(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 12 월 17 일 (17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/190897 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006021

(22) 국제출원일: 2015 년 6 월 15 일 (15.06.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0072249 2014 년 6 월 13 일 (13.06.2014) KR
10-2014-0147909 2014 년 10 월 29 일 (29.10.2014) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **최정훈 (CHOI, Junghun)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **장민철 (JANG, Minchul)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **권기영 (KWON, Kiyoung)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **손병국 (SON, Byoungkuk)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이승호 (LEE, Seong Ho)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **박인태 (PARK, Intae)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **박창훈 (PARK, Changhun)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

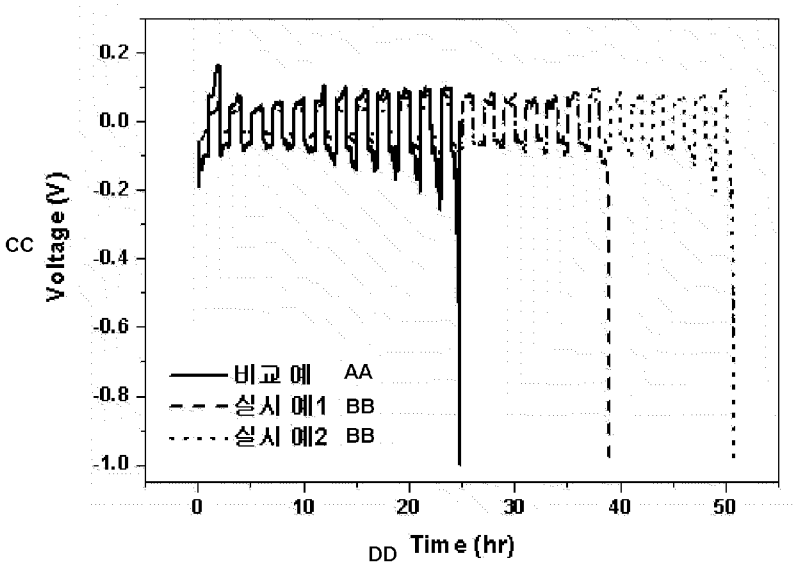
(74) 대리인: **정순성 (CHUNG, Soon-Sung)**; 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19 길 5, 삼보빌딩 6 층, Seoul (KR).

(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, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: LITHIUM ELECTRODE AND LITHIUM BATTERY INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭** : 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 전지



AA ... Comparative example
BB ... Working example
CC ... Voltage (V)
DD ... Time (hr)

(57) **Abstract**: The present application relates to a lithium electrode and a lithium battery including the same.

(57) **요약서**: 본 출원은 리튬을 포함하는 전극층; 및 리튬 이온 전도성 고분자를 포함하는 보호층 ; 을 포함하는 리튬 전극, 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

WO 2015/190897 A1

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))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 전지

기술분야

[1] 본 출원은 2014년 6월 13일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2014-0072249호 및 2014년 10월 29일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2014-0147909호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

[2] 본 출원은 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

배경기술

[3] 화학전지는 양극(Anode: 전지음극)과 음극(Cathode: 전지양극), 음극/양극을 분리하는 분리막(Separator) 그리고 전하의 이동을 도와서 전기화학반응 중 발생하는 분극을 해소하기 위한 전해질(Electrolyte)로 구성되며, 리튬을 음극으로 사용하는 전지를 통상 리튬 전지라 칭한다.

[4] 리튬은 반응성이 큰 금속이므로, 상기 리튬을 포함하는 리튬 전극은 공정 중에 전극 자체를 다루는 데 어려운 안정성의 문제가 있다.

[5] 또한, 리튬 금속을 전극으로 사용하는 경우, 충방전 과정에서 리튬 덴드라이트를 형성하고, 상기 덴드라이트는 전지의 단락 등을 발생시킬 수 있다.

[6] 이에 따라, 리튬 전극의 안정성 및 상기 리튬 전극을 포함하는 리튬 전지의 성능 및 안정성을 동시에 향상시키기 위한 리튬 전극에 대한 연구 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 출원은 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[8] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 출원은 리튬을 포함하는 전극층; 및

[9] 상기 전극층의 적어도 일면에 구비되고, $-SO_3Li$, -COOLi 및 -OLi 중에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 고분자를 포함하는 보호층;을 포함하는 리튬 전극을 제공한다.

[10] 또한, 본 출원은 상기 리튬 전극을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

발명의 효과

[11] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극은 안정성이 향상된 효과가 있다.

[12] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극은 리튬이온전도도가 향상된 효과가 있다.

[13] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전지는 내구성이 향상된 효과가 있다.

[14] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전지는 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 단락을 방지하는 효과가 있다.

[15] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전지는 전지의 수명 및 안정성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[16] 도 1은 본 출원의 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 셀의 성능을 측정한 그래프이다.

[17] 도 2는 종래의 리튬 전극 및 보호층을 포함하는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 도식화 한 것이다.

[18] 도 3은 무기 입자를 더 포함하는 보호층이 구비된 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 도식화 한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[19] 이하 본 출원을 상세히 설명한다.

[20] 본 출원은 리튬을 포함하는 전극층; 및

[21] 상기 전극층의 적어도 일면에 구비되고, $-SO_3Li$, -COOLi 및 -OLi 중에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 고분자리튬 이온 전도성 고분자를 포함하는 보호층;을 포함하는 리튬 전극을 제공한다.

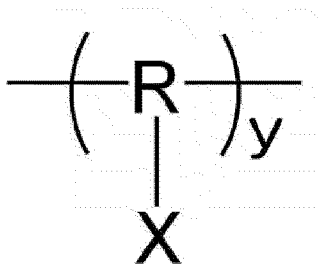
[22] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극은 보호층으로 인해 전극 자체의 안정성이 향상된 효과가 있다. 따라서, 공정 과정에서 전극을 다루기 용이하고, 전지에 포함되는 경우에도 리튬덴드라이트의 성장을 억제하여 단락을 방지하는 효과가 있다. 나아가, 전지의 수명 및 안정성을 향상시킬 수 있다.

[23] 도 2는 종래의 리튬 전극 및 보호층을 포함하는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 도식화 한 것이다.

[24] 도 2에서 나타난 바와 같이, 일반적으로 전지의 충방전 과정 중에 리튬 덴드라이트가 발생되는데, 보호층이 적용된 경우에는 리튬 덴드라이트의 성장을 물리적으로 차단시켜 충방전 효율을 높일 수 있다. 하기 도 2에서 X는 리튬 덴드라이트가 보호층으로 인해 물리적으로 성장하지 못하는 것을 모식적으로 나타낸 것이다.

[25] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 이온 전도성 고분자는 하기 화학식 D로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[26] [화학식 D]

[27] 

[28] 상기 화학식 D에서,

[29] R은 불소, 산소, 질소 및 황으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나로 치환

또는 비치환된 탄화수소기이고,

[30] X는 $-SO_3Li$, -COOLi 또는 -OLi이며,

[31] y는 2 내지 100,000이다.

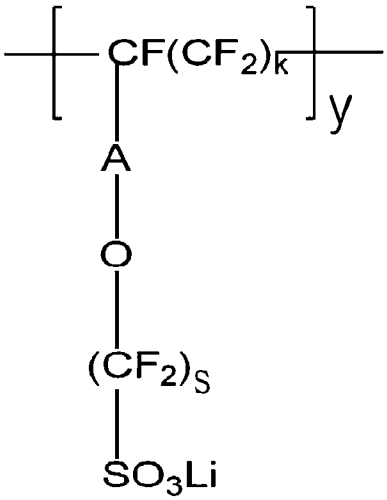
[32] 본 명세서에서, "탄화수소기"는 탄소 골격을 가진 기를 의미하고, 상기 탄소 골격에서 탄소(C)는 산소(O), 질소(N) 및 황(S)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나로 대체될 수 있으며, 수소(H)는 할로겐, 특히 불소(F)로 대체될 수 있다.

[33] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 D로 표시되는 반복단위를 포함하는 리튬 이온 전도성 고분자의 말단기는 수소, 할로겐기, 히드록시기 및 아민기 중에서 선택될 수 있다.

[34] 상기 화학식 D로 표시되는 반복단위는 중량평균분자량은 500 내지 1,000,000, 구체적으로 100,000 내지 1,000,000일 수 있다.

[35] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 D는 하기 화학식 E로 표시될 수 있다.

[36] [화학식 E]

[37] 

[38] 상기 화학식 E에서,

[39] A는 $-OCF_2CF(CF_3)-$ 또는 직접결합이고,

[40] k는 1 내지 30의 정수이며,

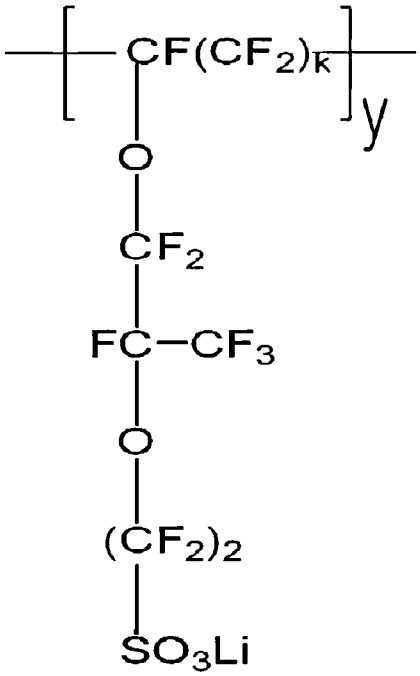
[41] s는 1 내지 10의 정수이고,

[42] y는 2 내지 100,000의 정수이다.

[43] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 E는 하기 화학식 E-1, 화학식 E-2, 화학식 E-3 또는 화학식 E-4로 표시될 수 있다.

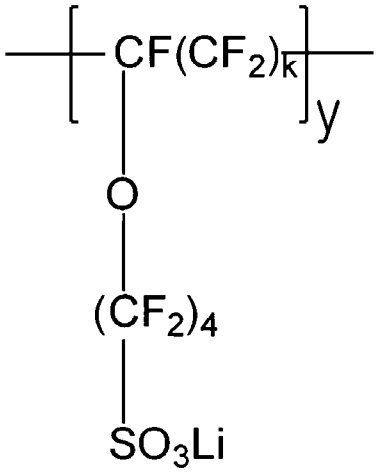
[44] [화학식 E-1]

[45]



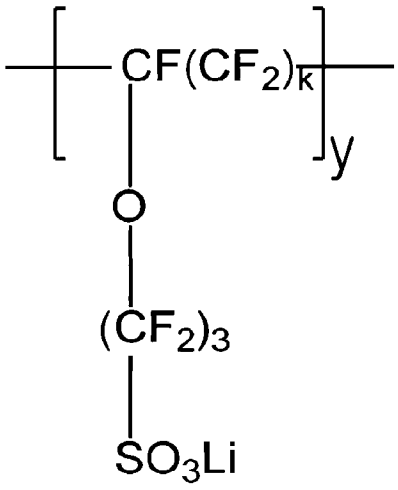
[46] [화학식 E-2]

[47]



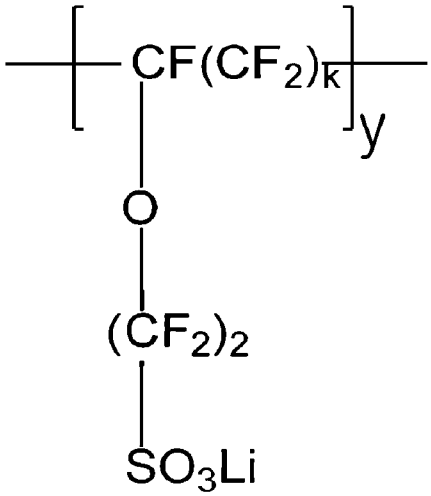
[48] [화학식 E-3]

[49]



[50] [화학식 E-4]

[51]

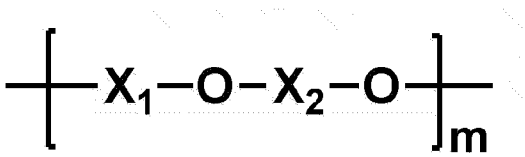


[52] 상기 화학식 E-1 내지 E-4에 있어서, 상기 k 및 y는 상기 화학식 E에서 정의한 바와 동일하다.

