

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5679528号  
(P5679528)

(45) 発行日 平成27年3月4日(2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

|              |           |              |
|--------------|-----------|--------------|
| (51) Int.Cl. |           | F I          |
| HO 1 G 11/06 | (2013.01) | HO 1 G 11/06 |
| HO 1 G 11/46 | (2013.01) | HO 1 G 11/46 |
| HO 1 G 11/86 | (2013.01) | HO 1 G 11/86 |
| HO 1 M 4/139 | (2010.01) | HO 1 M 4/139 |

請求項の数 2 (全 11 頁)

|              |                              |           |                     |
|--------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2010-132286 (P2010-132286) | (73) 特許権者 | 000153878           |
| (22) 出願日     | 平成22年6月9日(2010.6.9)          |           | 株式会社半導体エネルギー研究所     |
| (65) 公開番号    | 特開2011-23710 (P2011-23710A)  |           | 神奈川県厚木市長谷398番地      |
| (43) 公開日     | 平成23年2月3日(2011.2.3)          | (72) 発明者  | 山崎 舜平               |
| 審査請求日        | 平成25年4月24日(2013.4.24)        |           | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2009-146227 (P2009-146227) |           | 半導体エネルギー研究所内        |
| (32) 優先日     | 平成21年6月19日(2009.6.19)        | (72) 発明者  | 荒井 康行               |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                      |           | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
| 前置審査         |                              |           | 半導体エネルギー研究所内        |
|              |                              | (72) 発明者  | 小森 美帆               |
|              |                              |           | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
|              |                              |           | 半導体エネルギー研究所内        |
|              |                              | (72) 発明者  | 鈴木 幸恵               |
|              |                              |           | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
|              |                              |           | 半導体エネルギー研究所内        |
|              |                              |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイスの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極の集電体の表面に、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な第1の層を形成し、

前記第1の層の表面に、アルカリ金属を含む膜を形成して、負極を作製する蓄電デバイスの作製方法であって、

第1の反応室に、前記アルカリ金属を含む化合物を配置し、高周波電力を用いて、前記アルカリ金属を含む化合物を蒸発させてガス化し、前記ガスと、水素ガスとを、前記第1の反応室と連結された第2の反応室へ供給し、前記第2の反応室に配置された第1の電極に高周波電力を供給し、前記ガスに含まれるアルカリ金属をイオン化し、前記第2の反応室に配置された第2の電極上の前記第1の層に、前記イオン化されたアルカリ金属を含浸させ、前記負極の活物質として機能させることを特徴とする蓄電デバイスの作製方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記負極の集電体の表面に、微結晶シリコンを形成し、

前記微結晶シリコン中の非結晶シリコンを除去して、前記第1の層を形成することを特徴とする蓄電デバイスの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一形態は、蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスの開発が行われている。

【0003】

上記リチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスの電極は、集電体の表面に活物質を形成することにより作製される。また、高い作動電圧を得るために、予めリチウム又はナトリウム等のアルカリ金属イオンを活物質に導入する技術（プレドープ技術ともいう）が知られている（例えば特許文献1）。

10

【0004】

特許文献1では、負極の作製において、集電体の表面にリチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料を含む層を形成し、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料を含む層の表面に別途用意されたリチウム箔を圧着してリチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料を含む層にリチウムイオンを導入する技術が開示されている。リチウムその他のアルカリ金属は、一般的に反応性が高く、例えば水と激しく反応する。このためアルカリ金属は、危険性が高く、取り扱いが難しい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特開平8-107048号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一態様では、蓄電デバイスの電極の形成にアルカリ金属を用いる場合であっても安全に電極を作製することを課題の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、蓄電デバイスの作製において、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面にアルカリ金属膜を減圧下で成膜し、成膜したアルカリ金属膜を用いて、アルカリ金属イオンが含浸された電極の活物質を作製するものである。

30

【0008】

本発明の一態様は、正極、負極、及び電解質を有する蓄電デバイスの作製方法であって、負極の集電体の表面にアルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層を形成し、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面にアルカリ金属膜を減圧下で形成し、前記アルカリ金属膜をイオン化させつつアルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層に含浸させることにより負極を作製することを特徴とする蓄電デバイスの作製方法である。

