



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H10N 30/045 (2025.05)

(21)(22) Заявка: 2025101140, 21.01.2025

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.01.2025Дата регистрации:
23.09.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.01.2025

(45) Опубликовано: 23.09.2025 Бюл. № 27

Адрес для переписки:

105005, Москва, вн.тер.г. Муниципальный
округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.
1, ФГБОУ ВО МГТУ, Амелина Ксения
Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Басов Богдан Алексеевич (RU),
Моисеев Константин Михайлович (RU),
Осипков Алексей Сергеевич (RU),
Макарова Камила Туреккановна (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: Б.А. БАСОВ и др. Поляризация
полимерных сегнетоэлектрических ПВДФ
пленок на стенде плазменной поляризации
МРС, XVIII международная научно-
техническая конференция "Вакуумная техника,
материалы и технология", Москва, ЦВК
"Экспоцентр", 9-11 апреля 2024 года. RU
2826131 C1, 04.09.2024. RU 2755643 C1,
17.09.2021. US 11864464 B2, 02.01.2024.(54) СПОСОБ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПУТЕМ
ИХ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

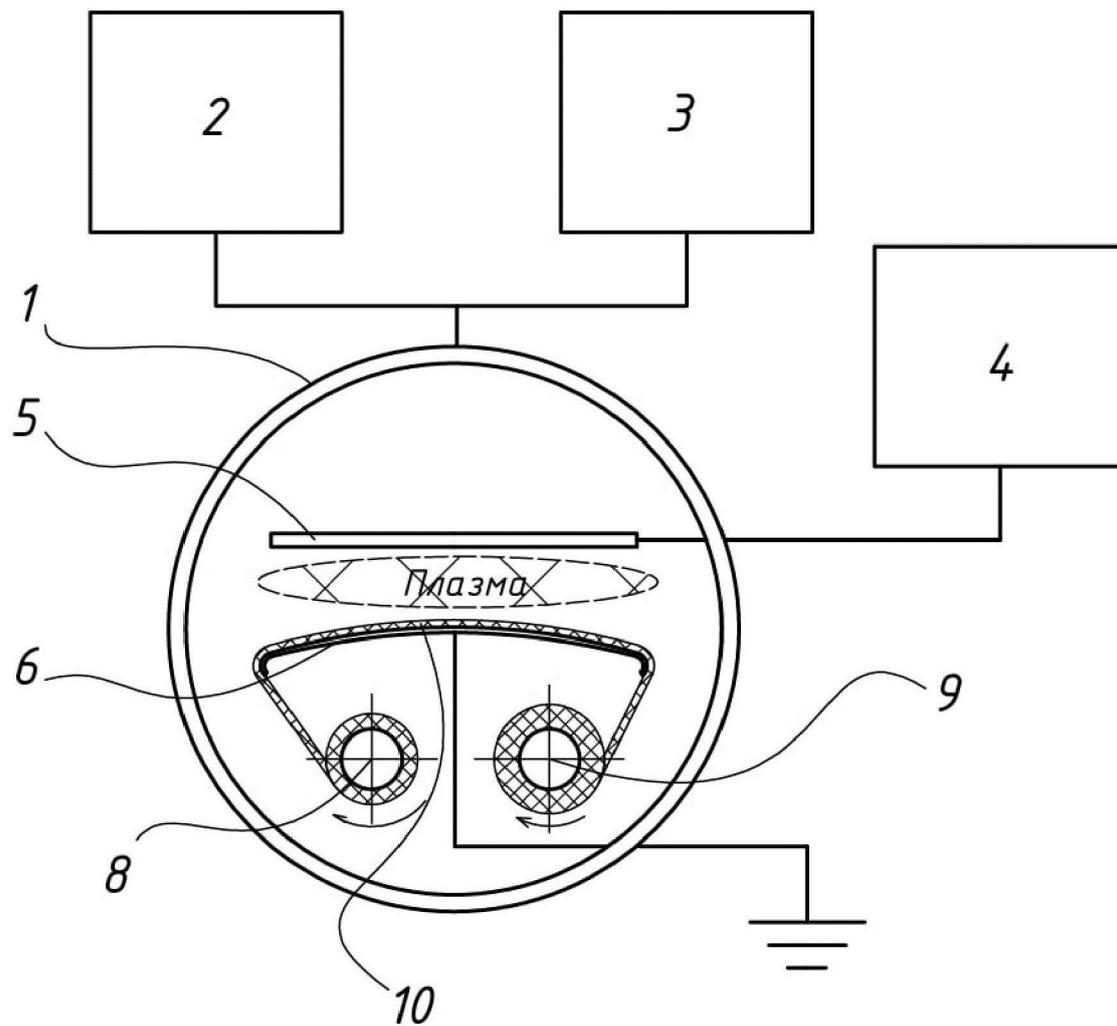
(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полимерных сегнетоэлектрических материалов. Поляризацию полимерных сегнетоэлектрических пленок с толщинами в диапазоне от 1 до 100 мкм проводят при пониженном давлении в вакуумной камере при воздействии на поляризуемую пленку отрицательных ионов и электронов кислородной плазмы тлеющего разряда, зажигаемого при давлении около 10 Па, с катодом, на который подают отрицательный потенциал, и анодом с нулевым потенциалом, в контакте с которым

