



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0113596
(43) 공개일자 2016년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018732
(22) 출원일자(국제) 2015년01월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/050903
(87) 국제공개번호 WO 2015/111494
국제공개일자 2015년07월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-011824 2014년01월24일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
엔지케이 인솔레이터 엘티디
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56
(467-8530)
- (72) 발명자
미즈노 가즈유키
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인솔레이터 엘티디 나이
요시다 도시히로
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인솔레이터 엘티디 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김태홍, 김진희

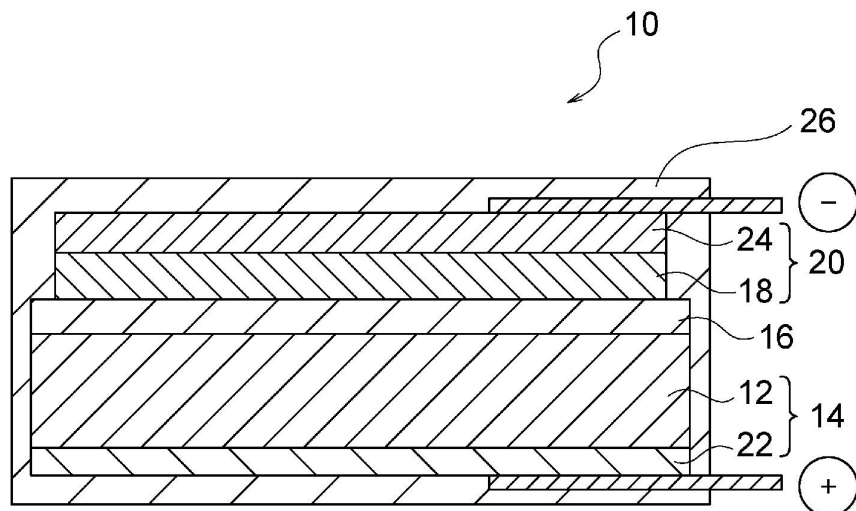
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 전고체 전지의 사용

(57) 요약

전고체 전지의, 컴퓨터, 랩탑·컴퓨터, 휴대형 컴퓨터, 포켓 컴퓨터, 워크 스테이션, 슈퍼 컴퓨터, 컴퓨터 주변 하드웨어 및 서버로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 장치에 있어서의 백업 전원으로서의 사용이 개시된다. 이 전고체 전지는, 일정한 방향으로 배향된 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정 체인 정극 활물질을 갖는 정극층과, 리튬 이온 전도 재료로 구성되는 고체 전해질층과, 부극 활물질을 갖는 부극층을 구비하여 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

기토 겐신

일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이

오와다 이와오

일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이

(30) 우선권주장

61/989,591	2014년05월07일	미국(US)
62/025,563	2014년07월17일	미국(US)
62/048,941	2014년09월11일	미국(US)
62/081,688	2014년11월19일	미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

일정한 방향으로 배향된 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정체인 정극 활물질을 갖는 정극층과,

리튬 이온 전도 재료로 구성되는 고체 전해질층과,

부극 활물질을 갖는 부극층

을 구비한 전고체(全固體) 전지의, 컴퓨터, 랩탑·컴퓨터, 휴대형 컴퓨터, 포켓 컴퓨터, 워크 스테이션, 슈퍼 컴퓨터, 컴퓨터 주변 하드웨어 및 서버로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 장치에서의 백업 전원으로서의 사용.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 장치는, 서로 데이터 전송 가능하게 접속된 휘발성 메모리 및 불휘발성 메모리를 실장한 적어도 1장의 기판을 구비하여 이루어지고, 상기 기판 상 또는 그 근방에 상기 전고체 전지가 상기 휘발성 메모리 및/또는 상기 불휘발성 메모리와 접속하여 배치되는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 전원 이상 시에 상기 휘발성 메모리 및 상기 불휘발성 메모리에 전력을 일정 시간 공급하여, 상기 휘발성 메모리 중의 데이터를 상기 불휘발성 메모리에 전송하여 상기 불휘발성 메모리에 보존시키고, 이에 의해 상기 휘발성 메모리 중의 데이터의 소실을 회피하는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 장치는, 휘발성 메모리를 실장한 기판을 구비하여 이루어지고, 상기 기판 상 또는 그 근방에 상기 전고체 전지가 상기 휘발성 메모리와 접속하여 배치되는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 전원 이상 시에 상기 휘발성 메모리에 전력을 일정 시간 공급하여, 상기 휘발성 메모리 중의 데이터의 소실을 일시적으로 회피하는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 700 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 5 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 100 mm 이하인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 600 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 2 mm 이하이며, 세로 및 가로의 사이즈가 각각 50 mm 이하인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 500 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 1 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 50 mm 이하인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 250 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.5 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 50 mm 이하인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 100 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.3 mm 이하이며, 세로 및 가로가 각각 50 mm 이하인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 100 Wh/L~1,000 Wh/L의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.1 mm~10 mm이며, 세로 및 가로가 각각 5 mm~100 mm인 것인, 휘발성 메모리용 백업 시스템.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전고체 전지는, 250 Wh/L~700 Wh/L의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.3 mm~5 mm이며, 세로 및 가로가 각각 10 mm~50 mm인 것인, 휘발성 메모리용 백업 시스템.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질을 구성하는 상기 배향 다결정체가 5 μm 이상의 두께를 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질을 구성하는 상기 배향 다결정체가 10 μm 이상의 두께를 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질을 구성하는 상기 배향 다결정체가 25 μm 이상의 두께를 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일정한 방향이 리튬 이온의 전도 방향인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미리 정해진 방향이 상기 정극층으로부터 상기 부극층을 향하는 방향인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질은, 각 상기 입자의 특정 결정면이 상기 정극층으로부터 상기 부극층을 향하는 방향으로 배향되어 있는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질에 포함되는 상기 입자가, 층형 암염 구조 또는 스핀넬 구조를 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질에 포함되는 상기 입자가, 층형 암염 구조를 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질에 포함되는 상기 입자가, $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 또는 $\text{Li}_x(\text{M1}, \text{M2})\text{O}_2$ (식 중, $0.5 < x < 1.10$, M1은 Ni, Mn 및 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소, M2는 Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba 및 Bi로

이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다)로 나타내는 조성을 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 조성은 $\text{Li}_x(\text{M1}, \text{M2})\text{O}_2$ 로 나타나며, M1은 Ni 및 Co이고, M2는 Mg, Al 및 Zr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 조성은 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 로 나타나며, M1은 Ni, Mn 및 Co이거나, 또는 M1은 Co인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 24

제18항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질에 포함되는 상기 입자는, $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ (식 중, $0.9 \leq p \leq 1.3$, $0.6 < x < 0.9$, $0.1 < y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.2$, $x+y+z=1$)로 나타내는 조성의 층형 암염 구조를 가지고, 상기 특정 결정면은 (003)면인 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고체 전해질층을 구성하는 상기 리튬 이온 전도 재료는, 가넷계 세라믹스 재료, 질화물계 세라믹스 재료, 페로브스카이트계 세라믹스 재료, 인산계 세라믹스 재료, 황화물계 세라믹스 재료, 또는 고분자계 재료로 구성되어 있는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 고체 전해질층을 구성하는 상기 리튬 이온 전도 재료는 가넷계 세라믹스 재료이고, 상기 가넷계 세라믹스 재료는, 적어도 Li, La, Zr 및 O를 포함하여 구성되는 가넷형 또는 가넷형 유사 결정 구조를 갖는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 가넷형 또는 가넷형 유사 결정 구조는 Nb 및/또는 Ta를 더 포함하여 구성되는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 가넷계 세라믹스 재료는 Al을 더 포함하는 것인, 전고체 전지의 사용.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극층은, 상기 정극 활물질과, 상기 정극 활물질의 상기 고체 전해질층과 반대측의 단부면에 형성된 정극 집전체를 구비하고, 또한, 상기 부극층은, 상기 부극 활물질과, 상기 부극 활물질의 상기 고체 전해질층과 반대측의 단부면에 형성된 부극 집전체를 구비한 것인, 전고체 전지의 사용.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체(全固體) 전지의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 포터블 기기의 개발에 따라, 그 전원으로서의 전지의 수요가 대폭 확대되고 있다. 이러한 용도에 이용되는 전지에 있어서는, 이온을 이동시키는 매체로서, 회석 용매에 가연성의 유기 용매를 이용한 유기 용매 등의 액체의 전해질(전해액)이 종래 사용되고 있다. 이러한 전해액을 이용한 전지에 있어서는, 전해액의 누액이나, 발화, 폭발 등의 문제를 일으킬 가능성이 있다.

- [0003] 이러한 문제를 해소하기 위해, 본질적인 안전성 확보를 위해, 액체의 전해질 대신에 고체 전해질을 사용하며, 그 외의 요소의 전부를 고체로 구성된 전고체 전지의 개발이 진행되고 있다. 이러한 전고체 전지는, 전해질이 고체이기 때문에, 발화의 걱정이 적고, 누액되지 않으며, 또한, 부식에 의한 전지 성능의 열화 등의 문제도 생기기 어렵다.
- [0004] 또한, 최근에는, 전지의 용도가 확대됨으로써, 보다 대용량이며 소형의 전지가 요구되어 오고 있다. 예컨대, 정극을 두겹게 하여 용량의 향상을 시도한 전고체 전지를 들 수 있다. 특허문헌 1(미국 특허 제8431264호 명세서) 및 특허문헌 2(일본 특허 공표 제2009-516359호 공보)에는, 두께가 약 4 μm 보다 크고 약 200 μm 미만인 정극과, 두께 약 10 μm 미만인 고체 전해질과, 두께 약 30 μm 미만인 부극을 갖는 전고체 전지가 개시되어 있다. 이들 문헌에 개시되는 정극은, 무배향의 정극 활물질을 이용한 것으로 보인다.
- [0005] 한편, 리튬 복합 산화물의 배향 소결체판이 제안되어 있다. 예컨대, 특허문헌 3(일본 특허 공개 제2012-009193호 공보) 및 특허문헌 4(일본 특허 공개 제2012-009194호 공보)에는, 층형 압입 구조를 가지며, X선 회절에 있어서의, (104)면에 의한 회절 강도에 대한 (003)면에 의한 회절 강도의 비율([003]/[104])이 2 이하인, 리튬 복합 산화물 소결체판이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 5(일본 특허 제4745463호 공보)에는, 일반식: $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ (식 중, $0.9 \leq p \leq 1.3$, $0.6 < x \leq 0.9$, $0.1 < y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.2$, $x+y+z=1$)로 나타내며, 층형 압입 구조를 갖는 판형 입자가 개시되어 있고, (003)면이 입자의 판면과 교차하도록 배향되는 것이 기재되어 있다.
- [0006] 또한, 리튬 이온 전도성을 갖는 고체 전해질로서, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (이하, LLZ라고 함)계의 조성을 갖는 가넷형의 세라믹스 재료가 주목받고 있다. 예컨대, 특허문헌 6(일본 특허 공개 제2011-051800호 공보)에는, LLZ의 기본 원소인 Li, La 및 Zr에 더하여 Al을 부가함으로써, 치밀성이나 리튬 이온 전도율을 향상시킬 수 있는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 7(일본 특허 공개 제2011-073962호 공보)에는, LLZ의 기본 원소인 Li, La 및 Zr에 더하여 Nb 및/또는 Ta를 부가함으로써, 리튬 이온 전도율을 더 향상시킬 수 있는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 8(일본 특허 공개 제2011-073963호 공보)에는, Li, La, Zr 및 Al을 포함하며, La에 대한 Li의 몰비를 2.0~2.5로 함으로써, 치밀성을 더 향상시킬 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0007] 그런데, 컴퓨터나 서버의 메인 메모리에는 DRAM 등의 휘발성 메모리가 사용되고 있다. 특히 DRAM은 처리 속도가 매우 빠르기 때문에, 컴퓨터나 서버에 최근 다용되고 있다. 그 한편, DRAM 등의 휘발성 메모리는 전력 공급이 도중에 끊기면 기억 데이터가 소실되는 특성을 갖기 때문에, 기간 시스템용의 서버 등에는 정전이나 순간 전압 저하 등의 전원 이상(power failure)에 대비하여 무정전 전원 장치(UPS)나 발전 장치가 병설되는 것이 일반적이다. 이러한 조치를 강구해 됨으로써, 전원 이상 시에 있어서의 시스템 복구를 막힘없이 행할 수 있다. 그러나, 이들 장치는 서버 등의 장치 전체에의 전력 공급을 전제로 하여 구성되어 있기 때문에, 대규모의 장치이며, 서버 등의 장치와 별개의 장치로서 병치되는 것이 일반적이다.
- [0008] 이에 대하여, 보다 소형의 백업 전원인 커패시터를 구비한 DRAM이 시판되어 있다. 이 커패시터를 갖는 DRAM의 제품예로서는, Viking Technology사의 ArxCis-NVTM이나 Micron사의 NVDIMMs를 들 수 있다. 이러한 커패시터를 갖는 DRAM은, 정전이나 순간 전압 저하 등의 전원 이상 시에 커패시터로부터 일시적으로 공급되는 전력을 이용하여 DRAM의 기억 데이터를 불휘발성 메모리(예컨대 NAND형 플래시 메모리)에 전송하는 기능을 갖기 때문에, 커패시터로부터의 전극 공급이 끊어진 후도 기억 데이터를 불휘발성 메모리 내에 유지할 수 있다. 그리고, 전원 이상이 종료하여 전력 공급이 재개되었을 때에는, 불휘발성 메모리 내의 기억 데이터를 DRAM에 복귀시킴으로써, 빠른 시스템 복구가 가능해진다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국 특허 제8431264호 명세서
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공표 제2009-516359호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2012-009193호 공보
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 공개 제2012-009194호 공보
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 제4745463호 공보

