

Teflon AF/FEP 이중 필름 일렉트레트의 열적 안정성

The Thermal Stability of Teflon AF/FEP Double Layer Film Electret

김병수, 이덕출*

(Byung-Soo Kim and Duck-Chul Lee*)

Abstract

To improve thermal stability of Teflon FEP which is the most widely used materials for electret application, Teflon AF film of 1 μm thick was spin coated on FEP film and the charge storage properties were investigated. The surface potential depend on aging temperature. Thermal Stimulated Current(TSC), Atomic Force Microscopy(AFM), and Fourier Transform-Infrared Spectroscop(FE-IR) measurements were carried out. It is shown that the AF/FEP dual film have more higher electrical property and thermal stability than that FEP film have caused by charge stored at interface of AF and FEP.

Key Words : Electret, Double layer, Thermal stability, TSC, FT-IR

1. 서론

일렉트레트의 응용에 있어 전하보존 특성은 주된 관심사중의 하나이며 많은 연구의 대상이 되어왔다. Fluorethylenepropylene (Teflon FEP)는 Polytetrafluoroethylene(Teflon PTFE)와 함께 우수한 전하보존성을 가진 일렉트레트로 알려져 있으며 PTFE에 비해 금속판과의 점착력이 크다는 장점 때문에 일렉트레트의 응용 면에서 많은 부분을 차지하고 있다. 상품화된 몇몇 호일 일렉트레트에 대한 연구결과를 보면 FEP는 PFA, PTFE와 함께 약 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전하 감쇠가 이루어지는 것으로 나타났다[1-3]. 그러나 일렉트레트를 이용한 제품의 생산 공정을 개선하기 위해서는 보다 높은 온도에서 열적 안정성을 유지할 수 있는 일렉트레트의 개발이 필요하다[4]. Teflon FEP의 열적 안정성을 개선하기 위해 충전 전 열처리 및 급랭[5]이나 충전 후 열처리[6], 고온 충전[7] 등의 방법이

제시되었다. 또한 R. Gerhard-Multhaupt 등은 다공성 PTFE와 비다공성 PTFE의 이중 적층구조로 전하 보존성의 향상을 꾀하였다[8]. 이 논문에서는 현재 일렉트레트를 응용한 제품 생산 공정에서 널리 응용되고 있는 Teflon FEP(DuPont) 필름의 전하보존성 향상을 위하여 12.5 μm FEP 필름 위에 Teflon AF(DuPont) 1 μm 을 스핀 코팅 방법으로 적층하였다. Teflon AF는 상온에서 액상이므로 스핀 코팅을 이용하여 2 μm 이내의 두께로 적층이 가능하고 기판에 점착력이 강하며 높은 열적 안정성을 가진 물질로서 이중 적층에 용이하다[9]. 또한 Teflon AF의 전하 저장 특성은 Teflon FEP와 비교할 만큼 우수한 것으로 알려져 있다[10]. FEP 필름과 FEP/AF 이중 적층된 시편을 음극 코로나 방전에 의해 하전시켰으며, 하전 전 열처리 온도에 따른 표면전위 변화, 열자극전류(Thermal Stimulated Current - TSC), Atomic Force Microscopy(AFM) 등의 실험을 통해 비교 분석하였다.

* : 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현 3동 253번지,
Fax : 031-376-8610

Corresponding Author : drkbs@hanmail.net
2003년 4월 25일 접수, 2003년 5월 20일 1차 심사완료,
2003년 5월 29일 최종 심사완료

