

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/56

H01G 9/045 H01G 9/058



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96180241.3

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155735C

[22] 申请日 1996.4.26 [21] 申请号 96180241.3
[30] 优先权
[32] 1996.4.3 [33] RU [31] 96106009
[32] 1996.4.3 [33] RU [31] 96106008
[86] 国际申请 PCT/RU1996/000104 1996.4.26
[87] 国际公布 WO1997/037052 俄 1997.10.9
[85] 进入国家阶段日期 1998.9.30
[71] 专利权人 季塔恩实验设计局内部股份有限公司
地址 俄罗斯联邦莫斯科
[72] 发明人 S·N·K·梁赞采夫
I·N·K·朱尔凯维奇
V·F·K·科舍莱弗斯基
审查员 张群锋

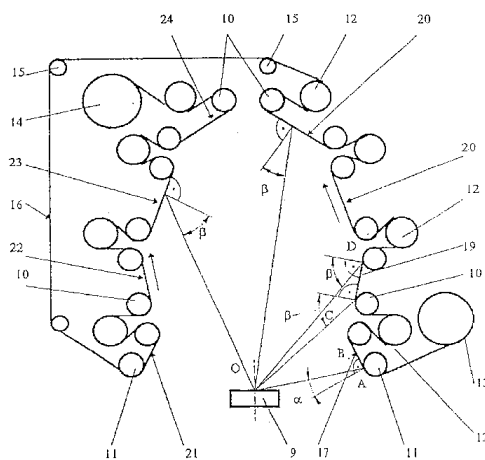
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 8 页

[54] 发明名称 涂布多孔涂层的方法和设备以及电
解电容器的阴极膜

[57] 摘要

当膜连续移动时, 通过真空沉积将钛多孔层沉积在铝基质上。然后在氮或氨气氛中形成另一氮化钛层。其技术结果是得到这样一种阴极膜, 它有最大可能的表面, 在电解质中有高的耐腐蚀性以及在此阴极-电解质接触处有低的电阻。用真空沉积法将多孔涂层涂布到带上的设备包括真空室、汽化器、用于传送带的上下导辊和折向辊。其技术结果是在宽带(即大于 150mm)上制成有最大孔隙率的涂层圆柱形结构物, 而在带上没有折痕形成。这一结果是由这样的工作部分结构得到, 蒸汽在膜上的入射角为 40°-60°, 而沉积区入口和出口处的入射角为 0°-10°, 在导辊的圆柱形表面上有人字形槽。



ISSN 1008-4274

1.一种制备阴极膜的方法，该法包括用真空沉积法将钛多孔层涂布到铝基质上，其特征在于，在以下条件下，用钛电子束汽化法进行沉积：在铝膜距汽化器 300 - 700mm 的上方和蒸汽流在膜上的入射角为 $50\pm 10^\circ$ 下连续移动，在真空室的压力为 0.01-0.5Pa 下，在冷凝温度为 300 - 500℃ 下沉积，此后在氮或氨气氛中，在 0.01-0.5Pa 压力下通过钛汽化形成氮化钛层。

2. 一种制备阴极膜的方法，该法包括用真空沉积法将钛多孔层涂布到铝基质上，其特征在于，在以下条件下，用钛电子束汽化法进行沉积：在铝膜距汽化器 300 - 700mm 的上方和蒸汽流在膜上的入射角为 $50\pm 10^\circ$ 下连续移动，在真空室的压力为 0.01-0.5Pa 下，在冷凝温度为 300 - 500℃ 下沉积，此后在氮或氨气氛中，在 0.01-0.5Pa 压力下通过钛靶的阴极溅射得到氮化钛层。

3.一种用于将多孔表面涂布到带上的设备，它有真空室、汽化器、用于传送带的上下导辊和折向辊，导辊和折向辊制成冷圆筒形式，并以这样的方式置于汽化器上方，以致箍辊的带在导辊之间形成包括带部分的多边形线，其特征在于，在上导辊之间带各部分以这样的方式置于汽化器上方，以致从汽化器中心到这些部分的任一点的直线与这一点的法线构成 $40 - 60^\circ$ 角，以及在下导辊之间带各部分以这样的方式置于汽化器上方，以致连接汽化器中心与这部分任一点的直线与这一点的法线构成 $0 - 10^\circ$ 角。

4.根据权利要求 3 的设备，其特征在于，下导辊在其圆柱形表面上有人字形槽。

5.一种电解电容器的阴极膜，含有在铝基质上的钛多孔层，且氮化钛层沉积在所述钛多孔层上面，其中，钛多孔层的厚度为 0.5-5.0 微米，钛多孔层的结晶颗粒和结晶块上的凸起和凹进为 0.01-1.0 微米，总孔隙率为 25 - 50%，而氮化钛层厚为 0.05-3.0 微米，氮化钛颗粒为 0.01-1.0 微米，在氮化钛颗粒上的凸起和凹进高为 0.005-0.5 微米。

涂布多孔涂层的方法和设备 以及电解电容器的阴极膜

本发明涉及电解电容器的制造技术，特别是涉及铝质电解电容器的阴极膜，涉及它的制造方法以及涉及用真空沉积法在连续移动的带上涂布多孔表面物的设备，该技术能在铝膜上得到高度多孔的金属表面物。

在本发明的说明中，术语“铝”指纯铝以及铝合金，而术语“电容器”指铝质电解电容器。

为了减小电容器的尺寸和减轻电容器的重量，需要提高它们的电容率，从而需要提高阳极膜和阴极膜的电容率。电容器的电容率受阳极膜的电容率限制。对于电容器来说，应满足 $C_k > 10 \times C_a$ 的条件，在电容率方面，阳极膜相差不大于 10%，其中：

C_k 为阴极的电容率，

C_a 为阳极的电容率。

在 6.3 伏下，现有的阳极膜的电容率达到 $200 - 250 \text{mKF/cm}^2$ 。因此，阴极膜的电容率应不小于 $2000 - 2500 \text{mKF/cm}^2$ ，以便能够完全发挥阳极容量作用。商业上可得到的阴极膜不能满意这些要求。

改进阴极膜比特性的基本方法是：

- 提高阴极膜的表面积；
- 减少膜-电解质过渡层上由于传导方式的改变引起的损失；
- 提高阴极材料在电容器工作温度范围内的耐腐蚀性，以及相应提高电容率的稳定性。

通常，在已知的技术解决方法中，使用了这些方法中的一种方法。例如，在 EPO 公报 No.0272926（IPC H01G 9/04, 1987）中，公开了由于阴极膜表面积提高，阴极膜的电容率提高。在日本专利申请 No. 3-77651（IPC G 9/04, 1991）中公开了通过在膜上形成有高介质磁导率的介质涂层或者通过降低介质涂层的厚度来提高阴极电容量。

已知的技术方法通过在铝膜（基质）上真空沉积钛层的方法制备电容器阴极膜。通常，预先将基质湿法或干法刻蚀，以增加工作表面。在惰性气氛中进行钛的沉积。但是，在从真空室中取出时，钛涂层被空气氧化，生成氧化钛层，堵塞在孔中，从而使电容率下降。此外，电容稳定性也低。

