

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534729

(P2017-534729A)

(43) 公表日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 7/00 (2006.01)	CO8J 7/00 306	4F073
HO1M 10/0565 (2010.01)	CO8J 7/00 CEZ	5G301
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1M 10/0565	5H029
	HO1B 1/06 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2017-522677 (P2017-522677)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月29日 (2015. 4. 29)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月25日 (2017. 4. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/004309
 (87) 国際公開番号 W02016/068424
 (87) 国際公開日 平成28年5月6日 (2016. 5. 6)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0148118
 (32) 優先日 平成26年10月29日 (2014. 10. 29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 517142668
 ザ インダストリー アンド アカデミック
 コオペレーション イン チュンナム
 ナショナル ユニバーシティー (アイエ
 ーシー)
 大韓民国 305-764 デジョン, ユ
 ソン-グ, デハク-ロ, 99 (グン-ド
 ン, チュンナム ナショナル ユニバーシ
 ティー)
 (74) 代理人 100091683
 弁理士 ▲吉▼川 俊雄
 (74) 代理人 100179316
 弁理士 市川 寛奈

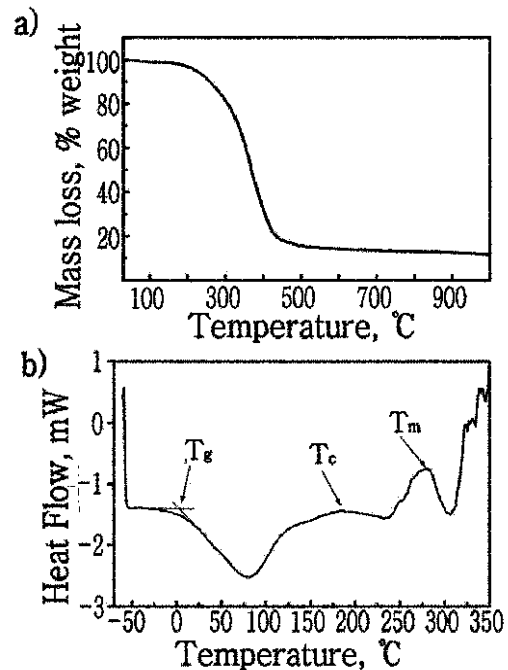
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気-液界面プラズマ重合による高分子薄膜の製造方法及びこれにより製造された高分子薄膜

(57) 【要約】

本発明は、熱特性に優れてゲル高分子電解質のマトリックスに適したプラズマ高分子薄膜の製造方法及び前記方法により製造された高分子薄膜と前記高分子薄膜が適用されたゲル高分子電解質と二次電池に関するもので、より詳細には、液状の高分子モノマーの界面にプラズマを加えて重合することを特徴とするプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法及び前記方法により製造された高分子薄膜と前記高分子薄膜が適用されたゲル高分子電解質と二次電池に関するものである。

【選択図】 図 1 0



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマ重合による高分子薄膜の製造方法において、
液状の高分子モノマーの界面にプラズマを加えて重合することを特徴とするプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 2】

前記液状の高分子モノマーは、基板上にコーティングされた状態で、

(A) 基板上に液状の高分子モノマーをコーティングする段階；

(B) コーティングされた高分子モノマーの界面にプラズマを加えて重合する段階；、および、

(C) 基板からプラズマ重合された高分子を剥離する段階；

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 3】

前記液状の高分子モノマーは、イオン性液体とポリエチレンオキシドの混合物であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 4】

前記イオン性液体は、陽イオンが置換または非置換された 1 - R - 1-メチルピロリジウム (1 - R - 1 - methyl pyrrolidium) または置換または非置換された 1 - R - 3 - メチルイミダゾリウム (1 - R - 3 - methyl imidazolium) で、R は C₃ ~ C₁₆ のアルキル基であり、陰イオンが BF₄⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻ または I⁻ で構成される塩であることを特徴とする請求項 3 に記載のプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 5】

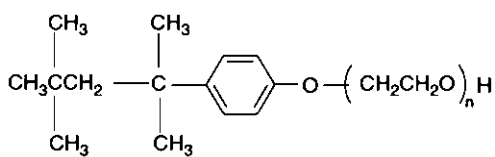
前記ポリエチレンオキシドは、分子量が 200 ~ 2000 であることを特徴とする請求項 3 に記載のプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 6】

上記ポリエチレンオキシドは、

下記化 1 の式、または、Tween 80 であり、

【化 1】



このとき、n = 5 ~ 30 であることを特徴とする請求項 5 に記載のプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 7】

上記ポリエチレンオキシドの含有量は、25モル%以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のプラズマ重合による高分子薄膜の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法により製造されたプラズマ高分子薄膜。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のプラズマ高分子薄膜からなるゲル高分子電解質の高分子マトリックス。

【請求項 10】

イオン性塩を含有する有機電解液が請求項 8 に記載のプラズマ高分子に含浸されていることを特徴とするゲル高分子電解質。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のゲル高分子電解質を含む二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、熱特性に優れてゲル高分子電解質のマトリックスに適したプラズマ高分子薄膜の製造方法及び前記方法により製造された高分子薄膜と前記高分子薄膜が適用されたゲル高分子電解質と二次電池に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

電気、電子、通信、コンピュータ産業や電気自動車などの普及と、電子機器の小型化と軽量化が要求されるに伴い、それらのエネルギー源として使用される高エネルギー密度の電気化学素子の研究が活発に進められている。二次電池は、高エネルギー密度を実現できる代表的な電気化学素子の例であって、外部の電気エネルギーを化学エネルギーの形に変えて保存して、必要に応じ電気エネルギーに転換させる装置である。二次電池は一度使用して、捨てる一次電池に比べて充電によって繰り返し使用が可能のため、経済的、環境的に非常に有用である。二次電池では、鉛コンデンサー、ニッケルカドミウム電池、ニッケル蓄電池、リチウム電池などを挙げることができる。

10

【 0 0 0 3 】

二次電池は、陽極、陰極、陽極と陰極の物理的な接触による電氣的短絡を防止する分離膜と陽極と陰極の間のイオンの移動に実質的な役割をする電解質からなる。上記二次電池用電解質としては、非水系有機溶媒に塩を溶解させた液体電解質が主に使用されている。しかし、有機溶媒の揮発、液漏れや電極材料の退化による爆発の危険性などの安全性に問題が浮き彫りになり、高分子電解質への関心が増大している。

