

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4328909号
(P4328909)

(45) 発行日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.

H01G 4/33 (2006.01)
H01G 4/38 (2006.01)

F 1

H01G 4/06 102
H01G 4/38 A

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2003-543043 (P2003-543043)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月1日 (2002.11.1)
 (65) 公表番号 特表2005-509283 (P2005-509283A)
 (43) 公表日 平成17年4月7日 (2005.4.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/035261
 (87) 國際公開番号 WO2003/041096
 (87) 國際公開日 平成15年5月15日 (2003.5.15)
 審査請求日 平成17年11月1日 (2005.11.1)
 (31) 優先権主張番号 60/337,719
 (32) 優先日 平成13年11月3日 (2001.11.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 509145576
 ハー. ツェー. スタルク クレヴィオス
 ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
 ル ハフツング
 H. C. Starck Clevio s
 Gmb H
 ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュ
 レーケ 78-91
 1 m Schlecke 78-91,
 D-38642 Goslar, Ger
 many
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性ポリマーを用いる薄膜キャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) 基板、
- (b) 前記の基板上に配置された導電性ポリマーを有する第1のポリマー膜、
- (c) 第1のポリマー膜の表面上に配置された、五酸化タンタル又は五酸化ニオブ、及びこれらの混合物からなるグループから選択される五酸化物層、
- (d) 前記の五酸化物層の表面上に配置された導電性ポリマーを有する第2のポリマー膜を有し、

前記ポリマー膜及び前記五酸化物層の数はそれぞれ2~4であり、前記導電性ポリマー膜の厚さは100nm~10μmの範囲であり、前記ポリマー膜は、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリエーテル、ポリエステル、シリコーン、ピロール/アセチレート、ビニルアセテート/アクリレート、エチレン/ビニルアセテートコポリマー又はポリビニルアルコールから選択されるバインダーを含有し、かつ前記五酸化物層の厚さは10~100nmの範囲であり、薄膜キャパシタ。

【請求項2】

- (a) 基板、(b) 前記の基板の表面上に配置された第1のポリマー導電層、及び(c) 複数の交互の五酸化物層/第1のポリマー層から延びるポリマー導電層を有し、その際、五酸化物層の総数nは2~4であり、ポリマー導電層の総数はn+1である、薄膜キャ

パシタ。

【請求項 3】

- (a) 基板上に配置された第1の導電性ポリマーを設け、
- (b) 前記の導電性ポリマー層に五酸化タンタル、又は五酸化ニオブ又はこれらの混合物の五酸化物層を設け、及び
- (c) 前記の五酸化物層上に配置された第2の導電性ポリマーを設け、それにより薄膜キャパシタを作成し、

前記導電性ポリマー層及び前記五酸化物層の数はそれぞれ2~4であることを有する薄膜キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明はキャパシタとして使用する薄膜のスタックに関する。

【0002】

電子回路においてキャパシタを使用することは公知である。プリント配線板(PCB)は、前記プリント配線板の上下に取り付けられた捲回型又は粉末/電解キャパシタの使用の制限を有する。前記の配線板に直接取り付けることができるか又は十分な電気的パラメータ及び安定性を有するボード内に組み込まれている平面キャパシタが有利である。本発明の課題はそれ自体、このような平面キャパシタを提供することである。

20

【0003】

前記の課題は、五酸化タンタル又は五酸化ニオブの交互の層と、ポリチオフェンベースのポリマーのH. C. Starck, Inc.社のBaytron(®) Lineを有する導電性ポリマー膜を有するキャパシタにより解決されることが見出された。有利に、多くのタイプの導電性ポリマー薄膜を使用できる。

【0004】

発明の概要

本発明は、(a) 基板、(b) 前記の基板上に配置された導電性ポリマーを有する第1のポリマー膜、(c) 第1のポリマー膜の表面上に配置された、五酸化タンタル又は五酸化ニオブ、及びこれらの混合物からなるグループから選択される五酸化物層、(d) 前記の五酸化物層の表面上に配置された導電性ポリマーを有する第2のポリマー膜を有する薄膜キャパシタに関する。

30

【0005】

図面の説明

本発明のこれらの特徴及び他の特徴、態様及び利点は、次の図面により次の記載及び特許請求の範囲に関してより良好に理解される。

【0006】

図1は、本発明に従って作成されたキャパシタの実施態様の略図を示す；

図2は、このようなキャパシタの写真を示す；

図3a及び3bは、3層の導電性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)膜(Baytron)酸化物アレイの直列接続及び並列接続の略図を示す。

40

【0007】

本発明の説明

本発明は、(a) 基板、(b) 前記の基板上に配置された導電性ポリマーを有する第1のポリマー膜、(c) 五酸化タンタル又は五酸化ニオブ、及びこれらの混合物からなるグループから選択される五酸化物層、及び(d) 五酸化物層上に配置された導電性ポリマーを有する第2のポリマー膜を有する薄膜キャパシタに関する。

