(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 6 월 5 일 (05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/116265 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0585 (2010.01) ***H01M 4/13*** (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) ***H01M 4/70*** (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/015355

(22) 국제출원일: 2024 년 10 월 11 일 (11.10.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0166203 2023 년 11 월 27 일 (27.11.2023) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.)** [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (KR).

(72) 발명자: **이대진 (LEE, Daejin)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원 (KR). **최성원 (CHOI, Seong Won)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원 (KR). **김예은 (KIM, Yeeun)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원 (KR). **김지영 (KIM, Ji Young)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원 (KR).

(74) 대리인: **김성호 (KIM, Sung Ho)**; 06221 서울특별시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM타워) (워너비특허법률사무소) (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

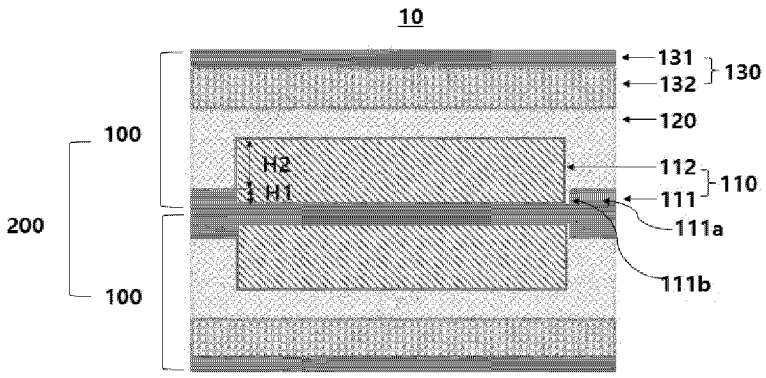
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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))

WO 2025/116265 A1

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 전고체 전지 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an all-solid-state battery and a method for manufacturing same. More specifically, the all-solid-state battery according to the present invention has a positive electrode active material layer that is surrounded by a positive electrode current collector and a solid electrolyte layer, thus preventing the positive electrode active material layer from sagging during a pressing process, and ensuring the structural stability of the battery.

(57) 요약서: 본 발명은 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명에 따른 전고체 전지는 양극 활물질층이 양극 집전체와 고체 전해질층에 의해 둘러싸인 형상이 되도록 하여, 가압 공정에서 양극 활물질층의 늘어짐이 방지되고, 전지의 구조적 안정성이 확보될 수 있다.

발명의 설명

발명의 명칭: 전고체 전지 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 출원은 2023년 11월 27일자 한국 특허출원 제10-2023-0166203호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로 포함한다.

[2] 본 발명은 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 전지의 용량, 안정성, 출력, 대형화, 초소형화 등의 관점에서 현재 리튬 이차전지의 한계를 극복할 수 있는 다양한 전지들이 연구되고 있다.

[4] 대표적으로 리튬 이차전지에 비해 용량 측면에서 이론 용량이 매우 큰 금속-공기 전지(metal-air battery), 안정성 측면에서 폭발 위험이 없는 전고체 전지(all-solid-state battery), 출력 측면에서는 슈퍼 캐퍼시터(supercapacitor), 대형화 측면에서는 NaS 전지 혹은 RFB(redox flow battery), 초소형화 측면에서는 박막전지(thin film battery) 등이 학계 및 산업계에서 지속적인 연구가 진행되고 있다.

[5] 전고체 전지는 기존의 리튬 이차전지에서 사용되는 액체 전해질을 고체로 대체한 전지를 의미하며, 전지 내 가연성의 용매를 사용하지 않아 종래 전해액의 분해반응 등에 의한 발화나 폭발이 전혀 발생하지 않으므로 안정성을 대폭 개선할 수 있다. 또한, 음극 소재로 Li 금속 또는 Li 합금을 사용할 수 있기 때문에 전지의 질량 및 부피에 대한 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[6] 일반적으로, 전부 고체로 이루어지는 전고체 전지의 제조를 위해서, 양극, 고체 전해질층 및 음극을 순서대로 적층하는 적층체 제작공정과 적층체를 배치한 후 외장체를 가압하는 공정으로 셀이 제조되었다. 전고체 전지에 사용되는 전극과 고체 전해질층은 크기가 모두 동일한 것은 아니다. 따라서, 가압하는 공정에서 전극 또는 고체 전해질층 간의 크기 차이로 인하여 끝단에서 크랙이 발생할 수 있다. 또한, 양극은 내부에 포함된 바인더 등에 의해 단단하지 않고 퍼짐성이 큰 특성을 가진다. 이에, 가압 공정에서 일방으로 누를 때 힘이 작용하지 않는 부분으로 양극의 일부가 밀려 균일하지 않게 늘어날 수 있고, 셀의 성능이 저하될 수도 있다.

[7] 도 1은 종래 기술에 따른 전고체 전지의 종단면을 나타낸 모식도이다.

[8] 종래 기술에 따른 전고체 전지의 단위셀(100)은 양극 집전체(111), 양극 활물질층(112), 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)이 순차적으로 적층된 구조를 가진다. 스택셀(200)은 복수 개의 단위셀(100)의 적층되어 형성되며, 예컨대 2개 이상의 단위셀(100)이 적층된 것일 수 있다. 단위셀(100) 제조 시 양극 집전체(111)와 양극 활물질층(112)을 포함하는 양극층(110)의 면적은 인접한 고체 전해질층(120)에 비해 작으므로, 양극층(110) 상에 고체 전해질층(120)을 정렬시키가 쉽지

않아 miss-align이 발생할 수도 있다. 또한, 상술한 바와 같은 구성 요소들을 적층한 후, 가압 시 인접한 양극 활물질층(112)과 고체 전해질층(120)의 면적의 차이로 인한 단차 때문에 고체 전해질층(120)에 크랙(C)이 발생하고, 적층된 구조 자체가 붕괴(D)될 경우, 양극층과 음극층의 접촉이 발생할 수가 있다.

[9] 따라서, 셀 조립 시 가압 공정에서 크랙이나 양극의 늘어남을 방지할 수 있도록, 전고체 전지의 구조적 안정성을 확보할 수 있는 기술개발이 요구되고 있다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 1) 일본공개특허 제2022-186164호

발명의 내용

기술적 과제

[13] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 단위셀 또는 복수 개의 단위셀이 적층된 스택셀을 포함하는 전고체 전지에서, 양극 집전체, 양극 활물질층, 고체 전해질층 및 음극층을 포함하는 단위셀 중 상대적으로 크기가 작은 양극 활물질층이 양극 집전체 및 고체 전해질층에 의해 둘러싸인 형태가 되도록 하여, 단위셀에 포함된 각 구성요소의 크기 편차가 없게 하여 구조적 안정성을 가지게 함으로써, 가압 공정에서 크랙의 발생이나, 양극의 늘어남과 같은 문제를 방지할 수 있다는 것을 확인하였다.