[53] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 이온 전도성 고분자는 하기 화학식 A의 반복단위 및 하기 화학식 B의 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함할 수 있다.

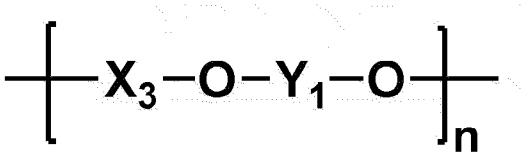
[54] [화학식 A]

[55]



[56] [화학식 B]

[57]



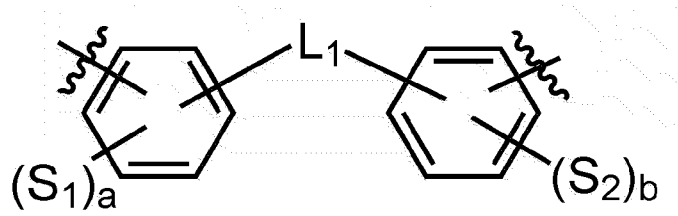
[58] 상기 화학식 A 및 화학식 B에서,

[59] m 및 n는 반복단위 수를 의미하고,

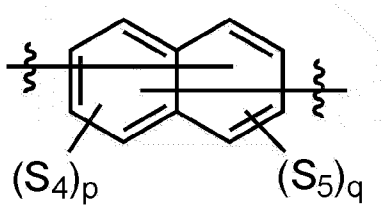
[60] $1 \leq m \leq 500$, $1 \leq n \leq 500$이며,

[61] X_1, X_2 및 X_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되고,

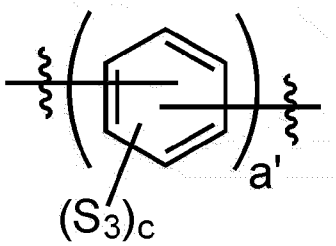
[62] [화학식 1]

[63] 

[64] [화학식 2]

[65] 

[66] [화학식 3]

[67] 

[68] 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서,

[69] L_1은 직접연결이거나, $-CZ_2Z_3-$, -CO-, -O-, -S-, $-SO_2-$, $-SiZ_2Z_3-$ 및 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기 중 어느 하나이고,

[70] Z_2 및 Z_3 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 트리플루오로메틸기($-CF_3$) 및 페닐기 중 어느 하나이고,

[71] S_1 내지 S_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

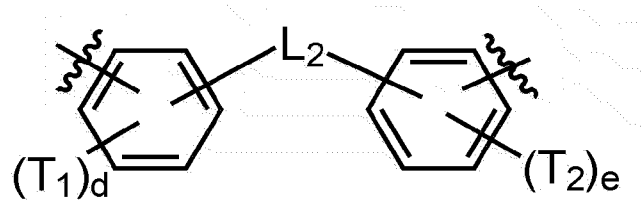
[72] a, b, c, p 및 q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이고,

[73] $p+q \leq 6$이며,

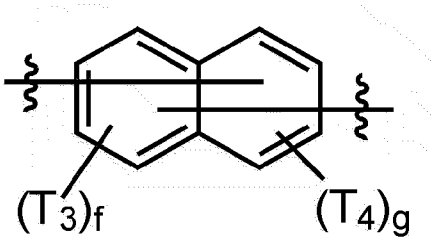
[74] a'은 1 이상 5 이하인 정수이고,

[75] 상기 화학식 B에서, Y_1은 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되며,

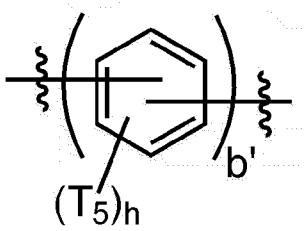
[76] [화학식 4]

[77] 

[78] [화학식 5]

[79] 

[80] [화학식 6]

[81] 

[82] 상기 화학식 4 내지 6에서,

[83] L_2는 직접연결이거나, -CO-, -SO_2-, 및 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[84] d, e, f, g 및 h는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이고,

[85] f+g≤6이며,

[86] b'은 1 이상 5 이하인 정수이고,

[87] T_1 내지 T_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 적어도 하나는 -SO_3Li, -COOLi 또는 -OLi이며, 나머지는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[88] 본 명세서에 있어서 " "는 인접한 치환기와 결합할 수 있는 위치를

나타낸다.

[89] 상기 치환기들의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[90] 본 명세서에 있어서, 상기 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[91] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 60, 구체적으로 1 내지 40, 더 구체적으로 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 헵틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[92] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더 구체적으로 2 내지 20인 것이 바람직하다.

[93] 본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 60, 구체적으로 1 내지 40, 더 구체적으로 1 내지 20인 것이 바람직하다.

[94] 본 명세서에 있어서, 상기 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 3 내지 60, 구체적으로 3 내지 40, 더 구체적으로 5 내지 20인 것이 바람직하며, 특히 시클로펜틸기, 시클로헥실기가 바람직하다.

[95] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로시클로알킬기는 S, O 및 N 중 하나 이상을 포함하고, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더 구체적으로 3 내지 20인 것이 바람직하며, 특히 시클로펜틸기, 시클로헥실기가 바람직하다.

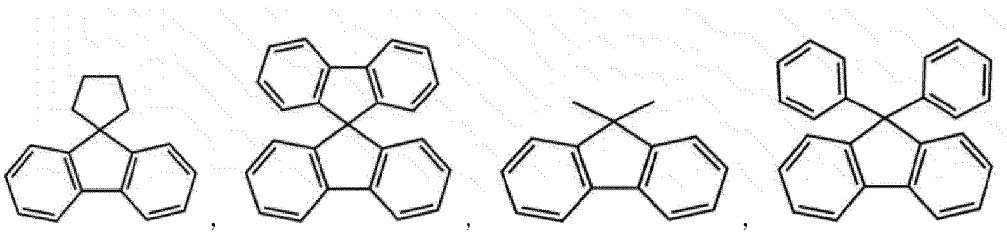
[96] 본 명세서에 있어서, 상기 아민기는 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 60, 구체적으로 1 내지 40, 더 구체적으로 1 내지 20인 것이 바람직하다. 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, 페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[97] 본 명세서에 있어서, 상기 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 60, 구체적으로 6 내지 40, 더 구체적으로 6 내지 20인 것이 바람직하다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 비페닐기, 트라이페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등의 단환식 방향족 및 나프틸기, 비나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오란텐(fluoranthene)기 등의 다환식 방향족 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[98] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로아릴기는 헤테로원자로서 S, O 및 N 중 하나 이상을 포함하고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 2 내지 60, 구체적으로 2

내지 40, 더 구체적으로 3 내지 20인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리딜, 피롤릴, 피리미딜, 피리다지닐, 푸라닐, 티에닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 트리아졸릴, 푸라자닐, 옥사디아졸릴, 티아디아졸릴, 디티아졸릴, 테트라졸릴, 파이라닐, 티오파이라닐, 디아지닐, 옥사지닐, 티아지닐, 디옥시닐, 트리아지닐, 테트라지닐, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴나졸리닐, 이소퀴나졸리닐, 아크리디닐, 페난트리디닐, 이미다조피리디닐, 디아자나프탈레닐, 트리아자인덴, 인돌릴, 벤조티아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조티오펜기, 벤조푸란기, 디벤조티오펜기, 디벤조푸란기, 카바졸릴, 벤조카바졸릴, 페나지닐 등이나 이들의 축합고리가 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[99] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 다른 치환기에 의하여 치환될 수 있으며, 치환기가 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 예로는



등이 있다.

[100] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환" 이라는 용어는 중수소; 할로겐기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 시아노기; C_1 내지 C_{60}의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬; C_2 내지 C_{60}의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐; C_2 내지 C_{60}의 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐; C_3 내지 C_{60}의 단환 또는 다환의 시클로알킬; C_2 내지 C_{60}의 단환 또는 다환의 헤테로시클로알킬; C_6 내지 C_{60}의 단환 또는 다환의 아릴; C_2 내지 C_{60}의 단환 또는 다환의 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기로 이루어진 군에서 선택된 2 이상이 연결된 구조의 치환기로 치환 또는 비치환 되는 것을 의미한다. 전술한 바와 같이, 2 이상의 치환기가 연결된 구조를 가질 때, 상기 2 이상의 치환기는 동일하거나 상이할 수 있다.

[101] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 m 및 n은 $2 \le m \le 500$, $2 \le n \le 500$일 수 있다.

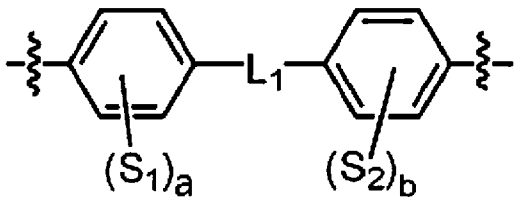
[102] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다.

[103] 본 출원의 일 실시상태에서, 상기 m 및 n의 비율은 1:9 내지 7:3일 수 있다. 즉, m+n이 1인 경우, n은 0.3 내지 0.9의 비율을 가질 수 있다.

[104] 본 출원의 일 실시상태에서, 상기 m 및 n의 비율은 2:8 내지 6:4일 수 있다. 즉, m+n이 1인 경우, n은 0.4 내지 0.8의 비율을 가질 수 있다.

[105] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

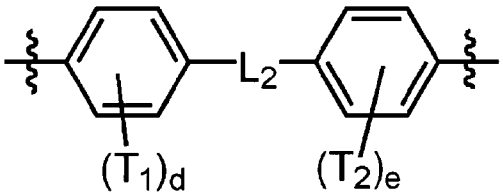
[106] [화학식 1-1]

[107] 

[108] 상기 화학식 1-1에서, S_1, S_2, a, b 및 L_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[109] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4는 하기 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

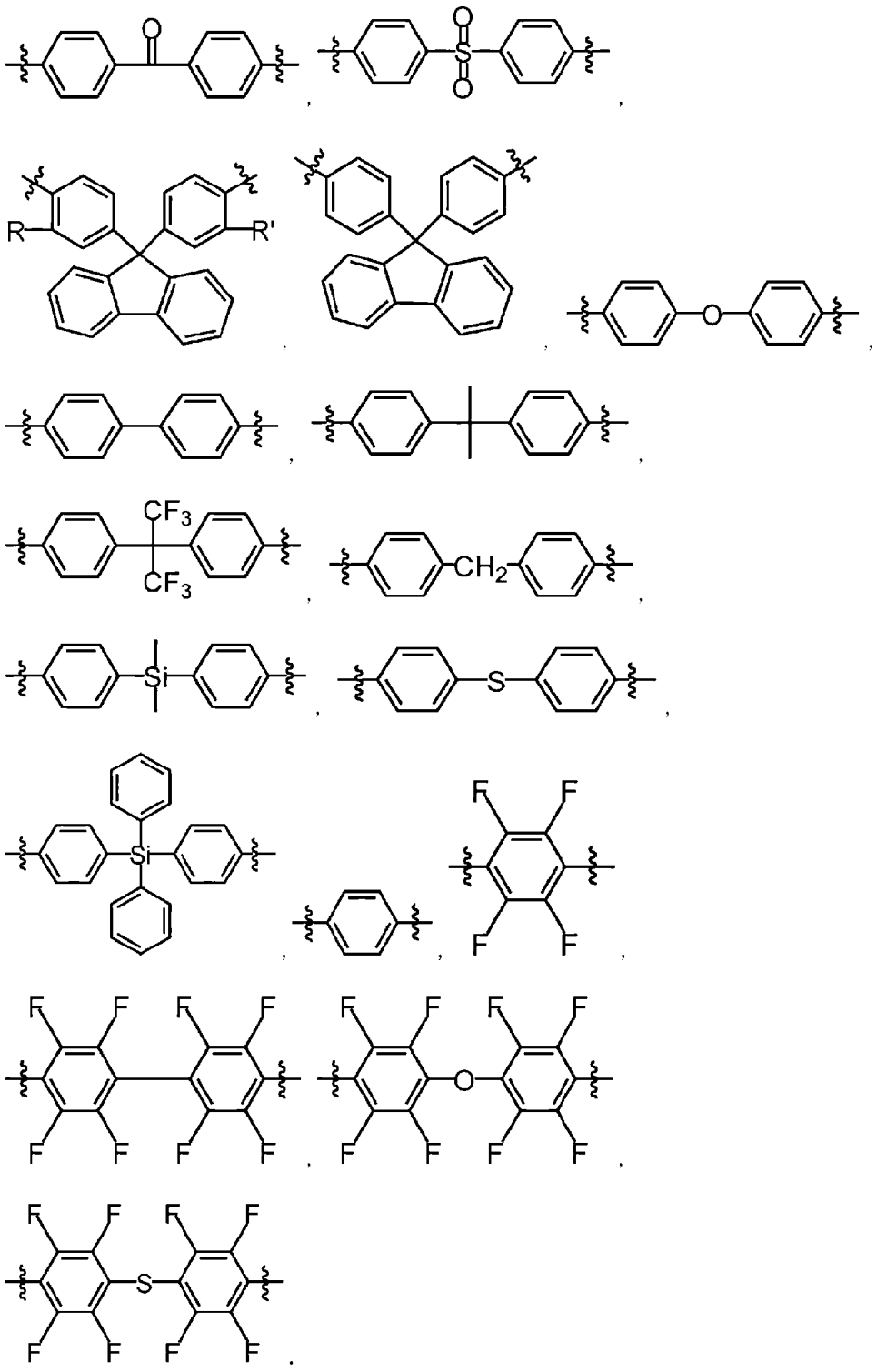
[110] [화학식 4-1]

