

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения⁶:
C23C 14/56, H01G 9/045, 9/058

A1

(11) Номер международной публикации: WO 97/37052
(43) Дата международной публикации: 9 октября 1997 (09.10.97)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU96/00104

(22) Дата международной подачи:
26 апреля 1996 (26.04.96)

(30) Данные о приоритете:
96106009 3 апреля 1996 (03.04.96) RU
96106008 3 апреля 1996 (03.04.96) RU

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «РОСС ЛТД» [RU/RU]; 125319 Москва, Авиационный пер., д. 5 (RU) [ZAKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHESTVO «ROSS LTD», Moscow (RU)].

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели / Заявители (только для US): РЯЗАНЦЕВ Сергей Николаевич [UA/UA]; 280000 Хмельницкий, ул. Октябрьская, д. 46, кв. 61 (UA) [RYAZANTSEV, Sergei Nikolaevich, Khmel'nitsky (UA)]. ЮРКЕВИЧ Игорь Николаевич [UA/UA]; 280000 Хмельницкий, ул. Панаса Мирного, д. 36, кв. 135 (UA) [JURKEVICH, Igor Nikolaevich, Khmel'nit-

sky (UA)]. КОШЕЛЕВСКИЙ Виктор Фадеевич [UA/UA]; 280016 Хмельницкий, ул. Хотовицкого, д. 9/1, кв. 5 (UA) [KOSHELEVSKY, Viktor Fadeevich, Khmel'nitsky (UA)].

(74) Агент: ПЕТРОВ Иван Иванович; 103009 Москва, ул. Тверская, д. 5 (RU) [PETROV, Ivan Ivanovich, Moscow (RU)].

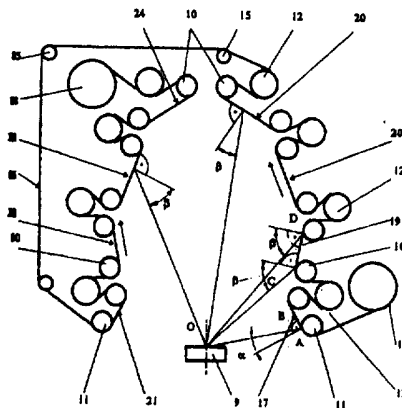
(81) Указанные государства: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, GB, JP, KR, MX, NO, NZ, SG, SI, UA, US, евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE),

Опубликована

С отчетом о международном поиске.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR APPLYING POROUS COATINGS AND CATHODE FILM OF AN ELECTROLYTIC CONDENSER

(54) Название изобретения: СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ, КАТОДНАЯ ФОЛЬГА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА



(57) Abstract

A porous layer of titanium is deposited onto an aluminium base by vacuum deposition as the film is moved continuously. An additional layer of titanium nitride is then formed in a nitrogen or ammonia atmosphere. The technical result is a cathode film with the most developed possible surface, high corrosion resistance in electrolytes and low electrical resistance at the cathode-electrolyte junction. The device for applying porous surfaces on a strip by vacuum deposition comprises a vacuum chamber, a vaporiser, upper and lower guide rollers and deflecting rollers for conveying the strip. The technical result is the formation on a wide (i.e. more than 150 mm) strip of a columnar structure in the coating with sections, the angle of incidence of the vapour stream onto the film being 40-60° while the angle of incidence at the inlet and outlet from the deposition area is 0-10°, herringbone-like grooves being provided on the cylindrical surfaces of the guide rollers.

На алюминиевую основу методом вакуумного напыления наносят пористый слой титана при непрерывном перемещении фольги, а затем формируют дополнительный слой нитрида титана в атмосфере азота или аммиака.

Технический результат — получение катодной фольги с максимально развитой поверхностью, высокой коррозионной устойчивостью в электролите и малым электрическим сопротивлением на переходе катод — электролит.

Устройство для напыления пористых покрытий на ленту методом вакуумного напыления содержит вакуумную камеру, испаритель, верхние, нижние направляющие ролики и отклоняющие ролики для транспортировки ленты.

Технический результат изобретения — получение на широкой ленте (шириной более 150 мм) столбчатой структуры покрытия с максимальной пористостью без складкообразования на ленте.

Технический результат обусловлен расположением рабочих участков, при котором угол падения парового потока на фольгу равен $40-60^\circ$, а на входе и выходе из области напыления угол падения составляет от 0 до 10° , причем на цилиндрической поверхности направляющих роликов выполнены пазы шевронной формы.

3 н.п.ф. 8 илл.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KR	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ, КАТОДНАЯ ФОЛЬГА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА

Б Изобретение относится к технологии изготовления электролитических конденсаторов, в частности, к катодной фольге алюминиевого электролитического конденсатора, способу её изготовления и устройствам для нанесения пористых покрытий на непрерывно перемещающуюся ленту методом напыления в вакууме для получения высокопористых металлических покрытий на алюминиевой фольге.

В описании настоящего изобретения под словом "алюминий" понимается как чистый алюминий, так и его сплавы, под словом "конденсатор" понимается алюминиевый электролитический конденсатор.

Для уменьшения габаритов и веса конденсаторов необходимо увеличивать их удельную ёмкость, а, следовательно, увеличивать удельную ёмкость анодной и катодной фольги. Для того, чтобы удельная ёмкость конденсатора не отличалась от удельной ёмкости анодной фольги, определяющей ёмкость конденсатора, более, чем на 10% должно выполняться условие $S_k > 10 S_a$, где S_k — удельная ёмкость катода, S_a — удельная ёмкость анода.

Удельная ёмкость современной анодной фольги достигает 200–250 мкФ/см² при 6,3 вольтах, соответственно удельная ёмкость катодной фольги, позволяющая полностью реализовать анодную ёмкость, должна быть не менее 2000–2500 мкФ/см². Выпускаемая катодная фольга не отвечает этим требованиям.

Основными путями совершенствования удельных характеристик катодной фольги являются:

- увеличение площади поверхности катодной фольги;
- 35 – уменьшение потерь, возникающих на переходе катодная фольга — электролит конденсатора вследствие изменения типа проводимости;

—повышение коррозионной устойчивости материала катода в диапазоне рабочих температур конденсатора и, связанное с этим, повышение стабильности удельной ёмкости.

5 В известных технических решениях используется, как правило, один из этих путей. Так, повышение удельной ёмкости катода за счет увеличения площади поверхности катодной фольги известно (ЕПВ № 0272926, МКИ H01G 9/04, 1987). Увеличение ёмкости катода путём
TQ формирования на поверхности фольги диэлектрической плёнки с высокой диэлектрической проницаемостью или путём уменьшения толщины диэлектрической плёнки показано в заявке Японии № 3-77651, МКИ: G 9/04, 1991г).

T5 Известные технические решения предусматривают изготовление катодной фольги конденсатора методом вакуумного напыления слоя титана на алюминиевую фольгу (основу). При этом поверхность основы, как правило, предварительно травится мокрым или сухим
20 способом для увеличения реальной поверхности. Напыление титана осуществляют в инертных газах. Однако, при извлечении из вакуумной камеры, титан покрытия окисляется кислородом воздуха с образованием плёнки оксидов титана, что приводит со временем к
25 заращиванию пор и уменьшению удельной ёмкости. Кроме того, низка стабильность ёмкости.

Миниатюризация электролитических конденсаторов требует улучшения их удельных параметров, и, в первую очередь, увеличения удельной ёмкости фольги.
30 Эффективный путь повышения удельной ёмкости — это увеличение площади поверхности фольги.

Известно устройство для напыления пористых покрытий на ленту, содержащее испаритель и два ролика, выполненных в виде цилиндров и размещенных над
35 испарителем так, что отрезок ленты между роликами расположен под острым углом к вертикальной оси испарителя (Патент США № 4546725, МКИ C23c 13/10 Оpub. 1985).

В известном устройстве угол падения парового потока на ленту изменяется в пределах от 0 до 80 °. Из-за переменного угла конденсации структура металлического покрытия на ленте получается мелкозернистой с преимущественно закрытыми субмикрочастицами, которые 5 зарастают при окислении материала покрытия кислородом воздуха вне камеры. В результате покрытие обладает незначительной открытой пористостью, определяющей малую площадь поверхности, что не позволяет использовать ее в качестве катода или анода 10. электролитических конденсаторов.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является устройство для напыления пористых покрытий на ленту, содержащее испаритель, 15. направляющие и отклоняющие ролики, выполненные в виде охлаждаемых цилиндров и размещенные над испарителем таким образом, что огибающая их лента образует ломаную линию, включающую отрезки (участки напыления) между направляющими роликами (Патент ГДР № 205192, МКИ 20 С23с 13/10 опубл. 1983 г.).