[14] 따라서, 본 발명의 목적은 구조적 안정성이 확보된 전고체 전지 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 단위셀을 포함하는 전고체 전지로서,

[16] 상기 단위셀은 양극층, 상기 양극층 상에 형성된 고체 전해질층 및 상기 고체 전해질층 상에 형성된 음극층을 포함하되,

[17] 상기 양극층은, 상기 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 및 상기 수용부에 수용된 양극 활물질층을 포함하고,

[18] 상기 고체 전해질층은 상기 양극 집전체 및 양극 활물질층에 접하여 형성된 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수용부의 높이는 상기 양극 활물질층의 높이에 비해 작은 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질층의 측면의 일부는 양극 집전체에 접하고, 일부는 고체 전해질층에 접하되,

[21] 상기 양극 활물질층의 측면에서 양극 집전체에 접하는 부분이, 고체 전해질층에 접하는 부분에 비해 작은 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 음극층은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하고,

[23] 상기 음극 활물질층이 상기 고체 전해질층과 접하도록 적층된 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[24] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 음극층은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 무음극 코팅층을 포함하고,

[25] 상기 무음극 코팅층이 상기 고체 전해질층과 접하도록 적층된 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[26] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단위셀은 2개 이상 적층된 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[27]

[28] 본 발명은 또한, (S1) 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 상에 양극 활물질층을 형성하는 단계;

[29] (S2) 상기 수용부를 제외한 양극 집전체 및 양극 활물질층 상에 고체 전해질층을 형성하는 단계;

[30] (S3) 상기 고체 전해질층 상에 음극층을 형성하는 단계; 및

[31] (S4) 상기 양극 집전체, 양극 활물질층, 고체 전해질층 및 음극층이 적층된 방향으로 압력을 가하여 접합하는 단계;를 포함하는 단위셀 제조 공정을 포함하는 전고체 전지의 제조방법을 제공한다.

[32] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압력은 400 Mpa 내지 700 Mpa인 것인, 전고체 전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[33] 본 발명의 전고체 전지에 포함된 단위셀은 양극층, 고체 전해질층 및 음극층이 순차적으로 적층된 구조로서, 상대적으로 크기가 작은 양극 활물질층이 양극 집전체 및 고체 전해질층으로 둘러싸인 형태가 되도록 하여, 단위셀의 횡단면의 면적이 일정하고 구조적인 안정성을 가지는 바, 가압 공정에서도 크랙의 발생을 방지하는 효과가 있다.

[34] 또한, 상기 양극 활물질층의 일부가 양극 집전체에 수용되어 접하고 있고, 상기 양극 활물질층의 다른 일부는 고체 전해질층에 의해 둘러싸여 있는 바, 가압 공정에서 양극 활물질층이 늘어나는 문제를 방지하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 종래 기술에 따른 전고체 전지의 종단면을 나타낸 모식도이다.

[36] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지의 종단면을 나타낸 모식도이다.

[37] 도 3a 내지 도 3d는 실시예 및 비교예에서 제조된 전고체 전지의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[38] 도 4은 실시예 및 비교예에서 제조된 전고체 전지의 수명 특성에 대한 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[39] 도 5a 내지 도 5c는 실시예 및 비교예에서 제조된 전고체 전지의 단면에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[40] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[41] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[42]

[43] **전고체 전지**

[44] 본 발명은 전고체 전지에 관한 것이다.

[45] 본 발명에 따른 전고체 전지는 단위셀을 포함하며, 상기 단위셀은 양극층, 상기 양극층 상에 형성된 고체 전해질층 및 상기 고체 전해질층 상에 형성된 음극층을 포함하되, 상기 양극층은, 상기 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 및 상기 수용부에 수용된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 고체 전해질층은 상기 양극 집전체 및 양극 활물질층에 접하여 형성된다.

[46] 상기 단위셀은 직육면체 형상으로, 양극층, 고체 전해질층 및 음극층의 횡단면의 면적이 동일하다. 여기서, 상기 양극층의 횡단면은 양극 집전체의 횡단면일 수도 있고, 양극 활물질층과 상기 양극 활물질층에 접하는 양극 집전체를 포함하는 부분의 횡단면일 수도 있고, 상기 양극 활물질층과 상기 양극 활물질층에 접하는 고체 전해질층의 횡단면일 수도 있다.

[47] 또한, 상기 단위셀은 양극층, 고체 전해질층 및 음극층 이 외의 이종(異種)물질 또는 빈 공간을 전혀 포함하지 않으므로, 이종물질 또는 빈 공간으로 인한 구조적인 불안정성이나 전지 성능 저하와 같은 문제가 방지될 수 있다. 따라서, 상기 전고체 전지의 단위셀은 양극층, 고체 전해질층 및 음극층으로 구성된 것일 수 있다.

[48]

[49] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단위셀은 2개 이상 적층된 것일 수 있다.

[50] 상기 단위셀이 2개 이상 적층된 스택셀의 경우 역시, 이종물질 또는 빈 공간을 전혀 포함하지 않는다. 상기 스택셀도 직육면체 형상일 수 있다.

[51]

[52] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지의 종단면을 나타낸 모식도이다.

[53] 도 2를 참조하면, 전고체 전지(10)는 2개의 단위셀(100)이 적층된 스택셀(200) 형태일 수 있다. 양극 활물질층(112)은 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)에 비해 상대적으로 크기가 작다. 양극 활물질층(112)의 주변부를 양극 집전체(111)와

고체 전해질층(120)으로 둘러싸는 형태로 설계하여, 양극 활물질층(112)과 고체 전해질층(120) 및 음극층(130) 간의 크기 차이로 인한 단차가 보완될 수 있다.

[54] 양극 집전체(111)는 바디부(111a), 및 양극 활물질층(112)이 수용되는 수용부(111b)를 포함한다. 수용부(111b)는 바디부(111a)에 음각 형태로 형성되어 있다. 수용부(111b)에 양극 활물질층(112)의 일부가 수용된다. 수용부(111b)에 수용된 양극 활물질층(112)은 양극 집전체(111)에 의해 둘러싸인 형태이다.

[55] 양극 활물질층(112)의 측면의 길이(H1+H2) 중, 양극 집전체(111)와 접하는 측면의 길이(H1)는 고체 전해질층(120)과 접하는 측면의 길이(H2)에 비해 작은 것일 수 있다. 만약, 양극 집전체(111)와 접하는 측면의 길이(H1)가 크다면, 음극층(130)과의 접촉 가능성이 높아져 단락이 발생할 수 있다.

[56] 수용부(111b)에는 양극 활물질층(112) 중 일부가 수용되므로, 수용부(111b)에 수용되지 않은 나머지 양극 활물질층(112)은 고체 전해질층(120)에 의해 둘러싸인 형태이다. 고체 전해질층(120)은 양극 활물질층(112) 상에 형성된다. 고체 전해질층(120)은 양극 활물질층(112) 중에서 수용부(111b)에 수용되지 않은 나머지 양극 활물질층(112)을 감싸는 형태로 형성된다. 따라서, 양극 집전체(111)에서 수용부(111b)를 제외한 바디부(111a) 상에도 고체 전해질층(120)이 형성된다.

[57] 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)에 비해 상대적으로 크기가 작은 양극 활물질층(112)이 양극 집전체(111) 및 고체 전해질층(120)에 의해 감싸진 형태가 되어 크기 차이로 인한 단차가 보완되므로, 단위셀(100)은 직육면체 형상이 된다. 이에 따라 단위셀(100)을 적층한 스택셀(200) 역시 직육면체 형상이 된다.

