

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 5월 12일 (12.05.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/098151 A1

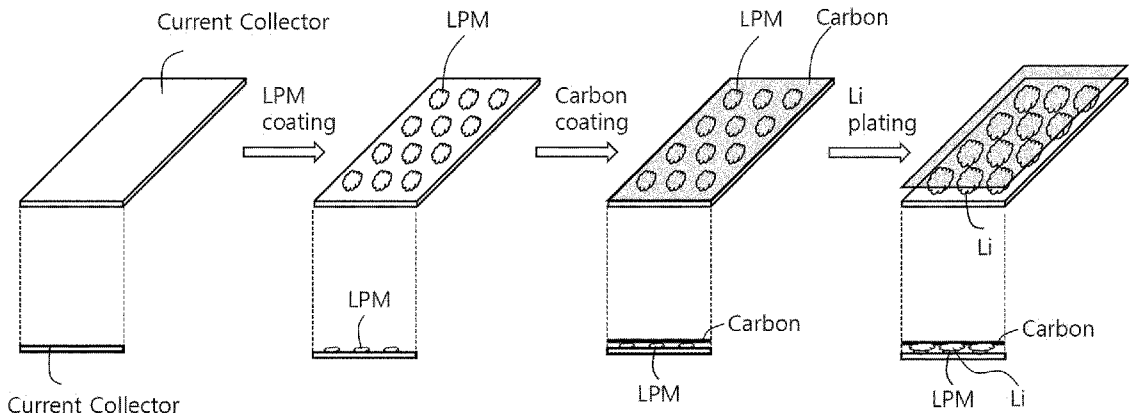
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/016035
- (22) 국제출원일: 2021년 11월 5일 (05.11.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2020-0146810 2020년 11월 5일 (05.11.2020) KR
10-2021-0034266 2021년 3월 16일 (16.03.2021) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이정필 (LEE, Jung Pil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 조성주 (CHO, Sung Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김슬참 (KIM, Sul Cham); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원,

Daejeon (KR). 한혜은 (HAN, Hyea Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 하회진 (HAH, Hoe Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 박상준 (PARK, Sang Jun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인명륜 (MYUNGRYUN IP & LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로113, 5층9호, 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, 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, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID STATE BATTERY COMPRISING COATING LAYER AND ION TRANSFER LAYER, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 코팅층과 이온 전달층을 포함하는 전고체전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지.



(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode for an all-solid state battery and a lithium secondary battery comprising the negative electrode for an all-solid state battery, the negative electrode comprising: a negative electrode current collector formed from an electrically conductive metal material; a coating layer added to one surface or both surfaces of the negative electrode current collector and comprising a lithiophilic material; and an ion transfer layer positioned on the coating layer and comprising amorphous carbon in which lithium ions can move.

(57) 요약서: 본원발명은, 전기 전도성의 금속 소재로 이루어진 음극 집전체, 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 부가되어 있고, 리튬 친화물질(Lithiophilic Material)을 포함하는 코팅층, 상기 코팅층 상에 위치하며 리튬 이온이 이동할 수 있는 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 포함하는 전고체전지용 음극 및 상기 전고체전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 대한 것이다. 대표도: 도 1



WO 2022/098151 A1

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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 코팅층과 이온 전달층을 포함하는 전고체전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지.

기술분야

- [1] 본원발명은 2020년 11월 05일자 대한민국 특허 출원 제2020-0146810호 및 2021년 03월 16일자 대한민국 특허 출원 제2021-0034266호 에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본원발명은 코팅층과 이온 전달층을 포함하는 전고체전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대한 것이다. 구체적으로, 음극에서 리튬 플레이팅이 국부적으로 일어나는 것을 방지하고, 리튬의 전착위치를 특정함으로써 양극과 음극 간에 단락이 발생하는 것을 방지할 수 있는 기술에 대한 것이다.

배경기술

- [3] 재사용이 가능하며 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지는 화석 연료의 사용을 획기적으로 줄일 수 있을 뿐 아니라 에너지의 사용에 따른 부산물이 발생하지 않기 때문에 친환경 특성을 갖는 새로운 에너지원으로 주목받고 있다.
- [4] 상기 리튬 이차전지는 웨어러블(wearable) 디바이스 또는 포터블(portable) 디바이스뿐 아니라, 전기자동차와 같은 고출력 및 고에너지밀도를 갖는 디바이스의 에너지원으로도 각광받고 있다. 이에, 작동 전압 및 에너지 밀도가 높은 리튬 이차전지에 관한 연구가 더욱 활발해지고 있다.
- [5] 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이로 리튬 이온이 이동하는 과정을 통해 충전과 방전이 이루어지는데, 음극으로 이동한 일부 리튬 이온은 음극 표면에 부착되어서 리튬핵을 형성하고, 상기 리튬핵은 성장하여 나뭇가지 모양의 결정체인 리튬 덴드라이트가 될 수 있다.
- [6] 음극의 표면에서 형성되어 성장한 리튬 덴드라이트가 양극과 접촉하게 되면 리튬 이차전지의 단락이 일어나는 원인이 될 수 있으며, 이는 리튬 이차전지의 수명을 단축하고 안정적인 성능을 확보하는 데에도 문제가 될 수 있다.
- [7] 종래의 리튬 이차전지는 이러한 문제 때문에 흑연을 음극재로 사용하고 있으며, 이로 인해 에너지 밀도가 낮아지는 단점이 있다.
- [8] 에너지 밀도를 높이기 위하여 안정성이 높은 전고체전지에서 리튬을 음극 활물질로 사용하는 것이 제안되어 있다. 리튬을 음극 활물질로 사용하는 방법으로는 리튬 또는 리튬 합금을 음극 활물질로 사용하는 방법, 또는 음극 집전체 상에 음극 활물질층을 형성하지 않은 상태에서 충전에 의해 음극 집전체와 고체 전해질의 계면에서 석출되는 리튬을 활물질로 사용하는 방법이 있다.
- [9] 리튬을 음극 활물질로 사용하는 경우, 충전시에 음극 측에 리튬이 석출되고,

음극 활물질층을 형성하지 않는 경우, 음극 집전체 상에 리튬이 석출된다. 이와 같이 음극 측에 석출된 리튬은 전고체전지가 충방전을 반복하면 고체 전해질의 틈새를 통해 리튬 덴드라이트로 성장할 수 있다. 상기 리튬 덴드라이트는 전지의 단락 또는 용량 저하의 원인이 될 수 있다.

- [10] 특허문헌 1은 리튬 덴드라이트가 발생하는 것을 방지하기 위하여, 제1리튬 친화층, 제2리튬 친화층 및 페로브스카이트층으로 구성된 복합층을 포함하는 전극을 개시한다.
- [11] 특허문헌 1은 전극 표면에 리튬 친화층이 순차적으로 배치되는 구조를 적용함으로써, 리튬 이온이 상기 전극 표면에 균일하게 부착될 수 있는 바, 리튬 덴드라이트의 발생을 방지할 수 있음을 개시한다.
- [12] 특허문헌 1은 액체 전해액을 포함하는 리튬 이차전지의 수명특성 개선을 제시하고 있으며, 리튬핵이 생성되는 전위를 낮춤으로써 리튬 덴드라이트가 생기는 것을 방지하는 방법은 인식하고 있으나, 리튬이 부착되는 위치를 특정할 수 있는 기술은 제시하지 못하고 있다.
- [13] 리튬 이차전지에서 리튬 이온이 음극 표면 중 일부에 국부적으로 플레이팅되는 것을 방지할 뿐 아니라, 리튬핵이 형성되더라도 양극 측으로 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 방지할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.
- [14] (특허문헌 1) 중국 공개특허공보 제110571413호 (2019.12.13) ('특허문헌 1')

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본원발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 리튬 이차전지, 특히 고에너지밀도를 갖는 전고체전지에서 리튬 덴드라이트에 의해 리튬 이차전지의 성능이 저하되는 것을 방지하고, 리튬 이차전지의 수명을 연장함으로써 수율을 향상시킬 수 있는 전고체전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [16] 이러한 목적을 달성하기 위한 본원발명은, 전고체전지용 음극으로서, 전기 전도성의 금속 소재로 이루어진 음극 집전체, 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 부가되어 있고, 리튬 친화물질(Lithiophilic Material)을 포함하는 코팅층, 상기 코팅층 상에 위치하며 리튬 이온이 이동할 수 있는 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 이온 전달층은 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [18] 상기 음극 집전체 상에 음극 합제층이 형성되지 않을 수 있다.
- [19] 상기 리튬 친화물질은 Au, Ag, Pt, Zn, Si 및 Mg을 포함하는 금속, 및 CuO, ZnO, CoO 및 MnO를 포함하는 금속산화물 가운데 어느 하나 이상일 수 있다.
- [20] 상기 코팅층을 구성하는 리튬 친화물질은 나노 입자 형태일 수 있는 바, 금속 나노 입자 또는 금속산화물 나노 입자가 음극 집전체 상에 부착된 형태일 수

있다.

