

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 2/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월19일 10-0590376 2006년06월08일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0016730	(65) 공개번호	10-2004-0083358
(22) 출원일자	2004년03월12일	(43) 공개일자	2004년10월01일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00078005 2003년03월20일 일본(JP)

(73) 특허권자 마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 이와모토가즈야
일본국오사카후사카이시에바라지초2초19반20고

(74) 대리인 강일우
홍기천

심사관 : 이선희

(54) 집합전지

요약

구부림, 특히 비틀림에 대한 전지의 신뢰성을 향상시키기 위해서, 가요성 기관상에, 4개의 단전지로 이루어지는 집합체를 1개 이상 배치한다. 상기 집합체의 바깥둘레형상은 사각형이고, 그 사각형의 2개의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부에 의해서, 상기 집합체는 4개의 단전지로 분할되어 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시형태에 관한 집합전지에 있어서의 단전지의 배치를 나타내는 평면도이다.

도 2는 도 1의 II-II 선에 있어서의 단면도를 나타낸다.

도 3은 단전지의 두께(h)와, 무지부의 폭(L)과, 구부림의 각도(θ)와의 관계의 일례를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시형태에 관한 집합전지의 평면도를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 관한 집합전지를 1mA로 방전하였을 때의 방전곡선을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시형태에 관한 집합전지의 짧은 변과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부리는 굴곡시험을 한 후의 방전곡선을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시형태에 관한 집합전지의 긴 변과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부리는 굴곡시험을 한 후의 방전곡선을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시형태에 관한 집합전지의 대각선과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부리는 굴곡시험(비틀림시험)을 한 후의 방전곡선을 나타낸다.

도 9는 비교예 1에서 사용한 전지의 평면도를 나타낸다.

도 10은 비교예 1의 전지를 1mA로 방전하였을 때의 방전곡선을 나타낸다.

도 11은 비교예 2의 집합전지에 있어서의, 단전지의 배치를 나타내는 평면도이다.

도 12는 비교예 2에서 사용한 집합전지를 1mA로 방전시켰을 때의 방전곡선을 나타낸다.

도 13은 비교예 2의 집합전지의 짧은 변과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부리는 굴곡시험을 한 후의 방전곡선을 나타낸다.

도 14는 비교예 2의 집합전지의 긴 변과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부리는 굴곡시험을 한 후의 방전곡선을 나타낸다.

도 15는 비교예 2의 집합전지의 대각선과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부리는 굴곡시험을 한 후의 방전곡선을 나타낸다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10 : 집합전지 11 : 가요성 기관

12, 42 : 집합체 13, 43, 93, 113 : 단전지

14a, 14b, 14c, 14d : 무지부 22 : 양극집전체

23 : 양극 24 : 고체 전해질

25 : 음극 26 : 음극집전체

44, 94, 114 : 양극단자 45, 95, 115 : 음극단자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 집합전지에 관한 것이며, 보다 상세하게는, 가요성 기관상에 복수의 단전지가 배치된 플렉시블전지에 관한 것이다.

근래의 휴대전화를 비롯한 기기의 소형화·고성능화에 따라, 그 전원이 되는 전지의 개발에 대한 요망이 높아지고 있다. 예를 들면, 에너지밀도가 높은 리튬이온전지의 연구개발·상품화가 급속히 진행되고 있다. 종래, 이러한 전지로는 이온이 이동하는 매체로서, 유기용매와 같은 액체로 이루어지는 전해액이 사용되고 있다. 이 때문에, 전지로부터 전해액이 누설할 가능성이 있다.

이러한 전해액을 함유한 전지의 신뢰성에 관한 과제를 해결하기 위해서, 전지의 전고체화의 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 전해액 대신에, 고분자 고체전해질을 사용한 전고체전지(예컨대, 일본 공개특허공보 2000-251939호를 참조할 것), 무기고체전해질을 사용한 전고체전지(예컨대, 일본 공개특허공보 소60-257073호 및 일본 공개특허공보 평10-247516호를 참조할 것)등이 제안되어 있다.

또한, 근래에는, 상기와 같은 기기의 소형화에 대응하여, 전고체전지의 박형화(薄型化)도 검토되고 있다. 전고체전지의 박형화를 달성하기 위해서, 소정의 기관상에 양극, 고체전해질, 음극 등을, 스퍼터링법, 이온도금법, 증착법 등의 진공박형성 프로세스에 의해서 형성하는 것이 제안되어 있다(예컨대, 미국특허 제5338625호 및 미국특허 제5141614호를 참조할 것).

또한, 용량의 증대 혹은 고전압화를 도모하기 위해서, 마스크를 사용한 패터닝에 의해, 동일기관내에 복수의 고체전지를 형성하여, 이들을 직렬 또는 병렬로 접속하는 것이 제안(예컨대, 일본 공개특허공보 소61-165965호를 참조할 것)되어 있다. 더욱이, 외장체를 겸하는 양극집전체와 음극집전체를 상대시켜, 그 사이에 양극활물질, 고체전해질 및 음극활물질을 배치한 박형전지를 여러개 적층하는 것이 제안되어 있다. 여기서는, 양극집전체의 둘레가장자리영역 및 음극집전체의 둘레가장자리영역을 수지틀체로 서로 접촉하여, 복수의 박형전지의 집전체의 둘레가장자리영역으로부터 바깥쪽으로 튀어나온 수지부분끼리를 접촉하여 일체화가 행하여지고 있다(예컨대, 일본 공개특허공보 평8-064213호를 참조할 것).

통상, 상기와 같은 고체전지는 기관상에 배치되어 있다. 종래, 이러한 기관으로서, 예를 들면, 석영, 알루미늄, 실리콘 웨이퍼, 사파이어 등으로 이루어지는 것이 사용되고 있다. 이러한 기관은 내열성에 우수하지만, 통상, 두껍고, 딱딱하다. 이 때문에, 박형의 기기(예를 들면, IC 카드, RFID 태그등)에 탑재한 경우, 상기 박형의 기기가 과도하게 구부러지거나, 뒤터어지거나 하면, 기관에 가요성이 없기 때문에, 전지가 깨어지거나, 전지에 크랙이 들어가거나 하는 경우가 있다. 그리고, 전지의 특성이 저하하거나, 혹은, 전지가 기능하지 않게 되기도 한다.

치수가 작은 전지를 제작하여, 구부림에 대한 강도를 향상시키는 것도 생각할 수 있지만, 그 전기용량은 작아진다.

