(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096687
(43) 공개일자 2025년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/16 (2006.01) *C08J 3/09* (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/16 (2013.01)
C08J 3/09 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7007440
(22) 출원일자(국제) 2023년09월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/035492
(87) 국제공개번호 WO 2024/090132
국제공개일자 2024년05월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-171253 2022년10월26일 일본(JP)

(71) 출원인
스텔라 케미파 코포레이션
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 후시미마치 4쵸메 1방 1고
(72) 발명자
야마모토, 히로야
일본 5950075 오사카후 이즈미오츠시 린카이쵸 1쵸메 41반치 스텔라 케미파 코포레이션 이즈미 고죠 내
후지와라, 게이고
일본 5950075 오사카후 이즈미오츠시 린카이쵸 1쵸메 41반치 스텔라 케미파 코포레이션 이즈미 고죠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상욱, 오현식, 이석재

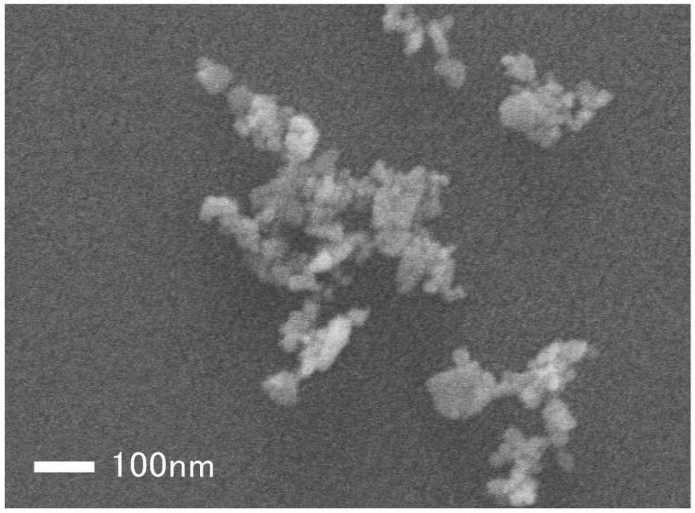
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **불화물 입자의 분산액**

(57) 요 약

종래의 계면 활성제를 포함하는 분산제를 사용하지 않아도 불화물 입자를 양호하게 분산시켜, 반사 방지막 등의 광학막의 광학 재료나 이차 전지의 전극 재료 등에 적합한 불화물 입자의 분산액을 제공한다. 본 발명에 관한 불화물 입자의 분산액은, 유기 용매와, 상기 유기 용매 중에 분산되어 있는 불화물 입자와, 상기 불화물 입자를 분산시키는 분산제로서의 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 27/16 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
C08J 2327/16 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
도미사키, 메구미
일본 5950075 오사카후 이즈미오츠시 린카이쵸 1쵸메 41반치 스텔라 케미파 코포레이션 이즈미 고죠 내
니시다, 데츠오
일본 5950075 오사카후 이즈미오츠시 린카이쵸 1쵸메 41반치 스텔라 케미파 코포레이션 이즈미 고죠 내
하세베, 루이
일본 5950075 오사카후 이즈미오츠시 린카이쵸 1쵸메 41반치 스텔라 케미파 코포레이션 이즈미 고죠 내
우라야, 마사노리
일본 5950075 오사카후 이즈미오츠시 린카이쵸 1쵸메 41반치 스텔라 케미파 코포레이션 이즈미 고죠 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 용매와,

상기 유기 용매 중에 분산되어 있는 불화물 입자와,

상기 불화물 입자를 분산시키는 분산제로서의 폴리불화비닐리덴을 포함하는, 불화물 입자의 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴의 함유량이, 상기 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 내지 3질량%의 범위 내인, 불화물 입자의 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불화물 입자의 함유량이, 상기 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 1질량% 내지 20질량%의 범위 내인, 불화물 입자의 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 불화물 입자가, 이하의 화학식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 화합물, 불화바륨스트론튬란탄 및 불화바륨스트론튬세륨의 어느 불화물의 입자를 적어도 1종 포함하는, 불화물 입자의 분산액.

$$M^1_aM^2_bF_{(a+2b)} \quad (1)$$

(식 중, M^1은 알칼리 금속이고, M^2는 알칼리 토류 금속이고, a 및 b는 $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 1$의 조건을 충족시키는 정수이다.)

$$M^1_cM^3_dF_{(c+3d)} \quad (2)$$

(식 중, M^1은 알칼리 금속이고, M^3은 Al, Y 또는 란타노이드이고, c 및 d는 $0 \leq c \leq 5$, $0 < d \leq 3$의 조건을 충족시키는 정수이다.)

$$M^2M^3F_5 \quad (3)$$

(식 중, M^2는 알칼리 토류 금속이고, M^3은 Al, Y 또는 란타노이드이다.)

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 $M^1_aM^2_bF_{(a+2b)}$가 LiF, CaF_2, 또는 MgF_2인, 불화물 입자의 분산액.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 $M^1_cM^3_dF_{(c+3d)}$가 AlF_3, Na_3AlF_6, $Na_5Al_3F_{14}$, LaF_3, CeF_3, YF_3, YbF_3, $NaYF_4$, 또는 $NaYbF_4$인, 불화물 입자의 분산액.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 $M^2M^3F_5$가, $BaLaF_5$, $BaCeF_5$, $SrLaF_5$, 또는 $SrCeF_5$인, 불화물 입자의 분산액.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 유기 용매가, N-메틸-피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드 및 디메틸아세트아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 불화물 입자의 분산액.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 반사 방지막 등의 광학막에 있어서의 광학 재료나, 이차 전지의 전극 재료에 적합한 불화물 입자의 분산액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 불화물(불소 화합물)은 광학막이나 이차 전지 등의 분야에 있어서, 광학 재료나 전극 재료로서 이용되고 있다. 불화물은, 산화물 등과 비교하여 굴절률이 낮다는 특성이 있다. 그 때문에 불화물의 입자는, 특허문헌 1에 개시되어 있는 바와 같이, 반사 방지막의 충전 재료(필러)에 사용되고 있다. 또한 불화물의 입자는, 특허문헌 2 내지 4에 기재된 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 이차 전지에 있어서, 전극 재료로서도 사용되고 있다.