电解电容器的小型化要求改进其比参数，首先是提高膜的电容率。提高电容率的一条有效的途径是提高膜的表面积。

US 4546725（IPC C 23c 13/10, 1985）公开了一种用于在带上沉积多孔涂层的设备，该设备有一汽化器和两个圆筒形的辊，它们这样放置在汽化器的上方，以致在辊之间的一部分带相对于汽化器的竖轴处于锐角。

在这一已知的设备中，蒸汽流在膜上的入射角在 $0 - 80^\circ$ 范围内变化。冷凝角是可变的，在带上的金属涂层的结构为细颗粒结构，主要为封闭的微孔，当在真空室外涂层材料被空气氧化时，它们堵塞在孔中。由于涂层的小的开孔孔隙率，即小的表面积，因此不能使用它作电解电容器的阴极或阳极。在民主德国专利 DD 205 192（IPC C 23c 13/10, 1983）中公开的涂布多孔表面的设备就其技术实质可看作最接近本发明。该设备有一汽化器、导辊和折向辊，这些辊制成冷却的圆筒形式，以这样的方式放置在汽化器上方，以致辊的带形成在导向辊之间有许多部分（涂布区）的多角形线。

该已知的设备能在带上制得多孔涂层，但是，汽化的材料在带上的倾斜冷凝不能在涂层和基材之间以及在涂层的颗粒之间产生强的结合，这是因为这样一些因素的影响，例如吸附在带上的空气、杂质和污染物、阴影效应、热活化的温度不够等。这些因素对于在锐角下涂层在基材上的沉积是代表性的。它们削弱了为得到原子间强化学键所需的活化过程和化学相互作用过程。此外，下导辊之间各段上的冷带进入高温区，在那里它被强烈加热。因此，通过带与辊之间大的磨擦力来防止带沿导辊产生的自由直线温胀。磨擦力由辊和带的接触面积、真空中高的磨擦因子和复卷处膜的张力来决定。因此，带的刚性不足以自平（由厚度小于 50 微米（ μm ）、宽度不小于 200mm 的铝膜制备电容器膜在经济上

是合理的)，并在带上产生折痕。

因此，已知的技术解决方法共同的缺点是：

- 低的孔隙率，以及
- 在带上产生折痕。

本发明消除了上述缺点。

以下见几点构成本发明的基础：

- 在带上涂布多孔涂层，其中带在汽化器上方运动轨迹的变化能制得圆柱形结构涂层，它有最大的开孔孔隙率以及多孔涂层与带的良好粘合性；
- 防止在宽度大于 150mm 的带上形成折痕。

本发明的技术结果是制造有最大开孔孔隙率、多孔涂层与带的良好粘合性以及防止形成折痕的圆柱形结构涂层。

在用沉积法制备电容器膜时，通过调整金属多孔涂层在膜的两侧的沉积，可通过在膜上形成有最大开孔孔隙率的圆柱形结构来达到最大的涂层表面积。如果采用某些工艺参数，那么可在铝膜上制成主要向出口开口的，以分支孔道网络形式的孔分开的细长结晶颗粒和结晶块（枝晶）的圆柱形结构涂层。首先是冷凝温度，它应在汽化材料熔点的 0.25-0.50 倍范围内；以及是蒸汽流在膜上的入射角（膜上任一点连接汽化器中心的直线和这一点上膜的法线之间的角），它应为 $50 \pm 10^\circ$ 。

所以，本发明的附加技术结果是创造这样一种阴极膜，它可能有最大的表面、在电解质中有高的耐腐蚀性以及在此阴极 - 电解质接触处有低的电阻。

在制造电解电容器阴极膜时达到的技术结果包括：

- 在铝膜表面（基质）上的多孔钛层，它有结晶颗粒和平均高度不大于 2 微米（ μm ）的结晶块（枝晶），被分支孔道网络形式的、主要向出口开口的孔围绕的凸起和凹进；
- 不密实的附聚颗粒的氮化钛层，在其表面上有凸起和凹进。

因此，在铝膜表面上钛多孔层的厚度平均为 0.5-5.0 微米（ μm ），总孔隙率为 25 - 50 %，钛多孔层的结晶颗粒和结晶块上的凸起和凹进的高度平均为 0.01-1.00 微米（ μm ）。

氮化钛层的厚度平均为 0.05-3.00 微米 (μm) , 因此, 氮化钛颗粒的粒度平均为 0.01-1.00 微米 (μm) , 颗粒上的凸起和凹进高度平均为 0.005-0.5 微米 (μm) 。可用以下步骤在基质表面上制成这样的结构: 首先在表面上均匀地制成钛多孔层; 然后用氮化钛层覆盖钛多孔层。可用以下方法在铝膜上制成钛多孔层: 从汽化器中进行钛电子束汽化, 随后使钛蒸汽流在膜上冷凝, 膜在距汽化器 300 - 700mm 上方连续移动, 蒸汽流对膜的入射角为 $50\pm 10^\circ$, 钛蒸汽流在膜上的冷凝速度为 0.1-1.0 微米 (μm) /sec , 真空室的压力为 0.01-0.50Pa , 冷凝温度为 300 - 550 $^\circ\text{C}$ 。可通过以下方法在钛多孔层表面上制成氮化钛层: 在 0.01-0.5Pa 压力下, 在氮或氨气氛中进行钛电子束汽化; 随后在钛多孔层上冷凝, 同时基质连续在汽化器上方移动。也可通过以下方法制成: 在 0.01-1.00Pa 压力下, 在氮或氨气氛中进行钛靶阴极溅射 (用电弧、等离子体弧、离子 - 等离子体等) ; 随后在钛层上冷凝, 同时基质靠近钛靶连续移动。

通过下图将弄清本发明的实质:

图 1 为铝膜 (基质) 上的钛多孔层的截面图;

图 2 为图 1 中一个晶体的截面图;

图 3 为氮化钛多孔层沉积在上的钛多孔层的截面图;

图 4 为图 3 的一个晶体的截面图, 有颗粒形式的沉积氮化钛层;

图 5 为阴极膜表面的显微相片; 以及

图 6 为阴极膜截面的显微相片。

阴极膜包括铝膜 (基质) 1 , 沉积在它上面的钛多孔层 2 (见图 1) 。纯度不小于 98 % 铝的铝膜用作制备阴极膜的基质 1 。基质 1 的厚度为 10 - 30 微米 (μm) 。厚度小于 10 微米 (μm) 的膜的使用受其机械强度的限制, 而厚度大于 30 微米 (μm) 的膜的使用在经济上是不合算的。钛多孔层 2 含有结晶颗粒 3 和结晶块 (见图 1 和图 5) , 有图 2 所示的枝晶 (圆柱形) 结构; 主要向汽化器方向伸长。枝晶高度 H 应不超过 2 微米 (μm) , 因为晶体将在最高处断裂。结晶颗粒 3 和结晶块 4 被分支孔道网络形式的孔 5 分开 (见图 5) 。因此一部分孔必然为封闭的孔; 它们由于阴影效应形成。但是, 钛多孔层 2 的大部分孔 5 主

