



(51) МПК
C08F 214/22 (2006.01)
H10N 30/045 (2023.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08F 214/22 (2024.01); *H10N 30/045* (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024102391, 31.01.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 31.01.2024

Дата регистрации:
 04.09.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.01.2024

(45) Опубликовано: 04.09.2024 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

105005, Москва, вн.тер.г. Муниципальный
 округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.
 1, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Амелина Ксения
 Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Моисеев Константин Михайлович (RU),
 Осипков Алексей Сергеевич (RU),
 Макарова Камила Туреккановна (RU),
 Басов Богдан Алексеевич (RU),
 Макеев Мстислав Олегович (RU),
 Михалев Павел Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Московский государственный
 технический университет имени Н.Э.
 Баумана (национальный исследовательский
 университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: Guo Z. et al. Self-powered sound
 detection and recognition sensors based on
 flexible polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene
 films enhanced by in-situ polarization // Sensors
 and Actuators A: Physical. 2020. Т. 306. С. 111970.
 US 4565615 A, 21.01.1986. Галиханов М. Ф.,
 Дебердеев Р. Я. Полимерные
 коронозлектреты: Традиционные и новые
 технологии (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
 ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полимерных сегнетоэлектрических материалов и касается способа поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок. В изобретении предлагается способ поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленочных материалов с толщинами в диапазоне от 1 до 100 мкм. Поляризацию проводят при пониженном давлении в вакуумной камере при воздействии на поляризуемый образец отрицательных ионов и электронов кислородной плазмы тлеющего разряда в триодной системе. Триодная система

состоит из нижнего заземлённого электрода, верхнего отрицательного электрода и управляющей сетки между ними; при этом поляризуемый образец располагается в вакуумной камере на нижнем заземленном электроде, камера откачивается до давления 1 Па и менее, после чего осуществляется контролируемая подача кислорода до давления около 10 Па. При этом между верхним электродом и управляющей сеткой зажигается плазма тлеющего разряда путем подачи высоковольтных потенциалов на верхний электрод и сетку так, чтобы напряжение

R U 2 8 2 6 1 3 1 C 1

R U 2 8 2 6 1 3 1 C 1

сетки по модулю было меньше напряжения верхнего электрода. В результате отрицательные ионы кислорода и электроны, сгенерированные в плазме тлеющего разряда, вытягиваются заземленным электродом и накапливаются на поверхности пленки, образуя виртуальный электрод, что приводит к образованию в образце электрического поля, ориентирующего электрические диполи. Предложенное

изобретение позволяет повысить эффективность процесса поляризации за счет низкой вероятности пробоя образца в процессе поляризации, снижения времени обработки, отсутствия потребности в нагреве, возможности обрабатывать большие площади материала, однородности поляризации по площади образца, высокой производительности процесса. 2 ил., 2 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

и области применения // Вестник Казанского технологического университета. 2010. N. 4. C. 45-57. RU 2019126527 A, 24.04.2021.



(51) Int. Cl.
C08F 214/22 (2006.01)
H10N 30/045 (2023.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C08F 214/22 (2024.01); *H10N 30/045* (2024.01)

(21)(22) Application: 2024102391, 31.01.2024

(24) Effective date for property rights:
 31.01.2024

Registration date:
 04.09.2024

Priority:

(22) Date of filing: 31.01.2024

(45) Date of publication: 04.09.2024 Bull. № 25

Mail address:
 105005, Moskva, vn.ter.g. Munitsipalnyj okrug
 Basmannyj, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1, MGTU
 im. N.E. Baumana, Amelina Kseniya Evgenevna

(72) Inventor(s):

Moiseev Konstantin Mikhailovich (RU),
 Osipkov Aleksei Sergeevich (RU),
 Makarova Kamila Turekkanovna (RU),
 Basov Bogdan Alekseevich (RU),
 Makeev Mstislav Olegovich (RU),
 Mikhalev Pavel Andreevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniia «Moskovskii gosudarstvennyi
 tekhnicheskii universitet imeni N.E. Baumana
 (natsionalnyi issledovatelskii universitet)»
 (MGTU im. N.E. Baumana) (RU)