또, 기관으로서 가요성을 가진 것을 사용하는 것을 생각할 수 있다. 이러한 가요성을 가진 기관은 상기와 같은 석영, 알루미늄, 실리콘 웨이퍼, 사파이어 등으로 이루어지는 종래의 기관과 비교하여, 그 두께를 얇게 할 수가 있다. 이 때문에, 부피 에너지밀도를, 상기 종래의 기관을 사용하는 경우와 비교하여, 높게 할 수가 있다.

그러나, 가요성 기관상에 1개의 큰 고체전지를 형성한 경우에는, 고체전지에 그다지 가요성이 없기 때문에, 구부러진 경우에, 고체전지만이 손상해 버릴 가능성이 있다.

그래서, 반복적인 구부림이나 충격에 대하여, 전지에 높은 신뢰성을 부여하기 위해서, 양극활물질, 고체전해질 및 음극활물질을 층형상으로 적층된 발전요소로 이루어지는 사각형의 고체전지를, 기관상에 바둑판 모양으로 여러개 배치하는 것이 제안되어 있다(예컨대, 일본 공개특허공보 2000-195482호나 일본 공개특허공보 2001-15153호를 참조할 것).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이러한 전지는 고체전지의 특정한 변에 평행한 축에 대하여 구부러지더라도, 고체전지의 파손이 줄어든다. 그러나, 고체전지의 대각선에 평행한 축에 대하여 구부러거나, 비틀림이 가해지거나 하면, 고체전지가 파손될 가능성은 여전히 크다.

따라서, 본 발명은 전지용량을 충분히 확보하면서, 비틀림이 가해진 경우에도, 파손되지 않고 기능할 수 있는 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은,

(a)가요성 기관, 및

(b)상기 개요성 기관상에 배치된, 4개의 단전지로 이루어지는 적어도 1개의 집합체를 구비하는 집합전지에 관한 것이다. 상기 단전지는 양극, 음극, 및 양극과 음극의 사이에 배치된 고체전해질로 이루어지며, 상기 집합체의 바깥둘레형상은 사각형이고, 상기 사각형의 집합체는 상기 사각형의 2개의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부(無地部)에 의해서, 4개의 단전지로 분할되어 있다. 여기서, 무지부란, 양극 및 음극의 적어도 한쪽이 형성되어 있지 않은 부분을 말한다.

상기 집합전지에 있어서, 상기 띠형상의 무지부의 폭은 상기 단전지의 두께(양극과 음극과 고체전해질의 두께의 합계)의 2 배보다 큰 것이 바람직하다.

상기 집합전지에 있어서, 상기 개요성 기관의 바깥둘레형상은 사각형이고, 또한 상기 개요성 기관의 바깥둘레형상과 상기 집합체의 바깥둘레형상이 서로 유사하며, 상기 개요성 기관의 바깥둘레형상과 상기 집합체의 바깥둘레형상의 각각 대응하는 변끼리가 평행한 것이 바람직하다.

[발명의 실시형태]

본 발명의 집합전지에 대하여, 도면을 참조하면서 설명한다.

도 1에, 본 발명의 일실시형태에 관한 집합전지의 평면도를 나타내며, 도 2에, 도 1의 II-II선에 있어서의 부분단면도를 나타낸다. 단, 도 1에 있어서, 단전지의 제일 위에 형성되어, 개개의 단전지를 병렬로 접속하는 음극집전체는 도시하지 않는다. 또한, 도 1 및 2에 도시되는 집합전지에서는, 무기고체전해질을 사용하는 전고체 박막전지를 단전지로서 사용하고 있다.

집합전지(10)는 개요성 기관(11) 및 개요성 기관(11)상에 배치된, 4개의 단전지(13)로 이루어지는 집합체(12)를 복수개 가진다. 여기서, 집합체(12)의 바깥둘레형상은 사각형이고, 상기 사각형의 집합체는 상기 사각형의 2개의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부(14a, 14b)에 의해서, 4개의 단전지로 분할되어 있다. 또, 집합체(12)의 1개는 도 1에 있어서, 점선(15)으로 둘러싸여 있다.

또한, 집합전지(10)에 있어서, 개개의 집합체(12)는 세로방향의 무지부(14c) 및 가로방향의 무지부(14d)에 의해서 구분되고, 바둑판모양으로 배치되어 있다.

단전지(13)는 도 2에 도시된 바와 같이, 양극집전체(22), 및 그 위에 차례로 형성된 양극(23), 고체전해질(24), 음극(25), 및 음극집전체(26)로 이루어진다. 또한, 양과 음의 배치는 반대로 하여도 좋다.

양극집전체(22) 및 음극집전체(26)는 무지부에도 중간에 끊기는 경우없이 설치된다. 이에 따라, 단전지(13)의 양극, 고체전해질 및 음극으로 이루어지는 발전요소를 전부 병렬로 접속하는 것이 가능하다.

또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 인접한 단전지(13)의 사이에는, 폭(L)의 띠형상의 무지부(14b)가 설치된다. 또, 도 1의 II-II선은 띠형상의 무지부(14b)에 직교하고 있다. 여기서, 무지부란, 도 2에 도시된 바와 같은 양극 및 음극의 적어도 한쪽이 형성되어 있지 않은 부분을 말한다.

또한, 음극집전체는 상기한 바와 같이 연결되어 있지 않고, 각 발전요소상에 따로따로 형성하여도 좋다. 이 경우, 단전지가 병렬접속되도록 모든 음극집전체가 리드로 접속된다.

본 발명에 있어서, 개요성 기관(11)으로서는, 수지로 이루어진 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 폴리이미드 및 폴리에틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지로 이루어진 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 기관은 필름형상인 것이어도 좋고, 시트형상인 것이어도 좋다. 또한, 스텐레스강박, 니켈박 등의 금속박 등을 개요성 기관으로서 사용할 수도 있다. 단, 단락에 대한 신뢰성을 높이는 관점에서는, 상기와 같은 수지로 이루어지는 기관쪽이 바람직하다. 개요성 기관(11)으로서는, 상기와 같은 금속박을 사용하는 경우에는, 이산화규소 등으로 이루어지는 절연층을 금속박의 표층에 설치하는 것이 바람직하다.

양극집전체(22)로서는, 박막으로 형성할 수 있는 전자전도성재료를 사용할 수 있다. 양극집전체로서는, 예를 들면, 금, 백금, 티타늄, 크롬, 코발트, 알루미늄, 산화인듐, 산화주석, 산화 인듐-산화주석 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

양극(23)으로서는, 박막으로 형성할 수 있는 양극재료를 사용할 수 있다. 고체전지가 리튬이차전지인 경우, 예를 들면, 코발트산리튬, 니켈산리튬, 망간산리튬, 인산철리튬, 인산코발트리튬, 인산망간리튬, 인산니켈리튬, 산화바나듐, 2황화티타늄, 2황화몰리브덴 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것을 양극으로서 사용하는 것이 바람직하다.

