

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3874208号
(P3874208)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 31/04 (2006. 01)
 C 2 3 C 16/26 (2006. 01)
 HO 1 G 9/058 (2006. 01)
 HO 1 M 4/02 (2006. 01)
 HO 1 M 4/04 (2006. 01)

CO 1 B 31/04 1 O 1 Z
 C 2 3 C 16/26
 HO 1 G 9/00 3 O 1 A
 HO 1 M 4/02 D
 HO 1 M 4/04 A

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-136894
 (22) 出願日 平成8年5月30日(1996. 5. 30)
 (65) 公開番号 特開平9-315808
 (43) 公開日 平成9年12月9日(1997. 12. 9)
 審査請求日 平成15年5月27日(2003. 5. 27)

(73) 特許権者 000001236
 株式会社小松製作所
 東京都港区赤坂二丁目3番6号
 (74) 代理人 100071054
 弁理士 木村 高久
 (72) 発明者 山本 浩
 神奈川県平塚市万田1200 株式会社
 小松製作所 研究所内
 審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイト薄膜、グラファイト薄膜の製造方法およびこれを用いた二次電池およびコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体表面に形成された、グラファイト薄膜において、
 前記基体表面を覆うように形成された平面薄膜部と、
 前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とから構成され、
 前記垂直方向の膜厚が1 μm程度であること
 を特徴とするグラファイト薄膜。

【請求項 2】

基体表面に形成された、グラファイト薄膜において、
 前記基体表面を覆うように形成された平面薄膜部と、
 前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とから構成され、
 前記平面薄膜部及び前記起立薄膜部は、
 炭素を含む化合物ガスあるいは前記化合物ガスと水素またはハロゲンガスとの混合ガスがプラズマ励起され、生成されたプラズマガスが、所望の温度に加熱せしめられ且つ減圧下におかれた基体の表面に導かれることによって形成されたこと
 を特徴とするグラファイト薄膜。

【請求項 3】

真空チャンバ内に被処理基体を設置し、当該被処理基体を所望の温度に加熱せしめる被

10

20

処理基体加熱工程と、

前記真空チャンバ内を真空排気し、当該真空チャンバ内の圧力を減圧するチャンバ減圧工程と、

原料ガスとして、 CH_4 と H_2 との混合ガスを、プラズマ励起してガスプラズマを生成するプラズマ生成工程と、

前記ガスプラズマを音速よりも大きい流速をもつように加速するプラズマ加速工程と、

所望の温度に加熱せしめられ且つ減圧下におかれた前記被処理基体の表面に前記ガスプラズマを導き、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなるグラファイト薄膜を形成する薄膜形成工程と、を有すること

10

を特徴とするグラファイト薄膜の製造方法。

【請求項 4】

前記被処理基体加熱工程で、前記被処理基体を 800 程度まで加熱し、

前記チャンバ減圧工程で、前記真空チャンバ内の圧力を 0.1 Torr 程度まで減圧すること

を特徴とする請求項 3 記載のグラファイト薄膜の製造方法。

【請求項 5】

基体表面に形成された第 1 の電極と、前記第 1 の電極の上層に形成されたイオン伝導体材料と、このイオン伝導体材料の上層に形成された第 2 の電極とから構成され、

前記第 1 の電極が、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなる膜厚 1 μm 程度のグラファイト薄膜で構成されていること

20

を特徴とする二次電池。

【請求項 6】

電解液を含浸させたセパレータを挟んで多数の内部電極を形成した電気二重層コンデンサにおいて、

前記内部電極が、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなる膜厚 1 μm 程度のグラファイト薄膜で構成されていること

を特徴とするコンデンサ。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グラファイト薄膜、グラファイト薄膜の製造方法およびこれを用いた二次電池およびコンデンサに係り、特に、新規な結晶構造をもつグラファイト薄膜に関する。

【0002】

【従来技術】

現在充放電可能な電池（二次電池）としては、鉛蓄電池が最もポピュラーであり、この他、特にリチウム電池、ニッケル電池、マンガン電池などがあげられる。電池は電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積する装置であり、正極・活物質／電解質／活物質・負極の組み合わせで構成される。そしてこの正極・負極には電子伝導性材料、電解質にはイオン伝導性材料、正極活物質には酸化剤、負極活物質には還元剤が用いられる。

40

【0003】

しかしながらいずれも化学反応を利用するものであるが、蓄えようとするエネルギーに応じて相応の容積と重量は免れ得ず、電気自動車やソーラーカーへの利用を考えると時には小型化への要求が極めて高くなる。

