

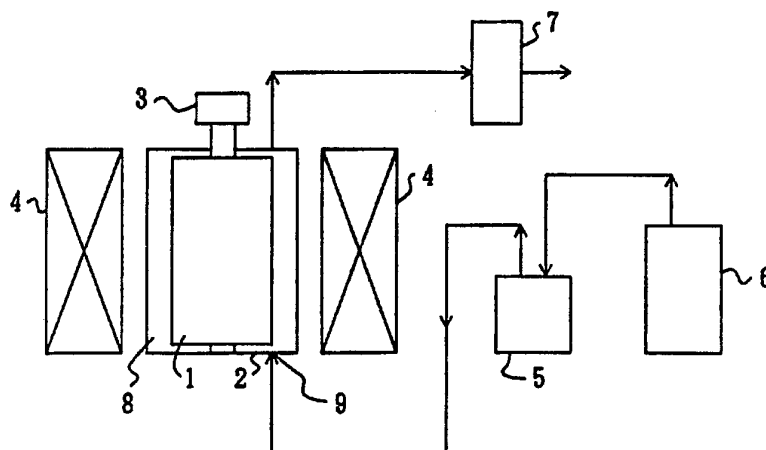


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01J 19/00, 12/02, 14/00		A1	(11) 国際公開番号 WO 94/14530
			(43) 国際公開日 1994年7月7日 (07.07.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01889 (22) 国際出願日 1993年12月24日 (24. 12. 93) (30) 優先権データ 特願平4/360755 1992年12月28日 (28. 12. 92) JP 特願平5/63280 1993年2月27日 (27. 02. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大島賢太郎 (OSHIMA, Kentaro) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市木ノ本486番地の6 Wakayama, (JP) 沼田敏晴 (NUMATA, Toshiharu) [JP/JP] 〒145 東京都大田区東雪谷一丁目3番8号 Tokyo, (JP) 西村 徹 (NISHIMURA, Toru) [JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西浜1450番地 Wakayama, (JP) 小久保佐知子 (KOKUBO, Sachiko) [JP/JP] 〒342 埼玉県北葛飾郡吉川町大字平沼2090番地 Saitama, (JP) 傳 慶一 (TSUTO, Keiichi) [JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市関戸四丁目1番1号 Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : METHOD OF MANUFACTURING FINE CERAMIC PARTICLES AND APPARATUS THEREFOR

(54) 発明の名称 セラミックス微粒子の製造方法及びその装置



(57) Abstract

The present invention provides a method of manufacturing fine ceramic particles, comprising the steps of supplying a raw gas or raw liquid droplets to a reaction space provided in an annular portion between the stationary outer cylinder and the rotatable inner cylinder of a double coaxial cylindrical reactor, and subjecting the raw gas or raw liquid droplets to a reaction in the reaction space while rotating the inner cylinder. The present invention also provides an apparatus used to practice this method. A Taylor vortex is employed as a fluid flow in a CVD reaction zone or a thermal decomposition reaction zone. Consequently, the temperature distribution in the vortex, the concentration distribution of the reaction gas or concentration distribution in terms of the number of liquid droplets, and the residence time of formed fine particles confined in the vortex become uniform, and uniform fine ceramic particles can be obtained with a high yield.

(57) 要約

本発明は、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に設けられた反応空間に、原料ガス又は原料液滴を供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料ガス又は該原料液滴を反応せしめることよりなるセラミックス微粒子の製造方法を提供する。また、これに用いる製造装置を提供する。本発明において、CVD反応場または熱分解反応場の流れとして、テイラー渦流を採用したことにより、その渦流内での温度分布、反応ガス濃度分布または液滴個数濃度分布及び渦流内に閉じこめられた生成微粒子の滞留時間が均一となり、高収率で均一なセラミックス微粒子を得ることが可能となる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	FI	フィンランド	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GE	ジョージア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国						

明 細 書

セラミックス微粒子の製造方法及びその装置

技術分野

本発明は、セラミックス微粒子の製造方法及びその装置に関する
5 。更に詳しくは、一種類又は複数種類の金属化合物を気化させ原料
ガスとし、該原料ガスの化学反応、すなわちCVD法（Chemical V
apor Deposition；気相化学成長法）によりセラミックス微粒子を
連続的に製造する方法、あるいは一種類又は複数種類の金属塩を含
む溶液を微小な原料液滴とし、該原料液滴の熱分解反応、すなわち
10 噴霧熱分解法によりセラミックス微粒子を連続的に製造する方法、
ならびにこれらの製造方法に用いる製造装置に関するものである。

背景技術

一般に、セラミックス微粒子には、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の酸化物、 SiC 、 TiC 等の炭化物、 Si_3N_4 、 TiN 、 AlN 等の窒化物の微粒子があるが、それらの光導電性、
15 圧電性、蛍光性、触媒効果等の性能を利用して様々な工業分野で
頻繁に利用されている。

セラミックス微粒子の中で、例えば酸化チタン微粒子は広範な工
20 業製品価値を有し、白色顔料、磁気原料、研磨材、医薬品、紫外線
遮蔽材として用いられている。

また、例えば、 SiC 微粒子も広範な工業製品価値を有し、その
抵抗安定性を利用してサーミスターや、電圧－電流の非直線性を利用
してバリスター等として用いられている。その他のセラミックス

微粒子も様々な工業的価値を有する。

以上のように、セラミックス微粒子はその工業的価値は極めて大きい、その機能を最大限に発現させるには粒子径分布幅の狭い、均一な微粒子化が重要である。すなわち、微粒子化することにより

5、比表面積が増大し、微粒子を構成する全分子数中に占める微粒子表面に位置する分子数の割合が大きくなる為に微粒子の表面エネルギーが増大し、単位重量当りのその機能が極めて大きく発現され、かつ粒子径分布幅が狭いためにその機能発現にばらつきがみられなくなる。

10 またセラミックス微粒子は、同心状に複層構造化することによって、各層を構成するセラミックスの機能を複合したり、核となっている物質の表面における性質を改善したりすることができる。このような複層構造微粒子の機能を最大限に発現させるには、セラミックス微粒子を構成する各層を均一に被着する必要がある。特に最表

15 層部を均一にむらなく被着することで、内層の表面の性質が直接外部に及ぶことを防ぎ、かつ最表層の性質を均一に発現させることができる。

前述のような、極めて重要な工業的価値を有するセラミックス微粒子の製造方法には、大きく分けて、液相法と気相法がある。

20 液相法では、例えば、酸化亜鉛微粒子の製造では、それらの金属アルコキシドを加水分解して酸化亜鉛微粒子を得る方法（特開平2-59425号公報）がある。又、一般的には、古くから、金属塩に酸・アルカリの溶液を加えて液相内反応を起こすことにより、所望のセラミックス微粒子を得る方法がある。

25 複層構造微粒子については、例えばTiO₂微粒子の懸濁水溶液中に金属塩を加え、中和反応により微粒子表面を金属酸化物で被覆

する方法（特開平3-88877 号公報）等が知られている。

液相法による製造プロセスについては、バッチ式が基本となる為に自動化が困難で、しかも生成微粒子は固液混相の状態で得られる為、製品として得るには、必ず濾過、乾燥の工程が加わり、製造プロセス全体が複雑となりプロセス全体のメンテナンスが難しく、またその為に製品の低コスト化が困難となる。

気相法では、一般に、金属を蒸気化し、その蒸気と酸素を有するガスとを混合して接触酸化反応をさせることにより、セラミックス微粒子を得る方法（例えば、酸化亜鉛微粒子の製造では、特開平1-286919号公報および特開平2-208369号公報）がある。また、気相法の一手法として、CVD法（気相化学成長法）と呼ばれる微粒子製造方法があるが、これは原料ガスをキャリアーガスと共に、反応管へ導入して、内部で原料ガスを加熱等してエネルギーを与えて化学反応させて微粒子を得る方法で、製品純度が高く、また比較的粒子径がそろっていること等が挙げられる。例えば、有機ケイ素化合物を原料として、CVD法により非晶質球状シリカ粉末を製造する方法（特開平4-97907 号公報）、低高周波合成音波を用いて微粒子による流動層を形成し、これにCVD法を用いて被覆を行い、被覆微粒子を生成する方法（特開昭64-80437号公報）がある。

上記の液相法と気相法の両者の特性を有する方法として、噴霧熱分解法があり、これは金属の無機酸塩又は有機酸塩を含む水溶液あるいは有機溶媒溶液を霧化し、この霧状液体粒子を加熱炉に搬送して、熱分解反応により酸化物系微粒子を得る方法（例えば、酸化物系超電導体の製造では、特開平2-196023号公報）である。

前記の気相法あるいはその一手法であるCVD法及びその一変法である噴霧熱分解法においては、一般に、微粒子製造用反応器では

、生成微粒子の粒子径および結晶性を制御する為に、反応器内部での温度分布、原料ガス濃度分布又は原料液滴密度分布が均一になるように、直管型反応器内に原料ガスを層流に流して微粒子の製造を行なっている。従って、反応器のスケールアップを行なう場合、反応器内部での温度分布、原料ガス濃度分布又は原料液滴密度分布を均一にするのが難しく、その為に反応器のスケールアップが困難で、また、反応器内壁への微粒子の付着が多い為に収率が低いということが問題であった。

一方、液-液反応の場合であるが、テイラー渦流を利用することによって均一な液滴を得る方法が特開昭56-139122号公報に開示されている。ここにテイラー渦流とは、中心軸を共有する二重円筒間に流体を満たし、外円筒を静止し、内円筒を一定回転数以上に回転したときにその流体に現れるドーナツ状の渦流である。このテイラー渦流は、円筒軸方向に規則正しく並び、軸方向の液相流れ速度を適当に設定することにより、消滅することなく1列に並んだまま平行移動する。かかるテイラー渦流を利用すれば反応器のスケールアップも容易となり、連続反応も可能となると思われるが気相法、噴霧熱分解法のいずれに用いられた例もみられない。

このテイラー渦流を利用した液-液系での均一液滴の製造及び液-液反応への応用については、上記特開昭56-139122号公報に記載されているが、テイラー渦流を利用したセラミック微粒子の製造方法は未だ知られていない。

発明の開示

本発明は、上記の気相法および噴霧熱分解法におけるスケールアップの困難、低収率等の課題を解決するためになされたものであり

、上記のテイラー渦流の利用により、簡便なプロセスで、反応器のスケールアップが容易であり、連続運転ができ、かつ微粒子の内円筒及び外円筒壁面への付着が少ない為に高収率にてセラミックス微粒子の大量生産が可能であることを発見し、さらに研究を進めて本
5 発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、

(1) 一種類又は複数種類の金属化合物を気化させて原料ガスとし、該原料ガスをキャリアーガスにより、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に
10 設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料ガスを反応せしめることよりなるセラミックス微粒子の製造方法、