- [21] 본원발명은, 또한, 상기 전고체전지용 음극의 제조방법을 제공하는 바, 구체적으로, (a) 음극 집전체를 준비하는 단계, (b) 상기 음극 집전체의 양면 중 적어도 일측 외면에 리튬 친화물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계, 및 (c) 상기 코팅층 상에 이온 전달층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 각 단계는 순차적으로 진행될 수 있다.
- [22] 본원발명은 또한, 상기 전고체전지용 음극, 고체 전해질층 및 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [23] 본원발명에 따른 리튬 이차전지에서, 상기 전고체전지용 음극은 상기 리튬 친화물질이 코팅층에 분산되어 있고, 상기 리튬 친화물질 상에서 리튬 플레이팅(Li plating)이 일어날 수 있다.
- [24] 본원발명에 따른 리튬 이차전지에서, 상기 전고체전지용 음극은, 음극 집전체와 대면하는 이온 전달층의 일면에서 리튬 전착이 이루어질 수 있다.
- [25] 본원발명에 따른 리튬 이차전지에서, 상기 전고체전지용 음극은 음극 집전체의 제1면과 제2면 중 제1면에만 코팅층과 이온 전달층이 형성되며, 상기 제1면 상에 양극이 배치되는 모노셀을 포함할 수 있다.
- [26] 상기 모노셀에 있어서, 상기 음극 집전체 상에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층 상에 상기 이온 전달층이 형성될 수 있다.
- [27] 본원발명에 따른 리튬 이차전지에서, 상기 전고체전지용 음극은 음극 집전체의 제1면과 제2면 각각에 코팅층과 이온 전달층이 형성되며, 상기 제1면 및 제2면 각각에 제1양극과 제2양극이 배치되는 바이셀을 포함하는 리튬 이차전지이다
- [28] 상기 바이셀에 있어서, 상기 음극 집전체 상에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층 상에 상기 이온 전달층이 형성될 수 있다.
- [29] 본원발명은 또한, 상기 과제의 해결 수단을 다양하게 조합한 형태로도 제공이 가능하다.

발명의 효과

- [30] 이상에서 설명한 바와 같이, 본원발명은 전고체전지용 음극 집전체 상에 리튬 친화물질이 넓게 분산되기 때문에 음극으로 이동한 리튬이 넓게 퍼져서 분포할 수 있다. 따라서 음극 집전체 표면에 국부적으로 리튬이 부착됨으로써 리튬핵 생성 에너지가 증가하는 것을 방지할 수 있다.
- [31] 또한, 상기 리튬 친화물질을 포함하는 코팅층 상에 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층이 형성되는 바, 리튬 이온이 음극 집전체 방향으로 이동할 수 있고, 상기 이온 전달층의 음극 집전체 방향 일면에서 리튬이 증착되는 바, 리튬 덴드라이트가 형성되더라도 상기 이온 전달층을 뚫고 양극 방향으로 성장하는 것을 지연시킬 수 있다.
- [32] 이와 같이 리튬 친화물질을 포함하는 코팅층과 이온 전달층의 조합으로 이루어진 구조로 인해, 음극 집전체 표면에서 리튬의 균일한 전착을 유도할 수

있다.

- [33] 따라서 이와 같은 음극을 포함하는 전고체전지는 수명이 향상되고 안전성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본원발명에 따른 음극을 제조하는 과정을 나타낸 모식도이다.
 [35] 도 2는 실시예 2에서 제조된 음극의 SEM사진이다.
 [36] 도 3은 실시예 2에서 제조된 음극 단면의 SEM사진이다.
 [37] 도 4는 비교예 1에서 제조된 음극의 SEM사진이다.
 [38] 도 5는 비교예 2에서 제조된 음극의 SEM사진이다.
 [39] 도 6은 비교예 3에서 제조된 음극의 SEM사진이다.
 [40] 도 7은 비교예 6에서 제조된 음극 단면의 SEM사진이다.
 [41] 도 8은 비교예 7에서 제조된 음극의 SEM사진이다.
 [42] 도 9는 비교예 8에서 제조된 음극의 SEM사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [43] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본원발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본원발명을 쉽게 실시할 수 있는 실시예를 상세히 설명한다. 다만, 본원발명의 바람직한 실시예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본원발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [44] 또한, 도면 전체에 걸쳐 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고, 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를 포함한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [45] 또한, 구성요소를 한정하거나 부가하여 구체화하는 설명은, 특별한 제한이 없는 한 모든 발명에 적용될 수 있으며, 특정한 발명에 대한 설명으로 한정되지 않는다.
- [46] 또한, 본원의 발명의 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐서 단수로 표시된 것은 별도로 언급되지 않는 한 복수인 경우도 포함한다.
- [47] 또한, 본원의 발명의 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐서 "또는"은 별도로 언급되지 않는 한 "및"을 포함하는 것이다. 그러므로 "A 또는 B를 포함하는"은 A를 포함하거나, B를 포함하거나, A 및 B를 포함하는 상기 3가지 경우를 모두 의미한다.
- [48] 또한, 모든 수치 범위는 명확하게 제외한다는 기재가 없는 한, 양 끝의 값과 그 사이의 모든 중간값을 포함한다.
- [49] 본원발명에 따른 전고체전지용 음극은 전기 전도성의 금속 소재로 이루어진

음극 집전체, 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 부가되어 있고, 리튬 친화물질(Lithiophilic Material)을 포함하는 코팅층, 상기 코팅층 상에 위치하며 리튬 이온이 이동할 수 있는 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 포함할 수 있다.

- [50] 본원발명에 따른 전고체전지용 음극은, 음극 집전체 상에 음극 합제층을 별도로 포함하지 않는 형태이다. 따라서 본 명세서에서, 음극 표면에 코팅층이 형성된다는 표현은, 음극 집전체 표면에 코팅층이 형성된다는 것과 동일한 의미로 사용된다.
- [51] 상기 음극 집전체의 종류는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 그 형태는 표면에 미세한 요철이 형성되거나 또는 미형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.
- [52] 예를 들어, 황화물계 고체전해질을 사용하는 경우에는 구리 소재의 음극 집전체를 사용하는 경우 황산구리가 형성될 수 있는 바, 이를 방지하기 위하여 니켈 또는 스테인리스 스틸 소재의 음극 집전체를 사용할 수 있다.
- [53] 상기 음극 집전체의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 μm 내지 30 μm 로 사용할 수 있고, 상세하게는 10 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 만일 음극 집전체의 두께가 30 μm 를 초과하면 전극의 부피당 용량이 감소하게 되는 문제가 있고, 5 μm 미만이면 전극 제조시 접힘 현상이 발생할 수 있다.
- [54] 상기 코팅층을 구성하는 리튬 친화물질은 리튬과 반응성이 높은 물질로서, 상기 코팅층과 이온 전도층이 형성된 음극에 양극을 결합하여 전지셀을 제조하고, 상기 전지셀에 충방전을 진행하면, 음극으로 이동한 리튬 이온이 상기 코팅층을 구성하는 리튬 친화물질 상에 리튬 플레이팅(Li plating) 및 전착이 일어난다.
- [55] 상기 코팅층에 포함되는 리튬 친화물질은 Au, Ag, Pt, Zn, Si 및 Mg을 포함하는 금속, 및 CuO, ZnO, CoO 및 MnO를 포함하는 금속산화물 가운데 어느 하나 이상일 수 있다.
- [56] 본원발명은 리튬 친화물질이 음극 집전체의 표면 상에서 전체적으로 분산되어 있으나, 부분적으로 음극 집전체가 노출되도록 리튬 친화물질이 응집되어 아일랜드 형상으로 존재할 수 있다.
- [57] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 친화물질은 상기 음극 집전체의 전체 면적을 기준으로 5 % 내지 100 %의 범위로 분포할 수 있으며, 상세하게는 10 % 내지 90 %의 범위로 분포할 수 있고, 더욱 상세하게는 30% 내지 80 %의 범위로 분포할 수 있다. 또한, 더욱 상세하게는 상기 리튬 친화물질은 상기 음극 집전체의 전체 면적을 기준으로 50 % 내지 70 %의 범위로 분포할 수 있다.
- [58] 상기 리튬 친화물질의 면적이 음극 집전체의 전체 면적을 기준으로 5 % 보다

작은 경우에는 리튬 친화물질의 분포 면적이 좁아서 이에 의한 효과를 얻기 어려운 문제가 있으므로 바람직하지 않다.

- [59] 이와 같이, 본원발명에 따른 전고체전지용 음극은, 상기 리튬 친화물질이 음극 집전체 표면 중 일부에만 국부적으로 전착되지 않고 넓은 범위에 분산되어 있기 때문에, 리튬 핵생성 전위를 낮출 수 있다. 즉, 음극 집전체 표면의 특정한 일부 영역에서 리튬핵이 형성되는 것을 최소화할 수 있다. 따라서 음극 집전체 표면에 리튬이 균일하게 전착 및 성장하여 리튬 덴드라이트가 형성되는 것을 억제할 수 있다.
- [60] 또한, 본원발명은 코팅층 상에 이온 전달층이 형성되어 있는 바, 상기 이온 전달층을 통해 리튬 이온이 양극에서 음극으로 이동하거나, 또는 음극에서 다시 양극으로 이동하는 데에 장애가 되지 않고, 음극으로 이동하는 리튬 이온을 음극 집전체 방향으로 전달할 수 있다.
- [61] 이와 관련하여 도 1은 본원발명에 따른 음극을 제조하는 과정을 모식적으로 나타내고 있다.
- [62] 도 1을 참조하면, 음극 집전체 상에 리튬 친화물질(LPM)을 포함하는 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층 상에 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 형성한다. 이후, 이와 같이 제조된 음극을 고체 전해질층 및 양극과 적층하여 전지를 제조하고, 충방전을 진행하면, 상기 이온 전달층을 통과하여 음극으로 이동한 리튬 이온이 리튬 친화물질 상에 부착되어 플레이팅되지만, 리튬이 성장을 하더라도 이온 전달층을 뚫고 올라오지는 못하게 된다.
- [63] 즉, 상기 코팅층에 플레이팅된 리튬이 성장하는 경우, 상기 이온 전달층에 의해 성장이 저해되기 때문에, 종래에 리튬핵이 성장된 리튬 덴드라이트가 양극 방향으로 연장되어 양극과 접촉하는 문제를 방지할 수 있다.
- [64] 본원발명에 따른 전고체전지용 음극에 있어서, 상기 이온 전달층은 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 폴리테트라플루오로에틸렌 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상세하게는, 상기 이온 전달층은 카본블랙과 같은 비정질 탄소를 포함할 수 있다.
- [65] 상기 비정질 탄소는 탄소 원자로 구성된 육각 망목면의 크기가 작고, 적층 성장이 잘 발달되지 못하여 무질서한 구조를 가지며, 육각 망목면으로 구성된 미세 결정자들이 서로 엉켜 있거나, 또는 상기 미세 결정자들이 비정질상과 혼합되어 있는 구조를 갖는다. 이에, 리튬 이온이 흑연층 평면 사이에 삽입되는 것 외에, 탄소층의 결함, 및 불완전한 적층 구조에 의해 발생한 공극들과 선단면 측에 삽입될 수 있다.
- [66] 본원발명의 이온 전달층은 비정질 탄소를 포함하는바, 상기 비정질 탄소는 음극 집전체 쪽으로 리튬 이온을 원활하게 전달한다. 음극 집전체와 대면하는

