



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107107434 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 201580068131.6

(22) 申请日 2015.12.04

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107107434 A

(43) 申请公布日 2017.08.29

(30) 优先权数据  
14/574,780 2014.12.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/063956 2015.12.04

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/099955 EN 2016.06.23

(73) 专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 蒂莫西·J·内维特  
奥努尔·S·约尔德姆

大卫·T·尤斯特

查尔斯·D·霍伊尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理  
有限公司 11112

代理人 顾丽波 李荣胜

(51) Int.Cl.  
B29C 48/18 (2019.01)  
B29C 48/49 (2019.01)  
B32B 27/00 (2006.01)  
B29K 23/00 (2006.01)  
B29K 105/16 (2006.01)  
B29K 507/04 (2006.01)  
B29L 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
TW 201044428 A1, 2010.12.16  
CN 1903938 A, 2007.01.31  
US 2011110015 A1, 2011.05.12

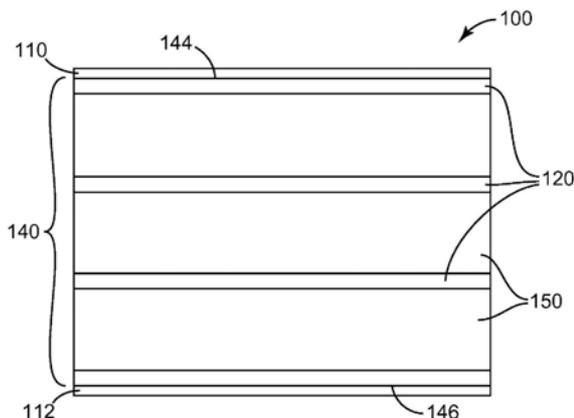
审查员 陶岩

权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称  
多层膜电容器

(57) 摘要

本发明公开了一种多层膜电容器,其具有设置在两个电极之间的复合堆叠,其中该复合堆叠包括至少一个热塑性导电层和至少一个热塑性绝缘层。该导电层的总厚度为绝缘层的总厚度的至少3倍。该导电层可以包含以高于渗滤阈值的浓度与导电颗粒共混的热塑性聚合物。



1. 一种电容器,所述电容器包括:  
第一电极、第二电极以及设置在所述第一电极和所述第二电极之间的复合堆叠;  
其中所述复合堆叠包括:  
一个或多个热塑性导电层,所述一个或多个热塑性导电层中的每一个具有小于 $10^{10}$ Ohm-cm的平面内电阻率和小于 $10^{10}$ Ohm-cm的平面外电阻率;  
与所述一个或多个热塑性导电层相邻地设置的一个或多个热塑性绝缘层;  
其中所述一个或多个热塑性导电层具有 $T_C$ 的总厚度,所述一个或多个热塑性绝缘层具有 $T_I$ 的总厚度,并且 $T_C/T_I$ 大于3;  
所述复合堆叠被拉伸以形成所述电容器的多层膜;并且  
所述复合堆叠满足以下条件中的至少一个:在60Hz的频率下具有实部大于约18的有效电介质函数;在大于约60Hz的频率下具有带有谐振的有效电介质函数;在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有小于0.001的有效损耗角正切。
2. 根据权利要求1所述的电容器,其中所述复合堆叠包括两个或更多个热塑性导电层,并且至少一个热塑性绝缘层将每个热塑性导电层隔开。
3. 根据权利要求1所述的电容器,其中所述一个或多个热塑性绝缘层中的至少一个热塑性绝缘层包括多个绝缘亚层。
4. 根据权利要求3所述的电容器,其中所述多个绝缘亚层包括第一绝缘热塑性聚合物和与所述第一绝缘热塑性聚合物不同的第二绝缘热塑性聚合物的交替堆叠。
5. 根据权利要求1所述的电容器,其中 $T_C/T_I$ 大于5。
6. 根据权利要求1所述的电容器,其中所述一个或多个热塑性导电层中的每个热塑性导电层在60Hz的频率下具有大于约 $10^{-6}$ S/m的平面外电导率。
7. 根据权利要求1所述的电容器,其中所述一个或多个热塑性导电层中的至少一个热塑性导电层包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物。
8. 根据权利要求1所述的电容器,其中所述谐振处于大于约1MHz的频率。
9. 一种电容器,所述电容器包括:  
第一电极、第二电极以及设置在所述第一电极和所述第二电极之间的复合堆叠;  
其中所述复合堆叠包括:  
两个或更多个热塑性导电层,所述两个或更多个热塑性导电层中的每一个具有小于 $10^{10}$ Ohm-cm的平面内电阻率和小于 $10^{10}$ Ohm-cm的平面外电阻率;  
散布于所述两个或更多个热塑性导电层之间的两个或更多个热塑性绝缘层;  
其中所述两个或更多个热塑性导电层中的至少一个热塑性导电层包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物,  
其中所述两个或更多个热塑性导电层具有 $T_C$ 的总厚度,所述两个或更多个热塑性绝缘层具有 $T_I$ 的总厚度,并且 $T_C/T_I$ 大于2,  
所述复合堆叠被拉伸以形成所述电容器的多层膜,并且  
所述复合堆叠满足以下条件中的至少一个:在60Hz的频率下具有实部大于约18的有效电介质函数;在大于约60Hz的频率下具有带有谐振的有效电介质函数;在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有小于0.001的有效损耗角正切。
10. 根据权利要求9所述的电容器,其中 $T_C/T_I$ 大于3。

11. 根据权利要求9所述的电容器,其中所述两个或更多个热塑性绝缘层中的至少一个热塑性绝缘层包括多个绝缘亚层。

12. 根据权利要求9所述的电容器,其中所述复合堆叠在60Hz的频率下具有实部大于约20的有效电介质函数。

13. 根据权利要求9所述的电容器,其中所述复合堆叠在大于约60Hz的频率下具有带有谐振的有效电介质函数。

14. 根据权利要求13所述的电容器,其中所述谐振处于大于约1MHz的频率。

15. 根据权利要求9所述的电容器,其中所述复合堆叠在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有小于0.001的有效损耗角正切。

16. 一种制备电容器的方法,所述方法包括以下步骤:

提供至少一种热塑性绝缘材料;

提供至少一种热塑性导电材料;

共挤出所述至少一种热塑性绝缘材料和所述至少一种热塑性导电材料以形成复合堆叠;

拉伸所述复合堆叠;

将第一电极施加到所述复合堆叠的第一侧;以及

将第二电极施加到所述复合堆叠的第二侧,所述复合堆叠的第二侧与所述复合堆叠的第一侧相反;

其中所述复合堆叠包括:

具有 $T_c$ 的总厚度的一个或多个导电层,所述一个或多个导电层中的每一个具有小于 $10^{10}$ Ohm-cm的平面内电阻率和小于 $10^{10}$ Ohm-cm的平面外电阻率;以及

具有 $T_i$ 的总厚度的一个或多个绝缘层;

其中 $T_c/T_i$ 大于3;并且

所述复合堆叠满足以下条件中的至少一个:在60Hz的频率下具有实部大于约18的有效电介质函数;在大于约60Hz的频率下具有带有谐振的有效电介质函数;在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有小于0.001的有效损耗角正切。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述至少一种热塑性导电材料包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物。

## 多层膜电容器

### 背景技术

[0001] 电容器可通过将金属层附接到电介质材料的相反表面上来制成。电介质材料的物理和几何特性确定了电容器的电容和其他特性。在许多应用中,期望电容器具有高能量密度和低耗散性。使用聚合物膜用于电介质材料的电容器与基于陶瓷的电容器相比具有某些优点,诸如改善的高温特性、低耗散因数和改善的机械应力耐受性。然而,聚合物膜电容器通常不能够实现比约1J/cc高得多的能量密度。因此,存在对于改善的聚合物膜电容器的需要。

