

稳定的驻极体的制备

欧阳毅

(东南大学理化系)

1987 年 II 月 26 日收到 1988 年7 月4 日收到修改稿

本文以实验资料^{11,11}和新近理论¹³¹为依据,论述了稳定的驻极体的制备. |在常温下工作的驻极体 最好用聚四氟乙烯(^{PTFE})或聚全氟乙丙烯(^{FEP})制作¹¹¹;而长期在高温环境中(80-90℃)工作的 驻极体,最好用聚二氯对苯撑二甲基(^{PDCPX})制作¹³¹. 稳定的驻极体的制备,不管用什么方法,极 化后的热处理对其稳定性是必要的¹¹¹.

一、驻极体材料

实验和理论证明^[1-3],能用作稳定的驻极体的电介质必须具备两个最基本的性能,即高电阻率和疏水性。同时具备这二性能的电介质一般是非极性电介质。作为这类材料的代表,首 推聚四氟乙烯(PTFE)和聚全氟乙丙烯(FEP)。

驻极体电荷衰减有两条途径,一是空气中的离子被驻极体电荷吸至驻极体,与驻极体的 电荷中和;二是驻极体内的传导电流的载流子 与驻极体电荷的中和^{11,3]}.前者称外衰减,后者 称为内衰减.在驻极体电容换能器中,由于外 壳的隔离和屏蔽作用,同时也因为换能器中的 气室很小,气室中由于地表放射线产生的离子 对很少,故换能器中驻极体的衰减主要是内衰 减.

如前所述,内衰减是由驻极体内的传导电流引起,因此那些电阻率高而且不受或少受潮湿的影响的电介质,对电荷的保持时间就长.这类电介质必然是高电阻率和疏水性的.除了 PTFE 和 FEP 而外,聚丙烯 (PP) 也可充当驻极体材料. 上海莘庄玩具元件厂 1975 年用热极化的聚丙烯驻极体制成的传声器,在南京工学院驻极体实验室内自然存放十二年后,仍能工作. 此外还有一种弱极性电介质,叫聚二氯对 苯撑二甲基 (PDCPX),它的疏水性虽不及 FEP,但在高温下,它却有惊人的稳定性^[3].如 果用驻极体表面电位从 500V 衰减到 200V 经 历 11 年的工作温度的高低来 衡量 驻极体的 稳定性,则 PDCPX 驻极体的工作温度为 94.5℃^[3],而 FEP 则只有 70℃.因此,对长期 工作在高温环境下的换能器,PDCPX 将是一 理想的驻极体材料.

图 1^{th1} 是用不同材料制作的驻极体在室温下的干燥空气中的衰减曲线.图的纵轴代表相对电荷面密度, ๑ 为初始电荷面密度.从图中可以看出, PTFE 驻极体具有特别的稳定性,



图 1 几种热驻极体在室温下的干燥空气中的衰减 (1) 50μm 的 PTFE; (2) 25μm 的 K¹ 聚碳酸酯; (3) 20μm 的聚丙烯; (4) 25μm 的聚酯,

其次是 K¹ 聚碳酸酯; 聚酯 (PET) 稳定性不 好,这可能是由于它是极性材料,耐潮性能不好 所致. 其他工作证明⁽¹¹, FEP 具有与 PTFE

应用声学

• 37 •

类似的驻极体稳定性;此外,它的力学性能优于 PTFE, 故多被用作一般的振膜式驻极体电容 换能器;且因它的转化温度比 PTFE 低,故在 国外有将 FEP 加热贴于金属背极板上,以制 作高质量的传声器和耳机.目前国内外的驻极 体换能器采用 FEP 的最多.基于这一原因,本 文主要讨论 FEP 驻极体的制备方法.当然这 些方法的一般原则也适合于其他一些材料驻极 体的制备.

二、驻极体的制备

驻极体的制备不单纯指介质的极化 过 程, 它还包含着极化后或极化前的热处理;即使是 高温下的极化,有时还伴有极化后的热处理。现 在已经证明,在选用合适的介质以后,驻极体的 稳定性与高温极化或在常温下极化后的热处理 是不可分的.