방향의 이온 전달층의 외면에서 리튬의 전착이 이루어지고, 이와 반대 방향의 이온 전달층 외면에는 리튬의 전착이 이루어지지 않는다. 따라서 양극과 대면하는 이온 전달층의 외면에는 리튬 덴드라이트가 발생하지 않게 되는 바, 리튬 이차전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

- [67] 반면에, 일반적으로 음극 활물질로 사용되는 천연 흑연 및 인조 흑연과 같은 결정질 흑연으로 이온 전달층을 형성하는 경우에는, 상기 결정질 흑연 내에 리튬이 삽입된 이후 양극과 대면하는 상기 이온 전달층에서 외면에 리튬이 전착된다. 이와 같이 리튬이 전착되어 리튬 덴드라이트로 성장하여 고체 전해질층을 통과하게 되면 쇼트를 유발하게 된다.
- [68] 이에, 본원발명과 같이 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 포함하는 경우, 결정질 흑연을 이온 전달층으로 사용하는 것과 비교할 때, 안전성을 확보할 수 있다.
- [69] 하나의 구체적인 예에서, 상기 이온 전달층을 구성하는 주요 성분인 탄소제들 간의 결합력을 확보할 수 있도록, 상기 이온 전달층은 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [70] 또한, 상기 이온 전달층은, 상기 코팅층 및/또는 음극 집전체에 대한 상기 이온 전달층의 결합력을 향상시키기 위한 바인더를 포함할 수 있다.
- [71] 즉, 상기 바인더는 상기 이온 전달층의 구성물질들 간의 결합력을 확보하기 위하여 사용될 수 있고, 또는 상기 이온 전달층과 코팅층 및/또는 음극 집전체에 대한 결합력을 확보하기 위하여 사용될 수 있다.
- [72] 상기 바인더는 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 숄폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [73] 본원발명은, 또한, 상기 전고체전지용 음극의 제조방법을 제공하는 바, 구체적으로, (a) 음극 집전체를 준비하는 단계, (b) 상기 음극 집전체의 양면 중 적어도 일측 외면에 리튬 친화물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계, 및 (c) 상기 코팅층 상에 이온 전달층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 각 단계는 순차적으로 진행될 수 있다.
- [74] 상기 코팅층을 구성하는 리튬 친화물질은 나노 입자 형태일 수 있는 바, 금속 나노 입자 또는 금속산화물 나노 입자가 음극 집전체 상에 부착된 형태일 수 있다.
- [75] 상기 음극 집전체 상에 코팅층을 형성하는 방법 및 이온 전달층을 형성하는 방법은, 독립적으로, 액침(Immersion), 스핀 코팅(Spin Coating), 딥 코팅(Dip Coating), 스프레이 코팅(Spray Coating), 닥터 블레이드(Doctor Blade), 용액 캐스팅(Solution Casting), 드랍 코팅(Drop Coating), PVD(Physical Vapor

Deposition) 및 CVD(Chemical Vapor Deposition)를 포함하는 그룹 중 어느 하나 이상에 의해 진행될 수 있다.

[76] 상기 음극 집전체 상에 코팅층을 형성하는 방법 및 이온 전달층을 형성하는 방법은 건식 코팅 방법으로 진행될 수 있다.

[77] 본원발명은 상기 전고체전지용 음극, 고체 전해질층 및 양극을 포함하는 전극조립체가 전지케이스에 수용된 리튬 이차전지를 포함한다.

[78] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질을 포함하고 있는 양극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 양극 합제에는, 필요에 따라, 바인더, 도전제, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.

[79] 상기 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체는, 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[80] 상기 양극 활물질은 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질이며, 하기 화학식 1 내지 3으로 표현되는 양극 활물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[81] $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (1)

[82] $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (2)

[83] $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4$ (3)

[84] 상기 식에서, $0.8 \leq a \leq 1.2$; $0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.5$ 이고,

[85] M은 Ti, Cd, Cu, Cr, Mo, Mg, Al, Ni, Nb, V 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

[86] 즉, 상기 양극 활물질은 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 금속 산화물, 화학식 2로 표시되는 스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물 및 화학식 3으로 표시되는 올리빈 구조의 리튬 함유 인산화물로 구성된 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[87] 상기 층상 구조의 리튬 금속 산화물은 그 종류에 있어 제한되지는 않지만, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 및 이들에 타원소가 치환 또는 도핑된 물질로 구성된 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 들 수 있다.

[88] 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ (여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d < 1$ 임, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si 또는 Y 이고, A = F, P 또는 Cl 임)로 표현될 수 있다.

[89] 상기 스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물 또한 그 종류에 있어 제한되지는 않지만, 예를 들어, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 망간 산화물 및 이들에 타원소가

치환 또는 도핑된 물질로 구성된 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 들 수 있다.

- [90] 또한, 상기 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염도 그 종류에 있어 제한되지는 않지만, 예를 들어, 리튬 철인산화물 및 이에 타원소가 치환 또는 것을 들 수 있다.
- [91] 상기 타원소는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V 및 도핑된 물질로 구성된 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다.
- [92] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 관한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [93] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 에틸렌 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재, 그래핀 및 탄소나노튜브 등이 사용될 수 있다.
- [94] 상기 충진제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [95] 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질, 산화물계 고체전해질 또는 고분자계 고체전해질일 수 있다.
- [96] 상기 황화물계 고체전해질은, 황 원자(S)를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 전자 절연성을 가질 수 있다. 황화물계 고체전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하지만, 목적 또는 경우에 따라, Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함할 수 있다.
- [97] 구체적인 황화물계 무기 고체전해질로서, 예를 들면, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-H}_2\text{S}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-H}_2\text{S-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-Li}_2\text{O-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiBr-P}_2\text{S}_5$,

Li₂SLi₂O-P₂S₅, Li₂S-Li₃PO₄-P₂S₅, Li₂S-P₂S₅-P₂O₅, Li₂S-P₂S₅-SiS₂, Li₂S-P₂S₅-SiS₂-LiCl, Li₂S-P₂S₅-SnS, Li₂S-P₂S₅-Al₂S₃, Li₂S-GeS₂, Li₂S-GeS₂-ZnS, Li₂S-Ga₂S₃, Li₂S-GeS₂-Ga₂S₃, Li₂S-GeS₂-P₂S₅, Li₂S-GeS₂-Sb₂S₅, Li₂S-GeS₂-Al₂S₃, Li₂SSiS₂, Li₂S-Al₂S₃, Li₂S-SiS₂-Al₂S₃, Li₂S-SiS₂-P₂S₅, Li₂S-SiS₂-P₂S₅-LiI, Li₂S-SiS₂-LiI, Li₂S-SiS₂-Li₄SiO₄, Li₂SSiS₂-Li₃PO₄, 및 Li₁₀GeP₂S₁₂ 등이 사용될 수 있다.

[98] 황화물계 무기 고체전해질 재료를 합성하는 방법으로 비정질화법을 사용할 수 있다. 상기 비정질화법으로, 예를 들면 메커니컬 밀링법, 용액법 또는 용융 급랭법을 들 수 있다. 상온(25°C)에서의 처리가 가능해져, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있기 때문이다.

[99] 상기 산화물계 고체전해질은, 산소 원자(O)를 함유하고, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[100] 상기 산화물계 고체전해질로서, 예를 들면 Li_{xa}La_{ya}TiO₃ [xa=0.3~0.7, ya=0.3~0.7] (LLT), Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}(M^{bb}는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In 및 Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며, xb는 5≤xb≤10을 충족시키고, yb는 1≤yb≤4를 충족시키며, zb는 1≤zb≤4를 충족시키고, mb는 0≤mb≤2를 충족시키며, nb는 5≤nb≤20을 충족시킴), Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}(M^{cc}는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In 및 Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며, xc는 0≤xc≤5를 충족시키고, yc는 0≤yc≤1을 충족시키며, zc는 0≤zc≤1을 충족시키고, nc는 0≤nc≤6을 충족시킴), Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}(단, 1≤xd≤3, 0≤yd≤1, 0≤zd≤2, 0≤ad≤1, 1≤md≤7, 3≤nd≤13), Li_(3-2xe)M^{ee}_{xe}D^{ee}O(xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee}는 2개의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee}는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타냄), Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}(1≤xf≤5, 0<yf≤3, 1≤zf≤10), Li_{xg}S_{yg}O_{zg}(1≤xg≤3, 0<yg≤2, 1≤zg≤10), Li₃BO₃-Li₂SO₄, Li₂O-B₂O₃-P₂O₅, Li₂O-SiO₂, Li₆BaLa₂Ta₂O₁₂, Li₃PO_(4-3/2w)N_w(w는 w<1), LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO₄, 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃, NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 LiTi₂P₃O₁₂, Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O₁₂(단, 0≤xh≤1, 0≤yh≤1), 가넷형 결정 구조를 갖는 Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ) 등을 들 수 있다. 또는, Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 사용할 수 있다. 예를 들면 인산 리튬(Li₃PO₄), 인산 리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON, LiPOD¹(D¹은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt 및 Au 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등을 들 수 있다. 또는, LiA¹ON(A¹은, Si, B, Ge, Al, C 및 Ga 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등도 사용할 수 있다.