находится поляризуемая пленка. При этом поляризуемую пленку непрерывно перемещают через область горения тлеющего разряда, используют двухэлектродную систему без сетчатого электрода, с уменьшенным не менее чем на 1/3 расстоянием между катодом и анодом по сравнению с трехэлектродной системой, и используют изогнутый анод с радиусом изгиба R, определяемым по формуле $R=(L^2+4h^2)/8h$, где L - ширина катода, а h варьируют в диапазоне от 5 до 10 мм. Изобретение обеспечивает повышение производительности, равномерности и

эффективности процесса поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок толщиной от 1 до 100 мкм за счет возможности

равномерной обработки в одном цикле пленок большой площади. 2 ил., 2 табл.



Фиг. 1

RU 2847022 C1

RU 2847022 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H10N 30/045 (2025.05)

(21)(22) Application: **2025101140, 21.01.2025**

(24) Effective date for property rights:
21.01.2025

Registration date:
23.09.2025

Priority:

(22) Date of filing: **21.01.2025**

(45) Date of publication: **23.09.2025** Bull. № 27

Mail address:

**105005, Moskva, vn.ter.g. Munitsipalnyj okrug
Basmannyj, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
FGBOU VO MGTU, Amelina Kseniya Evgenevna**

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Moskovskii gosudarstvennyi
tekhnicheskii universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyi issledovatel'skii universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)**

(54) **METHOD FOR POLYMER FERROELECTRIC FILMS POLARIZATION BY MEANS OF THEIR MOVEMENT IN PLASMA OF GLOW DISCHARGE**

(57) Abstract:

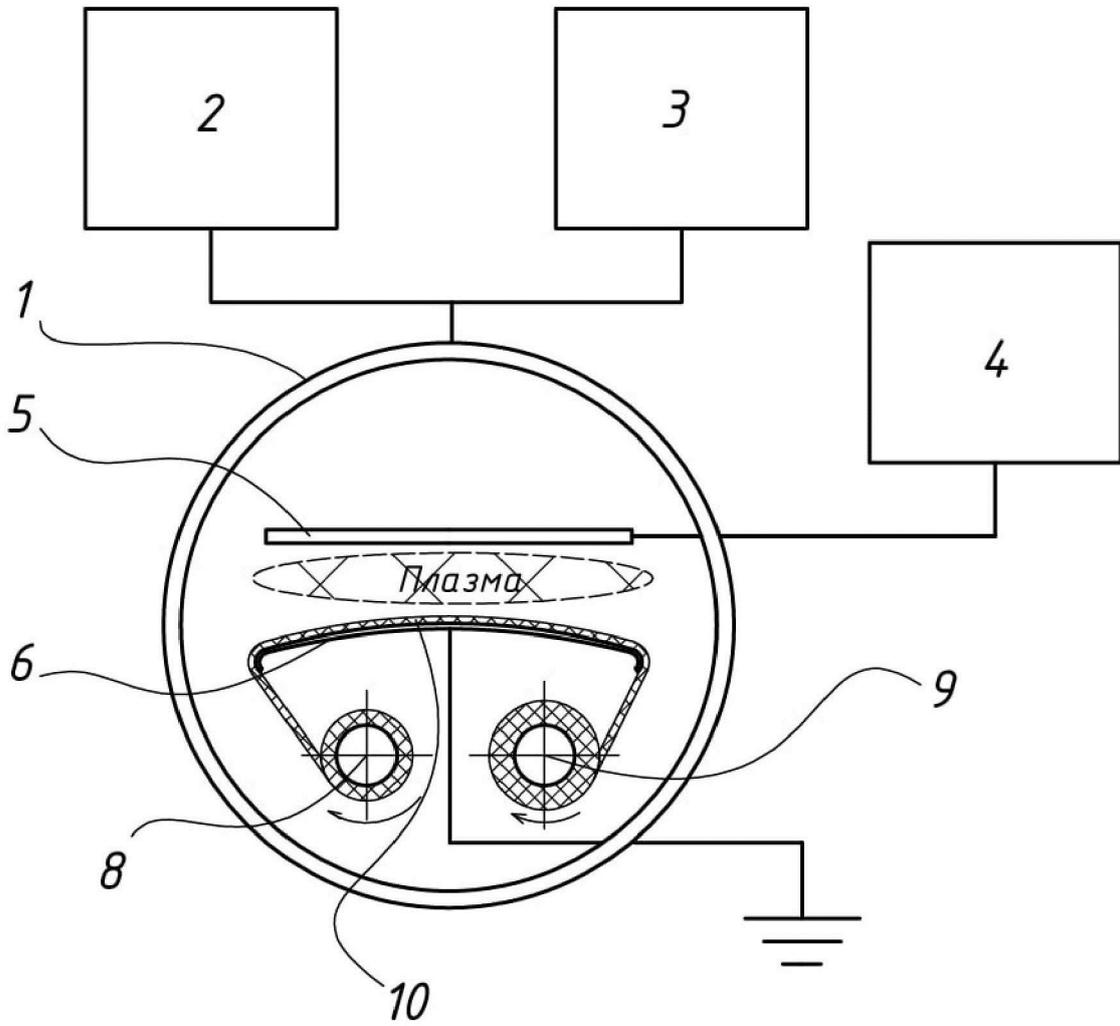
FIELD: performing operations.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing polymer ferroelectric materials. Polarizing polymer ferroelectric films with thickness in range of 1 to 100 μm is carried out at low pressure in a vacuum chamber while exposing the polarized film to negative ions and electrons of oxygen plasma of glow discharge, which is ignited at pressure of about 10 Pa, with cathode, to which negative potential is supplied, and anode with zero potential, in contact with which there is polarized film. At that, the polarisable film is continuously moved through the glow discharge combustion region, a two-electrode system is used

without a mesh electrode, with at least 1/3 reduced distance between the cathode and the anode compared to the three-electrode system, and a bent anode with a bending radius R is used, determined by the formula $R=(L^2+4h^2)/8h$, where L is cathode width, and h varies in range from 5 to 10 mm.

EFFECT: invention provides high productivity, uniformity and efficiency of process of polarization of polymer ferroelectric films with thickness from 1 to 100 μm, due to possibility of uniform treatment in one cycle of films of large area.

1 cl, 2 dwg, 2 tbl



Фиг. 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
5 пленочным полимерным сегнетоэлектрикам.

Уровень техники

Известны различные способы поляризации полимерных сегнетоэлектрических материалов, связанные с наложением на поляризуемую пленку 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 пробоям 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 образцы проводящих слоев, прекращение процесса поляризации при возникновении
25 пробоя в одной точке, необходимость нагрева образца, длительность процесса поляризации, ограниченный размер поляризуемых образцов, а также невозможность поляризации рулонных материалов.

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
35 поляризуемая пленка. При этом сегнетоэлектрическая пленка должна иметь хороший 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
40 US 20210320242A1, H01L 41/257, H01L 41/193, H01L 41/317, опубликовано 14.10.2021), в котором описан способ поляризации пьезоэлектрических пленок в коронном разряде, а также предложены для повышения качества конечного продукта методы обеспечения хорошего прилегания поляризуемой пленки к заземленному электроду.