고체전해질(24)로서는, 박막으로 형성할 수 있는 고체전해질재료를 사용할 수 있다. 고체전지가 리튬이차전지인 경우, 예를 들면, 질화인산리튬($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$), 인산티타늄리튬($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$), 인산게르마늄리튬($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$), $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, 및 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것을, 고체전해질로서 사용할 수 있다. 또한, 이들에, 이종원소나, LiI 등의 할로젠화리튬, Li_3PO_4 , LiPO_3 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , LiBO_2 등을 도프한 것을 사용하더라도 좋다. 또한, 이들 고체전해질은 결정질, 비정질, 또는 유리상의 어느 것이어도 좋다.

음극(25)으로서는, 박막으로 형성할 수 있는 음극재료를 사용할 수 있다. 고체전지가 리튬이차전지인 경우, 예를 들면, 금속리튬, 리튬합금, 알루미늄, 인듐, 주석, 안티몬, 납, 규소, 질화리튬, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, 티타늄산리튬, 흑연 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것을 음극으로서 사용하는 것이 바람직하다.

음극집전체(26)로서는, 박막으로 형성할 수 있는 전자전도성 재료를 사용할 수 있다. 음극집전체로서는, 금, 백금, 티타늄, 크롬, 코발트, 구리, 철, 산화인듐, 산화주석, 산화인듐-산화주석 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 양극(23)이 리튬함유화합물인 경우에는, 음극을 형성하지 않고, 고체전해질(24) 상에 음극집전체(26)를 직접 형성하여도 좋다. 이것은, 첫회의 충전에 의해서, 음극집전체(26)상에 석출한 금속리튬이 음극을 형성하여, 전지로서 기능할 수 있기 때문이다.

상기한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 가요성 기관상에, 4개의 단전지로 이루어지는 집합체가 적어도 1개 배치된다. 상기 집합체는 그 바깥둘레형상이 사각형이며, 그 사각형의 2개의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부에 의해서, 4개의 단전지로 분할되어 있다. 이와 같이, 사각형의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부에 의해서, 단전지끼리 간격을 두고 배치되기 때문에, 비틀림이 가해지더라도, 단전지끼리 접촉하거나, 파손되거나 하는 것을 저감할 수가 있다.

또한, 본 발명에 있어서는, 1개의 집합체(12)를 구성하는 단전지의 용량을 같게 할 수가 있다. 이 때문에, 예를 들어, 단전지를 병렬로 접속하여 집합전지를 제작한 경우, 모든 단전지를, 한번에 과부족없이 충전하는 것이 가능하다.

또한, 도 1에 도시된 바와 같이, 가요성 기관(11)상에 복수의 집합체(12)를 바둑판 모양으로 배치함으로써, 세로, 가로 및 비스듬하게 무지부가 지나가게 된다. 이 때문에, 전지가 뒤틀린 경우뿐만 아니라, 세로나 가로로 구부러진 경우라도, 전지의 파손을 저감하는 것이 가능해진다.

그런데, 집합전지에는, 여러가지 각도로 비틀림이 가해질 가능성이 있다. 이 때문에, 단전지의 두께(h)와, 무지부의 폭(L)과, 인접한 단전지가 접촉하는 경우의 구부림의 각도 θ 와의 관계를 제어하는 것이 유효하다. 예를 들면, 먼저, 본 발명의 집합전지가 설치되는 박형기기가 파손하지 않을 정도로, 뒤틀리거나, 구부러지거나 하는 경우를 상정한다. 그리고, 기기가 파손하지 않는 최대의 비틀림의 각도 또는 구부러짐의 각도에 따라서, 단전지의 두께와, 무지부의 폭을 결정한다. 이러한 설계에 의해서, 기기가 예측되는 최대의 각도로 구부러지거나, 뒤틀리거나 한 경우에도, 단전지의 파손을 확실하게 방지할 수 있다고 생각된다.

다음에, 일례로서, 도 3을 참조하면서, 단전지의 두께(h)와, 무지부의 폭(L)과, 인접한 단전지가 접촉하는 경우의 구부림의 각도(θ)와의 관계에 대하여 설명한다.

예를 들어, 두께(h)의 단전지로 이루어지는 집합전지를, 단전지의 대각선과 평행한 축에 대하여 구부린 경우, 인접한 단전지가 접촉할 때의 구부림의 각도를 θ , 구부림축에 대하여 수직인 단면에 있어서의 무지부의 폭을 L로 하면, h와 L과 θ 와의 관계는, 이하의 식:

$$2h/L = \tan((180-\theta)/2) \quad (0^\circ < \theta \leq 90^\circ) \text{로 나타낸다.}$$

상기의 식에 의해, 구부러지거나, 또는 뒤틀러지거나 하는 최대의 각도에 대하여, 단전지가 파손되지 않는 단전지의 두께(h) 및 무지부의 폭(L)을 구할 수 있다. 예를 들면, 구부림의 각도가 약 50° 인 경우에는, 단전지의 두께(h)를 $10\mu\text{m}$ 로 하고, 무지부의 폭(L)을 $10\mu\text{m}$ 로 하면, 단전지끼리가 접촉하는 경우가 없기 때문에, 단전지의 파손을 방지할 수가 있다.

특히, 본 발명에 있어서는, 90° 의 각도로, 집합전지가 구부러지거나, 뒤틀러지거나 한 경우라도, 집합전지로서 기능하도록, 단전지와 단전지를 분리하는 무지부의 폭(L)은 단전지의 두께(h)의 2배보다 큰 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서는, 가요성 기관의 바깥둘레형상과 단전지의 집합체의 바깥둘레형상이 서로 유사하고, 가요성 기관의 바깥둘레형상과 단전지의 집합체의 바깥둘레형상의 각각 대응하는 변이, 평행이 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 때, 가요성 기관의 중심을 지나, 사각형의 가요성 기관의 대각선에 평행한 띠형상의 무지대(無地帶)를 설치하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 기관이 뒤틀린 경우, 기관에의 힘이 걸리는 상태와 집합전지에의 힘이 걸리는 상태가 같아져, 집합체의 대각선방향으로 힘이 분산하기 쉬워지기 때문이다.

또한, 상기의 경우에 있어서, 가요성 기관상에, 복수의 집합체가 배치되는 경우에는, 도 1에 도시된 바와 같이, 개개의 집합체의 한쪽의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부가 직선적으로 연이어지고, 그 연이어지는 무지부가 사각형의 가요성 기관의 대각선에 평행한 것이 바람직하다. 이것은 상기와 같은 이유에 의한다.