[58] 직육면체 형상의 단위셀(100) 또는 스택셀(110)에 일정 방향으로 압력을 가하여 가압 공정을 진행할 경우, 크랙이나, 양극의 늘어짐과 같은 문제가 방지될 수 있어, 구조적 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 양극이 균일한 형상으로 늘어나는 것이 아니라, 늘어나는 모양은 비정형성을 나타내면서 퍼지기 때문에 원하는 형상 및 면적을 확보하기가 어렵지만, 본 발명에서는 양극의 늘어짐을 방지할 수 있으므로 양극을 원하는 형상 및 면적으로 제어할 수 있다.

[59] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수용부의 높이는 상기 양극 활물질층의 높이에 비해 작은 것일 수 있다.

[60] 상기 수용부에는 양극 활물질층의 일부만 수용되므로, 상기 수용부의 높이는 양극 활물질층의 높이에 비해 작은 것이 바람직할 수 있다. 상기 수용부에 양극 활물질층이 수용됨으로 인하여, 상기 양극 활물질층이 양극 활물질층에 의해 고정된 형태가 되므로, 가압 공정에서도 양극의 늘어짐이 발생하지 않는 효과가 있다.

[61]

[62] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질층의 측면의 일부는 양극 집전체에 접하고, 일부는 고체 전해질층에 접하되, 상기 양극 활물질층의 측면에서 양극 집전체에 접하는 측면의 길이는, 고체 전해질층에 접하는 길이에 비해 작은 것일 수 있다.

[63] 상기 양극 활물질층의 측면을 기준으로 할 때, 상기 양극 활물질층 측면의 일부는 양극 집전체의 수용부에 수용되어 양극 집전체 접하고, 나머지 일부는 고체 전해질층에 접한 형태가 된다. 상기 양극 활물질층 측면에서 상기 양극 집전체에 접한 길이가 고체 전해질층에 접한 길이에 비해 클 경우 양극 집전체가 음극과 닿을 확률이 높아져 쇼트가 발생할 수도 있다.

[64]

[65] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 양극층은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함한다.

[66] 상기 양극 집전체는 상기 양극 활물질층을 지지하며, 외부 도선과 양극 활물질층 사이에서 전자를 전달하는 역할을 하는 것이다.

[67] 또한, 상기 양극 집전체는 전고체 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 전자 전도성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양극 집전체로 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리, 스테인리스 스틸, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[68] 또한, 상기 양극 집전체는 양극 활물질층과의 결합력을 강화시키 위해 양극 집전체의 표면에 미세한 요철 구조를 가지거나 3차원 다공성 구조를 채용할 수 있다. 이에 따라, 상기 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 포함할 수 있다.

[69]

[70] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체보다 작은 면적으로 형성되어 상기 양극 집전체 상에 위치할 수 있다.

[71] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함한다. 또한, 상기 양극 활물질층은 고체 전해질을 더 포함할 수도 있다.

[72] 또한, 상기 양극 활물질은, 리튬이온을 가역적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능한 물질이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), $Li[Ni_xCo_yMn_zM_v]O_2$(상기 식에서, M은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고; $0.3\leq x<1.0$, $0\leq y, z\leq 0.5$, $0\leq v\leq 0.1$, $x+y+z+v=1$이다), $Li(Li_aM_{b-a-b'}M'_{b'})O_{2-c}A_c$(상기 식에서, $0\leq a\leq 0.2$, $0.6\leq b\leq 1$, $0\leq b'\leq 0.2$, $0\leq c\leq 0.2$이고; M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며; M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ (여기서, y 는 0 내지 0.33임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물 (Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-y}MyO_2$ (여기서, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, y는 0.01 내지 0.3임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니

켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-y}M_yO_2$ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, y은 0.01 내지 0.1임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[73] 또한, 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 60 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질의 함량은 60 중량%, 65 중량% 이상 또는 68 중량% 이상일 수 있고, 72 중량% 이하, 75 중량% 이하 또는 80 중량% 이하일 수 있다. 상기 양극 활물질의 함량이 60 중량% 미만이면 전지 성능이 저하될 수 있고, 80 중량% 초과이면 물질 전달 저항이 커질 수 있다.

[74]

[75] 또한, 상기 고체 전해질은 아지로다이트(argyrodite) 구조를 가지는 것일 수 있으며, 구체적으로, 황화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질 또는 산화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[76] 상기 황화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다:

[77] <화학식 1>

[78] $Li_aM_bS_cX_d$

[79] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 선택되고;

[80] 상기 X는 Cl,Br 및 I 중 선택되고,

[81] $5 \le a \le 7.5$ 이고, $0.5 < b \le 1.5$ 이고, $4 < c \le 6$ 이고, $0.5 < d \le 2$ 이다.

[82] 상기 할라이드계 고체 전해질은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:

[83] <화학식 2>

[84] $Li_{6-3a}M_aBr_bCl_c$

[85] 상기 화학식 2에서, M은 Li 이 외의 금속이고, a는 $0<a<2$ 이고, b는 $0\le b\le 6$ 이고, c는 $0\le c\le 6$ 이며, $b+c=6$ 이다.

[86] 예를 들어, 상기 할라이드 고체 전해질은 Li_3YBr_6, Li_3YCl_6 및 $Li_3YBr_2Cl_4$를로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[87] 상기 산화물계 고체 전해질은 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$와 같은 페롭스카이드 구조의 LLT계, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$와 같은 LISICON, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$와 같은 LATP계, $(Li_{1+x}Ge_{2-x}Al_x(PO_4)_3)$와 같은 LAGP계, LiPON과 같은 인산염계 등을 적절하게 선택하여 사용할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[88]

[89] 또한, 상기 도전재는 전고체 전지의 내부 환경에서 부반응을 방지하고, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전기전도성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블

랙, 덴카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그라펜이나 그라파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 도전재는 기상성장탄소섬유(vapor-grown carbon fiber, VGCF)을 포함할 수 있다.

[90] 상기 도전재는 통상적으로 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 상기 도전재의 함량은 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상 또는 2 중량% 이상일 수 있고, 4 중량% 이하, 4.5 중량% 이하 또는 5 중량% 이하일 수 있다. 상기 도전재의 함량이 1 중량% 미만으로 너무 적으면 전기전도성 향상 효과를 기대하기 어렵거나 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있으며, 5 중량%를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 양극 활물질의 양이 적어져 용량 및 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 양극에 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극 활물질과 혼합, 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다.

[91]

[92] 또한, 상기 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴화 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 니트릴 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴 고무, 부틸 고무, 플루오린 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 옥사이드, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 라텍스, 아크릴 수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로스, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카복실레이트, 폴리카복시산, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 리튬 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리우레탄, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하기로, 상기 바인더는 폴리테트라플로오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함할 수 있다.

[93] 또한, 상기 바인더는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 4 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는, 상기 바인더의 함량은 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상 또는 1.5 중량% 이상일 수 있고, 3 중량% 이하, 3.5 중량% 이하 또

는 4 중량% 이하일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 0.5 중량% 미만이면 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력이 저하될 수 있고, 4 중량%를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 양극 활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.

