

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4892180号
(P4892180)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02	Z	
HO 1 G 9/155 (2006.01)	HO 1 G 9/00	3 O 1 Z	
HO 1 G 9/038 (2006.01)	HO 1 G 9/00	3 O 1 D	
HO 1 G 9/08 (2006.01)	HO 1 G 9/08	D	
HO 1 G 9/00 (2006.01)	HO 1 G 9/24	E	
請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2004-241055 (P2004-241055)
 (22) 出願日 平成16年8月20日 (2004. 8. 20)
 (65) 公開番号 特開2006-59705 (P2006-59705A)
 (43) 公開日 平成18年3月2日 (2006. 3. 2)
 審査請求日 平成19年7月27日 (2007. 7. 27)

(73) 特許権者 000002325
 セイコーインスツル株式会社
 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地
 (74) 代理人 100154863
 弁理士 久原 健太郎
 (74) 代理人 100142837
 弁理士 内野 則彰
 (74) 代理人 100123685
 弁理士 木村 信行
 (72) 発明者 小野寺 英晴
 宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1
 株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セル、その製造方法およびその外観検査方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極電極と、負極電極と、電解液とを包容する箱型の容器と、前記容器を封止する蓋とからなる電気化学セルであって、

前記容器と前記蓋は、金属リングを介して接合され、

前記金属リングの外周は、前記容器の縁部の外周より小さく、かつ、前記容器の縁部の内周より大きく、

前記蓋の周縁部の外周は、前記金属リングの外周より小さく、かつ、前記金属リングの内周より大きいことを特徴とする電気化学セル。

【請求項2】

前記容器は、前記容器の外側底面に正極端子と負極端子を備え、

前記正極端子は、前記容器の外側底面から外側側面を通り、前記容器の側壁を貫通して前記容器の内側の底面に延設され、前記正極電極と電氣的に接続され、

前記負極端子は、前記容器の外側底面から外側側面を通り、前記容器の上端面に延設され、前記金属リングおよび前記蓋を介して、前記負極電極と電氣的に接続されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項3】

前記容器はセラミックであることを特徴とする請求項1または2に記載の電気化学セル。

【請求項4】

前記電解液が液体またはゲル状であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

箱状の容器の側壁の上端部に、前記容器の縁部の外周より小さく、かつ、前記容器の縁部の内周より大きい金属リングを接合する工程と、

前記容器に、正極電極と、負極電極と、電解液を包容する工程と、

前記金属リングの上面に、前記金属リングの外周より小さく、かつ、前記金属リングの内周より大きい周縁部を備えた蓋と、前記容器とを、前記金属リングを介して封止する工程と、

からなることを特徴とする電気化学セルの製造方法。

10

【請求項 6】

請求項 1 に記載の電気化学セルの外観を検査する電気化学セルの外観検査方法であって

前記電気化学セルを加熱する工程と、

前記電気化学セルを冷却する工程と、

前記蓋と前記リングの接合部及び前記リングと前記容器との接合部での漏液の有無を、前記蓋の上方向からのみ観察して検査する工程と、

からなることを特徴とする電気化学セルの外観検査方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学セルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学セルは、高エネルギー密度、軽量、小型といった特徴があり、携帯機器の時計機能のバックアップ電源や、半導体メモリのバックアップ電源等として用いられてきた。これらの携帯機器は、小型化、軽量化、高機能化する必要があるため、更なる電気化学セルの高密度実装が求められている。

【0003】

30

また、電気化学セルを回路基板に実装する際にリフローハンダ付け法が一般的に用いられるようになってきている。リフローハンダ付け法は、回路基板のハンダ付けをする部分にハンダクリームを塗布後その上に電気化学セルを載置して、回路基板ごと200～260の高温の炉内を通過させることによりハンダ付けを行う方法である。リフローハンダ付けに耐えられるよう、電気化学セルに高い耐熱性が求められている。

【0004】

電極と電解液を包含した容器に蓋を溶接して封止する電気化学セルが知られている（例えば、特許文献1参照）。この電気化学セルは、容器と蓋を抵抗溶接などにより接合するため封止強度が高く耐熱性に優れている。従来のコイン型電気化学セルと異なり、かしめ封止ではなく、溶接封止する電気化学セルは任意の形状とすることができるので実装面積

40

【特許文献1】特開2001-216952号公報（第2～4頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来、電気化学セルの漏液の有無を検査するのに時間とコストがかかっていた。

