



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0128621
(43) 공개일자 2022년09월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/632 (2006.01) B32B 18/00 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01) C04B 35/634 (2006.01)
C04B 35/638 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 8/0215 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
C04B 35/632 (2013.01)
B32B 18/00 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7023993
(22) 출원일자(국제) 2021년01월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/013742
(87) 국제공개번호 WO 2021/146633
국제공개일자 2021년07월22일
(30) 우선권주장
62/961,611 2020년01월15일 미국(US)
- (71) 출원인
퀀텀스케이프 배터리, 인코포레이티드
미국 95110 캘리포니아 산 호세 테크놀로지 드라이브 1730
- (72) 발명자
반 버켈 킴
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 씨/오 퀀텀스케이프 코포레이션
제프리스 패트릭
미국, 캘리포니아 95110, 산 호세, 1730 테크놀로지 드라이브, 씨/오 퀀텀스케이프 코포레이션
- (74) 대리인
특허법인한얼

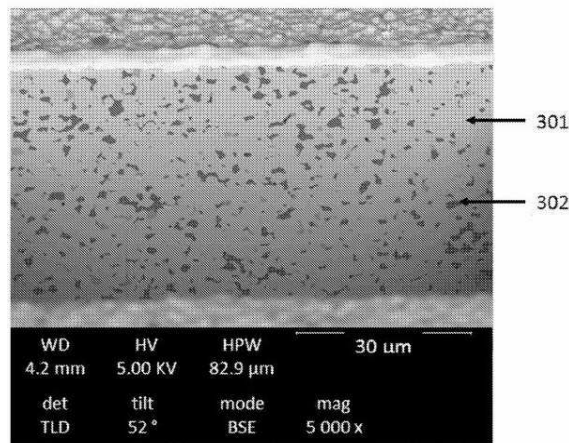
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 배터리용 높은 그린 밀도 세라믹

(57) 요약

본원에는 비반응성 환경(non-reactive environment)에서 세라믹 소스 분말(ceramic source powders) 및 전구체 반응물, 결합제(binder) 및 기능성 첨가제를 소결되지 않은 얇은 그린 테이프(green tapes)로 캐스팅(casting)함으로써 얇은 세라믹 그린 테이프를 제조하기 위한 방법 및 재료가 개시되어 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C04B 35/486 (2013.01)

C04B 35/634 (2013.01)

C04B 35/638 (2013.01)

C04B 35/64 (2013.01)

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 8/0215 (2013.01)

C04B 2235/3203 (2013.01)

C04B 2235/3205 (2013.01)

C04B 2235/3208 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는, 고밀도 그린 테이프(high density green tape)의 제조 방법:

- (a) 소스 분말(source powder)을 포함하는 슬러리(slurry)를 제공하는 단계;
- (b) 슬러리를 비반응성 환경(non-reactive environment)에서 결합제(binder) 용액과 혼합하는 단계;
- (c) 슬러리를 비반응성 환경에서 캐스팅(casting)하여 그린 테이프를 형성하는 단계; 및
- (d) 그린 테이프를 비반응성 환경에서 건조시켜 2.9g/ml보다 큰 기하학적 밀도(geometric density)를 달성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 소스 분말이 4.7g/ml보다 큰 기하학적 밀도를 달성하기 위해 비반응성 환경에서 하소(calculating)되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 그린 테이프에서 소스 분말의 양이 적어도 50중량%, 55중량%, 55중량%, 60중량%, 65중량%, 70중량%, 75중량%, 80중량%, 85중량% 또는 90중량%인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 소스 분말이 리튬-충전 리튬-충전 가넷(lithium-stuffed garnet), 리튬-충전 리튬-충전 가넷에 대한 화학적 전구체, 및 산화알루미늄 도펀트(dopant)를 갖는 리튬-충전 리튬-충전 가넷으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 리튬-충전 리튬-충전 가넷이 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법:



여기서, $4 < A \leq 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C \leq 2$, $0 \leq D \leq 2$; $0 \leq E < 2.5$, $10 < F \leq 13.5$ 이고,

M' 및 M''은 각각 각각의 경우에 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, Ga 및 Ta로부터 선택된다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 소스는 입자 크기 분포 d_{50} 이 약 100nm-약 200nm, 약 200nm-약 300nm, 약 300nm-약 400nm, 약 400nm-약 500nm, 약 500nm-약 600nm, 약 600nm-약 700nm, 약 700nm-약 800nm, 약 800nm-약 900nm, 약 900nm-약 1 μ m, 약 1 μ m-약 2 μ m 또는 약 2 μ m-약 3 μ m인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 무수 비양성자성 용매 중 비반응성 환경에서 적어도 하나의 소스 분말을 밀링(milling)하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 비반응성 환경이 질소 가스 또는 아르곤 가스 또는 이들의 조합을 포함하고, 이슬점(dew point)이 약 -10℃ 내지 -20℃, 약 -20℃ 내지 -30℃, 약 -30℃ 내지 -40℃, 약 -40℃

내지 -50°C 또는 약 -50°C 내지 -60°C 인 습도(humidity)를 포함하는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 비양성자성 용매가 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 1,2-디메톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 밀링이 건식 밀링(dry milling), 아트리션 밀링(attrition milling), 초음파 밀링(sonication milling), 고에너지 밀링(high energy milling), 습식 밀링(wet milling), 제트 밀링(jet milling) 및 극저온 밀링(cryogenic milling)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 소스 분말의 입자 크기 분포 d_{50} 이 약 100nm-200nm, 약 200nm-300nm, 약 300nm-400nm, 약 400nm-500nm, 약 500nm-600nm, 약 600nm-700nm 또는 약 700nm-750nm로 될 때까지 소스 분말을 밀링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 또는 단계 (d) 전에, 개질된 소스 분말의 슬러리를 비반응성 환경에서 폴리프로필렌(PP), 어택틱(atactic) 폴리프로필렌(aPP), 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌(iPP), 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리(에틸렌-코-1-옥텐)(PE-co-PO), 폴리(에틸렌-코-메틸렌 사이클로펜텐)(PE-co-PMCP), 스테레오블록(stereoblock) 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸 펜텐, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘(silicone) 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리비닐피롤리딘(PVP), 폴리(에틸 메타크릴레이트)(PEMA), 아크릴 중합체, Paraloid 제품군의 수지의 결합제, Butvar 제품군의 수지의 결합제, Mowital 제품군의 수지의 결합제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합제와 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서, 개질된 소스 분말의 슬러리를 어유(fish oil), C_8 - C_{20} 정도(degree)의 지방산, C_8 - C_{20} 정도의 알코올, C_8 - C_{20} 정도의 알킬아민, 포스페이트 에스테르, 인지질, 중합체성 분산제, 예컨대 폴리(비닐피리딘), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 이의 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 및 이의 에테르, 폴리알킬렌 아민, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 부티랄, 말레산 무수물 공중합체, 글리콜산 에톡실레이트 라우릴 에테르, 글리콜산 에톡실레이트 올레일 에테르, 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸피리디늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 분산제, Brij 제품군의 계면활성제, Triton 제품군의 계면활성제, Solspense 제품군의 분산제, SMA 제품군의 분산제, Tween 제품군의 계면활성제 및 Span 제품군의 계면활성제로부터의 계면활성제 및 분산제와 밀링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, C_8 - C_{20} 정도의 지방산이 도데칸산, 올레산, 스테아르산, 리놀렌산 및/또는 리놀레산으로부터 선택되는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, C_8 - C_{20} 정도의 알코올이 도데칸올, 올레일 알코올, 스테아릴 알코올 및 이들의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, C_8 - C_{20} 정도의 알킬아민이 도데실아민, 올레일아민, 스테아릴아민 및 이들의 조합으로부터 선

택되는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 인지질이 포스파티딜콜린, 레시틴 및 이들의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 또는 단계 (d) 전에, 소스 분말의 슬러리를 비반응성 환경에서 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 및 벤질 부틸 프탈레이트로부터 선택된 가소제(plasticizer)와 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 여과 기술이 체질(sieving), 원심분리, 및 상이한 크기 또는 상이한 질량의 입자의 분리로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 슬러리는 고체 로딩(solid loading)이 1중량% 내지 99중량%이고, 고체 로딩은 소스 분말의 양을 나타내는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 시 슬러리가 80% wt/wt의 소스 분말을 포함하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 시 슬러리가 약 10-25% wt/wt의 유기물 내용물(organic content)을 포함하고, 유기물 내용물은 소스 분말 이외의 슬러리 성분을 포함하는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 그린 테이프가 리튬-충전 가넷의 입자를 포함하는 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 그린 테이프가, 기하학적 밀도로 측정하는 경우, 밀도가 2.9g/cm³보다 큰 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 그린 테이프를 소결하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 비반응성 환경이, 이슬점이 약 -10℃ 내지 -20℃, 약 -20℃ 내지 -30℃, 약 -30℃ 내지 -40℃, 약 -40℃ 내지 -50℃ 또는 약 -50℃ 내지 -60℃인 습도의 대기를 포함하는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 비반응성 환경이 각 단계에서 동일한 비반응성 환경인 방법.

청구항 28

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 비반응성 환경이 적어도 하나의 단계에서 상이한 비반응성 환경인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 교차 참조**

[0002] 본 출원은 2020년 1월 15일에 출원된 미국 가특허출원 제62/961,611호에 대한 우선권 및 이익을 주장하며, 이의 전체 내용은 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본 개시내용은 고밀도의 무기 그린 테이프(green tape)에 대한 전구체, 고밀도 그린 테이프를 제조하기 위해 이들 전구체를 사용하는 방법, 및 소결된 박막(sintered thin film)을 제조하기 위해 고밀도 그린 테이프를 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 리튬-충전 가넷(lithium-stuffed garnet) 재료 및 리튬 붕소수소화물, 산화물, 황화물, 옥시할로겐화물 및 할로겐화물과 같은 고체 상태 세라믹은 연료 전지 및 이차 배터리를 포함한 다양한 전기화학 장치에서 이온 전도성 전해질막 및 분리막 재료로서 몇 가지 장점이 있다. 액체 기반 세라믹과 비교할 때, 앞서 언급한 고체 세라믹은 안전성 및 경제적 이점뿐만 아니라 이러한 재료가 전해질 분리막으로서 전기화학 장치에 통합될 때 상응하게 높은 부피 및 중량 에너지 밀도가 허용되는 이 재료의 고체 상태 및 밀도와 관련된 이점이 있다. 고체 상태 이온 전도성 세라믹은 고체 상태에서의 높은 이온 전도성 특성, 전기 절연 특성뿐만 아니라 리튬 금속과 같은 다양한 전극 재료와의 화학적 상용성 및 넓은 전압 윈도우(window)에 대한 안정성 때문에 고체 상태 전기화학 장치에 매우 적합하다.

[0005] 고체 상태 이온 전도성 세라믹은 일련의 유리하고 유익한 특성이 있지만, 이러한 재료는 조밀한 그린 필름(즉, 그린 테이프)을 형성하고 후속적으로 이러한 그린 테이프를 소결하는 것과 관련된 다양한 문제를 겪는다. 고체 상태 이온 전도성 세라믹이 전형적으로 박막으로 제형화되고 소결되면, 이러한 박막은 처리 조건으로 인해 상기 박막이 제조되는 기관에 달라붙거나 균열 또는 뒤틀림(warp)이 발생하거나, 소결 후 부서지기 쉬워 취급 및 조작이 어렵다. 박막을 소결하는 동안 이러한 박막은 균열, 뒤틀림 또는 표면 열화를 일으키는 경향이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러므로 가넷과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 세라믹의 그린 테이프를 캐스팅(casting)하는 것 및 고밀도 가넷 박막을 제조하기 위해 이러한 그린 테이프를 소결하는 것과 관련된 분야에서 일련의 문제가 있다. 관련 분야에서 필요한 것은, 예를 들어, 고밀도 그린 테이프를 캐스팅하기 위한 개선된 재료 및 방법이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시내용은 이러한 재료 및, 이를 제조 및 사용하는 방법, 및 관련 분야의 문제에 대한 다른 해결책을 제시한다.