(54) METHOD OF POLARIZING POLYMER FERROELECTRICS USING GLOW DISCHARGE PLASMA

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing polymer ferroelectric materials and a method of polarizing polymer ferroelectric films. Invention proposes a method of polarizing polymer ferroelectric film materials with thickness in range of 1 to 100 mcm. Polarization is carried out at low pressure in a vacuum chamber when the polarized sample is exposed to negative ions and electrons of oxygen plasma of a glow discharge in a triode system. Triode system consists of lower grounded electrode, upper negative electrode and control grid between them; wherein the polarized sample is located in a vacuum chamber on the lower grounded electrode, the chamber is pumped out to pressure of 1 Pa and less, after which a controlled supply of oxygen is performed to a pressure of about 10 Pa. Glow discharge plasma is ignited between the upper electrode and the control grid by

supplying high-voltage potentials to the upper electrode and the grid so that the grid voltage in absolute magnitude is less than the voltage of the upper electrode. As a result, negative oxygen ions and electrons generated in the glow discharge plasma are drawn by the grounded electrode and accumulate on the surface of the film, forming a virtual electrode, which leads to the formation of an electric field in the sample, which orientates electric dipoles.

EFFECT: disclosed invention increases efficiency of the polarization process due to low probability of sample breakdown during polarization, reduced processing time, no need for heating, possibility of processing large areas of material, uniformity of polarization over the area of the sample, high efficiency of the process.

1 cl, 2 dwg, 2 tbl, 1 ex

R U 2 8 2 6 1 3 1 C 1

R U 2 8 2 6 1 3 1 C 1

Область техники:

Изобретение относится к технологии получения полимерных сегнетоэлектрических материалов, касается способа поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок и предназначено для повышения эффективности данного процесса применительно к пленочным полимерным сегнетоэлектрикам.

Уровень техники

Известны различные способы поляризации полимерных сегнетоэлектрических материалов, связанные с наложением на поляризируемый образец электрического поля.

Известен способ контактной (термической) поляризации, который заключается в

- 10 подаче высоковольтного напряжения на проводящие электроды, нанесенные на полимерную сегнетоэлектрическую пленку с двух сторон, при повышенных температурах. Степень достигнутой поляризации, а следовательно, и возникающий в пленке пьезоэлектрический эффект определяется температурой, временем и напряженностью поля при поляризации. Для предотвращения образования дуги, которая
- 15 может привести к пробою и повреждению материала, пленку помещают в вакуум или погружают в изолирующую жидкость. Если электроды не достигают края пленки, поляризация может быть выполнена на воздухе без образования дуги.

Известно изобретение METHOD FOR POLARIZING PIEZOELECTRIC FILM (патент TW I742850B, H01L 41/257, опубликовано 11.10.2021), которое описывает способ

- 20 контактной поляризации сегнетоэлектрических пленок, и в котором предлагается установка изолирующих прокладок на краевые области пленочного образца для предотвращения электрического пробоя по воздуху в процессе поляризации.

Недостатком способа контактной поляризации является необходимость нанесения на образец проводящих слоев, прекращение процесса поляризации при возникновении

- 25 пробоя в одной точке, необходимость нагрева образца, а также длительность процесса поляризации.

Известен способ поляризации в коронном разряде (самостоятельный газовый разряд, возникающий в резко неоднородных полях у электродов с малой кривизной

- 30 поверхности), реализуемый в схемах типа коронного триода. Данная схема включает в себя электрод в виде одной или нескольких игл либо лезвия, на который подается потенциал около 35 кВ, ускоряющую сетку (управляющий электрод), с помощью которого напряжением около 10 кВ регулируется поток электронов, следующих к заземленному электроду, и заземленный электрод, на котором располагается поляризируемый образец. При этом сегнетоэлектрическая пленка должна иметь хороший
- 35 контакт с заземленным электродом, для чего на одну из поверхностей пленки в некоторых случаях дополнительно наносят тонкопленочный электрод из материалов с высокой проводимостью, например, Au, Ag, Cu, ITO и т. д.

Известно изобретение METHOD FOR POLARIZING PIEZOELECTRIC FILM (патент US 20210320242A1, H01L 41/257, H01L 41/193, H01L 41/317, опубликовано 14.10.2021),

- 40 в котором описан способ поляризации пьезоэлектрических пленок в коронном разряде, а также предложены для повышения качества конечного продукта методы обеспечения хорошего прилегания поляризируемой пленки к заземленному электроду.

