

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

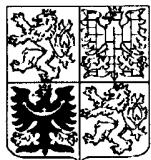
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3116-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 04. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.04.96, 03.04.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/96106009, 96/96106008**

(33) Země priority: **RU, RU**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**
(Věstník č. 6/99)

(86) PCT číslo: **PCT/RU96/00104**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/37052**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 C 14/56
H 01 G 9/045
H 01 G 9/058

(71) Přihlášovatel:

ZAKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHESTVO
"SKB ISTR", Moskva, RU;

(72) Původce:

Rjazancev Sergej Nikolajevič, Chmel'nitskij,
UA;

Jurkevič Igor Nikolajevič, Chmel'nitskij, UA;
Košelevskij Viktor Fadějevič, Chmel'nitskij,
UA;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob a zařízení pro nanášení porézního
povlaku na katodovou fólii elektrolytické-
ho kondenzátoru**

(57) Anotace:

Na hliníkový podklad se nanáší porézní vrstva titanu vakuovým stříkáním způsobem elektroobloukového odpařování titanu při nepřetržitém přemisťování hliníkové fólie nad odpařovákem ve vzdálenosti od 300 do 700 mm a úhlu dopadu proudu páry na hliníkovou fólii 50° až 100°, přičemž tlak ve vakuové komoře je udržován v pásmu od 0,01 do 0,5 Pa a teplota kondenzace je udržována mezi 300 a 550 °C, načež se tvoří vrstva nitridu titanu odpařováním titanu v atmosféře dusíku nebo amoniaku při tlaku 0,01-0,5 Pa.

CZ 3116-98 A3

Způsob a zařízení pro nanášení porézního povlaku na katodovou fólii elektrolytického kondenzátoru

Oblast techniky

Tento vynález se týká technologie výroby elektrolytických kondenzátorů, zejména katodového filmu hliníkového elektrolytického kondenzátoru, způsobu jeho výroby a zařízení pro nanášení porézních povlaků vakuovým usazováním na nepřetržitě se pohybující pás, daná technologie dovoluje získat vysoce porézní kovový povrch na hliníkovém filmu.

Slovo "hliník" bude vykládáno v popisu tohoto vynálezu jako čistý hliník stejně jako jeho slitiny a slovo "kondenzátor" bude vykládáno jako hliníkový elektrolytický kondenzátor.

Dosavadní stav techniky

Pro zmenšení rozměrů a hmotnosti kondenzátorů je nutné zvětšit jejich specifickou výkonnost (kapacitu) a tudíž zvětšit výkonnost (kapacitu) anodových a katodových filmů. Specifický výkon (kapacita) kondenzátoru je omezen specifickým výkonem anodového filmu. Pro kondenzátor musí být uspokojena podmínka $C_k > 10 \times C_a$ a anodový film se nebude lišit ve specifickém výkonu více než o 10%, kde:

C_k je specifický výkon (kapacita) katody,

C_a je specifický výkon (kapacita) anody.

Specifický výkon moderních anodových filmů dosahuje hodnot 200-250 mkF/cm² při napětí 6,3. Tím by specifický výkon katodového filmu neměl být menší než 2000-2500 mkF/cm², aby byla umožněna úplná realizace anodového výkonu. Komerčně dostupné katodové filmy těmto požadavkům nevyhovují.

Základními prostředky zdokonalení specifické charakteristiky katodového filmu jsou:

- zvětšení plochy povrchu katodového filmu;
- snížení ztráty, vznikající na přechodové vrstvě film-elektrolyt, což je způsobeno změnou způsobu vodivosti;
- zlepšení antikoročních vlastností katodového materiálu v rozsahu pracovních teplot a odpovídající zvýšení stability specifického výkonu.

Jeden z těchto způsobů je používán zpravidla ve známých technických řešeních. Např. zvýšení specifického výkonu katody díky zvětšení specifického povrchu katodového filmu bylo uvedeno v



publikaci EPO č. 0272926, IPC H01G 9/04, 1987. Zvětšení výkonu katody vznikem filmu dielektrického povlaku s vysokou dielektrickou permeabilitou (propustností) nebo snížením tloušťky dielektrického povlaku je uvedeno v japonské přihlášce č. 3-77651, IPC G 9/04, 1991.

Známa technická řešení umožňují výrobu katodového filmu kondenzátoru způsobem vakuového nanášení titanové vrstvy na hliníkovém filmu (základě). Povrch základu byl zpravidla navlhčen nebo za sucha naleptán za účelem zvětšení pracovního povrchu. Titanový povlak je prováděn v atmosféře inertních plynů. Avšak titan z povlaku je oxidován při vytahování z vakuové komory vzdušným kyslíkem za vzniku vrstvy oxidu titaničitého, což má časem za následek zaplňování pórů a snížení specifického výkonu. Kromě toho, stabilita výkonu je nízká.

Miniaturizace elektrolytických kondenzátorů vyžaduje zlepšení jejich specifických parametrů a především ze všeho zvýšení specifické výkonnosti (kapacity) daného filmu. Účinným způsobem zvýšení specifické výkonnosti či kapacity je zvětšení specifického povrchu filmu.

Patent USA č. 4546725, IPC C23c 13/10, 1985, ukazuje zařízení pro nanášení porézního povlaku na pás, jež obsahuje odpařovák a dva válečky zhotovené ve tvaru válců a umístěné nad odpařovákem takovým způsobem, že část pásu mezi válečky je umístěna pod ostrým úhlem ke svislé ose odpařováku.

Úhel dopadu parního proudu daného filme se mění v rozmezí 0-80° ve známém zařízení. Při proměnném úhlu kondenzace má struktura kovového povlaku na pásu jemnozrnnou strukturu s převážně uzavřenými mikroskopickými póry, jež se zaplňují při oxidaci materiálu povlaku vzdušným kyslíkem vně komory. Následkem toho má povlak malou otevřenou porozitu, tj. malý specifický povrch, který nedovoluje jeho použití jako katody nebo anody elektrolytických kondenzátorů.

Zařízení pro nanášení porézních povlaků, jež je uvedeno v patentu NDR DD 205.192, IPC C23c 13/10, 1983, může být považováno ve své technické podstatě jako nejbližší tomuto vynálezu. Obsahuje odpařovák, vodící a převáděcí (odkláněcí) válečky, které jsou vyráběny ve formě ochlazovaných válců a které jsou umístěny nad odpařovákem takovým způsobem, že pás ohýbající se kolem válečků tvoří lomenou čáru mající příslušné úseky (místa nanášení) mezi vodícími válečky.

Známe zařízení dovoluje získávat porézní povlak na pásu, ale skloněná či šikmá kondenzace odpařovaného materiálu na daném pásu neposkytuje silnou vazbu mezi povlakem a substrátem, jakož i mezi



částicemi daného povlaku, v důsledku vlivů takových faktorů jako jsou vzduch, nečistoty a znečištění adsorbované na pásu, stínový efekt, teplota nedostatečná pro tepelnou aktivaci, atd. Tyto faktory jsou typické pro nanášení povlaku na příslušný podklad pod ostrým úhlem. Redukují procesy aktivace a chemické interakce, jež jsou nezbytné pro získání silných chemických vazeb mezi příslušnými atomy. Kromě toho, studený pás se dostává do oblasti vysoké teploty mezi dolními vodicími válečky, kde probíhá jeho intenzivní ohřev. Volnému lineárnímu teplotnímu roztahování pásu mezi vodicími válečky je bráněno význačnými silami tření mezi pásem a válečky. Síla tření je určena kontaktní plochou válečků a pásu, zvýšeným třecím faktorem ve vakuu a napětím filmu při převíjení. Následkem toho tuhost pásu není dostatečná pro samovyrovňování (což je ekonomicky žádoucí k výrobě kondenzátorového filmu z hliníkového filmu o tloušťce menší než μm a šířce ne menší než 200 mm) a na pásu jsou tvořeny záhyby.