[0008] 한 실시양태에서, 다음을 포함하는, 고밀도 그린 테이프의 제조 방법이 제공된다:

[0009] (a) 적어도 하나의 소스 분말(source powder)을 포함하는 슬러리(slurry)를 제공하는 단계;

[0010] (b) 상기 슬러리를 비반응성 환경(non-reactive environment)에서 결합제(binder) 용액과 혼합하는 단계;

[0011] (c) 상기 슬러리를 비반응성 환경에서 캐스팅하여 그린 테이프를 형성하는 단계; 및

[0012] (d) 상기 그린 테이프를 비반응성 환경에서 건조시켜 $>2.9\text{g/ml}$ 의 밀도를 달성하는 단계.

[0013] 특정 실시양태에서, 각각의 비반응성 환경은 온도, 압력 또는 대기 조성과 관련하여 고유하다. 특정 실시양태에서, 각각의 비반응성 환경은 동일한 비반응성 환경이다.

[0014] 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 소스 분말을 기하학적 밀도(geometric density)로 측정할 때 $>4.7\text{g/ml}$ 의 밀도를 달성하기 위해 비반응성 환경에서 하소(calcining)시킨다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프에서 적어도 하나의 소스 분말의 양은 적어도 50중량%, 55중량%, 55중량%, 60중량%, 65중량%, 70중량%, 80중량%, 85중량% 또는 90중량%이다. 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 소스 분말은 리튬-충전 가넷, 리튬-충전 가넷에 대한 화학적 전구체 및 산화알루미늄 도판트(dopant)를 갖는 리튬-충전 가넷으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 리튬-충전 가넷은 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된다: $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, 여기서 $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C \leq 2$, $0 \leq D \leq 2$, $0 \leq E < 2.5$, $10 < F \leq 13.5$ 이고, M' 및 M'' 는 각각 각각의 경우에 독립적으로 Al, Mo,

W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, Ga 및 Ta로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 입자 크기 d_{50} 은 약 100nm-200nm, 약 200nm-300nm, 약 300nm-400nm, 약 400nm-500nm, 약 500nm-600nm, 약 600nm-700nm, 약 700nm-800nm, 약 800nm-900nm, 약 900nm-1 μ m, 약 1 μ m-2 μ m 또는 약 2 μ m-3 μ m이다.

[0015] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 적어도 하나의 소스 분말을 무수 비양성자성 용매 중 비반응성 환경에서 밀링(milling)하는 것을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 비반응성 환경은 질소 가스 및 이슬점(dew point)이 약 -10℃ 내지 -20℃, 약 -20℃ 내지 -30℃, 약 -30℃ 내지 -40℃, 약 -40℃ 내지 -50℃ 또는 약 -50℃ 내지 -60℃인 습도(humidity)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 비반응성 환경은 아르곤 가스 및 이슬점이 약 -10℃ 내지 -20℃, 약 -20℃ 내지 -30℃, 약 -30℃ 내지 -40℃, 약 -40℃ 내지 -50℃ 또는 약 -50℃ 내지 -60℃인 습도를 포함한다. 일부 실시양태에서, 비양성자성 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 1,2-디메톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 밀링은 건식 밀링(dry milling), 아트리션 밀링(attrition milling), 초음파 밀링(sonication milling), 고에너지 밀링(high energy milling), 습식 밀링(wet milling), 제트 밀링(jet milling) 및 극저온 밀링(cryogenic milling)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 소스 분말은 입자 크기 d_{50} 이 약 100nm-200nm, 약 200nm-300nm, 약 300nm-400nm, 약 400nm-500nm, 약 500nm-600nm, 약 600nm-700nm 또는 약 700nm-750nm가 될 때까지 밀링된다.

[0016] 일부 실시양태에서, 단계 (c) 또는 단계 (d) 전에, 상기 방법은 개질된 소스 분말의 슬러리를 비반응성 환경에서 폴리프로필렌(PP), 어택틱(atactic) 폴리프로필렌(aPP), 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌(iPP), 기타 폴리올레핀, 예컨대 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리(에틸렌-코-1-옥텐)(PE-co-PO), 폴리(에틸렌-코-메틸렌 사이클로펜텐)(PE-co-PMCP), 스테레오블록(stereoblock) 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸 펜텐, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘(silicone) 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(에틸 메타크릴레이트)(PEMA), 아크릴 중합체(예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 이들의 공중합체), Paraloid 제품군의 수지 결합제, Butvar 제품군의 수지 결합제, Mowital 제품군의 수지 결합제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합제와 혼합하는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 개질된 소스 분말의 슬러리를 어유(fish oil), C_8 - C_{20} 정도(degree)의 지방산, C_8 - C_{20} 정도의 알코올, C_8 - C_{20} 정도의 알킬아민, 포스페이트 에스테르, 인지질, 올리고머 분산제, 예컨대 폴리(비닐피리딘), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 이의 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 및 이의 에테르, 폴리알킬렌 아민, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 부티랄, 말레산 무수물 공중합체, 글리콜산 에톡실레이트 라우릴 에테르, 글리콜산 에톡실레이트 올레일 에테르, 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸피리디늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 분산제, Brij 제품군의 계면활성제, Trijton 제품군의 계면활성제, Solsperse 제품군의 분산제, SMA 제품군의 분산제, Tween 제품군의 계면활성제 및 Span 제품군의 계면활성제로부터의 계면활성제 및 분산제와 밀링. 일부 실시양태에서, C_8 - C_{20} 정도의 지방산은 도데칸산, 올레산, 스테아르산, 리놀렌산 및/또는 리놀레산 중 적어도 하나이다. 본원에 사용된 C_8 - C_{20} 정도는 기술된 유기 그룹이 8 내지 20개의 탄소 원자를 포함함을 의미한다. 일부 실시양태에서, C_8 - C_{20} 정도의 알코올은 도데칸올, 올레일 알코올 및/또는 스테아릴 알코올 중 적어도 하나이다. 일부 실시양태에서, C_8 - C_{20} 정도의 알킬아민은 도데실아민, 올레일아민 및/또는 스테아릴아민 중 적어도 하나이다. 일부 실시양태에서, 인지질은 포스파티딜콜린 및/또는 레시틴이다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 단계 (c) 또는 단계 (d) 전에 소스 분말의 슬러리를 비반응성 환경에서 디부틸 프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 및 벤질 부틸 프탈레이트로부터 선택된 가소제(plasticizer)와 혼합하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 여과 기술은 체질(sieving), 원심분리, 및 상이한 크기 또는 상이한 질량의 입자의 분리로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 슬러리는 고체 로딩(solid loading)이 1중량% 내지 99중량%이며, 상기 고체 로딩은 소스 분말의 양을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 건조 시 슬러리는 80% wt/wt의 소스 분말을 포함한다. 일부 실시양태에서, 건조 시 슬러리는 약 10-25% wt/wt의 유기 내용물을 포함하고, 상기 유기 내용물은 소스 분말 이외의 슬러리 성분을 포함한다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 기하학적 밀도로 측정할 때 밀도가 2.9g/cm³ 초과이다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 소결된다.

[0017] 전술한 것 중 임의의 것을 포함하는 일부 예에서, 여과 기술은 비반응성 환경에서 존재한다. 전술한 여과 중 임의의 것을 포함하는 일부 예에서, 상기 방법은 슬러리를 비반응성 환경에서 여과하는 단계를 포함한다.

[0018] 일부 실시양태는 다음을 포함하는 프리 스탠딩(free-standing) 그린 테이프를 제공한다:

[0019] a. 리튬-충전 가넷 입자 또는 리튬-충전 가넷에 대한 전구체 입자; 및

[0020] b. 결합제, 가소제, 분산제 및 계면활성제로부터 선택되는 적어도 하나의 요소.

[0021] 일부 실시양태에서, 프리 스탠딩 그린 테이프는 2.9-5.0g/cm²의 밀도, 0.5-100 μm의 두께 및 0.5-400cm²의 측면 크기(lateral extent)를 갖는다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 약 0.1-0.2 μm, 약 0.2-0.3 μm, 약 0.3-0.4 μm, 약 0.4-0.5 μm, 약 0.5-0.6 μm, 약 0.6-0.7 μm, 약 0.7-0.8 μm, 약 0.8-0.9 μm, 약 0.9-1.0 μm, 약 1.0-1.1 μm이다. 일부 실시양태에서, 프리 스탠딩 그린 테이프는 두께가 약 500nm 내지 약 100 μm이다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프 면적은 적어도 0.5cm²이다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프 두께는 10cm² 면적에 걸쳐 5% 미만만큼 변한다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 50-80부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 55-80부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기, 약 55-75부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기, 약 50-75부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기, 약 55-70부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기, 약 50-65부피%의 세라믹 로딩, 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기, 또는 약 55-65부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-100 μm의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다.

[0022] 전술한 것 중 임의의 것을 포함하는 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 2.9-5.0g/cm²의 밀도, 0.5-100um의 두께 및 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 약 0.1-약 0.2 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.2-약 0.3 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.3-약 0.4 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.4-약 0.5 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.5-약 0.6 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.6-약 0.7 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.7-약 0.8 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.8-약 0.9 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 0.9-약 1.0 μm이다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 d₅₀이 1.0-약 1.1 μm이다. 일부 실시양태에서, 프리 스탠딩 그린 테이프는 두께가 약 500nm 내지 약 100 μm이다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프 면적은 적어도 0.5cm²이다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프 두께는 10cm² 면적에 걸쳐 5% 미만만큼 변한다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 50-약 80부피%의 소스 분말 고체 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 55-약 80부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시예에서, 그린 테이프는 약 55-약 75부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 50-약 75부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 50-약 75부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 55-약 70부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 50-약 65부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프는 약 55-약 65부피%의 세라믹 로딩, 약 0.5-약 100um의 두께 및 약 0.5-400cm²의 측면 크기를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본원에 제시된 방법의 실시양태에 따른 예시적인 흐름도를 보여준다.

도 2는 실시예 1에 제시된 캐스팅 공정에 의해 제조된 그린 테이프의 주사 전자 현미경검사(SEM) 이미지를 보여준다. 유기 부분은 (201)로 지정하고 리튬-충전 가넷 부분은 (202)로 지정한다.

도 3은 실시예 1에 의해 제조된 소결된 그린 테이프의 주사 전자 현미경검사(SEM) 이미지를 보여준다. 유기 부분은 (301)로 지정하고 가넷 부분은 302로 지정한다.

도 4는 소결 전의 실시예 1에 의해 제조된 그린 테이프 디스크와 소결 후에 획득된 생성된 디스크의 광학 현미경 이미지를 보여준다. 그린 테이프 디스크는 (401)로 지정하고 소결된 디스크는 (402)로 지정한다.