Известно изобретение METHOD FOR POLARIZING PIEZOELECTRIC FILM (патент
45 TW I747556B, H01L 41/253, H01L 41/22, опубликовано 21.11.2021), в котором также используется способ коронной поляризации и предлагаются решения по удалению пузырьков воздуха между поляризуемой 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, В29D 7/01, В29С 71/00, Н01L 41/04, Н01L 41/193, Н01L 41/257, опубликовано 14.03.2023),
5 который отличается тем, что на пленку ПВДФ воздействуют электрическим полем коронного разряда только при комнатной температуре до достижения поляризующего потенциала на поверхности пленки ПВДФ, обеспечивающего стабильное электростатическое состояние пленки ПВДФ, после чего электрическое поле коронного разряда выключают и производят нагрев пленки ПВДФ до температуры не менее 80°C, после чего нагрев
10 пленки ПВДФ сразу прекращают и пленку ПВДФ охлаждают до комнатной температуры.

Известны изобретения CONTROLLED THIN-FILM FERROELECTRIC POLYMER CORONA POLARIZING SYSTEM AND PROCESS (патент US 10050419B2, Н01Т 19/04, опубликовано 14.08.2018) и METHOD FOR MONITORING POLARIZATION QUALITY
15 OF PIEZOELECTRIC FILM (патент TW I747360В, G01N 27/00, Н01L41/22, опубликовано 21.05.2021), также основанные на поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок в коронном разряде, где предлагаются различные способы контроля процесса поляризации непосредственно в процессе обработки.

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

Известно изобретение PVDF FILM ROLL-TO-ROLL COMPOSITE POLARIZATION
30 DEVICE AND METHOD (патент CN 111244264В, Н10N 30/045, опубликовано 18.04.2023), 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, однако является
35 малопродуктивным, а указанные выше недостатки приводят к появлению в рулонах дефектных областей.

Наиболее близким по своей технической сущности и достигаемым результатам к предлагаемому изобретению аналогом (прототипом) является изобретение авторов СПОСОБ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С
40 ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА (патент на изобретение РФ №2826131, С08F 214/22, Н10N 30/045, опубликовано 04.09.2024), сущность которого заключается в проведении процесса поляризации пленочных полимерных сегнетоэлектриков в вакуумной камере с использованием плазмы тлеющего разряда, зажигаемой в трехэлектродной системе. Такой процесс позволяет повысить
45 эффективность поляризации за счет низкой вероятности пробоя образца в процессе поляризации, снижения времени обработки, отсутствия потребности в нагреве, однородности поляризации по площади образца, высокой производительности процесса. Кроме того, проведение процесса при пониженном давлении (в вакууме) дает

возможность его объединения в едином вакуумном цикле с последующей операцией формирования электродов вакуумными методами нанесения тонкопленочных покрытий.

Недостатком приведенного способа поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок с использованием плазмы тлеющего разряда является ограниченная площадь обрабатываемой поверхности, которая определяется площадью электродов, на которых располагаются образцы. При этом площадь электродов ограничена объемом вакуумной камеры. Кроме того, возникает некоторая неравномерность обработки краев пленки, связанная с краевыми эффектами.

Раскрытие изобретения

Задачей изобретения является повышение производительности, равномерности и эффективности процесса поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок толщиной от 1 до 100 мкм с использованием плазмы тлеющего разряда, зажигаемого при давлении ≈ 10 Па, за счет возможности равномерной обработки в одном цикле пленок большой площади.

