

平成 29 年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「大電流急速充放電を可能にした蓄電デバイス用導電性 D L C
長尺アルミ箔電極の開発」

研究開発成果等報告書

平成 30 年 3 月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 公益財団法人京都高度技術研究所

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	10
1-3 成果概要	10
1-4 当該研究開発の連絡窓口	11
第2章 本論	12
2-1 大電流急速充放電を可能にした蓄電デバイス用導電性 DLC 長尺アルミ箔電極の開発における課題への対応	12
2-2 ロールツーロール連続 R/D 高速 DLC 成膜装置の開発における課題への対応	18
2-3 蓄電デバイスにおける高速充電性の実証	24
最終章 全体総括	25

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 市場からの要求

炭素燃料、化石燃料による温暖化現象を食い止めるため、COP21（国連気候変動枠組条約第21回締約国会議）ではパリ協定によって、2050年以降の温暖化排出ガスが環境に回収されうる量以下に規制する方向を打出した。持続可能な代替エネルギー源としてクリーンエネルギーの太陽光発電、風力発電などの開発が進められ、利用が拡大している。一方、これらのエネルギーを必要なときに必要な量を必要な形で用いられるように電力を貯蔵する蓄電デバイスの高度化も求められている。当面の利用として建機や二輪車が期待され、さらに今後、各種の移動手段（自動車、鉄道、船舶、航空機）、据置電池デバイスなど多くの分野への適用を目指して新たな蓄電デバイスの開発要求がでてきている。

(2) 技術的な障壁と改良の方向性

蓄電デバイスの代表的なものにキャパシタと蓄電池がある。各々の特性を生かした分野で使用されているが、電気自動車の開発・実用化などにおける応用では、急速充放電や大電流容量など従来の蓄電デバイスの能力を超える新しい性能のデバイスが求められるようになっている（図1、および表1を参照）。

キャパシタの代表的なものとして電気二重層キャパシタが挙げられるが、薄い電極の表面に正負の電荷を物理的に貯蔵・放出するため、急速な充放電が可能であり、短時間の大電流を供給するのに適したデバイスである。しかしながら、蓄電しているのは電極の極表面のみであるので電荷の量は電池などの電気化学的蓄電デバイスと比較して圧倒的に小さい。キャパシタの改良の方向は、この貯蔵できる電気容量（電気エネルギー）を増加させることである。

蓄電池の代表的なものには長い間使用されて来た鉛蓄電池があるが、最近、軽量、大容量でこの性能を上回るLiイオン（2次）電池が普及してきている。Liイオン電池は電気化学的な電気装置であることから表面だけでなく電極（活物質）に多量の電荷を貯蔵でき、大きな電気容量（電気エネルギー）を蓄えられる長所はあるが、キャパシタとは逆に、大電流での充放電が苦手であり、急速な充放電は発熱やセルの破壊など深刻な事態を引き起こしかねないという弱点とコストがまだ比較的高いという問題がある

したがって、キャパシタの高エネルギー密度化（大容量化）、蓄電池の高出力密度化（大電流充放電）の両方向から、開発を進めていくのは今後の電気自動車の進展のみならず、自然エネルギーを蓄積し利用するあらゆる分野のバックアップとして重要であることは間違いない。キャパシタの大容量化のためには電

極に電気化学的な充放電を導入することが必要であり、大電流充放電特性を維持するには電極中での電気的抵抗要素を大きく減少させる必要がある。一方、蓄電池の大電流充放電化も、電極中での電気化学的低抵抗化が不可欠であり、ともに電極での電気導電性の向上が欠かせない。

(3) 技術の核心部分と製造方法

従来の技術では、集電板（アルミ、銅など）との密着性、導電性、寿命特性などキャパシタも蓄電池も蓄電デバイスとして要求に見合う十分な性能を得ることが出来なかった。

株式会社プラズマイオンアシストは、集電板である金属板とその上に積層する正電極との界面を制御することにより、低抵抗化できる技術を実現することができると判断し、実験と経験で量産化も可能と判断している。株式会社プラズマイオンアシストは従来技術を大きく改良した DLC 成膜方法を利用してこれを実現させる。本計画ではプラズマ中のイオンを加速して用い、導電性のよい DLC を安価に大量に製造・供給する技術確立し、ロールツーロール高速 DLC 膜処理化するための研究開発を行う。新しい蓄電デバイスとして、電気二重層キャパシタを高エネルギー密度化した Li キャパシタやキャパシタ電池などのハイブリッド・キャパシタや、従来の Li イオン電池を高出力型にした改良型 Li イオン電池を製作し、大電流充放電と回生エネルギーの回収、大きな電気容量を併せ持つ市場要求に適合した機能の製品に株式会社プラズマイオンアシスト技術は貢献する。

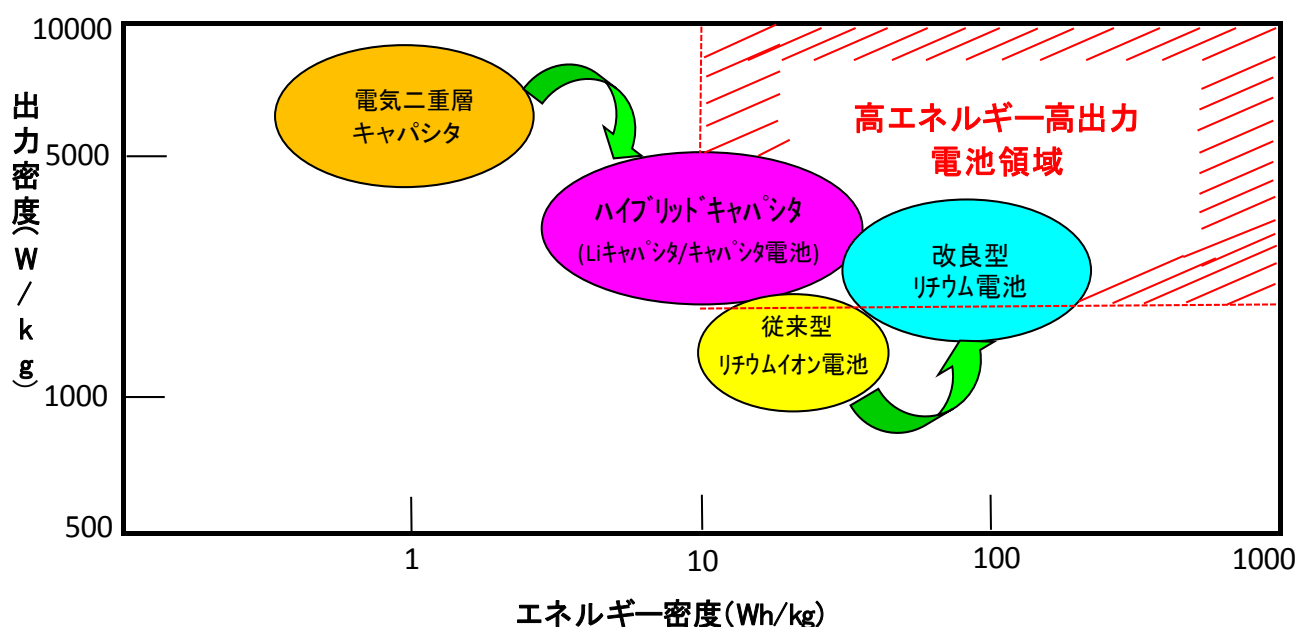


図 1. 自動車・建機用ハイブリッドキャパシタ / 改良型 Li イオン電池への期待

表 1. 蓄電デバイスの長所・短所及び改善のポイント

	電気二重層 キャパシタ	ハイブリッドキャパシタ		改良型 Li イオン電池	従来型 Li イオン電池
		Li キャパシタ	キャパシタ電池	Li イオン電池	Li イオン電池
正極	活性炭	活性炭	導電性高分子	金属酸化物	金属酸化物
負極	活性炭	グラファイト	グラファイト	チタン酸 Li Si-グラファイト	グラファイト
長所	高出力密度 (急速充放電) >7000W/kg	高出力密度(急速充放電)>3000W/kg	高出力密度(急速充放電)>3000W/kg	高エネルギー密度 > 100Wh/kg	高エネルギー密度
短所	回生エネルギー回収 長寿命 低コスト 低エネルギー密度 < 1Wh/kg	回生エネルギー回収 長寿命 中エネルギー密度 > ~10Wh/kg 高コスト	回生エネルギー回収 長寿命 中エネルギー密度 > ~10Wh/kg 低コスト	中出力密度(急速充放電)>2000W/kg 回生エネルギー回収 長寿命 高コスト	中エネルギー密度(自動車) 低出力密度(低速充放電)<1000W/kg 短寿命 <1000 サイクル 高コスト
関連メーカー	日本ケミコン TOCC	JMエナジー FDK (旭化成)	イーメックス TOCC	東芝 コネックス	多数社

