

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 8월 10일 (10.08.2017)



(10) 국제공개번호  
**WO 2017/135553 A1**

- (51) 국제특허분류:  
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013120
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 15일 (15.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2016-0013381 2016년 2월 3일 (03.02.2016) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김호성 (KIM, Ho Sung); 62222 광주시 광산구 장덕로 95번길 15, 103-604, Gwangju (KR). 김민영 (KIM, Min-Young); 61117 광주시 북구 비엔날레로 23-4, Gwangju (KR). 양승훈 (YANG, Seung Hoon); 61207

광주시 북구 우치로 64번길 61, Gwangju (KR). 김다혜 (KIM, Da-Hye); 62262 광주시 광산구 첨단내촌로 93 302-405, Gwangju (KR). 김경준 (KIM, Kyeong Joon); 62308 광주시 광산구 수등로 123번길 70 아름마을휴먼시아 1단지아파트 106-801, Gwangju (KR). 최승우 (CHOI, Seung Woo); 61406 광주시 동구 무등로 417-9 동진맨션 1-504, Gwangju (KR). 임진섭 (LIM, Jinsub); 61685 광주시 남구 봉선중앙로 48 삼익아파트 1차 105-1102, Gwangju (KR). 장덕례 (CHANG, Duck Rye); 61710 광주시 남구 서문대로 654번길 33 현대아파트 201-507, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 06657 서울시 서초구 반포대로 23길 13 아트스페이스빌딩 4층, Seoul (KR).

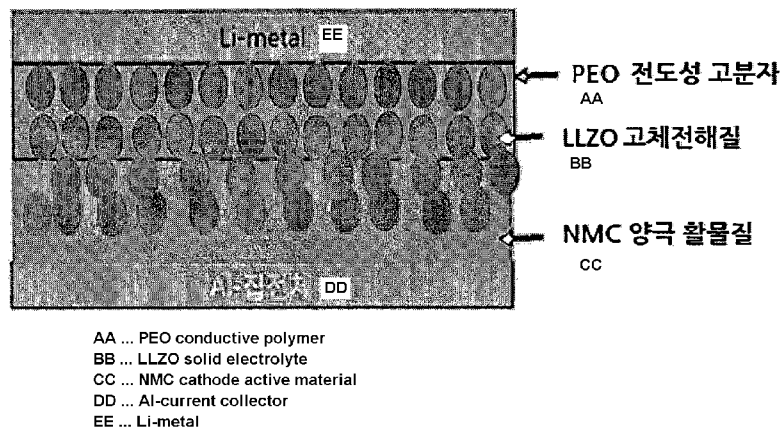
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ALL-SOLID-STATE LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING LLZO SOLID ELECTROLYTE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : LLZO 고체전해질을 포함하는 전고체 리튬이차전지 및 그의 제조방법

[도 1]



(57) Abstract: The present invention provides an all-solid-state lithium secondary battery comprising: a cathode containing a cathode active material, a first LLZO, a first conductive polymer, a first lithium salt and a conducting material; an anode containing a lithium metal; and a complex solid electrolyte layer between the cathode and the anode and containing a second LLZO, a second conductive polymer and a second lithium salt, wherein the first and second LLZO is each independently an aluminum doped or undoped LLZO. The all-solid-state lithium secondary battery of the present invention can enhance the discharge capacity and the cyclic property of the cell as both the cathode and the complex solid electrolyte layer contain a conductive polymer, a lithium salt and an inorganic-based ceramic solid electrolyte. Also, the method for preparing an all-solid-state lithium secondary battery of the present invention can reduce production costs by preparing the all-solid-state lithium secondary battery in a non-sintering manner as both the cathode and the complex solid electrolyte layer contain a conductive polymer, a lithium salt and an inorganic-based ceramic solid electrolyte, and can further reduce the internal resistance of the battery by controlling interfacial reactions between an active material and an active material, between solid electrolyte particles, and between an electrolyte and an electrode.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/135553 A1



OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 양극활물질, 제 1 LLZO, 제 1 전도성 고분자, 제 1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 양극과 음극사이에, 제 2 LLZO, 제 2 전도성 고분자 및 제 2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층;을 포함하고, 제 1 및 제 2 LLZO는 각각 독립적으로 알루미늄이 도핑 또는 비도핑된 LLZO인 전고체 리튬이차전지가 제공된다. 본 발명의 전고체리튬이차전지는 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함하여 전지의 방전용량 및 싸이클 특성이 향상될 수 있다. 또한, 본 발명의 전고체 리튬이차전지의 제조방법은 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함시켜 비소결 방식으로 전고체 리튬이차전지를 제조함으로써 제조비용을 감소시키고, 활물질 /활물질간,고체전해질 입자 간, 전해질 /전극 간의 계면반응을 제어하여 전지의 내부저항을 보다 감소시킬 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: LLZO 고체전해질을 포함하는 전고체 리튬이차전지 및 그의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 LLZO 고체전해질을 포함하는 전고체 리튬이차전지 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함하는 LLZO 고체전해질을 포함하는 전고체 리튬이차전지 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 리튬이차전지는 큰 전기화학 용량, 높은 작동전위 및 우수한 충방전 사이클 특성을 갖기 때문에 휴대정보 단말기, 휴대 전자 기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 모터사이클, 전기 자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 용도로 수요가 증가하고 있다. 이와 같은 용도의 확산에 따라 리튬이차전지의 안전성 향상 및 고성능화가 요구되고 있다.
- [3] 종래의 리튬이차전지는 액체전해질을 사용함에 따라 공기 중의 물에 노출될 경우 쉽게 발화되어 안전성 문제가 항상 제기되어 왔다. 이러한 안전성 문제는 전기 자동차가 가시화되면서 더욱 이슈화되고 있다.
- [4] 이에 따라, 최근 안전성 향상을 목적으로 불연 재료인 무기 재료로 이루어진 고체 전해질을 이용한 전고체 이차전지(All-Solid-State Secondary Battery)의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 전고체 이차전지는 안전성, 고에너지 밀도, 고출력, 장수명, 제조공정의 단순화, 전지의 대형화/컴팩트화 및 저가화 등의 관점에서 차세대 이차전지로 주목되고 있다.
- [5] 전고체 이차전지의 핵심 기술은 높은 이온전도도를 나타내는 고체전해질을 개발하는 것이다. 현재까지 알려진 전고체 이차전지용 고체전해질에는 황화물 고체전해질과, 산화물 고체전해질이 있다.
- [6] 대한민국 공개특허공보 제2012-0132533호에는 전해질로서 황화물계 고체 전해질을 사용하여 우수한 출력 특성을 갖는 전고체 리튬 이차전지가 개시되어 있다. 그러나, 황화물 고체전해질은 유독 가스인 황화수소( $H_2S$ ) 가스가 발생된다는 문제점이 있다.
- [7] 산화물 고체전해질은 황화물 고체전해질에 비해 낮은 이온전도도를 보이지만 안정성이 우수하여 최근 주목 받고 있다. 그러나 종래의 산화물계 고체전해질은 전해질/전극 간의 계면반응 등에 의해 전지의 내부저항이 증가하여, 셀의 방전용량 및 싸이클 특성이 저하될 수 있는 문제점이 있다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염

및 무기계 세라믹 고체전해질(LLZO)을 포함하여 방전용량 및 사이클 특성이 향상된 전고체 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

- [9] 또한, 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함시켜 비소결 방식으로 전고체 리튬이차전지를 제조함으로써 제조비용을 감소시키고, 활물질/활물질 간, 고체전해질 입자 간, 전해질/전극 간의 계면반응을 제어하여 전지의 내부저항을 보다 감소시킬 수 있는 전고체 리튬이차전지의 제조방법을 제공하는 데 있다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 측면에 따르면, 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에, 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층;을 포함하고, 상기 제1 및 제2 LLZO는 각각 독립적으로 알루미늄이 도핑 또는 비도핑된 LLZO이고, 상기 비도핑된 LLZO는 하기 화학식 1로 표시되고, 상기 도핑된 LLZO는 하기 화학식 2로 표시되는 전고체 리튬이차전지가 제공된다.
- [11] [화학식 1]
- [12]  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$  ( $6 \leq x \leq 9$ ,  $2 \leq y \leq 4$ ,  $1 \leq z \leq 3$ )
- [13] [화학식 2]
- [14]  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{Al}_w\text{O}_{12}$  ( $5 \leq x \leq 9$ ,  $2 \leq y \leq 4$ ,  $1 \leq z \leq 3$ ,  $0 < w \leq 1$ )
- [15]
- [16] 상기 제1 LLZO 및 제2 LLZO가 각각 독립적으로 알루미늄이 도핑된 LLZO일 수 있다.
- [17] 상기 알루미늄이 도핑된 LLZO가 가넷 결정구조일 수 있다.
- [18] 상기 양극이 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여, 상기 제1 LLZO 5 내지 50 중량부와, 상기 제1 전도성 고분자 5 내지 25 중량부와, 상기 도전재 5 내지 25 중량부를 포함하고, 상기 복합고체전해질층이 상기 제2 LLZO 100 중량부에 대하여 상기 전도성 고분자 1 내지 300 중량부를 포함할 수 있다.
- [19] 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자가 각각 독립적으로 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리프로필렌옥사이드(Polypropylene oxide), 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 폴리실록산(Polysiloxane) 및 그들의 공중합체 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [20] 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자가 각각 독립적으로 평균 분자량이 500 내지 1,000,000인 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide)일 수 있다.
- [21] 상기 양극활 물질이 아래 화학식 3으로 표시되는 Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC)일 수 있다.