[0003] 여기서, 반사 방지막의 막 두께는, 통상적으로, 100㎚ 정도이기 때문에, 충전 재료에 사용되는 불화물의 입자로서는, 그 입경이 막 두께보다도 작은 것이 요구된다. 또한, 이차 전지의 전극 재료에 사용되는 경우에 있어서도, 미립자의 불화물을 사용함으로써, 전지 성능의 향상에 기여하는 경우가 있다(특허문헌 3 및 4).

[0004] 그러나 불화물에 한정되지 않고 미립자의 분체는, 그 1차 입자가 응집하여 2차 응집체를 형성한다. 불화물을 2차 응집체의 상태로 사용한 경우에는, 입경이 너무 크기 때문에, 전술한 광학 재료나 전극 재료에는 적합하지 않은 경우가 있다. 따라서, 통상적으로는, 유기 용매 등의 분산매 중에 불화물의 입자를 분산시켜 사용한다.

[0005] 이러한 불화물 입자의 분산액에 있어서는, 불화물 입자의 분산성을 향상시키거나, 혹은 양호한 분산 상태를 유지하기 위해 분산제가 첨가된다(특허문헌 5). 또한 분산제로서는, 예를 들어 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르(굴절률 n=1.46) 등의 계면 활성제가 사용된다. 그러나, 이와 같은 계면 활성제는 굴절률이 높기 때문에, 가령 굴절률이 작은 불화물 입자를 사용해도, 반사 방지막 자체의 굴절률을 크게 한다는 문제가 있다. 또한 이차 전지에 있어서도, 전극 중에 계면 활성제가 잔존하고 있으면 전지 특성을 저하시킨다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-195693호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-191983호

(특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제2008-536285호

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2019-169438호

(특허문헌 0005) 일본 특허 제4655614호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이고, 그 목적은, 종래의 계면 활성제를 포함하는 분산제를 사용하지 않아도 불화물 입자를 양호하게 분산시켜, 반사 방지막 등의 광학막의 광학 재료나 이차 전지의 전극 재료 등에 적합한 불화물 입자의 분산액을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 불화물 입자의 분산액은, 상기한 과제를 해결하기 위해, 유기 용매와, 상기 유기 용매 중에 분산되어 있는 불화물 입자와, 상기 불화물 입자를 분산시키는 분산제로서의 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기한 구성에 있어서는, 상기 폴리불화비닐리덴의 함유량이, 상기 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 내지 3질량%의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0010] 상기한 구성에 있어서는, 상기 불화물 입자의 함유량이, 상기 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 1질량% 내지 20질량%의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0011] 상기한 구성에 있어서는, 상기 불화물 입자가, 이하의 화학식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 화합물, 불화바륨스트론튬란탄 및 불화바륨스트론튬세륨의 어느 불화물의 입자를 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하다.

[0012] $$M^1{}_aM^2{}_bF_{(a+2b)} \quad (1)$$

[0013] (식 중, M^1은 알칼리 금속이고, M^2는 알칼리 토류 금속이고, a 및 b는 $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 1$의 조건을 충족시키는 정수이다.)

[0014] $$M^1{}_cM^3{}_dF_{(c+3d)} \quad (2)$$

[0015] (식 중, M^1은 알칼리 금속이고, M^3은 Al, Y 또는 란타노이드이고, c 및 d는 $0 \leq c \leq 5$, $0 < d \leq 3$의 조건을 충족시키는 정수이다.)

[0016] $$M^2M^3F_5 \quad (3)$$

[0017] (식 중, M^2는 알칼리 토류 금속이고, M^3은 Al, Y 또는 란타노이드이다.)

[0018] 상기한 구성에 있어서는, 상기 $M^1{}_aM^2{}_bF_{(a+2b)}$가 LiF, CaF_2 또는 MgF_2인 것이 바람직하다.

[0019] 상기한 구성에 있어서는, 상기 $M^1{}_cM^3{}_dF_{(c+3d)}$가 AlF_3, Na_3AlF_6, $Na_5Al_3F_{14}$, LaF_3, CeF_3, YF_3, YbF_3, $NaYF_4$, 또는 $NaYbF_4$인 것이 바람직하다.

[0020] 상기한 구성에 있어서는, 상기 $M^2M^3F_5$가, $BaLaF_5$, $BaCeF_5$, $SrLaF_5$, 또는 $SrCeF_5$인 것이 바람직하다.

[0021] 상기한 구성에 있어서는, 상기 유기 용매가, N-메틸-피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드 및 디메틸아세트아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 불화물 입자의 분산액에 의하면, 폴리불화비닐리덴을 함유시킴으로써, 불화물 입자를 유기 용매 중에 양호하게 분산시킬 수 있다. 이에 의해, 본 발명에서는, 예를 들어 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르(굴절률 n=1.46)와 같은, 종래의 계면 활성제를 포함하는 분산제의 사용을 생략할 수 있다. 폴리불화비닐리덴의 굴절률은 1.42이고, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르보다도 굴절률의 값이 작으므로, 예를 들어 본 발명의 불화물 입자의 분산액을 사용하여 반사 방지막 등의 광학막을 형성한 경우에는, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르를 사용한 종래의 광학막과 비교하여, 광학막 자체의 굴절률의 증대를 억제 또는 저감시킬 수 있다. 또한, 폴리불화비닐리덴은, 이차 전지의 전극 활물질의 도전 보조제에도 사용되는 화합물이고, 종래의 계면 활성제를 포함하는 분산제와 같이 전지 특성을 저하시키는 경우도 없다. 그 때문에, 본 발명의 불화물 입자의 분산액은, 예를 들어 이차 전지의 전극 재료에도 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 관한 불화리튬 입자를 나타내는 전자 현미경 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] (불화물 입자의 분산액)

[0025] 본 실시 형태에 관한 불화물 입자의 분산액(이하, 「분산액」이라고 하는 경우가 있다.)에 대하여, 이하에 설명한다.

[0026] 본 실시 형태의 분산액은 불화물 입자와, 폴리불화비닐리덴과, 유기 용매를 적어도 포함한다. 불화물 입자는 유기 용매 중에 분산된 상태로 존재한다. 또한, 본 실시 형태의 분산액은, 불화물 입자와, 폴리불화비닐리덴과, 유기 용매만을 포함하는 양태여도 된다.

