



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102001
(43) 공개일자 2017년09월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 2/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7022202
- (22) 출원일자(국제) 2016년01월08일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년08월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/012720
- (87) 국제공개번호 WO 2016/112333
국제공개일자 2016년07월14일
- (30) 우선권주장
62/101,794 2015년01월09일 미국(US)

- (71) 출원인
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애
브뉴 3050
- (72) 발명자
혈, 서브라만야, 피.
미국 94040 캘리포니아 마운틴 뷰 샤워 드라이브
49 에프435
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

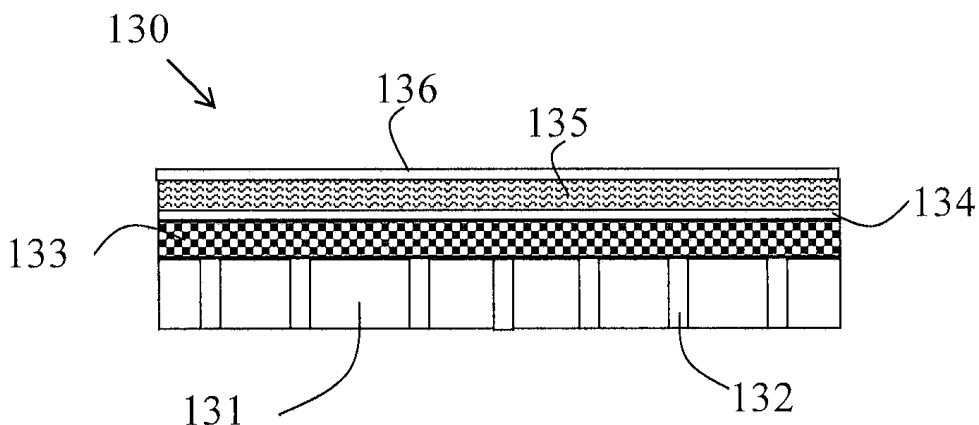
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 배터리 세퍼레이터들 상의 리튬 금속 코팅

(57) 요약

리튬 이온 배터리는 양의 전극, 음의 전극, 및 리튬 금속의 박막으로 코팅된 세퍼레이터를 포함할 수 있고, 리튬의 두께는 배터리의 제 1 사이클 동안의 리튬의 비가역적인 손실을 보상하기에 충분한 두께 미만이거나 또는 그러한 두께와 동등하다. 게다가, 세퍼레이터와 리튬 금속 박막 사이에서 세퍼레이터 상에 세라믹 층이 존재할 수 있다. 게다가 또한, 세라믹 층과 리튬 금속 박막 사이에 배리어 층이 존재할 수 있고, 여기에서, 배리어 층은 Li 덴드라이트 형성을 차단한다. 게다가, 세퍼레이터는 리튬 이온-전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 및 리튬 이온-전도성 세라믹 재료 중 하나 또는 그 조합으로 충전될 수 있는 세공들을 가질 수 있다. 그러한 배터리 세퍼레이터들을 제작하고, 또한, 리튬 금속 계 배터리들을 위한 컴포넌트들을 제작하는 방법들 및 장비가 설명된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 2/145 (2013.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 배터리로써,

양의 전극;

음의 전극; 및

상기 양의 전극과 상기 음의 전극 사이의 세퍼레이터(separator)

를 포함하며,

상기 세퍼레이터는 리튬 금속의 박막으로 코팅되고, 상기 리튬 금속의 박막은 상기 리튬 이온 배터리의 제 1 사이클 동안의 리튬 금속의 비가역적인(irreversible) 손실을 보상하기에 충분한 두께 미만의 또는 상기 두께와 동등한 두께를 갖는,

리튬 이온 배터리.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막은 두께가 종점들을 포함하여 1 내지 5 미크론인,

리튬 이온 배터리.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터와 상기 리튬 금속의 박막 사이에서 상기 세퍼레이터 상에 세라믹 층을 더 포함하는,

리튬 이온 배터리.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 세라믹 층과 상기 리튬 금속의 박막 사이에 배리어 층을 더 포함하며,

상기 배리어 층은 알루미늄 산화물들, 알루미늄 산-질화물들, 지르코늄 산화물들, 지르코늄 산-질화물들, 알루미늄 질화물들, 실리콘 질화물들, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 보레이트, 리튬 이온-전도성 황 화물들, 및 리튬 란탄 지르코네이트로 구성된 그룹으로부터 선택되는 재료로 형성되는,

리튬 이온 배터리.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 세공들을 포함하며,

상기 세공들은 리튬 이온-전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 및 리튬 이온-전도성 세라믹 재료로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 그 초과와 재료들로 충전되는(filled),

리튬 이온 배터리.

청구항 6

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법으로서,

세퍼레이터 막 상에 리튬 금속의 박막을 증착하는 단계를 포함하며,

상기 리튬 금속의 박막은 두께가 적어도 1 미크론이고, 상기 증착하는 단계는 상기 세퍼레이터 막의 세공들을 충전하지 않는,

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막을 증착하는 상기 단계 전에, 리튬 이온 전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 및 리튬 이온-전도성 세라믹 재료 중 하나 또는 그 초과를 상기 세퍼레이터 막의 세공들에 증착하는 단계를 더 포함하는,

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막을 증착하는 상기 단계 전에, 제 2 세퍼레이터 막을 형성하기 위해, 상기 세퍼레이터 막 상에 세라믹 층을 증착하는 단계를 더 포함하며,

상기 리튬 금속의 박막은 상기 제 2 세퍼레이터 막의 상기 세라믹 층 상에 증착되는,

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 세라믹 층과 상기 리튬 금속의 박막 사이에 배리어 층을 증착하는 단계를 더 포함하며,

상기 배리어 층은 리튬 알루미늄에이트, 리튬 나이트라이드, 및 리튬 보레이트로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 그 초과 재료들로 형성되는,

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

주변 옥시던트(oxidant)들로부터 상기 리튬 금속의 박막을 보호하기 위해, 보호 층으로 상기 리튬 금속의 박막을 코팅하는 단계를 더 포함하는,

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막 상에 전류 콜렉터(current collector)를 증착하는 단계를 더 포함하며,

상기 리튬 금속의 박막은 리튬 금속 배터리의 음의 전극인,

배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법.

