

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7463528号  
(P7463528)

(45)発行日 令和6年4月8日(2024.4.8)

(24)登録日 令和6年3月29日(2024.3.29)

(51)国際特許分類		F I	
B 0 1 J	2/00 (2006.01)	B 0 1 J	2/00 B
B 0 1 J	8/24 (2006.01)	B 0 1 J	8/24 3 1 1
H 0 5 H	1/24 (2006.01)	H 0 5 H	1/24
B 0 5 B	17/06 (2006.01)	B 0 5 B	17/06
B 0 5 C	15/00 (2006.01)	B 0 5 C	15/00
請求項の数 7 (全16頁)			
(21)出願番号	特願2022-545610(P2022-545610)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目2番30号
(86)(22)出願日	令和3年8月5日(2021.8.5)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/029163	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2022/044763	(72)発明者	岩瀬 英二郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士 フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和4年3月3日(2022.3.3)	審査官	山崎 直也
審査請求日	令和5年2月20日(2023.2.20)		
(31)優先権主張番号	特願2020-145275(P2020-145275)		
(32)優先日	令和2年8月31日(2020.8.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 流動層塗布装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理粒子を収容する処理容器と、  
前記処理容器内に、前記被処理粒子の流動層を形成するための流動ガスを、下方から上方に向けて導入するガス導入手段と、  
前記処理容器内に、前記被処理粒子に塗布する塗布液を、下方から上方に向けて噴霧するスプレー装置と、  
前記処理容器内に、プラズマを供給するプラズマ供給手段と、を有し、かつ、  
前記プラズマ供給手段は、生成したプラズマを、気流によって流路から前記処理容器内に供給するものであり、前記流路が、前記処理容器の壁面に取り付けられることを特徴とする流動層塗布装置。

【請求項2】

前記プラズマ供給手段は、前記処理容器内において、少なくとも、前記流動層を形成する前記被処理粒子が降下する位置にプラズマを供給する、請求項1に記載の流動層塗布装置。

【請求項3】

前記処理容器は、下方に向けて、断面積が、漸次、縮小する縮小領域を有し、  
前記流路が、前記縮小領域における前記処理容器の壁面に取り付けられる、請求項1または2に記載の流動層塗布装置。

【請求項4】

前記スプレー装置が、超音波スプレー装置である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の流動層塗布装置。

【請求項 5】

前記スプレー装置のスプレーヘッドを囲む、前記塗布液の噴霧方向に延在する筒状体を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の流動層塗布装置。

【請求項 6】

前記ガス導入手段は、前記筒状体を囲んで設けられる導入部から、前記流動ガスを前記処理容器に導入する、請求項 5 に記載の流動層塗布装置。

【請求項 7】

前記プラズマ供給手段は、大気圧プラズマによってプラズマを生成する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の流動層塗布装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流動層を用いて粉体に物質を塗布する流動層塗布装置に関する。

【背景技術】

【0002】

粒子の表面に何らかの物質を塗布する技術として、流動層塗布（流動層乾燥）が知られている。

流動層塗布とは、処理容器に内に処理する粒子を導入して、下方から流動ガスを導入することで、処理容器内で粒子が循環する流動層を形成し、流動層に塗布液をスプレー噴霧することにより、粒子の表面を所望の材料で覆う技術である。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、処理容器内に粒子の流動層を形成しつつ、スプレーガンから塗布液を噴霧して造粒または塗布（コーティング処理）を行う流動層装置において、スプレーガンの噴霧化空気の噴出圧力を 0.2 MPa 以上とし、空気流量を 10 ~ 180 Nl/min とすることが記載されている。

特許文献 1 では、このような構成を有することにより、スプレーガンからの噴霧化空気流による粒子の粉碎や吹き上げ現象を抑制して、製品品質の均質化、製品粒度分布のシャープ化、および、製品収率の向上等を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2003 - 001090 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような流動層塗布は、一般的に、医薬材料および食品材料の製造に用いられる技術である。そのため、処理される粒体の粒子径は、概ね、数百  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm 程度である。

【0006】

一方、近年は、高機能材料の分野においても、このような流動層塗布を用いて粒子に塗布液を塗布して粒子を所望の材料で被覆することが考えられている。これらは、例えば高機能セラミックおよび農薬といった材料であり、対称となる粒子の粒子径は数  $\mu\text{m}$ 、または、その二次凝集粒子である。

これ以外にも、新しい材料の分野では、塗布液の塗布対象となる粒子の粒子径は、小さくなる傾向にある。

【0007】

従来の流動層塗布を行う装置では、粒子径が数百  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm 程度の粒子であれば、好適な塗布液の塗布、および、塗布液による粒子の被覆が可能である。

しかしながら、塗布対象となる粒子の粒子径が十数  $\mu\text{m}$  以下となると、従来の流動層塗

10

20

30

40

50

布を行う装置では、適正な塗布を行うことは、困難である。

【 0 0 0 8 】

加えて、このような小さい粒子では、塗布する材料の膜厚の制御も難しい。

すなわち、粒子径が数百  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm 程度の粒子であれば、膜厚は数  $\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  程度の精度で制御すれば、適正な塗布ができる。しかしながら、塗布対象となる粒子の粒子径が小さい場合には、塗布する被膜も薄くする必要があり、例えば、膜厚を数 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  程度の精度で制御しなければ、適正な塗布ができない。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することにより、塗布液を塗布する粒子の粒子径が小さい場合でも、塗布液を適正に塗布して、粒子の被覆等を好適に行うことができる流動層塗布装置を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

この課題を解決するために、本発明は、以下の構成を有する。

[ 1 ] 被処理粒子を収容する処理容器と、

処理容器内に、被処理粒子の流動層を形成するための流動ガスを、下方から上方に向けて導入するガス導入手段と、

処理容器内に、被処理粒子に塗布する塗布液を、下方から上方に向けて噴霧するスプレー装置と、

処理容器内に、プラズマを供給するプラズマ供給手段と、を有することを特徴とする流動層塗布装置。

20

[ 2 ] プラズマ供給手段は、処理容器内において、少なくとも、流動層を形成する被処理粒子が降下する位置にプラズマを供給する、[ 1 ] に記載の流動層塗布装置。

[ 3 ] プラズマ供給手段は、生成したプラズマを、気流によって流路から処理容器内に供給するものであり、流路が、処理容器の壁面に取り付けられる、[ 1 ] または [ 2 ] に記載の流動層塗布装置。