도면은 단지 예시의 목적으로 본 개시내용의 다양한 실시양태를 도시한다. 당업자는 본원에 기술된 원리를 벗어나지 않고 본원에 예시된 구조 및 방법의 대안적 실시양태가 사용될 수 있음을 다음의 논의로부터 용이하게 인식할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 다음 설명은 당업자가 개시된 주제를 만들고 사용할 수 있도록 하고 이를 응용의 맥락에서 통합할 수 있도록 제공된다. 다양한 변형뿐만 아니라 상이한 응용에서의 다양한 용도는 당업자에게 용이하게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반적인 원리는 광범위한 실시양태에 적용될 수 있다. 따라서, 본 개시내용은 제시된 실시양태에 제한되는 것으로 의도되지 않고, 본원에 개시된 원리 및 신규한 특징과 일치하는 가장 넓은 범위가 부여되어야 한다.
- [0025] 다음의 상세한 설명에서, 본 개시내용의 더욱 완전한 이해를 제공하기 위해 다수의 특정 세부사항이 제시된다. 그러나 본 개시내용은 이러한 특정 세부사항에 반드시 제한되지 않고 실시될 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 다른 예로, 잘 알려진 구조 및 장치는 본 개시내용을 모호하게 하는 것을 피하기 위해 상세하기보다는 블록 다이어그램(block diagram) 형태로 도시된다.
- [0026] 본원의 개시내용은 비반응성 환경에서 제조된 고밀도 그린 테이프, 이러한 그린 테이프의 제조 방법 및 이러한 그린 테이프의 소결 방법을 제시한다. 본원의 방법은 종래 공지된 방법에 의해 제조된 그린 테이프와 비교할 때 얇은 고밀도 그린 테이프를 생성한다. 이 그린 테이프로 만든 소결된 필름의 표면은 연마(polishing) 또는 래핑(lapping)과 같은 추가 처리 없이 전기화학 장치에 통합하기에 적합하다. 이러한 그린 테이프는 종래 알려진 방법에 비해 소결 시 수축이 덜하다. 이러한 그린 테이프는 종래 알려진 방법에 비해 소결 중에 뒤틀림 또는 균열이 없다. 이러한 그린 테이프는 전기화학 장치 응용 분야에 적합하다.
- [0027] **A. 정의**
- [0028] 본원에 사용된 "제공(providing)"은 제공되는 것의 제공, 생성, 제시 또는 전달을 지칭한다. 제공은 무언가를 이용 가능하게 하는 것을 포함한다. 예를 들어, 분말을 제공하는 것은 분말을 이용 가능하게 하거나 분말을 전달하여 분말이 본원에 기술된 방법에 제시된 바와 같이 사용될 수 있도록 하는 공정을 지칭한다. 본원에 사용된 제공은 또한 측정, 칭량, 전달 배합 또는 제형화를 의미한다.
- [0029] 본원에 사용된 "캐스팅"은 캐스트 용액 또는 슬러리를 기재 상에 제공, 증착 또는 전달하는 것을 의미한다. 캐스팅은 슬롯 캐스팅(slot casting), 스크린 인쇄(screen printing), 그라비아 코팅(gravure coating), 딥 코팅(dip coating) 및 닥터 블레이딩(doctor blading)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0030] 본원에 사용된 "슬롯 캐스팅"이라는 구(phrase)는 증착 또는 코팅이 일어나는 기재에 인접하여 배치되거나 기재에 접촉하거나 기재 상에 배치되는 고정 치수의 슬롯 또는 몰드를 통해 용액, 액체, 슬러리 등을 유동시킴으로써 상기 용액, 액체, 슬러리 등으로 기재를 코팅하거나 증착시키는 증착 공정을 지칭한다. 일부 예에서, 슬롯 캐스팅은 약 1 내지 100 μm 의 슬롯 개구를 포함한다.
- [0031] 본원에 사용된 "딥 캐스팅(dip casting)" 또는 "딥 코팅"이라는 구는 기재를 용액, 액체, 슬러리 등의 안팎으로, 종종 수직 방식으로 이동시켜 상기 용액, 액체, 슬러리 등으로 기재를 코팅하거나 증착시키는 증착 공정을 지칭한다.
- [0032] 본원에 사용된 "슬러리 캐스팅"은 슬러리가 기재 상에 증착되거나 기재에 부착되는 공정을 지칭한다. 캐스팅은 슬롯 캐스팅 및 딥 캐스팅을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 본원에 사용된 캐스팅은 또한 기재 상에 캐스트 용액 또는 캐스트 슬러리를 증착, 코팅 또는 확산(spread)시키는 것을 포함한다.
- [0033] 본원에 사용된 "알루미늄 산화물 도펀트(aluminum oxide dopant)"는 리튬-충전 가넷에 대한 실험식이, 예를 들어, $\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{La}_3\text{O}_{12}$ 의 양 이외에 Al_2O_3 의 양을 포함하도록, 예를 들어, $\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{La}_3\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 로 기재될 수 있도록 리튬-충전 가넷이 알루미늄 또는 알루미늄의 양을 포함함을 의미한다.
- [0034] 본원에 사용된 "필름 캐스팅" 또는 "그린 테이프 캐스팅"이라는 구는 액체 또는 슬러리가 그린 테이프를 형성하도록 또는 그린 테이프를 형성되도록 상기 액체 또는 슬러리를 몰드 내로, 또는 기재 상으로 전달하거나 이동시키는 공정을 지칭한다. 캐스팅은 닥터 블레이드, 마이어 로드(Meyer rod), 콤마 코터(comma coater), 그라비아 코터(gravure coater), 마이크로그라비아(microgravure), 리버스 콤마 코터(reverse comma coater), 슬롯 염색(slot dye), 슬립 및/또는 테이프 캐스팅, 및 당업자에게 알려진 기타 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [0035] 본원에 사용된 용어 "라미네이팅(laminating)"은 하나의 전구체 층의 층, 예를 들어, 리튬 전구체 층의 층을 증착 기재 상에 순차적으로 증착한 다음, 후속적으로 제2 전구체 층, 예를 들어, 전이 금속 전구체 층을 사용하여 이미 증착된 층 위에 추가 층을 증착하는 공정을 지칭한다. 이 라미네이팅 공정을 반복하여 여러 층의 증착된

증기상을 만들 수 있다. 본원에 사용된 용어 "라미네이팅"은 또한 전극을 포함하는 층, 예를 들어, 양극 또는 캐소드 활물질 포함 층을 다른 물질, 예를 들어, 가넷 전해질을 포함하는 층에 접촉시키는 공정을 지칭한다. 라미네이팅 공정은 라미네이팅되는 층들을 접촉시키거나 상기 층들 사이의 접촉을 물리적으로 유지하는 반응 또는 결합제의 사용을 포함할 수 있다. 라미네이팅은 또한 잠재적으로 압력 및/또는 가열 하에 소결되지 않은, 즉 "그린" 세라믹 필름을 함께 모아 상기 필름을 합치는 공정을 지칭한다.

[0036] 본원에 사용된 "그린 테이프" 또는 "그린 필름"이라는 구는 가넷 재료, 가넷 재료에 대한 전구체, 결합제, 가소제, 탄소, 분산제 또는 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원을 포함하는 소결되지 않은 테이프 또는 필름을 지칭한다.

[0037] 본원에 사용된 "비반응성 환경"이라는 구는 온도가 30℃ 미만이고 이슬점이 -40℃ 미만인 주변 대기(예를 들어, 공기 또는 건조 공기)의 환경이거나, 비반응성 환경은 달리 명시되지 않는 한 온도가 30℃ 미만이고 이슬점이 -40℃ 미만인 아르곤 가스가 공급되는 환경이다. 달리 명시되지 않는 한 "비반응성 환경"은 온도가 30℃ 미만이고 이슬점이 -40℃ 미만이며 1기압인 주변 대기(예를 들어, 공기 또는 건조 공기)이다. "비반응성 환경"은 또한 주변 대기의 온도가 100℃ 미만이고 이슬점이 -10℃ 미만인 환경; 또는 온도가 100℃ 미만이고 이슬점이 -10℃ 미만인 아르곤 가스 또는 질소 가스 또는 이들의 조합을 함유하는 환경을 포함할 수 있다. 달리 명시되지 않는 한 비반응성 환경의 압력은 1기압이다. 예에는 드라이룸(dry room), 예컨대 Scientific Climate Systems에서 판매하는 상업용 드라이룸이 포함된다. 다른 예로는 글러브박스(glove box), 예컨대 MBraun에서 판매하는 것이 포함된다.

[0038] 본원에 사용된 "두께" 또는 "필름 두께" 또는 "그린 테이프 두께"라는 구는 그린 테이프의 윗면과 아랫면 사이의 거리, 또는 그 사이의 중간 측정 거리를 지칭한다. 본원에 사용된 윗면과 아랫면은 그린 테이프의 표면적이 가장 큰 면을 의미한다.

[0039] 본원에 사용된 "얇은"은 그린 테이프, 막 등을 규정할 때 두께 치수가 200 μm 미만, 때로는 100 μm 미만, 일부 경우에는 0.1 내지 60 μm임을 의미한다.

[0040] 본원에 사용된 "가넷 전구체 화학물질", "가넷형 전해질에 대한 화학적 전구체" 또는 "가넷 화학적 전구체"라는 구는 반응하여 본원에 기술된 리튬-충전 가넷 물질을 형성하는 화학물질을 지칭한다. 이러한 화학적 전구체는 수산화리튬(예를 들어, LiOH), 산화리튬(예를 들어, Li₂O), 탄산리튬(예를 들어, Li₂CO₃), 산화지르코늄(예를 들어, ZrO₂), 산화란탄(예를 들어, La₂O₃), 산화알루미늄(예를 들어, Al₂O₃), 알루미늄(예를 들어, Al), 질산알루미늄(예를 들어, Al(NO₃)), 질산알루미늄 9수화물, 커런덤(corundum), (옥시)수산화알루미늄(깁사이트(gibbsite) 및 베마이트(boehmite)), 산화갈륨, 산화니오븀(예를 들어, Nb₂O₅) 및 산화탄탈륨(예를 들어, Ta₂O₅)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0041] 본원에 사용된 "실험식의 아래 첨자 및 몰 계수는 기술된 실시예를 만들기 위해 초기에 배치된 원료의 양에 기초한다"라는 구는 아래 첨자(예를 들어, Li₇La₃Zr₂O₁₂에서 7, 3, 2, 12 및 0.35Al₂O₃에서 계수 0.35)가 주어진 물질(예를 들어, Li₇La₃Zr₂O₁₂ · 0.35Al₂O₃)을 제조하는 데 사용되는 화학적 전구체(예를 들어, LiOH, La₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃)의 각 원소 비율을 지칭함을 의미한다. 몰 비는 달리 명시적으로 표시되지 않는 한 배치된 대로이다.

[0042] 본원에 사용된 "배치된(as batched)"이라는 구는 합성 시작 시에 초기에 혼합되거나 제공되는 성분의 각각의 물량을 지칭한다. 예를 들어, 배치된 화학식 Li₇La₃Zr₂O₁₂는 Li₇La₃Zr₂O₁₂를 만드는 데 사용된 시약에서 Li 대 La 대 Zr 대 O의 비율이 7 대 3 대 2 대 12임을 의미한다.

[0043] 본원에 사용된 "화학식으로 특성화된"이라는 구는 특성화된 물질을 제조하기 위한 공정 동안 배치된 또는 경험적으로 결정된 구성 원자의 몰 비를 지칭한다.

[0044] 본원에 사용된 용어 "용매"는 본원에 기술된 성분 또는 물질을 용해 또는 용매화하기에 적합한 액체를 지칭한다. 예를 들어, 용매는 가넷 소결 공정에서 사용되는 성분, 예를 들어, 결합제를 용해시키기에 적합한 액체, 예를 들어, 톨루엔을 포함한다.

[0045] 본원에 사용된 용어 "무수"는 20ppm 미만의 물을 함유하는 물질을 지칭한다.

[0046] 본원에 사용된 용어 "비양성자성 용매"는 불안정하거나 해리 가능한 양성자(proton), 하이드로늄(hydronium) 또는 하이드록실 중을 포함하지 않는 용매 분자를 포함하는 액체를 지칭한다. 비양성자성 용매 분자는 하이드록실

그룹 또는 아민 그룹을 포함하지 않는다.