- [22] [화학식 3]
- [23]  $\text{LiNi}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$
- [24] 여기서  $0 < p < 0.9$ ,  $0 < q < 0.5$ ,  $0 < r < 0.5$ ,  $p+q+r=1$  이다.
- [25]
- [26] 상기 도전재가 카본블랙, 아세틸렌블랙, 및 케첸블랙 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [27] 상기 제1 리튬염 및 제2 리튬염이 각각 독립적으로 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬트리플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), 리튬헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ) 및 리튬트리플루오로메탄설폰아미드( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [28] 상기 전고체 리튬이차전지가 알루미늄이 도핑된 LLZO, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC), 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ) 및 카본블랙을 포함하는 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에, 알루미늄이 도핑된 LLZO, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide) 및 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ )를 포함하는 복합고체전해질층;을 포함할 수 있다.
- [29] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (a) 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극을 제조하는 단계; (b) 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층을 제조하는 단계; (c) 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하여 적층체를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 적층체의 복합고체전해질층 상에 리튬 금속을 포함하는 음극을 배치하는 단계;를 포함하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법이 제공된다.
- [30] 상기 전고체 리튬 이차전지의 제조방법이 단계 (c)가 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하고, 아래 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하는 단계일 수 있다.
- [31] [식 1]
- [32]  $T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$
- [33] 상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이고,  $T_{m1} < T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m2}$ 이고,  $T_{m1} = T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이며,
- [34] 여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.
- [35] 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자가 폴리에틸렌옥사이드이고, 단계 (c)가 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하고 65°C(폴리에틸렌옥사이드의 용융온도) 내지 115°C의 온도에서 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하는 단계일 수 있다.
- [36] 상기 전고체 리튬이차전지의 제조방법이 단계 (d)의 결과물을 아래 식 1의 온도

범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa 의 압력으로 가압하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[37] [식 1]

[38]  $T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$

[39] 상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이고,  $T_{m1} < T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m2}$ 이고,  $T_{m1} = T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이며,

[40] 여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.

[41] 단계 (a)가 상기 양극활물질, LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 혼합한 슬러리를 캐스팅한 후 건조하여 양극을 제조하는 단계일 수 있다.

[42] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (a') 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극을 제조하는 단계; (b') 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층을 제조하는 단계; (c') 상기 양극, 상기 양극 상에 복합고체전해질층, 및 상기 복합고체전해질층 상에 리튬 금속을 포함하는 음극을 배치하여 적층체를 제조하는 단계; 및 (d') 상기 적층체를 아래 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa 의 압력으로 가압하여 전고체 리튬이차전지를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[43] [식 1]

[44]  $T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$

[45] 상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이고,  $T_{m1} < T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m2}$ 이고,  $T_{m1} = T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이며,

[46] 여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.

### 발명의 효과

[47] 본 발명의 전고체 리튬이차전지는 종래기술과는 다르게 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함하여 전지의 방전용량 및 사이클 특성이 향상될 수 있다.

[48] 또한, 본 발명의 전고체 리튬이차전지의 제조방법은 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함시켜 비소결 방식으로 전고체 리튬이차전지를 제조함으로써 제조비용을 감소시키고, 활물질/활물질 간, 고체전해질 입자 간, 전해질/전극 간의 계면반응을 제어하여 전지의 내부저항을 보다 감소시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[49] 도 1은 본 발명의 전고체 리튬이차전지의 개략도이다.

[50] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 충방전 특성을 측정한 결과이다.

- [51] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지를 55°C에서 싸이클에 따른 방전용량을 측정한 결과이다.
- [52] 도 4는 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지를 70°C에서 충방전 특성을 측정한 결과이다.
- [53] 도 5는 제조예 2 내지 5에 따라 제조된 복합고체 전해질층과 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막의 임피던스 측정 결과이다.
- [54] 도 6은 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막과 제조예 4에 따라 제조된 복합고체 전해질층을 적용한 전기화학셀의 산화환원 거동을 측정한 결과이다.
- [55] 도 7은 제조예 2 내지 5에 따라 제조된 복합고체 전해질층과 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막을 적용한 코인셀의 방전용량을 측정한 결과이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [56] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [57] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [58] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [59]
- [60] 도 1은 본 발명의 전고체 리튬이차전지의 개략도이다. 여기서, 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자는 PEO이고, 양극활물질은 Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC)이고, 알루미늄 집전체 및 리튬 금속 음극이 적층된 것으로 예시하였으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.
- [61] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 전고체 리튬이차전지에 대해 상세히 설명하도록 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [62]
- [63] 본 발명의 전고체 리튬이차전지는 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에, 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는

- 복합고체전해질층;을 포함할 수 있다.
- [64] 상기 제1 및 제2 LLZO는 각각 독립적으로 알루미늄이 도핑 또는 비도핑된 LLZO이고, 상기 비도핑된 LLZO는 하기 화학식 1로 표시되고, 상기 도핑된 LLZO는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [65] [화학식 1]
- [66]  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$  ( $6 \leq x \leq 9$ ,  $2 \leq y \leq 4$ ,  $1 \leq z \leq 3$ )
- [67] [화학식 2]
- [68]  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{Al}_w\text{O}_{12}$  ( $5 \leq x \leq 9$ ,  $2 \leq y \leq 4$ ,  $1 \leq z \leq 3$ ,  $0 < w \leq 1$ )
- [69]
- [70] 바람직하게는 상기 제1 및 제2 LLZO는 알루미늄이 도핑된 LLZO 일 수 있고, 상기 알루미늄이 도핑된 LLZO는 가넷 결정구조일 수 있다. 상기 가넷 결정구조는 이온 전도도가 높고 전위 안전성이 우수한 구조이다.
- [71] 상기 양극은 양극활물질 100 중량부; 제1 LLZO 5 내지 50 중량부; 제1 전도성 고분자 5 내지 25 중량부; 및 도전재 5 내지 25 중량부;를 포함할 수 있다.
- [72] 상기 양극은 바람직하게는 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여 제1 전도성 고분자 5 내지 30 중량부를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여 제1 전도성 고분자 10 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [73] 상기 양극에 포함되는 양극활물질의 함량에 따라 전고체 리튬이차전지의 사이클 특성이 개선될 수 있으며, 바람직하게는 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여 제1 LLZO 10 내지 40 중량부를 포함할 수 있다.
- [74] 상기 복합고체전해질층은 제2 LLZO 100 중량부에 대하여 제2 전도성 고분자 1 내지 300 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 제2 LLZO 100 중량부에 대하여 제2 전도성 고분자 1 내지 280 중량부를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 제2 LLZO 100 중량부에 대하여 제2 전도성 고분자 1 내지 250 중량부를 포함할 수 있다.
- [75] 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자는 각각 독립적으로 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리프로필렌옥사이드(Polypropylene oxide), 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 폴리실록산(Polysiloxane) 및 그들의 공중합체등이 가능하나, 바람직하게는 평균 분자량이 500 내지 1,000,000인 폴리에틸렌옥사이드일 수 있다. 더욱 바람직하게는 평균 분자량이 1,000 내지 400,000인 폴리에틸렌옥사이드, 더욱 더 바람직하게는 평균 분자량이 5,000 내지 300,000인 폴리에틸렌옥사이드일 수 있다.
- [76] 상기 양극과 상기 복합고체전해질층에 LLZO와 전도성 고분자가 모두 포함됨으로써 활물질/활물질 입자 간, 고체전해질 입자 간, 전해질층/전극 간의 계면 특성이 향상되어 전고체 리튬이차전지의 방전용량 및 사이클 특성이 향상될 수 있다.

