



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77459 (13) C2
(51) МПК (2006)
H01G 4/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ТОНКОПЛІВКОВИЙ КОНДЕНСАТОР І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(21) 20040604241
(22) 01.11.2002
(24) 15.12.2006
(86) PCT/US02/35261, 01.11.2002
(31) 60/337,719
(32) 03.11.2001
(33) US
(46) 15.12.2006, Бюл. №12, 2006р.
(72) Кумар Прабхат, US, Уленхут Хеннінг, US
(73) ЕЙЧ.СІ. СТАРК, ІНК., US
(56) EP 1005260 A, 31.05.2000
JP 5047588, 26.02.1993
JP 5114532, 07.05.1993
(57) 1. Тонкоплівковий конденсатор, який має:
(а) підкладку,
(б) першу полімерну плівку, виготовлену з електропровідного полімеру, розміщену на підкладці,
(в) шар п'ятиокису, який складається із групи п'ятиокису танталу, п'ятиокису ніобію і їх сумішей, і який розміщений на першій полімерній плівці,
(г) другу полімерну плівку, виготовлену з електропровідного полімеру, розміщену на поверхні шару п'ятиокису.
2. Тонкоплівковий конденсатор за п.1, який **відрізняється** тим, що підкладка вибрана з групи, яка складається із вінілових полімерів, олефінових полімерів, полієфірів і їхніх сумішей.
3. Тонкоплівковий конденсатор за п.1, який **відрізняється** тим, що перша полімерна плівка і друга полімерна плівка вибрані з групи, яка складається із поліанілінових полімерів, полімерів лігносульфонової кислоти, поліпіролових полімерів, полімерів на основі тіофену і їхніх сумішей.
4. Тонкоплівковий конденсатор за п.1, який **відрізняється** тим, що перша полімерна плівка має товщину в діапазоні від приблизно 100 нанометрів до приблизно 10 мікрометрів.
5. Тонкоплівковий конденсатор за п.1, який **відрізняється** тим, що шар п'ятиокису має товщину в діапазоні від приблизно 10 до приблизно 100 нанометрів.
6. Тонкоплівковий конденсатор за п.1, який **відрізняється** тим, що підкладка має товщину як мінімум близько 0,01мм.
7. Тонкоплівковий конденсатор за п.1, який **відрізняється** тим, що перша полімерна плівка або друга полімерна плівка вибрані з групи, яка складається із полімерів на основі політіофену, полімерів

2

на основі поліаніліну, полімерів на основі поліпіролу, полімерів на основі поліетиленоксиду і їхніх сумішей або співполімерів.

8. Тонкоплівковий конденсатор, який має: (а) підкладку, (б) перший полімерний провідний шар, розміщений на поверхні підкладки і (в) множину поперемінно розміщених шарів п'ятиокису і полімерних провідних шарів, де загальне число шарів п'ятиокису дорівнює n , а загальне число полімерних провідних шарів, починаючи від першого полімерного шару, дорівнює $n+1$.

9. Тонкоплівковий конденсатор за п.8, який **відрізняється** тим, що n лежить у діапазоні від 1 до 30.

10. Тонкоплівковий конденсатор за п.8, який **відрізняється** тим, що конденсатор має послідовне підключення.

11. Тонкоплівковий конденсатор за п.8, який **відрізняється** тим, що конденсатор має паралельне підключення.

12. Тонкоплівковий конденсатор за п.8, який **відрізняється** тим, що підкладка є неелектропровідною підкладкою, вибрана з групи, яка складається із вінілових полімерів, олефінових полімерів, полієфірних полімерів і їхніх сумішей.

13. Тонкоплівковий конденсатор за п.8, який **відрізняється** тим, що підкладка вибрана з групи, яка складається із вінілових полімерів, олефінових полімерів, полієфірів і їхніх сумішей.

14. Тонкоплівковий конденсатор за п.8, який **відрізняється** тим, що як мінімум одна полімерна плівка вибрана з групи, яка складається із полімерів на основі поліаніліну, полімерів на основі поліпіролу, полімерів на основі поліетилендиоксиду, полімерів на основі політіофену, їхніх сумішей або їх співполімерів.

15. Спосіб одержання тонкоплівкового конденсатора, що включає такі дії:

(а) нанесення першого електропровідного полімеру на підкладку,

(б) нанесення шару п'ятиокису, п'ятиокису танталу або п'ятиокису ніобію, або їхньої суміші на полімерний провідний шар і

(в) нанесення другого електропровідного полімеру на шар п'ятиокису, тим самим формуючи тонкоплівковий конденсатор.

