



(51) МПК

B32B 9/04 (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)**C08J 7/04** (2006.01)**H01G 9/00** (2006.01)**B01D 69/12** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005116488/04, 31.05.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.05.2005

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2006

(45) Опубликовано: 27.03.2007 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2217394 C1, 27.11.2003. RU 2140680
C1, 27.10.1999. US 5696198 A, 09.12.1997. US
5431971 A, 11.07.1995. JP 11087182 A,
30.03.1999.

Адрес для переписки:

142406, Московская обл., г. Ногинск, ул.
Советской конституции, 23А, кв.8, Патентная
служба ООО "Восток", А.Л. Качалову

(72) Автор(ы):

Слепцов Владимир Владимирович (RU),
Щербаков Игорь Владимирович (RU),
Дмитриев Сергей Николаевич (RU),
Иткис Михаил Григорьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Восток" (RU)

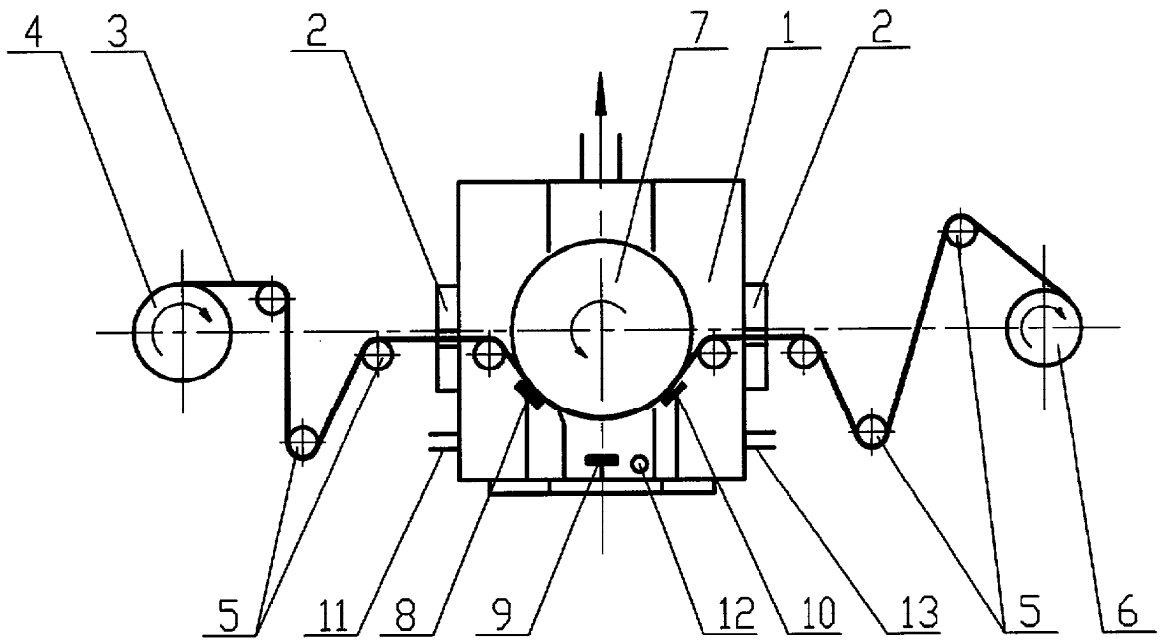
(54) НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЕ ПОКРЫТИЕ НЕСУЩЕЙ ОСНОВЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиционным материалам на основе высокомолекулярных соединений с использованием углерода в наноструктурированных покрытиях, включающих дополнительные элементы и связи, и может быть использовано в качестве анода электролитического конденсатора благодаря накоплению электрического потенциала в токоведущих слоях. Наноструктурированное покрытие несущей основы

связано непосредственно со слоем аморфного углерода sp³-гибридизированного состояния атомов углерода и дополнительно имеет слой металла толщиной 25-250 нм. Поверхность пленочной основы имеет рифления глубиной 10-30 нм и/или оснащена порами величиной 0,2-6 мкм суммарным объемом 10-60%, причем 1/5-1/3 часть пор выполнена сквозными. Изобретение обеспечивает адгезионное сцепление и улучшение электрофизических характеристик материала. 1 ил.