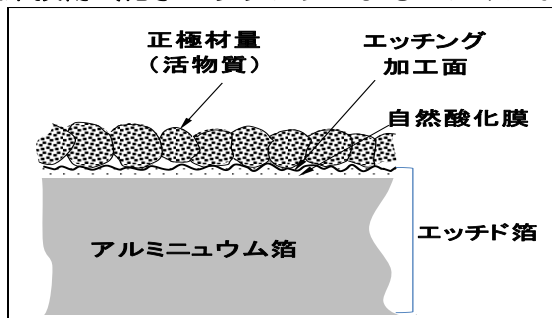
注1) 黄色の枠は、従来の蓄電デバイスでの短所で大きな改良を要する部分。

注2) 薄青の枠は、デバイスの長所であり、今後維持ないし改善する必要のある部分。

注3) 濃青は今回目指す改善部分。赤い矢印は改善によって達成される性能を示す。

図2には、本計画が目標とする高エネルギー密度、高出力密度デバイスのアルミ箔電極と活物質との間の界面の改善に関する改良前後の比較模式図と、コスト削減を実現するための高速成膜を可能とする装置の概要を示す。

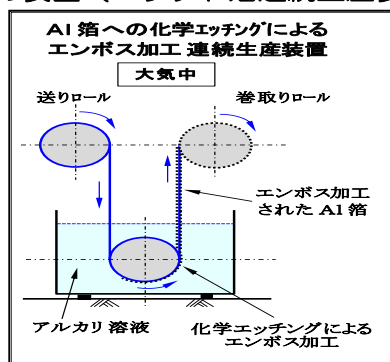
従来技術（化学エッチングによるエンボス加工）



課題

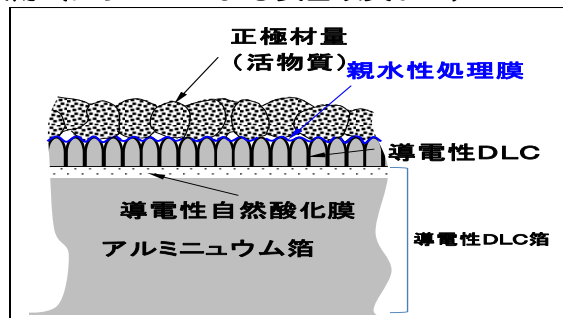
- ①アルミの表面が絶縁性自然酸化膜のため界面抵抗が大きく、大電流充放電が制限される。
- ②アルミ基材にエッチングによるエンボス加工を施して活物質とアルミ基材の密着性向上
- ③デバイス構成時の内部抵抗 1.2Ω

従来の装置（エッチド箔連続生産装置）



製法： μm オーダー高速アルカリエッチング
 コスト：エッチング加工費 高価 100 円/ m^2
 （材料費／加工費／生産性を含むコスト）

新技術（プラズマによる表面改質加工）

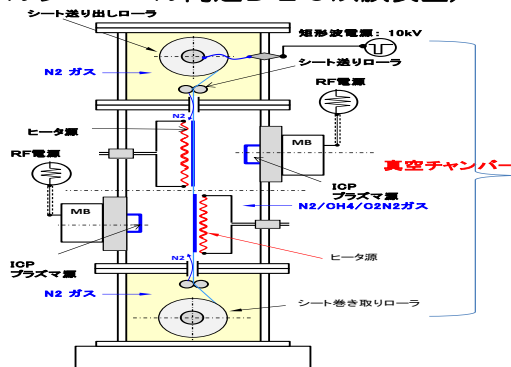


特長

- ①アルミの表面の絶縁性自然酸化膜をカーボンイオン注入で導電化して界面抵抗低減
- ②自然酸化膜を生成させないための導電性・剣山型 DLC 膜の形成
- ③活物質との密着性向上させデバイス構成時の内部抵抗 0.6Ω 以下

開発を目指す装置

（ロールツーロール高速DLC成膜装置）



製法：従来の巻き取り方式では加熱下でシートが引っ張られると熱皺が生じる。理論的に皺が生じないシート垂直送り出し長尺導電性 DLC アルミ箔量産技術
 コスト：プラズマによる連続高速成膜技術による DLC 成膜加工費 安価 50 円/ m^2 以下
 （材料費／加工費／生産性を含むコスト）

図 2. 高エネルギー密度・高出力密度を実現する電極部構造の改良と製造装置

注) 図の左上側は、従来技術による電極表面の構造であり、左下は実用化されている装置である。

新しい技術により改善された電極表面の模式図を右上に、新しい製造装置を右下に示す。

あわせて従来と改良による特徴を図の下部に記述してある。

(4) 研究開発の背景

株式会社プラズマイオンアシストはこれまでに燃料電池用のセパレータや電極としてステンレス板上に導電性 DLC を成膜し、接触面抵抗 $5\text{m}\Omega/\square$ を達成してきた。また、コストを低減するための高速成膜技術を開発し成膜速度 $5\mu\text{m/hr}$ を既に達成している。この技術を次世代蓄電デバイス電極(アルミなど)に適用することにより急速充放電が可能になり電気車両の充電時間の短縮(現状の 30 分から 3 分に)や瞬時の出力の大幅アップが可能で普通乗用車でスポーツカー並みの出足を実現できる。株式会社プラズマイオンアシストは、これまでの成膜技術に独自の製法を組み込んだ特許(特許第 4704453)を取得しており、他社特許とは一線を画す新規の技術に基づいて技術開発と製造法の実現を目指す。

蓄電デバイスは Li イオン二次電池、電気二重層キャパシタに代表され、モバイルデバイスに採用されたのが最初である。Li イオン 2 次電池は最近では自動車用に適用され Li イオン二次電池市場は 2015 年で 50%に及ぶ勢いで、近い将来 1 兆円市場を形成すると予測されている。図 3 には、各種蓄電デバイスの概念と構成を示す。

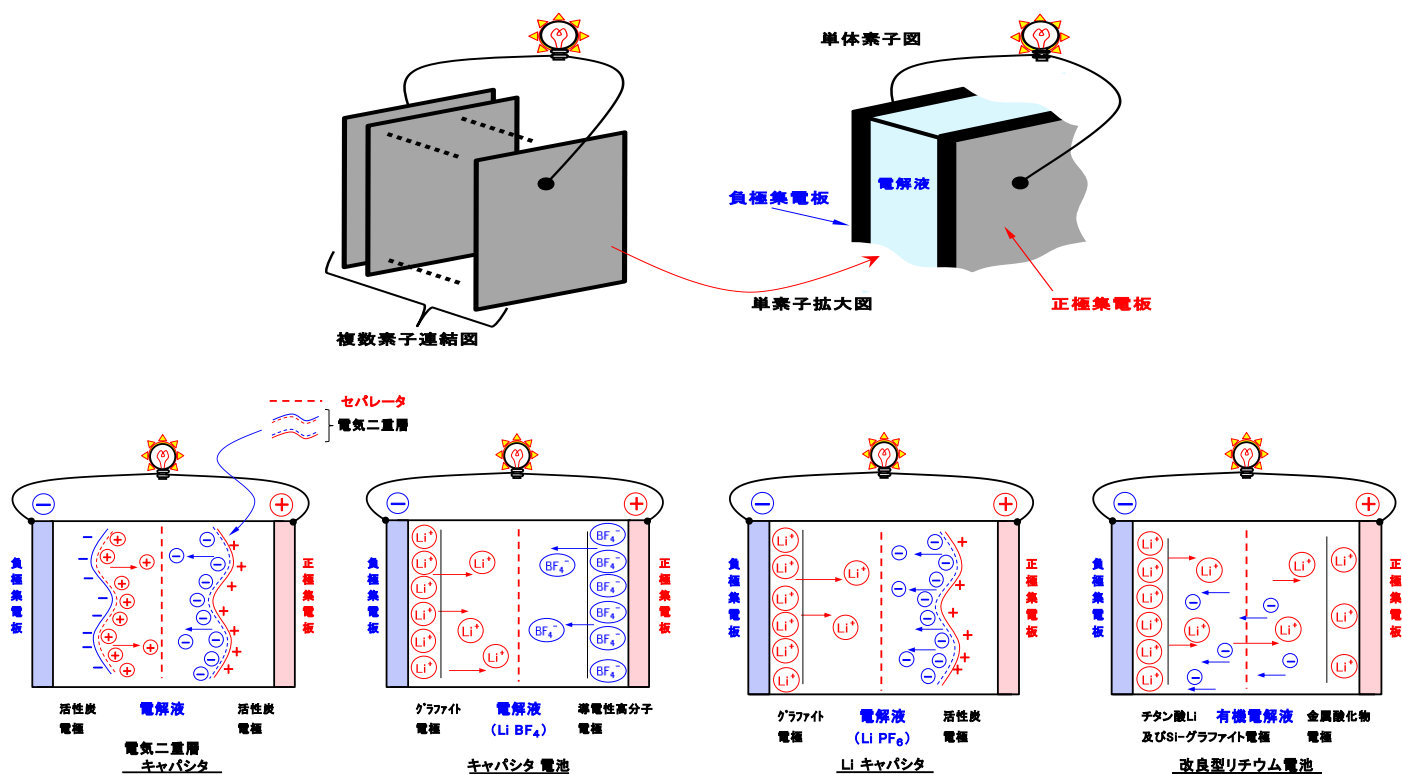


図 3. 各種蓄電デバイスの概念と構成

電気二重層キャパシタは電極の活物質（活性炭）、電解液と電気を取り出すための集電極から構成され、電池自動車、建設機械（ショベル・ローダ）の必須部品として使用されている。日本では建設機械、海外では電池自動車が主流である。特に、急（加速）発進、減速時の回生エネルギーの回収が重要な課題になっている電池自動車を対象に研究開発が盛んに行われている。キャパシタの集電板にアルミ箔が用いられ、アルミ箔と活物質との内部抵抗を低くするためにアルミ箔にエンボス加工し、活物質との接触面積を大きくすることで接触抵抗を低減することが検討されているが、製造上大幅なコストアップになり、採用されていない状況にある。これに代わってアルミ箔と活物質との内部抵抗の大幅な低減ができるアイデアが求められている。