2. 실험

1.5 mm 두께의 Al 기판 위에 12.5 μm FEP 필름을 열압착 방법으로 코팅하고 압착된 FEP 필름

위에 Teflon AF1601S를 1 μm 두께로 스펀코팅 하였다. AF/FEP 이중 필름을 90~250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10~30 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 각각의 온도에서 10분간 열처리한 뒤에 상온에서 음극 코로나 방전에 의해 하전하였다. 코로나 방전에 의한 일렉트렛트의 하전 방법은 liquid contact[11, 12], voltage breakdown[13-15] 그리고 electron beam[16]등의 다른 방법에 비해 비교적 단순하면서도 표면전하의 균일성과 대면적 하전이 가능하다는 이유로 많이 이용되고 있다 [17]. 코로나 하전장치는 시편의 균일한 표면전위 분포를 위해 금속 침 전극과 그리드 전극으로 이루어져 있으며 금속 침에 10 kV, 그리드와 시편 사이에 1 kV의 전압을 인가하여 하전 후 시편의 표면전위가 400 V가 되도록 하였다. 각각의 온도에서 열처리한 시편을 코로나 하전 장치에서 하전시킨 뒤 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하여 표면전위 변화를 측정하였다. FEP 필름과 AF/FEP 이중 필름의 반복 하전에 따른 표면전위 변화와 전하 보존성 관찰을 위해 하전과 열처리를 4회까지 반복 수행하였고 각각의 단계에서 시편들은 하전 후에 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리한 상태에서 표면전위를 측정하였다. 열처리를 하지 않은 시편과 4회 반복 하전 및 열처리를 거친 시편들의 열적 안정성을 비교하기 위해 열자극전류(TSC)를 측정하였다. TSC는 Toyoseiki사의 TSC 측정장치를 이용하여

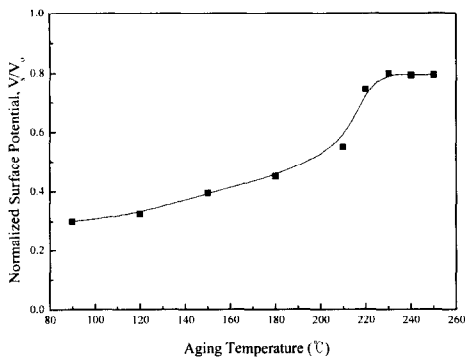


그림 1. 음극 코로나 하전 후 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리한 AF/FEP 이중 필름의 하전 전 열처리 온도에 따른 표면전위 변화.

Fig. 1. Aging (before charging) temperature dependence of normalized surface potentials for annealed(230 $^{\circ}\text{C}$, 10 min) AF/FEP dual films.

일반적인 실험 조건인 90~100 kPa의 진공분위기에서 50~300 $^{\circ}\text{C}$ 영역에서 측정하였으며 이때 승온 속도는 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였다[18]. 또한 이들 시편들의 분자 구조와 표면상태의 변화를 관찰하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform-Infrared Spectroscope : FT-IR - Sens IR 사 TravelIR) 실험과 AFM(Atomic Force Microscopy - Topometrix사 Accurex) 분석을 각각 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 AF/FEP 이중 필름의 하전 전 열처리 온도에 따른 표면전위 측정결과이다. 임의의 온도에서 전처리를 거친 시편을 표면전위가 400 V가 되도록 하전한 후 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리 하여 표면전위의 변화를 측정하였다. 측정된 값은 하전 직후 표면전위(400 V)로 나누어 규격화 하였다. 열처리를 통해 하전된 표면전하의 일부를 잃은 시편들의 표면전위는 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전처리한 시편에서 가장 높게 나타났으며 230 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 전처리를 하게 되면 되면 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전처리 한 시편에 비해 열처리에 의한 표면전위 감소가 오히려 큰 것으로 나타났다. 음극 코로나 하전된 FEP의 경우 고온(약 230 $^{\circ}\text{C}$)에서 하전하거나 상온 하전 후 고온(약 230 $^{\circ}\text{C}$)에서 열처리하면 표면의 전하가 시편 내부로 침투하는 이른바 전하확산(Charge spreading)에 의해 표면전위가 감소하는 것으로 알려져 있다[10]. 또한 이러한 전하 확산의 효과는 시편의 표면보다 에너지 준위가 높은 시편 내부에 전하가 포획됨으로 인해 시편의 열적 안정성이 향상되는 결과를 가져온다. 위 실험의 결과는 하전 전 열처리에 의해 시편의 상태가 보다 깊은 수준의 에너지 준위에 전하를 포획할 수 있도록 변화된다는 것을 의미하며, 하전 전에 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 하였을 때 그 효과가 가장 크다고 할 수 있다. 표 1 은 FEP와 AF/FEP 이중 필름 각각의 시편에 대해 하전과 열처리를 반복한 후 표면전위를 측정 한 결과이며 열처리 단계에 따른 표면전위 변화를 그림 2에 나타냈다. 전처리 과정 없이 표면전위가 400 V가 되도록 하전한 후 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리 하였을 때 FEP 필름과 AF/FEP 이중필름의 표면전위(V_s/V_0)는 각각 0.3과 0.52로 측정되었다. 이는 전처리 여부에 관계없이 AF/FEP 이중 필름이 FEP 필름에 비해 열적 안정성이 크다는 것을