Tak mají známá technická řešení společné nevýhody:

- nízkou porozitu, a
- tvorbu záhybů na pásu.

Tento vynález odstraňuje uvedené nevýhody.

Podstata vynálezu

Následující problémy tvoří základ vynálezu:

- nanášení porézního povlaku na pás, kde změna trajektorie pohybu pásu nad odpařovákem by umožnila získat sloupcovitou strukturu povlaku s maximální otevřenou porozitou a s dobrou přilnavostí porézního povlaku k pásu;

- zabránění vzniku záhybů na pásu majícím šířku více než 150 mm.

Technickým výsledkem tohoto vynálezu je výroba povlaku sloupcovité struktury s maximálně otevřenou porozitou, dobrá přilnavost porézního povlaku k pásu a bránění tvorbě záhybů.

Při výrobě kondenzátorových filmů nanášením porézního povlaku usměrňujících kovů na obě strany daného filmu může být maximální specifický povrch povlaku dosažen jeho tvorbou na filmu sloupcovité struktury majícímu maximálně otevřenou strukturu. Povlak sloupcovité struktury protažených zrn krystalitů a krystalitových bloků (dendritů) oddělených póry ve formě sítě rozvětvených kanálů s převážně otevřenými, ven směřujícími výstupy, může být vyroben na hliníkovém filmu, budou-li dodržovány určité parametry příslušného postupu. Je to



především kondenzační teplota, jež musí být v rozmezí 0,25-0,50 bodu tání odpařovaného materiálu, a úhel dopadu proudu páry na film (úhel mezi přímkou, spojující střed odpařováku s jakýmkoliv bodem na daném filmu, a normálou k tomuto filmu v tomto bodě), jenž musí činit $50 \pm 10^\circ$.

Proto dodatečným technickým výsledkem tohoto vynálezu je výroba katodového filmu s největším možným povrchem, vysokou antikorozií odolností v elektrolytech a nízkou elektrickou odolností na rozhraní katody a elektrolytem.

Daný technický výsledek je dosahován při výrobě katodového filmu elektrolytického kondenzátoru, jenž obsahuje:

- porézní titanovou vrstvu na povrchu (podkladu) hliníkového filmu, obsahující krystalická zrna a krystalické bloky (dendrity) o průměrné výšce ne více než 2 μm s vypuklinami a prohloubeninami obklopenými póry ve formě sítě rozvětvených kanálků s převážně otevřenými, ven směřujícími výstupy;

- vrstvu nitridu titanu ve formě netěsně seskupených zrn s vypuklinami a prohloubeninami na jejich povrchu.

Takto tloušťka porézní titanové vrstvy na povrchu hliníkového filmu činí v průměru 0,5-5,0 μm , celková poréznost - 25-50%, a vypukliny a prohloubeniny na krystalických zrnech a krystalických blocích porézní titanové vrstvy mají výšku v průměru 0,01-1,00 μm .

Tloušťka vrstvy nitridu titanu činí v průměru 0,05-3,00 μm , čímž zrna nitridu titanu mají v průměru velikosti 0,01-1,00 μm a vypukliny a prohloubeniny u zrn mají v průměru výšku 0,005-0,5 μm . Taková struktura na povrchu základny či podložky může být vyrobena především důslednou tvorbou porézní titanové vrstvy na daném povrchu a pak pokrytím této vrstvy vrstvou nitridu titanu. Porézní vrstva titanu na hliníkovém filmu může být vyráběna pomocí odpařování titanového elektronového paprsku z odpařováku a následnou kondenzací proudu páry na daném filmu, jenž se neustále pohybuje nad odpařovákem ve vzdálenosti od 300 do 700 mm, při úhlu dopadu proudu páry na film $50 \pm 10^\circ$, rychlosti kondenzace toku páry titanu na film 0,1-1,0 $\mu\text{m/s}$, tlaku vakuové komory 0,01-0,50 Pa a teplotě kondenzace 300-550°. Vrstva nitridu titanu může být tvořena na povrchu porézní titanové vrstvy způsobem odpařování titanového elektronového paprsku v atmosféře dusíku nebo amoniaku pod tlakem 0,01-0,50 Pa a následnou kondenzací na porézní titanové vrstvě, zatímco daná podložka (základ) se neustále pohybuje nad odpařovákem. Může být tvořena rovněž způsobem rozprašování titanové terčové katody (hořením elektrického nebo



plazmového oblouku, iontovou plazmou a ^{j.)} v atmosféře dusíku nebo amoniaku pod tlakem 0,01-1,00 Pa a následnou kondenzací na vrstvě titanu, přičemž daná podložka (základna) se neustále pohybuje v blízkosti titanového terče.

Přehled obrázků na výkrese

Podstata vynálezu bude objasněna výkresy, kde:

obr. 1 je průřezem porézní titanové vrstvy na hliníkovém filmu (podložce);

obr. 2 je průřezem jednoho z krystalů na obr. 1;

obr. 3 je průřezem porézní titanové vrstvy s porézní vrstvou nitridu titanu, jež je na ní nanесena;

obr. 4 je průřezem jednoho z krystalů z obr. 3 s nanесenou vrstvou nitridu titanu ve tvaru zrn;

obr. 5 ukazuje mikrofotografii povrchu katodové fólie (povlaku);
a

obr. 6 ukazuje mikrofotografii průřezu katodové fólie (povlaku).

Příklady provedení vynálezu

Katodová fólie obsahuje hliníkový film či fólii (podložku) 1 s porézní titanovou vrstvou 2, jež je na ní nanесena (viz obr. 1). Hliníková fólie o čistotě ne menší než 98% Al bude použita jako základna či podložka 1 pro výrobu katodové fólie. Tloušťka podložky 1 činí 10-30 μm . Používání fólie o tloušťce menší než 10 μm je omezeno její mechanickou pevností a používání fólie o tloušťce větší než 30 μm nelze ekonomicky doporučit. Porézní titanová vrstva 2 obsahuje krystalická zrna 3 a krystalické bloky (viz obr. 1 a obr. 5) mající dendritovou (sloupcovitou) strukturu, která je vidět na obr. 2; jsou protaženy převážně ve směru k odpařováku. Výška dendritů H nesmí překročit 2 μm , jelikož krystalit se přesypává v největší výšce. Krystalická zrna 3 a krystalické bloky 4 jsou odděleny póry 5 ve formě sítě rozvětvených kanálků (viz obr. 5). Tak část pórů jsou přirozeně uzavřené póry; ty jsou tvořeny díky stínovému efektu. Avšak většina pórů 5 porézní titanové vrstvy 2 má převážně otevřené, ven směřující výstupy. Tloušťka porézní titanové vrstvy 5 činí v průměru 0,5-5 μm . Povlak hliníkové fólie nebude kontinuální, bude-li její tloušťka menší než 0,5 μm . Titanová vrstva bude rozštěpena (rozložena) pod vlivem vnitřního napětí (doporučená tloušťka povlaku není vyšší než 15%



tloušťky podložky) nebo pod vlivem ohybového napětí při převíjení fólie, bude-li tloušťka povlaku vyšší než $5\text{ }\mu\text{m}$. Kromě toho, uzavřená poréznost se prudce zvětšuje a otevřená poréznost se zmenšuje.