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허 공개 제2011-051800호 공보

(특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 특허 공개 제2011-073962호 공보

(특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 특허 공개 제2011-073963호 공보

발명의 내용

- [0010] 전술한 바와 같은 휘발성 메모리용 백업 전원으로서 전고체 전지를 사용하고자 한 경우, 전원 이상 시에 데이터 보전을 행하도록 일정 시간에 걸쳐 전력을 공급 가능한 것, 그 때문에, 높은 용량 및 높은 에너지 밀도를 갖는 것이 전고체 전지에 요구된다. 그러나, 특허문헌 1 및 2에 개시되는 것 같은 무배향의 정극 활물질을 이용한 전고체 전지에 있어서는, 정극층을 두껍게 형성하였다고 해도, 기대한 정도의 용량 및 에너지 밀도의 증가가 얻어지지 않는다는 문제가 있었다.
- [0011] 본 발명자들은, 금번, 배향 다결정체를 정극층에 이용한 전고체 전지에 있어서, 배향 다결정체의 두께를 크게 하여 용량 및 에너지 밀도가 높은 전지 성능이 얻어지는 것, 그리고 이들의 특성을 컴퓨터나 서버 등의 장치에 있어서의 휘발성 메모리용 백업 전원의 용도에 있어서 최대한으로 살릴 수 있다는 지견을 얻었다.
- [0012] 따라서, 본 발명의 목적은, 배향 다결정체를 정극 활물질로서 이용한 전고체 전지의 특성, 특히 소형으로 에너지 밀도가 높고 또한 안전성이 높다고 하는 이점을 최대한으로 살린 유용한 용도를 제공하는 것에 있다.
- [0013] 본 발명의 일양태에 따르면, 일정한 방향으로 배향된 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정체인 정극 활물질을 갖는 정극층과,
- [0014] 리튬 이온 전도 재료로 구성되는 고체 전해질층과,
- [0015] 부극 활물질을 갖는 부극층
- [0016] 을 구비한 전고체 전지의, 컴퓨터, 랩탑·컴퓨터, 휴대형 컴퓨터, 포켓 컴퓨터, 워크 스테이션, 슈퍼 컴퓨터, 컴퓨터 주변 하드웨어 및 서버로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 장치에 있어서의 백업 전원으로서의 사용이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명에 사용 가능한 전고체 전지의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.
- 도 2는 각종 백업 전원에 있어서의 4 GB 용량 메모리 모듈의 백업 전원 출력 파형예를 나타내는 도면이다. 종축은 전류를, 횡축은 시간을 나타낸다. (a)는 NVDIMM의 슈퍼 커패시터를 백업 전원으로서 이용한 종래예이며, (b)는 배터리 백업 DRAM의 배터리를 백업 전원으로서 이용한 본 발명예이다. (c)는 전고체 전지와 바이패스 콘덴서를 조합한 하이브리드형 백업 전원을 이용한 본 발명예이다. 도면 중 「A」는 DRAM으로부터 플래시 메모리에 데이터를 복사하고 있는 상태를 나타내고, 「B」는 DRAM이 셀프 리프레시 모드로 데이터를 유지하고 있는 상태를 나타내며, 「C」는 DRAM 중앙 데이터가 소실되어 있는 상태를 나타낸다.
- 도 3은 예 B1의 백업 시스템에 있어서의 백업 전원 출력 파형이다.
- 도 4는 예 B2의 백업 시스템에 있어서의 백업 전원 출력 파형이다.
- 도 5는 예 C3의 백업 시스템에 있어서의 등가 회로도이다.
- 도 6은 예 C3의 백업 시스템에 있어서의 백업 전원 출력 파형이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 전고체 전지 및 그 용도
- [0019] 본 발명은 전고체 전지의 각종 용도에 있어서의 사용에 관한 것이다. 도 1에 본 발명에 따른 전고체 전지의 일례를 모식적으로 나타낸다. 도 1에 나타내는 전고체 전지(10)는, 정극 활물질(12)을 갖는 정극층(14)과, 리튬 이온 전도 재료로 구성되는 고체 전해질층(16)과, 부극 활물질(18)을 갖는 부극층(20)을 구비하여 이루어지고, 고체 전해질층(16)을 정극층(14)과 부극층(20)으로 사이에 끼운 구성으로 되어 있다. 그리고, 정극 활물질(12)은, 일정한 방향으로 배향된 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정체이다. 전술한 바와

같이, 특허문헌 1 및 2에 개시되는 전고체 전지에 있어서는, 정극층을 두껍게 형성하였다고 해도, 기대한 정도의 용량 및 에너지 밀도의 증가가 얻어지지 않는다는 문제가 있었다. 이는, 특허문헌 1 및 2에서는 정극층에 이용하는 정극 활물질이 배향되어 있지 않기 때문에, 두꺼운 정극층의 두께 전체에 걸친 고효율의 리튬 이온의 탈삽입을 하기 어렵기 때문이라고 생각된다. 예컨대, 두꺼운 정극층의 고체 전해질로부터 떨어진 측에 존재하는 리튬을 충분히 취출할 수 없는 일이 일어날 수 있다. 이 점, 정극 활물질(12)은 일정한 방향으로 배향된 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정체이기 때문에, 정극 활물질을 두껍게 마련하여도, 정극층의 두께 전체에 걸친 고효율의 리튬 이온의 탈삽입을 하기 쉬워, 두꺼운 정극 활물질에 의해 초래되는 용량 향상 효과를 최대한으로 끌어낼 수 있다. 예컨대, 두꺼운 정극층의 고체 전해질로부터 떨어진 측에 존재하는 리튬도 충분히 취출할 수 있다. 이러한 용량의 향상에 의해, 전고체 전지의 에너지 밀도도 크게 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 전고체 전지에 따르면, 용량 및 에너지 밀도가 높은 전지 성능이 얻어진다. 따라서, 비교적 박형 내지 소형이면서도, 높은 용량과 높은 에너지 밀도를 갖는 안전성이 높은 전고체 전지를 실현시킬 수 있다.

[0020] 예컨대, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 전고체 전지는, 700 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 5 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 100 mm 이하인 것일 수 있다. 본 발명의 별도의 바람직한 양태에 따르면, 전고체 전지는, 600 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 2 mm 이하이며, 세로 및 가로의 사이즈가 각각 50 mm 이하이다. 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 전고체 전지는, 500 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 1 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 50 mm 이하이다. 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 전고체 전지는, 250 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.5 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 50 mm 이하이다. 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 100 Wh/L 이상의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.3 mm 이하이며, 세로 및 가로 치수가 각각 50 mm 이하이다. 혹은, 본 발명의 별도의 바람직한 양태에 따르면, 전고체 전지는, 100 Wh/L~1,000 Wh/L의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.1 mm~10 mm이며, 세로 및 가로 치수가 각각 5 mm~100 mm이고, 보다 바람직하게는, 전고체 전지는, 250 Wh/L~700 Wh/L의 에너지 밀도를 가지고, 두께가 0.3 mm~5 mm이며, 세로 및 가로 치수가 각각 10 mm~50 mm이다.

[0021] 그리고, 이러한 비교적 박형 내지 소형이면서도 고용량 및 고에너지 밀도를 실현 가능한 본 발명의 전고체 전지(10)는, 지금까지 전고체 전지의 실제의 응용이 곤란하였던 또는 상정되어 있지 않았던 각종 용도에 있어서 유리하게 응용 가능해진다. 이는, 고용량 및 고에너지 밀도(이들은 박형화 또는 소형화로 이어짐)에 더하여, 높은 안전성(가연성의 전해액을 사용하지 않는 것에 의한 것), 높은 내후성(예컨대 80℃ 이상이어도 작동 가능), 장수명(고온 환경 하에서 열화하는 전해액을 사용하지 않는 것에 의한 것)이라고 하는 각종 유리한 특성이 본 발명의 전고체 전지에 있어서 실현 가능하기 때문이다. 또한, 그와 같은 단위 전지를 적층시킨 스택 구조의 전고체 전지로 하면 고전압의 전지도 구성 가능하다.

[0022] 그리고, 본 발명자들은, 이들 각종 유리한 특성을 최대한으로 살릴 수 있는 유용한 용도로서, 컴퓨터, 랩탑·컴퓨터, 휴대형 컴퓨터, 포켓 컴퓨터, 워크 스테이션, 슈퍼 컴퓨터, 컴퓨터 주변 하드웨어 및 서버로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 장치(이하, 컴퓨터 등의 장치라고 함)에 있어서의 백업 전원으로서의 용도를 발견하였다. 이들의 용도에 대해서는, 전술한 대로, 소형의 백업 전원인 커패시터를 구비한 DRAM이 시판되어 있다(예컨대, Viking Technology사의 ArxCis-NVTM이나 Micron사의 NVDIMMs). 이러한 커패시터를 갖는 DRAM은, 정전이나 순간 전압 저하 등의 전원 이상 시에 커패시터로부터 일시적으로 공급되는 전력을 이용하여 DRAM의 기억 데이터를 불휘발성 메모리(예컨대 NAND형 플래시 메모리)에 전송하는 기능을 갖기 때문에, 커패시터로부터의 전극 공급이 끊어진 후에도 기억 데이터를 불휘발성 메모리 내에 유지할 수 있다. 그리고, 전원 이상이 종료하여 전력 공급이 재개되었을 때에는, 불휘발성 메모리 내의 기억 데이터를 DRAM에 복귀시킴으로써, 빠른 시스템 복구가 가능해진다. 그런데, 시판되어 있는 커패시터를 갖는 DRAM은, DRAM의 실장 기판과 불휘발성 메모리의 실장 기판의 적층체와, 커패시터가 긴 전기 코드를 통해 접속된 구성으로 되어 있다. 이는, DRAM이 작동 시에 매우 고온(예컨대 약 95℃)에 달하기 때문에, 안전성이나 신뢰성을 고려하여, DRAM 및 불휘발성 메모리로부터 될 수 있는 한 멀게 한 저온의 위치에 커패시터를 배치하는 것이 요구되기 때문이다. 이러한 것도, 전해액을 포함하는 액체 전지나 커패시터는 약 95℃ 가까이나 되는 고온에 노출되면 발화나 열화 등의 문제점을 일으킬 우려가 있기 때문이다. 더구나, 액체 전지나 커패시터는 메모리 실장 기판과 비교하여 꽤 큰(특히 꽤 두꺼운) 것인 데다가, 그 배선을 위해 긴 전기 코드도 필요로 되기 때문에, 커패시터 및 긴 전기 코드의 수납 스페이스를 장치 내에 여분으로 확보할 필요가 있다.

[0023] 이 점, 본 발명의 전고체 전지에 있어서는, 전술한 바와 같이, 고용량 및 고에너지 밀도(이들은 박형화 또는 소형화로 이어짐)에 더하여, 높은 안전성(가연성의 전해액을 사용하지 않는 것에 의한 것), 높은 내후성(예컨대

80℃ 이상이어도 작동 가능), 장수명(고온 환경 하에서 열화하는 전해액을 사용하지 않는 것에 의한 것)이라고 하는 각종 유리한 특성을 갖는다. 이 때문에, 본 발명의 전고체 전지는, 약 95℃나 되는 고온에 노출되어도 안전 또한 확실하게 기능할 수 있으며, 박형화 또는 소형화에도 알맞고, 그 결과, DRAM 등의 메모리를 실장한 기판 상 또는 그 근방에(예컨대 인접하여) 배치될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 전고체 전지를 DRAM 등의 메모리의 히트 싱크에 접촉하여도 좋고, 기판 상의 일부에 DRAM 등의 메모리와 중첩되지 않도록 접촉하여도 좋다. 이는 공간 절약을 실현시킬 수 있는 것은 물론이며, 이와 같이 전고체 전지가 DRAM 등의 메모리의 바로 근처에 존재함으로써, 전원 이상 시에 있어서의 전고체 전지로부터의 전력의 공급을, 보다 작은 전력 손실로 또한 보다 신속하게 행할 수 있어, 백업 전원으로서의 성능 향상에 기여한다. 따라서, 본 발명의 전고체 전지에 따르면, 컴퓨터 등의 장치에 있어서, 안전성 및 신뢰성이 우수하며, 저비용으로 공간 절약에도 알맞은, 매우 유용한 백업 전원을 제공할 수 있다.

[0024] 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 컴퓨터 등의 장치가, 서로 데이터 전송 가능하게 접속된 휘발성 메모리 및 불휘발성 메모리를 실장한 적어도 1장의 기판을 구비하여 이루어지고, 이 기판 상 또는 그 근방에(예컨대 인접하여) 전고체 전지가 휘발성 메모리 및/또는 불휘발성 메모리와 접속하여 배치된다. 휘발성 메모리와 불휘발성 메모리는 각각 별개의 기판에 실장되고, 이들 실장 기판을 적층하여 적층 기판으로 하여도 좋으며, 휘발성 메모리와 불휘발성 메모리를 1장의 기판에 실장하여도 좋다. 메모리 실장 기판은, 복수의 휘발성 메모리 및/또는 복수의 불휘발성 메모리가 배열된 메모리 모듈의 형태인 것이 특히 바람직하다. 어느 쪽이든, 전고체 전지는, (정전이나 순간 전압 저하 등의)전원 이상 시에 휘발성 메모리 및 불휘발성 메모리에 전력을 일정 시간 공급하여, 휘발성 메모리 중의 데이터를 불휘발성 메모리에 전송하여 불휘발성 메모리에 보존시키고, 이에 의해 휘발성 메모리 중의 데이터의 소실을 회피할 수 있다. 이 양태에 있어서는, 무정전 전원 장치(UPS)나 발전 장치의 장해에 좌우되는 일없이, 중요성이 높은 데이터를 불휘발성 메모리에서 확실하게 보존할 수 있다. 또한, 메모리 사이에서의 데이터의 신속한 전송에 의해 시스템 복구를 초 단위로 행하는 것이 가능해지고, 그 결과, 장시간(예컨대 30분~1시간)을 요하는 하드디스크로부터의 데이터 복구가 불필요해진다. 더구나, 컴퓨터 등의 장치 전체에 대해서가 아니라, 구성 부품인 휘발성 메모리(예컨대 DRAM) 및 불휘발성 메모리에만 전력 공급하면 족하기 때문에, 필요 최소한의 전력으로 데이터의 보존을 행하는 것이 가능하다. 따라서, 경우에 따라서는, 대규모의 장치인 무정전 전원 장치(UPS)나 발전 장치를 불필요로 하는 것조차 가능해진다. 또한, 필요로 되는 전력 공급 시간에 맞추어 복수개의 전고체 전지를 마련하여도 좋은 것은 물론이다.

[0025] 혹은, 본 발명의 별도의 바람직한 양태에 따르면, 컴퓨터 등의 장치가, 휘발성 메모리를 실장한 기판을 구비하여 이루어지고, 이 기판 상 또는 그 근방에(예컨대 인접하여) 전고체 전지가 휘발성 메모리와 접속하여 배치되는 것이어도 좋다. 즉, 불휘발성 메모리를 갖지 않는 구성으로 하여도 좋다. 메모리 실장 기판은, 복수의 휘발성 메모리가 배열된 메모리 모듈의 형태인 것이 특히 바람직하다. 어느 쪽이든, 전고체 전지는, (정전이나 순간 전압 저하 등의)전원 이상 시에 휘발성 메모리에 전력을 일정 시간 공급하여, 휘발성 메모리 중의 데이터의 소실을 일시적으로 회피할 수 있다. 이 점, 본 발명의 전고체 전지는 고용량을 가질 수 있기 때문에, 바람직하게는 5분 이상, 보다 바람직하게는 10분 이상, 더 바람직하게는 15분 이상이라고 하는 비교적 장시간에 걸쳐 전력을 공급 가능하다. 그동안, DRAM의 경우에 있어서는, 기억 데이터 유지를 위한 셀프 리프레스(일정 주기에서의 데이터의 갱신)를 계속적으로 행할 수 있다. 특히, American Power Conversion이 2004에 발표한 통계 데이터에 따르면, 정전의 90%는 발생으로부터 5분 미만에 복구된다는 것으로, 그렇다고 한다면, 상기와 같은 5분 이상의 시간에 걸쳐 전력을 공급 가능하게 구성할 수 있는 본 발명의 전고체 전지에 따르면, 대략 90% 이상, 경우에 따라서는 거의 모든 정전에 대하여 복구에 이를 때까지 전력을 계속해서 공급하여, 그동안 기억 데이터를 유지시키는 것이 가능하고, 그 때문에, 백업 전원으로서 매우 이용 가치가 높은 것이 된다. 더구나, 컴퓨터 등의 장치 전체에 대해서가 아니라, 구성 부품의 하나인 휘발성 메모리(예컨대 DRAM)에만 전력 공급하면 충분하기 때문에, 필요 최소한의 전력으로 데이터의 보존을 행하는 것이 가능하다. 따라서, 경우에 따라서는, 대규모의 장치인 무정전 전원 장치(UPS)나 발전 장치를 불필요로 하는 것조차 가능해진다. 또한, 필요로 되는 전력 공급 시간에 맞추어 복수개의 전고체 전지를 마련해도 좋은 것은 물론이다.

[0026] (1) 정극 활물질

[0027] 정극 활물질(12)은, 일정한 방향으로 배향된 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정체이다. 이 일정한 방향은, 리튬 이온의 전도 방향인 것이 바람직하고, 전형적으로는, 정극 활물질(12)은, 각 입자의 특정 결정면이 정극층(14)으로부터 부극층(20)을 향하는 방향으로 배향된 층으로서 구성된다.