この技術として集電板にカーボンをコートすることが考えられ、カーボンパウダーの塗布や真空プラズマでのカーボン蒸着、プラズマによる DLC コートなどの開発が行われている。表 2 に各種成膜法による集電板の諸元比較を示す。

表 2. 各種成膜法によるキャパシタ集電板の比較

	日本製箔	トヨタ	JCC	日本ケミコン	PIA (提案者)
膜種	カーボンパウダー	絶縁DLC	蒸着カーボン	導電性DLC	導電性DLC
方式	大気中、カーボン微粒子 +バインダー塗布加熱	真空中、AIP プラズマスパッタ	真空中、プラズマIP (イオンプレーティング)	真空中、 プラズマECRSパッタ	真空中、 プラズマPIAD (ICP)
特許	多数あり	特開2009-134988	特許第940362	特開2010-245068	特許第4704453
膜構成	カーボン微粒子	DLC1~10nm +親水性膜20度 (アミノ基)	Ti/Al+混合層 +蒸着カーボン	導電性DLC	400℃+Nイオン
膜厚	~1μ m	1~10nm	20nm		20~30nm
基材と膜の間	酸化膜あり	酸化膜なし (クリーニング)	酸化膜あり	酸化膜なし (クリーニング)	酸化膜なし (クリーニング)
膜と活物質間の接触抵抗	微粒子との 点接触で大きい	多点接触	多点接触	多点接触	多点接触
膜と活物質間の密着性	基材にエッチング (粗面)加工要	基材は平滑(プレーンでOK)	基材は平滑でOK	基材にエッチング加工要	基材は平滑でOK
膜質	空孔あり	ポーラスあり	ポーラスあり	ポーラスなし	ポーラスなし
腐食	あり	あり	あり	なし	なし
大電流急速放電	難しい	難しい	大幅アップ	大幅アップ	大幅アップ
成膜速度	早い	遅い 5μ m/時間	早い5μ m/時間	遅い 1μ m/時間	早い 5μ m/時間
大面積1m幅	OK	不可	OK	不可	OK
コスト/平米	安価	高価	高価 (Ti/Al)	高価	安価50円

株式会社プラズマイオンアシストはこれまで NEDO の支援を受け、燃料電池用金属 (SUS) セパレータの開発を行ってきており、金属セパレータに導電性 DLC を高速に成膜出来る様、従来のコイル型ではなく独自の U 字型 ICP アンテナによるプラズマイオン注入・成膜技術確立し、インライン型のカセットツカセット (CtoC) 方式の PIAD (Plasma Ion Assisted Deposition) 装置 (図 4) を開発した。この技術を用いてポーラスフリーの導電性 DLC を成膜した電気二重層キャパシタ集電極を開発してきた。この PIAD 技術は株式会社プラズマイオンアシストおよび他社の従来法の 5 倍速い成膜速度があり、CtoC 方式を生産性の高いロールツーロール (RtoR) 方式のインライン装置にすれば大幅な低コスト化の見通しが得られる。この製造装置の開発が大きな課題になる。



図 4. 開発した CtoC 方式 PIAD 装置の外観

(5) 研究の目的と目標

【1. 大電流急速充放電を可能にした蓄電デバイス用導電性 DLC 長尺アルミ箔電極の開発における課題への対応】

【1-1】アルミ箔との間の界面抵抗低減

技術的目標値：界面抵抗 $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下

従来 Al 箔表面（DLC との界面）における抵抗改善では、絶縁性自然酸化膜を除去し、その上に電性 DLC を成膜することで界面抵抗を低減してきた。この上に成膜する DLC は体積抵抗を低減しさらにコストを削減するため 50nm 以下であることが望まれるが、Al 箔表面を導電性 DLC で完全に覆い尽くすことが出来ないため、長期間使用すると自然酸化膜の成長で徐々に接触抵抗が大きくなることが想定された。そこで最初に自然酸化膜を除去しなければ長期使用での変化は少なくなると考え、アルミ箔表面酸化膜を

導電化する技術開発を展望した。プラズマ中のカーボンイオンを自然酸化膜に注入して導電化させる技術を開発する。

【1-2】導電性 DLC の体積抵抗率低減

技術目標値：100Ω・cm 以下（成膜基板温度 200℃）

導電性 DLC 膜は 50nm 以下の厚さで体積抵抗は最初に記述したとおり 100Ω・cm 以下が要求される。プラズマ密度、パルス電圧・時間幅、基板温度の最適化で実現を図る。

【1-3】導電性 DLC と活物質との密着性向上

技術目標値：親水性の付与（接触角 30 度以下）

活物質と DLC 間の接触抵抗の低減には、両者間の密着性向上が必要であり、DLC 表面を親水性化して密着性を向上する。

【1-4】AC インピーダンス特性改善による放電容量に対する電圧降下抑制

上記の目的を達成するため A1 箔を電気化学的エッチングで処理したエッチド箔が開発されてきた。エッチド箔を使用したデバイスの内部抵抗は 1.2Ω であるが、目標値を達成できる内部抵抗 0.6Ω が期待でき、アルミ箔の表面と活物質間の界面抵抗低減により実現できる。

【2. ロールツーロール連続 R/D 高速 DLC 成膜装置の開発における課題への対応】

【2-1】ロールツーロール連続 R/D 高速成膜装置の開発

燃料電池用セパレータ電極板は連続生産可能な CtoC（カセットツーカーセット）で断続成膜装置である。今回の Al 箔では 25μm 厚に対して連続成膜可能な RtoR（ロールツーロール）装置が必要である。長尺 10m のアルミ箔上に熱皺なく均一に DLC が成膜され蓄電デバイス電極として使用できるような連続成膜の機械的構造と制御シーケンスが必要であり、実践的に開発・改善する。RtoR の採用で CtoC では実現できない 5μm/h の高速成膜を実現する。

【2-2】DLC コートしたアルミ箔

技術目標値：30cm×10m 長さ、DLC 膜 50nm 以下（熱皺なし）

200℃加熱下で均一な引っ張り応力のかかるテンションローラを使用するが前条のように熱皺が発生せず、かつ連続巻き取の出来る RtoR 装置により作製する。

【2-3】DLC 連続膜の均一性

技術目標値：膜厚 20nm±20%（最終目標値）

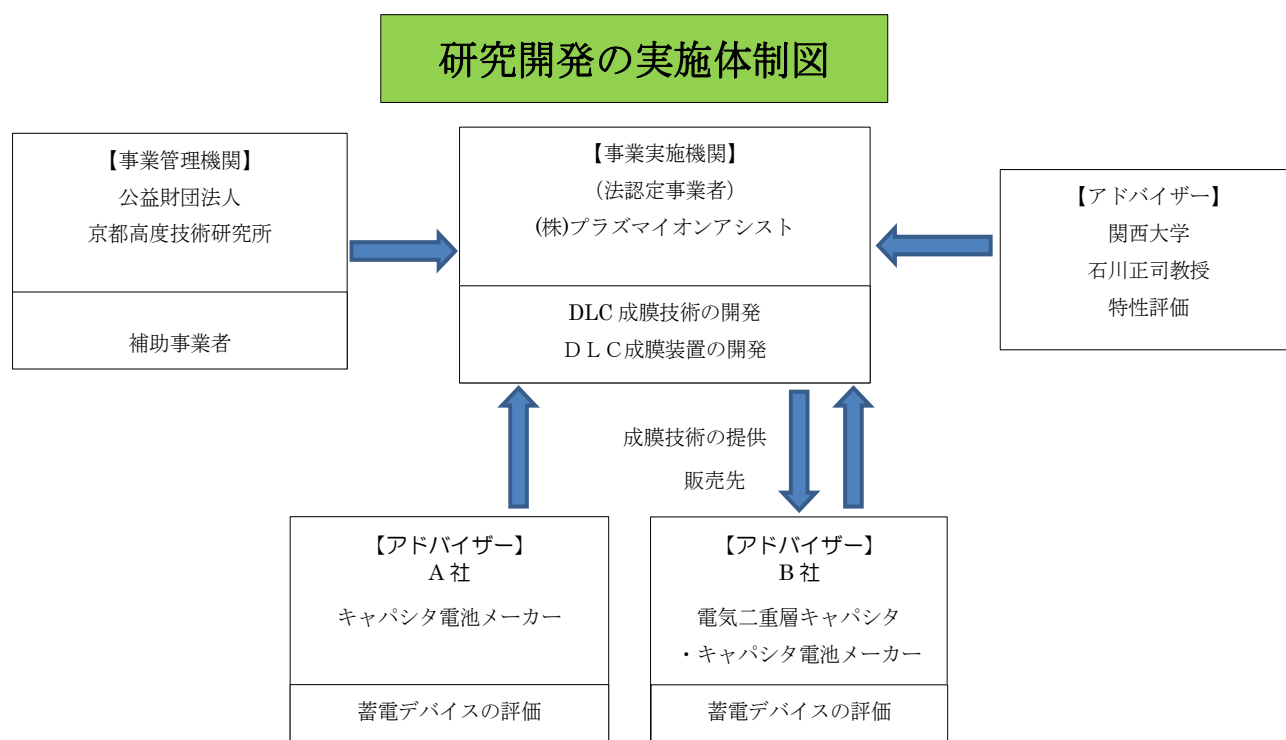
長尺 Al 箔への導電性連続 DLC 膜の膜厚均一性が要求される。均一加熱技術、均質ガス流分布、均一プラズマ分布などの技術開発により実現する。