다음에, 본 실시형태에 관한 집합전지의 제작방법에 대하여, 다시 도 1 및 2를 참조하면서 설명한다.

도 1에 도시되는 집합전지는 기본적으로는, 가요성 기관상에, 양극집전체, 양극, 고체 전해질, 음극 및 음극집전체를, 도 2와 같이 차례로 적층함으로써 제작된다. 또, 이 때, 소정의 패턴을 가진 마스크를 사용하는 것에 의해, 개개의 단전지의 형상 및 무지부의 폭을 규정할 수가 있다.

이하에, 그 제작방법을, 구체적으로 나타낸다.

우선, 가요성 기관상에, 상기와 같은 양극집전체의 재료를 사용하여, 1개의 큰 양극집전체층을 형성한다. 양극집전체층의 형상 및 크기는 형성되는 집합체의 형상 및 집합체의 수에 따라서, 적절히 결정된다.

집전체층의 형성은 진공증착법, 스퍼터법, CVD법, 인쇄법, 졸-겔법 등에 의해서 행할 수 있다. 또, 이하의 양극층, 고체 전해질층, 음극 층 및 음극집전체층도, 진공증착법, 스퍼터법, CVD법, 인쇄법, 졸-겔법 등의 박막형성 프로세스에 의해 할 수 있다.

이어서, 양극집전체층상에, 상기와 같은 양극재료를 사용하여, 도 1에 도시된 바와 같은 단전지의 배치에 대응한 개구부를 가진 마스크를 사용하여 패터닝하여, 복수의 양극층을 형성한다. 또, 양극이 코발트산리튬 등으로 이루어지는 경우에는, 형성후의 양극을 열처리하는 것이 바람직하다.

다음에, 양극층상에, 상기와 같은 고체 전해질의 재료를 사용하여, 상기와 같은 마스크를 사용하여 패터닝하여, 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 상기와 같은 박막형성 프로세스 외에, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등에, 리튬염을 용해시킨 고분자 고체 전해질 등을, 양극상에 도포한 후, 건조하여, 고체 전해질층으로 할 수도 있다.

다음에, 고체 전해질층상에, 상기와 같은 음극재료를 사용하여, 상기와 같은 마스크를 사용하여 패터닝하여, 복수의 음극층을 형성한다.

마지막으로, 상기와 같은 음극집전체의 재료를 사용하여, 모든 음극층과 접하는 1개의 큰 음극집전체층을 형성한다. 이 음극집전체층의 형상 및 크기는 양극집전체층의 경우와 같이, 형성되는 집합체의 형상 및 집합체의 수에 따라서, 적절히 결정된다. 이렇게 해서, 도 1에 도시된 바와 같은 집합전지를 얻을 수 있다.

또, 본 발명의 집합전지를 IC 카드, RFID 태그 등에 사용하는 경우에는, 가요성 기관에 형성된 전지의 일부를 결락(欠落)시켜, 그 장소에, 반도체칩 등의 다른 부품을 배치하여도 좋다. 또한, 미리 칩의 탑재위치에 무지부를 설치해 두어도 좋다.

다음에, 본 발명을 실시예에 기초하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니다.

실시예 1

(집합전지의 제작)

먼저, 두께 50 μ m, 폭 5cm, 길이 8cm의 폴리이미드필름(가요성 기관)(41)상에, 소정의 형상 및 크기의 두께 1 μ m의 백금층을, RF 마그네트론스패터법에 의해 형성하여, 양극집전체층으로 하였다.

이어서, 아르곤-산소혼합가스중에서, 코발트산리튬을 타겟으로 사용하는 RF마그네트론스패터법에 의해, 양극집전체층상에 두께 3 μ m의 양극층을 형성하였다. 여기서, 양극층이 도 4에 도시된 바와 같은, 81개의 집합체가 바둑판모양으로 배치된 구성이 되는 것과 같은 마스크를 사용하였다. 이 마스크에 의해, 모든 무지부의 폭은 20 μ m이 되고, 1개의 집합체의 바깥둘레치수는 폭 5mm, 길이 8mm이 되었다. 한편, 이 마스크는 음극층을 형성할 때도 사용하였다.

다음에, 형성된 양극층을 350 $^{\circ}$ C에서 48시간 열처리하였다.

이어서, 질소가스중에서, 질화인산리튬을 타겟으로 사용하는 RF 마그네트론스패터법에 의해, 양극층상에 두께 1.5 μ m의 고체 전해질층을 형성하였다.

이어서, 저항가열증착법에 의해, 고체 전해질층상에 금속리튬을 증착시켜, 두께 2 μ m의 음극층을 형성하였다.

다음에, 모든 음극층과 접하는, 소정의 형상 및 크기의 두께 1 μ m의 백금층을, RF마그네트론스패터법에 의해 형성하여, 음극집전체로 하였다. 이렇게 해서, 도 4(음극집전체는 도시하지 않음)에 도시된 바와 같은, 4개의 단전지(43)로 이루어지는 집합체(42)를, 폴리이미드필름(41)상에 바둑판모양으로 81개 배치하였다. 마지막으로, 양극단자(44) 및 음극단자(45)(점선으로 나타낸다)를 형성하여, 집합전지를 얻었다.

상기 집합전지에 있어서, 단전지 1개당의 용량은 82 μ Ah이고, 전지전체로는, 용량 6.6mAh, 개방회로전압 3.7V이었다. 또한, 단전지 1개의 두께는 8.5 μ m 이었다. 얻어진 집합전지를 1mA로 방전시켰을 때의 방전곡선을 도 5에 나타낸다.

(굴곡시험)

얻어진 집합전지에 대하여,

(i)그 짧은 변과 평행한 중심축에 대하여 90 $^{\circ}$ 까지 200회 구부리는 굴곡시험

(ii)그 긴 변과 평행한 중심축에 대하여 90 $^{\circ}$ 까지 200회 구부리는 굴곡시험,

(iii)그 대각선에 대하여 90 $^{\circ}$ 까지 200회 구부리는 굴곡시험(비틀림시험)을 하였다. 그리고, 각 굴곡시험후에 방전곡선을 측정하였다. 이들 결과를, 각각, 도 6, 도 7 및 도 8에 나타낸다.

도 5와 도 6~8과의 비교로부터 명백하듯이, 본 발명에 관한 집합전지는 굴곡의 전후에 방전특성이 열화하는 경우가 없다. 따라서, 본 발명에 의해, 구부러지거나, 뒤틀러지거나 하여도, 전지의 파손이 생기기 어려운, 뛰어난 가요성 집합전지를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

실시예 2

무지부의 폭을 10 μ m으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 집합전지를 제작하였다. 얻어진 집합전지는 개방회로전압이 3.7V이고, 방전용량이 6.6mAh 이었다.