16. Спосіб за п.15, який **відрізняється** тим, що використовують множину поперемінно розміщених шарів п'ятиокису і полімерних електропровідних

(13) C2

(11) 77459

(19) UA

шарів, де загальне число шарів п'ятиокису дорівнює n , а загальне число полімерних провідних шарів, починаючи від першого полімерного шару, дорівнює $n+1$.

17. Спосіб за п.15, який **відрізняється** тим, що як матеріал для першої і другої полімерних плівок

використовують полімер, вибраний з групи, яка складається із полімерів на основі поліаніліну, полімерів на основі поліпіролу, полімерів на основі поліетиленоксиду, полімерів на основі політіофену, їхніх сумішей або співполімерів.

Цей винахід відноситься до тонких плівок у стопках, які використовуються у конденсаторах.

Добре відоме застосування конденсаторів в електронних схемах. Друковані плати мають обмеження на застосування круглих конденсаторів, або порошкових/електролітичних конденсаторів, які виступають над чи під платою. Бажано мати плоский конденсатор, який міг би бути приєднаний безпосередньо до плати або інтегрований у плату, маючи при цьому адекватні електричні параметри і стабільність. Такий конденсатор є метою цього винаходу.

Було виявлено, що ця мета може бути досягнута, якщо конденсатор буде виготовлений із поперемінно розміщених шарів п'ятиокису танталу або п'ятиокису ніобію і електропровідної полімерної плівки, наприклад, на основі політіофенових полімерів Baytron® (виробництво H.C. Starck Inc.). Переважно, можуть бути використані багато типів полімерних провідних плівок.

Цей винахід відноситься до тонкоплівкових конденсаторів, які мають (а) підкладку, (б) першу полімерну плівку, яка складається з електропровідного полімеру і розміщена на підкладці, (в) шар п'ятиокису, обраного з групи, яка складається з п'ятиокису танталу, п'ятиокису ніобію і їхньої суміші, розміщений на поверхні першої полімерної плівки, (г) другу полімерну плівку, яка складається з електропровідного полімеру, розміщену на поверхні шару п'ятиокису.

Згадані та інші характеристики, аспекти і переваги дійсного винаходу будуть краще зрозумілі з наступного опису і формули винаходу, де:

Фіг.1 схематично демонструє конденсатор, виконаний відповідно до цього винаходу;

Фіг.2 представляє фотографію такого конденсатора;

Фіг.3 схематично демонструє послідовні і паралельні з'єднання електропровідної полі(3,4-етилендіокситіофен)ової плівки (Baytron®) окисної матриці з 3 шарами.

Цей винахід відноситься до тонкоплівкових конденсаторів, які мають (а) підкладку, (б) першу полімерну плівку, виготовлену із електропровідного полімеру, розміщену на підкладці, (в) шар п'ятиокису, який вибраний із групи, яка складається з п'ятиокису танталу, п'ятиокису ніобію і їхньої суміші, (г) другу полімерну плівку, виготовлену із електропровідного полімеру, розміщену на поверхні шару п'ятиокису.

Можна використовувати будь-яку підкладку, яка при використанні відповідно до цього винаходу, дає можливість отримати тонкоплівковий конденсатор, який можна використовувати за прямим

призначенням. Звичайно, підкладку виготовляють з не електропровідних матеріалів, які можуть бути обрані з таких матеріалів як вінілові полімери, олефінові полімери або поліефірні полімери. Товщина підкладки, зазвичай, становить як мінімум близько 0,01мм. Товщина підкладки може варіюватися у великому діапазоні в залежності від застосування. В одному застосуванні підкладки діапазон товщини лежить від приблизно 0,01мм до приблизно 1мм.

Полімерна плівка може містити будь-який електропровідний полімер, який при використанні відповідно до цього винаходу, надасть можливість одержати тонкоплівковий конденсатор, який можна використовувати за прямим призначенням. Приклади таких провідних полімерів включають полімери на основі поліаніліну, поліпіролу, поліетилендіоксиду, політіофену і їхніх сумішей або сополімерів. Ці полімери добре відомі фахівцям.

Особливо переважними провідними полімерами є полімери лінії Baytron® виробництва H.C. Starck Inc., переважно провідний полі(3,4-етилендіокситіофен), як описано в [US, 5035926], включеному сюди у повному обсязі у якості посилання. Такі полімери переважно синтезуються змішуванням відповідних мономерів з Fe(III)-толуолсульфонатом в органічному розчиннику, такому як ізопропанол або етанол.