[101] 상기 고분자계 고체전해질은 각각 독립적으로 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질이거나, 유기 용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다.

[102] 예를 들어, 상기 고체 고분자 전해질은 이온 전도성 재질로 통상적으로 전고체전지의 고체전해질 재료로 사용되는 고분자 재료이면 특별히 한정되는

것은 아니다. 상기 고체 고분자 전해질은 예를 들어, 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신, 폴리에스테르설파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 또는 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 포함할 수 있다. 또는, 상기 고체 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(polyethyleneoxide) 주쇄에 폴레메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트, 폴리실록산 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지 (comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등이 포함될 수 있다.

- [103] 상기 고분자 겔 전해질은 리튬염을 포함하는 유기 전해액과 고분자 수지를 포함하는 것으로서, 상기 유기 전해액은 고분자 수지의 중량 대비 60~400 중량부를 포함하는 것이다. 겔 전해질에 적용되는 고분자는 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 폴리비닐클로라이드계(Polyvinylchloride, PVC), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(Methyl methacrylate), PMMA)계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride, PVDF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene: PVDF-HFP) 등이 포함될 수 있다.
- [104] 상기 전고체전지용 음극은 코팅층에 분산되어 있는 리튬 친화물질 상에서 리튬 플레이팅(Li plating)이 일어나고, 상기 이온 전달층은 상기 리튬 플레이팅에 의해 응집된 리튬이 통과하는 것을 차단할 수 있다. 따라서 플레이팅된 리튬의 성장은 상기 이온 전달층과 상기 코팅층 사이에서만 이루어질 수 있다.
- [105] 하나의 구체적인 예에서, 상기 전극조립체는 하나의 양극과 하나의 음극을 포함하는 모노셀(mono-cell)일 수 있다. 상기 리튬 친화물질을 포함하는 코팅층과 상기 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 조합한 음극을 구비하고, 리튬 덴드라이트가 양극 쪽으로 성장하는 것을 방지하기 위한 목적을 고려할 때, 상기 전고체전지용 음극은 음극 집전체의 장방향 외면인 제1면과 제2면 중 제1면에만 코팅층과 이온 전달층이 형성되며, 상기 제1면 상에 양극이 배치될 수 있다.
- [106] 상기와 같이 음극의 제1면에만 코팅층과 이온 전달층이 형성되는 음극은 양극의 양면 각각에 음극이 배치되는 C형 바이셀(bi-cell)인 경우에도 적용될 수 있으며, 상기 음극의 제1면이 양극과 대면하도록 배치될 수 있다.
- [107] 다른 하나의 구체적인 예에서, 상기 전극조립체는 음극의 양면 각각에 양극이 배치되는 A형 바이셀일 수 있다. 상기 리튬 친화물질을 포함하는 코팅층과 상기 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 조합한 음극을 구비하고, 리튬 덴드라이트가 양극 쪽으로 성장하는 것을 방지하기 위한 목적을 고려할 때, 상기 전고체전지용 음극은 음극 집전체의 장방향 외면인 제1면과 제2면 각각에 코팅층과 이온 전달층이 형성되며, 상기 제1면 및 제2면 각각에 제1양극과

제2양극이 배치될 수 있다.

- [108] 이하에서는, 본원발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본원발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본원발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [109] <실시예 1>
- [110] 전고체전지용 양극을 제조하기 위하여, 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 고체전해질로서 아기로다이트($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$), 도전재로서 퍼니스 블랙 및 바인더로서 폴리테트라플루오로에틸렌을 77.5 : 19.5 : 1.5 : 1.5 중량비로 준비하고, 아니솔(Anisole)에 분산 및 교반하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 14 μm 두께의 알루미늄 집전체에 닥터 블레이드를 이용하여 도포한 후, 100 °C에서 12시간 동안 진공 건조하여 양극을 제조하였다.
- [111] 고체전해질층을 제조하기 위하여, 고체전해질로서 아기로다이트($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)와 바인더로서 폴리테트라플루오로에틸렌을 95 : 5의 중량비로 아니솔에 분산 및 교반하여 고체전해질층 슬러리를 제조하였다. 이를 폴리에틸렌테레프탈레이트 이형 필름에 코팅한 후 100 °C에서 12시간 동안 진공 건조하여 고체전해질층을 제조하였다.
- [112] 코팅층과 이온 전달층을 포함하는 전고체전지용 음극을 제조하기 위하여, 10 μm 두께의 니켈 집전체 상에 Ag를 30 nm의 크기로 스퍼터링하여 Ag층으로 된 코팅층을 형성하였다. 이후, 상기 Ag층 상에 아세틸렌 블랙과 폴리불화비닐리덴이 97 : 3 중량비로 혼합된 슬러리를 코팅하여 이온 전달층을 형성한 후 건조하여 다층 구조를 갖는 음극을 제조하였다.
- [113] 상기 양극, 고체전해질층 및 음극을 순차적으로 적층하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [114] <실시예 2>
- [115] 이온 전달층을 제조하기 위하여 아세틸렌 블랙 대신에 퍼니스 블랙을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [116] <비교예 1>
- [117] 음극으로서, 코팅층과 이온 전달층을 포함하지 않고 니켈 집전체를 단독으로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [118] <비교예 2>
- [119] 음극으로서, 니켈 집전체 상에 Ag를 30 nm의 크기로 스퍼터링하여 코팅층만 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [120] <비교예 3>
- [121] 음극으로서, 니켈 집전체 상에 퍼니스 블랙과 폴리불화비닐리덴이 97 : 3 중량비로 혼합된 슬러리를 코팅하여 이온 전달층만 형성한 것을 제외하고, 상기

실시에 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[122] <비교예 4>

[123] 음극으로서, 니켈 집전체 상에 인조흑연과 폴리불화비닐리텐이 97 : 3 중량비로 혼합된 슬러리를 코팅하여 이온 전달층만 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[124] <비교예 5>

[125] 이온 전달층을 제조하기 위하여 천연 흑연을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[126] <비교예 6>

[127] 이온 전달층을 제조하기 위하여 인조 흑연을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[128] <비교예 7>

[129] 음극으로서, 퍼니스 블랙과 Ag이 3 : 1 중량비로 혼합된 혼합물을 제조하고 상기 혼합물과 폴리불화비닐리텐이 97 : 3 중량비로 구성된 혼합층을 니켈 집전체 상에 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 전지를 제조하였다.

[130] <비교예 8>

[131] 음극으로서, 니켈 집전체 상에 상기 실시예 2에서 제조된 이온 전달층을 형성하고, 상기 이온 전달층 상에 코팅층을 형성한 점을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 전지를 제조하였다.

[132] <실험예 1>

[133] 상기 실시예 1, 실시예 2와 비교예 1 내지 비교예 8에서 제조된 전지를 이용하여, 60 °C에서 4.25V까지 정전류-정전압 모드로 0.05C로 충전하고, 3.0V까지 0.05C로 방전하여 초기 충전 용량과 효율을 측정하였다. 이와 같이 측정된 충전용량, 방전용량, 충전 효율, 및 쇼트(short) 발생률을 하기 표 1에 기재하였다.

[134] [표1]

	충전용량 (mAh)	방전용량 (mAh)	충방전 효율 (%)	Short 발생률 (%)
실시예 1	236	202	85.6	0
실시예 2	232	203	87.5	0
비교예 1	231	167	72.3	75
비교예 2	233	204	87.6	33
비교예 3	232	204	87.9	33
비교예 4	233	204	87.6	67
비교예 5	245	202	82.4	67
비교예 6	238	203	85.3	67
비교예 7	235	203	86.4	0
비교예 8	230	202	87.8	66

- [135] 상기 표 1을 참조하면, 실시예들 및 비교예들에서 제조된 모든 리튬 이차전지들의 비교예 1을 제외하고 충방전 효율은 유사한 수준으로 측정되었다.
- [136] 음극으로서 음극 집전체만 단독으로 사용한 비교예 1의 경우에는 핵생성 전위(nucleation potential)가 높아서 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 억제하기 어렵기 때문에, 충방전 효율이 낮게 나오고, 쇼트 발생률도 가장 높음을 알 수 있다.
- [137] 음극 집전체 상에 코팅층만 형성된 비교예 2와 음극 집전체 상에 이온 전달층만 형성된 비교예 3의 경우, 비교예 1에 비해 충방전 효율과 쇼트 발생률이 크게 감소함을 확인할 수 있다.
- [138] 결정질 탄소를 사용한 비교예 4, 비교예 5, 및 6의 경우 매우 높은 쇼트 발생률을 보인다.
- [139] 실시예 1 및 실시예 2와 같이 집전체 상에 코팅층과 이온 전달층이 순차적으로 형성된 경우에는, 핵생성 전위를 낮출 수 있고 리튬 덴드라이트가 이온 전달층을 뚫고 성장하지 못하기 때문에, 쇼트가 발생하지 않는다.
- [140] 이온 전달층과 코팅층이 혼합된 비교예 7의 경우 쇼트 발생률이 낮게 나타났지만, 아래 실험예 2를 참고하면 충방전 횟수에 있어서 문제점이 있는 것으로 나타났다.
- [141] 집전체 상에 이온 전달층이 형성되고, 상기 이온 전달층 상에 코팅층이 형성된 비교예 8의 경우에는, 쇼트 발생률이 여전히 높게 측정되는 바, 이는 이온 전달층 표면 및/또는 코팅층 위로 리튬이 석출되기 때문으로 보인다.
- [142] 이와 같이, 이온 전달층에 비정질 탄소를 사용하는 음극을 포함하는 경우에는 안전성이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.
- [143] <실험예 2>
- [144] 상기 실시예 1과 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 8에서 제조된 전지들의 수명특성을 평가하기 위하여, 전압범위 4.2V 내지 3.7V에서 0.1C 충전/0.1C 방전 조건으로 충방전을 진행하였다.
- [145] 충방전은 쇼트가 발생할 때까지 진행하였고, 하기 표 2에는 쇼트가 발생하기 직전까지의 사이클 횟수와 용량 유지율을 기재하였다.