Povrch krystalických zrn 3 a krystalických bloků 4, stejně jako vnitřní povrch pórů 5, je pokryt vypuklinami 6 a prohloubeninami 7 (viz obr. 2). Tyto vypukliny a prohloubeniny budou tvořit voštinovou strukturu v povrchu titanové vrstvy 2, čímž se celková poréznost zvětšuje. Výška vypuklin 6 a prohloubenin 7 titanové vrstvy 2 určuje výšku vypuklin 10 a proláklín 11 vrstvy nitridu titanu 8 (viz obr. 3 a obr. 4) a tím poréznost vrstvy nitridu titanu 8. Poréznost vrstvy nitridu titanu 8 se zmenšuje, jestliže výška vypuklin 6 a prohloubenin 7 bude menší než $0,01\text{ }\mu\text{m}$, a poréznost se zvětší jen nepatrně, jestliže výška bude větší než $1\text{ }\mu\text{m}$. Doporučená výška vypuklin a prohloubenin v krystalických zrnech a krystalických blocích porézní titanové vrstvy leží v rozmezí $0,01\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$.

Celková poréznost titanové vrstvy činí 25-30% a dané póry jsou převážně otevřeny, což je podmínka výroba porézní vrstvy nitridu titanu. Titan se dobře odpařuje, má výtečné adhezní vlastnosti, je odolný proti korozi i teple a je slučitelný s hliníkem, co se týče elektrochemického potenciálu. Avšak vysoký specifický elektrický odpor titanu, jeho snadná oxidace při odpařování provázeném vznikem řady nerovnovážných oxidů, vyžadují nanášení dodatečného povlaku na porézní vrstvu titanu.

Porézní titanová vrstva na hliníkové fólii (podložce) je tvořena pochodem odpařování titanového elektronového paprsku ve vakuu z odpařováku (ve formě vodou chlazeného kelímku) a následnou kondenzací parního proudu na dané fólii, přičemž daná podložka se pohybuje neustále nad odpařovákem. Kondenzační teplota rovná $0,2\text{--}0,5$ bodu tání odpařovaného materiálu a tlak vakuové komory ne pod $0,01\text{ Pa}$ jsou doporučovány pro získání sloupcovité struktury s maximální otevřenou porozitou. Čím vyšší teplota kondenzace, tím hustší a seskupenější dendrity. Čím vyšší tlak, tím méně seskupenější dendrity a tím menší hustota povlaku. Proto jsou doporučovány teplota kondenzace titanu v rozmezí $300\text{--}500^\circ\text{C}$, tlak $0,01\text{--}0,50\text{ Pa}$, rychlost kondenzace $0,1\text{--}1,0\text{ }\mu\text{m/s}$ při úhlu dopadu proudu páry titanu na danou fólii $50\pm 10^\circ$ a vzdálenost mezi odpařovákem a daným základem (podložkou) 300 až 700 mm. Jemnozrnná, submikroporézní struktura titanového povlaku s převážně zaplněnou porozitou je tvořena na daném podkladu, je-li teplota kondenzace menší než 300°C . Je-li tato teplota vyšší než 550°C , což se přibližuje bodu tání hliníkového podkladu, pak fólie ztrácí pevnost



daného kovu. Je-li tlak komory menší než $0,01$ Pa, pak teplota kondenzace vzroste a struktura povlaku se změní. Je-li tlak komory vyšší než $0,5$ Pa, rychlost kondenzace se podstatně sníží a poréznost se zmenší. Při kondenzační rychlosti menší než $0,1$ $\mu\text{m/s}$ je produktivita nanášení povlaku nedostatečná, zatímco realizace rychlosti kondenzace titanu na hliníkové fólii vyšší než $1,0$ $\mu\text{m/s}$ je technicky obtížná. Je-li úhel dopadu proudu páry titanu na podklad menší než 40° a větší než 70° , poréznost povlaku se zmenší. Při vzdálenosti mezi odpařovákem a podkladem menší než 300 mm se daná fólie bude přehřívat a při této vzdálenosti větší než 500 mm se účinnost postupu zmenší.

Vrstva nitridu titanu 8 je nanášena na porézní vrstvu titanu 2 (viz obr. 3). Vrstva nitridu titanu 8 se skládá z netěsně seskupených zrn 9 (viz obr. 4) o velikosti b , jež v průměru činí $0,01-1$ μm . Tloušťka vrstvy nitridu titanu h činí v průměru $0,05-3$ μm . Je-li tloušťka vrstvy nitridu titanu menší než $0,05$ μm a velikost zrn je menší než $0,01$ μm , bude obtížné získat souvislý povlak. Je-li tloušťka vrstvy větší než 3 μm nebo velikost zrn nitridu titanu větší než 1 μm , poréznost povlaku se zmenší a pevnostní vlastnosti se zhorší. Na zrnech 9 vrstvy nitridu titanu 8 jsou vypukliny 10 a prohloubeniny 11 o průměrné výšce $0,05-0,5$ μm , jež zvětšují skutečný povrch katodové fólie. Je-li velikost vypuklin a prohloubenin menší než $0,005$ μm , pak se podmínky zvlhčování povrchu elektrolytem zhorší. Je-li výška vypuklin větší než $0,5$ μm , vrcholky vypuklin se rozpadnou a povlak se přeruší.

Vrstva nitridu titanu na povrchu porézní vrstvy titanu může být tvořena způsoby nanášení tenkého filmu ve vakuu, totiž nanášecími či usazovacími způsoby nebo rozprašovacími způsoby. V prvním případě probíhá tvorba filmu nitridu titanu v postupu odpařování titanu a následné kondenzace z parní fáze na neustále se pohybující hliníkovou fólii s porézní vrstvou titanu v atmosféře dusíku nebo amoniaku. Tak je dusík omezeně rozpouštěn v titanu; tvoří systém vyznačující se peritektickou reakcí a sekundární fází nitridu titanu. Je-li tlak dusíku nebo amoniaku menší než $0,01$ Pa, bude nitrid titanu nestechiometrický v důsledku malé koncentrace dusíku a tudíž bude nestabilní; je-li tlak vyšší než $0,5$ Pa, rychlost nanášení dané vrstvy se podstatně sníží a poréznost se zmenší.

Další doporučená varianta tvorby filmu nitridu titanu na porézní vrstvě titanu na hliníkové fólii spočívá v katodovém rozprašování titanového terče v atmosféře dusíku nebo amoniaku při tlaku $0,01-1,0$



Pa s usazováním na podkladu, který se neustále pohybuje blízko titanového terče. Jako patřičný způsob katodového rozprašování jsou doporučovány způsoby hoření elektrického nebo plazmového oblouku nebo způsob iontové plazmy.

Jestliže při nanášení (usazování) vrstvy nitridu titanu je tlak dusíku nebo amoniaku pod nebo nad doporučeným rozsahem, bude plyn mezi elektrodami ionizován slabě a rozprašovací postup se může rozpadnout.

Použití nitridu titanu jako pracovní vrstvy katodové fólie elektrolytického kondenzátoru je upřednostněno především dobrými elektrickými a fyzikálními vlastnostmi tenkých vrstev nitridu titanu. Nitrid titanu, usazující se na porézní titanové podvrstvě hliníkového podkladu, se vyznačuje rozvinutým povrchem, dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí, tepelnou stabilitou, výtečnou antikorozií odolností v elektrolytech používaných v kondenzátorech a vysokou přilnavostí k příslušnému podkladu.

Jako důsledek toho dosahuje specifický výkon katodové fólie hodnoty 2000-3000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, usazuje-li se nitrid titanu na obou stranách hliníkové fólie. Mikrofotografie povrchu a průřezu této fólie jsou předloženy na obr. 5 a obr. 6.

