



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101142643 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 22

(21) 申请号 200680008546. 5

H01M 2/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 06. 07

H01M 2/26 (2006. 01)

H01M 2/30 (2006. 01)

(30) 优先权数据

221391/2005 2005. 07. 29 JP

(56) 对比文件

JP 2005-93833 A, 2005. 04. 07, 说明书

0018、0028、0030 段, 附图 9.

JP 2001-216952 A, 2001. 08. 10, 全文.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 09. 17

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2006/311399 2006. 06. 07

审查员 王浩

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/013223 JA 2007. 02. 01

(73) 专利权人 精工电子有限公司

地址 日本国千叶县

(72) 发明人 小野寺英晴 渡边俊二 今政也

(74) 专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司

公司 31220

代理人 洪磊

(51) Int. Cl.

H01G 9/016 (2006. 01)

H01G 9/155 (2006. 01)

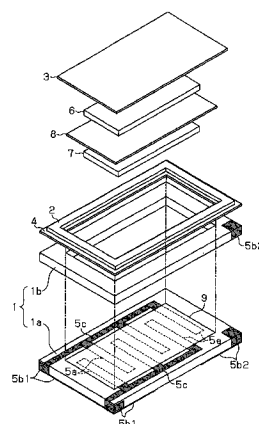
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 5 页

(54) 发明名称

电化学电池

(57) 摘要

在具有正极 (7)、负极 (6)、电解质 (10)、容纳正负极和电解质的凹形容器 (1) 和自该凹形容器 (1) 内部贯通到外部的接线端子的电化学电池中, 上述接线端子具有: 在上述凹形容器 (1) 内侧面形成的多个内部接线端子 (5a), 在凹形容器 (1) 外侧面形成的正极用外部接线端子 (5b1), 将设于上述凹形容器 (1) 内层的多个内部接线端子 (5a), 共同连接到正极用外部接线端子 (5b1) 上的内层配线 (5c)。



1. 一种电化学电池,其特征在于,包括:
将一对电极和电解质容纳于容纳室的凹形容器;
具有仅与上述一对电极中的任一电极共同连接的多个内部接线端子,并贯穿上述凹形容器的接线端子;和
将上述多个内部接线端子覆盖的保护膜。
2. 根据权利要求1记载的电化学电池,其特征在于,上述接线端子包括:
设置在上述凹形容器外侧面的共同外部接线端子;和
在上述容纳室的外侧,共同连接上述内部接线端子和上述共同外部接线端子的多根配线。
3. 根据权利要求2记载的电化学电池,其特征在于:
上述凹形容器,是将多块基板层合而成的积层体;
上述配线,包括从上述凹形容器的内层,延伸到上述容纳室底面的转接配线;
上述内部接线端子,为露出于上述底面的上述转接配线的端面。
4. 根据权利要求1至3中的任何一项记载的电化学电池,其特征在于:
上述内部接线端子,由从钨、钼、镍、金及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种构成,而且用单层或多层形式构成。
5. 根据权利要求1至3中的任何一项记载的电化学电池,其特征在于:
上述内部接线端子,是由以碳素为主体的导电性材料构成的。
6. 根据权利要求1至3中的任何一项记载的电化学电池,其特征在于:
上述凹形容器是由含有从氧化铝、氮化硅、氧化锆、碳化硅、氮化铝、莫来石及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种陶瓷而构成的。
7. 根据权利要求4记载的电化学电池,其特征在于:
上述内部接线端子,是由以碳素为主体的导电性材料构成的。
8. 根据权利要求4记载的电化学电池,其特征在于:
上述凹形容器是由含有从氧化铝、氮化硅、氧化锆、碳化硅、氮化铝、莫来石及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种陶瓷而构成的。
9. 根据权利要求5记载的电化学电池,其特征在于:
上述凹形容器是由含有从氧化铝、氮化硅、氧化锆、碳化硅、氮化铝、莫来石及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种陶瓷而构成的。
10. 根据权利要求1至3中的任意一项记载的电化学电池,其特征在于:上述保护膜是由铝或者碳为主体的材料所构成。

电化学电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可进行表面安装的电化学电池。

背景技术

[0002] 可进行表面安装的电化学电池（电双层电容器及电池），一般用作钟表功能的备用电源和半导体存储器的备用电源等。这种小型电化学电池，随着半导体存储器的不挥发化、钟表功能元件的低功率化，使其大容量、大电流的必要性一直在减少，而随着对环境的重视和安装机器的小型化，对其抗回流焊接性和安装面积的缩小化等的要求却越来越严。

[0003] 在进行上述电化学电池安装的过程中，事先要在印刷电路板上需进行焊接的部分，涂抹焊膏等，再于该部分搭载电化学电池。或者，在印刷电路板上搭载电化学电池之后，往需焊接的部分，供给焊锡小球（焊锡凸点）。接着，让搭载电化学电池的印刷电路板，从高温气氛炉内通过，使得焊接部分的温度达到焊锡熔点以上（例如， $200 \sim 260^{\circ}\text{C}$ ）。然后，使焊锡熔融，进行电化学电池的焊接。因此，希望电化学电池，对回流焊接的耐热性和机械耐力都很好。

[0004] 另外，以往，在电化学电池的容器中，一般都采用象硬币和钮扣一样的圆形状。在这样的电化学电池中，为了进行上述回流焊接，必须在容器外侧面预先焊接好接线端子等。而且，在印刷电路板上，还需要设置用于接线端子的死区（dead space）。因此，随着安装机器的小型化，迫切希望缩小电化学电池的安装面积。

[0005] 因此，为了适应耐热性和小型化的要求，专利文献 1 的电化学电池，使用凹形的陶瓷容器（以下简称凹形容器）做容器，在其凹部（容纳室）容纳电极及电解质。并且，用设置在凹形容器外侧底面的金属膜做接线端子。

[0006] 专利文献 1 的接线端子，具有在凹部内形成的内部接线端子和在凹形容器外侧面上形成的外部接线端子，并使配置在凹部的正极和外部接线端子之间能导电。这种接线端子，是使用构成凹形容器的板状陶瓷印刷电路基板（green sheet）和框状陶瓷印刷电路基板，按以下所述方法形成的。即，在板状陶瓷印刷电路基板的上面，进行以高熔点钨和钼为主体的材料的图案印刷。接着，在具有该图案的板状陶瓷印刷电路基板上，粘贴框状陶瓷印刷电路基板，将两片印刷电路基板在约 $1,500^{\circ}\text{C}$ 下一起烧结。籍此形成内部接线端子和外部接线端子。