[ 4 ] 処理容器は、下方に向けて、断面積が、漸次、縮小する縮小領域を有し、

流路が、縮小領域における処理容器の壁面に取り付けられる、[ 3 ] に記載の流動層塗布装置。

[ 5 ] プラズマ供給手段は、処理容器内に設けられたプラズマを生成するための電極対を有し、流動ガスをプラズマガスとして、電極対の間にプラズマを生成するものであり、電極対は、電極の面方向を上下方向に向けて配置される、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の流動層塗布装置。

30

[ 6 ] 処理容器は、下方に向けて、断面積が、漸次、縮小する縮小領域を有し、

電極対は、電極の面方向を、縮小領域における処理容器の壁面に沿う方向に傾斜して配置される、[ 5 ] に記載の流動層塗布装置。

[ 7 ] 電極対は、電極の面方向を、縮小領域における処理容器の壁面と平行にして配置される、[ 6 ] に記載の流動層塗布装置。

[ 8 ] スプレー装置が、超音波スプレー装置である、[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の流動層塗布装置。

40

[ 9 ] スプレー装置のスプレーヘッドを囲む、塗布液の噴霧方向に延在する筒状体を有する、[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の流動層塗布装置。

[ 1 0 ] ガス導入手段は、筒状体を囲んで設けられる導入部から、流動ガスを処理容器に導入する、[ 9 ] に記載の流動層塗布装置。

[ 1 1 ] プラズマ供給手段は、大気圧プラズマによってプラズマを生成する、[ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかに記載の流動層塗布装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、塗布対象となる粒子の粒子径が小さい場合であっても、粒子に適正に塗布液を塗布して、粒子を好適に被覆できる。

50

**【図面の簡単な説明】****【 0 0 1 2 】**

【図 1】図 1 は、本発明の流動層塗布装置の一例を概念的に示す図である。

【図 2】図 2 は、プラズマ供給装置の別の例を概念的に示す図である。

【図 3】図 3 は、本発明の流動層塗布装置の別の例を概念的に示す図である。

**【発明を実施するための形態】****【 0 0 1 3 】**

以下、本発明の流動層塗布装置について、添付の図面に示される好適実施例を基に詳細に説明する。

なお、本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

10

**【 0 0 1 4 】**

本発明の流動層塗布装置は、処理容器の下方から上方に向けて導入した流動ガスによって処理容器内に粒子の流動層を形成し、かつ、スプレー装置によって下方から上方に向けて塗布液を噴霧することにより、粒子の表面に塗布液を塗布して、粒子の表面をコーティング（被覆、被膜形成）するものである。

本発明の流動層塗布装置が塗布液を塗布する粒子（被処理粒子）には制限はない。すなわち、粒子は、流動ガスによって流動層を形成可能なものであれば、各種の粒子（粉体、粉粒体）が利用可能である。

粒子としては、一例として、シリコン、金属、ポリマー、および、ゴム等の公知の材料で形成される一般的な粒子が例示される。

20

**【 0 0 1 5 】**

本発明の流動層塗布装置が塗布液を塗布する粒子の粒径（粒子径）にも、制限はない。すなわち、粒子の粒径は、粒子の比重等に応じて、流動ガスによって流動層を形成可能な粒径であればよい。

ここで、後述するが、本発明の流動層塗布装置は、粒径の小さい微細な粒子であっても、好適に塗布液を塗布して、粒子に塗布液をコーティングすることができる。この点を考慮すると、本発明の流動層塗布装置が塗布液を塗布する粒子の粒径は、 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

なお、本発明の流動層塗布装置が塗布液を塗布する粒子の粒径の下限にも、制限はないが、粒子の粒径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

30

**【 0 0 1 6 】**

さらに、本発明の流動層塗布装置が粒子に塗布する塗布液にも、制限はない。すなわち、塗布液は、スプレー装置による噴霧が可能な液体であれば、各種の液体が利用可能である。

塗布液としては、一例として、ハードコート層、反射防止層およびバリア層のような機能性層を形成する機能性溶液材料、インクなどの着色材料、TEOS（テトラメトキシシラン）のような原材料が液化状の材料、ならびに、めっき液および錯体インクのような金属膜（金属層）の形成材料等が例示される。

**【 0 0 1 7 】**

40

図 1 に、本発明の流動層塗布装置の一例を概念的に示す。なお、図 1 は、流動層塗布装置 10 の鉛直方向の断面を概念的に示す図である。

本発明の流動層塗布装置 10 は、上述のように、下方から上方に向かう流動ガスによって粒子 g の流動層を形成し、スプレー装置から塗布液を噴霧して、粒子 g の表面に塗布液を塗布して、粒子 g に塗布液をコーティングするものである。

図 1 に示す流動層塗布装置 10 は、チャンバ 12 と、蓋体 14 と、流動ガスを導入するガス導入部 16 と、スプレー装置 18 と、スプレー装置 18 を収容する管状体 20 と、プラズマ供給手段 24 とを有する。なお、本発明の流動層塗布装置 10 は、図示した部材以外にも、例えば、塗布液の硬化を促進するための紫外線照射装置、および、不活性ガスの導入装置など、必要に応じて、各種の部材（装置）を有してもよい。

50

## 【 0 0 1 8 】

チャンバ 1 2 は、塗布液を塗布される粒子 g を収容し、内部で粒子 g の流動層を形成する処理容器である。

図示例において、チャンバ 1 2 は、下部に下方に向かって縮径する縮径部を有する、上下面が開放する円筒状の物である。言い換えれば、図示例のチャンバ 1 2 は、上部となる円筒部と、下部となる円錐台部とを有し、円錐台部が下方に向かって縮径する形状を有する、上下面が開放する円筒状の筒状体である。

## 【 0 0 1 9 】

なお、チャンバ 1 2 の形状は、図示例の下方に向かって縮径する縮径部を有する円筒状に制限はされない。すなわち、本発明において、チャンバは、粒子の流動層を形成して、粒子に、塗布液の塗布（コーティング）、熱処理、造粒、および、変性（変成）等の処理を行う装置で用いられているチャンバ（処理容器）の形状が、各種、利用可能である。

以下の説明では、粒子の流動層を形成して、粒子の処理を行う装置を、便宜的に、『流動層装置』ともいう。

チャンバ 1 2 の形状としては、一例として、直管の円筒状、下方に向かって縮径する円錐状、下方に向かって縮径する円錐台状、および、これらの 2 以上を組み合わせた形状、等が例示される。

