(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016485
(43) 공개일자 2025년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/622 (2006.01) *C04B 35/486* (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) *C04B 35/638* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/62218 (2013.01)
C04B 35/486 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7001840(분할)
(22) 출원일자(국제) 2016년07월21일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2018-7003297
원출원일자(국제) 2016년07월21일
심사청구일자 2021년07월20일
(85) 번역문제출일자 2025년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/043428
(87) 국제공개번호 WO 2017/015511
국제공개일자 2017년01월26일
(30) 우선권주장
62/195,172 2015년07월21일 미국(US)

(71) 출원인
퀀텀스케이프 배터리, 인코포레이티드
미국 95110 캘리포니아 산 호세 테크놀로지 드라이브 1730
(72) 발명자
카르펜코 올레
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
수 젱푸
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한얼

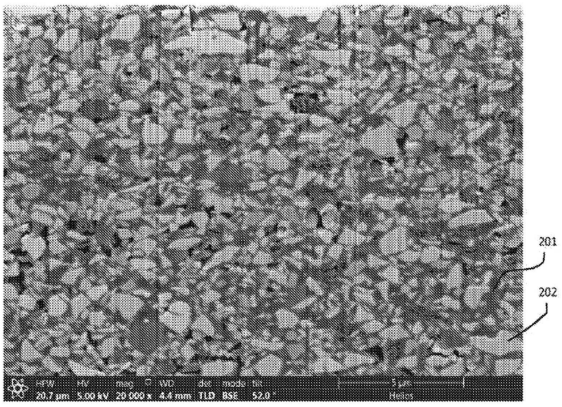
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **그린 가넷 박막의 캐스팅 및 소결을 위한 방법 및 재료**

(57) 요 약

본 명세서에는 세라믹 원료 분말 및 전구체 반응물, 결합제, 및 작용성 첨가제를 소결되지 않은 박막으로 캐스팅하는 단계, 및 이어서 제어된 대기 하에 특정 기판 상에 박막을 소결하는 단계에 의해 세라믹 박막을 제조하기 위한 공정 및 재료가 기술된다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C04B 35/50 (2020.05)
C04B 35/6261 (2013.01)
C04B 35/634 (2013.01)
C04B 35/638 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
C04B 2235/3203 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)

(72) 발명자
도넬리 니알
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
아이어 스리람
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내
홀름 팀
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 콴텀스케이프 코포레이션 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 그린 테이프(green tape)를 형성하기 위해 슬러리를 캐스팅하는 단계로서;

슬러리가 개질된 원료 분말, 비양성자성 용매, 결합제, 및 분산제를 포함하며;

그린 테이프 내의 개질된 원료 분말의 양이 적어도 75 중량%이며;

개질된 원료 분말이 50 nm 내지 5 ㎛의 d_{50}을 갖는 입자 크기 분포를 갖는, 단계;

(b) 그린 테이프를 건조시키는 단계;

(c) 그린 테이프를 응력 완화하는 단계; 및

(d) 그린 테이프를 소결하는 단계

를 포함하는, 그린 테이프의 소결 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

개질된 원료 분말이 적어도 하나의 원료 분말 및 비양성자성 용매로부터 제조된 것인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

적어도 하나의 원료 분말이 리튬-함유 가넷 분말인, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

적어도 하나의 원료 분말이 화학식 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$(여기에서 $4<x<10$, $1<y<4$, $1<z<3$, $6<t<14$, $0 \leq q \leq 1$임)에 의해 특성화되는 Li-함유 가넷 화합물인, 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

적어도 하나의 원료 분말이 $Li_xZr_2La_3O_{12}yAl_2O_3$(여기에서 x는 5 내지 9의 범위이며; y는 0 내지 1의 범위임)인, 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

적어도 하나의 원료 분말이 화학식 $Li_{7-x}La_3Zr_2O_{12} \cdot qAl_2O_3$(여기에서 q는 0, 0.3, 0.35, 0.5, 0.75, 또는 1.0이며, $0 \leq x \leq 1$임)에 의해 특성화되는 Li-함유 가넷 화합물인, 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

원료 분말이 화학식 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12}+0.5Al_2O_3$에 의해 특성화되는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

슬러리가 금속 기판 상으로 캐스팅되는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

금속 기판이 금속 포일인, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

금속 포일이 니켈, 구리, 금, 철, 또는 그의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

그린 테이프 내의 개질된 원료 분말의 양이 적어도 85 중량%인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

슬러리가, 건조될 경우에, 약 80% w/w의 개질된 원료 분말을 가지는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

슬러리가, 건조될 경우에, 약 10% w/w의 유기 함량을 가지며, 여기에서 유기 함량은 개질된 원료 분말 이외의 슬러리 구성요소를 지칭하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

비양성자성 용매가 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥사논, 테트라하이드로푸란, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 헥산, 노난, 도데칸, 메틸 에틸 케톤(MEK), 또는 그의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

비양성자성 용매가 자일렌인, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

결합제가 폴리프로필렌(PP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌(iPP), 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코-폴리-1-옥텐(PE-co-PO), PE-코-폴리(메틸렌 사이클로펜탄)(PE-co-PMCP), 폴리 메틸-메타크릴레이트, 아크릴계 중합체, 아크릴계, 폴리비닐아세트아세탈 수지, 폴리비닐부틸알 수지, 폴리비닐 아세탈 수지, 입체블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘, 폴리비닐 부티랄, 폴리 에틸 메타크릴레이트(PEMA), 폴리비닐 피롤리돈, 폴리 프로필렌 카보네이트, 메틸 메타크릴레이트(또는 PMMA), 에틸 메타크릴레이트(또는 PEMA), 또는 그의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

결합제가 폴리 메틸-메타크릴레이트, 폴리 에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

분산제가 포스페이트 에스테르, 어유와 같은 에스테르, 계면활성제, 플루오로계면활성제, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐 부타디엔, 폴리알킬렌 아민, 아크릴계 중합체, 또는 그의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

슬러리가 가소제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

가소제가 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 벤질 부틸 프탈레이트, 또는 그의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

그린 테이프 내의 개질된 원료 분말의 양이 적어도 80 중량%인, 방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

그린 테이프 내의 개질된 원료 분말의 양이 적어도 85 중량%인, 방법.

청구항 23

제1항에 있어서,

그린 테이프 내의 개질된 원료 분말의 양이 적어도 90 중량%인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2015년 7월 21일자로 출원된 발명의 명칭이 "그린 가넷 박막의 캐스팅 및 소결을 위한 방법 및 재료"인 미국 가특허 출원 제62/195,172호에 대한 우선권 및 그의 이익을 주장하며, 그의 내용은 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 개시는 무기 박막(예를 들어, 그린 테이프(green tape) 또는 그린 테이프로 제조된 소결된 필름)에 대한 전구체, 소결된 박막을 제조하기 위해 이러한 전구체를 사용하는 공정, 및 본 명세서에 기술된 공정에 의해 제조된 소결된 박막에 관한 것이다. 일부 예에서, 본 명세서에 기술된 공정에 의해 제조된 소결된 박막은 충전식 배터리에서 고체 전해질로서 유용하다. 다수의 예에서, 본 명세서에 기술되고 소결된 박막을 제조하기 위해 사용되는 그린 테이프는 공지의 그린 테이프보다 더 높은 고체 로딩을 나타낸다. 본 명세서의 공정에 의해 제조된 소결된 박막은 공지의 소결된 박막보다 더 낮은 다공성, 더 높은 밀도, 더 적은 결함을 나타내며, 또는 더 높은 수율로 제조된다.

배 경 기 술

[0003] 고체 상태 세라믹, 예컨대 리튬-함유(lithium-stuffed) 가넷 재료 및 리튬 보로하이드라이드, 옥사이드, 설파이

드, 옥시할라이드, 및 할라이드는 연료 전지 및 충전식 배터리를 포함하는 다양한 전기화학 장치에서 이온-전도성 전해질막 및 분리기를 위한 재료로서 몇몇 이점을 나타낸다. 그들의 액체-기반의 대응물에 비교할 경우, 전술한 고체 세라믹은 안전성 및 경제적 이점과 더불어 재료의 고체 상태 및 밀도에 관련된 이점을 보유하며, 이는 이러한 재료가 전해질 분리기로서 전기화학 장치 내에 포함될 경우에 상응하여 높은 부피 및 중량 에너지 밀도를 가능하게 한다. 고체 상태 이온 전도성 세라믹은 고체 상태 전기화학 장치에 매우 적합한데, 이는 그들의 고체 상태에서의 높은 이온 전도도 특성, 그들의 전기 절연 특성과 더불어, 리튬 금속과 같은 다양한 화학종과 그들의 화학적 상용성, 및 넓은 전압 윈도우에 대한 그들의 안정성 때문이다.

[0004] 고체 상태 이온 전도성 세라믹이 일련의 이점 및 유익한 특성을 나타내지만, 이러한 재료에는 그린 필름(즉, 그린 테이프)을 형성하는 단계 및 이어서 이러한 그린 필름을 소결하는 단계에 관련된 다양한 문제점이 있다. 고체 상태 이온 전도성 세라믹이 전형적으로 박막으로서 제형화되고 소결될 경우, 이러한 필름은 그들이 제조된 기판에 유착되거나, 가공 조건으로 인해 균열이 생기거나 말리거나, 취급 및 조작하기에 소결 후에 너무 취성인 경향을 나타낸다. 특히, 박막의 소결 중에, 이러한 필름은 균열이 생기거나, 말리거나, 그 밖의 표면 열화를 나타내는 경향을 나타낸다.

[0005] 그러므로 가넷 및 리튬 설파이드와 같으나 이로 제한되지 않는 세라믹의 그린 테이프를 캐스팅하는 단계, 및 이러한 그린 테이프를 소결하여 고밀도 가넷 박막을 제조하는 단계에 관련된 일련의 문제가 관련 분야에 존재한다. 관련 분야에 필요한 것은, 예를 들어, 그린 테이프를 캐스팅하는 단계 및 이를 소결하는 단계를 위한 새로운 재료 및 공정이다. 본 개시는 이러한 재료 및 공정에 부가하여, 그의 제조 및 사용, 및 관련 분야의 문제에 대한 다른 해결책을 기술한다.

발명의 내용

[0006] 일 실시양태에서, 본 개시는 박막 테이프의 캐스팅 방법을 기술하며, 여기에서 본 방법은 일반적으로 적어도 하나의 원료 분말(source powder)을 제공하는 단계, 개질된 원료 분말을 제조하기 위해 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계, 개질된 원료 분말의 슬러리를 제공하는 단계, 그린 테이프를 형성하기 위해 슬러리를 캐스팅하는 단계, 그린 테이프를 건조시키는 단계; 및 소결된 박막을 형성하기 위해 그린 테이프를 소결하는 단계를 포함한다.

[0007] 제2 실시양태에서, 본 개시는 그린 테이프의 캐스팅을 위한 슬러리를 기술하며, 여기에서 슬러리는 원료 분말, 임의로 원료 분말에 대한 전구체, 및 결합제, 분산제, 및 용매 중에서 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다.

[0008] 제3 실시양태에서, 본 개시는 그린 테이프의 소결 방법을 기술하며, 본 방법은 (a) 적어도 하나의 원료 분말을 제공하는 단계; (b) 개질된 원료 분말을 제조하기 위해 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계; (c) 개질된 원료 분말의 슬러리를 제공하는 단계; (d) 그린 테이프를 형성하기 위해 슬러리를 캐스팅하는 단계; (e) 그린 테이프를 건조시키는 단계; 및 (f) 그린 테이프를 소결하는 단계를 포함함으로써, 그린 테이프를 소결한다.

[0009] 제4 실시양태에서, 본 개시는 캐스트 그린 필름의 제조를 위한 슬러리를 기술하며, 슬러리는

[0010] 메탄올, 에탄올, MEK, 이소프로판올, 아세톤, 사이클로헥사논, 톨루엔, 아세트산, 및 벤젠으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 용매;

[0011] 어유(fish oil), PVB, KD1, 아크릴산, 트리톤(triton), 포스페이트 에스테르, 및 그의 유도체로 구성된 그룹 중에서 선택되는 결합제;

[0012] 벤질 부틸 프탈레이트 또는 디-부틸 프탈레이트로 구성된 그룹 중에서 선택되는 가소제;

[0013] pH 조절제;

[0014] 구성된 그룹 중에서 선택되는 소결 보조제; 및

[0015] 리튬-함유 가넷 중에서 선택되는 원료 분말 중 적어도 2개 이상을 포함한다.

[0016] 제5 실시양태에서, 본 개시는

[0017] 원료 분말;

[0018] 용매;

[0019] 결합제; 및

[0020] 분산제를 포함하는 그린 테이프를 기술하며;

[0021] 여기에서 그린 테이프는 3.9 초과 및 5.0 미만의 비중 밀도(picnometry density)를 나타낸다.

[0022] 제6 실시양태에서, 본 개시는 하기 단계들을 포함하는 그린 테이프의 제조 방법을 기술하며, 여기에서 그린 테이프는 약 10-25% w/w의 총 유기 함량을 나타낸다: (a) 슬러리를 제공하는 단계; (b) 결합제 혼합물을 제공하는 단계; (c) 혼합 슬러리를 형성하기 위해 슬러리를 결합제 혼합물과 혼합하는 단계; 및 (d) 그린 테이프를 제공하기 위해 혼합 슬러리를 캐스팅하는 단계.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 명세서에 기술된 방법의 실시양태에 따른 흐름도의 예를 나타낸다.

도 2는 실시예 1에 기술된 캐스팅 방법에 의해 제조된 그린 테이프의 주사 전자 현미경법(SEM) 영상을 나타낸다. 테이프는 15% 결합제를 포함하며, 가넷은 약 180 nm의 d_{50} 및 2.3 g/cm^{3}의 밀도를 나타냈다. 유기 부분은 (201)로 표지되고, 무기 부분은 (202)로 표지된다.

도 3은 실시예 3에 의해 제조된 100-200 ㎛ 소결된 그린 테이프의 광학 영상을 나타낸다.