[0027] 여기서 본 명세서에 있어서 「분산액」이란, 액체의 분산매에 분산질이 분산되어 있는 상태의 것을 말한다. 따라서, 「분산액」에는, 고체의 분산매에 분산질이 분산되고, 유동성이 상실된 고체 콜로이드(오르가노겔)와 같은 분산체는 포함하지 않는다.

[0028] 상기 불화물 입자는, 이하의 화학식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 화합물, 불화바륨스트론튬란탄($BaSrLaF_7$), 불화바륨스트론튬세륨($BaSrCeF_7$)의 어느 불화물의 입자를 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하다.

[0029] $$M^1{}_aM^2{}_bF_{(a+2b)} \quad (1)$$

[0030] (식 중, M^1은 알칼리 금속이고, M^2는 알칼리 토류 금속이고, a 및 b는 $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 1$의 조건을 충족시키는 정수이다.)

[0031] $$M^1{}_cM^3{}_dF_{(c+3d)} \quad (2)$$

[0032] (식 중, M^1은 알칼리 금속이고, M^3은 Al, Y 또는 란타노이드이고, c 및 d는 $0 \leq c \leq 5$, $0 < d \leq 3$의 조건을 충족시키는 정수이다.)

[0033] $$M^2M^3F_5 \quad (3)$$

[0034] (식 중, M^2는 알칼리 토류 금속이고, M^3은 Al, Y 또는 란타노이드이다.)

[0035] M^1에 있어서의 알칼리 금속으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있다. 또한, M^2에 있어서의 알칼리 토류 금속으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬 등을 들 수 있다. 또한, M^3에 있어서의 란타노이드로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬을 들 수 있다.

[0036] $M^1{}_aM^2{}_bF_{(a+2b)}$는 구체적으로는, 예를 들어 불화리튬(LiF), 불화나트륨(NaF), 불화마그네슘(MgF_2), 불화칼슘(CaF_2), 불화바륨(BaF_2), 불화리튬칼슘($LiCaF_3$), 불화리튬마그네슘($LiMgF_3$), 불화리튬바륨($LiBaF_3$), 불화나트륨칼슘($NaCaF_3$), 불화나트륨마그네슘($NaMgF_3$), 불화나트륨바륨($NaBaF_3$), 불화칼륨칼슘($KCaF_3$), 불화칼륨마그네슘($KMgF_3$), 불화칼륨바륨($KBaF_3$) 등을 들 수 있다. 이들 불화물의 입자 중, 굴절률의 값이 작다는 관점에서는, 불화리튬, 불화칼슘, 불화마그네슘, 불화나트륨마그네슘 및 불화칼륨마그네슘이 바람직하다.

[0037] $M^1{}_cM^3{}_dF_{(c+3d)}$는 구체적으로는, 예를 들어 불화알루미늄(AlF_3), 불화이트륨(YF_3), 불화란탄(LaF_3), 불화세륨(CeF_3), 불화프라세오디뮴(PrF_3), 불화네오디뮴(NdF_3), 불화프로메튬(PmF_3), 불화사마륨(SmF_3), 불화유로퓸(EuF_3), 불화가돌리늄(GdF_3), 불화테르븀(TbF_3), 불화디스프로슘(DyF_3), 불화홀뮴(HoF_3), 불화에르븀(ErF_3), 불화툴륨(TmF_3), 불화이테르븀(YbF_3), 불화루테튬(LuF_3), 6불화알루민산리튬(Li_3AlF_6), 6불화알루민산나트륨(크라이올라이트, 빙정석)(Na_3AlF_6), 6불화알루민산칼륨(K_3AlF_6), 티오라이트($Na_5Al_3F_{14}$), 불화나트륨이트륨($NaYF_4$), 불화나트륨이테르븀($NaYbF_4$) 등을 들 수 있다. 이들 불화물의 입자 중, 굴절률의 값이 작다는 관점에서는, 불화알루미늄, 크라이올라이트, 티오라이트, 불화란탄, 불화세륨, 불화이트륨, 불화이테르븀, 불화나트륨이트륨 및 불화나트륨이테르

튬이 바람직하다.

[0038] $M^2M^3F_5$는, 구체적으로는, 예를 들어 불화바륨란탄($BaLaF_5$), 불화바륨세륨($BaCeF_5$), 불화스트론튬란탄($SrLaF_5$), 불화스트론튬세륨($SrCeF_5$) 등을 들 수 있다. 이들 불화물의 입자 중, 전지 특성을 한층 향상시킨다는 관점에서는, 불화바륨란탄 또는 불화바륨세륨을 포함하는 입자가 바람직하다.

[0039] 예시한 불화물을 포함하는 입자는, 1종류를 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 예시한 불화물의 입자 중, 굴절률이 1.34 미만이고, 또한 물에 대한 용해도가 작은 Na_3AlF_6을 포함하는 입자가 특히 바람직하다.

[0040] 상기 불화물 입자의 함유량은, 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 1질량% 내지 20질량%의 범위 내가 바람직하고, 3질량% 내지 15질량%의 범위 내가 보다 바람직하고, 5질량% 내지 10질량%의 범위 내가 더욱 바람직하다. 상기 불화물 입자의 함유량을 1질량% 이상으로 함으로써, 예를 들어 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액을 광학막의 재료로서 사용하여, 불화물 입자를 반사 방지막 등의 광학막의 필러에 적용한 경우에도, 양호한 저굴절률성을 유지할 수 있다. 한편, 상기 불화물 입자의 함유량을 20질량% 이하로 함으로써, 불화물 입자의 분산 시간이 길어지는 것을 억제하여, 불화물 입자끼리의 응집의 확률을 저감시킬 수 있다.