청구항 12

리튬 금속 코팅된 배터리 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장치로서,

하나 또는 그 초과 모듈들을 통해 연속적인 세퍼레이터 막을 운송하기 위한 릴 투 릴(reel to reel) 시스템;

및

상기 세퍼레이터 막 상에 리튬 금속의 박막을 증착하기 위한 제 1 모듈
을 포함하며,

상기 제 1 모듈은 물리 기상 증착, 전자-빔 증발(electron-beam evaporation), 박막 전사(thin film transfer), 및 슬롯 다이 증착으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 프로세스에 의해 상기 리튬 금속의 박막을 증착하도록 구성되고, 상기 제 1 모듈은 추가로, 상기 세퍼레이터 막의 세공들을 충전하지 않으면서, 상기 리튬 금속의 박막을 증착하도록 구성되는,

리튬 금속 코팅된 배터리 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막을 증착하기 전에, 상기 세퍼레이터 막 상에 세라믹 층을 증착하기 위한 제 2 모듈을 더 포함하며,

상기 리튬 금속의 박막은 상기 세라믹 층의 표면 상에 증착되는,

리튬 금속 코팅된 배터리 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장치.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막이 상기 세라믹 층의 상기 표면 상에 증착되기 전에, 상기 세라믹 층 상에 배리어 층을 증착하기 위한 제 3 모듈을 더 포함하는,

리튬 금속 코팅된 배터리 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장치.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 리튬 금속의 박막의 표면 상에 전류 콜렉터를 형성하기 위한 제 4 모듈을 더 포함하며,

상기 리튬 금속의 박막은 리튬 금속 배터리의 음의 전극인,

리튬 금속 코팅된 배터리 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원들의 상호-참조

[0002] [0001] 본원은 2015년 1월 9일자로 출원된 미국 가출원 번호 제 62/101,794 호에 대해 우선권을 주장한다.

[0003] 분야

[0004] [0002] 본 개시내용의 실시예들은 일반적으로, Li 배터리들, Li 배터리들을 제조하는 방법들, 및 Li 배터리들을 제조하기 위한 장비에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] [0003] Li 배터리들은 일반적으로, 제 1 동작 사이클 동안에 비가역적인(irreversible) 리튬 손실을 겪는다. 이러한 Li 손실을 용이하게 수용할 수 있는 개선된 Li 배터리 설계들, 그러한 개선된 배터리들을 제조하는 방법들, 및 그러한 개선된 배터리들을 제조하기 위한 장비에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0006] [0004] 본 개시내용은 리튬 배터리들을 위한 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터(separator)들, 그러한 세퍼레이터들

을 제조하기 위한 방법들, 및 그러한 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장비를 설명한다.

- [0007] [0005] 몇몇 실시예들에 따르면, 리튬 이온 배터리는 양의 전극; 음의 전극; 및 양의 전극과 음의 전극 사이의 세퍼레이터를 포함할 수 있으며, 세퍼레이터는 리튬 금속의 박막으로 코팅되고, 리튬 금속의 박막은 리튬 이온 배터리의 제 1 사이클 동안의 리튬 금속의 비가역적인 손실을 보상하기에 충분한 두께 미만의 또는 그러한 두께와 동등한 두께를 갖는다.
- [0008] [0006] 몇몇 실시예들에 따르면, 배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법은 세퍼레이터 막 상에 리튬 금속의 박막을 증착하는 단계를 포함할 수 있으며, 여기에서, 리튬 금속의 박막은 두께가 적어도 1 마이크로이고, 여기에서, 증착하는 단계는 세퍼레이터 막의 세공들을 충전(fill)하지 않는다.
- [0009] [0007] 몇몇 실시예들에 따르면, 리튬 금속 코팅된 배터리 세퍼레이터들을 제조하기 위한 장치는 하나 또는 그 초과 모듈들을 통해 연속적인 세퍼레이터 막을 운송하기 위한 릴 투 릴(reel to reel) 시스템; 및 세퍼레이터 막 상에 리튬 금속의 박막을 증착하기 위한 제 1 모듈을 포함할 수 있으며, 제 1 모듈은 물리 기상 증착, 전자-빔 증발, 박막 전사, 및 슬롯 다이 증착으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 프로세스에 의해 리튬 금속의 박막을 증착하도록 구성되고, 여기에서, 제 1 모듈은 추가로, 세퍼레이터 막의 세공들을 충전하지 않으면서, 리튬 금속의 박막을 증착하도록 구성된다.

도면의 간단한 설명

- [0010] [0008] 본 개시내용의 이들 및 다른 양상들 및 특징들은 첨부 도면들과 함께 특정한 실시예들의 다음의 설명의 검토 시에 당업자에게 자명하게 될 것이다.
- [0009] 도 1은 몇몇 실시예들에 따른 리튬 이온 배터리의 제 1 예의 단면 표현이다.
- [0010] 도 2는 몇몇 실시예들에 따른 리튬 이온 배터리를 위한 코팅된 세퍼레이터의 단면 표현이다.
- [0011] 도 3은 몇몇 실시예들에 따른 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터를 형성하기 위한 제 1 웹 툴(web tool)이다.
- [0012] 도 4는 몇몇 실시예들에 따른 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터를 형성하기 위한 제 2 웹 툴이다.
- [0013] 도 5는 몇몇 실시예들에 따른 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터를 형성하기 위한 제 3 웹 툴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] [0014] 이제, 본 개시내용의 실시예들이 도면들을 참조하여 상세히 설명될 것이고, 그러한 도면들은 당업자가 본 개시내용을 실시할 수 있게 하기 위해 본 개시내용의 예시적인 예들로서 제공된다. 특히, 아래의 예들 및 도면들은 단일 실시예로 본 개시내용의 범위를 제한하도록 의도되지 않고, 설명되는 또는 예시되는 엘리먼트들의 일부 또는 전부의 교환에 의해 다른 실시예들이 가능하게 된다. 더욱이, 본 개시내용의 특정한 엘리먼트들이 알려진 컴포넌트들을 사용하여 부분적으로 또는 완전히 구현될 수 있는 경우에, 본 개시내용의 이해를 위해 필요한 그러한 알려진 컴포넌트들의 그러한 부분들만이 설명될 것이고, 그러한 알려진 컴포넌트들의 다른 부분들의 상세한 설명들은 본 개시내용을 불명료히 하지 않기 위해 생략될 것이다. 본 개시내용에서, 단일 컴포넌트를 제시하는 실시예가 제한하는 것으로 고려되지 않아야 하고; 그보다는, 본 개시내용은, 본원에서 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 복수의 동일한 컴포넌트를 포함하는 다른 실시예들을 포함하도록 의도되고, 그 반대도 마찬가지이다. 더욱이, 본 개시내용에서의 임의의 용어가, 통상적이지 않거나 또는 특수한 의미로서 명시적으로 제시되지 않는 한, 통상적이지 않거나 또는 특수한 의미를 갖도록 의도되지 않는다. 추가로, 본 개시내용은 예로서 본원에서 참조되는 알려진 컴포넌트들에 대한 현재의 및 향후의 알려진 등가물들을 포함한다.
- [0012] [0015] 몇몇 실시예들에 따르면, 리튬 배터리는 양의 전극, 음의 전극, 및 리튬 금속의 박막으로 코팅된 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 게다가, 리튬 금속의 박막은 배터리의 제 1 사이클 동안의 리튬 금속의 비가역적인 손실을 보상할 정도로 충분할 수 있고, 그러한 리튬 금속의 박막은, 몇몇 실시예들에서, 두께가 1 내지 5 마이크로인 리튬 금속 막일 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 배터리의 단락의 가능성을 감소시키기 위해, 리튬 금속의 박막은 비가역적인 손실을 보상하기 위해 요구되는 리튬의 양 미만이어야 하거나 또는 그러한 양과 동등해야 하고, 그에 따라, 리튬 배터리의 형성 사이클들 동안에, 모든 리튬 금속의 박막이 세퍼레이터로부터 음의 전극까지 제거될 것이다. 게다가, 세퍼레이터와 리튬 금속 박막 사이에서 세퍼레이터 상에 세라믹 층이 존재할 수 있다. 게다가 또한, 세라믹 층과 리튬 금속 박막 사이에 배리어 층이 존재할 수 있고, 여기에서, 배리어 층은 알루미늄 및 지르코늄의 산화물들 및 산-질화물들, 알루미늄/실리콘의 질화물들, 리튬 알루미늄이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 보레이트, 리튬 란탄 지르코네이트 등과 같은 재료로 형성된다. 배리어 층은 리튬 금속 덴드라