20

【 0 0 0 4 】

高分子電解質は、固体高分子電解質とゲル高分子電解質に分けることができる。固体高分子電解質は、極性基を保有している高分子に塩を添加して解離された塩のイオンが高分子内で移動してイオン伝導度を示すもので、液漏れの防止のための特別な構造が必要なく、フィルム状に加工が容易であり、大面積電池の製作が容易であるという長所がある。しかし、イオン伝導度が液体電解質と比較して非常に小さいので、高温作動型または薄型電池など、いくつかの限られた用途にのみ開発されているのが実情である。

【 0 0 0 5 】

ゲル高分子電解質は、カーボネート系の非水系有機溶媒と塩のようなイオン伝導度と沸点の高い有機溶媒（または可塑剤）を高分子マトリックス内に含浸させ、これにより、イオン伝導度を実装することで、一般的にイオン伝導は、有機溶媒によって発現され、高分子電解質の支持体の役割を担当する。ゲル高分子電解質の高分子マトリックスには、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）とポリビニリデンフルオライド（PVdF）を例に挙げることができる。PEO系の高分子電解質は、常温で約 10^{-8} S/cm のイオン伝導度を示し、融点以上の温度でのみ 10^{-5} S/cm 以上のイオン伝導度を示す。特にガラス転移点と融点が低くて、高温での耐久性が脆弱なため、融点や耐薬品性などの改善が必要である。PAN系とPVdF系のゲル高分子電解質は、物理的な架橋結合による電解質として、時間の経過時に構造が破壊される傾向がある。

30

【 0 0 0 6 】

一方、プラズマ重合は、通常の高分子重合とは異なり、 $0.01 \mu\text{m}$ 厚の超薄膜であっても欠陥がなく、均一な薄膜を形成することができ、単量体が反応器を持っていなくても重合させることができ、モノマーとして選択できる材料の幅が広い。プラズマ重合によって生成された高分子は、一般に高い架橋度と緻密な組織を持ち、このため耐薬品性、耐熱性および機械的特性が優れている。したがって、プラズマ重合された高分子は、ゲル高分子電解質のマトリックスとして適した特性を持つことが期待される。しかし、通常の高分子重合は、真空状態で行われるため、高分子の製造に高いコストがかかり、大面積高分子薄膜の製造や大量生産が難しいという問題がある。

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記のような問題を解消するために、常温、常圧の条件で高分子電解質の高分子マトリックスに適した特性を有するプラズマ高分子薄膜を製造する方法およびこの方法により製造されたプラズマ高分子薄膜を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は、前記プラズマ高分子薄膜で構成され、耐久性が優れた高分子電解質の高分子マトリックスを提供することを他の目的とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の目的は、前記高分子マトリックスが適用され、イオン伝導度が優れたゲル高分子電解質とゲル高分子電解質を含む二次電池を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上述した目的を達成するためになされた本発明のプラズマ高分子の製造方法は、プラズマ重合による高分子薄膜の製造方法において、液状の高分子モノマーの界面にプラズマを加えて重合することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

従来のプラズマ重合は、真空下でガス状の高分子モノマーをプラズマ状態に変換して重合することで、これにより生成された高分子は、基板上にコーティングされた膜の形態で製造される。または高分子モノマー溶液の内にプラズマを発生させて液相プラズマ反応を誘導して高分子を製造することもできる。これに比べて本発明は、液状の高分子モノマー界面にプラズマを発生させることによって気-液の界面で高分子重合が起こるため、溶液の表面から膜の形でポリマーが形成される。プラズマ電極を液状の高分子モノマーの界面から0.1～5mm上に位置させた後、電極に電圧を加えると、液状の高分子モノマーの界面にプラズマを発生させることができる。プラズマ電極の距離が遠すぎると、界面へ伝わるエネルギーが急減するため、プラズマの発生が効率的ではなく、電極の距離が近すぎる場合、界面ではなく、溶液全体にエネルギーが伝達されるので、むしろ界面重合効率的ではない。

20

【 0 0 1 2 】

上記液状の高分子モノマーは、容器に入れられた状態で反応することも可能であるが、より広い表面を持つように基板上にコーティングされた状態で反応することもできる。つまり、(A)基板上に液状の高分子モノマーをコーティングする段階；(B)コーティングされた高分子モノマーの界面にプラズマを加えて重合する段階；と(C)基板からプラズマ重合された高分子を剥離する段階；を含むプラズマ重合による高分子薄膜を製造することができる。

30

【 0 0 1 3 】

基板は、製造される高分子薄膜の形状を決定することで、基板自体が平らであれば、製造される高分子も平らな形状の薄膜が形成され、曲線の基板を使用すると、曲線の表面を有する薄膜が形成される。また、基板に凹凸のパターンが形成されている場合には、やはりパターンが形成された薄膜を得ることができる。基板としては、下記の実施例では、ガラス基板を使用した。前記基板は、単に重合前の反応液をコーティングして形状を維持させるためのもので、基板の材質が限定されるものではない。つまり、アルミニウムやスチールなどの金属やポリエチレンやPDMS(Polydimethylsiloxane)のような高分子樹脂も基板として使用しても差し支えない。

40

【 0 0 1 4 】

基板上に液状の高分子モノマーをコーティングすることは、液体のコーティング方法で利用することができるいくつかの方法を使用してもよい。つまり、スピンコーティング、バークーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ディープコーティングまたはスプレーコーティングなどを使用することができ、これに限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

生成された高分子は、基板から剥離して薄膜状態で得ることができる。高分子の剥離は、

50

物理的に基板から除去することもでき、溶媒に浸漬して、基板と薄膜を分離させることができる。溶媒としては、アセトン、エタノール、メタノール、ヘキサン、ジメチルアセチルアミド(DMAC)などの有機溶媒が効果的であったが、これに限定されるものではない。

【0016】

上記液状の高分子モノマーは、イオン性液体とポリエチレンオキシドの混合物であることが望ましい。

【0017】

上記イオン性液体とは、100以下の温度で液体で存在するイオン性塩を称する。通常の金属陽イオンと非金属陰イオンからなるイオン性塩化合物が800以上の高温で溶けるものとは異なり、イオン性液体は、100以下の低い温度で液体で存在する。代表的な室温イオン性液体には、イミダゾリウム系化合物やピロリジウム系化合物を挙げることができ、これらの化合物は、Nに置換された少なくとも一つの炭素鎖がC3以上の誘導体がイオン性液体の性質を有することが知られている。本発明の実施例では、1-butyl-3-methylimidazolium(BMIM)塩と1-butyl-2,3-dimethylimidazolium(BMMIM)塩だけ例を挙げたが、これに限定されるものではないのは当然である。実際に陽イオンが置換または非置換された1-R-1-メチルピロリジウム(1-R-1-methylpyrrolidium)または置換または非置換された1-R-3-メチルイミダゾリウム(1-R-3-methylimidazolium)で、RはC3~C16のアルキル基であり、陰イオンがBF₄⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻またはI⁻で構成される塩であるインイオン性液体も、事前の実験結果BMIM塩と同様に、プラズマ高分子を形成することができおり、構造的、電気的特性もBMIM塩を使用したプラズマ高分子と同様であった。Rがメチルまたはエチルである場合には、イオン性液体の性質を示しておらず、RがC17以上のイオン性液体は、製造された高分子のイオン伝導度特性が良くなかった。