【0006】

蓋と容器を溶接して封止を行っているが、溶接が不完全であれば電解液が漏れ出すため電気化学セルの外観検査を行い漏液の有無を確認する必要がある。

【0007】

50

しかし、従来の電気化学セルは容器と蓋の外周が同じであったため、漏液の外観検査を電気化学セルの側面から行う必要があり、4つの側面を観察しなければならずコスト高となっていた。

【0008】

本発明は漏液の検査が容易にできる電気化学セルの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、電極と電解液を包含した容器に蓋を溶接して封止する電気化学セルにおいて、蓋の外周を、前記容器の外周より小さくしたものである。

【0010】

本発明の電気化学セルは、正極と負極と電解液とを包容する容器と、前記容器を封止する蓋とを備え、前記容器と前記蓋は接合材により接合され、前記蓋の外周は、前記容器の外周より小さくしたものである。

【0011】

本発明の電気化学セルの製造方法は、電極と電解液を包容した容器に、前記容器より外周が小さい蓋を接合する工程と、前記容器と前記蓋からなる電気化学セルを加熱する工程と、前記電気化学セルを冷却する工程と、前記電気化学セルを前記蓋の上方向から外観検査する工程とからなる。

【発明の効果】

【0012】

従来の蓋と容器が同じ大きさの電気化学セルは4側面を検査する必要があり時間とコストが多く必要だったが、本発明の電気化学セルは漏液検査の際に電気化学セルの上面から観察するだけでよい。

【0013】

また、前記容器と前記蓋の間に金属リングを備えた構成のもので、容器、金属リング、蓋の順に外周を小さくすれば漏液観察は蓋上方向だけとすることができる。

【0014】

本発明の電気化学セルは、漏液観察する面を蓋上方向だけとすることにより接合不良品を容易に判定することができ、低コストの電気化学セルを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の電気化学セルは、蓋の外周を容器の外周より小さくしたものである。

【0016】

本発明の代表的な構造として図1を用いて説明する。容器1内に正極3と負極2をセパレータ4により隔離し、電解液12を注入後、接合材5を介して容器1と蓋6を接合する。接合材5は電気メッキ、圧着、塗布、印刷、蒸着などの手段によりあらかじめ容器側に形成しても、蓋側に形成してもよいし、容器と蓋の両方に設けても良い。また接合面積と合うように事前に成型し、容器1と蓋6の間に挟んでもよい。また蓋6の一部分、片面全面、両面全面に形成してもよく、容器1上面の一部分、もしくは全面に形成してもよい。

【0017】

容器1と蓋6の接合面に電解液や不純物などの付着、容器1と蓋6の位置ずれ、接合材5に生じた空孔などが、容器1と蓋6の接合不良の原因となる。容器1内に注入した電解液12は、接合不良部分を通り容器外に漏液し、電気化学セルの容量低下や内部抵抗上昇の原因となる。場合によっては、電気化学セルが実装された回路基板に電解液が付着して腐食を生じ、回路基板自体の損傷の原因となる。

【0018】

寸法Aだけ、蓋6を容器1より小さく作製した。蓋6の外周を、容器1の外周より小さくすることで、電気化学セルの上面(蓋6方向)から観察するだけで漏液の有無を確認できる。4側面を検査する必要がないので、短時間で検査が終了しコストが安くなる。

【0019】

10

20

30

40

50

また図2に示すように、容器1と蓋6の間に金属リング10を設けると、加熱接合時の熱を容器1に伝えにくくし、容器1のクラックや溶融を防ぎ気密性が向上する。金属リング10に、容器1や蓋6と熱膨張係数が同じものを用いればクラックの発生を防ぎ、さらに封止性が向上する。金属リングは、寸法Bだけ容器1より小さく作られている。

【0020】

このような金属リング10を設けた場合、接合箇所は2箇所となり、接合材も2箇所必要となる。1つめは容器1と金属リング10の接合材11。2つめは蓋6と金属リング10の接合材5である。接合材11と接合材5の材料は同じであっても異なってもよい。また前述と同様に接合材11と接合材5は、容器1、金属リング10、蓋6の一方もしくは両方にあらかじめ形成しておいてもよい。また容器1、金属リング10、蓋6の一部分、もしくは片面や全面にあらかじめ形成してもよい。また接合材11は金属リング10と容器1の間、接合材5は蓋6と金属リング10間に挟んでもよい。

