

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6929220号
(P6929220)

(45) 発行日 令和3年9月1日 (2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月12日 (2021.8.12)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 G 4/32 (2006.01)	H O 1 G 4/32 5 1 1 L
H O 1 B 17/60 (2006.01)	H O 1 B 17/60 G

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-532930 (P2017-532930)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年12月4日 (2015.12.4)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2018-508118 (P2018-508118A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成30年3月22日 (2018.3.22)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/063956		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02016/099955		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(87) 国際公開日	平成28年6月23日 (2016.6.23)		ム センター
審査請求日	平成30年12月3日 (2018.12.3)	(74) 代理人	100110803
審査番号	不服2020-11236 (P2020-11236/J1)		弁理士 赤澤 太朗
審査請求日	令和2年8月13日 (2020.8.13)	(74) 代理人	100135909
(31) 優先権主張番号	14/574, 780		弁理士 野村 和歌子
(32) 優先日	平成26年12月18日 (2014.12.18)	(74) 代理人	100133042
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 佃 誠玄
		(74) 代理人	100171701
			弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルムコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配設されかつ延伸されている複合積層体と、を備え、

前記複合積層体は、

前記第 1 電極および前記第 2 電極と平行に配設された 1 つ以上の熱可塑性導電層と、

前記 1 つ以上の熱可塑性導電層に隣接して前記第 1 電極および前記第 2 電極と平行に配設された 1 つ以上の熱可塑性絶縁層と、を含み、

前記 1 つ以上の熱可塑性導電層は総厚さ T_C を有し、前記 1 つ以上の熱可塑性絶縁層は総厚さ T_I を有し、 T_C / T_I は 3 を超え、

前記複合積層体は、2 つ以上の熱可塑性導電層を含み、少なくとも 1 つの熱可塑性絶縁層が、各熱可塑性導電層を分離する、コンデンサ。

【請求項 2】

前記 1 つ以上の熱可塑性絶縁層のうちの少なくとも 1 つは、複数の絶縁サブレイヤを含む、請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 3】

前記複数の絶縁サブレイヤは、第 1 の絶縁性熱可塑性ポリマーと、前記第 1 の絶縁性熱可塑性ポリマーとは異なる第 2 の絶縁性熱可塑性ポリマーとが交互になった積層体を含む、請求項 2 に記載のコンデンサ。

【請求項 4】

前記 1 つ以上の熱可塑性導電層の各々は、 60 Hz の周波数で、 10^{-6} S/m を超える平面外導電率を有する、請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 5】

前記 1 つ以上の熱可塑性導電層の少なくとも 1 つは、浸透閾値よりも高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含む、請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 6】

前記複合積層体は、 60 Hz の周波数で 18 を超える実数部を有する実効誘電関数を有する、請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 7】

前記複合積層体は、 60 Hz を超える周波数の共振を持つ実効誘電関数を有する、請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 8】

前記複合積層体が、 1 Hz と 10 MHz との間に、実効損失正接が 0.001 未満となる周波数を有する、請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 9】

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配設されかつ延伸されている複合積層体と、を備え、

前記複合積層体は、

前記第 1 電極および前記第 2 電極と平行に配設された 2 つ以上の熱可塑性導電層と、

前記第 1 電極および前記第 2 電極と平行に配設されかつ前記 2 つ以上の熱可塑性導電層が散在している 2 つ以上の熱可塑性絶縁層と、

前記 2 つ以上の熱可塑性導電層のうちの少なくとも 1 つは、浸透閾値よりも高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含み、

前記 2 つ以上の熱可塑性導電層は総厚さ T_C を有し、前記 2 つ以上の熱可塑性絶縁層は総厚さ T_I を有し、 T_C / T_I は 3 を超える、
コンデンサ。

【請求項 10】

前記 2 つ以上の熱可塑性絶縁層のうちの少なくとも 1 つは、複数の絶縁サプレイヤを含む、請求項 9 に記載のコンデンサ。

【請求項 11】

前記複合積層体は、 60 Hz の周波数で 20 を超える実数部を持つ実効誘電関数を有する、請求項 9 に記載のコンデンサ。

【請求項 12】

コンデンサの製造方法であって、

少なくとも 1 つの熱可塑性絶縁材料を提供するステップと、

少なくとも 1 つの熱可塑性導電材料を提供するステップと、

前記少なくとも 1 つの熱可塑性絶縁材料と前記少なくとも 1 つの熱可塑性導電材料とを共押出して複合積層体を形成するステップと、

前記複合積層体を延伸するステップと、

前記複合積層体の第 1 側に第 1 の電極を貼り付けるステップと、

前記複合積層体の前記第 1 側と反対側の前記複合積層体の第 2 側に第 2 の電極を貼り付けるステップと、を備え、

前記複合積層体は、

前記第 1 電極および前記第 2 電極と平行に配設されかつ総厚さ T_C を有する 1 つ以上の導電層と、

前記第 1 電極および前記第 2 電極と平行に配設されかつ総厚さ T_I を有する 1 つ以上の絶縁層と、を含み、

T_C / T_I は 3 を超え、

前記複合積層体は、2 つ以上の熱可塑性導電層を含み、少なくとも 1 つの熱可塑性絶縁層が、各熱可塑性導電層を分離する、製造方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの熱可塑性導電材料は、浸透閾値より高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含む、請求項 12 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

コンデンサは、誘電体材料の対向する表面上に金属層を取り付けることによって、製造することができる。誘電体材料の物理的及び幾何学的特性は、コンデンサの静電容量及び他の特性を決定する。多くの用途において、コンデンサは、エネルギー密度が高く、エネルギーの散逸が少ないことが望ましい。誘電体材料にポリマーフィルムを使用したコンデンサは、改良された高温特性、低散逸率、及び機械的応力に対する耐性の改善など、セラミックベースのコンデンサを超えるいくつかの利点がある。しかし、ポリマーフィルムコンデンサは、通常は、約 1 J/cc よりはるかに高いエネルギー密度を実現することができなかった。したがって、ポリマーフィルムコンデンサを改善することが必要となっている。

10

【発明の概要】

【0002】

本明細書に適合するコンデンサは、第 1 と第 2 の電極の間に配設された複合積層体を含むものである。この複合積層体は、1 つ以上の熱可塑性導電層と、当該 1 つ以上の熱可塑性導電層に隣接して配設された 1 つ以上の熱可塑性絶縁層と、を含む。当該 1 つ以上の熱可塑性導電層は、当該 1 つ以上の熱可塑性絶縁層の総厚さの 3 倍を超える総厚さを有する。