얻어진 집합전지를 사용하여, 실시예 1과 같은 굴곡시험을 실시한 바, 개방회로전압이 1.8V까지 저하하여, 단전지가 부분적으로 파손하고 있는 것을 알 수 있다.

다음에, 구부림의 각도를 45°로 변경하여, 실시예 1과 같이 굴곡시험을 한 바, 굴곡의 전후에, 그 방전특성은 열화하지 않고 있었다. 이 집합전지의 경우, 구부림의 각도가 약 60°까지이면, 단전지의 파손을 회피할 수 있었다.

비교예 1

길이 7.2cm, 폭 4.5cm의 1개의 단전지(93)를 폴리이미드필름(91)상에, 도 9에 도시된 바와 같이 배치하여, 양극단자(94) 및 음극단자(95)를 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 전지를 얻었다. 얻어진 전지는 개방회로전압이 3.7V이고, 방전용량이 6.6mAh이었다. 얻어진 전지를 1mA로 방전시켰을 때의 방전곡선을 도 10에 나타낸다.

얻어진 전지를 사용하여, 실시예 1과 같이 하여 굴곡시험을 하였다. 1개의 큰 단전지를 구성한 경우에는, 어느 쪽의 방향에 대해서도, 200회의 굴곡시험에 견딜수 없고, 전지가 손상을 받아, 충방전동작에 공급될 수가 없었다. 개방회로전압을 측정하면 1.2V까지 저하하고 있어, 단전지가 손상하는 것으로 생각된다.

비교예 2

4개의 단전지로 이루어지는 집합체 대신에, 길이 8mm, 폭 5mm의 사각형의 단전지(113)를, 폴리이미드필름(111)상에, 도 11에 도시된 바와 같은 바둑판모양으로 배치하여(음극집전체는 도시하지 않음), 양극단자(114) 및 음극단자(115)(접선으로 도시함)를 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 집합전지를 제작하였다. 여기서, 무지부의 폭은 실시예 1과 같이, 20 μ m으로 하였다. 얻어진 집합전지는 개방회로전압이 3.7V이고, 방전용량이 6.6mAh이었다. 얻어진 전지를 1mA로 방전시켰을 때의 방전곡선을 도 12에 나타낸다.

얻어진 집합전지를 사용하여, 실시예 1과 같이 하여 굴곡시험을 하였다. 집합전지의 짧은 변과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부린 후의 방전곡선을 도 13에, 긴 변과 평행한 중심축에 대하여 90°까지 200회 구부린 후의 방전곡선을 도 14에, 대각선에 대하여 90°까지 200회 구부린 후의 방전곡선을 도 15에 나타낸다.

긴 변 또는 짧은 변과 평행한 중심축에 대하여 구부린 경우(도 13, 도 14)에는, 굴곡시험후에도, 도 12에 도시된 것과 같은 방전곡선을 나타내었다. 한편, 대각선에 대하여 굴곡시험을 한 경우(도 15)에는, 집합전지가 손상을 받아, 방전동작을 할 수 없었다. 이 때의 개방회로전압을 측정하면 1.2V까지 저하하고 있으며, 단전지가 파손된 것으로 생각된다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 굴곡전후에 방전특성이 열화하는 경우는 없고, 구부림, 특히 비틀림에 대한 높은 신뢰성을 가진 집합전지를 얻을 수 있다.

상기 실시예에서는, 양극에 코발트산리튬, 음극에 금속리튬, 고체전해질로서 질화인산리튬을 사용한 전고체박막리튬이차전지를 예로 들었지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 다른 재료를 사용한 고체전지, 예를 들면, 고체전해질로서 고분자 고체전해질을 사용하는 고체전지의 경우에도 효과적이다. 또한, 본 발명은 금속케이스 또는 플라스틱케이스에 삽입되는 전지에도 적용하는 것이 가능하다.

제작방법에 대해서도, 실시예에서는 RF마그네트론스패터법을 채용하였지만, 다른 스퍼터법, 이온도금법, CVD법, 열증착법, 인쇄법, 졸-겔법, 도금법 등, 피막을 형성할 수 있는 방법이면, 어느 방법을 사용하여도 좋다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

집합전지로서,

(a)가요성 기관, 및

(b)상기 개요성 기관상에 배치된, 4개의 단전지로 이루어지는 적어도 1개의 집합체를 구비하고,

여기서, 상기 단전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극의 사이에 배치된 고체 전해질로 이루어지며,

상기 집합체의 바깥둘레형상은 사각형이며,

상기 사각형의 집합체가 상기 사각형의 2개의 대각선상에 설치된 띠형상의 무지부에 의해서, 4개의 단전지로 분할되어 있으며,

상기 개요성 기관의 바깥둘레형상과 상기 집합체의 바깥둘레형상의 각각 대응하는 변끼리가 평행이 되도록, 상기 개요성 기관상에 상기 집합체가 배치되어 있는 집합전지.

청구항 2.

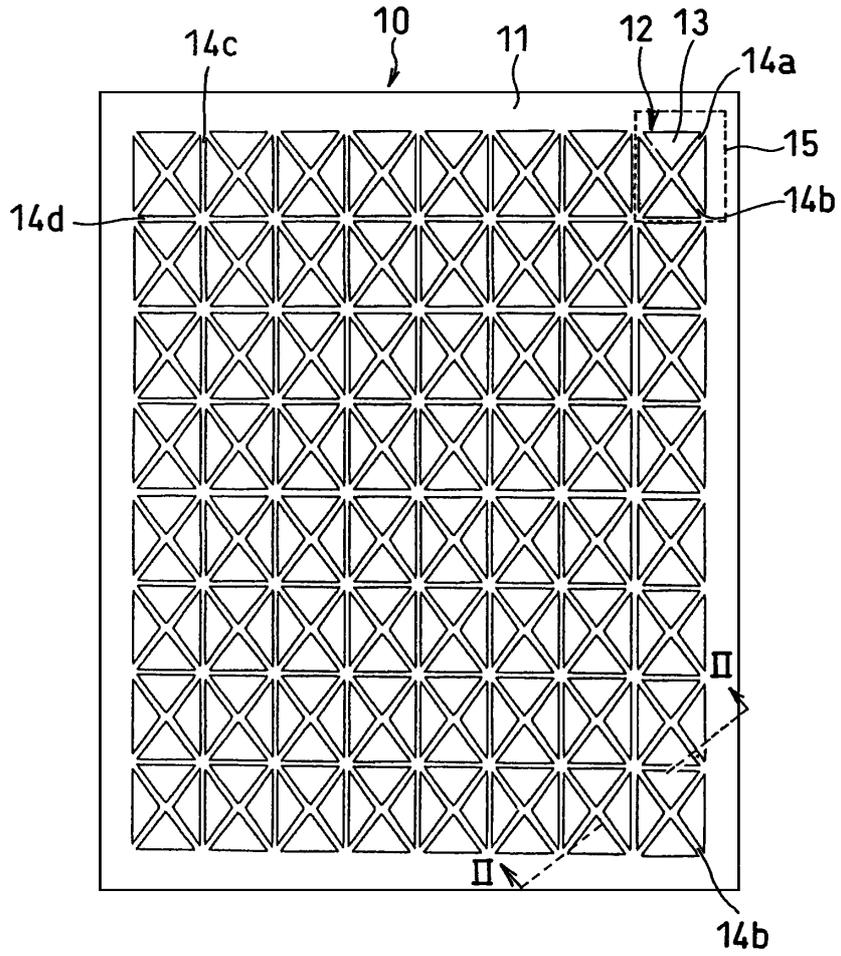
제 1 항에 있어서, 상기 띠형상의 무지부의 폭이 상기 단전지의 두께의 2배보다 큰 집합전지.