RU 2 2 9 6 0 5 5 C 2



RU 2 2 9 6 0 5 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B32B 9/04 (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)**C08J 7/04** (2006.01)**H01G 9/00** (2006.01)**B01D 69/12** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005116488/04, 31.05.2005**(24) Effective date for property rights: **31.05.2005**(43) Application published: **20.11.2006**(45) Date of publication: **27.03.2007 Bull. 9**

Mail address:

142406, Moskovskaja obl., g. Noginsk, ul.
Sovetskoy konstitutsii, 23A, kv.8, Patentnaja
sluzhba OOO"Vostok", A.L. Kachalovu

(72) Inventor(s):

**Sleptsov Vladimir Vladimirovich (RU),
Shcherbakov Igor' Vladimirovich (RU),
Dmitriev Sergej Nikolaevich (RU),
Itkis Mikhail Grigor'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvenost'ju
"Vostok" (RU)**

(54) **NANOSTRUCTURIZED COATING OF THE CARRYING BASIS**

(57) Abstract:

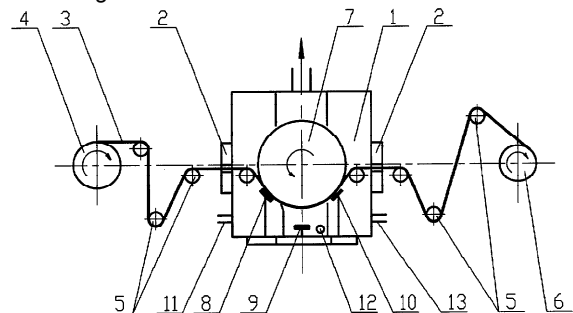
FIELD: chemical industry; production of the nanocomposite materials on the basis of the high-molecular compounds with application of carbon in the nanostructured coatings.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the composite materials on the basis of the high-molecular compounds with usage of the carbon in the nanostructured coatings including the additional devices and connections, and may be used as the anode of the electrolytic capacitor due to storage of the electrical potential in the current-carrying layers. The nanostructured coating of the current-carrying basis is bound directly to the layer of the amorphous carbon sp³ - the hybridized state of the carbon atoms and additionally has the metal layer with the depth of 25-250 nanometers. The surface of the film basis has a flutings of 10-30 nanometers depth and-or is equipped with the pores of 0.2-6

microns and the total volume of 10-60 %. At that 1/5-1/3 part of the pores is through. The invention ensures the adhesion bond and improvement of the electro-physical performances of the material.

EFFECT: the invention ensures the adhesion bond and improvement of the electro-physical performances of the material.

1 dwg



Настоящее изобретение относится к композиционным материалам на основе высокомолекулярных соединений с использованием углерода в наноструктурированных покрытиях, включающих дополнительные элементы и связи.

5 Уровень данной области техники характеризует пористый электропроводящий слоеный материал по патенту US №5696198, С 08 К 3/04, 1997 г., который состоит из проницаемой полимерной матрицы (основы) с высокопористыми тонкодисперсными углеродистыми наполнителями.

10 Этот пленочный модифицированный композитный материал толщиной 70-300 мкм, имеющий плотность 0,6-0,9 г/куб.м и объемную пористость 0,1-0,6 куб.см/г, обладает гидрофобностью, биоинертностью, термо- и хемостойкостью, бактерицидностью, что позволяет его использовать для очистки жидких и газообразных сред. Высокая электропроводность материала интенсифицирует сорбцию и фильтрацию, сорбцию и диффузию, резко повышает избирательность сорбции, позволяет регулировать скорость как сорбции, так и десорбции, что необходимо при многократном использовании

15 материала.

Материал в качестве электросорбента может применяться при опреснении воды в аппаратах электродиализа. Низкое электросопротивление материала, а также адаптированная пористая структура обеспечили уменьшение энергозатрат при электродиализе сравнительно с ионообменными мембранами на 30%.