Následují konkrétní způsoby realizace vynálezu:

Příklad 1

Porézní vrstva titanu byla nanášena způsobem odpařování titanového elektronového oblouku ve vakuové komoře z vodou chlazeného měděného kelímku (odpařováku) na hliníkovou fólii (podklad) o tloušťce 20 μm a čistotě 99,7% a následující kondenzací parního proudu na podkladě po obou stranách. Tak bylo fólií kontinuálně posunováno nad odpařovákem rychlostí 8,5 m/min s převíjením z jednoho svitku na druhý takovým způsobem, že úhel dopadu proudu páry titanu na fólii činil 40-70° a vzdálenost k odpařováku činila 300-700 mm. Tlak vakuové komory byl udržován na úrovni 0,5 Pa. Rychlost kondenzace byla 300°C?!

Porézní vrstva titanu nanášená na obě strany hliníkové fólie při výše uvedených výrobních podmínkách má tloušťku 0,5 μm . Obsahuje krystalická zrna a krystalické bloky ve formě dendritů s průměrnou výškou 0,3 μm a vypukliny a prohloubeniny na dendritech s průměrnou výškou 0,1 μm a póry ve formě kanálků, obrubujících dendritů a mající převážně otevřené, ven směřující výstupy. Celková poréznost dané vrstvy činila 25%.



Dále byla nanášena vrstva nitridu titanu ve vakuové komoře na hliníkovou fólii pokrytou na obou stranách porézním titanem způsobem rozprašování titanového terče v atmosféře dusíku pod tlakem 0,01 Pa a následným usazováním na povrchu porézní vrstvy titanu. Hliníkovou fólii se neustále pohybuje blízko titanového terče ve vzdálenosti 100 mm rychlostí 0,2 m/min.

Pro nanášení nitridu titanu po obou stranách fólie byly použity dva terče. Výsledkem toho bylo získání vrstvy nitridu titanu (na obou stranách dané fólie) mající tloušťku 0,05 μm , průměrnou velikost netěsně seskupených zrn 0,01 μm , a vypukliny a prohloubeniny o průměrné výšce 0,005 μm .

Příklad 2

Vrstva porézního titanu byla nanášena odpařováním titanového elektronového paprsku ve vakuové komoře z vodou chlazeného kelímku (odpařováku) na hliníkovou fólii (podklad) o tloušťce 30 μm a čistotě 99,3% a následnou kondenzací proudu páry na obou stranách podkladu. Tak bylo danou fólii neustále pohybováno nad odpařovákem rychlostí 7,0 m/min při převíjení z jednoho svitku na druhý takovým způsobem, že úhel dopadu proudu páry titanu na danou fólii činil 40-70° a vzdálenost k odpařováku od 300 do 700 mm. Tlak vakuové komory byl udržován na úrovni 0,15 Pa. Rychlost kondenzace byla 0,45 $\mu\text{m/s}$ a teplota kondenzace - 420°C. Porézní vrstva titanu nanesená na obou stranách hliníkové fólie za výše uvedených výrobních podmínek má tloušťku 3,0 μm . Obsahuje krystalická zrna a krystalické bloky ve formě dendritů o průměrné výšce 1,8 μm a vypukliny a prohloubeniny na dendritech o průměrné výšce 0,3 μm a póry ve formě kanálků, obrubujících dendritů a mající převážně otevřené, ven směřující výstupy. Celková poréznost dané vrstvy činila 50%. Pak byla vrstva nitridu titanu nanášena ve vakuové komoře na hliníkovou fólii potaženou na obou stranách porézním titanem odpařováním titanového elektronového paprsku v atmosféře amoniaku pod tlakem 0,15 Pa a následnou kondenzací na povrchu porézní vrstvy titanu. Hliníková fólie se neustále pohybuje nad odpařovákem rychlostí 7,0 m/min.

Výsledkem toho je, že byla získána vrstva nitridu titanu (na obou stranách dané fólie), jež má tloušťku 2,0 μm , průměrnou velikost netěsně seskupených zrn 0,5 μm a na nich vypukliny a prohloubeniny o průměrné výšce 0,15 μm .

Příklad 3

Porézní vrstva titanu byla nanášena způsobem odpařování titanového elektronového paprsku ve vakuové komoře z vodou chlazeného měděného kelímku (odpařováku) na hliníkovou fólii (podklad) o tloušťce 30 μm a čistotě 98,0% a následnou kondenzací proudu páry na obou stranách daného podkladu. Tak bylo danou fólií neustále pohybováno nad odpařovákem rychlostí 8,5 M/min při převíjení z jednoho svitku na druhý takovým způsobem, že úhel dopadu proudu páry titanu na danou fólii měl hodnotu $50 \pm 10^\circ$ a vzdálenost k odpařováku - 300-700 mm. Tlak vakuové komory byl udržován na úrovni 0,01 Pa. Rychlost kondenzace byla 1,0 μm a teplota kondenzace 530°C .

Porézní vrstva titanu nanesená na obou stranách hliníkové fólie při výše uvedených výrobních podmínkách má tloušťku 5,0 μm . Obsahuje krystalická zrna a krystalické bloky ve formě dendritů s průměrnou výškou 2,0 μm a vypukliny a prohloubeniny na dendritech s průměrnou výškou 1,0 μm a póry ve formě kanálků, obrubujících dendritů a mající převážně otevřené, ven směřující výstupy. Celková poréznost této vrstvy činila 37%.

Pak byla nanášena vrstva nitridu titanu ve vakuové komoře na hliníkovou fólii potaženou na obou stranách porézním titanem způsobem hoření plazmového oblouku při rozprašování titanového terče v atmosféře dusíku pod tlakem 1 Pa a následnou kondenzací na povrchu porézní vrstvy titanu. Hliníkovou fólií se neustále pohybuje blízko titanového terče ve vzdálenosti 50 mm rychlostí 0,5 m/min. Pro nanášení nitridu titanu na obou stranách dané fólie byly použity dva terče.

Výsledkem je, že byla získána vrstva nitridu titanu (na obou stranách dané fólie) mající tloušťku 3,0 μm , průměrnou velikost netěsně seskupených zrn 1,0 μm a vypukliny a prohloubeniny o průměrné výšce 0,5 μm .

Výkonnost či kapacita vzorků katodové fólie vyrobených podle příkladů 1 až 3 byla měřena v 10%-roztoku adipanu amonného majícího specifický odpor 15 Ω/cm při teplotě 30°C a frekvenci 100 Hz. Výsledky měření ve srovnání s analogickým příkladem jsou uvedeny v následující tabulce.

Pro určení stability specifického výkonu (kapacity) byla katodová fólie testována na hydrataci varem v deionizované vodě během 6 hodin.

Použití katodové fólie a způsob její přípravy ve výrobě elektrolytických kondenzátorů umožní snížit spotřebu katody a anody, kondenzátorového papíru, zmenšit rozměry a hmotnost kondenzátorů a



zvětšit jejich specifickou elektrickou charakteristiku.

Č.	Způsob výroby	Tloušťka filmu (μm)	Specifický výkon ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
1	Příklad 1	20	1300
2	Příklad 2	30	2600
3	Příklad 3	30	1900
4	Evropská patentová přihláška č. 0272926	40	1250

Zařízení, sloužící pro zvětšení porézního povlaku, obsahuje odpařovák, vodící (horní a dolní) válečky a převáděcí odkláněcí válečky, jež jsou vyráběny ve formě chlazených válců a jež jsou umístěny nad odpařovákem takovým způsobem, že pás, ohýbající se kolem válečků, tvoří lomenou čáru mající příslušné úseky (místa nanášení) mezi vodícími válečky. Dané úseky mezi horními vodícími válečky jsou umístěny nad odpařovákem tak, že přímka spojující střed odpařováku a jakýkoliv bod jakéhokoliv z těchto úseků tvoří úhel $40-60^\circ$ s normálou k danému úseku v tomto bodě. Úseky fólie mezi dolními vodícími válečky jsou umístěny nad odpařovákem takovým způsobem, že přímka spojující střed odpařováku a jakýkoliv bod jakéhokoliv z těchto úseků tvoří úhel $0-10^\circ$ s normálou k danému úseku v tomto bodě. Dolní vodící válečky jsou opatřeny šípovými drážkami na válcovitém povrchu těchto válečků.