【0009】

なお、本発明の一態様において、アルカリ金属膜は、化学気相成長法を用いて形成してもよい。

40

【0010】

また、本発明の一態様において、アルカリ金属膜は、物理気相成長法を用いて形成してもよい。

【0011】

また、本発明の一態様において、物理気相成長法は、真空蒸着法又はスパッタ法としてもよい。

【発明の効果】

【0012】

本発明の一態様により、アルカリ金属を用いる際の危険性を低減することができるため、より安全に電極、及び当該電極を有する蓄電デバイスを作製することができる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】蓄電デバイスの構造を示す図である。

【図 2】蓄電デバイスの作製方法の一例を示す断面図である。

【図 3】化学気相成長装置を説明する図である。

## 【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の実施の形態の一例について、図面を用いて以下に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではないとする。なお、説明中に図面を参照するにあたり、同じものを指す符号は異なる図面間でも共通して用いる場合がある。また、同様のものを指す際には同じハッチパターンを使用し、特に符号を付さない場合がある。

10

【 0 0 1 5 】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、蓄電デバイスについて説明する。

【 0 0 1 6 】

蓄電デバイスとして、キャパシタあるいは二次電池が含まれる。キャパシタ 1 1 1 の構造を図 1 ( A ) に示し、二次電池 1 1 2 の構造を図 1 ( B ) に示す。

20

【 0 0 1 7 】

キャパシタ 1 1 1 は、筐体 1 3 1、正極集電体 1 3 2 及び正極活物質 1 3 3 を含む正極 1 3 8、負極集電体 1 3 4 及び負極活物質 1 3 5 を含む負極 1 3 9、正極 1 3 8 及び負極 1 3 9 の間に配置されたセパレータ 1 3 6、並びに電解液 1 3 7 を有する。

【 0 0 1 8 】

正極集電体 1 3 2 として、アルミニウム ( A l )、チタン ( T i ) 等の単体あるいは化合物を用いればよい。

【 0 0 1 9 】

正極活物質 1 3 3 として、活性炭、カーボンナノチューブ、フラーレン、ポリアセン等を用いればよい。

30

【 0 0 2 0 】

負極集電体 1 3 4 としては、銅 ( C u )、アルミニウム ( A l )、ニッケル ( N i )、チタン ( T i ) 等の単体あるいは化合物を用いればよい。

【 0 0 2 1 】

負極活物質 1 3 5 には、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な材料及びアルカリ金属の化合物が含まれる。アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な材料としては、炭素、シリコン、又はシリコン合金等がある。アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な炭素として、粉末状または繊維状の黒鉛やグラファイト等の炭素材を用いることが可能である。

【 0 0 2 2 】

また負極活物質 1 3 5 としてシリコン材料を用いる場合、微結晶シリコン ( マイクロクリスタルシリコン ) を成膜し、微結晶シリコン中に存在する非結晶シリコンをエッチングにより除去したものをを用いてもよい。微結晶シリコン中に存在する非結晶シリコンを除去すると、残った微結晶シリコンの表面積が大きくなる。

40

【 0 0 2 3 】

アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な材料で形成される層に、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が吸蔵され反応して、負極活物質 1 3 5 が形成される。

【 0 0 2 4 】

セパレータ 1 3 6 として、紙、不織布、ガラス繊維、又は合成繊維を用いることができる。合成繊維としては、例えばナイロン ( ポリアミド )、ビニロン ( ビナロンともいう ) (

50

ポリビニルアルコール系繊維)、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、又はポリウレタンなどを用いることができる。ただし、セパレータ136としては、後述する電解液137に溶解しない材料を選ぶ必要がある。

#### 【0025】

より具体的には、セパレータ136の材料として、例えば、フッ素系ポリマ、ポリエーテル(例えばポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド等)、ポリオレフィン(例えばポリエチレン又はポリプロピレン等)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、及びポリウレタンなどの高分子材料、該高分子材料の誘導体、セルロースなどの高分子材料、紙、並びに不織布から選ばれる1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