【0018】

ポリエチレンオキシドは、エチレンオキサイド基を有するモノマーの重合体であって、-(CH₂CH₂O)_n-の繰り返し単位を有するものである。上記ポリエチレンオキシドは、分子量が200~2000の間であり、前記イオン性液体と混合可能なものであればどのようなものでも使用可能であった。分子量が大きすぎる場合には、ポリエチレンオキシドが硬質ワックスの性状を有するために、イオン性液体と均質な混合が困難であった。下記の実施例では、Triton X系とTween系のポリエチレンオキシドのみ例示したが、生成されたプラズマ高分子にC=O結合が生成されることから-(CH₂CH₂O)_n-で構成されたエチレンオキサイド繰り返し単位が反応に関与することで側鎖構造が他の化合物も本発明の方法によりプラズマ高分子を形成することができていることが明らかなので、これに限定されるものではない。Triton X系のポリエチレンオキシドに関してもTriton X-100とTriton X-200のみを代表的に例示したが、エチレンオキサイド繰り返し単位の他のTriton X系化合物も、事前の実験で高分子の形成が可能であった。また、エステル鎖が他のTween20とTween60も本発明の方法によりTween80と同じ様相の高分子を形成した。また、Triton系以外にも、POE nonyl phenyl ether、POE tristyrenated phenyl etherのようなPOE alkyl phenyl etherとTween系以外のPOE lauryl ether、POE stearyl ether、POE oleyl ether、POE tridecyl etherのようなPOE alkyl ether、POE lauryl amine、POE oleyl amine、POE stearyl amineのようなPOE alkyl amineのようなポリエチレンオキシドも本発明のプラズマ高分子形成に使用することができる。

【0019】

イオン性液体とポリエチレンオキシドの混合比は、使用されるイオン性液体とポリエチレンオキシドの種類に応じて、その最適使用量が異なるので、数値を限定することが無意味

10

20

30

40

50

で、当業者であれば、繰り返し実験により最適混合比を選択することは容易である。ただし、Triton X系やTween 80の場合には、全体の混合液中、25モル%以下であることが望ましい。ポリエチレンオキシドの含有量が多すぎる場合には、薄膜形成速度が遅く、薄膜中の単一結合の割合が増え、イオン伝導度特性が劣化された。

【0020】

コーティングされた混合物には、プラズマを加えて重合した。プラズマは常圧で加え高分子重合したが、真空下でプラズマを加えることを排除するものではない。プラズマ反応の条件も使用する反応物に応じて適宜調整することができるのは当然である。また、プラズマの強度や反応時間を調節することによって生成されるプラズマ高分子の厚さを調節することができる。反応時間とプラズマの強さと生成されるプラズマ高分子の厚さは比例している。

10

【0021】

本発明は、また、前記方法によって製造されたプラズマ高分子に関するものである。本発明によるプラズマ高分子は、熱特性に優れ、有機溶媒への耐薬品性も優れている。

【0022】

また、本発明は、上記プラズマ高分子からなるゲル高分子電解質の高分子マトリックスに関するものである。上記プラズマ高分子は、耐熱性と耐薬品性に優れ、機械的強度も優れて、別の分離膜や支持体を使用せずに高分子マトリックスだけでも分離膜や支持体の役割を一緒に行うことができる。

20

【0023】

本発明は、また、イオン性塩を含有する有機電解液が本発明のプラズマ高分子に含浸されていることを特徴とするゲル高分子電解質に関するものである。前記有機電解液に含有されるイオン性塩は、リチウム塩のようなイオン性塩がカーボネート系の有機溶媒に溶解された形であるか、塩自体が有機電解液として作用するイオン性液体であることができる。本発明のゲル高分子電解質は、前記有機電解液が含浸されている高分子マトリックスに特徴があるもので、上記イオン性塩や、有機溶媒またはイオン性液体の具体的な種類は、従来技術で知られていることを当業者であれば、適宜に選択して使用することができるので、これに対する具体的な例は省略する。本発明によるゲル高分子電解質は、常温での厚さが数 μm 程度の場合にも、 10^{-3} 程度の高いイオン伝導度を示し、超薄型の二次電池の製造に使用することができる。

30

【0024】

本発明は、また、前記ゲル高分子電解質を含む二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0025】

以上のように、本発明のプラズマ高分子の製造方法によれば、常温、常圧の温和な条件下、迅速かつ簡単で、環境に優しい方法でゲル高分子電解質の高分子マトリックスに適した特性を有するプラズマ高分子を製造することができる。

【0026】

本発明の方法により製造されたプラズマ高分子を用いたゲル高分子電解質の高分子マトリックスは、熱的、化学的、機械的に安定して耐久性に優れており、別の支持体がなくてもゲル高分子電解質を構成することができる。

40

【0027】

また、本発明のゲル高分子電解質は、数 μm の厚さでもイオン伝導性に優れて超薄型二次電池の製造に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施例で、時間の経過に応じて高分子薄膜が形成されることを示す写真。

【図2】本発明の一実施例により、反応時間に応じて生成された高分子薄膜の断面のSEM画像及び反応時間に対する薄膜の厚さを示したグラフ。

50

【図3】本発明の一実施例により、Triton X - 100の割合に基づいて生成された高分子薄膜の断面のSEM画像とTriton X - 100の割合に対する薄膜の厚さを示したグラフ。

【図4】図3の結果から、低Triton X - 100含有量の部分のTriton X - 100割合に対する薄膜の厚さを拡大したグラフ。

【図5】本発明の一実施例による高分子薄膜のa) ^{13}C MAS - NMR、b) ^1H MAS - NMRおよびFTIRスペクトル。

【図6】本発明の一実施例によるTriton X - 100のM%による高分子薄膜のIRスペクトル。

【図7】本発明の一実施例による高分子薄膜のXPSスペクトルおよびスペクトルから計算した高分子薄膜内の元素の比を表すグラフ。 10

【図8】本発明の一実施例による高分子薄膜のTriton X - 100のM%によるCとFの1s電子に対応するピークを拡大したスペクトル。

【図9】図8のC 1sのピークのシミュレーション結果を示すスペクトル。

【図10】本発明の一実施例による高分子薄膜のDSCとTGAスペクトル。

【図11】本発明の一実施例による高分子薄膜を使用して製作したパウチセルのインピーダンス値を示すグラフ。

【図12】図11のパウチセルのインピーダンスの値から計算された高分子薄膜のイオン伝導度を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】 20