【0004】

例えば、従来、図 16 に示すように、内底面に正極集電体 102 が取り付けられ、絶縁パッキン 108 が載置された正極缶 101 に正極 103 を圧着し、さらに微多孔性ポリプロピレンのセパレータ 107 を載置し、電解液を含浸させる一方、この上に、負極缶 104

50

の内面に負極集電体 105 を取り付けると共に負極 106 を圧着してなるものを、絶縁パッキン 108 を介してかしめ込むことにより形成されたコイン型リチウム電池が提案されている（特開平 6-325753 号）。負極としてはグラファイトが用いられているが、黒鉛化度が高く表面積の高いものを用いる必要がある。

【0005】

また、正極材料として、繊維状グラファイトを用いた例も提案されている（炭素 TRANSO 1991 (No. 150) p. 319 - 327)。しかしながらグラファイトファイバーを負極板として成形しなければならず、依然として、電解液との接触面積が十分に大きいとはいえず、有効利用可能な部分が小さく、特に比表面積が小さいという問題があった。

10

【0006】

一方、同じエネルギーを従来の積層型セラミックコンデンサに蓄えようとする試みもなされているが、十分なエネルギーを得ることができなかった。

【0007】

蓄積エネルギーの増大をはかるには、イオン伝導性材料からなる電解質および電極物質の改良のほかに、電極物質とイオン伝導性材料との接触面積の増大も大きな要素となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

このように、二次電池の蓄積エネルギーの増大への要求は高まっているにもかかわらず、十分な蓄積エネルギーを得ることのできるものではなかった。

20

【0009】

そこで、電極材料としては、表面積が大きく伝導性の高い材料が求められていた。

【0010】

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、このような電池の電極物質等に用いられる表面積が極めて大きく、まったく新規な構造のグラファイト薄膜を提供することを目的とする。

【0011】

また本発明は、エネルギー密度が飛躍的に高く、コンパクトな電池を提供することを目的とする。

30

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の特徴は、基体表面に形成された、グラファイト薄膜において、前記基体表面を覆うように形成された平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とから構成され、前記垂直方向の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 程度であることである。望ましくは、前記基体はモリブデンまたは単結晶シリコン基板であることを特徴とする。

本発明の第 2 の特徴は、基体表面に形成された、グラファイト薄膜において、前記基体表面を覆うように形成された平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とから構成され、前記平面薄膜部及び前記起立薄膜部は、炭素を含む化合物ガスあるいは前記化合物ガスと水素またはハロゲンガスとの混合ガスがプラズマ励起され、生成されたプラズマガスが、所望の温度に加熱せしめられ且つ減圧下におかれた基体の表面に導かれることによって形成されたことである。

40

【0016】

本発明の第 3 の特徴は、真空チャンバ内に被処理基体を設置し、当該被処理基体を所望の温度に加熱せしめる被処理基体加熱工程と、前記真空チャンバ内を真空排気し、当該真空チャンバ内の圧力を減圧するチャンバ減圧工程と、原料ガスとして、 CH_4 と H_2 との混合ガスを、プラズマ励起してガスプラズマを生成するプラズマ生成工程と、前記ガスプラズマを音速よりも大きい流速をもつように加速するプラズマ加速工程と、所望の温度に加

50

熱せしめられ且つ減圧下におかれた前記被処理基体の表面に前記ガスプラズマを導き、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなるグラファイト薄膜を形成する薄膜形成工程と、を有することである。

さらなる特徴は、前記被処理基体加熱工程で、前記被処理基体を 800 程度まで加熱し、前記チャンバ減圧工程で、前記真空チャンバ内の圧力を 0.1 Torr 程度まで減圧することである。

【0017】

本発明の第4の特徴は、基体表面に形成された第1の電極と、前記第1の電極の上層に形成されたイオン伝導体材料と、このイオン伝導体材料の上層に形成された第2の電極とから構成され、前記第1の電極が、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなる膜厚1 μ m 程度のグラファイト薄膜で構成されているようにしたことを特徴とするリチウム二次電池にある。

10

【0018】

本発明の第5の特徴は、電解液を含浸させたセパレータを挟んで多数の内部電極を形成した電気二重層コンデンサにおいて、前記内部電極が、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなる膜厚1 μ m 程度のグラファイト薄膜で構成したことを特徴とする。ところで、インダクションプラズマ法やDCプラズマジェット法により、ガスをプラズマ化して、活性化し反応性を高めた状態で、このプラズマ化されたガスを被処理基体表面に向けて高速で噴射させることにより、薄膜形成、エッチングあるいは表面改質などの表面処理を行うという技術は既に公知であり、半導体薄膜の形成あるいはエッチング、あるいは酸化、窒化などの表面改質処理等に広く利用されている。