(2) 一種類又は複数種類の金属化合物を気化させ原料ガスを発生させる為の原料気化装置、該原料ガスを輸送させる為のキャリアー
15 ガス供給装置、テイラー渦流を形成させる為の静止した外円筒および回転可能な内円筒を有すると共に原料ガスの供給口を備えた共軸二重円筒型反応装置、該内円筒を回転させる為の内円筒回転駆動用装置、化学反応に必要なエネルギーを内外円筒間の環状部に設けられた反応空間内に供給するエネルギー供給装置、及び該反応空間よ
20 り出た気相中の微粒子を捕集する微粒子捕集装置を具備したセラミックス微粒子の製造装置、

(3) 一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液を平均液滴径が0.1 μm から100 μm までの微小な原料液滴とし、該原料液滴をキャリアーガスにより、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する
25 共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料液滴を

熱分解反応せしめることよりなるセラミックス微粒子の製造方法、並びに

- (4) 一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液の供給装置、該溶液を微小液滴化し原料液滴とする為の原料霧化装置、該原料液滴を輸
送させる為のキャリアーガス供給装置、テイラー渦流を形成させる
為の静止した外円筒および回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒
型反応装置、該内円筒を回転させる為の内円筒回転駆動用装置、熱
分解反応に必要な熱エネルギーを内外円筒間の環状部に設けられた
反応空間内に供給する熱エネルギー供給装置、及び該反応空間より
出た気相中の微粒子を捕集する微粒子捕集装置を具備したセラミッ
クス微粒子の製造装置、に関する。

本発明においては、前記(1)の製造方法に関し、複層構造を有するセラミックス微粒子を得るには、次の方法が好適な態様として挙げられる。

- (i) 原料ガス以外に、更に核微粒子をキャリアーガスにより反応空間に供給し、該原料ガスの反応により生じるセラミックスで該核微粒子の表面を被覆してなる製造方法、

- (ii) 共軸二重円筒型反応装置に設けられた二箇所以上の供給口より、種類の異なる原料ガスをキャリアーガスにより反応空間に供給し、各々の原料ガスの反応により生じるセラミックスで複層構造を有するセラミックス微粒子を形成させることよりなる製造方法、

- (iii) 共軸二重円筒型反応装置に設けられた二箇所以上の供給口より、種類の異なる原料ガスをキャリアーガスにより反応空間に供給すると共に、更に核微粒子をキャリアーガスにより反応空間に供給して、各々の原料ガスの反応により生じるセラミックスおよび該核微粒子で複層構造を有するセラミックス微粒子を形成させることよ

りなる製造方法。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の態様 A における微粒子製造装置の一例を示す概略図である。第 2 図は本発明の態様 A における複層構造微粒子製造装置の一例を示す概略図である。第 3 図は本発明の態様 A における複層構造微粒子製造装置の一例を示す概略図である。第 4 図は本発明の態様 A における複層構造微粒子製造装置の一例を示す概略図である。第 5 図は本発明の態様 B におけるセラミックス微粒子製造装置の一例を示す概略図である。

第 1 図～第 5 図において用いた符号は次のものを表す。

1 内円筒、2 外円筒、3 内円筒回転駆動用装置、4 化学反応に必要なエネルギー供給装置、5 原料気化装置、5 a 原料気化装置（蒸発器）、5 b 原料気化装置（蒸発器）、6 キャリアーガス供給装置、6 a キャリアーガス供給装置、6 b キャリアーガス供給装置、7 微粒子捕集装置、8 反応空間、9 原料ガスの供給口、9 a 原料ガスの供給口、9 b 原料ガスの供給口、10 粉体供給分散装置、11 粉体輸送用キャリアーガス供給装置、12 核微粒子の供給口、13 液槽、14 液送用循環ポンプ、15 原料霧化装置、16 熱エネルギー供給装置

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明について詳細に説明する。

本発明は、原料ガスを共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料ガスを反応せしめる態様と、原料液滴を同様の装

置に供給し、該反応空間内で該原料液滴を熱分解反応せしめる態様とに大別される。このような気相反応を用いる本発明の製造方法を態様 A、液相反応を用いる本発明の製造方法を態様 B とし、以下にそれぞれについて分けて説明する。

5 態様 A について：

本発明の態様 A の方法により得られるセラミックス微粒子には、単層からなるものと、複層構造を有するものとの 2 つの種類があり、それらを製造する装置には種々の態様がある。

第 1 図は、単層からなるセラミックス微粒子を製造する装置の一
10 例の概略図を示すものである。

第 1 図において原料気化装置 5 により気化された一種類又は複数種類の金属化合物からなる原料ガスは、キャリアーガス供給装置 6 より供給されるキャリアーガスにより、静止した外円筒 2 および回転可能な内円筒 1 を有する共軸二重円筒型反応装置内に該装置の底
15 部に設けられた原料の供給口 9 より導入する。この時、内円筒は内円筒回転駆動用装置 3 により回転させられており、内円筒 1 と外円筒 2 の間隙（反応空間 8）には内円筒の回転数及びガス相の軸方向速度を適当に選べば、環状のガス相渦流であるテイラー渦流が形成され、このテイラー渦流は、入口では気気混相状態であるが、出口
20 方向へ向けて移動する間に、このテイラー渦流に含まれる原料ガスは、化学反応に必要なエネルギーを供給するエネルギー供給装置 4 よりエネルギーを受けて化学反応を起こしてセラミックス微粒子が生成する。反応空間 8 より出た気相中の微粒子は微粒子捕集装置 7 で回収される。

25 原料気化装置は、温度制御可能な発熱体を有する蒸発器型等が良く、特に原料の蒸発量を一定にできるものが良い。

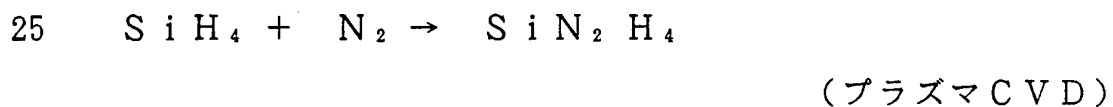
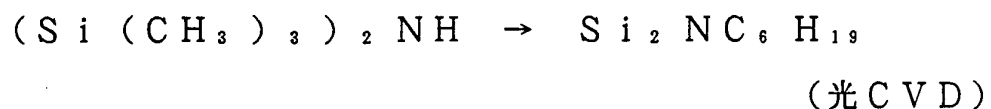
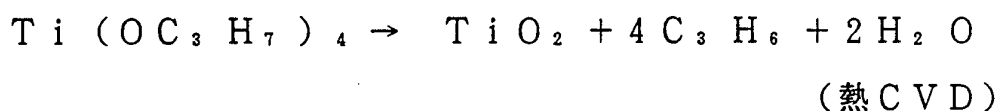
キャリアーガス供給装置は、長時間にわたり一定流量のキャリアーガスを供給できるようなもので、その流量制御装置としては、例えば、質量式流量計が使用できる。

共軸二重円筒型反応装置は、静止した外円筒と回転可能な内円筒からなり、内円筒と外円筒の間隙である環状部を反応空間として使用される。該装置の材質には、例えばステンレス、セラミックス、石英ガラス等が使用できる。

内円筒回転駆動用装置は、内円筒を長時間にわたり一定回転させられるようなもので、例えばインバーター制御のモーター等が使用できる。

化学反応に必要なエネルギー供給装置としては、熱CVD、光CVD、プラズマCVDの各プロセスに対して、それぞれ、熱、光、プラズマ等の発生装置が使用される。更に詳しくは、温度制御可能な高温加熱体（電気炉等）等や、低圧水銀ランプ、CO₂レーザ等、アークプラズマ、高周波誘導加熱プラズマ等の発生装置である。これらのエネルギー供給装置を用いる場合のエネルギーの条件は特に限定されず対象とする反応に応じて適宜設定すればよい。例えば熱CVDで高温加熱体を用いる場合は、常温～1500℃の範囲で適当な温度を設定する。

それらの反応を例示すると、



等が挙げられる。

また、本反応空間内のエネルギー分布としては、熱CVDの場合、反応空間内の温度分布を均一にすることができるものが良く、光CVDおよびプラズマCVDについても同様に均一な光場およびプラズマ場が良い。

微粒子捕集装置には、フィルター式、静電捕集式等が有効であるが、長期運転用には、電気集塵器または拡散荷電型等の静電捕集式が好ましい。

次に、複層構造を有するセラミックス微粒子の製造装置について説明する。複層構造を有するセラミックス微粒子を製造するには、以下の3つの態様が挙げられる。

まず第2図は、本発明の態様Aにより複層構造を有するセラミックス微粒子を製造する為の第1の態様の装置の一例の概略図を示すものである。

第2図において内円筒1、外円筒2、内円筒回転駆動用装置3、エネルギー供給装置4、原料気化装置5、キャリアーガス供給装置6、反応空間8及びこれらにより反応空間内においてテイラー渦流を形成させ、原料ガスを化学反応させる仕組みについては、前述の第1図の場合と同様である。本装置においてはさらに、共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口12が設けられ、核微粒子の供給手段が連結されている。即ち、ここで核微粒子の供給手段とは、粉体輸送用キャリアーガス供給装置11より供給されるキャリアーガス中に、粉体供給分散装置10を用いてセラミックス微粒子の核となる微粒子状物質（以下、核微粒子という）を分散し、核微粒子を含んだキャリアーガスを核微粒子の供給口12から反応空間8に導入する手段をいう。この態様では共軸二重円筒型反応装置の例えば

頂部に設けられた原料ガスの供給口 9 より原料ガスが導入され、原料ガスの化学反応により生じたセラミックスが、供給口 12 より導入された核微粒子の表面に被着することにより、複層構造を有するセラミックス微粒子が生成する。反応空間 8 より出た気相中の微粒子は、前述の第 1 図の場合と同様に微粒子捕集装置 7 で回収される。核微粒子の供給口 12 は、通常反応空間の入口近傍に設けられる。粉体輸送用キャリアーガス供給装置は、キャリアーガス供給装置と同様に長時間にわたり一定流量のキャリアーガスを供給できるようなものであればよく、キャリアーガス供給源及び流量制御装置から構成される。このうちキャリアーガス供給源はキャリアーガス供給装置と同じものを共用することもできる。

また、粉体供給分散装置は、核微粒子をキャリアーガス中に一定濃度で均一に分散させることができるものであればよく、例えば、粉体貯蔵槽を設け、これより一定速度で供給される核微粒子を、キャリアーガスによって高速で細管内を通過させることにより、キャリアーガス中に核微粒子を分散させる方式等が挙げられる。

第 3 図は、本発明の態様 A により複層構造を有するセラミックス微粒子を製造する為の第 2 の態様の装置の一例の概略図を示すものである。

第 3 図において内円筒 1、外円筒 2、内円筒回転駆動用装置 3、エネルギー供給装置 4、原料気化装置 5 a、5 b、キャリアーガス供給装置 6 a、6 b、反応空間 8 及びこれらにより反応空間内においてテイラー渦流を形成させ、原料ガスを化学反応させる仕組みについては、前述の第 1 図の場合と同様である。