【3.蓄電デバイスにおける高速充電性の実証】

【3-1】前条までに課題として掲げた全項目における総合的検証

技術目標値の達成を検証するとともに、アドバイザーであるA/B社が蓄電デバイスとしての総合評価及び実証試験を実施する。

1 - 2 研究体制



1 - 3 成果概要

(1) 研究成果のまとめ

- ・アルミ箔の絶縁性表面酸化膜が大電流を阻害していたので従来は表面酸化膜をアルゴンプラズマで除去後、導電性 DLC を成膜して、表面酸化膜の生成防止して大電流を流せるようにしていたが、導電性 DLC を成膜する時のカーボンイオンを注入することで、表面酸化膜を導電化（AlC）出来たので表面酸化膜を除去しなくてもよくなり、表面酸化膜の除去のプロセスが不要になり、装置が安価になった。
- ・大電流を得るには接触抵抗を低減する必要がある。接触抵抗はアルミ箔と DLC 間、DLC の体積抵抗、DLC とキャパシタに使用する活物質間に存在する。アルミ箔と DLC 間は上記した如く低減した。DLC の体積抵抗は成膜時の加熱温度に依存する。従来 400℃で低抵抗を得ていたが、今回は 200～300℃でもプラズマの条件を工夫することにより目標値まで低減できた。DLC とキャパシタに使用する活物質間の抵抗は DLC の表面を酸素プラズマで親水性処理することにより、活物質と DLC の馴染みによる密着性が

良くなり大幅に低減できた。キャパシタのインピーダンスでエッチド箔の 1/2 以下（目標 1Ω以下）を実現した。

- ・キャパシタの定常電流の 500 倍の電流でも電圧降下 10%以下であった。1 分以内の急速充電、急発進（放電）には 100 倍もあれば充分である。
- ・導電性 DLC 膜を連続に成膜出来るロールツーロール（RtoR）装置を開発した。

アルミ箔幅 30cm で長さ 50m の長尺アルミ箔の成膜が出来た。

- ・連続 50m の成膜速度は 100nm/3 分（2μm/Hr）で行っている。短時間の 1m の成膜では目標の 5μm/Hr は達成。
- ・加熱温度 200～300℃で成膜を行っているが、50m 長尺では一部熱皺が発生して現在最適プラズマ条件とアルミ箔のテンション（引っ張る力）と巻き取りの工夫を行っている。

(2) 研究開発後の課題

- ・100m の長尺アルミ箔を熱皺なく成膜する必要がある。一部は製するので最適プラズマ条件とアルミ箔のテンション（引っ張る力）と巻き取りの工夫を行っている。
- ・成膜速度も現在の 3 倍の 100nm/分で熱皺が発生しない成膜、テンション条件を見出さねばならない。

(3) 事業化展開

- ・某社は次世代の電気二重層キャパシタを開発しており、株式会社プラズマイオンアシストからサンプル提供を行っている。特徴は従来の課電電圧 2.7V を大幅に改善する 3.4V を目標に開発を行っている（株式会社プラズマイオンアシスト導電性 DLC 膜でないとできない。電位腐食をクリア）。エネルギーは電圧の二乗なので革新的キャパシタで、他社は 2.8V を目指している。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

管理部 鈴木洋和

TEL : 075-693-8125 FAX : 075-693-8130

E-mail : h.suzuki@plasma-ion.co.jp

第2章 本論

2-1 大電流急速充放電を可能にした蓄電デバイス用導電性 DLC 長尺アルミ箔電極の開発における課題への対応

(1) アルミ箔との間の界面抵抗低減

技術的目標値：界面抵抗 $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下

従来は Ar プラズマクリーニングでアルミ箔表面の絶縁性の自然酸化膜を除去して界面抵抗の低減を図っていた。今回、既存装置の2号機にて Ar プラズマクリーニングを省略し次工程の DLC 成膜プロセスで使用するガス $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ のプラズマイオン注入・成膜を利用して、C イオンを絶縁性の自然酸化膜に注入する（図5）ことで界面抵抗を減少させる。

<初年度の成果>

既存設備#2号機を用いて CH_4 ガスによる C イオン注入有り無しで、接触抵抗が表2に示す如く $93.1\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ が $0.4\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ で Ar クリーニング有と同等の結果で目的とする $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下を実現し界面接触抵抗が低減することを確認した。

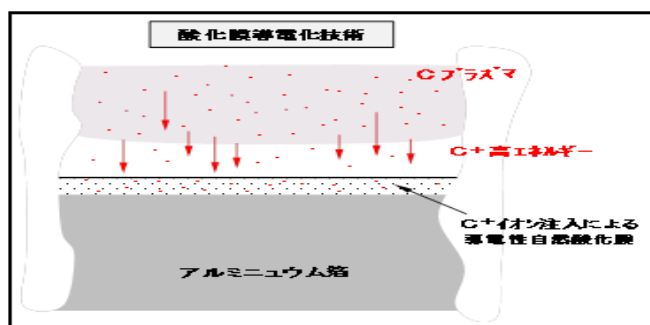


図5, C注入による界面抵抗の低減

表 2, Ar クリーニング、C イオン注入有無による接触抵抗

Arクリーニング有無	無	無	無	有
Cイオン注入	無	有 (10分)	有 (20分)	有 (10分)
DLC膜厚 (nm)	174	75	140	117
接触抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	93.13	0.401	0.580	0.488

条件1. $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ ガスによるDLC膜
 2. 測定: 金メッキ電極による

<2年度の研究>

開発した RtoR 装置を用いて CH_4 ガスによる C イオン注入の有無の効果を確認する

<2年度の成果>

再確認が出来た。大変低い抵抗なのでキャパシタの実行抵抗 0.5Ω に対し3桁低い抵抗なので無視できる値となっている。

(2) 導電性 DLC の体積抵抗率低減

技術目標値: $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下 (成膜基板温度 200°C)

導電化した自然酸化膜上に活物質を圧力かけて焼き付け塗布した時、新たに絶縁性自然酸化膜が出来て界面抵抗を高める可能性がある。それを抑止するためにアルミ箔と活物質間の接触抵抗を増加させず、自身の抵抗も低く酸化膜も生じない導電性 DLC を成膜するのが有効である。実際には $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ ガスをプラズマ化し、C イオンを注入して自然酸化膜の界面抵抗を下げ、続いて導電性で剣山状の DLC 膜を形成する (図 6)。

導電 DLC の体積抵抗率は成膜時の温度に依存する。温度が高いと膜の体積抵抗率は下がる。しかしながら、アルミ箔は 200°C を超えると軟化し、機械的強度が下がるため箔が伸びて縦皺の発生の原因となる。スタック型ではアルミ箔に引っ張りのテンションがかからないので皺の問題がないが、ロール型キャパシタ電池電極では巻取時に引っ張りテンションがかかり皺発生の問題があり引っ張り強度が低下しない 200°C 以下が望まれる。問題は 200°C の時の内部抵抗 (単位面積当たりの抵抗) が当初目的の 0.6Ω ($600\text{m}\Omega$: エッチング箔の $1/2$) 以下になるか。

＜初年度の成果＞

既存設備 2 号機を用いて実験。図 7 では PIAD における導電性 DLC の体積抵抗は温度低下とともに直線的に上昇し当初予定した 200℃における体積抵抗は $100\Omega \cdot \text{cm}$ より 1 桁大きい $1000\Omega \cdot \text{cm}$ となった。このときの DLC の内部抵抗は、 $R = \rho \cdot \theta / S$ で計算され（ ρ ：体積抵抗率、 θ ：膜厚、 S ：接触面積）で計算され、厚さが 100nm の場合単位面積当たりの $R = 10\text{m}\Omega$ である。実際に測定した接触抵抗は金（Au）電極での測定では $5.6\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ で活物質を想定した GDL では $437\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ で単位面積当たりの内部抵抗に換算して $437\text{m}\Omega$ で、当初目的の $600\text{m}\Omega$ より充分小さいことが解り、温度 200℃でも目標値をクリアしキャパシタ電池として使える可能性が高い。