[0028] 정극 활물질(12)에 포함되는 입자는, 리튬 천이 금속 산화물로 구성된다. 리튬 천이 금속 산화물은, 층형 암염 구조 또는 스피넬 구조를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 층형 암염 구조를 갖는다. 층형 암염 구조

는, 리튬 이온의 흡장에 의해 산화 환원 전위가 저하하고, 리튬 이온의 이탈에 의해 산화 환원 전위가 상승하는 성질이 있으며, 바람직하고, 그 중에서도 Ni를 많이 포함하는 조성은 특히 바람직하다. 여기서, 층형 압연 구조란, 리튬 이외의 천이 금속계층과 리튬층이 산소 원자의 층을 사이에 두고 교대로 적층된 결정 구조, 즉, 리튬 이외의 천이 금속 등의 이온층과 리튬 이온층이 산화물 이온을 사이에 두고 교대로 적층된 결정 구조(전형적으로는 α -NaFeO₂형 구조: 입방정 압연형 구조의 [111]축 방향으로 천이 금속과 리튬이 규칙 배열된 구조)를 말한다. 층형 압연 구조를 갖는 리튬-천이 금속계 복합 산화물의 전형예로서는, 니켈산리튬, 망간산리튬, 니켈·망간산리튬, 니켈·코발트산리튬, 코발트·니켈·망간산리튬, 코발트·망간산리튬 등을 들 수 있고, 이들 재료에, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi 등의 원소가 1종 이상 더 포함되어 있어도 좋다.

[0029] 즉, 리튬 천이 금속 산화물은, $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 또는 $\text{Li}_x(\text{M1},\text{M2})\text{O}_2$ (식 중, $0.5 < x < 1.10$, M1은 Ni, Mn 및 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 천이 금속 원소, M2는 Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소 인)로 나타내는 조성을 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $\text{Li}_x(\text{M1},\text{M2})\text{O}_2$ 로 나타내며, M1이 Ni 및 Co이고, M2는 Mg, Al 및 Zr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 조성이며, 더욱 바람직하게는 $\text{Li}_x(\text{M1},\text{M2})\text{O}_2$ 로 나타내고, M1이 Ni 및 Co이며, M2가 Al이다. M1 및 M2의 합계량에 차지하는 Ni의 비율이 원자비로 0.6 이상인 것이 바람직하다. 이러한 조성은 모두 층형 압연 구조를 채용할 수 있다. 또한, M1이 Ni 및 Co이며, M2가 Al인, $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ 계 조성의 세라믹스는 NCA 세라믹스라고 칭해지는 경우가 있다. 특히 바람직한 NCA 세라믹스는, 일반식: $\text{Li}_p(\text{Ni}_x,\text{Co}_y,\text{Al}_z)\text{O}_2$ (식 중, $0.9 \leq p \leq 1.3$, $0.6 < x \leq 0.9$, $0.1 < y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.2$, $x+y+z=1$)로 나타내고, 층형 압연 구조를 갖는 것이다. 또한, $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 로 나타내며, M1이 Ni, Mn 및 Co이거나, 또는 M1이 Co인 조성을 갖는 리튬 천이 금속 산화물도 바람직하다.

[0030] 전술한 바와 같이, 정극 활물질(12)은, 복수의 리튬 천이 금속 산화물 입자로 이루어지는 배향 다결정체이다. 리튬 천이 금속 산화물 입자는, 두께가 $2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 정도의 판형에 형성된 입자가 바람직하다. 특히, 전술한 특정 결정면이 (003)면이며, 상기 (003)면이 정극층(14)으로부터 부극층(20)을 향하는 방향으로 배향되어 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 리튬 이온의 정극 활물질(12)에 대한 탈삽입 시의 저항이 되지 않아, 고입력 시(충전 시)에, 많은 리튬 이온을 방출할 수 있고, 고출력 시(방전 시)에, 많은 리튬 이온을 받아들일 수 있다. (003)면 이외의 예컨대 (101)면이나 (104)면은, 정극 활물질(12)의 판면을 따르도록 배향시켜도 좋다. 전술한 입자나 배향 다결정체의 상세에 대해서는, 특허문헌 3(일본 특허 공개 제2012-009193호 공보), 특허문헌 4(일본 특허 공개 제2012-009194호 공보) 및 특허문헌 5(일본 특허 제4745463호 공보)를 참조할 수 있고, 이들 문헌의 개시 내용은 참조에 의해 본 명세서에 삽입된다.

[0031] 전술한 바와 같이, 정극 활물질(12)을 구성하는 배향 다결정체는, 무배향의 다결정체보다, 두껍게 하는 데 적합하다. 배향 다결정체의 두께는, 단위 면적당의 활물질 용량을 높게 하는 관점에서, $5 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이상이며, 더욱 바람직하게는 $25 \mu\text{m}$ 이상이다. 두께의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 현실적으로는 $500 \mu\text{m}$ 이하, 보다 현실적으로는 $200 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 현실적으로는 $100 \mu\text{m}$ 이하라고 할 수 있다.

[0032] 정극 활물질(12)은 시트형으로 형성되는 것이 바람직하다. 이 시트형으로 형성된 정극 활물질(이하, 정극 활물질 시트라고 함)의 바람직한 제조 방법에 대해서는 후술한다. 또한, 1장의 정극 활물질 시트로 정극 활물질(12)을 구성하여도 좋고, 정극 활물질 시트를 분할하여 얻어진 복수개의 소편을 층형으로 배열시켜 정극 활물질(12)을 구성하여도 좋다.

[0033] (2) 고체 전해질층

[0034] 고체 전해질층(16)을 구성하는 리튬 이온 전도 재료는, 가넷계 세라믹스 재료, 질화물계 세라믹스 재료, 페로브스카이트계 세라믹스 재료, 인산계 세라믹스 재료, 황화물계 세라믹스 재료, 또는 고분자계 재료로 구성되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 가넷계 세라믹스 재료, 질화물계 세라믹스 재료, 페로브스카이트계 세라믹스 재료 및 인산계 세라믹스 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다. 가넷계 세라믹스 재료의 예로서는, Li-La-Zr-O계 재료(구체적으로는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등), Li-La-Ta-O계 재료(구체적으로는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 등)를 들 수 있으며, 특허문헌 6(일본 특허 공개 제2011-051800호 공보), 특허문헌 7(일본 특허 공개 제2011-073962호 공보) 및 특허문헌 8(일본 특허 공개 제2011-073963호 공보)에 기재되어 있는 것도 이용할 수 있고, 이들 문헌

의 개시 내용은 참조에 의해 본 명세서에 삽입된다. 질화물계 세라믹스 재료의 예로서는, Li_3N , 페로브스카이트계 세라믹스 재료의 예로서는, Li-La-Zr-O 계 재료[구체적으로는, $\text{LiLa}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.04 \leq x \leq 0.14$) 등]를 들 수 있다. 인산계 세라믹스 재료의 예로서는, 인산리튬, 질소 치환 인산리튬(LiPON), Li-Al-Ti-P-O , Li-Al-Ge-P-O 및 Li-Al-Ti-Si-P-O [구체적으로는, $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$) 등]를 들 수 있다.

[0035] 특히 바람직한 리튬 이온 전도 재료는, 부극 리튬과 직접 접촉하여도 반응이 일어나지 않는 점에서, 가넷계 세라믹스 재료이다. 특히, Li , La , Zr 및 O 를 포함하여 구성되는 가넷형 또는 가넷형 유사 결정 구조를 갖는 산화물 소결체가, 소결성이 우수하여 치밀화하기 쉽고, 또한, 이온 전도율도 높기 때문에 바람직하다. 이 종류의 조성의 가넷형 또는 가넷형 유사 결정 구조는 LLZ 결정 구조라고 불리며, CSD(Cambridge Structural Database)의 X선 회절 파일 No.422259($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)에 유사한 XRD 패턴을 갖는다. 또한, No.422259와 비교하면 구성 원소가 상이하고, 또한 세라믹스 중의 Li 농도 등이 상이할 가능성이 있기 때문에, 회절 각도나 회절 강도 비가 상이한 경우도 있다. La 에 대한 Li 의 몰수의 비(Li/La)는 2.0 이상 2.5 이하인 것이 바람직하고, La 에 대한 Zr 의 몰비(Zr/La)는 0.5 이상 0.67 이하인 것이 바람직하다. 이 가넷형 또는 가넷형 유사 결정 구조는 Nb 및/또는 Ta를 더 포함하여 구성되는 것이어도 좋다. 즉, LLZ의 Zr 의 일부가 Nb 및 Ta 중 어느 한쪽 또는 쌍방에서 치환됨으로써, 치환 전에 비해서 전도율을 향상시킬 수 있다. Zr 의 Nb 및/또는 Ta에 의한 치환량(몰비)은, $(\text{Nb}+\text{Ta})/\text{La}$ 의 몰비가 0.03 이상 0.20 이하가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 가넷계 산화물 소결체는 Al을 더 포함하고 있는 것이 바람직하고, 이들 원소는 결정 격자에 존재하여도 좋고, 결정 격자 이외에 존재하고 있어도 좋다. Al의 첨가량은 소결체의 0.01 질량%~1 질량%로 하는 것이 바람직하고, La 에 대한 Al의 몰비(Al/La)는, 0.008~0.12인 것이 바람직하다. 이러한 LLZ계 세라믹스의 제조는, 특허문헌 6(일본 특허 공개 제2011-051800호 공보), 특허문헌 7(일본 특허 공개 제2011-073962호 공보) 및 특허문헌 8(일본 특허 공개 제2011-073963호 공보)에 기재되는 것 같은 공지의 방법에 따라 또는 그것을 적절하게 수정함으로써 행할 수 있고, 이들 문헌의 개시 내용은 본 명세서에 참조에 의해 포함된다.

[0036] 또한, 특히 바람직한 별도의 리튬 이온 전도 재료로서, 인산계 세라믹스 재료도 들 수 있고, 그 중에서도 질소 치환 인산리튬(LiPON)이 바람직하다.

[0037] 고체 전해질층(16)의 치수는 특별히 한정되지 않지만, 두께는 충방전 레이트 특성과 기계적 강도의 관점에서, 0.0005 mm~0.5 mm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001 mm~0.2 mm, 더욱 바람직하게는 0.005 mm~0.1 mm이다.

[0038] 고체 전해질층(16)의 형성 방법으로서, 각종 파티클 제트 코팅법, 고상법, 용액법, 기상법, 직접 접합(다이렉트 본딩)법을 이용할 수 있다. 파티클 제트 코팅법의 예로서는, 에어로졸 디포지션(AD)법, 가스 디포지션(GD)법, 파우더 제트 디포지션(PJD)법, 콜드 스프레이(CS)법, 용사법 등이 있다. 그 중에서도, 에어로졸 디포지션(AD)법은, 상온 성막이 가능하기 때문에, 프로세스 중의 조성 어긋남이나, 정극판과의 반응에 의한 고저항층의 형성이 없어 특히 바람직하다. 고상법의 예로서는, 테이프 적층법, 인쇄법 등이 있다. 그 중에서도, 테이프 적층법은 고체 전해질층(16)을 얇게 형성하는 것이 가능하고, 또한, 두께의 제어가 용이하기 때문에 바람직하다. 용액법의 예로서는, 수열 합성법, 졸겔법, 침전법, 마이크로 에멀션법, 용매 증발법 등이 있다. 이들 방법 중에서도, 수열 합성법은, 저온에서 결정성이 높은 결정립을 얻기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 또한, 이들 방법을 이용하여 합성한 미결정을, 정극 상에 퇴적시켜도 좋고, 정극 상에 직접 석출시켜도 좋다. 기상법의 예로서는, 레이저 퇴적(PLD)법, 스퍼터법, 증발 응축(PVD)법, 기상 반응(CVD)법, 진공 증착법, 분자선 에피택시(MBE)법 등이 있다. 이 중에서도, 레이저 퇴적(PLD)법은 조성 어긋남이 적어, 비교적 결정성이 높은 막을 얻기 쉬워 특히 바람직하다. 직접 접합(다이렉트 본딩)법은, 미리 형성한 고체 전해질층(16)과 정극 활물질(12)의 각각의 표면을 화학적으로 활성인 상태로 하여, 저온에서 접합하는 방법이다. 계면의 활성화에 대해서는, 플라즈마 등을 이용하여도 좋고, 수산기 등의 관능기의 화학 수식을 이용하여도 좋다.

[0039] (3) 부극 활물질

[0040] 부극 활물질(18)은, 전고체 리튬 전지에 사용 가능한 공지 각종의 부극 활물질이어도 좋다. 부극 활물질(18)의 바람직한 예로서는, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소질 재료, 티타늄산리튬(LTO) 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 부극 활물질(18)은, 부극 집전체(24)(동박 등) 위에, 리튬 금속 혹은 리튬과 합금화하는 금속의 박막을 진공 증착법, 스퍼터링법, CVD법 등으로 형성하여, 리튬 금속 혹은 리튬과 합금화하는 금속의 층을 형성함으로써 제작할 수 있다.