- [77] 상기 전도성 고분자를 좀 더 상세하게 설명하면, 일반적으로 전도성 고분자는 전도율  $10^{-7} \text{Scm}^{-1}$  (반도체 이상의 값) 이상의 값을 표시하는 고분자를 의미하며, 대부분의 경우는 전자 수용체 또는 전자 공여체를 고분자에 도프함으로써 높은 전도율이 얻어질 수 있다. 도프된 폴리에틸렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 등이 대표적인 전도성 고분자로 알려져 있다. 본 발명에서는 리튬염과 복합화하여 최적의 이온전도성을 가질 수 있는 전도성 고분자를 선택하는 것이 바람직하며, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide)가 바람직할 수 있다.
- [78] 상기 양극활물질은 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (여기서,  $x$  는 0 ~ 0.33 임),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 리튬 망간산화물; 리튬 동 산화물( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ );  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  등의 바나듐 산화물; 화학식  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서,  $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B}$  또는  $\text{Ga}$  이고,  $x = 0.01 \sim 0.3$  임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서,  $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn}$  또는  $\text{Ta}$  이고,  $x = 0.01 \sim 0.1$  임) 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (여기서,  $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$  또는  $\text{Zn}$  임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 디설파이드 화합물;  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC)인  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Nn}_x\text{O}]_2$  ( $0 < x < 0.5$ )로 표현될 수 있는  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nn}_{1/3}\text{O}]_2$  등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [79] 상기 양극활물질은 바람직하게는 아래 화학식 3으로 표시되는 Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC)일 수 있다.
- [80] [화학식 3]
- [81]  $\text{LiNi}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$
- [82] 여기서  $0 < p < 0.9$ ,  $0 < q < 0.5$ ,  $0 < r < 0.5$ ,  $p+q+r=1$  이다.
- [83]
- [84] 상기 도전재는 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙 등이 가능하며, 바람직하게는 카본블랙일 수 있다.
- [85] 상기 제1 리튬염 및 제2 리튬염은 각각 독립적으로 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬트리플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), 리튬헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ), 리튬트리플루오로메탄설폰아미드( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 등이 가능하나, 바람직하게는 리튬퍼클로레이트일 수 있다.
- [86] 상기 전고체 리튬이차전지는 바람직하게는 알루미늄이 도핑된 LLZO, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC), 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ) 및 카본블랙을 포함하는 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에, 알루미늄이 도핑된 LLZO, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide) 및

리튬퍼클로레이트(LiClO<sub>4</sub>)을 포함하는 복합고체전해질층;을 포함할 수 있다.

[87]

[88] 이하, 본 발명의 전고체 리튬이차전지의 제조방법에 대하여 상세히 설명하도록 한다.

[89] 먼저, 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극을 제조한다(단계 a).

[90] 좀 더 상세하게 설명하면, 상기 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 혼합한 슬러리를 캐스팅한 후 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[91] 다음으로, 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층을 제조한다(단계 b).

[92] 좀 더 상세하게 설명하면, 상기 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 리튬염을 포함하는 복합고체전해질 혼합물을 기재 상에 코팅하여 복합고체전해질층을 제조할 수 있다.

[93] 상기 기재는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthalate), PES(polyethersulfone), PC(Polycarbonate), PP(polypropylene) 등이 가능하며, 바람직하게는 PET일 수 있다.

[94] 상기 코팅은 기재에 손상을 입히지 않는 코팅 방법이라면 어느 것이든 가능할 수 있다.

[95] 다음으로, 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하여 적층체를 제조한다(단계 c).

[96] 바람직하게는 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하고, 아래 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조할 수 있다.

[97] [식 1]

[98]  $T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$

[99] 상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$ 인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이고,  $T_{m1} < T_{m2}$ 인 경우  $T_m = T_{m2}$ 이고,  $T_{m1} = T_{m2}$ 인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이며,

[100] 여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.

[101]

[102] 상기 가압은 바람직하게는 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8 MPa, 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 0.4 MPa로 수행될 수 있다.

[103] 상기 가압은 5초 내지 5분 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 5초 내지 3분, 더욱 바람직하게는 5초 내지 1분 동안 수행될 수 있다.

[104] 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자는 바람직하게는 폴리에틸렌옥사이드일 수 있고, 폴리에틸렌옥사이드인 경우 단계 (c)는 상기

양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하고 65 내지 115°C의 온도에서 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하는 단계일 수 있다.

- [105] 상기 적층체는 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자의 용융온도 이상에서 가압이 수행됨으로써, 양극에 포함되는 제1 전도성 고분자와 복합고체전해질층에 포함되는 제2 전도성 고분자가 용융된 후 접착되어 양극과 복합고체전해질층 사이의 계면 특성이 향상되고, 이로 인해 전지의 내부저항이 감소될 수 있다.

- [106] 마지막으로, 상기 적층체의 복합고체전해질층 상에 리튬 금속을 포함하는 음극을 배치하여 전고체 리튬이차전지를 제조한다(단계 d).

- [107] 단계 (d) 이후에 선택적으로 단계 (d)의 결과물을 상기 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [108] 상기 가압에 의해서 양극에 포함되는 제1 전도성 고분자와 복합고체전해질층에 포함되는 제2 전도성 고분자가 용융된 후 접착될 수 있으며, 이로 인한 효과는 단계 (c)에서 상술한 바와 같다.

[109]

- [110] 또 다른 형태의 전고체 리튬이차전지의 제조방법은 (a') 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극을 제조하는 단계; (b') 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층을 제조하는 단계; (c) 상기 양극, 상기 양극 상에 복합고체전해질층, 및 상기 복합고체전해질층 상에 리튬 금속을 포함하는 음극을 배치하여 적층체를 제조하는 단계; 및 (d') 상기 적층체를 상기 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 전고체 리튬이차전지를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [111] 상기 가압에 의해서 양극에 포함되는 제1 전도성 고분자와 복합고체전해질층에 포함되는 제2 전도성 고분자가 용융된 후 접착될 수 있으며, 이로 인한 효과는 단계 (c)에서 상술한 바와 같다.

#### 발명의 실시를 위한 형태

- [112] [실시예]

- [113] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[114]

- [115] 제조예 1: 알루미늄이 도핑된 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(Aluminum doped lithium lanthanum zirconium oxide, Al-LLZO)의 제조

- [116] 증류수에 출발물질인 La:Zr:Al의 몰비율이 3:2:0.25가 되도록 란타늄 질산염( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 지르코늄 질산염( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 및 알루미늄 질산염( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )을 용해시켜 출발물질이 1몰 농도인 출발물질 용액을 제조하였다.

- [117] 쿠에트 테일러 와류 반응기의 주입부를 통하여 상기 출발물질 용액, 착화제로 암모니아수 0.6몰, 및 수산화나트륨 수용액을 적정량 첨가하여 pH가 11로 조절된 혼합 용액이 되도록 하고 반응온도는 25°C, 반응시간은 4hr, 교반봉의 교반속도는 1,300 rpm으로 하여 공침시켜 액상 슬러리 형태의 전구체 슬러리를 토출부로 토출하였다. 상기 쿠에트 테일러 와류 반응기의 공침 반응에서 테일러 수는 640 이상으로 하였다.
- [118] 상기 전구체 슬러리를 정제수로 세척한 후, 밤새 건조하였다. 건조된 전구체를 불밀로 분쇄한 후, 과잉의 LiOH·H<sub>2</sub>O를 첨가하고, 불밀로 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물의 LiOH·H<sub>2</sub>O 함량은 LiOH·H<sub>2</sub>O 중 Li의 함량이 생성되는 고체전해질 중 Li 100중량부에 대하여 103중량부가 되도록 3 wt% 과잉 투입하였다. 상기 혼합물을 900°C에서 2시간 동안 하소한 후 분쇄하여 알루미늄이 도핑된 LLZO(Al-LLZO)인 Li<sub>6.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub>를 제조하였다.
- [119]
- [120] 제조예 2: 복합고체전해질층의 제조(LLZO 30wt%)
- [121] 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO 및 폴리에틸렌옥사이드(PEO, 평균분자량: 200,000, 용융온도: 65°C) 전체 중량(Al-LLZO + PEO)에 대해 Al-LLZO의 함량이 30wt%가 되도록 Al-LLZO와 PEO 고체전해질 바인더를 칭량하고, 싱키 혼합기(Thinky mixer)를 이용하여 2,000rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다.
- [122] 이때, 상기 PEO 고체전해질 바인더는 PEO, ACN 및 LiClO<sub>4</sub>를 포함하는 혼합 용액이고, PEO가 PEO 고체전해질 바인더 전체 중량을 기준으로 25wt%가 되도록 하였다. 또한, 상기 PEO 고체전해질 바인더는 이온전도성을 가지도록 설계하였으며, PEO와 LiClO<sub>4</sub>의 함량비가 [EO] : [Li] = 15 : 1이 되도록 하였다.
- [123] 상기 혼합물에 ACN을 혼합하고, 싱키 혼합기로 교반하여 적절한 점도로 조절하였다. 다음으로, 2mm 지르콘 볼을 첨가하고 싱키 혼합기로 2,000rpm으로 5분 동안 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리는 PET(polyethylene terephthalate) 필름 상에 캐스팅하고 상온 건조하였으며, 그 두께가 80μm가 되도록 조절하여 복합고체전해질층을 제조하였다.
- [124]
- [125] 제조예 3: 복합고체전해질층의 제조(LLZO 50wt%)
- [126] 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO 및 폴리에틸렌옥사이드 전체 중량(Al-LLZO + PEO)에 대해 Al-LLZO의 함량이 50wt%가 되도록 한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 복합고체전해질층을 제조하였다.
- [127]
- [128] 제조예 4: 복합고체전해질층의 제조(LLZO 70wt%)
- [129] 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO 및 폴리에틸렌옥사이드 전체 중량(Al-LLZO + PEO)에 대해 Al-LLZO의 함량이 70wt%가 되도록 한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 복합고체전해질층을 제조하였다.