Такое устройство позволяет получить пористое покрытие на ленте, однако наклонная конденсация испаряемого материала на ленту не обеспечивает прочной связи между покрытием и подложкой, а также между 25 частицами в покрытии, так как адсорбированные на ленте воздух, примеси и загрязнения, теневой эффект, недостаточная для термической активации температура и другие факторы, характерные для осаждения покрытия под острым углом на подложку, ослабляют процессы активации 30 и химического взаимодействия, необходимые для установления прочных химических связей между атомами. Кроме того, на отрезках между нижними направляющими роликами холодная лента попадает в зону высокой температуры, где происходит интенсивный ее разогрев. 35 При этом свободному линейному расширению ленты вдоль направляющих роликов под действием температурной нагрузки препятствуют значительные силы трения между лентой и роликами, определяемые поверхностью охвата роликов лентой, повышенным коэффициентом трения в

вакууме и натяжением фольги при перематке . В результате жесткости ленты (экономически целесообразно использовать для изготовления конденсаторной фольги алюминиевую фольгу толщиной менее 50 мкм и шириной 5 не меньше 200 мм) недостаточно для саморазглаживания, на ней происходит образование складок.

Таким образом известные решения имеют общие недостатки:

— низкая пористость и образование складок на ленте.

10 Данное изобретение устраняет указанные недостатки.

В основу изобретения поставлены задачи:

—напыление пористых покрытий на ленту, в котором изменение траектории движения ленты над испарителем позволило бы получить покрытие столбчатой структуры с 15 максимально открытой пористостью и хорошей адгезией пористого покрытия с лентой;

— предотвращение складкообразования на ленте, шириной более 150мм.

20 Техническим результатом изобретения является получение покрытий столбчатой структуры с максимально открытой пористостью, хорошей адгезией пористого покрытия с лентой и предотвращение складкообразования.

При изготовлении конденсаторной фольги методом напыления на обе ее стороны пористых покрытий из 25 вентильных металлов максимальная площадь поверхности покрытия может быть достигнута путем формирования на фольге столбчатой структуры с максимально открытой пористостью. Покрытие столбчатой структуры из вытянутых кристаллитов и блоков кристаллитов 30 (дендритов), разделенных порами в виде разветвленной сети каналов с преимущественно открытым выходом наружу, на алюминиевой фольге можно получить при определенных параметрах процесса напыления. Это, прежде всего, температура конденсации, которая должна 35 быть в пределах 0,25—0,5 температуры плавления испаряемого материала, и угол падения парового потока на фольгу (угол между прямой, соединяющей центр испарителя с любой точкой на фольге, и нормалью к фольге в этой точке), который должен составлять $50 \pm 10^\circ$.

Поэтому дополнительным техническим результатом изобретения является создание катодной фольги, обладающей максимальной площадью поверхности контакта с электролитом конденсатора, высокой коррозионной устойчивостью в электролите, минимальным электрическим сопротивлением на переходе катод — электролит.

Технический результат достигается тем, что предлагается катодная фольга электролитического конденсатора, содержащая:

- пористый слой титана на поверхности алюминиевой фольги (основы), включающей кристаллиты и блоки кристаллитов в виде дендритов средней высотой не более 2 мкм с выступами и впадинами и окаймляющие их поры в виде разветвленной сети каналов с преимущественно открытым выходом наружу;
- слой нитрида титана в виде неплотно сросшихся зёрен с выступами и впадинами на поверхности.

При этом толщина пористого слоя титана на поверхности алюминиевой фольги составляет, в среднем, 0,5 — 5 мкм, общая пористость 25 — 50%, выступы и впадины на кристаллитах и блоках кристаллитов пористого слоя титана имеют высоту, в среднем, 0,01 — 1 мкм. Толщина слоя нитрида титана составляет, в среднем, 0,05 — 3 мкм, при этом зерна нитрида титана имеют размеры, в среднем, 0,01 — 1 мкм, а выступы и впадины на зернах — высоту, в среднем, 0,005 — 0,5 мкм.

Подобную структуру на поверхности основы получают последовательно формируя на ней сначала пористый титановый слой, а затем покрывая его слоем нитрида титана. Пористый слой титана на алюминиевой фольге получают способом электронно — лучевого испарения титана из испарителя с последующей конденсацией парового потока на фольгу, непрерывно перемещающуюся над испарителем на расстоянии от 300 до 700 мм при угле падения парового потока на фольгу 50 ± 10 град., скорости конденсации парового потока титана на фольгу 0,1 — 1,0 мкм/с, давлении в вакуумной камере 0,01 — 0,50 Па и температуре конденсации 300 — 550°C. Слой

нитрида титана на поверхности пористого слоя титана формируют методом электронно-лучевого испарения титана в атмосфере азота или аммиака под давлением 0,01–0,50 Па с последующей конденсацией на пористый титановый слой при непрерывном перемещении основы над испарителем, или методом катодного распыления титановой мишени (дуговым, плазменно-дуговым, ионно-плазменным и др.) в атмосфере азота или аммиака под давлением 0,01–1,0 Па с последующим осаждением на поверхность титанового слоя при непрерывном перемещении основы около титановой мишени.

Сущность изобретения поясняется на фигурах:

На Фиг.1 – в поперечном сечении показан пористый слой титана на алюминиевой фольге (основе).

На Фиг.2 – в поперечном сечении показан один из кристаллов с Фиг.1

На Фиг.3 – дано поперечное сечение пористого слоя титана с нанесенным слоем нитрида титана.

На Фиг.4 – приведено поперечное сечение одного из кристаллов с Фиг.3 с нанесенным слоем нитрида титана в виде зерен.

На Фиг.5 – представлена микрофотография поверхности катодной фольги.

На Фиг.6 – представлена микрофотография сечения катодной фольги.

Катодная фольга содержит алюминиевую фольгу (основу) 1, на которую нанесён пористый титановый слой 2 (Фиг.1). В качестве основы 1 для изготовления катодной фольги применяют алюминиевую фольгу чистотой не хуже 98% Al. Толщина основы 1 составляет 10–30 мкм. Применение фольги тоньше 10 мкм ограничено её механической прочностью, а фольги толще 30 мкм – экономически нецелесообразно.

Пористый титановый слой 2 включает кристаллиты 3 и блоки кристаллитов (Фиг.1, Фиг.5), которые имеют дендритную (столбчатую) структуру, показанную на Фиг.2 и вытянуты преимущественно в направлении испарителя. Высота дендритов Н не должна превышать 2 мкм, так как

при большей высоте кристаллиты скалываются. Кристаллиты 3 и блоки кристаллитов 4 разделены порами 5 (Фиг.5) в виде разветвленной сети каналов. При этом часть пор, естественно, являются закрытыми; они образуются за счет эффекта затенения. Однако большая часть пор 5 пористого титанового слоя 2 имеет преимущественно открытый выход наружу. Толщина пористого слоя титана 5 составляет, в среднем, 0,5—5 мкм. При толщине менее 0,5 мкм покрытие на алюминиевой фольге не получается сплошным. При толщине выше 5 мкм титановый слой растрескивается за счет внутренних напряжений (рекомендуется толщина покрытия не выше 15% от толщины подложки) или за счет напряжений изгиба при перематке фольги. Кроме того, резко увеличивается закрытая и уменьшается открытая пористость.

Поверхность кристаллитов 3, блоков кристаллитов 4 и внутренняя поверхность пор 5 покрыта выступами 6 и впадинами 7 (Фиг.2). Эти выступы и впадины образуют на поверхности титанового слоя 2 соты, увеличивающие общую пористость. Высота выступов 6 и впадин 7 титанового слоя 2 определяет высоту выступов 10 и впадин 11 слоя нитрида титана 8 (Фиг.3, Фиг.4), а следовательно и пористость слоя нитрида титана 8. При высоте выступов 6 и впадин 7 меньше 0,01 мкм и больше 1 мкм пористость слоя нитрида титана 8 уменьшится или увеличится незначительно. Рекомендуется высота выступов и впадин на кристаллитах и блоках кристаллитов пористого слоя титана в диапазоне 0,01—1 мкм.

