



(51) МПК

**B32B 9/04** (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)**B01D 69/12** (2006.01)**C08J 7/04** (2006.01)**H01G 9/00** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005116487/04, 31.05.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
31.05.2005

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2006

(45) Опубликовано: 20.03.2007 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2210389 C1, 20.08.2003. RU 2123738  
C1, 20.12.1998. US 2004190227 A, 30.09.2004.  
RU 2140680 C1, 27.10.1999. JP 11087182 A,  
30.03.1999.

Адрес для переписки:

142406, Московская обл., г. Ногинск, ул.  
Советской конституции, 23А, кв.8, ООО  
"Восток", Патентная служба, А.Л. Качалову

(72) Автор(ы):

Слепцов Владимир Владимирович (RU),  
Щербаков Игорь Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Восток" (RU)

## (54) ПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композитным материалам на основе высокомолекулярных соединений с использованием углерода и может быть использовано для анодов электролитических конденсаторов, выполненных на основе эластичной пленки диэлектрика с токоведущим покрытием. Пленочный материал на полиэфирной основе имеет наноразмерное металлическое покрытие. Между модифицированной поверхностью полиэфирной основы и металлическим покрытием помещен алмазоподобный слой толщиной 5-50 нм, а на поверхности металлического покрытия

выполнен губчатый слой алюминия толщиной 0,5-20 мкм, имеющий фактор развития поверхности в диапазоне 80-400, при этом алмазоподобный нанослой представляет собой sp<sup>3</sup>-гибридизацию атомов аморфного углерода, осажденного в вакууме из газовой фазы посредством ионно-плазменного источника. Изобретение обеспечивает повышение удельной электрической емкости конденсатора за счет увеличения рабочих напряжений и адгезии между высокоразвитыми поверхностями функциональных нанослоев покрытия пленки.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**B32B 9/04** (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)**B01D 69/12** (2006.01)**C08J 7/04** (2006.01)**H01G 9/00** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005116487/04, 31.05.2005**(24) Effective date for property rights: **31.05.2005**(43) Application published: **20.11.2006**(45) Date of publication: **20.03.2007 Bull. 8**

Mail address:

**142406, Moskovskaja obl., g. Noginsk, ul.  
Sovetskoj konstitutsii, 23A, kv.8, OOO  
"Vostok", Patentnaja sluzhba, A.L. Kachalovu**

(72) Inventor(s):

**Sleptsov Vladimir Vladimirovich (RU),  
Shcherbakov Igor' Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju  
"Vostok" (RU)**

(54) **POLYETHYLENE TEREPHTHALATE-BASED FILM MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to composite materials based on high-molecular weight carbon-involving compounds and can be used for anodes of electrolytic condensers made from dielectric elastic film with current-conducting coating. Polyester-based film material has nano-sized metallic coating. A diamond-like layer 5-50 nm thick is disposed between modified surface of polyester base and metallic coating and, on the

surface of metallic coating, spongy aluminum layer is deposited having surface development factor within a range of 80 to 400. Diamond-like nanolayer is characterized by sp<sup>3</sup> hybridization of amorphous carbon atoms, amorphous carbon being deposited in vacuum from gas phase under action of ion-plasma source.

EFFECT: increased specific electrical capacity of condenser due to increased operation voltages and adhesion between high-developed surfaces of functional film coating nanolayers.

Изобретение относится к композиционным материалам на основе высокомолекулярных соединений с использованием углерода и может быть использовано для анодов электролитических конденсаторов, выполненных на основе эластичной пленки диэлектрика с токоведущим покрытием.

5 Уровень данной области техники характеризуют пленочные электроды на полимерной основе с двухсторонним электрическим слоем покрытия, в которых при приложении внешнего напряжения ниже потенциала разложения электролита (жидкого или твердого) энергия запасается в тонком, молекулярных размеров слое объемного заряда на границе электрод/электролит (см., например, Шурыгина В. Суперконденсаторы, журнал  
10 «Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2003, № 3, с.20).

