Parylene-C 薄膜在铍青铜上的附着力仍为 1 级,表明该注量质子辐照后 Parylene-C 薄膜仍可较好地粘结在铍青铜上。此外,从红外图谱中能看出,质子辐照

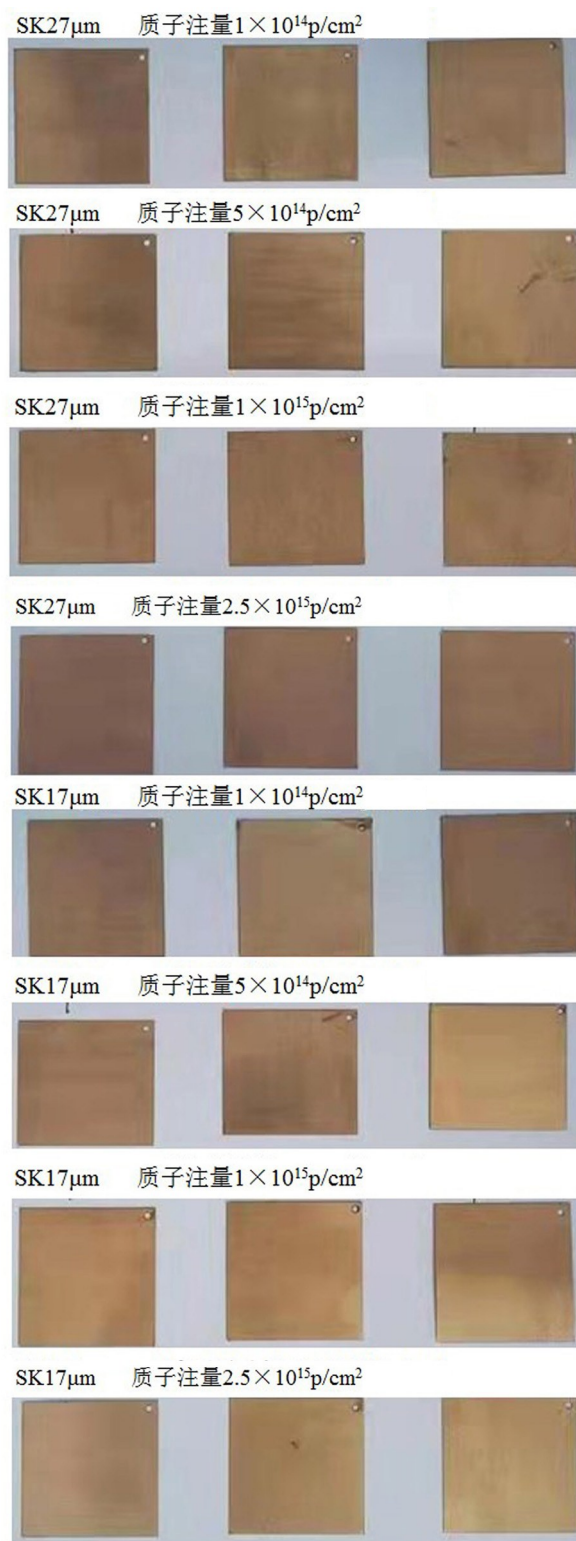


图10 Parylene-C 薄膜质子辐照后外观
Fig. 10 Appearance of Parylene-C films after proton irradiation

表5 $2.5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 质子辐照后附着力测试结果
Tab. 5 Adhesion test results after $2.5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ proton irradiation

样品编号	附着力等级
SK27-FZL	1级
SK17-FZL	1级

前后薄膜的红外特征峰未发生明显的改变;从热重曲线中看出,质子辐照前后薄膜的热分解温度均(以分解3%计)为453℃,且降解过程基本一致,这均表明质子辐照未对Parylene-C薄膜的结构造成显著的影响,薄膜可耐受 $2.5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 注量的质子辐照。