[146] [표2]

	쇼트 발생 직전 총방전 횟수	용량 유지율 (%)
실시예 1	400	81.3
실시예 2	400	81.3
비교예 1	9	64.2
비교예 2	121	77.7
비교예 3	18	74.5
비교예 4	5	75.4
비교예 5	4	71.3
비교예 6	8	79.5
비교예 7	183	78.2
비교예 8	48	76.1

- [147] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1과 실시예 2는 400회까지 총방전을 진행할 때까지 쇼트가 발생하지 않았다.
- [148] 비교예 1 대비 코팅층이 형성된 비교예 2와 이온 전달층이 형성된 비교예 3에서 총방전 횟수가 증가하여 수명 특성이 향상된 효과가 나타나지만, 실시예 1 및 실시예 2와 비교할 때, 여전히 낮은 용량 유지율을 나타내고 있다.
- [149] 결정질 탄소를 사용한 비교예 4, 비교예 5, 및 6의 경우 매우 낮은 총방전 횟수를 보인다.
- [150] 이온 전달층과 코팅층이 혼합된 혼합층을 적용한 비교예 7은 비교예 2 및 비교예 3보다 용량 유지율이 개선된 결과를 나타냈고, 집전체, 이온 전달층 및 코팅층 순서로 형성된 비교예 8은 비교예 3보다 쇼트 발생 시점이 지연된 결과를 나타내고 있지만, 실시예 1 및 실시예 2의 전지는 비교예 7 전지보다 2배 이상, 비교예 8의 전지보다 약 8배 이상 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.
- [151] 이온 전달층에 결정질 흑연을 사용한 점만 다른 비교예 5 및 비교예 6은 현저히 낮은 총방전 횟수를 나타낼 뿐만 아니라 용량 유지율이 70%대로 나타나는 반면, 이온 전달층에 비정질 탄소를 사용한 실시예 1과 실시예 2는 400회의 총방전에서도 80% 이상의 용량 유지율을 나타내고 있다.
- [152] 따라서 비정질 탄소를 이온 전달층에 포함하는 경우에는 사이클 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [153] 상기 실시예 2, 비교예 1 내지 3, 비교예 6 내지 8에서 제조된 음극의 SEM 사진을 도 2 내지 도 9에 나타내었다. 도 2는 실시예 2에서 제조된 음극의 SEM사진이며, 도 3은 실시예 2에서 제조된 음극 단면의 SEM사진이다. 도 4, 5, 6은 각각 비교예 1, 2, 3에서 제조된 음극의 SEM사진이며, 도 7은 비교예 6에서 제조된 음극 단면의 SEM사진이다. 도 8, 9는 각각 비교예 7, 8에서 제조된 음극의 SEM사진이다.
- [154] 도 2 내지 도 9를 참조하면, 도 2(실시예 2)와 도 6(비교예 3)의 음극은 표면에

이온 전달층이 형성된 상태이다. 상기 이온 전달층은 내부에 많은 포어(pore)가 형성되어 있기 때문에, 리튬 이온이 음극 방향으로 이동이 가능한 형태임을 알 수 있다. 실시예 2는 코팅층에 리튬 이온의 분포 범위가 넓어지고, 이로 인해 핵생성 전위가 낮아지는 바, 이온 전달층을 통과한 리튬 이온에 의해 리튬핵이 형성되기 어렵고, 리튬 핵이 형성되더라도 상기 이온 전달층을 뚫을 정도로 성장하지는 못한다. 따라서 0%의 쇼트 발생률이 나타난 것으로 해석할 수 있다.

- [155] 그러나, 코팅층을 포함하지 않는 비교예 3(도 6)은 핵생성 전위가 낮아 국부적인 리튬핵의 성장이 일어나기 때문에 비교예 2(도 5)보다 수명 특성이 낮게 나타난다.
- [156] 도 4(비교예 1)의 음극은 니켈 집전체의 표면이며, 도 5(비교예 2)와 도 9(비교예 8)는 음극은 표면에 코팅층이 형성된 상태이다. 상기 실험 결과에서 알 수 있듯이, 비교예 8은 비교예 2보다 쇼트 발생률이 높고 수명 특성도 열악한 것으로 나타난다.
- [157] 도 8(비교예 7)의 음극은 표면에 혼합층이 형성된 상태인 바, 쇼트 발생률이 0%로 나타났다. 그러나, 코팅층상에 이온 전달층이 형성된 실시예 1, 2와 비교할 때, 열악한 수명 특성을 나타내고 있다.
- [158] 도 3은 실시예 2에서 제조된 음극 단면의 SEM사진이고, 도 7은 비교예 6에서 제조된 음극 단면의 SEM사진이다.
- [159] 도 3을 참조하면, 실시예 2의 음극은 퍼니스 블랙을 포함하는 이온 전달층에서 음극 집전체(Ni foil)와 대면하는 일측면에 리튬이 전착된 것을 확인할 수 있다.
- [160] 도 7을 참조하면 비교예 6의 음극은 인조흑연을 포함하는 이온 전달층에서 음극 집전체(Ni foil)와 대면하는 면과 반대쪽 일측면에 리튬이 전착된 것을 확인할 수 있다.
- [161] 즉, 인조흑연과 같이 결정질 흑연을 이온 전달층에 포함하는 경우에는, 양극과 대면하는 방향의 이온 전달층 외면에 리튬 전착이 일어난다. 따라서 리튬 덴드라이트가 성장하여 고체 전해질층을 뚫고 양극과 접촉될 수 있는 바, 짧은 충방전 횟수 경과 후 쇼트가 일어나는 결과가 나타난다.
- [162] 반면에, 퍼니스 블랙과 같은 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층을 포함하는 경우에는, 이온 전달층의 외면 중 음극 집전체 방향에만 리튬 전착이 이루어지기 때문에 높은 사이클 특성과 용량 유지율을 확보할 수 있는 바, 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [163] 본원발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본원발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

- [164] 본원발명은 코팅층과 이온 전달층을 포함하는 전고체전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대한 것이다. 구체적으로, 음극에서 리튬 플레이팅이 국부적으로 일어나는 것을 방지하고, 리튬의 전착위치를 특정함으로써 양극과

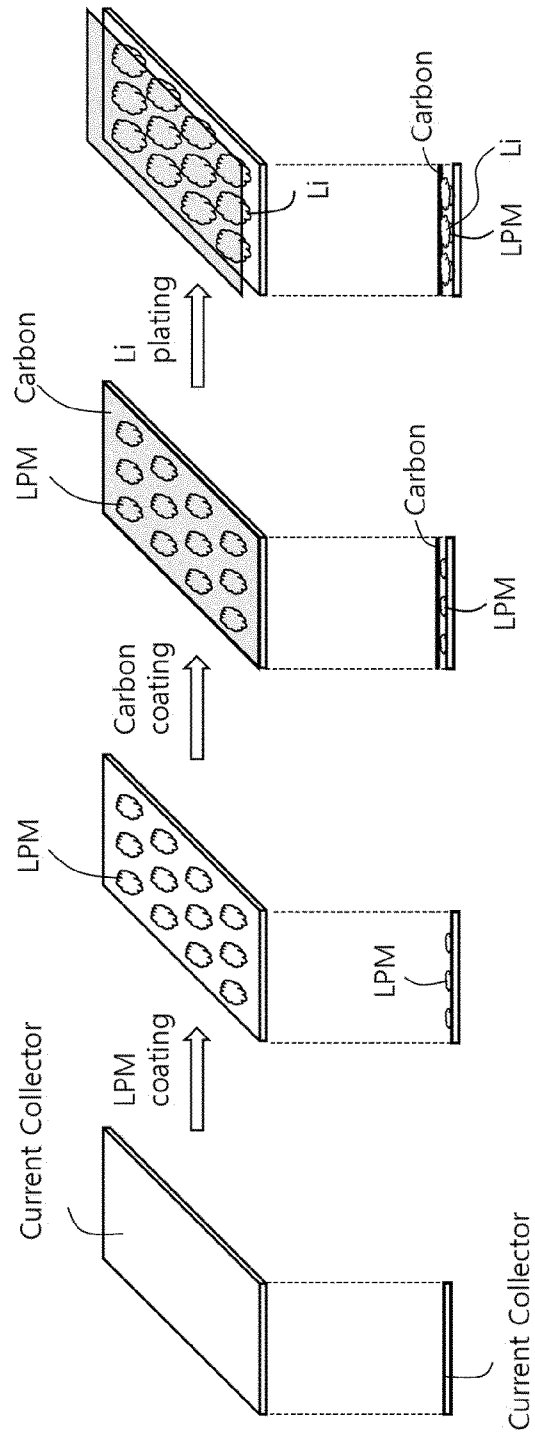
음극 간에 단락이 발생하는 것을 방지할 수 있는 기술에 대한 것인바, 산업상 이용 가능하다.