Наиболее близким по числу совпадающих признаков аналогом предложенному является композитный материал толщиной 11-14 мкм на основе полиэтилентерефталатной пленки с двухсторонним металлическим покрытием наноразмерных слоев из алюминия и меди, описанный в патенте RU 2210389, А 61 L 15/00, 2002 г.

15 Известный пленочный металлизированный материал изготавливают по рулонной технологии в процессе протягивания полиэфирной пленки через вакуумную камеру с осаждением на каждую ее сторону из паровой фазы с помощью магнетрона соответственно алюминия и меди.

Недостатком этого материала является низкая адгезия полиэтилентерефталата к  
20 металлам, поэтому осажденный слой аморфного металла уплотняют дополнительным отжигом, получая нужную зернистость при высокой степени гомогенности, что трудоемко и технологически не обеспечивает стабильности показателей назначения на всем протяжении металлизированной пленки.

Не представляется возможным практическое использование этого материала в качестве  
25 анода электролитического конденсатора из-за неудовлетворительных его электрофизических характеристик.

Задачей, на решение которой направлено настоящее изобретение, является  
усовершенствование композитного пленочного материала на полиэфирной основе с  
30 токоведущим металлическим покрытием для повышения электрофизических характеристик, адаптированных к условиям промышленного использования в электролитических конденсаторах в качестве анодов.

Требуемый технический результат достигается тем, что в известном пленочном материале на полиэтилентерефталатной основе с наноразмерным токоведущим  
35 металлическим покрытием, согласно изобретению между поверхностью основы и токоведущим металлическим покрытием из алюминия или меди помещен алмазоподобный нанослой толщиной 5-50 нм, представляющий собой  $sp^3$ -гибридизацию атомов аморфного углерода, осажденного в вакууме из газовой фазы посредством ионно-плазменного источника, а на поверхности токоведущего металлического покрытия из алюминия или  
40 меди выполнен губчатый слой алюминия толщиной 0,5-20 мкм, имеющий фактор развития поверхности в диапазоне 80-400, причем полиэтилентерефталатная основа предварительно модифицирована рифлением поверхности и сквозными порами размером 0,2-6 мкм.

Отличительные признаки обеспечили при использовании новой многослойной пленочной структуры в качестве анода электролитического конденсатора улучшение  
45 основных показателей назначения: повышение удельной электрической емкости и механических свойств за счет пористости губчатого металла на поверхности в сочетании с высокой адгезией между функциональными слоями покрытия на модифицированной высокоразвитой поверхности основы.

Выбор в качестве основы материала полиэтилентерефталатной пленки определен ее  
50 служебными характеристиками (высокими физико-механическими и изоляционными свойствами, термостойкостью, устойчивостью химической, к истиранию, сминанию, воздействию света и микроорганизмов), которые в совокупности с производительной рулонной технологией изготовления металлопленочных анодов определяют относительно

низкую потребительскую стоимость электролитических конденсаторов максимально широкого диапазона мощности.

Размещение между рифленой полиэтилентерефталатной основой и наноразмерным токоведущим металлическим покрытием из алюминия или меди алмазоподобного нанослоя  
5 обеспечивает: во-первых, барьер для активных составляющих полимера основы, предотвращающий их диффузию в покрытие, чем стабилизируются электрофизические характеристики пленки; во-вторых, повышение адгезии слоев в этой композитной  
10 структуре до значений более 1,5 Н/мм, а также увеличение критического значения величины электрического пробоя (напряженности поля) в 1,5-1,7 раза, что позволяет значительно увеличить номинальные параметры и срок службы металлопленочных конденсаторов.

Алмазоподобное наноразмерное покрытие обладает полупроводниковыми свойствами, увеличивает диэлектрическую проницаемость материала.

Специфика атома углерода состоит в его способности образовывать прочные  
15 межатомные связи, характеризующиеся различным типом гибридных электронных орбиталей. Связи в решетке алмаза характеризуются  $sp_3$ -гибридизованным состоянием аморфного углерода, тогда как графиту соответствует  $sp_2$ -гибридизация, а карбину -  $sp$ -гибридизация.

$Sp_3$ -гибридизация осаждаемых атомов углерода образует нанослой с кристаллической  
20 решеткой алмаза, обеспечивая присущие ему свойства и качества.