[0007] 然而，构成上述接线端子的材料，如果与液体等电解质相接触，便会因充电或放电电流而腐蚀。腐蚀一旦发生，最终就会断线，造成功能丧失。

[0008] 这样的问题，可以考虑通过在内部接线端子上形成一层能保护内部接线端子免于电解质腐蚀的保护膜的方法而加以解决。这种保护膜，可采用以铝和碳素为主体的腐蚀性少的材料，通过蒸镀、溅射（sputter）、火焰喷涂（flame spray）、喷射、糊料涂敷方法来形成。但是，不管用哪种方法，因为都是堆积有粒子的膜，所以往往带有微细针孔。其结果，当保护膜中没有针孔的情况下，能长时间显示良好特性，但当有针孔的情况下，电解质会慢慢渗透到保护膜中，最终腐蚀内部接线端子，造成接线端子断线。一般认为，针孔的发生，可以

通过加大保护膜厚度而减少,但是,成膜需要花费时间,电化学电池的售价就得提高。另外,由于必须相应减少相当于保护膜厚度的电极厚度,所以电化学电池的容量便会被减少。

[0009] 专利文献 1 日本专利特开 2001-216952 号公报

发明内容

[0010] 本发明的目的就在于克服上述缺点,提供一种可靠性高、容量大的电化学电池。

[0011] 为了达到上述目的,本发明提供一种电化学电池,包括:将一对电极和电解质容纳于容纳室的凹形容器;和具有与上述一对电极的任意一方共同连接的多个内部接线端子,并贯通上述凹形容器的接线端子。

[0012] 另外,在上述电化学电池中,上述接线端子,最好包括设置于上述凹形容器外侧面的共同外部接线端子和在上述容纳室外侧连接于上述内部接线端子,从而与上述共同外部接线端子共同连接的多根配线。

[0013] 另外,在上述电化学电池中,上述凹形容器为层合了多块基板的积层体;上述配线包括从上述凹形容器的内层延伸到上述容纳室底面的转接配线;上述内部接线端子,最好是露出在上述容纳室底面的上述转接配线的端面。

[0014] 另外,在上述电化学电池中,上述内部接线端子,是由从钨、钼、镍、金及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种所构成,而且也可用单层或多层方式构成。

[0015] 另外,在上述电化学电池中,上述内部接线端子,也可以是由以碳素为主体的导电性材料所构成。

[0016] 另外,在上述电化学电池中,上述凹形容器,也可以是由包含从氧化铝、氮化硅、氧化锆、碳化硅、氮化铝、莫来石及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种陶瓷所构成的。

附图说明

[0017] 图 1 是本发明第一实施方式的电化学电池的剖视图。

[0018] 图 2 是本发明第一实施方式的凹形容器的立体图。

[0019] 图 3 是本发明第一实施方式的分解图。

[0020] 图 4 是比较例的凹形容器的立体图。

[0021] 图 5 是本发明第二实施方式的分解图。

[0022] 图 6 是本发明第二实施方式的凹形容器的立体图。

[0023] 图 7 是本发明第二实施方式的凹形容器仰视图。

[0024] 图 8 是本发明第二实施方式的分解图。

具体实施方式

[0025] (第一实施方式)

[0026] 以下参照图 1~图 4 说明将本发明具体化了的第二实施方式的分解图(电双层电容器及电池)。图 1 是电化学电池的剖视图,图 2 是构成该电化学电池的凹形容器的立体图,图 3 表示该电化学电池的分解图。

[0027] 在图 1 中,电化学电池具有凹形容器 1。在图 2 中,凹形容器 1 是由上方敞开的箱

体状陶瓷构成的容器,具有四边形板状的底部 1a 和沿着底部 1a 外缘的四边框状的壁部 1b。凹形容器 1 可以采用这样一种陶瓷,即该陶瓷含有从由氧化铝、氮化硅、氧化锆、碳化硅、氮化铝、莫来石及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种。另外,凹形容器 1 也可以采用玻璃和玻璃陶瓷等耐热材料。采用这样的材料的凹形容器 1,具有对回流焊接的优异耐热性,提高封口状态的凹部(容纳室)的密封性。在图 3 中,这样的凹形容器 1,例如,可以将与底部 1a 对应的陶瓷印刷电路基板和与壁部 1b 对应的陶瓷印刷电路基板,层合一起烧结,形成积层体。

[0028] 在图 1 中,在凹形容器 1 的开口部,接合有四边框状的密封环 2。该密封环 2 可以采用热膨胀系数接近于陶瓷热膨胀系数的科瓦铁镍钴合金(Kovar)等。该密封环 2,是通过 Ag-Cu 合金和 Au-Cu 合金等的焊料 4 与凹形容器 1 接合的。

[0029] 在密封环 2 的上侧,接合着四边板状的盖 3。盖 3 可以采用热膨胀系数接近于陶瓷热膨胀系数的科瓦铁镍钴合金和在 42 合金等合金上镀过镍的材料。使用了这样的材料的盖 3,例如,可以通过电阻滚焊(seam)、激光滚焊、电子束焊接等来使其焊接在密封环 2 上,以提高封口状态凹部的密封性。

[0030] 在凹形容器 1 的凹部(容纳室),从其底面侧开始,依次层合有正极 7、隔板 8 和负极 6,且充填有电解质 10。

[0031] 在把电化学电池作为电双层电容器使用的情况下,负极 6 和正极 7,分别可以使用将锯屑、椰子壳、沥青等经活化处理得到的活性碳粉末与适当的粘接剂一起加压成形或者压辊成形后的材料。另外,也可以使用苯酚类、人造丝类、丙烯酸类、沥青类等的纤维,进行不融化和碳化赋活处理成活性碳或活性碳纤维,将其做成毡状、纤维状、纸状或者烧结体状。另外也可以利用聚苯胺(PAN)和聚并苯(olyacene)等。

[0032] 另外,在把化学电池作为电池使用的情况下,负极 6 可以使用在碳素、锂-铝等的锂合金、硅和硅氧化物等以往已知的活性物质中,混合适当的粘接剂和作为导电助剂的石墨(graphite)而制成的材料。

[0033] 另外,在把化学电池作为电池使用的情况下,正极 7 可以使用在含有锂的锰氧化物、含有锂的钴氧化物、含有锂的镍氧化物、含有锂的钛氧化物、三氧化钼、五氧化铌等以往已知的活性物质中,混合适当的粘接剂和作为导电助剂的石墨而制成的材料。