20

【0019】

本発明者等は、プラズマジェット法を用いて、種々の実験を重ねいろいろな薄膜を形成した結果、表面積が非常に大きく、膜特性が極めて良好でまったく新規な構造のグラファイト薄膜を発見した。

【0020】

本発明によれば、極めて安定で再現性良く得ることができ、表面積が非常に大きいものとなる。

30

【0021】

本発明によれば、プラズマジェットを吹きつけることによって、被処理基体表面に、膜質が良好で信頼性の高いグラファイト薄膜を形成することができる。

【0022】

本発明によれば、プラズマジェットを吹きつけることにより、被処理基体表面に、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなるグラファイト薄膜を形成することができる。

【0023】

本発明によれば、第1の電極を、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなるグラファイト薄膜で構成しているため、この上層に形成されたイオン伝導体材料との接触面積を極めて大きくとることができ、高効率の二次電池を得ることが可能となる。

40

【0024】

本発明によれば、内部電極を、平面薄膜部と、前記平面薄膜部に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部とからなるグラファイト薄膜で構成しているため、電解液との接触面積を極めて大きくとることができ、大容量のコンデンサを得ることが可能となる。

【0025】

なおここで原料ガスの供給は、キャリアガスとして、アルゴンなどの不活性ガスと共に

50

うようにしてもよい。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0027】

本発明実施例のグラファイト薄膜は、図1に断面説明図を示すと共に、図2乃至図6に電子顕微鏡で撮影した結晶構造の写真を示すように、 n^+ 型の単結晶シリコン基板11の表面に形成された平面薄膜部12と、この平面薄膜部12に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部13とからなるものであることを特徴とする。

10

【0028】

ここで図2は、10k倍、図3は30k倍の平面拡大写真、図4は傾斜角40度の方向からとった30k倍の拡大写真、図5は垂直方向からとった30k倍の拡大写真、図6は垂直方向からとった50k倍の拡大写真である。

【0029】

図7はこのグラファイト薄膜のラマンスペクトルを示す図である。

【0030】

次に、このグラファイト薄膜を形成する装置について説明する。

【0031】

この装置は、プラズマジェット法を用いたもので、図8に示すように、誘導コイル1に高周波電源2から13.56MHzの高周波電流を印加し、石英製のラバールノズル3内を流れる原料ガスをプラズマ励起して、ガスプラズマを生成し、これを真空チャンバー4内に設置された n^+ 型の単結晶シリコン基板11の表面に超音速で導くことにより、グラファイト薄膜を形成するようにしたものである。ここで被処理基体としての基板は基板支持台に設けられたヒータ6によって所望の温度に維持できるように構成されており、熱電対8によって温度を検出しながら温度コントローラ9によってヒータ用電源7のヒータへの供給電圧を制御している。

20

【0032】

ラバールノズル（末広ノズルともいう）では、ノズル内を通過する原料ガスが断熱膨張せしめられてノズル出口3eから音速 a よりも大きい流速 u で噴射されるように、後述する条件の下で、超音速ノズルであるラバールノズル3が構成されている。

30

【0033】

ラバールノズル3は、中細のノズルであり、被処理基体である線材の表面に噴射すべき原料ガスを供給するガス導入口3a（20mmφ）と、ガス進行に伴い断面積が徐々に小さくなるよう構成されたガス導入口3bと、ノズル全体で最小の断面積 A_1 （直径 d_1 ：10mmφ）をなすスロート部3cとこのスロート部から所定の広がり角をもって断面積が徐々に拡大せしめられ、最大断面積 A_2 （直径 d_2 ：22mmφ）のガス噴射口3eからプラズマ流 P が噴射されるガス噴射管3dとから構成されている。そして、スロート部3cの外側には、プラズマ生成手段として誘導コイル1（コイル径：16mm、コイル巻き数：5）が巻回されており、該誘導コイル1に高周波電流が通電されるとスロート部3c内に誘導電磁場が形成され、スロート部3cを通過するガスがプラズマ励起される。このようにして、最小の断面積 A_1 をもつスロート部3cで、良好にプラズマ化される。そして、基板に向けて、ラバールノズル3の噴射口3eからプラズマ流 P が噴射されるように構成されている。