第 1 図の装置の場合には、原料ガスの供給口が 1 つであったが、第 3 図の装置においては、原料ガスの供給口が 2 つ (9 a, 9 b)

設けられている点で異なる。この態様では、例えば装置の底部に設けられた原料ガスの供給口 9 a より原料ガスが導入され、この原料ガスの化学反応により生じたセラミックスの表面に、装置の外円筒壁部に設けられた供給口 9 b より導入された別の原料ガスの化学反応により生じたセラミックスが被着することにより複層構造を有するセラミックス微粒子が生成する。各供給口より導入される原料ガスは種類の異なるものが導入されるため、原料ガスの種類に応じた複層構造が得られる。第 3 図では原料ガスの供給口が 2 つの場合を例示したが、供給口の数には特に限定されず、目的とする層の数に応じて供給口数を適宜決定すればよい。

本発明の態様 A により複層構造を有するセラミックス微粒子を製造する為の第 3 の態様は、前記の第 1 の態様と第 2 の態様を併合した装置が挙げられる。即ち、共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口を設け、核微粒子の供給手段を連結すると共に原料ガスの供給口を 2 箇所以上設けた装置である（第 4 図）。この装置を用いることにより、核微粒子の表面に複数のセラミックス被着層からなる複層構造を有するセラミックス微粒子を生成させることができる。この態様における各装置や各部材は、第 1 の態様、第 2 の態様におけるものと同様のものを使用することができる。

本発明において、態様 A により複層構造を有するセラミックス微粒子を製造するには、前記のように 3 つの態様が挙げられるが、なかでも複層構造を有するセラミックス微粒子の粒子径を制御することが容易である点から第 1 又は第 3 の態様が好ましい。

次に、前記のような本発明の態様 A における装置を用いた本発明のセラミックス微粒子の製造方法について説明する。

本発明で使用される原料ガスは、一種類又は複数種類の金属化合

物を気化させたものである。第3図に示されるように原料ガスの供給口が二箇所以上設けられている場合には、種類の異なる原料ガスが用いられる。

金属化合物として用いられる金属元素は、具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等である。例えば、アルカリ金属は、Li, Na, K, Rb, Cs, Fr、アルカリ土類金属はBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra、遷移金属は周期表第4周期のSc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As、第5周期のY, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb、第6周期のLa, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi、等の他に、Al, Si等が挙げられる。

また、金属化合物の種類としては、金属塩化物、金属水素化物や、金属アルコキシド、金属アルキル化物、金属 β -ジケトン化物等の有機金属化合物である。金属化合物の具体例として、 $TiCl_4$, $SiCl_4$, SiH_4 , AsH_3 , $Ti(OC_3H_7)_4$, $Al(OC_3H_7)_3$, $Al(CH_3)_3$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Zn(C_{11}H_{19}O_2)_2$, $Zr(C_{11}H_{19}O_2)_4$ 等が挙げられる。

これらの金属化合物は、気相中にて単独又は混合物として用いられる。混合物として、例えば、 $Ti(OC_3H_7)_4$ ガスと $Zn(C_2H_5)_2$ ガスの混合ガスを用いた場合、CVD法により TiO_2 微粒子と ZnO 微粒子の複合微粒子が得られる。

キャリアーガスとは、不活性ガスあるいは化学反応の進行を妨げないガスを言い、例えばヘリウム、空気、窒素等が用いられ、キャリアーガスの流量は、環状のガス相渦であるテイラー渦流をこわさないような流量以下で、かつ反応空間内における原料ガスを含むキ

キャリアーガスの滞留時間が1秒より短くならないようにキャリアーガスの流量を調節することが好ましい。

原料ガス濃度は、キャリアーガスに対して、0.001～40重量%の範囲が良く、0.01～20重量%の範囲が望ましい。その理由は、原料ガス濃度が0.001重量%より小さい場合、微粒子の生成量が極めて少なくなり、また原料ガス濃度が40重量%より大きい場合、原料ガス分子同士の凝集や生成微粒子の内円筒および外円筒壁面への付着が激しく起こり、生成微粒子の大きさが不均一となり、その歩留まりが悪くなるからである。

10 本発明の方法において、核微粒子を反応空間内に導入することにより、原料ガスの反応により生じるセラミックスでこれを被覆し、複層構造を有する微粒子を生成することができる。核微粒子とは、金属やセラミックス等の無機物質、有機物質あるいはこれらの複合体であって、キャリアーガスによって反応空間内を沈積することなく移動できる程度の大きさを有するものを言い、例えば TiO_2 微粒子や雲母微粒子、鉄粉、ポリマービーズ等が挙げられる。

核微粒子を輸送する為のキャリアーガスは、原料ガスを輸送する為のキャリアーガスと同様に、不活性ガスあるいは反応空間内において原料ガスの化学反応の進行を妨げないガスを言い、例えばヘリウム、空気、窒素等が用いられる。また、原料ガスを輸送する為のキャリアーガスと合わせた流量は、環状のガス相渦であるテイラー渦流をこわさないような流量以下で、かつ反応空間内において原料ガス及び核微粒子を含むキャリアーガスの滞留時間が1秒より短くならないようにキャリアーガスの流量を調節することが好ましい。

25 核微粒子は、第2図に示すように反応空間の入口（頂部）に設けられた供給口12から、反応空間に供給することができる。核微粒

子の供給口 1 2 は、前記のように通常、反応空間の入口周辺に設けられるが、核微粒子の表面に原料ガスの反応の結果生じるセラミックスが被着できる態様であればよく、原料ガスの供給口を設ける位置との関連で適宜その位置は、選択可能であり、入口近傍の外円筒壁部に設けてもよい。

尚、被着するセラミックスの特性のみならず核微粒子の特性を強く引き出す必要のある用途においては、核微粒子表面への被着はむしろ部分的である方が好ましい場合がある。そのような複層構造を有するセラミックス微粒子を得るには、核微粒子の供給口を内円筒の軸方向に後段の位置に設ければよい。即ち、例えば外円筒の中央周辺に設けられるが、反応空間の入口からの長さは目的とするセラミックス微粒子により適宜選択される。

核微粒子の反応空間内への導入は、核微粒子の表面が気相と十分に接触して被覆が均一に行なわれるように、粉体供給分散装置等を用いて、キャリアーガス中に分散させた状態で反応空間内に導入することが好ましい。分散濃度は、 $10^2 \sim 10^{20}$ 個/ m^3 が望ましい。濃度が 10^{20} 個/ m^3 よりも高い条件では核微粒子の分散度が悪くなり、 10^2 個/ m^3 よりも低い条件では生成する被覆粒子の生産性が著しく低下する。

原料ガスの反応の結果生じるセラミックスは、原子状、分子状あるいはこれらの活性種や集合体の形で核微粒子の表面に被着し、集積して被覆層を形成する。被着したときの状態や反応空間の状態によっても異なるが、通常被覆層の構造はほぼ均一な層状となり、核微粒子の供給口的位置によっては部分的に均一に被着した微粒子の集合体のような場合がある。

原料ガスは第 1 図に示すように単一の供給口 9 から導入してもよ

く、あるいは第 3 図に示すように二箇所以上に、例えば供給口 9 a, 9 b を設け、段階的に反応空間内へ供給することもできる。後者の場合、反応空間の入口に設けられた供給口から供給したガスの反応によって核となるセラミックスを生成した後、内円筒の軸方向の後段に設けられた供給口から他の種類の原料ガスを一段あるいは多段に供給して、反応空間内での各反応により生じたセラミックスで核となる粒子を順次被覆し、複層構造の微粒子を得ることができる。

原料ガスの供給口を二箇所以上設ける場合の位置は、複層構造微粒子を構成する各被覆層の間での物質の混合を少なくするために、それぞれ前段で供給された原料ガスの反応が大部分進行しているような条件を満たしている位置であることが好ましい。反応率としては 80% 以上が好ましく、90% 以上となっていることが更に好ましい。

複層構造微粒子を製造する過程で生じる生成微粒子は、反応空間内をより後段へと移動する間に、原料ガスの反応の結果生じる原子状、分子状あるいはこれらの活性種や集合体の形の物質でその表面を被覆され、順次被覆層が形成されていく。被着したときの状態や反応空間の状態によっても異なるが、通常各被覆層の構造はほぼ均一な層状となり、後段に設けられた原料ガスの供給口の位置によっては部分的に均一に被着した微粒子の集合体になる場合がある。

前記の共軸二重円筒型反応装置においては、回転している内円筒付近の流速は外円筒付近の流速よりも大きく、そのために内円筒付近を回転する流体塊の遠心力の方が外円筒付近を回転する流体塊の遠心力よりも大きくなり、内円筒付近の流体塊は外円筒の方へ吐出

流となって噴出し、代わりに外円筒付近の流体塊は帰還流となって内円筒に向かって流れる。このような吐出流と帰還流によって反応空間内にテイラー渦流が形成される。これらの渦流は、それぞれ独立しており、渦流同士での混合はほとんどない。したがって反応空間の入口から導入された原料ガスは、テイラー渦流中に入り込み、渦流中の温度及び原料ガス濃度は均一となり、しかも導入速度が一定であればそれぞれの渦流中の原料ガスの反応空間中の滞留時間は一定となる。

共軸二重円筒型反応装置において、軸方向流れを与えた場合に反応空間内にテイラー渦流を形成させる条件としては、内円筒径及び内外円筒間の環状部の幅、ガス相の粘度、内円筒の回転角速度、ガス相の軸方向速度が挙げられる。テイラー渦流の形成はそれら各条件の組み合わせで決まるものであるが、テイラー渦流の発生条件及びテイラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件は、それぞれ、下記の式で表されるテイラー数及びレイノルズ数により規定される。

$$Ta = (Ri \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / Ri)^{1/2}$$

$$Re = d \cdot u / \nu$$

(式中、 Ta はテイラー数、 Ri は内円筒径、 ω は内円筒の回転角速度、 Re はレイノルズ数、 d は内外円筒間の環状部の幅、 ν はガス相の動粘度、 u はガス相の軸方向速度を表わす。)

本発明においては、テイラー渦流の発生条件としては、テイラー数が40～15000の範囲が良く、70～10000の範囲がさらに好ましく、100～5000の範囲が特に好ましい。その理由として、テイラー数が40より小さいとテイラー渦流が発生しなくなり、また、テイラー数が15000より大きいと渦の構造が消滅

するからである。

本発明の態様 A においては上記テイラー渦流を形成させるように内円筒の回転角速度を制御する。

また、上記条件にて発生したテイラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件としては、レイノルズ数が 0.05 より大きく 2000 以下の範囲が良く、0.5 ~ 500 の範囲が望ましい。その理由としては、レイノルズ数が 0.05 より小さいとキャリアーガス流量が小さくなり、生産効率が低下する。また、レイノルズ数が 2000 より大きいとテイラー渦流が軸方向の流れに押されて壊れてしまうからである。