이트(dendrite) 형성을 차단하고, 그리고/또는 세퍼레이터의 이온 전도도를 증가시키는 것을 돕도록 기능할 수 있다. 게다가, 세퍼레이터는 세공들을 가질 수 있고, 세퍼레이터에서의 세공들은 리튬 이온-전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 또는 리튬 이온-전도성 세라믹 재료(여기에서, 세라믹 재료는 리튬 금속 박막과의 계면에서 연속적임)로 충전될 수 있다.

[0013] [0016] 도 1은 몇몇 실시예들에 따른 코팅된 세퍼레이터를 갖는 예시적인 Li 이온 배터리 구조를 예시한다. 셀(100)은 양의 전류 콜렉터(110), 양의 전극(120), 코팅된 세퍼레이터(130), 음의 전극(140), 및 음의 전류 콜렉터(150)를 갖는다. 도 1에서, 전류 콜렉터들이 스택(stack)을 넘어서 연장되는 것으로 도시되지만, 전류 콜렉터들이 반드시 스택을 넘어서 연장될 필요가 없을지라도, 스택을 넘어서 연장되는 부분들은 탭(tab)들로서 사용될 수 있다는 것을 유의한다. 양 및 음의 전극들 상의 전류 콜렉터들(110, 150)은 각각, 동일한 또는 상이한 전자 전도체들일 수 있다. 전류 콜렉터들을 위한 예시적인 재료들은 구리, 알루미늄, 탄소, 니켈, 금속 합금들 등이다. 게다가, 전류 콜렉터들은 임의의 폼 팩터(form factor), 형상, 및 마이크로/매크로 구조로 이루어질 수 있다. 일반적으로, 각형 셀(prismatic cell)들에서, 탭들은 전류 콜렉터와 동일한 재료로 형성되고, 스택의 제작 동안에 형성될 수 있거나, 또는 추후에 부가될 수 있다. 전류 콜렉터들(110 및 150) 이외의 모든 컴포넌트들은 리튬 이온 전해질들을 함유한다.

[0014] [0017] 본 개시내용의 리튬 이온 셀의 몇몇 실시예들에서, 예컨대, 양의 전극에서의 리튬 망간 산화물(LiMnO₄) 또는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 및 음의 전극에서의 탄소 흑연(LiC₆)의 결정 구조들의 원자 층들에 리튬이 함유되지만, 몇몇 실시예들에서, 음의 전극이 또한, 실리콘, 주석 등과 같은 리튬 흡수 재료들을 포함할 수 있다. 셀은, 평면 구조로서 도시되어 있지만, 또한, 층들의 스택을 롤링함으로써 실린더로 형성될 수 있고; 게다가, 다른 셀 구성들이 형성될 수 있다.

[0015] [0018] 셀 컴포넌트들(120, 130, 및 140)에 주입되는 전해질들은 액체/겔 또는 고체 폴리머로 구성될 수 있고, 각각에서 상이할 수 있다.

[0016] [0019] 도 2는 코팅된 세퍼레이터(130)의 실시예를 더 상세히 도시한다. 코팅된 세퍼레이터(130)는 세공들(132)을 갖는 세퍼레이터 막(131); 세퍼레이터 막 상의 세라믹 코팅(133); 리튬 금속의 박막(135)과 세라믹 코팅 사이의 배리어 층(134); 및 보호 코팅(136)을 포함한다. 실시예들에서, 세퍼레이터는 전형적으로, 폴리올레핀으로 제조되고 두께가 대략 25 마이크론인 다공성 구조이다. 본 개시내용의 몇몇 실시예들과 함께 사용하는데 적합한 상업적으로 입수가능한 세퍼레이터들은, 예컨대, 폴리포어(Polypore)(셀가드(Celgard)), 도레이 도넨(Toray Tonen)(배터리 세퍼레이터 막(BSF)), SK 에너지(리튬 이온 배터리 세퍼레이터(LiBS)), 에보닉 인더스트리즈(Evonik industries)(세파리온(SEPARION)), 아사히 카세이(Asahi Kasei)(하이포아(Hipore)), 뒤퐁(DuPont)(에너지인(Energain)) 등에 의해 생산되는 폴리머 다공성 세퍼레이터들을 포함한다. 배리어 층은 리튬 알루미늄이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 보레이트 등과 같은 재료로 형성될 수 있다. 게다가, 몇몇 실시예들에서, 세퍼레이터에서의 세공들은 혼합된 카보네이트 전해질 등과 같은 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 또는 PEO(폴리-에틸렌 산화물), 블록-코-폴리머들 등과 같은 리튬 이온-전도성 폴리머로 충전될 수 있고; 세공들의 이러한 충전은 특정한 리튬 금속 증착 방법들 동안에 세공들 내에 리튬 금속이 증착되는 것을 방지하는데 유용할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 리튬은 음의(리튬) 전극을 향하는 세퍼레이터의 측 상에 증착된다.