20

【0003】

本明細書に適合するコンデンサは、第 1 と第 2 の電極の間に配設された複合積層体を含むものである。この複合積層体は、2 つ以上の熱可塑性導電層と、2 つ以上の熱可塑性導電層が散在した 2 つ以上の熱可塑性絶縁層と、を含む。当該 2 つ以上の熱可塑性導電層のうちの少なくとも 1 つは、浸透閾値よりも高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含んでいる。

【0004】

本説明に適合する方法には、コンデンサの少なくとも一部を形成する材料の共押出が含まれる。

30

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図 1】コンデンサの概略断面図である。

【図 2】絶縁層の概略断面図である。

【図 3】複合積層体の層を共押出及び延伸するためのシステムの図である。

【図 4】導電率をさまざまな材料の周波数の関数として示すグラフである。

【図 5 A】純粋なポリプロピレン及びカーボンブラック充填ポリプロピレンの誘電関数の実数部を周波数の関数として示すグラフである。

【図 5 B】純粋なポリプロピレン及びカーボンブラック充填ポリプロピレンの導電率を周波数の関数として示すグラフである。

40

【図 6 A】複合積層体の実効誘電関数の実数部を周波数の関数として示すグラフである。

【図 6 B】複合積層体の損失正接を周波数の関数として示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0006】

以下の説明では、本明細書の一部を形成して、例示を目的として示される添付図面を参照する。図面は、必ずしも縮尺に従っていない。本明細書の範囲又は趣旨から逸脱することなく、他の実施形態が想定され、実施され得ることを理解されたい。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で理解されてはならない。

【0007】

50

本明細書の実施形態は、少なくとも2つのフィルム層を含む複合積層体を有するコンデンサを備え、当該層のうちの少なくとも1つが熱可塑性絶縁層であり、当該層のうちの少なくとも1つが熱可塑性導電層である。コンデンサの望ましい電気特性は、絶縁層及び導電層の材料の好適な選択によって、及び層の厚さの好適な選択によって、実現され得ることが分かった。コンデンサの望ましい電気的特性の多くは、複合積層体の実効誘電関数によって説明することができる。

【0008】

複合積層体の実効誘電関数は、以下のように定義することができる。

$$\epsilon_{eff} = C d / (\epsilon_0 A) \quad \text{式(1)}$$

ここで、Cは、平面電極間に配置された場合の複合積層体の静電容量であり、Aは、平面電極間の複合積層体の表面積であり、dは複合積層体の厚さであり、 ϵ_0 は自由空間の誘電率である。層状材料では、電界と比誘電率（即ち、誘電関数）との積である変位場の法線成分は、層にわたって連続的である。この条件によれば、所定の印加電荷に対するコンデンサ両端の電圧分布を決定し、これによって、静電容量、ひいては実効誘電関数を決定することができる。結果として得られる実効誘電関数は、

$$1 / \epsilon_{eff} = (1 / d) \sum d_i / \epsilon_i \quad \text{式(2)}、と表される。$$

ここで、 d_i は層iの厚さであり、 $d = \sum d_i$ は積層体の厚さであり、 ϵ_i は層iの誘電関数（比誘電率）である。したがって、多層積層体の実効誘電関数は、個々の層の厚さ及び誘電関数によって決定される。

【0009】

1つ以上の導電層及び1つ以上の絶縁層を有する複合積層体は、導電層の総厚さ T_C 及び絶縁層の総厚さ T_I によって説明することができる。複合積層体の誘電特性は、厚さ比 T_C / T_I の好適な選択によって調整することができることが分かった。例えば、低周波の実効誘電関数は、概ね T_C / T_I の増加に伴って増加することが分かった。いくつかの実施形態では、 T_C / T_I は、約2を超え、又は約3を超え、又は約4を超え、又は約5を超え、又は約6を超え、又は約7を超え、又は約8を超え、かつ、約100未満又は約50未満であり得る。

【0010】

いくつかの実施形態では、導電層は、導電網が形成されるように、導電性粒子が浸透閾値より高い濃度で含まれる複数の導電性粒子を含むポリマー又はポリマーの混合物である。かかる導電性ポリマー複合物の導電率は、導電性粒子の濃度を変更することによって、及び/又は使用される導電性粒子の種類の選択によって、調整することができる。本明細書で使用される場合、粒子とは、任意の微粒子充填剤を指し、かかる粒子は、球形若しくは非球形、フレーク、ワイヤ若しくはウスカ、棒状、又は他の形状を有することができる。導電性粒子は、カーボンブラック、炭素繊維、アセチレンブラック、分散性グラフェン、単層若しくは多層カーボンナノチューブ、銀フレーク若しくは銀ナノ粒子などの金属粒子、又はそれらの組み合わせであってもよい。いくつかの実施形態では、導電性粒子は、1ミクロン未満の少なくとも1つの寸法を有するナノ粒子であり、いくつかの実施形態では、導電性粒子は、100ナノメートル未満の少なくとも1つの寸法を有するナノ粒子である。いくつかの実施形態では、導電性粒子は、10～500nmの範囲、又は10～100nmの範囲の少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、導電性粒子の導電率は、約1S/cmを超えるか、又は約10S/cmを超えるか、又は約100S/cmを超え、かつ、約 10^6 S/cm未満又は約 10^5 S/cm未満とすることができる。

【0011】

複合導電層の誘電特性は、層に使用されるポリマー並びにポリマー中の添加剤の選択に左右される。導電層及び/又は非導電層の誘電関数を高めるための添加剤は、導電層及び/又は非導電層のポリマー材料と混合、配合、合成、又はそれ以外の方法で、組み合わせることができる。添加剤の例としては、 $BaTiO_3$ 、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、PT（チタン酸鉛）及びPT複合物、が挙げられ、他の例としては、ジルコニア、剥離