本発明の態様 A においては、テイラー数及びレイノルズ数がそれぞれ 40 ~ 15000 及び 0.05 ~ 2000 の範囲となるように内円筒の回転角速度及びガス相の軸方向速度を制御することが好ましい。

上記のテイラー数及びレイノルズ数の範囲内にあれば、本発明におけるテイラー渦流の発生条件及びテイラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件が成立する、すなわち反応空間内におけるテイラー渦流の形成条件を満足すると言える。

また、反応空間内の圧力は限定されないが、原料ガス密度を上げて渦流の安定性を良くする為に常圧ないし加圧にするのが望ましい。

本発明の態様 A により得られるセラミックス微粒子は、単分散性が良く、微粒子表面も清浄であり、また原料ガス濃度または反応空間内におけるガスの滞留時間の調整により、0.001 ~ 10 μ m の範囲のものが得られるが、微粒子化による機能向上を考慮した

場合、好ましくは $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲が望ましい。尚、セラミックス微粒子径は、種々の方法で測定できるが、例えば走査型または透過型電子顕微鏡により測定できる。

- また複層構造を有する微粒子を生成した場合、上記の特徴に加え
- 5 、被覆層の均一な粒子が得られる。各被覆層の厚みは、被覆層より内側の部分の粒径 d_p 及び被覆層を含む部分の粒径 D_p の比 d_p / D_p について、 $0.5 \sim 0.9999$ の範囲となることが好ましい。 d_p / D_p が 0.5 未満となる場合、被覆層より内側の部分の性質が被覆層を介して外部に及ぶことが期待できず、また d_p / D_p
- 10 が 0.9999 を越えるような場合、被覆層の形成が不十分であり被覆層の性質が発現されることが期待できない。

- このようにして、一種類又は複数種類の金属化合物を気化させた原料ガスをキャリアーガスにより共軸二重円筒型反応装置の反応空間に供給し、テイラー渦流の形成条件下で原料ガスを反応せしめる
- 15 ことにより、均一なセラミックス微粒子を簡便に製造することができる。また、本発明の方法によれば、生成微粒子の内円筒および外円筒壁面への付着をテイラー渦流によるかきとり効果により有効に防止することができるので高収率にセラミックス微粒子を製造することができる。

- 20 態様 B について：

以下、図面に基づいて本発明の態様 B について詳細に説明する。

第 5 図は、本発明の態様 B において用いる装置の一例の概略図を示すものである。

- 液槽 13 内にある一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液を液送
- 25 用循環ポンプ 14 を用いて、微小な液滴（以下、原料液滴と略す）を発生させる原料霧化装置 15 へ連続供給し、得られる原料液滴を

キャリアーガス供給装置 6 より供給されるキャリアーガスにより、
静止した外円筒 2 および回転可能な内円筒 1 を有する共軸二重円筒
型反応装置に導入する。この時、内円筒は内円筒回転駆動用装置 3
により回転させられており、内円筒 1 と外円筒 2 の間隙（反応空間
5 8）には内円筒の回転角速度及び該原料液滴を含むガス相の軸方向
速度を適当に選べば、環状のガス相渦流であるテイラー渦流が形成
され、このテイラー渦流は、入口では気液混相状態であるが、出口
方向へ向けて移動する間に、このテイラー渦流に含まれる原料液滴
は、熱分解反応に必要な熱エネルギーを供給する熱エネルギー供給
10 装置 1 6 より熱エネルギーを受けて熱分解反応を起こしてセラミッ
クス微粒子が生成する。反応空間 8 より出た気相中の微粒子は微粒
子捕集装置 7 で回収される。

液槽 1 3 は、その形状、大きさおよび材質を特に限定しないが、
原料となる一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液（以下、原料溶
15 液と略す）を安定に貯槽できれば良い。

液送用循環ポンプ 1 4 は、特に限定されないが、原料溶液を一定
量供給できる定量ポンプが好ましい。

原料霧化装置 1 5 は、例えば超音波振動による霧化装置や二流体
式加圧噴霧装置等が挙げられるが、液滴径分布が狭く、かつ微小な
20 液滴を得るには、超音波振動による霧化装置が好ましい。

キャリアーガス供給装置 6 は、態様 A の場合と同様に長時間にわ
たり一定流量のキャリアーガスを供給できるようなものであればよ
く、その流量制御装置としては、例えば、質量式流量計が使用でき
る。

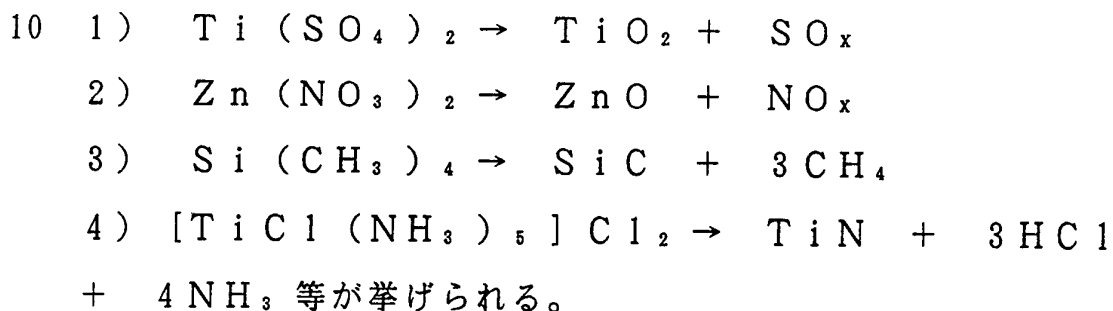
25 共軸二重円筒型反応装置は、態様 A の場合と同様に静止した外円
筒 2 と回転可能な内円筒 1 からなり、内円筒と外円筒の間隙である

環状部を反応空間 8 として使用される。該装置の材質には、例えばステンレス、セラミックス、石英ガラス等が使用できる。

内円筒回転駆動用装置 3 は、態様 A の場合と同様に内円筒を長時間にわたり一定速度で回転させられるようなものであればよく、例えばインバーター制御のモーター等が好ましく使用できる。

熱分解反応に必要な熱エネルギーを供給する熱エネルギー供給装置 16 としては、温度制御可能な高温加熱体（電気炉等）等が好ましく使用される。

熱分解反応を例示すると、



15 また、本共軸二重円筒型反応装置における反応空間内の温度分布としては、管軸方向及び半径方向に対して、等温部がなるべく広く保たれるように熱エネルギー供給装置 16 を温度制御できるようにしなくてはならない。反応空間の温度は、金属塩の種類及び用いる溶媒の種類によって適当に設定すればよく、50～2000℃の範囲が好ましく、100～1500℃の範囲が更に好ましく、300～1300℃の範囲が特に好ましい。50℃未満では熱分解反応速度が低く、また2000℃を越えると溶媒の急激な蒸発が起こり、粒子径制御が困難となり、好ましくない。

25 微粒子捕集装置 7 には、態様 A の場合と同様にフィルター式、静電捕集式等が有効であるが、長期運転用には、電気集塵器または拡散荷電型静電捕集器等が好ましい。

次に、前記のような本発明の態様Bにおける装置を用いた本発明のセラミックス微粒子の製造方法について説明する。

本発明で使用される原料液滴は、一種類又は複数種類の金属塩を含む原料溶液を液滴化させたものである。金属塩として用いられる

5 金属元素は、態様Aの場合と同様に具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等である。例えば、アルカリ金属は、Li, Na, K, Rb, Cs, Fr、アルカリ土類金属はBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra、遷移金属は周期表第4周期のSc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge,

10 As、第5周期のY, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb、第6周期のLa, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi、等の他に、Al, Si等が挙げられる。

また、金属塩の種類としては、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酢酸塩、また2種類以上の塩で構成されている複塩、錯イオンを含む錯塩等であり、無水塩及び含水塩のどちらでも良い。金属塩の具体例として、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , MgCO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,

20 複塩では KMgCl_3 , $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 等で、錯塩では、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 等が挙げられる。

これらの金属塩は単独又は混合物で用いられる。混合物として、例えば、チタン塩と亜鉛塩の混合物を用いた場合は熱分解温度により、酸化亜鉛と酸化チタンの混合物又は複合物であるチタン酸亜鉛

25 $(\text{Zn}_2\text{TiO}_4)$ が得られる。

また、原料溶液の調製に用いる金属塩の溶媒としては、水あるいは有機溶媒を用いる。有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール等のアルコールや、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド等の極性溶媒が挙げられる。

原料液滴における金属塩の濃度は 10^{-5}mol/l から 20mol/l の範囲が好ましく、望ましくは 10^{-4}mol/l から 10mol/l の範囲が良い。その理由は、原料液滴における金属塩の濃度が 10^{-5}mol/l より低い場合、金属酸化物微粒子の生成量が極端に少なくなり、また 20mol/l より高い場合、液滴を形成する原料溶液の粘度が増加し過ぎて微小液滴化が困難となるからである。

原料液滴の平均液滴径は、通常 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim50\mu\text{m}$ の範囲で、液滴径分布はなるべく狭いものが好ましい。平均液滴径が $0.1\mu\text{m}$ より小さい場合、その程度の大きさの液滴を発生させることは現実には一般に容易でなく、また、 $100\mu\text{m}$ より大きい場合、生成微粒子径は小さくても数十 μm 程度で、粒子の微粒子化が困難となる。なお、平均液滴径は気液混相の状態で測定することが好ましく、例えば、光散乱式粒度分布計測機で測定できる。

原料液滴の供給濃度が、キャリアーガスに対して、 $10^2\sim10^{11}\text{個}/\text{m}^3$ が望ましい。濃度が $10^2\text{個}/\text{m}^3$ より高い条件では液滴同士の凝集が起こり、 $10^{11}\text{個}/\text{m}^3$ より低い条件では微粒子の生産性が低下するからである。

キャリアーガスとは、不活性ガスあるいは熱分解反応の進行を妨げないガスを言い、例えばヘリウム、空気、窒素等が用いられ、キ

キャリアーガスの流量は、環状のガス相渦であるテイラー渦流をこわさないような流量以下で、かつ反応空間内における原料液滴を含むキャリアーガスの滞留時間が1秒より短くならないようにキャリアーガスの流量を調節しなければならない。

- 5 前記の共軸二重円筒型反応装置においては、態様Aにおいて述べたように、回転している内円筒付近の流速は外円筒付近の流速よりも大きく、そのために内円筒付近を回転する流体塊の遠心力の方が外円筒付近を回転する流体塊の遠心力よりも大きくなり、内円筒付近の流体塊は外円筒の方へ吐出流となって噴出し、代わりに外円筒
- 10 付近の流体塊は帰還流となって内円筒に向かって流れる。このような吐出流と帰還流によって反応空間内にテイラー渦流が形成される。これらの渦流は、それぞれ独立しており、渦流同士での混合はほとんどない。したがって反応空間の入口から導入された原料液滴は、テイラー渦流中に入り込み、渦流中の温度及び原料液滴密度は均
- 15 一となり、しかも導入速度が一定であればそれぞれの渦流中の原料液滴の反応空間中の滞留時間は一定となる。