[0041] (4) 집전체

- [0042] 정극층(14)은, 정극 활물질(12)과, 상기 정극 활물질(12)의 고체 전해질층(16)과 반대측의 단부면에 형성된 정극 집전체(22)를 구비하는 것이 바람직하다. 또한, 부극층(20)은, 부극 활물질(18)과, 상기 부극 활물질(18)의 고체 전해질층(16)과 반대측의 단부면에 형성된 부극 집전체(24)를 구비하는 것이 바람직하다. 정극 집전체(22) 및 부극 집전체(24)를 구성하는 재료의 예로서는, 백금(Pt), 백금(Pt)/팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 구리(Cu), ITO(인듐-주석 산화막) 등을 들 수 있다.
- [0043] (5) 용기
- [0044] 용기(26)는, 단위 전지 또는 그것을 복수개 직렬 혹은 병렬로 적층시킨 스택을 수용 가능한 용기이면 특별히 한정되지 않는다. 특히, 전고체 전지(10)는 전해액의 누설의 걱정이 없기 때문에, 용기(26)는 비교적 간단한 용기 형태를 채용 가능하다. 예컨대, 전자 회로에 실장하기 위한 칩 형태나, 얇고 폭이 넓은 공간 용도를 위한 라미네이트 셀 형태[예컨대 알루미늄(Al)/폴리 프로필렌(PP)의 복층품]를 채용 가능하다.
- [0045] 정극 활물질 시트의 제조 방법
- [0046] 정극 활물질 시트의 바람직한 제조 방법에 대해서 이하에 설명한다.
- [0047] (1) 원료 입자의 준비
- [0048] 원료 입자로서는, 합성 후의 조성이 층형 압입 구조를 갖는 정극 활물질 LiMO_2 가 되도록, Li, Co, Ni, Mn 등의 화합물의 입자를 적절하게 혼합한 것이 이용된다. 혹은, 원료 입자로서, LiMO_2 의 조성으로 이루어지는 것(합성필의 것)을 이용할 수 있다.
- [0049] 혹은, 필요에 따라, 리튬 화합물을 포함하지 않는, Co, Ni, Mn 등의 각 화합물의 입자를 혼합한 입자 또는 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_x$ 의 조성으로 이루어지는 입자를 이용할 수 있다. 이 경우, 성형체의 소성 공정 후, 소성된 성형체와 리튬 화합물을 더 반응시킴으로써 LiMO_2 가 얻어진다.
- [0050] 입자 성장을 촉진시키는, 혹은 소성 중에 휘발하는 분을 보상할 목적으로, 리튬 화합물을 0.5 mol%~30 mol% 과잉으로 넣어도 좋다. 또한, 알맹이 성장을 촉진할 목적으로, 산화비스무트 등의 저융점 산화물, 붕규산 유리 등의 저융점 유리를 0.001 wt%~30 wt% 첨가하여도 좋다.
- [0051] (2) 원료 입자의 성형 공정
- [0052] 원료 입자를, 시트형의 자립한 성형체로 성형한다. 즉, 「자립한 성형체」는, 전형적으로는, 그 단체로 시트형의 성형체의 형상을 유지할 수 있는 것이다. 또한, 그 단체로는 시트형의 성형체의 형상을 유지할 수 없는 것이어도, 어떠한 기관 상에 접착하거나 성막하거나 하여 소성 전 또는 소성 후에, 이 기관으로부터 박리한 것도, 「자립한 성형체」에 포함된다.
- [0053] 성형체의 성형 방법으로서, 예컨대, 원료 입자를 포함하는 슬러리를 이용한 닥터 블레이드법이 이용될 수 있다. 또한, 성형체의 성형에는, 뜨겁게 한 드럼 상에 원료를 포함하는 슬러리를 도포하고, 건조시킨 것을 스크레이퍼로 긁어 모으는, 드럼 드라이어가 이용될 수 있다. 또한, 성형체의 성형에는, 뜨겁게 한 원판면에 슬러리를 도포하고, 이것을 건조시켜 스크레이퍼로 긁어 모으는, 디스크 드라이어를 이용할 수도 있다. 또한, 스프레이 드라이어의 조건을 적절하게 설정함으로써 얻어지는 증공의 조립체도, 곡물을 갖는 시트형 성형체로 볼 수 있기 때문에, 성형체로서 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 원료 입자를 포함하는 배토를 이용한 압출 성형법도 성형체의 성형 방법으로서 이용 가능하다.
- [0054] 닥터 블레이드법을 이용하는 경우, 가요성을 갖는 판(예컨대 PET 필름 등의 유기 폴리머판 등)에 슬러리를 도포하고, 도포한 슬러리를 건조 고화하여 성형체로 하며, 이 성형체와 판을 박리함으로써, 판형 다결정 입자의 소성 전의 성형체를 제작하여도 좋다. 성형 전에 슬러리나 배토를 조제할 때에는, 무기 입자를 적당한 분산매에 분산시켜, 바인더나 가소제 등을 적절하게 부가하여도 좋다. 또한, 슬러리는, 점도가 500 cP~4000 cP가 되도록 조제하는 것이 바람직하고, 감압화로 탈포하는 것이 바람직하다.
- [0055] (3) 성형체의 소성 공정
- [0056] 이 소성 공정에서는, 성형 공정에서 얻어진 성형체는, 예컨대, 성형된 그대로의 상태(시트 상태)이며, 세터에 실어 소성된다. 혹은, 소성 공정은, 시트형의 성형체를 적절하게 절단, 파쇄한 것을, 시스에 넣어 소성하는 것이어도 좋다.

- [0057] 원료 입자가 합성 전의 혼합 입자인 경우는, 이 소성 공정에 있어서, 합성, 또한, 소결 및 입자 성장이 생긴다. 본 발명에서는, 성형체가 시트형이기 때문에, 두께 방향의 입자 성장이 한정된다. 이 때문에, 성형체의 두께 방향에 결정립이 1개가 될 때까지 입자 성장한 후는, 성형체의 면내 방향으로만 입자 성장이 진행된다. 이때, 에너지적으로 안정된 특정 결정면이 시트 표면(판면)에 확장된다. 따라서, 특정 결정면이 시트 표면(판면)과 평행이 되도록 배향한 막형의 시트(자립막)가 얻어진다.
- [0058] 원료 입자를 LiMO_2 로 한 경우, 리튬 이온의 출입이 양호하게 행해지는 결정면인 (101)면이나 (104)면을, 시트 표면(판면)에 노출되도록 배향시킬 수 있다. 한편, 원료 입자를, 리튬을 포함하지 않는 것(예컨대 스피넬 구조의 M_3O_4)으로 한 경우, 리튬 화합물과 반응시켜 LiMO_2 로 하였을 때에 (104)면이 된다, (h00)면을, 시트 표면(판면)에 노출되도록 배향시킬 수 있다.
- [0059] 소성 온도는, $800^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 800°C 보다 저온에서는, 입자 성장이 불충분하여, 배향도가 낮아진다. 한편, 1350°C 보다 고온에서는, 분해·휘발이 진행되어 버린다. 소성 시간은, 1시간~50시간 사이로 하는 것이 바람직하다. 1시간보다 짧으면, 배향도가 낮아진다. 한편, 50시간보다 길면, 소비 에너지가 지나치게 커진다. 소성 분위기는, 소성 중에 분해가 진행되지 않도록 적절하게 설정된다. 리튬의 휘발이 진행되는 것 같은 경우는, 탄산리튬 등을 동일한 시스템 내에 배치하여 리튬 분위기로 하는 것이 바람직하다. 소성 중에 산소의 방출이나, 또한 환원이 진행되는 것 같은 경우, 산소 분압이 높은 분위기에서 소성하는 것이 바람직하다.
- [0060] 리튬 화합물을 포함하지 않는 원료 입자로부터, 소성에 의해 배향한 시트를 얻은 경우, 이것과 리튬 화합물(질산리튬이나 탄산리튬 등)을 반응시킴으로써, 리튬 이온의 출입이 양호하게 행해지는 결정면이 판면에 노출되도록 배향한, 정극 활물질막이 얻어진다. 예컨대, 배향 시트 질산리튬을, Li와 M의 몰비(Li/M)가 1 이상이 되도록 뿌려, 열 처리함으로써, 리튬 도입이 행해진다. 여기서, 열 처리 온도는, $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 600°C 보다 저온에서는, 반응이 충분히 진행되지 않는다. 800°C 보다 고온에서는, 배향성이 저하한다.
- [0061] (a) LiCoO_2 입자를 이용한 정극 활물질 시트
- [0062] LiCoO_2 입자를 이용한 정극 활물질 시트는, 예컨대 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 우선, Co_3O_4 와 Bi_2O_3 을 함유한 그린 시트를 형성한다. 이 그린 시트를 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 범위 내의 온도에서 소정 시간 소성함으로써, 입자 판면 방향으로 (h00) 배향한 다수의 판형의 Co_3O_4 입자로 이루어지는, 독립된 박막형의 시트(자립막)를 형성한다. 여기서, 「(h00) 배향」이란, (h00)면이 판면과 평행이 되도록 배향시킨 것을 나타낸다. 또한, 이 소성 시에, 비스무트는 휘발함으로써 시트로부터 제거되고, Co_3O_4 는 환원되어 CoO 로 상변태한다. 여기서, 「독립된」 시트(자립막)란, 소성 후에 다른 지지체로부터 독립하여 단체로 취급 가능한 시트를 말한다. 즉, 「독립된」 시트에는, 소성에 의해 다른 지지체(기판 등)에 고착되어 상기 지지체와 일체화된(분리 불능 혹은 분리 곤란하게 된) 것은 포함되지 않는다. 이와 같이 박막(자립막)형으로 형성된 그린 시트에 있어서는, 입자 판면 방향 즉 면내 방향(두께 방향과 직교하는 방향)에 비해서, 두께 방향에 존재하는 재료의 양이 매우 적다. 이 때문에, 두께 방향으로 복수개의 입자가 있는 초기 단계에는, 랜덤한 방향으로 입자 성장한다. 한편, 입자 성장이 진행되어 두께 방향의 재료가 소비되면, 입자 성장 방향은 면내의 2차원 방향으로 제한된다. 이에 의해, 면 방향으로의 입자 성장이 확실하게 촉진된다. 특히, 그린 시트의 두께가 $100 \mu\text{m}$ 정도 혹은 그 이상으로 비교적 두꺼워도 입자 성장을 가능한 한 크게 촉진시키거나 함으로써, 면 방향에의 입자 성장이 보다 확실하게 촉진된다. 또한, 이때, 표면 에너지의 가장 낮은 결정면을 그린 시트의 면 내에 갖는 입자만이 선택적으로 면내 방향으로 편평형(판형)으로 입자 성장한다. 그 결과, 시트 소성에 의해, 에스펙트비가 크고, 특정 결정면[여기서는 (h00)면]이 입자 판면 방향으로 배향한 CoO 로 이루어지는 판형 결정 입자가 얻어진다. 또한, 온도가 내려가는 과정에서, CoO 로부터 Co_3O_4 로 산화된다. 그때에, CoO 의 배향 방위가 이어 받아짐으로써 특정 결정면[여기서는 (h00)면]이 입자 판면 방향으로 배향된 Co_3O_4 판형 결정 입자가 얻어진다. CoO 로부터 Co_3O_4 로의 산화 시에, 배향도가 저하하기 쉽다. 이는, CoO 와 Co_3O_4 의 결정 구조 및 Co-O 의 원자간 거리가 크게 상이하기 때문에, 산화, 즉, 산소 원자가 삽입될 때에, 결정 구조가 흐트러지기 쉽기 때문이다. 따라서, 배향도를 되도록 저하하지 않도록 적절하게 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 예컨대, 강온 속도를 작게 하는 것이나, 소정의 온도로 유지하는 것이나, 산소 분압을 작게 하는 것이 바람직하다. 그리고, 이 그린 시트를 소성함으로써, 특정 결정면이 입자 판면 방향으로 배향된 박판형의 다수의 입자가, 입계부에서 면 방향으로 결합한 박막(자립막)이 얻어진다. 즉, 실질적으로 두께 방향에 대한 결정 입자의 개수가 1개가 되는 것 같은 박막(자립막)이 형성된다. 여기서, 「실질적으로 두께 방향에 대한 결정 입자의 개수가 1개」의 의미는, 면 방향에 인접하는 결정 입자의 일부분(예컨대 단부)이

두께 방향으로 서로 중합되는 것을 배제하지 않는다. 이 자립막은, 전술한 바와 같이 박판형의 다수의 입자가 간극 없이 결합한, 치밀한 세라믹스 시트가 될 수 있다. 전술한 공정에 의해 얻어진, (h00) 배향된 Co_3O_4 세라믹스 시트와, Li_2CO_3 을 혼합하여, 소정 시간 가열함으로써, Co_3O_4 입자에 리튬이 도입된다. 이에 의해, (003)면이 정극층(14)으로부터 부극층(20)의 방향으로 배향되고, (104)면이 판면을 따라 배향된 막형의 정극 활물질(12)용의 시트가 얻어진다.

[0063] (b) $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ 입자를 이용한 정극 활물질 시트

[0064] $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ 입자를 이용한 정극 활물질 시트는, 예컨대 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 우선, NiO 분말과 Co_3O_4 분말과 Al_2O_3 분말을 함유하는 그린 시트를 형성하고, 이 그린 시트를 $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 의 범위 내의 온도로, 대기 분위기에서 소정 시간 소성함으로써, (h00) 배향된 다수의 판형의 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}$ 입자로 이루어지는, 독립된 막형의 시트(자립막)가 형성된다. 여기서, 조제로서 MnO_2 , ZnO 등을 첨가함으로써, 입자 성장이 촉진되어, 결과로서 판형 결정 입자의 (h00) 배향성을 높일 수 있다. 여기서, 「독립된」 시트란, 소성 후에 다른 지지체로부터 독립하여 단체로 취급 가능한 시트를 말한다. 즉, 「독립된」 시트에는, 소성에 의해 다른 지지체(기판 등)에 고착되어 상기 지지체와 일체화된(분리 불능 혹은 분리 곤란하게 된) 것은 포함되지 않는다. 이와 같이 자립막형으로 형성된 그린 시트에 있어서는, 판면 방향, 즉, 면내 방향(두께 방향과 직교하는 방향)에 비해서, 두께 방향에 존재하는 재료의 양이 매우 적다. 이 때문에, 두께 방향으로 복수개의 입자가 있는 초기 단계에는, 랜덤한 방향으로 입자 성장한다. 한편, 입자 성장이 진행되어 두께 방향의 재료가 소비되면, 입자 성장 방향은 면 내의 2차원 방향으로 제한된다. 이에 의해, 면 방향으로의 입자 성장이 확실하게 촉진된다. 특히, 그린 시트의 두께가 $100 \mu\text{m}$ 정도 혹은 그 이상으로 비교적 두꺼워도 입자 성장을 가능한 한 크게 촉진시키거나 함으로써, 면 방향으로의 입자 성장이 보다 확실하게 촉진된다. 즉, 표면 에너지가 낮은 면이 판면 방향, 즉, 면내 방향(두께 방향과 직교하는 방향)과 평행한 입자의 면 방향으로의 입자 성장이 우선적으로 촉진된다. 따라서, 전술한 바와 같이 막형으로 형성된 그린 시트를 소성함으로써, 특정 결정면이 입자의 판면과 평행이 되도록 배향된 박판형의 다수의 입자가, 입계부에서 면 방향으로 결합한 자립막이 얻어진다. 즉, 실질적으로 두께 방향에 대한 결정 입자의 개수가 1개가 되는 것 같은 자립막이 형성된다. 여기서, 「실질적으로 두께 방향에 대한 결정 입자의 개수가 1개」의 의미는, 면 방향으로 인접하는 결정 입자의 일부분(예컨대 단부)이 두께 방향으로 서로 중합되는 것을 배제하지 않는다. 이 자립막은, 전술한 바와 같이 박판형의 다수의 입자가 간극 없이 결합한, 치밀한 세라믹스 시트가 될 수 있다. 전술한 공정에 의해 얻어진, (h00) 배향된 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}$ 세라믹스 시트와, 질산리튬(LiNO_3)을 혼합하여, 소정 시간 가열함으로써, $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}$ 입자에 리튬이 도입된다. 이에 의해, (003)면이 정극층(14)으로부터 부극층(20)의 방향으로 배향되고, (104)면이 판면을 따라 배향된 막형의 정극 활물질(12)용의 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 시트가 얻어진다.

[0065] 리튬 이온 전도 재료의 제조 방법

[0066] 이하에 고체 전해질층(16)을 구성하는 리튬 이온 전도 재료의 대표예의 하나인, Al 첨가 LLZ 세라믹스 소결체의 바람직한 제조 방법을 설명한다.

[0067] 우선, 제1 소성 공정에서, Li 성분, La 성분 및 Zr 성분을 포함하는 원료를 소성하여, Li와 La와 Zr과 산소를 포함하는 세라믹스 합성용의 1차 소성 분말을 얻는다. 그 후, 제2 소성 공정에 있어서, 제1 소성 공정에서 얻어진 1차 소성 분말을 소성하여, Li와 La와 Zr과 산소를 포함하는 가넷형 또는 가넷형 유사 결정 구조를 갖는 세라믹스를 합성한다. 이에 의해, LLZ 결정 구조를 가지며, 또한, 알루미늄을 함유하여 핸들링 가능한 소결성(밀도) 및 전도성을 구비하는 세라믹스 분말 또는 소결체를 용이하게 얻을 수 있다.