[94]

[95] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 고체 전해질층은 상기 양극 활물질층의 면적에 비해 넓은 것일 수 있다. 여기서, 상기 고체 전해질층의 면적 및 양극 활물질층의 면적은, 고체 전해질층 및 양극 활물질층을 상측에서 주시하였을 때의 면적을 의미한다.

[96] 상기 고체 전해질층은 양극 활물질층을 감싸는 형태가 되므로, 리튬 이온 전달 면적이 커져, 이온 전도도 측면에서 유리할 수 있다.

[97] 또한, 상기 고체 전해질층은 황화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질 또는 산화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다. 리튬 이온 전도도의 측면에서, 상기 고체 전해질층은 아지로다이트(Argyrodite)형 결정구조를 가지는 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[98] 상기 황화물계 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다:

[99] <화학식 1>

[100] $Li_aM_bA_cX_d$

[101] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 선택되고;

[102] 상기 A는 S, Se 및 Te 중 선택되고,

[103] 상기 X는 Cl,Br 및 I 중 선택되고,

[104] $5 \le a \le 7.5$ 이고, $0.5 < b \le 1.5$ 이고, $4 < c \le 6$ 이고, $0.5 < d \le 2$ 이다.

[105] 상기 할라이드계 고체 전해질은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:

[106] <화학식 2>

[107] $Li_{6-3a}M_aBr_bCl_c$

[108] 상기 화학식 1에서, M은 Li 이 외의 금속이고, a는 $0<a<2$ 이고, b는 $0\le b\le 6$ 이고, c는 $0\le c\le 6$ 이며, $b+c=6$ 이다.

[109] 예를 들어, 상기 할라이드 고체 전해질은 Li_3YBr_6, Li_3YCl_6 및 $Li_3YBr_2Cl_4$를로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[110] 상기 산화물계 고체 전해질은 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$와 같은 페롭스카이드 구조의 LLT계, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$와 같은 LISICON, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$와 같은 LATP계, $(Li_{1+x}Ge_{2-x}Al_x(PO_4)_3)$와 같은 LAGP계, LiPON과 같은 인산염계 등을 적절하게 선택하여 사용할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[111]

[112] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 음극층은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층이 상기 고체 전해질층과 접하도록 적층된 것일 수 있다.

[113] 또는, 상기 음극층은, 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 무음극 코팅층을 포함하며, 상기 무음극 코팅층이 상기 고체 전해질층과 접하도록 적층된 것일 수 있다.

[114]

[115] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함한다.

[116] 상기 음극 활물질은 리튬 (Li^+)을 가역적으로 삽입(intercalation) 또는 탈삽입(deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함할 수 있다.

[117] 상기 리튬 이온(Li^+)을 가역적으로 삽입 또는 탈삽입할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온(Li^+)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬(Li)과 인듐(In), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.

[118] 바람직하게 상기 음극 활물질은 리튬 금속 또는 리튬-인듐 합금(Li-In)일 수 있으며, 구체적으로, 리튬 금속 또는 리튬과 박막 또는 리튬-인듐 합금 박막 또는 분말 형태일 수 있다.

[119] 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 40 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 음극 활물질의 함량은 40 중량% 이상 또는 50 중량% 이상일 수 있고, 70 중량% 이하 또는 80 중량% 이하일 수 있다. 상기 음극 활물질의 함량이 40 중량% 미만이면 습식 음극 활물질층과 건식 음극 활물질층의 연결성이 부족해질 수 있고, 80 중량% 초과이면 물질 전달 저항이 커질 수 있다.

[120] 또한, 상기 바인더는 음극 활물질과 도전재 등의 결합 및 음극 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴화 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 니트릴 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴 고무, 부틸 고무, 플루오린 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 옥사이드, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 라텍스, 아크릴 수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로스, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카복실레이트, 폴리카복시산, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 리튬 폴리아크릴레이트, 폴리

메타크릴산, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리우레탄, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하기로, 상기 바인더는 폴리테트라플로오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함할 수 있다.

[121] 또한, 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 4 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는, 상기 바인더의 함량은 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상 또는 1.5 중량% 이상일 수 있고, 3 중량% 이하, 3.5 중량% 이하 또는 4 중량% 이하일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 0.5 중량% 미만이면 양극 활물질과 음극 집전체와의 접착력이 저하될 수 있고, 4 중량%를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 음극 활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.

[122]

[123] 또한, 상기 도전재는 전고체 전지의 내부 환경에서 부반응을 방지하고, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전자전도도를 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그라펜이나 그라파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 도전재는 기상성장탄소섬유(vapor-grown carbon fiber, VGCF)을 포함할 수 있다.

[124] 상기 도전재는 통상적으로 상기 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 상기 도전재의 함량은 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상 또는 2 중량% 이상일 수 있고, 4 중량% 이하, 4.5 중량% 이하 또는 5 중량% 이하일 수 있다. 상기 도전재의 함량이 1 중량% 미만으로 너무 적으면 전자전도도 향상 효과를 기대하기 어렵거나 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있으며, 5 중량%를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 음극 활물질의 양이 적어져 용량 및 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 음극에 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 음극 활물질과 혼합, 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다.

[125] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 음극 집전체는 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, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에

미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[126] 상기 음극의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 음극 집전체 상에 당업계에서 통상적으로 사용되는 층 또는 막의 형성방법을 이용하여 음극 활물질층을 형성하여 제조할 수 있다. 예컨대 압착, 코팅, 증착 등의 방법을 이용할 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체에 리튬 박막이 없는 상태로 전지를 조립한 후 초기 충전에 의해 금속판 상에 금속 리튬 박막이 형성되는 경우도 본 발명의 음극에 포함된다.

[127]

[128] 또한, 상기 무음극 코팅층은 음극 활물질을 포함하지 않으며, 충전에 의해 무음극 코팅층에 음극 활물질이 형성될 수 있다. 예컨대, 전지의 충전시 양극으로부터 리튬 이온이 이동되어 음극에서 리튬 금속이 석출될 수 있다. 다시 말해, 상기 무음극 코팅층은 리튬 석출을 유도하는 막일 수 있다.

[129] 상기 무음극 코팅층은 금속 입자와 탄소재 입자를 포함할 수 있으며, 구체적으로, 탄소재-금속 복합체를 포함할 수 있다.

[130] 상기 탄소재 입자는 상기 탄소재 입자는 예를 들어 비정질 탄소재 입자일 수 있다. 그러나 탄소재 입자가 비정질 입자로 한정되는 것은 아니다. 상기 비정질 탄소재의 구체적인 예로는, 아세틸렌블랙, 퍼니스블랙 및 케첸블랙 등의 카본블랙, 그래핀, 또는 이들 조합을 들 수 있다.

[131] 또한, 상기 금속 입자는 리튬과 합금을 형성하는 입자일 수 있으며, 상기 금속 입자는 은(Ag), 금, 백금, 팔라듐, 규소, 알루미늄, 비스무트, 주석, 인듐 및 아연으로부터 선택되는 1 종 이상의 입자일 수 있다. 상기 무음극 코팅층은 마이크로 두께의 매우 얇은 박막으로 형성될 수 있으며, 예를 들어, 10 ㎛ 이하의 두께로 형성될 수 있다.