표 1. FEP와 AF/FEP의 반복된 하전 및 열처리(230 °C, 10분)후 표면전위 변화.

Table 1. Surface potential of FEP and AF/FEP films depend on repeated charging and annealing.

	FEP		AF/FEP	
	V_s	V_s/V_0	V_s	V_s/V_0
1st Charging	400	1	400	1
1st Annealing	120	0.3	207	0.52
2nd Charging	400	1	400	1
2nd Annealing	180	0.45	320	0.8
3rd Charging	400	1	400	1
3rd Annealing	240	0.6	365	0.92
4th Charging	400	1	400	1
4th Annealing	270	0.68	378	0.95

의미한다. 반복하전 및 열처리에 따라 양쪽 모두 표면전위가 증가하지만, 4회 반복하전까지 AF/FEP 이중 필름의 표면전위가 FEP 필름에 비해 상대적으로 크게 나타났다. 이 경우 AF/FEP 이중 필름의 표면전위는 약 95 % 정도로 230 °C 열처리 후에 표면전위를 거의 잃지 않았다. 이러한 실험 결과는 AF/FEP 이중 필름에 있어 포획되는

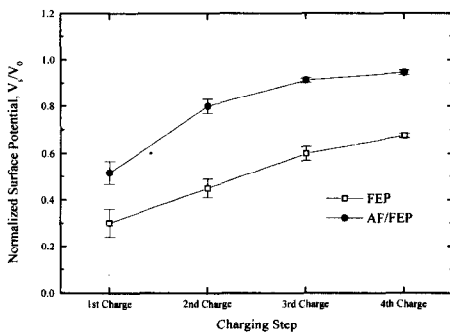


그림 2. FEP 및 AF/FEP 이중 필름의 반복 하전 및 열처리 단계별 표면전위 변화.

Fig. 2. Repeated charging and annealing dependence normalized surface potentials for FEP and AF/FEP films.

전하의 에너지 준위가 FEP 필름의 경우보다 높으며, 따라서 같은 온도 조건에서 시편이 잃게 되는 전하의 양이 작으며 이는 곧 AF/FEP 이중 필름의 전하 보존 특성이 FEP 필름에 비해 우수하다는 것을 의미한다. 그림 3은 FEP 필름과 AF/FEP 이중 필름의 열처리 전 시편과 하전과 열처리를 4회 반복한 시편의 TSC 측정결과이다. 먼저 FEP 필름의 열처리 전과 열처리 후를 비교하면, 열처리 전 시편이 약 180 °C에서 가장 큰 피크를 나타낸 반면 열처리 후 시편은 약 230 °C에서 가장 큰 피크를 보인다. 이는 반복 하전과 열처리를 통해 낮은 에너지 준위에 포획된 전하들은 사라지고 230 °C까지 남아있을 수 있는 에너지 준위의 전하가 더 많이 하전 됐다는 것을 의미한다. FEP 필름과 AF/FEP 이중 필름의 TSC 곡선을 비교해보면 이중필름의 TSC 곡선에서 피크의 폭이 더 넓게 관측됐으며 이는 비슷한 온도에서 TSC 피크를 갖는 FEP와 AF가 이중층으로 형성됨에 의해 포획된 전하의 에너지 준위 폭이 넓어졌기 때문이라고 해석할 수 있다. 4회 반복하전 및 열처리를 거친 AF/FEP 이중 필름의 TSC 곡선은 약 275 °C에서 최고 피크를 보였으며 이는 반복 하전 및 열처리를 통해 AF/FEP의 열적 안정성이 230 °C에서 최고 피크를 갖는 FEP 필름에 비해 크게 향상됐음을 의미한다. 이렇게 반복 하전과 열처리를 통해 FEP의 TSC 피크 위치가 크게 변하지 않았음에도