10

20

30

40

50

粘土などが挙げられる。

【0012】

本明細書の多くの実施形態では、複合積層体は、熱可塑性導電層及び熱可塑性絶縁層を含む多層フィルム積層体である。本明細書で使用される場合、「熱可塑性」材料とは、熔融加工されて、ダイ又は他の押出構成要素を通して押し出され得るような熔融流動特性を有するポリマー又はポリマー複合物のことを言う。かかる材料はまた、押し出し可能な材料と呼ばれ得る。押出又は共押出のプロセス条件は、導電層及び絶縁層に使用される材料に依存する。一般的に、押し出し条件は、材料の流れを連続的かつ安定的な方法で、適切に供給、熔融、混合及びポンプ圧送するように選択される。最終溶解流温度は、温度範囲の下限における凝固、結晶化又は不当に高い圧力低下を避け、温度範囲の上限における劣化を避ける範囲内で選択される。

10

【0013】

熱可塑性絶縁層及び/又は熱可塑性導電層(層を導電性にするために導電性粒子が加えられる場合には)に好適な材料としては、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、アクリル樹脂、セルロース誘導体、環状オレフィンコポリマー(COC)、Dow ChemicalによってINFUSEという商品名で販売されているものなどのオレフィンブロックコポリマー、エチレンビニルアセテート(EVA)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリウレタン、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、フルオロポリマー、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニリデンフッ化物(PVDF)、ポリスルホン、スチレンアクリロニトリル(SAN)、シリコーンエラストマー、アクリルエラストマー、メタクリレートコポリマー、ポリウレタン、ポリブタジエン、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、KRATONの商品名でKRATON Polymersによって販売されているスチレンエチレンブタジエンスチレンなどのスチレン系コポリマー、及びそれらの組み合わせ、が挙げられる。

20

【0014】

複合積層体の実効誘電関数は、実効誘電関数の虚数部が最大値を有する周波数として定義される共振周波数を有する。複合積層体の実効損失正接は、実効誘電関数の実数部に対する実効誘電関数の虚数部の比によって与えられる。導電層の層の厚さ及び導電率及び誘電特性は、高い低周波実効誘電関数、高い共振周波数及び低い実効損失正接が得られるように選択できることが分かった。いくつかの実施形態では、60Hzの周波数における実効誘電関数の実数部は、約10を超えるか、又は約15を超えるか、又は約18を超えるか、又は約20を超えるか、又は約25を超え、かつ、約200未満か、又は約100未満である。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約60Hzを超えるか、又は約1kHzを超えるか、又は約100kHzを超えるか、又は約1MHzを超えるか、又は約10MHzを超える周波数に共振がある実効誘電関数を有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約100GHz未満又は約10GHz未満の周波数に共振がある実効誘電関数を有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、1Hzと10MHzとの間の周波数で、約0.02未満、約0.01未満、約0.005未満、又は約0.002未満、又は約0.001未満、又は約0.0005未満の実効損失正接を有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、1Hzと10MHzとの間の周波数で、0.00005~0.005の範囲の実効損失正接を有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約1Hz~約10MHzの周波数範囲にわたって、又は約10Hz~約1MHzの周波数範囲にわたって、又は約60Hz~約100kHzの周波数範囲にわたって、約0.005未満又は約0.001未満の実効損失正接を有する。

30

40

【0015】

実効共振周波数は、導電層の導電率が増加するにつれて増加することが分かった。導電

50

層が熱可塑性樹脂中に導電性粒子を含む実施形態では、導電層の導電率は、導電性粒子の濃度の調整及び／又は導電性粒子の選択によって、調整することができる。別途記載のない限り、抵抗率又は導電率について指定された値は、60 Hzの周波数で測定された抵抗率の実数部又は導電率の実数部を指す。いくつかの実施形態では、面内の抵抗率又は導電率（即ち、層の平面内に電界を印加することによって測定される抵抗率又は導電率）及び面外の抵抗率又は導電率（即ち、層の平面に垂直な電界を印加することによって測定される抵抗率又は導電率）は異なるが、他の実施形態では、面内及び面外で測定される抵抗率又は導電率の値はほぼ同じである。本明細書で使用される場合、面内及び面外の抵抗率が共に約 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であれば、層は導電性である。いくつかの実施形態では、導電層は、約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、約 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、又は約 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、又は約 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、又は約 $25 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、又は約 $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、又は約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、の面内又は面外の抵抗率を有する。いくつかの実施形態では、導電層は、約 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える面内又は面外の抵抗率を有する。いくつかの実施形態では、導電層は、約 10^{-6} S/m を超え、又は約 0.0001 S/m を超え、又は約 0.01 S/m を超え、又は約 0.05 S/m を超え、又は約 0.1 S/m を超え、又は約 0.2 S/m を超え、又は約 1 S/m を超え、又は約 2 S/m を超え、又は約 3 S/m を超える、面内又は面外の導電率を有する。いくつかの実施形態では、導電層は、約 10^4 S/m 未満、又は約 10^3 S/m 未満の面内又は面外の導電率を有し得る。

【0016】

いくつかの実施形態では、コンデンサに使用するのに好適な多層フィルムは、複合積層体を形成するために導電層及び絶縁層を共押出し、次いで当該複合積層体を延伸することによって、製造される。いくつかの実施形態では、複合積層体は二軸延伸され、他の実施形態では、複合積層体は一軸延伸される。延伸は、押し出された層の厚さを減少させるので、薄い絶縁層を生成することができる。絶縁破壊強度は、同じ材料のより厚い層と比較して、非常に薄い絶縁層の方が高いことが多い。いくつかの実施形態では、1つ以上の絶縁層は、約 50 nm ～ 約 500 nm の範囲の厚さを有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約 $1 \mu\text{m}$ ～ 約 $10 \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約2と約10との間の延伸比で縦方向に、及び／又は、約2と約10との間の延伸比で横方向に延伸される。いくつかの実施形態では、複合積層体は、縦方向及び横方向にほぼ等しい延伸比で二軸延伸される。

【0017】

導電層が熱可塑性樹脂中に粒子を含む実施形態では、異方性導電率（又は抵抗率）は、層を延伸することによって生じ得る。実施例に記載されているように、カーボンブラックと配合されたポリプロピレンを押し出成形することによって製造されたフィルムを延伸すると、著しく低い面外導電率が得られ、面内導電率は未延伸フィルムの導電率と同様である。延伸後に導電層の面外抵抗率が十分に低い（例えば、約 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満）ままであれば、得られる延伸複合積層体はコンデンサの誘電積層体として有用である。