【0008】

この基板は、本発明により使用する場合に、この所定の適用に使用することができる薄膜キャパシタを得ることができる全ての基板であることができる。一般に、この基板は非

50

導電性基板であり、ビニルポリマー、オレフィンポリマー又はポリエステルポリマーのような材料から選択することができる。この基板の厚さは、一般に少なくとも約0.01mmである。この基板の厚さは、適用に応じて広範囲に可変である。一実施態様の場合に、この厚さは約0.01～約1mmの範囲である。

【0009】

ポリマー膜は、本発明により使用する場合に、この所定の用途で使用することができる薄膜キャパシタを得ることができる全ての導電性ポリマーを有することができる。適當な導電性ポリマーの例は、ポリアニリンベースのポリマー、ポリピロールベースのポリマー、ポリエチレンオキシドベースのポリマー、ポリチオフェンベースのポリマー及びこれらの混合物又はコポリマーを有する。このようなポリマーはこの分野において公知である。

10

【0010】

特に有利な導電性ポリマーは、H. C. Starck, Inc社から入手できる導電性ポリマーのBaytron (R) Line、特に米国特許第5035926号明細書（この場合に全文引用）中に記載されたような導電性ポリ(3,4-エチレン-ジオキシチオフェン)を包含する。このようなポリマーは、有利に有機溶剤、例えばイソプロパノール又はエタノール中に収容されたp-トルエンスルホン酸鉄(III)の溶液中で対応するモノマーの混合により合成される。重合の際に、鉄塩沈殿物が生じ、これは洗浄により除去される。この導電性ポリマーは、コロイド安定剤として利用されるポリ(スチレンスルホン酸)の存在で水溶液として提供することもできる。一般に、このような導電性ポリマーは高い導電性、薄膜の形での高い透明性、高い安定性及び容易な加工性を示す。このポリマーの適用分野は、プラスチックの帯電防止塗装、ガラスの帯電防止塗装、プラスチックの静電塗装、キャパシタ電極(タンタル及びアルミニウム)、プリント配線板(PCB)のスルーホールメッキ及びポリマーの発光ダイオードディスプレーを含むが、これに限定されない。

20

【0011】

このようなポリチオフェン、有利にポリマー"Baytron P"は、良好な接着性を示す水性ポリマー分散液である。必要な場合に、接着性は、バインダーの添加により改善することができる。このような水性分散液は、例えば印刷、吹き付けによりプラスチック及びガラスの表面に簡単に適用され、かつ水性ベースであり、従って環境に優しい。

【0012】

この導電性ポリマーは、一般に塗装のために適したバインダーと組み合わせる。適當なバインダーの例は、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリエーテル、ポリエステル、シリコーン、ピロール/アセチレート、ビニルアセテート/アクリレート、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、ポリビニルアルコールを包含するが、これらに限定されない。

30

【0013】

導電性ポリマー膜の厚さは、適用に応じて、一般に少なくとも約50ナノメートルであり、有利に約100ナノメートルから約10マイクロメートルである。五酸化物層は約10～約100ナノメートルの範囲の厚さを有する。

【0014】

40

一実施態様の場合には、本発明は(a)基板、(b)前記の基板の表面上に配置された第1のポリマー導電層、及び(c)複数の交互の五酸化物層/第1のポリマー層から延びるポリマー導電層を有し、その際、五酸化物層の総数はnであり、ポリマー導電層の総数はn+1であり、nは有利に1～30の範囲内である、薄膜キャパシタに関する。他の実施態様の場合には、このそれぞれの構成要素(一般に導電性の膜層が酸化物層よりも多い)の2～20層が存在することができる。直列接続又は並列接続は、スタッカの形のバーチャルキャパシタのそれぞれに作成できる。有利に膜の全てのスタッカは非導電性基板、例えばビニル、オレフィン又はポリエステル膜上にある。

【0015】

一実施態様の場合に、それぞれの導電性膜は、約1ミクロンの厚さを有し、液体又は溶

50

液の前駆体の印刷、吹き付け又は他の湿式法により適用される。他の実施態様の場合に、Ta、Nb-酸化物膜のそれぞれは、約1ミクロンの厚さを有し、液体又は蒸気の前駆体の反応性物理学的蒸着又は化学的方法により適用される。またTa又はNbを適用し、in situで酸化することができる。

【0016】

こうして作成されたキャパシタは、公知のTa₂O₅/Cu/Ta₂O₅/Cu………スタックを上回る利点を有し、このスタックは周囲湿度の作用下での劣化の感度が低い。更にショートスタック（それぞれの酸化物及びポリマーの2～4層）は透明であることができる。

【0017】

図1は、本発明により製造されたキャパシタ10の構造を図示する。ポリマー基板12（例えはMylaffm film）はポリチオフェンコンダクタ14の1ミクロン層でコートされ、100ナノメートルの五酸化タンタル膜16次いでコンダクタの他の1ミクロン膜18が順番に積層される。銀接続パッド20を層14及び18上に適用する。このようにキャパシタを作成する。このキャパシタを5ボルトで試験し、酸化物エリアの約350ナノファラッド/sq.cm.のキャパシタンスが示された。