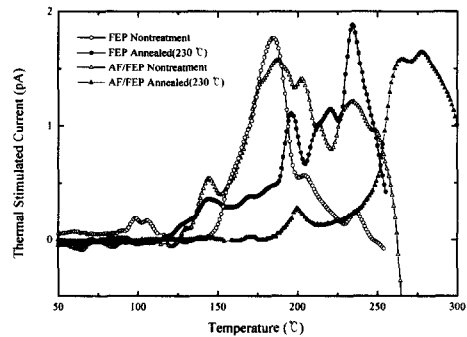
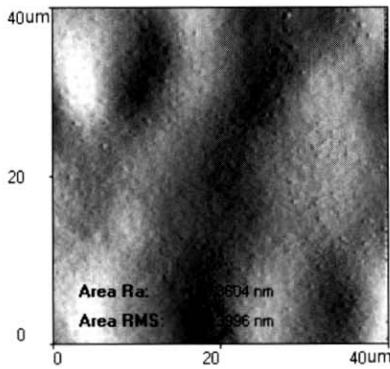


그림 3. 음극 코로나 하전후 230 °C에서 열처리된 FEP 및 AF/FEP 이중 필름과 열처리 전시편의 TSC 특성 곡선

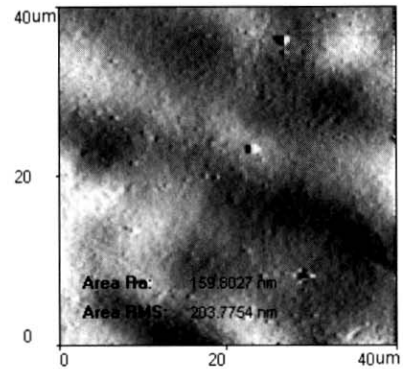
Fig. 3. TSC curves of negative corona charged FEP and AF/FEP films before and after annealing(230 °C).

불구하고 AF/FEP 이중 필름에서 피크의 위치가 증가했다는 것은 AF와 FEP 각각의 전하저장 특성 이외의 다른 전하저장 기구(mechanism)가 존재하며, 그것은 이중 필름 형성에 따른 AF와 FEP 두 층의 경계면과 관련된 것이라 추론할 수 있다. 다시 말해 AF와 FEP 두 층의 경계면에 포획된 전하에 의해 AF/FEP 이중층이 FEP 필름에 비해 높은 열적 안정성을 갖게 된 것이다. 결과적으로 Teflon FEP와 Teflon AF의 이중 적층과 반복 하전 및 열처리에 의해 열적 안정성이 증가하는 것을 확인하였다. AFM에 의한 FEP와 AF/FEP 이중필름의 표면 분석 사진을 그림 4에 나타내었다. 그림 4의 (a)와 (b)는 각각 열처리 전 FEP(a)와

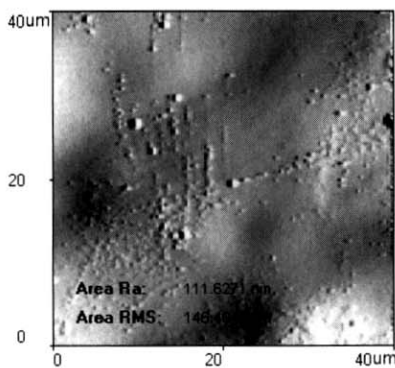
230 °C 열처리 후의 FEP(b)의 표면분석 사진이며 (c)와 (d)는 각각 열처리 전 AF/FEP(c)와 열처리 후의 AF/FEP(d) 이중 필름의 표면분석 사진이다. 시편 전체의 거칠기(roughness :RMs)는 필름에 의한 것이라기보다 사용된 기판에 의한 값이므로 여기서는 국소표면(40 μm × 40 μm)에 대한 거칠기를 비교하기로 하였다. 각 시편의 국소표면에 대한 거칠기를 보면 FEP(a) 필름 위에 스펀코팅을 이용해 AF를 적층한 결과(c) 액체상태로 코팅된 AF가 시편의 거칠기를 감소시켰으며 열처리 과정을 거치게 되면(d) 표면의 거칠기는 더욱 감소하여 완만한 표면 분포를 나타내었다. FEP의 열처리와 급랭에 대한 연구 결과에 따르면, 74~80 °C사이의 유