[0017] [0020] 몇몇 실시예들에서, 코팅된 세퍼레이터는 리튬 금속의 박막을 포함할 수 있고, 세라믹 코팅; 배리어 층; 보호 코팅; 및 리튬 이온-전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 및 리튬 이온-전도성 세라믹 재료로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 그 초과 재료들로 충전된 세퍼레이터의 세공들 중 하나 또는 그 초과를 포함할 수 있다.

[0018] [0021] 몇몇 실시예들에 따르면, 도 2의 세퍼레이터는 다음의 프로세스들 및 장비를 활용하여 제작될 수 있다. 본 개시내용에 따른 세퍼레이터들을 제작하기 위한 웹 툴들의 상이한 구성들이 도 3 내지 도 5에서 개략적으로 도시되는데 - 이들이 개략적인 표현들이라는 것이 유의되어야 하고, 웹 시스템들 및 모듈들의 구성들이 제작 프로세스들의 상이한 단계들을 제어하기 위해 필요에 따라 변화될 수 있는 것으로 이해된다.

[0019] [0022] 본원에서 설명되는 바와 같은 본 개시내용의 방법들을 사용하여 배터리 세퍼레이터가 제작될 수 있다. 몇몇 실시예들에 따르면, 배터리 세퍼레이터를 제작하는 방법은 세퍼레이터 막 상에 리튬 금속의 박막을 증착하는 단계를 포함할 수 있으며; 여기에서, 리튬 금속의 박막을 증착하는 단계는, PVD, 예컨대 증발, 전사 프로세스, 또는 슬롯 다이 프로세스에 의해 이루어질 수 있고, 여기에서, 리튬 금속은 증착 동안에 세퍼레이터 막의 세공들을 충전하지 않는다. 게다가, 리튬 금속의 박막을 증착하기 전에, 세라믹 층이 세퍼레이터 막 상에 증착

될 수 있고, 여기에서, 리튬 금속의 박막은 세라믹 층 상에 증착된다. 게다가, 실시예들에서, 리튬 금속의 박막을 증착하기 전에, 리튬 이온 전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 및/또는 리튬 이온-전도성 세라믹 재료가 세퍼레이터 막에서의 세공들을 충전하기 위해 증착될 수 있다. 게다가 또한, 실시예들에서, 세라믹 층과 리튬 금속 박막 사이에 배리어 층이 증착될 수 있고, 여기에서, 배리어 층은 리튬 알루미늄네이트, 나이트레이트, 보레이트, 이온-전도성 황화물들 등과 같은 재료로 형성된다. 게다가, 리튬 금속 막은, 주변 옥시던트(oxidant)들로부터 리튬 금속을 보호하기 위해, 리튬 카보네이트 또는 리튬 플루오르화물과 같은 보호 층으로 코팅될 수 있다.

[0020] [0023] 본원에서 설명되는 바와 같은 본 개시내용의 틀들을 사용하여, 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터가 제작될 수 있다. 몇몇 실시예들에 따르면, 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터들을 형성하기 위한 웹 틀은 하기의 모듈들, 즉 세퍼레이터 상에 리튬 금속의 박막을 증착하기 위한 모듈을 통해 세퍼레이터를 취하기 위한 릴 투 릴 시스템을 포함할 수 있으며; 여기에서, 리튬 금속의 박막을 증착하기 위한 모듈은 PVD 시스템, 예컨대 전자-빔 증발기, 박막 전사 시스템(그라비아(gravure) 프린팅 시스템들과 같은 대면적 패턴 프린팅 시스템들을 포함함), 또는 슬롯 다이 증착 시스템을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 틀은 리튬 금속의 박막의 표면 상에 보호 코팅을 형성하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 틀은, 리튬 금속의 박막의 증착 전에, 세퍼레이터 상에 세라믹 층을 증착하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있고, 여기에서, 리튬 금속은 세라믹 층의 표면 상에 증착된다. 몇몇 실시예들에서, 틀은, 리튬 금속이 세라믹 층의 표면 상에 증착되기 전에, 세라믹 층 상에 배리어 층을 증착하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 틀은 리튬 이온-전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제, 또는 리튬 이온-전도성 세라믹 재료를 세퍼레이터의 세공들 내에 증착하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있다. 게다가, 몇몇 실시예들에 따르면, 세퍼레이터 막으로의 리튬 금속 박막 전사를 위한 틀은, ZrO_2 , YSZ(yttria-stabilized zirconia), LLZO 또는 다른 고체 전해질들, 실리콘 및 텅스텐의 금속간 탄화물들 또는 질화물들, Inconel® 등과 같은 재료의 내부식성 층으로 코팅된 드럼을 포함할 수 있다.

[0021] [0024] 도 3에서, 웹 틀(300)은 상이한 프로세싱 모듈들을 통해 세퍼레이터 재료(310)의 연속적인 시트를 이동시키기 위한 릴들(312 및 314); 세퍼레이터의 하나의 표면 상에 세라믹 층을 증착하기 위한 모듈(320); 세라믹 층의 상단 상에 배리어 층을 증착하기 위한 모듈(330); 세라믹 층/배리어 층의 표면 상에 리튬 금속의 박막을 증착하기 위한 모듈(340); 및 리튬 금속 층의 노출된 표면 상에 보호 코팅을 형성하기 위한 모듈(350)을 포함할 수 있다. 영역(360)은 리튬 금속 박막의 산화를 방지하기 위해 제어되는 환경 하에 있을 필요가 있을 수 있는 웹 틀의 부분을 표시하는데 - 예컨대, 몇몇 실시예들에서, 물 및 산소와 같은 산화제들이 없는 환경, 즉, 질소가스 환경이 제공되고; 게다가, 보호 코팅이 적용되지 않는 경우에, 리튬 금속 코팅된 세퍼레이터는, 세퍼레이터가 리튬 이온 배터리 셀 내에 통합될 때까지, 비-산화 환경에서 유지될 필요가 있을 것이다. 몇몇 실시예들에서, 완성된 세퍼레이터가 도면들에서 도시된 바와 같이 릴(314) 상에서 수집되는 것이 아니라, 배터리 셀들을 형성하기 위한 양 및 음의 전극들 등과의 통합을 위해 곧바로 이동할 수 있다.