[132] 바람직하게는, 상기 무음극 코팅층은 탄소재-금속 복합체로서 Ag-C 복합체를 포함할 수 있으며, 첫 충전 시, 음극 집전체와 상기 Ag-C 복합체를 포함하는 코팅층 사이에 리튬이 석출될 수 있다.

[133]

[134] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전고체 전지는 파우치형 전고체 전지일 수 있다.

[135]

[136] **전고체 전지의 제조방법**

[137] 본 발명은 또한, 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

[138] 본 발명의 따른 전고체 전지의 제조방법은, 하기 (S1) 내지 (S4) 단계를 포함하는 단위셀 제조 공정을 포함한다:

[139] (S1) 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 상에 양극 활물질층을 형성하는 단계;

[140] (S2) 상기 수용부를 제외한 양극 집전체 및 양극 활물질층 상에 고체 전해질층을 형성하는 단계;

[141] (S3) 상기 고체 전해질층 상에 음극층을 형성하는 단계; 및

[142] (S4) 상기 양극 집전체, 양극 활물질층, 고체 전해질층 및 음극층이 적층된 방향으로 압력을 가하여 접합하는 단계.

[143] 상기 양극 집전체, 양극 활물질층, 고체 전해질층 및 음극층의 구성 물질 및 형상은 상술한 바와 같다.

[144] 이하 각 단계별로 본 발명에 따른, 전고체 전지의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

[145]

[146] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계에서는, 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 상에 양극 활물질층을 형성할 수 있다.

[147] 상기 양극 활물질층은 습식 공정 또는 건식 공정에 의해 각각 제조될 수 있다. 상기 양극 활물질층의 제조 공정에 따라 제조된 양극을 각각 습식(Wet) 양극 및 건식(Dry) 양극이라고 지칭할 수 있다.

[148] 상기 습식 공정을 실시할 경우, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질층 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 제조한 양극 활물질층 형성용 슬러리를 양극 집전체의 수용부 위에 도포 및 건조하여 제조할 수 있다. 이때 상기 유기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란, 물, 이소프로필알코올 등을 들 수 있다.

[149] 또한, 상기 건식 공정을 실시할 경우, 상기 양극 활물질층을 시트(sheet) 형태로 별도로 제조한 후, 상기 양극 집전체의 수용부에 수용될 크기로 타발하여 상기 양극 집전체의 수용부에 접합시켜 형성될 수 있다. 이때, 상기 시트는 상술한 바와 같은 양극 활물질층 형성용 슬러리를 이용하여 통상의 방법으로 제조될 수 있다.

[150]

[151] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (S2) 단계에서는, 상기 수용부를 제외한 양극 집전체 및 양극 활물질층 상에 고체 전해질층을 형성할 수 있다.

[152] 상기 양극 집전체는 바디부 및 상기 바디부에 음각으로 형성된 수용부를 포함한다. 상기 수용부에는 양극 활물질층이 형성된다. 따라서, 상기 고체 전해질층을 상기 양극 활물질층 상에 형성할 때, 양극 집전체에서 수용부를 제외한 바디부에도 고체 전해질층을 함께 형성할 수 있다.

[153] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질 및 바인더를 용매에 혼합하여 얻은 슬러리를 상기 양극 활물질층 상에 도포한 후 건조시켜 제조될 수 있다.

[154] 상기 고체 전해질은 앞서 설명한 바와 같이 황화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 고체 전해질은 아지로다이트(Argyrodite)형 결정구조를 가지는 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[155] 또한, 상기 바인더 수지는 아크릴계 공중합체, 아크릴계 블록 공중합체, 아크릴계 모노머 또는 올리고머의 랜덤 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[156] 또한, 상기 바인더는 상기 고체 전해질 100 중량부에 대하여 5 내지 15 중량부로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더의 함량은 5 중량부 이상, 7 중량부 이상 또는 9 중량부 이상 일 수 있고, 또는 11 중량부 이하, 13 중량부 이하 또는 15 중량부 이하일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 5 중량부 미만이면 고체 전해질층이 형성되기 어려울 수 있고, 15 중량부 초과이면 이온 전도도가 감소할 수 있다.

[157] 또한, 상기 용매는 상기 고체 전해질 및/또는 바인더를 용해 및/또는 분산시켜 슬러리를 형성할 수 있도록 하는 용매라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용매는 디메틸 술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone), 자일렌(xylene), 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylmethanamide, DMF), 벤젠(benzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 용매의 사용량은 코팅층의 도포 두께, 제조되는 고체 전해질의 물성 등을 고려해 조절할 수 있다.

[158] 상기 도포 방법은 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 스핀코팅(spin coating), 슬릿코팅(slit coating), 다이코팅(die coating), 블레이드코팅(blade coating), 콤마코팅(comma coating), 슬롯다이코팅(slot die coating), 립코팅(lip coating) 또는 솔루션캐스팅(solution casting)일 수 있으나, 상기 도포하여 레이어를 형성할 수 있는 방법이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[159] 상기 건조는 도포 후 용매를 증발시켜 막(layer)을 형성할 수 있는 건조 방법이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 건조는 300℃ 이하에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 건조 온도는 300℃ 이하, 200℃ 이하, 150℃ 이하 또는 100℃ 이하일 수 있다.

[160]

[161] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (S3) 단계에서는, 상기 고체 전해질층 상에 음극층을 형성할 수 있다.

[162] 상기 고체 전해질층 상에 음극층을 형성하는 방법은 당업계에서 통상적으로 실시되는 방법이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 적층 등의 방법을 사용할 수 다.

[163]

[164] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (S4) 단계에서는, 상기 양극 집전체, 양극 활물질층, 고체 전해질층 및 음극층이 적층된 방향으로 압력을 가하여 접합할 수 있다.

[165] 상기 (S4) 단계는, 단위셀을 제조한 후 가압하는 공정을 나타내지만, 스택셀을 제조한 후 가압을 실시하여도 되고, 외장재에 넣어 가압을 하여도 무방하다.

[166] 상기 압력은 400 Mpa 내지 700 Mpa 일 수 있으며, 구체적으로, 400 Mpa 이상, 450 Mpa 이상, 또는 500 Mpa 이상일 수 있고, 600 Mpa 이하, 650 Mpa 이하, 또는 700 Mpa 이하 일 수 있다. 상기 압력이 400 Mpa 미만이면 전고체 전지의 제조하기에는 압력이 부족하거나, 양극 내부에 기공이 남아 저항이 커질 수 있고, 700 Mpa 초과이면 필요 이상으로 압력이 작용하여 전지의 일부에 깨짐이 발생할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[167] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[168]

[169] **실시예 1**

[170] 도 3a와 같은 단면 구조를 가지는 전고체 전지(10)를 제조하였다.

[171] 양극 집전체(111)로서 알루미늄 호일을 준비하였다. 상기 알루미늄 호일은 바디부와 상기 바디부에 음각으로 형성되어 있는 수용부를 포함한다.

[172] 상기 수용부에 NMC(Ni,Co,Mn)O_2를 포함하는 드라이 시트를 부착한 후, 양극 활물질층(112)을 형성하여 양극층(110)을 제조하였다.