20 Однако продолжением достоинств описанного пленочного композита являются присущие недостатки: низкая механическая прочность полимерной основы и относительно большая толщина, которые ограничивают его применение в качестве обкладок электролитического конденсатора из-за невозможности изготовления по прогрессивной рулонной технологии металлизации полимерной основы при ее протягивании через камеру напыления, а также больших габаритов конденсаторов, в которых смонтированы аноды из этой пленки.

Отмеченные недостатки устранены в пленке, описанной в патенте RU 2210389, А 61 L 15/00, 04, 2003 г., толщиной 11-14 мкм из полиэфирного материала, которая оснащена двухсторонним наноразмерным токоведущим покрытием из широкой номенклатуры

30 металлов, осаждаемых в вакууме из паровой фазы или напылением на движущуюся пленку. Металлизированное покрытие может быть композитным и дополнительно включать оксиды, бориды, нитриды, сульфиды, карбиды и т.п., что расширяет функциональные возможности изделий из него.

Материал имеет плотность 1,35-1,45 г/куб.см, прочность на разрыв 200-300 Н/кв.мм и

35 температуру плавления 200-250°C.

Недостатком описанной металлизированной пленки является низкая функциональная надежность при использовании в качестве анода электролитического конденсатора из-за отслаивания металлического слоя покрытия полимерной пленки, что предопределено их низкой адгезией.

40 Для улучшения сцепления с полимерной основой используются связи покрытия через различные подслои, как описано в патенте RU 2217394, С 03 С 17/34, 2003 г., выбранном в качестве наиболее близкого аналога предложенному покрытию.

Известное многослойное наноструктурированное покрытие выполнено из большого числа слоев аморфного углерода sp -, sp_2 - и sp_3 -гибридизированных состояний. Это покрытие

45 характеризуется повышенной адгезией к эластичной пленочной подложке, совместимостью с металлами и низкой шероховатостью поверхности.

Последнее обстоятельство является ограничивающим фактором для использования описанного композитного материала в качестве анода электролитического конденсатора по причине малой удельной электрической емкости, которая зависит от площади поверхности

50 пленочного электрода.

Задачей, на решение которой направлено настоящее изобретение, является улучшение электрофизических свойств наноструктурированного токоведущего покрытия несущей пленочной основы.

Требуемый технический результат достигается тем, что в известном наноструктурированном токоведущем покрытии несущей основы, включающем слой аморфного углерода sp_3 -гибридизированного состояния атомов углерода, согласно изобретению несущая основа выполнена из полиэтилентерефталата и имеет

5 образованную посредством ионной или ионно-плазменной обработки высокоразвитую поверхность, которая включает рифления глубиной 10-30 нм и/или оснащена порами величиной 0,2-6 мкм суммарным объемом 10-60%, при этом 1/5-1/3 часть пор выполнена сквозными, толщина слоя sp_3 -гибридизированного состояния атомов углерода составляет 5-50 нм, а сверху покрытие дополнительно имеет токоведущий слой из алюминия или меди
10 толщиной 25-250 нм, полученный ионным осаждением.

Отличительные признаки обеспечили достижение нового качества пленочному материалу с наноструктурированным покрытием: накопление достаточного электрического потенциала в токоведущих слоях, изолированных полиэтилентерефталатной основой с развитой модифицированной поверхностью, который предназначен для использования в
15 качестве анода конденсатора с твердым электролитом.

При этом достигнуто повышенное физическое сцепление функционального металлического слоя с высокоразвитой адгезионной поверхностью полиэтилентерефталатной основы посредством совместимого алмазоподобного нанослоя из аморфного углерода sp_3 -гибридизированного состояния атомов углерода, что позволяет
20 промышленно изготавливать предложенный пленочный материал по рулонной технологии на автономной агрегатированной установке без разрыва технологического потока при движении протягиваемой пленки через вакуумные камеры с последовательно расположенными источниками осаждаемых ионов различных материалов.

Выбор в качестве основы материала полиэтилентерефталатной пленки определен ее
25 служебными характеристиками (высокими физико-механическими и изоляционными свойствами, термостойкостью, устойчивостью химической к истиранию, сминанию, воздействию света и микроорганизмов), которые в совокупности с производительной рулонной технологией изготовления металлопленочных анодов определяют относительно низкую потребительскую стоимость электролитических конденсаторов максимально
30 широкого диапазона мощности.