[111] 

[112] 상기 화학식 4-1에서, T_1, T_2, d, e 및 L_2은 상기 화학식 4에서 정의한 바와 동일하다.

[113] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A 및 B에서, X_1, X_2 및 X_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

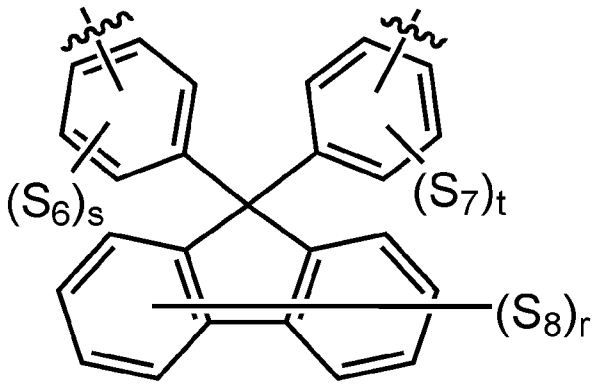
[114]



[115] 여기서, R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $-NO_2$ 또는 $-CF_3$ 이다.

[116] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A 및 B에서, X_1, X_2 및 X_3 중 적어도 하나는 하기 화학식 11로 표시될 수 있다.

[117] [화학식 11]

[118] 

[119] 상기 화학식 11에 있어서,

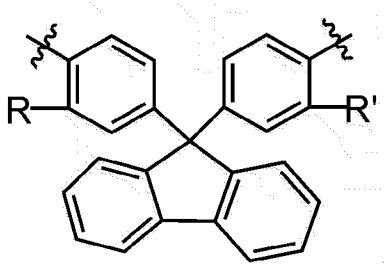
[120] S_6 내지 S_8은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,

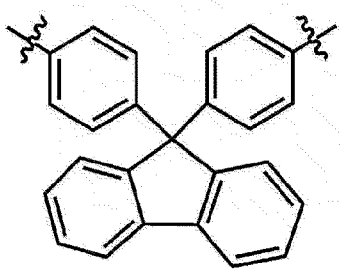
[121] s 및 t는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이며,

[122] r은 0 이상 8 이하의 정수이다.

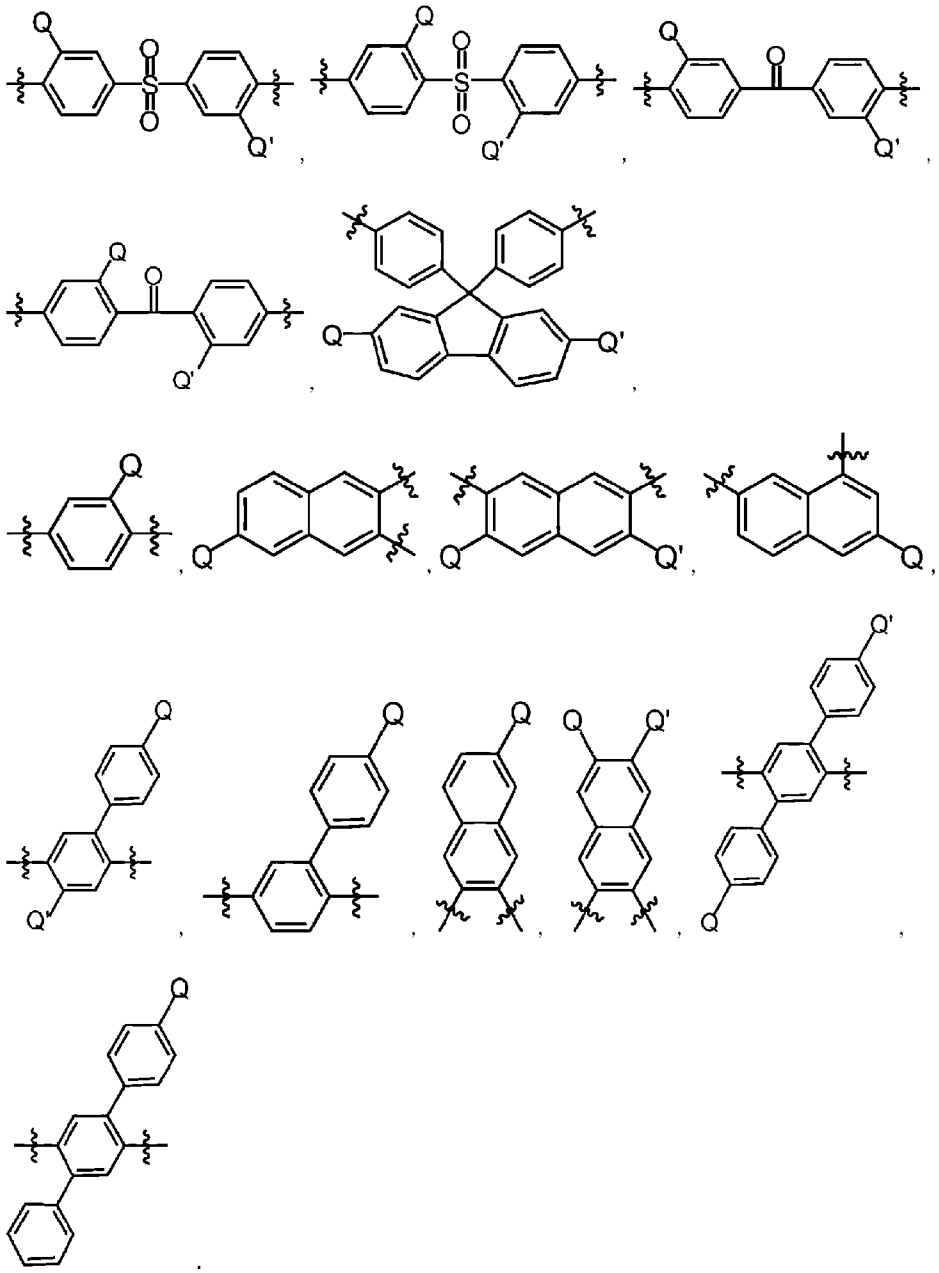
[123] 상기 공중합체가 부피가 큰(bulky) 플루오렌기를 포함하는 상기 화학식 11을 포함하는 경우, 단단한(rigid) 방향족 골격에 의한 내열성 및 강한 물리적 특성을 가지고, 내구성을 향상시킬 수 있으며, 고분자 사슬의 얽힘 현상(entanglement)시 유체역학 용량(hydrodynamic volume)이 커져서 리튬 이온의 전달에 용이한 효과를 나타낼 수 있다.

[124] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A 및 B에서, X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 상기 화학식 11로 표시될 수 있다

[125] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A 및 B에서, X_1, X_2 및 X_3중에서 적어도 하나는 

또는  일 수 있다.

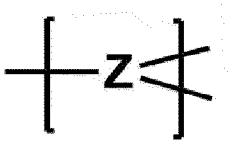
[126] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 B에서, 상기 Y_1은 하기 구조식 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[127] 

[128] 여기서, Q는 -SO_3Li, -COOLi 또는 -OLi이고, Q'은 수소, -SO_3Li, -COOLi 또는 -OLi이다.

[129] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 공중합체는 하기 화학식 C의 반복단위를 더 포함할 수 있다.

[130] [화학식 C]

[131] 

[132] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C에서, Z는 3가 유기기이다.

[133] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C의 반복단위는

브랜처(brancher)로서, 고분자 사슬을 연결 또는 가교하는 역할을 한다. 상기 화학식 C의 반복단위 수에 따라 사슬에 가지를 형성하거나, 사슬이 서로 가교되어 그물형의 구조를 형성할 수 있다.

[134] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C에서, Z는 3가 유기기로서, 세 방향 각각으로 추가의 반복단위와 결합하여 고분자 사슬을 신장시킬 수 있다.

[135] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C의 반복단위인 브랜처를 사용함으로써, 이온전달 관능기의 수, 분자량 등을 조절할 수 있으며, 기계적 물성을 강화시킬 수 있다.

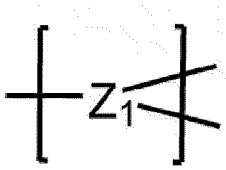
[136] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C의 반복단위의 반복단위 수가 k이라고 할 때, 상기 k는 1 내지 300의 정수일 수 있다.

[137] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C의 반복단위는 주사슬을 구성하는 고분자 반복단위일 수 있다. 예컨대, 상기 Z가 X_1, X_2, X_3 및 Y_1 중에서 선택된 적어도 하나와 연결되어 하나의 반복단위를 형성할 수 있다. 상기와 같이 형성된 하나의 반복단위가 주사슬을 이룰 수 있다. 이 경우, 상기 반복단위 수는 전술한 k와 동일하다.

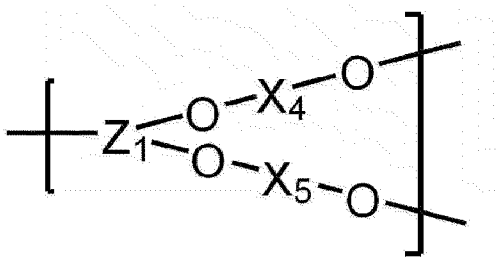
[138] 본 명세서에 있어서, Z, X_1, X_2, X_3 및 Y_1 중에서 선택되는 어느 둘 이상이 결합할 때, 각각 산소(-O-)의 연결기를 가진다. 상기 산소 연결기는 축합중합에 의해 화합물이 빠져나가고 사슬에 남아있는 연결기이다. 예컨대, 디할로겐계 단량체와 디올계 단량체가 중합할 때 HF가 빠지고 산소(-O-)만 사슬에 남아있는 경우 일 수 있다.

[139] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C에서, Z는 하기 화학식 C-1 또는 화학식 C-2로 표시된다.