10

【0021】

金属リングを設けた場合でも、容器1の外周が一番大きく、かつ蓋6の外周が一番小さくなるように作られているので、電気化学セルの上面から外観検査をすれば漏液の有無は確認できる。金属リング10は容器1と同じ大きさの外周で作製しても良い。

【0022】

また、接合不良品は毛細管現象により容器内に入れた電解液が時間経過とともに漏れる。漏れる量は接合不良の穴の大きさにより異なり、穴が大きければ電解液は大量に漏れ、小さければ極微量しか漏れない。極微量でも漏液した電気化学セルは容量が小さくなるなどの不具合がある。穴が大きいのものは顕微鏡などにより短時間で見つけることができるが、穴が小さいものは短時間で見つけることはできない。

20

【0023】

容器と蓋を接合した後、加熱することで電解液の揮発を促進させることで容器内の圧力を上げ、接合不良を漏液により短時間で見つけることができる方法を見出した。

【0024】

電気化学セルを加熱、その後冷却してから容器と蓋の接合部を外観検査して漏液の有無を確認する。この方法は短時間で接合部の小さい穴からでも電解液が漏れ出す。また漏れ出した電解液の溶媒は熱により揮発し白色の支持塩やゲル成分だけが残る。このため接合不良部である小さい穴の面積よりも漏液した面積が大きくなるので接合不良選別が容易となり、かつ短時間で行える。加熱の温度は使用する電解液の種類により異なるが、電解液の沸点程度が好ましい。

30

【実施例1】

【0025】

図1に示す非水電解質二次電池を作成した。箱型の容器1はセラミックシートを2層重ね合わせたもので、その間に正極端子8を形成した。負極端子7は容器1の底面から容器側面を通し、接合材5と電氣的接触させるように形成した。容器1の大きさは5×3×0.9mmとし、AgCu合金からなる接合材5を容器外壁の上面に形成した。

【0026】

市販の三酸化モリブデンとグラファイトとポリアクリル酸を50：45：5w%の割合で混ぜ、2t/cm²の圧力で成型したものを正極3とした。また負極2は市販の一酸化シリコンとグラファイトとポリアクリル酸を45：40：15w%の割合で混ぜ、2t/cm²の圧力で成型したものに図示しない金属リチウムを張りつけ作製した。

40

【0027】

次に容器1内へ正極3、セパレータ4、負極2の順番で入れた後、電解液12として-BL：EC(1：1)にLiBF₄を1mol/L溶解したものを容器1内に注入した。これより一酸化シリコンと金属リチウムは電解液の存在によりリチウム含有シリコン酸化物となる。

【0028】

蓋6はFeNiCo合金を母材とし、容器と接合させる一部分にAgCu合金からなる

50

接合材 5 を形成させたものを用いた。蓋 6 の大きさは $4.8 \times 2.8 \times 0.1$ mm とし、容器 1 の外周より小さくした。その後、抵抗シーム溶接にて接合材 5 を熔融させ、箱型の非水電解質二次電池を 1000 個作成しアルコールで洗浄した。

【0029】

作成してから 260 °C で 10 分加熱した後、蓋 6 の上、一方向だけから 1 つずつ顕微鏡で観察した。1000 個中 3 個、容器 1 と蓋 6 の間から漏液したものがあり不良とした。

【実施例 2】

【0030】

図 2 に示すような電気二重層キャパシタを作成した。箱型の容器 1 はセラミックシートを 2 層重ね合わせたもので、その間に正極端子 8 を形成した。負極端子 7 は容器 1 の底面から容器側面を通し、接合材 11 と電氣的に導通させるように形成した。容器 1 の大きさは $5 \times 3 \times 0.7$ mm とし、AgCu 合金からなる接合材 11 を一部分に形成した。その後、FeNiCo 合金からなる、外周 $4.8 \times 2.8 \times 0.2$ mm の金属リング 10 を接合材 11 上に置き、加熱接合した。その後、接合材 11 と金属リング 10 の表面を Ni メッキ、その上から Au メッキし接合材 5 とした。

10

【0031】

市販の活性炭とグラファイトとポリテトラフルオロエチレンを 90 : 5 : 5 w % の割合で混ぜ、 2 t/cm^2 の圧力で成型したものを正極 3 とした。また負極 2 は正極 3 と同じものを用いた。