【0018】

図2は、このようなキャパシタの写真であり、参照符号は図1の層を示す。基準の1cm、1インチ（2.54cm）のマーカーが示されている。導電層14の円は直径約2.75インチ（6.98cm）である。

【0019】

一実施態様の場合に、このキャパシタは交互に導電層を備えた1～30酸化物層の形に作成することができる。所望の場合に、基板膜12は、シリコーンコーティングを有していてもよく、キャパシタの作成後に除去される。同様に透明なオーバーコート部は新規の基板にキャパシタを取り付けるために適用することができる。他の実施態様の場合に、このキャパシタは30よりも多くの酸化物層を有するように作成できる。

【0020】

図3a、bは、酸化物の3層16、26及び36と、4層の導電膜14、18、24及び28（それぞれの層は約1ミクロンである）とを有する導電膜（Baytron）-酸化物アレイの直列及び並列接続を有するキャパシタ10A、10Bの略図を示す。

【0021】

本発明薄膜キャパシタは、一般に（i）基板上に配置された導電性ポリマーを有するポリマー膜を設け、（ii）前記のポリマー導電層の上に、五酸化タンタル、又は五酸化ニオブ又はこれらの混合物の五酸化物層を設け、かつ（iii）この五酸化物層上に配置された第2の導電層を設けることにより作成される。この製造工程は、所望の構成要素の層の数に応じて繰り返すことができる。

【0022】

水溶液の形のポリチオフェンベースのポリマーを使用する場合に、この溶液を適当な方法、例えは印刷、バーコーティング、スピンドルコーティング又はディップコーティングにより基板に適用することができる。この溶液を適用した後に、乾燥工程は1種又は数種のキャリア溶剤の蒸発のために必要である。場合により基板に対する膜の接着性を増大させる付加的な溶剤及び/又は結合剤をBaytron P溶液に添加するのが有利である。

【0023】

in situ重合を実施しあつこの層の上にポリマー導電薄膜を作成することが望ましい場合には、モノマー及び酸化剤溶液は一つの溶液に混合される。この溶液は基板上に適用する必要があり、これは公知の湿式法（例えは印刷、バーコーティング、スピンドルコーティング、ディップコーティング）により実施できる。この溶液を適用した後に、乾燥工程は1種又は数種のキャリア溶剤の蒸発のために必要である。この得られたポリマー膜を次いで、重合の間に生成した全ての塩を除去するために洗浄する。

【0024】

10

20

30

40

50

極めて薄いが、密でかつ高誘電性の酸化膜を作成する方法を次に挙げるが、これに限定されない：

(a) 物理蒸着 (PVD) 法、例えば反応性スパッタリング又はTa、Nbターゲットのレーザ又はEBスキャン加熱により酸化物の形で堆積させる；

(b) 酸化物ターゲットを膜状基板（又は予め堆積された導電層）にまで酸化物を伝達するためのスパッタリング；

(c) 多くの公知の方法でTa、Nb膜で被覆し、これを陽極酸化させる（電気分解又は化学的陽極酸化による）。このような場合に、この膜は部分的に酸化し、酸化されない部分は隣接する導電層の一部になる。

【0025】

10

本発明を有利な態様に関して詳細に記載したが、多の態様の可能である。従って、特許請求の範囲の意図及び領域は本願明細書に含まれる実施態様の記載に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明により製造されたキャパシタの構造を示す略図

【図2】図1によるキャパシタの写真

【図3】直列接続（A）及び並列接続（B）を有するキャパシタの略図

【図1】

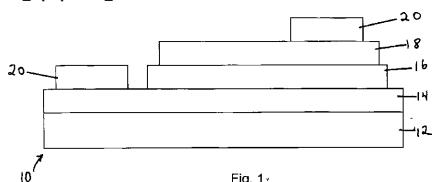


Fig. 1.

【図2】

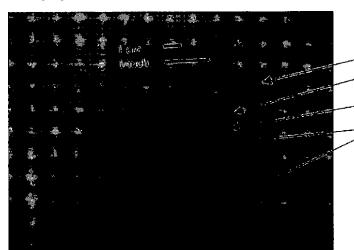


Fig. 2

【図3】

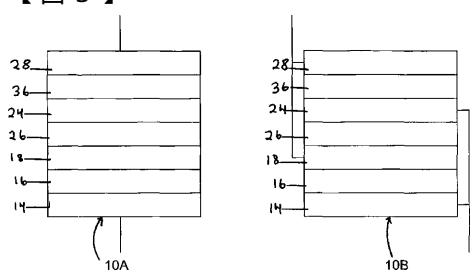


Fig. 3

フロントページの続き

(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 ブラップハット クマー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ フラミンガム パインウッド ドライヴ 31

(72)発明者 ヘニング ウーレンフート
アメリカ合衆国 マサチューセッツ ケンブリッジ フランクリン ストリート 566

審査官 重田 尚郎

(56)参考文献 特開平05-114532 (JP, A)

特開平04-236411 (JP, A)

特表平09-505944 (JP, A)

特開平03-046212 (JP, A)

特開平11-045824 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/33

H01G 4/38