【0029】

以下、添付された図面との事前の実験と実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。しかしながら、これらの実施例は本発明の技術的思想の内容及び範囲を容易に説明するための例示に過ぎず、これらにより本発明の技術的範囲が限定又は変更されない。なお、これらの例示に基づいて本発明の技術的思想の範囲内において種々の変形及び変更が可能であるということはいうまでもない。

【実施例1】

【0030】

実施例1：プラズマ高分子薄膜の製造

1) ポリエチレンオキサイドとイオン性物質のプラズマ高分子薄膜の製造 30

[BMMIM]BF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Sigma-Aldrich, USA)にTriton X - 100 (Sigma-Aldrich, USA)の最終濃度が6M%になるように添加した後ボルテックスミキサー(Vortex Mixer - KMC - 1300V)を使用して、5分間攪拌した。製造された溶液0.5mLをspin-coater (SPIN - 1200D, MIDAS)を使用して20X20mmガラス板の上に5000rpmで15秒間スピニングした。以後常圧プラズマシステム(Ar, 150W, 3lpm)を使用して、10分間重合した。プラズマ電極とスピニングされた薄膜の距離は2mmであった。プラズマ処理されたガラス板は、エタノール中に浸漬してガラス板から薄膜を分離し、アセトンと蒸留水で順次洗浄した後、60℃で1時間乾燥した 40

【0031】

図1は、時間の経過に応じて高分子薄膜が形成されることを示す写真である。プラズマを加える時間が増加するほど厚く不透明な薄膜が形成されることを肉眼で確認することができた。

【0032】

下記表1は、様々な種類のイオン性物質とポリエチレンオキサイドを使用して上記の条件でプラズマ重合を行った結果を示す。下記表1の[BMMIM]BF₄は1-butyl-2,3-methylimidazolium tetrafluoroborateを、EMPyrrBF₄は1-ethyl-1-methylpyrrolidinium t 50

etrafluoroborateを示す。

【0033】

【表1】

	Terpineol	Triton X-100	Triton X-200	Tween 20
[BMIM]BF ₄	no rxn.	薄膜形成	薄膜形成	薄膜形成
[BMIM]Cl	no rxn.	薄膜形成	薄膜形成	薄膜形成
[BMIM]TFSI	no rxn.	no rxn.	no rxn.	no rxn.
[BMIM]Br	no rxn.	薄膜形成	薄膜形成	薄膜形成
[BMMIM]BF ₄	no rxn.	薄膜形成	薄膜形成	薄膜形成
EMPyrr BF ₄	no rxn.	no rxn.	no rxn.	no rxn.
HCl	no rxn.	高分子化	高分子化	高分子化
HAuCl ₄	no rxn.	高分子化	高分子化	高分子化
Triton X-100	no rxn.	no rxn.	no rxn.	no rxn.

10

【0034】

表1で確認できるように、ポリエチレンオキシドではないterpineolはイオン性物質の種類とは無関係に重合反応が起こらず、イオン性物質を添加していない場合も使用したポリエチレンオキシドの種類とは無関係に重合反応が起こらなかった。イオン性液体ではなく、固相のイオン塩であるEMPyrr BF₄も重合反応が起こらなかった。また、イオン性物質で無機酸のHClまたは無機塩のHAuCl₄を使用した場合には、重合反応により高分子は形成されたが、薄膜の形態ではなく、粉末や塊状の形で製造された。これに対し、イオン性液体であるイミダゾリウム塩は、ポリエチレンオキシドと重合反応により高分子薄膜を生成した。ただし、[BMIM]TFSIは重合反応が起こらなかったが、これはTFSI⁻が重合反応に関与するラジカルを消去させるためだと考えられる。

20

【0035】

2) 反応時間の变化に伴うプラズマ高分子薄膜の製造

30

反応時間を1~30分に調節したことを除いては、1)と同様の方法でTriton X-100と[BMIM]BF₄をプラズマ重合した後、高分子薄膜を分離して、断面を走査電子顕微鏡(SEM、JEOJ、JSM-7000F、USA)で観察し、その結果を図2に示した。図2のa)~d)は、それぞれ1、2、6、10分間プラズマ重合反応して生成された高分子薄膜の断面のSEM画像であり、e)は、反応時間に伴う薄膜の厚さを示したグラフである。

【0036】

図2の画像とグラフで確認できるように、プラズマ高分子薄膜の厚さは、初期には反応時間に比例して増加し、以後には反応時間の経過に応じて、コーティングされた前駆体がすべて高分子化されれば反応時間が増加しても、薄膜の厚さは一定に保たれた。

40

【0037】

3) イオン性液体とポリエチレンオキシドの割合の変化に伴うプラズマ高分子薄膜の製造 Triton X-100のM%を0.3~4.8M%に調節したことを除いては、1)と同様の方法でTriton X-100と[BMIM]BF₄を6分間プラズマ重合した後(このとき、Ar flowは5 lpm)、高分子薄膜を分離して、断面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、その結果を図3に示した。図3のa)~g)は、それぞれ0.3、0.7、1.5、3、6、12、および24M%のTriton X-100を使用して、6分間プラズマ重合反応して生成された高分子薄膜の断面のSEM画像であり、e)は、Triton X-100の割合に対する薄膜の厚さを示したグラフである。図3からイオン性液体とポリエチレンオキシドのモル比は、薄膜の厚さに影響を与えることがわかる。

50

図4は、Triton X - 100の含有量が0 ~ 3 M %である区間を拡大したグラフで Triton X - 100の含有量が1 . 5 M %と非常に低い場合に最も厚いフィルムを製造することができることを示している。

【実施例2】

【0038】

実施例2：プラズマ高分子薄膜の構造解析

実施例1で製造したプラズマ高分子薄膜の構造をsolid - NMR (Agilent 400 MHz 54 mm NMR DD2、USA)、IR (Nicolet 670、USA) およびXPS (Thermo Scientific MultiLab 2000) を使用して分析し、熱重量分析器 (TGA / DSC 1、Mettler - Toledo Inc.) を使用して熱特性を分析した。下記の実施例では、Triton X - 100と [BMIM] BF₄ のプラズマ高分子を試料に分析し、特別な記載がない限り6 M %の Triton X - 100と [BMIM] BF₄ を用いて実施例1の1) の記載の方法に基づいて10分間プラズマ重合した高分子を試料として使用して分析した結果を示す。分析に使用した機器は、次のとおりである。