【0032】

20

次に容器 1 中へ正極 3、セパレータ 4、負極 2 の順番で入れた後、電解液 12 としてプロピレンカーボネートに $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ を 1 mol / L 溶解したものを容器 1 内に注入した。

【0033】

蓋 6 は FeNiCo 合金を母材とし、全面に厚み $2 \mu\text{m}$ の Ni メッキを接合材 5 とした。蓋 6 の大きさは $4.6 \times 2.6 \times 0.1$ mm とし、金属リング 10 の外周より小さくした。

【0034】

蓋 6 を金属リング 10 上に置き、その後、抵抗シーム溶接にて接合材 5 を熔融させ、箱型の電気二重層キャパシタを 1000 個作成しアルコールで洗浄した。作製した電気化学セルを 260 °C で 10 分間保持してから冷却し、蓋 6 の上から顕微鏡で観察した。1000 個中 2 個、金属リング 10 と蓋 6 の間から漏液したものがあり不良とした。

30

【0035】

次に、本発明で用いられる電気化学セルに用いる材料の例を列記する。

【0036】

電池の正極活物質としては、例えばリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有マンガン酸化物、リチウム含有チタン酸化物、三酸化モリブデン、五酸化ニオブなどがある。また負極活物質としては炭素、リチウム含有チタン酸化物、五酸化ニオブ、リチウム含有シリコン酸化物、リチウムアルミ合金など従来から知られているものを用いることができる。これら正極活物質や負極活物質の導電性を良くするためにグラファイトなどの導電助材と、フッ化ビニリデン樹脂やポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸などの結着材を混合し、所定の形状に圧縮成型し正極、負極とすることができる。

40

【0037】

電気二重層キャパシタの正極および活物質としては活性炭などが知られている。導電助剤や結着材としては電池と同様なものを用いることができる。

【0038】

電解液としては特に限定されることなく従来の電池や電気二重層キャパシタに用いられているものが使用できる。例えば非水溶媒であればプロピレンカーボネート (PC)、ブチロラクトン (BL)、スルホラン (SL)、エチレンカーボネート (EC)、ジ

50

メチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、テトラヒドロフラン(THF)、1,2-ジメチキシエタン(DME)、アセトニトリル(AN)など単独、または数種類混合して用いることができる。支持塩としては $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)_3NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NPF_6$ 、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)、ホウフッ化リチウム($LiBF_4$)、六フッ化砒素リチウム($LiAsF_6$)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム($LiCF_3SO_3$)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $[LiN(CF_3SO_2)_2]$ 、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などのリチウム塩などの1種以上の塩を用いることができる。これら非水溶媒に支持塩を所定量溶解し、電解液として用いることができる。

10

【0039】

またポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、リン酸エステルポリマー、PVDF等と上記非水溶媒、支持塩と併用し、ゲル状とした電解液も用いることができる。電解液を容器内に注入した後、接合する場合、ゲル状とした電解液は、接合面へ毛细管現象による電解液のはい上がりがなく、気密がよい接合が得られる。

【0040】

容器としてはセラミック、ガラス、またエポキシなどの熱硬化性樹脂、PPS、PEEK、LCPなどの熱可塑性樹脂など、従来から知られているものを用いることができる。特に非水溶媒を用いた電気化学セルは水分を嫌うため、水透過性の少ない容器材料を使う必要がありセラミックを用いたものは、樹脂に比べて好ましい。

20

【0041】

蓋の材料としてはセラミック、ガラス、またエポキシなどの熱硬化性樹脂、PPS、PEEK、LCPなどの熱可塑性樹脂やFeNi合金やFeNiCo合金などの金属などがある。蓋として、FeNiCo合金に接合材としてNiメッキしたものをいい、蓋の全周をシーム溶接行う。接合は金属リング側のNiメッキ-Auメッキと蓋側のNiメッキで接合される。この方法は接合材を蓋上に安価なメッキで形成できる。また抵抗シーム溶接は小型パッケージであれば数秒で溶接できるので、容器中に入れた電解液揮発を最小限にすることができ好ましい。