도 4는 실시예 2에 의해 슬러리 조성물 1 및 결합제 조성물 1로 제조된 소결된 테이프의 주사 전자 현미경법(SEM) 영상을 나타낸다.

도면은 단지 예시의 목적으로 본 개시의 다양한 실시양태를 도시한다. 본 명세서에 기재된 원리로부터 이탈하지 않으면서 본 명세서에 예시된 구조 및 방법의 대안적 실시양태가 채용될 수 있음을, 당업자는 하기 논의로부터 용이하게 인식할 것이다.

하기 상세한 설명은 당업자가 개시된 주제를 제조 및 사용하고 그것을 특정 응용의 맥락에 포함시키는 것을 가능하게 하기 위해 제공된다. 다양한 개질과 더불어, 상이한 응용에 있어서의 다양한 용도가 당업자에게 자명할 것이며, 본 명세서에 정의된 일반적 원리는 광범위한 실시양태에 적용될 수 있다. 따라서, 본 개시는 제공되는 실시양태로 제한하고자 의도된 것이 아니라, 본 명세서에 개시된 원리 및 신규 특징과 일치하는 가장 넓은 범위에 부합하기 위한 것이다.

하기 상세한 설명에는, 본 개시의 더 완전한 이해를 제공하기 위해 다수의 특정 상세사항이 기술된다. 그러나, 이러한 특정 상세사항으로 반드시 제한되지 않으면서 본 개시가 실시될 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 다른 경우에는, 본 개시를 모호하게 하는 것을 피하기 위해, 주지의 구조 및 장치를 상세하게 나타내지 않고 블록 다이어그램 형태로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서의 개시는 그린 테이프, 이러한 테이프의 제조 공정, 및 이러한 테이프의 소결 공정을 기술한다. 본 명세서의 공정은 관용적으로 공지된 방법에 의해 제조된 필름과 비교할 경우에 개선된 표면 품질을 나타내는 소결된 박막을 제조한다. 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 필름 중 일부는 조도가 균일한(즉, 평탄한) 표면으로 제조된다. 소결됨에 따라, 이러한 필름은 폴리싱(polishing) 또는 래핑(lapping)과 같은 추가의 가공 없이 전기화학 장치에 포함시키기에 적합한 표면을 나타낸다. 특정 응용에 따라, 본 명세서에서 제조한 소결된 필름을 폴리싱 또는 래핑에 의해 가공하는 것이 필요할 수 있으나, 다른 응용을 위해서는, 본 명세서에 기술된 방법에 의해 소결됨에 따라 필름은 전기화학 장치 응용에 적합하다. 일부 예에서는, 본 명세서에서 제조한 필름은 소결 후에 5 ㎛ 미만의 표면 조도를 나타낸다.

[0025] **A. 정의**

[0026] 본 명세서에 사용되는 "제공하는 단계"는 제공되는 것의 공급, 그의 생성, 또는 제공, 또는 그의 전달을 지칭한다. 제공하는 단계는 어떤 것을 이용가능하게 하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 분말을 제공하는 단계는, 본 명세서에 기재된 방법에 기술된 바와 같이 분말을 사용할 수 있도록, 분말을 이용가능하게 하거나 분말을 전달하는 공정을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 제공하는 단계는 또한 측정, 칭량, 이송, 조합, 또는 제형화를 의미한다.

[0027] 본 명세서에 사용되는 "캐스팅"은 주조 용액 또는 슬러리를 기판 상에 제공하거나 침착시키거나 전달하는 것을

의미한다. 캐스팅은 슬롯 캐스팅, 침지 코팅, 및 닥터 블레이딩을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 구문 "슬롯 캐스팅"은, 침착 또는 코팅이 일어나는 기판에 인접하거나, 기판과 접촉되거나, 기판 상에 위치하는 고정 치수의 슬롯 또는 주형을 통해 용액, 액체, 슬러리 등을 유동시킴으로써 용액, 액체, 슬러리 등으로 기판을 코팅하거나 침착시키는 침착 공정을 지칭한다. 일부 예에서, 슬롯 캐스팅은 약 1 내지 100 ㎛의 슬롯 개구를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 구문 "침지 캐스팅" 또는 "침지 코팅"은, 흔히 수직 양상으로 기판을 용액, 액체, 슬러리 등 내로, 그리고 밖으로 이동시킴으로써 용액, 액체, 슬러리 등으로 기판을 코팅하거나 침착시키는 침착 공정을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 "슬러리를 캐스팅하는 단계"는 슬러리를 기판 상에 침착시키거나 기판에 접착시키는 공정을 지칭한다. 캐스팅은 슬롯 캐스팅 및 침지 캐스팅을 포함할 수 있으나 이로 제한되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 구문 "슬롯 캐스팅"은, 침착 또는 코팅이 일어나는 기판에 인접하거나, 기판과 접촉되거나, 기판 상에 위치하는 고정 치수의 슬롯 또는 주형을 통해 용액, 액체, 슬러리 등을 유동시킴으로써 용액, 액체, 슬러리 등으로 기판을 코팅하거나 침착시키는 침착 공정을 지칭한다. 일부 예에서, 슬롯 캐스팅은 약 1 내지 100 ㎛의 슬롯 개구를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 구문 "침지 캐스팅" 또는 "침지 코팅"은, 흔히 수직 양상으로 기판을 용액, 액체, 슬러리 등 내로, 그리고 밖으로 이동시킴으로써 용액, 액체, 슬러리 등으로 기판을 코팅하거나 침착시키는 침착 공정을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 캐스팅은 또한 기판 상에 주조 용액 또는 주조 슬러리를 침착시키거나, 코팅하거나, 도포하는 단계를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 구문 "필름을 캐스팅하는 단계"는, 액체 또는 슬러리가 필름을 형성하거나 필름으로 형성되도록, 주형 내로, 또는 기판 상에 액체 또는 슬러리를 전달하거나 이송하는 공정을 지칭한다. 닥터 블레이드, 메이어 막대(meyer rod), 콤마 코터, 그라비어 코터, 마이크로그라비어, 리버스 콤마 코터, 슬롯 다이, 슬립 및/또는 테이프 캐스팅, 및 당업자에게 공지된 다른 방법을 통해 캐스팅을 실행할 수 있다.

[0028] 본 명세서에 사용되는 구문 "필름을 캐스팅하는 단계"는, 액체 또는 슬러리가 필름을 형성하거나 필름으로 형성되도록, 주형 내로, 또는 기판 상에 액체 또는 슬러리를 전달하거나 이송하는 공정을 지칭한다. 닥터 블레이드, 메이어 막대, 콤마 코터, 그라비어 코터, 마이크로그라비어, 리버스 콤마 코터, 슬롯 다이, 슬립 및/또는 테이프 캐스팅, 및 당업자에게 공지된 다른 방법을 통해 캐스팅을 실행할 수 있다.

[0029] 본 명세서에 사용되는 구문 "슬롯 캐스팅"은, 침착 또는 코팅이 일어나는 기판에 인접하거나, 기판과 접촉되거나, 기판 상에 위치하는 고정 치수의 슬롯 또는 주형을 통해 용액, 액체, 슬러리 등을 유동시킴으로써 용액, 액체, 슬러리 등으로 기판을 코팅하거나 침착시키는 침착 공정을 지칭한다. 일부 예에서, 슬롯 캐스팅은 약 1 내지 100 ㎛의 슬롯 개구를 포함한다.

[0030] 본 명세서에 사용되는 구문 "침지 캐스팅" 또는 "침지 코팅"은, 흔히 수직 양상으로 기판을 용액, 액체, 슬러리 등 내로, 그리고 밖으로 이동시킴으로써 용액, 액체, 슬러리 등으로 기판을 코팅하거나 침착시키는 침착 공정을 지칭한다.

[0031] 본 명세서에 사용되는 용어 "적층"은, 하나의 전구체 화학종, 예를 들어, 리튬 전구체 화학종의 층을 침착 기판 상에 순차적으로 침착시킨 후에 이미 침착된 층 상에 제2 전구체 화학종, 예를 들어, 전이 금속 전구체 화학종을 사용하여 부가적인 층을 이어서 침착시키는 공정을 지칭한다. 이러한 적층 공정을 반복하여 침착된 증기상의 몇몇 층을 구축할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 용어 "적층"은 또한 전극을 포함하는 층, 예를 들어, 층을 포함하는 양극 또는 캐소드(cathode) 활물질을 다른 재료, 예를 들어, 가넷 전해질을 포함하는 층에 접촉시키는 공정을 지칭한다. 적층 공정은 적층되는 층들을 접착시키거나 그들 사이의 접촉을 물리적으로 유지하는 반응 또는 결합제의 사용을 포함할 수 있다. 적층은 또한 소결되지 않은, 즉 "그린" 세라믹 필름을 서로 접촉시키는 공정을 지칭한다.

[0032] 본 명세서에 사용되는 구문 "그린 테이프" 또는 "그린 필름"은 가넷 재료, 가넷 재료에 대한 전구체, 결합제, 용매, 카본, 분산제, 또는 그의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 소결되지 않은 필름을 지칭한다.

[0033] 본 명세서에 사용되는 구문 "필름 두께"는 필름의 상부면과 하부면 사이의 거리 또는 중간 측정 거리(median measured distance)를 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 상부면 및 하부면은 최대 표면적을 나타내는 필름의 측면을 지칭한다.

[0034] 본 명세서에 사용되는 구문 "가넷 전구체 화학물질", "가넷-유형 전해질에 대한 화학적 전구체", 또는 "가넷 화학적 전구체"는 본 명세서에 기재된 리튬 함유 가넷 재료를 형성하기 위해 반응하는 화학물질을 지칭한다. 이러한 화학적 전구체는 리튬 하이드록사이드(예를 들어, LiOH), 리튬 옥사이드(예를 들어, Li_2O), 리튬 카보네이트

(예를 들어, $LiCO_3$), 지르코늄 옥사이드(예를 들어, ZrO_2), 란타늄 옥사이드(예를 들어, La_2O_3), 알루미늄 옥사이드(예를 들어, Al_2O_3), 알루미늄(예를 들어, Al), 알루미늄 니트레이트(예를 들어, $AlNO_3$), 알루미늄 니트레이트 9수화물, 알루미늄 (옥시) 하이드록사이드(깁사이트 및 보에마이트), 갈륨 옥사이드, 니오븀 옥사이드(예를 들어, Nb_2O_5), 및 탄탈륨 옥사이드(예를 들어, Ta_2O_5)를 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0035] 본 명세서에 사용되는 구문 "실험식 내의 하첨자 및 몰 계수는 기재된 예를 제조하기 위해 초기에 회분투입된(batched) 원료의 양을 기반으로 한다"는, 하첨자(예를 들어, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에서의 7, 3, 2, 12, 및 $0.35Al_2O_3$에서의 계수 0.35)가 제공되는 재료(예를 들어, $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$)를 제조하기 위해 사용되는 화학적 전구체(예를 들어, LiOH, La_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3)에서의 각각의 원소비를 지칭함을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 구문 "화학식에 의해 특성화되는"은, 그 특성화되는 재료의 제조 공정 중에 회분투입되거나 실험적으로 결정된 구성 원자의 몰비를 지칭한다.

[0036] 본 명세서에 사용되는 용어 "용매"는 본 명세서에 기재된 구성요소 또는 재료를 용해시키거나 용매화하기에 적합한 액체를 지칭한다. 예를 들어, 용매는 가넷 소결 공정에 사용되는 구성요소, 예를 들어, 결합제를 용해시키기에 적합한 액체, 예를 들어, 톨루엔을 포함한다.

[0037] 본 명세서에 사용되는 구문 "용매를 제거하는 단계"는 본 명세서에 기술된 구성요소 또는 재료로부터 용매를 추출하거나 분리하는 공정을 지칭한다. 용매를 제거하는 단계는 용매를 증발시키는 단계를 포함하나 이로 제한되지 않는다. 용매를 제거하는 단계는 혼합물, 예를 들어, 소결되지 않은 박막으로부터 진공 또는 감압을 사용하여 용매를 축출하는 단계를 포함하나 이로 제한되지 않는다. 일부 예에서는, 용매를 증발시켜 용매가 제거된 후의 박막 내에 용매화된 결합제를 남기기 위해, 결합제 및 용매를 포함하는 박막을 가열하거나 또한 임의로 진공 또는 감압 환경에 넣는다.

[0038] 본 명세서에 사용되는 "얇은"은, 필름, 막 등을 한정하는 경우, 200 ㎛ 미만, 더욱 바람직하게 100 ㎛ 미만, 및 일부 경우에는 0.1 내지 60 ㎛의 치수를 의미한다.

[0039] 본 명세서에 사용되는 "필름 테이프"는 소결되거나 소결될 수 있는 건조되거나 건조되지 않은 캐스팅된 테이프의 롤 또는 연속 층을 지칭한다.

