



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I785229 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108112722

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 05 日

(51)Int. Cl. : C01G25/02 (2006.01)

C09C3/04 (2006.01)

C09C1/00 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

(30)優先權：2016/12/31 日本

2016-257519

2017/03/28 日本

2017-063994

(71)申請人：日商大研化學工業股份有限公司 (日本) DAIKEN CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大川隆 OKAWA, TAKASHI (JP)；井上好明 INOUE, YOSHIAKI (JP)；關信之 SEKI, NOBUYUKI (JP)；志岐肇 SHIKI, HAJIME (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

CN 103987800A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：8 共 32 頁

(54)名稱

單斜晶氧化鋯系奈米粒子及分散液

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種由正方晶較少或實質上不含正方晶相之單斜晶氧化鋯構成之奈米粒子。本發明之解決手段如下：一種單斜晶氧化鋯系奈米粒子，係粒度分佈 D50 為 20nm 以下之氧化鋯微粒子，其特徵在於：(1)該氧化鋯微粒子含有氧化鋯單斜晶相；並且，(2)該氧化鋯微粒子利用粉末 X 射線繞射分析所得之繞射圖案中， $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度之範圍內實質上不存在繞射尖峰。

Zirconia based nanoparticles having D50 of the particle size distribution of 20 nm or less, wherein (1) the particles have a zirconia monoclinic phase, (2) a diffraction peak is substantially absent in the range from $2\theta=29.74$ degree to $2\theta=30.74$ degree in the diffraction pattern of X-ray diffraction.



I785229 請案號：

公告本

申請日：

IPC分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】

單斜晶氧化鋆系奈米粒子及分散液

【英文發明名稱】

ZIRCONIA BASED NANOPARTICLES AND DISPERSION SOLUTION

【中文】

本發明之課題在於提供一種由正方晶較少或實質上不含正方晶相之單斜晶氧化鋆構成之奈米粒子。本發明之解決手段如下：一種單斜晶氧化鋆系奈米粒子，係粒度分佈D50為20nm以下之氧化鋆微粒子，其特徵在於：(1)該氧化鋆微粒子含有氧化鋆單斜晶相；並且，(2)該氧化鋆微粒子利用粉末X射線繞射分析所得之繞射圖案中， $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度之範圍內實質上不存在繞射尖峰。

【英文】

Zirconia based nanoparticles having D50 of the particle size distribution of 20 nm or less, wherein

- (1) the particles have a zirconia monoclinic phase,
- (2) a diffraction peak is substantially absent in the range from $2\theta=29.74$ degree to $2\theta=30.74$ degree in the diffraction pattern of X-ray diffraction.

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

單斜晶氧化鋯系奈米粒子及分散液

【英文發明名稱】

ZIRCONIA BASED NANOPARTICLES AND
DISPERSION SOLUTION

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種新穎之單斜晶氧化鋯系奈米粒子及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 背景技術

高折射率材料被使用於諸如透鏡、光學過濾器及抗反射材等各種光學零件上。舉透鏡作為一例，若是具有高折射率之透鏡，則可謀求與其相應之透鏡薄型化、輕量化、高解析度化等，製品將變得有利。

【0003】 就高折射率材料而言，除了玻璃、陶瓷等透明性無機材料之外，已知有以透明性樹脂為基質並使高折射率粒子分散而得之複合材料，特別在低成本化、輕量化等觀點上，如前述般之複合材料甚是有利。

【0004】 就分散至複合材料中之高折射率粒子而言，舉例來說，目前採用氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁等無機氧化物粒子。特別是氧化鈦、氧化鋯等具有高折射率(2.00以上)，但用作光學材料也需具有高透明性。亦即，需要更微細且安定之無機氧化物粒子。

【0005】 於此，就製造複合材料時之原料形態而

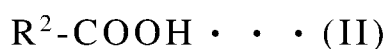
言，無機氧化物粒子通常以業已分散於溶劑之分散液形式來提供。因此，要求分散液中各個粒子不發生凝集而可發揮高度分散狀態。從此種立場來看，最近為了開發出分散性等更優異之無機氧化物粒子或其分散液，刻正進行各種研究及提案。

【0006】 舉例來說，已知一種氧化鋇系奈米粒子，其由2種以上之被覆劑所被覆，且為含有正方晶氧化鋇之氧化鋇奈米粒子，其特徵在於該被覆劑中之至少1種係如下式(I)所示者：



[式中， R^1 表示碳數6以上之支鏈狀烴基]；

並且，式(I)所示被覆劑之外的至少1種被覆劑為下述者：具有多數個選自於由烴基、胺基、巰基、羧基、環氧基及烷氧基所構成群組中之至少1種官能基之物；具有乙烯基或苯基之物；矽烷偶合劑；或下式(II)所示之物：



[式中， R^2 表示碳數6以上之直鏈狀烴基](專利文獻1)。

【0007】 此外，舉例來說，已知一種氧化鋇透明分散液，其特徵在於：含有分散粒徑為1nm以上且20nm以下之正方晶氧化鋇粒子(專利文獻2)。

【0008】 更進一步來說，目前已提出一種無機微粒子之分散溶液之製造方法，該無機微粒子之分散溶液係於溶劑中分散有一次粒子之平均粒徑為1nm以上且30nm以下的無機微粒子，其特徵在於：使用平均粒徑為15 μ m以

上且 $30\mu\text{m}$ 以下之珠粒來攪拌無機微粒子(一次粒子之平均粒徑為 1nm 以上 30nm 以下)以凝集狀態存在於溶劑中之混合溶劑同時施加超音波，藉此分散處理前述無機微粒子(專利文獻3)。

先行技術文獻

專利文獻

【0009】 [專利文獻1]日本專利第5030694號

[專利文獻2]日本特開2007-99931號公報

[專利文獻3]日本特開2010-23031號公報

【發明內容】

【0010】 發明概要

發明欲解決之課題

然而，該等習知技術之分散液中，氧化鋯奈米粒子不僅是單斜晶氧化鋯，也包含了正方晶相氧化鋯。由於氧化鋯之正方晶相為準安定相，而有在某些因素下會經時性地相變為單斜晶相之虞。一旦相變為單斜晶相而引發體積變化(特別是體積收縮)，結果將會對分散液所形成之塗膜的物性造成不良影響。更具體來說，以包含正方晶相之氧化鋯奈米粒子形成塗膜後，一旦膜中之正方晶相經時性地相變為單斜晶相，因體積變化而在塗膜中發生應變等，就結果而言，將有使物理特性降低之虞。

【0011】 從此種觀點出發，含較少或實質上不含正方晶氧化鋯之氧化鋯奈米粒子可謂理想，但此種氧化鋯奈米粒子目前未至開發乃為現狀。

【0012】 因此，本發明之主要目的在於提供一種含較少或實質上不含正方晶氧化鋅之氧化鋅奈米粒子。

用以解決課題之手段

【0013】 本案發明人鑑於習知技術之問題點反覆精心研究，結果發現，起始材料使用特定之氧化鋅粉末並以特定方法製出之奈米粒子可達成上述目的，終至完成本發明。

【0014】 亦即，本發明有關於下述氧化鋅系奈米粒子及其製造方法。

1.一種單斜晶氧化鋅系奈米粒子，係粒度分佈D50為20nm以下之氧化鋅微粒子，其特徵在於：

(1)該氧化鋅微粒子含有氧化鋅單斜晶相；並且

(2)該氧化鋅微粒子利用粉末X射線繞射分析所得繞射圖案中， $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度之範圍內實質上不存在繞射尖峰。