Общая пористость титанового слоя составляет 25—30% с преимущественно открытыми порами, что является условием получения пористого слоя нитрида титана. Титан хорошо испаряется, обладает отличными адгезивными свойствами, коррозионноустойчив, теплоустойчив, совместим с алюминием по электрохимическому потенциалу. Однако высокое удельное электрическое сопротивление титана, его легкая окисляемость при испарении с возникновением ряда неравновесных окислов, требует нанесения на пористый слой титана дополнительного покрытия.

Пористый слой титана на алюминиевой фольге (основе) формируют методом вакуумного электронно-лучевого испарения титана из испарителя (методом водоохлаждаемого тигля) с последующей конденсацией парового потока на фольгу, непрерывно перемещающуюся над испарителем. Для образования столбчатой структуры, обладающей максимальной открытой пористостью, рекомендуется температура конденсации, составляющая 0,2–0,5 температуры плавления испаряемого материала и давление в вакуумной камере не ниже 0,01 Па. Чем выше температура конденсации, тем толще и соединенней дендриты. Чем выше давление, тем менее соединены дендриты и тем менее плотны покрытия. Поэтому рекомендуется температура конденсации титана в диапазоне 300–500°C, давление 0,01–0,5 Па, скорость конденсации 0,1–1 мкм/с при угле падения парового потока титана на фольгу 50 ± 10 град. и расстоянии от испарителя до подложки от 300 до 700 мм. При температуре конденсации ниже 300°C на подложке получается мелкозернистая субмикropористая структура титанового покрытия с преимущественно закрытой пористостью. При температуре выше 550°C, приближающейся к температуре плавления алюминиевой основы, фольга теряет механическую прочность. Если давление в камере ниже 0,01 Па возрастает температура конденсации и изменяется структура покрытия. Если давление выше 0,5 Па, то существенно снижается скорость конденсации и уменьшается пористость. При скорости конденсации ниже 0,1 мкм/с производительность нанесения покрытия недостаточна, а скорость конденсации титана на алюминиевую фольгу выше 1,0 мкм/с технически труднодостижима. Если угол падения парового потока титана на основу меньше 40 град. и больше 70 град. уменьшается пористость покрытия. При расстоянии от испарителя до подложки менее 300 мм — фольга перегревается, а более 500 мм — уменьшается КПД процесса.

На пористый слой титана 2 нанесен слой нитрида титана 8 (Фиг.3). Слой нитрида титана 8 составлен из

неплотно сросшихся зерен 9 (Фиг.4) размерами b , v в среднем, $0,01-1$ мкм. Толщина слоя нитрида титана h составляет, в среднем, $0,05-3$ мкм. Если толщина слоя нитрида титана менее $0,05$ мкм: а величина зерна менее $0,01$ мкм, то трудно достичь сплошности покрытия. Если толщина слоя более 3 мкм или размеры зерен нитрида титана более 1 мкм уменьшается пористость покрытия, ухудшаются прочностные свойства. На зернах 9 слоя нитрида титана 8 имеются выступы 10 и впадины 11 средней высотой $0,05-0,5$ мкм, которые увеличивают реальную поверхность катодной фольги. При размерах выступов и впадин менее $0,005$ мкм ухудшаются условия смачивания поверхности электролитом, а при высоте выступов более $0,5$ мкм происходит скалывание вершук выступов и нарушение покрытия.

Слой нитрида титана на поверхности пористого слоя титана формируют методами нанесения тонких пленок в вакууме, а именно, методами напыления или методами распыления. В первом случае формирование пленки нитрида титана происходит в процессе испарения титана с его последующей конденсацией из паровой фазы на непрерывно перемещающуюся алюминиевую фольгу с пористым титановым слоем при натекании азота или аммиака. При этом азот ограниченно растворяется в титане и образует систему с перитектической реакцией и второй фазой нитрида титана. Если давление азота или аммиака меньше $0,01$ Па нитрид титана получается нестехеометричным из-за низкой концентрации азота и, поэтому, нестабильным; если давление выше $0,5$ Па существенно снижается скорость нанесения слоя и уменьшается пористость.

Другой рекомендуемый вариант формирования пленки нитрида титана на пористом титановом слое алюминиевой фольги заключается в катодном распылении титановой мишени в атмосфере азота или аммиака под давлением $0,01-1$ Па с осаждением на непрерывно перемещающуюся около титановой мишени основу. В качестве конкретного метода катодного распыления рекомендуется дуговой, плазменно-дуговой, ионно-плазменный.

Если давление азота или аммиака при нанесении слоя нитрида титана ниже или выше рекомендуемого диапазона газ между электродами ионизируется плохо и процесс распыления нарушается.

5 Применение нитрида титана в качестве рабочего слоя катодной фольги электролитического конденсатора обусловлено в первую очередь, хорошими электрофизическими свойствами тонких пленок нитрида титана. Нитрид титана, нанесенный на пористый
10 титановый подслой алюминиевой основы, обладает развитой поверхностью, хорошей электропроводностью и теплопроводностью, термостойкостью, прекрасной коррозионной устойчивостью в рабочих электролитах конденсаторов, высокой адгезией с подложкой.

15 В результате, при нанесении нитрида титана на обе стороны алюминиевой фольги с пористым титановым слоем, удельная ёмкость катодной фольги достигает 2000 — 3000 мкф/см². Микрофотографии поверхности и сечения такой фольги представлены на Фиг.5 и Фиг.6.

20

Конкретные примеры реализации изобретения:

Пример 1.

25 На алюминиевую фольгу (основу) толщиной 20 мкм и чистотой 99,7% в вакуумной камере наносили пористый слой титана методом электронно-лучевого испарения титана из медного водоохлаждаемого тигля (испарителя) с последующей конденсацией парового потока на обе поверхности основы. При этом фольгу непрерывно
30 транспортировали над испарителем со скоростью 8,5 м/мин, перематывая с рулона на рулон таким образом, что угол падения парового потока титана на неё составил 40 — 70 градусов, а расстояние до испарителя — от 300 до 700 мм. Давление в вакуумной камере поддерживали 0,5 Па.

35 При этом скорость конденсации — 300°C.

В указанных условиях получали на двух сторонах алюминиевой фольги пористый слой титана толщиной 0,5 мкм, включающий кристаллиты и блоки кристаллитов в виде дендритов со средней высотой 0,3 мкм, выступами и

впадинами на дендритах средней высотой 0,1 мкм, и поры в виде каналов, окаймляющих дендриты и имеющих преимущественно открытый выход наружу. Общая пористость слоя составила 25 %.

5 Далее на алюминиевую фольгу с двухсторонним покрытием из пористого титана в вакуумной камере наносили слой нитрида титана методом распыления титановой мишени в атмосфере азота под давлением 0,01 Па с последующим осаждением на поверхность пористого титанового слоя. При этом алюминиевую фольгу непрерывно транспортировали около титановой мишени на расстоянии от нее 100 мм со скоростью 0,2 м/мин.

10 Для нанесения нитрида титана с двух сторон фольги использовали две мишени. В результате получали слой нитрида титана (с каждой стороны фольги) толщиной 0,05 мкм со средним размером неплотно сросшихся зерен 0,01 мкм и выступами — впадинами на них высотой, в среднем, 0,005 мкм.

20 Пример 2.

На алюминиевую фольгу (основу) толщиной 30 мкм и чистотой 99,3% в вакуумной камере наносили пористый слой титана методом электронно — лучевого испарения титана из медного водоохлаждаемого тигля (испарителя) с последующей конденсацией парового потока на обе поверхности основы. При этом фольгу непрерывно транспортировали над испарителем со скоростью 7,0 м/мин, перематывая с рулона на рулон таким образом, что угол падения парового потока титана на нее составил 40 — 70 градусов, а расстояние до испарителя — от 300 до 700 мм. Давление в вакуумной камере поддерживали 0,15 Па. При этом скорость конденсации составила 0,45 мкм/с, а температура конденсации — 420°C.

35 в указанных условиях получали на двух сторонах алюминиевой фольги пористый слой титана толщиной 3,0 мкм, включающий кристаллиты и блоки кристаллитов в виде дендритов со средней высотой 1,8 мкм, выступами и впадинами на дендритах средней высотой 0,3 мкм, и поры в виде каналов, окаймляющих дендриты и имеющих

преимущественно открытый выход наружу. Общая пористость слоя составила 50%. Далее на алюминиевую фольгу с двухсторонним покрытием из пористого титана в вакуумной камере наносили слой нитрида титана методом
5 электронно-лучевого испарения титана в атмосфере аммиака под давлением 0,15 Па с последующей конденсацией на поверхность пористого титанового слоя. При этом алюминиевую фольгу непрерывно
10 транспортировали над испарителем со скоростью 7,0 м/мин.