Известно изобретение METHOD FOR POLARIZING PIEZOELECTRIC FILM (патент TW I747556B, H01L 41/253, H01L 41/22, опубликовано 21.11.2021), в котором также

- 45 используется способ коронной поляризации и предлагаются решения по удалению пузырьков воздуха между поляризируемой пленкой и заземленным электродом с целью обеспечения хорошего прилегания пленки и снижения количества дефектов в процессе обработки.

Известна заявка на изобретение СПОСОБ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЛЕНКИ ПВДФ В ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА (заявка на изобретение РФ № 2021127185, С08J 5/18, B29D 7/01, B29C 71/00, H01L 41/04, H01L 41/193, H01L 41/257, опубликовано 14.03.2023), который отличается тем, что на пленку ПВДФ воздействуют электрическим полем

5 коронного разряда только при комнатной температуре до достижения поляризующего потенциала на поверхности пленки ПВДФ, обеспечивающего стабильное электретное состояние пленки ПВДФ, после чего электрическое поле коронного разряда выключают и производят нагрев пленки ПВДФ до температуры не менее 80°C, после чего нагрев пленки ПВДФ сразу прекращают и пленку ПВДФ охлаждают до комнатной

10 температуры.

Известны изобретения CONTROLLED THIN-FILM FERROELECTRIC POLYMER CORONA POLARIZING SYSTEM AND PROCESS (патент US 10050419B2, H01T 19/04, опубликовано 14.08.2018) и METHOD FOR MONITORING POLARIZATION QUALITY OF PIEZOELECTRIC FILM (патент TW I747360B, G01N 27/00, H01L41/22, опубликовано 15 21.05.2021), также основанные на поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок в коронном разряде, где предлагаются различные способы контроля процесса поляризации непосредственно в процессе обработки.

Известно изобретение PVDF FILM ROLL-TO-ROLL COMPOSITE POLARIZATION DEVICE AND METHOD (патент CN 111244264B, H10N 30/045, опубликовано 18.04.2023), 20 в котором предлагается рулонный способ поляризации сегнетоэлектрических пленок в коронном разряде, когда процесс поляризации происходит при разматывании и сматывании рулонного материала. Данный способ позволяет производить пьезоэлектрические полимерные пленки в промышленном масштабе.

Недостатками способа поляризации сегнетоэлектрических пленок в коронном разряде 25 являются зависимость процесса от условий окружающей среды, так как процесс происходит на воздухе, что снижает стабильность характеристикам поляризуемых пленок при серийном изготовлении, необходимость подогрева поляризуемого образа и приложения высоких напряжений (до 35 кВ), неравномерность поляризации по поверхности пленки большой площади ввиду того, что коронный разряд является точечным. Кроме того, при коронной поляризации может возникнуть дуговой разряд (электрический пробой), повреждающий поляризующую пленку. При этом для предотвращения образования дуги необходимо снижать электрическое поле, однако это приводит к ограничению эффекта поляризации.

Известно изобретение DISCHARGE POLARIZATION APPARATUS (патент TW 35 I728569B, H05H 1/32, H01L 41/08, опубликовано 21.05.2021), в котором для снижения негативных факторов проведения поляризации полимерных сегнетоэлектриков в коронном разряде предлагается использовать плазму барьерного разряда. Устройство поляризации включает в себя заземленный электрод, на котором располагается поляризуемая пленка, источник плазмы барьерного разряда (dielectric barrier discharge, DBD), расположенный над образцом, управляющий сетчатый электрод, расположенный между DBD и образцом, источник питания DBD и источник питания постоянного тока. 40 Данный способ позволяет несколько улучшить однородность поляризации по площади образца, однако процесс производится в атмосферных условиях, что снижает стабильность характеристик поляризуемых пленок.

45 Авторы предлагаемого изобретения предлагают использовать для поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленочных материалов плазму тлеющего разряда.

Стоит отметить, что плазма тлеющего разряда в настоящее время широко используется для обработки полимерных материалов с целью, например, повышения

смачиваемости поверхности или адгезии при нанесении на нее покрытий. Кроме того, известны способы применения плазмы тлеющего разряда при получении поляризованных сегнетоэлектрических пленок.