驻极体的制作方法很多^{4,5},有热极化法, 电子束充电法,电晕极化法、液体接触充电法、 击穿场强法等.然而较为有代表性的是前三种. 其中热极化法对揭示驻极体的形成和稳定性很 有意义;电子束充电法所得样品面电荷分布均 匀且稳定;而伴随着热过程的电晕充电法在目 前大规模传声器工业生产中应用得最为 广 泛. 因此本文只讨论这三种方法.

1. 热极化方法

· 38 ·

这是一个古典的方法.第一块人工驻极体 就是在 1919 年用这一方法制成. 其法系将样 品置于二电极之间,有时还插入其他介质,在一 个比室温高的极化温度(*T_p*)下,施加极化电 压(*V_p*),待冷至室温后再撤去电压,介质即成 了驻极体. 在*T_p*恒温下电压*V_p*的施加时间 称为极化时间(*v_p*). 传统上称这种驻极体为 热驻极体.

实践证明^[2], 在精选的极化条件下制作的 热驻极体具有很好的稳定性.图 2 和图 3 表示 极化温度高低对驻极体稳定性的影响.两图中 的样品都是用 12μ m 的 FEP 制成, 极化电压 $V_{\bullet} = 800V$ 极化时间 $t_{\bullet} = 10$ min, 唯极化温 度不同。制成后所有样品都在二黄铜电极间短路5分钟以去除表面上不稳定电荷,再置放在各储存温度(t,)中令其自然衰减。从图2中可



图 2 负极性充电的 FEP 驻极体的等温衰减 (1) $T_p = 180$ °C, $t_s = 100$ °C, (2) $T_p = 60$ °C, $t_s = 80$ °C.



图 3 不同极化温度的驻极体在 100° 下的等温衰减。 (1) $T_p = 180^{\circ}$, (2) $T_p = 110^{\circ}$, (3) $T_p = 80^{\circ}$, (4) $T_p = 60^{\circ}$.

以看出,在180℃下极化的样品储存在较高温 度(100℃)下的衰减,比在60℃下极化的样品。 储存在较低温度(80℃)下的衰减还要慢! 图 3则更直接说明,在相同的温度中(100℃)储 存,极化温度高的样品都比极化温度低的要稳 定.从这组曲线可以看出,对 FEP,极化温度 不能低于180℃,进一步的实验证明,极化温度 可高达200℃. 其他实验证明,极化温度至少 应到220℃^{III}.

实验还证明⁽²⁾,适当增加极化时间 i_p ,对驻 极体的稳定性也是有益的.图 4 表示在 V_p = 800V, T_p = 75℃,用不同的极化时间 (3hr, 10min) 制成的驻极体在 100℃ 下的衰减.可 以看出,极化时间为 3hr 的样品稳定性要好些。

8 卷 2 期

人们认为这可能有更多的电荷,从表层陷阱向 体内陷阱转移的再捕获所致.



 图 4 极化时间对 12µm 的 FEP 热 股极体的影响 (储存温度 100℃)
(1) i_p = 3hr; (2) i_p = 10min.
○ ▼ 正面电荷 ●▼ 负面电荷

其他实验还证明⁴¹,极化后的加热退火会 提高驻极体的稳定性.退火也有称之为热老化, 它虽然使表面电荷减少,但剩下来的电荷都是 较为稳定的电荷. 图 5 表示对聚全氟乙丙烯-聚酰亚胺反复极化-退火的实验结果. 结果表 明,极化退火反复进行次数多的样品稳定性要 好些. 极化后退火处理的 FEP 驻极体在室温 下的电荷衰减时间常数约为 200 年⁶¹.



图 5 反复"极化-退火"对聚全氟乙丙烯-聚酰亚胺驻极体稳定性的影响.(7,=220℃)

FEP 驻极体的特别稳定性,仅仅表现在负极性充电的样品.图6是用来求得 25µm 的FEP 驻极体表面电位衰减时间常数的高温外推图¹¹¹.图中(a)线代表负极性充电样品,它在25℃的时间常数比正充电的(b)几乎要大一个数量级.从图10还可看出,正充电样品(点划线)比负充电样品(虚线)衰减的快得多.