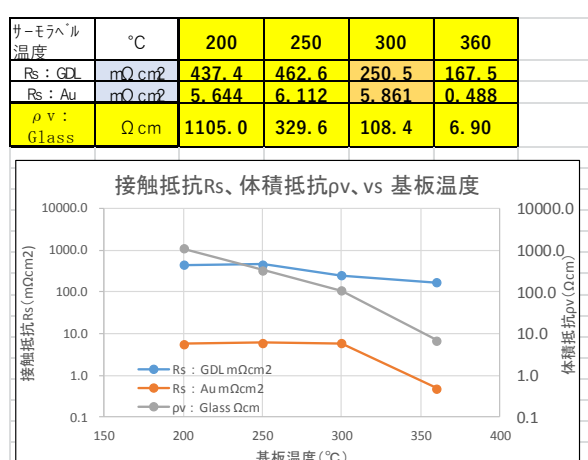
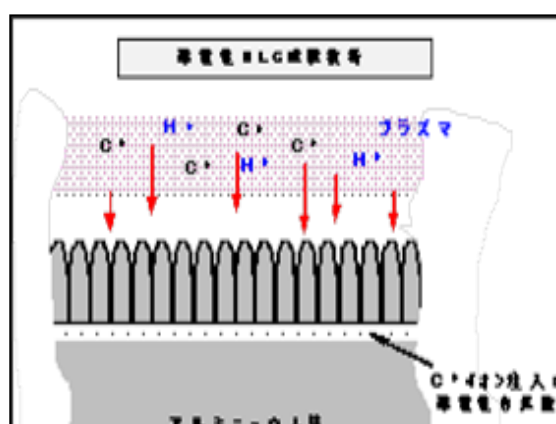


図 6, DLC 成膜の模式図

図 7, 接触抵抗、体積抵抗の基板温度依存性

＜2年度の研究＞

開発した RtoR 装置を使い温度を 200～400℃と変化させ同様の接触抵抗を測定して再確認を行い目標のデータを得る。試験するに当たり基材である Al 箔の温度を一定にするためヒータ側に SUS 材での均熱板を設け、Al 箔が均熱板に接触するように配置した構造に改造しかつ Al 箔温度を直接測定できる光ファイバー式温度測定器を導入して温度管理を行う。又パルス電圧、電流を測定するための測定器、オシロスコープを導入して電圧、電流を管理する。

温度を管理することが重要で、温度は体積抵抗に直接影響する。ヒータによって加熱された均熱板の温度で加熱されたアルミ箔は ICP 電源の RF パワー、パルス電圧のパワーで追加加熱される。パルス電圧は一定として、RF パワーと温度を充分把握管理する必要がある。

＜2年度の成果＞

加熱温度 200、300℃で 400℃と遜色のない内部抵抗を得た。加熱温度に比例して熱皺が発生するので温度が低くすることが急務である。300℃で熱皺が発生しないが、しかし 50m の長尺アルミ箔の熱皺

を皆無にするまでに至っていない。アルミ箔の巻き取テンション力（引っ張る力）の大きさ（強い、弱い）、アルミ箔を加熱する均熱板の形状、巻き取ローラの形状の最適化を行う。

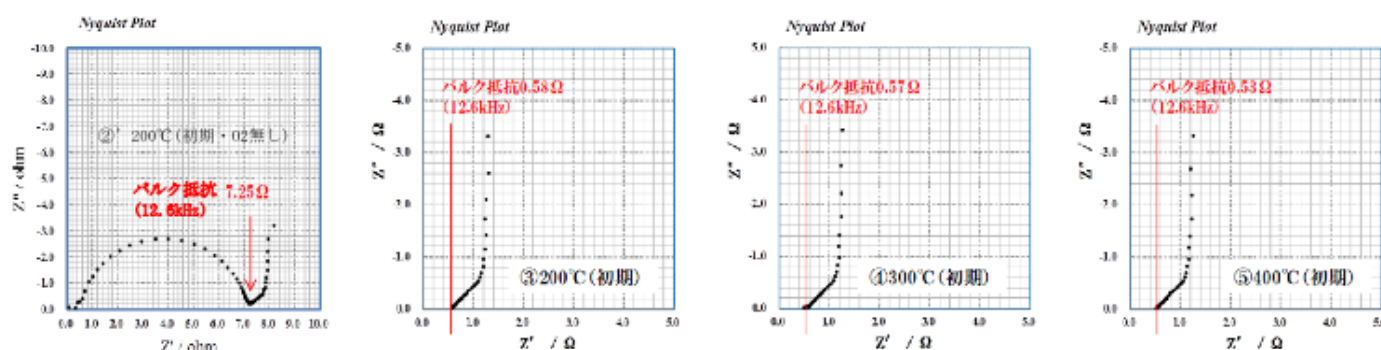


図 8, 加熱温度 200°C,300°C,400°Cのインピーダンスと 200°C酸素処理無し比較

(3) 導電性 DLC と活物質との密着性向上

技術目標値：親水性の付与（接触角 30 度以下）

残りの課題は導電性 DLC と活物質との間の接触抵抗である。活物質と DLC の密着性が悪いとその間にミクロ・ナノメータのギャップが生じ接触抵抗が生じる。導電性 DLC の接触角は 60 度で親水性（図 6）が低いため正極材料である溶媒入りの活物質を、DLC に圧接しても十分に密着性が得られず長時間使用で剥離が生じ DLC 膜と活物質間の接触抵抗が高くなる可能性がある。酸素プラズマによる親水性処理（OH 基材）をすると剥離は少なくなる傾向にあることがすでに判明しているため、接触角 30 度が所望される。また DLC 膜の表面形状は温度 400°C で凹凸 80nm の剣山状であり活物質との接触を良くすることは既に確認している。

<初年度の成果>

既存設備#2 号機で実験。活性炭に相当する GDL（カーボン不織布）等価試験で酸素プラズマ有り無しで接触抵抗 $200\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下で単位面積当たりの内部抵抗換算 $200\text{m}\Omega$ で、内部抵抗 $300\text{m}\Omega$ （エッチング箔の 1/4）を確認した。400°C 以下では剣山上の凹凸ができるので親水性処理の有無で有位差は出なかったが、320°C 以下は剣山状が出来ず図 7 に示す如く 200°C では GDL での接触抵抗は $437\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ （単位面積当たりの内部抵抗換算での $437\text{m}\Omega$ ）で同様の内部抵抗 $300\text{m}\Omega$ より大きかった。酸素プラズマによる親水性処理をすれば内部抵抗 $300\text{m}\Omega$ 以下を達成する可能性がある。

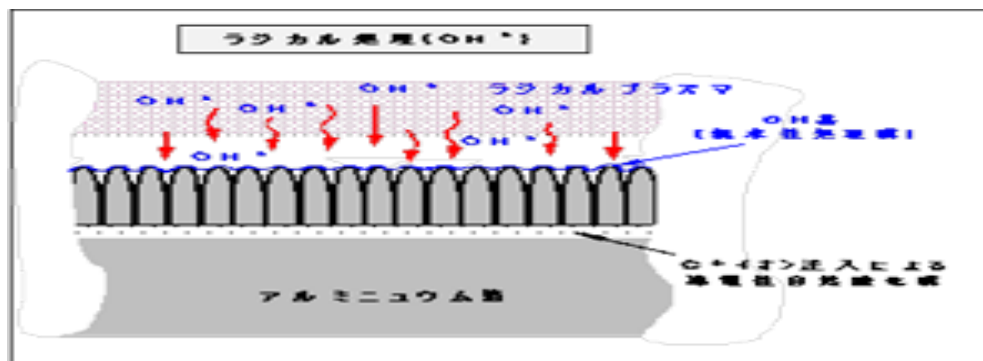
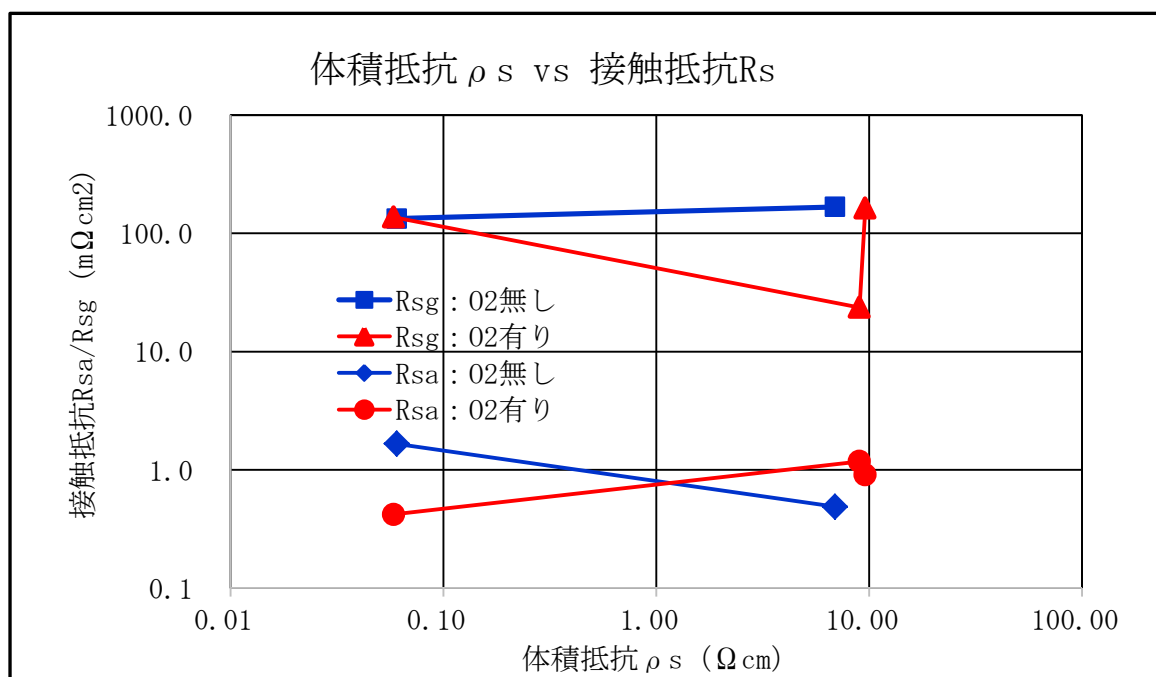