[0041] 상기 불화물 입자의 평균 분산 입자경(d50)은 1㎚ 내지 500㎚의 범위가 바람직하고, 1㎚ 내지 100㎚의 범위가 보다 바람직하고, 1㎚ 내지 50㎚가 더욱 바람직하다. 평균 분산 입자경을 1㎚ 이상으로 함으로써, 분자간력에 의한 불화물 입자끼리의 응집이 현저해지는 것을 억제할 수 있다. 한편, 평균 분산 입자경을 500㎚ 이하로 함으로써, 예를 들어 불화물 입자를 반사 방지막 등의 광학막의 필러로서 사용할 때, 광학막으로부터 불화물 입자가 탈리되거나, 광투명성이 손상되는 것을 저감시킬 수 있다. 또한, 불화물 입자의 평균 분산 입자경의 측정 방법 및 측정 장치는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다.

[0042] 불화물 입자의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 대략 구상, 큐빅상, 쇄상, 바늘상, 판상, 인편상, 막대 형상, 섬유상 또는 부정 형상의 어느 것이어도 된다.

[0043] 폴리불화비닐리덴은 불화물 입자의 분산제로서 기능한다. 이에 의해, 유기 용매 중에서의 불화물 입자의 분산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리불화비닐리덴의 굴절률은 1.42이고, 분산제로서 사용되는 종래의 계면 활성제와 비교하여 굴절률의 값이 작다.

[0044] 예를 들어, 계면 활성제로서 굴절률이 1.46인 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르를 사용하여, 불화물 입자로서 굴절률이 1.38인 불화마그네슘을 사용하여 광학막을 형성한 경우, 광학막 중에 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르가 잔존하고 있으면, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르의 굴절률은 불화마그네슘의 굴절률보다도 크기 때문에, 광학막 자체의 굴절률도 커진다는 문제가 발생한다. 그러나, 폴리불화비닐리덴을 사용한 경우에는, 전술한 바와 같이, 굴절률의 값이 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르보다도 작기 때문에, 광학막 자체의 굴절률이 커지는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 분산제로서 계면 활성제를 사용하여 형성된 종래의 광학막과 비교하여, 저굴절률성이 우수한 광학막을 형성할 수 있다.

[0045] 본 실시 형태에 있어서, 폴리불화비닐리덴은 I형, II형 및 III형의 어떤 결정 구조의 것이든 제한 없이 사용된다. I형이란 결정 구조가 평면 지그재그 구조인 경우를 의미하고, II형이란 결정 구조가 비틀어진 구조인 경우를 의미하고, III형이란 결정 구조가 I형과 II형의 중간 상태에 있는 것을 의미한다. 본 발명에서는, I형 내지 III형의 어느 것의 결정 구조를 갖는 폴리불화비닐리덴을 단독으로 사용해도 되고, 이것들 중 임의의 2종 이상을 조합하여 병용해도 된다. 또한, I형 내지 III형의 결정 구조를 갖는 폴리불화비닐리덴 모두, 전술한 예시한 불화물 입자와 임의로 조합하여 사용할 수 있다.

[0046] 폴리불화비닐리덴의 함유량은, 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 내지 3질량%의 범위 내가 바람직하고, 0.05질량% 내지 2질량%의 범위 내가 보다 바람직하고, 0.1질량% 내지 1질량%의 범위 내가 더욱 바람직하다. 폴리불화비닐리덴의 함유량을 0.01질량% 이상으로 함으로써, 불화물 입자의 분산성의 향상이 도모된다. 또한, 폴리불화비닐리덴의 함유량을 3질량% 이하로 함으로써, 광학막의 광투명성이 과도하게 손상되는 것을 저감시킬 수 있다.

[0047] 폴리불화비닐리덴의 질량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 1.0×10^5 내지 1.7×10^6이고, 바람직하게는 1.5×10^5 내지 1.5×10^6, 보다 바람직하게는 2.5×10^5 내지 1.2×10^6이다. 폴리불화에테닐리덴의 질량 평

균 분자량을 1.0×10^5 이상으로 함으로써, 불화물 입자의 응집을 억제하여 분산성을 향상시킬 수 있다. 한편, 폴리불화에테닐리덴의 질량 평균 분자량을 1.7×10^6 이하로 함으로써, 유기 용매에 대한 용해를 양호하게 할 수 있다.

[0048] 유기 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 폴리불화비닐리덴이 용해되는 것이 바람직하다. 그러한 유기 용매로서는, 예를 들어 N-메틸-피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드 및 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는, 1종류를 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 예시한 유기 용매는, 전술한 예시한 불화물 입자나, I형 내지 III형의 결정 구조를 갖는 폴리불화비닐리덴의 어느 것과도 임의로 조합하여 사용할 수 있다.

[0049] 유기 용매의 함유량은, 불화물 입자의 분산액의 전체 질량에 대하여, 80질량% 내지 99질량%의 범위 내가 바람직하고, 85질량% 내지 97질량%의 범위 내가 보다 바람직하고, 90질량% 내지 95질량%의 범위 내가 더욱 바람직하다.

[0050] 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액은, 불화물 입자의 분산성을 더 향상시키는 것을 목적으로 하여 불소 함유의 계면 활성제를 함유해도 된다. 이 경우, 본 실시 형태의 분산액은, 불화물 입자와, 폴리불화비닐리덴과, 유기 용매와, 불소 함유의 계면 활성제만을 포함하는 양태여도 된다. 불소 함유의 계면 활성제의 굴절률은, 예를 들어 탄화수소계의 계면 활성제와 비교하여 작다. 그 때문에, 불소 함유의 계면 활성제를 불화물 입자의 분산액에 첨가해도, 탄화수소계의 계면 활성제를 사용한 경우와 비교하여, 굴절률이 커져, 반사 방지막의 광 반사율이 과도하게 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0051] 불소 함유의 계면 활성제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 음이온성 탄화불소 계면 활성제 등을 들 수 있다. 여기서, 본 명세서에 있어서 「음이온성 탄화불소 계면 활성제」란, 분자 중에 1개 또는 2개 이상의 탄화수소 부분이며, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄화수소 부분과, 1개 또는 2개 이상의 음이온성기를 포함하는 계면 활성제를 포함하는 의미이다.

[0052] 음이온성 탄화불소 계면 활성제는, 이하의 화학식 (4)로 나타낼 수 있다.