청구항 3.

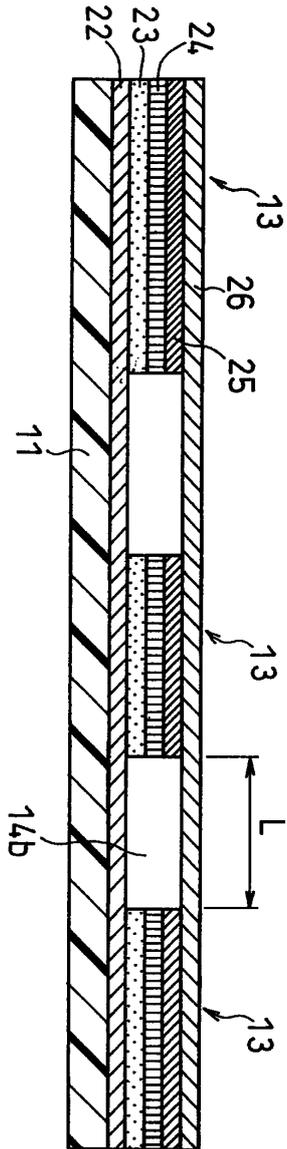
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 개요성 기관의 바깥둘레형상이 사각형이고, 또한 상기 개요성 기관의 바깥둘레형상과 상기 집합체의 바깥둘레형상이 서로 유사한 집합전지.