図9, OH 基の導入による親水化

図10, O₂ プラズマ有無での体積抵抗、接触抵抗

<2年度の研究>

開発した RtoR 装置を使用して温度 200～400℃と変化させ、酸素 (O₂) 有無での試験を行い基礎実験と同等及び目標値の性能を確認する。基礎実験でパルス電源-1.5kV、30kHz が従来の-5kV、4kHz よりも GDL での接触抵抗が格段に低かったことから、新たに計画通り-1.5kV、50kHz のパルス電源を導入して、更なる接触抵抗を下げる試験を行う。特に 200℃での接触抵抗が目標値以下であれば革新的技術が得られたことになる。尚基材である Al 箔に従来負のパルスを印加して来たが、基材をアースに落とし (0 電圧)、基材の前にメッシュ電極を設け (ICP と基材間に設ける)、メッシュ電極に正のパルス電圧を印加する実験も行う。そのメリットは Al 箔基材をアースにおとせることで、従来の基材に負のパルス電力をかけることによる電力を低減出来ること、巻き取、巻き送り室での Al 箔に不必要な膜の形成が無くなり、装置システムが簡単になり 20%コスト低減が出来る。

＜2年度の成果＞

-1.5kV で 30kHz と 50kHz の試験を行ったが 30kHz 以上になるとアーキングが生じ、電圧を下げざるを得なくなり、良い効果は確認できなかった。今回導入した電源の電源容量が一桁大きくなったので RF パワーの増大に伴う電流増大に適合出来、高速成膜を可能にした。

DLC の酸素処理をして親水性にすると加熱温度 200、300℃で 400℃と遜色のない内部抵抗を得た。図に 200、300℃での活性炭と DLC 間の接触抵抗の酸素依存性を示す。

図の挿入（200、300、400℃のインピーダンス）

基材を 0 電圧にして、基材の前面に取り付けたメッシュに正の電圧をかけることで DLC を成膜出来ることは確認したが、熱皺対策にかなりの時間を割かざるを得なくなり中断。装置の低コスト化が期待できるので、株式会社プラズマイオンアシストが引き続き研究を行う事にした。

(4) AC インピーダンス特性改善による放電容量に対する電圧降下抑制

電気二重層キャパシタに求められているニーズは内部抵抗を下げることによる急速充放電、減速時の回生エネルギーの効率的回収であり、小型化、軽量化、低コスト化である。図 7 に示す通り電気二重層キャパシタにおける内部抵抗（AC インピーダンス）はアルミプレーン箔で 2.5Ω 、現在性能面で一番良いとされているエッチド箔仕様のキャパシタで 1.2Ω である。低抵抗であるが高コストであるエッチド箔より優れた 0.6Ω 以下を目標とする。

急速に放電すると、内部抵抗による電圧降下が発生し、取出せる電気容量の絶対値が小さくなる。

図 8 は、電気二重層キャパシタのレート放電特性を示す。出力電圧の電圧降下は（1C は、標準セルが 1 時間で放電が完了する電流値）、500C（1C の 5 百倍の電流）大放電でも 10%以下である。

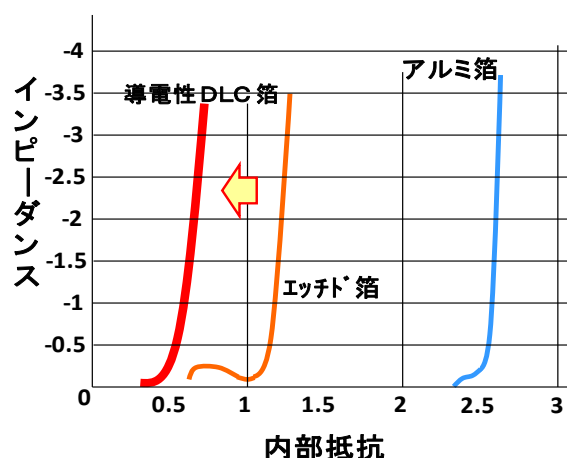


図 11, DLC によるセル内部抵抗の低減

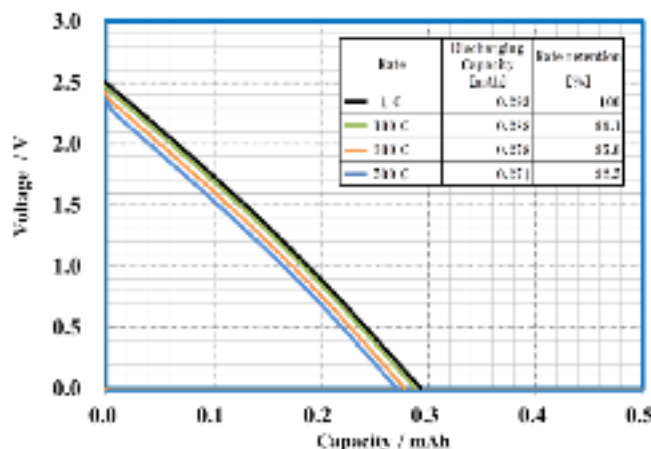


図 12, 200℃のレート放電特性

＜初年度の成果＞

既存設備 2 号機で実験。温度 400℃において【1-1】～【1-3】を達成し、標準活性炭、溶液でキャパシタを形成しインピーダンス測定した結果エッチド箔の内部抵抗の 1/2 以下、放電容量に対する電圧特性も目標を予想通り達成した。

＜2 年度の研究＞

開発した RtoR 装置を用いて、温度は 200～400℃と変化させ、試験を行い、少なくとも 400℃で同様な結果が得られるか確認実験を行う。試験測定、評価は外部に委託する。

＜2 年度の成果＞

RtoR 装置を用いて温度 200～400℃の時の内部抵抗の結果を図 8 に示す。ほぼ同等の結果を得た。図 11 のレート放電特性は RtoR 装置で得られたデータである。

2-2 ロールツーロール連続 R/D 高速 DLC 成膜装置の開発における課題への対応

(1) ロールツーロール連続 R/D 高速成膜装置の開発

連続生産用途の評価装置としては図 11 に示すように垂直型にして、アルミ箔を上から下に流す。真空チャンバー内にシート送り出し、巻き取り、送りローラなどの駆動部、ヒータ源、DLC 成膜用に独自の U 字型 ICP プラズマ源が取り付けられ、シートロールに負の 5kV のパルスが印加される。初年度に真空チャンバー、機構部を新規製作し、ICP プラズマ源とヒータ源 1 対（もう 1 対は 2 年度）を真空チャンバーに取り付けた装置及びシステムを開発（図 12）する。パルス電源と RF 電源は既存設備を流用する。