2.如前述第1項之單斜晶氧化鋅系奈米粒子，其氧化鋅單斜晶相之含量為90體積%以上。

3.如前述第1或2項之單斜晶氧化鋅系奈米粒子，其由氧化鋅微粒子構成之粉末之粒度分佈為單峰，且粒度分佈D90為30nm以下。

4.一種分散液，係於溶劑中分散有如前述第1至3項中任一項之單斜晶氧化鋅系奈米粒子。

5.如前述第4項之分散液，其更含有矽烷偶合劑及磷酸酯系分散劑。

6.一種單斜晶氧化鋯系奈米粒子之製造方法，係一從氧化鋯粉末製出如前述第1項之單斜晶氧化鋯系奈米粒子之方法，其特徵在於：

(1)前述氧化鋯粉末之a)粒度分佈D50為900nm以下，b)氧化鋯單斜晶相之含量為90~95體積%，且氧化鋯正方晶相之含量為5~10體積%；

(2)包含下述步驟：在粒度分佈D50為40 μ m以下之珠粒存在下，將前述氧化鋯粉末供予珠磨處理。

7.如前述第6項之製造方法，其珠磨處理係一在溶劑存在下進行實施之濕式珠磨處理。

8.如前述第7項之製造方法，其中溶劑中含有矽烷偶合劑及磷酸酯系分散劑。

9.如前述第6項之製造方法，其中前述珠粒為金屬珠粒及陶瓷珠粒中之至少1種。

10.如前述第6項之製造方法，其使用具有略呈球形之形狀的粒子作為前述珠粒。

11.如前述第6項之製造方法，其中氧化鋯粉末之BET比表面積為70m²/g以上。

發明效果

【0015】 依據本發明，可提供一種含較少或實質上不含正方晶氧化鋯之氧化鋯奈米粒子。更具體來說，則可提供一種奈米粒子(單斜晶氧化鋯粒子)，其正方晶氧化鋯(準安定正方晶)較少或實質上不含正方晶氧化鋯，並且含有單斜晶氧化鋯。

【0016】 此種特殊奈米粒子可有效抑制乃至於防止正方晶氧化鋅可能引起之伴隨相變而起之體積變動，因此使用將其分散在液相中而成之分散液所得塗膜亦可發揮高可靠性。

【0017】 此外，由於本發明之製造方法使用含正方晶氧化鋅之氧化鋅粒子作為起始材料並於特定之微細珠粒存在下將其進行珠磨處理，而可確實且有效地製出正方晶氧化鋅更少或實質不含正方晶氧化鋅且實質上由單斜晶氧化鋅構成之奈米粒子。

【0018】 不僅如此，本發明之製造方法所得奈米粒子可得奈米等級下之微細分散狀態。其理由尚未確定，但推測係以如下之作用機制而實現。亦即，本發明之製造方法雖然使用包含正方晶相及單斜晶相兩者之氧化鋅來作為起始材料，其中即使包含了凝集粒子，製造過程中正方晶相相變為單斜晶相時，因體積變化所致之應變會發生於該凝集粒子中，凝集因該應變而解開，結果使得細粒化進行而發揮高分散性。

【0019】 如前述，由於本發明之氧化鋅奈米粒子安定且可得高分散性，舉例來說，可適宜用作透鏡、光學過濾器及抗反射材等各種光學零件之原料。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖1係一顯示實施例1所得氧化鋅奈米粒子之X射線繞射分析結果之圖。

圖2係一顯示實施例1所得氧化鋅奈米粒子之拉曼分

光分析之拉曼光譜之圖。

圖3顯示實施例1所得氧化鋨奈米粒子由電子繞射取得之強度曲線。

圖4係一顯示實施例1所得氧化鋨奈米粒子之粒度分佈之圖。

圖5為圖表，係就實施例1所得氧化鋨奈米粒子顯示其粒度分佈D90及[正方晶相(T相)/單斜晶相(M相)]之尖峰比與處理時間的關係。

圖6係一顯示使用不同粒徑氧化鋨珠粒所得各氧化鋨系奈米粒子之X射線繞射分析結果之圖(擴大圖)。

圖7顯示實施例1所用珠磨裝置之概略圖。

圖8顯示實施例1所用珠磨裝置使用之攪拌器之概略圖。

【實施方式】

【0021】 用以實施發明之形態

1. 氧化鋨系奈米粒子

本發明之單斜晶氧化鋨系奈米粒子(本發明奈米粒子)係粒度分佈D50為20nm以下之氧化鋨微粒子，其特徵在於：

(1)該氧化鋨微粒子含有單斜晶相；並且

(2)該氧化鋨微粒子利用粉末X射線繞射分析所得繞射圖案中， $2\theta = 29.74 \sim 30.74$ 度實質上不存在繞射尖峰。

【0022】 本發明奈米粒子為結晶性氧化鋨粒子，且含有單斜晶相作為結晶相。氧化鋨單斜晶相之含量通常以

90 體積 % 以上為宜，尤宜為 95~100 體積 %。亦即，本發明奈米粒子可在不妨礙本發明效果之範圍內含有正方晶氧化鋅以外之成分(例如其他結晶相、非晶相等)。

【0023】 就本發明奈米粒子之結晶相而言，其特徵在於：氧化鋅微粒子之粉末 X 射線繞射分析之繞射圖案中， $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度內實質上不存在繞射尖峰。亦即，正方晶氧化鋅之繞射尖峰(101 面)為 $2\theta=30.24$ 度，且繞射圖案上未能識別出正方晶氧化鋅之繞射尖峰一事為本發明奈米粒子之特徵之一。只要未能識別出此種繞射尖峰，本發明可接受含有極微量正方晶氧化鋅。另，就存在繞射尖峰之狀況而言，除了僅在 $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度之範圍內存在尖峰之情況之外，也包含跨 $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度之範圍內與其範圍外存在有寬幅尖峰的情況。

【0024】 另，本發明奈米粒子於利用拉曼分光法之分析中，也宜確認不到波數 202cm^{-1} 及 267cm^{-1} 之尖峰。進一步來說，本發明奈米粒子在由電子繞射所得強度曲線圖中，也宜確認不到源自正方晶之 111t 之尖峰。

【0025】 可想見的是，本發明奈米粒子即使是奈米等級之粒子，仍因具有如同上述之結晶構造而在具有高安定性之同時亦對高分散性有所貢獻。

【0026】 本發明奈米粒子之粒度分佈 D50(平均粒徑)為 20nm 以下，且宜為 15nm 以下。其下限值雖不具限定性，但通常可設為 1nm 程度。可藉由具有此種平均粒徑而有助於高透明性。

【0027】 此外，本發明奈米粒子之粒度分佈雖不具限定性，但以呈單峰且粒度分佈D90為30nm以下(特別是25nm以下)尤佳。藉此，可在後述之分散液及其塗膜中更加發揮高安定性及透明性。

【0028】 本發明奈米粒子宜具有相對較高之比表面積(BET法)。更具體來說，比表面積通常為 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更宜為 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另，比表面積之上限雖不具限定性，通常可設為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 左右。

【0029】 本發明奈米粒子基本上由氧化鋇(ZrO_2)構成，但可在不妨礙本發明效果之範圍內附著其他成分或與其他成分複合化。例如，以後述之製造方法製造本發明奈米粒子時，其製程中所添加之添加劑(諸如分散劑、偶合劑等)可附著於氧化鋇粒子或與其複合化。

【0030】 本發明奈米粒子可呈現諸如乾燥粉末、分散液等中之任一形態，但本發明之單斜晶氧化鋇系奈米粒子(粉末)尤宜以分散於溶劑中之分散液形態來提供。此時，溶劑未特別受限，可舉例如：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶媒；酮、丙酮、甲乙酮、甲丙酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；異丙醚、甲基賽璐蘇等醚系溶劑；丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯等二醇酯系溶劑。

【0031】 此外，可視需要而於上述分散液中添加各種添加劑。例如，可使用分散劑、偶合劑、分散輔劑等添加劑。

【0032】 分散液中之本發明奈米粒子分散量(固體成

分量)並未特別受限，可因應如所用溶劑之種類、所需黏度等予以適當設定。本發明尤宜在分散液中1~50重量%之範圍內設定分散量。

【0033】 2.單斜晶氧化鋇系奈米粒子之製造方法

本發明奈米粒子之製造方法並未特別受限，舉例來說可以如同下述之製造方法而適宜地製造。亦即，可適於採用下述製造方法：一種從氧化鋇粉末製造本發明奈米粒子之方法，其特徵在於：