[0040] 본 명세서에 사용되는 "결합제"는 다른 재료의 접착을 지원하는 재료를 지칭한다. 예를 들어, 본 명세서에 사용되는 폴리비닐 부티랄은 그것이 가넷 재료의 접착에 유용하기 때문에 결합제이다. 다른 결합제는 폴리카보네이트를 포함한다. 다른 결합제는 폴리메틸메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 이러한 결합제의 예는 본 명세서에서 고찰하는 결합제의 전체 범위에 관해 제한적인 것이 아니라 단지 예로서의 역할을 한다. 본 개시에서 유용한 결합제는 폴리프로필렌(PP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌(iPP), 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코-폴리-1-옥텐(PE-co-PO), PE-코-폴리(메틸렌 사이클로펜탄)(PE-co-PMCP), 폴리 메틸-메타크릴레이트(및 다른 아크릴계 물질), 아크릴계, 폴리비닐아세트아세탈 수지, 폴리비닐부틸알 수지, PVB, 폴리비닐 아세탈 수지, 입체블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘 등을 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 구문 "리튬-함유 가넷 전해질"은 가넷 결정 구조에 관련된 결정 구조에 의해 특성화되는 옥사이드를 지칭한다. 리튬-함유 가넷은 화학식 $Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F$, $Li_ALa_BM'_CM''_DTa_EO_F$, 또는 $Li_ALa_BM'_CM''_DNb_EO_F$를 나타내는 화합물을 포함하며, 여기에서 $4<A<8.5$, $1.5<B<4$, $0 \le C \le 2$, $0 \le D \le 2$; $0 \le E<2$, $10<F<13$이고, M'' 및 M''은 각각의 경우에 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta, 또는 $Li_aLa_bZr_cAl_dMe''_eO_f$ 중에서 각각 선택되며, 여기에서 $5<a<7.7$; $2<b<4$; $0<c \le 2.5$; $0 \le d<2$; $0 \le e<2$, $10<f<13$이고, Me''은 본 명세서에 기재된 바와 같이 Nb, Ta, V, W, Mo, Ga, 또는 Sb 중에서 선택되는 금속이다. 본 명세서에 사용되는 가넷은 또한 Al_2O_3로 도핑된 상기 기재된 가넷을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 가넷은 또한 Al^{3+}가 Li^+를 치환하도록 도핑된 상기 기재된 가넷을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 리튬-함유 가넷, 및 가넷은 일반적으로 $Li_{7.0}La_3(Zr_{t1} + Nb_{t2} + Ta_{t3})O_{12} + 0.35Al_2O_3$를 포함하나 이로 제한되지 않으며; 여기에서 La:(Zr/Nb/Ta) 비가 3:2이도록 (t1+t2+t3 = 하첨자 2)이다. 또한, 본 명세서에 사용되는 가넷은 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} + yAl_2O_3$를 포함하나 이로 제한되지 않으며, 여기에서 x는 5.5 내지 9의 범위이고; y는 0 내지 1의 범위이다. 일부 예에서 x는 6-

7이고 y는 1.0이다. 일부 예에서 x는 7이고 y는 0.35이다. 일부 예에서 x는 6-7이고 y는 0.7이다. 일부 예에서 x는 6-7이고 y는 0.4이다. 또한, 본 명세서에 사용되는 가넷은 $Li_xLa_3Zr_2O_{12}$ + yAl_2O_3를 포함하나 이로 제한되지 않는다. 리튬-함유 가넷 전해질의 비제한적 예는, 예를 들어, 2015년 7월 16일자로 공개된 미국 특허 출원 공개 제2015-0200420 A1호에서 확인된다.

[0042] 본 명세서에 사용되는 가넷은 YAG-가넷(즉, 이트륨 알루미늄 가넷 또는, 예를 들어, $Y_3Al_5O_{12}$)을 포함하지 않는다. 본 명세서에 사용되는 가넷은 실리케이트-기반의 가넷, 예컨대 파이로프, 알만딘, 스페사틴, 그로설라, 헤소나이트, 또는 육계석, 차보라이트, 우바로바이트, 및 안드라다이트 및 고용체 파이로프-알만딘-스페사라이트 및 우바로바이트-그로설라-안드라다이트를 포함하지 않는다. 본 명세서에서 가넷은 일반식 $X_3Y_2(SiO_4)_3$를 나타내는 네소실리케이트를 포함하지 않으며, 여기에서 X는 Ca, Mg, Fe, 및, 또는 Mn이고; Y는 Al, Fe, 및, 또는 Cr이다.

[0043] 본 명세서에 사용되는 구문 "가넷-유형 전해질"은 본 명세서에 기재된 리튬 함유 가넷 재료를 이온성 전도체로서 포함하는 전해질을 지칭한다. Li-함유 가넷 고체 상태 전해질의 이점은 다수이며, 리튬 충전식 배터리에 통상적으로 사용되는 액체 가연성 전해질의 대체물로서의 이점을 포함한다.

[0044] 본 명세서에 사용되는 구문 "d_{50} 직경"은, 주사 전자 현미경법 또는 동적 광산란과 같으나 이로 제한되지 않는 현미경법 기술 또는 다른 입자 크기 분석 기술에 의해 측정되는, 크기 분포에서의 중간 크기를 지칭한다. D_{50}은 입자의 50%가 상술된 크기보다 더 작은 특징적 치수를 포함한다.

[0045] 본 명세서에 사용되는 구문 "d_{90} 직경"은, 주사 전자 현미경법 또는 동적 광산란과 같으나 이로 제한되지 않는 현미경법 기술 또는 다른 입자 크기 분석 기술에 의해 측정되는, 크기 분포에서의 중간 크기를 지칭한다. D_{90}은 입자의 90%가 상술된 크기보다 더 작은 특징적 치수를 포함한다.

[0046] 본 명세서에 사용되는, 필름을 특성화하는 "두께"는 필름의 상부면과 하부면 사이의 거리, 또는 중간 측정 거리를 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 상부면 및 하부면은 최대 표면적을 나타내는 필름의 측면을 지칭한다.

[0047] 본 명세서에 사용되는 구문 "실험식 내의 하첨자 및 몰 계수는 기재된 예를 제조하기 위해 초기에 회분투입된 원료의 양을 기반으로 한다"는, 하첨자(예를 들어, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에서의 7, 3, 2, 12, 및 $0.35Al_2O_3$에서의 계수 0.35)가 제공되는 재료(예를 들어, $Li_7La_3Zr_2O_{12}\cdot 0.35Al_2O_3$)를 제조하기 위해 사용되는 화학적 전구체(예를 들어, LiOH, La_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3)에서의 각각의 원소비를 지칭함을 의미한다.

[0048] 본 명세서에 사용되는 구문 "필름을 소결하는 단계"는, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 열 소결 또는 전계 소결(field assisted sintering)의 사용을 통해 박막을 치밀화(더 치밀하게 함, 또는 감소된 다공성을 나타내게 함)하는 공정을 지칭한다. 소결은 완전 액화점까지 그것을 용융시키지 않으면서 열 및/또는 압력에 의해 재료의 고형물(solid mass)을 형성하는 공정을 포함한다.

[0049] 본 명세서에 사용되는 용어 "가소제"는 그린 테이프에 가요성 또는 가소성을 부여하는 첨가제를 지칭한다. 그것은 결합제의 가요성, 작업성, 또는 팽창성을 증가시키기 위해 사용되는 물질 또는 재료일 수 있다. 가요성은 파단 없이 굴곡되는 능력이다. 가소성은 영구적으로 변형되는 능력이다.

[0050] 본 명세서에 사용되는 구문 "응력 완화"는 건조 또는 연계된 수축 중에 캐스트 그린 테이프 내의 잔류 응력을 제거하는 공정을 지칭한다. 응력 완화의 일 방법은, 캐스트 그린 테이프 내의 구조적 응력 재배열을 가능하게 하여 잔류 응력을 제거하기 위해 그린 테이프 내의 유기 구성요소의 유리 전이 온도 초과의 온도에서 그린 테이프를 가열하는 단계를 포함한다. 응력 완화의 다른 방법은, 캐스트 그린 테이프가 응력을 완화하는 것을 가능하게 하기 위해 캐스트 그린 테이프를 70 ℃로 가열하고 그 온도에서 잠시 유지하는 단계를 포함한다.

[0051] 본 명세서에 사용되는 구문 "pH 조절제"는, 캐스트 슬러리의 더 양호한 분산 안정성을 달성하기 위해 슬러리에 첨가하여 슬러리의 산도 또는 염기도를 조정할 수 있는 산 또는 염기를 지칭한다. pH 조절제는 시트르산 및 암모니아 하이드록사이드와 더불어 다른 등가의 pH 조절제를 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0052] 본 명세서에 사용되는 구문 "회분투입된"은 합성의 시작점에서 초기에 혼합되거나 제공되는 구성요소의 각각의 몰 양을 지칭한다. 예를 들어, 회분투입된 화학식 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$를 제조하기 위해 사용되는 시약 내의 Li 대 La 대 Zr 대 O의 비가 7 대 3 대 2 대 12임을 의미한다.

[0053] 본 명세서에 사용되는 비중 밀도는 마이크로메리틱스 아큐픽II 1340 캘리브레이트(Micromeritics AccuPycII 1340 Calibrate) 기기를 사용하여 측정한다. 이 기기를 사용하여, 제어된 양의 분말 샘플을 컵에 넣고 그의 질량을 측정한다. 기기를 사용하여 부피를 측정하고 질량/부피에 의해 밀도를 계산한다.

[0054] 본 명세서에 사용되는 구문 "소결 보조제"는 액체상의 더 낮은 융점을 형성하기 위해 사용되거나 소결 보조제 없이 달리 가능할 것보다 더 신속한 소결을 가능하게 하는 첨가제를 지칭한다. 소결 보조제는 소결되는 원자의 확산/동역학을 지원한다. 예를 들어, $LiAlO_2$는 약 1050 내지 1100 ℃에서 가넷과 액체를 형성할 수 있으며, 이는 소결 중에 가넷의 더 신속한 치밀화를 제공하므로, 가넷을 가진 슬러리에 $LiAlO_2$를 첨가제로 사용할 수 있다.

[0055] 본 명세서에 사용되는 입자 크기 분포(이하 "PSD")는, 예를 들어, 호리바 LA-950 V2(Horiba LA-950 V2) 입자 크기 분석기를 사용하는 광산란에 의해 측정되며, 여기에서 분석에 사용되는 용매는 톨루엔, IPA, 또는 아세토니트릴을 포함하고 분석은 측정 전의 1-분 초음파처리를 포함한다.

[0056] 본 명세서에 사용되는 구문 "원료 분말"은 본 명세서에 기술된 슬러리에 사용되는 무기 재료를 지칭한다. 일부 예에서, 원료 분말은 리튬-함유 가넷이다. 예를 들어, 원료 분말은 $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.5Al_2O_3$의 분말을 포함할 수 있다.

[0057] 본 명세서에 사용되는 구문 "포스페이트 에스테르"는, 예를 들어, 하이퍼머(Hypermer) KD-23™, 하이퍼머 KD-24™, 포스켐(Phoschem) PD™, 포스켐 R-6™, 포스폴란(Phospholan) PS-131™, 및 로돌린(Rhodoline) 4188™로서 공지된 포스페이트 에스테르를 지칭한다.

[0058] 본 명세서에 사용되는 용어 "DBP"는 분자량이 278.35 g/mol인 화학식 $C_{16}H_{22}O_4$를 나타내는 화학물질, 디부틸 프탈레이트를 지칭한다.

[0059] 본 명세서에 사용되는 용어 "BBP"는 분자량이 312.37 g/mol인 벤질 부틸 프탈레이트, $C_{19}H_{20}O_4$를 지칭한다.

[0060] 본 명세서에 사용되는 용어 "PEG"는 폴리에틸렌 글리콜을 지칭한다. 달리 명시되지 않는 한, PEG의 분자량은 400 내지 6000 g/mol이다.

[0061] **B. 그린 테이프**

[0062] 본 명세서에 기술된 일부 예에서, 본 명세서에 기술된 방법에 의해 캐스트 그린 테이프는 결합제와 긴밀하게 혼합된 세라믹 입자로서 제형화되는 내화성, 및, 또는 세라믹 재료를 함유한다. 이 결합제의 목적은, 부분적으로, 세라믹 입자의 소결을 지원하여 소결 후에 균일한 내화성 또는 세라믹의 박막 또는 층을 유발하기 위한 것이다. 소결 공정 중에, 결합제는 소결 박막으로부터 연소(예를 들어, 하소)되어 소진된다. 일부 예에서, 이 결합제는 700 ℃ 미만, 450 ℃ 미만, 400 ℃ 미만, 350 ℃ 미만, 300 ℃ 미만, 250 ℃ 미만, 또는 일부 예에서 200 ℃ 미만, 또는 일부 예에서 150 ℃ 미만, 또는 일부 예에서 100 ℃ 미만의 온도에서 소결 필름으로부터 연소되어 소진된다. 결합제 제거 중에, 산소 및 물 분압을 제어할 수 있다.

[0063] **C. 제조 방법**

[0064] 본 명세서에 기술된 복합재는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 방법에서는 원료 분말을 함유하는 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 기판 또는 세터 플레이트(setter plate) 상에 캐스팅한 후, 이 슬러리를 건조시키고 소결하여 건조되고 소결된 고체 이온 전도성 세라믹을 제조한다. 소정의 예에서 기판은, 예를 들어, 마일라(Mylar), 실리콘 코팅된 마일라, 중합체로 코팅된 표면, 표면 개질된 중합체, 또는 표면에 접착되거나, 부착되거나, 결합된 표면 조립 단층(surface assembled monolayer)을 포함할 수 있다.

[0065] 일례에서, 본 명세서에 기술된 방법은 실질적으로 도 1에 기술된 바와 같다. 도 1에는, 방법(100)이 기재된다. 본 방법에서, 제1 단계는 슬립 제조(101)를 포함한다. 이는 용매, 분산제, 및 가넷과 같은 원료 분말을 반응 용기(예를 들어, 50 ml 날진(Nalgene) 병) 내에 조합하는 단계를 수반한다. 밀링 매질 또한 첨가된다. 단계(102)에서는, 조합된 내용물을 1 시간 내지 3 일 동안 밀링한다. 제3 단계(103)에서는, 결합제, 가소제, 및 또는 균질화제를 반응 용기에 첨가하여 슬러리를 형성한다. 제4 단계(104)에서는, 반응 용기를 롤링함으로써 슬러리를 롤링하여 결합제를 블렌딩한다. 제5 단계(105)에서는, 탈기 공정에 의해 슬러리를 탈기하여 기체를 제거한다. 제6 단계(106)에서는, 닥터 블레이드 캐스팅 방법에 의해 슬러리를 기판(예를 들어, 실리콘 코팅된 마일라) 상에 캐스팅한다. 제7 단계(107)에서는, 캐스트 필름을 건조시킨다. 이 단계(107)에서는, 필름 내의 균열 또는 결

함 형성을 피하기 위해 제어된 양상으로 건조를 수행한다. 일례에서, 슬러리는 대략 3 ㎛의 d_{50}을 나타내는 70 g의 가넷 분말, 16 g의 MEK 용매, 1.4 g의 포스페이트 에스테르, 50 중량%(w/w) MEK 중의 8.4 g의 폴리 메틸 메타크릴레이트 결합제, 3.5 g의 가소제(예를 들어, S-160), 및 1.6 g의 사이클로헥사논을 포함하였다.

