

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】令和3年2月25日(2021.2.25)

【公表番号】特表2018-528916(P2018-528916A)

【公表日】平成30年10月4日(2018.10.4)

【年通号数】公開・登録公報2018-038

【出願番号】特願2018-502098(P2018-502098)

【国際特許分類】

C 0 4 B 35/626 (2006.01)

H 0 1 M 10/0562 (2010.01)

H 0 1 B 3/00 (2006.01)

C 0 1 F 7/02 (2006.01)

C 0 4 B 35/634 (2006.01)

C 0 4 B 35/50 (2006.01)

【F I】

C 0 4 B 35/626 1 5 0

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 B 3/00 A

H 0 1 B 3/00 G

C 0 1 F 7/02 E

C 0 4 B 35/626 4 0 0

C 0 4 B 35/634

C 0 4 B 35/50

【誤訳訂正書】

【提出日】令和3年1月14日(2021.1.14)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

グリーンテープであって、

リチウム充填ガーネットを含む源粉末；

溶媒；

バインダー；及び

分散剤を含み、

該グリーンテープが、2.3g/cm³以上の密度を有し、

少なくとも1つの該源粉末が、50nm～5μmのd₅₀を有する粒径分布を有し、

該グリーンテープ中の源粉末の量が、少なくとも75重量%であり、かつ

該リチウム充填ガーネットが、式Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F(式中、4<A<8.5、1.5<B<4、0<C<2、0<D<2、0<E<2、10<F<13であり、M'及びM''は、各々独立に、各々の例において、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、もしくはTaから選択される)によって特徴付けられるか、又は該リチウム充填ガーネットが、式Li_xLa_yZr_zO_t・qAl₂O₃(式中、4<x<10、1<y<4、1<z<3、6<t<14、0<q<1である)によって特徴付けられる、前記グリーンテープ。

【請求項2】

前記少なくとも1つの源粉末が、1μmのd₅₀を有する粒径分布を有する、請求項1記載の

グリーンテープ。

【請求項 3】

前記溶媒が、非プロトン性溶媒である、請求項 1 又は 2 記載のグリーンテープ。

【請求項 4】

前記溶媒が、極性非プロトン性共沸混合物である、請求項 3 記載のグリーンテープ。

【請求項 5】

前記溶媒が、メチルエチルケトン (MEK)、テトラヒドロフラン、トルエン、アセトン、シクロヘキサン、プロピレンカーボネート、ヘキサン、m-キシレン、及びペンタンから選択される、請求項 3 記載のグリーンテープ。

【請求項 6】

前記溶媒が、メチルエチルケトン (MEK) 及びトルエンから選択される、請求項 5 記載のグリーンテープ。

【請求項 7】

前記分散剤が、魚油又はリン酸エステルである、請求項 1 記載のグリーンテープ。

【請求項 8】

クエン酸又は NH_4OH から選択される pH 改変剤を更に含む、請求項 1 記載のグリーンテープ。

【請求項 9】

MgO 、 Al_2O_3 、及びこれらの組合せから選択される焼結助剤を更に含む、請求項 1 記載のグリーンテープ。

【請求項 10】

グリーンテープを焼結する方法であって、該方法が、

- (a) リチウム充填ガーネット粉末を含む、少なくとも1つの源粉末を提供すること；
- (b) 該少なくとも1つの源粉末を 改変 して、改変 された源粉末を調製すること；
- (c) 該 改変 された源粉末のスラリーを提供すること；
- (d) 該スラリーを流延して、グリーンテープを形成させること；
- (e) 該グリーンテープを乾燥させること；及び
- (f) 該グリーンテープを焼結することを含み、

該少なくとも1つの源粉末を 改変 することが、該少なくとも1つの源粉末を粉砕することを含み；

該粉砕が、湿式粉砕又は高エネルギー粉砕であり、

該粉砕が、非プロトン性溶媒を使用することを含み、

該少なくとも1つの源粉末が、 $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ の d_{50} を有する粒径分布を有し、かつ

該グリーンテープ中の源粉末の量が、少なくとも 75重量% である、前記方法。

【請求項 11】

前記少なくとも1つの源粉末が、リチウム充填ガーネットの化学前駆物質、及び酸化アルミニウムドーパントを含むリチウム充填ガーネットからなる群から選択される少なくとも1つの源粉末を更に含み、

該リチウム充填ガーネットの化学前駆物質が、 LiOH 、 Li_2O 、 LiCO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 AlNO_3 、アルミニウム、 Al_2O_3 、硝酸アルミニウム九水和物、(オキシ)水酸化アルミニウム(ギブサイト及びペーマイト)、酸化ガリウム、 Nb_2O_5 、並びに Ta_2O_5 から選択される、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記リチウム充填ガーネット粉末が、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$ である) によって特徴付けられる、請求項 10 記載の方法。

【請求項 13】

前記少なくとも1つの源粉末を 改変 することが、該少なくとも1つの源粉末が粒径分布を有するように 改変 することを含み、

該粒径分布が、(a) $1\mu\text{m}$ 、又は (b) $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ の d_{50} を有し；かつ