[0034] 隔板 8 可以使用具有大的离子透过度,且具有机械强度的绝缘膜。如果考虑到在回流炉内的安装,以及由于盖 3 的焊接造成的热影响,隔板 8 可以使用热学性能和机械耐久性优秀的玻璃纤维,但也可以使用聚亚苯基硫化物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚四氟乙烯等树脂。

[0035] 电解质 10 最好是在公知的电双层电容器和非水电解质二次电池中使用的液体状、凝胶状物质。

[0036] 用于液体状和凝胶状电解质 10 的有机溶剂,有乙腈、二乙醚、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、碳酸丙烯(PC)、碳酸乙烯(EC)、γ-丁内酯(γBL)等。

[0037] 液体状和凝胶状电解质 10 中所包含的材料,可以采用 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)_3NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NPF_6$ 、过氯酸锂($LiClO_4$)、六氟化磷酸锂($LiPF_6$)、硼氟化锂($LiBF_4$)、六氟化砷酸锂($LiAsF_6$)、三氟甲磺酸锂($LiCF_3SO_3$)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 $[LiN(CF_3SO_2)_2]$ 、硫(代)氰酸盐、铝氟化盐、锂盐等,但是,并不限于此。另外,凝胶状的电解质,也有把聚合物凝胶浸渍在液体中形成的。适合

于做聚合物凝胶的有：聚氧化乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚二氟乙烯，但也并不限于此。

[0038] 另外，电解质也可以使用称之为离子性液体的常温熔融盐。常温熔融盐由于挥发性较低，所以可以消除由在盖 3 焊接时产生的热所引起的电解质挥发。另外，也可以在常温熔融盐中混有机溶剂，调整在常温和低温下的导电率。常温熔融盐，由下列阳离子和阴离子的组合构成。

[0039] 适合于做电双层电容器的常温熔融盐有：咪唑鎓阳离子、四烷基铵阳离子、吡啶鎓阳离子、吡唑鎓阳离子、吡咯鎓阳离子、吡咯啉鎓阳离子、吡咯烷鎓阳离子。其中，1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子 (EMI⁺) 导电率特别高，适合于做电容器电解质。

[0040] 咪唑鎓阳离子中，包含二烷基咪唑鎓阳离子和三烷基咪唑鎓阳离子。具体来说，可以采用 1,3-二甲基咪唑鎓阳离子 (DMI⁺)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子 (EMI⁺)、1-甲基-3-乙基咪唑鎓阳离子 (MEI⁺)、1-甲基-3-丁基咪唑鎓阳离子 (MBI⁺)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子 (BMI⁺)、1,2,3-三甲基咪唑鎓阳离子 (TMI⁺)、1,2-二甲基-3-乙基咪唑鎓阳离子 (DMEI⁺)、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓阳离子 (DMPI⁺)、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓阳离子 (BDMI⁺) 等，但也并不限于这些。

[0041] 作为吡啶鎓阳离子，可以采用 N-乙基吡啶鎓阳离子 (EP⁺)、N-n-丁基吡啶鎓阳离子、N-s-丁基吡啶鎓阳离子、N-n-丙基吡啶鎓阳离子、1-乙基-2-甲基吡啶鎓阳离子、1-n-己基-2-甲基吡啶鎓阳离子、1-n-丁基-4-甲基吡啶鎓阳离子、1-n-丁基-2,4-二甲基吡啶鎓阳离子等，但也并不限于这些。

[0042] 作为吡唑鎓阳离子可以列举出：1,2-二甲基吡唑鎓阳离子、1-乙基-2-甲基吡唑鎓阳离子、1-丙基-2-甲基吡唑鎓阳离子、1-丁基-2-甲基吡唑鎓阳离子等，但也并不限于这些。

[0043] 作为吡咯鎓阳离子可以列举出：1,1-二甲基吡咯鎓阳离子、1-乙基-1-甲基吡咯鎓阳离子、1-甲基-1-丙基吡咯鎓阳离子、1-丁基-1-甲基吡咯鎓阳离子等，但也并不限于这些。

[0044] 作为吡咯啉鎓阳离子可以列举：1,2-二甲基-吡咯啉鎓阳离子、1-乙基-2-甲基吡咯啉鎓阳离子、1-丙基-2-甲基吡咯啉鎓阳离子、1-丁基-2-甲基吡咯啉鎓阳离子，但并不限于这些。

[0045] 作为吡咯烷鎓阳离子可以列举：1,1-二甲基吡咯烷鎓阳离子、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓阳离子、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子等，但并不限于这些。

[0046] 作为阴离子可以采用： AlCl_4^- ， Al_2Cl_7^- ， HF^- ， NO_2^- ， NO_3^- ， BF_4^- ， PF_6^- ， AsF_6^- ， SbF_6^- ， NbF_6^- ， TaF_6^- ， CH_3CO_2^- ， CF_3CO_2^- ， $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ ， CH_3SO_3^- ， CF_3SO_3^- ， $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ， $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ， $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ， $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ， $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 。

[0047] 在图 2 和图 3 中，在凹形容器 1 的外侧底面，形成有作为对应于正极 7 的共同外部接线端子的正极用外部接线端子 5b1 和对应于负极 6 的负极用外部接线端子 5b2。正极用外部接线端子 5b1 和负极用外部接线端子 5b2，分别从凹形容器 1 的底面，延设于凹形容器的外周面，连接到对应的电极上。这些正极用外部接线端子 5b1 及负极用外部接线端子 5b2，是连接于未予图示的印刷电路板上的接线端子，在把电化学电池回流焊接在印刷电路板上时被利用。

[0048] 在图 3 中,底部 1a 的上面,即在底部 1a 和壁部 1b 之间的层上,形成有一对内层配线 5c。该一对内层配线 5c,形成为沿底部 1a 外缘延长的带状,连接到共同的正极用外部接线端子 5b1 上。

[0049] 在底部 1a 的上面,与凹部对应的区域,互相隔开的六个内部接线端子 5a 被排列形成带状。六个内部接线端子 5a,分别并设成沿着上述内层配线 5c 的形成方向互相隔开。六个内部接线端子 5a,分别在底部 1a 和壁部 1b 之间的层上,共同连接在任意一方的内层配线 5c 上。

[0050] 也就是说,六个内部接线端子 5a,在凹形容器 1 的凹部每个都是绝缘的。于是,六个内部接线端子 5a,与电解质 10 不接触的部分,每个都是共同连接在正极用外部接线端子 5b1 上的。

[0051] 据此,六个内部接线端子 5a,只要不是全部的内部接线端子 5a 都断线,每个都可以维持凹形容器 1 的内部和正极用外部接线端子 5b1 间的电性连接。