また、チャンバ 1 2 は円筒状にも制限はされず、下方に向かって断面積が減縮する四角筒状等の角筒状であってもよいが、通常、円筒状である。

## 【 0 0 2 0 】

チャンバ 1 2 は、いずれの形状であっても、図示例のように、下方に向かって縮径する縮径部（縮小領域）を有するのが好ましい。また、チャンバ 1 2 は、縮径部の下端が、チャンバ 1 2 の下端すなわち底部になるのが好ましい。

チャンバ 1 2 が、下方に向かって縮径する縮径部を有することにより、粒子 g の流動層を円滑に形成できる、後述するプラズマによる粒子 g の処理を効率良く行うことができる等の点で好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の流動層塗布装置 1 0 において、チャンバ 1 2 の形成材料には、制限はなく、流動層装置のチャンバに用いられる材料が、各種、利用可能である。

チャンバの形成材料としては、一例として、ステンレス、鉄およびアルミニウム等の金属材料、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂およびポリテトラフルオロエチレン等の樹脂材料、ガラス、ならびに、石英などのガラス質材料等が例示される。

## 【 0 0 2 2 】

なお、チャンバ 1 2 の大きさには、制限はなく、流動層塗布装置 1 0 に要求される処理能力等に応じて、適宜、設定すれば良い。

## 【 0 0 2 3 】

上述のように、チャンバ 1 2 は、上下面が開放する、下部に、漸次、縮径する縮径部を有する円筒状である。チャンバ 1 2 の上面は、蓋体 1 4 によって閉塞される。

蓋体 1 4 は、チャンバ 1 2 の上面に応じた形状を有する円盤状のものであり、下面から下方に延在して、円筒状の排気筒 1 4 a が設けられる。なお、図示例の装置は、一例として、2 本の排気筒 1 4 a を有している。しかしながら、排気筒 1 4 a の数は、2 本に制限はされず、十分な排気が可能であれば 1 本でもよく、あるいは、3 本以上でもよい。

## 【 0 0 2 4 】

排気筒 1 4 a は、粒子 g の流動層を形成するためにチャンバ 1 2 内に導入された流動ガスを、排気するためのものである。

排気筒 1 4 a は、フィルタ 2 6 によって覆われている。フィルタ 2 6 は、排気筒 1 4 a から、後述する排気経路 3 0 に抜けようとする粒子 g を補足するフィルタである。フィルタ 2 6 には制限はなく、流動層装置において、流動ガスの排気に用いられるフィルタが、各種、利用可能である。

## 【 0 0 2 5 】

蓋体 14 の上面、特に排気筒 14 a を有する領域の上面は、排気経路 30 によって覆われている。排気経路 30 は、排気筒 14 a から排出された流動ガスを、所定の経路で流動層塗布装置 10 の外部に排気するためのものである。

排気経路 30 は、流動層装置に設けられる公知の物でよい。図示例の排気経路は、一例として、蓋体 14 の上面を覆う領域 30 a に接続する排気管 30 b と、排気管 30 b の途中に設けられる集塵機 30 c と、排気管 30 b の端部に設けられるブロワー等の排気手段（図示省略）とを有する。

蓋体 14 の排気筒 14 a（流動層塗布装置 10）から排気された流動ガスは、蓋体 14 の上面を覆う領域 30 a から排気管 30 b に排気され、排気管 30 b の途中に設けられる集塵機 30 c によってダスト等の異物を除去される。異物を除去された流動ガスは、例えば、大気中に放出され、あるいは、清浄化のための処理装置に供給される。

10

#### 【0026】

上述のように、チャンバ 12 は、上下面が開放する、下方に、漸次、縮径する縮径部を有する円筒状である。

チャンバ 12 の下端すなわち底面の開放部（開口）は、ガス導入部 16 に連通する。また、ガス導入部 16 の中には、管状体 20 が設けられ、管状体 20 の中には、スプレー装置 18 が収容される。

#### 【0027】

ガス導入部 16 は、チャンバ 12 の底部から、下方から上方に向かうように流動ガスを導入するものである。流動層塗布装置 10 は、ガス導入部 16 が導入した流動ガスによって、粒子 g を下方から上方に噴き上げて、粒子 g の流動層を形成する。

20

ガス導入部 16 は、ガス導入管 34 と、送風管 36 と、送風手段 38 とを有して構成される。

#### 【0028】

ガス導入管 34 は、チャンバ 12 の底部の開口に連通する、円筒状のチャンバ 12 と中心線を一致する円筒管である。ガス導入管 34 は、チャンバ 12 の底部の開口に、隙間なく連通するように設けられる。

このようなガス導入管 34 は、チャンバ 12 の中心線と平行（略平行）に流動ガスを導入する。流動層塗布装置 10 において、円筒状のチャンバ 12 は、通常、中心線を鉛直方向に一致して設置される。従って、ガス導入管 34 は、鉛直方向の下方から上方に噴き上げるように、流動ガスを導入する。

30

#### 【0029】

なお、ガス導入部 16 すなわちガス導入管 34 による流動ガスの導入方向は、チャンバ 12 の中心線と平行な方向に制限はされない。すなわち、ガス導入管 34 は、チャンバ 12 の中心線に対して、角度を有して、流動ガスを導入するようにしてもよい。

しかしながら、粒子 g による流動層の形成を円滑にできる、チャンバ 12 内で均一な流動層を形成できる、後述するチャンバ 12 内における粒子 g の落下に与える流動ガスの影響をより低減できる等の点で、ガス導入管 34 による流動ガスの導入方向は、チャンバ 12 の中心線と平行であるのが好ましい。

#### 【0030】

40

ガス導入管 34 の途中には、粒子 g がガス導入管 34 内を落下するのを防止するための、メッシュ状の受け皿 40 が設けられる。

この受け皿 40 も、流動層装置において、流動ガスの導入管内で粒子が不要に落下することを防止するための受け皿（メッシュ）として用いられるものが、各種、利用可能である。

#### 【0031】

送風手段 38 も、ブロワーおよびコンプレッサーなどの送風機、ガスポンペ、ガスタンク、ならびに、コールドエバポレーター等、流動層装置において、流動ガスの供給に用いられる送風手段が、各種、利用可能である。後述するが、流動層塗布装置 10 では、流動ガスとして空気が好適に用いられるので、送風手段 38 は、ブロワーなどの送風機が好適

50

に利用される。

送風手段 38 が送風した流動ガスは、送風管 36 を通って、ガス導入管 34 に供給され、下方から上方に吹き上げるように、チャンバ 12 の内部に導入される。

【0032】

なお、本発明の流動層塗布装置 10 において、流動ガスには制限はなく、粒子 g および塗布液に悪影響を与えない気体であれば、各種の気体が利用可能である。

流動ガスとしては、一例として、空気、ならびに、ヘリウムおよびアルゴン等の不活性ガス等が例示される。ただ、コスト、流動層の形成に十分な流量を容易に確保できる、安全性等の点で、流動ガスとしては、空気が好適に用いられる。