[0068] (Li 성분, La 성분 및 Zr 성분)

[0069] 이들 각종 성분은, 특별히 한정되지 않고, 각각의 금속 성분을 포함하는, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염 등, 각종 금속염을 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 예컨대, Li 성분으로서는 Li_2CO_3 또는 LiOH 를 이용하고, La 성분으로서는 $\text{La}(\text{OH})_3$ 또는 La_2O_3 을 이용하며, Zr 성분으로서는 ZrO_2 를 이용할 수 있다. 또한, 산소는, 통상, 이들 구성 금속 원소를 포함하는 화합물의 일부를 구성하는 원소로서 포함되어 있다. 세라믹스 재료를 얻기 위한 원료는, 각 Li 성분, La 성분 및 Zr 성분 등으로부터 고상 반응 등에 의해 LLZ 결정 구조가 얻어질 정도로 Li 성분, La 성분 및 Zr 성분을 포함할 수 있다. Li 성분, La 성분 및 Zr 성분은, LLZ의 화학 양론 조성에 따르면, 7:3:2 혹은 조성비에 근사한 조성으로 이용할 수 있다. Li 성분의 소실을 고려하는 경우에는, Li 성분

은, LLZ에 있어서의 Li의 화학 양론에 기초한 몰비 상당량보다 약 10% 증량한 양을 포함하고, La 성분 및 Zr 성분은, 각각 LLZ 몰비에 상당하는 양이 되도록 함유할 수 있다. 예컨대, Li:La:Zr의 몰비가 7.7:3:2가 되도록, 함유할 수 있다. 구체적인 화합물을 이용한 경우의 몰비로서는, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:La(OH)}_3\text{:ZrO}_2$ 일 때, 약 3.85:약 3:약 2의 몰비가 되고, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:La}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ 일 때, 약 3.85:약 1.5:약 2의 몰비가 되며, $\text{LiOH:La(OH)}_3\text{:ZrO}_2$ 일 때, 약 7.7:약 3:약 2가 되고, $\text{LiOH:La}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ 일 때, 약 7.7:약 1.5:약 2가 된다. 또한, 원료 분말의 조제에서 있어서는, 공지의 세라믹스 분말의 합성에 있어서의 원료 분말 조제 방법을 적절하게 채용할 수 있다. 예컨대, 라이카이기(raikai mixer) 등이나 적당한 볼 밀 등에 투입하여 균일하게 혼합할 수 있다.

[0070] (제1 소성 공정)

[0071] 제1 소성 공정은, 적어도 Li 성분이나 La 성분 등의 열 분해를 행하여 제2 소성 공정에서 LLZ 결정 구조를 형성하기 쉽게 하기 위해 1차 소성 분말을 얻는 공정이다. 1차 소성 분말은, LLZ 결정 구조를 이미 가지고 있는 경우도 있다. 소성 온도는, 바람직하게는, 850℃ 이상 1150℃ 이하의 온도이다. 제1 소성 공정은, 상기 온도 범위 내에 있어서, 보다 낮은 가열 온도로 가열하는 단계와 보다 높은 가열 온도로 가열하는 단계를 구비하고 있어도 좋다. 이러한 가열 단계를 구비함으로써, 보다 균일한 상태의 세라믹스 분말을 얻을 수 있고, 제2 소성 공정에 의해 양질의 소결체를 얻을 수 있다. 이러한 복수 단계로 제1 소성 공정을 실시할 때에는, 각 소성 단계 종료 후, 라이카이기, 볼 밀 및 진동 밀 등을 이용하여 혼련·분쇄하는 것이 바람직하다. 또한, 분쇄 방법은 건식으로 행하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 제2 소성 공정에 의해 한층 더 균일한 LLZ 상을 얻을 수 있다. 제1 소성 공정을 구성하는 열 처리 단계는, 바람직하게는 850℃ 이상 950℃ 이하의 열 처리 단계와 1075℃ 이상 1150℃ 이하의 열 처리 단계를 실시하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 875℃ 이상 925℃ 이하(약 900℃인 것이 보다 바람직함)의 열 처리 단계와, 1100℃ 이상 1150℃ 이하(약 1125℃인 것이 보다 바람직함)의 열 처리 단계로 한다. 제1 소성 공정은, 전체에서 가열 온도로서 설정한 최고 온도에서의 가열 시간의 합계로서 10시간 이상 15시간 이하 정도로 하는 것이 바람직하다. 제1 소성 공정을 2개의 열 처리 단계로 구성하는 경우에는, 각각 최고 온도에서의 가열 시간을 5시간~6시간 정도로 하는 것이 바람직하다. 한편으로, 출발 원료의 하나 또는 복수의 성분을 변경함으로써, 제1 소성 공정을 단축화할 수 있다. 예컨대, LiOH를 출발 원료에 포함되는 성분의 하나로서 이용하는 경우, LLZ 결정 구조를 얻기 위해서는, Li, La 및 Zr을 포함하는 LLZ 구성 성분을 850℃ 이상 950℃ 이하의 열 처리 단계에서 최고 온도에서의 가열 시간을 10시간 이하로 할 수 있다. 이는, 출발 원료에 이용한 LiOH가 저온에서 액상을 형성하기 때문에, 보다 저온에서 다른 성분과 반응하기 쉬워지기 때문이다.

[0072] (제2 소성 공정)

[0073] 제2 소성 공정은, 제1 소성 공정에서 얻어진 1차 소성 분말을 950℃ 이상 1250℃ 이하의 온도에서 가열하는 공정으로 할 수 있다. 제2 소성 공정에 따르면, 제1 소성 공정에서 얻은 1차 소성 분말을 소성하여, 최종적으로 복합 산화물인 LLZ 결정 구조를 갖는 세라믹스를 얻을 수 있다. LLZ 결정 구조를 얻기 위해서는, 예컨대, Li, La 및 Zr을 포함하는 LLZ 구성 성분을 1125℃ 이상 1250℃ 이하의 온도에서 열 처리하도록 한다. Li 원료로서 Li_2CO_3 을 이용할 때에는, 1125℃ 이상 1250℃ 이하에서 열 처리하는 것이 바람직하다. 1125℃ 미만이면 LLZ의 단상이 얻어지기 어려워 Li 전도율이 작고, 1250℃를 넘으면, 이상($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 등)의 형성이 보이게 되어 Li 전도율이 작으며, 또한 결정 성장이 현저해지기 때문에, 고체 전해질로서의 강도를 유지하는 것이 어려워지는 경향이 있기 때문이다. 보다 바람직하게는, 약 1180℃부터 1230℃이다. 한편으로, 출발 원료의 하나 또는 복수의 성분을 변경함으로써, 제2 소성 공정을 저온화할 수 있다. 예컨대, Li 원료로서 LiOH를 출발 원료에 이용하는 경우, LLZ 결정 구조를 얻기 위해서는, Li, La 및 Zr을 포함하는 LLZ 구성 성분을 950℃ 이상 1125℃ 미만의 온도에서도 열 처리할 수 있다. 이는, 출발 원료에 이용한 LiOH가 저온에서 액상을 형성하기 때문에, 보다 저온에서 다른 성분과 반응하기 쉬워지기 때문이다. 제2 소성 공정에 있어서의 상기 가열 온도에 있어서의 가열 시간은 18시간 이상 50시간 이하 정도인 것이 바람직하다. 시간이 18시간보다 짧은 경우, LLZ계 세라믹스의 형성이 충분하지 않고, 50시간보다 긴 경우, 매몰 가루를 통해 세터와 반응하기 쉬워지는 것 외에 결정 성장이 현저하여 샘플로서 강도를 유지할 수 없게 되기 때문이다. 바람직하게는 30시간 이상이다. 제2 소성 공정은, 1차 소성 분말을 주지의 프레스 방법을 이용하여 가압 성형하여 원하는 3차원 형상(예컨대, 전고체 전지의 고체 전해질로서 사용 가능한 형상 및 사이즈)을 부여한 성형체로 한 뒤에 실시하는 것이 바람직하다. 성형체로 함으로써 고상 반응이 촉진되는 것 외에, 소결체를 얻을 수 있다. 또한, 제2 소성 공정 후에, 제2 소성 공정에서 얻어진 세라믹스 분말을 성형체로 하여, 제2 소성 공정에 있어서의 가열 온도와 동일한 온도에서 소결 공정을 별도 실시하여도 좋다. 제2 소성 공정에서 1차 소성 분말을 포함하는 성형체를 소성하여 소결시키는 경우, 성형체를 동일한 분말 내에 매몰시키도록 하여 실시하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써 Li의 손실을 억제하여 제2 소성 공정

전후에 있어서의 조성의 변화를 억제할 수 있다. 또한, 원료 분말의 성형체는, 통상, 원료 분말을 빈틈없이 칸 위에 배치한 상태로 원료 분말 내에 매몰된다. 이렇게 함으로써, 세터와의 반응을 억제할 수 있다. 또한, 필요에 따라 성형체를 매몰 가루의 상하로부터 세터로 누름으로써, 소결체의 소성 시의 휘어짐을 방지할 수 있다. 한편으로, 제2 소성 공정에 있어서 Li 원료로서 LiOH를 이용하는 등에 의해 저온화한 경우, 1차 소성 분말의 성형체를 동일한 분말 내에 매몰시키지 않아도 소결시킬 수 있다. 이는, 제2 소성 공정이 저온화함으로써, Li의 손실이 비교적 억제되고, 또한 세터와의 반응을 억제할 수 있기 때문이다.

[0074] 이상의 소성 공정에 따르면, LLZ 결정 구조를 갖는 고체 전해질층(16)을 얻을 수 있다. 또한, 제1 소성 공정 및 제2 소성 공정 중 어느 하나 혹은 쌍방의 공정을 알루미늄(Al) 함유 화합물의 존재 하에서 실시함으로써, 결정 구조를 가지고, 또한, 알루미늄을 함유하는 고체 전해질층을 제조하도록 하여도 좋다.

[0075] 휘발성 메모리용 백업 시스템

[0076] 본 발명의 바람직한 양태에 따른 전고체 전지를 이용한 휘발성 메모리용 백업 시스템에 대해서 이하에 설명한다. 이 백업 시스템은, 휘발성 메모리, 불휘발성 메모리, 전고체 전지 및 제어 수단을 구비하여 이루어진다. 휘발성 메모리 및 불휘발성 메모리는 서로 데이터 전송 가능하게 접속되어 이루어진다. 전고체 전지는, 휘발성 메모리 및 불휘발성 메모리와 접속되어, 전원 이상 시에 휘발성 메모리에 전류를 계속적 또는 간헐적으로 공급하여 휘발성 메모리 중의 데이터를 유지 가능하게 한다. 제어 수단은, 전고체 전지와 병렬로 접속되며, 전원 이상 시에 피크 전류를 휘발성 메모리에 간헐적으로 공급 가능한 수단이다. 이 제어 수단은, 피크 전류를 통해, 또는 피크 전류 및 그에 부수하여 일시적으로 증대되는 전고체 전지로부터의 전류를 통해, 휘발성 메모리 중의 데이터를 분할된 양마다 불휘발성 메모리에 간헐적으로 전송하여 불휘발성 메모리에 보존시키고, 이에 따라 휘발성 메모리 중의 데이터를 불휘발성 메모리에 서서히 축적시킨다. 이러한 구성에 따르면, 전원 이상 시에 휘발성 메모리 중의 데이터를 될 수 있는 한 길게 유지하여 전원 복구 시에 있어서의 삽시간에 데이터 복구를 가능하게 하는 한편으로, 전원 복구의 상정 외의 지연에 의한 전고체 전지의 출력 저하에 대비하여 불휘발성 메모리에 데이터를 간헐적 또한 누적적으로 복사하여 데이터 소실의 리스크를 회피 또는 최소화할 수 있다. 또한, 휘발성 메모리는 전형적으로는 DRAM이며, 그 때문에 DRAM을 예로 들어 이하의 설명을 행하지만, 그 외의 휘발성 메모리여도 좋은 것은 물론이다. 또한, 불휘발성 메모리는 전형적으로는 플래시 메모리(예컨대 NAND형 플래시 메모리)이며, 그 때문에 플래시 메모리를 예로 들어 이하의 설명을 행하지만, 그 외의 불휘발성 메모리여도 좋은 것은 물론이다.

[0077] 이 일련의 동작을 설명하기 위해, 전고체 전지와 제어 수단으로서의 바이패스 콘덴서를 조합한 본 발명에 따른 하이브리드형 백업 시스템의 전원 출력 파형예를 도 2의 (c)에 나타낸다. 이해의 용이화를 위해, 도 2에는, 전술한 NVDIMM의 슈퍼 커패시터를 백업 전원으로서 이용한 전원 출력 파형예(a)와, 배터리 백업 DRAM의 배터리를 백업 전원으로서 이용한 전원 출력 파형예(b)도 더불어 나타내고 있다. 또한, 도 2에 나타내는 전원 출력 파형예는 모두 4 GB 용량 메모리 모듈을 상정한 것으로, 종축이 전류값에 대응하고, 횡축이 시간에 대응한다. 도 2에 나타내는 전류값, 시간, 파형 등의 여러 가지 조건은 모두 본 발명을 설명하는 편의 상 예시적으로 기재한 것으로서, 본 발명은 이들 여러 가지 조건에 한정되어서는 안 되는 것은 물론이다. 도 2의 (c)에 예시되는 본 양태의 백업 시스템의 이점은, 도 2의 (a) 및 (b)에 나타내는 백업 시스템의 전원 출력 파형과 대비(對比)함으로써 잘 이해된다. 따라서, 도 2에 나타내는 전원 출력 파형을 (a), (b) 및 (c)의 순서로 이하에 설명하는 것으로 한다.

[0078] 우선, 도 2의 (a)에 나타내는 NVDIMM의 슈퍼 커패시터를 백업 전원으로서 이용한 종래예에 있어서는, 도면 중 「A」라고 표시되는 시간 내에 DRAM 중의 데이터가 한번에 플래시 메모리에 복사된다. 구체적으로는, 전원 정지의 발생[이것을 시간의 기산점(0초)으로 함]과 동시에 슈퍼 커패시터로부터 피크 전류(도 2에서는 7A)가 공급되어 소정 시간 내[도 2의 (a)에서는 0초~30초]에 휘발성 메모리인 DRAM으로부터 불휘발성 메모리인 플래시 메모리에 데이터가 일거에 복사된다. 그리고, 이 소정 시간의 경과 후, DRAM 중의 데이터는 소실된다(도면 중 「C」를 참조). 이 데이터의 복사가 행해지는 시간에는, NVDIMM의 전압이 플래시 메모리에 데이터 전송 가능한 임계값(예컨대 3.3 V) 이상의 전압을 유지할 수 있는 시간이며, 그것을 하회할 때까지 DRAM 중의 전체 데이터의 플래시 메모리에의 복사를 완료하는 것이 요구된다(그렇지 않은 경우에는 플래시 메모리에 복사되지 않은 DRAM 중의 데이터가 소실되어 버림). 따라서, 대량의 데이터를 일거에 플래시 메모리에 복사하는 데 충분한 높은 피크 전류를 공급할 수 있도록, 용량이 큰 슈퍼 커패시터가 이용된다. 그러나, 전술한 바와 같이, 슈퍼 커패시터는 그 나름대로 크기 때문에 메모리 모듈에 실장할 수 없고, 또한, 내열성도 뒤떨어진다. 또한, 가령 1분 이내의 전원 정지라도 DRAM 중의 데이터가 소실되어 버리기 때문에, 전원 복구 시에는 플래시 메모리로부터 DRAM에 데이터를

복귀시키는 시간(예컨대 수십 초)이 필요로 되어 버린다.

[0079] 다음에, 도 2의 (b)에 나타내는 배터리 백업 DRAM의 배터리를 백업 전원으로써 이용한 본 발명의 일양태에 있어서는, 도면 중 「B」로 표시되는 비교적 긴 시간 내에 있어서 DRAM 중의 데이터가 그대로 유지된다. 이는, DRAM이 데이터의 유지에 특화된 전력 절약 모드(예컨대 셀프 리프레시 모드)로 작동함으로써, DRAM 중의 데이터의 연명이 도모되기 때문이다. 즉, 배터리는 DRAM 중의 데이터의 연명을 도모하는 데 최저한의 필요로 되는 낮은 전류(예컨대 11 mA)를 공급함으로써, 배터리 부족을 지연시키고, 그동안의 전원 복구를 대기하게 된다. 그러나, 내열 온도와 에너지 밀도가 낮은 종래형 배터리를 이용한 경우에는, 메모리 모듈에의 실장은 어렵고, 또한, 백업 가능 시간을 넘는 전원 정지의 경우, DRAM의 데이터가 소실된다는 문제가 있다.