該少なくとも1つの源粉末を改変することが、

- (I) 該少なくとも1つの源粉末を粉砕すること、及びニトリル、ニトリルブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、PVDF-HFP、PAN、水性適合性ポリマー、アタクチックポリプロピレン(aPP)、シリコーン、ポリイソブチレン(PIB)、エチレンプロピレンゴム(EPR)、PMX-200 PDMS(ポリジメチルシロキサン/ポリシロキサン、すなわち、PDMS若しくはシリコーン)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリフッ化(ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレンPVDF-HFP、及びこれらの組合せからなる群から選択される分散剤又はポリマーを組み込むこと；又は
- (II) 該少なくとも1つの源粉末を粒径に基づいて分級することであって、該分級が、(i) 篩別、遠心分離、及び異なるサイズの粒子を分離することからなる群から選択される技法；又は(ii) 篩別、遠心分離、及び異なる質量の粒子を分離することからなる群から選択される技法であるものを含む、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 4】

前記少なくとも1つの源粉末を改変することが、(a) 該少なくとも1つの源粉末の表面積を増大させること；又は(b) 該少なくとも1つの源粉末の粒子の平均粒径を減少させることの少なくとも1つを更に含み、かつ

前記粉砕が、(1) イソプロパノール若しくはブタノールから選択される溶媒を用いること、(2) メチル-エチルケトン(MEK)若しくはトルエンから選択される溶媒を用いること、又は(3) メチル-エチルケトン(MEK)を含む溶媒を用いることを含み、

該溶媒がイソプロパノール(IPA)を更に含み、

該溶媒がシクロヘキサノンを更に含み；かつ

(3) について、MEK:IPAの比が、5:5 w/wであり、及び/又はシクロヘキサノンの量が、10 ~ 25重量%であり、かつ該溶媒が共沸混合物である、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 5】

前記少なくとも1つの源粉末の表面積が、該少なくとも1つの源粉末を改変している間に、少なくとも $3\text{m}^2/\text{g}$ に増大し、

該少なくとも1つの源粉末の表面積が、(a) 該少なくとも1つの源粉末を改変している間に、少なくとも $5\text{m}^2/\text{g}$ に増大し、又は(b) 該少なくとも1つの源粉末を改変している間に、少なくとも $8\text{m}^2/\text{g}$ かつ $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満に増大する、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 6】

前記方法が、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチル-エチルケトン(MEK)、アセトン、トルエン、ヘキサン、酢酸、及びこれらの組合せからなる群から選択される溶媒を使用することを含み、請求項 1 0 ~ 1 5 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 1 7】

前記改変された源粉末が、900nm ~ 1000nmの d_{50} 粒径を有する粒径分布を有する、請求項 1 0 ~ 1 6 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 1 8】

(i) 前記焼結の前に、前記グリーンテープの応力を緩和すること；

(ii) 複数のグリーンテープを一緒に積層すること；

(iii) 1つのグリーンテープを第二のグリーンテープの上に積層すること；又は

(iv) 工程(d)の前に、前記改変された源粉末のスラリーと、ポリプロピレン(PP)、アタクチックポリプロピレン(aPP)、イソタクチックポリプロピレン(iPP)、ポリビニルブチラール(PVB)、アクリル、ポリエチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチルメタクリレート(PEMA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンペンテンコポリマー(EPC)、ポリイソブチレン(PIB)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリオレフィン、ポリエチレン-コポリ-1-オクテン(PE-コ-PO)；PE-コ-ポリ(メチレンシクロペンタン)(PE-コ-PMCP)；ステレオブロックポリプロピレン、ポリプロピレンポリメチルペンテンコ

ポリマー、ポリプロピレンカーボネート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シリコン、及びこれらの組合せからなる群から選択されるバインダーを混合することであって、該スラリーが、ポリプロピレン(PP)、アタクチックポリプロピレン(aPP)、イソタクチックポリプロピレン(iPP)、ポリビニルブチラル(PVB)、アクリル、ポリエチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチルメタクリレート(PEMA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、エチレンプロピレングム(EPR)、エチレンペンテンコポリマー(EPC)、ポリイソブチレン(PIB)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリオレフィン、ポリエチレン-コポリ-1-オクテン(PE-コ-PO)；PE-コ-ポリ(メチレンシクロペンタン)(PE-コ-PMCP)；ステレオブロックポリプロピレン、ポリプロピレンポリメチルペンテンコポリマー、ポリプロピレンカーボネート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シリコン、及びこれらの組合せからなる群から選択されるバインダーを含むものであること

の少なくとも1つを更に含む、請求項10～17のいずれか一項記載の方法。

【請求項19】

前記スラリーが、

メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、アセトン、シクロヘキサン、プロピレンカーボネート、ヘキサン、m-キシレン、及びペンタンからなる群から選択される溶媒；並びに