10

【0039】

1) solid - NMRおよびFTIRを用いた構造解析

図5は、高分子薄膜のa) ¹³C MAS - NMR、b) ¹H MAS - NMR (15 kHz) およびFTIRスペクトルを示す。IRスペクトルからプラズマ高分子でイミダゾリウム環のC - Hのピークが弱くなって、C = CおよびC = O結合が生成されたことを確認できた。

20

【0040】

図6は、Triton X - 100のM %による高分子薄膜のIRスペクトルを示し、内部にはC = O結合およびC = C結合を示すピーク領域を拡大して示した。また、表2には、Triton X - 100のM %によるC = C結合 (1660 cm⁻¹) とC = O結合 (1725 cm⁻¹) を示すピークの相対的な強さ (I₁₆₆₀ / I₁₇₂₅) を計算して、結果を記載した。

【0041】

【表2】

Triton X-100 M%	I ₁₆₆₀ /I ₁₇₂₅
1.5	0.92
3	1.06
6	1.15
12	1.88
24	1.86

30

【0042】

図6と表2からTriton X - 100の含有量が増加するほど、高分子中のC = C結合に比べてC = O結合の割合がますます減少することが分かり、C - O - C結合が赤方偏移 (レッドシフト) することからC - O - C結合に共役化することができると推測することができる。

40

【0043】

2) XPS (X - ray photoelectron spectroscopy) を利用した構造解析

図7のa) は代表的な高分子薄膜のXPSスペクトルであり、b) は、XPSスペクトルから計算したTriton X - 100のM %による高分子薄膜中の元素の比を示すグラフである。また、Triton X - 100のM %によるプラズマ重合された高分子で元素の

50

%とその割合をそれぞれ表3と表4に示した。

【0044】

【表3】

Triton X-100 M%	元素の含量 (%)				
	C	N	O	F	B
1.5	69.91	2.55	22.55	2.78	2.21
3	73.18	1.28	21.65	1.69	1.28
6	74.51	1.24	21.96	1.39	0.90
12	75.56	0.92	21.75	1.04	0.74
24	75.30	0.99	21.27	1.20	1.23

10

【0045】

【表4】

Triton X-100 M%	元素の含量の割合			
	O/C	F/C	N/C	B/C
1.5	0.322558	0.039765	0.036475	0.031612
3	0.295846	0.023094	0.017491	0.017491
6	0.294726	0.018655	0.016642	0.012079
12	0.287851	0.013764	0.012176	0.009794
24	0.282470	0.015936	0.013147	0.016335

20

【0046】

Triton X-100の含量が増加するにつれて、[BMIM]BF₄の含量が相対的に減少し、高分子でも[BMIM]BF₄のみ含有されているF、N、Bの含有量が減少するのを見ることができる。また、Triton X-100の含有量が増加するにつれて、O/Cの比が減少することは、図6及び表2のC=C/C=O結合比と密接な関連があると考えられる。つまり、Triton X-100の含有量が増加するにつれて、イオン性液体とTriton X-100との間の架橋(cross-linking)よりTriton X-100との間の架橋が増加し、その結果、架橋形成の過程でCOやCO₂などの形で酸素原子が削除されによってO/Cの比が減少すると解釈することができる。

30

【0047】

図8のa)とb)は、それぞれTriton X-100のM%によるCとFの1sの電子に対応するピークを拡大したスペクトルである。Cの1sの電子のピークはTriton X-100の含有量に応じてピークが低エネルギー側に偏移(shift)することを示した。ついて、1.5M%と24M%のTriton X-100によって製造されたプラズマ高分子のCの1sピークのコンポーネントを高分子をなす結合の形態を考慮して解析した(Plasmas and Polymers, Vol. 7, No. 4, 311-325, December 2002)。図9は、各ピークのシミュレーション結果を示すスペクトルであり、これを構成するピークの割合を表5に示した。分析結果からTriton X-100の含有量が増加するほどC=O、C-F結合が大きく減少し、C-C結合の割合が増加することを確認することができる。また、C=C/C=Oの割合は、約2倍程度増加し、IRスペクトルのピーク強度の比で得られた結果と一致した。

40

【0048】

【表 5】

Triton X-100 (M%)	%					C=C/C=O
	C=C	C-C	C-O-C	C=O	C-F	
1.5	5.07 (286eV)	27.48 (286.7eV)	40.67 (288.2eV)	14.02 (288.9eV)	12.76 (290eV)	0.36
24	5.08 (285.6eV)	41.44 (286.4eV)	36.88 (287.9eV)	8.08 (288.2eV)	7.82 (288.7eV)	0.72

【0049】

10

3) 熱特性の分析

プラズマ重合された高分子薄膜を熱重量分析装置を使用して分析した。図10は、高分子薄膜を10 /minの速度で25 から1000 に加熱して得られたDSCとTGAスペクトルであり、高分子の分解温度が200 以上で熱的に非常に安定であることを確認できた。また、DSCスペクトルから測定した T_g と T_m は、それぞれ3.11 と279.50 であった。

【0050】

従来のゲル高分子電解質は、 T_m がPEOは、40~50 、PVDFやPMMAが160 程度で低いために、高温での耐久性が脆弱した。しかし、本発明によるプラズマ高分子の場合 T_m が約300 程度でこれを適用した機器の駆動温度も従来に比べて増加することができる。

20

【実施例3】

【0051】

実施例3：プラズマ高分子薄膜の電気的特性の分析

実施例1で製造したプラズマ高分子薄膜の電気的特性を測定するために、ニッケル電極に挟んで薄膜電池を作製した。電解質として1MのLiPF₆/DMCを0.5mL添加し、密封された試料を150 で3秒間安定化させた後使用した。電池をリード線を使用してpotentiostat (IVIUMSTAT、Ivium Technologies) に接続し、交流インピーダンス法により試料の抵抗値を測定した。図11は、測定されたインピーダンスの値を示すグラフであり、前記グラフから計算された試料の抵抗値(R_b)と厚さ(l)と高分子電解質の面積(A)からイオン伝導度()を下記数式1により算出し、その結果を図12に示した。