【0018】

複合積層体を延伸させることにより、絶縁破壊強度が向上するが、フィルムを延伸したときに成長し得る絶縁層の小さな欠陥が原因となって短絡し、複合積層体を使用して製造されたコンデンサが無効になる可能性が高くなる。比較的厚い導電層（例えば、 T_c / T_i が約3を超える）を絶縁層と共に共押出すことにより、かかる欠陥を低減又は実質的に排除できることが分かった。多くの実施形態において、少なくとも1つの熱可塑性絶縁層は、かかる欠陥を実質的に含まない。多くの実施形態では、熱可塑性絶縁層の全ては、かかる欠陥を実質的に含まない。かかる欠陥を有する層は、層の領域の一部、又はいくつかの領域にわたって不連続であると説明することができる。多くの実施形態では、少なくとも1つの熱可塑性絶縁層は、実質的に連続している。いくつかの実施形態では、全ての熱可塑性絶縁層は、実質的に連続している。

【0019】

図1は、第1電極110と、第2電極112と、複合積層体140と、を有するコンデ

10

20

30

40

50

ンサ100を示す。第1電極110は、複合積層体140の第1主面144と接触し、第2電極112は、複合積層体140の第2主面146と接触している。複合積層体140は、絶縁層120及び導電層150を含んでいる。絶縁層120及び導電層150の各々は、熱可塑性組成物から製造される。1つ以上の導電層150は、熱可塑性ポリマー中の導電性粒子の浸透閾値よりも高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーから製造されてもよい。絶縁層120は、導電層150に隣接して配設される。絶縁層120及び導電層150は、導電層の各対が少なくとも1つの絶縁層によって分離され、絶縁層の各対が少なくとも1つの導電層によって分離されるように、交互に配置される。いくつかの実施形態では、複合積層体は、単一の絶縁層及び単一の導電層を有し、他の実施形態では、図1に示すように、複数の絶縁層及び複数の導電層が存在する。いくつかの実施形態では、複合積層体140は、2つ以上の熱可塑性導電層150と、2つ以上の熱可塑性絶縁層120とを備える。第1タイプの層及び第2タイプの層を互いに混ざり合うように積層体内のさまざまな位置に配置することによって、互いに散在させることができる。例えば、第1タイプの層及び第2タイプの層は、図1に示すように、層を交互に配置することによって散在させることができる。

10

【0020】

いくつかの実施形態では、複合積層体は、複数の絶縁サブレイヤを含む少なくとも1つの絶縁層を有する。いくつかの実施形態では、複数の絶縁サブレイヤは、第1の絶縁性熱可塑性ポリマーと、第1の絶縁性熱可塑性ポリマーとは異なる第2の絶縁性熱可塑性ポリマーとの交互の積層体を含む。図2は、第1の絶縁サブレイヤ250と第2の絶縁サブレイヤ260の交互の層を有する絶縁層220を示す。いくつかの実施形態では、1つ以上の絶縁サブレイヤの厚さは、約5nm～約100nmの範囲、又は約10nm～約50nmの範囲にある。いくつかの実施形態では、絶縁層中のサブレイヤの数は、2～約100、又は2～約30、又は約4～約15の範囲にある。複数の絶縁サブレイヤを使用することにより、層内の電荷蓄積を非局在化させ、絶縁破壊強度を増大させることができる。

20

【0021】

いくつかの実施形態では、複合積層体は、約500V/μmを超え、又は約700V/μmを超え、又は約800V/μmを超え、又は約900V/μmを超え、又は約1000V/μmを超え、いくつかの実施形態では、複合積層体は、約10⁶V/m未満の絶縁破壊強度を有することができる。

30

【0022】

複合積層体における最大エネルギー密度は、最大電圧（即ち、絶縁破壊強度）が複合積層体全体に印加されたときに得られる。このエネルギー密度は、実効誘電関数と絶縁破壊強度の二乗との積に比例する。いくつかの実施形態では、絶縁破壊強度よりほんの少し小さい大きさ（例えば、絶縁破壊強度の95%又は98%の電圧振幅）を有する低周波数（例えば、0Hz又は60Hz）の電圧が複合積層体全体に印加されるときエネルギー密度は、約6J/ccを超えるか、又は約8J/ccを超えるか、又は約10J/ccを超えるか、かつ、約200J/cc未満又は約100J/cc未満とすることができる。

【0023】

再び図1を参照すると、第1金属面144に第1電極110を貼り付け、第1主面144の反対側の第2主面146に第2電極112を貼り付けることによって、複合積層体140からコンデンサ100を調製することができる。金属を第1及び第2主面144及び146に金属化、堆積、化成、又は別の方法で貼り付けることによって、電極110及び112を第1及び第2主面144及び146にそれぞれ貼り付けることができる。電極110及び112を形成するために金属層を堆積させるための好適な処理としては、真空蒸着、スパッタリング及び電気メッキが挙げられる。あるいは、第1主面144に第1の金属箔を、第2主面146に第2の金属箔を貼り付けることによって、電極110及び112を複合積層体140に貼り付けることができる。好適な金属箔としては、アルミニウム箔が挙げられる。いくつかの実施形態では、大面積ロールツーロールスパッタリング処理を用いて電極を堆積させる。いくつかの実施形態では、双方の主面が同時に金属化される

40

50

が、他の実施形態では、第1主面144が最初に金属化され、続いて第1主面の反対側の第2主面146が金属化される。金属層の厚さは、約20nm～約100nmの範囲であってもよい。金属化は、大きな金属領域の間に小さなビアを有するパターン化された形態で行うことができる。この場合、ビアはヒューズとして作用し、これによって、フィルムの両側にあるアノードとカソードの間の短絡を引き起こす絶縁破壊が生じた場合には、特定の静電容量領域の自己修復が可能になる。

【0024】

複合積層体及びコンデンサの製造方法は、図3に概略的に示されており、熱可塑性絶縁材料355及び熱可塑性導電材料365が押出ダイ315に供給されて、コンデンサを製造するために予備延伸された(pre-stretched)複合積層体375を形成する。好適な押出ダイは、米国特許第6,767,492号(Norquistら)に記載されている。押し出されて予備延伸された複合積層体375は、延伸された複合積層体385を出力する延伸装置325に供給される。好適な延伸装置には、米国特許第6,916,440号(Jacksonら)に記載されているような直線進路テンター装置又はパラボリックテンターなどのテンター装置が含まれる。延伸された複合積層体385は、電極を延伸複合積層体385に貼り付けてコンデンサ395を出力する金属化装置335に入力される。好適な金属化装置としては、VON ARDENNE GmbH(Dresden, Germany)から入手可能なものなどのコーティングシステム、及びProtoFlex Corporation(Centennial, CO)から入手可能なものなどの大面積ロールツーロール堆積システムが挙げられる。