40

【0034】

次にこの装置を用いたグラファイト薄膜の形成方法について説明する。

まず、被処理基体5として n^+ 型の単結晶シリコン基板11を基板支持台に設置し、温度コントローラ9によって温度制御を行いながら、基板温度が800℃を維持するように制御する。

【0035】

50

そして真空チャンバー 4 内を真空ポンプ（図示せず）を用いて真空排気し、圧力を 0 . 1 Torr とし、原料ガスとして、 CH_4 : 50cc/min. と H_2 : 500cc/min. の混合ガスをガス導入口 3 a からラバールノズル 3 に供給する。

【 0 0 3 6 】

そして、スロート部 3 c においては、高周波電源 2 がオン状態に設定され、誘導コイル 1 に高周波電流（1 kW、13 . 56 MHz）が流れると、管内に誘導電磁場が発生し、この場のエネルギーによって高密度のガスが、加熱励起され、プラズマ化される。

【 0 0 3 7 】

そして、プラズマ化された高密度ガスは、下流側のガス噴出管 3 d によるノズルの広がりのために膨張加速され、ガス噴出口 3 e から超音速のプラズマ流 P となって噴射される。このプラズマ流 P を超音速で被処理基体 5 上に導き、1 時間の成膜処理により、図 1 に断面構造を示すと共に、図 2 乃至図 6 にいろいろな角度および倍率で撮影した電子顕微鏡写真を示すように、平面薄膜部 1 2 と、この平面薄膜部 1 2 に対して垂直方向に起立せしめられ、規則的に配列された多角形網面構造をもつ起立薄膜部 1 3 とからなるグラフィイト薄膜 G が形成される。

10

【 0 0 3 8 】

ところで、気体力学の理論によれば、たとえば 2 原子気体の場合、導入された原料ガス 6 のよどみ圧 P_0 と噴出口 4 a の下流の圧力 P_1 との比 P_1 / P_0 が、約 0 . 52 以下、スロート部 3 c の断面積 A_1 と噴出口 3 e の断面積 A_2 の比（末広比） A_2 / A_1 が 1 を越える場合に、ガスが断熱膨張されて、噴射流速が超音速、つまり音速 a よりも大きい流速 u となる。

20

【 0 0 3 9 】

また、スロート部 3 c の前後の広がり角は、あまり大きいと壁面で境界層の剥離が発生するので、適切な大きさ、たとえば 15° 程度とする必要がある。

【 0 0 4 0 】

しかしながら、ラバールノズル 1 は、上述するように内部を通過する原料ガスが断熱膨張せしめられるように設計されているため、この断熱膨張過程において急冷され、被処理基体表面に達するまでには被処理基体の劣化を生じない程度の適切な温度になる。このときの温度は、上記末広比 A_2 / A_1 （この例では 0 . 4）によって決まるので、ノズル 1 の設計条件によって任意の温度を得ることができる。

30

【 0 0 4 1 】

さらに、プラズマ流は、超音速をもつため、被処理基体に到達するまでの時間が極めて短く、被処理基体に到達するまでに、加熱、プラズマ化によって励起された状態が元の状態に戻ってしまうことがない。このように、いわゆる励起状態を維持したまま温度を適温まで下げることができる。したがって、膜質を向上させることができる。また、短時間で噴射が終了するため、成膜速度が高まり、作業効率も向上することとなる。

【 0 0 4 2 】

以上説明した現象は、一次元流体力学の理論により次のように説明される。

【 0 0 4 3 】

すなわち、完全気体の断熱流れにおける流体温度と流速の関係は次式により表される。

40

【 0 0 4 4 】

$$T_0 = T + (1/2) \cdot \{(\gamma - 1) / (\gamma \cdot R)\} \cdot (u)^2 \quad \dots (1)$$

あるいは、

$$T_0 / T = 1 + \{(\gamma - 1) / 2\} \cdot (M)^2 \quad \dots (2)$$

ここに、

T_0 : 流れの全温度（加熱部であるスロート部 3 の温度にほぼ等しい）

T : 流れの静温度（いわゆる温度）

γ : ガスの比熱比

R : ガス定数

u : 流れの流速

50

M：マッハ数

である。

【0045】

上記(2)式は、上記(1)式をマッハ数(u/a 、 a ：音速)を用いて書き換えたものである。また、マッハ数 M は、末広比 A_2/A_1 の関数として一義的に決定される。

【0046】

上記(1)式より断熱膨張過程では、全温度 T_0 の値が一定に保たれるため、流速 u の増加とともに、静温度 T の低下が起こることがわかる。つまり、流れの速度が大きいほど、急速な温度低下が起こる。