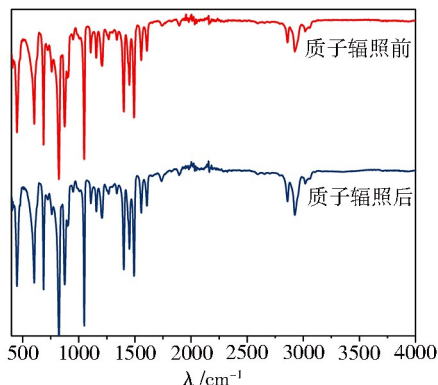


图11 Parylene-C薄膜质子辐照前后红外特征峰

Fig. 11 Infrared characteristic peaks of Parylene-C films before and after proton irradiation

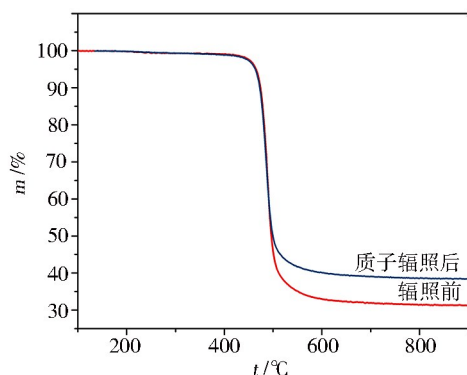


图12 Parylene-C薄膜质子辐照前后热重曲线

Fig. 12 TG curves of Parylene-C films before and after proton irradiation

3 结论

(1)通过真空气相沉积工艺制备的两种规格的Parylene-C薄膜的实测厚度平均值分别为18.2和26.0 μm,薄膜与铍青铜粘结性较好,附着力等级为1级,均满足应用要求,这也表明Parylene-C薄膜制备工艺稳定、可靠。薄膜的热分解温度约为453℃,击穿电压分别为3.65 kV(17 μm)和5.27 kV(27 μm),表明Parylene-C薄膜热稳定性较好且具有较强的抗电压击穿能力。

(2)经历 1×10^{15} 、 5×10^{15} 、 1×10^{16} 、 $2.5 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ 四种注量下的电子辐照后,薄膜均出现了不同程度的起泡、开裂和变脆的现象,热分解温度较未辐照时下降了约57℃,热降解过程明显发生了变化。分析可知,主要原因是Parylene薄膜在辐照过程中结构产生了破坏。经历 $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 注量的电子辐照试验后,

薄膜外观完好,仍可较好地粘结在铍青铜上,附着力等级为1级,表明Parylene-C涂覆材料可在电子辐照注量不超过 $1 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ 的条件下使用。

(3)经 1×10^{14} 、 5×10^{14} 、 1×10^{15} 、 $2.5 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ 四种注量的质子辐照后,Parylene-C薄膜外观均完好,无起泡、开裂现象,附着力仍为1级,热分解温度和红外特征峰较辐照之前均无明显变化,表明薄膜可耐受 $2.5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 注量的质子辐照。

参考文献

[1] 李睿,刘继奎,徐跃民,等. 太阳帆板驱动机构的表面充放电效应研究[J]. 空间科学学报,2014(3):360-366.

LI R, LIU J K, XU Y M, et al. Research on surface charge-discharge effect of solar panel drive mechanism [J]. Chin. J Spac. Sci., 2014(3):360-366.

[2] 斯祝华,刘一武,黎康,等. 太阳帆板驱动装置建模及其驱动控制研究[J]. 空间控制技术与应用,2010,36(2):13-19.

SI Z, LIU Y, LI K. Research on modeling and driver design of solar array drive assembly [J]. Aerospace Control & Application, 2010,36(2):13-19.

[3] 王俊彦,乔毅,耿玉玲,等. 预防卫星因SADA短路造成严重损伤的方法研究[J]. 卫星与网络,2021(7):72-74.

WANG J Y, QIAO Y, GENG Y L, et al. Study on prevention of satellite damage caused by SADA short circuit [J]. Satellite & Network, 2021(7):72-74.

[4] 刘继奎,张可墨,柳青,等. 航天器大功率传输介质深层充放电试验研究[J]. 高电压技术,2018,44(3):864-869.

LIU J, ZHANG K, LIU Q, et al. Internal charging and discharging tests of large power transfer dielectric on spacecraft [J]. Gaodiyana Jishu/High Voltage Engineering, 2018, 44(3):864-869.