[0080] 이에 대하여, 본 발명의 바람직한 양태에 따른 백업 시스템은, 도 2의 (c)에 나타내는 바와 같이, 전고체 전지와 제어 수단(도시에는 바이패스 콘덴서를 구비하여 이루어짐)을 조합한 하이브리드형 전원을 이용한 것이다. 이 하이브리드형 전원은, 전원 정지 후, 바이패스 콘덴서를 구비한 제어 수단에 의해, 간헐적으로(즉 일정 주기로) 피크 전류를 공급한다. 이 바이패스 콘덴서로부터의 피크 전류는 도 2의 (a)의 경우와 마찬가지로 DRAM으로부터 플래시 메모리에 데이터 전송 가능한 임계값(예컨대 3.3 V) 이상의 전압을 부여하는 것을 가능하게 하는 것이지만, DRAM 중의 데이터를 n회(n은 2 이상의 정수이며, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 100 이상)로 분할하여 플래시 메모리에 복사하도록, 피크 전류값을 도 2의 (a)의 슈퍼 커패시터에 의한 피크 전류의 $1/n$ [도 2에서는 $7/n(A)$]로 각별히 낮게 설정할 수 있다. 보다 자세히는, DRAM으로부터 플래시 메모리에 데이터를 복사하는 소요 시간을, 데이터의 복사의 대상이 되는 DRAM 셀의 정전 용량(C), DRAM 메모리 셀에 직렬로 접속된 플래시 메모리를 포함하는 저항 성분(R)으로 이루어지는 CR 직렬 회로의 시정수(τ)로 나타내면, $\tau=CR$ 로 가정할 수 있다. 여기서, τ 가 메모리의 사양으로 일정하게 정해지는 바, C(DRAM의 용량)를 n 분할하면, R을 n배할 수 있고, 그 결과, 피크 전류를 $1/n$ 배로 할 수 있다. 그리고, 제어 수단(도시에는 바이패스 콘덴서를 구비하여 이루어짐)은 전고체 전지와 병렬로 접속되어 있기 때문에, 제어 수단으로부터 피크 전류의 발생에 따라, 전고체 전지는 그 고유의 전기 화학적 성질에 따라 약간의 타임 러그를 수반하여 일시적으로 증대한 전류를 DRAM에 공급한다. 이것은 피크 전류의 발생에 따라 제어 수단(특히 바이패스 콘덴서)으로 소실된 전하를 보충하도록 전고체 전지가 기능함으로써, 전고체 전지에 의한 전류의 증대가 피크 전류의 발생에 추종하는 형태로 일시적으로 야기되는 것에 의한 것이다. 즉, 제어 수단이 부여하는 피크 전류가 계기가 되어 전고체 전지로부터 공급되는 전류가 일시적으로 증대함으로써, 도면 중 「A」라고 표시되는 DRAM 중의 데이터를 분할된 양(즉 $1/n$ 의 양)마다 플래시 메모리에 복사하기 위한 시간을 충분히 확보할 수 있다. 바꾸어 말하면, 제어 수단으로부터 공급되는 피크 전류는 순간에 공급되는 비교적 높은 전류이기 때문에 곧 감소하여 버리는 바, 그 감소를 보충하도록 별도의 비교적 높은 전류가 전고체 전지로부터 약간 지연되어 공급되게 되고, 도면 중 「A」로 표시되는 시간을 도 2의 (a)와 같은 커패시터 단독의 경우와 비해서 각별히 길게 할 수 있다. 이렇게 하여, 피크 전류 및 그것에 부수되어 일시적으로 증대되는 전고체 전지로부터의 전류를 통해, 휘발성 메모리 중의 데이터를 분할된 양마다 불휘발성 메모리에 간헐적으로 전송하여 불휘발성 메모리에 보존시키고, 이에 따라 휘발성 메모리 중의 데이터를 불휘발성 메모리에 서서히 축적시킬 수 있다. 그리고, 이 동작이 휘발성 메모리 중의 전체 데이터의 불휘발성 메모리에의 복사가 완료할 때까지 반복된다.

[0081] 이때, 도 2의 (c)에서 「B」로 표시되는 바와 같이, 피크 전류 및 그것에 부수되어 일시적으로 증대되는 전고체 전지로부터의 전류의 총합이 일정 주기로 감소하고, 이에 의해 휘발성 메모리 중의 데이터의 불휘발성 메모리에의 전송이 간헐적으로 중지되어, 그동안, 휘발성 메모리가 전고체 전지로부터 공급되는 전류를 이용하여 전력 절약 모드로 작동하는 것이 바람직하다. 그와 같은 전력 절약 모드의 전형예로서는, DRAM에 있어서의 기억 데이터 유지를 위한 셀프 리프레시 모드(최소 전력으로 데이터의 유지만을 행하는 모드)를 들 수 있다. 이렇게 함으로써, 전고체 전지의 전력 소비를 최소한으로 억제하면서, DRAM 등의 휘발성 메모리 중의 데이터를 될 수 있는 한 길게 유지할(즉 연명할) 수 있다. 또한, 휘발성 메모리 중의 전체 데이터의 복사가 완료한 후에 있어서도, 도 2의 (c)에서 「B」라고 표시되는 바와 같이, 전고체 전지로부터의 휘발성 메모리에의 전류의 공급은 전원 복구 또는 전지 부족까지 계속되고, 그동안, 휘발성 메모리 중의 데이터도 전력 절약 모드로 유지되는 것이 바람직하다. 어느 쪽이든, 도 2의 (c)에서 「B」로 표시되는 전력 절약 모드에 있어서는, 전원 상태를 적절하게 모니터링하여 됨으로써, 전원 복구 시에 불휘발성 메모리에 의한 백업 데이터를 이용하는 일없이, 휘발성 메모리 중의 데이터만으로 순식간에 시스템 복구시킬 수 있다.

[0082] 이와 같이, 전고체 전지를 이용한 휘발성 메모리용 백업 시스템에 따르면, 전원 이상 시에 휘발성 메모리 중의 데이터를 될 수 있는 한 길게 유지하여 전원 복구 시에 있어서의 순식간에 데이터 복귀를 가능하게 하는 한편으로, 전원 복구의 예상 외의 지연에 의한 전고체 전지의 전지 부족에 대비하여 불휘발성 메모리에 데이터를 간헐

적 또한 누적적으로 복사하여 데이터 소실 리스크의 회피 또는 최소화를 가능하게 한다. 따라서, 무정전 전원 장치(UPS)나 발전 장치의 장애에 좌우되는 일없이, 중요성이 높은 데이터를 휘발성 메모리 및/또는 불휘발성 메모리에서 확실하게 보존할 수 있다. 또한, 불휘발성 메모리로부터 휘발성 메모리에 데이터를 복귀시킬 필요가 생겼을 때라도, 메모리 사이에서의 데이터의 신속한 전송에 의해 시스템 복구를 초 단위로 행하는 것이 가능해 지고, 그 결과, 장시간(예컨대 수 시간)을 요하는 하드 디스크로부터의 데이터 복구가 불필요해진다. 더구나, 컴퓨터 등의 장치 전체에 대해서가 아니라, 구성 부품인 휘발성 메모리(예컨대 DRAM) 및 불휘발성 메모리에만 전력 공급하면 충분하기 때문에, 필요 최소한의 전력으로 데이터의 보존을 행하는 것이 가능하다. 따라서, 경우에 따라서는, 대규모의 장치인 무정전 전원 장치(UPS)나 발전 장치를 불필요로 하는 것조차 가능해진다. 또한, 필요로 되는 전력 공급 시간에 맞추어 복수개의 전고체 전지를 마련하여도 좋은 것은 물론이다.

[0083] 전술한 바와 같이, 제어 수단은 바이패스 콘덴서를 구비하여 이루어지고, 이 바이패스 콘덴서로부터 피크 전류가 공급되도록 구성되는 것이 바람직하다. 바이패스 콘덴서는, 전고체 전지와 비교하여, 보다 단시간에 높은 피크 전류를 공급할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 바이패스 콘덴서는 슈퍼 커패시터와 비교하여 정전 용량이 $1/n$ 로 해결되기 때문에, 휘발성 메모리 및/또는 불휘발성 메모리를 구비한 기판(예컨대 메모리 모듈) 또는 그 근방에 실장할 수 있다. 혹은, 제어 수단은, 백업 시스템이 접속되는 회로, 부품 및/또는 장치의 기생 용량을 이용하여 피크 전류를 공급하는 구성으로 하여도 좋고, 이 경우에는 피크 전류는 미소해지지만 바이패스 콘덴서를 불필요로 할 수 있다.

[0084] 실시예

[0085] 본 발명을 이하의 예에 의해 더 구체적으로 설명한다.

[0086] 예 A1

[0087] 도 1에 나타내는 구성의 전고체 전지(10)를 제작하였다. 정극 활물질(12)로서, 층형 암염 구조를 가지며, 조성이 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (이하, NCM이라고 함)인, (003)면이 정극층(14)으로부터 부극층(20)을 향하는 방향으로 배향되어 있는 정극 활물질 시트를 제작하였다. 정극 활물질 시트의 두께는 $30\ \mu\text{m}$ 로 하였다. 시트형의 정극 활물질(12) 위에 고체 전해질층(16)을 형성하였다. 고체 전해질층(16)을 구성하는 리튬 이온 전도 재료로서는, Al이 첨가된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (이하, LLZ-Al이라고 함)로 이루어지는 가넷계의 결정 구조를 갖는 세라믹스 재료를 이용하였다. 고체 전해질층(16)의 두께는 $10\ \mu\text{m}$ 로 하였다. 부극 활물질(18)은, 리튬 금속으로 구성하며, 두께는 $10\ \mu\text{m}$ 로 하였다. 또한, 정극 집전체(22)를 두께 $10\ \mu\text{m}$ 의 알루미늄박으로 구성하고, 부극 집전체(24)를 두께 $10\ \mu\text{m}$ 의 동박으로 구성하였다. 이들 구성 요소로 이루어지는 적층체를 단위 전지로서 얻었다. 이 단위 전지를 알루미늄(Al)/폴리프로필렌(PP)의 복층품으로 라미네이트 외장하였다. 이렇게 하여 얻어진 전고체 전지를 상면에서 본 사이즈(세로×가로)는 $20\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ 이고, 전고체 전지의 두께는 $0.24\ \text{mm}$ 였다.

[0088] 체적 에너지 밀도를 구하는 데 있어서, 상기 제작한 전지의 충방전 시험을 실시하였다. $1\ \text{mA}$ 의 정전류 충전에 이어서, $4.1\ \text{V}$ 의 정전압 충전을 실시한 후, $1\ \text{mA}$ 의 정전류 방전을 전압이 $3\ \text{V}$ 에 달할 때까지 실시하였다. 그 결과, 방전 용량(mAh)은 $20\ \text{mAh}$ 였다. 평균 방전 전압을 $3.9\ \text{V}$ 로 하여, 체적 에너지 밀도를 하기 식 (1)로 구한바, $542\ \text{Wh/L}$ 였다.

[0089] $(E \times C)/V$ 식 (1)

[0090] (식 중, E는 전압(=3.9 V), C는 용량(mAh), V는 전지 체적(cm^3)이다.)

[0091] 예 A2

[0092] 예 A1에서 얻어진 단위 전지를 병렬로 적층하여, 용량 $100\ \text{mAh}$ 의 전지를 제작하였다. 예 A1과 동일하게 하여 에너지 밀도를 구한 바, $650\ \text{Wh/L}$ 였다.

[0093] 예 A3

[0094] 예 A1에서 얻어진 단위 전지를 병렬로 적층하여, 용량 $300\ \text{mAh}$ 의 전지를 제작하였다. 예 A1과 동일하게 하여 에너지 밀도를 구한 바, $750\ \text{Wh/L}$ 였다.

[0095] 예 A4

[0096] 고체 전해질층(16)을 구성하는 리튬 이온 전도 재료를 LiPON으로 하고, 고체 전해질층(16)의 두께를 $5\ \mu\text{m}$ 로 하며, 그 이외의 구성은 예 A1과 동일한 단위 전지를 얻었다. 이 단위 전지를 예 A1과 동일하게 라미네이트 외장

하였다. 이렇게 하여 얻어진 전고체 전지를 상면에서 본 사이즈(세로×가로)는 20 mm×30 mm이고, 전고체 전지의 두께는 0.24 mm였다. 얻어진 전고체 전지의 체적 에너지 밀도를 예 A1과 동일한 방법으로 구한 바, 용량은 20 mAh, 에너지 밀도는 542 Wh/L였다.

예 A5

예 A4에서 얻어진 단위 전지를 병렬로 적층하여, 용량 100 mAh의 전지를 제작하였다. 예 A4와 동일하게 하여 에너지 밀도를 구한 바, 650 Wh/L였다.

예 A6

예 A4에서 얻어진 단위 전지를 병렬로 적층하여, 용량 300 mAh의 전지를 제작하였다. 예 A1과 동일하게 하여 에너지 밀도를 구한 바, 750 Wh/L였다.

결과

예 A1~예 A6에서 제작된 전지의 사이즈 및 성능을 정리하면 이하와 같다.

표 1

	전지의 사이즈 (mm)	용량 (mAh)	전압 (V)	에너지 밀도 (Wh/L)
예 A1	20 x 30 x 0.24	20	3.9	542
예 A2	20 x 30 x 1.0	100	3.9	650
예 A3	20 x 30 x 2.6	300	3.9	750
예 A4	20 x 30 x 0.24	20	3.9	542
예 A5	20 x 30 x 1.0	100	3.9	650
예 A6	20 x 30 x 2.6	300	3.9	750

표 1에 나타내는 전지의 사이즈 및 성능은, 컴퓨터 등의 장치에 있어서의 휘발성 메모리용 백업 전원을 비롯한 각종 용도에 매우 알맞은 것이다. 참고를 위해, 휘발성 메모리용 백업 전원 등의 몇 가지인가의 용도에 있어서 요구되는 것과 출원인이 생각하는 전지의 사이즈와 성능을 이하의 표 2에 나타낸다. 휘발성 메모리 백업 전원 용도의 경우, 필요로 되는 전력 공급 시간에 맞추어, 휘발성 메모리를 실장한 기관 상 또는 그 근방에(예컨대 인접하여) 복수개의 전고체 전지를 휘발성 메모리와 접속하여 배치할 수도 있다. 표 2에 나타내는 용도를 포함하는 각종 용도에 본 발명의 전고체 전지는 매우 유망한 것을 알 수 있다. 또한, 표 2에는 전기 자동차와 같이 매우 용량이 높은 용도도 포함되지만, 단위 전지를 병렬로 적층함으로써, 그와 같은 고용량을 실현할 수 있다.