【0047】

また、上記(2)式より、温度比 T_0/T の値は、マッハ数 M の2乗に比例して増加する。たとえば、2原子気体($\gamma = 1.4$)の場合、マッハ数 $M = 5$ のとき、温度比 $T_0/T = 6$ となる。すなわち、高温に加熱された反応性プラズマをラバールノズル1を用いて高マッハ数まで断熱膨張加速させることにより、プラズマ温度 T を被処理基体である単結晶シリコン基板11に適する温度まで下げることができるのがわかる。また、このときプラズマ粒子は極めて高速に加速されるため(たとえば、 $T = 1500$ (K)、 $\gamma = 1.4$ 、 $R = 500$ (J/kgK)、 $M = 5$ の場合、 $u = 5123$ (m/s)となる)、被処理基体に到達するまでの時間が非常に短く、プラズマは初期活性状態をほぼ維持したまま低温で被処理基体に到達することができる。

【0048】

なお前記実施例では基板として単結晶シリコン基板を用いた例について説明したが、単結晶シリコンに限定されることなく、他の材料を用いるようにしてもよく、またMo, Ni, Feなどの金属基板あるいは絶縁性基板上にも形成可能である。

【0049】

図9乃至図11にMo基板上に前記実施例と同一条件でグラファイト薄膜を形成した場合の電子顕微鏡写真を示す。ここで図9は、30k倍の平面拡大写真、図10は傾斜角40度の方

【0050】

ここで条件は種々変更可能であるが、プラズマ励起に際して投入電力を800~1000w程度と大きくする必要ある。また、温度についても600~800とするのが望ましい。さらに真空チャンバーの圧力は0.1以下とするのが望ましい。

【0051】

また、実施例では、誘導コイルによってガスを、プラズマ励起しているが、プラズマ励起に際しては、ECRプラズマ、ヘリコンプラズマ等、他のプラズマ励起手段を使用してもよい。

【0052】

このようにして得られたグラファイト薄膜を負極として用い、図12に示すようなボタン型構造のリチウム二次電池を形成した場合、3000mAh/kg以上の容量と100%放電深度で、1500サイクル以上の寿命を達成することができた。これはスポンジのような微細なグラファイト構造を有する負極14を用いたことによる電極面積の大幅な向上と、高い黒鉛化度のためであると考えられる。ここで負極に本発明のグラファイト薄膜を用いた他は図16に示した従来例のリチウム二次電池と同様であり、微多孔性ポリプロピレンのセパレータ107に電解液を含浸させこれを正極103とで挟むように構成したものである。なお、図16で示したリチウム二次電池の構成要素と同一の要素には同一符号を付し、説明は省略した。

【0053】

また、本発明のグラファイト膜は金属箔上に直接形成することができ、結着剤が不溶とな

10

20

30

40

50

り、蓄電容量を向上することができる。また、製造が容易であり、また蓄電容量の向上もグラファイト膜付き負極とセパレータ正極を単純に積層するだけで極めて容易に形成可能である。

【0054】

ちなみに従来は、天然黒鉛と酸化第二銅と結着剤を混合して金属箔や金属メッシュ、三次元多孔体等に塗布して乾燥、熱処理後プレスして、さらに減圧乾燥して水分除去を行うことによって形成され、製造工程が極めて複雑であるという問題があった。また、結着材が90:1より大きくなければ結着力が発揮されず黒鉛などの脱落が発生するため、結着材が必要不可欠であり、結着材の体積分黒鉛量が少なく、蓄積容量を十分に大きくすることができないという問題があった。これに対し、本発明のリチウム二次電池によれば、上述したような問題は解決され、小型で蓄積容量の大きい二次電池を得ることができる。また本発明はこのほか円筒型構造のリチウム二次電池にも適用可能である。

10

【0055】

また図13に示すように、このグラファイト薄膜を電気二重層コンデンサの内部電極24として用いた場合にも大容量化を図ることが可能となる。ここで25は微多孔性ポリプロピレン製セパレータであり、26は電極である。

【0056】

ここで、内部電極24は直径20mm、厚さ0.1mmの銅板の表面にH₂流量500sccm、CH₄流量50sccm、高周波出力1kw、加熱温度800の条件にて片面1時間づつ厚さ1μmの本発明のグラファイト薄膜を形成したものをを用いた。また(C₂H₅)₄PBF₄の0.5Mプロピレンカボネート溶液を電解液として微多孔性ポリプロピレン製セパレータを間に挟んだ電極板を100層積層し、交互に負極、正極とする。