[130]

[131] 제조예 5: 복합고체전해질층의 제조(LLZO 90wt%)

[132] 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO 및 폴리에틸렌옥사이드 전체 중량(Al-LLZO + PEO)에 대해 Al-LLZO의 함량이 90wt%가 되도록 한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 복합고체전해질층을 제조하였다.

[133]

[134] 제조예 6: 폴리에틸렌옥사이드막의 제조(LLZO 0wt%)

[135] 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 폴리에틸렌옥사이드막을 제조하였다.

[136]

[137] 제조예 7: 양극의 제조

[138] 양극활물질(리튬 니켈 코발트 망간 산화물, NMC), 도전재(Super-p), PEO 바인더 및 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO의 혼합비율을 중량비(wt%)가 70:10:10:10이 되도록 혼합하였다.

[139] 이때, 상기 PEO 바인더는 PEO(Polyethylene Oxide, 평균분자량: 200,000, 용융온도: 65°C), ACN 및 LiClO<sub>4</sub>를 포함하는 혼합용액이고, PEO가 PEO 바인더 전체 중량을 기준으로 25wt%가 되도록 하였다. 또한, 상기 PEO 바인더는 이온전도성을 가지도록 설계하였으며, PEO와 LiClO<sub>4</sub>의 함량비가 [EO] : [Li] = 15 : 1이 되도록 하였다.

[140] 구체적으로, 먼저 NMC, Super-p 및 제조예 1에 따라 제조된 Al-LLZO를 상기 중량비로 칭량한 후, 막자 사발을 이용하여 30분 동안 혼합하여 혼합 분말을 제조하였다. 상기 혼합 분말은 싱키 혼합기(Thinky mixer) 전용 용기에 옮겨 담은 후 상기 중량비로 PEO 바인더를 혼합하고, 혼합기에 장착하여 1회 2,000rpm으로 5분동안 3회 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 ACN(acetonitrile)을 혼합하여 적절한 점도로 조절하고, 지르콘 볼을 넣은 후 2,000rpm으로 5분 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 마지막으로, 상기 슬러리를 알루미늄 포일 상에 캐스팅 하고, 진공 오븐에 60°C로 24시간 건조하여 양극을 제조하였다. 건조 후 두께는 약 35 $\mu$ m로 조절하였다.

[141]

[142] 제조예 8: 양극의 제조

[143] NMC:Super-p:PEO 바인더:Al-LLZO의 혼합 중량 비율을 70:10:10:10로 혼합한 것 대신에 NMC:Super-p:PEO 바인더:Al-LLZO의 혼합 중량 비율을 60:10:10:20로 혼합한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[144]

[145] 제조예 9: 양극의 제조

[146] NCM, Super-P 및 PVDF(poly-1,1-difluoroethene) 8% 용액의 혼합비율을 고품분 기준으로 중량비(wt%)가 80:10:10이 되도록 칭량한 후 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 싱키 혼합기를 이용하여 2,000rpm으로 5분 동안

교반한 후, NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 첨가하고, 다시 싱키 혼합기로 교반하여 적절한 점도로 조절하였다. 그 후 2mm의 지르콘 볼을 넣고 싱키 혼합기를 이용하여 2,000rpm으로 5분 동안 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리는 알루미늄 포일에 유리막대를 이용하여 캐스팅하고 110°C 건조기에서 24hr 건조하여 양극을 제조하였다. 건조 후 두께는 약 15 $\mu$ m로 조절하였다.

[147]

[148] [전고체 리튬이차전지의 제조]

[149] 실시예 1

[150] 제조예 7에 따라 제조된 양극과 제조예 4에 따라 제조된 복합고체 전해질을 각각  $\varnothing 16$  사이즈로 펀칭한 후 적층하였다. 다음으로, 약 70~80°C로 가열하면서 약 10초 동안 0.3 MPa 압력을 가하여 적층체를 제조하였다. 상기 적층체 상에 리튬 금속을 올려, 2032 규격의 코인 셀로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[151]

[152] 실시예 2

[153] 제조예 7에 따라 제조된 양극 대신에 제조예 8에 따라 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[154]

[155] 비교예 1

[156] 제조예 7에 따라 제조된 양극 대신에 제조예 9에 따라 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[157]

[158] [시험예]

[159]

[160] 시험예 1: 충방전 특성 측정(양극 바인더변화)

[161] 도 2의 (a)는 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 충방전 특성을 0.1C의 전류로 55°C에서 측정하여 나타낸 것이고, 도 2의 (b)는 비교예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 충방전 특성을 0.1C의 전류로 70°C에서 측정하여 나타낸 것이다.

[162] 도 2를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지는 55°C에서 초기 방전용량이 약 130 mAh/g 이상이고, 45 사이클에서는 약 83%의 방전용량을 유지하는 것으로 나타났다. 반면에 비교예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지는 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지에 비해 사이클 용량이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[163] 따라서, 양극에 PVDF를 포함하는 비교예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지에 비해 양극에 전도성 고분자 PEO 및 고체 전해질 LLZO를 포함하는 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 사이클 특성이 크게

개선되는 것을 알 수 있었다.

[164]

[165] 시험예 2: 싸이클에 따른 방전용량 측정

[166] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지를 55°C에서 싸이클에 따른 방전용량을 측정한 결과이다.

[167] 도 3을 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지는 45 싸이클에서 약 83%의 방전용량을 유지하는 것으로 나타났다.

[168] 따라서, 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지가 우수한 방전용량 특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

[169]

[170] 시험예 3: 충방전 특성 측정(양극의 조성변화)

[171] 도 4의 (a)는 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 충방전 특성을 0.1C의 전류로 70°C에서 측정하여 나타낸 것이고, 도 4의 (b)는 실시예 2에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 충방전 특성을 0.1C의 전류로 70°C에서 측정하여 나타낸 것이다.

[172] 도 4를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지는 70°C에서 초기 방전용량이 55°C에서 보다 약간 증가하고, 30 싸이클에서는 85%의 방전용량을 유지하는 것으로 나타났다. 실시예 2에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지는 초기 방전용량은 약 150mAh/g 으로 우수하나, 충방전 싸이클에 따른 용량 감소가 증가하는 것으로 나타났다.

[173] 따라서, 실시예 1에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지는 70°C의 고온에서도 전고체 리튬이차전지의 열화 현상이 억제되고, 오히려 55°C에서보다 더 우수한 초기 방전용량과 싸이클 특성을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 2에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지에 비해 싸이클 특성이 더 우수한 것을 알 수 있었다.

[174]

[175] 시험예 4: 임피던스 측정

[176] 도 5는 제조예 2 내지 5에 따라 제조된 복합고체 전해질층과 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막을 각각 상온에서 SUS 지그에 장착하고, 7MHz-100mHz, 5mV 조건으로 임피던스 측정을 실시하여 이온전도값으로 계산한 결과이다.