本発明においてテイラー渦流の形成とは、態様Aにおいて説明したように、反応空間内にテイラー渦流を発生させ、発生した渦流を壊さずに反応空間内を通過させる状態をいう。共軸二重円筒型反

20 装置において、軸方向流れを与えた場合に反応空間内にテイラー渦流を発生させる条件としては、内円筒径及び内外円筒間の環状部の幅、原料液滴を含むガス相の動粘度、内円筒の回転角速度が挙げられる。即ち、反応空間内の原料液滴を含むガス相にテイラー渦流を発生させるようにするには、内円筒の回転角速度を制御する。

- 25 また、テイラー渦流の発生は前記の各条件の組み合わせで決まるものであるが、テイラー渦流を発生させ、かつテイラー渦流を壊さず

に共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件は、それぞれ、テイラー数及びレイノルズ数が所定の範囲となるように内円筒の回転角速度及び該原料液滴を含むガス相の軸方向速度を制御することにより行われる。

- 5 ここでテイラー数及びレイノルズ数は、それぞれ下記の式で表される。

$$T a = (R i \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / R i)^{1/2}$$

$$R e = d \cdot u' / \nu'$$

- (式中、T a はテイラー数、R i は内円筒径、 ω は内円筒の回転角
10 速度、R e はレイノルズ数、d は内外円筒間の環状部の幅、 ν' は原料液滴を含むガス相の動粘度、 u' は原料液滴を含むガス相の軸方向速度を表わす。)

- 即ち、具体的なテイラー渦流の発生条件としては、態様 A の場合と同様にテイラー数が 4 0 ~ 1 5 0 0 0 の範囲が良く、7 0 ~ 1 0
15 0 0 0 の範囲がさらに好ましく、1 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲が特に好ましい。その理由として、テイラー数が 4 0 より小さいとテイラー渦流が発生しなくなり、また、テイラー数が 1 5 0 0 0 より大きいと渦の構造が消滅するからである。

- また、上記条件にて発生したテイラー渦流を壊さずに共軸二重円
20 筒型反応装置の反応空間を通過させる条件としては、態様 A の場合と同様にさらにレイノルズ数が 0 . 0 5 より大きく 2 0 0 0 以下の範囲が良く、0 . 5 ~ 5 0 0 の範囲が望ましい。その理由としては、レイノルズ数が 0 . 0 5 より小さいとキャリアーガス流量が小さくなり、生産効率が低下する。また、レイノルズ数が 2 0 0 0 より
25 大きいとテイラー渦流が軸方向の流れに押されて壊れてしまうからである。

本発明の態様 B においても、態様 A と同様に、テイラー数及びレイノルズ数がそれぞれ 40～15000 及び 0.05～2000 の範囲となるように内円筒の回転角速度及びガス相の軸方向速度を制御することが好ましい。

- 5 上記のテイラー数及びレイノルズ数の範囲内にあれば、本発明におけるテイラー渦流の発生条件及びテイラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件が成立する、すなわち反応空間内におけるテイラー渦流の形成条件を満足すると言える。

- 10 また、反応空間内の圧力は限定されないが、原料液滴密度を上げて渦流の安定性を良くする為に常圧ないし加圧にするのが望ましい。

- 本発明の態様 B により得られるセラミックス微粒子は、単分散性に優れ、噴霧溶液濃度、原料霧化装置の型式、キャリアーガスの流量、反応空間内の温度等の条件を適当に設定することにより、0.01～数十 μm の範囲の粒径のものが得られるが、生成微粒子の歩留りや微粒子化による機能向上を考慮した場合、好ましくは 0.05～5 μm の範囲が良い。尚、セラミックス微粒子径は、種々の方法で測定できるが、例えば走査型または透過型電子顕微鏡により測定できる。
- 15
- 20

また本発明の態様 B では、多孔質のセラミックス微粒子を容易に製造することができる。

- このようにして、一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液を液滴化させた原料液滴をキャリアーガスにより共軸二重円筒型反応装置
- 25 の反応空間に供給し、テイラー渦流の形成条件下で原料液滴を反応せしめることにより、均一なセラミックス微粒子を簡易に製造する

ことができる。また、本発明の方法によれば、生成微粒子の内円筒および外円筒壁面への付着をテイラー渦流によるかきとり効果により有効に防止することができるので高収率にセラミックス微粒子を製造することができる。

- 5 以上に述べたように、本発明においては態様 A 又は態様 B の製造方法により、CVD 反応場または熱分解反応場の流れとして、テイラー渦流を採用したことにより、その渦流内での温度分布、反応ガス濃度分布または液滴個数濃度分布及び渦流内に閉じこめられた生成微粒子の滞留時間が均一となり、高収率で均一なセラミックス微
10 粒子を低コストで連続生産することが可能となる。本発明においては、態様 A 又は態様 B のいずれの方法を用いてもよいが、特に複層構造のセラミックス微粒子を製造する場合には態様 A が、多孔質のセラミックス微粒子を製造する場合には態様 B が好適である。

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する
15 が、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

第 1 図に示す反応装置を用いて、セラミックス微粒子の製造を行った。即ち、チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) を蒸発器により 50°C にて蒸発させ、流量を 10 L/min に制御された窒素キャリアーガス (600°C における窒素ガスの動粘度 $0.98\text{ cm}^2/\text{s}$) を用いて、外円筒外側にある加熱炉により 600°C に温度制御された共軸二重円筒型反応装置 (ステンレス製、内円筒径 100 mm 、外円筒径 133 mm 、内外円筒間の環状部
20 の幅 16.5 mm 、長さ 57 cm) の底部から内外円筒の間隙に存在する反応空間に送り、内円筒外面の周速度を 262 cm/s (内

円筒回転数を500rpm)に制御してテイラー渦流の形成条件を保った。原料ガスが反応空間内を通過する間に熱分解させTiO₂微粒子を生成させ、気相に含まれるTiO₂微粒子を反応空間出口直後に取り付けた拡散荷電型静電捕集器により回収した。

5 尚この時、原料ガス濃度は、原料の蒸発量を重量法を用いて測定することにより、窒素キャリアーガスに対して0.16重量%、また反応空間内でのガスの平均滞留時間は約21秒である。また、テイラー数は358、レイノルズ数は4.6であり、前述のテイラー渦流の形成条件を満足している。

10 上記条件により得られたTiO₂微粒子は、その結晶相はアモルファスで一部アナターゼが混在しており、そのTiO₂粒子径は平均径(個数基準)で約0.03μmであり、その粒子径分布は、0.01~0.02μmが15%、0.02~0.04μmが70%、0.04~0.06μmが10%、0.06~0.10μmが5
15 %であった。

また、フィルターにて捕集したTiO₂微粒子の収率(重量比)は、98%であった。

尚、生成したTiO₂微粒子の結晶相はX線回折装置により測定し、また、微粒子径は走査型電子顕微鏡を用いて測定した。以下の
20 実施例や比較例でも、同様の方法で測定を行なった。

比較例1

実施例1と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、原料ガスの熱分解により微粒子生成実験を行なった。

25 上記条件により得られたTiO₂微粒子は、その結晶相はアモルファスで一部アナターゼが混在しており、そのTiO₂粒子径は平

均径（個数基準）で約 $0.04 \mu\text{m}$ であり、その粒子径分布は、 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$ が 20%、 $0.02 \sim 0.04 \mu\text{m}$ が 40%、 $0.04 \sim 0.06 \mu\text{m}$ が 30%、 $0.06 \sim 0.10 \mu\text{m}$ が 10% となり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例 1 の場合に比べて、その粒子径分布は広く、単分散性に劣ると言える。

また、フィルターにて捕集した TiO_2 微粒子の収率（重量比）は、 TiO_2 微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため 83% であり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例 1 の場合に比べて、収率は悪いと言える。

実施例 2

第 2 図に示す反応装置を用いて、複層構造を有するセラミックス微粒子の製造を行なった。原料ガスの種類及び気化温度、反応空間の温度、大きさ、形状及び内円筒の回転数は、実施例 1 と同じである。流量を 5 L/min に制御された窒素キャリアーガスを用いて原料ガスを反応空間の頂部に設けた供給口 9 より導入し、さらに同様に頂部に設けた供給口 12 より雲母微粒子（平板状、平均径約 $5 \mu\text{m}$ 、平均厚さ約 $0.25 \mu\text{m}$ ）を粉体供給分散装置を用いて窒素ガス中に分散した状態（約 $5 \times 10^{10} \text{ 個/m}^3$ ）で反応空間内に供給した。この時雲母微粒子を含む窒素ガスの流量を 1 L/min に制御した。原料ガスが反応空間内を通過する間に熱分解されて生成する TiO_2 により、雲母微粒子表面を被覆した。反応空間底部より流出するガス中に含まれる TiO_2 被覆雲母微粒子を実施例 1 と同様の方法により回収した。

尚、この時、原料ガス濃度は、窒素キャリアーガスに対して 0.17 重量%、また反応空間内でのガスの平均滞留時間は約 36 秒で

ある。またテイラー数は358、レイノルズ数は2.8であり、前述のテイラー渦流の形成条件を満足している。

上記条件により得られたTiO₂被覆雲母微粒子は、X線回折による分析の結果、TiO₂被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していることがわかった。また微粒子断面の透過型電子顕微鏡による観察の結果、被覆層は一様な層状構造をもち、その平均厚みは約0.11μmで、雲母微粒子の粒子径d_pとTiO₂被覆雲母微粒子の粒子径D_pの比d_p/D_pは0.98となる。被覆層厚みの分布は、0.08μm以下が2%、0.08~0.11μmが10%、0.1~0.12μmが72%、0.12~0.14μmが13%、0.14μm以上が3%であった。この微粒子の外観は、全体色が肌色でかつ鮮やかな真珠光沢性を有しており、発色特性は全体にわたって均一であった。

また、フィルターにて捕集したTiO₂被覆雲母微粒子の収率（重量比）は97%であった。

比較例2

実施例2と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、原料ガスの熱分解による微粒子生成実験を行なった。

上記条件により得られたTiO₂被覆雲母微粒子は、TiO₂被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していた。被覆層の平均厚みは約0.09μmで、被覆層厚みの分布は、0.06μm以下が10%、0.06~0.08μmが23%、0.08~0.1μmが45%、0.1~0.12μmが14%、0.12~0.14μm以上が8%であった。テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例2の場合に比べて、その被覆層厚み分布は広く、

単分散性に劣ると言える。

また、フィルターにて捕集した TiO_2 被覆雲母微粒子の収率（重量比）は、生成微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため 87% であり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例 2 の場合に比べて、収率は悪いと言える。