20

【0057】

このようにして形成した電気二重層コンデンサに充電電圧を3Vにて充電を行い容量密度を計測したところ30~40Wh/Lを得た。また、充放電サイクルを10万回以上くり返し実施して容量密度の低下を測定したが5%以下の容量密度低下しかなく、極めて長寿命であった。

【0058】

また、その他、本発明のグラファイト薄膜は、触媒担体として用いることにより広大な接触面積を提供することができる。図14に示すように基体31の表面および裏面に平面薄膜部32と起立薄膜部33とからなるグラファイト薄膜Gを形成することにより、極めて表面積の大きい触媒担体を構成することができる。例えばこの触媒担体に、Li、K、H-Hg、K-FeCl₃、Br₂、H₂SO₄、Feをインターカレーションして、有機反応の触媒として使用した場合従来に比べて10倍以上の速度で反応を進行することができた。

30

【0059】

また、本発明のグラファイト薄膜は、水素吸蔵材料としても有効である。図15に示すように、所望の粒径のグラファイトからなる粒子41の表面に平面薄膜部42と起立薄膜部3とからなるグラファイト薄膜Gを形成することにより、極めて表面積の大きい水素吸蔵材料を構成することができる。グラファイト薄膜は、カリウムにより層間化合物を形成することで、水素吸蔵、放出を繰り返すが、本発明のグラファイト薄膜を用いることにより、水素吸蔵、放出速度が従来に比べ10倍以上になった。またサイクル寿命を10000サイクルに高めることができた。

40

【0060】

さらにまた、図8で示した装置を用いたグラファイト薄膜の形成に際し基板をモリブデンおよびシリコンとした場合にそれぞれCH₄ガス流量と濃度とを変化させ、グラファイト薄膜を顕微鏡写真で判定した。その結果本発明の良好なグラファイト薄膜が形成されるのは次表のようにメタン濃度が所定量以上である時であり、またモリブデン基板を用いた場合の方がシリコン基板に比べて良好な高比表面積グラファイト薄膜を形成することができることがわかる。

50

【 0 0 6 1 】

No.	基板	メタン 濃度	流 量	高比表面積グラファイト膜
1	Mo	5 %	525 sccm	○
2	Mo	2	510	○
3	Mo	2	1020	×
4	Mo	1	1010	×
5	Si	10	550	○
6	Si	5	525	○(成長不足)
7	Si	2	510	×
8	Si	1	2020	×
9	Si	1	1010	×

10

ここで高周波出力は1 k w 基板温度は8 0 0 とした。

【 0 0 6 2 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明してきたように、本発明によれば、表面積が極めて大きく、黒鉛度の高いグラファイト薄膜を得ることができ、これはリチウム二次電池の電極材料など種々の素子材料として極めて有効である。また本発明の方法によれば極めて容易に再現性良くグラファイト薄膜を得ることができる。

20

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明実施例のグラファイト薄膜を示す模式的断面図

【 図 2 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 3 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 4 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 5 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 6 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 7 】 同グラファイト薄膜のラマンスペクトルを示す図

30

【 図 8 】 同グラファイト薄膜を形成するため成膜装置を示す図

【 図 9 】 本発明の他の実施例のグラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 1 0 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 1 1 】 同グラファイト薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【 図 1 2 】 本発明実施例のグラファイト薄膜を用いたリチウム二次電池を示す図