[0066] **D. 슬러리**

[0067] 일부 예에서, 본 명세서에 기재된 슬러리와 함께 사용하기에 적합한 결합제는 Li-함유 가넷 입자 사이의 접착을 촉진하기 위해 사용되는 결합제를 포함하며, 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리 에틸 메타크릴레이트(PEMA), 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코폴리-1-옥텐(PE-co-PO); PE-코-폴리(메틸렌 사이클로펜탄)(PE-co-PMCP); 입체 블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리 프로필렌 카보네이트, 메틸 메타크릴레이트(또는 PMMA), 에틸 메타크릴레이트(또는 PEMA), 및 실리콘을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 다른 결합제는 폴리프로필렌(PP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌(iPP), 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔(SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코-폴리-1-옥텐(PE-co-PO), PE-코-폴리(메틸렌 사이클로펜텐)(PE-co-PMCP), 입체블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸 펜텐, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘, 및 그의 조합 중에서 선택되는 결합제를 포함한다.

[0068] 분산제의 예는, 포스페이트 에스테르, 어유와 같은 에스테르, 계면활성제, 플루오로계면활성제, 폴리비닐피리딘(PVP), 폴리비닐 부타디엔(PVB), 폴리알킬렌 아민, 아크릴 중합체를 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0069] 일부 예에서, 슬러리는 또한 계면활성제를 포함한다. 적합한 계면활성제의 비제한적 목록은 세틸피리디늄 클로라이드, 세틸피리듐 브로마이드, 및 소듐 도데실벤젠설포네이트를 포함한다.

[0070] 일부 예에서, 슬러리는 또한 pH 조절제를 포함할 수 있다. pH 조절제의 예는 빙초산, NH_4OH, 모노에탄올 아민, NaOH, Na_2CO_3, 및 KOH를 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0071] 일부 예에서, 슬러리는 또한 가소제를 포함할 수 있다. 가소제의 예는 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 및 벤질 부틸 프탈레이트를 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0072] 일부 예에서, 슬러리는 용매 또는 유기 결합제와 강력하게 상호작용하고 재응집(re-flocculation)을 통해 슬러리 점도를 증가시키는 Li 가넷 분말 또는 전구체를 포함한다. 일부 예에서 재응집은 높은 수준으로 일어나며, 이는 고품질의 슬러리 및 캐스팅된 테이프를 유발하지 않는다. 이러한 특정 예에서는, 슬러리의 pH를 변경하는 약제의 첨가에 의해 공정을 제어함으로써 그것이 슬러리 중의 안정한 분산을 나타내게 할 수 있다. 이러한 특정 예에서는, 덜 반응성인 용매, 및, 또는 결합제의 첨가에 의해 또한 공정을 제어할 수 있다. 이러한 예에서, 슬러리는 양호한 분산, 낮은 점도, 및 최소의 유기 함량을 나타낸다.

[0073] **E. 캐스팅**

[0074] 일부 테이프 캐스팅 방법이 관련 분야에 공지되어 있으며, 모든 목적을 위해 그의 전체 내용이 원용에 의해 본 명세서에 전체적으로 포함된 문헌[Mistler, R. E. and Twiname, E. R, Tape Casting: Theory and Practice, 1st Edition Wiley-American Ceramic Society; 1 edition (December 1, 2000)]에 기술된 것들을 포함한다. 다른 캐스팅 방법 및 재료는, 모든 목적을 위해 그의 전체 내용이 원용에 의해 본 명세서에 전체적으로 포함된, 발명의 명칭이 "혼성배열 폴리프로필렌 결합제를 사용하는 청정 연소 그린 테이프 캐스트 시스템(CLEAN BURNING GREEN TAPE CAST SYSTEM USING ATACTIC POLYPROPYLENE BINDER)"인 미국 특허 제5,256,609호(Dolhert, L. E.)에 기술되어 있다.

[0075] 본 명세서에 기술된 일부 방법에서, 본 방법은 기판(예를 들어, 다공성 또는 비다공성 알루미나, 지르코니아, 가넷, 알루미나-지르코니아, 란타늄 알루미나-지르코니아) 상에 세라믹 원료 분말의 테이프를 캐스팅하는 단계를 포함한다. 일부 예에서, 테이프는 실리콘 코팅된 기판(예를 들어, 실리콘 코팅된 마일라, 또는 알루미나 상의 실리콘 코팅된 마일라)과 같은 기판 상에 제조된다.

[0076] 본 명세서에 기술된 일부 방법에서, 소결 필름은 휘발성 구성요소를 방출한다. 소결 필름으로부터 이러한 휘발성 구성요소가 증발하거나 휘발하여 사라지는 것을 가능하게 하는 세터 플레이트를 사용하지 않는 한, 이러한 구성요소는 흔히 소결 필름 내에 균열 또는 표면 열화를 유발할 수 있다. 일부 특정 예에서는, 이러한 휘발성 구성요소의 증발을 지원하기 위해 다공성 세터 플레이트를 사용하는 것이 유리하다.

[0077] **F. 캐스팅 후 테이프 건조**

[0078] 일부 예에서, 본 명세서에 기술된 방법은 캐스팅된 테이프(예를 들어, 그린 필름)를 건조시키는 단계를 포함한다. 일부 방법에서 건조시키는 단계는, 예를 들어, 캐스트 필름을 그 위에 위치시키거나 침착시키기 위한 가열 베드, 적외선(IR) 가열, 또는 캐스팅된 테이프의 대류 가열을 사용함으로써 캐스팅된 테이프의 온도를 제어하는 단계를 포함한다. 일부 방법에서, 건조시키는 단계는 정체, 및, 또는 유동 환경(예를 들어, 대기, 건조 공기, 불활성 기체, 질소 기체, 아르곤 기체)과 같으나 이로 제한되지 않는 환경 제어를 사용하여 건조 주위 환경(drying ambient) 중의 용매의 양을 유지하거나 제어하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법에서는, 건조시키는 단계를 사용하여 용매 제거의 속도를 제어하고 캐스트 필름이 표면으로부터 기판으로 건조되지 않고 기판으로부터 표면으로 건조되는 것을 보장한다.

[0079] 일부 예에서는, 캐스트 그린 테이프를 건조시키는 단계 전에, 캐스트 그린 테이프는 공비 혼합물인 용매를 포함한다. 일부 예에서, 이러한 공비 혼합물은 그린 테이프의 10-25 중량%로 사이클로헥사논을 포함하는 용매이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 10 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 11 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 12 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 13 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 14 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 15 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 16 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 17 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 18 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 19 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 20 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 21 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 22 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 23 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 24 중량%이다. 일부 예에서, 공비 혼합물 중의 사이클로헥사논의 중량%는 25 중량%이다. 일부 예에서, 용매는 MEK:IPA의 조합이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 1:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 2:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 3:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 4:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:2. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다.

[0080] 일부 예에서, 그린 테이프가 건조된 후에, 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 약 10-25 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 10 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 11 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 12 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 13 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 14 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 15 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 16 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 17 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 18 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 19 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 20 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 21 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 22 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 23 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 24 중량%이다. 일부 예에서 원료 분말 이외의 재료의 총량은 그린 테이프의 25 중량%이다. 이러한 예 중 일부에서, 원료 분말의 양은 그린 테이프의 60, 65, 70, 75, 또는 80 중량%이다.

[0081] **G. 세터 플레이트**

[0082] 본 명세서에 기재된 방법에서, 세터 플레이트 및 소결 방법은 2016년 4월15일자로 출원된 국제 PCT 특허 출원 제PCT/US16/27886호, 및 2016년 4월 15일자로 출원된 제PCT/US16/27922호에 기술되어 있으며, 양자 모두의 특허 출원의 내용은 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0083] 일부 예에서, 본 명세서의 방법, 및 원용에 의해 포함된 것들에 의해 제조된 그린 필름은 세터 플레이트 사이에서 소결된다. 일부 예에서, 이러한 세터 플레이트는 금속, 옥사이드, 니트라이드, 그 위에 유기 또는 실리콘 적층체 층을 가진 금속, 옥사이드, 또는 니트라이드로 구성된다. 소정의 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미나 세터 플레이트, 다공성 알루미나 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr) 세터 플레이트, 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 다공성 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 다공성 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 다공성 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 가넷 세터 플레이트 또는 다공성 가넷 세터 플레이트이다.

[0084] 일부 예에서, 본 명세서의 방법, 또는 원용에 의해 포함된 것들에 의해 제조된 그린 필름은, 적어도 하나의 세터 플레이트 상에서 소결된다. 일부 예에서, 이러한 세터 플레이트는 금속, 옥사이드, 니트라이드, 그 위에 유기 또는 실리콘 적층체 층을 가진 금속, 옥사이드, 또는 니트라이드로 구성된다. 소정의 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미나 세터 플레이트, 다공성 알루미나 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr) 세터 플레이트, 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 다공성 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 리튬 지르코늄 옥사이드(Li_2ZrO_3) 세터 플레이트, 리튬 알루미늄 옥사이드($LiAlO_2$) 세터 플레이트, 다공성 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 다공성 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 및 전술한 것들의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택된다.

[0085] 일부 예에서, 본 명세서의 방법, 또는 원용에 의해 포함된 것들에 의해 제조된 그린 필름은 세터 플레이트 사이에서 소결되며, 여기에서 세터 플레이트와 그린 필름 사이에는 금속 분말이 위치한다. 일부 예에서, 이러한 세터 플레이트는 금속, 옥사이드, 니트라이드, 그 위에 유기 또는 실리콘 적층체 층을 가진 금속, 옥사이드, 또는 니트라이드로 구성된다. 소정의 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미나 세터 플레이트, 다공성 알루미나 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr) 세터, 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 다공성 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 리튬 지르코늄 옥사이드(Li_2ZrO_3) 세터 플레이트, 리튬 알루미늄 옥사이드($LiAlO_2$) 세터 플레이트, 다공성 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 리튬 지르코늄 옥사이드(Li_2ZrO_3) 세터 플레이트, 리튬 알루미늄 옥사이드($LiAlO_2$) 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 및 다공성 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 및 전술한 것들의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 이러한 특정 예에서, 금속 분말은 Ni 분말, Cu 분말, Au 분말, Fe 분말, 또는 그의 조합 중에서 선택된다.

[0086] 일부 예에서, 본 명세서의 방법, 또는 원용에 의해 포함된 것들에 의해 제조된 그린 필름은 세터 플레이트 사이에서 소결되며, 여기에서 세터 플레이트와 그린 필름 사이에는 금속 층 또는 필름이 위치한다. 일부 예에서, 이러한 세터 플레이트는 금속, 옥사이드, 니트라이드, 그 위에 유기 또는 실리콘 적층체 층을 가진 금속, 옥사이드, 또는 니트라이드로 구성된다. 소정의 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미나 세터 플레이트, 다공성 알루미나 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr), 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 다공성 리튬 옥사이드 세터 플레이트, 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 다공성 란타늄 옥사이드 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 다공성 리튬-함유 가넷 세터 플레이트, 마그네시아 세터 플레이트, 다공성 마그네시아 세터 플레이트로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 이러한 특정 예에서, 금속 분말은 Ni 분말, Cu 분말, Mg 분말, Mn 분말, Au 분말, Fe 분말, 또는 그의 조합 중에서 선택된다.

[0087] 소정의 소결 조건 중에, 그린 필름의 소결을 지원하기 위해 입자 또는 분말의 층(예를 들어, 세터 시트)이 그린 필름과 세터 플레이트 사이에 위치할 수 있다. 그린 필름이 소결됨에 따라, 그것이 수축하거나 치밀화되는 경향이 있으며, 이는 제어되지 않을 경우에 필름 내의 균열 또는 다른 기계적 결함을 유발할 수 있다. 이러한 예 중 일부에서, 입자의 층은 입자의 균일한 층을 포함한다. 이러한 예 중 다른 일부에서, 입자의 층은 불활성이거나 그린 필름과 비반응성인 입자의 균일한 층을 포함한다. 일부 소결 조건에서, 입자의 층은 입자의 시트로서 제공

된다. 일부 예에서, 시트 또는 층 또는 입자의 두께는 시트 또는 층 내의 입자의 크기와 대략 동일하다. 다른 예에서, 그린 필름과 세터 플레이트(들) 사이의 불활성 입자 위치는 그린 필름과 그린 필름의 소결되는 부분의 접촉 표면 사이에 위치한다. 일부 연속 소결 공정에서는, 소결된 필름의 연속 롤이 연속 공정으로 제조되도록 세터 플레이트와 그린 필름 사이에 위치하는 세터 플레이트, 및, 또는 입자, 층, 또는 시트가 소결 공정 중에 이동하거나 다시 위치될 수 있다. 이러한 연속 공정에서, 그린 필름의 소결되는 부분이 세터 플레이트와 또한 접촉되는 입자, 층, 또는 시트와 접촉되도록 세터 플레이트 및 입자, 층, 또는 시트는 그린 필름의 이동과 함께 이동한다. 일부 경우에는, 테이프 말림 또는 표면 열화를 방지하기 위해 층 또는 시트를 특정 중량으로 제조한다.

[0088] 본 명세서에 기재된 예 중 일부에서, 불활성, 및, 또는 균일한 입자(또는 분말)의 층 또는 시트는 필름이 소결되고 부피가 감소되고 밀도가 증가함에 따라 필름이 변형되지 않도록 필름과 세터 플레이트 사이에 최소량의 마찰을 제공함으로써 소결 공정을 지원한다. 필름 상의 마찰력을 감소시킴으로써, 소결 공정 중에 그린 필름이 최소 응력으로 수축할 수 있다. 이는 세터 플레이트에 유착되지 않고, 소결 공정 중에 왜곡되지 않으며, 소결 공정 중에 또는 그 후에 균열이 생기지 않는, 개선된 소결된 필름을 제공한다.