При полімеризації випадає осад солі заліза, який видаляють промиванням водою. Провідний полімер може бути також отриманий з водного розчину в присутності полі(стиролсульфонові кислоти), яка виконує роль стабілізатора колоїду. Звичайно такі електропровідні полімери демонструють високу електропровідність, високу прозорість у тонких плівках, високу стабільність і простоту в обробці. Область застосування цих полімерів включає, не обмежуючись цим, антистатичні покриття пластиків, антистатичні покриття скла, електростатичні покриття пластиків, електродів конденсаторів (танталових і алюмінієвих), покриттів друкованих плат і полімерних дисплеїв на світлодіодах.

Одним з таких кращих політіофенових полімерів, "Baytron P", є водна полімерна дисперсія з гарною адгезією. При необхідності, адгезивні властивості можуть бути покращенні шляхом додавання зв'язуючого агента. Такі водні дисперсії легко наносяться на пластикові і скляні поверхні, наприклад, за допомогою друкування або напилювання, і, маючи в основі воду, є нешкідливими для навколишнього середовища.

Для нанесення на поверхню електропровідний полімер звичайно використовують разом із прида-

тним зв'язуючим агентом. Прикладами придатних зв'язуючих агентів є, не обмежуючись цим, полівінілацетат, полікарбонат, полівінілбутират, поліакрилати, поліметакрилати, полістирол, поліакрилонітрил, полівінілхлорид, полібутадієн, поліізопрен, поліефіри (полімери простих чи складних ефірів), силікони, пірол/ацекрилатні, вінілацетат/акрилатні, етилен/вінілацетатні сополімери, полівінілові спирти.

Товщина електропровідної полімерної плівки звичайно має як мінімум 50нм і переважно варіюється від приблизно 100нм до приблизно 10мкм, в залежності від її застосування.

Одне з втілень цього винаходу відноситься до тонкоплівкових конденсаторів, які мають (а) підкладку, (б) перший полімерний провідний шар, розміщений на поверхні підкладки і (в) множину попереміжних розміщених шарів п'ятиокису і полімерних провідних шарів, починаючи з першого полімерного шару, де загальне число шарів п'ятиокису складає n , а загальне число полімерних провідних шарів складає $n+1$, де n переважно означає величину від 1 до 30. В іншому втіленні може бути від 2 до 20 шарів кожного з компонентів (зазвичай шарів електропровідної плівки на один більше, ніж окисних шарів). Для кожного фактичного конденсатора в такій стопці може бути здійснене послідовне або паралельне підключення. Переважно вся стопка плівок розміщена на непровідній підкладці, такий як вінілова, олефінова або поліефірна плівка.

В одному втіленні кожна з провідних плівок має товщину приблизно 1мкм мікрон і наноситься шляхом друку, напильовання або іншими вологими способами, використовуючи рідкі або попередні розчинники. В іншому застосуванні кожна окисна плівка Ta чи Nb має товщину близько 1мкм і наноситься за допомогою реакції фізичного осадження з газової фази (ОГФ) або хімічними способами, використовуючи рідкі чи газоподібні попередні розчинники. Альтернативним способом, Ta і Nb можуть бути нанесені і окиснені *in situ* (на місці).

Виготовлені в такий спосіб конденсатори, у порівнянні з відомими $Ta_2O_5/Cu/Ta_2O_5/Cu...$ стопками, мають ту перевагу, що вони менше псуються під впливом атмосферної вологості. Крім того, невеликі стопки (2-4 кожного, окисного і полімерного, шарів) можуть бути прозорими.

На Фіг.1 схематично показане виконання конденсатора №10, виконаного в межах цього винаходу.

Полімерна підкладка 12 (наприклад, плівка Mylar™) покрита шаром товщиною в 1мкм політіофенового провідника 14, у свою чергу покритого плівкою п'ятиокису танталу 16 товщиною 100нм, а потім знову шаром провідника 18 товщиною один мікрон. На шарах 14 і 18 були розміщені срібні контактні пластинки 20. Таким чином був виготовлений конденсатор. Його тестували при напрузі 5В і він показав ємність близько 350нф на 1см^2 окисної плівки.

Фіг.2 ілюструє такий конденсатор з номерами шарів, які відповідають номерам на Фіг.1. Для масштабу зазначена довжина 1см і 1 дюйма (2,54см). Коло провідних шарів 14 має приблизно 6,98см (2,75 дюйми) у діаметрі.