【0025】

本明細書で使用される場合、層、構成要素、又は要素は、互いに隣接するものとして記載される。層、構成要素又は要素は、直接的に接触することにより、1つ以上の他の構成要素を介して接続することにより、又は互いに隣り合った状態若しくは互いに付着し合った状態を維持することにより、相互に隣接し得る。直接接触している層、構成要素、又は要素は、じかに隣接しているとして説明される。例えば、図1を参照すると、絶縁層120は、導電層150に隣接し、第1電極110は、複合積層体140にじかに隣接している。

【0026】

実施例

コンデンサでの使用に好適な複合積層体を調製して試験したか、又はモデル化した。本明細書の実施例及びその他の部分における全ての割合、百分率、比率等は全て、特に明記しない限り、重量による。

【0027】

誘電分光法

Alpha-A High Temperature Broadband Dielectric Spectrometerモジュール測定システム(Novocontrol Technologies, Aubaschstr, Germanyから入手可能)を用いて、1MHz未満で膜面に垂直な誘電特性及び導電率を測定した。このシステムでは、0.00001Hz～20MHzの離散周波数での周波数領域測定がサポートされ、10mΩから最大 10^{14} Ωまでのインピーダンスを最大4.2VACまで測定することができる。これらの実験では、最大1000ボルトのピークツーピーク電圧の可変AC電圧を使用した。

【0028】

直径40mmの金メッキ平行板を利用するサンプルセルBDS1200(Novocontrol Technologies, Aubaschstr, Germanyから入手可能)をAlpha-Aメインフレームに接続すると同時に、ZG2 Dielectric/Impedance General Purpose Interface(Novocontrol Technologies, Aubaschstr, Germanyから入手可能)を利用した。各試料を平行平板電極間に配置し、電極電圧差(Vs

）と電流（ I_s ）との位相感度測定値から複素誘電率（誘電関数と損失）を求めた。蒸気コーティングされた金電極を試料上にスパッタコーティングした。この測定システムは、ASTM D150-11試験規格に従って設計され、操作された。

【0029】

1 MHz ~ 1 GHz の周波数範囲での測定は、16453 A 誘電材料テストフィクスチャ（Agilent Technologies, Santa Clara, CA から入手可能）を用いて、Impedance Material Analyzer システム（モデルタイプ 4291）によって実施した。適用可能な誘電体材料は、滑らかで、一端から他端まで等しい厚さの固体シートであった。16453 A の構造には内部ばねを備えた上部電極が含まれており、それによって、試験中の材料を電極間に固定することができた。印加圧力もまた調節可能であった。16453 A はガード電極を備えていなかった。これは、高周波において、ガード電極によって、残留インピーダンスが大きくなり、かつ、周波数特性が悪くなることがあるためである。エッジ静電容量の影響を軽減するために、ASTM D150-11 に記載されているような補正機能を使用した。また、測定誤差の大きな原因となる残留インピーダンスは、オープン及びショート補正によっては完全に除去することはできない。したがって、テフロン（TEFLON）を負荷補正デバイスとして利用した。

10

【0030】

面内導電率の測定は、スプリットポスト誘電体共振器（Split-Post Dielectric Resonator）を用いて、9.3 GHz の周波数で行った。誘電体材料特性決定のためのスプリットポスト誘電体共振器技術は公知であり、例えば、「Split Post Dielectric Resonator Technique for Precise Measurements of Laminar Dielectric Specimens」、Krupka et al, 13th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications, Vol. 1, 2000, pp. 305 - 308、及びその中の参考文献に記載されている。スプリット共振器実験では、2つのポストによってそれぞれ支持された2つの固定誘電体共振器の間に被試験フィルムのサンプルを挿入した。支持ポストをこのように用いることにより、壁損失が低減する利点が得られた。共振器を支持したポストは、全体の信号損失を最小にするために低誘電率及び低損失を有するように選択された材料から調製された。

20

30

【0031】

ポストの共振周波数及び品質係数は、試料の存在によって、影響を受けた。共振周波数及び品質係数のこれらの変化は、従来の数値技術を用いて検出され、試料の誘電関数及び導電率の値に変換された。

【0032】

ループ結合を用いて9.3 GHz に等しい単一周波数で測定を行った。TE_{01δ}モードで動作する共振器は方位電界成分のみを有するので、電界は誘電体インタフェース上で連続したままであった。これによって、空気間隙の系統的な不確実性が最小限に抑えられる。共振器によって、試料面内の誘電率成分を測定した。

40

【0033】

薄い延伸積層体用の押出可能な熱可塑性導体

GHz の周波数範囲まで、DC における浸透半導性挙動を示すカーボンブラック充填共押出性熱可塑性樹脂を調製した。Wabash Press hot and cold platen press（Wabash MPI, Wabash, IN から入手可能）を使用して、RTP 199X13007481EG（ポリプロピレンと約20~30重量%のカーボンブラック（RTP Company, Winona, MN から入手可能）であり、本明細書では「RTP PP w/CB」と称する）との配合物）を受取レットからプレスする、即ち、3分間予熱した後、500 °F（260 °C）で3分間ホットプレスし、5 で3分間コールドプレスして、最終厚さ250 µmにした。

50

【0034】

鑄造ウェブの制御は以下のように処理された。即ち、Wabash Press hot and cold platen press (Wabash MPI, Wabash, INから入手可能)を使用して、ポリ(プロピレン-コーエチレン)8650 (Total Petrochemicals and Refining USA, Inc. Houston, TXから入手可能であり、本明細書では「Neat PP」と称する)を受取レットからプレスする、即ち、3分間予熱した後、 500°F (260°C)で3分間ホットプレスし、3分間コールドプレスして、5分後に最終厚さ $250\text{ }\mu\text{m}$ にした。