2. 电子束充电方法^[4]

由于热驻极体表面电荷分布不匀,甚至在

应用声学



图6 FEP 驻极体的时间常数(样品表面电位 预老化至 250V). (1) 负充电, (2) 正充电.

同一表面还有不同符号的电荷区域出现.因此 在 50 年代就发展了电子束充电方法. 用扫描 电子束充电可以获得相当均匀的表面电荷.此 外电子的入射深度随电子能量而变,控制电子 束能量就能控制电子的入射深度. 用 3keV 和 5keV 对背面蒸有金属层并接地的 FEP 照射, 电子入射深度不到 0.5μm,而 10keV 的电子束 在上述样品中的入射深度约为 1.5μm. 入射到 介质内的电子在平均深度附近 有 一个 分布.

用电子束制得的驻极体电荷面密度与其他 方法基本一样,在 10⁻⁷—10⁻⁸C/cm² 之间.其 最大值均受介质击穿强度的限制.用此法制成 的样品,体内只有单一极性的电子被捕获,是一 种单一极性的驻极体.对制作振膜式驻极体耳 机很有用处^{tsj}.

电子束驻极体比热驻极体还要稳定.这与 电子埋藏在介质体内,为体内能阱所获有关. 如果材料是高电阻率和疏水的,则电子束驻极 体就比电荷停留在样品的浅表的其他方法制得 样品要稳定得多.图7是用 FEP 制成的热驻 极体与电子束驻极体在不同温度和 相 对 湿 度 (RH)下的衰减. 在 22℃ 及 40% RH 的良好 条件下,FEP 热驻极体尚属稳定.但在 70℃ 和 100% RH 下就显得不稳定了;而电子束驻极 体却几乎没有衰减.

用不同能量的电子束充电的 25μm 的 FEP 驻极体的开路热刺激电流(TSC)谱示于图 8⁶⁶、

• 39 •

图中 155℃ 处的电流峰对应着离表面深度小于 0.5μm 处的陷阱捕获的电子; 170℃ 处的电流 峰对应着大于 0.5μm 处捕获的电子;而 200℃ 处的电流峰则对应着更深处捕获的电子.



3. 电晕极化

• 40 •

用电子束制备的驻极体优于热驻极体。但 所用设备较为复杂,对大规模换能器生产有不 便之处。因此在 50 年代也发展了电晕极化的 方法。

最初,电晕极化是在常温下进行,后来发现 常温下极化的样品稳定性不好,因而有采用高 温电晕极化,或将常温下电晕极化的样品进行 适当的热处理.这样制成的驻极体的稳定性相 当好.这是由于加热可使电荷从样品表面向体 内转移,为体内深能阱捕获.Seggern^[6]用开路 热刺激电流方法证明电晕极化后再热处理的驻 极体的电荷分布与用一定能量的电子束充电的 样品有相似之处.从而说明热处理对提高**驻**极 体稳定性的原因. 图 9⁽⁶⁾是在 145℃下用不同 老化时间(t_a)处理的 25µmFEP 电晕驻极体 的开路热刺激电流谱图.比较图 8 和图 9 可以 看出,在 145℃下热处理 40 分钟的电晕驻极体 的 TSC 谱图与 10keV 的电子束驻极体的相



似; 处理 20 分钟的与 7keV 的电子束驻极体 的相似; 而未经热处理的则与 3keV 的电子束 驻极体的相似. 这说明热处理能使电子从样品 表面向内部转移, 电子在内部的分布与相应的 电子束驻极体的电荷分布相似; 因而其电荷稳 定性与对应的电子束驻极体接近.