- [0047] 본원에 사용된 "용매 제거"라는 구는 본원에 제시된 성분 또는 물질로부터 용매가 추출되거나 분리되는 공정을 지칭한다. 용매를 제거하는 것은 용매를 증발시키는 것을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 용매를 제거하는 것은 승온, 진공 또는 감압을 사용하여 혼합물, 예를 들어, 소결되지 않은 그린 테이프로부터 용매를 제거하는 것을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일부 예에서, 결합제 및 용매를 포함하는 필름은 용매를 증발시키기 위해 가열되거나 선택적으로 진공 또는 환원된 대기 환경에 배치되기도 하여 용매가 제거된 후 박막에 용매화된 결합제가 남게 된다.
- [0048] 본원에 사용된 "그린 필름 테이프"는 소결될 수 있는, 건조되거나 건조되지 않은 캐스팅된 테이프의 롤, 연속 층 또는 이의 절단 부분을 지칭한다.
- [0049] 본원에 사용된 "결합제"는 다른 물질의 접착을 보조하는 물질을 지칭한다. 예를 들어, 본원에 사용된 폴리비닐 부티랄은 가넷 물질을 접착하는데 유용하기 때문에 결합제이다. 다른 결합제는 폴리카보네이트를 포함할 수 있다. 다른 결합제는 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 결합제의 이러한 예는 본원에서 고려되는 결합제의 전체 범위에 대해 제한되지 않고 단지 예로서의 역할을 한다. 본 개시내용에서 유용한 결합제는 폴리프로필렌(PP), 어택틱 폴리프로필렌(aPP), 이소택틱 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), 폴리에틸렌-코-폴리(메틸렌 사이클로펜탄)(PE-co-PMCP), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(및 기타 아크릴), 아크릴, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐 부티랄 수지, PVB, 폴리비닐 아세탈 수지, 스테레오블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸펜텐 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0050] 본원에 사용된 "리튬-충전 가넷 전해질"이라는 구는 가넷 결정 구조와 관련된 결정 구조로 특성화된 산화물을 지칭한다. 리튬-충전 가넷은 화학식 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$ 또는 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ 의 화합물(여기서 $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C \leq 2$, $0 \leq D \leq 2$; $0 \leq E < 2$, $10 < F < 13$ 이고, M' 및 M'' 은 각각 각각의 경우에 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb 또는 Ta로부터 선택된다) 또는 화학식 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}_e\text{O}_f$ 의 화합물(여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c \leq 2.5$; $0 \leq d < 2$; $0 \leq e < 2$, $10 < f < 13$ 이고 Me 는 Nb, Ta, V, W, Mo, Ga 또는 Sb로부터 선택된 금속이다) 및 본원에 기술된 바와 같은 것을 포함한다. 본원에 사용된 가넷은 또한 Al_2O_3 로 도핑된 상술한 가넷을 포함한다. 본원에 사용된 가넷은 또한 Al^{3+} 가 Li^+ 를 대체하도록 도핑된 상술한 가넷을 포함한다. 본원에 사용된 리튬-충전 가넷 및 가넷들은 일반적으로 $\text{La}:(\text{Zr}/\text{Nb}/\text{Ta})$ 비가 3:2가 되도록 $\text{Li}_{7.0}\text{La}_3(\text{Zr}_{t1} + \text{Nb}_{t2} + \text{Ta}_{t3})\text{O}_{12} + 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ (여기서 $(t1+t2+t3 = \text{아래 첨자 } 2)$)를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 또한, 본원에 사용된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ (여기서 x 는 5.5 내지 9의 범위이고; y 는 0 내지 1의 범위이다)를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일부 예에서 x 는 6-7이고 y 는 1.0이다. 일부 예에서 x 는 7이고 y 는 0.35이다. 일부 예에서 x 는 6-7이고 y 는 0.7이다. 일부 예에서 x 는 6-7이고 y 는 0.4이다. 또한, 본원에 사용된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 리튬-충전 가넷 전해질의 비제한적인 예는, 예를 들어, 2015년 7월 16일에 공개된 미국 특허 출원 공개 제2015-0200420 A1호에서 찾을 수 있다.
- [0051] 본원에 사용된 가넷은 YAG-가넷(즉, 이트륨 알루미늄 가넷 또는, 예를 들어, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)을 포함하지 않는다. 본원에 사용된 가넷은 파이로프(pyrope), 알만딘(almandine), 스페사틴(spessartine), 그로설라(grossular), 헤소나이트(hessonite) 또는 시나몬스톤(cinnamon-stone), 차보라이트(tsavorite), 유바로바이트(uvarovite) 및 앤드라다이트(andradite)와 같은 규산염 기반 가넷 및 고용체(solid solution) 파이로프-알만딘-스페사라이트 및 유바로바이트-그로설라-앤드라다이트를 포함하지 않는다. 본원의 가넷은 화학식 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ 의 네소규산염(nesosilicate)을 포함하지 않으며, 여기서 X 는 Ca, Mg, Fe 및/또는 Mn이고; Y 는 Al, Fe 및/또는 Cr이다.
- [0052] 본원에 사용된 "가넷형 전해질"이라는 구는 이온 전도체로서 본원에 기술된 리튬-충전 가넷 재료를 포함하는 전해질을 지칭한다. 리튬-충전 가넷 고체 상태 전해질의 장점은 리튬 이차 전지에 통상 사용되는 액체 가연성 전해질을 대체하는 것을 포함하여 많다.
- [0053] 본원에 사용된 " d_{50} 지름"이라는 구는 주사 전자 현미경검사 또는 동적 광 산란과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 현미경검사 기술 또는 기타 입자 크기 분석 기술로 측정된 크기 분포에서 중앙값 크기를 지칭한다. D_{50} 은

입자의 50%가 언급된 크기보다 작은 특징적 치수를 포함한다. 본원에서 D_{50} 은 수가 아닌 부피를 기준으로 계산된다.

- [0054] 본원에 사용된 입자 크기 분포(particle size distribution) "PSD"는, 예를 들어, 분석에 사용된 용매가 톨루엔, IPA 또는 아세토니트릴을 포함하는 Horiba LA-950 V2 입자 크기 분석기를 사용하여 광 산란으로 측정하고 분석은 측정 전 1분 초음파 처리를 포함한다.
- [0055] 본원에 사용된 " d_{90} 지름"이라는 구는 주사 전자 현미경검사 또는 동적 광 산란과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 현미경검사 기술 또는 기타 입자 크기 분석 기술로 측정된 크기 분포에서 90번째 백분위수 크기를 지칭한다. D_{90} 은 입자의 90%가 언급된 크기보다 작은 특징적 치수를 포함한다. 여기서 D_{90} 은 수가 아니라 부피를 기준으로 계산된다.
- [0056] 본원에 사용된 용어 "하소(calcining)"는 화학적 분해 반응 또는 고체 사이의 화학 반응을 포함하는 공정을 지칭한다(Ceramic Processing and Sintering, Second Edition, M.N. Rahaman, 2005 참조). 하소는 본원에 사용된 소결과는 다른 공정이다. 소결은 조밀화(densification)를 수반하며 물질에 대해 원하는 상을 달성하기 위해 힘 쓰지 않고 오히려 안정적인 기계적 본체를 달성하기 위해 노력한다. 소결은 높은 시작 밀도가 요구되며 전형적으로 소위 소성 온도(firing temperature)라고 하는 더 높은 온도에서 수행된다. 하소는 압밀(consolidated) 입자의 표면 자유 에너지 감소가 아니라 화학적 분해 반응 또는 고체 사이의 화학 반응을 포함한다.
- [0057] 본원에 사용된 "그린 테이프 소결", "소결" 또는 "필름 소결"이라는 구는 본원에 기재된 바와 같이 열 소결 또는 현장 보조 소결의 사용을 통해 얇은 그린 테이프가 조밀화되는(더 조밀하게, 또는 다공성이 감소하도록 만드는) 공정을 지칭한다. 소결은 완전한 액화 지점까지 용융시키지 않고 열 및/또는 압력으로 고체 덩어리 물질을 형성하는 과정을 포함한다. 소결은 압밀 입자의 표면 자유 에너지를 감소시키는데, 이는 본체의 조밀화로 이어지는 원자 확산 과정, 내부 입자로부터 기공으로의 물질의 수송 또는 미세 구조의 조대화, 또는 실제로 기공 부피의 감소를 초래하지 않으면서 기공 표면의 상이한 부분 사이의 물질 재배열에 의해 달성될 수 있다(Rahaman 32 참조).
- [0058] 본원에 사용된 용어 "가소제"는 그린 테이프에 유연성 또는 가소성을 부여하는 첨가제를 지칭한다. 이것은 결합제의 유연성, 작업성 또는 팽창성을 높이기 위해 사용되는 물질 또는 재료일 수 있다. 유연성은 부러지지 않고 구부릴 수 있는 능력이다. 가소성은 영구적으로 변형되는 능력이다.
- [0059] 본원에 사용된 "응력 완화(stress relieving)"라는 구는 건조 및 관련된 수축 동안 캐스팅된 그린 테이프의 잔류 응력을 제거하는 공정을 지칭한다. 응력 완화의 한 공정은 잔류 응력을 제거하기 위해 캐스팅된 그린 테이프에서 구조적 및 응력 재배열이 허용되도록 그린 테이프의 유기 성분의 유리전이온도보다 높은 온도에서 그린 테이프를 가열하는 것을 포함한다. 응력 완화의 또 다른 공정은 캐스팅된 그린 테이프를 70℃로 가열하고 캐스팅된 그린 테이프가 응력을 완화할 수 있도록 해당 온도에서 1분 동안 유지하는 것을 포함한다.
- [0060] 본원에 사용된 "기하학적 밀도"는 그린 테이프의 질량을 그 부피로 나눔으로써 계산된다. 그린 테이프의 부피는 테이프의 두께와 지름 측정; 또는 두께, 너비 및 길이 측정으로 수득한다. 두께를 측정하는 데 마이크로미터를 사용할 수 있지만 지름은 광학 현미경을 사용하여 수득한다. 본원에서 밀도는 달리 명시적으로 언급되지 않는 한 기하학적 밀도이다.
- [0061] 본원에 사용된 "비중측정 밀도(pycnometry density)"는 Micromeritics AccuPycII 1340 Calibrate 기기를 사용하여 측정한다. 이 기기를 사용하여, 조절된 양의 분말 샘플을 컵에 넣고 그 질량을 측정한다. 상기 기기는 부피를 측정하고 질량/부피로 밀도를 계산하는 데 사용한다.
- [0062] 본원에 사용된 그린 테이프는 밀도가 2.9g/ml 초과인 경우 고밀도인 것으로 간주한다.
- [0063] 본원에 사용된 그린 테이프는 밀도가 2.6g/ml 이하인 경우 저밀도인 것으로 간주한다.
- [0064] 본원에 사용된 소형화된(downsized) 가넷 분말은 밀도가 4g/ml 초과인 경우 고밀도인 것으로 간주한다.
- [0065] 본원에 사용된 소형화된 가넷 분말은 밀도가 3.6g/ml 이하인 경우 저밀도인 것으로 간주한다.
- [0066] 본원에 사용된 "소결 보조제"라는 구는 액상의 용점을 낮추거나 소결 첨가제 없이 가능한 것보다 더 빠른 소결을 가능하게 하는 데 사용되는 첨가제를 지칭한다. 소결 보조제는 소결되는 원자의 확산/동력학을 보조한다. 예를 들어, Li_3BO_3 는 소결 동안 가넷의 더 빠르고 더 완전한 조밀화를 제공하기 위해 소결에서 첨가제로 사용될 수

있다.

[0067] 본원에 사용된 "소스 분말"이라는 구는 본원에 제시된 슬러리에 사용되는 무기 물질을 지칭한다. 일부 예에서 소스 분말은 리튬-충전 가넷이다. 예를 들어, 소스 분말은 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 분말을 포함할 수 있다.

[0068] 본원에 사용된 용어 "DBP"는 분자량이 278.35g/mol인, 화학식 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 의 디부틸 프탈레이트를 갖는 화합물을 지칭한다.

[0069] 본원에 사용된 용어 "BBP"는 분자량이 312.37g/mol인 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 의 벤질 부틸 프탈레이트를 지칭한다.

[0070] 본원에 사용된 용어 "PEG"는 폴리에틸렌 글리콜을 지칭한다. 달리 명시되지 않는 한, PEG의 분자량은 400 내지 6000g/mol이다.

[0071] B. 그린 테이프

[0072] 일부 실시양태에서, 본 명세서는 소결 단계 전에 탄산리튬과 같은 저밀도 상의 형성을 방지하는, 건조 환경에서 고밀도로 그린 테이프를 캐스팅하기 위한 개선된 재료 및 방법을 제공한다. 저밀도 상은 세라믹의 저밀도, 소결 중 고착 및 뒤틀림, 및 재료의 불량한 리튬 이온 전도도의 원인이 될 수 있다.

[0073] 한 실시양태에서, 본 개시내용은 일반적으로 적어도 하나의 소스 분말을 제공하는 단계, 상기 분말을 비반응성 환경에서 하소하는 단계, 적어도 하나의 하소된 분말을 비반응성 환경에서 비양성자성 용매 및 분산제와 밀링하여 슬러리를 제조하는 단계, 상기 슬러리를 비반응성 환경에서 결합제 용액과 혼합하는 단계, 상기 슬러리를 비반응성 환경에서 캐스팅하여 그린 테이프를 형성하는 단계, 상기 그린 테이프를 비반응성 환경에서 건조시켜 고밀도 그린 테이프를 얻는 단계 및 상기 그린 테이프를 소결하여 소결된 박막을 형성하는 단계를 포함하는, 그린 테이프의 캐스팅 방법을 개시한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 슬러리를 비반응성 환경에서 여과하는 단계를 추가로 포함한다.