### 发明内容

[0002] 符合本说明书的电容器包括设置在第一电极和第二电极之间的复合堆叠。该复合堆叠包括一个或多个热塑性导电层和与该一个或多个热塑性导电层相邻地设置的一个或多个热塑性绝缘层。一个或多个热塑性导电层具有大于一个或多个热塑性绝缘层的总厚度3倍的总厚度。

[0003] 符合本说明书的电容器包括设置在第一电极和第二电极之间的复合堆叠。该复合堆叠包括两个或更多个热塑性导电层和散布于该两个或更多个热塑性导电层之间的两个或更多个热塑性绝缘层。两个或更多个热塑性导电层中的至少一个热塑性导电层包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物。

[0004] 符合本说明书的方法包括共挤出材料以形成电容器的至少一部分。

### 附图说明

[0005] 图1是电容器的示意性剖视图;

[0006] 图2为绝缘层的示意性剖视图;

[0007] 图3是用于共挤出和拉伸在复合堆叠中的层的系统的示图;

[0008] 图4是示出作为各种材料的频率的函数的电导率的曲线图;

[0009] 图5A是示出作为纯聚丙烯的频率和负载炭黑的聚丙烯的频率的函数的电介质函数的实部的曲线图;

[0010] 图5B是示出作为纯聚丙烯的频率和负载炭黑的聚丙烯的频率的函数的电导率的曲线图;

[0011] 图6A是示出作为频率的函数的用于复合堆叠的有效电介质函数的实部的曲线图;并且

[0012] 图6B是示出作为频率的函数的用于复合堆叠的损耗角正切的曲线图。

### 具体实施方式

[0013] 在以下说明中参考附图,该附图形成本说明的一部分并且其中通过举例说明的方式示出。附图未必按比例绘制。应当理解,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,可设想并进行其他实施方案。因此,以下的详细说明不应被视为具有限制意义。

[0014] 本说明书的实施方案包括具有包含至少两个膜层的复合堆叠的电容器,其中层中的至少一个层是热塑性绝缘层并且层中的至少一个层是热塑性导电层。已发现,可以通过适当地选择用于绝缘层和导电层的材料以及通过适当地挑选层厚度来实现电容器的期望电特性。可以根据复合堆叠的有效电介质函数描述电容器的许多期望的电特性。

[0015] 复合堆叠的有效电介质函数可以定义为

$$[0016] \quad \epsilon_{\text{有效}} = Cd/(\epsilon_0 A) \quad \text{公式 (1)}$$

[0017] 其中C是当放置在平面电极之间时的复合堆叠的电容,A是在平面电极之间的复合堆叠的表面积,d是复合堆叠的厚度,并且 $\epsilon_0$ 是自由空间的电容率。在层状材料中,作为电场和相对电容率(即电介质函数)的乘积的位移场的垂直分量跨越层是连续的。该条件确定了对于给定施加电荷的电容器上的电压分布,并且这允许确定电容,并且因此确定有效电介质函数。所得的有效电介质函数可表达为:

$$[0018] \quad 1/\epsilon_{\text{有效}} = (1/d) \sum d_i/\epsilon_i \quad \text{公式 (2)}$$

[0019] 其中 $d_i$ 是层i的厚度, $d = \sum d_i$ 是堆叠的厚度,并且 $\epsilon_i$ 是层i的电介质函数(相对电容率)。因此,用于多层堆叠的有效电介质函数由各个层的层厚度和电介质函数确定。

[0020] 可以根据导电层的总厚度 $T_C$ 和绝缘层的总厚度 $T_I$ 来描述具有一个或多个导电层和一个或多个绝缘层的复合堆叠。已发现,可以通过适当地选择厚度比 $T_C/T_I$ 来调节复合堆叠的电介质特性。例如,已发现低频有效电介质函数通常随着 $T_C/T_I$ 的增加而增加。在一些实施方案中, $T_C/T_I$ 大于约2,或大于约3,或大于约4,或大于约5,或大于约6,或大于约7,或大于约8,并且可以小于约100或小于约50。

[0021] 在一些实施方案中,导电层为包含多个导电颗粒的聚合物或聚合物的共混物,其中以高于渗滤阈值的浓度包括导电颗粒,使得形成导电网络。此类导电聚合物复合物的电导率可以通过改变导电颗粒的浓度和/或通过挑选所使用的导电颗粒的类型来调节。如本文所用,颗粒是指任何粒状填料且此类颗粒可具有以下形状:球形或非球形、薄片、线或晶须、杆形或其他形状。导电颗粒可以是炭黑、碳纤维、乙炔黑、可分散的石墨烯、单壁或多壁碳纳米管、金属颗粒诸如银薄片或银纳米颗粒,或它们的组合。在一些实施方案中,导电颗粒是具有小于1微米的至少一个维度的纳米颗粒,并且在一些实施方案中,导电颗粒是具有小于100纳米的至少一个维度的纳米颗粒。在一些实施方案中,导电颗粒具有在10nm-500nm范围内或在10nm-100nm范围内的至少一个维度。在一些实施方案中,导电颗粒的电导率大于约1S/cm,或大于约10S/cm,或大于约100S/cm,并且可以小于约 $10^6$ S/cm或小于约 $10^5$ S/cm。

[0022] 复合导电层的电介质特性取决于在层中所使用的聚合物以及聚合物中的添加剂的挑选。用于增加导电层和/或非导电层的电介质函数的添加剂可以与导电层和/或非导电层的聚合物材料混合、共混、复合或换句话讲结合。示例性添加剂包含 $\text{BaTiO}_3$ 、锆钛酸铅(PZT)、PT(钛酸铅)和PT复合材料以及它们的组合;其他示例包括氧化锆、片状脱落的粘土等。

[0023] 在本说明书的许多实施方案中,复合堆叠是含有热塑性导电层和热塑性绝缘层的多层膜堆叠。如本文所用,“热塑性”材料是指具有熔融流动特性的聚合物或聚合物复合物,使得材料能够被熔融处理并通过模具或其他挤出部件挤出。此类材料还可以指可挤出的材料。用于挤出或共挤出的处理条件可以取决于用于导电层和绝缘层的材料。通常,选出挤出

条件以便以连续稳定的方式将材料流充分地给料、熔融、混合和泵送。最终熔融流温度在一定范围内选出,这避免在该温度范围的低端处发生的冻结、结晶或不当高压降,并避免在该温度范围的高端处发生的降解。

[0024] 用于热塑性绝缘层和/或用于热塑性导电层(前提条件是添加导电颗粒以使该层导电)的合适材料包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、丙烯酸类树脂、纤维素、环烯烃共聚物(COC)、烯烃嵌段共聚物诸如由陶氏化学公司(Dow Chemical)以商品名INFUSE出售的那些、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯乙烯醇(EVOH)、聚酰胺、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚氨酯、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚碳酸酯(PC)、聚醚醚酮(PEEK)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、含氟聚合物、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚砜、苯乙烯丙烯腈(SAN)、有机硅弹性体、丙烯酸弹性体、甲基丙烯酸酯共聚物、聚氨酯、聚丁二烯、热塑性弹性体、聚丁二烯-丙烯腈共聚物、基于苯乙烯的共聚物诸如由科腾聚合物公司(KRATON Polymers)以商品名KRATON出售的苯乙烯乙烯丁二烯苯乙烯,以及它们的组合。