В результате получали слой нитрида титана (с каждой стороны фольги) толщиной 2,0 мкм со средним размером неплотно сросшихся зерен 0,5 мкм и
15 выступами-впадинами на них высотой, в среднем, 0,15 мкм.

Пример 3.

На алюминиевую фольгу (основу) толщиной 30 мкм и чистотой 98,0% в вакуумной камере наносили пористый
20 слой титана методом электронно-лучевого испарения титана из медного водоохлаждаемого тигля (испарителя) с последующей конденсацией парового потока на обе поверхности основы. При этом фольгу непрерывно
25 транспортировали над испарителем со скоростью 8,5 м/мин, перематывая с рулона на рулон таким образом, что угол падения парового потока титана на нее составил 50 ± 10 градусов, а расстояние до испарителя — от 300 до 700 мм. Давление в вакуумной камере поддерживали 0,01 Па. При этом скорость конденсации составила 1,0 мкм/с, а температура конденсации — 530°C .

30 В указанных условиях получали на двух сторонах алюминиевой фольги пористый слой титана толщиной 5,0 мкм, включающий кристаллиты и блоки кристаллитов в виде дендритов со средней высотой 2,0 мкм, выступами и
35 впадинами на дендритах средней высотой 1,0 мкм, и поры в виде каналов, окаймляющих дендриты и имеющих преимущественно открытый выход наружу. Общая пористость слоя составила 37 %.

Далее на алюминиевую фольгу с двухсторонним покрытием из пористого титана в вакуумной камере

наносили слой нитрида титана плазменно-дуговым методом распыления титановой мишени в атмосфере азота под давлением 1 Па с последующим осаждением на поверхность пористого титанового слоя. При этом
 5 алюминиевую фольгу непрерывно транспортировали около титановой мишени на расстоянии от нее 50 мм со скоростью 0,5 м/мин. Для нанесения нитрида титана с двух сторон фольги использовали две мишени.

В результате получали слой нитрида титана (с каждой
 10 стороны фольги) толщиной 3,0 мкм со средним размером неплотно сросшихся зерен 1,0 мкм и выступами-впадинами на них высотой, в среднем, 0,5 мкм.

Ёмкость образцов катодной фольги, полученных в примерах 1-3 измеряли в 10% растворе адипата аммония с
 15 удельным сопротивлением 15 Ом/см при температуре 30°C на частоте 100Гц. Данные измерений приведены в таблице в сравнении с аналогами.

20	N	Метод изготовления	Толщина фольги (мкм)	Удельная ёмкость мкФ/см ²
	1	Пример 1	20	1300
	2	Пример 2	30	2600
	3	Пример 3	30	1900
25	4	Европейская заявка № 0272926	40	1250

Для определения стабильности удельной ёмкости катодная фольга подвергалась испытаниям на гидратацию кипячением в деионизированной воде в течение 6 часов.

30 Применение катодной фольги и способа её изготовления в производстве электролитических конденсаторов позволит сократить расход катода и анода, конденсаторной бумаги, уменьшить габариты и вес конденсаторов, повысить их удельные электрические характеристики.

35 Для увеличения пористого покрытия в устройстве, содержащем испаритель, направляющие (верхние и нижние) и отклоняющие ролики, выполненные в виде охлаждаемых цилиндров и установленные над испарителем

таким образом, что огибающая их лента образует ломаную линию, включающую отрезки ленты (участки напыления) между направляющими роликами, отрезки ленты между верхними направляющими роликами размещены над

5. испарителем таким образом, что прямая, соединяющая центр испарителя с любой точкой любого из этих отрезков составляет угол $40-60^\circ$ с нормалью к отрезку в этой точке, а отрезки ленты между нижними направляющими роликами размещены над испарителем так, что прямая,

10. соединяющая центр испарителя с любой точкой любого из этих отрезков составляет угол $0-10^\circ$ с нормалью к нему в этой точке, причем нижние направляющие ролики выполнены с пазами шевронной формы на цилиндрической поверхности роликов.

15. На достижение технического результата — увеличение поверхности пористого покрытия на ленте за счет формирования столбчатой структуры с максимально открытой пористостью и хорошей адгезией покрытия к ленте, влияет конструктивное размещение роликов,

20. выполненных в виде охлаждаемых цилиндров, над испарителем, обеспечивающее движение ленты по определенной ломаной траектории. При этом на отрезках ленты между нижними направляющими роликами угол конденсации потока металлического пара из испарителя

25. составляет $0-10^\circ$. В этих условиях температура конденсации составляет $> 0,5$ температуры плавления испаряемого материала, на ленте активно протекают процессы термической активации и химического взаимодействия между атомами покрытия и подложки,

30. устанавливаются прочные химические связи между атомами, что обеспечивает хорошую адгезию покрытия к ленте. На этих отрезках ленты наносят тонкий адгезионный подслои. Отрезки ленты между верхними направляющими роликами установлены таким образом,

35. что паровой поток конденсируется на адгезивный подслои под острым углом конденсации, составляющим $40-60^\circ$. Температура конденсации составляет при этом $0,25-0,5$ температуры плавления испаряемого материала, что, в сочетании с наклонной конденсацией, обеспечивает

получение высокопористого слоя столбчатой структуры из вытянутых кристаллитов и блоков кристаллитов (дендритов), разделенных порами в виде разветвленной сети каналов с преимущественно открытым выходом наружу. На этих отрезках последовательно получают высокопористый слой покрытия требуемой толщины, имеющий максимальную площадь поверхности.

На устранение складкообразования на широкой ленте, влияет конструктивное исполнение нижних направляющих роликов, размещенных над испарителем в зоне прямой конденсации потока металлического пара на ленту. Исполнение этих роликов с шевронными пазами на цилиндрической поверхности позволяет разглаживать ленту от середины к краям за счет составляющих силы натяжения ленты при ее перематке, направленных от центра шевронов к периферии.

Работа устройства поясняется на фигурах 7 и 8.

На фиг.7 изображена схема устройства для напыления двухстороннего пористого покрытия на непрерывно перемещающуюся ленту. На фиг. 8 изображены в двух проекциях два нижних направляющих ролика с шевронными пазами на цилиндрической поверхности.

Устройство (фиг.7) содержит вакуумную камеру (на схеме не показана), испаритель 9, верхние направляющие ролики 10, нижние направляющие ролики 11, отклоняющие ролики 12, вал размотки 13, вал намотки 14 и ролики 15. Направляющие ролики 10, 11 и отклоняющие ролики 12 выполнены в виде охлаждаемых цилиндров и установлены над испарителем 9. Лента 17, огибая направляющие 10, 11 и отклоняющие 12 ролики, образует ломаную линию, включающую отрезки ленты 17, 18, 19, 20 и, симметрично расположенные им относительно вертикальной оси испарителя 9, отрезки 21, 22, 23 и 24. При этом прямая, проведенная из центра испарителя 9 в любую точку отрезков 17 и 20, составляет угол $\alpha = 0 - 10^\circ$ с нормалью к соответствующему отрезку в этой точке. В частности, угол α между прямой OA и нормалью к отрезку

АВ в точке А составляет $\alpha = 10^\circ$. Прямая, проведенная из центра испарителя 9 в любую точку отрезков 18, 19, 20, 22, 23 и 24, составляет угол $\beta = 40-60^\circ$ с нормалью к соответствующему отрезку в этой точке. Так угол между 5 прямой ОС и нормалью к отрезку CD в точке С равен $\beta = 40^\circ$, а угол между прямой OD и нормалью к отрезку CD в точке D равен $\beta = 60^\circ$. Нижние направляющие ролики 11 образующие отрезки 17 и 21, выполнены с шевронными пазами 25 на цилиндрической поверхности (фиг.8).
10 Отрезок ленты 16 огибает отрезок 17 между роликами 11. При перематывании ленты 16 на отрезке 17 на нее действует сила натяжения ленты F_n , которая имеет нормальную F_n составляющую и осевую составляющую F_o , направленную вдоль шевронов.

15

Устройство работает следующим образом.