[140] [화학식 C-1]

[141] 

[142] [화학식 C-2]

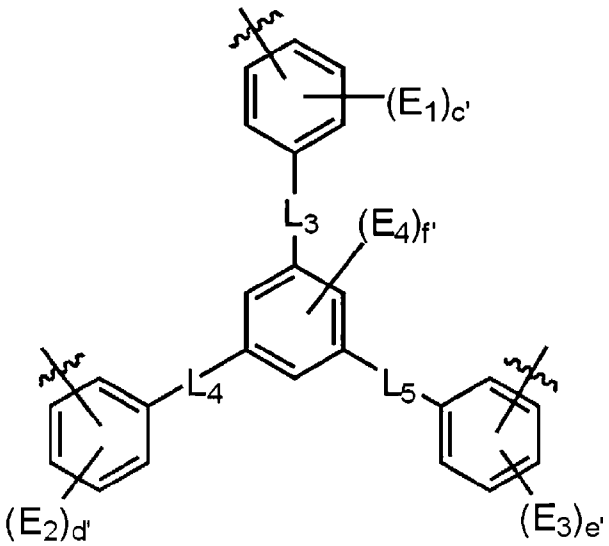
[143] 

[144] 상기 화학식 C-1및 화학식 C-2에 있어서,

[145] 상기 Z_1은 하기 화학식 7 내지 화학식 9 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

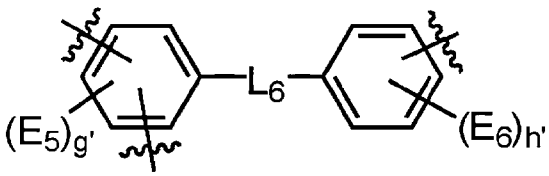
[146] [화학식 7]

[147]



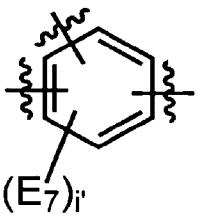
[148] [화학식 8]

[149]



[150] [화학식 9]

[151]



[152] 상기 화학식 7 내지 9에 있어서,

[153] L_3 내지 L_6은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접연결이거나, -O-, -CO- 또는 $-SO_2-$이며,

[154] E_1 내지 E_7은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,

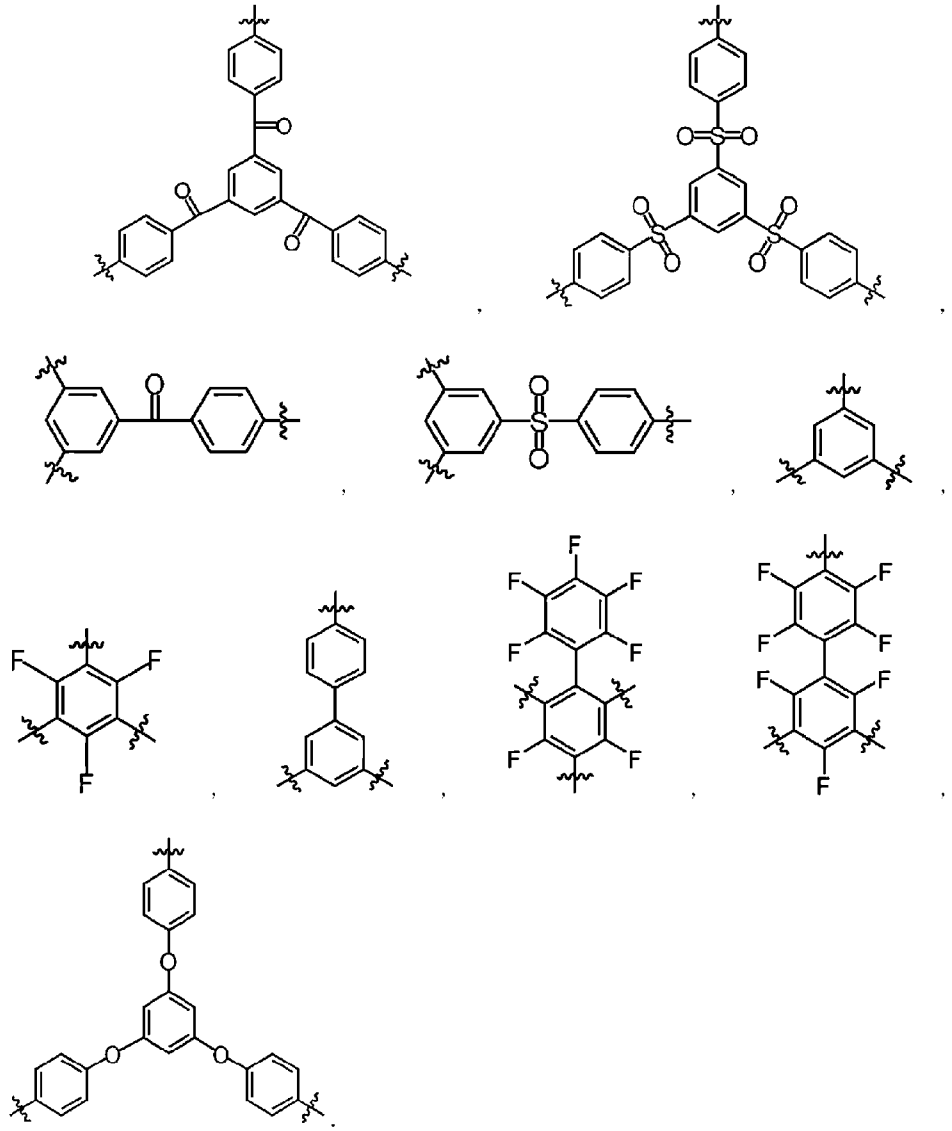
[155] c', d', e'및 h'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이며,

[156] f', g' 및 i'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 이상 3 이하인 정수이며,

[157] X_4 및 X_5는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 상기 화학식 B의 X_3 또는 Y_1의 정의와 동일하다.

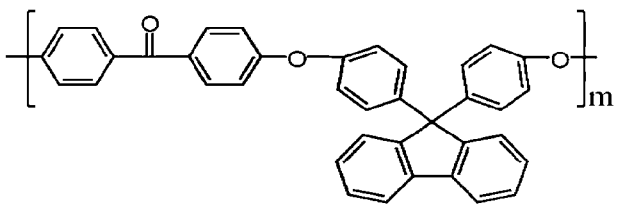
[158] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 C에서, Z는 하기 구조식 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[159]



[160] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A의 반복단위는 하기와 같은 구조식으로 나타낼 수 있다.

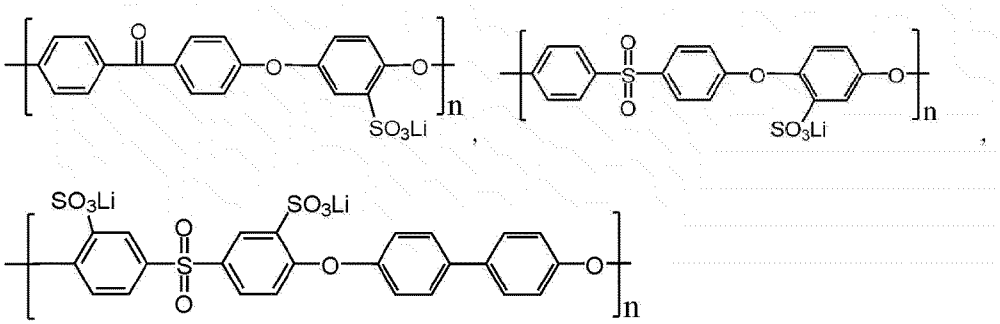
[161]



[162] 상기 구조식에서 m은 전술한 바와 동일하다.

[163] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 B의 반복단위는 하기와 같은

구조식으로 나타낼 수 있다.

[164] 

[165] 상기 구조식들에서 n은 전술한 바와 동일하다.

[166] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 공중합체의 중량평균분자량은 100,000 이상 1,000,000 이하일 수 있다. 상기 공중합체의 중량평균분자량이 상기 범위에 있을 때, 보호층으로서의 기계적 물성을 가지면서, 적절한 공중합체의 용해도를 유지할 수 있다.

[167] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 보호층은 상기 리튬 이온 전도성 고분자 내에 분산된 무기 입자를 포함한다.

[168] 도 3은 무기 입자를 더 포함하는 보호층이 구비된 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 도식화 한 것이다.

[169] 상기 무기 입자는 리튬 전극의 표면에서 리튬 덴드라이트가 형성되거나 형성된 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 보다 효과적으로 억제할 수 있도록 하는 역할을 한다. 이러한 무기 입자는 리튬 이온 전도성을 갖거나 리튬 이온 비전도성일 수 있다.

[170] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 이온 비전도성인 무기입자로는 Al_2O_3, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, TiO_2, 및 SiC와 같은 금속 산화물을 예로 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[171] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 이온 전도성을 갖는 무기 입자로는, $LiBH_4$, Li_3N, Li_2NH, Li_2BNH_6, $Li_{1.8}N_{0.4}Cl_{0.6}$, Li_3P-LiCl, Li_4SiO_4, Li_3PS_4, 및 Li_3SiS_4와 같은 리튬 하이브리드계 화합물; $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 및 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$와 같은 thio-LISICON계 화합물; $Li_{1.3}Al_{0.3}Ge_{1.7}(PO_4)_3$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, 및 $LiTi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$와 같은 NASICON계 화합물; $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$와 같은 LISICON계 화합물; $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$, $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$, 및 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$와 같은 Perovskite계 화합물 등을 예로 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[172] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자는 Al_2O_3, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, TiO_2, SiC, $LiBH_4$, Li_3N, Li_2NH, Li_2BNH_6, $Li_{1.8}N_{0.4}Cl_{0.6}$, Li_3P-LiCl, Li_4SiO_4, Li_3PS_4, Li_3SiS_4, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ge_{1.7}(PO_4)_3$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $LiTi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$, $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$, 및 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[173] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자의 입경은 특별히 제한되지

않는다. 다만, 전술한 리튬 이온 전도성 고분자에 대한 분산성과 리튬 덴드라이트 형성 억제 및 성장 차단 효과의 발현을 위하여, 상기 무기 입자는 1 nm 내지 10 ㎛의 입경을 갖는 것이 바람직하다.

[174] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자의 함량은 무기 입자의 종류에 따라 전술한 효과들이 충분히 발현될 수 있을 정도의 범위에서 조절될 수 있으므로 특별히 제한되지 않는다. 다만, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 무기 입자는 상기 리튬 이온 전도성 고분자 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부가 되도록 포함될 수 있다. 즉, 상기 무기 입자가 포함됨에 따른 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 무기 입자는 상기 리튬 이온 전도성 고분자 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상이 되도록 포함되는 것이 바람직하다. 하지만, 상기 무기 입자가 과량으로 포함될 경우 리튬 이온 전도성이 저하될 수 있고, 이러한 리튬 전극을 포함하는 전지의 성능이 확보되기 어려울 수 있다. 따라서, 상기 무기 입자는 상기 리튬 이온 전도성 고분자 100 중량부에 대하여 90 중량부 이하가 되도록 포함되는 것이 바람직하다.

[175] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 보호층은 상기 전극층의 적어도 일 면에 구비될 수 있다.

[176] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 보호층은 상기 전극층의 일면에 구비될 수 있다.

[177] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 보호층은 상기 전극층의 양면에 구비될 수 있다.

[178] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 보호층은 상기 전극층의 사방을 둘러싸는 형태로 구비될 수 있다.

[179] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 보호층의 두께는 0.01 내지 50㎛, 구체적으로 0.1 내지 50㎛일 수 있다.

[180] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극층에 포함되는 상기 리튬은 활물질의 역할을 할 수 있다.

[181] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극층에 포함되는 상기 리튬은 리튬 금속; 리튬 금속 합금; 또는 코크(coke), 활성 탄소(activated carbon), 그라파이트(graphite), 흑연화 탄소, 탄소나노튜브 및 그래핀(graphine)과 같은 탄소류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나와 리튬의 복합체;의 형태로 포함될 수 있다.

[182] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 합금은 Al, Mg, Si, Sn, B 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 리튬의 합금일 수 있다.

[183] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 합금에서 리튬 이외의 금속의 질량비는 리튬 대비 0.1% 내지 50%일 수 있다.