Uspořádání válečků zajišťuje technický výsledek - zvětšení povrchu povlaku porézního filmu může být dosaženo díky tvorbě sloupcovité struktury mající maximálně otevřenou porozitu a dobrou přilnavost povlaku k dané fólii. Válečky jsou vyráběny ve formě chlazených válců a jsou umístěny nad odpařovákem tak, že pás se pohybuje podél příslušné lomené trajektorie. Tak úhel kondenzace proudu páry kovu z odpařováku činí $0-10^\circ$. V těchto podmínkách činí teplota kondenzace více než $0,5$ bodu tání odpařovaného materiálu, pochody tepelné aktivace a chemické interakce mezi atomy povlaku a podkladu jsou aktivní na dané fólii a mezi atomy jsou ustaveny silné chemické vazby, což zajišťuje dobrou přilnavost povlaku k fólii. Na tyto úseky fólie je nanášena tenká adhezní podvrstva. Úseky fólie mezi horními vodícími válečky jsou umístěny tak, že proud páry je kondenzován na adhezní podvrstvě pod ostrým úhlem $40-60^\circ$. Teplota kondenzace činí $0,25-0,5$ bodu tání odpařovaného materiálu, tj. ve spojení se skloněnou kondenzací zajišťuje výrobu vysoce porézní vrstvy



sloupcovité struktury prodlouženého krystalitu (dendritů) obklopenou póry ve formě síta s rozvětvenými kanálky s převážně otevřenými, ven směřujícími výstupy. Vysoce porézní vrstva povlaku, jež má požadovanou tloušťku a maximální specifický povrch, může být následně vyrobena na těchto úsecích.

Uspořádání dolních vodících válečků umístěných nad odpařovákem v oblasti přímé kondenzace proudu páry kovu na daný pás zabraňuje vzniku záhybů na širokém pásu. Výroba těchto válečků se šípovými drážkami na válcovém povrchu dovoluje vyrovnávání pásu ze středu k okrajům na účet složky síly napětí pásu vyskytující se při převíjení pásu a směřující od středu k obvodu šípových drážek.

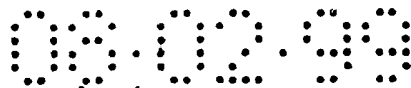
Práce tohoto zařízení bude objasněna s odkazy na obr. 7 a obr. 8.

Schéma zařízení pro nanášení porézního povlaku na obě strany neustále se pohybujícího pásu je ukázáno na obr. 7. Dva dolní válečky se šípovými drážkami na válcových površích jsou ukázány ve dvou projekcích na obr. 8.

Dané zařízení (viz obr. 7) obsahuje vakuovou komoru (není na schématu vidět), odpařovák 9, horní vodící válečky 10, dolní vodící válečky 11, odkláněcí či odchylovací válečky 12, odvíjecí hřídel 13, navíjecí hřídel 14 a válečky 15. Vodící válečky 10, 11 a odkláněcí válečky 12 jsou provedeny ve formě chlazených válců a jsou instalovány nad odpařovákem 9. Pás 17, ohýbající se kolem vodících válečků 10, 11 a odkláněcích válečků 12, tvoří lomenou čáru včetně úseků pásu 17, 18, 19, 20 a úseků 21, 22, 23 a 24; poslední úseky jsou symetrické s prvním úsekem s ohledem na svislou osu odpařováku 9. Tak přímka od středu odpařováku 9 k jakémukoliv bodu úseků 17 a 20 tvoří úhel s normálou v tomto bodě příslušného úseku $\alpha = 0-10^\circ$. Zvláště úhel α mezi přímkou OA a normálou k úseku AB v bodě A má hodnotu $\alpha = 10^\circ$. Přímka ze středu odpařováku 9 k jakémukoliv bodu úseků 18, 19, 20, 22, 23 a 24 vytváří úhel s normálou v tomto bodě příslušného úseku o hodnotě $\beta = 40-60^\circ$. Tak úhel mezi přímkou OC a normálou v bodě C úseku CD má hodnotu $\beta = 40^\circ$ a úhel mezi přímkou OD a normálou úseku CD v bodě D činí $\beta = 60^\circ$. Dolní vodící válečky 11, tvořící úseky 17 a 21, jsou opatřeny šípovými drážkami 25 na válcovém povrchu (viz obr. 8). Úsek pásu 16 se ohýbá kolem úseku 17 mezi válečky 11. Síla napětí pásu F_H působí na pás 16 při jeho převíjení v úseku 17. Síla F_H má složku normály F_n a axiální složku F_o směřovanou podél šípovými drážkami.

Zařízení pracuje následovně.

Odpařovák 9, umístěný ve vakuové komoře (není ve schématu ukázána) daného zařízení (viz obr. 7), vytváří pod vlivem ohřevu



(např. ohřevem elektronového paprsku) proud páry kovu rozšiřující se na celou hemisféru nad odpařovákem 9. Pás 16 je kontinuálně převíjen z odvíjecího hřídele 13 přes dolní vodící válečky 11, horní vodící válečky 10 s odkláněcími válečky 12 a válečky 15 k navíjecímu hřídeli 14. Studený pás 16 přichází z odvíjecího hřídele 13 k nanášecí oblasti v úseku 17 mezi chlazenými válečky 11. Pára kovu z odpařováku 9 kondenzuje v úseku 17 pod úhlem od 0° do 10° ; to umožňuje získat adhezní podvrstvu na daném pásu. Tím, díky šípovým drážkám 25 na válcovitých površích dolních vodících válečků 11, je pás 16 vyhlazován od středu k okrajům působením složky F_0 síly napětí pásu F_H (viz obr. 8). Dále je pás 16 ochlazován na válečku 12 a přichází k nanášecí oblasti úseků 18, 19, 20, kde pára z odpařováku 9 kondenzuje pod úhlem v rozmezí 40° až 60° . Velmi pevná vrstva daného povlaku je postupně nanášena v těchto úsecích s přechodným ochlazování pásu 16 na válečkách 12, což zabraňuje přehřátí. Dále pás 16 přichází přes válečky 15 do oblasti nanášení povlaku na druhé straně pásu 16. Trajektorie pohybu pásu 16 v této oblasti a sled nanášení vrstev jsou analogické těmž, jak bylo popsáno výše. Po ochlazení na válečku 12 je pás 16 navíjen na navíjecí hřídel 14.

1. Způsob výroby katodové fólie včetně kroku nanášení porézní vrstvy titanu na hliníkovou fólii ve vakuu,
v y z n a č u j í c í se tím, že
nanášení je zajišťováno pomocí odpařování titanového elektronového oblouku

při neustálém pohybu hliníkové fólie nad odpařovákem ve vzdálenosti od 300 do 700 mm a pod úhlem dopadu proudu páry na fólii $50 \pm 10^\circ$,

při tlaku vakuové komory od 0,01 do 0,5 Pa,

při teplotě kondenzace od 300 do 550°C ,

poté, co vrstva nitridu titanu je tvořena pomocí odpařování titanu v atmosféře dusíku nebo amoniaku při tlaku 0,01-0,5 Pa.

2. Způsob výroby katodové fólie elektrolytických kondenzátorů podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í se tím, že

tvorba vrstvy nitridu titanu je zajišťována pomocí katodového rozprašování titanového terče v atmosféře dusíku nebo amoniaku při tlaku 0,01-1,0 Pa.