[0089] 본 명세서에 기재된 일부 예에는, 다른 세터 플레이트가 높은 융점, 높은 리튬 활성, 및 감압 환경(reducing environment)에서의 안정성을 나타내는 한, 예를 들어, 본 명세서에 기재된 리튬 함유 가넷 세터 플레이트와 조합하여 다른 세터 플레이트를 사용할 수 있다. 이러한 다른 재료의 일부 예는 Li_2ZrO_3, $xLi_2O-(1-x)SiO_2$(여기에서 x=0.01-0.99), $aLi_2O-bB_2O_3-cSiO_2$(여기에서 a+b+c=1), $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O, Li_3PO4, Li-함유 가넷, 또는 그의 조합 중에서 선택되는 구성원을 포함한다. 부가적으로, 이러한 다른 세터 플레이트는 소결 필름 밖으로의, 그리고 세터 플레이트 내로의 Li 확산을 유발하는 소결 필름 내의 화학 전위를 유도하지 않아야 한다. 부가적인 재료는 란타늄 알루미늄 옥사이드, 피로클로르, 및 0.01 mol/cm^3 초과의 리튬 농도를 나타내는 재료를 포함한다. 일부 예에서, 세터 재료는 분말로서 또는 비평면 형상으로 제공될 수 있다.

[0090] **H. 용매**

[0091] 일부 예에서, 슬러리는 임의로 결합제(예를 들어, PVB)와 함께, 그리고 임의로 가소제와 함께, 이소프로판올, 물, 부탄올, 테트라하이드로푸란(THF) 중에서 선택되는 용매를 포함한다. 일부 예에서, 용매는 약 10-30% w/w 이소프로판올, 1-10% w/w 물, 1-10% w/w 부탄올, 및 10-30% w/w 테트라하이드로푸란(THF)을 포함한다[예를 들어, 100 그램의 가넷, 12 그램의 결합제, 12 그램의 DBP, 20-30 그램의 용매]. 일부 예에서, 용매는 약 20-30% w/w 이소프로판올, 3-6% w/w 물, 3-6% w/w 부탄올, 및 20-30% w/w 테트라하이드로푸란(THF)을 포함한다. 일부 예에서, 결합제는 5% w/w이다. 일부 예에서, 가소제는 5% w/w이다. 이러한 예에서, 가넷 또는 하소된 전구체 재료는 나머지 % w/w(예를 들어, 40, 50, 60%, 70%, 또는 75% w/w)에 해당한다. 일부 예에서는, 밀링 공정 중에 분산제가 사용된다. 일부 예에서, 분산제는 포스페이트 에스테르이다. 일부 예에서, 가소제는 디부틸 프탈레이트 또는 벤질 부틸 프탈레이트이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올 및 THF이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올, 물, 및 THF이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올, 물, 톨루엔, 및 THF이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올 및 톨루엔이다. 일부 예에서, 용매는 부탄올, 물, 및 THF이다.

[0092] 용매의 예는 톨루엔, 에탄올, 디아세톤 알코올, 및 그의 조합을 포함한다. 용매의 다른 예는 이소프로판올(IPA, 무수), 부탄올, 및 톨루엔의 조합을 포함한다. 용매의 다른 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 톨루엔, 자일렌, 자일렌:부틸 알코올, 사이클로헥사논, 테트라하이드로푸란, 톨루엔:에탄올, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 디아세톤 알코올, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 헥산, 노난, 도데칸, 메틸 에틸 케톤(MEK), 및 그의 조합을 포함한다.

[0093] 일부 예에서, 용매는 MEK:IPA의 조합이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 1:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 2:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 3:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 4:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서,

MEK:IPA의 비는 11:3이다.

[0094] 상기 예에서, 용매는 사이클로헥사논을 10-25 중량%로 추가로 포함한다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 10 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 11 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 12 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 13 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 14 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 15 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 16 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 17 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 18 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 19 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 20 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 21 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 22 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 23 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 24 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 25 중량%이다. 일부 예에서, 용매는 MEK:IPA의 조합이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 1:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 2:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 3:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 4:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다.

[0095] 일부 예에서, 슬러리 중의 용매는 MEK:IPA 및 사이클로헥사논을 포함한다. 소정의 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 10 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 11 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 12 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 13 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 14 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 15 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 16 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 17 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 18 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 19 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 20 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 21 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 22 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 23 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 24 중량%이다. 일부 예에서, 슬러리 중의 사이클로헥사논의 중량%는 25 중량%이다. 일부 예에서, 용매는 MEK:IPA의 조합이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 1:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 2:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 3:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 4:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:1이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:2이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 5:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 6:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 8:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 9:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 10:3이다. 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 11:3이다.

[0096] 소정의 예에서, MEK:IPA의 비는 7:3이다.

[0097] 일부 예에서, 용매는 MEK, IPA, 및 사이클로헥사논의 조합이다.

[0098] 일부 예에서, 본 명세서의 용매는 물을 추가로 포함한다.

[0099] **I. 소결**

[0100] 본 명세서에 기술된 그린 필름은 관련 분야에 공지된 소결 방법에 의해 소결될 수 있다. 2014년 10월 7일자로 출원된 제PCT/US2014/059578호, "Li 이차 배터리용 가넷 재료, 및 가넷 재료의 제조 및 사용 방법(Garnet Materials for Li Secondary Batteries and Methods of Making and Using Garnet Materials)"에 기술된 소결

조건은 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0101] 본 명세서에 기술된 그린 필름은 대기 중에 개방된 오븐 내에서 소결될 수 있다. 일부 예에서, 필름은 O_2가 풍부한 대기 중에서 소결된다. 다른 예에서, 필름은 아르곤이 풍부한 대기 중에서 소결된다. 또 다른 예에서, 필름은 아르곤/H_2 대기 중에서 소결된다. 다른 예에서, 필름은 아르곤/H_2O 대기 중에서 소결된다. 일부 예에서, 필름을 소결하기 위해 사용되는 대기는 필름이 소결된 후에 그들을 냉각시키기 위해 사용되는 대기와 동일하지 않다.

[0102] 일부 예에서, 본 방법은 필름을 소결하는 단계를 포함하며, 여기에서 소결은 열 소결을 포함한다. 이러한 예 중 일부에서, 열 소결은 1e-1 atm 내지 1e-15 atm 범위의 산소 분압을 나타내는 대기 중에 약 700 ℃ 내지 약 1200 ℃의 범위에서 약 1 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함한다.

[0103] 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 약 700 ℃ 내지 약 1250 ℃; 또는 약 800 ℃ 내지 약 1200 ℃; 또는 약 900 ℃ 내지 약 1200 ℃; 또는 약 1000 ℃ 내지 약 1200 ℃; 또는 약 1100 ℃ 내지 약 1200 ℃의 범위에서 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 약 700 ℃ 내지 약 1100 ℃; 또는 약 700 ℃ 내지 약 1000 ℃; 또는 약 700 ℃ 내지 약 900 ℃; 또는 약 700 ℃ 내지 약 800 ℃의 범위에서 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 약 700 ℃, 약 750 ℃, 약 850 ℃, 약 800 ℃, 약 900 ℃, 약 950 ℃, 약 1000 ℃, 약 1050 ℃, 약 1100 ℃, 약 1150 ℃, 또는 약 1200 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 700 ℃, 750 ℃, 850 ℃, 800 ℃, 900 ℃, 950 ℃, 1000 ℃, 1050 ℃, 1100 ℃, 1150 ℃, 또는 1200 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 700 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 750 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 850 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 900 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 950 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 1000 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 1050 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 1100 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 1125 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 1150 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 열 소결은 1200 ℃로 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0104] 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 20 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 30 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 40 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 50 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 60 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 70 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 80 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 90 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 100 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 120 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 140 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 160 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 180 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 200 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 300 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 350 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 400 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 450 내지 약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 500 내지

약 600 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 500 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 400 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 300 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 200 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 100 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 임의의 방법에서, 본 방법은 약 1 내지 약 50 분 동안 필름을 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0105] 일부 예에서, 소결 공정은 여과 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0106] 일부 예에서, 소결 공정은 탈기 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0107] 일부 예에서, 소결 공정은 폐쇄되지만 밀봉되지 않는 퍼니스(즉, 오븐, 가열 챔버) 내에서 소결하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 예 중 일부에서는, 임의로 세터 시트 또는 층을 그 사이에 함께 가진 세터 플레이트 사이에 소결 필름이 위치하며, 소결 필름은 Li의 희생 원료(sacrificial source) 다음에, 또는 이에 근접하여 위치한다. 이러한 Li의 희생 원료는 소결 가넷으로부터의 증발에 의한 Li 손실을 방지하는 것을 보조한다. 일부 예에서, 폐쇄된 시스템은 아르곤 기체, 아르곤 기체와 수소 기체 또는 물의 혼합물, 공기, 정제 공기, 또는 질소를 포함한다. 이러한 예 중 일부에서, Li의 희생 원료는 소결되는 그린 테이프의 표면적보다 더 높은 표면적을 나타낸다. 일부 예에서, Li 원료 및 소결 그린 필름은 동일한 유형의 리튬-함유 가넷을 가진다.

[0108] **J. 다른 장치 구성요소와 함께 소결하는 단계**

[0109] 소정의 예에서 그린 필름은, 전기화학 장치에 사용되는 경우에 소결된 후의 필름과 조합될 다른 구성요소와 접촉되는 중에 소결된다. 예를 들어, 일부 예에서, 그린 필름의 소결 후에 소결된 필름이 양극에 접착되도록, 그린 필름은 양극 조성물에 층적되거나 적층된다. 다른 예에서, 그린 필름은 금속성 분말(예를 들어, 니켈(Ni) 분말)과 접촉되는 중에 소결된다. 그린 필름이 소결되고 금속 분말이 고체 금속 포일이 됨에 따라, 소결 필름이 금속 포일에 결합된다. 이러한 소결 조건의 이점은 전기화학 장치의 하나 초과의 구성요소를 1 단계로 제조함으로써 제조 시간 및 자원을 절약할 수 있다는 것이다.

[0110] **K. 밀링**

[0111] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 몇몇 상술된 방법은 혼합에 관련된 방법 단계, 및, 또는 밀링에 관련된 방법 단계를 포함한다. 밀링은 볼 밀링을 포함한다. 밀링은 에탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 또는 그의 조합과 같으나 이로 제한되지 않는 불활성 용매를 사용하는 밀링 방법 또한 포함한다. 밀링되는 재료에 따라, 용매는 불활성이 아닐 수 있다. 이러한 예 중 일부에서, 밀링은 에탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, MEK, 또는 그의 조합과 같으나 이로 제한되지 않는 용매를 이용하는 밀링을 포함한다.

[0112] 일부 예에서, 밀링은 볼 밀링이다. 일부 예에서, 밀링은 수평 밀링이다. 일부 예에서, 밀링은 마멸기 밀링(attritor milling)이다. 일부 예에서, 밀링은 절입 밀링(immersion milling)이다. 일부 예에서, 밀링은 제트 밀링이다. 일부 예에서, 밀링은 스팀 제트 밀링이다. 일부 예에서, 밀링은 고에너지 밀링이다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 d_{50}이 대략 100 nm인 밀링된 입자 크기 분포를 유발한다. 일부 예에서, 밀링은 절입 밀링이다.

[0113] 일부 예에서는, 고에너지 밀링 공정을 사용하여 d_{50}이 약 100 nm인 입자 크기 분포를 달성한다. 일부 예에서, 용매는 톨루엔이다. 일부 예에서, 용매는 이소프로필 알코올(IPA)이다. 일부 예에서, 용매는 에탄올이다. 일부 예에서, 용매는 디아세톤 알코올이다. 일부 예에서, 용매는 상술된 d_{50} 크기를 달성하기에 적합한 극성 용매이다.

[0114] 일부 예에서, 밀링은 0.3 mm 이트리아 안정화 지르코늄 옥사이드 분쇄 매질 비드를 이용하는 고에너지 습식 밀링 공정을 포함한다. 일부 예에서는, 볼 밀링, 수평 밀링, 마멸기 밀링, 또는 절입 밀링을 사용할 수 있다. 일부 예에서는, 고에너지 밀링 공정을 사용하여 약 d_{50} ~ 100 nm 내지 5000 nm의 입자 크기 분포를 생성한다.

[0115] 일부 예에서, 밀링은 분급(sieving), 원심분리, 또는 상이한 크기 및/또는 질량의 입자를 분리하는 다른 공지의 실험실 방법과 같은 분류 단계를 포함할 수 있다.

[0116] **L. 실시예**

[0117] SEM 전자 현미경법은 헬리오스 600i(Helios 600i) 또는 FEI 퀀타(FEI Quanta)에서 수행하였다. 표면 조도는 높이를 측정하고 조도 값을 계산할 수 있는 케엔스 VR(Keyence VR)과 같은 광학 현미경에 의해 측정하였다.

[0118] 사용된 소결 기기는 주문 온도 및 기체 유동 제어 시스템으로 대기를 1e-1 내지 1e-20 atm의 산소 분압 범위로 제어하는 3" 실험실 튜브 퍼니스를 포함하였다.

[0119] **실시예 1 - 그린 테이프의 제조 및 소결 방법**

[0120] 12.25 g의 이소프로판올, 1.875 g의 폴리비닐부티랄, 1.875 g의 디부틸 프탈레이트, 2.81 g의 포스페이트 에스테르, 및 9 g의 테트라하이드로푸란과 혼합된 18.75 g의 리튬-함유 가넷(회분투입된 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12}$+0.5Al_2O_3) 원료 분말을 포함하는 제1 슬러리를 제조하였다.

[0121] 12.25 g의 이소프로판올, 1.875 g의 폴리비닐부티랄, 1.875 g의 디부틸 프탈레이트, 2.81 g의 포스페이트 에스테르, 및 9 g의 톨루엔과 혼합된 18.75 g의 리튬-함유 가넷 원료 분말을 포함하는 제2 슬러리를 제조하였다.

[0122] 이소프로판올 및 20 중량% 부탄올을 포함하는 12.25 g의 혼합 용매, 및 1.875 g의 폴리비닐부티랄, 1.875 g의 디부틸 프탈레이트, 및 2.81 g의 포스페이트 에스테르, 및 9 g의 테트라하이드로푸란과 혼합된 18.75 g의 리튬-함유 가넷 원료 분말을 포함하는 제3 슬러리를 제조하였다.