[0053] $$R-X-M \qquad (4)$$

[0054] 상기 화학식 (4)에 있어서의 R은 탄화수소 부분이며, 탄소수가 2 내지 18, 바람직하게는 탄소수 2 내지 10, 보다 바람직하게는 탄소수 4 내지 6의 범위이며, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기; 탄소수가 2 내지 18, 바람직하게는 탄소수 5 내지 15, 보다 바람직하게는 탄소수 8 내지 12의 범위이며, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 아릴기; 탄소수가 2 내지 18, 바람직하게는 탄소수 5 내지 15, 보다 바람직하게는 탄소수 8 내지 12의 범위이며, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 폴리옥시알킬렌알킬에테르기를 나타낸다. 또한, R은 직쇄 또는 분지쇄의 어느 것이어도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서 탄소수의 범위를 나타내는 경우, 그 범위는, 당해 범위에 포함되는, 모든 정수의 탄소수를 포함하는 것을 의미한다. 따라서, 예를 들어 「탄소수 1 내지 3」의 알킬기란, 탄소수가 1, 2 및 3인 모든 알킬기를 의미한다.

[0055] 상기 화학식 (4)에 있어서의 X 및 M은 음이온성기(친수기)를 나타낸다. 이 중 X는, $-COO-$, $-PO_4-$, $-SO_3-$ 또는 $-SO_4-$를 나타낸다. 또한, 상기 M은 친수기의 반대 이온을 나타내고, 본 실시 형태에 있어서는 프로톤(H^+) 또는 오늄 이온이 바람직하다. 이들 반대 이온이면, 불화물 입자의 유기 용매에 대한 용해성 및 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 또한, 상기 오늄 이온은, 이하의 화학식 (5)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0057] $$H^+ \cdot [NR^1R^2R^3] \qquad (5)$$

[0058] 여기서, 화학식 (5)에 있어서의 R^1, R^2 및 R^3은, 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기; 탄소수 1 내지 8, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 아릴기; 및 탄소수 1 내지 8, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 히드록시알킬기 어느 것을 나타낸다. 또한, R^1, R^2 및 R^3에 있어서의 알킬기, 아릴기 및 히드록시알킬기는, 직쇄 또는 분지쇄의 어느 것이어도 된다.

[0059] 상기 오늄 이온으로서는, 더 구체적으로는, 예를 들어 암모늄 이온, 메틸암모늄 이온, 트리메틸암모늄 이온, 에틸암모늄 이온, 디메틸암모늄 이온, 트리에탄올암모늄 이온 등을 들 수 있다. 이들 오늄 이온 중, 불화물 입자의 유기 용매에 대한 용해성의 관점에서는, 특히 암모늄 이온이 바람직하다.

[0060] 또한, 음이온성 탄화불소 계면 활성제의 구체예로서는, 예를 들어 3H-테트라플루오로프로피온산, 5H-옥타플루오로펜탄산, 7H-도데카플루오로헵탄산, 9H-헥사데카플루오로노난산 등을 들 수 있다. 예시한 음이온성 탄화불소 계면 활성제는, 1종류를 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 음이온성 탄화불소 계면 활성제 중, 불화물 입자의 유기 용매에 대한 분산성의 관점에서는, 7H-도데카플루오로헵탄산이 바람직하다. 또한, 예시한 음이온성 탄화불소 계면 활성제는, 전술한 예시한 불화물 입자나 폴리불화비닐리덴 및 유기 용매의 어느 것과도 임의로 조합하여 사용할 수 있다.

[0061] 불소 함유의 계면 활성제의 함유량은, 예를 들어 본 실시 형태의 분산액을 광학막의 재료에 사용하는 경우, 광학막 자체의 굴절률이 과도하게 증대되지 않는 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다. 또한, 이차 전지의 전극 재료에 사용하는 경우에는, 전지 특성이 과도하게 저하되지 않는 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다. 불소 함유의 계면 활성제의 함유량은, 구체적으로는, 불화물 입자 100질량%에 대하여 1질량% 내지 10질량%의 범위인 것이 바람직하고, 2질량% 내지 5질량%의 범위가 보다 바람직하다. 불소 함유의 계면 활성제의 함유량을 1질량% 이상으로 함으로써, 불화물 입자의 분산성의 향상이 도모된다. 또한, 불소 함유의 계면 활성제의 함유량을 10질량% 이하로 함으로써, 예를 들어 광학막의 형성에 사용한 경우에, 당해 광학막의 굴절률이 과도하게 억제되어, 광투과성이 손상되는 것을 저감시킬 수 있다.

[0062] 또한, 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액은, 불화물 입자의 분산성을 저해하지 않는 범위에서, 불소 함유 리튬염, FSI염, 불소 함유 나트륨염, 불소 함유 칼륨염, 불소 함유 루비듐염 및 불소 함유 세슘염의 적어도 어느 1종을 함유해도 된다.

[0063] 불소 함유 리튬염으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, Li_2SiF_6, $LiPO_2F_2$, Li_2PO_3F, $LiCF_3SO_3$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiAsF_6$, $Li[B(C_2O_4)F_2]$, $Li[P(C_2O_4)F_4]$, $Li[P(C_2O_4)_2F_2]$ 등을 들 수 있다.

[0064] 불소 함유 리튬염의 함유량은, 불화물 입자 100질량%에 대하여 100질량% 내지 250질량%의 범위인 것이 바람직하고, 100질량% 내지 200질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0065] FSI염으로서는 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 예를 들어 트리메틸헥실암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TMHA-TFSI), 트리메틸헥실암모늄비스(플루오로술포닐)이미드(TMHA-FSI), 트리-n-부틸메틸암모늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(TBMA-TFSI), 트리에틸메틸포스포늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(TEMP-TFSI), 트리-n-부틸메틸포스포늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(TBMP-TFSI) 등을 들 수 있다.

[0066] FSI염의 함유량은, 불화물 입자 100질량%에 대하여 100질량% 내지 250질량%의 범위인 것이 바람직하고, 100질량% 내지 200질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0067] 불소 함유 나트륨염으로서는 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 예를 들어 Na_2FePO_4F, Na_2VPO_4F, Na_2MnPO_4F, Na_2CoPO_4F, Na_2NiPO_4F, $NaFeSO_4F$, $NaMnSO_4F$, $NaCoSO_4F$, Na_3FeF_6, Na_2MnF_6, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(SO_2CF_3)_2$ 등을 들 수 있다.