[0025] 用于复合堆叠的有效电介质函数具有谐振频率,其可以被定义为在有效电介质函数的虚部具有最大值的情况下的频率。用于复合堆叠的有效损耗角正切由有效电介质函数的虚部与有效电介质函数的实部之间的比率给出。已发现,可以选出导电层的层厚度和电导率和电介质特性以给出高的低频有效电介质函数、高谐振频率和低有效损耗角正切。在一些实施方案中,在60Hz的频率下有效电介质函数的实部大于约10,或大于约15,或大于约18,或大于约20,或大于约25,并且可以小于约200或小于约100。在一些实施方案中,复合堆叠具有有效电介质函数,其具有大于约60Hz,或大于约1kHz,或大于约100kHz,或大于约1MHz或大于约10MHz的频率的谐振。在一些实施方案中,复合堆叠具有有效电介质函数,其具有小于约100GHz或小于约10GHz的频率的谐振。在一些实施方案中,复合堆叠在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有小于约0.02、小于约0.01、小于约0.005或小于约0.002,或小于约0.001,或小于约0.0005的有效损耗角正切。在一些实施方案中,复合堆叠在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有在0.00005至0.005范围内的有效损耗角正切。在一些实施方案中,复合堆叠在约1Hz至约10MHz的频率范围内,或在约10Hz至约1MHz的频率范围内,或在约60Hz至约100kHz的频率范围内具有小于约0.005或小于约0.001的有效损耗角正切。

[0026] 已发现,有效谐振频率随着导电层的电导率的增加而增加。在其中导电层包括热塑性树脂中的导电颗粒的实施方案中,可以通过调节导电颗粒的浓度和/或通过挑选导电颗粒来调节导电层的电导率,如前所述。除非另外指明,否则指定用于电阻率或电导率的值是指在60Hz的频率下测量的电阻率的实部或者电导率的实部。在一些实施方案中,平面内电阻率或电导率(即,通过在层的平面中施加电场而测量的电阻率或电导率)和平面外电阻率或电导率(即,通过施加与层的平面垂直的电场而测量的电阻率或电导率)是不同的,而在其他实施方案中,在平面内和平面外测量的电阻率或电导率值大致相同。如本文所用,如果平面内和平面外电阻率均小于约 $10^{10}$ ohm-cm,则层是导电的。在一些实施方案中,导电层具有小于约 $10^8$ ohm-cm、小于约 $10^5$ ohm-cm,或小于约1000ohm-cm,或小于约500ohm-cm,或小于约250ohm-cm,或小于约150ohm-cm,或小于约100ohm-cm的平面内或平面外电阻率。在一些实施方案中,导电层具有大于约0.010hm-cm的平面内或平面外电阻率。在一些实施方案中,导电层具有大于约 $10^{-6}$ S/m,或大于约0.0001S/m,或大于约0.01S/m,或大于约0.05S/m,或大于约

0.1S/m,或大于约0.2S/m,或大于约1S/m,或大于约2S/m,或大于约3S/m的平面内或平面外电导率。在一些实施方案中,导电层可具有小于约 $10^4$ S/m或小于约 $10^3$ S/m的平面内或平面外电导率。

[0027] 在一些实施方案中,适用于电容器的多层膜通过共挤出导电层和绝缘层以形成复合堆叠并且然后拉伸该复合堆叠来制成。在一些实施方案中,复合堆叠被双轴拉伸,而在其他实施方案中,复合堆叠被单向拉伸。拉伸减小挤出的层的厚度,从而允许产生薄绝缘层。与相同材料的更厚层相比,非常薄的绝缘层的电介质击穿强度通常更高。在一些实施方案中,绝缘层中的一个或多个绝缘层具有在约50nm至约500nm范围内的厚度。在一些实施方案中,复合堆叠具有在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 范围内的厚度。在一些实施方案中,复合堆叠在纵向方向上以介于约2和约10之间的牵伸比被拉伸和/或在横向方向以介于约2和约10之间的牵伸比被拉伸。在一些实施方案中,复合堆叠以在纵向方向和横向方向上的牵伸比大致相等地被双轴拉伸。

[0028] 在其中导电层包括热塑性树脂中的颗粒的实施方案中,各向异性电导率(或电阻率)可以由拉伸层引起。如在实施例所述,已发现,拉伸通过挤出与炭黑共混的聚丙烯制成的膜引起显著降低的平面外电导率,而平面内电导率类似于未经拉伸膜的电导率。如果导电层的平面外电阻率在拉伸后保持足够低(例如,小于约 $10^{10}\text{ohm}\cdot\text{cm}$ ),则所得的拉伸复合堆叠将用作电容器中的电介质堆叠。

[0029] 对复合堆叠进行拉伸可以提供改善的电介质击穿强度,但是这增加绝缘层中的小缺陷(其在膜被拉伸时可以增大)将导致短路从而使得使用复合堆叠制成的电容器无效的概率。已发现,与绝缘层一起共挤出相对厚的导电层(例如, $T_c/T_I$ 大于约3)可以减少或基本上消除此类缺陷。在许多实施方案中,至少一个热塑性绝缘层基本上无此类缺陷。在许多实施方案中,所有热塑性绝缘层均基本上无此类缺陷。具有此类缺陷的层可被描述为在该层的一些区域上不连续。在许多实施方案中,至少一个热塑性绝缘层基本上连续。在一些实施方案中,所有热塑性绝缘层基本上连续。

[0030] 图1示出电容器100,其具有第一电极110、第二电极112和复合堆叠140。使第一电极110与复合堆叠140的第一主表面144接触,并且使第二电极112与复合堆叠140的第二主表面146接触。复合堆叠140包括绝缘层120和导电层150。绝缘层120和导电层150中的每个绝缘层和导电层由热塑性组合物制成。导电层150中的一个或多个导电层可以由以高于热塑性聚合物中的导电颗粒的渗滤阈值的浓度下与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物制成。绝缘层120与导电层150相邻地设置。绝缘层120和导电层150交替,其中每对导电层由至少一个绝缘层隔开并且每对绝缘层由至少一个导电层隔开。在一些实施方案中,复合堆叠具有单个绝缘层和单个导电层,而在其他实施方案中,如在图1中所示,存在多个绝缘层和多个导电层。在一些实施方案中,复合堆叠140包括两个或更多个热塑性导电层150和散布于该两个或更多个热塑性导电层150之间的两个或更多个热塑性绝缘层120。第一类型的层和第二类型的层可以通过放置在堆叠内的各种位置处而彼此散布,使得层彼此缠结。例如,如图1所示,第一类型的层和第二类型的层可以通过将层一个接一个地交替而散布。

[0031] 在一些实施方案中,复合堆叠具有含有多个绝缘亚层的至少一个绝缘层。在一些实施方案中,多个绝缘亚层含有第一绝缘热塑性聚合物和与第一绝缘热塑性聚合物不同的第二绝缘热塑性聚合物的交替堆叠。图2示出具有第一绝缘亚层250和第二绝缘亚层260的

交替层的绝缘层220。在一些实施方案中,绝缘亚层中的一个或多个绝缘亚层具有在约5nm至约100nm范围内或在约10nm至约50nm的范围内的厚度。在一些实施方案中,绝缘层中的亚层的数量在2至约100、或2至约30、或约4至约15的范围内。使用多个绝缘亚层可有助于使层中积聚的电荷未定域并且增加电介质击穿强度。

[0032] 在一些实施方案中,复合堆叠具有大于约500V/ $\mu\text{m}$ ,或大于约700V/ $\mu\text{m}$ ,或大于约800V/ $\mu\text{m}$ ,或大于约900V/ $\mu\text{m}$ 或大于约1000V/ $\mu\text{m}$ 的电介质击穿强度,并且在一些实施方案中,复合堆叠可以具有小于约 $10^6\text{V/m}$ 的电介质击穿强度。

[0033] 当跨越复合堆叠施加最大电压(即,电介质击穿强度)时,获得复合堆叠中的最大能量密度。该能量密度与有效电介质函数和电介质击穿强度的平方的乘积成比例。在一些实施方案中,当跨越复合堆叠施加具有刚好低于电介质击穿强度大小(例如,电介质击穿强度的95%或98%的电压大小)的低频(例如,0Hz或60Hz)电压时,能量密度大于约6J/cc,或大于约8J/cc,或大于约10J/cc并且可以小于约200J/cc或小于约100J/cc。