なお、流動ガスは、送風手段 38 に供給される前、および / または、送風管 36 内において、フィルタによる異物の除去等を行われた、清浄なものを用いるのが好ましい。

流動ガスの流量も、塗布液を塗布する粒子 g 等に応じて、所望の流動層を形成できる流量を、適宜、設定すればよい。

【0033】

ガス導入部 16 の中には、送風管 36 からガス導入管 34、さらには、チャンバ 12 の内部に至るように、円筒状の管状体 20 が設けられる。管状体 20 は、ガス導入管 34 内およびチャンバ 12 内の領域では、中心線をガス導入管 34 すなわちチャンバ 12 と一致する。

塗布液（塗布物）を噴霧するスプレー装置 18 は、この管状体 20 内のガス導入管 34 と中心線を一致する領域に配置される。

なお、管状体 20 は、送風管 36 内で送風手段 38 と逆側に屈曲して、ガス導入部 16 の外部に至る。管状体 20 のガス導入部 16 の外部に至る位置には、スプレー装置 18 に塗布液を供給する供給管 18a が挿通される。

【0034】

スプレー装置 18 は、下方から上方に向けて粒子 g に塗布する塗布液を噴霧する。

スプレー装置 18 は、ガス導入管 34 に收容される管状体 20 の内部に配置される。従って、粒子 g の流動層を形成する流動ガスは、スプレー装置 18 が上方に向けて噴霧した塗布液を囲むように、ガス導入管 34 によって下方から上方に向けてチャンバ 12 内に供給される。

【0035】

ここで、円筒状のガス導入管 34 は、円筒状のチャンバ 12 と中心線を一致して配置され、円筒状の管状体 20 は、ガス導入管 34 と中心線を一致して配置される。スプレー装置 18 は、この管状体 20 の中に配置される。

スプレー装置 18 による塗布液の噴霧方向には、制限はなく、下方から上方に向かう方向であればよい。しかしながら、上述したガス導入管 34 と、チャンバ 12 と、管状体 20 との位置関係を考慮すると、スプレー装置 18 は、管状体 20 の中心線すなわちガス導入管 34 およびチャンバ 12 の中心線と同じ方向に向けて、下方から上方に塗布液を噴霧するのが好ましい。すなわち、スプレー装置 18 は、噴霧の中心線がチャンバ 12 等の中心線と一致するように、下方から上方に塗布液を噴霧するのが好ましい。

これにより、後述するように、粒子 g と塗布液とを、より好適に混合して、塗布液を効率良く粒子 g に塗布することができる。

【0036】

なお、本発明の流動層塗布装置 10 において、管状体 20 は、好ましい態様として設けられるものである。

従って、本発明の流動層塗布装置においては、スプレー装置 18 は、管状体 20 を有さないで、下方から上方に塗布液を噴霧するように、ガス導入管 34 の内部に設けられてもよい。あるいは、本発明の流動層塗布装置においては、スプレー装置 18 は、ガス導入管 34 すなわち流動ガスの導入管とは別の位置に配置されて、下方から上方に塗布液を噴霧してもよい。

しかしながら、スプレー装置 18（スプレーヘッド）の目詰まりを好適に防止できる、

10

20

30

40

50

噴霧した塗布液と流動ガスすなわち粒子  $g$  とを好適に混合できる、流動ガスがスプレー装置 18 による塗布液の噴霧に与える影響を低減できる等の点で、スプレー装置 18 は、図示例のように、流動ガスを導入するガス導入管 34 の内部に設けられた管状体 20 の中に配置されるのが好ましい。また、この管状体 20 を用いる構成によれば、流動ガスがスプレー装置 18 による塗布液の噴霧に与える影響が少ないので、超音波スプレーのように、液滴の噴霧に流体を用いないスプレー装置 18 の利用も容易である。

【0037】

スプレー装置 18 は、噴霧する塗布液の加熱する加熱手段を有するのが好ましい。

スプレー装置 18 が塗布液の加熱手段を有することにより、スプレーヘッドの目詰まりを防止できる、高粘度の塗布液でも噴霧することが可能になる、等の点で好ましい。

10

スプレー装置 18 による、塗布液の加熱手段（加熱方法）には、制限はなく、スプレー装置 18 の種類および構成に応じて、公知の方法が、各種、利用可能である。

また、供給管 18a に加熱手段を設ける、加熱した塗布液を供給管 18a に供給する等の方法で、塗布液を加熱してもよい。さらに、これらの塗布液の加熱方法と、スプレー装置 18 の加熱手段による塗布液の加熱とを併用してもよい。

【0038】

本発明の流動層塗布装置 10 において、スプレー装置 18 におけるスプレー方式（スプレー方法）には、制限はなく、公知のスプレー方式（スプレー塗布手段、スプレーノズル）が、各種、利用可能である。

スプレー方式としては、一例として、1 流体スプレー方式、2 流体スプレー方式、超音波スプレー方式、静電容量スプレー方式、および、遠心スプレー方式等、公知のスプレー方式が、各種、利用可能である。

20

【0039】

ここで、上述のように、本発明の流動層塗布装置は、微細な粒子  $g$  に、好適に塗布液を塗布して、コーティングを行うことができる。このような微細な粒子  $g$  に塗布液を塗布して、コーティングする際には、一度に全量の塗布液を塗布するのではなく、少しずつ粒子  $g$  に塗布液を塗布して、少しずつコーティングを行うのが好ましい。そのため、スプレー装置 18 が噴霧する液滴は、小さい方が好ましい。

この点を考慮すると、微細な液滴が噴霧可能である超音波スプレー方式は、本発明の流動層塗布装置 10 に、好適に用いられる、また、超音波スプレー方式は、液滴サイズの調節の自由度が高い、塗布液の温度調節が容易である等の点でも好適である。

30

【0040】

チャンバ 12 の縮径部には、プラズマ供給手段 24 が、設けられる。

図示例のプラズマ供給手段 24 は、プラズマ生成部 24a とプラズマ供給管 24b とを有する。プラズマ生成部 24a は、電極対、電極対にプラズマ励起電圧を印加する電源、および、電極対の間にプラズマガス（プラズマ生成ガス）を供給する供給手段を有する、公知のプラズマ生成手段である。プラズマ供給管 24b は、プラズマ生成部 24a が生成したプラズマを、例えばプラズマガスによる気流（ガス流）によってチャンバ 12 内に供給する、流路（管路）である。