【 図 1 3 】 本発明実施例のグラファイト薄膜を用いた電気多重層コンデンサを示す図

【 図 1 4 】 本発明実施例のグラファイト薄膜を用いた触媒担体を示す図

【 図 1 5 】 本発明実施例のグラファイト薄膜を用いた水素吸蔵材料を示す図

【 図 1 6 】 通常のリチウム二次電池を示す図

【 符 号 の 説 明 】

40

1 誘導コイル

2 高周波電源

3 ラバールノズル

3 b ガス導入管

3 a ガス導入口

3 c スロート部（喉部）

3 d ガス噴射管

3 e ガス噴射口

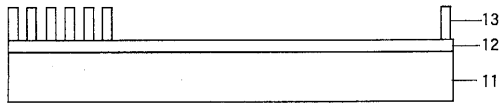
4 真空チャンバー

5 被処理基体

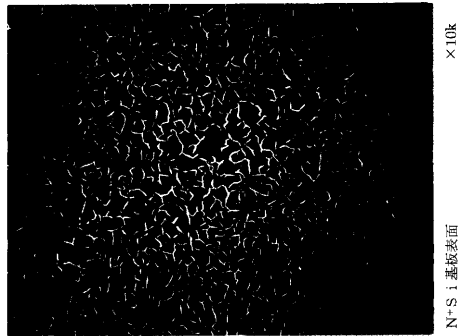
50

6	ヒータ	
7	ヒータ用電源	
8	熱電対	
9	温度コントローラ	
P	プラズマ流	
1 1	単結晶シリコン基板	
1 2	平面薄膜部	
1 3	起立薄膜部	
1 4	負極	
2 4	内部電極	10
2 5	セパレータ	
2 6	電極	
3 1	基体	
3 2	平面薄膜部	
3 3	起立薄膜部	
4 1	粒子	
4 2	平面薄膜部	
4 3	起立薄膜部	
G	グラファイト薄膜	
1 0 1	正極缶	20
1 0 2	正極集電体	
1 0 3	正極	
1 0 4	負極缶	
1 0 5	負極集電体	
1 0 6	負極	
1 0 7	セパレータ	
1 0 8	絶縁パッキン	