[0052] 内部接线端子 5a,如果其数量(个数)增多,损坏电化学电池的电学性能的可能性就降低。另一方面,如果内部接线端子 5a 的数量(个数)增加得过多,则相邻内部接线端子 5a 之间的距离就会变得过短。如果内部接线端子 5a 之间的距离变得过短,则内部接线端子 5a,由于图案形成时的掩模错位等,将会导致内部接线端子 5a 之间的短路。因此,内部接线端子 5a 的数量(个数),最好以适合于内部接线端子 5a 的位置精度的间距来确定。

[0053] 这些内部接线端子 5a、正极用外部接线端子 5b1 及内层配线 5c,分别可以采用从由钨、钼、镍、金及它们的复合材料组成的群中选择出的至少一种,而且以单层或多层方式构成。

[0054] 这些内部接线端子 5a、正极用外部接线端子 5b1 以及内层配线 5c,最好按以下方法形成。也就是说,在与底部 1a 对应的陶瓷印刷电路基板上,图案印刷高熔点的钨和钼。并且,在该陶瓷印刷电路基板上,层合与壁部 1b 对应的陶瓷印刷电路板,在高温下一起烧结。借此,可以将露出的内部接线端子 5a 及正极用外部接线端子 5b1 与内层的内层配线 5c 一起形成。接着,在露出的内部接线端子 5a 和正极用外部接线端子 5b1 上,进行镀镍和镀金。于是,便可形成焊接性好、具有高电导率的正极用外部接线端子 5b1,同时可以形成具有高电导率的内部接线端子 5a。

[0055] 在本实施方式中,由这些内部接线端子 5a、正极用外部接线端子 5b1 及内层配线 5c 构成接线端子。

[0056] 在图 1 中,凹形容器 1 凹部的底面,即在上述内部接线端子 5a 和上述正极 7 之间,形成有保护膜 9。该保护膜 9,是一种耐腐蚀性能好而且具有导电性的薄膜,只在凹形容器 1 凹部的底面形成。该保护膜 9,层合成可掩盖上述整个内部接线端子 5a,并抑制各内部接线端子 5a 和电解质 10 之间的接触,抑制因充电和放电造成的内部接线端子 5a 的腐蚀。这种保护膜 9 可以采用耐腐蚀性能好的低电阻材料的以铝或碳为主体的材料。由铝构成的保护膜 9,可以根据 JIS(日本工业标准)规定的纯铝系、Al-Cu 系合金、Al-Mn 系合金和 Al-Mg 系合金等,通过用蒸镀、溅射、火焰喷涂、糊料涂敷等方法形成。其中尤以蒸镀和溅射形成的铝保护膜 9,在针孔少这一点上最好。另外,由石墨等碳素材料构成的保护膜 9,可以使用在内侧底面,涂敷分散于热固性树脂(例如,酚醛树脂)中的导电性粘接剂,固化后形成的膜。用导电性粘接剂构成的保护膜 9,也可以用作凹形容器 1 和正极 7 之间的粘接层。另外,

为了减少针孔,保护膜 9 也可以层合。

[0057] 借此,多个内部接线端子 5a,其中每个都只是在保护膜 9 的部分,可以抑制与该电解质 10 之间的接触。其结果,多个内部接线端子 5a 中的每一个,便可以更长期地维持凹形容器 1 内部和正极用外部接线端子 5b1 之间的电性连接。

[0058] 以下,说明制造上述电化学电池的方法。另外,以下虽然将电化学电池具体化为长×宽×厚为 5mm×3mm×1mm 的电双层电容器,但是并不是限于于此。

[0059] 首先,在对应于底部 1a 的氧化铝陶瓷印刷电路基板上,印刷对应于接线端子的图案。也就是说,采用钨焊锡膏 (tungsten soldering paste),印刷与六个内部接线端子 5a、正极用外部接线端子 5b1、负极用外部接线端子 5b2 以及一对内层配线 5c 相对应的图案。对应于内部接线端子 5a 的图案,例如,宽度是 0.3mm,间距是 0.3mm。

[0060] 接下来,对其他的氧化铝陶瓷印刷电路板打孔,形成对应于壁部 1b 的氧化铝陶瓷印刷电路板。然后,层合对应于底部 1a 和壁部 1b 的两张氧化铝陶瓷印刷电路板,之后,在 1500℃ 下一起烧结。借此,便可以形成凹形容器 1。另外,在凹形容器 1 的内层,可以形成一对内层配线 5c。

[0061] 形成凹形容器 1 及内层配线 5c 后,在凹形容器 1 的开口部,把由科瓦铁镍钴合金构成的密封环 2 用 Ag-Cu 的焊材 4 接合。接着,在露出于凹形容器 1 表面的金属部分,进行镀镍和镀金。借此,在密封环 2 的表面,可使焊接时的接合材料形成镀膜。另外,还可以形成由钨-镍-金构成的内部接线端子 5a、正极用外部接线端子 5b1 以及负极用外部接线端子 5b2。也就是说,可以形成电化学电池的接线端子。

[0062] 形成凹形容器 1 和接线端子后,在凹形容器 1 的凹部底面,进行纯铝溅射成膜,形成厚度为 5 μm 的铝膜。另外,在该铝膜上,涂敷酚醛树脂里分散有石墨的导电性粘接剂,使之固化。借此,形成由铝膜和导电性粘接层等两层构成的厚度为 50 μm 的保护膜 9。

[0063] 接着,在厚度为 0.1mm 的科瓦铁镍钴合金的板材上进行镀镍,冲切成 4.5mm×2.5mm 的尺寸,形成盖 3。

[0064] 另外,在市售的活性碳中,将石墨和聚四氟乙烯以 9 : 1 : 1 的比例混合后压延,形成厚度为 200 μm 的活性碳薄片。然后,将活性碳薄片冲切成四边形,形成正极 7 和负极 6。

[0065] 形成正极 7 和负极 6 后,使用上述导电性粘接剂粘接正极 7 和保护膜 9,并用上述导电性粘接剂粘接盖 3 和负极 6。

[0066] 在将正极 7 和负极 6 分别与保护膜 9 和盖 3 粘接之后,将玻璃纤维制的隔板 8 配置在正极 7 之上。接着,往凹形容器 1 内注入在碳酸丙烯酯 (PC) 里溶解有 1mol/L (C₂H₅)₄NBF₄ 的电解质 10。然后,在密封环 2 上面配置盖 3,将盖 3 上的两点,用点焊临时固定住之后,再用有两个滚筒电极的电阻滚焊机,在氮气气氛中,焊接盖 3 的全周。