要向出口开口。钛多孔层 5 的厚度平均为 0.5-5 微米 (μm)。如果其厚度小于 0.5 微米 (μm)，那么铝膜上的涂层是不连续的。如果涂层厚度大于 5 微米 (μm)，钛层将在内应力的影响下破裂 (推荐的涂层厚度不大于基材厚度的 15 %) 或在卷膜时的弯曲应力的影响下破裂。此外，闭孔孔隙率迅速增加，而开孔孔隙率下降。

结晶颗粒 3 和结晶块 4 的表面，以及孔 5 的内表面被凸起 6 和凹进 7 覆盖 (见图 2)。这些凸起和凹进将在钛层 2 的表面形成蜂窝状结构，使总的孔隙率增加。钛层 2 的凸起 6 和凹进 7 的高度决定了氮化钛层 8 的凸起 10 和凹进 11 的高度 (见图 3 和图 4)，因此也决定氮化钛层 8 的孔隙率。如果凸起 6 和凹进 7 的高度小于 0.01 微米 (μm)；氮化钛层 8 的孔隙率下降；而如果高度大于 1 微米 (μm)，孔隙率仅稍有增加。在钛多孔层的结晶颗粒和结晶块中的凸起和凹进的推荐高度为 0.01-1 微米 (μm)。

钛层的总孔隙率为 25 - 30 %，这些孔主要为开孔，它是制备氮钛多孔层的一个条件。钛能很好的汽化，它有极好的粘合性，耐腐蚀和耐热，它在电化学势方面与铝是相容的。但是，钛的高比电阻、在汽化时易于氧化，伴随生成许多非平衡的氧化物要求沉积附加的涂层到钛多孔层上。

用以下方法在铝膜 (基质) 上制成钛多孔层：用钛真空电子束汽化法使钛从汽化器中汽化 (水冷却坩埚法)，随后将蒸汽流在膜上冷凝，同时使基质在汽化器上方连续移动。冷凝温度为汽化材料熔点的 0.2-0.5 倍，真空室的压力不低于 0.01Pa 推荐用于制备有最大开孔孔隙率的圆柱形结构。冷凝温度越高，枝晶越厚且更多地附聚。压力越高，枝晶附聚越少，涂层密度越小。所以，在钛蒸汽流在膜上的入射角为 $50 \pm 10^\circ$ 以及汽化器和基材的距离为 300 - 700mm 时，推荐钛的冷凝温度在 300 - 500 $^\circ\text{C}$ 范围内，压力为 0.01-0.5Pa，冷凝速度为 0.1-1.0 微米 (μm) /sec。如果冷凝温度低于 300 $^\circ\text{C}$ ，那么在基材上形成主要填满孔隙的细粒的亚微孔钛涂层结构。如果温度高于 550 $^\circ\text{C}$ ，接近铝基材的熔点，膜丧失金属强度。如果室压力低于 0.01Pa，冷凝温度将增高，而涂层结构将变化。如果室压力高于 0.5Pa，冷凝速度大大下降，孔隙率将下降。在

冷凝速度小于 0.1 微米 (mKm) /sec 时, 涂层涂布的生产率不够高同时实现钛在铝膜上的冷凝速度大于 1.0 微米 (mKm) /sec 的目标在技术上是困难的。如果钛蒸汽在基质上的入射角小于 40° 或大于 70° , 涂层的孔隙率下降。汽化器与基材之间的距离小于 300mm 时, 膜会过热, 而大于 500mm 时, 方法的效率下降。

将氮化钛层 8 沉积在钛多孔层 2 上 (见图 3)。氮化钛层 8 由尺寸 b 平均为 0.01-1 微米 (mKm) 的不密实的附聚颗粒 9 构成 (见图 4)。氮化钛层的厚度 h 平均为 0.05-3 微米 (mKm)。如果氮化钛层的厚度小于 0.05 微米 (mKm) 而颗粒尺寸小于 0.01 微米 (mKm), 那么将难以制得连续的涂层。如果层厚大于 3 微米 (mKm) 或氮化钛的颗粒尺寸大于 1 微米 (mKm), 涂层孔隙率将下降, 强度性质变差。氮化钛层 8 的颗粒 9 上的凸起 10 和凹进 11 的平均高度为 0.05-0.5 微米 (mKm), 它使阴极膜的实际表面增加。如果凸起和凹进的尺寸小于 0.005 微米 (mKm), 那么表面被电解质的润湿条件变坏。如果凸起高度大于 0.5 微米 (mKm), 那么凸起损坏, 涂层将变得不连续。

可用薄膜真空涂布法, 即沉积法或溅射法在钛多孔层表面制成氮化钛层。在第一种情况下, 通过钛汽化, 随后在氮气或氨渗漏下, 蒸汽相在有钛多孔层的连续移动的铝膜上冷凝来制成氮化钛膜。因此, 氮有限地溶解在钛中; 形成用包晶反应和氮化钛第二相表征的体系。如果氮或氨的压力小于 0.01Pa, 由于氮浓度低, 氮化钛将是非化学计量的, 因此它是不稳定的; 如果压力高于 0.5Pa, 层的沉积速度大大下降, 孔隙率也下降。

在铝膜的钛多孔层上形成氮化钛膜的另一推荐变量是在氮或氨气氛中, 在 0.01-1.0Pa 压力下, 通过在靠近钛靶连续移动的基质上沉积来进行钛靶的阴极溅射。作为特定的阴极溅射方法, 推荐电弧法, 等离子体弧法或离子-等离子体法。

在氮化钛层沉积时, 如果氮或氨的压力低于或高于推荐范围, 那么电极间气体的离子化较弱, 溅射过程可能遭破坏。

首先由氮化钛薄层的良好电性质和物理性质保证了氮化钛作为电解电容器阴极膜的工作层的应用。沉积在铝基膜的钛多孔底层上的氮化钛

的特征是，发达的表面、导电性和传热性良好、热稳定性好、在电容器使用的电解质中的腐蚀稳定性好以及对基材的高粘合性。

因此，当氮化钛沉积在铝膜的两侧时，达到的阴极膜电容率为 $2000 - 3000 \text{mkF/cm}^2$ 。这样的膜的表面和截面的显微相片示于图 5 和图 6。

实施例 1

在真空室中，用钛电子束汽化法，从水冷却的铜坩埚（汽化器）中，将钛多孔层沉积在 20 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ）厚和 99.7 % 纯度的铝膜（基质）上，随后将蒸汽流冷凝在基质的两面上。例如，膜以 8.5m/min 的速度在汽化器上方连续移动，并以这样的方式从一个辊卷到另一辊上，以致钛蒸汽流在膜上的入射角为 $40 - 70^\circ$ ，离汽化器的距离为 $300 - 700 \text{mm}$ 。真空室的压力保持在 0.5Pa 。冷凝速度为，而冷凝温度为 300°C 。