実施例 3

第 3 図に示す反応装置を用いて、複層構造を有するセラミックス微粒子の製造を行なった。反応空間の温度、大きさ、形状及び内円筒の回転数は、すべて実施例 1 と同じである。アルミニウムイソプロポキシド ($Al(OCH_2CH_2CH_3)_3$) を蒸発器 5a により 100℃ 10 にて蒸発させ、流量を 1 L/min に制御された窒素キャリアーガスを用いて、反応空間の底部に設けた供給口 9a から供給した。さらにチタンテトライソプロポキシドを蒸発器 5b により 50℃ にて蒸発させ、流量を 1 L/min に制御された窒素キャリアーガスを 15 用いて、外円筒壁部に設けられた供給口 9b（反応空間頂部から供給口 9b までの距離 10 cm）より反応空間内に導入した。アルミニウムイソプロポキシドの熱分解反応により生じた Al_2O_3 微粒子の表面が、チタンテトライソプロポキシドの熱分解反応により生じる TiO_2 で被覆され、 TiO_2 被覆 Al_2O_3 微粒子が生成した。 20 反応空間頂部より流出するガス中に含まれる被覆微粒子を実施例 1 と同様の方法により回収した。

尚、この時、原料ガス濃度は、窒素キャリアーガスに対してアルミニウムイソプロポキシド 0.35 重量%、チタンテトライソプロポキシド 0.17 重量%、また反応空間内での原料ガスの平均滞留 25 時間はアルミニウムイソプロポキシドが約 188 秒、チタンテトライソプロポキシドが約 18 秒である。またテイラー数は 358、レ

イノルズ数は反応空間底部より供給口 9 b までの部分で 0.46、供給口 9 b 以降の部分で 0.93 であり、前述のテイラー渦流の形成条件を満足している。

- 上記条件により得られた TiO_2 被覆 Al_2O_3 微粒子は、X 線
5 回折による分析の結果、 Al_2O_3 核粒子の結晶相がアモルファスに近い γ 型、 TiO_2 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していることがわかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、粒子径は平均径（個数基準）で約 $0.7 \mu\text{m}$ であり、粒子径分布は $0.5 \mu\text{m}$ 以下が 2%、 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が 9%、 $0.6 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が 45%、 $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が 28%、 $0.8 \sim 0.9 \mu\text{m}$ が 12%、 $0.9 \mu\text{m}$ 以上が 4% であった。また粒子断面の透過型電子顕微鏡による観察の結果、 Al_2O_3 核粒子部と TiO_2 被覆層は共に一様な層状構造をもち、これらの間には明瞭な境界が認められた。被覆層の平均厚みは約 $0.05 \mu\text{m}$ で、 Al_2O_3 核粒子の粒子径 d_p と TiO_2 被覆 Al_2O_3 微粒子の粒子径 D_p の比 d_p/D_p は 0.93 となり、被覆層厚みの分布は、 $0.03 \mu\text{m}$ 以下が 1%、 $0.03 \sim 0.04 \mu\text{m}$ が 7%、 $0.04 \sim 0.05 \mu\text{m}$ が 46%、 $0.05 \sim 0.06 \mu\text{m}$ が 41%、 $0.06 \sim 0.07 \mu\text{m}$ が 5%、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上が 0% であった。
10
15
20 また、フィルターにて捕集した TiO_2 被覆 Al_2O_3 微粒子の収率（重量比）は 96% であった。

比較例 3

- 実施例 3 と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、
25 原料ガスの熱分解による微粒子生成実験を行なった。

上記条件により得られた TiO_2 被覆 Al_2O_3 微粒子は、A 1

2 O_3 核粒子の結晶相がアモルファスに近い γ 型、 TiO_2 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していることがわかった。粒子径は平均径（個数基準）で約 $0.7 \mu\text{m}$ であり、粒子径分布は $0.5 \mu\text{m}$ 以下が 4 %、 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が 15 %、 $0.6 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が 33 %、 $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が 26 %、 $0.8 \sim 0.9 \mu\text{m}$ が 18 %、 $0.9 \mu\text{m}$ 以上が 4 %であった。被覆層の平均厚みは約 $0.05 \mu\text{m}$ で、被覆層厚みの分布は、 $0.03 \mu\text{m}$ 以下が 13 %、 $0.03 \sim 0.04 \mu\text{m}$ が 15 %、 $0.04 \sim 0.05 \mu\text{m}$ が 28 %、 $0.05 \sim 0.06 \mu\text{m}$ が 23 %、 $0.06 \sim 0.07 \mu\text{m}$ が 14 %、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上が 7 %であった。テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例 3 の場合に比べて、その被覆粒子径、被覆層厚みの分布は共に広く、粒子径の単分散性、被覆層の均一性に劣ると言える。

また、フィルターにて捕集した TiO_2 被覆 Al_2O_3 微粒子の
15 収率（重量比）は、生成微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため 79 % であり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例 3 の場合に比べて、収率は悪いと言える。

実施例 4

第 4 図に示す反応装置を用いて、複層構造セラミックス微粒子の
20 製造を行った。反応空間の温度、大きさ、形状及び内円筒の回転数は、すべて実施例 1 と同じである。チタンテトライソプロポキシドを蒸発器 5 a により 50°C にて蒸発させ、流量を 1 L/min に制御された窒素キャリアーガスを用いて反応空間の頂部に設けた供給口 9 a より導入し、さらに同様に頂部に設けた供給口 12 より Fe
25 O_3 微粒子（平均径約 $0.9 \mu\text{m}$ ）を粉体供給分散装置を用いて窒素ガス中に分散した状態（約 10^{12} 個/ m^3 ）で反応空間内に供

給した。この時 Fe_2O_3 微粒子を含む窒素ガスの流量を 1 L/min に制御した。さらにアルミニウムイソプロポキシドを蒸発器 5 b により 100°C にて蒸発させ、流量を 1 L/min に制御された窒素キャリアーガスを用いて、外円筒壁部に設けられた供給口 9 b (反応空間頂部から供給口 9 b までの距離 10 cm) より反応空間内に導入した。 Fe_2O_3 微粒子の表面がチタンテトライソプロポキシドの熱分解反応により生じる TiO_2 で被覆され、さらにアルミニウムイソプロポキシドの熱分解反応により生じる Al_2O_3 でその外側が被覆されて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複層構造微粒子が生成した。反応空間底部より流出するガス中に含まれる複層構造微粒子を実施例 1 と同様の方法により回収した。

尚この時、原料ガス濃度は、窒素キャリアーガスに対してチタンテトライソプロポキシド 0.17 重量%、アルミニウムイソプロポキシド 0.35 重量%、また反応空間内での原料ガスの平均滞留時間はチタンテトライソプロポキシドが約 75 秒、アルミニウムイソプロポキシドが約 57 秒である。またテイラー数は 358 、レイノルズ数は反応空間頂部から供給口 9 b までの部分で 0.93 、供給口 9 b 以降の部分で 1.4 であり、前述のテイラー渦流の形成条件を満足している。

上記条件により得られた $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複層構造微粒子は、X線回折による分析の結果、 TiO_2 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在しており、 Al_2O_3 被覆層の結晶相がアモルファスに近い γ 型であることがわかった。粒子断面の透過型電子顕微鏡による観察の結果、 TiO_2 被覆層と Al_2O_3 被覆層は共に一様な層状構造をもち、これらの間には明瞭な境界が認められた。 TiO_2 被覆層の平均厚みは約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$

で、 Fe_2O_3 核微粒子の粒子径 d_p と TiO_2 被覆層まで含めた部分の粒子径 D_p の比 d_p/D_p は 0.89 となる。 TiO_2 被覆層厚みの分布は、0.03 μm 以下が 0%、0.03 ~ 0.04 μm が 3%、0.04 ~ 0.05 μm が 21%、0.05 ~ 0.06 μm が 69%、0.06 ~ 0.07 μm が 7%、0.07 μm 以上が 0% であった。最外層である Al_2O_3 被覆層の平均厚みは約 0.07 μm で、 Al_2O_3 被覆層を除いた部分の粒子径 d_p と複層構造微粒子全体の粒子径 D_p の比 d_p/D_p は 0.87 となる。 Al_2O_3 被覆層厚みの分布は、0.04 μm 以下が 1%、0.04 ~ 0.06 μm が 20%、0.06 ~ 0.08 μm が 76%、0.08 ~ 0.1 μm が 3%、0.1 μm 以上が 0% であった。

また、フィルターにて捕集した $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複層構造微粒子の収率（重量比）は 95% であった。

比較例 4

15 実施例 4 と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、原料ガスの熱分解により微粒子生成実験を行った。

上記条件により得られた $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複層構造微粒子は、 TiO_2 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在しており、 Al_2O_3 被覆層の結晶相がアモルファスに近い γ 型であった。 TiO_2 被覆層の平均厚みは約 0.05 μm で、 TiO_2 被覆層厚みの分布は、0.03 μm 以下が 6%、0.03 ~ 0.04 μm が 13%、0.04 ~ 0.05 μm が 24%、0.05 ~ 0.06 μm が 37%、0.06 ~ 0.07 μm が 15%、0.07 μm 以上が 5% であった。最外層である Al_2O_3 被覆層の平均厚みは約 0.07 μm で、 Al_2O_3 被覆層厚みの分布

は、 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以下が6%、 $0.04\sim 0.06\text{ }\mu\text{m}$ が35%、
 $0.06\sim 0.08\text{ }\mu\text{m}$ が44%、 $0.08\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ が13%
、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が2%であった。テイラー渦流の形成条件下で微
粒子生成を行った実施例4の場合に比べて、その被覆層厚み分布は
5 TiO_2 、 Al_2O_3 共に広く、被覆層の均一性に劣ると言える。

また、フィルターにて捕集した $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
。複層構造微粒子の収率（重量比）は、生成微粒子が内円筒および
外円筒壁面に付着しているため78%であり、テイラー渦流の形成
条件下で微粒子生成を行った実施例4の場合に比べて、収率は悪い
10 と言える。

実施例5

第5図に示す反応装置を用いて、酸化亜鉛微粒子の製造を行った。
硝酸亜鉛六水和物（ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）と純水を用い
て、硝酸亜鉛水溶液を 10^{-4}mol/l に調製し、流量を2
15 リットル/min に制御された窒素キャリアーガス（ 650°C にお
ける窒素ガスの動粘度 $1.05\text{ cm}^2/\text{s}$ ）を用いて、外円筒外側
にある加熱炉により 650°C に温度制御された共軸二重円筒型反応
装置（ステンレス製、内円筒径 100 mm 、外円筒径 133 mm 、
内外円筒間の環状部の幅 16.5 mm 、長さ 57 cm ）の底部から
20 内外円筒の間隙（反応空間）に送り、内円筒外周面の周速度を 26
 2 cm/s （内円筒回転数を 500 rpm ）としてテイラー渦流を
形成させ、そのテイラー渦流を底部から頂部まで移動させながら原
料液滴（平均液滴径 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）を熱分解させて ZnO 微粒子を生成さ
せ、気固混相の状態で得られる ZnO 微粒子を反応器出口直後に取
25 り付けた拡散荷電型静電捕集器により回収した。