[184] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극층은 바인더, 용매, 도전재 및 분산제 중에서 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[185] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 전극은 일반적인 방법으로

제조되는 리튬을 포함하는 활물질, 바인더, 용매, 도전재, 분산재를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조 후 이를 금속재료의 집전체에 코팅하고 압축 건조하여 제조될 수 있다.

[186] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 집전체는 구리, 니켈, 등과 이들의 합금류의 조합에 의한 호일 등을 사용할 수 있다. 상기 음극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[187] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더는 음극 활물질과 도전재의 결합 및 음극 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서,
폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올,
카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[188] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 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.

[189] 또한, 본 출원은 상기 리튬 전극을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

[190] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 전극은 리튬 전지의 음극이다.

[191] 일반적으로, 리튬을 음극으로 사용하는 전지를 리튬 전지라고 한다. 상기 리튬 전지는 1차전지일 수 있고, 2차 전지일 수 있다.

[192] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 전지는 리튬 2차 전지이다. 구체적으로, 리튬이차전지, 리튬고분자전지, 리튬황전지, 리튬공기전지 등이 있다.

[193] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 전지는 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막을 포함하고, 상기 음극은 상기 리튬 전극일 수 있다.

[194] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 리튬 전지의 음극으로 상기 리튬 전극이 사용되는 경우, 상기 전극층에서 상기 보호층이 구비되는 면은 양극측 방향일 수 있다.

[195] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 전지는 양극 및 음극을 포함하고, 상기 음극은 상기 리튬 전극이며, 상기 전극층에서 상기 보호층이 구비되는 면은 양극측 방향일 수 있다. 즉, 상기 리튬 전지는 분리막을 포함하지 않으며, 상기

리튬 전극의 보호층이 분리막의 역할을 할 수 있다.

[196] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 리튬 전지의 음극으로 사용하는 경우, 충방전시 음극의 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 전지 단락의 발생을 방지하고, 나아가 전지의 수명 및 안정성을 향상시킬 수 있다.

[197] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극은 일반적인 방법에 따라 양극활물질이 양극 집전체 상에 도포되는 형태로 제조된 것일 수 있다. 상기 양극활물질은 이차전지의 양극활물질로 사용되는 통상적인 물질이 제한없이 적용될 수 있으며, 이에 대한 예로서, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (a, b, c 는 각각 0부터 1까지의 수이고, a+b+c=1), $LiFePO_4$ 또는 이들의 하나 이상의 혼합물일 수 있다. 양극 집전체는 알루미늄, 니켈, 등과 이들의 하나 이상의 합금류의 조합에 의한 호일 등이 될 수 있다.

[198] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막은 특별한 제한이 없으며, 다공성 막 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 기타 폴리올레핀계의 막 혹은 이들의 다층막으로 형성된 것이 될 수 있다. 또는 상기 분리막에 세라믹 코팅이 적용된 것이 될 수 있다.

[199] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적 방법으로 제조될 수 있으며 상기의 음극, 양극 및 분리막을 포함하여 조립된 원통형, 각형, 파우치형 외형에 전해액을 주입하여 제조될 수 있다. 또한, 상기 분리막은 포함되지 않을 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[200] 이하에서, 실시예를 통하여 본 출원을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 출원을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 출원의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[201] <제조예> 리튬 이온 전도성 고분자의 제조

[202] (브랜처 제조)

[203] 250 mL의 둥근 플라스크에 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드 5g(18.8 mmol), 알루미늄 클로라이드 6.7 g(50.0mmol), 및 증류한 디클로로메탄(dichloromethane, DCM) 50 mL을 가한 후, 질소하에서 25 ℃의 온도로 30 분간 교반하여 반응시켰다. 그 다음 100 mL의 드로핑 깔때기(Dropping funnel)에 디클로로메탄 20 mL 및 플루오로벤젠 4.5 g(48.8 mmol)을 가하고, 이 플루오로벤젠 용액을 상기 둥근 플라스크의 반응물에 한 방울씩 가하였다. 상기 반응물을 질소분위기 하에서 4시간 동안 교반한 후 여기에 증류수 20 mL를 가하고, 다시 반응물을 12시간 이상 더욱 교반하였다. 상기 반응물을 디클로로메탄을 사용하여 유기층을 추출한 다음, 유기용매를 제거하여 수득한 조생산물(crude product)을 에탄올로 재결정하여 흰색의 브랜처인 [3,5-비스(4-플루오로벤조일)페닐](4-플루오로페닐)메탄온을 분리하였다(수율: 70 %). 상기 [3,5-비스(4-플루오로벤조일)페닐](4-플루오로페닐)메탄온의 구조를

1H-NMR, 13C-NMR 분광법, 원소 분석 등을 이용하여 확인하였다.
1H-NMR(DMSO-d6): δ(ppm) 8.24 (s, 3H), 7.96(m, 6H), 7.46(m, 6H)

[204] (브랜치된 소수 블록 제조)

[205] 500 mL의 둥근 플라스크에 딘-스탁(dean-stark) 장치를 연결한 후, 4,4'-디플루오로벤조페논 17.238 g(79.00 mmol), [3,5-비스(4-플루오로벤조일)페닐](4-플루오로페닐)메탄온 1.053 g(2.37 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 24.502 g(69.92 mmol), 포타슘 카보네이트 19.327 g(139.84 mmol), N-메틸-2-피롤리돈 200 mL, 및 벤젠 120 mL를 첨가하였다. 그 다음 상기 반응 혼합물을 질소하에서 140 ℃의 온도로 오일 바트(oil bath)에 4시간 동안 교반하여 벤젠이 역류하면서 딘-스탁 장치의 분자체(molecular sieves)에 흡착된 공비혼합물(azotrope)을 가압한 질소로 완전히 제거한 후, 반응온도를 182 ℃로 승온시키고 N-메틸-2-피롤리돈 100 mL를 추가로 가하여 12시간 동안 축중합반응시켰다. 상기 반응종료 후 상기 반응물의 온도를 60 ℃로 감온시킨 후, 진공을 가하면서 동시에 반응물의 온도를 120 ℃로 승온시키면서 반응물 내의 N-메틸-2-피롤리돈 약 200 mL를 제거하였다. 그 다음 반응물의 온도를 실온으로 감온시키고 메틸테트라하이드로퓨란(THF) 300 mL를 가하여 반응물을 희석시킨 후, 희석된 반응물을 메탄올 3 L에 부어 용매로부터 공중합체를 분리한 후, 여과하여 얻은 공중합체(cake form)를 80 ℃의 진공오븐에서 12시간 이상 건조하여 중량평균분자량이 5,000 g/mol이며, 말단기가 플로린 원소들로 특성화된 흰색의 브랜치된 소수 블록 34.8 g을 제조하였다.

[206] (술폰산리튬이 함유된 폴리아릴렌에테르 공중합체의 제조)

[207] 상기와 같이 제조된 브랜치된 소수 블록 13.082 g(2.616 mmol), 4,4'-디플루오로벤조페논 10.162 g(46.572 mmol), [3,5-비스(4-플루오로벤조일)페닐](4-플루오로페닐)메탄온 0.93 g(2.093 mmol), 하이드로퀴논술포닉 산 리튬염 11.945 g(52.328 mmol), 포타슘 카보네이트 14.463 g(104.650 mmol), 디메틸술폭시드 200 mL, 및 벤젠 120 mL를 첨가하였다. 그 다음 상기 반응 혼합물을 질소하에서 140 ℃의 온도로 오일 바트(oil bath)에 4시간 동안 교반하여 벤젠이 역류하면서 딘-스탁 장치의 분자체(molecular sieves)에 흡착된 공비혼합물(azotrope)을 가압한 질소로 완전히 제거한 후, 반응온도를 182 ℃로 승온시키고 디메틸술폭시드 100 mL를 추가로 가하여 12시간 동안 축중합 반응시켰다. 상기 반응종료 후 상기 반응물에 디메틸술폭시드 200 mL를 가하여 희석시킨 후, 희석된 반응물을 메탄올 3 L에 부어 용매로부터 공중합체를 분리한 후, 여과하여 얻은 공중합체(cake form)을 80 ℃의 진공오븐에서 12시간 이상 건조하여 브랜치된 소수 블록과 브랜치된 친수블록이 교대로 화학결합으로 이어진 술폰산리튬이 함유된 폴리아릴렌에테르 공중합체를 제조하였다. 상기 공중합체의 중량평균분자량은 약 80만이었다.

[208] <비교예 1>

[209] 40㎛ 두께의 리튬 금속을 양극 및 음극 대칭셀로 구성하고, 분리막으로 PE(PolyEthylene), 전해액으로 TD2(Ether계 전해액)를 사용하여 셀을 제조하였다.

[210] <실시예 1>

[211] 음극으로 사용되는 리튬 금속의 일면에 상기 제조예에서 제조된 리튬 이온 전도성 고분자가 분산된 용액을 닥터 블레이드로 코팅한 후, 상온 건조하여 보호층을 형성한 것을 제외하고는 비교예와 동일하게 수행하여 셀을 제조하였다. 이때, 상기 보호층의 코팅 두께는 10㎛ 이었다.

[212] <실시예 2>

[213] 음극으로 사용되는 리튬 금속의 일면에 상기 제조예에서 제조된 리튬 이온 전도성 고분자 및 약 500nm 입경의 Al_2O_3가 질량비 10:1로 분산된 용액을 닥터 블레이드로 코팅한 후, 상온 건조하여 보호층을 형성한 것을 제외하고는 비교예와 동일하게 수행하여 셀을 제조하였다. 이때, 상기 보호층의 코팅 두께는 10㎛ 이었다.

[214] 도 2는 종래의 리튬 전극 및 보호층을 포함하는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬전극을 도식화 한 것이다. 예컨대, 상기 비교예 1은 도 2에서 좌측의 리튬 전극을 음극으로 사용한 것이고, 상기 실시예 1은 도 2에서 우측의 리튬 전극을 사용한 것으로 설명될 수 있다.

[215] 도 3은 무기 입자를 더 포함하는 보호층이 구비된 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 도식화 한 것이다. 예컨대, 상기 실시예 2는 도 3의 리튬 전극을 음극으로 사용한 것으로 설명될 수 있다.

[216] <실험예 1>

[217] 상기 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 셀을 C-rate: 0.4C, DOD: 40%의 충방전 조건에서 충방전 효율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 1 및 표 1에 나타내었다.

[218] [표1]

	비교예 1	실시예 1	실시예 2
충방전 효율(%)	88	92.4	94.3

[219]

[220] 도 1은 본 출원의 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 셀의 성능을 측정한 그래프이다.

[221] 하기 도 1 및 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 리튬 이온 전도성 고분자를 코팅한 실시예 1이 비교예보다 약 4.5% 높은 효율을 나타내고, 실시예 2가 비교예보다 약 6.3% 높은 효율을 나타냄을 알 수 있다.

[222] 따라서, 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 전극을 포함하는 리튬 전지는 리튬 이온 전도성 고분자를 포함하는 보호층으로 인해 높은 충방전 효율을 나타낼 수 있으며, 상기 고분자에 무기 입자가 더 포함되는 경우 더 높은 충방전 효율을

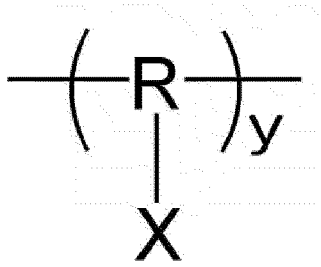
나타낼 수 있다.