Известно изобретение GLOW DISCHARGE STABILIZATION OF PIEZOELECTRIC

- 5 POLYMER FILM (патент US 4565615A, C07C 3/24, опубликовано 21.01.1986), которое заключается в воздействии на уже поляризованную пленку плазмы тлеющего разряда при пониженном давлении в течение достаточного времени для удаления нежелательных гомо- и гетерозарядов из поляризованной пленки. Т. е. в данном изобретении плазма тлеющего разряда используется не для поляризации сегнетоэлектрической пленки, а
10 для улучшения ее эксплуатационных свойств после поляризации.

Раскрытие изобретения

- Задачей изобретения является повышение эффективности процесса поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок толщиной от 1 до 100 мкм за счет снижения времени обработки и пробоя образца в процессе поляризации, отсутствия потребности 15 в нагреве, возможности обрабатывать большие площади материала, повышения однородности поляризации по площади образца и производительности процесса, а также возможности объединения в едином технологическом цикле процессов поляризации с последующей операцией формирования электродов.

- Решение данной задачи достигается за счет проведения процесса поляризации с 20 использованием плазмы тлеющего разряда при пониженном давлении в вакуумной камере с применением трехэлектродной системы, включающей нижний плоский заземленный электрод, на котором располагается поляризуемая пленка, верхний отрицательный электрод и управляющую сетку, располагаемую между ними. Поляризация пленки происходит путем накопления на ее поверхности отрицательного электрического 25 заряда, вытянутого из плазмы тлеющего разряда.

- Способ поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленочных материалов с толщинами в диапазоне от 1 до 100 мкм, проводимый при пониженном давлении в вакуумной камере при воздействии на поляризуемый образец отрицательных ионов и 30 электронов кислородной плазмы тлеющего разряда в триодной системе, состоящей из нижнего заземленного электрода, верхнего отрицательного электрода и управляющей сетки между ними. При этом поляризуемый образец располагается в вакуумной камере на нижнем заземленном электроде, камера откачивается до давления 1 Па и менее, 35 после чего осуществляется контролируемая подача кислорода до давления около 10 Па. Между верхним электродом и управляющей сеткой зажигается плазма тлеющего разряда путем подачи высоковольтных потенциалов на верхний электрод и сетку так, чтобы напряжение сетки по модулю было меньше напряжения верхнего электрода. В результате отрицательные ионы кислорода и электроны, генерированные в плазме тлеющего разряда, вытягиваются заземленным электродом и накапливаются на 40 поверхности пленки, образуя виртуальный электрод, что приводит к образованию в образце электрического поля, ориентирующего электрические диполи, что обуславливает поляризацию пленки.

Перечень фигур

- На фиг. 1 представлена схема стенда для поляризации сегнетоэлектрических пленок с использованием плазмы тлеющего разряда.

- 45 На фиг. 2 представлена техническая реализация вакуумной камеры с трехэлектродной системой для поляризации сегнетоэлектрических пленок с использованием плазмы тлеющего разряда.

Осуществление изобретения

На фигурах обозначены: 1 - вакуумная камера; 2 - система откачки; 3 - система напуска рабочего газа; 4 - высоковольтный источник питания верхнего электрода; 5 - высоковольтный источник питания управляющей сетки; 6 - верхний отрицательный электрод; 7 - управляющая сетка; 8 - нижний заземленный электрод; 9 - поляризируемый образец, 10 - диэлектрическая рама с возможностью изменения взаимного расположения электродов.

Способ осуществляется следующим образом. Полимерная сегнетоэлектрическая пленка закрепляется на нижнем заземленном электроде 7. Вакуумная камера 1 откачивается до остаточного давления в 1 Па. Затем подается рабочий газ (кислород) до давления в камере 10 Па. На верхний электрод 6 и сетку 7 подаются высоковольтные отрицательные потенциалы разной величины так, чтобы между этими электродами зажегся тлеющий разряд. При этом потенциал сетки должен быть меньше по модулю потенциала верхнего электрода. Отрицательные ионы кислорода и электроны, сгенерированные в плазме тлеющего разряда, вытягиваются заземленным электродом и накапливаются на поверхности пленки, образуя поверхностный потенциал, формирующий виртуальный электрод. В системе между виртуальным электродом и заземленным электродом образуется электрическое поле, проходящее через образец. Взаимодействие электрических диполей сегнетоэлектрической пленки с образующимся электрическим полем приводит к ориентации этих диполей вдоль поля, что и обуславливает поляризацию пленки.