Решение данной задачи достигается за счет проведения процесса поляризации с использованием плазмы тлеющего разряда (фиг.1) при пониженном давлении в вакуумной камере 1 с двухэлектродной системой, включающей в себя катод 5 и анод 6. На катод подают отрицательный потенциал, анод с нулевым потенциалом, в контакте с анодом находится поляризуемая пленка, которую непрерывно перемещают через область горения тлеющего разряда. При этом используют двухэлектродную систему без сетчатого электрода, с уменьшенным не менее чем на 1/3 расстоянием между катодом и анодом по сравнению с трехэлектродной системой прототипа, а анод имеет изогнутую форму с радиусом изгиба R , определяемым по формуле $R=(L^2+4h^2)/8h$, где L - ширина катода, а h варьируют в диапазоне от 5 до 10 мм. Изгиб анода должен обеспечивать плотное прилегание к нему пленки в процессе поляризации при стабильном горении тлеющего разряда по всей площади катода. Сегнетоэлектрическая пленка 10, поверхность которой находится в контакте с анодом, непрерывно перемещается, проходя через область горения разряда, путем, например, перемотки с ведомого вала 8 на ведущий вал 9, вращаемый шаговым двигателем. Поляризация пленки происходит путем накопления на ее поверхности отрицательного электрического заряда, сообщаемого заряженными частицами, вытянутыми анодом 6 из плазмы тлеющего разряда. При этом равномерность процесса поляризации обеспечивается постоянным перемещением поляризуемой пленки через область тлеющего разряда, что позволяет отказаться от третьего сетчатого электрода, который обеспечивает равномерность поляризации в случае расположения пленки ограниченной площади на аноде. Переход к двухэлектродной системе снижает технологическую себестоимость процесса, повышая его эффективность.

Установка в вакуумную камеру распылительной системы также позволит в едином вакуумном цикле с процессом поляризации наносить на рулонную сегнетоэлектрическую пленку проводящие электродные материалы, получая тем самым готовую функциональную структуру.

Таким образом технический результат изобретения заключается в повышении производительности, равномерности и эффективности процесса поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок большой площади толщиной от 1 до 100 мкм с использованием плазмы тлеющего разряда за счет уменьшения времени поляризации, исключения процесса принудительного нагрева и последующего охлаждения, низкой вероятности пробоя пленки в процессе поляризации, снижения технологической себестоимости.

Перечень фигур

На фиг. 1 представлена схема стенда для поляризации рулона сегнетоэлектрической пленки с использованием плазмы тлеющего разряда.

На фиг. 2 представлена техническая реализация вакуумной камеры с диодной системой электродов для поляризации рулона сегнетоэлектрической пленки 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 катода; 5 - катод; 6 - анод; 7 - система перемотки рулона пленки; 8 - ведомый вал; 9 - ведущий вал, 10 - рулон сегнетоэлектрической пленки 11 - диэлектрическая рама с возможностью изменения взаимного расположения электродов.

Способ поляризации сегнетоэлектрической пленки осуществляется следующим образом. Рулон полимерной сегнетоэлектрической пленки 10, намотанный на ведомый вал 8, протягивается над анодом 6, и конец рулона закрепляется на ведущем валу 9. Вакуумная камера 1 откачивается до остаточного давления в 1 Па. Затем подается рабочий газ кислород до давления в камере 10 Па. На катод 5 источником питания 4 подается высоковольтный отрицательный потенциал до 8 кВ, чтобы между катодом и изогнутым с радиусом изгиба R анодом 6, расстояние между которыми составляет от 20 до 30 мм, зажегся тлеющий разряд. Запускается система перемотки рулона пленки 7. Скорость вращения ведущего вала 9 такова, что каждая площадка рулона пленки обрабатывается в плазме тлеющего разряда не более 5 минут. При этом должна обеспечиваться равномерность перемещения пленки с варьированием скорости не более 1%. Отрицательные ионы кислорода и электроны, сгенерированные в плазме тлеющего разряда, вытягиваются анодом 6 с нулевым потенциалом и накапливаются на поверхности медленно перематываемой пленки 10, образуя поверхностный потенциал, формирующий виртуальный электрод. В системе между виртуальным электродом и анодом 6 образуется электрическое поле, пронизывающее пленку. Взаимодействие электрических диполей сегнетоэлектрической пленки с образующимся электрическим полем приводит к ориентации этих диполей вдоль поля, что и обуславливает поляризацию пленки. Процесс поляризации рулона пленки оканчивается после того, как пленка оказывается перемотанной с ведомого вала на ведущий вал.