[0022] [0025] 리튬 금속 증착 모듈(340)은 물리 기상 증착(PVD) 소스(342)를 포함하는 것으로 도시되고, 그러한 물리 기상 증착(PVD) 소스(342)는, 예컨대, 진공 환경에서의 리튬 금속 전자 빔 증발기(콜드(cold))일 수 있다. 배터리 셀들에서 사용되는 바와 같은 셀 세퍼레이터들의 사이즈에 대응하는 시트들에 리튬 금속 막이 증착될 수 있고, 그에 따라, 커팅된 세퍼레이터의 영역들 상에 리튬 금속이 없게 되어, 리튬 금속의 스미어링(smearing) 및 조립되는 경우 배터리 셀의 전위 단락(potential shorting)이 방지된다는 것을 유의한다.

[0023] [0026] 게다가, 몇몇 실시예들에서, 모듈(330)은 증착 동안 세공들에 리튬 금속이 축적되는 것을 방지하기 위해 세퍼레이터의 세공들을 충전하기 위한 전해질 용해성 결합제의 증착을 제공할 수 있거나, 또는 실시예들에서, 모듈(330)은 세퍼레이터의 세공들을 충전하기 위한 리튬 이온-전도성 폴리머의 증착을 제공할 수 있다.

[0024] [0027] 도 4에서, 웹 틀(400)은 리튬 금속 증착 모듈(440)을 갖는 것으로 도시되고, 그러한 리튬 금속 증착 모듈(440)은 전사 드럼(446) 상에 리튬 금속 박막들(444)을 증착하기 위한 리튬 금속 잉곳 전자 빔 증발 시스템(콜드)과 같은 리튬 금속 소스(442), 및 전사 드럼(446)으로부터 세퍼레이터(310)로의 리튬 금속 박막의 전사를 가능하게 하도록 드럼(446)과 함께 구성된 드럼(448)을 포함한다. 리튬 금속 소스(442)의 다른 예는, 리튬 금속을 증발시키기엔 충분한 온도로 가열된 플레이트의 표면으로 예지 또는 단부가 지속적으로 도입되는 리튬 금속 시트 또는 와이어이다. 전사 드럼(446)으로부터 세퍼레이터(310)로의 리튬 금속 박막의 전사를 개시하기 위해, 요구되는 경우에, 드럼들(446 및 448) 사이의 "핀치(pinch)"의 양을 변화시키도록, 드럼(448)이 (도 4에서 수직 양쪽 머리 화살표에 의해 표시된 바와 같이) 조정될 수 있거나 또는 다른 방식으로 조정될 수 있다는 것을

유의한다. 리튬 금속 막들(444)이 배터리 셀들에서 사용되는 바와 같은 셀 세퍼레이터들의 사이즈에 대응하도록 사이즈 설정될 수 있고, 그에 따라, 커팅될 세퍼레이터의 영역들 상에 리튬 금속이 없게 되어, 리튬 금속의 스미어링 및 조립되는 경우 배터리 셀의 전위 단락이 방지된다는 것을 유의한다. 몇몇 실시예들에서, 전사 드럼은 리튬 양립가능 재료, 예컨대, 가넷(예컨대, $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 여기서, $x \leq 7(\text{LLZO})$) 또는 고체 전해질과 다른 재료들(예컨대, ZrO_2 , YSZ, Li_3BO_3 유리 등)의 조합의 층으로 코팅된다. 드럼의 그러한 코팅은, 장기간 주변에 노출되는 경우 리튬 금속에 의해 부식되는 스테인리스 강과 같은 금속들로 드럼이 제조되는 경우에 요구될 수 있다는 것을 유의한다. 그러한 코팅은, 열 스프레이 코팅, PVD 프로세스, 예컨대, 고체 전해질 재료로 제조된 타겟으로부터의(또는 요구되는 조성의 증착된 막을 제공하도록 조정된 조성을 갖는 타겟으로부터의) 스퍼터 증착 등을 사용하여, 드럼에 적용될 수 있다.

[0025] [0028] 도 5에서, 웹 톨(500)이 리튬 금속 증착 모듈(540)을 갖는 것으로 도시되고, 그러한 리튬 금속 증착 모듈(540)은 슬롯 다이 리튬 금속 소스(542), 및 리튬 금속 막의 증착을 제공하도록 슬롯 다이 리튬 금속 소스의 헤드와 함께 구성된 드럼(544)을 포함한다. 실시예들에서, 슬롯 다이 리튬 금속 소스가 액체 금속의 큰 리저버(reservoir)를 갖는 액체 리튬 전달 시스템이 되는 대신에, 참조 번호(542)는 액체 막을 제조하기 위해 상단 층이 용융되는 Li 금속 잉곳일 수 있다. 게다가, 코팅 드럼에 대한 Li 금속 잉곳의 배향은 변화될 수 있다. 배터리 셀들에서 사용되는 바와 같은 셀 세퍼레이터들의 사이즈에 대응하는 시트들에 리튬 금속 막이 증착될 수 있고, 그에 따라, 커팅될 세퍼레이터의 영역들 상에 리튬 금속이 없게 되어, 리튬 금속의 스미어링 및 조립되는 경우 배터리 셀의 전위 단락이 방지된다는 것을 유의한다. 세퍼레이터의 세라믹 코팅은, 예컨대, 용융된 리튬의 온도들에 노출되는 경우의 폴리-올레핀 세퍼레이터들과 같은 몇몇 세퍼레이터들과 연관된 수축 문제들을 극복하도록 열 관리를 돕는다. 게다가, 웹 톨의 정확한 구성, 및 슬롯 다이 리튬 소스(542) 및 드럼(544)의 배향은 세퍼레이터 상으로의 리튬 금속 증착을 제어하기 위해 필요에 따라 변화될 수 있다.

[0026] [0029] 게다가, 몇몇 실시예들에서, 리튬 금속 증착 시스템은 스크린 프린터일 수 있다.