在上述制造条件下，沉积在铝膜两侧的钛多孔层的厚度为 0.5 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ）。它包括结晶颗粒和以平均高度 0.3 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ）枝晶形式的结晶块和在枝晶上平均高度为 0.1 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ）的凸起和凹进，以及邻接枝晶的、主要朝出口的孔道形式的孔。该层的总孔隙率为 25 %。

然后，在真空室中，通过在氮气气氛中，在 0.01Pa 压力下进行钛靶溅射，随后沉积在钛多孔层表面的方法，将氮化钛层沉积在两面覆盖多孔钛的铝膜上。铝膜在距离钛靶 100mm 的位置，以 0.2M/min 的速度连续移动。

为了在膜的两侧沉积氮化钛，使用了两个钛靶。因此，制成氮化钛层（在膜的两侧上），其厚度为 0.05 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ），不密实的附聚颗粒的平均粒度为 0.01 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ），其上有平均高度为 0.005 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ）的凸起和凹进。

实施例 2

在真空室中，用钛电子束汽化法，从水冷却的铜坩埚（汽化器）中，将钛多孔层沉积在 30 微米（ $\text{mK}\mu\text{m}$ ）厚和 99.3 % 纯度的铝膜（基质）上，随后使蒸汽流在基质的两侧冷凝。例如膜以 7.0m/min 的速度在汽化器上方连续移动，以这样的方式从一个辊卷到另一辊上，以致钛蒸汽流在膜上的入射角为 $40 - 70^\circ$ ，离汽化器的距离为 $300 - 700 \text{mm}$ 。将真空室的压力保持在 0.15Pa 。冷凝速度为 $0.45 \text{微米}(\text{mK}\mu\text{m})/\text{sec}$ ，冷凝温度

为 420 °C。在上述制备条件下，沉积在铝膜两侧的钛多孔层的厚度为 3.0 微米 (mK μ m)。它包括结晶颗粒和以平均高度 1.8 微米 (mK μ m) 枝晶形式的结晶块和在枝晶上平均高度 0.3 微米 (mK μ m) 的凸起和凹进，以及邻接枝晶的、主要朝向出口开口的孔道形式的孔。该层的总孔隙率为 50 %。然后，在真空室中，通过在氦气氛中，在 0.15Pa 压力下进行钛电子束汽化，随后冷凝在钛多孔层表面的方法，将氮化钛膜沉积在两面覆盖多孔钛的铝膜上。铝膜以 7.0m/min 的速度在汽化器上方连续移动。

因此，制成氮化钛层(在膜的两侧上)，其厚度为 2.0 微米 (mK μ m)，不密实的附聚颗粒的平均粒度为 0.5 微米 (mK μ m)，其上的凸起和凹进的平均高度为 0.15 微米 (mK μ m)。

实施例 3

在真空室中，用钛电子束汽化法，从水冷却的铜坩埚(汽化器)中，将钛多孔层沉积在 30 微米 (mK μ m) 厚和 98.0% 纯度的铝膜(基质)上，随后使蒸汽流在基质两侧冷凝。例如膜以 8.5m/min 的速度在汽化器上方连续移动，以这样的方式从一个辊卷到另一个辊上，以致钛蒸汽流在膜上的入射角为 $50\pm 10^\circ$ ，离汽化器的距离为 300 - 700mm。将真空室的压力保持在 0.01Pa。冷凝速度为 1.0 微米 (mK μ m) /sec，冷凝温度为 530 °C。

在上述制备条件下，沉积在铝膜两侧的钛多孔层的厚度为 5.0 微米 (mK μ m)。它包括结晶颗粒和以平均高度 2.0 微米 (mK μ m) 枝晶形式的结晶块和在枝晶上平均高度 1.0 微米 (mK μ m) 的凸起和凹进，以及邻接枝晶的、主要朝向出口开口的孔道形式的孔。该层的总孔隙率为 37 %。

然后，在真空室中，通过在氦气氛中，在 1Pa 下进行钛靶溅射的等离子体弧法，随后冷凝在钛多孔层表面的方法，将氮化钛膜沉积在两面覆盖多孔钛的铝膜上。铝膜在靠近靶靶的距离 50mm，以 0.5m/min 的速度连续移动。为了在膜的两侧沉积氮化钛，使用两个靶靶。

因此，制得氮化钛层(在膜的两侧)，其厚度为 3.0 微米 (mK μ m)，不密实的附聚颗粒的平均粒度为 1.0 微米 (mK μ m)，其上的凸起和凹进的高度平均为 0.5 微米 (mK μ m)。

在实施例 1 - 3 中制备的阴极膜样品的电容在比电阻为 15ohm/cm

的 10 % 己二酸铵溶液中，在温度 30 ℃ 和频率 100Hz 下测量。测量结果与类似样的比较列入下表。

为了测定电容率稳定性，将阴极膜在去离子水中煮沸 6 小时进行水合试验。

在电解电容器制造中，阴极膜及其制备方法的应用使阴极和阳极电容器纸的消耗量减少，使电容器的尺寸和重量减小，使它们的比电特性提高。

实施例	制造方法	膜厚(微米 (mKm))	电容率(mKF/cm ²)
1	实施例 1	20	1300
2	实施例 2	30	2600
3	实施例 3	30	1900
4	欧洲专利申请书 No 0272926	40	1250

用于提高多孔涂层的设备包括汽化器、上下导辊以及折向辊，它们制成冷却圆筒形式，并以这样的方式放置在汽化器上方，以致箍辊的带形成在导辊之间包括带部分（涂布区）的多边形线。在上导辊之间带各部分以这样的方式置于汽化器上方，以致连接汽化器中心和这些部分中任一点的直线与这部分在这一点法线成 40 - 60°角。而下导辊之间带的各部分以这样的方式置于汽化器上方，以致连接汽化器中心和这些部分中任一点的直线与这部分在这一点法线成 0 - 10°角。下导辊在其圆柱形表面上有人字形槽。

这些辊的配置得到这样一技术结果：由于形成有最大开孔孔隙率和对膜有良好粘合性的涂层的圆柱形结构，可提高多孔膜覆盖物表面积。将辊制成冷圆筒形式，并以这样的方式置于汽化器上方，以致带沿特定的多边形轨迹移动。例如金属蒸汽流与汽化器的冷凝角为 0 - 10°。在这些条件中，冷凝温度为汽化材料熔点的 0.5 倍以上，覆盖物和基材的原子之间的热活化和化学相互作用过程在膜上进行，在原子之间产生强的化学连接，提供了覆盖物对膜的良好粘合性。薄的粘合底层沉积在带的这

些部分。在上导辊之间带的各部分这样来放置，以致蒸汽流在 $40 - 60^\circ$ 锐角下在粘合底层上冷凝。冷凝温度为汽化材料熔点的 $0.25-0.5$ 倍，它与倾斜的冷凝结合提供了由分支孔道网络形式的、主要朝向出口的开口孔围绕的细长结晶（枝晶）的圆柱形结构的高度多孔层。随后可在这些部分制备有所需厚度和最大表面积的高度多孔覆盖层。