【0035】

プレスしたフィルムを $55\times 55\text{ mm}$ の正方形に切断し、 1 cm の間隔で永久マーカー線によってグリッドをマークし、Accupull Biaxial Film Stretcher (Inventure Laboratories Inc., Knoxville, TNから入手可能)で延伸した。フィルム試料を、 $10\%/s$ (初期ジョー分離に基づく)の一定の延伸速度で、 150°C の背景温度と90秒の予熱時間を伴って、同時二軸延伸比 (2×2 、 3×3 、 3.5×3.5 、 4×4 、 4.5×4.5 、及び 5×5)の範囲にわたって延伸した。プレスしたフィルム及び延伸したフィルムの部分を $50\times 50\text{ mm}$ の正方形に切断し、マスクし、金で90秒間スパッタコーティングした。試料のAC導電率スペクトルは、上記の試験方法を用いて試験した。面外導電率の結果を図4に示す。 10 MHz での延伸及び非延伸 RTP PP w/CB 試料の面内導電率は、約 $0.2\sim 0.6\text{ S/m}$ の範囲であった。比較すると、Neat PPは、 10 MHz で約 10^{-4} S/m の面内導電率を有していた。

【0036】

低損失係数ポリプロピレンの多層押出

複合積層体が共押出可能であり、かかる構造により低損失正接を得られることを示すために、さまざまな熱可塑性絶縁層を含む複合積層体を異なる等級のポリプロピレンから調製した。この積層体は、3つのタイプA共押出多層 (図1の絶縁層120に対応する) から構成された。タイプAの多層の各々は、等級1024のポリプロピレン (Exxon Mobil, Irving, TXからPP1024E4として入手可能)の7つのサブレイヤを含んでいた。タイプAの多層は、2つのタイプBの共押出多層 (各タイプBの多層は図1の導電層150の非導電性バージョンに対応する)によって分離された。タイプBの多層の各々は、等級3230のポリプロピレン (Total Petrochemicals, Houston, TXから入手可能)の22のサブレイヤから構成された。

【0037】

この構造の多層ポリプロピレン積層体は、米国特許第6,767,492号 (Norquistら)に記載されている共押出法を用いて調製した。等級1024のポリプロピレンを 151 lb/hr (6.8 kg/hr)で押し出し、等級3230のポリプロピレンを 301 lb/hr (13.6 kg/hr)で押し出した。積層体の総厚さは約 $6\text{ }\mu\text{m}$ であり、したがって共押出されたPP層は全て平均して 100 nm 未満の厚さであった。

【0038】

「誘電分光法」の所で記載したように、得られた積層体について誘電分光法を実施した。誘電損失は低いままであった。損失係数は、 $1\sim 100\text{ V}$ の範囲の印加電圧振幅に対して、周波数範囲 $1\sim 1,000\text{ Hz}$ において約 10^{-3} であった。

【0039】

実施例1：設計された実効誘電関数を有する多層複合積層体

多層ポリマー構造は、 1 GHz 近くの高周波のデバイリラクゼーション共鳴周波数、低周波端での大きな誘電応答、及び全体的な低損失正接を有することを目標として設計されたものである。

【0040】

絶縁性 Neat PP 層及び導電性 RTP PP w/CB 層を有する複合積層体の誘電率及び誘電吸収は、使用される材料の構成特性及び層の厚さによって決定された。複合

積層体の性能をモデル化する目的で、非延伸 Neat PP 及び RTP PP w / CB フィルムについて、「誘電分光法」の所で記載したように、導電率及び誘電関数を決定した。平滑化された曲線は、いくつかのサンプルの結果を平均し、低周波データと高周波データとの間で外挿することによって作成した。得られた構成特性、Neat PP 及び RTP PP w / CB の誘電率及び導電率の実数部を図 5 A 及び図 5 B に示す。

【 0 0 4 1 】

(図 1 の絶縁層 1 2 0 に対応する) 絶縁層としての Neat PP と、(図 1 の導電層 1 5 0 に対応する) 導電層としての RTP PP w / CB を、厚さ比 $T_c / (T_c + T_i) = 0.9$ で含む複合積層体を有するコンデンサをモデル化した。式 (2) を用いて、複合積層体の誘電特性を求めた。結果を図 6 A 及び図 6 B に示す。図 6 A に示すように、0.001 Hz から 1 MHz 超の範囲にわたって、当該積層体の予測実効誘電率は 1.9 を超えた。図 6 B に示すように、積層体の損失を特徴付ける損失正接は、約 10 Hz から約 10 MHz に及ぶ周波数範囲にわたって 0.01 未満のままであり、約 1000 Hz から約 1 MHz の周波数範囲にわたって約 0.001 未満のままであった。

【 0 0 4 2 】

実施例 2：交互に並ぶ導電性領域と絶縁性領域を有する共押出多層コンデンサ構造

導電性熱可塑性層の間に挟まれたポリプロピレン絶縁体領域を有する薄い多層複合積層体を調製し、その特徴を決定した。当該積層体は、等級 1024 のポリプロピレン (Exxon Mobil, Irving, TX から PP 1024 E4 として入手可能) の 7 つのサブレイヤを各々含む、(図 1 の絶縁層 1 2 0 に対応する) タイプ A の共押出多層の 3 層から構成された。タイプ A の積層体は、(図 1 の導電層 1 5 0 に対応する) タイプ B の共押出された導電層の 2 層によって分離された。導電層は、80 重量部の RTP PP w / CB 及び 20 重量部の PRIEX 48101 (Addcomp Holland B. V. から入手可能な無水マレイン酸変性イオノマー PP ランダムコポリマー) を、Maddock 混合ヘッドを有する標準圧縮スクリューを備えた 2.5 インチ (1 cm) Davis - Standard 単軸スクリュー押出機の中で共に配合して、押出によって調製し、歯車ポンプ及びネックチューブを介してフィードブロックに供給された。押出機並びにネックチューブ及びギアポンプの最終温度は 520 ° F (271) であった。

【 0 0 4 3 】

共押出構造は、第 1 の絶縁層 (3 つの絶縁層の最上層) の 3 箇所、それぞれ 14.5 μm 、11.4 μm 、及び 13 μm 、第 2 の絶縁層 (積層体の中央部) の 3 箇所、9.15 μm 、12.2 μm 、及び 8.38 μm 、第 3 の誘電体層 (3 層のうちの最下層) の 3 箇所、11.4 μm 、8.42 μm 、及び 8.42 μm 、の測定厚さを有する (図 1 の絶縁層 1 2 0 に対応する) 3 つの薄い絶縁層を含んでいた。(図 1 の導電層 1 5 0 に対応する) 4 つの導電層を絶縁層と共に共押出した。これらの層は、それぞれ、第 1 絶縁層のじかに上、第 1 絶縁層のじかに下、第 2 絶縁層のじかに下、第 3 絶縁層のじかに下にあった。導電層は、第 1 の導電層 (4 つの導電層の最上層) の 3 箇所、それぞれ 28.2 μm 、29 μm 、及び 28.2 μm 、第 2 導電層 (4 つの導電層の最上部の次の層) の 3 箇所、130 μm 、130 μm 、及び 130 μm 、第 3 の導電層 (4 つの導電層の最下部の次の層) の 3 箇所、62.5 μm 、65.6 μm 、及び 62.5 μm 、並びに、第 4 の導電層 (4 つの導電層の最下層) の 3 箇所、6.90 μm 、6.90 μm 、及び 6.10 μm 、の測定厚さを有していた。