Рифления и поры поверхности полиэтилентерефталатной основы композитного материала, кроме прямого развития ее площади, выполняют функции так называемой
информационной матрицы, с помощью которой формируются слои структуры осаждаемых
35 компонентов покрытия с адекватным развитием поверхностей, что в сумме кратно увеличивает (не менее 20) фактор развития поверхности покрытия (отношение фактической площади поверхности к ее геометрической площади).

В конечном итоге развитие поверхности служит улучшению электрофизических свойств наноструктурированного пленочного материала, что является целью изобретения.

Размещение между рифленой полиэтилентерефталатной основой и наноразмерным
40 токоведущим металлическим покрытием из алюминия или меди алмазоподобного нанослоя обеспечивает, во-первых, барьер для активных составляющих полимера основы, предотвращающий их диффузию в покрытие, чем стабилизируются электрофизические характеристики пленки; во-вторых, повышение адгезии слоев в этой композитной
структуре до значений более 1,5 Н/мм, а также увеличение критического значения
45 величины электрического пробоя (напряженности поля) в 1,5-1,7 раза, что позволяет значительно увеличить номинальные параметры и срок службы металлопленочных конденсаторов.

Алмазоподобное наноразмерное покрытие обладает полупроводниковыми свойствами, увеличивает диэлектрическую проницаемость материала.

50 Sp_3 -гибридизация осаждаемых атомов аморфного углерода образует нанослой с кристаллической решеткой алмаза, обеспечивая присущие ему свойства и качества.

Алмазоподобный слой при толщине менее 5 нм не оказывает заметного влияния на улучшение электрофизических свойств пленочного материала, а при толщине этого слоя

более 50 нм снижается эластичность пленки и не наблюдается повышение ее прочности.

Осаждение аморфного углерода в вакууме из газовой фазы циклогексана посредством ионно-плазменного источника обеспечивает единство технологического процесса изготовления многослойной металлопленочной структуры в общей поточной линии при

5 сквозной подаче основы из рулона вдоль обрабатывающего оборудования.

Выполнение токоведущего металлического покрытия из алюминия или меди обусловлено их пригодностью для изготовления электродов электролитических конденсаторов, промышленным применением для этих целей по технико-экономическим показателям из числа вентильных металлов.

10 Использование алюминия предпочтительно, потому что он имеет собственный оксид, непосредственно на который наносится слой губчатого алюминия. Покрытие из меди характеризуется минимальным электрическим сопротивлением и может применяться в случаях, когда необходимо обеспечить изделию более высокие теплопроводность и/или

15 электрическую проводимость. Покрытия из этих вентильных металлов обеспечивают минимальный тангенс диэлектрических потерь в конденсаторной структуре, что улучшает показатели назначения изделия в целом.

Непосредственная связь развитой рельефом поверхности полиэтилентерефталатной основы с алмазоподобным нанослоем на порядок повышает прочность их физического сцепления. При этом сформированный рельеф поверхности основы задает профиль и

20 геометрию наносимого сверху каждого слоя, обеспечивая дополнительное развитие поверхности каждого слоя структуры покрытия и материала в целом.

Развитие поверхности несущей пленочной основы материала обеспечивает улучшение физического сцепления совмещаемых поверхностей за счет кратного увеличения площади их контакта.

25 Развитие поверхности слоя металла покрытия, кроме увеличения адгезии, обеспечивает повышение удельной электрической емкости материала - основной технической характеристики электрода электролитического конденсатора.

Слой металлического покрытия в выбранном диапазоне толщины оптимизирован служебными характеристиками назначения в качестве конденсаторной обкладки с твердым

30 электролитом.

При толщине слоя металла в покрытии менее 25 нм резко возрастает электрическое сопротивление, что снижает эффективность конденсатора из-за тепловых потерь.

Толщина слоя металла более 250 нм определяет неоправданные расходы, потому что электрическое сопротивление при этом практически не изменяется.

35 Рифли поверхности пленочной основы менее 10 нм не обеспечивают существенного влияния на адгезию.