#### 【0026】

電解液137は、アルカリ金属イオンを含み、アルカリ金属イオンが電気伝導を担っている。電解液137は、例えば溶媒と、その溶媒に溶解するアルカリ金属塩とから構成される。アルカリ金属塩としては、例えばナトリウム塩等を挙げることができ、ナトリウム塩としては、例えば、塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ )、フッ化ナトリウム( $\text{NaF}$ )、過塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_4$ )、硼弗化ナトリウム( $\text{NaBF}_4$ )、塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )、フッ化リチウム( $\text{LiF}$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、硼弗化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、塩化カリウム( $\text{KCl}$ )、フッ化カリウム( $\text{KF}$ )、過塩素酸カリウム( $\text{KClO}_4$ )、硼弗化カリウム( $\text{KBF}_4$ )等を挙げることができ、これらを使用する電解液137に単独または二種以上を組み合わせ使用することができる。

20

#### 【0027】

また電解液137の溶媒として、例えば、環状カーボネート類(例えばエチレンカーボネート( $\text{EC}$ )、プロピレンカーボネート( $\text{PC}$ )、ブチレンカーボネート( $\text{BC}$ )、又はビニレンカーボネート( $\text{VC}$ )など)、非環状カーボネート類(例えばジメチルカーボネート( $\text{DMC}$ )、ジエチルカーボネート( $\text{DEC}$ )、エチルメチルカーボネート(以下、 $\text{EMC}$ と略す)、メチルプロピルカーボネート( $\text{MPC}$ )、メチルイソブチルカーボネート( $\text{MIPC}$ )、又ジプロピルカーボネート( $\text{DPC}$ )など)、脂肪族カルボン酸エステル類(例えばギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、又はプロピオン酸エチルなど)、 $\gamma$ -ラクトン類(例えば $\gamma$ -ブチロラクトンなど)、非環状エーテル類(1,2-ジメトキシエタン( $\text{DME}$ )、1,2-ジエトキシエタン( $\text{DEE}$ )、又はエトキシメトキシエタン( $\text{EME}$ )など)、環状エーテル類(例えばテトラヒドロフラン又は2-メチルテトラヒドロフランなど)、又はアルキルリン酸エステル(例えばジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、又はリン酸トリオクチルなど)若しくはそのフッ化物を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。

30

#### 【0028】

二次電池112は、筐体141、正極集電体142及び正極活物質143を含む正極148、負極集電体144及び負極活物質145を含む負極149、正極148及び負極149の間に配置されたセパレータ146、電解液147を有する。

40

#### 【0029】

二次電池112の正極集電体142としては、キャパシタ111の正極集電体132と同様の材料を用いればよい。

#### 【0030】

正極活物質143として、アルカリ金属含有複合酸化物を用いればよい。アルカリ金属含有複合酸化物としては、例えばナトリウム、リチウム、カリウムなどのアルカリ金属と、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄などの遷移金属とを含む酸化物を用いることができる。例えばリチウムと遷移金属とを含む酸化物の一例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ などが挙げられる。また、複数種の遷移金属がアルカ

50

リ金属含有複合酸化物に含まれていてもよい。

【 0 0 3 1 】

二次電池 1 1 2 の負極集電体 1 4 4 としては、キャパシタ 1 1 1 の負極集電体 1 3 4 と同様の材料を用いればよい。

【 0 0 3 2 】

二次電池 1 1 2 の負極活物質 1 4 5 としては、キャパシタ 1 1 1 の負極活物質 1 3 5 と同様の材料を用いればよい。

【 0 0 3 3 】

さらに二次電池 1 1 2 の負極活物質 1 4 5 として、スズ ( S n ) を含む合金を用いることも可能である。

10

【 0 0 3 4 】

二次電池 1 1 2 のセパレータ 1 4 6 及び電解液 1 4 7 としては、キャパシタ 1 1 1 のセパレータ 1 3 6 及び電解液 1 3 7 と同様の材料を用いればよい。

【 0 0 3 5 】

ここで、蓄電デバイスの作製方法について説明する。

【 0 0 3 6 】

本実施の形態の蓄電デバイスの作製方法について図 2 を用いて説明する。図 2 は、蓄電デバイスの作製方法の一例を示す断面図である。

【 0 0 3 7 】

まず図 2 ( A ) に示すように、集電体 2 0 1 を準備し、集電体 2 0 1 の表面にアルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層 ( 以下、アルカリ金属イオン吸蔵放出層 2 0 2 とも示す。 ) を形成する。