В вакуумной камере (не показана) устройства (фиг.7) испаритель 9 под действием нагрева (например, 20 электронно-лучевого) генерирует поток металлического пара, распространяющийся по всей полусфере над испарителем 9. Лента 16 непрерывно перематывается с вала размотки 13 через нижние направляющие ролики 11, верхние направляющие ролики 10 с отклоняющими роликами 12 и ролики 15 на вал намотки 14. С вала 25 размотки 13 холодная лента 16 поступает в зону напыления на отрезке 17 между охлаждаемыми роликами 11. Металлический пар из испарителя 9 конденсируется на отрезке 17 под углом конденсации от 0° до 10° , что 30 позволяет получить на ленте адгезионный подслои. При этом, благодаря шевронным пазам 25 на цилиндрической поверхности нижних направляющих роликов 11 происходит разглаживание ленты 16 от середины к краям за счет действия составляющей F_o силы натяжения ленты F_n (фиг.8). Затем лента 16 охлаждается на ролике 12 и 35 поступает в зону напыления на участках 18, 19, 20, где пар из испарителя 9 конденсируется под углом конденсации от 40° до 60° . На этих участках последовательно наносится высокопористый слой покрытия с промежуточным охлаждением ленты 16 от перегрева на роликах 12. Далее

лента 16 поступает по роликам 15 в зону напыления покрытия на другую сторону ленты 16, Траектория движения ленты 16 в этой зоне и последовательность нанесения слоев аналогична вышеописанной. После 5 охлаждения на ролике 12 лента 16 наматывается на вал 14.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ.

1. Способ изготовления катодной фольги, заключающийся в том, что на алюминиевую основу наносят пористый слой титана методом вакуумного напыления, отличающийся тем, что напыление проводят путём электронно-лучевого испарения титана при непрерывном перемещении алюминиевой фольги над испарителем на расстоянии от 300 до 700 мм и угле падения парового потока на алюминиевую фольгу 50 ± 10 градусов, причем давление в вакуумной камере поддерживают в диапазоне от 0,01 до 0,5 Па, а температуру конденсации от 300 до 550°C , после чего формируют слой нитрида титана испарением титана в атмосфере азота или аммиака при давлении 0,01 – 0,5 Па.

2. Способ изготовления катодной фольги электролитического конденсатора по п.1, отличающийся тем, что формирование слоя нитрида титана проводят методом катодного распыления титановой мишени в атмосфере азота или аммиака при давлении 0,01 – 1,0 Па.

3. Устройство для напыления пористых покрытий на ленту, содержащее вакуумную камеру, испаритель, верхние и нижние направляющие и отклоняющие ролики для транспортирования ленты, при этом направляющие и отклоняющие ролики выполнены в виде охлаждаемых цилиндров и установлены над испарителем так, что огибающая их лента образует ломаную линию, включающую отрезки ленты между направляющими роликами, отличающееся тем, что отрезки ленты между верхними направляющими роликами размещены над испарителем таким образом, что прямая, соединяющая центр испарителя с любой точкой любого из этих отрезков составляет угол $40 - 60^\circ$ с нормалью к нему в этой точке, а отрезки ленты между нижними направляющими роликами размещены над испарителем так, что прямая, соединяющая центр испарителя с любой точкой любого из этих отрезков составляет угол $0 - 10^\circ$ с нормалью к нему в этой точке.

4. Устройство по п.1, отличающееся тем, что нижние направляющие ролики выполнены с пазами шевронной формы на цилиндрической поверхности роликов.
5. Катодная фольга электролитического конденсатора, содержащая пористый слой титана на алюминиевой основе, отличающаяся тем, что на неё нанесён слой нитрида титана.
6. Катодная фольга по п.3 отличающаяся тем, что толщина пористого слоя титана составляет 0,5—5,0 мкм, а выступы и впадины на кристаллитах и блоках кристаллитов пористого слоя титана равны 0,01—1,0 мкм, причем общая пористость титана равна 25—50%, а слой нитрида титана равен 0,05—3,0 мкм, величина зёрен нитрида титана выполнена в пределах от 0,01 до 1,0 мкм, а выступы и впадины на зёрнах нитрида титана по высоте выполнены в пределах от 0,005 до 0,5 мкм.