尚このとき、平均液滴径は光散乱式粒度分布計測機（パーティク

ルサイザー、日本レーザー（株）製）を用いて測定し、また反応空間内でのガスの平均滞留時間は約 103 秒である。また、テイラー数は 334、レイノルズ数は 0.87 であり、前述のテイラー渦流の形成条件を満足している。

- 5 上記条件により得られた ZnO 微粒子は、その結晶相はアモルファスで一部六方晶系が混在しており、その ZnO 粒子径は平均径（個数基準）で約 0.2 μ m であり、その粒子径分布は、0.1 μ m 以下が 11%、0.1 ~ 0.2 μ m が 41%、0.2 ~ 0.3 μ m が 40%、0.3 μ m 以上は 8% であった。

- 10 また、フィルターにて捕集した ZnO 微粒子の収率（重量比）は、92% であった。

比較例 5

- 実施例 5 と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦を発生させず、押し出し流れにて、原料液滴の熱分解により微粒子生成実験を行った。

- 20 上記条件により得られた ZnO 微粒子は、その結晶相はアモルファスで一部六方晶系が混在しており、その ZnO 粒子径は平均径（個数基準）で約 0.2 μ m であり、その粒子径分布は、0.1 μ m 以下が 3%、0.1 ~ 0.2 μ m が 31%、0.2 ~ 0.3 μ m が 44%、0.3 μ m 以上は 22% となり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行った実施例 5 の場合に比べて、その粒子径分布は広く、単分散性に劣る。

- 25 また、フィルターにて捕集した ZnO 微粒子の収率（重量比）は、ZnO 微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため 75% であり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行った実施例 5 の場合に比べて、収率は悪い。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、CVD反応場または熱分解反応場の流れとして、テイラー渦流を採用したことにより、その渦流内での温度分布、
- 5 反応ガス濃度分布または液滴個数濃度分布及び渦流内に閉じこめられた生成微粒子の滞留時間が均一となり、高収率で均一な微粒子を得ることが可能となる。また、核微粒子の反応空間への供給や原料ガスを二箇所以上の供給口より反応空間に供給することにより、各層の厚さの均一な複層構造微粒子を高収率で得ることができる。従
- 10 って、本発明の簡便なプロセスにより、広範な種類のセラミックス微粒子を高収率、低コストで連続生産できる。

請 求 の 範 囲

1. 一種類又は複数種類の金属化合物を気化させて原料ガスとし、
該原料ガスをキャリアーガスにより、静止した外円筒と回転可能な
5 内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に設
けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内
で該原料ガスを反応せしめることよりなるセラミックス微粒子の製
造方法。
- 10 2. 原料ガス以外に、更に核微粒子をキャリアーガスにより反応空
間に供給し、該原料ガスの反応により生じるセラミックスで該核微
粒子の表面を被覆してなる請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 共軸二重円筒型反応装置に設けられた二箇所以上の供給口より
15 、種類の異なる原料ガスをキャリアーガスにより反応空間に供給し
、各々の原料ガスの反応により生じるセラミックスで複層構造を有
するセラミックス微粒子を形成させることよりなる請求の範囲第1
項記載の製造方法。
- 20 4. 共軸二重円筒型反応装置に設けられた二箇所以上の供給口より
、種類の異なる原料ガスをキャリアーガスにより反応空間に供給す
ると共に、更に核微粒子をキャリアーガスにより反応空間に供給し
て、各々の原料ガスの反応により生じるセラミックスおよび該核微
粒子で複層構造を有するセラミックス微粒子を形成させることより
25 なる請求の範囲第1項記載の製造方法。

5. 反応空間内のガスにテイラー渦流を形成させるように内円筒の回転角速度を制御する、請求の範囲第1項～第4項いずれかに記載の製造方法。

- 5 6. 下記の式で表されるテイラー数及びレイノルズ数が、それぞれ
 40～15,000及び0.05～2,000の範囲となるように
 内円筒の回転角速度及びガス相の軸方向速度を制御する、請求の範囲
 第1項～第4項いずれかに記載の製造方法。

$$Ta = (Ri \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / Ri)^{1/2}$$

10 $Re = d \cdot u / \nu$

(式中、Taはテイラー数、Riは内円筒径、 ω は内円筒の回転角速度、Reはレイノルズ数、dは内外円筒間の環状部の幅、 ν はガス相の動粘度、uはガス相の軸方向速度を表わす。)

- 15 7. 原料ガス濃度が、キャリアーガスに対して0.001～40重量%である、請求の範囲第1項～第4項いずれかに記載の製造方法。

8. 核微粒子の濃度が、キャリアーガスに対して $10^2 \sim 10^{20}$ 個/ m^3 である、請求の範囲第2項又は第4項記載の製造方法。

20

9. 一種類又は複数種類の金属化合物を気化させ原料ガスを発生させる為の原料気化装置、該原料ガスを輸送させる為のキャリアーガス供給装置、テイラー渦流を形成させる為の静止した外円筒および
 回転可能な内円筒を有すると共に原料ガスの供給口を備えた共軸二
 25 重円筒型反応装置、該内円筒を回転させる為の内円筒回転駆動用装置、化学反応に必要なエネルギーを内外円筒間の環状部に設けられ

た反応空間内に供給するエネルギー供給装置、及び該反応空間より出た気相中の微粒子を捕集する微粒子捕集装置を具備したセラミックス微粒子の製造装置。

- 5 10. 共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口がさらに設けられ、核微粒子の供給手段と連結されている請求の範囲第9項記載の製造装置。

11. 一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液を平均液滴径が0.10
10 μm から100 μm までの微小な原料液滴とし、該原料液滴をキャリアーガスにより、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料液滴を熱分解反応せしめることよりなるセラミックス微粒子の製造方法。

15

12. 反応空間内の該原料液滴を含むガス相にテイラー渦流を形成させるように内円筒の回転角速度を制御する請求の範囲第11項記載の製造方法。

- 20 13. 下記の式で表されるテイラー数及びレイノルズ数が、それぞれ40～15,000及び0.05～2,000の範囲となるように内円筒の回転角速度及び該原料液滴を含むガス相の軸方向速度を制御する請求の範囲第11項記載の製造方法。

$$Ta = (Ri \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / Ri)^{1/2}$$

25 $Re = d \cdot u' / \nu'$

(式中、Taはテイラー数、Riは内円筒径、 ω は内円筒の回転角

速度、 Re はレイノルズ数、 d は内外円筒間の環状部の幅、 ν' は該原料液滴を含むガス相の動粘度、 u' は該原料液滴を含むガス相の軸方向速度を表わす。)

5 14. 反応空間の温度が、 $50 \sim 2000^\circ\text{C}$ である請求の範囲第11項記載の製造方法。

15. 原料液滴における金属塩濃度が、 $10^{-5} \sim 20 \text{ mol/l}$ リットルである請求の範囲第11項記載の製造方法。

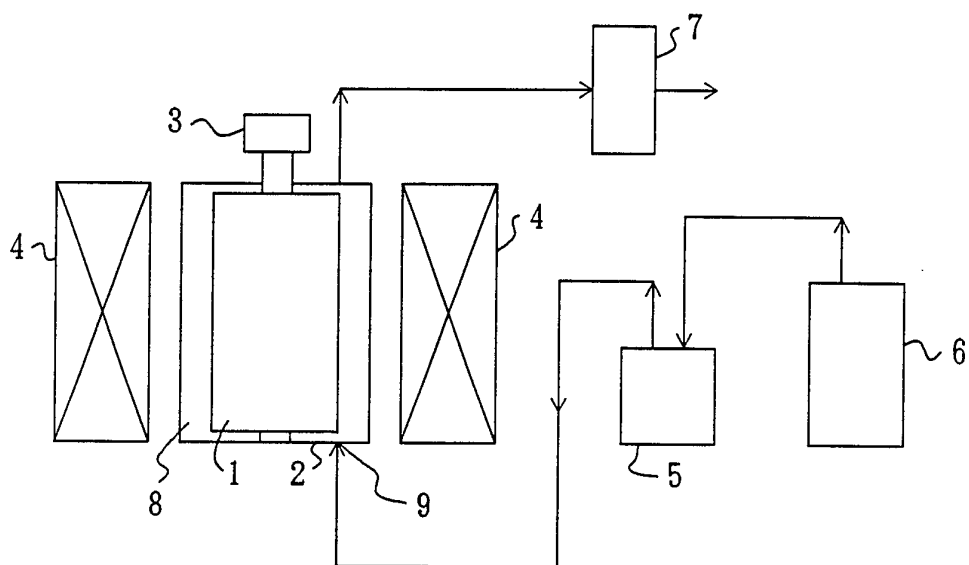
10

16. 原料液滴の供給濃度が、キャリアーガスに対して $10^2 \sim 10^{11}$ 個/ m^3 である請求の範囲第11項記載の製造方法。

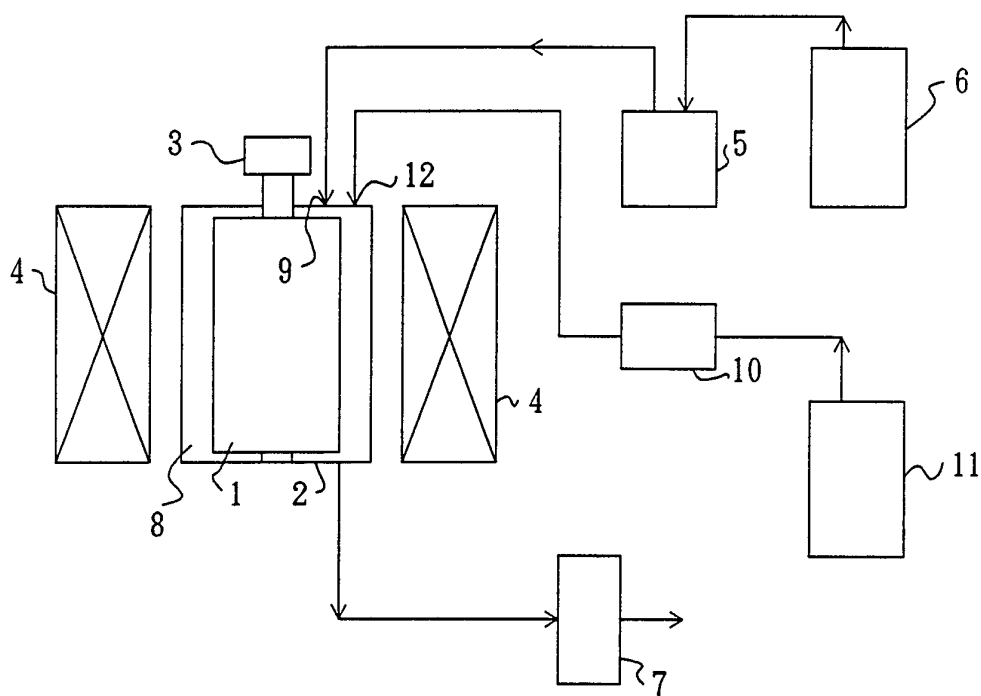
17. 原料液滴の平均液滴径が、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求の
15 範囲第11項記載の製造方法。