[0027] [0030] 몇몇 실시예들에서, 세라믹 코팅은 폴리-올레핀 세퍼레이터들과 같은 세퍼레이터들의 열 수축 및 연관된 파단(tearing)으로 인한 배터리 셀 고장들을 제거하는데 효과적일 수 있다. 모듈(320)에서의 세라믹 코팅은 다음과 같이 진행될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 다공성 폴리올레핀 세퍼레이터들과 같은 세퍼레이터들 상에 세라믹 코팅을 형성하기 위해, 반대로 대전된, 수성 매체로부터의 나노미터/미크론-사이즈의 입자들의 층 단위 코팅이 사용될 수 있다. 제 1 단계에서, 반대로 대전된 입자들의 2개의 현탁액들 또는 유탁액들이 준비된다. 세라믹 입자들은 절연성 산화물, 예컨대 Al_2O_3 , SiO_2 , AlO_xN_y , AlN (질소 환경에서 증착된 알루미늄), ZrO_2 등, 또는 이온 전도성 세라믹, 예컨대 $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$, Li-La-Zr-O , 황화물 계 전해질들 등일 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 입자들은 나노미터-사이즈이지만, 실시예들에서, 마이크로미터-사이즈일 수 있다. 입자들은 밀도가 높을 수 있거나 또는 속이 비어있을(hollow) 수 있다. 몇몇 실시예들에서 사용될 수 있는 상업적으로 입수가능한 세라믹 입자들의 예들은 Al_2O_3 , SiO_2 , 및 MgO 이다. 흡착 또는 반응성 화학 결합(그래프팅(grafting))에 의해 입자에 차저(charger) 고분자 전해질을 부착함으로써, 또는 용액의 조성 또는 pH를 제어함으로써, 전하가 입자들에 제공될 수 있다. 고분자 전해질들은 반복 단위들이 이온화가능 기를 지니고 있는 폴리머들이다. 그러한 기들은 특정한 용액들(예컨대, 물)에서 해리되어, 폴리머들이 대전되게 할 것이다. 그에 따라, 고분자 전해질 특성들은 전해질들(염들) 및 폴리머들(고분자량 화합물(high molecular weight compound)들) 양자 모두와 유사하고, 종종 폴리솔트(polysalt)들이라고 호칭된다. 상업상 사용되는 고분자-전해질들 중 몇몇은 폴리디알릴디메틸암모늄 염화물, 폴리(알릴아민)-내피온/폴리(아크릴산), 선형 N,N-도데실, 메틸-폴리(에틸렌이민)/폴리(아크릴산), 폴리(에틸렌이민), 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드), 폴리(알릴아민)/폴리(아크릴산), 폴리(아크릴산)/폴리에틸렌 산화물 - 블록 - 폴리카프롤락톤이다. 해리되는 경우 음으로 대전된 고분자 전해질들의 예들은 폴리(나트륨 스티렌 설포네이트)(PSS) 및 폴리(아크릴산)(PAA)이다. PSS 및 PAA 양자 모두는 해리되는 경우 음으로 대전된 고분자 전해질들이다. PSS는 '강한' 고분자 전해질(용액에서 완전히 대전됨)인 반면에, PAA는 '약한' 고분자 전해질(부분적으로 대전됨)이다. 양으로 대전된 폴리머들의 예들은 폴리에틸렌이민들, 폴리리신, 폴리알릴아민 하이드로클로라이드 등이다. 고체 기관들 상의 고분자 전해질들의 흡착은, 대전된 기들을 갖는 긴-사슬 폴리머 분자들이 반대 극성으로 대전된 표면에 결합되는 표면 현상이다. 게다가, 세퍼레이터가 본질적으로 대전되지 않은 경우에, 세퍼레이터를 준비시킬 필요가 있을 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이러한 준비는 코로나(corona)에 세퍼레이터를 노출시키는 것, (예컨대, 산화제로) 세퍼레이터를 화학적으로 처리하는 것, 또는 세퍼레이터의 표면에 고분자 전해질을 흡착시키거나 또는 그래프팅하는 것을 포함할 수 있다. 대전된 세퍼레이터를 갖는 것은 반대로 대전된 입자들의 제 1 층이 세퍼레이터에 결합되는 것을 요구할 수 있다.

입자들의 하나의 층으로 구성된 자기-제한적인(self-limiting) 층이 적용될 수 있다. 예컨대, 세퍼레이터가 양으로 대전되는 경우에, 음으로 대전된 층이 적용된다. 음으로 대전된 층으로 표면이 완전히 덮이면, 입자들의 증착이 중단된다. 이러한 상황에서, 입자들의 단분자층이 증착되기 때문에, 동일하게 대전된 입자들 사이의 자연적인 척력으로 인해 입자들의 축적이 존재하지 않는다는 것을 표시하기 위해, "자기-제한적인"이라는 용어가 사용된다는 것이 유의되어야 한다. 예컨대, 스프레이 코팅 프로세스를 사용하여 세퍼레이터 상에 적절한 혼합물을 코팅함으로써, 적용이 수행될 수 있다. 린싱 프로세스가 임의의 과도한 입자들 및 용액을 린싱하기 위해 수행된다. 린싱은 증착된 층 상에 물을 스프레이함으로써, 또는 수욕(water bath)을 통해 세퍼레이터를 이동시킴으로써 수행될 수 있다. 대안적으로, 아세토니트릴, 에탄올, N-메틸-2-피롤리돈, 테트라하이드로푸란 등과 같은 비-수성 용제들이 사용될 수 있다. 이러한 시점에서, 세퍼레이터는 폴리머 용액에서 사용되었던 세라믹 입자들의 직경에 실질적으로 대응하는 두께를 갖는 세라믹 입자들의 하나의 층으로 코팅된다. 이전의 층과 반대인 전하의 입자들의 제 2 층이 적용되고, 린싱이 수행된다. 적용 및 린싱은 이전의 층에 대해 위에서 설명된 바와 동일한 방식으로 수행될 수 있다. 이러한 시점에서, 세퍼레이터는 사용되고 있는 세라믹 입자들의 직경의 실질적으로 대략 2배인 두께를 갖는 세라믹 코팅을 가질 것이다. 이러한 단계들은 세라믹 코팅의 요구되는 두께를 달성하기 위해 필요한 횟수만큼 반복되는데 - 예컨대, 배터리 구조에서의 음의 전극을 향하는 세퍼레이터의 표면 상에 약 3 미크론 두께의 코팅이 적용될 수 있다. 그러나, 몇몇 실시예들에서, 세퍼레이터의 양 측들이 코팅될 수 있다. 그러한 실시예들에서, 전체 코팅된 세퍼레이터 구조는 두께가 약 16 미크론일 수 있고, 가능하게는 두께가 10 미크론만큼 얇을 수 있다.