30

【0052】

【数1】

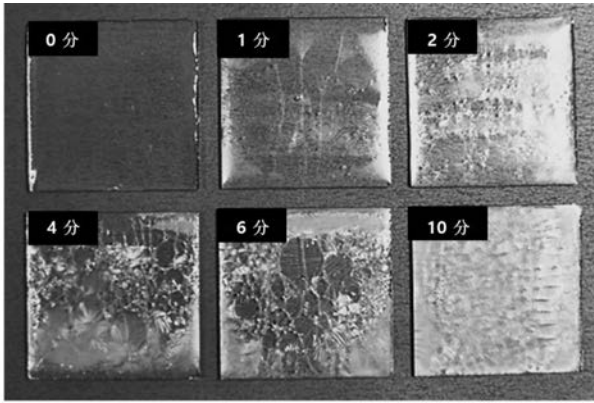
$$\sigma = \frac{l}{R_b A}$$

【0053】

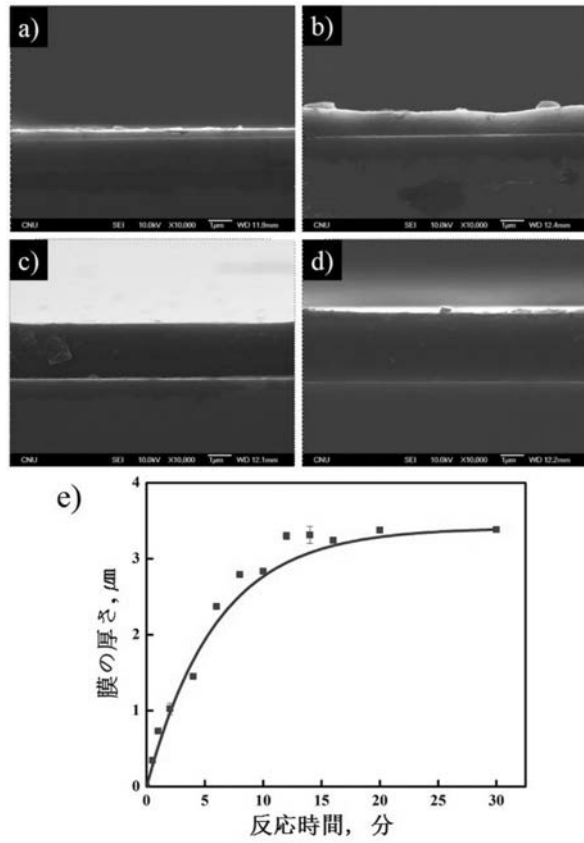
図12は、Triton X-100の含有量が増加するにつれて、電気伝導度が低くなることを示し、これは、IRおよびXPSスペクトルでTriton X-100の含有量が増加するほどC=C/C=Oの値が増加したと、XPSスペクトルの解析でC=O、C-Fなどの極性結合の割合が減少するという事実で予測した結果と一致した。また、Triton X-100の含有量が6%以下の場合 10^{-4} 以上に高いイオン伝導度を示した。