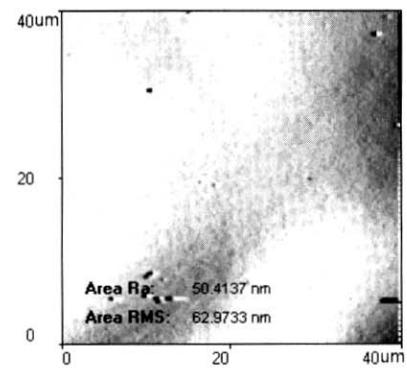
(a) FEP Nontreatment



(b) FEP 230 °C Annealed



(c) AF/FEP Nontreatment



(d) AF/FEP 230 °C Annealed

그림 4. 열처리 전 FEP(a)와 AF/FEP(c) 그리고 230 °C에서 열처리된 FEP(b)와 AF/FEP(d) 필름들의 AFM 측정사진.

Fig. 4. AFM surface profiles of FEP films before(a) and after annealing(b) and AF/FEP dual films before(c) and after annealing(d).

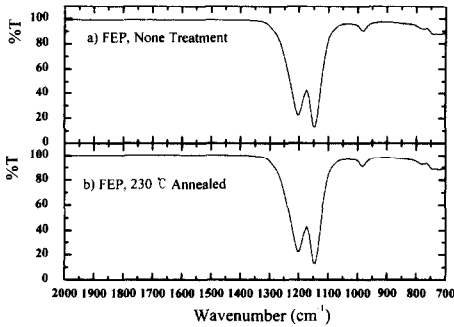


그림 5. 열처리 전 FEP와 230 °C에서 열처리 된 FEP의 FT-IR 특성 곡선.
 Fig. 5. FT-IR spectra of FEP films before(a) and after annealing(b).

리전이온도를 갖는 FEP를 약 250 °C에서 18°C로 급냉한 결과 FEP 입자의 크기가 감소하고 입자의 수가 증가하여 결정질/비정질의 경계면이 증가하였으며 이에 따라 Maxwell-Wagner 효과에 의한 전하 포획이 증가하게 되고 따라서 전하 보존 특성이 향상된다고 보고하였다[5]. 본 연구에서 수행한 AFM 측정으로 확인한 국소 표면의 거칠기 감소는 입자 크기의 감소에 의한 영향으로 생각된다. 또한 그림 3의 TSC 측정 결과와 연관지어 생각해 보면 FEP 필름 위에 AF를 적층한 후 열처리 과정을 거치게 되면 경계면의 입자의 크기가 감소하고 입자의 수가 증가함에 따라 [5]의 실험 결과와 마찬가지로 전하 포획이 증가하여 전하 보존 특성이 향상되는 것으로 생각된다. 그림 5는 열처리를 하지 않은 FEP(a)와 4회 반복 하전 및 열처리를 거친 FEP(b)의 FT-IR 특성 곡선이며 AF/FEP에 대한 측정결과는 그림 6에 나타내었다. 그림 5의 a), b)와 그림 6의 a)는 비슷한 형태의 측정 결과를 나타내며 4회 반복하전 및 열처리를 거친 AF/FEP의 FT-IR 특성곡선(그림 6의 b))에서 두드러진 변화가 보인다는 것은 열처리를 통해 AF/FEP 이중 필름의 분자 구조에 변화가 일어났다는 것을 의미한다. 여러 가지 Teflon 계열 폴리머에 대한 FT-IR 연구 결과[19]를 보면, CF₂의 연결로 이루어진 PTFE와 CF, CF₂ 및 CF₃의 연결로 이루어진 FEP의 FT-IR 커브를 비교할 때 약 1155와 1200 cm⁻¹에 나타난 피크는 비정질 상태의 CF₂ 계열에 의한 것이며, 약 980 cm⁻¹에는 CF₃ 계열에 의한 피크가 나타난다고 알려져 있다[19].