[0123] 이소프로판올 및 20 중량% 부탄올을 포함하는 12.25 g의 혼합 용매, 1.875 g의 폴리비닐부티랄, 1.875 g의 디부틸 프탈레이트, 2.81 g의 포스페이트 에스테르, 및 9 g의 톨루엔과 혼합된 18.75 g의 리튬-함유 가넷 원료 분말을 포함하는 제4 슬러리를 제조하였다.

[0124] 각각의 슬러리에 대한 마멸 밀링(attrition milling) 전 및 후의 리튬-함유 가넷 원료 분말의 입자 형태학은 도 5 및 6에 각각 예시된다.

[0125] 본 실시예에서는, 리튬-함유 가넷의 슬러리를 닥터 블레이딩에 의해 기판 상에 캐스팅하고, 이어서 그것을 2개의 다공성 가넷 세터 플레이트 사이에 위치시킴으로써 캐스트 슬러리를 소결한 후, 세터 플레이트로부터 수거함으로써 그린 테이프를 제조하였다. 일 실시예에서는, 슬러리로부터 캐스팅된 테이프를 1100 ℃에서 1-5 시간 동안 소결하였다. 다른 실시예에서는 1125 ℃에서 1-5 시간 동안 테이프를 소결하였다. 다른 실시예에서는, 1150 ℃에서 1-5 시간 동안 테이프를 소결하였다. 소결 전에, 고압 O_2(PO_2) 및 H_2O 중에 결합제가 연소되어 소진되었다. 소결 중에 소결 필름 주위의 대기는 0.5-10^{-20}atm 범위의 PO_2를 나타냈다.

[0126] 슬러리 조성물 1을 사용하여 본 실시예에서 제조한 그린 테이프를 도 2에 기술된 바와 같이 SEM 현미경법에 의해 분석하였다.

[0127] **실시예 2 - 그린 테이프의 제조 및 소결 방법**

[0128] 본 실시예에서는, 상술된 중량%로 하기 구성요소를 가진 하기 슬러리(슬러리 1, 슬러리 2, 및 슬러리 3)를 제조하였다. 원료 분말은 회분투입된 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12}$+0.5Al_2O_3였다. 하기 "고체"는 로돌린 4160의 고체 함량을 지칭한다.

밀링된 슬러리	밀도(g/cm³)	슬러리 1 구성요소 중량%	슬러리 2 구성요소 중량%
IPA	0.7825	12.20%	10.72%
부탄올	0.81	3.05%	2.68%
THF	0.889	14.63%	12.87%
로돌린 4160	1.03	9.15%	6.70%
물	1	6.86%	5.03%
고체	1.132	2.29%	1.68%
가넷 분말	5.1	60.98%	67.02%

밀링된 슬러리	밀도(g/cm³)	슬러리 3 구성요소 중량%
가넷	4.75	66.40%
MEK	0.805	13.48%
에탄올	0.789	13.48%
로돌린 4160	1.1	6.64%

[0129]

[0130] 본 실시예에서는, 상술된 중량%로 하기 구성요소를 가진 하기 결합제 혼합물을 제조하였다:

결합제 혼합물	밀도(g/cm^3)	결합제 혼합물 1 중량%	결합제 혼합물 2 중량%
디부틸 프탈레이트	1.05	14.49%	14.49%
부트바(Butvar) B79 PVB	1.08	14.49%	14.49%
IPA	0.7825	28.99%	18.55%
부탄올	0.81	7.25%	4.64%
THF	0.889	34.78%	22.26%

	밀도(g/cm^3)	결합제 혼합물 3 중량%
MEK	0.805	31.55%
에탄올	0.7781	31.55%
B76	1.083	22.29%
산티자이저(SANTICIZER) 160	1.12	14.62%

[0131]

[0132] 슬러리 1은 2.4 중량비로 결합제 혼합물 1과 조합되어 혼합 슬러리를 형성하였다. 슬러리 2는 2.1 중량비로 결합제 혼합물 2와 조합되어 혼합 슬러리를 형성하였다. 슬러리 3은 2. 중량비로 결합제 혼합물 3과 조합되어 혼합 슬러리를 형성하였다.

[0133] 본 실시예에서는, 각각의 혼합 슬러리를 닥터 블레이딩에 의해 기판 상에 캐스팅하고, 이어서 그것을 2개의 다공성 가넷 세터 플레이트 사이에 위치시킴으로써 캐스트 슬러리를 소결한 후, 세터 플레이트로부터 수거함으로써 그린 테이프를 제조하였다. 일 실시예에서는, 슬러리로부터 캐스팅된 테이프를 1100 ℃에서 1-5 시간 동안 소결하였다. 다른 실시예에서는 1125 ℃에서 1-5 시간 동안 테이프를 소결하였다. 다른 실시예에서는, 1150 ℃에서 1-5 시간 동안 테이프를 소결하였다. 소결 전에, 고압 $O_2(PO_2)$ 및 H_2O 중에 결합제가 연소되어 소진되었다.

소결 중에 소결 필름 주위의 대기는 $0.5\text{-}10^{-20}$atm 범위의 PO_2를 나타냈다.

[0134] 슬러리 조성물 1 및 결합제 혼합물 1을 사용하여 본 실시예에서 제조한 소결된 필름을 도 4에 기술된 바와 같이 SEM 현미경법에 의해 분석하였다.

[0135] **실시예 3 - 그린 테이프의 층적 및 소결 방법**

[0136] 본 실시예에서는, 실시예 2에서와 같이 슬러리 및 결합제 혼합물을 제조하고 조합하였다. 그 다음에, 각각의 혼합 슬러리를 닥터 블레이딩에 의해 기판 상에 캐스팅함으로써 그린 테이프를 제조하였다. 캐스트 혼합 슬러리가 공기 중에서 건조되도록 하여 그린 테이프를 형성하였다. 그 다음에, 그린 테이프의 제2 층을 건조된 그린 테이프 상에 침착시켰다. 그린 테이프의 5개의 층이 서로의 상부 상에 적재될 때까지 이러한 공정을 반복하였다. 이어서, 적재된 그린 테이프를 2개의 다공성 가넷 세터 플레이트 사이에 위치시킴으로써 그들을 소결한 후, 세터 플레이트로부터 수거하였다. 일 실시예에서는, 적재된 그린 테이프를 1100 ℃에서 1-5 시간 동안 소결하였다. 다른 실시예에서는, 1125 ℃에서 1-5 시간 동안 테이프를 소결하였다. 다른 실시예에서는, 1150 ℃에서 1-5 시간 동안 테이프를 소결하였다. 소결 전에, 고압 $O_2(PO_2)$ 및 H_2O 중에 결합제가 연소되어 소진되었다. 소결 중에

소결 필름 주위의 대기는 $0.5\text{-}10^{-20}$atm 범위의 PO_2를 나타냈다.

[0137] 본 실시예에서 전술한 그린 테이프를 사용하여 제조한 소결된 필름을 도 3에 기술된 바와 같이 광학 영상화에 의해 분석하였다.

[0138] 본 개시의 실시양태의 전기의 상세한 설명은 예시의 목적으로 제공되었으며; 그것은 한정적으로 열거하거나 청구범위를 개시된 정확한 형태로 제한하고자 의도하는 것이 아니다. 관련 기술분야의 당업자는, 일상적 실험 이하를 사용하여 다수의 등가물, 개질, 및 변형이 상기 개시에 비추어 가능하다는 것을 인정할 수 있다.

[0139] 본 발명은 다음을 포함할 수 있다:

[0140] [1]

[0141] (a) 적어도 하나의 원료 분말(source powder)을 제공하는 단계;

[0142] (b) 개질된 원료 분말을 제조하기 위해 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계;

[0143] (c) 개질된 원료 분말의 슬러리를 제공하는 단계;

[0144] (d) 그린 테이프(green tape)를 형성하기 위해 슬러리를 캐스팅하는 단계;

[0145] (e) 그린 테이프를 건조시키는 단계; 및

[0146] (f) 그린 테이프를 소결하는 단계를 포함하는, 그린 테이프의 소결 방법.

[0147] [2]

[0148] 제1항에 있어서,

[0149] 그린 테이프 내의 원료 분말의 양이 적어도 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 80 중량%, 85 중량%, 또는 90 중량%인 방법.

[0150] [3]

[0151] 제2항에 있어서,

[0152] 그린 테이프 내의 원료 분말의 양이 적어도 60 중량% 또는 적어도 70 중량%인 방법.

[0153] [4]

[0154] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

[0155] 적어도 하나의 원료 분말이 리튬-함유(lithium-stuffed) 가넷, 리튬-함유 가넷에 대한 화학적 전구체, 및 알루미늄 옥사이드 도판트를 가진 리튬 함유 가넷으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 방법.

[0156] [5]

[0157] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

[0158] 적어도 하나의 원료 분말이 리튬-함유 가넷의 분말인 방법.

[0159] [6]

[0160] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

[0161] 적어도 하나의 원료 분말이 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12}+0.5Al_2O_3$인 방법.

[0162] [7]

[0163] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

[0164] 적어도 하나의 원료 분말이 리튬-함유 가넷인 방법.

[0165] [8]

[0166] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

[0167] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계가 소정의 입자 크기 분포를 갖도록 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계를 포함하는 방법.

[0168] [9]

[0169] 제8항에 있어서,

[0170] 입자 크기 분포의 중심이 약 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 1 ㎛, 2 ㎛, 3 ㎛, 또는 4 ㎛인 방법.

[0171] [10]

[0172] 제8항에 있어서,

[0173] 입자 크기 분포의 중심이 약 0.1 내지 1 ㎛인 방법.

[0174] [11]

[0175] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

[0176] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계가 적어도 하나의 원료 분말을 밀링하는 단계를 포함하는 방법.

[0177] [12]

[0178] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

[0179] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계가 적어도 하나의 원료 분말의 표면적을 증가시키는 단계를 포함하는 방법.

[0180] [13]

[0181] 제11항에 있어서,

[0182] 밀링이 건식 밀링, 마멸 밀링(attrition milling), 초음파처리 밀링(sonication milling), 고에너지 밀링, 습식 밀링, 제트 밀링, 및 극저온 밀링으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 방법.

[0183] [14]

[0184] 제11항에 있어서,

[0185] 밀링이 이소프로판올 또는 부탄올 중에서 선택되는 용매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

[0186] [15]

[0187] 제11항에 있어서,

[0188] 밀링이 메틸-에틸 케톤(MEK) 또는 톨루엔 중에서 선택되는 용매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

[0189] [16]

[0190] 제11항에 있어서,

[0191] 밀링이 메틸-에틸 케톤(MEK)을 포함하는 용매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

[0192] [17]

[0193] 제16항에 있어서,

[0194] 용매가 이소프로판올(IPA)을 추가로 포함하는 방법.

[0195] [18]

[0196] 제17항에 있어서,

[0197] 용매가 사이클로헥사논을 추가로 포함하는 방법.

[0198] [19]

[0199] 제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

[0200] MEK:IPA의 비가 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 또는 2:8 w/w인 방법.

[0201] [20]

[0202] 제17항 또는 제18항에 있어서,

[0203] 사이클로헥사논의 양이 약 10-25 중량%인 방법.

[0204] [21]

[0205] 제15항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

[0206] 용매가 공비 혼합물인 방법.

[0207] [22]

[0208] 제11항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

[0209] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계 중에 적어도 하나의 원료 분말의 표면적이 적어도 3 m^2/g으로 증가하는 방법.

[0210] [23]

[0211] 제22항에 있어서,

[0212] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계 중에 적어도 하나의 원료 분말의 표면적이 적어도 5 m^2/g으로 증가하는 방법.

[0213] [24]

[0214] 제22항에 있어서,

[0215] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계 중에 적어도 하나의 원료 분말의 표면적이 적어도 8 m^2/g 및 15 m^2/g 미만으로 증가하는 방법.

[0216] [25]

[0217] 제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

[0218] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계가 적어도 하나의 원료 분말의 입자의 평균 입자 크기를 감소시키는 단계를 포함하는 방법.

[0219] [26]

[0220] 제13항에 있어서,

[0221] 밀링이 습식 밀링 또는 고에너지 밀링인 방법.

[0222] [27]

[0223] 제13항에 있어서,

[0224] 밀링이 비양성자성 용매, 유기 용매, 리튬-함유 가넷 내에서 Li를 양성자 교환하지 않는 용매, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 용매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

[0225] [28]

[0226] 제13항에 있어서,

[0227] 밀링이 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 사이클로헥사논, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸-에틸 케톤(MEK), 아세톤, 톨루엔, 헥산, 아세트산, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 용매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

[0228] [29]

[0229] 제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

[0230] 개질된 원료 분말이 100 nm - 200 nm, 200 nm - 300 nm, 300 nm - 400 nm, 400 nm - 500 nm, 500 nm - 600 nm, 600 nm - 700 nm, 700 nm - 800 nm, 800 nm - 900 nm, 900 nm - 1000 nm, 1000 nm - 1100 nm, 2000 nm - 2200 nm, 3000 nm - 3300 nm, 또는 4000 nm - 4400 nm의 d_{50} 입자 크기를 가진 입자 크기 분포를 갖는 방법.

[0231] [30]

[0232] 제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

[0233] 개질된 원료 분말이 100 nm - 200 nm, 200 nm - 300 nm, 300 nm - 400 nm, 400 nm - 500 nm, 500 nm - 600 nm, 600 nm - 700 nm, 700 nm - 800 nm, 800 nm - 900 nm, 또는 900 nm - 1000 nm의 d_{50} 입자 크기를 가진 입자 크기 분포를 갖는 방법.

[0234] [31]

[0235] 제30항에 있어서,

[0236] d_{50}이 100 nm - 200 nm, 200 nm - 300 nm, 또는 300 nm - 400 nm인 방법.

[0237] [32]

[0238] 제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,

[0239] 소결 전에 그린 테이프의 응력 완화를 추가로 포함하는 방법.