18. 一種類又は複数種類の金属塩を含む溶液の供給装置、該溶液を微小液滴化し原料液滴とする為の原料霧化装置、該原料液滴を輸送させる為のキャリアーガス供給装置、テイラー渦流を形成させる
20 為の静止した外円筒および回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置、該内円筒を回転させる為の内円筒回転駆動用装置、熱分解反応に必要な熱エネルギーを内外円筒間の環状部に設けられた反応空間内に供給する熱エネルギー供給装置、及び該反応空間より
25 クス微粒子の製造装置。

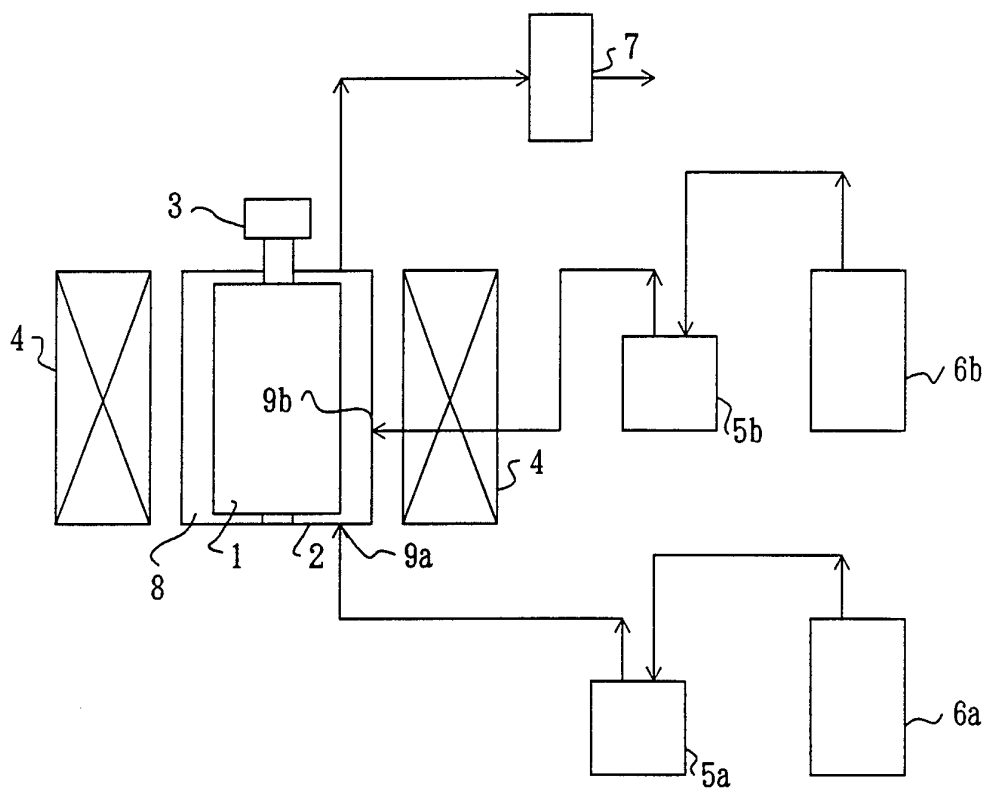
第 1 図



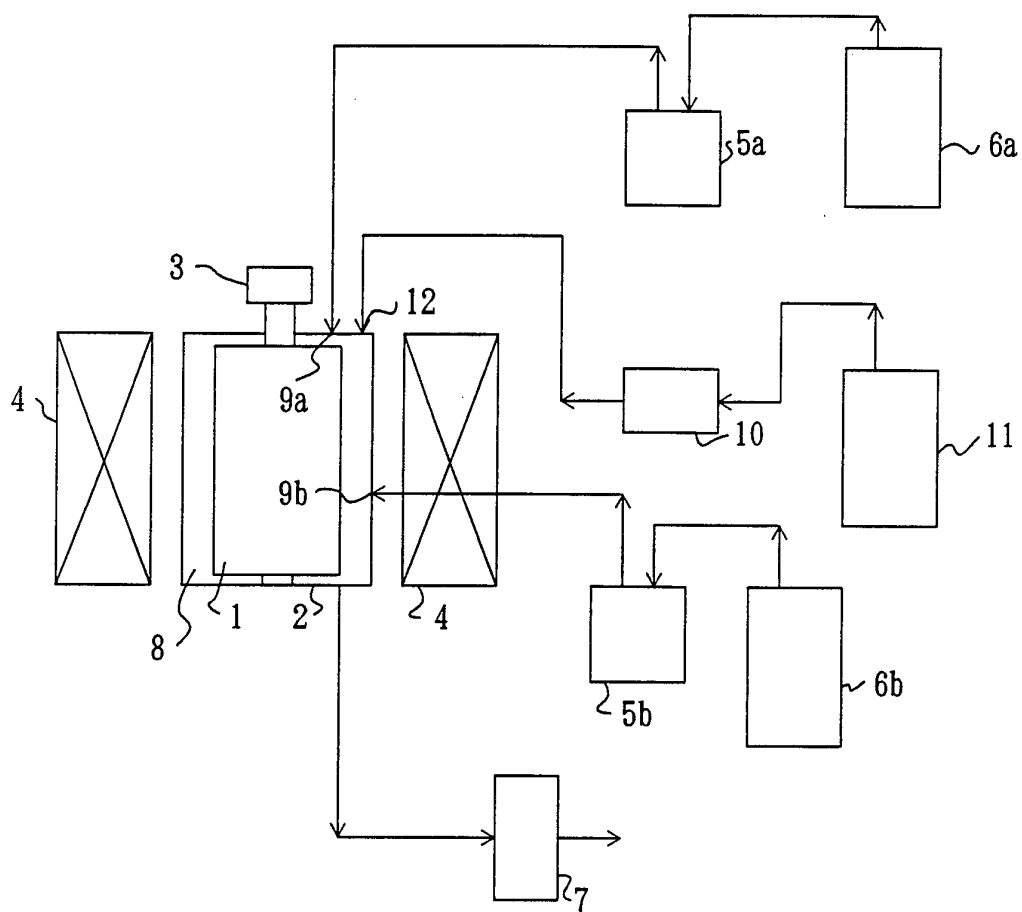
第 2 図



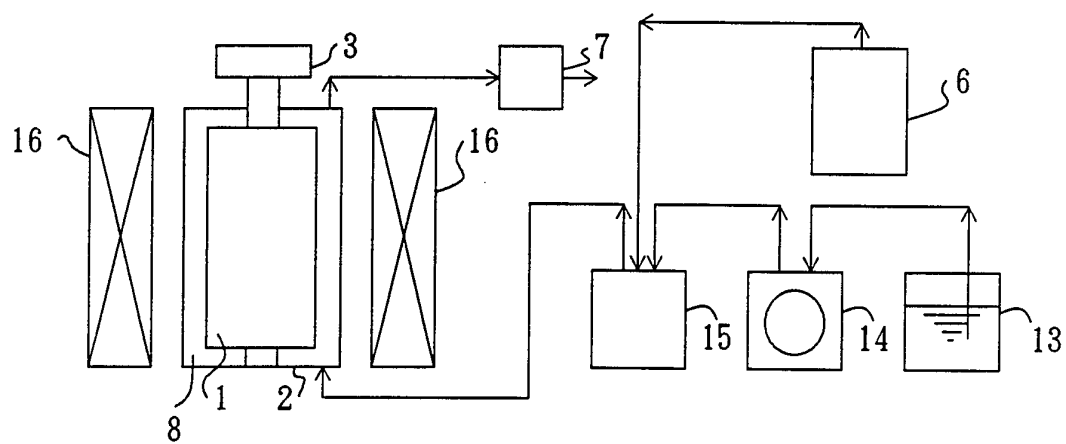
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/01889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B01J19/00, B01J12/02, B01J14/00

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)

Int. Cl⁵ B01J19/00, B01J12/02, B01J14/00, B01J19/08,
B01J19/12, C01G23/047

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 56-139122 (Kansai Kogaku Kikai Seisaku K.K.), October 30, 1981 (30. 10. 81), Claim, Figs. 1, 2, (Family: none)	1-18
A	JP, B2, 4-10376 (Director-General, National Research Institute for Metals of Science and Technology Agency), February 25, 1992 (25. 02. 92), Claim, lines 9 to 15, column 3, Fig. 1, (Family: none)	1-18
A	JP, B2, 4-35215 (Director-General, Agency of Industrial Science and Technology), June 10, 1992 (10. 06. 92), Line 32, column 3 to line 14, column 4, (Family: none)	1-10
A	JP, B2, 63-29582 (Galf Canada Corp.), June 14, 1988 (14. 06. 88), Line 29, column 5 to line 34, column 7	11-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 document 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

"T" 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

March 23, 1994 (23. 03. 94)

Date of mailing of the international search report

April 12, 1994 (12. 04. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, A, 4,271,007	
A	JP, B2, 63-46002 (Nippon Soda Co., Ltd.), September 13, 1988 (13. 09. 88), Claims 1 to 4, (Family: none)	11-18
A	JP, A, 63-319045 (Masatake Sadakata), December 27, 1988 (27. 12. 88), Claims 1 to 3, Fig. 1, (Family: none)	4, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ B 01 J 19/00, B 01 J 12/02, B 01 J 14/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ B 01 J 19/00, B 01 J 12/02, B 01 J 14/00,
B 01 J 19/08, B 01 J 19/12, C 01 G 23/047

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1993年
日本国公開実用新案公報 1971-1993年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 56-139122 (関西化学機械製作株式会社), 30.10月.1981 (30.10.81), 特許請求の範囲, 図1, 図2 (ファミリーなし)	1-18
A	JP, B2, 4-10376 (科学技術庁金属材料技術研究所長), 25.2月.1992 (25.02.92), 特許請求の範囲, 第3欄第9-15行, 第1図 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.03.94

国際調査報告の発送日

12.04.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子 印

4 G 9 1 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線

3418

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, B2, 4-35215 (工業技術院長), 10. 6月. 1992 (10. 06. 92), 第3欄第32行-第4欄第14行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, B2, 63-29582 (ガルフ・カナダ・コーポレーション), 14. 6月. 1988 (14. 06. 88), 第5欄第29行-第7欄第34行 & US, A, 4,271,007	11-18
A	JP, B2, 63-46002 (日本曹達株式会社), 13. 9月. 1988 (13. 09. 88), 特許請求の範囲第1-4項 (ファミリーなし)	11-18
A	JP, A, 63-319045 (定方 正毅), 27. 12月. 1988 (27. 12. 88), 特許請求の範囲第1-3項, 第1図 (ファミリーなし)	4, 10