[0074] 제2 실시양태에서, 본 개시내용은 소스 분말, 선택적으로 상기 소스 분말에 대한 전구체, 및 결합제, 분산제 및 용매로부터 선택된 적어도 하나의 구성원을 포함하는, 그린 테이프 캐스팅용 슬러리를 제시한다.

[0075] 제3 실시양태에서, 본 개시내용은 그린 테이프 제조용 슬러리를 제시하고, 상기 슬러리는 용매, 소스 분말, 및;

[0076] 적어도 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 1,2-디메톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 비양성자성 무수 용매, 및;

[0077] 폴리프로필렌(PP), 어택틱 폴리프로필렌(aPP), 이소택틱 폴리프로필렌(iPP), 기타 폴리올레핀, 예컨대 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리(에틸렌-코-1-옥텐)(PE-co-PO), 폴리(에틸렌-코-메틸렌 사이클로펜텐)(PE-co-PMCP), 스테레오블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸 펜텐, 폴리메틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(에틸 메타크릴레이트)(PEMA), 아크릴 중합체(예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 이들의 공중합체), Paraloid 제품군의 수지 결합제, Butvar 제품군의 수지 결합제, Mowital 제품군의 수지 결합제로 이루어진 군으로부터 선택된 결합제; 어유, C_8 - C_{20} 정도의 지방산(예를 들어, 도데칸산, 올레산, 스테아르산, 리놀렌산, 리놀레산), C_8 - C_{20} 정도의 알코올(예를 들어, 도데칸올, 올레일 알코올, 스테아릴 알코올), C_8 - C_{20} 정도의 알킬아민(예를 들어, 도데실아민, 올레일아민, 스테아릴아민), 포스페이트 에스테르, 인지질(예를 들어, 포스파티딜콜린, 레시틴), 중합체성 분산제, 예컨대 폴리(비닐피리딘), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 이의 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 및 이의 에테르, 폴리알킬렌 아민, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 부티랄, 말레산 무수물 공중합체, 글리콜산 에톡실레이트 라우릴 에테르, 글리콜산 에톡실레이트 올레일 에테르, 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸피리디늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 분산제, Brij 제품군의 계면활성제, Triton 제품군의 계면활성제, Solspense 제품군의 분산제, SMA 제품군의 분산제, Tween 제품군의 계면활성제, Span 제품군의 계면활성제로부터의 계면활성제 및 분산제; 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트 또는 벤질 부틸 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 가소제; 리튬-충전 가넷으로부터 선택되는 소스 분말; 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0078] 제4 실시양태에서, 본 개시내용은 소스 가넷 분말; 가소제; 결합제; 및 분산제를 포함하는 그린 테이프를 제시

하며; 여기서 그런 테이프는 기하학적 밀도가 2.9g/ml보다 크다.

[0079] 본원에 제시된 일부 예에서, 본원에 제시된 공정법에 의해 캐스팅된 그런 테이프는 밀도가 높다. 이 그런 테이프는 소형화된 세라믹 물질로 만든 슬러리로부터 캐스팅된다. 이는 결합제와 밀접하게 혼합된 세라믹 입자로 제형화된 내화성(refractory) 및/또는 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 이 결합제의 목적은 부분적으로 세라믹 입자의 소결을 보조하여 소결 후 내화성 또는 세라믹의 균일한 박막 또는 층을 생성하는 것이다. 소결 과정 중 탈결합제(de-binder) 단계는 그런 테이프에서 결합제를 제거한다. 일부 예에서, 이러한 탈결합제는 700℃ 미만, 450℃ 미만, 400℃ 미만, 350℃ 미만, 300℃ 미만, 250℃ 미만에서, 일부 예에서는 200℃ 미만에서, 또는 일부 예에서는 150℃ 미만에서, 또는 일부 예에서는 100℃ 미만에서 일어난다. 탈결합제 공정 중 산소와 물의 분압이 조절될 수 있다. 탈결합제 공정은 여러 단계를 포함할 수 있다.

[0080] C. 그런 테이프의 제조 방법

[0081] 본원에 제시된 그런 테이프는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 방법에서 하소된 소스 분말을 함유하는 슬러리는 무수 비양성자성 용매를 사용하여 비반응성 환경에서 제조된다; 이 슬러리를 기재 또는 세터 플레이트(setter plate) 상에 캐스팅한 다음, 이 슬러리를 건조시키고 소결하여 건조 및 소결된 고체 이온 전도성 세라믹을 제조한다. 특정 예에서, 기재는, 예를 들어, Mylar, 실리콘 코팅된 Mylar, 중합체로 코팅된 표면, 표면 개질된 중합체, 또는 표면에 접착, 부착 또는 결합된 표면 조립 단층을 포함할 수 있다.

[0082] 일 예에서, 본원에 제시된 방법은 실질적으로 도 1에 제시된 바와 같다. 이 방법에서, 제1 단계(100)는 가넷 전구체의 혼합, 밀링, 건조 및 하소를 포함한다. 다음 단계(101)는 용매, 분산제, 및 가넷과 같은 소스 분말을 비반응성 환경에서 용기에서 배합하는 것을 수반한다. 밀링 매질도 첨가한다. 단계(102)에서, 배합된 내용물을 1 시간 내지 3일 동안 밀링한다. 제4 단계(103)에서, 결합제 용액을 비반응성 환경에서 밀링된 혼합물에 첨가하여 혼합한 다음, 생성된 슬러리를 비반응성 환경에서 탈기 공정을 통해 탈기하여 가스를 제거한다. 제5 단계(104)에서, 슬러리를 비반응성 환경에서 기재(예를 들어, 실리콘 코팅된 Mylar) 상에 닥터 블레이드 캐스트 공정으로 캐스팅하고 건조시킨다. 제6 단계(105)에서, 캐스팅된 그런 테이프를 소결한다. 이 공정의 변형도 고려한다. 한 예로, 슬러리를 캐스팅 전에 여과한다. 한 예로, 캐스팅을 슬롯 다이(slot die), 스크린 인쇄, 그라비아 또는 기타 캐스팅 공정으로 수행한다.

[0083] 일부 예에서, 아르키메데스(Archimedes) 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.5g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.6g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.7g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.8g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.9g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 3.0g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 3.1g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 기하학적 공정으로 측정한 그런 밀도는 2.5g/cm³보다 크다.

[0084] 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.3g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.4g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.5g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.6g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.7g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.8g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 기하학적 공정으로 측정한 그런 테이프의 밀도는 2.9g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 3.0g/cm³보다 크다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 3.1g/cm³보다 크다.

[0085] 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.5g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.6g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.7g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.8g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 2.9g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 3.0g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 아르키메데스 공정으로 측정한 그런 테이프 밀도는 3.1g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다.

[0086] 일부 예에서, 기하학적 공정으로 측정한 그런 테이프의 밀도는 2.5g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.6g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.7g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀도는 2.8g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 기하학적 공정으로 측정한 그런 테이프의 밀도는 2.9g/cm³ 내지 3.2g/cm³이다. 일부 예에서, 그런 테이프의 기하학적 밀

도는 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 기하학적 밀도는 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

[0087] 일부 실시양태에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩(즉, 그린 테이프에 존재하는 고체 세라믹 또는 소스 분말의 양)은 건조 후 특정 부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 40부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 50부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 55부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 60부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 61부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 62부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 63부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 64부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 65부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 66부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 67부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 68부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 69부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 70부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 71부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 72부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 73부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 74부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 75부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 76부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 77부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 78부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 79부피%보다 크다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 80부피%보다 크다.

[0088] 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 50부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 55부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 60부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 61부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 62부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 63부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 64부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 65부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 66부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 67부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 68부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 69부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 70부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 71부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 72부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 73부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 74부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 75부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 76부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 77부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 78부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 79부피% 내지 80부피%이다. 일부 예에서, 그린 테이프의 세라믹 로딩은 80부피% 내지 81부피%이다.

[0089] D. 밀링

[0090] 일부 실시양태에서, 본원의 방법은 혼합과 관련된 공정 단계 및/또는 밀링과 관련된 공정 단계를 포함한다. 밀링은 볼 밀링(ball milling)을 포함한다. 밀링은 또한 비반응성 조건하에서, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 1,2-디메톡시에탄 또는 이들의 조합과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 무수 용매를 사용하는 밀링 공정을 포함한다.

[0091] 일부 예에서, 밀링은 볼 밀링이다. 일부 예에서 밀링은 횡형 밀링(horizontal milling)이다. 일부 예에서 밀링은 아트리티터 밀링(attritor milling)이다. 일부 예에서 밀링은 침지 밀링(immersion milling)이다. 일부 예에서 밀링은 제트 밀링이다. 일부 예에서 밀링은 스팀 제트 밀링(steam jet milling)이다. 일부 예에서 밀링은 고에너지 밀링이다.

[0092] 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 대략 100nm인 밀링된 입자 크기 분포를 초래한다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 750nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 150nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 200nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 250nm인

입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 300nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 350nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 400nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 450nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 500nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 550nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 600nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 650nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 700nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 800nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 850nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 900nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 950nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정은 광 산란으로 측정할 때 d_{50} 이 약 1000nm인 입자 크기 분포를 달성하기 위해 사용된다.

[0093] 일부 예에서, 비양성자성 용매는 테트라하이드로푸란이다. 다른 예로, 비양성자성 용매는 1,2-디메톡시에탄이다. 다른 예로, 상기 용매는 톨루엔이다. 다른 예로, 상기 용매는 벤젠이다. 다른 예로, 상기 용매는 크실렌이다. 다른 예로, 상기 용매는 디옥산이다. 또 다른 예로, 상기 용매는 디메틸 설펍사이드이다. 다른 예로, 상기 용매는 메틸렌 클로라이드이다. 다른 예로, 상기 용매는 벤젠이다. 다른 예로, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈이다. 다른 예로, 상기 용매는 디메틸 포름아미드이다.

[0094] 일부 예에서, 밀링은 0.3mm 이트리아(Yttria) 안정화 산화지르코늄 연마 매질 비드를 사용한 고에너지 습식 밀링 공정을 포함한다. 일부 예에서, 볼 밀링, 회형 밀링, 아트리터 밀링 또는 침지 밀링을 사용할 수 있다. 일부 예에서, 고에너지 밀링 공정을 사용하여 d_{50} 이 약 ~ 100nm 내지 5000nm인 입자 크기 분포를 생성한다.

[0095] 일부 예에서, 밀링은 체질, 원심분리, 또는 상이한 크기 및/또는 질량의 입자를 분리하는 알려진 기타 실험과 같은 분류 단계를 포함할 수 있다.

[0096] E. 슬러리

[0097] 일부 예에서, 본원에 기술된 슬러리와 함께 - 선택적으로 하나 이상의 분산제, 선택적으로 하나 이상의 결합제 및 선택적으로 하나 이상의 가소제와 함께 - 사용하기 위한 무수 비양성자성 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 1,2-디메톡시에탄 또는 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 포함한다. 일부 예에서, 상기 용매는 약 0-35% w/w의 무수 톨루엔을 포함한다. 일부 예에서, 상기 용매는 약 0-35% w/w의 벤젠을 포함한다. 일부 예에서, 상기 용매는 약 0-35%의 크실렌을 포함한다. 일부 예에서, 상기 용매는 약 0-35%의 디옥산을 포함한다. 일부 예에서, 상기 용매는 0-35% w/w의 테트라하이드로푸란을 포함한다. 일부 예에서, 상기 용매는 약 0-35% w/w의 1,2-디메톡시에탄을 포함한다. 일부 예에서, 상기 분산제는 0-5% w/w이다. 일부 예에서, 상기 결합제는 약 0-10% w/w이다. 일부 예에서, 상기 가소제는 0-10% w/w이다. 이러한 예에서, 가넷 또는 하소된 전구체 물질은 나머지 % w/w(예를 들어, 40, 50, 60%, 70% 또는 75% w/w)를 나타낸다.