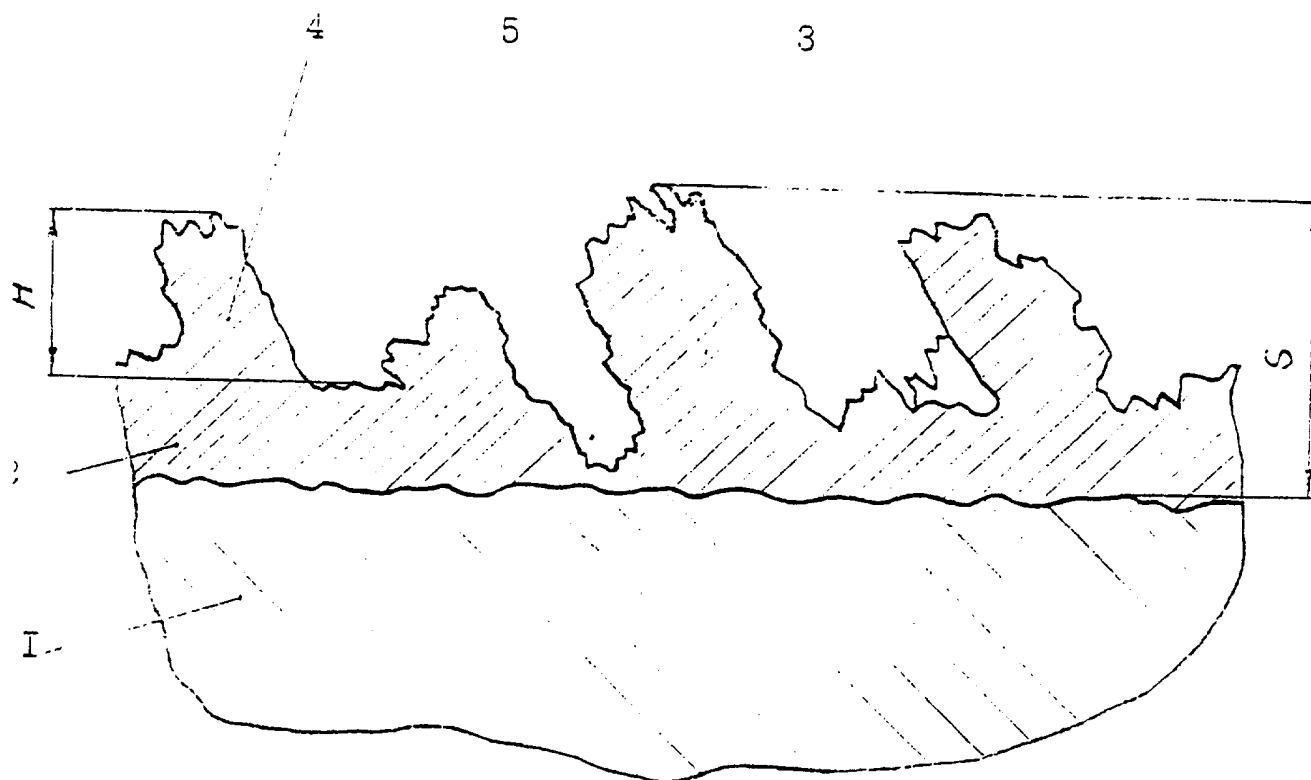


FIG. 1

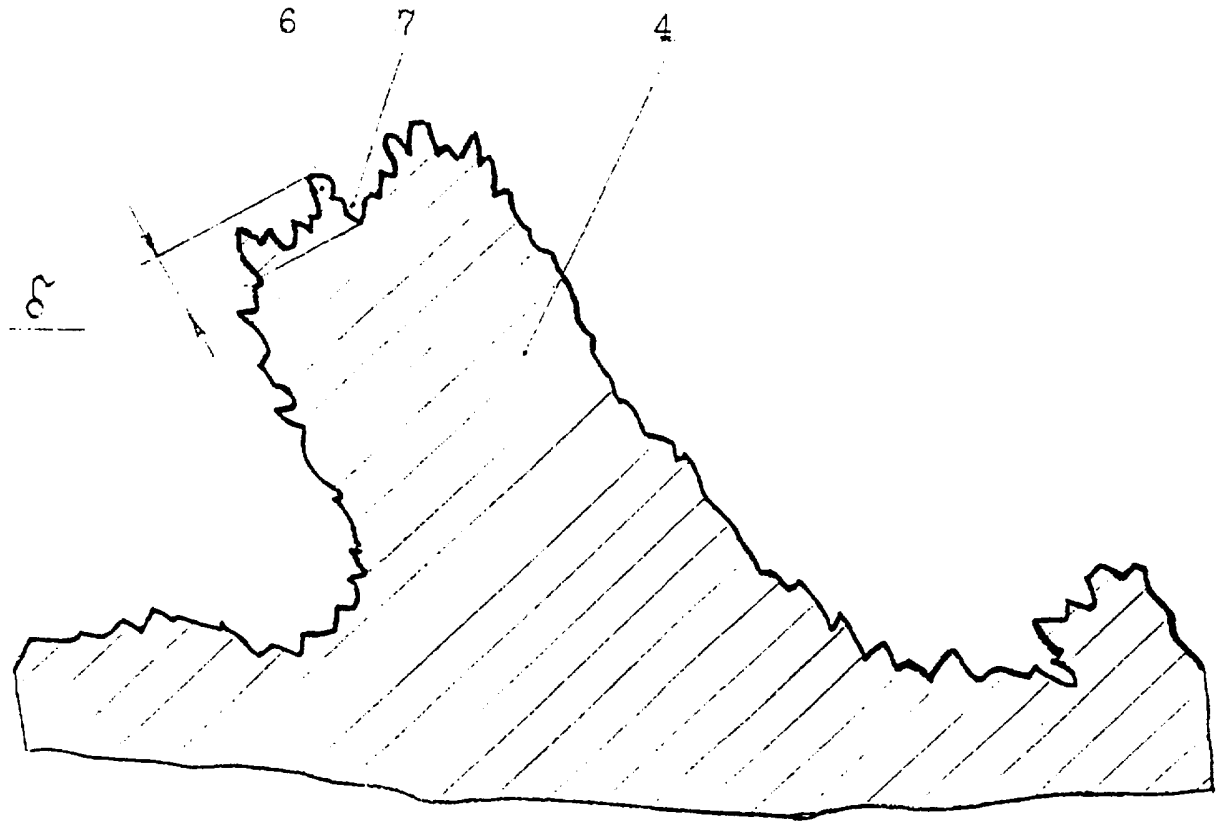


FIG.2

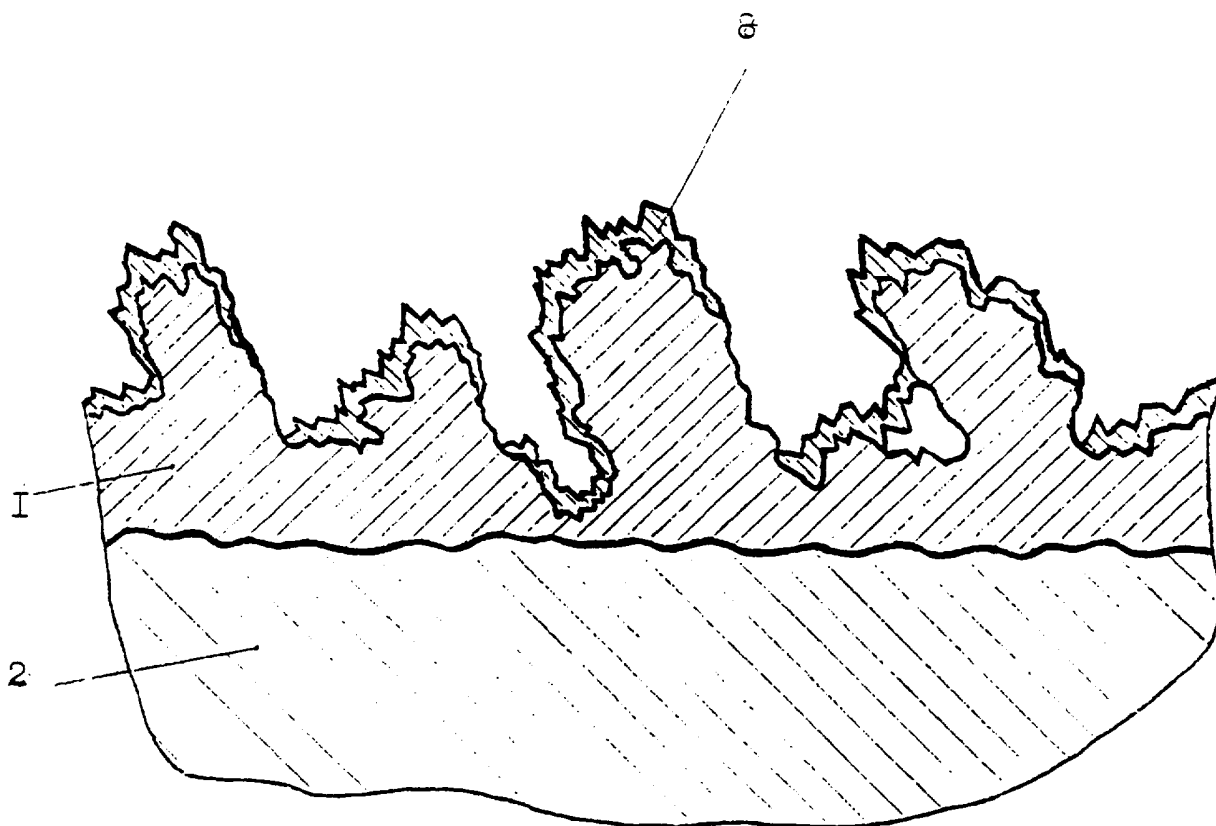


FIG.3

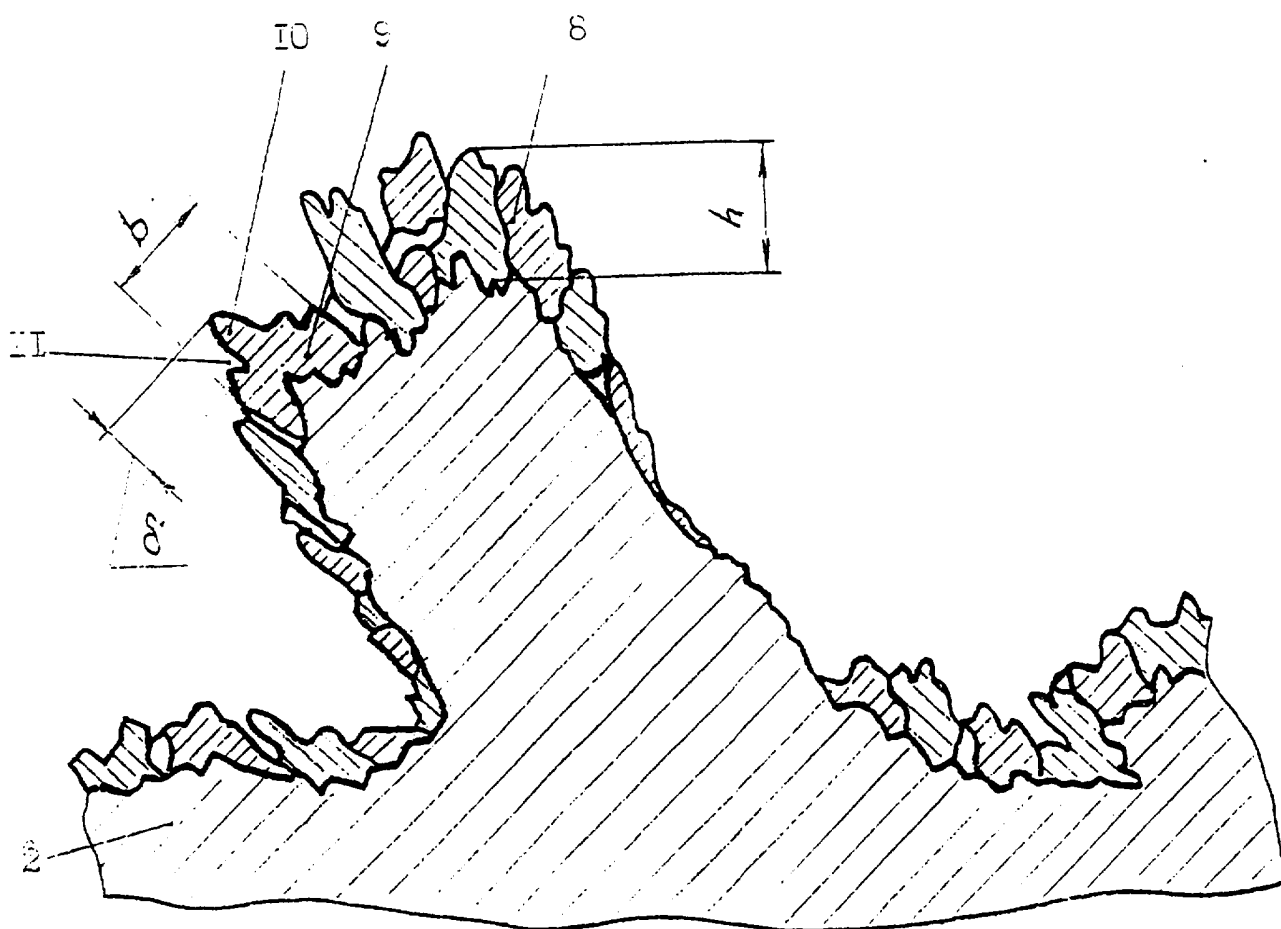


FIG.4

5/8

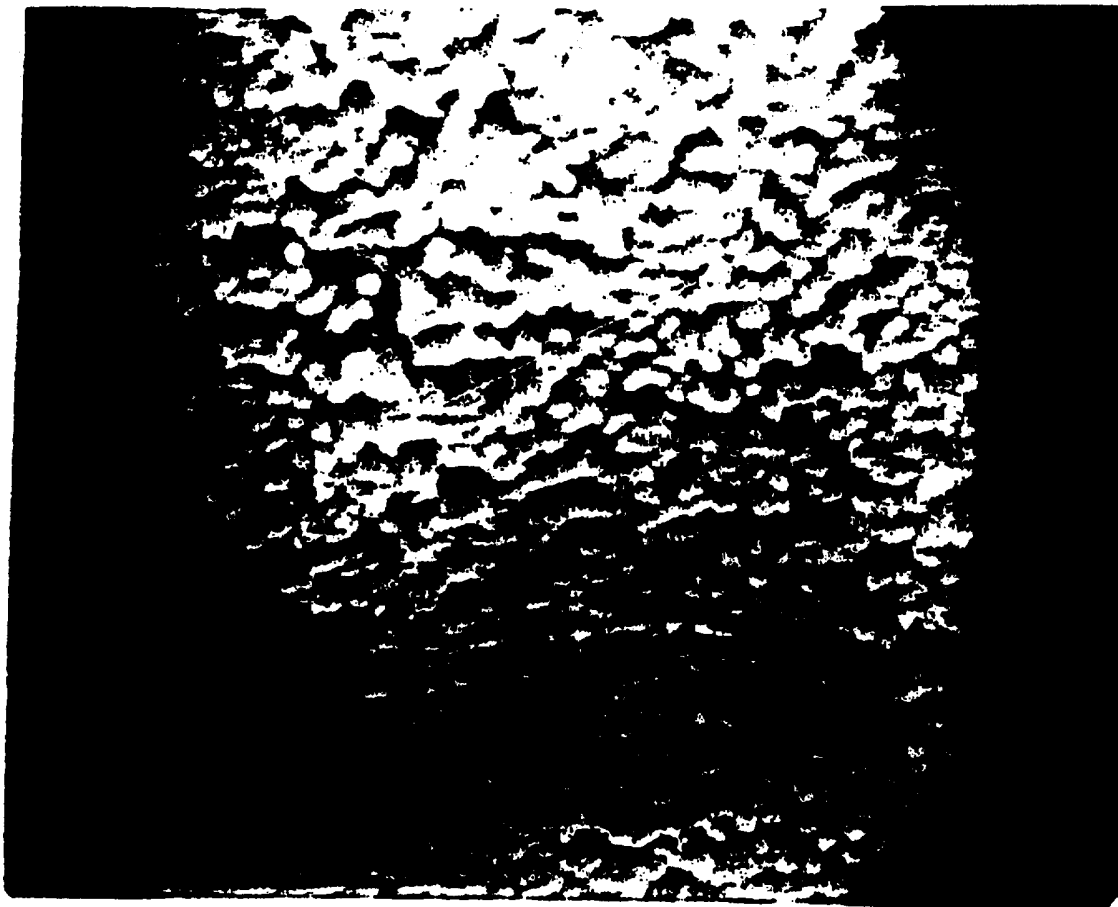


FIG.5

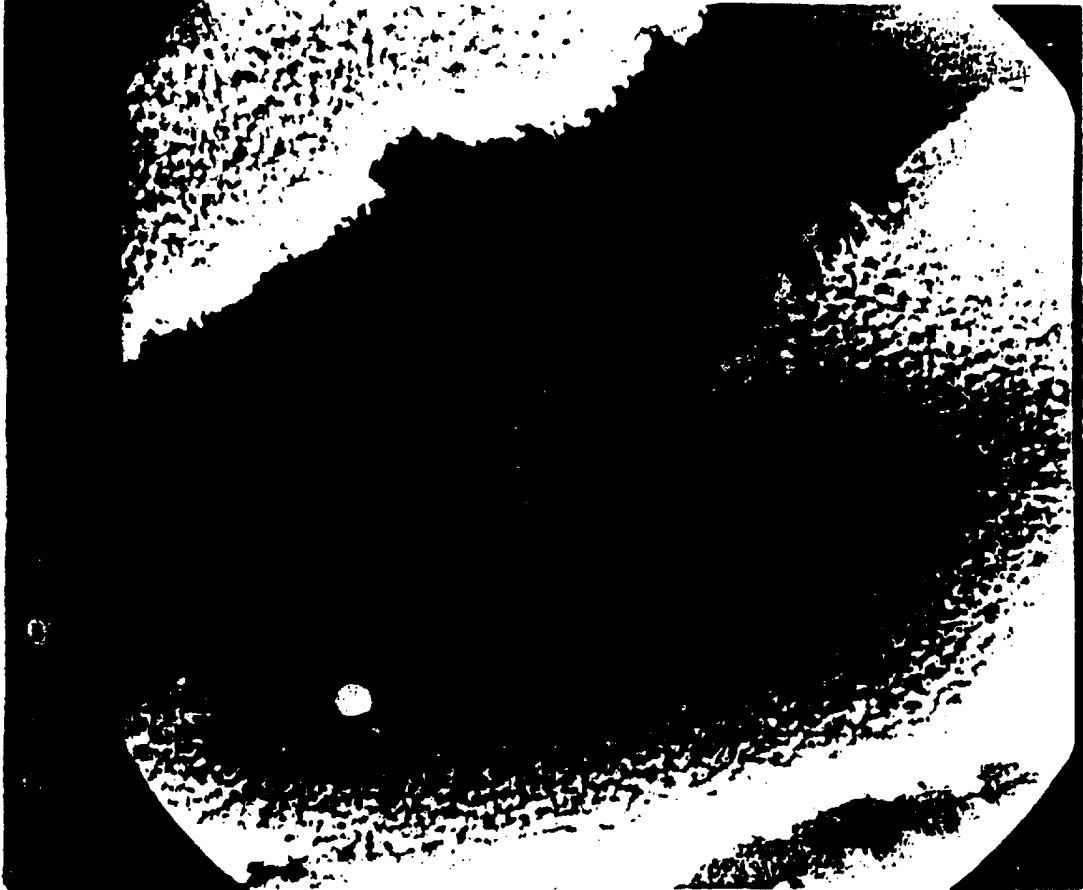


FIG. 6

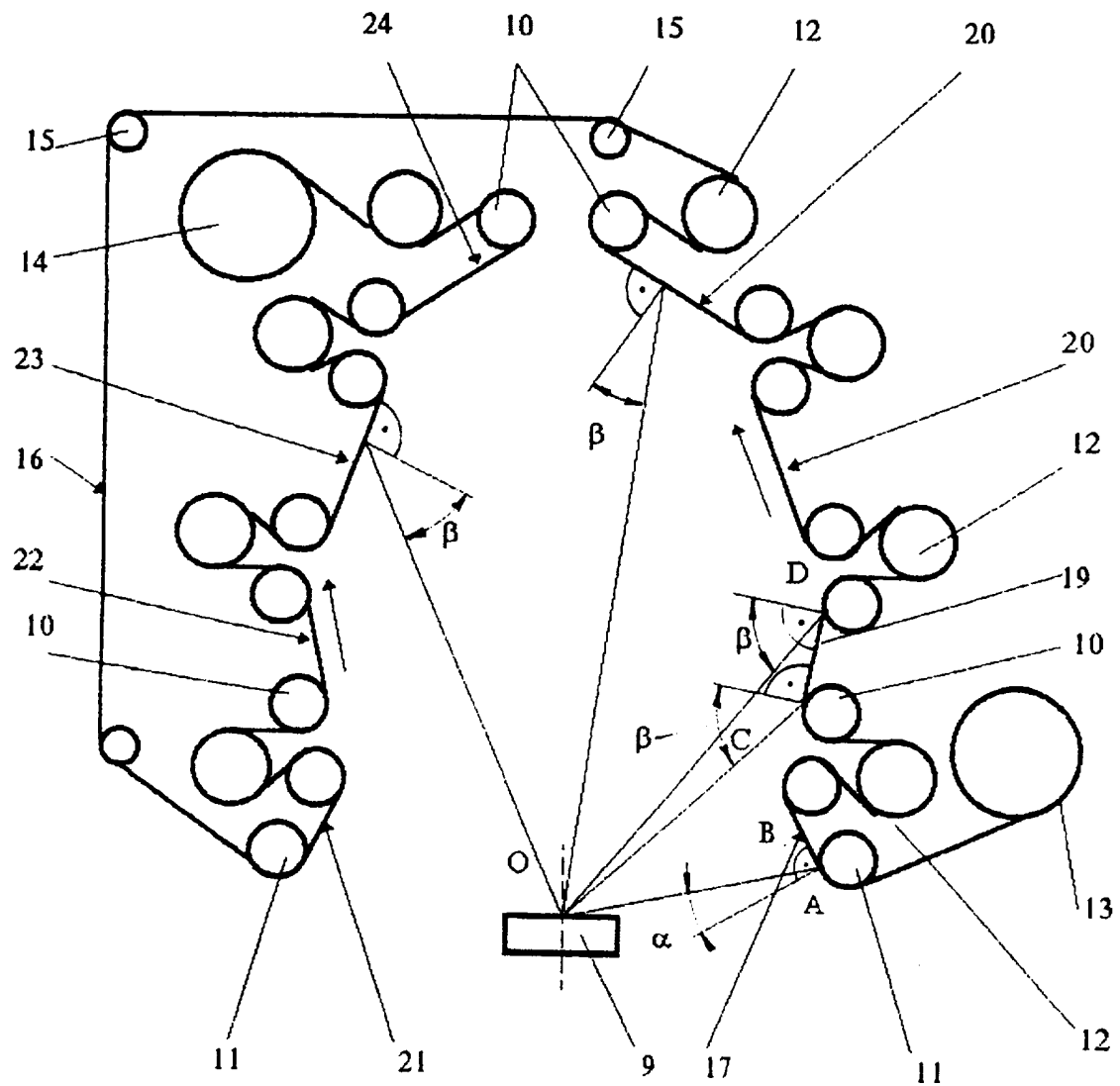


FIG.7

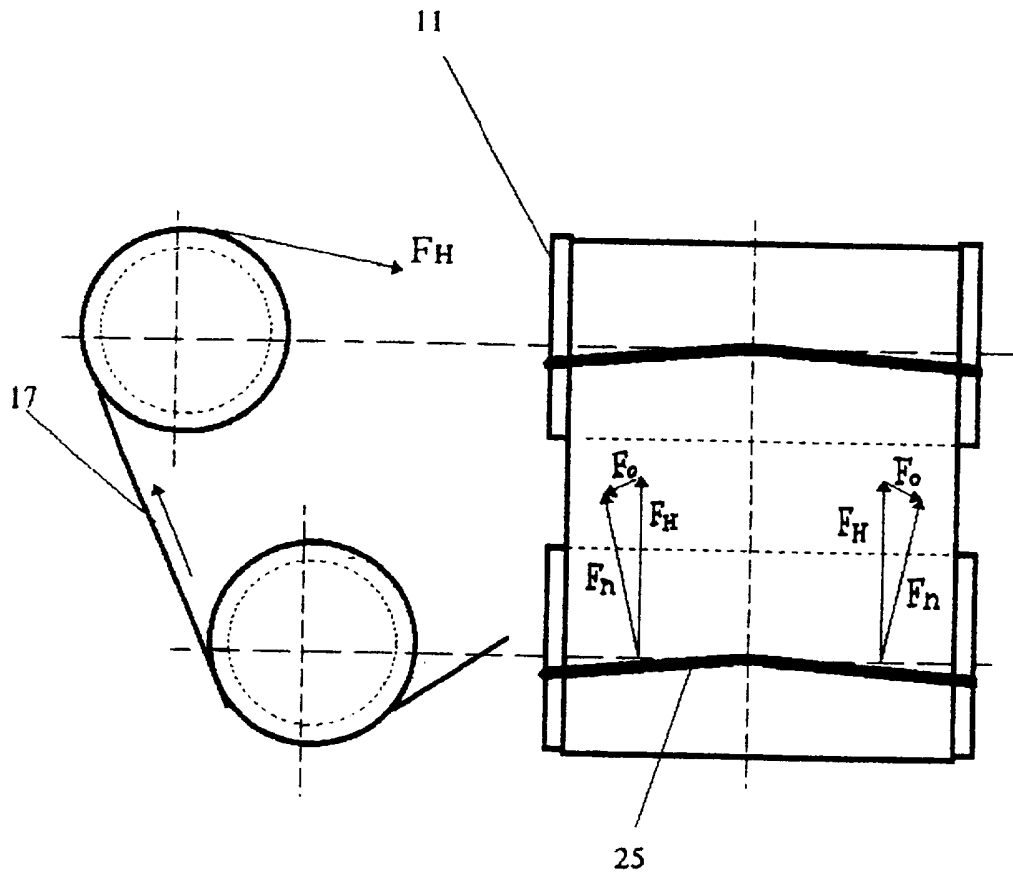


FIG.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 96/00104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6: C23C 14/56, H01G 9/045, 9/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: C23C 17/22, 14/56, H01G 9/04, 9/045, 9/058
IPC 3: C23C 13/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0272926 (SHOWA ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA), 29 June 1988 (29.06.88)	1, 2, 5, 6
A	GB, A, 2083840 (FUJI PHOTO FILM CO LTD.), 31 March 1982 (31.03.82), the abstract, page 2, column 1, lines 20-60	3-4
A	WO, A1, 89/01230 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO LTD.) 9 February 1983 (09.02.83), the abstract, the claims, fig. 2-4, 6	1, 2, 3, 5
A	DE, A1, 3210420 (SIEMENS AG), 22 February 1983 (22.02.83)	5-6