청구범위

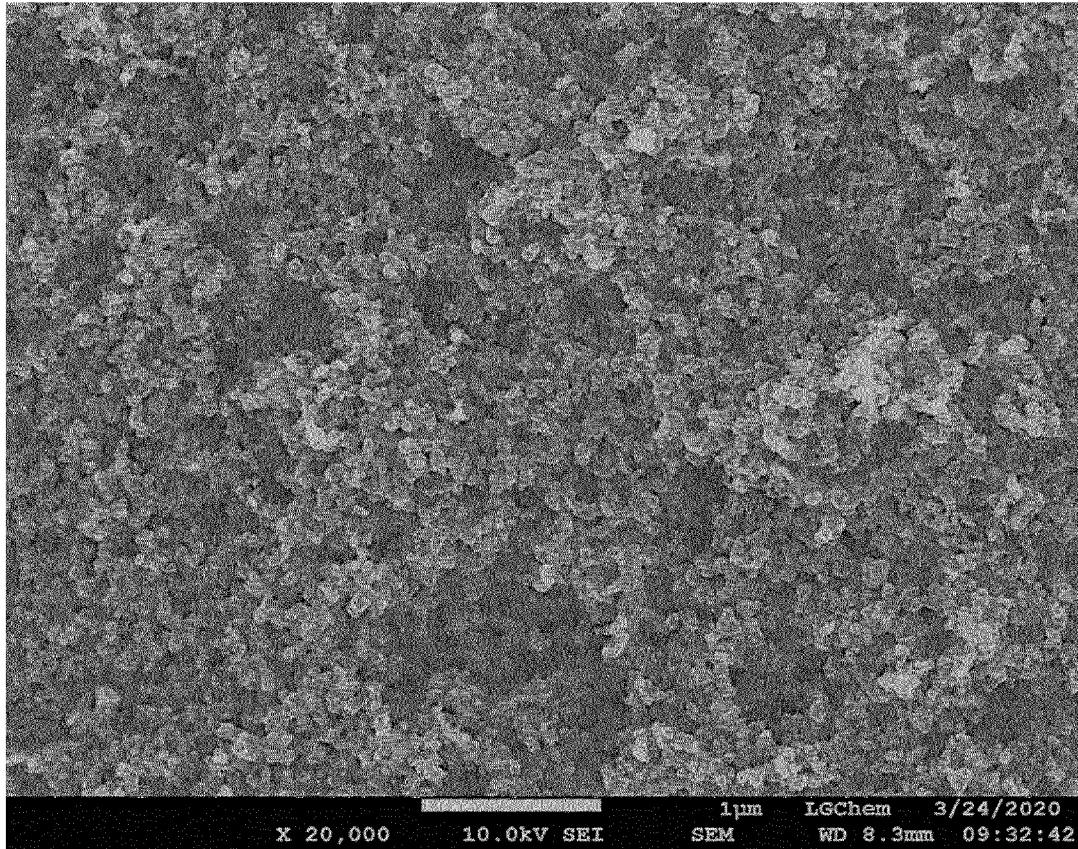
- [청구항 1] 전고체전지용 음극으로서,
전기 전도성의 금속 소재로 이루어진 음극 집전체;
상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 부가되어 있고, 리튬 친화물질(Lithiophilic Material)을 포함하는 코팅층;
상기 코팅층 상에 위치하며 리튬 이온이 이동할 수 있는 비정질 탄소를 포함하는 이온 전달층;
을 포함하는 전고체전지용 음극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이온 전달층은 바인더를 더 포함하는 전고체전지용 음극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 음극 집전체 상에 음극 합제층이 형성되지 않은 전고체전지용 음극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 친화물질은 Au, Ag, Pt, Zn, Si 및 Mg을 포함하는 금속, 및 CuO, ZnO, CoO 및 MnO를 포함하는 금속산화물 가운데 어느 하나 이상인 전고체전지용 음극.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전고체전지용 음극, 고체전해질층 및 양극을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 전고체전지용 음극은 상기 리튬 친화물질이 코팅층에 분산되어 있고,
상기 리튬 친화물질 상에서 리튬 플레이팅(Li plating)이 일어나는 리튬 이차전지.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 전고체전지용 음극은, 음극 집전체와 대면하는 이온 전달층의 일면에서 리튬 전착이 이루어지는 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 전고체전지용 음극은 음극 집전체의 제1면과 제2면 중 제1면에만 코팅층과 이온 전달층이 형성되며,
상기 제1면 상에 양극이 배치되는 모노셀을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 음극 집전체 상에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층 상에 상기 이온 전달층이 형성되는 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 전고체전지용 음극은 음극 집전체의 제1면과 제2면 각각에 코팅층과 이온 전달층이 형성되며,
상기 제1면 및 제2면 각각에 제1양극과 제2양극이 배치되는 바이셀을

포함하는 리튬 이차전지.
[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 음극 집전체 상에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층 상에 상기 이온
전달층이 형성되는 리튬 이차전지.

[도 1]



[도2]

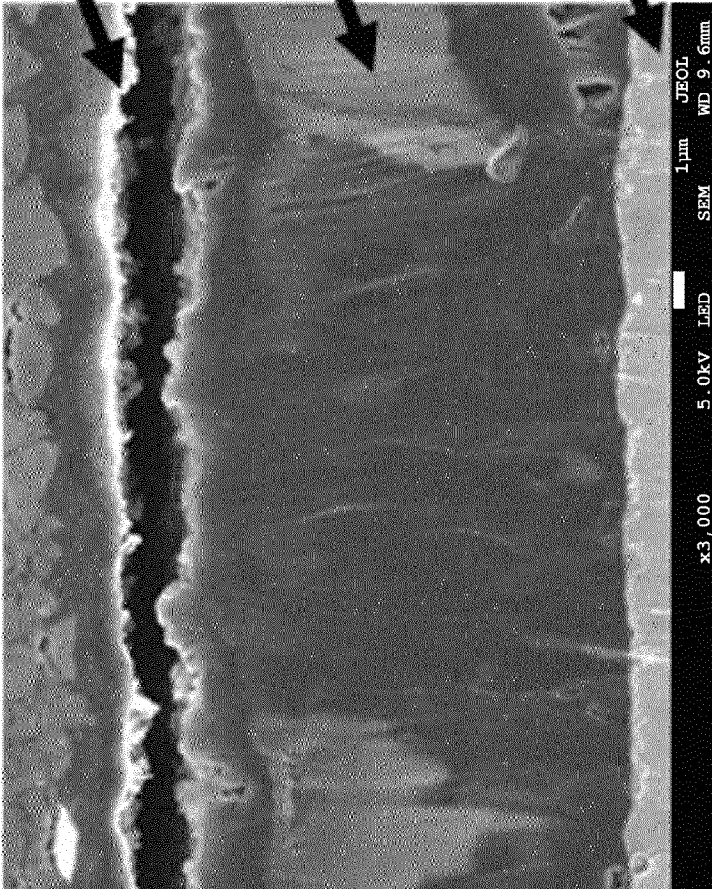


[도3]