[0098] 일부 예에서, 밀링 공정 동안 분산제가 사용된다. 분산제의 예는 어유, C_8 - C_{20} 정도의 지방산(예를 들어, 도데칸산, 올레산, 스테아르산, 리놀렌산, 리놀레산), C_8 - C_{20} 정도의 알코올(예를 들어, 도데칸올, 올레일 알코올, 스테아릴 알코올), C_8 - C_{20} 정도의 알킬아민(예를 들어, 도데실아민, 올레일아민, 스테아릴아민), 포스페이트 에스테르, 인지질(예를 들어, 포스파티딜콜린, 레시틴), 중합체성 분산제, 예컨대 폴리(비닐피리딘), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 이의 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 및 이의 에테르, 폴리알킬렌 아민, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 부티랄, 말레산 무수물

공중합체, 글리콜산 에톡실레이트 라우릴 에테르, 글리콜산 에톡실레이트 올레일 에테르, 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸피리디늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 분산제, Brij 제품군의 계면활성제, Triton 제품군의 계면활성제, 및 Solsperse 제품군의 분산제, SMA 제품군의 분산제, Tween 제품군의 계면활성제 및 Span 제품군의 계면활성제로부터의 계면활성제 및 분산제를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 분산제를 배합할 수 있다.

[0099] 일부 예에서, 본원에 기술된 슬러리와 함께 사용하기에 적합한 결합제는 Li 충전 가넷 입자 사이의 접착을 용이하게 하기 위해 사용되는 결합제를 포함하고, 폴리프로필렌(PP), 어택틱 폴리프로필렌(aPP), 이소택틱 폴리프로필렌(iPP), 기타 폴리올레핀, 예컨대 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 에틸렌 펜텐 공중합체(EPC), 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리(에틸렌-코-1-옥텐)(PE-co-PO), 폴리(에틸렌-코-메틸렌 사이클로펜텐)(PE-co-PMCP), 스테레오블록 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 폴리메틸 펜텐, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), PEO 블록 공중합체, 실리콘 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(에틸 메타크릴레이트)(PEMA), 아크릴 중합체(예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 이들의 공중합체), Paraloid 제품군의 수지 결합제, Butvar 제품군의 수지 결합제, Mowital 제품군의 수지 결합제를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 결합제를 배합할 수 있다.

[0100] 일부 예에서, 슬러리는 또한 가소제를 포함할 수 있다. 가소제의 비제한적 목록은 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트 및 벤질 부틸 프탈레이트를 포함한다. 가소제를 배합될 수 있다.

[0101] F. 캐스팅

[0102] 본원에 제시된 일부 방법에서, 상기 방법은 세라믹 소스 분말의 테이프를 기재(예를 들어, 다공성 또는 비다공성 알루미늄, 지르코니아, 가넷, 알루미늄-지르코니아, 란탄 알루미늄-지르코니아) 상에 캐스팅하는 것을 포함한다. 일부 예에서, 상기 테이프는 실리콘 코팅된 기재(예를 들어, 실리콘 코팅된 Mylar 또는 알루미늄 상의 실리콘 코팅된 Mylar)와 같은 기재 상에서 제조된다.

[0103] 일부 테이프 캐스팅 공정은 관련 분야에 알려져 있으며, 전체 내용이 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에 참고로 포함된 Mistler, R.E. 및 Twiname, E.R., Tape Casting: Theory and Practice, 1st Edition Wiley-American Ceramic Society; 1 edition (2000년 12월 1일)에 제시된 것을 포함한다. 전체 내용이 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에 참고로 포함된, 발명의 명칭이 "어택틱 폴리프로필렌 결합제를 사용한 클린 버닝 그린 테이프 캐스트 시스템(CLEAN BURNING GREEN TAPE CAST SYSTEM USING ATACTIC POLYPROPYLENE BINDER)"인 Dolhert, L. E.의 미국 특허 제5,256,609호에 제시되어 있는 바와 같은 다른 캐스팅 공정 재료. 다른 캐스팅 공정은 본원에 참고로 포함된 D. J. Shanefield Organic Additives and Ceramic Processing, Springer Science & Business Media, (Mar 9, 2013)에 기술된 것을 포함한다.

[0104] G. 캐스팅 후의 테이프 건조

[0105] 일부 예에서, 본원에 제시된 방법은 건조를 포함한다. 일부 방법에서, 건조는, 예를 들어, 캐스팅된 필름이 배치되거나 증착되는 가열층(heated bed), 적외선(IR) 가열 또는 캐스팅된 테이프의 대류 가열을 사용하여 그린 테이프의 온도를 조절하는 것을 포함한다. 일부 방법에서 건조는 건조 환경에서 용매량을 관리하거나 조절하기 위해 정제 및/또는 유동 환경(예를 들어, 대기, 건조 공기, 불활성 가스, 질소 가스, 아르곤 가스)과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 환경 조절을 사용하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 방법에서 건조는 용매 제거 속도를 조절하고 캐스트 필름이 표면에서 기질로가 아니라 기질에서 표면으로 건조되도록 하는 데 사용한다.

[0106] H. 세터 플레이트

[0107] 일부 예에서, 본원의 방법에 의해 제조된 그린 테이프 및 기준으로 포함된 그린 테이프는 세터 플레이트 사이에서 소결된다. 일부 예에서, 본원의 방법에 의해 제조된 그린 테이프 및 기준으로 포함된 그린 테이프는 적어도 하나의 세터 플레이트 상에서 소결된다. 일부 예에서, 이들 세터 플레이트는 금속, 산화물, 질화물, 또는 위에 유기 또는 실리콘 라미네이트 층이 있는 금속, 산화물 또는 질화물로 구성된다. 특정 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 니켈 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미늄 세터 플레이트, 다공성 알루미늄 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr) 세터 플레이트, 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 산화리튬 세터 플레이트, 다공성 산화리튬 세터 플레이트, 산화란탄 세터 플레이트, 다공성 산화란탄 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-충전 가넷 세터 플레이트, 다공성 리튬-충전 가넷 세터 플레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 가넷 세

터 플레이트 또는 다공성 가넷 세터 플레이트이다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $5\text{mmol}/\text{cm}^3$ 보다 큰 산화물 물질을 포함한다.

[0108] 본원에 기술된 방법의 일부 예에서, 발명의 명칭이 "고체 전해질 제조용 리튬-충전 가넷 세터 플레이트 (LITHIUM-STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION)"인 미국 특허 제 US20170062873A1 및 2016년 10월 20일에 출원된, 발명의 명칭이 "고체 전해질 제조용 세터 플레이트 및 이를 사용하여 고밀도 고체 전해질을 제조하는 방법 (SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION AND PROCESSES OF USING THE SAME TO PREPARE DENSE SOLID ELECTROLYTES)"인 PCT 특허 출원 제WO2016168723A1에 제시된 세터 플레이트 및 소결 공정이 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0109] 일부 예에서, 본원의 방법, 및 각각 그 전체가 참고로 포함된 WO 2016/168691; WO 2016/168723; US 2017/0062873; US 2017/0153060; 및 US 2018-0045465 A1에 제시된 방법에 의해 제조된 그린 테이프는 세터 플레이트 사이에서 소결되며, 상기 플레이트에서는 금속 분말이 세터 플레이트와 그린 테이프 사이에 배치한다. 특정 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 니켈 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미늄 세터 플레이트, 다공성 알루미늄 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr) 세터 플레이트, 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 산화리튬 세터 플레이트, 다공성 산화리튬 세터 플레이트, 산화란탄 세터 플레이트, 산화리튬지르코늄(Li_2ZrO_3) 세터 플레이트, 산화리튬알루미늄(LiAlO_2) 세터 플레이트, 다공성 산화란탄 세터 플레이트, 산화리튬지르코늄(Li_2ZrO_3) 세터 플레이트, 산화리튬알루미늄(LiAlO_2) 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-충전 가넷 세터 플레이트 및 다공성 리튬-충전 가넷 세터 플레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $5\text{mmol}/\text{cm}^3$ 보다 큰 산화물 물질을 포함한다. 이들 특정 예에서, 상기 금속 분말은 Ni 분말, Cu 분말, Au 분말, Fe 분말 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 상기 금속 분말은 세라믹 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0110] 일부 예에서, 본원의 방법에 의해 제조된 그린 테이프 및 기준으로 포함된 그린 테이프는 세터 플레이트 사이에서 소결되며, 상기 플레이트에서는 금속 층 또는 필름이 세터 플레이트와 그린 테이프 사이에 위치한다. 일부 예에서, 이들 세터 플레이트는 금속, 산화물, 질화물, 또는 위에 유기 또는 실리콘 라미네이트 층이 있는 금속, 산화물 또는 질화물로 구성된다. 특정 예에서, 세터 플레이트는 백금(Pt) 세터 플레이트, 팔라듐(Pd) 세터 플레이트, 금(Au) 세터 플레이트, 구리(Cu) 세터 플레이트, 니켈 세터 플레이트, 알루미늄(Al) 세터 플레이트, 알루미늄 세터 플레이트, 다공성 알루미늄 세터 플레이트, 강철 세터 플레이트, 지르코늄(Zr), 지르코니아 세터 플레이트, 다공성 지르코니아 세터 플레이트, 산화리튬 세터 플레이트, 다공성 산화리튬 세터 플레이트, 산화란탄 세터 플레이트, 다공성 산화란탄 세터 플레이트, 가넷 세터 플레이트, 다공성 가넷 세터 플레이트, 리튬-충전 가넷 세터 플레이트, 다공성 리튬-충전 가넷 세터 플레이트, 마그네시아 세터 플레이트, 다공성 마그네시아 세터 플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $5\text{mmol}/\text{cm}^3$ 보다 큰 산화물 물질을 포함한다. 이들 특정 예에서, 금속 분말은 Ni 분말, Cu 분말, Mg 분말, Mn 분말, Au 분말, Fe 분말 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 상기 금속 분말은 세라믹 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0111] 특정 소결 조건 동안, 입자 층(예를 들어, 세터 시트(setter sheet)) 또는 분말은 그린 테이프의 소결을 보조하기 위해 그린 테이프와 세터 플레이트 사이에 배치될 수 있다. 일부 그린 테이프는 소결될 때 수축 및 조밀화되는 경향이 있는데, 이를 조절하지 않으면 필름에 균열 또는 기타 기계적 결함이 발생할 수 있다. 이들 예 중 일부에서, 입자 층은 균일한 입자 층을 포함한다. 이들 예 중 일부 다른 것에서, 입자 층은 균일한 불활성 층 또는 그린 테이프와 반응하지 않는 입자를 포함한다. 일부 소결 조건에서 입자 층은 입자 시트로서 제공된다. 일부 예에서, 상기 시트 또는 층 또는 입자의 두께는 상기 시트 또는 층 내의 입자의 크기와 대략 동일하다. 다른 예로, 그린 테이프와 세터 플레이트(들) 사이에 위치하는 불활성 입자는 소결되는 그린 테이프의 부분과 그린 테이프의 접촉 표면 사이에 위치한다. 일부 연속 소결 공정에서, 세터 플레이트 및/또는, 세터 플레이트와 그린 테이프 사이에 위치하는 입자, 층 또는 시트는 소결된 필름의 연속 롤이 연속 공정으로 제조되도록 소결 공정 동안 이동되거나 재위치될 수 있다. 이러한 연속 공정에서 세터 플레이트 및 입자, 층 또는 시트는 소결되는 그린 테이프의 부분이 세터 플레이트와도 접촉하는 입자, 층 또는 시트와 접촉하도록 그린 테이프가 이동되면서 함께 이동된다. 일부 경우에, 테이프 뒤틀립 및 표면 열화를 방지하기 위해 특정 중량의 층 또는 시트를 제조한다.