[0028] [0031] 게다가, 몇몇 실시예들에서, 세라믹 층 코팅 프로세스는 위에서 설명된 습식 프로세스가 아니라 세라믹 코팅을 형성하기 위한 건식 방법들을 수반한다. 일 예에서, 건식 프로세스는 물리 기상 증착(PVD) 기법들의 사용을 수반하고, 입자들을 활용하지 않는다. 예컨대, 프로세싱은 세라믹 막 소스 재료를 준비하는 것으로 시작되고, 그러한 소스 재료는 용제 내의 SiO₂ 또는 Al₂O₃를 포함할 수 있는데 - 몇몇 실시예들에서, 그러한 용제는 입자들을 적절하게 분산시키기 위해 계면활성제 분자들을 갖는 수성 용제이다. 세퍼레이터 구조가 PVD 챔버에 배치되고, 세라믹 코팅이 증착된다. 세퍼레이터 구조는, 기관으로서 폴리머 세퍼레이터를 이용하여, SiO₂, Al₂O₃, 리튬 전도성 세라믹 산화물들, 예컨대, 가넷 조성들의 도핑된 변형물들, 페로브스카이트(perovskite)들, 안티-페로브스카이트(anti-perovskite)들, 및 리튬 전도성 황화물들을 포함할 수 있다. 증착은 요구되는 두께의 재료가 증착될 때까지 계속되고, 코팅된 세퍼레이터는 PVD 챔버로부터 제거된다. 증착이 세퍼레이터 구조의 양 측들 상에 막들을 형성하기 위해 반복될 수 있다는 것이 유의되어야 한다.

[0029] [0032] 모듈(330)의 증착 프로세스들은, 배리어 층 증착을 위해, 열 스프레이, PVD 증착(예컨대, 쿨드 전자 빔, 스퍼터 등) 등을 포함할 수 있고; 폴리머(결합제 또는 리튬 이온-전도성 재료) 증착을 위해, 열 스프레이, 슬롯 다이 등을 포함할 수 있다.

[0030] [0033] 모듈(350)의 보호 코팅 형성 프로세스는, 리튬 카보네이트 코팅을 위해, (특정한 카보네이트 두께를 제공하기 위한) 이산화 탄소에 대한 제어되는 노출을 포함할 수 있고; 무기 보호 코팅을 위해, 열 스프레이 프로세스, PVD 증착 프로세스(예컨대, 쿨드 전자 빔, 스퍼터 등) 등을 포함할 수 있고; 폴리머 코팅을 위해, 열 스프레이 프로세스, 슬롯 다이 프로세스 등을 포함할 수 있다.

[0031] [0034] 몇몇 실시예들에 따른 세퍼레이터를 갖는 Li 이온 배터리는 도 1에서 개략적으로 도시된 바와 같은 배터리를 형성하기 위해 양 및 음의 전극들과 결합될 수 있다. 세퍼레이터와 다른 배터리 컴포넌트들의 통합은 세퍼레이터를 제작하는데 사용된 제조 설비와 동일한 제조 설비에서 발생될 수 있거나, 또는 세퍼레이터가 스폴 상에 실릴 수 있고, 통합은 다른 곳에서 발생될 수 있다. 배터리를 제작하는 프로세스는 일반적으로 다음과 같이 진행된다: 세퍼레이터, 음의 전극, 및 양의 전극이 제공되고; 세퍼레이터, 음의 전극, 및 양의 전극이 셀에 대해 요구되는 사이즈의 시트들로 개별적으로 커팅되고; 양 및 음의 전극들의 커팅된 시트들에 탭들이 부가되고; 양 및 음의 전극들과 세퍼레이터들의 커팅된 시트들이 배터리 셀들을 형성하기 위해 결합되고; 요구되는 배터리 셀 구성을 형성하기 위해 배터리 셀들이 와인딩될 수 있거나 또는 스테킹될 수 있고; 와인딩 또는 스테밍 후에, 배터리 셀들이 캔들에 배치되고, 캔들이 진공배기되고, 전해질로 충전되고, 그 후에 밀봉된다.

[0032] [0035] 본 개시내용의 실시예들이 흑연 음의 전극들을 갖는 리튬 이온 배터리들을 참조하여 특히 설명되었지만, 본 개시내용의 교시 및 원리들은 다른 리튬-계 배터리들, 예컨대, Li-폴리머, Li-S, Li-FeS₂, Li 금속 계 배터리들 등에 대해 적용가능할 수 있다. Li-S 및 Li-FeS₂와 같은 Li 금속 계 배터리들의 경우에, 더 두꺼운 Li 금속 전극이 요구될 수 있고, Li 금속의 두께는 양의 전극 로딩(loadings)에 따라 좌우된다. 몇몇 실시예들에서,

Li 금속 전극은 Li-S에 대해 두께가 3 내지 30 마이크론일 수 있고, Li-FeS₂에 대해 대략 190 내지 200 마이크론일 수 있고, Cu 또는 스테인리스 강 금속 포일과 같은 양립가능한 기관의 하나 또는 양자 모두의 측들 상에 증착될 수 있는데, - 본원에서 설명되는 방법들 및 틀들은 그러한 Li 금속 전극들을 제작하기 위해 사용될 수 있다.