[177] 도 5를 참조하면, LLZO 가 함유되지 않은 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막은 이온전도도가  $2.68 \times 10^{-7}$  S/cm 로 나타났다. 제조예 2 내지 5에 따라 제조된 복합고체 전해질층은 Al-LLZO의 함량을 30, 50, 70, 90wt% 증가시킬 경우 각각  $7.9 \times 10^{-7}$ ,  $4.83 \times 10^{-6}$ ,  $7.59 \times 10^{-6}$ ,  $3.43 \times 10^{-5}$  S/cm 로 증가하는 것으로 나타났다.

[178] 따라서, Al-LLZO의 함량이 증가할수록 복합고체 전해질층의 이온전도도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

[179]

[180] 시험예 5: 산화환원 거동 측정

[181] 도 6은 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막과 제조예 4에 따라 제조된 복합고체전해질층을 적용한 전기화학셀의 산화환원 거동을 측정한 결과이다.

[182] 상기 산화환원 거동을 측정하여 전기화학적 전위안전성을 평가하기 위해 상기 폴리에틸렌옥사이드막 및 복합고체전해질층을 적용한 전기화학셀을 제조하여 전위주사법(Cyclic Voltammetry)으로 측정하였다. 상기 전기화학셀의 작동전극은 SUS, 상대 전극은 리튬 금속을 적용하였다.

[183] 도 6을 참조하면, 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막과 제조예 4에 따라 제조된 복합고체전해질층을 적용한 전기화학셀은 약 5V 까지는 전기화학적 반응성이 안전한 것으로 나타났다. 특히 제조예 4에 따라 제조된 복합고체전해질층을 적용한 전기화학셀은 고분자 분해 산화전위가 더욱 (+) 방향으로 이동하여, Al-LLZO 첨가량이 증가할 경우 전기화학적 전위창이 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[184]

[185] 시험예 6: 복합고체전해질층의 PEO/LLZO 함량에 따른 코인셀의 방전용량 측정

[186] 도 7은 제조예 2 내지 5에 따라 제조된 복합고체전해질층과 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막을 적용한 코인셀의 방전용량을 측정한 결과이다.

[187] 상기 방전용량을 측정하기 위해, 제조예 2 내지 5에 따라 제조된 복합고체전해질층 및 제조예 6에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드막과 제조예 9에 따라 제조된 양극, 리튬 금속 음극을 적용한 2032 규격의 코인셀을 0.1C 전류밀도로 충방전 실험을 실시하였다.

[188] 도 7을 참조하면, 복합고체전해질층의 Al-LLZO 함량이 증가 할수록 용량이 증가하며 싸이클 특성도 개선되는 경향을 나타냈다. 특히 제조예 4에 따라 제조된 복합고체전해질층(Al-LLZO 함량 70 wt%)을 적용한 코인셀의 특성이 우수하게 나타났으며, 이는 제조예 4에 따라 제조된 복합고체전해질층을 적용한 코인셀의 계면제어 특성이 가장 우수하기 때문으로 판단된다.

[189] 따라서, Al-LLZO 및 폴리에틸렌옥사이드 전체 중량(Al-LLZO + PEO)에 대해 Al-LLZO의 함량이 70wt%가 되도록 복합고체전해질층을 제조하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.

[190]

[191] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

### 산업상 이용가능성

- [192] 본 발명의 전고체 리튬이차전지는 종래기술과는 다르게 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함하여 전지의 방전용량 및 싸이클 특성이 향상될 수 있다.
- [193] 또한, 본 발명의 전고체 리튬이차전지의 제조방법은 양극과 복합고체전해질층에 동시에 전도성 고분자, 리튬염 및 무기계 세라믹 고체전해질을 포함시켜 비소결 방식으로 전고체 리튬이차전지를 제조함으로써 제조비용을 감소시키고, 활물질/활물질 간, 고체전해질 입자 간, 전해질/전극 간의 계면반응을 제어하여 전지의 내부저항을 보다 감소시킬 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극;  
 리튬 금속을 포함하는 음극; 및  
 상기 양극과 음극 사이에, 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층;을 포함하고,  
 상기 제1 및 제2 LLZO는 각각 독립적으로 알루미늄이 도핑 또는 비도핑된 LLZO이고,  
 상기 비도핑된 LLZO는 하기 화학식 1로 표시되고,  
 상기 도핑된 LLZO는 하기 화학식 2로 표시되는 전고체 리튬이차전지.  
 [화학식 1]  

$$\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12} (6 \leq x \leq 9, 2 \leq y \leq 4, 1 \leq z \leq 3)$$
  
 [화학식 2]  

$$\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{Al}_w\text{O}_{12} (5 \leq x \leq 9, 2 \leq y \leq 4, 1 \leq z \leq 3, 0 < w \leq 1)$$
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 제1 LLZO 및 제2 LLZO가 각각 독립적으로 알루미늄이 도핑된 LLZO인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,  
 상기 알루미늄이 도핑된 LLZO가 가넷 결정구조인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 상기 양극이 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여, 상기 제1 LLZO 5 내지 50 중량부와, 상기 제1 전도성 고분자 5 내지 25 중량부와, 상기 도전재 5 내지 25 중량부를 포함하고,  
 상기 복합고체전해질층이 상기 제2 LLZO 100 중량부에 대하여 상기 전도성 고분자 1 내지 300 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자가 각각 독립적으로 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리프로필렌옥사이드(Polypropylene oxide), 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 폴리실록산(Polysiloxane) 및 그들의 공중합체 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
 상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자가 각각 독립적으로 평균 분자량이 500 내지 1000,000인 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide)인

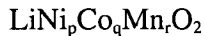
것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 양극활 물질이 아래 화학식 3으로 표시되는 Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC)인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.

[화학식 3]



여기서  $0 < p < 0.9$ ,  $0 < q < 0.5$ ,  $0 < r < 0.5$ ,  $p+q+r=1$  이다.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 도전재가 카본블랙, 아세틸렌블랙, 및 케첸블랙 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.

[청구항 9]

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염 및 제2 리튬염이 각각 독립적으로

리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬트리플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ),

리튬헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ) 및 리튬트리플루오로메탄설폰아미드( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.

[청구항 10]

제1항에 있어서, 상기 전고체 리튬이차전지가

알루미늄이 도핑된 LLZO, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide),

Ni-Co-Mn의 3성분계 리튬금속산화물(NMC), 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ) 및 카본블랙을 포함하는 양극;

리튬 금속을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에, 알루미늄이 도핑된 LLZO,

폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide) 및 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ )을 포함하는 복합고체전해질층;을

포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.

[청구항 11]

(a) 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극을 제조하는 단계;

(b) 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층을 제조하는 단계;

(c) 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하여 적층체를 제조하는 단계; 및

(d) 상기 적층체의 복합고체전해질층 상에 리튬 금속을 포함하는 음극을 배치하는 단계;를

포함하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법.

[청구항 12]

제11항에 있어서, 전고체 리튬 이차전지의 제조방법이

단계 (c)가 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하고, 아래 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법.

[식 1]

$$T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$$

상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이고,  $T_{m1} < T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m2}$ 이고,  $T_{m1} = T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이며,  
여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.

[청구항 13]

제11항에 있어서,

상기 제1 전도성 고분자 및 제2 전도성 고분자가

폴리에틸렌옥사이드이고,

단계 (c)가 상기 양극과 상기 복합고체전해질층을 적층하고

65°C(폴리에틸렌옥사이드의 용융온도) 내지 115°C의 온도에서 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법.

[청구항 14]

제11항에 있어서, 상기 전고체 리튬이차전지의 제조방법이

단계 (d)의 결과물을 아래 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법.

[식 1]

$$T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$$

상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이고,  $T_{m1} < T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m2}$ 이고,  $T_{m1} = T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$ 이며,  
여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.

[청구항 15]

제11항에 있어서,

단계 (a)가 상기 양극활물질, LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 혼합한 슬러리를 캐스팅한 후 건조하여 양극을 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법.

[청구항 16]

(a') 양극활물질, 제1 LLZO, 제1 전도성 고분자, 제1 리튬염 및 도전재를 포함하는 양극을 제조하는 단계;

(b') 제2 LLZO, 제2 전도성 고분자 및 제2 리튬염을 포함하는 복합고체전해질층을 제조하는 단계;

(c) 상기 양극, 상기 양극 상에 복합고체전해질층, 및 상기 복합고체전해질층 상에 리튬 금속을 포함하는 음극을 배치하여 적층체를 제조하는 단계; 및

(d') 상기 적층체를 아래 식 1의 온도 범위(T)에서, 0.1 내지 1.0 MPa의 압력으로 가압하여 전고체 리튬이차전지를 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법.