표 2

용도	전지의 사이즈 (mm)	용량 (mAh)	전압 (V)	에너지 밀도 (Wh/L)
휘발성 메모리용 백업 전원	20 x 30 x 3	300	3.9	600 초과
스마트 카드	20 x 50 x 0.2	3	3.9	60
농업용 센터 (온도·습도 측정용)	20 x 30 x 4	6-12	3.9	10-20
건조물 진단	20 x 30 x 4	12-60	3.9	20-100
방사선 모니터	20 x 30 x 4	240	3.9	400
스마트 폰	30 x 80 x 4	2000	3.9	600
전기 자동차	100 x 200 x 40	50000	3.9	600 초과

예 B1

본 발명의 전고체 전지를 이용한 휘발성 메모리용 백업 시스템을 NVDIMM(불휘발성 메모리 모듈) 용도용에 적용하는 일례를 이하에 나타낸다. 특히, 본 예는, DRAM 중의 전체 데이터의 전송을 30분 이내에 완료시키는 것을

특징으로 하는 예이다. 본 예에서 전제로 하는 NVDIMM의 사양, DRAM의 작동 조건 및 전고체 전지의 사양은 이하와 같다.

- [0108] <NVDIMM의 전제 사양>
- [0109] - 메모리 사이즈: 4 GB
- [0110] - 메모리 구성: 8칩의 4 G 비트 DRAM과,
- [0111] 1칩의 32 G 비트 플래시 메모리로 구성
- [0112] - DIMM 보드 사이즈: 133.35 mm×24.00 mm(DDR3 스탠다드)
- [0113] <전체 데이터를 일괄로 DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송(액티브 모드)의 작동 조건>
- [0114] - 전압: 3.3 V
- [0115] - 전류: 4 A(평균), 7 A(피크)
- [0116] - 시간: 34초
- [0117] - 에너지: 0.125 Wh(=3.3 V×4 A×34초/3600)
- [0118] <DDR3 아이들 모드의 작동 조건>
- [0119] -DRAM 1칩분의 전력: 0.55 W(전압: 3.3 V, 전류 0.167 A)
- [0120] <DDR3 셀프 리프레시 모드의 작동 조건>
- [0121] - 출력: DRAM 8칩분의 37 mW(전압: 3.3 V, 전류 0.011 A)
- [0122] - 출력: DRAM 7칩분의 32 mW(전압: 3.3 V, 전류 0.010 A)
- [0123] <전고체 전지의 사양>
- [0124] - 에너지 밀도: 400 Wh/L
- [0125] - 전지의 사이즈: 20 mm×85 mm×5 mm
- [0126] - 데이터 전송에 이용 가능한 C 레이트: 0.25 C
- [0127] 본 예에 있어서의 백업 전원 출력 과형을 도 3에 나타낸다. 도 3에 나타내는 바와 같이, 본 예에 따른 백업 시스템은, DRAM 중의 데이터의 플래시 메모리에의 전송을 약 25분 50초로 완료한 후, 약 82.6시간에 걸쳐 DRAM이 셀프 리프레시 모드로 작동하여 DRAM 중의 데이터를 유지한다. 따라서, 약 30분 이내라고 하는 비교적 단시간으로 불휘발성 메모리인 플래시 메모리에의 데이터의 복사를 완료하여 전고체 전지의 전지 부족에 대비하며, 그 후도 약 82.6시간 이상에 걸쳐 DRAM 내에도 데이터를 유지할 수 있다. 그 동안, 데이터 전송의 1블록(30초)마다 전원 복구의 유무를 확인하기 위한 전원 계통 모니터링이 1초간 행해져, 전원 복구 시에 있어서의 순간의 데이터 복귀를 가능하게 한다.
- [0128] 본 예에 있어서의 각종 조건의 개산값은 이하와 같다.
- [0129] - 전지의 이용 가능 에너지: 3.4 Wh(=400 Wh/L×2 cm×8.5 cm×0.5 cm/1000)
- [0130] - 전지로부터의 출력 전류: 0.257 A(=3.4 Wh/3.3 V×(0.25 C/1.0 C))
- [0131] - 데이터 전송에 요하는 시간: 25분(=(0.125 Wh/L)/3.3 V/0.09 A×60, 0.09 A=0.257 A-0.167 A))
- [0132] - 데이터 전송을 위한 블록수: 50(=25분/30초, 이 30초가 1블록의 데이터 전송에 요하는 시간이며, 전원 계통 모니터링용의 시간을 확보하기 위해, 34초(DRAM의 사양에 따른 데이터 전송 시간)보다 짧게 하여야 함)
- [0133] - 1블록당의 전원 계통 모니터링: 1초(이 1초 동안에 전원 복구 시의 전원으로부터의 인터럽트 신호를 수용 가능해짐)
- [0134] - 합계 데이터 전송 시간: 25분 50초(=(30초+1초)×50=1550초)
- [0135] - 데이터 전송을 위한 합계 에너지: 0.365 Wh(=0.257 A×3.3 V×1550초/3600)

- [0136] - 데이터 전송 후의 셀프 리프레시 시간: $82.6\text{시간} = (3.4\text{ Wh} - 0.365\text{ Wh}) / (0.037\text{ W} - 1550/3600)$
- [0137] 예 B2
- [0138] 본 발명의 전고체 전지를 이용한 휘발성 메모리용 백업 시스템을 NVDIMM(불휘발성 메모리 모듈) 용도용에 적용하는 다른 일례를 이하에 나타낸다. 특히, 본 예는, 예 B1보다 작은 사이즈의 전지를 채용하고, DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송을 보다 긴 시간으로 행하는 예이다. 본 예에서 전제로 하는 NVDIMM의 사양, DRAM의 작동 조건 및 전고체 전지의 사양은 이하와 같다.
- [0139] <NVDIMM의 전체 사양>
- [0140] - 메모리 사이즈: 4 GB
- [0141] - 메모리 구성: 8칩의 4 G 비트 DRAM과,
- [0142] 1칩의 32 G 비트 플래시 메모리로 구성
- [0143] - DIMM 보드 사이즈: $133.35\text{ mm} \times 24.00\text{ mm}$ (DDR3스탠다드)
- [0144] <전체 데이터를 일괄로 DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송(액티브 모드)의 작동 조건>
- [0145] - 전압: 3.3 V
- [0146] - 전류: 4 A(평균), 7 A(피크)
- [0147] - 시간: 34초
- [0148] - 에너지: $0.125\text{ Wh} = (3.3\text{ V} \times 4\text{ A} \times 34\text{초}) / 3600$
- [0149] <DDR3 아이들 모드의 작동 조건>
- [0150] - DRAM 1칩분의 전력: 0.55 W(전압: 3.3 V, 전류 0.167 A)
- [0151] <DDR3 셀프 리프레시 모드의 작동 조건>
- [0152] - 출력: DRAM 8칩분의 37 mW(전압: 3.3 V, 전류 0.011 A)
- [0153] - 출력: DRAM 7칩분의 32 mW(전압: 3.3 V, 전류 0.010 A)
- [0154] <전고체 전지의 사양>
- [0155] - 에너지 밀도: 400 Wh/L
- [0156] - 전지의 사이즈: $20\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 5\text{ mm}$
- [0157] - 데이터 전송에 이용 가능한 C 레이트: 0.25 C
- [0158] 본 예에 있어서의 백업 전원 출력 파형을 도 4에 나타낸다. 도 4에 나타내는 바와 같이, 본 예에 의한 백업 시스템은, DRAM 중의 데이터의 플래시 메모리에의 전송을 약 2.80시간으로 완료한 후, 약 16.9시간에 걸쳐 DRAM이 셀프 리프레시 모드로 작동하여 DRAM 중의 데이터를 유지한다. 따라서, 비교적 소형의 전고체 전지를 이용하면서도, 약 2.80시간으로 불휘발성 메모리인 플래시 메모리에의 데이터의 복사를 완료하여 전고체 전지의 전지 부족에 대비하며, 그 후도 약 16.9시간에 걸쳐 DRAM 내에도 데이터를 유지할 수 있다. 그동안, 데이터 전송의 1블록(30초)마다 전원 복구의 유무를 확인하기 위한 전원 계통 모니터링이 1초간 행해져, 전원 복구 시에 있어서의 순간의 데이터 복귀를 가능하게 한다.
- [0159] 본 예에 있어서의 각종 조건의 개산값은 이하와 같다.
- [0160] - 전지의 이용 가능 에너지: $2.4\text{ Wh} = (400\text{ Wh/L} \times 2\text{ cm} \times 6\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}) / 1000$
- [0161] - 전지로부터의 출력 전류: $0.181\text{ A} = (2.4\text{ Wh} / 3.3\text{ V} \times (0.25\text{ C} / 1.0\text{ C}))$
- [0162] - 데이터 전송에 요하는 시간: $2.71\text{시간} = (0.125\text{ Wh/L}) / (3.3\text{ V} / 0.014\text{ A}, 0.014\text{ A} = 0.181\text{ A} - 0.167\text{ A})$
- [0163] - 데이터 전송을 위한 블록수: $325 = (2.71\text{시간} / 30\text{초}, \text{이 } 30\text{초가 } 1\text{블록의 데이터 전송에 요하는 시간이며, 전원 계통 모니터링용의 시간을 확보하기 위해, } 34\text{초(DRAM의 사양에 따른 데이터 전송 시간)보다 짧게 하여야 함})$
- [0164] - 1블록당의 전원 계통 모니터링: 1초(이 1초 동안에 전원 복구 시의 전원으로부터의 인터럽트 신호를 수용 가

능해짐)

[0165] - 합계 데이터 전송 시간: 2.80시간($= (30초+1초) \times 325 = 10075초$)

[0166] - 데이터 전송을 위한 합계 에너지: 1.67 Wh($= 0.181 A \times 3.3 V \times 10075초 / 3600$)

[0167] - 데이터 전송 후의 셀프 리프레시 시간: 16.9시간($= (2.4 Wh - 1.67 Wh) / 0.037 W - 2.80$)

[0168] 예 C1

[0169] 전고체 전지를 휘발성 메모리인 DIMM(Dual Inline Memory Module)의 백업에 적용하는 일례를 이하에 나타낸다. 본 예에서 전체로 하는 DIMM의 사양 및 전고체 전지의 사양은 이하와 같다.

[0170] <DIMM의 전체 사양>

[0171] - DDR3 8 GB DIMM(Samsung Electronics 제조, M393B1G70QH0-YH9/K0)

[0172] - 전압: 1.35 V

[0173] - 셀프 리프레시 전류: 0.3 A

[0174] <전고체 전지의 사양>

[0175] - 에너지 밀도: 400 Wh/L

[0176] - 전지의 사이즈: 20 mm×60 mm×5 mm

[0177] - 데이터 전송에 이용 가능한 C 레이트: 0.25 C

[0178] 본 예의 백업 시스템은, 상기 DIMM에 상기 전고체 전지가 접속된 구성을 가지고, 전고체 전지로부터 공급되는 전류에 의해 DIMM을 셀프 리프레시 모드로 작동시키는 것이다. 본 예에 있어서의 각종 조건의 개산값은 이하와 같다.

[0179] - 전지의 이용 가능 에너지: 2.4 Wh($= 400 Wh/L \times 2 cm \times 6 cm \times 0.5 cm / 1000$)

[0180] - 전지로부터의 출력 전류: 0.444 A($= 2.4 Wh / 1.35 V \times (0.25 C / 1.0 C)$)(이 전류값은 셀프 리프레시 모드 전류(0.3 A)에 적용 가능함)

[0181] - 합계 백업 시간: 5.92시간($= (2.4 Wh / (1.35 V \times 0.3 A))$)

[0182] 상기한 바와 같이, 본 예의 백업 시스템에 따르면 DIMM 중의 데이터를 5.92시간 유지할 수 있다. 이 점, 전원 이상의 95%가 4시간 이내에 전원 복구된다는 통계가 알려져 있다. 이러한 통계에 비추어 보면, 합계 백업 시간이 5.92시간인 본 예의 백업 시스템은, 불휘발성 메모리를 이용하지 않는 매우 간소한 구성이면서, 전원 이상의 대부분(95% 이상)에 대처 가능하다고 할 수 있다.

[0183] 예 C2

[0184] 예 C1과는 상이한 사양의 DIMM을 채용한 것 이외에는, 예 C1과 동일하게 구성한 백업 시스템의 일례를 이하에 나타낸다. 본 예에서 채용하는 DIMM은, 예 A1에서 채용하는 DIMM보다 저소비 전력화가 도모된 것이다. 본 예에서 전체로 하는 DIMM의 사양 및 전고체 전지의 사양은 이하와 같다.

[0185] <DIMM의 전체 사양> - DDR4 8 GB DIMM(Micron 제조 MTA18ASF1G72PZ-8 GB)

[0186] - 전압: 1.2 V

[0187] - 셀프 리프레시 전류: 0.18 A

[0188] <전고체 전지의 사양>

[0189] - 에너지 밀도: 400 Wh/L

[0190] - 전지의 사이즈: 20 mm×60 mm×2.5 mm

[0191] - 데이터 전송에 이용 가능한 C 레이트: 0.25 C

[0192] 본 예에 있어서의 각종 조건의 개산값은 이하와 같다.

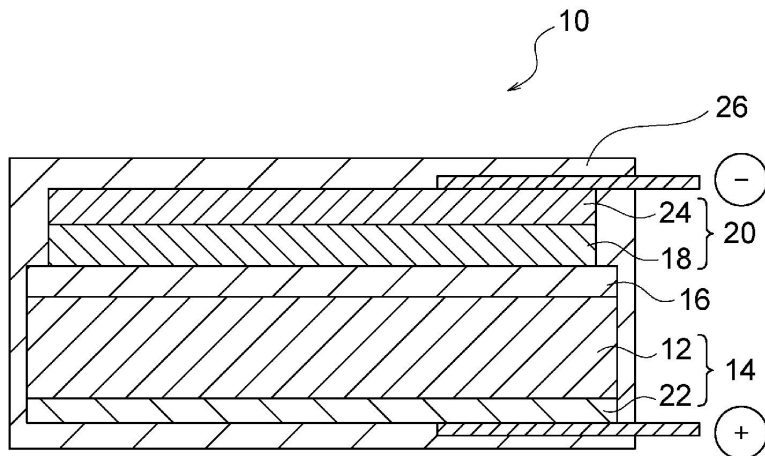
- [0193] - 전지의 이용 가능 에너지: $1.2 \text{ Wh} (=400 \text{ Wh/L} \times 2 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 0.25 \text{ cm} / 1000)$
- [0194] - 전지로부터의 출력 전류: $0.25 \text{ A} (=1.2 \text{ Wh} / 1.2 \text{ V} \times (0.25 \text{ C} / 1.0 \text{ C}))$ (이 전류값은 셀프 리프레시 모드 전류 (0.18 A)에 적용 가능함)
- [0195] - 합계 백업 시간: $5.56 \text{ 시간} (=1.2 \text{ Wh} / (1.2 \text{ V} \times 0.18 \text{ A}))$
- [0196] 상기한 바와 같이, 본 예의 백업 시스템에 따르면 DIMM 중의 데이터를 5.56시간 유지할 수 있다. 이 점, 전원 이상의 95%가 4시간 이내에 전원 복구된다는 통계가 알려져 있다. 이러한 통계에 비추어 보면, 합계 백업 시간이 5.56시간인 본 예의 백업 시스템은, 불휘발성 메모리를 이용하지 않는 매우 간소한 구성이면서, 전원 이상의 대부분(95% 이상)에 대처 가능하다고 할 수 있다.
- [0197] 예 C3
- [0198] 본 발명의 전고체 전지를 이용한 휘발성 메모리용 백업 시스템을 NVDIMM(불휘발성 메모리 모듈) 용도용에 적용하는 다른 일례를 이하에 나타낸다. 특히, 본 예는, 전고체 전지를 스위치에 의해 온·오프 전환함으로써, 전고체 전지와 바이패스 콘덴서의 역할을 명확하게 구별한 예이다. 본 예에서 전제로 하는, NVDIMM의 사양, DRAM의 작동 조건 및 전고체 전지의 사양은 이하와 같다.
- [0199] <NVDIMM의 전제 사양>
- [0200] - NVDIMM(8 GB DDR3)(Netlist 제조, NV3848HAT17-000NL000)
- [0201] - 메모리 사이즈: 8 GB
- [0202] - 메모리 구성: 18칩의 4 G 비트 DDR3 DRAM과,
- [0203] 2칩의 32 G 비트 NAND형 플래시 메모리로 구성
- [0204] - DIMM 보드사이즈: $133.35 \text{ mm} \times 24.00 \text{ mm}$ (DDR3 스탠다드)
- [0205] <슈퍼 커패시터(※)에 의한 DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송의 작동 조건>
- [0206] - 전압: 5.4 V (2.7 V 커패시터의 직렬 접속)
- [0207] - 전류: 2.5 A
- [0208] - 시간: 34초
- [0209] - 에너지: $0.128 \text{ Wh} (=5.4 \text{ V} \times 2.5 \text{ A} \times 34 \text{ 초} / 3600)$ (슈퍼 커패시터의 경우로부터 산출한 값)
- [0210] ※ 또한, 상기는 전제 조건으로서 슈퍼 커패시터의 사양을 가정한 것이며, 본 예에서는 상기 슈퍼 커패시터 대신에 전고체 전지를 사용한다.
- [0211] <DDR3 셀프 리프레시 모드의 작동 조건(18칩에 의한)>
- [0212] - 전압: 1.35 V
- [0213] - 전류: 0.3 A
- [0214] <전고체 전지의 사양>
- [0215] - 에너지 밀도: 400 Wh/L
- [0216] - 전지의 사이즈: $20 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$
- [0217] - 데이터 전송에 이용 가능한 C 레이트: 0.25 C
- [0218] <등가 회로>
- [0219] 전술한 전제 조건 하, DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송과, 셀프 리프레시 모드에 의한 DRAM 보존을 조합한 하이브리드 작동을 실현하는 등가 회로를 도 5에 나타낸다. 도 5의 등가 회로도에 기록되는 주된 부호에 대해서 이하에 설명한다.
- [0220] - R_1 : 전고체 전지로부터의 피크 출력 전류를 저감하기 위한 저항(인덕터도 이용 가능함)