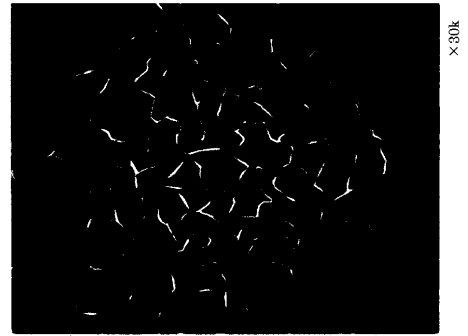
【 図 1 】



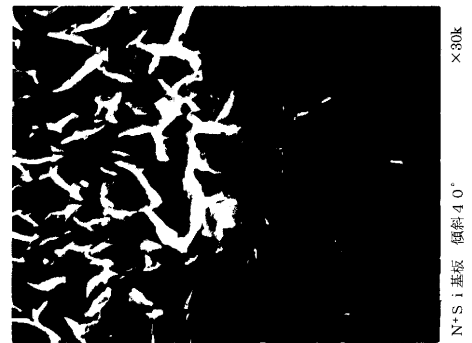
【 図 2 】



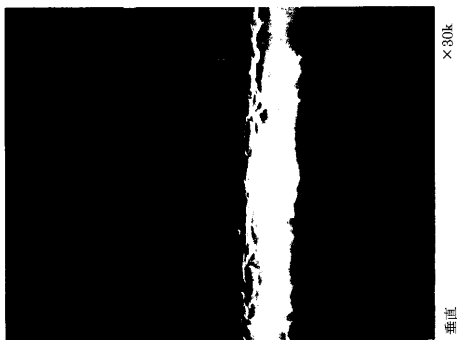
【 図 3 】



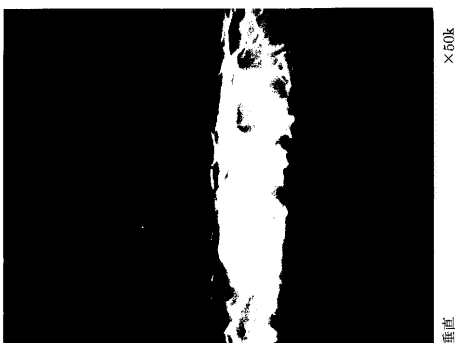
【 図 4 】



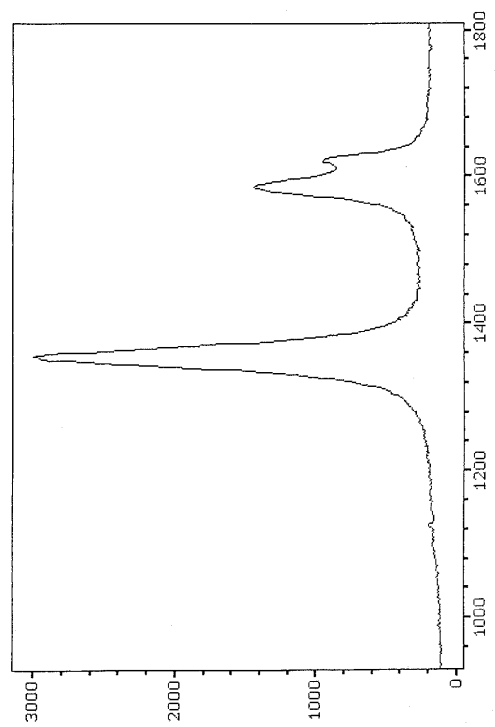
【 図 5 】



【 図 6 】

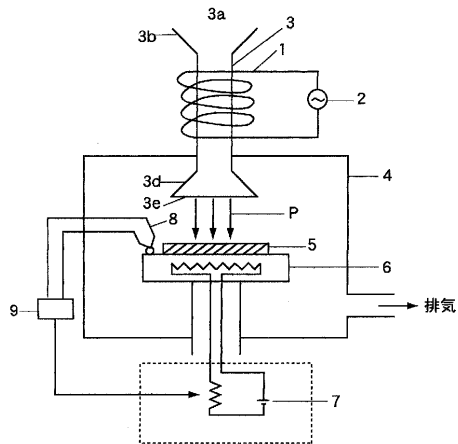


【 図 7 】

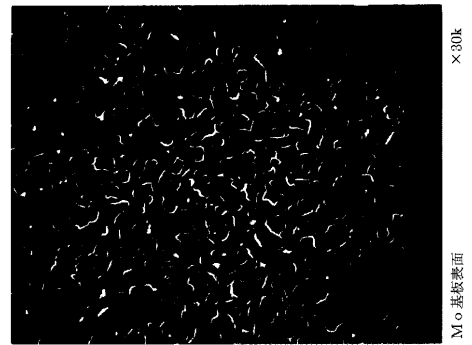


【図 8】

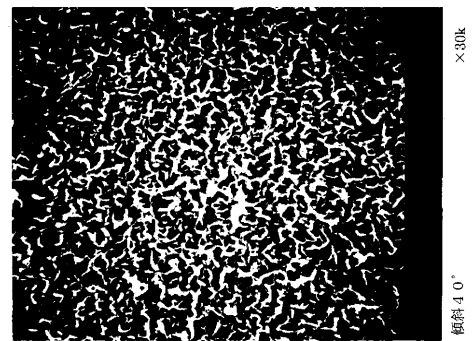
<成膜装置構成>



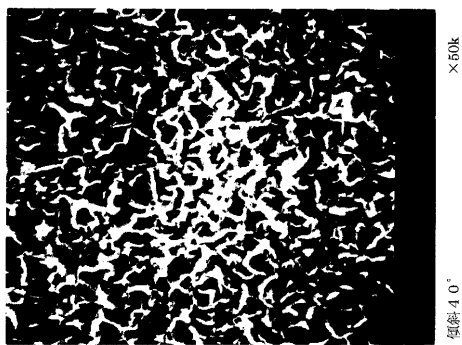
【図 9】



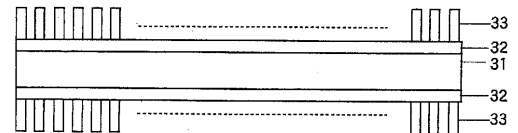
【図 10】



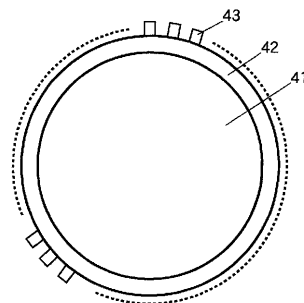
【図 11】



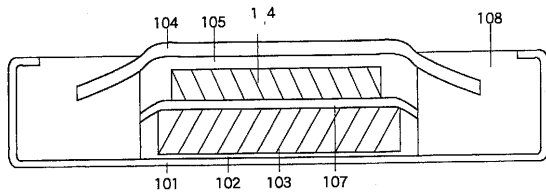
【図 14】



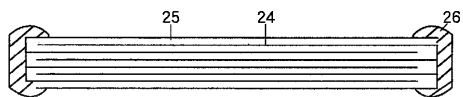
【図 15】



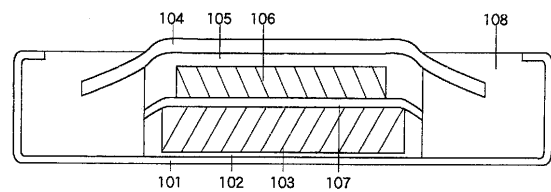
【図 12】



【図 13】



【図 16】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/58 (2006.01)		H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 10/40 (2006.01)		H 0 1 M 10/40	Z

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 1 6 5 4 7 0 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 1 8 6 2 7 (J P , A)
 特開平 0 8 - 2 0 3 5 0 3 (J P , A)
 特公昭 4 2 - 0 1 9 6 8 7 (J P , B 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 31/04
 C23C 16/26
 H01G 9/058
 H01M 4/02, 4/04, 4/58, 10/40
 WPI (DIALOG)
 JSTPlus(JDream2)