3. Zařízení pro nanášení porézního povrchu na pás, obsahující vakuovou komoru, odpařovák, horní a dolní vodící a odkláněcí či odchylovací válečky pro dopravu pásu, přičemž vodící a odkláněcí válečky jsou zhotoveny ve formě chlazených válců a jsou instalovány nad odpařovákem tak, že pás, ohýbající se kolem válečků, tvoří lomenou čáru, zahrnující úseky pásu mezi vodícími válečky,

v y z n a č u j í c í se tím,

že úseky pásu mezi horními vodícími válečky jsou umístěny nad odpařovákem takovým způsobem, že přímka od středu odpařováku do jakéhokoliv bodu jakéhokoliv z těchto úseků vytváří s normálou v tomto bodě úhel $40-60^\circ$, a

úseky pásu mezi dolními vodícími válečky jsou umístěny nad odpařovákem takovým způsobem, že přímka, spojující střed odpařováku s jakýmkoliv bodem jakéhokoliv z těchto úseků, vytváří s normálou v tomto bodě tohoto úseku úhel $0-10^\circ$.

4. Zařízení podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í se tím, že

dolní vodící válečky jsou opatřeny šípovými drážkami na válcovém

08.02.99

povrchu těchto válečků.

5. Katodová fólie elektrolytického kondenzátoru, obsahující porézní vrstvu titanu na hliníkovém podkladu,
v y z n a č u j í c í se tím, že
je na ni nanesena vrstva nitridu titanu.

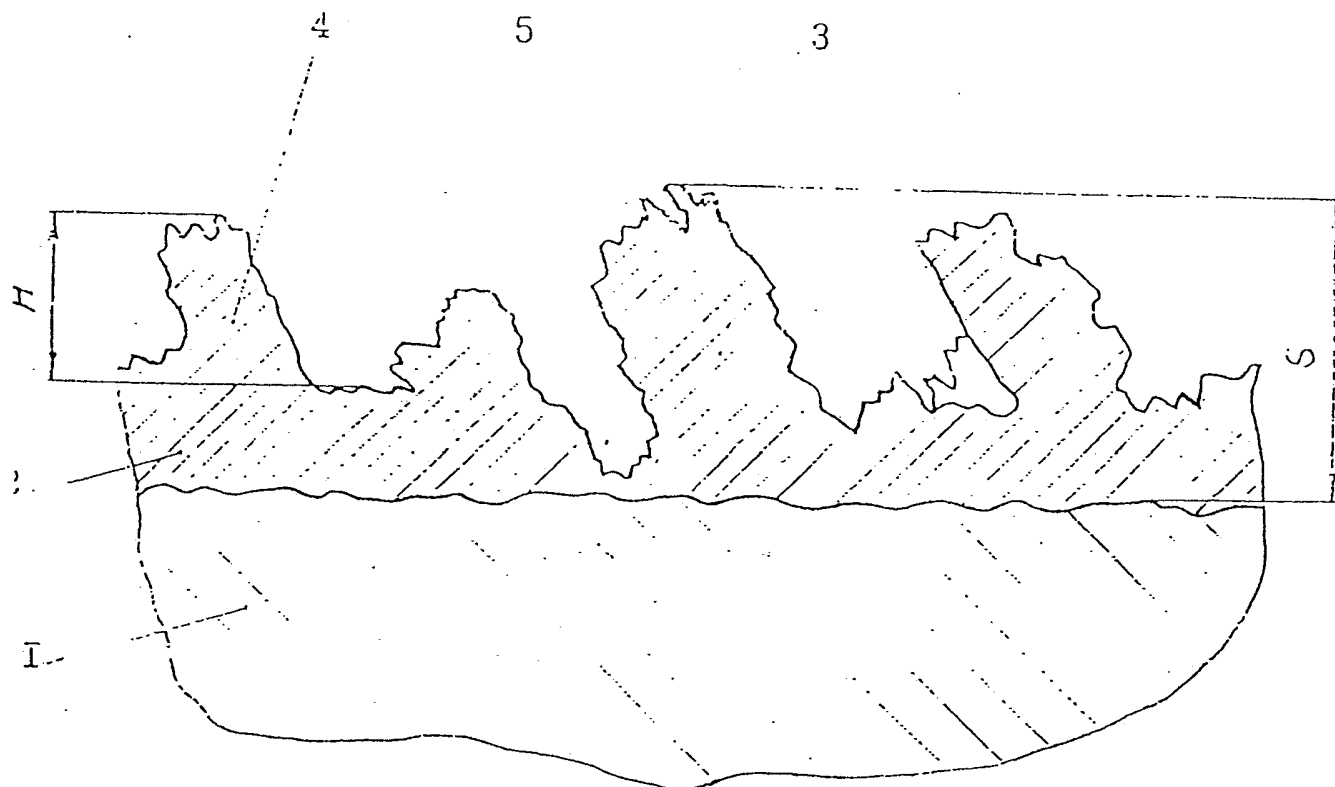
6. Katodová fólie podle nároku 3.

v y z n a č u j í c í se tím, že

tloušťka porézní vrstvy titanu činí $0,5-5,0\mu\text{m}$, vypukliny a prohloubeniny na krystalických zrnech a krystalických blocích porézní vrstvy titanu činí $0,01-1,0\mu\text{m}$, a celková poréznost činí 25-50%, zatímco tloušťka vrstvy nitridu titanu činí $0,05-3,0\mu\text{m}$, velikost zrn nitridu titanu činí $0,01-1,0\mu\text{m}$ a výška vypuklin a prohloubenin na zrnech nitridu titanu je v rozsahu $0,005-0,5\mu\text{m}$.