[0067] 借此,可以将电化学电池做成电双层电容器。而且,可以将六个内部接线端子 5a 中的每一个,在分别不接触电解质 10 的部分,连接到正极用外部接线端子 5b1 上。

[0068] 以下,说明上述电化学电池的作用。另外,以下虽然将上述电化学电池具体化为电双层电容器,但是并不限于于此。

[0069] 首先,按以下所述形成与上述电双层电容器 (实施例) 相比较用的两种电双层电容器 (比较例 1 及比较例 2)。

[0070] 也就是说,如图 4 所示,在凹形容器 1 的内侧底面,只形成一个内部接线端子 5a。而且,把保护膜 9 的厚度,与上述实施方式同样仅形成为 $50\text{ }\mu\text{m}$,其他与上述实施方式同样的构成,从而制成比较例 1 的电双层电容器。

[0071] 另外,如图 4 所示,在凹形容器 1 的内侧底面,只形成一个内部接线端子 5a。而且,保护膜 9 的厚度定为 $250\text{ }\mu\text{m}$,正极 7 和负极 6 的厚度定为 $100\text{ }\mu\text{m}$,其他与上述实施方式同样的构成,从而制成比较例 2 的电双层电容器。

[0072] 接着,将各电双层电容器(实施例、比较例 1、比较例 2)中的每一个,从最高温度为 260°C 的回流炉中通过,进行回流焊接。并且,测定各电双层电容器的初期容量和故障率。

[0073] 各电双层电容器的初期容量,通过在正极-负极之间施加 2.5V 电压进行充电之后,用 $5\text{ }\mu\text{A}$ 的恒定电流进行放电,根据正极-负极间的电压到达 2V 为止的时间,进行计算而得出。

[0074] 各电双层电容器的故障率,分别根据 100 个电双层电容器的容量测定而算出。也就是说,对放在 70°C 的恒温槽内的各电双层电容器的正极-负极间,连续施加 1000 小时 2.5V 的电压之后,在与测定初期容量时相同的条件下,进行容量测定。并把初期容量降到 10% 以下视为故障,算出各电双层电容器的故障率。其试验结果列于表 1。

[0075] 在表 1 中,在比较例 1(一个内部接线端子 5a,保护膜 9 为 $50\text{ }\mu\text{m}$)的情况下,经过 1000 小时之后,容量降到初期容量的 10% 以下的有 20%。测定其内部阻抗,其值为无限大,用透过 X 射线观察内部接线端子 5a,发现线已断。

[0076] 在比较例 2(一个内部接线端子 5a,保护膜 9 为 $250\text{ }\mu\text{m}$)的情况下,经过 1000 小时之后,容量降为初期容量的 10% 以下的有 5%。但是,在比较例 2 的情况下,虽然故障率小于比较例 1,但相当于正极 7 或负极 6 减薄的程度,其容量变少。

[0077] 表 1

[0078]

	内部接线端子	初期容量 (μAh)	故障率 (%)
实施例	六个	30	0

[0079]

比较例 1	一个	30	20
比较例 2	一个	15	5

[0080] 在实施例(六个内部接线端子 5a,保护膜 9 为 $50\text{ }\mu\text{m}$)的情况下,经过 1000 小时后,容量降为初期容量的 10% 以下的,每 100 个中为 0 个。用透过 X 射线观察这些内部接线端子 5a,发现六个全部没有断线,或六个当中有一个断线,不过,没有发现有六个全部断线的。

[0081] 这样,内部接线端子 5a,跟电解质 10 的接触,即使是腐蚀性材料,也可以提供故障率低、可靠性大的电双层电容器。另外,在实施例和比较例中,虽然是把电化学电池具体化为电双层电容器,但是,把电化学电池具体化为电池,也可以得到同样的效果。

[0082] 本实施方式,具有以下优点。

[0083] (1) 电化学电池的接线端子,在容纳电解质 10 的凹部,具有互相隔开的六个内部接线端子 5a。六个内部接线端子 5a 的每一个,在凹形容器 1 的凹部外侧,即在与电解质 10 不接触的部分,共同连接在内层配线 5c 上。内层配线 5,在凹形容器 1 的外周面,共同连接在正极用外部接线端子 5b1 上。因此,即使由于内部接线端子 5a 与电解质 10 接触而产生腐蚀的情况下,只要不是全部的内部接线端子 5a 被腐蚀而断线,就能维持电化学电池的电气特性。其结果,可以提供可靠性大的大容量电化学电池。

[0084] (2) 一对内层配线 5c,在凹形容器 1 的外周面与正极用外部接线端子 5b1 连接。因此,即使在任意一方的内层配线 5c 被腐蚀,使得电解质 10 到达外部接线端子 5b 的情况下,也可以使该电解质 10 挥发。其结果,确实可以避免外部接线端子 5b 的腐蚀。

[0085] (3) 六个内部接线端子 5a 的每一个,在分别与电解质 10 接触的一侧,都具有保护膜 9。该保护膜 9 被层合为覆盖六个内部接线端子 5a 的全体。该保护膜 9 用耐腐蚀性好,以低电阻材料的铝或碳为主体的材料形成。因此,六个内部接线端子 5a 的每一个,仅仅各自借助保护膜 9,就可以抑制与电解质 10 之间的接触,抑制由充电和放电造成的腐蚀。其结果,可以进一步提高电化学电池的可靠性。

[0086] (第二实施方式)

[0087] 其次,参照图 5~图 8,着重以跟上述第一实施方式的不同点为中心,说明把本发明具体化了的第二实施方式。图 5 是第二实施方式电化学电池的剖视图,图 6 是构成该电化学电池的凹形容器的立体图,图 7 是该凹形容器的仰视图,图 8 表示该电化学电池的分解图。

[0088] 在图 5 及图 6 中,在凹形容器 1 的底部,从其底面侧,依次配备有四边形板状的第一底部 1a1 和第二底部 1a2。

[0089] 如图 7 及图 8 所示,在第一底部 1a1 的底面,形成有作为对应于正极 7 的共同外部接线端子的正极用外部接线端子 5b1 和对应于负极 6 的负极用外部接线端子 5b2。正极用外部接线端子 5b1 和负极用外部接线端子 5b2,与第一实施方式相同,分别从凹形容器 1 的底面延设在凹形容器外周面,连接到对应的电极。