魚油及びリン酸エステルから選択される分散剤；

ベンジルブチルフタレート及びジ-ブチルフタレートから選択される可塑剤；

pH変化剤；及び

焼結助剤の少なくとも2つ以上

を含む、請求項10～18のいずれか一項記載の方法。

【請求項20】

前記スラリー中のバインダー及び可塑剤の量が、10～25%w/wの有機含有物であり、ここで、該有機含有物が前記源粉末以外のスラリー成分を指し、該源粉末がリチウム充填ガーネットである、請求項10～19のいずれか一項記載の方法。

【請求項21】

前記グリーンテープ中の源粉末の量が、少なくとも80重量%である、請求項1記載のグリーンテープ。

【請求項22】

前記グリーンテープ中の源粉末の量が、少なくとも85重量%である、請求項1記載のグリーンテープ。

【請求項23】

前記グリーンテープ中の源粉末の量が、少なくとも90重量%である、請求項1記載のグリーンテープ。

【請求項24】

前記粒径分布が、100nmの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【請求項25】

前記粒径分布が、200nmの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【請求項26】

前記粒径分布が、300nmの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【請求項27】

前記粒径分布が、400nmの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【請求項28】

前記粒径分布が、2 μ mの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【請求項29】

前記粒径分布が、3 μ mの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【請求項30】

前記粒径分布が、4 μ mの d_{50} を有する、請求項10記載の方法。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】0006
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【0006】

(概要)

一実施態様において、本開示は、薄膜テープを流延する方法を示しており、ここで、該方法は、一般に、少なくとも1つの源粉末を提供すること、該少なくとも1つの源粉末を改変して、改変された源粉末を調製すること、該改変された源粉末のスラリーを提供すること、該スラリーを流延して、グリーンテープを形成させること、該グリーンテープを乾燥させること；及び該グリーンテープを焼結して、焼結薄膜を形成させることを含む。

【誤訳訂正3】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】0008
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【0008】

第三の実施態様において、本開示は、グリーンテープを焼結する方法であって：(a)少なくとも1つの源粉末を提供すること；(b)該少なくとも1つの源粉末を改変して、改変された源粉末を調製すること；(c)該改変された源粉末のスラリーを提供すること；(d)該スラリーを流延して、グリーンテープを形成させること；(e)該グリーンテープを乾燥させること；及び(f)該グリーンテープを焼結し；それにより、グリーンテープを焼結することを含む、方法を示している。

【誤訳訂正4】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】0009
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【0009】

第四の実施態様において、本開示は、流延グリーン膜を調製するためのスラリーであって：

以下のもの：

メタノール、エタノール、MEK、イソプロパノール、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、酢酸、及びベンゼンからなる群から選択される溶媒；

魚油、PVB、KD1、アクリル酸、triton、リン酸エステル、及びその誘導体からなる群から選択されるバインダー；

ベンジルブチルフタレート又はジ-ブチルフタレートからなる群から選択される可塑剤；
pH改変剤；

構成する群から選択される焼結助剤；並びに

リチウム充填ガーネットから選択される源粉末

のうちの少なくとも2つ以上を含む、スラリーを示している。

【誤訳訂正5】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】0045
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【0045】

本明細書で使用される場合、「pH改変剤」という語句は、流延スラリーのより良好な分散安定性を達成するために、スラリーに添加して、スラリーの酸性又は塩基性を調整することができる酸又は塩基を指す。pH改変剤としては、クエン酸及び水酸化アンモニウム、

並びに他の同等のpH変更剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 1】

本明細書で使用される場合、「リン酸エステル」という語句は、例えば、Hypermer KD-23(商標)、Hypermer KD-24(商標)、Phoschem PD(商標)、Phoschem R-6(商標)、Phospholan PS-131(商標)、及びRhodoline 4160(商標)として知られる、リン酸エステルを指す。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 6 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 6 1】

いくつかの例において、スラリーはpH変更剤を含むこともできる。pH変更剤の例としては、氷酢酸、 NH_4OH 、モノエタノールアミン、 NaOH 、 Na_2CO_3 、及び KOH が挙げられるが、これらに限定されない。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 0 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 1 0 6】

各々のスラリーについての、摩擦粉砕の前後のリチウム充填ガーネット源粉末は粒子形態である。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 0 9

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 1 0 9】

(実施例2 - グリーンテープの作製及び焼結方法)

本実施例では、以下の成分を列挙された重量パーセント(%)で有する、以下のスラリー(スラリー1、スラリー2、及びスラリー3)を調製した。源粉末は、バッチ配合された、 $\text{Li}_{7.1}\text{Zr}_2\text{La}_3\text{O}_{12} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ であった。

【表 1】

粉砕されたスラリー	密度 (g/cm ³)	重量%での スラリー1成分	重量%での スラリー2成分
IPA	0.7825	12.20%	10.72%
ブタノール	0.81	3.05%	2.68%
THF	0.889	14.63%	12.87%
Rhodoline 4160	1.03	9.15%	6.70%
水	1	6.86%	5.03%
固体	1.132	2.29%	1.68%
ガーネット粉末	5.1	60.98%	67.02%

粉砕されたスラリー	密度 (g/cm ³)	重量%での スラリー3成分
ガーネット	4.75	66.40%
MEK	0.805	13.48%
エタノール	0.789	13.48%
Rhodline 4160	1.1	6.64%