[0068] 불소 함유 나트륨염의 함유량은, 불화물 입자 100질량%에 대하여 100질량% 내지 250질량%의 범위인 것이 바람직하고, 100질량% 내지 200질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0069] 불소 함유 칼륨염으로서는 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 예를 들어 K_2FePO_4F, K_2MnPO_4F, K_2CoPO_4F, $KFeSO_4F$, $KCoSO_4F$, $KMnSO_4F$, $KNiSO_4F$, K_3FeF_6, K_2MnF_6, KPF_6, $KAsF_6$, $KSbF_6$, KBF_4, KCF_3SO_3, $KN(SO_2CF_3)_2$ 등을 들 수 있다.

[0070] 불소 함유 칼륨염의 함유량은, 불화물 입자 100질량%에 대하여, 100질량% 내지 250질량%의 범위인 것이 바람직하고, 100질량% 내지 200질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0071] 불소 함유 루비듐염으로서는 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 예를 들어 Rb_3FeF_6, Rb_2MnF_6, $RbPF_6$, $RbAsF_6$, $RbSbF_6$, $RbBF_4$, $RbCF_3SO_3$, $RbN(SO_2CF_3)_2$ 등을 들 수 있다.

[0072] 불소 함유 루비듐염의 함유량은, 불화물 입자 100질량%에 대하여 100질량% 내지 250질량%의 범위인 것이 바람직하고, 100질량% 내지 200질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0073] 불소 함유 세슘염으로서는 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 예를 들어Cs_3FeF_6, Cs_2MnF_6, $CsPF_6$, $CsAsF_6$, $CsSbF_6$, $CsBF_4$, $CsCF_3SO_3$, $CsN(SO_2CF_3)_2$ 등을 들 수 있다.

[0074] 불소 함유 세슘염의 함유량은, 불화물 입자 100질량%에 대하여 100질량% 내지 250질량%의 범위인 것이 바람직하고, 100질량% 내지 200질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0075] 본 실시 형태에 있어서, 불화물 입자의 분산액에 있어서의 수분 농도는, 불화물 입자의 분산액 100질량%에 대하여 1.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.8질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 불화물 입자의 분산액 중의 수분 농도가 1.5질량% 이하이면, 불화물 입자가 분산액 중에서 응집하는 것을 억제하여, 분산액의 안정성이 한층 도모된다.

[0076] 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액은, 불화물 입자의 분산성 등의 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 추가로 다른 성분을 함유해도 된다. 그러한 다른 성분으로서는, 예를 들어 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리아미드 수지, 우레탄 수지, 염화비닐 수지, 불소 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 부티랄 수지, 아세트산비닐 수지 등을 들 수 있다.

[0077] (불화물 입자의 분산액의 제조 방법)

[0078] 이어서, 본 실시 형태에 관한 불화물 입자의 분산액의 제조 방법에 대하여 이하에 설명한다.

[0079] 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액은, 불화물 입자, 폴리불화비닐리덴 및 유기 용매를 혼합하고, 불화물 입자를 유기 용매 중에 분산시킴으로써 얻을 수 있다.

[0080] 본 실시 형태의 분산액의 제조 방법에 있어서, 불화물 입자, 폴리불화비닐리덴 및 유기 용매의 혼합 방법이나 첨가 순서는, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 불화물 입자를 유기 용매에 첨가하고, 이 혼합액에 대하여 분산기를 사용하여 분산 처리를 실시한 후에, 폴리불화비닐리덴을 첨가하고, 본 실시 형태의 분산액을 제조해도 된다. 또한, 불화물 입자, 폴리불화비닐리덴 및 유기 용매를 한번에 혼합한 후에, 분산기를 사용하여 분산 처리를 실시하여, 본 실시 형태의 분산액을 제조해도 된다.

[0081] 불화물 입자의 유기 용매로의 분산 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 습식 비즈 밀, 습식 제트 밀, 초음파를 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 분산 방법의 선택은, 목적으로 하는 불화물 입자의 평균 분산 입자경이나 순도 등의 품질, 분쇄에 사용하는 장치를 고려하여 행하면 된다.

[0082] 예를 들어, 불화물 입자의 분산성을 양호하게 하고자 하는 경우에는, 습식 비즈 밀을 사용하는 방법이 바람직하다. 습식 비즈 밀에서는 지르코니아 비즈 등의 미디어를 이용하여 입자를 미세화하기 때문에, 불화물 입자의 분산력을 양호하게 할 수 있다. 단, 얻어지는 분산액에 대해서는, 미디어에 의한 콘타미네이션의 가능성이 있다. 또한, 분산액의 순도를 양호하게 하고자 하는 경우에는, 습식 제트 밀을 사용하는 방법이 바람직하다. 습식 제트 밀은 미디어를 사용하지 않는 습식 분쇄 방법이고, 습식 비즈 밀과 같은 미디어에 의한 콘타미네이션의 방지가 도모된다. 단, 미디어를 사용하지 않으므로, 불화물 입자의 분산력이 저하되는 경우가 있다. 또한, 분산 시간은 특별히 한정되지 않고, 불화물 입자나 유기 용매의 종류 등에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0083] 분산액의 제조 과정에 있어서는, 분산액 중의 수분 농도를 제어하는 것이 바람직하다. 수분 농도를 제어하는 방법으로서는, 예를 들어, 드라이 룸 등의 노점 관리된 장소에서 습식 분쇄를 행하는 방법이나, 불화물 입자, 폴리불화비닐리덴, 유기 용매 및 이것들을 포함하는 분산액이 외기에 노출되지 않도록, 밀폐된 공간 내에 있어서 불활성 가스 또는 드라이 에어의 환경 하에서 행하는 방법을 들 수 있다. 불활성 가스로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다.

[0084] 또한, 불화물 입자를 유기 용매 중에 첨가하여 분산시키기 전에, 미리, 불화물 입자의 표면 흡착수를 제거해도 된다. 또한, 유기 용매로부터 수분을 제거해도 된다. 표면 흡착수를 제거하는 방법으로서는, 예를 들어, 가열 처리에 의해 행할 수 있다. 가열 처리에 있어서의 건조 온도로서는 100℃ 내지 200℃의 범위가 바람직하고, 110℃ 내지 150℃의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 건조 시간으로서는 2시간 내지 34시간의 범위가 바람직하고, 5시간 내지 20시간의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 유기 용매로부터 수분을 제거하는 방법으로서는, 예를 들어, 증류, 원심 분리, 탈수재(분자체, 제올라이트, 이온 교환 수지, 활성 알루미나 등)의 사용 등을 들 수 있다. 또한, 질소 등의 불활성 가스를 비프로톤성 유기 용매 중에 버블링시키는 방법 등이어도 된다.