【0041】

40

すなわち、図示例において、プラズマ供給手段 24 は、プラズマの生成部と、プラズマによる処理を行う位置が異なる、いわゆる、リモートプラズマによって、チャンバ 12 の内部にプラズマを供給するものである。

また、流動ガスを導入して粒子  $g$  の流動層を形成するチャンバ 12 内の圧力は、通常、大気圧である。従って、プラズマ供給手段 24 は、大気圧プラズマであることが必要であり、プラズマの生成部から離間した遠隔部にプラズマ照射ができる、大気圧リモートプラズマであるのが好ましい。

【0042】

ここで、チャンバ 12 は、好ましい態様として、下部に、下方に向かって縮径する縮径部を有する。また、プラズマ供給手段 24 における流路であるプラズマ供給管 24b は、

50



チャンバ 1 2 の下方の径が縮径する縮径部に取り付けられる。

すなわち、プラズマ供給手段 2 4 は、縮径部におけるチャンバ 1 2 の内壁面の近傍にプラズマを供給する。

【 0 0 4 3 】

なお、図示例の流動層塗布装置 1 0 では、プラズマ供給手段 2 4 を 2 つしか示していないが、本発明は、これに制限はされない。

例えば、本発明の流動層塗布装置は、プラズマ供給手段 2 4 ( プラズマ供給管 2 4 b ) を、円筒状のチャンバ 1 2 の周方向に、 $120^\circ$  の角度間隔で 3 つを有してもよく、あるいは、 $90^\circ$  角度間隔で 4 つを有してもよく、あるいは、 $60^\circ$  の角度間隔で 6 つを有してもよく、あるいは、 $45^\circ$  間隔で 8 つを有してもよく、あるいは、それ以上のプラズマ供給手段 2 4 を有してもよい。

10

本発明の流動層塗布装置 1 0 において、プラズマ供給手段 2 4 は、チャンバ 1 2 の周方向に等角度間隔で配置されるのに制限はされない。しかしながら、全体の粒子 g に均一な塗布液の塗布を行える点では、プラズマ供給手段 2 4 は、チャンバ 1 2 の周方向に等角度間隔で設けられるのが好ましい。さらに、プラズマ供給手段 2 4 は、数が多い方が有利である。具体的には、プラズマ供給手段 2 4 は、チャンバ 1 2 の周方向に等角度間隔で、2 ~ 16 個、設けるのが好ましい。

また、プラズマ供給手段 2 4 の配置位置は、チャンバ 1 2 の中心線方向に異なる位置であってもよい。例えば、中心線方向の 2 つの位置に、周方向にジグザグに位置するように、プラズマ供給手段 2 4 を設けてもよい。

20

以上の点は、後述するプラズマ供給手段 5 0 ( 図 2 参照 )、および、ダイレクトプラズマ ( 図 3 参照 ) でも、同様である。

【 0 0 4 4 】

以下、図 1 に示す流動層塗布装置 1 0 の作用を説明することにより、本発明の流動層塗布装置について、より詳細に説明する。

上述のように、流動層塗布装置 1 0 において、チャンバ 1 2 は円筒状で、下部に下方に向けて縮径する縮径部を有する。

チャンバ 1 2 の下端には、粒子 g による流動層を形成するための流動ガスを導入するガス導入管 3 4 が設けられる。ガス導入管 3 4 の中には、管状体 2 0 が設けられ、管状体 2 0 の中にスプレー装置 1 8 が配置される。ガス導入管 3 4 は、粒子 g の落下を防止する受け皿 4 0 が設けられる。

30

チャンバ 1 2、ガス導入管 3 4 および管状体 2 0 は、中心を一致して設けられる。円筒状のチャンバ 1 2 は、通常、中心線を鉛直方向と一致して配置される。

【 0 0 4 5 】

このようなガス導入管 3 4 から供給される流動ガスは、チャンバ 1 2 の中央部において、中心線と平行 ( 略平行 ) に下方から上方に供給される。

そのため、チャンバ 1 2 内に収容された粒子 g は、図 1 に破線の矢印によって概念的に示すように、チャンバ 1 2 内の中央の下部から流動ガスによって吹き上げられて、チャンバ 1 2 内の中央部で上方に向かい、流動ガスの勢いが低減する領域で外方向に広がって降下して、再度、チャンバ 1 2 内の中央の下部に戻って、吹き上げられることを繰り返して、流動層を形成する。

40

【 0 0 4 6 】

ここで、流動層塗布装置 1 0 は、ガス導入管 3 4 の中に、ガス導入管 3 4 と中心線を一致して管状体 2 0 が設けられる。また、管状体 2 0 内に、噴霧の中心線を管状体 2 0 の中心線と一致して、下方から上方に向けて塗布液を噴霧するように、スプレー装置 1 8 が配置される。

このように、スプレー装置 1 8 が下方から上方に向けて塗布液を噴霧する本発明の流動層塗布装置 1 0 においては、塗布液と粒子 g とが、最も流速が早い領域で流動ガスのガス流に乗って上方に噴き上げられる。そのため、塗布液と粒子 g とは、共に流動ガスの中で迅速に拡散され、かつ、好適に混合される。その結果、微細な粒子 g であっても、流動ガ

50

ス中における位置的な偏差を生じることなく、各粒子  $g$  に均一に塗布液を塗布できる。

しかも、粒子  $g$  への塗布液の塗布は、チャンバ 12 の中央下方から上昇し、外方向に広がり、降下してチャンバ 12 の中央下方に戻る、図 1 に破線で示す粒子の流れにおける、最初に行われる。すなわち、塗布位置における流動ガスの流速と、塗布後の再塗布までの流動長の長さとの相乗効果によって、粒子  $g$  は、塗布液を塗布される時点では、先に塗布された塗布液が乾燥している。

【0047】

加えて、図示例の流動層塗布装置 10 は、好ましい態様として、ガス導入管 34 の中に管状体 20 を有し、管状体 20 の中にスプレー装置 18 が配置される。そのため、スプレー装置 18 による塗布液の噴霧が流動ガスに影響を受けない。

10

さらに、スプレー装置 18 による塗布液の噴霧が流動ガスに影響を受けないので、噴霧の勢いを強くする必要が無く、液滴を微細にできる。その結果、粒子  $g$  への塗布液の塗布量を微量にして、流動層を形成して循環される粒子  $g$  に、徐々に、塗布液を塗布することができる。