Чем выше величина поверхностного заряда, тем выше напряженность электрического поля в образце, и, следовательно, больше диполей и за более короткое время будет ориентировано вдоль этого поля, что увеличивает степень поляризации и величину пьезоэлектрического модуля. Для максимального ориентирования диполей по направлению создаваемого электрического поля необходимо создать достаточное количество заряда на поверхности пленки, что определяется временем выдержки, толщиной образца и геометрией системы.

Пример осуществления изобретения

Предлагаемый способ осуществляют, например, следующим образом.

Проводят поляризацию моноориентированной неполяризованной (пьезоэлектрический модули $d_{33} = 0$) пленки PVDF-B0040 толщиной 25 мкм производства компании PolyK (State College, PA 16803 USA) на лабораторном стенде, собранном на базе установки плазменной обработки MPC (разработка МГТУ им. Н.Э. Баумана), оснащенной системой внутренних электродов (фиг. 2). Параметры процесса приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметр	Значение
Напряжение на верхнем электроде, кВ	7,5
Напряжение на сетке, кВ	5
Расстояние м/у верхним электродом и сеткой, мм	30
Расстояние м/у сеткой и нижним электродом, мм	20
Размеры электродов, мм	100x140
Предельное давление в камере, Па	1
Давление в камере, Па	10
Рабочий газ	Кислород
Время процесса, мин	5

Измерение пьезоэлектрического модуля d_{33} после обработки пленки проводится методом Берлинкура на измерительном приборе YE2730A (Sinocera Piezotronics, КНР)

при калиброванной нагрузке 0,25 Н и частоте 110 Гц в 5 точках на 5 образцах. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2.

№ Образца	№ точки					Среднее d ₃₃ , нКл/Н
	1	2	3	4	5	
1	25,6	25,1	24,8	25,8	24,4	25,14
2	25	26,2	24,4	25,4	25	25,2
3	26,6	27,3	25,5	23,1	24,4	25,38
4	25,5	24,1	25,6	24,8	25	25
5	24,3	25,7	24,9	25,1	24,9	24,98

(57) Формула изобретения

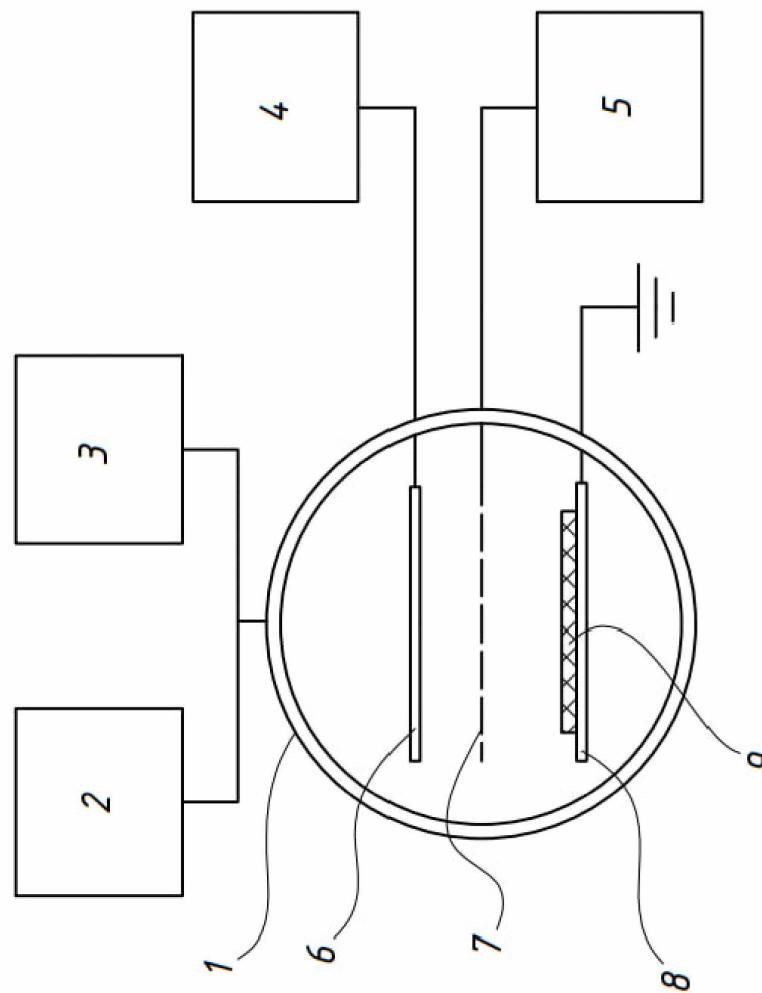
Способ поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленочных материалов с толщинами в диапазоне от 1 до 100 мкм, проводимый при пониженном давлении в 15 вакуумной камере при воздействии на поляризуемый образец отрицательных ионов и электронов кислородной плазмы тлеющего разряда в триодной системе, состоящей из нижнего заземлённого электрода, верхнего отрицательного электрода и управляющей сетки между ними; при этом поляризуемый образец располагается в вакуумной камере на нижнем заземленном электроде, камера откачивается до давления 1 Па и менее, 20 после чего осуществляется контролируемая подача кислорода до давления около 10 Па, а между верхним электродом и управляющей сеткой зажигается плазма тлеющего разряда путем подачи высоковольтных потенциалов на верхний электрод и сетку так, чтобы напряжение сетки по модулю было меньше напряжения верхнего электрода, в 25 результате чего отрицательные ионы кислорода и электроны, сгенерированные в плазме тлеющего разряда, вытягиваются заземленным электродом и накапливаются на поверхности пленки, образуя виртуальный электрод, что приводит к образованию в образце электрического поля, ориентирующего электрические диполи, что обуславливает поляризацию пленки.