[5] 韩建栋,徐爱东. Parylene涂覆材料及其应用[J]. 半导体技术,2011,36(6):430-433.

HAN J, XU A. Parylene coating material and its application [J]. Semiconductor Technology, 2011,36(6):430-433.

[6] 王亚军,刘景全,杨春生,等. Parylene薄膜及其在MEMS中的应用[J]. 微纳电子技术,2008,45(7):403-410.

WANG Y, LIU J, YANG C, et al. Parylene film and its applications in MEMS [J]. Micronanoelectronic Technology, 2008,45(7):403-410.

[7] 蒋铁军,周珊. 印刷线路板组件三防涂覆材料选型方法探讨[J]. 中国高新技术企业,2017(9):89-90.

FAN T, ZHOU S. Discussion on the selection method of three-proof coating materials for printed circuit board components [J]. China High Tech. Enterprises, 2017(9):89-90.

[8] 昝丽娜. 聚对二甲苯的制备及其应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2008,6(5):22-25.

ZAN L N. Research advance in preparation and application

of poly (p-xylylene) [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(5): 22-25.

[9] 尹晓丽, 陈昶文, 成钢. Parylene 涂覆在高压组件防护上的应用[J]. 电子工艺技术, 2020, 41(1): 29-31.

YIN X L, CHEN C W, CHENG G. Application of parylene coating on protection of high voltage components [J]. Electronics Process Technology, 2020, 41(1): 29-31.

[10] 张亚楠, 孙鹏, 周澄. Parylene C 薄膜微波电路的应用可行性研究[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(1): 55-59.

ZHANG Y N, SUN P, ZHOU C. Application feasibility of parylene C film in microwave circuit [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(1): 55-59.

[11] 刘晓东, 郑晓泉, 张要强, 等. 高能电子辐照后高聚物内部空间电荷和介电性能研究[J]. 电工电能新技术, 2007, 26(1): 55-59.

LIU X D, ZHENG X Q, ZHANG Y Q, et al. Study on space charge and dielectric character of dielectric after high energy electron radiation [J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2007, 26(1): 55-59.

[12] 尹毅, 肖登明, 屠德民. 空间电荷在评估绝缘聚合物电老化程度中的应用研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(1): 43-48.

YIN Y, XIAO D M, TU D M. An application of space charge in valuing the electric ageing degree of insulating polymer [J]. Proceedings of the Csee, 2002, 22(1): 43-48.

[13] 王毅, 蔡宇宏, 李正清, 等. 高能电子辐照对黑色聚酰亚胺薄膜结构的影响[J]. 真空与低温, 2016, 22(2):

119-123.

WANG Y, CAI Y H, LI Z Q I, et al. Influence of high energy electron radiation on structure of black polyimide films [J]. Vacuum and Cryogenics, 2016, 22(2): 119-123.

[14] 石磊. 太阳翼驱动机构的可靠性分析[D]. 电子科技大学, 2011.

SHI L. Reliability analysis of solar array drive assembly [D]. University of Electronic Science and Technology of China, 2011.

[15] 史亮, 柳青, 陈益峰, 等. 太阳帆板驱动机构内带电效应试验[J]. 空间科学学报, 2017, 37(3): 344-349.

SHI L, LIU Q, CHEN Y, et al. Experimental research on solar array drive assembly internal charging effects [J]. Chinese Journal of Space Science, 2017, 37(3): 344-349.

[16] 张佳慧. [2,2]-对二甲苯环二体衍生物制备工艺研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.

ZHANG J. Study on the preparation of [2,2] paracyclophane derivatives [D]. Nanjing: Southeast University, 2019.

[17] 管丽娜. 对二甲苯环二体及其氯代物的制备研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.

ZAN L N. Study on preparation of cyclic di-p-xylylene and its chlorine substituted derivatives [D]. Xi'an: Northwest University of Technology, 2007.

[18] 牛磊, 肖国民, 塔娜, 等. Parylene C 单体的合成及其结构解析[J]. 材料导报, 2010, 24(12): 40-43.

NIU L, XIAO G, TA N, et al. Synthesis of parylene C monomer and analysis of its structure [J]. Materials Review, 2010, 24(12): 40-43.