(1)前述氧化鋇粉末之a)粒度分佈D50為900nm以下，b)氧化鋇單斜晶相之含量為90~95體積%，且氧化鋇正方晶相之含量為5~10體積%；

(2)包含下述步驟：在粒度分佈D50為40μm以下之珠粒存在下，將前述氧化鋇粉末供予珠磨處理(珠磨處理步驟)。

【0034】 起始材料

本發明之製造方法係以起始材料使用氧化鋇粉末作為前提，該氧化鋇粉末係使用a)粒度分佈D50為900nm以下、b)氧化鋇單斜晶相之含量為90~95體積%且氧化鋇正方晶相之含量為5~10體積%之粉末。

【0035】 氧化鋇粉末使用前述D50為900nm以下之物。前述D50尤宜為800nm以下。此時，D50之下限值雖未受限，但通常為300nm左右，尤宜為400nm。因此，起始材料可使用含有氧化鋇凝集粒子之氧化鋇粉末。舉例來說，粒度分佈D50(二次粒子之平均粒徑)為400~700nm

之氧化鋅粉末可適於用作起始材料。另，用作起始材料之氧化鋅粉末之一次粒子徑亦未受限，但通常可使用 1~50nm 左右(尤其是 5~30nm)範圍內之氧化鋅粉末。換言之，也可使用諸如具有氧化鋅微晶徑 5 倍以上(尤其是 10 倍以上)範圍內之二次粒子徑(D50)的氧化鋅粉末。

【0036】 起始材料之氧化鋅粉末可使用由結晶質氧化鋅粒子構成之物，尤其是使用氧化鋅單斜晶相之含量為 90~95 體積%且氧化鋅正方晶相之含量為 5~10 體積%之氧化鋅粉末。如此，藉由使用含特定量氧化鋅正方晶相之原料，可製得安定且更為微細之氧化鋅微粒子。

【0037】 此外，起始材料之氧化鋅粉末之比表面積亦未受限，但尤宜使用比表面積為 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上(更宜 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上)之粉末。藉由使用具有此種比表面積之氧化鋅粉末，可更確實地製得高分散性之奈米粒子。另，比表面積之上限雖不具限定性，但通常設為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 左右，尤宜設為 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0038】 具有此種結晶構造、物性等之氧化鋅粉末本身可使用習知或市售物。此外，亦可使用以習知製法合成出之氧化鋅粉末。例如，可適用以水解法、共沉法、中和法、烷氧化物法等液相法合成出之氧化鋅。特別就水解法而言，可藉由水解鋅鹽合成出水和氧化鋅溶膠後，將前述溶膠暫時加熱所得氧化鋅粉末等適宜地用作起始原料。如前述，本發明在無需使用特別之原料而可使用習知或市售之一般氧化鋅粉末作為原料之觀點上以及成本上均為有

效方法。亦即，本發明之製造方法使用此種含有氧化鋅單斜晶相與氧化鋅正方晶相之氧化鋅粉末作為起始原料，可確實且有效率地製得單斜晶氧化鋅系奈米粒子，其繞射圖案之 $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度中實質上不存在繞射尖峰。

【0039】 珠磨處理步驟

珠磨處理步驟係於粒度分佈D50為 $40\ \mu\text{m}$ 以下之珠粒存在下將前述氧化鋅粉末供予珠磨處理。

【0040】 用作媒介(粉碎媒體)之珠粒僅需使粒度分佈D50在 $40\ \mu\text{m}$ 以下之範圍內即可，且宜為 $35\ \mu\text{m}$ 以下，更宜為 $32\ \mu\text{m}$ 以下，最宜 $30\ \mu\text{m}$ 以下。上述D50超過 $40\ \mu\text{m}$ 時，有無法獲得安定且分散性高之奈米粒子之虞。另，前述D50之下限值雖不具限定性，但通常設為 $1\ \mu\text{m}$ 左右即可，尤宜為 $10\ \mu\text{m}$ 左右，更宜為 $20\ \mu\text{m}$ 左右。本發明可藉由使用此種相對微細之珠粒而更有效率且確實地調製出微細單斜晶氧化鋅系奈米粒子。

【0041】 珠粒之組成並未特別受限，可採用與習知珠磨機等所用珠粒同樣之材質。例如可適用氧化鋅、氧化鋁、氧化矽等氧化物系珠粒、鎳、銅、鎢、鋼等金屬系珠粒、氮化鈦、氮化矽等非氧化物系珠粒等之無機材料系珠粒。從減輕、防止雜質混入及混合效率性等觀點來看，尤宜使用氧化鋅珠粒。

【0042】 珠粒形狀通常宜使用略呈球狀之珠粒。此種球狀珠粒可使用習知或市售物。尤其可適用以電漿熔融法(熱電漿熔融法)調製出之球狀珠粒。電漿熔融法本為習

知方法，可利用諸如日本特開2007-4090所揭方法等。亦即，於大氣壓中形成之電漿氣體環境內，以氣相狀態連續供給氧化鋯之原料粉末(例如以粉碎法調製出之粉末)，構成前述原料粉末之氧化鋯粒子表面熔融而使該粒子球狀化，之後可藉由包含對流下之該粒子吹噴冷卻氣體使該粒子急速冷卻之步驟的方法來製造球狀氧化鋯粒子。此種方法所得球狀氧化鋯粒子在其粒子形狀大致呈球狀且較少粗大粒子之觀點上有利。

【0043】 珠粒之使用量並不具限定性，但一般而言，可視相對於填充珠粒之空間(通常是珠磨裝置中之粉碎室)容量的珠粒外觀體積比(珠粒填充率)來決定，因應珠磨裝置之型號等將珠粒填充率適當設在10~90%範圍內即可。因此，舉例來說，可設在50~70%範圍內，也可進一步設在40~60%範圍內。此外，舉例來說，亦如同後述實施例所示，珠粒使用熱電漿熔融法所得球狀氧化鋯珠粒時，亦可設成滿足上述珠粒填充率且相對於氧化鋯粉末100重量份前述珠粒為600~900重量份之範圍內。

【0044】 珠磨處理係一以珠粒(粉碎媒體)所生剪切力或衝擊力來粉碎及分散起始材料之方法，例如可使用習知或市售之珠磨裝置來實施。因此，珠磨裝置之型號、形式亦未特別受限。舉例來說，設於珠磨裝置之攪拌器形狀亦不受限，例如碟型、銷型、單輥型等中之任一者皆可。此外，粉碎室(導管)可為縱型及橫型中之任一者。又，珠磨機之運作方式亦不具限定性，可為循環式、道次式、批次

式等中之任一者。

【0045】 市售之珠磨裝置只要可在本發明之條件下進行珠磨處理者即不具限定性。例如，也可使用 Super Apex Mill(HIROSHIMA METAL & MACHINERY CO.,LTD.製)、Ultra Apex Mill (HIROSHIMA METAL & MACHINERY CO.,LTD. 製)、Dual Apex mill (HIROSHIMA METAL & MACHINERY CO.,LTD.製)、MSC Mill(NIPPON COKE & ENGINEERING CO., LTD.製)、Nano Getter(Ashizawa Finetech Ltd.製)、MAX Nano Getter(Ashizawa Finetech Ltd. 製)、LABSTAR Mini(Ashizawa Finetech Ltd.製)、JBM系列(JBM-B035、JBM-C020、JBM-C050、JBM-C200、JBM-C500、JBM-C1000、Waterspout-Combo、JBM-D500、JBM-D1000、JBM-D2000)(均為 JUST NANOTECH CO., Ltd.製)。