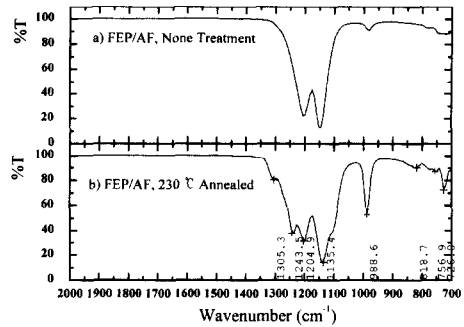


그림 6. 열처리 전 AF/FEP와 230 °C에서 열처리 된 AF/FEP의 FT-IR 특성 곡선.
 Fig. 6. FT-IR spectra of AF/FEP films before(a) and after annealing(b).

본 연구에서 수행한 FT-IR 측정 결과를 [19]의 연구 결과와 비교해 보면, 그림 5의 a), b)와 그림 6의 a)에 나타난 두드러진 두개의 피크는 CF₂ 계열에 의한 것이며 그림 6 b)에 나타난 988.6, 1243.5 cm⁻¹는 CF₃에 의한 피크라 할 수 있다. 그림 7의 (a)와 (b)의 화학식에 나타난 것처럼 AF와 FEP의 분자 구조에 따라 CF₃ 계열에 의한 피크는 FEP에 비해 CF₃ 연결이 많은 AF에서 크게 나타난다. 결과적으로 AF/FEP 이중 필름이 열처리 과정을 거치게 되면 열처리 전에 비해 상층 AF의 CF₃ 계열

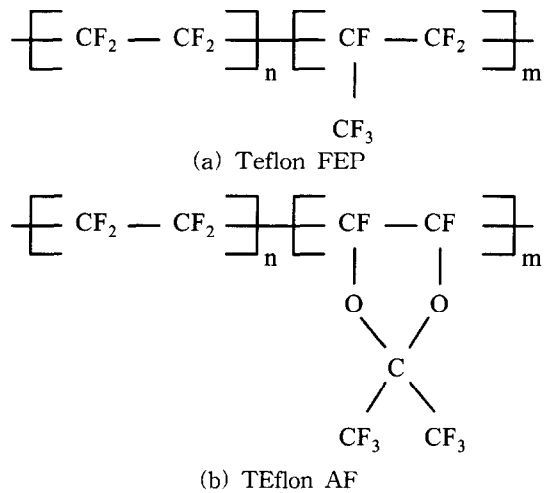


그림 7. Teflon FEP(a)와 Teflon AF(b)의 화학식.
 Fig. 7. Chemical formula of Teflon FEP(a) and Teflon AF(b).

이 IR Source에 노출될 빈도가 높다는 것이다. 이러한 결과는 앞서 AFM 측정 결과에서 나타난 입자의 크기가 감소하고 입자의 수가 증가하는데 기인한다. 즉, AF 입자의 크기가 감소하면 표면에 분포되는 밀도가 높아짐에 따라 FT-IR 측정에서 AF와 관련된 피크가 열처리 전에 비해 상대적으로 커지게 되는 것이다.