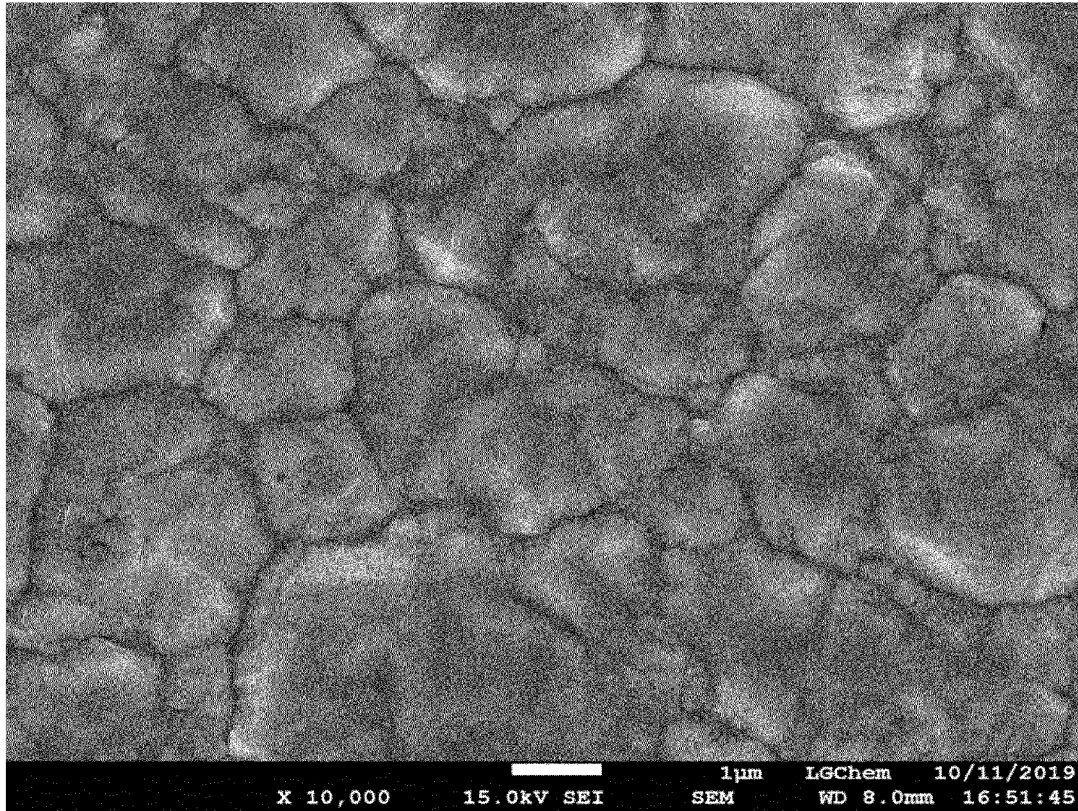
Furnace black

Li

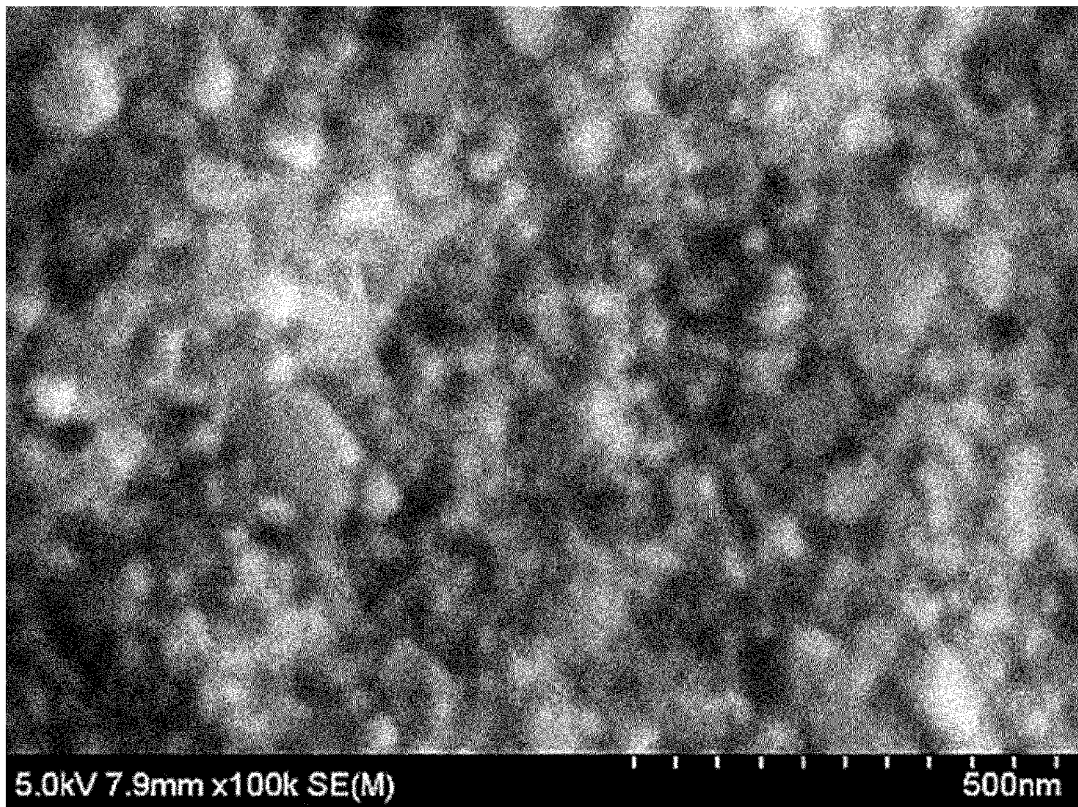
Ni foil



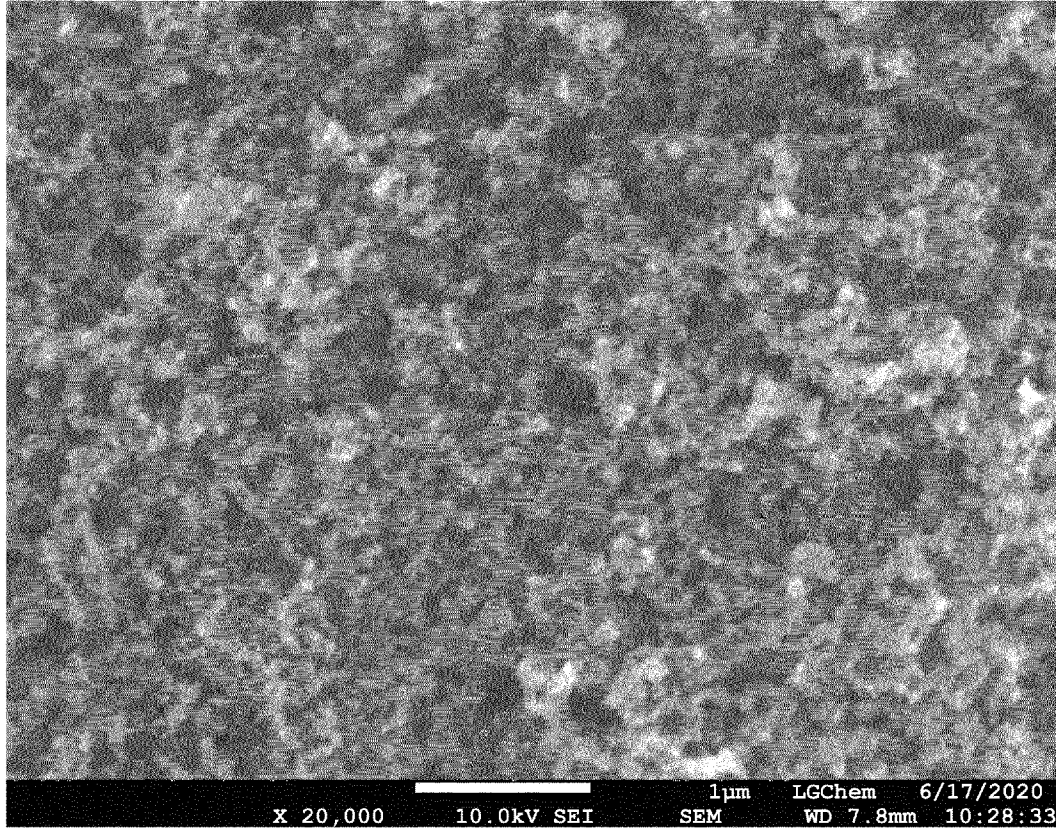
[도4]



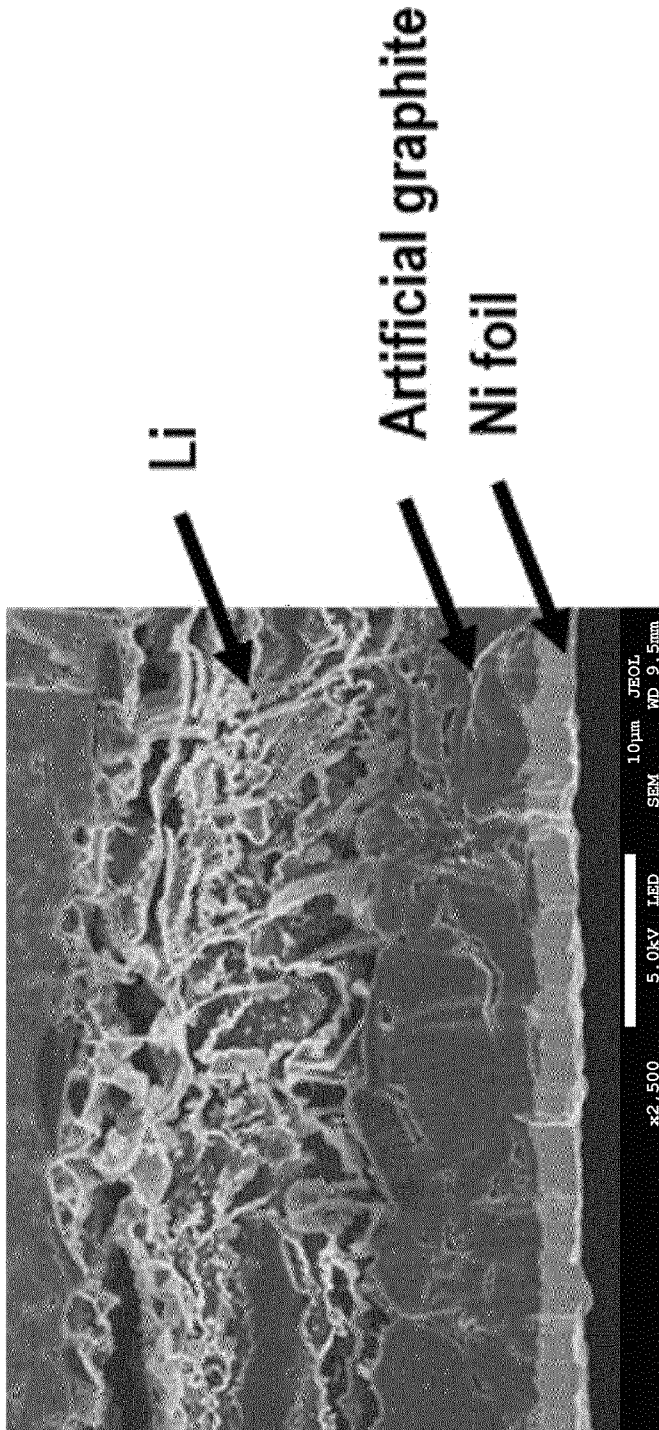
[도5]