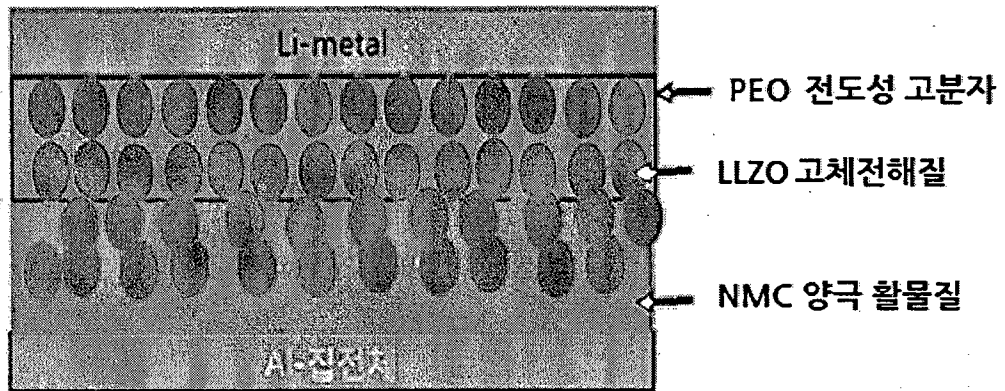
[식 1]

$$T_m \leq T \leq T_m + 50^\circ\text{C}$$

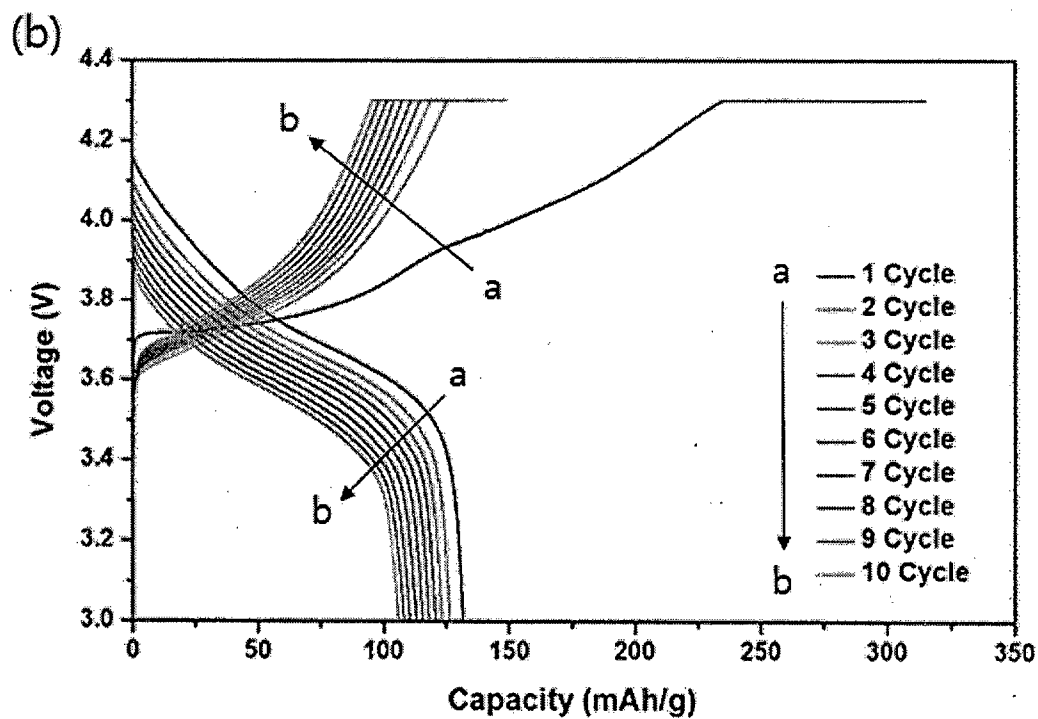
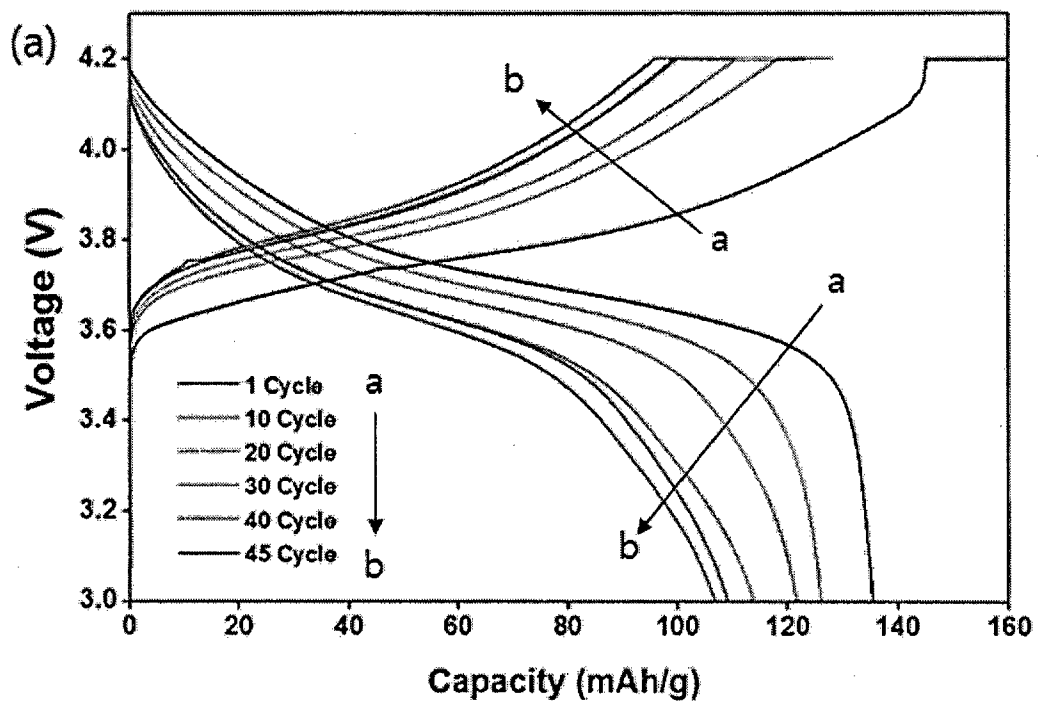
상기 식 1에서,  $T_{m1} > T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$  이고,  $T_{m1} < T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m2}$  이고,  $T_{m1} = T_{m2}$  인 경우  $T_m = T_{m1}$  이며,

여기서,  $T_{m1}$ 은 제1 전도성 고분자의 용융온도이고,  $T_{m2}$ 은 제2 전도성 고분자의 용융온도이다.