[173] 그 후, 양극 집전체(111)에서 수용부를 제외한 부분인 바디부 및 양극 활물질층(112) 상에 고체 전해질 형성용 슬러리를 딥 코팅한 다음 건조시켜 고체 전해질층(120)을 형성하였다. 상기 고체 전해질 형성용 슬러리는 아지로다이트계 결정 구조를 가지는 황화물계 고체 전해질 및 고무계 바인더를 1:1의 중량비로 혼합한 후 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 제조된 것이다.

[174] 상기 양극 활물질층(112)은 상기 양극 집전체(111)와 고체 전해질층(120)에 의해 둘러싸인 형태가 되도록 하였다. 상기 양극 활물질층(112) 측면에서, 상기 양극 집전체(111)와 접하는 길이는 상기 고체 전해질층(120)과 접하는 길이에 비해 작도록 하였다.

[175] 그 후, 상기 고체 전해질층(120) 상에 음극층(130)을 적층하고, 500 Mpa 압력으로 가압하여 단위셀 형태의 전고체 전지(10)를 제조하였다. 상기 음극층(130)은 무음극(anodeless)으로서 Cu 집전체의 일면에 Ag-C 복합체가 형성된 것을 사용하였다.

[176]

[177] **실시예 2**

[178] 도 3b와 같은 단면 구조를 가지는 전고체 전지(10)를 제조하였다.

[179] 양극 집전체(111)로서 알루미늄 호일을 준비하였다. 상기 알루미늄 호일은 바디부와 상기 바디부에 음각으로 형성되어 있는 수용부를 포함한다.

[180] 상기 수용부에 NMC(Ni,Co,Mn)O_2를 포함하는 슬러리를 코팅하여 양극 활물질층(112)을 형성하여 양극(110)을 제조하였다.

[181] 그 후, 양극 집전체(111)에서 수용부를 제외한 부분인 바디부 및 양극 활물질층(112) 상에 고체 전해질 형성용 슬러리를 딥 코팅한 다음 건조시켜 고체 전해질층(120)을 형성하였다. 상기 고체 전해질 형성용 슬러리는 아지로다이트계 결정 구조를 가지는 황화물계 고체 전해질 및 고무계 바인더를 1:1의 중량비로 혼합한 후 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 제조된 것이다.

[182] 상기 양극 활물질층(112)은 상기 양극 집전체(111)와 고체 전해질층(120)에 의해 둘러싸인 형태가 되도록 하였다. 상기 양극 활물질층(112) 측면에서, 상기 양극 집전체(111)와 접하는 길이는 상기 고체 전해질층(120)과 접하는 길이에 비해 작도록 하였다.

[183] 그 후, 상기 고체 전해질층(120) 상에 음극층(130)을 적층하고, 500 Mpa 압력으로 가압하여 단위셀 형태의 전고체 전지(10)를 제조하였다. 상기 음극층은 무음극(anodeless)으로서 Cu 집전체의 일면에 Ag-C 복합체가 형성된 것을 사용하였다.

[184]

[185] **비교예 1**

[186] 도 3c와 같은 단면 구조를 가지는 전고체 전지를 제조하였다.

[187] 양극층(110), 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)을 적층한 후, 500 Mpa 압력으로 가압하여 전고체 전지(10)를 제조하였다. 여기서, 상기 양극층(110), 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)은 모두 시트 형태이며, 그 크기가 양극층(110) 〈 음극층(130) 〈 고체 전해질층(120)의 순서가 되도록 하였다. 또한, 상기 양극층(110), 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)의 구성 물질은 실시예 2와 동일하게 하였다.

[188]

[189] **비교예 2**

[190] 도 3d와 같은 단면 구조를 가지는 전고체 전지를 제조하였다.

[191] 양극층(110), 고체 전해질층(120) 및 음극층(130)의 크기가 모두 동일한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[192]

[193] **실험예 1: 전고체 전지 성능 평가 실험**

[194] 전고체 전지에 성능 평가 실험을 실시하였다.

[195] 상기 전고체 전지의 성능 평가를 위하여, 0.33C/0.33C 조건으로 사이클에 따른 방전 용량을 측정하여 수명 특성을 평가하였다.

[196] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1,2는 비교예 1,2에 비해 수명특성이 현저하게 좋은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 전고체 전지의 구조적 안정성에 기인한 것임을 알 수 있다.

[197]

[198] **실험예 2: 균열 여부 확인**

[199] 가압 공정에 의해 전고체 전지에 균열이 발생했는지에 대해서 확인하였다.

[200] 실시예 1,2 및 비교예 1,2의 단위셀의 단면을 주사전사현미경(SEM, scanning electron microscope)으로 관찰하였다.

[201] 도 5a 내지 도 5c는 실시예 및 비교예에서 제조된 전고체 전지의 단면에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진을 나타낸 것이다.

[202] 도 5a는 전지의 단면에서 크랙을 비롯하여 전반적으로 손상이 없는 것을 알 수 있다.

[203] 또한, 도 5b 및 도 5c를 참조하면, 양극층(110)이 늘어져 크랙 발생이 일어나며, 그 부분의 크랙 발생을 고체 전해질층(130)까지 일으키는 것을 알 수 있다.

[204]

[205] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

[206]

[207] [부호의 설명]

[208] 10: 전고체 전지

[209] 100: 단위셀

[210] 110: 양극층

[211] 111: 양극 집전체,

[212] 111a: 바디부, 111b: 수용부

[213] 112: 양극 활물질층

[214] 120: 고체 전해질층

[215] 130: 음극층

[216] 131: 음극 집전체, 132: 음극 활물질층

[217] 200: 스택셀

[218] C: 크랙, D: 붕괴

청구범위

[청구항 1] 단위셀을 포함하는 전고체 전지로서,
상기 단위셀은 양극층, 상기 양극층 상에 형성된 고체 전해질층 및 상기 고체 전해질층 상에 형성된 음극층을 포함하되,
상기 양극층은, 상기 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 및 상기 수용부에 수용된 양극 활물질층을 포함하고,
상기 고체 전해질층은 상기 양극 집전체 및 양극 활물질층에 접하여 형성된 것인, 전고체 전지.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 수용부의 높이는 상기 양극 활물질층의 높이에 비해 작은 것인, 전고체 전지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질층의 측면의 일부는 양극 집전체에 접하고, 나머지 일부는 고체 전해질층에 접하되,
상기 양극 활물질층의 측면에서 양극 집전체에 접하는 부분이, 고체 전해질층에 접하는 부분에 비해 작은 것인, 전고체 전지.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 음극층은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하고,
상기 음극 활물질층이 상기 고체 전해질층과 접하도록 적층된 것인, 전고체 전지.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 음극층은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 무음극 코팅층을 포함하고,
상기 무음극 코팅층이 상기 고체 전해질층과 접하도록 적층된 것인, 전고체 전지.