20

【 0 0 3 8 】

集電体 2 0 1 としては、例えば図 1 に示す負極集電体 1 3 4 に適用可能な材料を用いることができる。

【 0 0 3 9 】

アルカリ金属イオン吸蔵放出層 2 0 2 は、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な材料を用いて形成することができる。例えば、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な材料をバインダ及び導電材と混合し、得られた混合物をシート状に延ばして乾燥させることによりアルカリ金属イオン吸蔵放出層 2 0 2 を形成することができる。アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な材料としては、例えば図 1 に示す負極活物質 1 3 5 に適用可能な炭素材料、シリコン材料、又はシリコン合金材料等を用いることができる。また、アルカリ金属イオンとして例えばリチウムイオンではなくナトリウムイオンを用いる場合、蓄電デバイスの製造コストを低減することができる。また、バインダとしては、例えば樹脂材料などを用いることができる。また、導電材としては、例えばカーボンブラック又はアセチレンブラックなどを用いることができる。

30

【 0 0 4 0 】

次に、図 2 ( B ) に示すように、アルカリ金属イオン吸蔵放出層 2 0 2 の表面にアルカリ金属膜 2 0 3 を形成する。

【 0 0 4 1 】

40

アルカリ金属膜 2 0 3 は、負極活物質 1 3 5 の作製時において、水分及び酸素を除去した雰囲気、代表的には減圧下でアルカリ金属イオン吸蔵放出層 2 0 2 表面に形成する。アルカリ金属膜 2 0 3 の作製方法の代表例としては、物理気相成長法 ( P V D 法ともいう ) 又は化学気相成長法 ( C V D 法ともいう ) などがある。

【 0 0 4 2 】

物理気相成長法としては、例えば真空蒸着法又はスパッタリング法を用いることができる。スパッタリング法では、例えば、アルカリ金属の塩化物若しくはフッ化物をターゲットとし、希ガスイオンでターゲットをスパッタリングしつつ、水素でアルカリ金属の塩化物若しくはフッ化物を還元してアルカリ金属膜 2 0 3 を形成する。

【 0 0 4 3 】

50

化学気相成長法としては、例えばプラズマCVD法、熱CVD法、MOCVD法（有機金属気相成長法）などを用いることができる。これらの成膜方法を用いてアルカリ金属膜203を形成することにより、アルカリ金属膜203を大気に曝すことなく形成することができるため、安全に負極活性物質及び負極を形成することができる。なお、図2（B）では、アルカリ金属膜203を一様な厚さで示しているが、これに限定されず、複数の膜厚の異なる部分を有していてもよく、複数の分離していてもよい。

#### 【0044】

その後、アルカリ金属膜203をイオン化させつつ、イオン化されたアルカリ金属をアルカリ金属イオン吸蔵放出層202に含浸させる。アルカリ金属膜203のイオン化は経時的に進み、アルカリ金属膜203がアルカリ金属イオンとしてアルカリ金属イオン吸蔵放出層202に含浸されることにより、図2（C）に示すように、活物質204が形成され、負極を作製することができる。このとき図2（C）に示すように、活物質204がアルカリ金属イオン吸蔵放出層202より膨張してもよい。ただしこれに限定されず、膨張しない材料を用いることにより、活物質204の膨張を抑制することもできる。

10

#### 【0045】

図2に一例として示すように、本実施の形態の蓄電デバイスの作製方法は、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面にアルカリ金属膜を減圧下で形成した後、アルカリ金属膜をアルカリ金属イオンとしてアルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層に含浸させるものである。これにより、アルカリ金属を用いる際の危険性を低減することができるため、より安全に電極を作製することができる。

20

#### 【0046】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ及び置き換えを行うことができる。

#### 【0047】

##### （実施の形態2）

次に、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面にアルカリ金属膜を形成する方法の一形態として、CVD法を用いた形態を示す。

#### 【0048】

図3に、化学気相成長装置の概略図を示す。化学気相成長装置は、原料をガス化する第1の反応室301と、第1の反応室301で発生したガスを原料としてCVD法により、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面にアルカリ金属膜を形成する第2の反応室303がリング305等で連結されている。なお、第1の反応室301及び第2の反応室303は互いに開放されており、第1の反応室301で発生したガスを第2の反応室303に導入することができる。