[0085] 불화물 입자의 분산액에 임의 성분(즉, 전술한 불소 함유의 계면 활성제, 불소 함유 리튬염, FSI염, 불소 함유 나트륨염, 불소 함유 칼륨염, 불소 함유 루비듐염 및 불소 함유 세슘염)이나 전술한 다른 성분을 첨가하는 경우, 이들 성분의 혼합 방법이나 첨가 순서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 불화물 입자, 폴리불화비닐리덴 및 유기 용매를 포함하는 혼합액의 분산 처리 중에 임의 성분을 첨가하여, 불화물 입자의 분산액을 제작해도 된다. 또한, 불화물 입자, 폴리불화비닐리덴 및 유기 용매를 포함하는 혼합액의 분산 처리 종료 후에 임의 성분을 첨가하고, 추가로 초음파 처리를 실시하여 불화물 입자의 분산액을 제작해도 된다.

[0086] (기타의 사항)

[0087] 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액은, 예를 들어 공지된 바인더 성분과 혼합함으로써, 반사 방지막 등의 광학막의 광학 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액은, 이차 전지의 전극 재료에도 적합하게 사용할 수 있다.

[0088] 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액을 사용하여 제작된 광학막에 있어서는, 그 막 중에 필러로서의 불화물 입자를 균일하게 함유시킬 수 있다. 여기서, 폴리불화비닐리덴은, 예를 들어 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에스테르 등의 계면 활성제를 포함하는 종래의 분산제와 비교하여, 굴절률이 작은 분산제이다. 그 때문에, 폴리불화비닐리덴이 광학막의 막 중에 잔존해도, 광학막 자체의 굴절률이 증대되는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산제를 사용하여 제작된 광학막은, 종래의 분산제를 사용하여 형성된 광학막과 비교하여 저굴절률이고, 면 내에 있어서 균일하고 또한 양호한 광학 특성을 갖는다. 또한, 광학막으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 반사 방지막 등을 들 수 있다.

[0089] 또한, 폴리불화비닐리덴은, 이차 전지의 전극 활물질의 도전 보조제에도 사용되는 화합물이고, 종래의 계면 활성제를 포함하는 분산제와 같이 전지 특성을 저하시키는 경우가 없다. 그 때문에, 본 실시 형태의 불화물 입자의 분산액을 사용하여 제작된, 이차 전지의 전극에 있어서는, 종래의 분산제를 사용하여 형성된 전극과 비교하여, 전지 특성이 저하되는 것을 저감 또는 억제할 수 있다.

[0090] **실시예**

[0091] 이하에, 본 발명의 적합한 실시예를 예시적으로 상세하게 설명한다. 단, 이 실시예에 기재되어 있는 재료나 배합량 등은, 특별히 한정적인 기재가 없는 한은, 본 발명의 범위를 그것들에만 한정하는 것은 아니다.

[0092] (실시예 1)

[0093] N-메틸피롤리돈(NMP, 하야시 준야쿠 고교(주)제, 화학용 CP(Chemical Pure)) 190g 및 폴리불화비닐리덴(PVDF, 쿠레하(주)제, 상품 번호: #1100) 0.2g을 혼합하고, PVDF가 용해될 때까지 교반을 행하였다. 또한, 폴리불화에테닐리덴의 결정 구조는 II형이고, 질량 평균 분자량은 2.8×10^5이었다.

[0094] 이어서, PVDF가 용해된 N-메틸피롤리돈에, LiF 입자(스텔라 케미파(주)제) 10g을 첨가하고, LiF 입자가 응집된 상태의 슬러리를 제작했다. 이 슬러리를 습식 비즈 밀(니혼 코크스 고교(주)제)에 투입하고, 지르코니아제 비즈((주)닛카토제)를 첨가하고, 분산 처리를 행하였다. 슬러리의 투입 후에는 슬러리가 외기에 노출되는 부분을 질소 분위기로 했다. 본 실시예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액을 전자 현미경으로 확인하여, 100nm 이하의 LiF 입자인 것을 확인했다. 도 1에 전자 현미경으로 얻어진 LiF 입자의 전자 현미경 화상을 나타낸다. 또한, 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0095] (실시예 2)

[0096] N-메틸피롤리돈(NMP, 하야시 준야쿠 고교(주)제, 화학용 CP(Chemical Pure)) 192g 및 폴리불화비닐리덴(PVDF, 쿠레하(주)제, 상품 번호: #1100) 5g을 혼합하고, PVDF가 용해될 때까지 교반을 행하였다.

[0097] 이어서, PVDF가 용해된 N-메틸피롤리돈에, LiF 입자(스텔라 케미파(주)제) 3g을 첨가하고, LiF 입자가 응집된 상태의 슬러리를 제작했다. 이 슬러리를 습식 비즈 밀(니혼 코크스 고교(주)제)에 투입하고, 지르코니아제 비즈((주)닛카토제)를 첨가하고, 분산 처리를 행하였다. 슬러리의 투입 후에는 슬러리가 외기에 노출되는 부분을 질소 분위기로 했다. 본 실시예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액을 전자 현미경으로 확인하여, 100nm 이하의 입자인 것을 확인했다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0098] (실시예 3)

[0099] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 CaF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이

외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 CaF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0100] (실시예 4)

[0101] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 CaF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 CaF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0102] (실시예 5)

[0103] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0104] (실시예 6)

[0105] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0106] (실시예 7)

[0107] N-메틸피롤리돈(NMP, 하야시 준야쿠 고교(주)제, 화학용 CP(Chemical Pure)) 192g 및 폴리불화비닐리덴(PVDF, 쿠레하(주)제, 상품 번호: #1100) 5g을 혼합하고, PVDF가 용해될 때까지 교반을 행하였다.