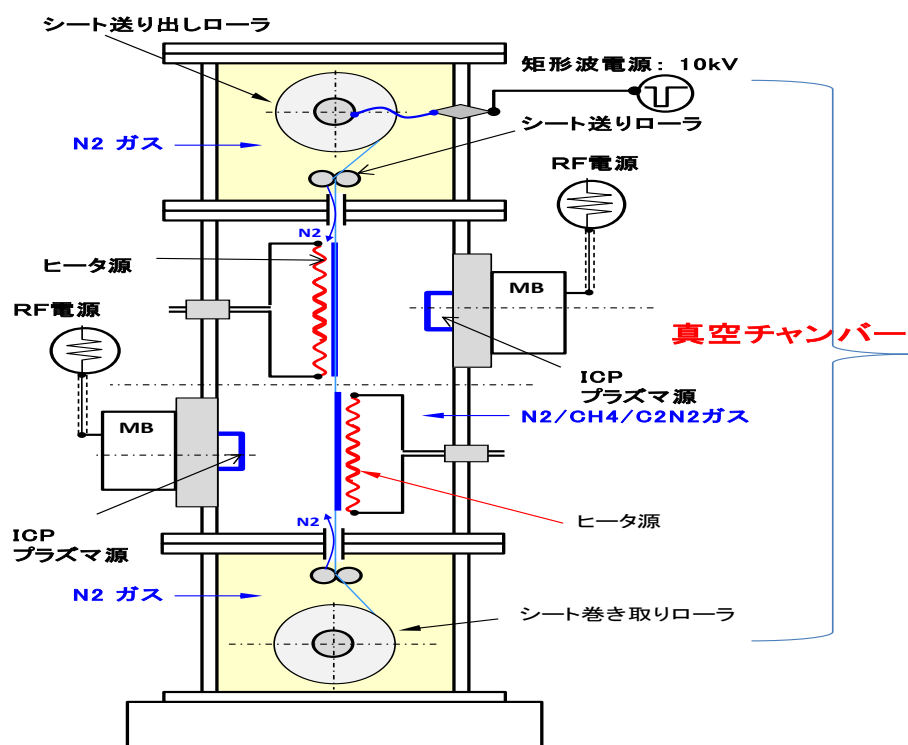


図 13, 連続生産装置構造

<初年度の成果>

図 14 に示す如く RtoR 装置を試作した。

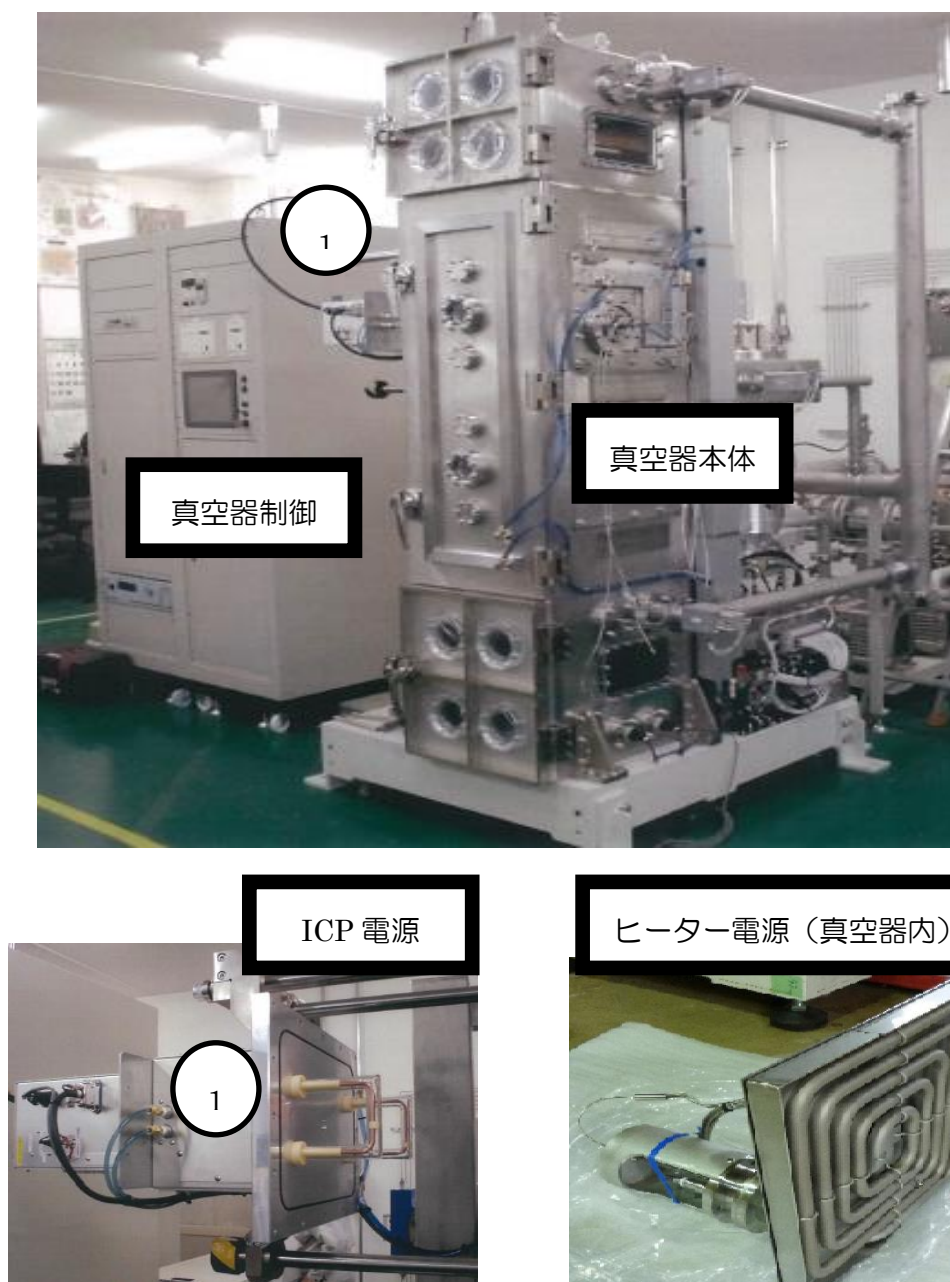


図 14, ロールツーロール連続高速 R&D 成膜装置

<2 年度の研究>

ICP 電源、ヒータを各 1 台計画通り増設しアルミ箔の両面に DLC 成膜出来るようにする。ICP 電源は DLC 成膜で汚染され、クリーン洗浄のメンテナンスが必要になり、連続生産を阻害するので、メンテナンスが容易なアンテナ式 ICP 電源（図 15 参照）を製作する。アルミ箔を定常的に均一加熱出来るように均一加熱板を設ける。アルミ箔を予備加熱出来るように差動排気室にヒータ電源とヒータ制御盤を設ける。



従来ICP電源

新規ICP電源

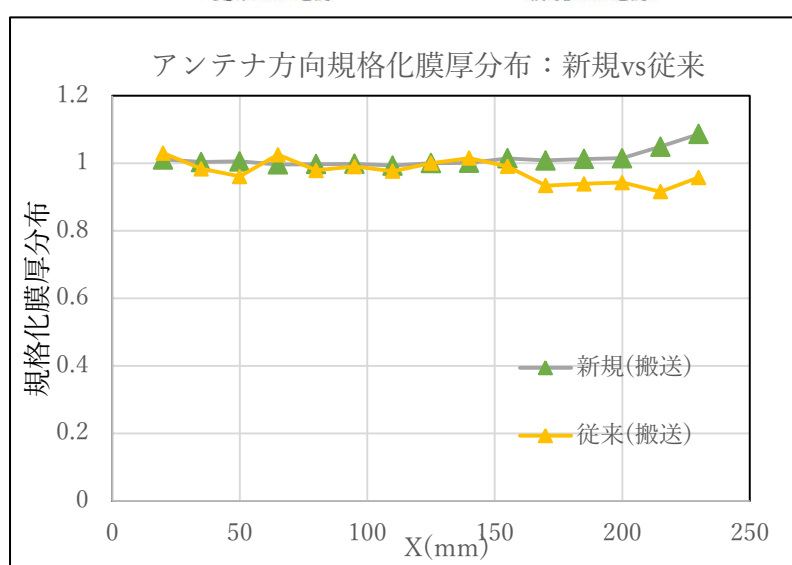


図 15, ICP 電源

< 2年度の成果 >

図に 14 外観写真とプラズマ均一性のデータを示す。膜分布も現在ものと同等であった。

(2) DLC コートしたアルミ箔

技術目標値：30cm×10m 長さ、DLC 膜 50nm 以下（熱皺なし）

アルミは熱膨張係数が $23 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ あり、温度が上昇するとかなり伸びるため、部分的に加熱したアルミ箔に引っ張りのテンションをかけると熱皺が発生することは経験済みである。アルミ箔を送り機構付シート送りローラで送り出し、アルミ箔にテンションがかからないように送り出し、アルミ箔を弛んだ状態で、シート巻き取ローラで巻き取りアルミ箔に熱皺が発生しないような巻き取り機構を持つ装置を開発。

＜初年度の成果＞

RtoR 開発に当たり予備試験を行うことにした。#4 号機にヒータ源を取り付け RtoR に一部改造し、30cm 幅のアルミ箔を 5m 送り、温度 300～400℃に加熱しながら導電性 DLC 膜を成膜し、熱皺の発生状況を観察した。熱皺は加熱成膜時には発生しないが、ロールで巻き取るとき、冷えたロールでアルミ箔が収縮して、ロールの引っ張り力（テンション）で皺が生じることが当然ながら確認した。ガイドロールで加熱されたアルミ箔を冷却し、適当なテンションで引っ張れば皺が発生しないと思われた。

開発した RtoR 装置で実験した。10m 長のアルミ箔にヒータ設定温度 650℃では縦に熱皺発生、500℃以下（アルミ箔の温度 400℃）では縦熱皺は発生しないことを確認した。（図 16）



図 16, アルミ箔のヒータ加熱での熱しわの有無

＜2 年度の研究＞

ガイドロールを水冷または風冷で冷却し、ヒータ設定温度 500℃（アルミ基材温度 400℃）かけた状態で、適当なテンションで熱皺が発生しない条件を見出す。

アルミ箔を加熱するのに、直接アルミ箔をヒータで加熱しても、加熱温度が一定しない。熱容量の大きい 1mm 板のステンレス板を均熱板として設け、均一定常状態に加熱し、このステンレスにアルミ箔を接触させ、熱伝導でアルミ箔を加熱すると、均熱で定常的安定した加熱が出来る。温度管理のため直接アルミ箔の温度を測定できる光ファイバー式温度計を導入して温度管理を行う。