[0034] 再次参考图1,可以通过将第一电极110施加到第一金属表面144并将第二电极112施加到与第一主表面144相反的第二主表面146而从复合堆叠140制备电容器100。可以通过将金属金属化、沉积、形成或以其他方式施加到第一主表面144和第二主表面146而分别将电极110和电极112施加到第一主表面144和第二主表面146。用于沉积金属层以形成电极110和电极112的合适方法包括真空沉积、溅镀和电镀。另选地,可以通过将第一金属箔施加到第一主表面144并将第二金属箔施加到第二主表面146而将电极110和112施加到复合堆叠140。合适的金属箔包括铝箔。在一些实施方案中,使用大面积卷对卷溅镀工艺来沉积电极。在一些实施方案中,两个主表面均同时金属化,而在其他实施方案中,第一主表面144首先金属化,然后与第一主表面相反的第二主表面146随后金属化。金属层的厚度可在约20nm至约100nm的范围内。金属化可以按具有在大金属区域之间的小通路的图案形式进行。在这种情况下,通路用作熔断器,从而允许在电介质击穿的事件下的特定电容区域的自修复,这导致在膜相反侧上的阳极和阴极之间的短路。

[0035] 制造复合堆叠和电容器的方法在图3中示意性地示出,图3示出热塑性绝缘材料355和进料到挤出模具315中的热塑性导电材料365,以形成用于制造电容器的预拉伸复合堆叠375。合适的挤出模具在美国专利6,767,492(Norquist等人)中有所描述。将挤出的预拉伸复合堆叠375进料到输出拉伸的复合堆叠385的拉伸装置325中。合适的拉伸装置包括拉幅机装置,诸如直列拉幅机或抛物线拉幅机,诸如在美国专利6,916,440(Jackson等人)中描述的那些。拉伸的复合堆叠385被输入到金属化装置335中,该金属化装置335将电极施加到拉伸的复合堆叠385并且输出电容器395。合适的金属化装置包括涂层系统,诸如购自德国德累斯顿市的冯·阿登纳股份有限公司(VON ARDENNE GmbH(Dresden,Germany))的涂层系统,和面积卷对卷沉积系统,诸如购自ProtoFlex公司(百年之州,科罗拉多州)(ProtoFlex Corporation(Centennial,CO))的面积卷对卷沉积系统。

[0036] 如本文所用,层、部件或元件被描述为彼此邻近。层、部件或元件可通过直接接触、通过一个或多个其他部件连接或通过保持彼此紧挨着或彼此附接而彼此邻近。直接接触的层、部件或元件被描述为紧邻。例如,参考图1,绝缘层120与导电层150邻近,并且第一电极110紧邻复合堆叠140。

[0037] 实施例

[0038] 制备和测试或建模适用于电容器中的复合堆叠。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。

[0039] 电介质光谱

[0040] 使用阿尔法-A高温宽带电介质光谱仪模块化测量系统(购自德国Aubaschstr的Novocontrol技术公司(Novocontrol Technologies,Aubaschstr,Germany))确定垂直于低于1MHz的膜平面测量的电介质特性和电导率。该系统支持在0.00001Hz到20MHz的离散频率下的频域测量,并且允许在至多最大值4.2伏的交流电下测量10毫欧至最多 $10_{14}$ 欧姆的阻抗。对于这些实验,使用至多1000伏峰值至峰值伏的可变AC电压。

[0041] 将利用40mm直径的镀金平行板的样品池BDS 1200(购自德国Aubaschstr的Novocontrol技术公司(Novocontrol Technologies,Aubaschstr,Germany))交接至与阿尔法-A主机架,同时利用ZG2电介质/阻抗通用目的界面(购自德国Aubaschstr的Novocontrol技术公司(Novocontrol Technologies,Aubaschstr,Germany))。将每个样品放置在平行板电极之间并且根据电极电压差( $V_s$ )和电流( $I_s$ )的相敏测量来评估复杂电阻率(电介质函数和损耗)。将蒸涂金的电极溅镀涂覆到样品上。该测量系统根据ASTM D150-11测试标准设计和操作。

[0042] 借助使用16453A电介质材料测试夹具的阻抗材料分析仪系统(型号4291)(购自加利福尼亚州圣克拉拉市的安捷伦科技公司(Agilent Technologies,Santa Clara,CA))在1MHz至1GHz的频率范围内执行测量。适用的电介质材料为平滑的并且从一端到另一端具有相等厚度的固体片材。16453A的结构含有具有内部弹簧的上部电极,该弹簧允许待测材料紧固在电极之间。所施加的压力也是可调节的。16453A没有配备保护电极。这是因为保护电极在高频率下可导致较大残余阻抗和差的频率特性。为了减小边缘电容的效应,使用如在ASTM D150-11中描述的校正函数。另外,可为测量误差的主要原因的残余阻抗不可通过开路 and 短路补偿完全去除。因此,TEFLON用作负载补偿设备。

[0043] 使用分裂柱电介质谐振器在9.3GHz的频率下执行平面内电导系数的测量。用于电介质材料表征的分裂柱电介质谐振器技术为已知的并且在例如2000年第13届国际微波、雷达和无线通信会议(13<sup>th</sup> International Conference on Microwaves,Radar and Wireless Communications)第1卷第305-308页的“用于层状电介质样本的精确测量的分裂柱电介质谐振器技术(Split Post Dielectric Resonator Technique for Precise Measurements of Laminar Dielectric Specimens)”(Krupka等人)中以及其中的参考文献中有所描述。在分裂谐振器实验中,将待测试的膜样品插在由两个柱分别支撑的两个固定电介质谐振器之间。以这种方式采用支撑柱提供减少壁损耗的优点。支撑谐振器的柱由经选择具有低电介质常数和低损耗的材料制备,以最小化总体信号损耗。

[0044] 柱的谐振频率和品质因子受样本存在的影响。使用常规数值技术检测谐振频率和品质因子中的这些改变,并将这些改变转变为样本的电介质函数和电导率值。

[0045] 测量在等于9.3GHz的单个频率下进行,其中采用环路耦合。谐振器以仅具有方位角电场分量的 $TE_{018}$ 模式操作,使得电场在电介质界面上保持连续。这最小化气隙系统的不确定性。谐振器测量在样本的平面中的电容率分量。

[0046] 用于薄型拉伸堆叠的可挤出热塑性导体

[0047] 制备填充炭黑的可共挤出热塑性塑料,其在至多GHz频率范围的DC下表现渗滤的

半导体行为。使用沃巴什热和冷式台板压机(购自印第安纳州沃巴什市的沃巴什MPI公司(Wabash MPI, Wabash, IN))由所接收的球剂压制RTP 199X13007481EG(聚丙烯和约20重量%-30重量%的炭黑(购自明尼苏达州维诺纳市的RTP公司(RTP Company, Winona, MN)并且在本文中表示为“RTP PP w/CB”)的共混物),历时3分钟预热,在500°F(260°C)下热压3分钟以及在5°C下冷压3分钟至最终厚度为250μm。

[0048] 如下制备铸造幅材(castweb)对照物:使用沃巴什热和冷式台板压机(购自印第安纳州沃巴什市的沃巴什MPI公司(Wabash MPI, Wabash, IN))由所接收的球剂压制聚(丙烯-共-乙烯)8650(购自德克萨斯州休斯顿市的道达尔石化和炼油美国公司(Total Petrochemicals and Refining USA, Inc., Houston, TX)并且在本文中表示为“纯PP”),历时3分钟预热,在500°F(260°C)下热压3分钟,并且冷压5分钟,至最终厚度为250μm。