30

#### 【0049】

第1の反応室301は石英で形成される。また、第1の反応室301はガスラインを介してガス供給手段307に接続される。ガス供給手段307は、ガスが充填されるシリンダ309、圧力調整弁311、ストップバルブ313、マスフローコントローラ315などで構成されている。ここでは、ガス供給手段307のシリンダ309には、還元性ガス、代表的には水素が含まれる。なお、シリンダ309として、還元性ガスのほか、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガスを含むシリンダを設けてもよい。第1の反応室301の周囲には高周波コイル317が設けられる。また、第1の反応室301の内部にはシリコンサセプター321が設けられる。シリコンサセプター321により、アルカリ金属化合物319が保持される。アルカリ金属化合物319としては、ハロゲン化物（例えばフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、塩化カリウム、又は塩化ナトリウム、塩化カルシウムなど）、酸化物（例えば酸化リチウム、酸化ナトリウム、又は酸化カリウムなど）、硝酸塩（例えば硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、又は硝酸カリウムなど）、リン酸塩（例えばリン酸リチウム、リン酸ナトリウム、又はリン酸カリウムなど）、炭酸塩（例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、又は炭酸カリウムなど）、有機金属化合物（リチウム、ナトリウム、又はカリウムを含む有機金属化合物）、その他のアルカリ金属を含

40

50

む化合物を適宜用いることができる。

【 0 0 5 0 】

ここでは、第 2 の反応室 3 0 3 は、アルミニウムまたはステンレスなど剛性のある素材で形成され、内部を真空排気できるように構成されている。第 2 の反応室 3 0 3 内には、第 1 の電極 3 2 2 ( 上部電極ともいう。 ) 及び第 2 の電極 3 2 3 ( 下部電極ともいう。 ) が設けられる。

【 0 0 5 1 】

第 1 の電極 3 2 2 には、高周波電力供給手段 3 2 5 が連結されている。高周波電力供給手段 3 2 5 は、高周波電源、整合器、高周波カットフィルタ等が含まれている。高周波電力供給手段 3 2 5 から出力される高周波電力は、第 1 の電極 3 2 2 に供給される。また、第 2 の電極 3 2 3 は接地され、基板 3 2 7 を載置できるように構成されている。なお、第 1 の電極 3 2 2 及び第 2 の電極 3 2 3 と第 2 の反応室 3 0 3 との間には絶縁材が設けられ、高周波電力が第 2 の反応室 3 0 3 に漏洩しないように構成されている。

10

【 0 0 5 2 】

なお、図 3 では、第 1 の電極 3 2 2 と第 2 の電極 3 2 3 を有する容量結合型 ( 平行平板型 ) の構成を示しているが、これに限定されない。高周波電力を供給して第 2 の反応室 3 0 3 の内部にグロー放電プラズマを生成できるものであれば、誘導結合型など他の構成を適用してもよい。さらには、プラズマ C V D が可能な化学気相成長装置に限らず、熱 C V D 、 M O C V D 等が可能な化学気相成長装置を適宜用いることができる。

【 0 0 5 3 】

20

第 2 の反応室 3 0 3 には、第 1 の反応室 3 0 1 及び第 2 の反応室 3 0 3 内の真空排気、及び圧力を調整するための排気手段 3 2 9 が接続される。排気手段 3 2 9 の構成としては、バタフライバルブ 3 3 1、バルブ 3 3 3、3 3 5、ターボ分子ポンプ 3 3 7、ドライポンプ 3 3 9 などが含まれる。なお、排気手段 3 2 9 は、第 1 の反応室 3 0 1 及び第 2 の反応室 3 0 3 の設定圧力にあわせて、適宜真空ポンプを組み合わせ用いることができる。なお、排気手段 3 2 9 により第 1 の反応室 3 0 1 を減圧することで、シリコンサセプター 3 2 1 で保持されたアルカリ金属化合物 3 1 9 の蒸発温度を下げる可以降低ことができる。

【 0 0 5 4 】

一例として、飽和蒸気圧が 1 T o r r ( 1 3 3 P a ) となる温度は、フッ化リチウムが 1 0 4 7 、塩化リチウムが 7 8 3 、フッ化ナトリウムが 1 0 7 7 、塩化ナトリウムが 8 6 5 である。このため、第 1 の反応室 3 0 1 の圧力を 1 T o r r より下げること、それぞれのアルカリ金属化合物の昇華温度または蒸発温度を低減することができる。