Чем выше величина поверхностного заряда, тем выше напряженность электрического поля в образце, и, следовательно, больше диполей 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

Проводили поляризацию рулона длиной 10 м и шириной 120 мм моноориентированной неполяризованной (пьезоэлектрический модуль $d_{33} = 1,1$ пКл/Н) пленки PVDF-B0028 толщиной 28 мкм производства компании Poly-K (State College, PA 16803 USA) на лабораторном стенде, собранном на базе установки плазменной обработки MPC (разработка МГТУ им. Н.Э. Баумана), оснащенном диодной системой внутренних электродов и системой перемотки пленки (фиг. 2). Параметры процесса приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметр	Значение
Потенциал катода, кВ	12
Расстояние между катодом и анодом, мм	20
Размеры электродов, мм	200x140
Предельное давление в камере, Па	1
Рабочее давление в камере, Па	10
Рабочий газ	Кислород
Длительность поляризации каждого участка пленки, мин	3

Измерение пьезоэлектрического модуля d_{33} после обработки пленки проводили методом Берлинкура на измерительном приборе YE2730A (Sinocera Piezotronics, Китай) при калиброванной нагрузке 0,25 Н и частоте 110 Гц в 6 точках на 5 образцах с размерами 20x20 мм, вырезанных из рулона поляризованной с применением плазмы тлеющего разряда пленки ПВДФ. Полученные результаты представлены в таблице 2.

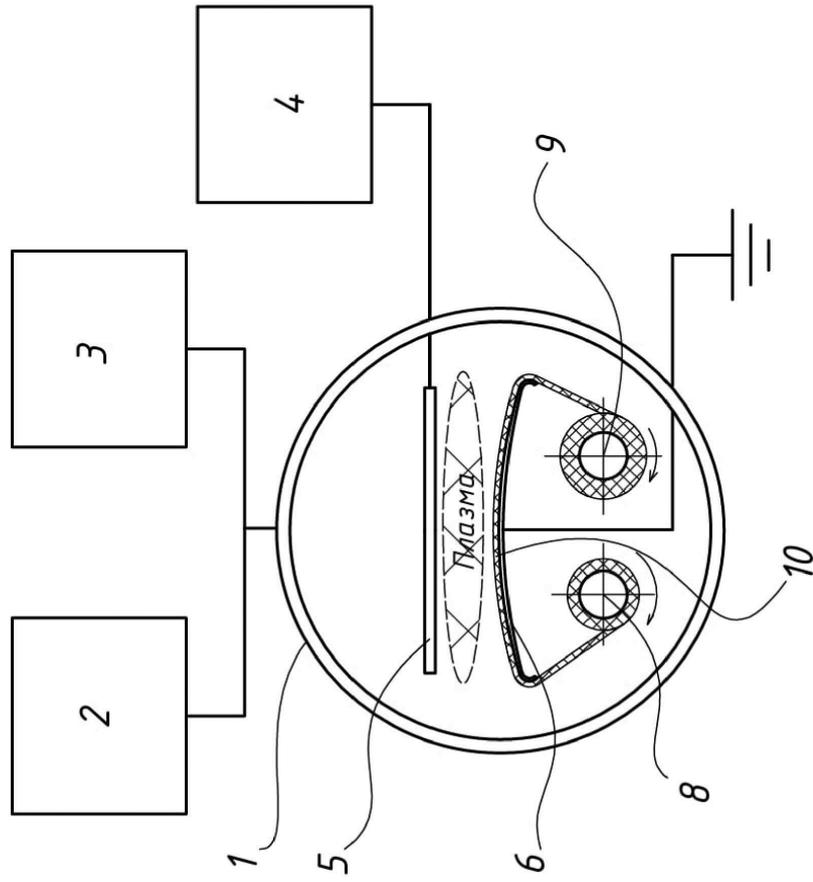
№ Образца	№ точки						Среднее d_{33} , пКл/Н	Общее среднее $\overline{d_{33}}$, пКл/Н	Отклонение, %
	1	2	3	4	5	6			
1	26,4	28,6	26,4	27,7	25,7	25,2	26,7	26,3	1,5
2	26,7	26,3	24,0	28,1	27,7	27,5	26,7		1,5
3	26,3	26,9	23,0	25,8	27,4	26,8	26,0		1,1
4	28,8	28,2	26,7	26,2	26,5	25,1	26,9		2,3
5	25,1	27,3	23,0	24,9	25,1	26,0	25,2		4

Анализ результатов измерений пьезоэлектрического коэффициента, приведенных в таблице 2, показывает, что значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} пленок, поляризованных предлагаемым способом, вполне соответствуют заявленным производителем значениям ($d_{33} > 23$ пКл/Н). При этом разброс значений d_{33} по площади образца не превышает 4%, что свидетельствует о высокой равномерности процесса поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок.