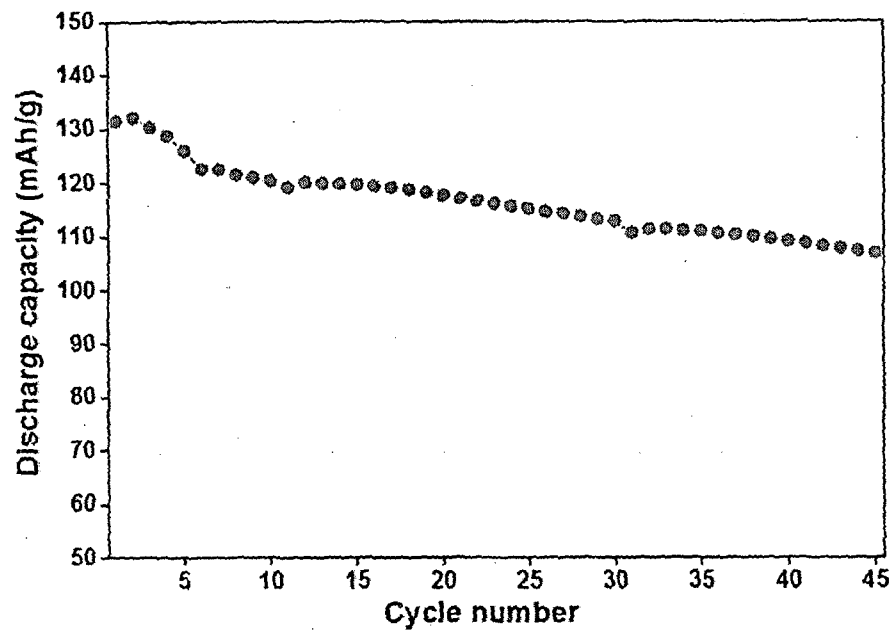
【도 1】



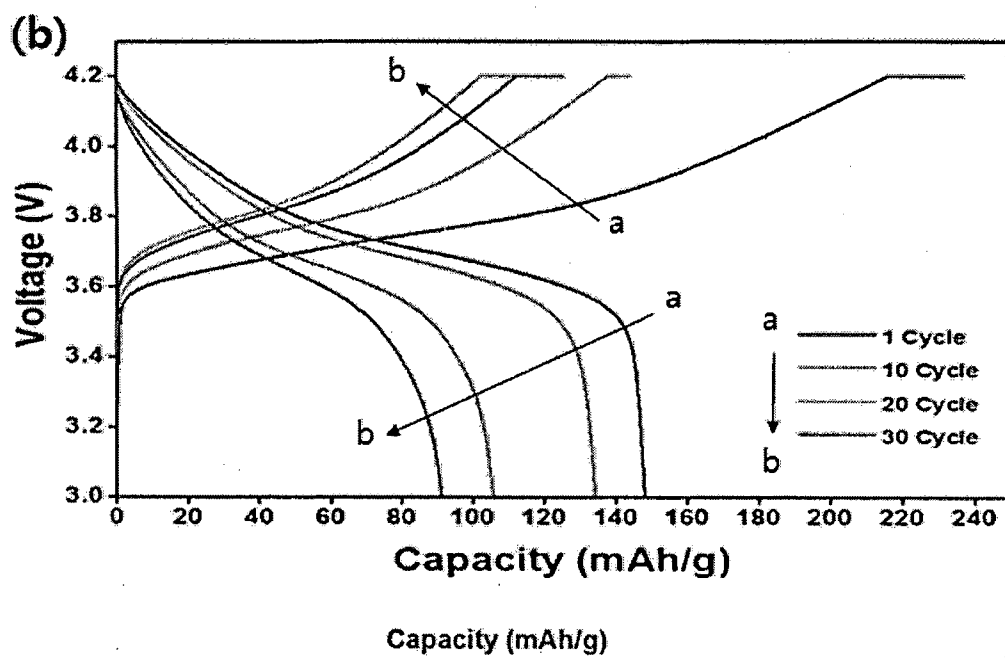
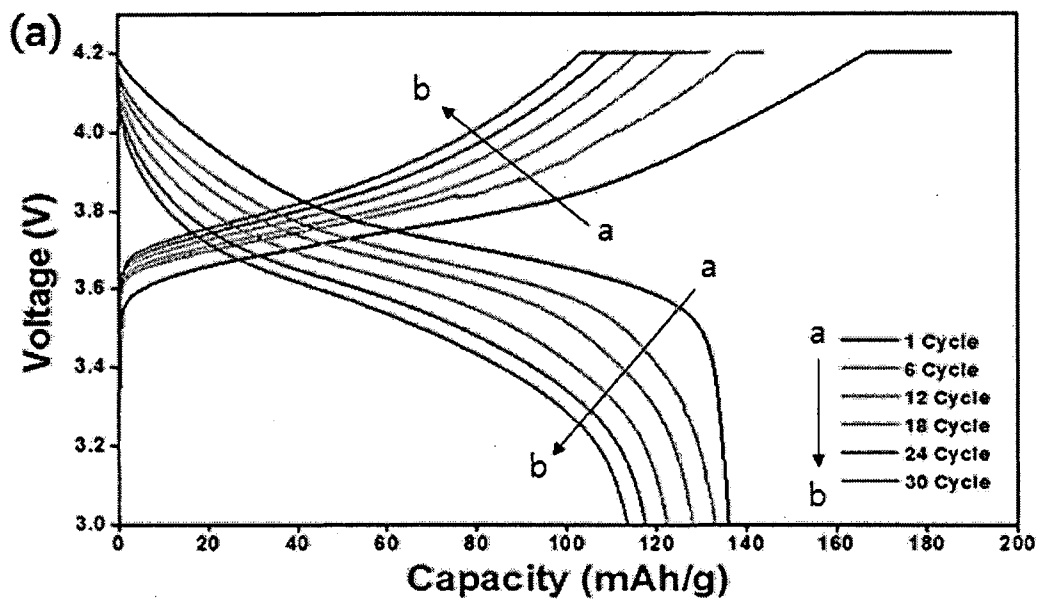
【도 2】