その結果、微細な粒子  $g$  でも、好適に塗布液を塗布して、均一かつ適正に塗布液で被覆することが可能になる。

【0048】

上述のように、流動ガスによってチャンバ 12 の底部の中央部分から吹き上げられた粒子  $g$  は、流動ガスの流速が遅くなる領域で、チャンバ 12 内の外側に広がり、その後、降下する。

20

流動ガスは、チャンバ 12 の中央の下部から上方に向けて導入され、チャンバ 12 の上面を閉塞する蓋体 14 の排気筒 14a から、チャンバ 12 の外部に排気される。従って、チャンバ 12 内における流動ガスの流路は、基本的に、チャンバ 12 の下方から上方に抜ける一方向である。すなわち、チャンバ 12 における粒子  $g$  の流動層において、粒子  $g$  の降下は、流動ガスすなわち気流の影響を殆ど受けない、自重による落下である。

【0049】

上述のように、チャンバ 12 の下部の縮径部の壁面には、好ましい態様として、プラズマ供給手段 24 のプラズマ供給管 24b が取り付けられ、チャンバ 12 内に、大気圧リモートプラズマによるプラズマ P が供給されている。

すなわち、流動層を形成する粒子  $g$  は、好ましい態様として、降下する際にプラズマ供給手段 24 から供給されるプラズマ P で処理される。

30

本発明の流動層塗布装置 10 は、このような構成を有することにより、微細な粒子  $g$  であっても、好適に塗布液を塗布し、かつ、コーティングすることを可能にしている。

【0050】

周知のように、塗布液の塗布に先立ち、被処理物をプラズマで処理することにより、被処理物への塗布液等の付着性および被覆性を向上できる。特に、微細な粒子に塗布液を塗布してコーティングを行う際には、粒子のプラズマ処理による表面改質は有効である。

プラズマ処理の方法としては、例えば、高周波熱プラズマ処理が知られている。このプラズマ処理は、3000 ~ 15000 での処理が可能であるが、プラズマガスとして不活性ガスを用いる必要がある。流動層と高周波熱プラズマ処理手段とを一体化し、処理容器内を全て不活性ガスで満たすことも可能である。しかしながら、大がかりなガス供給装置が必要であり、非常にランニングコストが高くなり、現実的ではない。

40

また、粒子  $g$  は、必ずしも熱に強いものではない。

以上の点を考慮すると、流動層における粒子  $g$  のプラズマ処理では、低温での処理が可能な大気圧プラズマを用いるのが好ましい。

【0051】

また、流動層を形成する粒子  $g$  のプラズマ処理と、粒子  $g$  への塗布液の塗布とは、同じ系内で行うことが重要である。

すなわち、大気圧プラズマによって粒子  $g$  を均一に処理できても、逐次で処理系の移動が生じると、表面の失活といった不安定性が生じる。粒子  $g$ 、特に微細な粒子  $g$  は、表面

50

積が大きく、表面の失活を加速する。従って、粒子 g の処理は、塗布液の塗布とプラズマ処理とが同じ系にあることが、粒子 g への塗布液の塗布およびコーティングの安定に大きくつながる。

これに対し、チャンバ 1 2 内に大気圧リモートプラズマによってプラズマ P を供給するプラズマ供給手段 2 4 を有する流動層塗布装置 1 0 によれば、大気圧プラズマを用い、チャンバ 1 2 内において、粒子 g への塗布液の塗布と、粒子 g のプラズマ処理とを、行うことができる。

#### 【 0 0 5 2 】

加えて、図示例の流動層塗布装置 1 0 においては、好ましい態様として、流動層を形成する粒子 g が降下する位置にプラズマ P を供給して、プラズマ処理を行う。流動層塗布装置 1 0 は、これにより、より好適な粒子 g のプラズマ処理、および、より好適な粒子 g への塗布液の塗布（コーティング）を可能にしている。

10

#### 【 0 0 5 3 】

流動層における粒子 g のプラズマ処理では、粒子 g が十分に流動し、かつ、分散している状態で、プラズマ処理を施すことが重要である。

また、粒子 g、特に微細な粒子 g をプラズマ処理する際には、プラズマが気流等による影響を受けにくい状態で処理を行うのが好ましい。プラズマが気流による影響を受けると、プラズマの濃度が低下して、十分な処理ができない。

プラズマの強度を高くして、高密度なプラズマを生成することで、気流の影響を少なくすることも可能である。しかしながら、粒子 g の損傷等を考慮すると、特に微細な粒子 g では、プラズマが強すぎるのは、好ましくない。

20

#### 【 0 0 5 4 】

これに対し、本発明の流動層塗布装置 1 0 では、好ましい態様として、流動層を形成する粒子 g が降下する位置にプラズマ P を供給してプラズマ処理を行う。

上述のように、流動層を形成する流動ガスは、基本的に、チャンバ 1 2 内を下方から上方に向かって抜ける。そのため、チャンバ 1 2 内で降下する粒子 g は、流動ガスの影響を受けずに自重で落下している。従って、粒子 g が降下する位置にプラズマ P を供給してプラズマ処理を行うことにより、気流の影響を受けることなく、緩やかなプラズマ P でも十分な粒子 g のプラズマ処理を行うことができる。

#### 【 0 0 5 5 】

30

また、上述のように、本発明の流動層塗布装置 1 0 では、塗布液の噴霧は、チャンバ 1 2 の中央下方から上昇し、外方向に広がり、降下してチャンバ 1 2 の中央下方に戻る、図 1 に破線で示す粒子の流れにおける、最初に行われる。加えて、本発明によれば、上述したように、スプレー装置 1 8 が噴霧する塗布液の液滴を、十分に小さくでき、粒子 g への塗布液の塗布を、徐々に行うことができる。そのため、降下している粒子 g では、塗布された塗布液は、十分に乾燥している。

その結果、粒子が降下する位置にプラズマ P を供給して処理することにより、粒子 g のみならず、乾燥した塗布液もプラズマ処理される。

従って、流動層塗布装置 1 0 では、流動層を形成して循環する粒子 g に、塗布液の塗布、乾燥、ならびに、粒子 g および乾燥済の塗布液へのプラズマ処理を、繰り返し行うことができる。

40

#### 【 0 0 5 6 】

チャンバ 1 2 内へのプラズマ P の供給位置、すなわち、プラズマ供給管 2 4 b の取り付け位置は、縮径部のチャンバ 1 2 の壁面に制限はされない。すなわち、プラズマ供給管 2 4 b の取り付け位置は、粒子 g が降下する位置に対応する壁面であればよい。例えば、図示例の流動層塗布装置 1 0 であれば、粒子 g が降下する位置に対応していれば、チャンバ 1 2 が縮径しない直管の領域の壁面に、プラズマ供給管 2 4 b を取り付けてもよい。