【0046】 就珠磨裝置之操作條件而言，以具備本發明製造方法之條件(使用特定起始材料及珠粒)為前提，可視所用氧化鋯粉末之性狀、溶劑種類、珠粒種類等來適當設定。舉例來說，本發明以設有攪拌器之珠磨裝置而言，通常可設定攪拌器周速5~20m/秒左右，特別是7~15m/秒。滯留時間(處理時間)一般設在5~25分鐘左右(特別是8~20分鐘)，但只要可確保所得氧化鋯微粒子(粉末)以X射線繞射分析所得繞射圖譜變得實質上無法識別出氧化鋯正方晶相所需之時間充分，並不特別受上述時間所制約。

【0047】 此外，本發明之珠磨處理可為乾式及濕式中任一者，尤宜採用濕式珠磨處理。此時，溶劑除了水之外，可使用諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑、酮、丙酮、甲乙酮、甲丙酮、甲基異丁酮等酮系溶劑、異丙醚、甲基賽璐蘇等醚系溶劑、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯等二醇酯系溶劑等各種有機溶劑。

【0048】 此外，珠磨處理時，除了溶劑之外，亦可視需要而摻合各種添加劑。例如，可摻合分散劑、偶合劑、黏合劑、分散助劑等各種添加劑。本發明尤宜在獲得高分散性等目的下使分散液中含有分散劑及偶合劑二者。

【0049】 分散劑可使用諸如非離子系、陰離子系、陽離子系等任一類型之分散劑，但本發明中以陰離子系分散劑尤佳。陰離子系分散劑尤可適用磷酸酯系分散劑。此等分散劑亦可使用市售品。

【0050】 分散劑之添加量並未特別限定，通常可在相對於氧化鋯粉末100重量份為0.1~100重量份之範圍內視所用分散劑之種類等予以適當設定。因此，舉例來說，可設在相對於氧化鋯粉末100重量份為0.4~100重量份之範圍內，又可舉例如設在相對於氧化鋯粉末100重量份為0.5~20重量份之範圍內，更可進一舉例如設在相對於氧化鋯粉末100重量份為1~10重量份之範圍內。

【0051】 偶合劑可舉例如矽烷偶合劑、鈦偶合劑等，本發明中尤適用矽烷偶合劑。

矽烷偶合劑並未特別受限，但可使用至少具有丙烯醯

基或甲基丙烯醯基作為官能基之矽烷劑為宜。

作為一例，可舉如通式 $X_{3-n}(CH_3)_nSi-R-Y$ (但 $n=1$ 或 2 ， R 表示伸乙基或伸丙基， X 表示水解性基， Y 表示官能基) 所示矽烷偶合劑。前述水解性基 X 可例示如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基等烷氧基。前述官能基 Y 可例示如乙烯基、環氧基、苯乙烯基、脲基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、胺基、三聚異氰酸酯基、異氰酸酯基、巰基等。舉例來說，可適用上述通式中上述 R 為丙烯醯基或甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑。此等矽烷偶合劑亦可使用市售品。

【0052】 偶合劑之添加量並無特別限制，但一般而言，在相對於氧化鋯粉末 100 重量份為 2~200 重量份之範圍內，可視諸如所用分散劑之種類等而予以適當設定。因此，舉例來說，可設在相對於氧化鋯粉末 100 重量份為 5~100 重量份之範圍內，亦可設在相對於氧化鋯粉末 100 重量份為 5~50 重量份範圍內，更可進一步設在相對於氧化鋯粉末 100 重量份為 10~20 重量份之範圍內。

【0053】 珠磨處理結束後，按常法與珠粒分離後，僅需回收氧化鋯系奈米粒子即可。此時，實施濕式珠磨處理時，可以前述溶劑中分散有氧化鋯系奈米粒子之分散液形態來回收。此時可視需要而將一部份或全部溶劑替換為其他溶劑，或進一步於溶劑中添加分散劑等。

【0054】 3. 氧化鋯系奈米粒子之使用

本發明之氧化鋯系奈米粒子可與習知之氧化鋯奈米粒子應用於同樣之用途上。

【0055】 尤其是為了活用本發明奈米粒子之高度折射率等特長，舉例來說，可以透鏡、光學過濾器、抗反射材、硬塗材、折射率調整材等各種光學零件為中心，廣泛利用在各種用途上。亦即，可將本發明奈米粒子作為習知或市售光學零件之分散材(特別是高折射率粒子)來應用。此時，可單獨使用本發明之氧化鋅系奈米粒子，或者，也可在含有本發明之氧化鋅系奈米粒子及樹脂成分之複合材料形態下使用。就樹脂成分而言，亦可採用如同習知複合材料所採用之各種合成樹脂，例如聚酯樹脂、聚烯烴樹脂、聚醯胺樹脂、丙烯酸樹脂等。

實施例

【0056】 以下顯示實施例俾更具體說明本發明之特徵。但本發明之範圍不受實施例所侷限。

【0057】 實施例1

(1)氧化鋅系奈米粒子分散液之調製

以下述方式調製出氧化鋅系奈米粒子分散於溶劑而成之分散液。起始材料之氧化鋅粉末使用市售品。此市售品之粒度分佈D50在0.4~0.7 μm 之範圍內，單斜晶相為94體積%且正方晶相為6體積%，比表面積為80 m^2/g 。將該氧化鋅粉末6g與添加劑(矽烷偶合劑0.9g及磷酸酯系分散劑0.3g)摻合至甲乙酮15g後，以珠磨裝置(批次式珠磨機，大研化學工業股份有限公司製)將所得混合液實施珠磨處理。上述裝置係由圖7所示結構所構成，使用了1個圖8所示單輥型攪拌器。珠粒使用市售之利用熱電漿熔融法而球

狀化之氧化鋇珠粒(大研化學工業股份有限公司製「DZB」，粒度分佈D50為 $30\mu\text{m}$)50g(相對於粉碎室之容積為44體積%)，令攪拌器周速10m/s，處理時間15分鐘。如此而獲得含有氧化鋇系奈米粒子之分散液。

【0058】 茲將實施例1所用珠磨裝置之概略圖顯示於圖7。珠磨裝置10設有：a)用以收容珠粒11及被處理物(含分散介質)12之粉碎室(導管)13；b)配置於粉碎室13內之攪拌器14；c)使前述攪拌器14旋轉之馬達15；d)用以將馬達15之旋轉驅動力傳送到攪拌器14之軸16；及，e)收容冷卻粉碎室13外側之冷卻水18的冷卻水套17。冷卻水18流入冷卻水套17並吸收粉碎時發生之熱後，從冷卻水套17排出，放冷後回到冷卻水套17，以此方式循環。

【0059】 攪拌器13係如圖8(a)所示，於中心軸之位置上，軸16安裝在攪拌器14上。圖8(b)係從圖8(a)之箭頭A方向觀視之圖。如圖8(b)所示，實施例使用之攪拌器14為接近風車形狀之單輥型，其藉由朝順時鐘(箭頭方向)旋轉來進行粉碎。

【0060】 (2)氧化鋇系奈米粒子之評價

針對所得分散液中之氧化鋇系奈米粒子調查結晶構造及粒度。

【0061】 1)結晶構造

1-1)X射線繞射分析

針對將實施例1所得分散液乾燥而得之粉末，實施粉末X射線繞射分析。X射線繞射裝置使用「MiniFlex 600」

(Rigaku Corporation 製)。將其分析結果(顯示為「處理後」)顯示於圖 1。另，為了比較而在圖 1 中一併顯示以同樣方式測定處理前之氧化鋇粉末(起始材料)的結果。如圖 1 所示，可知就實施例 1 所得氧化鋇系奈米粒子而言，繞射圖案中 $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度範圍內之繞射尖峰(特別是氧化鋇正方晶相之繞射尖峰)消失。