08.02.99

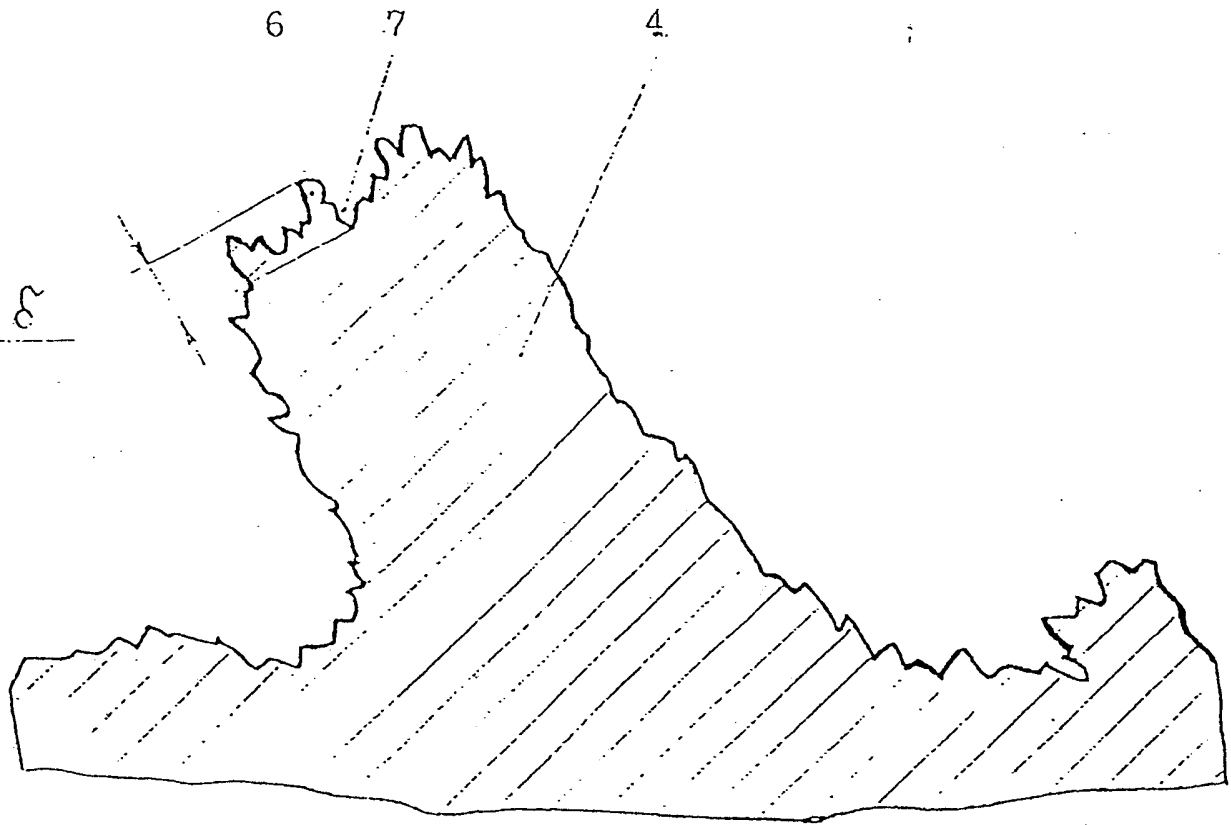
1/8



OBR. 1

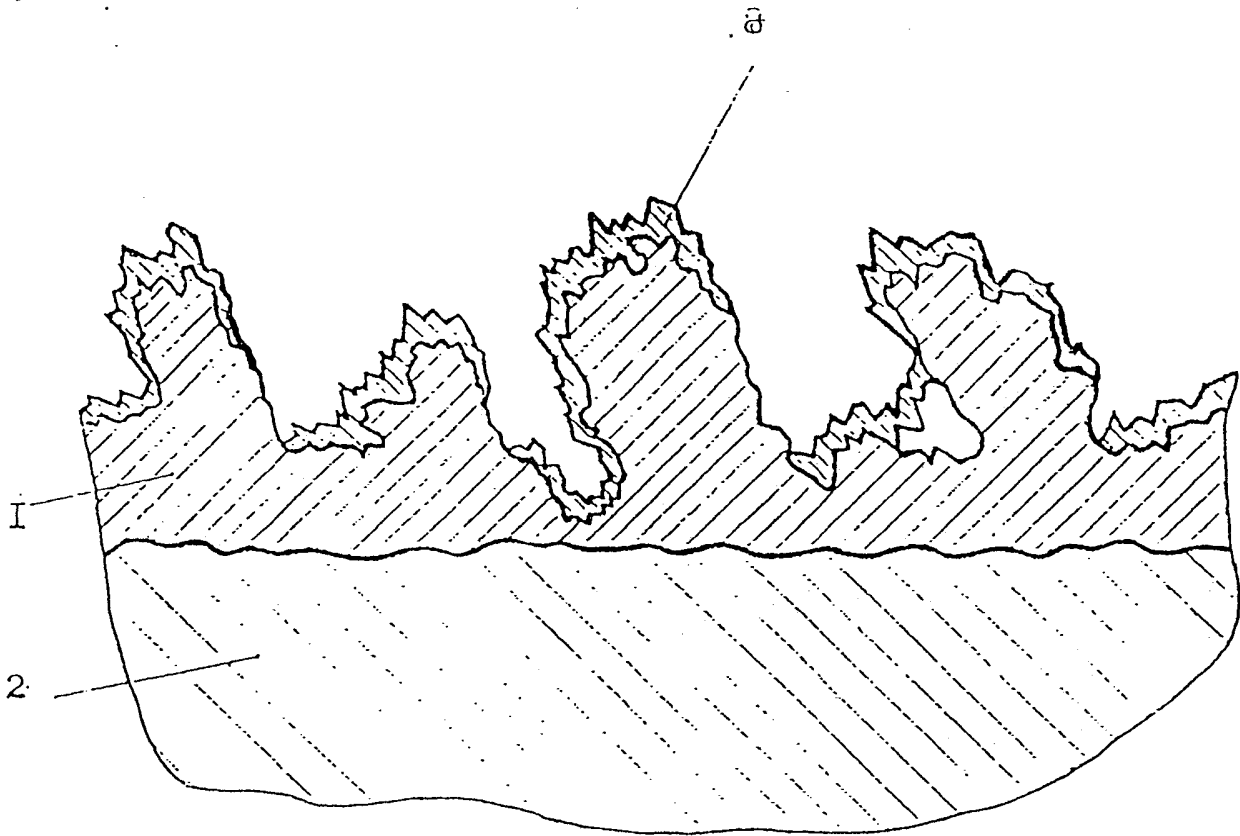
08.02.99

2/8

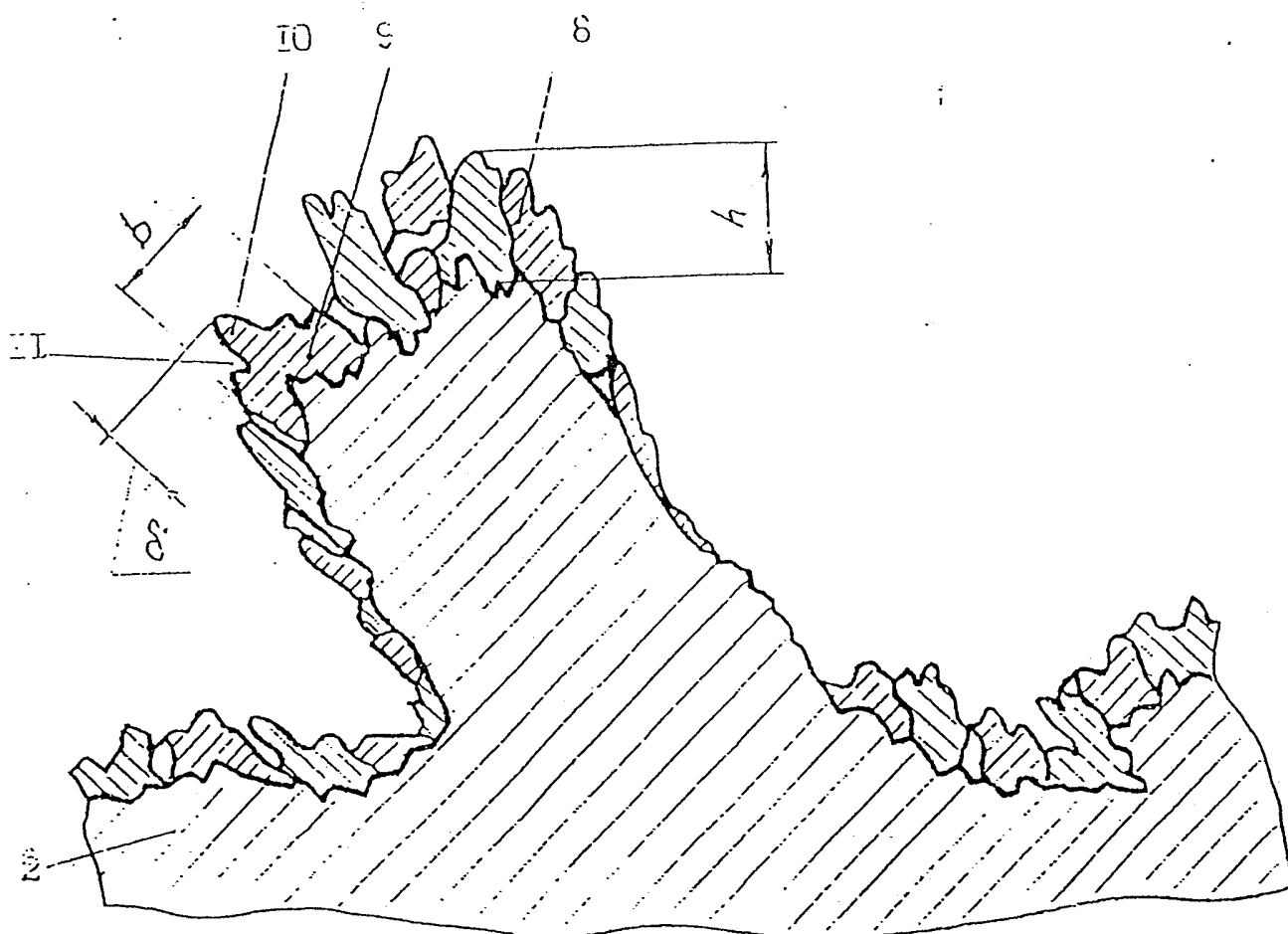