しかしながら、チャンバ 1 2 が下部に縮径部を有する場合には、塗布液の塗布からプラズマ処理までの乾燥長を長くできる等の点で、縮径部にプラズマ供給管 2 4 b を取り付けるのが好ましい。

50

なお、本発明において、プラズマ供給管 2 4 b の取り付け位置は、粒子 g の流動が極めて少なくなる、もしくは、気流の巻き上げが始まる、底部および底部の近傍は、好ましくない。

以上の点は、後述するダイレクトプラズマを利用する態様も、同様である。

【 0 0 5 7 】

プラズマ P によって処理された粒子 g は、チャンバ 1 2 の壁面に沿って降下して、再度、チャンバ 1 2 内の中央の下部に戻って、吹き上げられることを繰り返す。これにより、粒子 g には、徐々に塗布液が塗布され、すなわち、徐々に塗布液で被覆され、コーティングが施される。

その結果、本発明の流動層塗布装置 1 0 によれば、例えば、粒径が 1 0  $\mu\text{m}$  以下の粒子に、1 0 0 nm レベルの非常に薄い被膜を形成することが可能である。

10

【 0 0 5 8 】

図 1 に示す流動層塗布装置 1 0 は、プラズマ供給手段 2 4 は、プラズマ生成部 2 4 a とプラズマ供給管 2 4 b とを有する、いわゆる、大気圧リモートプラズマによってチャンバ 1 2 にプラズマを供給するものであったが、本発明は、これに制限はされない。

すなわち、本発明の流動層塗布装置は、各種のプラズマ供給手段が利用可能である。

【 0 0 5 9 】

図 2 に、プラズマ供給手段の別の例を示す。

図 2 に示す例も、プラズマをチャンバ 1 2 内に供給するための流路が、チャンバ 1 2 の壁面に取り付けられる、大気圧リモートプラズマの一種である。

20

図 2 に示すプラズマ供給手段 5 0 は、二重管構造を有するものであり、内管 5 2 と、外管 5 4 と、第 1 電極 5 6 と、第 2 電極 5 8 と、電源 6 0 とを有する。

【 0 0 6 0 】

内管 5 2 および外管 5 4 は、石英などのガラス質材料、および、アルミナなどのセラミック材料等の高融点の絶縁材料（誘電体材料）で形成されている。

内管 5 2 および外管 5 4 は、共に円管で、中心線を一致して内管 5 2 が外管 5 4 に挿通される。プラズマ供給手段 5 0 において、内管 5 2 と外管 5 4 との間隙 6 2 は、プラズマガス P G の供給路、および、生成したプラズマ P の流路となっている。

プラズマ供給手段 5 0 は、プラズマ P の流路を形成する外管 5 4 が、上述したプラズマ供給管 2 4 b と同様に、チャンバ 1 2 の縮径部等に取り付けられる。

30

【 0 0 6 1 】

第 1 電極 5 6 および第 2 電極 5 8 は、共に、内径が外管 5 4 の外径と略同一な円筒状の電極で、外管 5 4 を挿通して配置される。

第 1 電極 5 6 と第 2 電極 5 8 とは、第 2 電極 5 8 をチャンバ 1 2 側にして、外管 5 4 の中心線方向に離間して配置される。

また、第 1 電極 5 6 は接地（アース）される。他方、第 2 電極 5 8 は電源 6 0 に接続される。電源 6 0 は、例えば高周波パルス電源で、所定周波数のパルス状電圧を第 2 電極 5 8 に印加する。

【 0 0 6 2 】

プラズマ供給手段 5 0 において、図示しない供給源から、内管 5 2 と外管 5 4 との間隙 6 2 にプラズマガス P G が、供給される。

40

この際に、電源 6 0 から第 2 電極 5 8 にパルス状電圧が印加されると、第 1 電極 5 6 と第 2 電極 5 8 との間が放電領域 D A となって、この放電が放電領域 D A を流れるプラズマガス P G に作用して、プラズマ P が生成される。生成されたプラズマ P は、プラズマガス P G の流れによって、さらに間隙 6 2 を流れて、内管 5 2 と外管 5 4 とからなる二重管の端部から、チャンバ 1 2 の内部に供給される。

【 0 0 6 3 】

ここで、プラズマ供給手段 5 0 は、内管 5 2 と外管 5 4 とからなる二重管構造を有し、内管 5 2 の内部に、各種の処理ガス M G を流すことができる。すなわち、プラズマ供給手段 5 0 によれば、必要に応じて、内管 5 2 を用いて、プラズマで処理された各種の処理ガ

50

スMGを、チャンバ12内に供給できる。

そのため、プラズマ供給手段50によれば、供給したプラズマPによる粒子gの処理に加え、必要に応じて、プラズマ処理された処理ガスMGによる粒子gの処理等を行うこともできる。

【0064】

一例として、処理ガスMGとして、TEOS（テトラメトキシシラン）等を導入する方法が例示される。この方法によれば、プラズマ処理したTEOSによって、粒子gの表面にSi-OHおよびSiO<sub>2</sub>等の修飾基を形成して、塗布液によるコーティング（被膜）と粒子gとの密着性を向上することができる。

【0065】

本発明の流動層塗布装置において、プラズマ供給手段は、上述したような大気圧リモートプラズマに限定はされない。

例えば、図3に概念的に示す流動層塗布装置10Aのように、チャンバ12の内部に、プラズマを生成するための電極対64を設け、例えば流動ガスをプラズマガスとして用いる大気圧プラズマによって、チャンバ12の内部にプラズマを生成してもよい。

なお、図3に示す例において、電極対64には、図示しないプラズマ励起電源等が接続される。プラズマ励起電源は、公知のものが利用可能である。また、前述のように、流動ガスは空気が好適に用いられるので、この際には、プラズマガスは空気である。

【0066】

この際には、プラズマが生成された、電極対64を構成する電極間を通過する粒子gに、プラズマ処理が施される。すなわち、本例は、プラズマの生成位置と、プラズマによる粒子gの処理位置とが等しい、いわゆるダイレクトプラズマによる処理である。

【0067】

電極対64の配置位置は、図示例のチャンバ12の傾斜部には制限はされず、チャンバ12の内部であればよい。

しかしながら、上述したプラズマ供給手段と同様、プラズマを生成する電極対64は、流動層を形成する粒子gが降下（自重落下）する位置に設けられるのが好ましい。

さらに、降下する粒子gが、電極対を形成する電極間を好適に通過できるように、電極は、面方向を上下方向に向けて設けられるのが好ましく、面方向をチャンバ12の壁面に平行に設けられるのがより好ましい。また、上述のプラズマ供給手段24と同様の理由で、図示例のように、チャンバ12の縮径部において、電極の面方向をチャンバ12の壁面に平行にして設けられるのが、さらに好ましい。