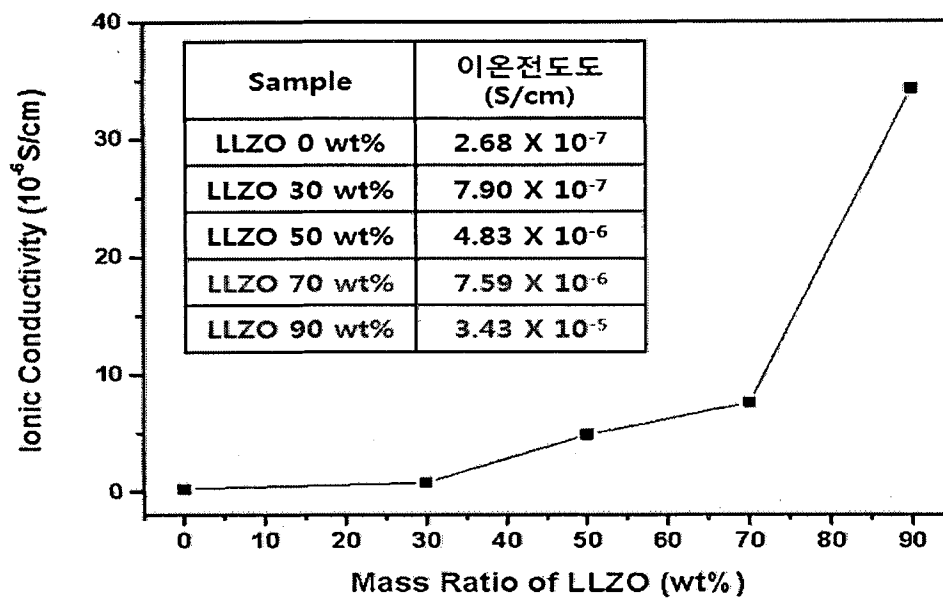
【도 3】



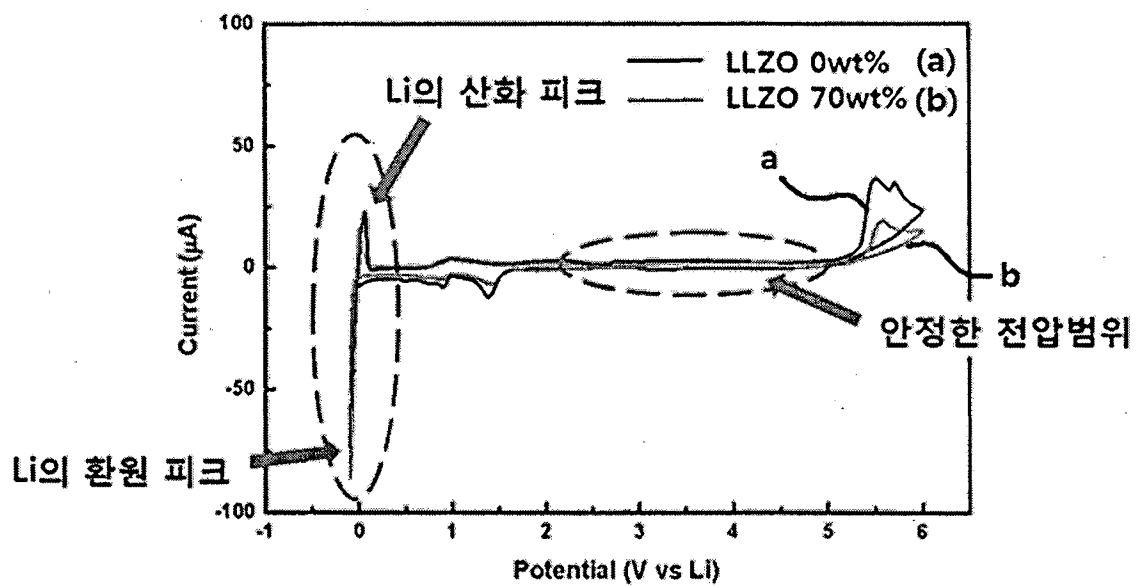
【도 4】



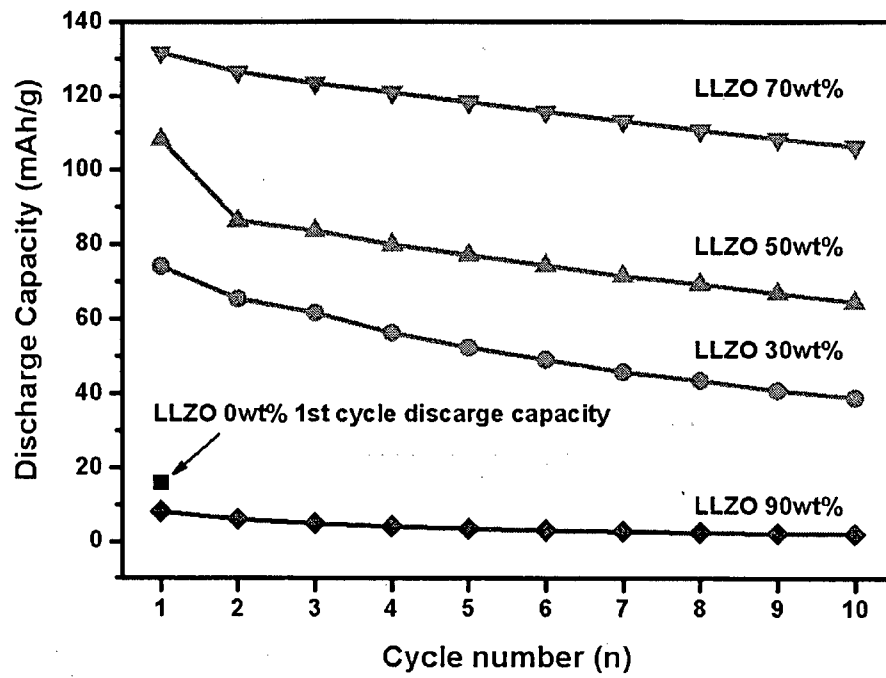
【도 5】



【도 6】



【도 7】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013120

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/056; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/054; H01M 10/052; H01M 10/04; H01M 10/0562; H01M 10/058; H01M 4/525; H01M 4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, solid electrolyte, all-solid-state, lithium salt, LLZO, lanthanum, zirconium, zirconium, garnet, conductive polymer, polyethylene oxide, PEO

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2015-0138267 A (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK)<br>09 December 2015<br>See abstract; paragraphs [0015]-[0022]; and claims 1-15.      | 1-16                  |
| A         | KR 10-2015-0000564 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 05 January 2015<br>See abstract; paragraphs [0085]-[0114]; and claims 1-17.                 | 1-16                  |
| A         | KR 10-2015-0041217 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS)<br>16 April 2015<br>See abstract; paragraphs [0019]-[0047]; and claims 1-6.      | 1-16                  |
| A         | KR 10-2015-0125810 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE)<br>10 November 2015<br>See abstract; paragraphs [0023]-[0043]; and claims 1-5. | 1-16                  |
| A         | JP 2014-110149 A (MURATA MFG. CO., LTD.) 12 June 2014<br>See paragraphs [0014]-[0031].                                                           | 1-16                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 FEBRUARY 2017 (17.02.2017)

Date of mailing of the international search report

17 FEBRUARY 2017 (17.02.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

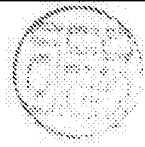
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/013120**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                      | Publication<br>date                                  |
|-------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| KR 10-2015-0138267 A                      | 09/12/2015          | EP 2976798 A1<br>JP 2016-517146 A<br>US 2014-0287305 A1<br>WO 2014-153534 A1 | 27/01/2016<br>09/06/2016<br>25/09/2014<br>25/09/2014 |
| KR 10-2015-0000564 A                      | 05/01/2015          | US 2014-0377655 A1                                                           | 25/12/2014                                           |
| KR 10-2015-0041217 A                      | 16/04/2015          | KR 10-1556701 B1                                                             | 02/10/2015                                           |
| KR 10-2015-0125810 A                      | 10/11/2015          | KR 10-1596947 B1                                                             | 25/02/2016                                           |
| JP 2014-110149 A                          | 12/06/2014          | US 2014-0154586 A1                                                           | 05/06/2014                                           |

| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                 |                                                                                                                             |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------|--------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|------------------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>H01M 10/056; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/054; H01M 10/052; H01M 10/04; H01M 10/0562; H01M 10/058; H01M 4/525; H01M 4/505<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지, 고체 전해질, 전고체, 리튬염, LLZO, lanthanum, 지르코늄, zirconium, 가넷, 전도성 고분자, 폴리에틸렌옥사이드, PEO                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                 |                                                                                                                             |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| <b>C. 관련 문헌</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0138267 A (유니버시티 오브 메릴랜드, 컬리지 파크) 2015.12.09<br/>요약; 단락 [0015]-[0022]; 및 청구항 1-15 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0000564 A (삼성전자주식회사) 2015.01.05<br/>요약; 단락 [0085]-[0114]; 및 청구항 1-17 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0041217 A (한국기계연구원) 2015.04.16<br/>요약; 단락 [0019]-[0047]; 및 청구항 1-6 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0125810 A (한국전기연구원) 2015.11.10<br/>요약; 단락 [0023]-[0043]; 및 청구항 1-5 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-110149 A (MURATA MFG CO., LTD.) 2014.06.12<br/>단락 [0014]-[0031] 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                                 |                                                                                                                             | 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 | A | KR 10-2015-0138267 A (유니버시티 오브 메릴랜드, 컬리지 파크) 2015.12.09<br>요약; 단락 [0015]-[0022]; 및 청구항 1-15 참조. | 1-16 | A | KR 10-2015-0000564 A (삼성전자주식회사) 2015.01.05<br>요약; 단락 [0085]-[0114]; 및 청구항 1-17 참조. | 1-16 | A | KR 10-2015-0041217 A (한국기계연구원) 2015.04.16<br>요약; 단락 [0019]-[0047]; 및 청구항 1-6 참조. | 1-16 | A | KR 10-2015-0125810 A (한국전기연구원) 2015.11.10<br>요약; 단락 [0023]-[0043]; 및 청구항 1-5 참조. | 1-16 | A | JP 2014-110149 A (MURATA MFG CO., LTD.) 2014.06.12<br>단락 [0014]-[0031] 참조. | 1-16 |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                      | 관련 청구항                                                                                                                      |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | KR 10-2015-0138267 A (유니버시티 오브 메릴랜드, 컬리지 파크) 2015.12.09<br>요약; 단락 [0015]-[0022]; 및 청구항 1-15 참조. | 1-16                                                                                                                        |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | KR 10-2015-0000564 A (삼성전자주식회사) 2015.01.05<br>요약; 단락 [0085]-[0114]; 및 청구항 1-17 참조.              | 1-16                                                                                                                        |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | KR 10-2015-0041217 A (한국기계연구원) 2015.04.16<br>요약; 단락 [0019]-[0047]; 및 청구항 1-6 참조.                | 1-16                                                                                                                        |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | KR 10-2015-0125810 A (한국전기연구원) 2015.11.10<br>요약; 단락 [0023]-[0043]; 및 청구항 1-5 참조.                | 1-16                                                                                                                        |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | JP 2014-110149 A (MURATA MFG CO., LTD.) 2014.06.12<br>단락 [0014]-[0031] 참조.                      | 1-16                                                                                                                        |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                 |                                                                                                                             |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                 |                                                                                                                             |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2017년 02월 17일 (17.02.2017)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                 | 국제조사보고서 발송일<br>2017년 02월 17일 (17.02.2017)                                                                                   |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br><br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                 | 심사관<br>이동욱<br>전화번호 +82-42-481-8163<br> |       |                            |        |   |                                                                                                 |      |   |                                                                                    |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                                  |      |   |                                                                            |      |

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

**PCT/KR2016/013120**

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                       | 공개일                                                  |
|-----------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| KR 10-2015-0138267 A  | 2015/12/09 | EP 2976798 A1<br>JP 2016-517146 A<br>US 2014-0287305 A1<br>WO 2014-153534 A1 | 2016/01/27<br>2016/06/09<br>2014/09/25<br>2014/09/25 |
| KR 10-2015-0000564 A  | 2015/01/05 | US 2014-0377655 A1                                                           | 2014/12/25                                           |
| KR 10-2015-0041217 A  | 2015/04/16 | KR 10-1556701 B1                                                             | 2015/10/02                                           |
| KR 10-2015-0125810 A  | 2015/11/10 | KR 10-1596947 B1                                                             | 2016/02/25                                           |
| JP 2014-110149 A      | 2014/06/12 | US 2014-0154586 A1                                                           | 2014/06/05                                           |