【 0 0 4 4 】

共押出多層複合積層体は、ピークツーピーク振幅が 100 V 以下の DC 電圧において、1 Hz ~ 10 kHz にわたって 9 ~ 13 の範囲で変化する実効誘電率を示した。これらのフィルムで測定された散逸率 (実効損失正接値) は、1 Hz ~ 10 kHz の範囲にわたって 0.02 ~ 0.4 の範囲で変化した。

【 0 0 4 5 】

複合積層体を含むコンデンサは、複合積層体の対向する表面に電極を貼り付けることによって調製することができる。これは、例えば、他の箇所に記載されているように、ロー

ルツーロールスパッタリング処理で表面を金属化することによって行うことができる。

【0046】

以下は、本明細書の例示的な実施形態のリストである。

【0047】

実施形態1はコンデンサであり、

第1電極と、第2電極と、第1電極と第2電極との間に配設された複合積層体と、を備え、

当該複合積層体は、

1つ以上の熱可塑性導電層と、

当該1つ以上の熱可塑性導電層に隣接して配設された1つ以上の熱可塑性絶縁層と、を含み、

当該1つ以上の熱可塑性導電層は総厚さ T_C を有し、当該1つ以上の熱可塑性絶縁層は総厚さ T_I を有し、 T_C / T_I は3を超える。

【0048】

実施形態2は、当該複合積層体が、2つ以上の熱可塑性導電層を含み、少なくとも1つの熱可塑性絶縁層が、各熱可塑性導電層を分離する、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0049】

実施形態3は、当該1つ以上の熱可塑性絶縁層のうちの少なくとも1つは、複数の絶縁サブレイヤを含む、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0050】

実施形態4は、当該複数の絶縁サブレイヤは、第1の絶縁性熱可塑性ポリマーと、当該第1の絶縁性熱可塑性ポリマーとは異なる第2の絶縁性熱可塑性ポリマーとが交互になった積層体を含む、実施形態3に記載のコンデンサである。

【0051】

実施形態5は、 T_C / T_I が5を超える、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0052】

実施形態6は、当該1つ以上の熱可塑性導電層の各々は、60Hzの周波数で、 10^{-6} S/m を超える平面外導電率を有する、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0053】

実施形態7は、当該1つ以上の熱可塑性導電層の少なくとも1つが、浸透閾値よりも高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含む、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0054】

実施形態8は、当該複合積層体が、60Hzの周波数で約18を超える実数部を有する実効誘電関数を有する、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0055】

実施形態9は、当該複合積層体が、約60Hzを超える周波数の共振を持つ実効誘電関数を有する、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0056】

実施形態10は、当該共振が、約1MHzを超える周波数である、実施形態9に記載のコンデンサである。

【0057】

実施形態11は、当該複合積層体が、1Hzと10MHzとの間の周波数で、0.001未満の実効損失正接を有する、実施形態1に記載のコンデンサである。

【0058】

実施形態12はコンデンサであり、

第1電極と、第2電極と、第1電極と第2電極との間に配設された複合積層体と、を備え、

当該複合積層体は、

10

20

30

40

50

2つ以上の熱可塑性導電層と、
当該2つ以上の熱可塑性導電層が散在している2つ以上の熱可塑性絶縁層と、
当該2つ以上の熱可塑性導電層のうちの少なくとも1つは、浸透閾値よりも高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含む。

【0059】

実施形態13は、当該2つ以上の熱可塑性導電層が総厚さ T_C を有し、当該2つ以上の熱可塑性絶縁層が総厚さ T_I を有し、 T_C / T_I が3を超える、実施形態12に記載のコンデンサである。

【0060】

実施形態14は、当該2つ以上の熱可塑性絶縁層のうちの少なくとも1つは、複数の絶縁サプレイヤを含む、実施形態12に記載のコンデンサである。

10

【0061】

実施形態15は、当該複合積層体は、60Hzの周波数で約20を超える実数部を持つ実効誘電関数を有する、実施形態12に記載のコンデンサである。

【0062】

実施形態16は、当該複合積層体が、約60Hzを超える周波数の共振を持つ実効誘電関数を有する、実施形態12に記載のコンデンサである。

【0063】

実施形態17は、当該共振が、約1MHzを超える周波数である、実施形態16に記載のコンデンサである。

20

【0064】

実施形態18は、当該複合積層体が、1Hzと10MHzとの間の周波数で、0.001未満の実効損失正接を有する、実施形態12に記載のコンデンサである。

【0065】

実施形態19は、コンデンサの製造方法であって、
少なくとも1つの熱可塑性絶縁材料を提供するステップと、
少なくとも1つの熱可塑性導電材料を提供するステップと、
少なくとも1つの熱可塑性絶縁材料と少なくとも1つの熱可塑性導電材料とを共押出して複合積層体を形成するステップと、

当該複合積層体を延伸するステップと、

30

当該複合積層体の第1側に第1の電極を貼り付けるステップと、複合積層体の第1側と反対側の複合積層体の第2側に第2の電極を貼り付けるステップと、を備え、

当該複合積層体は、

総厚さ T_C を有する1つ以上の導電層と、総厚さ T_I を有する1つ以上の絶縁層と、を含み、

T_C / T_I は3を超える。

【0066】

実施形態20は、当該少なくとも1つの熱可塑性導電材料が、浸透閾値より高い濃度で複数の導電性粒子と配合された熱可塑性ポリマーを含む、実施形態19に記載の製造方法である。

40

【0067】

本明細書において特定の実施形態について例示及び説明してきたが、当業者であれば、本開示の範囲から逸脱することなく、さまざまな代替的实施形態を、例示及び説明した特定の実施形態の代わりに使用できることを理解するであろう。本出願は、本明細書において説明した具体的な実施形態のいかなる適合例又は変形例をも包含することを意図している。