Алмазоподобный слой при толщине менее 5 нм не оказывает заметного влияния на улучшение электрофизических свойств пленочного материала, а при толщине этого слоя более 50 нм снижается эластичность пленки, и не наблюдается повышения ее прочности.

Осаждение аморфного углерода в вакууме из газовой фазы циклогексана посредством  
25 ионно-плазменного источника обеспечивает единство технологического процесса изготовления многослойной металлопленочной структуры, в общей поточной линии при сквозной подаче основы из рулона вдоль обрабатывающего оборудования.

Выполнение токоведущего металлического покрытия из алюминия или меди  
30 обусловлено их пригодностью для изготовления электродов электролитических конденсаторов, промышленным применением для этих целей по технико-экономическим показателям из числа вентильных металлов.

Использование алюминия предпочтительно, потому что он имеет собственный оксид, непосредственно на который наносится слой губчатого алюминия. Покрытие из меди  
35 характеризуется минимальным электрическим сопротивлением и может применяться в случаях, когда необходимо обеспечить изделию более высокие теплопроводность и/или электрическую проводимость. Покрытия из этих вентильных металлов обеспечивают минимальный тангенс диэлектрических потерь в конденсаторной структуре, что улучшает показатели назначения изделия в целом.

Адгезия двухстороннего токоведущего металлического покрытия в основном  
40 обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса и за счет формирования покрытия на границе раздела высокоразвитого рельефа.

Выполнение на металлическом покрытии из алюминия или меди губчатого (пористого) слоя алюминия толщиной 0,5-20 мкм увеличивает емкость пленочного электрода.  
45 Поперечно ориентированная структура губчатого слоя алюминия улучшает сорбционные свойства при взаимодействии с жидким электролитом и позволяет многократно увеличить контактную поверхность металлопленочного анода электролитического конденсатора, заметно сокращая его габариты.

Губчатый слой алюминия представляет собой высокопористый материал, содержащий  
50 поры диаметром от десятков нанометров до микрометра в зависимости от назначения изделия.

Губчатый слой алюминия на поверхности многослойной пленки обеспечивает стабильные во времени характеристики электрического потенциала после формовки электрода.

Губчатый слой толщиной менее 0,5 мкм создает развитие поверхности материала, которое не представляет технической целесообразности, так как удельная пористость не обеспечивает практической применимости по назначению.

5 При толщине губчатого слоя более 20 мкм осаждаемый алюминий образует своды в ранее сформированных порах, которые вырождаются, чемкратно снижается фактор развития поверхности (отношение фактической площади поверхности к ее геометрической площади).

10 При факторе развития поверхности губчатого алюминиевого покрытия менее 80 электрическая емкость пленочного анода недостаточна для промышленного использования.

При факторе развития этой функциональной поверхности более 400 формируется слишком малый размер пор, который не заполняется электролитом, следовательно, емкость анода не увеличивается.

15 Предварительная модификация поверхности полиэтилентерефталатной пленки посредством ионной обработки в среде смеси азота и кислорода (воздуха), разрушающей карбонильные группы, изменяет ее рельеф и увеличивает шероховатость, что улучшает сцепление с наносимыми покрытиями.

20 Модификация поверхности основы создает «информационную матрицу», то есть высокоразвитый профиль поверхности пленочной основы, который определяет геометрию и форму взаимосвязи структуры осаждаемого многослойного покрытия, следовательно, электрофизические свойства материала в целом.

25 Модификация поверхности полиэтилентерефталатной основы геометрическим рельефом повышает прочность сцепления с функциональным покрытием, а сквозные поры обеспечивают геометрическое замыкание двухстороннего металлического покрытия кольцом.

Обработка поверхности полиэтилентерефталатной пленки ионами создает высокоразвитый геометрический рельеф, насыщая его избыточной энергией, что обеспечивает многократный рост адгезии к функциональному покрытию из аморфного углерода.

30 Поры в полиэтилентерефталатной основе материала размером менее 0,2 мкм не оказывают существенного влияния на адгезию с функциональным наноразмерным покрытием. При ионно-плазменном осаждении металла покрытия поры запыляются и практически вырождаются, что отрицательно сказывается на сорбционных свойствах материала и снижает электрическую емкость изготовленного из него анода.