[0049] 将压制膜切成55mm×55mm的正方形,以1cm的间隔用永久标记线网格化并且在Accupull双轴膜拉伸机(购自田纳西州诺克斯维尔市的创新实验室公司(Inventure Laboratories Inc. Noxox, TN)中拉伸。在10%/s的恒定牵伸速率(基于初始颞分离)下,将膜样品在一系列双轴牵伸比(2x2、3x3、3.5x3.5、4x4、4.5x4.5和5x5)下牵伸,其中背景温度为150°C并且预热时间为90秒。将部分压制膜和拉伸膜切成50mm×50mm的正方形,用金掩蔽并用金溅涂90秒。使用以上列出的测试方法测试样品的AC电导系数光谱。用于平面外电导率的结果示于图4中。在10MHz下用于拉伸和未经拉伸的RTP PP w/CB样品的平面内电导率约为0.2S/m至约0.6S/m的范围内。相比之下,纯PP在10MHz下具有约 $10^{-4}$ S/m的平面内电导率。

#### [0050] 低损耗因子聚丙烯多层挤出物

[0051] 为了示出复合堆叠可共挤出并且诸如结构可给出低损耗角正切,由不同等级的聚丙烯制备含有各种热塑性绝缘层的复合堆叠。堆叠由三个A型共挤出的多层(对应于图1的绝缘层120)构成。每个A型多层包括等级1024的聚丙烯(作为PP1024E4购自德克萨斯州爱文市的埃克森美孚公司(ExxonMobil, Irving, Texas, as PP1024E4))的7个亚层。用两个B型共挤出多层(每个B型多层对应于图1的导电层150的非导电型式)隔开A型多层。每个B型多层由等级3230的聚丙烯(购自德克萨斯州休斯顿市的道达尔石化公司(Total Petrochemicals, Houston, Texas))的22个亚层组成。

[0052] 使用美国专利6,767,492(Norquist等人)中描述的共挤出方法制备该结构的多层聚丙烯堆叠。以15Ib/hr(6.8kg/hr)挤出等级1024的聚丙烯,并以30Ib/hr(13.6kg/hr)挤出等级3230的聚丙烯。堆叠总厚度为约6μm,因此每个共挤出的PP层平均小于100nm厚。

[0053] 如根据“电介质光谱学”所描述的,对所得的堆叠执行电介质光谱。电介质损耗仍然很低;对于幅值在1V到100V的范围内的所施加电压,在1Hz至1,000Hz频率范围内的损耗因子为约 $10^{-3}$ 。

#### [0054] 实施例1:具有工程化的有效电介质函数的多层复合堆叠

[0055] 设计多层聚合物结构,其中其目的在于具有约1GHz的高频德拜弛豫谐振频率,在低频端上的大电介质响应和总体低损耗角正切。

[0056] 具有绝缘的纯PP层和导电RTP PP w/CB层的复合堆叠的电介质常数和吸收通过所使用材料的组成特性并且通过层厚度来确定。为了对复合堆叠的性能进行建模,如在“电介质光谱学”中所述,针对非拉伸的纯PP和RTP PP w/CB膜确定电导系数和电介质函数。通过

对来自若干样品的结果进行平均化并且在低频数据和高频数据之间进行外推来生成平滑曲线。纯PP和RTP PP w/CB的所得的组成特性(电介质常数 $\epsilon$ 的实部和电导系数)示于图5A至图5B中。

[0057] 对具有复合堆叠(其包括用于绝缘层(对应于图1的绝缘层120)的纯PP和用于导电层(对应于图1的导电层150)的RTP PP w/CB)的电容器进行建模,其中厚度比 $T_c/(T_c+T_I)=0.9$ 。使用等式(2)确定复合堆叠的电介质特性。结果示于图6A至图6B中。如图6A所示,在跨越0.001Ha至超过1MHz的范围内,堆叠的预测有效电介质常数超过19。如图6B所示,损耗角正切(其表征堆叠中的损耗)在跨越约10Hz至约10MHz的频率范围内保持低于0.01,并且在约1000Hz至约1MHz的频率范围内保持处于或低于约0.001。

#### [0058] 实施例2:具有交替的导电区域和绝缘区域的共挤出的多层电容器结构

[0059] 制备并表征具有夹在导电热塑性层之间的聚丙烯绝缘体区域的薄型多层的复合堆叠。该堆叠由三个A型共挤出的多层(对应于图1中的绝缘层120)构成,每个A型共挤出的多层包括等级1024的聚丙烯(作为PP1024E4购自德克萨斯州爱文市的埃克森美孚公司(ExxonMobil, Irving, Texas, as PP1024E4))的7个亚层。用两个B型共挤出导电层(对应于图1中的导电层150)隔开A型堆叠。通过挤出在2.5英寸(1cm)戴维斯-标准单螺杆挤出机中共混在一起的80重量份的RTP PP w/CB和20重量份的PRIEX 48101(购自Addcomp荷兰私人有限公司(Addcomp Holland B.V.)的马来酸酐改性的离子键PP无规共聚物)来制备导电层,该单螺杆挤出机配备有具有Maddock混合头的标准压缩螺杆并通过齿轮泵和颈管进料到送料区块。挤出机以及颈管和齿轮泵的最终温度为520°F(271°C)。

[0060] 共挤出的结构包括三个薄型绝缘层(对应于图1的绝缘层120),其具有在第一绝缘层(三个绝缘层的最上面)的三个位置处分别测量为14.5 $\mu\text{m}$ 、11.4 $\mu\text{m}$ 和13 $\mu\text{m}$ 的厚度;在第二绝缘层(在堆叠中间)的三个位置处分别测量为9.15 $\mu\text{m}$ 、12.2 $\mu\text{m}$ 和8.38 $\mu\text{m}$ 的厚度;在第三电介质层(三个层中的最下层)的三个位置处分别测量为11.4 $\mu\text{m}$ 、8.42 $\mu\text{m}$ 和8.42 $\mu\text{m}$ 的厚度。将四个导电层(对应于图1的导电层150)与绝缘层共挤出。这些层分别紧靠第一绝缘层上方、紧靠第一绝缘层下方、紧靠第二绝缘层下方并紧靠第三绝缘层下方。导电层具有在第一导电层(四个导电层的最上面)的三个位置处分别测量为28.2 $\mu\text{m}$ 、29 $\mu\text{m}$ 和28.2 $\mu\text{m}$ 的厚度;在第二导电层(紧挨着四个导电层的最上面)的三个位置处分别测量为130 $\mu\text{m}$ 、130 $\mu\text{m}$ 和130 $\mu\text{m}$ 的厚度;在第三导电层(紧挨着四个导电层的最下面)的三个位置处分别测量为62.5 $\mu\text{m}$ 、65.6 $\mu\text{m}$ 和62.5 $\mu\text{m}$ 的厚度;以及在第四导电层(四个导电层的最下面)的三个位置处分别测量为6.90 $\mu\text{m}$ 、6.90 $\mu\text{m}$ 和6.10 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0061] 共挤出的多层复合堆叠在具有等于或低于100V的峰到峰大小的DC电压下在1Hz至10KHz上表现出在9-13的范围内变化的有效电介质常数。在这些膜中测量的耗散因数(有效损耗角正切)在1Hz-10kHz的范围上在0.02-0.4范围内变化。

[0062] 可以通过将电极施加到复合堆叠的相反表面来制备包括复合堆叠的电容器。这可以例如通过如在别处描述的卷对卷溅镀工艺使表面金属化而进行。

[0063] 以下为本说明书的示例性实施方案的列表。

[0064] 实施方案1为电容器,其包括:

[0065] 第一电极、第二电极以及设置在第一电极和第二电极之间的复合堆叠;

[0066] 其中复合堆叠包括:

- [0067] 一个或多个热塑性导电层；
- [0068] 与一个或多个热塑性导电层相邻地设置的一个或多个热塑性绝缘层；
- [0069] 并且其中一个或多个热塑性导电层具有 $T_C$ 的总厚度，一个或多个热塑性绝缘层具有 $T_I$ 的总厚度，并且 $T_C/T_I$ 大于3。
- [0070] 实施方案2为根据实施方案1所述的电容器，其中复合堆叠包括两个或更多个热塑性导电层，并且至少一个热塑性绝缘层将每个热塑性导电层隔开。
- [0071] 实施方案3为根据实施方案1所述的电容器，其中一个或多个热塑性绝缘层中的至少一个热塑性绝缘层包括多个绝缘亚层。
- [0072] 实施方案4为根据实施方案3所述的电容器，其中多个绝缘亚层包括第一绝缘热塑性聚合物和与第一绝缘热塑性聚合物不同的第二绝缘热塑性聚合物的交替堆叠。
- [0073] 实施方案5为根据实施方案1所述的电容器，其中 $T_C/T_I$ 大于5。
- [0074] 实施方案6为根据实施方案1所述的电容器，其中一个或多个热塑性导电层中的每个热塑性导电层在60Hz的频率下具有大于约 $10^{-6}$ S/m的平面外电导率。
- [0075] 实施方案7为根据实施方案1所述的电容器，其中一个或多个热塑性导电层中的至少一个热塑性导电层包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物。
- [0076] 实施方案8为根据实施方案1所述的电容器，其中复合堆叠在60Hz的频率下具有实部大于约18的有效电介质函数。
- [0077] 实施方案9为根据实施方案1所述的电容器，其中复合堆叠在大于约60Hz的频率下具有带有谐振的有效电介质函数。
- [0078] 实施方案10为根据实施方案1所述的电容器，其中谐振处于大于约1MHz的频率。
- [0079] 实施方案11为根据实施方案1所述的电容器，其中复合堆叠在介于1Hz和10MHz之间的频率下具有小于0.001的有效损耗角正切。
- [0080] 实施方案12为一种电容器，其包括：
- [0081] 第一电极、第二电极以及设置在第一电极和第二电极之间的复合堆叠；
- [0082] 其中复合堆叠包括：
- [0083] 两个或更多个热塑性导电层；
- [0084] 散布于两个或更多个热塑性导电层之间的两个或更多个热塑性绝缘层；
- [0085] 其中两个或更多个热塑性导电层中的至少一个热塑性导电层包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物。
- [0086] 实施方案13为根据实施方案12所述的电容器，其中两个或更多个热塑性导电层具有 $T_C$ 的总厚度，两个或更多个热塑性绝缘层具有 $T_I$ 的总厚度，并且 $T_C/T_I$ 大于3。
- [0087] 实施方案14为根据实施方案12所述的电容器，其中两个或更多个热塑性绝缘层中的至少一个热塑性绝缘层包括多个绝缘亚层。
- [0088] 实施方案15为根据实施方案12所述的电容器，其中复合堆叠在60Hz的频率下具有实部大于约20的有效电介质函数。
- [0089] 实施方案16为根据实施方案12所述的电容器，其中复合堆叠在大于约60Hz的频率下具有带有谐振的有效电介质函数。
- [0090] 实施方案17为根据实施方案16所述的电容器，其中谐振处于大于约1MHz的频率。
- [0091] 实施方案18为根据实施方案12所述的电容器，其中复合堆叠在介于1Hz和10MHz之

间的频率下具有小于0.001的有效损耗角正切。

[0092] 实施方案19为制备电容器的方法,其包括以下步骤:

[0093] 提供至少一种热塑性绝缘材料;

[0094] 提供至少一种热塑性导电材料;

[0095] 共挤出至少一种热塑性绝缘材料和至少一种热塑性导电材料以形成复合堆叠;

[0096] 拉伸复合堆叠;

[0097] 将第一电极施加到复合堆叠的第一侧,以及将第二电极施加到复合堆叠的第二侧,所述复合堆叠的第二侧与复合堆叠的第一侧相反;

[0098] 其中复合堆叠包括:

[0099] 具有 $T_C$ 的总厚度的一个或多个导电层;以及具有 $T_I$ 的总厚度的一个或多个绝缘层;

[0100] 并且其中 $T_C/T_I$ 大于3。

[0101] 实施方案20为根据实施方案19所述的方法,其中至少一种热塑性导电材料包含以高于渗滤阈值的浓度与多个导电颗粒共混的热塑性聚合物。

[0102] 虽然本文已经示出和描述了具体实施方案,但本领域的普通技术人员应当理解,在不脱离本公开范围的前提下,可以用多种替代具体实施来代替所示出和描述的具体实施方案。本专利申请旨在涵盖本文讨论的具体实施方案的任何改型或变型。