40

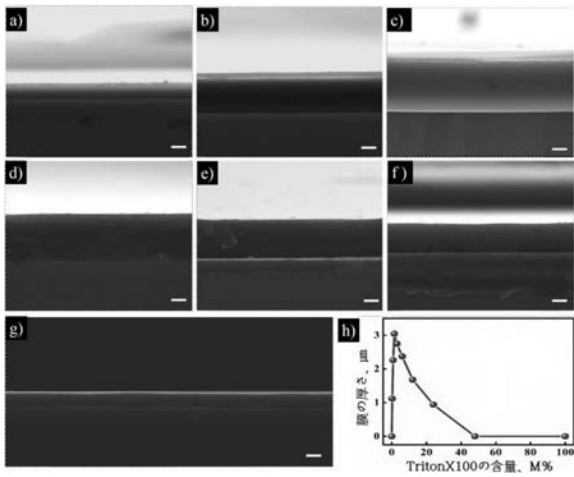
【 図 1 】



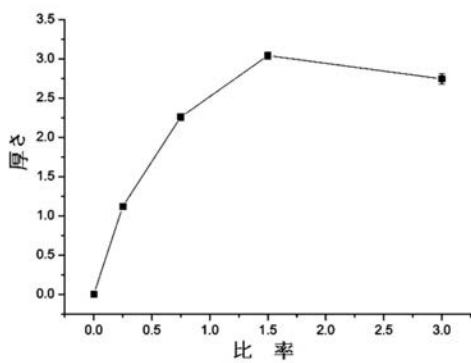
【 図 2 】



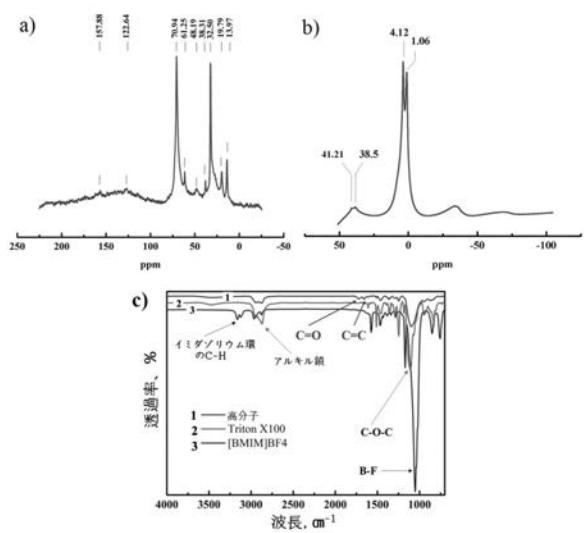
【 図 3 】



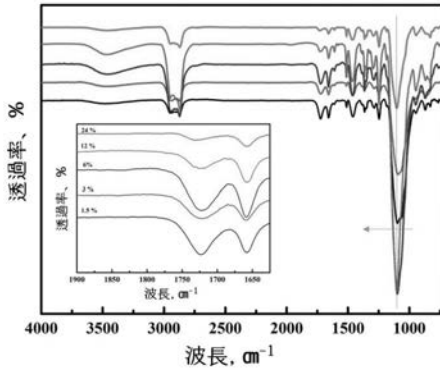
【 図 4 】



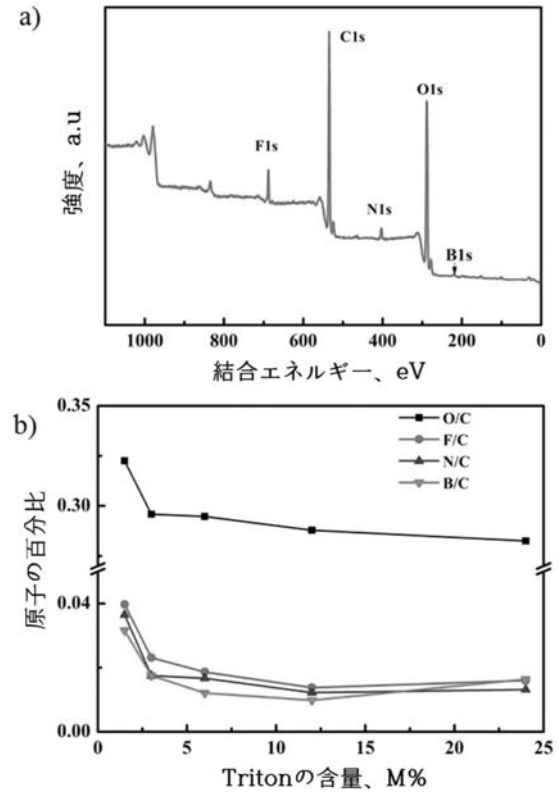
【 図 5 】



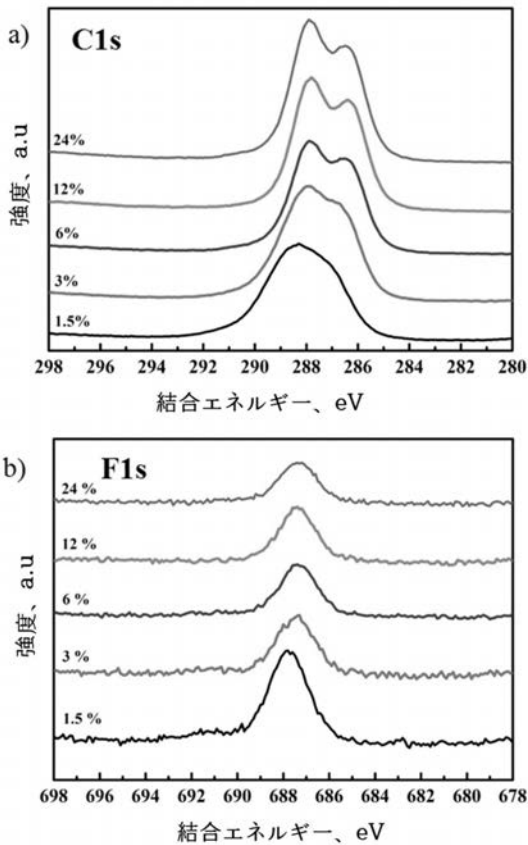
【 図 6 】



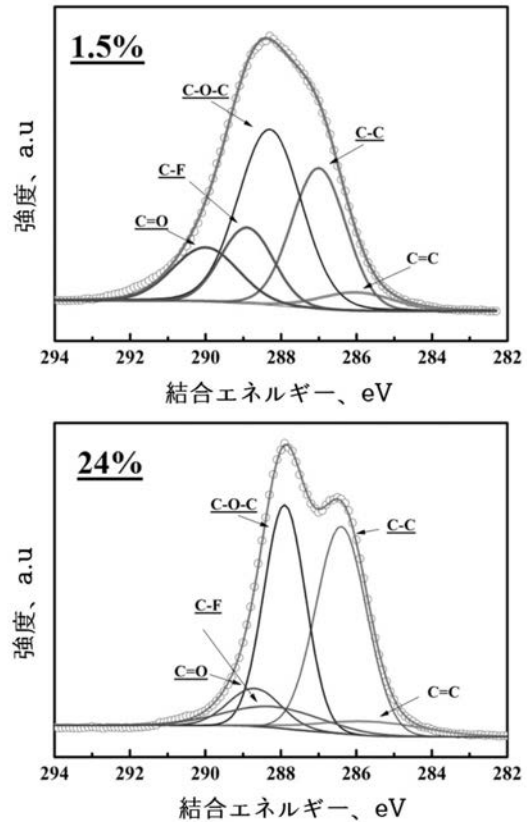
【 図 7 】



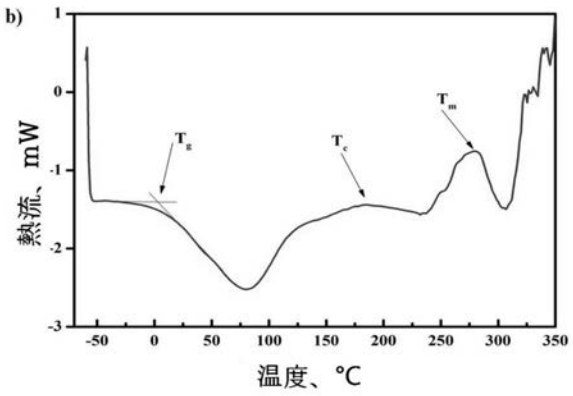
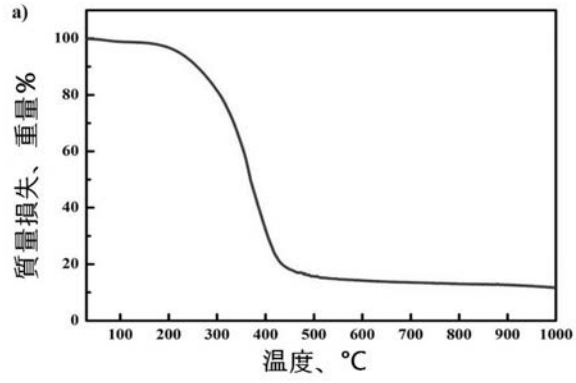
【 図 8 】



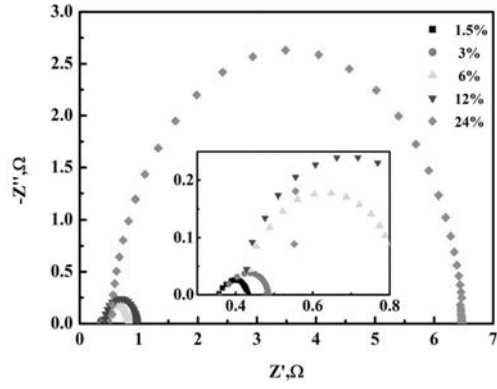
【 図 9 】



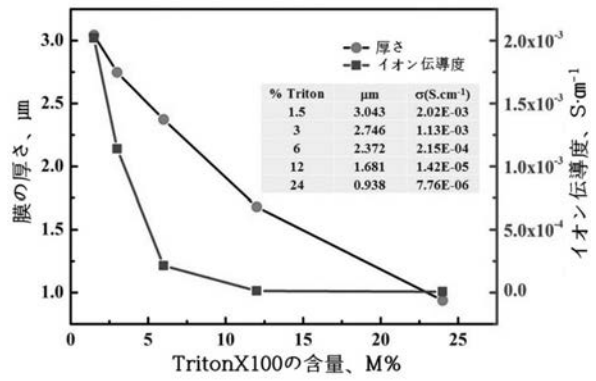
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】