【0042】

30

接合材としては、エポキシ、アクリル、シリコンなどを主成分とした接着剤、AgCu合金、AuCu合金、AuSn合金、Ni、Au、AuNiなどのロウ材がある。

【0043】

接着剤による接合方法は、主成分の接着剤に硬化剤などを添加した熱硬化型、紫外線硬化型、水分揮発硬化型などの方法がある。またロウ材の接合方法は、それぞれのロウ材の融点以上に加熱し、冷却させることでロウ材を硬化させ接合する。例えば図2において、容器1はセラミック、金属リング10はセラミックと熱膨張係数が近いFeNiCo合金、接合材11はAgCu合金を用い加熱により接合し、その後、金属リング10表面にNiメッキ、その上にAuメッキする。これらのメッキは1度に容器1底面の負極端子7を形成することができ、実装される基板とのハンダ付け性に優れるとともに、接合材5と

40

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明の製造方法によれば、漏液観察する面を1面だけとすることにより接合不良品を容易に選別することができ、低コストで信頼性の高い電気化学セルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明の電気化学セルの断面図である。

【図2】本発明の電気化学セルの断面図である。

50

【図3】従来の電気化学セルの断面図である。

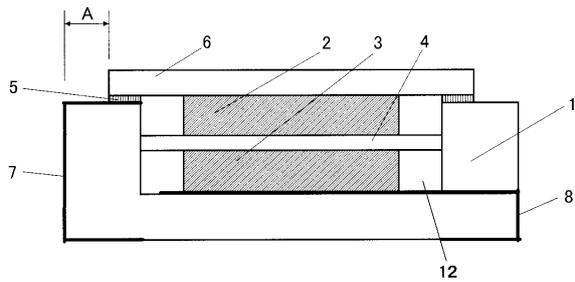
【図4】漏液した電気化学セルを示す図である。

【符号の説明】

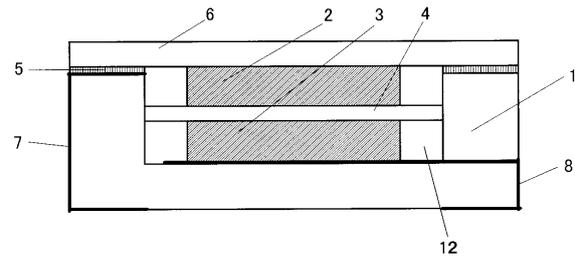
【0046】

- 1 容器
- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 接合材
- 6 蓋
- 7 負極端子
- 8 正極端子
- 10 金属リング
- 11 接合材
- 12 電解液
- 13 漏液

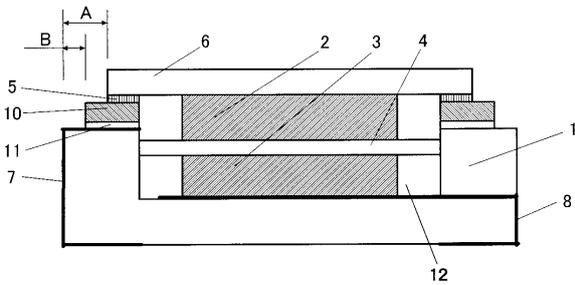
【図1】



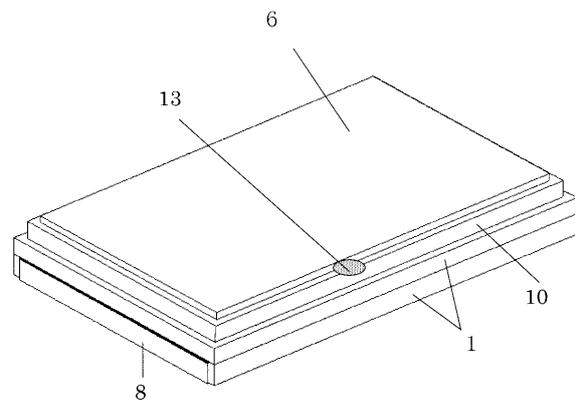
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0566 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 1

- (72)発明者 木田 共彦
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1 株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ内
- (72)発明者 渡邊 俊二
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1 株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ内
- (72)発明者 田原 謙介
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1 株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ内

審査官 岸 智之

- (56)参考文献 実開昭58-038973(JP,U)
特開昭54-152126(JP,A)
特開2005-063942(JP,A)
特開2000-138042(JP,A)
特開2003-045485(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 2 / 0 2
H 0 1 G 9 / 0 0
H 0 1 G 9 / 0 3 8
H 0 1 G 9 / 0 8
H 0 1 G 9 / 1 5 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6