(57) Формула изобретения

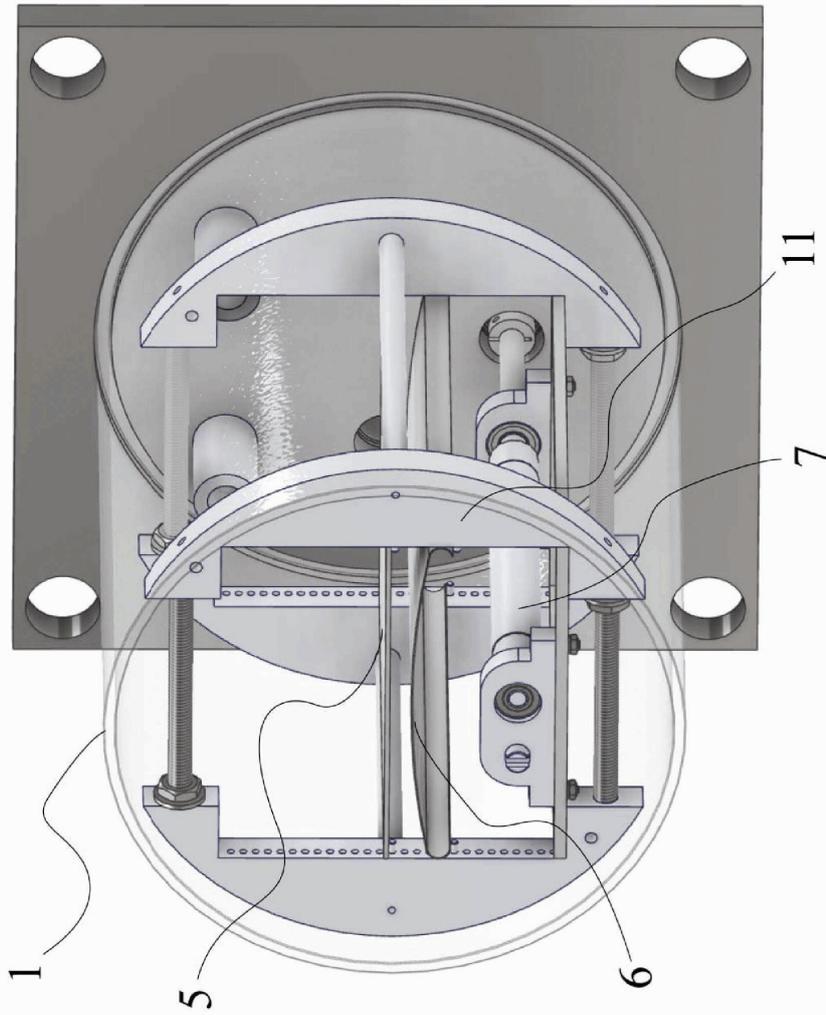
Способ поляризации полимерных сегнетоэлектрических пленок с толщинами в диапазоне от 1 до 100 мкм, проводимый при пониженном давлении в вакуумной камере при воздействии на поляризуемую пленку отрицательных ионов и электронов кислородной плазмы тлеющего разряда, зажигаемого при давлении ≈ 10 Па, с катодом, на который подают отрицательный потенциал, и анодом с нулевым потенциалом, в контакте с которым находится поляризуемая пленка, отличающийся тем, что поляризуемую пленку непрерывно перемещают через область горения тлеющего разряда, при этом используют двухэлектродную систему без сетчатого электрода, с уменьшенным не менее чем на 1/3 расстоянием между катодом и анодом по сравнению с трехэлектродной системой, и применяют изогнутый анод с радиусом изгиба R , определяемым по формуле $R = (L^2 + 4h^2) / 8h$, где L – ширина катода, а h варьируют в диапазоне от 5 до 10 мм.

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2