金属蒸汽流在带上直接冷凝的区段中，置于汽化器上的下导辊的配置防止了在宽带上产生折痕。在圆柱形表面上有人字形槽的辊，由于在卷带时出现从中心到人字形边缘的带张力分量使得带从中部向边缘变平。

将参考图 7 和图 8 来弄清该设备的工作情况。

在图 7 中示出在连续移动的带两侧涂布多孔涂层的设备图。在图 8 中以两个投影示出在圆柱形表面上有人字形槽的两个下导辊。

该设备（见图 7）有一真空室（图中未示出）、一汽化器 9、上导辊 10、下导辊 11、折向辊 12、松卷轴 13、上卷轴 14 和辊 15。导辊 10、11 和折向辊 12 制成冷却圆筒形式，置于汽化器 9 上方。围绕导辊 10、11 和折向辊 12 弯曲的带 17 形成多边形线，包括带部分 17、18、19、20 和部分 21、22、23 和 24；后几部分与前几部分相对于汽化器 9 的竖轴是对称的。因此，从汽化器 9 中心到部分 17 和 20 任一点的直线与各部分该点的法线所成的角 $\alpha = 0 - 10^\circ$ 。特别是，直线 OA 与部分 AB 的 A 点的法线之间的 α 为 10° 。从汽化器 9 中心到部分 18、19、20、22、23 和 24 上任一点的直线与各部分中这一点法线构成的角 $\beta = 40 - 60^\circ$ 。因此，直线 OC 和 CD 部分中 C 点的法线之间的角 $\beta = 40^\circ$ ，而直线 OD 和部分 CD 中 D 点法线之间的角 $\beta = 60^\circ$ 。形成部分 17 和 21 的下导辊 11 在圆柱形表面上有人字形槽 25（见图 8）。带 16 部分围绕辊 11 之间的部分 17 弯曲。在带 16 缠绕时，带的张力 F_H 作用在带 16 上。张力 F_H 有法线 F_n 分量和沿人字形槽方向的轴向 F_o 分量。

该设备的工作情况如下。

在设备的真空室（图中未示出）中放置的汽化室 9（见图 7）在加热作用下（例如用电子束加热）产生金属蒸汽流，在汽化器 9 整个半圆方向发射。带 16 从松卷轴 13 通过下导辊 11、有折向辊 12 的上导辊 10

和辊 15 连续卷到上卷轴 14 上。冷带 16 从松卷轴 13 到冷却轴辊 11 之间部分 17 的沉积段。来自汽化器 9 的金属蒸汽在部分 17 处在冷凝角 $0 - 10^\circ$ 下冷凝；在带上得到粘合底层。由于在下导辊 11 的圆柱形表面上有人字形槽 25，通过带张力 F_H 的 F_0 分量使带从中部到边缘展平（见图 8）。然后，带 16 在辊 12 上冷却，并达到在部分 18、19、20 上的沉积段，在那里来自汽化器 9 的蒸汽在冷凝角 $40 - 60^\circ$ 下冷凝。随后在这些部分沉积高强度的涂层层，带 16 在辊 12 上进行中间冷却以防止过热。此外，带 16 通过辊 15 达到带 16 另一侧面上涂层沉积段。带 16 在这一段中的移动轨迹和各层涂布次序与上述的类似。在辊 12 上冷却后，将带 16 卷到上卷轴 14 上。