4. 결론

Teflon FEP의 열적 안정성 향상을 위해 FEP 필름 위에 Teflon AF 필름을 스프인코팅하여 이중 필름을 형성하고 그 특성을 분석하였다. AF/FEP 이중 필름은 FEP 필름에 비해 열처리 조건에 따른 표면전위 증가율이 높을 뿐 아니라 TSC 측정에 의한 열적 안정성 조사에서도 최고 피크의 온도가 약 275 °C에서 나타나는 등 상대적으로 높은 온도안정성을 나타내었다. AF/FEP 이중 필름은 AF와 FEP의 경계면에 포획된 전하에 의해 단일 필름보다 열적 안정성이 향상되는 것으로 나타났으며, 열처리 과정을 통해 AF 입자의 크기가 감소함에 따라 AF와 FEP 경계면의 접촉 면적이 증가하게 되고 결과적으로 경계면의 전하 저장 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] R. L. Remke and H. von Seggern, "Modelling of thermally stimulated currents in polytetrafluoroethylene", J. Appl. Phys., Vol. 54, p. 5262, 1983.
- [2] H. von Seggern, "Identification of TSC peaks and surface-voltage stability in Teflon FEP", J. Appl. Phys., Vol. 50, p. 2817, 1979.
- [3] Z. Xia, "Corona charging and charge decay of Teflon PFA", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 26, p. 1104, 1991.
- [4] Y. Yasuno and Y. Riko, "A chronological review of production and applications of electret condenser microphone for consumer use", IEEE ISE8, p. 943, 1994.
- [5] Xia Zhongfu, "Improved charge stability in polymer electrets quenched before charging", IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. 25, p. 611, 1990.
- [6] R. Kressmann, G. M. Sessler, and P. Gunther, "Space-charge electrets", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 3, p. 607, 1996.
- [7] T. Lu, G. Yang, and X. Sun, "Behavior of negatively corona charging Teflon-FEP at elevated temperature", IEEE ISE6, p. 482, 1988.
- [8] R. Gerhard-Multhaupt, Z. Xia, W. Kunstler, and A. Pucher, "Preliminary study of multi-layer space-charge electrets with piezoelectric properties from porous and non-porous Teflon films", IEEE ISE10, p. 273, 1999.
- [9] J. H. Lowry, J. S. Mendlowitz, and N. S. Subramanian, "Optical characteristics of Teflon AF fluoroplastic materials", Opt. Eng. Vol. 31, p. 1982, 1992.
- [10] P. Gunther, H. Ding, and R. Gerhard-Multhaupt, "Electret properties of spin-coated Teflon-AF films", CEIDP Annual Report, p. 197, 1993.
- [11] P. W. Chudleigh, R. E. Collins, and G. D Hancock, "Stability of liquid charged electrets", Appl. Phys. Lett., Vol. 23, p. 211, 1973.
- [12] P. W. Chudleigh, "Mechanism of charge transfer to a polymer surface by a conducting liquid contact", J. Appl. Phys., Vol. 47, p. 4474, 1976.
- [13] G. M. Sessler and J. E. West, "Production of high quasi-permanent charge densities on polymer foils by applications of breakdown fields", J. Appl. Phys., Vol. 43, p. 922, 1972.
- [14] R. A. C. Altafim, J. A. Giacometti, and J. M. Janiszewski, "A novel method for electret production using impulse voltages", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 27, p. 739, 1992.
- [15] W. Stark, "Electret formation by electrical discharge in air", J. of Electrostatics, Vol. 22, p. 329, 1989.
- [16] B. Gross, R. Gerhard-Multhaupt, A. Berraisoul, and G. M. Sessler, "Electron-

- beam poling of piezoelectric polymer electrets", J. Appl. Phys., Vol. 62, p. 1429,
- [17] W. D. Greason and B. H. Beyer, "Corna charging method for controlled production of film electrets", in 1982 Annual IAS-IEEE Meeting., p. 1148
- [18] S. Ochiai, H. Iwasaki, M. Ieda, and T. Mizutani, "Thermally-stimulated Current and dielectric loss measurement of polypropylene and Teflon-FEP films immersed in diarylethane", IEEE Trans. Elec. Insul., Vol. 1, No. 3, p. 487, 1994.
- [19] G. Legeay, A. coudreuse, J. M. Legeais, L. Werner, A. Bulon, J. Y. Buzare, J. Emery, and G. Silly, "As fluoropolymer for optical use : spectroscopic and surface energy studies; comparison with other fluoropolymers", Eur. Polym. J., Vol. 34, No. 10, p. 1457, 1998.