【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/004309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 5/22(2006.01)i, C08J 7/18(2006.01)i, C08G 65/48(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 5/22; H01M 10/0565; H01M 10/05; H01M 10/058; C25B 13/04; G02F 1/15; H01M 10/052; C08J 7/18; C08G 65/48; C08J 3/28 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: plasma, thin film, liquid phase, electrolyte, secondary battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004-0186189 A1 (MULLER, Jorg et al.) 23 September 2004 See abstract; claims 1, 2, 5-8; and paragraph [0001].	1,2,8-11
Y		3-7
Y	KR 10-2012-0109905 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 09 October 2012 See abstract; claims 1, 14, 16, 21; and paragraph [0050].	3-7
A	KR 10-2013-0115246 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA et al.) 21 October 2013 See abstract; and claims 1, 8-12.	1-11
A	KR 10-2006-0045803 A (LG CHEM, LTD.) 17 May 2006 See abstract; and claims 1-3, 11, 12.	1-11
A	KR 10-2001-0025694 A (KIM, Sung O) 06 April 2001 See abstract; and claims 1, 5.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 21 AUGUST 2015 (21.08.2015)		Date of mailing of the international search report 01 SEPTEMBER 2015 (01.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/004309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2004-0186189 A1	23/09/2004	AT 312780 T	15/12/2005
		AU 2002-328339 A8	29/01/2003
		CA 2448447 A1	23/01/2003
		DE 10133739 A1	30/01/2003
		DK 1275596 T3	10/04/2006
		EP 1275596 A1	15/01/2003
		EP 1275596 B1	14/12/2005
		EP 1497682 A2	19/01/2005
		ES 2256365 T3	16/07/2006
		JP 2005-520001 A	07/07/2005
		KR 10-2004-0014572 A	14/02/2004
		PT 1275596 E	31/05/2006
		PT 1275596 T	31/05/2006
		WO 03-007411 A2	23/01/2003
		WO 2003-007411 A3	04/11/2004
		KR 10-2012-0109905 A	09/10/2012
JP 2014-514698 A	19/06/2014		
US 2014-0011094 A1	09/01/2014		
WO 2012-134029 A1	04/10/2012		
KR 10-2013-0115246 A	21/10/2013	CN 103181016 A	26/06/2013
		EP 2617093 A2	24/07/2013
		JP 2013-541143 A	07/11/2013
		WO 2012-037171 A2	22/03/2012
		WO 2012-037171 A3	02/08/2012
KR 10-2006-0045803 A	17/05/2006	AU 2005-248272 A1	08/12/2005
		AU 2005-248272 B2	08/05/2008
		AU 2005-248272 B9	25/09/2008
		CN 1934212 A	21/03/2007
		CN 1934212 B	22/12/2010
		EP 1737924 A1	03/01/2007
		JP 2007-529781 A	25/10/2007
		TW 1320428 A	11/02/2010
		TW 1320428 B	11/02/2010
		US 2005-0231785 A1	20/10/2005
		US 7411716 B2	12/08/2008
WO 2005-116161 A1	08/12/2005		
KR 10-2001-0025694 A	06/04/2001	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/004309

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/22(2006.01)i, C08J 7/18(2006.01)i, C08G 65/48(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류 기제) C08J 5/22; H01M 10/0565; H01M 10/05; H01M 10/058; C25B 13/04; G02F 1/15; H01M 10/052; C08J 7/18; C08G 65/48; C08J 3/28 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 플라즈마, 박막, 액상, 전해질, 이차전지

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기제	관련 청구항
X	US 2004-0186189 A1 (MULLER, JORG 등) 2004.09.23 요약; 청구항 1, 2, 5-8; 및 단락 [0001] 참조.	1, 2, 8-11
Y		3-7
Y	KR 10-2012-0109905 A (포항공과대학교 산학협력단) 2012.10.09 요약; 청구항 1, 14, 16, 21; 및 단락 [0050] 참조.	3-7
A	KR 10-2013-0115246 A (미국 캘리포니아 대학 등) 2013.10.21 요약; 및 청구항 1, 8-12 참조.	1-11
A	KR 10-2006-0045803 A (주식회사 엘지화학) 2006.05.17 요약; 및 청구항 1-3, 11, 12 참조.	1-11
A	KR 10-2001-0025694 A (김성오) 2001.04.06 요약; 및 청구항 1, 5 참조.	1-11

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:	
"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌	"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌	"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌	"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌	
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌	"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 08월 21일 (21.08.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 09월 01일 (01.09.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 장봉호 전화번호 +82-42-481-3353
---	------------------------------------

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/004309

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2004-0186189 A1	2004/09/23	AT 312780 T AU 2002-328339 A8 CA 2448447 A1 DE 10133739 A1 DK 1275596 T3 EP 1275596 A1 EP 1275596 B1 EP 1497882 A2 ES 2256365 T3 JP 2005-520001 A KR 10-2004-0014572 A PT 1275596 E PT 1275596 T WO 03-007411 A2 WO 2003-007411 A3	2005/12/15 2003/01/29 2003/01/23 2003/01/30 2006/04/10 2003/01/15 2005/12/14 2005/01/19 2006/07/16 2005/07/07 2004/02/14 2006/05/31 2006/05/31 2003/01/23 2004/11/04
KR 10-2012-0109905 A	2012/10/09	EP 2693555 A1 JP 2014-514698 A US 2014-0011094 A1 WO 2012-134029 A1	2014/02/05 2014/06/19 2014/01/09 2012/10/04
KR 10-2013-0115246 A	2013/10/21	CN 103181016 A EP 2617093 A2 JP 2013-541143 A WO 2012-037171 A2 WO 2012-037171 A3	2013/06/26 2013/07/24 2013/11/07 2012/03/22 2012/08/02
KR 10-2006-0045803 A	2006/05/17	AU 2005-248272 A1 AU 2005-248272 B2 AU 2005-248272 B9 CN 1934212 A CN 1934212 B EP 1737924 A1 JP 2007-529781 A TW I320428 A TW I320428 B US 2005-0231785 A1 US 7411716 B2 WO 2005-116161 A1	2005/12/08 2008/05/08 2008/09/25 2007/03/21 2010/12/22 2007/01/03 2007/10/25 2010/02/11 2010/02/11 2005/10/20 2008/08/12 2005/12/08
KR 10-2001-0025694 A	2001/04/06	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 チェ, ホ - ソク

大韓民国 305 - 500 デジョン, ユソン - グ, ベユル 1 - ロ, 147, デウ プルジオ
ハイム アパート, 203 - 104

(72)発明者 トラン, コック シー

大韓民国 305 - 764 デジョン, ユソン - グ, デハク - ロ, 99, チュンナム ナショナル
ユニバーシティー, ケミカル エンジニアリング デパートメント

Fターム(参考) 4F073 AA05 BA27 BB01 CA01

5G301 CA30 CD01 CE01

5H029 AJ06 AJ14 AM16 CJ11 CJ22 CJ23 HJ02 HJ11