[0240] [33]

[0241] 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

[0242] 하나 초과의 그린 테이프를 함께 적층하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0243] [34]

[0244] 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

[0245] 하나의 그린 테이프를 제2 그린 테이프 상에 적층하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0246] [35]

[0247] 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

[0248] 단계 (d) 전에, 폴리프로필렌(PP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌(iPP), 폴리비닐 부티랄(PVB), 아크릴계, 폴리 에틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리 에틸 메타크릴레이트(PEMA), 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코폴리-1-옥텐(PE-co-PO); PE-코-폴리(메틸렌 사이클로펜탄)(PE-co-PMCP); 입체 블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리 프로필렌 카보네이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 실리콘, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 결합제를 개질된 원료 분말의 슬러리와 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0249] [36]

[0250] 제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,

[0251] 슬러리가 폴리프로필렌(PP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌(iPP), 폴리비닐 부티랄(PVB), 아크릴계, 폴리 에틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리 에틸 메타크릴레이트(PEMA), 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 동일배열 폴리프로필렌 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리올레핀, 폴리에틸렌-코폴리-1-옥텐(PE-co-PO); PE-코-폴리(메틸렌 사이클로펜탄)(PE-co-PMCP); 입체 블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리 프로필렌 카보네이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 실리콘, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 결합제를 포함하는 방법.

[0252] [37]

[0253] 제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서,

[0254] 적어도 하나의 원료 분말이 화학식 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$(여기에서 $4<x<10$, $1<y<4$, $1<z<3$, $6<t<14$, $0 \leq q \leq 1$임)에 의해 특성화되는 Li-함유 가넷 화합물인 방법.

[0255] [38]

[0256] 제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서,

[0257] 적어도 하나의 원료 분말이 화학식 $Li_{7-x}La_3Zr_2O_{12} \cdot qAl_2O_3$(여기에서 q는 0, 0.3, 0.35, 0.5, 0.75, 또는 1.0이고 $0 \leq x \leq 1$임)에 의해 특성화되는 Li-함유 가넷 화합물인 방법.

[0258] [39]

[0259] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서,

[0260] 적어도 하나의 원료 분말을 개질하는 단계가 적어도 하나의 원료 분말을 밀링하는 단계 및 니트릴, 니트릴 부타디엔 고무, 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), PVDF-HFP, PAN, 수성-상용성 중합체(aqueous-compatible polymer), 혼성배열 폴리프로필렌(aPP), 실리콘, 폴리이소부틸렌(PIB), 에틸렌 프로필렌

고무(EPR), PMX-200 PDMS(폴리디메틸실록산/폴리실록산, 즉, PDMS 또는 실리콘), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리 비닐클로라이드(PVC), 폴리 비닐부티랄(PVB), 폴리(비닐리덴) 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 PVDF-HFP, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 분산제 또는 중합체를 포함시키는 단계를 포함하는 방법.

[0261] [40]

[0262] 제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서,

[0263] 슬러리를 제공하는 단계가

[0264] 메탄올, MEK, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올(IPA), 아세톤, 사이클로헥산올, 톨루엔, 아세트산, 벤젠, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 용매;

[0265] 어유(fish oil), PVB, KD1, 아크릴산, 트리톤(triton), 포스페이트 에스테르, 그의 유도체, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 결합제;

[0266] 벤질 부틸 프탈레이트 또는 디-부틸 프탈레이트로 구성된 그룹 중에서 선택되는 가소제;

[0267] pH 조절제;

[0268] 선택되는 소결 보조제; 및

[0269] 리튬-함유 가넷 중에서 선택되는 원료 분말 중 적어도 2개 이상을 혼합함으로써 슬러리를 제형화하는 단계를 포함하는 방법.

[0270] [41]

[0271] 제40항에 있어서,

[0272] 벤질 부틸 프탈레이트가 벤질 부틸 프탈레이트 9S-160™인 방법.

[0273] [42]

[0274] 제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

[0275] 개질하는 단계가 입자 크기를 기반으로 적어도 하나의 원료 분말을 분류하는 단계를 포함하는 방법.

[0276] [43]

[0277] 제42항에 있어서,

[0278] 분류하는 단계가 분급, 원심분리, 및 상이한 크기의 입자의 분리로 구성된 그룹 중에서 선택되는 기술인 방법.

[0279] [44]

[0280] 제42항에 있어서,

[0281] 분류하는 단계가 분급, 원심분리, 및 상이한 질량의 입자의 분리로 구성된 그룹 중에서 선택되는 기술인 방법.

[0282] [45]

[0283] 제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

[0284] 슬러리가 1 중량% 내지 99 중량%의 고체 로딩을 가지며, 여기에서 고체 로딩은 원료 분말의 양을 지칭하는 방법.

[0285] [46]

[0286] 제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

[0287] 슬러리가 건조될 경우에 약 80% w/w의 원료 분말을 가지는 방법.

[0288] [47]

[0289] 제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

[0290] 슬러리가 건조될 경우에 약 10-25% w/w의 유기 함량을 가지며, 여기에서 유기 함량은 원료 분말 이외의 슬러리

구성요소를 지칭하는 방법.

[0291] [48]

[0292] 제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

[0293] 슬러리가 건조될 경우에 약 10-25% w/w의 유기 함량을 가지며, 여기에서 유기 함량은 원료 분말 이외의 슬러리 구성요소를 지칭하고, 여기에서 원료 분말은 리튬-함유 가넷인 방법.

[0294] [49]

[0295] 제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

[0296] 슬러리 중의 결합제 및 가소제의 양이 약 10-25% w/w의 유기 함량이며, 여기에서 유기 함량은 원료 분말 이외의 슬러리 구성요소를 지칭하고, 여기에서 원료 분말은 리튬-함유 가넷인 방법.

[0297] [50]

[0298] 제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서,

[0299] 원료 분말이 50 nm 내지 5 ㎛의 d_{50}을 갖는 입자 크기 분포를 갖는 방법.

[0300] [51]

[0301] 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서,

[0302] 원료 분말이 리튬-함유 가넷인 방법.

[0303] [52]

[0304] 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서,

[0305] 원료 분말이 화학식 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12}+0.5Al_2O_3$에 의해 특성화되는 방법.

[0306] [53]

[0307] 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서,

[0308] 원료 분말이 회분투입된(batched) 화학식 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12}+0.5Al_2O_3$에 의해 특성화되는 방법.

[0309] [54]

[0310] 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥사논 사이클로헥산올, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸-에틸 케톤(MEK), 아세톤, 톨루엔, 헥산, 아세트산, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 용매;

[0311] 어유, 폴리비닐부틸렌(PVB), KD1, 아크릴산, 트리톤, 포스페이트 에스테르, 및 그의 유도체로 구성된 그룹 중에서 선택되는 결합제;

[0312] 벤질 부틸 프탈레이트 또는 디-부틸 프탈레이트로 구성된 그룹 중에서 선택되는 가소제;

[0313] 임의로 pH 조절제;

[0314] 임의로 소결 보조제; 및

[0315] 리튬-함유 가넷 중에서 선택되는 원료 분말 중 적어도 2개 이상을 포함하는, 캐스트 그린 필름을 제조하기 위한 슬러리.

[0316] [55]

[0317] 제54항에 있어서,

[0318] 원료 분말의 양이 적어도 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 80 중량%, 85 중량%, 또는 90 중량%인 슬러리.

[0319] [56]

[0320] 제54항에 있어서,

[0321] 원료 분말의 양이 적어도 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 또는 75 중량%인 슬러리.

[0322] [57]

[0323] 제54항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서,

[0324] 원료 분말이 리튬-함유 가넷, 리튬-함유 가넷에 대한 화학적 전구체, 및 알루미늄 옥사이드 도판트를 가진 리튬 함유 가넷으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 슬러리.

[0325] [58]

[0326] 제54항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서,

[0327] 가소제, pH 조절제, 및 소결 보조제를 포함하는 슬러리.

[0328] [59]

[0329] 제54항 내지 제58항 중 어느 한 항에 있어서,

[0330] 원료 분말이 약 3 ㎛의 d_{50}으로 밀링된 가넷 분말을 포함하고, 결합제가 MEK 중의 폴리 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 슬러리.

[0331] [60]

[0332] 제54항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서,

[0333] MEK, 포스페이트 에스테르, 및 사이클로헥사논을 포함하는 슬러리.

[0334] [61]

[0335] 제54항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서,

[0336] 용매가 메틸-에틸 케톤(MEK) 또는 톨루엔 중에서 선택되는 슬러리.

[0337] [62]

[0338] 제54항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서,

[0339] 용매가 메틸-에틸 케톤(MEK)을 포함하는 슬러리.

[0340] [63]

[0341] 제54항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서,

[0342] 용매가 이소프로판올(IPA)을 추가로 포함하는 슬러리.

[0343] [64]

[0344] 제54항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서,

[0345] 용매가 사이클로헥사논을 추가로 포함하는 슬러리.

[0346] [65]

[0347] 제54항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서,

[0348] MEK:IPA의 비가 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 또는 2:8 w/w인 슬러리.

[0349] [66]

[0350] 제54항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서,

[0351] 사이클로헥사논의 양이 약 10-25 중량%인 슬러리.

[0352] [67]

[0353] 제54항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

[0354] 용매가 공비 혼합물인 슬러리.

[0355] [68]

[0356] 제54항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서,

[0357] 원료 분말이 리튬-함유 가넷인 슬러리.

[0358] [69]

[0359] 제68항에 있어서,

[0360] 슬러리 중의 리튬-함유 가넷의 양이 적어도 70% w/w인 슬러리.

[0361] [70]

[0362] 제54항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서,

[0363] 슬러리 중의 원료 분말의 농도가 약 50 중량%이고, 슬러리 중의 결합제의 농도가 약 50 중량%인 슬러리.

[0364] [71]

[0365] 제54항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서,

[0366] 슬러리 중의 원료 분말의 농도가 약 2-80 % w/w인 슬러리.

[0367] [72]

[0368] 제54항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서,

[0369] 슬러리 중의 원료 분말의 농도가 약 50 중량%이고, 슬러리 중의 결합제의 농도가 약 30 중량%인 슬러리.

[0370] [73]

[0371] 제54항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서,

[0372] 약 47.5 중량%의 용매 및 0.5 중량%의 가소제를 포함하는 슬러리.

[0373] [74]

[0374] 제54항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서,

[0375] 그린 필름이 100/mm^2 미만의 밀도로 응집체(floc)를 함유하며, 여기에서 응집체는 그린 필름의 FIB 단면 SEM에 의해 측정되는 직경이 >5 ㎛인 결합제 응집물인 슬러리.

[0376] [75]

[0377] 원료 분말;

[0378] 용매;

[0379] 결합제; 및

[0380] 분산제를 포함하며;

[0381] 3.9 초과 및 5.0 g.cm^3 미만의 비중 밀도를 갖는 그린 테이프.

[0382] [76]

[0383] 제75항에 있어서,

[0384] 가소제, pH 조절제, 및 소결 보조제 중에서 선택되는 구성원을 추가로 포함하는 그린 테이프.

[0385] [77]

[0386] 제75항에 있어서,

[0387] 분산제가 KD-1, 어유, 및 로돌린 4160 중에서 선택되는 그린 테이프.

[0388] [78]

[0389] 제75항에 있어서,

[0390] 가소제가 DBP, BBP, 및 PEG 중에서 선택되는 그린 테이프.

[0391] [79]

[0392] 제75항에 있어서

[0393] 시트르산 또는 암모니아 하이드록사이드 중에서 선택되는 pH 조절제를 포함하는 그린 테이프.

[0394] [80]

[0395] 제75항에 있어서,

[0396] MgO, Al_2O_3, 및 그의 조합 중에서 선택되는 소결 보조제를 포함하는 그린 테이프.

[0397] [81]

[0398] 제75항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서,

[0399] 용매가 공비 혼합물인 그린 테이프.

[0400] [82]

[0401] 제75항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서,

[0402] 용매가 극성 비양성자성 공비 혼합물인 그린 테이프.

[0403] [83]

[0404] 제75항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서,

[0405] 용매가 메틸 에틸 케톤(MEK), 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 아세톤, 1-부탄올, 2-부탄올, 사이클로헥산, 사이클로헥산올, 에탄올, 이소프로판올, 메탄올, 1-프로판올, 프로필렌 카보네이트, 헥산, 1-프로판올, m-자일렌, 및 펜탄 중에서 선택되는 그린 테이프.

[0406] [84]

[0407] 제75항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서,

[0408] 용매가 메틸-에틸 케톤(MEK) 또는 톨루엔 중에서 선택되는 그린 테이프.

[0409] [85]

[0410] 제75항 내지 제84항 중 어느 한 항에 있어서,

[0411] 용매가 메틸-에틸 케톤(MEK)을 포함하는 그린 테이프.

[0412] [86]

[0413] 제75항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,

[0414] 용매가 이소프로판올(IPA)을 추가로 포함하는 그린 테이프.

[0415] [87]

[0416] 제75항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서,

[0417] 용매가 사이클로헥사논을 추가로 포함하는 그린 테이프.

[0418] [88]

[0419] 제75항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서,

[0420] MEK:IPA의 비가 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 또는 2:8 w/w인 그린 테이프.

[0421] [89]

[0422] 제87항 또는 제88항에 있어서,

[0423] 사이클로헥산올의 양이 약 10-25 중량%인 그린 테이프.

[0424] [90]

[0425] 제75항 내지 제89항 중 어느 한 항에 있어서,

[0426] 3 초과의 극성 지수를 갖는 그린 테이프.

[0427] [91]

[0428] 제75항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서,

[0429] 4 g/cm^3의 밀도를 갖는 리튬-함유 가넷의 원료 분말; 및 MEK 및 IPA를 포함하는 용매를 포함하는 그린 테이프.

[0430] [92]

[0431] 제75항 내지 제91항 중 어느 한 항에 있어서,

[0432] 4 g/cm^3의 밀도를 갖는 리튬-함유 가넷의 원료 분말; 및 MEK, IPA, 및 사이클로헥사논을 포함하는 용매를 포함하는 그린 테이프.