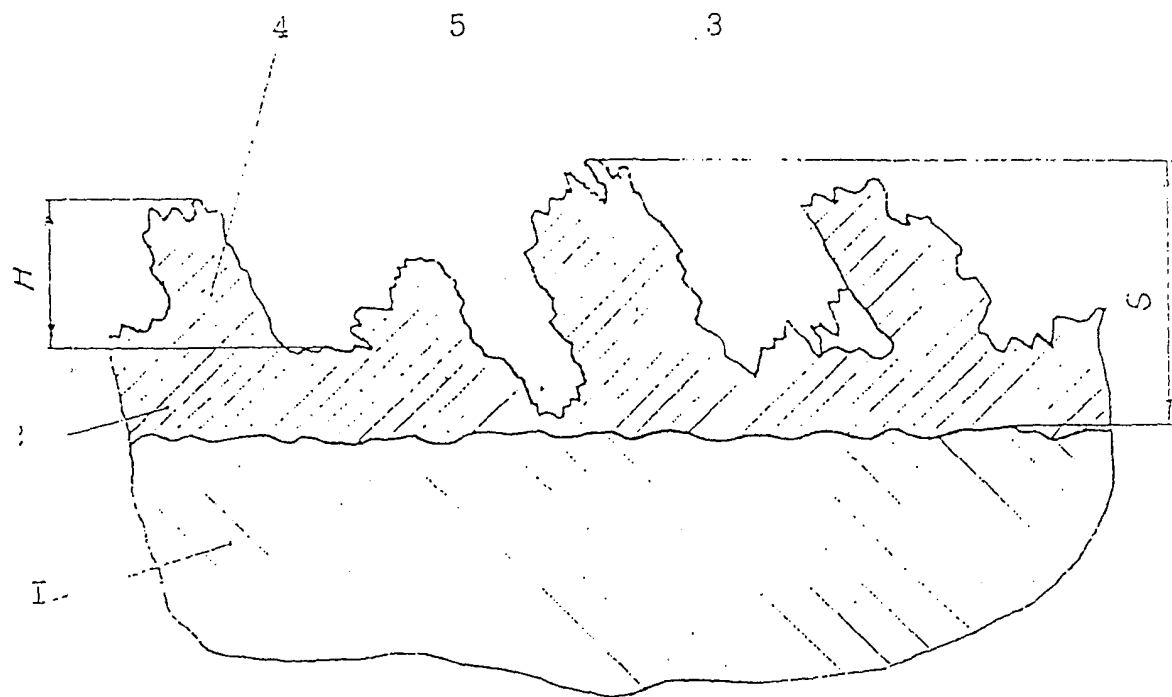


图 1

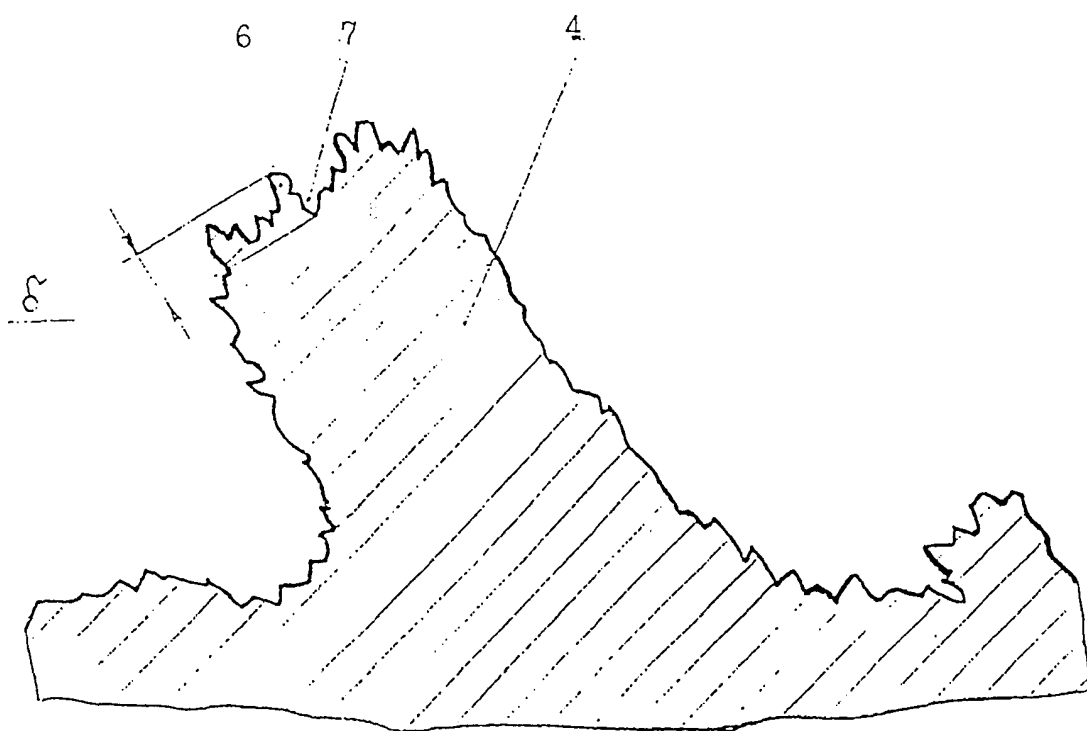


图 2

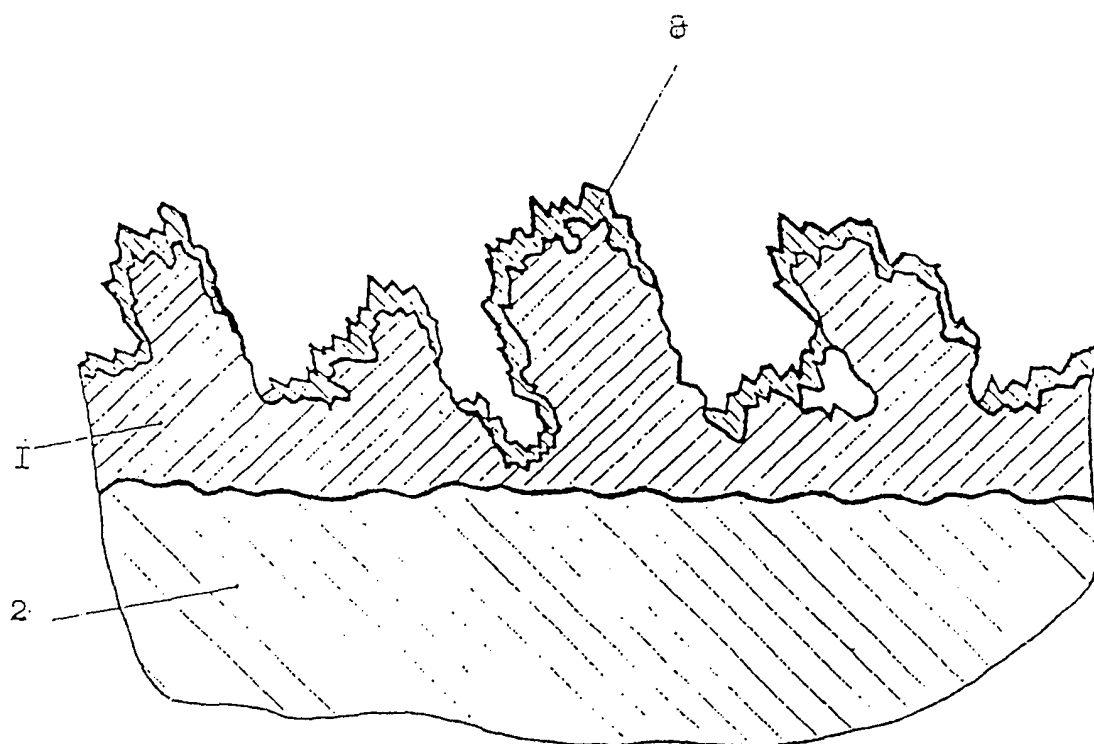