[0108] 이어서, PVDF가 용해된 N-메틸피롤리돈에, LiF 입자(스텔라 케미파(주)제) 3g과, $LiPO_2F_2$ 3g을 첨가하고, LiF 입자가 응집된 상태의 슬러리를 제작했다. 이 슬러리를 습식 비즈 밀(니혼 코크스 고교(주)제)에 투입하고, 지르코니아제 비즈((주)닛카토제)를 첨가하고, 분산 처리를 행하였다. 슬러리의 투입 후에는 슬러리가 외기에 노출되는 부분을 질소 분위기로 했다. 얻어진 분산액을 전자 현미경으로 확인하여, 100㎚ 이하의 입자인 것을 확인했다. 본 실시예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0109] (실시예 8)

[0110] 본 실시예에서는, $LiPO_2F_2$ 대신에, $LiPF_6$을 사용했다. 그 이외는, 실시예 7과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0111] (실시예 9)

[0112] 본 실시예에서는, $LiPO_2F_2$ 대신에, 트리-n-부틸메틸암모늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(TBMA-TFSI)를 사용했다. 그 이외는, 실시예 7과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0113] (실시예 10)

[0114] 본 실시예에서는, 유기 용매로서 N-메틸피롤리돈 대신에 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc, 하야시 준야쿠 고교(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0115] (실시예 11)

[0116] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 Na_3AlF_6 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 Na_3AlF_6 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0117] (실시예 12)

[0118] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 또한

폴리불화비닐리덴의 첨가량을 0.2g으로부터 0.02g으로 변경했다. 그것들 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0119] (실시예 13)

[0120] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 또한 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)의 첨가량을 10g으로부터 20g으로 변경했다. 그것들 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0121] (실시예 14)

[0122] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 또한 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)의 첨가량을 10g으로부터 30g으로 변경했다. 그것들 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0123] (실시예 15)

[0124] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 또한 $LiPO_2F_2$ 대신에, KPF_6을 사용했다. 그것들 이외는, 실시예 7과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0125] (실시예 16)

[0126] 본 실시예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 또한 $LiPO_2F_2$ 대신에, 7H-도데카플루오로헵탄산을 사용했다. 그것들 이외는, 실시예 7과 마찬가지로 하여, 본 실시예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0127] (비교예 1)

[0128] N-메틸피롤리돈(NMP, 하야시 준야쿠 고교(주)제, 화학용 CP(Chemical Pure)) 190g 및 LiF 입자(스텔라 케미파(주)제) 10g을 첨가하고, LiF 입자가 응집된 상태의 슬러리를 제작했다. 이 슬러리를 습식 비즈 밀(니혼 코크스 고교(주)제)에 투입하고, 지르코니아제 비즈((주)닛카토제)를 첨가하고, 분산 처리를 행하였다. 슬러리의 투입 후에는 슬러리가 외기에 노출되는 부분을 질소 분위기로 했다. 본 비교예에 관한 LiF 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0129] (비교예 2)

[0130] 본 비교예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 CaF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 본 비교예에 관한 CaF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

[0131] (비교예 3)

[0132] 본 비교예에 있어서는, 불화물 입자로서 LiF 입자 대신에 MgF_2 입자(스텔라 케미파(주)제)를 사용했다. 그 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 본 비교예에 관한 MgF_2 입자의 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액의 물성값을 표 1에 나타낸다.

표 1

	불화물 입자	분산제	유기 용매	임의 성분	분산액의 질량비 (불화물 입자/분산제/유기 용매/임의 성분)	분산성
실시예 1	LiF	PVDF	NMP		4.9%/0.1%/95.0%/0	○
실시예 2	LiF	PVDF	NMP	—	1.6%/2.7%/95.7%/0	○
실시예 3	CaF_2	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
실시예 4	CaF_2	PVDF	NMP	—	1.6%/2.7%/95.7%/0	○
실시예 5	MgF_2	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
실시예 6	MgF_2	PVDF	NMP	—	1.6%/2.7%/95.7%/0	○
실시예 7	LiF	PVDF	NMP	$LiPO_2F_2$	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
실시예 8	LiF	PVDF	NMP	$LiPF_6$	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
실시예 9	LiF	PVDF	NMP	TBMA-TFSI	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
실시예 10	LiF	PVDF	DMAc	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
실시예 11	Na_3AlF_6	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
실시예 12	MgF_2	PVDF	NMP	—	4.9%/0.01%/95.0%/0	○
실시예 13	MgF_2	PVDF	NMP	—	10%/0.01%/90.0%/0	○
실시예 14	MgF_2	PVDF	NMP	—	15%/0.01%/85.0%/0	○
실시예 15	MgF_2	PVDF	NMP	KPF_6	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
실시예 16	MgF_2	PVDF	NMP	7H-도데카플루오로헵탄산	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
비교예 1	LiF	—	NMP	—	5%/0/95%/0	×
비교예 2	CaF_2	—	NMP	—	5%/0/95%/0	×
비교예 3	MgF_2	—	NMP	—	5%/0/95%/0	×

(표 중의 「%」는 질량%를 나타낸다.)

[0133]

[0134] (분산성의 평가)

[0135] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 불화물 입자의 분산액에 있어서의 불화물 입자의 분산성에 대해서는, 이하와 같이 하여 평가했다.

[0136] 즉, 우선 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 불화물 입자의 분산액을 눈으로 보아 관찰하고, 불화물 입자가 침강, 응집하여 2층으로 분리되어 있는지 여부를 확인했다. 계속해서, 각 불화물 입자의 분산액에 대하여 녹색의 레이저 포인터를 조사하여, 틴들 현상의 발생의 유무를 확인했다. 틴들 현상이 확인된 분산액에 대하여, 분산성을 ○라고 했다. 또한, 분산액 중의 불화물 입자가 응집 혹은 침강하고 있는 상태, 또는 틴들 현상을 확인할 수 없었던 분산액에 대해서는, 분산성을 ×라고 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0137] 표 1에 나타낸 바와 같이, PVDF를 불화물 입자의 분산제로서 첨가한 실시예 1 내지 16의 분산액에 대해서는, PVDF를 첨가하지 않은 비교예 1 내지 3의 분산액과 비교하여, 분산성이 양호한 것이 확인되었다.

도면

도면1