[223]

청구범위

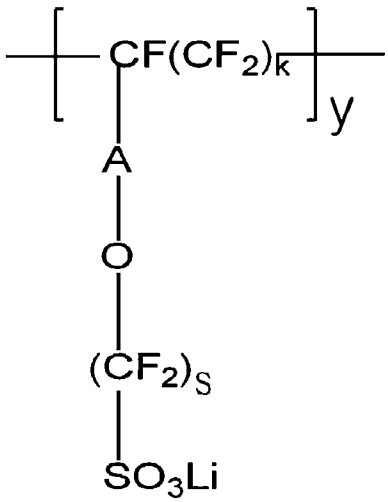
[청구항 1] 리튬을 포함하는 전극층; 및
상기 전극층의 적어도 일면에 구비되고, $-SO_3Li$, -COOLi 및 -OLi 중에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 고분자를 포함하는 보호층;을 포함하는 리튬 전극.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 고분자는 하기 화학식 D로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 리튬 전극:
[화학식 D]



상기 화학식 D에서,
R은 불소, 산소, 질소 및 황으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나로 치환 또는 비치환된 탄화수소기이고,
X는 $-SO_3Li$, -COOLi 또는 -OLi이며,
y는 2 내지 100,000이다.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 화학식 D는 하기 화학식 E로 표시되는 것인 리튬 전극:
[화학식 E]



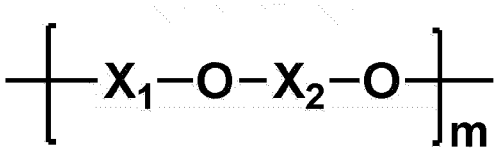
상기 화학식 E에서,
A는 $-OCF_2CF(CF_3)-$ 또는 직접결합이고,
k는 1 내지 30의 정수이며,
s는 1 내지 10의 정수이고,

y는 2 내지 100,000의 정수이다.

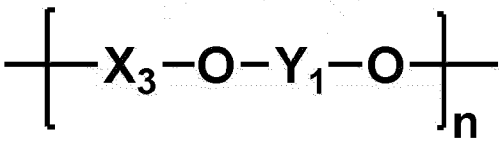
[청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 화학식 D로 표시되는 반복단위는 중량평균분자량은 500 이상 1,000,000 이하인 것인 리튬 전극.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 고분자는 하기 화학식 A의 반복단위 및 하기 화학식 B의 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 것인 리튬 전극:

[화학식 A]

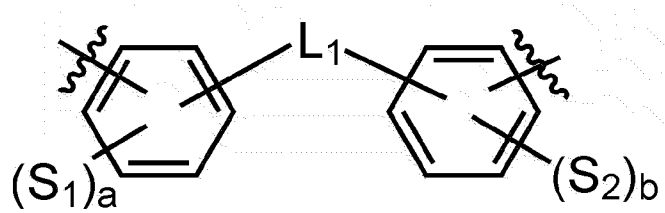


[화학식 B]

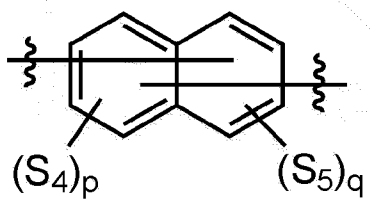


상기 화학식 A 및 화학식 B에서,
m 및 n는 반복단위 수를 의미하고,
$1 \leq m \leq 500$, $1 \leq n \leq 500$이며,
X_1, X_2 및 X_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되고,

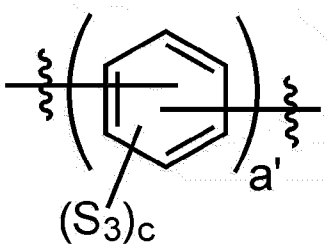
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 화학식 3에서,

L_1은 직접연결이거나, $-CZ_2Z_3-$, -CO-, -O-, -S-, $-SO_2-$, $-SiZ_2Z_3-$ 및 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기 중 어느 하나이고,

Z_2 및 Z_3 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 트리플루오로메틸기($-CF_3$) 및 페닐기 중 어느 하나이고,

S_1 내지 S_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

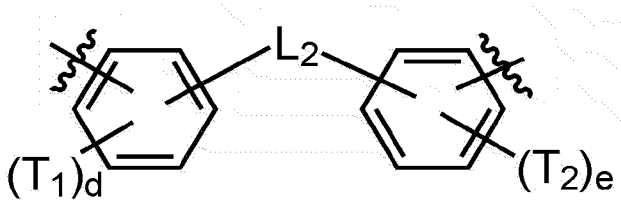
a, b, c, p 및 q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이고,

$p+q \leq 6$이며,

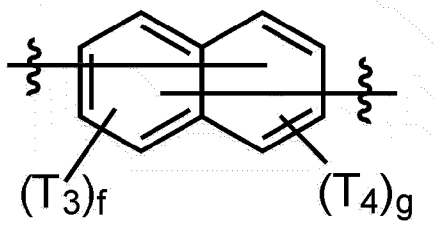
a'은 1 이상 5 이하인 정수이고,

상기 화학식 B에서, Y_1은 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되며,

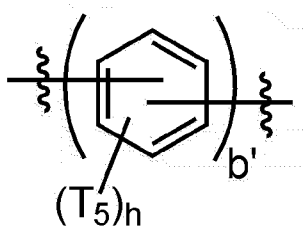
[화학식 4]



[화학식 5]

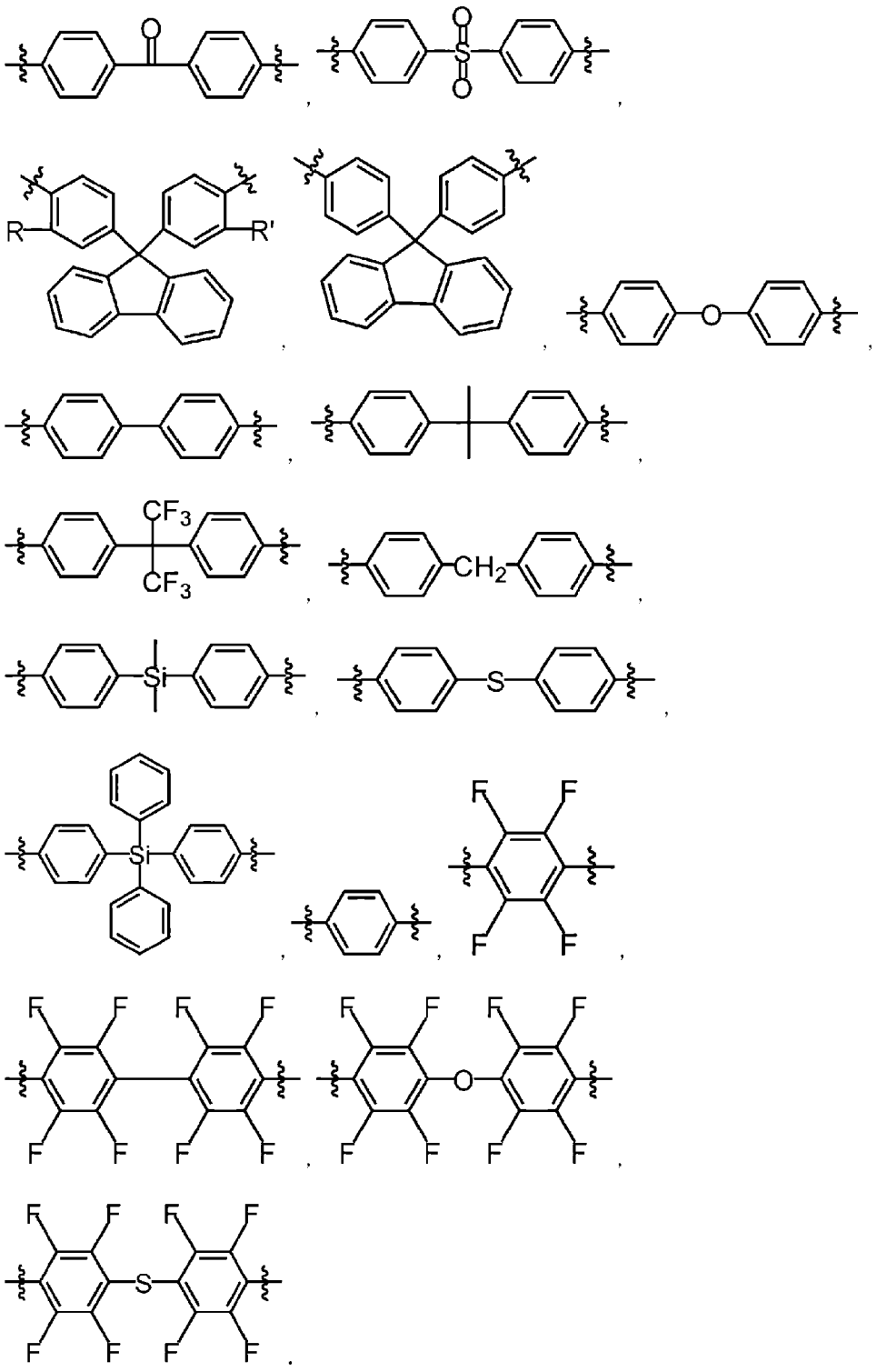


[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서,
L_2는 직접연결이거나, -CO-, $-SO_2-$, 및 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기 중에서 선택되는 어느 하나이고,
d, e, f, g 및 h는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이고,
f+g≤6이며,
b'은 1 이상 5 이하인 정수이고,
T_1 내지 T_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 적어도 하나는 $-SO_3Li$, -COOLi 또는 -OLi이며, 나머지는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

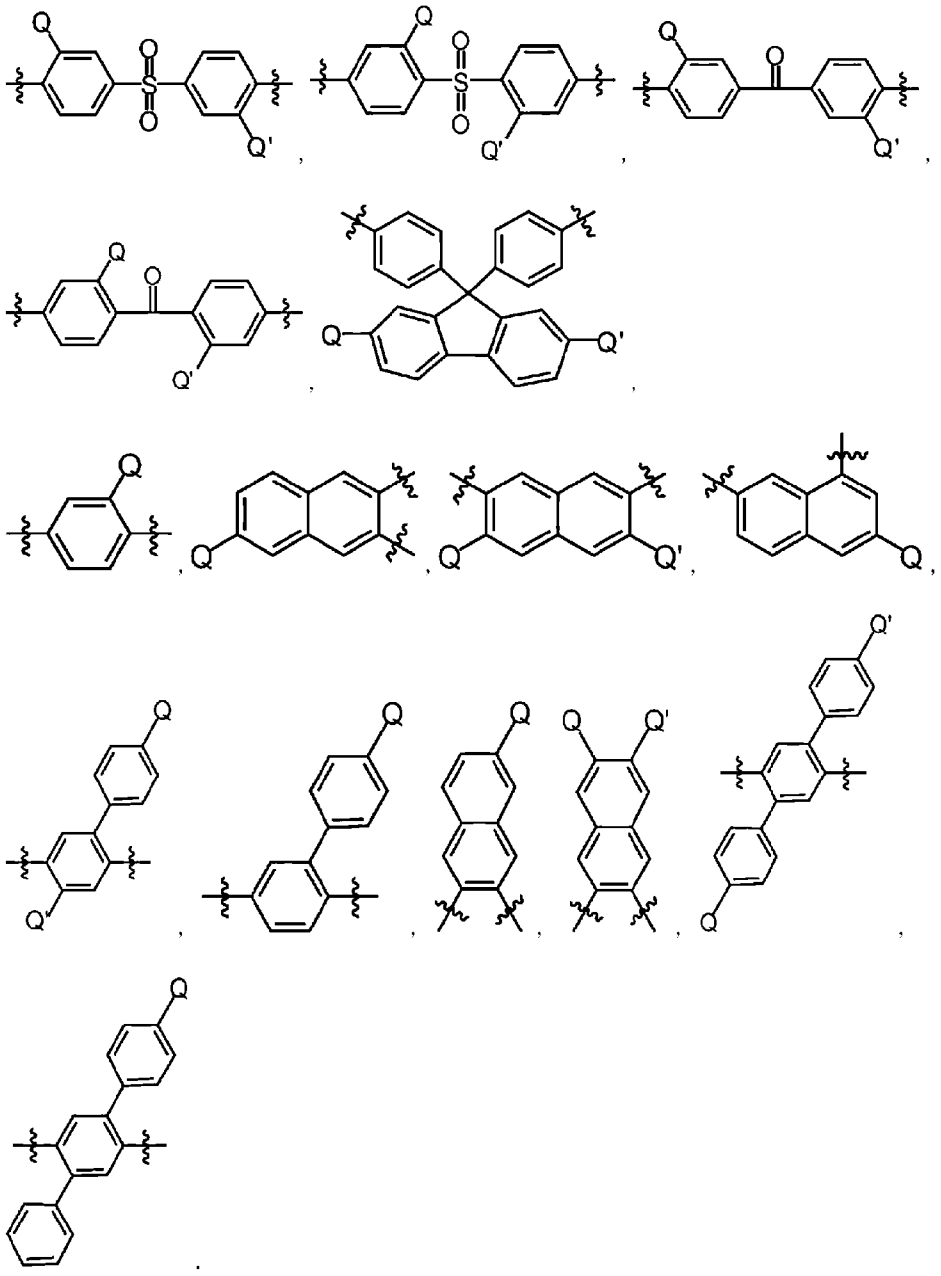
[청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 X_1, X_2 및 X_3은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 전극:



상기 구조식에서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $-NO_2$ 또는 $-CF_3$이다.