도면

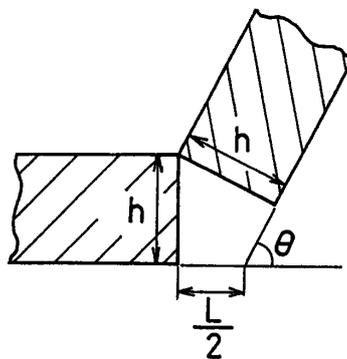
도면1



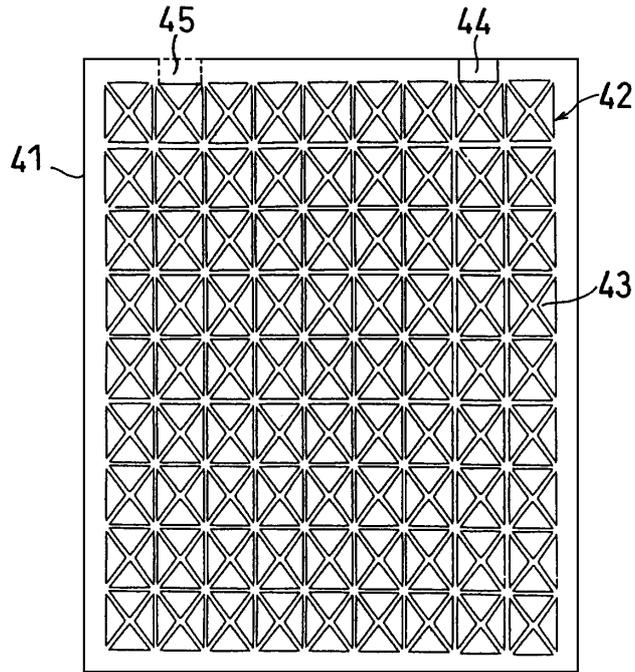
도면2



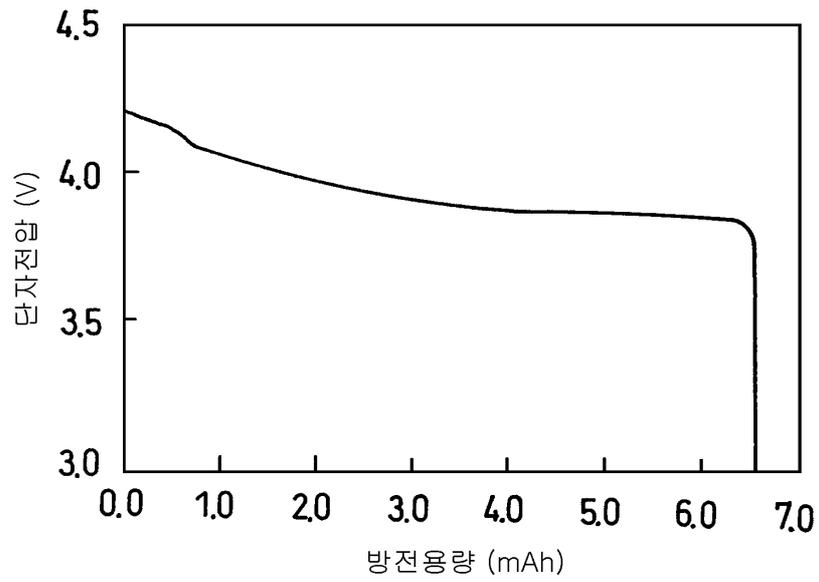
도면3



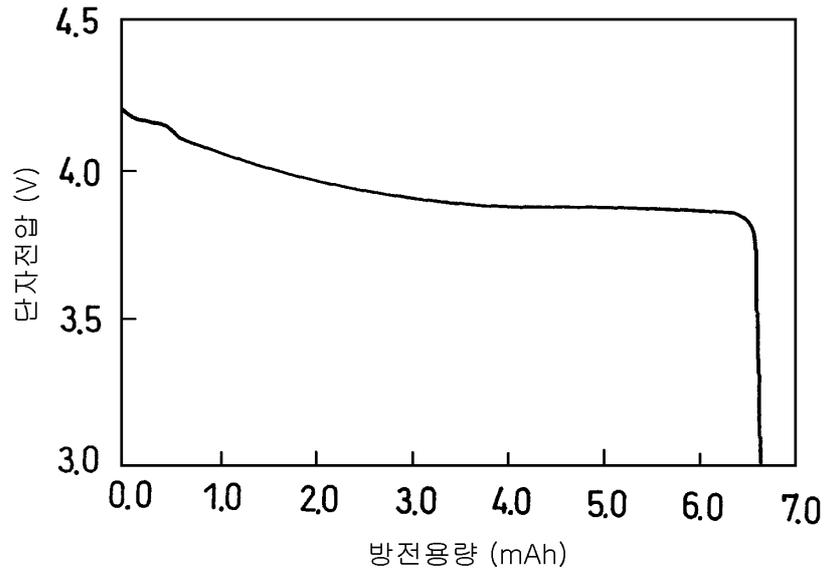
도면4



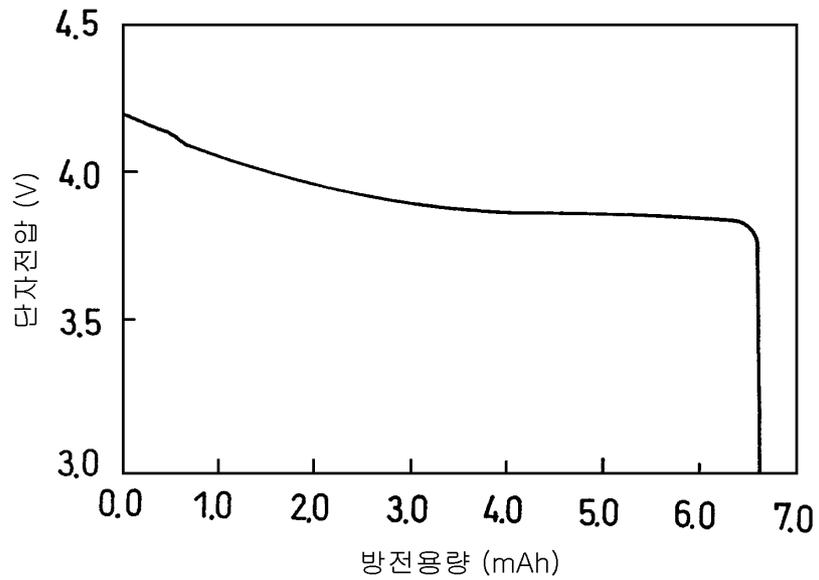
도면5



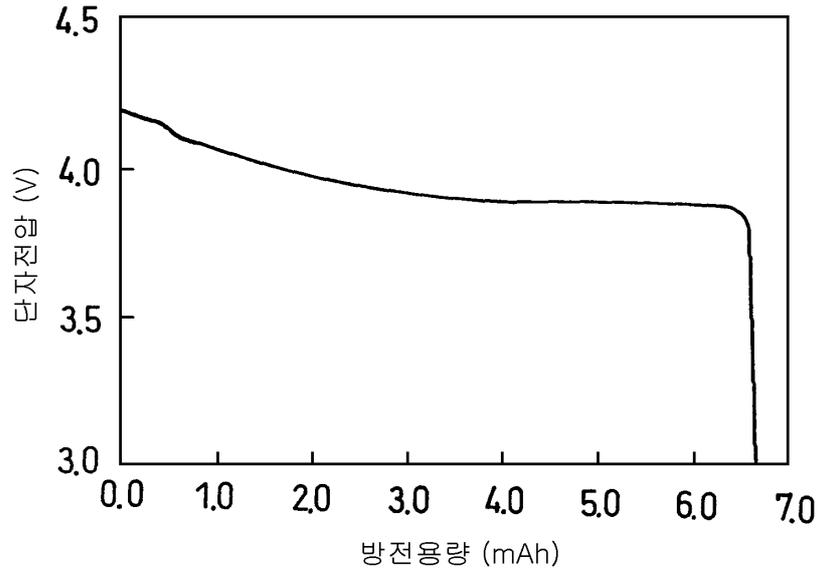
도면6