【図 1】

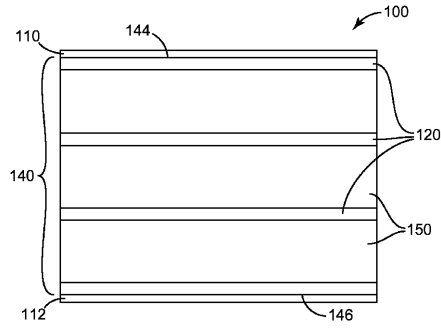


FIG. 1

【図 2】

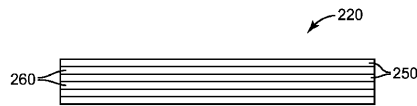


FIG. 2

【図 3】

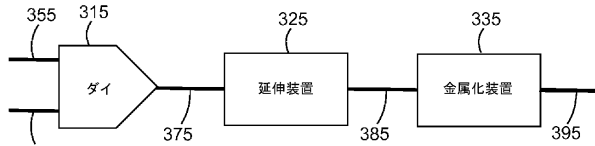


FIG. 3

【図 4】

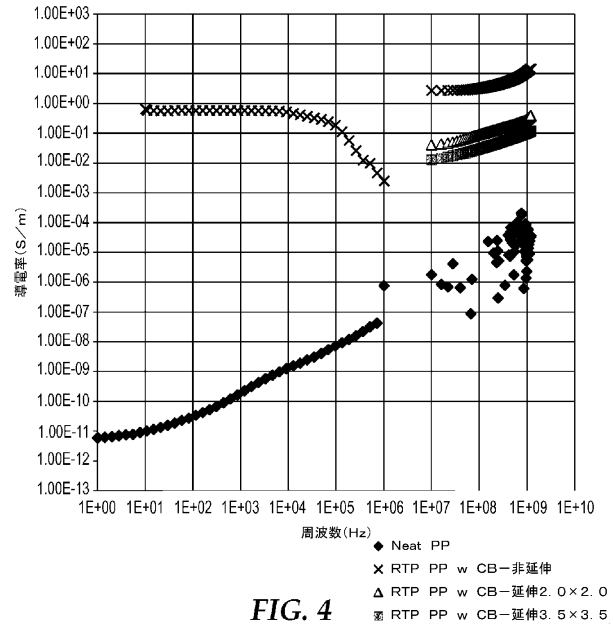


FIG. 4

【図 5 A】

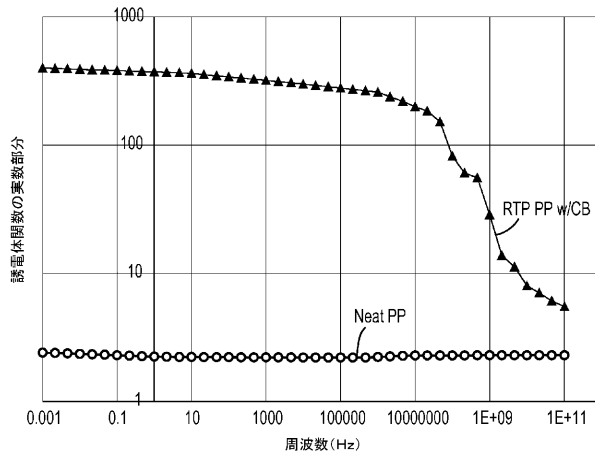


FIG. 5A

【図 5 B】

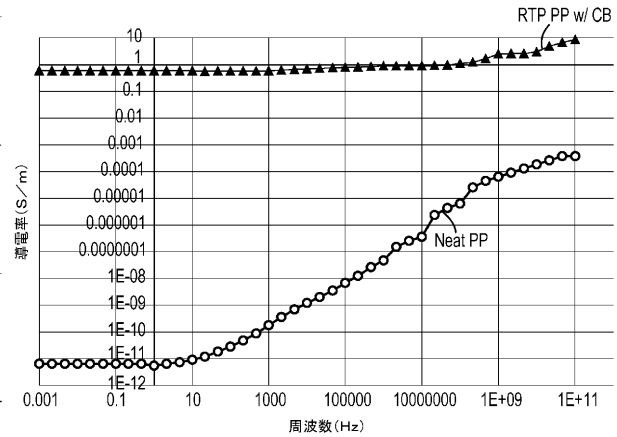


FIG. 5B

【図 6 A】

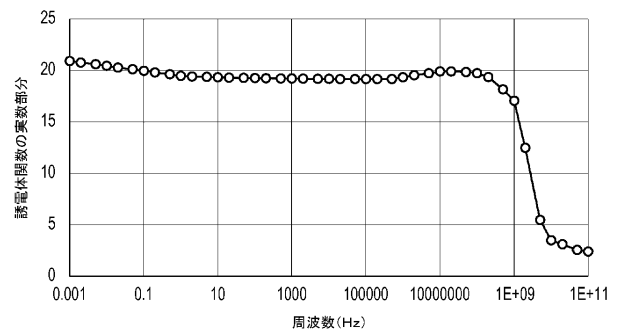


FIG. 6A

【図 6 B】

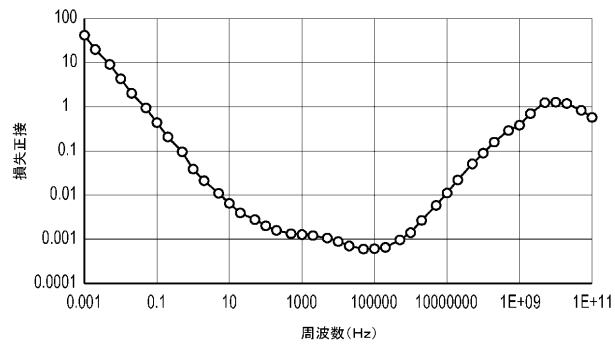


FIG. 6B

フロントページの続き

- (72)発明者 ティモシー ジェイ・ネビット
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３ - ３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
- (72)発明者 オヌル エス・ヨルデム
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３ - ３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
- (72)発明者 デイビッド ティー・ユスト
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３ - ３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
- (72)発明者 チャールズ ディー・ホイル
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３ - ３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター

合議体

審判長 井上 信一

審判官 須原 宏光

審判官 畑中 博幸

- (56)参考文献 特開昭５８ - ２３１１４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１１／０１６５４０５（ＵＳ，Ａ１）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H01G 4/32

H01G 4/30

H01G 4/20