[0090] 在图 8 中,在第一底部 1a1 和第二底部 1a2 之间,形成有六根层间配线 L1。六根层间配线 L1 的每一根,在凹形容器 1 的外侧面,共同连接在正极用外部接线端子 5b1 上,被引导在第一底部 1a1 的上面大体中央处。各层间配线 L1,可以采用从由钨、钼、镍、金及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种,而且能以单层或多层形式构成。

[0091] 在第二底部 1a2 中,形成有贯通第一底部 1a1 和凹部(容纳室)之间的六根转接配线 L2。六根转接配线 L2 的每一根,都在第二底部 1a2 的中央近旁形成,连接在对应的上述层间配线 L1 上。六根转接配线 L2 的每一根,只将对应的上部端面露出凹部底面。

[0092] 在第二实施方式中,各转接配线 L2 的上部端面,分别构成对应的内部接线端子 5a。另外,这些转接配线 L2 和层间配线 L1,构成内层配线 5c。

[0093] 各转接配线 L2,可以采用从由钨、钼、镍、金及它们的复合材料组成的群中选出的至少一种,而且可以用单层或多层形式构成。据此,凹形容器 1 和转接配线 L2 可以一起烧结而形成。或者,该转接配线 L2 也可采用将碳和树脂混合而成的焊锡膏。借此,在把凹形容器 1 一起烧结之后,可以用焊锡膏充填各通孔(via hole),并可以提高其加工精度。而

且,可进一步抑制由于跟电解质 10 接触而产生的腐蚀。

[0094] 由该转接配线 L2 构成的内部接线端子 5a,与第一实施方式相同,数量(个数)越多,越能更长期维持电化学电池的电学性能。而且,由转接配线 L2 构成的内部接线端子 5a,其露出凹部底面的面积可以做得比第一实施方式内部接线端子 5a 更小。为此,由转接配线 L2 构成的内部接线端子 5a,可以抑制由于图案形成时的掩模错位等形成的内部接线端子 5a 间的短路,同时,降低其与电解质 10 接触的频度。

[0095] 在凹形容器 1 的凹部底面,各转接配线 L2(内部接线端子 5a)和正极 7 之间,与第一实施方式相同,形成有保护膜 9。

[0096] 保护膜 9 是在凹形容器 1 的凹部侧面盖上掩模,通过在该凹部内,进行溅射、火焰喷涂和糊料涂敷等方法形成的。用这种成膜方法制得的保护膜 9,在凹部底面的边缘,呈现出比凹部中央附近更粗的膜质(含针孔更多的膜质)。因此,本实施方式内部接线端子 5a,其形成位置只在第二底部 1a2 中央附近的那一部分,躲开了粗膜质的保护膜 9,而受到质量更好的保护膜 9 的保护。

[0097] 本实施方式,除了第一实施方式的优点(1)~(3)同样的优点之外还具有以下优点。

[0098] (4) 电化学电池的接线端子,在容纳电解质 10 的凹部底面,具有互相隔开的六根转接配线 L2。六根转接配线 L2 的每一根,仅将其上部端面(内部接线端子 5a)露出凹部底面,而共同连接到正极 7 上。因此,由转接配线 L2 构成的内部接线端子 5a,由于其露出面积减少,从而可减少与电解质 10 的接触频度。其结果,可以进一步提高电化学电池的可靠性。

[0099] (5) 而且,在形成由同一总面积构成的内部接线端子 5a 的情况下,由于可缩小各内部接线端子 5a 的面积,从而可增大内部接线端子 5a 的数量。因此,可以进一步提高电化学电池的可靠性。

[0100] (6) 六根转接配线 L2 的每一根,其形成位置,处于第二底部 1a2 的中央附近。因此,由于内部接线端子 5a 在第二底部 1a2 的中央附近形成,从而就能使所有的内部接线端子 5a 得到质量更佳的保护膜 9 的保护。