30

【 0 0 5 5 】

次に、図 3 に示す化学気相成長装置を用いて、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面にアルカリ金属膜を形成する方法を示す。

【 0 0 5 6 】

第 2 の反応室 3 0 3 の第 2 の電極 3 2 3 上にアルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層が形成された電極を搭載する。次に、ガス供給手段 3 0 7 の圧力調整弁 3 1 1 及びストップバルブ 3 1 3 を開き、マスフローコントローラ 3 1 5 で流量が調節された水素ガスをシリンダ 3 0 9 から第 1 の反応室 3 0 1 に導入する。次に、排気手段 3 2 9 により第 1 の反応室 3 0 1 及び第 2 の反応室 3 0 3 の圧力を調整する。

40

【 0 0 5 7 】

次に、高周波コイル 3 1 7 に高周波電力を供給して、高周波コイル 3 1 7 の高周波誘導によりシリコンサセプター 3 2 1 を加熱する。この際、シリコンサセプター 3 2 1 に設けられたアルカリ金属化合物が加熱され、アルカリ金属化合物がガス化する。

【 0 0 5 8 】

第 2 の反応室 3 0 3 に排気手段 3 2 9 が設けられているため、第 1 の反応室 3 0 1 で蒸発したアルカリ金属化合物ガスが第 2 の反応室 3 0 3 に移動する。

【 0 0 5 9 】

次に、第 2 の反応室 3 0 3 に設けられた第 1 の電極 3 2 2 に高周波電力を供給して、第 1

50

の電極 3 2 2 及び第 2 の電極 3 2 3 の間でグロー放電を起こし、プラズマを発生させる。この際、第 2 の反応室 3 0 3 には水素ガスが導入されているため、アルカリ金属化合物ガスに含まれるアルカリ金属イオンはプラズマ中で還元され、アルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層の表面に、減圧下でアルカリ金属膜を成膜することができる。

【 0 0 6 0 】

この後、アルカリ金属膜がアルカリ金属イオンとしてアルカリ金属イオンの吸蔵及び放出が可能な層に含浸されることにより、集電体の表面に活物質を形成することができる。本実施の形態では、アルカリ金属を用いて電極を作製する際の危険性を低減することができるため、より安全に電極及び当該電極を有する蓄電デバイスを作製することができる。

【 符号の説明 】

10

【 0 0 6 1 】

|       |                |
|-------|----------------|
| 1 1 1 | キャパシタ          |
| 1 1 2 | 二次電池           |
| 1 3 1 | 筐体             |
| 1 3 2 | 正極集電体          |
| 1 3 3 | 正極活物質          |
| 1 3 4 | 負極集電体          |
| 1 3 5 | 負極活物質          |
| 1 3 6 | セパレータ          |
| 1 3 7 | 電解液            |
| 1 3 8 | 正極             |
| 1 3 9 | 負極             |
| 1 4 1 | 筐体             |
| 1 4 2 | 正極集電体          |
| 1 4 3 | 正極活物質          |
| 1 4 4 | 負極集電体          |
| 1 4 5 | 負極活物質          |
| 1 4 6 | セパレータ          |
| 1 4 7 | 電解液            |
| 1 4 8 | 正極             |
| 1 4 9 | 負極             |
| 2 0 1 | 集電体            |
| 2 0 2 | アルカリ金属イオン吸蔵放出層 |
| 2 0 3 | アルカリ金属膜        |
| 2 0 4 | 活物質            |
| 3 0 1 | 第 1 の反応室       |
| 3 0 3 | 第 2 の反応室       |
| 3 0 5 | リング            |
| 3 0 7 | ガス供給手段         |
| 3 0 9 | シリンダ           |
| 3 1 1 | 圧力調整弁          |
| 3 1 3 | ストップバルブ        |
| 3 1 5 | マスフローコントローラ    |
| 3 1 7 | 高周波コイル         |
| 3 1 9 | アルカリ金属化合物      |
| 3 2 1 | シリコンサセプター      |
| 3 2 2 | 第 1 の電極        |
| 3 2 3 | 第 2 の電極        |
| 3 2 5 | 高周波電力供給手段      |
| 3 2 7 | 基板             |