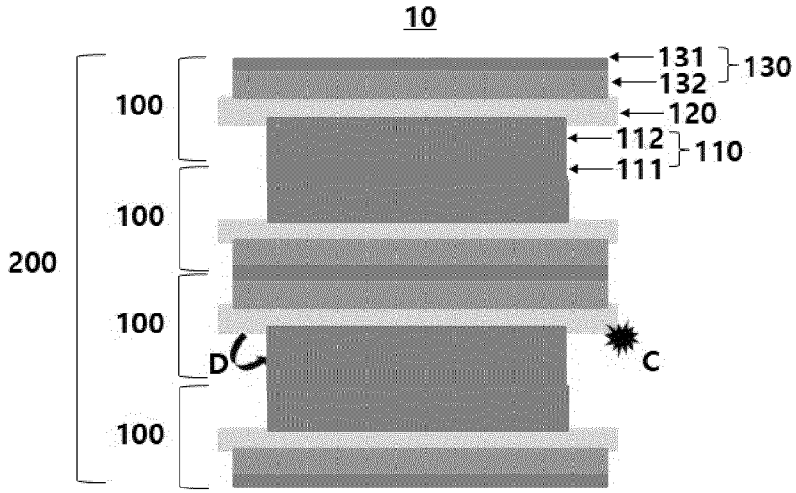
[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 단위셀은 2개 이상 적층된 것인, 전고체 전지.

[청구항 7] (S1) 양극 활물질층의 일부가 수용되는 수용부가 형성된 양극 집전체 상에 양극 활물질층을 형성하는 단계;
(S2) 상기 수용부를 제외한 양극 집전체 및 양극 활물질층 상에 고체 전해질층을 형성하는 단계;
(S3) 상기 고체 전해질층 상에 음극층을 형성하는 단계; 및
(S4) 상기 양극 집전체, 양극 활물질층, 고체 전해질층 및 음극층이 적층된 방향으로 압력을 가하여 접합하는 단계;를 포함하는 단위셀 제조 공정을 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

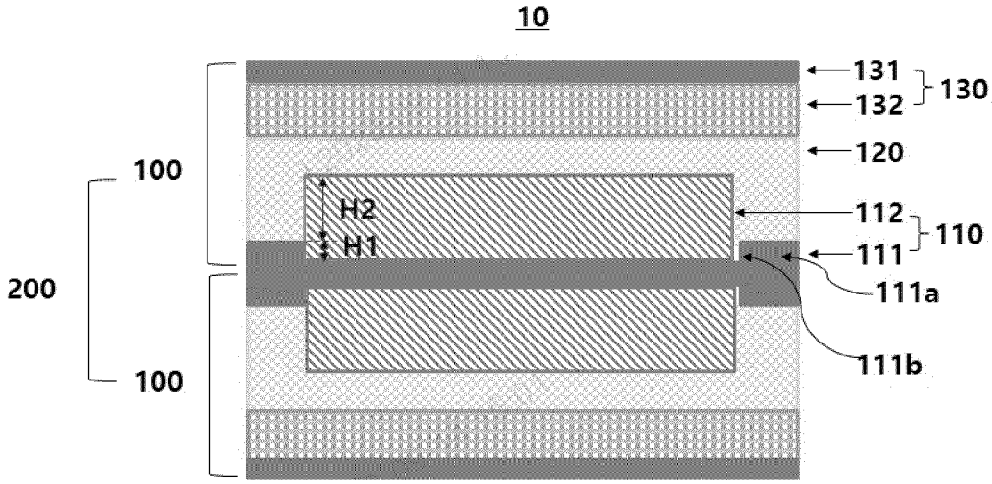
[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 압력은 400 Mpa 내지 700 Mpa인 것인, 전고체 전지의 제조방법.

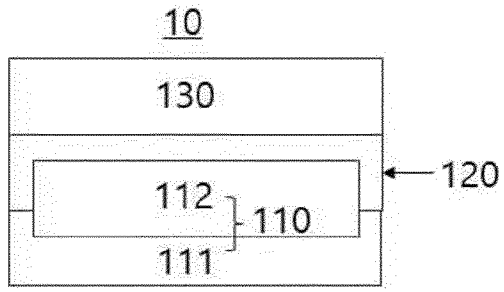
[도1]


10
131
132
130
120
112
111
110
100
100
100
100
200
D
C

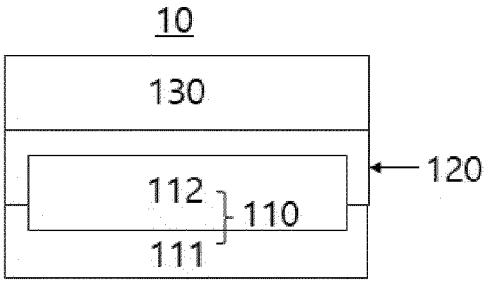
[도2]


10
131
132
130
120
112
111
110
111a
111b
H2
H1
100
100
200

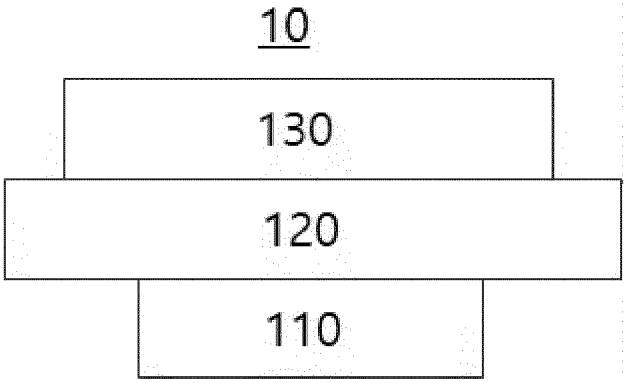
[도3a]


10
130
120
112
110
111

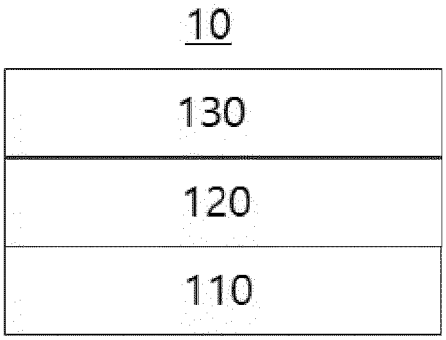
[도3b]


10
130
120
112
110
111

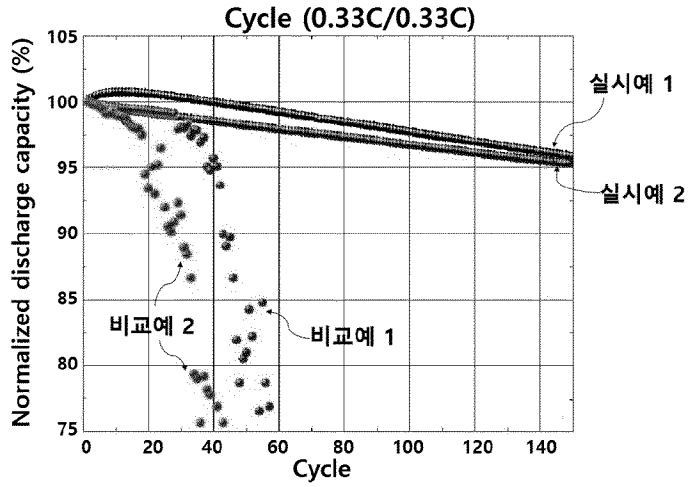
[도3c]