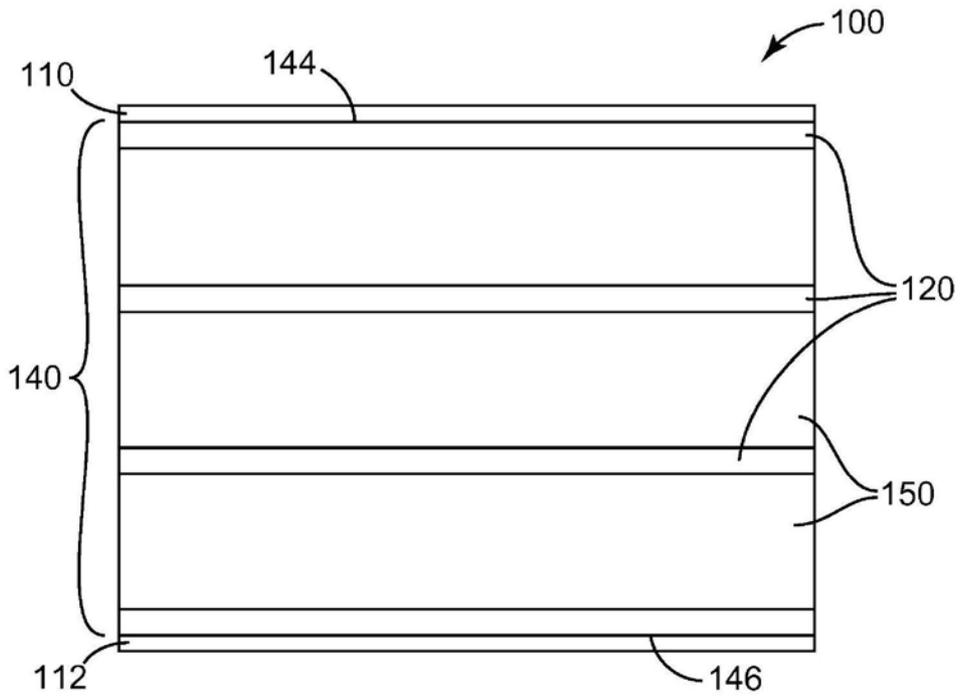


图1

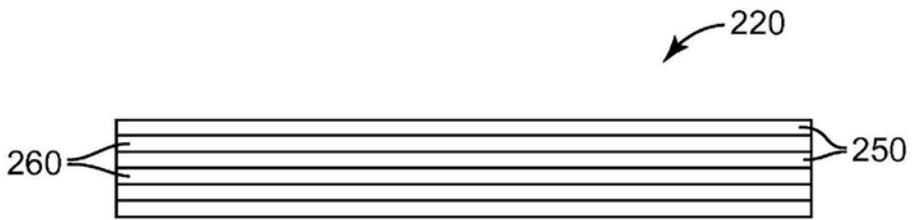


图2

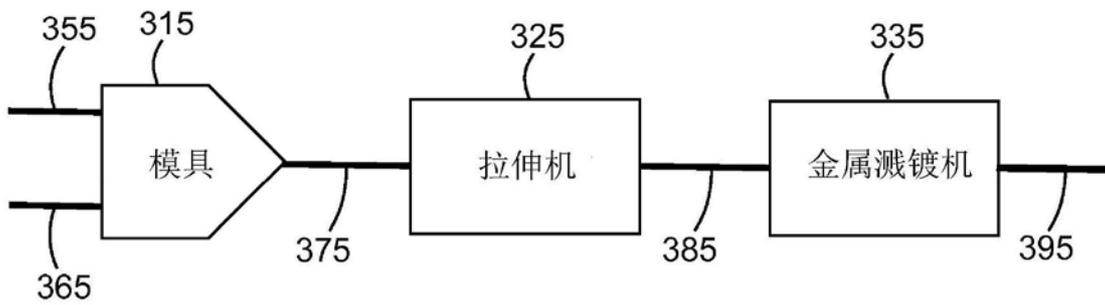


图3

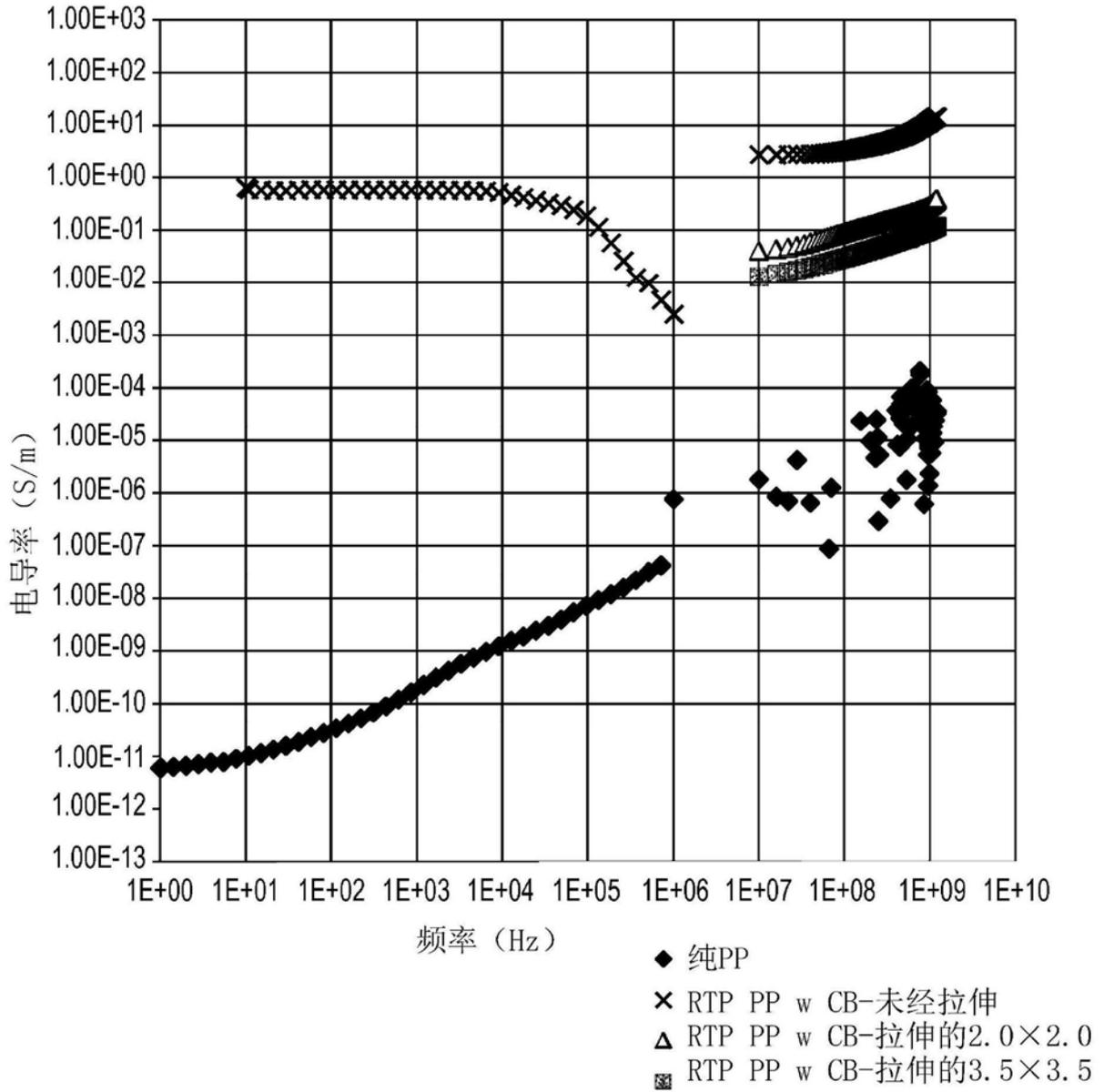


图4