图 3

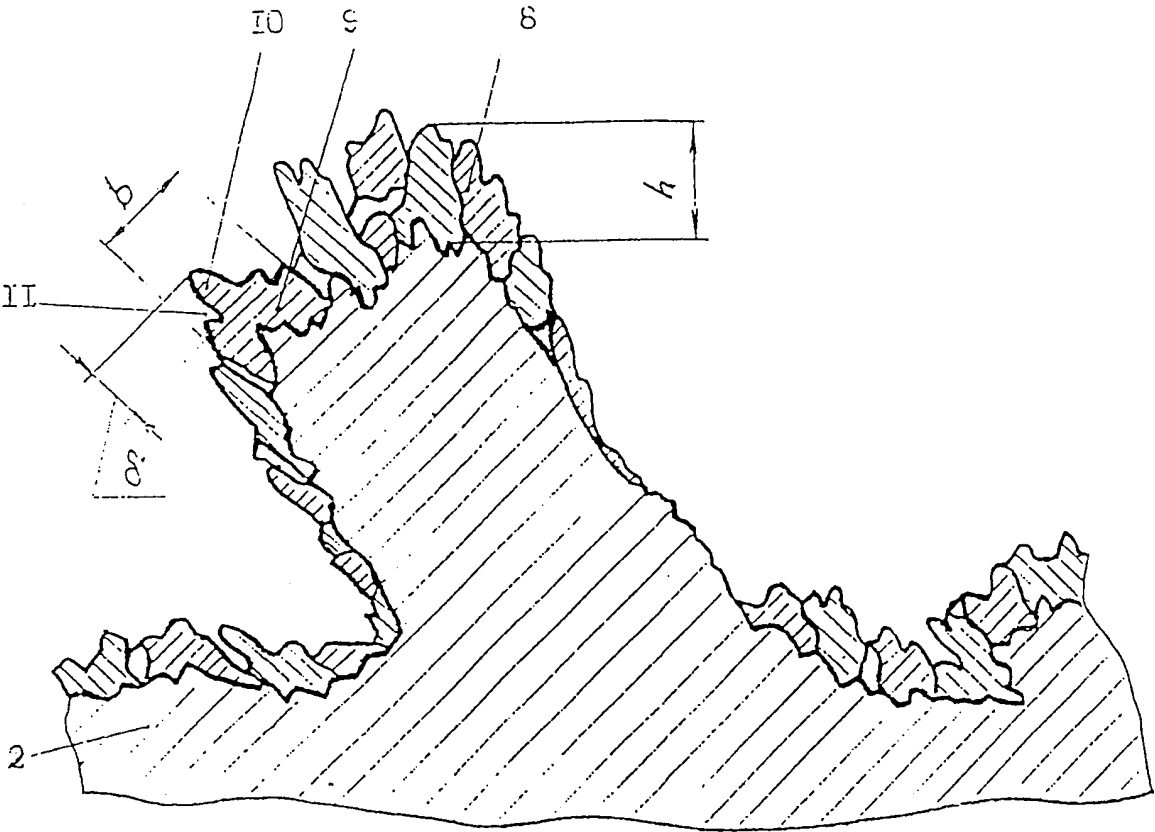


图 4

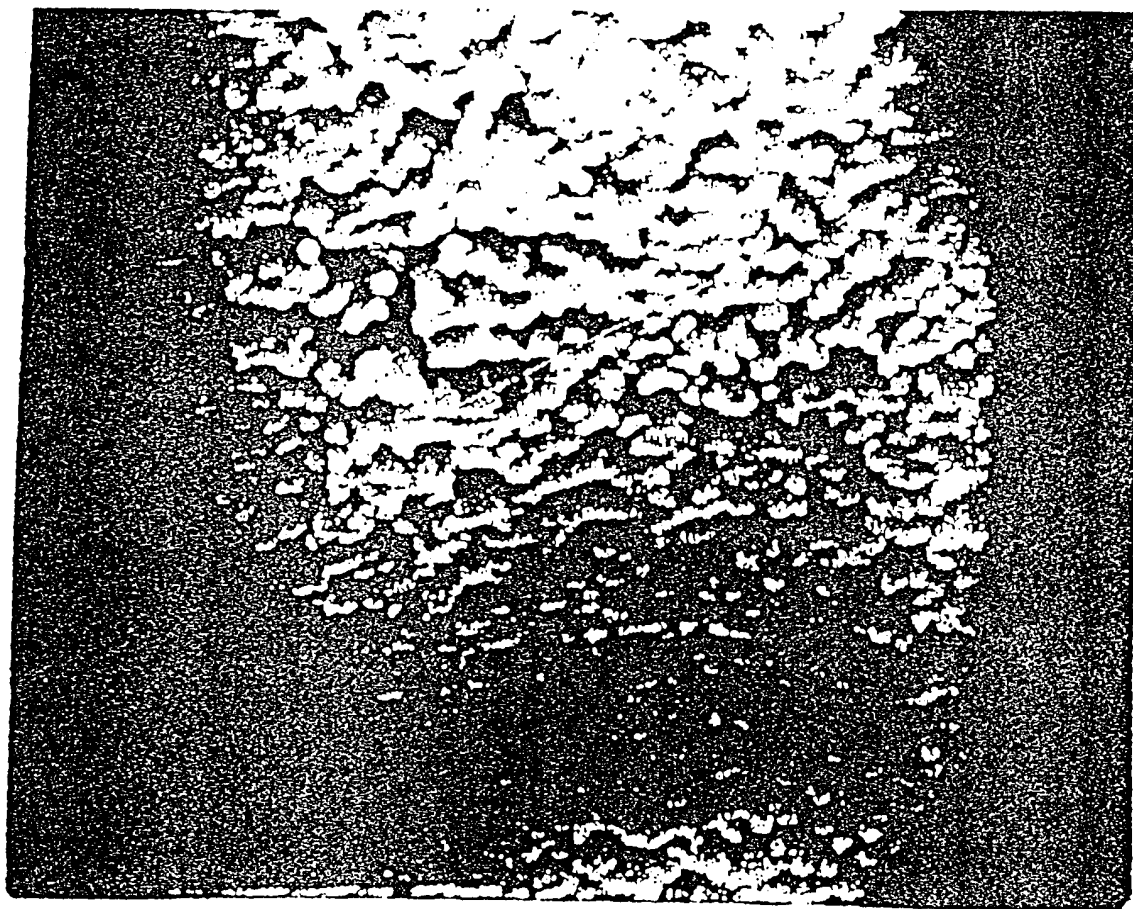


图 5