В одному втіленні конденсатор може бути виготовлений з 1-30 окисних шарів, які чергуються провідними шарами. При необхідності плівка підкладки 12 може мати силіконове покриття і може бути вилучена після виготовлення конденсатора. Подібні переносні покриття можуть бути застосовані для приєднання конденсатора до нового субстрату. В іншому застосуванні, конденсатор може бути виготовлений з більш ніж 30 окисних шарів.

Фіг.3 схематично показує конденсатори №10А і №10В з послідовним і паралельним підключенням електропровідного шару (Baytron) - окисної матриці з трьома шарами оксиду 16, 26 і 36 і чотири провідними плівками 14, 18, 24 і 28, з товщиною кожного шару близько 1мкм.

Тонкоплівковий конденсатор цього винаходу звичайно виготовляють шляхом:

(i) нанесення полімерної плівки, виготовленої з електропровідного полімеру і розміщеної на підкладці;

(ii) нанесення шару п'ятиокису, п'ятиокису танталу, або п'ятиокису ніобію, або їхньої суміші на полімерний провідний шар, і

(iii) нанесення другого електропровідного полімеру на шар п'ятиокису.

Етапи цього процесу можуть бути повторені в залежності від бажаного числа шарів компонентів.

Коли використовують водяні розчини полімерів на основі політіофену, розчин напильють на підкладку будь-яким придатним способом, таким як друк, накатування, нанесення при обертанні або зануренні. Після нанесення розчину необхідно провести сушіння для видалення носія-розчинника (розчинників). Іноді до розчину Baytron Р корисно додати розчинники і/або зв'язуючий агент, що в ряді випадків збільшує адгезію плівки до підкладки.

Якщо бажано провести полімеризацію *in situ* і одержати полімерну провідну плівку прямо на попередньому шарі, мономер і окислювач змішують в одному розчині. Цей розчин необхідно напилити на підкладку, що може бути виконано будь-яким відомим вологим способом (таким як друк, накатування, нанесення при обертанні або зануренні). Після нанесення розчину необхідно провести сушіння для видалення носія-розчинника (розчинників). Отриману полімерну плівку потім промивають для видалення будь-яких солей, що формуються в процесі полімеризації.

Способи нанесення ультратонких, але щільних високо-діелектричних окисних плівок включають, не обмежуючи цим:

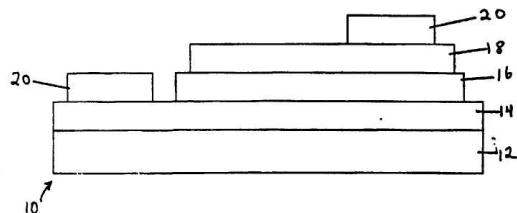
(а) фізичне осадження з газової фази (ОГФ), наприклад реактивне розбризкування або лазерний чи EB scan нагрів мішені з Ta або Nb з утворенням оксиду у виді осаду;

(б) розбризкування окисної мішені для переносу оксиду на плівку підкладки (чи на поверхню раніше утвореного електропровідного шару);

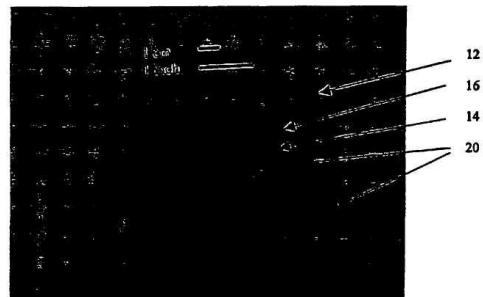
(в) нанесення плівки Ta або Nb будь-яким відомим шляхом з наступним анодуванням (електролітичним чи хімічним). У цьому випадку плівка буде частково окислена, а неокислена частина стане частиною сусіднього електропровідного шару.

Хоча цей винахід більш детально був описаний з посиланням на деякі переважні втілення, можливі і інші варіанти. Тому суть та об'єм доданої

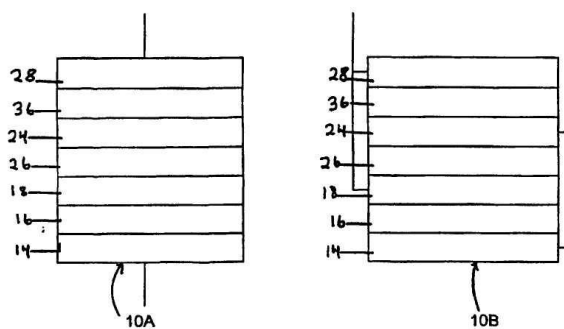
формули винаходу не повинен обмежуватися приведеним тут описом варіантів.



ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3