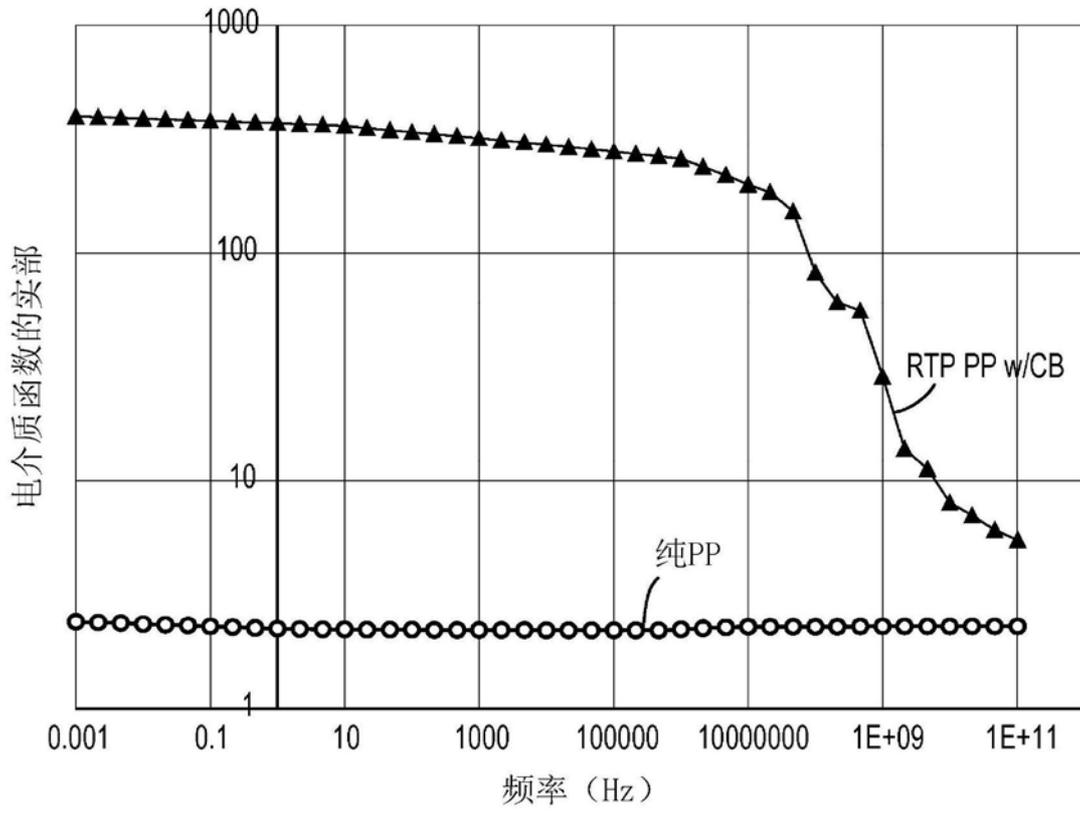


图5A

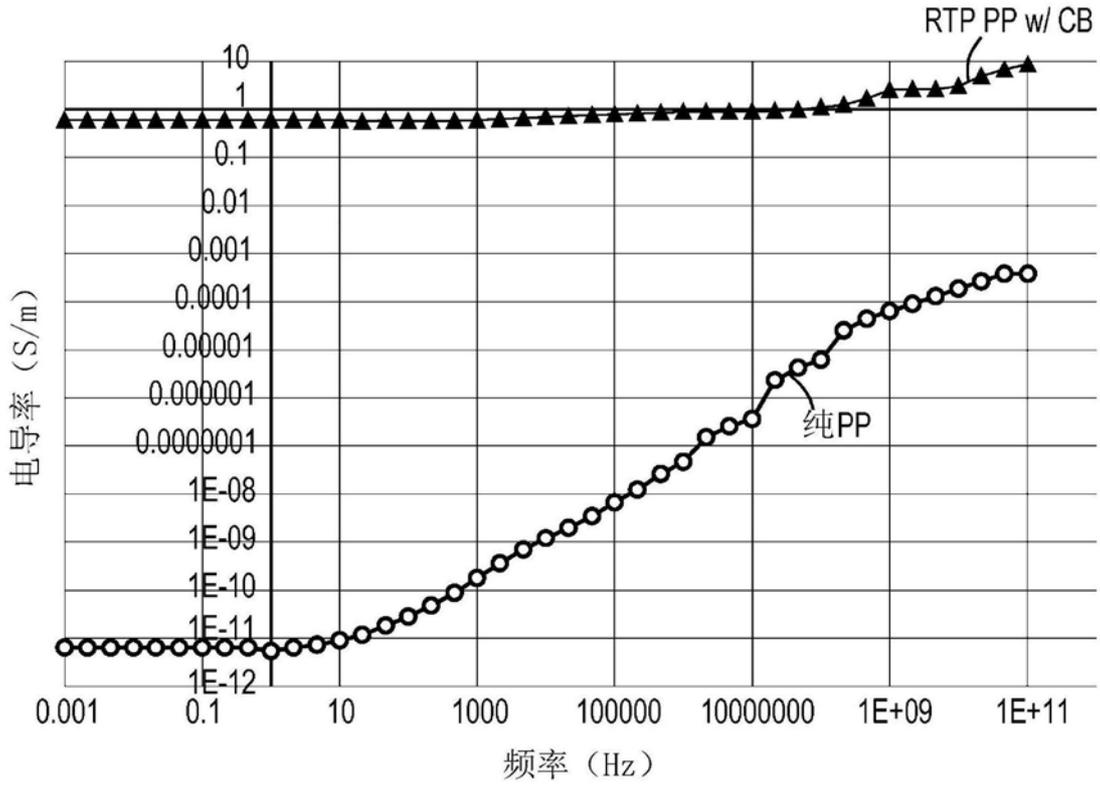


图5B

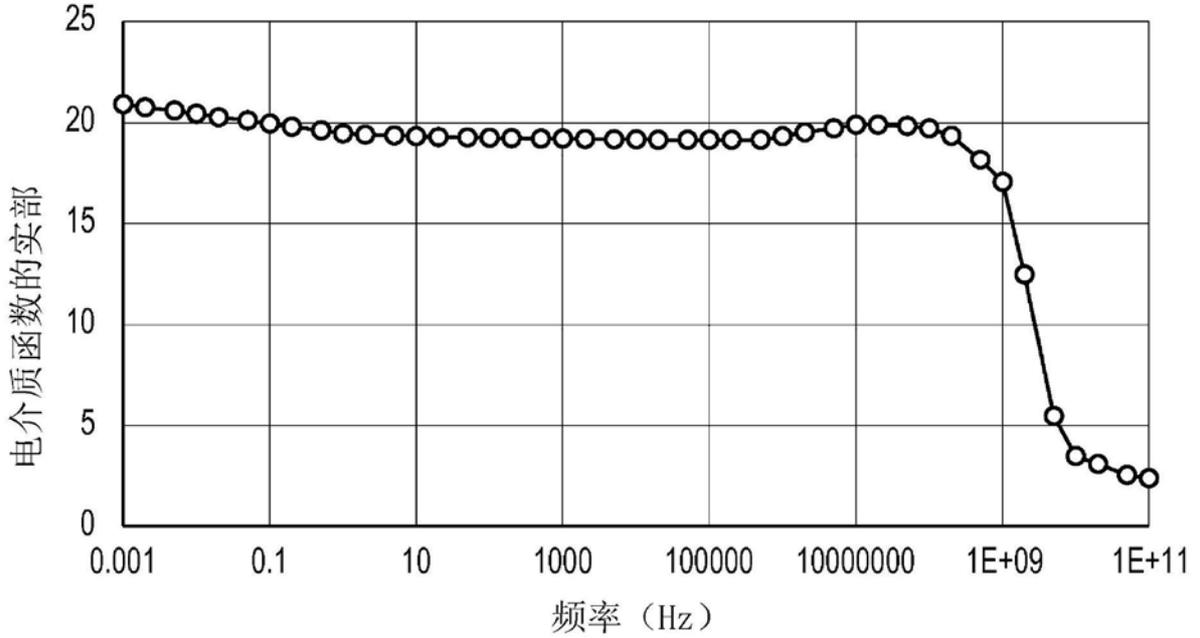


图6A

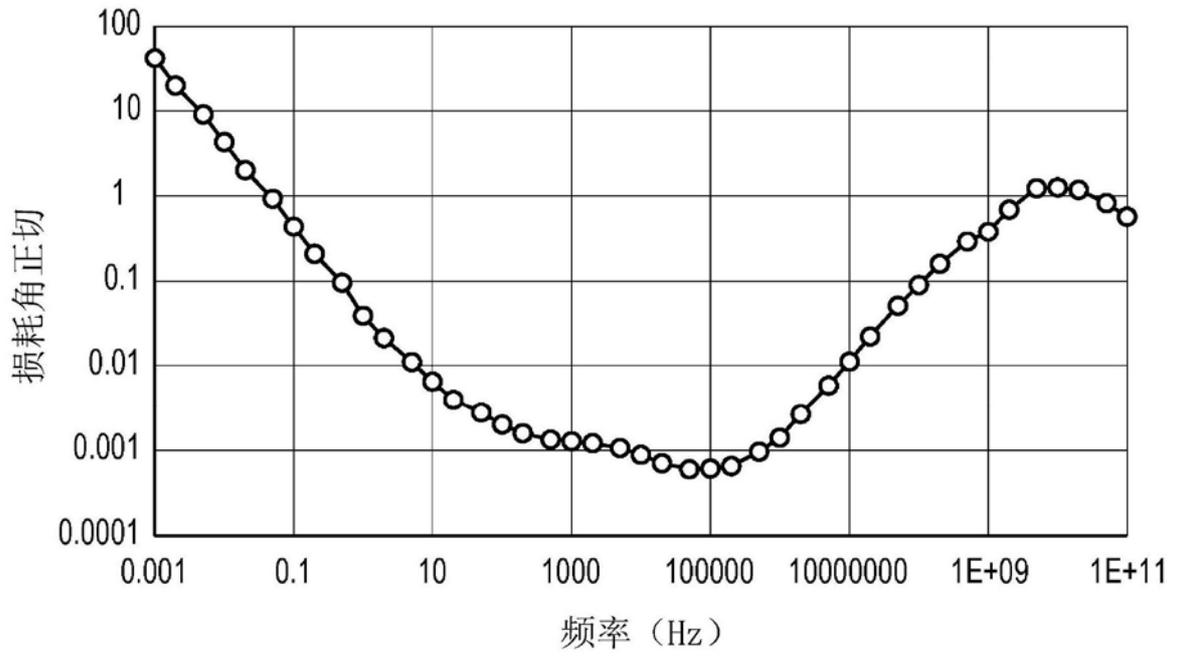


图6B