[청구항 7] 청구항 5에 있어서,

상기 Y_1은 하기 구조식 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 전극:

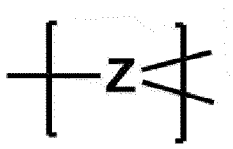


상기 구조식에서, Q는 -SO_3Li, -COOLi 또는 -OLi이고, Q'은 수소, -SO_3Li, -COOLi 또는 -OLi이다.

[청구항 8] 청구항 5에 있어서,

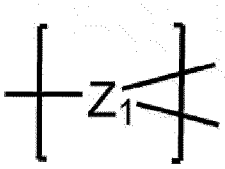
상기 공중합체는 하기 화학식 C의 반복단위를 더 포함하는 것인 리튬 전극:

[화학식 C]

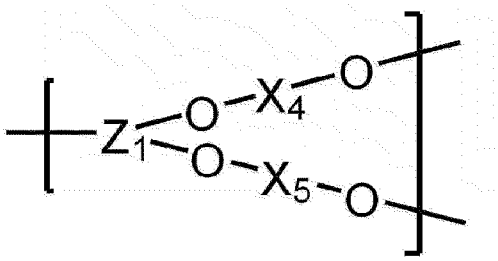


상기 화학식 C에서, Z는 3가 유기기이다.

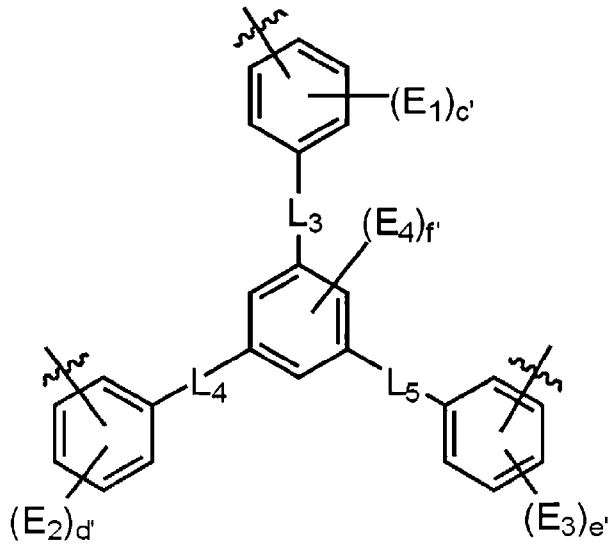
[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 Z는 하기 화학식 C-1 또는 화학식 C-2로 표시되는 것인 리튬 전극:
[화학식 C-1]



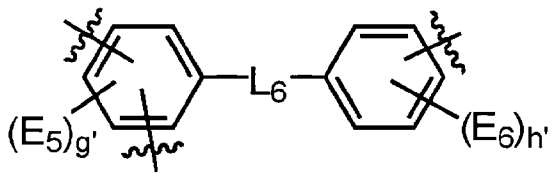
[화학식 C-2]



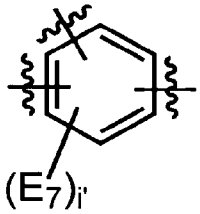
상기 화학식 C-1 및 화학식 C-2에 있어서,
Z_1은 하기 화학식 7 내지 화학식 9 중 어느 하나로 표시되고,
[화학식 7]



[화학식 8]

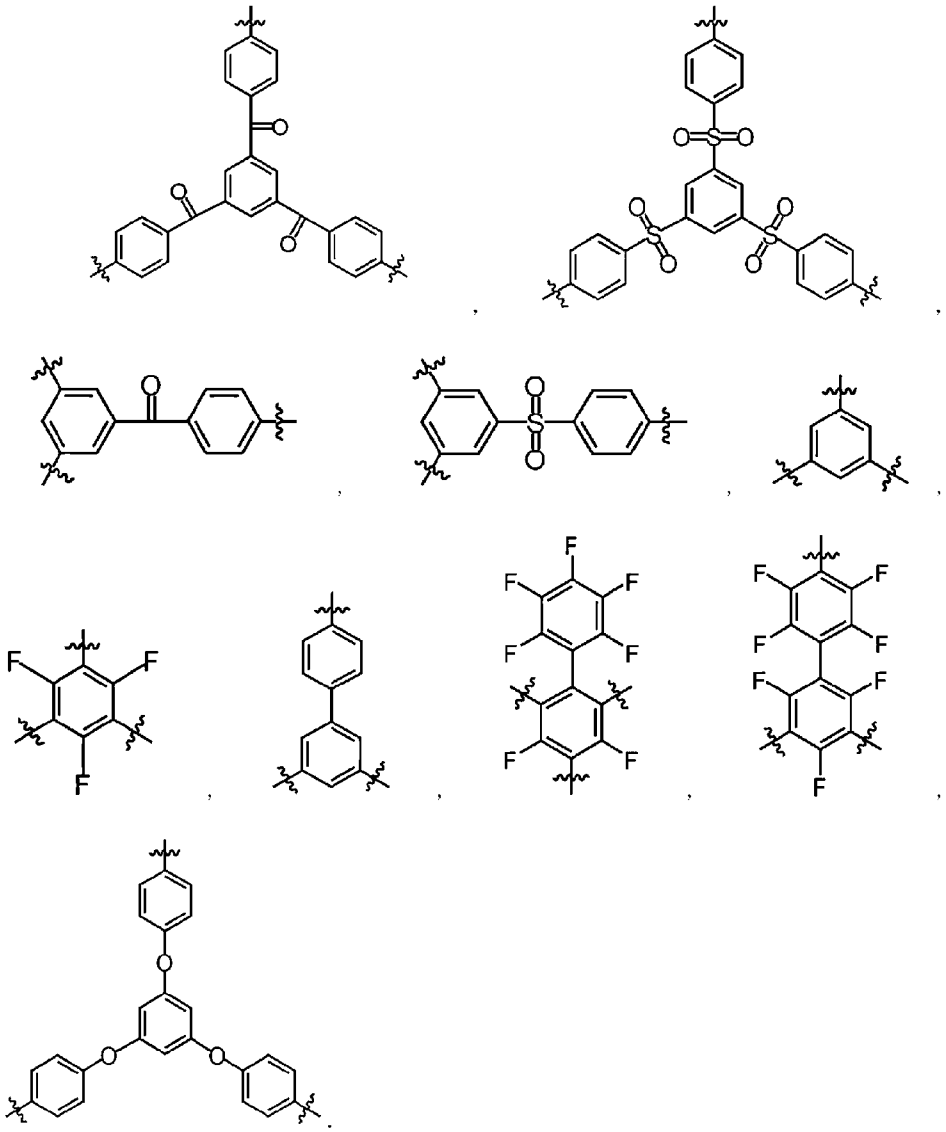


[화학식 9]



상기 화학식 7 내지 9에 있어서,
L_3 내지 L_6은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접연결이거나, -O-, -CO- 또는 $-SO_2-$이며,
E_1 내지 E_7은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 또는 치환 또는 비치환된 카바졸기이며,
c', d', e' 및 h'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하인 정수이며,
f', g' 및 i'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 이상 3 이하인 정수이며,
X_4 및 X_5는 각각 독립적으로 상기 화학식 B의 X_3 또는 Y_1의 정의와 동일하다.

[청구항 10] 청구항 8에 있어서,
상기 Z_1은 하기 구조식 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 전극:



[청구항 11] 청구항 5에 있어서, 상기 공중합체의 중량평균분자량은 100,000 이상 1,000,000 이하인 것인 리튬 전극.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서, 상기 보호층은 상기 리튬 이온 전도성 고분자 내에 분산된 무기 입자를 더 포함하는 것인 리튬 전극.

[청구항 13] 청구항 12에 있어서, 상기 무기 입자는 Al_2O_3, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, TiO_2, SiC, $LiBH_4$, Li_3N, Li_2NH, Li_2BNH_6, $Li_{1.8}N_{0.4}Cl_{0.6}$, Li_3P-LiCl, Li_4SiO_4, Li_3PS_4, Li_3SiS_4, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ge_{1.7}(PO_4)_3$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $LiTi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$, $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$, 및 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 리튬 전극.

[청구항 14] 청구항 12에 있어서, 상기 무기 입자는 1 nm 내지 10 ㎛의 입경을 갖는 것인, 리튬 전극.

[청구항 15] 청구항 12에 있어서, 상기 무기 입자는 상기 리튬 이온 전도성 고분자 100

중량부에 대하여 10 내지 90 중량부가 되도록 포함되는, 리튬 전극.

[청구항 16] 청구항 1에 있어서, 상기 보호층의 두께는 0.01 내지 50㎛인 것인 리튬 전극.

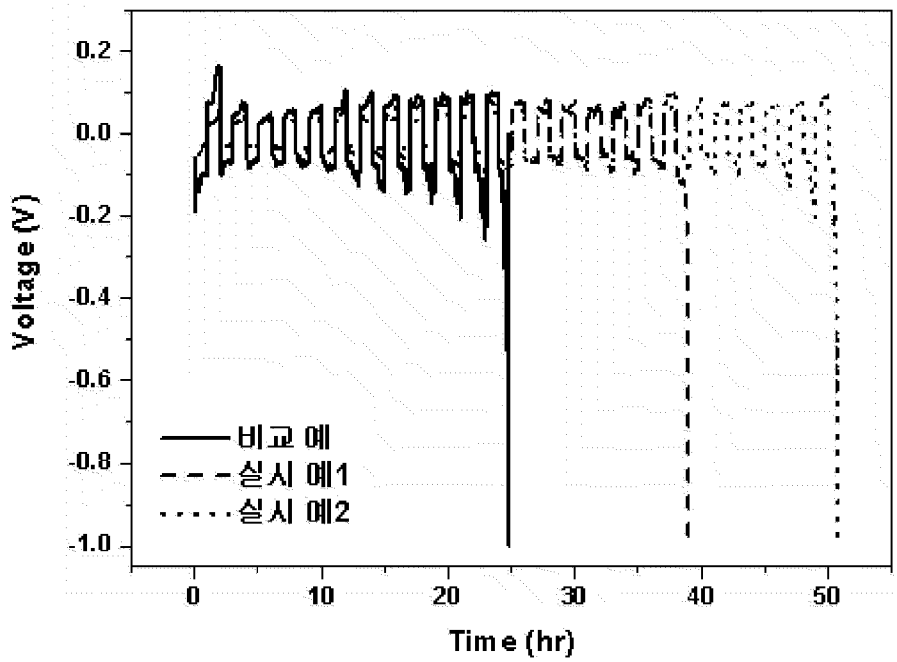
[청구항 17] 청구항 1에 있어서, 상기 전극층에 포함되는 상기 리튬은 리튬 금속; 리튬 금속 합금; 또는 코크(coke), 활성 탄소(activated carbon), 그라파이트(graphite), 흑연화 탄소, 탄소나노튜브, 또는 그래핀(graphine)과 같은 탄소류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나와 리튬의 복합체;의 형태로 포함되는 것인 리튬 전극.