【0062】 1-2) 拉曼分光法分析

此外，也針對前述粉末調查拉曼分光法之結晶性。拉曼分光裝置使用「雷射拉曼顯微鏡 RAMAN Touch」(Nanophoton Corporation 製)，設為激發波長 532nm、繞射格子 2400gr/mm。將該拉曼圖譜(顯示為「處理後」)示於圖 2。另，為了比較而在圖 2 中一併顯示以同樣方式測定處理前之氧化鋇粉末(起始材料)的結果。從圖 2 亦可明確得知，即使利用拉曼圖譜，實施例 1 所製造之氧化鋇系奈米粒子仍無源自氧化鋇正方晶相之波數 202cm^{-1} 及 267cm^{-1} 的尖峰。

【0063】 1-3) 電子繞射分析

更進一步對前述粉末實施電子繞射分析。使用金微粒子作為面間隔參照用標準試料，從該標準試料之曲線取得長度資料。算出單斜晶及正方晶之最強線 111m、111t 之位置。茲將該電子繞射所得強度曲線示於圖 3。圖 3 之上圖顯示處理前(起始材料)之結果，圖 3 之下圖顯示實施例 1 所得奈米粒子之結果。從圖 3 之結果亦可明確得知，處理後之奈米粒子不會確認到正方晶之 111t 之尖峰。

【0064】 2) 粒度

粒度測定使用動態光散射式粒度分佈測定裝置「Nanotracer Wave EX-150」(MicrotracBEL Corp.製)。粒度係測定體積基準之累積分佈D50及D90。茲將其結果示於圖4。從圖4之頻率分佈及累積分佈之結果亦可明確得知，粒度分佈(頻度分佈)呈單峰，D50約12nm，D90約20nm。

此外，調查粒度分佈D90、處理時間及正方晶/單斜晶之尖峰比(強度比)之關係。茲將結果示於圖5。如圖5所示，隨著氧化鋅單斜晶相增大，D90亦連動縮小。亦即，在氧化鋅正方晶相減少之同時，氧化鋅單斜晶相增加，因此變得較起始材料時之單斜晶相94體積%更多。此外，可從圖5之結果推察出，存在於起始材料中之正方晶相變為單斜晶時氧化鋅凝集粒子解開一事也對微細化有所助益，結果則是獲得高分散性。

【0065】 試驗例2

使用平均粒徑D50不同之氧化鋅珠粒，與實施例1同樣地調製出氧化鋅系奈米粒子(比較試料1及比較試料2)。與實施例1同樣地以X射線繞射分析來調查所得氧化鋅系奈米粒子之結晶相。氧化鋅珠粒分別使用了D50為50 μ m之珠粒(比較試料1使用者)、D50為100 μ m之珠粒(比較試料2使用者)。將其結果示於圖6。另，於圖6中一併顯示實施例1所得氧化鋅系奈米粒子之分析結果。

從圖6之結果亦可明確得知，實施例1之氧化鋅系奈米

粒子 (使用珠粒徑 $D50=30\mu\text{m}$, 圖 6 中之符號 A) 在 $2\theta=29.74\sim30.74$ 度範圍內不存在繞射尖峰。相對於此, 以 $D50$ 超過 $40\mu\text{m}$ 之氧化鋯珠粒調製出之比較試料 1 (使用珠粒徑 $D50=50\mu\text{m}$, 圖 6 中之符號 B) 及比較試料 2 (使用珠粒徑 $D50=100\mu\text{m}$, 圖 6 中之符號 C) 則在 $2\theta=29\sim30$ 度之範圍 (特別是 $2\theta=29.74\sim30.74$ 度之範圍) 內出現些微繞射尖峰。

【0066】 試驗例 3

與實施例 1 同樣調製出含氧化鋯系奈米粒子之分散液, 調查從剛調製後至一定期間內之粒度分佈變化。將結果示於表 1。

【0067】 [表 1]

從剛調製後起 算之經過天數 (天)	粒度分佈(nm)		
	D10	D50	D90
0	7.7	11.1	21.3
28	8.0	11.9	21.7
43	8.2	12.1	21.9
58	8.2	12.1	21.7
88	7.8	11.5	20.6
98	7.9	11.3	20.1
115	8.2	12.3	21.9
165	8.6	12.5	21.8
178	8.0	12.3	21.8

【0068】 從表 1 之結果可明確得知, 含氧化鋯系奈米粒子之分散液在調製後經過約 6 個月後仍維持與當初(0 天)大致相同之粒度分佈, 具有優異之分散安定性。

【0069】 試驗例 4

與實施例 1 同樣地調製出含氧化鋯系奈米粒子之分散液(分散液 1)。此外, 使用平均粒徑 $D50$ 不同之氧化鋯珠

粒，與實施例1同樣地調製出含氧化鋨系奈米粒子之分散液(比較分散液1及比較分散液2)。氧化鋨珠粒分別使用D50為100 μ m之珠粒(比較分散液1使用者)、D50為50 μ m之珠粒(比較分散液2使用者)。針對所得各分散液調查透射率及粒度分佈。透射率係以溶劑(MEK)作為空白試料(透射率100%)，測定令光路長為5mm時在測定波長600nm下之分光透射率。粒度分佈與實施例1以同樣方式測定。茲將此等結果示於表2。

【0070】 [表2]

分散液		比較分散液 1	比較分散液 2	分散液 1
珠粒徑		100 μ m	50 μ m	30 μ m
透射率		2.2%	3.2%	37.2%
粒度 分佈 (nm)	D10	10.8	11.0	7.7
	D50	13.6	13.4	11.8
	D90	47.6	45.0	26.5
	D99	108.0	100.9	46.1

【0071】 從表2結果亦可明確得知，本發明之分散液1因微細且分散性優異而獲得了30%以上(尤其是35%以上)之高度透射率。相對於此，比較分散液1及2因含有相對較粗大之粒子，透射率變得較低。

【符號說明】

- 10...珠磨裝置
- 11...珠粒
- 12...被處理物
- 13...粉碎室
- 14...攪拌器
- 15...馬達

16...軸

17...冷卻水套

18...冷卻水

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種單斜晶氧化鋅系奈米粒子，係粒度分佈D50為15nm以下之氧化鋅微粒子，其特徵在於：