20

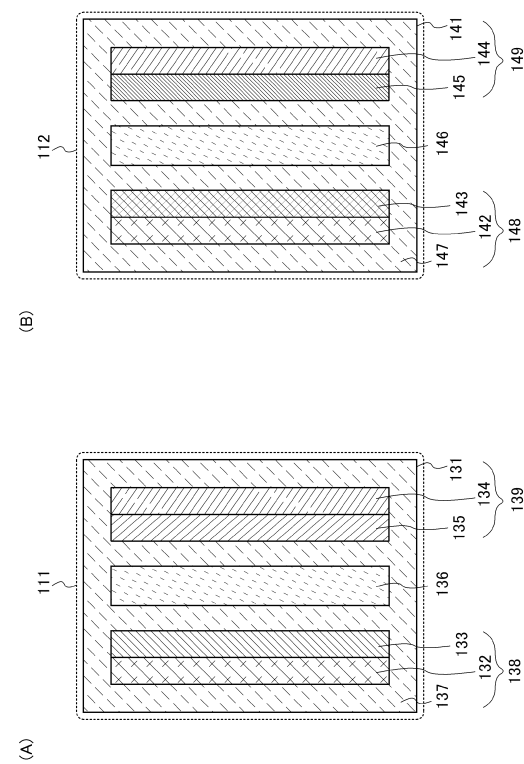
30

40

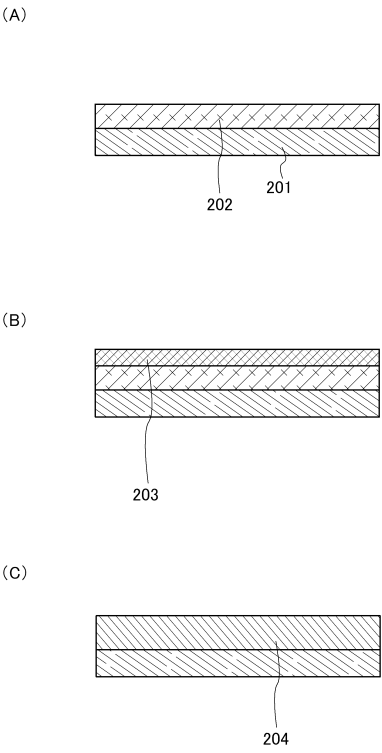
50

- 3 2 9 排気手段
- 3 3 1 バタフライバルブ
- 3 3 3 バルブ
- 3 3 7 ターボ分子ポンプ
- 3 3 9 ドライポンプ

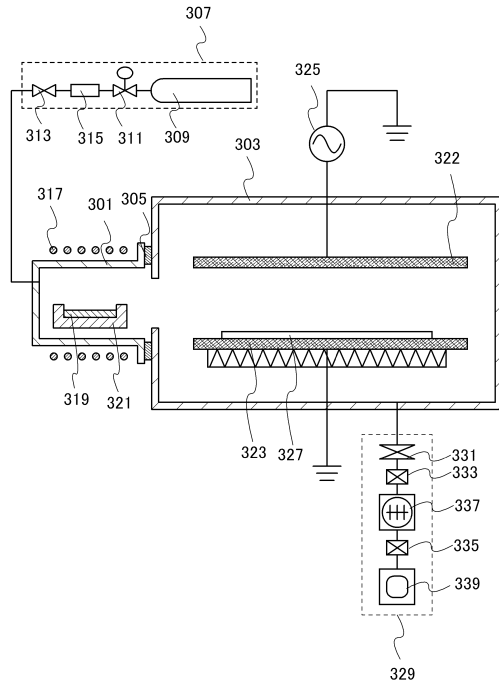
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 辰也

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 柴垣 俊男

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 1 1 3 2 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 7 - 1 6 5 2 2 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 0 1 7 0 4 0 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 1 8 3 8 3 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 3 - 5 2 4 8 5 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 0 3 8 7 2 0 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 0 2 1 9 0 1 ( J P , A )

特開昭 6 0 - 1 7 7 6 2 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 0 8 3 5 9 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 1 6 6 4 6 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 2 1 7 5 8 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 G 1 1 / 0 6

H 0 1 G 1 1 / 4 6

H 0 1 G 1 1 / 8 6

H 0 1 M 4 / 1 3 9