30

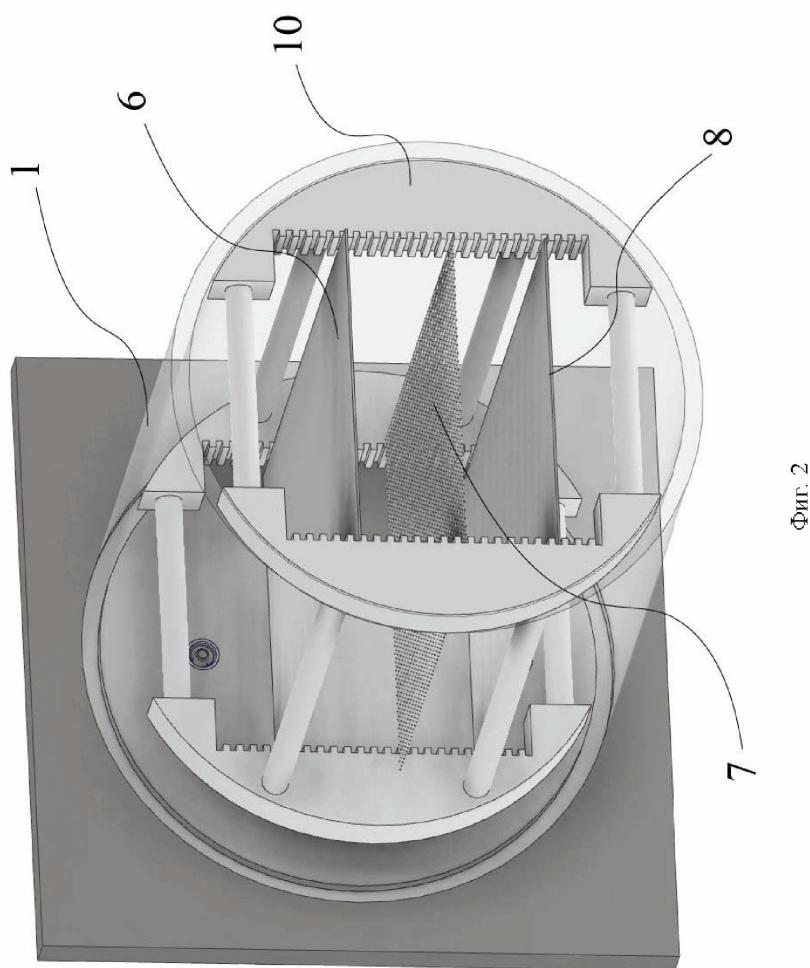
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2