- [0221] - C₁: DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송을 위한 전류를 인가하는 바이패스 콘덴서
- [0222] - Z: DRAM 및 플래시 메모리의 등가 임피던스(가변)(3.7/3.3 및 3.7/1.35의 DC/DC 컨버터를 구비함)
- [0223] - i₃: (i) DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송 동안은, 전류가 3.6 A(전압은 3.7 V)(참고: 슈퍼 커패시터의 경우는 2.5 A(전압: 5.4 V)),
- [0224] (ii) DRAM이 셀프 리프레시 모드이며 플래시 메모리에 액세스가 없는 동안은, 전류가 0.11 A(전압은 3.7 V)(참고: 예 C1에서 사용되는 8 GB DDR3 DIMM의 경우에는 전류 0.3 A(전압은 1.35 V))
- [0225] <전원 출력 파형>
- [0226] 도 5에 나타내는 등가 회로에 있어서 전술한 전제 조건에 따라 실현되는, 본 예의 백업 전원 출력 파형을 도 6에 나타낸다. 도 6에 나타내는 바와 같이, 본 예에 따른 백업 시스템은, 바이패스 콘덴서로부터 공급되는 피크 전류가 0.1초간 회로에 흘러 DRAM으로부터 플래시 메모리에, 분할된 데이터가 전송되고, 그동안, 스위치(SW₁)가 OFF가 되기 때문에, 전고체 전지로부터의 전류는 공급되지 않는다. 이어서, 스위치(SW₁)가 ON으로 전환하여, 전고체 전지로부터 전류가 30초간 회로에 흘러, DRAM을 셀프 리프레시 모드로 작동시켜 DRAM 중의 데이터를 유지하면서, 바이패스 콘덴서를 충전한다. 그리고, 이 30초간을 거쳐 바이패스 콘덴서의 충전이 완료하고, 재차, 스위치(SW₁)가 OFF로 전환하여, 상기와 마찬가지로, DRAM으로부터 플래시 메모리에의 데이터 전송(0.1초간) 및 그 후의 셀프 리프레시 모드에서의 작동(30초간)이 순차 교대로 반복된다.
- [0227] 본 예에 있어서의 각종 조건의 개산값은 이하와 같다.
- [0228] (설계 파라미터)
- [0229] - 데이터 전송 시간의 34초는 340단계로 분할된다(34초=0.1초×340초).
- [0230] - 바이패스 콘덴서를 전지로 충전하는 시간은 30초이다.
- [0231] - 1단계에 요하는 전하: 0.36 C(=3.6 A×0.1초)
- [0232] - C₁의 최소 정전 용량: 0.9 F(=0.36 C/(3.7 V-3.3 V)(예컨대, 무라타세이사쿠쇼 제조 EDLC(전기 2중층 커패시터)의 사이즈는 1 F에서 14 mm×30 mm×3.7 mm)
- [0233] - 저항(R₁): 8.3Ω(이 R₁의 값은 이하의 식으로부터 산출됨)
- [0234] 30초=4×(시정수)(V₁의 99%가 회복되는 시간)
- [0235] =4×0.9 F×R₁
- [0236] - i₁의 최대값: 0.16 A(=(3.7 V-3.3 V)/8.3Ω+0.11 A)
- [0237] - 전지에 필요로 되는 합계 에너지: 1.42 Wh(=(0.16 A+0.11 A)/2)×(30초/3600)×3.7 V×340단계
- [0238] (전지의 적용)
- [0239] - 전지의 이용 가능 에너지: 2.56 Wh(=400 Wh/L×2 cm×8 cm×0.4 cm/1000)(이 값은, 전지에 필요로 되는 합계 에너지인 1.42 Wh보다 크게 할 필요가 있음)
- [0240] - 전지의 피크 출력 전류: 0.173 A(=2.56 Wh/3.7 V×0.25(단 0.25는 C 레이트임))(이 전류값은 0.16 A보다 크게 할 필요가 있음)
- [0241] - 합계 데이터 전송 시간: 2.8시간(=(0.1초+30초)×340단계/3600)
- [0242] - 데이터 전송 후의 DRAM 보존 시간: 2.8시간(전지의 잔존 에너지는 1.14 WH=2.56-1.42 Wh, 2.8시간=1.14 Wh(3.7 V×0.11 A), 셀프 리프레시 모드가 적용됨)
- [0243] - 합계 DRAM 보존 시간: 5.6시간(=2.8시간(합계 데이터 전송 시간)+2.8시간(데이터 전송 후의 DRAM 보존 시간))
- [0244] 상기한 바와 같이, 본 예의 백업 시스템에 따르면, DRAM 중의 데이터의 플래시 메모리에의 전송을 2.8시간으로 완료한 후, 2.8시간에 걸쳐 DRAM이 셀프 리프레시 모드로 작동하여 DRAM 중의 데이터를 유지한다. 따라서, 2.8

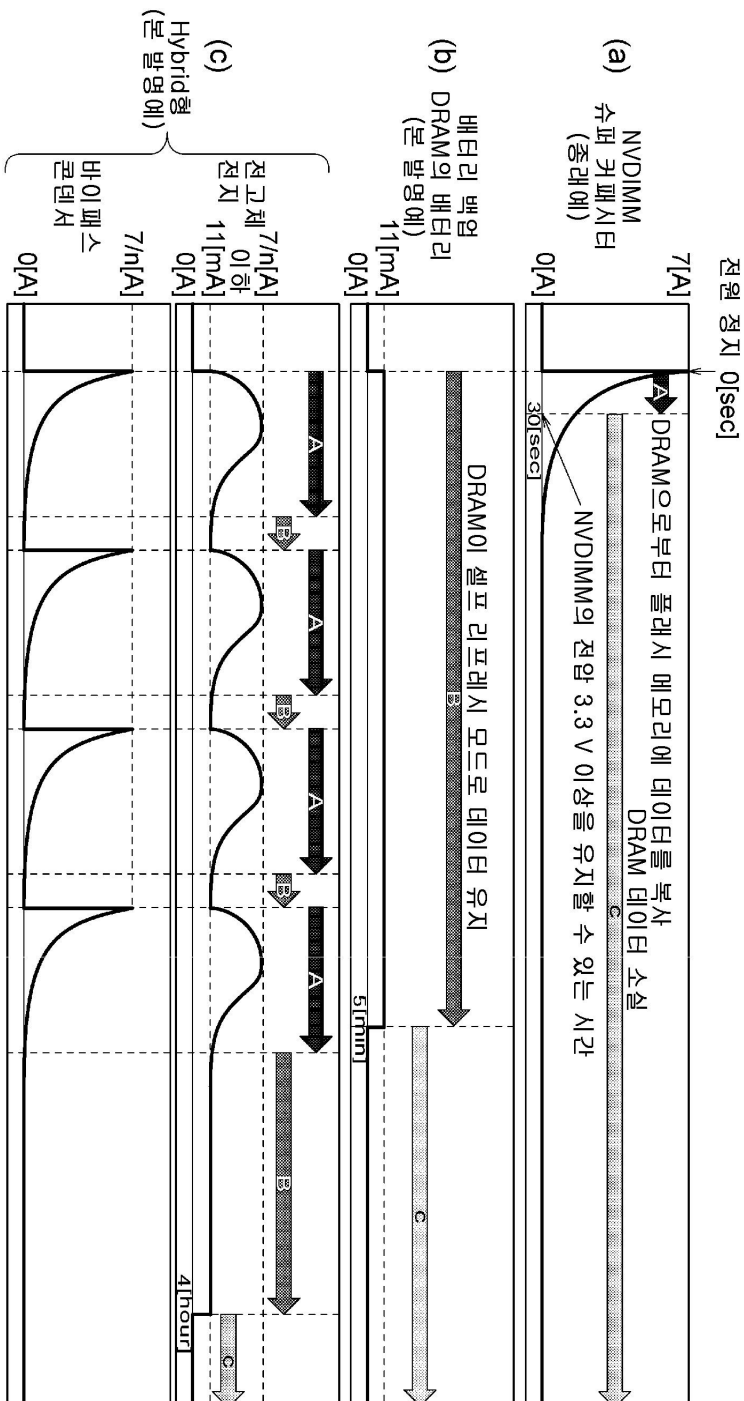
시간으로 불휘발성 메모리인 플래시 메모리에의 데이터의 복사를 완료하여 전고체 전지의 전지 부족에 대비하며, 그 후도 2.8시간에 걸쳐 DRAM 내에도 데이터를 유지할 수 있다. 이 점, 전원 이상의 95%가 4시간 이내에 전원 복구된다는 통계에 비추어 보면, 합계 DRAM 보존 시간이 5.6시간인 본 예의 백업 시스템은, 전원 이상의 대부분(95% 이상)에 DRAM 레벨로 대처 가능하다고 할 수 있다. 또한, 5.6시간 경과 후에 있어서도 플래시 메모리 중에 이미 복사되어 있는 데이터에 기초한 시스템 복구가 가능하다. 즉 전원 복구까지의 시간에 상관없이 데이터의 소실을 효과적으로 회피할 수 있다.

도면

도면1

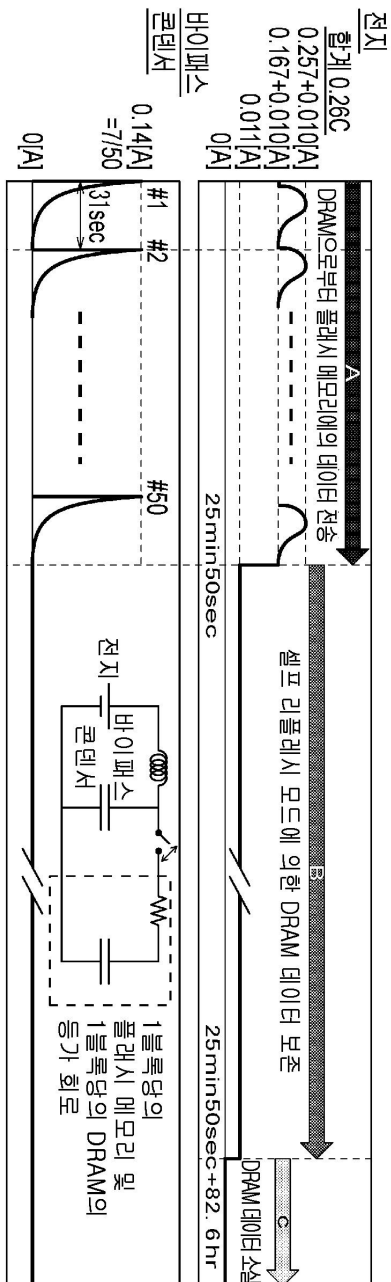


4 GB 용량 메모리 모듈의 백업 전원 출력 파형에(종축: 전류, 횡축: 시간)

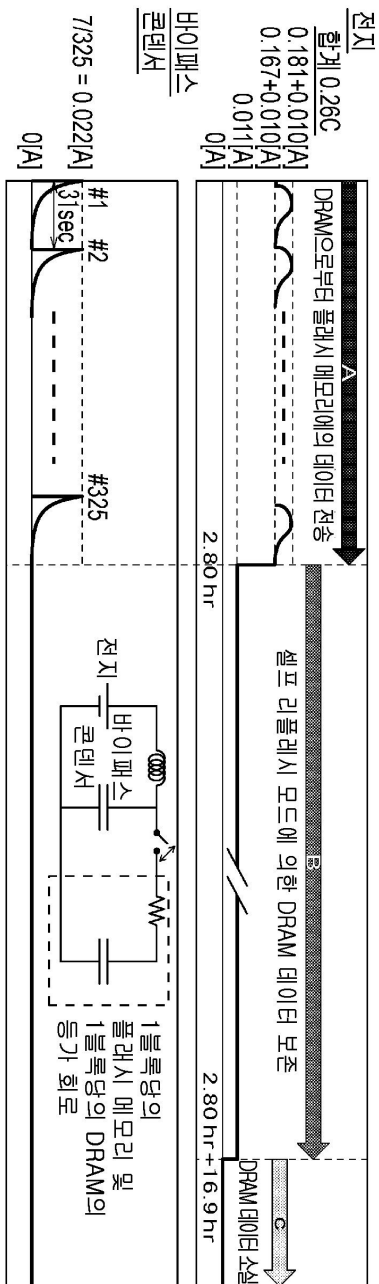


도면2

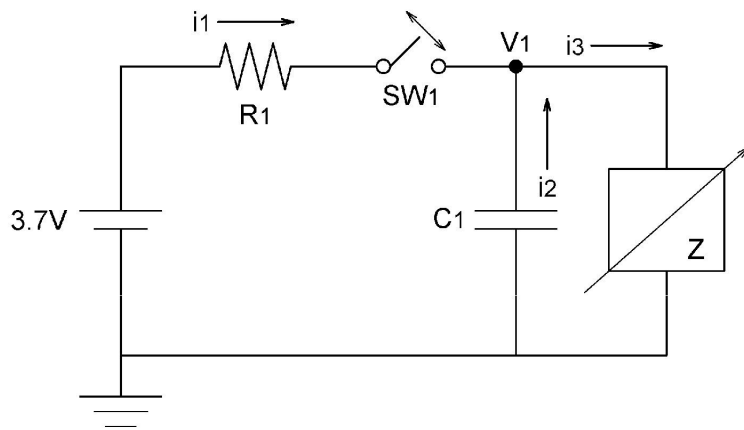
도면3



도면4



도면5



도면6