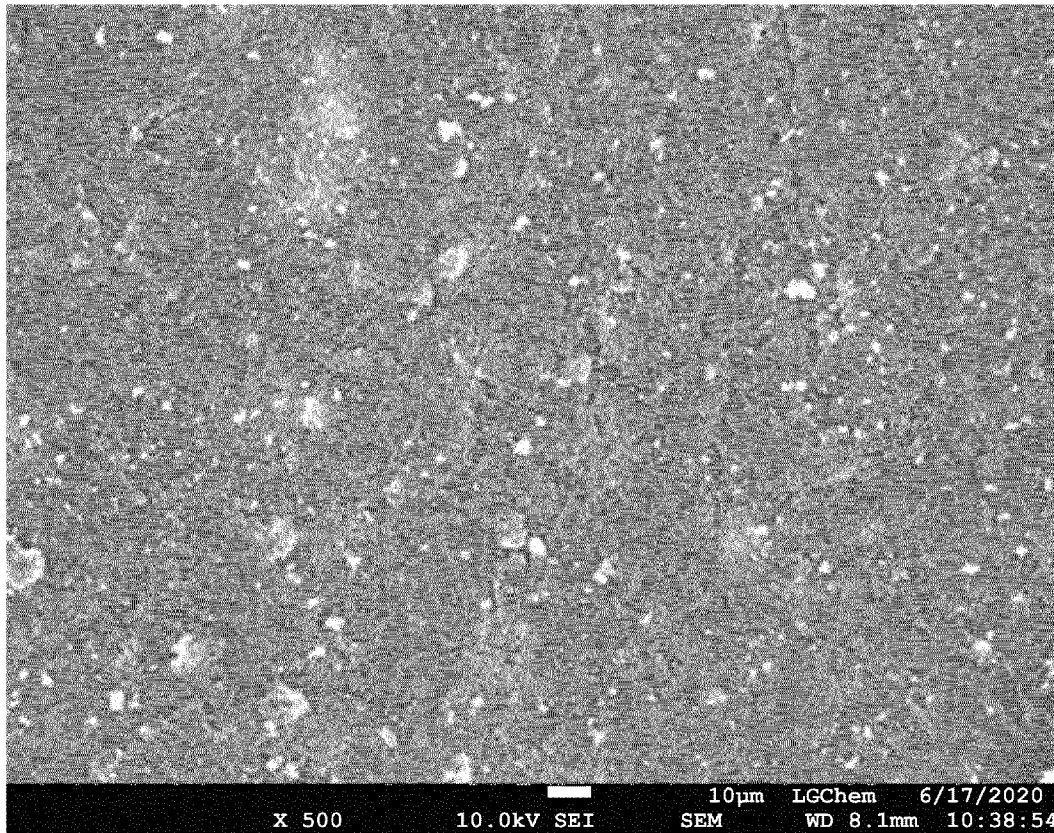
[도6]



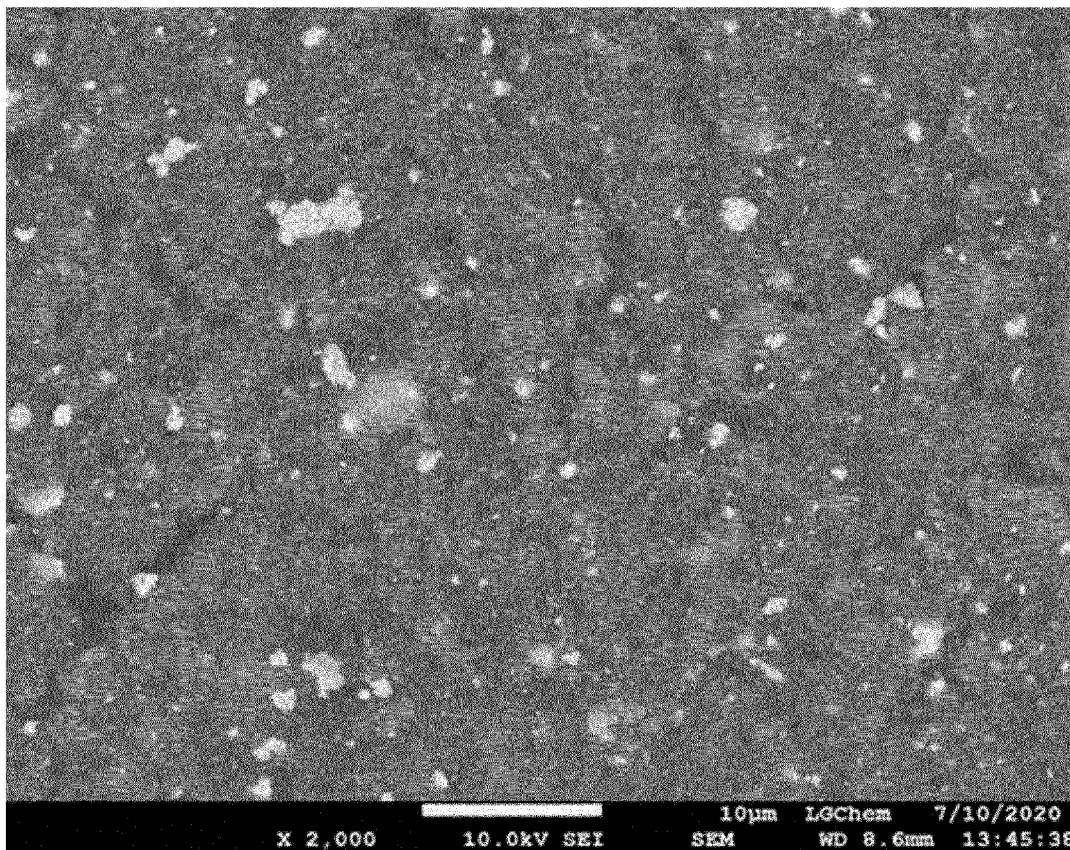
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/016035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)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 4/13(2010.01); H01G 11/22(2013.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01)		
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: 음극(negative electrode), 리튬 친화성 물질(lithiophilic material), 전고체 전지(all-solid battery), 코팅층(coating layer), 비정질 탄소(amorphous carbon), 이온 전달층(ion transport layer)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2020-0078479 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 01 July 2020 (2020-07-01) See paragraphs [0082]-[0085], [0087], [0110], [0124], [0140], [0164], [0165], [0195] and [0196]; and figures 2 and 3.	1-9
Y		10,11
Y	KR 10-2017-0075482 A (LG CHEM, LTD.) 03 July 2017 (2017-07-03) See paragraphs [0055] and [0057].	10,11
A	KR 10-2018-0091678 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) See entire document.	1-11
A	KR 10-2013-0056902 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 30 May 2013 (2013-05-30) See entire document.	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 February 2022		Date of mailing of the international search report 14 February 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/016035

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG, N. et al. Regulating lithium nucleation and growth by zinc modified current collectors. Nano research. 2020 (publication date: 01 January 2020), vol. 13, no. 1, pp. 45-51. See entire document.	1-11
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/016035

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0078479 A	01 July 2020	CN 111656573 A	11 September 2020
		EP 3714500 A2	30 September 2020
		JP 2019-096610 A	20 June 2019
		US 10985407 B2	20 April 2021
		US 2019-0157723 A1	23 May 2019
		US 2021-0210791 A1	08 July 2021
		WO 2019-103470 A2	31 May 2019
		WO 2019-103470 A3	15 August 2019
KR 10-2017-0075482 A	03 July 2017	KR 10-2099909 B1	26 May 2020
KR 10-2018-0091678 A	16 August 2018	JP 2018-129159 A	16 August 2018
		US 2018-0226633 A1	09 August 2018
		US 2021-0408522 A1	30 December 2021
		US 2021-0408523 A1	30 December 2021
KR 10-2013-0056902 A	30 May 2013	JP 2012-084523 A	26 April 2012
		JP 5168395 B2	21 March 2013
		KR 10-1611677 B1	11 April 2016
		US 2013-0143117 A1	06 June 2013
		US 9373848 B2	21 June 2016
		WO 2012-036288 A1	22 March 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13(2010.01); H01G 11/22(2013.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극(negative electrode), 리튬 친화성 물질(lithiophilic material), 전고체 전지(all-solid battery), 코팅층(coating layer), 비정질 탄소(amorphous carbon), 이온 전달층(ion transport layer)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2020-0078479 A (삼성전자주식회사) 2020.07.01 단락 [0082]-[0085], [0087], [0110], [0124], [0140], [0164], [0165], [0195], [0196]; 도면 2, 3	1-9
Y		10,11
Y	KR 10-2017-0075482 A (주식회사 엔지화학) 2017.07.03 단락 [0055], [0057]	10,11
A	KR 10-2018-0091678 A (삼성전자주식회사) 2018.08.16 전문	1-11
A	KR 10-2013-0056902 A (다이킨 교교 가부시기가이샤) 2013.05.30 전문	1-11
A	ZHANG, N. 등, "Regulating lithium nucleation and growth by zinc modified current collectors", Nano research, 2020(공개일자: 2020.01.01), 제13권, 제1호, 페이지 45-51 전문	1-11
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2022년02월11일(11.02.2022)	2022년02월14일(14.02.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0078479 A	2020/07/01	CN 111656573 A	2020/09/11
		EP 3714500 A2	2020/09/30
		JP 2019-096610 A	2019/06/20
		US 10985407 B2	2021/04/20
		US 2019-0157723 A1	2019/05/23
		US 2021-0210791 A1	2021/07/08
		WO 2019-103470 A2	2019/05/31
		WO 2019-103470 A3	2019/08/15
KR 10-2017-0075482 A	2017/07/03	KR 10-2099909 B1	2020/05/26
KR 10-2018-0091678 A	2018/08/16	JP 2018-129159 A	2018/08/16
		US 2018-0226633 A1	2018/08/09
		US 2021-0408522 A1	2021/12/30
		US 2021-0408523 A1	2021/12/30
KR 10-2013-0056902 A	2013/05/30	JP 2012-084523 A	2012/04/26
		JP 5168395 B2	2013/03/21
		KR 10-1611677 B1	2016/04/11
		US 2013-0143117 A1	2013/06/06
		US 9373848 B2	2016/06/21
		WO 2012-036288 A1	2012/03/22