(1)該氧化鋅微粒子含有氧化鋅單斜晶相；並且

(2)該氧化鋅微粒子利用粉末X射線繞射分析所得之繞射圖案中， $2\theta=29.74\sim 30.74$ 度之範圍內不存在繞射尖峰。

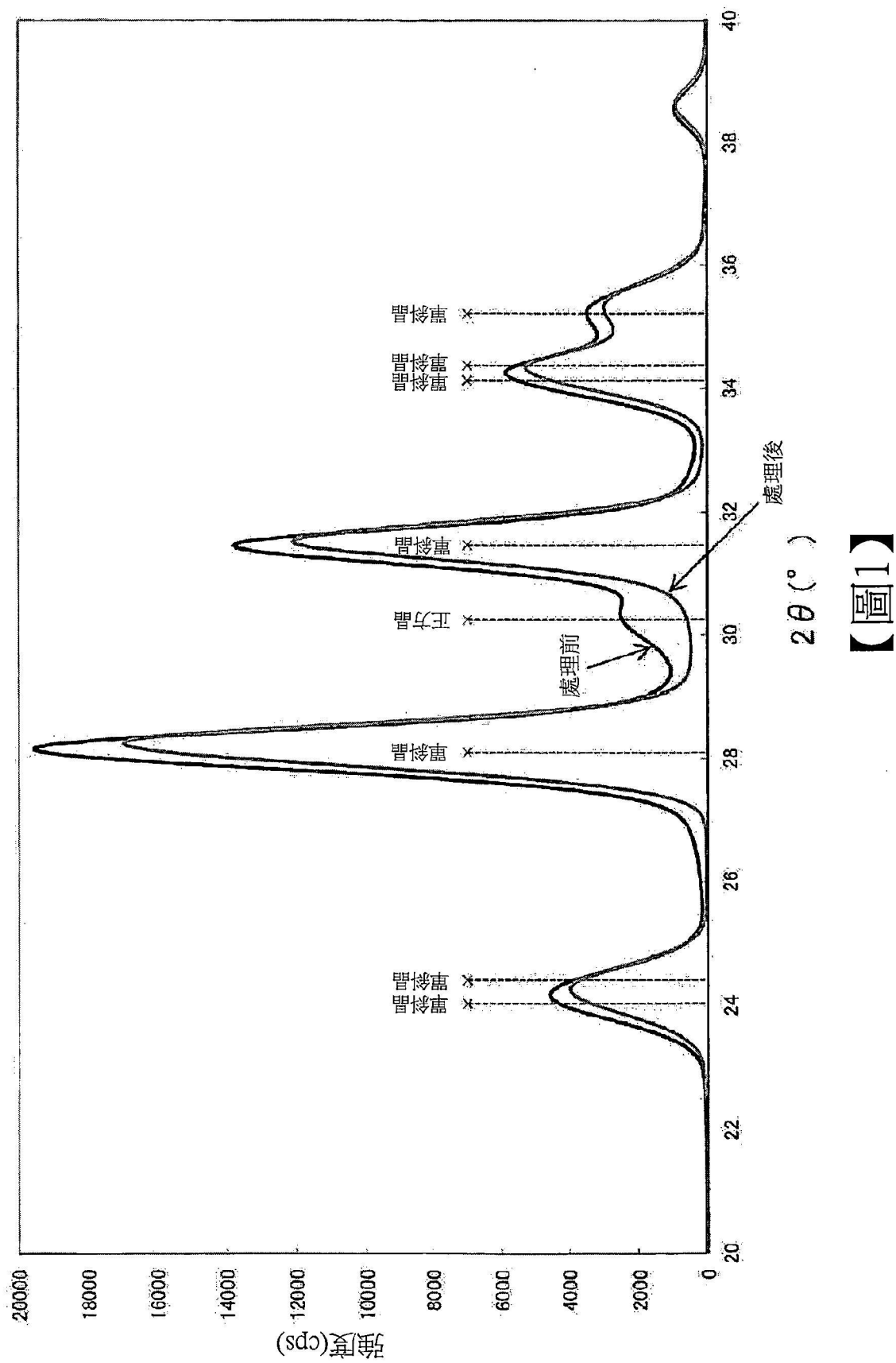
【第2項】 如請求項1之單斜晶氧化鋅系奈米粒子，其氧化鋅單斜晶相之含量為90體積%以上。

【第3項】 如請求項1或2之單斜晶氧化鋅系奈米粒子，其由氧化鋅微粒子構成之粉末之粒度分佈為單峰，且粒度分佈D90為30nm以下。

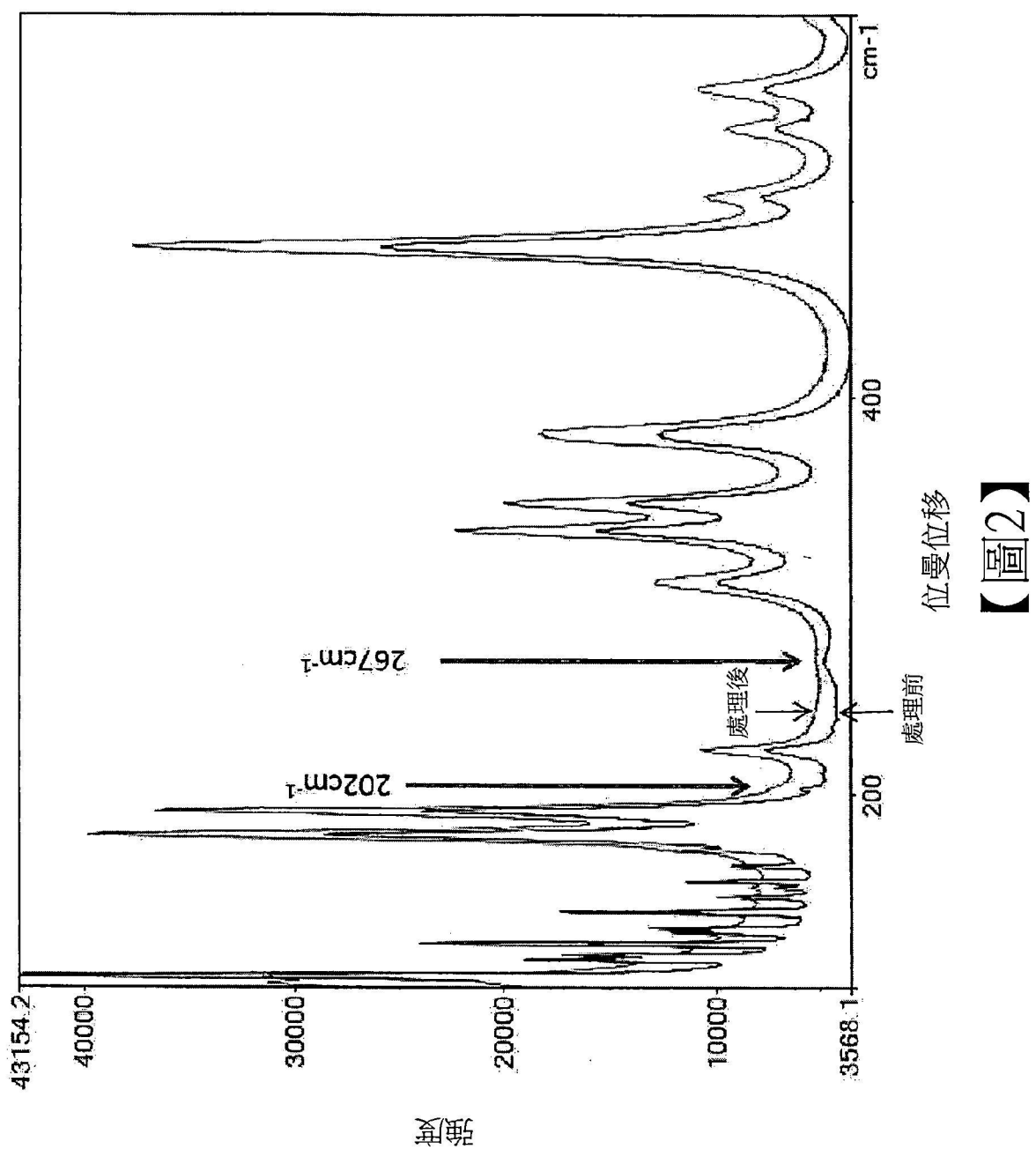
【第4項】 一種分散液，係於溶劑中分散有如請求項1至3中任一項之單斜晶氧化鋅系奈米粒子。