35 Размер пор более 6 мкм экономически неэффективен из-за потери несущей прочности основы в рулонной технологии формирования покрытия.

40 Следовательно, каждый существенный признак необходим, а их совокупность является достаточной для достижения новизны качества, не присущего признакам в разобщенности, то есть при решении поставленной в изобретении технической задачи получен эффект суммы признаков, а не сумма их эффектов.

Сущность изобретения поясняется маршрутной технологией изготовления предложенного материала.

45 В изобретении впервые разработана физическая модель формирования высокоадгезионного слоя металла к поверхности полимера и экспериментально реализована предложенная структура металлопленочного анода для электролитического конденсатора.

Поверхность полиэтилентерефталатной пленки последовательно обрабатывают в вакуумных камерах, снабженных устройствами шлюзования, в динамике перемотки со скоростью, достаточной для практической реализации в производстве.

50 Предварительно поверхность пленочной основы композитного материала обрабатывают в среде смеси азота и кислорода ионным излучателем при ускоряющем напряжении на аноде 2 кВ, токе разряда 2 А, токе солениода 200 мА, в результате чего обеспечивается развитие рельефа поверхности полиэфирной пленки, ее модификация.

Получаемый рельеф поверхности оценивали с помощью сканирующего зондового микроскопа «ФемтоСкан» в атомно-силовом режиме и другими известными методами, определяя шероховатость, площадь реальной и геометрической поверхностей, соотношение которых определяет фактор развития.

5 В пленочной основе газоразрядной плазмой и ионным пучком формируют рифли глубиной 0,2-3 мкм и поры величиной 0,2-6 мкм суммарным объемом 10-60%, причем 1/3-1/5 часть пор выполняют сквозными, достигая фактора развития поверхности основы в диапазоне 80-400.

10 Затем в среде паров циклогексана с помощью ионно-плазменного источника ИИ-4-0,15 (при рабочем давлении  $10^{-3}$  мм рт.ст., напряжении разряда 3 кВ и токе в диапазоне 200-500 мА) проводят ионно-стимулированное осаждение наноразмерного (10-50 нм) покрытия из аморфного углерода  $sp^3$ -гибридизированного состояния, в результате чего модифицированный пленочный материал приобретает свойства электрета.

15 После нанесения на поверхность пленки основы наноразмерного алмазоподобного покрытия происходит увеличение диэлектрической проницаемости, образуется потенциальный барьер перехода металл-диэлектрик. Рост диэлектрической проницаемости связан с ростом объемной электропроводности пленки.

20 Многократное развитие поверхности взаимодействия пленочной основы с этим технологическим нанослоем заметно увеличило адгезию, обеспечив их прочное сцепление в единую структуру, на которую далее наносится токоведущий слой металла, алюминия или меди.

25 Наноразмерный алмазоподобный слой, осажденный на модифицированную поверхность полиэтилентерефталатной пленки, оказывает значительное влияние на процесс пробоя, приводя к росту критического значения электрического поля (напряженность поля, в котором наблюдается пробой) в 1,5-1,7 раза, с увеличением толщины покрытия от 5 до 50 нм соответственно. Это, в свою очередь, позволяет значительно увеличить номинальные параметры и срок службы металлопленочных конденсаторов.

Перемещение пленки из рулона происходит с регулируемой скоростью, которая определяет толщину алмазоподобного покрытия (в частности 0,3 м/мин).

30 Далее на сформированный алмазоподобный нанослой наносят посредством магнетрона токоведущее металлическое покрытие из алюминия или меди толщиной 25-250 нм.

Изоляция технологических вакуумных объемов осуществляется с помощью специального щелевого затвора, который обеспечивает подачу пленочной основы без изменения состава паровой или газовой фазы в них.

35 Нанесение покрытия из алюминия или меди толщиной 5-50 нм производят в атмосфере аргона при давлении  $8 \times 10^{-4}$ - $2 \times 10^{-3}$  мм рт.ст. с помощью магнетронного устройства, обеспечив рабочий режим: ток 15-20 А, напряжение 500-600 В).