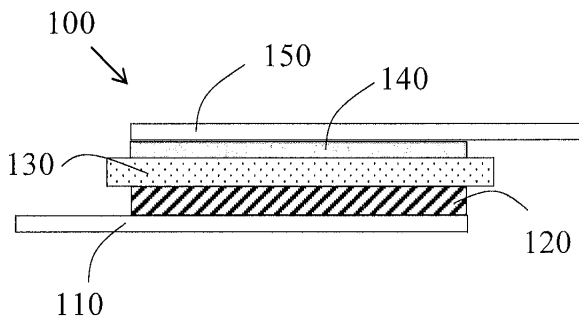
[0033] [0036] 게다가, 몇몇 실시예들에서, 리튬 금속 계 배터리들은, 배터리 세퍼레이터 구조 바로 위에 리튬 금속 음의 전극을 증착한 후 이어서, 리튬 금속 음의 전극의 표면 바로 위에 음의 전극 전류 콜렉터를 증착함으로써 제작될 수 있는데, 이는 결합된 음의 전극과 세퍼레이터를 형성하고, 이는 그 후에, 완전한 리튬 금속 계 배터리를 형성하기 위해 양의 전극, 전류 콜렉터 등과 결합될 수 있다. 리튬 금속 음의 전극의 증착은 리튬 이온 배터리를 위한 세퍼레이터 상의 리튬 금속의 박막의 증착에 대해 위에서 설명된 바와 같을 수 있고, 차이는, 몇몇 실시예들에서 리튬 금속 계 배터리의 리튬 금속 음의 전극이 캐소드 재료 구성에 따라 더 두꺼울 수 있다는 것이고 - 예컨대, 리튬 금속 음의 전극은 리튬 금속 계 배터리들에 대해 두께가 1 내지 60 마이크론일 수 있다. 음의 전극 전류 콜렉터는 구리, 니켈, 스테인리스 강, 금속 합금들 등과 같은 금속으로 형성될 수 있고, PVD, CVD 등과 같은 프로세스에 의해 리튬 금속 음의 전극 상에 증착될 수 있으며; 이러한 제작 방법은, 요구되는 경우에, 전류 콜렉터가 기관이었던 경우에 달성될 수 있는 것보다 더 얇게 얇은 전류 콜렉터들이 형성되게 허용한다. 리튬 금속 계 배터리를 위한 본 실시예에서의 세퍼레이터는, 실시예들에서, 위에서 설명되고 도 2에서 도시된 다양한 구조들 중 하나 또는 그 초과를 포함할 수 있는데 - 예컨대, 세라믹 코팅, 배리어 층, 및 리튬 이온-전도성 폴리머, 액체 전해질에서 용해가능한 결합제 및 리튬 이온-전도성 세라믹 재료로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 그 초과 재료들로 충전된 세퍼레이터 막의 세공들을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 리튬 금속 음의 전극 및 전류 콜렉터와 함께 배터리 세퍼레이터는 위에서 설명되고 도 3 내지 도 5에서 도시된 틀들 및 시스템들을 사용하여 제작될 수 있지만, 모듈(350)은 PVD 또는 CVD 프로세스에 의한 전류 콜렉터의 증착을 위해 용도변경될 수 있다.

[0034] [0037] 게다가, 몇몇 실시예들에서, 리튬의 (제 1 배터리 사이클 동안의 리튬 금속의 비가역적인 손실을 보상할 정도로 충분히) 얇은 막(예컨대, 리튬의 1 내지 5 마이크론 두께의 막)이 본 개시내용의 방법들 및 틀들을 사용하여 음의 전극 바로 위에 증착될 수 있는데 - 예컨대, 리튬 금속의 박막은 적합한 전기 전도성 기관(예컨대, 구리 등) 상의 (실리콘을 갖거나 또는 갖지 않는) 흑연 층 상에 증착될 수 있다.

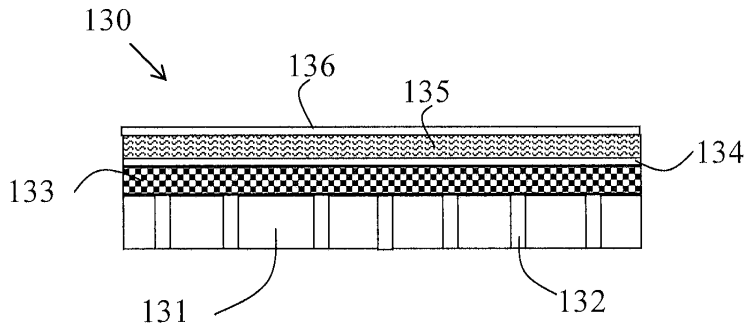
[0035] [0038] 본 개시내용의 실시예들이 본 개시내용의 특정한 실시예들을 참조하여 특히 설명되었지만, 형태 및 세부 사항들에서의 변화들 및 변형들이 본 개시내용의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다는 것이 당업자에게 쉽게 자명해야 한다.

도면

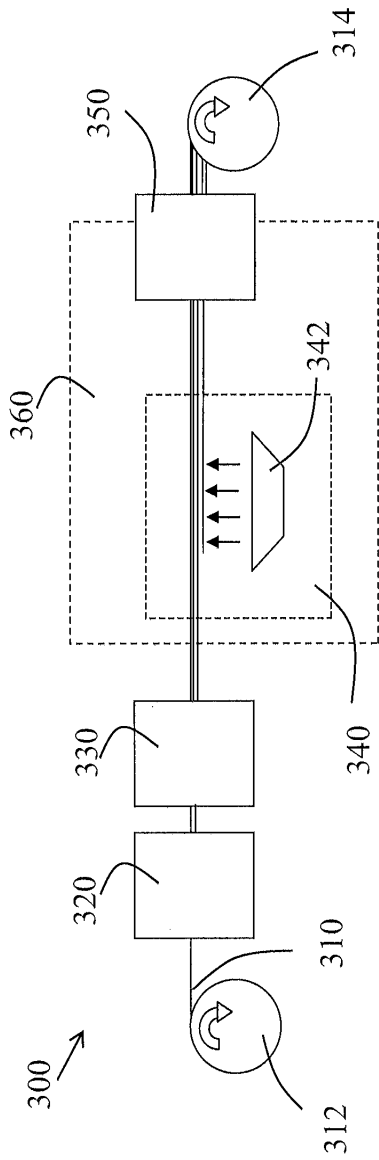
도면1



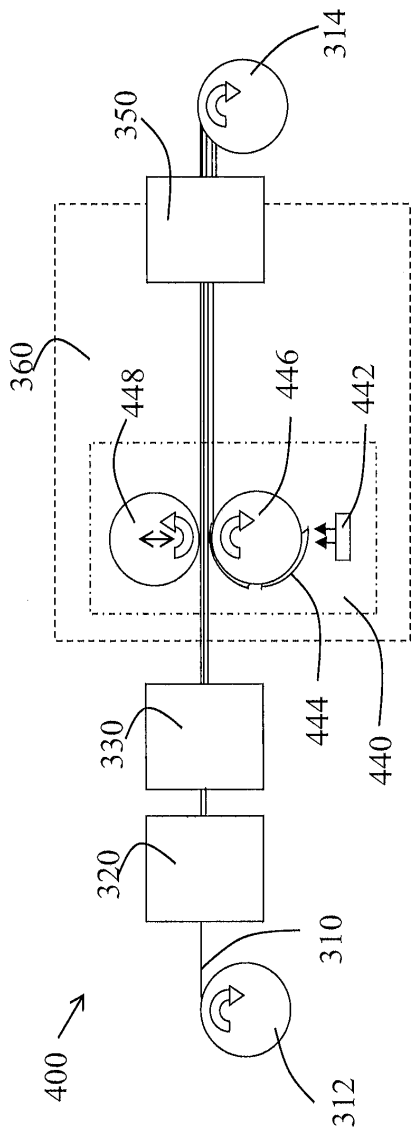
도면2



도면3



도면4



도면5