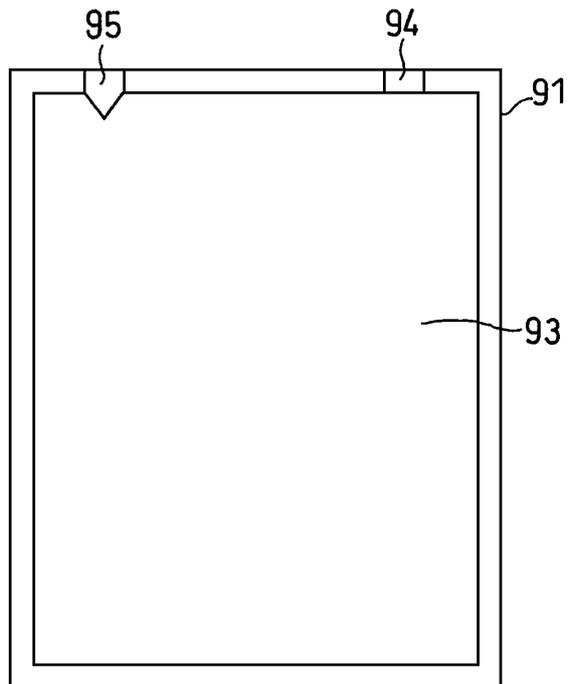
도면7



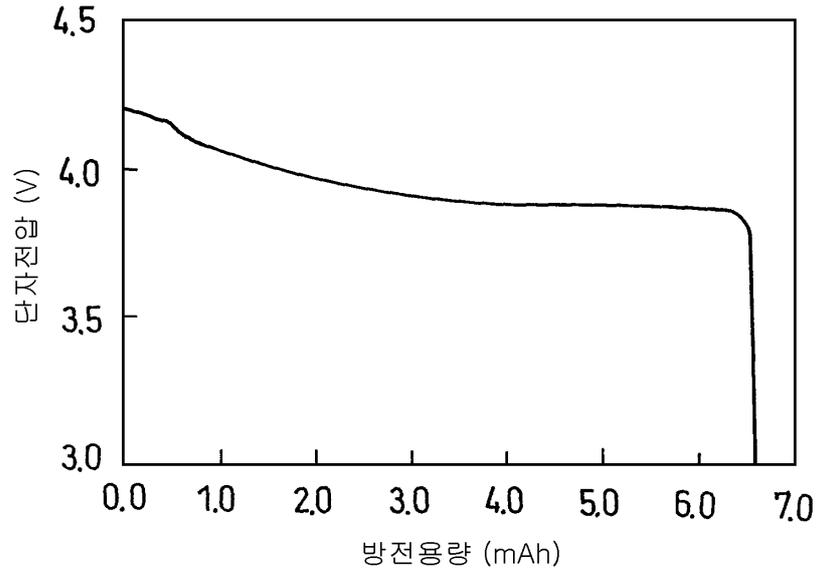
도면8



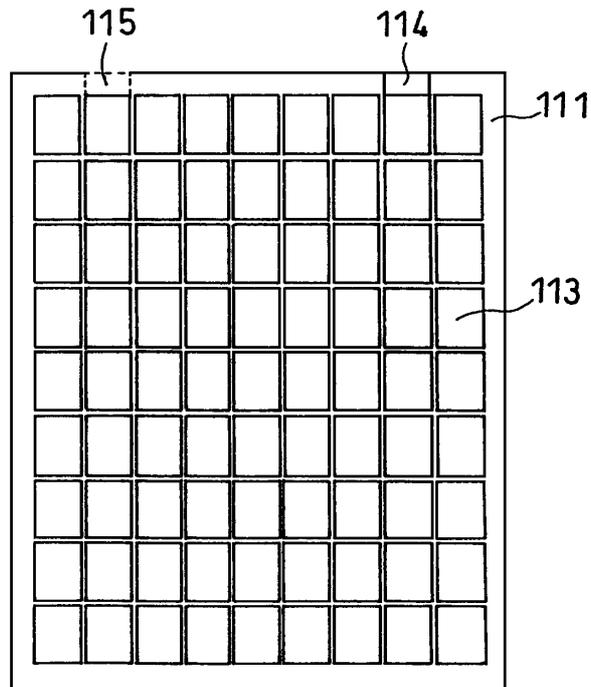
도면9



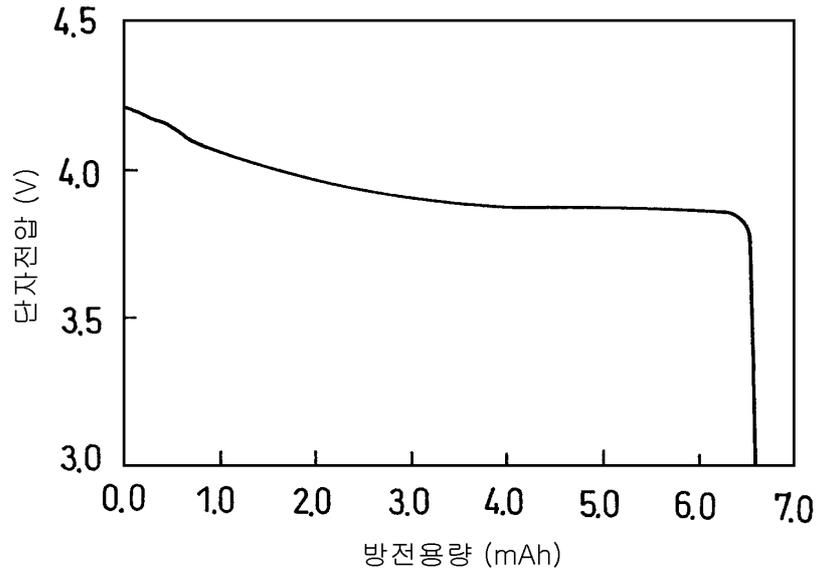
도면10



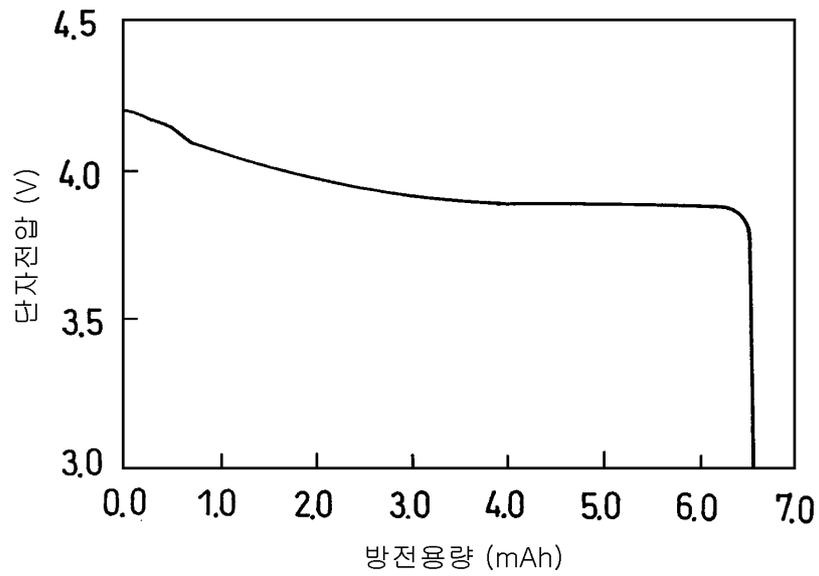
도면11



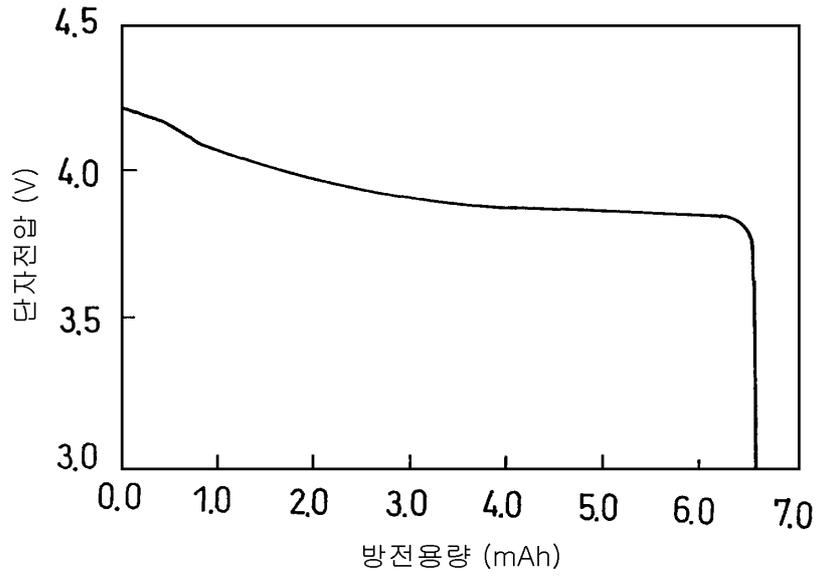
도면12



도면13



도면14



도면15