В результате магнетронного осаждения алюминия или меди достигается адгезия металла покрытия к полимеру в 14-20 раз выше, чем у известных в технике аналогов.

40 При этом слой металла герметично запечатывает с двух сторон поры основы, где сохраняется разрежение, которое в эксплуатации анодов выполняет функции заклепок в материале, дополнительно механически прижимая металлическое покрытие к полимерной пленочной основе.

45 В случае, когда пленочная полиэтилентерефталатная основа остается проницаемой, то есть крупные сквозные поры изнутри покрыты слоем напыленного металла и по торцам открыты, в основе образуются замкнутые кольцевые слои металла покрытия, сцепленного с основой, что обеспечивает геометрическое замыкание токоведущего покрытия, физически примыкающего к модифицированной пленке, практически не подверженного деформациям в эксплуатации.

50 Затем на это несущее металлическое покрытие дополнительно напыляют функциональный слой губчатого алюминия толщиной 0,5-20 мкм, который под влиянием «информационной матрицы» модифицированной основы формируется в виде пирамидальной структуры, имеющей фактор развития поверхности 80-400.

Для этого в вакуумном технологическом объеме устанавливают давление до  $6 \times 10^{-3}$  мм рт.ст., изменяя состав газовой смеси добавкой кислорода до 40 об.%. Режим работы магнетронного источника: рабочее напряжение 400-600 В, ток разряда 25-40 А. При этом температура полиэтилентерефталатной основы, размещенной на принудительно охлаждаемом транспортном барабане, достигает минус 30°C.

Визуально губчатый слой алюминия от серебристого цвета монолитного алюминиевого покрытия отличается абсолютно черным цветом, что служит идентификационным признаком контроля процесса порообразования в формируемом слое губчатого алюминия.

Технологические режимы изготовления предложенного композитного многослойного материала в различных сочетаниях структурных слоев с разными геометрическими параметрами отработаны на экспериментальной установке и оптимизированы в соответствии с данными исследований электрофизических свойств анодов согласно условиям эксплуатации.

Предложенный пленочный материал с широким диапазоном электрофизических свойств предназначен для использования в микроэлектронике и радиотехнике в качестве универсального конструкционного материала.

Высокие значения электрического заряда, стабильного при температурах до 200°C, позволяют использовать модифицированную полиэфирную пленку в качестве более дешевого чувствительного элемента электромеханических и электроакустических преобразователей. Чувствительность такого преобразователя идентична чувствительности прибора с сегнетоэлектриком из поливинилденфторида, а стоимость его значительно ниже.

Модифицированная поверхность полиэтилентерефталатной пленки с алмазоподобным покрытием является бактерицидной, что способствует уменьшению скорости протекания процессов биокоррозии при эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры в экстремальных условиях.

Материал по изобретению может быть использован, в частности, в качестве фильтра тонкой очистки различных текучих материалов, жидкостей, аэрозолей и газов.

Проведенный сопоставительный анализ предложенного технического решения с выявленными аналогами уровня техники, из которого изобретение явным образом не следует для технолога производства полупроводников, показал, что оно не известно, а с учетом возможности промышленного серийного изготовления металлопленочных анодов для электролитических конденсаторов можно сделать вывод о соответствии критериям патентоспособности.

#### Формула изобретения

Пленочный материал на полиэтилентерефталатной основе с наноразмерным токоведущим металлическим покрытием, отличающийся тем, что между поверхностью основы и токоведущим металлическим покрытием из алюминия или меди помещен алмазоподобный нанослой толщиной 5-50 нм, представляющий собой  $sp_3$ -гибридизацию атомов аморфного углерода, осажденного в вакууме из газовой фазы посредством ионно-плазменного источника, а на поверхности токоведущего металлического покрытия из алюминия или меди, толщина которого 25-250 нм, выполнен губчатый слой алюминия толщиной 0,5-20 мкм, имеющий фактор развития поверхности в диапазоне 80-400, причем полиэтилентерефталатная основа предварительно модифицирована рифлением поверхности и сквозными порами размером 0,2-6 мкм.