8卷2期

电荷在加热过程中向内部转移的现象^[8]. 该图 是等速升温时几种驻极体表面电位随温度衰减 的关系曲线.图中虚线代表负电晕充电样品. 该样品的表面电位在约140℃时开始衰减,从 静电学分析可知,这是由于表层电荷向内部转 移所致.图中实线代表电子束驻极体表面电位 的变化,与电晕驻极体相反,在升温的前阶段, 其表面电位略有升高.这是由于电子束驻极体 表层原子在电子轰击下产生二次电子发射形成 的空穴在升温过程中内迁的结果.该曲线在约 150℃ 处并未出现电晕驻极体在140℃时出现 的明显的下降,这暗示着这种驻极体的电荷本 来已经埋在样品深处.

1977 年 Ikezaki 等人^[7] 在电晕极化前将 12μm 的 FEP 薄膜在 150℃ 下处理1小时, 提高了驻极体的稳定性.人们认为这种前热处 理可能在介质中生成新的深陷阱.

后来发现单针电晕极化的样品表面电荷不够均匀,因而有采用多针电晕甚至带栅电晕极化的方法^[9];近来还有将样品匀速通过电晕线下方进行连续充电的方法.后面两种方法可以获得表面电位一致的驻极体.带栅电晕极化的装置,只需在电晕针(群)与样品之间加一金属栅网,在栅网上加一与电晕针同极性的电压 V_{c}, V_{c} 的值即为设计中的驻极体应有的表面电位的数值.经充电后,介质表面各处的电位均为 V_{c} .不管采用那种电晕方式,上述的热

(上接第 30 页)

初稿,中国科学院声学研究所李明轩、刘献铎和 王治庭等同志对作者进行了多方面帮助,特此 致谢.

参考文献

- [1] 栾桂冬,应用声学,8-1(1988),
- [2] Cook H.G., IRE-Convention Record, Vol.4, Past 9, 1956,61-69.
- [3] Redwood M., J. Acoust. Soc. Am., 33-4 (1961), 527-536.
- [4] 王晓光,声学学报,2(1980),118-125.

处理是不可少的.

三、结 束 语

由于热驻极体表面电荷分布不均匀,极化 效率不高,在换能器的工业生产上已少采用.伴 随着热过程的电晕极化方法,所制成电荷均匀 且稳定的驻极体,且方法简单易行,是目前驻 极体制作中广泛使用的方法.而电子束充电方 法,由于设备较为复杂、效率不高、只有在特殊 场合下使用.

参考文献

- Sessler G. M. 编: «Electrets», Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980, 66-72.
- Ikezaki, K. Wada, K. Fujita I.: J. Eectrochem. Soc., 122-10 (1975), 1356-1359.
- [3] 欧阳毅,徐福东: 电声技术,1(1987)1 或 Chinese Phys. Lett., 4-7 (1987), 313-317.
- [4] Sessler G. M. 编: «Electrets», Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980, 20—39; 59.
- [5] 欧阳毅编著《奇异的驻极体》, 人民邮电出版社 1985, 54-73;83-85.
- [6] Heinz Von Seggern: J. Appl. Phys., 50-4(1979), 2817-2821.
- [7] Ikezaki, K. Hattor, M. Arimoto Y.: Jap. J. Appl. Phys., 16-5 (1977), 863-864.
- [8] Mort, J. Pfister G. 编 «Electronic Properties of Polymers», Webster, New York, Männedorf, Switzland 1982, 83.
- [9] 徐福东、朱桐华、欧阳毅: 电声技术, 5(1984),47.
- [5] 应崇福,李明轩,钟高琦,刘献铎,杨玉瑞,声学学报,4 (1980),249-257.
- [6] Zhang H.L., Li M.X. and Ying C.F., J.Acoust Soc. Am., 74-4(1983), 1105-1114.
- [7] 应崇福,张海澜,李明轩,声学学报,1(1984),1-11.
- [8] Berlincourt D.A., Curran D.R. and Jaffe H. in Physical Acoustics, Vol.1, Pavt A, Mason W. P. ed., Academic Press, New York and London, 1964.
- [9] 应崇福,李明轩,钟高琦,刘献铎,杨玉瑞,无损检测,3-5. (1981),1-4.

应用声学

• 41 •