【0068】

なお、プラズマ生成のための電極対64は、縮径部の全周に対応する円錐台状であってもよく、あるいは、上述したプラズマ供給手段24と同様に、分割して等角度間隔に配置してもよい。

さらに、本発明の流動層塗布装置は、プラズマ供給手段として、上述したリモートプラズマと、このようなダイレクトプラズマとを、併用してもよい。

【0069】

以上、本発明の流動層塗布装置について詳細に説明したが、本発明は上記の態様に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々、改良や変更を行ってもよい。

【産業上の利用可能性】

【0070】

微粒子のコーティング等による機能性粒子等の製造に、好適に利用可能である。

【符号の説明】

【0071】

10, 10A 流動層塗布装置

12 チャンバ

14 蓋体

14a 排気筒

10

20

30

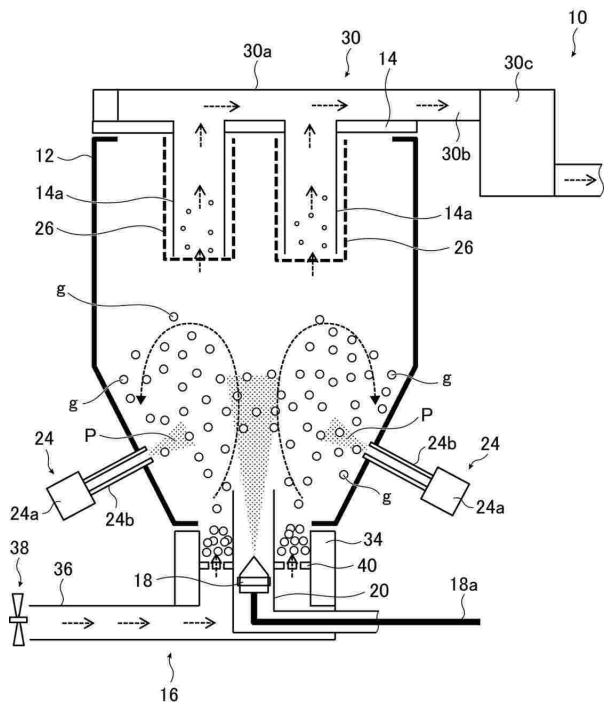
40

50

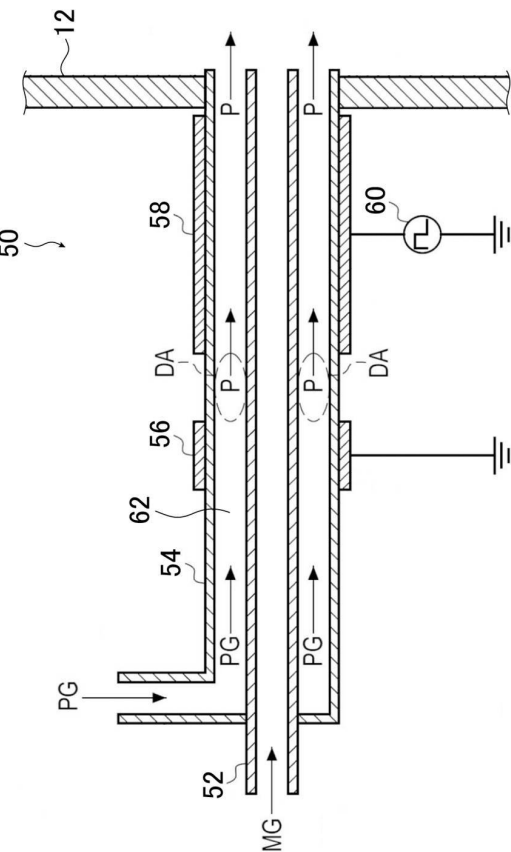
1 6	ガス導入部	
1 8	スプレー装置	
1 8 a	供給管	
2 0	管状体	
2 4	プラズマ供給手段	
2 6	フィルタ	
3 0	排気経路	
3 0 a	領域	
3 0 b	排気管	
3 0 c	集塵機	10
3 4	ガス導入管	
3 6	送風管	
3 8	送風手段	
4 0	受け皿	
5 0	プラズマ供給手段	
5 2	内管	
5 4	外管	
5 6	第 1 電極	
5 8	第 2 電極	
6 0	電源	20
6 4	電極対	
g	粒子	
P	プラズマ	
P G	プラズマガス	
M G	処理ガス	
D A	放電領域	

【図面】

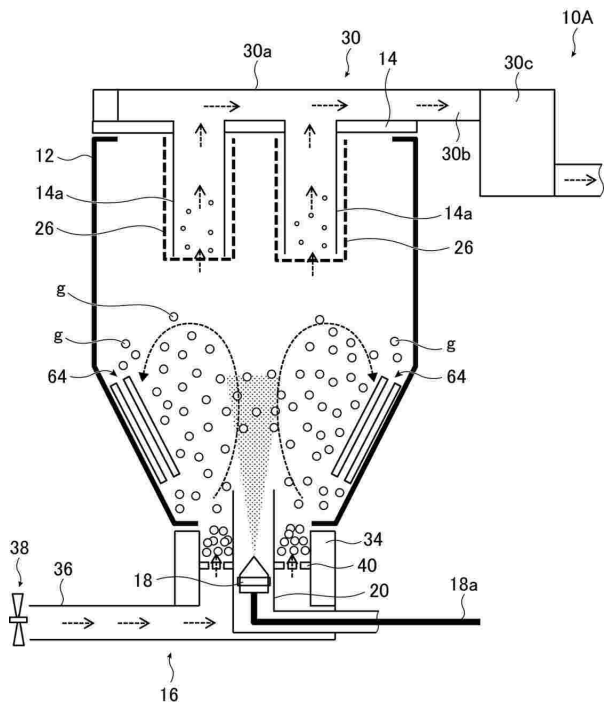
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/068165(WO, A1)

特表2003-525726(JP, A)

特開2003-001090(JP, A)

特開2008-229603(JP, A)

特表2005-523142(JP, A)

特開平06-228739(JP, A)

特開2016-182552(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01J 2/00 - 2/30

B01J 8/00 - 8/46

H05H 1/00 - 1/54

B05B 17/00 - 17/08

B05C 7/00 - 21/00