[0433] [93]

[0434] (a) 슬러리를 제공하는 단계;

[0435] (b) 결합제 혼합물을 제공하는 단계;

[0436] (c) 혼합 슬러리를 형성하기 위해 슬러리를 결합제 혼합물과 혼합하는 단계; 및

[0437] (d) 그린 테이프를 제공하기 위해 혼합 슬러리를 캐스팅하는 단계를 포함하는, 그린 테이프의 제조 방법.

[0438] [94]

[0439] 제93항에 있어서,

[0440] 슬러리가

[0441] 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸-에틸 케톤(MEK), 아세톤, 톨루엔, 헥산, 아세트산, 및 그의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 용매;

[0442] 어유, 폴리비닐부틸렌(PVB), KD1, 아크릴산, 트리톤, 포스페이트 에스테르, 및 그의 유도체로 구성된 그룹 중에서 선택되는 결합제;

[0443] 벤질 부틸 프탈레이트 또는 디-부틸 프탈레이트로 구성된 그룹 중에서 선택되는 가소제;

[0444] 임의로 pH 조절제;

[0445] 임의로 소결 보조제; 및

[0446] 리튬-함유 가넷 중에서 선택되는 원료 분말 중 적어도 2개 이상을 포함하는 방법.

[0447] [95]

[0448] 제92항 또는 제93항에 있어서,

[0449] 그린 테이프를 소결하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0450] [96]

[0451] 제92항 또는 제93항에 있어서,

[0452] 단계 (a) 전에 슬러리를 밀링하는 단계를 포함하는 방법.

[0453] [97]

[0454] 제96항에 있어서,

[0455] 슬러리를 밀링하는 단계가 슬러리 중의 입자의 입자 크기가 100 nm - 200 nm, 200 nm - 300 nm, 300 nm - 400 nm, 400 nm - 500 nm, 500 nm - 600 nm, 600 nm - 700 nm, 700 nm - 800 nm, 800 nm - 900 nm, 900 nm - 1000 nm, 1000 nm - 1100 nm, 2000 nm - 2200 nm, 3000 nm - 3300 nm, 또는 4000 nm - 4400 nm의 d_{50} 입자 크기를 가질 때까지 밀링하는 단계를 포함하는 방법.

[0456] [98]

[0457] 제92항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,

[0458] 슬러리가 하기를 포함하는 방법:

[0459]

	중량%
가넷	65.04%
MEK	7.97%
헥산	20.49%
로돌린 4160	6.50%.

[0460] [99]

[0461] 제92항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,

[0462] 슬러리가 하기를 포함하는 방법:

[0463]

	중량%
가넷	65.04%
MEK	7.97%
헥산	20.49%
로돌린 4160	6.50%.

[0464] [100]

[0465] 제92항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,

[0466] 슬러리가 하기를 포함하는 방법:

[0467]

	중량%
가넷	65.30%
1 부탄올	7.61%
톨루엔	20.57%
로돌린 4160	6.53%

[0468] [101]

[0469] 제92항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,

[0470] 슬러리가 하기를 포함하는 방법:

[0471]

	중량%
가넷	65.04%
MEK	7.97%
헥산	20.49%
로돌린 4160	6.50%.

[0472] [102]

[0473] 제92항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,

[0474] 결합제 혼합물이 하기를 포함하는 방법:

[0475]

	중량%
MEK	15.42%
헥산	39.65%
B72	29.47%
잔티자이저 160	15.46%.

[0476] [103]

[0477] 제92항 내지 제102항 중 어느 한 항에 있어서,

[0478] 그린 테이프가 50% w/w 초과의 고체 로딩을 갖는 방법.

[0479] [104]

[0480] 제92항 내지 제103항 중 어느 한 항에 있어서,

[0481] 그린 테이프가 60% w/w 초과의 고체 로딩을 갖는 방법.

[0482] [105]

[0483] 제92항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서,

[0484] 그린 테이프가 70% w/w 초과의 고체 로딩을 갖는 방법.

[0485] [106]

[0486] 제92항 내지 제105항 중 어느 한 항에 있어서,

[0487] 그린 테이프가 80% w/w 초과의 고체 로딩을 갖는 방법.

[0488] [107]

[0489] 제92항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서,

[0490] 그린 테이프가 90% w/w 초과의 고체 로딩을 갖는 방법.

[0491] [108]

[0492] 제92항 내지 제107항 중 어느 한 항에 있어서,

[0493] 그린 테이프가 200 ㎛ 미만 및 1 nm 초과의 필름 두께를 갖는 박막인 방법.

[0494] [109]

[0495] 제92항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서,

[0496] 그린 테이프가 100 ㎛ 미만 및 1 nm 초과의 필름 두께를 갖는 박막인 방법.

[0497] [110]

[0498] 제92항 내지 제109항 중 어느 한 항에 있어서,

[0499] 그린 테이프가 75 ㎛ 미만 및 1 nm 초과의 필름 두께를 갖는 박막인 방법.

[0500] [111]

[0501] 제92항 내지 제110항 중 어느 한 항에 있어서,

[0502] 그린 테이프가 50 ㎛ 미만 및 1 nm 초과의 필름 두께를 갖는 박막인 방법.

[0503] [112]

[0504] 제92항 내지 제111항 중 어느 한 항에 있어서,

[0505] 그린 테이프가 25 ㎛ 미만 및 1 nm 초과의 필름 두께를 갖는 박막인 방법.

[0506] [113]

[0507] 제92항 내지 제112항 중 어느 한 항에 있어서,

[0508] 그린 테이프가 10 ㎛ 미만 및 1 ㎚ 초과의 필름 두께를 갖는 박막인 방법.

[0509] [114]

[0510] 제92항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서,

[0511] (e) 그린 테이프를 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0512] [115]

[0513] 제92항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서,

[0514] (e) 그린 테이프가 약 10 - 25% w/w의 유기 함량을 가질 때까지 그린 테이프를 건조시키는 단계를 추가로 포함하며, 여기에서 유기 함량은 원료 분말 이외의 함량인 방법.

[0515] [116]

[0516] 제92항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서,

[0517] (f) 제92항에서 제조된 그린 테이프에 제2 그린 테이프를 적층하여 그린 테이프의 적재물(stack)을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0518] [117]

[0519] 제92항 내지 제115항 중 어느 한 항에 있어서,

[0520] 그린 테이프를 소결하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

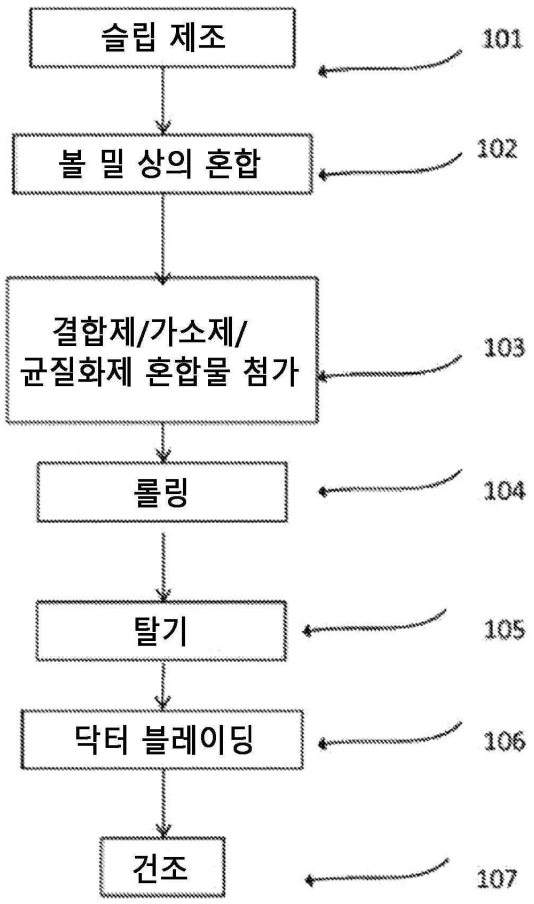
[0521] [118]

[0522] 제92항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서,

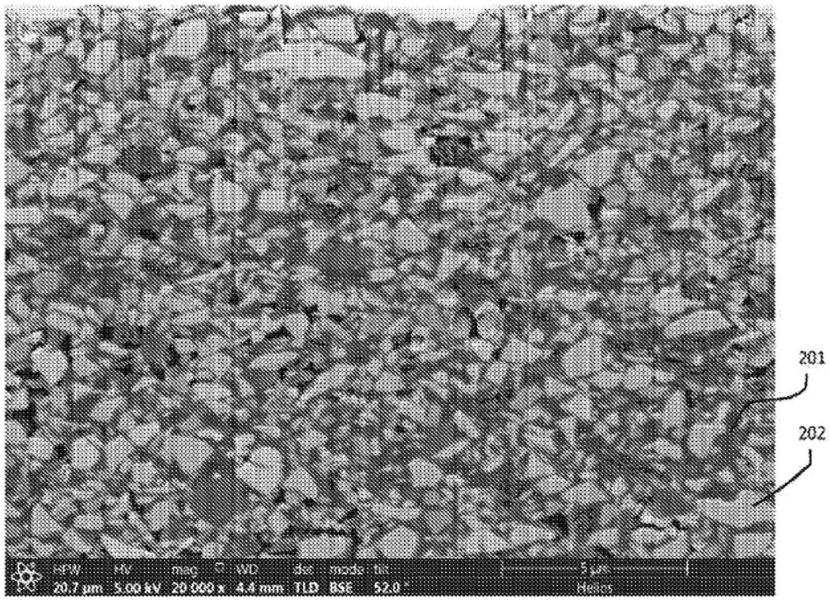
[0523] 그린 테이프의 적재물을 소결하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

도면

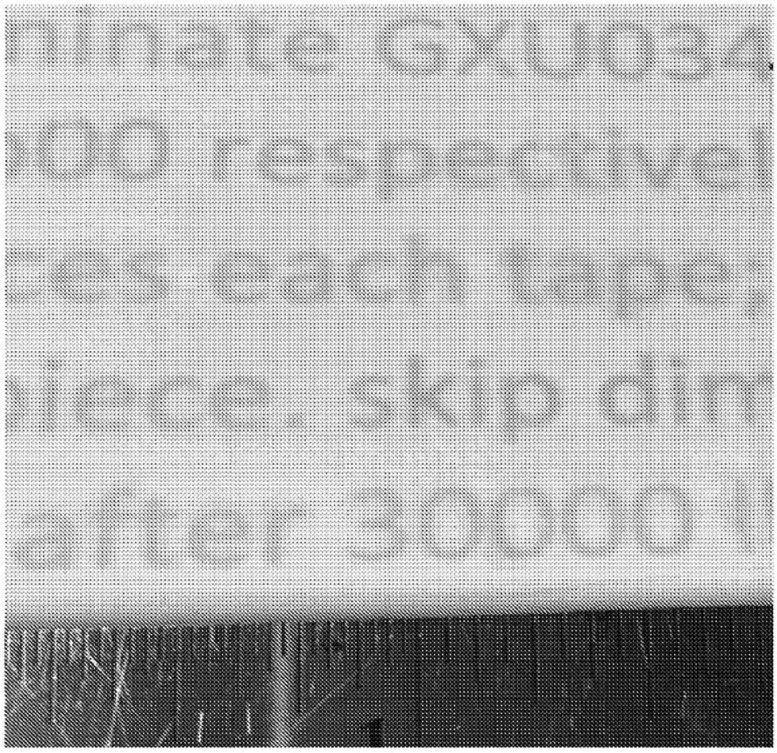
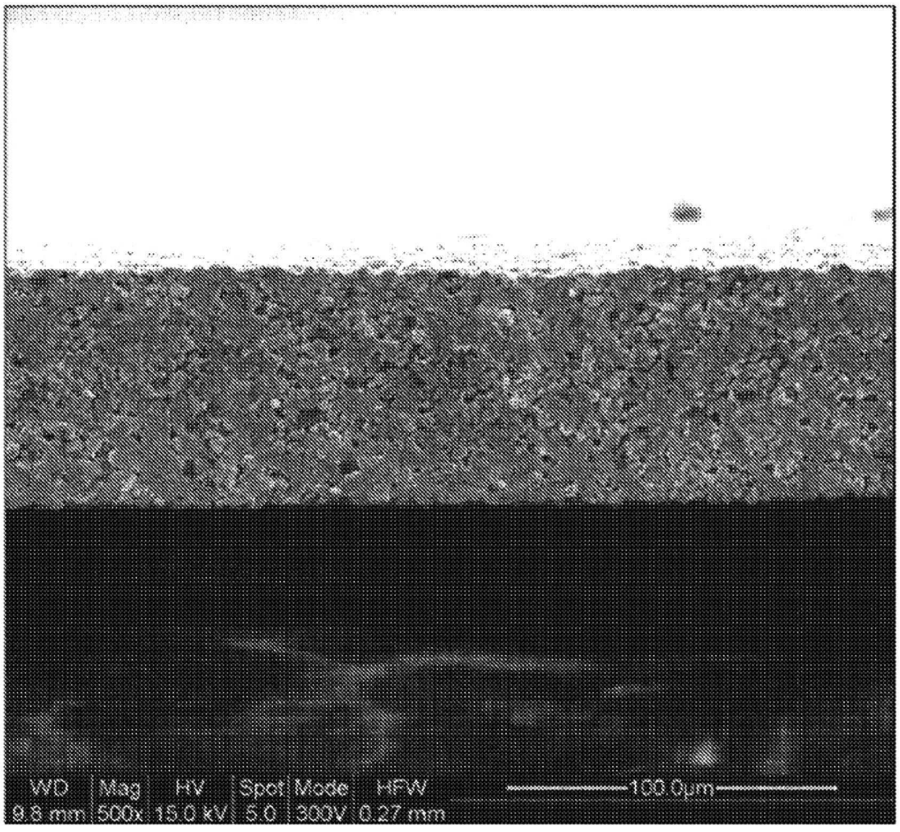
도면1


슬립 제조
101
볼 밀 상의 혼합
102
결합제/가소제/
균질화제 혼합물 첨가
103
롤링
104
탈기
105
닥터 블레이딩
106
건조
107

도면2


201
202

도면3



도면4