[0112] 본원에 기술된 일부 예에서, 불활성 및/또는 균일한 입자(또는 분말)의 층 또는 시트는 그린 테이프가 소결되어 부피가 감소하고 밀도가 증가하여 변형되지 않도록 하기 위해 그린 테이프와 세터 플레이트 사이에 최소량의 마

찰력을 제공함으로써 소결 공정을 보조한다. 마찰력을 줄임으로써 그린 테이프가 소결 공정 동안 최소한의 응력으로 수축할 수 있다. 이는 세터 플레이트에 달라붙지 않는 개선된 소결 필름을 제공하여 소결 공정 동안 비틀어지지 않고 소결 공정 동안 또는 그 후에 균열이 발생하지 않는다.

[0113] 본원에 기술된 일부 예에서, 다른 세터 플레이트가 높은 융점, 높은 리튬 활성 및 환원 환경에서의 안정성을 갖는 한 다른 세터 플레이트를, 예를 들어, 본원에 기술된 리튬-충전 가넷 세터 플레이트와 조합하여 사용할 수 있다. 이러한 다른 재료의 일부 예는 Li_2ZrO_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ (여기서 $x=0.01-0.99$), $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{B}_2\text{O}_3-c\text{SiO}_2$ (여기서 $a+b+c=1$), LiLaO_2 , LiAlO_2 , Li_2O , Li_3PO_4 , Li 충전 가넷 또는 이들의 조합으로부터 선택된 구성원을 포함한다. 또한, 이러한 다른 세터 플레이트는 소결 필름에서 화학 포텐셜(chemical potential)을 유도하여 소결 필름의 Li가 세터 플레이트로 확산되어서는 안 된다. 추가 재료는 산화란탄알루미늄, 파이로클로르(pyrochlore) 및 리튬 농도가 $0.01\text{mol}/\text{cm}^2$ 보다 큰 재료를 포함한다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $0.02\text{mol}/\text{cm}^2$ 보다 큰 재료를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $0.03\text{mol}/\text{cm}^2$ 보다 큰 재료를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $0.04\text{mol}/\text{cm}^2$ 보다 큰 재료를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $5\text{mmol}/\text{cm}^2$ 보다 큰 재료를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 세터 플레이트는 리튬 농도가 $10-15\text{mmol}/\text{cm}^2$ 인 재료를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 세터 재료는 분말로서 또는 비평면 형상으로 제공될 수 있다.

[0114] I. 소결

[0115] 본원에 제시된 그린 테이프는 국제 특허 출원 제PCT/US2014/059578호의 공개 버전인, 2014년 10월 7일 출원된, 발명의 명칭이 "리튬 이차 전지용 가넷 재료 및 가넷 재료의 제조 및 사용 방법(Garnet Materials for Li Secondary Batteries and Methods of Making and Using Garnet Materials)"인 국제 특허 출원 공개 제WO 2015/076944호에 제시된 소결 공정에 의해 소결될 수 있으며, 이는 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0116] 본원에 제시된 그린 테이프는 비반응성 환경에 개방된 오븐에서 소결할 수 있다. 일부 예에서, 그린 테이프는 이슬점이 -40°C 미만인 O_2 풍부 대기에서 소결한다. 다른 예로, 그린 테이프는 이슬점이 -40°C 미만인 아르곤 풍부 대기에서 소결한다. 또 다른 예로, 그린 테이프는 이슬점이 -40°C 미만인 Ar/ H_2 대기에서 소결한다. 또 다른 예로, 그린 테이프는 이슬점이 -40°C 미만인 질소 풍부 대기에서 소결한다. 또 다른 예로, 그린 테이프는 이슬점이 -40°C 미만인 N_2/H_2 대기에서 소결한다. 다른 예로, 그린 테이프는 아르곤/ H_2O 대기에서 소결한다. 일부 예에서, 그린 테이프를 소결하는 데 사용되는 분위기는 소결한 후 필름을 냉각시키는 데 사용되는 대기와 동일하지 않다.

[0117] 일부 예에서, 상기 방법은 그린 테이프를 소결하는 단계를 포함하고, 여기서 소결은 열 소결을 포함한다. 이들 예 중 일부에서, 열 소결은 그린 테이프를 약 700°C 내지 약 1200°C 범위에서 약 1 내지 약 600분 동안 산소 분압이 $1\text{e}-1\text{atm}$ 내지 $1\text{e}-15\text{atm}$ 범위인 분위기에서 가열하는 것을 포함한다.

[0118] 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 약 700°C 내지 약 1250°C ; 또는 약 800°C 내지 약 1200°C ; 또는 약 900°C 내지 약 1200°C ; 또는 약 1000°C 내지 약 1200°C ; 또는 약 1100°C 내지 약 1200°C 의 범위에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 약 700°C 내지 약 1100°C ; 또는 약 700°C 내지 약 1000°C ; 또는 약 700°C 내지 약 900°C ; 또는 약 700°C 내지 약 800°C 의 범위에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 약 700°C , 약 750°C , 약 850°C , 약 800°C , 약 900°C , 약 950°C , 약 1000°C , 약 1050°C , 약 1100°C , 약 1150°C 또는 약 1200°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 700°C , 750°C , 850°C , 800°C , 900°C , 950°C , 1000°C , 1050°C , 1100°C , 1150°C 또는 1200°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 700°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 750°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 850°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 900°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 950°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 1000°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 1050°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 1100°C 로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를

1125℃로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 1150℃로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 열 소결은 그린 테이프를 1200℃로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0119] 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 20 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 30 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 40 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 50 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 60 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 70 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 80 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 90 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 100 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 120 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 140 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 160 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 180 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 200 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 300 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 350 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 400 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 450 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 500 내지 약 600분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 500분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 400분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 300분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 200분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 100분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 제시된 임의의 방법에서, 상기 방법은 그린 테이프를 약 1 내지 약 50분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0120] 일부 예에서, 소결 공정은 닫힌(closed), 그러나 밀폐(sealed)되지 않은 노(furnace)(즉, 오픈, 가열 챔버) 내에서 소결하는 단계를 포함할 수 있다. 이들 예 중 일부에서, 그린 테이프는 세터 플레이트 사이에, 선택적으로 그 사이에 세터 시트 또는 층과 함께 위치하고, 소결용 그린 테이프는 Li의 희생 소스(sacrificial source) 옆에 또는 근접하여 위치한다. 이 희생 소스는 소결 가넷으로부터 증발을 통한 Li 손실을 방지하는 데 도움이 된다. 일부 예에서, 상기 폐쇄 시스템은 아르곤 가스, 아르곤 gas와 수소 가스 또는 물의 혼합물, 공기, 정제된 공기 또는 질소를 포함한다. 이들 예 중 일부에서, Li의 희생 소스는 소결되는 그린 테이프의 표면적보다 표면적이 더 크다. 일부 예에서, Li 소스 및 소결 그린 테이프는 리튬-충전 가넷이 동일한 유형이다.

[0121] 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 10부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 9부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 8부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 7부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 6부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 5부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 4부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 3부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 2부피% 미만이다. 일부 예에서, 소성 후 그린 테이프의 다공도는 1부피% 미만이다. 일부 예에서, 그린 테이프 다공도는 단면 FIB 이미지의 이미지 분석으로 측정한다.

[0122] 일부 실시양태에서, 사용된 소결 기기는 맞춤형 온도 및 가스 흐름 조절 시스템이 있는, 산소 분압이 $1e^{-1}$ 내지 $1e^{-20}$ atm의 범위인 조절된 분위기의 3" 실험실 관로(tube furnace)를 포함한다.

[0123] J. 다른 장치 구성요소를 이용한 소결

[0124] 특정 예에서, 그린 테이프는 전기화학 장치에 사용되는 경우 소결 후 그린 테이프가 결합될 다른 구성요소와 접촉하면서 소결된다. 예를 들어, 일부 예에서, 그린 테이프 소결 후에 소결된 그린 테이프가 양극에 부착되도록 그린 테이프가 양극 조성물에 적층되거나 라미네이팅된다. 다른 예로, 그린 테이프는 금속 분말(예를 들어, 니켈(Ni) 분말)과 접촉하면서 소결된다. 그린 테이프가 소결되고 금속 분말이 단단한 금속 포일로 조밀화됨에 따라 소결 그린 테이프는 금속 포일에 결합된다. 이러한 소결 조건의 장점은 전기화학 장치의 하나 이상의 구성요소를 한 단계로 제조할 수 있어서 제조 시간과 자원을 절약할 수 있다는 것이다.

[0125] K. 측정

[0126] 일부 실시양태에서, 측정을 위해 Helios 600i 또는 FEI Quanta로 SEM 전자 현미경검사를 수행하였다. 일부 실시양태에서, 표면 거칠기(surface roughness)는 높이를 측정하고 거칠기 값을 계산할 수 있는 Keyence VR과 같은 광학 현미경으로 측정하였다. 일부 실시양태에서, 분말 밀도는 비중병(pycnometer)을 사용하여 측정하였다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프 밀도는 기하학적 공정을 사용하거나 아르키메데스 공정을 사용하여 측정하였다. 일부 실시양태에서, 그린 테이프 두께의 변화는 베타 게이지(beta-gauge), 마이크로미터(micrometer) 또는 단면 이미지를 사용하여 측정하였다.

[0127] L. 실시예

[0128] 실시예 1 - 하소된 리튬-충전 가넷 분말의 제조 방법

[0129] 하소된 리튬-충전 가넷 분말을 다음의 일련의 단계로 제조하였다. 먼저, 수산화리튬(LiOH), 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 지르코니아(ZrO_2) 및 산화란탄(La_2O_3)을 합하고(즉, 칭량하고) 혼합하여 구성원소의 몰 비가 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12} + 0.5Al_2O_3$ 인 배합물로 만들었다. 이 배합물을 d_{50} 입자 크기가 100nm-5 μm 가 될 때까지 습식 밀링 기술과 ZrO_2 밀링 매질을 사용하여 혼합하고 밀링하였다. 또한 밀링 매질에 분산제를 포함시켰다. 일부 예에서는 용매도 포함시켰다. 밀링된 반응물의 배합물을 상기 d_{50} 입자 크기로 밀링한 후 밀링 매질에서 분리하였다. 이어서 분리된 밀링된 반응물을 알루미늄 도가니에 넣고 섭씨 약 900도(900°C)의 비반응성 환경에서 조절된 산화 분위기의 오븐에서 약 2 내지 6시간 동안 하소 반응물과 접촉시켜 하소하였다. 하소 공정은 분산제 및 계면활성제 뿐만 아니라 잔류 용매를 태우고/태우거나 연소시켰다. 하소는 무기 반응물이 반응하여 리튬-충전 가넷을 형성하도록 하였다. 하소된 생성물을 비반응성 환경에서 실온으로 냉각시킨 후 알루미늄 도가니에서 제거하였다. 이 생성물을 X선 분말 회절(XRD) 및 주사 전자 현미경검사를 포함한 다양한 분석 기술로 특성화하였다. 이 생성물을 하소된 리튬-충전 가넷이라고 하며 실험식은 대략 $Li_{7.1}Zr_2La_3O_{12} + 0.5Al_2O_3$ 였다.

[0130] 실시예 2 - 고밀도 그린 테이프의 제조 및 건조 방법

[0131] 실시예 1의 하소된 리튬-충전 가넷 분말 1000-1500g을 올레산 20-45g과 함께 아르곤 글러브박스 내 밀링 용기의 헥산, THF 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 무수 비양성자성 용매 400-700g에 첨가하였다. 이 혼합물을 2.13의 굴절률에서 Horiba 모델 LA-950 V2를 사용하여 <750nm의 중간 입자 크기가 측정될 때까지 산화지르코늄 매질을 사용하여 Hockmeyer 밀에서 2-6시간 동안 밀링하였다.

[0132] 상기 단계로부터의 밀링된 가넷 슬러리 200-600g을 비반응성 환경에서 혼합하였다. 상기 비반응성 환경은 압력이 1기압인 드라이룸이었다. 주변 대기는 건조 공기였다. 건조 공기는 이슬점이 10°C 미만이었다. 밀링에 사용된 동일한 용매에 용해된 Paraloid B-72 수지 20-45g과 벤질 부틸 프탈레이트 10-30g의 혼합물을 비반응성 환경에서 상기 밀링된 가넷 슬러리에 첨가하여 약 45-60% w/w의 최종 슬러리 고체 내용물을 얻었다. 상기 슬러리를 비반응성 환경에서 10-30분 동안 FlackTek SpeedMixer에서 혼합하였다. 다음으로, 상기 혼합된 슬러리를 비반응성 환경에서 닥터 블레이딩으로 기재 상에 캐스팅함으로써 그린 테이프를 제조하였다. 캐스팅된 혼합 슬러리를 실온의 비반응성 환경에서 2-6시간 동안 건조되도록 하여 그린 테이프를 형성하였다. 그 후에 건조된 그린 테이프의 기하학적 밀도는 >2.9g/cm³인 것으로 측정되었다.