При глубине рифлей более 30 нм нарушается однородность электрического поля, так как образуются потенциальные аномалии в вершинах сформированного пирамидального профиля, где вероятны локальные пробои.

40 Наличие в полиэтилентерефталатной пленке и на ее поверхности пор улучшает электрофизические характеристики материала, повышая фактор развития и увеличивая адгезию.

Поры размером менее 0,2 мкм явно не влияют на улучшение адгезии и не создают в пленочной основе информационной матрицы, то есть не оказывают влияния на

45 формирование рельефа и профиля структуры покрытия.

При образовании в полиэтилентерефталатной основе пор размером более 6 мкм резко снижается механическая прочность пленки, ухудшая технологичность рулонной технологии.

Суммарный объем пор менее 10% пленочной основы не создает заметного эффекта улучшения электрофизических свойств материала.

50 В случае формирования в пленочной основе пор суммарным объемом более 60% ее прочность не соответствует растягивающим нагрузкам при рулонной технологии изготовления покрытия материала.

Выполнение 1/5 числа пор сквозными является недостаточным для надежного

сцепления покрытия с полиэфирной основой.

При количестве сквозных пор в пленочной основе более 1/3 от общего числа пор приводит к утрате пластичности полиэфирной пленки как основы материала.

5 Следовательно, каждый существенный признак необходим, а их совокупность является достаточной для достижения новизны качества, не присущего признакам в разобщенности, то есть поставленная в изобретении задача решается в результате получения эффекта суммы признаков, а не суммы их эффектов.

10 Проведенный сопоставительный анализ предложенного технического решения с выявленными аналогами уровня техники, из которого изобретение явным образом не следует для специалиста по материаловедению, показал, что оно не известно, а с учетом возможности промышленного серийного изготовления полиэтилентерефталатной пленки с наноструктурированным покрытием можно сделать вывод о соответствии критериям патентоспособности.

15 Сущность изобретения поясняется чертежом, где схематично изображена установка рулонной технологии изготовления предлагаемого пленочного материала.

Установка включает вакуумируемую камеру 1, оснащенную шлюзовыми устройствами 2, через которые подается обрабатываемая пленка 3 с барабана 4 смотки через систему роликов 5 на барабан 6 намотки.

20 В камере 1 установлен охлаждаемый технологический барабан 7, к которому примыкают последовательно размещенные в субкамерах ионно-лучевые излучатели 8, 9 и магнетрон 10, сблокированные с патрубками 11, 12, 13 системы газонапуска соответственно смеси кислорода с азотом, циклогексана и аргона.

Процесс изготовления материала по изобретению осуществляется следующим образом.

25 Для активизации газовыделения из полимерной пленки 3 при ионно-плазменной обработке поверхности технологический барабан 7 охлаждают до температуры минус 50-100°C, вымораживая воду, которая является основным источником газовыделения. При этом пленка 3 дополнительно обезгаживается и предотвращается ее прожигание.

30 Предварительная ионная обработка поверхности полиэтилентерефталатной пленки в смеси азота и кислорода приводит к разрушению карбонильных групп и ее гидрофобизации. Поверхность пленки становится неполярной и шероховатой из-за образования рельефа, развивающего поверхность контакта с осаждаемыми структурными прослойками покрытия.

35 При движении ленты 3 со скоростью 0,3 м/мин в вакуумной камере 1 последовательно в автоматическом режиме происходит под действием ионно-лучевого потока от излучателя 8 в среде смеси азота и кислорода развитие профиля ее поверхности посредством создания рифлей на глубину 10-30 нм и/или образования пор размером 0,2-6 мкм специальными технологическими приемами, режимами, параметры которых выходят за рамки описываемого техпроцесса и составляют предмет ноу-хау.

40 Поры равно распределены по объему пленки 3 и составляют 10-60%, причем 1/5-1/3 часть создаваемых пор выполняют сквозными.

45 Ионная обработка поверхности полиэтилентерефталатной пленки 3 воздействует на карбонильные группы (C=O) с образованием радикалов при последующей их рекомбинации, образуя поперечные C-O-O-C связи, чему подтверждением служат гидрофобность ее поверхности и высокое значение краевых углов смачивания, низкая величина полярного компонента поверхностной энергии, связанные с уменьшением количества полярных групп на поверхности полиэтилентерефталатной пленки 3.