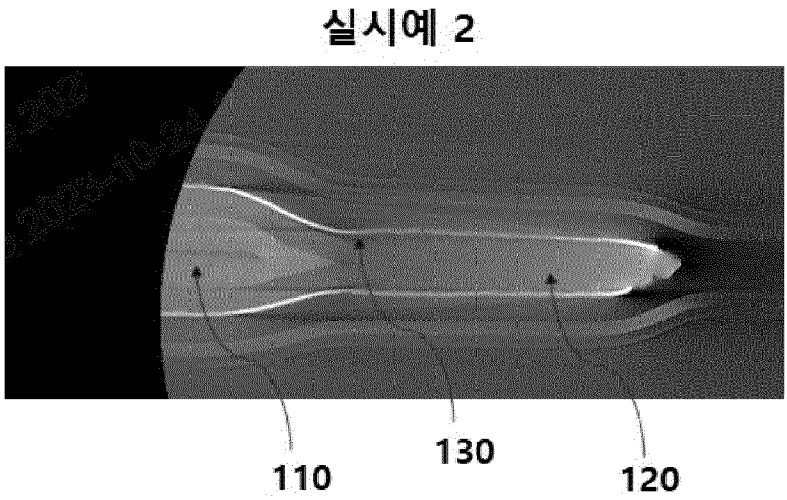
[도3d]



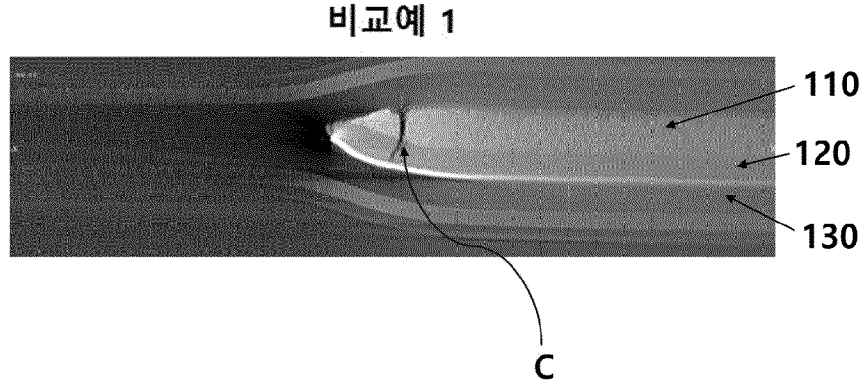
[도4]



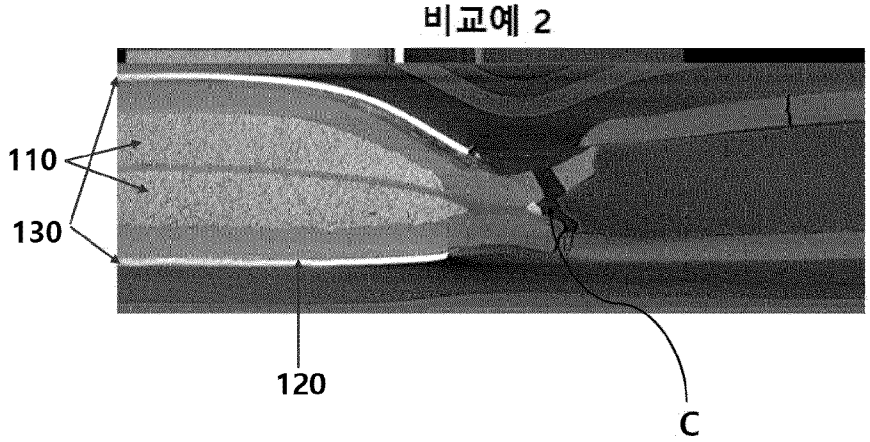
[도5a]



[도5b]



[도5c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/015355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0585(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/70**(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 10/0585(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/0587(2010.01); H01M 4/70(2006.01); H01M 50/10(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/463(2021.01)

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: 배터리(battery), 전고체(all solid), 집전체(collector), 전극(electrode), 활물질(active material)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-109762 A (FURUKAWA CO., LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) See paragraphs [0016]-[0021] and [0079]-[0098], claims 11-13 and figures 1-4.	1-8
Y	KR 10-2019-0026090 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 13 March 2019 (2019-03-13) See paragraphs [0046]-[0047] and figures 1-4c.	1-8
Y	KR 10-2023-0133684 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 September 2023 (2023-09-19) See paragraph [0114] and figure 2.	5
A	KR 10-2021-0000886 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 06 January 2021 (2021-01-06) See claims 1-18 and figure 1.	1-8
A	CN 208637537 U (ANHUI WEIGELU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) See claims 1-5 and figure 2.	1-8

☐ 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
"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	Date of mailing of the international search report
08 January 2025	**08 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/015355

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-109762 A	16 July 2020	JP 2017-073374 A	13 April 2017
		JP 6676399 B2	08 April 2020
		JP 6995155 B2	14 January 2022
KR 10-2019-0026090 A	13 March 2019	CN 109428124 A	05 March 2019
		CN 109428124 B	23 July 2021
		DE 102017221798 A1	07 March 2019
		KR 10-2440683 B1	05 September 2022
		US 10601051 B2	24 March 2020
		US 2019-0074521 A1	07 March 2019
KR 10-2023-0133684 A	19 September 2023	None	
KR 10-2021-0000886 A	06 January 2021	KR 10-2201338 B1	12 January 2021
CN 208637537 U	22 March 2019	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/015355

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0585(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/70**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0585(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/0587(2010.01); H01M 4/70(2006.01); H01M 50/10(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/463(2021.01)

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: 배터리(battery), 전고체(all solid), 집전체(collector), 전극(electrode), 활물질(active material)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2020-109762 A (FURUKAWA CO., LTD.) 2020.07.16 단락 [0016]-[0021], [0079]-[0098], 청구항 11-13 및 도면 1-4	1-8
Y	KR 10-2019-0026090 A (현대자동차주식회사 등) 2019.03.13 단락 [0046]-[0047] 및 도면 1-4c	1-8
Y	KR 10-2023-0133684 A (삼성에스디아이 주식회사) 2023.09.19 단락 [0114] 및 도면 2	5
A	KR 10-2021-0000886 A (한국생산기술연구원) 2021.01.06 청구항 1-18 및 도면 1	1-8
A	CN 208637537 U (ANHUI WEIGELU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 2019.03.22 청구항 1-5 및 도면 2	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 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
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2025년01월08일(08.01.2025)	**2025년01월08일(08.01.2025)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

이강하

전화번호 **+82-42-481-5687**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/015355

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2020-109762 A	2020/07/16	JP 2017-073374 A	2017/04/13
		JP 6676399 B2	2020/04/08
		JP 6995155 B2	2022/01/14
KR 10-2019-0026090 A	2019/03/13	CN 109428124 A	2019/03/05
		CN 109428124 B	2021/07/23
		DE 102017221798 A1	2019/03/07
		KR 10-2440683 B1	2022/09/05
		US 10601051 B2	2020/03/24
		US 2019-0074521 A1	2019/03/07
KR 10-2023-0133684 A	2023/09/19	없음	
KR 10-2021-0000886 A	2021/01/06	KR 10-2201338 B1	2021/01/12
CN 208637537 U	2019/03/22	없음	