[0133] 동일한 작업을 주변 공기에서 완료하였다; 건조된 그린 테이프의 기하학적 밀도는 2.5g/cm³인 것으로 측정되었다.

[0134] 실시예 3 - 또 다른 고밀도 그린 테이프의 제조

[0135] 이 실시예는 다른 분산제를 사용하여 제조된 또 다른 고밀도 그린 테이프를 제조하는 공정을 보여준다. 실시예

1의 하소된 리튬-충전 가넷 분말 1000-1500g을 아르곤 글러브박스 내 밀링 용기의 헥산, THF 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 무수 비양성자성 용매 400-700g 및 Solsperser M387 분산제 20-35g에 첨가하였다. 이 혼합물을 2.13의 굴절률에서 Horiba 모델 LA-950 V2를 사용하여 <750nm의 중간 입자 크기가 측정될 때까지 산화지르코늄 매질을 사용하여 Hockmeyer 밀에서 2-6시간 동안 밀링하였다.

[0136] 상기 단계로부터의 밀링된 가넷 슬러리 200-600g을 비반응성 환경에서 혼합하였다. 밀링에 사용된 동일한 용매에 용해된 Paraloid B-72 수지 20-45g과 벤질 부틸 프탈레이트 10-30g의 혼합물을 비반응성 환경에서 상기 밀링된 가넷 슬러리에 첨가하여 약 45-60% w/w의 최종 슬러리 고체 내용물을 얻었다. 상기 슬러리를 비반응성 환경에서 10-30분 동안 FlackTek SpeedMixer에서 혼합하였다. 다음으로, 상기 혼합된 슬러리를 비반응성 환경에서 닥터 블레이딩으로 기재 상에 캐스팅함으로써 그린 테이프를 제조하였다. 캐스팅된 혼합 슬러리를 실온의 비반응성 환경에서 2-6시간 동안 건조되도록 하여 그린 테이프를 형성하였다.

[0137] 동일한 작업을 주변 공기에서 완료하였다. 건조된 그린 테이프의 기하학적 밀도는 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것으로 측정되었다.

[0138] 도 2는 이 실시예 3에 제시된 캐스팅 공정으로 제조한 그린 테이프의 주사 전자 현미경검사(SEM) 이미지를 보여준다. 상기 테이프는 가넷 81중량%, 유기물 내용물(organic content) 19중량%를 포함하였고 기하학적 밀도는 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 였다.

[0139] 도 3은 실시예 2에서 제조된 그린 테이프를 소결하여 제조한 소결된 테이프의 주사 전자 현미경검사(SEM) 이미지를 보여준다. 상기 소결된 그린 테이프의 밀도는 아르키메데스 공정에 의해 $>4.7\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것으로 측정되었다.

[0140] 도 4는 소결 전에 실시예 1에서 제조한 그린 테이프 디스크 및 소결 후에 수득된 생성된 디스크의 광학 현미경 이미지를 보여준다. 소결 중 수축률은 디스크 지름 감소를 기준으로 20%로 측정되었다. 상기 수축률은 대기 중에서 제조된 그린 테이프의 경우 26%였다.

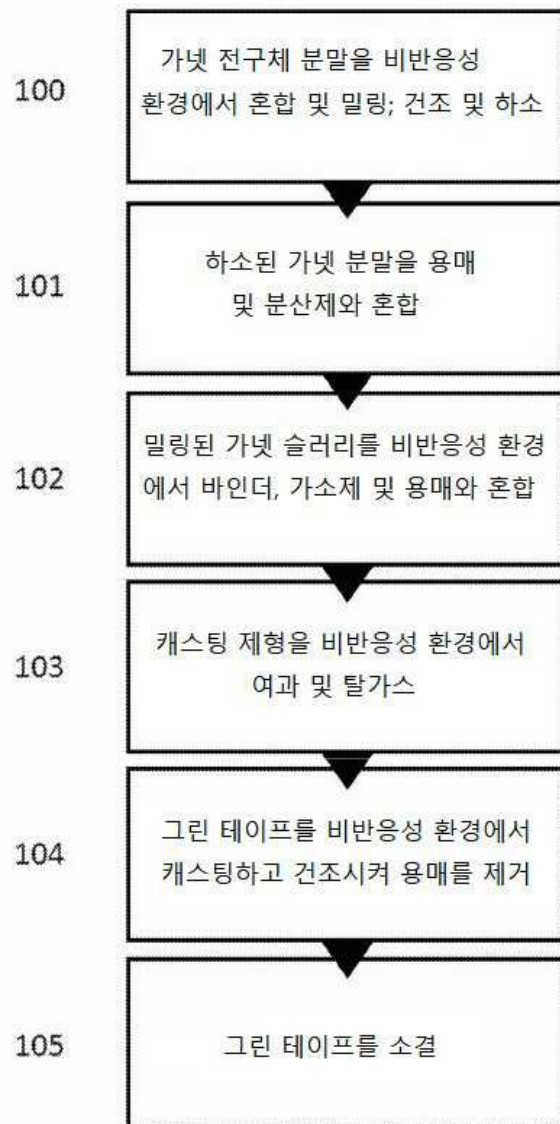
[0141] 실시예 4: 그린 테이프의 소결

[0142] 이 실시예에서, 그린 테이프를 실시예 1 또는 2에서와 같이 제조하였다. 한 예로, 다수의 그린 테이프를 적층하고 함께 라미네이팅하였다. 라미네이팅된 그린 테이프를 두 개의 다공성 가넷 세터 플레이트 사이에 넣어 소결시킨 다음 상기 세터 플레이트에서 제거하였다. 한 예로 상기 그린 테이프를 1100°C 에서 1-5시간 동안 소결하였다. 다른 예로, 상기 테이프를 1125°C 에서 1-5시간 동안 소결하였다. 또 다른 예로, 상기 테이프를 1150°C 에서 1-5시간 동안 소결하였다. 소결 전에 Ar 가스에서 탈결합제를 수행하였다. 한 예로, Ar 가스와 물의 혼합물을 탈결합제에 사용하였다. 다른 예로 Ar 가스와 정제된 공기의 혼합물을 탈결합제에 사용하였다. 소결 동안 소결 그린 테이프 주변의 대기는 $0.5\text{-}10^{-20}\text{ atm}$ 범위의 PO_2 였다.

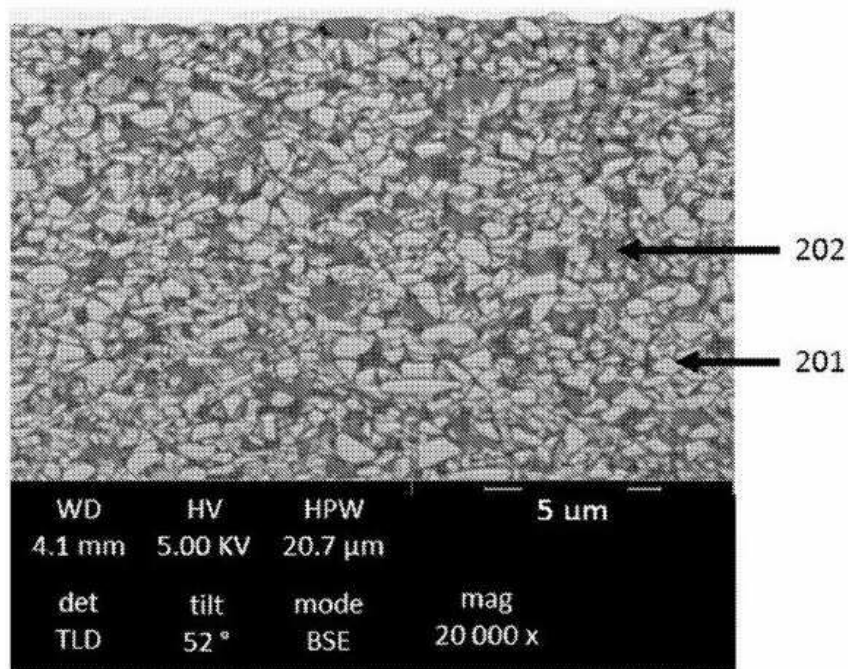
[0143] 본 개시내용의 실시양태에 대한 진술한 설명은 예시의 목적으로 제시되었으며; 기재된 정확한 형태로 청구범위를 완전하게 제한하거나 제한하려는 의도가 아니다. 당업자는 일상적인 실험만을 사용하여 상기 개시내용에 비추어 수많은 등가물, 수정 및 변형이 가능함을 이해할 수 있다.

도면

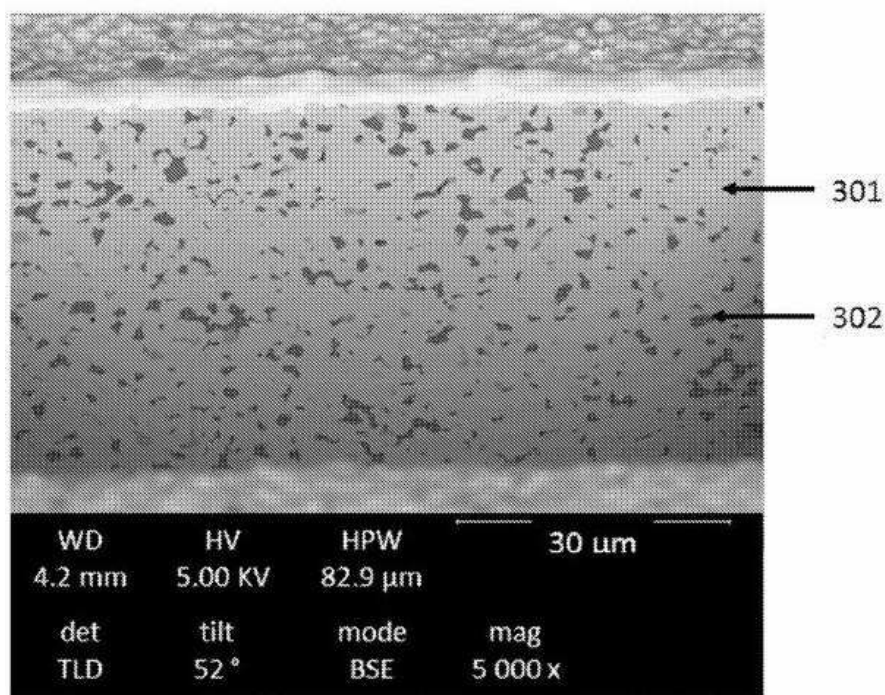
도면1



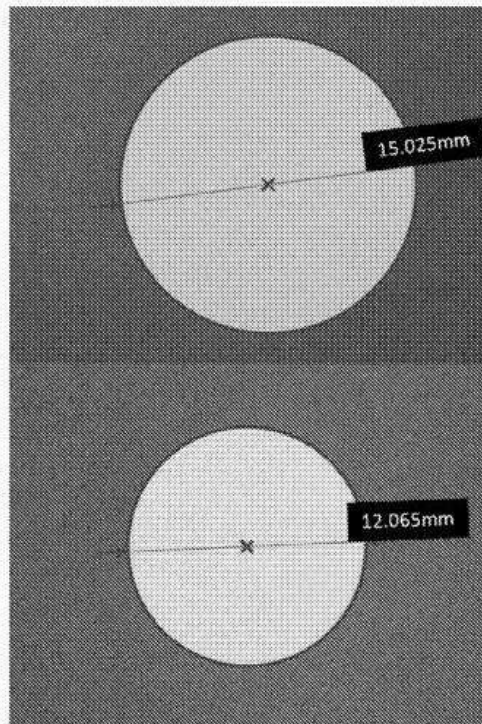
도면2



도면3



도면4



401

402