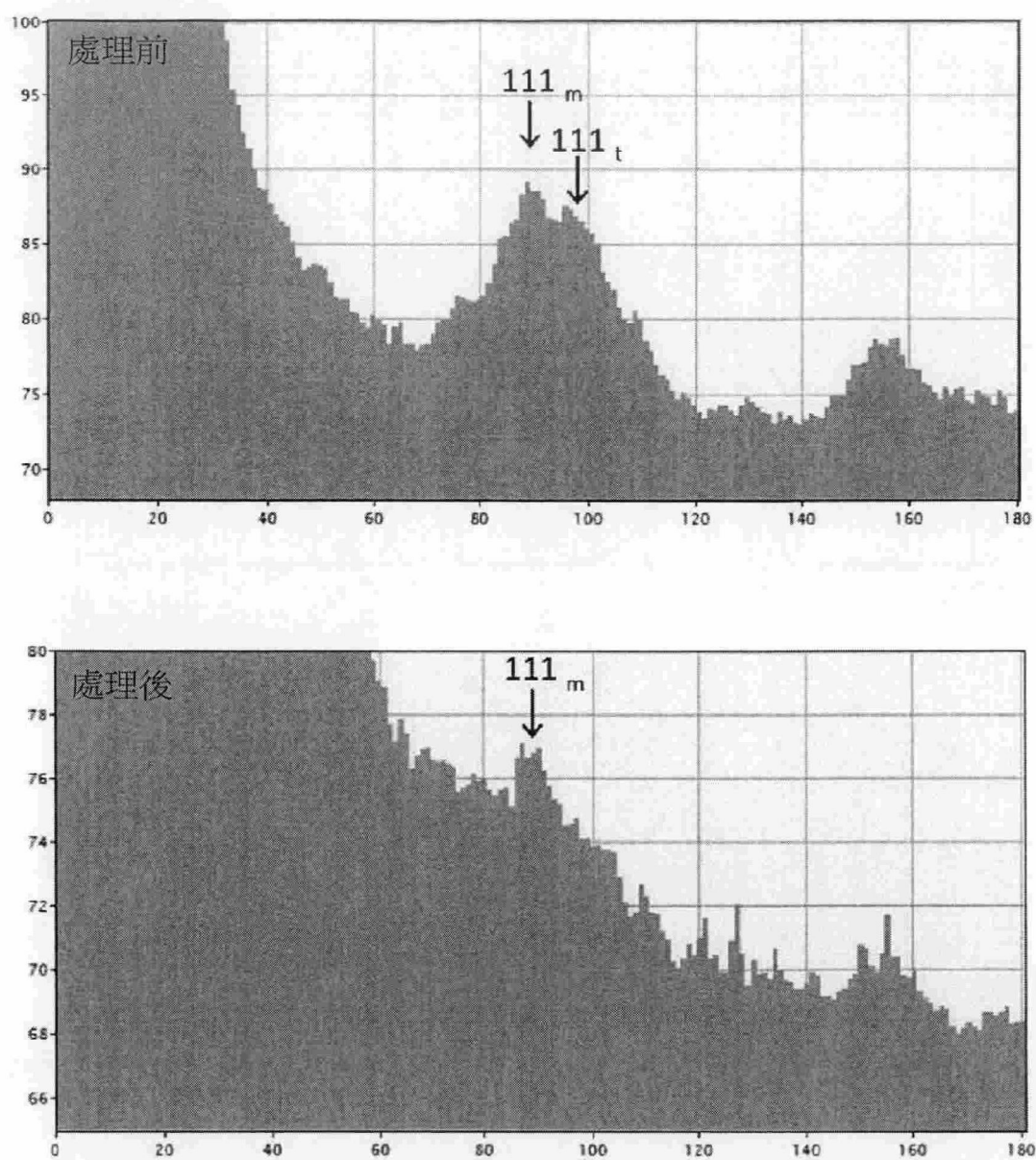
【第5項】 如請求項4之分散液，其更含有矽烷偶合劑及磷酸酯系分散劑。

【發明圖式】

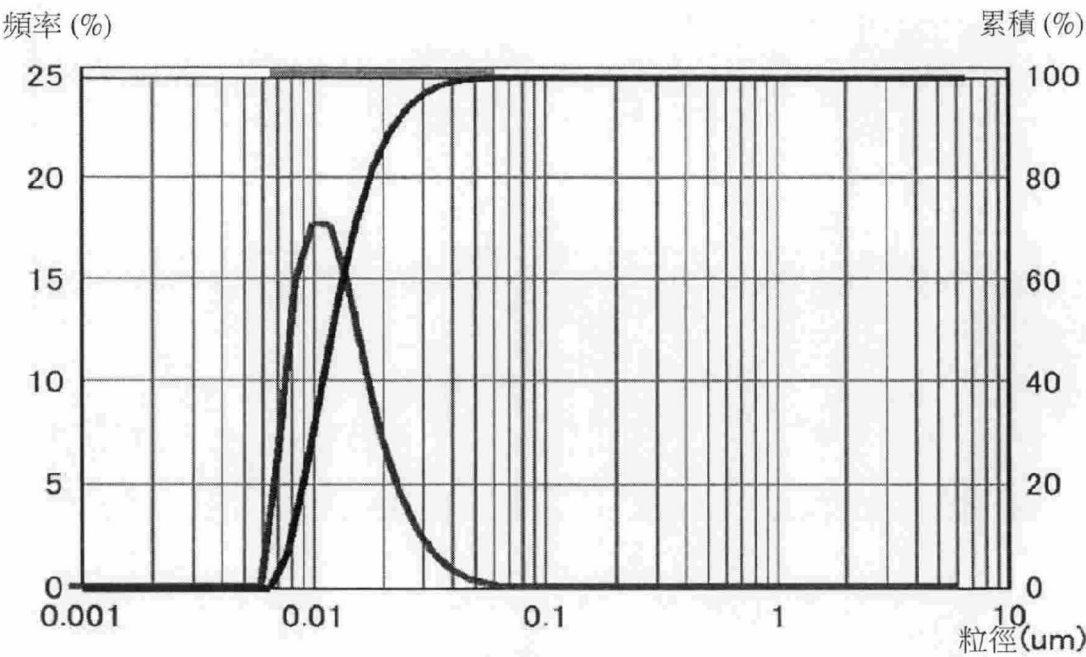


【圖1】

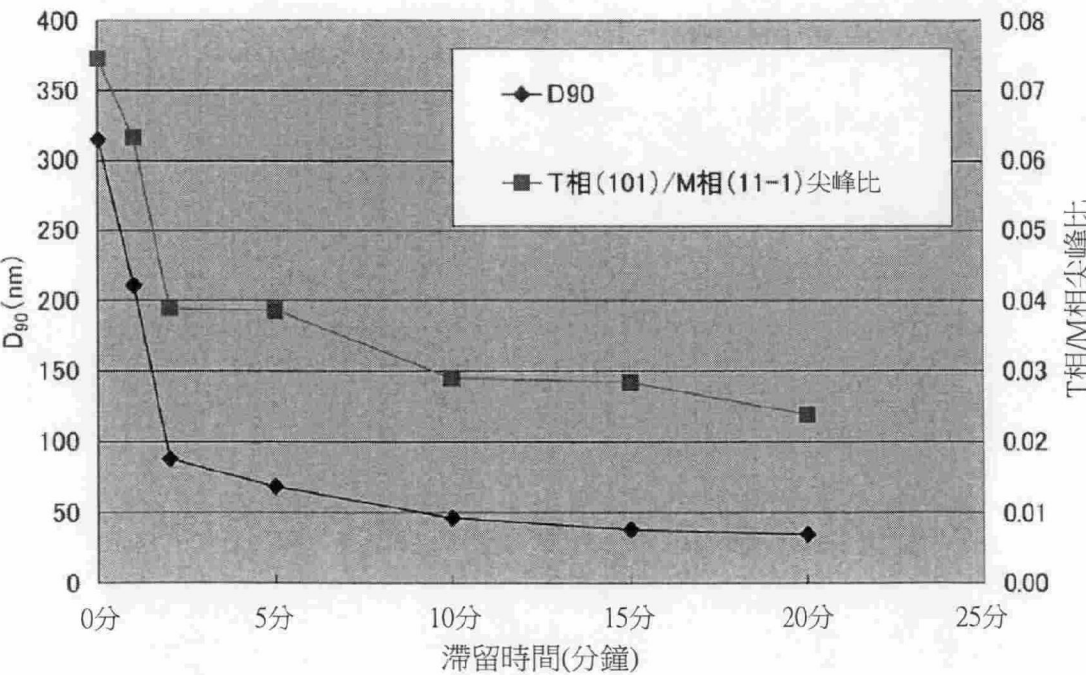