＜2 年目の成果＞

熱皺の発生は予想と異なるものであった。

DLC を成膜しない時は、アルミ箔の加熱温度 400℃（基材温度）でも皺は発生しない。理由は加熱時

アルミ箔にテンション（巻き取による引っ張る力）が働き熱による伸びも生じ引っ張る方向と直角に横波が生じる。巻き取る直前で加熱ヒータの熱の及ばない領域で急冷され、横波は回復して無くなり（元の状態に戻る）、巻き取ロールでの熱皺は発生しない。しかし 400℃以上になると横波が回復せず熱皺になる。硬い DLC が成膜すると 200℃以上では横波は冷却されても消えず巻き取り時に熱皺になる。

ヒータ加熱とプラズマによる加熱で横波が発生するので、均熱板の形状を工夫し、湾曲かすることで、テンションがかかっても波の大きさを極小化出来ることが解った。湾曲とテンションコントロール、巻き取形状を工夫して解決を図りつつある。

加熱温度に比例して熱皺が発生するので温度が低くすることが急務である。300℃で熱皺が発生しないが、しかし 50mの長尺アルミ箔の熱皺を皆無にするまでに至っていない。アルミ箔の巻き取テンション力（引っ張る力）の大きさ（強い、弱い）、アルミ箔を加熱する均熱板の形状、巻き取ローラの形状の最適化を行う。

(3) DLC 連続膜の均一性

技術目標値：膜厚 20nm±20%（最終目標値）

従来 A4 版サイズのアルミ箔で膜の均一性を確認してきたが、ロールツーロール（RtoR）方式で DLC 膜 50nm の成膜を長さ 10m にわたり行い見た目で均一性であることを確認する。2 年目に膜の均一性を実証する。加熱均一性、均一なガス流れ、プラズマの均質性が膜厚分布の均質性に影響する。加熱にはヒータによる基板加熱と RF プラズマによるアルミ箔表面の加熱があり、ヒータの温度分布、RF プラズマの温度分布をコントロールして最適値を見出し、また、ガスの均一流れ分布はガス導入口の配置を検証することにより最適化を図る。

<初年度の成果>

既存設備#4 号機を改造した RtoR 装置での実験をベースにほぼ同じ条件で試験を行った。見た目に均一な成膜が出来た（図 15 参照）。問題点もクローズアップされた。アルミ箔は 25μm と薄いので、アルミ箔のエッジにかかる電界強度が高く、加熱温度の上昇とともに DLC が成膜されると同時にスパッターされアルミ箔のエッジ部の膜が薄くなることが判明した。電界強度を緩和するために 1mm 程度の背後電極（電界緩和）が必要なことが解った。温度を均一定常加熱するために均熱板を設けることにしたが、この均熱板を背後電極と兼用して問題点をクリアする。

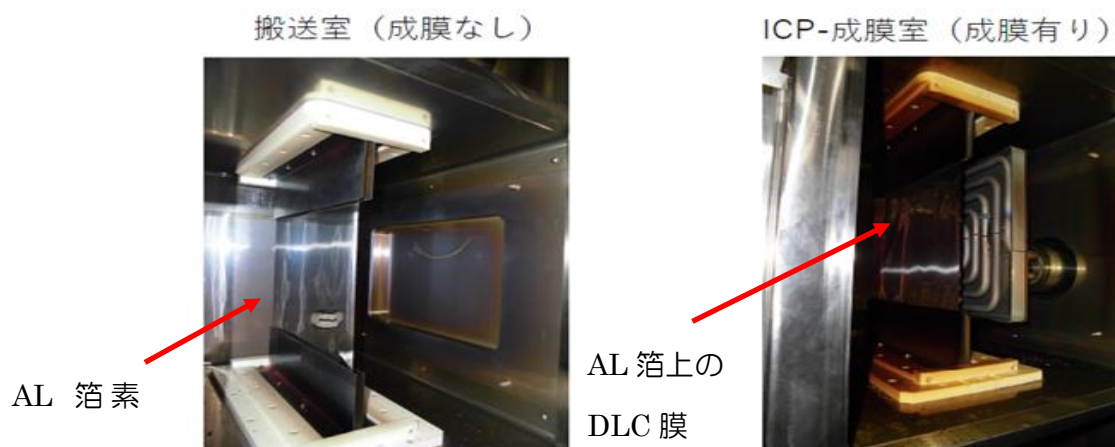


図 17, ロールツーロール装置での DLC 膜の有り無し

<2 年度の研究>

膜厚の均一性は加熱温度に影響受けるので、アルミ箔の均一加熱が重要である。電界緩和型均熱板をアルミ箔の背後に設けて成膜を行う。温度 200～400℃で、ガス圧、流量をパラメータにして最適値を見出す。

<2 年目の成果>

均熱板は加熱温度の均一性、電解の均一性の役割を演じて、均一膜の生成を完全なものにした。

「ガス流量」はアルミ箔の表面のガスの流れによるガス流量分布が懸念されたがガス圧力を一定に管理しておけば問題ないことが解った。しかし横波が発生すると色むらが（膜厚差）生じるので、横波は熱皺の発生原因にもなるので極力小さくする必要がある。

2-3 蓄電デバイスにおける高速充電性の実証

(1) 前条までに課題として掲げた全項目における総合的検証

2 年度に蓄電デバイスとしての総合的検証は、販売先でありアドバイザーである A/B 社を中心に実施する。株式会社プラズマイオンアシストは、前条までの実施項目に関わる部分について重点的に検証を行い、A/B 社の総合評価と合わせて検証を重ねる。

<2 年目の成果>

サンプルを某社に提出して評価を行ってもらっている。電気二重層キャパシタとしての特性を満足させているが、50mの長尺アルミ箔の一部熱皺が課題となっており、皆無にすべく努力中である。

最終章 全体総括

研究成果のまとめ

- ・アルミ箔の絶縁性表面酸化膜が大電流を阻害していたので従来は表面酸化膜をアルゴンプラズマで除去後、導電性 DLC を成膜して、表面酸化膜の生成防止して大電流を流せるようにしていたが、導電性 DLC を成膜する時のカーボンイオンを注入することで、表面酸化膜を導電化（AlC）出来たので表面酸化膜を除去しなくてもよくなり、表面酸化膜の除去のプロセスが不要になり、装置が安価になった。
 - ・大電流を得るには接触抵抗を低減する必要がある。接触抵抗はアルミ箔と DLC 間、DLC の体積抵抗、DLC とキャパシタに使用する活物質間に存在する。アルミ箔と DLC 間は上記した如く低減した。DLC の体積抵抗は成膜時の加熱温度に依存する。従来 400℃で低抵抗を得ていたが、今回は 200～300℃でもプラズマの条件を工夫することにより目標値まで低減できた。DLC とキャパシタに使用する活物質間の抵抗は DLC の表面を酸素プラズマで親水性処理することにより、活物質と DLC の馴染みによる密着性が良くなり大幅に低減できた。キャパシタのインピーダンスでエッチド箔の 1/2 以下（目標 1Ω以下）を実現した。
 - ・キャパシタの定常電流の 500 倍の電流でも電圧降下 10%以下であった。1 分以内の急速充電、急発進（放電）には 100 倍もあれば充分である。
 - ・導電性 DLC 膜を連続に成膜出来るロールツーロール（RtoR）装置を開発した。
- アルミ箔幅 30cm で長さ 50m の長尺アルミ箔の成膜が出来た。
- ・連続 50m の成膜速度は 100nm/3 分（2μm/Hr）で行っている。短時間の 1m の成膜では目標の 5μm/Hr は達成。
 - ・加熱温度 200～300℃で成膜を行っているが、50m 長尺では一部熱皺が発生して現在最適プラズマ条件とアルミ箔のテンション（引っ張る力）と巻き取りの工夫を行っている。

研究開発後の課題

- ・100m の長尺アルミ箔を熱皺なく成膜する必要がある。一部は製するので最適プラズマ条件とアルミ箔のテンション（引っ張る力）と巻き取りの工夫を行っている。
- ・成膜速度も現在の 3 倍の 100nm/分で熱皺が発生しない成膜、テンション条件を見出さねばならない。

事業化展開

- ・某社は次世代の電気二重層キャパシタを開発しており、株式会社プラズマイオンアシストからサンプル提供を行っている。特徴は従来の課電電圧 2.7V を大幅に改善する 3.4V を目標に開発を行っている（株式会社プラズマイオンアシスト導電性 DLC 膜でないとできない。電位腐食をクリア）。エネルギーは電圧の二乗なので革新的キャパシタで、他社は 2.8V を目指している。

- ・キャパシタフォーラムに論文を投稿

テーマ：プラズマイオン注入・成膜技術「インテリジェント DLC 膜を用いた発電・蓄電デバイス用電極表面の高機能化」。キャパシタ、LiC、LiB メーカーに PR と売り込みを図っている

- ・キャパシタを大々的に採用しているのが中国のバスである。国策で上海の成功事例を全国に展開しようとしている。株式会社プラズマイオンアシストは大連市の協力の下にキャパシタメーカーと組んで市場を獲得しようとしている。現在大連市のサポートで、大連金泰(株)と共同研究契約を進めており、ここを基地に中国市場を狙う。尚大連市と京都府はスマートモビリティ等で共同研究都市契約を結んでいる。株式会社プラズマイオンアシストも京都府からサポートを受けている。