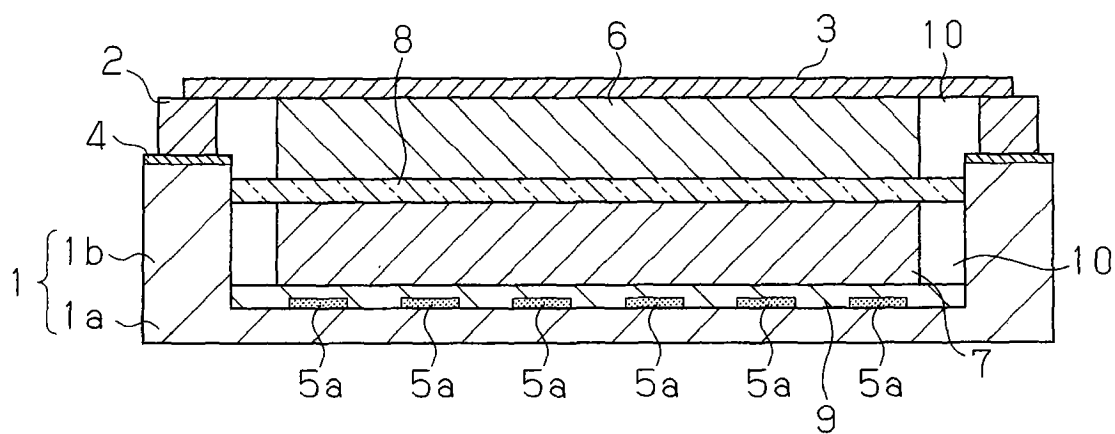


图 1

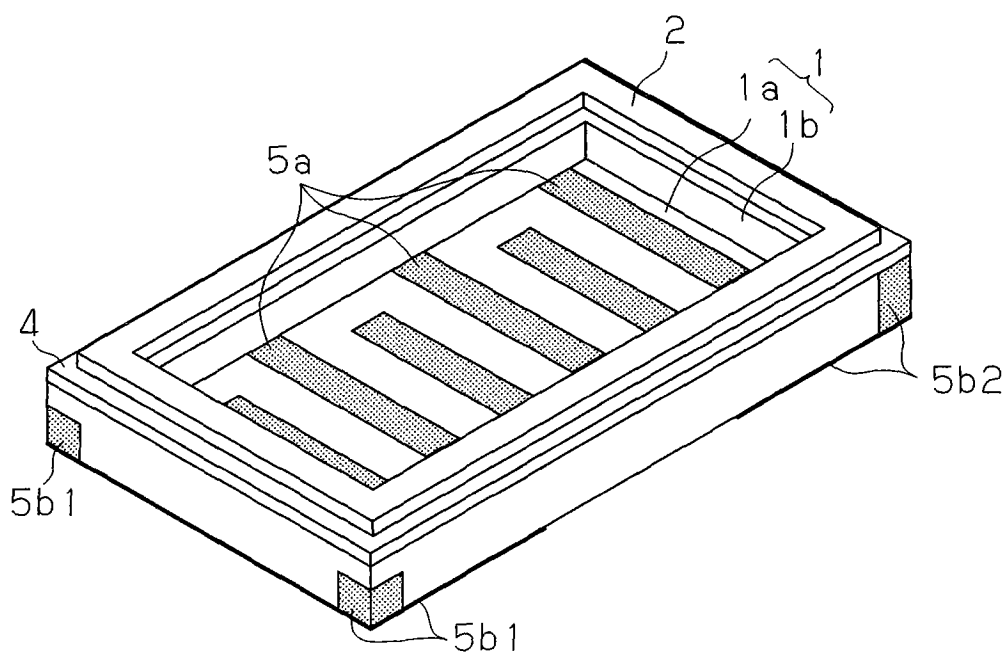


图 2

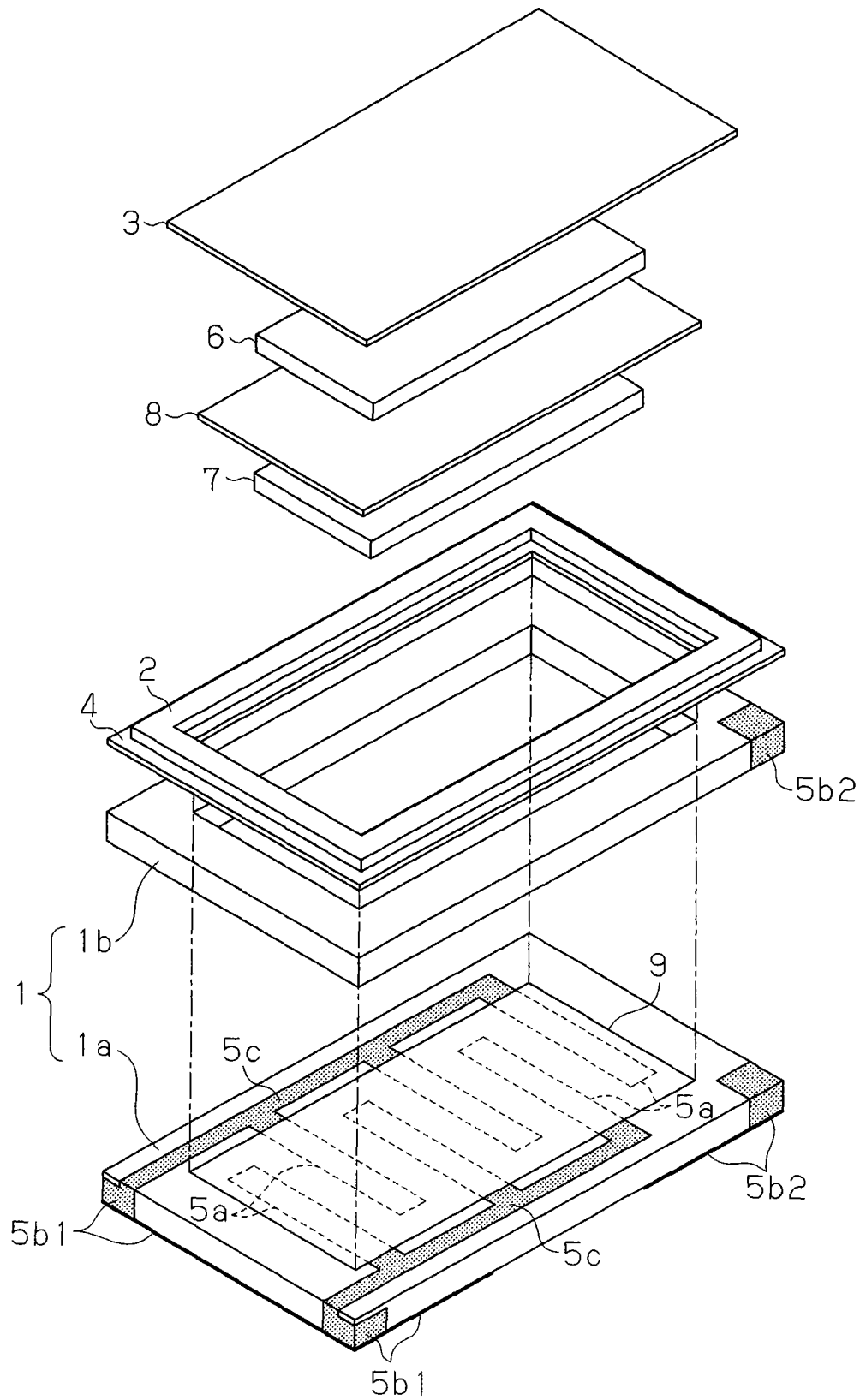


图 3