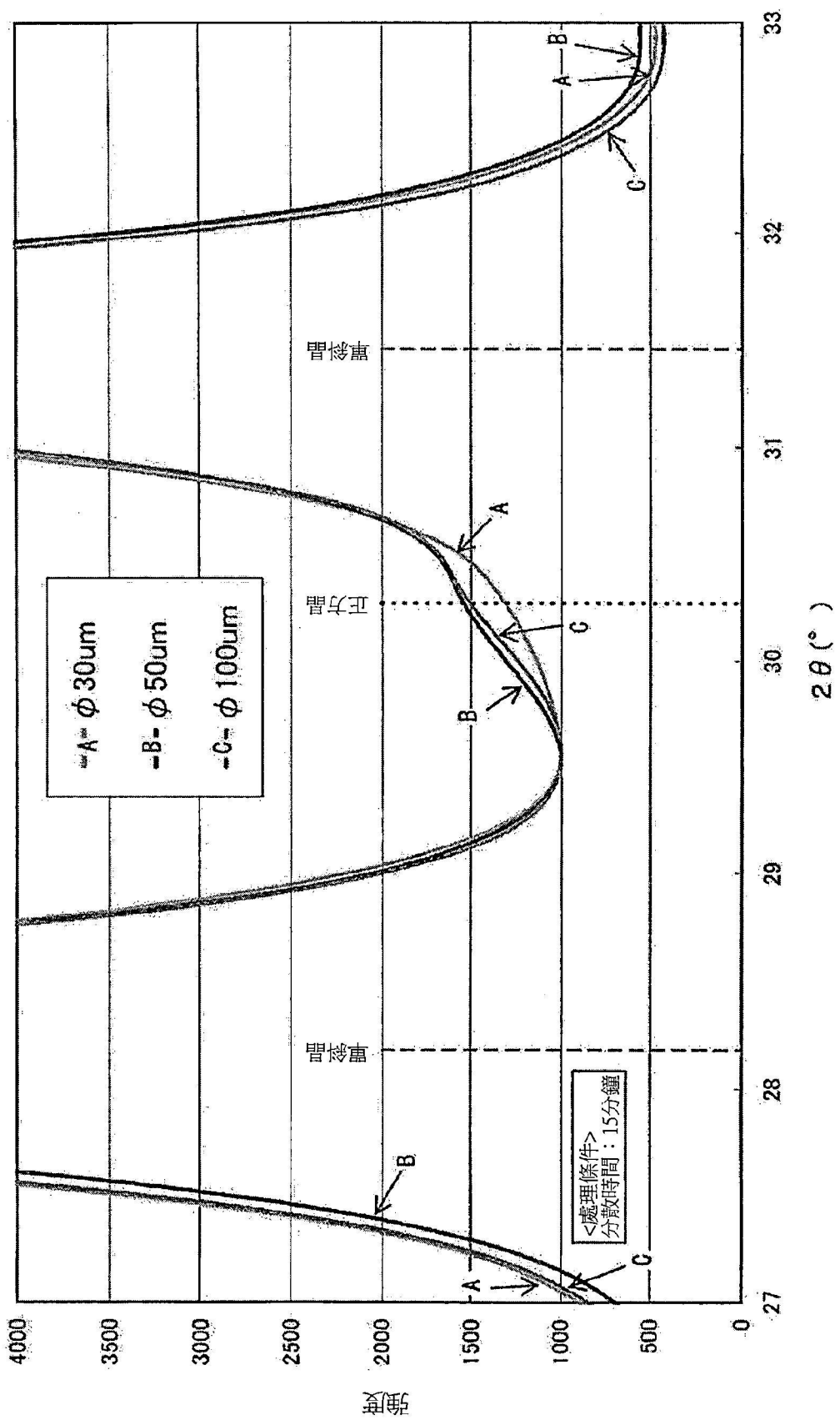
【圖3】



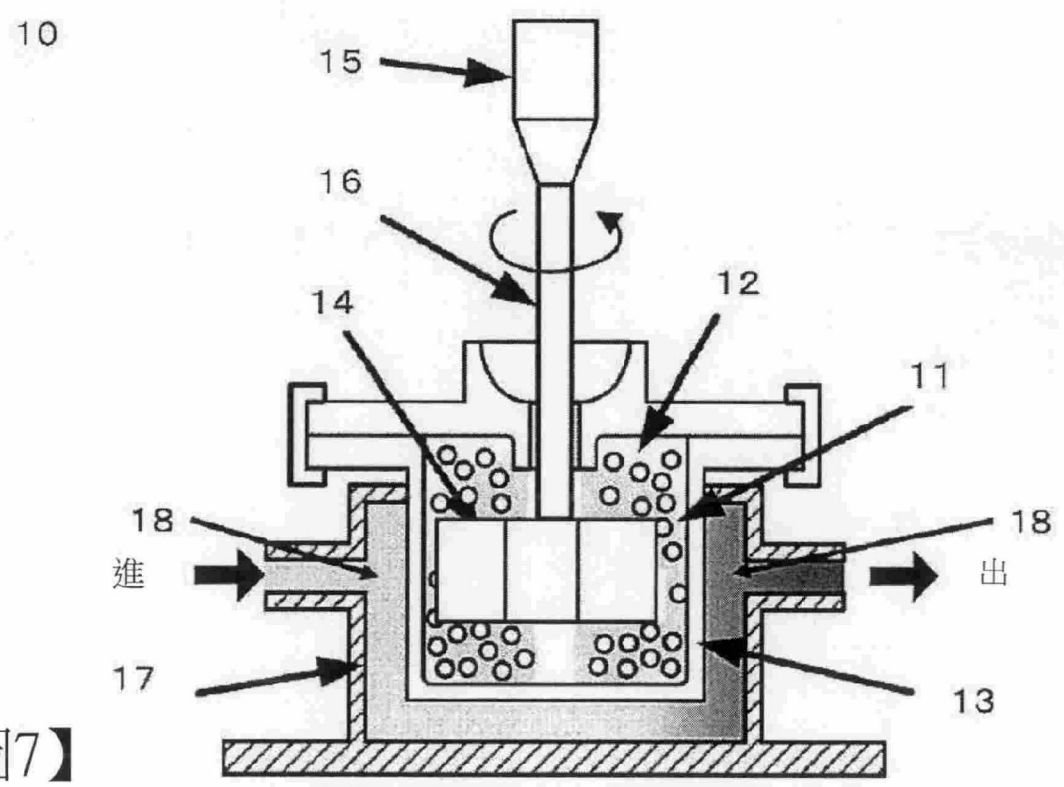
【圖4】



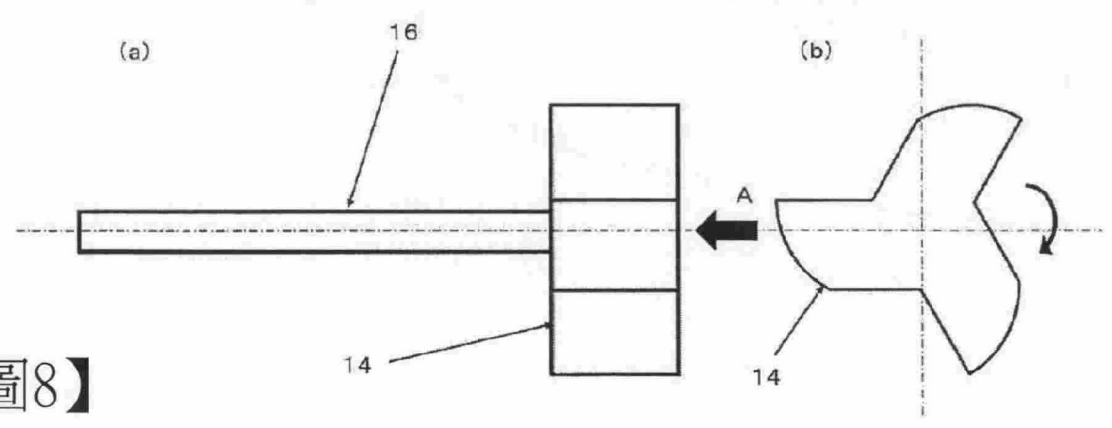
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】