50 Далее в среде циклогексана под воздействием ионно-лучевого излучателя 9 происходит модификация развитой поверхности пленки 3 за счет осаждения атомов аморфного углерода sp_3 -гибридизированного состояния, формируя слой толщиной 5-50 нм. Формируемый нанослой содержит аморфную фазу углерода α -C, характеризующуюся структурой с координационным числом 4, подобно алмазу, что позволяет квалифицировать его как алмазоподобный.

На поверхности модифицированной пленки 3 создается высокоразвитый геометрический

рельеф, а также формируется энергетический рельеф поверхности, насыщаемый избыточной энергией, что повышает адгезию до 200 раз.

Этот нанослой на основе углерода обладает полупроводниковыми свойствами, а пленка с алмазоподобным слоем покрытия имеет увеличение в 1,5-2,0 раза электрической прочности. В поверхностных слоях полимера образуется заряд, поверхностная проводимость возрастает на порядок, объемная проводимость модифицированной пленки 3 увеличивается вдвое.

Наноразмерное алмазоподобное покрытие полиэтилентерефталатной пленки 3 обеспечивает рост в два раза критического значения электрического поля (напряженности поля, в котором происходит пробой), что улучшает эксплуатационные характеристики изготовленных на ее основе анодов с твердым электролитом для металлопленочных конденсаторов.

Затем в среде аргона, который предотвращает загрязнение наносимого токоведущего покрытия оксидами, не требуя откачки из субкамеры активных газов, посредством магнетрона 10 осуществляется ионное осаждение алюминия или меди на сформированный адгезионный подслой углерода модифицированной поверхности пленки 3.

При этом следует отметить, что осаждение слоя металла толщиной 25-250 нм из паровой фазы в среде аргона обеспечивает максимальную адгезию более 1,5 Н/мм сравнительно с традиционными средами металлизации.

Установлено, что с увеличением напряжения разряда (4,5-5,5 кВ) возрастает адгезия алюминиевого и медного слоя к активированной поверхности полиэтилентерефталатной пленки 3.

Токведущий слой алюминия или меди формируют в оптимизированном диапазоне толщины из условий функционирования электролитических конденсаторов в широком диапазоне электрической емкости при надежной работе в течение длительного срока эксплуатации.

Обработку противной поверхности пленки 3 описанной последовательностью действий проводят повторным протягиванием реверсированного рулона с полуфабрикатом, снятого с барабана 6 смотки. Принципиально возможно проводить двухстороннее нанесение композитного покрытия одновременно за один проход ленты 3, что сопряжено с дополнительными капитальными затратами.

Из готовой полиэтилентерефталатной металлизированной пленки штампуют электроды заданных габаритов, которые в совокупности с твердым электролитом, наносимым на поверхность покрытия, используются в качестве анода компактных и электрически емких конденсаторов, в которых приложенная энергия запасается в тонком слое объемного заряда на границе электрод-электролит.

Электролитические конденсаторы, в которых используются аноды из предложенной полиэтилентерефталатной пленки с наноструктурированным композитным покрытием на модифицированной поверхности, имеют относительно низкую потребительскую стоимость при высокой удельной мощности и стабильности зарядно-разрядных характеристик в широком температурном интервале эксплуатации.

Формула изобретения

Наноструктурированное токоведущее покрытие несущей основы, включающее слой аморфного углерода sp_3 -гибридизированного состояния атомов углерода, отличающееся тем, что несущая основа выполнена из полиэтилентерефталата и имеет образованную посредством ее ионной или ионоплазменной обработки высокоразвитую поверхность, которая включает рифления глубиной 10-30 нм и/или оснащена порами величиной 0,2-6 мкм суммарным объемом 10-60%, при этом 1/5-1/3 часть пор выполнена сквозными, толщина слоя sp_3 -гибридизированного состояния атомов углерода составляет 5-50 нм, а сверху покрытие дополнительно имеет токоведущий слой из алюминия или меди толщиной 25-250 нм, полученный ионным осаждением.