A	EP, A1, 0672762 (GALILEO VACUUM TEC S.p.A.), 20 September 1995 (20.09.95), column 3 of the description, the claims, fig.1-3	3
A	SU, A, 364689 (G.S. BOBROVNICHY et al), 2 March 1973 (02.03.73), column 4 of the description, the claims, fig.1-2	1, 3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 1996 (30.10.96)

Date of mailing of the international search report

18 November 1996 (30.11.96)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

RU

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 96/00104

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU, A, 451135 (V.P. KUZNETSOV et al), 23 June 1975 (23.06.75)	5
A	SU, A, 546026 (LENINGRADSKY POLITEKNICHESKY INSTITUT) 5 April 1977 (05.04.77)	5

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 96/00104

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C23C 14/56, H01G 9/045, 9/058

Согласно международной патентной классификации (МПК-6)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6:

C23C 14/22, 14/56, H01G 9/04, 9/045, 9/058

МПК-3: C23C 13/10

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EP, A2, 0272926 (SHOWA ALUMINUM KABUSHIKI KAISHA), 29 июня 1988 (29.06.88)	1,2,5,6
A	GB, A, 2083840 (FUJI PHOTO FILM CO LTD.), 31 марта 1982 (31.03.82), реферат, с. 2, колонка 1, строки 20-60	3-4
A	WO, A1, 89/01230 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.), 09 февраля 1989 (09.02.89), реферат, формула, фиг. 2-4, 6	1,2,3,5
A	DE, A1, 3210420 (SIEMENS AG), 22 февраля 1983 (22.02.83)	5-6
A	EP, A1, 0672762 (GALILEO VACUUM TEC S.p.A.), 20 сентября 1995 (20.09.95), колонка 3 описания, формула, фиг. 1-3	3
A	SU, A, 364689 (Г.С.БОБРОВНИЧИЙ и др.), 02 марта 1973 (02.03.73), колонка 4 описания, формула, фиг. 1-2	1,3

последующие документы указаны в продолжении графы С. данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска

30 октября 1996 (30.10.96)

Дата отправки настоящего отчета о международном

поиске 18 ноября 1996 (18.11.96)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Всероссийский научно-исследовательский институт
институт государственной патентной экспертизы,
Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Л.Гамаюнова

Телефон №: (095)240-5888

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕМеждународная заявка №
PCT/RU 96/00104

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	SU, A, 451135 (В.П.КУЗНЕЦОВ и др.), 23 июня 1975 (23.06.75)	5
A	SU, A, 546026 (ЛЕНИНГРАДСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ), 05 апреля 1977 (05.04.77)	5