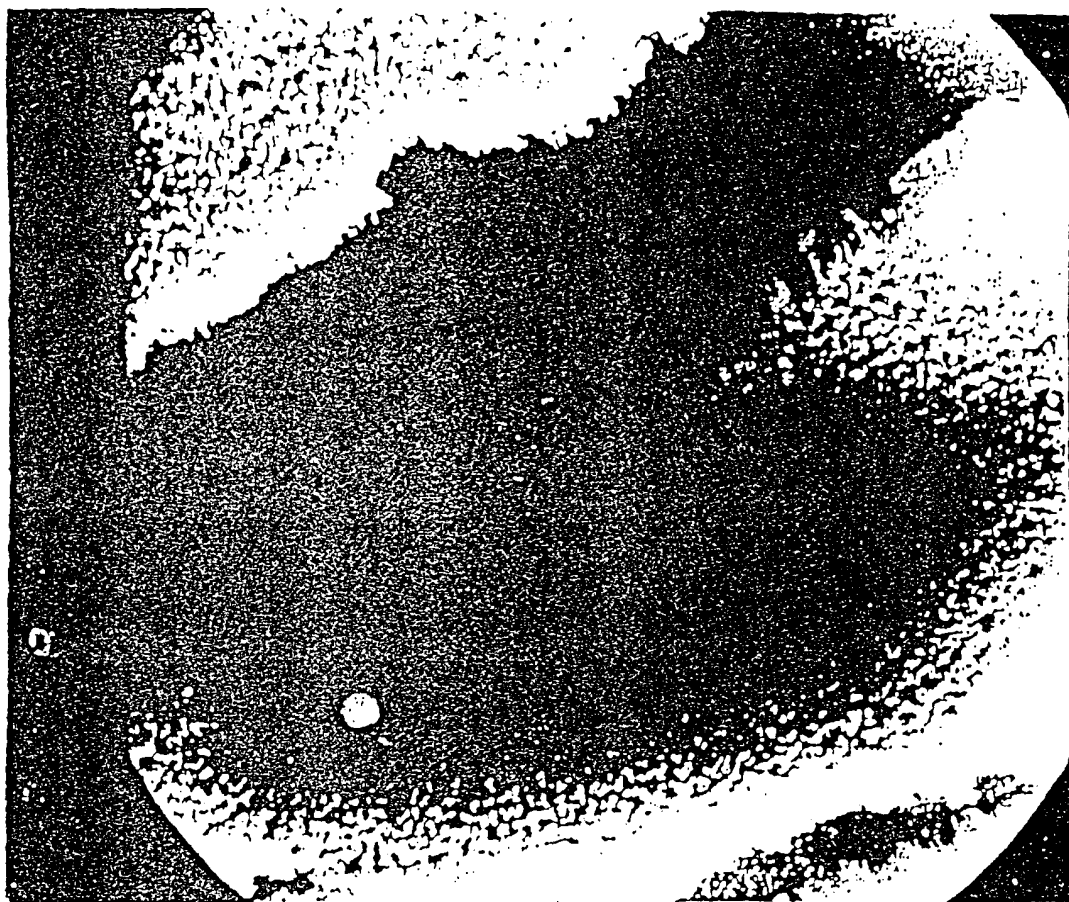


图 6

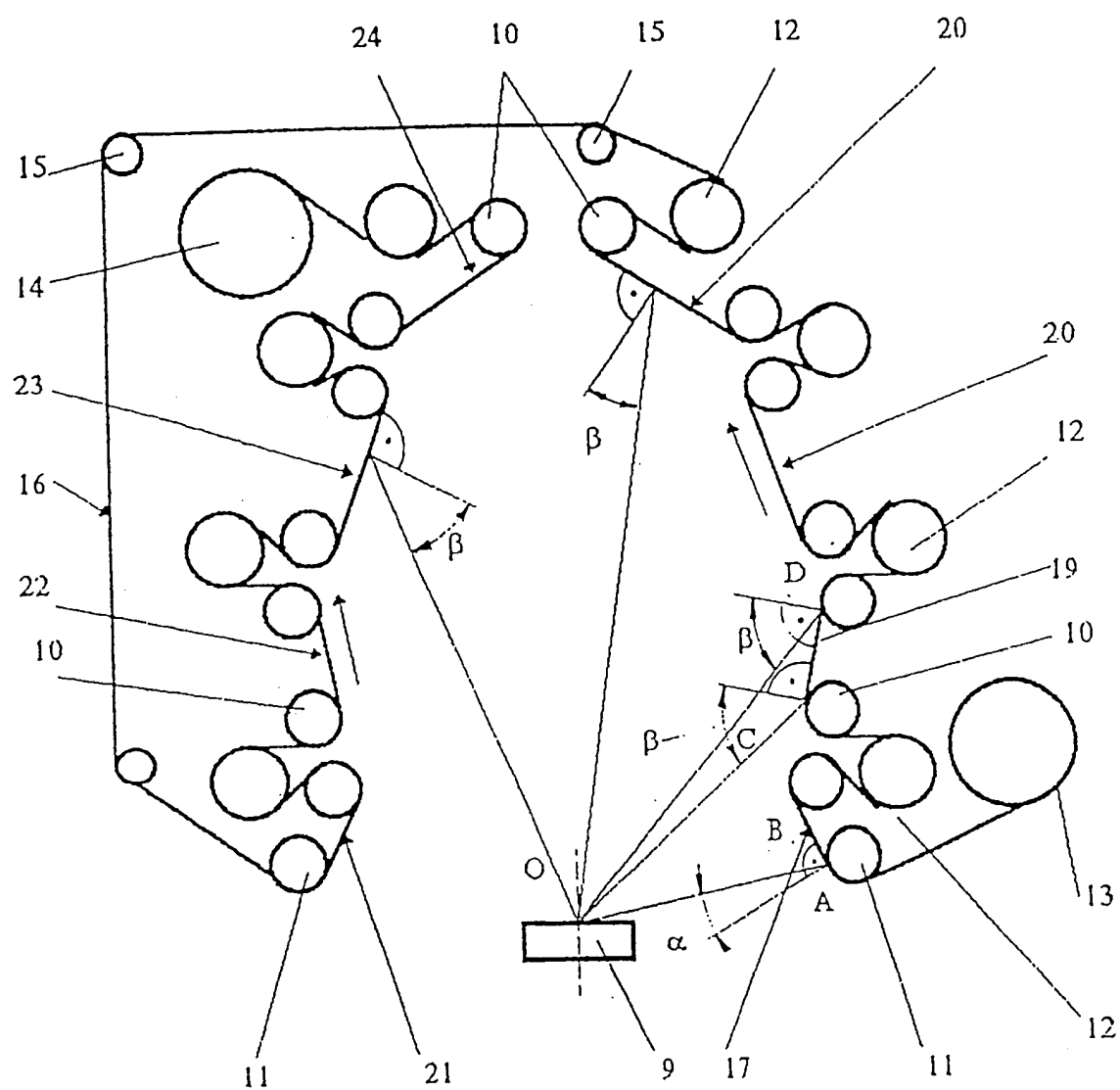


图 7

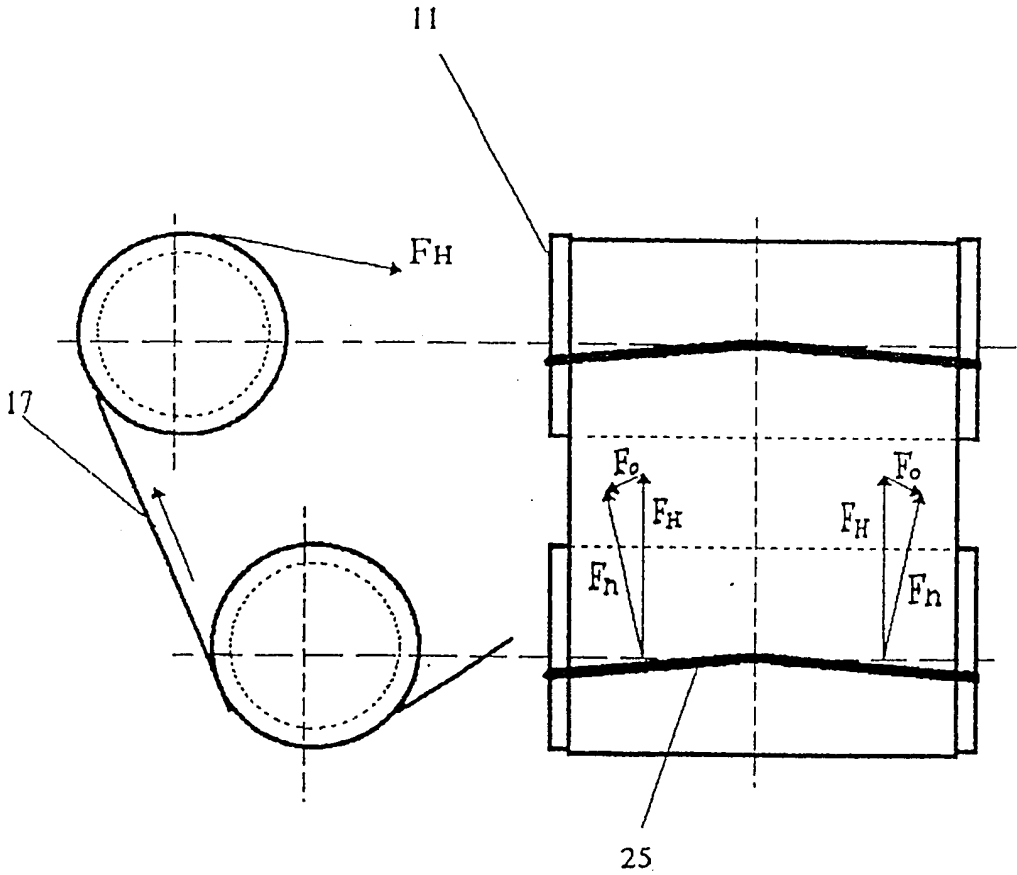


图 8