OBR. 2

08.02.99



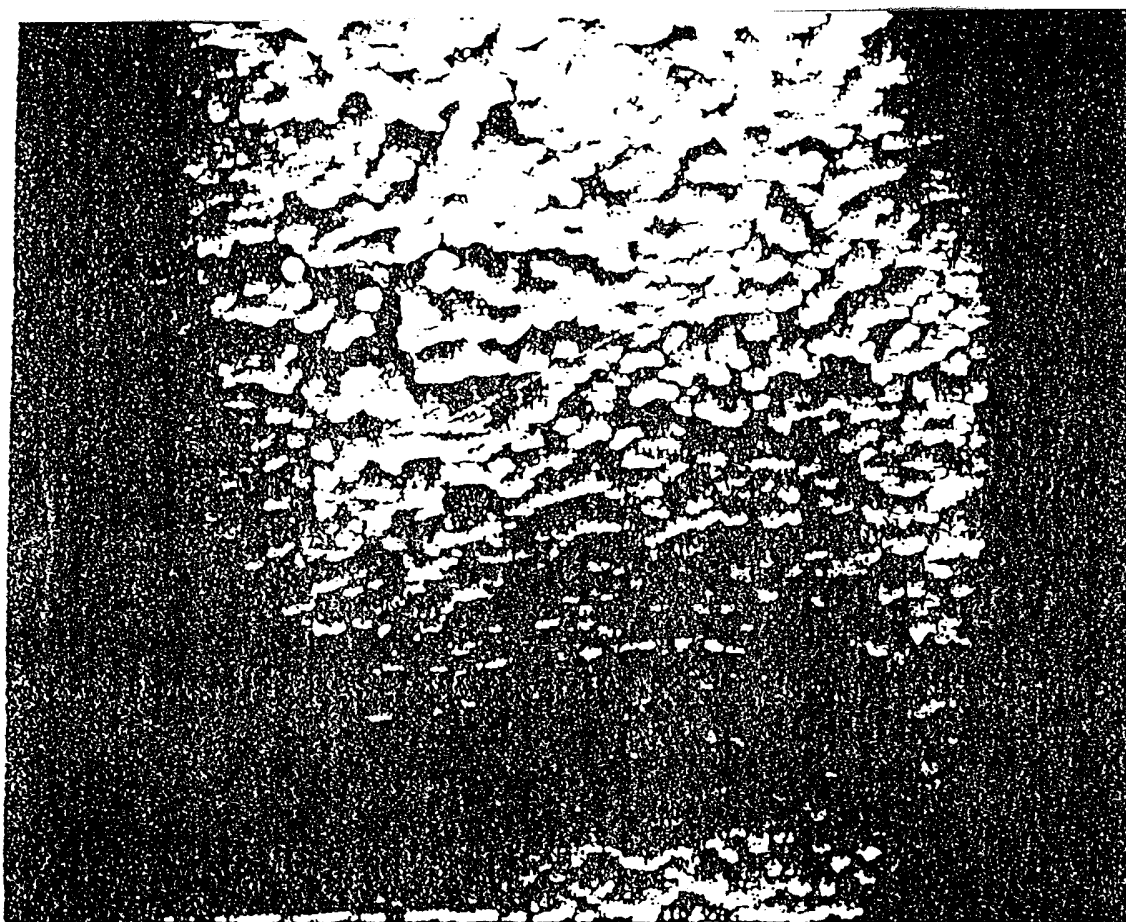
08.02.99



OBR. 4

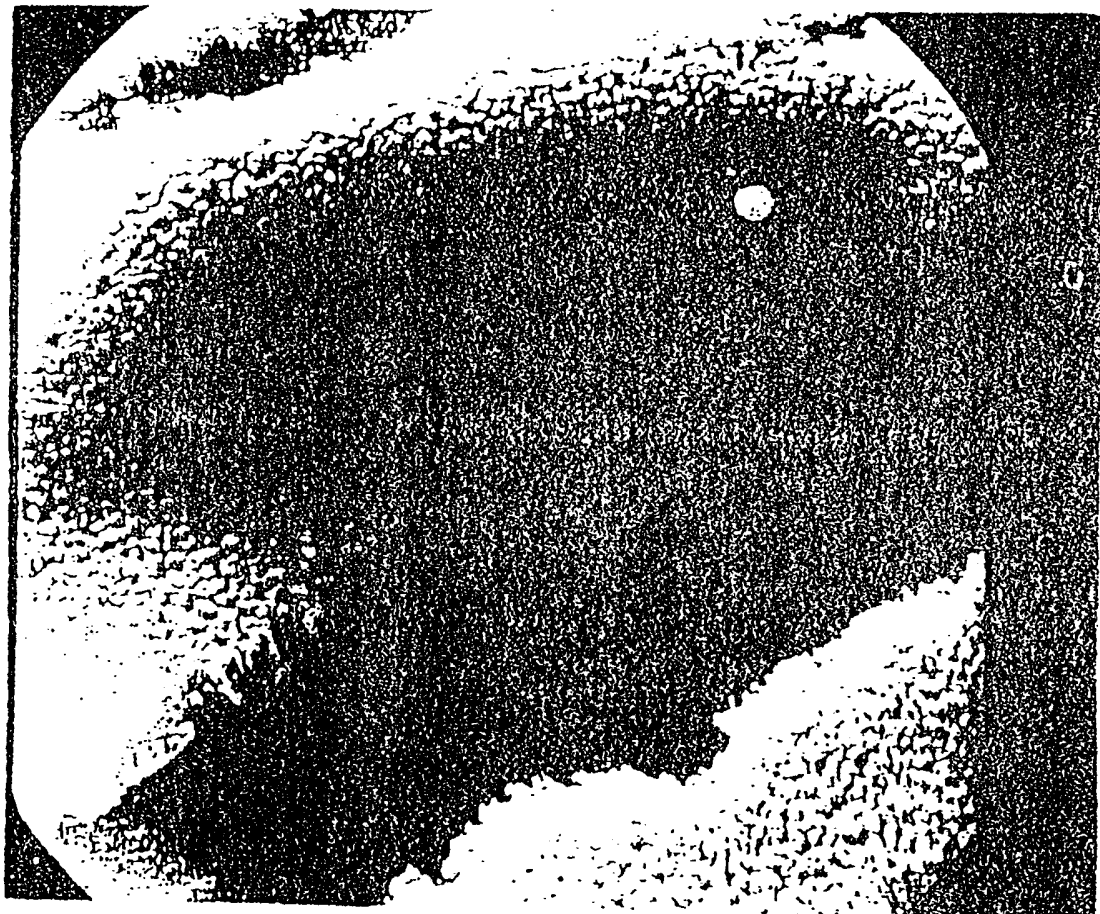
08.02.99

5/8



OBR. 5

08.02.99



OBR. 6