[청구항 18] 청구항 17에 있어서, 상기 리튬 금속 합금은 Al, Mg, Si, Sn, B 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 리튬의 합금인 것인 리튬 전극.

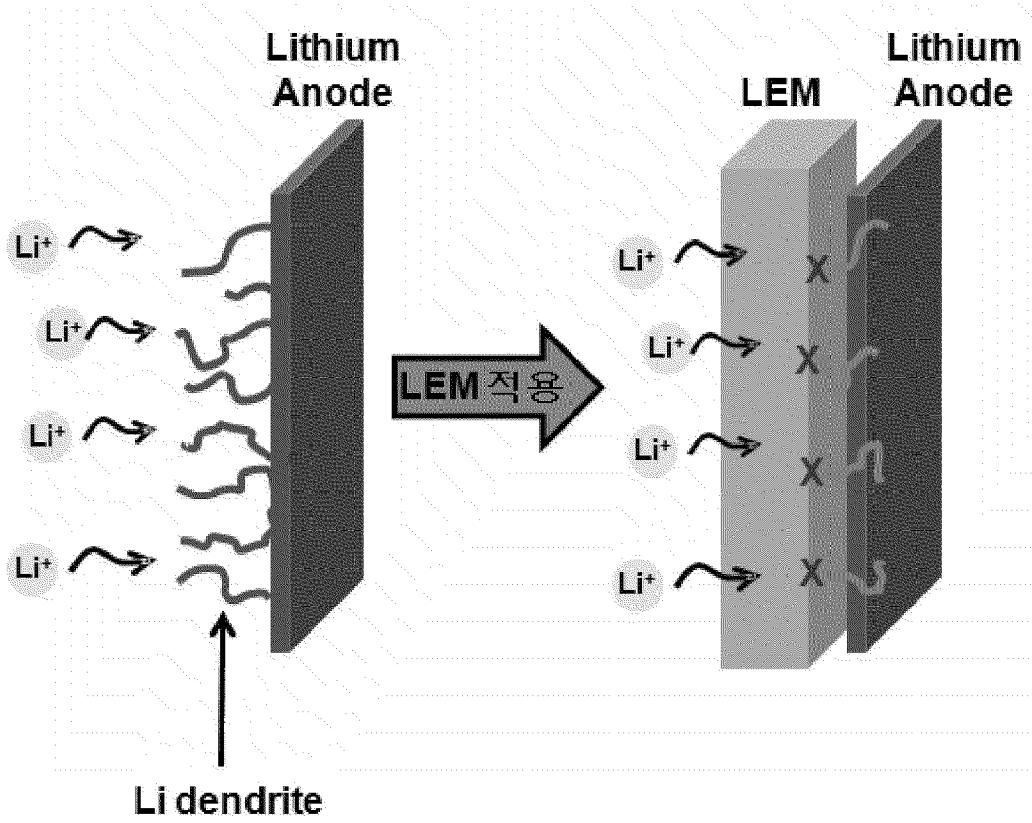
[청구항 19] 청구항 1 내지 18 중 어느 한 항의 리튬 전극을 포함하는 리튬 전지.

[청구항 20] 청구항 19에 있어서, 상기 리튬 전극은 음극인 것인 리튬 전지.

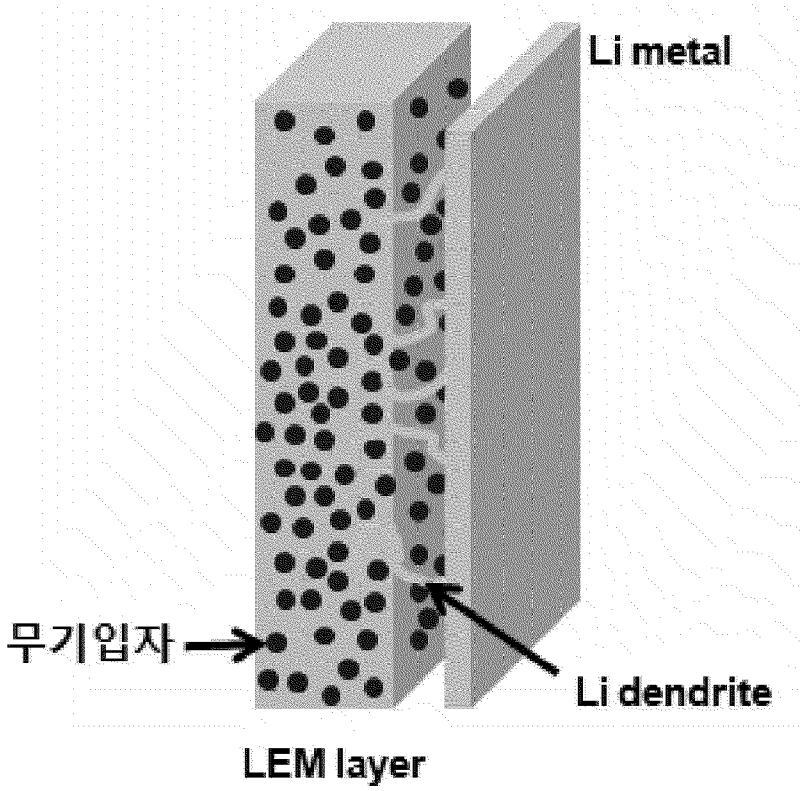
[도1]


0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
Voltage (V)
0
10
20
30
40
50
Time (hr)
비교 예
실시 예1
실시 예2

[도2]


Lithium Anode
LEM
Lithium Anode
Li+
Li+
Li+
Li+
LEM 적용
Li+
Li+
Li+
Li+
X
X
X
X
Li dendrite

[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/006021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/052(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 4/134; H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 2/18; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/62; H01M 4/587; H01M 10/052

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 battery, electrode layer, cathode, protection layer, lithium ion conductive polymer, inorganic particle, polyarylene copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2009-0118089 A (CHANGZHOU ZHONGKE LAIFANG POWER DEVELOPMENT CO., LTD.) 17 November 2009 See claims 1-3, 10; paragraph [0082].	1,12-20
A		2-11
Y	JP 2013-114882 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10 June 2013 See paragraphs [0043], [0047], [0063], [0068]-[0069].	1,12-20
A	US 2002-0102455 A1 (DAROUX, Mark L. et al.) 01 August 2002 See paragraphs [0042]-[0044].	1-20
A	KR 10-2002-0013634 A (LG CHEM, LTD.) 21 February 2002 See claims 1-32.	1-20
A	KR 10-2005-0041661 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 May 2005 See claims 1-5.	1-20
PX	KR 10-2015-0045361 A (LG CHEM, LTD.) 28 April 2015 See claims 1-26; paragraphs [0021]-[0226].	1-20

☐ 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	Date of mailing of the international search report
05 OCTOBER 2015 (05.10.2015)	**05 OCTOBER 2015 (05.10.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2015/006021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0118089 A	17/11/2009	CN 100505383 C	24/06/2009
		CN 101212036 A	02/07/2008
		JP 2010-521047 A	17/06/2010
		JP 5193234 B2	08/05/2013
		KR 10-1298272 B1	26/08/2013
		US 2010-0178545 A1	15/07/2010
		US 8389587 B2	05/03/2013
		WO 2009-079946 A1	02/07/2009
JP 2013-114882 A	10/06/2013	NONE	
US 2002-0102455 A1	01/08/2002	CA 2392547 A1	14/06/2001
		EP 1250718 A2	23/10/2002
		JP 2004-500686 A	08/01/2004
		TW 504852 B	01/10/2002
		US 6562511 B2	13/05/2003
		WO 01-43210 A2	14/06/2001
		WO 01-43210 A3	03/01/2002
KR 10-2002-0013634 A	21/02/2002	CN 1258234 C	31/05/2006
		CN 1388993 A	01/01/2003
		EP 1310005 A1	14/05/2003
		EP 1310005 B1	16/03/2011
		EP 1310005 B9	22/06/2011
		JP 2004-506542 A	04/03/2004
		JP 2006-289985 A	26/10/2006
		JP 3885100 B2	21/02/2007
		JP 4624304 B2	02/02/2011
		KR 10-0373204 B1	25/02/2003
		KR 10-0406689 B1	21/11/2003
		US 2002-0187401 A1	12/12/2002
		US 2009-0042104 A1	12/02/2009
		US 2009-0263591 A1	22/10/2009
		US 7470488 B2	30/12/2008
		US 7709153 B2	04/05/2010
		US 8617645 B2	31/12/2013
		WO 02-15299 A1	21/02/2002
KR 10-2005-0041661 A	04/05/2005	CN 1327548 C	18/07/2007
		JP 2005-142156 A	02/06/2005
		KR 10-0542213 B1	10/01/2006
		US 2005-0095504 A1	05/05/2005
KR 10-2015-0045361 A	28/04/2015	WO 2015-056907 A1	23/04/2015

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/006021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/134; H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 2/18; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/62; H01M 4/587; H01M 10/052

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:리튬 전지, 전극층, 음극, 보호층, 리튬 이온 전도성 고분자, 무기입자, 폴리아릴렌 공중합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2009-0118089 A (창조우 종케 라이팡 파워 사이언스 & 테크놀로지 컴퍼니., 리미티드.) 2009.11.17 청구항 1-3, 10; 단락 [82] 참조.	1,12-20
A		2-11
Y	JP 2013-114882 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 2013.06.10 단락 [0043], [0047], [0063], [0068]-[0069] 참조.	1,12-20
A	US 2002-0102455 A1 (DAROUX, MARK L. 등) 2002.08.01. 단락 [0042]-[0044] 참조.	1-20
A	KR 10-2002-0013634 A (주식회사 엘지화학) 2002.02.21 청구항 1-32 참조.	1-20
A	KR 10-2005-0041661 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.05.04 청구항 1-5 참조.	1-20
PX	KR 10-2015-0045361 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.28 청구항 1-26; 단락 [0021]-[0226] 참조.	1-20

☐ 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

"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 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 10월 05일 (05.10.2015)	2015년 10월 05일 (05.10.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/006021

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0118089 A	2009/11/17	CN 100505383 C	2009/06/24
		CN 101212036 A	2008/07/02
		JP 2010-521047 A	2010/06/17
		JP 5193234 B2	2013/05/08
		KR 10-1298272 B1	2013/08/26
		US 2010-0178545 A1	2010/07/15
		US 8389587 B2	2013/03/05
		WO 2009-079946 A1	2009/07/02
JP 2013-114882 A	2013/06/10	없음	
US 2002-0102455 A1	2002/08/01	CA 2392547 A1	2001/06/14
		EP 1250718 A2	2002/10/23
		JP 2004-500686 A	2004/01/08
		TW 504852 B	2002/10/01
		US 6562511 B2	2003/05/13
		WO 01-43210 A2	2001/06/14
		WO 01-43210 A3	2002/01/03
KR 10-2002-0013634 A	2002/02/21	CN 1258234 C	2006/05/31
		CN 1388993 A	2003/01/01
		EP 1310005 A1	2003/05/14
		EP 1310005 B1	2011/03/16
		EP 1310005 B9	2011/06/22
		JP 2004-506542 A	2004/03/04
		JP 2006-289985 A	2006/10/26
		JP 3885100 B2	2007/02/21
		JP 4624304 B2	2011/02/02
		KR 10-0373204 B1	2003/02/25
		KR 10-0406689 B1	2003/11/21
		US 2002-0187401 A1	2002/12/12
		US 2009-0042104 A1	2009/02/12
		US 2009-0263591 A1	2009/10/22
		US 7470488 B2	2008/12/30
		US 7709153 B2	2010/05/04
		US 8617645 B2	2013/12/31
		WO 02-15299 A1	2002/02/21
KR 10-2005-0041661 A	2005/05/04	CN 1327548 C	2007/07/18
		JP 2005-142156 A	2005/06/02
		KR 10-0542213 B1	2006/01/10
		US 2005-0095504 A1	2005/05/05
KR 10-2015-0045361 A	2015/04/28	WO 2015-056907 A1	2015/04/23