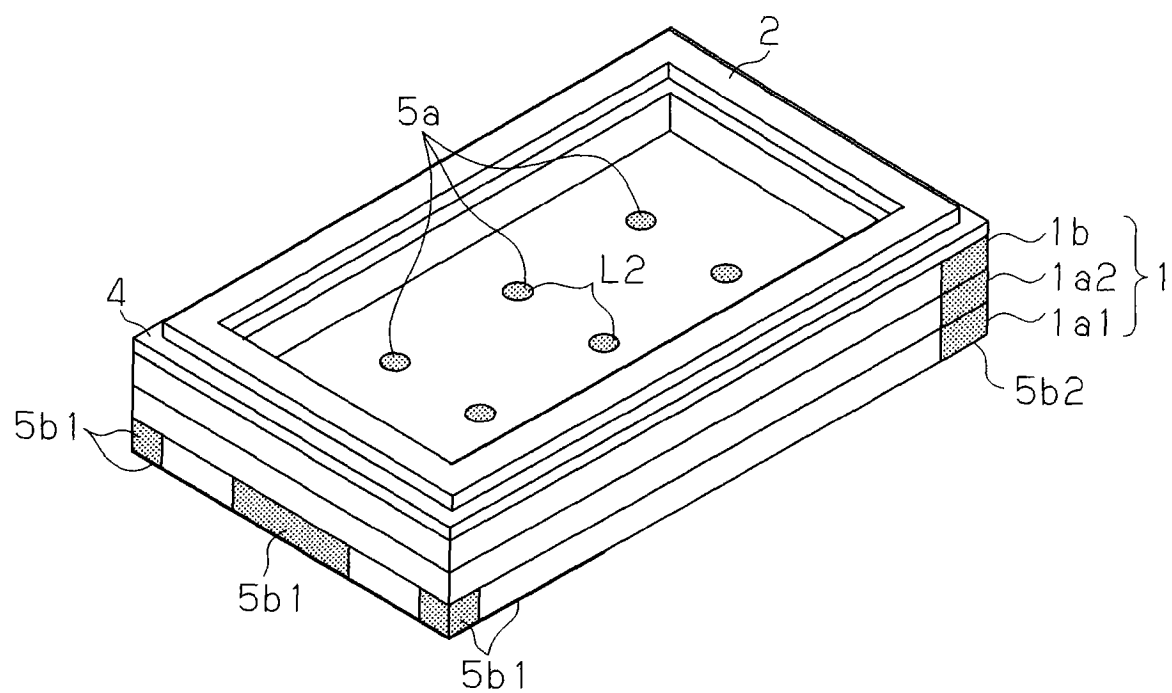


图 6

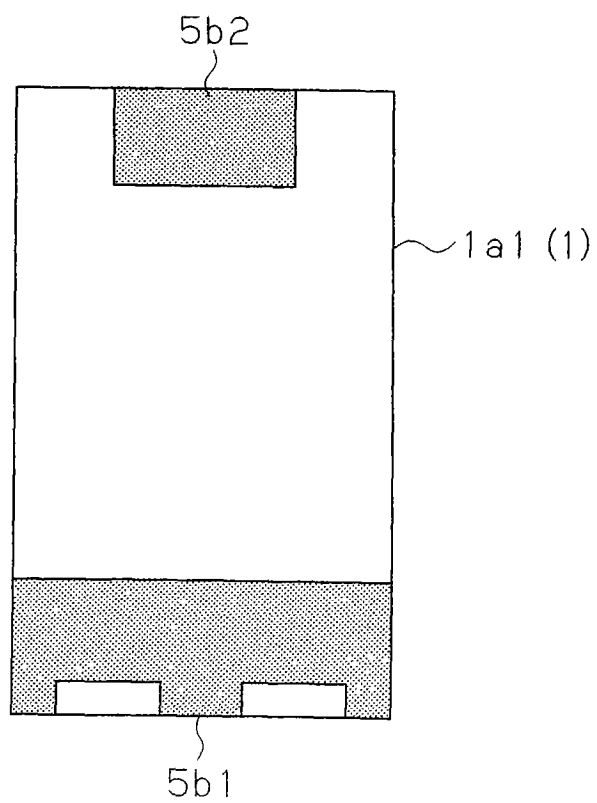


图 7

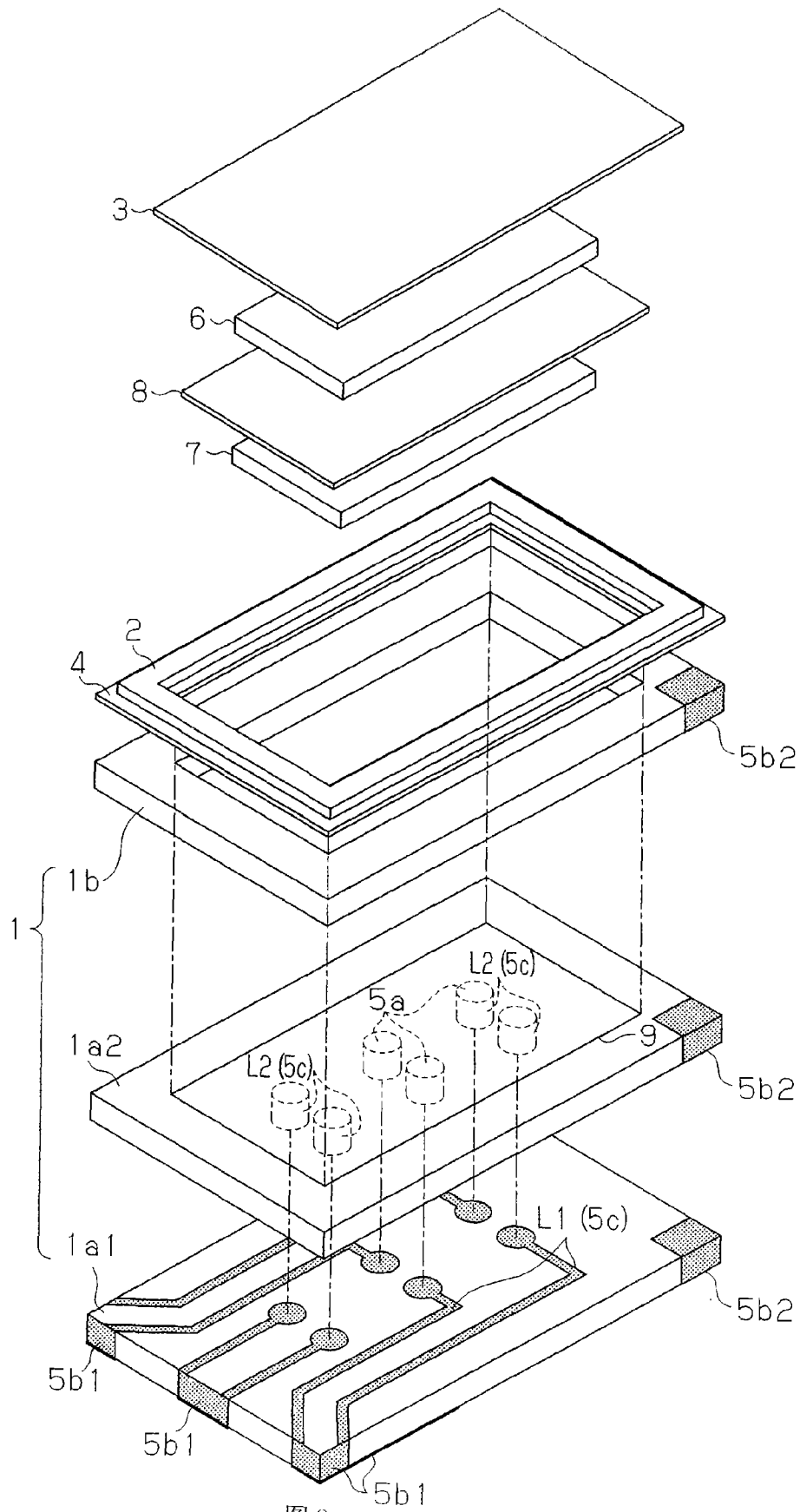


图 8